

國家原子能科技研究院

委託研究計畫研究報告

國產鈮電解液特性第三方實驗室驗證測試比對
The third-party laboratory verification test comparison
of domestic vanadium electrolyte characteristics

計畫編號：112B003

受委託機關(構)：財團法人金屬工業研究發展中心

計畫主持人：王耀明

計畫執行人員：王耀明、莊上慶

聯絡電話：(07)698-8899 #7216

E-mail address：yawang@mail.mirdc.org.tw

研究期程：中華民國 112 年 4 月至 112 年 10 月

研究經費：新臺幣 93 萬元

國原院聯絡人員：古鴻賢

報告日期：112 年 10 月 25 日

目 錄

壹、	摘要	2
一、	中文摘要	2
二、	英文摘要	3
貳、	計畫緣起與目的	4
參、	研究方法與過程	7
一、	測試樣品準備	7
二、	實驗型單電池	9
三、	實驗型電池堆	10
四、	商用型電池組	11
五、	研究設備	12
肆、	主要發現與結論	13
一、	各電解液於實驗型單電池之測試結果	13
二、	各電解液於實驗型電池堆之測試結果	28
三、	各電解液於商用型電池組之測試結果	44
伍、	查核點確認	54
陸、	參考文獻	56

壹、 摘要

一、 中文摘要

本案將針對液流電池之電解液進行國產鈎電解液與商用型電解液進行性能測試，並選用 2 款國產電解液與 2 款商用型電解液性能電解液於液流電池模組之測試比較。並使用三款液流電池模組，其中包含實驗型單電池、實驗型電池堆及商用型電池組進行電解液特性與穩定性之性能測試。分別將進行 5 種電流密度且各進行 10 循環之充、放電性能測試，並由其中確認最佳電流密度後，進行 200 次充、放電循環之電解液穩定度測試，用以驗證該電解液於長時間使用後之損耗；最後將使用過後之鈎電解液重新混合後，再次進行 200 次充、放電循環之電解液穩定度測試，用以驗證該電解液於實際案場使用下之電解液穩定度測試。

關鍵字：鈎液流電池、鈎電解液

二、 英文摘要

This study aims to conduct performance tests on domestically produced vanadium electrolytes and commercial electrolytes for flow batteries, focusing on the electrolyte used in flow batteries. Two types of domestically produced electrolytes and two types of commercial electrolytes will be selected for comparison in testing the performance of the electrolyte in flow battery modules. Three types of flow battery modules, including experimental single cells, experimental cell stacks, and commercial battery packs, will be used to test the electrolyte characteristics and stability. Five current densities will be tested with 10 cycles of charge and discharge for each, and the optimal current density will be determined for further stability testing of the electrolyte with 200 cycles of charge and discharge. This will verify the loss of the electrolyte after long-term use. Finally, the vanadium electrolyte will be re-mixed after use and undergo another 200 cycles of charge and discharge to test the stability of the electrolyte under actual field conditions.

Keyword: Vanadium Redox Battery, Vanadium Electrolyte

貳、計畫緣起與目的

全鈦氧化還原液流電池(Vanadium redox flow batteries, VRFB)是一種以不同價態鈦離子溶液為正、負極活性物質的電化學儲能電池。與傳統蓄電池相比，鈦液流電池具容量大、可深度大電流放電、壽命長、可循環利用、環保等優點，被廣泛應用於電網調節系統、光電及風電轉換系統、不間斷電源或緊急電源等領域。

鈦液流電池之氧化還原反應主要由電解液、電極及質子交換膜所組成。其中，電解液是鈦液流電池正、負極活性物質的核心材料，主要由活性物質與支持電解質所組成。正極電解液為含有 VO_2^+ 和 VO_2^{2+} 離子之鈦電解液、負極電解液為含有 V^{3+} 和 V^{2+} 離子之鈦電解液，由於各種價態的鈦鹽或鈦氧化物於硫酸(H_2SO_4)中都具有良好的溶解性，所以一般選用硫酸做為支持電解質，鈦電池的充放電反應原理如圖 1 所示。鈦液流電池中之鈦電解液的濃度及體積決定電池電容量的多寡，鈦鹽溶解在硫酸中形成電解液，標準電池的電動勢在 1M 濃度下為 1.26V，但實際上於單電池情況下，電荷狀態(SOC)在 50%時，開路電位(OCV)為 1.4V；SOC 為 100%時，開路電位為 1.6V。

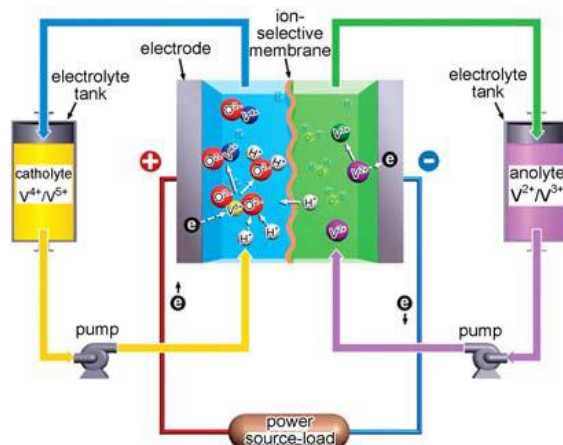


圖 1. 鈦液流電池電化學反應示意圖

放電狀態下的反應為：負極電解液價數由 V^{2+} 轉變為 V^{3+} 、正極電解液價數由 V^{5+} 轉變為 V^{4+} ，正、負極的反應在碳電極上均為可逆的反應。電解液可以在每一個充放電循環中回到原本的價數狀態，所以能被無限次地重複利用，因為正、負極中的鈦離子反覆扮演氧化還原的機制，使電池不需要添加昂貴的催化劑就能達到較高的庫倫效率與伏特效率，因此，鈦電解液的穩定性及溫度適應性決定電池壽命與使用範圍。 V^{2+} 、 V^{3+} 、 V^{4+} 易溶於硫酸中，但因為電解液溫度高時會產生不溶性的 V_2O_5 沉澱，因此， V^{5+} 長期穩定溶解在硫酸中是一個關鍵的因子，因此發展高穩定性、高濃度、高純度、溫度適應範圍廣和低成本的鈦液流電池之電解液是目前鈦液流電池最重要的研究方向之一。

鈦電解液最初的製備方法是以直接溶解法來進行，由 Skyllas-Kazacos 團隊將硫酸氧化鈦(VO_2SO_4)直接溶解於 H_2SO_4 中來獲得 1.5-2.0 mol/L 的鈦電解液，此法價格昂貴並不易於大規模推廣；而後 Kaneko 團隊將 NH_4VO_3 為原料直接溶解在硫酸中製備電解液，雖可降低成本，但其於硫酸中溶解性差，無法獲得高濃度的鈦電解液。為彌補直接溶解法的不足，目前一般採用化學合成法和電解法等來製備鈦電解液。

化學合成法是由鈦氧化物、鈦鹽做為原料，在適量硫酸溶液中，通過加熱或加入還原劑等方式將高價態難溶的鈦化合物還原為低價態易溶的鈦化合物，從而獲得一定濃度的鈦電解液。以化學合成法來製備鈦電解液之方法簡單、設備要求不高、速度快、可製備高濃度鈦電解液；但缺點是操作複雜、合成量少、製備週期長、加入的還原劑(V_2O_3 除外)不易去除，較難提煉出高純度之

釩電解液，因此，此法多用於實驗室的理論研究上。而電解法一般是以 V_2O_5 或偏釩酸鹽(如 NH_4VO_3)為原料，在具質子交換膜的電解池負極區加入 V_2O_5 或偏釩酸鹽的 H_2SO_4 溶液、正極區加入相同濃度的 H_2SO_4 ，並於電解池兩極通入適當的直流電， V_2O_5 或偏釩酸鹽粉末與負極接觸後被還原生成 V^{2+} 、 V^{3+} ，並可將 V_2O_5 或偏釩酸鹽粉末還原而加速溶解。電解法能夠持續製備大量高濃度釩電解液，其操作簡單、易於工業化生產，此法多用於工業實際應用上。本計畫為國產釩電解液特性第三方實驗室驗證測試比對一案，其目標為協助核能研究所執行釩電解液之性能測試驗證。

參、 研究方法與過程

本計畫主要測試目標為 2 款商用型電解液與 2 款國產電解液，其鈦離子濃度範圍為 1.6-1.8M，並進行鈦電解液特性測試比對，電解液之特性測試主要分為三種電池載具與三種測試方式，以下將進行執行說明，其計畫執行流程與架構於圖 2 中表示：

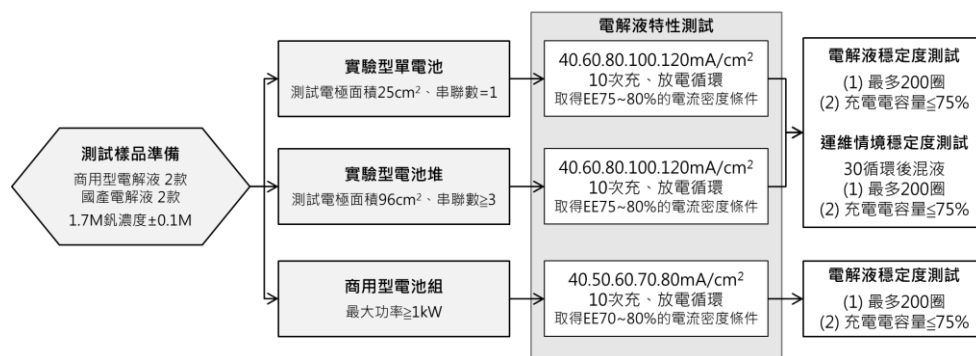


圖 2. 計畫執行流程圖

一、 測試樣品準備

本計畫使用 2 款商用型電解液進行測試，為已成熟生產鈦電解液商品之廠商所販售之產品，分別為 M 廠商所生產之鈦離子濃度 1.6M 電解液與 H 廠商所生產之鈦離子濃度 1.7M 電解液作為商用型電解液之樣品；與 2 款國產電解液做為測試比對之對象，如圖 3 所示。

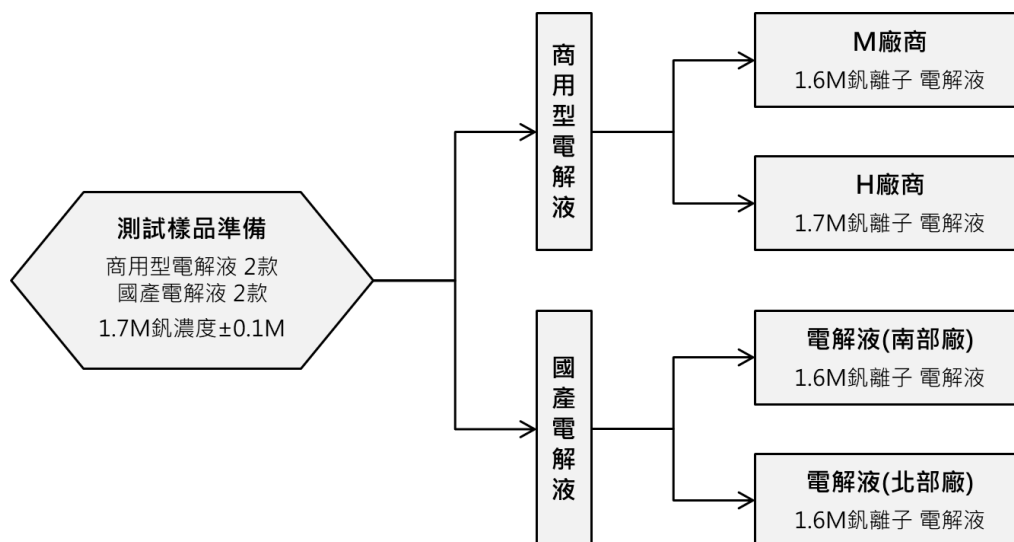


圖 3. 電解液測試樣品準備架構圖

二、 實驗型單電池

本計畫於實驗型單電池中使用電極尺寸 $25\text{cm}^2(5*5\text{cm})$ 之單電池模組進行測試，如圖 4 所示，測試項目有三：一為使用不同電流密度(40 、 60 、 80 、 100 、 $120\text{mA}/\text{cm}^2$)對其進行 10 循環之充、放電測試，以確認該電解液具最高能量效率($EE70\sim80\%$)之電流密度；二為以前項實驗中所得之最佳電流密度進行 200 次充、放電循環測試，用以驗證鈎電解液的穩定度，而測試條件 200 循環中若該電解液之充電電容量低於第一次循環的 75% 則實驗提前終止，用以確認鈎電解液於多次充、放電後之電容量衰退率；三為測試項目二之延伸測試，將以相同測試條件先進行 30 循環之充、放電行為，再將正、負極電解液重新混合後，進行 200 循環充、放電之測試，並以充電電容量低於第一次循環的 75% 為實驗終止條件。

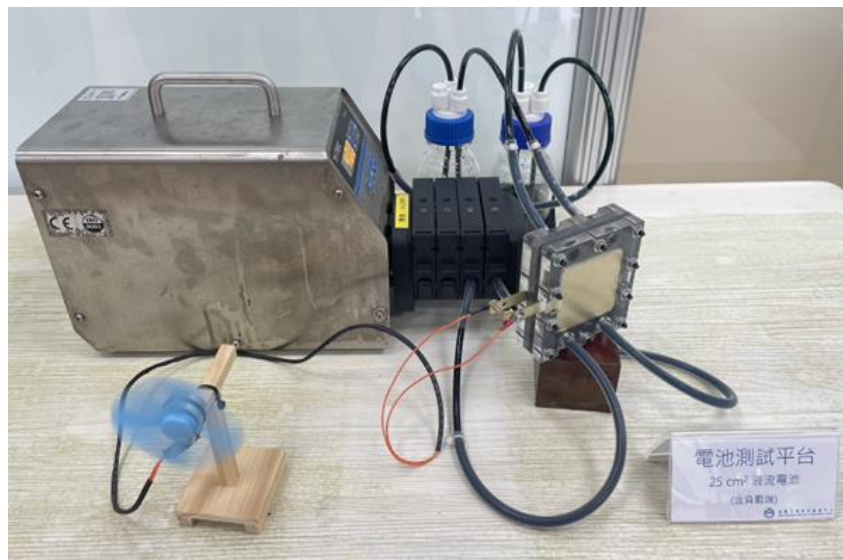


圖 4. 實驗型單電池模組

三、 實驗型電池堆

本計畫於實驗型單電池中使用電極尺寸 $96\text{cm}^2(8*12\text{cm})$ 之三串聯電池模組進行測試，如圖 5 所示，測試項目有三：一為使用不同電流密度(40 、 60 、 80 、 100 、 $120\text{mA}/\text{cm}^2$)對其進行 10 循環之充、放電測試，以確認該電解液具最高能量效率($EE75\sim80\%$)之電流密度；二為以前項實驗中所得之最佳電流密度進行 200 次充、放電循環測試，用以驗證鈳電解液的穩定度，而測試條件 200 循環中若該電解液之充電電容量低於第一次循環的 75%則實驗提前終止，用以確認鈳電解液於多次充、放電後之電容量衰退率；三為測試項目二之延伸測試，將以相同測試條件先進行 30 循環之充、放電行為，再將正、負極電解液重新混合後，進行 200 循環充、放電之測試，並以充電電容量低於第一次循環的 75%為實驗終止條件。

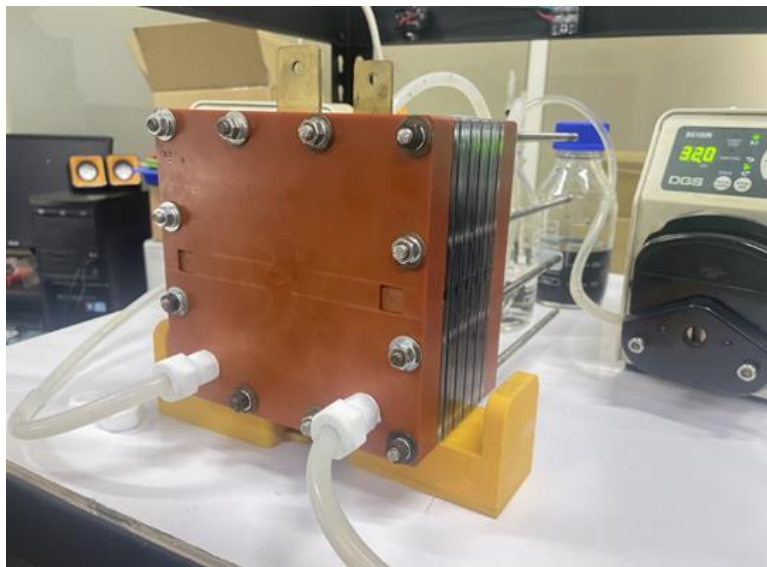


圖 5. 實驗型電池堆模組

四、 商用型電池組

本計畫於商用型電池組中使用電池最大功率 2.5kW 之商用電池模組進行測試，如圖 6 所示，測試項目有二：一為使用不同電流密度(40、50、60、70、80mA/cm²)對其進行 10 循環之充、放電測試，以確認該電解液具最高能量效率(EE70~80%)之電流密度；二為以前項實驗中所得之最佳電流密度進行 200 次充、放電循環測試，用以驗證鈎電解液的穩定度，而測試條件 200 循環中若該電解液之充電電容量低於第一次循環的 75%則實驗提前終止，用以確認鈎電解液於多次充、放電後之電容量衰退率。

