

全鈦液流電池之反應系統模擬研究

周宜欣^{1*} 顏溪成²

摘要

全鈦液流電池(vanadium redox flow battery, VRFB)為一種深具前景之電能儲存裝置，特別適用於調節與儲存具間歇性的再生能源。開發數學模型描述VRFB之三維多孔電極，進行電池反應之鈦離子交叉混和效應。模擬分析VRFB於充電狀態，鈦離子交叉混和效應對電壓分布、鈦離子濃度分布與離子交換膜電位之影響。經對比電池充電曲線之實驗數據與模擬數值，於充電狀態(state of charge, SOC)為10~80%，模擬值相對於實驗電壓值僅具0.324%誤差，驗證模擬結果之優異擬真性。離子交換膜於正負極兩側之電位差約為1.085 V，負極反應離子轉移至正極電解液之交叉混合通量顯著。模擬結果推定於較高SOC，鈦離子交叉混和效應明顯，於80% SOC， V^{3+} 與 VO^{2+} 離子濃度量值上升為無擴散混和效應之1.08與1.29倍，進而推估VRFB長期運轉之電解液體積變化。

關鍵詞：全鈦液流電池，交互混合通量，電位分布，鈦離子濃度分布

1. 前言

為減緩化石能源的耗竭及溫室狀態，人類能源利用勢必朝向發展風能、太陽光電能等再生能源，然而再生能源發電具間歇性本質，且深受天氣影響，致使其不穩定。而且供給與需求有不同的時段落差，因此搭配高效率的儲能系統，將有效解決此問題。

分析大型電化學儲能系統，全鈦液流電池(vanadium redox flow battery, VRFB)使用壽命最長、安全性最佳且最容易擴充儲存電能容量，精準追蹤充電狀態，達穩定儲存/釋放電能之效，完美調節再生能源之不穩定性[Luo *et al.*, 2015; Weber *et al.*, 2011; Yang *et al.*, 2011; Soloveichik, 2015; Perry & Weber, 2016; Pezeshki *et al.*, 2017]，使其為再生能源之理想電能儲存裝置。目前研究主要聚焦於控制系統

建模、電極材料、隔離膜、電解液添加劑及電池組件[Ke *et al.*, 2017; Bamgbopa *et al.*, 2017; Elgammal *et al.*, 2017; Dai *et al.*, 2017; Di Blasi *et al.*, 2017; Gonzalez *et al.*, 2017; Bhattarai *et al.*, 2017; Kabtamu *et al.*, 2017; Kabir *et al.*, 2017; Choi *et al.*, 2017; Ding *et al.*, 2015; Nam *et al.*, 2017; Li *et al.*, 2011; He *et al.*, 2016; He *et al.*, 2015]等，目標提升全鈦液流電池的功率密度和性能，以達具運轉可靠性並增進開發成本效益[Yang *et al.*, 2011; Perry *et al.*, 2013]。

VRFB長期運轉致使正負極電解液儲槽之液位不平衡，進而影響電池儲電量與反應性能。相關文獻已經於多個面向模擬評估，壓縮多孔性碳氈電極對整體VRFB性能之影響，基於實驗之充放電曲線，碳氈電極於壓縮率為0、10、20與30%，模擬驗證電池電阻為電極壓縮度之函數，電極壓縮比增加至10%，電

¹行政院原子能委員會核能研究所化學工程組 副研究員

²臺灣大學化學工程學系 教授

*通訊作者電話: 03-4711400#5425, E-mail: yschou@iner.gov.tw

收到日期: 2019年05月28日

修正日期: 2019年07月08日

接受日期: 2019年08月14日

阻開始下降，壓縮率於10~30%，電阻下降情形特別顯著[Park *et al.*, 2014]。使用二維(two-dimension, 2D)等溫VRFB模型，以數值模擬研究電極孔隙率對VRFB充放電效能之影響，結果顯示使用較緻密的電極，使周圍反應速率(bulk reaction rate)較低，因此達較高之庫侖效率，且具更長充放電時間達到等效充電狀態(state of charge, SOC)，增進電池儲能容量[Shah *et al.*, 2008]。建立數學模型，預測工作電流密度、電極尺寸及質傳係數對全鈳液流電池之性能影響[You *et al.*, 2009]，但此數學模型並不適用於系統控制方面，因此以系統控制為導向，建立可描述全鈳液流電池性能之模型[Shah *et al.*, 2011]。藉由導入濃度對極限電流密度之影響，以方程式模擬鈳離子濃度與極限電流之關係[Yu & Dongmei, 2013]。另以二維暫態等溫之數學模型，預測VRFB運作時，因鈳離子穿越隔離膜造成之儲能容量損失，各價態鈳離子在隔離膜之分布情形，與正負電極之電流密度分布[Knehr *et al.*, 2012]。目前尚無VRFB之三維(three-dimension, 3D)模型，模擬分析電池電位、鈳離子濃度分布與SOC之關係，且無針對電解液體積變化進行模擬分析。

經查19-cell之1 kW/5 kWh VRFB，正負極起始電解液之 V^{3+} 與 VO^{2+} 為等莫爾比例，構成平均3.5價鈳離子電解液，體積為255 L，以充電程序活化電解液，電流密度為 40 mA cm^{-2} 、恆溫 25°C ，充電操作VRFB至正極電解液為 VO^{2+} ，負極電解液為 V^{2+} 。經運轉50次充放電循環後，平均正極電解液為273 L，平均負極電解液降為237 L，如圖1所示，由此凸顯VRFB進行充電反應，致使電解液體積變化，經放電反應後，仍無法回復電解液至原始體積規格，導致電池儲電性能下降，放電電能由5611.4 Wh，降至5218.1 Wh。

得知充電反應顯著影響電池之電解液體積變化，本研究針對多孔電極之電池充電反應，創建三維等溫模型，並對比電池充電曲線之模擬數值與實驗數據，驗證數值結果之可靠性。

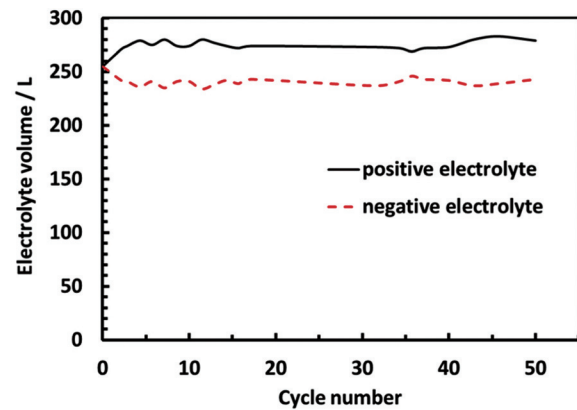


圖1 1 kW/5 kWh VRFB之正負極電解液變化趨勢(本研究繪製)

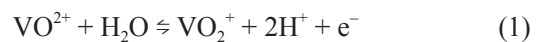
數值分析離子之質傳、交互混合與電極動力學，於電極表面電位、電位分布與鈳離子濃度分布之影響，進而評估兩極電解液體積變化趨勢。

