

減緩全鈳液流電池儲能容量衰退的產業專利技術 分析和未來發展

張慧良^{1*} 許寧逸² 胡譯心³ 鄒函文⁴ 莊鈺德⁵

摘要

相對於鋰離子電池(LiB)，全鈳液流電池(VRFB)的電容量衰退嚴重，若是作為線上備援待機(Hot Standby)儲放電模式，尚有循環泵等輔助電力耗能，相對自耗電更為嚴重。文獻所載175 kW/350 kWh電廠測試，熱待機電能耗漏率高達7.1%/hr，相當於每23分鐘就漏掉一戶人家一天的用電量，無怪乎商用全鈳液流電池通常運轉在持續充放電循環不停歇模式；即若如此，全鈳液流電池的產業應用，仍必須建立抑制電容量衰退的相關技術，如本文所整理的各專利。文內按著各專利發明的時間序，記述技術進步的歷程，挈綱挈領概括主題專利的現貌，提供欲精研者的入門途徑。唯盱衡綠能電網的未來儲能需求，至少10至100小時儲能容量，而且應包含待機備援模式，全鈳液流電池的後續研發方向，應規劃減少循環泵待機耗能與電解液穿膜漏電等相關配合作為。

關鍵詞：儲能容量掉落，電池自放電，電能耗弱，全鈳液流電池，儲能容量，待機備援模式

1. 前言

液流電池將電能儲存在電解液裡，藉著增加電解液儲存桶的容量，就可以增加儲能容量，是未來電網儲能最具展望的化學儲能電池。鐵-鈦、鐵-鉻、鋅-錳等類液流電池，因陰陽兩側不同電解液穿透隔離膜造成交叉汙染，已經不若全鈳液流電池(Vanadium Redox Flow Battery, VRFB)為眾所看好未來電網的儲能電池；然而，雖然陰陽兩側同為鈳電解液，但是兩側不同價數的鈳電解液，仍會穿透隔離膜，造成當量不平衡、電解液品質劣化、儲能容量下降等現象，是VRFB產業應用必須克服的技

術。由於全鈳液流電池的電解液在充電/放電時的擴散滲透方向相反，可藉由充放電持續往返，部分抵銷其劣化的效應，如圖1(a), (b) (Schafner *et al.*, 2018)，故而在實務應用或文獻數據上，全鈳液流電池常以持續來回不停歇充放電的方式運轉，呈現其較佳的效能，如圖1(c),(d) (Schafner *et al.*, 2018)，或如其他文獻例如Zhang *et al.* (2017)、Bhattarai *et al.* (2018)、Jirabovornwisut and Arpornwichanop (2019)、Jiang *et al.* (2016)；若一旦全鈳液流電池停止充電或放電運轉，在該停歇現象發生時，隔離膜兩側電解液，當即發生更多電解液穿透隔離膜的情形，失去部分抵銷機制而擴大其劣化的效

¹核能研究所化學組 研究員

²核研所化學組 副研究員

³核研所化學組 薦任技術員

⁴核研所化學組 助理研究員

⁵核研所化學組 研究助理

*通訊作者電話: 03-4711400#5322, E-mail: hlchang@iner.gov.tw

收到日期: 2019年10月29日

修正日期: 2020年06月09日

接受日期: 2020年07月08日

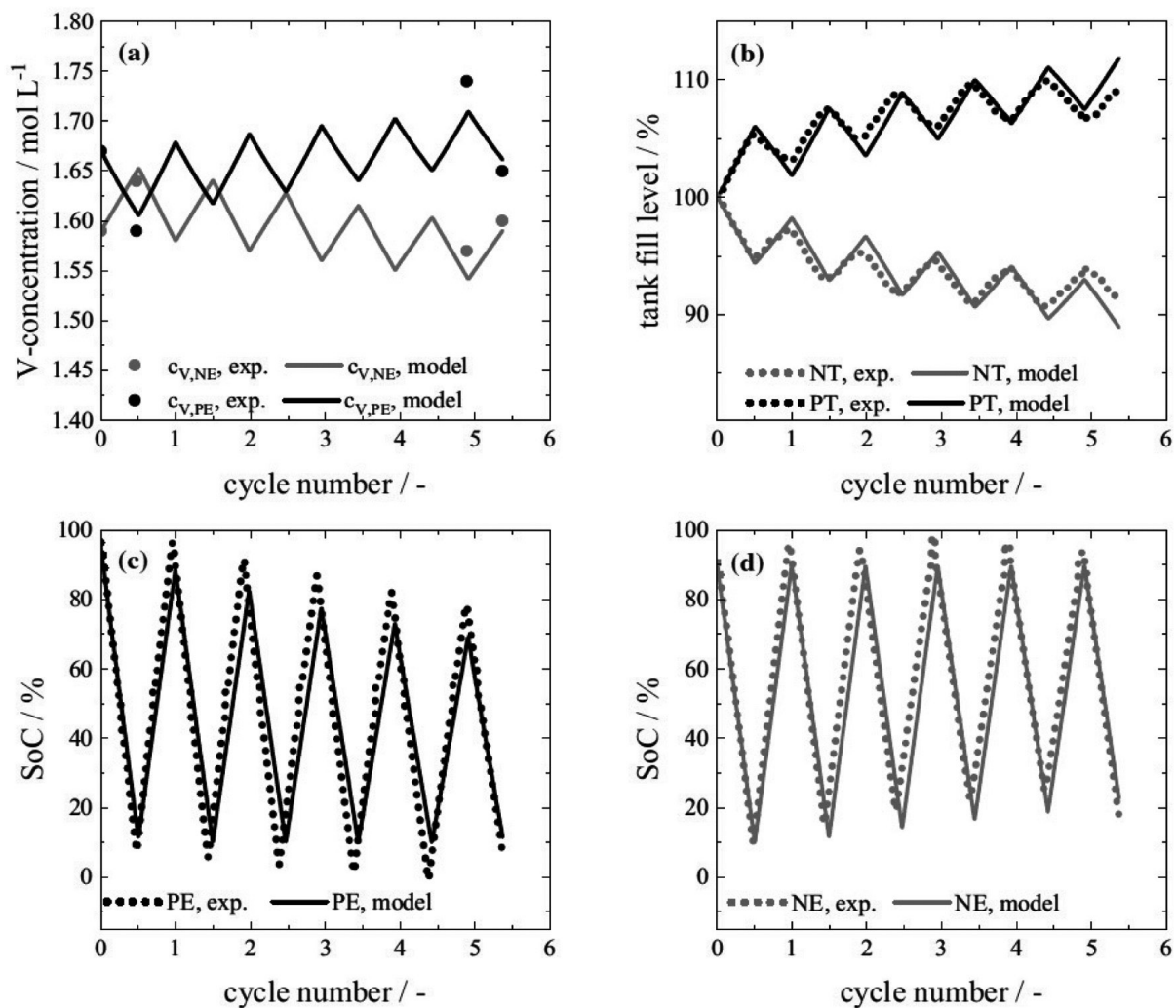


圖1 全鈳液流電池正負兩極的鈳電解液濃度在充電/放電時的擴滲方向相反，藉由充放電持續往返，可部分抵銷其擴滲效應(a) (b)；以持續來回不停歇充放電運轉方式的電容量(SoC, System on a Chip)變化(c) (d) (Schafner *et al.*, 2018)

應，停歇時間愈久，電解液穿膜而劣化情形越嚴重。

本篇首先列舉文獻數據，佐證說明VRFB在待機模式的嚴重儲能容量耗損，並以文獻數據相對比較鋰離子電池(LiB)與全鈳液流電池(VRFB)在待機自漏電與週期循環充放電時電容量衰退率的情形，再帶出VRFB產業界在減抑VRFB電容量衰退的專利技術，提供有興趣的讀者參考，尤有更進需要者可參考拙著技術報告文本(張慧良等，2019)。如何減抑全鈳液流電池儲能容量衰退技術，已成為VRFB產業競爭的重要關鍵，建議政府在鼓勵綠能政策上更多給予贊助支持。

另，鑑於美國能源部(Department of Energy, DOE)的ARPA-E獎助計畫，近來所公布DAYS (Duration Addition to electricitY Storage)獎助方案之規範，儲能容量的需求時間已提升為10小時至100小時，其中第二型儲能模式，且為停歇待機模式。如本文要旨之一，停歇待機模式是VRFB的弱項，未來全鈳液流電池的研發方向，勢必考慮搭配停歇待機運轉模式的相關技術，相關剖析雖有整理並已上傳至能源局能源知識庫(張慧良，2019)，在此借文提出，籲請有司注意。

2. VRFB嚴重的自耗(漏)電率

2.1 線上待機模式—23分鐘漏掉平均每戶家庭一天的用電量

中國大陸黑龍江電廠的一座175 kW/350 kWh全鈦液流電池系統，特地為檢測線上待機(Hot standby)的自耗能漏電情形進行檢測，其測試報告(Chen *et al.*, 2016)顯示這座175 kW/350 kWh全鈦液流電池系統充飽電(電容量狀態，State of Capacity)，SoC = 100%)以後進行線上待機(Hot standby)測試，電容量的損失率竟然高達每小時7.1%， $350 \text{ kWh} \times 7.1\%/\text{時} = 24.9 \text{ 度電}/\text{時}$ (原圖摘錄及標註說明，如圖2與圖3)；根據台灣電力公司資料107年度我國(臺灣)平均每戶每月用電量為292度電(台電公司，2019)，平均每戶家庭一天的用電量為 $292 \text{ 度電} \div 30 \text{ 天} = 9.7 \text{ 度電}/\text{戶}/\text{天}$ ，該全鈦液流電池系統23分鐘漏掉

量計算為 $24.9 \text{ 度電}/\text{時} \times (\text{時}/60 \text{ 分}) \times 23.4 \text{ 分} = 9.7 \text{ 度電}$ 。這樣一座175 kW/350 kWh全鈦液流電池系統本當可提供全戶約一個多月的電池系統，如果當作線上待機電池系統，只不到半天就全然失效了。

Chen *et al.* (2016)探討VRFB在開路電壓情況下的電容量衰退情形，分別量測5 kW/2.5 kWh液流電池機組(由1.25 kW*4顆，2串2並聯組成)與100 kW/100 kWh液流電池機組(由10 kW*10顆，5串2並聯組成)兩套VRFB機組，在電池開路無負載，且液泵及輔助控制用電皆不使用電池電力(改用外接市電)的電容量衰退率，測試結果前者經過25.3小時，後者經過52.5小時，分別機組的OCV (Open Circuit Voltage)都掉到低限值(表示電池所蓄電容量已耗盡)，原圖摘錄及標註說明，如圖3。該研究報告表示電容量衰退率，與電池機組的串並聯設計，關聯性不明顯，卻與電池的隔離膜總面積，成明顯

Model I. The auxiliary system of VRFB is powered by the power grid.

