

知識物件上傳表

計畫名稱：液流電池產業關鍵技術研發計畫

上傳主題：鈦液流電池電解液發展近況與趨勢

提報者與機構：蔡昀珊/行政院原子能委員會核能研究所

提報時間：106 年 12 月 5 日

與計畫相關	<input checked="" type="checkbox"/> 1.是 <input type="checkbox"/> 2.否
國別	<input type="checkbox"/> 1.國內 <input checked="" type="checkbox"/> 2.國外：(中國大陸)
能源業務	<input type="checkbox"/> 1.能源政策(包含政策工具及碳交易、碳稅等) <input type="checkbox"/> 2.石油及瓦斯 <input type="checkbox"/> 3.電力及煤碳(包含電力供應、輸配、煤炭、核能等) <input checked="" type="checkbox"/> 4.新及再生能源 <input type="checkbox"/> 5.節約能源(包含工業、住商、運輸等部門) <input type="checkbox"/> 6.其他
能源領域	<input type="checkbox"/> 1.能源總體政策與法規 <input type="checkbox"/> 2.能源安全 <input type="checkbox"/> 3.能源供需 <input type="checkbox"/> 4.能源環境 <input type="checkbox"/> 5.能源價格 <input type="checkbox"/> 6.能源經濟 <input checked="" type="checkbox"/> 7.能源科技 <input type="checkbox"/> 8.能源產業 <input type="checkbox"/> 9.能源措施 <input type="checkbox"/> 10.能源推廣 <input type="checkbox"/> 11.能源統計 <input type="checkbox"/> 12.國際合作
決策知識類別	<input type="checkbox"/> 1.建言 (策略、政策、措施、法規) <input checked="" type="checkbox"/> 2.評析(先進技術或方法、策略、政策、措施、法規) <input type="checkbox"/> 3.標竿及統計數據：技術或方法、產業、市場等趨勢分析 <input type="checkbox"/> 4.其他：
重點摘述	全鈦液流電池發展超過 30 年，但目前因為新興能源發展趨勢，是具有應用潛力的儲能系統之一。其中電解液巧妙地運用鈦離子具有四種不同價態的特性，分別在正負極電解液中進行氧化還原反應，因此如何讓不同價態的鈦離子穩定存在於電解液之中，電解液配方及製備方法就顯得重要。而電池在循環一段時間後，鈦電解液濃度可能會因副反應產生以及 crossover 效應而改變均衡狀態，降低電池效能，此時電解液之後續處理，可透過化工製程，回復性能或轉變成高附加價值的原物料，提供永續資源再利用及增進鈦電解液壽命及降低使用成本等多重功效。

一、前言

全鈮液流電池是近年來發展新興能源趨勢，其電解液是巧妙地運用鈮離子具有四種不同價態的特性，分別是 V(II)、V(III)、V(IV)、V(V)。在進行充放電過程中，正負極電解液可不斷地循環以及進行氧化還原反應，並且可自由調整電池電容量大小等優勢，因此特別受到國際關注以及快速發展。

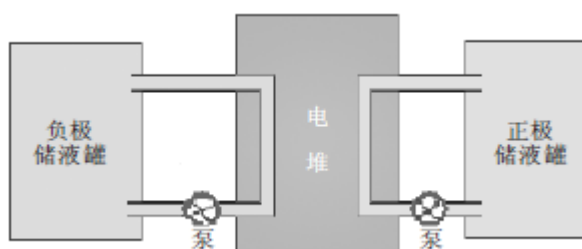
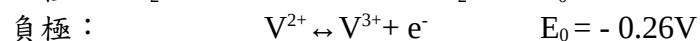
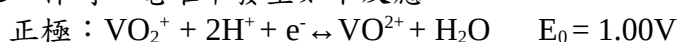


圖 1：鈮電池基本原理圖^[1]

電池工作時，電堆中發生如下反應^[1]：



二、鈮電解液穩定性研究^[1]

鈮電解液在充放電循環過程，面臨到鈮穩定性考驗，主要有兩大問題需解決，一為正極電解液中的五價鈮會析出，二為負極電解液中二價鈮離子很容易被氧化，這兩項問題會直接影響電池循環的效能與壽命，是目前電池優化最需解決的問題。

在正極因鈮溶液過充後，會析出五價鈮黃色結晶並且大量吸附在碳氈上，造成堵塞泵、阻礙電解液循環以及降低充電效率。其中可能造成五價鈮沉澱因素為鈮濃度、內外溫度以及充電狀態。從文獻中可知五價鈮不析出的方法如下：(1)盡量保持充滿電荷的正極鈮溶液在較低溫下不斷循環；(2)2mol/L 正極鈮溶液能在 3~4mol/L H₂SO₄ 中穩定存在；(3)實際使用時，因高溫或不經常性的循環是無法避免，更適合電解液組成成分應為：1.5mol/L 的鈮在 3~4mol/L 的 H₂SO₄ 中更穩定。若需要更高濃度的鈮溶液，則必須透過控制電解液溫度來控制荷電狀態(SOC)在 60%~80%；(4)若正極電解液有五價鈮析出，可透過和負極電解液混合或放電使其再溶解。

在充電狀態下，負極電解液會產生二價鈮離子，若置於負極儲存瓶的電解液只要一與空氣接觸，二價鈮離子會被氧化成三價鈮離子，為了降低氧化速率與提升電池效能，可採用密閉儲存瓶或通入惰性氣體(如：氮氣、氬氣、氦氣)，但其缺點是會提高成本以及增加操作現場危險性；在負極電解液中加入穩定劑減緩二價鈮離子氧化，是目前具潛力發展的方向。

