

# 全钒液流电池传质及数值分析

孙红<sup>1</sup>,庄凯明<sup>2</sup>,喻明富<sup>2</sup>

(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 研究电池内部传质及反应机理,分析钒离子浓度、电解质电势、电解质电流密度的分布以及电解液浓度对电解质电势和过电势的影响. 方法 基于电池内部的传递规律与反应相耦合的机理,建立三维数值模型,模拟全钒液流电池中的传质规律. 结果 在放电过程中,沿电解液流动方向,反应物离子浓度逐渐减少,生成物离子浓度逐渐增加;电解质电流密度在膜表面达到最大,向两侧的集流体方向逐渐降低;沿电解液流动和阴极指向阳极的方向,电解质电势逐渐降低. 结论 集流体附近电化学反应更剧烈,质子在 Nafion 膜中的传递主要是依靠电渗作用和浓差作用.

**关键词** 全钒液流电池;传质规律;电流密度;电势

中图分类号 TM911.4 文献标志码 A

## The Mass Transfer and Current Distribution of Vanadium Redox Flow Battery

SUN Hong<sup>1</sup>, ZHUANG Kaiming<sup>2</sup>, YU Mingfu<sup>2</sup>

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

**Abstract:** In order to research the mass transfer and reaction mechanism inside of the battery; analyze the distribution of the vanadium ion concentration, the electrolyte potential and the current density of the electrolyte. Also aiming at studying the influence of the electrolyte concentration to both the electrolyte potential and over-potential. A three-dimensional mathematical model was established to simulate the mass transfer regularity in all vanadium flow batteries basing on coupling its inner transferring principle with reactions. when discharging, reactant ions concentration decreased gradually and product ions changed reversely along the electrolyte flow direction. Electrolyte current density reached to its maximum on the membrane surface but decreased gradually along two sides of the current collector flow direction. The electrolyte potential decreased gradually along the electrolyte flow and the direction from the cathode to the anode. The electrochemical reaction was more intense around the current collector. The proton transfer in the Nafion membrane mainly relied on electroosmosis effect and concentration effect.

收稿日期:2016-08-28

基金项目:国家自然科学基金项目(51476107);辽宁省教育厅项目(LZ2015062, ljrc2014-05);辽宁省自然科学基金项目(2015020627)

作者简介:孙红(1968—),男,教授,博士,主要从事新能源转化和应用研究.

**Key words:** vanadium redox flow battery; mass transfer regularity; current density; potential

在众多高效储能技术中,全钒液流电池以其能量效率高、可以深度充放电、循环寿命长、易于维护等优点,受到国内外学者的普遍关注和研究<sup>[1-3]</sup>. 电池的內部是一个包含多过程的耦合系统,电池的结构、内部的电化学反应、离子在电极内的传递以及水和钒离子等物质在质子交换膜之间的传输都对电池的性能有很大的影响<sup>[4-6]</sup>. 全钒液流电池可以通过实验方法和模拟方法进行研究. 梁艳等<sup>[7]</sup>将质子交换膜进行处理,经测试处理后的交换膜孔隙率变大,阻抗降低,提高了电池的性能. 汪钱等<sup>[8]</sup>通过改变电池的几何结构,降低了电池的浓差极化,提高了能量的转换效率. 数值模拟研究是对液流电池研究的重要方式之一,可以探究电池内部离子的传输过程以及反应条件对电池性能的影响<sup>[9]</sup>. 全钒液流电池的数值模型是基于电池内部的电反应和传质过程建立的,可以描述电池内部的反应情况和电池性能的影响因素<sup>[10-12]</sup>. A. A. Shah 等<sup>[13]</sup>最早提出了全钒液流电池的二维等温数值模型,分析了浓差极化导致的水迁移和其他影响因素对电池性能的影响. 将二维等温模型扩展为非等温的模型,可研究电极的极化引起的能量效率的变化和热效应<sup>[14-16]</sup>. W. K. Knehr<sup>[12]</sup>等考虑了其他离子在质子交换膜中的扩散对于电池性能的影响. 笔者基于电池内部的传递规律与反应相耦合的机理,建立一个三维数学模型来模拟全钒液流电池中的传质规律. 利用数值方法从离子的扩散和电极的反应等角度研究了电池内钒离子浓度、电解质电势、电解质电流密度的分布状况以及电解液浓度对电池性能的影响情况.