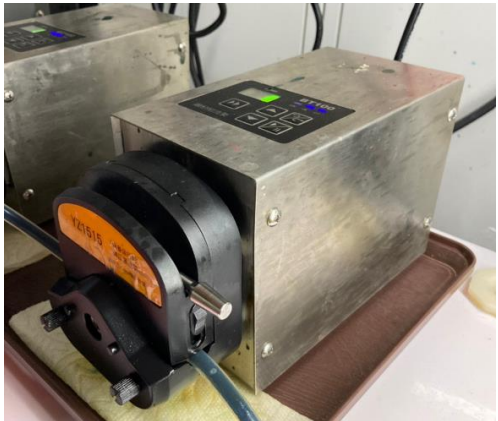


圖 6. 商用型電池模組

五、 研究設備

目前本案的重要配合儀器如下表列，而上述測試模組並未列入其中。

表 1. 本計畫之研究設備圖

項次	設備名稱	設備圖片	使用於本計畫的用途
1	電池測試儀		針對本計畫所開發之電池模組進行電池性能充、放電測試。
2	定量蠕動泵浦		透過該設備進行液流電池系統流體循環之運行。

肆、 主要發現與結論

一、 各電解液於實驗型單電池之測試結果

透過測試結果，由圖 7 所示之起始電壓，南部廠電解液之充電起始電壓由 40 mA/cm^2 的 1.25V 至 120 mA/cm^2 提升至 1.39V ，而放電起始電壓則由 40 mA/cm^2 的 1.51V 至 120 mA/cm^2 降至 1.35V ；北部廠電解液之充電起始電壓由 40 mA/cm^2 的 1.25V 至 120 mA/cm^2 提升至 1.39V ，而放電起始電壓則由 40 mA/cm^2 的 1.51V 至 120 mA/cm^2 降至 1.34V ；M 廠電解液之充電起始電壓由 40mA/cm^2 的 1.28V 至 120mA/cm^2 提升至 1.38V ，而放電起始電壓則由 40mA/cm^2 的 1.48V 至 120mA/cm^2 降至 1.30V ；H 廠電解液之充電起始電壓由 40mA/cm^2 的 1.28V 至 120mA/cm^2 提升至 1.38V ，而放電起始電壓則由 40mA/cm^2 的 1.51V 至 120mA/cm^2 降至 1.35V 。透過起始電壓之比較可判斷，此四款電解液於電池內部阻值之影響小，於充電與放電之起始電壓差異最大僅為 0.1V 以下，可見電解液之改變並不影響電池內電阻與起始電壓之表現。

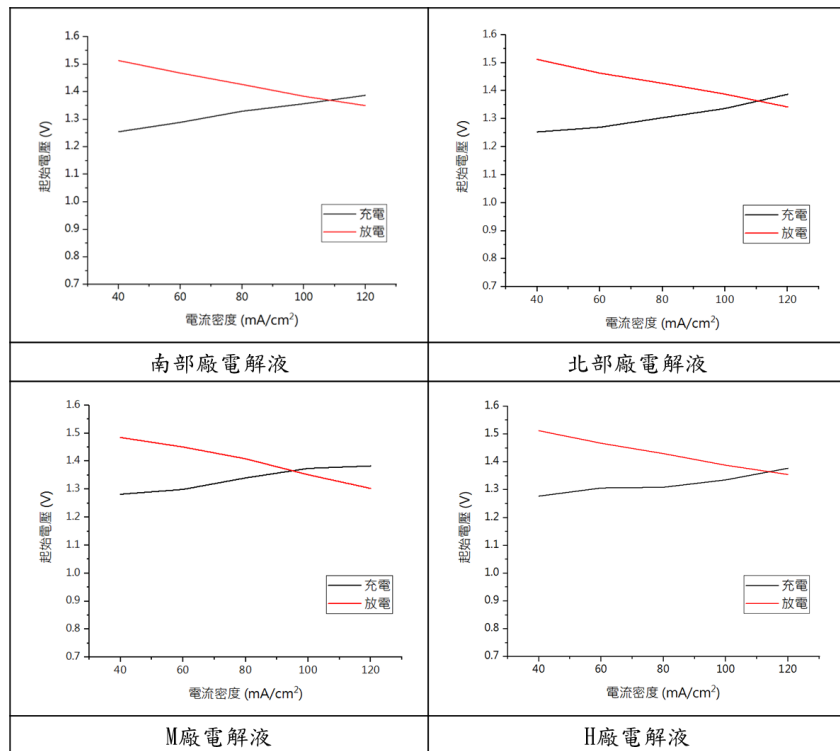


圖 7. 第 10 循環之起始電壓

透過測試結果，由圖 8 所示之電容量，南部廠電解液之充電電容量由 $40\text{mA}/\text{cm}^2$ 的 $34.80\text{Ah}/\text{L}$ 至 $120\text{mA}/\text{cm}^2$ 降至 $20.31\text{Ah}/\text{L}$ ，而放電電容量則由 $40\text{mA}/\text{cm}^2$ 的 $33.43\text{Ah}/\text{L}$ 至 $120\text{mA}/\text{cm}^2$ 降至 $19.71\text{Ah}/\text{L}$ ；北部廠電解液之充電電容量由 $40\text{mA}/\text{cm}^2$ 的 $34.79\text{Ah}/\text{L}$ 至 $120\text{mA}/\text{cm}^2$ 降至 $22.45\text{Ah}/\text{L}$ ，而放電電容量則由 $40\text{mA}/\text{cm}^2$ 的 $33.11\text{Ah}/\text{L}$ 至 $120\text{mA}/\text{cm}^2$ 降至 $21.64\text{Ah}/\text{L}$ ；M 廠電解液之充電電容量由 $40\text{mA}/\text{cm}^2$ 的 $30.65\text{Ah}/\text{L}$ 至 $120\text{mA}/\text{cm}^2$ 降至 $26.91\text{Ah}/\text{L}$ ，而放電電容量則由 $40\text{mA}/\text{cm}^2$ 的 $28.34\text{Ah}/\text{L}$ 至 $120\text{mA}/\text{cm}^2$ 降至 $25.87\text{Ah}/\text{L}$ ；H 廠電解液之充電電容量由 $40\text{mA}/\text{cm}^2$ 的 $32.29\text{Ah}/\text{L}$ 至 $120\text{mA}/\text{cm}^2$ 降至 $21.62\text{Ah}/\text{L}$ ，而放電電容量則由 $40\text{mA}/\text{cm}^2$ 的 $30.78\text{Ah}/\text{L}$ 至 $120\text{mA}/\text{cm}^2$ 降至 $21.03\text{Ah}/\text{L}$ 。透過電容量之比較可發現該四款電解液之電容量相近，其中於低電流下充電電容量由南

部廠及北部廠電容量相近且最高，而 H 廠及 M 廠電解液略低於國產電解液。而經電流密度提升後可發現 M 廠電解液之電容量高於其餘三款電解液，也可發現該電解液由電流 $60\text{mA}/\text{cm}^2$ 提升至 $100\text{mA}/\text{cm}^2$ 時，電容量差異甚小。

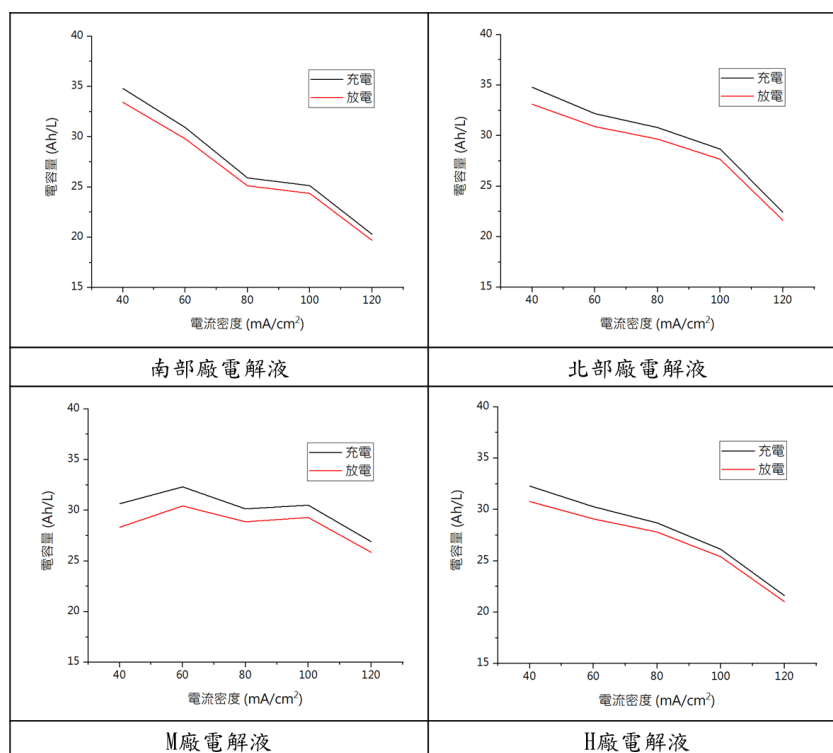


圖 8. 第 10 循環之電容量

透過測試結果，由圖 9 所示之電池效率，南部廠電解液之伏特效率由 $40\text{mA}/\text{cm}^2$ 的 93.91% 至 $120\text{mA}/\text{cm}^2$ 降至 79.22%，庫倫效率則由 $40\text{mA}/\text{cm}^2$ 的 96.04% 至 $120\text{mA}/\text{cm}^2$ 提升至 97.02%，能量效率則由 $40\text{mA}/\text{cm}^2$ 的 90.19% 至 $120\text{mA}/\text{cm}^2$ 降至 76.86%；北部廠電解液之伏特效率由 $40\text{mA}/\text{cm}^2$ 的 94.08% 至 $120\text{mA}/\text{cm}^2$ 降至 79.95%，庫倫效率則由 $40\text{mA}/\text{cm}^2$ 的 95.17% 至 $120\text{mA}/\text{cm}^2$ 提升至 96.40%，能量效率則由 $40\text{mA}/\text{cm}^2$ 的 89.53% 至 $120\text{mA}/\text{cm}^2$ 降至 77.07%；M 廠電解液之伏特效率由 $40\text{mA}/\text{cm}^2$ 的 92.64% 至

120mA/cm² 降至 75.37%，庫倫效率則由 40mA/cm² 的 92.44%至 120mA/cm² 提升至 96.14%，能量效率則由 40mA/cm² 的 85.64%至 120mA/cm² 降至 72.45%；H 廠電解液之伏特效率由 40mA/cm² 的 93.37%至 120mA/cm² 降至 79.43%，庫倫效率則由 40mA/cm² 的 95.32%至 120mA/cm² 提升至 97.27%，能量效率則由 40mA/cm² 的 89.00%至 120mA/cm² 降至 77.27%。透過這四款電解液之電池效率比較後可發現北部廠電解液於伏特效率上略高於其他三款電解液，其原因應為其電解液於電池流場之流動有更加優於他款電解液之黏滯度等物理特性，使電解液於流動時可更加穩定；而庫倫效率則南部廠電解液及 H 廠電解液優於其他兩款電解液，說明該電解液之特性更加優於與質子交換膜的特性；最終四款電解液於低電流密度時大林款電解液之能量效率較為優異，高電流密度時則北部廠電解液與 H 廠電解液優於其他兩款電解液，具有 77%之能量效率值。最後透過線性回歸取得 80%之最佳電流密度，南部廠電解液之 R 平方值為 0.9936，所求得之最佳電流密度範圍為 101.53mA/cm²；北部廠電解液之 R 平方值為 0.9861，所求得之最佳電流密度範圍為 107.8mA/cm²；M 廠電解液之 R 平方值為 0.9666，所求得之最佳電流密度範圍為 81.94mA/cm²；H 廠電解液之 R 平方值為 0.9987，所求得之最佳電流密度範圍為 104.79mA/cm²。故後續將以最佳電流密度進行電解液穩定度與運維情境穩定度測試，操作參數如表 2 所示。

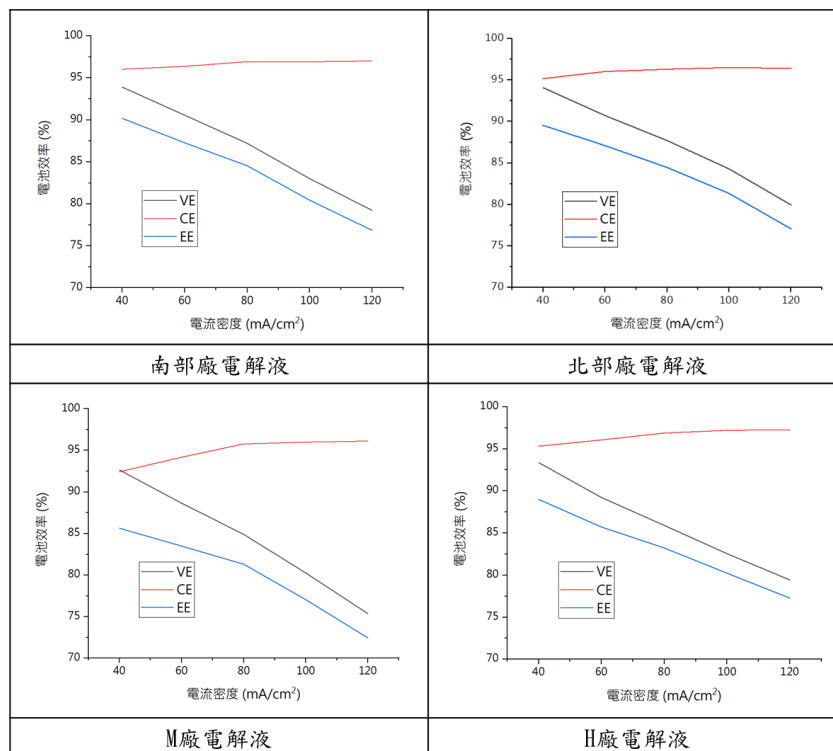


圖 9. 第 10 循環之電池效率

表 2. 實驗型單電池最佳電流密度表

電解液	南部廠	北部廠	M 廠	H 廠
電流密度 (mA/cm ²)	101.53	107.8	81.94	104.79

透過上述測試所得之各電解液於實驗型單電池之最佳電流密度結果，進行最佳電流密度之穩定度測試，其測試條件為使用該電解液之最佳電流密度進行 200 次充、放電循環測試以測試該電解液於長時間循環下之電容量穩定度，並設定另一截止條件為充電容量低於第一次循環時充電容量的 75% 為停止條件，並統整四款電解液之穩定度特性及相關電池效率以供評估。

由圖 10 所示為南部廠電解液於穩定度測試並使用電流密度 101.53mA/cm² 之電解液性能結果，由電池效率圖中可見，除第一

次循環時因電解液價數較不穩定故有些微影響，於第二循環開始時其電池效率穩定且伏特效率維持於 82%、庫倫效率維持於 97%、能量效率則維持於 80%，可見於循環測試時，電池模組並未發生材料耗損等現象。而充電起始電壓則由 1.30V 提升至 1.42V，放電起始電壓則維持於 1.36V 左右，造成該現象之原因為電池放電時並未完全將電能消耗，殘存電量使充電時起使電壓逐漸提升。電容量則由 27Ah/L 逐漸下降至 19Ah/L，透過充電容量衰退比計算中，該電解液於 66 循環後衰退比降至 71.28%並結束實驗。

