

化学电源及其在储能领域的应用

高啸天^{1,2,*}, 匡俊¹, 楚攀¹, 孙克宁²

(1. 中国能源建设集团广东省电力设计研究院有限公司, 广州 510663; 2. 北京理工大学化学与化工学院, 北京 102488)

摘要: [目的] 化学电源在储能领域展现出广阔的应用前景, 需要对化学电源进行深入了解, 合理地利用化学电源的优势, 从而达到提高化学电源储能安全性和经济性的目的。[方法] 综述了几种最有代表性和应用最为广泛的化学电源技术, 分析其技术特点。结合当前化学电源在储能领域的应用现状, 分析化学电源在储能领域面临的问题并提出应对建议。[结果] 发展化学电源在储能领域的应用, 需要新型专用储能电源的开发、电池管理系统的构筑以混合储能策略的设计等远、中、近期研究同时进行。将理论结合实践, 提高化学电源储能的安全性、经济性, 推动储能事业的发展。[结论] 电化学储能在新能源消纳并网、电网调峰调频、用电质量的改善方面具有广阔前景, 需要具体根据工作要求针对性地制定储能建设及工作方案, 从而获得最大化的效益。

关键词: 化学电源; 储能; 用电质量改善

中图分类号: TK01; TQ152

文献标志码: A

文章编号: 2095-8676(2020)04-0001-10

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Chemical Power Sources and Their Applications in Energy Storage Fields

GAO Xiaotian^{1,2,*}, KUANG Jun¹, CHU Pan¹, SUN Kening²

(1. China Energy Engineering Group Guangdong Electric Power Design Institute Co., Ltd., Guangzhou 510663, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 102488, Guangzhou)

Abstract: [Introduction] Electrochemical power sources (batteries) have shown broad application prospects in the field of energy storage. To make reasonable use of the advantages of batteries, in-depth understanding of batteries is needed. [Method] Several kinds of the most representative batteries and their technical characteristics were reviewed in this article. Based on the current application status of batteries in the field of energy storage, the problems and propose countermeasures were investigated. [Result] The applications of batteries in the field of energy storage requires the further development of new dedicated energy storage batteries, the construction of battery management systems, and the design of hybrid energy storage strategies. These long-, medium-, and short-term approaches that combines theory with practice can improve the safety and economy of energy storage by chemical power storage. [Conclusion] Electrochemical energy storage has broad prospects in the improvement of power quality range from new energy consumption to peak and frequency regulation of the power grid. It is necessary to specifically formulate energy storage solutions according to work requirements in order to maximum the benefits.

Key words: electrochemical power source; energy storage; electrical quality improvement

改革开放以来, 我国经济飞速发展, 国内生产总值不断增长。2010年, 中国的国内生产总值超越日本, 正式成为世界第二大经济体。科技的进步和工业的快速发展给人们生活带来便利的同时也增加

了能源的需求。当前, 我国的能源消耗仍然具有投入高、消耗大、排放高的缺点, 不仅会造成资源的浪费, 更会增加环保压力。在2015巴黎气候大会上, 中国承诺在2030年前将单位国内生产总值的二氧化碳排放量比2005年降低60%~65%, 且二氧化碳总排放达到峰值^[1]。早在2009年, 我国就确立了推进核能、太阳能、风能、水电等可再生清洁能源利用的能源思路。2018年, 我国新能源(风能、太

收稿日期: 2020-04-27 修回日期: 2020-11-11

基金项目: 中国博士后科学基金第2批特别资助(站前)“混合储能在高比例清洁、可再生能源系统中的关键技术研究”(2020TQ0354); 中国能建广东院科技项目“电化学储能系统在高比例清洁能源系统中的关键技术研究”(EV05901W)

太阳能)发电量 543.5 TWh, 占全国发电量的 7.8%, 同比增长 1.2%。

对于风能、太阳能等可再生能源发电, 其发电效率受到时间、地域、天气等影响, 具有波动性、随机性和间歇性等特点, 使得新能源发电的消纳给电力系统带来了诸多挑战^[2]。此外, 我国目前的发电系统仍然以火电和水电为主, 且二者的响应时间和爬坡速率仍有待进一步提高。可再生能源发电的快速发展和电力系统结构的优化改革, 使得对传统电力系统的规划、运行和控制提出新调整方案成为亟待解决的问题。储能技术对于提高新能源的消纳能力、调节用电峰谷、改善用电质量的积极作用已经得到广泛认同^[3-5]。化学电源储能作为一种重要的储能手段, 具有响应速度快、爬坡迅速、能量密度高、配置灵活等诸多优点。2014年, 中国的电化学储能总装机容量仅为 132.3 MW, 到 2018年 12月底, 这一数字已经增加到 1.07 GW, 发展极为迅速。化学电源技术种类繁多, 各种技术之间存在较大差异。对化学电源进行深入研究, 并因地制宜地使用化学电源进行储能应用, 是现阶段的关键问题。本文针对不同化学电源技术的机理、特点及其在储能领域的应用和面临的主要问题等进行探讨, 并给出相应的建议, 为化学电源在储能领域的发展提供借鉴。

1 化学电源研究现状

化学电源又称为电池, 是能够将化学能转化为电能的装置。按照工作性质, 可将电池分为一次电池、二次电池、燃料电池等。随着电子产品的日益普及, 电池已经成为当今生活的一种必需品。二次电池也可以被称为蓄电池, 能够将电能转化为化学能进行储存, 并在需要放电时将化学能转化为电能释放。二次电池能够多次实现电能与化学能的相互转化, 因此可以循环使用实现多次充放电, 具有更好的经济和环保效益。从应用领域看, 小至手表、心脏起搏器、笔记本电脑等电子产品, 大至电动汽车、大型无人机、储能电站, 二次电池均发挥着极其重要的作用。目前常见的二次电池包括镍氢电池、铅蓄电池、锂离子电池、液流电池等。由于电池结构与组成的不同, 不同种类二次电池的性能也存在差异。对各种二次电池的特点进行深入了解是

