

國家原子能科技研究院

委託研究計畫研究報告

奈米線複合觸媒應用於全釩液流電池電極改質之研究

**Nanowire Composite Catalyst Decorated Electrode for All
Vanadium Redox Flow Battery**

計畫編號：112B-004

受委託機關(構)：國立臺灣科技大學

計畫主持人：王丞浩

研究期程：中華民國 112 年 5 月至 112 年 11 月

研究經費：新臺幣 78 萬元

國原院聯絡人員：林漢洲

報告日期： 112 年 11 月 13 日

目 錄

目 錄.....	I
中文摘要.....	1
ABSTRACT	3
壹、計畫緣起與目的.....	5
一、計畫背景、目的、重要性	5
二、國內外有關本計畫之執行情況.....	7
(一) VRFB 的石墨氈電極改質	11
(二) 電化學催化之複合物觸媒	13
貳、研究方法與過程.....	14
一、開發最適之高效能複合觸媒	16
二、控制高效能複合物觸媒之形貌.....	20
三、高效能奈米線複合物觸媒修飾石墨氈應用	24
參、主要發現與結論.....	30
肆、參考文獻.....	37

圖目錄

圖 1、平衡發電和需求電力轉移示意圖[5]。	8
圖 2、不同價態之釩離子電解液[6]。	9
圖 3、全釩液流電池運作示意圖。	10
圖 4、微波熱處理與高溫爐熱處理石墨氈之電化學分析(a)循環伏安法；(b)交流阻抗分析[7]。	12
圖 5、不同相態二氧化鈦之電化學分析(a)循環伏安法分析；(b)單電池充、放電分析；(c)單電池充、放電效率分析[8]。	13
圖 6、TEM 圖(a-c)鈦酸鋰；(d-f)鈦酸鋰與二氧化鈦[10]。	14
圖 7、循環伏安法分析(a)鈦酸鋰；(b)鈦酸鋰與二氧化鈦[10]。	14
圖 8、計畫工作項目與執行架構。	16
圖 9、LTOW 之掃描式電子顯微鏡影像。	18
圖 10、各樣品之 X 光繞射圖。	19
圖 11、循環伏安法之測試曲線。	20
圖 12、製程改良後 LTOW 之掃描式電子顯微鏡影像。	22
圖 13、製程改良後各樣品之 X 光繞射圖。	22
圖 14、製程改良後 LTOW 之穿透式電子顯微鏡影像。	23
圖 15、製程改良後循環伏安法之測試曲線。	24
圖 16、X 射線光電子能譜儀之分析結果。	25
圖 17、外加電位 1 V 之交流阻抗分析圖。	27

圖 18、不同電流密度的充、放電曲線。.....	29
圖 19、樣品在電流密度為 160 mA/cm^2 下進行 60 次循環充、放電之 穩定性測試圖。.....	30

表目錄

表 1、阻抗分析之等效電路擬合數值結果。.....	27
表 2、各樣品在不同電流密度下之庫倫效率、伏特效率和能量效率。	30
表 3、本研究重要量化指標。.....	32
表 4、本研究預定進度與查核點說明。.....	34

中文摘要

本計畫的第一階段乃進行高效能複合物觸媒之開發，經過掃描式電子顯微鏡的影像分析，可發現確實有電化學觸媒成長於石墨氈纖維的表面；在 X 光繞射光譜的分析之中，樣品除了石墨氈所具有的碳特徵峰之外，亦具有鈦酸鋰與二氧化鈦的特徵峰，其也證明了修飾於石墨氈表面的為該複合材料；此外，利用半電池進行的循環伏安法分析之中，樣品的氧化峰與還原峰之電流值分別為 29.36 mA/cm^2 和 26.81 mA/cm^2 ，故比值約為 1.1，已達到氧化峰與還原峰之比值小於 1.6 之查核目標。

本計畫的第二階段乃進行高效能複合物觸媒形貌控制，經過掃描式電子顯微鏡的影像分析，可發現確實有電化學觸媒均勻成長於石墨氈纖維的表面；在 X 光繞射光譜的分析之中，樣品除了石墨氈所具有的碳特徵峰之外，亦具有鈦酸鋰與二氧化鈦的特徵峰，其也證明了修飾於石墨氈表面的為該複合材料；利用穿透式電子顯微鏡進行影像分析，可看樣品為針狀的形貌，該結果與掃描式電子顯微鏡所得之影像一致；此外，利用半電池進行的循環伏安法分析之中，樣品的氧化峰與還原峰之電流值分別為 32.0 mA/cm^2 和 30.8 mA/cm^2 ，故比值約為 1.04，已達到氧化峰與還原峰之比值小於 1.4 之查核目標。

本計畫的第三階段著重於藉由形貌控制後的高效能複合觸媒修

飾石墨氈電極應用於全鈇液流電池之效能與穩定性，在不同電流密度的全電池充放電測試之中，經過修飾的全鈇液流皆展現出優異的效能，在 160 mA/cm^2 的電流密度下，庫倫效率、伏特效率及能量效率分別達到 96.74%、70.81%和 68.50%，在多循環的穩定性測試之中，效能並沒有明顯衰退，這也意謂了觸媒良好的穩定性。上述顯示了此複合物觸媒高效能的催化活性與穩定性，且查核目標皆已達成。

關鍵詞：儲能裝置、全鈇液流電池、複合物觸媒、修飾電極

Abstract

The first phase of this project focuses on the development of a high-performance composite catalyst. SEM images show the electrocatalysts growth on the surface of graphite felt. XRD show characteristic peaks of lithium titanium oxide and titanium dioxide in addition to the carbon features of the graphite felt, confirming the composite material's modification on the graphite felt surface. Furthermore, cyclic voltammetry analysis in a half-cell indicates oxidation and reduction peak currents of 29.36 mA/cm² and 26.81 mA/cm², respectively, yielding a ratio of approximately 1.1, meeting the verification goal of an oxidation-to-reduction peak ratio less than 1.6.

The Second Phase of the project involves the control of the morphology of the high-performance composite catalyst. SEM images show the uniform growth of the electrocatalyst on the surface of the graphite felt. XRD reveal characteristic peaks of lithium titanium oxide and titanium dioxide, confirming the composite material's modification on the graphite felt surface. TEM images show a wire-like morphology, consistent with the results obtained from SEM. Additionally, cyclic voltammetry analysis in a half-cell indicates oxidation and reduction peak currents of 32.0 mA/cm² and 30.8 mA/cm², respectively, yielding a

ratio of approximately 1.04, meeting the verification goal of an oxidation-to-reduction peak ratio less than 1.4.

The Third Phase of the project focuses on applying the high-performance composite catalyst, modified graphite felt electrodes, to the performance and stability of an all-vanadium redox flow battery (VRFB). In discharge tests at different current densities, the modified VRFBs exhibit excellent performance. At a current density of 160 mA/cm², Coulombic efficiency, voltage efficiency, and energy efficiency reach 96.74%, 70.81%, and 68.50%, respectively. In multiple cycling stability tests, there is no significant degradation in performance, indicating excellent stability of the catalyst. These results demonstrate the high catalytic activity and stability of the composite catalyst, achieving all verification goals.

Keywords: Energy storage device, all-vanadium redox flow battery, composite catalyst, modified electrode

壹、計畫緣起與目的

一、計畫背景、目的、重要性

近年來為了因應國家政策以及國際趨勢，再生能源的重要性與日俱增，然而，再生能源容易受到天氣及氣候的影響，導致容易發生輸出能源不易預測及[1]間歇性供電等嚴重問題[2]，而大規模能源儲存(Large-scale energy storage)技術的應用，則可將這些問題迎刃而解[1]。氧化還原液流電池(redox flow batteries, RFBs)是最具應用潛力的大規模儲能裝置之一，因為其具備循環壽命長、響應速度快、裝置安全、放電時間長、可彈性設計功率規模等發展優勢[3]。在氧化還原液流電池之中，以全鈮液流電池(Vanadium Redox Flow Battery, VRFB)的發展較為完整，在全鈮液流電池的系統之中，無論正、負極的電解液，皆使用鈮離子作為充、放電時的反應物質，如此一來將可有效克服由於電解液濃度差而導致交互污染的問題；不過，其電極通常使用具有導電性的石墨材料，而石墨材料往往有著導電性不足、電化學活性差等缺點，這些問題將導致全鈮液流電池的效能不佳。

為了改善石墨材料而衍生出全鈮液流電池效能不佳的問題，電化學催化觸媒的開發及應用提供了可行的解決方案。不過，單一金屬氧化物觸媒容易只有針對正極或是負極的單一催化活性，因此，可開發出多元金屬氧化物的複合觸媒，以達到同時具有催

