

出國報告（出國類別：考察）

第六屆亞洲熔融鹽國際會議
**（6th Asian Conference on Molten
Salt Chemistry and Technology）**

服務機關：國立中正大學 化學暨生物化學學系

姓名職稱：朱延和 教授、李欣怡 博士生

派赴國家：韓國 慶州市

出國期間：中華民國 106 年 6 月 12 日至 6 月 18 日

報告日期：中華民國 106 年 6 月 30 日

摘要

本人 6 月 12 日至 6 月 17 日赴南韓慶州參加「第六屆亞洲熔融鹽國際會議」。在此次會議第二天(6 月 14 日)進行口頭演講,演講題目為「Crowned Ionic Liquids」,這份研究工作的發展設計出冠狀構型的離子液體,並可藉由調控設計與合成環狀尺寸促使與 lysine/arginine 胜肽和蛋白質進行親和力鍵結的交互作用,可以有效的萃取到離子液體中,並具有發展生物感測器的可能性。

會議第一天,報到時與會議主辦方이충근教授表達感謝之意,並互相介紹與認識。會議第二天,第一位是 Takenaka 教授,其主要研究於稀有金屬創新生產與回收領域及高溫介質的化學現象探討。

會議第三天,第一位是會議主辦方이충근教授的演講,其主題為熔融碳酸燃料電池(MCFCs)。會議第四天,主辦方帶我們到 POSCO energy 公司參觀,熔鹽在韓國的冶金,核電和燃料電池領域著力甚深。韓國在過去 30 年間,將熔融碳酸鹽燃料電池作為新的熱源和發電來源。POSCO 能源公司是世界上最大的熔融碳酸鹽燃料電池製造商。POSCO 公司對於產品的要求非常嚴謹,從生產開始就要求對生態和環境友善的鋼質材料,堅固耐用以及可完全回收的優點。

目次

封面	1
摘要	2
本文	4

本人 6 月 12 日至 6 月 17 日赴南韓慶州(Gyeongju, Korea)參加「第六屆亞洲熔融鹽國際會議 (6th Asian Conference on Molten Salt Chemistry and Technology)」。在此次會議第二天(6 月 14 日,星期三)進行口頭演講,演講題目為「Crowned Ionic Liquids」。

會議第一天(6 月 13 日,星期二),報到時與會議主辦方이충곤教授(Professor Choong-Gon Lee (Hanbat National University 化學暨生物工程學系)及其研究室學生表達感謝之意,並互相介紹與認識。在歡迎會中認識韓國著名綜合大學(KAIST)的博士生박승(Mr. Seung Park),透過餐聚些許了解韓國與我們臺灣文化的差異,進而談到學生的差異與學術風氣。第一天餐聚中,同時也遇到來自高雄醫藥大學的陳泊余教授與陳信允教授。