充分利用其性能优势的必要条件。

1.1 镍氢电池

镍氢电池是一种发展较早, 技术较为成熟的储能电池, 最初设计目的是为了替代镉镍电池作为第二代空间储能电源。镍氢电池的能量密度可以达到 95 Wh/kg, 可以实现快速充放电, 低温性能和循环性能极为优异, 在低轨道卫星中以 DOD 40% 的放电深度工作, 可以循环 4 万次。

按照氢的储存方式, 镍氢电池可以分为高压镍氢电池和低压镍氢电池, 二者最主要的差别为高压镍氢电池采用高压钢瓶直接存储氢气而低压镍氢电池采用储氢合金储氢。从性能上看, 高压镍氢电池的能量密度更高、循环性能更好, 但是采用钢瓶储存氢气会有较大安全隐患。因此, 高压镍氢电池通常被用于同步轨道卫星作为储能电源。著名的美国哈勃望远镜于 1990 年发射, 使用的就是容量为 83 A·h 的镍氢电池组。

相比之下, 低压镍氢电池由于使用合金储氢, 安全性能大大提高, 但储氢材料的引入造成整体质量的增加, 引起能量密度的相应降低。基于高安全性和长循环寿命的特点, 低压镍氢电池在移动电话、笔记本电脑、摄像机等消费电子产品中曾经得到广泛使用。在电动汽车领域, 镍氢电池同样是最为成熟的二次电池之一。日本丰田公司设计的 Prius 混合动力汽车采用的就是低压镍氢电池。该车型是第一种真正意义上市场化的混合动力汽车, 并且至今仍然保持很高的销量。

镍氢电池目前仍然是技术最为成熟的二次电池之一, 凭借循环寿命高、大倍率充放电性能好等优点在航天储能、消费电子、电动汽车领域均得到广泛应用。但因其理论容量不如锂离子电池且具有记忆效应等缺点, 从长期看, 镍氢电池将面临以锂离子电池为主的二次电池的挑战。

1.2 铅蓄电池

铅蓄电池是第一种商业化的二次电池, 也是目前使用范围最为广泛的电池产品。在结构组成上, 铅蓄电池由正极(二氧化铅、 PbO_2), 负极(金属铅、 Pb), 电解液(硫酸、 H_2SO_4)、隔板和电池壳(包括连接部件)等部分组成。铅蓄电池的制造及回收工艺极为成熟, 使其生产、使用、回收、再利用过程中理论上不会发生铅的外泄, 最大限度降低

了铅蓄电池对于环境的影响。相比于其他蓄电池, 铅蓄电池目前仍具有一些无与伦比的优异性能^[6]:

- 1) 结构简单、造价低廉。
- 2) 单体电池电压高 (2 V)。
- 3) 大倍率放电性能优异, 因此广泛用做汽车、拖拉机、摩托车等的启动电池。
- 4) 工作温度范围宽, 在-40~50 °C均能够正常工作。
- 5) 浅充放电性能优异, 适合用于新能源储能、电网的平峰谷和调频。
- 6) 安全性高, 极少发生失火、爆炸事故, 因此可以制成大容量的蓄电池组。

基于上述优点, 铅蓄电池仍然是应用最为广泛的蓄电池, 其应用范围主要包括: (1) 汽车、拖拉机等的启动电源; (2) 风能、太阳能等新能源发电的储存; (3) 数据中心、计算机、大型仪器设备的不间断备用电源 (UPS); (4) 小型电动车、工程车辆等的动力电源。

由于具有造价低廉、安全性高、工作温度范围宽、浅充放电性能优异的优点, 铅蓄电池已经在电力系统中得到应用。截止至2018年, 铅蓄电池在全球电化学储能装机比重为5.9% (数据来源: 中关村产业技术联盟, 国泰君安证券研究)。

铅蓄电池最大的劣势主要有两点: (1) 铅蓄电池的能量密度较低, 理论值为170 Wh/kg, 实际值不到50 Wh/kg, 实际能量密度不到目前商用锂离子电池的1/3; (2) 铅蓄电池的循环寿命相对较低, 仅为锂离子电池的1/3左右, 用于移峰填谷时实际使用寿命仅为2年左右。通过电池管理系统 (BMS) 的引入有效提升了铅蓄电池的使用寿命, 降低了使用成本, 但能量密度较低的本征缺陷限制了铅蓄电池的进一步大规模应用。目前, 铅蓄电池在电力系统装机规模比例正不断降低, 逐渐被锂离子电池等新型电化学系统替代。不过铅蓄电池的维护简单、可靠性极高, 在偏远地区的储能建设、大型设备的备用电源和不间断供电方面仍然可以发挥作用。

1.3 锂离子电池

锂离子电池最早由索尼公司于1992年实现商业化。相比于其他已经商业化的二次电池, 锂离子电池具有能量密度高、循环寿命长、无记忆效应等优

点, 是目前最具潜力, 可行性最高的储能路线^[7-10]。图1中给出了锂离子电池的工作示意图: 在充电过程中, 锂离子 (Li^+) 从正极脱出迁移至负极一侧并嵌入负极材料层间; 放电时, Li^+ 从负极脱出向正极迁移并嵌入正极材料。可以看出, 锂离子电池对于电能的储存和释放是通过 Li^+ 在正负极之间的迁移实现的, 这种往复迁移如同在摇椅两端往复运动, 因此锂离子电池也被称为“摇椅电池”。