2. 模擬理論模型設計

經查19-cell之1 kW/5 kWh VRFB於充電反應後，導致正負極電解液體積不平衡，且放電反應無法回復電解液至原始體積。因此本模擬理論模型針對全鈳液流電池充電反應描述。VRFB單電池組件含Nafion[®]117離子交換膜、石墨氈電極，及不鏽鋼之集電板。為減少邊界條件設定對模擬結果之影響，建構長方體型隔離膜、碳氈與集電板之網格，如圖2所示。

模擬分析全鈳液流電池反應，如式(1)與式(2)：

正極反應



負極反應



模擬假設論述：①穩態；②等溫電池反應；③不可壓縮之流體；④電解液由下而上進入電池；⑤稀薄離子溶液反應；⑥不含副反應、水分運輸與重力效應。電流密度由電解液所有離子通量、離子濃度差、電場電位差與離

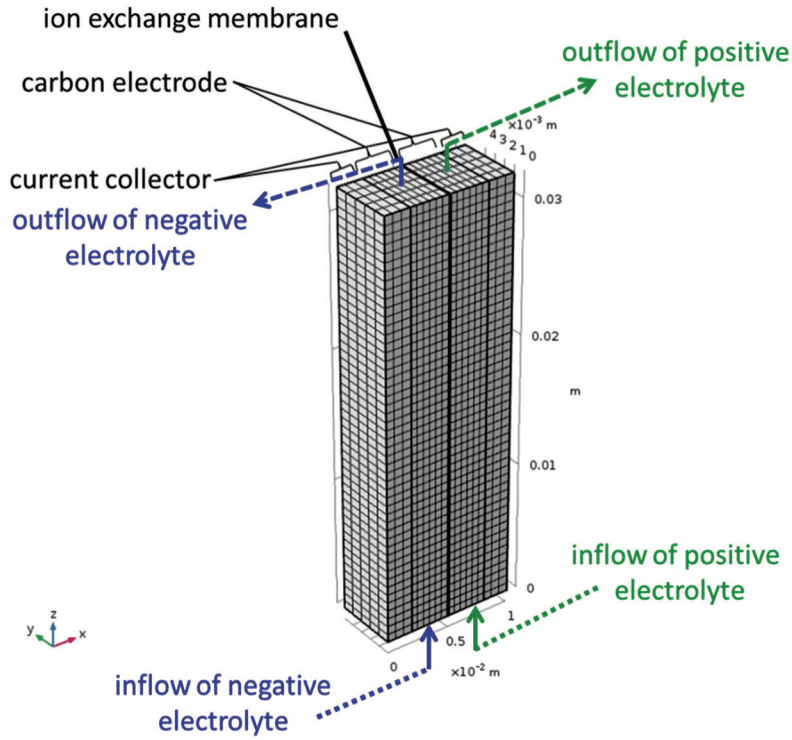


圖2 VRFB之隔離膜、碳氈與集電板模擬網格(本研究繪製)

子電位差之變化所引起。建立3D模型，分析離子擴散對電池電位與鈳離子濃度分布之影響。

2.1 統御方程式

以Nernst-Planck equation描述電解液離子遷移、擴散與對流傳輸現象。 v 、 Q 、 w_{cell} 、 L_e 與 ϵ_o ，依序為電解液流速、電解液流量、石墨氈電極之深度、厚度和孔隙率，電解液流速，如式(3)所示，操作條件列於表1。

$$v = \frac{Q}{w_{cell} \times L_e \times \epsilon_o} \quad (3)$$

使用法拉第定律計算帶電物質之電流密度，考慮溶液電中性，如式(4)，扣除基於電中性條件所消失之電流，則總電流密度如式(5)所示。

$$\sum_i z_i c_i = 0 \quad (4)$$

$$i_l = F \sum_i z_i (-D_i \nabla c_i - z_i u_i F c_i \nabla \phi_l) \quad (5)$$

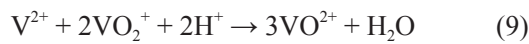
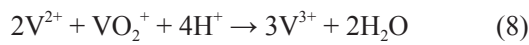
表1 模擬設定VRFB組件幾何規格與充放電操作條件(本研究彙整)

Symbols	Descriptions	Value	Unit
H_{cell}	Cell height	0.032	m
w_{cell}	Cell depth	0.005	m
L_e	Electrode thickness	0.003	m
L_m	Membrane thickness	1.25×10^{-4}	m
L_g	Current collector thickness	0.002	m
V	Electrolyte volume	50	ml
Q	Volumetric flow rate	60	$\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$
T	Cell temperature	298.15	K
t_{charge}	Charge time	2	hr
i_{avg}	Average current density	25	mA cm^{-2}

經由電荷守恆，計算多孔電極反應 R_i 之電解液電位，如式(6)所示。

$$\nabla \cdot i_i = F \sum_i z_i R_i \quad (6)$$

於離子交換膜區域，由於物質經交叉擴散至另一極電解液。 VO^{2+} 與 VO_2^+ 轉移到負極時，立即被 V^{2+} 還原成 V^{3+} ，如式(7)與式(8)。而 V^{2+} 與 V^{3+} 擴散到正極，則均被 VO_2^+ 氧化為 VO^{2+} ，反應方程式表示為式(9)與式(10)。



於隔離膜界面，正負極電解液之離子通量表示為式(11)至式(15)：

$$N_i = \frac{c_i \times D_{m,i}}{L_m} \quad (11)$$

$$-\vec{n} \cdot \vec{N}_{\text{V}^{2+}} = -|N_{\text{VO}^{2+}}| - 2|N_{\text{VO}_2^+}| \quad (12)$$

$$-\vec{n} \cdot \vec{N}_{\text{V}^{3+}} = 2|N_{\text{VO}^{2+}}| + 3|N_{\text{VO}_2^+}| \quad (13)$$

$$\vec{n} \cdot \vec{N}_{\text{VO}_2^+} = 3|N_{\text{V}^{2+}}| + 2|N_{\text{V}^{3+}}| \quad (14)$$

$$\vec{n} \cdot \vec{N}_{\text{VO}^{2+}} = -2|N_{\text{V}^{2+}}| - |N_{\text{V}^{3+}}| \quad (15)$$

2.2 邊界條件

在多孔隙電極之流體流動，假定為塞流(plug flow)，多孔隙電極之流場為定值。於電極外部因無電化學反應，正負極電解液之入口

濃度，假設皆為定值。流體從電極流出時，採用純粹對流條件。設定負極集電板之電壓等於零，因此電池電壓即為正極集電板電位。所有其他邊界皆設為絕緣邊界，通道壁施用零通量邊界條件。

2.3 電池電壓模擬估算

依Nernst equation計算平衡電位，如式(16)及式(17)。其中 $E_{0,neg}$ 與 $E_{0,pos}$ 為參考電位值， a_i 為離子活性， R 為氣體莫爾常數， T 為電池反應溫度， F 為法拉第常數。

$$E_{eq,neg} = E_{0,neg} + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a_{\text{V}^{3+}}}{a_{\text{V}^{2+}}} \right) \quad (16)$$

$$E_{eq,pos} = E_{0,pos} + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a_{\text{VO}_2^+} (a_{\text{H}^+})^2}{a_{\text{VO}^{2+}}} \right) \quad (17)$$

