

电池装配力对全钒液流电池性能的影响

孙红¹,刘佳宁²,张添昱²,宛辰¹

(1. 沈阳建筑大学交通工程学院,辽宁 沈阳 110168;2. 沈阳建筑大学机械工程学院,辽宁 沈阳 110168)

摘要 目的 研究全钒液流电池组装预应力对电池性能的影响. 方法 基于固体力学、流体力学和电化学原理,建立二维模型. 模型耦合了固体力学的本构方程和流体控制方程、Nernst-Planck 电流分布方程,分析组装预紧力对石墨毡内应力、变形、孔隙率和电流密度分布的影响. 结果 预紧力的增大加剧了石墨毡内应力、变形和孔隙率的不均匀性,从而导致全钒液流电池内电流密度分布的不均衡性. 结论 随着装配预应力的增大,石墨毡内应力和变形分布不均匀性加剧;预应力越大,孔隙率分布不均匀性越剧烈;预应力越大,石墨毡内电流密度不均匀性越剧烈.

关键词 全钒液流电池;多孔电极;装配力;孔隙率

中图分类号 TM911

文献标志码 A

Effect of Battery Assembly Force on Performance of All-Vanadium Flow Battery

SUN Hong¹, LIU Jianing², ZHANG Tianyu², WAN Chen¹

(1. School of Transportation Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang, China, 110168; 2. School of Mechanical Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang, China, 110168)

Abstract: To study the influence of the prestressing of the vanadium redox flow battery on the battery performance. Based on the principles of solid mechanics, fluid mechanics and electrochemistry, a two-dimensional model was established. The model coupled the constitutive equations of solid mechanics and fluid control equations, Nernst-Planck current distribution equation, and analyzed the influence of assembly preload on the distribution of stress, deformation, porosity and current density of graphite felt. The increase of pre-tightening force aggravated the inhomogeneity of stress, deformation and porosity in the graphite felt, which resulted in the uneven distribution of current density in the vanadium redox flow battery.

Key words: vanadium redox flow battery; porous electrode; assembly force; porosity

全钒氧化还原液流电池(VRFBs)被认为是一种潜在的大规模储能技术,可以有

效地储存光伏太阳能电池板和风力轮机系统等可再生能源系统产生的波动能量^[1-4].

钒电池主要由电解液、电极和隔膜三部分组成^[5]. 具有储能系统的输出功率和储能容量相互独立, 设计和安置灵活、能量效率高、安全可靠、成本较低等特点^[6-9]. 在新能源储能、电网削峰填谷等方面, 应用比较广泛^[10].

石墨毡是目前应用最广泛的全钒液流电池多孔电极材料^[11]. 石墨毡比表面积高, 具有稳定的三维网状结构, 孔隙率较高与电解质溶液接触角较小, 具有较强的亲和力; 石墨毡具有较高的导电率, 可以减少电阻的欧姆阻抗; 石墨毡有足够的机械强度和韧性, 在装配力的作用下不发生结构上的破坏; 石墨毡有很强的耐腐蚀性, 在电解液环境中稳定. 在充放电的电压区间内石墨毡材料稳定, 析氢、析氧过电位较高, 副反应较少; 石墨毡价格低廉, 资源丰富, 使用寿命长^[12-15].

在电池组装时, 为了确保没有电解液泄漏并且减少每个组件之间的接触电阻, 将对单电池施加装配力, 在装配力的作用下, 多孔电极将受力被压缩. 而多孔电极的孔隙率也将在双极板的压缩作用下改变, 并且流道脊和流道槽处的孔隙率也不尽相同. 为了提高全钒液流电池性能, 增加全钒液流电池的使用寿命, 对多孔电极的受力与形变分析非常重要^[16].

笔者通过耦合固体力学中的本构方程和流体力学方程建立了混合模型, 采用 COMSOL 软件对全钒液流电池石墨毡应力分布、变形分布、有效孔隙率分布和电流分布进行了模拟, 分析了装配预应力对上述参数的影响. 研究发现随着装配预应力的增大, 石墨毡内应力和变形分布不均匀性加剧, 预应力越大, 孔隙率分布不均匀性越剧烈; 预应力越大, 石墨毡内电流密度不均匀性越剧烈.