## 1 数值模型的建立

数值模型的建立包括几何模型和数学模型. 模型借助 COMSOL Multiphysics 模拟

软件,对电极过程动力学、物质和电荷守恒方程进行耦合. 分析电池稳态情况下的钒离子浓度、电解质电势、电解质电流密度的分布情况,研究电解液浓度、对于电池性能的影响.

### 1.1 几何模型

单体钒电池主要由正、负集流体、流场板、多孔电极、质子交换膜和电解液储存罐等部件组成. 负极的电解液由二价和三价钒离子的硫酸溶液组成,正极的电解液由四价和五价钒离子的硫酸溶液组成,几何模型如图1所示,图中负极电极厚度为  $L_n$ ; 正极电极厚度为  $L_p$ ; 质子交换膜厚度为  $L_m$ ; 电池的高度为  $H$ . 几何参数见表1.

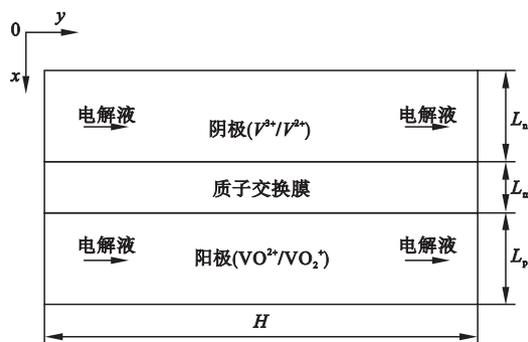


图1 全钒液流电池几何模型

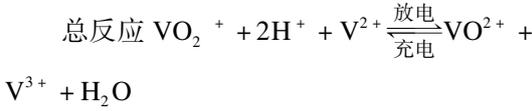
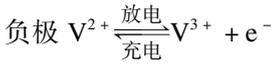
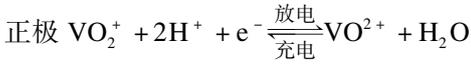
Fig. 1 A geometric model of the vanadium flow battery

表1 模型的几何参数

Table 1 Geometric parameters of the model

$L_n$ /mm	$L_p$ /mm	$L_m$ /mm	电极长×宽/mm	$H$ /mm
4.0	4.0	0.18	35×35	35.0

电池放电时,正极电解液中的  $\text{VO}_2^+$  和负极电解液中的  $\text{V}^{2+}$  通过蠕动泵传送到多孔电极表面发生氧化还原反应,此时负极电解液中的  $\text{V}^{2+}$  转变为  $\text{V}^{3+}$ , 正极电解液中的  $\text{VO}_2^+$  转变为  $\text{VO}^{2+}$ . 电池充电时,发生可逆的氧化还原反应. 电解液与电极接触的界面发生的电化学反应如下:



当电池完全放电时即荷电状态为零 ( $SOC = 0$ ), 电池的正极电解液中是全是  $\text{VO}^{2+}$  的硫酸溶液, 负极电解液中是  $\text{V}^{3+}$  的硫酸溶液. 当电池完全充电时即荷电状态为 1 ( $SOC = 1$ ), 电池的负极电解液中是  $\text{VO}_2^+$  的硫酸溶液, 正极电解液中是  $\text{V}^{2+}$  的硫酸溶液. 在电池充电和放电过程中 ( $0 < SOC < 1$ ), 正极电解液中是  $\text{VO}^{2+}$  和  $\text{VO}_2^+$  的硫酸溶液, 负极电解液中是  $\text{V}^{2+}$  和  $\text{V}^{3+}$  的硫酸溶液. 荷电状态  $SOC$  的计算式为

$$SOC = \frac{c(\text{V}^{2+})}{c(\text{V}^{2+}) + c(\text{V}^{3+})} \times 100\% = \frac{c(\text{V}^{4+})}{c(\text{V}^{4+}) + c(\text{V}^{5+})} \times 100\%. \quad (1)$$

## 1.2 数学模型

笔者所建立的数学模型包括正极多孔电极、质子交换膜、负极多孔电极. 模型主要研究电化学反应、离子传质过程和操作参数的影响. 模型采用等温、稳态状态模拟电池的充放电状态.

