

行政院原子能委員會  
委託研究計畫期末報告

整合性儲能液流電池材料特性與製造評析之研究

A study of material characteristics of integrated vanadium redox  
flow batteries and manufacture analysis

計畫編號：NL1070289

受委託機關(構)：元智大學

計畫主持人：李其源 教授兼副研發長

聯絡電話：03-4638800 ext. 2478

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

研究期程：中華民國 107 年 3 月至 107 年 12 月

研究經費：新臺幣 71.5 萬元

核研所聯絡人員：張馨方

報告日期：107 年 12 月 3 日

## 目錄

目錄.....	i
中文摘要.....	1
英文摘要.....	3
壹、計畫緣起與目的.....	5
一、規劃進程.....	9
貳、研究方法與過程.....	22
一、執行步驟.....	22
參、感測器封裝與測試.....	31
一、感測器外殼加工.....	31
二、感測器成品封裝.....	32
三、感測器成品測試.....	34
四、計畫查核點.....	39
五、結論.....	41
肆、參考文獻.....	42

## 圖目錄

圖一	鈳氧化還原液流電池儲電系統運轉示意圖 .....	5
圖二	可撓式微型流量感測器嵌入鈳液流單電池之實體圖 .....	7
圖三	鈳液流電池負極內部、局部之流量圖.....	7
圖四	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.....	8
圖五	配有進口和出口開路單元和可控變速泵的VRB系統配置示意圖 .....	9
圖六	電子顯微鏡圖像和感測器的橫截面.....	10
圖七	測量工具.....	10
圖八	不同操作模式下電解質利用率、電流密度和流量比較 ....	11
圖九	磷酸化石墨烯氧化物之合成.....	11
圖十	在不同的溫度和電流密度下，選擇不同電解質的VRB的電池性能測試效果：(a)庫倫效率(CE)，(b)電壓效率(VE)，(c)能源效率(EE).....	12
圖十一	在低溫(-35°C)與高溫(60°C)下各種鈳液流濃度與硫酸濃度之穩定性.....	13
圖十二	在0°C和20°C不同電流密度下運行的VRB單電池的CE、VE和EE.....	14
圖十三	微電壓感測器之示意圖.....	17
圖十四	微電流感測器感測原理之示意圖.....	18
圖十五	微溫度感測器之示意圖.....	19
圖十六	微流量感測器感測原理之示意圖.....	20
圖十七	可撓式四合一微感測器之製程圖.....	21
圖十八	核研所建置的鈳液流電池儲能系統.....	22
圖十九	核研所使用感測器的接頭.....	23
圖二十	感測器的訊號輸出後端編號.....	23
圖二十一	感測器成品.....	24

圖二十二	商用感測器.....	24
圖二十三	第一種感測器設計.....	25
圖二十四	第二種感測器設計.....	25
圖二十五	第三種感測器設計.....	25
圖二十六	第一種感測器外殼3D模型.....	25
圖二十七	第一種感測器外殼工程圖.....	26
圖二十八	第二種感測器外殼3D模型.....	26
圖二十九	第二種感測器外殼工程圖.....	27
圖三十	第三種感測器外殼3D模型.....	27
圖三十一	第三種感測器外殼工程圖.....	28
圖三十二	第一種感測器外殼3D列印製作.....	29
圖三十三	第二種感測器外殼3D列印製作.....	29
圖三十四	第三種感測器外殼3D列印製作.....	30
圖三十五	環氧樹脂.....	31
圖三十六	感測器外殼成品.....	32
圖三十七	感測器本體線路編號.....	32
圖三十八	橡膠均壓板.....	33
圖三十九	金屬束環.....	33
圖四十	感測器外殼封裝流程圖.....	33
圖四十一	感測器外殼封裝成品.....	33
圖四十二	浸入鈳電解液前.....	34
圖四十三	浸入鈳電解液後.....	34
圖四十四	密閉性測試.....	34
圖四十五	溫度校正曲線.....	35
圖四十六	流量校正曲線.....	35
圖四十七	感測器嵌入鈳液流電池內部圖.....	36
圖四十八	鈳液流電池內部訊號讀取.....	36
圖四十九	三用電錶量測可撓式微感測器之電阻值照片.....	37
圖五十	可撓式微感測器浸泡鈳電解液之浸泡時間及電阻值.....	38

## 表目錄

表一	三種感測器外殼規格分析和比較.....	28
表二	可撓式微感測器浸泡鈎電解液之浸泡時間及電阻值 .....	37

## 中文摘要

鈳液流電池系統是一種新興的儲能技術，其在應用上擁有著許多優勢如效率高、壽命長、功率大和安全性高等。但是在運作上還有一些問題尚待解決，鈳液流電池因為長時間的運行，所以需要控制系統進行適時的監控，根據文獻上顯示鈳液流電池的充放電電壓和電流、電解液流速、反應溫度...等物理參數，對鈳液流電池的效率及壽命皆有顯著的影響，因此如何有效的監測和控制這些參數，找到最佳的操作條件，是現在尚未解決的問題。

為了監測鈳液流電池內部的訊號，感測器是必須的，但目前市面上的商用感測器只有二合一感測器(電壓與電流、溫度與濕度)或三合一感測器(溫度、流量及濕度)，並無可同時量測電壓、電流、溫度與流量的四合一感測器，更沒有抗酸及耐電化學腐蝕的能力。因此本分包計畫將針對鈳液流電池內部以及系統電解液輸送管內，利用微機電系統(Micro-electro-mechanical systems, MEMS)技術開發可撓式四合一(電壓、電流、溫度和流量)微感測器，參照商用感測器的規格完成設計與包裝，進行可靠度和耐久性測試，完成商品化的雛型開發，以便後續跟鈳液流電池系統做連接。除了利用可撓式四合一微感測器進行鈳液流電池內部訊號監測，確認鈳液流電池是否正常運行外，還可以利用管線內的可撓式(溫度和流量)微感測器即時進行回饋控制讓系統保持在最佳的操作條件。

本分包計畫所開發出的可撓式四合一微感測器，將具備下列幾點優勢：(1)可撓式基材材料和耐酸性及電化學環境的保護層；(2)量測位置彈性且能精確嵌入；(3)靈敏度及精確度高且反應時間快；(4)可量身設計及客製化開發；(5)可同時局部量測電壓、電流、溫度及流量四種物理訊號；(6)標準化封裝和商品化測試。

## 英文摘要

The vanadium redox flow battery system is an emerging energy storage technology, it has many advantages in application, such as high efficiency, long life, high power and high safety. However, there are still some problems in the operation. For long-term operation, a control system is required to monitor the vanadium redox flow battery timely. According to references, the physical parameters of vanadium redox flow battery, such as charging/discharging voltage and current, electrolyte flow and reaction temperature, have significant effect on the efficiency of vanadium redox flow battery. Therefore, how to monitor and control these parameters effectively to find the optimum operating conditions is the primary topic for the moment.

The sensors are required for monitoring the internal signal of vanadium redox flow battery. However, all of the commercial sensors on the present market are two-in-one sensor (voltage and current, temperature and humidity) or three-in-one sensor (temperature, flow and humidity), there is not yet a four-in-one sensor which can measure the voltage, current, temperature and flow simultaneously, and there is no ability to resist acid and electrochemical corrosion. Therefore, this subcontract project will aim at the inside of vanadium redox flow battery and the inside of system electrolyte delivery pipe, and use micro-electro-mechanical systems (MEMS) technology to develop a flexible four-in-one (voltage, current, temperature and flow) microsensor. The design and packaging are completed referring to the specifications of commercial sensors, the reliability and durability are tested, the commercial prototype development is completed for subsequent connection to vanadium redox flow battery. The flexible four-in-one microsensor monitors the internal signal of vanadium redox flow battery to check whether the vanadium redox flow battery is in normal operation or not, and the flexible (temperature and flow) microsensor in the pipeline implements feedback control instantly to return the system to the optimum operating conditions.

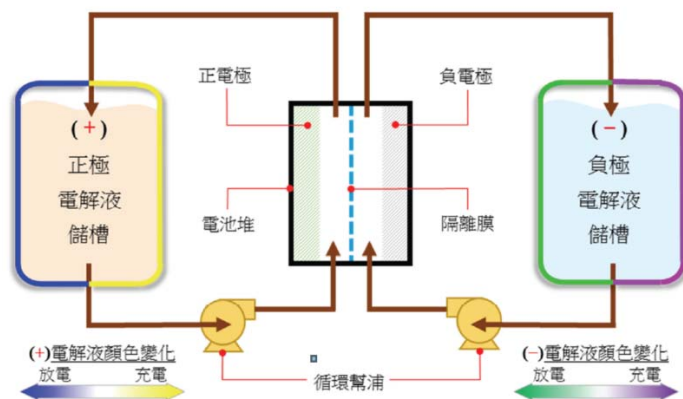
The flexible four-in-one microsensor developed by this subcontract project will have the following advantages: (1) flexible substrate material and acid resistance and protection layer for electrochemical environment;



(2) flexible measurement position and accurate embedding; (3) high sensitivity and accuracy and quick response; (4) customized design and customized development; (5) simultaneously local measurement of four physical signals, including voltage, current, temperature and flow; (6) standardized packaging and commercialization test.

## 壹、計畫緣起與目的

近年來隨著再生能源產業和電動車的發展，儲能技術已經受到各國的高度重視，而為了有效運用如太陽能、風能等永續能源，勢必需要有效的儲能系統搭配；要發展行動電源、提升電動汽車的使用率，也需要高功率和高能量密度的電池。而在眾多的儲能技術中，鈳液流電池系統(圖一)擁有許多優勢如效率高、壽命長、功率大和安全性高等優點。但鈳液流電池系統在長時間的運作下，控制系統是必須的，如何控制鈳液流電池系統的充放電電壓和電流、電解液流速、反應溫度...等物理參數，使鈳液流電池系統保持在最佳的操作是非常重要的。由於鈳液流電池內部嚴峻的酸性及電化學環境，一般的商用感測器無法在硫酸環境長時間使用，故無法長期得知鈳液流電池系統的最佳操作參數，也不能在電池內部發生問題時即時透過控制系統進行改善，因此本分包計畫將針對鈳液流電池內部以及系統電解液輸送管內，利用微機電系統(MEMS)技術開發可撓式四合一(電壓、電流、溫度和流量)微感測器，參照商用感測器的規格完成設計與包裝，進行可靠度和耐久性測試，完成商品化的雛型開發，以便後續跟鈳液流電池系統做連接。

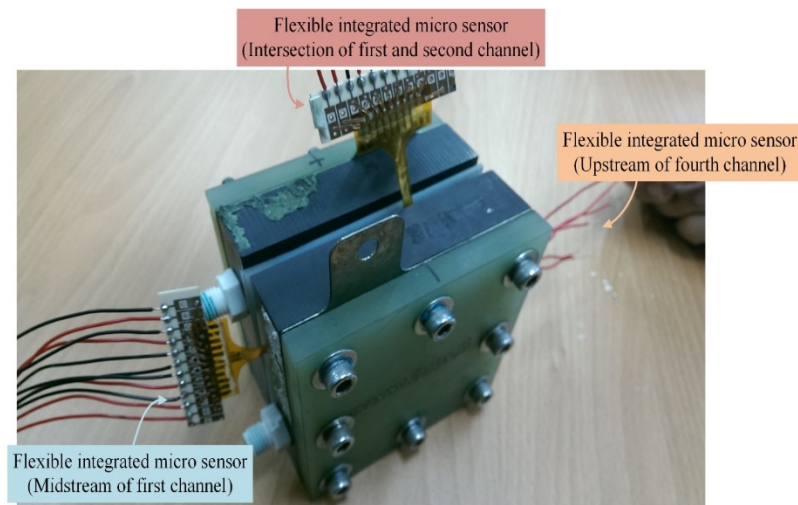


圖一 鈳氧化還原液流電池儲電系統運轉示意圖 [1]

