

知識物件上傳表

計畫名稱：綠能電網儲能模組暨運維技術計畫(2/3)

上傳主題：全鈳氧化還原液流電池—電解液不平衡的成因與監測方法

提報機構：國家原子能科技研究院

提報時間：112年12月4日

與計畫相關	<input checked="" type="checkbox"/> 1.是 <input type="checkbox"/> 2.否
國別	<input checked="" type="checkbox"/> 1.國內 <input type="checkbox"/> 2.國外
能源業務	<input type="checkbox"/> 1.能源政策(包含政策工具及碳交易、碳稅等) <input type="checkbox"/> 2.石油及瓦斯 <input type="checkbox"/> 3.電力及煤碳(包含電力供應、輸配、煤炭、核能等) <input checked="" type="checkbox"/> 4.新及再生能源 <input type="checkbox"/> 5.節約能源(包含工業、住商、運輸等部門) <input type="checkbox"/> 6.其他
能源領域	<input type="checkbox"/> 1.能源總體政策與法規 <input type="checkbox"/> 2.能源安全 <input type="checkbox"/> 3.能源供需 <input type="checkbox"/> 4.能源環境 <input type="checkbox"/> 5.能源價格 <input type="checkbox"/> 6.能源經濟 <input checked="" type="checkbox"/> 7.能源科技 <input type="checkbox"/> 8.能源產業 <input type="checkbox"/> 9.能源措施 <input type="checkbox"/> 10.能源推廣 <input type="checkbox"/> 11.能源統計 <input type="checkbox"/> 12.國際合作
決策知識類別	<input type="checkbox"/> 1.建言(策略、政策、措施、法規) <input checked="" type="checkbox"/> 2.評析(先進技術或方法、策略、政策、措施、法規) <input type="checkbox"/> 3.標竿及統計數據：技術或方法、產業、市場等趨勢分析 <input type="checkbox"/> 4.其他：
重點摘述	<p>全鈳氧化還原液流電池，作為液流電池領域中最成熟的技術，其優異的設計靈活性、長壽命和安全性使其在儲能領域擁有極佳的應用前景，特別是定置型、大容量和長時間儲能需求的應用情境，全鈳液流電池顯得格外具競爭力。為了有效運行全鈳液流電池系統，必須深入了解長時間運轉中可能遭遇的問題，而電解液失衡就是其中一個重要的考驗。本文聚焦於電解液失衡，綜述導致電解液失衡的原因、影響，不僅闡述各種發展中的測量方式，也強調了準確分析失衡情況的重要性。越能夠準確地分析電解液失衡的原因，才能採取適當的措施進行恢復。研究電解液失衡議題，制定出有效的恢復方案從而使電池系統趨向最佳操作，實現全鈳液流電池技術長期穩定運行，有益於全鈳液流電池技術在商業化應用上更廣泛推展。</p>

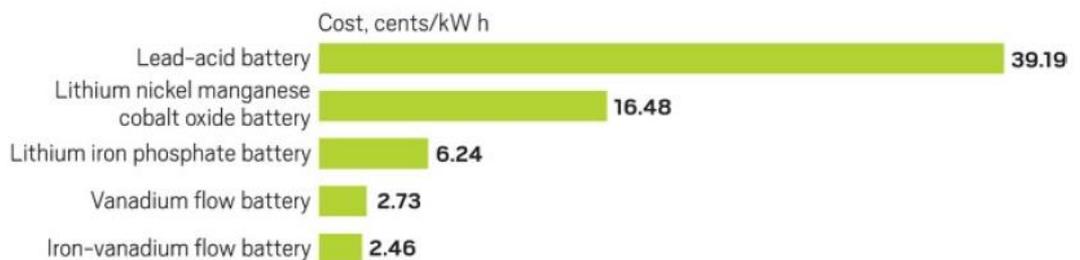
「液流電池正逐漸穩健地在能源儲存領域找到自己的位置。問題不在是否發生，而是會發生得有多快。」在 2023 年六月於布拉格舉行的國際液流電池論壇(International Flow Battery Forum)開始時，Flow Batteries Europe 的總裁兼液流電池公司 Volterion 的總經理 Kees van de Kerk 如此表示。論壇上，液流電池公司們宣稱液流電池有越來越多實際定置型能源應用，是捕捉多餘可再生能源並在沒有陽光和風的時候調節能量的首選[1]。

