

行政院原子能委員會
委託研究計畫研究報告

全釩液流電池模組設計對性能影響之模擬研究

**Modeling the effect of stack design of an all-vanadium redox flow
battery on performance**

計畫編號：NL1050495

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：05-2720411x33309

E-mail address：imeysc@ccu.edu.tw

協同主持人：明志科技大學 吳永富 副教授

研究期程：中華民國 105 年 4 月至 105 年 12 月

研究經費：新臺幣 58 萬元

核研所聯絡人員：鄒函文

報告日期：105 年 12 月 5 日

目 錄

目 錄	I
中文摘要	1
ABSTRACT.....	2
壹、計畫緣起與目的	3
一、計畫緣起	3
二、文獻回顧	4
(一)電池設計之研究.....	4
(二)操作參數之研究.....	7
(三)國內研究現況.....	10
三、研究目的	11
貳、研究方法與過程	12
一、研究方法	12
二、單電池模型	12
三、歧路電流模型	17
(一)統御方程式.....	18
(二)求解方法.....	21
四、幫浦耗能模型	23
(一)電解液在電池內部之壓力差.....	23
(二)電解液在電池外部管線之壓力差.....	28
參、主要發現與結論	31
一、單電池模型之驗證	31
(一)實驗流程.....	31
(二)模擬參數.....	33
二、電解液流率對局部電流密度之影響	35
三、歧路電流之模擬結果	37
(一)模型的收斂性驗證.....	37

(二)單電池數目對歧路電流之影響。	39
四、幫浦耗能之模擬結果	40
(一)電解液流動時之壓力降	40
(二)電池系統之輸出能量分析	44
五、結論	46
肆、參考文獻	48

中文摘要

全鈳氧化還原液流電池具有循環壽命長、穩定性高、彈性設計及可瞬間充放電等特性，可做為與太陽能及風能之儲能系統。然而因為其運作時的電流密度偏低，在實用上其反應面積需達數千平方公分。也因此，電解液在電池內部分布之均勻性是影響電池性能因素之一。而電池設計參數中的分配流道型式、流道尺寸等，不但影響電解液分布之均勻性，也影響分歧電流造成的損耗及供液幫浦的耗能。如可解這些設計參數對整個電池系統的影響，將有助於電池設計及提高電池性能。

本研究計畫將開發一電池堆之數學模型，以了解各設計參數對電池性能之影響。首先，開發一簡化之單電池數學模型，並以實驗數據校正數學模型中的參數。此單電池模型將用以探討各種操作條件對電池性能之影響，以及單電池之設計參數對局部電流密度之影響；其次，再將此單電池模型擴展成電池堆之數學模型，以探討流道設計對分歧電流、電解液分佈均勻性及幫浦耗能之影響。本研究計畫之成果預期有助於了解全鈳電池中之設計參數對電池性能之影響，以節省全鈳電池堆之開發成本。

關鍵詞：全鈳氧化還原液流電池、設計參數、流道型式、分歧電流、局部電流密度。

Abstract

All-vanadium redox flow batteries (VRFBs) have characteristics of long cycle life, high stability, flexible design, and quick switch between charging and discharging processes, so they are considered as energy storage systems for solar and wind power sources. Because of the low operating current density of a VRFB, the active area is usually thousands of square centimeters in practical applications. Accordingly, the electrolyte distribution within the VRFB is a factor that influences the battery performance. Among the design parameters of a VRFB, the flow field pattern and channel dimension affect not only the uniformity of electrolytes but also the loss due to shunt current and pump power. Therefore, understanding the effect of these parameters on the VRFB system will help improve battery design and performance.

In this project, a mathematical model of a VRFB stack will be developed to investigate the effect of design parameters on battery performance. First, a simplified single cell model will be developed and validated by experimental data to study the effect of operating conditions on battery performance and local current density. Secondly, the single cell model will be incorporated in a stack model to study the effect of channel design on shunt current, electrolyte distribution, and power consumption of pumps. The results of this project will help understand the effect of design parameter on battery performance and save the development cost of VRFBs.

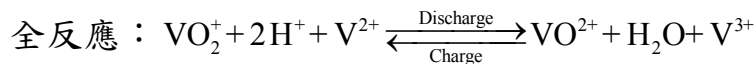
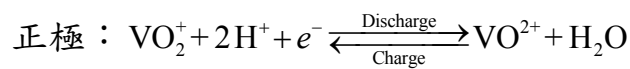
Keywords: all-vanadium redox flow battery, design parameter, flow field, shunt current, local current density

壹、計畫緣起與目的

一、計畫緣起

近年來，我國新能源政策逐步朝向開發再生能源以取代核能及化石燃料。然而，再生能源之不穩定性及可靠度需利用一儲能系統輔助，以提高其實用性。電網級儲能系統有水庫抽水儲能、二次電池、超級電容、飛輪及氧化還原液流電池（Redox flow battery）等。其中各種液流電池中，全釩液流電池是最近各國許多研究單位積極投入研究之液流電池。其原理是利用不同價態的釩離子溶液進行氧化還原反應以作為儲存或釋出能量。由於其正負極的電解液是分別儲存於電池外部，因此自放電損耗極低；其電極的結構在氧化還原過程中不會發生變化，因此壽命較一般鉛酸電池長；此外，全釩電池之操作及維護成本極低，因此近年來已和再生能源系統，如太陽能電池及風力發電機結合，作為平衡負載之用。

全釩電池之正極和負極的電解液分別儲存於外部之儲存槽，再藉由供液幫浦分別輸入電池中，以做為充放電反應之用，其電池如圖 1 所示。其反應原理如下：



由於全釩電池之工作電流密度低（40~100 mA cm⁻²），因此為了符合應用需求，反應面積需達數千平方公分，單一電池堆中串聯的電池數也需數十片，以與再生能源之電力系統結合。電池堆的設計參數也是影響電池性能及效率之主要因素。電池設計將影響電解液在反應面積區域內分布之均勻性、電解液入出口之壓

力差、電解液在反應區域中之流速、分歧電流等。因此。如能在實際加工製作前，先建立數學模型，以預測其在電池設計在不同操作條件下之性能，再進行實際加工，則可降低電池之開發成本。

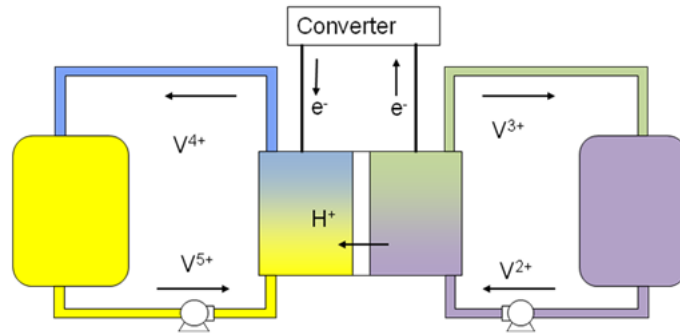


圖 1：全鈦電池充放電示意圖。

二、文獻回顧

影響全鈦電池之性能的主要因素可分為關鍵材料、電池設計及操作參數。關鍵材料包括隔離膜、多孔性電極、雙極板等材質；電池設計包含反應面積、寬高比、主支流及次支流之流場、電池數目、電解液流道之截面等；操作參數包括電解液之濃度、流率、SOC、電流密度等；以下針對電池設計及操作參數進行研究回顧：

(一)電池設計之研究

電池堆的設計需考慮電解液的均勻分布及流動時造成之壓降。Wei 等人 [1] 以模擬方式探討電解液在電池堆中流動時造成的壓降及對電解液溫度分布之影響。其模型中包含了電解液流率之分布及可逆熵熱，其假設電解液的溫度在電池中可能呈現不均勻分布。其結果顯示，當電解液流率極低時，電解液溫度分布也相當不均勻；而流率極高時，溫度分布較均勻。此外，平行蛇型式之流場是控制電解液流率均勻性、壓降、及電解液溫度分布的較佳選擇。然而其模型並未考慮對電池性能之

影響。Yin 等人 [2] 建立了一個 3D 之數學模型以探討電池之分支電流之分布及對庫倫效率之影響，並利用一單電池及 5-cell 之短電堆進行實驗，如以驗證數學模型。其結果顯示，在外側電池的分歧電流較中間電池的分歧電流大，而實驗結果顯示庫效率約 73.1%，分歧電流損失佔 22.6%，離子穿越膜之損失佔 4.3%。此高分歧電流是由於其分配流道之設計並未最佳化。其模擬結果與實驗結果相當吻合，但並未詳細解釋如何以實驗數據計算分歧電流之分布。

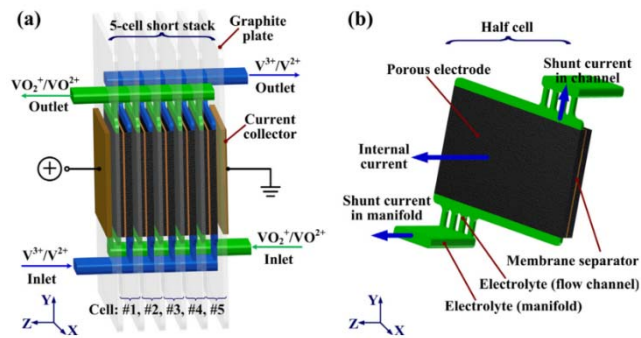


圖 2：(a) Yin 等人的電池堆模型；(b) 半電池之細部結構 [2]。

Xing 等人 [3] 將電解液的流道分解成兩單電池之主通道之間及單電池主通道與反應區域間，並利用等效等效電路的概念進行分析。由於主通道間的等效電阻很小（因單電池厚度較薄），因此需增加單一電池中主通道至反應區域間之電解液之等效電阻，才能將分歧電流減小。

在反應區域之流場設計方面，Tian 等人 [4] 提出幾種電解液進出口的設計，並對多孔性電極進行流道設計以增加電解液流經碳氈之有效面積，如圖 3 所示，並對其設計進行壓降大小之比對。其模擬結果顯示，在同一電解液流量下，六個設計中壓力降的大小為 $C > A > B > F > D > E$ 。

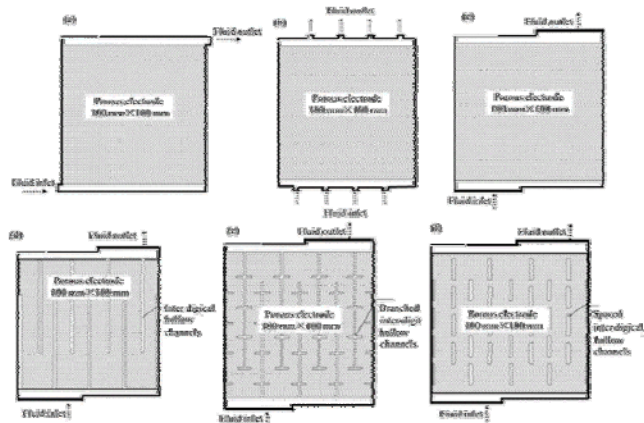


圖 3：Tian 等人提出之六種進出口及破氈流道設計[4]。

Darling 等人 [5] 提出三種流場型式進行對壓降測試的實驗，其流道型式分為平行流場(PFF)、交叉型流場(IDFF)及無流場(FT)，如圖 4 所示，最上面正面接觸到電解液流入，灰色為肋，白色為流道，箭頭為電解液流入方向及流動方向，而電極的厚度沒有一定的比例。結果顯示平行流道(PFF)之壓降為三者最低。

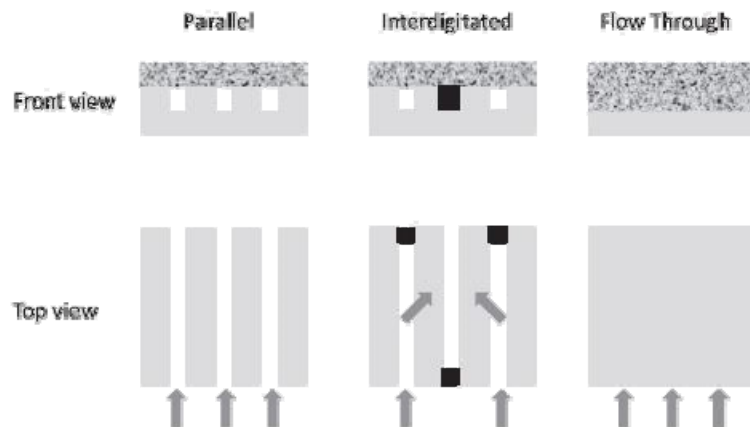


圖 4：Darling 等人實驗全鈦電池之三種流場型式 [5]。

Xu 等人 [6] 對全鈦電池進行三種不同流場設計，無流場、蛇行流道及平行流道，並進行了數值模擬測試其性能，如圖 5 所示。結果顯示蛇形流道之電壓對 SOC 之曲線現出最低的充電電壓和最高的放電電壓，而其能量效率也較其他兩者

