

行政院原子能委員會
委託研究計畫研究報告

高效能液流電池電解液配方研究

Study of high efficiency redox battery electrolyte.

計畫編號：NL1050534

受委託機關(構)：國立台灣科技大學

計畫主持人：王丞浩教授

聯絡電話：(02)2733-3741#3715

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

協同主持人：無

研究期程：中華民國 105 年 4 月至 105 年 12 月

研究經費：新臺幣 59 萬五千元

核研所聯絡人員：周宜欣小姐

報告日期：105 年 11 月 29 日

高效能液流電池電解液配方研究

受委託單位：國立台灣科技大學

研究主持人：王丞浩教授

協同主持人： 無

研究期程：中華民國105年4月至105年12月

研究經費：新臺幣59萬5仟元

行政院原子能委員會核能研究所委託研究

中華民國105年10月

(本報告內容純係作者個人之觀點，不應引申為本機關之意見)

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、 現有儲能技術比較	3
(一) 液流電池所具有的優勢	5
(二) 液流電池所面臨的挑戰	7
二、 國內外研究狀況	9
(一) 國內學者研究	9
(二) 國外學者研究(國際現況分析及比較)	11
貳、研究方法與過程	20
一、 新型液流電解液製備流程之建立	22
二、 建立電化學效能與液流電池電解液之參數之連接	26
(一)全銅電解液系統	27
(二)銅鋅電解液系統	37
參、主要發現與結論	39
肆、參考文獻	44
伍、附錄	48

中文摘要

計畫編號：NL1050534

計畫名稱：高效能液流電池電解液配方研究

氧化還原液流電池系統可以儲存大量能量和長時間循環壽命，因此已吸引了越來越多研究團隊的注意。在本計畫中，我們將針對電解液的充放電進行狀態，以及溫度對電解液穩定性的影響，了解條件最佳化電解液之溫度操作範圍，和電解液在使用過程中是否會容易沉澱。吾人使用低成本並最佳化後的電解液進行全電池測試，比較不同條件下，其效率、容量和能量密度等變化。本計畫將透過控制各項參數製備一系列電解液，研究其製備參數與應用各式氧化還原液流電池系統之所表現的效能之關聯性。

關鍵詞：儲能系統、液流電池、全銅氧化還原液流電池系統、電解液。

英文摘要

Project Number : NL1050534

Project Title : Study of high efficiency redox battery electrolyte.

Recently, the redox flow battery (RFB) system has attracted much attention, since a large amount of energy can be stored in RFB system with long-term cycling stability. In this project, we demonstrate our extensive matrix study of factors: such as electrolyte composition, state of charge (SOC), and temperature that affect the stability of electrolytes in both positive and negative half-cells. During the study, the optimized electrolyte could be operated in a suitable temperature range without any precipitation. The RFB using the optimized and low-cost electrolyte shows different efficiency, capacity and energy density at different operating conditions.

Keywords: energy storage system, redox flow battery, all-copper redox flow battery & electrolyte.

壹、計畫緣起與目的

一、現有儲能技術比較

在眾多的儲能設備，可以分為兩大類：第一類是物理性儲能，如表1所示。包括利用蓄水儲能（水力發電）及壓縮空氣儲能（風力發電），這兩種物理性儲能，雖然能量轉換效率高、壽命長且運行費用低，但其發展受限於需要特殊的地理位置、以及需要大量投資費用而受影響。

表 1. 物理性儲能技術比較表¹

技術名稱	技術成熟度	優勢	劣勢
抽水儲能	高	具有高能量容量與非常長的使用壽命	建造時間長與成本高以及需要特別的建置環境
壓縮空氣儲能	高	具有高能量容量與非常長的使用壽命	需要特別的建置環境
飛輪儲能	N/A	提供穩定的電壓輸出	能量密度低，電力提供時間短以及待機能量損失大

第二類是化學性儲能，如表2所示。主要使用各種二次電池，包括鋰離子電池、鎳氫電池、鉛酸電池及液流電池等等。其能量密度高，發展亦不受限於地理位置的影響。但是能量密度較高的二次電池，包括鋰離子電池、鎳氫電池，其成本面及安全性問題的存在，不適用於大規模的儲能蓄電技術。在大規模的儲能設備中，仍然是以鉛酸電池及液流電池為主。液流電池所呈現

出的高電容量、循環壽命佳、環保、對環境的衝擊遠小於鉛酸電池，使得液流電池在儲存電力上有更佳的優勢²。

表 2.化學性儲能技術比較表¹

技術名稱	技術成熟度	優勢	劣勢
鋅溴電池	低	高能量密度且能提供穩定電壓輸出	技術未成熟
鋅空電池(一次性不可逆但效率高)	低	高能量密度	技術未成熟
鋰離子電池	高	高能量密度與高轉換效率	成本昂貴且充放電時需要精密控制電流電壓
鈦流電池	低	儲能設備容易規模化與使用壽命長	初期建置成本高
鎳鉻電池	高	可以忍受溫度上的極端變化	使用具有毒性的鉻金屬作為材料
鎳氫電池	高	與鉛酸電池相比具有更長的使用壽命且比起鎳鉻電池的毒性低	成本相對鉛酸電池來的高
鉛酸電池	高	起始成本低與使用可靠度高	無法在極端的溫度狀況下使用

(一) 液流電池所具有的優勢

液流電池可以作為大規模儲能元件並有效地運用在智慧電網電力控制系統中，將較便宜的夜間電力或離峰電力儲存。因此，可以有效地使用再生能源設施所產生之不穩定電力，穩固再生能源電力輸出，亦可以改善電力系統品質及增加可靠度圖1可清楚說明液流電池等儲能系統可將電力需求降低時的多餘電力儲存，並在用電尖峰時段將儲存電力透過電網輸出，達到有效地使用並分配電力之目的。

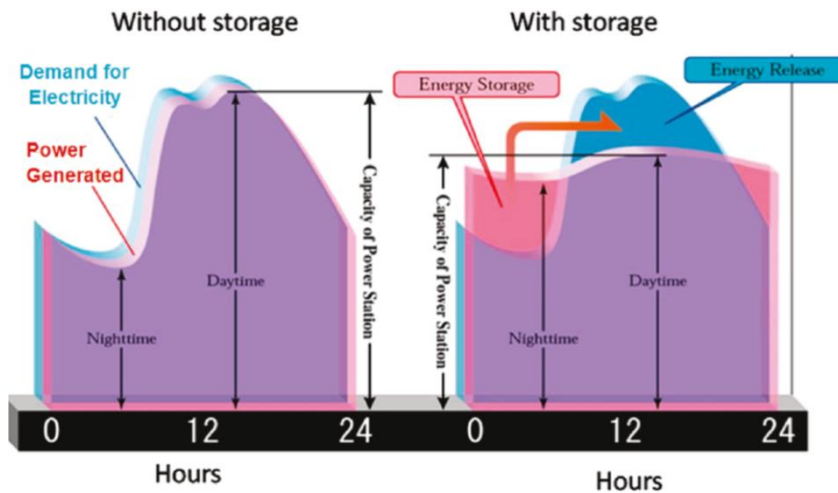


圖 1.平衡發電和需求電力轉移示意圖。(Courtesy of NGK, Inc.)

液流電池一開始由NASA於1979年的Redox Flow Cell Development and Demonstration計畫開始發展³。而全液液流電池(Vanadium RedoxFlow Battery, VRB)的研究始於1985年澳洲Skylas-Kazacos 博士發表在*J. Power Sources*上以 V^{2+}/V^{3+} 為負極電解液， VO^{2+}/VO_2^+ 為正極電解液作為儲能系統^{4,5}。開啟世界上許多研究團隊以全液液流電池作為下世代儲能材料的研究風潮。全液液流電池(VRFB)是一種電化學裝置，分別採用 VO^{2+}/VO_2^+ 和 V^{2+}/V^{3+} 氧化還原對硫酸溶液作為正極及負極端的反應電解液，利用幫浦將電解液打入石墨流道板中，利用釩離子價數的轉換，將產生的能量則儲存在電解液中，電池

架構及膜電極組示意如圖2-a與圖2-b所示。由於釩流電池具備以低成本儲存大量電能，且不同於傳統的電池具有能量和功率範圍限制，可結合可再生能源發電和智慧電網建設而備受重視^{6,7}。液液流電池進行充放電時，正負極會與釩離子進行如式1~3之氧化還原反應式，VO²⁺及釩氧離子跟硫酸根陰離子鍵結型態示意如圖2-c與圖2-d所示。而在充電電位100%的標準狀態下，液液流電池開路電壓約1.26 V^{4,8}。

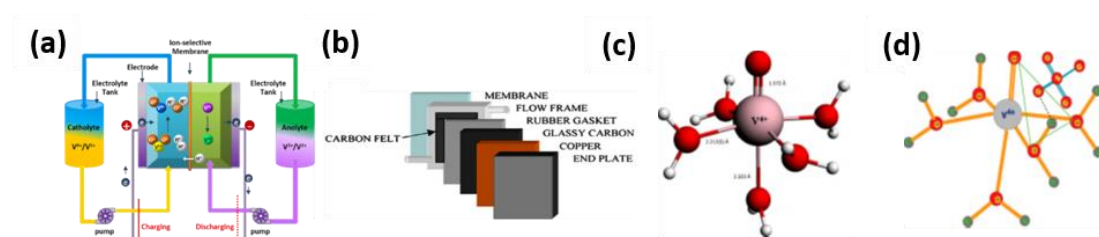
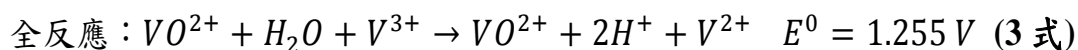
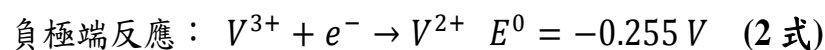
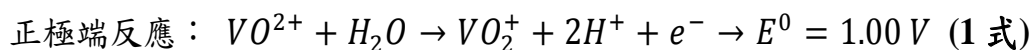


圖 2.(a)全液液流電池架構圖；(b)液液流電池膜電極組示意圖；(c) VO²⁺ 示意圖；(d) 釩氧離子跟硫酸根陰離子鍵結型態示意圖。⁹



在對液液流電池進行充放電時，正負極會與釩離子進行如 1-3 式之反應。在全液液流電池中，電解液在多個電池單元間流動，電壓是各單元電壓串聯形成的。標準電壓是 1.2 V，而在 100% 的充電狀態下具有開路電壓 1.26 V。電流密度由電池單元內電流收集極的表面積決定；然而，電流的供應取決於電解液在電池單元間的流動，而不是電池層本身。因此，VRB 電池技術的特點是：峰值功率取決於電池層總表面積，而電池能量密度則取決於電解液的濃度多少。

鈎流電池效率的主要可以定義電壓效率、庫倫效率、能量效率及功率效率,計算方式依序為下列 4~7 式：

$$\eta_v = \frac{V_{cc}(\text{discharge})}{V_{cc}(\text{charge})} = \frac{\frac{1}{(t_d - t_{do})} \int_{do}^d V dt}{\frac{1}{(t_c - t_{co})} \int_{co}^c V dt} \quad (4 \text{ 式})$$

$$\eta_c = \frac{Q(\text{discharge})}{Q(\text{charge})} = \frac{\int_{do}^d I \cdot V dt}{\int_{co}^c I \cdot V dt} \quad (5 \text{ 式})$$

$$\eta_e = \frac{E(\text{discharge})}{E(\text{charge})} = \frac{\int_{do}^d I \cdot V dt}{\int_{co}^c I \cdot V dt} = \frac{\int_{do}^d I \cdot V dt}{\int_{co}^c I \cdot V dt} \quad (6 \text{ 式})$$

$$\eta_p = \frac{I \cdot V_{cc}(\text{discharge})}{I \cdot V_{cc}(\text{charge})} = \frac{\frac{1}{(t_d - t_{do})} \int_{do}^d I \cdot V dt}{\frac{1}{(t_c - t_{co})} \int_{co}^c I \cdot V dt} \quad (7 \text{ 式})$$

其中 P、I、V 各別為電池的功率、電流及電壓，而 η_v 、 η_c 、 η_e 、 η_p 分別為電壓效率，庫倫效率，能量效率，功率效率。

(二) 液流電池所面臨的挑戰

目前液液流電池的能量密度與轉換效率，主要受到下列三個因素限制而無法突破：

1. 以碳氫為主的碳基電極電化學活性不足。
2. 電解液中的離子溶解度限制。
3. 正負極電解液透過質子交換膜的交互擴散所造成的能量損失。

未來液液流電池儲能研究包括電極的改質、電解質穩定性、膜具有更高的導電性和選擇性、優化架構設計等¹⁰。由於在液液流電池正極之 VO^{2+}/VO_2^+ 氧化還原反應牽涉到電子傳遞和兩個質子的交換以及分子尺寸障礙，故正極之 VO^{2+}/VO_2^+ 反應較負極之 V^{2+}/V^{3+} 反應要慢的多，可逆性也較差，另外溶液的 pH 值及電位也會影響正極的反應速度¹¹⁻¹³，全鈎流電池的電化學效率取

