

中華民國第 61 屆中小學科學展覽會
作品說明書

高級中等學校組 化學科

佳作

050203

「鋅」「錳」相傳—可逆電化學沉積溶解的水系
鋅錳無隔膜液流電池

學校名稱：國立新竹女子高級中學

作者： 高二 沈昕璇 高二 徐翊瑄	指導老師： 洪秀萍 羅峻賢
-------------------------	---------------------

關鍵詞：鋅錳液流電池、無隔膜、電化學

摘要

使用醋酸鋅及醋酸錳的金屬離子電解液建立自製的鋅錳液流電池循環系統，透過負極 Zn/Zn^{2+} 及正極 $\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_2$ 的氧化還原反應，成功實現無隔膜的可充式鋅錳液流電池。在電解液濃度實驗中，觀察到較濃的 Mn^{2+} 濃度會增加 MnO_2 的沉積，有較好的充放電效率。在不同 pH 值的實驗中，發現 pH= 6~6.5 的醋酸根電解液，有最佳的鋅錳液流電池充放電庫倫效率及能量效率，分別達 80% 及 40% 以上。使用加入更多硫酸根離子 pH< 5 的酸性電解液，雖有稍高的放電電流，但會提早耗盡 MnO_2 使充放電效率降低。電極擺放方向的實驗結果，顯示平行水流有較佳的充放電效率，此外重複充放電實驗也證明醋酸鋅錳電池可保持極佳的庫倫效率，有很好的再現和穩定性，實驗結果將有助於未來鋅錳液流電池的進一步研究。

壹、 研究動機

現今綠能產業逐漸興盛，如何運用太陽能或風能等永續能源，就需要有效的儲能系統來搭配，能夠與再生能源相輔相成的儲能系統——液流電池，就立刻吸引我們的注意。中學化學課中，我們學過電化學電池，如鋅銅電池，利用鋅銅離子在電極的氧化還原而放電、充電。但金屬銅成本較高，以及重金屬離子會造成環境的汙染都是要注意的問題。而常見的汽機車鉛酸電池，同樣有含鉛金屬和硫酸溶液汙染的問題，這些電解液廢棄物與金屬離子，濃度高且具毒性，對環境會導致嚴重汙染。

高二化學課本第一章各種能量形式轉換，講到氧化還原反應式的平衡，液流電池本身的儲能方式是在對電池進行充放電的過程中，透過電動幫浦推動的液態電解質充分接觸正負兩極，促進電解液中的離子發生價態轉換而達到充放電的目的。因此，液流電池能把電能轉換為化學能儲存在電解液中，待有電力需求時，再把化學能轉為電能輸出。

液流電池是一種可以儲存千瓦小時或百萬瓦小時等級的儲能系統，若和傳統發電廠或再生能源系統並聯儲能，可以達到削峰填谷的效果，進而提升能源使用效率。此外，若要提升電動車的使用率，也需要有搭配適當的儲能系統與高效率和可靠的電池。所以液流電池是一個很有潛力的系統，電池大小與組合決定電力，儲存槽的大小決定電能儲存量，所以它的可分開性是非常吸引人的儲電方式。而且採用是水溶液的電解液，液流電池也具有安全性佳、

在運作過程若有故障也不易爆炸起火、不會產生廢氣等特性。讓我們興起想要研究探討水系鋅錳液流電池的原理和作用。此計畫將建構一個鋅錳液流電池系統，量測充放電的電壓、電流和電解液酸鹼度與電極擺放方式對液流電池的充放電效應。

貳、 研究目的

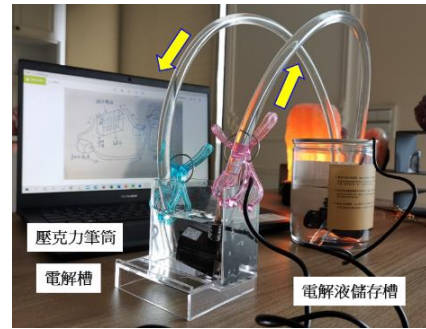
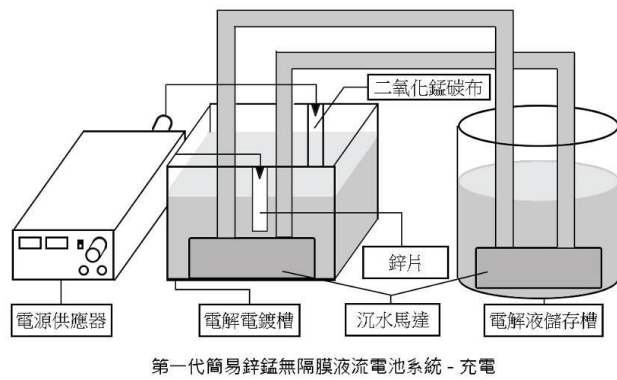
本計畫的研究目的是建構一個無隔膜的鋅錳液流電池系統，驗證鋅錳液流電池可以不需要隔膜的原理，並透過控制充放電的電壓、電流、電解液酸鹼度與電極擺放方式等，理解實驗變數對液流電池的充放電的效率影響。本研究目的如下：

- 一. 探討水系無隔膜鋅錳液流電池的原理。
- 二. 分析鋅錳液流電池電解液的選擇。
- 三. 探討 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 與 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 濃度對鋅錳液流電池的效應。
- 四. 研究不同電解液 pH 值對鋅錳液流電池的充放電效率影響。
- 五. 探討電極擺放方式對電流、電壓與充放電效率的影響。
- 六. 探討鋅錳液流電池重複充放電效應

參、 研究設備與器材

一、第一代自製無隔膜鋅錳液流電池循環系統

(一) 方法: 利用生活上常見可獲得的物品，例如壓克力筆筒當作電解槽、壓克力糖果罐當作電解液槽、常見的水族箱 4.5W 直流電沉水小馬達等，自製簡易鋅錳液流電池及雙馬達循環系統。將鋅片及二氧化錳碳布以鱷魚夾固定在壓克力容器兩側，作為電解電鍍槽，另取一圓桶型容器作為電解液儲存槽，分別在兩容器中置入電動幫浦，將電解液儲存槽裝入固定體積與特定濃度及 pH 值之醋酸鋅與醋酸錳電解液，藉由矽膠管連接沉水馬達與壓克力板電解電鍍槽以及電解液儲存槽，系統可藉由可變電壓的直流電變壓器調整流速，來完成電解液在電解電鍍槽與儲存槽之間的流動，完成一個簡易鋅錳無隔膜液流電池裝置。詳細如下圖一所示。

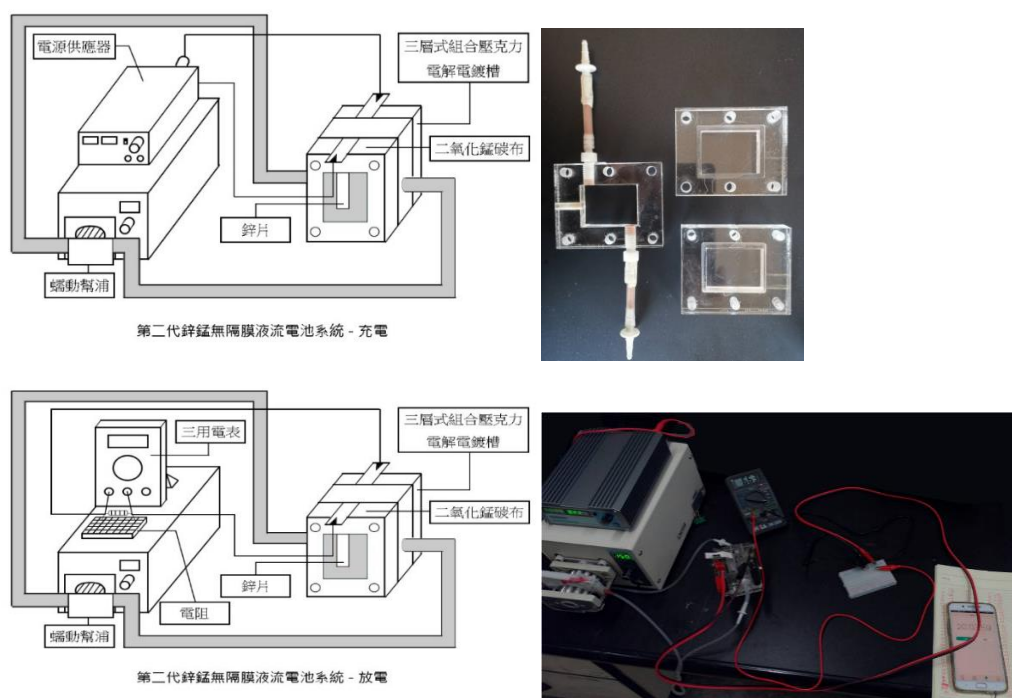


圖一：第一代無隔膜鋅錳液流電池

- (二) 優點：利用生活上常見的物品，建立液流電池及循環系統，組合成鋅錳液流電池及雙馬達循環系統，適合作為初步實驗研究與教學實驗。
- (三) 缺點：因為壓克力電解槽尺寸為 4cm×4cm×8cm，加上電解液，分別置入沉水馬達後，電解液需蓋過沉水馬達，因此每次的實驗，至少需要電解液 400ml，消耗較多的化學藥品，此外受限於現成的壓克力筆筒當作電解槽，正極到負極距離達 4 公分，歐姆電壓降造成需要較高的電壓達到 1mA 定電流充電，因此影響電池充放電能量效益，之後參考了文獻（謝齊峰，2017）的電化學電池結構後，訂製了壓克力電解槽，建立第二代鋅錳液流電池。

二、第二代無隔膜鋅錳液流電池裝置

- (一) 理由：為了改善及提昇第一代鋅錳無隔膜液流電池及循環系統，因沉水馬達的寬度，必須用較寬壓克力容器，影響電鍍時間、庫倫效率和能量效率，改用蠕動幫浦，並且專門設計製作組合式壓克力裝置且寬度縮小之電鍍槽，以降低 IR 電壓降、提升能量效率。
- (二) 方法：設計製造新型第二代鋅錳無隔膜液流電池電鍍裝置，正負電極之間距離僅相距 1.8 公分，採行三層式組合透明壓克力電解電鍍槽裝置，具備可拆式方便觀察和清洗，二個出口可以連接細水管，最重要的是設計此壓克力材質厚度，皆須具備高度抗酸鹼，然後採用蠕動幫浦，可以以最少時間，順利完成整個鋅錳無隔膜液流電池及循環系統。



圖二：第二代鋅錳無隔膜液流電池裝置

(三) 優點：電解槽尺寸約為 6cm×6cm×6cm，每次電解液實驗僅需 50ml，大幅減少化學藥品的消耗，此外正極到負極距離僅 1.8cm，可以有較好的能量效率。

三、實驗藥品與器材

本實驗所需藥品與材料，及相關設備列於表一。

表一：研究設備與器材

實驗試劑與材料	實驗儀器	器材與相關零件	自製實驗設備
1. 醋酸鋅 $Zn(CH_3COO)_2$	1. 電源供應器	1. 矽膠管	1. 電解液儲存槽
2. 醋酸錳 $Mn(CH_3COO)_2$	2. 三用電表	2. DC 沉水馬達	2. 簡易壓克力電解電鍍槽及循環系統
3. 1M 硫酸 H_2SO_4	3. 電子磅秤	3. 蠕動幫浦	3. 訂製三層式組合透明壓克力電解電鍍槽
4. 純水	4. 酸鹼度計	4. 250mL 血清瓶	
5. 碳布電極		5. 200mL 容量瓶	
6. 鋅片		6. 滴管	
7. 絕緣膠帶		7. 電線	
8. 銅膠帶		8. 鱷魚夾	
		9. 1000Ω 電阻	

肆、研究過程與方法

一、研究架構與流程

本研究小組根據研究動機，透過文獻的查詢，並分別探討鋅錳液流電池的原理，電解液的選擇，與充放電的效率計算方法，針對鋅錳液流電池的濃度、電解液 pH 值及電極擺放方式對充放電效率的影響，設計出實驗的流程，本研究架構如圖三分述如下：



圖三：研究架構

二、鋅錳液流電池的原理與電解液的選擇

(一) 無隔膜鋅錳液流電池的原理

水系鋅錳液流電池之電解質液體的主體是 H_2O 水 + $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 醋酸鋅 + $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 醋酸錳，正極活性物質為二氧化錳，使用鋅片當作負極。在充放電過程中，電解液在電動幫浦推動下，通過管道在電解液儲存槽和電解電鍍反應槽之間不斷流動。充電反應是 Mn^{2+} 亞錳離子在正極氧化沉積為 MnO_2 ， Zn^{2+} 離子在負極電鍍沉積為 Zn 。放電反應則是 MnO_2 會還原成 Mn^{2+} 亞錳離子溶回電解液， Zn 會氧化成 Zn^{2+} 離子溶回電解液，所以二者同時由正負極脫出回到電解液中，其充放電反應化學式如表二：

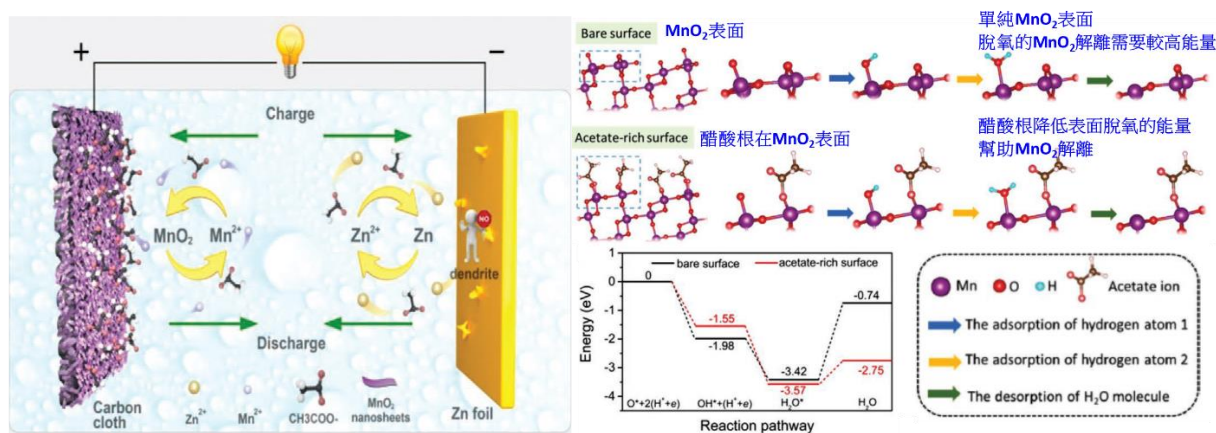
表二：鋅錳液流電池充放電反應化學式

充電反應：	
負極（陽極 anode）	$\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}_{(\text{s})}$
正極（陰極 cathode）	$\text{Mn}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_{2(\text{s})} + 2\text{e}^- + 4\text{H}^+$
放電反應：	
負極（陽極 anode）	$\text{Zn}_{(\text{s})} \rightarrow \text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{e}^-$
正極（陰極 cathode）	$\text{MnO}_{2(\text{s})} + 2\text{e}^- + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{aq})}$
全反應：	$\text{Mn}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{aq})} + \text{Zn}^{2+} \leftrightarrow \text{MnO}_{2(\text{s})} + 4\text{H}^+ + \text{Zn}_{(\text{s})}$