1 模型的构建与模拟计算

全钒液流电池单电池工作原理如图 1 所示. 电池以隔膜为中心呈对称结构, 正、负极反应腔由隔膜分开, 电解液为硫酸和钒离子

的混合溶液, 正、负极电解液分别储存于单独的储液罐中, 经外接蠕动泵输送至电池反应腔内进行氧化还原反应, 在外部机械动力作用下使电解液分别在两个储液罐闭合回路中循环流动. 电极由电极活性物质组成, 电化学反应发生在电极表面上, 全钒液流电池在钒离子价态转换过程中将储存在电解质中的化学能转换成电能.

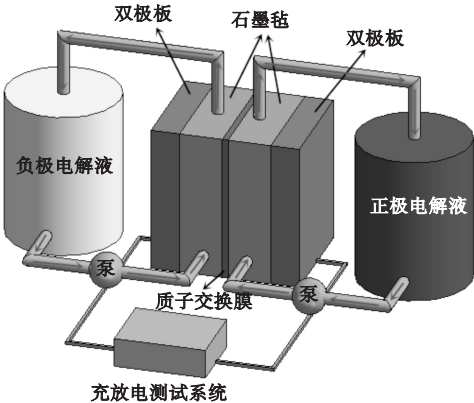
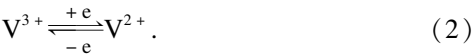
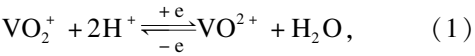


图 1 全钒液流电池单电池工作示意图
Fig. 1 All-vanadium flow battery cell operation diagram

全钒液流电池反应的活性物质为钒离子溶液, 正极的活性物质为 V^{+4}/V^{+5} , 负极的活性物质为 V^{+2}/V^{+3} . 离子交换膜将正负电极之间隔开, 在全钒液流电池充放电时, 氢质子在膜中做定向迁移运动将电池的内部导通. 全钒液流电池的正负极充放电反应如下^[17]:



1.1 模型的构建

根据全钒液流电池流场结构特点, 取全钒液流电池两个半流脊和一个流道为一个代表单元进行模拟, 模型包括正、负极多孔电极, 隔膜以及流道. 采用 COMSOL 软件建立全钒液流电池几何模型, 并完成全钒液流电池几何模型网格的划分和边界条件、模拟参数等设置, 定义了模型的物理场与材料属性, 多孔电极在流脊压力作用下被压缩, 电解质溶液下进上出, 使电解液与多孔电极材料充

分接触并进行化学反应,模拟参数见表1,全钒液流电池模型见图2。

表1 模拟计算参数

Table 1 The parameters of the simulation calculation

流道 长度/mm	流道 宽度/mm	流道 高度/mm	半流脊 宽度/mm	多孔电极 厚度/mm	液流电池 温度/K	膜厚度/ mm	多孔电极 孔隙率	多孔电极 电导率/ ($\text{s}\cdot\text{m}^{-1}$)
30	1	1	1	2	293.15	20.3	0.9	500
V^{2+} 初始 浓度/ ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$)	V^{3+} 初始 浓度/ ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$)	V^{4+} 初始 浓度/ ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$)	V^{5+} 初始 浓度/ ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$)	相对压力/ MPa	多孔电极儿 杨氏模量/ MPa	多孔电极 泊松比		
1 990	10	10	1 990	1.013	5.54	0.24		

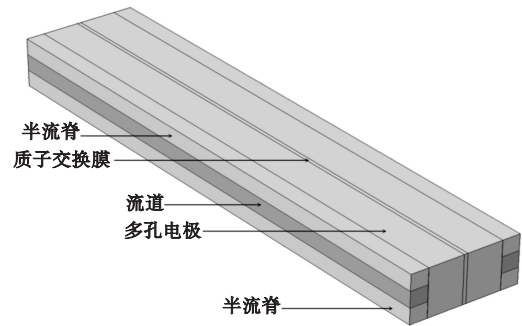


图2 电池模型

Fig. 2 The battery model

1.2 控制方程

在模拟计算中,针对全钒液流电池电化学特点和传质特点,采用了固体力学场、电流分布场以及二次电流分布场进行运算。

1.2.1 固体力学模型

模型采用固体力学场,并作用于多孔电极,在描述二维模型的应力分布时,需要从静力学、几何学、物理学三方面予以考虑,因此可以分为以下三个方程。

平衡微分方程:

$$\begin{cases} \frac{\partial \sigma_x}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yx}}{\partial y} + f_x = 0, \\ \frac{\partial \sigma_y}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial x} + f_y = 0. \end{cases} \quad (3)$$