決於正極端 VO^{2+}/VO_2^+ 之反應速度，故開發適用於正極端 VO^{2+}/VO_2^+ 反應活性高的電極材料是很重要的。而全液液流電池的操作電位通常在 1.2 V，由於全液液流電池由於釩離子溶解度在硫酸水溶液中偏低且其熱穩定性差，通常釩離子濃度約略為 2 M，而由於釩離子溶解度隨著硫酸水溶液濃度增加會隨之降低，硫酸水溶液之濃度也維持在 5 M 以下，其釩離子溶解度對硫酸濃度作圖，釩離子溶解度會隨著硫酸濃度越高，如下圖 3 所示^{14,15}。液液流電池溫度則常控制在 25 – 35 °C¹⁶。

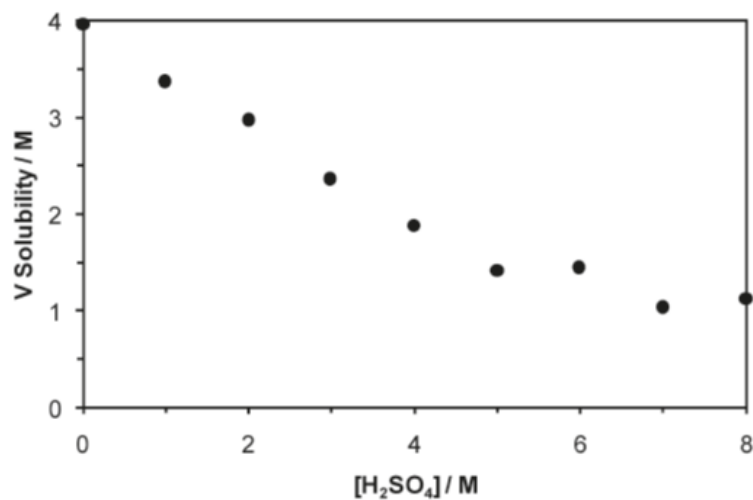


圖 3.室溫下，四價釩離子在不同濃度之硫酸水溶液之溶解度¹⁵。

液流電池技術是解決太陽能、風能等可再生能源發電系統隨機性和間歇性非穩態特徵的有效方法，更是實現電網互動化管理的關鍵技術，因此在可再生能源發電和智慧電網建設中有著重大需求，且因具備能以低成本儲存大量電能而備受重視。而全液液流電池是最成熟的系統之一，已經在國際上達到了儲能示範階段¹⁷，而台灣在全液液流電池領域仍尚在起步階段，不論是在電極、隔離膜或電池模組化上皆有很大進步空間。

二、 國內外研究狀況

(一) 國內學者研究

目前國內只有少數研究單位在進行液流電池研究。主要如下：

1. 使用複合電極應用於鈳流電池：輔仁大學劉茂煌教授實驗室，2006年發表比較不同網目數之玻璃碳網複合石墨作為全液液流電池電極，發現在適當網目數下之複合電極可以將能量效率從 30–40% 提升到 60%。
2. 清華大學馬振基教授 2011 年在 *Electroanalysis* 發表有關石墨烯改質石墨複合電極(GMG)，宣稱添加石墨烯改質後之複合電極可以有效提升全液液流電池之效率¹⁸。
3. 國立清華大學蔡明翰教授等人在 2012 年在 *Electrochimica Acta* 使用摻 Ir 之石墨烯，利用 Ir 高電催化活性和可逆性對 VRFB 的電極做改良¹⁹。國立中央大學機械系傅尹坤教授於 2014 年在 *J. Power Source* 發表了以多孔性碳電極作為液體擴散層在不同預壓量下之電性、機械性質跟型態分析。發現在增加應力下多孔性碳電極將會侵入流道並造成膜電極的耐久度、電阻值與孔隙率的下降，將會影響全液液流電池反應時的質傳，如圖 4 所示²⁰。

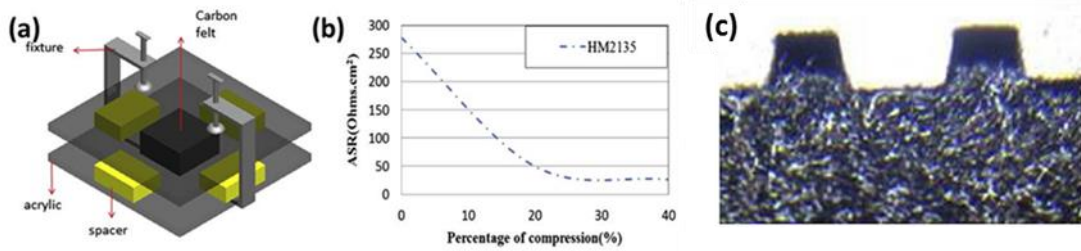


圖 4.傅尹坤教授於 2014 年發表在 *J. Power Sources* 的資料²⁰。(a)測量各種壓縮比例下的孔隙度之實驗裝置示意圖；(b) 商用多孔性碳電極之 Log ASR 與壓縮百分比關係圖；(c) 商用多孔性碳電極在 20%的壓縮百分比下電極實際侵入流道情形之照片²⁰

- 國立台灣大學陳建彰教授於 2015 年在 *J. Power Source* 發表了使用大氣壓等離子體射流(APPJs)對石墨氈進行改質，如圖 5 所示²¹，APPJs/石墨氈引入的含氧官能團提高潤濕性，從而允許更好地電解質滲透到石墨氈電極，並降低障礙載流子輸運。

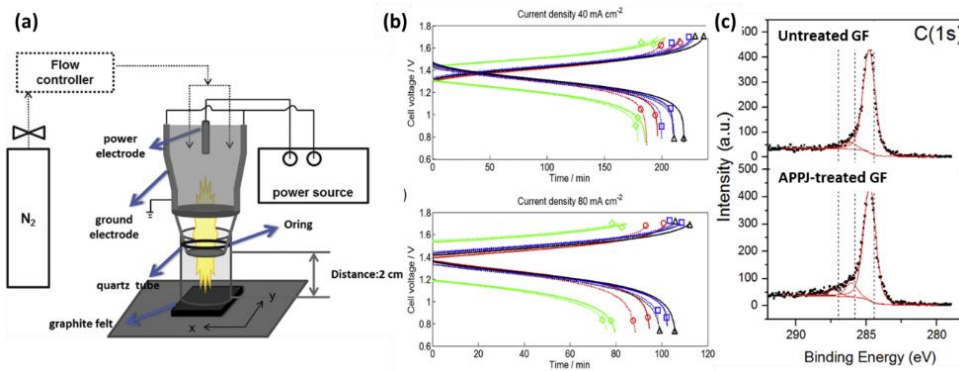


圖 5 陳建彰教授於 2015 年發表在 *J. Power Sources* 的資料²¹。(a) 大氣壓等離子體射流(APPJs)裝置示意圖；未處理石墨氈及 APPJs/石墨氈(b)分別在 40 mA cm^{-2} 及 80 mA cm^{-2} 充放電曲線圖；(c) XPS 氧譜。

由上述的文獻回顧可以知道，國內目前關於電極部分研究仍有相當大發展的空間。而由於電極在液液流電池中扮演很重要的角色，若是可以用最簡易的方法而大幅改善電池的效率，便可以很顯著地表示效能與價格的比例。

(二) 國外學者研究(國際現況分析及比較)

根據圖 6a-c 比較了各種兆瓦級的能源儲存元件的成本。其中圖 6a 顯示了各個儲能元件每單位千瓦的成本，其中以 Ni-Cd 電池與 Fe-Cr 液流電池之建構成本最為低廉，每單位千瓦只需要 239 歐元及 362 歐元。如果考慮每單位千瓦時，可以由發現圖 6b 已發展成熟的氫氣燃料電池(Hydrogen-FC)、抽蓄式水力發電(PHS)以及壓縮空氣儲能(CAES)，則表現相當出色，每單位千瓦時只需 3~60 歐元。進一步比較 Ni-Cd 電池與 Fe-Cr 液流電池，Fe-Cr 液流電池的成本則為 145 歐元每單位千瓦時。

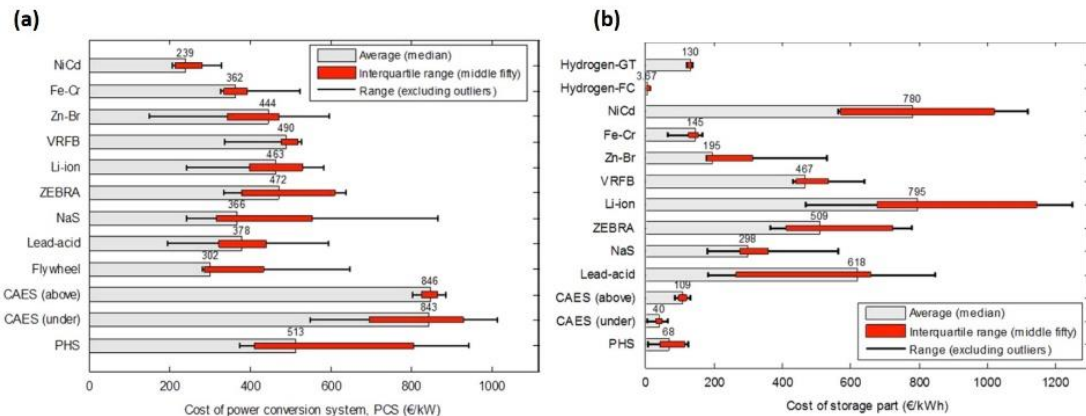


圖 6(a)各種儲能元件每單位瓦所需的成本；(b)各種儲能元件每單位瓦時所需的成本²²。

圖 7a 進一步計算每一種儲能元件的平均年維護成本(O&M cost)。除去燃料電池系統外，抽蓄式水力發電、壓縮空氣儲能、鉛酸電池與鈉硫電池等技術每年每單位千瓦只需 3 到 5 歐元不等，Fe-Cr 以及 Zn-Br 液流電池系統的每年每單位千瓦維護成本已經與成熟儲能元件接近，甚至優於成熟儲能元件的成本。圖 7b 比較了各儲能元件的重置成本，Fe-Cr 液流電池系統的重置成本遠低於各種電池元件。值得一提的是 Fe-Cr 系統液流電池其重置成本只需全鈳液流電池(VRFBs)的 1/4。

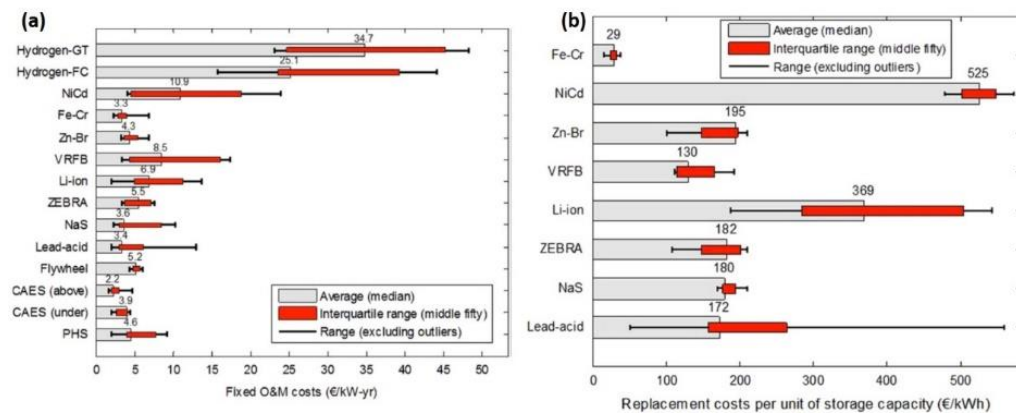


圖 7.(a)各種儲能元件每單位瓦時所需的維護成本；(b)各種儲能元件每單位瓦時所需的置換成本²²。

下表 3 列出了許多儲能元件技術的功率、效率及使用壽命等特性，如只關注液流電池系統，可以發現液流電池系統的特色就是使用壽命長比起鈉硫電池、鉛酸電池或是鋰電池等，在平均使用壽命中可以運轉接近 1 萬圈的充放電次數，約莫是鋰電池的 2~3 倍使用次數。VRFB、Zr-Br 及 Fe-Cr 液流電池系統等的轉換效率約在 60%~85%，其中以 Zr-Br 液流電池系統有最高的能量密度，每公斤約能提供 85 千瓦時的能量。再進一步比較三種液流電池的建置成本，如表 4 所示，Fe-Cr 液流電池系統表現出最優異的性價比，每單位千瓦之建構成本約為 VRFB 液流電池系統的 2/3，固定維護成本則僅有 VRFB 的 1/2。

表 3.各儲能元件技術之比較表²²。

EES Technology	Power Range (MW)	Overall Efficiency	Power Density (W/kg)	Energy Density (Wh/kg)	Lifetime (yr)	Life Cycles (cycles)
Lead-acid	Up to 20	0.70-0.90	75-300	30-50	5-15	2000-4500

