行政院原子能委員會

委託研究計畫研究報告

液流電池電解液流率對效能影響性研究

Study on the effect of electrolyte flow rate on the performance of an all-vanadium redox flow battery

- 計畫編號:NL1070385
- 受委託機關(構):國立中正大學
- 計畫主持人:陳永松 副教授
- 聯絡電話: 05-2720411 x 33309
- E-mail address : imeysc@ccu.edu.tw
- 研究期程:中華民國 107 年 4 月至 107 年 12 月
- 研究經費:新臺幣 57 萬元
- 核研所聯絡人員:鄒函文
- 報告日期: 107年11月30日

目錄

中文摘要	1
ABSTRACT	2
壹、計畫緣起與目的	4
一、計畫緣起	4
二、文獻回顧	5
(一)石墨氈	5
(二)隔離膜	8
(三)電解液流量	11
(四)其他操作條件	14
三、計畫目的	22
貳、研究方法與過程	23
一、多電池堆之歧路電流模擬	23
(一)多電池堆內部之歧路電流模型	24
(二)求解方法	28
二、幫浦耗能模型建立	30
参、主要發現與結論	34
一、模擬 40 CELL 電池系統之歧路電流	36
二、模擬 100 CELL 電池系統之歧路電流	38
(一)電池之電流分布情形	38
(二)電池堆內歧路電流之分布	41
(三)電池堆歧路電流造成的功率損失	45
三、幫浦耗能之模擬結果	48
(一)5 電堆之壓力降	49
(二)10 電堆之壓力降	50
(三)20 電堆之壓力降	51
(四)主流道歧管尺寸之影響	52
四、電池堆串聯系統之輸出能量分析	53
五、結論	55
سلمات که	

中文摘要

全釩氧化還原液流電池是一種利用不同氧化態的釩離子進行 氧化還原反應的儲能裝置。其優點包含:充放電之轉換速度快、 循環壽命長、功率及電容量可彈性設計,因此是一極具潛力與再 生能源結合之儲能系統。當以多電池堆串聯組成系統時,連通各 電池堆間電解液管線也因為電池間的電壓差而產生歧路電流。影 響歧路電流的因素包含:單一電池中的電池數目、電池堆的數目、 電解液管線尺寸。而這些因素也會影響電解液在流動路徑的壓力 降,進而影響幫浦的耗能。

研究結果顯示,在多電堆串聯系統中,越中央的電堆,其放 出的電流越大;當電堆數量增加時,其電池最大放電電流減小。 總壓力降來自管線壓降和以及電池堆內部壓降,當增加主歧路管 線之尺寸時,可有效降低電池堆串聯系統之總壓力降。在總電池 數量為100時,以10個電堆的電池系統在電解液流率為10000 ml min⁻¹時有最佳之能量轉換效率,電池堆串聯系統效率為最佳化。

關鍵詞:全釩氧化還原液流電池、多電池堆、歧路電流、流率、系統效率。

Abstract

An all-vanadium redox flow battery (VRFB) is an energy storage device that uses the redox reaction of vanadium ions with different oxidation states. Its advantages include quick conversion between charge and discharge processes, long cycle life, flexible design on power and energy storage capacity; therefore, it is one of potential candidates as energy storage systems for renewable energies. When a VRFB system consists of multiple VRFB stacks connected in series, shunt current in the electrolyte pipes connecting stacks will generate due to voltage difference between stacks. The factors that relate to shunt current include cell number in a single stack, stack number, dimensions of electrolyte pipe. These factors also affect pressure drop of electrolyte flowing in the system and power consumption of pumps.

Results show that in a VRFB system with multi-stacks in series, the central stack provide more current. The maximum cell current decreases with increasing stack number. The pressure drop is due to electrolyte flow in pipes and in stacks. The pressure drop can be decreased by increasing pipe dimensions. In a system with 100 cells, 10 stacks operating at 10000 ml min⁻¹ shows the optimum energy

2

conversion efficiency and optimum system efficiency.

Keywords: All-vanadium redox flow battery, multi-stack, shunt current, flow rate, system efficiency

壹、計畫緣起與目的

一、計畫緣起

現今科技發展迅速,全球能源消耗、溫室氣體的產生以及 環保意識等議題格外重要。近年來,綠能也越來越受到重視, 可再生能源在使用上大幅增加,特別是風能和太陽能。而風能 和太陽能源最大的問題之一是需要儲存和釋放所產生的電能。 其中全釠氧化還原液流電池 (VRFB) 能夠與可再生能源結合, 是電化學儲能系統中最有前途的技術之一,有能量和功率等級 無關、響應速度快、室溫下操作、壽命極長、環境影響小等優 點。

全釩液流電池之正極和負極的電解液分別儲存於外部之儲 存槽,再藉由泵浦分別輸送到電池中,以做為充放電反應之用, 其反應式如下:

正極: $VO_2^+ + 2H^+ + e^- \xrightarrow{\text{Discharge}} VO^{2+} + H_2O$

負極: $V^{2+} \xrightarrow{\text{Discharge}} V^{3+} + e^{-}$

全反應: $VO_2^+ + 2H^+ + V^{2+} \xrightarrow{\text{Discharge}} VO^{2+} + H_2O + V^{3+}$

近年來,全凱液流電池相關研究以系統效率為主要重點, 操作條件是影響系統效率的關鍵之一:石磨氈和交換膜的處理、 電解液流量、電解液濃度、操作溫度等,改善操作條件不只影 響電池堆性能,也影響泵浦的耗能;因此,如能找出全釩電池的最佳操作條件,就能使系統效率得到優化。

二、文獻回顧

目前全凱液流電池大多數的研究著重在性能的優化,電池 堆的設計以及電池的操作條件皆會影響性能,在操作條件中, 電解液流量的控制不只影響電池性能,更會影響泵浦的耗能; 進而影響電池整體系統效率,以下針對不同電池元件的操作條 件對性能的影響進行文獻回顧:

(一)石墨氈

Aaron 等人[1]展示了一個釩氧化還原液流電池,峰值功率 密度為 557 mW cm⁻², SOC 為 60%。透過零隙流場單元結構 和非防濕碳紙電極獲得。電極由堆疊的碳紙組成,如圖 1 所 示,通過總電極厚度的系統變化進行優化,基於此設計的氧化 還原液流電池系統的最終系統成本顯著降低。



圖 1: Aaron 等人單電池測試結構圖。[1]

Wei 等人[2]建立了一個全釩液流電池具有碳奈米顆粒石 墨氈電極的流場結構,如圖2所示。透過塗覆碳奈米顆粒,減 小電極厚度,增加的作用面積和改善的電催化活性顯著降低歐 姆損失,新型結構在100 mAcm⁻²的電流密度下能量效率高達 84.8%,峰值功率密度達到508 mWcm⁻²。



圖 2:Wei 等人提出:(a)(b)原始石墨氈; (c)(d)塗覆碳奈米顆粒石墨 氈電極示意圖。[2]

Pezeshki 等人[3]在全釩氧化還原液流電池(VRFB)中, 利用高性能無間隙設計的改性碳紙電極,在 200mAcm⁻² 的電 流密度下,電化學能量效率從 63%提高到 76%。在高富氧 42 %氧氣/58%氦氣中對碳紙電極進行熱處理使電化學潤濕表面 積從 0.24 增加到 51.22 m²g⁻¹,使活化過電位降低 100-140 mV, 富氧環境減少了達到高表面積所需的處理時間。增加的效率和 更大的放電深度使工作時儲存在固定量的電解質中的總可用 能量在 200 mA cm⁻²時增加了一倍,如圖 3 所示。