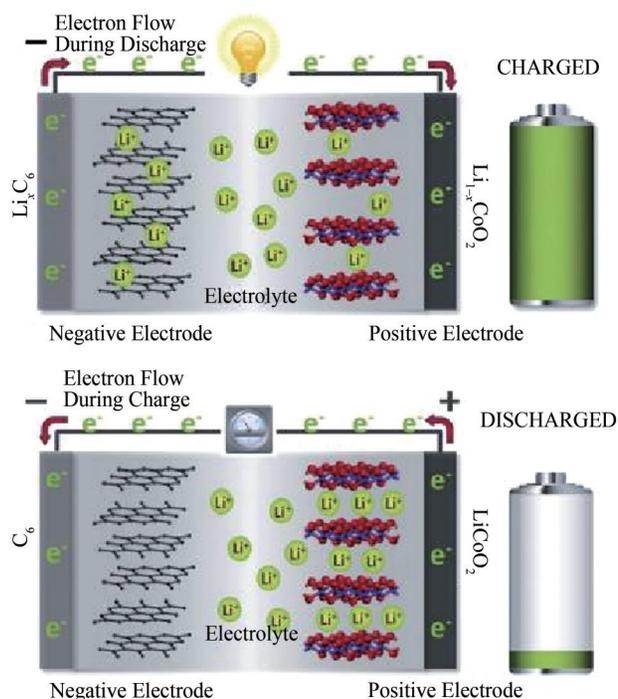


图1 锂离子电池工作示意图^[11]

Fig. 1 Schematic diagram of lithium-ion battery^[11]

从工作机理上来看, 锂离子电池是利用锂离子在正负极之间迁移实现充放电的一大类电池。理论上讲, 能够进行锂离子可逆脱嵌的材料均具有作为锂离子电池电极材料的潜力。目前已经商用的有钴酸锂、磷酸铁锂、镍酸锂、三元材料等多种正极材料和石墨、硅碳等负极材料。不同的电极材料会赋予锂离子电池不同的工作特性。例如, 磷酸铁锂正极材料具有高温性能好、循环性能优异、安全性好等优点; 以镍钴锰和镍钴铝为代表的三元正极材料具有更高的工作电压和更大的容量; 钴酸锂正极材料的优点为放电平台平稳、大电流性能优异。正是基于上述特点, 通过电极材料、电解液、电池结构的设计, 可以得到功率型、能量密度型、储备型等不同特点、不同用途的锂离子电池。

目前商用锂离子电池的能量密度为150~250 Wh/kg, 远高于所有目前商业化的二次电池。不仅如此, 锂离子电池仍然有进一步发展的潜力, 通过结构设计和新材料的开发还能够进一步提高锂离子电池的能量密度和循环寿命。

锂离子电池是目前综合性能最为优异的二次电池, 已经在便携式电子设备上得到广泛应用, 并逐步取代铅酸和镍-氢电池作为动力电池应用于电动汽车。在电力系统中, 锂离子电池在AGC调频、可再生能源发电和峰谷调控均具有极为广阔的应用潜力。

1.4 液流电池

液流电池最初是由美国航天局支持, 于20世纪70年代提出的一种二次电池储能装置^[12-13]。图2给出了液流电池的示意图。不同于其他传统二次电池(如镉镍电池、锂离子电池)中电极材料永久封闭在电池壳体中, 液流电池的阴阳极反应物为单独储存并通过泵体控制流量的液体电解质。这些电解质既是电极反应的活性物质, 又是离子传输的载体。通过控制液体电解质存量和流速的控制, 即可调节电池的储能容量和输出功率。液流电池可以在不损伤电池的情况下实现100%深度放电, 并且通过电解液的更换, 即可实现电池“瞬间充电/放电”。基于上述优点, 液流电池具有非常高的设计自由性和灵活性。液流电池另一个特点是活性物质电解质为水溶液, 使得电池系统不存在起火的风险, 安全性高, 非常适合用于大型储能站的建设。

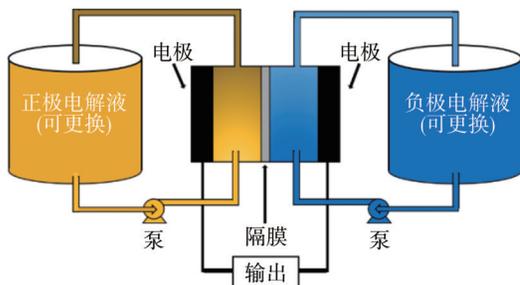


图2 液流电池示意图

Fig. 2 Schematic diagram of flow battery

全钒液流电池是最有前景的液流电池之一, 已经得到初步的商业化应用。不过, 目前限制液流电池大规模应用的最大障碍在于其昂贵的造价。其

中, 离子交换隔膜的成本可以达到电池成本的55%。目前应用最为普遍、性能最优的隔膜是美国杜邦公司生产的Nafion膜, 较高的技术门槛造成其几乎没有替代品, 使得中国的液流电池发展严重受限。不仅如此, 使用Nafion膜作为隔膜会存在离子和水的渗透迁移现象, 从而引起电池的失效^[14]。目前技术较为成熟的液流电池—钒液流电池需要用到大量有毒的钒溶液, 存在一定环保问题隐患。此外, 电池的密封技术、高效电极材料的开发等都在一定程度上限制着液流电池的大规模应用。

总而言之, 由于技术及成本限制, 液流电池尚处于商业化应用的初期, 存在很多亟待解决的技术难题。但液流电池安全性高、灵活性好的优点, 也使其成为储能领域最具潜力的选择之一。