高。

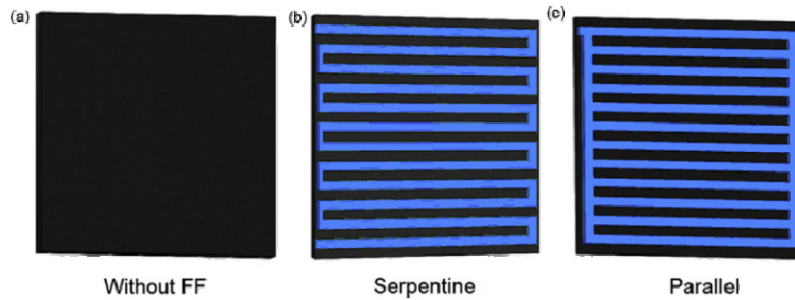


圖 5: Xu 等人提出三種流道模型：(a)無流場設計；(b)蛇行流道設計；(c)平行流道設計[6]。

徐波 [7]等人提出通過增設擋板及流堰的方法，改進傳統平直並聯流道，提高流量分布的均勻性，其模型示意圖如圖 6 所示。圖 6 (a)為傳統平直並聯流道之幾何模型；圖 6 (b)為分段式多通道蛇形流道之幾何模型。蛇形流道支流數由 12 條減少至 4 條。其模擬之速度分佈顯示分段式多通道蛇形流道將流程平均化分為兩段，可有效減少壓降損失，同時電解液較傳統並聯流道分佈均勻。

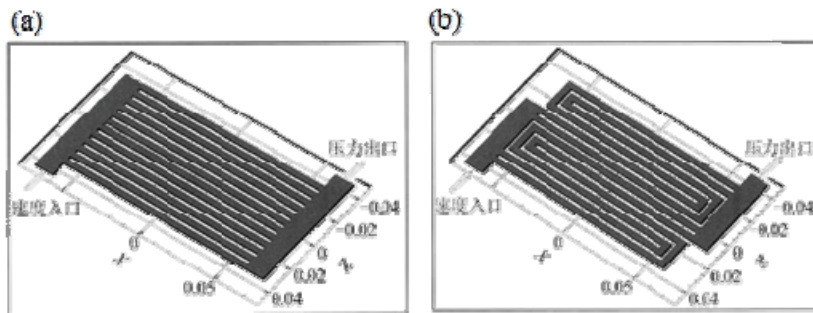


圖 6：(a)傳統平直並聯流道；(b)分段式多通道蛇形流道[7]。

(二)操作參數之研究

Kazacos 等人 [8] 探討操作溫度、濃度及 SOC 對正極電解液穩定性之影響。在高溫時，五價釩容易析出，且析出率和溫

度、硫酸濃度及 SOC 都有相關，如圖 7 電解液濃度隨溫度之變化圖所示。其結果顯示硫酸濃度以 3~4 M 為佳，不但穩定性好且導電度佳，可增加電壓效率。

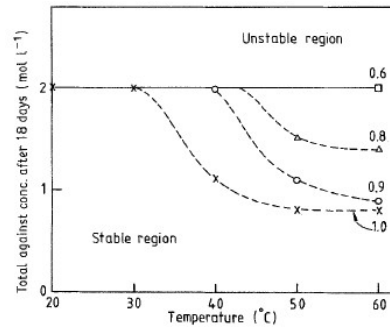


圖 7：電解液濃度隨溫度之變化[8]

Xiong 等人 [9] 建立了一數學模型，探討在不同 SOC 下電池性能與電解液流速的關係，以及在各 SOC 之下所需之最低電解液流率才不會產生邊界反應。圖 8 為放電過程中電池輸出功率與流率在不同 SOC 操作時之關係曲線，其結果顯示，當電池以 60 A 固定電流放電時，最佳電池輸出功率之電解液流率約為 90~100 $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ 。

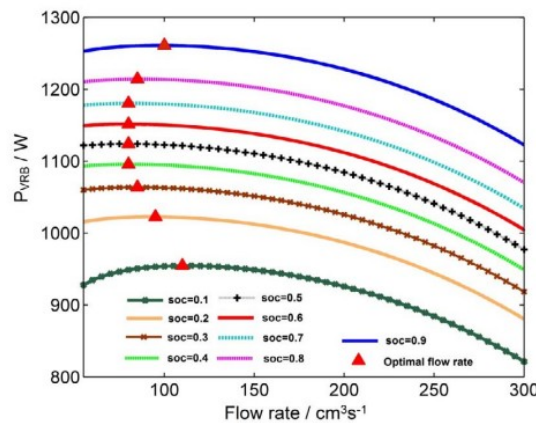


圖 8：放電過程中最佳流率($I=60\text{A}$) [9]。

Aaron 等人[10]在不同電解液流速下，量測電池電壓與電流的極化曲線及極限電流，如圖 9。實驗結果顯示較高的電解

液流率可提昇電池性能，但是電解液使用率偏低，實際應用中，則會增加泵浦的耗電量，而降低系統效率。

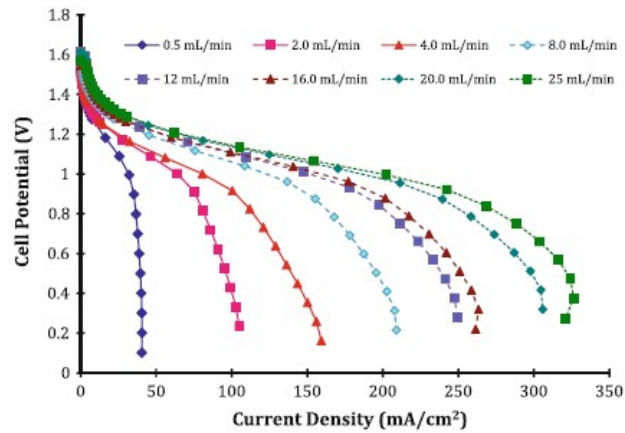


圖 9：不同流率下之極化曲線[10]

Schmal 等人 [11] 建立一質傳係數與電解液流速之經驗式，其經驗式表示質傳係數為電解液流速之次方項，其經驗式為：

$$k_m = 1.6 \times 10^{-4} v^{0.4} \quad (9)$$

Yu 等人 [12] 利用此經驗式導入數學模型計算電解液濃度對極限電流的影響，以一方程式來表示電解液中鈳離子濃度與極限電流之關係。

Ma 等人 [13] 則以實驗方式量測不同電解液流率對全鈳電池性能之影響，並找出最佳之電解液流率，其結果如圖 10。結果顯示，增加電解液流率雖可提高功率，但供液幫浦也因為需消耗較多能量而降低整體的系統效率。其提出的流率策略是針對不同充放電電流及電壓將流率分成二段，其結果雖可提高該實驗中所使用的全鈳電池之效率達 8%，但其方法不一定適用於不同功率及電解液濃度之全鈳電池。

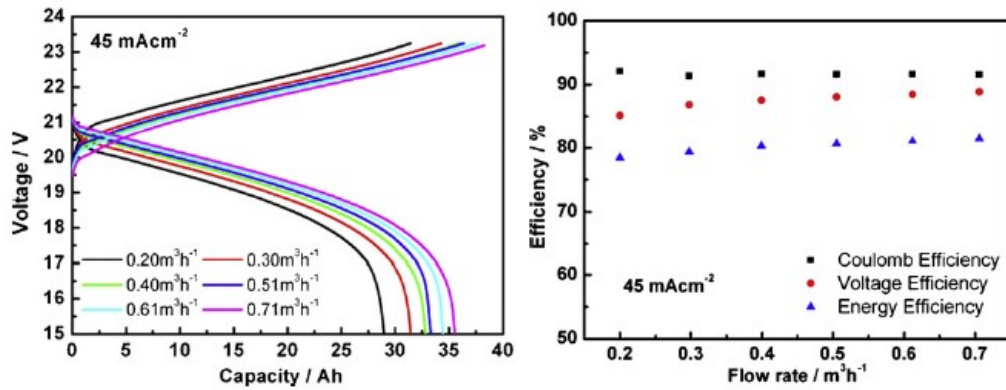


圖 10：不同流率下之電壓曲線與電池效率[13]

Tang 等人 [14] 在操作全鈳電池系統中，發現電解液的流量會影響濃度過電位以及泵輸出功，且使用可變電解液流率的系統效率較定流率高，圖 11 為考慮壓力損失及流率優化的效率模擬，當流率係數為 7.5 時，可以得到較高的系統效率。

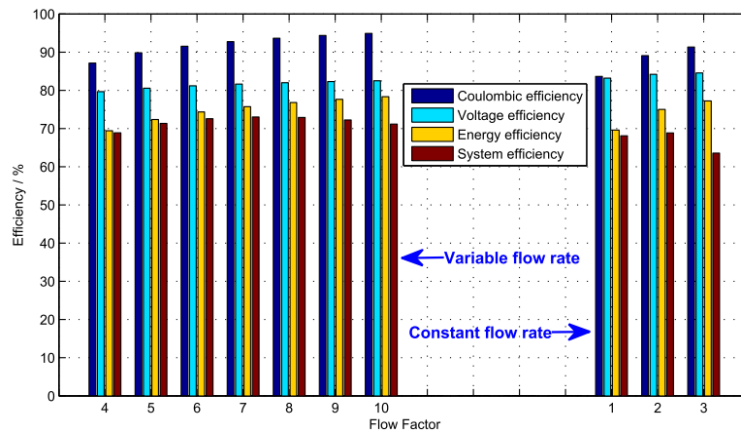


圖 11：恆定流率與可變流速下的庫倫效率、電壓效率、能量效率、系統效率 [14]。

(三)國內研究現況

國內學校單位目前僅有少數實驗室進行與全鈳電池相關的研究。聯合大學能源工程學系的薛康琳教授及化工系洪儒熙教授 [15] 開發了一種醋酸纖維素/PP 複合膜以做為全鈳電池之隔離膜。此材料具有良好的導電性及低鈳離子穿透率，且其

成本遠低於目前常用的 Nafion 質子交換膜，未來極具商業化價值。在薛教授與中興大學機械系的簡瑞與教授及工研院綠能所的研究中 [16]，以模擬及實驗方式探討不同流場型式及石墨氈形狀對電解液流動型態及電池效率之影響。並期望找出減少供液幫液之功率及幫助排出電池中的氣泡。

在電極材料方面，中興大學精密工程研究所的楊錫杭教授曾進行全鈳電池之石墨氈電極開發之研究 [17]，在石墨氈上披覆鎳及鈷作為觸媒，以加強其反應。實驗結果顯示在石墨氈電極增加鎳和鈷的全鈳電池效率可增加 12%。逢甲大學材料系的柯澤豪教授開發燃料電池之氣體擴散層是以碳纖維或石墨纖維編織而成，其技術也應用於開發全鈳電池之石墨氈。

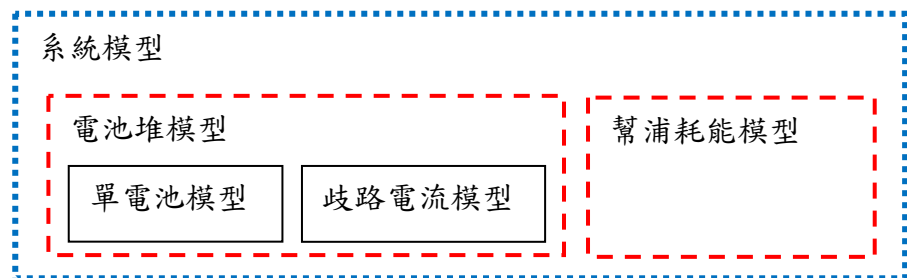
三、研究目的

由國內外目前研究情況來看，大部分研究單位仍以隔離膜及電極材料的開發為主，也沒有搜尋到電池設計及操作參數對電池性能影響之整合性研究。如開發一數學模型，以整合分歧電流、壓降、電化學反應等次模型，利用此模型來探討及分析電池設計及操作條件對電池堆性能之影響，則能節省電池開發之時間及成本。

貳、研究方法與過程

一、研究方法

本研究計畫預計開發一數學模型以描述一全鈦電池堆在運作時之性能表現，此模型包含三個主要次模型：單電池模型、電池堆模型、系統模型，各次模型之關聯性如圖 12 所示。單電池模型可由電解液入口濃度及操作條件，計算局部電流密度分布及電壓；電池堆模型主要由單電池模型及分歧電流模型構成，歧路電流模型可計算單電池中的流道及單電池間的主通道造成之分歧電流。故電池堆模型可計算出分支流道設計對電池堆性能造成之影響；系統模型則利用幫浦耗能模型計算電解液流過電池堆造成之壓降，再加上系統模型以計算整個系統的性能。本模型之建立可分成三階段，由單電池模型依序建立至系統模型，各階段所建立的模型均可用以分析電池設計或操作參數對電池性能之影響，以尋求最佳化。以下則針對各次模型進行介紹。



二、單電池模型

圖 13 為電解液在電池內流動的示意圖，由於電解液是均勻流入，在反應區每個區間的電解液流量可視為相等，故可將模型簡化為一個簡單的二維模型。本研究將整個流場劃分為 N 個區塊，每一區塊內的電解液在流道內傳輸，反應過程中不同區塊須遵守質量守恆，以及每一區塊之電壓必須相同。