圖 3: Pezeshki 等人實驗在 200 mA cm⁻² 時獲得的充/放電曲線。[3]

Maharjan 等人[4]從低成本的生物廢料橙果皮合成高表面 積活性炭(AC)用於釠氧化還原液流電池。循環伏安法結果顯示 OP-AC 塗覆的雙極板在正極和負極側氧化還原對中表現出比 原始雙極板電極改善的電催化活性。因此,OP-AC 電極的性 能在所有電流密度下都比原電極顯示出更高的能量效率,如圖 4所示。



 圖 4: Maharjan 等人實驗使用 OP-AC 塗覆雙極板在 20mAcm⁻² 的能 量效率。[4]

(二)隔離膜

Zhou 等人[5]以一種由多孔層和緻密的 Nafion 層組成的商 用膜(VANADion)。在雙層結構中,如圖 5 所示,多孔層(~ 210 微米)可以提供高離子電導率和抑制電解質透過膜的對流 流動。與常規 Nafion 115 相比,發現常規 Nafion 115 到複合材 料,能量效率從 71.3%提高到 76.2%,並且在高達 240 mA cm⁻² 的電流密度下電解質利用率從 54.1%增加到 68.4%。成本上複 合膜比 Nafion 115 便宜得多。理想的性能和低成本使得這種複 合膜在 VRFB 應用中非常有前途。

8



圖 5: VANADion 膜的示意圖。[5]

Jia 等人[6]開發了用於釩氧化還原液流電池(VRFB)的 新型夾心型磺化聚醚醚酮(SPEEK)/鎢磷酸(TPA)/聚丙烯 (PP)的複合膜,如圖 6 所示。複合膜使釩離子的滲透性降 低,使得 VRFB 電池的性能大大提高。雖然複合膜的電壓效 率略低於 Nafion212,但是其成本低、整體性能佳的優點,複 合膜在 VRFB 上有很好的應用前景。



圖 6: Jia 等人開發新型夾心型複合膜:(a) 表面;(b) 橫截面。[6]

Xi 等人[7]使用製備的 Nafion/SiO₂ 混和膜,並用其作為釩 氧化還原液流電池(全釩液流電池)的隔離膜來探討釩離子的 滲透性和電池性能。Nafion/SiO₂ 混和膜與原始 Nafion 117 膜 具有幾乎相同的離子交換容量(IEC)和質子傳導率,混合膜 的釩離子滲透性顯著較低,在其他性能上也有顯著的表現,如 圖 7 所示。



圖 7: Xi 等人實驗使用 Nafion/SiO2 膜的循環性能。[7]

Chen 等人[8]主要探討離子交換能力(IEC)優化的磺化 聚化氟亞芳基醚(SFPAE)膜的厚度對其釩液流電池性能的影 響,包括充放電行為、電荷深度、庫侖效率,電壓效率,能量 效率以及電池極化曲線。比較不同厚度下的膜(28 µm,45 µm,80 µm),在厚度為45 µm 時有最佳的功率密度311 mW cm⁻²,如圖 8 所示。



圖 8:不同厚度膜組裝的 VRFB 的極化曲線。[8]

(三)電解液流量

電解液流速是影響釩氧化還原液流電池(VRFB)性能的 關鍵因素。Ma等人[9]以一個千瓦級的VRFB系統來研究電解 液流速對VRFB性能的影響。為了提高系統效率並同時保持 高容量,提出了電解液流量的優化策略,探討充放電過程不同 階段的電解液流量。流量優化的結果表明,同時保持高容量的 系統效率可以提高8%,如圖9所示。



圖 9: Ma 等人採用最佳充電過程流量策略時,不同運行模式下的能量效率、系統效率和容量。[9]

正確管理 VRFB 中的電解液流量對於實現高整體系統效 率至關重要。一方面,恆定流量減少了濃差極化,並且提高了 能源效率;但是另一方面,會導致更高的輔助泵送成本,其可 以消耗約 10%的放電功率。Ling 等人[10]透過採用一種減少泵 送成本新穎的脈衝電解液流動策略,同時保持高能效。結果表 明,採用短流量輸送週期,長流量終止週期,可以實現 80.5 %的高能效,如圖 10 所示,而泵成本降低 50%以上。



圖 10:Ling 等人實驗提出(a)連續流動;(b)10:5s;(c)10:10s;(d)10: 20s。[10]

VRFB 電解液流速能夠顯著影響電解液的傳質, 溫升和泵 功率損失。Wang 等人[11]透過結合流速對傳質、溫升和所需 泵功率的影響來研究電解液流量優化。開發了 VRFB 系統的 瞬態模型,以便根據所施加的電流、濃度以及電壓來導出總功 率損耗(透過該總功率損耗確定整個系統的能量效率;包括由 超電勢,歐姆降和所需的泵功率引起的損耗)以及電解質的流 速。在此模型的基礎上,提出了一種動態流量控制策略來確定 在不同(充電)充電功率和充電狀態條件下的最佳流量。仿真 結果表明,所提出的控制策略能夠提供 87.7%的高全釩液流電 池系統效率,並且在夏季時將電解質溫度控制在安全範圍內, 如圖 11 所示。



圖 11:優化和恆定流量下的電池堆效率、系統效率和濃度過電位損 失。[11]

Konig 等人[12]提出了一種優化 6 kW 釩氧化還原液流電 池堆流量的方法。效率是使用物理學電池模型和新提出的瞬時 效率測定技術得出的。應用優化算法來識別由充電狀態(SoC) 和電流定義的操作點的最佳流速。透過模擬不同充/放電電流 的循環來優化流量因子。所得結果表明,效率提高了 1.2%, 如圖 12 所示;此外,放電容量也增加了 1 kwh 或 5.4%。對具 有最大和最小充/放電電流的循環進行詳細的損耗分析。結果 表明,所提出的方法使濃度過電位、泵浦和擴散引起的損耗總 和最小化。



圖 12: Konig 等人所提出模擬結果:(a)往返效率;(b)放電容量。[12]

(四)其他操作條件

Li 等人[13]提出了基於模型的非線性優化方法來獲得

氧化還原液流電池的最佳充電電流和電解質流速軌跡。優化目

標是為了最小化電池和泵送系統的總能量消耗而制定。所提出

優化解決三個操作約束:首先,輸入電流和電解質流量分別保

持在功率和液壓系統的限制內;其次,實現在給定時間範圍內

將電池充電至預定 SOC 目標;最後,流速適當限制,以避免

氧氣和氫氣的演變。優化結果與現有方法進行比較,發現,所

提出的方法成功地調節電池 SOC 以達到目標,並且提高整體 系統效率,如圖 13 所示。



圖 13: (a)系統 SOC vs 時間(hr); (b)電解質流量 vs 時間(hr);恆 定電流 80 A 和 45 A,初始流量 0.6 L s⁻¹-1.26 L s⁻¹ 直到 SOC 達到 70%。[13]

Xu 等人[14]分析了具有流場的 VRFB 的性能, 與無流場 的 VRFB 的性能進行了比較。研究結果表明,有流場電池在 較高的流量下具有較高的放電電壓, 但壓降也會較大。在相同 流量下,具有流場的電池的能量效率比沒有流場的電池高 5% 的最大功率效率, 如圖 14 所示。因此, 在 VRFBs 中增加流場 是提高系統效率的有效途徑。



圖 14: Xu 等人實驗使用(a) 無流場;(b) 蛇行流場。[14]

