

行政院原子能委員會
委託研究計畫研究期末報告

自製多孔膜應用於液流電池隔離膜之研究

Preparation of porous separation membranes for vanadium redox
flow batteries

計畫編號：NL1060526

受委託機關(構)：台灣科技大學

計畫主持人：楊銘乾

聯絡電話：02-27333141#6528

E-mail address：myang@mail.ntust.edu.tw

研究期程：中華民國 106 年 5 月至 106 年 12 月

研究經費：新臺幣 63 萬元

核研所聯絡人員：蔡昫珊

報告日期：106 年 11 月

目 錄

目 錄.....	I
中文摘要.....	1
英文摘要.....	2
壹、計畫緣起與目的.....	3
一、文獻回顧.....	3
二、國內外研究狀況.....	6
貳、研究方法與過程.....	12
一、研究架構圖.....	12
二、物性分析.....	13
三、電池性能測試.....	14
參、主要發現與結論.....	16
一、自製 PSF 隔離膜原理.....	16
二、自製 PSF 隔離膜成型.....	17
三、自製 PSF 隔離膜實體圖.....	18
四、AFM 表面結構分析.....	19

五、AFM 表面結構分析.....	21
六、自製 PSF 隔離膜親水前處理.....	23
七、釩離子滲透測試.....	24
八、單電池充放電效率測試.....	25
九、長期穩定性測試.....	27
十、未來研究方向-以旋轉塗佈法製備薄膜.....	28
肆、參考文獻.....	31

中文摘要

隔離膜是組成鈎液流電池的關鍵材料之一，如果對質子和鈎離子的選擇性不高，會導致鈎液流電池在充放電過程中產生正負極電解液鈎離子的交叉滲透，會引起電池的庫侖效率降低、能量效率下降、自放電嚴重和電池運轉次數縮短等一系列問題，因此低鈎離子滲透膜的研究是非常必要的。

目前在全鈎液流電池中廣泛使用的質子傳導膜是美國杜邦公司生產的 Nafion 系列離子交換膜，但在鈎電池的電堆中採用 Nafion 膜時，膜材料成本約占電堆總成本的 30%，其高昂的成本無法滿足市場要求，為解決上述問題，本計畫預計開發聚砜或偏氟乙烯等低成本的多孔膜為基材，透過孔徑最佳化及親水改質來提升效能，期望可作為鈎液流電池的隔離膜。

本研究將利用親水處理方式，活化低成本多孔膜基材，並在其表面生長親水基團增加親水性。改質後的多孔膜會因親水性提升而反應性增加，進而提高電池之儲電量以及能量轉換效率。

關鍵詞：多孔膜、隔離膜、親水處理、鈎液流電池。

英文摘要

Separator is one of the key materials for vanadium redox flow batteries (VRFB). When its selectivity of proton over vanadium ion is low, the crossover of vanadium ions in the cathode and anode will occur during charging-discharging cycles of VRFB, thus leading to reduced Coulomb efficiency and energy efficiency, self-discharge, and less operation cycles. Therefore it is important to develop separators with low vanadium ion crossover.

Currently DuPont's Nafion is the most popular proton transmitting membrane for VRFB. However the cost of Nafion takes 30% of VRFB, which prevents the commercialization of VRFB. To cope with this problem, this project will prepare low-cost porous membranes based on polysulfone (PSF) or poly(vinylidene fluoride) (PVDF) with optimized porosity and hydrophilicity as the separation membrane. This approach is expected to greatly improve the performance of VRFB.

In this project, hydrophilic modification will be employed to activate low-cost porous membrane, followed by grafting hydrophilic groups to improve their hydrophilicity. With improved hydrophilicity, the reactivity of porous membrane will be increased. This will raise the energy storage capacity and energy conversion efficiency of the VRFB.

Keywords: porous membrane, separator, hydrophilicity, vanadium redox flow batteries

壹、計畫緣起與目的

一、文獻回顧

(1) 儲能技術的重要性

近年來，太陽能發電與風力發電之成本下跌，使得太陽能發電與風力發電成為目前能源轉型中的兩個生力軍，但由於其具有不穩定與間歇性供電問題，需藉由儲能系統來減少再生能源併網造成的衝擊，增加電網運行的穩定度，提高再生能源併網占比，另可調節電網尖峰負載，維持電力供給平衡。在眾多電力儲能技術中，主要可以細分為兩大類：第一類是物理性儲能，主要包括利用蓄水儲能(如：水力發電)及壓縮空氣儲能(如：風力發電)，這兩種物理性儲能，雖然規模大、能量轉換效率高、壽命長且營運費用低，但其發展受限於需要特殊的地理位置、以及投資的費用高而受影響；第二類是化學性儲能，主要使用各種二次電池，包括鋰離子電池、鎳氫電池等。其能量密度高，且發展不受限於地理位置的影響。但是能量密度較高的二次電池，由於它們構成的儲能系統目前已達到的性能指標其成本層面及安全性問題的存在，卻不適用於大規模的儲能蓄電技術，不同的應用範疇需要的儲能技術不同，圖 1 標示出各儲能系統應用的額定功率與額定功率放電時間^[1]。由圖 1 可知，支援電網輸配電與電網調峰的儲能系統，多數為化學儲能電池，因此在大規模的儲能設備中，仍是以鉛酸電池及液流電池為主。其中以化學能方式儲存能量的液流電池 (flow battery)，相較於其他儲能裝置，其功率規模設計靈活、裝置安全、響應迅速、循環壽命長、放電時間長等優點逐漸成為研究重點。

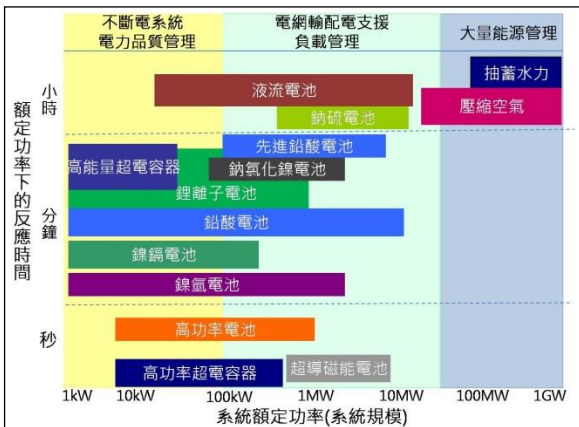


圖 1. 各儲能系統應用的額定功率與額定功率放電時間

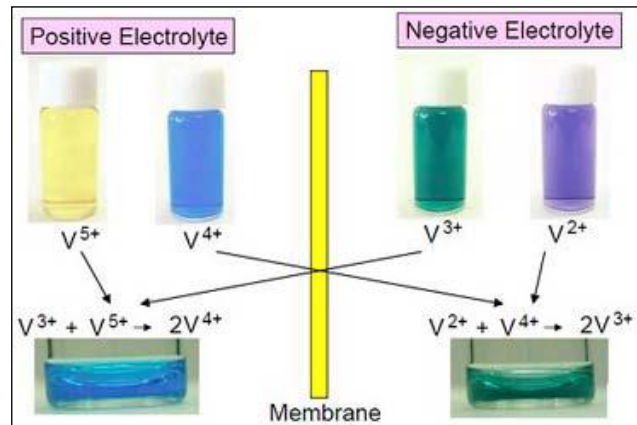


圖 2. 全鈦液流電池電解液

(2) 鈦液流電池儲能之技術^[2]

全鈦液流電池(vanadium redox flow battery, VRB)作為最具代表性的一種液流電池類型近年來成為研究重點，基於不同價態的鈦離子在酸性介質下的兩個不同的反應所形成的電極反應對運行，而電池儲能系統主要是利用電池正負極的氧化還原反應進行充放電，而鈦離子具有 +2, +3, +4, +5 四個價態且都可穩定存在，這幾種鈦離子在鈦電池中都有涉及，如圖 2 所示。

(3) 鈳液流電池之優點^[2]

在各式各樣的儲能技術中，鈳液流電池具有明顯的優越性，主要優點如下：

效率高

鈳電池的正、負極的化學反應物質，在電池無作用時，分別儲存在兩個不同的正、負極電解液儲槽中密閉存放，如此的元件設計，可以避免正、負極的反應物質，互相混和產生自放電之消耗及電解液變質的問題，因而鈳液流電池的能量轉換效率可高達 75% 以上，遠高於鉛酸電池的 45%。

元件設計靈活

鈳電池的功率與容量是彼此獨立的，功率的大小取決於電池堆；容量的大小取決於電解液，藉由任意增加電解液的體積，即可任意增加鈳液流電池的電量，甚至可達 GW 時以上；藉由提高電解液的濃度，即可成倍增加鈳液流電池的電量。

壽命長

鈳電池在使用時，電解液才會循環的，不用的時候，電解液分別在不同的儲罐中密閉存放，充放電時無其它電池常有的物相變化，可深度放電而不損傷電池，因而電池使用壽命長。

功率大

透過增加單片電池的數量和電極面積，即可增加鈳液流電池的功率。

啟動速度快

在電池堆充滿電解液的情況下，鈳電池可在 2 分鐘內啟動完成，在運行的過程中，充放電狀態的切換，只需要 0.02 秒，元件啟動速度相當快。

安全性高

鈳液流電池無潛在的爆炸之相關危險，而鋰電池超過 10 kW、2 h 就會爆炸，即使將鈳液流電池正、負極電解液混合也無危險的反應發生，最多電解液溫度略有升高而已，因此安全性相當可靠。

可瞬間充電

透過更換電解液的方式，可瞬間將鈳液流電池充電，相當便利。

(4) 鈳液流電池儲能原理與組成元件^[3]

圖 3 所示為一個全鈳液流電池單體主要部件及結構，電池由兩個半電池組成，在每個半電池中，均有一個固體電極與電解液接觸，充放電反應均發生在電極表面，在兩個半電池之間為離子交換膜，只允許質子通過而不允許其他反應物或反應產物通過離子交換膜進行遷移。電解液儲存在單獨的電解液罐中，通過外部的管泵系統流入電池內部。系統的總體容量由電解液的體積，以及電解液中各鈳離子的濃度所決定。系統功率由每個電極上鈳離子的反應速度所決定，反應速率受到電極真實表面積所限制，電極表面積愈大，在特定時間內反應的鈳離子數量越多，功率越大。

鈳液流電池的元件構造，主要是由離子交換膜、碳氈、雙極板及電解液所組成，透過外接泵，把正負極的反應溶液，從儲液槽壓入電池堆體內，完成電化學反應以放出電能，反應後溶液又回到儲液槽，反應物質不斷循環流動，由此不斷的完成充放電過程。

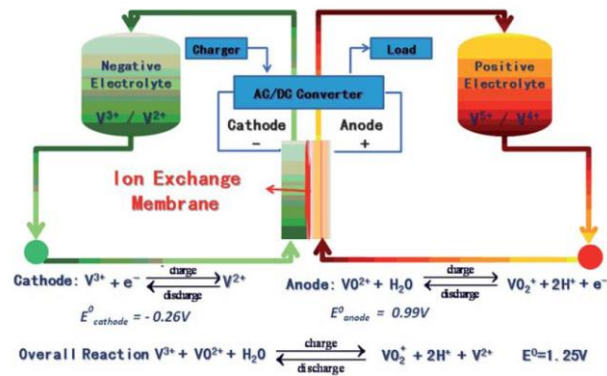


圖 3. 全鈮液流電池單體主要部件及結構

(5) 離子交換膜(隔離膜、質子交換膜)^[4]

作為鈮液流電池的關鍵材料之一，隔離膜的性能和成本直接決定了鈮電池的商業化前景。眾多研究機構在隔膜的结构改進、低成本化以及性能優化等方面進行了深入的研究。現有結果表明，由於隔離膜材料在成分、結構、電荷傳遞機理等方面的差異，陰離子交換膜在鈮電池系統中離子選擇性更優，能有效抑制電解液中各價態鈮離子的交叉滲透，有助於提高電解液的穩定性和鈮電池的綜合性能。目前，雖然有一些新材料、新技術、新方法在鈮電池隔離膜的製備和改性處理中得到了應用並取得了一定的進展，但現有膜材料的綜合性能仍難以完全滿足鈮電池應用的要求。對於鈮電池隔離膜的研發，還需進一步加強電解液相關離子在膜中傳遞機理的研究，建立隔離膜材料的組成、結構、製備方法與膜的離子選擇性、化學穩定性之間的內在關係，並以此為基礎指導新型隔離膜材料的設計與開發。

離子交換膜在鈮電池中的地位非常重要，一直制約著鈮電池的發展，它的功能是分離正負極電解液以防止電池短路，同時允許電荷載體(H^+ 、 HSO_4^- 等)，自由通過保證正負兩極電荷平衡而構成電池回路。理想的電池隔膜應具有如下特點：(1)鈮離子透過率低，交叉污染小，降低電池自放電，提高能量效率。(2)質子透過率高，膜電阻小，電壓效率高。(3)具有一定的機械強度，耐化學腐蝕、耐氧化，循環壽命較長，價格低。(4)電池充放電時水透過量小，保持陽極、陰極電解液的水平衡。

(6) 鈮電池隔離膜材料分類

根據材料所含解離離子的性質可將鈮電池隔膜分為 3 類：①解離離子為陽離子的陽離子交換膜；②解離離子為陰離子的陰離子交換膜；③不含解離離子的中性膜和同時含有陰、陽解離離子的兩性離子交換膜。