模型假设: ①假设系统是稳态系统, 状态不随时间而改变; ②假设各离子在电解液中的行为与在稀溶液中的行为相同; ③假设质子交换膜只允许氢离子穿过; ④假设没有其他的副反应发生, 同时电解液不可被压缩.

电解液中的离子在电极内的传质包括扩散、迁移、对流 3 种形式, 利用 Nernst - Planck 方程描述电解液中的离子传输形式:

$$N_j = -D_{j,\text{eff}} \nabla c_j - z_j u_{m,j,\text{eff}} F c_j \nabla \varphi_l + u c_j. \quad (2)$$

式中:  $N_j$  为电解液中  $j$  组分的摩尔通量;  $D_{j,\text{eff}}$  为  $j$  组分在电极中的有效扩散系数;  $c_j$  为  $j$  组分的

浓度;  $z_j$  为  $j$  组分的电荷量;  $u_{m,j,\text{eff}}$  为  $j$  组分在电极中的有效迁移率;  $F$  是法拉第常数 ( $96485 \text{ s} \cdot \text{A} / \text{mol}$ );  $\varphi_l$  是电解质电势;  $u$  为流体速度矢量.

$D_{j,\text{eff}}$  利用 Bruggemann 进行修正:

$$D_{j,\text{eff}} = \varepsilon^{1.5} D_j. \quad (3)$$

式中:  $\varepsilon$  为电极的孔隙率;  $D_j$  为扩散系数.

迁移率根据 Nernst - Einstein 关系计算:

$$u_{m,j,\text{eff}} = \frac{D_{j,\text{eff}}}{RT}. \quad (4)$$

式中:  $R$  为气体摩尔常数 ( $8.31 \text{ J} / (\text{mol} \cdot \text{K})$ );  $T$  为电池的温度.

$u$  利用达西公式进行计算:

$$u = -\frac{d_f^2 \varepsilon^3}{K \mu (1 - \varepsilon)^2} \nabla p. \quad (5)$$

式中:  $d_f$  为多孔电极的平均纤维直径;  $p$  为电解液流体压力;  $\mu$  为电解液的动力学黏度;  $K$  为卡曼常数.

根据电解液不可压缩的假设, 方程为

$$\nabla u = 0. \quad (6)$$

根据电荷守恒原理, 得到电解液电势方程和电极电势方程:

$$-(1 - \varepsilon)^{3/2} \sigma_s \nabla^2 \varphi_s = -\nabla i, \quad (7)$$

$$-\frac{F^2}{RT} \sum z_j^2 D_{j,\text{eff}} c_j \nabla^2 \varphi_l = -\nabla i. \quad (8)$$

式中:  $i$  为电极内交换电流密度矢量;  $\varphi_s$  为多孔电极固相电势;  $\sigma_s$  为多孔电极电导率.

电池的电极反应可以根据 Butler - Volmer 方程得:

$$i_{\text{neg}} = A i_{0,\text{neg}} \times \left( \exp \left( \left( \frac{(1 - \alpha_{\text{neg}}) F \eta_{\text{neg}}}{RT} \right) - \exp \left( \frac{-\alpha_{\text{neg}} F \eta_{\text{neg}}}{RT} \right) \right) \right), \quad (9)$$

$$i_{\text{pos}} = A i_{0,\text{pos}} \times \left( \exp \left( \left( \frac{(1 - \alpha_{\text{pos}}) F \eta_{\text{pos}}}{RT} \right) - \exp \left( \frac{-\alpha_{\text{pos}} F \eta_{\text{pos}}}{RT} \right) \right) \right). \quad (10)$$

式中:  $A$  为多孔电极比表面积;  $\alpha_{\text{neg}}$  和  $\alpha_{\text{pos}}$  分别为电池负极和正极反应传递系数;  $k_{\text{neg}}$  和  $k_{\text{pos}}$  分别为电池负极和正极反应速度常数;