電極反應的電極動力學，以Butler-Volmer equation表示，如式(18)至式(21)。 A 是多孔電極之比表面積， α_{neg} 與 α_{pos} 為轉移係數， k_{neg} 與 k_{pos} 為反應係數，相關參數列於表2。

$$i_{neg} = A i_{0,neg} \left[\exp \left(\frac{(1 - \alpha_{neg})F}{RT} \eta_{neg} \right) - \exp \left(-\frac{\alpha_{neg}F}{RT} \eta_{neg} \right) \right] \quad (18)$$

$$i_{pos} = A i_{0,pos} \left[\exp \left(\frac{(1 - \alpha_{pos})F}{RT} \eta_{pos} \right) - \exp \left(-\frac{\alpha_{pos}F}{RT} \eta_{pos} \right) \right] \quad (19)$$

$$i_{0,neg} = F k_{neg} (a_{\text{V}^{2+}})^{1-\alpha_{neg}} (a_{\text{V}^{3+}})^{\alpha_{neg}} \quad (20)$$

$$i_{0,pos} = F k_{pos} (a_{\text{VO}^{2+}})^{1-\alpha_{pos}} (a_{\text{VO}_2^+})^{\alpha_{pos}} \quad (21)$$

經Nafion®117離子交換膜之離子擴散係數，列於表3，得知負極離子較易擴散到正極，

表2 VRFB電極動力學參數(本研究彙整)

Symbols	Descriptions	Value	Unit	References
k_{pos}	Reaction rate constant, positive	2.5×10^{-8}	m s^{-1}	Knehr <i>et al.</i> , 2012
k_{neg}	Reaction rate constant, negative	7.0×10^{-8}	m s^{-1}	Knehr <i>et al.</i> , 2012
α_{pos}	Transfer coefficient, positive	0.55		Knehr <i>et al.</i> , 2012
α_{neg}	Transfer coefficient, negative	0.45		Knehr <i>et al.</i> , 2012
$E_{0,pos}$	Equilibrium potential, positive	1.004	V	Knehr <i>et al.</i> , 2012
$E_{0,neg}$	Equilibrium potential, negative	-0.255	V	Knehr <i>et al.</i> , 2012
η_{pos}	Overpotential, positive	post-processor	V	
η_{neg}	Overpotential, negative	$0.3 + \text{SOC}^3$	V	

表3 離子經Nafion® 117之擴散係數(本研究彙整)

Symbols	Species	Value	Unit	References
$D_{m,V^{2+}}$	V^{2+}	6.25×10^{-12}	$m^2 s^{-1}$	Boettcher <i>et al.</i> , 2016
$D_{m,V^{3+}}$	V^{3+}	5.93×10^{-12}	$m^2 s^{-1}$	Xi <i>et al.</i> , 2008
$D_{m,VO^{2+}}$	VO^{2+}	5.0×10^{-12}	$m^2 s^{-1}$	Xi <i>et al.</i> , 2008
D_{m,VO_2^+}	VO_2^+	1.17×10^{-12}	$m^2 s^{-1}$	Xi <i>et al.</i> , 2008
D_{m,H^+}	H^+	3.35×10^{-9}	$m^2 s^{-1}$	Pourcelly <i>et al.</i> , 1991
D_{m,HSO^-}	HSO^-	4×10^{-11}	$m^2 s^{-1}$	Verbrugge <i>et al.</i> , 1990

因此依據負極過電位相依SOC假定，模擬離子混合現象，建構多孔電極等溫反應之3D模型，經對比電池充電曲線之模擬數值與實驗數據，驗證模擬結果之可靠性。負極表面過電位表示為SOC之立方關係式，如式(22)，起始電池電阻由電極和隔離膜導電性不足所引起，類似於歐姆電位降，以0.3 V估計電位降，再以SOC³估算充電時，混合效應所致過電位值。於正極多孔電極區域，離子電解液濃度梯度具有不可忽略之相同數量級，因此以後處理器(post-processor)描述正極反應之過電位，模擬輸出電池組件之可視化組織圖面，易於判讀模擬結果之接受性[COMSOL Multiphysics® 5.2a, 2016]。

$$\eta_{neg} = 0.3 + SOC^3 \quad (22)$$

模擬分析電流密度與電池電壓，因電極表面離子之質傳、擴散交互混合與電極動力學之影響，如式(23)。VRFB組成成分之物理化學性質參數，列於表4。

$$\nabla \cdot (-D_i \nabla c_i - z_i u_i F c_i \nabla \phi_i) + v \cdot \nabla c_i = R_i \quad (23)$$

3. 結果與討論

以COMSOL Multiphysics® 5.3操作VRFB系統之充電狀態模擬，設定數值計算誤差之相對容忍度(relative tolerance)為 1×10^{-5} 。多孔電極之電化學行為與過電位有關，以負極充電過電位與SOC之立方關係式，進行數學模擬計算電池電壓。

表4 VRFB組成成分之物理化學性質參數(本研究彙整)

Symbols	Descriptions	Value	Unit	References
ϵ_0	Porosity	0.93	-	Knehr <i>et al.</i> , 2012
A	Electrode specific area	35,000	m^{-1}	Knehr <i>et al.</i> , 2012
$c_{V^{2+}}$	V^{2+} initial concentration	$c_T \times SOC_0$	$mol m^{-3}$	
$c_{V^{3+}}$	V^{3+} initial concentration	$c_T \times (1 - SOC_0)$	$mol m^{-3}$	
$c_{VO^{2+}}$	VO^{2+} initial concentration	$c_T \times (1 - SOC_0)$	$mol m^{-3}$	
$c_{VO_2^+}$	VO_2^+ initial concentration	$c_T \times SOC_0$	$mol m^{-3}$	
c_T	Initial total vanadium concentration	1500	$mol m^{-3}$	
$c_{H_{pos}}$	H^+ initial concentration, positive	4447.5	$mol m^{-3}$	Knehr <i>et al.</i> , 2012
$c_{H_{neg}}$	H^+ initial concentration, negative	5097.5	$mol m^{-3}$	Knehr <i>et al.</i> , 2012
SOC_0	Initial state of charge	0.1	-	
$D_{V^{2+}}$	V^{2+} diffusivity	2.4×10^{-10}	$m^2 s^{-1}$	Yamamura <i>et al.</i> , 2005
$D_{V^{3+}}$	V^{3+} diffusivity	2.4×10^{-10}	$m^2 s^{-1}$	Yamamura <i>et al.</i> , 2005
$D_{VO^{2+}}$	VO^{2+} diffusivity	3.9×10^{-10}	$m^2 s^{-1}$	Yamamura <i>et al.</i> , 2005
$D_{VO_2^+}$	VO_2^+ diffusivity	3.9×10^{-10}	$m^2 s^{-1}$	Yamamura <i>et al.</i> , 2005

3.1 模型驗證

VRFB實驗數據對比電池充電曲線之模擬結果，如圖3所示，充電階段於SOC為10~80%，模擬值相對於實驗電壓值僅具0.324%誤差，兩者十分吻合，驗證模擬結果之優異擬真性。僅於SOC為90%，兩者誤差為1.56%，顯示忽略多孔電極之變異構型，進而導致些微差異，但尚不失精準模擬程度。

