

DOI:10.19344/j.cnki.issn1671-5276.2026.03.045

锌镍单液流电池气泡流对电池性能的影响分析研究

应超, 王磊

(江苏科技大学 能源与动力学院, 江苏 镇江 212100)

摘 要:随着科技的进步发展,可再生能源是未来能源发展的主要方向。为克服可再生能源发展存在的障碍,锌镍单液流电池(ZNBs)作为一种储能电池,具有良好的发展前景。通过建立同时考虑副反应和气泡流影响的三维瞬态数值模型,研究分析气泡流对ZNB电池性能的影响。为全面了解ZNB体系的电化学反应和传质过程之间的相互作用机制提供了重要的参考。

关键词:锌镍单液流电池;气泡两相流;析氢副反应;析氧副反应

中图分类号:TM911 **文献标志码:**B **文章编号:**1671-5276(2026)03-0229-04

Analysis of the Influence of Bubble Flow on the Performance of Zinc-Nickel Single-Flow Batteries

YING Chao, WANG Lei

(School of Energy and Power, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang 212100, China)

Abstract: With the advancement of technology, renewable energy has become a primary direction for future energy development. To overcome the obstacles in renewable energy development, zinc-nickel single-flow batteries (ZNBs), as an energy storage technology, hold promising potential. This paper establishes a three-dimensional transient numerical model that simultaneously considers the effects of side reactions and bubble flow to investigate the influence of bubble flow on ZNB performance. The study provides an important reference for a comprehensive understanding of the interaction mechanism between electrochemical reactions and mass transfer processes within the ZNB system.

Keywords: zinc-nickel single-flow battery; bubble-induced two-phase flow; hydrogen evolution side reaction; oxygen evolution side reaction

0 引言

随着社会经济的快速发展,能源的需求量在不断增加,而传统化石燃料储备日益短缺且造成严重的环境污染^[1]。可再生能源在能源方面的占比逐步上升^[2]。然而,可再生能源本身不稳定性和间歇性对并网发电造成了较大的障碍^[3]。大规模储能技术为这一难题提供了有效的解决方案^[4],其中,锌镍单液流电池(zinc-nickel single flow battery, ZNB)因其循环寿命长、电池容量大、安全性能高等优点被证明能解决可再生能源发电的存储和输出问题^[5]。

1 现状与趋势

目前ZNB面临着能量密度低、容量衰减等挑战^[6],其中寄生在ZNB正负极的析氧析氢副反应是导致电池容量衰减的重要原因^[7]。目前,液流

电池副反应的研究处于发展阶段。实验研究方面,文献[8]将三维多孔泡沫镍应用到电池电极中,以提高电池的功率密度。文献[9]研究了析氢副反应对ZNB中锌沉积的影响,结果表明氢气气泡促进了锌离子传质,影响了锌沉积的形貌。数值模拟方面,文献[10]建立了三维的瞬态模型,考察了电流密度、电解液流速等参数对副反应的影响,并分析了副反应随时间、空间的分布。但上述研究未考虑副反应析出气泡的两相流的影响。文献[11]研究了铝-空气电池中副反应氢气析出的气泡两相流,结果表明电池极化损失与氢气气泡对活化面积、电导率、离子传递的影响有关,但其仅从机制上解释了气泡的生长过程,关于气泡流对电池性能的影响分析较少。文献[12]建立了考虑析氢反应和气泡流的二维瞬态模型,研究了二维空间上气泡流的分布。但其仅研究了电池的放电过程,且忽略了正极的析氧副反应。

第一作者简介:应超(1999—),男,湖南岳阳人,硕士研究生,研究方向为新能源科学与工程-锌镍单液流电池内部传质与电化学反应相互作用机制,yingchao2023@126.com。

综上,电池副反应的研究仍处于发展阶段,副反应析出的气体形成的气泡两相流是考察副反应的重要组成部分,建立一个综合考虑副反应和气泡两相流的三维模型十分重要,这能够进一步揭示副反应和两相流对电池性能的影响。

本文在上述研究的基础上,建立了考虑析氢析氧副反应的三维瞬态两相流模型。通过该模型分析了气泡流对电池性能的影响。为全面了解 ZNB 体系的电化学反应和传质过程之间的相互作用机制提供了重要的参考。