$\eta_{\text{neg}}$  和  $\eta_{\text{pos}}$  分别为电池负极和正极反应过电势;  $i_{0,\text{pos}}$  和  $i_{0,\text{neg}}$  分别为正极和负极交换电流密度.

$$\eta_{\text{pos}} = (\varphi_{\text{s,pos}} - \varphi_{\text{l,pos}}) - E_{\text{eq,pos}}, \quad (11)$$

$$\eta_{\text{neg}} = (\varphi_{\text{s,neg}} - \varphi_{\text{l,neg}}) - E_{\text{eq,neg}}, \quad (12)$$

$$i_{0,\text{pos}} = Fk_{\text{pos}} (a_{\text{VO}^{2+}})^{1-\alpha_{\text{pos}}} (a_{\text{VO}^{3+}})^{\alpha_{\text{pos}}}, \quad (13)$$

$$i_{0,\text{neg}} = Fk_{\text{neg}} (a_{\text{V}^{2+}})^{1-\alpha_{\text{neg}}} (a_{\text{V}^{3+}})^{\alpha_{\text{neg}}}. \quad (14)$$

式中:  $E_{\text{eq,pos}}$  和  $E_{\text{eq,neg}}$  分别为正、负极平衡电势;  $a_j$  为  $j$  物种的化学活度.

根据电池的电化学反应, 两个半电池的平衡电势可以由 Nernst 方程得到:

$$E_{\text{eq,neg}} = E_{0,\text{neg}} + \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{a_{\text{V}^{3+}}}{a_{\text{V}^{2+}}} \right), \quad (15)$$

$$E_{\text{eq,pos}} = E_{0,\text{pos}} + \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{a_{\text{VO}^{2+}} (a_{\text{H}^+})^2}{a_{\text{VO}^{2+}}} \right). \quad (16)$$

式中:  $E_{0,\text{neg}}$  和  $E_{0,\text{pos}}$  分别为电池负极和正极反应的标准电极电势;  $E_{\text{eq,neg}}$  和  $E_{\text{eq,pos}}$  分别为电池负极和正极的平衡电势.

设置边界条件: 在正极的集流板上设定充放电电流的大小, 负极的集流板上设定为电位接地边界.

### (1) 电荷守恒方程

$$\text{阳极右边界: } \int_{\partial\Omega} i_s \cdot n dl = i_{s,\text{average}} \int_{\partial\Omega} dl. \quad (17)$$

$$\text{阴极左边界: } \varphi_s = 0. \quad (18)$$

式中:  $i_{s,\text{average}}$  为平均电极电流密度.

### (2) 组分方程

$$\text{入口条件: } -n \cdot N_j = N_{0,j}. \quad (19)$$

式中:  $N_{0,j}$  为  $j$  组分向内的通量.

$$\text{出口条件: } -n \cdot D_j \nabla c_j = 0. \quad (20)$$

## 2 模拟方法及验证

图2为电流密度为  $80 \text{ mA/cm}^2$ 、电解液流速为  $40 \text{ mL/min}$ 、温度为  $298.5 \text{ K}$ 、进口钒离子浓度为  $2000 \text{ mol/m}^3$  时的模拟结果和实验电压随荷电状态  $SOC$  变化曲线. 从图2可以知, 在放电过程中, 模拟结果与实验测试值吻合良好, 证明了数值模型的可

行性, 据此可以认为模型所计算的结果是可靠的.