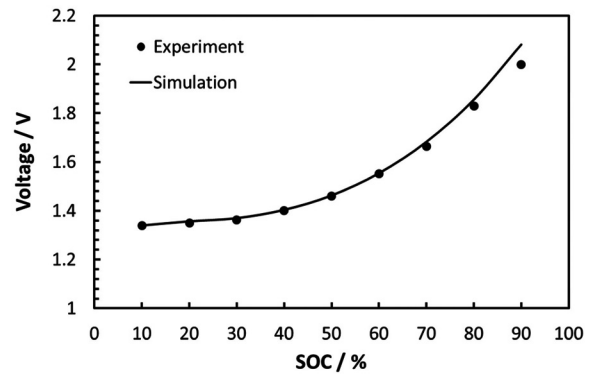


圖3 VRFB實驗數據對比電池充電曲線之模擬結果(本研究繪製)

3.2 電位分布

將電解液直接注入多孔電極，預期所致最均勻的電流密度。在較低SOC時，正極 VO^{2+} 濃度較高，導致 VO^{2+} 擴散至負極之交互混合通量較高， V^{2+} 因與 VO^{2+} 反應而氧化為 V^{3+} ，進而使負極之集電板與交換膜邊緣，兩者之電位差

較為平滑。在較高SOC時，釩離子濃度分布不均，在負極接近交換膜區域， V^{3+} 反應為 V^{2+} 之比例較高， V^{3+} 濃度相對甚低，導致提高濃度過電位，電池電位顯著變化趨勢上升，且整體負極電位分布相對不均勻，如圖4所示。

隔離膜之電位分布，如圖5所示。隨著SOC

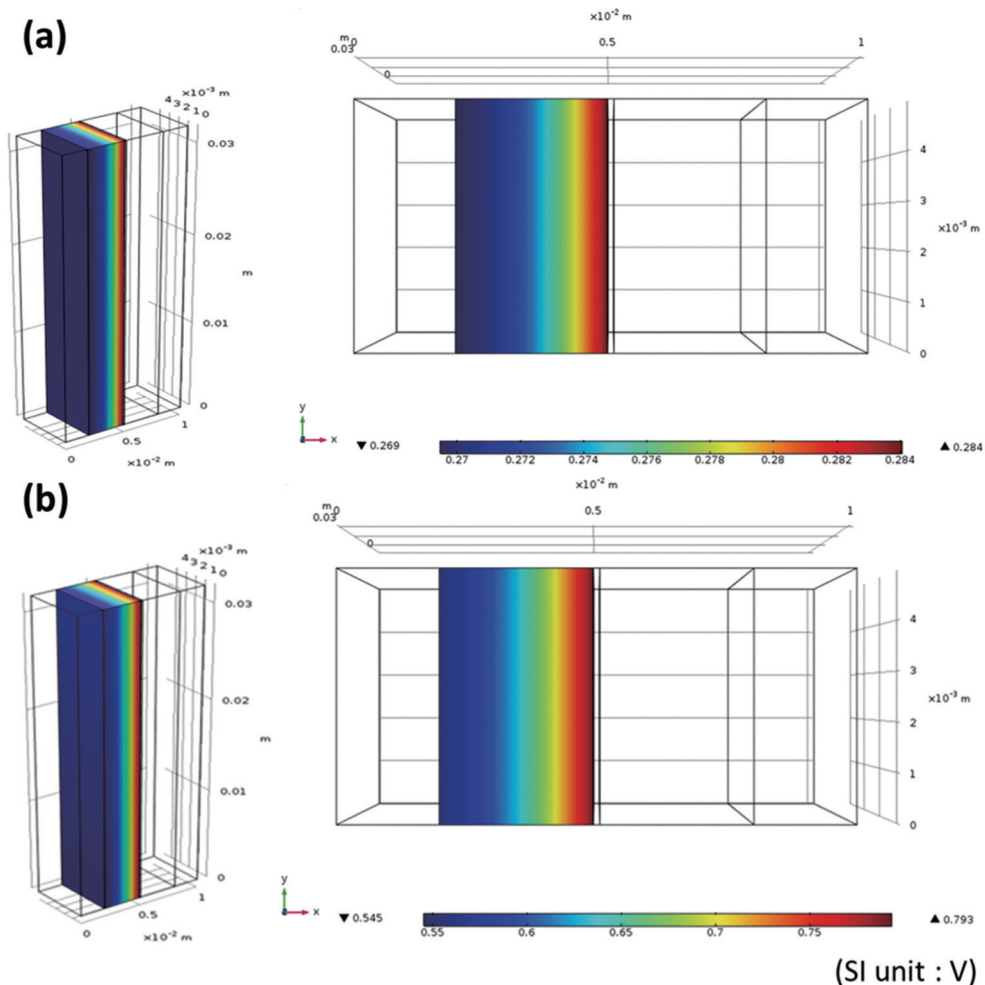


圖4 於SOC為(a) 20%與(b) 80%之負極電位分布(本研究繪製)

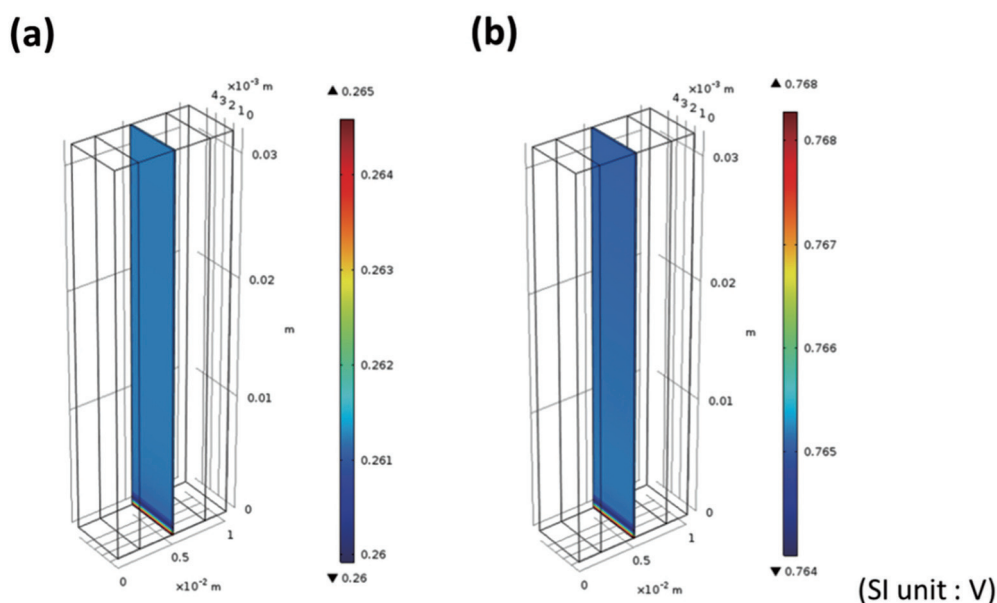


圖5 於SOC為(a) 20%與(b) 80%之隔離膜電位分布(本研究繪製)

提升，電流至隔離膜所致電位降有所上升，隔離膜於負極之電位降值約為0.025 V，合併考量隔離膜經正極反應提升電位，與電流流經隔離膜所致電壓損失，於隔離膜正負極兩側之電位差為1.085 V。