2 模型假设

锌镍单液流电池由负极、电解液流道、多孔正极及集流体组成。电解液从底部流入,流经流道,从顶部流出送回储液罐中。图 1 是锌镍单液流电池的三维几何计算模型。

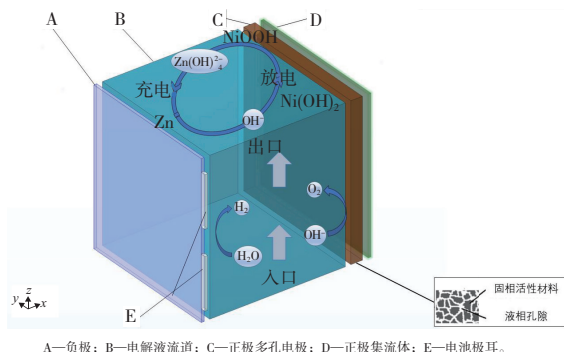
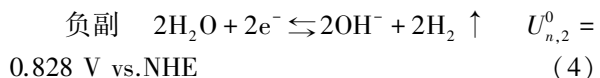
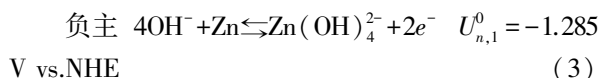
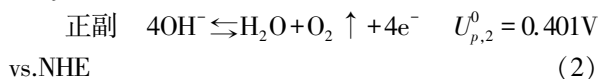
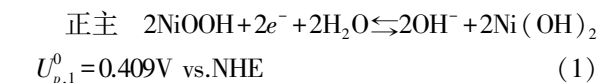


图1 ZNBs 三维几何模型

一个完整充放电过程,ZNB 正负电极发生的主反应和副反应如下



本文为研究 ZNB 正负极副反应析出气体产生的气液两相流对电池性能的影响,建立了考虑副反应和气泡流的 ZNB 三维瞬态模型。模型假设如下:

- 1) 电解液为层流流态的不可压缩稀溶液;
- 2) 电池的充放电过程中,多孔正极内活性物质的转化过程当作固相中质子的产生和传递过程;
- 3) 气相和液相具有相同的压力场,气泡在流

动的过程中始终保持球形;

- 4) 忽略温度的影响,不考虑锌的枝晶生长。

3 气泡流的影响分析

本文通过两个模型的数据对比来研究气泡流对电池性能的影响。模型 N 仅考虑析氢析氧副反应,模型 B 综合考虑副反应和气泡流。图 2 为模型验证曲线,通过与文献[12]中的实验数据进行比较,验证了数值模型的准确性。其中,建立数值模型所用电池的结构参数与实验电池的结构参数一致。结果表明:气泡流模型的模拟值与实验值的平均误差为 0.638%,最大误差为 1.858%。因此,本文建立的数值模型是有效的,且考虑气泡流的模型 B 的模拟值与实验值更吻合。

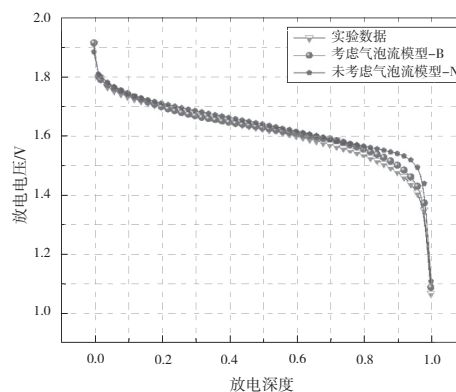


图2 100 A/m²应用电流密度下,模拟电压曲线与实验电压曲线的比较

3.1 气泡流对电解液流动状态的影响

图3为模型 N 和模型 B 流道中的速度场分布。

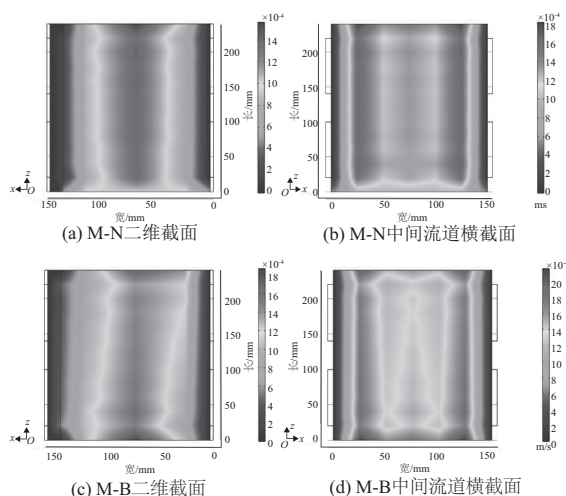


图3 Model-N 和 Model-B 在流道中的速度场分布

对比发现,不考虑气泡流时,流道的流动状态

仅受电极壁面黏性影响,呈现出主流区域流速向两边递减的流动状态。考虑气泡流的情况下,沿电解液流动方向上,入口处的速度变大,在出口处附近,电解液的速度场分布变化显著,负极区域附近流道的流速明显变大。这是因为气体析出形成气泡,气泡对电解液的流动产生了一定的扰动作用,增强了混合,提高了流速;而气泡流沿流动方向往出口堆积,因此负极附近流道的流速增加,且随着流动方向,流速越来越大。