化 $\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}$ 和 $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$ 氧化還原反應的效果；此外，觸媒的形貌對於電化學效能也有所影響，若觸媒具有更高的比表面積，將可以展現出更優異的電化學性能[4]。所以綜合上述兩個方案，開發出奈米線複合觸媒改質全鈳液流電池的石墨氈電極，藉由多元金屬氧化物複合觸媒作為鈳離子的活性位點，以及奈米線的形貌提升電極與電解液之間的反應面積，改善全鈳液流電池效能不佳的問題。

全鈳液流電池的效率主要可定義為電壓效率 (Voltage Efficiency, VE)、庫倫效率 (Coulombic Efficiency, CE)、能量效率 (Energy Efficiency, EE) 及功率效率 (Power Efficiency, PE)，其計算方式依序如：

電壓效率：

$$\eta_v = \frac{V_{cc}(\text{discharge})}{V_{cc}(\text{charge})} = \frac{\frac{1}{(t_d - t_{d0})} \int_{d0}^d V dt}{\frac{1}{(t_c - t_{c0})} \int_{c0}^c V dt} \quad \text{式1- 1}$$

庫倫效率：

$$\eta_c = \frac{Q(\text{discharge})}{Q(\text{charge})} = \frac{\int_{d0}^d I dt}{\int_{c0}^c I dt} \quad \text{式1- 2}$$

能量效率：

$$\eta_e = \frac{E(discharge)}{E(charge)} = \frac{\int_{d0}^d I \cdot V dt}{\int_{d0}^d I \cdot V dt} \quad \text{式1- 3}$$

功率效率:

$$\eta_p = \frac{I \cdot V_{cc}(discharge)}{I \cdot V_{cc}(charge)} = \frac{\frac{1}{(t_d - t_{d0})} \int_{d0}^d I \cdot V dt}{\frac{1}{(t_c - t_{c0})} \int_{d0}^d I \cdot V dt} \quad \text{式 1-4}$$

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、國內外有關本計畫之執行情況

液流電池起源於1979年美國國家航空暨太空總署(NASA)的 Redox Flow Cell Development and Demonstration 計畫[5]，可應用於大規模儲能並平穩電網，進而改善電力系統品質及增加可靠度，如圖 1所示，在夜間離峰時發電廠所製造多餘的電力可由液流電池等儲能系統以化學能儲存，待日間用電尖峰時段負載量大增時，儲能系統便能輸出能量以減輕供電系統負擔，以達到妥善分配電力的目標。

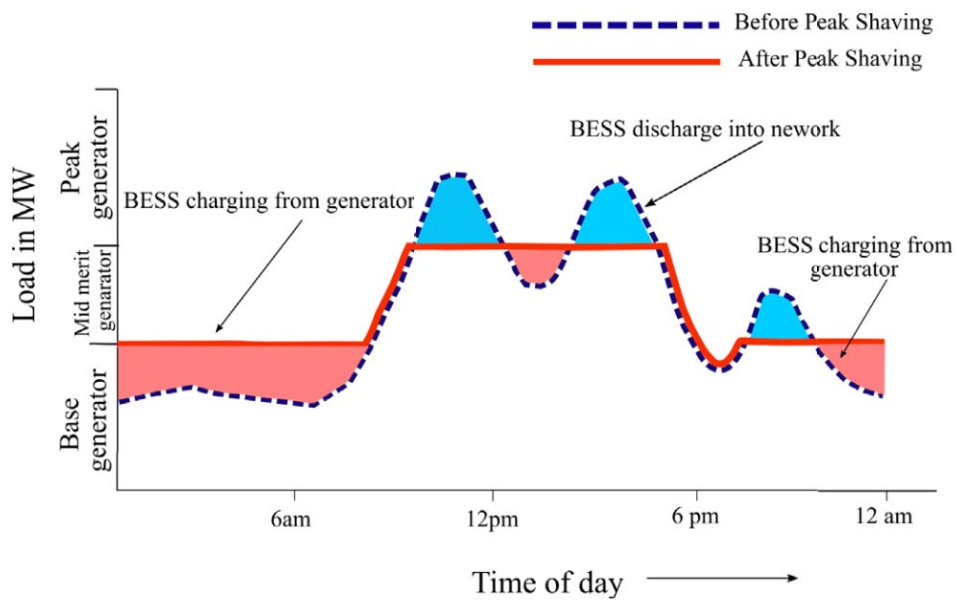


圖 1、平衡發電和需求電力轉移示意圖[5]。

全釩液流電池即為眾多的液流電池系統之一，其利用不同價態的釩離子硫酸電解液來儲存由電能轉換而成的化學能，伴隨著釩離子價態的轉變，電解液的顏色也會有所變化，顏色包含黃色(正五價)、藍色(正四價)、綠色(正三價)、紫色(正二價)[6]，如圖 2所示。



圖 2、不同價態之鈦離子電解液[6]。

全鈦液流電池的運作是以硫酸溶液並分別添加 $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^{+}$ 和 $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$ 作為正極與負極的電解液，利用幫浦的作動，使電解液從外部的儲存槽流入全鈦液流電池之中，以達到電解液循環的目的，在全鈦液流電池的內部，電解液流經電極表面時，會發生電化學反應，再藉由雙極板和集電板收集並傳導電流，使得儲存於電解液的化學能與外部的電能可以相互轉換，如所示。

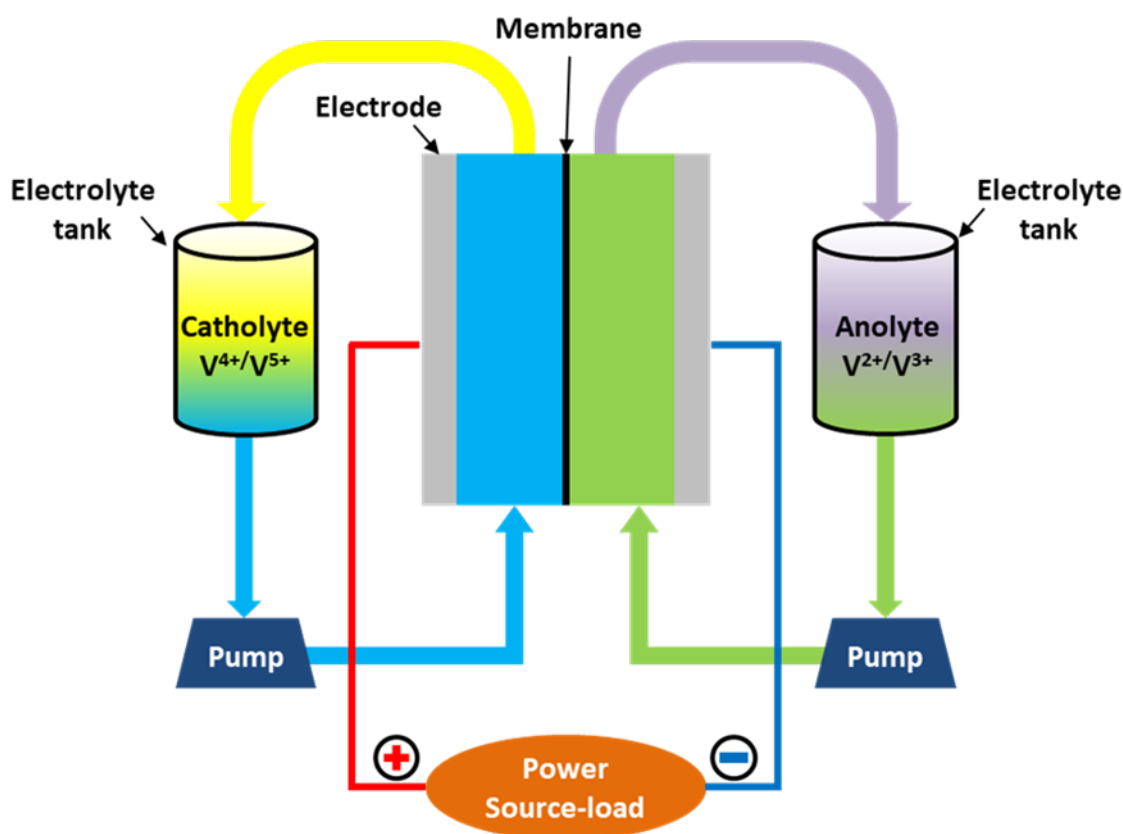


圖 3、全鈦液流電池運作示意圖。

然而，目前存在一些問題有待解決，像是正極與負極電解液由於透過質子交換膜的交互擴散，而產生自放電的現象發生，進而造成能量的損失；而全鈦液流電池常以石墨氈為主的碳基電極，由於電極的表面活性位點不足，因此無法展現出良好的電化學活性，也是另一個尚需突破的瓶頸。因此，本計畫將要透過電極的改質，使石墨氈電極的表面增加更多活性位點，進而提升其電化學性能，以達到提升全鈦液流電池效能的目標。