NaS	0.05–8	0.75–0.90	150–230	150–250	10–15	2500– 4500
NaNiCl ₂ (ZEBRA)	50	0.86–0.88	150–200	100–140	15	2500– 3000
Ni–Cd	Up to 40	0.60–0.73	50–1000	15–300	10–20	2000– 2500
Li-ion	up to 0.01	0.85–0.95	50–2000	150–350	5–15	1500– 4500
VRFB	0.03–3	0.65–0.85	166	10–35	5–10	10,000– 13,000
Zn–Br	0.05–2	0.60–0.70	45	30–85	5–10	5000– 10,000
Fe–Cr	1–100	0.72–0.75	N/A	N/A	10–15	>10,000
PHS	10–5000	0.70–0.82	N/A	0.5–1.5	50–60	20000– 50000
CAES (aboveground)	3–15	0.70–0.90	N/A	N/A	20–40	>13,000

表 4 VRFB、Zr-Br 及 Fe-Cr 液流電池系統成本分析(以平均值表示)²²。

Cost item	VRFB	Zinc–Bromine	Iron–Chrome
每單位千瓦之建構成 本 (€/kW)	490	444	362
每單位千瓦時 之儲存成本 (€/kWh)	467	195	145
固定維護成本 (€/kW-yr)	8.5	4.3	3.3
變動維護成本 (€/MWh)	0.9	0.6	0.4
重置成本 (€/kW)	130	195	29

圖 8a 顯示液流電池系統若是每平方公分的發電量更由 1989 年 100 毫瓦每平方公分上升到 2013 年的 20 毫瓦每平方公分，則每千瓦預估儲存成本可以由 1989 年的 700 美金下降到 2013 年的每單位千瓦預估儲存成本 100 美金；同一時間，液流電池相關論文報導更是逐年增加，如圖 8b 所示，2010 年之後論文發表數量呈現爆炸性的成長，兩相比較下約有 6 倍的增加，足見液流電池的發展迅速，極具開發潛能。

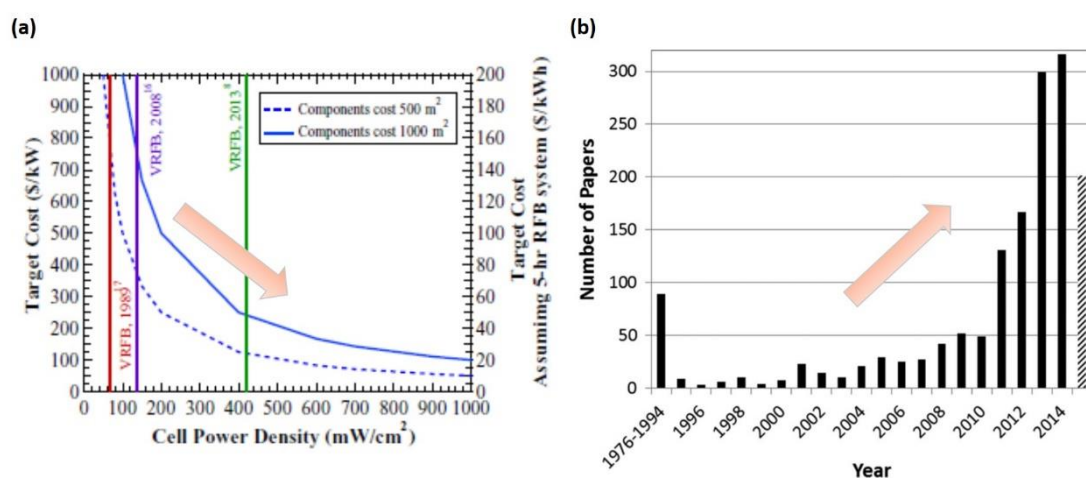


圖 8.(a)液流電池系統每單位發電量與成本圖；(b)液流電池系統每年的發表論文數²³。

不同種類的液流電池，主要以操作電位區間中不會造成水分解的氧化還原對作為主要的選擇，圖 9 出許多常見的氧化還原對之反應電位，包括鐵/鉻、鈳/溴、溴/多硫化物、鋅/鈷、鋅/溴，以及全鈳氧化還原液流電池系統，比較表如表 5 所示。液流電池一開始由 NASA 於 1979 年的 Redox Flow Cell Development and Demonstration 研究開始發展³。而鈳液流電池 (vanadium redox flow battery，簡稱 VRFB) 的研究始於 1985 年澳洲 Skyllas-Kazacos 教授發表在 *J. Power Source* 上以 V^{2+}/V^{3+} 為負極電解液， VO^{2+}/VO_2^+ 為正極電解液作為儲能系統^{4,5}。

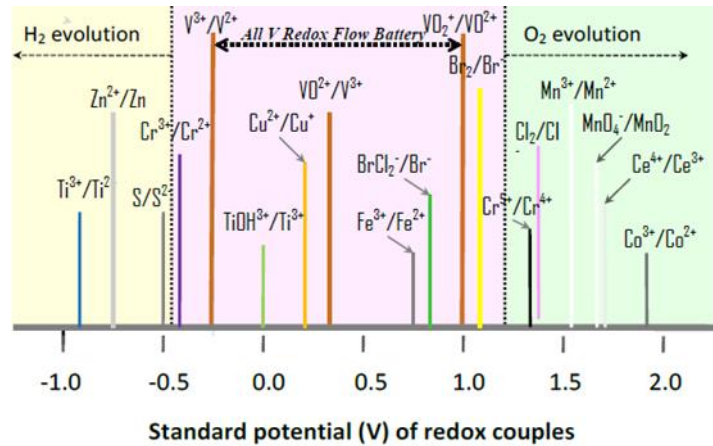


圖 9.各式液流電池系統的氧化還原對操作電位區間²⁴。

表 5.不同類型液流電池電解液比較表

RFBs	VRFBs	Fe ²⁺ /Fe ³⁺	Fe/Cr-Cl	Fe/Cr	Fe/V-Cl
Voltage	1.26 V	1.2 V	1.18 V	1.21 V	1.02 V
Energy Efficiency	87 %	50 %	75 %	N/A	78 %
Energy Density	23-39 Wh/L	76 Wh/L	15 Wh/L	N/A	27 Wh/L
Operation Temperature	-5-50°C	N/A	40-65°C	N/A	0-50°C

Jens Noack 教授在 2015 年發表在 *Angewandte Reviews* 的 review paper²⁴ ”*The Chemistry of Redox-Flow Batteries*” 中將現有的氧化還原對與其相對應的液流電池系統做了完整的比較，如圖 10 所示。其中，紅色背景表示電解液處在酸性環境，藍色背景表示電解液處在鹼性環境，橘色背景表示電解液處在酸性環境；A 表示目前僅有半電池測試，B 表示目前已有全電池測試原型，C 則表示該技術已經有了商業化運轉。其中目前僅有 VRFB、Fe-Cr 以及 Br-S 系統成功商業化，其他液流電池系統僅在測試或是實驗階段。其中，值得注意的是，鐵系液流電池除了 Fe-Cr 系統外，Fe-Ti、Fe-Cd、Fe-V、Fe-H 及 Fe-Fe 等都開始有半電池或是全電池的研究，且鐵系電解液的研究數量不多，截至目前為止約只有 60 篇相關文獻在討論鐵系電解液，相信以鐵系電解液為本次新型電解液開發研究，會是一個不錯的切入點。

Cathode	Anode	E^0 [V]	MnO ₂ /Mn ₂ O ₃	Fe(CN) ₆ ³⁻ /Fe(CN) ₆ ⁴⁻	Cu ⁺ /Cu	Fe ³⁺ /Fe ²⁺	VO ₂ ⁺ /VO ²⁺	ClBr ₂ /Br ⁻	Br ₂ /Br ⁻ [ol]	NpO ₂ ⁺ /NpO ₂ ²⁺	IO ₃ ⁻ /I ₂	O ₂ /O ²⁻	HCrO ₄ ⁻ /Cr ³⁺	Cl ₂ /Cl ⁻	PbO ₂ /Pb ²⁺	Mn ³⁺ /Mn ²⁺	Ce ⁴⁺ /Ce ³⁺
			0.15	0.36	0.52	0.77	0.99	1.04	1.09	1.14	1.2	1.23	1.35	1.36	1.46	1.54	1.72
Zn(OH) ₄ ²⁻ /Zn		-1.22	B	B													
Zn ²⁺ /Zn		-0.76					B	B	C					B			B
Fe ²⁺ /Fe		-0.45				A											
S/S ₂ ²⁻		-0.43							C								
Cr ³⁺ /Cr ²⁺		-0.41				C			A				B				
Cd ²⁺ /Cd		-0.40				B											
V ³⁺ /V ²⁺		-0.26				B	C	B				B				B	B
Pb ²⁺ /Pb		-0.13													B		
H ⁺ /H ₂		0				B	B		B					B			
TiO ²⁺ /Ti ³⁺		0.04				A		A						A			
Cu ²⁺ /Cu ⁺		0.15			B												
Np ⁴⁺ /Np ³⁺		0.15								B							
Cu ²⁺ /Cu		0.34													B		
I ₂ /I ⁻		0.54									A						

圖 10.現有液流電池系統分類圖，依照氧化還原對與發展程度等標示。

在 2015 年香港科技大學 T.S. Zhao 教授發表一篇全釩液流電池 (vanadium redox flow battery, VRFBs) 與鐵鉻液流電池 (iron-chromium redox flow battery, ICRFBs) 比較文章在國際期刊 *Journal of Power Sources* 上，在相同的測試條件下 VRFBs 系統僅略優於 ICRFBs 系統，但在每單位千瓦小時的發電成本比較下，ICRFB 比起 VRFBs 卻便宜了接近 18% 的發電成本，其系統建置成本如圖 11 所示²⁵。這代表鐵系電解液具有極高的商業潛力並可以實際應用在儲電技術上。

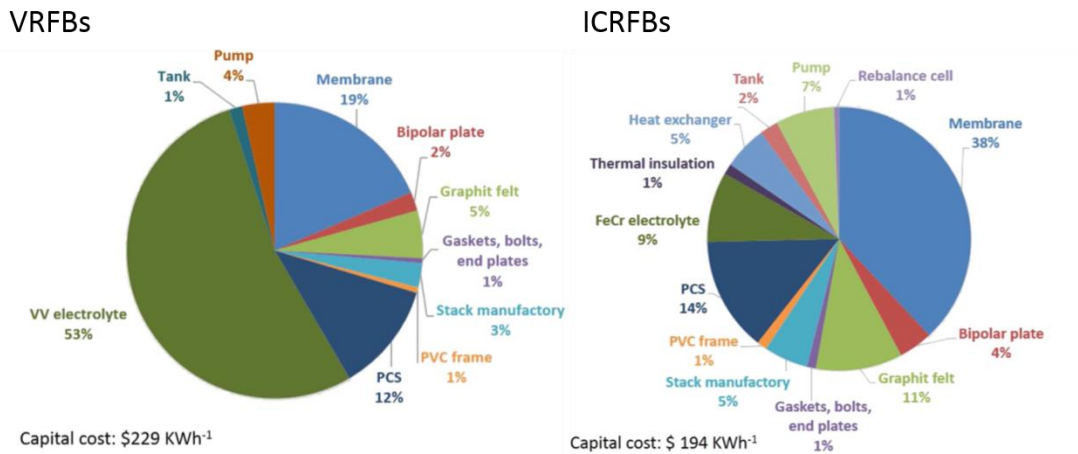
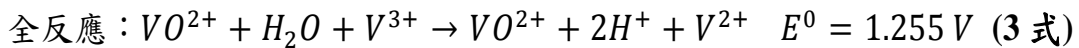
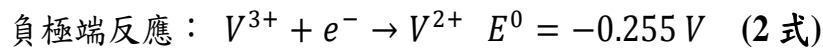
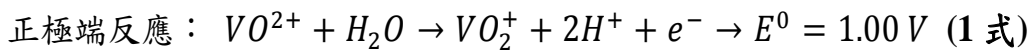
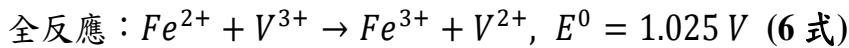
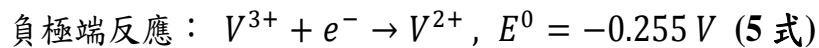
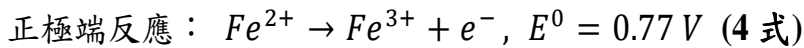


圖 11.全鈦液流電池與鐵鉻液流電池基礎建置成本比較圖。

全鈦液流電池之反應可以表示如 1-3 式：



鐵/鈦氧化還原液流電池系統之反應可以表示如 4-6 式：



其中鐵/鈦氧化還原液流電池系統結合了 Fe/Cr 與全液液流電池系統的優點，穩定的電化學穩定性、優秀的能量效率(EE%=80%)、比起全液液流電池系統有更大的溫度忍受範圍(0~50°C)以及更好的抗腐蝕性質，最重要的是

電解液成本比起全液液流電池來得更低，並且可以使用成本低廉的離子交換膜²⁶。

鐵系電解液在能量密度上明顯優於全鈦液流電池系統，但是，目前鐵系電解液溶液最大的挑戰在於存放過程中造成溶液造成鐵離子的析出，而使得電解液濃度無法提升，所以本研究將會把研究重心放在如何克服電解液的鐵離子濃度上限並增加穩定度。