三、鈮電解液製備

鈮電解液常使用的製備方法主要可分為化學法與電化學法兩種，化學法是指用鈮的氧化物或化合物，在一定硫酸溶液中透過加熱或加入一定量

還原劑的方法，生產出鈮電池用的鈮/硫酸混合電解液，其優點是方法簡單、設備簡便，而缺點則是固體融解速度慢以及單次生產量少；電化學方法是指採用電解方法生產出鈮電池用的電解液，其優點是生產量大、可製備出不同價態的鈮離子溶液，因此成為製備鈮電解液的趨勢^[1]。

文獻指出無論採用何種還原劑， V_2O_5 固體粉末都要預先用過量的濃 H_2SO_4 進行完全活化溶解，再冷卻稀釋後加還原劑，該方法缺點是工藝相對複雜，且 H_2SO_4 用量大，對後續除酸、負壓脫水、乾燥極為不利^{[2][3]}。另一篇文獻指出以高純度五氧化二鈮(V_2O_5)為原料，用二氧化硫(SO_2)還原法製備硫酸氧鈮($VOSO_4$)以及鋅-氨法製備 $V_2(SO_4)_3$ 鈮電解液分別作為鈮電池正、負極電解液的活性物質，經充放電實驗證明，具有良好電化學活性，所以此方法展現了具有生產工藝簡單、生產效率高、電解液濃度可任意調配等優點^[4]。

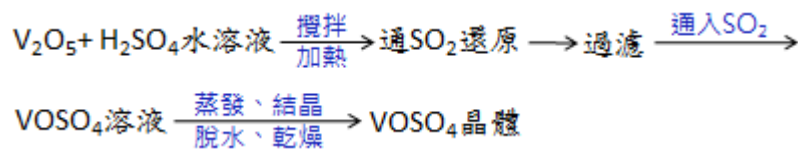


圖 2：正極電解液以 SO_2 還原高純 V_2O_5 製備 $VOSO_4$ ^[4]

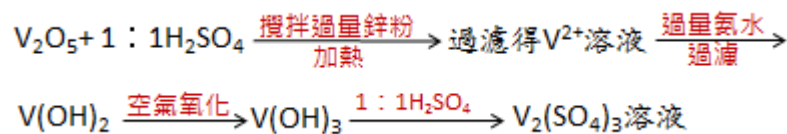


圖 3：負極電解液以鋅-氨法製備 $V_2(SO_4)_3$ ^[4]

四、失效鈮電解液回收與應用

鈮電池經過一段時間充放電循環過程，正負極鈮電解液中離子可能會因為 crossover 效應以及氧化等因素造成電解液鈮離子濃度改變而影響了電池運轉效能，面對失效電解液回收再利用成為重要的議題且具有潛在商機。根據文獻指出可利用失效鈮電解液回收來製備偏鈮酸鉍，其製備流程如圖所示，該方法製備優勢在於操作簡單、操作條件溫和、回收成本低、鈮回收率高達 99% 左右，其可有效解決全鈮電液流電池失效電解液對環境的汙染，最重要的是產生具有高附加價值的偏鈮酸鉍。由於偏鈮酸鉍是一種重要的鈮精細化工產品，主要應用於化學試劑、催化劑、催乾劑、媒染劑等方面；在陶瓷工業廣泛應用於釉料；亦可以用於製備五氧化二鈮，所以透過回收失效鈮電解液可製備出高附加價值且具有商機的工業原料^[5]。

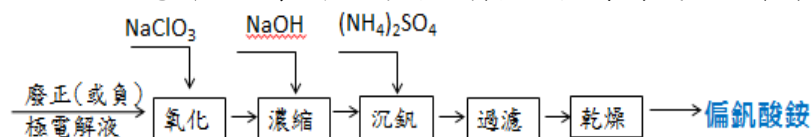


圖 4：失效電解液回收製備偏鈮酸鉍的工藝流程^[5]

五、結論

全鈮液流電池鈮電解液是利用鈮本身具有四種不同價數，可分別於正負極電解液中進行氧化還原反應，為了提高鈮電池效能，正負極鈮電解液穩定性製備方法是值得深入探究與研發，另電池在循環過程中會出現鈮離子結晶與氧化等問題是必須面對且需解決的部分。當鈮電解液循環一段時

間後，其鈇離子濃度改變會造成鈇電池效能變差，此時鈇電解液可能需做更換與後續處理，因此如何將失效鈇電解液回復再使用成為重要議題，若能透過化工製程方式產生具有高附加價值的原物料，將可創造出一條商機，並且能有效延長鈇電解液使用壽命，增進經濟性。

六、參考文獻

[1]常芳，孟凡明，陆瑞生.钒电池用电解液研究现状及展望[J].电源技术,2006, 30(10): 860-862.

[2]段长强,孟庆芳,张泰,等.现代化学试剂手册[M].北京：化学工业出版社,1988.

[3]彭声谦,许国镇,杨华栓,等.从石煤中提取的V 舩制备钒电池用 VOS04 的研究叨.无机盐工业,1997,29(1):3-6.

[4]王远望， 官清.用高纯 V2O5 制备钒电池电解液的工艺研究[J].电源技术,2016, 40(2): 324-338.

[5]杨明平, 王远望. 利用失效钒电解液回收钒制备偏钒酸铵工艺[J]. 化工进展, 2016, 35(09): 2982-2986.

註：1.請計畫執行單位上傳提供較具策略性的知識物件，不限計畫執行有關內容。

2.請計畫執行單位每季更新與上傳一次，另有新增政策建議可隨時上傳。

3.文字精要具體，量化數據盡量輔以圖表說明。