1.5 燃料电池

燃料电池是直接将燃料和氧化剂的化学能转化为电能的装置。与其他二次电池充放电的工作模式不同, 燃料电池在工作时连续不断地输入燃料(氢气、甲烷等)和氧化剂(空气、氧气)即可连续稳定地输出电能。从这一角度看, 燃料电池与内燃机具有相似之处, 是一种发电技术。相比于热机组, 燃料电池又具有很多无可比拟的优势^[15]:

1) 效率高。燃料电池通过电化学反应将燃料的化学能直接转化为电能, 不受卡诺循环的限制, 因此能量转化效率理论上可以达到100%, 实际效率已经达到60%~80%, 超过普通热机的2倍。

2) 环境友好。燃料电池所用的燃料气包括氢气、甲烷、甲醇、天然气等, 理论上工作时没有氮氧化物和硫化物的产生与排放, 二氧化碳排放量也要比煤炭发电低40%以上, 有效降低空气污染的同时还能减少温室气体排放。

3) 结构简单。燃料电池结构简单, 由于没有摩擦、转动部件, 因此工作噪声低。简单的结构还有助于实现燃料电池的小型化、家用化。

燃料电池的分类方式和种类繁多, 根据电解质的差异, 可以将燃料电池分为质子交换膜燃料电池(PEMFC)、碱性燃料电池(AFC)、直接甲醇燃料电池(DMFC)、熔融碳酸盐燃料电池(MCFC)、磷酸燃料电池(PAFC)、固体氧化物燃料电池(SOFC)等。虽然每一种燃料电池的工作条件有所不同, 但总体结构和工作机制基本相似, 即正负极

活性物质单独储存, 在电解质界面(如质子交换膜)发生电化学反应输出电能(图3)。在这一点上, 燃料电池与液流电池的结构较为相似。

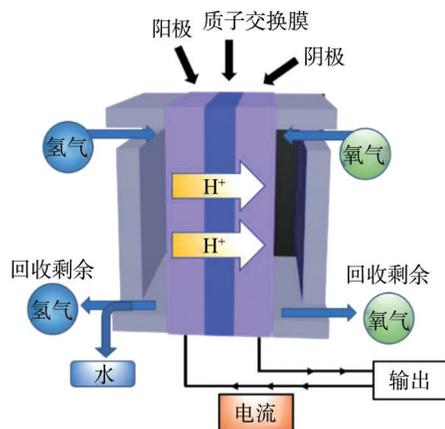


图3 质子交换膜燃料电池示意图

Fig. 3 Schematic diagram of PEMFC

燃料电池已经在航天、军事、电动汽车和分布式发电系统中得到实际应用。日本松下公司推出的ENE-FARM型质子交换膜燃料电池和东京煤气公司研发的小型固体氧化物燃料电池系统瞄准1 kW级的家用市场并得到初步商业化应用。这种分布式燃料电池能够满足居民日常生活用电需求, 还可以并网减轻电网压力, 减小电网的送电损耗, 提高能源利用效率。除此之外, 燃料电池系统在边防、孤岛供电方面同样具有极大的应用潜力。

2 化学电源在储能领域的应用

2.1 新能源的并网

随着人口的增长和科技的进步, 人们对能源的需求量日益提高。针对能源的国家、地区冲突时有发生, 化石能源使用带来的环保问题也愈发严峻。我国幅员辽阔, 风能和太阳能资源极为丰富。风能、太阳能等新型清洁能源的开发, 是优化能源结构, 解决我国能源与环保问题的重要手段。在相当长的一段时间内, 风能和太阳能发电的成本都要远高于常规发电手段, 因此只能作为偏远地区的补充能源使用。在过去的十年, 随着技术的进步和规模化带来的成本降低, 太阳能发电成本已经降低了90%, 路上风电机组上网电价已经降低至0.61元/kWh以下。而风能和太阳能最为显著的问题在于其受限于时间、地域、天气等因素造成的不稳定

性和间歇性。因此, 风能和太阳能有必要与储能结合以达到平滑电能输出、吸收过剩的新能源发电以减少“弃风弃光”。

虽然处于部署周期的早期阶段, 太阳能+储能项目已经成为工程总承包商的关注重点。2019年3月, Nextera能源公司表示将为美国佛罗里达州电力和照明(FPL)公司在坦帕附近74.5 MW的太阳能发电厂建设409 MW/900 MWh的电池储能系统。该储能系统的计划装机容量达到世界上现有电池储能系统的四倍。该太阳能+储能的运行模式将逐渐替代两个天然气发电厂。

2020年3月10日, 国家能源局发布了《关于2020年风电、光伏发电项目建设有关事项的通知》, 并指出要加强风电、光伏发电消纳能力的论证与监管。而光伏+储能的运行模式恰好能够达到这一目的。截止至2019年底, 中国与光伏发电相配套的储能电站装机290.4 MW, 约占中国储能总规模的18%。根据中关村储能产业技术联盟的预测, 到2025年, 电化学储能站的装机容量将超过10 GW, 其中, 用于新能源消纳的储能比例将进一步提高。

除了直接利用化学电源对新能源发电进行储存外, 通过风能、光伏发电进行制氢, 并结合燃料电池进行集中发电或建设分布式电站同样是一种极具应用前景的新能源消纳手段。这种策略的优势在于利用储氢这一中间途径作为缓冲, 缓解风能、太阳能发电的不稳定性, 通过燃料电池发电提供稳定的电力输出, 减少了调控电站的投入。同时, 与新能源结合的电化学储能装置需要大容量、高功率、能够长期不间断循环的电池系统, 这对目前以锂离子电池为代表的二次电池而言是较为严峻的技术难题, 而通过燃料电池电堆的设计恰恰能够实现不间断地大功率电能输出。在孤岛供电系统中, 向风能/光伏+制氢+燃料电池系统中引入响应迅速的电化学储能系统, 有助于解决电解槽和燃料电池响应延迟的问题。针对我国可再生能源比例不断提高的现状, 向风能/光伏+制氢+燃料电池系统+电化学储能的模式是一种极具前景的新能源消纳策略。除了直接用于发电, 生产的高纯氢气还可以用于半导体、光纤、航天等领域, 具有较好的额外经济价值。