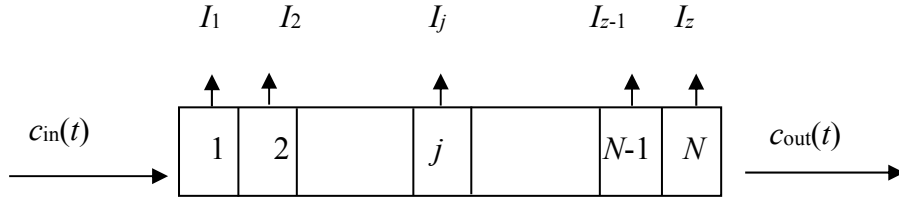


圖 13：單電池模型之反應區域示意圖

反應離子濃度在電池入口處最高，隨著電解液流動方向因反應產生電流而減少，在出口處的濃度最低。當電池的流動方向越長或反應電流愈大，其出、入口處離子濃度差異也愈大。電池出口處的電解液濃度可由反應推算出來。以放電時為例，負極入口之電解液濃度為 $c_{V^{2+},in}(t)$ ，當電解液體積流率為 $Q(t)$ 時，可計算出 V^{2+} 的莫耳流率為：

$$\dot{n}_{V^{2+},in}(t) = c_{V^{2+},in}(t)Q(t) \quad [\text{mol s}^{-1}] \quad (2)$$

當電池的放電電流為 $I_{cell}(t)$ 時，電池內部 V^{2+} 的消耗率可由反應式及法拉第常數之關係式求出，

$$\dot{n}_{V^{2+},react}(t) = -\frac{I_{cell}(t)}{F} \quad [\text{mol s}^{-1}] \quad (3)$$

而在流道出口處 V^{2+} 的莫耳流率為：

$$\dot{n}_{V^{2+},out}(t) = \dot{n}_{V^{2+},in}(t) - \dot{n}_{V^{2+},react}(t) = c_{V^{2+},in}(t)Q(t) - \frac{I_{cell}(t)}{F} \quad [\text{mol s}^{-1}] \quad (4)$$

故出口處的濃度為：

$$c_{V^{2+},out}(t) = c_{V^{2+},in}(t) - \frac{I_{cell}(t)}{FQ(t)} \quad [\text{mol L}^{-1}] \quad (5)$$

在本研究中，正負兩極的電解液中鈮離子濃度相同，且各離子反應時轉移的電子數也相同，因此其他離子濃度的變化可以如同(2)式至(4)式的計算方法求得，再依反應離子濃度的增減改變正負號。本研究對鈮離子濃度進行求解，其統御方程式如下；

$$\frac{\partial c}{\partial t} + v \frac{\partial c}{\partial x} + S = 0 \quad (6)$$

其中 c 為鈮離子濃度， t 為時間函數， x 則為位置的變化量， v 為

電解液在反應區的流動速度， S 為反應鈳離子的消耗速率。電解液在多孔電極內的流速受孔隙度及實際流動路徑之影響，

$$v = \frac{Q}{wh\varepsilon} T_e \quad (7)$$

其中 ε 為石墨氈的孔隙度， T_e 為實際路徑與幾何路徑的比值。

鈳離子濃度位置與時間的關係可表示如下：

$$c_j^k = c(x_j, t_k) \quad (8)$$

其中 j, k 分別為位置與時間之變數，將其分別進行中心差分與前向差分，可得出下列兩式：

$$\frac{\partial c_j^k}{\partial t} = \frac{c_j^{k+1} - c_j^k}{\Delta t} + O_1(\Delta t) \quad (9)$$

$$\frac{\partial c_j^k}{\partial x} = \frac{c_{j+1}^k - c_{j-1}^k}{2\Delta x} + O_2(\Delta x) \quad (10)$$

其中 $O_1(\Delta t)$ 及 $O_2(\Delta x)$ 為誤差項，當 Δt 及 Δx 數值很小時，可將此誤差項忽略。將上兩式代回(6)式，可得出下式：

$$\frac{c_j^{k+1} - c_j^k}{\Delta t} + v \frac{c_{j+1}^k - c_{j-1}^k}{2\Delta x} + S = 0 \quad (11)$$

重新整理後可得：

$$c_j^{k+1} = \left(\frac{v\Delta t}{2\Delta x} \right) c_{j-1}^k + c_j^k - \left(\frac{v\Delta t}{2\Delta x} \right) c_{j+1}^k - S\Delta t \quad (12)$$

其中 $j=1, 2, \dots, N$ ，若將每一區塊的反應式列出，則可得到：

$$\begin{aligned} c_1^{k+1} &= \left(\frac{v\Delta t}{2\Delta x} \right) c_0^k + c_1^k - \left(\frac{v\Delta t}{2\Delta x} \right) c_2^k - S\Delta t = G_1 c_0^k + G_2 c_1^k + G_3 c_2^k - S\Delta t \\ c_2^{k+1} &= \left(\frac{v\Delta t}{2\Delta x} \right) c_1^k + c_2^k - \left(\frac{v\Delta t}{2\Delta x} \right) c_3^k - S\Delta t = G_1 c_1^k + G_2 c_2^k + G_3 c_3^k - S\Delta t \\ &\dots \end{aligned} \quad (13)$$

$$c_{N-1}^{k+1} = \left(\frac{v\Delta t}{2\Delta x} \right) c_{N-2}^k + c_{N-1}^k - \left(\frac{v\Delta t}{2\Delta x} \right) c_N^k - S\Delta t = G_1 c_{N-2}^k + G_2 c_{N-1}^k + G_3 c_N^k - S\Delta t$$

$$c_N^{k+1} = \left(\frac{v\Delta t}{2\Delta x} \right) c_{N-1}^k + c_N^k - \left(\frac{v\Delta t}{2\Delta x} \right) c_{N+1}^k - S\Delta t = G_1 c_{N-1}^k + G_2 c_N^k + G_3 c_{N+1}^k - S\Delta t$$

其中 G_1 、 G_2 、 G_3 分別表示如下：

$$G_1 = \frac{v\Delta t}{2\Delta x} ; G_2 = 1 ; G_3 = -G_2 \quad (14)$$

此模型在流道入口及出口的邊界條件分別為：

$$c_0^{k+1} = c_0^k - \frac{I}{V_{\text{tank}}F} \Delta t \quad (15)$$

$$c_{N+1}^k = c_N^k \quad (16)$$

將其邊界條件代入並以矩陣形式表示：

$$\begin{bmatrix} c_0^{k+1} \\ c_1^{k+1} \\ c_2^{k+1} \\ \vdots \\ c_{N-2}^{k+1} \\ c_{N-1}^{k+1} \\ c_N^{k+1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ G_1 & G_2 & G_3 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & G_1 & G_2 & \ddots & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \ddots & G_2 & G_3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & G_1 & G_2 & G_3 \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & G_1 & G_2 + G_3 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_0^k \\ c_1^k \\ c_2^k \\ \vdots \\ c_{N-2}^k \\ c_{N-1}^k \\ c_N^k \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} -I\Delta t / V_{\text{tank}}F \\ -I_1^k \Delta t / whdx F \\ -I_2^k \Delta t / whdx F \\ \vdots \\ -I_{N-2}^k \Delta t / whdx F \\ -I_{N-1}^k \Delta t / whdx F \\ -I_N^k \Delta t / whdx F \end{bmatrix} \quad (17)$$

由於假設一開始電池內部就充滿電解液，故一開始內部

電解液的濃度相等，其初始條件為：

$$c(0, t) = c_{in}(t) \quad (18)$$

當求得電池的濃度變化後，可借由電壓模型來求出電池充放電時之操作電壓。其電壓型式可表示為：

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{rev}} - E_{\text{act_pos}} - E_{\text{act_neg}} - E_{\text{ohm}} - E_{\text{conc}} \quad (19)$$

其中 E_{rev} 、 E_{act} 、 E_{ohm} 、 E_{conc} 分別為可逆電位、活性過電位、歐姆

過電位及濃度過電位。可逆電位是電池是未施加負載時的電壓，

可由 Nernst 方程式來描述。為了配合核研所的實驗，採用的

Nernst 方程式如下所示：

$$E_{\text{rev}} = 1.39 - \frac{\overline{RT}}{F} \ln \left(\frac{c_{V^{3+}} c_{V^{4+}}}{c_{V^{2+}} c_{V^{5+}}} \right) \quad (20)$$

活性過電位主要是因為電子要傳至電極所造成的能量損失，也可以說是要將化學能轉換至電能所需要跨越能階所損耗的能量，此過電位降會使全鈇電池的開路電壓比理想的電壓還低，並在開始負載時產生電壓降。透過 Bulter-Volmer 方程式為：

$$E_{\text{act_pos}} = \frac{2\bar{R}T}{F} \sinh^{-1} \left(\frac{i_s}{i_{\text{ex_pos}}} \right) \quad (21)$$

$$E_{\text{act_neg}} = \frac{2\bar{R}T}{F} \sinh^{-1} \left(\frac{i_s}{i_{\text{ex_neg}}} \right) \quad (22)$$

其中 i_s 為在石墨氈纖維表面反應之電流密度，其與操作電流密度之關係可利用總電流守恆來表示。

$$i_s \cdot A_s \cdot w \cdot h \cdot dx = i \cdot w \cdot dx \quad (23)$$

A_s 為多孔電極中每單位體積中的纖維表面積，單位為 m^2/m^3 ，此數值亦根據實驗結果來調整。

$i_{\text{ex_pos}}$ 及 $i_{\text{ex_neg}}$ 分別為正負極反應的交換電流密度，可表示為：

$$i_{\text{ex_pos}} = Fk_{\text{pos}} \sqrt{c_{\text{V}^{4+}} c_{\text{V}^{5+}}} \quad (24)$$

$$i_{\text{ex_neg}} = Fk_{\text{neg}} \sqrt{c_{\text{V}^{2+}} c_{\text{V}^{3+}}} \quad (25)$$

其中 k_{pos} 及 k_{neg} 分別為正負極之反應速率常數，可表示為：

$$k_{\text{pos}} = k_{\text{ref_pos}} \exp \left\{ \frac{1.004F}{\bar{R}} \left(\frac{1}{293} - \frac{1}{T} \right) \right\} \quad (26)$$

$$k_{\text{neg}} = k_{\text{ref_neg}} \exp \left\{ \frac{-0.26F}{\bar{R}} \left(\frac{1}{293} - \frac{1}{T} \right) \right\} \quad (27)$$

其中 $k_{\text{ref_pos}}$ 及 $k_{\text{ref_neg}}$ 為反應速率之參考常數，將利用實驗數據來調整其值。

歐姆過電位主要造成的原因是因為全鈳液流電池電解質內離子流的阻抗以及電極材料內電子流之阻抗。由於電解質與電極材料都遵守歐姆定律，表示式如下：

$$E_{\text{ohm}} = iR_{\Omega} \quad (28)$$

其中 R_{Ω} 為正負極之間的電阻值，單位為 $\Omega\text{-m}^2$ 。

濃度過電位是當全鈳液流電池中電極上的反應電解液因為電化學反應而消耗時，電極附近參與反應物質的濃度與成團濃度有明顯的差異，這種因濃度梯度所引發的損失就稱為濃度過電

位，可表示為：

$$E_{\text{con}} = \frac{\bar{R}T}{F} \ln\left(\frac{i_L}{i_L - i_s}\right) \quad (29)$$

方程式中的 i_L 為極限電流密度，可表示為

$$i_L = F \cdot c_{\text{in}} \cdot k_m \quad (30)$$

其中 c_{in} 為入口濃度， k_m 為質傳係數，其表示式為：

$$k_m = 1.6 \times 10^{-4} \times v^{0.9} \quad (31)$$

在單電池模型中，給予負載電流及電解液濃度及流率等條件，此模型即可算出各區塊之電壓，而各區塊之電壓值差應非常小，故模型以遞回方式調整局部電流密度分布，直到各區塊電壓差異非常小。再藉由有限差分矩陣算出下一時間點的濃度分布。此模型可得出局部電流密度、單電池電壓隨時間之變化。

三、歧路電流模型

由於電解液具導電性，因此在單一電池中流道內的電解液及連接兩電池間之主通道內的電解液，可分別以一等效電阻表示。而正極與負極電解液是不互通，其等效電路如圖 14 所示。為了簡化模型，其等效電路做了以下假設：

- (a) 每一個單電池內部的電位是均勻的。
- (b) 電解液的導電度視為定值，不因 SOC 而變化。
- (c) 入口流道及出口流道型式相同，故電解液的等效電阻也相同。即在入口及出口流道內的歧路電流是相同的。

圖 14 顯示一個包含 M 個單電池串聯而成之電池堆，其中 R_{pc} 、 R_{nc} 、 R_{pm} 、 R_{nm} 分別代表正極流道、負極流道、正極主通道、負極主通道內電解液之等效電阻。而每一個單電池有五種電流， I_i 、 $I_{\text{pc},i}$ 、 $I_{\text{nc},i}$ 、 $I_{\text{pm},i}$ 及 $I_{\text{nm},i}$ ，分別代表第 i 個電池反應面積的電流、

正極流道內的歧路電流、負極流道內的歧路電流、正極主通道內的歧路電流、負極主通道內的歧路電流。值得注意的是，由於正負極電解液分屬不同管路，因此第一個和最後一個單電池的等效電路略有不同。第一個單電池中的需求解 I_1 、 $I_{pc,1}$ 及 $I_{pm,1}$ 三個未知數；最後一個單電池需求解 I_M 、 $I_{pc,M}$ 、 $I_{nc,M}$ 、 $I_{nm,M}$ 及 $I_{nc,M+1}$ 五個未知數。綜合而言，一個包含 M 個單電池的電池堆，在歧路電流模型中包含 $5M-2$ 個未知數，因此需要 $5M-2$ 個方程式。