在 2012 年 Zhenguo Yang 教授在 *Advanced Energy Materials* 與 *Journal of Power Sources* 上發表利用鹽酸與硫酸做離子添加可以提升電解液穩定性，如圖 12 所示^{26, 27}。添加 6.8 M 的 Cl⁻ 離子進入 1.5 M 的 V³⁺/V²⁺ 與 1.5 M 的 Fe²⁺/Fe³⁺ 電解液中，可以保持電解液充放電穩定性在 100 圈充放電之後不衰退。並且比較不同控制溫度時，正負極電解液在 0% 與 100% SOC 充放電狀態其離子析出的狀況，如表 6 所示，Zhenguo Yang 教授團隊發現/HCl 新型電解液，即使處在 0°C 與 50°C 的極端溫度狀態，充放電過程中也可以保持氧化還原對離子長時間不析出²⁷。

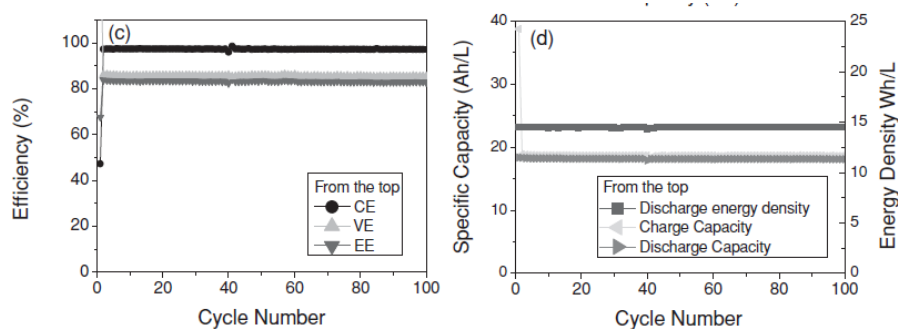


圖 12.(a)添加 6.8 M 的 Cl⁻ 離子進入 1.5 M 的 V³⁺/V²⁺ 與 1.5 M 的 Fe²⁺/Fe³⁺ 電解液，充放電掃描 100 次；(b)以電流密度 50 mA cm⁻² 充放電並比較第 2 圈與第 100 圈之差異。

表 6. Fe/V/HCl 新型電解液在不同 SOC 與不同控制溫度的析出觀察比較

SOC(%)	Temperature(°C)	Positive electrolyte composition	Negative electrolyte composition	Time to the first precipitation [d]
0	0	Fe ²⁺ /V ⁴⁺	Fe ²⁺ /V ³⁺	Stable (> 10 d)
100	0	Fe ²⁺ /V ⁴⁺	Fe ²⁺ /V ³⁺	Stable (> 10 d)
0	50	Fe ²⁺ /V ⁴⁺	Fe ²⁺ /V ³⁺	Stable (> 10 d)
100	50	Fe ²⁺ /V ⁴⁺	Fe ²⁺ /V ³⁺	Stable (> 10 d)

2013 年，Ruilin Wang 教授在 *Journal of Electroanalytical Chemistry* 發表了一系列以高分子作為液流電池電解液穩定劑的比較，其中主要以 methyl orange (MO)、Triton X-100 (OP)、sodium ligninsulfonate (SL)、sodium dodecyl sulfate (SDS) 與 polyvinyl alcohol (PVA)，分子式如圖 13 所示²⁸。這類高分子在添加進入電解液後可以增加液流電池電解液的耐受溫度範圍，由 10~40°C 擴展到 -5~60°C，尤其以 methyl orange (MO) 與 Triton X-100 (OP) 兩種提升最多，可以保持電解液中氧化還原對離子分散長達 30 天以上，如表 7 所示。

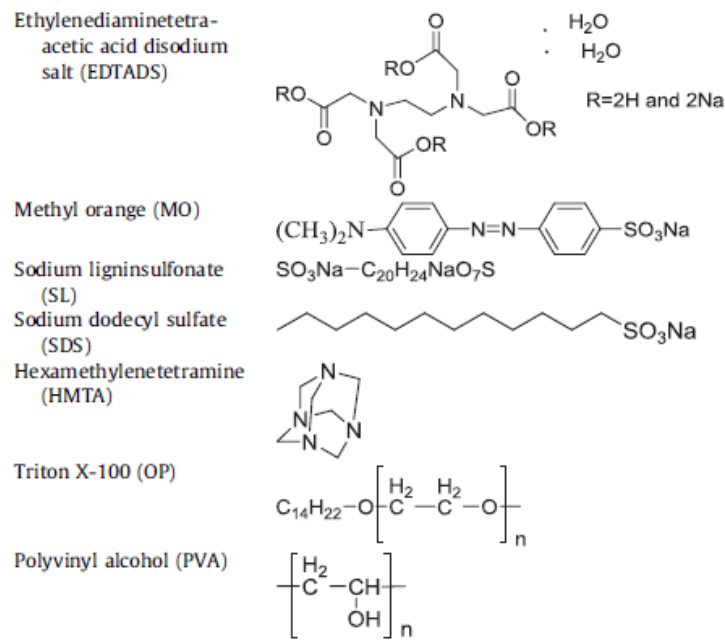


圖 13. 高分子添加劑之分子結構圖

表 7.2.8 MV(V)/5 MH₂SO₄ 液液流電池電解液加入不同高分子添加劑在不同溫度下之穩定度比較表。

Additives (0.5 wt%)	-5oC (d)	10oC	30oC	45oC	60oC
EDTADS	>30d	>30d	19d	30h	3h
MO	>30d	>30d	>30d	>30d	>30d
SL	>30d	>30d	>30d	>30d	16h
SDS	>30d	>30d	>30d	>30d	8h
HMTA	>30d	>30d	>30d	>30d	13.5h
OP	>30d	>30d	>30d	>30d	>30d
PVA	>30d	>30d	>30d	>30d	16h

貳、 研究方法與過程

在執行計畫的一年內，申請人將開發兼具製程穩定度以及製程流程簡易可適用於產業實用之方法為主。因此，主要將本研究計畫分為三階段：

1. 目標為生產高能量密度、高穩定度與低生產成本之新型液流電解液。
2. 電解液中添加高分子介面穩定劑(PVA 等)，增加溫度耐受性，避免金屬對沉澱。

3. 電解液中添加其他元素離子(Cl⁻等)，增加電解液中氧化還原對濃度上限(1.5 M to 3 M)。

計畫實驗流程圖，如圖 14 所示：

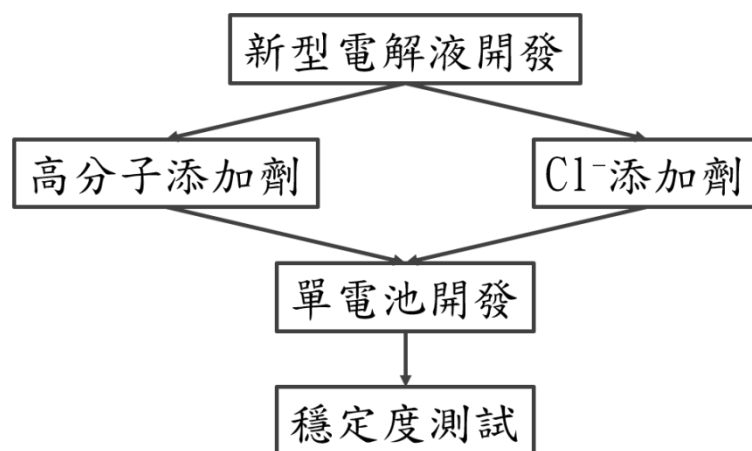


圖 14.本計畫執行流程。

一、 新型液流電解液製備流程之建立

根據之前的文獻回顧可以發現，吾人可以了解要提升新型液流電解液的電化學活性與穩定性，可以透過添加高分子與 Cl^- 做為外加穩定劑是可以實行的方法。在本計畫中吾人將嘗試添加 Citrate acid 與 PVA 等高分子添加劑以及二次酸 HCl 作為新型液流電解液的首要測試目標，勢必可以對電化學活性與穩定性有更好的提升。吾人將嘗試製備一連串不同添加劑配比的新型液流電解液，並進行電化學測試，藉以尋找高效率新型液流電解液之最佳製備條件。

目前本計畫將電解液測試分成三大類：

1. Cu/Cu
2. Zn/Cu
3. Cu/Fe

為提升整體電解業能量密度，電解液中之鐵離子濃度嘗試由 0.1 M 提升到 0.2 M，而 Fe^{2+}/Fe^{3+} 氧化還原峰之可逆性卻由 0.4 V 增加為 1 V，循環伏安法曲線如圖 15 所示。

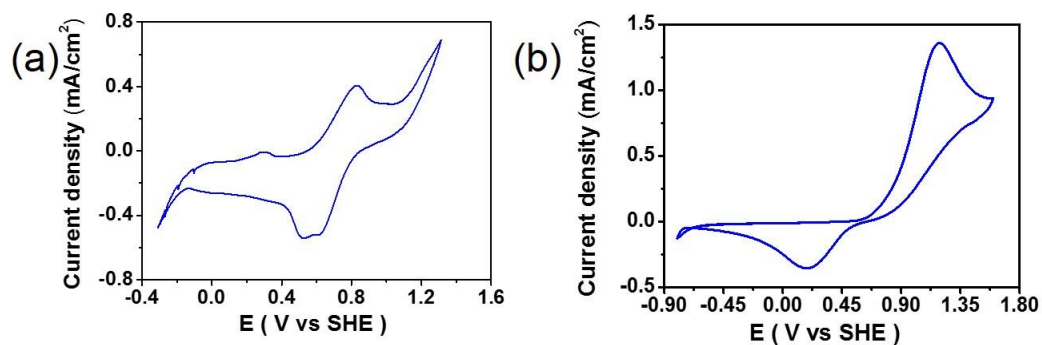


圖 15. 不同電解液濃度(a)0.1 M；(b)0.2 M $FeCl_2$ +0.8 M Citrate+1 M NaCl。以 20 mVs^{-1} 作循環伏安法測試。工作電極：碳氈；接觸電極：白金；參考電極：銀/氯化銀電極。

在進行全電池充電過程時，Fe 會析出成鐵膜會形成在電極與質子交換膜中間，這會造成全電池的內阻上升。如圖 16 所示，可以看到全電池中的 iR -drop 約有 1.2 V，這會導致伏特效率跟能量效率的下降。

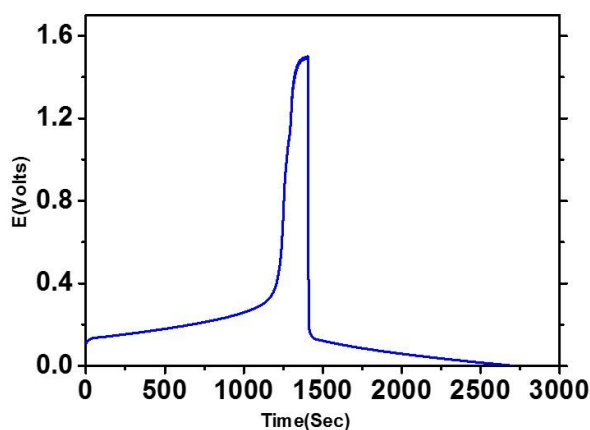


圖 16. 0.8 M Citrate+1 M NaCl+0.1 M $FeCl_2$ 電解液做全電池充放電測試。

如欲使每單位公升電解液能量密度超過 20 Wh/L，電解液濃度須達到 3M 每升，而在如此高的鐵離子濃度下會造成鐵的析出沉澱，如圖 17 所示；即使加入穩定劑如檸檬酸或高分子活性劑，也只能略為增加溶解度。



圖 17. 1 M FeCl_2 +3 M CaCl_2 +4 M HCl 電解液靜置測試

如表 8 所示，全銅系統或銅鋅系統在常溫下之溶解度高於鐵系統之溶解度，意即更有機會達成每單位公升 20 瓦小時之能量密度，表 9 則列出全銅系統與銅鋅系統的優勢劣勢比較表。

表 8. 各金屬離子前驅物在水中之溶解度之比較

電解液	溶解性質(在水中)	分子量	室溫下預估之極限 溶解度
ZnBr ₂	311 g/100 mL (0 °C)	225.198 g/mol	1.985 M
	447 g/100 mL (20 °C)		
	538 g/100 mL (100 °C)		
ZnCl ₂	432.0 g/L (25 °C)	136.315 g/mol	3.169 M
FeCl ₂	64.4 g/100 mL (10 °C),	126.751 g/mol	5.404 M
	68.5 g/100mL (20 °C),	(anhydrous)	
	105.7 g/100 mL (100 °C)	198.8102 g/mol (tetrahydrate)"	
FeCl ₃	74.4 g/100 mL (0 °C)	162.2 g/mol (anhydrous)	4.5M(0 °C)
	92 g/100 mL (hexahydrate,	270.3 g/mol	
	20 °C)	(hexahydrate)"	
CuCl ₂	70.6 g/100 mL (0 °C)	134.45 g/mol (anhydrous)	5.6 M
	75.7 g/100 mL (25 °C)	170.48 g/mol (dihydrate)	(若添加 HCl，濃度
	107.9 g/100 mL (100 °C)		可至 3 M)