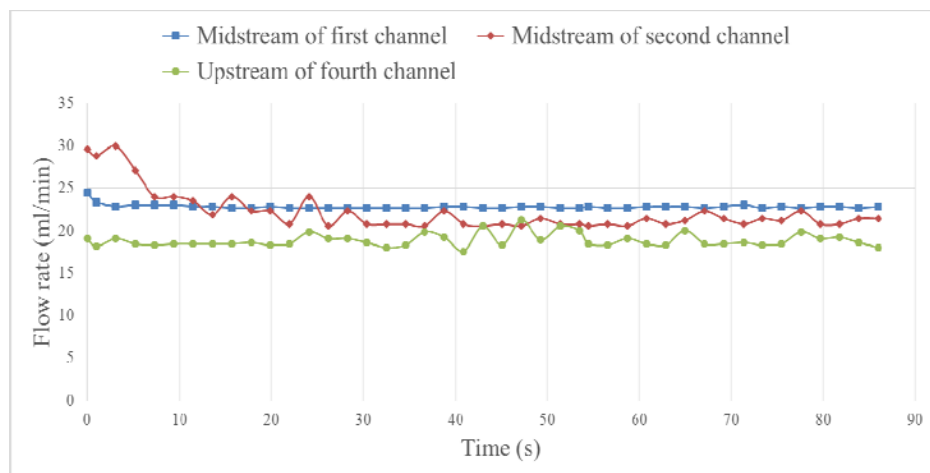
主持人李其源教授兼副研發長在應用於燃料電池內部量測之微型感測器設計與開發經驗已超過十年，近年來跨入鈎液流電池相關研究亦有三年的經驗累積，在 104 年核研所分包計畫(計畫名稱：鈎液流電池堆內部即時微觀診斷應用技術研究；執行期間：104/06/24~105/04/20；計畫編號：NL1040734)主持人已成功利用微機電系統開發出可撓式微型流量感測器並嵌入鈎液流單電池內部即時微觀感測與診斷(圖二)。可撓式微型流量感測器嵌入於鈎液流單電池第一蛇流道中游、第二蛇流道中游及第四蛇流道上游，四個流道中以第一蛇流道之流量最為穩定，此量測結果與外部測量泵浦總流量約 85 ml/min 之結果吻合，如圖三所示。以及 105 年核研所分包計畫(計畫名稱：液流電池儲能系統運轉與結構監測管理技術之研究；執行期間：105/06/08~106/12/15；計畫編號：NL1050770)所開發出來的可撓式整合型微感測器可在不影響鈎液流電池之密封條件下嵌入於電池正極流道板上，鈎液流電池充、放電過程中，成功擷取鈎液流電池內部、局部之資訊。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(圖四)，此種差距變化將能提供給製作者進行電池的改善，進而提升電池的技術。

在 104 年及 105 年核研所分包計畫所開發出來之可撓式微感測器尚屬於實驗室研發階段尚未封裝，主要的功能為鈎液流電池內部訊號之監測，而為了增加能回饋控制及長效可靠的需求，本分包計畫將選用抗酸性及適合的材料作為感測器的保護層及封裝，避免長期使用會被腐蝕，另外除了在鈎液流電池內嵌入可撓式四合一(電壓、電流、溫度和流量)微感測器進行電池內部訊號監測，確認鈎液流電池是否有正常運作外，還會在鈎液流電池系統的電解液輸送管

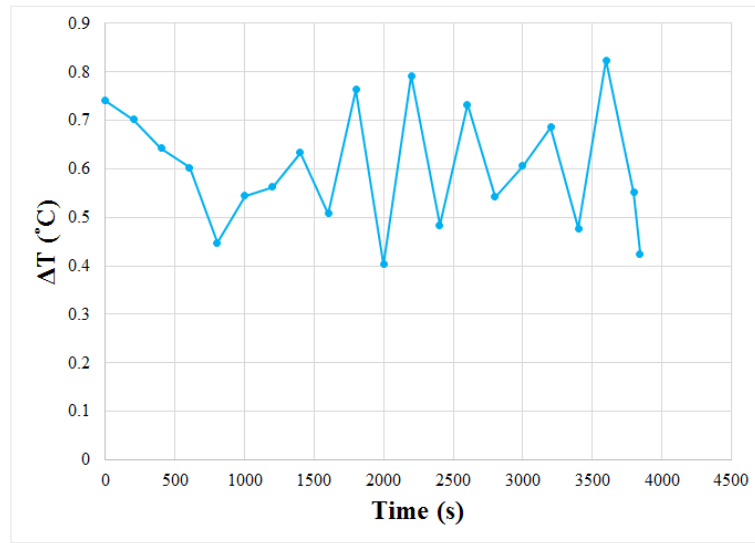
內配置可撓式微感測器，監測鈎液流電池系統運作發生問題時，即時進行回饋控制讓系統保持在最佳的操作條件，以得到較好的運作效能，亦會參考商用感測器的規格及封裝進行可撓式微感測器的最佳化設計並進行 600 小時耐久性測試，以達到商品的雛型開發，使可撓式微感測器與鈎液流電池系統在訊號連接上更為可靠與便利。



圖二 可撓式微型流量感測器嵌入鈎液流單電池之實體圖



圖三 鈎液流電池負極內部、局部之流量圖

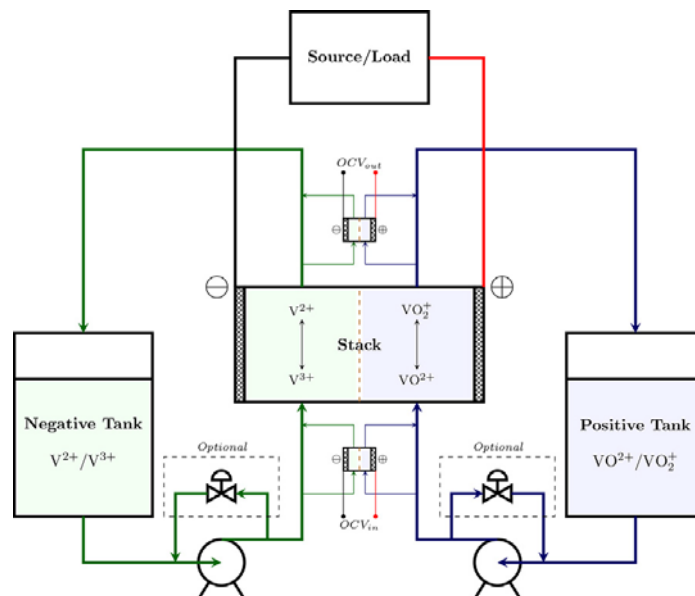


圖四 150mA 定電流放電過程電池正極第一流道內部、局部溫度變化量

## 一、規劃進程

### (一)文獻搜集與分析

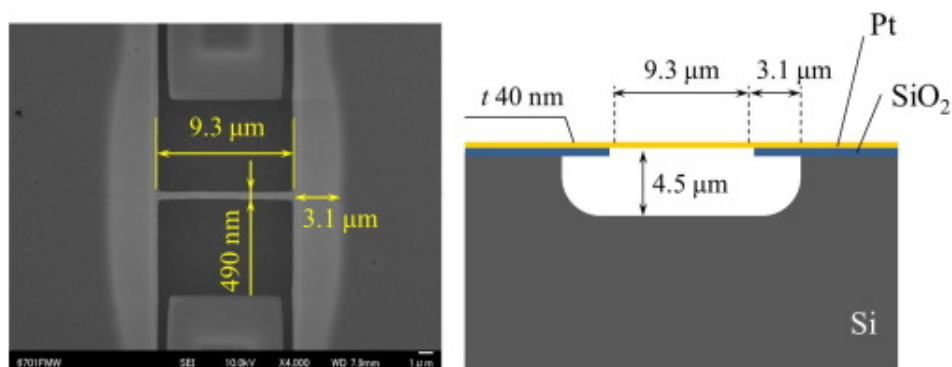
Li [2]等人提出一種增益調度方法來控制鈦液流電池(Vanadium redox flow batteries, VRB)系統的電解質流量。調節流速以確保電池前後的開路電壓差，基於線性化的充放電過程模型設計一套 PI 控制器，並為了提高控制性能，設計了一個回饋控制器來補償電流波動的影響，如圖五所示。



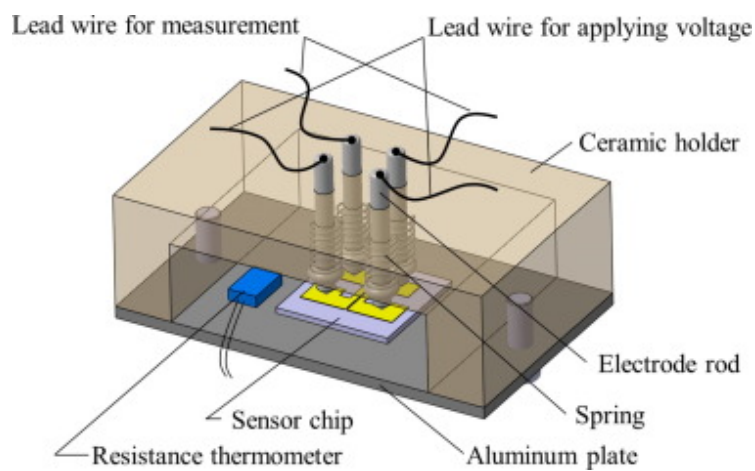
圖五 配有進口和出口開路單元和可控變速泵的VRB系統配置示意圖 [2]

Takamatsu [3]等人透過五種液體和空氣的測量，建立了測量氣體和液體熱導率的新方法。這種方法的獨特之處在於它是一種穩態測量，由於感測器的尺寸為微米等級(如圖六)故沒有自然對流的影響。除了可提高溫度感測器之精準度，亦改進以往之測量方式(如圖七)，

成功測量到熱電導率在  $0.03 \sim 0.6 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$  範圍內，誤差在 4% 以內。



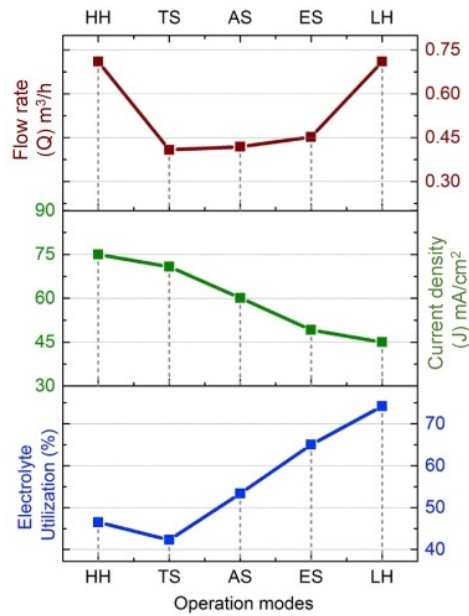
圖六 電子顯微鏡圖像和感測器的橫截面 [3]



