

行政院原子能委員會
委託研究計畫研究報告

混摻親水高分子於聚砜薄膜在液流電池隔離膜之應用
Polysulfone membrane blended with hydrophilic polymer as
separator for vanadium redox flow batteries

計畫編號：NL1070384

受委託機關(構)：國立臺灣科技大學

計畫主持人：楊銘乾

聯絡電話：02-27333141#6528

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

協同主持人：

研究期程：中華民國 107 年 4 月至 107 年 12 月

研究經費：新臺幣 58 萬元

核研所聯絡人員：蔡昫珊

報告日期：107 年 12 月

目 錄

| | |
|---|-----------|
| 壹、計畫緣起與目的 | 3 |
| 一、文獻回顧..... | 3 |
| 二、國內外研究狀況..... | 11 |
| 貳、研究方法與過程 | 27 |
| 一、研究架構圖..... | 27 |
| 二、實驗設計..... | 28 |
| 參、主要發現與結論 | 30 |
| 一、石墨烯奈米片..... | 30 |
| 二、石墨烯官能基化(氧化石墨烯)製備與分析..... | 33 |
| 三、自製 PSF 隔離膜成型原理..... | 37 |
| 四、掃描式電子顯微鏡(SCANNING ELECTRON MICROSCOPE , SEM)..... | 37 |
| 五、水接觸角(CONTACT ANGLE)..... | 41 |
| 六、RAMAN 光譜檢測..... | 42 |
| 七、THERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS (TGA) 熱重分析儀.. | 43 |
| 八、單電池充放電效率測試..... | 44 |
| 九、結論及展望..... | 47 |
| 肆、參考文獻 | 49 |

中文摘要

隔離膜是組成鈳液流電池的關鍵材料之一，如果對質子和鈳離子的選擇性不高，會導致鈳液流電池在充放電過程中產生正負極電解液鈳離子的交叉滲透，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，因此低鈳離子滲透膜的研究是非常必要的。

目前在全鈳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，但在鈳電池的電堆中採用 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等低成本的多孔膜為基材，透過親水高分子的混摻以提高親水性，期望可作為鈳液流電池的隔離膜。

本研究將利用混摻親水高分子之處理方式，增加聚砜多孔膜基材的親水性以及導電性，預期混摻改質後的聚砜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：聚砜多孔膜、親水高分子、混摻、隔離膜、鈳液流電池。

Abstract

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) with optimized porosity and hydrophilicity as the separation membrane. This approach is expected to greatly improve the performance of VRFB.

In this project, hydrophilic polymers will be blended with PSF membrane to improve the hydrophilicity and the electrical conductivity of the membrane. With this treatment, the reactivity of porous membrane will be increased. This will increase the energy storage capacity and energy conversion efficiency of the VRFB.

Keywords: polysulfone membrane, hydrophilic polymer, blending, separator, vanadium redox flow batteries

壹、計畫緣起與目的

一、文獻回顧

(一)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。

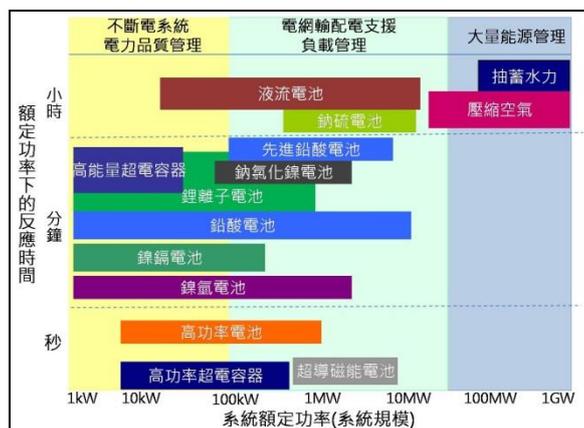


圖 1. 各儲能系統應用的額定功率與額定功率放電時間

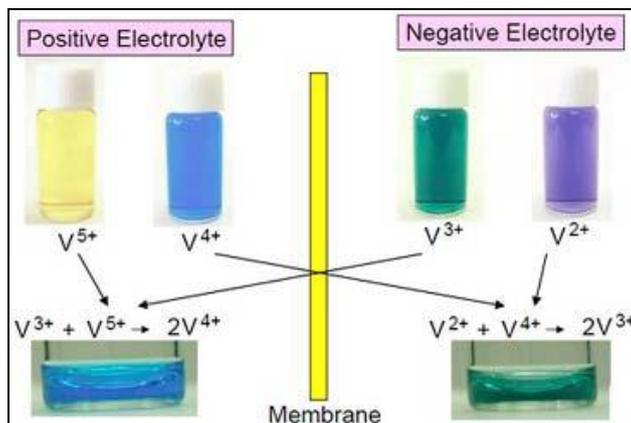


圖 2. 全鈮液流電池電解液

1. 鈮液流電池儲能之技術^[2]

全鈮液流電池(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，基於不同價態的鈮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，而鈳離子具有 +2，+3，+4，+5 四個價態且都可穩定存在，這幾種鈳離子在鈳電池中都有涉及，如圖 2 所示。

2.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：

(1)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%。

(2)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。

(3)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。

(4)功率大

透過增加單片電池的數量和電極面積，即可增加鈎液流電池的功率。

(5)啟動速度快

在電池堆充滿電解液的情況下，鈎電池可在 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。

(6)安全性高

鈎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，即使將鈎液流電池正、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。

(7)可瞬間充電

透過更換電解液的方式，可瞬間將鈎液流電池充電，相當便利。

3.鈎液流電池儲能原理與組成元件^[3]

圖 3 所示為一個全鈎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，以及電解液中各鈦離子的濃度所決定。系統功率由每個電極上鈦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鈦離子數量越多，功率越大。

鈦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。

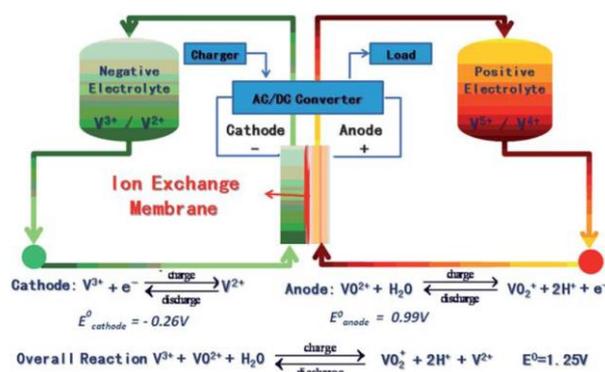


圖 3. 全鈦液流電池單體主要部件及結構

4. 離子交換膜(隔離膜、質子交換膜)^[4]

離子交換膜在鈦電池中的地位非常重要，一直制約著鈦電池的發展，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⁺、HSO₄⁻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)鈦離子透過率低，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。

5. 鈳電池隔離膜材料分類

根據材料所含解離離子的性質可將鈳電池隔膜分為 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^+)。在鈳電池中，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(Selemon CMV、CMS、AMV、DMV、ASS、DSV、DOW 等)在鈳電池電解液中的長期穩定性較差。Nafion 膜是目前鈳電池系統應用最為廣泛的商品膜。在鈳電池中，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(HSO_4^- 、 SO_4^{2-} 等)的交換完成載流子(HSO_4^-)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。

二、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。

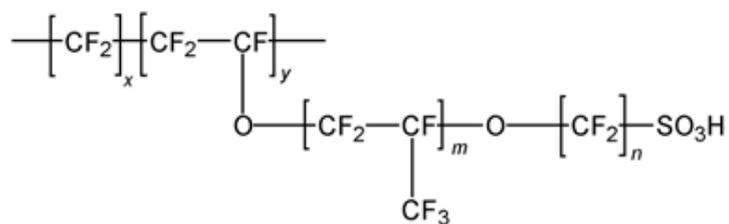


圖 5. Nafion 結構式

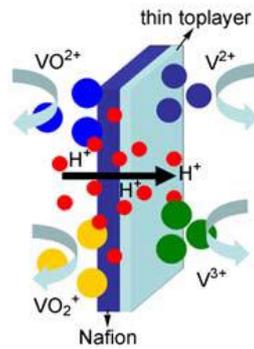


圖 6. N/S 複合膜結構圖

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 效應對鈮離子的排斥作用，顯著降低了 Nafion 117 膜鈮離子的滲透率。由電池測試結果得知，充放電過程中水的遷移也得到了有一定的抑制。

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砒 (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 層更好的阻隔鈮離子的性能。實驗發現，N/S 膜的鈮離子透過性比 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 膜的阻鈎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低。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 複合膜的鈎離子滲透率皆大於 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、鈎離子擴散率為 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。

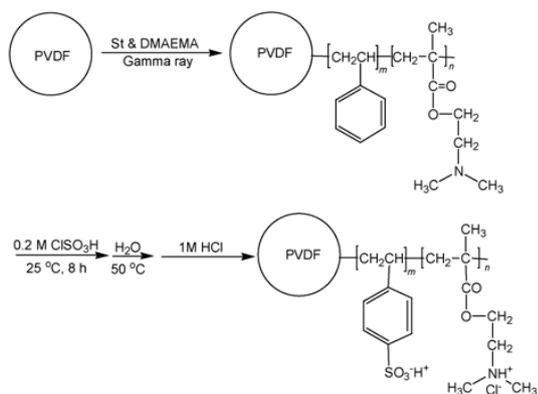


圖 7. PVDF 之 AIEM 製備方法

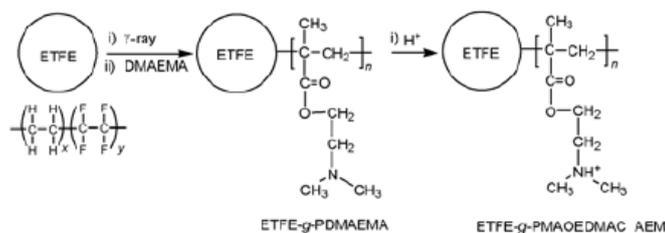


圖 8. ETFE 之 AEM 製備方法

(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)、聚苯喹琳(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酮

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，電池的庫侖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，對聚芳醚磺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侖效率(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，電池庫侖效率明顯高於 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%)均高於 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，膜的阻鈎離子性得到提高，在多次電化學循環後膜的整體性能沒有發生變化。該改質膜可做為全鈎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，不能用於鈎電池中。為了提高 Daramic 微孔膜的阻鈎離子特性，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鈎離子擴散，提高鈎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 的阻鈎離子特性，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 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 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。

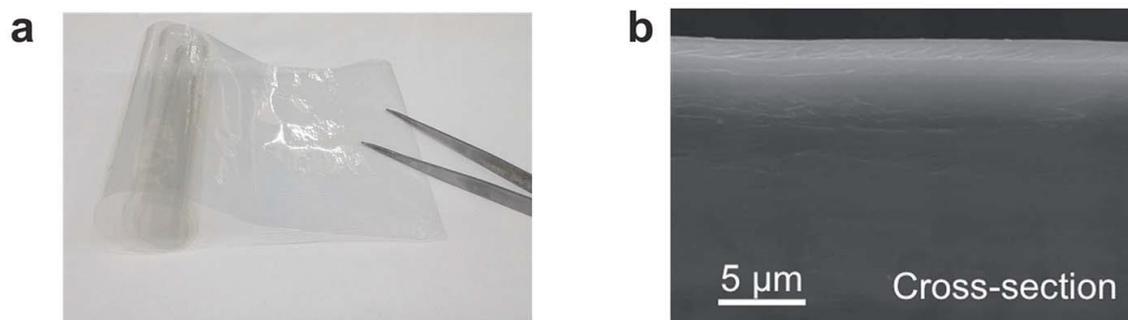
Tian^[28]等用 Nafion 溶液浸漬塗膜改質 Daramic 多孔膜，結果表明，運行 10h 後，未改質膜的電池開路電壓開始大幅度下降，而改質膜電池的開路電壓保持不變，造成這種差別的原因是 Nafion 沉積在多孔膜的孔表面，使孔徑變小，甚至阻塞了部分孔，降低了鈳離子的滲透從而減小了電池的自放電。