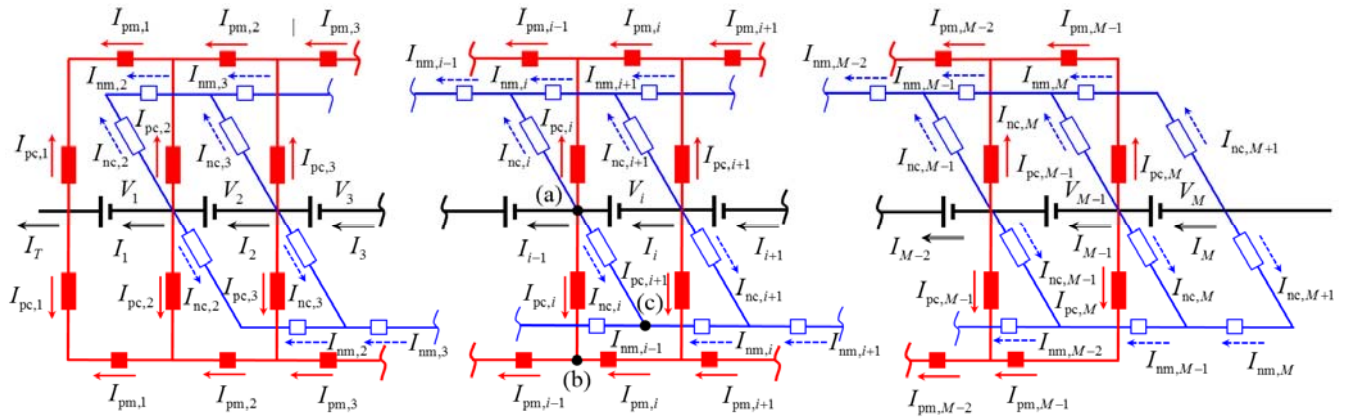


圖 14：電池堆中之分歧電流之等效電路圖。

(一) 統御方程式

圖 14 之等效電路圖各電流與電壓之關係式可以 Kirchhoff's 定律來表示[18]。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

$$I_i - I_{i-1} - 2I_{pc,i} - 2I_{nc,i} = 0 \quad (32)$$

$$I_{pc,i} + I_{pm,i} - I_{pm,i-1} = 0 \quad (33)$$

$$I_{nc,i} + I_{nm,i} - I_{nm,i-1} = 0 \quad (34)$$

另外，第 i 個單電池正、負極電解液回路之電壓需分別滿足

$$V_i - R_{pc} I_{pc,i} + R_{pm} I_{pm,i} + R_{pc} I_{pc,i+1} = 0 \quad (35)$$

$$V_i - R_{nc} I_{nc,i} + R_{nm} I_{nm,i} + R_{nc} I_{nc,i+1} = 0 \quad (36)$$

第一個單電池中並無完整負極回路，故其電壓、電流關係

式只有：

$$I_1 - I_T - 2I_{pc,1} = 0 \quad (37)$$

$$I_{pc,1} + I_{pm,1} = 0 \quad (38)$$

$$V_1 - R_{pc} I_{pc,1} + R_{pm} I_{pm,1} + R_{pc} I_{pc,2} = 0 \quad (39)$$

其中 I_T 為放電時的淨輸出電流。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：

$$I_M - I_{M-1} - 2I_{pc,M} - 2I_{nc,M} = 0 \quad (40)$$

$$I_{pc,M} - I_{pm,M-1} = 0 \quad (41)$$

$$I_{nc,M} + I_{nm,M} - I_{nm,M-1} = 0 \quad (42)$$

$$V_M - R_{nc} I_{nc,M} + R_{nm} I_{nm,M} + R_{nc} I_{nc,M+1} = 0 \quad (43)$$

最後一個特殊條件為：

$$I_{nc,M+1} - I_{nm,M} = 0 \quad (44)$$

上述總共有 $5M-2$ 個線性方程式，故可找出此模型中的

$5M-2$ 個未知數。這些線性方程式可以矩陣型式表示，

矩陣 **B** 中的 I_T 及為淨輸出電流， V_i 為各單電池之電壓，由前述單電池模型可求出。故矩陣 **B** 中的元素皆為已知。矩陣 **A** 只與等效電阻 R 有關。因此矩陣 **I** 可以下式求得，

$$\mathbf{I} = \mathbf{A}^{-1}\mathbf{B} \quad (45)$$

利用矩陣 **I** 中的各單電池之電流值 I_i 重新計算單電池之電壓，代回矩陣 **B** 中，再重新計算矩陣 **I**。重複此步驟直到電壓或電流值收斂，則可得出各電池的電流。

在歧路電流模型的矩陣 **A** 中，各等效電阻可藉由流道之幾何形狀先算出，因此矩陣 **A** 可視為一已知。核能所提供的流道形式如圖 15 所示，其正極和負極採用相同之設計；而入口流道及出口流道也採用相同之設計。

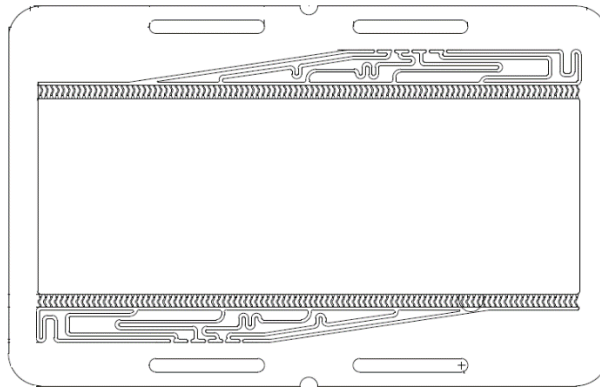


圖 15：核能研究所之流道型式設計

(二)求解方法

由於入口及出口各有六條支流，在支流與反應區之間尚有次支流，此複雜的流道型式不易直接算出電阻；因此使用 COMSOL 模擬軟體估算此流道之等效電阻。在流道入口端設定接地，電解液導電率為 30 S/m 及流過此流道之電流為 1 A，再由 COMSOL 軟體計算電位分布。其結果如圖 16 所示。在

次支流端點即反應區域之電位為 89.5 V，即表示此流道型式之
 等效電阻 R_{pc} 及 R_{nc} 等於 89.5 Ω 。

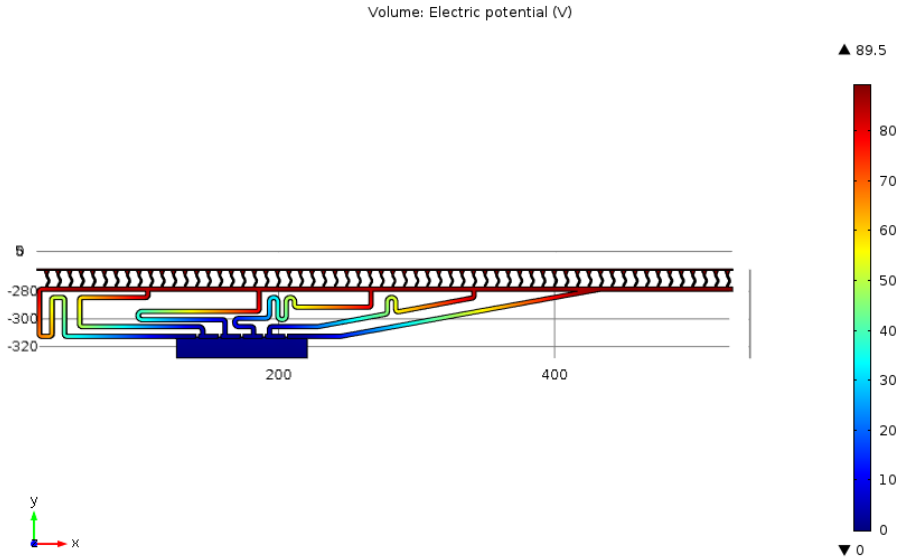


圖 16：以 COMSOL 模擬流道之電位分布。

由於主流道之形狀較簡單，可由一般電阻之計算公式求得，

$$R_{nm} = \frac{1}{\sigma} \frac{L_m}{A_m} \quad (46)$$

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 $\sigma = 30 \text{ S/m}$ ； $L_m = 14 \text{ mm}$ ； $A_m = 1241 \text{ mm}^2$ 可以求出 $R_{nm} = 0.376 \text{ }\Omega$ 。假設正極電解液之導電率相同，故可得 $R_{pm} = 0.376 \text{ }\Omega$ 。

在方程式(35)及(36)中，電池之電壓和電流關係先假設為

$$V = V_{0_cell} + \frac{2RT}{F} \ln\left(\frac{SOC}{1-SOC}\right) - IR_e \quad (47)$$

其中 V_{0_cell} 為理論可逆電位 1.4 V， R_e 為單一電池之內阻，設定為 0.0036 Ω 。

四、幫浦耗能模型

全鈳電池之電解液在儲存槽及電池堆中之循環流動需藉由幫浦之運作來達成，而電解液在流動時會因為在管線中或電池堆中的流動產生流阻。因此，若要使電解液流動，幫浦需提供壓力以抵抗此流動時產生之流阻。當電解液流率為 Q ，入口的壓力差為 Δp_{Total} 時，幫浦消耗的功率 P_{pump} 可由下式計算，

$$P_{\text{pump}} = \frac{Q\Delta p_{\text{Total}}}{\eta_{\text{pump}}} \quad (48)$$

其中 η_{pump} 為幫浦之效率。

電解液在全鈳電池系統中的壓力差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差；另一部分為電解液在電池外部之管線內流動的壓力差。

(一)電解液在電池內部之壓力差

圖 17 為一由 N 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， Δp_N 、 R_N 、 Q_N 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。此壓力降、等效流阻、及體積流率之關係可表示為：

$$\Delta p_N = R_N Q_N \quad (49)$$

電解液第 N 個電池入口處和出口處的壓力分別為 $p_{N,\text{in}}$ 及 $p_{N,\text{out}}$ 。電池入口及出口的壓力差造成之電解液流率為 q_N 。其關係式可表示為

$$P_{N,in} - P_{N,out} = r_N q_N \quad (50)$$

在方程式(49)及(50)中體積流率和等效流阻是相互影響的，因此需先建立等效流阻和體積流率之關係。

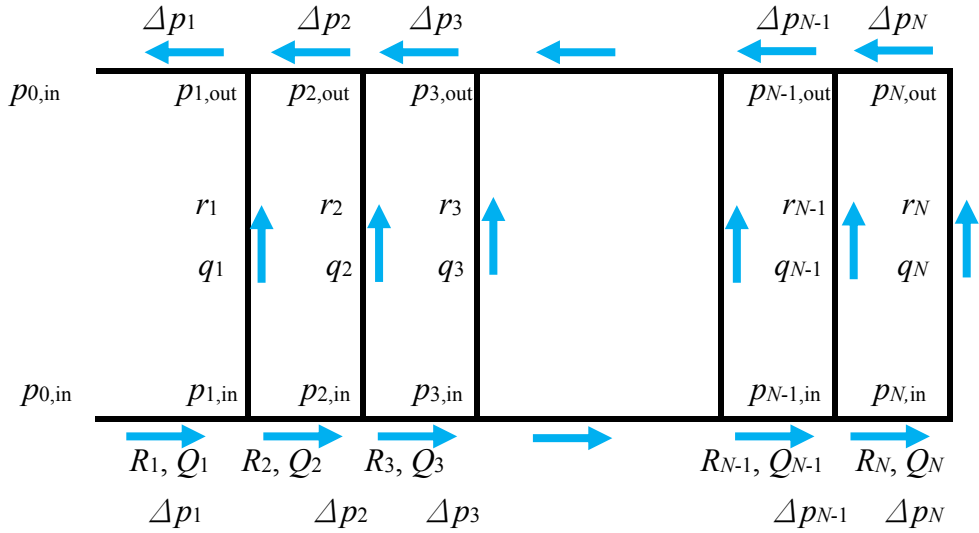


圖 17：電解液在電池堆中流動之壓力差示意圖。

1. 主歧管之等效流阻

連接各單電池間之主歧管型式如圖 18 所示，其相關尺寸可由核研所提供之設計圖計算而得。

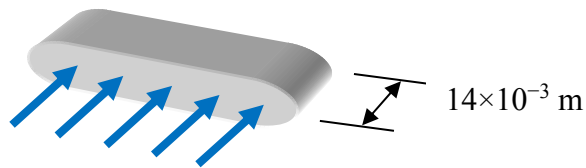


圖 18：主歧管之型式及尺寸

當電解液流過此主歧管時產生的壓力降為：

$$\Delta p_m = f \frac{L_m}{d_m} \frac{\rho Q^2}{2A_m^2} \quad (51)$$

其中 L_m 、 d_m 、 A_m 分別為主歧管的長度、水力直徑及截

面積， ρ 為電解液的密度， f 為摩擦因子，可表示為：

$$f = \frac{64}{\text{Re}} \quad (52)$$

Re 為 Reynold 數，可由下式計算而得

$$\text{Re} = \frac{\rho d_m Q}{\mu A_m} \quad (53)$$

將方程式(52)(53)代入(51)後，可以得出

$$\Delta p_m = 32 \frac{\mu L_m}{d_m^2 A_m} Q \quad (54)$$

由上式可以看出，壓力降和流率呈一線性關係，其係數和主歧管之尺寸及電解液性質有關，可視為等效流阻。

$$R = 32 \frac{\mu L_m}{d_m^2 A_m} \quad (55)$$

2. 單電池之等效流阻

電解液在單電池中的流動區域包含絕緣板上入口或出口和反應區域間的分配流道及反應區的多孔性電極區域。此等效流阻之計算較複雜，不易用一簡單公式計算而得，故採用 COMSOL Multiphysics 軟體協助計算。模型依據核研所提供之尺寸而建立，如圖 19 所示。假設電解液不可壓縮流，其在分配流道區域之流動情形可以 Navier-Stoke 方程式及質量守恆方程式來描述：