圖七 測量工具 [3]

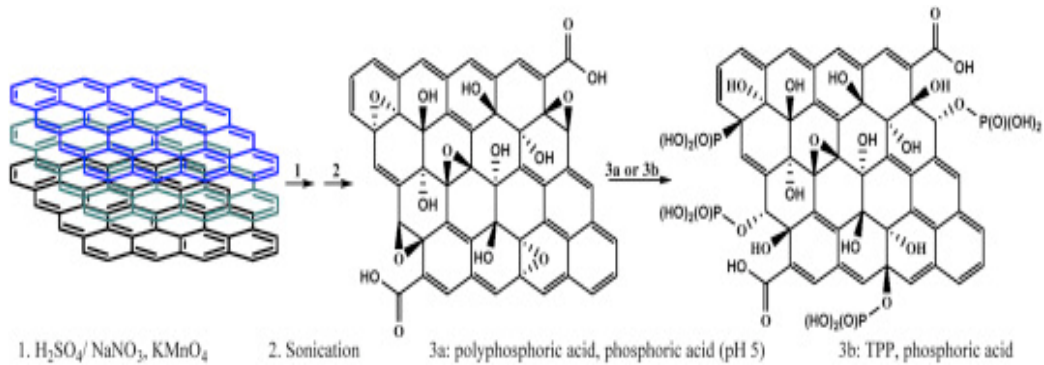
Badrinarayanan [4] 等人實驗結果發現充電電流密度與電解液利用率之間存在高度相關性，在高電流與高流量條件模式(HH 表示電流及流速分別為  $75 \text{ mA}/\text{cm}^2$  和  $0.71 \text{ m}^3/\text{h}$ )和低電流與高流量條件模式(LH 表示電流及流速分別為  $45 \text{ mA}/\text{cm}^2$  和  $0.71 \text{ m}^3/\text{h}$ )進行比較。透過

比較相關性，觀察到因為電流密度降低 28%，故電解質利用率增加 23%，如圖八所示。



圖八 不同操作模式下電解質利用率、電流密度和流量比較 [4]

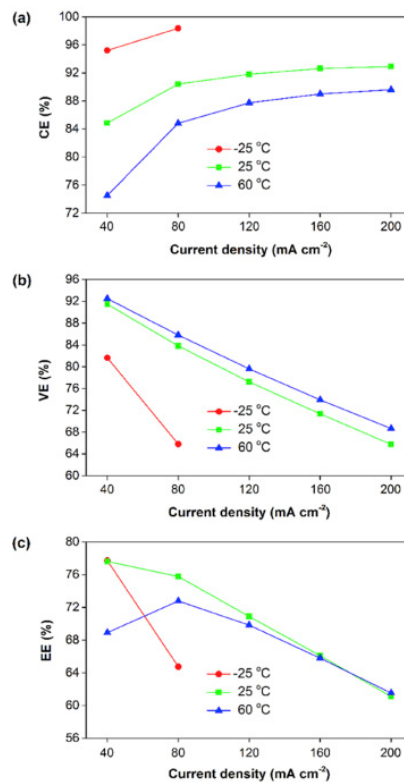
Etesami [5]等人認為開發更高效能的電極對於提高鈳氧化還原液流電池(VRFB)系統的競爭力非常有幫助。因此選用磷酸基團進行氧化石墨烯中碳結構的共價官能化以提高電極潤濕性，磷酸化石墨烯氧化物可改善鈳離子的電氧化/電還原的電催化性能，如圖九所示。



圖九 磷酸化石墨烯氧化物之合成 [5]

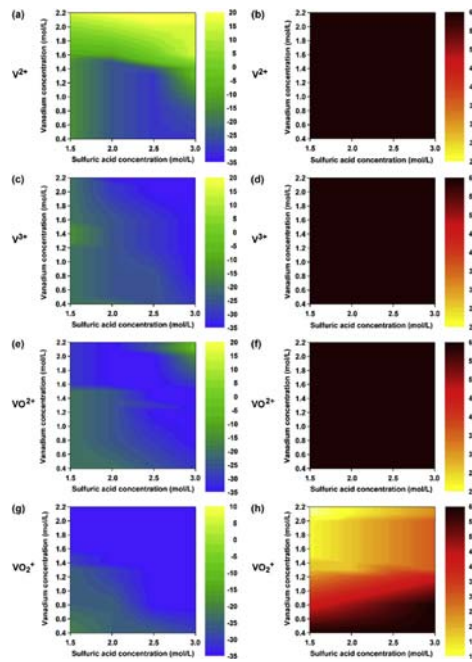


Wang [6]等人選擇鈮電容為 1.5M，硫酸濃度為 2.0M 的鈮電解液進行鈮液流電池(VRB)評估，電解質的工作溫度為-20°C、25°C 及 60°C，在不同的溫度和電流密度下，選擇不同電解質的 VRB 的電池性能測試結果，如圖十所示。並評估在較寬的溫度範圍(-35°C 至 60°C) 研究不同的鈮液流濃度(0.4~2.2M)和各種硫酸濃度(1.5~3.0M)，找出最具有穩定性的鈮電解液所選濃度電解質的鈮液流電池最佳工作的溫度範圍，如圖十一所示。



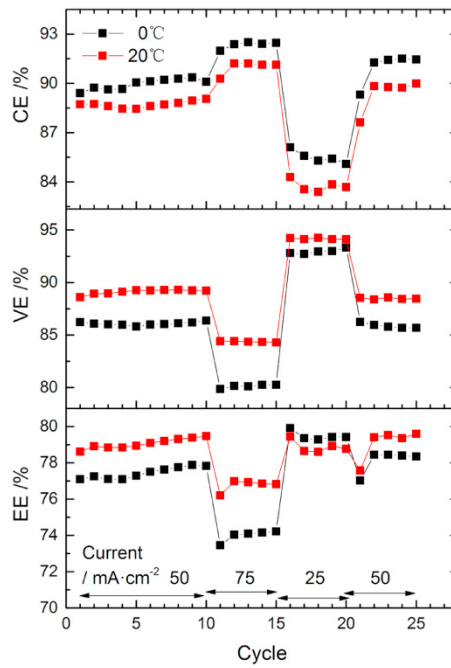
圖十 在不同的溫度和電流密度下，選擇不同電解質的 VRB 的電池性能測試結果：

(a)庫倫效率(CE)，(b)電壓效率(VE)，(c)能源效率(EE) [6]



圖十一 在低溫(-35°C)與高溫(60°C)下各種釩液流濃度與硫酸濃度之穩定性 [6]

Pan [7]等人在 0°C 和 20°C 下進行兩個全釩氧化還原液流電池 (VRB)單電池循環並比較性能。雖然低溫降低了釩離子交換率但有利於庫倫效率，圖十二顯示伴隨著質子傳輸速率的降低導致歐姆過電位的增加並因此降低了電壓效率。



圖十二 在 0°C 和 20°C 不同電流密度下運行的 VRB 單電池的 CE、VE 和 EE [7]

## (二)進度規劃

### 1. 預期完成之工作及查核點預定時間與量化指標

查核點 編號	預定完成 月數	查 核 點
1	第 2 個月	完成可撓式四合一(電壓、電流、溫度、流量)微感測器之基材、黏著層、感測層、絕緣層及保護層之最佳材料選擇。 (基材厚度：50 $\mu$ m、耐酸性、耐電化學環境)
2	第 4 個月	完成可撓式四合一微感測器設計及製程最佳化。
3	第 6 個月	完成可撓式四合一微感測器之封裝材料選擇和參照商用感測器規格設計標準化。 (耐酸性、耐電化學環境、商用規格統一)
4	第 9 個月	完成可撓式四合一微感測器商品雛型的可靠度和耐久性測試。 (校正誤差範圍： $\leq \pm 5\%$ 、長效測試：600 小時) 完成釩液流電池之系統回饋控制測試。 (溫度回饋)
5	第 10 個月	完成報告2份、期刊1篇投稿、會議論文2篇投稿

## 2. 預定進度時程規劃

工作項目	計畫進度參考月數										備註	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
A. 開發鈎液流電池內部微觀檢測可撓式四合一微感測器												
A1. 可撓式四合一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. 完成可撓式四合一微感測器設計及製程最佳化。			※									
B. 完成可撓式四合一微感測器之封裝材料選擇與參照商用感測器規格設計												
B1. 完成可撓式四合一微感測器之封裝材料選擇。					■		※					
B2. 完成可撓式四合一微感測器規格設計標準化。							■					
C. 完成鈎液流電池之系統回饋控制測試												
C1. 完成可撓式四合一微感測器商品雛型的可靠度和耐久性測試。								■				
C2. 完成鈎液流電池之系統回饋控制測試。									■		※	
D. 報告撰寫、論文發表												
D1. 完成報告 2 份、期刊 1 篇投稿、會議論文 2 篇投稿。										■		※
<b>工作進度估計百分比(累積數)%</b>	<b>10</b>	<b>20</b>	<b>30</b>	<b>40</b>	<b>50</b>	<b>60</b>	<b>70</b>	<b>80</b>	<b>90</b>	<b>100</b>		
預定查核點	第 1 季：完成耐硫酸及電化學環境之可撓式四合一微感測器之基材、黏著層、感測層、絕緣層及保護層之設計及製程最佳化。											
	第 2 季：完成可撓式四合一微感測器之封裝材料選擇與參照商用感測器規格設計標準化。											
	第 3 季：完成可撓式四合一微感測器商品雛型的可靠度和耐久性測試及系統回饋控制。											

第4季：完成報告2份、期刊1篇投稿、會議論文2篇投稿。

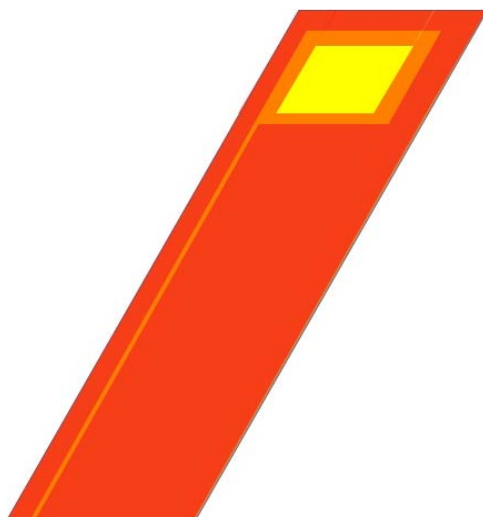
- 說明：1.工作項目請視計畫性質及需要自行訂定。預定進度以粗線表示其起迄日期。  
2.「工作進度百分比」欄係為配合管考作業所需，累積百分比請視工作性質就以下因素擇一估計訂定：(1)工作天數，(2)經費之分配，(3)工作量之比重，(4)擬達成目標之具體數字。  
3.每季之「預定查核點」，請在條形圖上標明※符號，並在「預定查核點」欄具體註明關鍵性工作要項。

