

2018 年臺灣國際科學展覽會 優勝作品專輯

作品編號 030003

參展科別 化學

作品名稱 新式 TDESs 之研發並應用於貴重金屬回收

得獎獎項 大會獎：四等獎

就讀學校 國立臺南女子高級中學

指導教師 陳俊佑、廖于舜

作者姓名 劉欣恩

關鍵詞 深共熔溶劑、鋰鈷氧化物、氧化銻錫

作者簡介



我是劉欣恩，目前就讀台南女中二年級。

抱著一顆喜愛科學的心和動手做實驗的熱忱，對化學有著極大的興趣，一路上感謝教授、老師與學長姐們的協助與鼓勵，陪伴從零開始、甚麼都不懂的我，慢慢摸索、成長，克服種種困難與挫折，讓我在實驗室裡的日子，成為難能可貴的經驗與回憶。

摘要

本研究以氯化膽鹼 (choline chloride, ChCl) 加上兩種氫鍵予體 (hydrogen-bond donor, HBD) 共熔成之新式三混深共熔溶劑 (ternary deep eutectic solvents, TDESs) 作為基礎，以循環伏安法 (cyclic voltammetry, CV) 及奧士瓦黏度計 (ostwald viscometer) 測量其電位窗及黏度後，進一步應用於電化學，將鋰離子電池中的鋰鈷氧化物 (LiCoO_2) 以及導電玻璃上的薄膜氧化銦錫 (ITO) 等金屬鹽類溶於 TDES 中，再以電沉積方式將金屬回收，並以掃描式電子顯微鏡 (SEM) 及能量分散光譜儀 (EDS) 分析鍍層表面的形貌及成分。

實驗後得知以甘油及乳酸作為 HBDs 所製備出的 TDES 能將 LiCoO_2 溶解，且在 368.15 K 的溫度下電沉積後得到 100 % 的純鈷金屬。

另外，將 ITO 玻璃放入上述之 TDES 中，在 368.15 K 的溫度下，約 50 秒即可溶解，且後可得到 100 % 的純銦金屬。

Abstract

The basic concept of this study was to create novel ternary deep eutectic solvents by mixed two kinds of hydrogen-bond donor with choline chloride.

The electrochemical window and viscosity for further electrodeposition were characterized by cyclic voltammetry and ostwald viscometer, respectively.

Lithium cobalt oxide, as known as one of major components of lithium-ion batteries, was then introduced into the ternary deep eutectic solvent which using glycerol and lactic acid to be the hydrogen-bond donors to investigate electrochemical behavior of cobalt and ternary deep eutectic solvent in which lithium cobalt oxide was able to be rapidly dissolved to.

Electroplating of cobalt were performed by constant-potential electrolysis in the ternary deep eutectic solvent under various temperatures and its deposits were followed by the identification of scanning electron microscopy and energy-dispersive X-ray spectrometer, indicating that the metallic cobalt can be obtained at 368.15 K.

In the meantime, recycling of indium tin oxide was also tested using the ternary deep eutectic solvent.

Indium tin oxide on the conductive glass can be dissolved into the ternary deep eutectic solvent at 368.15 K within only 50 seconds. And the metallic indium can also be obtained at 368.15 K.

壹、 前言

一、 研究動機

近年來，離子液體 (ionic liquids, ILs)廣泛應用於電鍍、電拋光、廢棄金屬回收和萃取等電化學相關領域上，深共熔溶劑 (deep eutectic solvents, DESs)通常視為離子液體的一種，其低蒸氣壓、高熱穩定性、高導電度等特性與離子液體相似，但不同於離子液體單純由離子所組成，深共熔溶劑的組成包含了分子與離子，且其與離子液體相比毒性較低、熔點較低、成本較低且較容易製備^{[1][4]}。

常見的深共熔溶劑通常僅以一組陽離子與一組陰離子共熔所組成，本研究以深共熔溶劑 Type III (鹵素鹽類+氫鍵予體)為組成架構，嘗試使用兩種氫鍵予體 (hydrogen-bond donor, HBD) 與氯化膽鹼 (choline chloride, ChCl)組合，並期望能成功製備出黏度更低、電位窗更廣且不僅成本低廉又結合環保的深共熔溶劑，並將其應用於對環境不友善的重金屬化合物之電沉積，以期沉積出高純度的金屬鍍層，在降低對環境傷害的同時，亦可改善貴重金回收之效益。