Model II. The auxiliary system of VRFB is powered by VRFB system.

TABLE III. SELF-DISCHARGE RATE OF THE VRFB AT DIFFERENT SOC.

	Time	SOC (%)	ΔSOC (%/h)
High SOC	6:50:00	100.0	7.1
	8:15:42	88.9	
Middle SOC	8:59:06	54.2	6.4
	11:17:21	46.2	

hot standby for 73 hours

$\Delta \text{SOC} = 0.59\%/\text{h}$ of the mode I.

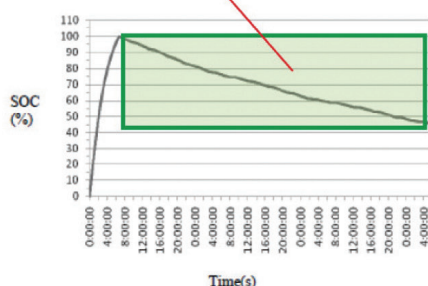


Figure 2. Management Model I, SOC Self-discharge Curve.

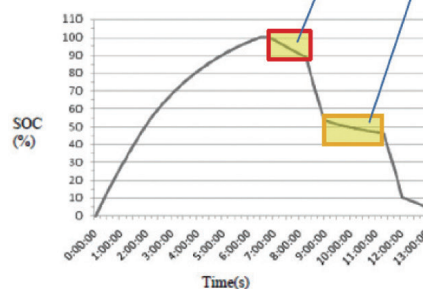


Figure 3. Management Model II, SOC Self-discharge Curve.

資料整理: INER/VRFB group/hlc

TABLE I. SPECIFICATIONS OF VRFBs.(各型受測機組規格)

Parameter		Specification		
		Object I	Object II	Object III
Rated Power (kW)		5	100	175
Rated Capacity (kWh)		2.5	100	350
Stacks	Number of Stack	4	10	24
	Number of Cells/stack	15	40	38
	Power of Stack	1.25	10	7.5
	Topology of Stack	2 series and 2parallels	5 series and 2parallels	3 series and 8parallels

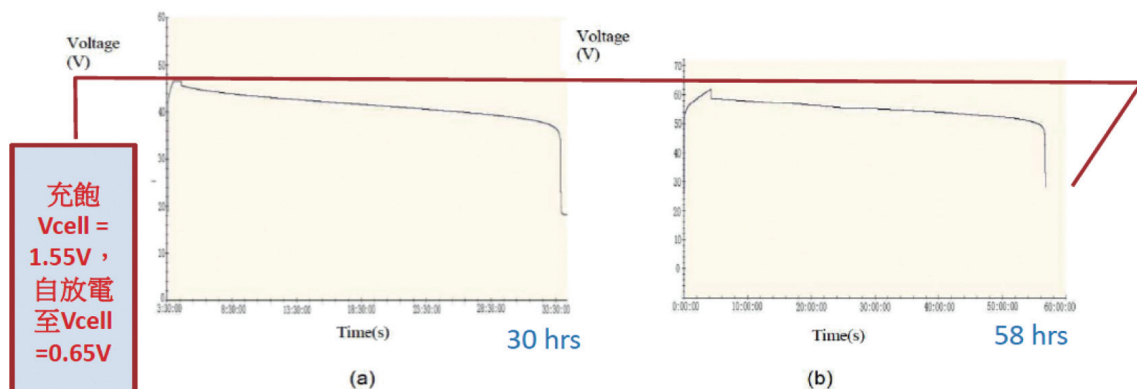


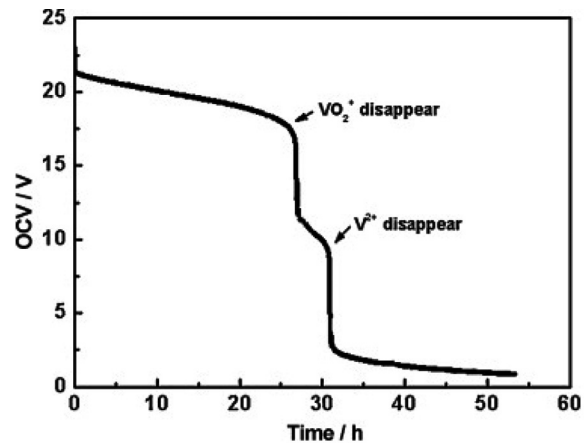
Figure 1. Voltage curve of open circuit of self-discharge of electric piles of VRFB, a) 1.25 kW, b) 10 kW.

圖3 電池規格與實驗測試圖(Chen *et al.*, 2016)

的正比關係；該關係就是每平方公分膜面積的電容量衰退率為 $2.1\sim 2.2 \text{ mW/cm}^2$ ；由於VRFB電池內的隔離膜總面積恰與機組功率成正比，且得出開路電壓條件下(電池無負載)，電容量衰退率相當於電池額定儲電容量的 $2.3\%\sim 2.4\%$ 。

同樣在開路電壓情況下的另一實驗測試(Sun *et al.*, 2010)測量kW級VRFB機組的電容量衰退率，如圖4，結果經過25小時在開路無負載，且液泵及輔助控制用電皆不使用電池電力(改用外接市電)情況下，開路電壓由最初的 23.25 V (儲電量 65%)，掉到 15 V ，正極的儲能電解液(五價釩)已完全耗罄，到30小時負極的儲能電解液(二價釩)也完全消失，推定電容量衰退率嚴重，且肇因是電解液穿越隔離膜，造成既存電容量耗盡。

不僅在商用kW級VRFB機組的電容量衰退率呈現如上的劣勢，在實驗室裡的VRFB單電池實驗，也有類似嚴重自耗(漏)電率的發表，

圖4 VRFB待機自放電時間與開路電壓下降實測曲線圖(Sun *et al.*, 2010)

Rudolph *et al.* (2013)在VRFB單電池電池開路無用電，且泵及輔助控制用電皆不計入的情形下，經35小時之停放，電池電容量由 83% 跌落為 47% 。

2.2 VRFB持續(不停歇)週期性充放電運轉模式的電容量衰退

前述文獻述明VRFB電池在停歇待機或開路閒置時的電容量衰退情形，產業上較佳的應用方式，就是使VRFB經常保持週期性充放電連續運轉模式，藉由充放電持續往返，電解液因充電/放電擴散滲透方向相反，可部分抵銷其劣化的效應，那麼持續運轉週期性充放電模式的電容量衰退情形又是如何呢？

Park *et al.* (2016)測定持續運轉週期性充放電模式的電容量衰退情形(原圖翻印如圖5)，顯示初期的電容量衰退很快，前60週期，平均每週期下降0.55%(也就是1.5天，掉落33%)；後段940週期則電容量的下降變慢，總和共1,000週期(耗時25天)平均下降率為0.054%/cycle，25天

合計，共掉落54%；電容量剩餘46%。

3. VRFB與LiB電容量衰退的比較

3.1 停歇待機模式比較

在停歇待機模式，電池的電容量為該電池100%充飽電時所具有的電容量為基準，隨著待機停滯的時間，本身電池餘留的電容量逐漸衰退，單位時間裏電池的電容量衰退的百分比，稱為電容量衰退率。

鋰離子電池(LiB)電容量衰退率，以Eduardo *et al.* (2018)數據為參考，數據發生範圍為80~480天，原著平均電容量衰退率為 $\leq 2.5\%$ /月(相當於0.0035%/hr)，轉譯各個數據

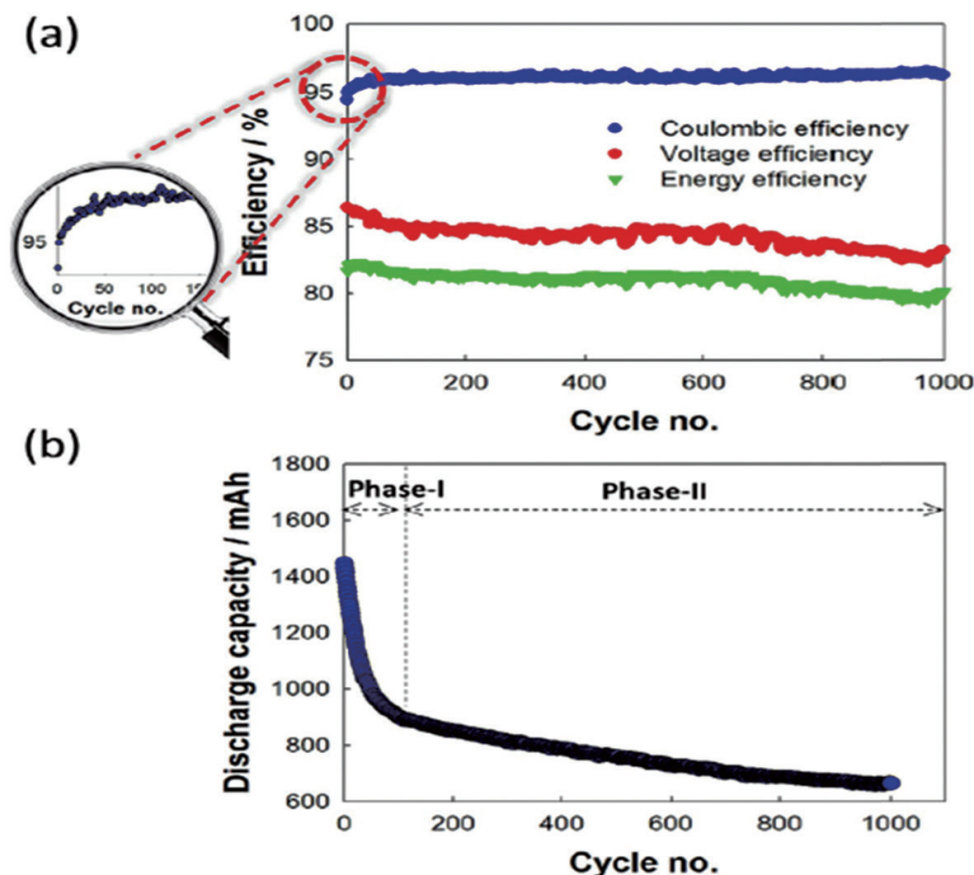


Figure 1. (a) Coulombic, voltage, and energy efficiencies and (b) discharge capacity variation versus cycle number during long-term operation of a VRB with a single flow cell.

