

行政院原子能委員會
委託研究計畫研究報告

液流電池儲能系統運轉與結構監測管理技術之研究
Structure monitoring of Vanadium Redox Flow Battery during
operation

計畫編號：NL1050770

受委託機關(構)：元智大學

計畫主持人：李其源

機械工程學系

教授兼副研發長

暨燃料電池中心研究員

聯絡電話：03-4638800 ext. 2478

E-mail address：cylee@saturn.yzu.edu.tw

研究期程：中華民國105年6月至105年12月

研究經費：新臺幣49萬元

核研所聯絡人員：莊鈺德

報告日期：105年11月29日

目錄

中文摘要.....	iv
英文摘要.....	vi
壹. 計畫緣起與目的.....	1
一、 研究背景.....	1
二、 文獻回顧.....	2
三、 研究目的.....	11
貳. 研究方法與過程.....	13
一、 計畫預期進度.....	13
二、 可撓式整合型微感測器之感測原理及製作.....	14
三、 可撓式整合型微感測器之封裝及電化學可靠度測試.....	21
參. 主要發現與結論.....	26
一、 鈎液流電池之電解液正負極離子轉換(預充電).....	26
二、 可撓式整合型微感測器嵌入於鈎液流電池.....	27
三、 鈎液流電池之特性分析與內部、局部之即時微觀診斷.....	29
四、 鈎液流電池內部、局部之溫度、流量分佈.....	31
五、 結論.....	36
肆. 參考文獻.....	38

圖目錄

圖1.1	鈳液流電池系統與電池堆內部之多重重要物理參數.....	2
圖1.2	200次週期充放電之鈳離子反應情形.....	3
圖1.3	碳/石墨複合雙極板與傳統石墨雙極板之性能比較	3
圖1.4	鈳液流電池單蛇流道之示意圖.....	4
圖1.5	不同流速下對鈳液流電池系統溫度之模擬結果.....	4
圖1.6	鈳液流電池之溫度調節系統示意圖.....	5
圖1.7	在不同溫度下充放電之電壓效率.....	5
圖1.8	在高溫與低溫工作狀態下鈳液流電池內部狀態之示意圖	6
圖1.9	電解液之流率與鈳液流電池的總效率圖.....	6
圖1.10	有、無流道之流速在鈳液流電池內之壓降情況.....	7
圖1.11	流量感測器之示意圖.....	7
圖1.12	不同流量下之熱分佈模擬圖：(a) 0m/s；(b) 1m/s；(c) 10m/s....	8
圖1.13	鈳液流電池的充放電與電壓變化曲線圖.....	8
圖1.14	低濃度的鈳電解液之電壓效率.....	8
圖1.15	模擬與實驗鈳液流電池電壓之比較.....	9
圖1.16	鈳液流電池充放電之測試圖.....	9
圖1.17	鈳液流電池於充放電過程之測試圖.....	10
圖1.18	多孔碳纖維板鈳液流電池之性能測試圖.....	10
圖1.19	鈳液流電池堆三維模型模擬電壓和電流密度分佈圖.....	11
圖1.20	鈳液流電池在不同SOC狀態下的輸出電壓.....	11
圖2.1	微電流感測器運作原理之示意圖.....	14
圖2.2	感溫電阻(RTD)結構之示意圖	15
圖2.3	熱線式微流量感測器感測原理之示意圖.....	16
圖2.4	可撓式整合型微感測器之製程圖.....	17
圖2.5	超音波震盪機.....	18
圖2.6	電子束蒸鍍機.....	19
圖2.7	旋轉塗佈機.....	20
圖2.8	雙面對準曝光機.....	20

圖2.9	線路連結後之可撓式整合型微感測器之實品圖及光學顯微鏡圖.....	21
圖2.10	陶瓷基板.....	22
圖 2.11	可程式控制恆溫恆濕試驗機 (Hung ta HT-8045A Environmental Chamber).....	23
圖2.12	微溫度感測器之校正曲線.....	23
圖2.13	STEPDOS 03RC隔膜液體計量泵.....	24
圖2.14	微流量感測器之校正曲線.....	25
圖3.1	預充電結束後正負極鈳電解液顏色狀態.....	26
圖3.2	鈳液流電池離子交換之電壓曲線.....	27
圖3.3	鈳液流電池正極流道之編號與擺放位置.....	28
圖3.4	可撓式整合型微感測器嵌入鈳液流電池之實體圖.....	28
圖3.5	1A定電流充電曲線.....	30
圖3.6	150mA定電流放電曲線.....	31
圖3.7	1A定電流充電過程電池正極第一流道內部、局部溫度變化量.....	32
圖3.8	1A定電流充電過程電池正極第三流道內部、局部溫度變化量.....	33
圖3.9	150mA定電流放電過程電池正極第一流道內部、局部溫度變化量.....	34
圖3.10	150mA定電流放電過程電池正極第三流道內部、局部溫度變化量.....	35
圖3.11	1A定電流充電過程電池正極內部、局部之流量圖.....	36

表目錄

表1.1	不同流道在不同流速的壓降比較.....	7
------	---------------------	---

中文摘要

鈳液流電池堆內部的電流、電壓、溫度及流量四者在鈳液流電池堆性能及壽命皆扮演著相當關鍵的角色。鈳液流電池堆之儲能電解液輸送係利用外部泵浦將鈳電解液從外部輸送至內部進行氧化還原反應，由於鈳液流電池堆多為外部機台測試鈳液流電池堆之性能進而調整泵浦的流速以控制鈳電解液之流速故無法得到最佳效能。流速與溫度兩者物理量在鈳液流電池堆內部是相互影響的控制因子，若是流速無法帶走反應所產生的熱量，則流道上可能造成熱堆積，當局部溫度達到40°C將可能導致鈳電解液形成五氧化二鈳分子，由於五氧化二鈳分子在常溫為固體，一旦形成將嚴重影響電解液的流動，進而影響鈳液流電池堆整體性能及壽命。

鈳液流電池堆內部因四種不同物理參數(電流、電壓、溫度、流量)皆會影響其電池堆整體性能及壽命，現況瓶頸皆只能以外部、理論、模擬或單一量測等方法，皆無法即時準確得知鈳液流電池堆內部之真實資訊。因此，本分包計畫針對鈳液流電池內部即時微觀診斷之需求，創新提出利用微機電系統(Micro-electro-mechanical systems, MEMS)技術開發可撓式整合型(電流、電壓、溫度及流量)微感測器嵌入鈳液流電池內部即時微觀感測與診斷，其技術優勢為(1)體積小及可同時局部量測電流、電壓、溫度及流量四種物理量；(2)量測位置彈性且能精確嵌入；(3)精確度及靈敏度高且反應時間快及(4)可客製化量身設計及開發；(5)多重資料同時偵測蒐集(Multi-Information syn-Detection, MIsD)及(6)耐極限環境使用。透過可撓式整合型微感測器可即時準確量測鈳液流電池內部局部之電流、電壓、溫度及流量運作狀況，並能即時回饋內部資訊，使鈳液流電池控制系統可立即調整至最佳操作參數，進而有效提升鈳液流電池系統性能及延長壽命之目標。

本分包計畫擬針對鈎液流電池內部的電流密度分佈狀態、電壓升壓與壓降分佈狀態、溫度分佈狀態及電解液流速四者在鈎液流電池性能及壽命進行更深入研究。針對鈎液流電池內部即時微觀診斷之需求，創新提出利用微機電系統(MEMS)技術開發可撓式整合型(電流、電壓、溫度、流量)微感測器嵌入鈎液流電池內部即時微觀感測與診斷。

Abstract

Current, voltage, temperature distribution and electrolyte flow rate play very critical roles in terms of the performance and service life of a vanadium redox flow battery (VRFB) stack. The fuel delivery of a vanadium redox flow battery stack uses a pump to deliver electrolyte from the outside to the inside for reaction. Since only external machines can be used to adjust the pump speed so as to control the flow rate of electrolyte, best performance cannot be achieved yet. Flow rate is an important control factor for a vanadium redox flow battery stack because it can bring away excessive heat of reaction. If the flow rate decreases and the internal temperature rises to 40°C, electrolyte will form vanadium pentoxide molecular which is solid at room temperature and will seriously affect the flow of the electrolyte and also the overall performance and service life of the vanadium redox flow battery stack.

The four physical parameters (current, voltage, temperature and flow) inside the vanadium redox flow battery stack will affect its performance and service life. The bottleneck currently is that we can only adopt methods like external methods, theory, simulation, and single measurement which fail to reflect the actual information inside the stack. Therefore, according to the demand for internal *in-situ* microscopic diagnosis of vanadium redox flow battery, this project applied the micro-electro-mechanical systems (MEMS) technology to develop a flexible integrated (current, voltage, temperature and flow) micro sensor, which is embedded in the vanadium redox flow battery for *in-situ* microscopic sensing and diagnosis. The advantages of this innovative technology include (1) It has small volume and can simultaneously measure local current, voltage, temperature and flow; (2) The position of measurement is elastic. And the micro sensor can

be embedded accurately; (3) It is highly accurate and sensitive with short response time; (4) It can be customized in terms of design and development; (5) Multi-information syn-detection and (6) Acid corrosion resistance. The flexible integrated micro sensor can measure the local operating conditions inside the vanadium redox flow battery accurately, and the internal information is fed back instantly. Thus, the vanadium redox flow battery control system can be adjusted to optimum operating parameters immediately, so as to improve the vanadium redox flow battery performance and to prolong the product life.

The project intends for vanadium redox flow battery inside the current density distribution, voltage boost and drop distribution, the temperature distribution and the electrolyte flow rate in the vanadium redox flow battery performance and life. In terms of the demand of real-time microscopic diagnosis of vanadium redox flow battery, micro-electro-mechanical systems (MEMS) to develop a flexible integrated (current, voltage, temperature and flow) micro sensor and embed it inside a vanadium redox flow battery to conduct real-time microscopic sensing and diagnosis.

壹. 計畫緣起與目的

一、 研究背景

本分包計畫擬針對鈳液流電池內部的電流密度分佈狀態、電壓升壓與壓降分佈狀態、溫度分佈狀態及電解液流速四者在鈳液流電池性能及壽命進行更深入研究，如圖1.1所示。鈳液流電池之儲能電解液輸送係利用外部泵浦將鈳電解液從外部輸送至電池內部進行氧化還原反應，由於鈳液流電池多為外部機台量測鈳液流電池之性能進而調整泵浦的流速以控制鈳電解液之流速故無法得到最佳效能。流速與溫度兩者物理量在鈳液流電池內部是相互影響的控制因子，若是流速無法帶走反應所產生的熱量，則流道上可能造成熱堆積，當局部溫度達到40°C將可能導致鈳電解液形成五氧化二鈳分子，由於五氧化二鈳分子在常溫為固體，一旦形成將嚴重影響電解液的流動，進而影響鈳液流電池整體性能及壽命。

中正大學陳永松教授研究鈳液流電池將電池分割成幾個小區域量測不同位置之局部電流密度變化情況 [1, 2]，但此方法需分割集電板除了設計及製作上較複雜外，且電池分割成幾個小區域的反應亦無法完整代表電池的真實反應情形，亦無法精準量測到局部電流變化之缺點。故此分包計畫一部份主持人欲解決陳永松教授量測局部電流密度之缺點，提出量測鈳液流電池內部不同位置之局部電流密度之創新方法並與之比較及分析。鈳液流電池堆內部因四種不同物理參數(電流、電壓、溫度、流量)皆會影響其電池堆整體性能及壽命，現況瓶頸皆只能以外部、理論、模擬或單一量測等方法，皆無法即時準確得知鈳液流電池堆內部之真實資訊。因此，本分包計畫針對鈳液流電池內部即

