

循環經濟議題與綠色技術探討專題

## 儲能電池 - 全鈳氧化還原液流電池資源循環利用

陳偉聖\*、劉子瑜\*\*

### 摘 要

本文首先對全鈳氧化還原液流電池基本操作原理做介紹，對電池整體運行方法有初步了解後，進一步探討內部組成元件的製備方法及不同種類材料的特性比較，也提及了鈳電池本身的優缺點和其應用方向。

隨著環保意識抬頭，再生能源的重要性與日俱增，全鈳液氧化還原液流電池作為適合與之搭配的儲能系統之一，在未來儲能市場的發展性將無可限量。儘管鈳電池相較其他儲能電池具有使用壽命長一大優勢，但同時電池本身存在著能量密度低、成本較高等問題，且電解液會因雜質而導致電池性能改變，以及高溫（超過 45℃）或過充時正極端會沉澱出固態五氧化二鈳堵塞管線…等因素，使其不得不面臨報廢。本文將探討如何將報廢鈳電池材料資源循環再利用，再針對鈳廢電解液及沉澱的五氧化二鈳提供了幾種回收方法。若未來廢鈳電池資源能妥善的被循環利用，將經處理後的報廢電池材料，回用做為新的電池材料使用，不僅能降低其電池成本，解決其成本較高的問題，也因此形成了一資源循環再利用的封閉迴圈。

【關鍵字】全鈳氧化還原液流電池、資源循環利用、鈳電解液回收處理

\* 國立成功大學資源工程系 副教授

\*\* 國立成功大學資源工程系 專題生

一、前言

近年來人類對能源的需求與日俱增，導致屬耗竭性能源的化石燃料以極快的速度被消耗，且消耗速度遠遠超過生成速度，若仍然依照現況持續使用，未來化石燃料的枯竭是不可避免的，且使用化石能源通常伴隨著大量溫室氣體的排放，導致嚴重的氣候變遷等問題，因此未來人類勢必要往開發再生能源及相對應的儲能技術發展。而風力、太陽能等現今較為成熟的再生能源往往會受限於天候條件的限制，具有隨機性、間歇性與不可控制性等問題，若要使再生能源與電力系統合併，必須搭配合適的儲能系統，以平緩電力的負載變化，解決其供電不穩定的問題。因此隨著對再生能源的日漸重視，儲能系統的需求也自然隨之增加，根據 TrendForce 預估，全球儲能市場產值在 2020 年將達到 350 億美元，其中又以電化學儲能貢獻最大。

電化學儲能是目前較為實用且便利的一種儲能方式，是一種利用電能與化學能兩者相互轉換來完成充放電的一種儲能方式，包含鉛酸電池、鋰電池、鈉硫電池、鎳鎘電池及液流電池等多種種類，表 1 為各種電池性能比較，電化學中的全鈮液流電池 (Vanadium Redox Battery)因能量轉換效率高、壽命長、能深度放電、安全性高、元件設計靈活且可大規模儲能等優點，在做為與再生能源搭配的儲能系統方面具有極大潛力。

表 1 各種電池性能比較

電池種類	功率上限	比電容 (Wh/kg)	循環壽命 (次)	充放電效率(%)	自放電 (%/月)
鉛酸	數十 MW	35~50	500~1,500	0~80	2~5
鎳鎘	數十 MW	75	2,500	0~70	5~20
鋰電池	幾十 MW	150~200	1,000~10,000	0~95	0~1
鈉硫	十幾 MW	120~240	2,500	0~90	-
全鈮液流	幾百 MW	80~130	13,000	0~80	-

資料來源：張文亮等人，2008

然而全鈮氧化還原液流電池其成本相對其他電池較高，若要降低成本，除了減少使用昂貴材料，若能有效地再利用其報廢電池，將報廢電池材料經處理後，再度做為新的電池材料使用，不僅能降低其成本，也形成了一資源循環再利用的封閉迴圈，以下說明各種有效再利用報廢電池的方法。

## 二、全鈮氧化還原液流電池概述

全鈮氧化還原液流電池，又稱鈮液流電池(Vanadium Redox Battery)，是一種利用電解液存放能量的電池，在 1985 年就由澳大利亞新南威爾士大學的 Marria Kacos 提出鈮系氧化還原電池，近年來發展較成熟，且因再生能源的崛起，鈮電池開始日漸被人們重視。

