

淺談電能儲存與液流電池(flow batteries)的最新發展

蔡蘊明於臺大化學系(2014/03/03)

現代的社會高度倚賴能量，其中最大宗的能源來自於天然氣、石油、以及煤這些自然資源。大自然透過上千萬或億年孕育出這些資源，而人類卻在工業革命之後的這短短數百年，就已經將之消耗到產生資源耗竭的危機，這些資源的耗費隨伴產生的污染也同時增加了環境沈重的負荷。替代的核能，看似消耗的自然資源不多，但所產生的輻射污染物亦是燙手山芋，潛在的核安問題更是爭論的焦點。太陽能以人類的歷史時軸來看，可稱永續，但如何有效的進行能量轉換，仍須很多的研究。與水利和風力發電一般，這幾種型態的能源，堪稱靠天吃飯，另具有地域性和電力的不穩定性，對環境的影響也並非沒有爭議。

去年十月二十八號出刊的時代雜誌刊登了一篇文章，提到一個有趣的故事，在 1980 年史丹福大學著名的生物與環境學家保羅·爾利(Paul R. Ehrlich)與保守派經濟學者朱立安·賽門(Julian Simon)打了一個賭，爾利認為十年之後，五種常見的金屬之價格將會攀升，而賽門則認為會下跌。前者的理論是天然資源會趨於匱乏而終將導致災難，因此價格必定上揚，實際上他最著名的就是在 1968 年寫過『人口炸彈』一書，不難看出他的焦慮；賽門則認為人類充滿了創造力，因此將使基本的資源更易取得而變得便宜。他們的賭注是一把當時價值一千美元的五種金屬組合，賭輸的人要支付十年後的價差。1990 年證實爾利輸了，需付出 576.07 美元。

有學者指出，其中原因不是那麼單純，例如石油與天然氣的價格下跌，並非全然來自於探勘和開採技術的進步，實際上由於許多機具的效能提昇，加上永續能源的發展，其實需求量並未如預期般上升得那麼快。以汽車的里程數來看，2016 年汽車工業預期將達成每公升十五公里的目標，而 2025 年希望達到每公升二十三公里。誠然，透過工具效率的提昇，人類可以減緩天然資源消耗的速度，但不可否認的，資源總會耗盡，人類爭取到的時間，更應用來朝向永續能源的發展衝刺。

上述提到的一些永續能源都有一些先天的限制，以太陽能為例，電力的多寡取決於陰晴，因此電力的儲存和管理是很重要的。即使在傳統的火力或核電廠，雖然白天與夜間的電力需求差異很大，電廠也不能關機等候，這就造成能量的浪費。很明顯的，我們需要電力的儲存設備，扮演調節的功能，以下介紹一些可行的作法。

電力儲存技術簡介

電力儲存技術有幾項基本考量，它的價格要儘量便宜，儲存容量愈大愈好，能快速充放電而且可耐長期的使用，對環境不應造成衝擊，目前的多種作法各有其優劣。

幫浦蓄水法(PHES: pumped hydro energy storage)

此法利用幫浦將水抽至高處蓄水池或湖泊，需要時以水力發電。這種作法無法快速提供電力(反應時間在分鐘的尺度)，能量密度低(約 0.3 Wh/kg)，但較適合大功率和長時間的需求。通常要搭配地形，主要建在山區，可以放大，造價便宜，但對環境會有影響，也有安全的考量，另外湖泊日久產生沈積將逐漸減少容積。

壓縮空氣法(CAES: compressed air energy storage)

此法是將剩餘電力用來壓縮空氣，需電時釋放之，轉成電能。這種作法不易放大，因為需要很大的儲存槽，這通常是利用地下的洞穴，所以也有對環境的衝擊；儲存槽也可置於地面，但會佔去空間。較適合大的電場，造價比上法稍高。因為空氣較輕，其能量密度較高(約 10-30 Wh/kg)，但與幫浦蓄水法類似，反應時間較慢，適合大功率和長時間的需求。但建在地面上的，限於槽的大小，蓄能容量較低。因為壓力問題，有安全疑慮。壓縮空氣時會有熱產生，可以利用。

熱能法(TES: thermo energy storage)

主要搭配太陽能電廠，太陽能白日使用，搭配夜班的熱能發電。不易將規模放很大，適合電能調配，能量密度不錯(約 70 Wh/kg)，但功率較低，反應時間較慢，約能支持數小時，價格很高。

飛輪法(FES: flywheel energy storage)