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。

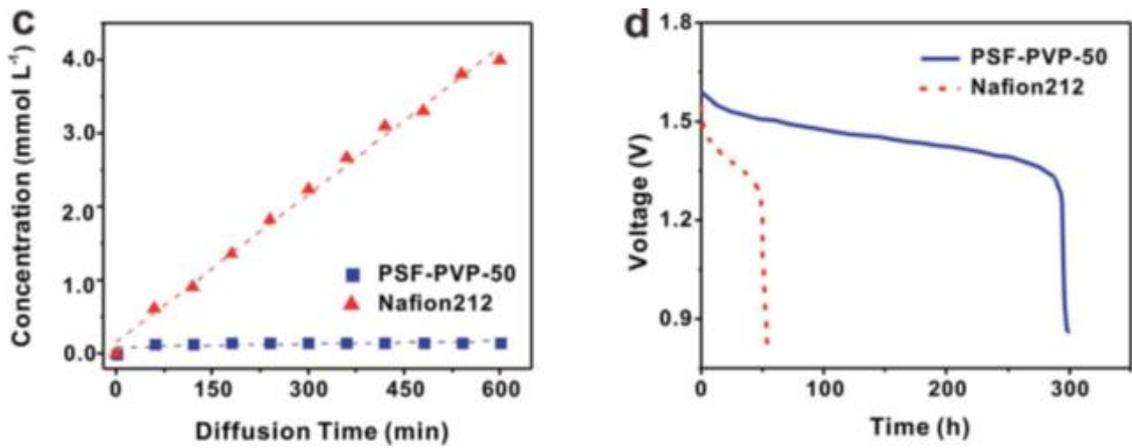
Zhang^[3]等考慮到鈳離子的 Stokes 半徑遠小於 H_3O^+ ，而且鈳離子的電荷密度遠高於氫質子，認為用奈米濾膜來分離鈳離子和 H_3O^+ 是可行的，這樣任何奈米濾膜只要能對鈳離子和 H_3O^+ 具有高的選擇性，都可以用於鈳電池。他們首次用相轉化法製備聚丙烯腈(PAN)超濾膜，藉由控制 PAN 的濃度和致孔劑種類來調節超濾膜孔徑大小，結果發現，選擇性隨著孔徑分佈降低而提高，由最優條件下的膜組裝的鈳電池具有與 Nafion 膜相當的庫侖效率(95%)和能量效率(76%)。

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，膜的成分中可以不含離子交換基團，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。

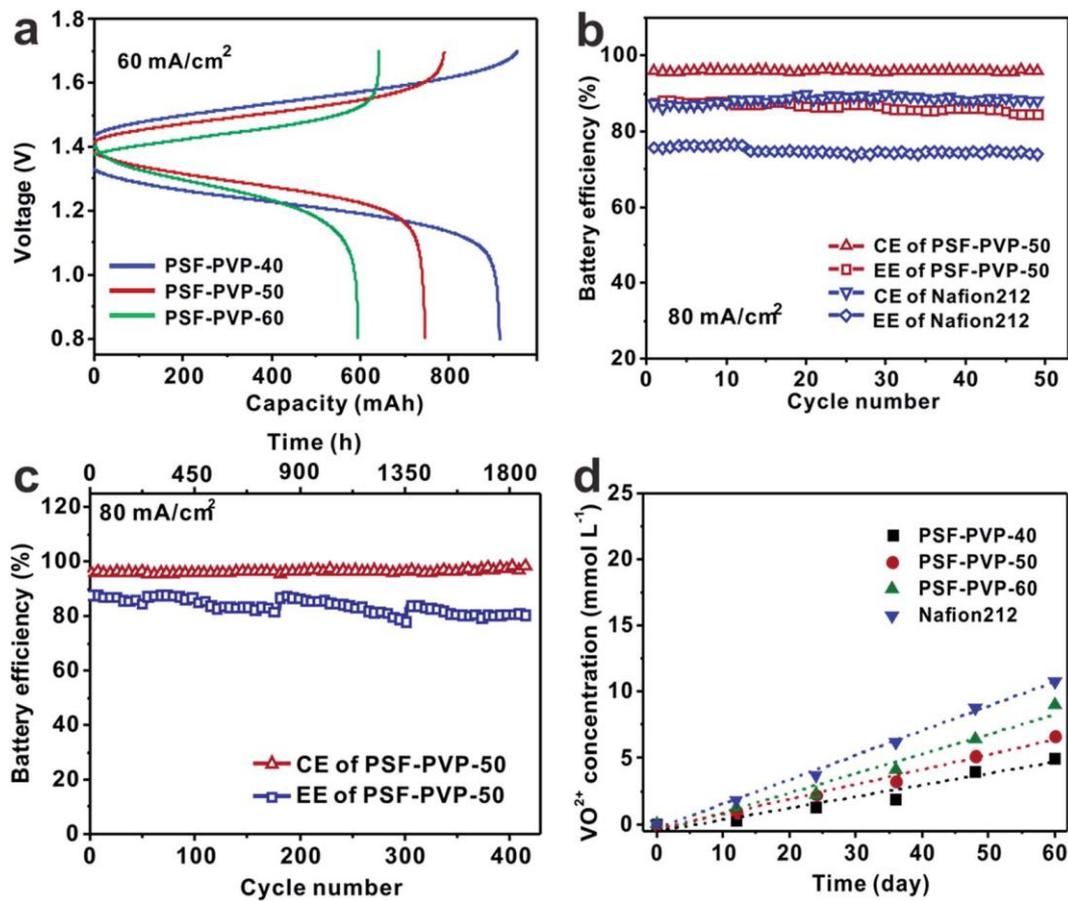
Wu^[29]等人利用 PVP 親水高分子混摻 polysulfone (PSF) 進行原料製備，以利用水氣相分離成型技術製備薄膜，下圖為成型後的 PSF-PVP 薄膜的外觀圖及 SEM 斷面圖。



當 PVP 濃度為 50% 時成型的薄膜 (PSF-PVP-50)，在鈳離子滲透測試結果，Nafion 212 隔離膜的鈳滲透量是 PSF-PVP-50 的 288 倍，且在自放電時間測試結果 PSF-PVP-50 薄膜可延長約 250 小時。



由下圖可知，在電流密度 80 mA/cm^2 條件下，PSF-PVP-50 薄膜與 Nafion 212 隔離膜在庫倫效率及能量效率均可保持高度的穩定性，PSF-PVP-50 薄膜在 400 cycles 的充放電也可保持高穩定性。



Maurya^[30]等人以 0-10%濃度的 PEG (polyethylene glycol)添加至 PBI 原料溶液中進行混摻，以熱成型製備兩性(Amphoteric) PBI 多孔膜，由圖 17 可知當 PEG 在 6%以下所製備出來的 PBI 膜屬於較緻密的薄膜，以 SEM 來看並無明顯的孔洞，當 PEG 濃度提升至 8%以上，可明顯看到孔徑的形成，因此將疏水性的 PBI 原料與親水性的 PEG 可成功製備出多孔性 PBI 膜。

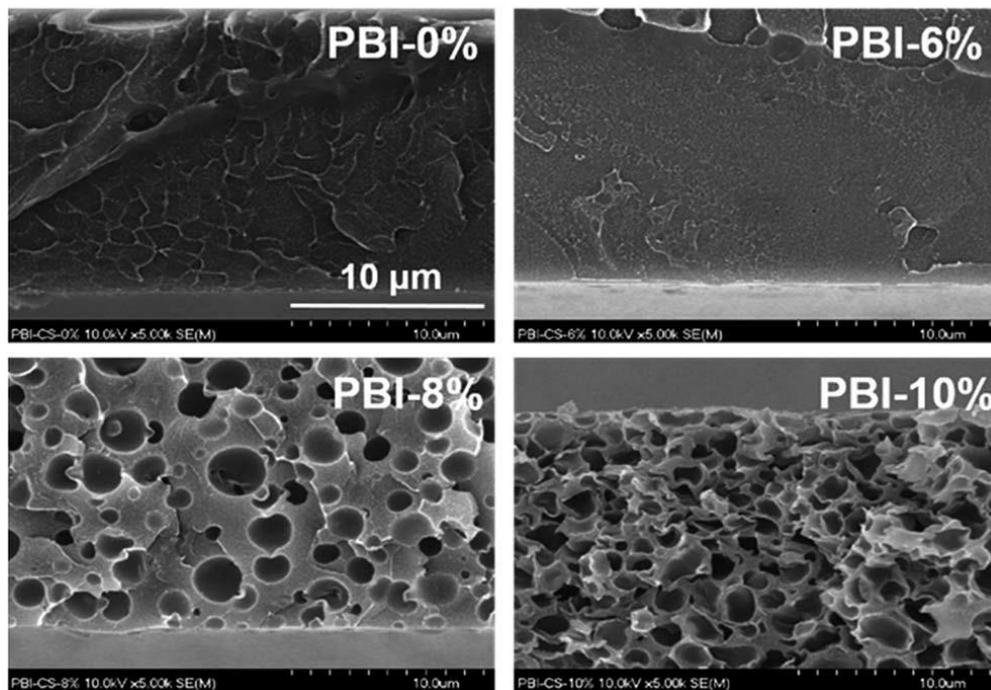


圖 9. 混摻不同濃度 PEG 的 PBI 薄膜 SEM 分析圖

由圖 18 可知，多孔性 PBI 膜(PBI-10%PEG)的庫倫效率、電壓效率以及能量效率皆高於緻密的 PBI 膜(PBI-0%PEG)，與 Nafion 117 隔離膜相比其庫倫效率及能量效率較高但電壓效率較低，在經過 100 次充放電測試，多孔性 PBI 膜(PBI-10%PEG)電容量維持率高於