几何方程:

$$\varepsilon_y = \frac{\partial v}{\partial y}, \varepsilon_x = \frac{\partial u}{\partial x}, \quad (4)$$

$$\gamma_{xy} = \frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y}. \quad (5)$$

物理方程:

$$\begin{cases} \varepsilon_x = \frac{1}{E}(\sigma_x - \mu\sigma_y), \\ \varepsilon_y = \frac{1}{E}(\sigma_y - \mu\sigma_x), \\ \gamma_{xy} = \frac{2(1+\mu)}{E}\tau_{xy}. \end{cases} \quad (6)$$

式中: σ_i 为正应力; τ_i 为切应力; ε_i 为正应变; γ_{xy} 为切应变; E 为拉压弹性模量; μ 为泊松比。

在模型运算时,需要模拟全钒液流电池在受到流脊压力时的运算参数,因此需要构建力学模拟分析多孔电极受到流脊压力时的状态,并根据此模型得出的多孔电极形变参数来指导模型的下一步运算。

$$G = \frac{E}{2(1+\mu)}. \quad (7)$$

$$\lambda = \frac{\mu E}{(1+\mu)(1-2\mu)}. \quad (8)$$

式中: G 为切变模量。

1.2.2 流体力学及电化学模型

连续方程:

$$\nabla \cdot (\varepsilon \rho \vec{V}) = 0. \quad (9)$$

动量方程:

$$\rho \vec{V} \cdot \nabla \vec{V} = -\nabla P + r_a \mu \nabla^2 \vec{V}(\varepsilon \rho) + \rho S_k. \quad (10)$$

组分方程:

$$\rho \vec{V} \cdot \nabla X_k = \rho D_k^{\text{eff}} \nabla^2 X_k + S_k. \quad (11)$$

式中: ρ 为电解液密度; \vec{V} 为矢量速度; $\nabla \vec{V}$ 为速度梯度; $\nabla^2 \vec{V}$ 为速度的二阶梯度; P 为压力; ∇P 为压力梯度; γ_e 为多孔介质的修正系数; S_k 为控制方程中的非稳态项; K 为参

与反应的各组分,正极包括电解液中 VO_2^+ 、 VO^{2+} 、 H^+ 、 H_2O , 负极电解液中包括 V^{2+} 、 V^{3+} 、 H^+ 、 H_2O ; μ 为流体动力黏度; X_k 为各分组的摩尔分数; D_k^{eff} 为各组分 k 的有效扩散系数.

在电极上发生电化学反应时,利用“二次电流分布”接口描述电极和电解质中的电流传导,“三次电流分布,Nernst – Planck”接口描述电池电解质中传递的电流和电势分布.用 Buttlar – Volmer 公式,电极反应的净反应速率用电流密度可以表示为

$$i = i_c - i_a = i_0 \left[\exp\left(-\frac{\beta F \Delta \varphi}{RT}\right) - \exp\left(\frac{\alpha F \Delta \varphi}{RT}\right) \right]. \tag{12}$$

式中: i_0 为交换电流密度. α 、 β 为对称系数,且 $\alpha + \beta = 1$,表示电极电位的变化对 Gibbs 自由能只产生部分影响.式(12)概述了电子转移步骤中的电流密度、反应速率与反应推动力之间的关系.由电化学反应动力学知识可得:

$$i = nF(-q) = nFD_i \frac{dc_i}{dx} = nFD_i \frac{c_i^0 - c_i^s}{\delta}. \tag{13}$$

式中: D_i 为扩散系数; i 为扩散电流密度; c_i^0 为溶液体相浓度; c_i^s 为电极表面浓度; δ 为多孔电极的厚度.

1.3 模拟计算

笔者采用 COMSOL Multiphysics 进行全钒液流电池的模拟计算.在模拟过程中做如下假设:全钒液流电池的运行为稳态;参与反应的电解质为 V^{2+} 、 V^{3+} 、 H^+ 、 VO^{2+} 、 VO_2^+ ;电解质以硫酸溶液的形式存在于全钒液流电池的流道中;质子交换膜和多孔电极皆为各向同性的多孔介质;所有操作都是在恒温稳态条件下进行,流道中的流体为层流流动.