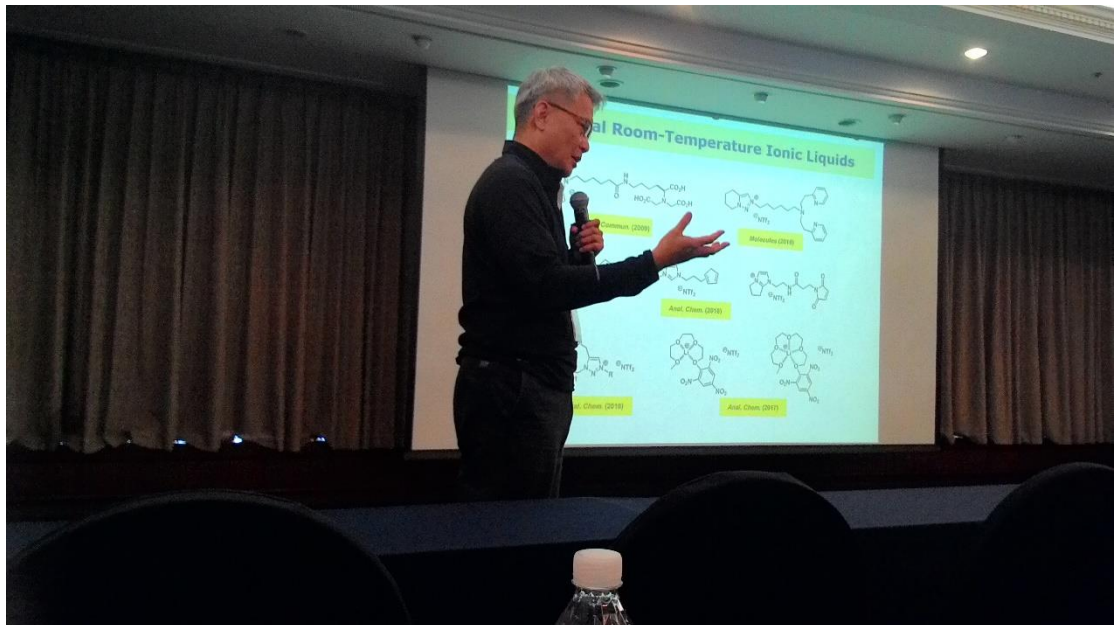
會議第二天(6 月 14 日,星期三),第一位 plenary speaker 是日本 Toshihide Takenaka (Kansai University)教授,其主要研究於稀有金屬創新生產與回收領域及高溫介質的化學現象探討。演講的題目為「Anodic behaviors of some materials in molten chloride containing oxide ion」,陽極反應在 LiCl-KCl 共晶熔體的材料上已經逐步被研究了,雖然 Mo 顯示具有頓性,但 Pd 和 Mo 金屬會被溶解於陰電極上。 LiO_2 和 O_2 氣體發生在兩個金屬電極。在石墨陽極上,在 Li_2O 熔體中一些陽極反應觀察到 Cl_2 氣體生成。陽極的視覺觀察和重量的改變代表著在 CO_2 氣體產生之前陽極反應沒有其他氣體的生成與電極消耗。石墨上 CO_2 氣體生成反應的效能比 Pd 和 Mo 上的 O_2 氣體生成來的好,這表明了石墨上 CO_2 氣體生成的反應於熔體上具有更大的效能,並詳細探討石墨、Pd、Mo 電極與熔體之間的關係與供電的效益。

第二位 plenary speaker 是同為來自臺灣的高雄醫藥大學陳泊余教授的演講,其主

要研究以離子液體為電解質或溶劑發展於電化學及綠色化學上、在離子液體中電沈積金屬與合金。演講的題目為「Electrodeposition of Zinc and Zinc Alloys from Aprotic and Protic Ionic Liquids」，列舉了 Carbazole-Based Ionic Liquids 的伏安行為，並探討純且緊密的 Zn 能夠成功地與疏水的 Brønsted acidic IL [Hbet][TFSI] 合金，形成這樣的離子液體為基礎的電極。而離子液體是需要共溶劑來輔助降低熔點溫度，脫氧作用對於沉積鋅的表面型態和元素組成是非必要的影響。並透過電位法測定 Zn 沉積(或剝離)的效率被用在評估鋅電沉積物在離子液體[Hbet][TFSI]和數種[Hbet][TFSI]類的電解質中的穩定性。

第三位 keynote speakers 是來自北京科技大學焦樹強教授主要從事電化學冶金及化學電源領域的研究。演講的題目為「The rechargeable Al ion battery based on molten salts」。焦教授在無機熔融鹽電解質中實施了不同的鋁離子電池，其中僅含有極低成本且不易燃的 120°C 的氯鋁酸鈉熔體。由於熔融電解質的優異的離子導電性和在 120°C 的溫度下增強的 Al 離子相互作用/脫嵌動力學，電池不同的電流密度和數千次循環之下仍皆具有優異的循環性能，庫侖效率高於 99%。低成本和安全的特點，以及在高電流密度下出色的長期循環能力，可以擴大這種全新的電池用於大型儲能應用。而焦教授設計電池提到的唯一缺點是電池需要保持 120°C 的溫度，然而電池需要多個加熱儀器，因此造成電池小型化的趨勢存在著難度。