全銅系統本實驗室目前以 1.8 M CuCl + 2.4 M HCl + 2.4 M CaCl₂，作為標準測試之電解液。加入 2.4 M CaCl₂ 其目的是在避免銅離子的析出，如不添加 CaCl₂ 會造成銅析出沉澱，而加入後則可維持電解液六星期以上的靜態穩定，在後面全銅電解液部分會再提到。

表 9. 全銅與銅鋅各有優勢

	優勢	劣勢
全銅系統	不易沉澱，銅膜即使在充放電過程中出現亦不會造成膜穿刺	可操作電位範圍小，僅 0.6 V
銅鋅系統	可操作電位範圍大，可達 0.9-1 V	鋅膜即使在充放電過程中如行成樹枝結構會造成膜穿刺，產生短路

二、建立電化學效能與液流電池電解液之參數之連接

申請人首先欲製備一連串不同參數之二次酸 HCl、SDS 與 PVA 等高分子添加劑之液流電池電解液，並佐以半電池電化學分析，研究其添加劑配比最佳化與最適化。再透過使用反應面積 25cm² 單電池反應器，測試其電解液之全電池效能。

而為進行單電池測試，系統見圖 18。全電極測試條件為電解液濃度為反應面積為 25 cm²，電解液體積 60 mL，充放電截止電壓為 1.2-0 V，充放電速率為 2-40 mA cm⁻¹，流速為 30 mL min⁻¹。而單電池充放電測試結果，經帶入計算出電極效率後，即可與核研所液流電池測台所量得之數據比較驗證。

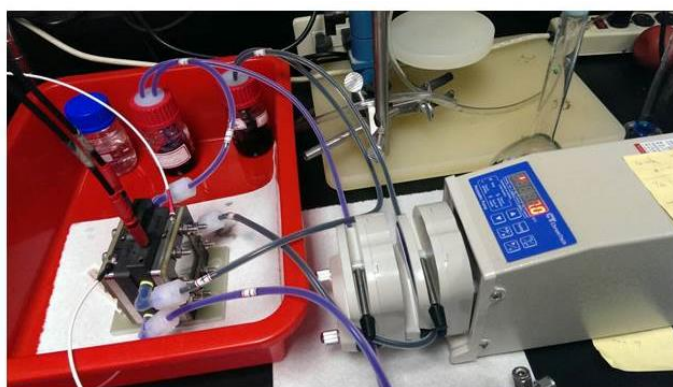


圖 18. 全電池試驗所使用之單電池系統。

(一)全銅電解液系統

正極端反應： $Cu^+ \rightarrow Cu^{2+} + e^-$, $E^0 = 0.52 V$ (7 式)

負極端反應： $Cu^+ + e^- \rightarrow Cu^0$, $E^0 = 0.15 V$ (8 式)

全反應： $2Cu^+ \rightarrow Cu^{2+} + Cu^0$, $E^0 = 0.38 V$ (9 式)

全銅液流系統反應式如式 7-9 所示，本實驗室已測試過醋酸銅、硝酸銅以及氯化銅在純水溶液、鹽酸水溶液與硫酸水溶液之下的效果，如圖 19 所示，並將其結果整理成表 10。而根據目前的文獻結果，在鹽酸水溶液中添加氯化鈣後，鹽酸水溶液可以溶解超過飽和溶解度的氯化銅，如圖 20 所示。本實驗室已 1.8 M CuCl + 2.4 M HCl + 2.4 M CaCl₂，作為標準測試之電解液²⁹。在這個配方條件下可以得到以離子不沉澱前提下的最大離子濃度，而本實驗室將會以此條件繼續進行研究。



圖 19. (a)1.8 M 醋酸銅; (b)1.8 M 氯化銅; (c) 1.8 M 硝酸銅，(由左至右)在純水溶液、2.4 M 鹽酸水溶液與 2.4 M 硫酸水溶液中的沉澱情形。

表 10. 不同銅前趨物在不同溶液中之沉澱比較表

	1.8 M 醋酸銅	1.8 M 氯化銅	1.8 M 硝酸銅
純水溶液	溶解	沉澱	沉澱
2.4 M 鹽酸水溶液	溶解	沉澱	沉澱
2.4 M 硫酸水溶液	沉澱	沉澱	沉澱

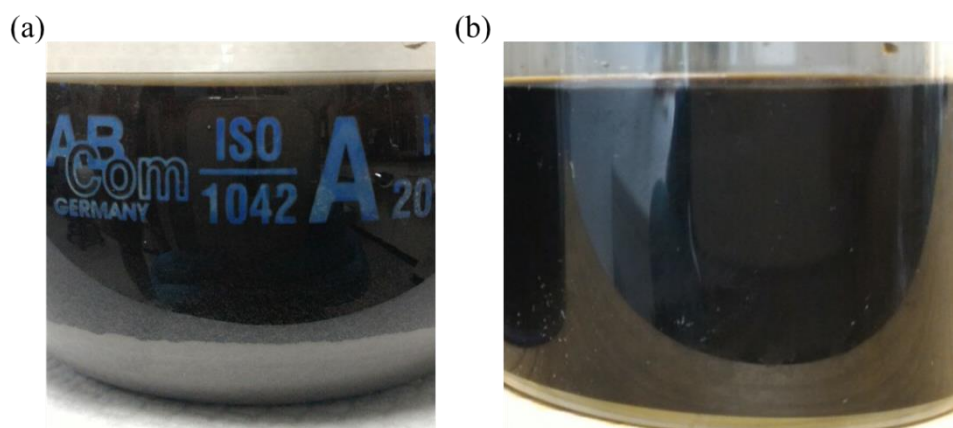


圖 20. (a) 1.8 M 氯化銅在 2.4 M 鹽酸水溶液；(b) 1.8 M 氯化銅在 2.4 M 鹽酸水溶液並添加 2.4 M 氯化鈣。添加氯化鈣可以使鹽酸水溶液溶解超額的氯化銅，藉此提升可用的銅離子數。

如圖 21 所示，正負極電解液分別使用不同價數之銅離子溶液，可以在每平方公分 40 毫安的充放電速度下，(紅線)Cu(I)/Cu(II)可以得到接近 5 小時每圈的充放電時間，比起(黑線) Cu(I)/Cu(I)可以延長接近 4 倍，推測是使用 Cu(I)/Cu(II)做為起始電解液，可以避免負極形成金屬銅而造成銅離子損失。唯電池內部阻抗仍大，造成伏特效率損耗。

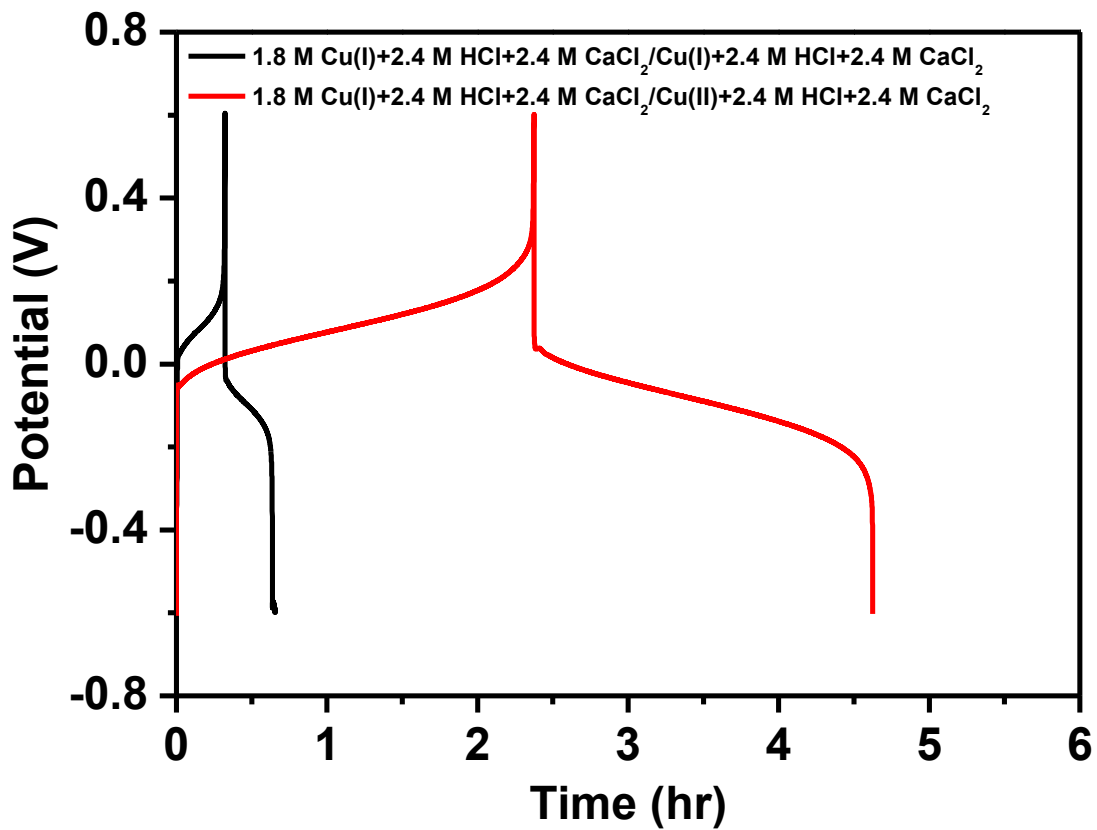


圖 21. 正負極電解液使用不同價數之銅離子進行充放電(黑線)正極與負極皆使用 1.8 M Cu(I) 鹽酸水溶液；(紅線)正極為 1.8 M Cu(II)銅離子溶液與負極為 1.8 M Cu(I) 鹽酸水溶液。充放電電位為 0.6 - -0.6 V，電流密度為 40 mAcm⁻²。

延續不同銅離子價數之結果，在電解液中添加乙醇可以避免在形成金屬銅時形成樹枝狀結構³⁰。如圖 22 所示，在每平方公分 40 毫安的充放電速度下，(紅線)添加乙醇的電解液仍可得到 4 小時每圈的充放電時間，而其能量密度降低之原因是來自於，單位體積內電解液的金屬離子數下降。在電解液添加乙醇後，其庫倫效率與能量密度的衰退速度有減緩的趨勢。

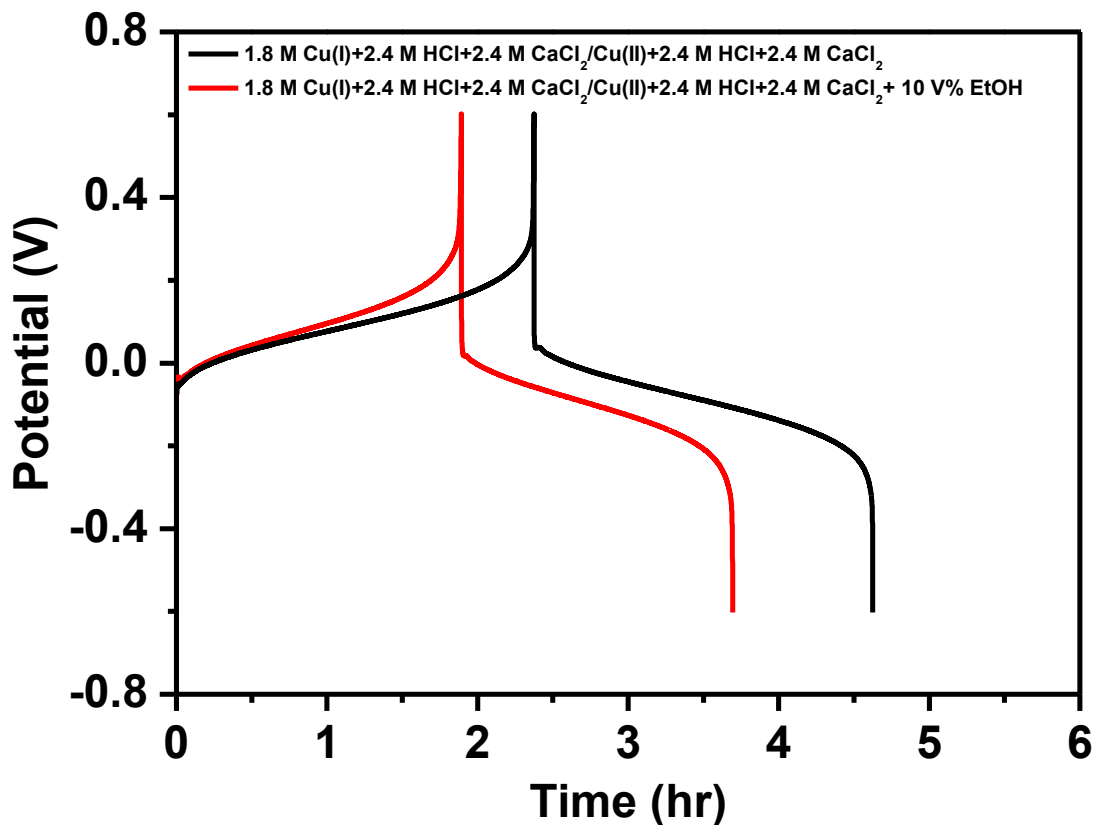


圖 22. 正負極電解液中添加乙醇之比較實驗 (黑線) 正極為 1.8 M Cu(II) 鹽酸水溶液與負極為 1.8 M Cu(I) 鹽酸水溶液；(紅線) 正負極電解液中添加體積百分比 10% 之乙醇進行充放電。充放電電位為 0.6 - -0.6 V，電流密度為 40 mAcm⁻²。