划分网格时,多孔电极 y 方向边界单元数为 11,电极上下边界处单元数为 40,采用等差数列方式分布,质子交换膜上下边界处单元数为 3,其余边界进行映射与扫掠,固定单元数为 40,单元细长比为 20. 上述网格划

分方法在保证计算结果精度的同时,最大限度地缩短了运算时间.

2 结果与分析

2.1 实验值与模拟值对比

在 V^{2+} 、 V^{5+} 初始浓度为 2 mol/L、电解液流速为 15 mol/min 时测得的伏安特性曲线如图 3 所示.从图中可以看出,实验结果与模拟结果有很好的相似度,说明本数值模型可靠.

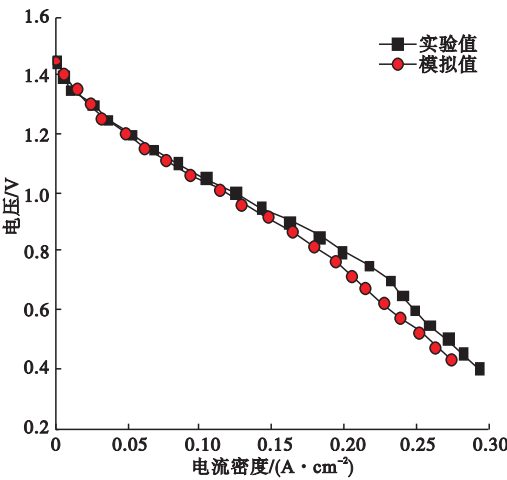


图 3 实验值与模拟值对比

Fig. 3 Comparison between experimental and simulated values

2.2 多孔电极应力应变分布分析

在电池装配的过程中,会给电池内部组件一个力的作用,导致多孔电极被压缩产生形变.图 4、图 5 分别为模型的多孔电极在受到 1 MPa、2 MPa、3 MPa、4 MPa 的装配压力时,多孔电极的应力和位移分布.从图 4 可以看出,直接和流脊接触的多孔电极表面及电极深处具有梯度较大的应力分布,且随着与接触表面距离的增大,应力渐渐降低;同时,在流道下方的多孔电极内应力较小;直接和流脊接触的多孔电极表面及电极深处所受应力随装配力的增加而增大,流道处所受应力基本不变,直接和流脊接触的多孔电极表面处应力增大程度大于电极深处的应力增大程度.从图 5 可以看出,在流脊下方,与多孔电