在標準的液流電池儲能裝置中(可參考圖 2)，兩種液態電解液(即正、負極電解液，通常含有鈳、鐵或其他金屬離子)儲存於可以大到像貨櫃般的儲槽，充放電時，電解液被泵送到電池堆，電池堆由數片電池片組合而成，每片都有各自的正、負電極並由離子交換膜(隔離膜)分隔，電解液接觸到正、負電極，並發生電化學還原和氧化反應釋放出電能。液流電池能透過更大或更多的電解液槽增加電解液的體積，在不擴增功率的情形下增加儲存電量，因此隨著儲存能量規模、時間長度增加，液流電池每單位電力成本逐漸降低，故而具備競爭力(如圖 1)。到 2030 年，液流電池每年將可能為生產商創造超過 220 億美元的年度銷售額[1]。

詳細說明

COMPARING THE COST

At large scale, flow batteries are cheaper than other batteries over their lifetimes.



Source: Saudi Aramco. Note: The comparison is of the lifetime cost of a 10 MW battery capable of supplying electricity for 4 h at a time.

圖 1：儲能技術生命周期成本比較[1]。

(註：基於 10 MW 儲能電池並且能夠 4 小時供電的生命周期成本。)

目前已有上百個液流電池裝置正在商業應用中。幾乎所有這些液流電池都是全鈮氧化還原液流電池(Vanadium Redox Flow Battery, VRFB)，也就是正負極電解液均使用鈮電解液，因為全鈮電解液在充放電應用的同時可保持長壽命。在負極半電池，鈮離子在+3和+2的氧化態之間切換。在正極半電池，鈮離子在+4和+5的氧化態之間切換(如圖 2)。

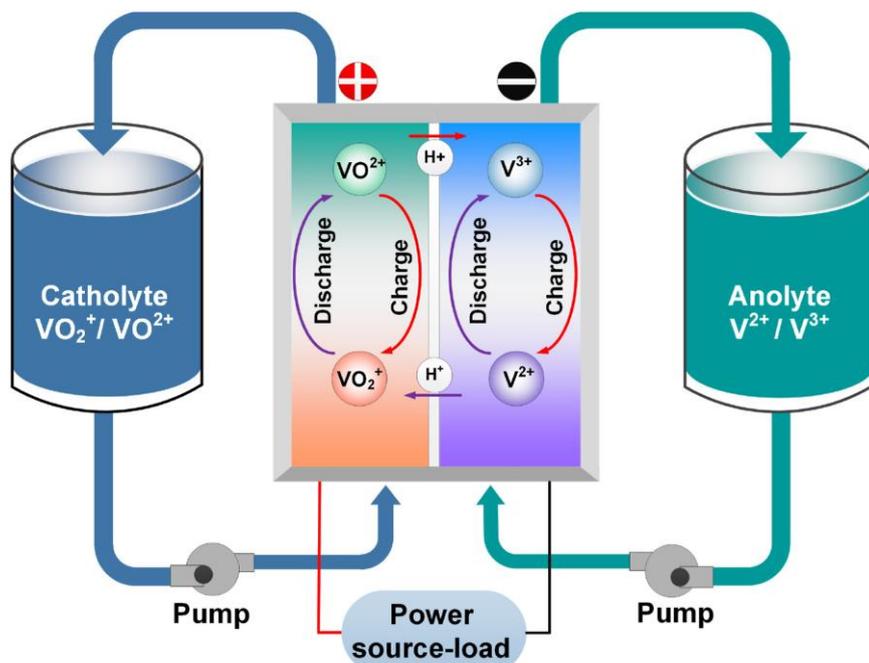


圖 2：VRFB 裝置示意圖[2]。

儘管 VRFB 具有設計彈性、長壽命和安全性等優勢，但操作和建置成本仍有改善空間。電解液不平衡是影響 VRFB 容量損失的主因之一，也影響了操作成本。VRFB 之電池堆使用隔離膜防止正、負極電解液混合，不過，在長期運行中，VRFB 的儲能容量仍會因正、負極電解液間的活性物質不平衡而下降，原因在於交互滲透(crossover)(如圖 3) [3]與副反應[4]：