二、 研究目的

- (一) 研發三混之深共熔溶劑。
- (二) 嘗試將氯化鉛 (PbCl_2)溶於自製三混深共熔溶劑中。
- (三) 將三混深共熔溶劑應用於電化學沉積法回收鋰離子電池中的鋰鈷氧化物 (LiCoO_2)之鈷金屬。
- (四) 將三混深共熔溶劑應用於電化學沉積法回收導電玻璃上的薄膜氧化銦錫 (ITO) 之銦與錫金屬。

三、 深共熔溶劑概述^{[1][3][4]}

(一) 深共熔溶劑與離子液體的比較

深共熔溶劑 (deep eutectic solvents, DESs)通常視為離子液體 (ionic liquids, ILs)的一種，但不同於離子液體單純由離子所組成，由於深共熔溶劑是由路易士或布忍斯特酸/鹼所帶有的陰、陽離子組成的共熔混和物，其組成包含了離子與分子。離子液體具低蒸氣壓、低熔點、非可燃性等特點，而深共熔溶劑與其相比更具有了容易製備、低毒性、低成本、易取得的優點。

(二) 深共熔溶劑的通式

深共熔溶劑的通式能以 $Cat^+ X_z Y$ 表示，其組成包含了陽離子 (Cat^+ ，如 ammonium、phosphonium 及 sulfonium 等)，和由路易士鹼 (X^- ，通常為鹵素陰離子)及路易士或布忍斯特酸 (Y)所形成之陰離子錯合物 ($X_z Y$)，其中 z 則為 Y 上與 X 所結合的分子數。

(三) 深共熔溶劑的分類

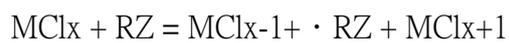
深共熔溶劑主要分為四大種類，如 Table 1 所示，而本研究選用 Type III 為組成架構，製備深共熔溶劑。

Type III 的主要組成包含鹵素鹽類與氫鍵予體 (hydrogen-bond donor, HBD)，而 HBD 的種類可以是 amides、carboxylic acid、alcohol 等試劑，Figure 1 為組成此類型 DESs 的鹵素鹽類與氫鍵予體種類。

Type III 的深共熔溶劑之電位窗雖較離子液體狹窄，但也足夠應用在許多金屬的電沉積上，並且能運用在合成纖維素及其衍生物、移除生物柴油中的甘油成分等方面。而其特點更有將多種過渡金屬鹵/氧化物溶劑化的能力，且其對水及空氣反應性低、成本低、容易製備，再加上可以被生物降解，不會危害環境。

Type	General formula	Terms
Type I	$Cat+X-zMCl_x$	$M = Zn, Sn, Al, In$
Type II	$Cat+X-zMCl_x \cdot yH_2O$	$M = Cr, Co, Cu, Ni$
Type III	$Cat+X-Zr_z$	$Z = CONH_2, COOH, OH$