顧名思義，此法將電能轉換成飛輪的轉動能而儲藏起來，以目前商用的來看，此法提供的電力(power)最高可達 20 MW，電能(energy)最高可達 5 MWh，充放電可重複很多次，容易放大規模。反應時間很短，在毫秒(ms)的尺度，由於有摩擦力的問題，電力會隨時間衰減，使用時間只能以分鐘來計算。較適合調節電力品質，做為穩壓器和不斷電系統(UPS)，價格較高。

超級電容法(EDLC: electric double layer capacitor)

雙電層電容器或稱超級電容器具有很高的電容能力，此法提供的電力(power)最高可達 100 MW，但功率(energy)最高僅達 10 KWh，反應時間很短，亦在毫秒(ms)的尺度，使用時間只能以秒來計算，效率高並可充放電約五十萬次，單價雖高，但若考慮可循環多次，價格還算可以接受。能量密度不差，雖不易放大，但能用於突然需要強大馬力的時候，因此特別適於搭配油電車。

以上所介紹者均為運用物理的方法，其中 PHES，CAES，以及 TES 適於長時間大尺度的電場儲能之用。其它幾種則較適於中等電力需求，但需快速反應時間的使用，不過也普遍的偏貴。

電化學電池(electrochemical cell)的運用

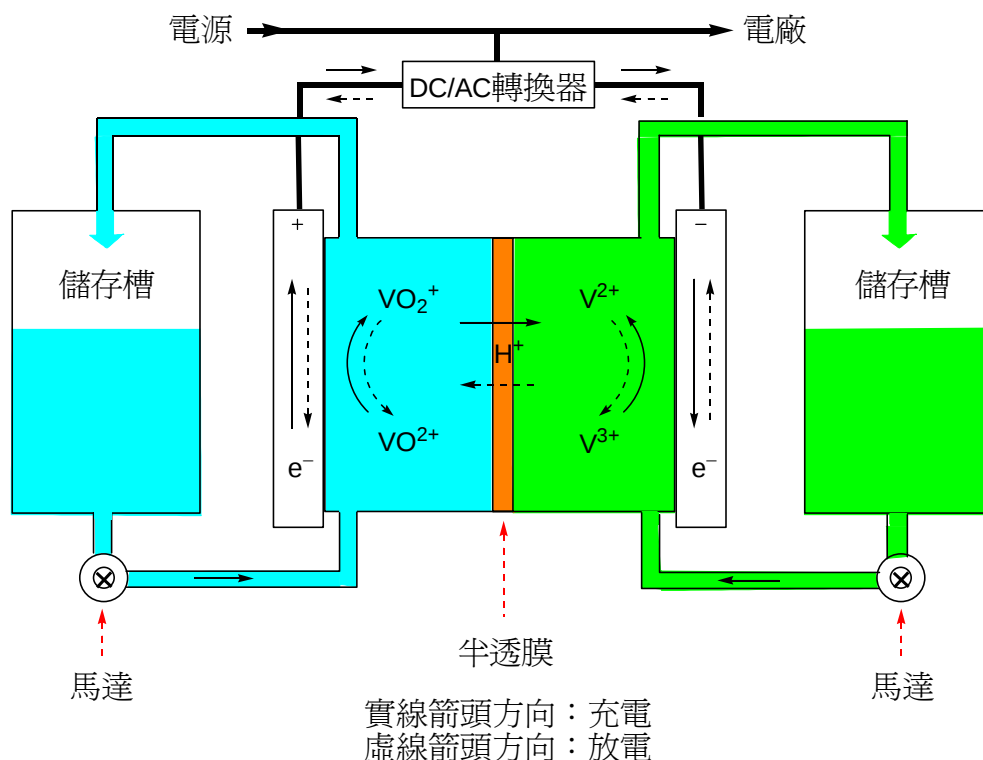
運用化學的電化學電池當然也很重要，其實有調查顯示電化學電池最適合搭配太陽能和風力發電的系統。它具有位置的活動和可調整性、可放大規模、容易操作、結構固定等優點。與超級電容法一樣，同一個裝置即可做到電力的輸出和儲存，因此空間的運用較為節省。適用的電力和電功範圍，與上述的方法剛好互補。它的缺點是不能放電過深(最多放出 80%)，否則會影響使用壽命，隨著使用時間增長，其效能會慢慢衰減。

氧化還原液流電池(redox flow batteries)

氧化還原液流電池是較晚近所發展的電池系統，裝置如圖一所示，其兩極的電解液可分別另外儲存，需要時透過馬達將電解液引入，因此可儲存的能量決定於槽的大小，提供的功率最高可達 6-120 MWh，能量密度也不錯(約 10-50 Wh/kg)。因為產生電力的裝置與能量的儲存位置分離，容易放大而且架設很有彈性，供電反應速度在毫秒的範圍，電力可透過並聯調整，約在 2~100 MW 的大小，供電時間可長達數十小時。由於它運作的可逆性，放電與充電使用同一裝置，能量的轉換是透過金屬離子的氧化價數變換，不會消耗金屬，可容許深度的放電而不影響生命週期，因此使用壽命很長。兩極的電解液分開存放，相互滲漏的機會小，自身放電的機會小，且安全性高，使得能量可長久儲存。裝置簡單，容易維護，價格