（資料來源：研究者繪製）

(二) 鋅錳液流電池電解液的選擇

以下參考文獻中 (Xiaohui Zeng, 2020) 曾比較不同的電解液如硫酸根 SO_4^{2-} 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3^{2-}$ 及醋酸根離子對鋅錳電池的充放電效率的影響，實驗結果觀察到 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 及 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 的醋酸根電解液，有較佳的放電穩定性。透過原子表面反應能量的計算，也觀察到醋酸根離子在 MnO_2 的吸附，可以提高 MnO_2 解離的能力，加速 MnO_2 還原時的離子化，如圖四，因此我們的實驗將採用醋酸根電解液。



圖四：鋅錳液流電池充放電示意圖及 MnO_2 還原 Mn^{2+} 亞錳離子的表面反應路徑及能量計算

(資料來源：Xiaohui Zeng, 2020)

(三) 鋅錳液流電池的實驗設計

液流電池的設計，因為無離子交換膜而使液流電池的設計變得簡單，卻能夠有效避免全液相雙液流電池的溶液交叉污染、水轉移和使用昂貴膜材料等問題。單一儲槽與單一電動幫浦的設計，使得建構成本降低。而且隨著電解液的流動狀態不斷增大，溶液中的物質傳遞速度會因對流而增大，顯著降低濃差極化，並降低了鋅負極形成結晶的可能，消除鋅電極的變形和鈍化。

在弱酸環境下，pH 值越小的溶液中， $\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$ 的平衡電位會越高，但 Zn^{2+}/Zn 的平衡電位不受 pH 值變化的影響，因此充放電的電壓會隨著 pH 值下降而上升。為了提升電池的工作電壓，電解質的酸鹼值應越低越好。但是過低的酸鹼值會造成 Zn^{2+}/Zn 的平衡電位與電解水產生氫氣的平衡電位差異過大，造成負極產氫機會增加而使得庫倫效率變低，所以除了電解液的濃度之外，電解質的酸鹼值也是研究重點之一。

三、實驗設計與步驟

(一) 自製無隔膜鋅錳液流電池量測

調製電解液使用含水的醋酸鋅 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、醋酸錳 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 電解質，因本身

含水，其分子量為 219.49 及 245.09，濃度分別為 98%、96%，不同濃度下的電解質重量換算如表三。其中第一代的鋅錳液流電池，電解液每次需 400ml，電解質消耗達 90~102 克，消耗太多的化學藥品。而第二代鋅錳電池電解液僅需 50ml，有較少的電解質消耗。

表三：使用第一代自製鋅錳液流電池，電解液濃度與電解質重量換算

含結晶水電解質	分子量	藥品純度	濃度(M)	體積(ml)	重量(公克)
$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	219.49	98%	0.01	400	0.9
			0.1	400	8.96
			1	400	89.59
			1	50	11.2
$\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	245.09	96%	0.01	400	1.02
			0.1	400	10.21
			1	400	102.12
			1	50	12.77

實驗步驟說明：

1. 充電時，電解液儲存槽已裝滿含 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 電解液，兩片電極固定於壓克力板電解電鍍槽槽內，電解液通過時， Mn^{2+} 在正極氧化沉積為 MnO_2 ， Zn^{2+} 在負極電鍍沉積為 Zn ，脫除部分 Mn^{2+} 與 Zn^{2+} 的電解質會持續循環於電解電鍍槽與電解液儲存槽之間，使得電解液儲存槽之 Mn^{2+} 與 Zn^{2+} 濃度持續下降，直到充電步驟停止為止。
2. 固定電流充電20分鐘，量測充電時所需要的電壓，每隔30秒紀錄並計算通過的電量，利用電流乘以時間得到充電電量，平均充電電壓乘以充電電量可得充電之能量消耗。
3. 放電時，電動幫浦系統持續推送電解液在電解電鍍槽與電解液儲存槽之間，但將兩電極以電路接通電阻與三用電表量測電阻兩端電位差。此時 MnO_2 會不斷還原形成 Mn^{2+} 溶於流動的電解液中， Zn 也會同時氧化形成 Zn^{2+} 溶於流動的電解液中，進行放電。
4. 放電持續20分鐘，從三用電表量測放電電壓，每隔30秒紀錄，並計算放電電流。利用梯形積分法計算放電能量。以放電總電量與充電之總電量比較算出充放電之庫倫效率，再以放電能量與充電能耗比較算出充放電之能量效率。

(二) 電解液濃度實驗

實驗目的：探討 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 與 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 濃度對充放電效益的影響。

實驗步驟如表四、表五所示。共同的實驗控制變因為鋅片、碳布電極、定電流充電 1mA、放電電阻 1000ohm、電解液體積 50ml。

表四： $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 濃度實驗步驟

控制變因	操縱變因	實驗步驟
Zn(CH ₃ COO) ₂ 濃度 0.1M	Mn(CH ₃ COO) ₂ 濃度 (0.01M、 0.05M、0.1M)	<ol style="list-style-type: none"> (1) 取 0.511g 的 Mn(CH₃COO)₂ 和 4.479g 的 Zn(CH₃COO)₂ 加蒸餾水到 200ml 備用。 (2) 在鋅錳液流電池電鍍槽中放入鋅片及二氧化錳 MnO₂ 碳布電極組合，外接導管至馬達 (3) 50ml 電解液倒入電解槽，開啟馬達循環運作 (4) 電源供應器正極接碳布，負極接鋅片，電流 1mA (5) 開始充電，每隔 30 秒紀錄一次電壓至 20 分鐘 (6) 關閉電源供應器，鋅片及碳布接電阻 (7) 三用電表並聯電阻測電壓。 (8) 開始放電，每隔 30 秒紀錄一次電壓至 20 分鐘 (9) 分別改以 2.553g、5.106g 的 Mn(CH₃COO)₂ 和 4.479g 的 Zn(CH₃COO)₂ 加蒸餾水到 200ml 備用，重複步驟(2)~(7)。 (10) 整理上述數據，計算出庫倫效率及能量效率

表五：Zn(CH₃COO)₂ 濃度實驗步驟

控制變因	操縱變因	實驗步驟
Mn(CH ₃ COO) ₂ 濃度 0.1M	Zn(CH ₃ COO) ₂ 濃度 (0.01M、 0.05M、 0.1M)	<ol style="list-style-type: none"> (1) 取 0.448g 的 Zn(CH₃COO)₂ 和 5.106g 的 Mn(CH₃COO)₂ 加蒸餾水到 200ml 備用。 (2) (2)~(8) 步驟如同上表。 (9) 分別改以 2.240g、4.479g 的 Zn(CH₃COO)₂ 和 5.106g 的 Mn(CH₃COO)₂ 加蒸餾水到 200ml，重複步驟(2)~(9)。 (10) 整理上述數據，計算出庫倫效率及能量效率。

(三) 電解液 pH 值濃度實驗

實驗目的：以電解質的酸鹼值，依照 pH=6.5、6、5、4、3 設計實驗，分析電池充放電效率。

實驗步驟如表六。

表六：電解液 pH 值濃度實驗步驟

控制變因	操縱變因	實驗步驟
Mn(CH ₃ COO) ₂ 濃度 0.1M	電解液 pH 值 pH= 3/ 4/ 5/	(1) 取 4.479g 的 Zn(CH ₃ COO) ₂ 和 5.106g 的 Mn(CH ₃ COO) ₂ 加蒸餾水溶解 pH 值 6.5，加蒸餾

Zn(CH ₃ COO) ₂ 濃度 0.1M	6/6.5 1M 硫酸滴定	水至 200ml 備用。 (2) (2)~(8) 步驟如同上表。 (9) 分別以 1M 硫酸調製 pH 值 6、5、4、3 之電解液，加蒸餾水到 200ml，重複步驟(2)~(7)。 (10) 整理上述數據，計算出庫倫效率及能量效率。
---	------------------	--

(四) 電極擺放方式對液流電池影響

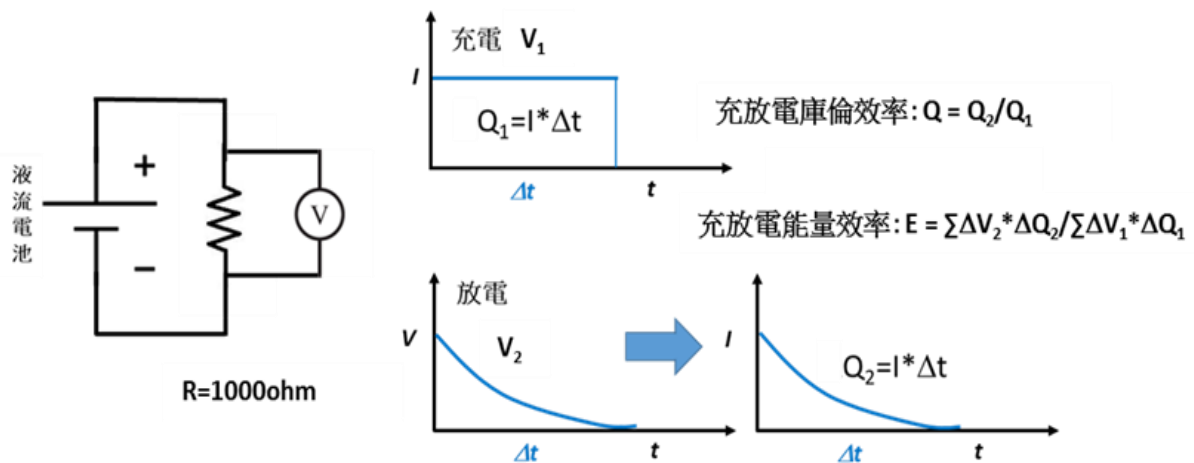
實驗目的：將電極以平行水流及垂直水流擺放方向，分析電池充放電效率。

實驗步驟如表七。

表七：電極擺放方式對液流電池影響實驗步驟

控制變因	操縱變因	實驗步驟
Mn(CH ₃ COO) ₂ 濃度 0.1M、 Zn(CH ₃ COO) ₂ 濃度 0.1M	電極擺放方向 (平行水流、 垂直水流)	(1) 在鋅錳液流電池電鍍槽中平行水流放入鋅片及二氧化錳 MnO ₂ 碳布電極組合，外接導管至馬達。 (2) (2)~(8) 步驟如同上表。 (9) 改在鋅錳液流電池電鍍槽中垂直水流放入鋅片及二氧化錳 MnO ₂ 碳布電極組合，重複步驟(2)~(7)。 (10) 整理上述數據，計算出庫倫效率及能量效率。

(五) 電池充放電效能計算



圖五：電池充放電效能計算示意圖。

庫倫效率及能量效率公式計算方法，如圖五所示。

1. 庫倫效率 $Q = \frac{Q_2}{Q_1} = \frac{\Sigma \Delta Q_2}{I \times t}$

利用積分的梯形面積公式，取每兩點電流數據平均乘上時間，加總得放電之總電量 Q_2 ，充電之總電量為 $Q_1 = I \times t$ ，取放電對充電的比值，可得庫倫效率。

2. 能量效率 $E = \frac{\sum \Delta V_{2i} \times \Delta Q_{2i}}{\sum \Delta V_{1i} \times \Delta Q_{1i}}$

每兩點的平均電量，乘上每兩點的平均電壓，加總得放電能量與充電能耗，取放電對充電的比值可得能量效率。與庫倫效率不同的是，能量效率多了電壓的影響因子，因此實驗充電時若電池需要更多的電壓才能充到 1mA 的電流，會得到較差的能量效率。

3. 累積放電電荷

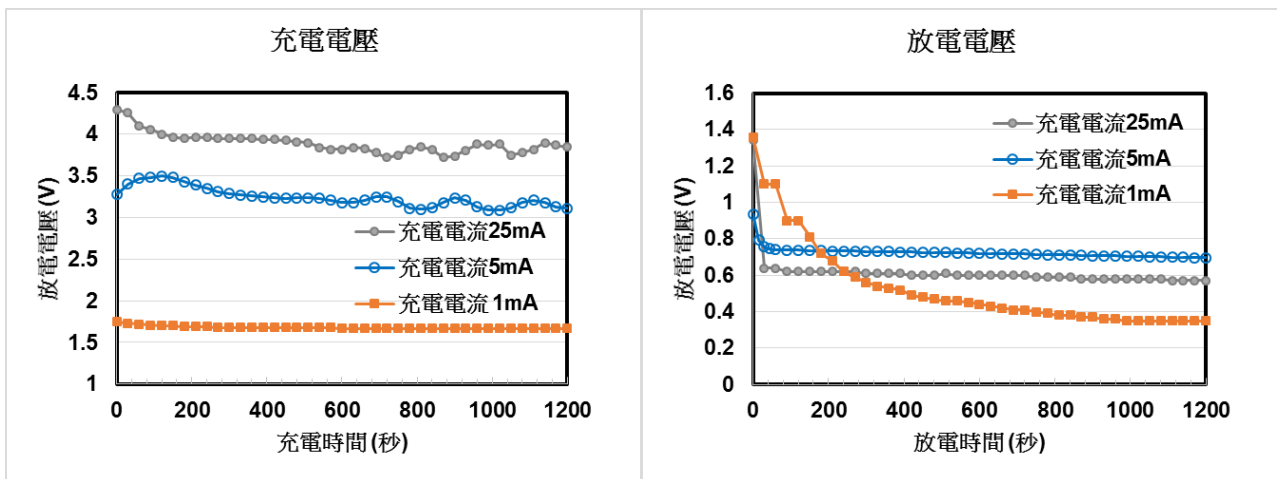
取每區間點的庫倫數的總和對時間的關係，即為累積放電電荷。做電壓對累積放電電荷的圖，可看出電壓快速下降區段，並了解電荷放電情形。

