

电化学储能关键技术分析

文/国网宁夏电力有限公司 李 峰 耿天翔
储能技术工程研究中心(北方工业大学) 王 哲 李雅欣 李建林

伴随电化学储能成本迅速下降,在可再生能源发展需求下,电化学储能技术将迎来快速发展。首先梳理了电化学储能本体技术原理与概况,其次阐述了电化学储能的控制技术,再次阐述了其应用所需的管理技术,最后根据上述描述内容,给出了相关建议和展望。

随着全球可再生能源的应用越来越普及、电动汽车产业以及智能电网的迅速发展,储能技术成为促进能源发展的关键要素。当前,可再生能源包括风能、太阳能和潮汐能等,为了应对不可预测和多变特性,有效缓解电网剧烈波动,保证电网的可靠性,需要在新能源中配置适当的储能系统使得新能源变得尽可能可控。当前在储能领域中,电化学储能技术更具优势。2020年底累计装机规模高达2.83 GW,同比增长49.7%,意味着中国电化学储能产业已进入高速发展阶段。我国电化学储能产业起步相对较晚,经过十多年发展,目前正由小规模研究示范向商业化初期过渡发展。与其他储能技术相比,电化学储能技术具有设备机动性好、响应速度快、能量密度高和循环寿命长等优势,是当前国内外储能研究的热点。

电化学储能技术在电力系统中应用广泛,应用在发电、输电、配电和送电四个环节。在发电侧可提高发电的稳定性和发电质量;在输电环节,可降低输电的成本;在配电环节,可以缓解企业和用户用电压力,促使电网的升级扩容;在送电环节,可通过峰谷差套利,进而减少企业和用户用电成本。

综上,电化学储能技术不仅是解决能源难题的最有效途径,而且其对电力系统起着非常重要的作

用,因而引起新兴市场和科研领域的广泛关切。本文首先梳理了电化学储能本体技术,归纳了不同类型的储能电池相关技术;其次对电化学储能中电池的控制技术进行了阐述;然后分析了电化学储能的管理技术;最后对电化学储能技术的应用前景进行了分析,旨在为广大相关研究人员提供参考借鉴。

电化学储能本体技术

目前,电化学储能本体技术是储能行业中一大热点,其种类较多,且各有其特点。下面将具体论述不同类型电池的储能本体技术工作原理。

1. 锂离子电池

锂离子电池具有充放电速度快、能量密度大、无记忆效应、使用寿命长和自放电小等优点,被称为“绿色电池”。铅炭电池、钠硫电池、液流电池、磷酸铁锂电池和锰/钴酸锂为正极的锂离子电池的比较见表1。可以得出,铅炭电池的不足在于使用寿命较短,钠硫电池不适宜工作在温度较高的环境,液流电池的能量密度很低,而磷酸铁锂电池和以锰/钴酸锂为正极的锂离子电池则有着综合的性能优势。

基金项目:宁夏自然科学基金项目(编号:2021A0758)

表1 各类型储能电池性能对比

	磷酸铁 锂电池	锰/钴酸锂系 锂离子电池	液流 电池	钠硫 电池	铅炭 电池
工作温度/℃	-20~55	-30~50	-30~50	300~350	5~35
能量密度/ (W·h/kg)	90	90~100	25~35	>100	30~40
能量转换效率 (%)	>80	>90	70~80	70~80	60~70
放电深度 (%)	>95	100	100	>90	<70
循环寿命/次	2 500	5 000~10 000	20 000	2 500	300
月自放电 (%)	<5%	<5	无	无	30

由于受到外部电场影响，锂电池在充电时正极材料释放锂元素，变为正电荷锂离子（ Li^+ ）。电场力作用使得锂离子从正极向负极移动，并与负极碳原子发生化学反应后嵌入至负极石墨层状结构中。从正极向负极移动的锂离子越多，电池能够存储的能量就越多。放电时，内部电场受力与充电时电场受力方向相反， Li^+ 从负极脱离，沿电场方向移动到正极。从负极移动至正极的锂离子越多，电池能够释放的能量越多。作为一种电能运输载体，锂离子（ Li^+ ）在每次充放电循环过程中都会从正极一负极一正极往复移动，与正负极材料发生化学反应，进而实现电能和化学能相互转换。由于锂电池中隔离膜和电解质等都对电子绝缘，所以在循环过程中电子不会在正负极之间来回移动，它们只参与电极的化学反应。锂离子电池工作是以锂离子在正负极嵌入或脱出、在正负极之间来回做往返运动而实现充放电过程，原理简单且无电解液消耗。锂离子电池工作原理示意图如图1所示。

