

Views & Comments

用于固定式大规模储能的液流电池

尹彦斌, 李先锋

Division of Energy Storage, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China

能源“去碳化”对人类社会可持续发展至关重要。大规模利用可再生能源不但能够满足日益增长的能源需求,还可以有效减少二氧化碳排放。因此,可再生能源的大规模利用势在必行[1]。可再生能源(如风能和太阳能)具有不连续、不稳定、不可控的特点,无法直接并入电网[2]。配备具有调幅/调频、平滑输出、跟踪发电计划等作用的储能系统至关重要。目前,储能系统已经成为可再生能源推广与应用的技术瓶颈[3-4]。非水系锂离子电池正主导当前动力电池和消费电池市场,同时非水系钠离子和钾离子电池正迅猛发展。但在固定式大规模储能场景中,有机电解液的使用不可避免地带来严重的安全风险[5-8]。

1974年,美国国家航空航天局(NASA)路易斯研究中心的L. H. Thaller提出了液流电池的概念[9]。液流电池通过正、负极电解液中活性物质的可逆氧化还原反应(即价态的可逆变化)实现电能和化学能的相互转换[10]。液流电池——尤其是全钒液流电池——非常适用于电网储能,并因其功率和容量设计灵活性、高安全性、长循环寿命等优点而受到越来越多的关注。全钒液流电池由Skylas-Kazacos等于1985年首次提出[11-12]。近年来,在全钒液流电池的电极[13-14]、电解液[15-17]、膜[18-20]和双极板[21-23]等方面的研发取得了令人瞩目的进展。已经建立了数值建模方法,用于研究电堆几何形状[24]、电流密度均匀性[25]、传质[26]、钒的交叉互混[27]、流场[28]等。此外,机器学习算法也已被成功引入全钒液流电池的流场设计[29]、成本预测和性能优化[30]。越来越多

的科学家和企业家认为全钒液流电池是一种非常有前途的储能解决方案。在全钒液流电池的带动下,其他液流电池体系(如锌-铁液流电池、锌-溴液流电池、锌-镍单液流电池、锌-铈液流电池、铁-铬液流电池和有机液流电池)也正在蓬勃发展[3,31-34]。液流电池在可再生能源发电系统中的大规模应用将大大降低弃风、弃光率以及化石燃料的消耗,从而减少碳排放。在气候剧烈变化、市场迫切需求、政策大力支持的时代背景下,液流电池的发展迎来了前所未有的历史机遇。

我们坚信液流电池在固定式储能领域必将发挥非常重要的作用。在此,基于本团队在液流电池研究和应用方面多年的研发经验,本文将从能量密度、成本、安全性和环境方面简要分享一些我们的思考。关于液流电池的主要内容总结如图1所示。

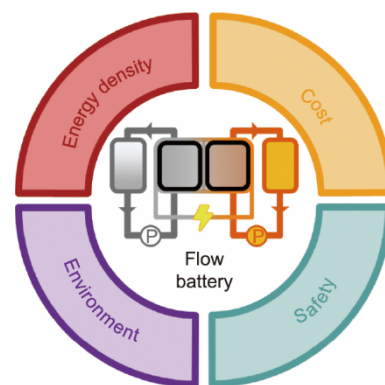


图1. 所述关于液流电池内容的总结示意图。

1. 能量密度

能量密度是指电池单位质量或单位体积释放的电能（即质量比能量或体积比能量）。与便携式或动力电池的计算方式不同，液流电池的能量密度基于电解液体积计算。坦率地说，与锂离子电池相比，液流电池的能量密度并不占优势。然而，液流电池在可靠性和稳定性方面所展现的明显优势使其能量密度不应成为关注重点。此外，对于大规模固定式储能技术，液流电池系统实属基础设施，而非便携式消耗品。大型储能项目通常建在低成本地点，意味着液流电池储能系统的占地成本并不高，进一步优化液流电池布局也能够有效节约成本。因此，与动力电池相比，质量/体积比能量对于固定式能量存储的重要性较低。尽管如此，更高的能量密度仍有利于节省空间，而且可以继续扩大液流电池的应用领域。因此，基于电解液体积的能量密度可以作为一个指标以促进更先进液流电池系统的研发。

为了提高液流电池的能量密度，可尝试使用新的电解液组分或添加剂，以赋予高浓度电解液更好的物理与动力学性能。同时，必须着力开发可用于液流电池的新型氧化还原电对，以实现更高的浓度或更多的电子转移数。此外，正常电池运行的能耗不容忽视。与锂离子电池、铅酸电池、锌镍电池等体系相比，液流电池在充放电过程中电解液需持续流经电堆参与电化学反应，这是液流电池的一个重要特征，且不可避免地导致额外的能源消耗。为此，可设计低流体阻力、先进液流方式的电堆结构，还可以采取优化液流电池运行模式等措施。