(一) VRFB 的石墨氈電極改質

一般市售的石墨氈應用於全鈦液流電池之電極時，通常會面臨電化學活性不足與氧化還原反應可逆性差等問題，這將導致全鈦液流電池整體的能量轉換效率不佳。因此，有著許多改善石墨氈活性的方法而被提出，例如：酸處理、微波熱處理、電漿處理、水活化、觸媒添加等。這些對於石墨氈的改質方法，是藉由在石墨氈的結構上引入可作為活性位點的含氧官能基團或是增加反應活性點位，以達到提升電化學的目的。

在 2014 年，Hongfeng Xu 等人於 J. Power Sources 發表將微波處理的石墨氈應用於全鈦液流電池正極的研究[7]，將市售的石墨氈置於微波爐中，並在空氣的環境中升溫至 400 °C 且分別持溫 10、15 與 20 分鐘，最後將微波熱處理與傳統高溫爐熱處理的石墨氈分析比較。根據掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope, SEM)照片的結果所示，原始石墨氈的有些顆粒雜質附著於表面，而不論經過傳統熱處理或微波熱處理後，這些顆粒皆會消失，若將傳統熱處理與微波熱處理的石墨氈相比，可發現經過微波熱處理有助於得到表面更加粗糙的石墨氈，這也伴隨著其擁有更優異的表面性能。根據傅立葉轉換紅外光譜(Fourier-transform infrared spectroscopy, FT-IR)圖譜的結果所示，在 3440 cm^{-1} 和 1450 cm^{-1} 附近的吸收峰歸因於-OH 官能基團的彎曲振動，不過傳統熱處理的石墨氈並未顯示出明顯的峰值，而在微波熱處理 15 分鐘的石墨氈表現出最大的峰強度，表明利用微波熱處理能夠成功地引入較多的含氧官能基團於石墨氈的碳結構上，增加石墨氈的活性位點並有助於電化

學反應的發生。從循環伏安法的結果可以得知，微波熱處理 15 分鐘的石墨氈表現出較高的電流密度且峰分離電位較小，此結果說明了微波熱處理 15 分鐘的石墨氈擁有較佳的電化學活性。根據交流阻抗分析的結果，微波熱處理 15 分鐘的石墨氈電荷轉移阻抗值(charge-transfer resistance, R_{ct})僅有 $6.55\ \Omega$ ，這結果也與循環伏安法分析的結果相符。

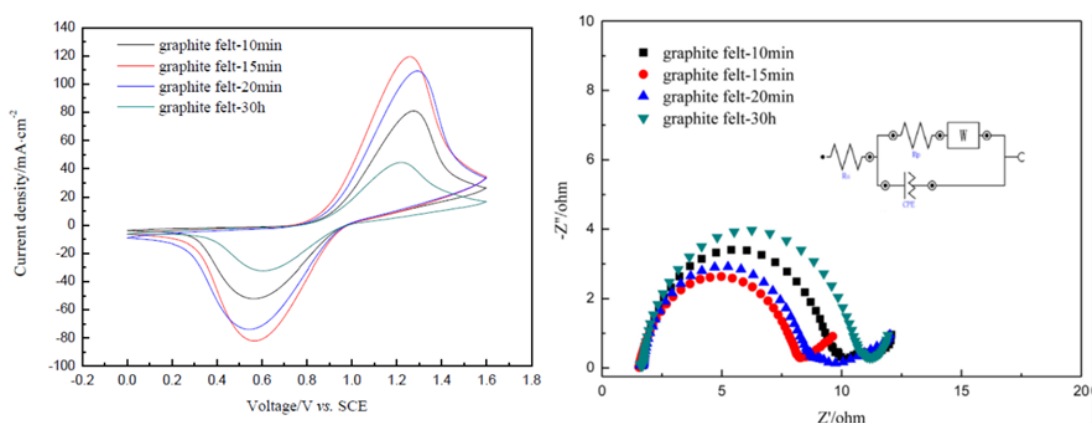


圖 4、微波熱處理與高溫爐熱處理石墨氈之電化學分析(a)循環伏安法；(b)交流阻抗分析[7]。

在 2019 年，Dixuan Cheng 等人於 International Journal of Energy Research 發表將二氧化鈦修飾電極應用於全鈳液流電池的研究[8]。該研究將金紅石與銳鈦礦的二氧化鈦分別修飾電極，根據循環伏安法的結果，這兩個相態的二氧化鈦皆有電化學活性，不過銳鈦礦的活性更勝一籌。在單電池的測試中，加入銳鈦礦二氧化鈦的電池展現出更好的性能。綜合電化學分析的結果可以得知，雖然不同相態的二氧化鈦對於鈳離子皆有催化的活性，不過銳鈦礦更具有催化的效果，所以在這些相態之中銳鈦礦的二氧化鈦最適合應用於提升全鈳液流電池的效

能。

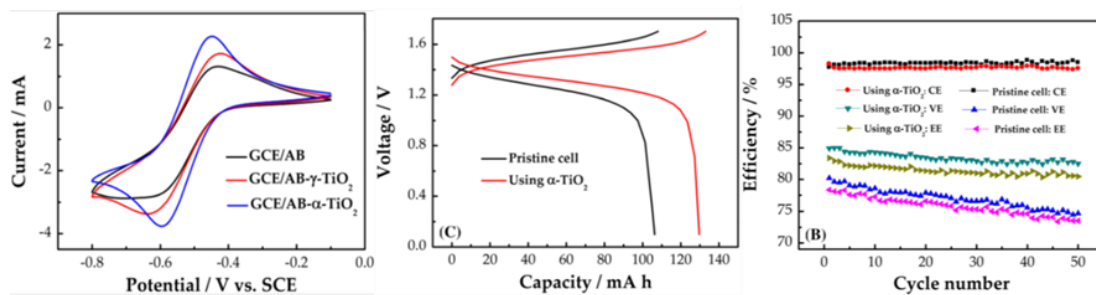


圖 5、不同相態二氧化鈦之電化學分析(a)循環伏安法分析；(b)單電池充、放電分析；(c)單電池充、放電效率分析[8]。

(二) 電化學催化之複合物觸媒

鈦酸鋰不僅具有結構穩定性佳、循環壽命長等優點，而且其可逆性佳、工作電位高、充放電過程不易破壞結構等特性，故已被用作於鋰離子電池負極端的電催化觸媒[9]，Md Mokhlesur Rahman 等人於 Advanced Energy Materials 發表鈦酸鋰與二氧化鈦複合物的相關研究[10]。從 TEM 圖可以發現，鈦酸鋰為奈米顆粒，在添加二氧化鈦並經過 400 °C 的鍛燒後，原先的鈦酸鋰與二氧化鈦組成高晶界密度的奈米複合物。根據循環伏安法的結果，可發現其顯示出更佳的電化學性能，不過其卻擁有兩對氧化還原峰，這對新增出來的氧化還原峰可能與 $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ 的轉換有關。在恆電流的充、放電測試中，鈦酸鋰與二氧化鈦皆有更好的電容量，在 10 C 時，鈦酸鋰與二氧化鈦的電容量更為鈦酸鋰的 2.075 倍(83 mAh/g)。由此可知，在添加二氧化鈦形成鈦酸鋰與二氧化鈦複合物後，可以明顯改善其電化學活性，並增加電化學的性能。