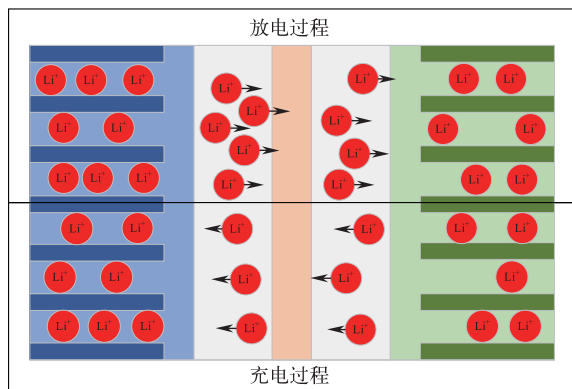


图1 锂离子电池工作原理示意图

2. 液流电池

液流电池体系繁多，全钒、锌溴是主流。液流电池循环性能好，容量和功率可独立调节，适合规

模化储能。在液流电池系统中，作为电池发生电化学反应的场所，电极板的面积是单体电池功率的主要影响因素；电池化学能主要存储在电解质溶液里，所以电解液的浓度和体积是电池系统储能容量的主要影响因素；液流电池可在常温常压下工作，无潜在的爆炸或着火风险，安全性好。但其能量转换效率较低，占地面积偏大，相对其他电池储能系统，液流电池系统增加了管道、阀等辅助器件，结构相对复杂，对系统可靠性有一定的影响。未来可对先进液流电池电解液和辅助器件集成技术进行更加深入的研究，应用于更大规模的电化学储能系统中。

如图2所示，液流电池的两个储罐中分别装有电池正极和负极电解液，通过磁力泵和管道使电解液通过电荷转移。在电堆内部，正负极电解液用离子交换膜隔开，电池外接负载和电源。液流电池技术通过反应活性物质的价态变化实现电能与化学能相互转换与能量存储。在液流电池中，活性物质储存于电解液中，具有流动性，可实现电化学反应场所与储能活性物质在空间上的分离，电池功率与容量独立设计，适合大规模蓄电储能需求。

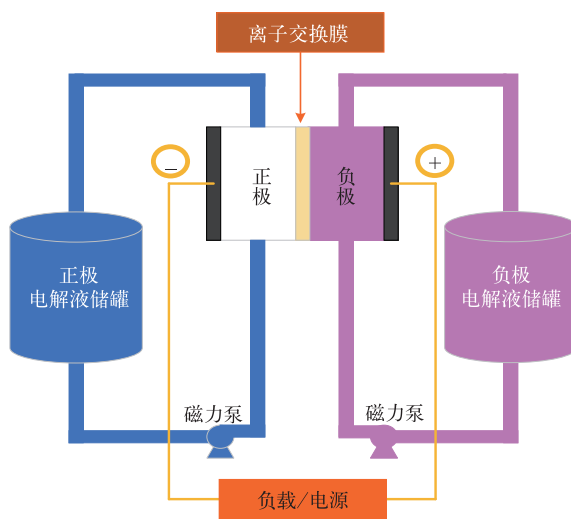


图2 液流电池工作原理图

3. 钠硫电池

如图3所示，钠硫电池正极为液态（熔融）的硫，负极为（熔融）的钠，正负极通过固态氧化铝陶瓷隔开，固体电解质只允许正钠离子通过和硫结合形成多硫化物。放电时，带正电的钠离子通过电解质，同时电子通过外部电路流动产生大约2 V的