2. 成本

成本直接决定产品的价格和竞争力，是技术、商业模式和管理的综合指标。例如，全钒液流电池的高安全性、高可靠性和超长寿命无可争议。据我们计算，当工作电流密度达到 $200 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时，能量/功率为 4 h 的全钒液流电池系统成本可以达到约 $223 \text{ 美元} \cdot (\text{kW} \cdot \text{h})^{-1}$ ，而电压效率和电解液的利用率分别保持在 90% 和 80% 以上[30]。如果全钒液流电池成本进一步降低，将开辟更广阔的市场。液流电池行业的良性竞争、技术进步、规模化生产，确实可以部分降低成本。然而，占很大比例的钒电解液成本却不受这些因素的控制。事实上，钒电解液可回收并可循环利用，可以将其视为一种金融资产，以对冲全钒液流电池的成本。全钒液流电池电解液租赁是一种很有前景的商业模

式，可以大幅减少投资，进一步降低运营成本。即使经过多年高负荷使用，全钒液流电池电解液经过简单处理后仍可以完全回收再利用。电解液租赁方案在资金和技术上都是可行的，值得推广。如果该方案获得成功，可以尝试将其应用于其他液流电池体系。从市场角度来看，可接受的液流电池成本应该与锂离子电池的成本相当，这是液流电池研发人员的最终目标。因此，建立清晰合理的商业模式，将激发液流电池供应链各环节的积极性，推动液流电池的可持续发展。

近些年，在能源政策的支持下，大量资金涌入储能产业。由于液流电池在安全性和可靠性方面的显著优势，对液流电池的投资势必增加，其上下游产业链将迅速健全和完善，原材料和零部件供应市场的竞争机制也将迅速形成。毫无疑问，液流电池的成本将进一步下降，并由此带来巨大的利润空间。对于投资者而言，现在正是投资液流电池领域的绝佳时机。正确使用资本可以吸引众多人才，引进先进设备，促进技术进步，提高市场竞争力，降低产品成本。在资本强力推动下，液流电池产品将在短时间内走向成熟，使整个行业得以快速成型。资本的合理引入和利用是降低成本、提高产品附加值、促进液流电池健康快速发展的关键。

3. 安全性

可再生能源需要一个非常安全可靠的存储解决方案，这对于未来智能电网也至关重要。安全是任何先进电化学储能技术的先决条件。主流的液流电池通常使用水系电解液，具有高安全性的共同特点。与目前各种有机电解液储能技术相比，水系液流电池更安全、更可靠。当前，对生产安全、生命安全、财产安全的高度关注，为液流电池——尤其是全钒液流电池——在大容量储能市场激活了广阔的空间。完善技术标准和检测/认证体系，加强部件和系统运行状态在线监测，推动建立技术安全标准和管理体系，强化安全管理，明确产业链各环节的安全责任主体，有利于促进液流电池的安全运营，确保其持续、健康、快速发展。只要恪守安全底线，液流电池便会形成强大的市场竞争力，必将促成前所未有的市场大爆发。

4. 环境

液流电池具有显著的环保优势。以全钒液流电池为例，它们通常使用水系电解液，在电解液的制备、使用和

后处理过程中不会对环境造成沉重负担。电解液在电池运行和储存过程中无有害物质释放。但电池系统运行时可能存在电解液泄漏的风险,这不仅会损害电池系统的电路,造成电池性能快速衰减,还会造成钒资源浪费和环境污染。为此,可以通过先进的液流电池系统制造技术、化工行业的成熟流体输送技术以及检测/监控技术来降低电解液泄漏和由此引发的事故风险。此外,水系液流电池爆炸和引发火灾的风险非常低,使得因电池系统中可燃物燃烧而释放有毒气体的可能性大大降低。而且,从结构上看,液流电池的组件相互独立,易于分离。退役液流电池的许多组件——包括高成本的电解液——都是可回收的。与锂离子电池相比,液流电池的回收可能更简单,资源回收率可能更高,经济性可能更好。换言之,退役的液流电池不应是废弃物,反而是一种资源。