① 陽離子交換膜

陽離子交換膜是以陽離子交換樹脂為基體的隔膜，膜內含有酸性基團(如磺酸基)，可以解離出陽離子(如 H^+)。在鈮電池中，陽離子交換膜通過解離離子與電解液中的 H^+ 發生交換來傳導電流，構成一個完整的電池回路。除少數全氟離子交換膜(美國 DuPont 公司的 Nafion、日本 Asahi 公司的 Flemion 和 Aciplex 膜等)和 Daramic 微孔膜外，大部分商業化離子膜 (Selemion CMV、CMS、AMV、DMV、ASS、DSV、DOW 等)在鈮電池電解液中的長期穩定性較差。Nafion 膜是目前鈮電池系統應用最為廣泛的商品膜。在鈮電池中，Nafion 膜長期處於被電解液飽和的溶脹狀態，膜中形成貫通的離子和水的傳輸通道，有利於載流子的傳導，

膜的導電率保持在較高的水準，電池電壓效率可達 90% 以上。然而，由於連續傳輸通道的形成以及磺酸基的吸引作用，鈳離子的滲透速率較大，電池自放電嚴重且庫倫效率較低。同時，由離子(H⁺、鈳離子)傳遞引發的水遷移現象明顯，導致正負極電解液體積持續失衡。選擇厚度較大的 Nafion 膜可在一定程度上降低鈳離子的滲透速率，提高電池庫倫效率，但會進一步增加系統成本。綜上所述，阻鈳性能較差、充放電迴圈中水遷移現象明顯、成本高昂是限制全氟磺酸商品膜在鈳電池中應用的三大因素。針對這些問題，為了優化膜材料的綜合性能，科研人員通過複合型離子交換膜的製備改善膜的阻鈳性能、部分氟化和非氟離子交換膜的合成降低膜材料的成本、陰離子交換膜和中性/兩性離子交換膜的應用減少電池的淨水遷移量。

② 陰離子交換膜

陰離子交換膜是由陰離子交換樹脂構成的隔膜。在鈳電池中，陰離子交換膜通過膜內解離離子(Cl⁻)與電解液中陰離子(HSO₄⁻, SO₄²⁻等)的交換完成載流子(HSO₄⁻)的傳輸。

③ 中性/兩性離子交換膜

除上述膜材料外，還有一些特殊的隔膜，如中性膜和兩性膜。中性膜通常為多孔膜，膜內不含任何帶電基團，而是利用載流子(H⁺)與其他離子的體積差異，通過控制膜的孔徑大小實現離子的選擇性傳輸。兩性離子交換膜由兩性高分子聚合物構成，膜內同時含有帶正電荷的酸性基團(如磺酸基)以及帶負電荷的鹼性基團(如四級銨鹽)。

由於陽離子交換膜的固定基團是帶負電荷的磺酸根，對電解液中帶正電荷的鈳離子有吸引作用，雖然通過對膜的改性處理可以在一定程度上降低鈳離子的滲透速率，但不能從根本上阻止鈳離子滲透。對於陽離子交換膜，高離子電導率和低鈳離子滲透率一般無法同時實現，在製備時通常需要平衡多種因素，其電池性能很難達到最優。陰離子交換膜的固定基團為帶正電荷的季銨鹽基，由於 Donnan 排斥效應，能有效阻隔鈳離子的滲透。當隔膜中季銨鹽基的含量升高時，不僅可以提高膜的導電率，也能夠進一步降低鈳離子的滲透速率。然而，與陽離子交換膜相比，陰離子交換膜的電阻通常較高，這可能是由於載流子在這兩類膜中的傳遞機制不同造成的。為了獲得綜合性能滿足要求的陰離子交換膜，應將目標集中於進一步提高膜的導電率、降低電阻、增強穩定性等方面。兩性離子交換膜的材料性質和電池性能與陰離子交換膜相近，但由於固定基團的區別，兩者在水遷移等方面存在一定差異。特殊膜材料在離子選擇性、化學穩定性和電池性能等方面的研究將有助於我們理解離子在隔離膜中的傳遞機理以及材料的氧化機制，為新型膜材料的開發提供依據

3.1 國內外研究狀況

為了開發和應用高能量效率和長壽命的綜合性能良好的鈳電池離子交換膜，國內外研究者做了許多研究，由陽離子交換膜、陰離子交換膜、兩性離子交換膜以及無離子交換基團的多孔隔膜作為鈳電池隔離膜的研究進展，得結論為應該加強對膜(特別是商業膜)的傳導和性能的研究。

(1)含氟離子交換膜

1. Nafion 膜

目前最常用的是全氟磺酸質子交換膜，最有代表性的是杜邦公司生產的 Nafion 膜，它是四氟乙烯與全氟醚磺醯氟的共聚物，經水解後的產物，其化學結構式如圖 5 所示。當 Nafion 應用在全鈳液流電池時，會出現較高的鈳離子滲透率和較高的透水率的現象，因而限制了全氟磺酸膜在鈳電池工業化的發展。為了克服應用性上的缺陷，國內外對全氟磺酸膜進行了許多改質的研究。

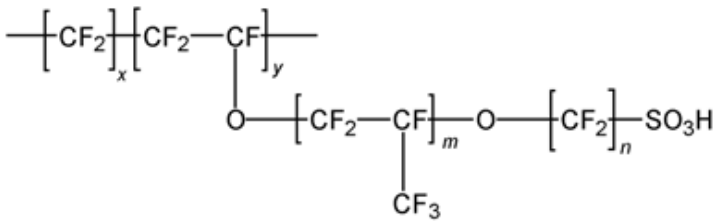


圖 5. Nafion 結構式

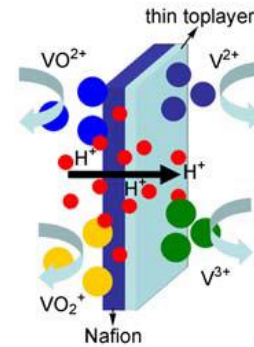


圖 6. N/S 複合膜結構圖

Luo^[5]等使用 polyethylenimine 作為聚電解質，藉由界面聚合在 Nafion117 膜表面形成一層陽離子荷電層，由於表面陽離子的 Donnan 效應對鈳離子的排斥作用，顯著降低了 Nafion 117 膜鈳離子的滲透率。由電池測試結果得知，充放電過程中水的遷移也得到了一定的抑制。

為了降低膜的成本同時保持膜的化學穩定性，Luo^[6]等將 SPEEK 和 Nafion 樹脂分別溶於二甲亞砜(DMSO)中形成樹脂溶液，然後各自加入一定量的 N,N'-羰基二咪唑(N,N'-carbonyl diimidazole)對聚合物的磺酸基進行胺化，然後將 SPEEK 進行澆鑄成膜，在 Nafion 樹脂溶液中加入一定量的乙二胺後，澆鑄在 SPEEK 膜上得到 N/S 複合膜，其結構如圖 6 所示。其中 thin top layer(S 層)具有比 Nafion 層更好的阻隔鈳離子的性能。實驗發現，N/S 膜的鈳離子透過性比 Nafion 膜小，而面電阻只略微增加，由 N/S 膜組裝的電池具有更高的庫倫效率。

Zeng^[7]等通過四丁基胺溶液浸泡、化學氧化聚合吡咯和電沉積聚合吡咯三種方法對 Nafion 117 膜進行修飾，實驗發現改質後的 Nafion 117 膜的阻鈳離子性和阻水性得到了較大提高，但改質膜的電導率比未改質膜的底。比較實驗結果，發現以電沉積聚合吡咯法改質的 Nafion 膜綜合性能最佳。

國內中興大學材料系簡瑞與^[8]等人研究，Nafion/Organically 改質膜均有著較小的擴散係數，有較佳的開路電壓效能。Nafion/Polyaniline 膜的電池在電流密度為 20 mA/cm²下擁有著最高的能量效率。

國內明志科技大學化工系李英正^[9]等人製備出 Nafion®/HTP 與 PVA/PSSA 複合膜，其導電度相較於未改質的 Nafion® N-117 有提升，但 Nafion®/HTP 複合膜與 PVA/PSSA 複合膜的鈳離子滲透率皆大於 Nafion® N-117。在充放電試驗中，增加聚苯乙烯磺酸鈉含量可有效提高單電池的能量效率。

國內明志科技大學化工系李英正^[10]等人，製備 PET/Q-SiO₂/PVA/poly(perfluorosulfonic acid) 複合膜。實驗結果得知該膜材的含水率為 58%、離子交換容積為 0.3 meqg⁻¹、鈳離子擴散率為 8.6×10⁻⁷ cm² min⁻¹、導電度為 2.06×10⁻² Scm⁻¹。組裝成 VRB 單電池其庫倫效率為 85%，能量效率則為 44%。

2. 偏氟乙烯接枝膜

Lu^[11]等首先以 NMP 溶解 PVDF 並澆鑄成膜，然後在 N₂ 保護下對 PVDF 膜進行鹼處理並清洗，使膜的高分子鏈上得到部分自由基團，接著在苯乙烯的 THF 溶液中進行接枝反應，最後用濃硫酸磺化得到聚偏氟乙烯-苯乙烯磺酸膜(PVDF-g-PSSA)，其導電性能與 Nafion 117 膜相當，但阻止鈳離子滲透的性能明顯優於 Nafion 117 膜。用同樣的方法，Long 等在 PVDF 膜上分別接枝丙烯酸、甲基丙烯酸磺酸鈉以及烯丙基磺酸鈉，得到相應的 PVDF 改質膜，具有良好的阻鈳性能，可望用於鈳電池中。

Qiu^[12]等將 PTFE、PVDF 等高分子微孔膜浸漬吸附苯乙烯、馬來酸酐單體、然後將膜在 γ 射線下輻射下產生自由基，誘導單體聚合接枝到膜的表面及微孔中，再經氯磺酸(HSO₃Cl) 對接枝聚合中的苯環進行磺化得到具有質子導電性的陽離子膜。FTIR、TGA、SEM 及膜的離子交換容量和電導率以及鈳離子在膜中的滲透率等測試證明此類膜在 VRB 中具有一定的應用前景。

Qiu^[13]等利用 γ 射線輻射將苯乙烯和甲基丙烯酸二甲胺基乙酯(DMAEMA)聚合接枝到 PVDF 上，然後在室溫下利用氯磺酸將苯環磺化，最後質子化胺官能團，得到具有磺酸根和四級銨離子的兩性離子交換膜(AIEM)，反應過程如圖 7 所示。研究發現高的接枝率會有高的透水能力、離子交換容量(IEC)和導電性，而 DMAEMA 的比例越高，鈳離子的透過率和導電率越小。

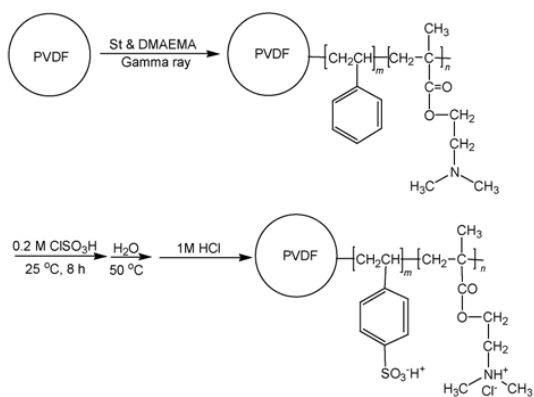


圖 7. PVDF 之 AIEM 製備方法

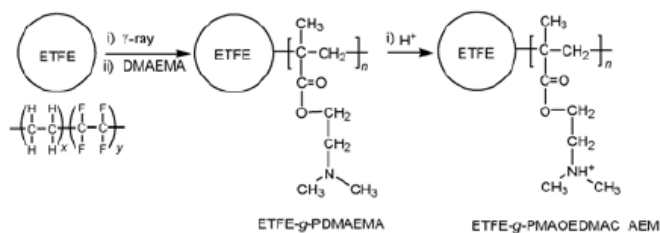


圖 8. ETFE 之 AEM 製備方法

3. 全氟乙烯接枝膜

Qiu^[12]等將經丙酮清洗過的乙烯-四氟乙烯(ETFE)膜浸漬於二甲基胺基異丁烯酸酯(DMAEMA)溶液，然後將吸附單體的 ETFE 膜放在 γ 射線輻照，將 DMAEDA 引發接枝聚合到 ETFE 上，再在鹽酸溶液中進行四級銨鹽化處理，得到陰離子交換膜(AEM)，製備過程如圖 7 所示，他們發現，膜的含水率及離子交換容量隨接枝率的增加而增加，而面電阻的變化則相反，當接枝率為 40% 時，膜的離子交換容量及電導比 Nafion 117 高，而不同價態的鈳離子滲透率卻僅為 Nafion 117 的 1/20-1/40。

Qiu^[14]等以厚度 70 μm 的全氟乙烯(PTFE)為原料，利用 γ 射線輻射誘導苯乙烯和馬來酸酐接枝聚合到 PTFE 表面，然後用氯磺酸磺化得到陽離子交換膜。實驗發現，由於苯乙烯與馬來酸酐之間的協同效應，二者共同接枝時的效率高於單獨使用苯乙烯。接枝率為 6% 的 (PTFE-g-PSSA-co-PMAC) 膜的離子交換容量(IEC)和導電性高於 Nafion 膜。