### 2.1 鈮電池操作原理

圖 1 為鈮液流電池的簡化圖，可視為由 2 個半電池組合而成，利用幫浦提供動力使電解液在電池中循環，在正極電解液中含有  $\text{VO}^{2+}$  離子和  $\text{VO}_2^+$  離子存在，在負極中則是  $\text{V}^{2+}$  離子以及  $\text{V}^{3+}$  離子。因鈮元素的價電子結構為  $3d^34s^2$ ，使其化學性質較為活躍，利用不同價數的鈮離子在碳氈表面互相轉換時得失電子來完成充放電過程，虛線處為質子交換膜，質子交換膜可隔離正負兩極的電解液，也可使氫離子通過來達到電中性。

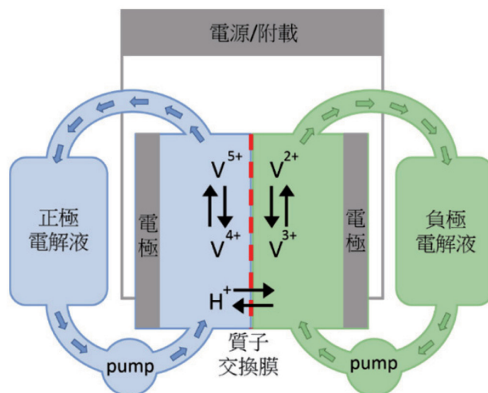
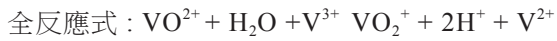
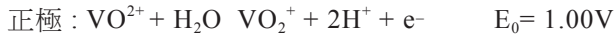


圖 1 鈮液流電池簡化圖

#### 4 儲能電池—全鈳氧化還原液流電池資源循環利用

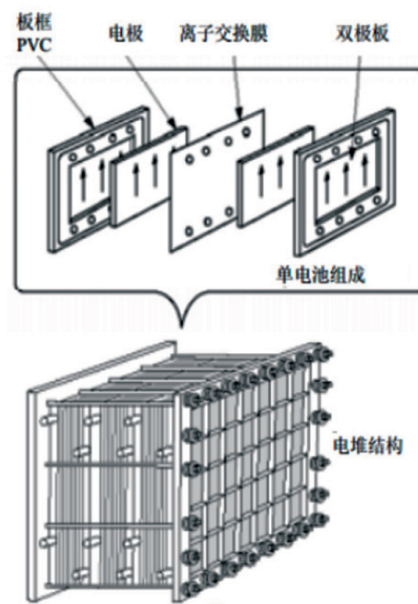
其中正負極的半反應式分別為：



由上述半反應式的電位差相減可得知，鈳電池的正負兩極的電位差約為 1.26V。

### 2.2 鈳電池組成元件

全鈳液流電池的組成可以分成電堆、電源負載、電解液儲存、供應系統，其中電堆系統的材料對整個電池的影響尤為重要，圖 2 為電堆結構圖，由圖可看出電堆結構組成似三明治體，由板框 PVC、雙極板、質子交換膜、電極以及在電極孔隙間流動的電解液組成，可藉由串聯單電池數量提高電堆的電壓。其中影響鈳電池性能的重點材料包括電解液、質子交換膜、電極及雙極板。



資料來源：Tokuda et al., 2008

圖 2 電堆結構圖

### 1. 雙極板(bipolar plate)

雙極板在鈳電池中扮演收集化學能轉換成電能的角色，同時也有分隔正負電解液之功用，目前鈳電池雙極板所使用的材料有石墨雙極板、碳塑複合雙極板和金屬雙極板等，而其需具備的材料特性有：