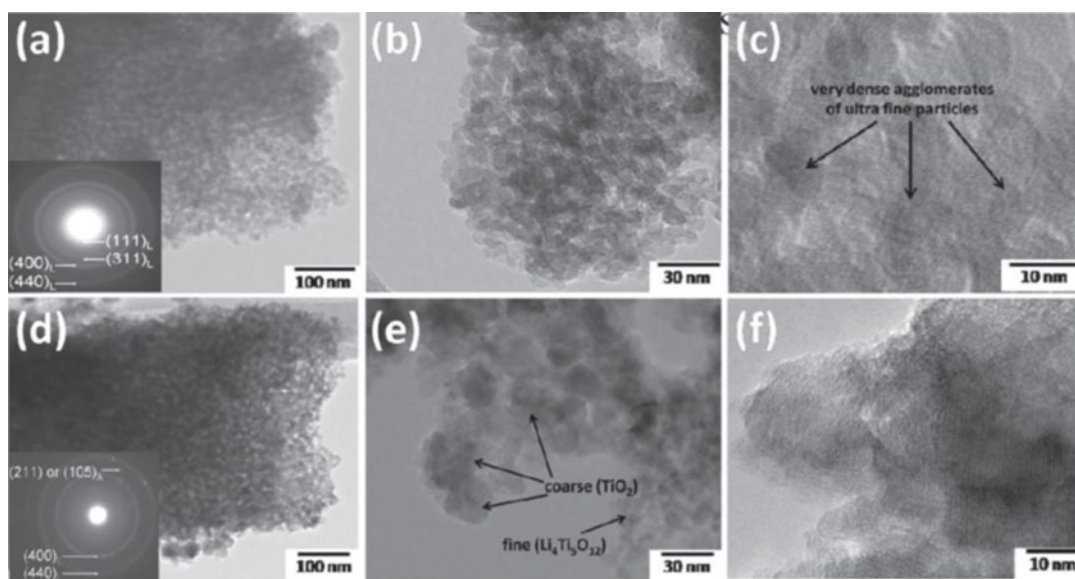


圖 6、TEM 圖(a-c)鈦酸鋰；(d-f)鈦酸鋰與二氧化鈦[10]。

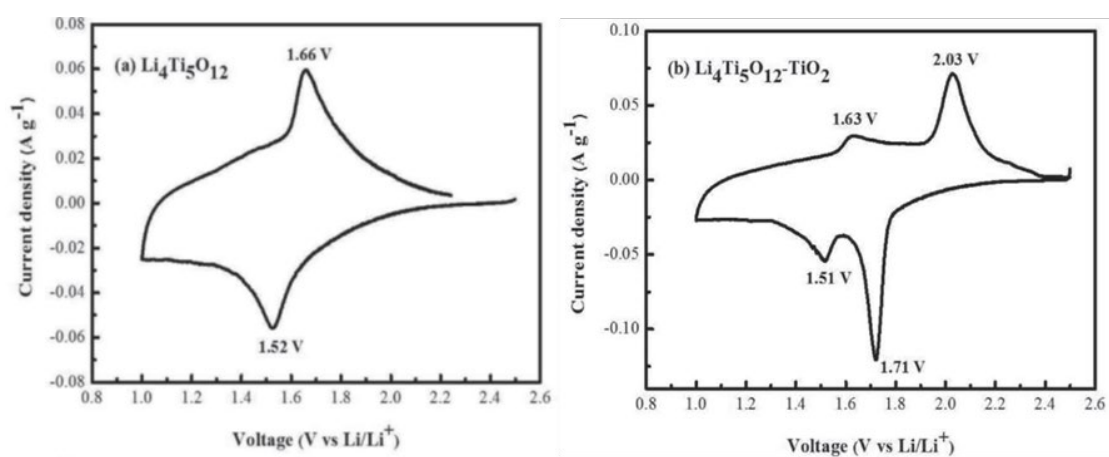


圖 7、循環伏安法分析(a)鈦酸鋰；(b)鈦酸鋰與二氧化鈦[10]。

貳、研究方法與過程

執行計畫的一年內，申請人將選擇具有電化學催化活性的材

料來開發穩定的多元金屬氧化物複合觸媒，期望能達到在 150 mA/cm^2 之電流密度下，能量效率高於 65 %，且經過多圈充放電循環後依舊表現穩定的目標。此處將盡可能簡化製程，以便適合推廣至產業應用。本研究計畫將分為三大部份，如圖 8 所示：

1. 開發最適之高效能複合觸媒，以具有電化學催化活性的單一金屬氧化物作為篩選參考，符合標準的金屬氧化物材料將搭配適合的材料作為複合觸媒，利用半電池循環伏安法測試電化學催化活性。
2. 高效能複合物觸媒形貌控制階段，針對經由半電池測試結果之可行的高效能觸媒，進行形貌控制及製程參數的優化，並再次透過半電池循環伏安法篩選出最適合之高效能觸媒，以建立可行之全鈳液流電池系統。
3. 全鈳液流電池系統效能及穩定度測試，對於電池系統進行不同電流密度之充、放電測試，並進行穩定度測試，以瞭解複合物觸媒催化效果及穩定性。

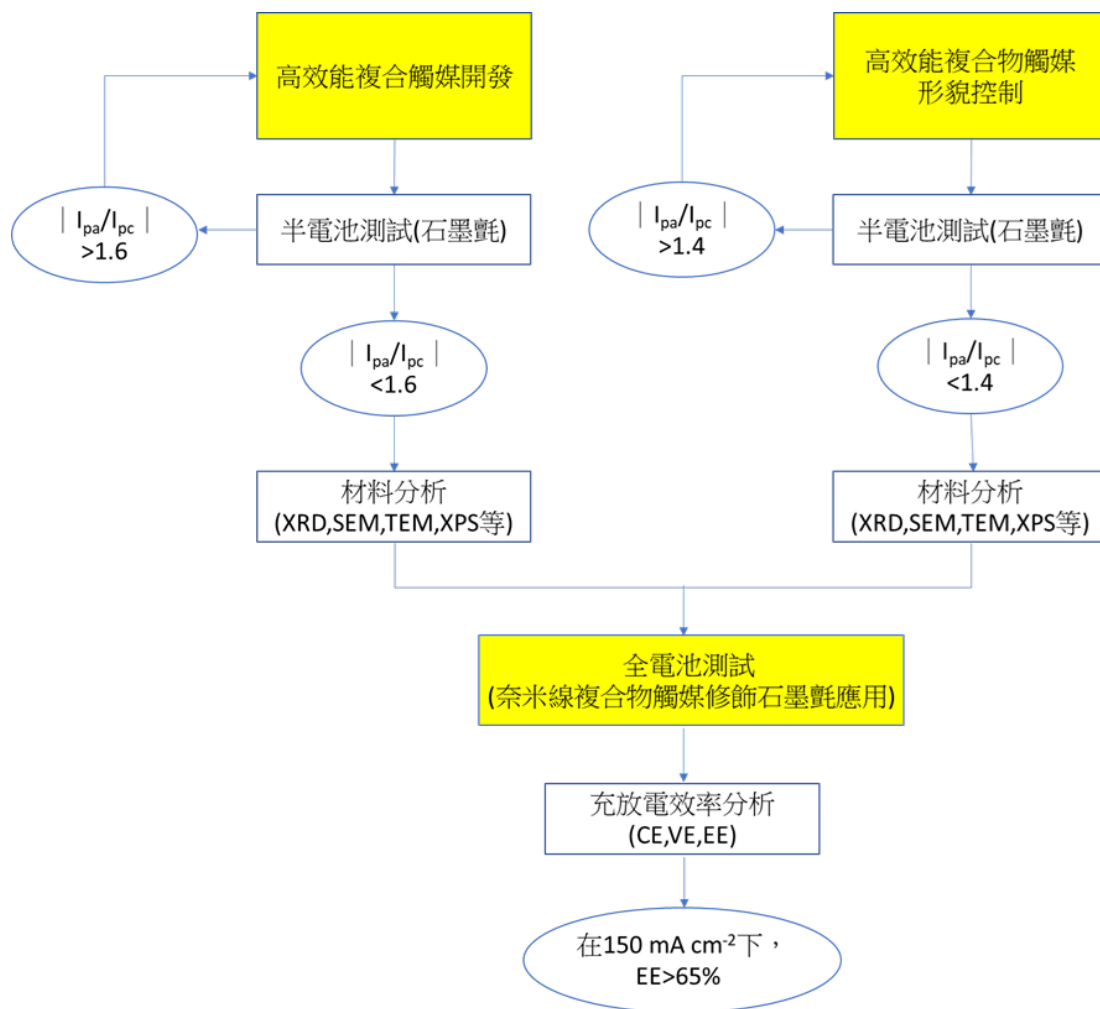


圖 8、計畫工作項目與執行架構。

一、開發最適之高效能複合觸媒

本階段進行高效能複合觸媒之開發，由於鈦酸鋰具有結構穩定性佳、循環壽命長等優點，而且其可逆性佳、工作電位高、充放電過程不易破壞結構等特性，若再經由二氧化鈦的添加形成複合物之後，將有機會形成高晶界密度的奈米複合觸媒，根據文獻回顧，Md Mokhesur Rahman 團隊於 Advanced Energy Materials

發表的論文已經證實將二氧化鈦加入鈦酸鋰可以提升電化學活性 [10]，故本研究將以鈦酸鋰與二氧化鈦複合物觸媒作為開發之目標。

本階段之複合觸媒合成步驟如下；利用去離子水(DI water)、丙酮(acetone)與酒精(Ethanol)以1:1:1 的比例所配置的溶液清洗石墨氈(heat-treated graphite felt, HGF)，並將其烘乾備用。配置50毫升的鈦前驅物乙醇溶液，待其均勻混合後放入石墨氈，並靜置12小時，取出後置於60 °C的烘箱烘乾，待乾燥後，將樣品放入管狀高溫爐，在大氣環境中以400 °C的溫度下持溫30 分鐘，使鈦的晶種附著於石墨氈纖維的表面。接著，將鈦酸四丁酯(Tetrabutyl titanate, $C_{16}H_{36}O_4Ti$)溶於丙酮與鹽酸(HCl, 37 %)之中，利用磁石攪拌將其混和均勻，並將其與先前的石墨氈一同放入鐵氟龍罐與高壓釜之中，以200 °C的溫度下持溫120分鐘，反應結束且冷卻至室溫後將樣品取出，並用去離子水清洗，接著將石墨氈放置烘箱於60 °C下乾燥一天，即可得到鈦化觸媒修飾樣品(titanium oxide wire, TOW)。製備20毫升鋰前驅物水溶液，放入 TOW 並靜置12小時，取出後置於80 °C 的烘箱烘乾12小時，最後，將樣品放入管狀高溫爐之中，在氮氣環境下以700 °C退火10小時，退火結束且冷卻至室溫後將樣品取出，即可獲得最終之鋰鈦複合觸媒修飾樣品(lithium titanate wire, LTOW)。

