

弗拉芒技术研究院, 比利时

借助多物理场仿真技术 探究新型液流电池原理

比利时弗拉芒技术研究院和鲁汶大学的研究人员借助多物理场仿真软件开发了一个半固态液流电池的模型,用于解决电池设计中遇到的难题。例如,流速如何影响电极颗粒的放电,以及电池电压在放电过程中如何变化。

作者 BRIANNE CHRISTOPHER

任何过程、组件或设备的开发都需要进行一定水平的反复实验——第一次往往都不完美。这一理念也同样适用于建模过程,例如对半固态液流电池进行建模。半固态液流电池是一种新型液流电池,与常见的钒氧化还原液流电池不同的是,这种电池中包含带固体颗粒的液体电解质。然而,迄今为止,对半固态液流电池的研究却鲜有报道。

来自比利时弗拉芒技术研究院 (VITO/Energy Ville) 的研究人员 Kudakwashe Chayambuka、Xochitl Dominguez 以及鲁汶大学 (Catholic University of Leuven) 的 Jan Fransaer 教授,近期正在着手联合进行半固态液流电池的建模工作。

早期研究半固态液流电池系统使用的模型将扩散和对流作为发生在活性颗粒内部的传输机制。然而,这个假设在原理和概念上似乎都不成立。Fransaer 表示:“当流动的颗粒内包含电荷时,早期的这些模型将流动假设为对流。原始模型的方程不符合物理常识,该模型似乎不太正确。”“我们希望使用正确的物理原理进行建模。”Chayambuka 补充道。在这个系统中,分子扩散是半固态液流电池中固体活性颗粒内部发生的唯一传输机制,它们的整体运动与这种分子传输机制无关。该团队开发了一种半固态液流电池建模的新方法,可以准确地描述其运动和周围的物理现象。

» 电池之战

液流电池能够分离并自行扩大其发电和储能的能力。那么,是什么让半固态液流电池(图 1)如此特别呢?Fransaer 说:“半固态液流电池非常有趣,但很难制作。它可以存储的能量几乎没有限制。”由于这类电池具有很高的体积能量密度,因此可以在许多应用中使用。实际上,它的存储容量是现有钒氧化还原液流电池的 10 倍。

当使用与锂离子电池相同的材料时,半固态液流电池在理论上可以提供最高的能量密度,但这也会使电池的制造成本升高和毒性增加。用镍氢 (NiMH) 材料制成的半固态液流电池包含氢氧化钾的水性电解质,可以避免这些问题。

无论哪种类型的半固态液流电池,都面临着严峻的设计挑战。研究人员需要建立一种能够准确描述电池中发生的动力学和传输过程的电化学模型。

» 建立伪三维电池模型

研究人员意识到,要成功地对半固态液流电池进行建模,他们需要能够同时正确地计算宏观和微观尺度域的相互作用以及多个物理过程。Dominguez 解释道:“与其他电池相比,半固态液流

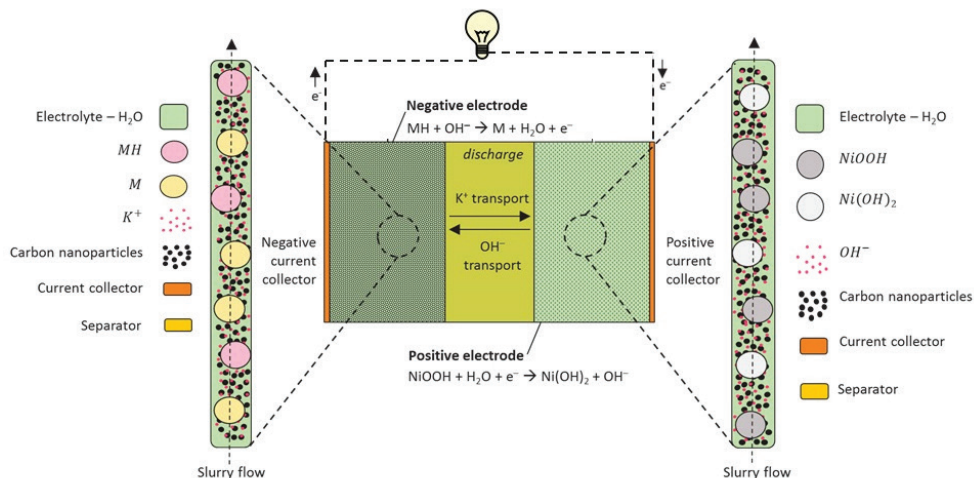


图 1 半固态液流电池示意图。

图注: Negative electrode - 负极; Positive electrode - 正极; Negative current collector - 负极集流体; Positive current collector - 正极集流体; Carbon nanoparticles - 碳纳米颗粒; Current collector - 集流体; Separator - 隔膜; Slurry flow - 浆液流动。