第四位演講者是本人，演講題目為「Crowned Ionic Liquids」，這份研究工作的發展設計出冠狀構型的離子液體，並可藉由調控設計與合成環狀尺寸促使與 lysine/arginine 胺基酸和蛋白質進行親和力鍵結的交互作用，可以有效的萃取出離子液體中。這是一個非常好的生物分子辨識的示範例子，並具有發展生物感測器的可能性。



第五位演講者是由首爾科技大學的 Chang-Whan Lee 進行演講，主題是「Wetting Characteristics of the NiO cathode for molten carbonate fuel cells with $(\text{Li}/\text{Na})_2\text{CO}_3$ electrolyte」。由於環保法規的加強，高效環保可持續供電系統動力裝置 (auxiliary power units, APU) 引起了廣泛關注。熔融碳酸鹽燃料電池 (MCFC) 提供高效率，且基本上沒有溫室氣體排放的 NO_x 和 SO_x 。然而這樣的系統環境的工作溫度為 $620\text{ }^\circ\text{C}$ ，讓我對這份報告內容的實質效益有了很大的疑問。

第六位演講者是由南韓科學技術院的박승 (Seung Park) 博士生進行演講，主題是「Raman spectroscopic study on the oxidation of europium chloride in the atmosphere and the molten LiCl-KCl conditions」。主要利用拉曼光譜研究在 500 °C 下 europium chloride 的氧化態，在拉曼散射的結果顯示大部分 Eu(III) 被還原為 Eu(II)，組成隨著蒸發而變化。光譜學可以為系統定量分析提供相當高的可靠性。在高溫的拉曼光譜用於分析分子結構配位錯合物，並研究熔融 LiCl-KCl 中的 europium 氧化態。

接著連續三位皆來自上海大學，尤靜林教授、許茜教授與王建博士。三位都具有非常豐富的拉曼專業。尤靜林教授的研究主要通過拉曼光譜與理論模擬方法來對無機材料及其熔體的溫度依賴作微觀結構的研究，具充實和完善結構定量分析的基礎研究。許茜教授的研究主要針對鹼性熔融過程中 $ZrSiO_4$ 分解的原位光譜研究。王建博士在 $A_2W_nO_{3n+1}$ ($A = Li, Na, K; n = 1, 2, 3$) 熔鹽的微結構進行原位研究。此研究利用原位高溫拉曼光譜(HTRS)結合技術結合密度泛函理論分析了固體和熔融的 $A_2W_2O_7$ ($A = Li, Na, K$) 的微觀結構。還研究了 A^+ 陽離子對熔融的 $A_2W_2O_7$ 中 $(W_2O_7)^{2-}$ 二聚體的拉曼帶的影響。該帶的相對強度也受到陽離子的影響，並以 $Li_2W_2O_7$ ， $Na_2W_2O_7$ 和 $K_2W_2O_7$ 的順序增加，通過電荷轉移過程解釋，並通過 Mulliken 重疊群體分析證實。

會議第二天，臺灣雲林科技大學吳知易教授承諾大會公開演講兩場，且並無提前告知。凡有臨時狀況之演講者都具告知之義務且具完善的安排場次，只有雲科大吳教授無故缺席，此風不可長，使得大會無法順利安排與調度。

會議第二天最後一位演講者來自華東理工大學的李冰教授，主要報導了單晶 $CoTiO_3$ 的助熔劑生長和異質結構的 $CoTiO_3 / g-C_3N_4$ 複合材料的可見光光催化活

性的改善。利用了簡便的通量法，成功生長了具有明確定義的多面體形態的高結晶度和同形態的 CoTiO_3 單晶。還研究了熔鹽型和鈷前體對 CoTiO_3 產物的相組成，結晶習性和形貌的影響。合成的樣品藉由 XRD、EDS、SEM、TEM、SAED、HRTEM、FT-IR、XPS、DRS 和 PL 等技術系統地鑑定出，是相當優異的成果。

第二天會議結束，主辦方在飯店設自助餐宴享用，並邀請韓國兩位古樂表演者進行表演，如我們傳統文化的蕭與二胡，本人、主辦者 이충근 教授、高醫大的老師們及李欣怡和羅乃章博士生同桌，因此 이충근 教授和我們熱絡的介紹演出，是一個非常難得的經驗。





