# 行政院原子能委員會

# 委託研究計畫研究報告

# 高電流密度之電極材料研究

# Development of high performance electrodes applied on vanadium redox flow battery

計畫編號:110B003 受委託機關(構):國立臺灣科技大學 計畫主持人:王丞浩 聯絡電話:02-2730-3715 E-mail address: chwang@mail.ntust.edu.tw 協同主持人: 研究期程:中華民國 110 年 4 月至 110 年 10 月 研究經費:新臺幣 陸拾玖 萬元 核研所聯絡人員:古鴻賢 報告日期:110 年 10 月 31 日

目 錄
圖目錄II
表目錄III
中文摘要1
英文摘要3
壹、計畫緣起與目的5
一、計畫背景、目的、重要性5
二、全釩液流電池6
三、國內外有關本計畫之執行情況10
(一)國內有關本計畫之執行情況11
(二)國外有關本計畫之執行情況13
貳、研究方法與過程19
一、開發最適之電極直接表面處理法20
二、開發高催化活性之觸媒材料27
2-1 金屬有機骨架觸媒開發27
2-2 金屬有機骨架觸媒材料分析
三、整合電極直接表面處理法與觸媒附著法
3-1 高官能化電極與金屬有機骨架之整合-半電池測試34
3-2 高官能化電極與金屬有機骨架之整合-單電池穩定度測試.35
<b>参、主要發現與結論39</b>
肆、參考文獻44

# 圖目錄

圖	1、平衡發電和需求電力轉移示意圖。(Courtesy of NGK, Inc.)7
圖	2、(a)全釩電池架構圖[8];(b)液流電池膜電極組示意圖;(c) VO <sup>2+</sup> 示意
	圖;(d)釩氧離子跟硫酸根陰離子鍵結型態示意圖[9]。8
圖	<b>3、</b> 陳建彰教授於 2015 年發表在 J. Power Sources 的資料[14]。(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 <sup>-2</sup> 及 80 mA cm <sup>-2</sup> 充放電曲線
	圖;(c) XPS 氧譜。12
圖	4、(a)未處理碳氈、(b)經 700℃生成於碳氈表面的 CNF/CNT 之
	SEM 影像圖[12]。15
圖	5、(a)未處理石墨氈、(b)附著 FeO 前驅物石墨氈、(c)附著 FeO
	石墨氈與(d)碳熱還原後石墨氈的 SEM 影像圖[25]。18
圖	6、計畫工作項目與執行架構。
圖	7、不同微波灰化温度處理石墨氈電極之循環伏安法曲線。電解
	液為 0.05 M VOSO4 + 2.0 M H <sub>2</sub> SO4, 掃描速率為 5 mV s <sup>-1</sup> , 工作
	電極為石墨氈,對電極為白金絲,參考電極為 Ag/AgCl 電極。
圖	8、不同微波灰化温度處理石墨氈電極之掃描式電子顯微鏡(SEM)
	照片。(a) GF、(b) HGF-350-15、(c) HGF-400-15、(d)
	HGF-450-15 、 (e) HGF-500-15 、 (f) HGF-550-15 、 (g)
	HGF-600-15 \ (h) HGF-650-15 \
圖	9、不同微波灰化溫度處理石墨氈電極之 X 光繞射圖譜(XRD)。25
圖	10、不同微波灰化温度處理石墨氈電極之拉曼光譜分析。27
圖	11、Zr-MOF 及其衍生材料之循環伏安圖,掃描速率為 10 mV s <sup>-1</sup> 。
	工作電極為旋轉圓盤電極,對電極為白金絲,參考電極為
	Ag/AgCl 電極。29
圖	12、Zr-MOF 經不同碳化燒結溫度處理後的 XRD 圖譜。31
圖	13、Zr-MOF 碳化燒結前後之拉曼光譜圖。
圖	14、SEM 影像(10 萬倍):(a)Zr-MOF;(b)MDC-900。33

## 表目錄

表	<ol> <li>物理性與化學性儲能技術比較表[1]</li></ol>
表	2、圖7之重要電化學活性數據彙整表。J <sub>pa</sub> 表示氧化峰電流密度,
	$J_{ m pc}$ 表示還原峰電流密度, $ riangle { m E}_{ m p}$ 表示氧化與還原峰之分離程度。

本計畫的第一階段乃針對全凱液流電池(Vanadium redox flow battery, VRFB)的石墨氈電極進行直接表面處理法之開發,藉 由微波灰化法測試最適合應用於本商用石墨氈的加熱溫度,經由 電化學測試結果可知,石墨氈經過 600°C微波灰化 15 分鐘後 (HGF-600-15),能夠達到最佳之電化學催化活性,使達到電化學 反應峰分離須小於 550 mV (0.55 V)的查核點目標。

本計畫的第二階段則聚焦於開發金屬有機骨架 (Metal-organic framework, MOF)觸媒,利用其結構多樣、易於官 能化、高比表面積、良好設計性等特點,加上高溫燒結提高導電 度,希望將其應用於全釩液流電池觸媒領域,經由旋轉圓盤電極 半電池測試結果可知,Zr-MOF 經過 900℃在氫氣中高溫燒結 2 小時後(MDC-900),觸媒氧化與還原峰的峰間距僅 222 mV,顯示 其優異的電化學催化活性,且查核目標已達成。

本計畫的第三階段整合了電極直接表面處理法與觸媒附著法,藉由將高電化學活性之金屬有機骨架衍生材料 MDC-900 觸 媒附著在經 600°C微波灰化的石墨氈電極(MDC-900-HGF600) 上,於半電池測試中,氧化與還原峰的峰間距降低至 370 mV, 顯示其優良的的電化學催化活性;另經過單電池充放電穩定度測

試可得知,其在120 mA cm<sup>-2</sup> 中展現了83%的能量效率,且在經過100 圈的充放電後,能量效率完全無衰退,這顯示了其傑出的電化學效能與充放電穩定性,且查核目標皆已達成。

關鍵詞:全釩液流電池、微波灰化法、金屬有機骨架、能量效率

# 英文摘要

The development of electrode surface modification method in vanadium redox flow battery (VRFB) will be conducted in the first stage of this project. The optimizing temperature of microwave treatment toward commercial graphite felts will be acquired by the results of electrochemical tests and material analysis. From the results, the graphite felt which was heat-treated by microwave at 600°C for 15 minutes (HGF-600-15) can reach to the best electrochemical catalytic activity. According to the key performance indicator in the first stage of the project (peak separation less than 550 mV in half cell tests of graphite felt), the target has been reached by the 600°C modified electrodes.

The second stage of this project focuses on the development of metal-organic framework (MOF) catalysts which possess lot of advantages such as diverse structures, easy functionalization, high specific surface area, and design flexibility etc. It may be applied to the field of catalysts for vanadium redox flow batteries if the conductivity can be improved. From the half-cell tests of the rotating disk electrode (RDE), Zr-MOF could have the smallest peak separation (222 mV) after sintering at 900°C for 2 hours in argon

(MDC-900), and the goal of peak separation has been achieved.

In the third stage of this project, if the MOF-derived catalyst MDC-900 was integrated on the surface of graphite felt which has been modified at 600°C (MDC-900-HGF600), in the half-cell test of graphite felt, the peak separation could reach to 370 mV. The result indicated the outstanding electrochemical catalytic activity. Furthermore, MDC-900-HGF600 was conducted the charge-discharge test of single cell for 100 cycles. At 120 mA cm<sup>-2</sup>, the energy efficiency of the single cell which assembled MDC-900-HGF600 could reach 83% which was 9% higher than pristine graphite felt. Moreover, after 100 cycles in charge-discharge tests, the energy efficiency of MDC-900-HGF600 almost had no decline, and it proved that this kind of modified graphite felt electrochemical catalytic possessed superior activity and charge-discharge stability. From the results above, all the targets of this project have been reached.