#### (1)高傳導性

做為收集電子的雙極板，有較好的高傳導性才能提高電子收集效率及減少傳遞時所損失的電壓。

#### (2)低接觸阻抗

當具較低接觸阻抗時，電極與雙極板兩者之間才能更有效率的傳遞電子。

#### (3)耐腐蝕性及耐氧化性

因鈳電池所使用的電解液為具有高腐蝕性的硫酸，且正極電解液中的五價鈳離子有極高的氧化性，因此需選擇具備高耐腐蝕性及氧化性的材料，才能延長鈳電池的使用壽命。

### 2. 質子交換膜

質子交換膜在鈳電池中功能用於做為氫離子通過的管道，使電解液為電中性狀態，防止正負兩極短路，需具有較好的離子傳導性及耐電解液高腐蝕性等特性。

質子交換膜可分為氫離子交換膜和非氫離子交換膜。其中氫離子交換膜材料包含目前最廣泛使用的全氟磺酸質子交換膜、偏氟乙烯接枝膜、全氟乙烯接枝膜等；非氫離子交換膜材料則為工程樹脂，如聚醚醚酮(PEEK)、聚芳醚酮(PAEK)、聚芳醚砜(PAES)、聚苯喹啉(PPQ)、聚苯並咪唑(PEI)、聚醯亞胺(PI)等。

### 3. 電極

電極表面與電解液接觸做為進行化學反應的位置，因此電極面積大小及電極的催化活性對鈳電池能量影響極大，目前應用於鈳電池的電極材料種類有金屬電極以及碳素複合電極」等。

## 6 儲能電池—全鈳氧化還原液流電池資源循環利用

### (1)金屬電極

金屬電極導電性高且機械強度好，包含金、鉑、鈀、鉛、鈦及氧化銻等，但金、鉛、鈦等金屬在 Skylas-Kazacos 研究結果中不適合做為鈳電池電極材料，鉑、鈀及氧化銻又因價格昂貴等因素不利大規模發展使用。

### (2)碳素複合電極

碳素複合電極是由集流體以及活性材料兩者組合而成，集流體用於收集和傳導電流，活性材料用於對化學反應做催化作用。其中活性材料石墨氈因具有較大的比表面積、高導電率等優點且取得容易、來源豐富、價格相較金屬類電極便宜，是目前鈳電池較為普遍使用的電極材料，在與之相配合的集流體方面 Qian 等人使用改性處理過後的柔性石墨板，克服了以往使用硬性石墨板機低強度及易氧化等缺點。

## 4. 電解液

鈳電池的電解液為含有不同價數鈳離子的硫酸溶液，通常存放在儲能罐中，需使用時再利用幫浦提供能量傳至電極反應，電解液的製備方法種類多，主要可歸類為 3 種，分別為直接溶解法、化學合成法以及電解法。

### (1)直接溶解法

早期主要是採用物理溶液法製備鈳電池的電解液，將高純度的  $\text{VOSO}_4$  溶解於  $\text{H}_2\text{SO}_4$  中，得到五價鈳溶液的電解液，但  $\text{VOSO}_4$  的價格昂貴，不適合鈳電池廣泛應用。因此改採用他種含鈳化合物( $\text{V}_2\text{O}_5$  或  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ )，雖然價格較低，但其在硫酸中的溶解度相較  $\text{VOSO}_4$  較差，低濃度的電解液會影響電池能量，因此較不適合做為鈳電池電解液。

### (2)化學合成法

化學合成法是將高價的鈳氧化物或鈳酸鹽加至硫酸溶液中，藉由添加還原劑(通入  $\text{SO}_2$ 、添加草酸等)或提高溫度，使高價氧化物還原成低價且較易溶於硫酸的鈳化合物，藉此得到較高濃度的含鈳溶液。化學合成法較快速，其缺點是在添加還原劑時增加了雜質含量，難以得到高純度的電解液，通常用於實驗室小規模研究。

(3)電解法

電解法是在有隔膜的電池中，將五氧化二釩或偏釩酸鹽溶於硫酸做為負極，正極為相同濃度的硫酸溶液，通入直流電使五氧化二釩或偏釩酸鹽被還原，形成含四價、五價的含釩溶液。此方法適用於大規模生產，且方法簡單、獲得的電解液純度也高，目前釩電池工業應用大多採用電解法。

2.3 釩電池優缺點

釩電池近年來隨著再生能源的發展，日漸在眾多種類型中脫穎而出，其優點如下：

1. 元件設計靈活

釩電池的功率以及儲能容量可以隨著需求輕易的增減，且兩者互相獨立，功率取決於電堆與電解液接觸的面積，只要提高接觸面積或增加電堆數量，即可提高功率；而儲存容量與電解液中釩離子數量相關，只要增加電解液體積或提高電解液濃度，就能無上限的擴增電池的儲存容量。