為了瞭解本階段合成之樣品，將透過掃描式電子顯微鏡及 X 光繞射光譜(X-ray diffractometer, XRD)進行材料分析。如圖9所示，在石墨氈纖維表面具有形貌為線狀的觸媒，然而其並非均勻成長於石墨氈纖維之表面，預期將於下個研究階段之中，透過製程的改良及優化，使觸媒可以均勻成長於石墨氈纖維之表面，以達到形貌控制之目標。X 光繞射光譜分析結果如圖10所示，除了在繞射角(2θ)約為 25° 的碳特徵峰之外，LTOW 之繞射峰值與 XRD 資料庫(Joint Committee on Powder Diffraction Standards, JCPDS)裡卡號為 PDF 89-4921的 TiO_2 和卡號為 PDF 51-0050的 Li_xTiO_2 之特徵峰相符，證實此樣品具有 TiO_2 和 Li_xTiO_2 的複合材料。



圖 9、LTOW 之掃描式電子顯微鏡影像。

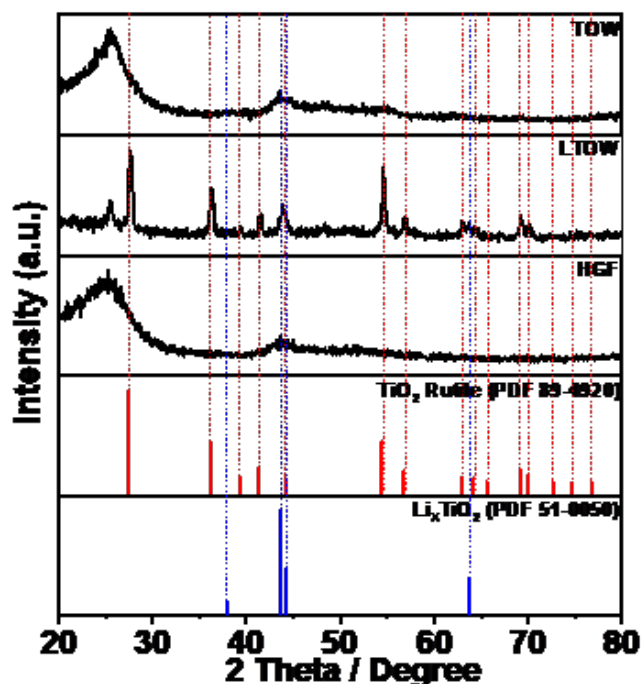


圖 10、各樣品之 X 光繞射圖。

在電化學效能的分析過程，係利用三極式的電化學系統進行循環伏安法的掃描，以石墨氈作為工作電極，其面積為 1.327 cm^2 ，對電極與參考電極分別為白金絲與銀/氯化銀(Ag/AgCl , sat. KCl)，此外，在分析過程中，為了確保電解液的穩定，會在電解液之中通入氮氣，以提升電解液的穩定性。從分析結果可以得知，LTOW 比 TOW 具有更優異的電化學活性，這或許與鈦的還原有所關聯，但仍需進行相關分析進一步證實。此外，雖然 LTOW 的電流密度值並非最高，但其氧化峰與還原峰之比值僅有1.1左右，其值已符合查核目標。

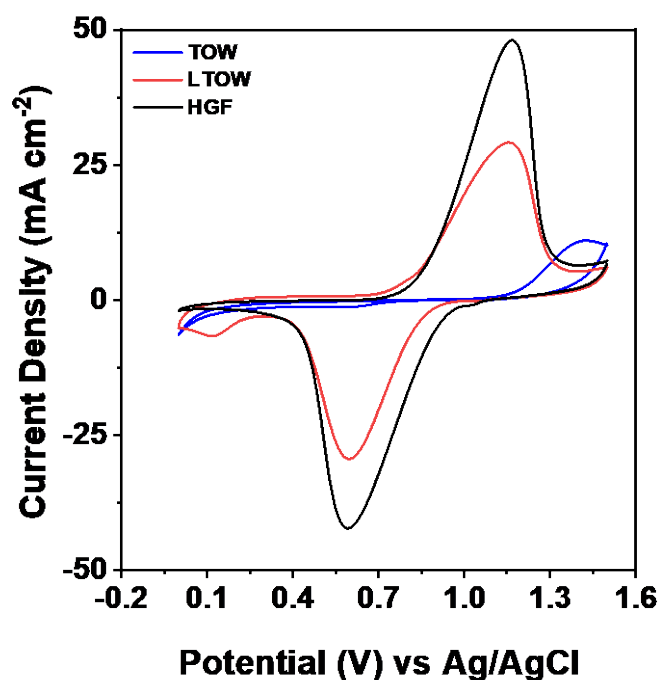


圖 11、循環伏安法之測試曲線。

二、控制高效能複合物觸媒之形貌

本階段為高效能複合物觸媒之形貌控制，根據第一階段之結果，LTOW 雖然具有電化學活性，但其並未均勻成長於石墨氈纖維表面。故本階段將嘗試調整鈦前驅物溶液之濃度，並優化整體製程，除了使LTOW可以均勻成長於石墨氈纖維表面之外，更能提升整體之電化學性質。

本階段之複合觸媒合成步驟除一開始配置50毫升的不同濃度的鈦前驅物乙醇溶液，待其均勻混合後放入石墨氈，並靜置12小時外，其餘步驟皆與第一階段相同。

為了瞭解本階段製程改變後合成之樣品，將透過掃描式電子顯微鏡、X 光繞射光譜及穿透式電子顯微鏡進行材料分析。如圖 12 所示，在經過製程改良後，石墨氈纖維表面仍然具有形貌為線狀的觸媒，和第一階段不同的是，其均勻成長於石墨氈纖維之表面，預期將可提升電極與電解液之間的反應面積，以利釩離子的氧化還原反應，進而達到提升電化學活性的目標。X 光繞射光譜分析結果如圖 13 所示，除了在繞射角(2θ)約為 25° 石墨氈基材的特徵峰之外，還有許多觸媒而造成的繞射峰，包含 XRD 資料庫(JCPDS)裡卡號為 PDF 89-4921、PDF 89-4920及 PDF 75-1602，這些卡號分別對應的材料為銳鈦礦與尖晶石結構的二氧化鈦以及鈦酸鋰，因此，證實此樣品為具有二氧化鈦和鈦酸鋰的複合材料。為了更進一步證明該材料的結構，本階段利用穿透式電子顯微鏡進行影像分析，如圖 14 所示，可看樣品為針狀的形貌，該結果與掃描式電子顯微鏡所得之影像一致；而在高解析的穿透式電子顯微鏡影像之中，可看見樣品具有明顯的晶格條紋，並藉由軟體計算此晶粒的晶格間距，可得知此間距與參考資料中鈦酸鋰的(400)晶面相符，由此可確認穿透式電子顯微鏡得到的結果和 X 光繞射光譜之分析相互符合。