近年来,在世界范围内实施了大量的液流电池示范项目,该领域取得了长足进步。但必须承认,目前液流电池的发展水平与大规模市场化差距尚存。强力的技术支撑是液流电池投入并适应市场的基础,持续的技术进步和创新是更好地满足市场需求的有效途径。无论处于商业化进程的哪个阶段,技术进步与创新都会为液流电池的发展注入无限活力。面对强劲的市场需求和高质量标准,越来越多的研究机构和企业为提高液流电池的效率、功率密度、能量密度和高/低温稳定性方面大力投入研发力量。尽管已经取得了很大进步,但在液流电池的许多方面(如电解液、电极/双极板、离子传导膜以及电堆系统技术)仍需继续努力。此外,降低液流电池系统成本已成为近年来关注的焦点,应该引起高度重视。亟需建立或升级灵活的原材料供应竞争性体系、从原材料到液流电堆系统的高效标准化生产技术,有利于提高液流电池的质量和竞争力。事实上,全钒液流电池比其他液流电池系统更成熟。即便如此,仍需不断研发下一代液流电池技术,以解决全钒液流电池能量密度低、成本高等问题。在诸多液流电池系统中,水系锌基液流电池具有成本低、能量密度高、环境友好和安全性高等优点,应该具有广阔的发展前景。

本文从能量密度、成本、安全和环境四个方面分享了我们对于液流电池的一些观点。我们坚信,随着研发的不断深入,全钒液流电池的商业化进程将会快速推进,这也会推动其他液流电池系统的飞速发展。固定式大规模电化学储能市场最终会选择液流电池技术。

致谢

感谢国家自然科学基金项目(21925804、U1808209)、

中国科学院战略性先导科技专项(A类)(XDA21070000)、中国科学院电化学储能技术工程实验室(KFJ-PTXM-027)、大连市高层次人才创新支持计划(2020RD05)、中国科学院青年创新促进会项目(2022184)的资助。

References

- [1] Jia X, Liu C, Neale ZG, Yang J, Cao G. Active materials for aqueous zinc ion batteries: synthesis, crystal structure, morphology, and electrochemistry. *Chem Rev* 2020;120(15):7795–866.
- [2] Zhang H, Lu W, Li X. Progress and perspectives of flow battery technologies. *Electrochem Energy Rev* 2019;2(3):492–506.
- [3] Kwabi DG, Ji Y, Aziz MJ. Electrolyte lifetime in aqueous organic redox flow batteries: a critical review. *Chem Rev* 2020;120(14):6467–89.
- [4] Yao Y, Lei J, Shi Y, Ai F, Lu YC. Assessment methods and performance metrics for redox flow batteries. *Nat Energy* 2021;6(6):582–8.
- [5] Fergus JW. Ceramic and polymeric solid electrolytes for Lithium-ion batteries. *J Power Sources* 2010;195(15):4554–69.
- [6] Ke C, Shao R, Zhang Y, Sun Z, Qi S, Zhang H, et al. Synergistic engineering of heterointerface and architecture in new-type ZnS/Sn heterostructures in situ encapsulated in nitrogen-doped carbon toward high-efficient Lithium-ion storage. *Adv Funct Mater* 2022;32(38):2205635.
- [7] Ma M, Zhang S, Wang L, Yao Yu, Shao R, Shen L, et al. Harnessing the volume expansion of MoS₃ anode by structure engineering to achieve high performance beyond Lithium-based rechargeable batteries. *Adv Mater* 2021;33(45):2106232.
- [8] Cai M, Zhang H, Zhang Y, Xiao B, Wang L, Li M, et al. Boosting the potassium storage performance enabled by engineering of hierarchical MoSSe nanosheets modified with carbon on porous carbon sphere. *Sci Bull (Beijing)* 2022;67(9):933–45.
- [9] Thaller LH, inventor; National Aeronautics and Space Administration (NASA), assignee. Electrically rechargeable redox flow cell. United States patent US 3996064. 1976 Dec 7.
- [10] Dunn B, Kamath H, Tarascon JM. Electrical energy storage for the grid: a battery of choices. *Science* 2011;334(6058):928–35.
- [11] Sum E, Skyllas-Kazacos M. A study of the V(II)/V(III) redox couple for redox flow cell applications. *J Power Sources* 1985;15(2–3):179–90.
- [12] Sum E, Rychcik M, Skyllas-Kazacos M. Investigation of the V(V)/V(IV) system for use in the positive half-cell of a redox battery. *J Power Sources* 1985;16(2): 85–95.
- [13] Kim KJ, Park MS, Kim YJ, Kim JH, Dou SX, Skyllas-Kazacos M. A technology review of electrodes and reaction mechanisms in vanadium redox flow batteries. *J Mater Chem A Mater Energy Sustain* 2015;3(33):16913–33.
- [14] Gencten M, Sahin Y. A critical review on progress of the electrode materials of vanadium redox flow battery. *Int J Energy Res* 2020;44(10):7903–23.
- [15] Cao L, Skyllas-Kazacos M, Menicatas C, Noack J. A review of electrolyte additives and impurities in vanadium redox flow batteries. *J Energy Chem* 2018;27(5): 1269–91.
- [16] Choi C, Kim S, Kim R, Choi Y, Kim S, Jung HY, et al. A review of vanadium electrolytes for vanadium redox flow batteries. *Renew Sustain Energy Rev* 2017;69:263–74.
- [17] Jirabovornwisut T, Arpornwichanop A. A review on the electrolyte imbalance in vanadium redox flow batteries. *Int J Hydrogen Energy* 2019;44(45):24485–509.
- [18] Zhang H, Zhang H, Li X, Mai Z, Zhang J. Nanofiltration (NF) membranes: the next generation separators for all vanadium redox flow batteries (VRBs)? *Energy Environ Sci* 2011;4(5):1676–9.
- [19] Yuan Z, Duan Y, Zhang H, Li X, Zhang H, Vankelecom I. Advanced porous membranes with ultra-high selectivity and stability for vanadium flow batteries. *Energy Environ Sci* 2016;9(2):441–7.
- [20] Dai Q, Xing F, Liu X, Shi D, Deng C, Zhao Z, et al. High-performance PBI membranes for flow batteries: from the transport mechanism to the pilot plant. *Energy Environ Sci* 2022;15(4):1594–600.
- [21] Ruban E, Stepashkin A, Gvozdkin N, Konev D, Kartashova N, Antipov A, et al. Carbonized elastomer composite filled with hybrid carbon fillers for vanadium redox flow battery bipolar plates. *Mater Today Commun* 2021;26:101967.
- [22] Satola B. Review-bipolar plates for the vanadium redox flow battery. *J Electrochem Soc* 2021;168(6):060503.