### (三)初期分析

#### 1. 可撓式四合一微感測器之感測原理

##### 1.1 微電壓感測器

本分包計畫採用之微電壓感測器結構屬於一延伸導線，透過薄膜沉積及微影製程於基材表面成形一導線結構(如圖十三所示)，其餘部份以絕緣材料絕緣，以確保當導線嵌入鈎液流電池內部時，透過薄片狀探針擷取之電壓值來自導線最前端。

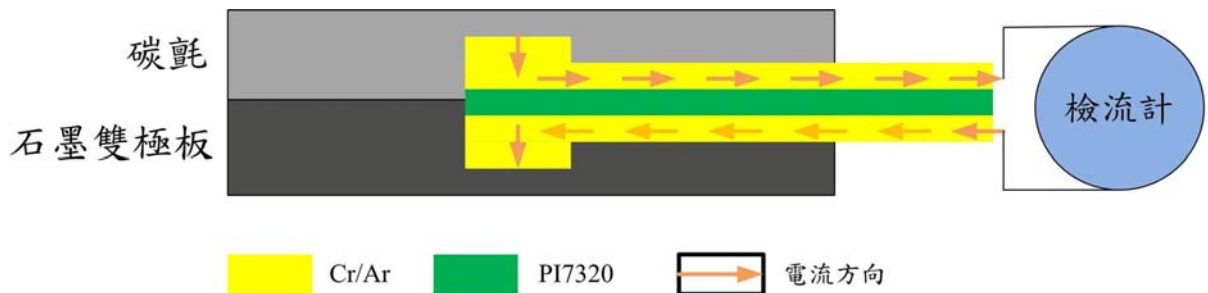


圖十三 微電壓感測器之示意圖

##### 1.2 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。將局部電流引導至鈳液流電池外部之儀器量測即可得知電流量，如圖十四所示。



圖十四 微電流感測器感測原理之示意圖

### 1.3 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(RTD)，電極型式為蛇形結構(如圖十五所示)，其感溫電阻材料選用金，因化學性質穩定、製程簡單與線性度高。對於一般的金屬導體，其電阻值可用(1)式表示。

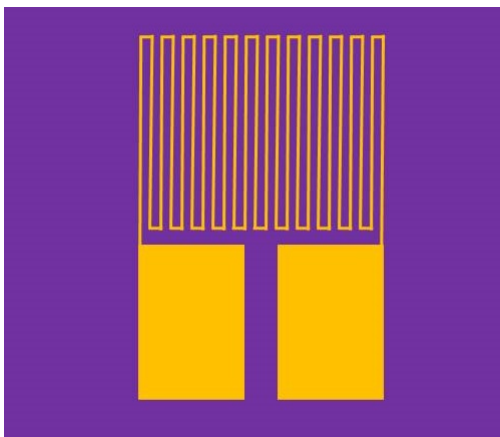
$$R = \rho \frac{L}{A} \quad (1)$$

其中  $\rho$  為電阻率(Resistivity);  $L$  為導線長度(m);  $A$  為導線截面積(m<sup>2</sup>)。

若是電阻式之感溫電阻之導體阻值在線性範圍內，則可得到(2)式。

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

其中  $\alpha_1$  的物理意義即為微溫度感測器之靈敏度(Sensitivity) (1/°C)。



圖十五 微溫度感測器之示意圖

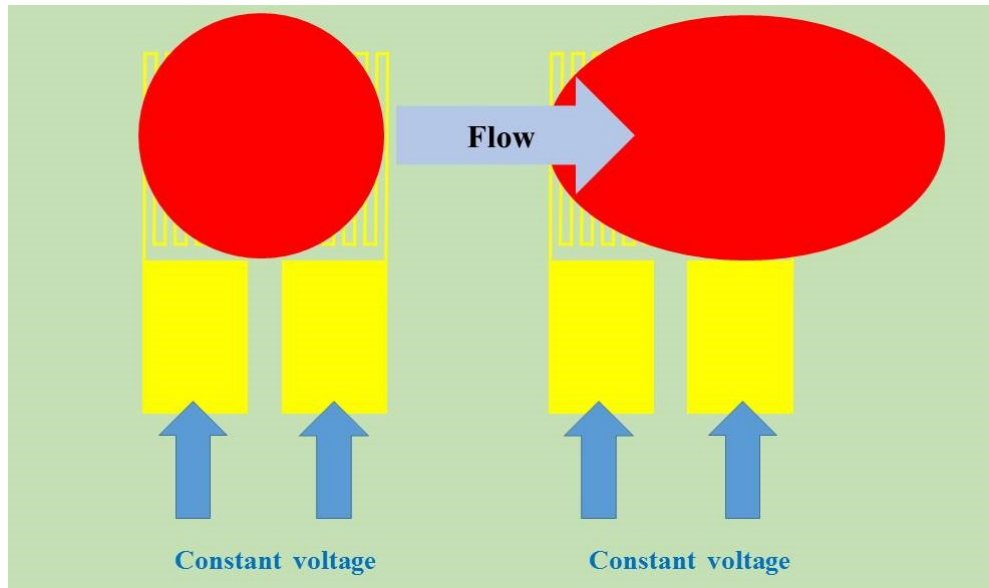
#### 1.4 微流量感測器

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，如圖十六。主要是由加熱器所組成，利用流體流動帶走加熱器之熱量，使加熱器之溫度下降，造成其電阻值改變，即可得知流體之流量。假設過程皆為理想情況，並且完全符合熱傳導及熱對流，可得如(3)式。

$$Q = I_w^2 R_w = [a + b(v)] (T_w - T_g) \quad (3)$$

其中  $I_w$  為通過熱線的電流； $R_w$  為熱線的電阻； $a$  為流體的熱傳導係數； $b(v)$  為流體的對流係數； $v$  為流體流動速率； $T_w$  為熱線的溫度及  $T_g$  為流體溫度。

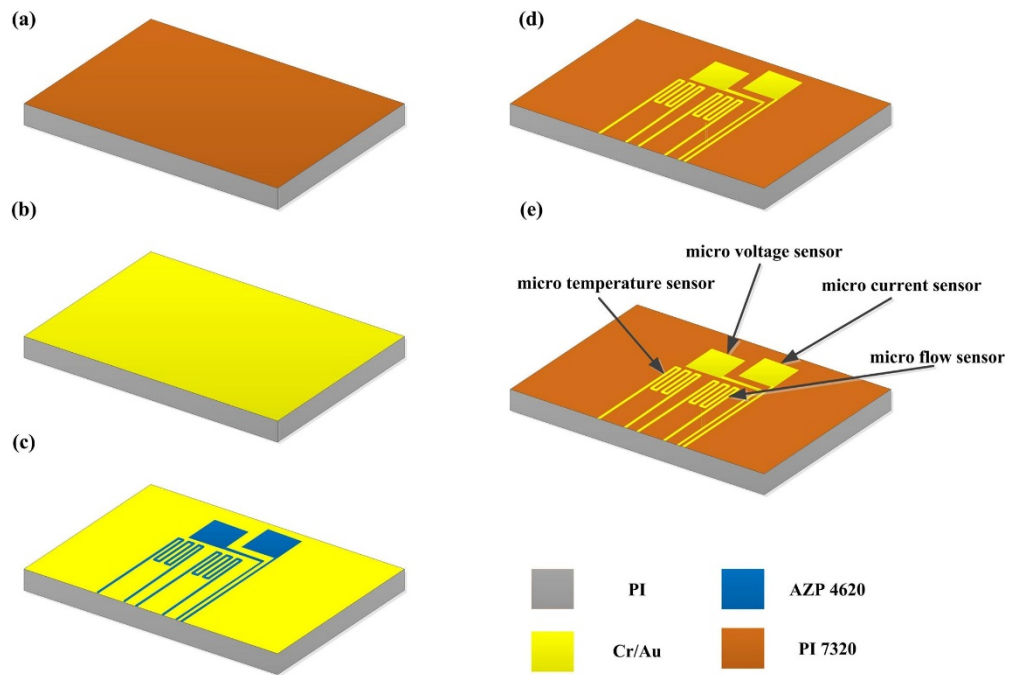




圖十六 微流量感測器感測原理之示意圖

## 2. 可撓式四合一微感測器之製作

可撓式四合一微感測器之製程如圖十七所示，其步驟如下簡述：(a)首先將聚醯亞胺薄片(厚度  $50\mu\text{m}$ )先分別以丙酮及甲醇有機溶液清洗基材，最後再以去離子水去除殘留甲醇，清除表面灰塵與殘餘油脂，以增加薄膜金屬的附著能力。(b)然後蒸鍍鉻(Cr)作為金(Au)與基材聚醯亞胺薄片的黏著層。(c)曝光顯影定義完成四合一微感測器之電極圖形。(d)以濕蝕刻方式將鉻與金無需使用之地方蝕刻掉定義出金屬電極。(e)最後將 PI 7320 旋塗包覆可撓式四合一微感測器以完成其保護層及其製作。



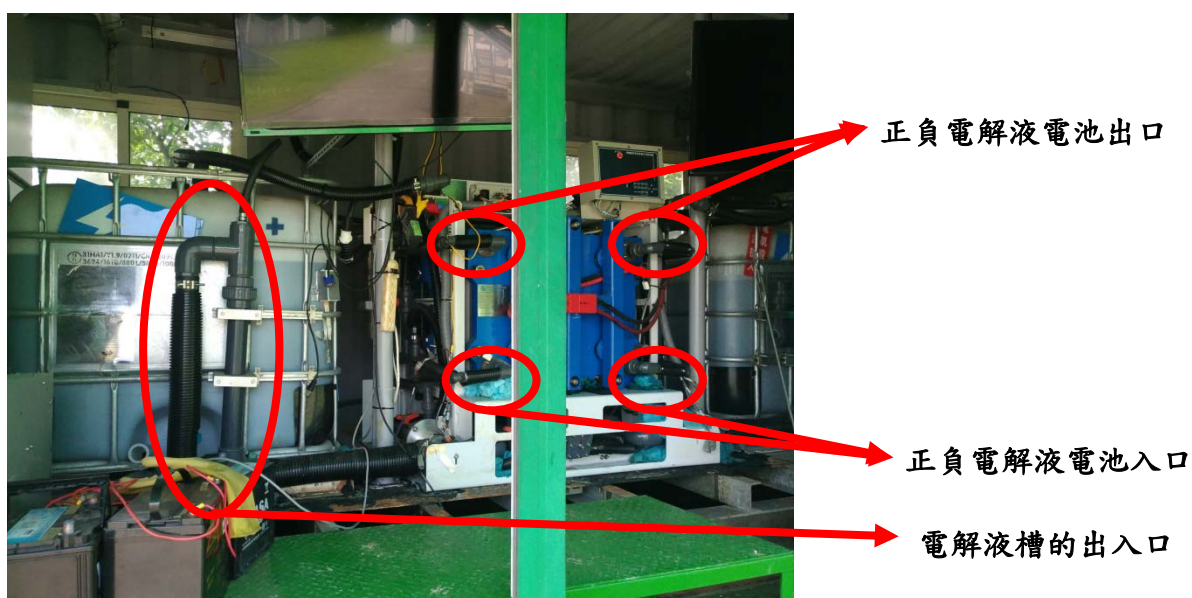
圖十七 可撓式四合一微感測器之製程圖

## 貳、研究方法與過程

### 一、執行步驟

#### (一)實地考察

依據實用需求，實際參訪核研所建置的鈎液流電池儲能系統如圖十八所示，對其運作有更一步的認識，也了解現在的鈎液流電池儲能系統的狀況跟問題，目前感測器數量不足，只有監測馬達是否運作正常的壓力和流量感測器以及電解液是否有洩漏的液面感測器。因為感測器的種類和數量少，往往在系統已經出現異常時才會發現問題，可能會導致電池系統的損壞。因此在計畫中將製作適合用於鈎液流電池儲能系統的感測器，希望在系統輸送電解液的管線中，增加感測器的設置，例如在電解液進入電池的入口、出口及電解液槽的出入口，監測電解液進入電池前後流速的變化，可以得知電池內部是否有堵塞，正負極電解液流速是否一致，電解液有沒有洩漏。