Nafion 117 隔離膜，因此可知多孔性 PBI 膜(PBI-10%PEG)具有高度的穩定性。

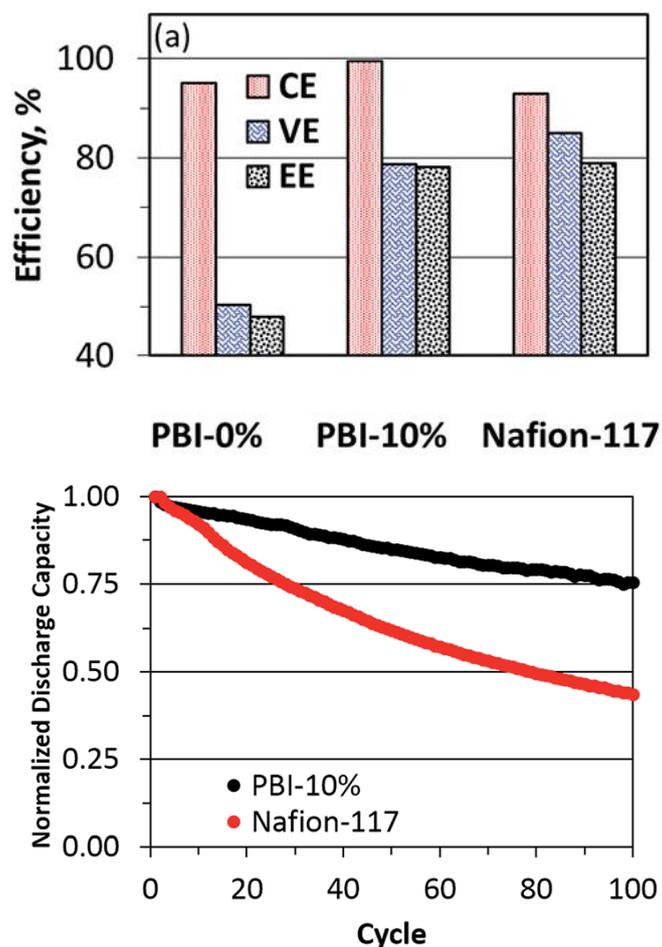
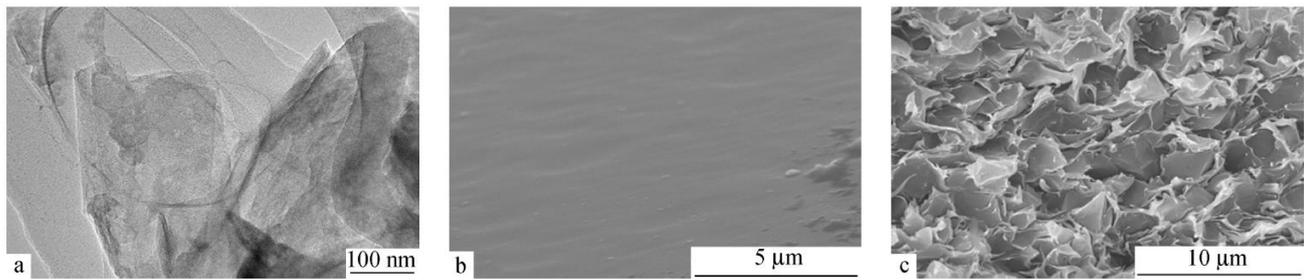
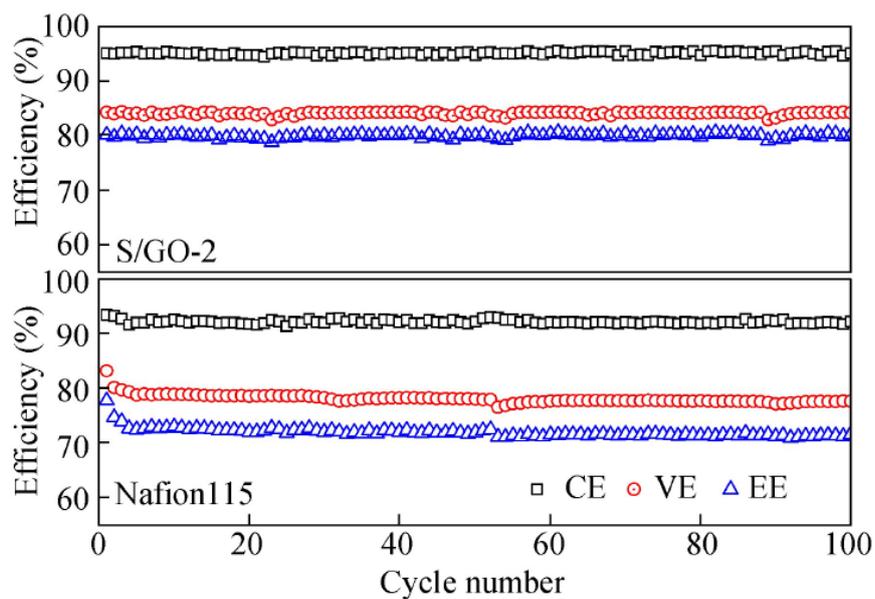


圖 10. 兩性 PBI 薄膜效能分析

李丹^[31]等人以濃硫酸為溶劑和磺化劑製備磺化度(DS)為 65%的磺化聚醚醚酮(SPEEK)，根據 SPEEK 和氧化石墨烯(GO)不同品質比製備一系列共混膜(S/GO)。

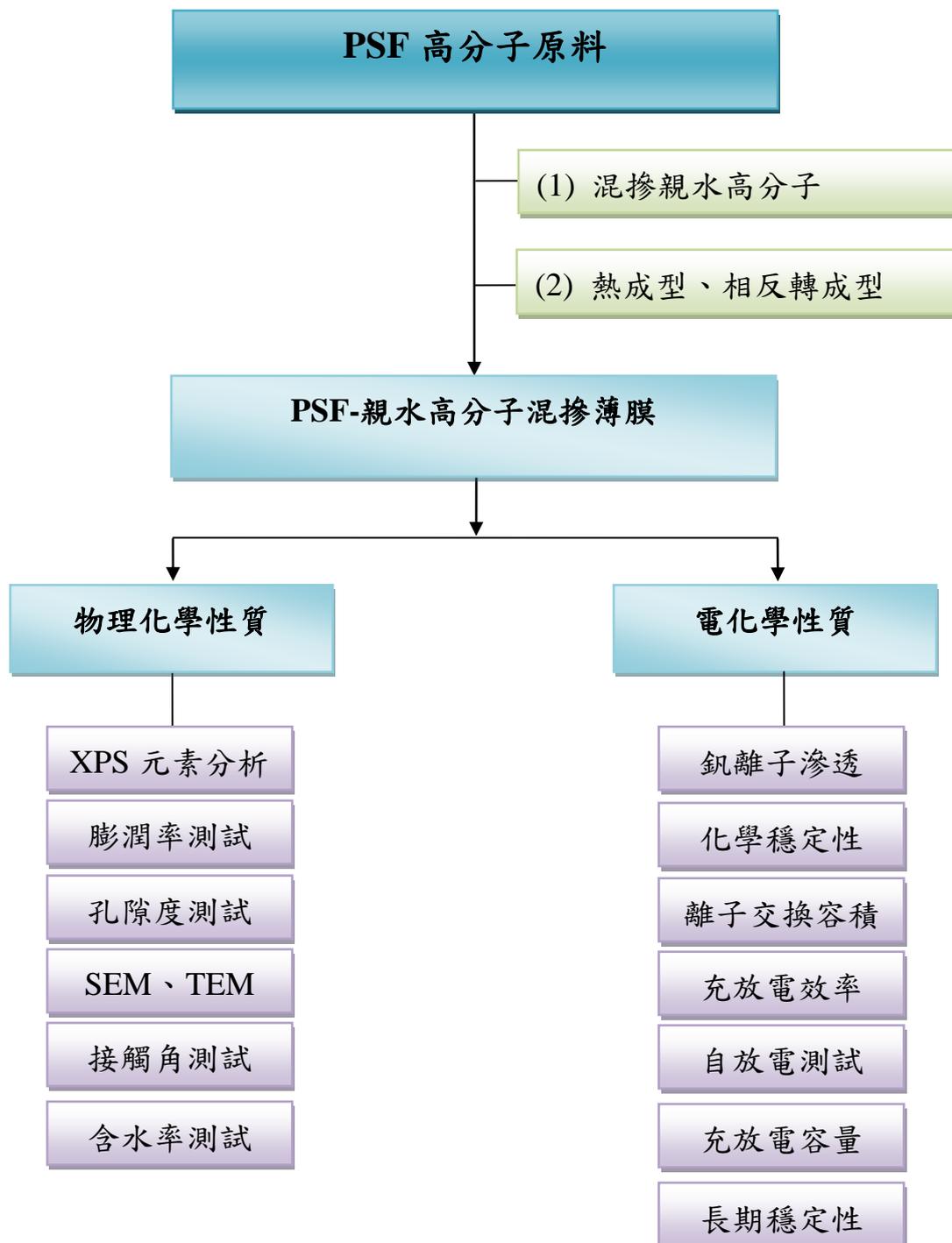


對共混膜的含水量、離子交換容量、面電阻、質子電導率、鈎離子滲透率、機械強度以及耐氧化性進行研究。採用掃描電子顯微鏡(SEM)觀察 S/GO 共混膜的形態，通過熱重分析(TG)表徵共混膜的熱穩定性。結果表明隨著 GO 引入量的增加，共混膜的含水量增加，離子交換容量(IEC)降低，質子電導率減小，鈎離子滲透率減小，機械性能增強。共混膜能量效率均高於 Nafion 115，其中 S/GO-2(GO 含量 2wt%)的電池效率最佳，能量效率達到 80%，相比於 Nafion 115 提高近 9%。在運行 100 次迴圈以後 S/GO 共混膜電池效率穩定性良好。



貳、研究方法與過程

一、研究架構圖

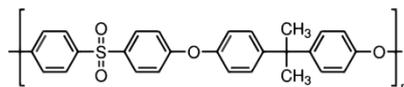


二、實驗設計

(一)材料:

Polysulfone, PSF 為結構中有烴基-SO₂-烴基結構單元的一類熱塑性聚合物材料，此類聚合物具有良好的韌性，而且它在高溫下的穩定性很高。聚砜具有剛性、高強度、透明性，並且可以在零下 100°C 到 150°C 之間保持這些性質狀態。它還具有很好的尺寸穩定性，暴露在沸水或 150°C 的蒸氣中後，長度變化仍小於 0.1%。其玻璃化轉變溫度為 185°C。

聚砜抗酸、鹼和電解質的腐蝕，它也抗表面活性劑和烴類溶劑，但會在酮類、鹵代烷和芳香烴類中溶解。機械方面，聚砜具有高的抗衝擊性質，因此可以用於製造耐壓器具。

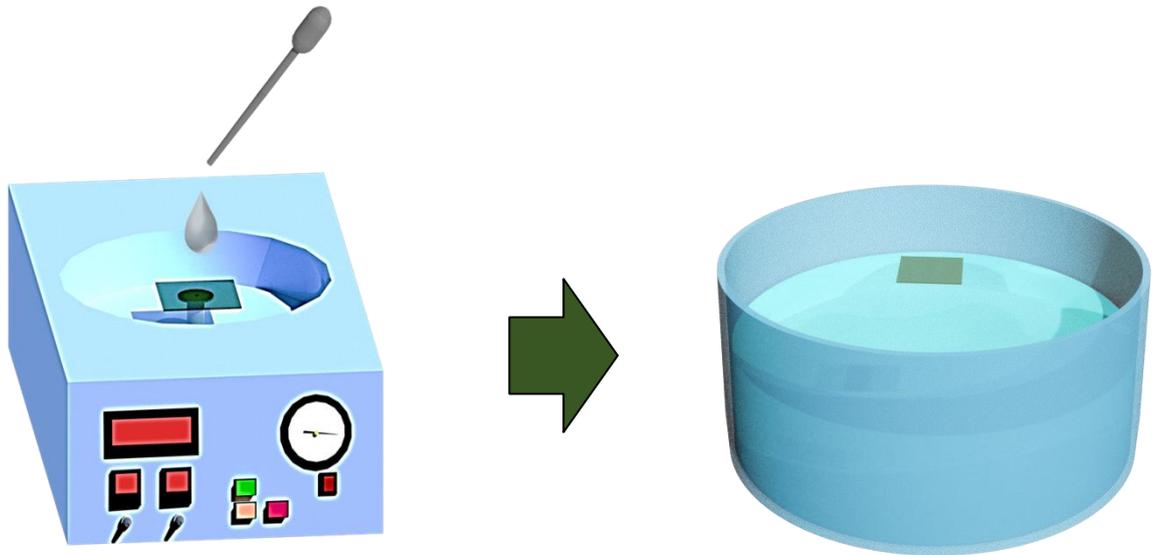


Polysulfone 官能基示意圖

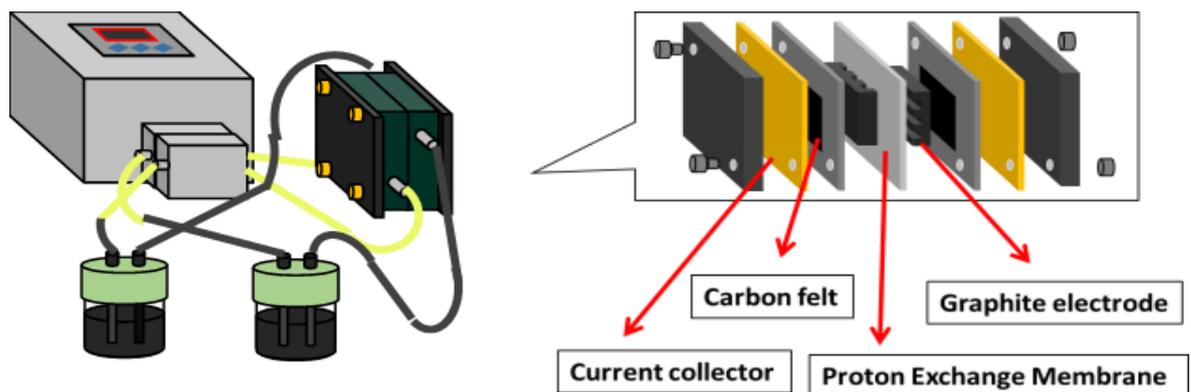
(二)製膜實驗流程:

1. 拿三個血清瓶裝入適量的 DMF 與 GO 混合放入超音包震盪器中，震盪 30 分鐘。
2. 在與 PSF 混合，三罐分別混合成重量百分濃度 12 wt%、16 wt% 與 20 wt% 的溶液。
3. 將六罐溶液密封並放置水浴鍋中加熱至 80°C，使其中溶質(PSF)完全溶解。
4. 將完全溶解的溶液取定量至於玻璃片上，然後使用旋轉塗佈機使用特定轉速使其薄膜保持相同的厚度。

5. 最後再將薄膜連同玻璃片一起放置 DI water 中，使其利用相轉換法，讓薄膜中的 DMF 與水結合而跑出，以留下單純的 PSF(質子交換膜)。
6. 將完成的薄膜剪成 7cm * 7cm 的大小再放置效率檢測機台中做充放電的分析。



質子交換膜製程示意圖



充放電模組檢測示意圖

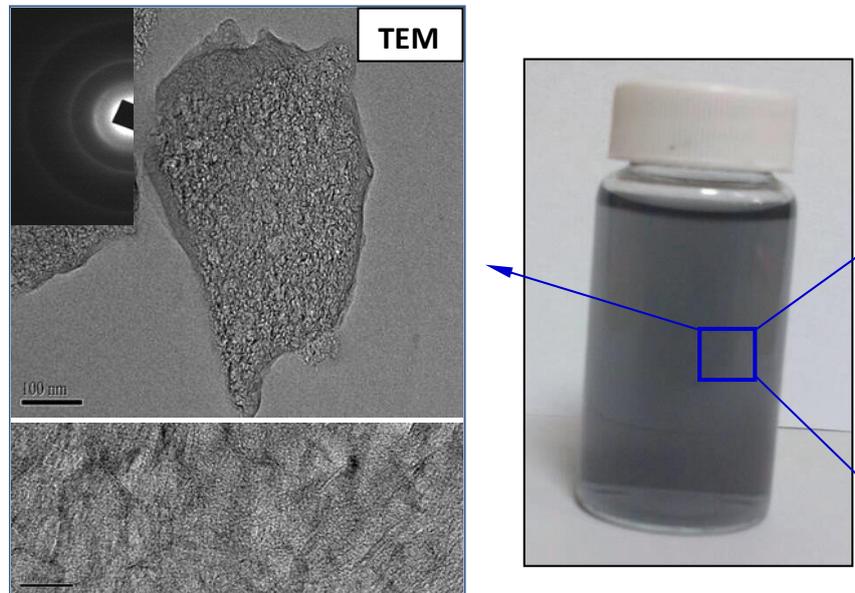
參、主要發現與結論

一、石墨烯奈米片

石墨烯奈米片[32-35]，是石墨片剝離的一種由 sp^2 軌域碳原子所組成之材料。2004 年，Andre Geim 和 Konstantin Novoselov，成功地利用 3M 膠帶剝離出石墨烯。石墨烯有著優異的電子傳遞特性，石墨烯的電阻率比銅和銀還低，是目前世界上在室溫下電阻率最低的材料，已應用在電子和生物傳感裝置[36-38]。另一方面，單層石墨烯的穿透率是在玻璃基板上在 96% 以上，顯示出卓越的光學性質。而目前也對於石墨烯有許多改質，使石墨烯上面接上不同之官能基，形成官能化石墨烯，來改變石墨烯之材料特性與其之應用，常見的官能化石墨烯有氧化石墨烯，不同於完美結構的石墨烯，石墨烯氧化物的基面(basal plane)跟邊界(edge)處含有大量的含氧官能基團(Oxygen functional groups)。目前藉由許多分析方法，顯示環氧基(epoxy, C-O-C) 和羥基(hydroxyl, C-OH)會形成於石墨烯表面上，而羧基(carboxyl,-COOH)，羰基(carbonyl, C=O)等則分布於邊界處。其中，石墨烯氧化物之碳氧含量(C:O) 分布約 4:1 到 2:1 之間。此外，由於含氧官能基的鍵結，石墨烯氧化物的厚度約~1 nm，略高於石墨烯的理想值(~0.34 nm) [39]。M. Chhowalla 等人以分子動力學模擬石墨烯氧化物還原後的原子結構[40]。還原後的石墨烯氧化物呈現出許多的缺陷結構以及殘餘的含氧官能基。因此即便有許多還原方法被提出，但仍無法獲得近乎石墨烯完美晶格的結構。而就材料的電學特性來說，石墨烯氧化物呈現與完美石墨烯不同的電子結構。石墨烯氧化物為電絕緣體，然而藉由還原方法來移除含氧官能基的含量，將可以調變其電子結構由絕緣性轉變為能隙為

3.39 eV 的半導性(O/C=50%)，而進一步還原(O/C=25%) 將能轉變為導電性[41-44]。

本研究所使用的石墨烯奈米片為誌陽科技所提供之石墨烯奈米片，我們利用超音波細胞粉碎機(750W)處理後，即可分散於水溶液中，圖 11 為石墨烯奈米片之 TEM、XRD 及拉曼光譜圖，證實其為脫層之石墨烯奈米片。



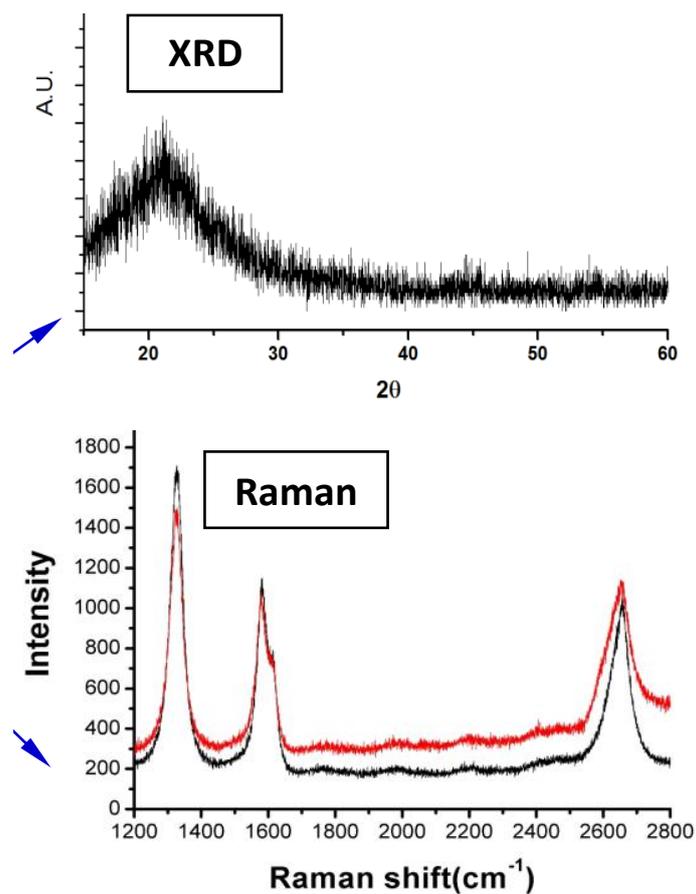


圖 11. 石墨烯懸浮液及其 TEM、XRD 及 Raman 光譜圖

二、石墨烯官能基化(氧化石墨烯)製備與分析

以 Hummer 法製備氧化石墨烯(GO)，是利用強氧化劑來氧化分層石墨粉，用以形成具有羰基、羧基及環氧基之分層氧化石墨烯。

詳細步驟如下：

1. 取石墨粉 (1 g)於冰浴下分散於 36 ml 硫酸的 250 ml 燒杯中攪拌 30 min。
2. 在冰浴下加入氧化劑 12 ml 硝酸及 5 g 過錳酸鉀。此混和溶液於冰浴下攪拌 40 min 以確保均勻分散。

3. 緩慢加入 120ml DI water 並且攪拌 2 小時。
4. 加入 6 ml 過氧化氫水溶液後攪拌 1.5 hr，在放置 overnight。
5. 移除上層澄清溶液，在加入 200ml 去離子水、1ml 過氧化氫水溶液和 1ml 鹽酸後攪拌 2 小時，並放入離心機中離心。
6. 重複步驟(5) 3 次
7. 以去離子水將固體清洗至溶液 PH 值接近中性為止。
8. 搜集固體後，放入冷凍乾燥機 72 小時，此為氧化石墨烯粉末。

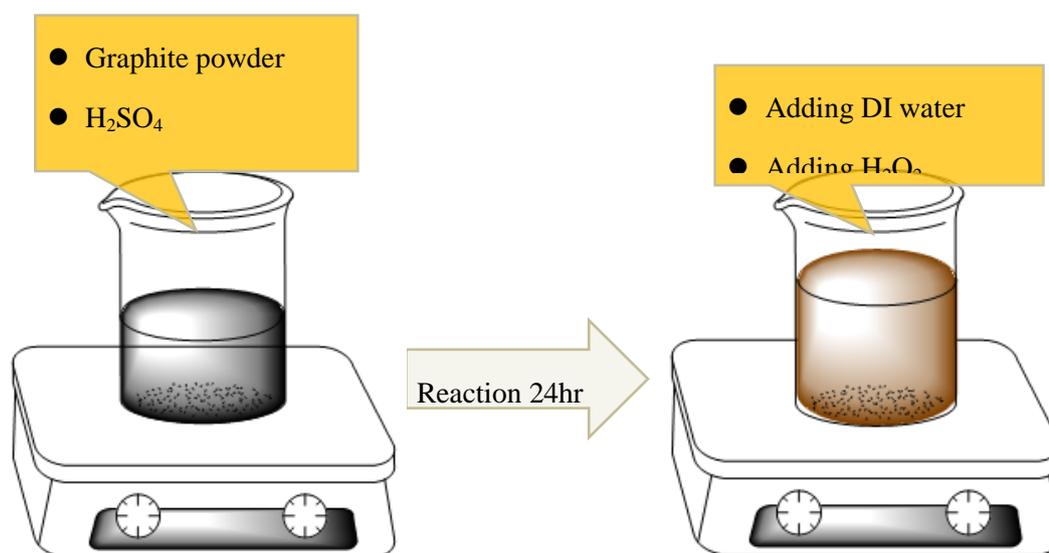


圖 12. 氧化石墨烯製備示意圖。

二、石墨烯官能基化(氧化石墨烯)製備與分析

本研究利用波長為 633nm 之紅光雷射對氧化石墨烯(GO)、GO-PDDA、AMG 進行拉曼的分析。圖 13 為拉曼分析圖譜，由下圖可得知 D 波峰值及 G 波峰值大約都落在 1350cm⁻¹ 及 1583cm⁻¹。