- (1) 離子擴散：雖然隔離膜的設計上只允許質子和其他帶電離子(不包括鈮離子)通過，但仍無法完全阻止由於半電池之間濃度梯度引起的鈮離子穿過膜的擴散行為。
- (2) 體積轉移：由於水和轉移離子之間的交互作用以及滲透壓而引起電解液體積出現差異、鈮離子濃度不均勻。

- (3) 副反應產生氣體：當電極電位高於 oxygen evolution reaction (OER)和 hydrogen evolution reaction (HER)標準電位時，HER 和 OER 反應可能發生在電極表面，導致電流在充放電時額外消耗。
- (4) 空氣氧化：負極電解液儲槽中的電解液與空氣接觸發生氧化反應，導致容量損失。

正、負極之間活性物質不平衡造成容量損失，100% SoC (State of Charge，電池電量狀態)受限在正、負極電解液中活性物質含量較低的一方。慶幸的是，VRFB 在正、負極電解液使用相同的元素，不致於因交互滲透造成交叉污染問題，不平衡的情況可透過再生程序復原，惟仍須採取適當再生程序以抑低操作成本。

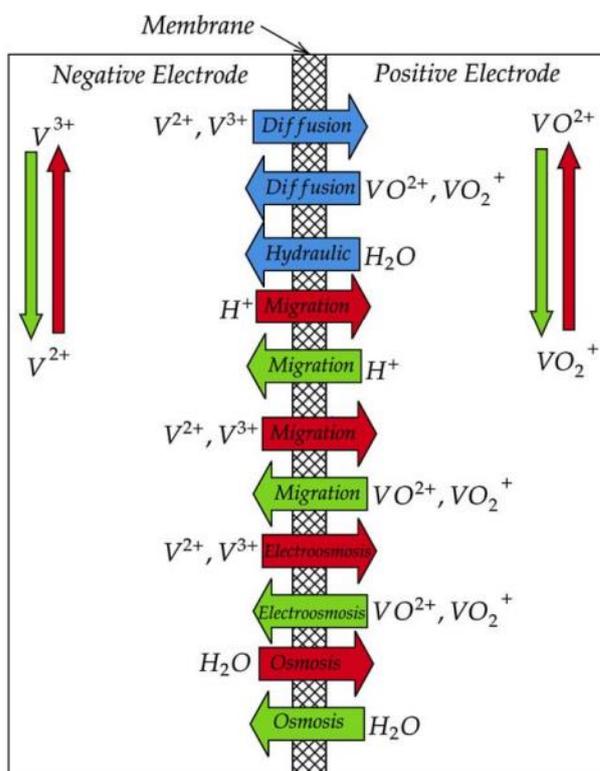


圖 3：交互滲透機制[3]。

藉由半電池 SoC 測量不平衡程度

電池的充放電過程中，SoC 代表電池當前容量，以提醒用戶充電並防止電池過充，健康狀態(State of Health, SoH)則可作為指標用來指示電池容量上限的衰減，定義為當前 SoC 與初始的差異，如式(1)~(4) [4]：

$$\text{SoC}_n = \frac{M_2}{M_2 + M_3} \quad (1)$$

$$\text{SoC}_p = \frac{M_5}{M_4 + M_5} \quad (2)$$

$$\text{SoC} = \frac{\min\{M_2, M_5\}}{\min\{M_2, M_5\} + \min\{M_3, M_4\}} \quad (3)$$

$$\text{SoH} = \frac{\min\{M_2, M_5\} + \min\{M_3, M_4\}}{M_t/2} \quad (4)$$

式中 SoC_n 、 SoC_p 分別為負極、正極半電池電量狀態， M_i 為鈎離子的+i價態之濃度。初始或電解液尚處於平衡時半電池 SoC 應相等，而電解液不平衡的程度反映在正、負極半電池 SoC 的差異，與此同時 $\text{SoH} < 1$ 表示電池容量上限出現衰減。