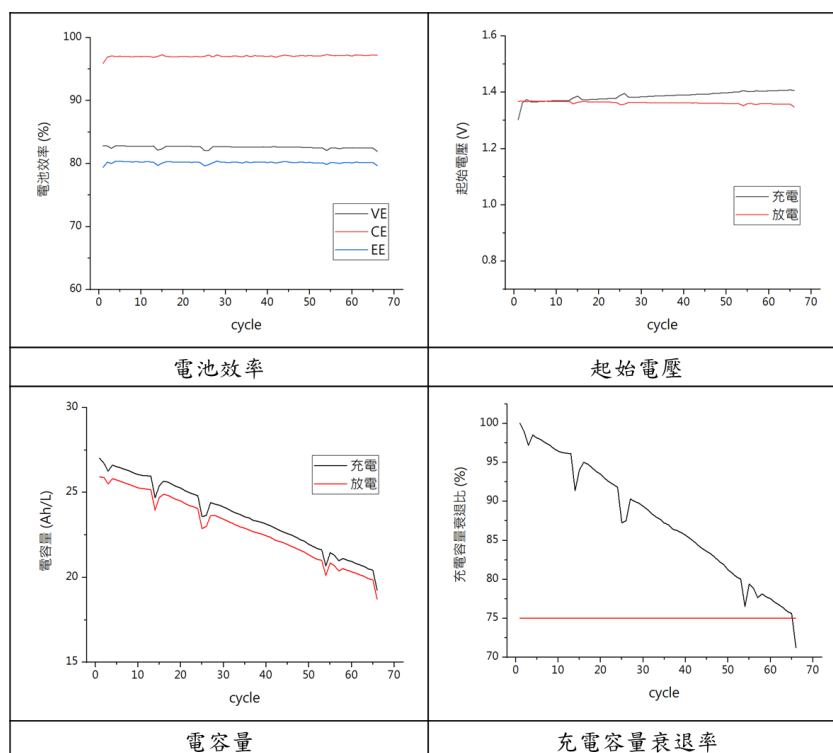


圖 10. 南部廠最佳電流密度($101.53\text{mA}/\text{cm}^2$)之穩定度測試

由圖 11 所示為北部廠電解液於穩定度測試並使用電流密度 $107.80\text{mA}/\text{cm}^2$ 之電解液性能結果，由電池效率圖中可見，伏特效率於 83% 逐漸提升至 85%、庫倫效率維持於 96%、能量效率則由

80%提升至 83%，主要因為多次循環後電解液更均勻分布於電極反應區，使電池本身內電阻值下降，而提升伏特效率所影響。而充電起始電壓則由 1.36V 提升至 1.39V，放電起始電壓則維持於 1.40V 左右，造成該現象之原因為電池放電時並未完全將電能消耗，殘存電量使充電時起使電壓逐漸提升。電容量則由 29Ah/L 逐漸下降至 22Ah/L，透過充電容量衰退比計算中，該電解液於 87 循環後衰退比降至 74.88%並結束實驗。

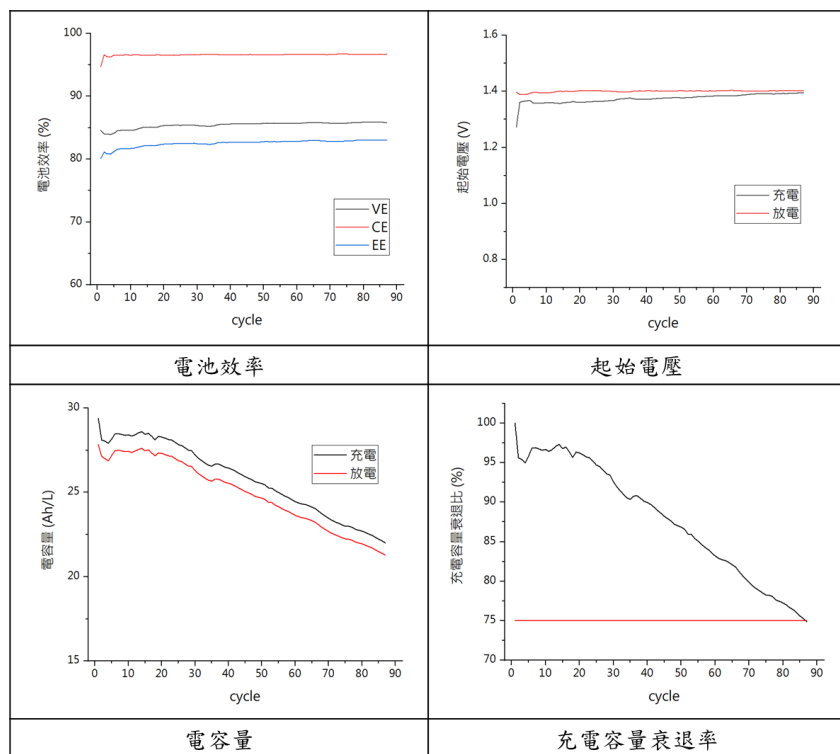


圖 11. 北部廠最佳電流密度($107.80\text{mA}/\text{cm}^2$)之穩定度測試

由圖 12 所示為 M 廠電解液於穩定度測試並使用電流密度 $81.94\text{mA}/\text{cm}^2$ 之電解液性能結果，由電池效率圖中可見，電池效率穩定且伏特效率維持於 88%、庫倫效率維持於 95%、能量效率則維持於 84%，可見於循環測試時，電池模組並未發生材料耗損等現象。而充電起始電壓則由 1.30V 提升至 1.35V，放電起始電壓則

維持於 1.42V 左右，造成該現象之原因為電池放電時並未完全將電能消耗，殘存電量使充電時起使電壓逐漸提升。電容量則由 38Ah/L 逐漸下降至 28Ah/L，因該電解液所使用之電流密度相較前述兩款電解液之電流密度低，於充、放電時電池極化阻值較低，故可進行較大電量之儲存，透過充電容量衰退比計算中，該電解液於 51 循環後衰退比降至 74.65%並結束實驗。

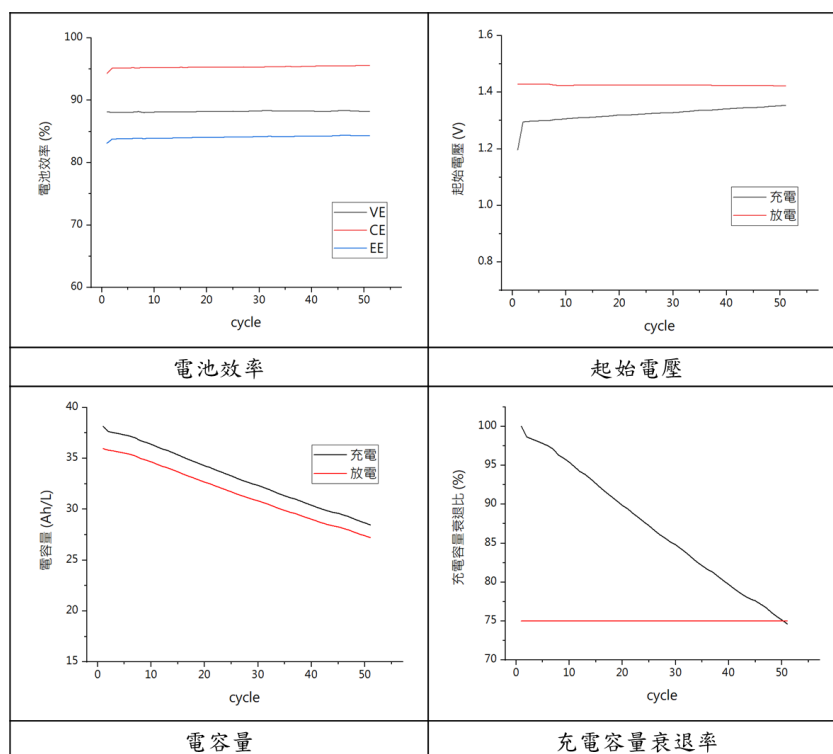


圖 12. M 廠最佳電流密度($81.94\text{mA}/\text{cm}^2$)之穩定度測試

由圖 13 所示為 H 廠電解液於穩定度測試並使用電流密度 $104.79\text{mA}/\text{cm}^2$ 之電解液性能結果，由電池效率圖中可見，電池效率穩定且伏特效率維持於 85%、庫倫效率維持於 97%、能量效率則維持於 83%，可見於循環測試時，電池模組並未發生材料耗損等現象。而充電起始電壓則由 1.35V 提升至 1.39V，放電起始電壓則維持於 1.42V 左右，造成該現象之原因為電池放電時並未完全

將電能消耗，殘存電量使充電時起使電壓逐漸提升。電容量則由 27Ah/L 逐漸下降至 20Ah/L，透過充電容量衰退比計算中，該電解液於 91 循環後衰退比降至 74.79%並結束實驗。

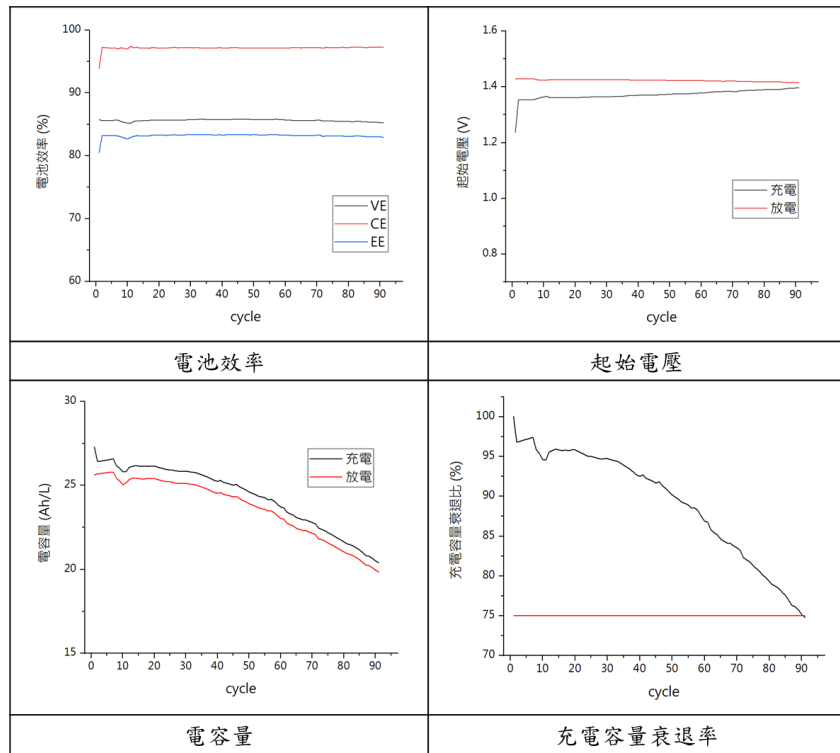


圖 13. H 廠最佳電流密度($104.79\text{mA}/\text{cm}^2$)之穩定度測試

透過上述實驗結果可見於實驗型單電池之電解液穩定度測試中，充電容量衰退比中，H 廠電解液 91 循環之衰退率最慢，其次為北部廠 87 循環及南部廠 66 循環，而 M 廠 51 循環為較低之電容量穩定度。

於穩定度測試後，則針對該四款電解液於實驗型單電池中進行運維情境穩定度測試，該測試條件為利用電解液之最佳電流密度先進行 30 循環之充、放電測試後，並將兩極電解液進行混合後再分為正、負兩極電解液，進行預充後開始穩定度測試，該環節如同上一步驟之測試條件，使用該電解液之最佳電流密度進行 200

次充、放電循環測試以測試該電解液於長時間循環下之電容量穩定度，並設定另一截止條件為充電容量低於第一次循環時充電容量的 75% 為停止條件，並統整四款電解液之運維情境穩定度特性及相關電池效率以供評估。

由圖 14 所示為南部廠電解液於穩定度測試並使用電流密度 $101.53\text{mA}/\text{cm}^2$ 之電解液性能結果，於前段 30 循環之測試中，電池效率穩定且伏特效率維持於 83%、庫倫效率維持於 97%、能量效率則維持於 81%，可見於循環測試時，電池模組並未發生材料耗損等現象。而充電起始電壓則維持於 1.36V，放電起始電壓則維持於 1.40V。電容量則保持於 17Ah/L 左右，透過充電容量衰退比計算中，該電解液於 30 循環後衰退比並未發生損失。

測試過後將兩極電解液混合後開始進行穩定度測試，透過電池效率測試可發現，混合後電解液雖大多效率值維持於伏特效率 83%、庫倫效率 98%、能量效率 81%，但其測試穩定度不佳，時常發生充電後無法放電之情況，而導致庫倫效率發生 100% 以上之情形。而充電起始電壓則維持於 1.37V，放電起始電壓則維持於 1.40V。電容量則保持於 16Ah/L 左右，透過充電容量衰退比計算中，該電解液於 200 循環後衰退比還可維持於 92% 以上，但其測試過程中常發生較高數值，雖可維持長效循環，但其特性重現性為其主要問題。

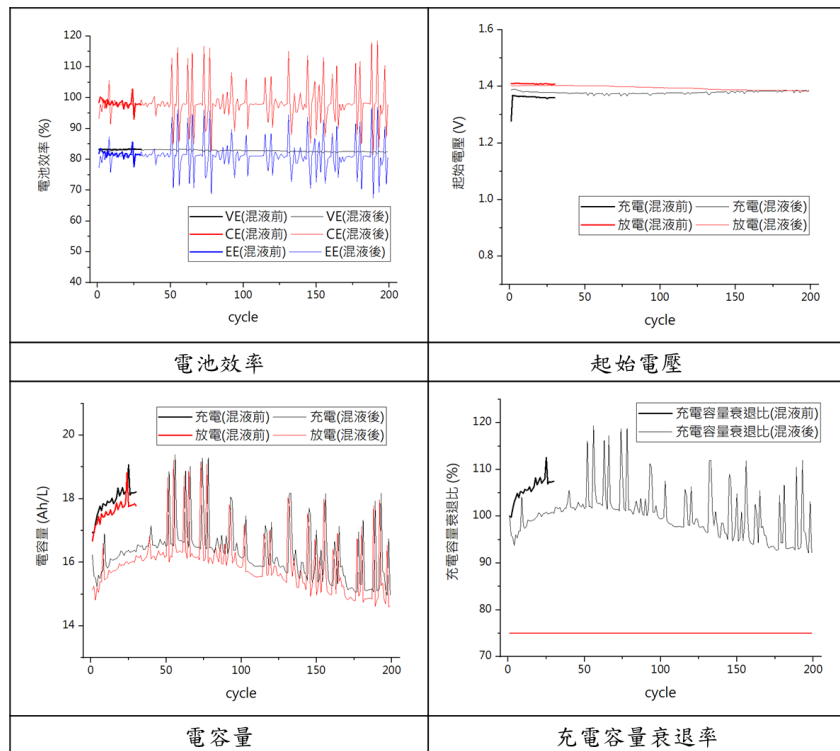


圖 14. 南部廠最佳電流密度($101.53\text{mA}/\text{cm}^2$)之運維情境穩定度測試

由圖 15 所示為北部廠電解液於穩定度測試並使用電流密度 $107.8\text{mA}/\text{cm}^2$ 之電解液性能結果，於前段 30 循環之測試中，電池效率穩定且伏特效率維持於 84%、庫倫效率維持於 97%、能量效率則維持於 82%，可見於循環測試時，電池模組並未發生材料耗損等現象。而充電起始電壓則維持於 1.36V，放電起始電壓則維持於 1.40V。電容量則維持約為 21Ah/L，透過充電容量衰退比計算中，該電解液於 30 循環中並無明顯衰退。

測試過後將兩極電解液混合後開始進行穩定度測試，透過電池效率測試可發現，混合後之電池效率值大約維持於伏特效率 83%、庫倫效率 97%、能量效率 81%，但其測試穩定度不佳，時常發生充電後無法放電之情況，而導致庫倫效率發生 100% 以上之情形。而充電起始電壓則維持於 1.40V，放電起始電壓則維持於

1.39V，於混合前數據比對產生負面影響較小，充電起始電壓提升 0.04V、放電起始電壓下降 0.01V。電容量則維持於 15-18Ah/L，，該電解液於 200 循環後衰退比還可保持約 100%，但其測試過程中常發生較高數值，雖可維持長效循環，但其特性重現性為其主要問題。

