

# 全钒液流电池电解液流场结构优化设计

陈金庆<sup>1</sup>, 王保国<sup>2</sup>, 吕宏凌<sup>1</sup>

(1. 中国石油大学(华东)化学工程学院, 山东 青岛 266555; 2. 清华大学化学工程系, 北京 100084)

**摘要:**全钒液流电池电解液流场结构合理可使电流密度、钒电解液分布均匀,降低极化,提高电池性能。设计3种不同的电解液流场,研究流场结构对电池极化、充放电电流电压、功率密度和能量效率的影响。结果表明蛇形流场结构简单且易于加工,可使钒电解液均匀分布,增强电解液对流传质能力,能较充分利用钒电解液储能容量,电池的输出功率密度最高可达 $31.6 \text{ mW/cm}^2$ ,与传统平行流场相比,电池电流效率提高13.9%,电压效率提高6.3%,能量效率提高14.8%,放电容量提高了35.3%。

**关键词:**全钒液流电池(VRB);流场结构;优化设计;蛇形流场;电池性能

中图分类号:TM911.49;TQ135.11

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2011)09-0052-04

## Optimal design of electrolyte flow fields for all Vanadium redox flow battery

CHEN Jin-qing<sup>1</sup>, WANG Bao-guo<sup>2</sup>, LV Hong-ling<sup>1</sup>

(1. School of Chemical Engineering, China University of Petroleum, Qingdao 266555, China;

2. Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract:** An excellent flow field structure of electrolyte in all vanadium redox flow battery (VRB) can bring about the uniform distribution of current density and electrolyte species for decreased polarization and improved performance. Three kinds of flow field structure are designed to evaluate the influence of the inner structure on battery polarization, current and voltage during charging and discharging, output power density and energy efficiency in this paper. The results show that the parallel-serpentine field with simple structure and easy machining leads to the uniform distribution of electrolyte species and intensifies the convection transfer of the species. The flow field enhances the electrolyte availability in storage capacity with the maximum output power density of  $31.6 \text{ mW/cm}^2$ . Compared with the conventional parallel flow field, the current efficiency, voltage efficiency and energy efficiency of the battery with the serpentine flow field are improved by 13.9%, 6.3%, and 14.8%, respectively. The discharge capacity is increased by 35.3%.

**Key words:** all vanadium redox flow battery (VRB); flow field structure; optimal design; serpentine flow field; battery performance

全钒氧化还原液流电池(简称“钒电池”)是一种新型高效的液流蓄能二次电池,具有容量和功率可调、大电流无损深度放电、使用寿命长、易操作和维护等优点。不仅可以用作太阳能、风能发电过程配套的储能装置,还可以用于电网调峰,提高电网稳定性,保障电网安全<sup>[1-3]</sup>。其原理是利用 $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ 和 $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$ 电对的硫酸电解液在密闭的电池流道内流动,同时在石墨毡电极上进行电化学反应实现蓄电储能。流场结构设计是否合理直接影响钒电解液在电极表面分布状态、电池极化、充放电性能和电池长期稳定性,已成为影响钒电池输出性能的关键因素之一<sup>[4-5]</sup>。以往钒电池研究多集中在电池模型和电解液、电极、隔膜等关键材料方面,对流场结构和流动方式优化方面研究较少<sup>[6-9]</sup>。笔者在一体化双极板材料研究基础上<sup>[10-12]</sup>,设计3种不同形式流场结构,研究流场结构对电解液分布、电池极化、充放电电流电压、输出功率和电池效率的影

响,以期优化设计钒电池流场结构,提高电池性能。

## 1 实验部分

采用致密石墨板(北京产)为集流体材料,PEO1阳离子交换膜(杭州产,膜厚0.3 mm,膜面电阻 $<4.5 \Omega/\text{cm}^2$ )为电池隔膜,石墨毡(上海产,厚度4.0 mm,石墨化率 $>90\%$ ,电极面积为 $144.0 \text{ cm}^2$ )为电极材料,将 $0.9 \text{ mol VOSO}_4$ (上海产)溶于 $2.0 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 中(北京产,纯度98%)作为正极电解液,通过电解方法制备同体积负极电解液V(III),构成钒电池储能电解液,采用1.6 V恒压充电。通过自行开发的TH-VACS-03测控系统控制并监测由上述材料组装的钒电池充放电过程中电流、电压、电池容量、能量效率等性能参数,由改变外接放电电阻测定不同流场结构钒电池的放电极化曲线<sup>[13]</sup>。