時微觀診斷之需求，創新提出利用微機電系統(MEMS)技術開發可撓式整合型(電流、電壓、溫度、流量)微感測器嵌入鈳液流電池內部即時微觀感測與診斷。

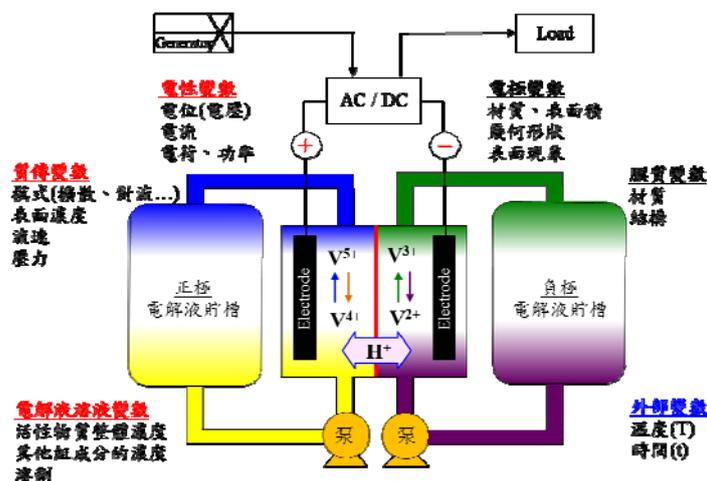


圖1.1 鈳液流電池系統與電池堆內部之多重重要物理參數

二、文獻回顧

近十年間，世界各國更加積極投入鈳液流電池研發，針對(1) 鈳液流電池；(2) 溫度；(3) 流量以及(4) 電壓與電流的測量與對鈳液流電池影響作深入的分析 and 探討。此節將依序介紹上述四個部份。

(一) 鈳液流電池

Tang [3]等人利用Nafion 115膜材作為鈳液流電池之質子交換膜進行200次的不同電壓充放電，電容量達到89.4%。然而，在第100次充放電時電容量已經開始耗損，主要是Nafion 115膜材具有較大的擴散係數，因此造成鈳離子濃度上限和下限電壓有較快的收斂，如圖1.2所示。

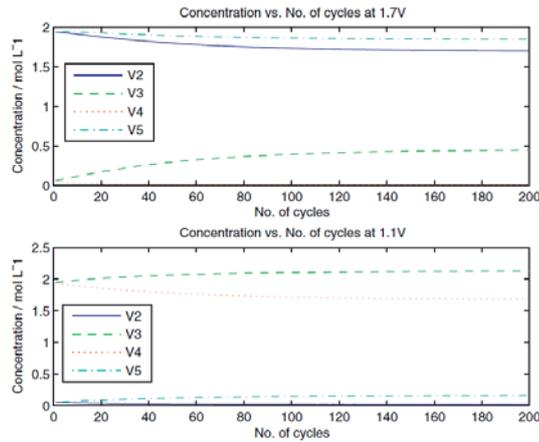


圖1.2 200次週期充放電之鈦離子反應情形 [3]

Kim [4]等人實驗結果發現碳/石墨複合雙極板之單電池的能量效率為86%，因為石墨塗層的表面硬度低所以比傳統的石墨雙極板提高6%，從實驗結果發現碳/石墨複合材料雙極板在電壓或能量皆具有比傳統石墨雙極板更好的轉換效率，如圖1.3所示。

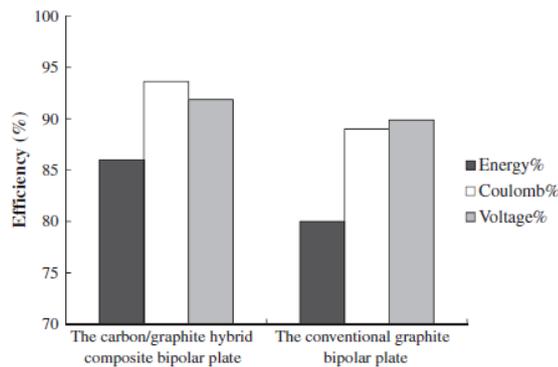


圖1.3 碳/石墨複合雙極板與傳統石墨雙極板之性能比較 [4]

Wei [5]等人為提高鈦液流電池的能量密度與功率密度且降低系統成本而達到商業化水準，製作出鈦液流電池石墨氈電極具有流場與碳奈米顆粒，此設計增加接觸的表面面積與降低在電催化狀態下歐姆的損耗，如圖1.4所示。

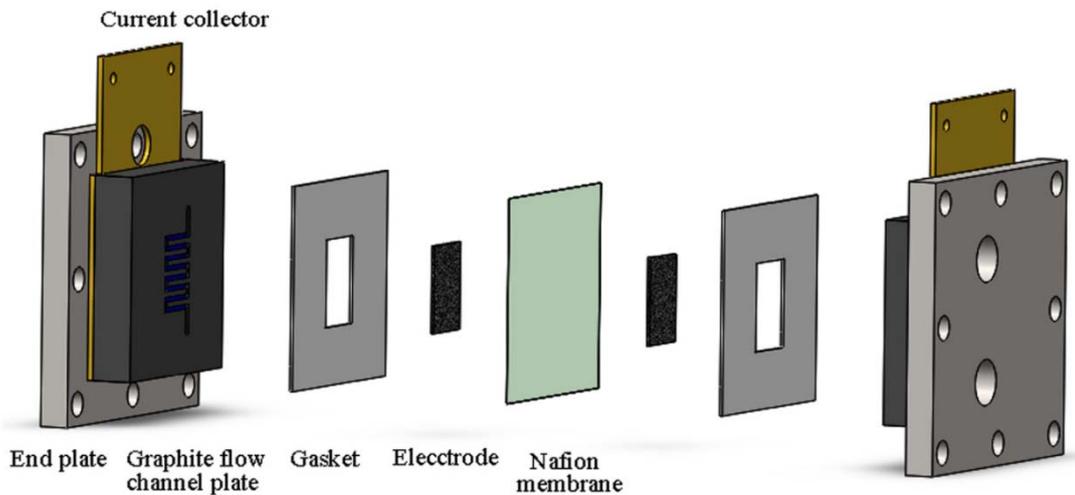


圖1.4 釩液流電池單蛇流道之示意圖 [5]

(二) 溫度

Wei [6]等人以模擬的方式，針對釩液流電池各種形式之流道進行研究。研究發現，當電解液溫度高於 40°C 時， V^{5+} 開始產生沉澱，溫度冷卻至 5°C 以下時，則電解液將以 $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$ 狀態沉澱。伴隨釩離子沉澱而來的問題即為流道的阻塞，進而影響電池的性能。圖1.5為不同流速下對釩液流電池系統溫度之模擬結果。

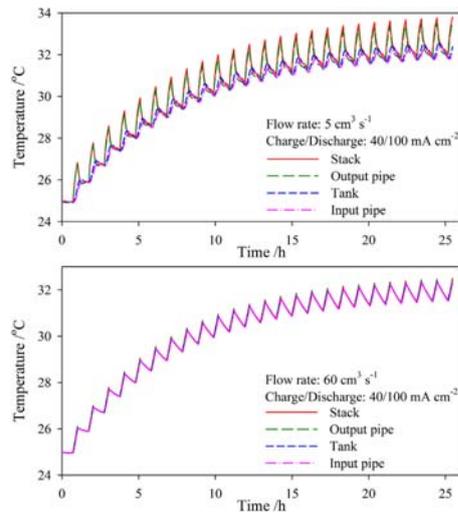


圖1.5 不同流速下對釩液流電池系統溫度之模擬結果 [6]

Zhang [7]等人為控制釩液流電池內部溫度維持恆溫狀態，在電池內部夾入熱電偶進行溫度監測和操控，如圖1.6所示。

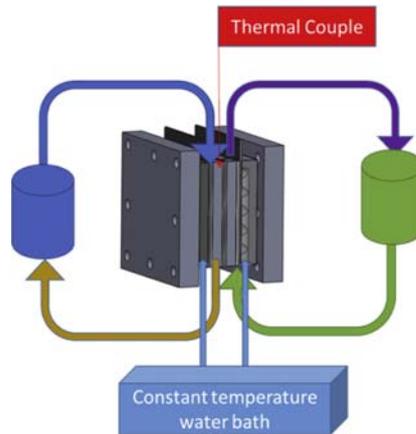


圖1.6 釩液流電池之溫度調節系統示意圖 [7]

Mohamed [8]等人實驗發現在充電過程中溫度較低的情況下其充電速度較快，且在溫度298K及308K兩者情況下很相近，而放電時溫度為288K下降最快且下降最多至1.25V，如圖1.7所示。

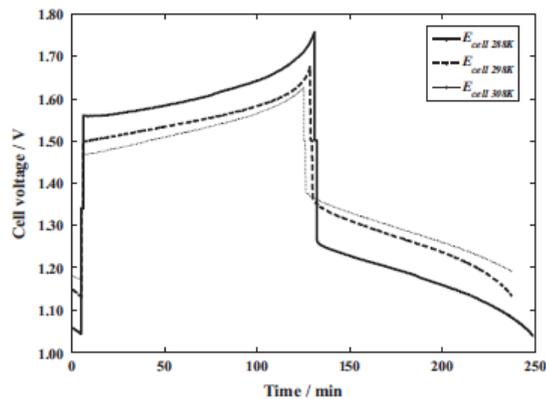


圖1.7 在不同溫度下充放電之電壓效率 [8]

Pan [9]等人發現釩液流電池在低溫工作狀態情況下會降低釩離子的交換及影響質子交換降低進而導致質子交換膜傳導性降低，如圖1.8所示。

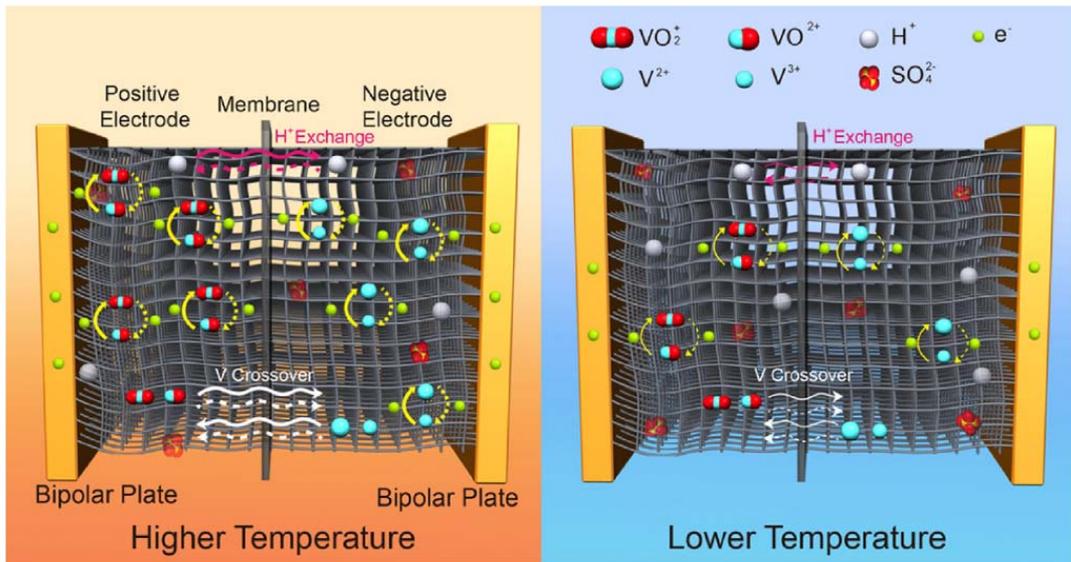


圖1.8 在高溫與低溫工作狀態下鈳液流電池內部狀態之示意圖 [9]

(三) 流量

Ling [10]等人發現電解液的流率對鈳液流電池的總效率影響非常大，實驗結果顯示採用較小的時間流動率能有效降低50%以上的幫浦輸出成本，測試結果如圖1.9所示。