电压；充电时过程相反，多硫化钠释放钠离子后反向通过固体电解质重新形成钠元素。

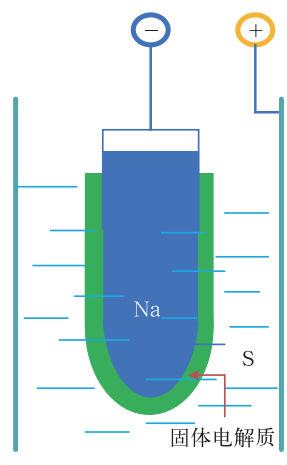


图3 钠硫电池工作原理图

钠硫电池技术难点在于固体电解质陶瓷管的制备，目前国际上在高质量陶瓷管的批量化生产方面有很大进展，但其成本仍需进一步优化。钠硫电池技术另一个重要瓶颈在于电池组件的密封，目前国际上已开始研发与陶瓷热系数相适应的玻璃陶瓷材料作为密封材料。由于硫和硫化物均具有强腐蚀性，低成本的抗腐蚀电极材料研发也是单电池技术的研究焦点之一，目前已成功开发一些可用于电极材料的抗腐蚀沉积层如在廉价衬底上沉积碳化物。

在钠硫电池储能系统规模化方面，其主要研究集中于系统的连接结构、电池单元可靠性、温度管理及系统安全性，以上问题相互关联，共同影响着钠硫电池储能系统规模化应用的性能。

4. 铅炭电池

如图4所示，铅炭电池是将铅酸电池和超级电容器采用内并联方式两个合一的混合物，性价比优势显著，市场前景看好。正负极铅膏采用特有配方和优质固化工艺，提升了正极活性物质抗软化能力和负极铅膏抗硫化能力，针对电池的抗腐蚀性问题，正极板隔膜采用新型特制合金进行合理的结构设计；为了使电池的析氢、析氧过电位高，电池不易失水，电解液中采用新型添加剂。电池在频繁瞬态大电流充放电工作时主要由拥有电容特性的炭材料释放或接收电流，从而抑制铅酸电池的“负极硫酸盐化”，有效地延长电池使用寿命；电池处于长时间小电流工作时主要由海绵铅负极工作，用以持续

提供能量。

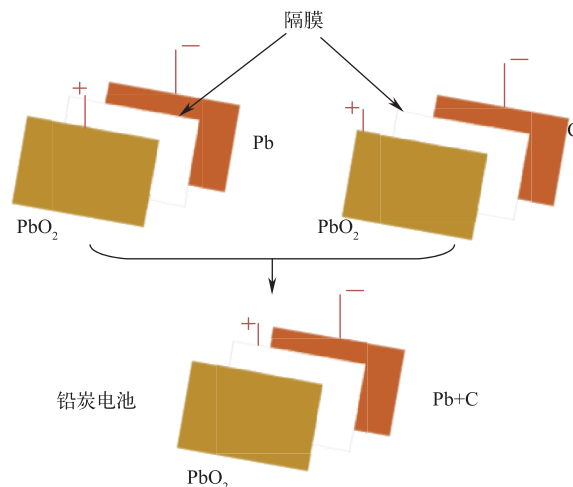


图4 铅炭电池原理示意图

铅炭电池综合了铅酸电池成本低、安全性好和自身发挥的充电倍率高等优势，未来还可将铅炭电池本体技术做出更多的尝试，从而提升其现有的性能。

电化学储能管理与控制技术

除了电池本体技术，电化学储能中的管理与控制技术同样重要。电化学储能系统在电网侧、发电侧和用户侧供电时需要运用合理的管理和控制技术才可维持稳定的能量供应，创造更多的经济和社会效益。下面从电化学储能系统的管理和控制两方面进行具体分析。