在致密集流体材料一侧设计3种不同流场结构(如图1所示),分别为传统平行流场、改进平行

收稿日期:2011-06-07

基金项目:国家“863”计划项目(2007AA05Z245);国家自然科学基金资助项目(20876086)

作者简介:陈金庆(1977-),男,博士,讲师,研究方向为全钒液流电池储能技术和功能材料的合成,通讯联系人, jqchen@upc.edu.cn;王保国(1965-),男,博士,教授,研究方向为功能膜分离技术与电化学储能技术, bgwang@tsinghua.edu.cn。

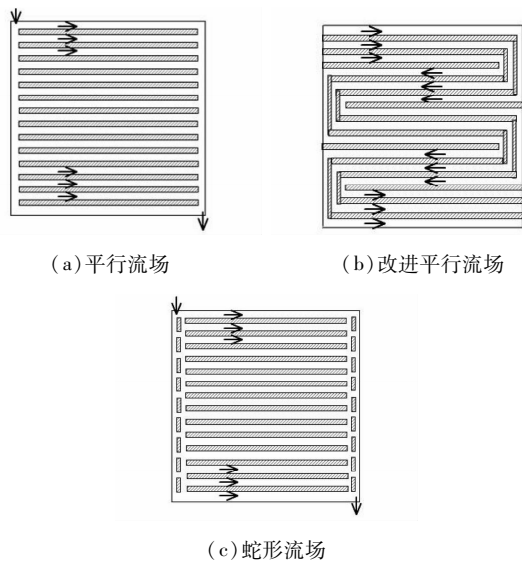


图1 全钒液流电池流场结构示意图

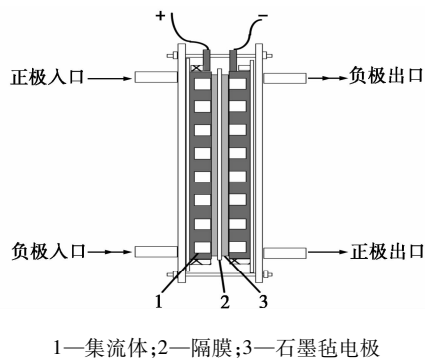


图2 全钒液流电池组装结构示意图

流场和蛇形流场结构,并将该集流体嵌入工程塑料框内,构成流场与集流体一体化设计,便于钒电池组

装<sup>[14]</sup>。为改善传统平行流场内部电解液分布均匀性,在平行流场进出侧设置再分布堰,构成改进平行流场。结合平行流场和单蛇形流场设计三流道平行的蛇形流场,图2为钒电池组装结构示意图。

## 2 结果与讨论

### 2.1 流道结构对电池极化影响

改变外接电阻测定电池极化曲线确定电池最大输出功率和内阻,3种流场的电池极化曲线如图3所示。平行流场的电池最大放电电流密度接近 $24.3 \text{ mA/cm}^2$ ,而改进平行流场和蛇形流场的最大电流密度可分别达到 $31.4 \text{ mA/cm}^2$ 和 $32.2 \text{ mA/cm}^2$ ,表明大电流密度放电时,改进平行流场和蛇形流场钒电池内单位电极面积上具有较高的输出电流,且电池稳定性优于平行流场。当放电电流密度较低( $<3.0 \text{ mA/cm}^2$ )时,电池极化主要表现为电化学极化,此时,蛇形流场电池最大放电电压值可达 $1.52 \text{ V}$ ,优于平行流场的 $1.40 \text{ V}$ ,这主要是由于蛇形流场的电池内电解液分布均匀,虽损失部分流场面积,但电极有效面积增大提高了电极利用率,相同放电电流密度下,电池输出电压高。当放电电流密度较高( $3.0 \sim 15.0 \text{ mA/cm}^2$ )时,电池极化主要为欧姆极化,该区间的极化曲线斜率基本表明电池欧姆内阻。蛇形流场和改进平行流场表现出较恒定的欧姆内阻,其值均小于平行流场,可能原因是由于该2种流场内部电解液“流动死区”面积较小,电池的欧姆极化小。当放电电流密度大于 $20.0 \text{ mA/cm}^2$ ,