伍、 研究結果

一、第一代自製雙馬達鋅錳液流電池充放電結果

(一) 充電電壓的效應：

在電池充電時，測試了 1mA、5mA 和 25mA 定電流；由充電電壓對充電時間的圖六結果發現，在定電流 1mA 充電條件下，充電電壓低於 2V 的正常結果。在定電流 25mA 充電條件下，充電電壓高達 3.9-4.5V，負極的鋅片開始變黑，出現黑色 Mn 的沉積並開始沉澱在電解槽底部，同時也觀察到鋅片上有氣泡的析出，如圖七。過高的充電電流，可能造成電鍍鋅無法完全負荷負極上的電流，除了在 Zn 片上會產氫以外還可能有 Mn 的析出，氣泡增加了額外的電阻，使整體的充電電壓明顯升高；較小的充電電流 1mA，僅需要低於 2V 的充電電壓，而且放電的數據，也是充電電流 1mA 優於 5mA 及 25mA，以上推測可從第二節的充放電數據分析獲得證實。透過充電電壓的實驗，可知充電的電壓需設定在小於 3V，減少 Mn 的析出及減少電解水的作用。



圖六：不同充電電壓的充放電電壓時間圖。



圖七：較高充電電壓造成的 Mn 還原析出與沉澱

(二) 電解液濃度效應

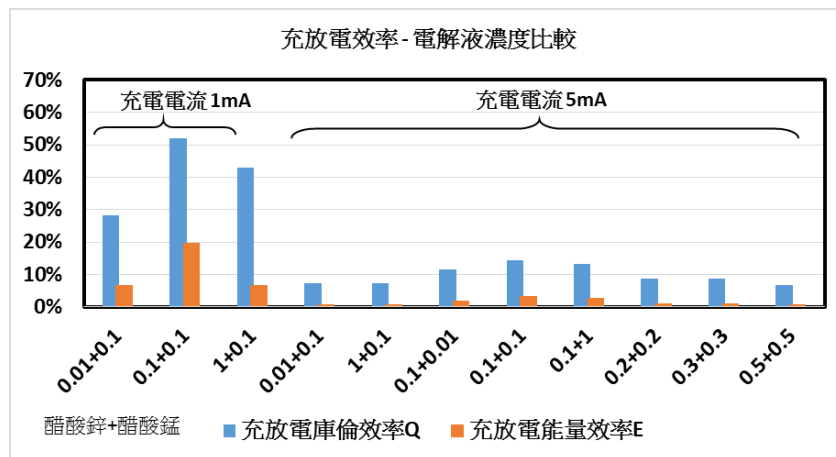
透過第一代的自製鋅錳液流電池，改變不同的醋酸鋅、醋酸錳電解液濃度，使用5mA 及 1mA 充電電流，量測充放電的庫倫及能量效率，結果如表八所示。

表八：不同 $Zn(CH_3COO)_2$ 及 $Mn(CH_3COO)_2$ 濃度充放電效率及充電電壓比較表

醋酸鋅 (M)	0.01	0.1	1	0.01	1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.3	0.5
醋酸錳 (M)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.01	0.1	1	0.2	0.3	0.5
充放電庫倫效率Q	28.1%	52.0%	42.8%	7.4%	7.3%	11.4%	14.4%	13.2%	8.6%	8.6%	6.6%
充放電能量效率E	6.7%	19.6%	6.7%	0.8%	0.7%	1.8%	3.3%	2.6%	1.1%	1.1%	0.8%
平均充電電壓	1.92	1.68	2.73	3.77	3.77	3.69	3.24	3.58	3.47	3.52	2.8
充電電流	1mA	1mA	1mA	5mA	5mA	5mA	5mA	5mA	5mA	5mA	5mA

當充電電流 5mA 時，平均的充電電壓較高，整體充放電庫倫及能量效率，較 1mA 為低，

因為部分的充放電的電荷及能量，消耗在無用的 Mn 沉澱及水電解。因此 1mA 充電電流可以得到較佳的電池充放電效率。從電解液的濃度的比較圖，圖八，可觀察到若電解液的濃度改變，可以改變充電的電壓，及電池充放電的庫倫效率，進一步的實驗將透過第二代的鋅錳電池做分析。



圖八：不同 Zn(CH₃COO)₂及 Mn(CH₃COO)₂濃度充放電庫倫及能量效率比較

二、第二代鋅錳無隔膜液流電池裝置

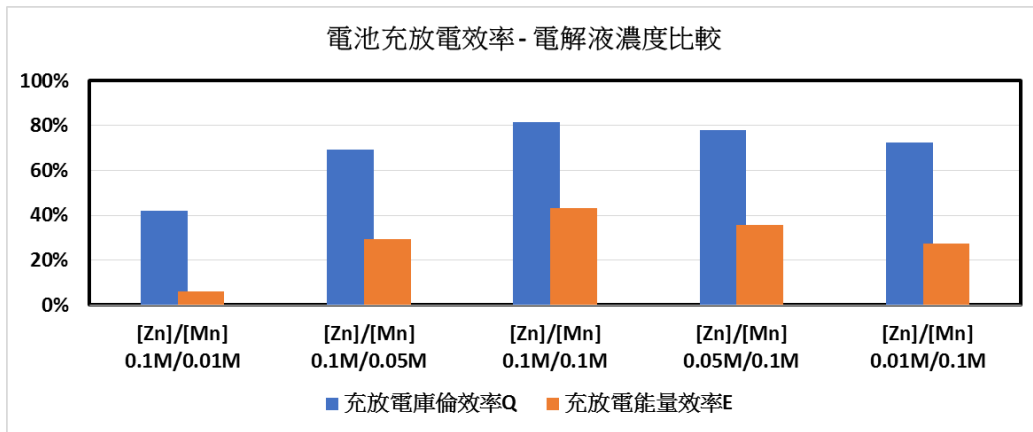
(一) 電解液濃度效應實驗

金屬離子的電解液濃度實驗數據，列於表九。

表九：不同 Zn(CH₃COO)₂ 及 Mn(CH₃COO)₂ 濃度充放電效率及充電電壓比較表

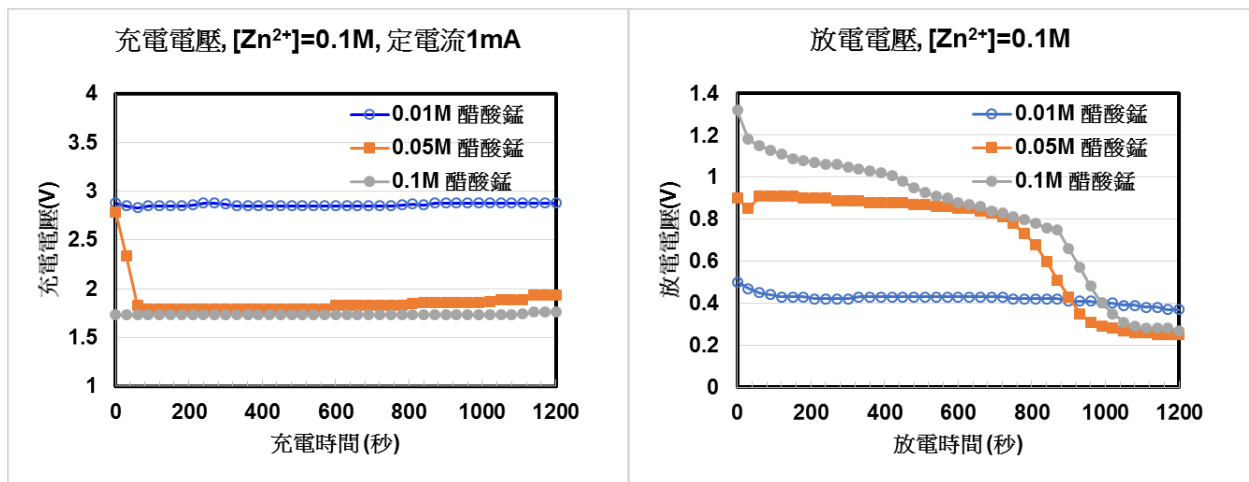
醋酸鋅 (M)	0.1	0.1	0.1	0.05	0.01
醋酸錳 (M)	0.01	0.05	0.1	0.1	0.1
充放電庫倫效率Q	42.1%	69.2%	81.6%	78.0%	72.4%
充放電能量效率E	6.2%	29.3%	43.2%	35.7%	27.3%
平均充電電壓	2.862	1.867	1.732	1.841	2.097

從充放電的庫倫效率可觀察到 Mn(CH₃COO)₂ 的濃度與充放電效率強相關，如圖九。從 0.01M、0.05M 到 0.1M 可以有效提升充放電的庫倫效率到 81%，能量效率亦有效提升至 43%。當 Mn(CH₃COO)₂ 的濃度較低 0.01M，即使有 Zn²⁺ 1M 的濃度，因為無法提供足夠的 Mn²⁺ 形成 MnO₂，完成電池的充放電反應，不僅平均充電電壓高，庫倫及能量效率皆低。



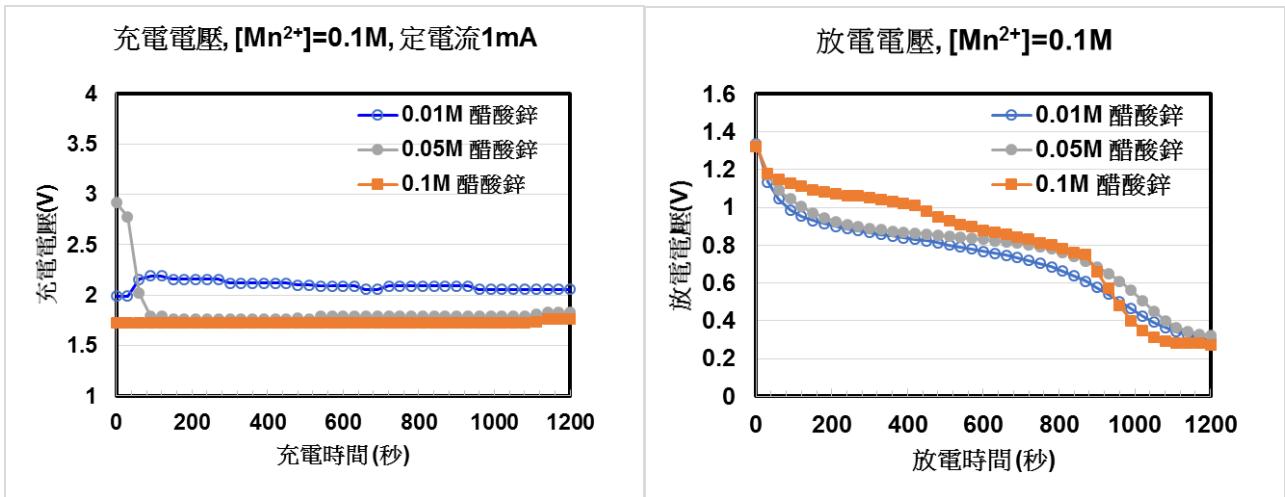
圖九：不同 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 及 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 濃度充放電庫倫及能量效率比較圖

鋅錳液流電池的充電電壓對時間圖，及放電電壓對時間圖，分別針對不同 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 濃度如圖十，及不同 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 濃度電解液如圖十一。當固定 Zn^{2+} 濃度於 0.1M，增加 Mn^{2+} 濃度可明顯影響提升放電的時間。當 Mn^{2+} 濃度過低~0.01M 時，不僅需要較高的充電電壓，放電的電壓也低，顯示 Mn^{2+} 濃度過低也減少了 MnO_2 在正極的形成。



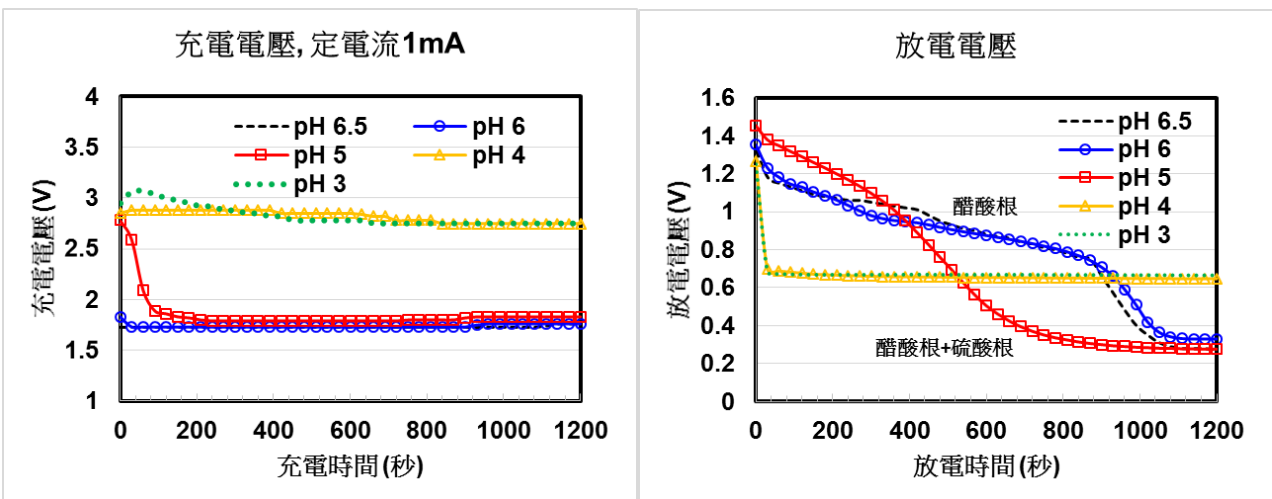
圖十：不同 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 濃度電解液充電電壓及放電電壓時間圖

當固定 Mn^{2+} 濃度於 0.1M，改變 Zn^{2+} 的濃度，如圖十一，充放電的電壓改變較小，放電的時間大約都在 900 秒時開始衰減，因為負極為鋅片，不存在鋅用盡的問題，因此充放電效率受鋅離子濃度影響較小。