石墨 (Graphite) 的拉曼光譜顯示 D 波峰值的強度較 G 波峰值的強度還要來的低，藉此可表示石墨的苯環結構是趨近於較完整的，表面的缺陷是比較少的。而在氧化過後所得到的氧化石墨烯，可以明顯的發現其 D 波峰值的強度是有明顯的上升，而 G 波峰值的強度也有略微的下降的趨勢。

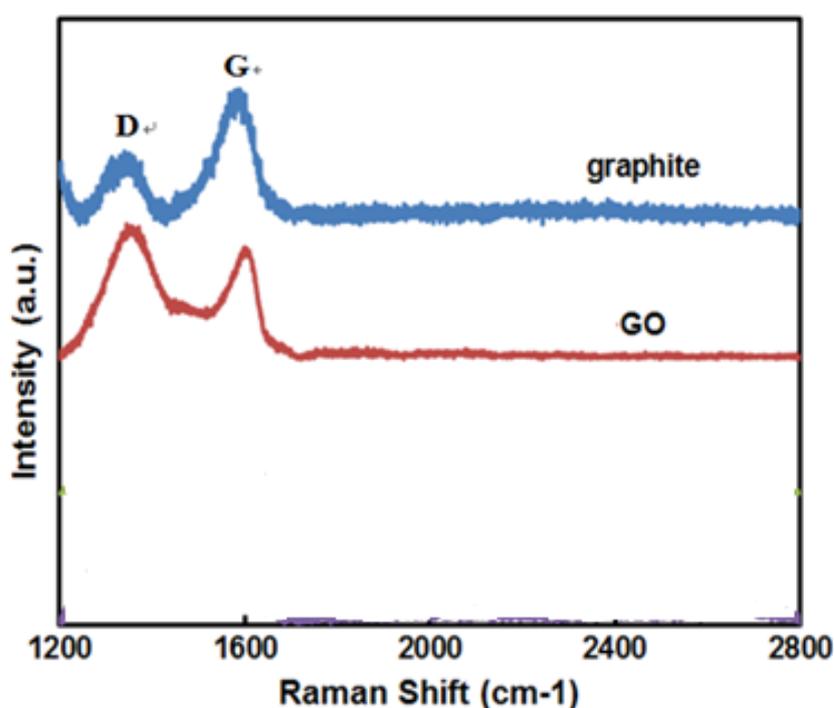


圖 13. Graphite、GO(氧化石墨烯)之拉曼分析。

本研究是利用 XRD 來分析材料是否有脫層的現象發生。由圖 14 所顯示石墨的波峰主要是落在 26.35° 的位置，而在經過氧化處理後的氧化石墨烯的波峰卻出現在 8.35° 左右的位置，很明顯的波峰有大幅的下降表示石墨的層間距有被撐開甚至被脫層的現象產生。

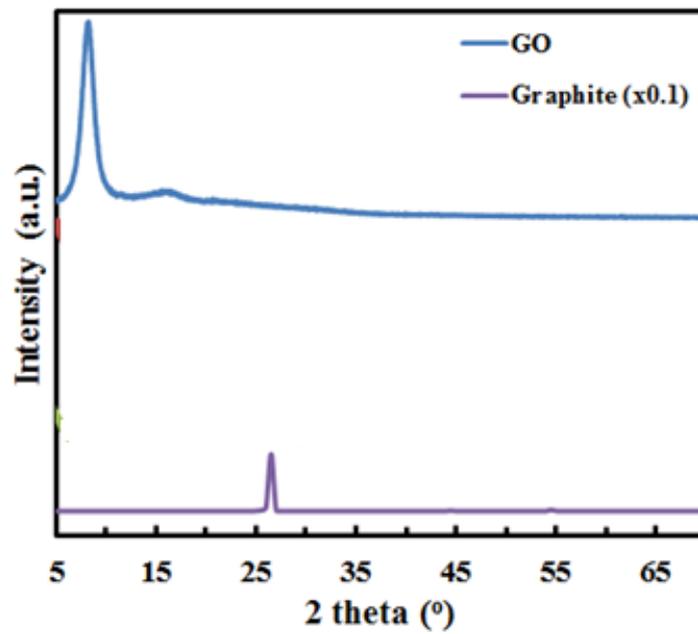


圖 14. Graphite、GO 之 X 光繞射分析

由穿透式電子顯微鏡得到圖 15，可從圖中可明顯看出，由這三種材料可以發現皆為厚度非常薄的奈米片，且其繞射點非常的明顯清楚，為石墨烯典型的苯環六角形結構。



圖 15. GO(氧化石墨烯)之 TEM 分析

由圖 16 顯示 graphite 的全能譜當中，在 200 eV 左右的 C1s 以及在 500 eV 左右的 O1s 這兩個位置都有很明顯峰的出現，這也算是 graphite 的典型全能譜圖。GO 的全能譜圖可發現 C1s 峰的強度跟 graphite 比起來差不多的，但是 O1s 峰的強度明顯比 graphite 的強度來的高，這也顯示氧化石墨烯的表面是有氧官能基的存在的。

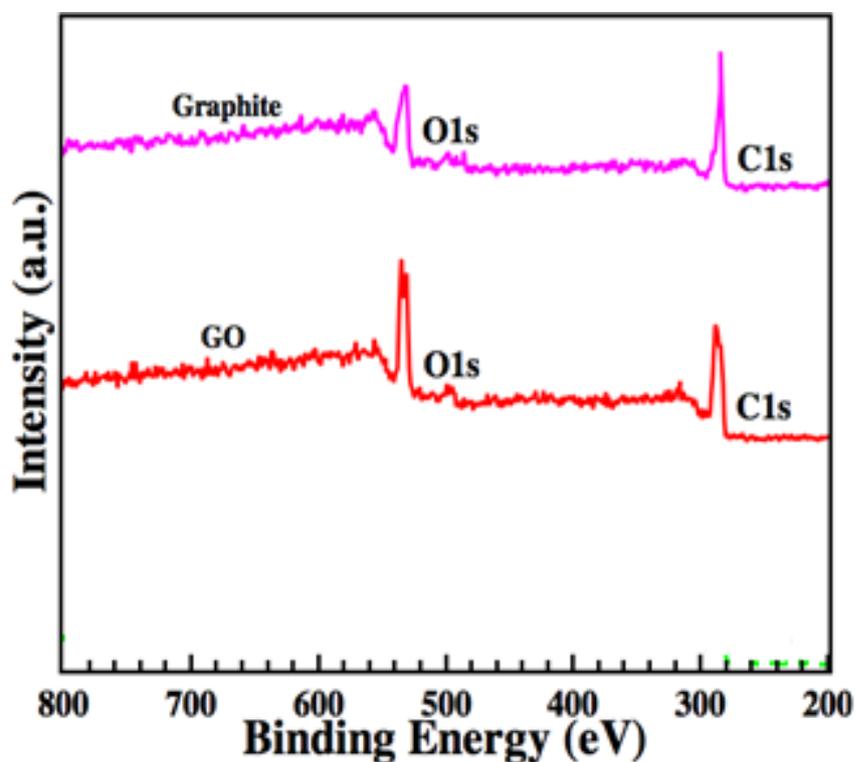


圖 16. Graphite、GO 及 AMG 之全能譜圖分析

三、自製 PSF 隔離膜成型原理

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 17 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。

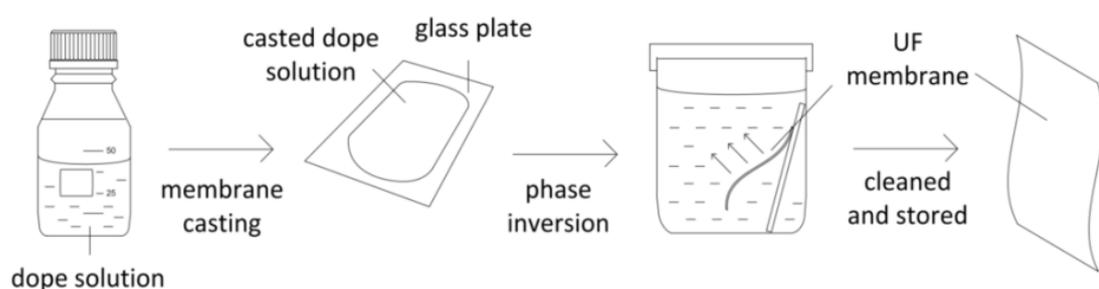
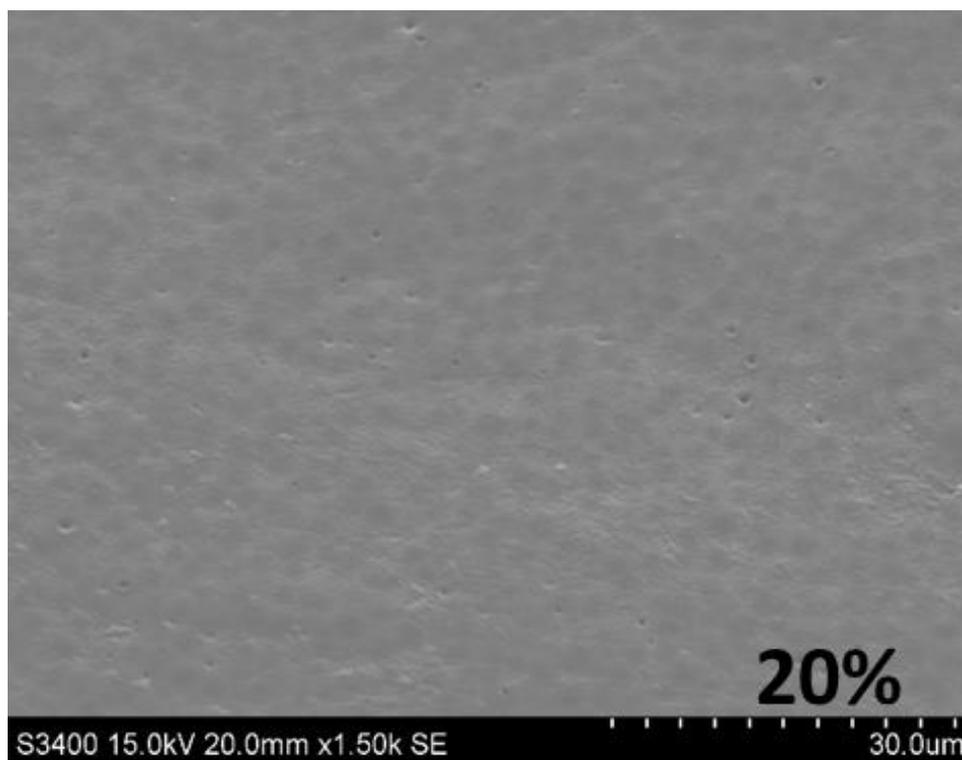


圖 17. 相反轉法製備多孔膜示意圖

四、掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope, SEM)

掃描電子顯微鏡(SEM)，它利用電子與樣品中的原子交互作用，其通過用聚焦電子束來掃描樣品的表面來產生樣品表面的圖

像。從 SEM 照片中(圖 18 所示)我們可以看出質子交換膜會出隨著濃度的降低，而使表面的孔隙大小變大，孔徑的密度也相對變小。而 12wt% 的膜會比 20wt% 的膜有更好的電壓效率(VE)的原因為 12wt% 得膜，其表面孔隙度遠大於 20 wt%，也因此其傳導效果更好，但是因為其孔隙度過大的關係，有一些電解液直接穿過薄膜造成汙染，導致庫倫效率(CE)的充放電不完整。而 16wt% 的膜較 20wt% 的膜有更好的能量效率(EE)是因為 20wt% 的膜有著過高的孔徑密度所以它的鈳電解液中的質子交換沒有 16wt% 膜的效率來的優異。而從下方的孔徑分佈圖也能看出其孔徑大小的不同隨著濃度的不同而發生改變。