Keywords: vanadium redox flow battery (VRFB); microwave treatment; metal-organic framework (MOF); energy efficiency

## 壹、計畫緣起與目的

一、計畫背景、目的、重要性

近年來由於國際趨勢的發展,許多國家開始計畫性地提高再 生能源(如太陽能和風能等)與傳統能源(如火力發電、燃氣發 電等)之比例,以達成永續環境和節能減碳之目標。然而,太陽 能與風力發電等再生能源具有間歇性發電的特性,故會對於電網 系統產生負面影響,為了穩定電網輸出,高效率且大規模儲能技 術的需求也伴隨著再生能源的開發與利用而產生。

儲能系統主要可分為兩大類(表 1):第一類是物理性儲能,包 括利用蓄水儲能(水力發電)及壓縮空氣儲能(風力發電),這兩種技 術雖然成熟且能量轉換效率高、壽命長,但建置成本高並受限於 地質條件,故有其使用限制;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、鉛酸電池及液流電池 等,其中鋰離子電池與鎳氫電池的能量密度較高,雖然建置上不 受到地質條件限制,但因為成本及安全性的問題,使其不適用於 大規模的儲能蓄電,因此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。液流電池是一種近年來迅速發展的儲能技 術,具備高電容量、循環壽命佳、環保、以及不牽涉到活性物質 的相轉變等特點,加上對環境的衝擊小於鉛酸電池,使得液流電 池在儲存電力上具有更大的優勢[1]。

技術名稱	成熟度	優點	缺點					
物理性儲能								
蓄水储能	靣	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 別之建置環境					
壓縮空氣儲能	高	具有高能量容量與非常長的使用壽 命	需要特別之建置環境					
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					
		化學性儲能						
鋰離子電池	商	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					
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					
鎳鉻電池	高	可以忍受温度上的極端變化	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 命且比起鎳銘電池的毒性低	成本相對鉛酸電池來的高					
釩流電池	低	储能设備容易规模化與使用壽命長	初期建置成本高					
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	低	高能量密度	技術未成熟					

表 1、物理性與化學性儲能技術比較表[1]

二、全釩液流電池

液流電池能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,進而改善電力系統品質及增加可靠度。圖1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.)

液流電池起源於1979年 NASA 的 Redox Flow Cell Development and Demonstration計畫[2],而全凱液流電池 (Vanadium Redox Flow Battery, VRFB)的研究始於1985年澳洲 Skyllas-Kazacos博士發表在J. Power Sources上以V<sup>2+</sup>/V<sup>3+</sup>為負極電 解液,VO<sup>2+</sup>/VO<sub>2</sub><sup>+</sup>為正極電解液作為儲能系統[2,3],開啟世界上 許多研究團隊以全凱液流電池作為下世代儲能材料的研究風潮。 電池運作時幫浦會將電解液打入石墨流道板中,利用凱離子價數 的轉換,將產生的能量儲存在電解液中,電池架構及膜電極組示 意如**圖**2(a)與圖2(b)所示。由於全凱液流電池具備以低成本儲存大 量電能[4],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[5,6]。全凱液流電 池進行充放電時,正負極會與凱離子進行如式1~3之氧化還原反 應式, 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, 全釩液流電池開路電壓 約1.26 V[3, 7]。此系統最大的特點, 在於其輸出功率取決於電池 極板的面積, 儲能容量則由儲存槽中的電解液容積決定, 由於兩 者可以獨立設計,因此系統設計的靈活度大且不易受場地所限制。



**圖 2**、(a)全釩電池架構圖[8];(b)液流電池膜電極組示意圖;(c) VO<sup>2+</sup>示意 圖;(d)釩氧離子跟硫酸根陰離子鍵結型態示意圖[9]。

[放電]正極反應:

$$VO_2^+ + 2H^+ + e^- \to VO^{2+} + H_2O; E^0 = 1.00 V$$
 (式1)

[放電]負極反應:

 $V^{2+} \to V^{3+} + e^{-}; E^{0} = 0.255V \tag{(±2)}$ 

[放電]全反應:

$$VO_2^+ + 2H^+ + V^{2+} \to VO^{2+} + H_2O + V^{3+}; E^0 = 1.255V$$
 (式3)

全凱液流電池效率主要可以區分為伏特效率、庫倫效率、能量效率及功率效率,計算方式依序為下列式4~7:

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

$$\eta_{c} = \frac{Q(discharge)}{Q(charge)} = \frac{\int_{do}^{a} I dt}{\int_{co}^{c} I dt}$$
(式5)

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

$$\eta_{p} = \frac{I \cdot V_{cc}(discharge)}{I \cdot V_{cc}(charge)} = \frac{\frac{1}{(t_{d} - t_{do})} \int_{do}^{d} I \cdot V dt}{\frac{1}{(t_{c} - t_{co})} \int_{co}^{c} I \cdot V dt}$$
(£7)

其中 P、I、V 各別為電池的功率、電流及電壓,而ην、ηc、ηe、 ηp 分別為伏特效率,庫倫效率,能量效率,功率效率。

總結全釩液流電池作為大型儲能系統的特點如下:

 電池的輸出功率取決於電極的面積大小,而電池容量則由電 解液儲存槽的大小決定,當功率固定時,只要改變儲存槽的大小 或電解液的濃度就可以改變電池的容量。

2. 充放電性能良好,可深度放電而不損壞電池。

 自放電低,當電池沒有運作時,儲存槽中的電解液幾乎無自 放電的現象。

4. 電池無潛在的爆炸或著火危險,安全性高。

5. 能量效率高,可達到75~80%。

 活性物質儲存在電解液中,正負極的活性物質皆為釩的不同 價態離子,且充放電時沒有產生其他的相轉變,電池壽命長可以 降低建構成本[10]。

三、國內外有關本計畫之執行情況

全釩液流電池的電解液中因為含有硫酸而具有腐蝕性,故多 使用同時兼具優良導電性、抗腐蝕性、機械強度強等優點的碳材 來做為電極,這些碳系電極多採用聚丙烯腈 (polyacrylonitrile, PAN)或是嫘縈 (Rayon)類為原料,利用針刺法編織成氈布[10], 經過高溫碳化 1200°C-1600°C 形成碳氈,再經過更高溫石墨化 2000°C-2600°C,形成高導電的石墨氈。Castaneda 等人比較石墨 氈和其他多孔性的電極材料,石墨氈有助於局部的渦流,增加電 解質的混合程度,提升的化學反應的效率[11]。石墨氈的的編織結 構對於釩離子進出電極的輸送現象有很大的影響[12,13]。然而, 不論是使用聚丙烯腈石墨氈或是嫘縈石墨氈,它們所製出的石墨 氈表面皆相當疏水,對於電極動力學有不利的影響,加上其缺乏 (4) 翻译催化活性以及反應面積,故若要具有實際應用的價值,必須經過表面改質來優化其材料特性,進而提升電池效能。目前主要的極板改質方式可分為兩大類:直接表面處理法與觸媒附著法,前者乃利用物理或化學方式來改變極板表面的特性或形貌,後者則利用將具有釩離子催化活性的觸媒附著於電極表面來提升其效能,一般可分為碳材、金屬氧化物、複合型觸媒等。

儘管上述改質方式都確實能改善極板效能,不過當單電池充 放電電流密度超過200 mA cm<sup>-2</sup>時,多數使用改質電極之電池的能 量效率都會降至70%以下,這影響到全釩液流電池的實際應用價 值,故提升高電流密度充放電情形下之能量效率表現乃本計畫之 主要目標。