圖5 持續運轉週期性充放電模式的電容量衰退實測曲線圖(Park *et al.*, 2016)

點位置製圖，如圖6，由於LiB的數據與VRFB的數據有數量級別的差異，乃改為全對數圖繪製；全鈦液流電池(VRFB)電容量衰退率，以Chen *et al.* (2016)黑龍江電廠測試案為參考案例，亦即VRFB在充飽電時(SoC = 100%)開始待機，經1h:25m:42s，SoC下降為88.9%，電容量衰退率為7.1%/hr，在半充飽電時(SoC = 54.2%)開始待機，經2h:18m:15s，SoC下降為46.2%，電容量衰退率為6.4%/hr。

鋰離子電池與全鈦液流電池自漏電率比較(如圖6)，顯示VRFB電容量衰退速率比LiB快三個數量級(約2,000倍以上)。造成VRFB相較於LiB嚴重的電容量衰退的主要原因，是VRFB本身需要提供能量給電解液驅動泵及其輔助控制電力，才能使電池系統持續在待機運轉狀態(電解液不流入，電力無法供應，無法隨時待命啟動)，而LiB待機時並無類似需提供外用的能量耗損，只要外電低於LiB電壓，就可及時反向提供電力；LiB的電容量衰退主要是在電池內部的自放電(Self-discharge)或容量衰弱(Capacity fading)現象(Eduardo *et al.*, 2018)。

VRFB待機時，泵及其輔助控制電力之

耗能，應屬於電池系統本身的自我能耗(self-discharge)，占其待機總耗能的百分比，可由外電提供其待機時泵及其輔助控制所需電力量測得知，Chen *et al.* (2016)發表在外電提供待機泵及其周邊環境感測所需電力情況下，以開路電壓法量測待機電能衰退為電堆額定功率的2.3%~2.4%；以SoC方法量測(即併同儲液槽容量因素一體考量)，其電能衰退率為0.59%/hr，亦即泵及其周邊環境感測用電，約占總電容量耗落的 $[(6.4\sim 7.1) - 0.59] \div (6.4\sim 7.1) = \sim 91\%$ 。如何減少這部分的自我能耗，主力應是改善電解液驅動泵及其輔助控制所需電力，將是VRFB在停歇待機模式下，能更經濟有效的應用到綠能風、光電儲能的主要角力場所。

如果將前述這VRFB約91%的自我能耗，類比於LiB的自放電(Self-discharge)現象，那其餘的9%電容量衰退，應可類比於LiB的電容量衰退的儲電能容耗弱(capacity fading)現象，其中在隔離膜兩側的電解液內各成分物(溶質、溶劑、各種離子等等)穿越隔離膜造成的電解液不平衡現象，咸信是造成儲電能容耗弱(capacity fading)的最大因素；目前對於「電解

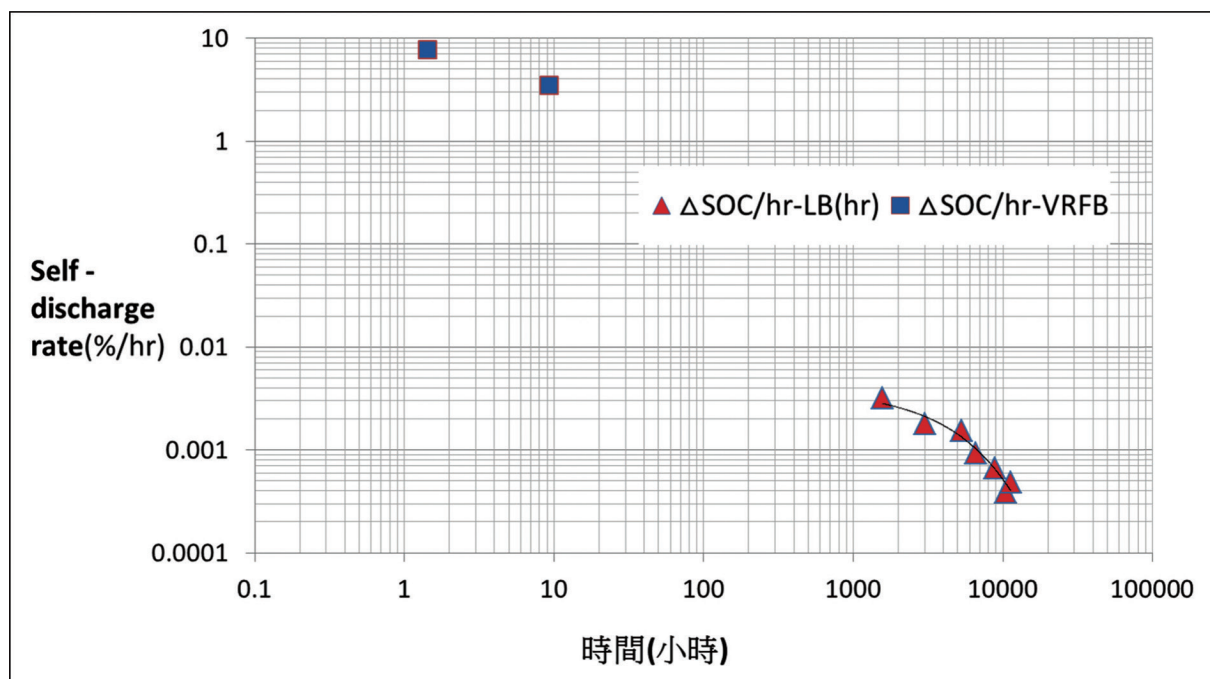


圖6 鋰離子電池與全鈦液流電池自漏電率比較(Eduardo *et al.*, 2018, Chen *et al.*, 2016)

液不平衡現象」探討的文獻，大都依附在持續週期性充放電模式，對於停歇待機模式能容耗弱(capacity fading)的電解液不平衡現象，卻少有著墨；畢竟，持續週期性充放電模式是現今VRFB的主力應用模式。若是隔離膜兩側的電解液不平衡現象，引發儲電能容耗弱(capacity fading)的問題，在持續週期性充放電模式下，可以有所突破，適當解決，再轉置應用到，解決停歇待機模式下，占比9%權重的電容量衰退，配合已改善電解液驅動泵及其輔助控制所需電力，占比91%權重的自我能耗(Self-discharge)，則VRFB停歇待機運轉模式或UPS(Uninterruptible Power System)運轉模式將後市可期。

3.2 持續週期性充放電模式比較

持續週期性充放電模式，主要是模擬電池應用時的儲電/放電、再儲電/再放電等往復現象，並忽略在儲/放之間有停歇期間、或未盡充飽電就放電、或放電仍未完就又开始充電、或交互穿插的實務現象；持續週期性充放電模式的電容量衰退實驗數據，係以第一次出現的最高電容量為基準，爾後各週期能產出的電容量

相對於初始最高電容量所損失的電容量，為其在該週期數之電容量衰退值(Capacity Loss)；為了專注在解決電容量衰退問題，避免周邊因素干擾，在VRFB持續週期性充放電的實驗數據，若非特別加註，其驅動泵及輔助控制所需電力概為外部接電，自首次最高電容量基值至各次電容量測值皆統一不列為電容量衰退的自我能耗評估項目。

筆者轉置Park *et al.* (2016)的全鈎液流電池電容量衰退數據與Zhang *et al.* (2000)的鋰離子電池電容量衰退數據，繪製如圖7，為全鈎液流電池與鋰離子電池電容量衰退的比較。結果顯示VRFB電容量衰退速率相較於LiB顯著嚴重，約僅50週期，VRFB電容量即已衰退到LiB最終汰役的程度。VRFB在初期(約60週期，曲線轉折之前)電容量掉快速衰退，衰退速率比LiB明顯嚴重，約為2.4倍 $((1400 - 1000) / (1400 - 1230) = 2.4)$ ，顯示VRFB在持續週期性充放電模式相較於LiB也有嚴重電容量快速耗弱的本質，且VRFB至終電容量衰退量的現象都相較於LiB為多。