$$\rho \left[\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} \right] = -\nabla p + \mu \nabla^2 \mathbf{v} + \mathbf{F} \quad (56)$$

$$\rho \nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \quad (57)$$

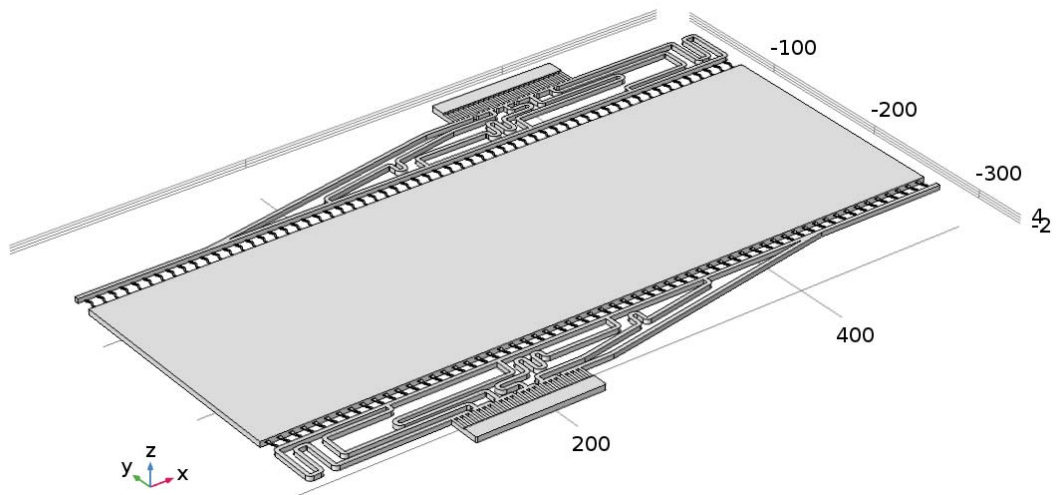


圖 19：核研所之單電池及分配流道設計圖。

多孔性電極的區域可以 Darcy's law 表示為

$$-\frac{\mu}{\kappa} \mathbf{v} = \nabla p \quad (58)$$

其中 κ 為多孔性電極的滲透率，可表示為：

$$\kappa = \frac{d_f^2}{16K} \frac{\varepsilon^3}{(1-\varepsilon)^2} \quad (59)$$

式中 d_f 為纖維直徑， K 為 Kozeny-Carman 常數， ε 為多孔性電極的孔隙率。

邊界條件則為：在入口處的速度為定值，可由指定的電解液流率及主歧管之面積求得。

$$v_{in} = \frac{Q}{A_m} \quad (60)$$

另外，在出口處的壓力則設為 0。

由模擬結果可以得出不同電解液流率時之入口和出口的壓力差。

3. 電解液流率分配之模擬流程

由於壓力降和體積流率相互影響，不易直接求得解析解。本研究利用迭代方式，詳細流程如圖 20 所示。當入口流率為 Q_1 時，出口流率也需為 Q_1 ；則可由方程式(54)求出第一個單電之歧管之壓力降 Δp_1 ，在迭代過程中先猜一測一入口壓力 $p_{0,in}$ ，則第一個電池的入口壓力及出口壓力可分別求出：

$$p_{1,in} = p_{0,in} - \Delta p_{m,1} \quad (61)$$

$$p_{1,out} = p_{0,out} + \Delta p_{m,1} \quad (62)$$

由第一個電池入口及出口的壓力差，及前一節所建立的電解液流率和壓力降的關係，可以求得流過第一個電池的流率 q_1 。再由質量守恆方程式，可求第過過第二歧管之體積流率。

$$Q_2 = Q_1 - q_1 \quad (63)$$

以此流程一直計算出最後一個電池的流率 q_N ，並比較此流率是否和此歧管的流率率 Q_N 相同。如果誤差值太大，則重新猜測一入口壓力，再計算，直到結果收斂。此電池之入口壓力即為電解液流經電池堆入部的壓力降 Δp_{stack} 。

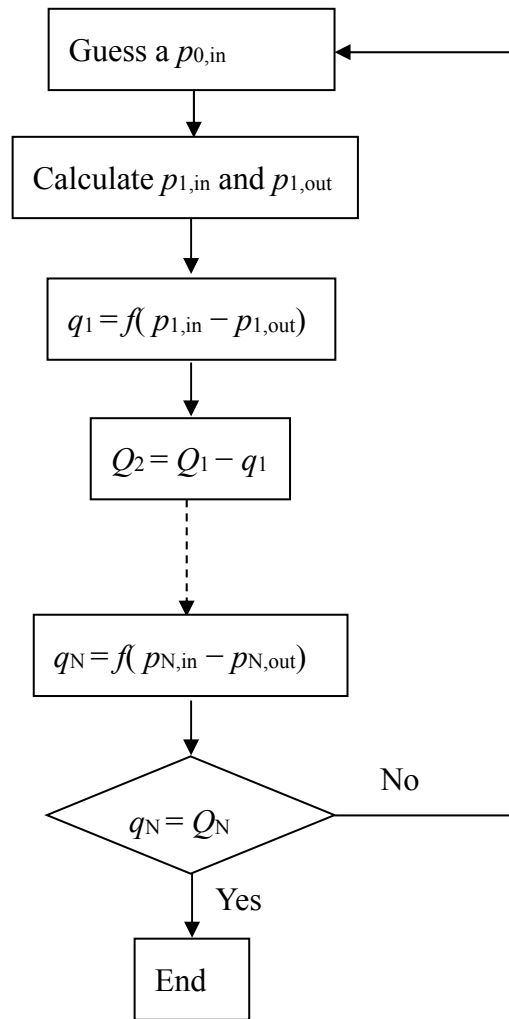


圖 20：計算流過各電池之電解液流率之迭代流程。

(二)電解液在電池外部管線之壓力差

核研所之電解液流動管線如圖 21 所示。電解液由幫浦輸入電池後，再由電池上方之出口流入儲存槽內。由於管線經多道彎折及流經不同管徑，因此需分別將各段的壓降計算出來後，再相加得到在管線中的壓力降。

$$\Delta p_{\text{pipe}} = \Delta p_{\text{pipe}}^{\text{major}} + \Delta p_{\text{pipe}}^{\text{minor}} \quad (64)$$

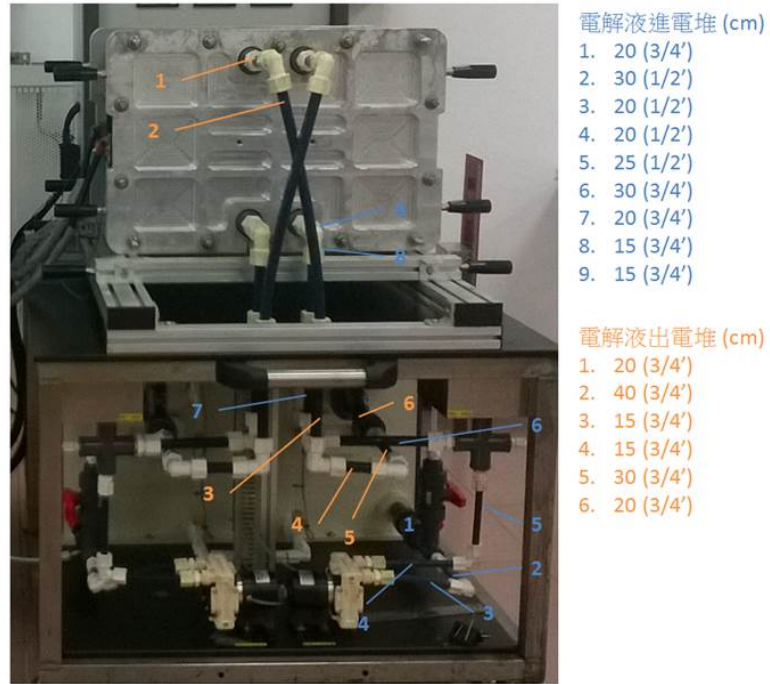


圖 21：核研所之全鈦電池系統架構。

電解液在幫浦、電池堆及電解液儲存槽間的管線流動時產生的主要壓力差可由下列式子求得

$$\Delta p_{pipe}^{major} = f \frac{L_p \rho Q^2}{d_p 2A_p^2} \quad (65)$$

其中 L_p 、 d_p 、 A_p 分別為管線的長度、水力直徑及截面積， f 為摩擦因子，可由 Churchill 方程式計算[19]，

$$f = 8 \left[\left(\frac{8}{Re} \right)^{12} + (A_{Churchill} + B_{Churchill})^{-1.5} \right]^{1/12} \quad (66)$$

其中

$$A_{Churchill} = \left[2.457 \ln \left(\left(\frac{7}{Re} \right)^{0.9} + 0.27 \left(\frac{e}{d_p} \right) \right) \right]^{16} \quad (67)$$

$$B_{Churchill} = \left(\frac{375308}{Re} \right)^{16} \quad (68)$$

方程式(67)中的 e 為管內壁粗糙度，當材質為 PVC 時，其值為 0.0015 mm。

同方程式(52)之計算方式。此外，管線的轉折造成的次要壓力降為

$$\Delta p_{\text{pipe}}^{\text{minor}} = K_p \frac{\rho Q^2}{2A_p^2} \quad (69)$$

其中 K_p 為損失因子，在 90° 轉彎之接頭，其值為 0.9。

在此系統的壓力差則為所有管線壓力差及電池堆之壓力差之總和。

$$\Delta p_{\text{Total}} = \Delta p_{\text{stack}} + \Delta p_{\text{pipe}} \quad (70)$$

參、主要發現與結論

一、單電池模型之驗證

本模型採用核能研究所提供的實驗數據來調校數學模型內之參數。

(一)實驗流程

1. 電池規格：

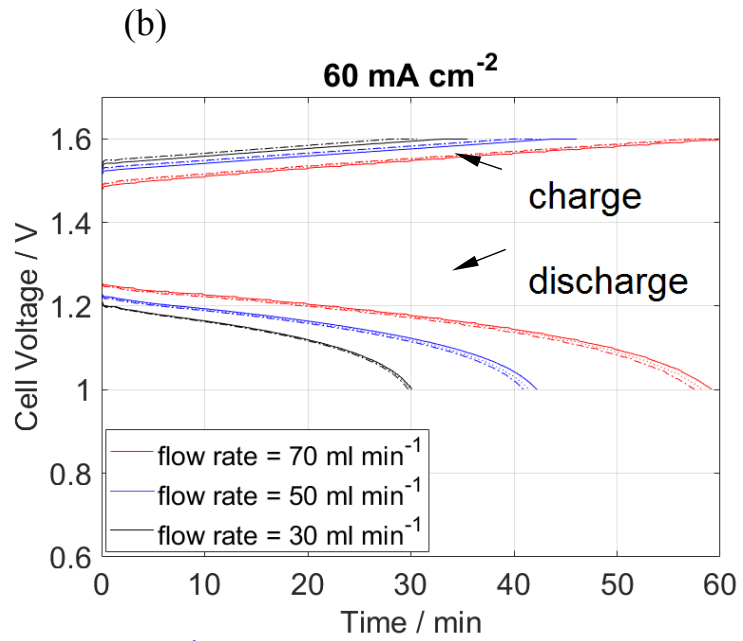
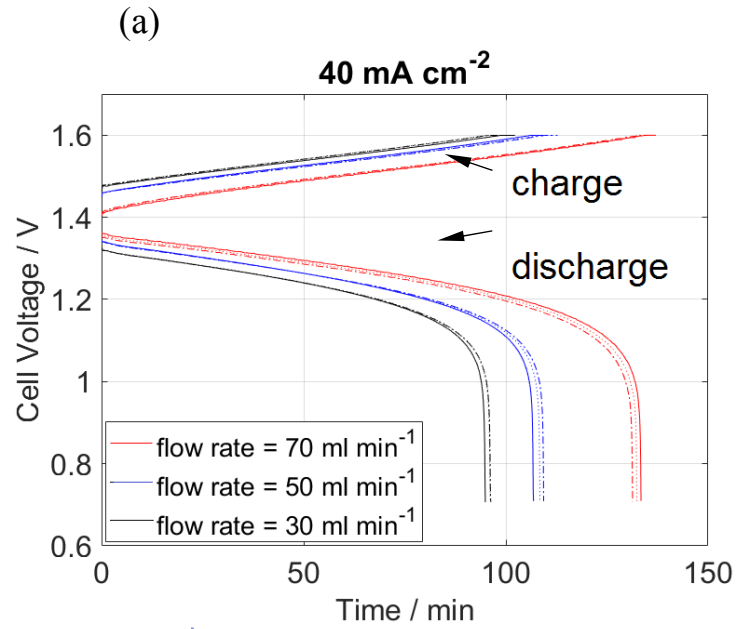
實驗採用一反應面積為 25 cm^2 之單電池；其電極厚度為 4 mm ；使用之隔離膜為 Dupont Nafion 117，厚度 $125 \text{ }\mu\text{m}$ 。