2. 使用壽命長

因釩電池是利用不同價態之間的釩離子互相轉換來得失電子，過程並無消耗金屬，可進行深度的充放電而不影響生命週期，因此使用壽命很長。釩電池的平均充放電次數高達 15,000 次，壽命可達 15~20 年，表 2 為儲能系統基本特性比較表。

表 2 儲能系統基本特性比較

特性	鋰電池	鈉硫電池	釩電池
能量密度(Wh/kg)	190	150~240	18~28
充放電效率(%)	85~95	75~85	75
生命週期(次)	1,000	5,000	15,000

資料來源：魏華洲，2014

## 8 儲能電池—全鈳氧化還原液流電池資源循環利用

### 3. 效率高

因正、負兩極的化學反應物質分別儲存在 2 個不同的儲槽中，可避免反應物質互相混合，導致發生自放電消耗及電解液變質等會影響反應效率的問題，鈳電池的能量轉換效率達 75%，鋰電池具較高的能量轉換效率，約達 85~95%。

### 4. 安全性高

相較於鋰電池須顧慮高溫、過充、過放、爆炸等危險因素，鈳電池在常溫常壓下反應、反應產生的熱量能夠通過電解液循環即可排出、電解質溶液為不燃燒的水溶液，且因成分為不同價態的鈳離子，儘管正、負極電解液，即使意外混合也無危險的反應發生。此外，鈳電池反應過程中不產生可能導致爆炸的氣體，整體而言，鈳電池的安全性極高。

然而全鈳氧化還原液流電池存在幾個影響其發展的缺點，主要缺點如下：

#### 1. 能量密度低

相較於其他電池有較高的能量密度(據表 2，鋰電池約達 190 Wh/kg；鈉硫電池約 150~240 Wh/kg)，鈳電池能量密度僅 18~28 Wh/kg，雖然可藉由添加沉澱抑制劑及控制電解液溫度來提高能量密度，但相較於其他種電池，鈳電池的比能仍然較低。

#### 2. 成本高

目前主要影響全鈳液流電池商業化的主要原因之一，為其成本相對其他電池較昂貴，因其電解液及質子交換膜等材料成本較高，且因能量密度低，所需電解液量較大。鈳電池成本約 750~830 美元 / 千瓦時(鋰電池約為 500 美元 / 千瓦時；鉛酸電池約 200~400 美元 / 千瓦時)，未來若能透過提高電解液濃度或替換為成本較低的質子交換膜等方式，可降低其材料成本。

## 2.4 鈳電池應用

儘管鈳電池存有能量密度低的一大缺點，但就大型儲能的應用方面上，全鈳液流電池其使用壽命長、安全性高、元件設計靈活、儲能容量無限大等優點，使其仍可應



用在許多方面。

### 1. 與再生能源搭配之儲能系統

風力及太陽能皆為近年來發展較為成熟之再生能源，然而此 2 種再生能源皆具有間歇性、隨機性等特點，導致其發電波動性大，電力供給難以與需求同步，需合適儲能系統與之搭配用以調節電網，使電能穩定性的提升。相較於容量有限、壽命較短、穩定性較差之鉛酸電池，以及一般調節電網所使用的抽水蓄能(地理條件受限大)，具有可無限擴充容量、壽命長、元件設計靈活等優點的鈂電池，無疑為搭配再生能源的儲能技術首選之一。

### 2. UPS 電源

UPS 電源又稱不斷電系統(Uninterruptible Power System)，指的是在電網異常狀況下，仍持續提供電，近年來 UPS 電源的需求增加，全鈂液流電池具可深度放電、能充分利用低谷電量、安全性高、壽命長等特性，使之相對其他電池在做為 UPS 電源以及需要 UPS 電源輔助的通訊基站等方面上占一大優勢。