圖十八 核研所建置的鈎液流電池儲能系統

而在感測器的製作方面，由於感測器要配置在系統的電解液管線中，因此需要設計成方便埋入管線內的形狀且不影響到電解液的流動，更不能造成電解液的洩漏。圖十九為核研所目前所使用的感測器接頭，在感測器監控方面，訊號輸出端有電線編號，以便於感測器與系統控制器的連接如圖二十所示，本分包計畫將以此為設計基礎。另外更重要的部分感測器需要具有抗電化學腐蝕的能力，因為鈳電解液屬於硫酸，一般市面上的商用感測器都沒辦法長久使用，因此在製作感測器的材料上需要經過特別的挑選。



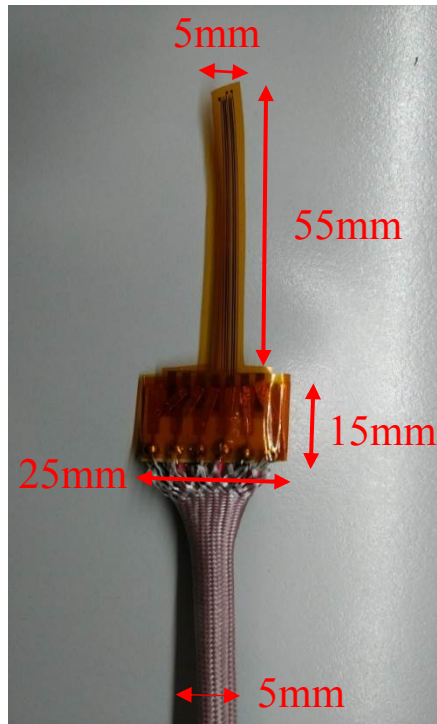
圖十九 核研所使用感測器的接頭



圖二十 感測器的訊號輸出後端編號

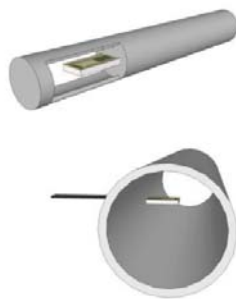
## (二)感測器外殼初步設計

目前本實驗室所開發出的感測器成品如圖二十一所示，大約尺寸如下，感測頭寬度 5mm、感測頭長度 55mm、感測器整體接腳(pad)寬度 15mm、感測器整體接腳長度 25mm、感測器整體接腳厚度 2.3mm、感測器線路直徑 5mm，接著依照這些尺寸來初步設計感測器外殼。



圖二十一 感測器成品

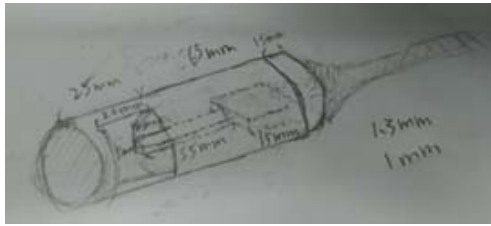
依據上次核研所參觀得知目前需要感測器嵌入的管線尺寸約 2 吋(大約 50mm)，參考目前市面上的商用感測器如圖二十二，最後決定以此感測器為設計基礎，設計了三種感測器外包裝，主要利用上下兩個半圓柱，包覆整個感測器，再將感測器前端感測頭部分放入鈎液流電池系統輸送管內。



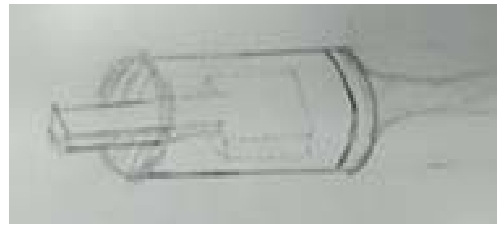
圖二十二 商用感測器

目前規劃感測器外型，整體總長 90mm，直徑 30mm，前端放入管線約 25mm，而現在有三種感測器前端設計，第一種如圖

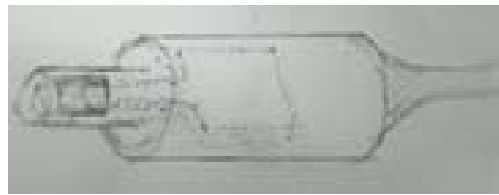
二十三維持直徑 30mm 開孔、第二種如圖二十四無前端只露出感測頭及第三種如圖二十五前端縮小化 10mm 開孔。



圖二十三 第一種感測器設計

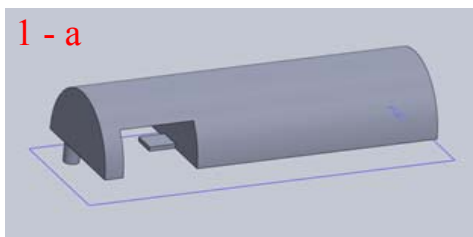


圖二十四 第二種感測器設計

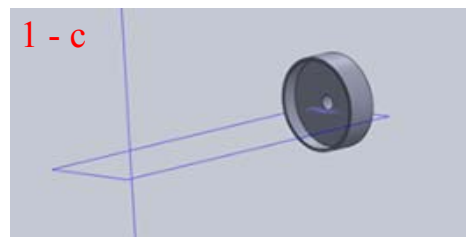


圖二十五 第三種感測器設計

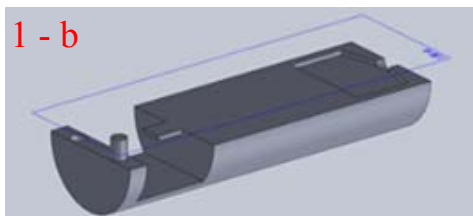
接著利用 Solidwork 和 AutoCAD 分別繪製三種感測器外殼的模型(如圖二十六(a)~(d)、二十八(a)~(d)和三十(a)~(d))和工程圖(如圖二十七(a)~(c)、二十九(a)~(c)和三十一(a)~(c))，並且比較三種設計的優缺點(如表一)方便之後進行感測器的製作和改良。目前規劃使用 3D 列印製作初步感測器外殼。



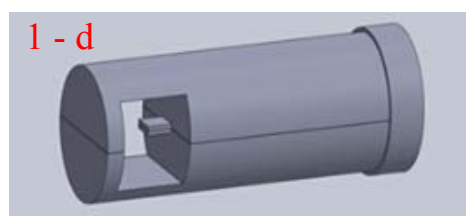
(a) 感測器外殼上部



(c) 感測器外殼套管

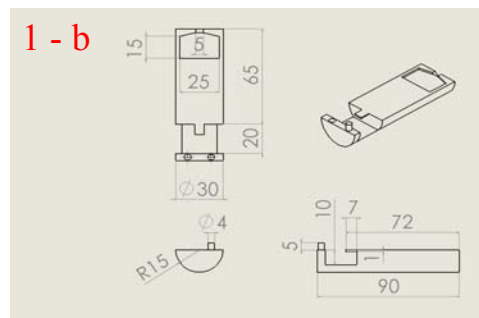
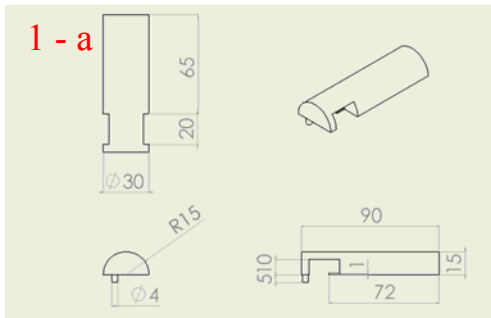


(b) 感測器外殼下部

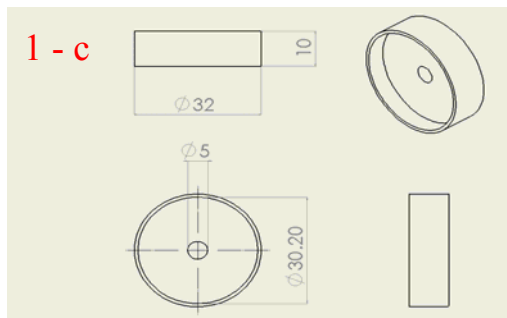


(d) 感測器組合外觀

圖二十六 第一種感測器外殼 3D 模型

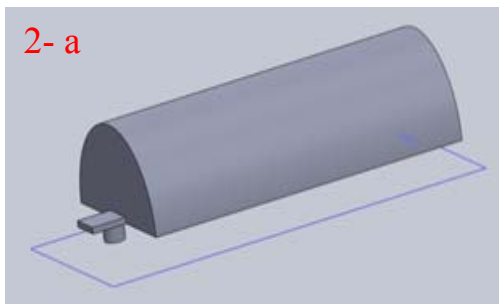


(a) 感測器外殼上部尺寸(單位：mm) (b) 感測器外殼下部尺寸(單位：mm)

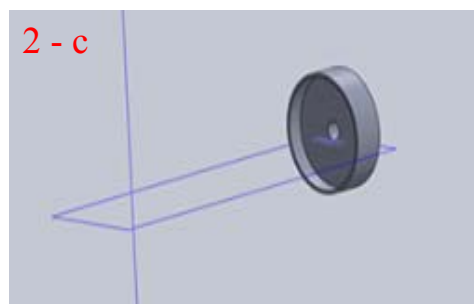


(c) 感測器外殼套管尺寸(單位：mm)