實驗進一步測試添加介面活性劑改善銅離子在氧化還原過程中的電化學活性與銅離子還原為金屬銅時的散佈性。目前分別測試了 SDS、CTAB、PVP、PVA 與 tween 20，其中以添加 tween 20 效果最為優異，可以明顯看到銅離子在正極端 Cu(I)/Cu(II) 以及負極端 Cu(0)/Cu(I)，電流密度變大，氧化還原峰變得更為明顯，這暗示添加了 tween 20 做為介面活性劑，不只可以改善金屬銅還原時的散佈性，還增強了氧化還原時的電化學活性，如圖 23 所示。

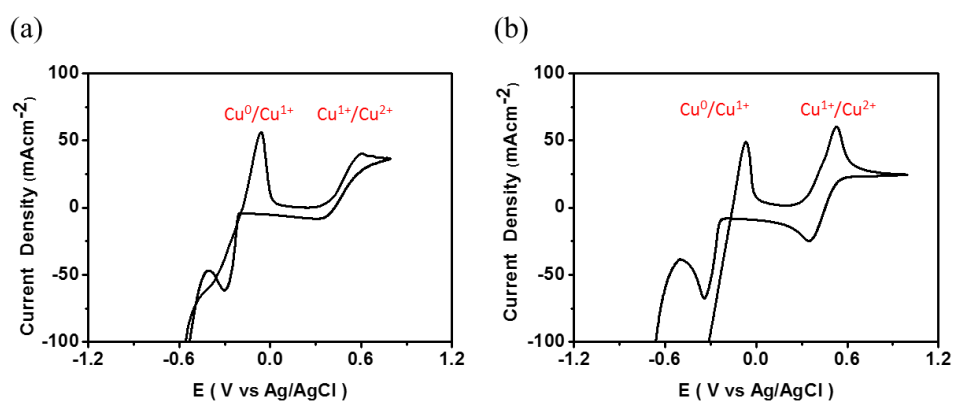


圖 24. 不同電解液之三極式測試 (a) 1.8 M Cu (I) 鹽酸水溶液溶液；(b) 1.8 M Cu (I) 鹽酸水溶液溶液添加 1 ml 之 tween 20 做為介面活性劑。以 5 mVs^{-1} 作循環伏安法測試。工作電極：旋轉盤電極；接觸電極：白金；參考電極：銀/氯化銀電極。

延續添加介面活性劑 tween 20 在鹽酸水溶液中的效果，本實驗室測試全電池實驗。與未添加 tween 20 全電池結果相比，添加 tween 20 之後的全電池啟動電位提高 0.5 伏特，這對電池效率與伏特效率有很大的提升，並且在每平方公分 2 毫安的充電條件下，可以維持 22 個半小時左右才放電，根據計算已經能量密度已經達到 19.5 瓦小時每升(whL^{-1})。唯電池內阻仍大，在充放電轉換時約會產生 0.6 伏的 IR-drop，這部分則會大幅降低電池能量效率與庫倫效率，全電池結果如圖 24 所示。

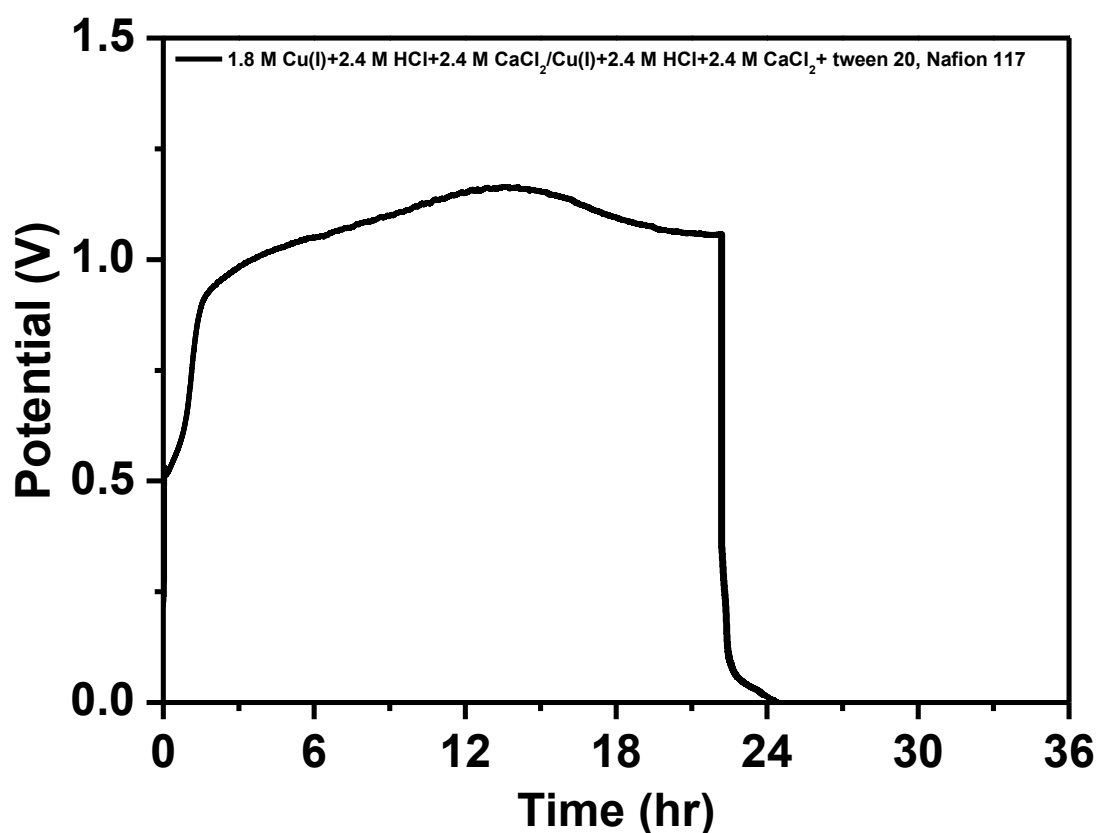


圖 25. 正負極電解液中添加 tween20 介面活性劑之比較實驗以 1.8 M Cu (I) 鹽酸水溶液溶液添加 1 ml 之 tween 20 做為介面活性劑進行全電池測試。充放電電位為 1.2-0 V，電流密度為 2 mAcm^{-2} 。

再者,為了瞭解加入不同濃度 tween 20 對充放電的影響,本實驗室比較加入 1ml 與 3ml tween 20 的結果,如圖 25 所示,加入 3ml 之 tween 20 後,IR drop 並沒有太大變化,不過卻大幅降低充電時間,降低能量密度,故加入 tween 20 的量可再優化,並觀察對充放電曲線之影響。

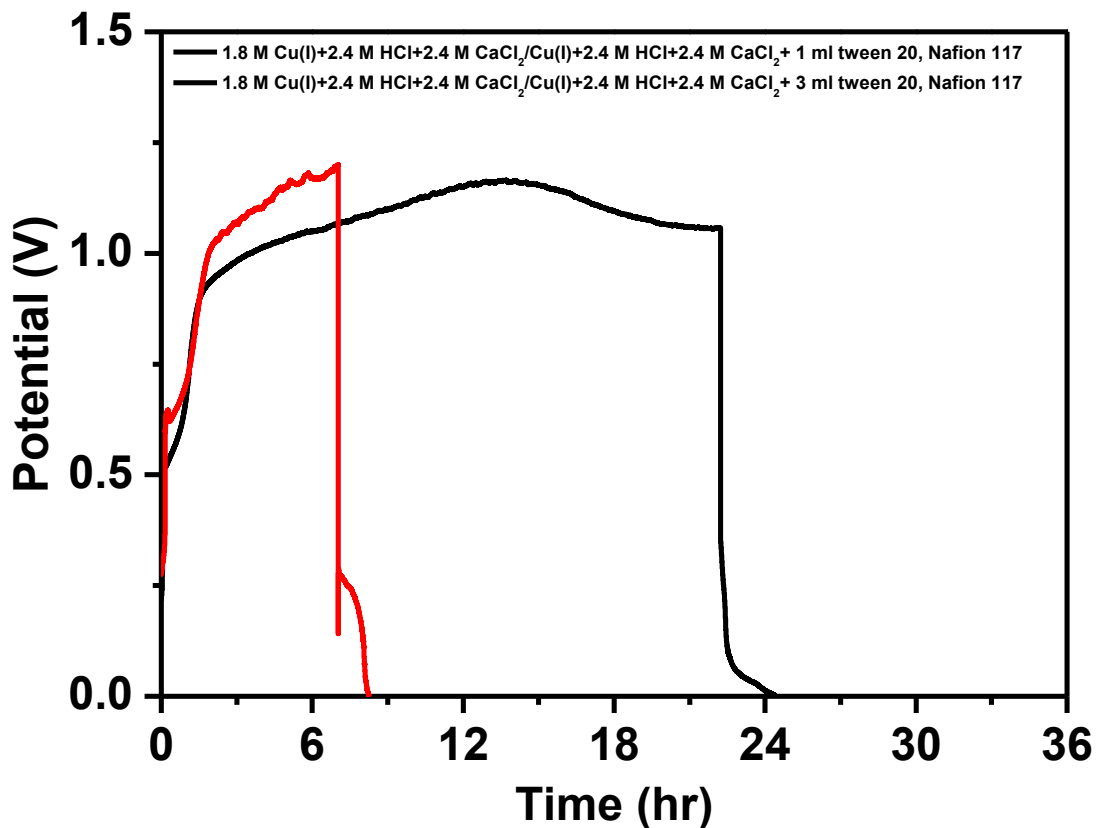


圖 265.正負極電解液中添加 tween20 介面活性劑之比較實驗以 1.8 M Cu (I) 鹽酸水溶液溶液添加 1 ml 與 3ml 之 tween 20 做為介面活性劑進行全電池測試。充放電電位為 1.2-0 V，電流密度為 2 mAcm⁻²。

為了瞭解全電池內部所產生的內阻問題，本實驗室測試不同碳材電極如碳布、碳紙、碳氈以及發泡銅等材料，目前仍舊以碳氈做為主要測試電極；而隔離膜的部分，如圖 26 所示，目前本實驗室比較了 Nafion 117 與 Nafion 212，則發現不同厚度的 Nafion 隔離膜對內阻的影響不大，本實驗室已經準備不同孔隙度的 PP 隔離膜，進一步驗證，隔離膜對全銅液流系統的影響。

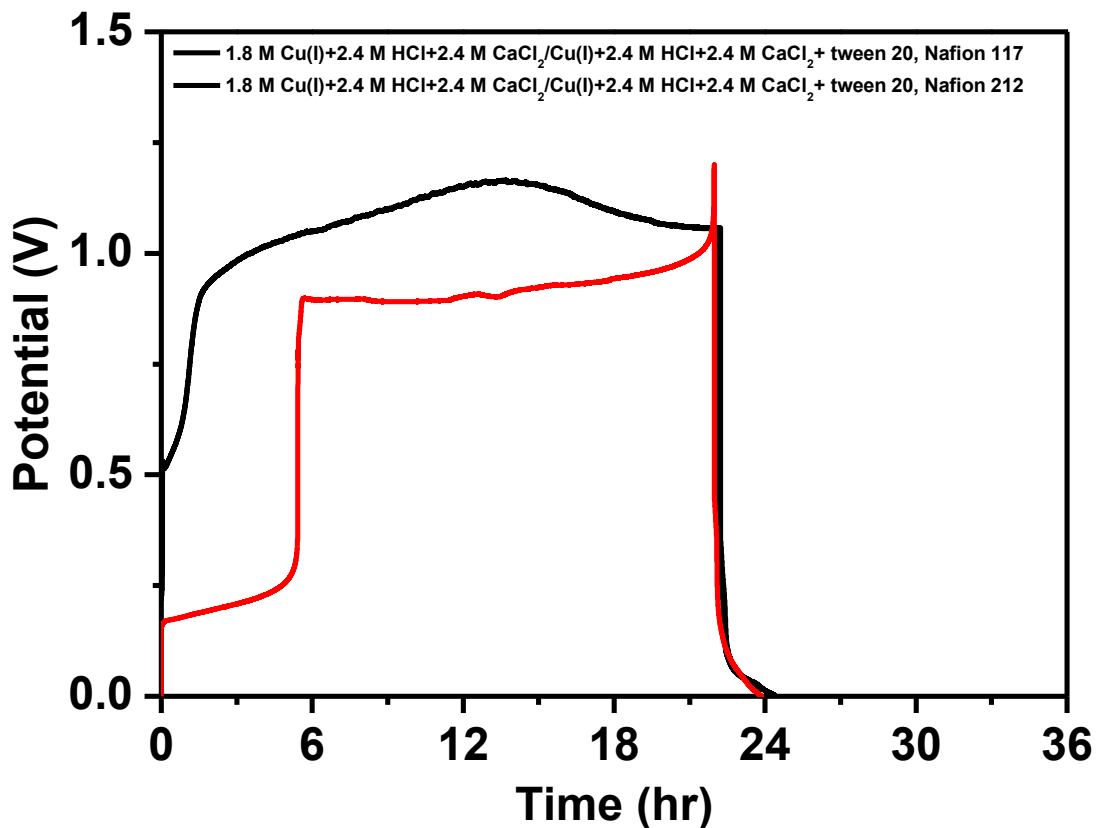


圖 27. 使用不同隔離膜之比較實驗 (黑線) 使用 Nafion 117；(紅線) 使用 Nafion 212。充放電電位為 1.2-0 V，電流密度為 2 mAcm^{-2} 。

