

文章编号: 1671-6612 (2024) 04-484-07

全钒液流电池热管理研究进展

代仕豪 曾义凯

(西南交通大学机械工程学院 成都 610031)

【摘要】 制定合理的热管理策略,是全钒液流电池长时、高效运行的重要保障。分析了全钒液流电池中电化学反应热、过电位热、交叉反应热以及旁路电流热的特点,介绍了不同场景下的热管理方案,对比了运行参数、主动散热和被动散热三种热管理方式的优缺点,分析了全钒液流电池运行时电流、电解液流动状态和环境温度对电池产热的影响,阐述了主动散热和被动散热研究现状,对待机状态时电堆产热特点和热管理方案进行了介绍。

【关键词】 全钒液流电池; 热管理; 运行参数; 散热

中图分类号 TK124 文献标志码 A

Research Progress on Thermal Management of All-vanadium Redox Flow Batteries

Dai Shihao Zeng Yikai

(School of Mechanical Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu, 610031)

【Abstract】 The formulation of reasonable thermal management strategies is an important guarantee for the long-term and efficient operation of all-vanadium flow batteries. In this paper, the characteristics of heat generated by electrochemical reactions, overpotential, crossover reactions, and shunt current in vanadium flow batteries are analyzed. Additionally, thermal management strategies under different scenarios are introduced. A comparison is made between three thermal management approaches, namely operating parameters, active heat dissipation and passive heat dissipation. Furthermore, the effects of current intensity, electrolyte flow state, and ambient temperature on heat generation in vanadium flow batteries are examined. The research status of active and passive heat dissipation is described as well. Finally, the characteristics of heat generation and the scheme of thermal management in standby state are introduced.

【Keywords】 All-vanadium redox flow battery; Thermal management; Operating parameters; Heat dissipation

0 引言

随着“双碳”目标的提出,新能源在能源体系中的占比迅速增加,储能技术也呈现出快速发展的趋势。大规模储能技术可以对太阳能、风能等新能源发电的并网提供有力支撑,提高新能源的利用效率。储能已成为实现可再生能源规模化应用、构建新型电力系统的核心技术和实现“双碳”目标的关键要素^[1]。在诸多大规模储能技术中,全钒液流电池具有选址灵活、响应速度快、安全性好、能量效

率高等优势^[2]。目前全钒液流电池在大型可再生能源发电系统^[3,4]、分布式微电网^[5]和应急备用电源^[6]等诸多场景都得到使用,证明了该技术的可靠性。

由于全钒液流电池应用的场景多种多样,环境温度各不相同,热管理也成为了一项研究重点。电池温度不仅影响电化学性能,还会使电解液的粘度产生变化,从而影响泵功损耗,对电池系统的效率起着不可忽视的作用^[7]。其次,钒电解液的热稳定性限制了全钒液流电池的工作温度。电解液中的五

作者简介: 代仕豪 (1999-), 男, 在读硕士研究生, E-mail: dshswjtu@outlook.com

通讯作者: 曾义凯 (1990-), 男, 博士, 副研究员, E-mail: ykzeng@swjtu.edu.cn

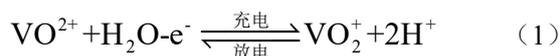
收稿日期: 2023-11-28

价钒离子在 40℃ 以上容易生成沉淀物, 二价和三价的钒离子在 5℃ 以下也会发生沉淀^[8,9], 因此需要严格控制钒电池的运行温度来避免沉淀物堵塞电池。此外, 为了保证电池在待机时的快速响应, 需要将电解液滞留在电堆中, 但由此会产生待机时的热管理问题。本文根据全钒液流电池在运行和待机时的产热特点, 分别介绍相应的热管理策略。对于电池运行过程中的热问题, 从运行参数、主动散热和被动散热三个角度进行了分析。此外, 结合电池在待机状态下的产热规律, 对电池设计和待机时的操作策略提出了建议。

1 全钒液流电池的产热

全钒液流电池的活性物质为钒电解液, 正极反应的活性离子为 VO^{2+} 和 VO_2^+ , 负极反应的活性离子为 V^{3+} 和 V^{2+} 。电解液在耐腐蚀性泵的作用下输送到相应的电极进行反应, 电极表面进行的主要化学反应如下:

正极反应方程式:



负极反应方程式:



反应过程中的主要产热项包含电化学反应热、过电位热、交叉反应热以及旁路电流热^[10]。在全钒液流电池系统运行过程中, 电化学反应热会随充放电状态发生变化。充电时发生的电化学反应吸收热量, 放电时发生的电化学反应释放热量。另外三种产热项在充放电时始终促使电解液升温。理想情况下, 钒电池采用的隔膜仅允许氢离子通过, 只发生上述两个反应。但实际情况中, 部分钒离子也会穿过隔膜转移到另一极的电解液^[11], 导致副反应发生, 产生交叉反应热。此外, 电堆的各个单电池通过统一的管道输送电解液, 各个管道之间相互连通, 带电粒子在这些管道内定向移动形成了旁路电流^[12]。由于电堆内各电池的旁路电流存在区别, 不同位置的电池散热情况存在差异, 多次充放电循环后各电池会出现明显的温度差异^[13]。

在实际操作中, 准确测量全钒液流电池的各项产热值较难, 目前的研究大多通过数值模型计算产热。全钒液流电池运行时, 电化学反应和过电位为热量的主要来源^[10]。待机状态下, 交叉反应和旁路

电流是全钒液流电池发热的主要原因^[13]。由于电池数量增加会显著加剧旁路电流效应^[14], 在电池运行和待机时大型电堆中旁路电流均可能造成大量产热。

2 运行状态电堆热管理

全钒液流电池应用场景多, 在不同场景下的热问题各有差异。针对集装箱式全钒液流电池系统, Shu 等人^[15]研究多场景下的混合冷却方案。该系统中的热源除电池以外, 还考虑了泵和逆变器。冷却设备采用空调和风扇, 并制定相应的启停控制逻辑。通过模拟普通夏季气候、普通冬季气候、极寒地区冬季气候和炎热干旱气候对全钒液流电池温度的影响, 提出了表 1 中的温控策略。Woodfield 等人^[16]设计了一套将全钒液流电池运用于近海轮渡动力系统的方案 (见图 1)。该系统的冷却设备被放置在轮渡往返的码头, 不会为轮渡增加输送负担。每次到达码头时, 轮渡中放电后升温的电解液与码头储液罐中已充满电且经冷却的电解液进行交换。整个系统的温度可以控制在 40℃ 以下。Rho 等人^[17]对寒冷气候下的电池热管理提出了建议, 指出要注意充电时的吸热反应, 避免温度过低导致生成沉淀物。模拟结果表明, 通过减小电流密度, 提高电解液流速以及改用活性面积更小的电极可以降低低温下电堆降温速率, 而孔隙率对电堆温度影响不大。Shen 等人^[18]建立了鲁棒自适应控制器模型对全钒液流电池温度进行监控, 并将其控制效果与 PID 控制效果进行对比。该控制器在受扰动时具有较少的过冲, 收敛速度也更快。

表 1 集装箱式全钒液流电池在各种气候下的热管理策略^[15]

气候	气温区间	热管理策略
普通夏季气候	15-35℃	将逆变器远离电堆, 仅凭风扇就可实现较好的冷却效果
普通冬季气候	5-15℃	不必采用主动冷却措施
炎热干旱气候	25-45℃	采用空调系统, 降低空气温度。提高空调风量对降温的作用有限
极寒地区气候	小于 -10℃	视情况将部分逆变器布置在集装箱内, 利用逆变器的产热为电堆加热

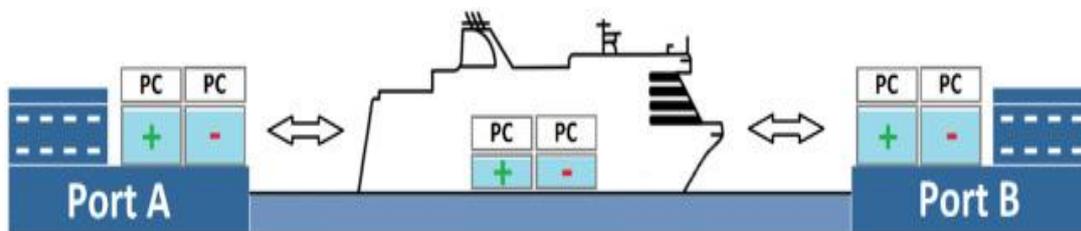


图 1 全钒液流电池应用于近海轮渡方案示意图^[16]