极接触中心处变形位移最大,并以此点为中心向多孔电极内呈现递减分布,而在流道下方,变形较小;与应力变化情况相似,直接和流脊接触的多孔电极表面及电极深处的变形

随装配力增加而增大,流道处变形随装配力的增加基本不发生变化,直接和流脊接触的多孔电极表面处变形增大程度大于电极深处的变形增大程度。

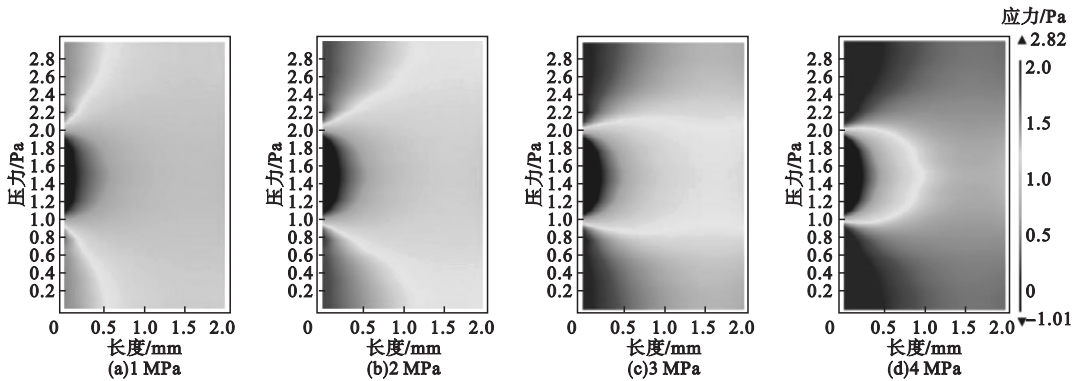


图4 多孔电极应力分布

Fig. 4 Pressure distribution of graphite felt under different stresses

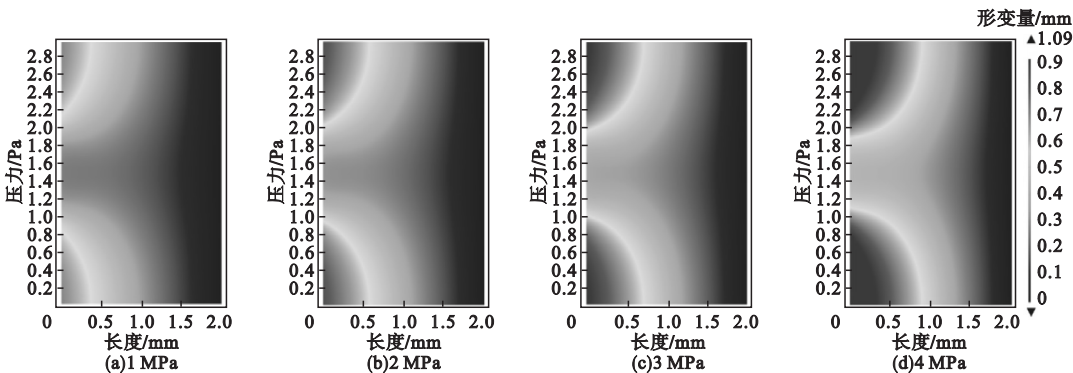


图5 多孔电极形变分布

Fig. 5 The deformation distribution of graphite felt under different stress conditions

2.3 应变分布对多孔电极孔隙率分布的影响

多孔电极受到挤压时,会使多孔介质的孔隙率变小,从而阻碍多孔电极中的电解质传输,降低电池性能。当多孔电极的位移分布确定后,根据经验公式^[17]可以得出多孔电极的孔隙率的分布:

$$\varepsilon = 1 - (1 - \varepsilon_0) \frac{H_0}{H_1}.$$

(14)

式中: ε 为多孔电极被压缩后的孔隙率; ε_0 为多孔电极的初始孔隙率; H_0 为多孔电极的初始厚度; H_1 为多孔电极压缩后的厚度。

图6 为不同装配压力作用下多孔电极孔隙率的分布. 从图中可以看出,受到应力和变形的影响,多孔电极的孔隙率不再是均一的;流脊下方的孔隙率以多孔电极和流脊接触表面中心为原点,渐渐向远处升高;而流道下方多孔电极的孔隙率则变化较小;随着装配力的增加,与流脊接触的多孔电极表面处孔隙率减小,流道处孔隙率基本不发生变化,多孔电极深处(靠近质子交换膜处)孔隙率基本不发生变化。

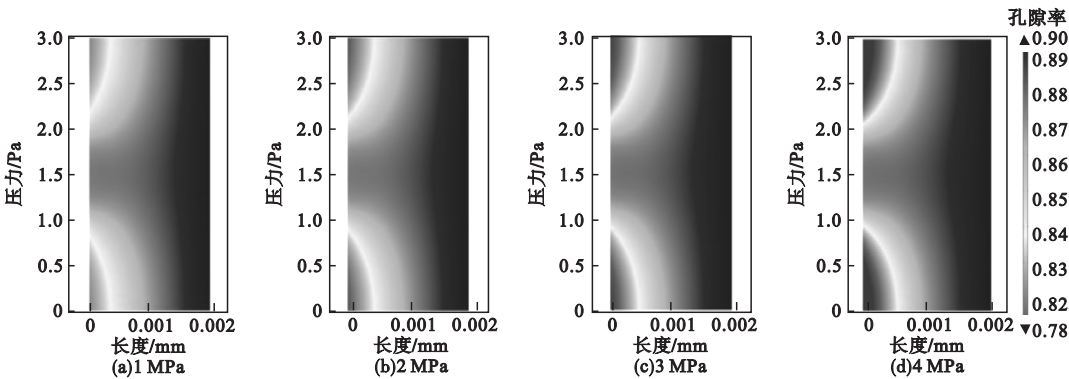


图 6 多孔电极孔隙率分布

Fig. 6 Porosity distribution of graphite felt under different stresses

2.4 不同装配压力下电流密度分布分析

电池不同装配压力下电解质电流密度分布状态如图 7 所示. 可以看出, 质子交换膜处电解质电流密度最大, 电流密度梯度向着双极板方向逐渐减小, 1 MPa 装配压力对于电

池电解质的电流密度分布影响并不明显, 随着装配压力的增加, 电流密度分布不均匀性趋于明显, 流脊压缩处电流密度降低, 流道处电流密度变化较小.