相對於 Nafion 膜而言，PVDF 和 PTFE 的接枝膜的基體為惰性聚合物，離子交換與傳導發生在接枝聚合物上的離子簇區域，因此，膜的價格大幅降低，只要控制接枝率，其離子傳導率和鈳離子的滲透率是可以調控的，因此具有較好的開發前景。然而，這些接枝聚合物的主鏈為碳氫聚合物長鏈，這些氟化聚合物的接枝膜在鈳電池的使用過程中，能否經得起正極電解液的強酸強氧化的作用，是值得探討的。

(2)非氟離子交換膜

目前，非氟離子交換膜在質子交換膜燃料電池^[4]中表現出不俗的性能，因此人們從此得到啟發，設想用此類離子交換膜作為鈳電池的隔膜能更好地阻隔鈳離子。這些非氟材料主要是耐高溫耐化學腐蝕的工程樹脂，如聚醚醚酮(PEEK)、聚芳醚酮(PAEK)、聚芳醚砜(PAES)、聚苯喹啉(PPQ)、聚苯並咪唑(PEI)、聚醯亞胺(PI)等。這些芳環聚合物優異的熱化學穩定性能使得它們在惡劣的電池運行條件下可以得到應用。這些聚合物結構中含有一個苯環或多個聯結在一起的苯環，可以通過分子設計與改性使其成為離子交換膜，如，通過磺化在芳香苯環上引入磺酸根基團，使其具有一定的質子傳導能力。這些芳環聚合物離子交換膜不僅成本低、對環境污染相對較小，而且具有優良的熱穩定性和機械強度，在電池、電滲、分離、製藥、氯鹼等工業領域中具有很好的應用前景，因此，對此類聚合物開發與應用成為近年的研究熱點話題。

國內聯合大學化工系黃淑玲等人^[15]，以溶膠-凝膠反應而得到 Chitosan/GPTMS (3-Glycidoxypropyl- trimethoxysilane) 陰離子型交換膜，實驗結果顯示此交聯膜比 Nafion 117 具有較好的質子傳導性、較高的效率而且成本較低廉，其庫倫效率可高達 90%，能量效率可達約 70%。

Chen^[16]等採用 40% 二氟二苯酮和 60% 磺化的二氟二苯酮與酚酞在高溫鹼性條件下進行親核縮聚反應得到含酚酞基的磺化聚芳醚酮，將聚合物鑄膜應用於鈳電池，結果發現，與 Nafion 117 膜相比，該膜表現出非常低的鈳離子滲透率，組裝成的電池具有更小的自放電速率，高的庫倫效率和能量效率，具有很好的應用前景。

Mai^[17]等通過調節磺化二鹵二苯酮與二鹵二苯酮的比例在高溫鹼性條件下和四甲基聯苯二酚進行親核縮聚反應得到磺化聚芳醚醚酮，將聚合物鑄膜應用於鈳電池，結果發現，該膜的鈳離子滲透率較 Nafion 115 膜低一個數量級，將膜組裝成鈳電池，電池的庫倫效率和能量效率均高於 Nafion 115 膜，而且 80 次充放電循環性能表現穩定。

Arnold^[18]等利用三氧化硫為磺化劑，二氯乙烷為溶劑，對聚芳醚砜進行磺化改性得到磺

化聚芳醚磺，鑄膜後用於氧化還原液流電池，結果發現磺化聚芳醚磺膜的化學穩定性優於乙烯基商品膜，由膜組裝的電池 500 次循環內的能量效率與 Nafion 膜的相當。

Kim^[19]等利用後磺化法對廉價的聚芳磺(Radel)進行磺化，然後將磺化聚合物製成膜應用於鈳電池，結果發現，與 Nafion 膜相比，磺化聚芳磺膜具有更低的鈳離子滲透率，導致組裝的電池的自放電性低和更高的庫倫效率(98% vs 95% at 50mA/cm²)。

Chen^[20-21]等先利用親核縮聚法製備出酚酞基聚芳醚酮，然後採用氯磺酸對它進行磺化改性，對磺化的產物進行鑄膜並應用於鈳電池，結果發現，通過控制氯磺酸的用量可以較好地控制磺化產物的磺化度，磺化膜具有比 Nafion 117 膜更低的鈳離子滲透率，電池庫倫效率明顯高於 Nafion 117 膜的電池系統。之後，他們又利用氯磺酸後磺化法對聚芳醚磺進行改性，所得的膜應用鈳電池取得優於 Nafion 117 膜的電池性能。

Chen^[22]等以磺化含酚酞基的聚芳醚酮為基體聚合物，將無機物 SiO₂ 或 SiO₂-SO₃H 用溶液澆鑄法複合到基體聚合物中進行製膜，對膜的表面和斷面進行了 SEM 和 EDS 測試，結果發現矽元素在膜表層分佈均勻，而在斷面分佈不均勻，構成由表及裡含量逐漸增加的不對稱膜，TGA 顯示 SPEEK/SiO₂ 膜的熱穩定性、抗氧化性和機械性能較 SPEEK 膜高，SPEEK-SiO₂-SO₃H 膜的熱穩定性、抗氧化性比 SPEEK 膜差，SiO₂-SO₃H 能有效調控成品膜的 IEC。與 Nafion 117 膜相比，所有的混成膜均具有更高的離子選擇性，由混成膜組裝的鈳電池具有更高的庫倫效率和能量效率。

Wang^[4]等利用水熱法，以 NaWO₃ 作為前驅物和 SPEEK 作為基體，高溫高壓下得到 SPEEK/WO₃ 膜，其 WO₃ 的負載率為 6.33%。SEM-EDS 證明 WO₃ 較均勻地分佈在膜基體中。SPEEK/WO₃、SPEEK、Nafion 膜的鈳離子 VO²⁺ 的滲透率分別為 1.17×10⁻⁵，3.97×10⁻⁷，2.77×10⁻⁷ cm²/min。改質後的膜對鈳離子的選擇性為 5.81×10⁴ minScm⁻³，高於 Nafion 的 0.22×10⁴ minScm⁻³。鈳電池測試證明，OCV 值在 1.1V 以上的時間為 218 h，顯著高於 Nafion 膜的 71 h，SPEEK/WO₃ 組成 VRB 的 CE 和 EE(98.07%和 78.6%)均高 Nafion 膜的電池體系(92.81%和 76.19%)，100 次循環內容量衰減低於 Nafion 膜，CE 和 EE 沒有明顯的衰減，表現出良好的穩定性。

Hwang^[23]等利用高速電子束對商業用的聚磺陰離子膜進行表面交鏈改質，以改質膜組裝成的鈳電池電流效率高於未改質者，係因交鏈改質後，膜的阻鈳離子性得到提高，在多次電化學循環後膜的整體性能沒有發生變化。該改質膜可做為全鈳液流電池隔膜的替代品。

Mohammadi^[24]等利用不同的磺化技術對 AMV 和 New Selemion 兩種陰離子交換膜進行改質，結果顯示，濃硫酸磺化技術適於改質 AMV 陰離子交換膜，浸漬聚苯乙烯磺酸鈉適於 New Selemion 陰離子交換膜，通過測試發現改質膜都有很好的阻水滲透性。

(3)多孔膜

由於 Daramic 商業膜(微孔膜)的平均孔徑為 95nm，不能用於鈳電池中。為了提高 Daramic 微孔膜的阻鈳離子特性，Tan^[25]等利用二乙烯基苯(DVB)的乙醇溶液浸泡 Daramic 微孔膜，然後用過硫酸銨引發吸附在膜微孔中的 DVB 進行聚合，使孔徑變小，得到改質膜，結果發現，改質能減小電場可降低鈳離子擴散，提高鈳溶液中氫離子濃度可減小面電阻，提高化學穩定性。

為了改善 Daramic 的阻鈳離子特性，Chieng^[26,27]等，將低成本的 Daramic(聚乙烯基微孔膜)浸入到含有 Amberlite 400CG 和二乙烯基苯的甲醇溶液中溶脹 24h，然後在 Na₂S₂O₈ 溶液中引發聚合後清洗烘乾得到改質膜，聚合的結果是使膜的微孔變小。結果發現，改質膜的面電阻增大，可以認為是沉積交聯改質使微孔變小所致，與改質前的膜相比，改質膜組裝的電池的庫倫效率提高較多，電壓效率略有下降，能量效率也有較大的提高。由於膜基本的化學穩定性高，長時間(4000 h)的充放電後，改質膜的性能沒有明顯下降。

Tian^[28]等用 Nafion 溶液浸漬塗膜改質 Daramic 多孔膜，結果表明，運行 10h 後，未改質膜的電池開路電壓開始大幅度下降，而改質膜電池的開路電壓保持不變，造成這種差別的原因是 Nafion 沉積在多孔膜的孔表面，使孔徑變小，甚至阻塞了部分孔，降低了鈳離子的滲透從而減小了電池的自放電。

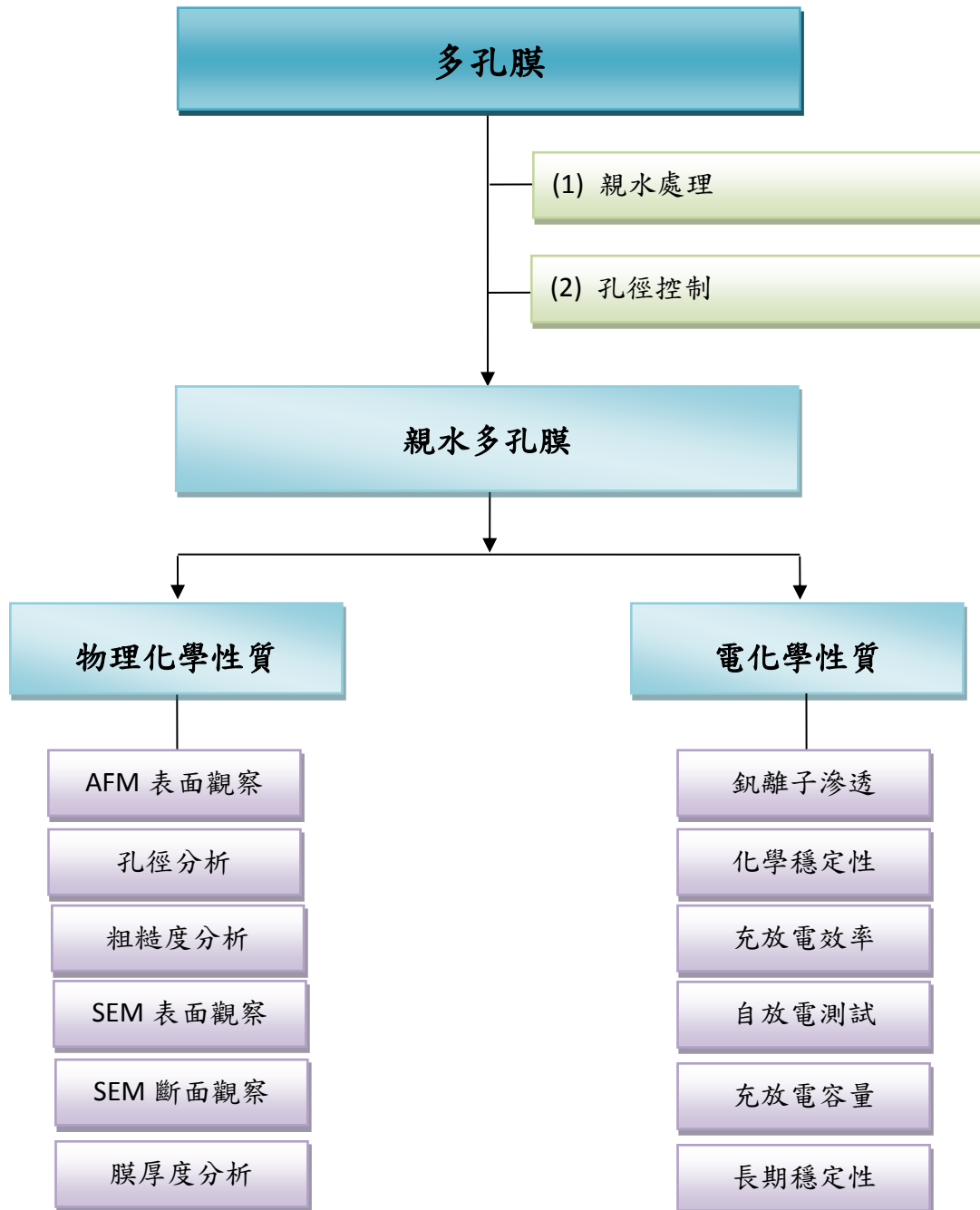
奈米濾膜(NF, nanofiltration)是一種介於逆滲透和超過濾之間的壓力(5-20 bar)驅動膜分離過程。奈米濾膜是一種多孔膜，其孔徑範圍在幾個奈米左右，尤其適用於分離多價離子。目前，奈米濾膜主要用於海水淡化、電子和製藥業的超純水製備以及污水深度處理等。