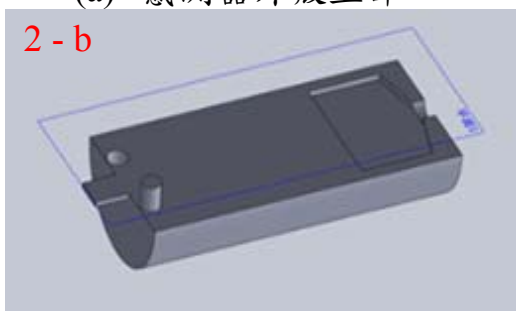
圖二十七 第一種感測器外殼工程圖



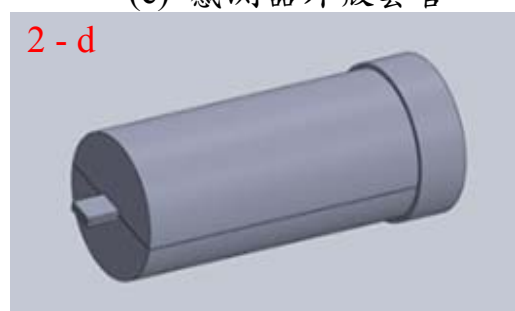
(a) 感測器外殼上部



(c) 感測器外殼套管

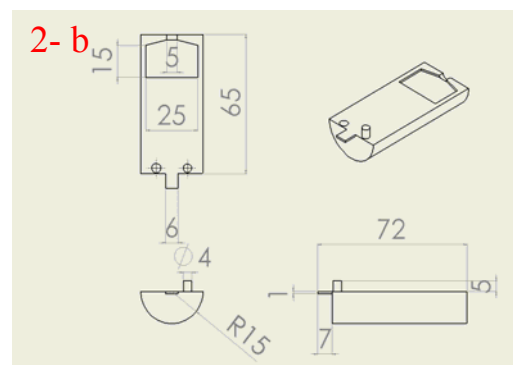
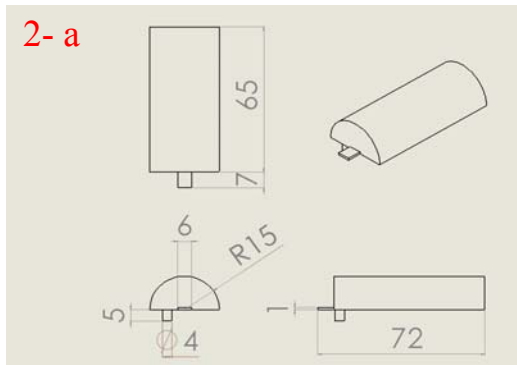


(b) 感測器外殼下部



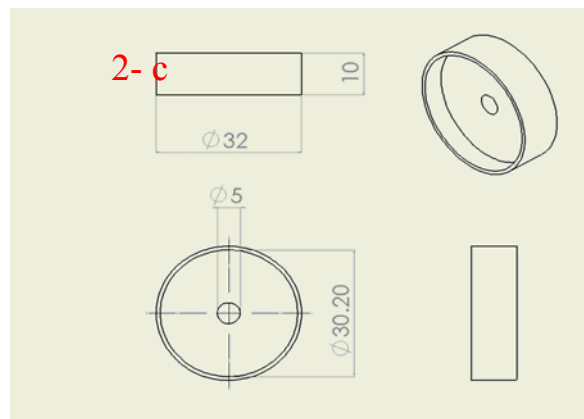
(d) 感測器組合外觀

圖二十八 第二種感測器外殼 3D 模型



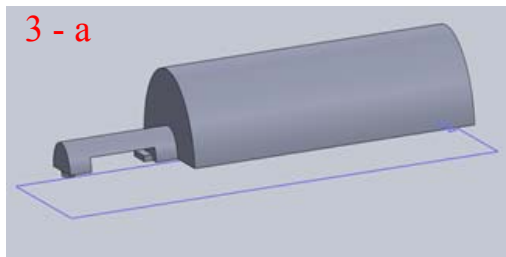
(a) 感測器外殼上部尺寸(單位：mm)

(b) 感測器外殼下部尺寸(單位：mm)

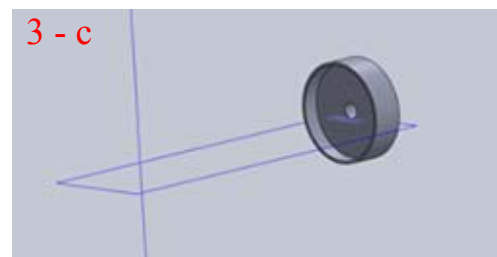


(c) 感測器外殼套管尺寸(單位：mm)

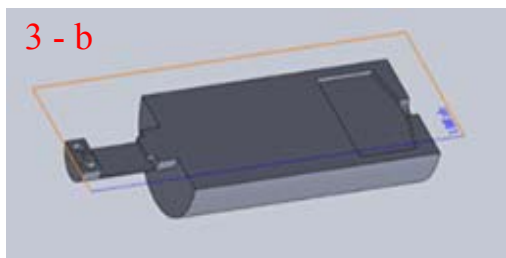
圖二十九 第二種感測器外殼工程圖



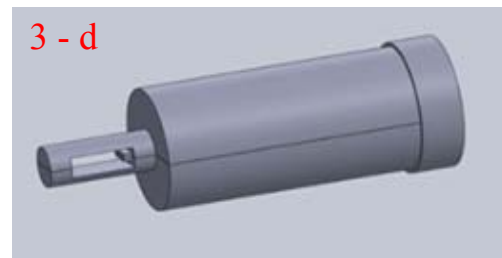
(a) 感測器外殼上部



(c) 感測器外殼套管



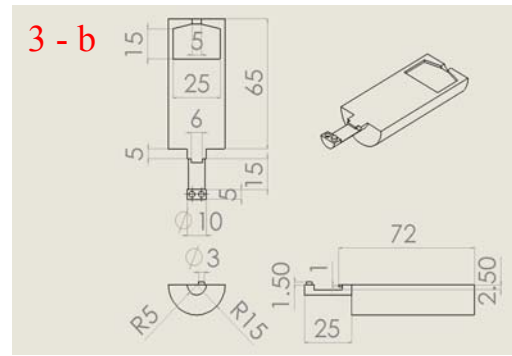
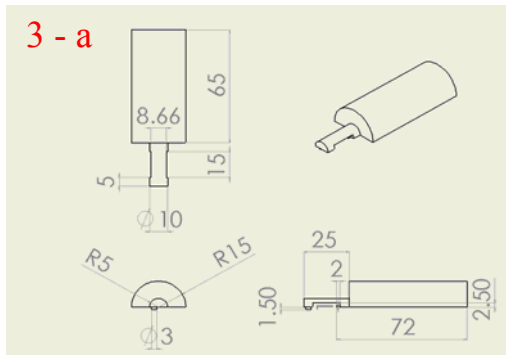
(b) 感測器外殼下部



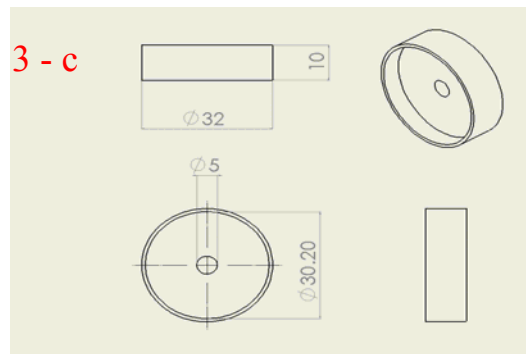
(d) 感測器組合外觀

圖三十 第三種感測器外殼 3D 模型





(a) 感測器外殼上部尺寸(單位：mm) (b) 感測器外殼下部尺寸(單位：mm)



(c) 感測器外殼下部尺寸(單位：mm)

圖三十一 第三種感測器外殼工程圖

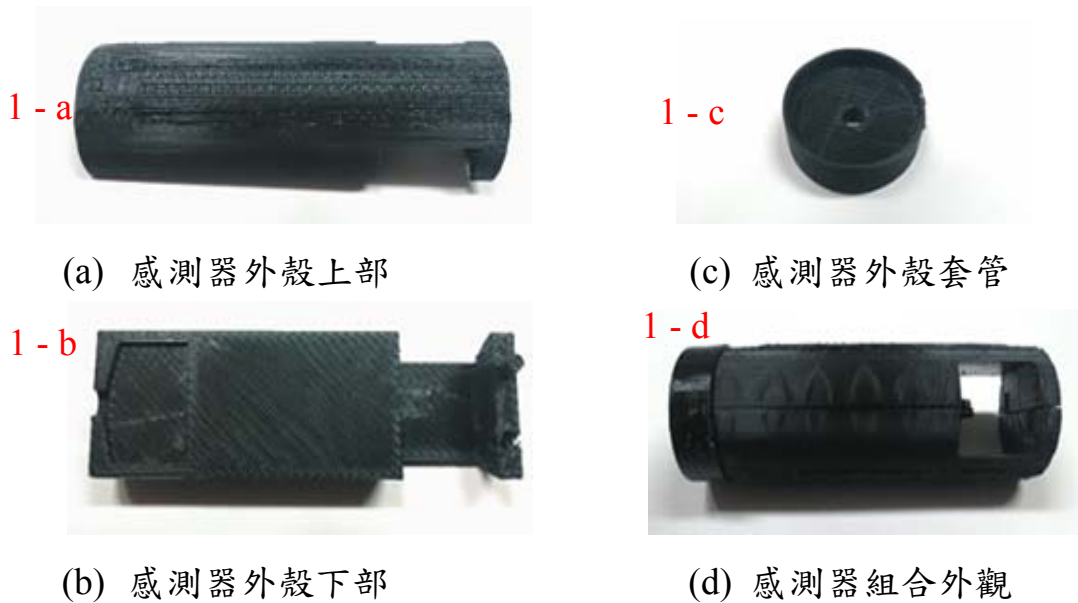
表一 三種感測器外殼規格分析和比較

	第一種感測器	第二種感測器	第三種感測器
體積大小	大	小	中
成本花費	中	低	高
製作難易度	中	低	高
組裝複雜度	中	低	高
對流速影響程度	高	低	中
設計理念	將感測器整個包覆在外殼裡，開一個洞口讓流體流經感測頭的部分	取消洞口設計，選擇只剩露出感測頭的部分	為了降低洞口設計對流速的影響將洞口縮小化
缺點	感測器外殼前端較大對流速影響較多	對流速影響很低但體積較小在感測器設置上較困難	設計上模型較複雜，製作較困難成本較高

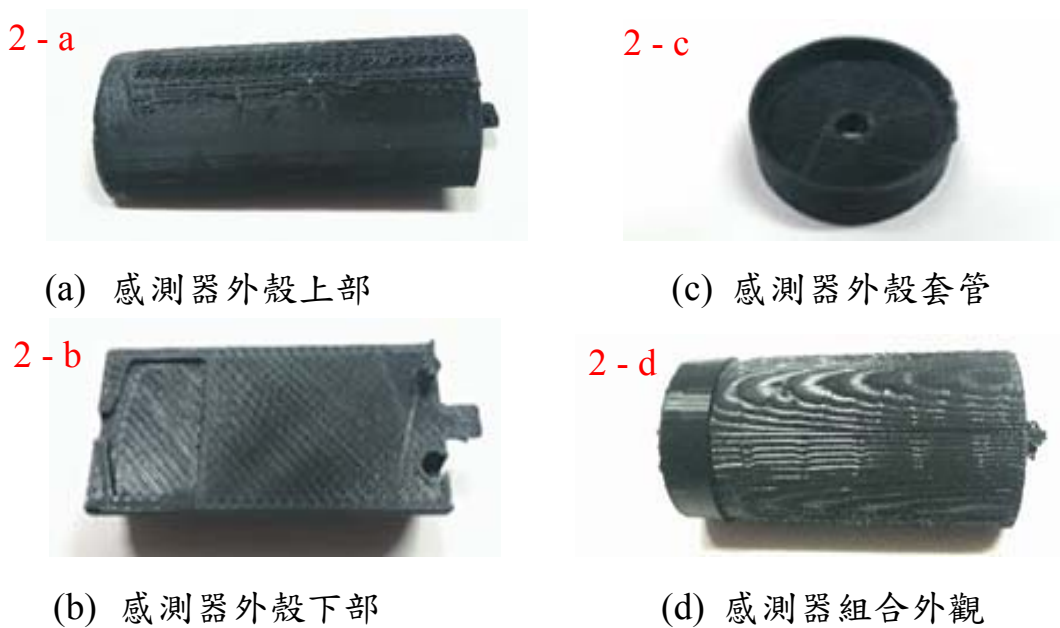
已經完成感測器外包裝的初步設計，接著開始規畫製作三種感測器包裝的模型，驗證初步模型的可行性來進行感測器外包裝的修改及調整。