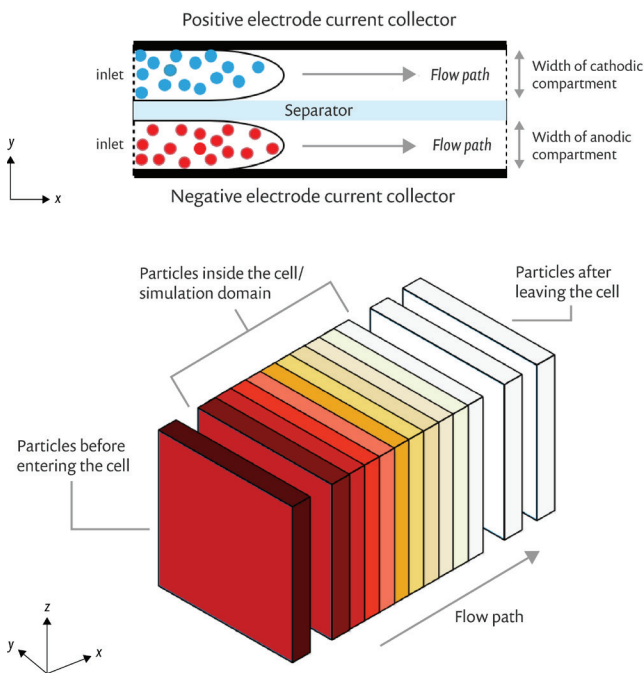


图 2 半固态液流电池的伪三维 (P3D) 模型。

图注: Positive electrode current collector - 正极集流体; Negative electrode current collector - 负极集流体; inlet - 入口; Width of cathodic compartment - 负极隔间的宽度; Width of anodic compartment - 正极隔间的宽度; Separator - 隔膜; Flow path - 流道; particles inside the cell/simulation domain - 电池/模拟域中的颗粒; particles before entering the cell - 进入电池前的颗粒; particles after entering the cell - 进入电池后的颗粒。

追踪。但是,很难将流体力学分析与完整的粒子追踪方法结合使用,因为这两种求解方式不兼容。针对这个问题,研究人员分两个步骤进行解决。首先,他们模拟了非流动的半固态液流电池系统在二维模式下的电极运动。他们可以在其中选择优化的参数,例如电解质的浓溶液和稀溶液理论,固体活性颗粒中的材料平衡、电流平衡、反应速率和模型的几何形状。

接着,研究人员将该二维模型扩展为用于流动半固态液流电池系统的伪三维 (Pseudo-3D, P3D)模型(图2),

使用离散的空间结构来描述整个目标空间。“我们想建立一个在时域中包含离散物理场的近似粒子追踪模型,先停止并求解,更新粒子的位置,然后再开始以获得适当的结果。”

该研究小组测试后发现,COMSOL Multiphysics® 软件具备的多物理场和多尺度建模功能恰好满足了他们的研究需要。此外,在 COMSOL® 软件中创建的准确、高效的电化学模型有助于优化和扩大镍氢半固态液流电池系统。“实际上像这样的仿真问题,只可能用 COMSOL® 多物理场仿真软件才能完成。” Mulder 总结说。

除了需要多物理场和多尺度建模之外,建立半固态液流电池模型还有另一个独特的挑战。由于电池中有活性颗粒,因此在模型中需要包含对颗粒的

跟踪。我们需要知道正确的浆液黏度。为了对电池系统的性能进行预测,需要对其进行模拟和分析,因为实验方法非常耗时,并且难以实现。”

Chayambuka 介绍道,“我们需要一个伪三维几何图形对电池的整个流动进行模拟。”为此,团队确定了各个域中的所有因变量和需要在其对应坐标的不同几何中提供的相关变量。他说:“COMSOL Multiphysics® 软件的拉伸算子功能简化了二维和三维域的链接。”拉伸算子耦合功能还使他们能够在模拟的每个时间步中,在不同的几何图形之间映射变量。