Kumar 等人[15]透過實驗研究了三種不同流場的單電池全 釠液流電池的電化學能量轉換性能,如圖 15 所示。相同的實 驗條件下,不同流場 100 cm²有效面積下 VRFB 的帶電荷、極 化曲線、庫侖效率、電壓和往返效率。研究電解質循環流率對 不同流場的影響。對於每個流場進行至少 40 次充電/放電循環 以測得穩定性能,實驗結果表明,裝有蛇形流場的電池提供了 最高的能量效率。電解液流量對性能有顯著影響;在蛇形流場 的最高流速下,獲得了大約 80%的高往返能量效率。



圖 15:流場結構示意圖:(a) 叉指式;(b) 常規式;(c) 蛇紋流場。 [15]

Zhang 等人[16]為了了解釩氧化還原液流電池的熱性能, 透過改變工作溫度來設計和測試單電池,其實驗之架設示意圖 如圖 16 所示。當工作溫度從 15℃增加到 55℃時,發現電壓效 率從 86.5%增加到 90.5%,峰值功率密度也從 259.5 mW cm⁻² 增加到 349.8 mW cm⁻²,但溫升會導致庫倫效率下降,也會提 高容量降低率。



圖 16: Zhang 等人設計具有工作溫度調節系統的單電池。[16]

Wen 等人[17]研究了雜質、溫度、釩、硫酸濃度對釩氧化 還原液流電池電解液穩定性的影響。釩離子與 H2SO4 濃度的匹 配關係對提高電解質穩定性非常重要,電解液的穩定性也間接 影響電池整體系統性能。本文確定了在充放電循環過程中在正 極和負極電解質中產生的沉澱的組成。正極和負極電解質穩定 性的電解質條件被優化,結果表明, 釩電解質在 4-5M H2SO4+ 1.5-1.6M V 有最佳穩定性, 如圖 17 所示。

18



圖 17:Wen 等人實驗在電解質為 1.55 MV (IV) + 4M H₂SO₄: (A)能量效率/庫倫效率; (B) 電池電勢與時間的關係曲線。[17]

Roe 等人[18]研究了一種 3 M 凱電解質的高能量密度凱氧 化還原電池。為了穩定高過飽和的凱溶液,將幾種添加劑作為 可能的穩定劑用於高溫過飽和 V (V) 溶液的熱沉澱。3 MV (V) 溶液在 3 天后顯示出熱沉澱,而含有 1 wt%H3PO4添加 劑的溶液在 30℃時使沉澱的時間增加超過 47 天。與無添加添 加劑溶液的 2.4 MV(V)相比含有 1wt%五磷酸鈉,1wt%K3PO4 和 2wt% (NH4) 2SO4 + 1wt%H3PO4的 3MV (V) 溶液放置 32 天後顯示的 V (V) 濃度分別為 2.7,2.7 和 2.6M,。從篩選 試驗中,所選擇的添加劑用於使用 3M 凱電解液的凱氧化還原 液流電池循環研究。電池進行 90 次充放電循環,並且在 1wt %H3PO4 + 2wt%硫酸銨下沒有觀察到沉澱或容量損失。這些 結果表明,在使用釩離子的沉澱抑制劑的添加劑下,可以使全 釩液流電池的能量密度顯著提高,如圖 18 所示。



圖 18: Roe 等人實驗使用 1wt%甘油+2wt%草酸銨添加劑的性能結

果。[18]

Viswanathan 等人[19]開發了銀氧化還原液流電池的成本 模型,如圖 19 所示。電化學性能建模是根據充電狀態和工作 條件估算不同功率密度下的堆疊性能。利用一個分流模型和一 個泵送損失模型來估計實際系統效率,以達到最佳化的系統效 率。調整諸如功率密度,流量和設計參數等的操作參數以最大 化效率並降低資本成本。詳細的成本估算是從各個供應商處獲 得的,以計算當前,近期和樂觀情景的成本估算。



圖 19: Viswanathan 等人提出的流程圖。[19]

太陽能光伏 (PV) 系統在居家普及有助於可再生能源的 生成和使用。儘管具有優勢,光伏系統也會造成可再生能源的 間歇性問題,必須通過採用電池儲能系統 (BESS) 來解決。 由於擔心高投資成本,選擇合適尺寸具有成本效益的 BESS 是 必要的。因此,Xinan Zhang 等人[20]提出使用具有長循環壽 命和高能效的釠氧化還原液流電池 (全釦液流電池),用於具 有光伏系統的住宅用戶。它進一步提出了計算全釩液流電池系 統的資本和維護成本以及基於全釩液流電池電化學特性評估 電池效率的方法。此外,通過考慮全釩液流電池的成本和效 率、使用時間電價成本,提出了全釩液流電池系統的最佳尺寸 算法。進行模擬研究以展示所提出的方法的有效性,如圖 20 所示。



圖 20:全釩液流電池充/放電效率隨著電池操作功率的變化圖:'-' 全釩液流電池充電效率, SOC 從 10%(藍色)和 40%(紅色)開 始;'*-' 全釩液流電池的放電效率隨著 SOC 從 80%(綠色)和 50 %(黑色)開始。[20]

三、計畫目的

由目前已發表之研究來看,當一全凱液流電池組裝完成 後,其操作條件是影響流電池性能的重要因素,從電池的各個 元件進行優化,以提高電池整體性能。而文獻中提到的流量控 制的優化,能夠使泵送消耗功率降低,以提高整體系統效率。 此外,當電池系統以多個電池堆串聯時,其電解液管線中也會 產生歧路電流,而影響電池效率。因此,本研究除了探討多電 池堆串聯時的管線參數及電池堆數目對電池效率之影響,也找 出凱液流電池的最佳操作條件,以達到系統效率最佳化的目標。

22

貳、研究方法與過程

一、多電池堆之歧路電流模擬

由許多已發表的文獻及先前研究結果可以得知全釩電池堆 的設計會影響其性能。其中分配流道的設計是影響歧路電流的 重要因素之一。歧路電流是導因為電解液的導電性,因此在電 池堆中,連接二個單電池間的電解液流道就會因為電池堆之間 的電壓差,造成歧路電流。一個多全釩電池堆串聯的系統可由 圖 21 的示意圖所示。其中電池堆是以串聯型式連接,而正、負 極電解液的入、出口均在正極的端板上。電解液由幫浦送至主 流道,再由分支流道送入各電池堆中。由於各電池堆間電壓差, 造成連通的電解液間產生電流。



圖 21:多電池堆串聯之全釩電池系統示意圖

(一)多電池堆內部之歧路電流模型

當一全釩電池堆單獨運作時,其分歧電流之等效電路圖如 圖 22 所示。電解液在入口及出口處的主流道,並未形成電流 回路,因此在單一電池堆中,入口及出口的電解液並不會有分 歧電流。



圖 22:單一電池堆中之分歧電流之等效電路圖。

而當多個電池堆串聯時,主要差別則是入口及出口電解液 連通後,因為電池堆間的電壓差,而形成電流回路。此時,多 電池堆的分歧電流示意圖如圖 23 所示。和單一電池堆的等效 電路差別是在於電解液在每一電池堆的入口及出口處多了一 個歧路電流,而電池堆中其餘部分的等效電路模型不變(圖 23 省略電池堆部分的等效電路)。因此,電池堆串聯時造成的 等效電路模型,與單一電池堆的等效電路模型相似,因此系統 的歧路電流之等效電路簡化如圖 24 所示。