Type IV



M = Al, Zn,

Z = CONH₂, OH

Table 1 四種類型之深共熔溶劑的通式。

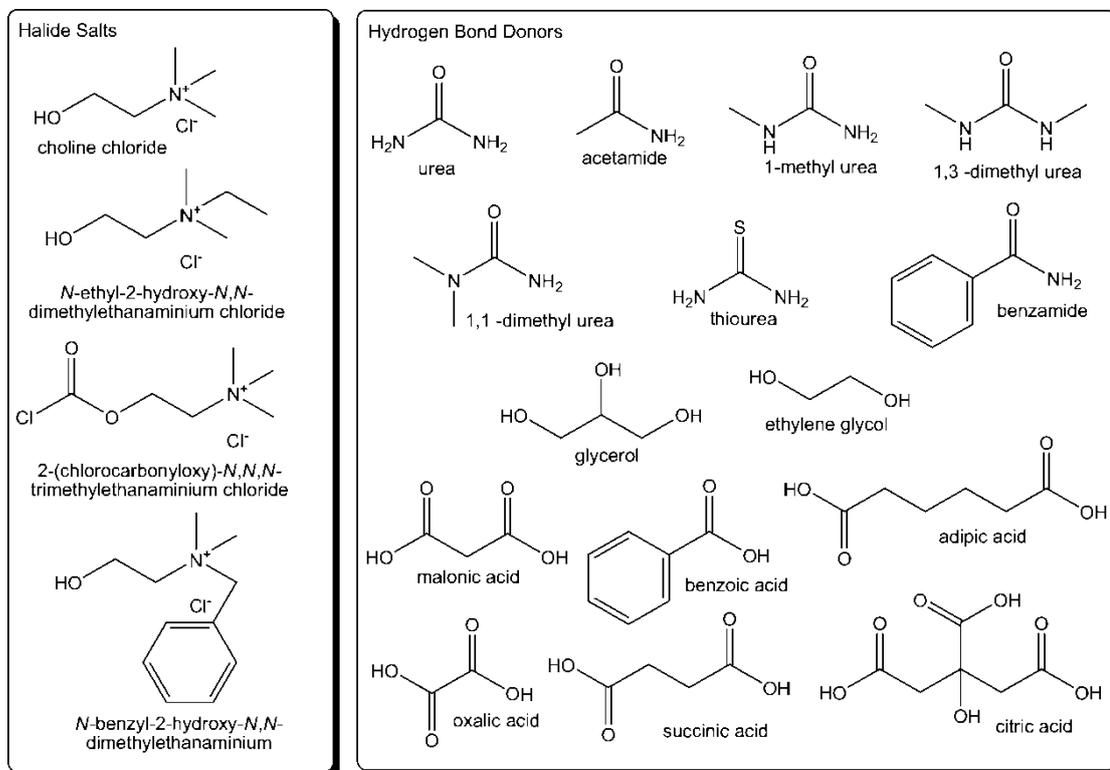


Figure 1 組成 Type III 深共熔溶劑中鹵素鹽類與氫鍵予體的種類。

貳、 研究設備及器材

一、 實驗藥品

氯化膽鹼 (choline chloride, ChCl)、尿素 (urea)、甘油 (glycerol)、乳酸 (lactic acid)、氯化鉛 (lead(II) chloride, PbCl₂)、鋰鈷氧化物 (lithium cobalt(III) oxide, LiCoO₂)、硝酸 (nitric acid)、丙酮 (acetone)、酒精 (ethanol)。

二、 實驗儀器、設備

玻璃碳電極 (glassy carbon, GC)、白金電極 (platinum, Pt)、銅片 (copper foil)、碳棒 (carbon electrode)、ITO 玻璃、加熱攪拌器 (stirring hot plate)、數位式溫度計 (digital thermometer)、直流電源供應器 (DC power supply)、奧士瓦黏度計 (ostwald viscometer)、恆溫槽 (constant temperature bath)、循環伏安儀 (cyclic voltammetry, CV)、紫外/可見分光光度計 (Ultraviolet – visible spectroscopy, UV/Vis)、掃描式電子顯微鏡 (scanning electron microscope, SEM)、能量分散光譜儀 (energy dispersive X-ray spectrometer, EDS)。

三、 實驗裝置

(一) 循環伏安法 (cyclic voltammetry, CV)

1. 工作電極 (working electrode, WE)：玻璃碳電極 (glassy carbon, GC)
2. 輔助電極 (counter electrode, CE)：白金電極 (platinum, Pt)
3. 參考電極 (reference electrode, RE)：白金電極 (platinum, Pt)



Figure 2 CV 裝置圖。

(二) 電沉積

1. 陽極：碳棒 (carbon electrode)
2. 陰極：銅片 (copper foil)



Figure 3 電沉積電極連接圖。

參、 研究方法及過程

一、 研發新式 TDESs

(一) 研發 TDESs

1. 在尿素 (urea)、甘油 (glycerol)、乳酸 (lactic acid) 三項氫鍵予體 (hydrogen-bond donor, HBD)中，取兩種與氯化膽鹼 (choline chloride, ChCl) 混合。
2. 以加熱攪拌器加熱攪拌，使其共熔。