Zhang^[3]等考慮到鈳離子的 Stokes 半徑遠小於 H₃O⁺，而且鈳離子的電荷密度遠高於氫質子，認為用奈米濾膜來分離鈳離子和 H₃O⁺是可行的，這樣任何奈米濾膜只要能對鈳離子和 H₃O⁺具有高的選擇性，都可以用於鈳電池。他們首次用相轉化法製備聚丙烯腈(PAN)超濾膜，藉由控制 PAN 的濃度和致孔劑種類來調節超濾膜孔徑大小，結果發現，選擇性隨著孔徑分佈降低而提高，由最優條件下的膜組裝的鈳電池具有與 Nafion 膜相當的庫倫效率(95%)和能量效率(76%)。

鈳電池的電解質是鈳離子的硫酸溶液，所以可以採用奈米濾膜或者微孔膜來作隔離膜。在這種條件下，膜的成分中不含離子交換基團，也可以大幅度提高膜的穩定性和使用壽命，既可以採用各種烴類膜，也可以採用惰性的氟化膜，而如何提高這種膜的分離特性是成功的關鍵。一方面可以對成熟的低價商業微孔膜進行改質，前提是這種改質所生成的物質是持久穩定的，提高膜的分離特性，另一方面採用先進的奈米濾膜的製備方法，通過製膜條件來控制膜的孔徑大小和分佈。

貳、研究方法與過程

一、研究架構圖



(一)物性分析

膨潤率測試

利用秤重法來測試離子交換膜之膨潤度。將置於冷凍乾燥機中已達恆重 W_0 之乾燥後離子交換膜置於去離子水中，在 37°C 之恆溫箱中浸泡 24 小時後將離子交換膜取出，以長纖紙將外表多餘水分吸掉後，秤其離子交換膜濕重 W_t 。

$$\text{Swelling Ratio (\%)} = (W_t - W_0) / W_0 \times 100\%$$

孔隙度測試

將已知乾重的離子交換膜置於純水中，利用真空抽氣裝置進行一連串的抽真空、再加壓的循環程序以強迫水進入離子交換膜的孔洞間隙中，此過程直到氣泡不再釋出後停止。此時測量離子交換膜的總體積 V_0 ，和吸飽水之後所增加的重量 W ，依當時溫度將 W 換算成純水體積 V_1 ，則孔隙度 $\varepsilon(\%) = V_1/V_0$ 即離子交換膜所含的水體積/離子交換膜含水的總體積。

掃描式電子顯微鏡(SEM)

將各比例之離子交換膜置於冷凍乾燥機中乾燥後，用鍍金機將這些離子交換膜鍍上一層超薄的黃金層。再以掃描式電子顯微鏡(SEM)觀察各種比例所製成的離子交換膜其表面孔洞形狀、大小及內部結構變化。

X光電子能譜儀(XPS)

將離子交換膜置於 60°C 真空烘箱乾燥後，置入封口袋保存。送至台灣科技大學貴儀中心進行 XPS 分析，對材料進行 C、O、S、F、N、Si 表面元素定量分析。

接觸角測試(Contact angle)

離子交換膜試片裁成 $1\text{cm} \times 4\text{cm}$ 大小，以雙面膠貼附於載玻片上。置於 50°C 的真空烘箱中 24 小時乾燥，之後將離子交換膜置放於影像攝影機前的平台上，以注射器控制蒸餾水量為 $3\mu\text{l}$ 滴在試樣上，盡快的將液滴影像固定並以電腦量測其接觸角大小，每一薄膜需取 3-5 個值，以求其平均值。

強力試驗

離子交換膜強力性質測試是使用萬能強力拉伸試驗機來量測，將離子交換膜依 CNS 3553 啞鈴形 2 號試片規格製成試品，再放置入上下夾頭夾緊。織物拉伸速度為 20 mm/min 。然後按下啟動鍵後機器自動拉伸至試片斷裂止，然後紀錄其拉伸強力及其延伸度，其計算公式使用下列式子：

$$\text{拉伸強力 (MPa)} = \frac{\text{斷裂負載 (N)}}{\text{厚度 (mm)} \times \text{寬度 (mm)}}$$

(二)電池性能測試

釩離子滲透率(Vanadium ion permeability)

先配置 2.5M 硫酸溶液作為溶劑，再取 VO_2SO_4 與 MgSO_4 分別溶入其硫酸溶液中，以配置成

1M VOSO₄ + 2.5M H₂SO₄及1M MgSO₄ + 2.5M H₂SO₄溶液。釩離子滲透率檢測裝置如圖11.所示，設計成兩個槽體，左邊為1M VOSO₄+2.5M H₂SO₄，另一邊為1M MgSO₄ + 2.5M H₂SO₄(加入MgSO₄目的為平衡兩槽之滲透壓)，兩槽體以待測之隔離膜分開。

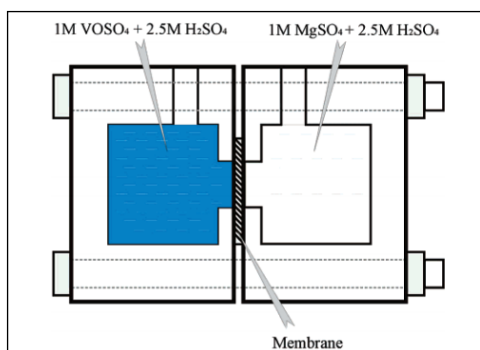


圖 11. 釩離子滲透測試裝置示意圖

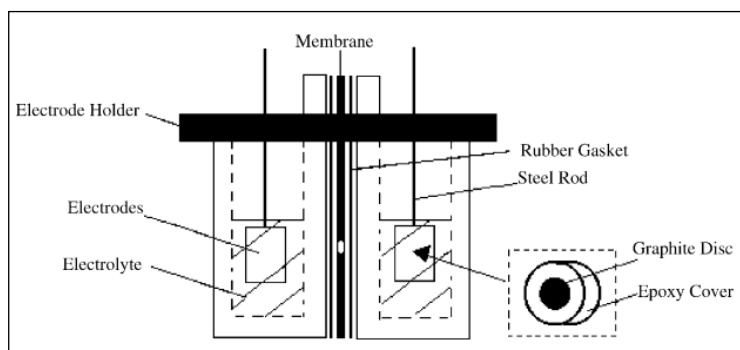


圖 12. 穿透電阻測試裝置示意圖

實驗進行時，取右邊溶液做檢測，可用下列兩種方法：

1.使用 UV-Visible 光譜，再搭配 Fick's Law 和 Beer's Law 決定離子擴散速率。依下列公式，以 766nm 的波長來做計算，並對 $\ln(A_V - 2A_{Mg})$ 與 t 做圖，可得到斜率為 $-2k_s A/V_A$ ，再計算出 k_s 。

$$\ln(A_V - 2A_{Mg}) = \ln A_V - \frac{2k_s A t}{V_A}$$

擴散係數再藉由 $D = k_s d$ ，計算出擴散速率 D 。

A_V ：1M VOSO₄ 之吸收度； A_{Mg} ：1M MgSO₄ 且無釩離子溶液之吸收度； A ：隔離膜的接觸面積； t ：時間； V_A ：右邊槽體的體積； k_s ：質傳係數； D ：擴散速率； d ：膜厚

2.利用 電位滴定儀，測量不同時間，右槽的釩離子濃度，再藉由下列公式即可算出滲透率 P 。

$$\frac{V_B dC_B(t)}{dt} = \frac{AP(C_A - C_B(t))}{L}$$

A ：膜的面積； L ：膜的厚度； P ：釩離子滲透率。

穿透電阻(Through-plane conductivity)

利用交流阻抗分析儀測試隔離膜的離子導電度，設定頻率範圍在 1 到 10⁶ Hz，AC 電壓為 0.2V。測量隔離膜導電度與電阻的裝置如圖 12 所示，隔離膜放置於兩個 cell 之間，並用兩個橡膠墊片保護著，橡膠墊片中間具有直徑為 1 公分的圓孔，墊片與隔離膜間用矽膠黏著。兩個 cell 中間以一 G 型夾鉗連接，以防止漏液。兩邊的 cell 皆裝入 2M VOSO₄+3M H₂SO₄ 溶液。兩邊的石墨電極外層包覆環氧樹脂以控制電極的面積，利用鋼線嵌入石墨電極之中，再用銀氧化樹脂膠黏，提供好的導電性。上方的電極固定器用來固定電極之間的距離和浸泡的深度。在測試之前，鎖緊隔離膜需浸泡於 2M VOSO₄+3M H₂SO₄ 溶液 24 小時。隔離膜的電阻由公式可計算： $R = (r_1 - r_2) \times A$

R ：隔離膜的面積阻抗(Ωcm^2)； r_1 ：有隔離膜的阻抗(Ω)； r_2 ：沒有隔離膜的阻抗(Ω)； A ：隔離膜的面積(cm^2)。

化學穩定性檢測(Chemical stability)

在 VRFB 系統中測試膜的化學穩定性有三種方法：

1. 將已稱重的膜浸泡在 2M 的 VO_2^+ 溶液中，一段時間後再測量膜的重量損失。
2. 將已稱重的膜浸泡於 0.1M VO_2^+ 溶液中，利用 VO_2^+ 氧化隔離膜形成藍色的 VO^{2+} 溶液，並用 UV-visible 選擇 760nm 的波長檢測 VO^{2+} 濃度，以檢測隔離膜的化學穩定度。
3. 測量充放電時，隔離膜的阻抗和表面結構是否有破損等現象，計算隔離膜可充放電的週期次數。

離子交換容量(Ion exchange capacity, IEC)

離子交換容量可顯示質子交換膜的置換離子能力，可得知薄膜所含磺酸根的比例。

1. 將薄膜浸泡於 1M HCl 溶液 48hr。
2. 將薄膜取出並用純水沖洗數次，以除去殘留的 HCl。
3. 將薄膜浸泡於 1M NaCl 溶液 48hr，利用 Na^+ 將薄膜中的 H^+ 取代出來，以便做滴定量測。
4. 利用配置好的 0.1M KOH 進行滴定，記錄滴定終點所添加 KOH 的量。
5. 將薄膜放於 60°C 烘箱中，乾燥 48hr 後稱重。

$$\text{IEC (mmole/g)} = \frac{(V_{\text{NaOH}}, \text{ml}) \times (M_{\text{NaOH}}, \text{M})}{(W_{\text{dry}}, \text{g})}$$

V_{NaOH} : NaOH 滴定總體積(ml) M_{NaOH} : NaOH 的濃度(M) W_{dry} : 薄膜乾燥後的重量(g)

釩液流電池充放電性能測試

使用 2-3w 的單電池系統，圖 13 為單電池組成示意圖，Charge-discharge cycles 設定電流密度 $100\text{mA}/\text{cm}^2$ ，充放電則設定於 1.6V 和 0.7V 之間。

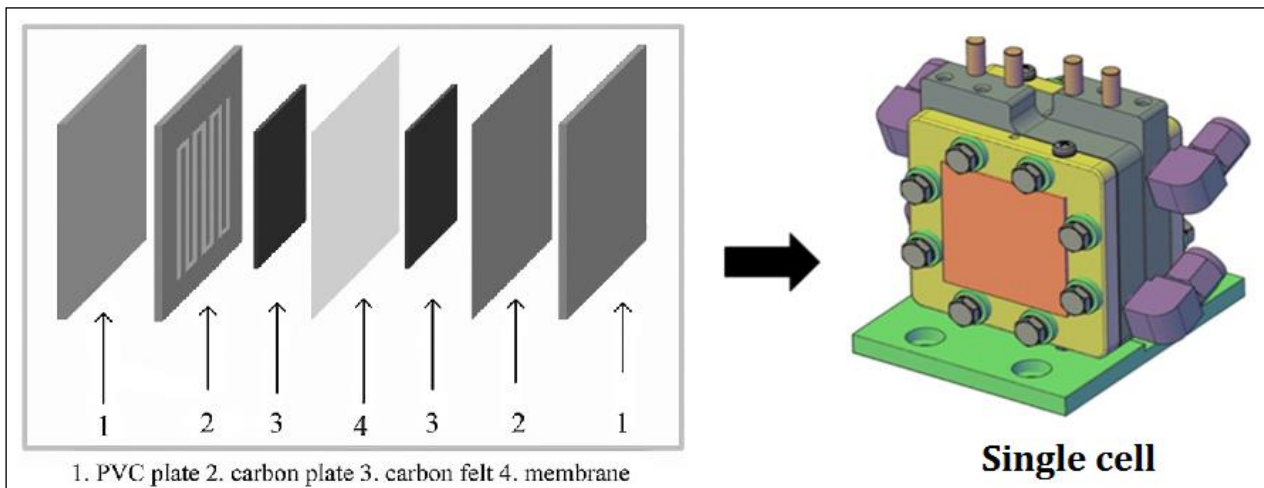


圖 13. 單電池組件材料與構造

庫倫效率(Coulombic efficiencies, CE) : $\eta_c = \frac{I_{\text{disch}} t_{\text{disch}}}{I_{\text{ch}} t_{\text{ch}}}$

能量效率(energy efficiencies, EE) : $\eta_e = \eta_c \times \eta_v = \frac{I_{\text{disch}} V_{\text{disch}} t}{I_{\text{ch}} V_{\text{ch}} t}$

電壓效率(voltage efficiencies, VE) : $\eta_v = \eta_e / \eta_c$

I_{disch} : discharge current ; t_{disch} : discharge time ; I_{ch} : charge current ; t_{ch} : charge time ; V_{disch} : average discharge voltage ; V_{ch} : average charge voltage