(上接第51页)

亚硫酸氢钠粉末加入到TDI中进行封闭反应, $n(\text{TDI}):n(\text{NaHSO}_3)$ 比率控制在 $(1.0:1.1) \sim (1.0:1.2)$ ,温度为 $42^\circ\text{C}$ 左右,进行数次实验,封闭率都高于76%,而根据文献[7]和文献[2]采用非超声波的传统方法时,TDI最大封闭率是62.93%,因此优于相转移催化剂封闭效果,封闭率显著提高。

## 3 结语

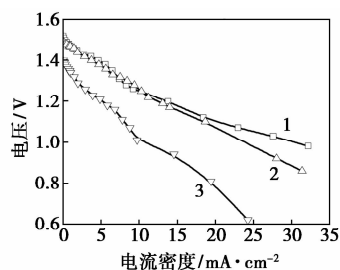
①采用超声波进行催化振荡,可以实现亚硫酸氢钠对异氰酸酯的良好封闭;②本体系最合适的封闭温度为 $40 \sim 42^\circ\text{C}$ ;③ $n(\text{TDI}):n(\text{NaHSO}_3)$ 比率在 $(1.0:1.1) \sim (1.0:1.2)$ 较为合适;④在相转移催化亚硫酸氢钠封闭异氰酸酯反应体系中,超声可替代相转移催化剂的作用,引发、加速反应,从而降低反

应成本,并克服了产物和催化剂难以分离的难题。

## 参考文献

- [1] 李记太,王玉华. 有机反应中超声波作用[J]. 河北大学学报:自然科学版,1990,(4):85-90.
- [2] 张岩,赵殊. 相转移催化亚硫酸氢钠封闭异氰酸酯[J]. 粘结,2010,(4):62-63.
- [3] 顾继友,高振华,李志国. 亚硫酸氢钠封闭异氰酸酯的研究[J]. 聚氨酯工业,2003,18(1):8-11.
- [4] 刘玉海,赵辉,李国平,等. 异氰酸酯[M]. 北京:化学工业出版社,2004:134.
- [5] 张成孝. 超声电化学及其研究进展[J]. 陕西师范大学学报:自然科学版,2001,29(2):103-109.
- [6] 刘晓庚. 超声化学及其在粮油食品工业中应用[J]. 粮食与油脂,2001,(7):9-11.
- [7] 孔健. 相转移催化剂的类型与应用[J]. 潍坊学院学报,2004,4(6):20-23. ■

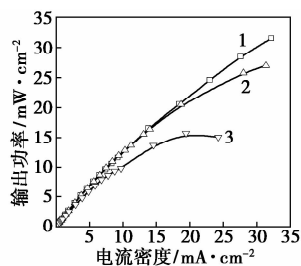
电池极化为浓差极化,蛇形流场内电解液流速较一致,流动性强,浓差极化小,平行流场在大放电电流密度下,电压下降较快,电池性能降低明显。因此,蛇形流场结构设计能改善电解液分布状态,减少电池极化损失,降低电极腐蚀,提高电池长期运行稳定性,是钒电池内部较优良的流场结构。



1—蛇形流场;2—改进平行流场;3—平行流场

图 3 不同类型流场钒电池的极化曲线

图 4 为 3 种类型流场钒电池功率曲线,蛇形流场钒电池最大输出功率可达  $31.6 \text{ mW/cm}^2$ ,改进平行流场和平行流场分别为  $27.0 \text{ mW/cm}^2$  和  $15.1 \text{ mW/cm}^2$ 。设计的蛇形流场作为钒电池流场结构不仅可以减小电池极化能量损失,提高电池稳定性,还可增加电池输出功率,提高电解液储能容量利用率。