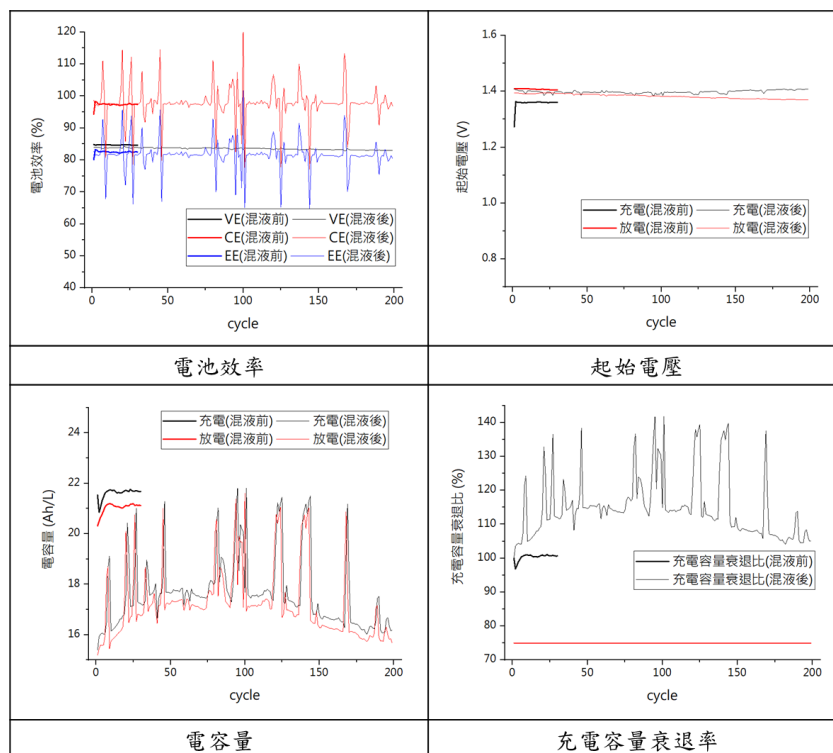


圖 15. 北部廠最佳電流密度(107.8mA/cm²)之運維情境穩定度測試

由圖 16 所示為 M 廠電解液於穩定度測試並使用電流密度 81.94mA/cm² 之電解液性能結果，於前段 30 循環之測試中，電池效率穩定且伏特效率維持於 80%、庫倫效率維持於 95%、能量效率則維持於 76%，可見於循環測試時，電池模組並未發生材料耗損等現象。而充電起始電壓則由 1.35V 提升至 1.39V，放電起始電壓則維持於 1.33V 左右，造成該現象之原因為電池放電時並未完全將電能消耗，殘存電量使充電時起使電壓逐漸提升。電容量則

由 30Ah/L 降至 24Ah/L，透過充電容量衰退比計算中，該電解液於 30 循環後衰退比為 80%。

測試過後將兩極電解液混合後開始進行穩定度測試，透過電池效率測試可發現，混合後之電池效率值伏特效率維持於 79%、庫倫效率 96%、能量效率 76%，混合前後之電池效率值相差甚微，且皆維持於穩定狀態。而充電起始電壓則維持於 1.45V，放電起始電壓則維持於 1.30V，於混合前數據比對將產生負面影響，充電起始電壓提升 0.06V、放電起始電壓下降 0.03V。電容量則由 14Ah/L 降至 11Ah/L，與混合前數據比對可發現混合後電容量降低 50%以上，透過充電容量衰退比計算中，該電解液於 64 循環後衰退比降至 74.93%並結束測試。

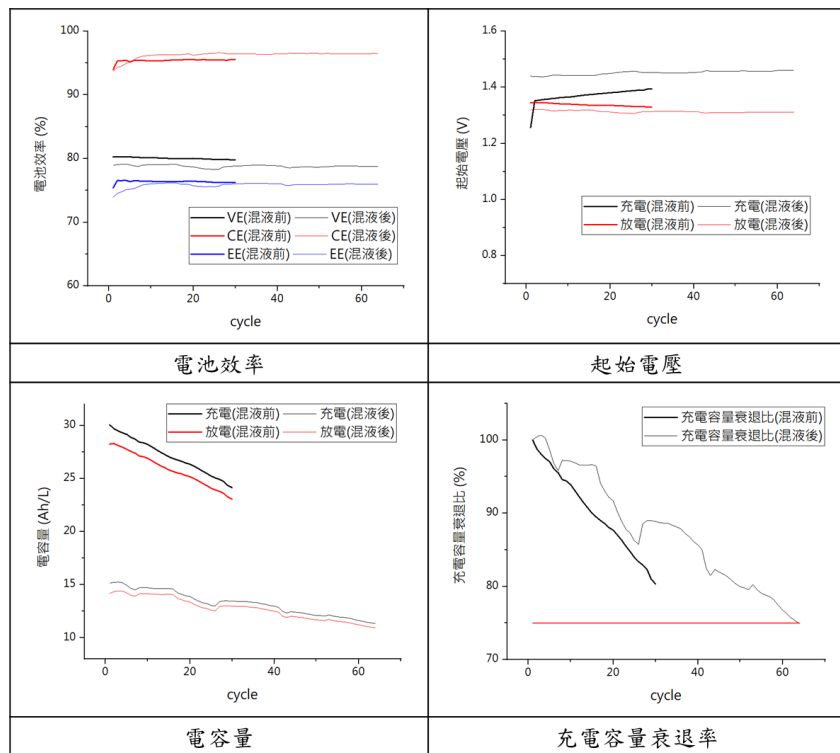


圖 16. M 廠最佳電流密度($81.94\text{mA}/\text{cm}^2$)之運維情境穩定度測試

由圖 17 所示為 H 廠電解液於穩定度測試並使用電流密度

104.79mA/cm²之電解液性能結果，於前段 30 循環之測試中，電池效率穩定且伏特效率維持於 83%、庫倫效率維持於 97%、能量效率則維持於 81%，可見於循環測試時，電池模組並未發生材料耗損等現象。而充電起始電壓則維持於 1.35V，放電起始電壓則維持於 1.40V。電容量則於 28Ah/L 降至 25Ah/L，透過充電容量衰退比計算中，該電解液於 30 循環後衰退比為 88%。

測試過後將兩極電解液混合後開始進行穩定度測試，透過電池效率測試可發現，混合後之電池效率值大約維持於伏特效率 83%、庫倫效率 97%、能量效率 81%，但其測試穩定度不佳，時常發生充電後無法放電之情況，而導致庫倫效率發生 100%以上之情形。而充電起始電壓則維持於 1.37V，放電起始電壓則維持於 1.40V，於混合前數據比對產生負面影響較小，充電起始電壓提升 0.02V、放電起始電壓無明顯下降。電容量則維持於 19-15Ah/L，該電解液於 200 循環後衰退比維持於 83%，但其測試過程中常發生較高數值，雖可維持長效循環，但其特性重現性為其主要問題。

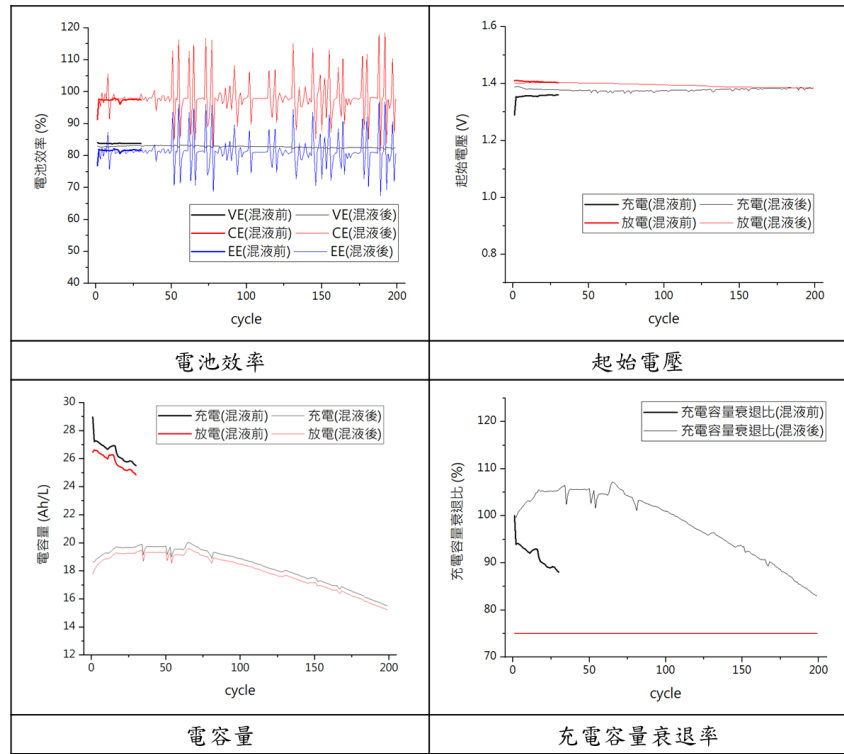


圖 17. H 廠最佳電流密度($104.79\text{mA}/\text{cm}^2$)之運維情境穩定度測試

二、 各電解液於實驗型電池堆之測試結果

透過測試結果，由圖 18 所示之起始電壓，南部廠電解液之充電起始電壓由 $40\text{mA}/\text{cm}^2$ 的 4.11V 至 $120\text{mA}/\text{cm}^2$ 提升至 4.61V ，而放電起始電壓則由 $40\text{mA}/\text{cm}^2$ 的 4.43V 至 $120\text{mA}/\text{cm}^2$ 降至 3.65V ；北部廠電解液之充電起始電壓由 $40\text{mA}/\text{cm}^2$ 的 3.93V 至 $120\text{mA}/\text{cm}^2$ 提升至 4.64V ，而放電起始電壓則由 $40\text{mA}/\text{cm}^2$ 的 4.51V 至 $120\text{mA}/\text{cm}^2$ 降至 3.68V ；M 廠電解液之充電起始電壓由 $40\text{mA}/\text{cm}^2$ 的 3.86V 至 $120\text{mA}/\text{cm}^2$ 提升至 4.22V ，而放電起始電壓則由 $40\text{mA}/\text{cm}^2$ 的 4.55V 至 $120\text{mA}/\text{cm}^2$ 降至 4.22V ；H 廠電解液之充電起始電壓由 $40\text{mA}/\text{cm}^2$ 的 3.69V 至 $120\text{mA}/\text{cm}^2$ 提升至 5.36V ，而放電起始電壓則由 $40\text{mA}/\text{cm}^2$ 的 3.89V 至 $120\text{mA}/\text{cm}^2$ 降至 1.53V 。透過起始電壓之比較可判斷，此國產電解液之起始電壓表現較佳，且數值相近；其中 H 廠電解液因於 $100\text{mA}/\text{cm}^2$ 前，充電啟動超過 4.8V 、放電啟動低於 2.1V ，故該電解液於該電池堆模組之高電流操作下不具參考性。

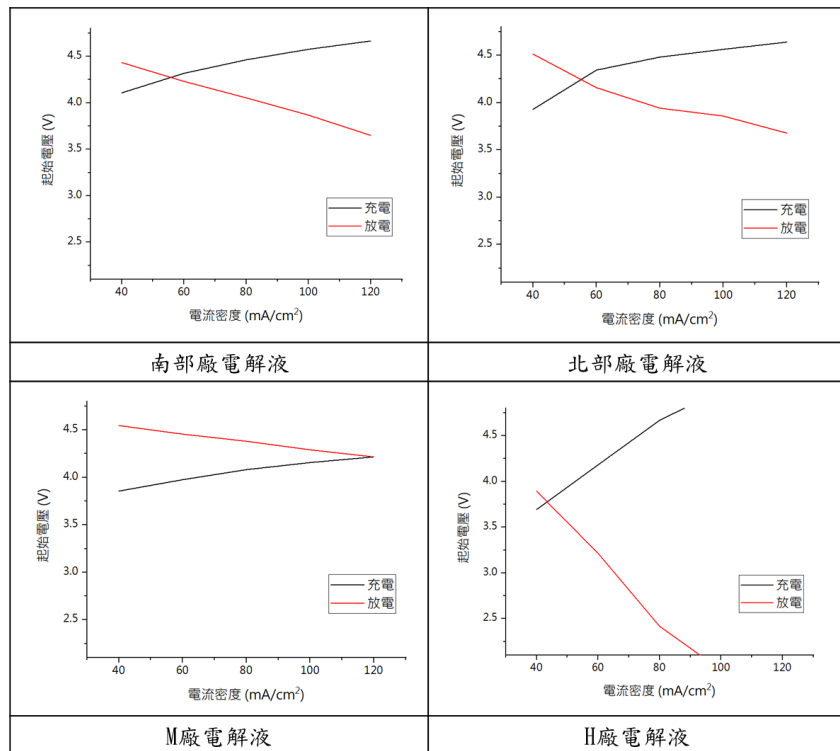


圖 18. 第 10 循環之起始電壓

透過測試結果，由圖 19 所示之電容量，南部廠電解液之充電電容量由 40mA/cm^2 的 9.17Ah/L 至 120mA/cm^2 降至 0.40Ah/L ，而放電電容量則由 40mA/cm^2 的 7.61Ah/L 至 120mA/cm^2 降至 0.38Ah/L ；北部廠電解液之充電電容量由 40mA/cm^2 的 20.64Ah/L 至 120mA/cm^2 降至 0.04Ah/L ，而放電電容量則由 40mA/cm^2 的 17.21Ah/L 至 120mA/cm^2 降至 0.03Ah/L ；M 廠電解液之充電電容量由 40mA/cm^2 的 13.04Ah/L 至 120mA/cm^2 降至 6.41Ah/L ，而放電電容量則由 40mA/cm^2 的 11.70Ah/L 至 120mA/cm^2 降至 6.18Ah/L ；H 廠電解液之充電電容量由 40mA/cm^2 的 18.36Ah/L 至 120mA/cm^2 降至 0.00Ah/L ，而放電電容量則由 40mA/cm^2 的 17.51Ah/L 至 120mA/cm^2 降至 0.00Ah/L 。透過電容量之比較可發現該四款電解液之電容量於低電流下充電電容量由 H 廠電解液電

容量最高，而其餘三款電解液數值相近。而經電流密度提升後可發現 M 廠電解液之電容量高於其餘三款電解液，而 H 廠電解液及北部廠電解液由圖中可見，該電解液於電池堆模組於 $80\text{mA}/\text{cm}^2$ 時，蓄電量已低於 $1\text{Ah}/\text{L}$ ，於過程中僅只有充放電 1 秒即過電壓，因此由圖中可見其高電流密度下近乎於 $0\text{Ah}/\text{L}$ 。

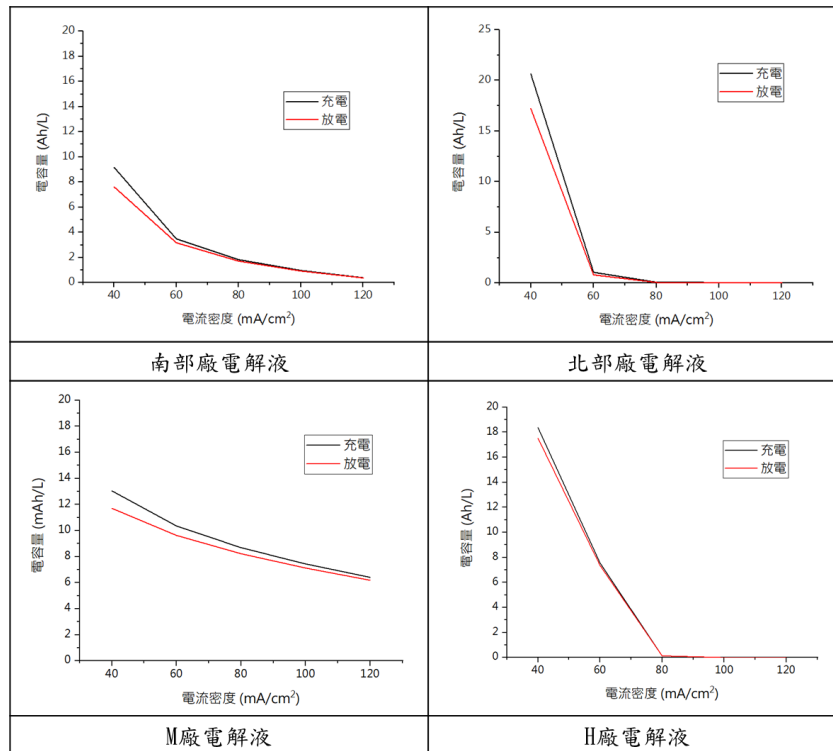


圖 19. 第 10 循環之電容量

透過測試結果，由圖 20 所示之電池效率，南部廠電解液之伏特效率由 $40\text{mA}/\text{cm}^2$ 的 93.23% 至 $120\text{mA}/\text{cm}^2$ 降至 65.16%，庫倫效率則由 $40\text{mA}/\text{cm}^2$ 的 83.07% 至 $120\text{mA}/\text{cm}^2$ 提升至 96.42%，能量效率則由 $40\text{mA}/\text{cm}^2$ 的 77.45% 至 $120\text{mA}/\text{cm}^2$ 降至 62.83%；北部廠電解液之伏特效率由 $40\text{mA}/\text{cm}^2$ 的 94.80% 至 $120\text{mA}/\text{cm}^2$ 降至 68.82%，庫倫效率則由 $40\text{mA}/\text{cm}^2$ 的 83.42% 至 $120\text{mA}/\text{cm}^2$ 提升至 83.72%，能量效率則由 $40\text{mA}/\text{cm}^2$ 的 79.08% 至 $120\text{mA}/\text{cm}^2$ 降至