### (三)感測器外殼初步製作

首先選擇使用 3D 列印來製作出三種感測器的外殼(如圖三十二(a)~(d)、三十三(a)~(d)和三十四(a)~(d))，因為 3D 列印的製作較簡單價格也較便宜，接著結合感測器本體感測器外殼模型來進行尺寸的修改和調整，以最佳化感測器外殼的設計。



圖三十二 第一種感測器外殼 3D 列印製作



圖三十三 第二種感測器外殼 3D 列印製作

3 - a



(a) 感測器外殼上部

3 - c



(c) 感測器外殼套管

3 - b



(b) 感測器外殼下部

3 - d



(d) 感測器組合外觀

圖三十四 第三種感測器外殼 3D 列印製作

### 參、感測器封裝與測試

在完成感測器外殼的 3D 列印製作後，開始進行感測器的封裝與測試。

#### 一、感測器外殼加工

由於 3D 列印所製作的感測器外殼的材質是 ABS (Acrylonitrile Butadiene Styrene, 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物)，其材料性質有一定的韌性，它抗酸、鹼、鹽的腐蝕能力比較強，也可在一定程度上耐受有機溶劑溶解。不過因為鈦液流電池電解液是硫酸，再加上電池充電時嚴峻的電化學反應，所以決定在感測器外殼上一層保護膠，最後選用環氧樹脂(圖三十五)，具有高強度、高耐化學性以及常溫硬化等特性，具有耐壓、耐磨、耐酸鹼、無縫、美觀、易清潔等優點。將製作好的感測器外殼浸泡在調好之環氧樹脂裏，浸置 15 分鐘後取出風乾，最後成品如圖三十六所示。



環氧樹脂主劑 A



環氧樹脂硬化劑 B

圖三十五 環氧樹脂



浸泡中的感測器外殼

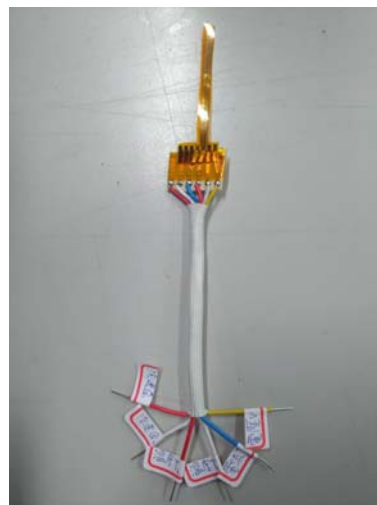


完成浸泡的感測器外殼

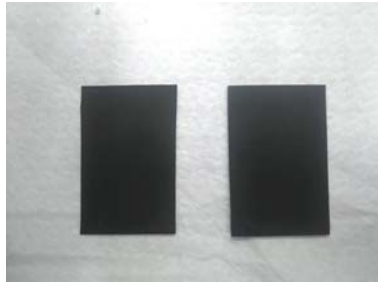
圖三十六 感測器外殼成品

## 二、感測器成品封裝

在感測器外殼加工好之後，接著進行感測器的封裝，一開始為了方便感測器後續端的連接，將製作好的感測器本體進行線路的編號，如圖三十七所示。然後因為感測器外殼是採用上、下兩塊包覆感測器本體的方式，為了確保感測器封裝的緊密性，在中間加入橡膠材質的均壓板如圖三十八所示，然後利用金屬束環(圖三十九)和外殼套管完成感測器外殼的封裝，封裝流程如圖四十所示，最後成品如圖四十一所示。



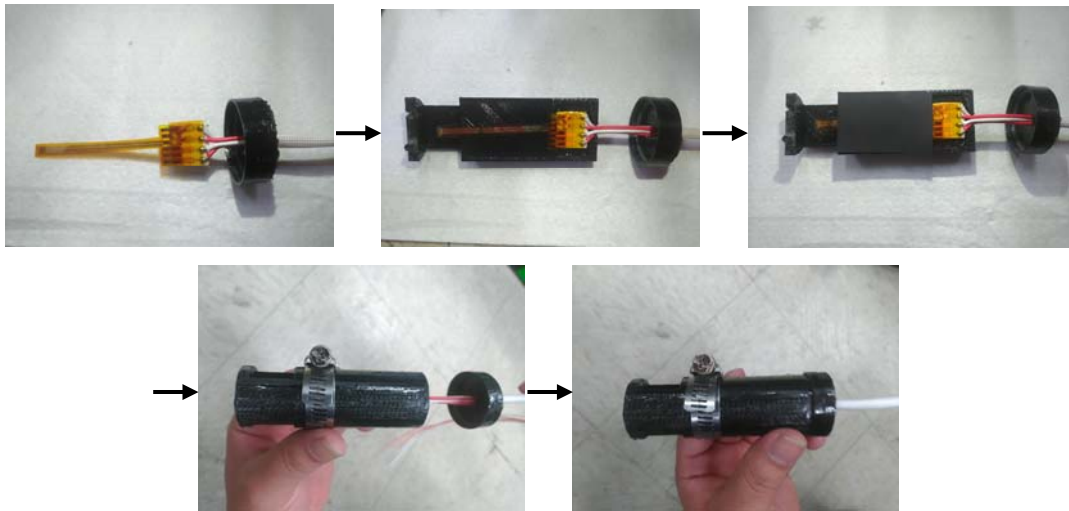
圖三十七 感測器本體線路編號



圖三十八 橡膠均壓板  
(厚度：左：0.3mm 右：1mm)



圖三十九 金屬束環



圖四十 感測器外殼封裝流程圖



圖四十一 感測器外殼封裝成品

### 三、感測器成品測試

#### (一)外殼耐腐蝕測試

為了比較感測器外殼上保護膠前、後的耐腐蝕效果，拿一個有上保護膠的外殼套管(圖四十二左邊)跟一個沒上保護層的外殼套管(圖四十二右邊)，浸入鈮電解液之後，可以看到沒上保護膜的外殼套管有表面軟化的情況，而有上保護膜的外殼套管依然正常，如圖四十三所示。



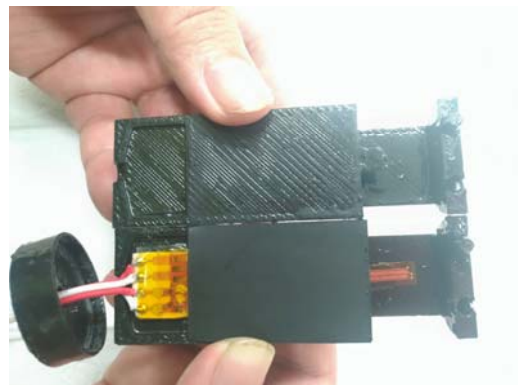
圖四十二 浸入鈮電解液前



圖四十三 浸入鈮電解液後

#### (二)外殼密閉性測試

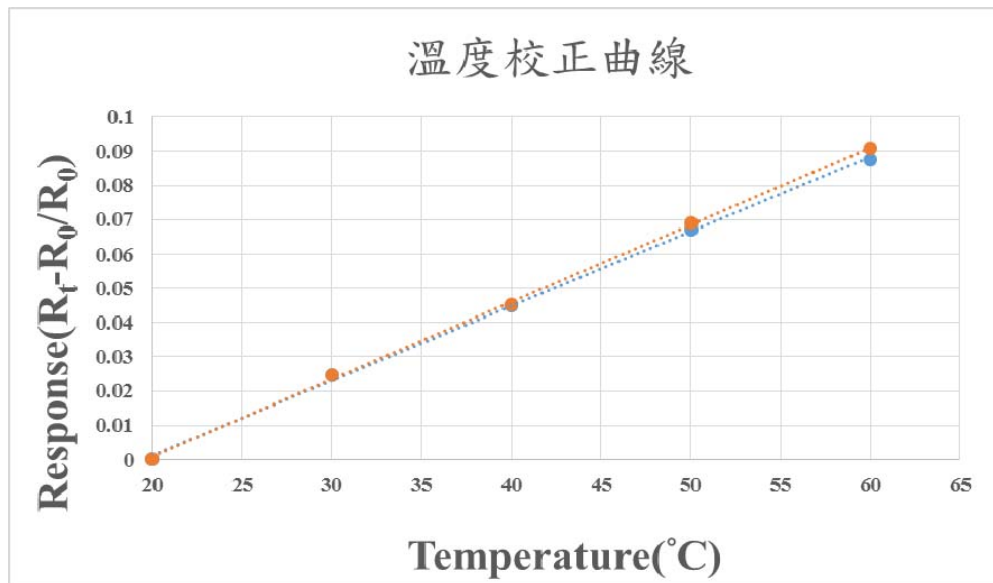
將封裝好的感測器成品，浸入鈮電解液中，觀察感測器內部是否有被電解液滲入的情況，最後經過浸泡後拆開，內部並沒有鈮電解液滲入的問題，如圖四十四所示。



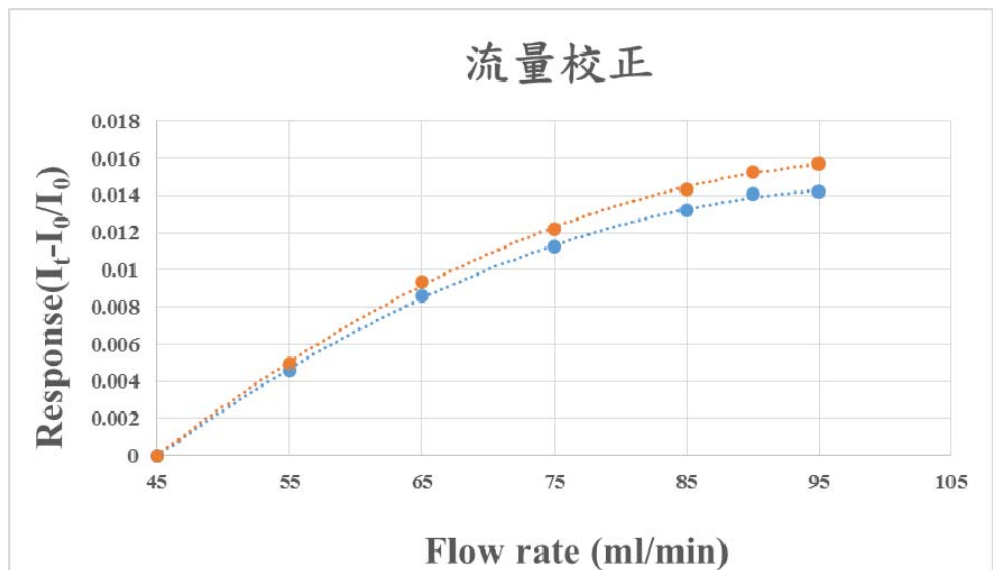
圖四十四 密閉性測試

### (三)感測器可靠度測試

在完成感測器的製作後，為了提升感測器測量的可靠度，本分包計畫利用儀器模擬感測器運用在鈇液流電池的環境條件，繪製出溫度和流量的校正曲線(圖四十五、圖四十六)，感測器所測量出的數據能與實際數據的誤差在 5%以內，得知感測器所測量出來的數據具有高度可靠性。