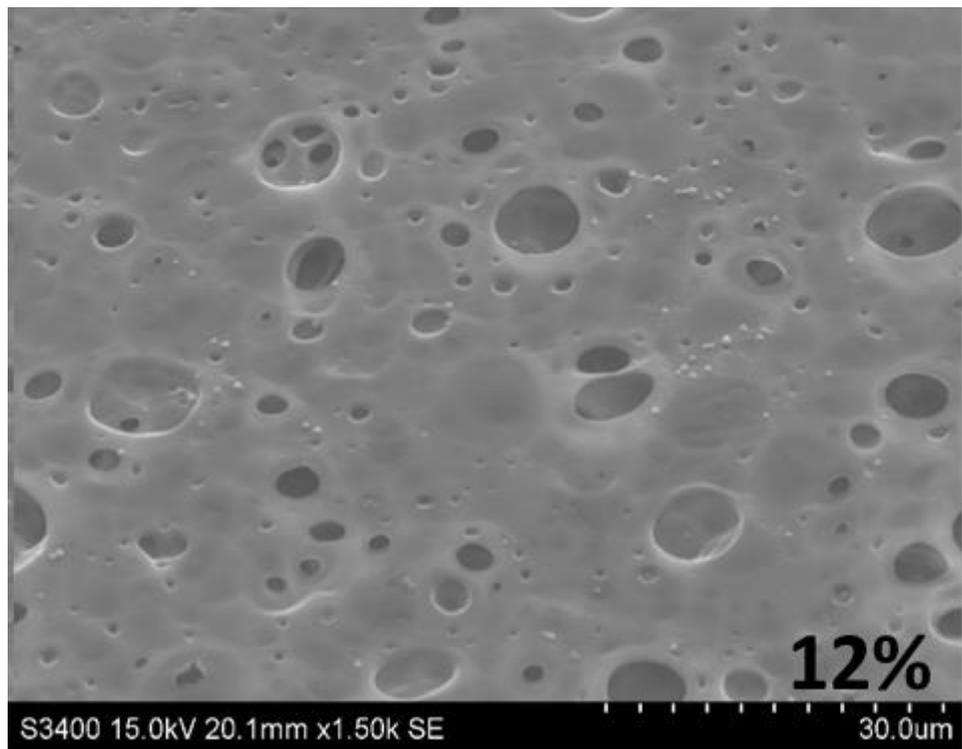
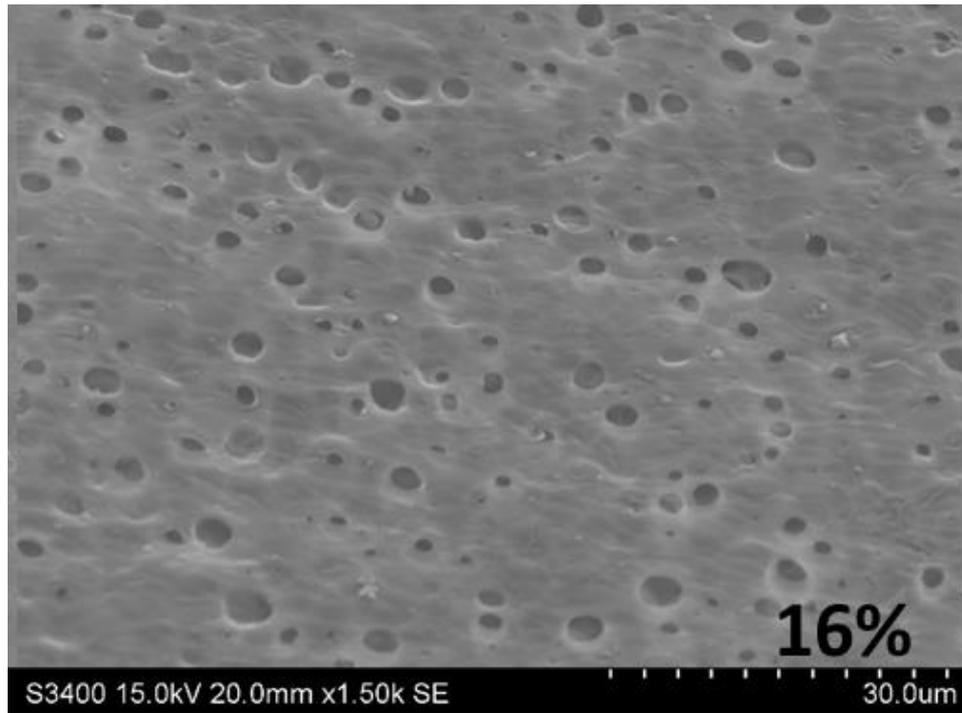
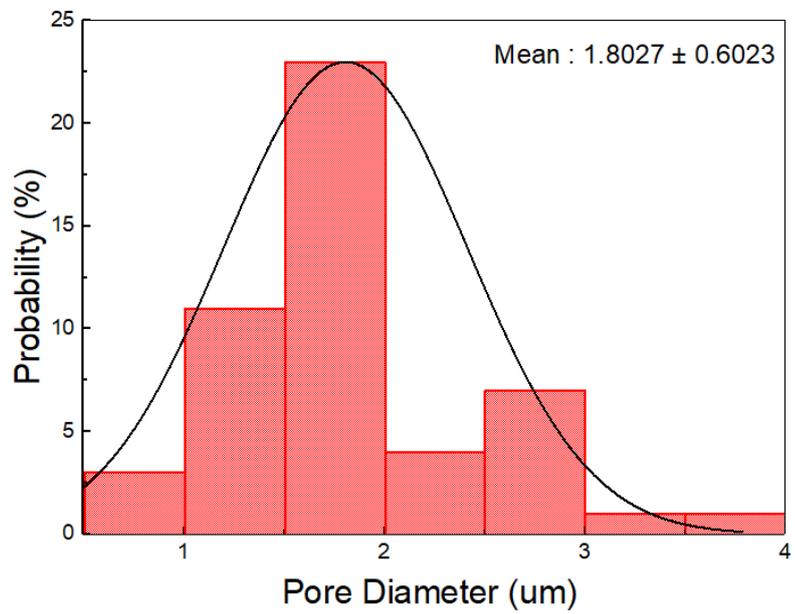
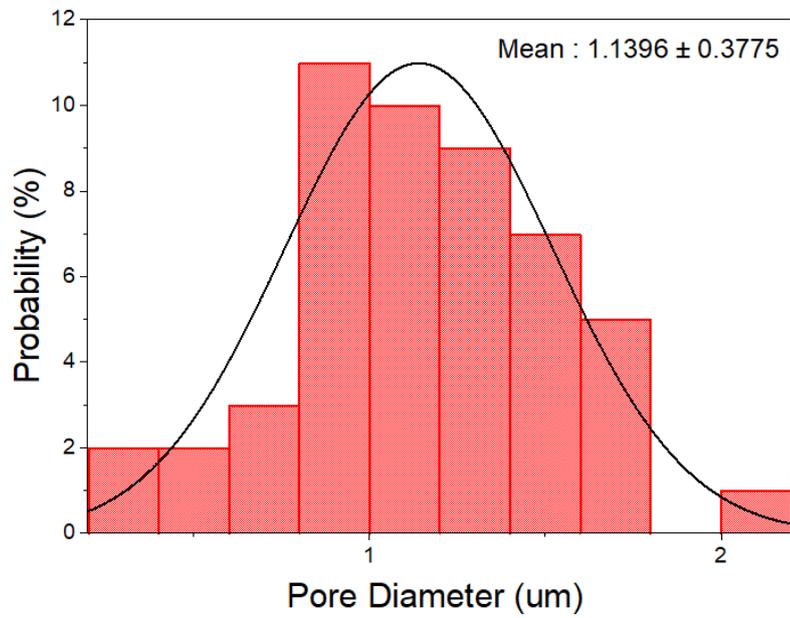
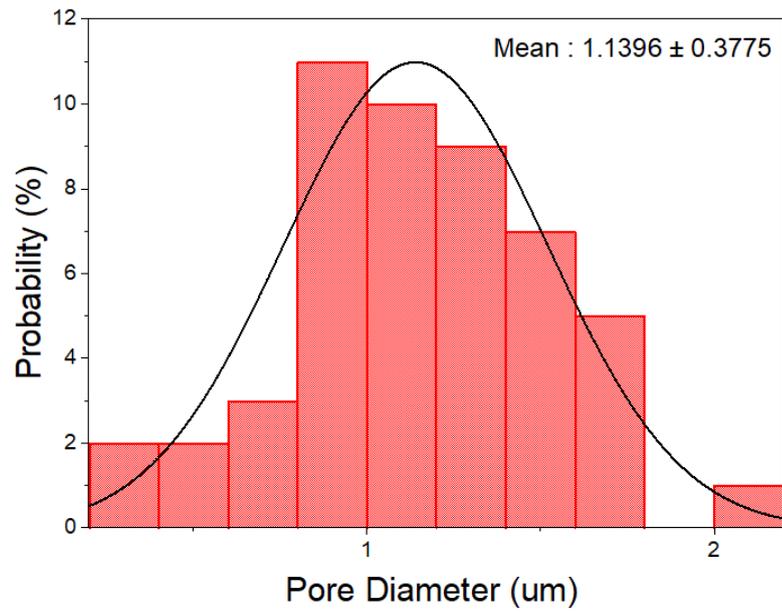


圖 18. 各濃度薄膜表面結構與其孔徑分布圖



五、水接觸角(Contact Angle)

水接觸角是指液體與空氣的介面接觸時，它與固體表面接觸的夾角。由(圖 19 所示) 從水接觸角實驗中我們可以看出不同濃度的 PSF 溶液，在摻雜了少量的氧化石墨烯後的 PSF 質子交換膜出現較疏水的現象，直當氧化石墨烯的濃度增加到達了 2 wt% 的時候，出現了氧化石墨烯的親水性質，因此可以更好的將鈳電解液吸入膜中，藉此來提升其電容效率(CE)，使其充放電能力更好，汙染減少，更加穩定，由此可知我們很成功的將氧化石墨烯混入質子交換膜中。

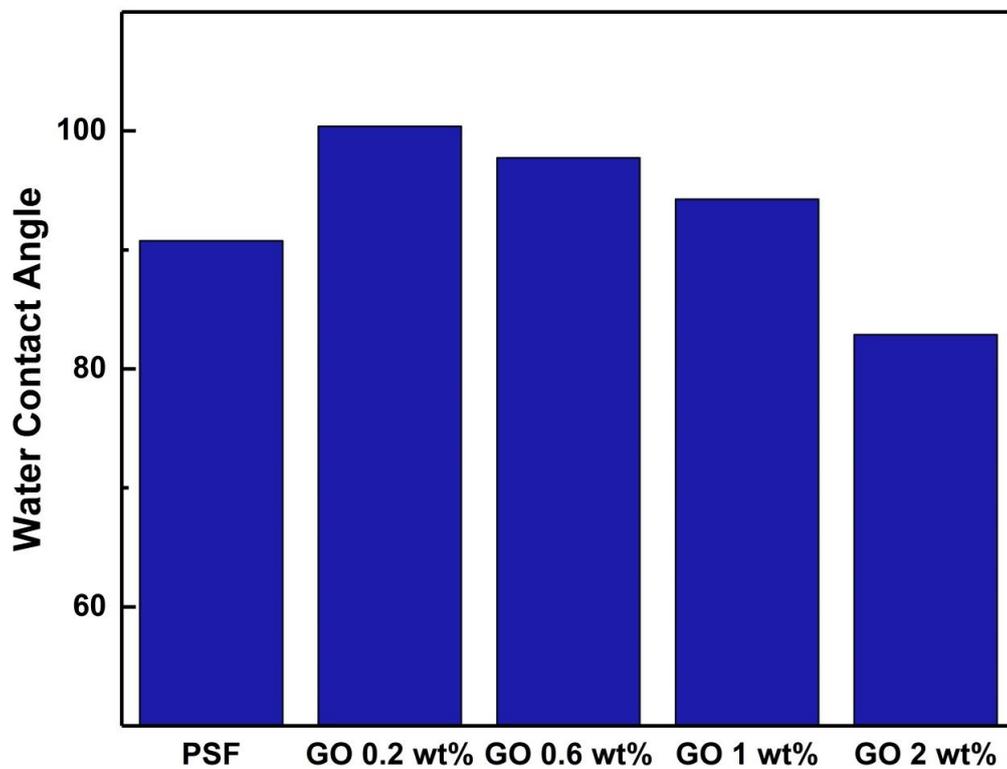


圖 19. 摻雜與未摻雜氧化石墨烯之水接觸角比較圖

六、Raman 光譜檢測

Raman 光譜儀，是利用測量分子的震動來鑑定化合物，它的散射方式為非彈性的散射，能夠鑑別有機官能基和特定的有機化合物。由(圖 20 所示)，這是質子交換膜在摻雜不同濃度氧化石墨烯的 Raman 光譜圖，而我們可以看出，氧化石墨烯的摻雜量在 0.2wt% 時 1380 左右的位子會出現一個小小的峰值，由此判斷出已經出現小小的氧化石墨烯的特徵峰，而當氧化石墨烯的摻雜量到達 0.6wt% 之後開始出現明顯的 D 峰跟 G 峰，由此可以證明我們很成功的將氧化石墨烯與 PSF 摻雜在一起。