Fig.1 Schematic diagram of an electric ferry using all-vanadium flow batteries^[16]

根据文献调研，全钒液流电池主要从运行参数、主动散热和被动散热三个方面实施热管理，表 2 中对比了各方式的优缺点。

表 2 不同热管理方式对比

Table 2 Comparison of different thermal management approaches

	优点	缺点
运行参数	可以有效地控制电池温度，操控难度低	影响电池充电和放电性能
主动散热	温度控制效果好，不改变电池运行状态	增加硬件成本，使系统变复杂，可能提升能耗
被动散热	无需额外消耗能量	受限于电池结构设计，散热效果有限

2.1 运行参数

电池热管理系统的主要目标是将电解液温度控制在安全范围内，从而保证系统安全稳定地运行。对电池温控影响较大的运行参数包括电流值、电解液流速、电解液体积和环境温度等^[19]。明确这些参数对电池产热的影响，进而制定合适的热管理策略，保障电池在合理的工况下运行，对电池热安全和系统效率有着重要意义。

电流是电堆运行最关键的参数之一，对电堆发热量有着最直观的影响。Trovò 等人^[20]建立了全钒液流电池在接入负载时的完整动态热模型，分析了电池内由于可逆和不可逆效应产生的热量。结果表明，在大电流下工作时，不可逆热可能超过可逆热的绝对值。这是因为不可逆热与电流的平方成正比，而可逆热与电流成正比。Chen 等人^[19]比较了电池在不同电流大小下的温度曲线。电池温度均经历快速升高、缓慢升高和平稳三个阶段。随着电流值的降低，稳定后的电池温度也逐渐降低。通过降低电流可以有效减少电池发热，从而控制电池的温度。但是，电池各产热项在电流改变时受到的影响有所差异。Zheng 等人^[21]通过改变外加电流密度，

对电池中的电化学反应热、欧姆热和活化热进行研究。当电流较小时，电化学反应热产热占比最大。随着电流的提高，欧姆热占比逐渐增多，甚至可能超过电化学反应热。

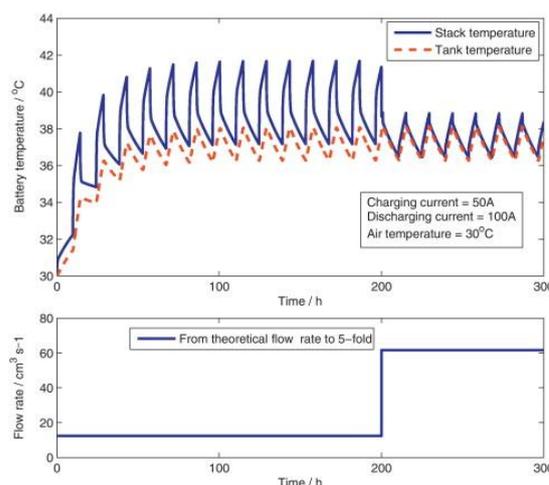


图 2 30°C 恒温条件下电池温度随流量阶跃变化^[22]

Fig.2 Battery temperature variation with step change in flow rate under a constant temperature of 30°C^[22]

将流动的电解液作为电量载体是液流电池的一大特点，控制电解液的流动状态对电池热管理也起着重要作用。电解液的流动状态会改变电化学效率，还影响电堆与储液罐的换热量。Tang 等人^[22]比较了不同流速对电解液温度的影响（见图 2）。在前 200h 的充放电过程中，采用的电解液流速低，使得较多热量堆积在电堆中，造成电堆电解液温度远高于储液罐电解液温度。在第 200 小时的瞬间提高电解液流量，经过一个充放电循环，电堆内的电解液温度就下降至接近储液罐温度。电池内部的流速分布也需要引起重视。Zheng 等人^[21]未对电池进行流场设计，导致电极角落出现了低流速区域，造成了局部温度过高。这个问题可以通过优化流场设计来解决。为了确定电解液最佳流量，Bhattacharjee 等人^[23]将温度和系统效率作为评价指标，比较了不