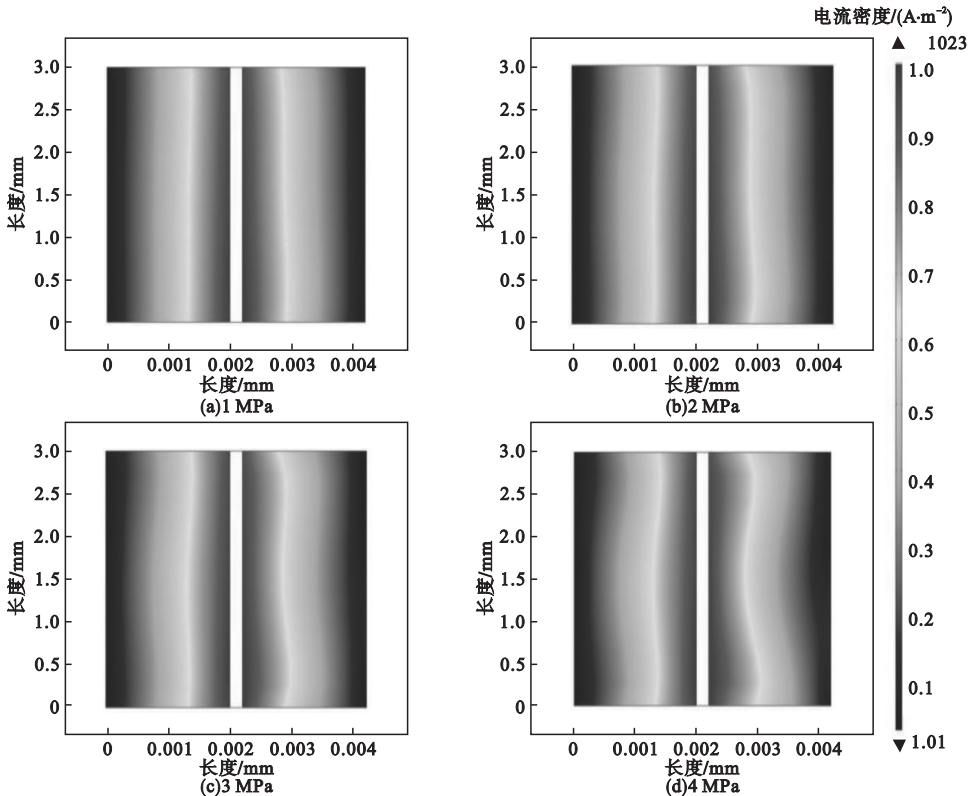


图 7 不同装配压力电流密度分布 (y = 1.0 mm)

Fig. 7 Electrolyte current density distribution under different stress

3 结 论

(1) 在装配预应力和流场的作用下, 石

墨毡内应力分布和变形分布不均一; 脊下石墨毡内的应力和变形大, 而流道下石墨毡内应力和变形小, 而且随着装配预应力的增大,

石墨毡内应力和变形分布不均匀性加剧。

(2) 由于装配预应力的存在,电极石墨毡内的孔隙率降低,且变得不平衡;流场脊下石墨毡内的孔隙率降幅较大,而流道下石墨毡内孔隙率降幅较小。预应力越大,孔隙率分布不均匀性越剧烈。

(3) 装配预应力不仅加剧石墨毡内孔隙率的不均匀性,也会导致全钒液流电池电极内反应物和生成物传递阻力不均匀,最后导致石墨毡内电流密度分布的不均匀;预应力越大,石墨毡内电流密度不均匀性越剧烈。