1. 电化学储能管理技术

(1) 能量管理技术

储能电站的电池管理系统主要用于储能电站的能量管理，如图5所示。

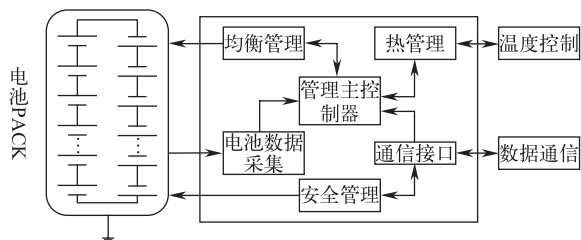


图5 储能管理系统示意图

电池管理系统主要有能量管理主控制器、储能电池PACK和电池数据采集部分。主控制器主要通过判断电池的荷电状态（SOC）进行下一步指令，

其获得外部监控系统得到的数据后，根据电池数据采集部分得到的数据计算电池组SOC的差异，通过计算结果判别是否报警，若判断系统正常，则主控单元发出驱动信号控制整个电路的运行；否则发出报警信号。SOC是电池在实际应用中的一个重要参数，其估算越准确，越能实时地获取储能电站的电能使用情况，为储能电站的稳定运行提供可靠的保障。作为电池管理系统的重要参数之一，准确的SOC估计可避免电池过充电或过放电，延长电池的剩余使用寿命，因此对SOC的估算是不可或缺的。有研究项目通过二阶等效RC电路模型，提出了一种无迹卡尔曼滤波算法，使得SOC的估算准确度可控制在2%以内；有研究项目结合粒子群算法与最小二乘支持向量机，避免单一算法存在陷入局部最优的问题，提高SOC的估算准确度。系统可根据实时估计出的SOC值进行分区处理，将储能电站各个电池簇按照以分成的工作区进行功率分配，使电池簇之间出力更加合理，提高整个电站运行效率。

(2) 通信管理技术

电池管理系统（BMS）将收集到的电池信息状态数据送往BMS主控芯片进行估算，再将芯片处理的结果通过CAN总线发送给其他的模块进行共享使用，储能系统通信结构图如图6所示。通过这种方式，电池管理系统能够将信息实时有效地显示在上位机上，这种显示模块使得工作及维修人员可对整个电站级的运行状态信息有清晰的把控和判断，对于之后电站维护和保养以及状态数据的采集都有重要的意义。

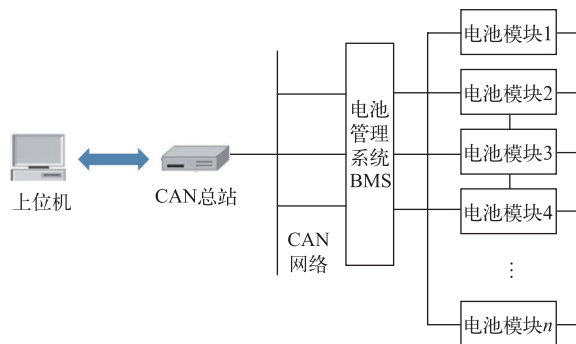


图6 储能系统通信结构图

2. 电化学储能控制技术

(1) 均衡控制技术

1) 基于压差和容量一致的均衡策略。压差均

衡策略通过单体电压与电池模组平均电压之间的联系将电压较高的电芯进行放电。为获取精确开路电压，需暂停均衡一段时间，然后再重新将电压数据进行采样；容量均衡策略通过得到的每个电芯最大可用容量求得每个电芯所需均衡容量。受电池容量一致性及容量衰减问题影响，对电池最大可用容量进行在线评估比较困难。有研究项目通过一段充放电时间电压差值评判电池单体不一致性，并依据计算获得电池容量差，然后通过容量差计算均衡时间，这种策略的收敛准确度受到计算得到的容量差准确度影响，而且要使得均衡电流在可控范围内。这种策略以电池间容量一致为均衡目标，所以在电池最大可用容量衰减差异较大时无法取得较好的均衡效果。有研究项目根据电池剩余容量计算将电池划分三类，依据电池状态分配每类电池能量，提升了电池的容量利用率。这种策略考虑了能量利用效率，能够减小均衡过程能量的损失。

2) 基于SOC一致的均衡策略。SOC一致均衡策略要识别电池模组内部中每个单体电池SOC，将单体电压波动和电压跌落等影响弱化，在电池最大可用容量衰减差异较大时也可取得较好的均衡效果。有研究项目通过K-means聚类算法以SOC为数值特征设计三种均衡控制指令，提升了电池的可用容量。这种策略的实现需配备准确的测量电路，既满足电站离线均衡及电池维护，也可实现电站在线均衡。有研究项目通过对均衡电流大小和均衡器开关进行控制使得电池组能量均匀分布，提高了电池组的能量转移效率，同时实现单体电池控流均衡。