會議第三天（6月15日，星期四），第一位 plenary speaker 是會議主辦方이충곤教授（Prof. Lee Choong-Gon Lee）的演講，其主題是「Performance Analysis of a Molten Carbonate Fuel Cell」，描述在熔融碳酸燃料電池(MCFCs) Li/Na 碳酸鹽 ($\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$)作為電極取代過去傳統的 Li/K 碳酸鹽($\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$)，並具有更高的離子導電度優點，且陰極 NiO 溶解速率也相對較低。較優越的原因為具有較低的內阻抗與較低的陰極二氧化碳阻抗反應。並對傳統的 Li/K 和 Li/K 電池做詳細的效能探討，並防止與改良電解液的損耗，採用不鏽鋼的陰極集電器，可以在長期使用期間降低滲透到陰極集電器上致使腐蝕的問題。

第二位 keynote speaker 是來自岩手大學的 Koichi Ui 教授，演講的題目為「Charge-discharge characteristics of binder-free Si nanoparticles negative electrode in TFSA-based room-temperature ionic liquids」。Ui 教授認為探究大容量負極活性物質如 Si

和 Li 的充放電行為，對於下一代高性能 Li 電池的設計和開發至關重要。Ui 教授介紹了 Si 陽離子在組態類似物到實際鋰離子電池與離子液體原位掃描式電子顯微鏡(in situ SEM)的成像，在未來能夠預測出具有功能性的鋰離子電池電極。Ui 教授發現在充電/放電過程中 Si 活性材料型態的多變，是依據他們材料粒子的形狀與大小而定。可以使用鋰原子擴散進到 Si 材料中，可以想像利用背散射電子的成像技術，並將電極反應成功記錄為視頻片段。像這類的原位 SEM 技術可以同時提供有用的數據，如形態變化和元素分佈以及電化學數據等等。

第三位演講者是南韓大田忠南國立大學的 Ho-Suk Choi 教授，演講的題目為「High Ionic Conductivity of Polymer Electrolytes synthesized via Surfactant-assisted Polymerization of Ionic Liquids at the Plasma-Liquid Interface」。報導一個創新的方法，關於界面液體等離子體聚合，以化學交聯離子液體[bmim][BF₄]。聚合物電解質的化學結構藉由 SEM、FTIR、NMR、XPS、DSC 與 EIS 等儀器鑑定。

第四位演講者是來自中國科學院上海應用物理研究所的張朋博士，演講的題目為「Evaluation of Thermophysical Properties of NaNO₃-KNO₃ Molten Salt」。評估 CsNO₃-KNO₃-NaNO₃ 系統的熱力學與實驗驗證及其子系統的研究。描述三個子體的相平衡和熱力學優化與實驗驗證，並利用 DSC 測定共晶樣品的熔融溫度、enthalpy 和 specific heat capacity。實驗結果顯示與計算結果有一致性，這工作對於多硝酸鹽組成成分是有用的，並開發新的熱能儲存介質。

第五位演講者是來自瀋陽的東北大學 Yipeng Huang 博士，演講的題目為「An observation of anodic bubbles behavior in halide molten salts using transparent electrolytic cell」。利用透明鋁電解槽來研究在工業電池相似環境中陽極潤濕性和槽隙探討氣泡行為的影響。觀察使用兩種類型的透明細胞，一種具有側面觀察，

另一種具有底部觀察細胞設計。實驗結果顯示，寬度為 4mm 的陽極槽能夠防止較小的氣泡聚結成較大的氣泡，從而減小陽極上的氣泡尺寸和氣體覆蓋。陽極槽也有助於輕微降低氣泡厚度。隨著槽的存在，氣泡誘導的電池電壓振盪也降低。