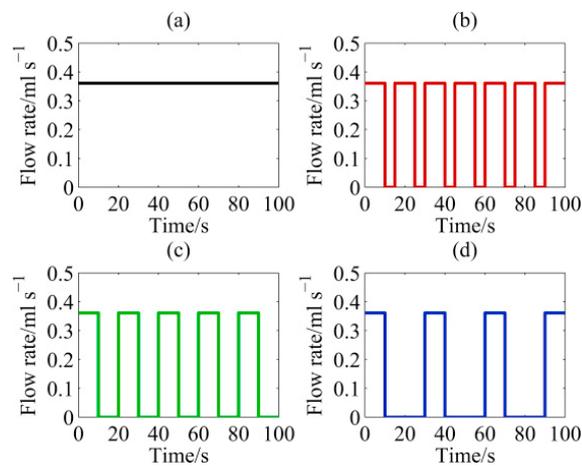


圖1.9 電解液的流率與鈳液流電池的總效率圖 [10]

Xu [11]等人研究鈳液流電池內部有、無流道之影響，研究發現當電解液處於低流速1.2ml/s時，有流道的壓降為410Pa，而無流道的壓降為870Pa；當流速提高至5ml/s時，有流道的壓降從410Pa增加至7620Pa，無流道的壓降從870Pa增加至4780Pa，如圖1.10所示。

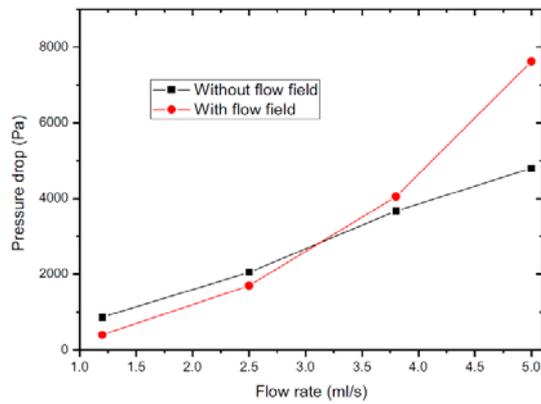


圖1.10 有、無流道之流速在鈳液流電池內之壓降情況 [11]

Xu [12]等人研究在5ml/s和20ml/s流量下所量測到的壓降變化，在小流量5ml/s下平行流道的壓降最小為83Pa、蛇行流道之壓降為330Pa、多孔結構之流道壓降最大為957Pa。當在大流量下，蛇行流道之壓降上升幅度為最大，如表1.1所示。

表1.1 不同流道在不同流速的壓降比較 [12]

	ΔP (Pa) at flow rate 5ml/s	ΔP (Pa) at flow rate 20ml/s
Parallel	83	1170
Serpentine	330	4768
Porous	957	4210

Xue [13]等人以白金(Pt)製作微溫度感測器與微加熱器於矽基材上，其示意圖如圖1.11所示。分別在微管道內不同氣體流速下量測，其可量測範圍為0.8至2,800ml/min，並模擬不同流速之熱分佈，其模擬結果如圖1.12所示。

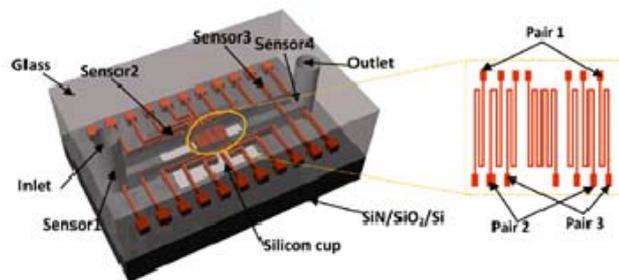


圖1.11 流量感測器之示意圖 [13]

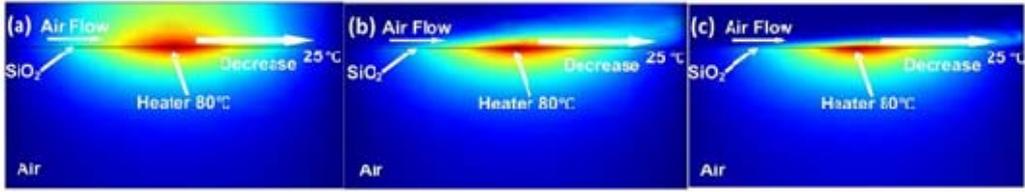


圖1.12 不同流量下之熱分佈模擬圖：(a) 0m/s；(b) 1m/s；(c) 10m/s [13]

(四) 電壓與電流

Zeng [14]等人研究在不同的電流下，鈳液流電池的充放電與電壓變化情形。發現電流密度越大，充放電的時間越短，曲線也比較線性，如圖1.13所示。

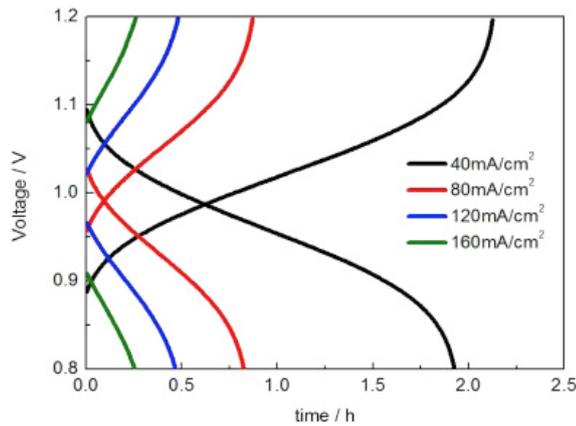


圖1.13 鈳液流電池的充放電與電壓變化曲線圖 [14]

Ngamsai [15]等人發現不同濃度的鈳電解液會影響電壓效率。由圖1.14可知，低濃度的鈳電解液會有較好的電壓效率。

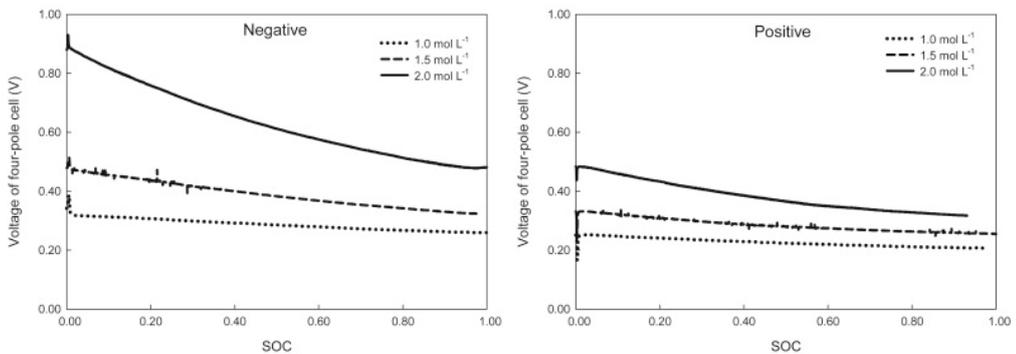


圖1.14 低濃度的鈳電解液之電壓效率 [15]

Lei [16]等人研究模擬與實際量測鈳液流電池電壓之間的差別，實驗結果顯示模擬與實驗其電壓的誤差值小於3.6%，如圖1.15所示。

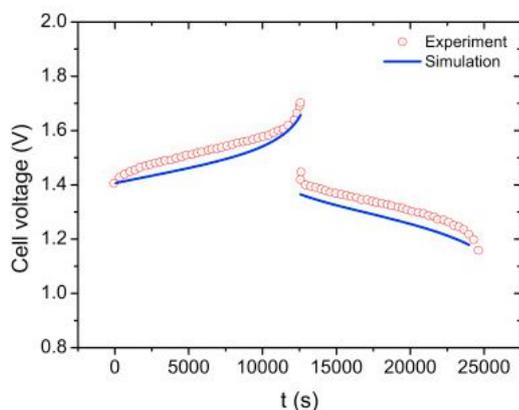


圖1.15 模擬與實驗鈳液流電池電壓之比較 [16]

Lim [17]等人針對新型複合式雙極板進行鈳液流電池效能的性能測試。圖1.16為鈳液流電池充放電之測試圖，可以發現其性能有明顯的提升。

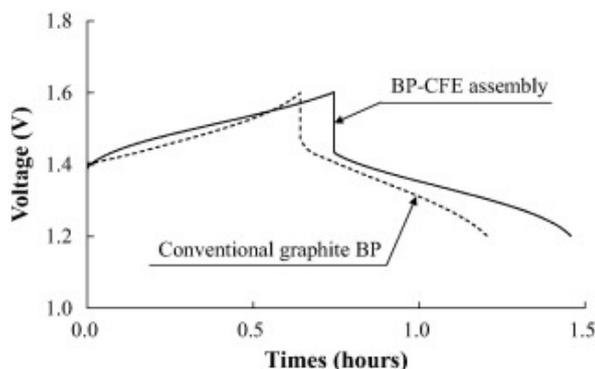


圖1.16 鈳液流電池充放電之測試圖 [17]

Yang [18]等人發現將氮化鈦(TiN)作為鈳液流電池的電極催化劑可以有效的提升鈳液流電池的性能。鈳液流電池於充放電過程之測試圖，如圖1.17所示。

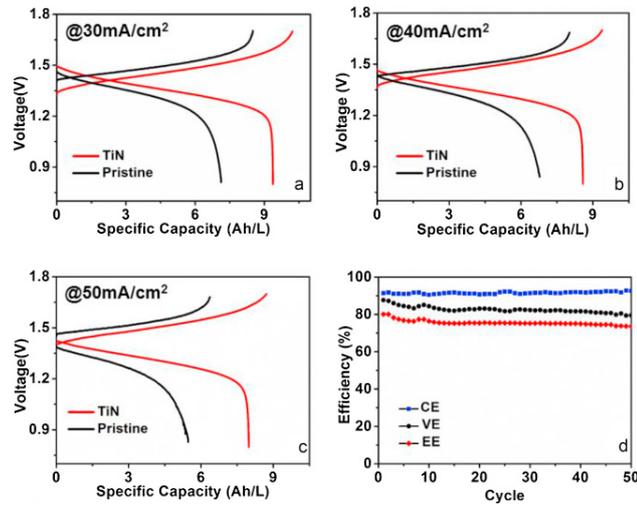


圖1.17 鈦液流電池於充放電過程之測試圖 [18]

Liu [19]等人將石墨板換成多孔碳纖維板，進行鈦液流電池之性能測試。實驗結果顯示，多孔碳纖維板能有效的提升鈦液流電池之效率，如圖1.18所示。

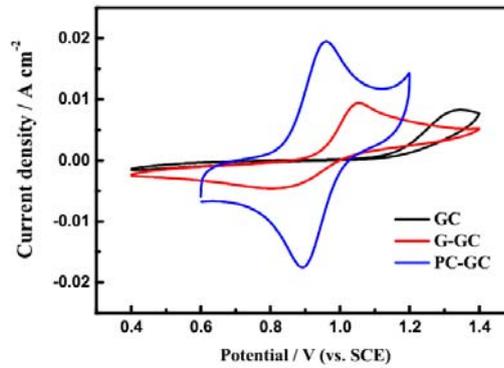


圖1.18 多孔碳纖維板鈦液流電池之性能測試圖 [19]

Yin [20]等人建立5 cell的鈦液流電池堆三維模型，對此模型模擬分析電壓和電流密度因電解質流動造成的分佈情形，圖1.19(a)和(b)為電壓分佈圖，(c)和(d)為電流密度分佈圖。

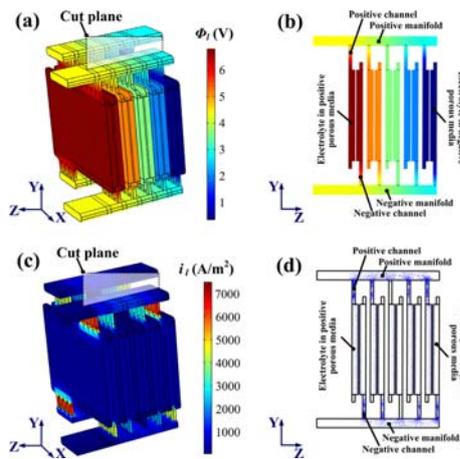


圖1.19 鈦液流電池堆三維模型模擬電壓和電流密度分佈圖 [20]

Nguyen [21]等人針對鈦液流電池結合太陽能發電之電網進行探討與分析。鈦液流電池之電壓對電池的放電性能是重要的指標之一，因此作者針對在不同充電狀態(State of charge, SOC)下對鈦液流電池提供負載，進行電壓之模擬，結果如圖1.20所示。