(2) 储能系统逆变控制技术

储能系统处于充放电工作状态时会将交、直流电往复转换，以达到削峰填谷、平滑不稳定电力输出的目的。为此，储能系统需通过功率变换装置（如储能变流器），及时进行有功/无功功率吞吐，保持系统内部各部分功率的平衡。目前，常用逆变电源并联控制主要有集中控制、主从控制两种策略。

1) 集中控制。并联逆变电路集中控制系统中，集中控制器可均匀分配输出电压反馈量和负载电流，每个逆变电源侧跟踪集中控制器输出电流指令，储能系统集中控制框图如图7所示。

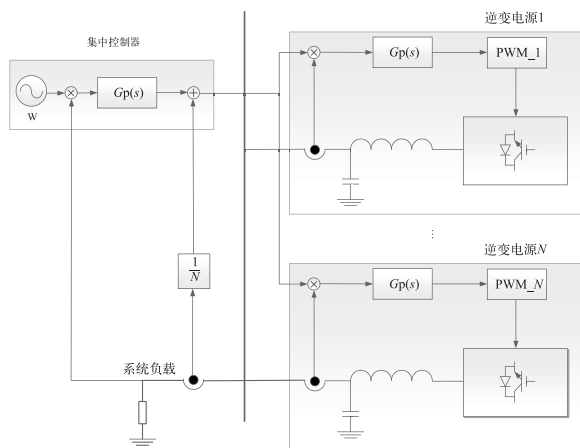


图7 储能系统集中控制框图

2) 主从控制。逆变电路主从控制系统中，逆变电源为电压型逆变电源，其余均为电流型逆变电源；电压型逆变电源控制并达到输出电压反馈，剩下的电流型逆变电源跟随电压型逆变电源输出电流，进而均匀分配负载电流，储能系统主从控制框图如图8所示。

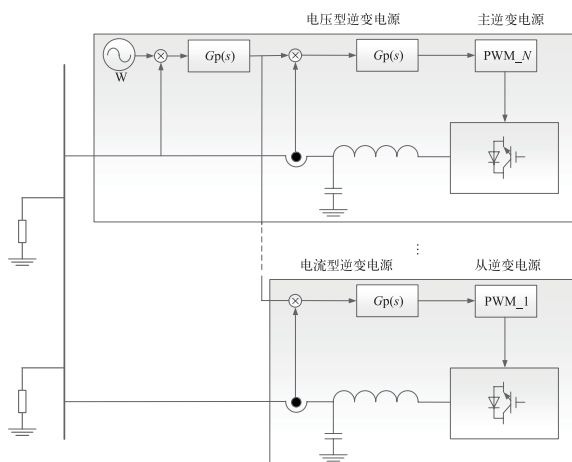


图8 储能系统主从控制框图

电化学储能安全防护技术

从应用角度来看，电化学储能最重要的技术为安全防护技术，其保障了储能电站的安全运行，减少不必要事故的发生，主要包含电池热管理和故障诊断技术，本文从这两个方面展开分析。

1. 电池热管理技术

温度过高或过低会严重影响储能电站的性能和使用寿命，并可能造成电池系统的安全事故发生，且电池箱内温度场不均匀分布会造成各电池模块、单体间性能不均衡，因此电池系统热管理方面对于

电池系统而言是必须的。

目前研究较多的电池热管理系统有风冷和液冷两种方式。强制风冷和液冷式管理需依靠风扇和循环泵等辅助设备，风冷式电池热管理系统分为自然风冷和强制风冷两种方式。自然风冷通过空气本身与电池表面的温度差产生热对流，使得电池产生的热量转移到空气中，实现电池模组及电池箱的散热，但由于空气的换热系数较低，自然对流散热难以满足电池的散热需求；强制风冷需要额外安装风机、风扇等外部电力辅助设备，使得外部空气通过风道进入电池模组内，循环流动对电池进行冷却。强制风冷散热效果比自然风冷方式要好一些，但会消耗大量电能，且为了安装外部辅助设备需要扩大使用空间。