- [23] Kim S, Yoon Y, Narejo GM, Jung M, Kim KJ, Kim YJ. Flexible graphite bipolar plates for vanadium redox flow batteries. *Int J Energy Res* 2021;45(7): 11098–108.
- [24] Gurieff N, Cheung CY, Timchenko V, Menictas C. Performance enhancing stack geometry concepts for redox flow battery systems with flow through electrodes. *J Energy Storage* 2019;22:219–27.
- [25] Yuan C, Xing F, Zheng Q, Zhang H, Li X, Ma X. Factor analysis of the uniformity of the transfer current density in vanadium flow battery by an improved three-dimensional transient model. *Energy* 2020;194:116839.
- [26] Yang F, Qu D, Chai Y, Zhu M, Fan L. Development of three-dimensional model for the analysis of the mass transport in vanadium redox flow batteries. *Int J Hydrogen Energy* 2022;47(64):27358–73.
- [27] Chou YS, Yen SC, Arpornwichanop A, Singh B, Chen YS. Mathematical model to study vanadium ion crossover in an all-vanadium redox flow battery. *ACS Sustain Chem Eng* 2021;9(15):5377–87.
- [28] Yin C, Gao Y, Guo S, Tang H. A coupled three dimensional model of vanadium redox flow battery for flow field designs. *Energy* 2014;74:886–95.
- [29] Wan S, Jiang H, Guo Z, He C, Liang X, Djilali N, et al. Machine learning-assisted design of flow fields for redox flow batteries. *Energy Environ Sci* 2022; 15(7): 2874–88.
- [30] Li T, Xing F, Liu T, Sun J, Shi D, Zhang H, et al. Cost, performance prediction and optimization of a vanadium flow battery by machine-learning. *Energy Environ Sci* 2020;13(11):4353–61.
- [31] O' Meara S. China's plan to cut coal and boost green growth. *Nature* 2020; 584(7822):S1–3.
- [32] Yuan Z, Yin Y, Xie C, Zhang H, Yao Y, Li X. Advanced materials for zinc-based flow battery: development and challenge. *Adv Mater* 2019; 31(50): 1902025.
- [33] Park M, Ryu J, Wang W, Cho J. Material design and engineering of nextgeneration flow-battery technologies. *Nat Rev Mater* 2017;2(1):16080.
- [34] Sun C, Zhang H. Review of the development of first-generation redox flow batteries: iron-chromium system. *ChemSusChem* 2022;15(1):e202101798.