本實驗室測試完 Nafion117 及 212 隔離膜後，繼而使用鋰電池用親水性 pp 膜作為隔離膜，正負極電解液都使用 2.4 M Cu(I)+3.2 M HCl + 3.2 M CaCl₂，並添加 0.5 ml 高分子分散劑 tween20。在此測試條件下，發現使用該種隔離膜，便可順利充放電，如圖 28 所示。量測該隔離膜之 EIS 曲線，其 R_s 阻值在 250 kΩ，其阻值比起 Nafion117 來的大，能順利充放電猜測是由於該 pp 膜孔洞呎吋約為 20 μm，比起 Nafion117 的數 μm 孔洞大小，在銅沉積過程中來的不容易堵塞，此舉可以降低充放電轉換時所造成的 IR-drop，繼而提升能量效率與庫倫效率。

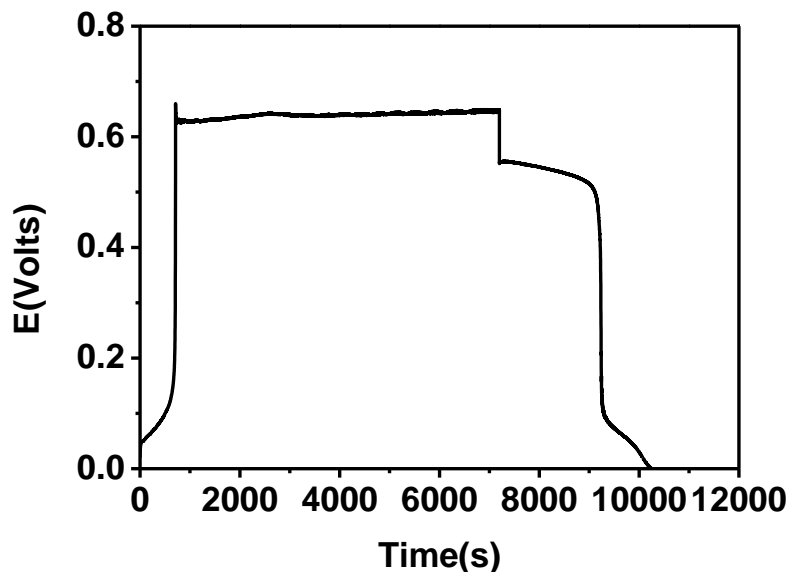


圖 28. 使用 PP 隔離膜之比較實驗 (黑線)充放電電位為 0.7-0 V，電流密度為 40 mAcm⁻²，正負極電解液都使用 2.4 M Cu(I)+3.2 M HCl + 3.2 M CaCl₂，並添加 0.5 ml 高分子分散劑 tween20。

本實驗室。根據圖 28 之全銅全電池實驗計算，發現其能量密度已經達到 23.5 瓦小時每升(whL^{-1})。唯電池內阻仍大，在充放電轉換時約會產生 0.1 伏的 IR-drop，這部分會降低電池能量效率與庫倫效率。其起始庫倫效率、能量效率與伏特效率，分別為 41%、27%及 65%，經過 10 全圈充放電後降低為 31%、15%及 49%

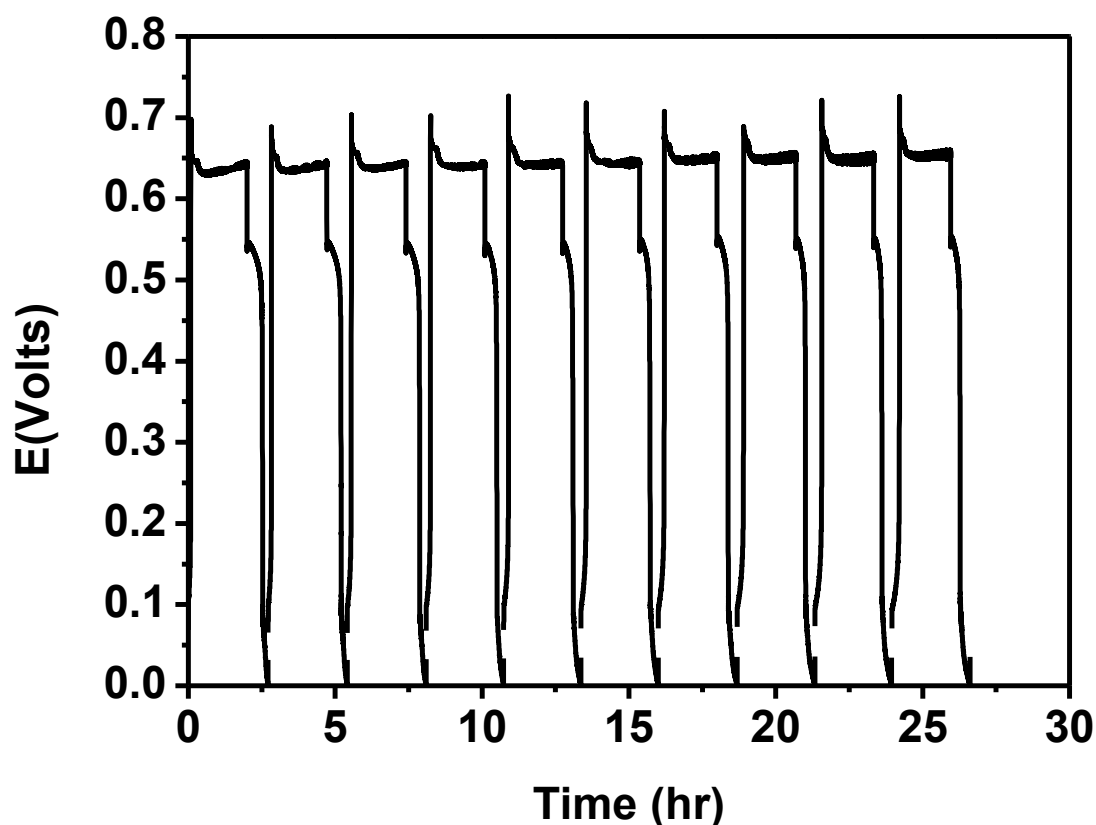


圖 29. 使用 PP 隔離膜之穩定度測試，(黑線)充放電電位為 0.7-0 V，電流密度為 40 mAcm^{-2} ，正負極電解液都使用 2.4 M Cu(I)+3.2 M HCl + 3.2 M CaCl₂，並添加 0.5 ml 高分子分散劑 tween 20。

(二)銅鋅電解液系統

本實驗室已測試了銅鋅液流電池系統，正極端以 1.8 M CuCl_2 +2.4 M HCl +2.4 M CaCl_2 ，負極端以 1.8 M ZnCl_2 +2.4 M HCl +2.4 M CaCl_2 。由圖 30 可知，銅鋅系統在全電池測試下可以順利充放，並且在 0.8 與 0.6 伏特有一充電平台與放電平台，其中 IR-drop 仍大，約為 0.5 伏特。目前鋅銅液流電池系統的問題在於，其充放電時間維持不長，雖理論能量密度已經超過 20 Wh/L，但在實際測試下約莫只有 1 Wh/L 每升，目前這部分仍待突破。

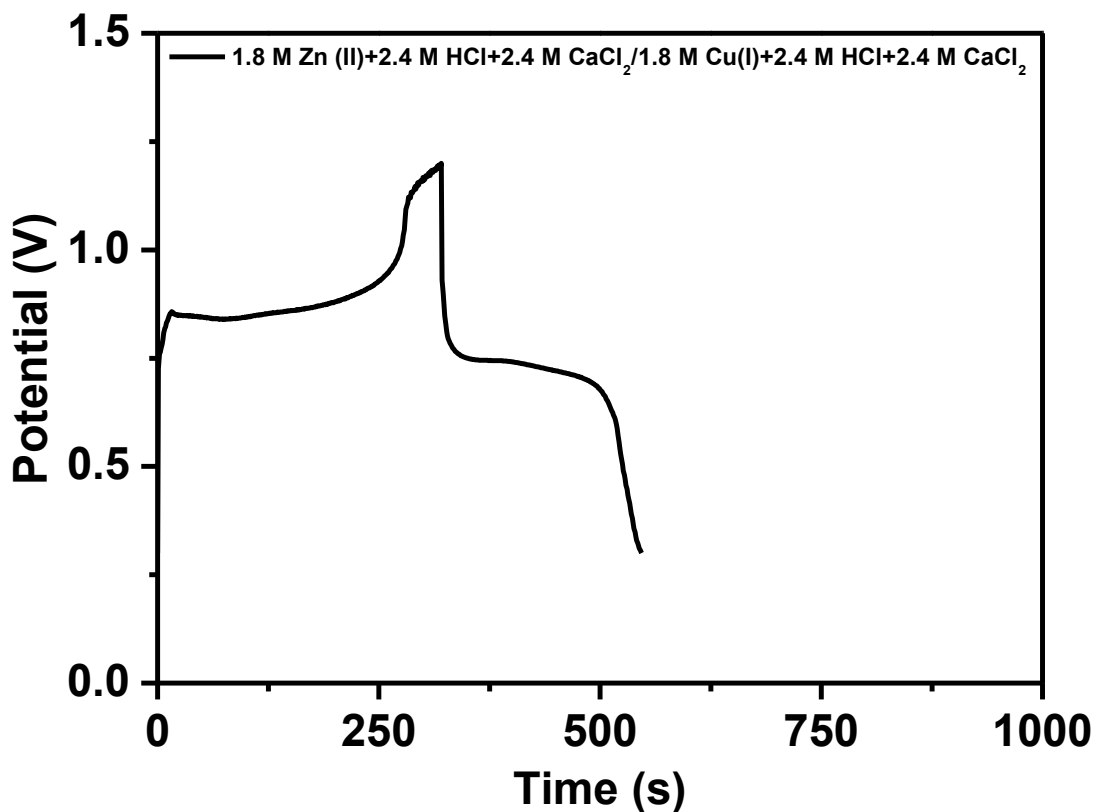


圖 30. 正負極電解液中添加乙醇之比較實驗 (黑線) 正極為 1.8 M Cu(II) 銅離子溶液與負極為 1.5 M Zn(II) 銅離子溶液。充放電電位為 1.2-0 V，電流密度為 2 mAcm^{-2} 。

本實驗是在鋅銅電池溶液中添加乙醇，作為防止樹枝狀結構生成之保護劑。在充放電測試中，有添加乙醇的電池不僅充電時間增加，如圖 31 所示。在膜的表面也

無發現鋅的沉積，唯在放電過程中出現階梯狀的放電平台，目前還沒有找到可靠的證據可以解釋這一現象。

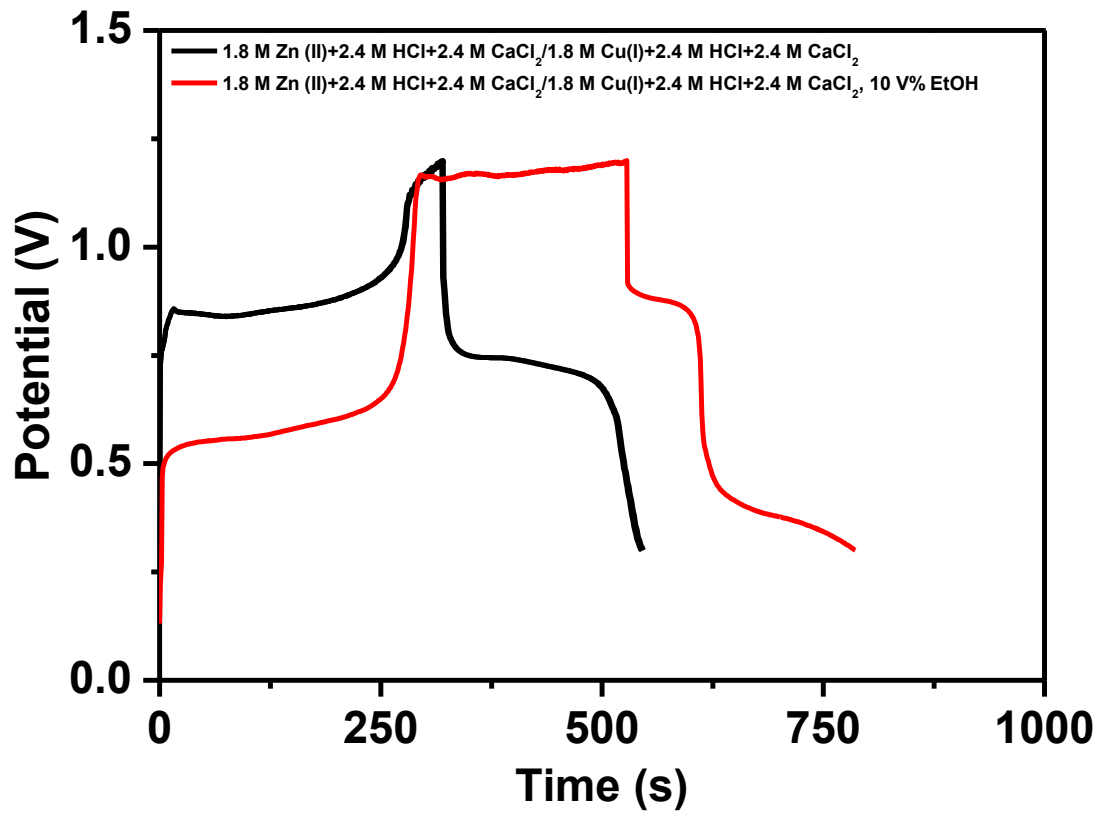


圖 31. 正負極電解液中添加乙醇之比較實驗 (黑線) 正極為 1.8 M Cu(II)銅離子溶液與負極為 1.5 M Zn(II)銅離子溶液；(紅線) 正負極電解液中添加體積百分比 10%之乙醇。充放電電位為 1.2-0 V，電流密度為 2 mAcm⁻²。