2. 操作條件：

實驗中採用商購之電解液，其溶液組成為：全鈦 1.680 M 、三價鈦 0.831 M 、四價鈦 0.849 M 及硫酸根 4.8355 M 。經過計算可知添加的濃硫酸濃度應為 2.74 M 。充放電的電流密度分別為 40 、 60 、 80 mA cm^{-2} 。充放電上下限： $0.7\sim 1.6 \text{ V}$ 。電解液流率分別為： 30 、 50 、 70 ml min^{-2} 。每組操作條件進行充放電三次，充電之前先記錄開路電壓；放電後再記錄開路電壓以推算電解液之 SOC。

此單電池在不同操作條件下進行的三次充放電曲線如圖 22 所示。在不同操作電流密度下，充放電時間隨電解液流率增加而增加。在操作條件為 40 mA cm^{-2} 的充電過程中，流率越低，越快達到充電的截止電壓，如圖 22(a)所示，因此可能造成電解液未完全充滿。此時的 SOC 可由量測之開路電位進行推算。在操作條件為 60 mA cm^{-2} 的操作過程中，可能放電截止電位設定在 1V ，因此沒有完全放完電，如圖 22(b)所示。在操作條件為 80 mA cm^{-2} ， 30 ml min^{-2} 時，可看到充放電的電壓呈現不穩定狀

態。在此電解液流率下，放電時間不到 5 分鐘即看到電壓呈現劇烈下降，如圖 22(c)所示。



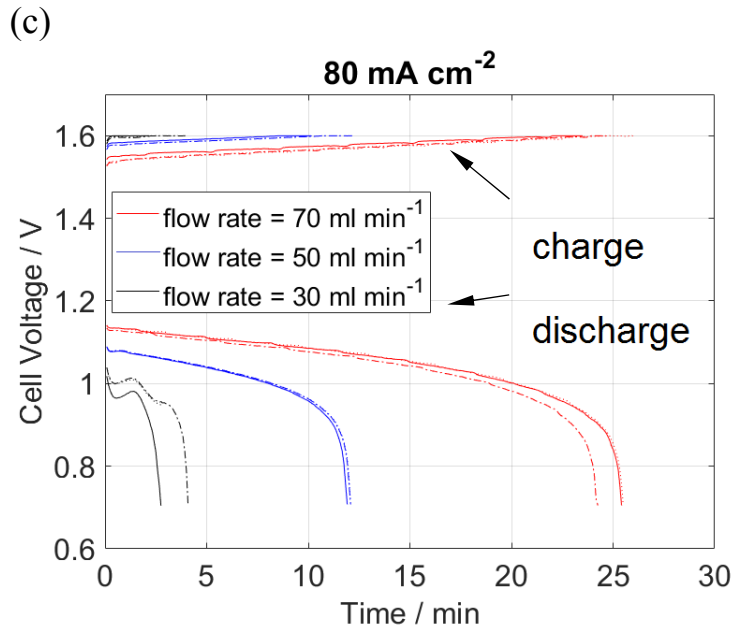


圖 22：核研所提供之液流電池在不同操作條件之實驗數據：(a) 40 mA cm⁻²；(b) 60 mA cm⁻²；(c) 80 mA cm⁻²。

在低電流密度 40 mA cm⁻² 操作時的充放電數據較為完整圖中可看出充放電之再現性高，因此利用 40 mA cm⁻² 第三次放電數據來調整模型中的參數。

(二) 模擬參數

本數學模型中依據實驗所採用之電池規格、操作參數及相關係數進行模擬。參數表列於表 1。

表 1：數學模型中的參數

參數	符號	數值	單位	備註
電解液流率	Q	$0.5-1.17 \times 10^{-3}$	m ³ s ⁻¹	實驗值
操作電流	I	1-2	A	實驗值
電極厚度	h	4×10^{-3}	m	實驗值
電極長度	L	5×10^{-2}	m	實驗值

電極寬度	w	5×10^{-2}	m	實驗值
初始電解液濃度	$c_{V^{2+}}(0)$	1680	mol m^{-3}	實驗值
電極孔隙度	ε	0.9		估算值
電解液槽容量	V_{tank}	5×10^{-5}	m^{-3}	實驗值
操作溫度	T	298	K	實驗值
正負極間之等效電阻	R_{Ω}	45×10^{-7}	$\Omega\text{-m}^2$	估算值
正極反應速率參考常數	$k_{\text{ref_pos}}$	3×10^{-6}	m s^{-1}	調整值
負極反應速率參考常數	$k_{\text{ref_neg}}$	1.1×10^{-6}	m s^{-1}	調整值
多孔電極之比表面積	A_s	6800	m^{-1}	調整值

調校後數學模型模擬電池在放電電流為 40 mA cm^{-2} 操作時，不同電解液流率下之放電性能，其結果如圖 23 所示。可以看到在 SOC 比較高時，模擬結果顯示流率的影響較不顯著，而在低 SOC(<0.3)時，數學模型較能顯示電解液流率的影響。

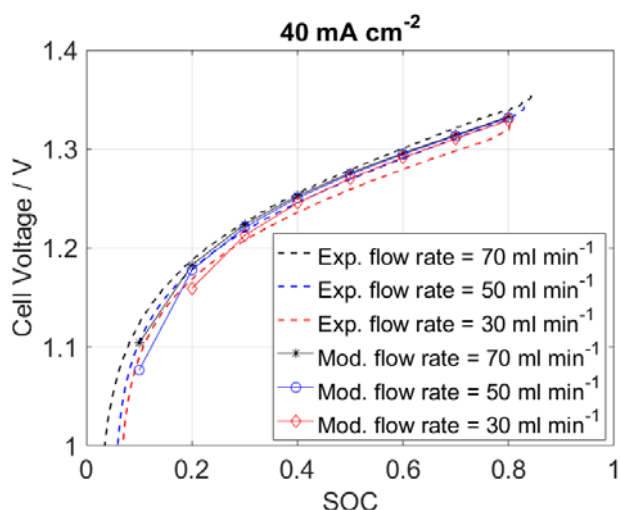
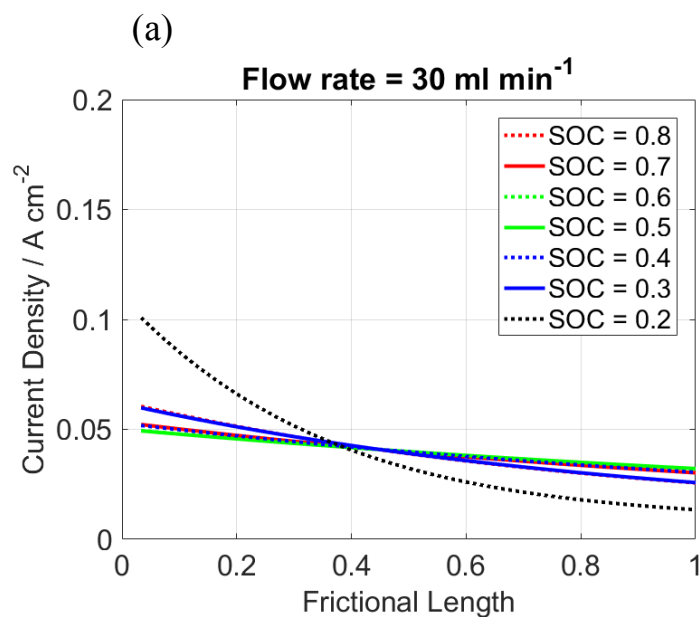


圖 23：數學模型與核研所提供之實驗數據進行比對。

二、電解液流率對局部電流密度之影響

圖 24 顯示利用此數學模型模擬電池在 40 mA cm^{-2} 時，不同電解液流率下，由入口至出口處之局部電流密度隨 SOC 之變化情形。圖 24(a) 顯示在 30 ml min^{-1} 、SOC=0.8 時，在入口與出口之局部電流密度已呈現不均勻分布；而在 SOC 在 0.8 與 0.3 之間，入口與出口之局部電流密度變化不甚明顯；當 SOC 降到 0.2 時，出口的局部電流密度下降較為快速，此時受濃度過電位的影響較為顯著；SOC 為 0.1 時，則因模擬時無法產生收斂的解答，故無數據。可能原因是靠近出口的反應鈳離子已趨近於零，無法產生電流。

當電解液流率提高至 50 ml min^{-1} 時，可看到局部電流密度一開始呈現均勻分佈狀態，如圖 24(b) 所示，直到 SOC 降到 0.2 時，局部電流密度分布才開始有明顯變化。在 SOC 為 0.2 至 0.1 之間，局部電流密度變化更為劇烈。當電解液流率提高至 70 ml min^{-1} 時，直到 SOC 為 0.1 時，局部電流密度才呈現明顯變化，如圖 24(c) 所示。



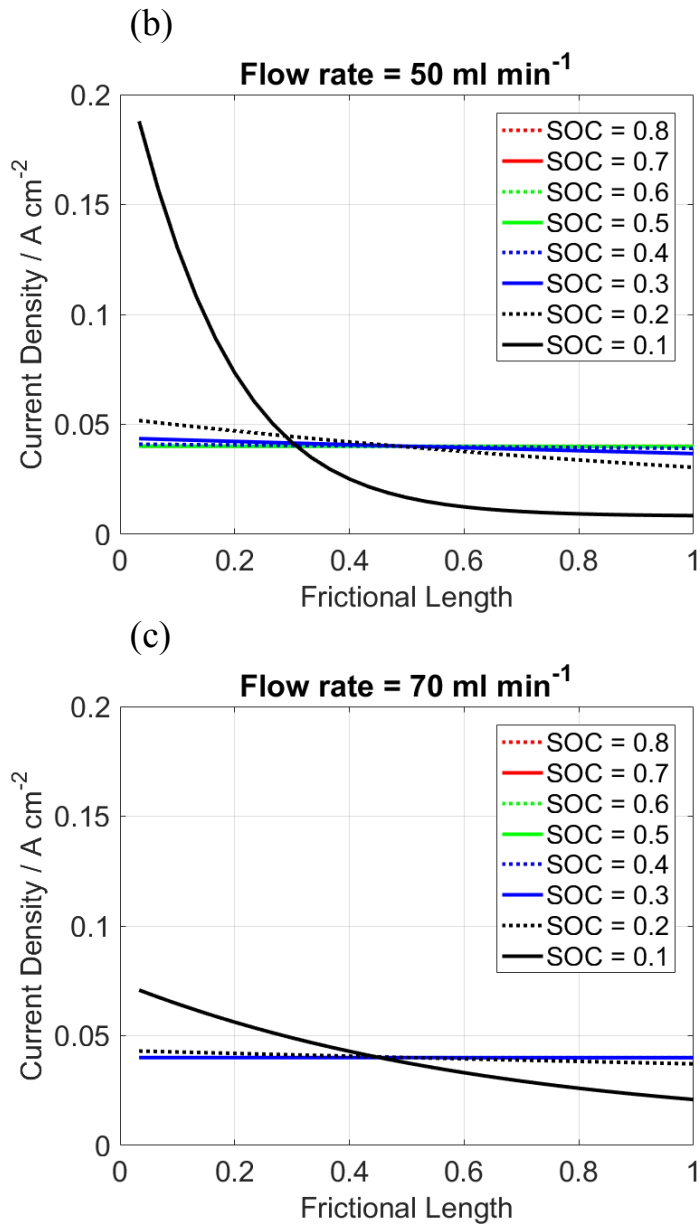


圖 24：模擬電池操作在 40 mA cm^{-2} 時，局部電流密度隨 SOC 之變化。(a) 30 ml min^{-1} ；(b) 50 ml min^{-1} ；(c) 50 ml min^{-1} 。

三、歧路電流之模擬結果

(一)模型的收斂性驗證

在利用方程式(45)計算電流時，先假設流過每一個單電池的電流相同，亦即每一個單電池的初始電壓相同。代入方程式(45)後算出各單電池的電流值需再利用(47)算出電壓，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 25 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 25(a)和(b)比較一個電池堆內不同數目單電池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四十個時，第二次計算出的電壓值和第一次計算出的電壓值差異已極小。因此單電池數目不影響本模型之收斂性，以下數據以第二次的計算結果進行討論。

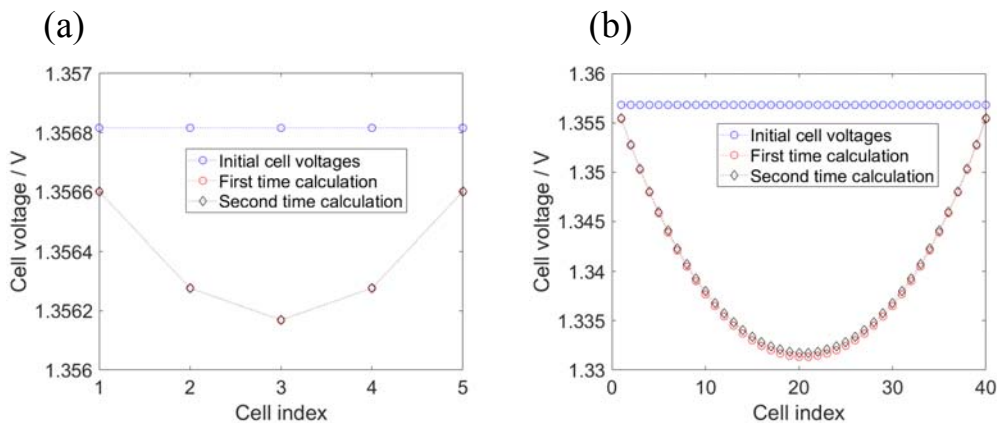


圖 25：比較初始電壓值第一次計算及第二次計算得到之各單電池電壓：(a)一電池堆有五個單電池；(b)一電池堆有四十個單電池。

圖 26 為模擬 20-cell 電池以 54 A (60 mA/cm^2) 充放電時的每一單電池的電流及各種歧路電流分布情形。由圖中可以看到，放電過程中，越中央的電池，其放出的電流越大，如圖