圖十一：不同 $Zn(CH_3COO)_2$ 濃度電解液充電電壓及放電電壓時間圖

(二) 改變電解液 pH 值實驗



圖十二：不同 pH 值電解液充電電壓及放電電壓時間圖

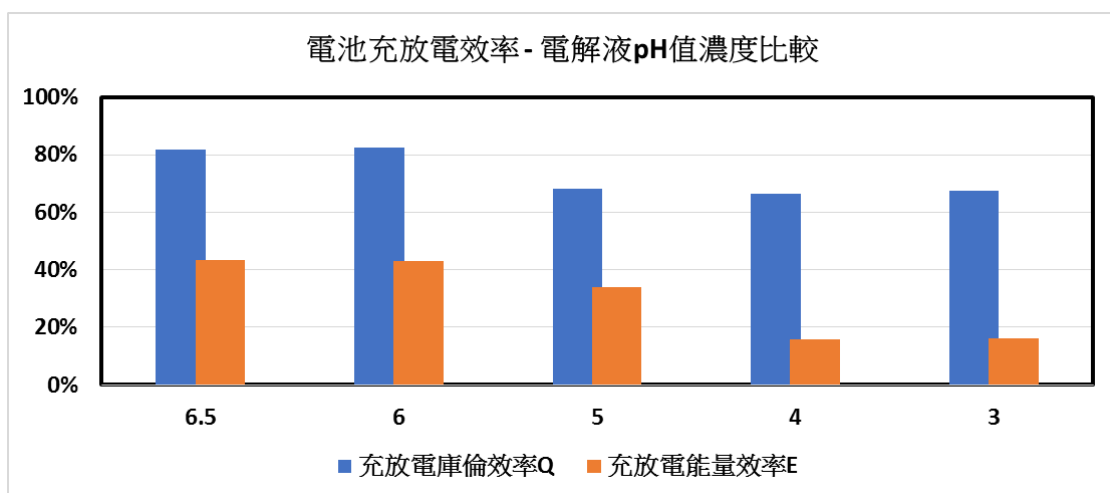
1. 由充電電壓對充電時間的圖十二結果發現，在定電流 1mA 充電條件下，pH=5~6.5 的充電電壓約在~1.8V，加入更多的 H_2SO_4 使電解液呈現酸性環境，在 pH= 3~4 時的醋酸根電解液，充電電壓較高。
2. 從放電的電壓對放電時間的圖十二（電池串聯 1000ohm 電阻），放電的電壓初始值約在~1.55V 隨放電時間緩慢下降，pH= 6、6.5 有較寬闊和平坦的放電平台，直到 900 秒後，才開始進入電壓或電流快速下降區域，此段電位快速下降的區段，可能是 MnO_2 或 Zn 快速減少所致。而 pH= 5 的電解液，在 0~400 秒有較高的電位和放電電流，但是在 400 秒後提前進入電位快速下降的區段，並呈現不同的放電對時間速率，顯示不同的放電機制。

在 pH= 3~4 更酸性的電解液中，可以發現更早的放電行為轉折點，放電電壓降至 0.6V，以及低的放電電流 0.6mA，因為實驗的負極是使用鋅片，因此不存在 Zn 消耗完畢的問題，推測電池放電時間的特性，由正極 MnO₂ 的還原反應決定。

- 由表十及圖十三，不同 pH 值電解液的充放電效率比較，顯示 pH=6 與 6.5 有最佳的充放電庫倫效率，數值皆超過 80%，隨著 pH 值越小，電解液酸性增加，充放電庫倫效率減少，pH=5、4、3 充放電庫倫效率分別為 68.2%、66.5%及 67.3%。
- 充放電能量效率，pH 值 6~6.5 可以維持在 42~43%，pH=5、4、3 充放電能量效率分別為 34%、15.8%及 16.1%。pH= 3~4 同時具備醋酸根、硫酸根離子，以及較酸的電解液，有較低的充放電效率。

表十：不同 pH 值電解液充放電效率及充電電壓比較表（使用 H₂SO₄ 硫酸滴定）

pH	6.5 垂直	6.5	6	5	4	3
醋酸鋅 (M)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
醋酸錳 (M)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
充放電庫倫效率Q	77.7%	81.6%	82.3%	68.2%	66.5%	67.3%
充放電能量效率E	35.6%	43.2%	42.9%	34.1%	15.8%	16.1%
平均充電電壓	1.807	1.73	1.74	1.86	2.82	2.82

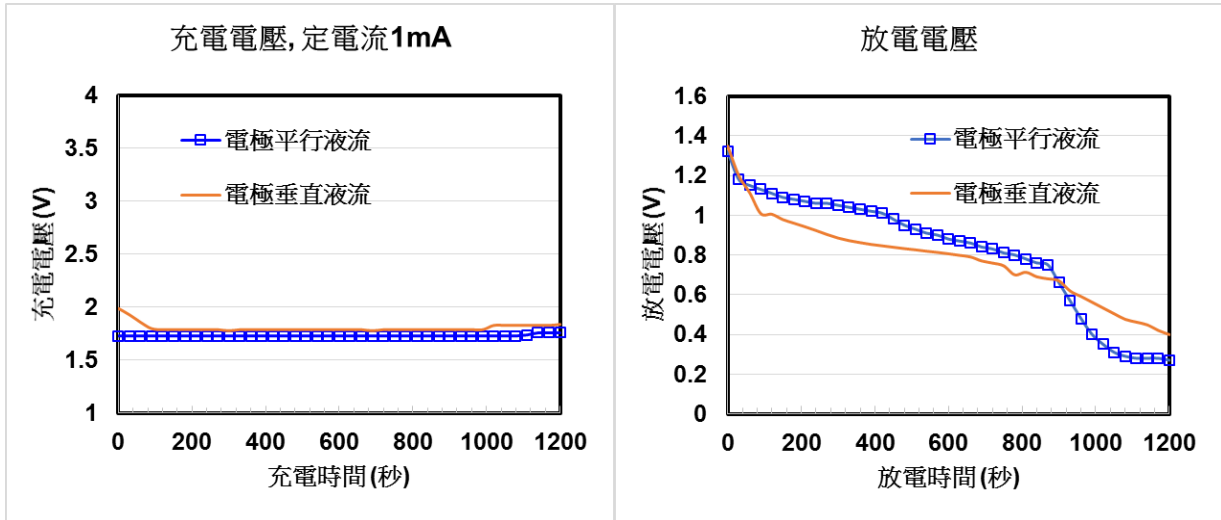


圖十三：不同 pH 值電解液充放電庫倫及能量效率比較圖，

(三) 電極擺放方式對液流電池影響

對於電極擺放方式，我們比較了電解液流動方向平行與垂直於電極，對鋅錳液流電池的影響，其充電電壓及放電電壓對時間的比較，如圖十四。整體而言差異並不很明顯，但電極垂直於液流的設計，需要較高的電壓才能維持在 1mA 定電流充電，而放電電流比

較圖，顯示電極垂直於液流的設計，提供較小的電流，液體流平行於電極有較好的充放電效率，不同電極擺設方式對充放電效率及充電電壓比較，見表十一。



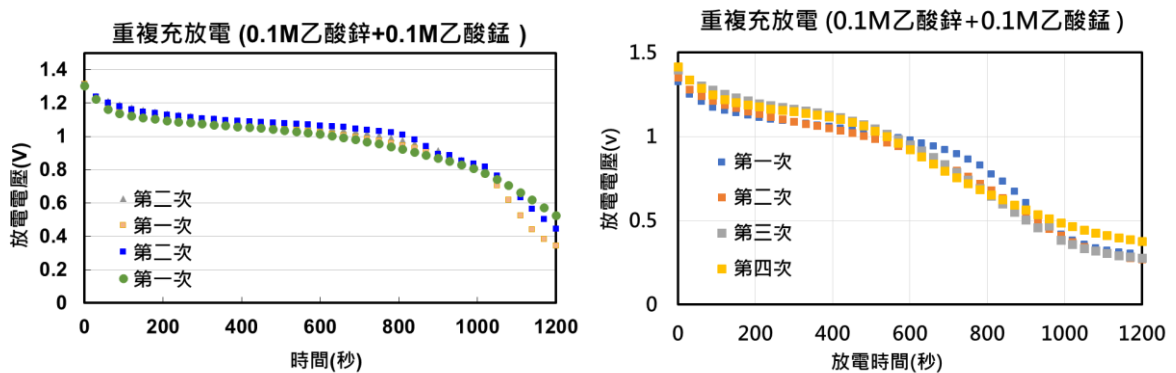
圖十四：不同電極擺設方式對充電電壓及放電電壓時間圖

表十一：不同電極擺設方式對充放電效率及充電電壓比較表

pH	6.5 垂直	6.5
醋酸鋅 (M)	0.1	0.1
醋酸錳 (M)	0.1	0.1
充放電庫倫效率Q	77.7%	81.6%
充放電能量效率E	35.6%	43.2%
平均充電電壓	1.807	1.73

(四) 重複充放電實驗

以電解液濃度 0.1M，充電電流 1mA 20min，進行了重複充放電的實驗，放電電壓對時間的圖，如圖十五。相似的放電電壓顯示鋅錳液流電池保持了極佳的庫倫效率，第一次到第四次的庫倫效益，為 85.7%, 83%, 85.6%及 87%，有很好的再現和穩定性。

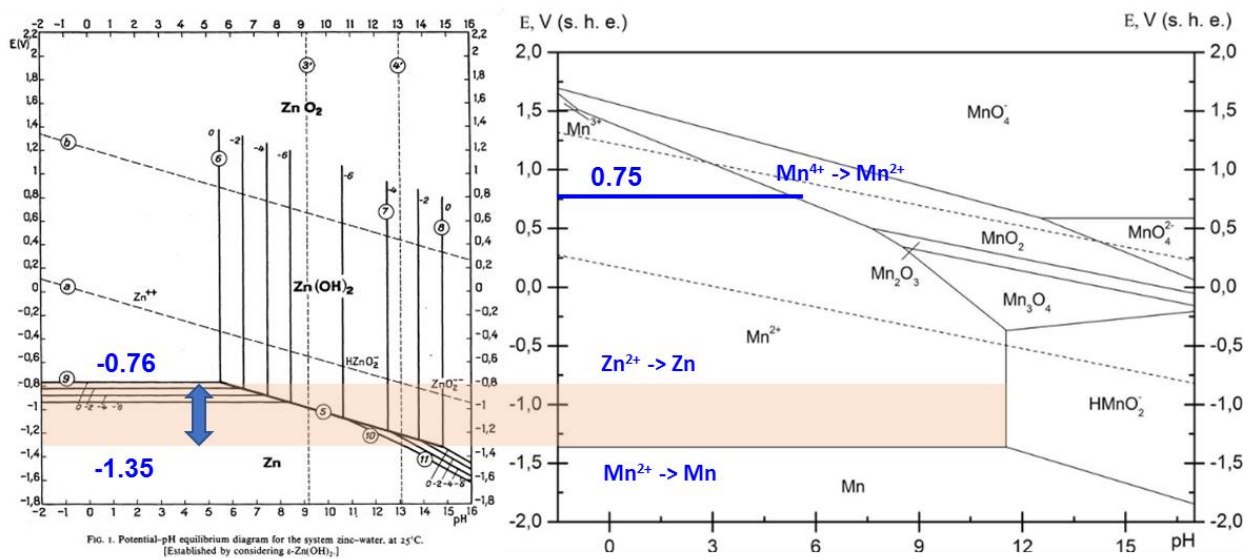


圖十五：重複充放電的放電電壓對時間圖

陸、 討論

一、無隔膜鋅錳液流電池的原因推測

通常液流電池需要隔板或隔膜，例如全鈦液流電池，需要離子交換膜，阻擋兩電解液的內反應。此隔板或隔膜會因為酸性腐蝕、離子金屬沉積與結垢而失效，是當中最不穩定和成本最高的一部分。從圖十六，熱力學鋅與錳的標準電極電位(相對於標準氫電極電位) (Marcel Pourbaix, Kear, 2008)，得知充電時，負極之 Zn^{2+} 還原成 Zn 的反應電位大約是 $-0.76V$ ， Mn^{2+} 還原成 Mn 的反應電位是在 $-1.35V$ ，因此存在一個電位範圍可以使 Zn^{2+} 還原反應發生但 Mn^{2+} 不會在負極還原成 Mn 。就正極而言，在高電位下， Zn^{2+} 是非常穩定的離子，但 Mn^{2+} 會氧化成 MnO_2 ，因此正負極的兩個反應並不會互相干擾，所以可以不需要隔膜，而可將兩個陽離子在電解液中混合。氧化後的 MnO_2 在正極而還原後的 Zn 在負極，兩種充電後的產物分別固定於正負極上，因此完全不會接觸而不互相干擾。因此鋅錳液流電池可以是不需要隔膜的儲電放電系統。



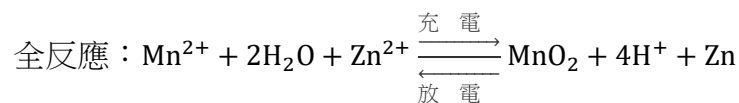
圖十六：鋅(左)與錳(右)的標準電極電位(相對於標準氫電極電位) 在不同 pH 值下的反應電位圖 (資料來源：電化學手冊 Marcel Pourbaix, Kear Gareth, 2008)

二、電解液金屬離子濃度對鋅錳液流電池的效應

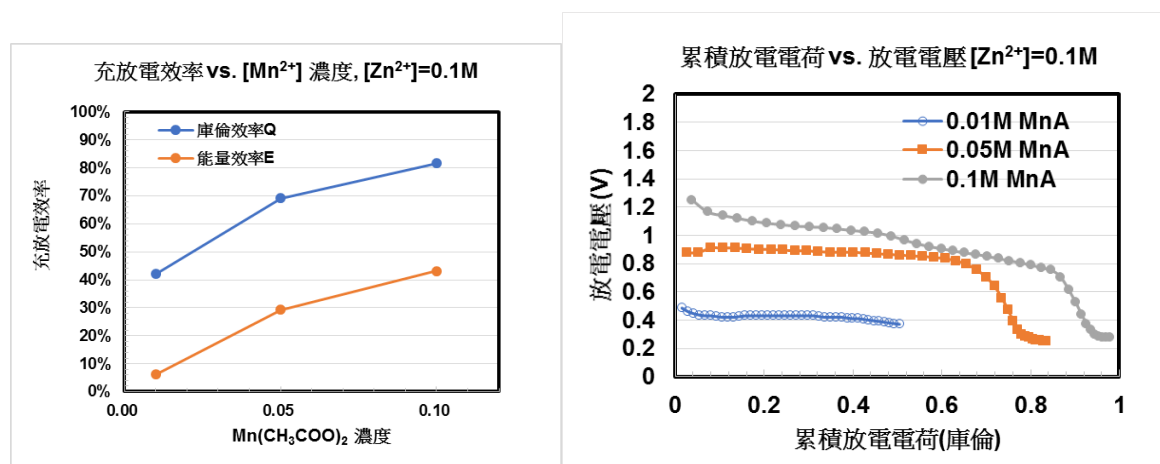
(一) $Mn(CH_3COO)_2$ 濃度討論

1. 由圖十七發現電解液金屬離子濃度越高庫倫效率與能量效率越高，在實驗的濃度範圍內 Zn^{2+} 濃度 $0.1M$ 和 Mn^{2+} 濃度 $0.1M$ 有最好的充放電庫倫效率。但當 Mn^{2+} 和 Zn^{2+} 濃度

高於 0.1M 時，反而有無法有效放電的現象，這可能是 Mn^{2+} 和 Zn^{2+} 濃度太高導致 Mn^{2+} 和 Zn^{2+} 溶出受到抑制所致(勒沙特列原理，見反應方程式如下)。