57.61%；M 廠電解液之伏特效率由 $40\text{mA}/\text{cm}^2$ 的 94.70% 至 $120\text{mA}/\text{cm}^2$ 降至 67.50%，庫倫效率則由 $40\text{mA}/\text{cm}^2$ 的 89.71% 至 $120\text{mA}/\text{cm}^2$ 提升至 96.42%，能量效率則由 $40\text{mA}/\text{cm}^2$ 的 84.95% 至 $120\text{mA}/\text{cm}^2$ 降至 65.09%；H 廠電解液之伏特效率由 $40\text{mA}/\text{cm}^2$ 的 76.73% 至 $120\text{mA}/\text{cm}^2$ 降至 28.65%，庫倫效率則由 $40\text{mA}/\text{cm}^2$ 的 95.38% 至 $120\text{mA}/\text{cm}^2$ 提升至 100.00%，能量效率則由 $40\text{mA}/\text{cm}^2$ 的 73.19% 至 $120\text{mA}/\text{cm}^2$ 降至 28.65%。透過這四款電解液之電池效率比較後可發現 H 廠電解液於伏特效率上相較其他三款電解液低，其原因應為可能是因為電解液於串聯時，於電解液循環時發生沉澱物堵塞流道的現象，導致伏特效率受到影響；而庫倫效率則 M 廠電解液優於其他三款電解液，說明該電解液之特性更加優於與質子交換膜的特性；最終四款電解液於低電流密度時 M 廠電解液之能量效率較為優異，高電流密度時則南部廠電解液之性能優於其他三款電解液，於 $80\text{mA}/\text{cm}^2$ 前仍具 75% 以上之能量效率值，而北部廠電解液及 H 廠電解液因圖 18、圖 19 中可見於高電流密度下 $80\text{mA}/\text{cm}^2$ 以上於充放電操作一啟動就超過操作電壓範圍，故高電流密度下之效率值因並未實際進行充放電，其不具參考性。最後透過線性回歸取得 80% 之最佳電流密度，南部廠電解液之 R 平方值為 0.7535，所求得之最佳電流密度範圍為 $74.56\text{mA}/\text{cm}^2$ ；北部廠電解液之 R 平方值為 0.5921，所求得之最佳電流密度範圍為 $30.00\text{mA}/\text{cm}^2$ ；M 廠電解液之 R 平方值為 0.8754，所求得之最佳電流密度範圍為 $69.48\text{mA}/\text{cm}^2$ ；H 廠電解液之 R 平方值為 0.9923，所求得之最佳電流密度範圍為 $33.54\text{mA}/\text{cm}^2$ 。故後續將以最佳電流密度進行電解液穩定度與運維情境穩定度測

試，操作參數如表 3 所示。其表 3 測試結果由南部廠及 M 廠於實驗型電池堆中最佳電流密度為最高，而表 2 中則是北部廠與 H 廠於實驗型單電池中最佳電流密度為最高，造成兩者差異之主要原因係由於各電解液於實驗型單電池時，於高電流密度下皆能進行完整的測試，且充、放電容量皆可保持於 20mA/L；而於實驗型電池堆中時，北部廠及 H 廠電解液則於 80d 時無法進行充放電，若透過起始電壓檢視測試數據則可發現 H 廠於 80mA/cm² 時已發生過電壓之現象，造成此原因的影響主要是該電解液於電池電極範圍的流場不佳所影響，才會導致電池本身內阻值提升而發生過電壓情況，也可由數值中發現 H 廠電解液於增加電流密度時，其起始電壓上升迅速，可見此現象發生的情況為電池結構、流場所造成。而北部廠之發生原因則與 H 廠相反，其起始電壓與伏特效率皆與南部廠及 M 廠相當，但其於高電流密度下則發生充、放電量近乎於 0 的狀況，其發生狀況主要為高電流密度下該電解液於測試時發生快速的氧化現象，方會導致電解液無法進行充、放電之情形。

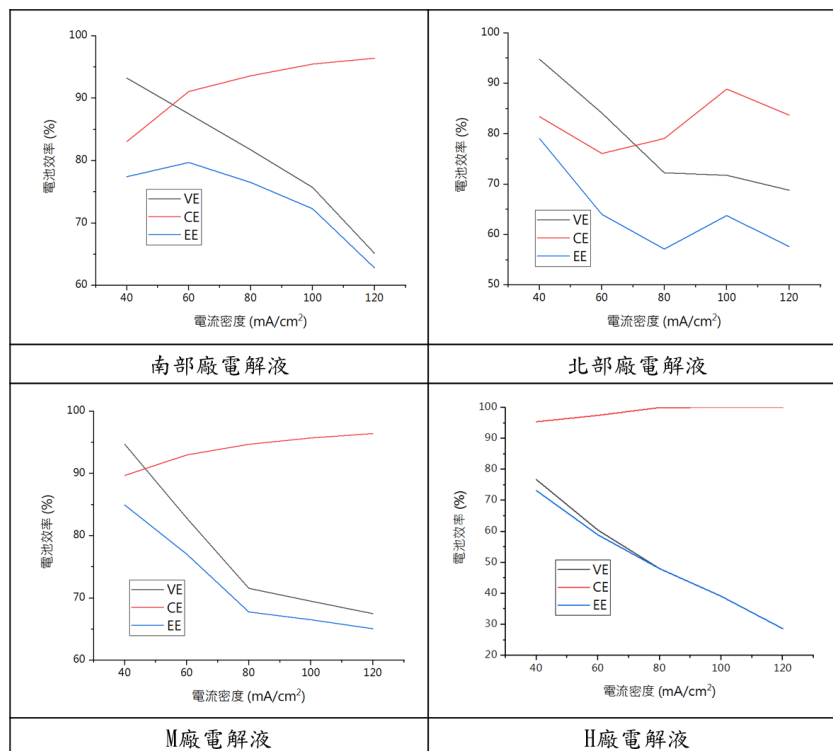


圖 20. 第 10 循環之電池效率

表 3. 實驗型電池堆最佳電流密度表

電解液	南部廠	北部廠	M 廠	H 廠
電流密度 (mA/cm ²)	74.56	30.00	69.48	33.54

透過以上結果可發現，M 廠電解液於單電池及電池堆模組中皆具有穩定之表現，而北部廠及 H 廠電解液於高電流密度下會發生過電壓之狀況，而導致無法完成測試，可能是因為電解液內部雜質或發生鈳離子沉澱等狀況亦或是電解液於循環過程中發生嚴重的滲透現象所導致，進而導致電池操作上內阻過高之影響。未來也可透過更換不同之質子交換膜來測試以上電解液於不同質子交換膜上的電性表現。

透過上述測試所得之各電解液於實驗型電池堆之最佳電流密

度結果，進行最佳電流密度之穩定度測試，其測試條件為使用該電解液之最佳電流密度進行 200 次充、放電循環測試以測試該電解液於長時間循環下之電容量穩定度，並設定另一截止條件為充電容量低於第一次循環時充電容量的 75%為停止條件，並統整四款電解液之穩定度特性及相關電池效率以供評估。

由圖 21 所示為南部廠電解液於穩定度測試並使用電流密度 $74.56\text{mA}/\text{cm}^2$ 之電解液性能結果，由電池效率圖中可見其電池效率穩定且伏特效率維持於 87%、庫倫效率維持於 90%、能量效率則維持於 80%，可見於循環測試時，電池模組並未發生材料耗損等現象。而充電起始電壓則維持於 4.33V，放電起始電壓則維持於 4.20V，可見電池模組系統運行穩定。電容量則由 $4.9\text{Ah}/\text{L}$ 逐漸下降至 $3.6\text{Ah}/\text{L}$ ，透過充電容量衰退比計算中，該電解液於 40 循環後衰退比降至 74.87%並結束實驗。

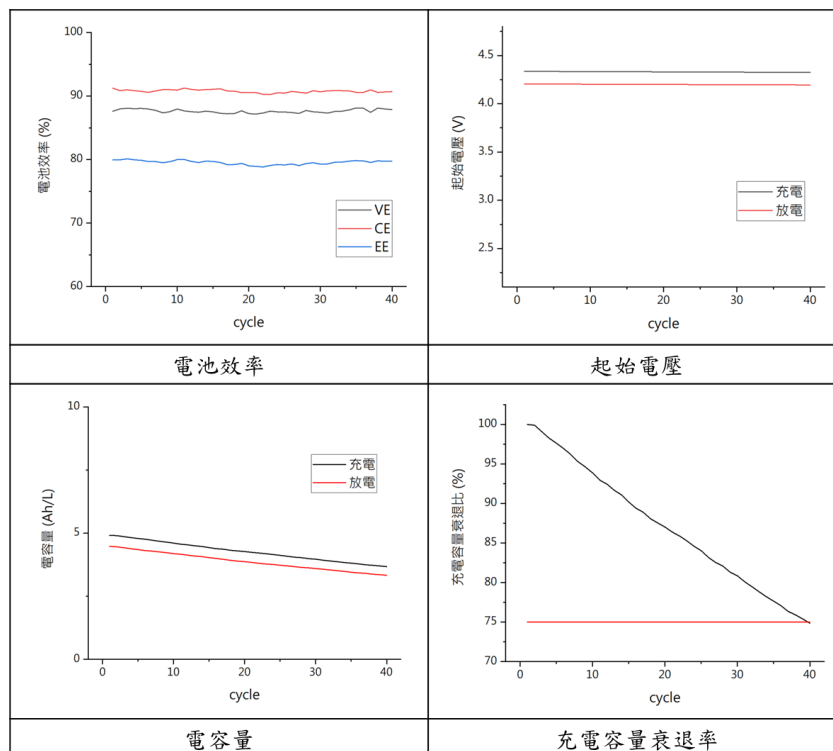


圖 21. 南部廠最佳電流密度($74.56\text{mA}/\text{cm}^2$)之穩定度測試

由圖 22 所示為北部廠電解液於穩定度測試並使用電流密度 $30.00\text{mA}/\text{cm}^2$ 之電解液性能結果，由電池效率圖中可見，伏特效率維持於 75%、庫倫效率維持於 95%、能量效率為 71%，可見於循環測試時，電池模組並未發生材料耗損等現象。而充電起始電壓則維持於 3.44V，放電起始電壓則維持於 4.60V，可見電池模組系統運行穩定。電容量則由 32Ah/L 逐漸下降至 24Ah/L，因該電解液所使用之電流密度相較低，於充、放電時電池極化阻值較低，故可進行較大電量之儲存透過充電容量衰退比計算中，該電解液於 29 循環後衰退比降至 74.30%並結束實驗。

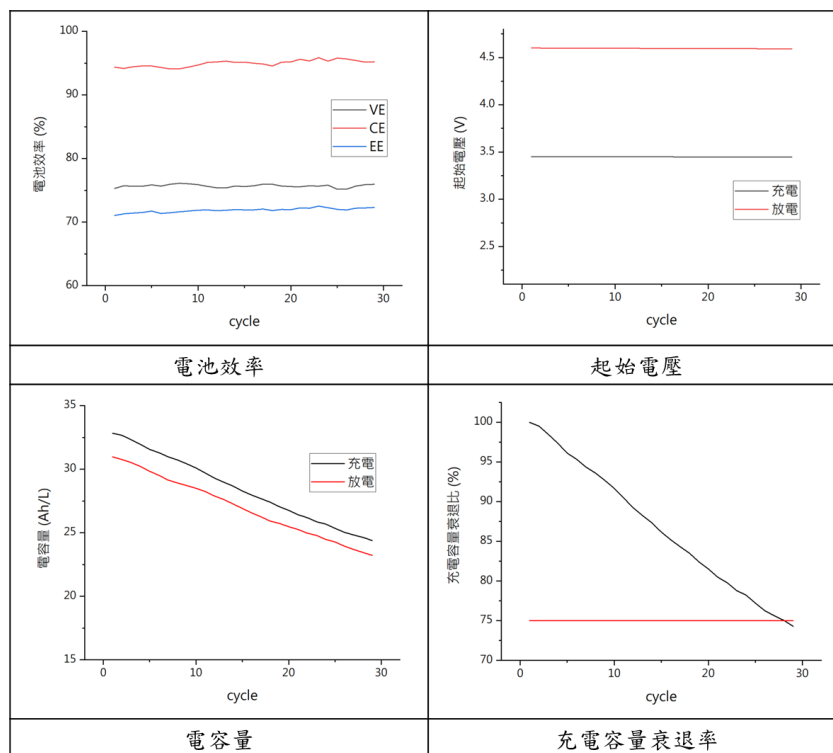


圖 22. 北部廠最佳電流密度($30.00\text{mA}/\text{cm}^2$)之穩定度測試

由圖 23 所示為 M 廠電解液於穩定度測試並使用電流密度 $69.48\text{mA}/\text{cm}^2$ 之電解液性能結果，由電池效率圖中可見，電池效率

穩定且伏特效率維持於 78%、庫倫效率維持於 93%、能量效率則維持於 72%，可見於循環測試時，電池模組並未發生材料耗損等現象。而充電起始電壓則維持於 3.99V，放電起始電壓則維持於 4.42V，可見電池模組系統運行穩定。電容量則由 10Ah/L 逐漸下降至 8Ah/L，透過充電容量衰退比計算中，該電解液於 49 循環後衰退比降至 74.93%並結束實驗。

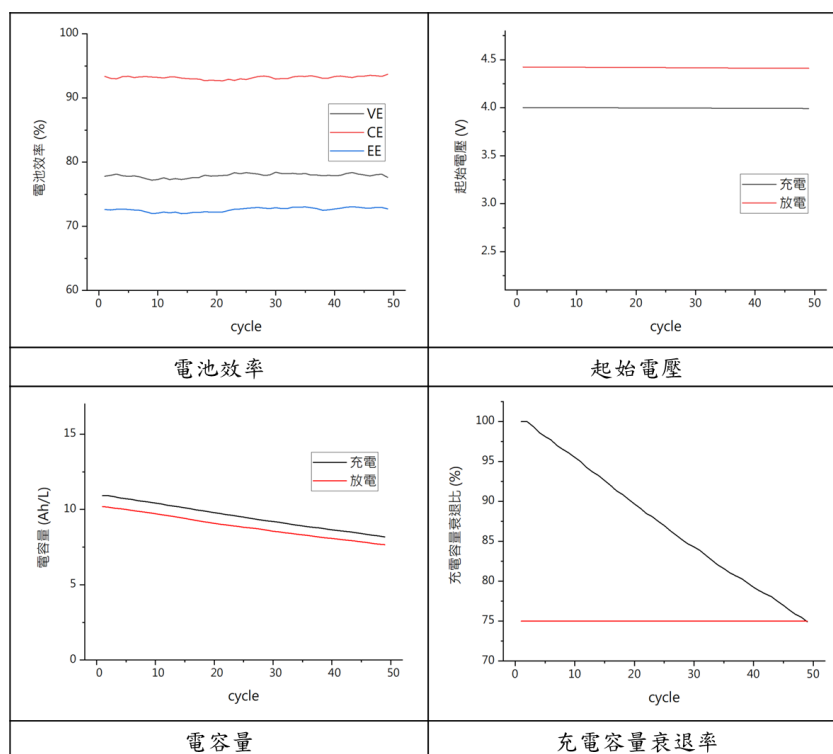


圖 23. M 廠最佳電流密度($69.48\text{mA}/\text{cm}^2$)之穩定度測試

由圖 24 所示為 H 廠電解液於穩定度測試並使用電流密度 $33.54\text{mA}/\text{cm}^2$ 之電解液性能結果，由電池效率圖中可見，伏特效率維持於 86%、庫倫效率維持於 89%、能量效率則維持於 77%，相較於前述三款電解液，該電解液於效率穩定度也較為浮動，約有 1-2%之變化量。而充電起始電壓則維持於 3.72V，放電起始電壓則維持於 4.29V，可見電池模組系統運行穩定。電容量則由 28Ah/L