多孔正极附近流道呈现由入口向出口递减的分布。这是因为正极是多孔结构,气泡的存在使得电极中液相体积减少了,多孔正极内电解液的流动受到了阻碍,且在充电后期,析氧副反应速率大,正极内产生大量的 O_2 气泡,在出口附近未及时排出的气泡也会减小该区域电解液的流速,而正极入口处附近气泡数较少,且气泡随电解液往出口排出,因此相较气泡流的阻碍,其扰动作用影响程度更大,最终使得入口附近的流速增加了。

因此,电解液流动状态呈现出主区域流速大,贴近电极表面附近流速小的趋势,在负极附近区域流速由入口向出口递增,正极与之相反。此外,气泡流仅存在于电池正负极界面附近的区域,且气泡流的存在不会显著影响电解质流场,仅会影响靠近电极表面的流道区域。这可能是因为液相体积远大于气相体积,且气液两相之间密度差异较大所致。

3.2 气泡流对电池效率的影响

表 1 是电池的库伦效率、电压效率和能量效率,以此研究气泡流对电池性能的影响。

表 1 模型 B 和模型 N 的电池效率 单位: %

模型	CE(库伦效率)	VE(电压效率)	EE(能量效率)
M-B	90.06	92.63	83.42
M-N	91.18	91.53	83.46

通过表 1 发现,考虑气泡流模型的库伦效率 CE 降低了,电压效率 VE 略微提高,能量效率下降了。库伦效率与电池充放电电流直接相关,导致电池 CE 降低的主要原因是正负极副反应的发生。一方面,副反应消耗了施加到电池的部分电流密度,使得电流未能完全作用在主反应上;另一方面,副反应促进了离子迁移,降低了电解液电导率,从而使得主反应电流密度降低,电池 CE 下降。模型 N 和模型 B 均考虑了副反应的影响,但模型 B 中,气泡的存在会减少了电极中的液相体积,降低了

反应的活性表面积,并影响了主反应的传输系数和多孔电极的渗透率,这使得主反应的反应速率下降。因此考虑了气泡流的模型的库伦效率更低。

电压效率值表示电池在运行过程期间的电压损失。气泡流产生的扰动作用,增强了离子的对流传质,但气体的析出也会影响该区域离子的扩散传质。电池的能量效率由电流效率和电压效率共同决定,对比发现模型 B 的能量效率小于模型 N 的能量效率。这说明气泡流的存在会降低电池的整体性能。