既然半電池的 SoC 能夠呈現不平衡的程度，那麼各別測量半電池 SoC 有助於恰當的實施週期性電解液重新平衡程序。傳統方法如電位滴定色譜法(potentiometric titration chromatography)雖然常用，但其複雜的步驟不適用於實際運行的實時監控。以下將介紹經由半電池 SoC 測量電解液不平衡的各種方法。

導電度測量

VRFB 充放電循環過程中，由於質子濃度變化，正極和負極電解液的導電度隨著 SOC 而變化。在應用陽離子交換膜的 VRFB 充電過程中，正極半電池的質子增加，並跨越膜進行電荷平衡，增加了正極和負極電解液的導電度。電解液導電度會隨溫度變化，故量測時也必須將導電度和 SoC 的相關性與溫度一同考慮進去，藉由正、負極電解液導電度的線性變化可建立經驗模型[5]。

光譜分析

VRFB 的電解液氧化態對應不同顏色如下： V^{2+} (紫色)、 V^{3+} (綠色)、 VO^{2+} (藍色)、 VO_2^+ (黃色)，因此光譜法可用於測量電解液各種氧化態濃度[6]，藉此在充放電過程監測半電池 SoC 以檢測不平衡[5]。例如，負極電解液可在波長 750 nm 觀察光吸收度與 SoC 有線性關係，將測得的吸光度轉換為 SoC，並與 OCV 獲得的整體電池 SoC 進行比較，可以確定不平衡的程度。也有以透射光譜之整體光譜形狀而非單一波長的數據，建立光譜與 SoC 之間的關係，例如以 VO^{2+} 和 VO_2^+ 離子混合製備來代表不同 SoC 的正極電解液，透過透射光譜分析系統測量其透光度，作為參考資料庫。在 VRFB 充放電操作時，比較測得的光譜與資料庫中的光譜來確定 SoC [5]。

開路電壓量測

OCV (開路電壓，Open circuit voltage)是指正、負極電解液間在沒有電流的情況下的電位差，儲存電荷量多寡影響正負極電壓變化，找出 OCV 與容量之間的關係，就可以利用 OCV 取得電池目前的電量值。利用額外電池測量 OCV 是一種簡單的方法，被廣泛用於實時 SoC 監測，但它無法定義個別半電池的 SoC，故無法提供不平衡監測。Ngamsai 和 Arpornwichanop 提出了一種改良的 OCV 電池量測方式，將常規 OCV 的正半電池和負半電池之間添加一個中間半電池，以測量正極或負極電解液與參考電解液之間的半電池電壓；另外，使用電位滴定儀對電解液進行滴定，建立 OCV、鈦氧化態和鈦濃度之間的相關性。透過測量個別 OCV 並與建立的數據進行比較而得知半電池 SoC [5]。

超音波測量

利用超音波速受物質成分和溫度影響而變化的基本原理，進行濃度監測，得出超聲波速度與 SoC 之間的關係。Zhang 等人透過在線和非侵入性地測量電解液的聲衰減系數(acoustic attenuation coefficient)，克服了

溫度變化的影響，估算電池的 SoC。比較滴定法計算的 SoC 驗證了從聲學特性估算 SoC 的準確性。該團隊的研究結果顯示，聲衰減系數可作為 SoC 監測的指標性參數，最大誤差為 4.8%，且對溫度的敏感性極低；而聲速估算最大誤差達 22.5%，對溫度的敏感性高[7]。