接下來三場演講者皆來自哈爾濱工程大學，由韓偉教授與楊曉光教授的合力演講，演講主題分別為「Electrochemical properties and extraction of yttrium on liquid Zn electrode in molten LiCl-KCl」、「Electrochemical formation and Thermodynamic Evaluation of Li-Pb Intermetallic Compounds in LiCl-KCl Eutectic Melts」、「Electrochemical behavior of yttrium(III) on Bi-film electrode in LiCl-KCl melts」。兩位教授的主題研究合作呈現非常精采的演說。其中該工作通過一系列電化學技術涉及 Y(III)對熔融 LiCl-KCl 鹽中 W 和 Ni 電極的電化學行為。Y(III)與 Y(0)的電化學反應進行一步還原過程，交換三電子 $Y(III) + 3e^- \rightarrow Y(0)$ 。還評估了不同 Y-Ni 金屬間化合物 standard Gibbs energies。通過不同電位的恆電位電解形成不同的 Y-Ni 合金，並藉由 XRD、SEM 和 EDS 鑑定結構。發現通過控制施加電位選擇性地製備四種金屬間化合物 YNi_5 ， Y_2Ni_7 ， YNi_3 和 YNi_2 。此外，針對鑰系元素釹，通過循環伏安、開路計時電位、方波伏安等方法研究了 773 K 時 Nd(III)在鉬電極上在 LiCl-KCl-ZnCl₂ 熔鹽體系中的電化學行為及 Zn-Nd 合金的形成過程的研究。在 973 K 時通過恆電流電解萃取 Nd，並獲得 Zn-Nd 合金，並藉由一樣的方式鑑定結構。XRD 分析出 Zn-Nd 合金中含有 Nd₂Zn₁₇、LiZn 和 Zn 相，EDS 分析出 Nd 在合金中的原子分數可高達 15%。

另外，通過瞬態電化學技術，在 W 電極，Bi 池電極和共晶 LiCl-KCl 中的 Bi 膜電極上研究了 Tb(III)的電化學反應。通過線性極化法在不同溫度下對 W 和 Bi 膜電極測定 Tb(III) / Tb(0)氧化還原對的交換電流密度。在兩個 Bi 電極上，觀察到 Tb(III) / Tb 偶聯的氧化還原電位在比 W 電極上更低的負電位值，這表明 Tb 在兩

個 Bi 電極上發生不可避免的沉積。另外，Tb-Bi 合金的電化學製備分別在 LiCl-KCl-TbCl₃ 熔體上通過恆電位和恆電位電解在液體 Bi 電極上進行。並藉由 XRD 和 SEM 對 Tb-Bi 合金進行結構鑑定。XRD 結果表明，Tb-Bi 合金分別由 TbBi 相和 TbBi_{3/4} 和 TbBi_{3/5} 相組成。

會議第三天結束，主辦方帶我們到郊區用餐，享用韓國傳統食物。隨後參訪慶州著名東宮與月池，是新羅王宮的離宮也是當地晚上燈光照映下最美的古蹟建築，並請當地的人員以英文解說韓國歷史文化。





會議第四天（6月16日），主辦方帶我們到 POSCO energy 公司參觀，熔鹽在韓國的冶金，核電和燃料電池領域著力甚深、非常有用。很多研究機構和公司都有參與到這一領域。特別是韓國在過去 30 年間，將熔融碳酸鹽燃料電池作為新的熱源和發電來源。POSCO 能源公司是世界上最大的熔融碳酸鹽燃料電池製造商。韓國主要涉及熔鹽核心領域研究且非常活躍的單位為原子能研究所。POSCO 公司對於產品的要求非常嚴謹，從生產開始就要求對生態和環境友善的鋼質材料，堅固耐用以及可完全回收的優點。生產的抗腐蝕鋼材則運用在汽車排氣系統也具有節省能源的妙用，能夠降低碳氫化合物、氮氧化物及一氧化碳的排放。從這裡就看的到南韓在冶金與環境保護上比我們國家進步的相當多，並且企業發展是如此迅速，能夠讓我們更加的省思。

下一個行程參訪佛國寺，是世界遺產之一。佛國寺非常漂亮且具有許多佛教建築的寶殿，這裡的建築與風景值得讓人前來參觀，很清幽的環境與氛圍。而這裡的建築都具有百年的歷史，卻有如此工藝令人嘆止，其中包含天王門、無說殿、安養門、觀音殿；最多人排隊拍照的莫屬多寶塔和大雄殿。最有趣的是看到用石頭堆疊的小山，據當地人告知疊得高誠意越足，願望就易成真，不過沒有嘗試。