同电流和流量下的电池运行状况。研究结果(见图 3)表明,最佳流量受 SOC 影响较大,随着电流的提高微弱增加。此外,由于电解液的体积可以根据实际需要灵活设置,这就对充电时长和温度变化速率造成了额外影响。增加电解液体积时,电池充放电时间延长,电解液升温速率明显降低,达到稳定状态时的电解液温度也更低^[19]。

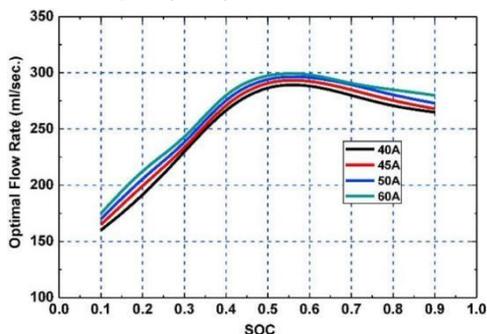
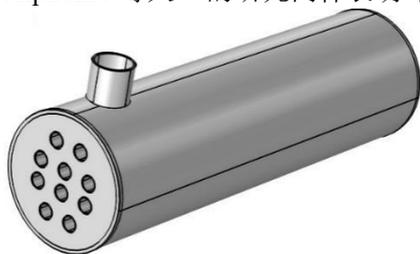


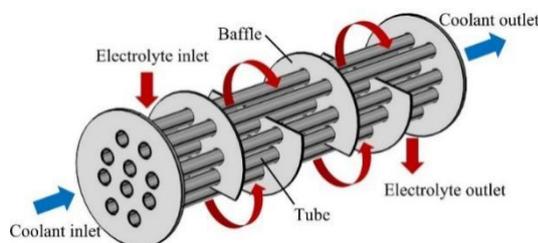
图 3 基于热管理和电池性能考虑的最佳动态流量^[23]

Fig.3 Dynamic optimal flow rate for thermal management and optimal performance^[23]

全钒液流电池热管理还需要考虑外部环境的影响。环境温度既影响电池初始温度,又影响电池与环境的换热率。环境温度对电池产热的影响可以参考表 3 中 Ren 等人^[10]的模拟结果。当环境温度从 10 摄氏度提高到 40 摄氏度时,交叉反应热显著上升,而总发热率和表中另外三项热源提升幅度均在 10% 以下。Alphonse 等人^[24]的研究同样表明环境温



(a) 外形



(b) 内部结构以及电解液和冷却剂的流动路径

图 4 管式换热器的结构^[26]

Fig.4 Structure of shell and tube heat exchanger^[26]

2.3 被动散热

主动散热对电池温控效果固然明显,但是会消耗额外的能量。在外部空气温度不过高的情况下,无需采用主动冷却策略来维持全钒液流电池的工作温度^[25]。因此,可以采用合理的被动散热设计降低温控成本,但是目前研究较少。Chen 等人^[19]设计了图 5 中三种高度相同,底部形状不同的储液

罐,通过比较其最终温度的差异,提出增大储液罐与空气接触面积可以有效增强散热,进而降低电解液温度。这一结论是在电解液处于流动状态时得出的。然而,当电池待机或电解液的流速较低时,可能会导致储液罐的散热效果不佳。目前,全钒液流电池储液罐被动散热还有进一步的研究空间。

表 3 环境温度对各产热项的影响^[10]

Table 3 The influence of environment temperature on each heat^[10]

环境 温度 /°C	电化学反应 热/W	过电位热 /W	旁路电流 热/W	交叉反应 热/W	总发热率 /W
10	63.11	43.53	0.43	0.25	106.79
40	69.50	47.22	0.44	0.45	116.94
提升 幅度	9.19%	7.81%	2.27%	44.44%	8.68%