按Zhang *et al.* (2000)論述，LiB的電容量衰退機制，源自於正極或負極的介面電阻增加；

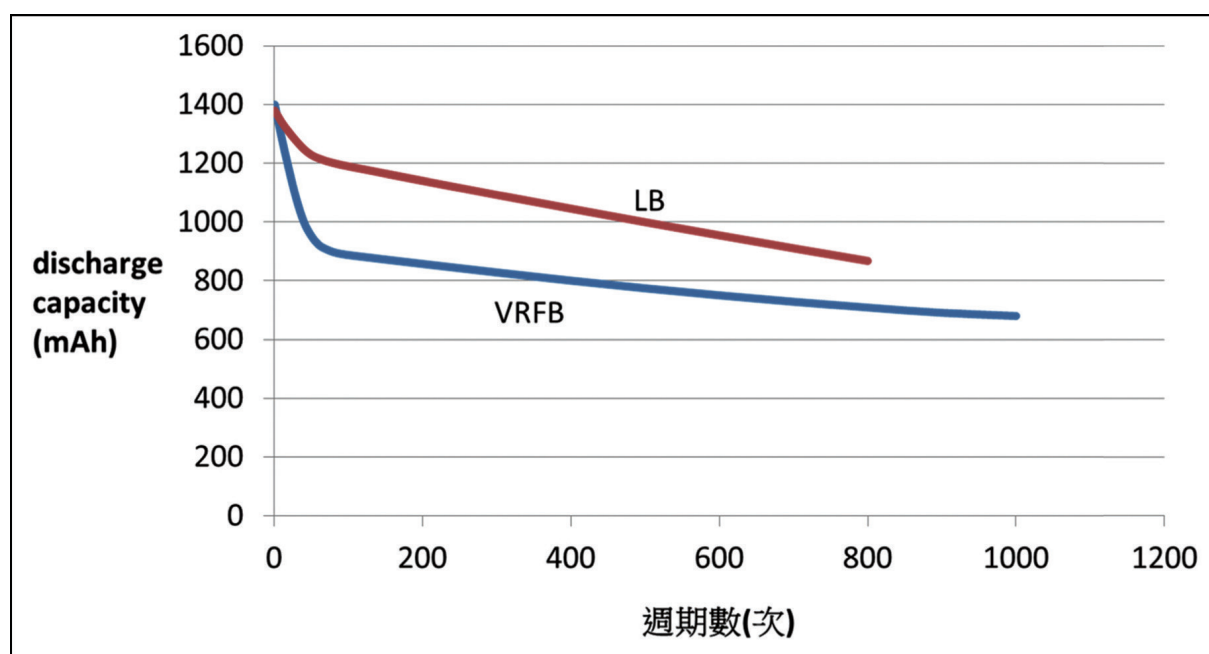


圖7 鋰離子電池與全鈎液流電池電容量衰退率比較(本研究繪製)

VRFB的電容量衰退機制，咸信源自於隔離膜兩側電解液穿越隔離膜造成的電解液不平衡現象。兩者在電池再回充電力的儲能作業，皆無法再回復原有的儲能容量。

就以上兩種運轉模式(停歇式與連續式)的比較，VRFB比起LiB都呈現嚴重電容量快速耗弱的本質，是VRFB產業應積極面對的議題。當前產業界已擁有那些專利技術，解決問題的對策如何，以下是研蒐所得的專利技術。

4. 減抑VRFB電容量衰退的產業專利技術

VRFB經歷數十年的發展，企業界針對前述VRFB在持續運轉週期性充放電模式下電容量衰退的劣勢，隨著時間遞延已經陸續個自開發諸多專利對應技術，在緩解VRFB電容量衰退與電解質劣化方面各有其企業長項，此攸關全釩液流電池經濟效益的關鍵專利技術，按著專利發明提出的時間，記述技術進步的歷程，然而部分技術根源雷同者，仍歸併於同一文節內。介紹如下：

4.1 “漲槽注回跌槽”方法：(US 6,764,789 B1同族系列專利)

Sumitomo Electric Industries Ltd (2004)早於1999-09-27，JP11-273343註冊，並PCT/JP2000/006439登記之同族專利，名稱：Redox flow battery，登記多國專利如下：EP1143546B1、DE60043290D1、AU773230B2、DK1143546T3、PT1143546E、AT448582T、ES2335570T3；US專利現今依然維持有效，但將於2020-09-20屆期。其主要創新發明，要言之，就是使液流電池電解槽液增多的電解液回注到電解槽液減少的槽內，藉以減抑液流電池性能劣化；在此，為了方便標註辨識，簡稱為“漲槽注回跌槽”方法。

這項現今看來常識平凡的概念，卻也是改善液流電池性能，增長使用效期的重要發明。

也是當今許多衍伸專利技術的基礎專利；幸是此專利即將於2020年到期，否則不免要先支基礎專利的授權費，才得使用後續衍伸技術。

4.2 “聯通管”相關衍伸技術專利

自從Sumitomo Electric Industries Ltd (2004)“漲槽注回跌槽”方法達到減抑液流電池性能劣化的功效，“聯通管”已然成為VRFB必要的設置項目。“聯通管”本身是否可以專利，則有專利要件中，不具新穎性的爭議，於是在產業競爭的專利布局中，出現“聯通管”相關的衍伸技術專利，如下：

4.2.1 “聯通管長徑比 ≥ 10 ”(WO2011050507A1同族系列專利)

北京普能世紀科技有限公司(2011)於2009-10-29，申請大陸專利CN 200910210176，並PCT/CN2009/001434登記同族專利，名稱：Redox flow battery and method for continually operating the redox flow battery for a long time，登記多國專利如下：CN102055000B (2015-04-22獲證)、US20110300417A1、JP2012502445A、MX2012005017A、CA2779800A1、RU2012121261A、EP2339682A4 (已撤案)、KR20120099025A；CN專利現今依然維持有效。其主要創新發明，要言之，就是正極電解液槽與負極電解液槽之間設管聯通，且聯通管的長徑比 ≥ 10 ，藉以減抑液流電池內釩離子的濃度差，避免RFB性能劣化；在此簡稱為“聯通管長徑比 ≥ 10 ”。

此項專利涵蓋且影響甚廣；由於聯通管為平衡電解液常用的方法，即使如上篇Sumitomo專利，也一定存在正負兩儲存槽間的聯通管，其功效可以常理預期；依照本案專利權所請求範圍(聯通管長徑比 ≥ 10)，則只要有用上聯通管，很難避開聯通管長徑比 ≥ 10 的專利請求範圍，因此各國專利權爭議很大，纏訟近20年，只有大陸CN102055000B於2015-04-22頒授給證，其餘多國仍登載為pending，歐盟專利申請

登載為withdrawn。

4.2.2 “聯通管抑制電容量衰退法” (JP2003303611A日本專利)

住友電氣工業株式會社(2003)與關西電力株式會社早於2002-04-10，JP2002108507A註冊登記，名稱：レドックスフロー電池の運転方法(Operating method of redox flow battery)，2003-10-24公開JP2003303611A，雖然該專利申請案迄今依然懸宕(Application status is Pending)，然其主要訴求，就是利用聯通管使正極電解液槽與負極電解液槽之電解液得到平衡，藉以抑制液流電池除電容量劣化；此簡稱為“聯通管電解液平衡法”。此專利技術與上篇北京普能世紀科技有限公司專利技術頗類似。相信也是促成北京普能世紀科技有限公司申請各國專利處處制肘的原因之一。

4.3 電解液體積平衡調控於“負陰濃高法”(US9966626B2同族系列專利)

南韓OCI有限公司(2018)於2014-02-20，KR2015/001580註冊，並登記WO/2015/126131之國際專利優先權註冊，名稱REDOX FLOW BATTERY，登記多國專利如下：CN106030884A、US9966626B2、KR101558079B1、EP3109933A4。其主要創新發明，要言之，就是使液流電池負極電解液內的陰離子總濃度高於正極電解液內的陰離子總濃度而且兩側電解液體積差 $\leq 10\%$ ，由此電池電解液中水的傳遞與電解液體積變化得到控制；簡稱為“電解液體積平衡調控_負陰濃高法”。

4.4 電解液添加劑法：

此一族類的技術，主要出現在大陸的專利，因各機構所申領的都屬添加劑的專利技術，共同收錄此節下，又因各專利的添加劑類屬紛雜，難以簡要統整，讀者宜詳閱其專意要

項之文字說明，在此僅依編序概述，分別記述如下

4.4.1 “電解液添加劑法-1”(CN103367785B同族系列專利)

大連融科儲能技術發展有限公司(2013)於2013-07-17，CN201310301519.9A註冊，並登記WO2015007204A1之國際專利優先權註冊，名稱一種全鈳液流電池及其運行方式，登記多國專利如下：JP6231202B2、AU2014292587B2、CN103367785B、EP3024080A4。其主要創新發明，要言之，就是“使液流電池正極電解液與負極電解液中總鈳比例始終保持為正極：負極為1:1.5~1:1.2，且正極電解液與負極電解液中均含有添加劑，添加劑的濃度為0.01 mol/L~0.5 mol/L，其中，所述添加劑選自硫酸、硫酸鹽、磷酸、磷酸鹽、焦磷酸鹽、多聚磷酸鹽中的至少一種。”

4.4.2 “電解液添加劑法-2”(CN106876814A)

中國科學院大連化學物理研究所(2017a)於2015-12-13，CN201510927447.8A註冊，2017-06-20公開CN201510927447.8A之中國專利，名稱一種全鈳液流電池容量恢復方法，並未登記其他國家專利，其主要創新發明，按其專利範圍，共一個獨立專利項，3個附屬項。

4.4.3 “電解液添加劑法-3”(CN106876767A)

中國科學院大連化學物理研究所(2017b)於2015-12-13，CN201510927528.8A註冊，2017-06-20公開CN106876767A之中國專利，名稱一種含添加劑的全鈳液流電池正極電解液，並未登記其他國家專利，其主要創新發明，按其專利範圍，共一個獨立專利項，4個附屬項。

4.4.4 “電解液添加劑法-4”(CN106505234B)

中國科學院大連化學物理研究所(2019)於2015-09-08, CN201510566022.9A註冊, 2019-03-12公告獲證CN106505234B之中國專利, 名稱一種含矽的雜多酸的全鈳液流電池正極電解液, 並未登記其他國家專利, 其主要創新發明, 要言之, 就是在正極電解液中加入含矽的雜多酸的添加劑。

4.4.5 “電解液添加劑法-5”(CN 103035963B 中國專利(電解液添加劑法-5))

中國科學院金屬研究所(2016)於2012-12-14註冊, 並於2016-01-20公告獲證, 名稱一種原位恢復電池容量的方法, 通過在正極電解液中添加適當比例的有機-無機還原劑, 解決電池運行中的容量衰減的問題, 實現電池電解液重複利用和回收; 使長期充放電使用後、容量衰減的鈳電池正極電解液為原料, 在其中添加有機、無機或其複合還原劑, 與正極電解液中的五價鈳離子發生還原反應, 使五價鈳離子還原為四價鈳離子, 恢復電池容量。此發明並未登記其他國家專利。