2.2 发电侧调频

我国目前的装机结构仍然以水电和火电机组为主,尤其是装机规模最大的火电机组,存在响应速度慢、爬坡时间长的问题。频繁地调节发电机组的输出功率还会加重机组的磨损,降低工作寿命。自动发电控制(AGC)通过对电网中调频电源的有功出力进行调节,实现对于电网中分钟甚至是秒级功率不平衡的改善。化学电源储能系统具有响应迅速、功率高、配置灵活等优点。将化学电源用于电网调频,具有如下优势:

化学电源响应速度快,能够达到毫秒级,且可以快速转换调节方向。与发电机输出功率变化会额外增加燃料消耗和机械结构磨损不同,电池系统在充放电过程中没有上述损耗。因此采用电化学储能系统通过功率的吸收、释放调节频率能够在有效提高调频效率的同时降低机组的故障率。

美国西北太平洋国家实验室2008年的研究报告指出,电化学储能系统的调频效率是水电机组的1.4倍,是燃气机组的2.3倍。引入化学电源有助于提高火电机组的AGC能力,从而获得更高的收益。表1给出了水电和几种常见火电机组的响应速率对比图。以汽包炉式燃煤机组为例,如果要求机组在10分钟后增加30 MW功率进行调频,那么将需要100 MW的火电机组才能满足需求。而使用30 MW的锂离子电池储能电站进行调频,在1秒钟内即可输出需要的功率,显著提高系统响应速率。在此条件下电化学系统的调频效率超过燃煤机组的3.3倍。不仅如此,电化学储能系统配置灵活,储能站建设周期短,能够延缓燃煤机组的扩建,降低投资成本。

表1 水电和几种火电机组的响应速率对比^[16]

Tab. 1 Response rates comparison between hydropower and several kinds of thermal power units^[16]

发电机组类型	爬坡速率
水电机组	1%~2% MRC/min
汽包炉式燃煤机组	3% MRC/min
联合循环燃气轮机	大于5% MRC/min
直流炉式燃机组	20% MRC/10 min

我国石景山热电厂于2013年对AGC性能最差的3号机组采用2 MW×15 min锂离子电池储能系统进行改善^[17]。石景山热电厂由4台容量220 MW的

燃煤供热汽轮机发电机组组成,不仅承担北京市1/5的供电需求,还要承担北京市电网频率调节的主要任务。近年来风能、太阳能等可再生能源发电量快速提高,其不稳定性显著增加了石景山热电厂的AGC调频压力。尤其是石景山热电厂还要负责冬季的供暖任务,使得AGC能力不足的问题进一步严峻。在此背景下,引入响应迅速的电化学储能系统能够在不影响发电机组控制逻辑的前提下显著提高AGC性能。改善后,原本石景山热电厂AGC性能最差的3号机组综合调频指标在华北电网提供AGC服务的机组中排名第一。该项目为国内首个火电储能联合调频项目(事实上,这也是全球首个此类项目),对我国今后的电网侧储能调频具有极为重要的借鉴价值。

在经济效益上,由于电化学储能的调频能力明显优于传统发电机组,因此储能站的建设能够有效减少发电机组的容量,从而节省建设成本。在运行过程中,电化学储能系统能够有效降低发电机组机械部件的磨损程度、降低输出调节过程中的燃料用量,从而减少运行费用。不仅如此,采用电化学系统进行调频的响应速率更快、精度更高,能够产生额外的动态效益。更为重要的是,电化学系统的引入可以显著降低火电机组碳氧化物、氮氧化物、硫化物的排放量,从而得到更为优异的环境保护效益。

2.3 用户侧

中国化学与物理电源行业协会储能应用分会发布的《2019储能产业应用研究报告》指出,截止至2018年年底,用户侧储能的总装机规模高达1.583 GWh,占总电化学储能装机规模的51.0%。

目前,用户侧储能主要通过以下模式实现收益^[18]:利用峰谷不同的电价,高充低放,实现价差收益;改善高质量用电需求设备的用电质量,同时作为不间断备用电源提高对于突发停电的应对能力;延缓容量增加的建设,降低成本;提高用户侧光伏、风能发电的消纳能力。

早期的用户侧储能多采用价格低、稳定性高的铅蓄电池以实现经济效益的最大化。不过随着技术的进步和制造工艺的逐渐成熟,近年来锂离子电池的装机容量迎来爆发式增长。

随着光伏发电技术的成熟和成本的降低,光伏

与储能结合的策略成为近期广受关注的课题。电动汽车的快速发展给电力系统带来了新的挑战。“光储充”作为新能源领域的热门组合,将光伏发电、储能和充电站整合,利用低谷电荷太阳能发电为储能电池充电,在电动汽车充电高峰期为充电站供电,不仅能够削峰平谷降低电网压力,还能够解决太阳能发电的不连续性,提高新能源消纳能力。2019年10月30日,杭州市首座光储充一体化充电站正式投入使用,该充电站的储能系统又回收再利用的电池组加上控制系统组成,不仅实现了光伏发电、储能、充电站的有机结合,更为化学电源的梯度利用提供借鉴价值。

2.4 电网侧

电网侧的储能主要为电网提供削峰填谷、调频调压等服务。在湖南大学冯越琪题目为《电池储能参与含抽水蓄能的电网调频研究》的硕士论文中,通过仿真模拟手段讨论了电池储能在含有抽水蓄能的电网调频的可行性,认为电池储能的引入不仅能够提高调频效果,还具有一定的经济效益^[19]。