26(a)所示。這是因為中央的電池和靠近外側電池的電位差較大，因此在中央電池的歧路電流較大。而歧路電流最大處是在正負極的主流道，如圖 26(b)所示，其最大值約為 0.65 A。由於兩個電池間的主流道距離等於單一電池的厚度，也因此其等效電阻遠小於在絕緣框上分配電解液流道的等效電阻。

圖 26(c)顯示以 54 A 充電時的電流分布情形。越靠近中央的電池實際充入的電流越小，因為充電時一部分的電消耗成歧路電流。充電時，最大的歧路電流也是在中央的電池，其最大歧路電流達到 0.8 A。

此外，充電過程的歧路電流會大於放電時的歧路電流，這是因為充電過程中，電池的電壓高於放電過程中的電壓，使得充電過程的歧路電流較大。

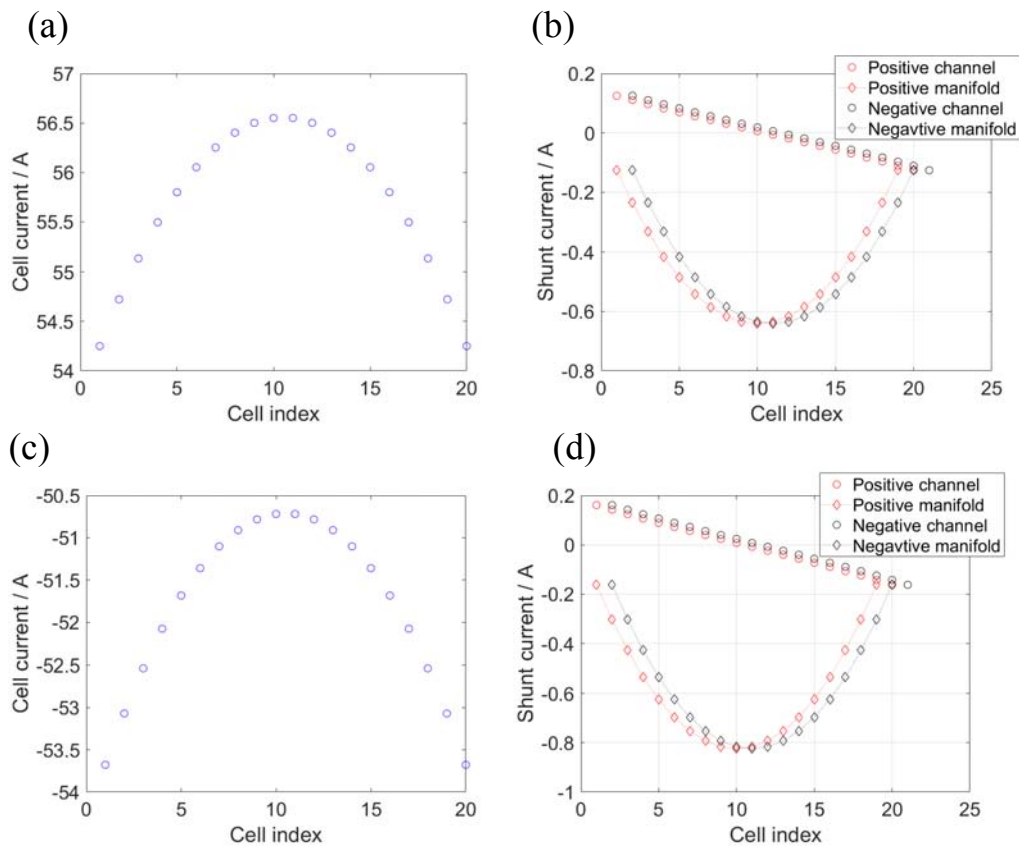


圖 26：20 cell 電池堆在 54 A 充放電時的電流分布：(a)放電時各單

電池之電流；(b) 放電時各單電池之歧路電流；(c) 充電時各單電池之電流；(d) 充電時各單電池之歧路電流。

(二)單電池數目對歧路電流之影響。

圖 27 比較單一電池堆中，單電池數目對歧路電流之影響。在圖 27(a)中，電池以 54 A 放電時，當單電池數目由 5 個增加到 40 個，中央的電池放出的電流由 54.18 A 增加至 60.96 A。而在以 54 A 充電時，中央電池的電流由 53.77 A（5 個電池）降低至 45.04 A（40 個電池），如圖 27(b)所示。此結果表示，單電池數量增多時，歧路電流也更大；而其歧路電流的增加量並非和電池數目成正比。

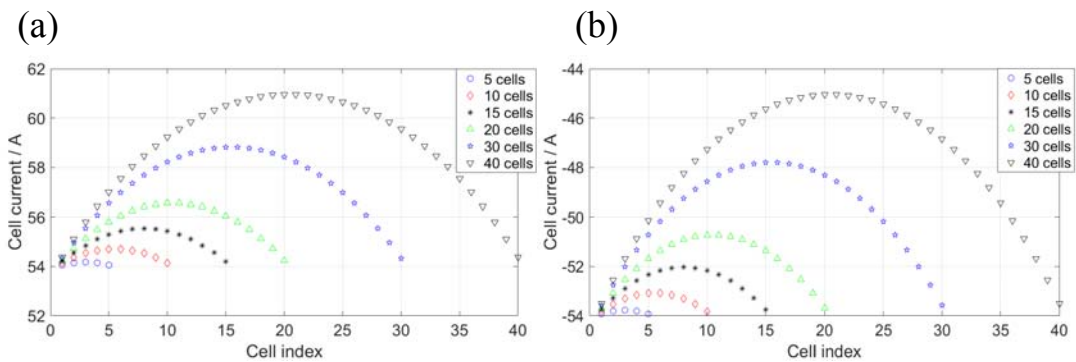


圖 27: 單一電池堆中電池數目對歧路電流之影響：(a)放電；(b)充電。

為了探討歧路電流造成的能量損失，我們採用下列式子計算一次充放電時效率，

$$\varepsilon = \frac{\sum I_{i, \text{ch}} / M}{I_{\text{ch}}} \times \frac{I_{\text{dis}}}{\sum I_{i, \text{dis}} / M} \quad (71)$$

其中等號右邊第一項代表充電時，充入電解液的電量和提供的電量比值；第二項代表放電時，電池可對外提供的電量和電解液消耗的電量比值。

利用方程式(71)將模擬結果整理如表 2 所示。可以看到，

在充電過程的轉換率幾乎小於放電過程的轉換率，因為充電過程電池的平均電壓高於放電時的電壓，也造成較大的歧路電流損失。而當電池數目增加到 30 個時，一次充放電循環的電量轉換率已下降至 0.87。如再考量液電流池的電壓效率，則能量效率又會再下降。因此，建議單一電池堆內的單電池數量不超過 20，可維持充放電效率在 0.9 以上。

表 2：充放電轉換率（充放電均為 54 A）

電池數目	$\sum_M I_{i,\text{ch}} / M$ (A)	充電轉換率	$\sum_M I_{i,\text{dis}} / M$ (A)	放電轉換率	總轉換率
5	53.85	0.9972	54.12	0.9978	0.995
10	53.38	0.9885	54.48	0.9912	0.9798
15	52.67	0.9754	55.03	0.9813	0.9572
20	51.79	0.9591	55.72	0.9691	0.9295
30	49.80	0.9222	57.27	0.9429	0.8695
40	47.86	0.8863	57.77	0.9347	0.8284

四、幫浦耗能之模擬結果

(一)電解液流動時之壓力降

核研所的電池堆所使用的 19 cell 電池堆的電解液流率 2000~4000 ml min⁻¹，平均流過每個單電池的流率為 105~210 ml min⁻¹。為了建立電解液流過單電池的壓降和電解液流率之關係，先利用 COMSOL Multiphysics 模擬電解液流率在 25 至 250 ml min⁻¹ 之間造成之壓力降。圖 28 顯示當流率為 25 ml min⁻¹ 時之電解液壓力分布，其入口壓力為 4830 Pa。

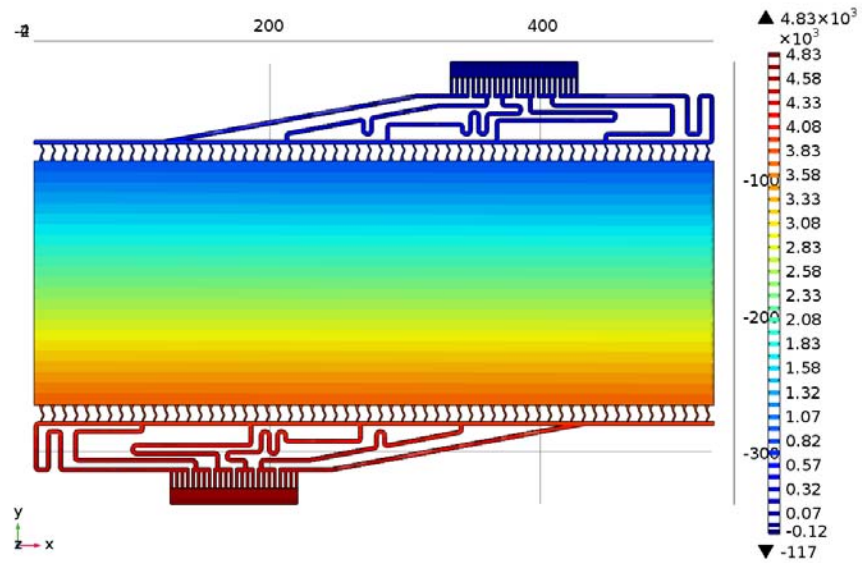


圖 28：電解液流率為 25 ml min^{-1} 之電解液壓力分布。

不同電解液流率下模擬得到之入口與出口之壓力差之間的關係如圖 29 所示。由圖中可看出，電解液流率與壓力降幾乎呈現一線性關係，此關係式可表示為

$$Q = 0.0343\Delta p - 138.98 \quad (72)$$

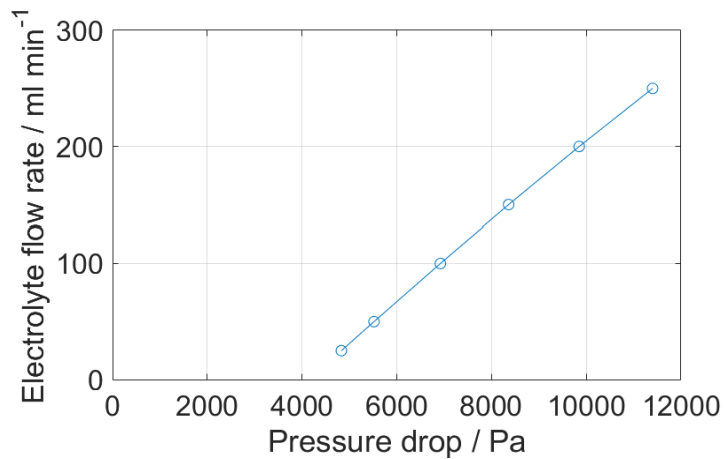


圖 29：流經單電池之電解液流率與入出口壓力降之關係。

利用方程式(72)及圖 20 之計算流程，可以求得電解液在電池堆中的分布，以及電解液在電池堆的入口壓力。其結果如

圖 30 所示。當電池堆之入口電解液流率分別為 2000，2500，3000，3500，4000 時，入口和出口的壓力差分別為 7120，7890，8660，9430，10190 Pa。各單電池的入口和出口的壓力差也幾乎沒有差異。

電解液流入各單電池的流率，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。電解液流率差異不大的原因可能是未考慮流道表面的粗糙度造成之影響；另外的可能原因是目前的流道設計造成的流阻很小，因此對電解液分配的影響很小。