參、主要發現與結論

一、自製PSF隔離膜原理

目前在全鈳液流電池中廣泛使用的全氟磺酸膜面臨的問題主要是高滲透和高成本，這導致鈳電池效率降低、成本偏高，阻礙了其大規模應用。磺化芳香族樹脂因為要在低溫下保持高的導電率，不得不提高磺化度，這使得其也存在高滲透問題，同時更重要的是高磺化度導致其更容易在氧化性溶液中氧化，失去活性。目前所研究的陰離子交換膜，雖然能夠有效隔離鈳離子滲透，但同時卻存在導電率較低、製備複雜、季銨基團容易降解等問題。此外，有研究利用氫離子和鈳離子體積差別，採用多孔 PSF 或 PVDF 作為鈳液流電池隔離膜，該膜耐氧化性好、成本低廉、製備簡便。

利用相反轉法(圖 14 所示)，可調整高分子種類與濃度、溶劑、鑄膜液種類，製備不同孔徑尺寸的 PSF 多孔濾，來分離質子與鈳離子，研究不同孔徑與孔隙度對於提升高阻鈳選擇性效果關聯性，對於應用將具有極大成本效益，如下圖所示。

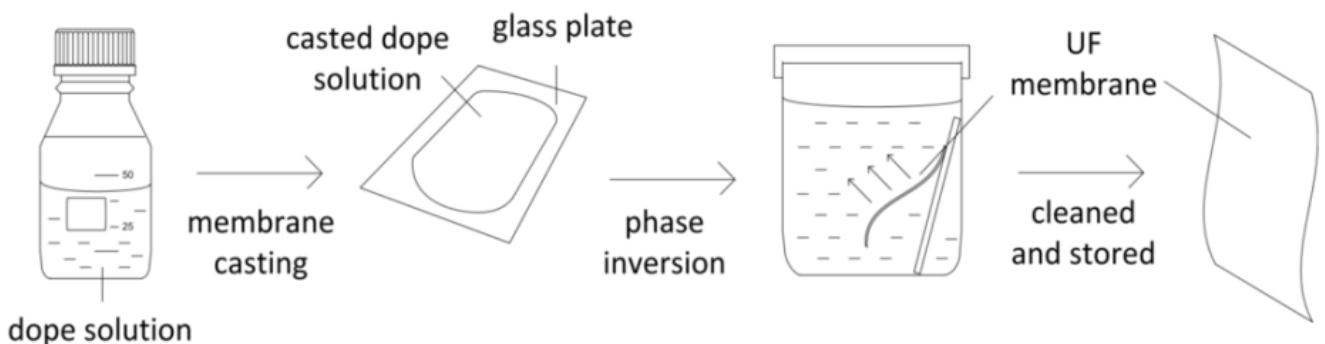


圖 14. 相反轉法製備多孔膜示意圖

二、自製PSF隔離膜成型

自製PSF隔離膜係使利用用厚度刮棒(圖15)來成型薄膜,刮棒的厚度有 $12.32\mu\text{m}$ 、 $20.57\mu\text{m}$ 、 $50.29\mu\text{m}$,先將配好不同濃度的PSF以刮棒塗佈在玻璃板上,之後將玻璃板浸泡至純水中,使膜溶液中的溶劑與水產生相反轉反應,最終的到PSF多孔膜樣品。

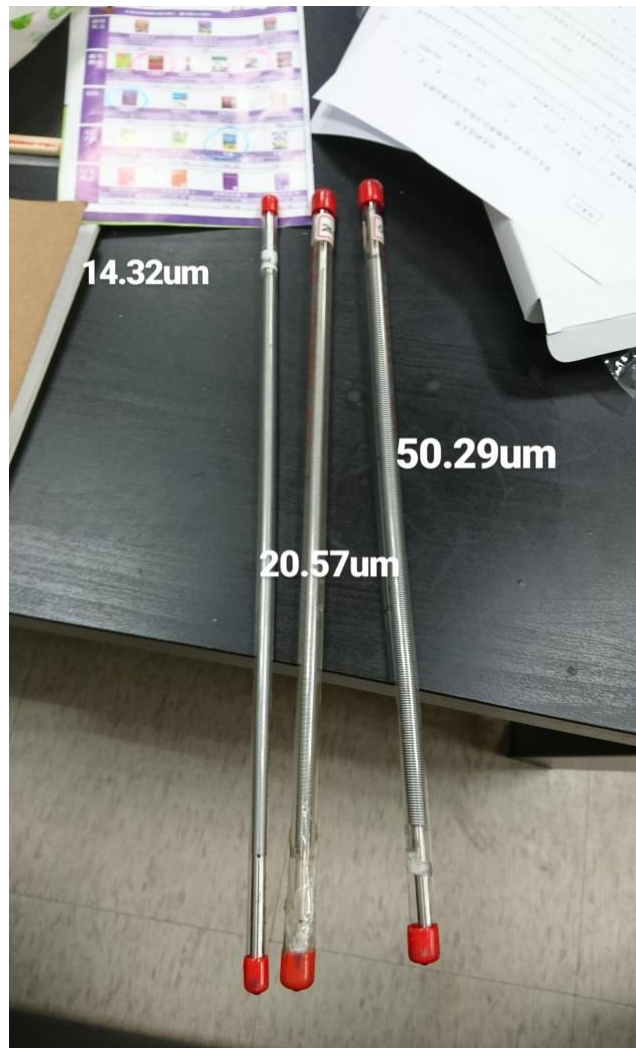


圖 15. 薄膜成型用厚度刮棒

三、自製PSF隔離膜實體圖

本研究分別配製12%、16%、20%濃度的PSF高分子溶液，圖16為經由相反轉法製備出的PSF多孔膜，因此階段是手工製作方式成膜，將PSF高分子液體倒在玻璃片上，再以厚度刮棒塗佈，因此手工的力道與速度會影響成膜的厚度及均勻性，大致上來看，依手工方式成膜，再裁切出7*7cm²的PSF進行電池效能測試是可行的。



圖 16. 自製多孔膜實體圖

四、AFM表面結構分析

圖17(A)-(C)為PSF多孔膜的表面結構分析圖，以AFM原子力學顯微鏡進行孔徑的分析，可大約看的出來，PSF濃度愈高，其表面所產生的孔洞就會愈小，12%PSF最大孔徑約為6.5 μm ，16%PSF最大孔徑約為1.8 μm ，20%PSF最大孔徑約為0.6 μm 。