虽然抽水蓄能具有容量高、响应迅速等优点,但其建设受限于地理条件,且投资成本高、建设周期长,在一定程度上限制了抽水蓄能的进一步应用。相比之下,化学电源储能具有地势要求小、容量配置灵活、易于模块化和建设周期短的优点,在调压调频、应急响应方面极具应用前景。利用化学电源储能配置灵活的特点,在电网中关键节点布置储能站,能够实现服务多个用户和电源,充分利用储能系统的容量,减少闲置浪费,从整体收益来看,具有更高的整体经济效益。不过目前限制化学电源在电网侧储能应用的最大问题在于成本劣势和运行策略的不完善。近年来随着材料开发和工艺技术的逐渐成熟,电化学储能的度电成本降至0.6~0.9元/kWh,相比抽水蓄能的0.21~0.25元/kWh仍然偏高。不过随着电池技术的不断进步和生产规模的逐渐扩大,电池成本将会进一步降低,从而达到规模化应用的0.3~0.4元/kWh度电要求。从长远来看,随着风能、太阳能等可再生能源在电网中比例不断升高,储能系统是一种刚性需求。这种必然需求将会推动电网侧储能技术的发展、成本的降低、运行策略的改进和市场制度的完善。

3 化学电源在储能领域面临的关键问题及建议

3.1 化学电源的开发与选择

从第一章中电池的介绍可以看出,电池种类繁多,且每一种电池都具有各自的优势,如镍氢电池的高循环寿命、铅蓄电池的高安全性、锂离子电池的高容量、液流电池的高灵活性、燃料电池的无限放电能力等。但是每一种电池又都具有自己的缺点而造成其应用局限性(各种电池性能汇总比较如表2所示),针对储能电站建设的条件与要求合理地选择电池极为重要。

表2 不同储能电池的性能比较

Tab. 2 Performance comparison of different energy storage batteries

电池种类	工作性能		安全性	可回收性
	深度放电性能	DOD×循环次数		
传统铅蓄电池	良好	0.8×1 200	有毒,密封后	回收工艺成熟
铅炭电池	良好	0.8×2 000	不会泄露	回收较为困难
锂离子电池	良好	0.8×6 000	有失火、爆炸风险	电解液可完全回收
液流电池	优秀	1>10 000次	好	

目前,最受瞩目,应用最为广泛的电池当属锂离子电池。锂离子电池最初是为了替代镉镍电池作为手机、摄像机等小型消费电子产品电源而得到商业化。由于性能优异逐渐应用到电动汽车、储能领域。从电池结构和制造工艺来看,储能用的锂离子电池除了将电池的体积增大,仍然以涂覆、卷绕/叠片工艺为主,可以看做是小型电池的放大产品,制造大型电池组、电堆存在均一性较差,后期使用过程中容量衰减更严重等问题。在电解质方面,传统锂离子电池采用的是液态有机电解质,具有可燃性,在高温、大电流工作、枝晶刺破隔膜造成短路时均有发生火灾的风险,存在安全隐患。近年来通过浆料电极、固态电解质等技术发展,有效简化了电池制造工艺,提升了锂离子电池活性物质密度,提高了电池的安全性。摆脱小型电池开发的固有思维,对于电池技术进行革新,开发用于储能的专用电池是支撑电化学储能事业的一项工作重点。而对于专用电池的开发不应局限在锂离子电池领域,液

流电池、钠硫电池等针对储能需求开发的电池种类同样应该加以重视。液流电池具有安全性好、容量设计灵活性高、通过液态反应物的更换能够做到瞬间充放电等优点，其最初开发目的就是用于储能。而钠硫电池具有大功率性能极佳的特点。这两种电池的优势都是锂离子电池发展亟待解决的技术瓶颈，同时也是储能领域必需的技术特性。虽然由于一些技术问题尚未得到解决限制了新型储能电池的实际应用，但这也为我国的储能事业发展提供了机遇。

在现有电池体系的选择方面，表3给出了3种目前最为常见的锂离子电池正极材料性能比较。储能电站的主要作用为调峰调频、平滑出力等，需要综合考虑安全性和经济性。从这一角度看，目前在动力电池领域备受关注的高镍三元材料由于循环性能较差、造价较高，并不完全适合储能电站的建设。一些储能站建设位置偏远，电池的维护、更换难度较大，在电芯选择时更倾向于可靠性更高、寿命更长的电池种类，同时尽可能不让电池在满功率状态工作，以延长系统中电池寿命（相比之下动力电池更侧重于高容量和功率密度）。而磷酸铁锂电池虽然能量密度明显低于三元材料，但具有安全性高、循环性能好、工作温度范围宽、不含有昂贵的钴元素等优点，不失为储能电池的优秀选择。此外，铅酸电池的制造、使用、回收工艺极为成熟，且安全性高、造价低，电池的技术仍然不断更新进步，在不间断电源、新能源存储领域可以发挥作用。

表3 三种代表性锂离子电池正极材料的性能比较

Tab. 3 Performance comparison of three representative cathode materials for lithium ion batteries

正极材料	容量密度/ (mAh·g ⁻¹)	循环次数	度电成本/ [元·(kWh) ⁻¹]	安全性
钴酸锂	140	1 500	—	较差
磷酸铁锂	120~150	6 000	0.62~0.82	好
NCM三元	180~220	3 000	0.86~1.62	一般