2.2 主动散热

在全钒液流电池系统中,常用的主动温控方式使用温控室^[10]和空调^[25]。也有研究人员尝试将其他换热设备引入全钒液流电池系统。Wei 等人^[26]在电堆出口加装图 4 中的管壳式换热器,模拟了风冷和水冷两种场景下的温度变化情况。结果表明,提高电解液流速对温度的影响有限,而提高冷媒流速可以显著增强换热。Danick 等人^[27]将热再生电化学反应装置引入了全钒液流电池系统,用于回收电池产生的低品位热。实验中使用了两种钒电解液,采用商业电解液的钒电池系统效率提高了 9%,而采用混酸电液的钒电池系统效率提高了 5%。

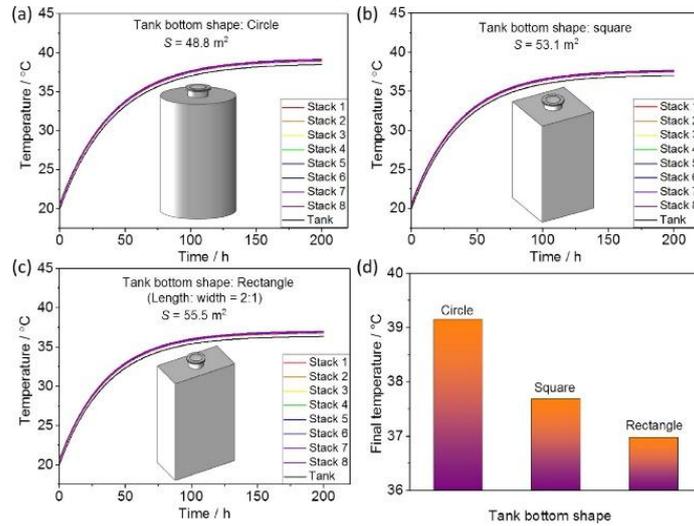


图 5 罐体形状对电池温度的影响^[19]

Fig.5 Effect of tank shape on battery temperature^[19]

3 待机状态电堆热管理

全钒液流电池在待机状态时的主要产热来自电池自放电和旁路电流，二者产热幅度相当。根据发生的化学反应，可以将其分为三个阶段^[13]：在第一个阶段，二价钒和五价钒处于各自的半电池中，皆未消耗完。钒电池的主反应和离子跨膜导致的副反应均会发生，因此需要同时考虑旁路电流产热和交叉反应热；在第二个阶段，二价钒或者五价钒中的一项被消耗完，此时电池中以发生副反应为主，不再考虑旁路电流产热；在第三个阶段，正负极中的二价钒和五价钒都被消耗完，此时仅有三价钒和四价钒的跨膜运输，不再进行化学反应，没有产热。

待机时电池产热相比于运行时更低，但此时电解液也不会采用高流速，仍然会导致热量在电池内部堆积，可能会出现升温后电解液沉淀的现象。在电池设计阶段可以采取相应措施减少这两种产热。使用高阻隔性的离子交换膜可以有效降低电池自放电，从而减少交叉反应热^[28]。对于旁路电流热，可以通过增加流道长度和减小横截面积的方法来抑制，但是会提高泵功损失^[29]。

除了优化设计，通过一定的操作策略也能降低待机时电堆过热沉淀的风险。Trovò等人^[30]设计了浸没待机和流动待机两种状态下的热管理策略，具体策略见表 4。相比于采用固定时间间隔的传统控制策略，文中淹没待机模式的策略在达到温控效果的同时还减少了自放电损失。流动待机模式的自放

电损失多于浸没待机模式，但是极大抑制了电池升温，相比于淹没待机模式也有更快的负载响应速度。流动待机模式下流量的选取需要权衡多方面因素。一方面，流量必须足够大以避免电堆内电解液过热，同时避免电堆和储罐中的电解质荷电状态差异过大，从而保证电池在每个负载请求时都能迅速平稳地响应。另一方面，流量应尽可能低，以尽量降低待机期间的自放电损耗和泵功损失，但是流量不能低于泵的最小流量。Han 等人^[31]在传统储液罐的基础上添加了两个侧罐，使电解液在充满电的电池组和未充电的侧罐之间循环，进而实现能量回收，在提高电池效率的同时杜绝了电池过热的现象。

表 4 浸没待机模式和流动待机模式效果对比^[30]