### (一)國內有關本計畫之執行情況

在電極直接表面處理方面,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3所示[14], 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;元智大學洪逸明教授、台 電吳成有博士和汪意紘將石墨氈先經過 400℃熱處理 2 天或 500℃熱處理 3 小時後,經過芬頓試劑 (Fenton' sreagent)處

理直到沒有氣泡產生,再用 0.1 M 硫酸去除 Fe<sup>3+</sup>等,可以見 到 500℃熱處理 3 小時和芬頓試劑處理 (500C3H\_F\_GF) 有較 低充電電位和較高放電電位,其能量效率在 80 mA cm<sup>-2</sup> 可以 達到 72.78%,推測為高濃度的表面-OH 的官能基所致[15]。



**圖 3、**陳建彰教授於 2015 年發表在 J. Power Sources 的資料[14]。(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<sup>-2</sup>及 80 mA cm<sup>-2</sup>充放電曲線圖;(c) XPS 氧譜。

在觸媒附著法方面,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釩液流電池 之效率[16];國立清華大學蔡明翰教授等人 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,由半電池測試可發現處理後 之電極具有較高的可逆性與電化學催化活性[17]。 由上述的文獻回顧可以知道,國內目前在電極改質領域發 表的期刊論文並不多,且尚未見到能在200mAcm<sup>-2</sup> 情況下順 利充放電的案例,顯示我國關於電極改質研究仍有相當大的發 展空間,而由於電極在提升全釩液流電池效能中扮演很重要的 角色,故開發新型高效能電極有其必要性。

# (二)國外有關本計畫之執行情況

在電極直接表面處理方面,Kim 等人在 2011 年利用高溫、 氧氟電漿、伽瑪射線等方式進行碳氈處理,其中以高溫 500℃ 加熱 5 小時的碳氈效能最佳,在 40 mA cm<sup>-2</sup>情況下進行單電池 充放電測試,能量效率約 75%,這可能是因為高溫改質後電極 的表面積與官能基數量提升的緣故[18];Yue 等人使用混合酸 (硫酸:鹽酸=3:1)浸泡碳紙,並同時在 80℃進行超音波震盪 處理,持溫時間則是半小時到十小時不等,從研究結果中發 現,經過酸處理過後的碳紙表面 O/C 元素比例會大幅度上升為 未處理碳紙的三倍,-OH 的比例從原先的 3.8%經酸處理後上 升為 14.3%,而在 10 mA cm<sup>-2</sup>情況下,能量效率也因此提升到 75% [19];Wu 等人使用水熱法,將石墨氈浸入氨水並置於水 熱罐內,經過 180℃和 15 小時的處理,不但可以增加石墨氈

5.4%,在單電池測試中,能量效率在 20 mA cm<sup>-2</sup> 可以達到 85%[20]。

在觸媒附著法方面, Park 等人以碳奈米纖維(CNF)與奈米 管(CNT)複合觸媒進行碳氈改質(圖 4),其中以在 700℃進行製 備的改質電極效能最佳,在100 mA cm<sup>-2</sup>情況下的能量效率較 未處理碳氈提高約25%,主要乃碳奈米纖維形成大量的邊緣缺 陷活性點,以及碳奈米管之基面提供電子快速的傳導所致 [12]; 2019 年, Cheng 等人利用不同相態的 TiO2 作為負極觸媒 修飾石墨氈,可發現 $\alpha$ -TiO<sub>2</sub> 具備最佳電化學催化活性,在單 電池測試中,能量效率在 100 mA cm<sup>-2</sup> 情況下可達 72~73%[21]; Zhou 等人將 ZrO2修飾石墨氈上面(ZrO2/GF), 他們發現 ZrO2 可以幫助釩離子更容易抵達活性點以進行反 應,而且這是對於 VO<sub>2</sub><sup>+</sup> /VO<sup>2+</sup>和 V<sup>2+</sup> /V<sup>3+</sup>兩種反應都是有效 的,這使得採用 ZrO<sub>2</sub>/GF 的全釩液流電池比一般石墨氈可以 有較好的能量效率,在 200 mA cm<sup>-2</sup>情況下,呈現約 67.4%, 較原始石墨氈提升了 13.6% [22]。



**圖 4、**(a)未處理碳氈、(b)經 700℃生成於碳氈表面的 CNF/CNT 之 SEM 影像圖[12]。

多數電極改質方式雖能改善極板效能,但鮮少在單電池充 放電電流密度超過 200mA cm<sup>-2</sup>時仍能保有高的能量效率,為 了瞭解哪些改質方式能達到此目標,我們統整了諸多材料的效 能數據,將能達到此目標的極板改質方式分為三大類:表面蝕 刻法、三元觸媒附著法、其它法。

表面蝕刻法乃利用直接腐蝕或碳熱還原反應來達成增加 表面粗糙度與活性點的目標。Lv等人在2017年將碳氈浸泡於 5 wt% KOH 溶液中進行蝕刻,接著在800℃氮氣中加熱2小 時,可使電極在200 mA cm<sup>-2</sup>情況下進行單電池充放電,能量 效率仍能夠保持70%以上,若額外附加 Bi 奈米顆粒,更能提 升至75%左右,造成此優異表現的原因包含 KOH 蝕刻增加了 碳氈反應面積與含氧官能基,並幫助形成僅45 nm 且於電極表 面分散均匀的 Bi 奈米顆粒[23]; Zhou 等人於 2019 年在 Carbon 期刊上,發表了利用 CuO 的前驅液處理碳氈,進而在 250℃的 氫氣中進行碳熱還原反應,最終取得擁有高反應面積、高缺陷 活性點、優良結構穩定度等優點的改質電極,其能在 320 mA cm<sup>-2</sup>情況下表現出高達 85.1%的能量效率,較未處理的碳氈電 極提升 21.8%[24];在 2020 年的 RSC Advances 期刊中,Zhang 等人藉由浸泡石墨氈於 FeO 的前驅液中,並且在 900℃的氮氣 中進行碳熱還原反應(圖 5),最後取得的電極可在 200 mA cm<sup>-2</sup> 情況下進行單電池充放電測試時展現 70.7%的能量效率,主因 乃電極表面的多孔洞增加了比表面積並提供了更多的活性點 所致[25]。

三元觸媒附著法乃將具有釩離子催化活性的三元材料觸 媒附著於電極表面來提升其效能。Yu 等人在 2019 年藉由將石 墨氈浸於含有 Ce 與 Zr 離子的水溶液中,並經過 200℃水熱法 8 小時以及 800℃在氫氣中的高溫燒結,可獲得 Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>觸媒 附著的極板,由於其能夠增加石墨氈表面親水性並做為反應活 性點,加上其在單電池測試中使用高離子選擇性的 SPEEK 膜, 故能量效率於 200 mA cm<sup>-2</sup> 情況下可達到 70%左右[26]; Busacca 等人在 2020 年將 Ni、Mn 金屬氧化物與碳纖維(CNF) 之前驅物共同溶解於 DMF 中,接著利用靜電紡絲技術與高溫 碳化過程製作出 NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/CNF 觸媒,並將其附著於碳氈上,

使其在 500 mA cm<sup>-2</sup>的單電池測試中能量效率仍可達到 68%, 原因可能為此改質電極擁有高濃度的含氮與含氧官能基、高親 水性、高導電度等優點[27]; Wei 等人在 2020 年使用 LiF 與 HCl 混合液將 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 進行蝕刻形成 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>,並藉由 PMMA 協助使其成為中空球狀結構,將此觸媒附著於石墨氈上可使其 在 300 mA cm<sup>-2</sup>情況下達到 75%的能量效率[28]。