(二) 測量 TDESs 的電位窗及黏度

1. 以循環伏安法 (cyclic voltammetry, CV) 測定 TDESs 的電位窗 (electrochemical window, EW)。
2. 使用奧士瓦黏度計測定 TDESs 的黏度。
 - (1) 以水作為標準液。
 - (2) 帶入 $\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\rho t}{\rho_0 t_0}$ 公式。
3. 篩選適合應用於電沉積的 TDES。

二、 嘗試將 PbCl₂ 溶於 TDES

為了確定 TDES 與傳統的 DES 一樣具有溶解難溶鹽類之能力，以使用於電沉積回收金屬，我們先嘗試溶解常見的 PbCl₂ 於 TDES 中。

(一) 將不同濃度之 PbCl₂ 溶於 TDES

(二) 使用 CV 測量 PbCl₂ 在 TDES 中鉛的還原電位

1. 得知鉛的還原電位是否在 TDES 的電位窗內。
2. 將不同濃度 PbCl₂ 的還原峰頂電流密度值做成回歸直線，並運用外插法得知最大溶解度。

三、 於 TDES 中電沉積回收鈷、銻、錫金屬

(一) 將金屬鹽類溶於 TDES 中

1. 溶解 LiCoO_2 。
2. 溶解 ITO。

(二) 以電沉積方式回收金屬

1. 將銅片及碳棒分別接於直流電源供應器之陰陽兩極。
2. 在定溫 368.15 K 之加熱板上將兩極放入溶有金屬鹽類的 TDES 中。
3. 分別以 4.0 V、6.0 V、8.0 V 三種電壓進行定電壓電鍍 30 分鐘。
4. 將銅片放入熱水中分別浸泡 30 秒及 5 分鐘，再放入酒精內分別浸泡 20 分鐘及 10 分鐘，最後放入定溫 373.15 K 的烘箱內 30 分鐘。

(三) 測定鍍層形貌及成分

1. 將銅片放入手套箱中抽真空 6 小時以上。
2. 以掃描式電子顯微鏡 (SEM) 觀察鍍層表面形貌。
3. 以 SEM 上搭載的能量分散光譜儀 (EDS) 進行形貌觀測及元素分析。
4. 分析不同電位對鍍層形貌及成分的影響。

四、 與傳統雙混 DESs 比較

(一) 嘗試將 LiCoO_2 以及 ITO 溶入 DES 中

1. $\text{ChCl} + \text{urea}$ (1:2) (Abbreviation : ChCl-U)
2. $\text{ChCl} + \text{glycerol}$ (1:2) (Abbreviation : ChCl-G)
3. $\text{ChCl} + \text{lactic acid}$ (1:2) (Abbreviation : ChCl-LA)

(二) 比較 DES 與 TDES，分析優劣

肆、 研究結果與討論

一、 研發新式 TDESs

(一) 實驗結果

1. 研發 TDESs

Halide Salts (mol equiv)	HBD 1 (mol equiv)	HBD 2 (mol equiv)	Abbreviation
ChCl (1)	Glycerol (1)	Urea (1)	ChCl-G-U (1)
ChCl (1)	Glycerol (0.5)	Urea (1.5)	ChCl-G-U (2)
ChCl (1)	Glycerol (1.5)	Urea (0.5)	ChCl-G-U (3)
ChCl (1)	Glycerol (1)	Lactic acid (1)	ChCl-G-LA (1)
ChCl (1)	Glycerol (0.5)	Lactic acid (1.5)	ChCl-G-LA (2)
ChCl (1)	Glycerol (1.5)	Lactic acid (0.5)	ChCl-G-LA (3)
ChCl (1)	Urea (1)	Lactic acid (1)	ChCl-U-LA (1)
ChCl (1)	Urea (0.5)	Lactic acid (1.5)	ChCl-U-LA (2)
ChCl (1)	Urea (1.5)	Lactic acid (0.5)	ChCl-U-LA (3)