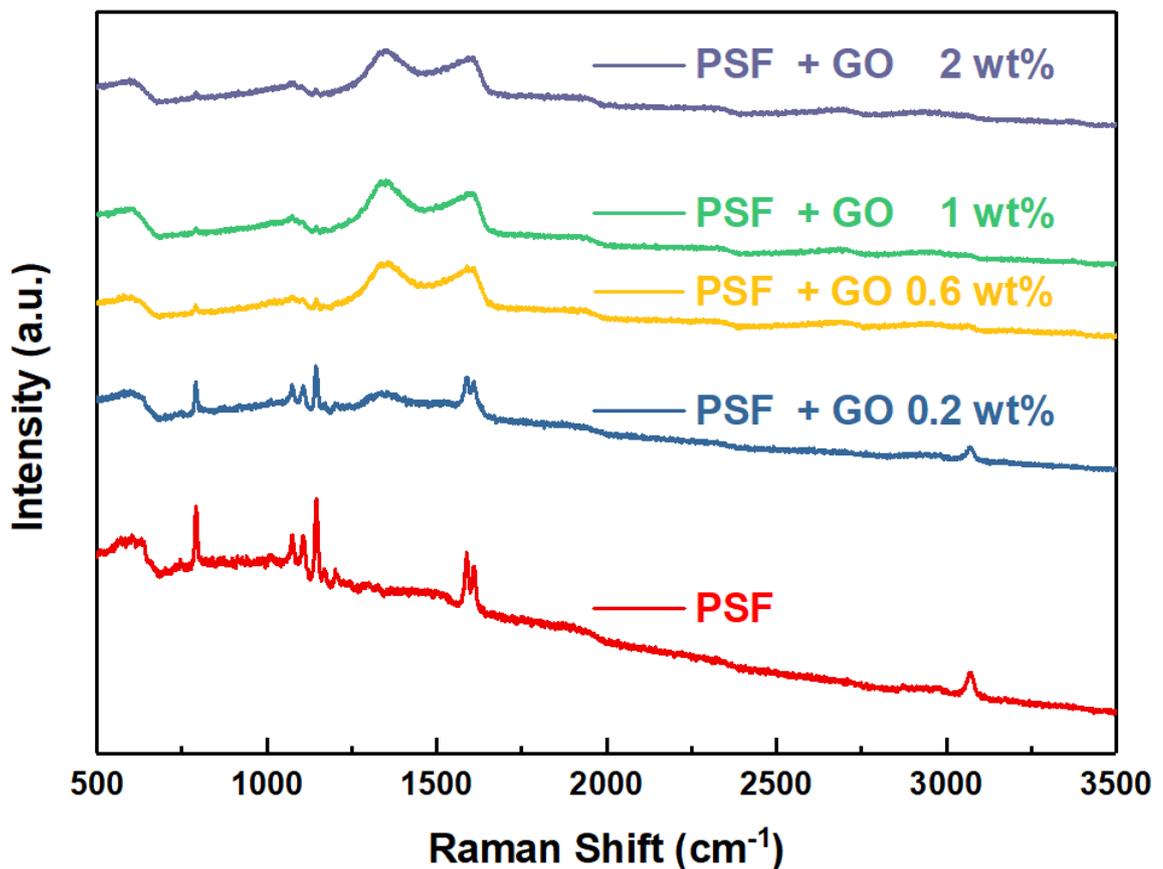


圖 20. 16wt% PSF 薄膜摻雜不同氧化石墨烯摻雜之 Raman 圖譜

七、Thermogravimetric analysis (TGA) 熱重分析儀

(Thermogravimetric analysis ,TGA)是一種隨著被控制特定溫度、時間，以至於其持續上升，而出現質量變化的檢測儀器，通常用來檢測熱穩定性、降解特性、老化壽命崩潰、燒結行為。而從(圖 21 所示)可以看出 PSF 摻雜了不同比例的氧化石墨烯後，質子交換膜隨著溫度的上升，而產生了重量上的改變，尤其是在 500°C 時，皆出現了明顯的重量損失，由此處可以看出質子交換膜的耐熱程度有著優異的數值。

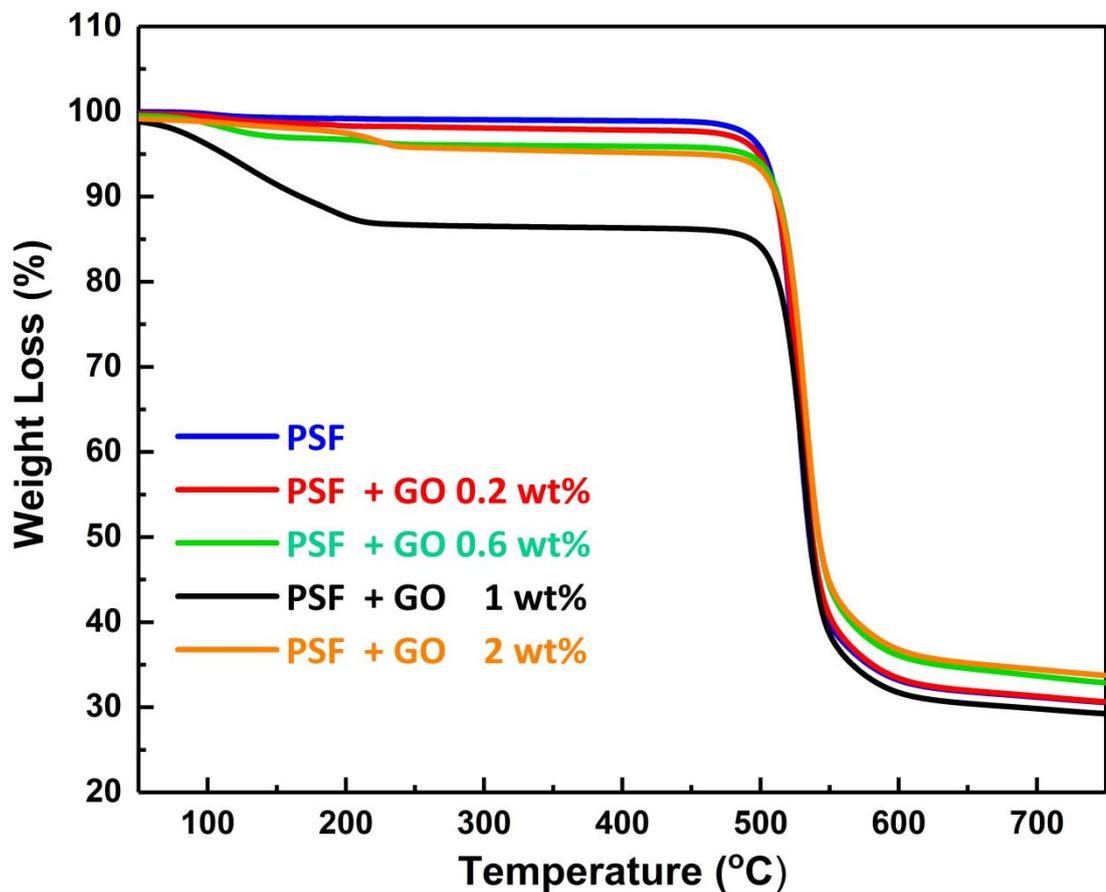


圖 21. 摻雜與未摻雜氧化石墨烯後熱重損失

八、單電池充放電效率測試

本研究所製作出來的薄膜(圖 22 所示)，在 16 wt% 的時候其庫倫效率(CE)與電壓效率(VE)都較其他濃度的 PSF 高，其中又發現 12 wt% 的 PSF 膜其導電性最為優良，所以導致電壓效率(VE)的高效率，但是卻因為充放電效率的不完整而導致庫倫效率(CE)的低效能，間接影響到整體的能量效率 (EE)。(圖 25 所示)在摻雜了氧化石墨烯的 16wt% 質子交換膜，它的庫倫效率(CE)保持在 97% 左右重複循環，雖然它的電壓效率(VE)沒有明顯的提升，但是使它的能量效率(EE)有了明顯的提升，進而提升了它的總效率。