除了控制风的流量，在散热空间方面可分为串行和并行两种通风方式，通风方式如图9所示。

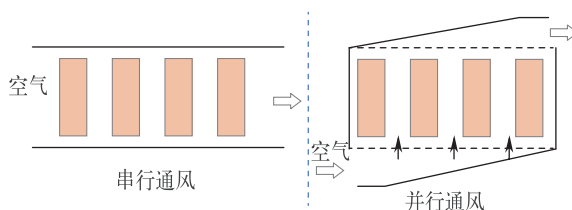


图9 风冷通风方式路线图

串行通风方式空气左进右出，但由于左侧距离风口较近，所以左侧部分的储能电池组冷却效果要优于右侧部分；并行通风方式能够将冷风均匀地送入到储能电池组之间的间隙中，进而维持储能电池箱中温度的一致性。

与风冷式散热原理基本相同，液冷式电池热管理系统也利用对流换热的方式进行散热，两者差异性体现在换热介质和换热系数。液冷散热方式利用液体流动转移电池工作产生的热量，对电池组或电池箱进行散热，但液冷方式由于设备昂贵导致成本较高。

2. 电池故障诊断技术

电化学储能故障诊断技术在应用中具有相当重要的作用，已有大量学者和相关科研人员对此展开研究，目前实际中基于模型和数据驱动的方法较多，下面进行具体展开。

(1) 基于模型的故障诊断方法

基于模型的故障诊断方法是将实际与模型之间产生的误差进行处理和决策的方法，其工作流程如图10所示。

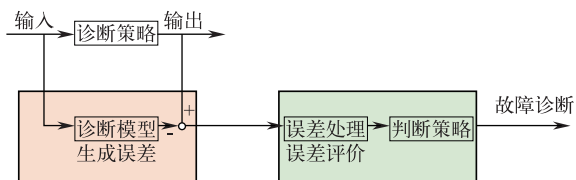


图10 基于模型的故障诊断方法流程图

现行基于模型的故障诊断方法主要分为电化学阻抗谱和等效电路模型法。电化学阻抗谱利用不同频率的小幅度正弦波电压扰动所测系统得到励磁阻抗响应，进而得到频率响应的变化数据，通过变化值推断电池组性能衰退情况；等效电路模型法将整个系统参数化表示，把系统内部发生的电化学反应等效为由多种电力电子器件构成的电路，通过模拟观察电路中电力电子器件中参数的变化来寻求系统是否故障。

(2) 基于数据驱动的故障诊断方法

数据驱动的诊断方法通过历史信息获取诊断需要涉及的物性参数，再经过特征工程步骤挑选出最能表征参数特征的数据作为故障分类的初始化数据，最后利用数据驱动方法判别决策方式，具体诊断决策流程如图11所示。

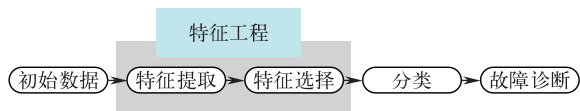


图11 基于数据驱动的故障诊断方法流程图

数据驱动的诊断方法在执行故障预测工作时不需要学习模型或系统专业知识，而是通过底层算法快速、高效的实现。需要针对故障条件下的大量历史数据集，非常依赖传感器数据和相关信号，预测置信水平取决于历史经验数据。

结束语

电化学储能技术的研究和发展一直以来都是各国关注的重点，可以说，储能技术应用的深度和宽度决定了新能源发展状况。随着税收投资抵免、电池应用技术等因素驱动，全球电化学储能市场蓬勃发展，前景非常光明。现针对电化学储能现状提出以下几点意见，供电化学储能研究领域相关专家参考：

- 1) 为了能够更加满足现代社会发展需求，广大科研工作者应朝着实现高比能量电池技术的创新性突破。
- 2) 随着能源互联网的深入推进、电力市场化主体的多元化，电化学储能的管理技术应综合考虑SOC、温升和压差等参数，以提高储能系统的控制准确度，进而满足多变的市场需求。
- 3) 电网等企业需积极开展电化学储能的风冷、液冷以及故障诊断方面的创新研究，并在创新的基础上尽可能地减少成本。EA