4.5 “電池框架使電解液量平衡法”(JP2002237323A日本專利)

日本住友電氣工業株式會社(2002)與日本關西電力株式會社於2001-02-09, JP2001034388A註冊, 2002-08-23公開JP2002237323A, 並於2019-05-30登記為“Application status is Pending”之日本國專利申請案, 註冊名稱“セルフフレーム及びレドックスフロー電池(Cell frame and redox flow battery)”, 並未登記他國專利。

其主要創新發明, 要言之, 就是提供一種能夠在不使用連通管的情況下, 仍能幾乎均勻地保持正極和負極電解液液體的電池框架, 並提供做為氧化還原液流電池使用的電池框架。

就是將電池框架上具有用於正極電解液的歧管和用於負極電解液的歧管的兩套歧管經由

連通孔相連接。使電解液在經由滲透壓等發生電解液穿過隔離膜滲透轉移的液體, 能再經由連通孔縫隙回流, 從電解液增加的液體此側移動至電解液減少的另側。由此, 可以使原本將是非均勻液體量的正負極電解液返回到電解液體量幾乎相等的狀態。

此一創新專利技術方法, 簡稱為“電池框架使電解液量平衡法”。

此法, 巧妙的避開中國註冊WO2011050507A1聯通管專利的挾制, 且無需外加電解槽間的連通裝置, 將聰明的設計做在電池框架, 自動完成, 其代表圖說, 可參閱原文公開專利。

4.6 電解液“體積比例調控法”(CN 104518228A)

中國科學院大連化學物理研究所(2015)於2013-09-29, 申請大陸專利註冊CN201310454929, 名稱“一種全鈳氧化還原液流電池調節方法”, 2015-04-15公開CN104518228A, 並未登記他國專利。此一專利技術方法, 簡稱為“電解液體積比例調控法”。

此發明的全鈳氧化還原液流電池調節方法, 概言之, 當電池隔膜為陽離子交換膜時, 在電池運行前, 加入正極電解液儲罐中的正極電解液和加入負極電解液儲罐中的負極電解液的體積比為1/1.2~1/5之間; 當電池隔膜為陰離子交換膜時, 在電池運行前, 加入正極電解液儲罐中的正極電解液和加入負極電解液儲罐中的負極電解液的體積比為5/1~1.5/1之間。這種調節方法可以在電池長期運行時, 有效的提高電池的電解液利用率, 降低電池成本, 提高了電池的效率。

4.7 “虹吸調控法”(CN104143650A)

中國科學院大連化學物理研究所(2014)於2013-05-09, 申請大陸專利註冊CN201310169717, 名稱“一種氧化還原液流電池及其應用”, 2014-11-12公開CN104143650A, 並未登記他國專利。此一專利技術方法, 簡稱為“虹

吸調控法”。

此發明的全鈳氧化還原液流電池調節方法，概言之，在正極電解液儲罐和負極電解液儲罐之間通過兩端開口、內部充滿電解液，等效直徑在0.1 mm~8 mm之間，個數不小於1根的導管相連通，導管的兩端分別位於正極電解液儲罐和負極電解液儲罐的電解液液面之下，導管中的一部分處於正極電解液儲罐和負極電解液儲罐的電解液液面之上。充滿電解液的導管於正極電解液儲罐和負極電解液儲罐間構成虹吸結構，保持正、負極電解液儲罐內的電解液時時連通。故而，可以有效延緩因離子和水的遷移造成的正負極兩側電解液的失衡，抑制容量衰減。

此一“虹吸調控法”中國專利，尚發生相同技術內文類似卻由不同公司提出的撞衫事件，除前述由中國科學院大連化學物理研究所於2013-05-09提出申請之CN104143650A外，分別還有2015-12-13青島祥智電子技術有限公司提出CN106876764A (青島祥智電子技術有限公司，2017a)與2016-09-28青島東浩軟件科技有限公司也提出CN107871883A兩申請案(青島東浩軟件科技有限公司，2018)。

4.8 電解液“體積濃度調控兼具電池框架連通孔綜合法”(US 20160006054A1美國專利)

UNIENERGY TECHNOLOGIES LLC (2016)於2014-07-07，US14/793,711註冊，同時國際合作專利登記PCT/US2015/039445，2016-01-07公開US20160006054A1，2016-01-14，國際合作專利公開WO2016007555A1，並於2018-04-05美國專利登記為“Application status is Pending”之專利申請案，美國專利註冊名稱“Single capacity balancing in a redox flow battery”，國際合作專利註冊名稱“Systems and methods in a redox flow battery”，但除美國專利註冊登記外，並未再登記他國專利申請案。

其主要創新發明，概要言之，是一種操作全鈳氧化還原液流電池的方法，包括提供全鈳氧化還原液流電池，其包括含有一定體積陽極電解液的陽極電解液儲罐和含有一定體積陰極電解液的陰極電解液儲罐。與陽極電解液和陰極電解液儲罐流體連通的電化學電池；和陽極電解液與陰極電解液之間的鈳濃度比的預定範圍，將一定量的陰極電解液從陰極電解液儲罐輸送到陽極電解液儲罐，或從陽極電解液儲罐到陰極電解液儲罐的一定量陽極電解液，以將鈳濃度的比率恢復到預定範圍。全鈳氧化還原液流電池系統包括用於在陽極電解液和陰極電解液儲罐之間轉移陽極電解液和陰極電解液的裝置，以保持陽極電解液和陰極電解液之間的鈳濃度比的預定範圍。就是將電池框架上具有用於正極電解液的歧管和用於負極電解液的歧管的兩套歧管經由連通孔相連接。使電解液在經由滲透壓等發生電解液穿過隔離膜滲透轉移的液體，能再經由連通孔縫隙回流，從電解液增加的液體此側移動至電解液減少的另側。由此，可以使原本將是非均勻液體量的正負極電解液返回到電解液體量幾乎相等的狀態。

此一創新專利技術方法，簡稱為“電解液體積濃度調控兼具電池框架連通孔綜合法”。

4.9 “瞬時平均氧化態電解液調控法”(US9853310B2同族系列專利)

United Technologies Corp (2017)於2013-12-23，PCT/US2013/077456註冊，2016-10-27公開US20160315339A1，並於2017-12-26獲證US9853310B2，名稱“Distribution of electrolytes in a flow battery”，另登記其他多國專利包括：EP3087628A4、JP6271742B2。

其主要創新發明，要言之，就是提供一種液流電池中電解質流動分配的方法，利用鑑別電解質之瞬時平均氧化態，及瞬時平均氧化態與瞬時最佳放電容量的既存關係，調整正負極電解液的瞬時最佳莫耳比與體積比，藉以達成最佳放電容量之成效。此一創新專利技術

方法，簡稱為“瞬時平均氧化態電解液調控法”。

4.10 “正極高鈳濃度法”(CN106876763A)

青島祥智電子技術有限公司(2017b)於2015-12-13，申請大陸專利 CN201510923780.1A，並於2017-06-20公開CN106876763A，專利名稱：一種全鈳液流電池，無登記其他國家之專利申請。其主要創新發明，概言之，就是在全鈳液流電池，正極電解液與負極電解液中的總鈳量相同，且正極電解液中鈳離子濃度為負極電解液中鈳離子濃度的1.1~1.5倍。提供的全鈳液流電池在迴圈過程中的容量衰減得到較大改善。

實驗對照例的電池經過300次充放電循環後，放電容量降低50%，而實施例的電池經過300次充放電循環實驗，其放電容量降低40%，相比對比例的容量衰減程度少10%，改善了電池循環過程中的容量衰減。

4.11 “介面控制參數操作法”(US8277964B2同族系列專利)

JD Holding Inc (2012)於2004-01-15，申請美國專利US53666204P，名稱：System and method for optimizing efficiency and power output from a vanadium redox battery energy storage system (使鈳氧還電池能源儲存系統的功率輸出和效能最佳化的系統和方法)，並於2005-07-21公開US20050158614A1，2012-10-02獲准US8277964B2，多國同族專利如下：US9853306B2、WO2006076059A2、JP5065909B2、BRPI0518493A2、AU2005324449B2、EP1844519B1、CA2585515A1、TW200635172A。

專利創新發明，簡要言之，就是能源儲存系統，包括鈳氧還電池，具有一控制系統介面以使其性能和效率最佳化。該控制系統可計算最佳泵速度、電解質溫度範圍、以及充電速率和放電速率。該控制系統可指示該鈳氧還電池

根據所給予的參數操作。該控制系統可進一步計算該鈳氧還電池的最佳溫度範圍以及充電速率和放電速率。可藉此自動化控制系統增強效能，兼獲減抑液流電池儲放電容量劣化效能；簡稱為“介面控制參數操作法”。

4.12 “再平衡系統方法”(US20130316199A1同族系列專利)

IMERGY POWER SYSTEMS Inc, Deeya Energy Inc (2013)於2012-05-25，申請美國專利US201261651943P，並於2013-11-28公開US20130316199A1，名稱：Electrochemical balance in a vanadium flow battery並登記多國專利如下：WO2013177414A1、CN104471772A、EP2856549A4、JP2015522913A、ZA201408989B、HK1208960A1。

本專利創新發明，簡要言之，就是使鈳化學的液流電池系統，藉由“再平衡系統”調節存儲電解液存儲槽中的電解液，使之由正負不平衡成為再平衡的方法。簡稱為“再平衡系統方法”。

本發明提供了使用鈳化學的液流電池系統。該液流電池系統包含層疊體、用於電解液的存儲槽、和連接為校正電解液氧化態的“再平衡系統”。再平衡系統連接為調節存儲在上述多個電解液存儲槽中的電解液，將在液流電池系統中的負不平衡和正不平衡，執行再平衡的方法。