逐漸下降至 21Ah/L，透過充電容量衰退比計算中，該電解液於 21 循環後衰退比降至 74.47%並結束實驗。

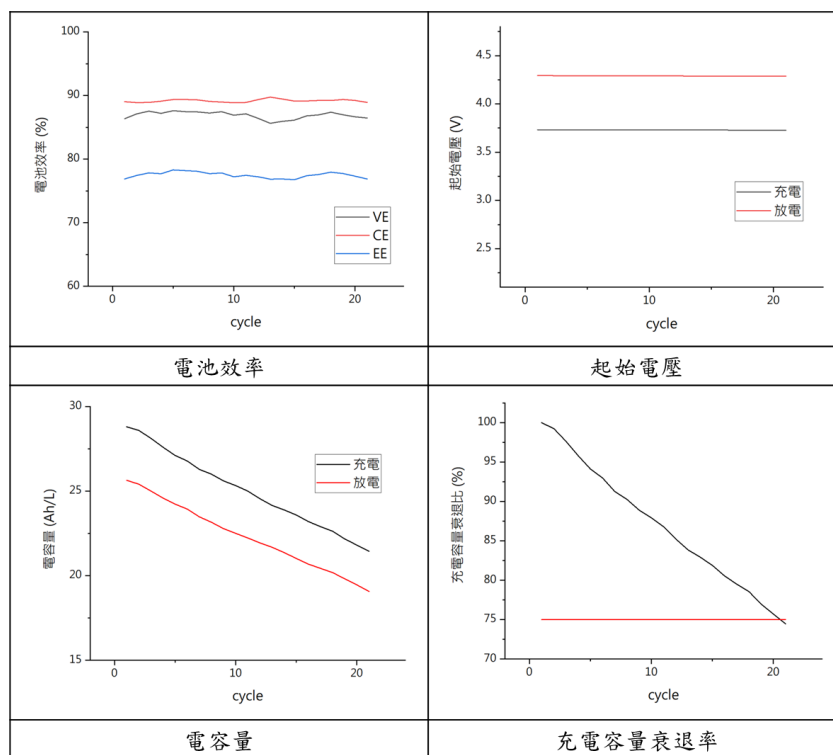


圖 24. H 廠最佳電流密度($33.54\text{mA}/\text{cm}^2$)之穩定度測試

透過上述實驗結果可見於實驗型電池堆之電解液穩定度測試中，充電容量衰退比中，M 廠電解液 49 循環之衰退率最慢，其次為南部廠 40 循環及北部廠 29 循環，而 H 廠 21 循環為較低之電容量穩定度。

於穩定度測試後，則針對該四款電解液於實驗型電池堆中進行運維情境穩定度測試，該測試條件為利用電解液之最佳電流密度先進行 30 循環之充、放電測試後，並將兩極電解液進行混合後再分為正、負兩極電解液，進行預充後開始穩定度測試，該環節如同上一步驟之測試條件，使用該電解液之最佳電流密度進行 200 次充、放電循環測試以測試該電解液於長時間循環下之電容量穩

定度，並設定另一截止條件為充電容量低於第一次循環時充電容量的 75% 為停止條件，並統整四款電解液之運維情境穩定度特性及相關電池效率以供評估。

由圖 25 所示為南部廠電解液於穩定度測試並使用電流密度 $74.56\text{mA}/\text{cm}^2$ 之電解液性能結果，於前段 30 循環之測試中，電池效率穩定且伏特效率維持於 87%、庫倫效率維持於 91%、能量效率則維持於 80%，可見於循環測試時，電池模組並未發生材料耗損等現象。而充電起始電壓則維持於 4.35V，放電起始電壓則維持於 4.19V。電容量則由 4.4Ah/L 下降至 3.5Ah/L，透過充電容量衰退比計算中，該電解液於 30 循環後衰退比下降至 80.9%。

測試過後將兩極電解液混合後開始進行穩定度測試，透過電池效率測試可發現，混合後電解液效率值維持於伏特效率 86%、庫倫效率 91%、能量效率 78%，電池效率直接保持穩定狀態。而充電起始電壓則維持於 4.38V，放電起始電壓則維持於 4.17V。電容量則於 3.7Ah/L 下降至 2.8Ah/L，透過充電容量衰退比計算中，該電解液於 38 循環後衰退比下降至 74.75% 並結束實驗。

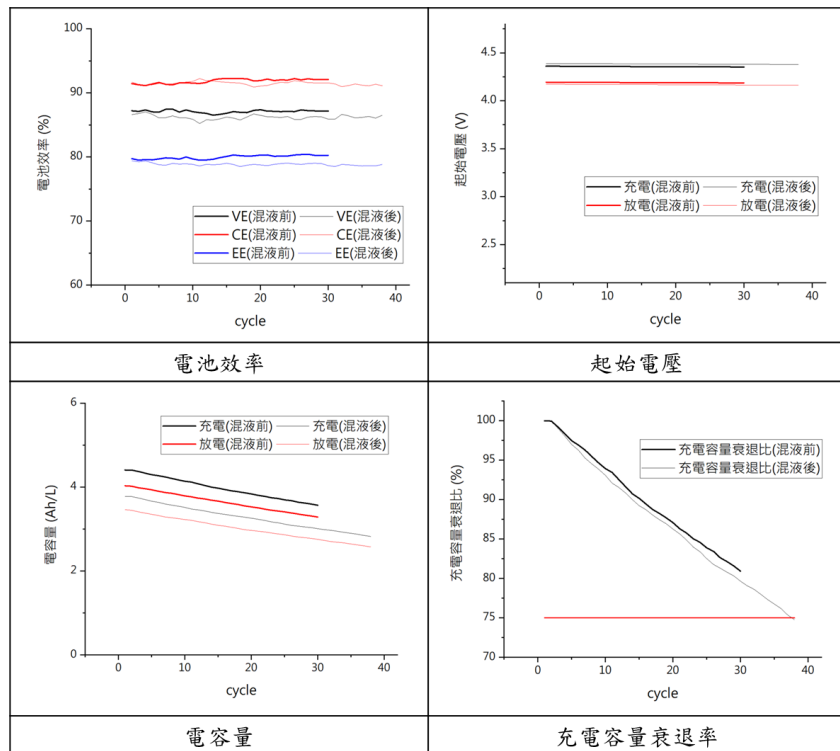


圖 25. 南部廠最佳電流密度($74.56\text{mA}/\text{cm}^2$)之運維情境穩定度測試

由圖 26 所示為北部廠電解液於穩定度測試並使用電流密度 $30.00\text{mA}/\text{cm}^2$ 之電解液性能結果，於前段 30 循環之測試中，電池效率穩定且伏特效率維持於 75%、庫倫效率維持於 97%、能量效率則維持於 72%，可見於循環測試時，電池模組並未發生材料耗損等現象。而充電起始電壓則維持於 13.47V，放電起始電壓則維持於 4.59V，可見電池模組系統運行穩定。電容量則由 30Ah/L 降至 23Ah/L，透過充電容量衰退比計算中，該電解液於 30 循環後衰退比為 75.61%。

測試過後將兩極電解液混合後開始進行穩定度測試，透過電池效率測試可發現，混合後之電池效率值伏特效率維持於 75%、庫倫效率 98%、能量效率 73%，混合前後之電池效率值相差甚微，且皆維持於穩定狀態。而充電起始電壓則維持於 3.50V，放電起始

電壓則維持於 4.58V，可見電池模組系統運行穩定。電容量則由 28.27Ah/L 降至 21.07Ah/L，與混合前數據比對可發現混合後電容量降約 2Ah/L，透過充電容量衰退比計算中，該電解液於 27 循環後衰退比降至 74.50%並結束測試。

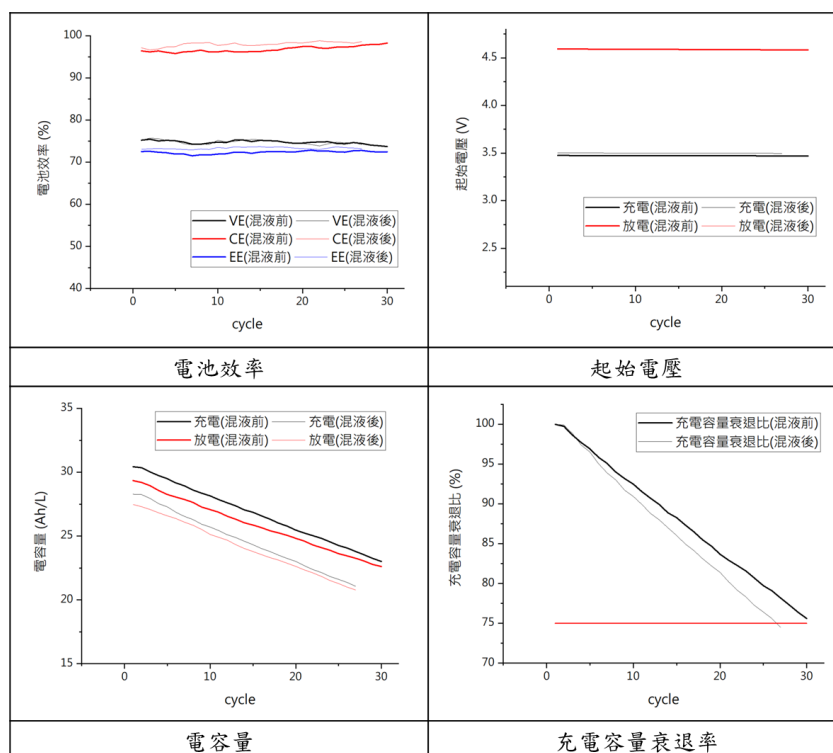


圖 26. 北部廠最佳電流密度(30.00mA/cm²)之運維情境穩定度測試

由圖 27 所示為 M 廠電解液於穩定度測試並使用電流密度 69.48mA/cm²之電解液性能結果，於前段 30 循環之測試中，電池效率穩定且伏特效率維持於 77%、庫倫效率維持於 94%、能量效率則維持於 72%，可見於循環測試時，電池模組並未發生材料耗損等現象。而充電起始電壓則維持於 4.01V，放電起始電壓則維持於 4.41V，可見電池模組系統運行穩定。電容量則由 10Ah/L 降至 8Ah/L，透過充電容量衰退比計算中，該電解液於 30 循環後衰退比為 83.78%。

測試過後將兩極電解液混合後開始進行穩定度測試，透過電池效率測試可發現，混合後之電池效率值伏特效率維持於 77%、庫倫效率 93%、能量效率 72%，混合前後之電池效率值相差甚微，且皆維持於穩定狀態。而充電起始電壓則維持於 4.02V，放電起始電壓則維持於 4.41V，可見電池模組系統運行穩定。電容量則由 10Ah/L 降至 7.6Ah/L，與混合前數據比對可發現混合後電容量與混合前之電容量相當，透過充電容量衰退比計算中，該電解液於 44 循環後衰退比降至 74.58%並結束測試。

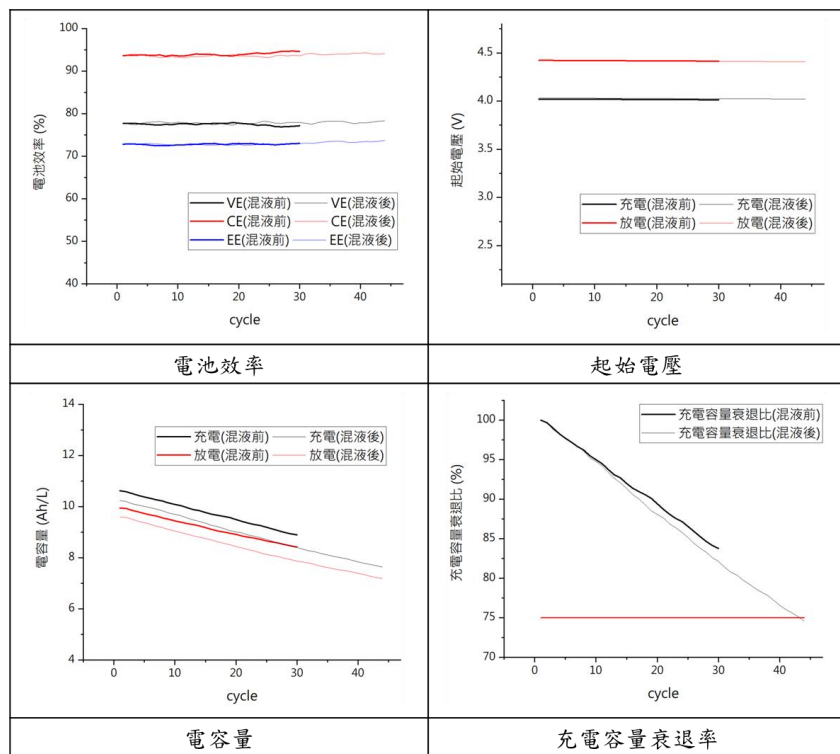


圖 27. M 廠最佳電流密度($69.48\text{mA}/\text{cm}^2$)之運維情境穩定度測試

由圖 28 所示為 M 廠電解液於穩定度測試並使用電流密度 $33.54\text{mA}/\text{cm}^2$ 之電解液性能結果，於前段 30 循環之測試中，伏特效率於 86%下降至 83%、庫倫效率於 88%提升至 90%、能量效率則維持於 77%下降至 75%，於電池效率皆發生些微變動，其主要

原因是質子交換膜活化時間及未完全將電量放完所影響。而充電起始電壓則維持於 3.69V，放電起始電壓則維持於 4.28V，可見電池模組系統運行穩定。電容量則由 28Ah/L 降至 18Ah/L，透過充電容量衰退比計算中，該電解液於 30 循環後衰退比為 64.80%。

測試過後將兩極電解液混合後開始進行穩定度測試，透過電池效率測試可發現，混合後之電池效率值伏特效率維持於 86%、庫倫效率 90%、能量效率 77%，電池特性維持於穩定狀態。而充電起始電壓則維持於 3.65V，放電起始電壓則維持於 4.29V，於混合前後起始電壓並未發生改變。電容量則由 27Ah/L 降至 20Ah/L，，透過充電容量衰退比計算中，該電解液於 14 循環後衰退比降至 73.73%並結束測試。

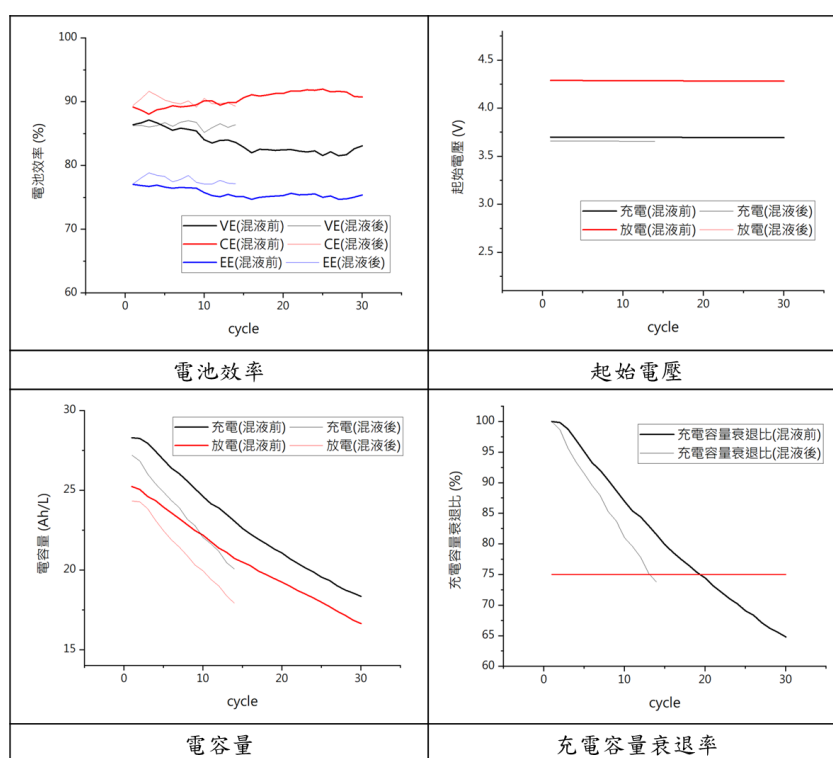


圖 28. H 廠最佳電流密度(33.54mA/cm²)之運維情境穩定度測試

透過上述實驗結果可見於實驗型電池堆之電解液運維情境穩

定度測試中，充電容量衰退比中，M 廠電解液 44 循環之衰退率最慢，其次為南部廠 38 循環及北部廠 27 循環，而 H 廠 14 循環為較低之電容量穩定度。於混液後 M 廠提前 5 循環下降至 75%、南部廠提前 2 循環下降至 75%、北部廠提前 2 循環下降至 75%、H 廠提前 7 循環下降至 75% 的充電容量衰退比，由此可見國產電解液於實驗型電池堆中具有較佳的電解液運維性，於混液後更可維持本身電容量。若透過電容量於 30 循環預實驗及穩定度實驗中比對可發現南部廠、北部廠及 M 廠之電解液於混液後電容量下降約 0.7-2.0Ah/L，但其趨勢相近並未發現運行後的老化現象；而 H 廠之電解液於混液後電容量起初與混液前電容量差異為 1Ah/L，但其隨持續測試後可發現其電容量趨勢呈漸開線發展，表示混液後之電解液其穩定度差並發生較為嚴重的電解液失效現象。而由充電容量衰退比來說明，可發現南部廠與 M 廠之電解液其混液前後差異相當小，可說明這兩款混液後電解液衰退現象較小；而北部廠及 H 廠之電解液皆發現其衰退較快，皆於 30 循環內即結束實驗。