他们使用伪三维模型解释了流动半固态液流电池中的流体动力学效应,例如通过不可

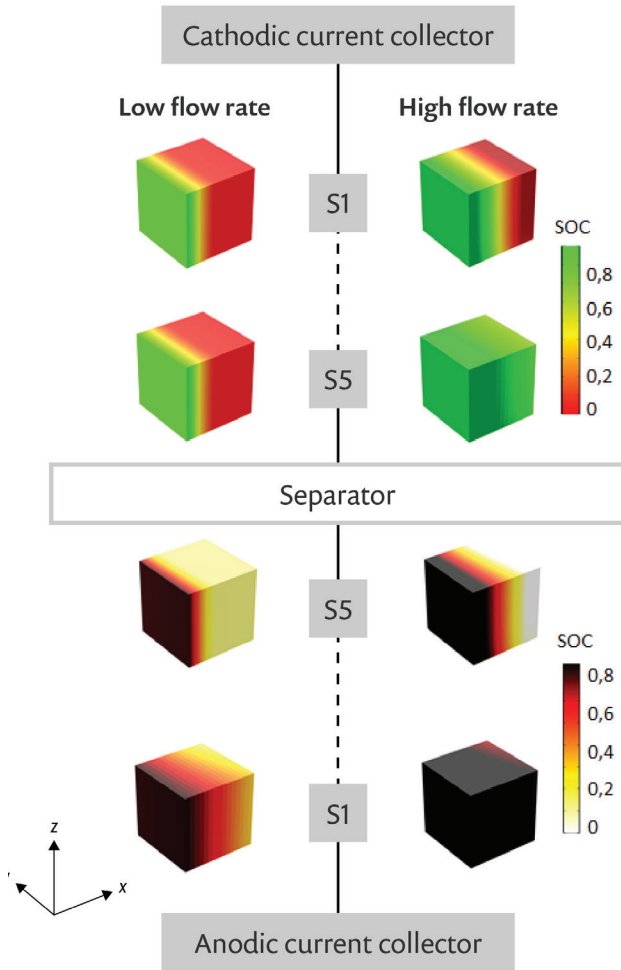


图3 伪三维镍氢半固态液流电池模型中低流速和高流速下的荷电状态(SOC)分布的比较。

图注：Cathodic current collector – 阴极集流体；Low flow rate – 低流速；High flow rate – 高流速；Separator – 隔膜；Anodic current collector – 阳极集流体。

压缩牛顿流体的纳维-斯托克斯方程描述电解质中的传输以及固相中的传输，包括通过纯扩散模拟的氢嵌入过程；还使用偏微分方程接口求解了活性颗粒内部的瞬态扩散方程。

另外，研究人员还发现 COMSOL 多物理场仿真软件中的 LiveLink™ for MATLAB® 接口产品特别有用。在他们将 LiveLink™ for MATLAB® 引入建模工作流程之前，研究人员没有可以自动运行的伪三维仿真技术。这意味着他们必须反复地运行仿真，更改粒子位置，然后重新开始。最初，当他们开始项目时此过程运行良好。但是，很快研究小组发现，找到他们所需的结果需要花费很长时间，而且这种方法也很容易出错。后来，当他们将 LiveLink™ 功能引入他们的流程中后，生成结果变得非常容易，而

“为了对电池系统的性能进行预测，需要对其进行模拟和分析，因为实验方法非常耗时，并且难以实现。”

——Xochitl Dominguez, 弗拉芒技术研究院高级研究员

且再也不需要一直在计算机前工作了。

研究。

» 未来研究

» 流速、荷电状态和能量输出

通过查看二维模拟结果，研究人员发现，半固态液流电池的所有可用电荷并没有完全被均匀地耗尽。实际上，每个颗粒的放电程度取决于它的位置。伪三维模型演示了电池中的流速如何影响颗粒放电，这是分析电池单元动力学的重要因素。

通过建立伪三维模型，研究团队展示了一种模拟半固态液流电池的新方法。通过此模型，他们能够使流体动力学和电化学现象之间的关系可视化，从而为探索设计各种类型电池提供了新途径。该团队未来的研究计划包括在模型材料中引入相变效应和非牛顿特性，以及通过使用与电解质具有相同流变行为的碳水悬浮液进行实验来验证模拟的流场。

研究小组发现，在高流速下电池电压几乎保持稳定。随着放电电流的增加，初始电压和稳态电压之间的电压差会增加。对于低流速，初始阶段和稳态阶段之间的电压差更加明显(图3)。通过了解流速如何影响电池单元动力学，他们可以设计用于不同电流流速的半固态液流电池，并预测给定初始条件集下的稳定状态。

“我们希望将此模型应用在其他类型的液流电池中并测试其他化学性质，这将会很有趣！”Chayambuka 展望道。“这个模型还可以扩展到其他原理相同的类似系统，例如一个含颗粒物的废水处理系统。”Dominguez 补充道。

这是研究人员第一次在伪三维模型中演示半固态液流电池的流量特性。此外，在 COMSOL Multiphysics® 软件中进行测试的所有半固态液流电池都出现了类似的瞬态分布，这充分表明伪三维模型能够对这类问题进行有效的分析

该研究团队希望在今后的研究中能够建立一个实验系统，用于进一步验证半固态液流电池的仿真模型，从而能够继续探索更多的方法模拟电池的能量损失和条件优化。通过多物理场仿真优化电池设计，深入探究其工作原理，可以提高电池的能量存储和能量供应。◎