4.13 “多階系統調控法”(WO2017/156679A1同族系列專利)

大連融科儲能技術發展有限公司(2017a)於2016-03-14，登記PCT專利PCT/CN2016/076289，並於2017-09-21公開WO2017156679A1，2019-04-25公開美國專利US20190123369A1，同族專利名稱：Adjustment and control method for flow battery and adjustment and control system thereof, and flow battery (液流電池調控方法及其調控系統、液流電池)。

該專利所述調控方法，為一種多階系統調控方法，包括如下步驟：獲得液流電池當前的電解液容量衰減率(A1)；將液流電池當前的電解液容量衰減率與第一預設衰減率、第二預設衰減率進行比較(A2)；當液流電池當前的電解液容量衰減率高於第一預設衰減率且低於第二預設衰減率時，調節正極電解液和負極電解液的液面高度，使得正極電解液與負極電解液之間的液位差小於預設值、正極電解液中的總鈳量與負極電解液中的總鈳量的比值保持在第一預設比例範圍、或者正極電解液中的鈳離子濃度與負極電解液中的鈳離子濃度的比值保持在第二預設比例範圍(A3)。該技術方案能夠有效提高液流電池容量保持能力，實現液流電池容量和性能長時間保持穩定。在此簡稱為“多階系統調控法”。

4.13.1 “多階系統調控法--參數確定之一”(CN107204480A)

另可為襄助上一篇“多階系統調控法”，大連融科儲能技術發展有限公司(2017b)於2016-03-14同日提出CN201610144561.8，2017-09-26公開號CN107204480A，名稱：“液流電池電解液參數確定方法及其系統、液流電池”，其中主要參數為液流電池當前的電解液溫度、SOC、充電功率或放電功率、以及電解液容量衰減率；調控參數包括正極電解液和負極電解液之間的體積差，電解液流量，確保液流電池在最優條件下持續運行，滿足液流電池的流量需求，實現迴圈泵功耗的降低。

4.13.2 “多階系統調控法--參數確定之2”(CN106198453A)

相同情況可為襄助前一篇“多階系統調控法”，清華大學深圳研究生院(2016)於2016-08-254提出CN201610717156.0A，2016-12-07公開號CN106198453A，名稱：“一種全鈳液流電池正副反應比例的線上檢測方法和裝置”，其中線上檢測主要參數為全鈳液流電池正副反應

比例。該線上檢測方法根據流入電極反應區進液口的電解液的第一充電狀態、電極反應區出液口流出的電解液的第二充電狀態，確定兩個充電狀態的差別(ΔSOC)的實測值；並據此來確定鈳電池電極的正、副反應的比例。該發明能夠高速、原位、線上地檢測鈳電池的實際反應速率和副反應速率的比例，給研究鈳電池的容量衰減和性能衰減機理提供了有力工具。

4.14 “負電解質失衡的再平衡系統操作法”(US8993183B2同族系列專利)

EnerVault Co.(US) (2015)於2012-12-31，申請美國專利US201261747491P，並於2014-07-03公開WO2014105851A1登記同族專利，名稱：Operating a redox flow battery with a negative electrolyte imbalance (在負電解質失衡下操作氧化還原流體電池組)，登記多國專利如下：US8993183B2、CN105027342A、EP2939302A1、KR20150103198A。

本專利，簡要言之，就是液流電池在負半電池中的負電解質液體的帶電反應物質量大於正半電池中正電解質液體的帶電反應物質時，經由再平衡系統主動建立負失衡可能涉及檢測負性小於所需臨界值的失衡。簡稱為“負電解質失衡的再平衡系統操作法”。

4.15 “共混均分模組法”(CN107425212A中國專利)

中國東方電氣集團有限公司(2017)於2017-04-25，申請大陸專利CN201710279255.XA，並於2017-12-01公開CN107425212A，專利名稱：液流電池系統及液流電池容量再平衡的方法，未登記其他國家專利。

其主要創新發明的“液流電池系統及液流電池容量再平衡的方法”，概要言之，就是該液流電池系統除了習知應包括的液流電池單元、正極電解液儲罐和負極電解液儲罐之外，系統另外還包括共混均分模組，共混均分模組

包括：電解液共混單元，分別與正極出口、負極出口、正極電解液儲罐的入口和負極電解液儲罐的入口連通，用於將正極電解液儲罐中的電解液和負極電解液儲罐中的電解液共混；電解液均分單元，分別與正極電解液儲罐的出口、負極電解液儲罐的出口、正極入口和負極入口連通，用於將正極電解液儲罐中的電解液和負極電解液儲罐中的電解液均分。通過對正負極電解液進行共混和均分處理，解決了正負極電解液鈳離子總量失衡造成的容量衰減問題和水遷移造成的電解液體積失衡問題。簡稱為“共混均分模組法”。

4.16 聯通管“水交換部件法”(CN 106229536A)

中國東方電氣集團有限公司(2016)於2016-08-31，申請大陸專利CN201610795605.3A，並於2016-12-14公開CN106229536A，專利名稱：電解液平衡裝置及具有其的液流電池，未登記其他國家專利。

其主要創新發明，概要言之，就是提出一種電解液平衡裝置，該平衡裝置包括：連通管路，用於安裝在液流電池的第一儲液罐和第二儲液罐之間以連通第一儲液罐和第二儲液罐；水交換部件，設置在連通管路內，用於連通第一儲液罐和第二儲液罐內的水分並隔離第一儲液罐和第二儲液罐內的電解液離子；應用該電解液平衡裝置，可以防止液流電池在長期使用過程中由於水遷移而導致正、負極電解液的體積逐漸失衡，解決了現有技術中的全鈳氧化還原液流電池在長期運行過程中電解液失衡而導致電池性能衰減的問題。簡稱為“連通管水交換部件法”。

4.17 “含Sn電催化劑負電極法”(CN106328975A)

攀鋼集團攀枝花鋼鐵研究院有限公司(2017a)於2016-11-11，申請大陸專利CN201610992633.4A，並於2017-01-11公開

CN106328975A，專利名稱：一種全鈳氧化還原液流電池，未登記其他國家專利。

其主要創新發明，概要言之，就是提出含Sn電催化劑負電極，該負電極包括碳素材料基體和結合在碳素材料表面的含Sn電催化劑，所述負極電解液包括：1.0 mol/L~1.8 mol/L的鈳離子、2.0 mol/L~5.0 mol/L的硫酸、0.01 mol/L~0.3 mol/L的Sn的磷酸鹽。通過在碳素基體表面結合含Sn的電催化劑，使其具有高的催化活性，提高電極材料對V(III)/V(II)電對反應的電催化活性，降低電化學極化，提高電池的電壓效率和能量效率；本發明通過向電解液中引入含Sn離子，使得鈳電池電解液的電化學活性提高，並減小鈳電池的容量衰減，在大電流密度條件下充放電時電解液的利用率，同時提高了鈳電池的能量效率。簡稱為“含Sn電催化劑負電極法”。

4.18 “含Sn負極電解液法”(CN 106299437A1中國專利)

攀鋼集團攀枝花鋼鐵研究院有限公司(2017b)於2016-11-11，申請大陸專利CN201610997451.6A，並於2017-01-04公開CN106299437A，專利名稱：鈳電池及其負極電解液以及提高其電化學活性的方法，未登記其他國家專利。

其主要創新發明，概要言之，就是以含Sn負極電解液提高鈳電池電化學活性的方法。所述方法通過向鈳電池負極電解液中加入Sn的磷酸鹽，得到電化學活性提高的鈳電池負極電解液。所述鈳電池負極電解液包括：1.0 mol/L~1.8 mol/L的鈳離子、2.0 mol/L~5.0 mol/L的硫酸、0.01 mol/L~0.3 mol/L的Sn的磷酸鹽。所述鈳電池，包括正極、負極、正極電解液、負極電解液、隔膜，所述負極電解液為根據此發明的鈳電池負極電解液。此發明可提高鈳電池電解液的電化學活性，提高在大電流密度條件下充放電時電解液的利用率，同時提高了鈳電池的能量效率和減小了電池容量衰減，可以延長

了鈳電池運行壽命。簡稱為“含Sn負極電解液法”。

4.19 專利階梯圖

為瞭解決VRFB電容量快速掉落問題，以上專利，主要專注於減緩電解液劣化技術方法，其他例如新電解液更換技術，劣化後的電解液復原技術，阻鈳性隔離膜技術，隔離膜/零配件維保更新技術，並未搜入。

減緩電解液劣化方法的專利技術，全球重要VRFB產業的Key players，如日本住友、大陸融科、普能、大連化物、VRB、JD holding、OCI、IMERGY、UTC、UET、東方、攀鋼…等等，都有投入，顯示此一關節在產業競爭上的重要性。筆者將所搜納的專利大致歸類如圖8，供參考。