電解液入口

圖 23: 電池堆中之分歧電流之等效電路圖。



圖 24: 簡化後之系統歧路電流之等效電路示意圖

假設此全釩電池系統是由 z 個電池堆串聯而成,每個電池 堆由 K 個單電池組成電池堆。每一個單電池性能都相同。在 圖 22 中,各電流與電壓之關係式可以 Kirchhoff's 定律來表 示。流過第 i 個單電池正極端的三個節點(a)、(b)、(c)的電流 需分別滿足

$$I_{Sj,i} - I_{Sj,i-1} - 2I_{pc,Sj,i} - 2I_{nc,Sj,i} = 0$$
⁽¹⁾

$$I_{\text{pc},Sj,i} + I_{\text{pm},Sj,i} - I_{pm,Sj,i-1} = 0$$
⁽²⁾

$$I_{\text{nc},Sj,i} + I_{\text{nm},Sj,i} - I_{\text{nm},Sj,i-1} = 0$$
(3)

此外單電池正、負極電解液回路之電壓需分別滿足

$$V_{Sj,i} - R_{pc}I_{pc,Sj,i} + R_{pm}I_{pm,Sj,i} + R_{pc}I_{pc,Sj,i+1} = 0$$
(4)

$$V_{Sj,i} - R_{nc}I_{nc,Sj,i} + R_{nm}I_{nm,Sj,i} + R_{nc}I_{nc,Sj,i+1} = 0$$
(5)

每一個電池堆的第一個單電池的正極電解液和管線相連接,故其電壓、電流關係式為: $I_{sj,1} - I_{Tj} - 2I_{pc,Sj,1} = 0$ (6)

$$I_{\text{pc},Sj,1} + I_{\text{pm},Sj,1} - I_{\text{pc},P,j} = 0$$
⁽⁷⁾

$$V_{Sj,1} - R_{\rm pc}I_{\rm pc,Sj,1} + R_{\rm pm}I_{\rm pm,Sj,1} + R_{\rm pc}I_{\rm pc,Sj,2} = 0$$
(8)

其中 $I_{T_{j}}$ 為單一電池堆的總輸出電流。而第一個單電池的負極 電解液和負極管線相連接,因此其分歧電流可表示為: $I_{nc,S_{j,2}} + I_{nm,S_{j,2}} - I_{nc,P_{j}} = 0$ (9)

最後一個單電池中並無完整正極回路,其電壓、電流關係 式為:

$$I_{Sj,M} - I_{Sj,M-1} - 2I_{pc,Sj,M} - 2I_{nc,Sj,M} = 0$$
(10)

$$I_{S_{j,pc,M}} - I_{S_{j,pm,M-1}} = 0$$
(11)

$$I_{nc,M+1} - I_{nm,M} = 0 (12)$$

圖 24 中的等效電路亦可以 Kirchhoff's 定律來表示。在 *j* 個電池堆的正極電解液節點(A),負極電解液的節點(B)的電流 平衡式為:

$$I_{pc,P,j} + I_{pm,P,j} - I_{pm,P,j-1} = 0$$
(13)

$$I_{\text{nc},P,j+1} + I_{\text{nm},P,j+1} - I_{\text{nm},P,j} = 0$$
(14)

$$V_{Sj} - R_{pc,S}I_{pc,Sj,1} - R_{pc,P}I_{pc,P,j} + R_{pm,P}I_{pm,P,j} + R_{pc,P}I_{pc,P,j+1} + R_{pc,S}I_{pc,Sj+1,1} = 0$$
(15)

$$\left(V_{Sj} - V_{Sj,1}\right) - R_{nc,S}I_{nc,Sj,2} - R_{nc,P}I_{nc,P,j+1} + R_{nm,P}I_{nm,P,j+1} + R_{nc,P}I_{nc,P,j+2} + R_{nc,S}I_{nc,Sj+2,2} + V_{Sj+1,1} = 0$$

其第一個電池堆及最後一電池堆為特殊條件:

$$I_{\rm pc,P,1} + I_{\rm pm,P,1} = 0 \tag{17}$$

$$I_{\rm nc,P,j+1} + I_{\rm nm,P,j+1} = 0 \tag{18}$$

$$I_{pc,P,z} + I_{pm,P,z-1} = 0 (19)$$

$$I_{\rm nc,P,z+1} - I_{\rm nm,P,z} = 0 \tag{20}$$

此系統的電壓為各個電池堆的電壓和:

$$V_{\rm SYS} = \sum_{j=1}^{z} V_{\rm S,j} \tag{21}$$

而系統的電流和流過每一個電池堆的電流相同:

$$I_{\rm SYS} = I_{\rm T,j} \tag{22}$$

(二)求解方法

上述系統和各電池堆的歧路電流方程式可知,各電池堆的 第一個單電池的歧路電流和主要管線間的歧路電流是相依 的。若此電池系統由Z個電堆串聯而成,每個電堆包含K個 cell,由已開發完成的單一電堆模型已知,每個包含K個cell 的電堆有5K-2個未知數;當Z個電堆串聯時,電解液在正負 極主要管線及分支管線中的未知數為4Z-2個。合計有 5K+4Z-4個未知數。

然而,連接電池入口的分支管線中的歧路電流和電堆入口的第一個 cell 的歧路電流是相關的:

 $I_{\text{pc},S_{j,1}} + I_{\text{pm},S_{j,1}} - I_{\text{pc},P_{j}} = 0$ (23)

$$I_{\rm nc,Sj,2} + I_{\rm nm,Sj,2} - I_{\rm nc,P,j} = 0$$
(24)

因此,未知數可再減少。最後的未知數為 5KZ-2,其中 KZ 即為整個系統中的 cell 個數。每隔 K cell,把原矩陣 I_{pm,aK} 及 I_{nm,aK} 設為零,如圖 26 所示。並建立連接主管線和電池堆間 的歧路電流 I_{pc,P,j} 及 I_{nc,P,j},及正極和負極多電堆的克希荷夫電壓 定律分別為:

$$I_{pc,aK+1} + I_{pm,aK+1} + I_{pm,P,a+1} - I_{pm,P,a} = 0$$
(25)

 $(V_1 + \cdots + V_K) - R_{pc}I_{pc1} - R_{pc,P}(I_{pc1} + I_{pm1}) + R_{pm,P}I_{pm,P,1} + R_{pc,P}(I_{pc,K+1} + I_{pm,K+1}) + R_{pc}I_{pc,K+1} = 0$ (26)

 $(V_2 + \cdots + V_{K+1}) - R_{nc}I_{nc2}$

 $R_{nc,P}(I_{nc2}+I_{nc2})+R_{nm,P}I_{nm,P2}+R_{nc,P}(I_{nc,K+2}+I_{nm,K+2})+R_{nc}I_{nc,K+2}=0$

(27)



圖 25:多電池堆串聯示意圖(電池堆內部以正極表示)

此系統可以矩陣進行求解,如式(28)所示。其中等號左邊 為各單電池的電壓組成的矩陣,可由單電池的性能求得;等號 右邊的第一個矩陣中的 R 均可先由已知的流道或管線尺寸求 得。因此可求得各位置的歧路電流。再把其中各 cell 的電流取 出計算各 cell 的電壓,直到計算值收斂。





二、幫浦耗能模型建立

電解液由儲存桶經幫浦送入電池再回到儲存桶中,需克服 流動路徑的流阻,此流阻造成幫浦的耗功可表示為:

$$P_{\rm pump} = \frac{Q\Delta p_{\rm Total}}{\eta_{\rm Pump}}$$
(29)

其中Δp_{Total}即為管線中的流阻造成的壓降; Q為電解液的體積流 率; η_{Pump}為幫浦之效率。壓力降可表示為:

$$\Delta p_{\text{Total}} = \Delta p_{\text{e}} + 2\Delta p_{\text{M}} + 2\Delta p_{\text{ch}} + \Delta p_{\text{g}} + \Delta p_{\text{minor}}$$
(30)