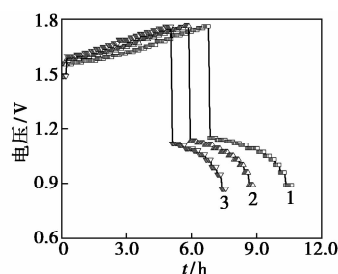
1—蛇形流场;2—改进平行流场;3—平行流场

图 4 不同类型流场钒电池功率曲线

## 2.2 流道结构对电池充放电电流电压影响

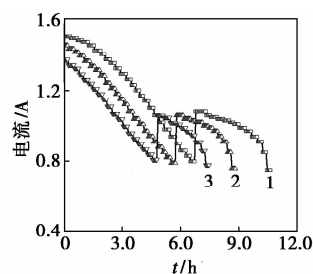
图 5 为 3 种流场钒电池充放电过程中电压随时间变化曲线。恒压(1.60 V)充电过程中,蛇形流场钒电池充电电压低于其他 2 种流场,充电时间较长。放电时,蛇形流场钒电池放电电压高于改进平行流场和平行流场,放电时间较长。这主要是由于充电时蛇形流场钒电池外电源所需要克服的电池极化电压小,导致充电过程发生电池反应所需电压低,放电时电池需要克服浓差极化和欧姆极化小,电压损失小,导致放电输出电压增大。而平行流场由于电池内部电解液分布不均匀,产生较大浓差极化和欧姆极化,导致充电电压较高而放电电压较低,影响电池充放电能量转化效率。此外,蛇形流场钒电解液分布均

匀,电池反应速度平稳,对大电流深度充放电较为有利,可以增加电解液储能容量利用率,提高电池充放电时间,改善电池性能。



1—蛇形流场;2—改进平行流场;3—平行流场

图 5 不同流场钒电池充放电电压曲线



1—蛇形流场;2—改进平行流场;3—平行流场

图 6 不同流场钒电池充放电电流曲线

不同流场钒电池充放电电流随时间变化曲线,如图 6 所示。流量和总电极面积相同时,蛇形流场钒电池充放电起始电流分别为 1.50 A 和 1.08 A;充放电时间分别为 6.75 h 和 3.90 h,均优于其他 2 种流场钒电池。这主要是由于蛇形流场避免了“流动死区”,提高电极利用率,增强电极表面对流扩散传质能力,使电池电化学反应速率增加,导致电池充放电过程中电流均较高。由图 6 可知,即使在较高放电电流密度下,平行蛇形流场由于较强传质能力,改善电池的充放电性能仍较明显。

## 2.3 流道结构对电池效率的影响

不同流场钒电池充放电过程的电压效率、电流效率、能量效率和电池容量变化情况(取连续 5 个循环平均),列于表 1。相同的钒离子浓度和流量下,蛇形流场钒电池电压效率、电流效率和能量效率均优于其他 2 种流场。与平行流场钒电池充放电性能相比,蛇形流场钒电池电流效率提高约 13.9%,电压效率提高约 6.3%,能量效率提高约 14.8%。放电容量提高了 35.3%。表明蛇形流场由于电极利用率提高和传质效率的加强在增加电池电流效率方面较明显,电解液分布的均匀性降低电极表面的欧姆极化和浓差极化导致电池电压效率提高次之,钒

电解液物理储能容量和电池充放电深度均有较显著提高。因此,流场结构优化可显著增强电池反应传质效率,提高电池电流效率以及电池储能容量,改善电池性能。

表1 不同流场全钒液流电池充放电性能比较

流场	电压 效率/%	电流 效率/%	能量 效率/%	容量/W·h	
				充电	放电
平行流场	67.2	69.3	46.6	5.56	3.85
改进平行流场	70.6	71.7	50.1	6.37	4.57
蛇形流场	73.5	83.2	61.2	7.15	5.95

### 3 结语

流场结构是影响钒电池极化和输出性能的关键因素之一。本文中研究3种流场结构对钒电池极化、充放电性能和电池效率的影响,并将优化设计三平行流道的蛇形流场改善钒电池输出性能和稳定性。结果表明该蛇形流场可使钒电解液在电极表面分布均匀,降低电池极化能量损失,提高电池充放电性能和电池效率,电池的最大输出功率可达31.6 mW/cm<sup>2</sup>。与传统平行流场相比,电流效率提高约13.9%,电压效率提高约6.3%,能量效率提高约14.8%。放电容量提高了35.3%。而且该蛇形流场与集流板一体化设计,加工简便,易于组装,流场结构优化可显著增加电池反应传质效率,提高电池电流效率以及电池储能容量,改善电池性能。