Table 4 Comparison of swamped standby mode and streamed standby mode^[30]

待机模式	电解液状态	具体策略
浸没待机	大部分时间处于静止状态	建立热控制函数以计算临界时间。达到临界时间时启动泵，在短时间内迅速替换电池内的电解液以达到温控的效果，然后停泵
流动待机	全程处于流动状态	综合考虑钒离子浓度、钒离子损耗和电堆温度，确定待机下的流动速度

4 展望

全钒液流电池作为一种安全稳定的大规模储能方式, 有着非常鲜明的特点和优势, 在实现“双碳”目标的过程中发挥着至关重要的作用。合理的热管理策略对全钒液流电池的性能和安全都有着重大意义。现有的全钒液流电池热管理方案可行性高, 可有效控制电池温度, 也存在可以提升的地方。以往的研究中大多分析单一运行参数对电池的影响, 可以深入研究全钒液流电池在电流、电解液流量、电解液体积和环境温度等运行参数共同影响下的电池性能和热损失, 以此为依据调整充电和放电过程中的热管理策略。从提高系统能效的角度, 应进一步增强电堆系统的被动散热能力, 引入高效的温控设备和热能回收装置, 减少除电堆以外设备的电力消耗。目前对待机状态热管理的研究较少, 后续可综合考虑自放电损失、泵功损失和负载响应速度等因素, 提出新的电堆系统设计和热管理方案。

参考文献:

- [1] Zheng Qiong, Jiang Lixia, Xu Yujie, et al. Research Progress and Development Suggestions of Energy Storage Technology under Background of Carbon Peak and Carbon Neutrality[J]. Bulletin of Chinese Academy of Sciences, 2022,37:529-540.
- [2] Puiki Leung, Xiaohong Li, Carlos Ponce de León, et al. Progress in redox flow batteries, remaining challenges and their applications in energy storage[J]. RSC Adv, 2012,2:10125-10156.
- [3] Toshio Shigematsu, Takahiro Kumamoto, Hiroshige Deguchi, et al. Applications of a vanadium redox-flow battery to maintain power quality[J]. IEEE/PES Transmission and Distribution Conference and Exhibition, 2002,2:1065-1070.
- [4] M Schreiber, AH Whitehead, M Harrer, et al. The vanadium redox battery - an energy reservoir for stand-alone ITS applications along motor and expressways[J]. Proceedings. 2005 IEEE Intelligent Transportation Systems, 2005:391-395.
- [5] Gareth Kear, Akeel A Shah, Frank C Walsh. Development of the all-vanadium redox flow battery for energy storage: a review of technological, financial and policy aspects[J]. International Journal of Energy Research, 2012,36:1105-1120.
- [6] Maria Skyllas-Kazacos, Chris Menictas. The vanadium redox battery for emergency back-up applications[J]. Proceedings of Power and Energy Systems in Converging Markets, 1997,463-471.
- [7] Lukang Han, Hui Chen, Xiangdong Cheng, et al. Numerical Analysis and Optimization of Flow Rate for Vanadium Flow Battery Incorporating Temperature Effect[J]. Batteries, 2023,9:312.
- [8] Jianlu Zhang, Liyu Li, Zimin Nie, et al. Effects of additives on the stability of electrolytes for all-vanadium redox flow batteries[J]. J Appl Electrochem, 2011,41:1215-1221.
- [9] Faizur Rahman, Maria Skyllas-Kazacos. Solubility of vanadyl sulfate in concentrated sulfuric acid solutions[J]. Journal of Power Sources, 1998,72:105-110.
- [10] Jiayou Ren, Lei Wei, Zhenyu Wang, et al. An electrochemical-thermal coupled model for aqueous redox flow batteries[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2022,192:122926.
- [11] Lin Zeng, Tianshou Zhao, Lei Wei, et al. Anion exchange membranes for aqueous acid-based redox flow batteries: Current status and challenges[J]. Applied Energy, 2019,233-234:622-643.
- [12] 臧明,叶强. 旁路电流对液流电池副反应的影响[J]. 电源技术, 2019,43:597-600,636.
- [13] Andrea Trovò, Giacomo Marini, Alessandro Sutto, et al. Standby thermal model of a vanadium redox flow battery stack with crossover and shunt-current effects[J]. Applied Energy, 2019,240:893-906.
- [14] Cong Yin, Shaoyun Guo, Honglin Fang, et al. Numerical and experimental studies of stack shunt current for vanadium redox flow battery[J]. Applied Energy, 2015, 151:237-248.
- [15] Bing Shu, Maria Skyllas-Kazacos, Jie Bao, et al. Hybrid Cooling-Based Thermal Management of Containerised Vanadium Flow Battery Systems in Photovoltaic Applications[J]. Processes, 2023,11:1431.
- [16] Richard Woodfield, Stephen Glover, Robert Watson, et al. Electro-thermal modelling of redox flow-batteries with electrolyte swapping for an electric ferry[J]. Journal of Energy Storage, 2022,54:105306.