- 當固定 Zn^{2+} 濃度 0.1M，改變 Mn^{2+} 濃度時，庫倫效率與 Mn^{2+} 濃度有明顯正相關。從放電電壓 vs. 累積放電電荷圖中可以觀察到快速電壓下降區域，電壓迅速下降即代表電流急速變小，應是電池內反應物耗盡所導致。因為負極為 Zn 片，所以不會發生用完的情形，故反應物耗盡是指正極上的 MnO_2 已耗盡。從上述現象可以推測出正極上的 MnO_2 在充電時會因 Mn^{2+} 濃度的上升而有更多的沉積，故在放電時提供較多的 MnO_2 還原成 Mn^{2+} 離子，因此有較佳的庫倫效率。在 $[\text{Mn}^{2+}] = 0.01\text{M}$ 實驗組，因為充電時無法在正極氧化生成足夠的 MnO_2 ，不僅充電時需要較高的電壓，導致氧氣產生， MnO_2 沉積效率較差，因而放電的電流也低，庫倫效率較差。



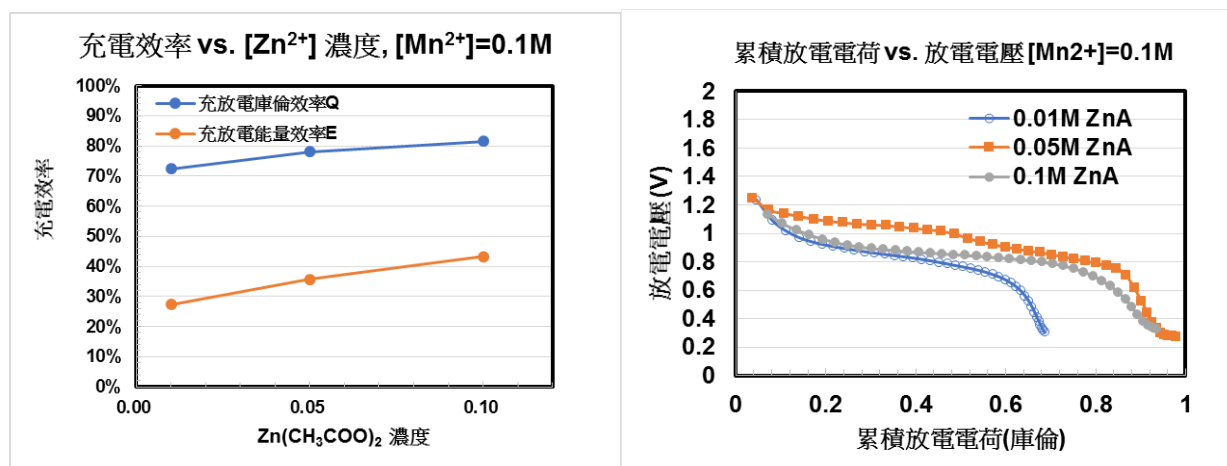
圖十七：(左)改變電解液 Mn^{2+} 濃度對庫倫效率與能量效率的影響。

(右) 改變電解液 Mn^{2+} 濃度對放電電壓 vs. 累積放電電荷的影響。

(二) $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 濃度討論

- 當 Mn^{2+} 濃度固定為 0.1M，改變 Zn^{2+} 濃度時可以發現，當 Zn^{2+} 濃度增加，也改善了充放電庫倫效率，如圖十八，因為實驗使用 Zn 片電極，在放電時不存在 Zn 消耗完畢的問題。因此 Zn^{2+} 濃度應該會影響放電時 MnO_2 的放電效率。從文獻 (Kear, 2008) 得知，正極上的 MnO_2 在放電過程會發生 Zn 離子嵌入 MnO_2 結構的現象，因此較高的 Zn^{2+} 濃

度，可能會增加 MnO_2 的放電完整性，因而改善了充放電的庫倫效率。目前的數據無法證實較高的 Zn^{2+} 濃度，可能會增加 MnO_2 的沉積效率，必須再進行深入探討 Zn^{2+} 濃度對 MnO_2 的沉積機制才能斷定此可能性。



圖十八：(左)改變電解液 Zn^{2+} 濃度對庫倫效率與能量效率的影響。

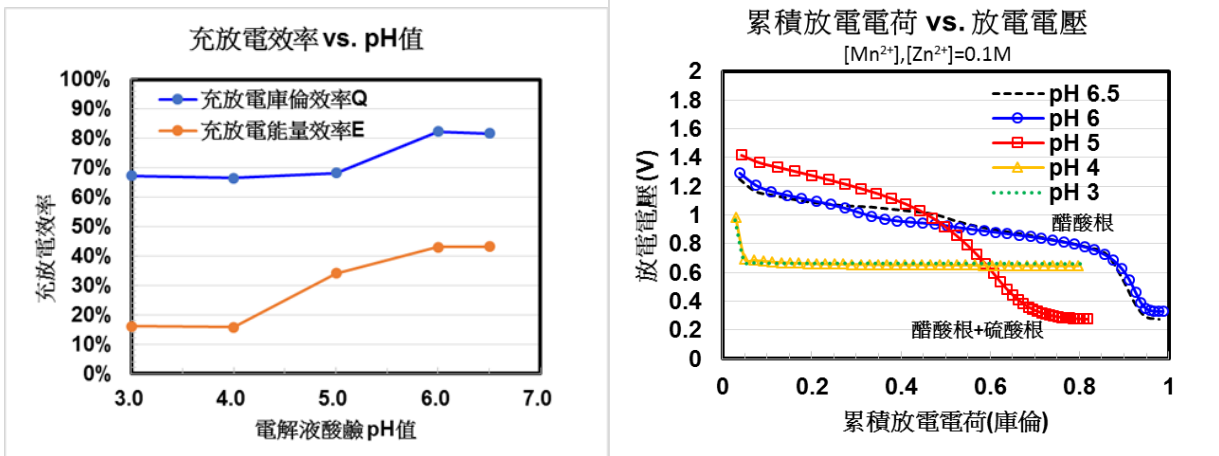
(右) 改變電解液 Zn^{2+} 濃度對放電電壓 vs. 累積放電電荷的影響。

- 當 MnO_2 在放電過程被消耗怠盡時，放電電壓急速下降可能會引發氧氣還原反應，因而在 0.2 V 附近仍可以觀察到放電平台。基於上述，放電時負極反應為 Zn 變成 Zn^{2+} ，正極可能有三個主要反應，分別是 MnO_2 溶解變 Mn^{2+} 亞錳離子、Zn 離子嵌入 MnO_2 結構以及氧氣還原反應。

三、電解質 pH 值對鋅錳液流電池的效應

(一) pH= 6~6.5 有較佳充放電效率

由圖十九可知，pH= 6~6.5 有最佳的充放電庫倫效率，隨著 pH 值越小，電解液酸性增加，充放電庫倫效率減少。正極的充電反應式為 $\text{Mn}^{2+}+2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2+2\text{e}^-+4\text{H}^+$ ，充電時，若 pH 較低 3~4，氫離子的濃度提高會促進逆反應，因而 MnO_2 較不易沉積，進而使得正極放電的反應物減少，降低了充放電的能量效率和能量效率。pH 較低時，在鋅電極容易產生多餘的氫氣，充電的能量部分消耗在氫氣形成，而減少 Zn 的形成，但 Zn 片電極在放電時不存在 Zn 消耗完畢的問題，因此應與負極的充電庫倫效率無關。

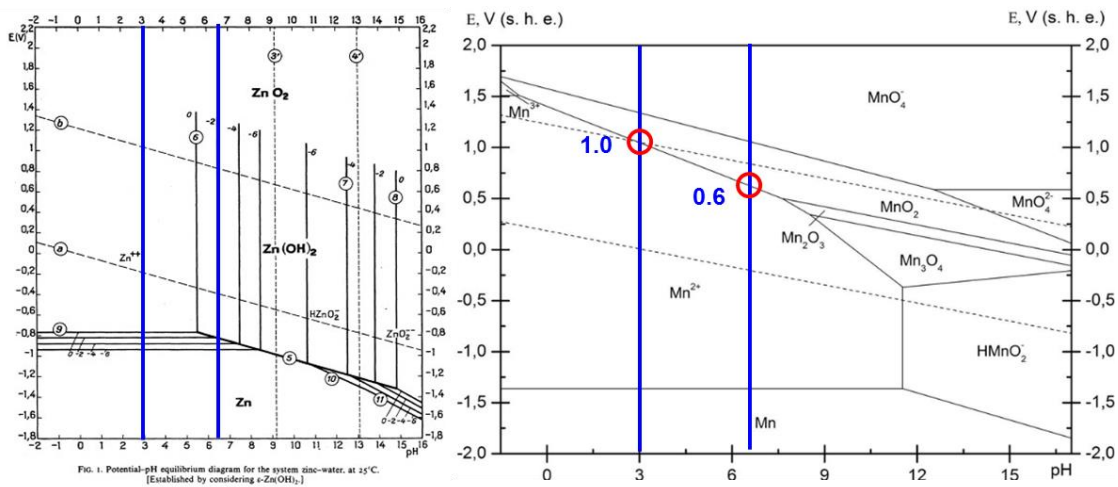


圖十九：(左) 改變電解液 pH 對庫倫效率與能量效率的影響。

(右) 改變電解液 pH 對累積放電電荷 vs. 放電電壓的影響。

(二) pH 3~4 充放電的效率較低

關於 pH=3~4 或更低的酸性環境，從 Mn 在不同 pH 值的標準電極電位圖，可知酸性環境不利 MnO_2 的形成，需要更高的電位讓 Mn^{2+} 沉積成 MnO_2 而，而高的反應電壓，也可能電解水產生氧氣，消耗額外能量，因此庫倫和能量效率較低。如圖二十。

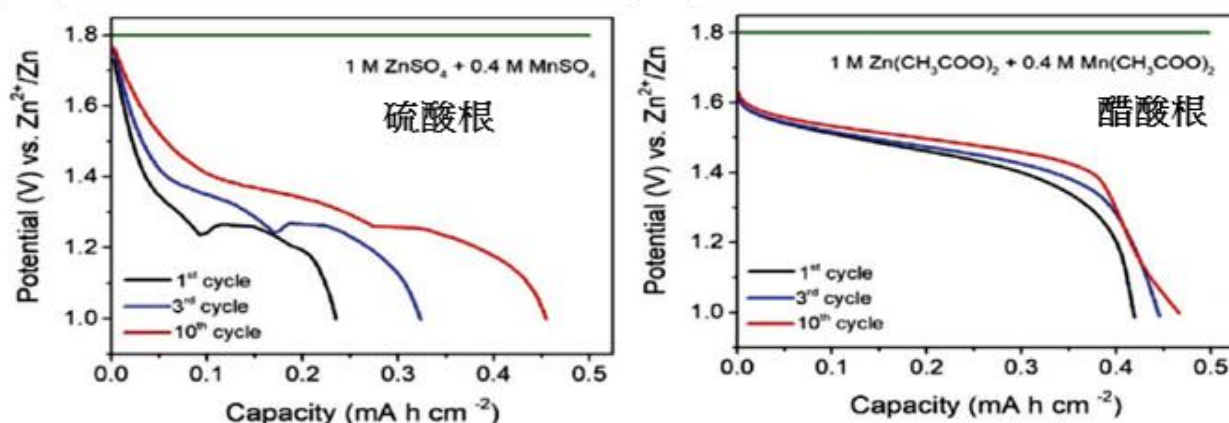


圖二十：不同 pH 值濃度鋅與錳的標準電極電位(相對於標準氫電極電位)
(資料來源：電化學手冊 Marcel Pourbaix, Kear, 2008)

(三) pH=5~6.5 的充放電的效率討論

pH= 6、6.5 的電解質相較，在 pH= 5 時有較多的氫離子，酸性環境不利 MnO_2 的形成，因而有較低的庫倫效率。然而，關於 pH= 5 和 pH=6、6.5 的 Zn-Mn 液流電池放電討論，我們發現與文獻上 (Xiaohui Zeng, 2020) 的硫酸根離子與醋酸根離子的鋅錳電池放電數

據類似，如圖二十一。



圖二十一：電解液使用硫酸根與醋酸根在鋅錳電池的放電電壓-電量比較圖

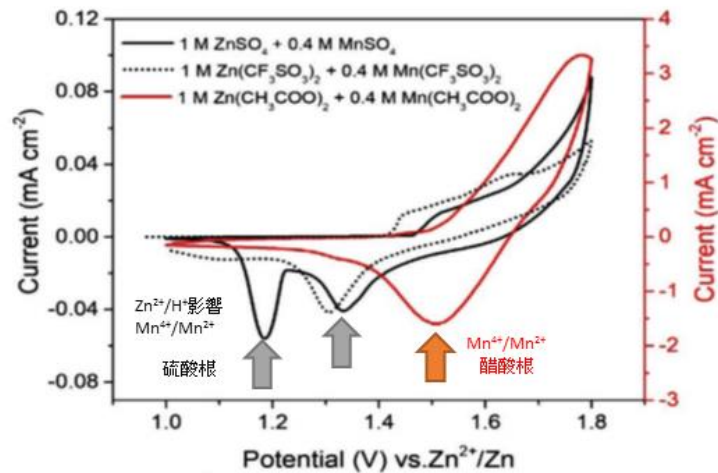
(資料來源：Xiaohui Zeng, 2020)

由圖二十可知，鋅錳電池使用單純的醋酸根離子會有平坦的放電圖形，較佳的放電穩定性。而鋅錳電池使用單純的硫酸根離子會有兩至三段的放電電壓範圍，較差的放電穩定性（3次就損失近50%的放電容量）。我們的實驗是以硫酸進行pH的調整，和pH=6、6.5的電解質相較，在pH=5時有較多的SO₄²⁻硫酸根離子加入，會有更明顯的SO₄²⁻影響，使得MnO₂到Mn²⁺的反應變得複雜。在pH=5時，一開始的放電電壓較高，因此放電電流也較大，代表放電功率最高。但是稍微偏酸性環境不利MnO₂的形成，加上較多的SO₄²⁻硫酸根離子加入，會使放電電壓區段變寬，因此隨著MnO₂的消耗而有放電電壓下降的現象。但是偏酸性環境有利於MnO₂的還原溶出，而且MnO₂的還原溶出電位較高，會使放電功率提升。所以未來如何在pH上進行最佳化條件的尋找，將會是鋅錳液流電池的研究重點。

(四) 硫酸根和醋酸根機制探討

根據文獻上（Xiaohui Zeng, 2020）的循環伏安圖，如圖二十一，顯示MnO₂的沉積與還原溶出的反應機制深受硫酸根和醋酸根的影響。就還原溶出的部份而言，醋酸根的存在使得MnO₂的還原溶出只出現一個峰值在1.5V，顯示單純Mn⁴⁺/Mn²⁺的反應，而硫酸根離子的存在使得MnO₂的還原溶出出現兩個峰值在1.35V和1.2V，顯示Zn²⁺/H⁺在MnO₂的嵌入效應，影響MnO₂的還原溶出反應，因而產生兩個還原峰。當然酸性環境不利MnO₂的形成，因而有較低的庫倫效率的原因之外，若MnO₂本身存在Zn_xMnO₂或MnOOH，