3.3 气泡流对电池极化的影响

对于气泡流存在对电池极化的影响,图 4 给出了在 SOC 等于 0.9 时,两个模型对应的正负极活化过电位 η_a 和浓差过电位 η_c 。

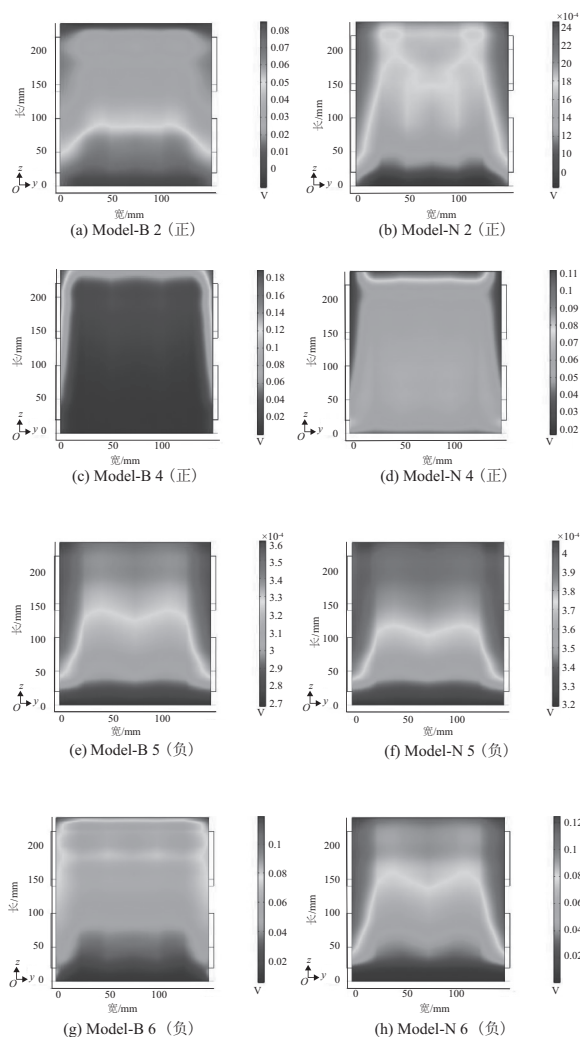


图 4 SOC=0.9 时,电池正负极的活化过电位和浓差过电位

由图 4 发现,对于正极,考虑气泡流影响的 η_a 和 η_c 均会大于未考虑气泡流影响的 η_a 和 η_c ,过电位的分布差别显著。这是因为正极内部是多孔结

构,副反应生成的气泡会减少电极液相体积,一方面降低了反应活性表面积,阻碍了活性物质的转化;另一方面,气泡会影响多孔电极的渗透率,阻碍其内部的传质。这会使得正极主反应的反应物活性降低,正极的活化极化严重。且在充电后期,析氧副反应速率大,产生的 O_2 气泡多。因此,考虑了气泡流影响的 η_a 远大于未考虑气泡流影响的 η_a 。但是二者 η_c 差值较小,这可能是因为正极附近的流道,气泡的扰动增强了离子传质,促进离子的迁移,这部分抵消了电极内传质受阻的影响。

对于负极, M-B 模型的 η_a 和 η_c 均大于 M-N 模型的,尤其是 η_c ,但两过电位的分布类似。由于负极不是多孔结构,气泡的形成并不会阻碍离子传质,相反,由于气泡流引起的额外扰动会促进负极表面附近的离子迁移,从而减少负极的 η_a 和 η_c 。然而, H_2 气泡在形成过程中会缩小活化区,同时会使得负极离子浓度分布不均匀,进而增加电池的极化损失,对电池产生一定的消极影响。但结果表明气泡流的存在减少了负极的 η_a 和 η_c ,这说明其扰动增强对流作用是主要影响。相较于正极而言,负极大极化受气泡流影响较小。主要原因是充电后期,析氢反应速率小,析出的 H_2 少,受到的传质影响也小。

4 结语

锌镍单液流电池中,气泡流的存在对电解液流动产生了一定的扰动作用,电解液流动状态整体上呈现出主区域流速大,贴近电极表面附近流速小的趋势,在负极附近区域流速由入口向出口递增,正极与之相反。气泡流还会降低电池的库伦效率,增大电池的电压效率,降低电池的整体能量效率;在气泡流的作用下,正极浓差极化增大,活化极化显著增大,负极的活化极化和浓差极化都得到了降低。

参考文献:

[1] HU K X, SINHA A, TAN Z X, et al. Achieving energy transition in OECD economies: discovering the moderating roles of environmental governance [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2022, 168:112808.

[2] ZHANG H R, YAN J Y. Co-benefits of renewable energy development: a brighter sky brings greater renewable power[J]. Joule, 2022, 6(6):1142-1144.

[3] CONTINO F, MORET S, LIMPENS G, et al. Whole-energy system models: the advisors for the energy transition [J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2020, 81:100872.

[4] RAHMAN M M, ONI A O, GEMECHU E, et al. Assessment of energy storage technologies: a review[J]. Energy Conversion and Management, 2020, 223:113295.

[5] YAO S G, ZHAO Y H, SUN X F, et al. A dynamic model for discharge research of zinc-nickel single flow battery[J]. Electrochimica Acta, 2019, 307:573-581.

[6] HUANG X Y, ZHOU R, LUO X L, et al. Experimental research and multi-physical modeling progress of Zinc-Nickel single flow battery: a critical review [J]. Advances in Applied Energy, 2023, 12:100154.

[7] YAO S G, SUN X F, CHEN Y, et al. Two-dimensional transient model and mechanism of the self-discharging of zinc-nickel single-flow batteries [J]. Journal of Renewable and Sustainable Energy, 2019, 11(2):024105.

[8] CHENG Y H, ZHANG H M, LAI Q Z, et al. A high power density single flow zinc-nickel battery with three-dimensional porous negative electrode [J]. Journal of Power Sources, 2013, 241:196-202.

[9] DUNDÁLEK J, ŠNAJDR I, LIBÁNSKÝ O, et al. Zinc electrodeposition from flowing alkaline zincate solutions: role of hydrogen evolution reaction[J]. Journal of Power Sources, 2017, 372:221-226.

[10] YAO S G, ZHOU R, HUANG X Y, et al. Three-dimensional transient model of zinc-nickel single flow battery considering side reactions [J]. Electrochimica Acta, 2021, 374:137895.

[11] ZHOU C, BHONGE K, CHO K T. Analysis of the effect of hydrogen-evolving side reaction in the aqueous aluminum-air battery[J]. Electrochimica Acta, 2020, 330:135290.

[12] HUANG X Y, YAO S G, ZHOU R, et al. Study on the effect of hydrogen evolution reaction in the zinc-nickel single flow battery [J]. Journal of Energy Storage, 2022, 50:104246.

收稿日期:2024-04-02