## 三、全鈂氧化還原液流電池資源循環利用

### 3.1 失效鈂電池循環利用

鈂電池雖使用壽命長，但仍存在種種因素可能導致鈂電池不得不面臨報廢問題。舉例來說：負極電解液中在充電時會產生二價鈂離子，若二價鈂離子與空氣接觸後，易被氧化成三價鈂離子，造成電解液鈂離子濃度改變，影響電池效能；正極電解液中的五價鈂在溫度過高（超過 45℃ 時）或過充時，容易析出有毒的五氧化二鈂黃色結晶，且會大量吸附於電池碳氈上，因而堵住管線影響電解液的循環；以及電解液中含有微量雜質，包含 Cr、Ca、Mg、Na、P、Si、Cl 等多種離子，影響電解液的穩定性、電池的充放電效率和壽命，其中像是氯離子的存在更可能會導致雙極板、電堆、管線腐蝕…等問題發生。

10 儲能電池－全鈳氧化還原液流電池資源循環利用

國立聯合大學在「液流電池電解液再處理與結構組件技術開發」期末報告中針對廢鈳液及電解液進行濃度及價數的測定，鈳廢電池中含有  $\text{VO}^{2+}$  以及  $\text{VO}_2^+$ ，濃度測定結果如表 3：

表 3 鈳廢液離子濃度

離子種類	濃度(M)
$\text{VO}^{2+}$	1.376
$\text{VO}_2^+$	0.186
total	1.561

資料來源：國立聯合大學，2017

根據表 3 所中所測定的離子濃度結果，可加以推算出廢鈳液的價數約為 4.1 價：

$$\text{廢鈳液的價數} = \frac{1.376 \times 4 + 0.186 \times 5}{1.561} = 4.1$$

現今已研發出多種技術再利用報廢後的鈳電池材料，說明如下：

1. 鈳電解液循環再利用

(1)利用失效電解液製備五氧化二鈳

將電解液在氮氣保護的環境下，透過充電將溶液中的鈳價態充至五價，再調節溶液至最佳 pH 值及溫度，加入沉鈉劑(氯化銨、碳酸銨、硫酸銨等)，攪拌後靜置，過濾得沉澱物後煅燒得固體物質，此固體物質為五氧化二鈳。該方法簡單且原料取得容易，鈳回收率可達 85% 以上，適合應用於工業大規模生產。

(2)失效電解液回收再利用

在失效電解液中加入還原劑，為了避免添加雜質，選用硫酸鈳進行還原反應，透過還原反應使失效電解液中沉澱出來的固體完全溶解，再測定溶液中三價、四價鈳離子濃度及硫酸根濃度，加入硫酸和水調整為目標濃度。此方法簡單、成本低且回收率達 100%，透過回收再利用失效的鈳電池電解液來再生電解液。

### (3) 失效鈳電池電解液製備硫酸氧鈳

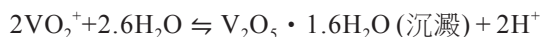
本方法首先使用電位滴定或化學滴定對失效電解液進行濃度及價態分析，再根據電解液價態和濃度計算電解時間，若電解液含有二價鈳，將電解液注入到陽極進行電解；若含有五價鈳，則注入陰極。待電解完畢後取樣，利用紫外分光光度計進行吸收峰掃描，確定只含有四價吸收峰後，將電解液結晶即可得到硫酸氧鈳晶體。產物硫酸氧鈳為藍色粉末，應用範圍包含煤染劑、催化還原劑及陶瓷、玻璃的著色劑，還可用作藥物及電池電解液。近年來因應相關行業的發展，價格及需求量皆逐漸增加。本方法將失效鈳電池廢液回收成硫酸氧鈳，在處理廢液的同時，更可生產出有價值的產品，增加經濟效益。

### (4) 含鈳溶液離子交換提鈳方法

含鈳溶液的離子交換法可分為使用陰離子交換樹脂或是陽離子交換樹脂，一般來說，陰離子交換是藉由吸附含鈳溶液中的鈳離子，再通過洗脫液將鈳離子洗脫下來以達到純化的目的，但因樹脂在吸附鈳離子的同時，也會吸附溶液中所含有的其他陰離子，導致洗脫後的產物純度較低；而陽離子交換是使含鈳溶液中的金屬陽離子(雜質)與交換樹脂(優選為強酸性陽離子交換樹脂)進行離子交換，藉由吸附雜質來提高溶液純度。離子交換為一可逆反應，可利用強酸或強鹼來洗去所吸附的離子，使其具有可再生、重複使用等特性。