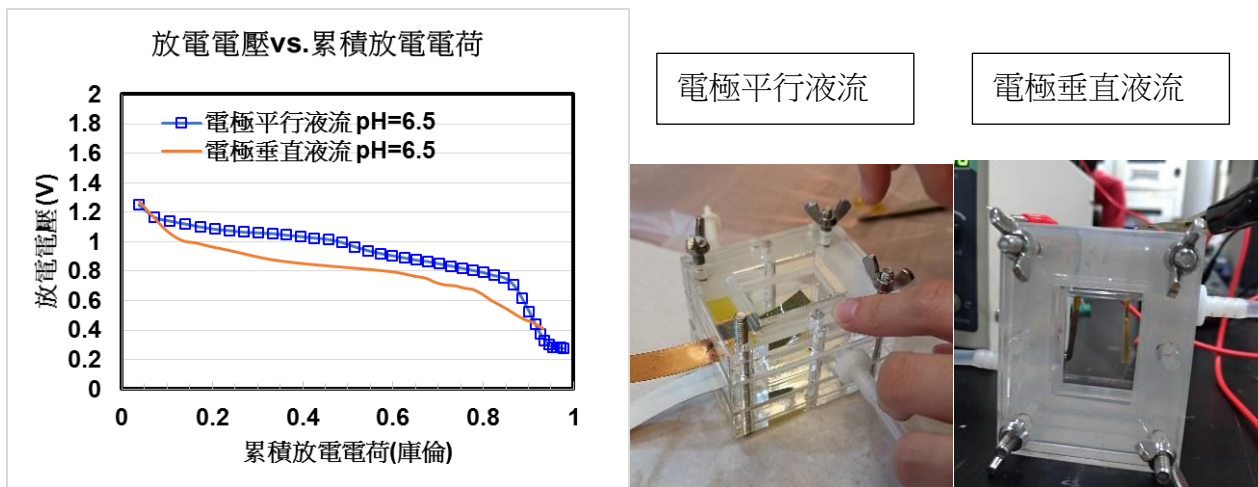
在放電過程中容易造成 MnO_2 的坍塌，影響鋅錳液流電池的充放電效率及壽命。因此 $\text{pH}=6\sim 6.5$ 也會較 $\text{pH}=5$ 時達到更好的充放電效率。



圖二十二：電解液使用硫酸根與醋酸根在鋅錳電池的循環伏安圖

(資料來源：Xiaohui Zeng, 2020)

四、電極與液體流動方向的充放電效率



圖二十三：(左)電極與液體流動方向改變對放電電壓 vs. 累積放電電荷的影響。

(右)液體流動方向改變的電池照片

透過實驗數據觀察，如圖二十三，可以發現電極平行擺放的庫倫效率及能量效率皆較電極垂直擺放時稍佳，推測原因是當電極平行水流擺放時，可以加強電極表面的對流效果，帶走反應的產物，並提供更高濃度的反應物，提升液流電池的庫倫效率及能量效率。

柒、 結論

- 一. 建立自製的鋅錳液流電池循環系統，使用醋酸根離子的鋅錳液流電池，透過負極 Zn/Zn^{2+} 及正極 Mn^{2+}/Mn^{4+} 的氧化還原反應，得以實現無隔膜的鋅錳液流電池。充電時，負極之 Zn^{2+} 還原成 Zn 的反應電位大約是 $-0.9V$ ， Mn^{2+} 還原成 Mn 的反應電位是在 $-1.4V$ ，因此存在一個電位範圍可以使 Zn^{2+} 還原反應發生但 Mn^{2+} 不會在負極還原成 Mn 。
- 二. 就正極 Mn^{2+}/Mn^{4+} 的反應而言，除了 Mn^{2+}/Mn^{4+} 的氧化還原反應之外，還牽涉到 Zn^{2+}, H^+ 離子在 MnO_2 的嵌入效應，若 MnO_2 本身存在 Zn_xMnO_2 或 $MnOOH$ ，在放電過程中容易造成 MnO_2 的坍塌，影響鋅錳液流電池的充放電及壽命。
- 三. 濃度實驗發現， $pH=6\sim 6.5$ 的醋酸根電解液，有最佳的鋅錳液流電池充放電庫倫效率及能量效率，分別可達 80% 及 40% 以上。醋酸根離子電解液可有效的促進 Mn^{2+}/MnO_2 反應及 MnO_2 的還原溶解。而加入硫酸根離子的 $pH=5$ 醋酸根電解液，推測可能存在 Zn^{2+}/H^+ 在 MnO_2 的嵌入效應，影響 MnO_2 的解離，並影響鋅錳液流電池的充放電效率及壽命。對於酸性更強的 $pH=3\sim 4$ 醋酸根電解液，由鋅與錳氧化還原電位與穩定氧化狀態圖可知，酸性的環境不利 MnO_2 生成，因此 $pH=3\sim 4$ 的電池充放電效率較低。但是偏酸性環境有利於 MnO_2 的還原溶出，而且 MnO_2 的還原溶出電位較高，會使放電功率提升。所以未來如何在 pH 上進行最佳化條件的尋找，將會是鋅錳液流電池的研究重點。
- 四. 關於電極垂直與平行液體流動方向的比較，垂直液體流動方向的電池設計，電解液需從電極背面垂直接出，因為電極的背面貼上絕緣膠帶，電解液須繞過電極才能接觸導電電極表面，因此垂直液流的電池相較於平行液流的電池，充放電庫倫效率及能量效率，為 77.7% 及 35.6% ，效率較平行液體流動方向的電池低了 -5% 。此外重複充放電實驗也證明醋酸鋅錳電池可保持極佳的庫倫效率，有很好的再現和穩定性。
- 五. 鋅錳液流電池具有循環接近中性的電解液特性，以及高效的 Zn/Zn^{2+} 及 Mn^{4+}/Mn^{2+} 氧化還原特性，相較於強酸性的硫酸根，或強鹼性的 KOH 電解液，具有較低的維護成本，對於太陽能、風能的儲電系統，發電廠大容量的充電放電電池系統，將有很高的應用潛力。

捌、 參考資料及其他

- 一、Kear, Gareth & Wu, Haizhen & Jones, Mark. (2008) Corrosion of ferrous- and zinc-based materials in CCA, ACQ and CuAz timber preservative aqueous solutions. *Materials and*

Structures 41: 1405-1417. DOI: 10.1617/s11527-007-9338-6.

- 二、Xiaohui Zeng, Jiayu Liu, Jianfeng Mao, Junnan Hao, Zhijie Wang, Si Zhou, Chris D. Ling, and Zaiping Guo, “Toward a Reversible Mn^{4+}/Mn^{2+} Redox Reaction and Dendrite-Free Zn Anode in Near-Neutral Aqueous Zn/MnO₂ Batteries via Salt Anion Chemistry”, *Adv. Energy Mater.* **2020**, *1904163*
- 三、Ju-Cheng Hsieh, Chi-Chang Hu, Tai-Chou Lee, (2009)“Effects of polyamines on the deposition behavior and morphology of zinc electroplated at high-current densities in alkaline cyanide-free baths”, *Surface and Coatings Technology, Volume 203, Issues 20–21, Pages 3111-3115*
- 四、Chi-Chang Hu, Ta-Wang Tsou, “Ideal capacitive behavior of hydrous manganese oxide prepared by anodic deposition”, *Electrochemistry Communications, Volume 4, Issue 2, 2002, Pages 105-109*
- 五、謝齊峰、胡啟章 (2017)。多孔性碳材料於電容去離子和逆向電容去離子系統之工作電位範圍探討。國立清華大學化學工程學研究所：碩士論文。

【評語】 050203

鋅錳液流電池循環接近中性的電解液特性，以及高效的 Zn/Zn^{2+} 及 Mn^{4+}/Mn^{2+} 氧化還原特性，相較於強酸性的硫酸根，具有較低的維護成本，對於太陽能的儲電系統，發電廠大容量的充電放電電池系統，有很高的應用潛力。

醋酸溶液可否在不同 pH 值是否可使用不同緩衝溶液(例如磷酸)，來增加 pH 的恆定性。此外，放電電流與電壓下降較快?錳離子與錳離子後續廢液處理等是否符合一般電池操作原理，提供後續相關研究探討。

作品簡報



第六十一屆全國科展

「鋅」「錳」相傳 -
可逆電化學沉積溶解的水系鋅錳
無隔膜液流電池

科別：化學科

組別：高級中等學校組

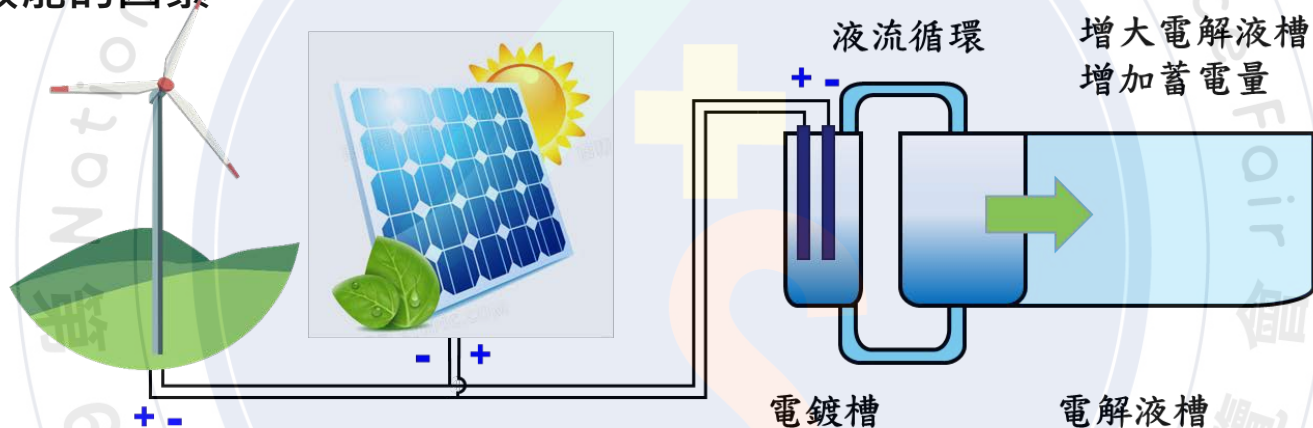


1. 研究動機與問題



太陽能或風能的**永續能源**，需要低成本及有效的**儲能系統**，液流電池把電能轉換為化學能並儲存在電解液中，待有電力需求時，再把化學能轉為電能輸出，透過改變**儲存槽的大小**就能改變電能儲存量，非常適合與綠能發電搭配。