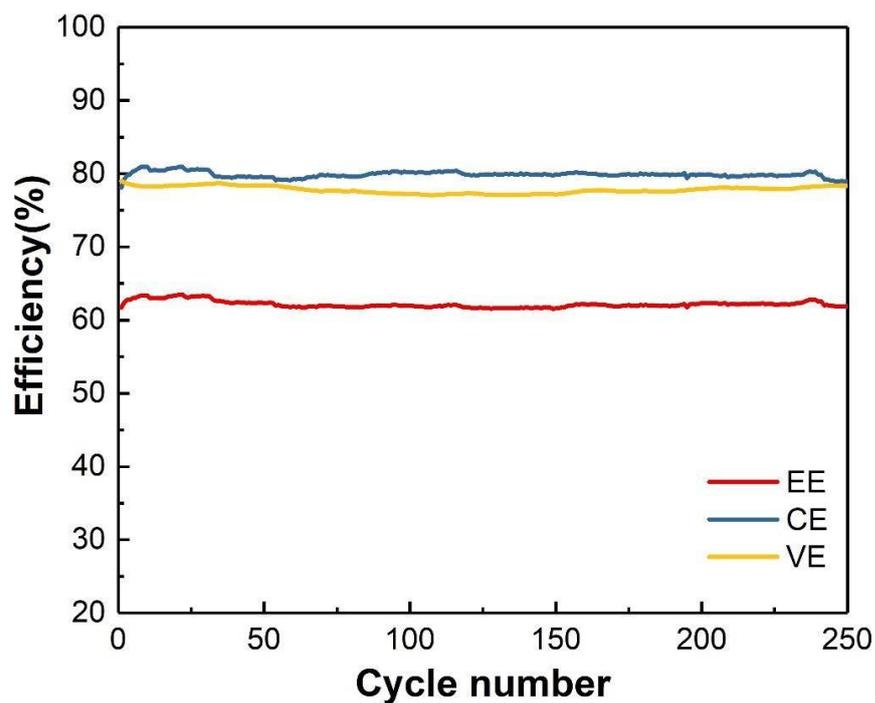


圖 22. PSF-16% 充放電效率測試

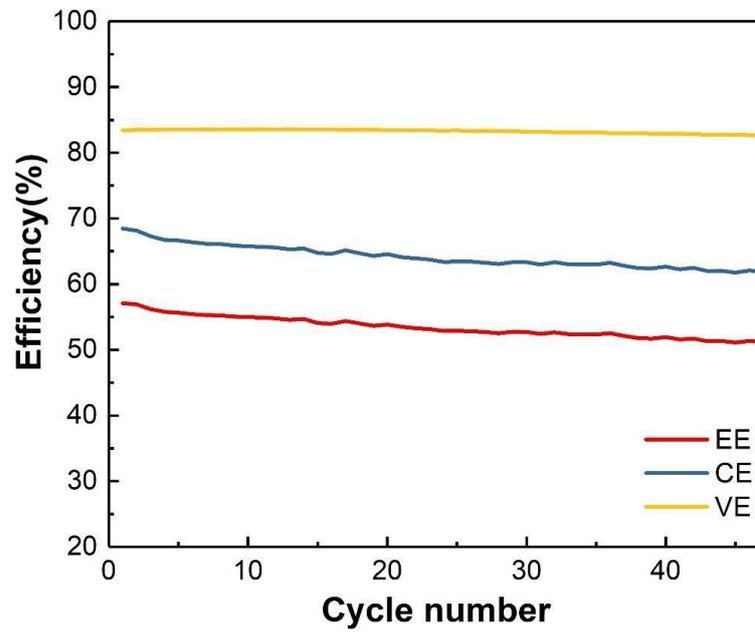


圖 23. PSF-20% 充放電效率測試

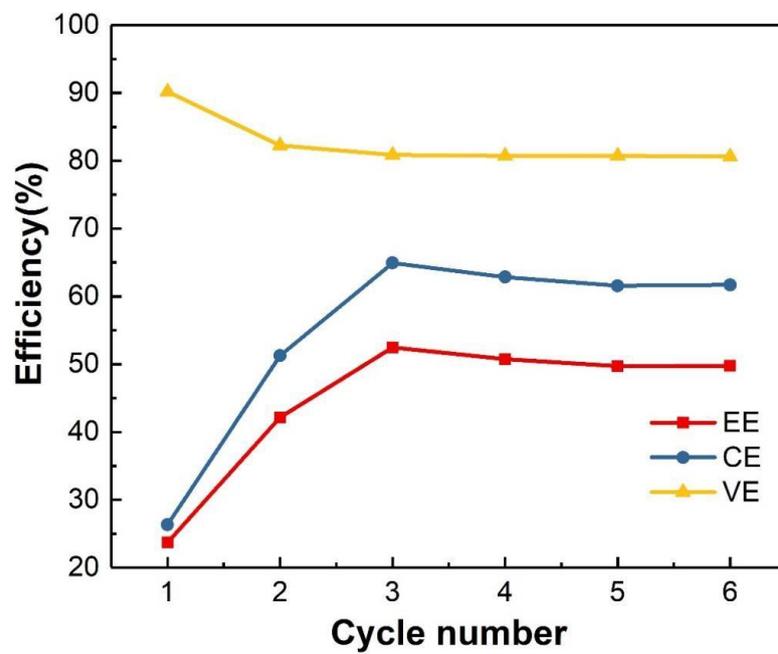


圖 24. PSF-12% 充放電效率測試

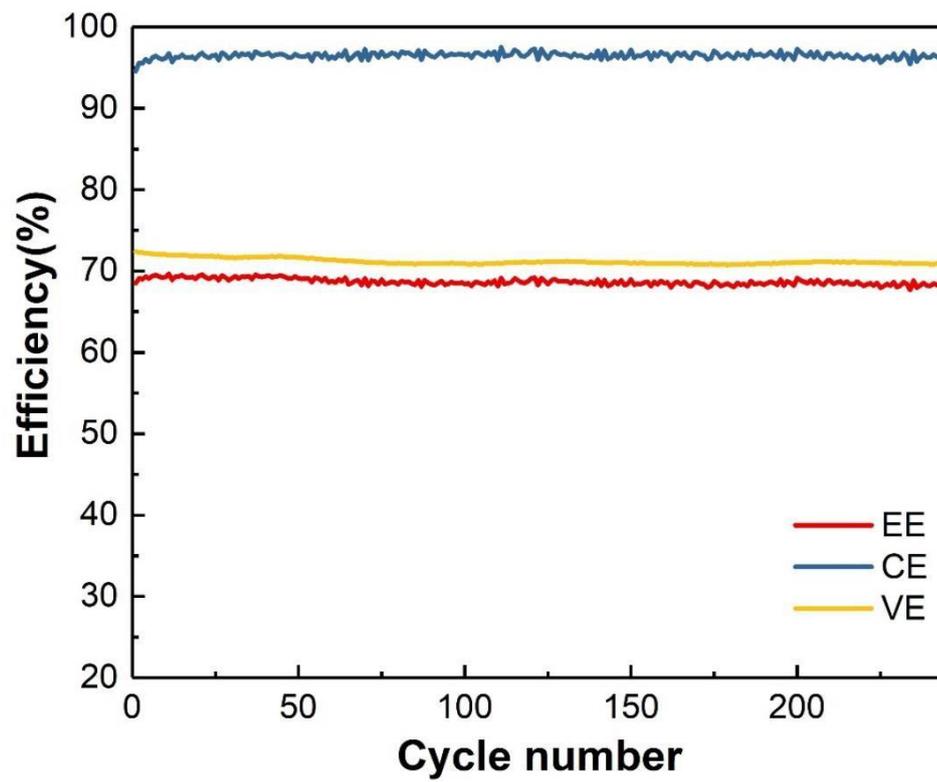


圖 25. PSF-16% 摻雜氧化石墨烯充放電效率測試

九、結論及展望

本計畫成功利用 PSF 製成了摻雜不同濃度氧化石墨烯但是相同厚度的多孔膜，我們從 12 wt%、16 wt%、20 wt% 中發現它的孔徑度隨著濃度的增加而上升，然後再加入了親水性的氧化石墨烯後，提升了鈳液流電池的能量效率，從原始 PSF 能量效率為 61.7% 上升至 69.2%，能量效率提升了 7.5%，並且觀察其穩定性，在進行了 200 多次的充放電，仍然有著很穩定的充放電能量效率。因此我們從以上實驗得到下列結論，增加質子交換膜的充放電效率的方式：

(1)增加交換膜表面的親水性，讓質子的傳導變得更容易。(2)調控薄膜最佳化孔徑-控制 PSF 濃度或添加親水材料。(3)摻雜氧化石墨烯，提升它的親水性與穩定性，以提升其能量效率。若是完成以上條件就可以達到充放電效率及電容量的高穩定性，減少內部不必要的能量耗損，進而提升電池效率，達成我們實驗的目的。

作為鈳液流電池的隔離膜，大概可區分成緻密型的質子交換膜，例如杜邦 Nafion 系列的質子交換膜，以及多孔性的奈米濾膜，例如日本旭硝子 selemion 系列的奈米濾膜，而本計畫研究的方向為開發多孔性的奈米濾膜，濾膜本身的材料大多都選用 PSF 或 PVDF，再利用相反轉法成型多孔膜，然而利用此方式做出來的多孔膜可利用不同高分子濃度、鑄膜液種類與濃度以及成型溫溼度來

控制孔徑大小，本計畫是利用不同濃度的 PSF 高分子濃度來控制孔徑，未來可再嘗試其他的方式。

在親水性改善部分，可分為多孔膜的表面改質以及多孔膜原料的主體改質，大多研究都以表面改質為主，但此方式缺點為表面改質屬於後處理加工，需要多花費成本以及較難有大規模量產化，而為了解決此問題，本計畫目的是希望在原料配製階段就可改善 PSF 高分子的親水性，因此混摻親水性的氧化石墨烯，實驗結果證明主體親水改質是具有可行性的，雖然在效能方面跟商售隔離膜還有段差距，但往後再精進主體改質的研究，對於效能再進一步提升是具有可行性的。如有後續研究機會，預計規劃是利用帶有磺酸根強親水基團的 PSS (polystyrene sulfonate)等改質劑來主體改質 PSF 或 PVDF 高分子，預期可能會有更好的親水性進而提升多孔膜的電壓效率及能量效率。

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-全鈳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. 劉紅麗,高豔,謝光有, 全鈳液流電池隔膜材料進展東方電氣評論, 2015, 29(3).
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,薄膜改良對全鈳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複合膜應用於全鈳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鈳電池,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鈦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，鈎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修飾碳纖維用於全鈎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，全鈎液流電池關鍵材料的研究進展，*電池*，2006, 36(2), 150-152.
 32. Chung, C. J.; Lin, H. I.; He, J. L., Antimicrobial efficacy of photocatalytic TiO₂ coatings prepared by arc ion plating. *Surface and Coatings Technology* 2007, 202 (4–7), 1302-1307.
 33. 13. Kim, T. N.; Feng, Q. L.; Kim, J. O.; Wu, J.; Wang, H.; Chen, G. C.; Cui, F. Z., Antimicrobial effects of metal ions (Ag⁺, Cu²⁺, Zn²⁺) in hydroxyapatite. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 1998, 9 (3), 129-134.
 34. 14. (a) Norowski, P. A.; Bumgardner, J. D., Biomaterial and antibiotic strategies for peri-implantitis: A review. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials* 2009, 88B (2), 530-543; (b) Charalampakis, G.; Rabe, P.; Leonhardt, Å.; Dahlén, G., A follow-up study of peri-implantitis cases after treatment. *Journal of Clinical Periodontology* 2011, 38 (9), 864-871.
 35. 15. Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A., Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* 2004, 306 (5696), 666-669.

36. 16. Ren, Z.; Lan, Y.; Wang, Y., Introduction to Carbon. In Aligned Carbon Nanotubes: Physics, Concepts, Fabrication and Devices, Ren, Z.; Lan, Y.; Wang, Y., Eds. Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg 2013, 1-5.
37. 17. Schedin, F.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Hill, E. W.; Blake, P.; Katsnelson, M. I.; Novoselov, K. S., Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene. *Nat Mater* 2007, 6 (9), 652-655.
38. 18. Lee, C.; Wei, X.; Kysar, J. W.; Hone, J., Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. *Science* 2008, 321 (5887), 385-388.
39. 19. Bunch, J. S.; Verbridge, S. S.; Alden, J. S.; van der Zande, A. M.; Parpia, J. M.; Craighead, H. G.; McEuen, P. L., Impermeable Atomic Membranes from Graphene Sheets. *Nano Letters* 2008, 8 (8), 2458-2462.
40. 20. Frank, I. W.; Tanenbaum, D. M.; van der Zande, A. M.; McEuen, P. L., Mechanical properties of suspended graphene sheets. *Journal of Vacuum Science & Technology B* 2007, 25 (6), 2558-2561.
41. 21. Colonna, F.; Los, J. H.; Fasolino, A.; Meijer, E. J., Properties of graphite at melting from multilayer thermodynamic integration. *Physical Review B* 2009, 80 (13), 134103.
42. 22. Neek-Amal, M.; Peeters, F. M., Nanoindentation of a circular sheet of bilayer graphene. *Physical Review B* 2010, 81 (23), 235421.
43. 23. Charlier, J. C.; Eklund, P. C.; Zhu, J.; Ferrari, A. C., Electron and Phonon Properties of Graphene: Their Relationship with Carbon Nanotubes. In *Carbon Nanotubes: Advanced Topics in the Synthesis, Structure, Properties and Applications*, Jorio, A.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S., Eds. Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg 2008, 673-709.

44. 24. Heersche, H. B.; Jarillo-Herrero, P.; Oostinga, J. B.; Vandersypen, L. M. K.; Morpurgo, A. F., Induced superconductivity in graphene. *Solid State Communications* 2007, 143 (1–2), 72-76.