參、 主要發現與結論

本實驗室所展示的鐵銅系統，不僅目前在文獻尚無人報導，並且比起全鈳液流電池系統，在電解液成本上便宜許多，舉例來說：每 250 公克 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 僅需 1500 新台幣， $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 亦只需每 500 公克 1300 新台幣，而全鈳電解液之鈳前驅物 $\text{VOSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 每 250 克要價 8000 新台幣，相較之下鐵銅系統之成本即有相當的競爭力。

本研究所發展之新型電解液系統成效請參考表 12。

本實驗室所發展之**全銅電解液系統**具備高能量密度，高電流密度充放電等特性，再添加 tween20 高分子分散劑後的起始電位更是提升了 0.5 伏特。比較參考文獻，Laura Sanz et al. 2014 年發表在 *Journal of Power Sources* 的數據²⁹，本實驗室的每單位面積充放電流密度比其 Laura Sanz et al. 2014 年發表在 *Journal of Power Sources* 的數據高上一倍，充電時間卻可以維持在 6000 秒左右，這代表本實驗室所發展的全銅電解液比起文獻中的數據，有更高的能量密度。

鋅銅電解液系統是本實驗室三項新型電解液中與理論能量密度相距最遠的，目前推測是因為鋅的樹枝狀結構會造成阻值的上升，而無法繼續充電，且充放電可逆性亦會因此變差。目前鋅銅電解液系統還需要時間才得以突破。

表 12. 各項電解液成效指標

電解液系統	全銅系統	鋅銅系統
CE (%)	31	65
EE (%)	15	49
VE (%)	49	75
Energy capacity (WhL ⁻¹)	~23	1

預定查核點說明：

查核點 編號	預定 完成 時間	查核點概述	完成進度
(1)	105 年 06 月	(1)文獻回顧 (2)液流電池實驗 架設。	執行進度，達成率 33%。
(2)	105 年 10 月	(1)液流電池半電 池實驗架設。 (2)液流電池全電 池實驗架設。	執行進度，達成率 66%。
(3)	105 年 12 月	(1) 新型電解液 單電池測試 (2) 結案報告	執行進度，達成率 100%。

1.電解液中添加高分子介面穩定劑(PVA 等)，增加溫度耐受性，避免金屬對沉澱。

本研究添加 tween 做為介面分散劑，可以幫助銅離子還原時均勻分布在電極表面上。

2.電解液中添加其他元素離子(Cl⁻等)，增加電解液中氧化還原對濃度上限(1.5 M to 3 M)。

目前開發之新型電解液系統，皆已經轉為使用鹽酸水溶液(HCl)作為溶劑，金屬離子濃度由 1.5 M 到 2.4 M。

3.評估及研究適用於新型電解液之電極材料，並搭配新型電解液進行液流電池單電池充放電測試，庫倫效率維持率(retention rate)達 90% 以上。

鐵銅系統經 10 圈穩定性測試，其庫倫效率維持率穩定在 90% 以上。

5.本研究結果將投稿至國內或國際研討會論文二篇。而本研究之技術可供轉移至工業界，運用在工業規模合成，批量生產大規模高效率電解液。可能的合作廠商對象可以朝重金屬廢液回收業者(虹京環保)或是電解液製造商著手。

以上查核目標皆已達成。

本研究計畫預期結果產出表：

	件數
國內或國際研討會論文	2

工作項目	計畫月份							
	5	6	7	8	9	10	11	12
文獻回顧與整理分析		※						
儀器、零件採購組裝		※						
設備與實驗方法設計		※						
人員與相關儀器之訓練		※						
測試及研發不同添加劑比例之電解液					※			
新型電解液電化學半電池測試					※			
新型電解液單電池測試					※			※
撰寫結案報告								※
工作進度估計百分比（累積數）	11	22	33	50	66	77	88	100
預定查核點	第1季：(1)文獻回顧(2)全鈦液流電池實驗架設。							
	第2季：(1)電極材料合成及基礎電化學分析。							
	第3季：(1)完成電極材料單電池測試。(2)完成年度計畫中之工作。							

肆、 参考文献

1. Daim, T. U.; Li, X.; Kim, J.; Simms, S. *Environmental Innovation and Societal Transitions* **2012**, 3, 29-49.
2. Rydh, C. J. *Journal of Power Sources* **1999**, 80, (1-2), 21-29.
3. DC, N. A. a. S. A. W. *NASA TM-97067* **1979**.
4. Sum, E.; Rychcik, M.; Skyllas-kazacos, M. *Journal of Power Sources* **1985**, 16, (2), 85-95.
5. Sum, E.; Skyllas-Kazacos, M. *Journal of Power Sources* **1985**, 15, (2-3), 179-190.
6. Jizhong, C.; Ziqiang, X.; Bei, L. *Journal of Power Sources* **2013**, 241, 396-399.
7. Fabjan, C.; Garche, J.; Harrer, B.; Jörissen, L.; Kolbeck, C.; Philippi, F.; Tomazic, G.; Wagner, F. *Electrochimica Acta* **2001**, 47, (5), 825-831.
8. Gattrell, M.; Qian, J.; Stewart, C.; Graham, P.; MacDougall, B. *Electrochimica Acta* **2005**, 51, (3), 395-407.
9. Vijayakumar, M.; Burton, S. D.; Huang, C.; Li, L.; Yang, Z.; Graff, G. L.; Liu, J.; Hu, J.; Skyllas-Kazacos, M. *Journal of Power Sources* **2010**, 195, (22), 7709-7717.

10. Ding, C.; Zhang, H.; Li, X.; Liu, T.; Xing, F. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2013**, 4, (8), 1281-1294.
11. Chakrabarti, M. H.; Dryfe, R. A. W.; Roberts, E. P. L. *Electrochimica Acta* **2007**, 52, (5), 2189-2195.
12. Zhong, S.; Skyllas-Kazacos, M. *Journal of Power Sources* **1992**, 39, (1), 1-9.
13. Kausar, N.; Howe, R.; Skyllas-Kazacos, M. *Journal of Applied Electrochemistry* **2001**, 31, (12), 1327-1332.
14. Rahman, F.; Skyllas-Kazacos, M. *Journal of Power Sources* **1998**, 72, (2), 105-110.
15. Oriji, G.; Katayama, Y.; Miura, T. *Electrochimica Acta* **2004**, 49, (19), 3091-3095.
16. Skyllas-Kazacos, M.; Menictas, C.; Kazacos, M. *Journal of The Electrochemical Society* **1996**, 143, (4), L86-L88.
17. Dunn, B.; Kamath, H.; Tarascon, J.-M. *Science* **2011**, 334, (6058), 928-935.

18. Tsai, H.-M.; Yang, S.-Y.; Ma, C.-C. M.; Xie, X. *Electroanalysis* **2011**, 23, (9), 2139-2143.
19. Tsai, H.-M.; Yang, S.-J.; Ma, C.-C. M.; Xie, X. *Electrochimica Acta* **2012**, 77, 232-236.
20. Chang, T.-C.; Zhang, J.-P.; Fuh, Y.-K. *Journal of Power Sources* **2014**, 245, 66-75.
21. Chen, J.-Z.; Liao, W.-Y.; Hsieh, W.-Y.; Hsu, C.-C.; Chen, Y.-S. *Journal of Power Sources* **2015**, 274, 894-898.
22. Zakeri, B.; Syri, S. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2015**, 42, 569-596.
23. Perry, M. L.; Weber, A. Z. *Journal of the Electrochemical Society* **2016**, 163, (1), A5064-A5067.
24. Lide, D. R. *CRC Press, Boca Raton* **2007**.
25. Zeng, Y. K.; Zhao, T. S.; An, L.; Zhou, X. L.; Wei, L. *Journal of Power Sources* **2015**, 300, 438-443.

26. Wang, W.; Nie, Z.; Chen, B.; Chen, F.; Luo, Q.; Wei, X.; Xia, G.-G.; Skyllas-Kazacos, M.; Li, L.; Yang, Z. *Advanced Energy Materials* **2012**, 2, (4), 487-493.
27. Wang, W.; Li, L.; Nie, Z.; Chen, B.; Luo, Q.; Shao, Y.; Wei, X.; Chen, F.; Xia, G.-G.; Yang, Z. *Journal of Power Sources* **2012**, 216, 99-103.
28. Wang, G.; Chen, J.; Wang, X.; Tian, J.; Kang, H.; Zhu, X.; Zhang, Y.; Liu, X.; Wang, R. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2013**, 709, 31-38.
29. Sanz, L.; Lloyd, D.; Magdalena, E.; Palma, J.; Kontturi, K. *Journal of Power Sources* **2014**, 268, 121-128.
30. Tam, H. H.; Asthagiri, D.; Paulaitis, M. E. *Journal of Chemical Physics* **2012**, 137, (16).

伍、 附錄

Study of High Efficiency Vanadium Redox Battery Electrode through Functional Thermal Activation

Guan-Yi Lin¹, Jian-Yu Chen¹, Yu-Chung Chang¹, Chen-Hao Wang^{1*}, Yi-Sin Chou²

¹ *Department of Materials Science and Engineering, National Taiwan University of Science and Technology*

² *Institute of Nuclear Energy Research, Atomic Energy Council, Executive Yuan*

¹*No.43, Keelung Rd., Sec.4, Da'an Dist., Taipei City 10607*

² *1000 Wenhua Rd. Jiaan Village, Longtan District, Taoyuan City 32546,*

^{1*}*E-mail: chwang@mail.ntust.edu.tw (Prof. Chen-Hao Wang)*

²*E-mail: yschou@iner.gov.tw*

(NL1050534)

Abstract: Vanadium redox flow battery mostly use large surface area, high conductivity, and porous structure graphite felt as electrodes. However, graphite felt material faced the shortage of electrochemical activity and poor reversibility, and other issues. Therefore, we use the thermal activation with carbon dioxide to modify graphite felt electrodes, and then by changing the processing parameters and adjusting the flow of the atmosphere to give optimal treatment conditions.

Moreover, preparing a series of electrodes by controlling the fiber surface pores of the defect size and distribution of process parameters, we can discuss about the morphology and structure of graphite felt for the vanadium redox flow battery application and effectiveness of the association. After the carbon dioxide treatment, the modified graphite felt enhanced the surface area, OH⁻ functional groups, hydrophilicity and also the overall conversion efficiency of the battery. In conclusion, the performance

and stability of the electrodes obviously improved by the thermal activation with carbon dioxide treatment. For example, the surface area increases 10 times than the untreated graphite felt, the OH⁻ group increases 12%, and also the battery efficiency raised from 79% to 85%.The electrochemical performance and stability results are shown in Fig. 1.

2016 年中國材料科學學會年會論文-藉由官能化熱處理製備高效鈳液流電池電極之研究

*林冠毅¹ 陳建宇¹ 張又中¹ #王丞浩¹ 周宜欣²

¹國立台灣科技大學材料與工程研究所

²行政院原子能委員會核能研究所

(NL1050534)

摘要：

鈳液流電池大多選用大面積、高導電和多孔結構的石墨氈作為電極。然而，石墨氈材料面臨電化學活性不足及可逆性較差等問題。故吾人利用二氧化碳熱處理活化改質石墨氈電極，藉由改變熱處理參數與氣氛流量之調整，得到最適化處理條件，透過控制纖維表面孔洞缺陷大小與分布之各項製程參數製備一系列電極，研究其製備參數、形貌結構與應用在鈳液流電池和效能之間的關聯性。經由二氧化碳輔助處理後的石墨氈提升了表面積、OH官能基、親水性以及整體電池轉換效率，故電極整體效能和穩定性皆具有近一步的改善效果。

關鍵字：儲能系統、全鈳液流電池、官能化石墨氈電極、表面改質