此計畫將建構一個鋅錳液流電池系統，量測充放電的電壓、電流並探討液流電池的機制及影響效能的因素。



Q1

探討水系無隔膜鋅錳液流電池的原理

Q2

分析鋅錳液流電池電解液的選擇

Q3

探討醋酸亞錳與醋酸鋅濃度對鋅錳液流電池的效應

Q4

研究不同電解液pH值對鋅錳液流電池的充放電效率影響

Q5

探討電極擺放方式對電流、電壓與充放電效率的影響

Q6

探討鋅錳液流電池重複充放電效應



2. 研究過程與方法



研究架構與流程

建立
實驗裝置

第一代自製
液流電池

第二代組合式壓克力
液流電池

數據分析與
推論

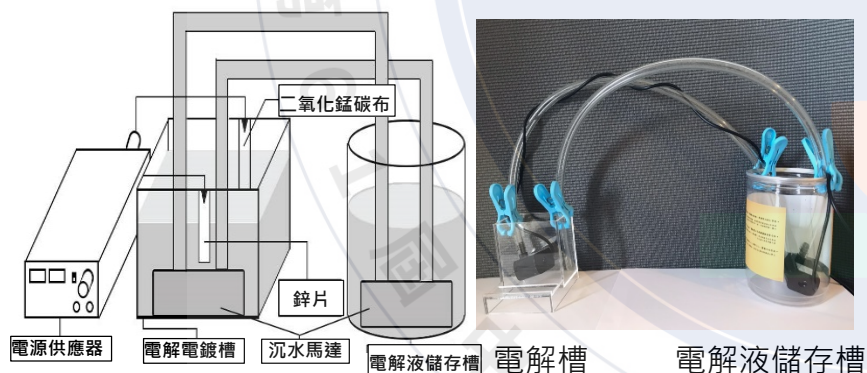
歸納提出
結論

1. 充電電壓實驗
2. 電解液濃度實驗

1. 電解液濃度實驗
2. 電解液pH值濃度實驗
3. 電極擺放位置實驗
4. 重複充放電實驗

- 充放電庫倫效率計算
- 充放電能量效率計算

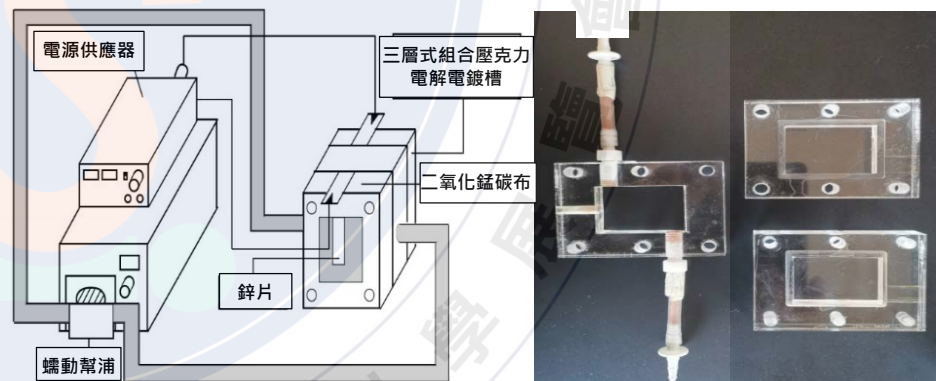
第一代自製液流電池循環系統



優點：利用生活上隨手可得的物品，
自製無隔膜鋅錳液流電池

缺點：消耗較多化學藥品、電極距離較遠

第二代無隔膜液流電池裝置



特色：電解液只需50ml，電極距離僅
1.8cm，有較好的電池充放電
能量效率。



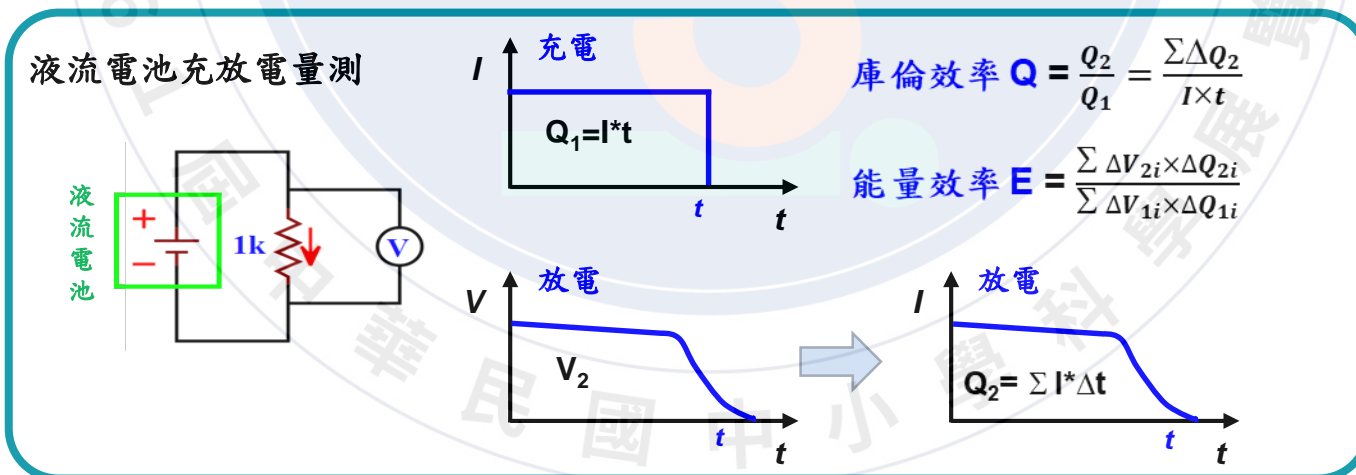
醋酸系鋅錳電池反應式及電池效能指標

充電反應	負極	$Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightarrow Zn_{(s)}$
	正極	$Mn^{2+}_{(aq)} + 2H_2O \rightarrow MnO_{2(s)} + 2e^{-} + 4H^{+}$
放電反應	負極	$Zn_{(s)} \rightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^{-}$
	正極	$MnO_{2(s)} + 2e^{-} + 4H^{+} \rightarrow Mn^{2+}_{(aq)} + 2H_2O_{(aq)}$
全反應		$Mn^{2+}_{(aq)} + 2H_2O_{(aq)} + Zn^{2+} \rightleftharpoons MnO_{2(s)} + 4H^{+} + Zn_{(s)}$

電池充放電效能指標

庫倫效率是衡量放出電量占充入電量的比例

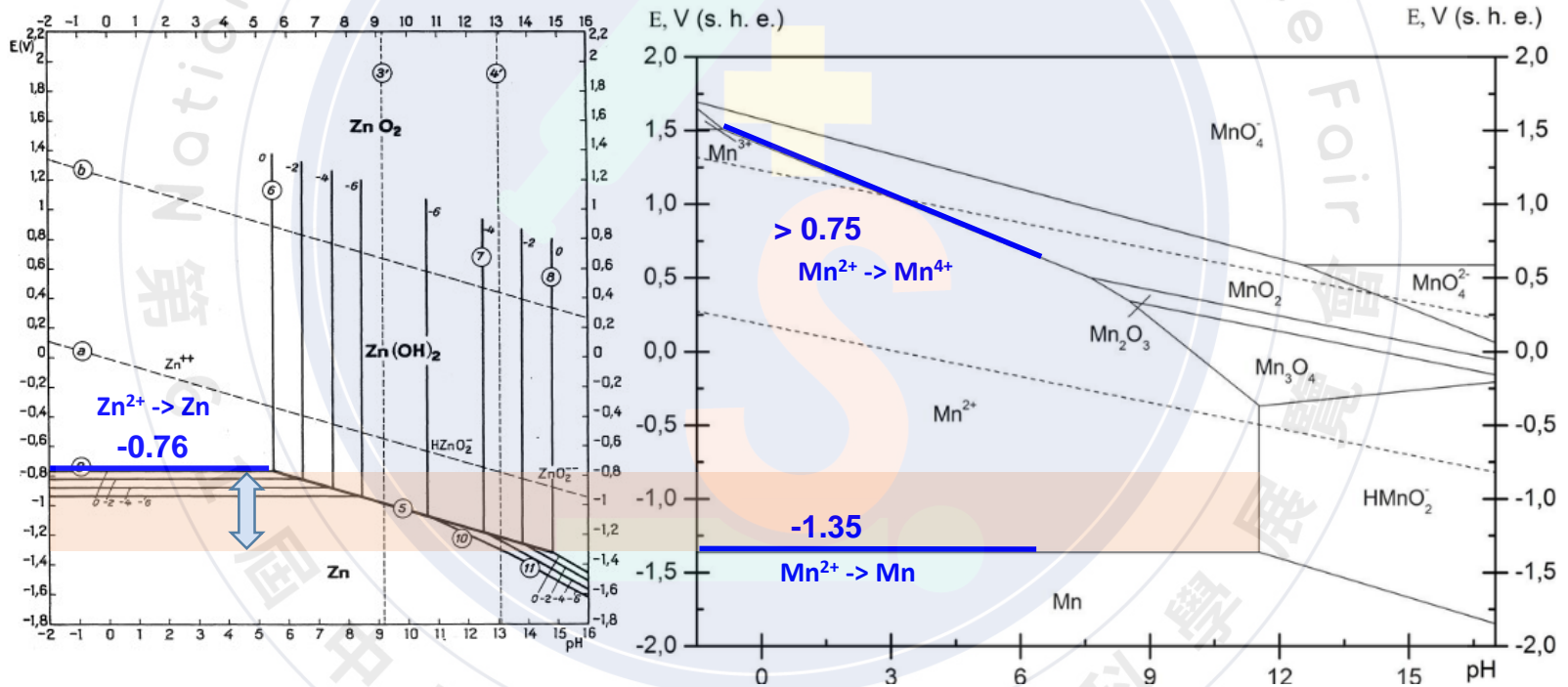
能量效率是指由電能轉換成化學能再變成電能的能量轉換效率





無隔膜原理說明

- 充電時將負極電位控制在-0.76到-1.35V，可避免Mn在負極析出。
- 充電時正極0.75V可以析出MnO₂但不產生Zn或其氧化物，正負極不互相干擾，因此不需要隔膜。



鋅與錳的標準電極電位(相對於標準氫電極)在不同pH值下的反應電位圖
(ref:電化學手冊Marcel Pourbaix, Kear Gareth, 2008)



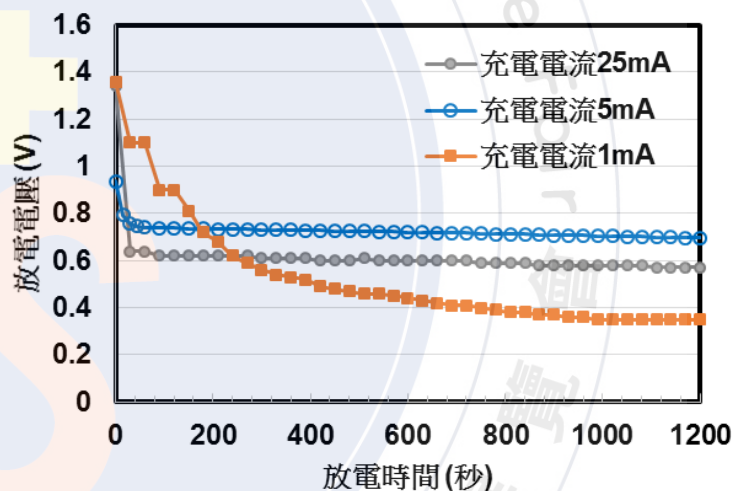
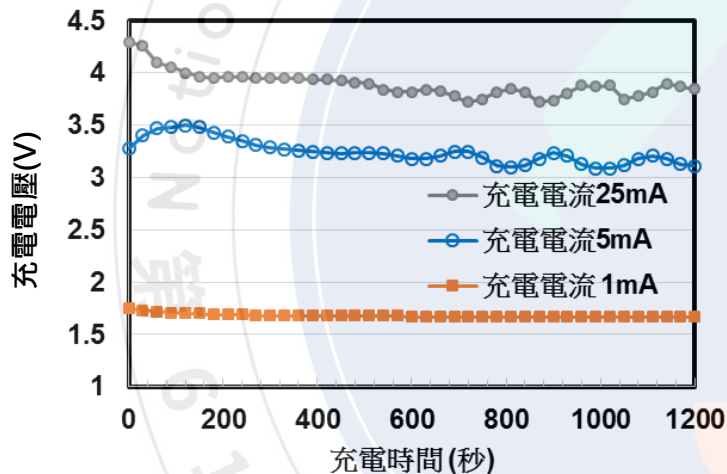
3. 研究結果與討論



充電電壓和電流的選擇

- 實驗顯示充電電壓應低於3V，充電電流~1mA，可避免產生深色沉積物而消耗電能，得到較佳的充放電效率。

不同充電電流測得的充放電電壓



充電電流過高
負極會產生深色的析出物



Zn電極

充電電壓 ~3.9V



Zn電極

充電電壓 < 3.0V



深色沉澱物

充電電流過高
電解液產生
深色沉澱物



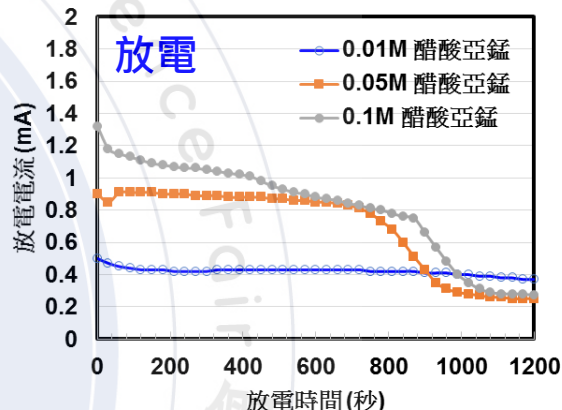
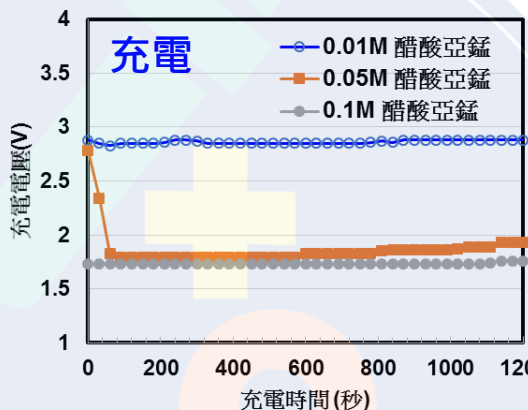
3. 研究結果與討論



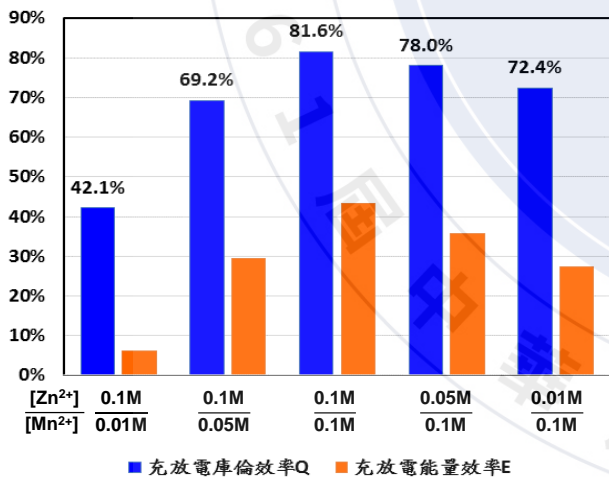
電解液濃度效應實驗

- 較濃的醋酸亞錳濃度0.1 M，有較佳的充放電庫倫效率81%，能量效率43%
- 影響效率的關鍵是 Mn^{2+} 濃度，直接影響正極 MnO_2 的沉積

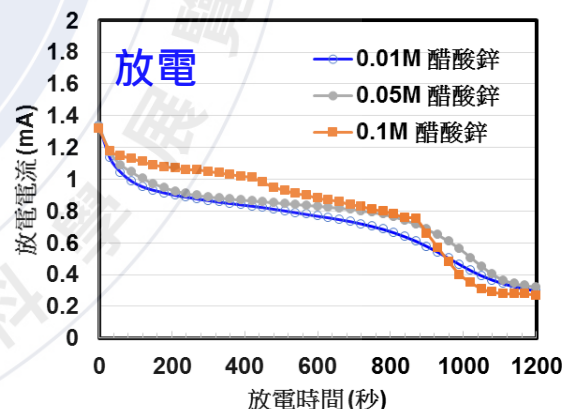
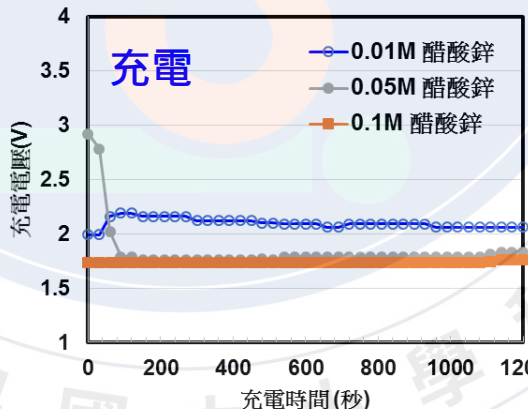
不同 $[Mn^{2+}]$ 的充放電電壓@ $[Zn^{2+}]=0.1M$