参考文献

- [1] OH K, WON S, JU H. Numerical study of the effects of carbon felt electrode compression in all-vanadium redox flow batteries[J]. *Electrochimica acta*, 2015, 181: 13–23.
- [2] SHAMARDINA O, CHERTOVICH A, KULIKOVSKY A A, et al. A simple model of a high temperature PEM fuel cell[J]. *International journal of hydrogen energy*, 2010, 35(18): 9954–9962.
- [3] OH K, WON S, JU H. A comparative study of species migration and diffusion mechanisms in all-vanadium redox flow batteries[J]. *Electrochimica acta*, 2015, 181(6): 238–247.
- [4] SUN H, LIU H, GUO L J. PEM fuel cell performance and its two-phase mass transport[J]. *Journal of power sources*, 2005, 143(1/2): 125–135.
- [5] WU Xiaoxin, XU Hongfeng, XU Pengcheng, et al. Microwave-treated graphite felt as the positive electrode for all-vanadium redox flow battery[J]. *Journal of power sources*, 2014, 263: 104–109.
- [6] 陈茂斌, 孟凡明, 李晓兵, 等. 全钒电池组的充放电性能[J]. *电源技术*, 2008(4): 225–227. (CHEN Maobin, MENG Fanming, LI Xiaobing, et al. Charge-discharge performance of all vanadium redox flow battery[J]. *Power technology*, 2008(4): 225–227.)
- [7] KUMAR S, JAYANTI S. Effect of flow field on the performance of an all-vanadium redox flow battery[J]. *Journal of power sources*, 2016, 307: 782–787.
- [8] 刘敬, 牛玉广, 郑东冬. 钒液流电池外特性研究[J]. *电源技术*, 2015, 39(3): 512–514. (LIU Jing, NIU Yuguang, ZHENG Dongdong. Research on external characteristics of vanadium redox flow battery[J]. *Power technology*, 2015, 39(3): 512–514.)
- [9] 孙红, 喻明富, 王瑞宙, 等. 全钒液流电池充放电特性及其影响因素试验[J]. *沈阳建筑大学学报(自然科学版)*, 2015, 31(6): 1099–1105. (SUN Hong, YU Mingfu, WANG Ruizhou, et al. Experimental analysis on charge/discharge characteristics and influencing factors of vanadium redox flow batteries[J]. *Journal of Shengyang jianzhu university (natural science)*, 2015, 31(6): 1099–1105.)
- [10] WON S, OH K, JU H. Numerical analysis of vanadium crossover effects in all-vanadium redox flow batteries[J]. *Electrochimica acta*, 2015, 177: 310–320.
- [11] 刘思宇. 全钒液流电池的宏观传质模拟及电池性能试验[D]. 沈阳: 沈阳建筑大学, 2015. (LIU Siyu. Macroscopic mass transfer simulation and battery performance test of vanadium redox flow battery [D]. Shenyang: Shenyang Jianzhu University, 2015.)
- [12] 马奇会. 全钒氧化还原液流电池石墨毡电极的改性研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2015. (MA Qihui. Modification of graphite felt electrode for vanadium redox flow battery [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2015.)
- [13] 张文泽, 王玉娥, 吴贤文, 等. 全钒液流电池电极材料的研究进展[D]. 唐山: 华北理工大学, 2016. (ZHANG Wenzhe, WANG Yue, WU Xianwen, et al. Research progress on the electrode material of vanadium redox flow batteries[D]. Tangshan: North China University of Technology, 2016.)
- [14] 张华民. 液流电池技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2015. (ZHANG Huamin. Flow battery technology [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2015.)
- [15] KE X, ALEXANDER J I D, PRAHL J M, et al. A simple analytical model of coupled single flow channel over porous electrode in vanadium redox flow battery with serpentine flow channel[J]. *Journal of power sources*, 2015, 288: 308–313.)
- [16] 钱鹏, 张华民, 陈剑, 等. 全钒液流电池用电极及双极板研究进展[J]. *能源工程*, 2007(1): 7–11. (QIAN Peng, ZHANG Huamin, CHEN Jian, et al. Progress on electrode and bipolar plate materials for vanadium redox flow batteries[J]. *Energy engineering*, 2007(1): 7–11.)
- [17] JIAO K, PARK J, LI X. Experimental investigations on liquid water removal from the gas diffusion layer by reactant flow in a PEM fuel cell[J]. *Applied energy*, 2010, 87(9): 2770–2777.