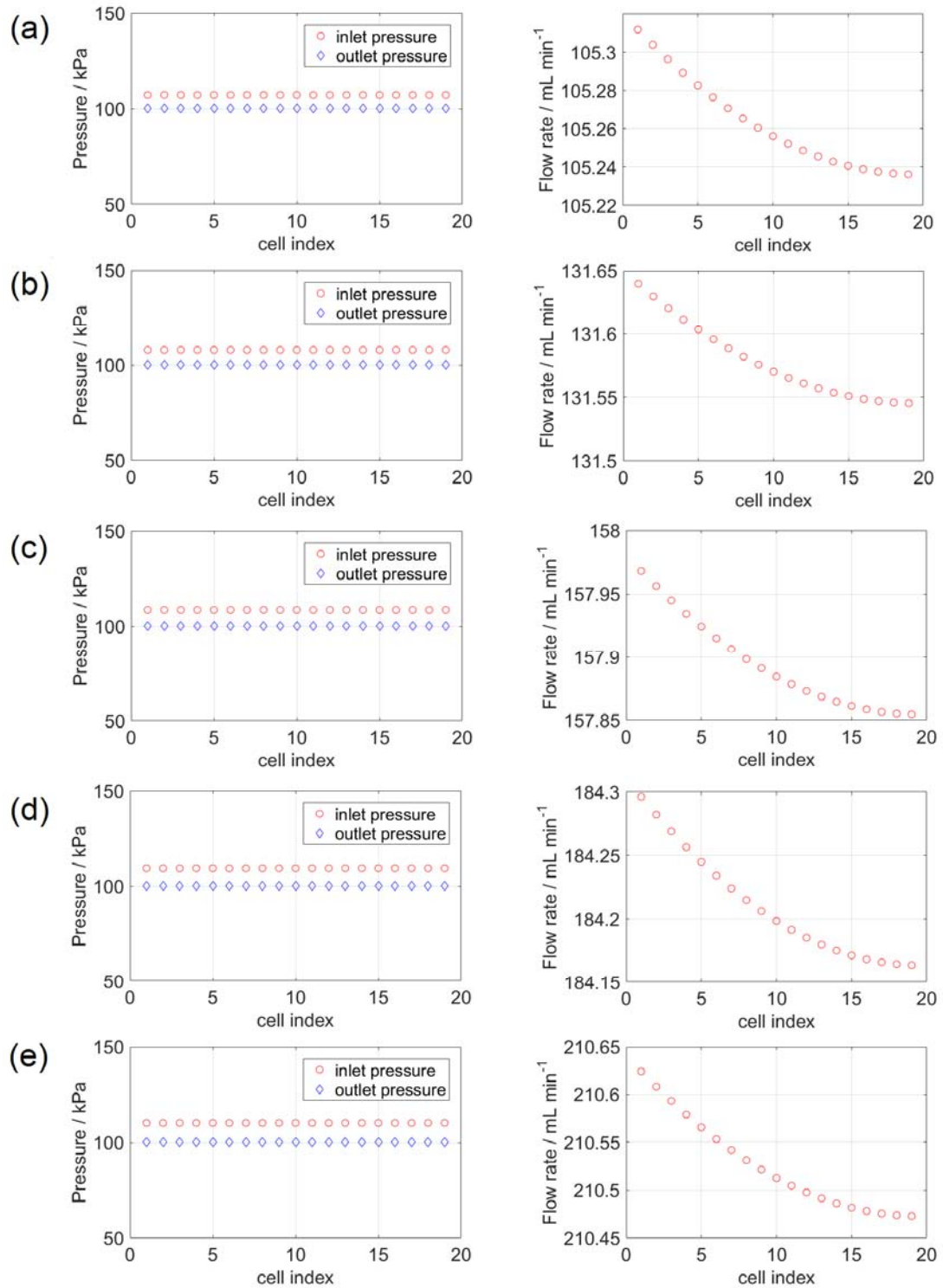


圖 30：在不同電池堆入口流率時之 19 cell 電池堆中各單電池的入、出口壓力及電解液流率分布：(a) 2000；(b) 2500；(c) 3000；(d) 3500；(e) 4000 ml min⁻¹。

電解液流率和管線中的壓降及電池堆的壓降關係計算如圖 31 所示。由已求得之總壓降及電解液流率，則可利用方程式(48)算出幫浦所消耗的功率。電解液在管線中的壓降隨著流率增加而快速增加；然而在電池堆中的壓降變化較小。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。

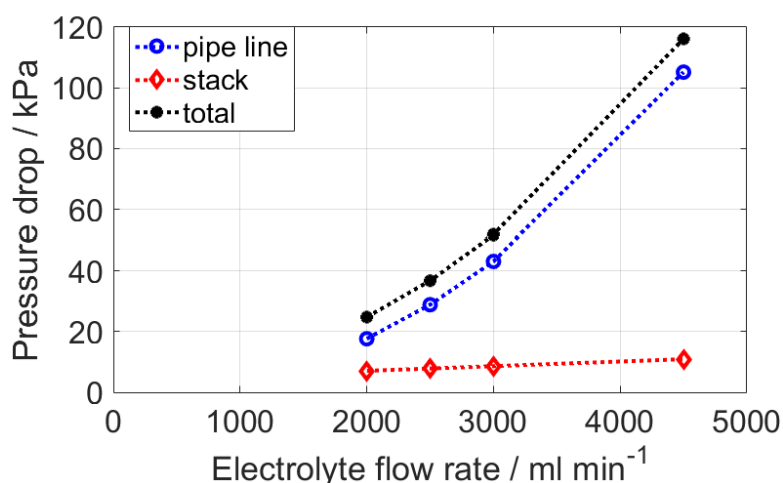


圖 31：電解液在管線中及電池堆中之壓降，以及總壓降。

(二)電池系統之輸出能量分析

全鈇電池在操作過程中的能量損耗除了電池堆之電化學反應造成的能量轉換損耗外，還有歧路電流損耗及幫浦耗能之損耗。由前述模擬及分析結果，可以得到歧路電流損耗及幫浦耗能之。這裏定義了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，

$$\varepsilon = \frac{P_{\text{net}}}{P_{\text{total}}} \quad (73)$$

其中 P_{net} 為電池內部產生的總功率扣除歧路電流損失的功率及供應幫浦耗電功率後，可對外輸出的淨功，

$$P_{\text{net}} = P_{\text{total}} - P_{\text{shunt}} - P_{\text{pump}} \quad (74)$$

P_{total} 為電池內部每一個單電池產生之功率總和，可由歧路模型中計算出每一單電池的電流及電流計算而得。

$$P_{\text{total}} = \sum_M V_M I_M \quad (75)$$

電池堆輸出之功率可由電池之總電流及總電壓相乘而得，

$$P_{\text{stack}} = V_{\text{stack}} I_{\text{stack}} \quad (76)$$

分歧電流之損耗即為電池內部產生之總功率扣除電池堆之輸出功率，

$$P_{\text{shunt}} = P_{\text{total}} - P_{\text{stack}} \quad (77)$$

表 3 則列出核研所之 19 cell 電池堆在放電電流為 54 A，不同電解液流率及 SOC 下之各種功率及能量轉換效率。由表中可以得知，當電解液流率越大，電池總輸出功率越大。在高流率下，電池性能較好，即電壓較高，所以造成的歧路電流損失也隨之增加。此外，當幫浦耗電量是隨電解液流率之平方增加，因此放電時之能量轉換效率隨流率增加而遞減。

在各不同 SOC 操作下，當電解液流率為 3000 ml min⁻¹ 時，系統輸出的淨功較其他流率時大，而且能量轉換效率和 2500 ml min⁻¹ 時的效率差異不大，故可選擇 3000 ml min⁻¹ 做為此電流密度時之最佳電解液流率。其他放電電流之能量轉換效率及最佳操作之電解液流率亦可由相同方法及流程算出。

表 3：系統在不同操作條件之淨輸出功率(54A)

SOC	Power (W)	Electrolyte Flow rate (ml min ⁻¹)			
		2000	2500	3000	4500
0.2	total	1163.2	1171.7	1200.7	1193.3
	shunt	26.975	27.361	28.716	28.364
	pump	2.757	5.109	8.633	29.026
	net	1133.5	1139.2	1163.4	1135.9
	efficiency (%)	0.9744	0.9722	0.9689	0.9519
0.5	total	1221.5	1239.5	1253.5	1256.7
	shunt	29.673	30.539	31.212	31.348
	pump	2.757	5.109	8.633	29.026
	net	1189.0	1198.8	1213.7	1196.3
	efficiency (%)	0.9735	0.9672	0.9682	0.9520
0.8	total	1270.4	1279.3	1289.6	1293.3
	shunt	32.058	32.502	32.998	33.139
	pump	2.757	5.109	8.633	29.026
	net	1235.6	1241.7	1247.0	1231.1
	efficiency (%)	0.9726	0.9706	0.9677	0.9519

五、結論

為了探討電池模組設計對全鈎液流電池性能之影響，本研究開發一單電池之數學模型以探討操作參數對局部電流密度分布之影響。此模型結合流體力學及電化學反應，以描述反應鈎離子在電池中之流動及分布，並以 Butler-Volmer 方程式描述活性過電位。在濃度過電位中，極限電流密度受電解液流率及反應鈎離子濃度之影響。本數學模型最後利用核能研究所提供之單電池實驗數據進行參數之調校。

模擬結果顯示，在固定操作電流密度下，電解液流率對局部電流之分布及變化有顯著之影響。當電解液流率越高時，局部電流密度開始呈現不均勻的 SOC 也越低。此結果顯示，高流率有助於深度放電，但是在 SOC 為 0.1 時，即開始呈現不均勻

分布。

在電池堆中，流過各單電池之電解液流率受位置之影響；此外，單電池之間之電壓差也會影響歧路電流之大小。此單電池數學模型可藉由輸入操作電流及電解液流率計算出電池之電壓。

歧路電流可藉由主流道和分電流道之結構建立之等效電路模型來分析。此等效電路可利用 Kirchhoff's 定律來建立模型方程式並以建矩陣型式求解。在充電過程中的歧路電流大於放電過程中的歧路電流，因為充電過程中的電池電壓較高。歧路電流最大值是位於中央電池的主流道，因這個位置的電池和兩端電池的電壓差最大。此外，歧路電流隨單電池數目增加而急劇增加。在電池數目低於 20 個時的充放電轉換率可達 90% 以上。

系統放電時之性能可結合歧路電流模型及幫浦耗能模型計算而得。在高電解液流率時，電池性能雖然增加，但是歧路電流損耗及幫浦之耗能也隨之增加。在利用核能所之 19-cell 電池堆實驗數據分析後，當電池在 54 A 放電時，較佳之電解液流率為 3000 ml min^{-1} 。

肆、參考文獻

1. Wei Z, Zhao J, Skyllas-Kazacos M, Xiong B. Dynamic thermal-hydraulic modeling and stack flow pattern analysis for all-vanadium redox flow battery. *J Power Sources* 2014;260:89–99.
2. Yin C, Guo S, Fang H, Liu J, Li Y, Tang H. Numerical and experimental studies of stack shunt current for vanadium redox flow battery. *Appl Energy* 2015;151:237–48.
3. Xing F, Zhang H, Ma X. Shunt current loss of the vanadium redox flow battery. *J Power Sources* 2011;196:10753–7.
4. Tian C-H, Chein R, Hsueh K-L, Wu C-H, Tsau F-H. Design and modeling of electrolyte pumping power reduction in redox flow cells. *Rare Met* 2011;30:16–21.
5. Darling RM, Perry ML. The Influence of Electrode and Channel Configurations on Flow Battery Performance. *J Electrochem Soc* 2014;161:A1381–7.
6. Q. Xu, T. S. Zhao, and P. K. Leung. Numerical investigations of flow field designs for vanadium redox flow batteries. *Appl Energy* 2013;105:47 – 56.
7. 徐波、齊亮、姚克儉、謝曉峰, “全鈦液流電池電解液分佈的數值模擬,” *化工進展*. 2013;32:313 – 319.
8. Kazacos M, Cheng M, Skyllas-Kazacos M. Vanadium redox cell electrolyte optimization studies. *J. Appl. Electrochem.* 1990; 20:463–467.
9. Binyu X. Modeling of an all-vanadium redox flow battery and optimization of flow rates. *IEEE Power Energy Soc. Gen. Meet.* 2013:1–5.
10. Aaron D, Tang Z, Papandrew AB, Zawodzinski TA. Polarization

- curve analysis of all-vanadium redox flow batteries. *J Appl Electrochem* 2011;41:1175–82.
11. Schmal D, Erkel J, Duin PJ. Mass transfer at carbon fibre electrodes. *J Appl Electrochem* 1986;16:422–30.
 12. Yu V, Chen D. Dynamic Model of a Vanadium Redox Flow Battery for System Performance Control. *J Sol Energy Eng* 2013;136:021005.
 13. Ma X, Zhang H, Sun C, Zou Y, Zhang T. An optimal strategy of electrolyte flow rate for vanadium redox flow battery. *J Power Sources* 2012;203:153–8.
 14. Tang A, Bao J, Skyllas-Kazacos M. Studies on pressure losses and flow rate optimization in vanadium redox flow battery. *J Power Sources* 2014;248:154–62.
 15. Lin Y-C, Huang S-L, Yeh C-H, Hsueh K-L, Hung J-H, Wu C-H, Tsau F-H. Preparation of cellulose acetate/pp composite membrane for vanadium redox flow battery applications. *Rare Metals* 2011;30(S1):22-26.
 16. Tian C-H, Chein R, Hsueh K-L, Wu C-H, Tsau F-H. Design and modeling of electrolyte pumping power reduction in redox flow cells. *Rare Metals* 2011;30(S1):16-21.
 17. Yang H, Hung C-H, Wang S-P, Chiang I-L. Graphite felt with vapor grown carbon fibers as electrodes for vanadium redox flow batteries. *Rare Metals* 2011;30(S1):1-4.
 18. Xing F, Zhang H, Ma X. Shunt current loss of the vanadium redox flow battery. *J Power Sources* 2011;196:10753–7.
 19. Churchill S.W. Friction-factor equation spans all fluid flow regimes. *Chem. Eng.* 1977;84:91–2.