充放電效率 - 電解液濃度比較



不同 $[Zn^{2+}]$ 的充放電電壓@ $[Mn^{2+}]=0.1M$



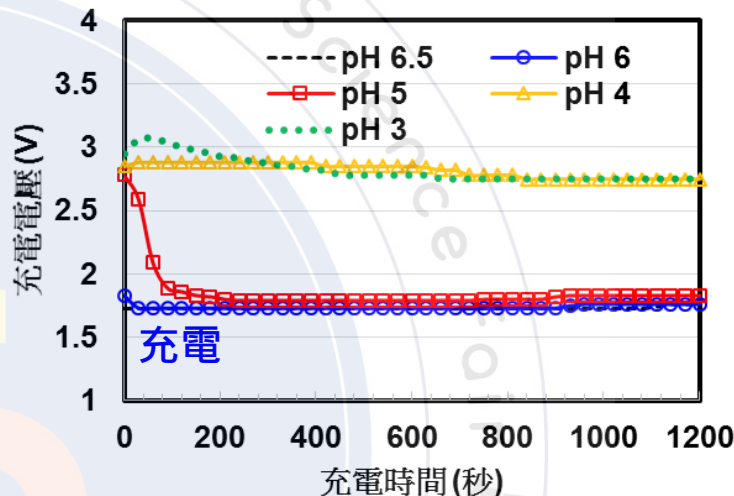


3. 研究結果與討論

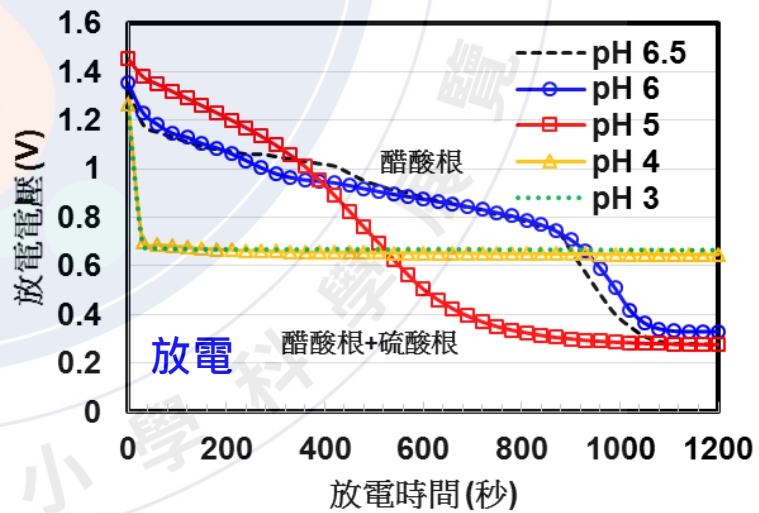
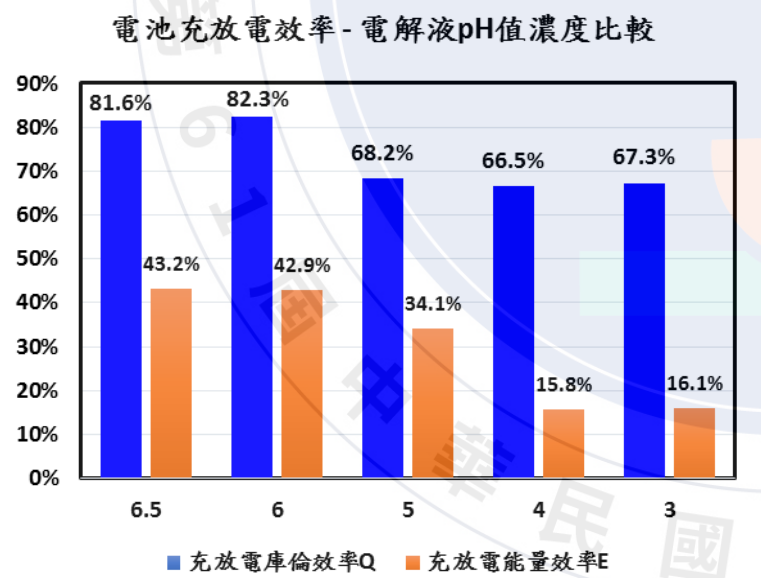


電解液pH值實驗

- 硫酸滴定調整醋酸系電解液pH值
- pH=6~6.5電解液有較寬的穩定放電區，效率超過80%
- 隨著加入的硫酸越多pH值越小pH=3~4會抑制MnO₂沉積，效率較低



電池充放電效率



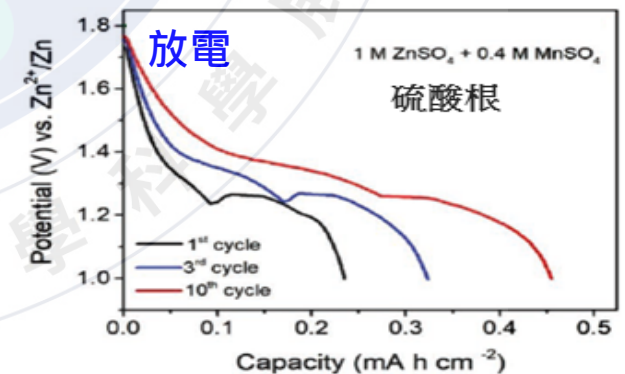
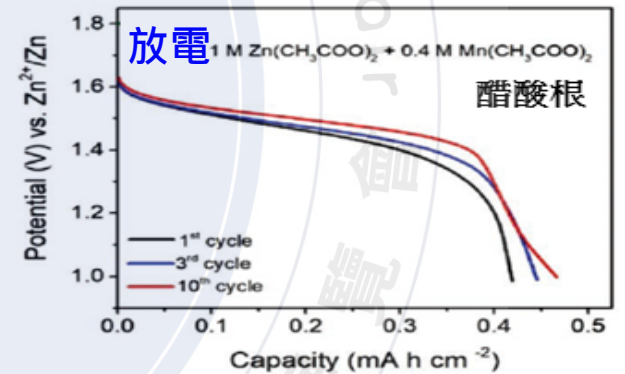
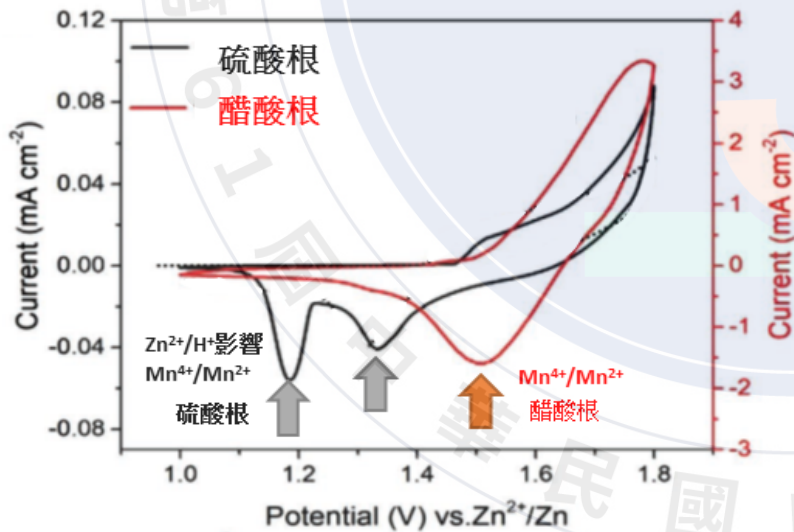
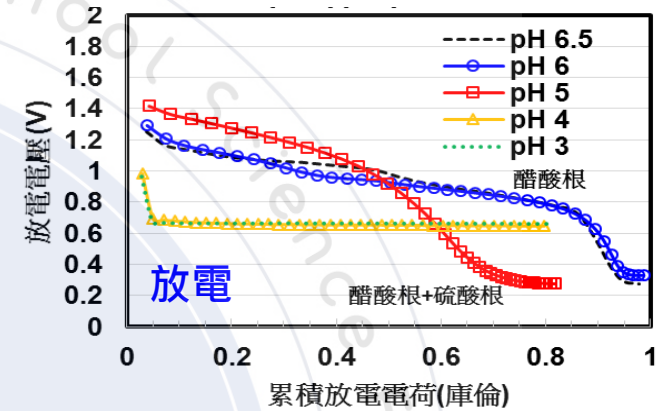


3. 研究結果與討論



pH值對放電機制的探討

- pH=6~6.5以醋酸根反應為主，而pH=5同時存在醋酸根及硫酸根離子的放電反應
- 文獻資料中，硫酸根離子的循環伏安法量測出現兩個峰值，顯示 Zn^{2+}/H^+ 在 MnO_2 的嵌入效應，導致 MnO_2 坍塌不穩定而電壓快速下降
- 醋酸根溶液的循環伏安法，只出現一個峰值在1.5V，代表單純的 Mn^{4+}/Mn^{2+} 反應



循環伏安法量測 (資料來源：Adv. Energy Mater, 2020)

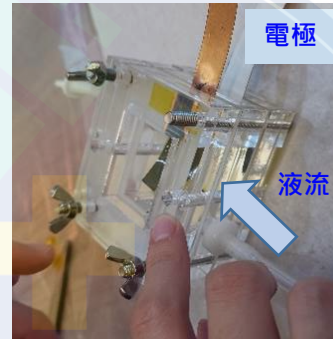
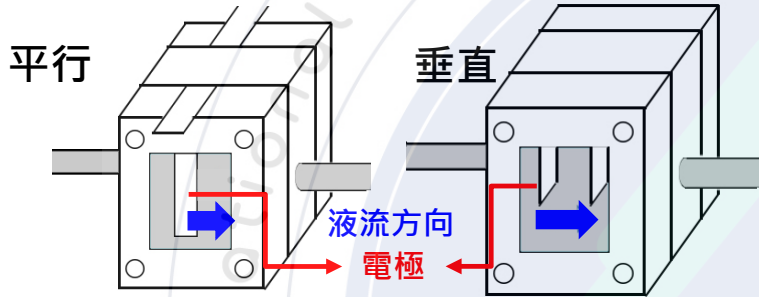


3. 研究結果與討論

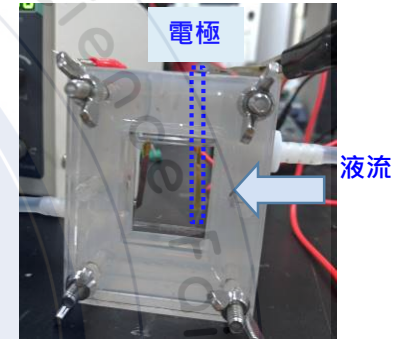


電極擺放實驗

■ 電極平行水流擺放可加強電極表面的對流效果，帶走反應產物，較垂直擺放有更佳效率



電極板平行液流



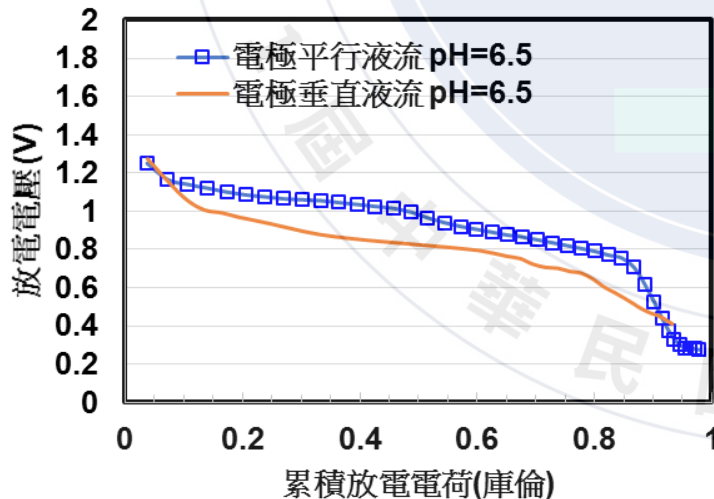
電極板垂直液流



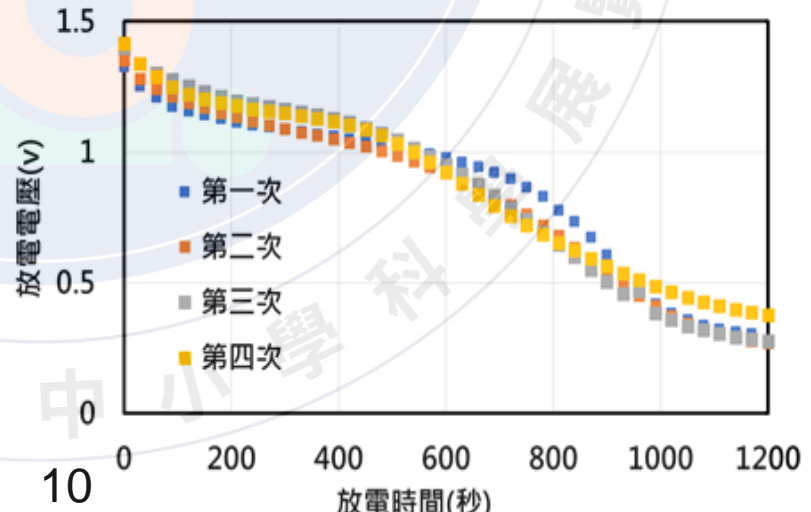
重複充放電

■ 重複充放電實驗顯示四次的放電圖形相似，呈現良好的再現性和穩定性

放電電壓vs. 累積放電電荷



重複充放電 (0.1M乙酸鋅+0.1M乙酸錳)





4. 研究結論與展望



鋅錳液流電池電解液 pH 值接近中性，具有較低的維護成本，且電量由電解槽大小決定，是非常有潛力的儲能系統



適當的充電電壓

可避免 Mn 在負極的析出，達到真正無隔膜低成本的条件



濃度實驗

發現 $[Mn^{2+}]$ 的濃度會影響 MnO_2 的沉積，是影響效率的關鍵因素



重複充放電實驗

顯示此並非一次性電池，具有良好的再現性和穩定性



電極平行水流擺放

可以加強電極表面的對流效果，帶走反應的產物，較垂直擺放有更佳的效率



pH 值實驗

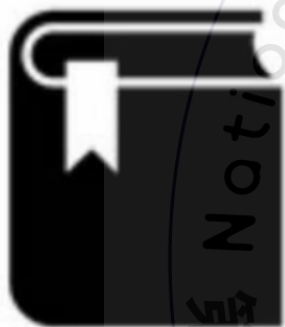
- pH 6~6.5 有最佳的效率
- pH 5 存在 Zn^{2+}/H^+ 嵌入 MnO_2 ，影響電池壽命
- pH 3~4 不利 MnO_2 生成，效率較低



以上實驗結果將有助於未來鋅錳液流電池參數最佳化，及更深入的研究!



5. 參考資料



- Kear, Gareth & Wu, Haizhen & Jones, Mark. (2008) Corrosion of ferrous- and zinc-based materials in CCA, ACQ and CuAz timber preservative aqueous solutions. *Materials and Structures* 41: 1405-1417. DOI: 10.1617/s11527-007-9338-6.
- Xiaohui Zeng, Jiayu Liu, Jianfeng Mao, Junnan Hao, Zhijie Wang, Si Zhou, Chris D. Ling, and Zaiping Guo, "Toward a Reversible Mn⁴⁺/Mn²⁺ Redox Reaction and Dendrite-Free Zn Anode in Near-Neutral Aqueous Zn/MnO₂ Batteries via Salt Anion Chemistry" , *Adv. Energy Mater.* 2020, 1904163
- Ju-Cheng Hsieh, Chi-Chang Hu, Tai-Chou Lee, (2009) "Effects of polyamines on the deposition behavior and morphology of zinc electroplated at high-current densities in alkaline cyanide-free baths" , *Surface and Coatings Technology*, Volume 203, Issues 20–21, Pages 3111-3115
- Chi-Chang Hu, Ta-Wang Tsou, "Ideal capacitive behavior of hydrous manganese oxide prepared by anodic deposition" , *Electrochemistry Communications*, Volume 4, Issue 2, 2002, Pages 105-109
- 謝齊峰、胡啟章 (2017) 。多孔性碳材料於電容去離子和逆向電容去離子系統之工作電位範圍探討。國立清華大學化學工程學研究所：碩士論文。