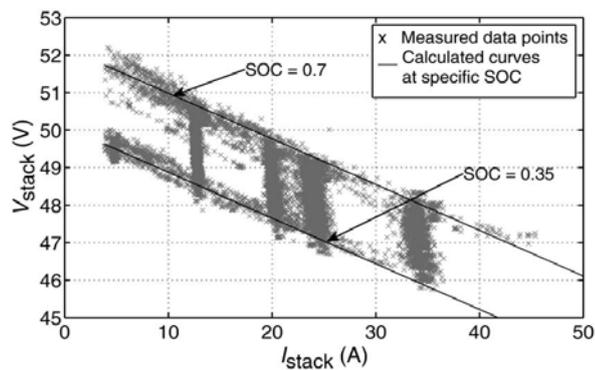


圖1.20 鈦液流電池在不同SOC狀態下的輸出電壓 [21]

三、研究目的

因此，本分包計畫針對核能研究所之鈦液流電池內部電流、電壓、溫度及流量即時微觀診斷應用技術研究，規劃應用微機電系統研製元件用以開發可撓式整合型(電流、電壓、溫度、流量)微感測器嵌入鈦液流電池內部即時感測技術，此技術之優點包括：(1)體積小及可同時局

部量測電流、電壓、溫度及流量四種物理量；(2)量測位置彈性且能精確嵌入；(3)精確度及靈敏度高且反應時間快及(4)可客製化量身設計及開發；(5)多重資料同時偵測蒐集(Multi-Information syn-Detection, MIsD)及(6)耐極限環境使用。透過可撓式整合型微感測器可即時準確量測鈦液流電池內部局部之電流、電壓、溫度及流量運作狀況，並能即時回饋內部資訊，使鈦液流電池控制系統可立即調整至最佳操作參數，進而有效提升鈦液流電池系統性能及延長壽命之目標。

貳. 研究方法與過程

一、計畫預期進度 (100%達成計畫預期進度) (均已完成)

- A1. 可撓式整合型(電流、電壓、溫度、流量)微感測器製作元件最佳材料選擇(包括：基材、黏著層、感測層、絕緣層及保護層等必要材料)
- A2. 完成可撓式整合型微感測器量測功能與整合設計
- A3. 完成可撓式整合型微感測器組件製作封裝處理及電化學可靠度測試、完成期中報告
- B1. 完成具內部量測之鈦液流電池製作及評估電池內部即時微觀量測參數特性，並與相關文獻比較及分析
- C1. 完成期末報告 1 份、投稿國內外期刊 1 篇、會議論文 2 篇 (已
完成國外 SCI 期刊投稿一篇、會議論文四篇已刊登)

預定進度：								
工作項目	1	2	3	4	5	6	7	備註
A. 開發鈦液流電池內部微觀檢測多功能感測器								
A1. 可撓式整合型(電流、電壓、溫度、流量)微感測器製作元件最佳材料選擇(包括：基材、黏著層、感測層、絕緣層及保護層等必要材料)								
A2. 完成可撓式整合型微感測器量測功能與整合設計								
A3. 完成可撓式整合型微感測器組件製作封裝處理及電化學可靠度測試、完成期中報告								
B. 完成開發可撓式整合型微感測器嵌入鈦液流電池內部技								

術								
B1. 完成具內部量測之鈳液流電池製作及評估電池內部即時微觀量測參數特性，並與相關文獻比較及分析								
C. 報告撰寫、論文發表								
C1. 完成期末報告 1 份、投稿國內外期刊 1 篇、會議論文 2 篇								
工作進度估計百分比(累積數)	20	30	40	55	70	85	100	

二、可撓式整合型微感測器之感測原理及製作

(一)微電流感測器

本分包計畫採用之微電流感測器為微縮化的檢流計探針，屬於一組延伸之導線，將兩探針分別面向薄片基材的兩面，並在最前端露出感測面積，其餘導線部份則用絕緣層阻絕。將微電流感測器深入鈳液流電池內部並串接檢流器形成串聯電路，即可量測鈳液流電池內局部電流，如圖2.1所示。

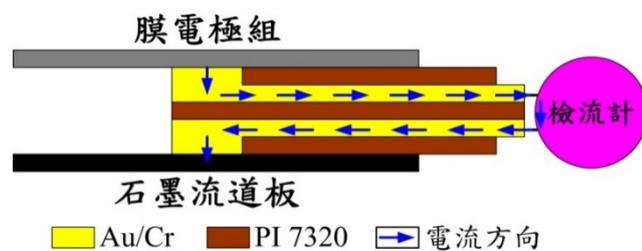


圖2.1 微電流感測器運作原理之示意圖

(二)微電壓感測器

本分包計畫採用之微電壓感測器為微縮化的伏特計探針，屬於一延伸之導線，在微電壓感測器最前端露出所需之感測面積，其餘導線

部份則用絕緣層阻絕，以確保深入鈦液流電池內部之薄片狀探針，所感測之電壓值來自局部特定區域。

(三)微溫度感測器

本分包計畫採用之微溫度感測器為電阻式之感溫電阻(Resistance Temperature Detector, RTD)，電極型式為蛇形結構，如圖2.2所示。導體的電阻值與溫度之關係表示成(1)式。

$$R_t = R_0(1 + \alpha_1 \Delta T) \quad (1)$$

其中 R_t 為 $t^\circ\text{C}$ 時的電阻值(Ω)； R_0 為 0°C 時的電阻值(Ω)； α_1 為阻值-溫度係數($\%/^\circ\text{C}$)； ΔT 為相對於參考溫度 0°C 之溫度差($^\circ\text{C}$)； t 為 $t^\circ\text{C}$ 時的溫度($^\circ\text{C}$)； t_0 為 0°C 時的溫度($^\circ\text{C}$)。又可將(1)式改寫成(2)式。

$$\alpha_1 = \frac{R_t - R_0}{R_0(\Delta T)} \quad (2)$$

其中 α_1 的物理意義即為微溫度感測器之靈敏度(Sensitivity) ($1/^\circ\text{C}$)。

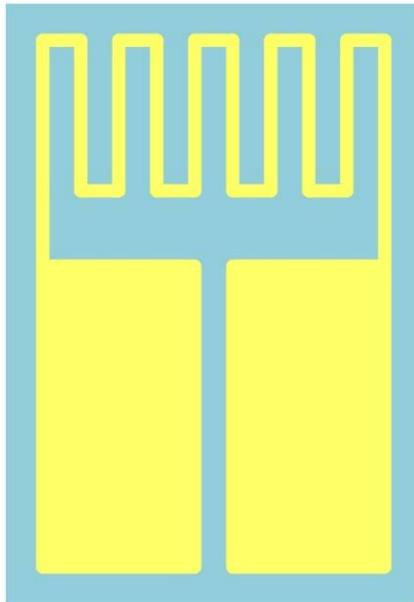


圖2.2 感溫電阻(RTD)結構之示意圖

(四)微流量感測器

本分包計畫所採用之微流量感測器為熱線式微流量感測器。主要是由加熱器提供一穩定熱源，利用流體所帶走熱源之熱量，使加熱器之溫度下降，造成其電阻值改變。當電壓固定時，電阻下降其電流會上升，因此可得到流量與電流變化之校正曲線，進而得知液體之流量，其感測原理之示意圖如圖2.3所示。

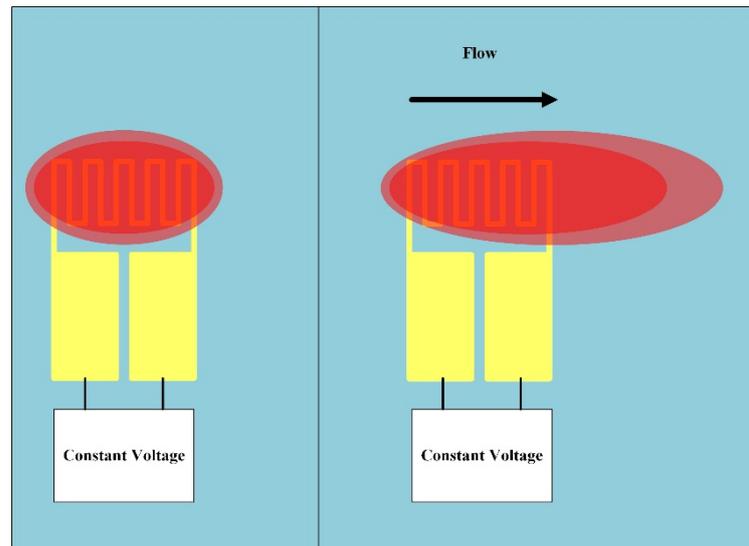


圖2.3 熱線式微流量感測器感測原理之示意圖

(五)可撓式整合型微感測器之製作

本計畫利用微機電系統(MEMS)技術創新開發可撓式整合型微感測器於聚醯亞胺(厚度 50 μm)基材上。製作流程如圖 2.4 所示，分為以下步驟：

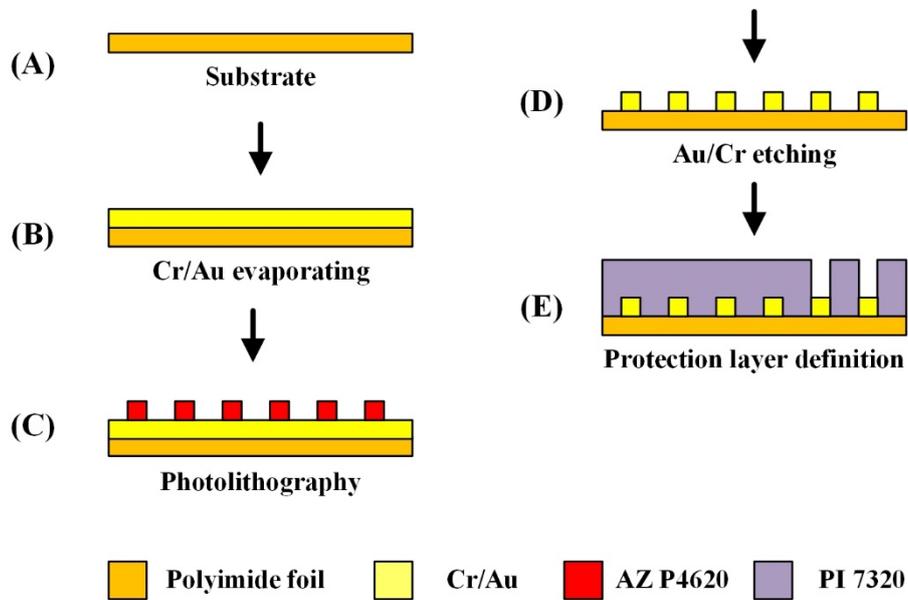


圖2.4 可撓式整合型微感測器之製程圖

(A) 開始製程前，基材表面的清潔度將嚴重影響後續的製程甚至可能導致結構損壞。過去多將聚醯亞胺薄膜依序浸泡於有機溶劑丙酮 (Acetone) 及甲醇 (Methanol) 中清洗，並用超音波震盪機 (圖 2.5) 震洗 3 分鐘，最後再以去離子水 (Deionized water) 沖洗基材，清除殘留於表面的有機溶劑，此方法可能會造成水汽的殘留進而影響聚醯亞胺薄膜在蒸鍍前會有拱起不平的狀態。先利用有機溶劑乙醇 (Ethanol) 清洗，再放入預先加熱至滾的有機溶劑丙酮 (Acetone) 中，接著利用氮氣槍吹去揮發性強之有機溶劑丙酮 (Acetone)，即可放入電子束蒸鍍機 (Electron beam evaporator)。



圖2.5 超音波震盪機

(B) 蒸鍍鉻(Cr)作為金(Au)與下絕緣層間的黏著層，增加金與下絕緣層間的黏著性。本研究以 $0.1\text{\AA}/\text{s}$ 的鍍率完成 1000\AA 金的沈積步驟，以求鍍膜品質與緻密性，以利後續其它製程及提升良率。本計畫所使用的電子束蒸鍍機(Electron beam evaporator, EBS-500, Junsun technologies Co.)，如圖2.6所示，電子束蒸鍍機原理是以電流通入鎢絲產生高熱，使其外層電子動能大於束縛能而溢出，再藉由磁場引導將電子打在坩鍋內的靶材，將靶材加溫至熔點進而蒸發並向上沉積至基材表面。