其中^{Δp}e、^{Δp}M、^{Δp}ch 為電解液流過多孔性電極、主流道、分配流

道之壓降,
$$\Delta p_{g}$$
為重力之影響, Δp_{minor} 為次壓損。

由於多孔性電極為電解液之主要流動區域,因此這區域內的壓降為幫浦耗之主要來源,其壓降可表示為:

$$\Delta p_{\rm e} = \frac{\mu}{k_{\rm e}} \frac{L_{\rm e}}{A_{\rm e}} Q_{\rm e} \tag{31}$$

其中 μ 為黏度, L_e 為電極長度, A_e 為電極的截面積, k_e 為電極的穿透率,可以Kozeny-Carman的方程式表示,

$$k_{\rm e} = \frac{d_e^2}{16K} \frac{\varepsilon^3}{\left(1 - \varepsilon\right)^2} \tag{32}$$

其中 d_a 為多孔性電極的纖維直徑, ε 為孔隙度,K為 Kozeny-Carman 常數。

電解液在主流道及分配流道之壓降 $\Delta p_{\rm M} \mathcal{A}^{\Delta p_{\rm ch}}$ 可表示為: $\Delta p = f_d \frac{L_p}{D_b} \frac{\rho V^2}{2}$ (33)

其中 L_p 為流道長度, D_h 為流道截面之等效水力直徑, ρ 為電解液密度,V為流速, f_d 為流道內的摩擦因子,在層流中,可表示為

$$f_d = \frac{64}{\text{Re}} \tag{34}$$

其中 Re 為雷諾數。

電解液在全釩電池系統中的壓力降可分成二部分來討 論:一部分為電解液在電池內部流動的壓力降;另一部分為電 解液在電池外部之管線內流動的壓力降。

圖 26 為一由 N 個單電池串聯組裝而成的電池堆,電解液 由電池下方入口流入電池堆中,流過各單電池後,再由電池堆 上方出口流出。其中, ΔpN、RN、QN 分別代表電解液在進入 第 N 個電池前的主歧管中的壓力降、等效流阻、及體積流率。 由於電池出口和入口的主歧管尺寸相同,故電解液在出口處主 歧管的壓力降、等效流阻、及體積流率和入口處是相同的。



圖 26: 電解液在單電池堆中流動之壓力差示意圖。

利用計畫編號:NL1050495 中電解液流率分配之模擬流程 求出單一電池堆 Δp_{stack} 後,利用等效流阻公式, $R_{\text{stack}} = \Delta p_{\text{stack}} / Q_{\text{stack}}$ (35)

求出單一電堆的等效流阻,再利用上述流程求出電池堆串 聯總壓降。 如圖 27 所示,電池堆串聯外部主岐管線時,各段管線會造 成壓力降,本研究主要模擬固定總單電池數量為 100,電堆數分 別為 5、10、20,需分別求出不同電堆管線流經不同管徑所造成 之主要壓降和經多道彎折所造成之次要壓降,再相加得到在外 部管線中的壓力降。

由電池堆的設計、各流道的尺寸、及電解液流率可計算出 壓降,進而求出幫浦消耗的能量。而充放電所輸入或輸出的能 量可表示為

 $W = \int P_{\text{battery}}(t)dt \pm \int P_{\text{pump}}(t)dt$ (36)

其中等號右側的正號表示充電時的能量包含提供幫浦運轉所需 的能量,負號表示放電時,幫浦的能量由電池負擔,故系統效 率可表示為

$$\varepsilon_{\text{system}} = \frac{W_{\text{discharge}}}{W_{\text{charge}}} \tag{37}$$

由於電池堆內部的阻動較為複雜,因此可藉由實驗來量測 電解液流過電池堆內部時,幫浦所需消耗的功,以建立流率和 幫浦耗能的關係式。同時利用實驗先量測電池在不同操作電流 密度及流率時的電壓變化,以建立電池性能和流率的關係。再 模擬不同操作策略對電池效率的影響。

33

參、主要發現與結論

由於主管線流道之形狀較簡單,可由一般電阻之計算公式求 得,

$$R = \frac{1}{\sigma} \frac{L}{A}$$
(38)

其中 σ 為電解液之導電率, L_m 為兩電極之距離, A_m 為主流道之截 面積。代入 $\sigma \sigma$ = 30 S/m; L_m = 300 mm 和 150 mm; A_m = 506 mm² 可 以求出 R_{pm} 和 R_{nm} = 19.76 Ω , R_{pc} 和 R_{nc} = 9.88 Ω 。

如圖 27 所示,假設電池堆端板長度為 10 cm;電池堆間距為 20 cm;每個單電池 K 為 1 cm;而電池堆到主歧管距離皆假設為 15 cm,所以 R_{pc}和 R_{nc}= 9.88 Ω。

電堆數 Z	每個電堆 cell 數 K	$L_{\rm m} = 40 + K({\rm cm})$	$R_{ m pm}$ for $R_{ m nm}\left(\Omega ight)$
5	20	60	39.52
10	10	50	32.93
20	5	45	29.64

表1:不同電堆數的 Rpm 和 Rnm 比較



圖 27:多電池堆主歧管 Lm 長度示意圖。

利用單電堆矩陣以及克希荷夫電壓定律計算歧路電流時,先 以系統電流為輸入,假設流過每一個單電池的電流皆相同,亦即 每一個單電池的初始電壓相同。代入電堆數學模型算出各單電池 的電流值以及電堆間歧路電流,算出每一個單電池電壓,為確認 此電壓值已達收斂,再以上述程序計算出第二次之電壓值。其結 果如圖 28 所示,第一次算出之電池電壓值明顯與初始假設之電壓 值不同,第二次算出之電池電壓值和第一次無明顯差異。圖 28 (a) 和(b)比較不同電池堆在相同數目單電池下對電壓收斂性之影響。 由結果可以看出,當電池堆數目增加到十個時,第二次計算出的 電壓值和第一次計算出的電壓值同樣無明顯差異。因此總單電池 數目不影響本模型之收斂性,以下數據皆以第二次的計算結果進 行討論。



圖 28:比較初始電壓值第一次計算及第二次計算得到之各單電池電 壓:(a)五個電池堆,每個電池堆共有十個單電池;(b)十個電池堆, 每個電池堆共有十個單電池。

一、模擬 40 cell 電池系統之歧路電流

圖 29 為一個 40-cell 單電池堆系統與 2 個 20-cell 電池堆串 聯的系統,以 54 A 充放電時電池堆內歧路電流的比較。由圖 29 (a)中可以看出,單電池堆在中央位置電池的歧路電流較大,其 最大值約為 1.95 A。而歧路電流最大處是在正負極的主流道,如 圖 29 (b)放電過程所示,其最大值約為 1.5 A。而將以兩個電堆 串聯成系統時,其充電及放電過程如圖 29 (c)(d)所示,電池堆內 歧路電流最大處是在每個電堆第一個單電池的主流道,主要是 因為第一個單電池連接主歧路管線,其最大值約為 1.5 A。當總 電池數不變,增加電堆數時可以發現,電池堆內平均歧路電流 會隨之下降。

36



圖 29:比較 40-cell 單電池堆和 2 個 20-cell 電池堆內部歧路電流: (a)40-cell 電池堆充電過程的歧路電流;(b) 40-cell 電池堆放電過程的 歧路電流;(c)20-cell 電池堆串聯充電過程的歧路電流;(d) 20-cell 電池堆串聯放電過程的歧路電流。