三、 各電解液於商用型電池組之測試結果

由前述實驗中已針對實驗型單電池與實驗型電池堆進行四種電解液之特性測試及穩定度測試，並於本章節進行商用型電池組之電解液特性與穩定度測試，因本實驗將使用 kW 級商用液流電池，其內部關鍵零組件與實驗型電池不相同，故測試目的則為測試不同電解液若於目前市面上常見之液流電池中之性能，做為評估條件。

透過測試結果，由圖 29 所示之起始電壓，南部廠電解液之充電起始電壓由 $40\text{mA}/\text{cm}^2$ 的 57.47V 至 $80\text{mA}/\text{cm}^2$ 提升至 60.34V ，而放電起始電壓則由 $40\text{mA}/\text{cm}^2$ 的 49.70V 至 $80\text{mA}/\text{cm}^2$ 降至 44.49V ；北部廠電解液之充電起始電壓由 $40\text{mA}/\text{cm}^2$ 的 58.54V 至 $800\text{mA}/\text{cm}^2$ 提升至 61.56V ，而放電起始電壓則由 $40\text{mA}/\text{cm}^2$ 的 48.62V 至 $80\text{mA}/\text{cm}^2$ 降至 41.40V ；M 廠電解液之充電起始電壓由 $40\text{mA}/\text{cm}^2$ 的 59.47V 至 $80\text{mA}/\text{cm}^2$ 提升至 63.26V ，而放電起始電壓則由 $40\text{mA}/\text{cm}^2$ 的 46.92V 至 $80\text{mA}/\text{cm}^2$ 降至 40.38V ；H 廠電解液之充電起始電壓由 $40\text{mA}/\text{cm}^2$ 的 57.49V 至 $80\text{mA}/\text{cm}^2$ 提升至 61.45V ，而放電起始電壓則由 $40\text{mA}/\text{cm}^2$ 的 49.58V 至 $80\text{mA}/\text{cm}^2$ 降至 41.42V 。透過起始電壓之比較可判斷，南部廠電解液與 H 廠電解液之低電流密度時起始電壓表現較佳，且數值相近，但其中 H 廠電解液之起始電壓隨電流密度增加時，充電起始電壓上升及放電起始電壓下降之趨勢較為明顯，故可見該電解液並不適用於高電流密度；若於高電流密度下可見北部廠、M 廠、H 廠之充、放電起始電壓接近，而南部廠於起始電壓之表現較他廠電解液結表現較佳。

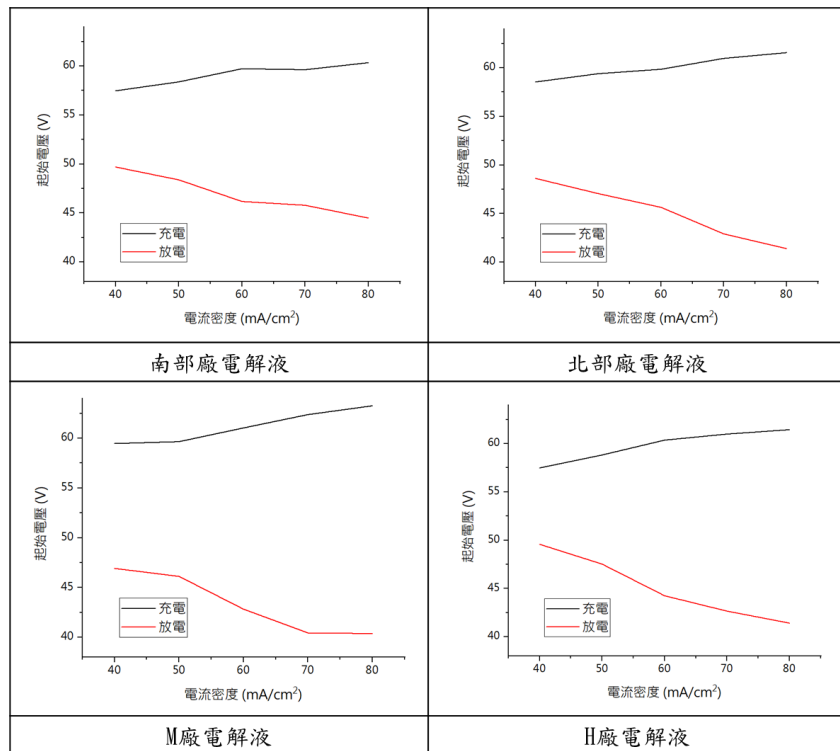


圖 29. 第 10 循環之起始電壓

透過測試結果，由圖 30 所示之電容量，南部廠電解液之充電電容量由 40mA/cm^2 的 12.34Ah/L 至 80mA/cm^2 降至 2.18Ah/L ，而放電電容量則由 40mA/cm^2 的 11.67Ah/L 至 80mA/cm^2 降至 2.13Ah/L ；北部廠電解液之充電電容量由 40mA/cm^2 的 9.87Ah/L 至 80mA/cm^2 降至 0.25Ah/L ，而放電電容量則由 40mA/cm^2 的 9.38Ah/L 至 80mA/cm^2 降至 0.33Ah/L ；M 廠電解液之充電電容量由 40mA/cm^2 的 6.55Ah/L 至 80mA/cm^2 降至 0Ah/L ，而放電電容量則由 40mA/cm^2 的 6.34Ah/L 至 80mA/cm^2 降至 0.12Ah/L ；H 廠電解液之充電電容量由 40mA/cm^2 的 6.42Ah/L 至 80mA/cm^2 降至 0.19Ah/L ，而放電電容量則由 40mA/cm^2 的 6.01Ah/L 至 80mA/cm^2 降至 0.14Ah/L 。透過電容量之比較可發現該四款電解液之電容量於低電流下充電電容量由南部廠電解液電容量最高，北部廠為第

二高，而其餘兩款商用型電解液數值相近。而經電流密度提升後可發現南部廠電解液還具有儲存電量之能力，其餘三款電解液則趨近於 0，其中北部廠電解液於 $70\text{mA}/\text{cm}^2$ 失去操作效果、商用型電解液於 $60\text{mA}/\text{cm}^2$ 則失去操作效果，以此判斷南部廠電解液具有較高的電容量操作條件。

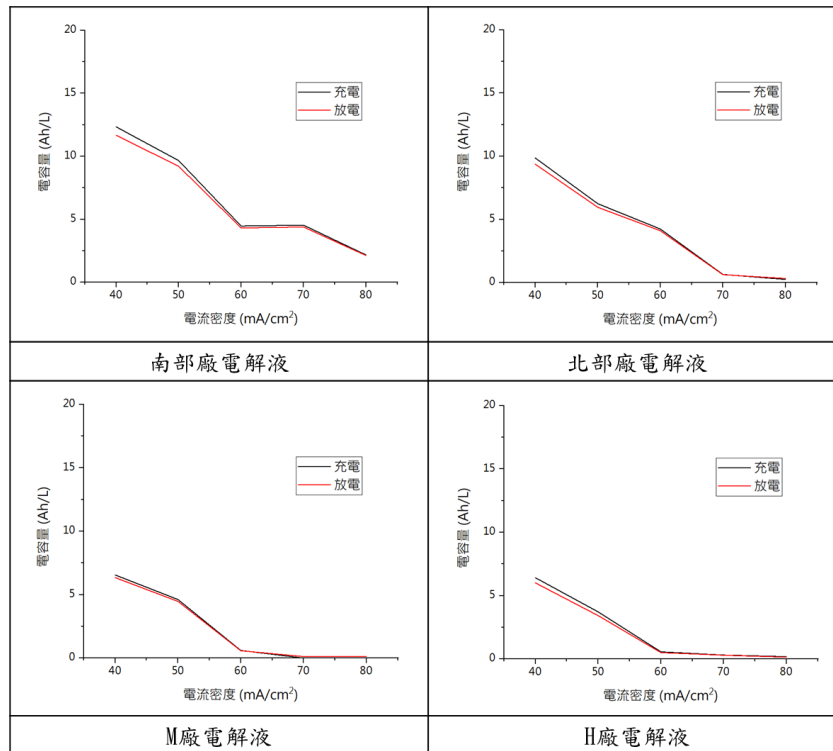


圖 30. 第 10 循環之電容量

透過測試結果，由圖 31 所示之電池效率，南部廠電解液之伏特效率由 $40\text{mA}/\text{cm}^2$ 的 76.11% 至 $80\text{mA}/\text{cm}^2$ 降至 67.82%，庫倫效率則由 $40\text{mA}/\text{cm}^2$ 的 94.61% 至 $80\text{mA}/\text{cm}^2$ 提升至 97.86%，能量效率則由 $40\text{mA}/\text{cm}^2$ 的 72.00% 至 $80\text{mA}/\text{cm}^2$ 降至 66.37%；北部廠電解液之伏特效率由 $40\text{mA}/\text{cm}^2$ 的 74.85% 至 $80\text{mA}/\text{cm}^2$ 降至 65.75%，庫倫效率則由 $40\text{mA}/\text{cm}^2$ 的 95.04% 至 $70\text{mA}/\text{cm}^2$ 提升至 97.69%，能量效率則由 $40\text{mA}/\text{cm}^2$ 的 71.14% 至 $70\text{mA}/\text{cm}^2$ 降至

65.81%，該電解液於 $80\text{mA}/\text{cm}^2$ 已無法進行充放電測試；M 廠電解液之伏特效率由 $40\text{mA}/\text{cm}^2$ 的 71.84% 至 $80\text{mA}/\text{cm}^2$ 降至 69.17%，庫倫效率則由 $40\text{mA}/\text{cm}^2$ 的 96.82% 至 $60\text{mA}/\text{cm}^2$ 降低至 96.08%，能量效率則由 $40\text{mA}/\text{cm}^2$ 的 69.55% 至 $60\text{mA}/\text{cm}^2$ 降至 64.64%，該電解液於 $70\text{mA}/\text{cm}^2$ 已無法進行充放電測試；H 廠電解液之伏特效率由 $40\text{mA}/\text{cm}^2$ 的 76.41% 至 $80\text{mA}/\text{cm}^2$ 降至 65.98%，庫倫效率則由 $40\text{mA}/\text{cm}^2$ 的 93.80% 至 $60\text{mA}/\text{cm}^2$ 降低至 89.12%，能量效率則由 $40\text{mA}/\text{cm}^2$ 的 71.68% 至 $80\text{mA}/\text{cm}^2$ 降至 61.12%。透過這四款電解液之電池效率比較後可發現 M 廠電解液於伏特效率上相較其他三款電解液低，其原因為該電解液於該電池組中內阻值較低所影響；而庫倫效率為 M 廠電解液優於其他三款電解液，說明該電解液之特性更加優於與質子交換膜的特性，但其於 $60\text{mA}/\text{cm}^2$ 後則無法進行充、放電操作，對於高電流之耐受性需進行調整；最終四款電解液於低電流密度時南部廠電解液之能量效率較為優異，高電流密度時也為南部廠電解液之性能優於其他三款電解液，於 $50\text{mA}/\text{cm}^2$ 前仍具 70% 以上之能量效率值，而北部廠電解液及 H 廠電解液因圖 29、圖 30 中可見於電流密度下 $60\text{-}70\text{mA}/\text{cm}^2$ 以上於充放電操作一啟動就超過操作電壓範圍，故高電流密度下之效率值因並未實際進行充放電，其不具參考性。最後透過線性回歸取得 70% 之最佳電流密度，南部廠電解液之 R 平方值為 0.9332，所求得之最佳電流密度範圍為 $51.87\text{mA}/\text{cm}^2$ ；北部廠電解液之 R 平方值為 0.9836，所求得之最佳電流密度範圍為 $46.24\text{mA}/\text{cm}^2$ ；M 廠電解液之 R 平方值為 0.9756，所求得之最佳電流密度範圍為 $38.48\text{mA}/\text{cm}^2$ ；H 廠電解液之 R 平方值為

0.7916，所求得之最佳電流密度範圍為 $44.94\text{mA}/\text{cm}^2$ 。故後續將以最佳電流密度進行電解液穩定度與運維情境穩定度測試，操作參數如表 4 所示。其表 4 測試結果由南部廠於商用型電池組中最佳電流密度為最高，雖該電池組與前兩項實驗中所使用之關鍵材料不盡相同，而於測試結果中可以發現南部廠電解液於表現上皆不顯過差，能力表現上相較於其他電解液平均且穩定，後續也可針對該電解液進行其他相關測試與改質實驗。

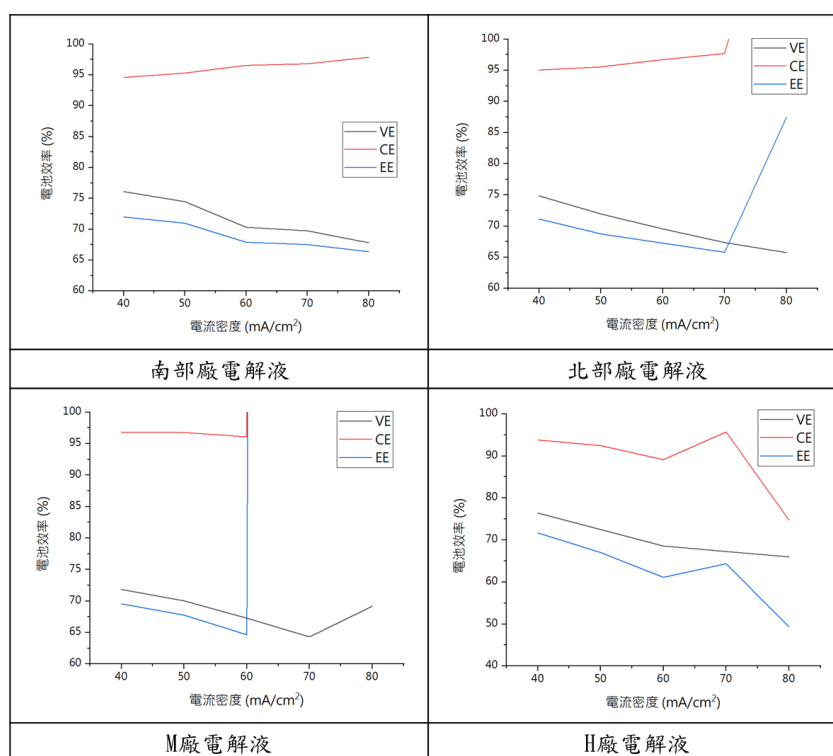


圖 31. 第 10 循環之電池效率

表 4. 商用型電池組最佳電流密度表

電解液	南部廠	北部廠	M 廠	H 廠
電流密度 (mA/cm ²)	51.87	46.24	38.48	44.94

透過上述測試所得之各電解液於實驗型電池堆之最佳電流密

度結果，進行最佳電流密度之穩定度測試，其測試條件為使用該電解液之最佳電流密度進行 200 次充、放電循環測試以測試該電解液於長時間循環下之電容量穩定度，並設定另一截止條件為充電容量低於第一次循環時充電容量的 75%為停止條件，並統整四款電解液之穩定度特性及相關電池效率以供評估。

由圖 32 所示為南部廠電解液於穩定度測試並使用電流密度 $51.87\text{mA}/\text{cm}^2$ 之電解液性能結果，由電池效率圖中可見其電池效率穩定且伏特效率維持於 72%、庫倫效率維持於 95%、能量效率則維持於 69%，可見於循環測試時，電池模組並未發生材料耗損等現象。而充電起始電壓則維持於 58V，放電起始電壓則維持於 49V，可見電池模組系統運行穩定。電容量則由 $6.73\text{Ah}/\text{L}$ 逐漸下降至 $5.03\text{Ah}/\text{L}$ ，透過充電容量衰退比計算中，該電解液於 32 循環後衰退比降至 74.73%並結束實驗。