圖四十五 溫度校正曲線



圖四十六 流量校正曲線

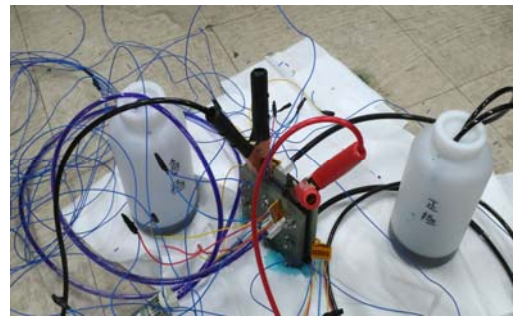


#### (四)感測器嵌入鈮液流電池測試跟耐腐蝕和耐久性測試

感測器製作好之後，嵌入鈮液流電池內部(圖四十七)進行測試，然後將感測器連接到儀器上進行數據的讀取，在電池充電的期間進行數據的讀取，如圖四十八所示。

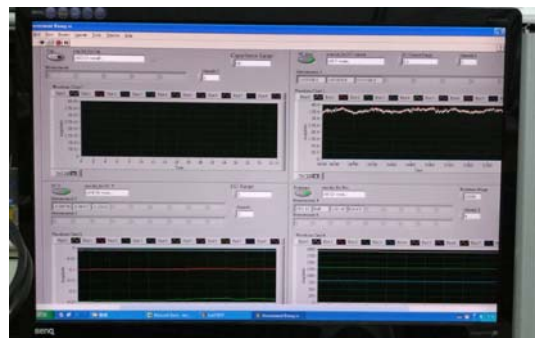
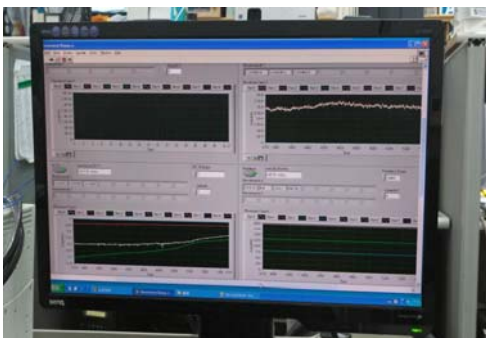


充電開始



充電結束

圖四十七 感測器嵌入鈮液流電池內部圖



圖四十八 鈮液流電池內部訊號讀取

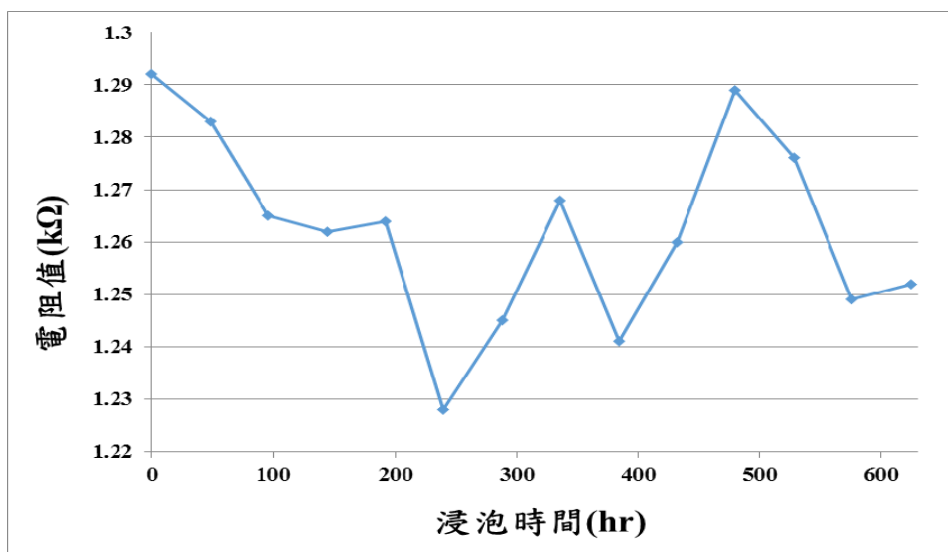
在進行感測器嵌入測試的同時，同步進行可撓式微感測器的耐腐蝕性和耐久性測試，將可撓式微感測器浸泡在鈮電解液中，每過一段時間利用三用電錶(圖四十九)進行可撓式微感測器電阻值的量測(表二)，觀察可撓式微感測器浸泡在鈮電解液中隨時監測電阻值變化(圖五十)，測試時間從 11 月 4 號開始至 11 月 30 號結束，從表二數據可以得知經過 624 小時之後，可撓式微感測器依然能夠正常使用沒有失效。



圖四十九 三用電錶量測可撓式微感測器之電阻值照片

表二 可撓式微感測器浸泡鈎電解液之浸泡時間及電阻值

日期	浸泡時間(hr)	電阻值(k $\Omega$ )
2018/11/4	0	1.292
2018/11/6	48	1.283
2018/11/8	96	1.265
2018/11/10	144	1.262
2018/11/12	192	1.264
2018/11/14	240	1.228
2018/11/16	288	1.245
2018/11/18	336	1.268
2018/11/20	384	1.241
2018/11/22	432	1.260
2018/11/24	480	1.289
2018/11/26	528	1.276
2018/11/28	576	1.249
2018/11/30	624	1.252



圖五十 可撓式微感測器浸泡鈎電解液之浸泡時間及電阻值

#### 四、計畫查核點

##### 1. 預期完成之工作及查核點預定時間與量化指標

查核點 編號	預定完成 月數	查 核 點
1	第 2 個月	完成可撓式四合一(電壓、電流、溫度、流量)微感測器之基材、黏著層、感測層、絕緣層及保護層之最佳材料選擇。 (基材厚度：50 $\mu$ m、耐酸性、耐電化學環境) <b>(已完成)</b>
2	第 4 個月	完成可撓式四合一微感測器設計及製程最佳化。 <b>(已完成)</b>
3	第 6 個月	完成可撓式四合一微感測器之封裝材料選擇和參照商用感測器規格設計標準化。 (耐酸性、耐電化學環境、商用規格統一) <b>(已完成)</b>
4	第 9 個月	完成可撓式四合一微感測器商品雛型的可靠度和耐久性測試。 (校正誤差範圍： $\leq \pm 5\%$ 、長效測試：600 小時) 完成鈇液流電池之系統回饋控制測試。 (溫度回饋) <b>(已完成)</b>
5	第 10 個月	完成報告2份、期刊1篇投稿、會議論文2篇投稿 <b>(已完成)</b>

## 2. 目前達成進度時程

工作項目	計畫進度參考月數										備註	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
A. 開發鈎液流電池內部微觀檢測可撓式四合一微感測器(已完成)												
A1.可撓式四合一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)。(已完成)	■											
A2.完成可撓式四合一微感測器設計及製程最佳化。(已完成)			※	■								
B.完成可撓式四合一微感測器之封裝材料選擇與參照商用感測器規格設計(已完成)												
B1.完成可撓式四合一微感測器之封裝材料選擇。(已完成)					■		※					
B2.完成可撓式四合一微感測器規格設計標準化。(已完成)							■					
C.完成鈎液流電池之系統回饋控制測試(已完成)												
C1.完成可撓式四合一微感測器商品雛型的可靠度和耐久性測試。(已完成)								■				
C2.完成鈎液流電池之系統回饋控制測試。(已完成)									■		※	
D.報告撰寫、論文發表(已完成)												
D1.完成報告2份、期刊1篇投稿、會議論文2篇投稿。(已完成)										■		※
工作進度估計百分比(累積數)%		10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	
預定查核點	第1季：完成耐硫酸及電化學環境之可撓式四合一微感測器之基材、黏著層、感測層、絕緣層及保護層之設計及製程最佳化。(已完成)											
	第2季：完成可撓式四合一微感測器之封裝材料選擇與參照商用感測器規格設計標準化。(已完成)											
	第3季：完成可撓式四合一微感測器商品雛型的可靠度和耐久性測試及系統回饋控制。(已完成)											

第4季：完成報告2份、期刊1篇投稿、會議論文2篇投稿。(已完成)

- 說明：1.工作項目請視計畫性質及需要自行訂定。預定進度以粗線表示其起迄日期。
- 2.「工作進度百分比」欄係為配合管考作業所需，累積百分比請視工作性質就以下因素擇一估計訂定：(1)工作天數，(2)經費之分配，(3)工作量之比重，(4)擬達成目標之具體數字。
- 3.每季之「預定查核點」，請在條形圖上標明※符號，並在「預定查核點」欄具體註明關鍵性工作要項。

## 五、結論

本分包計畫已經完成開發鈎液流電池內部微觀檢測可撓式四合一微感測器，其計畫預定查核點也均達成。此種感測器不僅可以嵌入鈎液流電池量測內部的物理訊號，也可以藉由感測器外殼的保護更加提升感測器的抗腐蝕性和耐久性。

#### 肆、參考文獻

1. C. L. Hsieh, K. L. Hsueh, Y. L. Jhong, C. Y. Dai, “ Scenario modeling of wind power with flow battery system for energy storage application in Taiwan, ” *Journal of Taiwan Energy*, Vol 3, pp. 55-78 (2016).
2. Y. Li, X. Zhang, J. Bao, M. Skyllas-Kazacos, “ Control of electrolyte flow rate for the vanadium redox flow battery by gain scheduling, ” *Journal of Energy Storage*, Vol. 14, pp. 125-133 (2017).
3. H. Takamatsu, H. Wang, T. Fukunaga, K. Kurata, “ Measurement of fluid thermal conductivity using a micro-beam MEMS sensor, ” *Journal of Energy Storage*, Vol. 117, pp. 30-35 (2018).
4. R. Badrinarayanan, K. J. Tseng, B. H. Soong, Z. Wei, “ Modelling and control of vanadium redox flow battery for profile based charging applications, ” *Journal of Energy*, Vol. 141, pp. 1479-1488 (2017).
5. M. Etesami, E. Abouzari-Lotf, A. Ripin, M. M. Nasef, T. M. Ting, A. Saharkhiz, A. Ahmad, “ Phosphonated graphene oxide with high electrocatalytic performance for vanadium redox flow battery, ” *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 43, pp. 189-197 (2018).
6. K. Wang, Y. Zhang, L. Liu, J. Xi, Z. Wu, X. Qiu, “ Broad temperature adaptability of vanadium redox flow battery-Part 3: The effects of total vanadium concentration and sulfuric acid concentration, ” *Electrochimica Acta*, Vol. 259, pp. 11-19 (2018).
7. 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*, Vol. 107, pp. 784-790 (2016).