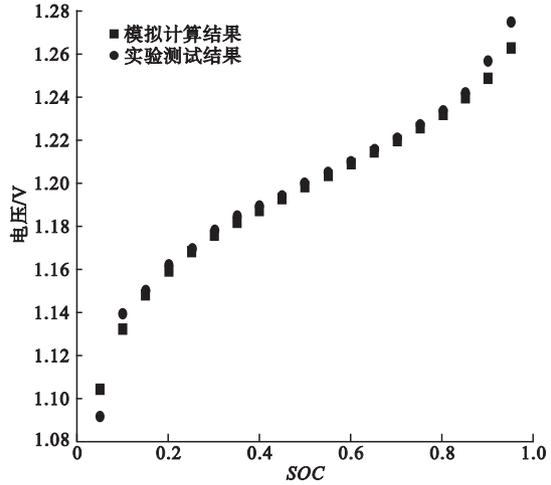


图2 电池的模拟电压和实验电压对比

Fig. 2 A comparison of the simulated and the experimental voltage of the battery

## 3 结果与分析

### 3.1 钒离子浓度的分布

根据所建立的三维数值模型, 选取电池中间的  $xy$  面为研究面, 对电极内各种价态钒离子浓度的分布情况进行研究. 模型的初始条件设定为: 电池温度  $293.15 \text{ K}$ , 流速  $40 \text{ mL/min}$ , 电流密度为  $80 \text{ mA/cm}^2$ , 电解液中  $\text{V}^{3+}/\text{VO}^{2+}$  的浓度为  $400 \text{ mol/m}^3$ ;  $\text{V}^{2+}/\text{VO}_2^+$  为  $1600 \text{ mol/m}^3$ . 图3显示四种价态的钒离子浓度的分布情况.

沿  $y$  轴方向  $c(\text{V}^{3+})$  和  $c(\text{VO}_2^+)$  逐渐增加,  $c(\text{V}^{2+})$  和  $c(\text{VO}_2^+)$  逐渐减少. 由于正、负电极结构对称, 所以  $c(\text{V}^{2+})$  和  $c(\text{V}^{3+})$  分布情况分别与  $c(\text{VO}_2^+)$  和  $c(\text{VO}_2^+)$  的浓度分布基本一致. 图3显示在  $x$  方向上, 向集流体一侧反应物 ( $\text{VO}_2^+$  和  $\text{VO}_2^+$ ) 逐渐减少, 生成物逐渐增多 ( $\text{V}^{3+}$  和  $\text{VO}_2^+$ ). 由于在充放电过程中, 电池通过集流体和外电路进行电子的传输, 在电极之间是通过质子交换膜进行质子的传递, 同时越靠近集流体, 离子间的反应越剧烈.