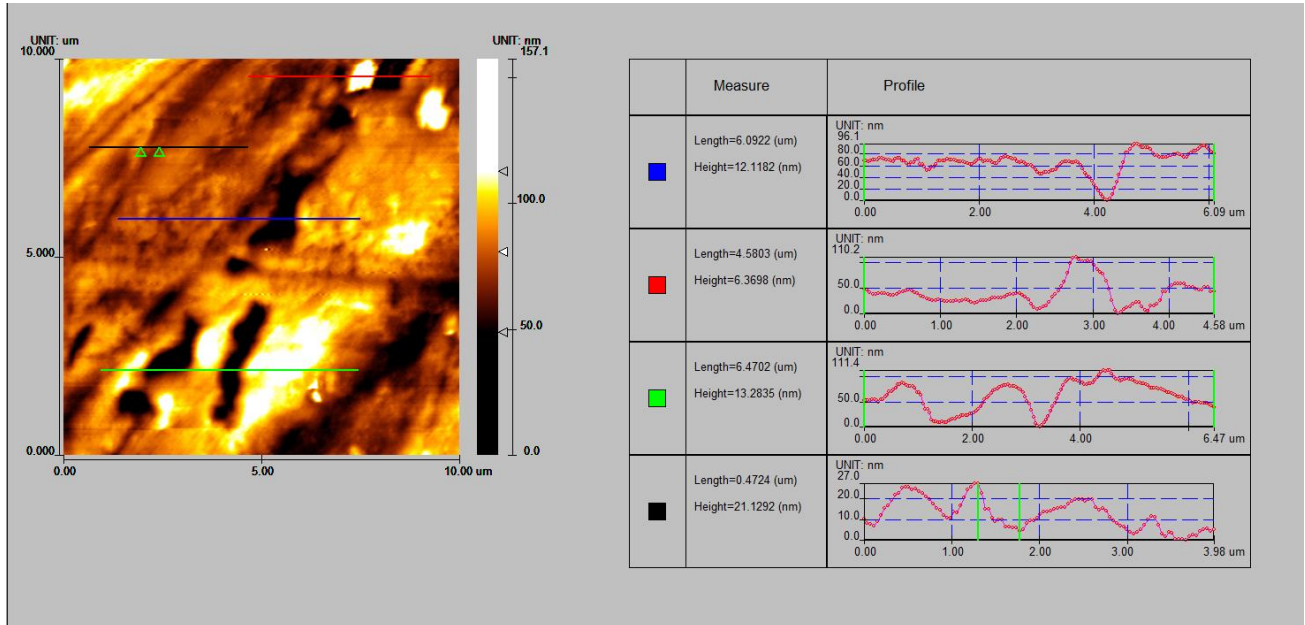


圖 17(A). 12%PSF 多孔膜表面結構 AFM 分析圖

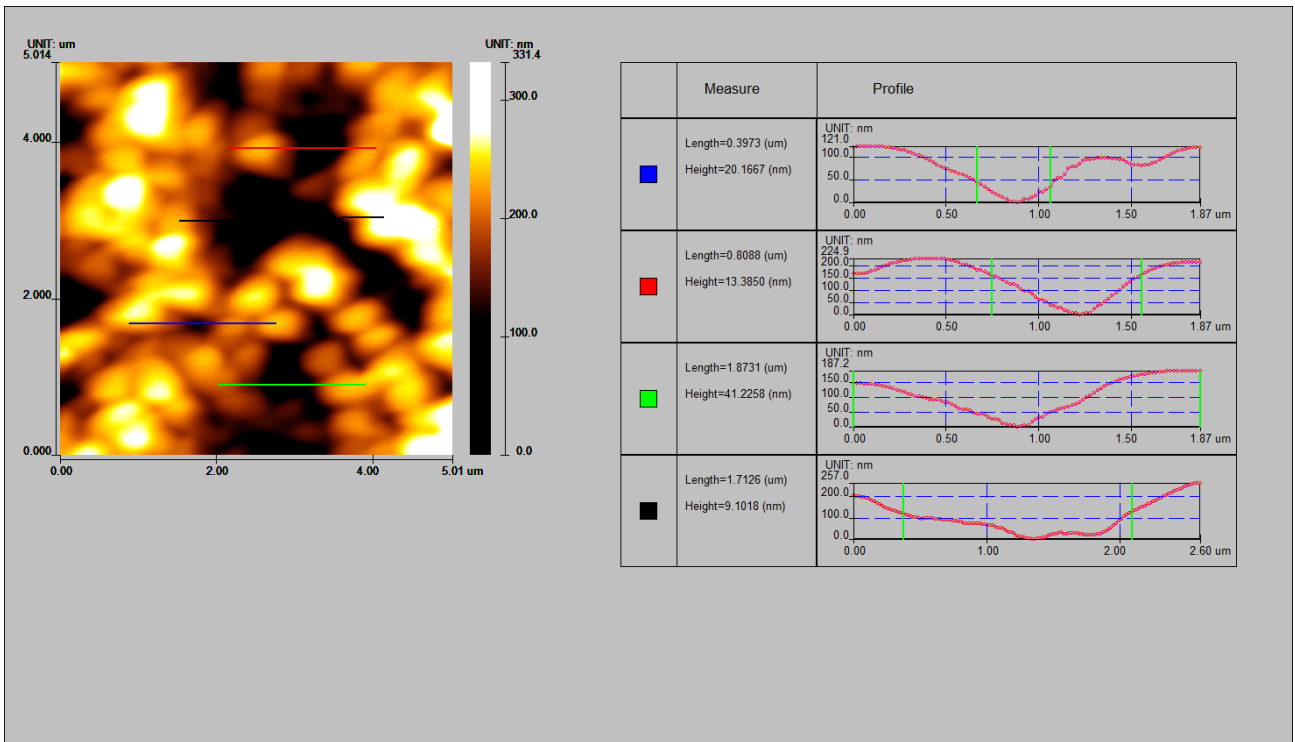


圖 17(B). 16%PSF 多孔膜表面結構 AFM 分析圖

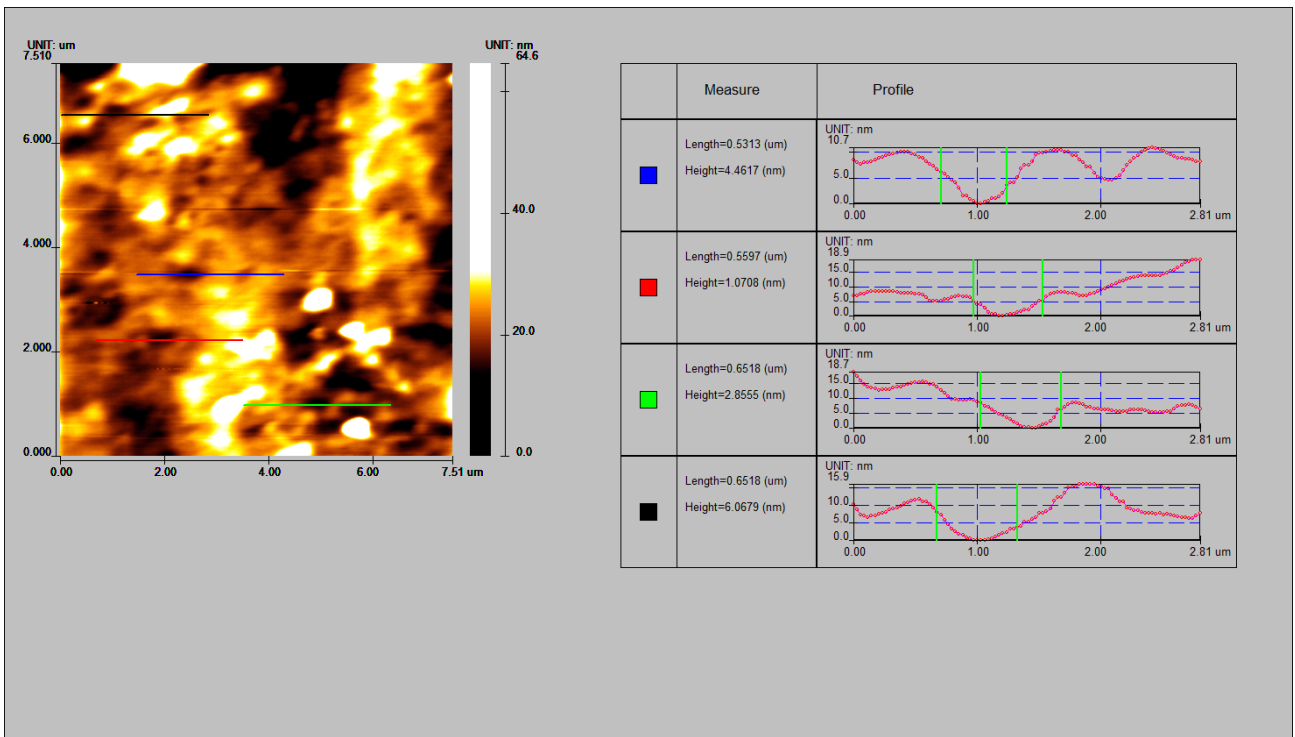


圖 17(C). 20%PSF 多孔膜表面結構 AFM 分析圖

五、SEM表面與斷面結構分析

圖17(A)-(B)為20%PSF多孔膜的表面與斷面結構分析圖，圖17(C)-(D)為12%PSF多孔膜的表面與斷面結構分析圖，以SEM分析可大約看的出來，PSF濃度愈高，其表面所產生的孔洞就會愈大，PSF多孔膜的厚度約在150 μm ，。

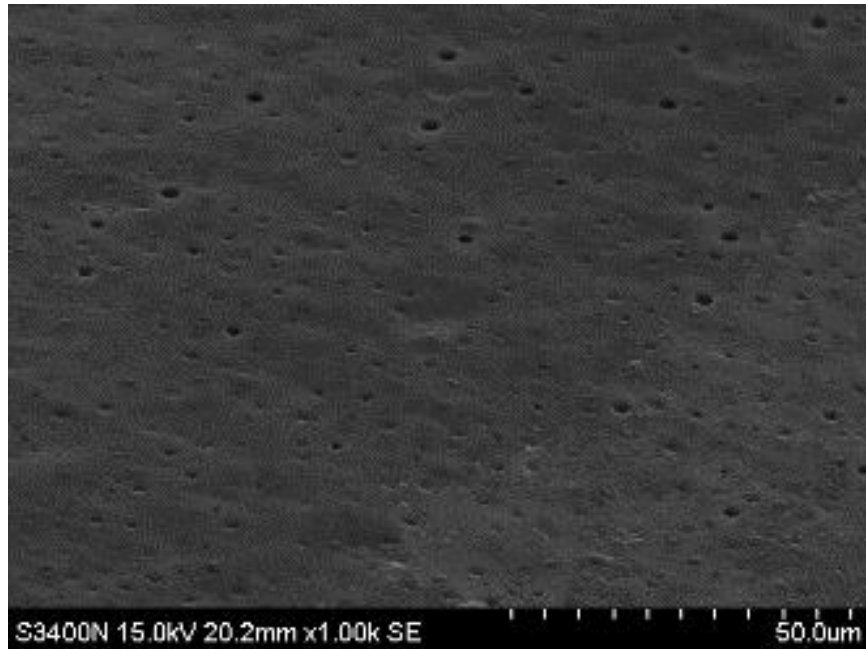


圖 17(A). 20%PSF 多孔膜表面結構 SEM 分析圖

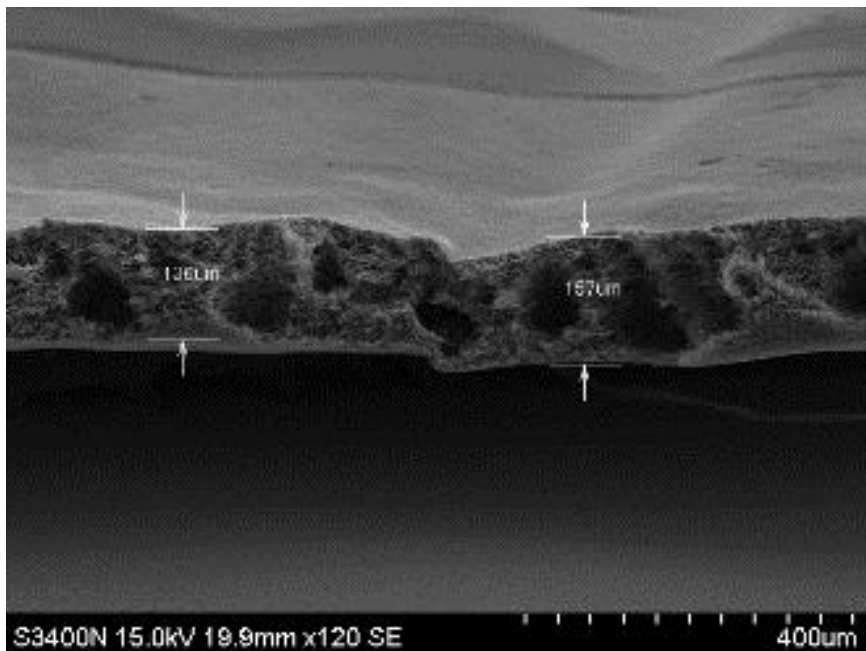


圖 17(B). 20%PSF 多孔膜表斷面結構 SEM 分析圖

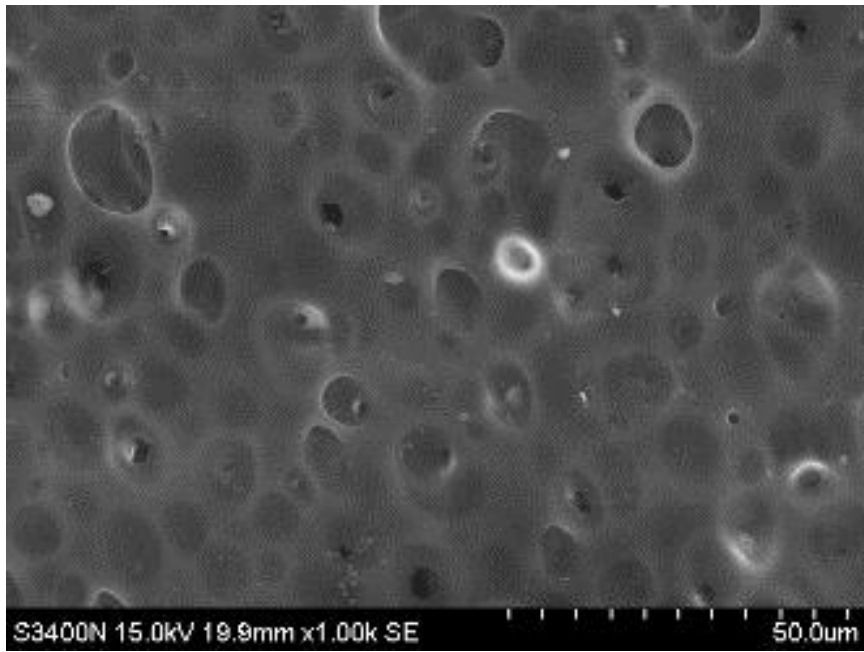


圖 17(C). 12%PSF 多孔膜表面結構 SEM 分析圖

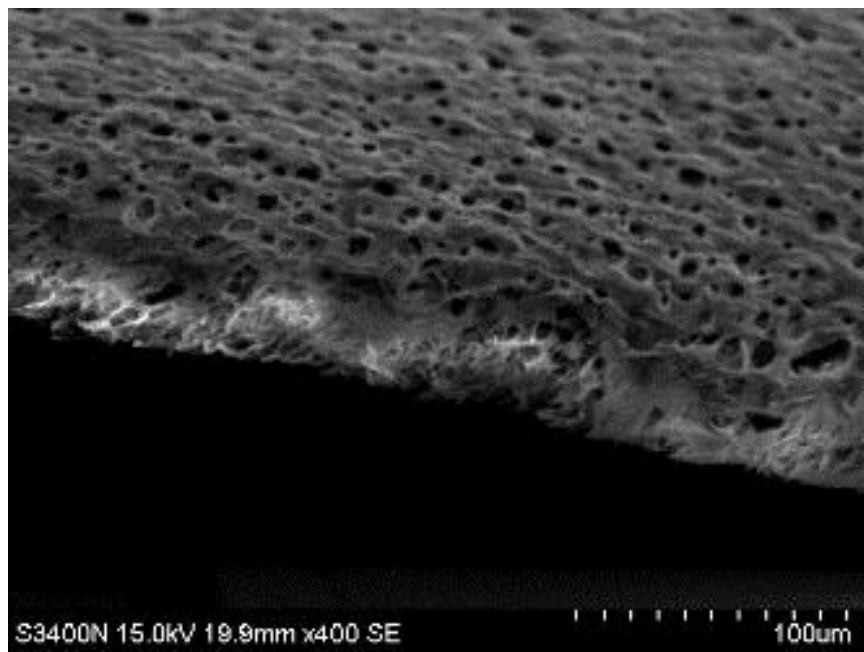


圖 17(D). 12%PSF 多孔膜斷面結構 SEM 分析圖

六、自製PSF隔離膜親水前處理

因為PSF多孔膜本身為疏水的材質，質子傳導性差且電阻過高，進行電池效能測試時，起始電壓會過高無法進行充放電，因此需進行親水改質增加其質子傳導性，再進行充放電效率測試，本研究利用不同親水前處理方式，包括酸處理、醇處理、雙氧水處理以及醇酸處理，由表1.可知，酸處理、醇處理、雙氧水處理均不可改善PSF多孔膜的親水性及質子傳導性，因此無法進行充放電，如先利用醇類先使PSF多孔膜進行澎潤，接續再浸泡進酸液進行親水處理，推測可順利的降低PSF多孔膜本身電阻，進而可進行充放電的測試。

表1.親水前處理PSF多孔膜方法

親水前處理方式	可否進行充放電
醇處理	X
酸處理	X
雙氧水處理	X
醇+酸處理	O

七、釩離子滲透測試

釩離子滲透會導致釩液流電池在充放電過程中產生正負極電解液釩離子的交叉滲透，會引起電池的庫侖效率降低、能量效率下降、自放電嚴重和電池運轉次數縮短等一系列問題，因此低釩離子滲透膜的研究是非常必要的。由圖 18 可知，本研究所製備的 12%-PSF 與 20%-PSF 多孔膜，由 SEM 與 AFM 的分析來看，12%-PSF 多孔膜孔徑大於 20%-PSF 多孔膜，因此 12%-PSF 多孔膜的釩離子滲透率較高，為 $26.45 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{min}$ ，約為 Nafion 117 隔離膜的 3 倍，20%-PSF 多孔膜的釩離子滲透率為 $15.26 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{min}$ ，約為 Nafion 117 隔離膜的 2 倍。