Table 2 不同比例、成分之 TDESs。

2. 測量 TDESs 的電位窗及黏度

(1) 電位窗

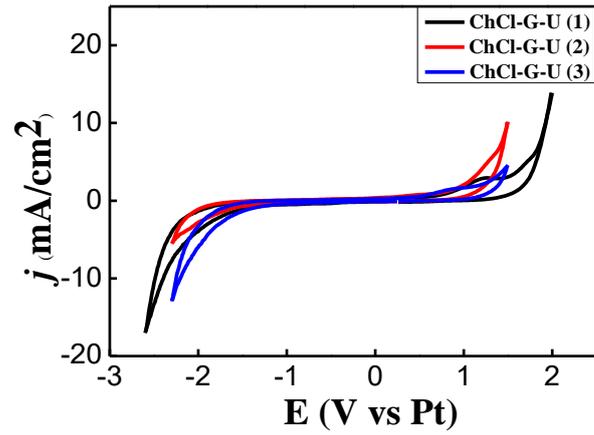


Figure 4 ChCl-G-U (1)、(2)、(3)之 CV 圖。

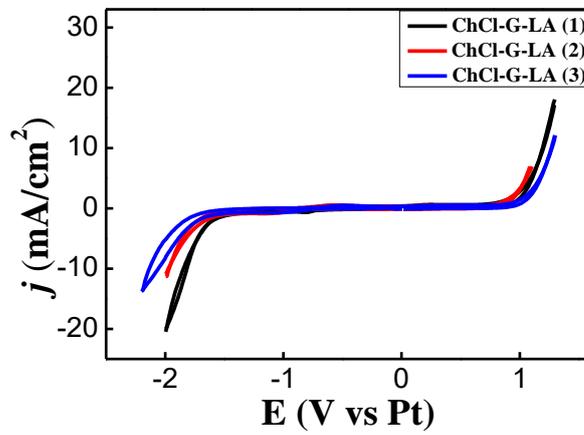


Figure 5 ChCl-G-LA (1)、(2)、(3)之 CV 圖。

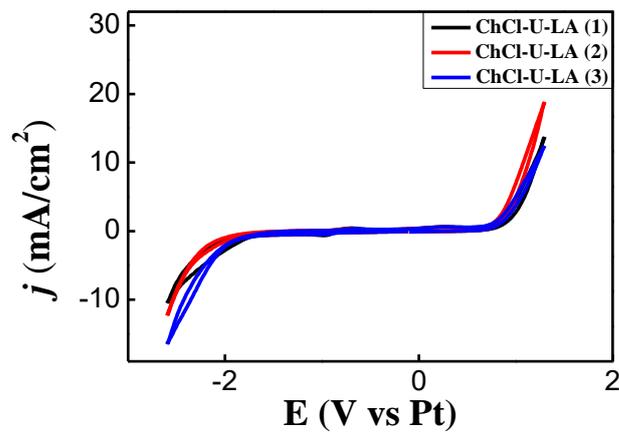


Figure 6 ChCl-U-LA (1)、(2)、(3)之 CV 圖。

(2) 黏度

TDES	Density	Temperature (K)	Time (sec)	Viscosity(cP)
Water	1	298.15	7.2	0.8937
		313.15	6.4	0.6527
		328.15	4.9	0.5036
ChCl-G-U (1)	1.1438	298.15	1078.7	153.1475
		313.15	513.8	59.9346
		328.15	209.5	24.6277
ChCl-G-U (2)	1.1845	298.15	1385.7	204.5547
		313.15	624.8	75.4761
		328.15	296.4	36.0830
ChCl-G-U (3)	1.1659	298.15	1012.3	147.0875
		313.15	453.8	53.9584
		328.15	197.5	23.6656
ChCl-G-LA (1)	1.1762	298.15	838.9	122.4759
		313.15	352.4	42.2717
		328.15	164.6	19.8976
ChCl-G-LA (2)	1.1965	298.15	764.2	113.9527
		313.15	319.4	38.9746
		328.15	122.7	15.0885
ChCl-G-LA (3)	1.1647	298.15	985.6	143.0606
		313.15	394.7	46.8829
		328.15	187.9	22.4921
ChCl-U-LA (1)	1.0986	298.15	1092.5	148.9773
		313.15	465.8	52.1882
		328.15	196.4	22.1753
ChCl-U-LA (2)	1.1568	298.15	994.1	143.3156