除了上述極板改質方式外,尚有其它個別案例亦能達到在 高電流密度下仍保有高能量效率的表現。在 Energy Storage Materials 期刊中, Jiang 等人將石墨氈在空氣中進行 500°C 加熱 8 小時,即能在碳纖維的表面產生 400 nm 與 1.5 nm 兩種不同 尺寸的孔洞來使反應面積增加,同時也增加含氧官能基的含 量,進而讓它在 400 mA cm<sup>-2</sup>情況下擁有高達 80.95%的能量效 率[29];2017年,Wei 等人利用水熱法將 TiO<sub>2</sub> 奈米線直接合成 於石墨氈上,並經過高溫氨氣處理將其轉變為 TiN,其本身可 做為 V<sup>2+</sup>/V<sup>3+</sup>的催化活性點,且導電度也較 TiO<sub>2</sub> 更加提升,如 此在 300 mA cm<sup>-2</sup>情況下進行單電池測試,能量效率可達到 77.4%[30]。



圖 5、(a)未處理石墨氈、(b)附著 FeO 前驅物石墨氈、(c)附著 FeO 石墨氈與(d)碳熱還原後石墨氈的 SEM 影像圖[25]。

## 貳、研究方法與過程

在執行計畫的期間內,申請人將分別針對電極直接表面處理 法與觸媒材料進行開發,並完成高效能電極與高催化活性觸媒之 整合。此處盡可能簡化製程,以便適合推廣至產業應用。本研究 計畫可分為三大部份,如圖6所示:

 開發最適之電極直接表面處理法,利用半電池測試結果做為 效能指標,同時進行材料分析,建立表面處理參數與電化學活性 之間的關聯性。

 開發高催化活性之觸媒材料,利用半電池測試結果做為效能 指標,符合標準的電催化觸媒將進行材料分析,建立觸媒特性與 電化學活性之間的關聯性。

整合電極直接表面處理法與觸媒附著法,利用半電池測試結
 果做為效能指標,調整搭配參數至符合效能標準後,進行單電池
 充放電測試,並建立極板改質參數與電池效能之間的關聯性。



圖 6、計畫工作項目與執行架構。

# 一、開發最適之電極直接表面處理法

根據參考文獻的研究結果,在空氣中進行石墨氈電極的高 溫熱處理能夠增加表面含氧官能基的數量,並藉此提高其對於 釩離子的電化學催化活性。在本計畫中,有別於傳統高溫爐耗 時的熱處理,省時且製程容易之微波灰化法將被用來進行電極 直接表面處理,此處將針對石墨氈電極進行不同溫度之微波灰 化處理,並利用三極式電化學量測結果作為篩選依據,同時進 行材料分析,以比較並探討催化活性之可能來源。

此處使用之商用石墨氈厚度為 6.5 mm,分別經由 350°C、 400°C、450°C、500°C、550°C、600°C、650°C之微波灰化處理 15 分鐘後,在 "0.05 M VOSO<sub>4</sub> + 2.0 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>"的電解液中進 行三極式電化學量測,以期能得知最佳電極處理溫度。各處理 組之標示方式舉例說明如下,GF 表示未經處理之原始石墨氈, HGF-350-15 表示經過 350°C微波灰化 15 分鐘之熱處理石墨 氈,其它處理組標示依此類推。循環伏安法曲線如**圖**7所示。



圖 7、不同微波灰化溫度處理石墨氈電極之循環伏安法曲線。電解 液為 0.05 M VOSO<sub>4</sub> + 2.0 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,掃描速率為 5 mV s<sup>-1</sup>,工作電極 為石墨氈,對電極為白金絲,參考電極為 Ag/AgCl 電極。

由圖 7 與表 2 的數據結果可發現,未處理石墨氈(GF)呈現最低 的氧化峰與還原峰,在電化學活性指標的氧化還原峰電流比值 方面,1.41 僅分別較 HGF-400-15 與 HGF-350-15 的 1.64 及 1.73 更接近理想值 1,且在氧化還原峰分離程度方面,0.52 V 也僅 分別較 HGF-450-15 及 HGF-350-15 的 0.55 V 及 0.56 V 略低, 顯示商用石墨氈未經處理時的反應面積與電化學活性皆十分低 下。然而,當微波灰化溫度提升至 600°C時,其氧化與還原峰 電流分別可達最高的 39.88 mA cm<sup>-2</sup> 與-37.27 mA cm<sup>-2</sup>,氧化還 原峰電流比值與峰分離程度也能分別達到 0.97 與 0.35 V,顯示 其優異的電化學可逆性與反應催化活性,也反映出此為最佳之 微波灰化處理溫度。

表 2、圖 7 之重要電化學活性數據彙整表。 $J_{pa}$ 表示氧化峰電流密度, $J_{pc}$ 表示還原峰電流密度, $\triangle E_{p}$ 表示氧化與還原峰之分離程度。

	J <sub>pa</sub> (mA cm <sup>-2</sup> )	J <sub>pc</sub> (mA cm <sup>-2</sup> )	$ J_{\rm pa}/J_{\rm pc} $	∆E <sub>p</sub> (V)
HGF-650-15	36.46	-37.27	0.98	0.33
HGF-600-15	39.88	-41.02	0.97	0.35
HGF-550-15	30.50	-31.19	0.98	0.39
HGF-500-15	32.71	-27.13	1.21	0.49
HGF-450-15	35.91	-26.20	1.37	0.55
HGF-400-15	34.49	-21.05	1.64	0.52
HGF-350-15	32.26	-18.63	1.73	0.56
GF	23.61	-16.77	1.41	0.52

為進一步了解經由高溫微波灰化對於電極材料性質的影響,此處以掃描式電子顯微鏡(SEM)進行石墨氈電極表面形貌的觀察,如圖8所示。





圖 8、不同微波灰化溫度處理石墨氈電極之掃描式電子顯微鏡(SEM)
照片。(a) GF、(b) HGF-350-15、(c) HGF-400-15、(d) HGF-450-15、
(e) HGF-500-15、(f) HGF-550-15、(g) HGF-600-15、(h) HGF-650-15。

由圖 8 可得知,石墨氈纖維表面原先即存在細微的直條紋路, 即使經過 350°C-600°C的高溫微波灰化,表面形貌依舊沒有明顯 可見的變化,然而當加熱至 650°C時,石墨氈纖維表面開始出現 剝落的情形,顯示此高溫對於材料結構的破壞開始出現,此不 僅可能影響到石墨材料的導電性,亦可能是造成其在電化學測 試中氧化還原峰電流密度低於 600°C微波灰化處理的原因。

在石墨氈電極材料於不同溫度之微波灰化的結晶性變化方 面,此處利用 X 光繞射圖譜(XRD)技術進行分析,如圖9所示。 將石墨氈與 XRD 圖譜資料庫做比對,可發現樣品最明顯的繞射 峰符合碳結構 PDF 26-1077 資料卡 20位於 26.603° 的(101)繞 射面,然而無論是未處理或其他溫度之微波灰化處理的石墨 氈,其(101)繞射峰的繞射角位置與半高寬並無顯著變化,顯示 石墨氈結晶性並無因為高溫微波灰化而明顯改變。