3.2 电池管理系统

化学电源储能是涉及一系列学科的系统问题，除了电池，还包括电器元件、电池管理系统(BMS)等。系统中的每一个组成部分都对于储能性能的发 挥起到重要作用。

工作温度对于化学电源的性能具有极为重要的影响。以目前应用最广泛的锂离子电池为例，其工作温度为-40~60℃，最适宜的工作温度为10~35℃。如果工作、储存温度（即使是在允许的工作范围内）过高，则有可能引起如下问题：（1）安全问题，高温会造成电池中电解液在镍、钴等的催化下分解产生气体，引起电池胀气，造成电池鼓包失效，更存在电池胀破失火的风险；（2）容量损失，电解液分解产生的气体中存在氟化氢，不仅能够导致正极材料中过渡金属元素的溶解造成不可逆容量损失，这些溶解的金属元素还能再沉积产生非电极活性物质而增大电池内阻。电解液的分解还会对负极结构产生破坏作用，同样会导致活性锂离子的损失。

如果电池的工作温度过低，则会降低电解液黏度，使离子在电解液和电极材料中的传输速率下降，造成电极材料内部的离子无法及时迁移到电化学反应界面，不仅会导致电池容量的迅速衰减，严重影响电池的大倍率放电性能，还容易导致电极材料局部过度脱锂，引起不可逆的容量衰减，影响电池寿命。

电池的温度控制系统是电池控制系统的重要组成部分，通过对电池温度实时检测后及时对电池进行散热或者预热，保证电池在最合适的温度范围工作，以提高储能系统的安全性，并获得最理想的经济效益。在电池控制系统方面，特斯拉电动汽车的温度控制系统模式具有非常高的参考价值。在电池方面，特斯拉并没有选择电动汽车常用的大型软包或方壳型专用电池，而是使用18650或者21700型圆柱状电池（电池直径18mm或21mm，高65mm或70mm，0代表柱状电池，其尺寸略大于常用的5号电池），每辆汽车使用的单体电池数量超过7000枚，这些电池通过复杂的串并联系统连接，工作电压为400V。如此庞大的电池组使得对于电池控制系统具有极高的要求，但也正是将如此众多的小型电池做到精准控制，使得电池系统具有极高的安全性和稳定性：（1）精确控制每一节电池的温度，虽然电池数量超过7000枚，却可以严格控制温差在±2℃范围内；（2）即使出现热失控现象，单体18650或者21700电池的爆炸威力有限，配合合理的电池布局，不足以造成电池组整体的失火甚至爆炸

问题。

除了温度控制,优秀的电池管理系统使得每一个单体柱状电池荷电状态的监控得以实现,从而精确预估电池健康状态,并针对电池状态设计更为合适的工作方式,从而提高电池的续航能力。特斯拉关于BMS系统申请的专利超过140项,也成为其最重要的核心竞争力之一。相比之下,国内电动汽车采用的为大块的软包或者壳体专用电池,这种电池能量密度高,且无需像管理7 000枚单体电池那样需要复杂的电池管理系统,使得电池管理系统的设计操作与电池维护更为简单。但也造成电池管理的精度有待进一步提高。一旦需要更换单体电池,专用电池的更换成本也要远高于柱状电池。

动力电池管理系统运作在高速行驶的汽车上,电池的充放电状态时刻发生变化,相比于储能用电池系统,对于SOC曲线估算精度、反馈响应时间都具有更高要求。而汽车上相对狭小的空间也提高了电池的温度控制难度。相比之下,储能电站的空间更加充裕,有利于电池的散热和预热装置的安装。而更高的电池装机规模也能够更好地均衡充放电电流,减少单体电池的大电流工作时间,从而提高电池寿命。成熟的动力电池管理系统能够为储能电站电池管理系统提供很高的参考价值,但同时应该注意到储能电池的容量密度和功率密度都要远远大于动力电池,因此在电池均衡、维护方面难度更高。

3.3 混合储能策略

总体而言,将化学电源用于储能具有容量配置灵活、效率高、响应速率快、精度高等优点,在调峰调频、微电网、新能源消纳等领域具有很高的应用前景。但是目前的化学电源体系用于储能的存在如下问题:(1)化学电源在持续工作过程中,尤其是大功率条件下会有明显发热,具有一定安全隐患;(2)化学电源的循环寿命有限,在储能电站建设时需要考虑电池的维护、更换,成本较高。除了化学电源储能,还有飞轮储能、蓄水储能、压缩空气储能、超级电容器储能等,每一种储能方式都有各自的优点与不足。将不同的储能方式进行整合,互相取长补短,从而在改善电网质量的同时,获得更好的安全性和经济效益。

针对瞬间大电流充放电会对化学电源造成损坏的问题,可以尝试引入飞轮储能、超级电容器储能

等方式。飞轮储能和超级电容器储能属于功率型储能,其响应速率能够达到毫秒级(化学电源为秒级),同时具有非常优异的大功率性能和循环寿命。二者的缺点在于能量密度不到锂离子电池的1/50。将飞轮、超级电容器储能与化学电源储能结合,有助于进一步提高储能系统的响应速率和爬坡能力,减少化学电源大功率工作时间,不仅能够延长电池的使用寿命,还能够减少发热,提高储能系统的安全性。不仅如此,与化学电源联用还能够有助于克服飞轮和超级电容器储能容量偏低的不足。

采用混合储能策略理论上能够获得更好的经济效益和更高的安全性,但实际实施起来还需要因地制宜地进行模块设计。因此,需要大量的数据积累和系统的设计模拟建立动态模型,从而得到最优方案。

4 结论

化学电源储能具有响应迅速、效率高、容量配置灵活的优点。不同种类化学电源所具有的性能多样性能够在新能源消纳、电网调频、电力质量改善等方面提供适当的选择。随着技术的进步和成本的下降,化学电源储能具有极为广阔的应用前景和经济潜力。