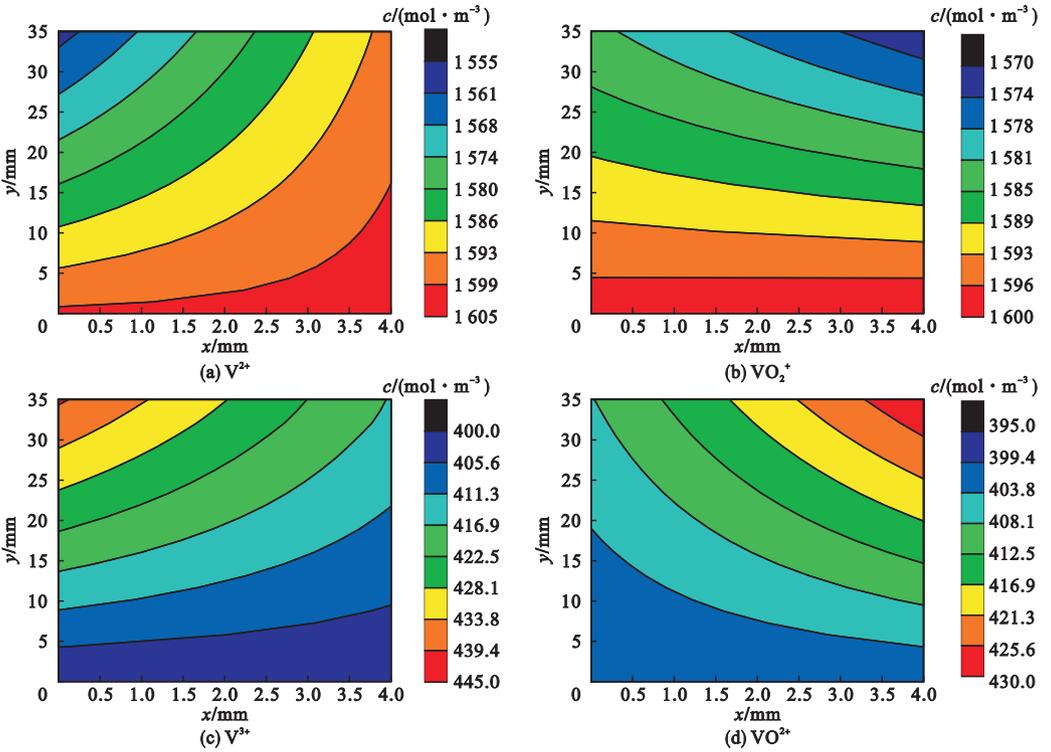


图3 钒离子的浓度分布

Fig. 3 The concentration distribution of vanadium

### 3.2 电解质电流密度的分布

图4为全钒液流电池负极、正极和质子交换膜内电解质电流密度分布状态。图4显示在y方向负极和正极内的电解质电流密度几乎是均匀分布;而在x方向,无论在负极还是在正极,电解质电流密度从两侧向质子交换膜方向递增。随着反应的进行,负极内的质子逐渐向质子交换膜附近流动并逐渐积累,在浓差和电渗的共同作用下通过质子交换膜

并在正极逐渐被消耗,在质子交换膜中电解质电流密度沿x方向几乎均匀分布,沿y方向先增大后逐渐降低。由于假设在质子交换膜中只允许质子的通过,所以质子利用电渗作用和浓差扩散在质子交换膜中进行传递。初始时反应物浓度大,电解质电流密度快速的增大到最大值,然后反应达到平衡,随后由于反应物浓度的减少,沿着电解液流动的方向,电解质电流密度逐渐减少。

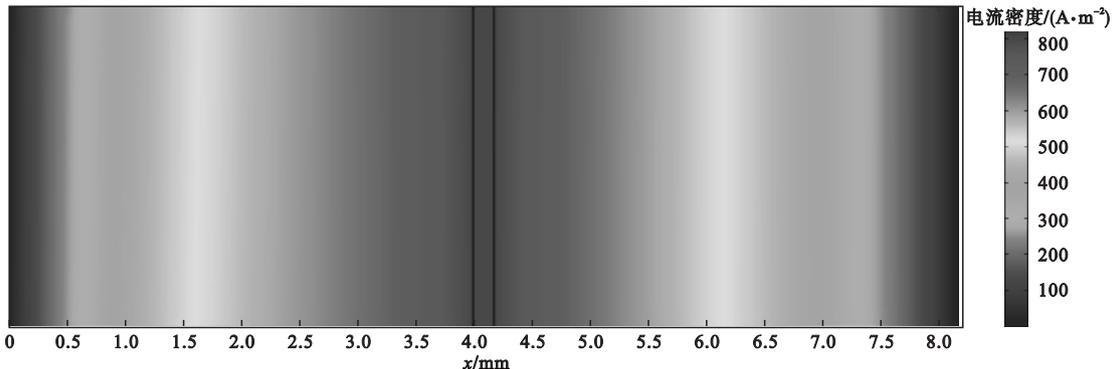


图4 电解质电流密度分布

Fig. 4 Electrolyte electric current density distribution

### 3.3 电解质电势的分布

图5为全钒液流电池负极、正极和质子交换膜内电解质电势分布状态.沿 $x$ 方向和 $y$ 方向,无论在电极内还是在质子交换膜内的电解质电势都逐渐降低.由于在电池内部质子是由负极流向质子交换膜方向,在浓差和电渗的作用下通过质子交换膜向正极流动,在电池内部形成的总体电流方向是负极

指向正极的,电池内部的电压损失主要由两部分组成,不同溶液接触时的液体接界电位以及质子通过电解质的阻力造成的欧姆损失、浓差极化产生的传质损失.沿着 $y$ 轴方向,电解质电势逐渐降低,由于随着反应的进行,沿着电解液流动的方向反应物浓度的减少,电解质电势逐渐降低.