**圖**9、不同微波灰化溫度處理石墨氈電極之X光繞射圖譜(XRD)。

為針對石墨氈電極的碳材鍵結組成進行探究,此處利用拉 曼光譜技術進行材料分析,如圖 10 所示。其中,位於 1350 cm<sup>-1</sup> 位置的拉曼散射峰(D-band)為無序化碳所造成,位於 1595 cm<sup>-1</sup> 附近的拉曼散射峰(G-band)則為石墨化碳所造成,一般會藉由兩 種拉曼散射峰的比值(D-G ratio)判斷碳材的鍵結特性。就未處理 石墨氈而言,其 D-G ratio 為 1.03,再經過 350°C-550°C的微波 灰化處理後,其值皆無顯著變化,然而當加熱溫度提升至 600℃ 與 650℃時,D-G ratio 即明顯提高為 1.2 左右,顯示無序化碳的 比例在此溫度下顯著增加,這代表結構中缺陷濃度的提升,而 根據文獻回顧顯示,缺陷的存在可能可作為催化釩離子反應的 活性點,這也與先前循環伏安法的電化學活性測試結果吻合, 當微波灰化溫度在 600℃時,石墨氈能呈現出最佳的電化學催化 活性與反應可逆性,故後續階段的電極改質試驗將建立在此表 面處理參數上。



**圖 10、**不同微波灰化溫度處理石墨氈電極之拉曼光譜分析。

二、開發高催化活性之觸媒材料

#### 2-1 金屬有機骨架觸媒開發

金屬有機骨架(Metal - organic frameworks, MOF)由金屬 的節點和有機連接分子組成,具有規則的結構與高孔隙度,與 傳統的多孔材料相比,MOF擁有結構多樣性、易於官能化、高 比表面積和良好的設計性等優勢,在本計畫中為提高其導電 度,將藉由在惰性氣體的環境下進行高溫燒結,進而碳化形成 多孔碳與金屬化合物之複合材料,並利用旋轉圓盤電極之半電 池電化學測試結果作為篩選依據,針對表現最佳之觸媒材料進 行材料分析,以探究催化活性來源。

本計畫選用鋯金屬系列的 MOF (Zr-MOF)進行高溫燒結來 製成「鋯基 MOF 衍生材料」,原因是鋯金屬與氧化鋯抗酸腐蝕 且化學性質穩定,且氧化鋯已被證實具有催化釩離子氧化還原 的活性,故希望了解其應用潛力。

Zr-MOF 的合成方式如下所述[31]:將 125 mg ZrCl₄分別加 入 5 ml 二甲基甲醯胺 (DMF)和 1 ml 濃 HCl,並使固體其完全 溶解;此外,將 125 mg 對苯二甲酸另外溶於 10 ml DMF 中,同 樣使固體完全溶解。完成後,將上述兩瓶溶液完全混合均勻, 並將此混合液置於 80℃下加熱 12 小時,冷卻降至室溫後,抽氣 過濾所得固體並分別以 DMF 洗滌數次,再以乙醇進行洗滌。最 後置於真空烘箱中乾燥即可取得此 Zr-MOF。為將 Zr-MOF 高溫 碳化製備成為 MOF 衍生材料並了解最適碳化溫度,須於高溫管 狀爐分別以 500℃、700℃、900℃、1000℃在氫氣中燒結 2 小時, 升溫速度為 10℃ min<sup>-1</sup>,結束後即可取得 MOF 衍生觸媒 (MOF-derived catalyst, MDC)粉末,並分別標示為 MDC-500、 MDC-700、MDC-900、MDC-1000。

在半電池測試方面,工作電極採用旋轉圓盤電極 (RDE),

其上滴覆有觸媒墨水(7.5 mg 觸媒、2.8 ml 異丙醇、2.8 ml 蒸餾 水、0.04 ml 5wt% Nafion 溶液相互混合而成,滴加量為 28 ul), 電解液則使用 1.6 M VOSO<sub>4</sub> + 4.6 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液,並在 0 V 至 1.5 V(VO<sup>2+</sup> / VO<sub>2</sub><sup>+</sup>反應範圍)進行循環伏安法掃描如**圖 11** 所示,掃 描速率為 10 mV s<sup>-1</sup>。



圖 11、Zr-MOF 及其衍生材料之循環伏安圖,掃描速率為 10 mV s<sup>-1</sup>。 工作電極為旋轉圓盤電極,對電極為白金絲,參考電極為 Ag/AgCl 電極。

由圖 11 結果可得知, MDC-900 的氧化與還原峰的峰間距僅 222 mV,較除了 MDC-1000 之外的其他處理組更小, 而在峰電流密度方面, MDC-900 則明顯具有最佳的表現, 由上述兩點可得知, MDC-900 在催化釩離子之氧化還原反應方面具有最優

異的活性,證明了此材料具有優良的電化學催化活性。值得一 提的是,MDC-1000 雖然在峰分離程度上較 MDC-900 略小,但 氧化峰電流密度僅 31.26 mA cm<sup>-2</sup>,明顯低於 MDC-900 的 39.82 mA cm<sup>-2</sup>,顯示其活性點的數量或內部碳材結構可能受到 1000 ℃高溫燒結而有負面的影響。

#### 2-2 金屬有機骨架觸媒材料分析

X 光繞射分析(XRD)可協助了解材料的結晶結構(圖 12), Zr-MOF 在 2⊖為 7.5°與 8.7°皆出現訊號強烈的繞射峰,然而經 過 500°C高溫燒結後,原先強烈的繞射峰皆消失,轉而在 30°左 右出現非晶隆起,顯示有新的結晶結構正逐漸產生;燒結至 700°C時,分別在 30.2°、35.3°、50.2°、60.2°出現了四個訊號較 明顯的繞射峰,皆分別對應到 Tetragonal ZrO<sub>2</sub> (資料庫:PDF 79-1769)的特徵峰值,其中最強的訊號為 30.2°處由(101)結晶面 所形成;當燒結至 900°C與 1000°C後,繞射峰呈現更加尖銳且 強度更高的峰型,顯示了其結晶性會隨著燒結溫度提升而一併 增加,由此結果可知,MDC-900 的主要結構是 Tetragonal ZrO<sub>2</sub>。



圖 12、Zr-MOF 經不同碳化燒結溫度處理後的 XRD 圖譜。

拉曼光譜乃藉由分子振動所造成的拉曼散射光來進行材料 鍵結狀況研究。由圖13可知,Zr-MOF 在振動頻率633(c)、 860(f)、1142(g)、1437(i)、1450(j)、1615(l) cm<sup>-1</sup>的位置皆有出現 拉曼散射峰,大多皆為苯環的彎曲與伸縮振動所造成的訊號, 證明了Zr-MOF內存在對苯二甲酸連接分子的情形。經過900℃ 高溫碳化燒結之後,拉曼散射峰的位置出現了極大變化,主要 可區分為代表 Tetragonal ZrO<sub>2</sub>的彎曲與伸縮振動的258(a)、 466(b)、636(c) cm<sup>-1</sup>拉曼散射峰,以及分別代表無序化碳和石墨 化碳的1339(h) cm<sup>-1</sup> (D-band)與1588(k) cm<sup>-1</sup> (G-band)散射峰,由 此可明顯得知,經燒結後 Zr-MOF 苯環的結構受到破壞,並導 致碳原子之間重新排列鍵結成石墨化結構,而金屬結點內的錯 與氧原子即結晶形成 Tetragonal ZrO<sub>2</sub>。除上述散射峰外,尚存 在無論燒結前後都存在的訊號,即為814(e) cm<sup>-1</sup>表示「O-H 彎 曲振動」的拉曼散射峰,由於此鍵結原先存在於 Zr-MOF 的金 屬結點上,因此推測經燒結過後尚有部份氫氧基團仍鍵結於 Tetragonal ZrO<sub>2</sub>分子上。



**圖 13、Zr-MOF**碳化燒結前後之拉曼光譜圖。

為了解 Zr-MOF 在燒結 900℃前後的形貌差異,我們利用 SEM 來進行表面形貌觀察(圖 14)。在 10 萬倍放大影像觀察下可 得知, Zr-MOF 呈現圓角的多面體顆粒狀,且粒徑大約 100 nm, 表面光滑;經 900℃高溫燒結生成的 MDC-900,明顯可見部份 多面體的形貌已受破壞,且顆粒彼此之間的邊界變得模糊並有 相互結合的現象,此外表面也變得更加粗糙。