電池堆歧路電流造成的功率損失可以利用一般功率公式求 得,電堆系統之總功率可表示為:

$$P_{\rm sys} = V_{\rm sys} I_{\rm sys} \tag{39}$$

每一個單電池電流之消耗總功率可表示為:

$$P_{\rm cell} = \sum_{i=1}^{M} V_i I_i \tag{40}$$

電池堆歧路電流造成的功率損失等於流經每一個單電池電流消耗之功率和電堆系統總功率之差值,可表示為: $P_{\text{shunt}} = P_{\text{cell}} - P_{\text{sys}}$ (41)

圖 28 為 40-cell 單電池堆和 2 個 20-cell 電池堆串聯時,以 54A 放電時電池堆歧路電流所造成的功率損失的比較。由圖中 可以看出,當總單電池數一樣時,由兩個 20-cell 組成的電池堆 所造成的歧路電流功率損失會比 40-cell 單電池堆平均來的低, 由實際模擬結果比較,40-cell 單電池堆和兩個 20-cell 組成的電 池堆歧路電流所造成的功率損失分別為 189.56W 和 137.99W。



圖 30:以 54 A 放電時,電池堆內歧路電流造成的功率損失:(a)40-cell 單電池堆以 54 A 放電;(b) 兩個 20-cell 電池堆串聯以 54 A 放電。

二、模擬 100 cell 電池系統之歧路電流

(一)電池之電流分布情形

一般常見儲能系統中,常見的規格為100V(相當於100 cell),因此本研究模擬總共100 cell之電池系統,分別採用5、

10 及 20 個電池堆串聯而成。圖 31 模擬不同數量電堆串聯時, 以 54 A 充放電時流經每一電堆單電池的電流分布情形。由圖 中可以看到,不同電堆數在放電過程中,位置在越中央的電 堆,其放出的電流越大,如圖 31 (a)所示。這是因為中央的電 堆電池和靠近外側電堆電池的電位差較大。其中以 5 個電堆 20-cell 為最大,最大電流達 63.09A。圖 31 (b)顯示以 54 A 充 電時的電流分布情形。越靠近中央的電堆電池實際充入的電流 越小,其中也是以 5 個電堆 20-cell 為最小,最小電流達 41.72 A。

此外,當電池堆數量增加時,放電過程中,最大電流也較低;充電過程中,最低電流也增加。如圖 31(e)所示,當電池 堆數量為 20,每一電堆有 5 cell,其放電的最大電流為 55.7 A; 最小的充電電流為 51.7 A,如圖 31(f)所示。也就是電池堆數 量增加時,歧路電流造成的損耗也較小。



圖 31:模擬總共為 100-cell,電池堆數分成 5、10 及 20,電堆串聯 以 54 A 充放電時流經每一電堆單電池的電流分布情形:(a)5 個電池 堆以 54 A 放電,每個電池堆共有 20-cell;(b)5 個電池堆以 54 A 充 電,每個電池堆共有 20-cell;(c)10 個電池堆以 54 A 放電,每個電池

堆共有 10-cell; (d)10 個電池堆以 54 A 充電,每個電池堆共有 10-cell; (e) 20 個電池堆以 54 A 放電,每個電池堆共有 5-cell; (f)20 個電池堆以 54 A 充電,每個電池堆共有 5-cell。 (二)電池堆內歧路電流之分布

圖 32 為模擬總共為 100-cell,電池堆數分成 5、10 及 20, 電堆串聯以 54 A 充放電時流經每一電堆單電池流道內以及主 流道的歧路電流分布情形。由圖中可以發現,不同電池堆在充 放電過程中,正負極流道內的歧路電流差異不大,而電池堆主 流道的歧路電流在前面電堆中差異較大且有較大的歧路電 流,主要是因為主要管線電解液最先流經第一個電池堆,導致 第一個電池堆內單電池的歧路電流最大。而在不同電池堆數 中,以 5 個電池堆 20-cell 的電池堆內歧路電流為最大,在第 一個電堆內負極主流道達 1.6A。當電池堆數量增加時,電池 堆內主流道的歧路電流也會隨之下降,在中間電堆中的歧路電 流較為平均。



圖 32:以54A 充放電時,電池堆內正負極流道內和主流道的歧路 電流分布情形:(a)5 個電池堆以54A 放電,每個電池堆共有20-cell; (b)5 個電池堆以54A 充電,每個電池堆共有20-cell;(c)10 個電池 堆以54A 放電,每個電池堆共有10-cell;(d)10 個電池堆以54A 充 電,每個電池堆共有10-cell;(e)20 個電池堆以54A 放電,每個電 池堆共有5-cell;(f)20 個電池堆以54A 充電,每個電池堆共有5-cell。

圖 33 為模擬總共為 100-cell,電池堆數分成 5、10 及 20, 電堆串聯以 54 A 充放電時流經主管線以及電池堆間的歧路電 流分布情形。在不同電池堆的充放電過程中,正負極流道內的 歧路電流皆以中間電池堆呈現對稱曲線,在第一個電池堆中有 最大的歧路電流,因為主要管線最先流經第一個電池堆。而當 增加電堆數量時,正負極主流道的歧路電流也會隨之下降,中 間電堆也會變得更加平均。

圖 32 為模擬總共為 100-cell,電池堆數分成 5、10 及 20, 電堆串聯以 54 A 放電時,不同電池堆歧路電流所造成的功率 損失比較。由圖中可以看出,當電池堆數增加時,歧路電流所 造成的功率損失隨之降低,在電池堆數分別為 5、10 及 20 時, 電池堆歧路電流所造成的總功率損失分別為 743.69 W、414.16 W 及 174.61 W。



圖 33:以 54 A 充放電時,電池堆主管線以及電池堆間的歧路電流 分布情形:(a)5 個電池堆以 54 A 放電,每個電池堆共有 20-cell;(b) 5 個電池堆以 54 A 充電,每個電池堆共有 20-cell;(c)10 個電池堆以 54 A 放電,每個電池堆共有 10-cell;(d)10 個電池堆以 54 A 充電,每 個電池堆共有 10-cell;(e) 20 個電池堆以 54 A 放電,每個電池堆共 有 5-cell;(f)20 個電池堆以 54 A 充電,每個電池堆共有 5-cell。



圖 34:以 54 A 放電時,電池堆內歧路電流造成的功率損失:(a)5 個電池堆以 54 A 放電,每個電池堆共有 20-cell;(b) 10 個電池堆以 54 A 放電,每個電池堆共有 10-cell;(c)20 個電池堆以 54 A 放電,每 個電池堆共有 5-cell。

(三)電池堆歧路電流造成的功率損失

圖 32 為模擬總共為 100-cell, 電池堆數分成 5、10 及 20, 電堆串聯以 54 A 放電時, 不同電池堆歧路電流所造成的功率 損失比較。由圖中可以看出,當電池堆數增加時,歧路電流所 造成的功率損失隨之降低, 在電池堆數分別為 5、10 及 20 時, 電池堆歧路電流所造成的總功率損失分別為 500.15W、 280.13W 及 202.94W。



圖 35:以 54 A 放電時,電池堆內歧路電流造成的功率損失:(a)5 個電池堆以 54 A 放電,每個電池堆共有 20-cell;(b)10 個電池堆以 54 A 放電,每個電池堆共有 10-cell;(c)20 個電池堆以 54 A 放電,每 個電池堆共有 5-cell。

圖 33 為模擬總共為 100-cell, 電池堆數分成 5、10 及 20, 電堆串聯以 54 A 充電時, 不同電池堆歧路電流所造成的功率 損失比較。由圖中可以看出,當電池堆數增加時,歧路電流所 造成的功率損失隨之降低,在電池堆數分別為 5、10 及 20 時, 電池堆歧路電流所造成的總功率損失分別為 838.89W、464.8W 及 202.94W。