正極之電位分布，如圖6所示。由於正極反應速度較慢，相較於負極電壓分布，電壓分布較為平緩，隔離膜至正極集電板之電位差僅0.006 V。

3.3 鈦離子濃度分布與鈦離子交互混合效應

V^{2+} 濃度分布模擬結果，如圖7所示。無交互混和效應影響時，因輸液流場與電池反應，所致 V^{2+} 濃度分布之邊緣效應顯著，濃度集中於電解液出口處之集電板與隔離膜兩側。考量鈦離子通過隔離膜擴散至負極電解液之交互混合通量，於低SOC因正極 VO^{2+} 濃度較高，crossover效應顯著，離子擴散所致之 VO^{2+} 與 V^{2+} 反應為 V^{3+} ，於20% SOC， V^{2+} 濃度量值下降為無擴散混和效應之0.79倍，且 V^{2+} 進出口濃度差有所下降，濃度分布趨於平緩，邊界效應減退。隨著SOC增加至80%，正極之 VO^{2+} 濃度下降，此時 VO^{2+} 擴散通量較低，進而較不易影響

V^{2+} 濃度分布， V^{2+} 濃度量值降為無擴散混和效應之0.92倍。

分析 V^{3+} 濃度分布於交互混和效應之影響，如圖8所示。 V^{2+} 將離子擴散所致之 VO^{2+} 離子還原成 V^{3+} ，致使 V^{3+} 濃度分布均勻且整體量值提升。於20% SOC， V^{3+} 濃度量值上升為無擴散混和效應之1.03倍，SOC上升至80%時，因提高 V^{2+} 濃度，以利經離子擴散反應產生 V^{3+} ，提升 V^{3+} 濃度量值為無擴散混和效應之1.08倍。

分析 VO^{2+} 濃度分布於交互混和效應之影響，如圖9所示。 VO_2^+ 氧化因離子擴散所致之 V^{2+} 與 V^{3+} 離子，反應為 VO^{2+} ，致使提升整體 VO^{2+} 濃度，且幾乎消除不含交互混和時，離子分布之邊界現象。於20% SOC， VO^{2+} 濃度量值上升為無擴散混和效應之1.06倍，SOC上升至80%時，因提高 VO_2^+ 濃度，以利 VO^{2+} 經離子擴散反應產生，提升 VO^{2+} 濃度量值為無擴散混和效應之1.29倍。

分析 VO_2^+ 濃度分布於交互混和效應之影響，如圖10所示。在交互混和效應之影響下， VO_2^+ 與擴散所致之負極離子反應，另因crossover所致提升 VO^{2+} 濃度，亦使增加經電化學反應所致之 VO_2^+ 產率，兩種影響 VO_2^+ 濃度模式，使 VO_2^+ 濃度量值降低為無擴散混和效應之