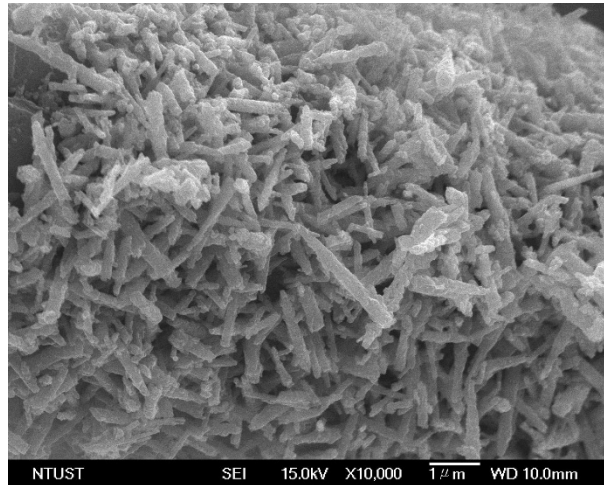


圖 12、製程改良後 LTOW 之掃描式電子顯微鏡影像。

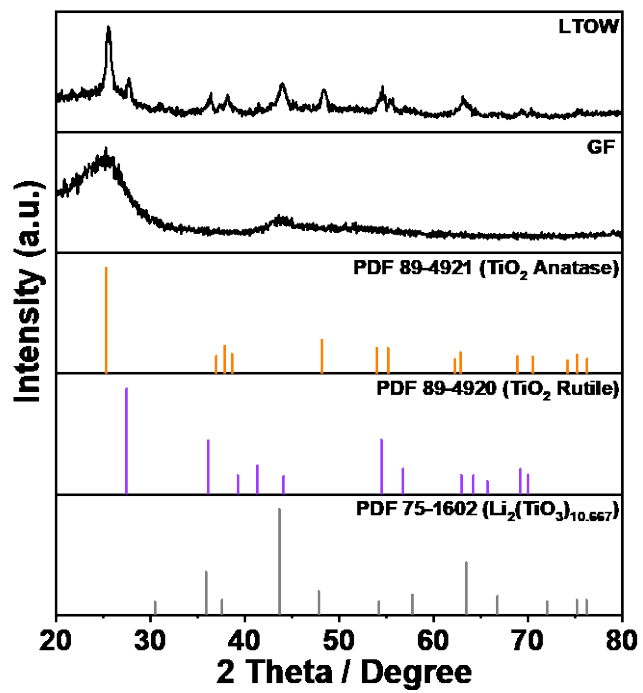


圖 13、製程改良後各樣品之 X 光繞射圖。

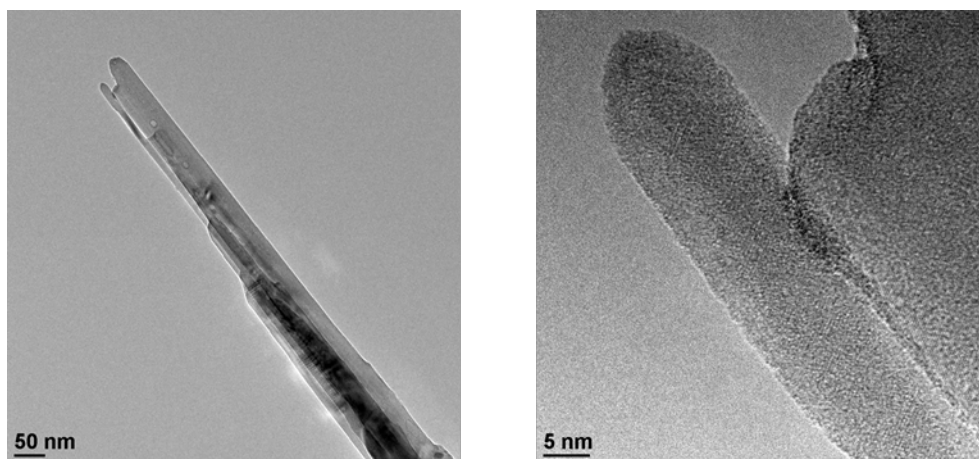


圖 14、製程改良後 LTOW 之穿透式電子顯微鏡影像。

在電化學效能的分析過程，係利用三極式的電化學系統進行循環伏安法的掃描，以石墨氈作為工作電極，其面積為 1.327 cm^2 ，對電極與參考電極分別為白金絲與銀/氯化銀(Ag/AgCl , sat KCl)，此外，在分析過程中，為了確保電解液的穩定，會在電解液之中通入氮氣，以提升電解液的穩定性。從分析結果可以得知，經過製程改良後的 LTOW 展現出優異的電化學活性，且氧化峰與還原峰之電流值也高於石墨氈，其氧化峰與還原峰之比值僅有 1.04 左右，其值符合查核目標。

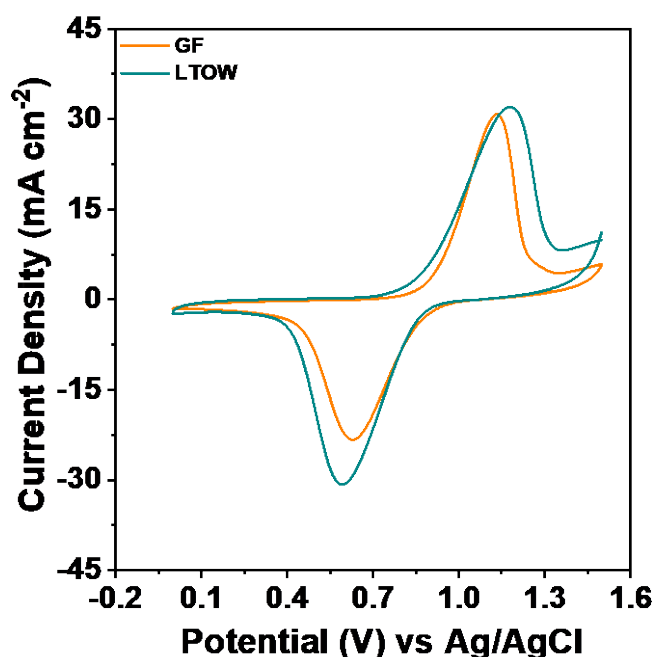


圖 15、製程改良後循環伏安法之測試曲線。

三、高效能奈米線複合物觸媒修飾石墨氈應用

本階段將針對先前透過形貌控制開發之觸媒，修飾石墨氈電極，進行更進一步的材料分析以及電化學測試，最終進行全鈳液流電池的充放電測試檢視其效能。

以 X 射線光電子能譜儀確認觸媒的化學鍵結組態；在氧譜 1s 的擬合峰可分為三種型式，分別為 530.5 eV 與 528.8 eV 的晶格氧 (lattice oxygen)，位於 531.8 eV 的氧空缺 (oxygen vacancy)，以及 533.1 eV 的吸附氧 (adsorbed oxygen)[11]。由於晶格氧的鍵結非常穩定，不容易與金屬形成鍵結斷裂，因此，晶格氧通常無法充當

鈮離子氧化還原反應的活性位點；相反，氧空缺陷及吸附氧皆能夠作為鈮離子氧化還原反應的活性位點。LTOW 的氧譜之中擁有將近40 %的氧空缺陷及吸附氧，證明其具豐富的活性位點，有利於鈮離子的氧化還原反應進行。擬合過後的鈮譜可分為兩種價態，分別為位於459.3 eV 與464.8 eV 的四價鈮，還有位於457.6 eV 與463.2 eV 的三價鈮，所以 LTOW 不僅具有四價的鈮，也有三價的鈮存在，而三價鈮的存在將導致電導率的增加，從而提升電極的電化學活性[12]。

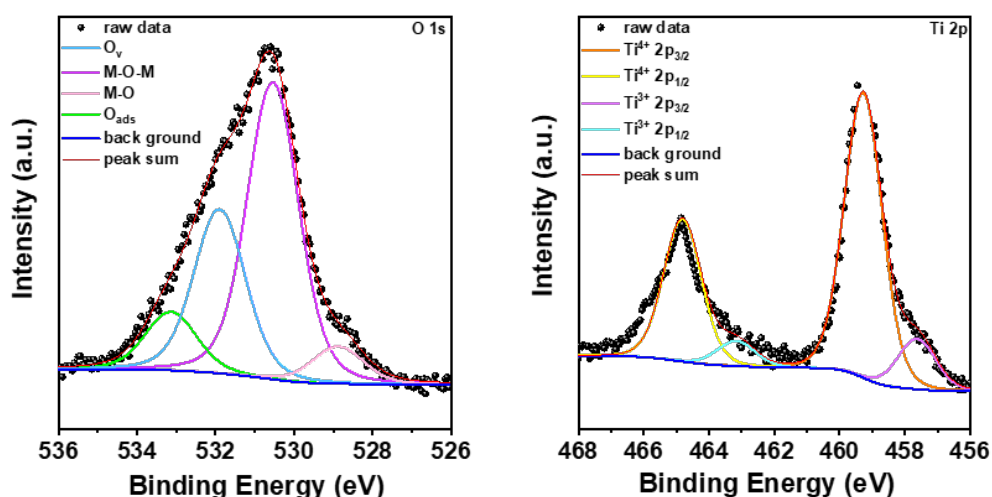


圖 16、X 射線光電子能譜儀之分析結果。

透過交流阻抗分析法(Electrochemical impedance spectroscopy, EIS)，並比較各樣品之間電荷轉移阻抗值，以進一步確認 LTOW 之電化學性質。本實驗之交流阻抗分析依然使用三極式量測系