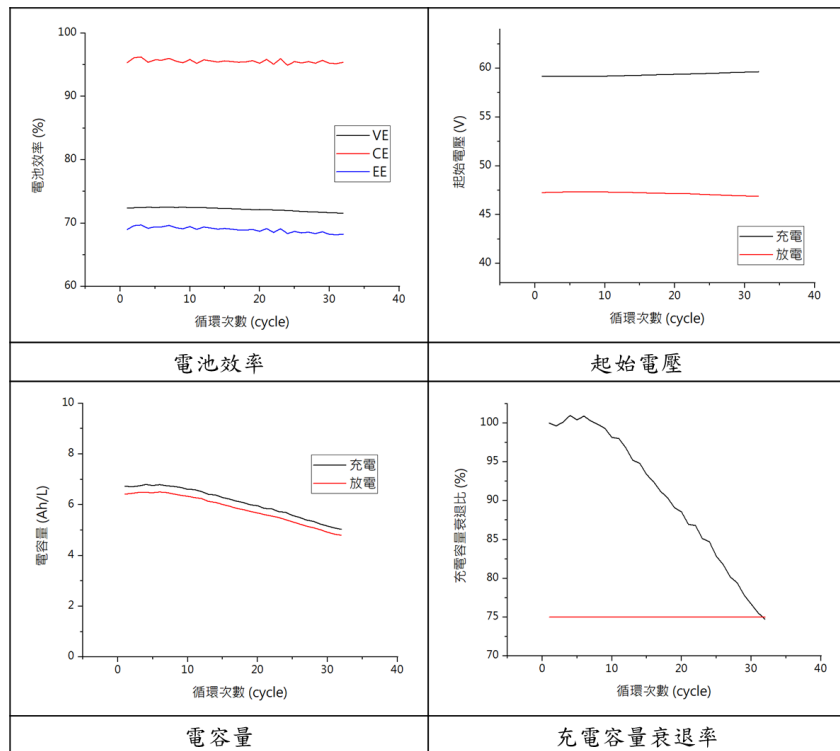


圖 32. 南部廠最佳電流密度($51.87\text{mA}/\text{cm}^2$)之穩定度測試

由圖 33 所示為北部廠電解液於穩定度測試並使用電流密度 $46.24\text{mA}/\text{cm}^2$ 之電解液性能結果，由電池效率圖中可見其電池效率穩定且伏特效率維持於 72%、庫倫效率維持於 95%、能量效率則維持於 69%，可見於循環測試時，電池模組並未發生材料耗損等現象。而充電起始電壓則維持於 59V，放電起始電壓則維持於 47V，可見電池模組系統運行穩定。電容量則由 $6.74\text{Ah}/\text{L}$ 逐漸下降至 $5.03\text{Ah}/\text{L}$ ，透過充電容量衰退比計算中，該電解液於 30 循環後衰退比降至 74.64%並結束實驗。

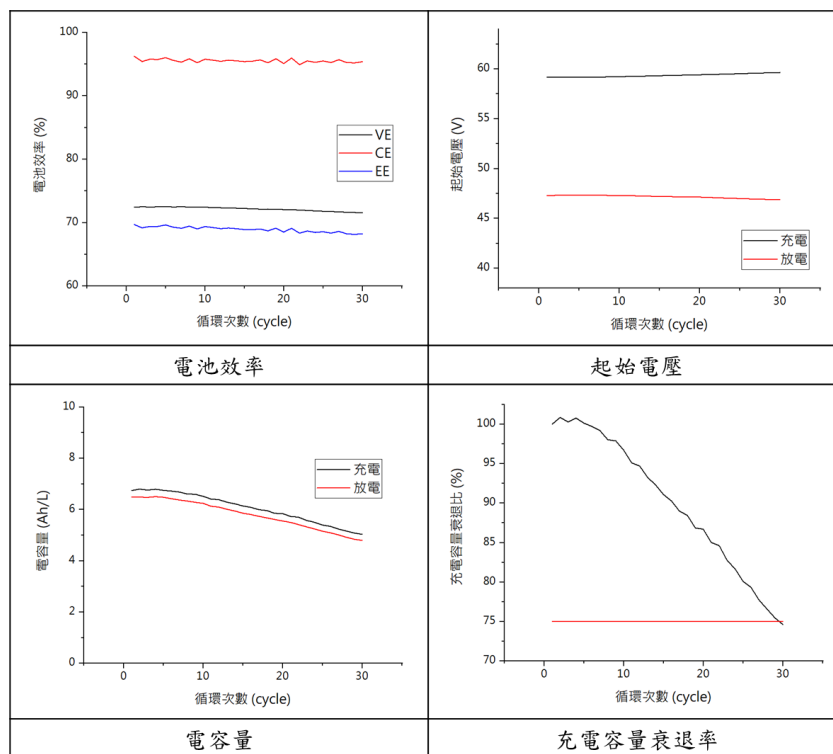


圖 33. 北部廠最佳電流密度($46.24\text{mA}/\text{cm}^2$)之穩定度測試

由圖 34 所示為 M 廠電解液於穩定度測試並使用電流密度 $38.48\text{mA}/\text{cm}^2$ 之電解液性能結果，由電池效率圖中可見其電池效率

穩定且伏特效率維持於 71%、庫倫效率維持於 95%、能量效率則維持於 68%，可見於循環測試時，電池模組並未發生材料耗損等現象。而充電起始電壓則維持於 59V，放電起始電壓則維持於 46V，可見電池模組系統運行穩定。電容量則由 6.57Ah/L 逐漸下降至 4.90Ah/L，透過充電容量衰退比計算中，該電解液於 39 循環後衰退比降至 74.41%並結束實驗。

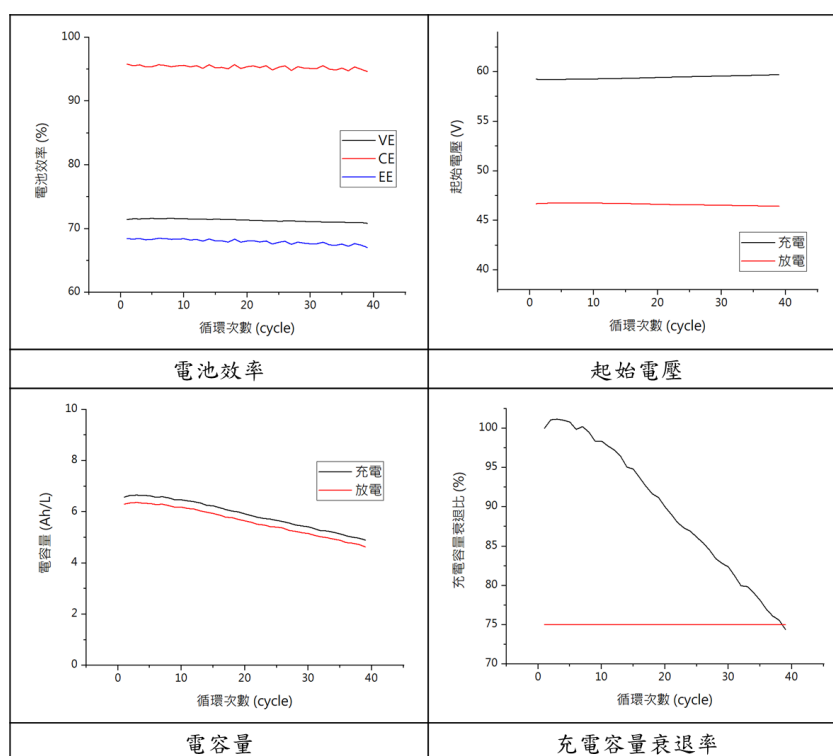


圖 34. M 廠最佳電流密度($38.48\text{mA}/\text{cm}^2$)之穩定度測試

由圖 35 所示為 H 廠電解液於穩定度測試並使用電流密度 $44.94\text{mA}/\text{cm}^2$ 之電解液性能結果，由電池效率圖中可見其電池效率起伏點較多而伏特效率維持於 72%、庫倫效率於 93-96%起伏、能量效率於 67-69%起伏，可見於循環測試時，電池模組較不穩定。而充電起始電壓則維持於 57V，放電起始電壓則於 48V 提升至

49V，可見於循環測試時，電池模組較不穩定。電容量則為 3.38Ah/L 起伏並呈逐漸下降趨勢逐漸下降至 2.33Ah/L，透過充電容量衰退比計算中，該電解液於 18 循環後衰退比降至 68.72%並結束實驗。

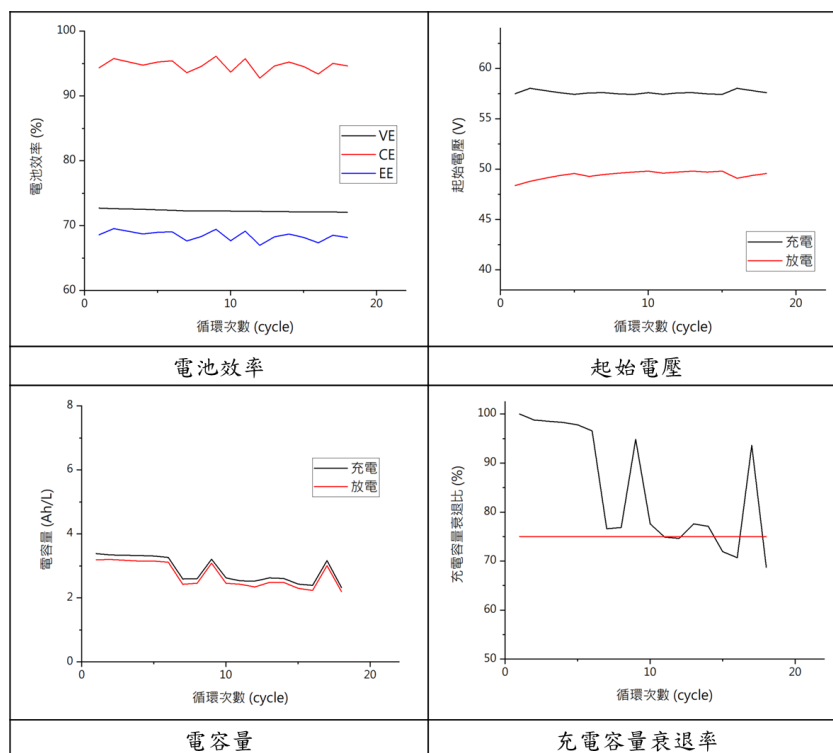


圖 35. H 廠最佳電流密度($44.94\text{mA}/\text{cm}^2$)之穩定度測試

透過上述實驗可見，南部廠、北部廠、M 廠於最佳電流密度下測試時，其數據呈現趨勢較為相同，電容量皆由 6Ah/L 開始下降，而 H 廠之電容量僅有三者之 50%且儲存電量較低，而三款電解液測試皆約於 30 循環時可保留其儲電容量於 75%，而 H 廠電解液則起伏較大，其問題點可能為電解液快速氧化後不具充放電能力，也可能是因為該電解液於電池模組中之反應不完全所造成之原因。

透過 3 種電池模組進行 4 款電解液測試後，由最佳電流密度排序可見，實驗型單電池：北部廠 $107\text{mA}/\text{cm}^2$ 、H 廠 $104\text{mA}/\text{cm}^2$ 、

南部廠 101 mA/cm²、M 廠 81mA/cm²；實驗型電池堆：南部廠 74 mA/cm²、M 廠 69 mA/cm²、H 廠 33 mA/cm²、北部廠 30 mA/cm²；商用型電池組：南部廠 51 mA/cm²、北部廠 46 mA/cm²、H 廠 44 mA/cm²、M 廠 38 mA/cm²。由數據可見北部廠電解液於實驗型單電池時為最高電流密度，但隨串聯數增加其電流密度下降幅度高，表明該電解液對於歧路電流之損耗較大且阻值較高，而已商用型電池組進行測試時，電流密度略高於實驗型電池堆之最佳電流密度，可見該電解液較適用於商用型電池組之關鍵材料。而南部廠於三種電池模組中皆保持較高的電流密度，表示該電解液適用於實驗型與商用型所使用之材料。H 廠及 M 廠由實驗型單電池至電池堆時，M 廠下降幅度較低、H 廠下降幅度較大，表示 H 廠較不適用於串聯模組，而應用至商用型電池組時，皆下降至較低值，可見於商用型材料 M、H 廠之適用性較低。

伍、 查核點確認

表 2. 本計畫預期完成效益與主要績效指標

執行時間	量化指標內容
第 2 季 (4/1-6/30)	1. 完成測試樣品(鈎電解液)準備； 2. 完成實驗型單電池電解液特性測試，包含電流密度 40、60、80、100、120mA/cm ² 之 10 循環充放電測試； 3. 完成實驗型電池堆電解液特性測試，包含電流密度 40、60、80、100、120mA/cm ² 之 10 循環充放電測試。
第 3 季 (7/1-9/30)	1. 完成實驗型單電池最佳電流密度選擇，並完成電解液穩定度與運維情境穩定度測試； 2. 完成實驗型電池堆最佳電流密度選擇，並完成電解液穩定度與運維情境穩定度測試。
第 4 季 (10/1-10/31)	1. 完成商用型電池組電解液特性測試； 2. 完成商用型電池組電解液穩定度測試； 3. 完成商用與國產鈎電解液特性比對報告撰寫。
備註	期初(6/30)：1. 完成執行進度達 30%研究報告；2. 完成 4 款電解液於實驗型單電池特性測試，並得到該電解液最佳電流密度；3. 完成 4 款電解液於實驗型電池堆特性測試，並得到該電解液最佳電流密度。 期中(8/31)：1. 完成 4 款電解液於實驗型單電池穩定度測試，並取得其衰退趨勢圖；2. 完成 4 款電解液於實驗型單電池運維情境穩定度測試，並取得其衰退趨

	勢圖；3. 完成 4 款電解液於實驗型電池堆穩定度測試，並取得其衰退趨勢圖；4. 完成 4 款電解液於實驗型電池堆運維情境穩定度測試，並取得其衰退趨勢圖；5. 完成期中報告撰寫。 期末(10/31)：1. 完成 4 款電解液於商用型電池組特性測試，並得到該電解液最佳電流密度；2. 完成 4 款電解液於商用型電池組穩定度測試，並取得其衰退趨勢圖穩定度測試；3. 完成結案報告撰寫。
--	---

陸、 参考文献

- [1] Li, L., Kim, S., Wang, W., Vijayakumar, M., Nie, Z., Chen, B., Zhang, J., Xia, G., Hu, J., Graff, G., Liu, J., and Yang, Z. (2011). A Stable Vanadium Redox-Flow Battery with High Energy Density for Large-Scale Energy Storage. *Adv. Energy Mater.*, 1, 394-400.
- [2] Zhao, J. (2013). Investigation of Capacity Decay Due to Ion Diffusion in Vanadium Redox Flow Batteries. *IEEE PES Asia-Pacific Power and Energy Engineering Conference*.
- [3] Chang, F., Hu, C., Liu, X., Liu, L., Zhang, J. (2012). Coulter Dispersant as Positive Electrolyte Additive for the Vanadium Redox Flow Battery. *Electrochim. Acta*, 60, 334-338.
- [4] Wu, X.W., Huang, K.L. (2010). Characteristics of CTAB as Electrolyte Additive for Vanadium Redox Flow Battery. *Inorg. Mater.*, 25, 641-646.
- [5] Zhang, J., Li, L., Nie, Z., Chen, B., Vijayakumar, M., Kim, S., Wang, W., Schwenzer, B., Liu, J., Yang, Z. (2011). Effects of Additives on the Stability of Electrolytes for All-Vanadium Redox Flow Batteries. *J. Appl. Electro. Chem.*, 41, 1215-1221.
- [6] Wang, G., Chen, J., Wang, X., Tian, J., Kang, H., Zhu, X., Zhang, Y., Liu, X., Wang, R. (2013). Influence of Several Additives on Stability and Electrochemical Behavior of V(V) Electrolyte for Vanadium Redox Flow Battery. *J. ElectroanalChem.*, 709, 31-38.
- [7] Yang, B., Murali, A., Nirmalchandar, A., Jayathilake, B., Surya Prakash, G. K., Narayanan, S. R. (2020). A Durable,

Inexpensive and Scalable Redox Flow Battery Based on Iron Sulfate and Anthraquinone Disulfonic Acid. *Electrochem. Soc. Interface*, 167, 060520.

- [8] Chen, Y.S., Ho, S.Y., Chou, H.W., Wei, H.J. (2018). Modeling the effect of shunt current on the charge transfer efficiency of an all-vanadium redox flow battery. *J. Power Sources*, 390, 168-175.