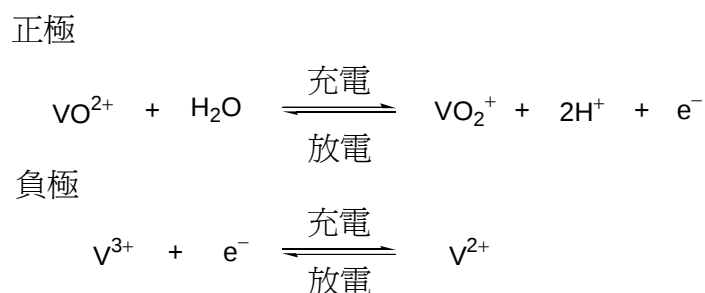
不高。

它的缺點是能量密度還是不夠高，因此要使用在汽車這種行動裝置上仍需研發。由於電解液是流動性的，效率必需考量電解液擴散到電極表面的機製，爲了增加電解液與電極活性位置的接觸，電極面積需求高，使得裝置變大，也使得能提供的電流密度降低。電解液是由攜帶電荷的離子組成，其流動方向也會干擾電流。



圖一 氧化還原液流電池的簡圖，兩極的電解液用不同顏色表示，透過馬達將電解液輸送至電池中。本圖之電解液以鈮金屬的系統爲例，實線箭頭表明充電時電子與質子流動方向，以及鈮離子的化學變化；虛線箭頭則爲放電時的狀況。分隔兩極的半透膜，只容許質子的通過。

氧化還原液流電池目前只有少數的系統可以使用，本文以目前研究最多也最成功的鈮金屬系統爲例說明。如圖二所示，此系統透過正二價與正三價的鈮來搭配，正極的系統使用的是鈮的氧化物離子，負極則直接使用鈮離子。爲了讓電荷平衡，中間的半透膜只能讓質子(H^+)通過，藉以調控兩極電荷的中性；這個半透膜是此裝置最昂貴的部份。例如充電時負極的鈮(III)轉成鈮(II)，少去的正電荷需要質子從正極滲透過來補足。電解液的酸性是透過硫酸溶液(約 5 M)來提供，因此盛裝器具以及馬達必須能抗酸性的腐蝕。由於此系統兩邊都是使用鈮，因此即使有鈮的滲漏亦不會造成困擾。



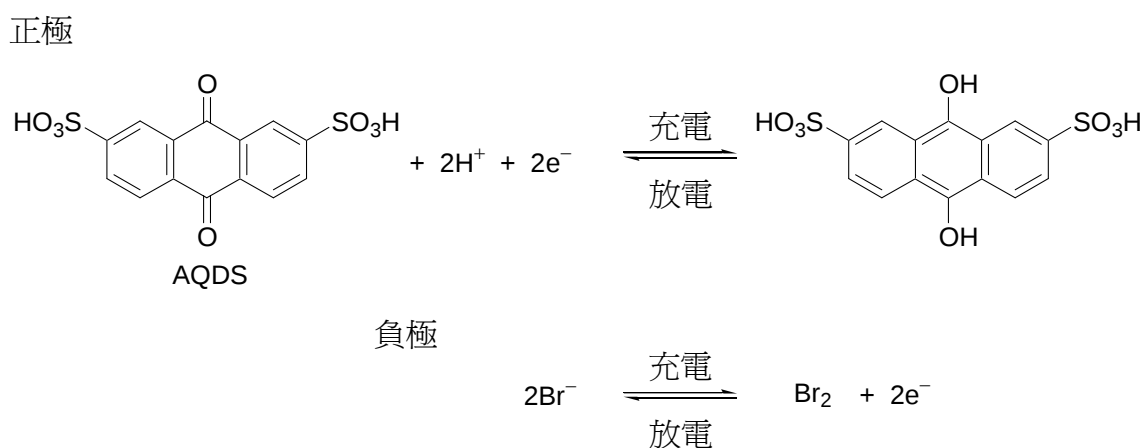
圖二 鈮金屬系統兩極在充放電時發生的化學變化

在 25 °C 時，此電池的標準電位 $E^{\circ} = 1.26 \text{ V}$ ，但因為濃度影響電位，實際使用時的電位為 1.4 V，透過並聯可組合出各種電壓。其儲存的能量密度不超過 25-35 Wh/L，單一的電池若要提供數百安培，需要超過 6000 cm² 面積的電極活性表面，這些限制是目前尚不適用於行動裝置的主因。目前油電車使用的大多為鎳氫電池或鋰的系統，其功率密度最高可達 120-200 Wh/kg，與之相比，氧化還原液流電池在這個方向上仍需提高一個級數。其潛在的優點在於電力系統與電能儲存的可分割性，使得電能儲存更具彈性，有機會克服目前一百公里的極限。電解液可以快速更換充填，可以更方便使用。