統，實驗參數設定為外加電位1 V vs. Ag/AgCl 情況下，模擬釩離子於正極進行氧化還原反應的發生過程，而頻率範圍設在 $1.0 \times 10^{-5} \sim 1.0 \times 10^{-2}$ Hz 由高頻區至低頻區進行量測，最終分析實驗結果，以得知催化釩離子時的阻抗值大小。圖17為交流阻抗分析之Nyquist 圖，圖形由高頻區的半圓弧與低頻的線性區所構成，可透過擬合高頻的半圓弧區的大小得知樣品催化釩離子反應的電荷轉移阻抗值，而低頻的線性區則可對應離子的擴散行為。在交流阻抗分析中，電荷轉移電阻 (Rct) 的大小與觸媒對釩離子反應的催化性質密切相關。如果電荷轉移電阻的數值越小，這表示克服能量屏障所需的能量損失越少，這樣有利於反應的進行。當外加電位為1 V 時，LTOW 展現出最小的電荷轉移阻抗值5.21(表1)。

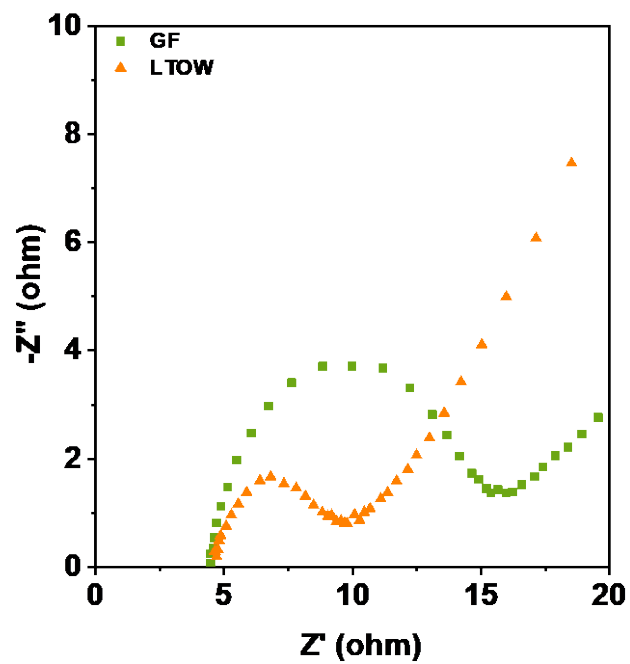


圖 17、外加電位 1 V 之交流阻抗分析圖。

表 1、阻抗分析之等效電路擬合數值結果。

	R_s	R_{ct}
GF	4.42	9.81
LTOW	4.48	5.21

為了證明 LTOW 作為電極，對於催化鈳離子反應具有活性，我們進行了單電池的充放電效能分析。為了比較效能的差異，以未處理的石墨氈(graphite felt, GF)作為對照組。在進行充放電效能

測試時，設定了電壓範圍為0.7 V 至1.6 V，並在不同的電流密度（80、120、160 mA/cm²）下進行了5次循環充放電。本文中提到的效率是這5次循環的平均結果。

在各種不同電流密度下的充放電測試中，LTOW 表現出較高的放電電位、較低的充電電位以及較大的放電電容量。這表明經過修飾的石墨氈電極在電化學活性方面取得了提升效果，有助於有效減少鈳離子在充放電過程中的過電位，同時提高電解液在充放電過程中的利用率。為了比較不同樣品，在各種電流密度下的庫倫、電壓、能量效率，將其結果整理為表2。庫倫效率受限於反應離子穿透離子交換膜的程度，由於鈳離子穿透離子交換膜的過程會有自放電的現象產生，因此會導致庫倫效率的下降，而本實驗皆使用 Nafion 212交換膜，故在相同的電流密度下庫倫效率並不會有太明顯的差異。因此，電極的活性與伏特效率較為相關，而石墨氈電極在藉由 LTOW 修飾後，在單電池的充、放電測試中，相較於未處理石墨氈展現出更為優異的伏特效率。

通過比較不同充放電電流密度，可以了解電極材料的電化學效能差異。鈳離子在電極上進行反應時，極化過電位隨著電流密度的增加而升高，較高的過電位容易導致全鈳液流電池的伏特效率和能量效率降低。在80 mA/cm²的電流密度下，LTOW 表現出85.13 %的伏特效率，明顯優於 GF。當電流密度升至120 mA/cm²

時，GF 因過高的過電位無法順利充放電，而 LTOW 仍然保持較高的伏特效率（77.50 %）和能量效率（76.08 %）。最終，當電流密度達到 160 mA/cm^2 時，LTOW 的庫倫效率、伏特效率和能量效率分別達到了96.74 %、70.81 %和68.50 %，這表示經過修飾的石墨氈能有效地改善石墨氈電極自身電化學活性不足所導致的電池效能不佳的問題。

除了提高電化學催化活性外，電化學觸媒的長期穩定性對全鈳液流電池的應用也至關重要。因此，本實驗以 LTOW 作為電極進行長時間穩定性測試。在電流密度為 160 mA/cm^2 的情況下，進行了長達60個循環的充放電測試。結果如圖 19所示，經過長時間的反覆充放電後，效率並未顯著下降。這證明將 LTOW 用作電極，在長時間和多次使用情況下仍然保持良好的穩定性。

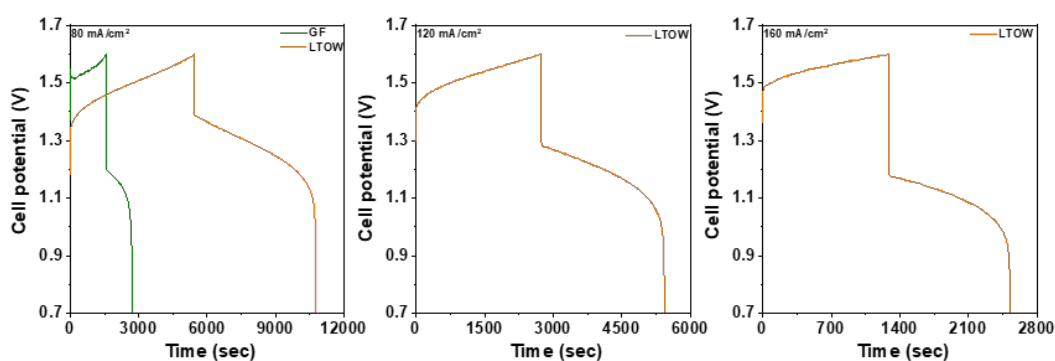


圖 18、不同電流密度的充、放電曲線。

表 2、各樣品在不同電流密度下之庫倫效率、伏特效率和能量效率。

	Current density (mA/cm ²)	CE(%)	VE(%)	EE(%)
GF	80	75.45	73.31	55.32
	120	-	-	-
	160	-	-	-
LTOW	80	97.36	85.13	82.89
	120	98.17	77.50	76.08
	160	96.74	70.81	68.50

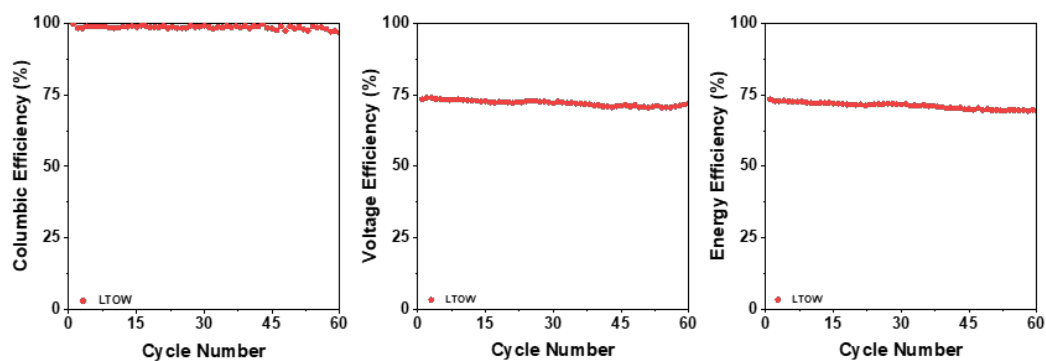


圖 19、樣品在電流密度為 160 mA/cm²下進行 60 次循環充、放電之穩定性測試圖。

參、主要發現與結論

全鈮液流電池是利用硫酸電解液之中鈮離子價態的轉換來儲

存電能，其電極經常使用耐酸且導電的碳基材料，像是碳氈、碳紙及碳布等等，不過這些電極有著電化學活性不足的缺點，因此可以藉由電化學催化觸媒修飾電極材料，提升電化學活性，進而提高全鈇液流電池的效能。第一階段研究嘗試了鈦酸鋰與二氧化鈦複合材料修飾石墨氈電極，雖然其形貌並非均勻成長於石墨氈纖維之表面，但透過 X 光繞射分析，可證明鈦酸鋰與二氧化鈦複合材料有成功合成於樣品之上；在循環伏安法的變電池分析之中，該樣品也展現出良好的電化學性質，氧化峰與還原峰之比值僅有 1.1 左右，已達成半電池組合之氧化峰與還原峰之比值小於 1.6 之查核目標。