(c)

								Powe Powe	r of systems r of each cell	
- 10								+ Powe	r lose of shurt o	2.ment
-20										1
<-30 s										
40										-
-50										-
-40										-
-70										-
-80 -04	*******									
0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100

圖 36:以 54 A 充電時,電池堆內歧路電流造成的功率損失:(a)5 個電池堆以 54 A 充電,每個電池堆共有 20-cell;(b)10 個電池堆以 54 A 充電,每個電池堆共有 10-cell;(c)20 個電池堆以 54 A 充電,每 個電池堆共有 5-cell。

充電時,電池堆會因為歧路電流所造成功率損耗,因此每 一個 cell 在充電過程中實際獲得的能量會小於充電所輸入電 池系統的能量。而其充電時的能量轉換效率可以以下表示: $\varepsilon_{charage} = \frac{\sum (V_{cell} I_{cell})}{V_{system} I_{system}}$ (42)

(a)

放電時,電池堆中也會因為歧路電流所造成功率損耗,而 使得實際輸出的能量小於每一個 cell 所放出的能量。此放電轉 換效率可以下式表示:

$$\varepsilon_{\text{discharage}} = \frac{V_{\text{system}} I_{\text{system}}}{\sum (V_{\text{cell}} I_{\text{cell}})}$$
(43)

放電時,電池堆中也會因為歧路電流所造成功率損耗,而 使得實際輸出的能量小於每一個 cell 所放出的能量。此放電轉 換效率可以下式表示

表 2:總 cell 數 100 的系統中,電堆數量對能量效率的影響。

電堆數	充電轉換率	放電轉換率	總能量轉換率
5	0.896	0.926	0.83
10	0.943	0.957	0.902
20	0.975	0.968	0.944

三、幫浦耗能之模擬結果

幫浦耗能之模擬主要比較總單電池數為100-cells,以5、10、 20不同電池堆串聯所造成之壓力降,由以求得之總壓力降與電 解液流率,利用式(29)求出幫浦耗能結果。電池堆串聯之總電解 液流量為10000~22500 ml min⁻¹,不同電堆數平均流過單電堆之 電解液流量分別為2000~2500 ml min⁻¹、1000~2250 ml min⁻¹、 500~1125 ml min⁻¹。圖 37 為單一電堆在不同流量下之壓力降的 比較,由圖中可以發現,20-cells所造成之平均壓力降為最大, 其次是10-cells,而最小平均壓力降為5-cells。



圖 37:單電堆不同單電池數量在四種不同流率下,壓力降的比較。

(一)5 電堆之壓力降

當以 5 個電池堆串聯之入口電解液流率分別為 10000、 12500、15000、22500 ml min⁻¹時,入口和出口之壓力差分別 為 62400、77080、91600、135400 Pa。電解液流入各電池堆 的流率,在靠近入口端較高,而越遠離入口端的位置,電解液 流率較低。但是最大和最小流率之間的差異很小。各電池堆的 入口和出口的壓力差也幾乎沒有差異。如圖 38 所示,由已求 得之總壓降及電解液流率的關係,則可利用方程式(27)算出幫 浦所消耗的功率。總壓力降主要來自於電池堆外部管線所造成 的壓降。這是由於外部管線的管徑截面積小於電池堆中的主流 道截面積,以及電解液在管線中的流動距離大於在電池堆中流

49

道距離。如要降低外部管線中的流阻,可採用大管徑之管線及 縮短管線長度及轉彎次數。



圖 38:5-電堆在四種不同流率下之總壓降及電解液流率的關係。

(二)10 電堆之壓力降

當以 10 個電池堆串聯之入口電解液流率分別為 10000、 12500、15000、22500 ml min⁻¹時,入口和出口之壓力差分別 為 33350、40700、48020、70020 Pa。電解液流入各電池堆的 流率,在靠近入口端較高,而越遠離入口端的位置,電解液流 率較低。但是最大和最小流率之間的差異很小。各電池堆的入 口和出口的壓力差也幾乎沒有差異。如圖 39 所示,總壓力降 主要也是來自於電池堆外部管線所造成的壓降。而電池堆內部 所造成的壓力降影響更小,當電池流率為 22500 ml min⁻¹,最 大壓力降達 1500 kPa。



圖 39:10 電堆在四種不同流率下之總壓降及電解液流率的關係。

(三)20 電堆之壓力降

當以 20 個電池堆串聯之入口電解液流率分別為 10000、 12500、15000、22500 ml min⁻¹時,入口和出口之壓力差分別 為 18900、22620、26330、37480Pa。電解液流入各電池堆的 流率,同樣在靠近入口端較高,而越遠離入口端的位置,電解 液流率較低。但是最大和最小流率之間的差異很小。各電池堆 的入口和出口的壓力差也幾乎沒有差異。如圖 37 所示,總壓 力降幾乎等於管線所造成之壓力降,電池堆內部所造成的壓力 降影響更小,當電池流率為22500 ml min⁻¹,最大壓力降達2900 kPa。

51



圖 40:20 電堆在四種不同流率下之總壓降及電解液流率的關係。

(四)主流道歧管尺寸之影響

圖 41 為模擬 100-cell,不同電堆數 5、10、20,在電解液 流率分別為 10000、12500、15000、22500 ml min⁻¹時,改變 電池堆串聯主流道歧管管線直徑,比較壓力降變化。由圖 41 可發現,不同電堆數在歧管直徑增加時,壓力降皆會隨之下 降,但當主歧管直徑達 2 inch 後,增加管徑對於壓力降影響不 大。而在不同流率下,歧管直徑增加對於高流率的壓力降改變 最多,由圖 41 (c)可以發現在 22500 ml min⁻¹時,主歧管尺寸 從 1 inch 增加到 2 inch,壓力降下降約 1000 KPa。



圖 41:電解液流率分別為 10000、12500、15000、22500 ml min⁻¹ 時,比較壓力降和電池堆主流道歧管管線直徑之關係: (a)5 個電池 堆,每個電池堆共有 20-cell; (b) 10 個電池堆,每個電池堆共有 10-cell; (c)20 個電池堆,每個電池堆共有 5-cell。

四、電池堆串聯系統之輸出能量分析

由前述模擬結果可以得到電池堆串聯系統的歧路電流損耗 及在不同流率下的幫浦耗能,定義一放電時之能量效率,即電 池系統可對外輸出之功率與電池堆產生之功率比,

$$\varepsilon = \frac{P_{net}}{P_{total}} \tag{44}$$

其中 Pnet 為電池堆串聯產生的總功率扣除歧路電流之功率 損失及幫浦消耗功率損失後,所得對外輸出淨功,

 $P_{net} = P_{total} - P_{shunt} - P_{pump} \tag{45}$

表3列出了在固定100-cell 串聯,不同電池堆數量下,放電 電流為54 A,不同電解液體流率之各種功率消耗及所計算出之 電池堆系統能量轉換效率。由表2可以發現電堆數量為10 電堆 在電解液流率為10000 ml min⁻¹有最大之淨輸出功率,故可選擇 此流率為放電電流54A 下之最佳電解液流率,當電解液流率增 加時,幫浦消耗功率會隨之增加。能量轉換效率10 電堆及20 電堆在低流率下兩者差異不大。