可以研究的方向包括研發非水溶液的電解液，以及活性高的電極材料。水溶液的電解液，因為水的密度高，對功率密度是負面的影響，若能改用密度較低的有機溶劑，同樣的體積，重量減輕，功率密度就可提升。

使用水溶性有機物質的氧化還原液流電池

可惜的是目前氧化還原液流電池堪用的系統很少，適用的金屬離子對水的溶解度不夠高，如上述的鈇，價格較貴，也有汙染環境的顧慮，今年元月九號出版的『自然』期刊發表了一篇論文，哈佛大學的哈斯金森(Huskinson)所領導的研究小組，研發出了一種沒有金屬離子的液流電池，使用的正極是醌/氫醌(quinone/hydroquinone)，負極使用 Br₂/HBr (圖三)。

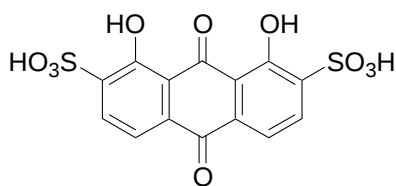


圖三 最近在『自然』期刊發表的氧化還原液流電池系統(參考資料 3)，沒有使用任何金屬離子。正極使用的 AQDS 是一種水溶性的蒽醌二磺酸(anthraquinonedisulfonic acid)，還原之後得到的結構屬於蒽氫醌(anthrahydroquinone)，負極則是溴的組合。

這個系統宣稱有數項優點，其一是 AQDS 價格便宜，因此適於放大。自然界有許多的醌化物來源，若能使用，還可符合綠色化學的原則。其次，本系統反應快速，高於鈇的體系，可直接使用碳紙電極(carbon paper electrode)而不需要金屬催化劑的幫助，因此電極價格便宜。充電時只要低於 1.5 V，不會有水電解的困擾。使用的納菲 212 薄膜{Nafion；杜邦公司生產之質子交換薄膜}表面攜帶負電荷，因為 AQDS 的磺酸在水中解離成的磺酸根也是陰離子，因此不會通過該半透膜；另一不會滲透的原因是蒽醌二磺酸體積很大的關係。至於溴是否會滲透，經過研究並不會是問題。然而溴是具有腐蝕性的，這對盛裝器具以及安全性具有負面的影響。

蒽醌二磺酸對水的溶解度超過 1 M，其能量密度可達 50 Wh/kg，比上述鈇的體系高。此體系的電力密度可超過 0.6 W/cm² (於 1.3 A/cm²)，相對的，上述鈇的系統只有 0.1 W/cm²。蒽醌的系統另一好處是容許化

學家透過取代基調控半電位和水溶性，由於取代基離反應中心很近，影響力較大。如圖四所示，在 AQDS 的結構上多加兩個 OH 官能基的 DHAQDS，可將電位數值增加 11%。使用有機化合物的好處就是有機會使用有機溶劑，如上述討論，可增加能量密度。在這些方向上，可預期有許多研究空間。



圖四 在 AQDS 的結構上多加兩個 OH 官能基的 DHAQDS 結構。

總結

爲了有效運用如太陽能或風能等永續能源，勢必需要有效的儲能系統來搭配。要發展行動電源，提升電動車的使用率，也需要有高功率和高能量密度的電池。液流電池是一個很有潛力的系統，其電力(決定於電池大小與組合)與電能儲存(決定於儲存槽的大小)的可分開性是非常吸引人的。哈斯金森的精采工作所具有的突破性，讓我們看到許多的可能性，值得注意。

參考資料

1. Walsh, B. *TIME* October 28, **2013**, 24.
2. Alotto, P.; Guarnieri, M.; Moro, F. *Renew. Sust. Energy Rev.* **2014**, 29, 325.
3. Huskinson, B.; Marshak, M. P.; Suh, C.; Er, S.; Gerhardt, M. R.; Galvin, C. J.; Chen, X.; Aspuru-Guzik, A.; Gordon, R. G.; Aziz, M. J. *Nature* **2014**, 505, 195.
4. Soloveichik, G. *Nature* **2014**, 505, 195, 163.