在第二階段的研究之中，除了延續第一階段之成果，更透過調整鈦前驅物溶液的濃度，改良奈米線複合物觸媒修飾石墨氈電極的製程，以達到形貌控制之目標。透過比較目前兩階段掃描式電子顯微鏡影像，可以發現經過製程的改良後奈米線複合物觸媒均勻成長於石墨氈電極的表面，這也意謂著達到了形貌控制的目標，透過 X 光繞射分析，可證明鈦酸鋰與二氧化鈦複合材料有成功合成於石墨氈電極之上；在循環伏安法的變電池分析之中，該樣品也展現出良好的電化學性質，不僅氧化峰與還原峰之電流值高於石墨氈電極，且氧化峰與還原峰之比值僅有 1.04 左右，已達成半電池組合之氧化峰與還原峰之比值小於 1.4 之查核目標。

在第三階段的研究之中，以藉由鈦酸鋰與二氧化鈦複合材料修飾的石墨氈作為全鈇液流電池的正極與負極的電極，並以未修飾的石墨氈作為對照組，進行 80、120、160 mA/cm² 不同電流密度的效能測試，經過修飾的石墨氈電極在不同電流密度的測試條

件下，皆展現出優異的效能與放電電容量，在 160 mA/cm^2 的電流密度下庫倫效率、電壓效率和能量效率分別達到了 96.74 %、70.81 %和 68.50 %，已達到電流密度 150 mA/cm^2 下，能量效率高於 65 % 的查核目標。另外，除了不同電流密度的測試之外，也進行了在電流密度 160 mA/cm^2 下，60 次循環的穩定性測試，在反覆的充放電過程之中，效率並沒有明顯之衰退，可證明其良好的穩定性。本研究成果將投稿至國際期刊與國內研討會論文各 1 篇，參照表 3 與表 4 本階段的研究量化指標與查核點說明，所設定之查核目標皆已達成，這顯示本計畫已成功開發出具有催化鈳離子之電化學觸媒，此研究結果已投稿至 ACS Applied Materials & Interfaces 國際期刊，同時也已被中國材料科學學會 112 年年會(2023 MRSTIC) 接受進行論文發表，相信本 LTOW 觸媒研究對於未來持續開發高效能全鈳液流電池系統能提供諸多正面資訊。

表 3、本研究重要量化指標。

執行時間	項目	量化指標內容
第 2 季 (5/1-5/31)	開發最適之 高效能複合 物觸媒	1. 文獻回顧與實驗方法設計 2. 完成開發最適之高效能複合物觸媒，半電池組合之氧化峰與還原峰之比值 1.1。 (電化學性質：半電池組合之氧化峰

		與還原峰之比值小於 1.6)
第 3 季 (6/1-8/31)	控制高效能 複合物觸媒 之形貌	1. 完成高效能複合物觸媒之形貌控制，半電池組合之氧化峰與還原峰之比值 1.04。 (電化學性質：半電池組合之氧化峰與還原峰之比值小於 1.4) 2. 最佳之觸媒材料進行材料分析 (SEM、XRD、TEM)
第 4 季 (9/1-11/15)	全鈦液流電池系統效能及穩定度測試	1. 完成單電池充放電效能測試，在電流密度 160 mA/cm^2 下，能量效率高於 68.5 %。 (電流密度 150 mA/cm^2 下，能量效率高於 65%) 2. 完成單電池穩定度測試，在電流密度 160 mA/cm^2 下，經 60 次循環充放電測試，效率並沒有明顯之衰退。 (單電池測試多圈後，其能量效率無明顯大幅度衰退)

		3. 完成年度計畫中之工作，國際期刊投稿於 ACS Applied Materials & Interfaces，國內研討會論文已被中國材料科學學會 112 年年會（2023 MRSTIC）接受。 （國際期刊論文 1 篇、國內研討會論文 1 篇）
備註	1. 效率計算公式如式 1~式 3 所示。	

表 4、本研究預定進度與查核點說明。

年月 工作項目	112 年						
	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月
文獻回顧與整理分析							
設備與實驗方法設計							
開發最適之高效能複合物觸媒	※						
高效能複合物觸媒形貌控制				※			

全鈦液流電池效能與穩定度測試							
撰寫結案報告							※
工作進度估計百分比 (累 積 數)	30%	45%	60%	70%	80%	90%	100%
預 定 查 核 點	第 2 季(5/1-5/31)：(1)文獻回顧與實驗方法設計；(2)完成開發最適之高效能複合物觸媒(電化學性質：半電池組合之氧化峰與還原峰之比值小於 1.6) 第 3 季(6/1-8/31)：(1)完成高效能複合物觸媒形貌控制(電化學性質：半電池組合之氧化峰與還原峰之比值小於 1.4)；(2)最佳之觸媒材料進行材料分析(SEM、XRD、TEM) 第 4 季(9/1-11/15)：(1)完成單電池充放電效能測試(電流密度 150mA/cm² 下，能量效率高於 65%)；(2)完成單電池穩定度測試(單電池測試多圈後，其能量效率無明顯大幅度衰退)；(3)完成年度計畫中之工作：國際期刊論文 1 篇、國內研討會論文 1 篇。						

說明：1. 工作項目請視計畫性質及需要自行訂定。預定進度以粗線表示其起迄

日期。

2. 「工作進度百分比」欄係為配合管考作業所需，累積百分比請視工作性質就以下因素擇一估計訂定：（1）工作天數，（2）經費之分配，（3）工作量之比重，（4）擬達成目標之具體數字。

3. 每季之「預定查核點」，請在條形圖上標明※符號，並在「預定查核點」欄具體註明關鍵性工作要項。

肆、參考文獻

- [1] X. Fan, B. Liu, J. Liu, J. Ding, X. Han, Y. Deng, X. Lv, Y. Xie, B. Chen, W. Hu, Battery technologies for grid-level large-scale electrical energy storage. *Transactions of Tianjin University*, 26 (2020) 92-103.
- [2] H. Chen, T.N. Cong, W. Yang, C. Tan, Y. Li, Y. Ding, Progress in electrical energy storage system: A critical review. *Progress in natural science*, 19 (2009) 291-312.
- [3] C.J. Rydh, Environmental assessment of vanadium redox and lead-acid batteries for stationary energy storage. *Journal of power sources*, 80 (1999) 21-29.
- [4] C.S. Lewis, Y.R. Li, L. Wang, J. Li, E.A. Stach, K.J. Takeuchi, A.C. Marschilok, E.S. Takeuchi, S.S. Wong, Correlating titania nanostructured morphologies with performance as anode materials for lithium-ion batteries. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 4 (2016) 6299-6312.
- [5] M. Uddin, M.F. Romlie, M.F. Abdullah, C. Tan, G.M. Shafiullah, A.H.A. Bakar, A novel peak shaving algorithm for islanded microgrid using battery energy storage system. *Energy*, 196 (2020) 117084.
- [6] M. Guarnieri, P. Mattavelli, G. Petrone, G. Spagnuolo, Vanadium redox flow batteries: Potentials and challenges of an emerging storage technology. *IEEE Industrial Electronics Magazine*, 10 (2016) 20-31.
- [7] X. Wu, H. Xu, P. Xu, Y. Shen, L. Lu, J. Shi, J. Fu, H. Zhao, Microwave-treated graphite felt as the positive electrode for all-vanadium redox flow battery. *Journal of power sources*, 263 (2014) 104-109.
- [8] D. Cheng, G. Cheng, Z. He, L. Dai, L. Wang, Electrocatalytic performance of TiO₂ with different phase state towards V²⁺/V³⁺ reaction for vanadium redox flow battery. *International Journal of*

- Energy Research, 43 (2019) 4473-4482.
- [9] Z. Liu, Y. Huang, X. Wang, Y. Zhang, J. Ding, Y. Guo, Synthesis of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{V}_2\text{O}_5$ nanocomposites for lithium-ion batteries by one-pot co-precipitation method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 32 (2021) 12134-12138.
- [10] M.M. Rahman, J.Z. Wang, M.F. Hassan, D. Wexler, H.K. Liu, Amorphous carbon coated high grain boundary density dual phase $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ - TiO_2 : A nanocomposite anode material for Li-ion batteries. *Advanced Energy Materials*, 1 (2011) 212-220.
- [11] Y. Li, B. Yang, B. Liu, in, Elsevier, 2021.
- [12] Q. Meng, F. Chen, Q. Hao, N. Li, X. Sun, Nb-doped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ - TiO_2 hierarchical microspheres as anode materials for high-performance Li-ion batteries at low temperature. *Journal of Alloys and Compounds*, 885 (2021) 160842.