電解液黏度測量

電解液黏度是一種隨電解液組成和濃度變化的特性之一，使用自動黏度計可測量不同初始電解液組成、SOC 和溫度下的電解液黏度。電解液黏度隨著初始鈦和酸濃度的增加而增加，因為在濃溶液中，溶質-溶質和溶質-溶劑之間的相互作用增加，增加了電解液流動的摩擦阻力。隨著電解液溫度的升高，由於分子動能增強和溶液中物種相互作用的減少，電解液黏度降低。此外，在充電過程中，正、負極半電池的電解液黏度降低，因為 V^{3+} 、 VO^{2+} 比起 V^{2+} 、 VO_2^+ 更傾向於與 SO_4^{2-} 進行相互作用形成離子對[5]。

全鈦氧化還原液流電池中的電解液不平衡會降低電池容量，不平衡的原因來自離子擴散、體積轉移、副反應產生氣體、空氣氧化等，致使電解液離子濃度改變、活性物質減少或自放電(self-discharge)等，引起容量衰減。一般將離子擴散、體積轉移稱作可逆 VRFB 長期運轉發生的不平衡現象可以透過電解液再生方法來解決，根據不平衡的原因，若為離子擴散、體積轉移可週期性混合調平(remix)，若為副反應產生氣體、空氣氧化則須使用化學法進行復原。本文整理了半電池 SoC 測量方法包括導電度測量、光譜分析、開路電壓、超音波測量、電解液黏度量測等，也有文獻研究以模型結合量測之複合方式估算分析半電池 SoC，目的都是為了監測半電池的 SoC 以檢測不平衡程度並採取適當的再生程序，達到最佳操作，進一步還可能運用在辨識指標異常的源頭，發覺設備或組件失效、排除不當的工作狀態。

參考文獻

- [1] A. Scott, "Flow batteries, the forgotten energy storage device," Chemical and Engineering News, American Chemical Society, Volume 101, Issue 25 (2023).
- [2] S. T. Qi, L. Dai, W. J. Huo, Y. Q. Jiang, S. J. Yuan, Y. N. Xiao, Y. G. Liu, L. Wang and Z. X. He, "Doping engineering strategies for electrodes and catalysts in vanadium redox flow battery," Composites Part B: Engineering, Volume 265 (2023).
- [3] V. V. Viswanathan, A. J. Crawford, E. C. Thomsen, N. Shamim, G. S. Li, Q. Huang and D. M. Reed, "An Overview of the Design and Optimized Operation of Vanadium Redox Flow Batteries for Durations in the Range of 4–24 Hours," Batteries, 9, 221 (2023).
- [4] T. Puleston, M. Serra and R. Costa-Castelló, "Vanadium redox flow battery capacity loss mitigation strategy based on a comprehensive analysis of electrolyte imbalance effects," Applied Energy, 355, 122271 (2024).
- [5] T. Jirabovornwisut and A. Arpornwichanop, "A review on the electrolyte imbalance in vanadium redox flow batteries," International Journal of Hydrogen Energy, Volume 44, Issue 45, Pages 24485-24509 (2019).
- [6] P. Loktionov, R. Pichugov, D. Konev, M. Petrov, A. Pustovalov and A. Antipov, "Operando UV/Vis spectra deconvolution for comprehensive electrolytes analysis of vanadium redox flow battery," Journal of Electroanalytical Chemistry, 925, 116912 (2022).
- [7] X. Zang, L. Yan, Y. Yang, H. Pan, Z. Nie, K. W. Jung, Z. D. Deng and W. Wang,, "Monitoring the State-of-Charge of a Vanadium Redox Flow Battery with the Acoustic Attenuation Coefficient: An In Operando Noninvasive Method," Small Methods, 3, 1900494, (2019).

- 註：1.請計畫執行單位上傳提供較具策略性的知識物件，不限計畫執行有關內容。
2.請計畫執行單位每季更新與上傳一次，另有新增政策建議可隨時上傳。
3.文字精要具體，量化數據盡量輔以圖表說明。