圖2.6 電子束蒸鍍機

(C) 曝光顯影定義完成可撓式整合型微感測器之圖形。本計畫使用之正光阻(AZ[®] P4620)，其塗佈方式係利用旋轉塗佈機(Spin coater, WS-400B-6NPP, Laurell Technologies Co., 圖2.7)，將正光阻平整塗佈於試片上，並將設計好之可撓式整合型微感測器光罩圖放置於雙面對準曝光機(Mask aligner, AG-200-4N-D-SM, M&R Nano Technology Co., 圖2.8)機臺上，並使用曝光機之紫外光曝照(Exposure)，接著浸泡於顯影液當中，並使圖形完整轉移至光阻上。



圖2.7 旋轉塗佈機



圖2.8 雙面對準曝光機

(D) 微影製程完成定義圖形後，再透過濕蝕刻製程將光罩圖形轉移至鉻/金薄膜上，本研究蝕刻鉻與金皆選用商購蝕刻液，其型號分別為Cr-7T鉻蝕刻液與Type-TFA金蝕刻液。其中濕蝕刻製程必須具有一項觀念，此觀念為濕蝕刻過程中皆為等向性蝕刻(Isotropic etching)，容易因為時間控制不穩定而產生側蝕現象且伴隨結構厚

度越厚，側蝕現象會更加嚴重。濕蝕刻完成後，試片需浸泡於有機溶液丙酮及甲醇中以去除結構上方之光阻。

- (E) 選用聚醯亞胺(Fujifilm Durimide[®] PI 7320)作為可撓式整合型微感測器之保護層材料，其具有化學性質穩定、絕緣效果、耐溫以及耐磨特性，非常適合本研究作為保護層之材料。

三、可撓式整合型微感測器之封裝及電化學可靠度測試

先將可撓式整合型微感測器以人工裁切至靠近感測結構邊緣最小限度進行裁切(圖2.9)，再將可撓式整合型微感測器以雙面膠黏貼於陶瓷基板上(圖2.10)，接著使用導電銅箔膠帶與導電銀膠，將可撓式整合型微感測器之訊號輸出至印刷電路板上，以便進行線路連結。

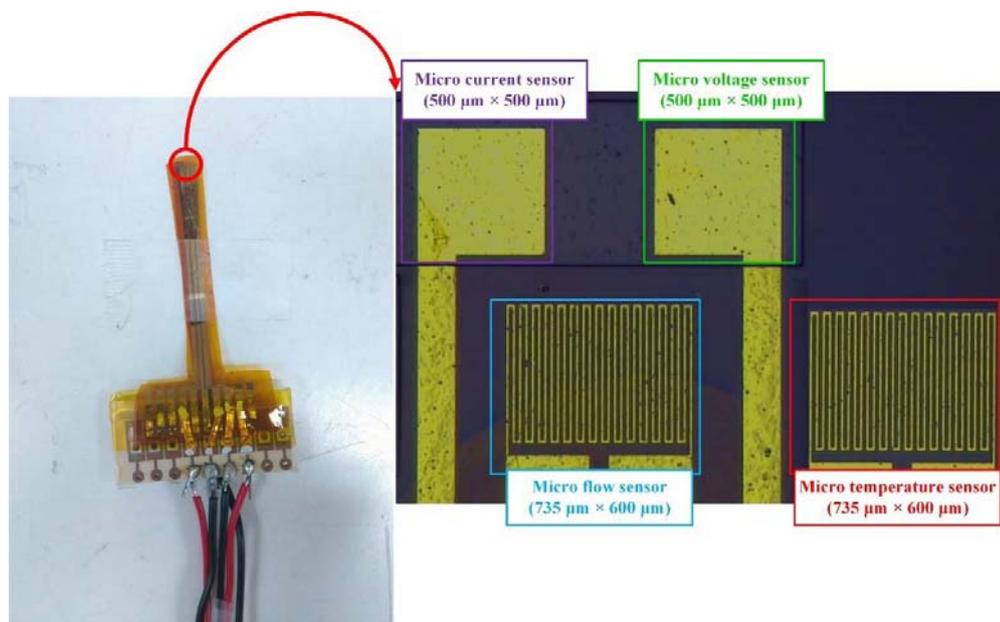


圖2.9 線路連結後之可撓式整合型微感測器之實品圖及光學顯微鏡圖

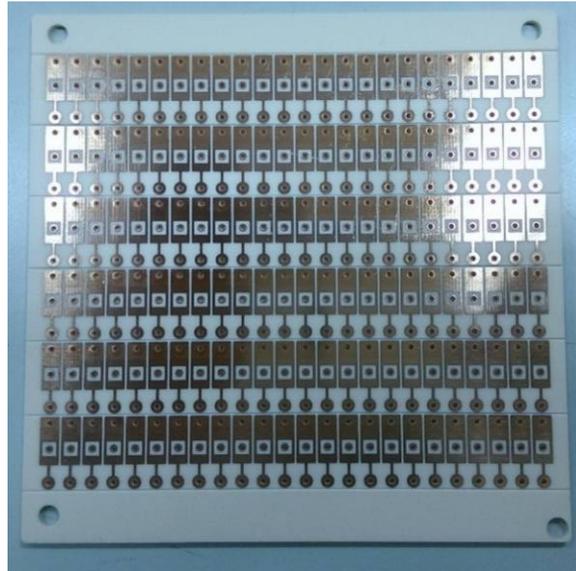


圖2.10 陶瓷基板

(一) 微溫度感測器之可靠度測試 (溫度校正)

為模擬校正環境更接近鈎液流電池內部，本研究選用可程式控制恆溫恆濕試驗機(Hung ta HT-8045A Environmental Chamber, 圖2.11)作為校正環境的基準。理論上來說鈎液流電池內部應完全為電解液，因此溫度校正過程將濕度定為百分之百。微溫度感測器的溫度校正範圍從 20°C 至 60°C ，間距以 10°C 為單位，完成溫度校正曲線。然而因試驗機之腔體較大，為了確保溫度及濕度能均勻擴散至整個腔體，因此待溫、濕度皆穩定後需繼續等待30分鐘。微溫度感測器其校正曲線分別量測二次取平均值，如圖2.12所示，微溫度感測器之校正曲線皆呈現高度線性。



圖2.11 可程式控制恆溫恆濕試驗機 (Hung ta HT-8045A Environmental Chamber)

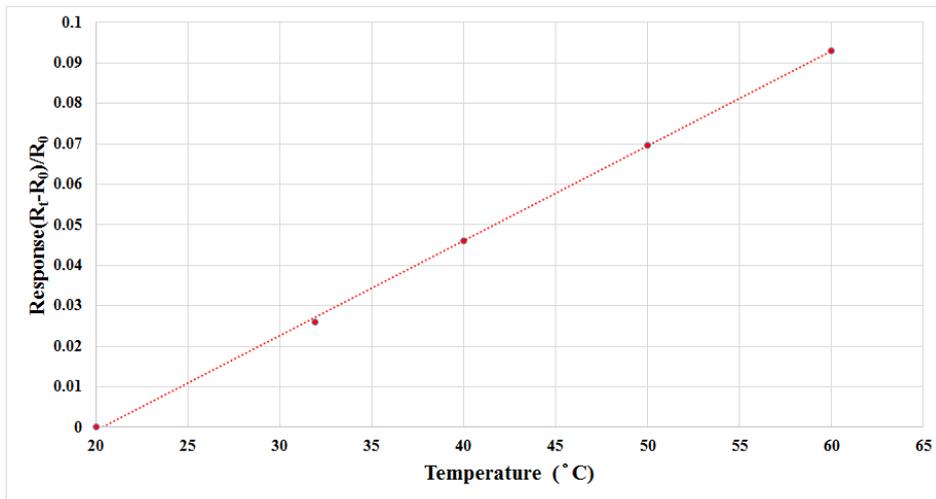


圖2.12 微溫度感測器之校正曲線

(二) 微流量感測器之可靠度測試 (流量校正)

流量校正係藉由工業調速智能型蠕動泵浦 WS600(圖2.13)提供穩定的流量。蠕動泵浦主要是利用幫浦中的壓頭擠壓一根充滿

液體的軟管，隨著向單一方向向前擠壓，管內液體就向前移動。

可控制流速範圍為30~6000ml/min，精度為<3%。



圖2.13 STEPDOS 03RC隔膜液體計量泵

微流量感測器之校正，首先製作單一流道之石墨板，並且其深度及寬度皆與鈇液流電池內部流道尺寸相同，接著將微流量感測器嵌入於流道上方，利用電源供應器(Power supply)與熱線式微流量感測器之間串連NI PXI 2575資料擷取裝置測量電流變化值，其校正系統如圖2.13所示。電源供應器以定電壓提供微流量感測器產生一個穩定的溫度場，並通入純水進行校正。流量校正範圍從45ml/min至95ml/min，間距以5ml/min為單位，分別量測兩次取平均值，得到微流量感測器之校正曲線分別如圖2.14所示。

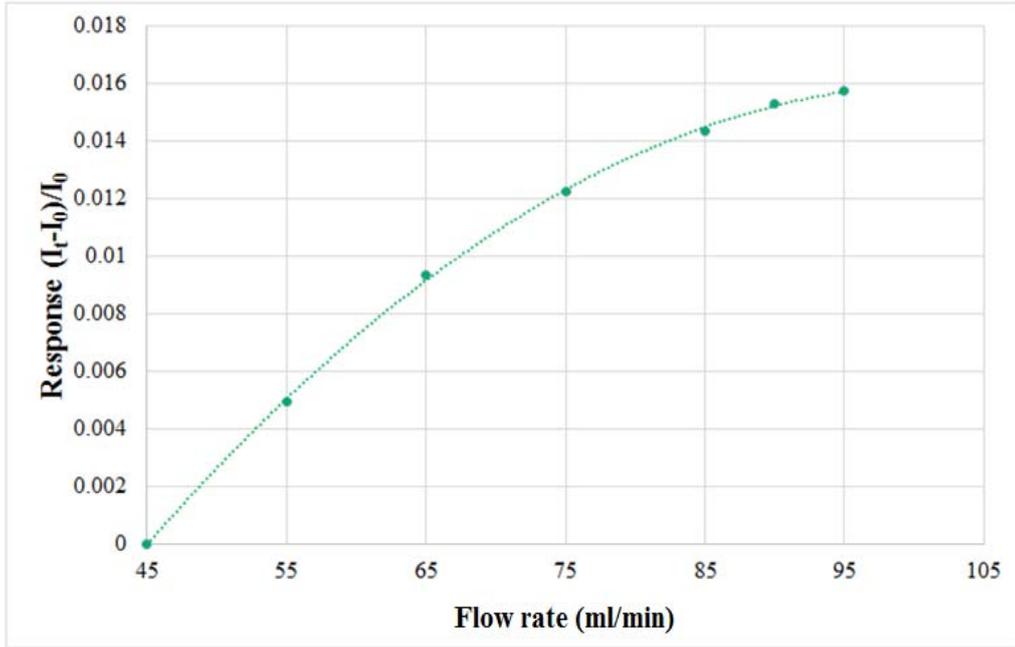


圖2.14 微流量感測器之校正曲線

參、主要發現與結論

一、 釩液流電池之電解液正負極離子轉換(預充電)

電解液正負極離子交換主要原因是釩電解液初始狀態為 V^{3+} 與 V^{4+} 共同存在於溶液內(通稱為 $V^{3.5+}$ ，顏色介於藍色與綠色間)，須將正極轉換為 V^{4+} 負極須轉換為 V^{3+} ，此時才能正常進行釩液流電池的充放電。電源供應器設定定電壓2.5V進行預充電，電流則設定電源供應器最大限度，充電至釩電解液開始顏色明顯變化，視為預充電結束。初始正極釩電解液 $V^{3.5+}$ 中的 V^{3+} 轉換為 V^{4+} 並且顏色呈現為湛藍色，初始負極釩電解液 $V^{3.5+}$ 中的 V^{4+} 轉換為 V^{3+} 並且顏色呈現為墨綠色(V^{3+})，如圖3.1所示。圖3.2為釩液流電池正負極離子交換之電壓曲線。