目前来看,电力系统中储能电池经常处于大功率工作、深度放电状态,对于化学电源而言,工作环境恶劣,容易造成化学电源的热失控和容量的衰减,对安全性和经济效益都有不利影响。针对上述问题需要加大新型储能专用电池的研发投入、开发优异的电池管理系统。利用储能手段多样化的优势将化学电源储能与其他储能方式联用,扬长避短,改善化学电源的工作环境。适时地进行储能应用的试验项目建设,积累有效数据,有效地将现有储能电池的合理利用和新型储能电池的研发相结合。同时,应该建立专用的储能评价体系,充分利用模拟、仿真和大数据实现电化学储能的合理化、高效化、安全化,从而获得更高的经济效益。

参考文献:

- [1] 田华征,马丽. 中国工业碳排放强度变化的结构因素解析[J]. 自然资源学报,2020,35(3):639-653.
TIAN H Z, MA L. Study on the change of China's industrial carbon emission intensity from the perspective of sector structure [J]. Journal of Natural Resources, 2020, 35(3): 639-653.

- [2] 艾欣,董春发. 储能技术在新能源电力系统中的研究综述 [J]. 现代电力, 2015, 32(5): 1-9.
AI X, DONG C F. Review on the application of energy storage technology in power system with renewable energy sources [J]. Modern Electric Power, 2015, 32(5): 1-9.
- [3] 丁志康,王维俊,米红菊,等. 新能源发电系统中的储能技术现状与分析 [J]. 当代化工, 2020, 49(7): 1519-1522.
DING Z K, WANG W J, MI H J, et al. Current situation and analysis of energy storage technology in new energy power generation system [J]. Contemporary Chemical Industry, 2020, 49(7): 1519-1522.
- [4] ALNASER SABBAN W, OCHOA LUIS F. Optimal sizing and control of energy storage in wind power-rich distribution networks [J]. IEEE Transactions on Power Systems. 2016, 31(3), 2004-2013.
- [5] 侯婷婷. 含大规模风电的电力系统储能电源优化配置研究 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2014.
HOU T T. A research on the optimal allocation of energy storage for power system integrated with large-scale wind power [D]. Wuhan: Huazhong University of Science & Technology, 2014.
- [6] 陈绪杰. 超级铅酸电池负极用碳材料的改性及电化学性能研究 [D]. 长沙: 中南大学, 2011.
CHEN X J. Modification and electrochemical properties of carbon material for anode of ultrabattery [D]. Changsha: Central South University, 2011.
- [7] DEGHANI-SANIJ R A, THARUMALINGAM E, DUSSEAU M B, et al. Study of energy storage systems and environmental challenges of batteries [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2019, 104(APR.): 192-208.
- [8] MANTHIRAM A, YU X W, WANG S F. Lithium battery chemistries enabled by solid-state electrolytes [J]. Nature Reviews Materials, 2017, 2(45): 294-303.
- [9] GUO Y, LI H, ZHAI T. Reviving lithium-metal anodes for next-generation high-energy batteries [J]. Advanced Materials, 2017, 29(29): 1700007.
- [10] HAFEZ A M, JIAO Y C, SHI J J, et al. Stable metal anode enabled by porous lithium foam with superior ion accessibility [J]. Advanced Materials, 2018, 30(30): 1802156.
- [11] THACKERAY M M, WOLVERTON C, ISAACS E D. Electrical energy storage for transportation—approaching the limits of, and going beyond, lithium-ion batteries [J]. Energy & Environmental Science, 2012, 5(7): 7854-7863.
- [12] THALLER L H. Electrically rechargeable redox flow cells [R]. Washington, DC, USA: National Aeronautics and Space Administration, 1974.
- [13] THALLER L H. Electrically rechargeable redox flow cells: USA, 3996064 [P]. 1976.
- [14] 任静. 全钒液流电池用聚砜阴离子复合膜的制备与性能研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2017.
REN J. Investigation on the preparation and performances of polysulfone anion composite membranes for all vanadium flow battery [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2017.
- [15] 邵志刚, 衣宝廉. 氢能与燃料电池发展现状及展望 [J]. 中国科学院院刊, 2019, 34(4): 469-477.
SHAO Z G, YI B L. Developing trend and present status of hydrogen energy and fuel cell development [J]. Bulletin of Chinese Academy of Sciences, 2019, 34(4): 469-477.
- [16] 李建林, 黄纪元, 房凯, 等. 电池储能系统调频技术 [M]. 北京: 机械工业出版社, 2018.
LI J L, HUANG J Y, FANG K, et al. Frequency regulation of electric power system using battery energy storage system [M]. Beijing: China Machine Press, 2018.
- [17] XIE X, GUO Y, WANG B, et al. Improving AGC performance of coal-fueled thermal generators using multi-MW scale BESS: a practical application [J]. IEEE Transactions on Smart Grid, 2018, 9(3): 1769-1777.
- [18] 郑睿敏, 谭春辉, 侯惠勇, 等. 用户侧电池储能系统容量配置探讨 [J]. 电工技术, 2020(5): 60-62.
ZHENG R M, TAN C H, HOU H Y, et al. Discussion on capacity configuration of user-side battery energy storage system [J]. Electric Engineering, 2020(5): 60-62.
- [19] 冯越琪. 电池储能参与含抽水蓄能的电网调频研究 [D]. 长沙: 湖南大学, 2018.
FENG Y Q. Researches on battery energy storage participates in power grid frequency regulation with pumped [D]. Changsha: Hunan University, 2018.

作者简介:



高啸天

高啸天 (通信作者)

1990-, 男, 辽宁抚顺人, 哈尔滨工业大学化学工程与技术博士。主要从事电化学储能研究工作 (e-mail) gaixiaotian@gedi.com.cn。

(责任编辑 李辉)