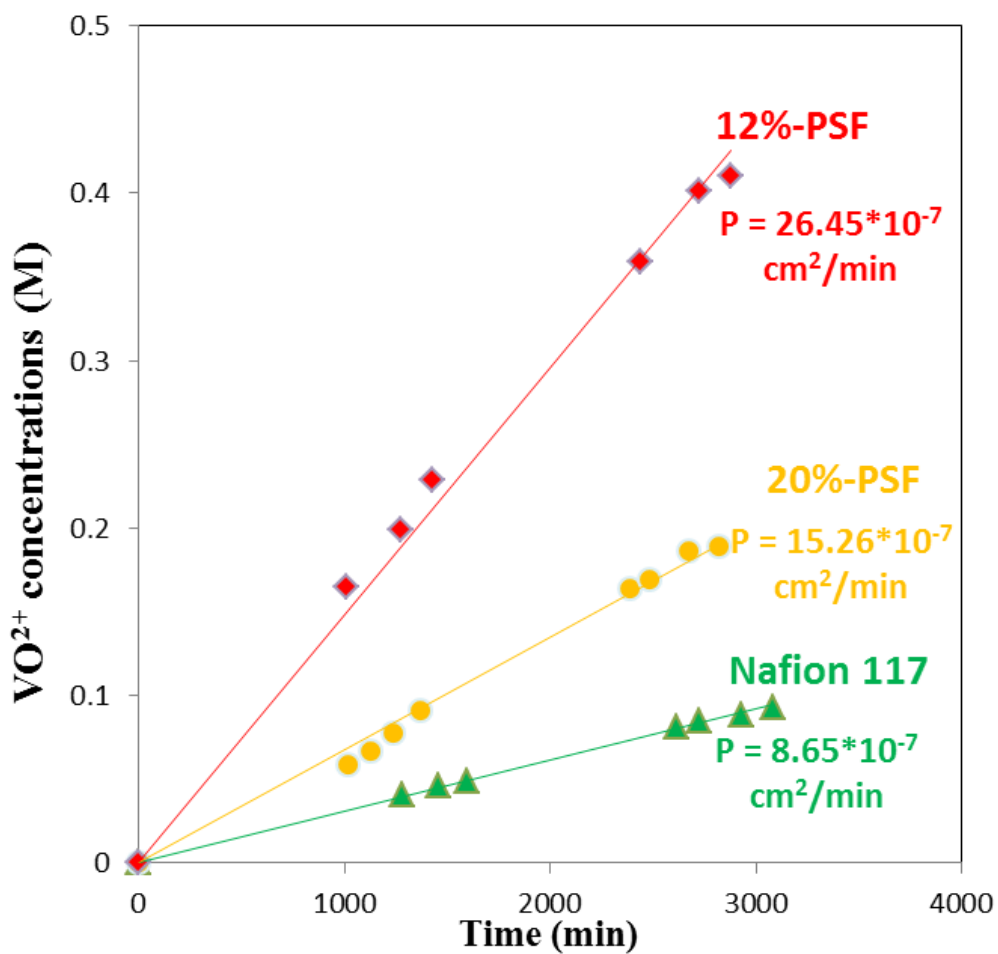


圖 18. 釩離子滲透比較圖

八、單電池充放電效率測試

製備不同濃度(12%、16%、20%)的 PSF 高分子溶液，以相反轉法製備 PSF 多孔膜(如圖 19 所示)，再經過親水改質後，以單電池進行充放電效率測試，由表 3 結果可知，PSF-12%的電壓效率及電容量高而庫倫效率低，PSF-20%的電壓效率及電容量低而庫倫效率高，由此可推測，PSF-12%隔離膜的孔洞尺寸較大，質子傳導性好但也造成鈳離子跟水的滲透性高，而 PSF-20%的特性則與 PSF-12%相反。總體而言，目前測試條件中以 PSF-20%隔離膜的能量效率較高，在電流密度 100 mA/cm^2 條件下，能量效率達 72.8%，推測可能 PSF-20%隔離膜的孔徑尺寸在現有測試條件中，除能提供質子傳導的空間但又可阻擋鈳離子的滲透，因此表現較佳的庫倫效率(96.7%)、電壓效率(75.3%)與能量效率(72.8%)。

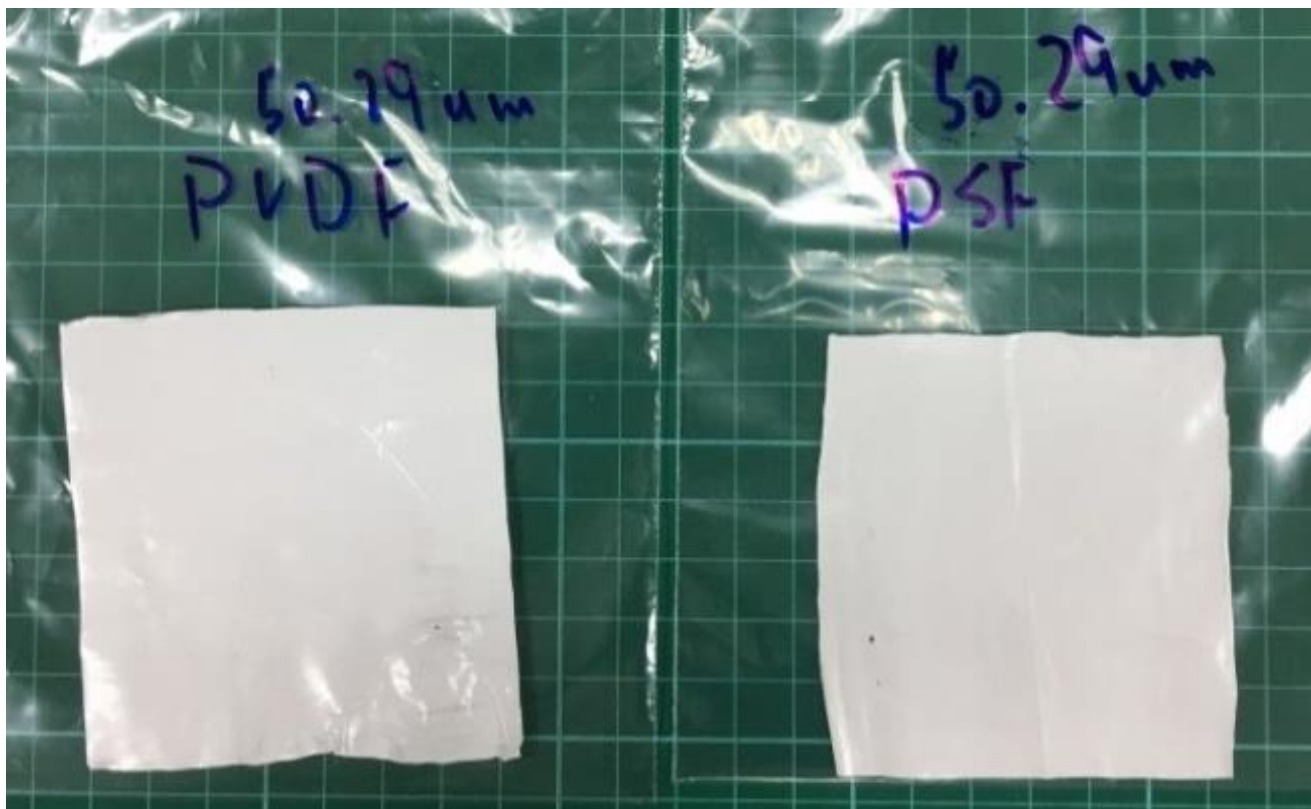


圖 19. 親水改質後自製多孔膜實體圖

表 3. 自製 PSF 隔離膜充放電效率測試結果

	PSF-12%	PSF-20%
EE	48.8%	72.8%
CE	60.4%	96.7%
VE	80.8%	75.3%
Capacity	1.3Ah	0.8Ah

由表 1 可知，在電流密度 100 mA/cm^2 條件下進行長時間的充放電效率測試，測試結果可得知，PSF-12%與 PSF-20%的庫倫效率、電壓效率、能量效率均能穩定充放電，同時維持穩定的電容量，表示藉由相反轉技術所製備出來的 PSF 自製膜，可應用在液流電池作為隔離膜材料是有極大的潛力。

九、長期穩定性測試

充放電效率是最能直接表現電池效能優劣的因素之一，在鈦液流電池中，較高的電流密度與能量效率，能降低電池模組中關鍵材料的用量，達到降低成本的效果。在電流密度 $120\text{mA}/\text{cm}^2$ 條件下運轉 200 次充放電來測試隔離膜的穩定性，由圖 20 結果得知，單電池採用 20%-PSF 多孔膜時，其充放電庫倫效率、電壓效率與能量效率，都保持著高穩定性，代表著 20%-PSF 多孔膜在強酸的環境下，仍保持著高穩定性。

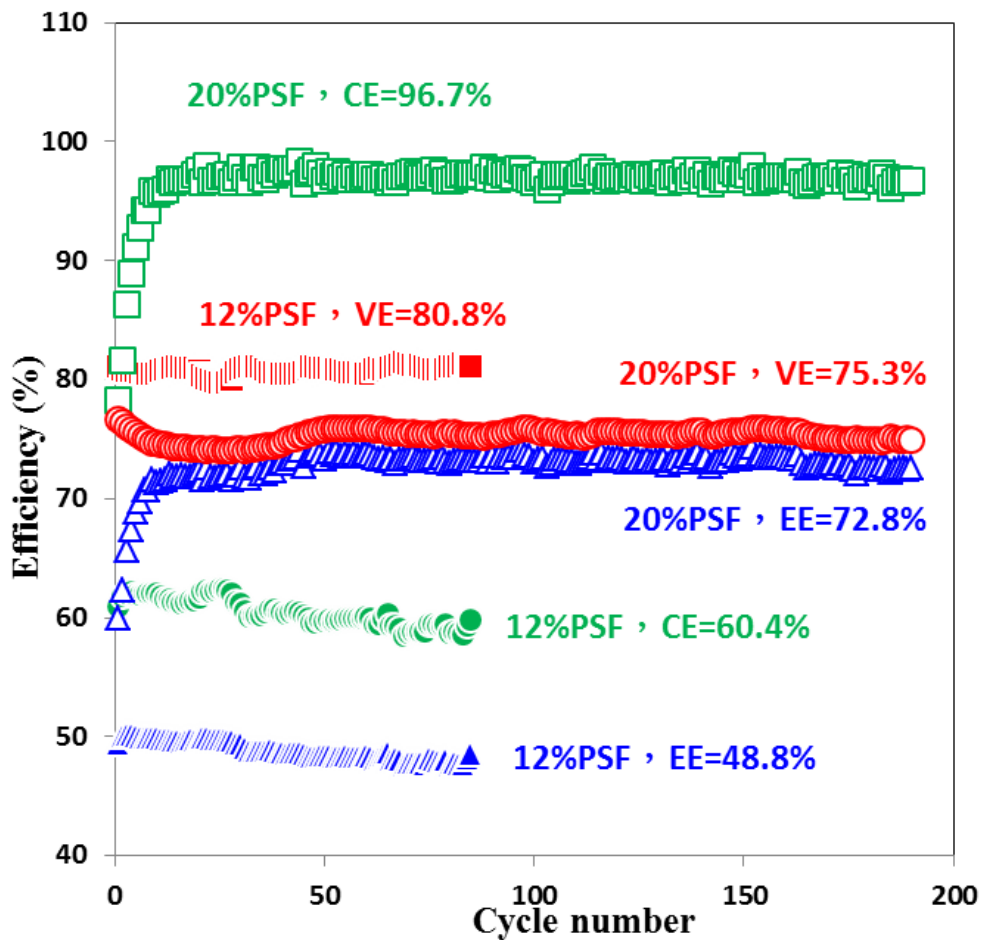


圖 20. PSF 自製隔離膜長期穩定性測試

十、未來研究方向-以旋轉塗佈法製備薄膜

為了解決手工塗佈成型薄膜而再造厚度不均的問題，本研究另採用旋轉塗佈機來製備多孔膜，機台如圖 21 所示，可利用不同轉速來控制不同的膜厚，同時也可提升多孔膜厚度的均一性，使自製 PSF 隔離膜可有穩定的效能再現性。



圖 21. 旋轉塗佈機實體圖

以不同旋轉塗佈的轉速成型薄膜，由圖 22 的 SEM 斷面分析可知，轉速 250rpm 之 PSF 多孔膜厚度約 150 μm 、轉速 500rpm 之 PSF 多孔膜厚度約 56 μm 、轉速 800rpm 之 PSF 多孔膜厚度約 34 μm ，由此可知轉速愈高，所成型的 PSF 膜厚愈薄且較均一，後續如測試電池效能，預期可得到較佳的數據再現性。