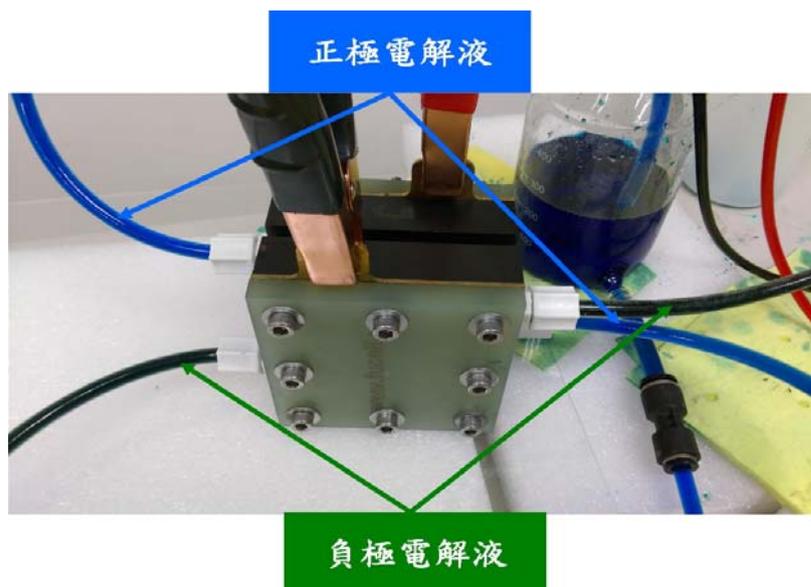


圖3.1 預充電結束後正負極釩電解液顏色狀態

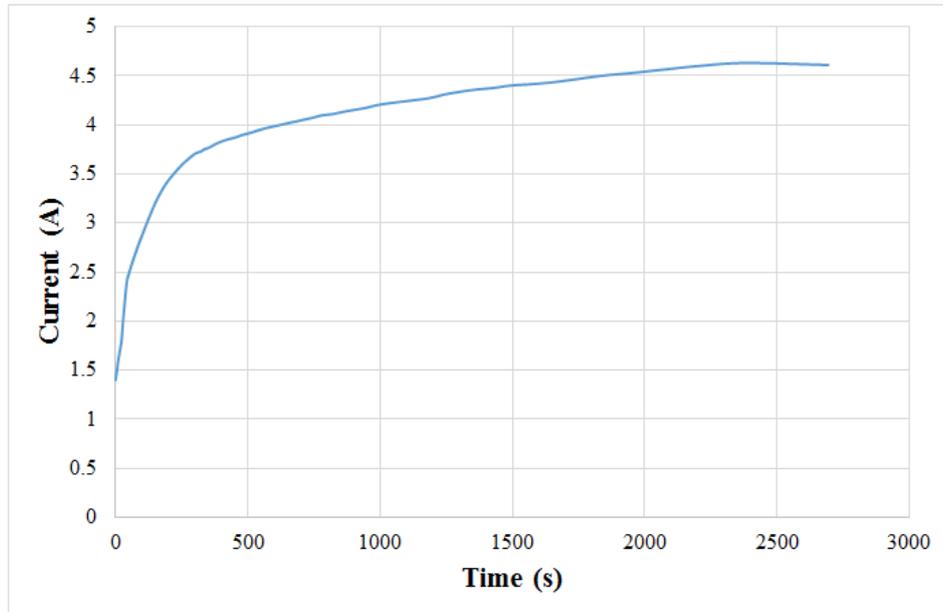


圖3.2 鈳液流電池離子交換之電壓曲線

二、可撓式整合型微感測器嵌入於鈳液流電池

鈳液流電池以層層堆疊的方式所組成，可撓式整合型微感測器嵌入位置選擇正極流道上方，並且面向流道板方向。本研究之鈳液流電池之反應面積為 25cm^2 ，因此可撓式整合型微感測器嵌入的數量或位置皆必須進行審慎的評估以不造成過度影響電池性能為主要目的。

在不影響電池性能的前提下，為了能夠完整觀察鈳液流電池內部、局部之物理量變化，本研究針對不同之操作條件在不同的流道位置嵌入可撓式整合型微感測器進行比對。圖3.3為本研究對鈳液流電池正極流道之編號與擺放位置。完成可撓式整合型微感測器的嵌入後(圖3.4)，最後以端板之鎖合壓力，將鈳液流電池均勻鎖合，以使可撓式整合型微感測器之訊號能夠穩定擷取。

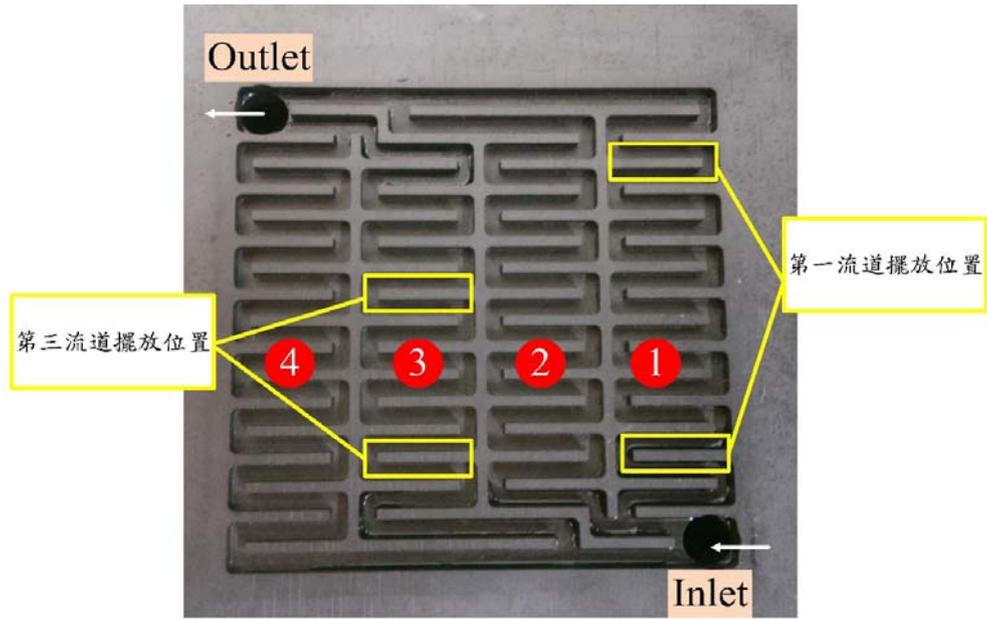


圖 3.3 鈦液流電池正極流道之編號與擺放位置

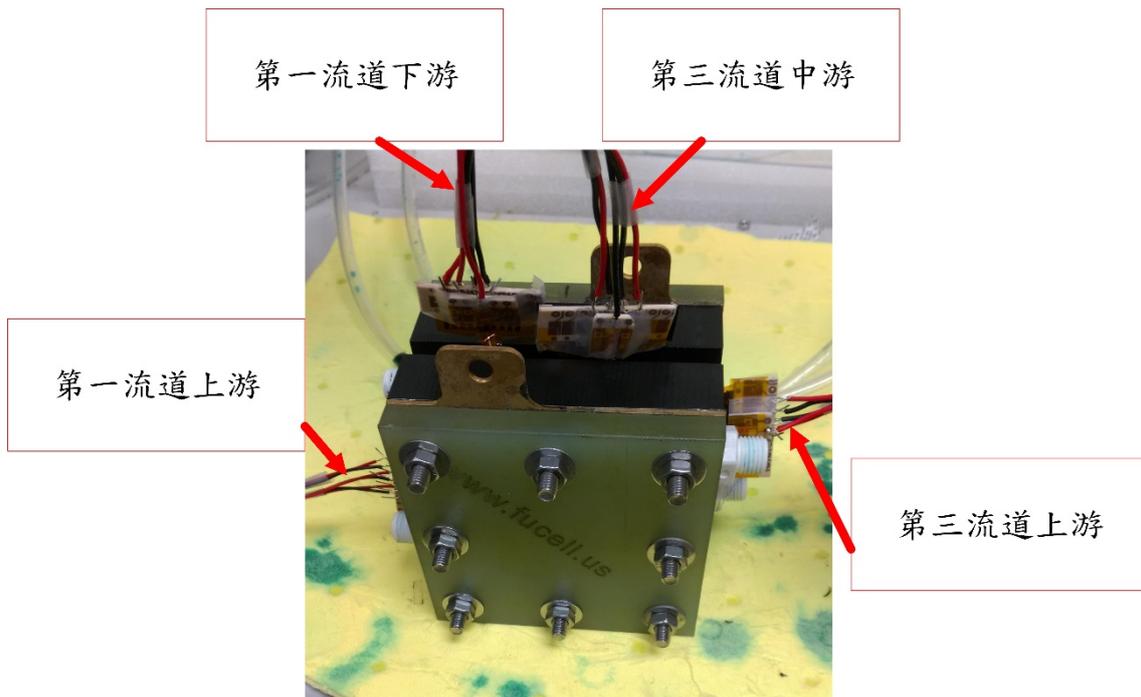


圖 3.4 可撓式整合型微感測器嵌入鈦液流電池之實體圖

三、 釩液流電池之特性分析與內部、局部之即時微觀診斷

本研究團隊與核研所共同研討釩液流電池之性能測試，由於目前釩液流電池還在發展階段，對於本研究團隊與核研所亦是如此，尚有許多不同問題未得到解答，因此本團隊與核研所針對釩液流電池各種不同問題慢慢的抽絲剝繭。

(一) 釩液流電池之性能測試

1. 釩液流電池之充、放電測試

(1) 釩液流電池之充電測試

經預充電結束後釩液流電池正負極已轉換為 V^{4+} 與 V^{3+} ，以定電流1A進行充電，正負極電解液儲存槽各放200ml之釩電解液，根據文獻上充電數據的走勢來推斷，當電壓達到最高點時即視為SOC 100%。本研究根據曲線走勢推斷當電壓達到2.15V時，視電池充電狀態達到100%。在起使充電200秒前曲線下降，此時為碳氈因通電變為較親水，接觸的釩離子變多，所以造成電壓起初會下降的原因。200秒至4000秒推測此時因大量的釩離子正在氧化還原，而4000秒後推測因釩電解液持續循環輸送多數釩離子都反應完成，此時是將尚未反應的少數釩離子持續進行氧化還原，釩液流電池之充電曲線如圖3.5所示。