**圖 14、SEM** 影像(10 萬倍): (a)Zr-MOF; (b)MDC-900。

TEM 可用來觀察 Zr-MOF 在碳化燒結前後顆粒內部的差異 (圖15)。由 Zr-MOF 影像可得知,其顆粒大小約100 nm,與前述 SEM 的結果相吻合;當碳化燒結900°C時,可明顯發現原 MOF 顆粒內出現了許多微小晶粒且邊界也幾乎消失,這與 SEM 的結 果相互呼應。為了解新產生的晶粒組成,此處以 HR-TEM 進行 更高倍率的分析,在圖15(c)中可發現,燒結產生的微小晶粒直 徑約7 nm,且在45萬倍之放大倍率下可清晰見到其晶格條紋, 由此求得的晶格間距約0.296 nm,幾乎與 PDF 資料庫(PDF 79-1769)中 Tetragonal ZrO2晶粒的(101)晶面相吻合,此亦驗證了 XRD 的結果。此外,在 MDC-900中 Tetragonal ZrO2晶粒的間隙 存在非晶構造填充其間,由拉曼光譜結果推測,這些應為燒結後形成的無序化與石墨化碳結構。



圖 15、TEM 影像: (a)Zr-MOF; (b)MDC-900。HR-TEM 影像:
 (c)MDC-900 中晶粒與其晶格間距。

# 三、整合電極直接表面處理法與觸媒附著法

## 3-1 高官能化電極與金屬有機骨架之整合-半電池測試

因為由先前實驗結果已得知金屬有機骨架衍生材料 MDC-900在正極具有最佳的釩離子催化活性,故將與直接表面 處理法後電化學催化活性最高的 HGF-600高官能化電極進行整 合,確認觸媒附著於 HGF-600上能進一步提升石墨氈的效能。 觸媒附著於石墨氈的方式乃將 HGF-600浸泡於 Zr-MOF 之前驅 物溶液中,以超音波共同震盪10分鐘後,後續程序則如同前述 的 觸 媒 合 成 流 程 , 最 終 取 得 的 改 質 石 墨 氈 標 示 為 MDC-900-HGF600。

在此將進行半電池測試以了解改質石墨氈的電化學效能 (圖16),以掃描速率5 mV s<sup>-1</sup>進行循環伏安掃描後,可發現

MDC-900-HGF600具有最短的氧化還原峰間距0.37 V,HGF-600 與未處理石墨氈(GF)的峰間距則分別為0.47 V 及0.61 V,當峰間 距愈短表示此反應的可逆性較好,即觸媒的電化學催化活性較 高;在氧化與還原峰電流的比值方面,MDC-900-HGF600為 0.97,HGF-600與 GF 則分別為1.05及1.43,此比值若與1愈相近, 顯示其有愈優良的反應可逆性,亦象徵觸媒良好之反應活性, 這些結果都證明了 MDC-900-HGF600具有極佳的 VO<sup>2+</sup> / VO<sub>2</sub><sup>+</sup> 催化活性。



**圖 16、MDC-900-HGF600**之循環伏安圖。掃描速率為5mVs<sup>-1</sup>。工作電極為石墨氈,對電極為白金絲,參考電極為Ag/AgCl電極。

# 3-2 高官能化電極與金屬有機骨架之整合-單電池穩定度測試

完成高官能化石墨氈電極與金屬有機骨架整合後之半電池 測試,接著將進行單電池之充放電穩定度測試。因 MDC-900在 正極具有最佳的釩離子催化活性,故將其附著於 HGF-600上進 一步提升石墨氈的效能。觸媒附著於石墨氈的方式乃將25 cm<sup>2</sup> 的 HGF-600浸泡於 Zr-MOF 之前驅物溶液中,以超音波共同震 盪10分鐘後,後續程序則如同前述的觸媒合成流程,最終取得 的改質石墨氈標示為 MDC-900-HGF600。

單電池測試的方式如下:將改質後25 cm<sup>2</sup> 之 MDC-900-HGF600電極放置於電池模組的正負極兩端,並以商 用的陽離子交換膜 Nafion 212 隔離模組的正負極,單邊電解液 儲存槽裝入 60 ml 的1.6 M V<sup>3+</sup>/V<sup>4+</sup> + 4.6 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 之商用電解 液,用幫浦以 80 ml min<sup>-1</sup> 的流速將電解液通入模組內進行測 試,測試充放電的電壓區間為0.7 V – 1.6 V,電流密度為120 mA cm<sup>-2</sup>,循環圈數為100圈,對照組則以未處理石墨氈作為正負極 電極。單電池測試將以庫倫效率(coulombic efficiency, CE)、伏 特效率(voltage efficiency, VE)、能量效率(energy efficiency, EE) 來衡量效能表現指標,定義如下:

$$CE = \frac{Q_{discharge}}{Q_{charge}} = \frac{\int_0^{t_d} I_d dt}{\int_0^{t_c} I_c dt} = \frac{I_d t_d}{I_c t_c}$$

$$EE = \frac{\int_0^{t_d} V_d I_d dt}{\int_0^{t_c} V_c I_c dt} = \frac{I_d \int_0^{t_d} V_d dt}{I_c \int_0^{t_c} V_c dt} = CE \cdot VE$$

 $VE = \frac{EE}{CE}$ 

 $t_c$ 為充電時間, $t_d$ 為放電時間,I為電流, $V_c$ 為充電電壓, $V_d$ 為放電電壓, $V_d$ 與 $V_c$ 為時間函數。

比較 MDC-900-HGF600 與未處理石墨氈的單電池充放電結 果(圖 17(a)), 可得知 MDC-900-HGF600 較未處理石墨氈具有更 低的起始充電電位與更高的起始放電電位,這表示 MDC-900-HGF600 因為具有較高的電化學活性使得活化阻抗減 少,造成電池過電位降低進而提高了效能表現,值得一提的是, 放電容量也因為使用改質石墨氈電極而有明顯增加,由未處理 石墨氈的 1088 mAh 提高到 1477 mAh, 這說明了電解液利用率 的有效提升,换句話說,使用相同容積與濃度的電解液,配備 有改質石墨氈的電池能放出更多電能。圖 17(b)為單電池充放電 穩定度測試的庫倫效率變化趨勢,庫倫效率主要與自放電程度 有關,常見的因素乃釩離子在離子交換膜之間的穿透,由結果 可知,MDC-900-HGF600 與未處理石墨氈的庫倫效率皆在 100 圈充放電過程維持穩定且達到 97%,顯示兩次單電池測試環境 皆相同且穩定。圖 17(c)則顯示伏特效率在長期充放電之變化趨 勢,主要影響的因素為內阻所造成的極化現象,在電流密度 120 mA cm<sup>-2</sup>的情況下,配置 MDC-900-HGF600 電極的電池展現出 平均高達 84%的伏特效率,相較於未處理石墨氈提高了約 8%, 這與先前電化學測試中改質石墨氈所顯示之優良電化學活性交

互應證,此外值得注意的是,經過 100 圈充放電測試後,伏特 效率仍然沒有明顯衰退,顯示附著於石墨氈的觸媒在此酸性電 解液中十分穩定,使得這些活性點能持續幫助釩離子進行高效 率的充放電反應。圖 17(d)為能量效率的變化,此數值表示的是 放出能量與充入能量之間的比例,即能量使用效率, MDC-900-HGF600 電極在 120 mA cm<sup>-2</sup> 中展現了 83% 的能量效 率,比起未處理石墨氈大幅提升了9%,這主要受惠於改質石墨 氈所展現的優良電化學活性,使其明顯提高能量使用效率,並 在經過100圈充放電測試後,仍然保有與原先相同的效率表現, 顯示其良好的充放電穩定性。至於未處理石墨氈在伏特效率與 能量效率所出現的驟降現象,乃因此試驗進行中曾遭遇學校停 電所致。總結上述, MDC-900-HGF600 不僅能藉由降低內阻來 提高能量使用效率,更能增加電解液的使用效率進而提高充放 電容量,這些特性皆驗證了其所具有的應用價值。