表3: 電池堆串聯系統之淨輸出功率

Stacks	Power(W)	Electrolyte Flow rate (ml min ⁻¹)				
		10000	12500	15000	22500	
5	total	6734.74	6734.74	6734.74	6734.74	
	shunt	500.15	500.15	500.15	500.15	
	pump	24.42	44.4	71.91	214.2	
	net	6210.17	6190.19	6162.68	6020.39	
	Efficiency(%)	92.21	91.91	91.51	89.39	
10	total	6562.14	6562.14	6562.14	6562.14	
	shunt	280.13	280.13	280.13	280.13	
	pump	32.33	62.58	105.57	338.24	
	net	6249.68	6219.43	6176.44	5943.77	
	Efficiency(%)	95.24	94.78	94.12	90.58	
20	total	6438.52	6438.52	6438.52	6438.52	
	shunt	202.94	202.94	202.94	202.94	
	pump	54.76	108.99	186.94	615.45	
	net	6180.82	6126.59	6048.64	5620.13	
	Efficiency(%)	95.99	95.16	93.94	87.29	

五、結論

為了探討電池堆設計對全全釩氧化還原液流電池性能之影響,本研究建立一可預測多電池堆串聯系統之歧路電流模型, 並探討不同電堆數對此歧路電流分布的影響。此外,同時分析 電解液流率操作之策略,以使系統效率最佳化。

由歧路電流模擬結果發現,總單電池數量為100-cell,電池 堆數分成5、10及20,電堆串聯以54A放電時流經每一電堆單 電池的電流分布情形。不同電堆數越中央的電堆,其放出的電 流越大,這是因為中央的電堆電池和靠近外側電堆電池的電位 差較大。當電堆數量增加時,其電池最大放電電流減小。

由歧路電流模擬結果發現,總單電池數量為100-cell,電池 堆數分成5、10及20,電堆串聯以54A放電時流經每一電堆單 電池流道內以及主流道的歧路電流分布情形。當電堆數量增加 時,電池堆內之最大歧路電流會隨之下降。在第一個電池堆中 有最大的歧路電流,因為主要管線最先流經第一個電池堆。而 當電堆數量增加時,電池堆主要管線之最大岐路電流會隨之下 降。由此結果可知,在相同單電池數量下,增加電池堆有效降 低歧路電流對於全釩氧化還原液流電池之影響。

由幫浦耗能模擬結果發現,總單電池數量為100-cell,電池 堆數分成5、10及20,總壓力降來自管線壓降和以及電池堆內

55

部壓降,當增加主歧路管線之尺寸時,可有效降低電池堆串聯 系統之總壓力降。

由電池堆串聯系統之淨輸出功率可以發現,增加電堆數量時,歧路電流所造成的功率損失會隨之降低,但是幫浦耗能會隨之增加,比較電堆數量為5、10及20之淨輸出功率,以10-個電堆的電池系統為三者中最高。在電解液流率為10000 ml min⁻¹時有最佳之能量轉換效率,電池堆串聯系統效率為最佳化。

肆、參考文獻

- [1] D.S. Aaron, Q. Liu, Z. Tang, G.M. Grim, A.B. Papandrew, A. Turhan, T.A. Zawodzinski, M.M. Mench, "Dramatic performance gains in vanadium redox flow batteries through modified cell architecture," Journal of Power Sources 206 (2012) 450-453
- [2] L. Wei, T.S. Zhao, G. Zhao, L. An, L. Zeng, "A high-performance carbon nanoparticle-decorated graphite felt electrode for vanadium redox flow batteries," Applied Energy 176 (2016) 74-79.
- [3] Alan M. Pezeshki , Jason T. Clement , Gabriel M. Veith , Thomas A. Zawodzinski , Matthew M. Mench, "High performance electrodes in vanadium redox flow batteries through oxygen-enriched thermal activation," Journal of Power Sources 294 (2015) 333-338.
- [4] Makhan Maharjan , Arjun Bhattarai , Mani Ulaganathan , Nyunt Wai ,Moe Ohnmar Oo , Jing-Yuan Wang , Tuti Mariana Lim , "High surface area bio-waste based carbon as a superior electrode vanadium redox flow battery," Journal of Power Sources 362 (2017) 50-56.
- [5] X.L. Zhou, T.S. Zhao , L. An, Y.K. Zeng, X.B. Zhu, "Performance of a vanadium redox flow battery with a VANADion membrane," Applied Energy 180 (2016) 353-359.

- [6] Chuankun Jia, Jianguo Liu, Chuanwei Yan, "A significantly improved membrane for vanadium redox flow battery," Journal of Power Sources 195 (2010) 4380-4383.
- [7] Jingyu Xi, Zenghua Wu, Xinping Qiu, Liquan Chen, "Nafion/SiO2 hybrid membrane for vanadium redox flow battery," Journal of Power Sources 166 (2007) 531-536.
- [8] Dongyang Chen , Michael A. Hickner , Ertan Agar , E. Caglan Kumbur, "Optimizing membrane thickness for vanadium redox flow batteries," Journal of Membrane Science 437 (2013) 108-113.
- [9] Xiangkun Ma, Huamin Zhang, Chenxi Sun, Yi Zou, Tao Zhang, "An optimal strategy of electrolyte flow rate for vanadium redox flow battery," Journal of Power Sources 203 (2012) 153-158.
- [10]C.Y. Ling , H. Cao , M.L. Chng , M. Han , E. Birgersson, "Pulsating electrolyte flow in a full vanadium redox battery," Journal of Power Sources 294 (2015) 305-311.
- [11]Tao Wang , Jiahui Fu , Menglian Zheng , Zitao Yu , "Dynamic control strategy for the electrolyte flow rate of vanadium redox flow batteries," Energy Procedia 105 (2017) 4482 -4491.
- [12]S. Konig , M.R. Suriyah, T. Leibfried, "Innovative model-based

flow rate optimization for vanadium redox flow batteries," Journal of Power Sources 333 (2016) 134-144.

- [13]Yifeng Li, Xinan Zhang, Jie Bao, Maria Skyllas-Kazacos, "Studies on optimal charging conditions for vanadium redox flow batteries," Journal of Energy Storage 11 (2017) 191-199.
- [14]Q. Xu, T.S. Zhao, C. Zhang, "Performance of a vanadium redox flow battery with and withoutflow fields," Electrochimica Acta 142 (2014) 61-67.
- [15]S. Kumar, S. Jayanti, "Effect of flow field on the performance of an all-vanadium redox flow battery," Journal of Power Sources 307 (2016) 782-787.
- [16]C. Zhang, T.S. Zhao , Q. Xu, L. An, G. Zhao, "Effects of operating temperature on the performance of vanadium redox flow batteries," Applied Energy 155 (2015) 349–353.
- [17]Yuehua Wen, Yan Xu, Jie Cheng, Gaoping Cao, Yusheng Yang, "Investigation on the stability of electrolyte in vanadium flow batteries," Electrochimica Acta 96 (2013) 268-273.
- [18]Sarah Roe, Chris Menictas, and Maria Skyllas-Kazacosa,"A High Energy Density Vanadium Redox Flow Battery with 3 M Vanadium

Electrolyte," Journal of The Electrochemical Society, 163 (1) A5023-A5028 (2016).

- [19]Vilayanur Viswanathan, Alasdair Crawford, David Stephenson, Soowhan Kim, Wei Wang, Bin Li, Greg Coffey, Ed Thomsen, Gordon Graff, Patrick Balducci,,Michael Kintner-Meyer, Vincent Sprenkle,"Cost and performance model for redox flow batteries," Journal of Power Sources 247 (2014) 1040-1051.
- [20]Xinan Zhang, Yifeng Li, Maria Skyllas-Kazacos and Jie Bao,"A High Energy Density Vanadium Redox Flow Battery with 3 M Vanadium Electrolyte," Energies 2016, 9, 857.