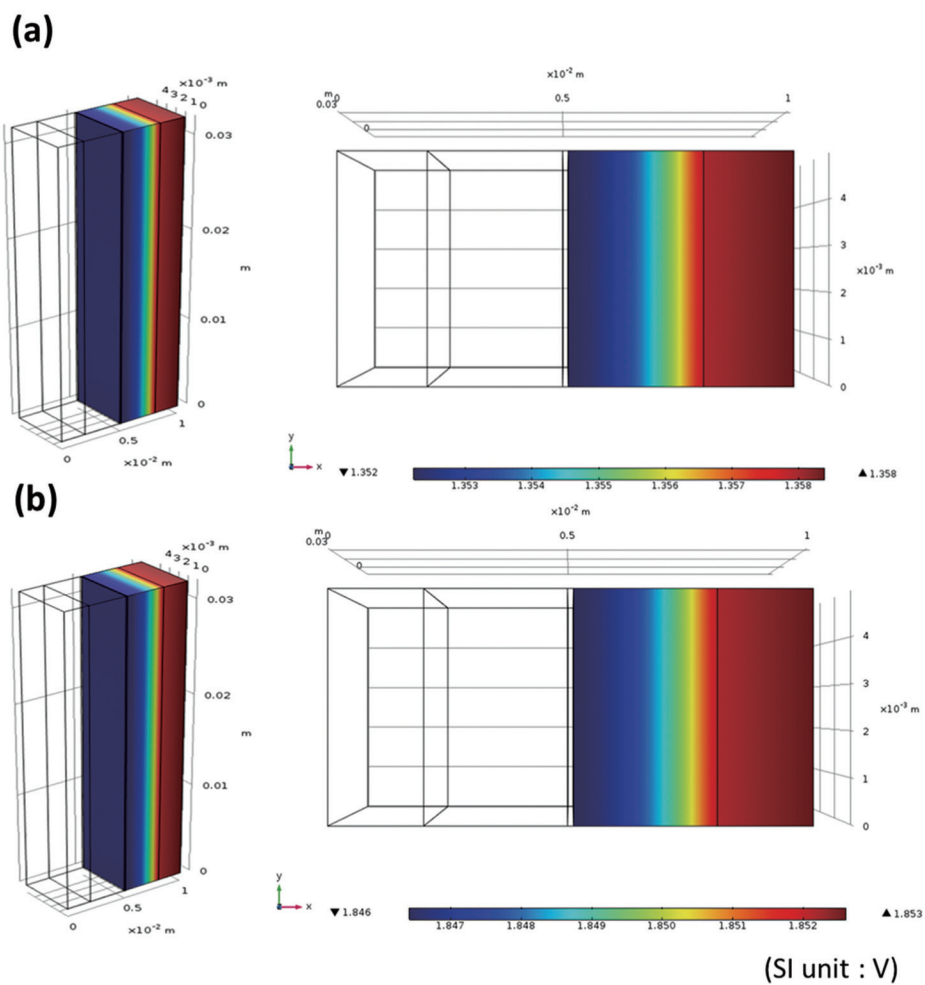
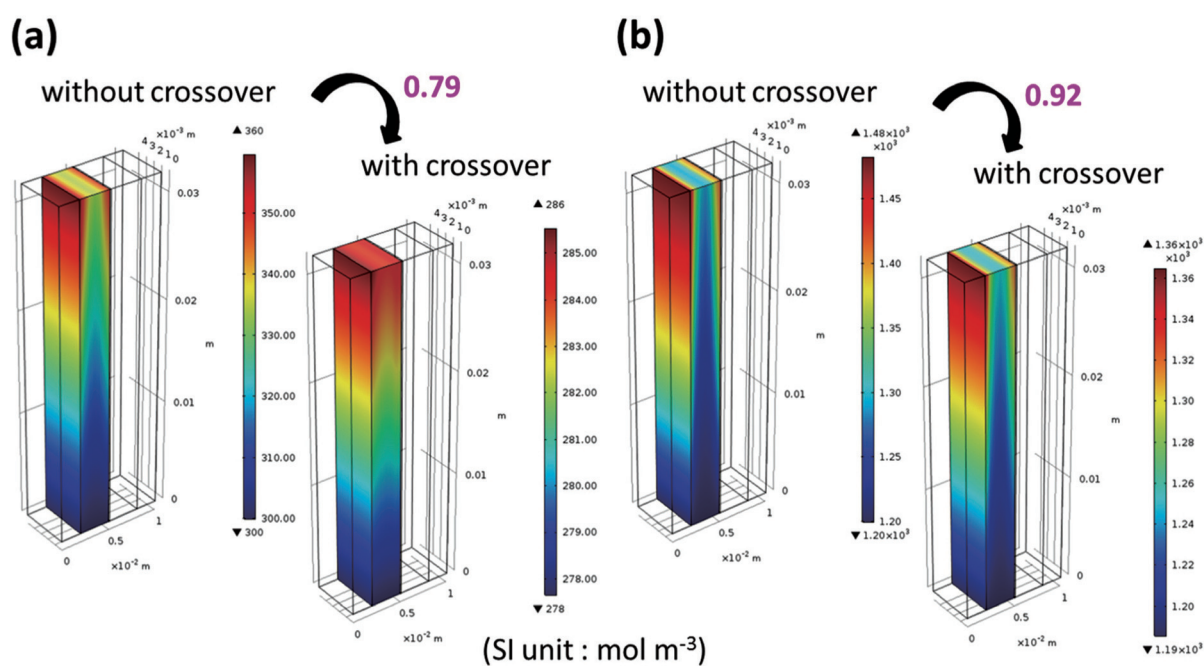
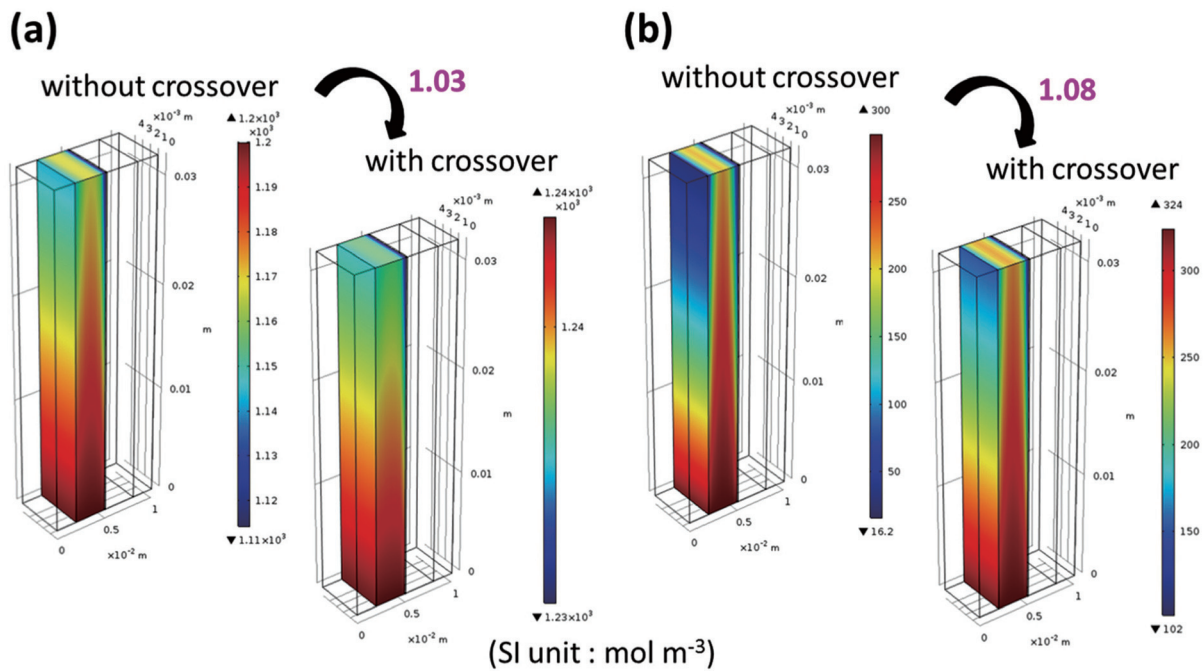
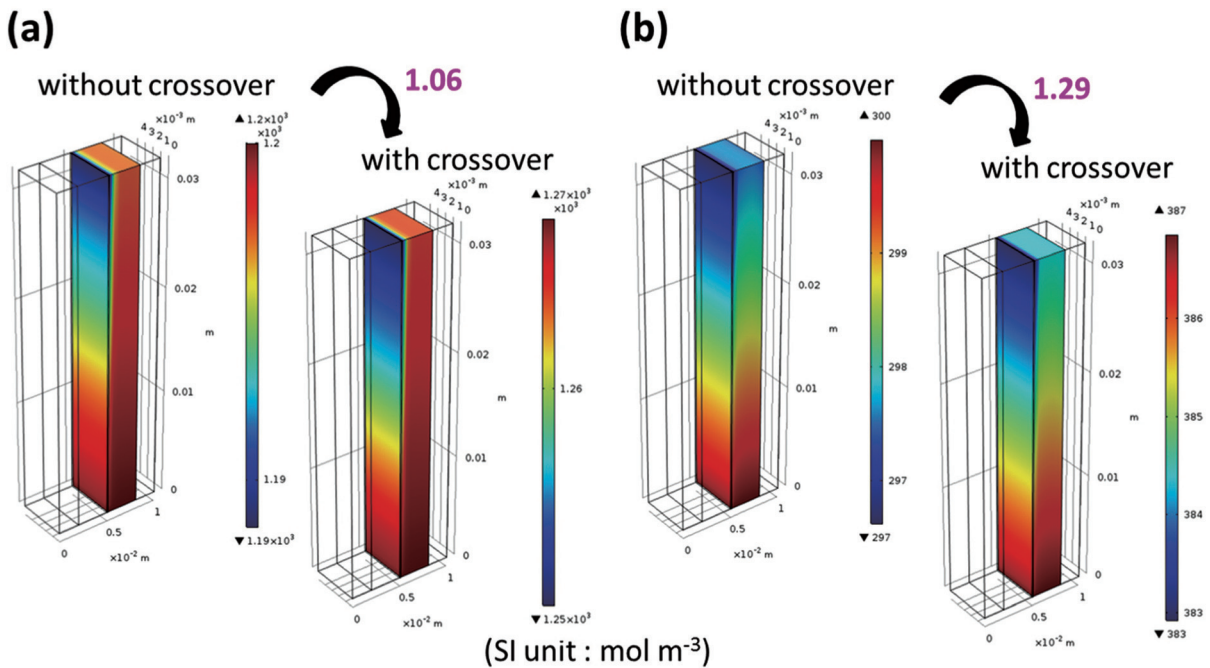


圖6 於SOC為(a) 20%與(b) 80%之正極電位分布(本研究繪製)

圖7 於SOC為(a) 20%與(b) 80%之V²⁺濃度分布模擬結果(本研究繪製)

圖8 於SOC為(a) 20%與(b) 80%之 V^{3+} 濃度分布模擬結果(本研究繪製)圖9 於SOC為(a) 20%與(b) 80%之 VO^{2+} 濃度分布模擬結果(本研究繪製)

0.998~0.999倍。因 VO_2^+ 擴散係數低， VO_2^+ 亦無法由負極離子擴散至正極氧化所致生成，濃度分布較為均勻，且正極反應速率較慢， VO_2^+ 進出口濃度僅差 3 mol m^{-3} 。

綜上模擬分析推論，於高SOC，crossover效應顯著，負極反應離子轉移至正極電解液之

通量明顯，使得正極電解液體積高於負極，以致VRFB液位不平衡。考量離子滲透壓平衡，計算正極平衡電解液體積為起始值之1.068倍，負極平衡電解液體積為起始值之0.932倍。相較19-cell之1 kW/5 kWh VRFB之正負極起始電解液皆為255 L，經運轉50次充放電循環後，正極