**圖 17、MDC-900-HGF600** 之單電池充放電穩定性測試之(a)充放電 曲線圖;(b)庫倫效率;(c)伏特效率;(d)能量效率。電流密度為120 mA cm<sup>-2</sup>。

# **參、主要發現與結論**

關於石墨氈的直接表面改質,熱處理是一種製程單純且成效 顯著的方式,早在1992年B. Sun與M. Skyllas Kazacos [32]就已 經測試不同的熱處理溫度對於石墨氈效能之影響,並聲稱在400℃ 的空氣中熱處理30小時,能夠最有效地改善石墨氈電極的表現; 此外,2014年W. Xiaoxin 等人亦在 Journal of Power Source [33]發 表了關於應用微波熱處理技術在石墨氈的表面改質上,他們建立 在 B. Sun 與 M. Skyllas Kazacos 於 1992 年的研究成果上,以 400°C 熱處理溫度為基準,進行不同時間長度的微波熱處理,並發現處 理 15 分鐘後具有最佳的電化學催化活性。然而,當前石墨氈採用 的原料包含聚丙烯腈 (polyacrylonitrile, PAN)或是嫘縈 (Rayon) 類,經過高溫碳化 1200°C-1600°C 形成碳氈,再經過更高溫石墨 化 2000°C-2600°C,形成高導電的石墨氈,這些來自不同原料與 編織方式所生產開發出來石墨氈特性本就有所不同,故以單一試 驗結果當作一體適用的結論並不合適。

在觸媒材料開發方面,依據材料分析之結果推測,造成 MDC-900 觸媒具高度釩離子催化活性之可能原因有三。第一,ZrO<sub>2</sub> 於 2016 年已被 Zhou 等人證實具有催化 4、5 價釩離子的活性[22], MDC-900 亦由諸多 Tetragonal ZrO<sub>2</sub> 晶粒所組成,因此極可能為催 化活性來源之一;第二,經過高溫燒結的 Zr-MOF 會形成 Tetragonal ZrO<sub>2</sub> 晶粒與石墨化碳鑲嵌之結構,此能協助導電性較差的金屬氧 化物將電子導出,換句話說,此觸媒內部因為具有高催化活性與 高導電度之材料結構產生的協同作用,使其具備優良的電化學效 能;第三,藉由 MOF 多孔性材料所製成的碳載 Tetragonal ZrO<sub>2</sub> 晶 粒,較傳統方法所合成的 ZrO<sub>2</sub>具有更高的比表面積,這暗示了更 多的反應活性面積。

本計畫在第一階段的電極直接表面處理法之開發上,利用微

波灰化法测試最適合應用於本商用石墨氈的加熱溫度,經由電化 學測試與材料分析結果可知,石墨氈在 600℃微波灰化 15 分鐘 後,能夠達到最佳的電化學催化活性;在第二階段的觸媒材料開 發上,針對近年來備受重視但尚較少應用於全釩液流電池的金屬 有機骨架之衍生材料進行釩離子電化學催化活性測試,由效能與 材料分析結果可知,Zr-MOF於900℃在氯氯中高溫燒結2小時後 形成的 Tetragonal ZrO2 晶粒與石墨化碳鑲嵌之結構,具備最優異 的電化學催化活性;在第三階段整合電極直接表面處理法與觸媒 附著法的部分,藉由將高電化學活性之金屬有機骨架衍生材料 MDC-900 觸媒附著在經 600℃微波灰化的石墨氈電極上,經半電 池測試的電極反應峰分離可達到小於 450 mV 的目標,另進行電 流密度 120 mA cm-2 之單電池充放電穩定度測試,可得知其能量效 率達到 83%,明顯高於計畫目標所設定的 65%,同時在進行充放 電 100 圈後,能量效率完全無衰退,達到原先所設定能量效率保 有第一圈的 80%以上之目標。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,這顯示了本計畫所成 功開發的 MDC-900-HGF600 改質石墨氈電極具備優異的電化學效 能、穩定性與產業應用潛力。

# 表3、本研究重要量化指標

執行時間	項目	量化指標內容				
		1. 文獻回顧與實驗方法設計				
第2季	電極直接表面	2. 完成最適電極直接表面處理法開發測				
(4/1-5/31)	處理法開發	試				
		(電極性質:反應峰分離小於 550 mV)				
	1. 金屬有機	1. 完成金屬有機骨架觸媒開發與材料分				
	骨架之觸	析				
<b>笛</b> 2 禾	媒開發	(觸媒催化活性:反應峰分離小於 350				
<b>おり子</b>	2. 高官能化	mV)				
(6/1-8/31)	電極與金	2. 完成高官能化電極與金屬有機骨架之				
	屬有機骨	整合				
	架之整合	(電極性質:反應峰分離小於 450 mV)				
	1. 電極材料	1. 完成電極材料單電池測試				
第4季	單電池測	(單電池在 120 mA cm <sup>-2</sup> 時,能量效率				
(9/1-10/31)	試、單電池	大於 65%)				
	穩定度測	2. 完成電極材料單電池穩定度測試				

	試	(單電池測試 100 圈後,其能量效率
	2. 年度計畫	仍有第一圈的 80%以上)
	中之工作	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)
備註	1. 效率計算公	式如式4~式7所示。

# 表4、本研究預定進度與查核點說明

年月			110 年				
工作項目	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月
文獻回顧與整理分析							
設備與實驗方法設計							
電極直接表面處理法開發 測試		*					
金屬有機骨架之觸媒開發 測試與材料分析					*		
高官能化電極與金屬有機 骨架之整合與電化學活性 測試					*		
單電池與穩定度測試							*
撰寫結案報告							*

工作進度估計百分比			150/	200/	400/	550/	700/	950/	1000/		
(	累	積	數	)	15%	30%	40%	55%	/0%	83%	100%
預	定	查	核	點	第 第 最 離 第 分 高 分 第 試 單 上1 2 適 小 3 析 官 離 4 單 電 ; ; (2) 季 季 電 於 季 觸 能 小 季 電 池 (2)	(4/1-5/31) 極直接表 550 mV) (6/1-8/31) )媒催化混 位電極與 於 450 m (9/1-10/31 ;池測試 100 )完成年度	:(1)文理:(1)文理:(1)文理:(1)文理:(1)完成:(1)完成:(1)完成:(1)完成:(1)完成:(1)完成:(1)完成:(1)完成:(1)完成:(1)完成:(1)完成:(1)完	」	_ 實試 機小整 材時率國驗電 骨於合( 單能有期	_ 法性 觸 50 極 電 效 第 刊設質 媒 W 性 與 率 一 論計:) 第 W 性 與 率 圈 文 圖 文	, (2)完峰 發;(2)完峰 與 行 定 應 峰 材 完 應 峰 別 完 成 が 約 名 総 約 名 (2) 完 峰 分 料 完 定 。 段 (2) 完 峰 分 料 完 。 段 (2) 完 峰 分 月 二 (2) 完 峰 分 月 二 (2) 完 峰 分 月 二 (2) 完 修 (2) 元 (2) 元 (2) 二 (2) (2) (2) (2) (2) (2) (2) (2) (2) (2)
י דר כיר	1	1	י +ר ני	طر الد 12	们研讨	盲 珊 入 1	<b>麻</b> ~			- ++ 1-	<u>у</u> на Ша
況明·	1.エ1 っ 「	作項	日請不	兄計畫	性質及	常安目行 当 町 人 竺	司疋。預 中佐世,	<b>疋進度</b> , 近面, 5	以粗線衣	又不具起 止 <del>生</del> 泪 ·	<b>迟</b> 日期。 工在性质
4. 工作進度日分比」欄係為配合官考作業所需,系積日分比請視工作性 就以下因表擇一仕計訂定:(1)工作								上作住頁 (3)工			
	作量之比重, (4) 擬達成目標之具體數字。										
	3.每	李之	「預	定查相	亥點」,	請在條形	圖上標	明※符3	虎,並在	「預定	查核點」
	桐	<b>具</b> 具開	曹註明	] 關鍵	性工作要	巨項。					