## 2. 沉澱五氧化二鈳再利用

二價、三價、四價鈳離子在電解液中的熱穩定性隨溫度升高而趨近穩定，然而五價鈳離子在 45℃ 時會發生熱沉澱效應，析出黃色五氧化二鈳沉澱堵住管線。其反應式如下：



五氧化二鈳為一種有毒的黃色粉末，微溶於水，易溶於強鹼溶液，是鈳重要的化合物之一。可藉由將因高溫或過充後沉澱的五氧化二鈳溶解於 NaOH 溶液中，經過離子交換樹脂、調整 pH 值後將沉澱雜質過濾等手法將其雜質去除後，純化過後的五氧化二鈳便可廣泛使用，在提煉鈳鐵時的合金添加劑、有機化工的觸媒、無機化學品等

方面皆有極大用途。若純化後的五氧化二鈳純度高達 99.9%，就可再次做為電解液製備的原料，形成一鈳電池資源循環利用的封閉迴圈，達到良好的資源有效利用。

### 四、結語

綜合上述及優缺點比較，全鈳氧化還原液流電池作為可與風力及太陽能搭配的儲能系統看似具有極大潛力，但其仍然存在許多亟待克服之阻礙，無疑的，其首需被解決的便是能量密度低的問題，未來也許能透過各種技術來提高鈳電解液濃度的方式，以增加鈳電池的能量密度，也能解決鈳電池因其低能量密度導致需要龐大體積的一大缺點。

其次為鈳電池昂貴成本的限制，鈳電解液成本因金屬鈳為稀有金屬，價格昂貴，其電解液(1.8 mol / L)的成本就佔了約 17 萬，未來若可藉由再生回收各種含鈳金屬的溶液(鈳電池廢電解液便是其一)、觸媒以及生產鈳鐵所產生的鋁渣，將鈳資源妥善循環利用，便可降低鈳金屬價格。亦或是透過選擇性能適用且同時成本較低的電池元件材料等方法，來加以降低其材料成本，待這些鈳電池本身弱勢條件被克服後，相信鈳電池未來的應用層面將能有極大幅度提高。

### 參考文獻

中國科學院金屬研究所，利用失效的鈳電池用電解液製取五氧化二鈳的方法[P]，中國，CN102983379B，2013-03-20。

國立聯合大學(2017)，液流電池電解液再處理與結構組件技術開發，行政院原子能委員會委託研究計畫研究報告。

張文亮、丘明、來小康(2008)。儲能技術在電力系統中的應用。電網技術第 32 卷第 7 期 p.1-9。

湖南匯鋒高新能源有限公司，利用失效鈳電池電解液製備硫酸氧鈳的方法[P]，中國，CN105406098A，2016-03-16。

楊銘乾(2017)，自製多孔膜應用於液流電池隔離膜之研究。行政院原子能委員會委託研究計畫研究期末報告。

魏華洲(2014)，電網儲能技術應用潛力，行政院原子能委員會核能研究所。

攀鋼集團攀枝花鋼鐵研究院有限公司，一種釩電池失效電解液回收再利用的方法[P]，中國，CN106410250A，2017-02-15。

攀鋼集團攀枝花鋼鐵有限公司，一種偏釩酸鉍的製備方法[P]，中國，CN103420416A，2013-12-04。

馬振基、謝曉峰、江仁吉、蕭閔謙、楊士賢、張立學(2012)，化學第七十卷第三期，p237-246。

Qian, P., Zhang, H., Chen, J., Wen, Y., Luo, Q., Liu, Z., You, D., Yi, B.(2008), A novel electrode-bipolar plate assembly for vanadium redox flow battery applications, Journal of Power Sources, 175(1): p613-620.

Skyllas-Kazacos M, Chakrabarti M, Hajimolana SA, Mjalli FS, Saleem M (2011), Progress in Flow Battery Research and Development, Journal of The Electrochemical Society, 158 (8) R55-R79.

Tokuda, N., Kanno, T., Hara, T., Shigematsu, T., Tsutsui, Y., Ikeuchi, A., Itou, T., Kumamoto, T.(2000), Development of a redox flow battery system, SEI Technical Review 50(50):p88-94.