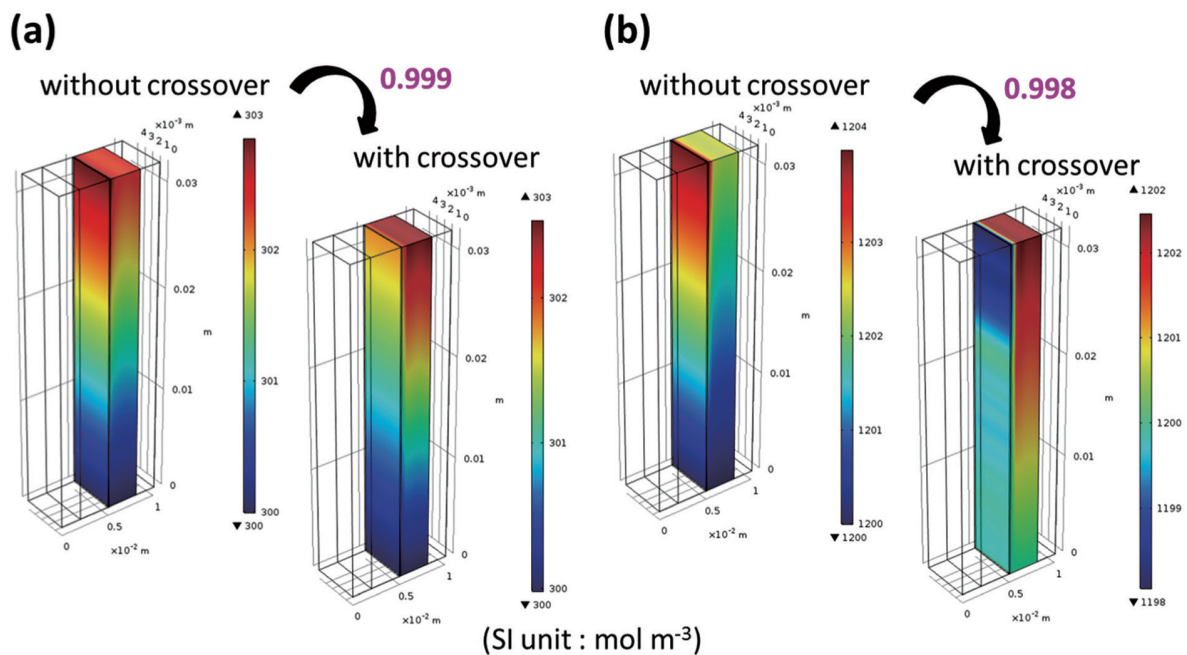


圖10 於SOC為(a) 20%與(b) 80%之 VO_2^+ 濃度分布模擬結果(本研究繪製)

平均電解液為273 L，提升至1.070倍，負極平均電解液為237 L，降為0.929倍，模擬值與kW級電池系統測試結果相當吻合。

4. 結 論

本研究開發數學模型，描述VRFB三維多孔電極之鈮離子交叉混和效應，對鈮離子濃度分布、充電電壓與離子交換膜電位之影響。多孔電極的電化學行為與過電位有關，以負極充電過電位值與SOC之立方關係，數學模擬計算電池表現。比較模擬結果與實驗之電池充電曲線，充電階段於10~80%之SOC，實驗電壓值相對於模擬值僅具0.324%誤差，兩者十分吻合，驗證模擬結果之優異擬真性。隨著SOC提升，電流至隔離膜所致電位降有所上升，隔離膜於負極之電位降值約為0.025 V，合併考量經正極反應提升電位，與電流流經隔離膜所致電壓損失，於隔離膜正負極兩側之電位差約為1.085 V。 VO_2^+ 與 VO_2^+ 轉移到負極時，立即被 V^{2+} 還原成 V^{3+} 。而 V^{2+} 與 V^{3+} 擴散到正極，則均被 VO_2^+ 氧化為 VO_2^+ 。較高SOC時，交叉混和效應顯著，進而改變電位與鈮離子濃度分布。於SOC為

80%， V^{3+} 與 VO_2^+ 濃度量值皆上升為無擴散混和效應之1.08與1.29倍，負極反應離子轉移至正極電解液之通量明顯，以致VRFB兩極電解液體積不平衡，正極電解液體積較高。本模型亦可應用於類似多孔電極反應，例如金屬沉積反應。未來國內智慧電網總體發展，透過示範場域建置儲能測試平台，導入研發自製全鈮液流電池儲能系統，搭配再生能源技術，達降低石化燃料使用比例及二氧化碳排放量，有效減緩溫室效應。

誌 謝

本研究計畫承蒙科技部提供研究經費，與陳崇憲博士技術指導，謹表誌謝。計畫編號：106-2221-E-002-172-MY2。

參考文獻

Bamgbopa, M. O., N. Pour, Y. Shao-Horn and S. Almheiri, 2017. Systematic selection of solvent mixtures for non-aqueous redox flow batteries - vanadium acetylacetonate as a

- model system, *Electrochimica Acta*, 223, p. 115-123.
- Bhattacharai, A., N. Wai, R. Schweiss, A. Whitehead, T. M. Lim and H. H. Hng, 2017. Advanced porous electrodes with flow channels for vanadium redox flow battery, *Journal of Power Sources*, 341, p. 83-90.
- Boettcher, P. A., E. Agar, C. R. Dennison and E. Caglan Kumbur, 2016. Modeling of ion crossover in vanadium redox flow batteries: a computationally-efficient lumped parameter approach for extended cycling, *Journal of The Electrochemical Society*, 163, p. A5244-A5252.
- Choi, C., S. Kim, R. Kim, Y. Choi, S. Kim, H. Jung, J. H. Yang and H. T. Kim, 2017. A review of vanadium electrolytes for vanadium redox flow batteries, *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 69, p. 263-274.
- COMSOL Multiphysics®, 2016. Comsol multiphysics 5.2a users guide.
- Dai, L., Y. Jiang, W. Meng, H. Zhou, L. Wang and Z. He, 2017. Improving the electrocatalytic performance of carbon nanotubes for $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ redox reaction by KOH activation, *Applied Surface Science*, 401, p. 106-113.
- Di Blasi, A., C. Busacca, O. Di Blasi, N. Briguglio, G. Squadrito and V. Antonucci, 2017. Synthesis of flexible electrodes based on electrospun carbon nanofibers with Mn_3O_4 nanoparticles for vanadium redox flow battery application, *Applied Energy*, 190, p. 165-171.
- Ding, C., X. Ni, X. Li, X. Xi, X. Han, X. Bao and H. Zhang, 2015. Effects of phosphate additives on the stability of positive electrolytes for vanadium flow batteries, *Electrochimica Acta*, 164, p. 307-314.
- Elgammal, R. A., Z. Tang, C. N. Sun, J. Lawton and Jr. T. A. Zawodzinski, 2017. Species uptake and mass transport in membranes for vanadium redox flow batteries, *Electrochimica Acta*, 237, p. 1-11.
- Gonzalez, Z., C. Flox, C. Blanco, M. Granda, J. R. Morante, R. Menendez and R. Santamaría, 2017. Outstanding electrochemical performance of a graphene-modified graphite felt for vanadium redox flow battery application, *Journal of Power Sources*, 338, p. 155-162.
- He, Z., L. Dai, S. Liu, L. Wang and C. Li, 2015. Mn_3O_4 anchored on carbon nanotubes as an electrode reaction catalyst of V(IV)/V(V) couple for vanadium redox flow batteries, *Electrochimica Acta*, 176, p. 1434-1440.
- He, Z., Y. Jiang, H. Zhou, G. Cheng, W. Meng, L. Wang and L. Dai, 2016. Graphite felt electrode modified by square wave potential pulse for vanadium redox flow battery, *International Journal of Energy Research*, 41, p. 439-447.
- Kabir, H., I. O. Gyan and I. F. Cheng, 2017. Electrochemical modification of a pyrolytic graphite sheet for improved negative electrode performance in the vanadium redox flow battery, *Journal of Power Sources*, 342, p. 31-37.
- Kabtanu, D. M., J. Y. Chen, Y. C. Chang and C. H. Wang, 2017. Water-activated graphite felt as a high-performance electrode for vanadium redox flow batteries, *Journal of Power Sources*, 341, p. 270-279.
- Ke, X., J. M. Prah, J. I. D. Alexander and R. F. Savinell, 2017. Mathematical modeling of electrolyte flow in a segment of flow channel over porous electrode layered system in vanadium flow battery with flow field design, *Electrochimica Acta*, 223, p. 124-134.
- Knehr, K. W., E. Agar, C. R. Dennison, R. Kalidindi and E. C. Kumbur, 2012. A