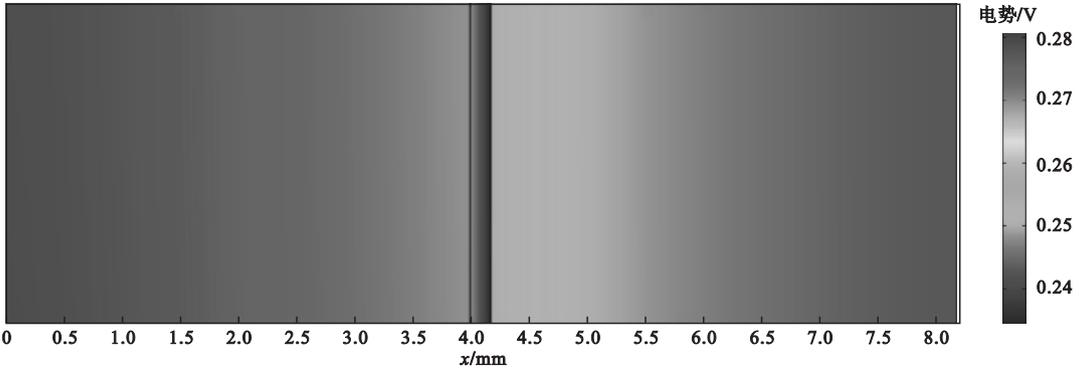


图5 负极电解质电势分布

Fig. 5 Electrolyte potential distribution

### 3.4 电解液浓度的影响

图6为不同的电解液浓度对电解质电势分布的影响.图6显示从负极到正极电解质电势逐渐降低,在质子交换膜两侧存在明显的电势差.同时随着电解液浓度的增加,电解质电势随之增加.由于在放电过程中电子是从负极产生通过外电路传输到正极被消耗,所以沿负极到正极的方向上,电解质电势是降低的.由于电解液浓度增加,活化分子数增加,电荷数增加,导致电解质电势增加.

图7为不同电解液浓度对过电势分布影响.图7显示由质子交换膜处向正、负集流体方向上过电势逐渐增大,同时随着电解液浓度的增大过电势逐渐减小.由于在靠近集流体附近电化学反应较快,浓度梯度增大,导致过电势增大.相同的电流密度下,随着电解液浓度的增大,浓度梯度减小,过电势降低.

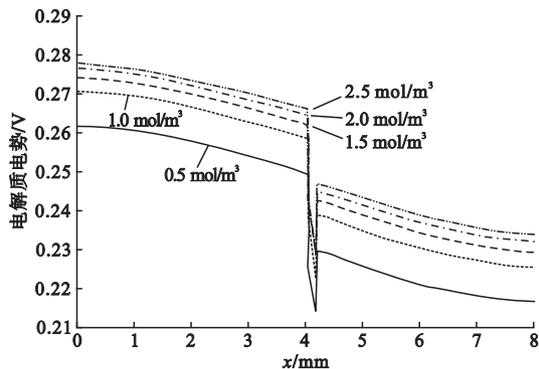


图6 不同电解液浓度下电解质电势分布

Fig. 6 Electrolyte potential distribution at different electrolyte concentrations