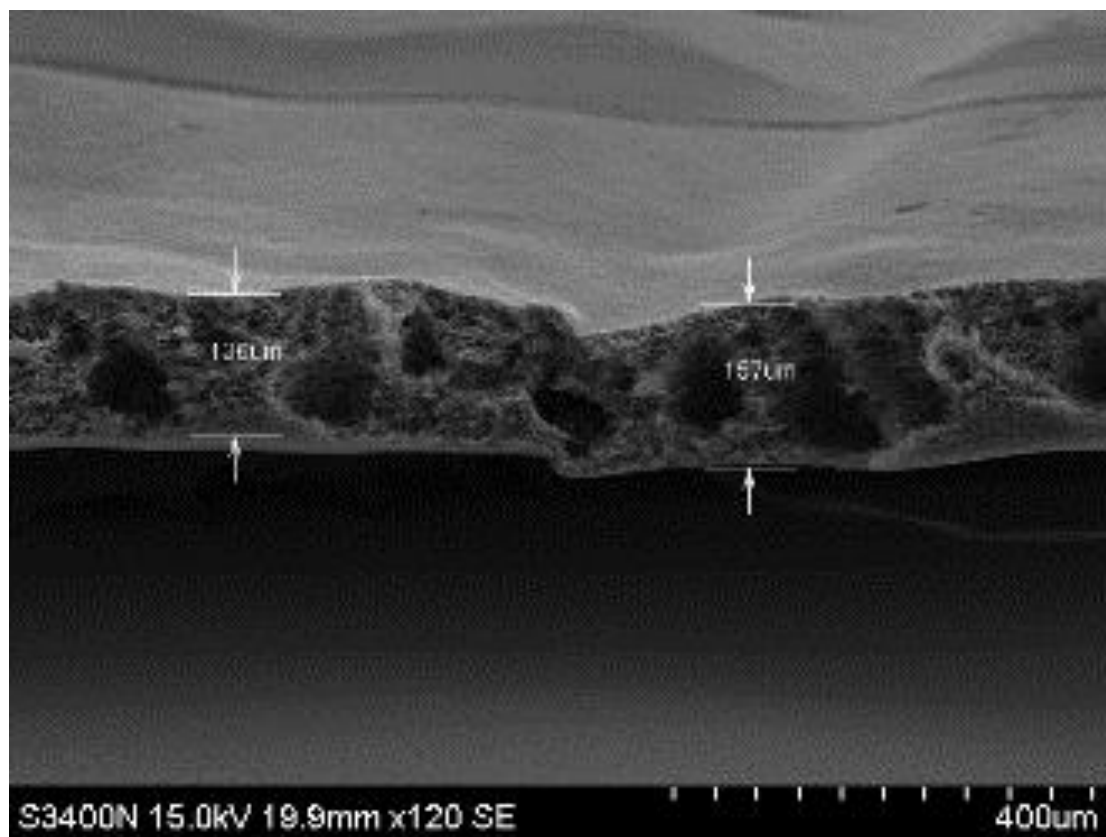


圖 22(A) 轉速 250rpm 之 PSF 多孔膜厚度

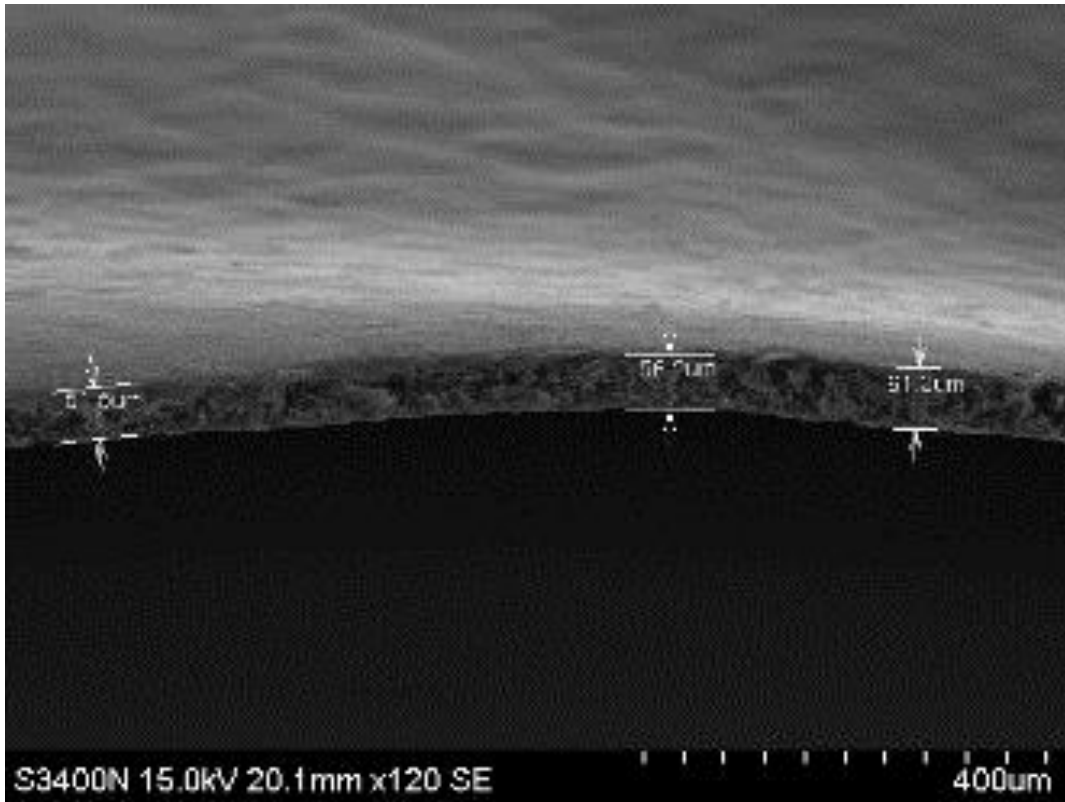


圖 22(B) 轉速 500rpm 之 PSF 多孔膜厚度

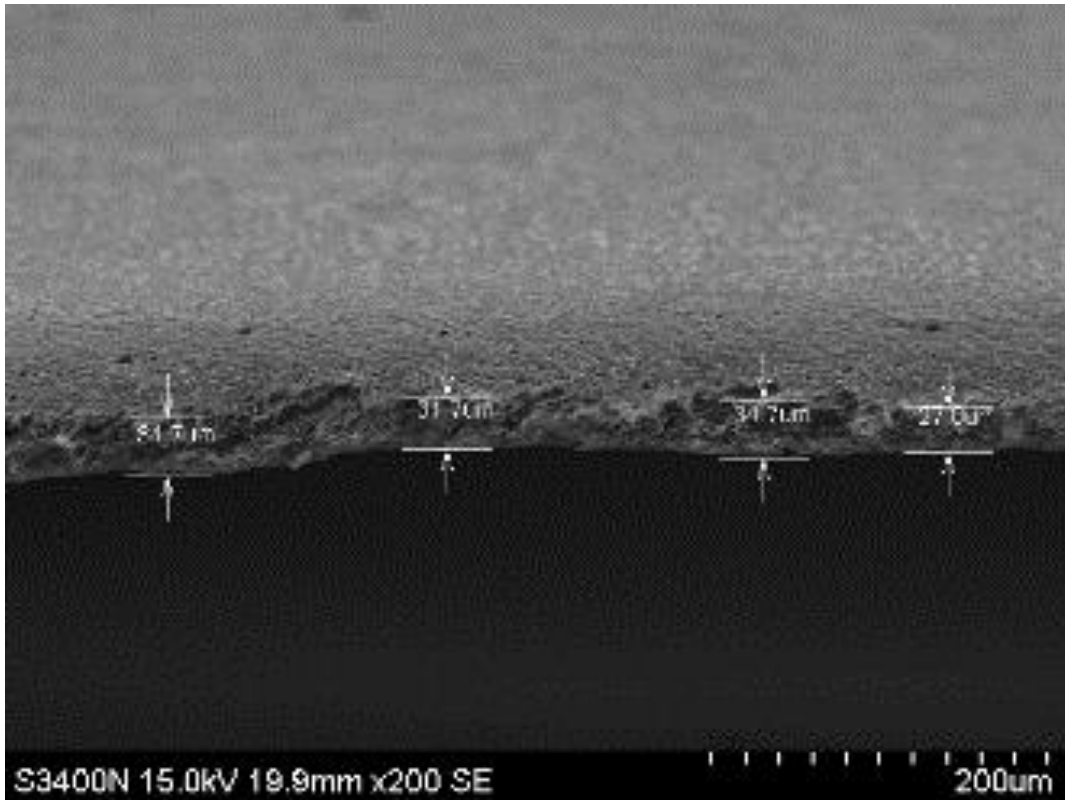


圖 22(C) 轉速 800rpm 之 PSF 多孔膜厚度

肆、參考文獻

- [1] DOE/EPRI 2013 Electricity Storage Handbook in Collaboration with NRECA, 2013年
- [2] 馬振基,謝曉峰,江仁吉,蕭閔謙,楊士賢,張立學,新型儲能電池-全鈇液流電池的原理與發展現況,化學第七十卷第三期237-246頁,2011年
- [3] X. Li, H. Zhang, Z. Mai, H. Zhanga, I. Vankelecom, Energy Environ. Sci 4 (2011) 1147.
- [4] 汪南方,劉素琴,全鈇液流電池隔膜的製備與性能,化學進展,第25卷第1期,2014年1月
- [5] Q. Luo, H. Zhang, J. Chen, P. Qian and Y. Zhai, J. Membr. Sci.,2008, 311, 98–103.
- [6] Q. Luo, H. Zhang, J. Chen, D. You, C. Sun and Y. Zhang, J. Membr. Sci., 2008, 325, 553–558.
- [7] J. Zeng, C. P. Jiang, Y. H. Wang, J. W. Chen, S. F. Zhu, B. J. Zhao and R. Wang, Electrochem. Commun., 2008, 10, 372–375.
- [8] 劉柏彥,薄膜改良對全鈇氧化還原電池性能改善之實驗探討,碩士論文,101年.
- [9] 許甲臻,Nafion® /HTP與PVA/PSSA複合膜應用於全鈇液流電池之性能研究,碩士論文,102年.
- [10] 陳彥賓,新型PET/Q-SiO₂/PVA/Nafion複合膜之製備及其應用於全鈇電池,碩士論文,102年.
- [11] 呂正中,胡嵩麟,羅絢麗,武增華,陳立泉,邱新平,高等學校化學學報,2007,28(1),9-11.
- [12] Qiu J Y, Ni H F, Zhai M L, Peng J, Zhou H H, Li J Q, Wei G S. Radiation physics and chemistry, 2007, 76, 1703-1707.
- [13] J. Y. Qiu, J. Z. Zhang, J. H. Chen, J. Peng, L. Xu, M. L. Zhai, J. Q. Li, G. S. Wei. J. Membr. Sci., 2009, 334, 9-15.
- [14] J. Y. Qiu, M. Y. Li, J. F. Ni, M. L. Zhai, J. Peng, L. Xu, H. H. Zhou, J. Q. Li and G. S. Wei, J. Membr. Sci., 2007, 297, 174–180.
- [15] 黃怡菁,以溶膠-凝膠法製備陰離子型交換膜及對全鈇液流儲能電池之應用,碩士論文,100年.
- [16] D. Y. Chen, S. J. Wang, M. Xiao, Y. Z. Meng, J. Power Sources, 2010, 195,2089-2095.
- [17] Z. Mai, H. Zhang, X. Li, C. Bi and H. Dai, J. Power Sources, 2011,196, 482–487.
- [18] C. Arnold Jr., R.A. Assink. J. Membr. Sci., 1988, 38, 71-83.
- [19] S. Kim, J. L. Yan, B. Schwenzer, J. L. Zhang, L. Y. Li, J. Liu, Z. G. Yang and M. A. Hickner, Electrochem. Commun., 2010, 12, 1650–1653.
- [20] D. Y. Chen, S. J. Wang, M. Xiao, D. M. Han, and Y. Z. Meng. Polymer 2011,52,5312.
- [21] D. Y. Chen, S. J. Wang, M. Xiao and Y. Z. Meng, Energy Environ.Sci., 2010, 3, 622–628.
- [22] D. Y. Chen, S. J. Wang, M. Xiao, D. M. Han and Y. Z. Meng, J. Power Sources, 2010, 195, 7701–7708.
- [23] G. J. Hwang and H. Ohya, J. Membr. Sci., 1997, 132, 55–61.
- [24] T. Mohammadi and M. Skyllas-Kazacos J. Power Sources, 1996, 63, 179-186.
- [25] N. Tan, K. L. Huang and S. Q. Liu. Chinese Journal of power sources, 2004, 28, 775-778.
- [26] S.C. Chieng, M. Kazacos and M. Skyllas-Kazacos. J. Power Sources, 1992, 39, 11-19.
- [27] S. C. Chieng, M. Kazacos and M. Skyllas-Kazacos, J. Membr. Sci., 1992, 75, 81-91.
- [28] B. Tian, J. Membr. Sci., 2004, 234, 51–54.
- [29] 許茜,喬永蓮,鈇電池電極材料和複合電極的研究進展,電源技術,2008,12, 823-826.

- [30] 文紅，薛方勤，王新東，Ir修飾碳纖維用於全鈳液流電池正極的研究，北京科技大學學報，2006, 28(1), 463-465。
- [31] 李志明，黃可龍，滿瑞林，全鈳液流電池關鍵材料的研究進展，電池，2006, 36(2), 150-152.
- [32] 張麗娟，夏定國，石墨氈電極的化學修飾及其在酸性鈳溶液中的電化學行為，中國儲能電池與動力電池及其關鍵材料學術研討會論文集，中國有色金屬學報，2005, 227-231.
- [33] 彩虹·全鈳氧化還原液流電池的研究，成都：電子科技大學，2005.
- [34] SUN B, SKYLLAS KM. Modification of graphite electrode materials for vanadium redox flow battery application-Part I thermal treatment. *Electrochem Acta*, 1992, 37(7), 1253-1260.
- [35] 崔旭梅，王軍，陳孝娥，全鈳氧化還原液流電池一體化複合電極的研究，電源技術，2009, 33(11), 1019-1021.
- [36] 劉素琴，郭小義，黃可龍等，全鈳電池電極材料聚丙烯腈石墨氈的研究，電池，2005, 35(3), 183-184.
- [37] 劉迪，譚甯，黃可龍，等·全鈳液流電池用石墨氈電極材料的電化學處理，電源技術，2006, 30(3), 224-242.
- [38] 曉剛，黃可龍，桑商斌等，電化學氧化改性石墨氈電極對 $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^{+}$ 電對的催化活性，功能材料，2006, 7, 1084-1086.
- [39] 吳濤·全鈳液流電池石墨氈電極改性研究，湖南：中南大學，2011.
- [40] Sukkar T, Skyllas-Kazacos M. Water transfer behavior across cation exchange membranes in the vanadium redox battery · *J. Membr. Sci.* , 2003, 222, 235-247.
- [41] Sun CX, Chen J, Zhang H.M. Investigations on transfer of water and vanadium ions across Nafion membrane in an operating vanadium redox flow battery · *J Power Sources* 2010, 195, 890-897.
- [42] 趙永濤，席靖宇，滕祥國，鈳電池電解液體積變化規律研究 化學學報 2011, 69(2), 132-136 ·