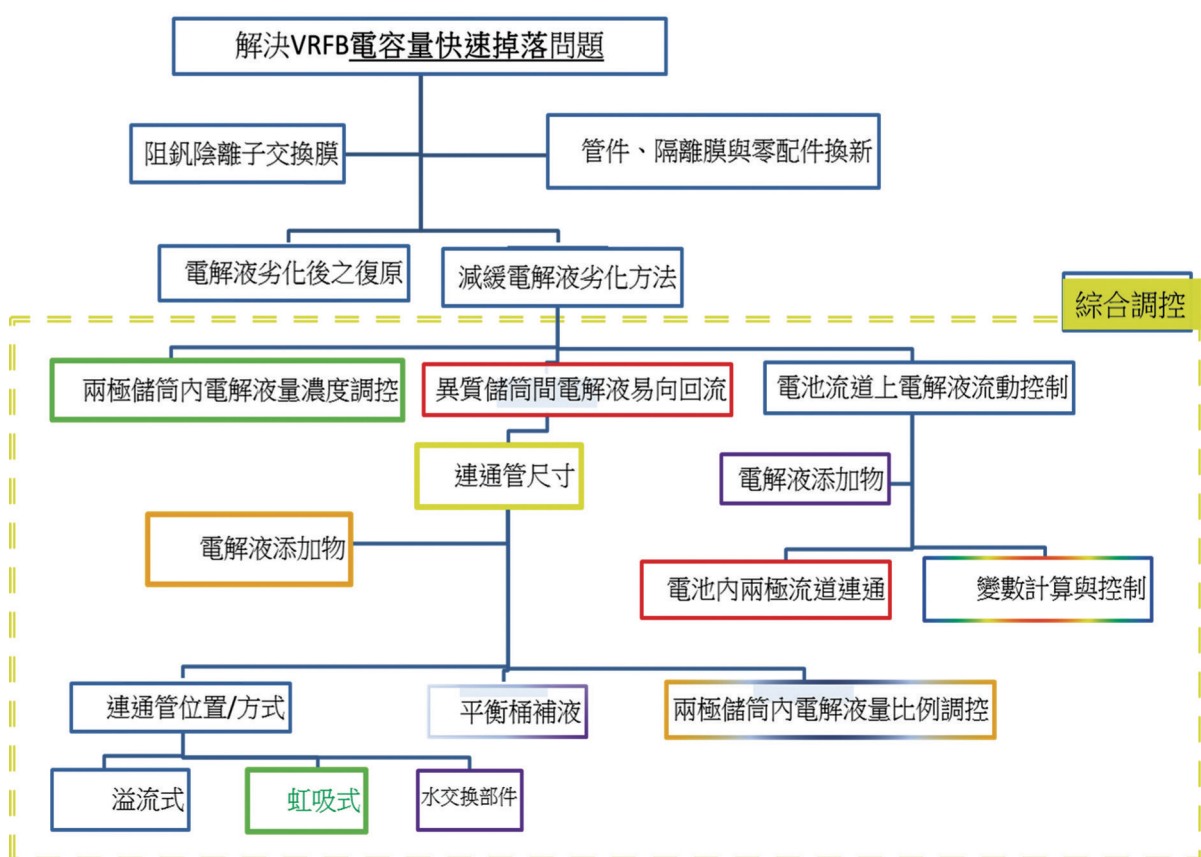
其中較重要的專利技術，業者大多以美、

日、中、歐為專利布局標地國家，鮮少布局我國(臺灣)，未布局我國的專利技術，國內可直接採行應用，迎頭趕上。唯若，國內市場不足以支撐產業發展及應用，需要往國外發展，仍以有具體建設性評估如何迴避或創新的技術作為，方有實質助益。

此外，正如一般專利文獻的特性，只會揭露技術的特徵要項，所揭示者多為know-what資訊，而隱晦相關的技術訣竅(know-how)，在徹底應用之前，仍應自我充實相關know-how的專業能力。

5. 未來發展

美國ARPA-E (2018)提出 DAYS儲能研發補助方案的技術目標規範，如表1，目標為提供電網至少10至100小時的儲用電力(如項次1)，



資料整理: INER/VRFB group/hlc

圖8 專利階梯圖(本研究繪製)

表1 DAYS方案的原版技術功能規範(ARPA-E, 2018)

項次	名稱	值	說明和理由
1	額定功率下的持續時間	10至約100小時	需用期間介於每日週期和季節性週期
2	儲能均化成本	5美分/每週期每度電	儲能均化成本包括資金成本、營運成本(包括系統效率低下)，維護成本和所有其他成本。假定折現率為10%，系統壽命為20年。有關儲能均化成本的更多信息，請參見公式[1]和下面的相關討論。
3	購電價格	2.5美分/度電	每度電2.5美分的購電價格，是預期在未來風能和太陽能等公用事業建置，在自由市場經濟規模下，不含政策補貼，可以達成合理交易的契約價格。
4	選址要求	不受地理或地域性限制	該計畫中的技術的選址要求，需適用於全國各地。可利用到地底下來存儲(例如地下儲罐)，但不能局限於特定的地理或地質結構。
5	充放電的能量形式	單純僅電力進/單純僅電力出	僅僅考慮通過電力形式充電，並以電力形式放電的存儲系統。換句話說，對於諸如以光子為輸入的聚光太陽能等系統不感興趣。
6	最終完整系統的最小規模	峰值電力輸出為100 kW	如此規模，藉以反映商業和公用事業應用系統的關注。
7	工作週期與役程	申請人必須使用圖2B所示的週期與役程。(這會導致如圖3所示的成本-役程週期曲線)	為了達成系統的成本目標，需要以工作週期的役程搭配。ARPA-E建議了兩個週期與役程，以定義兩個程序類別。

並有較低的儲電均價成本LCOS (Levelized Cost of Storage)，每度電5美分(5cents/ kWh- cycle) (如項次2)，其中第二型儲能模式，non-daily cycling (category 2)，為不屬於每日持續週期運轉的停歇待機運轉模式，(項次7)，與其闡述之圖9 (ARPA-E, 2018)，此種未來綠能儲電的停歇待機運轉模式，是目前全釩液流電池技術尚需缺補的項目，譬如，待機時，切斷(或減少)電解液與隔離膜的接觸，減少待機時循環泵的能耗(或進而開發待機時，免用循環泵的系統模式)。是建議未來可投入研發探討的方向。

6. 結論與建議

^t 相較於鋰離子電池，全釩液流電池在線上待機運作模式的自耗(漏)電(self-discharge)嚴重，電容量隨著待機時間快速掉落電，不適

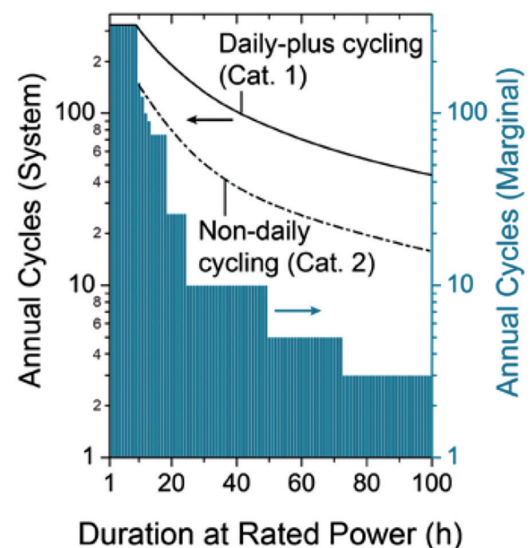


圖9 DAYS方案對於年度充放電次數(annual cycles)與額定功率放電時間圖例(ARPA-E, 2018)

於作為不斷電系統(UPS)等線上待機之備援電池使用。建議可以搭配其他較少待機耗電的

儲能電池(如鋰離子電池)合併成為複合電池運用模式，解決UPS待機備援之需求。

- t 以持續週期性充放電的運轉操作模式，因正負兩極，陰陽電性往返交替，電解液滲膜效應，得以部分抵銷，有助於改善電容量衰退，是全鈳液流電池優選的產業運轉模式。但相較於鋰離子電池，在持續週期性運轉模式上，全鈳液流電池的嚴重capacity fading現象依然存在，初期電容量衰退率更為鋰離子電池的2~3倍，如何減抑capacity fading技術，成為產業競爭的重要關鍵，建議政府在鼓勵綠能政策上更多給予贊助支持。
- t 全球數十篇減抑電容量衰退的各國專利顯示，全鈳液流電池產業Key Players幾乎都積極投入改善電容量耗弱問題的專利技術，顯示此等技術在產業競爭上的重要性。
- t 其中較重要的專利技術，業者大多以美、日、中、歐為專利布局標的國家，鮮少布局我國(臺灣)，未布局我國的專利技術，國內可直接採用應用，迎頭趕上。唯若，國內市場不足以支撐產業發展及應用，需要往國外發展，仍以有具體建設性評估如何迴避或創新的技術作為，方有實質助益。
- t 專利所揭示多為know-what資訊，在徹底應用之前，仍應自我充實know-how的專業能力。
- t DAYS儲能研發的技術目標規範顯示，未來綠能電網儲電至少為10至100小時的儲用電力，其中第二型儲能模式為非每日往返週期性運轉模式(non-daily cycling)，建議全鈳液流電池技術研發方向，可增加(1)待機時，切斷(或減少)電解液與隔離膜的接觸，(2)減少待機時循環泵的能耗(或進而開發待機時，免用循環泵的系統模式)。

誌 謝

本篇得以完成，感謝核研所鈳電池原型製作及儲能系統應用測試技術(2/3)計畫(AIE 0302)、經濟部能源局液流電池系統及儲能綠能

應用研發計畫(BRA02C9)，以及核研所綜計組在專利調研經費上的支援，感謝各級長官的支持與費心指導，在此致上最深的謝意。

參考文獻

- 大連融科儲能技術發展有限公司，2013。
CN103367785B，一種全鈳液流電池及其運行方式，中國，<https://patentimages.storage.googleapis.com/fb/0a/cf/cbcb85350d31c6/CN103367785B.pdf>。
- 大連融科儲能技術發展有限公司，2017a。
WO2017156679A1，Adjustment and control method for flow battery and adjustment and control system thereof, and flow battery (液流電池調控方法及其調控系統、液流電池)，WIPO，<https://patents.google.com/patent/WO2017156679A1/zh?oq=WO2017%2f156679A1>。
- 大連融科儲能技術發展有限公司，2017b。
CN107204480A，液流電池電解液參數確定方法及其系統、液流電池，中國。
- 中國科學院大連化學物理研究所，2019。
CN106505234B，一種含矽的雜多酸的全鈳液流電池正極電解液，中國，<https://patents.google.com/patent/CN106505234B/zh?oq=CN106505234B>。
- 中國科學院大連化學物理研究所，2017a。
CN106876814A，一種全鈳液流電池容量恢復方法，中國，<https://patentimages.storage.googleapis.com/75/a6/87/4eeb1a1db90a52/CN106876814A.pdf>。
- 中國科學院大連化學物理研究所，2017b。
CN106876767A，一種含添加劑的全鈳液流電池正極電解液，中國。
- 中國科學院大連化學物理研究所，2015。
CN104518228A，一種全鈳氧化還原液流電池調節方法，中國，<https://>