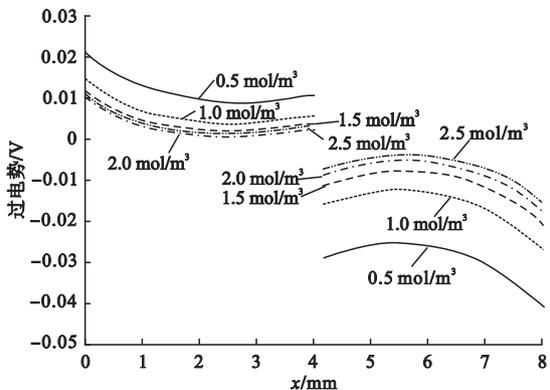


图7 不同电解液浓度下过电势分布

Fig. 7 Distribution of over-potential at different electrolyte concentrations

## 4 结 论

(1)在靠近集流体附近,电解质电流密度的变化梯度较大,反应剧烈;在电极表面,电解质电流密度在靠近膜处较大,而在远离膜的位置处较小。

(2)随着电解液浓度的增大,电解质电势增大,浓度梯度减小,过电势降低。

(3)质子在 Nafion 膜中的传递主要是依靠电渗作用和浓差作用,质子交换膜两侧界面电势差是由膜电阻和界面阻抗造成的。

## 参考文献

- [ 1 ] DUNN B, KAMATH H, TARASCON J M. Electrical energy storage for the grid: a battery of choices [ J ]. *Science*, 2011, 334 ( 6058 ) : 928 - 935.
- [ 2 ] CHAKRABARTI M H, LINDFIELD R E P, SALEEM M. Charge-discharge performance of a novel undivided redox flow battery for renewable energy storage [ J ]. *International journal of green energy*, 2010, 7 ( 4 ) : 445 - 460.
- [ 3 ] HUANG K L, LI X, LIU S, et al. Research progress of vanadium redox flow battery for energy storage in china [ J ]. *Renewable energy*, 2008, 33 ( 2 ) : 186 - 192.
- [ 4 ] SHAH A A, WATT-SMITH M J, WALSH F C. A dynamic performance model for redox-flow batteries involving soluble species [ J ]. *Electrochimica acta*, 2008, 53 ( 27 ) : 8087 - 8100.
- [ 5 ] AL-FETLAWI H, SHAH A A, WALSH F C. Non-isothermal modelling of the all-vanadium redox flow battery [ J ]. *Electrochimica acta*, 2009, 55 ( 1 ) : 78 - 89.
- [ 6 ] AL-FETLAWI H, SHAH A A, WALSH F C. Modelling the effects of oxygen evolution in the all-vanadium redox flow battery [ J ]. *Electrochimica acta*, 2010, 55 ( 9 ) : 3192 - 3205.
- [ 7 ] 梁艳,何平,于婷婷,等.添加剂对全钒液流电池电解液的影响 [ J ]. *西南科技大学学报*, 2008, 23 ( 2 ) : 11 - 14.  
( LIANG Yan, HE Ping, YU Tingting, et al. Influence of additives on all vanadium redox flow battery electrolyte [ J ]. *Southwest university of science and technology acta*, 2008, 23 ( 2 ) : 11 -
- [ 8 ] 汪钱,陈金庆,王保国.导流结构和电极结构对全钒液流电池性能的影响 [ J ]. *电池*, 2008, 38 ( 6 ) : 346 - 348.  
( WANG Qian, CHEN Jinqing, WANG Baoguo. Influence of flow oriented structure and electrode structure on the performance of all vanadium redox flow battery [ J ]. *Battery bimonthly*, 2008, 38 ( 6 ) : 346 - 348. )
- [ 9 ] MA L, INGHAM D B, POURKASHANIAN M, et al. Review of the computational fluid dynamics modeling of fuel cells [ J ]. *Journal of fuel cell science and technology*, 2005, 2 ( 4 ) : 246 - 257.
- [ 10 ] MA X, ZHANG H, XING F. A three-dimensional model for negative half cell of the vanadium redox flow battery [ J ]. *Electrochimica acta*, 2011, 58 : 238 - 246.
- [ 11 ] ZHENG Q, ZHANG H, XING F, et al. A three-dimensional model for thermal analysis in a vanadium flow battery [ J ]. *Applied energy*, 2014, 113 : 1675 - 1685.
- [ 12 ] 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 ]. *Journal of the electrochemical society*, 2012, 159 ( 9 ) : A1446 - A1459.
- [ 13 ] SHAH A A, AL-FETLAWI H, WALSH F C. Dynamic modelling of hydrogen evolution effects in the all-vanadium redox flow battery [ J ]. *Electrochimica acta*, 2010, 55 ( 3 ) : 1125 - 1139.
- [ 14 ] SKYLLAS-KAZACOS M, CHAKRABARTI M H, HAJIMOLANA S A, et al. Progress in flow battery research and development [ J ]. *Journal of the electrochemical society*, 2011, 158 ( 8 ) : R55 - R79.
- [ 15 ] YOU D, ZHANG H, CHEN J. A simple model for the vanadium redox battery [ J ]. *Electrochimica acta*, 2009, 54 ( 27 ) : 6827 - 6836.
- [ 16 ] 张友,俞俊博,潘建欣,等.钒离子浓度对全钒液流电池极化分布的影响 [ J ]. *高校化学工程学报*, 2015, 29 ( 4 ) : 920 - 931.  
( ZHANG You, YU Junbo, PAN Jianxin, et al. Effects of vanadium concentration on the distribution of polarization in all vanadium redox flow battery [ J ]. *Journal of chemical engineering of Chinese universities*, 2015, 29 ( 4 ) : 920 - 931. )