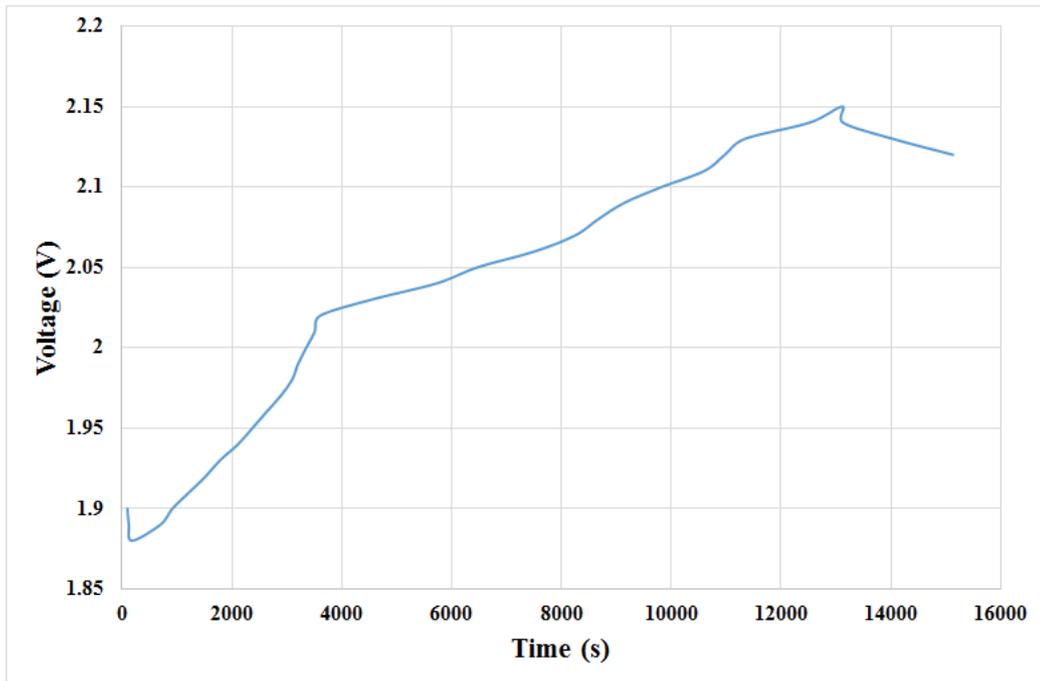


圖3.5 1A定電流充電曲線

(2) 釩液流電池之放電測試

完成1A之定電流充電測試後，接續進行定電流放電測試。本研究選擇以150mA之定電流放電，如圖3.6所示。由放電曲線推測，當釩液流電池之正、負極電解槽各盛裝200ml之釩電解液時，可儲存之電容量約750mAh。

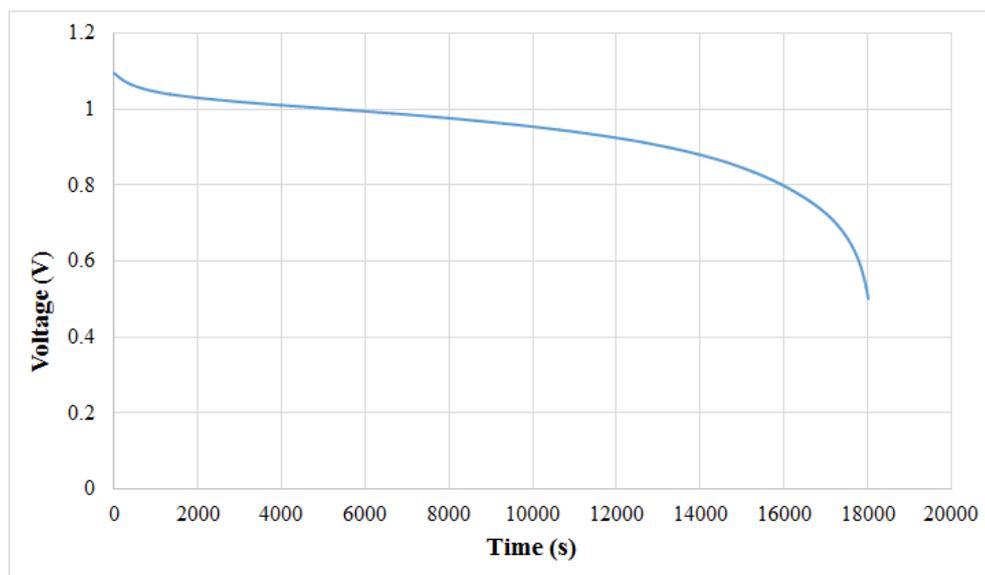


圖3.6 150mA定電流放電曲線

四、 鈎液流電池內部、局部之溫度、流量分佈

本研究為得知在各流道反應前後的狀況，特意將可撓式整合型微感測器嵌入第一流道上游和下游、第三流道上游和中游，此嵌入位置主要要瞭解離反應面積較遠的第一流道接近進出口狀態以及反應面積中心的第三流道是否反應較為激烈。

在此先行設定以下兩種條件：

條件一：數據所呈現方式皆為同流道反應後(第一流道下游與第三流道中游)與反應前(第一流道上游與第三流道上游)之差距(曲線差距計算方式皆為反應後減反應前所得數據)。

條件二：由於擷取數據頻率為一個一秒導致數據量過大，因此本研究每兩百秒作一個數據節點呈現量測數據狀態。

(一) 鈳液流電池內部、局部之溫度分佈(各流道溫度差)

當鈳液流電池之鈳電解液充電時會進行氧化還原反應，氧化還原過程中會產生熱進而導致鈳電解液的溫度上升。本研究透過可撓式整合型微感測器中的微溫度感測器量測鈳電解液1A定電流充電溫度變化如圖3.7和圖3.8所示。其中可以發現第一流道溫度差(圖3.7)經反應時間越久其下游與上游溫度差距漸緩，推測有可能是因為第一流道離中間反應面積較遠且離非具有流道的雙極板較近散熱較好，後期反應物較少所產生的熱也就下降許多，溫差也越來越靠近。第三流道溫度差(圖3.8)反而是處於一定的溫度差內，推測可能是因為處於反應面積中間熱持續的產生僅有透過鈳電解液帶走多餘的熱量而無透過雙極板大面積的傳導散熱。

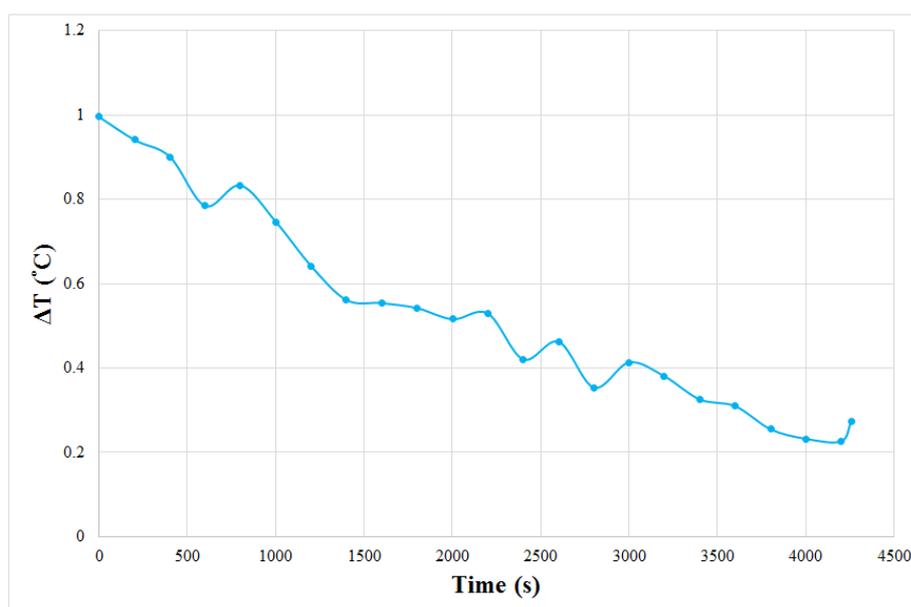


圖3.7 1A定電流充電過程電池正極第一流道內部、局部溫度變化量

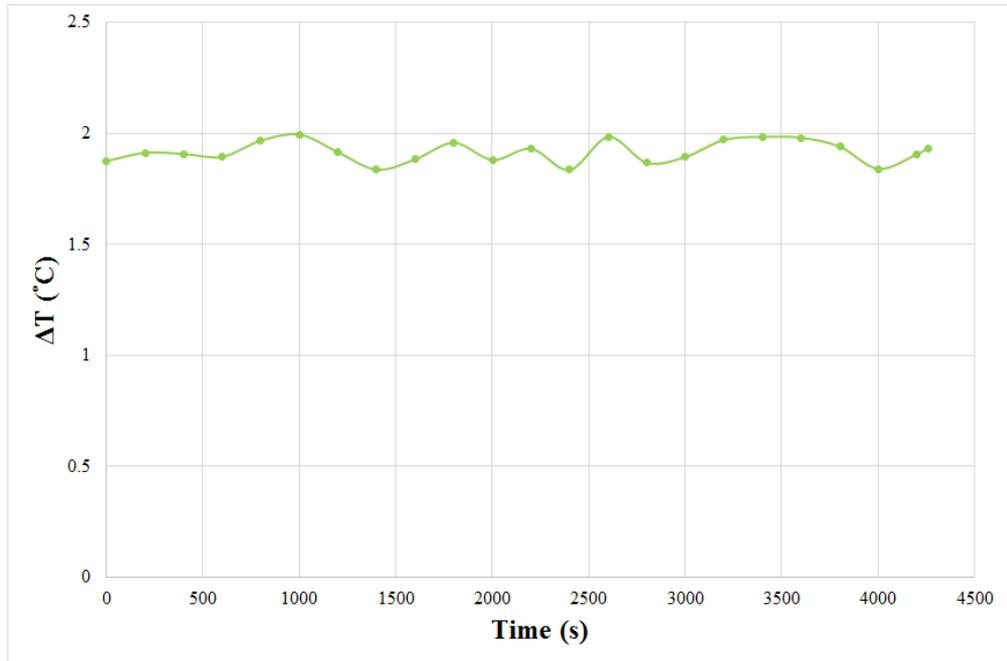


圖3.8 1A定電流充電過程電池正極第三流道內部、局部溫度變化量

本研究透過可撓式整合型微感測器中的微溫度感測器量測鈎電解液150mA定電流放電溫度變化如圖3.9和圖3.10所式。第一流道溫度差(圖3.9)和第三流道溫度差(圖3.10)推測放電時屬於低電流放電，內部反應不比1A充電活躍，溫度差處於持平發展的狀況。