- Transient Vanadium Flow Battery Model Incorporating Vanadium Crossover and water Transport through the Membrane, *Journal of The Electrochemical Society*, 159, p. A1446-A1459.
- Li, W., J. Liu and C. Yan, 2011. Multi-walled carbon nanotubes used as an electrode reaction catalyst for $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ for a vanadium redox flow battery, *Carbon*, 49, p. 3463-3470.
- Luo, X., J. Wang, M. Dooner and J. Clarke, 2015. Overview of current development in electrical energy storage technologies and the application potential in power system operation, *Applied Energy*, 137, p. 511-536.
- Nam, S., D. Lee, D. G. Lee and J. Kim, 2017. Nano carbon/fluoroelastomer composite bipolar plate for a vanadium redox flow battery (VRFB), *Composite Structures*, 159, p. 220-227.
- Park, S., J. Shim, J. Yang, C. Jin, B. Lee, Y. Lee, K. Shin and J. Jeon, 2014. The influence of compressed carbon felt electrodes on the performance of a vanadium redox flow battery, *Electrochimica Acta*, 116, p. 447-452.
- Perry, M. L., R. M. Darling and R. Zaffou, 2013. High power density redox flow battery cells, *ECS Transactions*, 53, p. 7-16.
- Perry, M. L. and A. Z. Weber, 2016. Advanced redox-flow batteries: A perspective, *Journal of The Electrochemical Society*, 163, p. A5064-A5067.
- Pezeshki, A. M., R. L. Sacci, F. M. Delnick, D. S. Aaron and M. M. Mench, 2017. Elucidating effects of cell architecture electrode material, and solution composition on overpotentials in redox flow batteries, *Electrochimica Acta*, 229, p. 261-270.
- Pourcelly, G., A. Lindheimer, C. Gavach and H. D. Hurwitz, 1991. Electrical transport of sulphuric acid in nation perfluorosulphonic membranes, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, p. 97-113.
- Shah, A. A., R. Tangirala, R. Singh, R. G. A. Wills and F. C. Walsh, 2011. A dynamic unit cell model for the all-vanadium flow battery, *Journal of The Electrochemical Society*, 158, p. A671-A677.
- Shah, A. A., M. J. Watt-Smith and F. C. Walsh, 2008. A dynamic performance model for redox-flow batteries involving soluble species, *Electrochimica Acta*, 53, p.8087-8100.
- Soloveichik, G. L., 2015. Flow batteries: Current status and trends, *Chemical Reviews*, 115, p. 11533-11558.
- Verbrugge, M. W. and R. F. Hill, 1990. Ion and Solvent Transport in Ion-Exchange Membranes: II. A Radiotracer Study of the Sulfuric-Acid, Nation-117 System, *Journal of The Electrochemical Society*, 137, p. 893-899.
- Weber, A. Z., M. M. Mench, J. P. Meyers, P. N. Ross, J. T. Gostick and Q. Liu, 2011. Redox flow batteries: A review, *Journal of Applied Electrochemistry*, 41, p. 1137-1164.
- Xi, J., Z. Wu, X. Teng, Y. Zhao, L. Chen and X. Qiu, 2008. Self-assembled polyelectrolyte multilayer modified Nafion membrane with suppressed vanadium ion crossover for vanadium redox flow batteries, *Journal of Materials Chemistry*, 48, p. 24959-25506.
- Yamamura, T., N. Watanabe, T. Yano and Y. Shiokawa, 2005. Electron-Transfer Kinetics of $\text{Np}^{3+}/\text{Np}^{4+}$, $\text{NpO}_2^+/\text{NpO}_2^{2+}$, $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$, and $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ at Carbon Electrodes, *Journal of the Electrochemical Society*, 152, p. A830-836.

- Yang, Z., J. Zhang, M. C. W. Kintner-Meyer, X. Lu, D. Choi, J. P. Lemmon and J. Liu, 2011. Electrochemical energy storage for green grid, Chemical Reviews, 111, p. 3577-3613.
- You, D., H. Zhang and J. Chen, 2009. A simple model for the vanadium redox battery, Electrochimica Acta, 54, p. 6827-6836.
- Yu, V. and C. Dongmei, 2013. Dynamic Model of a Vanadium Redox Flow Battery for System Performance Control, Journal of Solar Energy Engineering, 136, 021005-7 pages.

The Study of System Simulation for Vanadium Redox Flow Batteries

Yi-Sin Chou^{1*} Shi-Chern Yen²

ABSTRACT

Vanadium redox flow battery (VRFB) is a promising electrical energy storage device, particularly for use with intermittent-type renewable energies. In this study, a 3D isothermal model for VRFB is developed. The redox reactions in a porous electrode are formulated. The simulation is performed for the state of charge, battery voltage and the ion diffusion phenomenon. The simulated battery charging curve is compared with the experimental results within the SOC range of 10~80% with 0.324% errors with respect to the predicted values. The numerical result is validated against the experiment data. The potential difference is about 1.085 V across the ion-exchange membrane. The simulation results indicate that the vanadium ion cross-mixing effect is significant at higher SOC. With vanadium crossover effects, the concentration of V(III) and V(IV) ions are increased to 1.08 and 1.29 times at 80% SOC. The crossover flux of the negative electrode reactive ions transfer to the positive electrode electrolyte is remarkable. It's useful to estimate the electrolyte volume change after long term cycling.

Keywords: Vanadium Redox Flow Battery, Crossover Flux, Potential Distribution, Vanadium Ion Concentration Distribution.

¹ Associate Researcher, Chemical Engineering Division, Institute of Nuclear Energy Research.

² Professor, Department of Chemical Engineering, National Taiwan University.

* Corresponding Author, Phone: +886-3-4711400#5425, E-mail: yschou@iner.gov.tw

Received Date: May 28, 2019

Revised Date: July 8, 2019

Accepted Date: August 14, 2019