		313.15	438.9	51.7795
		328.15	186.2	22.1347
ChCl-U-LA (3)	1.1495	298.15	1229.4	176.1195
		313.15	486.9	57.0798
		328.15	284.5	33.6109

Table 3 各式 TDESs 之黏度。

(3) 綜合比較

TDES	Electrochemical window (V)	RT-Viscosity(cP)
ChCl-G-U (1)	-2.15~+1.78 , 3.93	153.1475
ChCl-G-U (2)	-1.97~+1.27 , 3.24	204.5547
ChCl-G-U (3)	-1.90~+1.16 , 3.06	147.0875
ChCl-G-LA (1)	-1.70~+1.05 , 2.75	122.4759
ChCl-G-LA (2)	-1.74~+0.91 , 2.65	113.9527
ChCl-G-LA (3)	-1.71~+1.11 , 2.82	143.0606
ChCl-U-LA (1)	-1.83~+0.84 , 2.67	148.9773
ChCl-U-LA (2)	-2.25~+0.82 , 3.07	143.3156
ChCl-U-LA (3)	-2.00~+0.81 , 2.81	176.1195

Table 4 各式 TDESs 之電位窗及室溫黏度總表。

(二) 結果討論

1. 觀察 Figure 4~6, 比較不同成分的 TDESs, 可知同比例時, 大致上為 ChCl-G-U 的電位窗最大, ChCl-G-LA 次之, 而 ChCl-U-LA 最小, 推測甘油比例的提高, 能有效使電位窗更加寬廣。
2. 比較 Table 3 中九種不同成分、比例之 TDESs, 可知乳酸的比例越高, TDESs 的黏度越低, 反之, 尿素比例愈高, TDESs 黏度愈高, 因此在同溫度下,

ChCl-G-LA (2)的黏度最低，ChCl-G-LA (1)次之，黏度最高的則是 ChCl-G-U (2)。

- 將傳統雙混中最常使用的 DES:由氯化膽鹼及尿素以 1:2 的比例共熔而成之 ChCl-U，與研發出之 TDESs 相比，發現電位窗較 ChCl-U 的 2.45 V 相比，大了 1.48 V，且室溫黏度的部分，TDES 的 113.95 cP 約為 ChCl-U 的 750 cP 的 $\frac{1}{7}$ ，這兩個評估 DESs 價值之性質的改善，實為三混深共熔溶劑的突破。
- 將三大系統的 TDESs 的黏度及電位窗綜合比較，發現雖然 ChCl-G-U 系統的電位窗最大，但黏度卻最高，而 ChCl-G-LA 的電位窗位居第二，其黏度卻是三者之中最低的，ChCl-U-LA 則電位窗最小，黏度也稍高，因此我們推測 ChCl-G-LA 系列的 TDESs 最適合應用於電沉積，ChCl-G-U 次之，而 ChCl-U-LA 則較不適合應用於此領域。