- [17] Kyu Heon Rho, Sang Jun Yoon, Jaiyoung Ryu, et al. Study on thermal behavior of vanadium redox flow battery at low temperature to prevent precipitation[J]. *Journal of Energy Storage*, 2022,49:104110.
- [18] HaiFeng Shen, XinJian Zhu, Hongfei Cao, et al. Thermal modeling and temperature control of an all-vanadium redox flow battery[J]. 2019 12th Asian Control Conference (ASCC), 2019,1536-1541.
- [19] Fuyu Chen, Hai Gao, Hui Chen, et al. Evaluation of thermal behaviors for the multi-stack vanadium flow battery module[J]. *Journal of Energy Storage*, 2020,27:101081.
- [20] Andrea Trovò, Alberto Saccardo, Monica Giomo, et al. Thermal modeling of industrial-scale vanadium redox flow batteries in high-current operations[J]. *Journal of Power Sources*, 2019,424:204-214.
- [21] Qiong Zheng, Huamin Zhang, Feng Xing, et al. A three-dimensional model for thermal analysis in a vanadium flow battery[J]. *Applied Energy*, 2014,113:1675-1685.
- [22] Ao Tang, Simon Ting, Jie Bao, et al. Thermal modelling and simulation of the all-vanadium redox flow battery[J]. *Journal of Power Sources*, 2012,203:165-176.
- [23] Ankur Bhattacharjee, Hiranmay Saha. Development of an efficient thermal management system for Vanadium Redox Flow Battery under different charge-discharge conditions[J]. *Applied Energy*, 2018,230:1182-1192.
- [24] Phil-Jacques Alphonse, Gülşah Elden. The investigation of thermal behavior in a vanadium redox flow battery during charge and discharge progress[J]. *Journal of Energy Storage*, 2021,40:102770.
- [25] Hao Wang, Wen L Soong, S Ali Pourmousavi, et al. Thermal dynamics assessment of vanadium redox flow batteries and thermal management by active temperature control[J]. *Journal of Power Sources*, 2023,570:233027.
- [26] Zhongbao Wei, Jiyun Zhao, Binyu Xiong. Dynamic electro-thermal modeling of all-vanadium redox flow battery with forced cooling strategies[J]. *Applied Energy*, 2014,135:1-10.
- [27] Danick Reynard, CR Dennison, Alberto Battistel, et al. Efficiency improvement of an all-vanadium redox flow battery by harvesting low-grade heat[J]. *Journal of Power Sources*, 2018,390:30-37.
- [28] Ao Tang, Jie Bao, Maria Skyllas-Kazacos. Thermal modelling of battery configuration and self-discharge reactions in vanadium redox flow battery[J]. *Journal of Power Sources*, 2012,216:489-501.
- [29] Ao Tang, John McCann, Jie Bao, et al. Investigation of the effect of shunt current on battery efficiency and stack temperature in vanadium redox flow battery[J]. *Journal of Power Sources*, 2013,242:349-356.
- [30] Andrea Trovò, Massimo Guarneri. Standby thermal management system for a kW-class vanadium redox flow battery[J]. *Energy Conversion and Management*, 2020,226:113510.
- [31] Suyang Han, Lei Tan. Thermal and efficiency improvements of all vanadium redox flow battery with novel main-side-tank system and slow pump shutdown [J]. *Journal of Energy Storage*, 2020,28:101274.