- patentimages.storage.googleapis.com/21/40/d0/c7aa58a99343eb/CN104518228A.pdf。
- 中國科學院大連化學物理研究所，2014。
- CN104143650A，一種氧化還原液流電池及其應用，中國，<https://patentimages.storage.googleapis.com/6f/24/f9/22dd07903e2b9f/CN104143650A.pdf>。
- 中國科學院金屬研究所，2016。
- CN103035963B，一種原位恢復電池容量的方法，中國，<https://patentimages.storage.googleapis.com/ce/3d/27/678d7e32b4964d/CN103035963B.pdf>。
- 中國東方電氣集團有限公司，2017。
- CN107425212A，液流電池系統及液流電池容量再平衡的方法，中國。
- 中國東方電氣集團有限公司，2016。
- CN106229536A，電解液平衡裝置及其具有其的液流電池，中國，<https://patentimages.storage.googleapis.com/52/13/e5/c4f6dcc39b6e33/CN106229536A.pdf>。
- 北京普能世紀科技有限公司，2011。WO 2011/050507A1 Redox flow battery and method for continually operating the redox flow battery for a long time，WIPO，<https://patentimages.storage.googleapis.com/fa/14/50/31179e44bbc02b/WO2011050507A1.pdf>。
- 台灣電力公司網站，2019。公司治理，經營實績，<https://www.taiwan.com.tw>，(2019/2/26 擷取資料)。
- 青島東浩軟件科技有限公司，2018。一種氧化還原液流電池及其應用，中國。
- 青島祥智電子技術有限公司，2017a。
- CN106876764A，一種氧化還原液流電池及其應用，中國。
- 青島祥智電子技術有限公司，2017b。
- CN106876763A，一種全鈳液流電池，無登記其他國家之專利申請，中國。
- 清華大學深圳研究生院，2016。
- CN106198453A，一種全鈳液流電池正副反應比例的線上檢測方法和裝置，中國，<https://patentimages.storage.googleapis.com/0d/a8/fc/4b2eb5ee4594bc/CN106198453A.pdf>。
- 張慧良、許寧逸、鄒函文、胡譯心與莊鈺德，2019，全鈳液流電池(VRFB)儲能容量掉落問題與產業對策專利技術，核研所技術報告(2019.8.7，INER-14549)。
- 張慧良，2019，由美國ARPA-E能源儲存基金研究計畫-Days看全鈳液流電池後續應注意的研究方向；108.9.11上傳至能源局能源知識庫之能專知識物件，<https://km.twenergy.org.tw/>。
- 攀鋼集團攀枝花鋼鐵研究院有限公司，2017a。
- CN106328975A，一種全鈳氧化還原液流電池，中國。中國科學院大連化學物理研究所，2019。CN106505234B，一種含矽的雜多酸的全鈳液流電池正極電解液，中國。
- 攀鋼集團攀枝花鋼鐵研究院有限公司，2017b。
- CN106229437A1，鈳電池及其負極電解液以及提高其電化學活性的方法，中國。
- 住友電氣工業株式會社、關西電力株式會社，2002。JP2002237323A，セルフフレーム及びレドックスフロー電池(Cell frame and redox flow battery)，日本，<https://patents.google.com/patent/JP2002237323A/ja>。
- 住友電氣工業株式會社、關西電力株式會社，2003。JP2003303611A，レドックスフロー電池の運転方法(Operating method of redox flow battery)，日本，<https://patents.google.com/patent/JP2003303611A/ja>。
- ARPA-E, 2018. <https://arpa-e.energy.gov/?q=arpa-e-programs/days>, Technical performance metrics for the DAYS program, https://arpa-e.energy.gov/sites/default/files/documents/files/DAYS_ProgramOverview_FINAL.pdf。
- Bhattarai, Arjun, Purna C. Ghimire, Adam

- Whitehead, Rüdige Schweiss, Günther G. Scherer, Nyunt Wai and Hng Huey Hoon; 2018. Novel Approaches for Solving the Capacity Fade Problem during Operation of a Vanadium Redox Flow Battery, *Batteries* 2018, 4, 48.
- Chen, Jizhong, Chaoyong Hou, Guoliang Wu, Kunyang Wang, Haibo Mao and Hui Dong, 2016. Research on Self-discharge Characteristics of a Vanadium Redox-flow Battery System, 2016 International Conference on Power Engineering & Energy, Environment (PEEE 2016).
- Eduardo, R-I, Pascal Venet and Serge Pelissier, 2018. Global Model for Self-Discharge and Capacity Fade in Lithium-Ion Batteries Based on the Generalized Eyring Relationship, *IEEE Transactions on Vehicular Technology*, Volume: 67, Issue: 1, 104-113.
- EnerVault Corp (US), 2015. Operating a redox flow battery with a negative electrolyte imbalance, USA, <https://patentimages.storage.googleapis.com/ac/d9/fa/6bd6f8008b1850/US8993183.pdf>.
- IMERGY POWER SYSTEMS Inc and Deeya Energy Inc, 2013. US20130316199A1, Electrochemical balance in a vanadium flow battery, USA, <https://patentimages.storage.googleapis.com/5e/9e/c9/fc2270586cc1e9/US20130316199A1.pdf>.
- JD Holding Inc., 2012. System and method for optimizing efficiency and power output from a vanadium redox battery energy storage system, USA, <https://patentimages.storage.googleapis.com/26/61/e9/07182a9e90979b/US8277964.pdf>.
- Jiang, Bo, Lantao Wu, Lihong Yu, Xinping Qiu and Jingyu Xi, 2016. A comparative study of Nafion series membranes for vanadium redox flow batteries, *Journal of Membrane Science* Vol. 510, 18-26.
- Jirabovornwisut, Tossaporn and Amornchai Arpornwichanop, 2019. A review on the electrolyte imbalance in vanadium redox flow batteries, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 44, Issue 45, 24485-24509.
- OCI (Korea), 2018. US 9966626B2, REDOX FLOW BATTERY, USA, <https://patentimages.storage.googleapis.com/4e/22/13/8f5344eaaf1496/US9966626.pdf>.
- Park, Jong Ho, Jung Jin Park, O. Ok Park and Jung Hoon Yang, 2016. Capacity Decay Mitigation by Asymmetric Positive/Negative Electrolyte Volumes in Vanadium Redox Flow Batteries, *Chem Sus Chem*, 9, 3181-3187.
- Rudolph, S. Rudolph, U. Schroder and I. M. Bayanov, 2013. On-line controlled state of charge rebalancing in vanadium redox flow battery, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 703 (2013) 29-37.
- Schafner, K., Maik Becker and Thomas Turek, 2018. Capacity balancing for vanadium redox flow batteries through electrolyte overflow, *Journal of Applied Electrochemistry* (2018) 48: 639-649.
- Sumitomo Electric Industries Ltd, 2004. US 6,764,789 B1, Redox flow battery, USA, <https://patentimages.storage.googleapis.com/39/fd/32/d140d05bb76b1b/US6764789.pdf>.
- Sun, Chenxi, Jian Chen, Huamin Zhang and Xi Han, 2010. Investigations on transfer of water and vanadium ions across Nafion membrane, *Journal of Power Sources* 195, 890-897.
- UNIENERGY TECHNOLOGIES LLC, 2016. US 20160006054A1, Single capacity balancing in a redox flow battery, USA,

- <https://patentimages.storage.googleapis.com/4d/2e/99/bfa9ab42c14df1/US20160006054A1.pdf>.
- United Technologies Corp, 2017. US 9853310B2, Distribution of electrolytes in a flow battery, USA, <https://patentimages.storage.googleapis.com/88/84/4d/2fa87be38e4b5a/US9853310.pdf>.
- Zhang, Dai, Bala Haran, A. Durairajan and R. E. White, 2000. Studies on capacity fade of lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources* 91, 122-129.
- Zhang, Yunong, Le Liu, Jingyu Xi, Zenghua Wu and Xinping Qiu, 2017. The benefits and limitations of electrolyte mixing in vanadium flow batteries, *Applied Energy* 204, 373-381.

Patents for Alleviating Capacity Loss in VRFB and Future Development

Hwei-Liang Chang^{1*} Ning-Yih Hsu² Yi-Hsin Hu³
Han-Wen Chou⁴ Yu-De Zhuang⁵

ABSTRACT

The capacity fading of vanadium flow battery (VRFB) is much worse than that of lithium ion battery (LiB), especially under the case of hot standby operating mode. The serious consuming rate under hot standby mode was reported to 7.1%/hr for the VRFB rating at 175 kW/350 kWh in the literature. This consuming rate is equivalent to the rate of one household's electricity consumption by every 23 minutes. It says why the demonstration of commercial VRFB's would likely operate under continuous charge-discharge without stopping, scarcely under hot standby mode. Further improvement to alleviate the fading effect should be a crucial lesson for commercial VRFB's widely application. Here described the lag behind in technology about capacity loss on VRFB. Comparing with lithium ion Battery, VRFB is a battery of much worse at both issues of self-discharge and capacity fading. Patents reviewed, by time sequence, described here briefly. It shows that industrial skills of solving them are blooming still. For the pronounce of future technology including 10 to 100 hours energy storage capacity duration with standby mode in the near future, the technologies about reducing energy loss on standby pump and separating electrolytes from the contact with membranes while in standby situation should be further developing.

Keywords: capacity loss, self-discharge, capacity fading, patent review, capacity duration, standby mode, VRFB.

¹ Researcher, Chemistry Division, Institute of Nuclear Energy Research.

² Associate Researcher, Chemistry Division, INER.

³ Associate Technical Specialist, Chemistry Division, INER.

⁴ Assistant Researcher, Chemistry Division, INER.

⁵ Research Assistant, Chemistry Division, INER.

* Corresponding Author, Phone: +886-3-4711400#5322, E-mail: hlchang@iner.gov.tw

Received Date: October 29, 2019

Revised Date: June 9, 2020

Accepted Date: July 8, 2020