二、 嘗試將 PbCl₂溶於 TDES

(一) 實驗結果

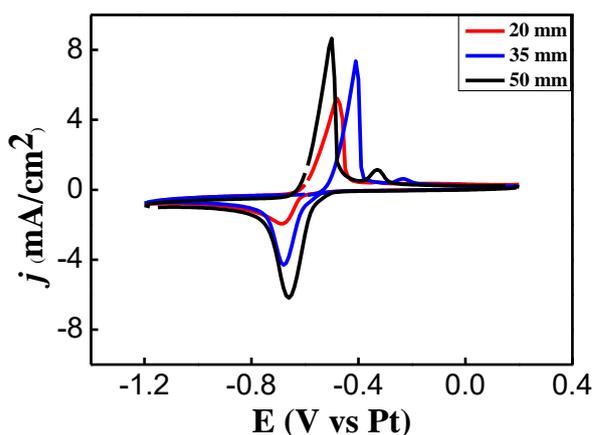


Figure 7 不同濃度之 PbCl₂在 368.15 K 下溶於 ChCl-G-U (1)中的 CV 圖。

PbCl ₂ 濃度 (mm)	20	35	50	over
還原峰頂電流密度值 (mA/cm ²)	-1.94	-4.31	-6.19	-9.35

Table 5 不同濃度之 PbCl₂在 CV 圖中之還原峰頂電流密度值。

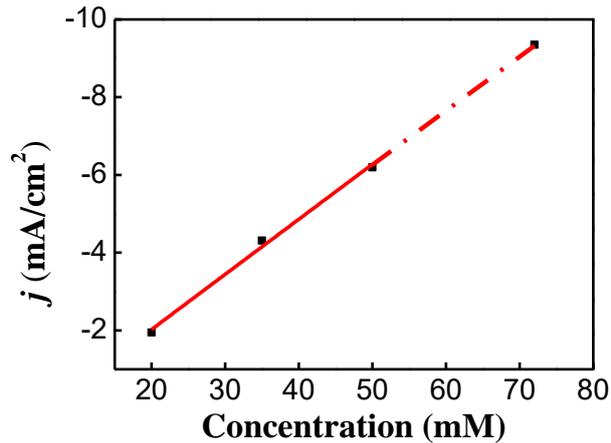


Figure 8 經外插法所求得最大溶解度約為 72 mm。

(二) 結果討論

1. 由實驗結果得知， PbCl_2 在 ChCl-G-U (1) 中的溶解度最高，而在溫度降低時會析出。
2. Figure 7 顯示，鉛的還原電位在 ChCl-G-U (1) 的電位窗內^[1]，由此得知，新式的 TDES 仍具有電沉積金屬的能力。
3. 將 Table 5 的數據做成回歸直線，如 Figure 8，並算出其決定係數為 0.991，並在 ChCl-G-U (1) 中加入 300 mm 的 PbCl_2 ，無法完全溶解，以循環伏安法得到其還原峰頂電流密度值後，運用外插法求最大溶解度，帶入公式為 $Y=-0.1417X+0.809$ ，得到最大溶解度約為 72 mm。

三、 於 TDES 中電沉積回收鈷、銻、錫金屬

(一) 回收鈷金屬 (cobalt, Co)

1. 實驗結果

(1) 溶解 LiCoO_2 於 TDES 中

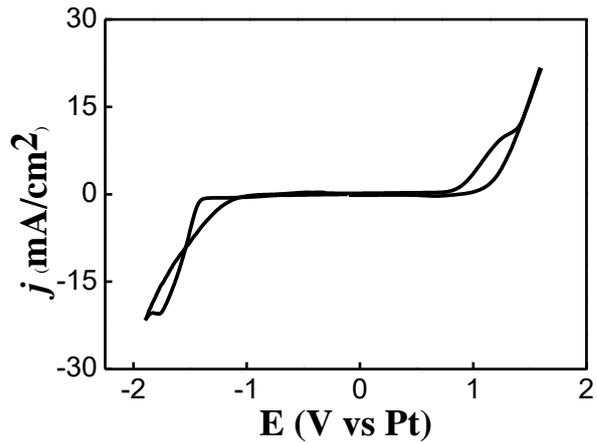


Figure 9 50 mm 之 LiCoO_2 在 368.15 K 下溶於 ChCl-G-LA (1) 中的 CV 圖。

(2) 以電沉積方式回收鈷金屬

電位	4.0 V	6.0 V	8.0 V
鍍層重量 (g)	0.0006	0.0010	0.0008
鈷金屬回收率 (%)	6.82	11.37	9.09

Table 6 LiCoO_2 溶於 ChCl-G-LA (1) 中的定電位沉積回收率，基材 Cu foil，溶質濃度 50 mm，電解液重量 3 g，溫度 368.15 K，時間 30 minutes，攪拌。

電位	4.0 V	6.0 V	8.0 V
鍍層重量 (g)	0.0001	0.0004	0.0002
鈷回收率 (%)	0.34	4.25	1.86

Table 7 LiCoO_2 溶於 ChCl-G-LA (1) 中的定電位沉積回收率，基材 Cu foil，溶質濃度 50 mm，電解液重量 3 g，溫度 313.15 K，時間 30 minutes，攪拌。