### 参考文献

- [1] Leon C P, Ferrer A F, Garcia J G, *et al.* Redox flow cells for energy conversion[J]. *J Power Sources*, 2006, 160(1): 716 - 732.
- [2] Huang K L, Li X G, Liu S Q, *et al.* Research progress of vanadium redox flow battery for energy storage in China[J]. *Renewable Energy*, 2008, 33(2): 186 - 192.
- [3] 陈金庆, 汪钱, 王保国. 全钒液流电池关键材料研究进展[J]. *现代化工*, 2006, 26(9): 21 - 24.
- [4] Joerissen L, Garche J, Fabjan Ch, *et al.* Possible use of vanadium redox flow batteries for energy storage in small grids and stand-alone photovoltaic systems[J]. *J Power Sources*, 2004, 127(1/2): 98 - 104.
- [5] Zhao P, Zhang H M, Zhou H T, *et al.* Characteristics and performance of 10 kW class all-vanadium redox flow battery stack[J]. *J Power Sources*, 2006, 162(2): 1416 - 1420.
- [6] Rahman F, Skyllas-Kazacos M. Vanadium redox battery: Positive half-cell electrolyte studies[J]. *J Power Sources*, 2009, 189(2): 1212 - 1219.
- [7] Teng X G, Zhao Y T, Xi J Y, *et al.* Nafion/organic silica modified TiO<sub>2</sub> composite membrane for vanadium redox flow battery via in situ sol-gel reactions[J]. *J Membr Sci*, 2009, 341(1/2): 149 - 154.
- [8] Li W Y, Liu J G, Yan C W. Graphite-graphite oxide composite electrode for vanadium redox flow battery[J]. *Electrochim Acta*, 2011, 56(14): 5290 - 5294.
- [9] Al-Fetlawi H, Shah A A, Walsh F C. Non-isothermal modeling of the all-vanadium redox flow battery[J]. *Electrochim Acta*, 2009, 55(1): 78 - 89.
- [10] 朱顺泉, 陈金庆, 王保国. 电解液流动方式对全钒液流电池性能的影响[J]. *电池*, 2007, 37(3): 217 - 219.
- [11] Chen J Q, Wang B G, Lv H L. Numerical simulation and experiment on the electrolyte flow distribution for all vanadium redox flow battery[J]. *Adv Mater Res*, 2011, 236 - 238(5): 604 - 607.
- [12] 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.
- [13] 朱顺泉, 陈金庆, 汪钱, 等. 流道结构与电解液流动状态对VRB性能的影响[J]. *电池*, 2007, 37(3): 217 - 219.
- [14] 王保国, 汪钱, 朱顺泉, 等. 一种液流电池的双极板: 中国, 200710118924.1[P]. 2008 - 12 - 17. ■

## 陶氏建筑用化学品上海“混凝土实验室”正式启用

美国陶氏化学公司建筑用化学品亚太区在上海正式启动了一个世界级标准的“混凝土应用开发中心”。新实验室位于上海陶氏中心内部的重型实验室区域,陶氏建筑业务部亚太及印度区总经理凯慧恩(Karen Carter)女士、陶氏建筑业务部全球研发总监 Bill Jackson 博士,以及陶氏大中华区首席技术官姚维广博士一同出席了新实验室的揭幕仪式。

新实验室设备齐全,能对混凝土、砂浆的新拌和硬化性

能进行测试和评估,包括新拌混凝土的流变特性、早期收缩、水泥凝结硬化过程和水化放热速率,以及混凝土的抗压强度和弹性模量等,帮助客户更深层次的了解水泥、砂浆和混凝土应用过程中的性能及其与各类添加剂之间的相互作用。这一全新的实验室将在新一代高性能聚羧酸减水剂及其他混凝土添加剂的研发方面扮演极为重要的角色,此项研究是陶氏混凝土卓越中心研发项目的组成部分。(杨瑞影)