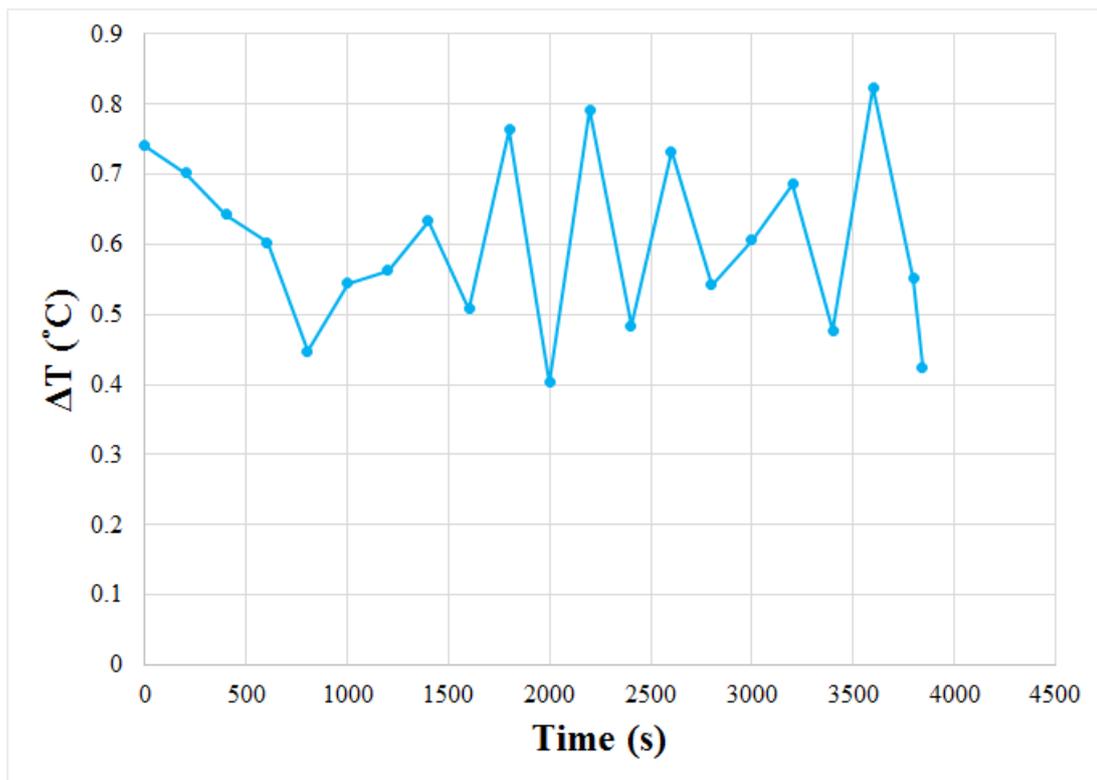


圖3.9 150mA定電流放電過程電池正極第一流道內部、局部溫度變化量

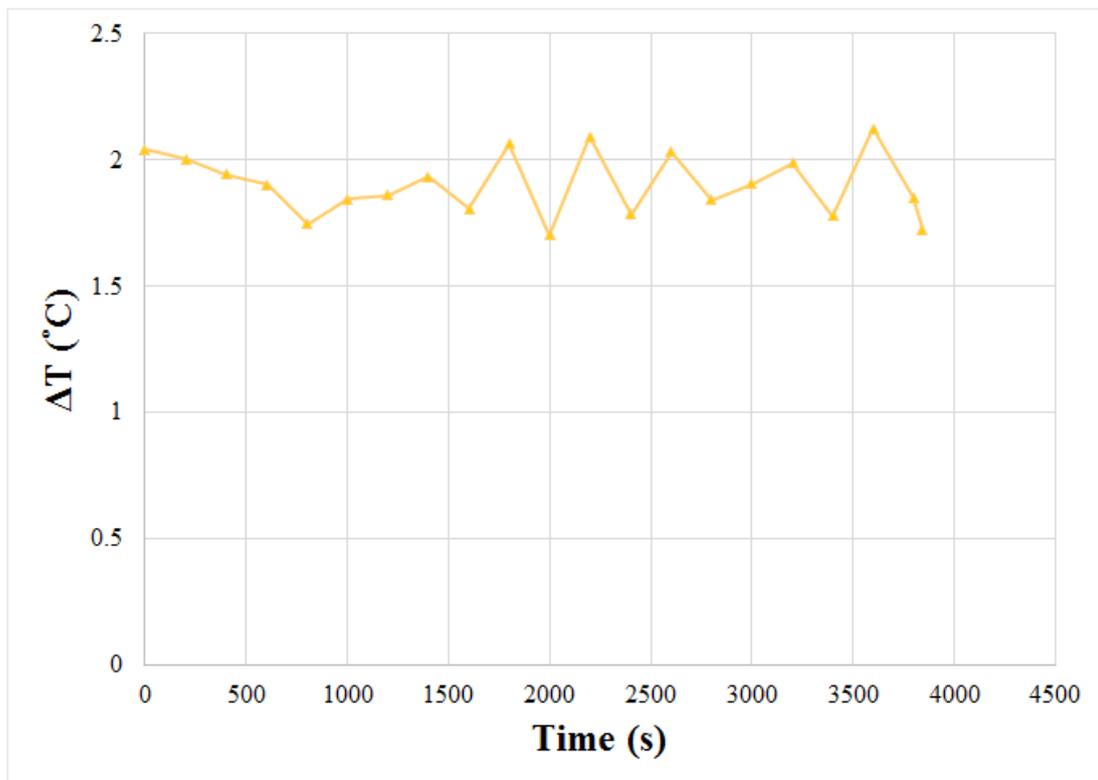


圖3.10 150mA定電流放電過程電池正極第三流道內部、局部溫度變化量

(二) 鈎液流電池內部、局部之流量分佈(各流道流量差)

由於在充電狀態下，正極鈎電解液會增加，在不考慮初始各流道的分流流速，推測第一流道可能因為鈎電解液的產生，加上碳氈開始親水將輸送進來與產生的鈎電解液吸取且分至各流道，第一流道的流量就逐漸提高。然而，第三流道從圖3.3中推測屬鈎電解液進入鈎液流電池之雙極板後較好輸送到，且鈎電解液的生成可能導致第三流道流體增加以致流速下降，如圖3.11。

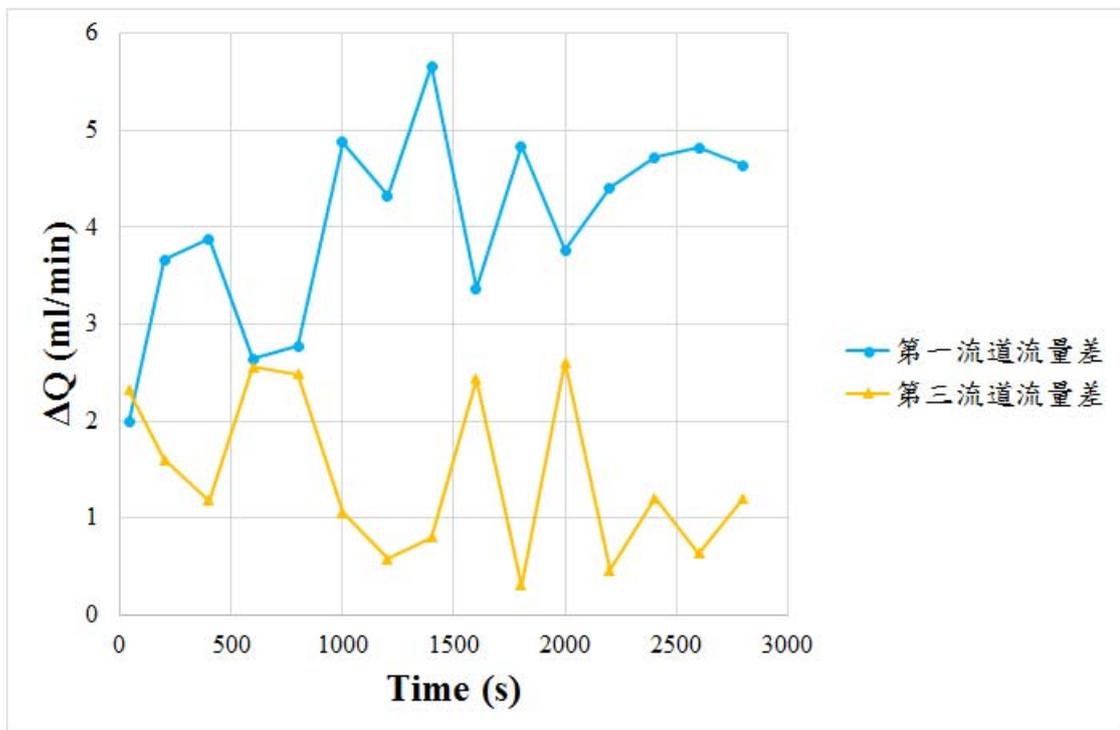


圖3.11 1A定電流充電過程電池正極內部、局部之流量圖

五、結論

本研究利用微機電系統技術，成功將微溫度、流量、電壓及電流感測器整合於厚度 $50\mu\text{m}$ 之聚醯亞胺薄膜(Polyimide, PI)基材上，並選用耐電化學環境腐蝕及抗酸之聚醯亞胺(Fujifilm Durimide® PI 7320)作為保護層。此可撓式整合型微感測器具有四種功能、厚度薄、結構面積小、高靈敏度、可即時量測及可擺放於任意位置等諸多優點。

可撓式整合型微感測器可在不影響鈦液流電池之密封條件下嵌入於電池正極流道板上，藉由NI PXI 2575數據擷取器，於鈦液流電池充、放電過程中，成功擷取鈦液流電池內部、局部之溫度、

流量資訊。可以觀察到同一流道反應前與反應後具有極微小的差距變化，此種差距變化就能提供給製作者進行電池的改善，進而提升電池的技術。

肆. 參考文獻

1. J. Y. Chen, C. L. Hsieh, N. Y. Hsu, Y. S. Chou, Y. S. Chen, “ Determining the limiting current density of vanadium redox flow batteries, ” *Energies*, **7**, pp. 5863-5873 (2014).
2. W. Y. Hsieh, C. H. Leu, C. H. Wu, Y. S. Chen, “ Measurement of local current density of all-vanadium redox flow batteries, ” *Journal of Power Sources*, **271**, pp. 245-251 (2014).
3. A. Tang, J. Bao, M. Skyllas-Kazacos, “ Dynamic modelling of the effects of ion diffusion and side reactions on the capacity loss for vanadium redox flow battery, ” *Journal of Power Sources*, **196**, pp. 10737-10747 (2011).
4. K. H. Kim, B. G. Kim, D. G. Lee, “ Development of carbon composite bipolar plate (BP) for vanadium redox flow battery (VRFB), ” *Composite Structures*, **109**, pp. 253-259 (2014).
5. 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**, pp. 74-79 (2016).
6. Z. Wei, J. Zhao, M. Skyllas-Kazacos, B. Xiong, “ Dynamic thermal-hydraulic modeling and stack flow pattern analysis for all-vanadium redox flow battery, ” *Journal of Power Sources*, **260**, pp. 89-99 (2014).
7. 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**, pp. 349-353 (2015).
8. M. R. Mohamed, P. K. Leung, M. H. Sulaiman, “ Performance characterization of a vanadium redox flow battery at different operating parameters under a standardized test-bed system, ” *Applied Energy*, **137**, pp. 402-412 (2015).
 9. J. Pan, M. Huang, X. Li, S. Wang, W. Li, T. Ma, X. Xie, V. Ramani, “ The performance of all vanadium redox flow batteries at below-ambient temperatures, ” *Energy*, **107**, pp. 784-790 (2016).
 10. C. Y. Ling, H. Cao, M. L. Chng, M. Han, E. Birgersson, “ Pulsating electrolyte flow in a vanadium redox battery, ” *Journal of Power Sources*, **294**, pp. 305-311 (2015).
 11. Q. Xu, T. S. Zhao, C. Zhang, “ Performance of a vanadium redox flow battery with and without flow fields, ” *Electrochimica Acta*, **142**, pp. 61-67 (2014).
 12. Q. Xu, T. S. Zhao, P. K. Leung, “ Numerical investigations of flow field designs for vanadium redox flow batteries, ” *Applied Energy*, **105**, pp. 47-56 (2013).
 13. N. Xue, W. P. Yan, “ A silicon-glass-based microfabricated wide range thermal distribution gas flow meter, ” *Sensors and Actuators A*,

- 173**, pp. 145-151 (2012).
14. Y. K. Zeng, T. S. Zhao, L. An, X. L. Zhou, L. Wei, “ A comparative study of all-vanadium and iron-chromium redox flow batteries for large-scale energy storage, ” *Journal of Power Source*, **300**, pp. 438-443 (2015).
 15. K. Ngamsai, A. Arpornwichanop, “ Measuring the state of charge of the electrolyte solution in a vanadium redox flow battery using a four-pole cell device, ” *Journal of Power Sources*, **298**, pp. 150-157 (2015).
 16. Y. Lei, B. W. Zhang, B. F. Bai, T. S. Zhao, “ A transient electrochemical model incorporating the Donnan effect for all-vanadium redox flow batteries, ” *Journal of Power Sources*, **299**, pp. 202-211 (2015).
 17. J. W. Lim, D. G. Lee, “ Carbon fiber/polyethylene bipolar plate-carbon felt electrode assembly for vanadium redox flow batteries (VRFB), ” *Composite Structures*, **134**, pp. 483-492 (2015).
 18. C. Yang, H. Wang, S. Lu, C. Wu, Y. Liu, Q. Tan, D. Liang, Y. Xiang, “ Titanium nitride as an electrocatalyst for V(II)/V(III) redox couples in all-vanadium redox flow batteries, ” *Electrochimica Acta*, **182**, pp. 834-840 (2015).

19. J. Liu, Z. A. Wang, X. W. Wu, X. H. Yuan, J. P. Hu, Q. M. Zhou, Z. H. Liu, Y. P. Wu, “ Porous carbon derived from disposable shaddock peel as an excellent catalyst toward $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2$ couple for vanadium redox battery, ” *Journal of Power Sources*, **299**, pp. 301-308 (2015).
20. C. Yin, S. Guo, H. Fang, J. Liu, Y. Li, H. Tang, “ Numerical and experimental studies of stack shunt current for vanadium redox flow battery, ” *Applied Energy*, **151**, pp. 237-248 (2015).
21. T. A. Nguyen, X. Qiu, J. D. Guggenberger, M. L. Crow, A. C. Elmore, “ Performance characterization for photovoltaic-vanadium redox battery microgrid systems, ” *Transactions on Sustainable Energy*, **5**, pp. 1379-1388 (2014).