# 肆、参考文獻

- Rydh, C.J., Environmental assessment of vanadium redox and lead-acid batteries for stationary energy storage. Journal of Power Sources, 1999.
   80(1): p. 21-29.
- Sum, E. and M. Skyllas-Kazacos, A study of the V(II)/V(III) redox couple for redox flow cell applications. Journal of Power Sources, 1985. 15(2): p. 179-190.

- Sum, E., M. Rychcik, and M. Skyllas-kazacos, *Investigation of the V(V)/V(IV)* system for use in the positive half-cell of a redox battery. Journal of Power Sources, 1985. 16(2): p. 85-95.
- Sun, B. and M. Skyllas-Kazacos, Chemical modification of graphite electrode materials for vanadium redox flow battery application—part II. Acid treatments. Electrochimica Acta, 1992. 37(13): p. 2459-2465.
- Jizhong, C., X. Ziqiang, and L. Bei, Research on the characteristics of the vanadium redox-flow battery in power systems applications. Journal of Power Sources, 2013. 241: p. 396-399.
- 6. Fabjan, C., et al., *The vanadium redox-battery: an efficient storage unit for photovoltaic systems*. Electrochimica Acta, 2001. **47**(5): p. 825-831.
- 7. Gattrell, M., et al., *The electrochemical reduction of VO2+ in acidic solution at high overpotentials.* Electrochimica Acta, 2005. **51**(3): p. 395-407.
- Ulaganathan, M., et al., *Recent Advancements in All-Vanadium Redox Flow* Batteries. Advanced Materials Interfaces, 2016. 3(1): p. 1500309.
- Vijayakumar, M., et al., Nuclear magnetic resonance studies on vanadium(IV) electrolyte solutions for vanadium redox flow battery. Journal of Power Sources, 2010. 195(22): p. 7709-7717.
- Chen, H., et al., *Progress in electrical energy storage system: A critical review.* Progress in Natural Science, 2009. **19**(3): p. 291-312.
- Mohamed, M.R., P.K. Leung, and M.H. Sulaiman, Performance characterization of a vanadium redox flow battery at different operating parameters under a standardized test-bed system. Applied Energy, 2015. 137: p. 402-412.
- Park, M., et al., Synergistic Effect of Carbon Nanofiber/Nanotube Composite Catalyst on Carbon Felt Electrode for High-Performance All-Vanadium Redox Flow Battery. Nano Letters, 2013. 13(10): p. 4833-4839.
- 13. Jin, J., et al., *Identifying the Active Site in Nitrogen-Doped Graphene for the VO2+/VO2+ Redox Reaction.* ACS Nano, 2013. **7**(6): p. 4764-4773.
- 14. Chen, J.-Z., et al., All-vanadium redox flow batteries with graphite felt

*electrodes treated by atmospheric pressure plasma jets.* Journal of Power Sources, 2015. **274**: p. 894-898.

- 15. Wang, Y.-H., I.M. Hung, and C.-Y. Wu, *The characteristics and electrochemical performance of graphite felts with thermal and fenton's reagent treatment for vanadium redox flow battery*. Ceramics International, 2018. **44**: p. S30-S33.
- Tsai, H.-M., et al., Preparation and Electrochemical Properties of Graphene-Modified Electrodes for All-Vanadium Redox Flow Batteries. Electroanalysis, 2011. 23(9): p. 2139-2143.
- 17. Tsai, H.-M., et al., *Preparation and electrochemical activities of iridium-decorated graphene as the electrode for all-vanadium redox flow batteries.* Electrochimica Acta, 2012. **77**: p. 232-236.
- Kim, K.J., et al., The effects of surface modification on carbon felt electrodes for use in vanadium redox flow batteries. Materials Chemistry and Physics, 2011. 131(1): p. 547-553.
- 19. Yue, L., et al., *Highly hydroxylated carbon fibres as electrode materials of all-vanadium redox flow battery.* Carbon, 2010. **48**(11): p. 3079-3090.
- Wu, T., et al., Hydrothermal ammoniated treatment of PAN-graphite felt for vanadium redox flow battery. Journal of Solid State Electrochemistry, 2012.
   16(2): p. 579-585.
- Cheng, D., et al., *Electrocatalytic performance of TiO2 with different phase state towards V2+/V3+ reaction for vanadium redox flow battery.* International Journal of Energy Research, 2019. **43**(9): p. 4473-4482.
- Zhou, H., et al., ZrO2-Nanoparticle-Modified Graphite Felt: Bifunctional Effects on Vanadium Flow Batteries. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016. 8(24): p. 15369-15378.
- 23. Lv, Y., et al., Enhanced electrochemical activity of carbon felt for V2+/V3+ redox reaction via combining KOH-etched pretreatment with uniform deposition of Bi nanoparticles. Electrochimica Acta, 2017. **253**: p. 78-84.
- 24. Zhou, X., et al., Nano-catalytic layer engraved carbon felt via copper oxide

etching for vanadium redox flow batteries. Carbon, 2019. 153: p. 674-681.

- 25. Zhang, L., et al., *Preparation of a porous graphite felt electrode for advance vanadium redox flow batteries.* RSC Advances, 2020. **10**(23): p. 13374-13378.
- Yu, L., et al., Achieving efficient and inexpensive vanadium flow battery by combining CexZr1–xO2 electrocatalyst and hydrocarbon membrane.
   Chemical Engineering Journal, 2019. 356: p. 622-631.
- 27. Busacca, C., et al., *High performance electrospun nickel manganite on carbon nanofibers electrode for vanadium redox flow battery.* Electrochimica Acta, 2020. **355**: p. 136755.
- Wei, L., et al., Highly catalytic hollow Ti3C2Tx MXene spheres decorated graphite felt electrode for vanadium redox flow batteries. Energy Storage Materials, 2020. 25: p. 885-892.
- 29. Jiang, H.R., et al., *A high power density and long cycle life vanadium redox flow battery.* Energy Storage Materials, 2020. **24**: p. 529-540.
- 30. Wei, L., et al., *Highly catalytic and stabilized titanium nitride nanowire array-decorated graphite felt electrodes for all vanadium redox flow batteries.* Journal of Power Sources, 2017. **341**: p. 318-326.
- Moghaddam, Z.S., et al., Synthesis of UiO-66-OH zirconium metal-organic framework and its application for selective extraction and trace determination of thorium in water samples by spectrophotometry. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2018.
   194: p. 76-82.
- Sun, B. and M. Skyllas-Kazacos, Modification of graphite electrode materials for vanadium redox flow battery application—I. Thermal treatment. Electrochimica Acta, 1992. 37(7): p. 1253-1260.
- Wu, X., et al., Microwave-treated graphite felt as the positive electrode for all-vanadium redox flow battery. Journal of Power Sources, 2014. 263: p. 104-109.