(3) 測定鍍層形貌及成分

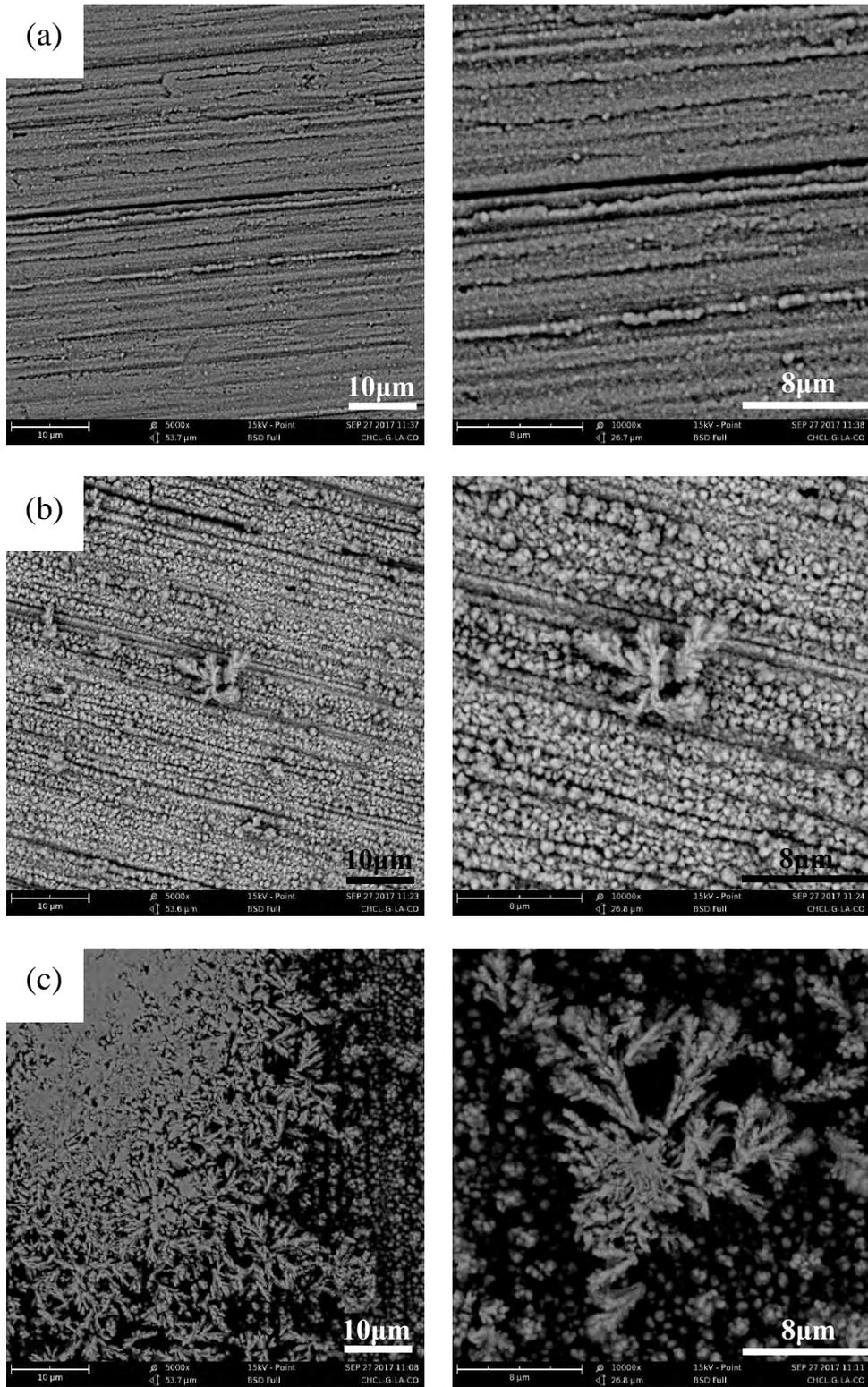


Figure 10 LiCoO_2 溶於 ChCl-G-LA (1) 中的定電位沉積鍍層 SEM 圖，電位分別為(a) 4.0 V、(b) 6.0 V、(c) 8.0 V。基材 Cu foil，溶質濃度 50 mm，電解液重量 3 g，溫度 368.15 K，時間 30 minutes，攪拌。

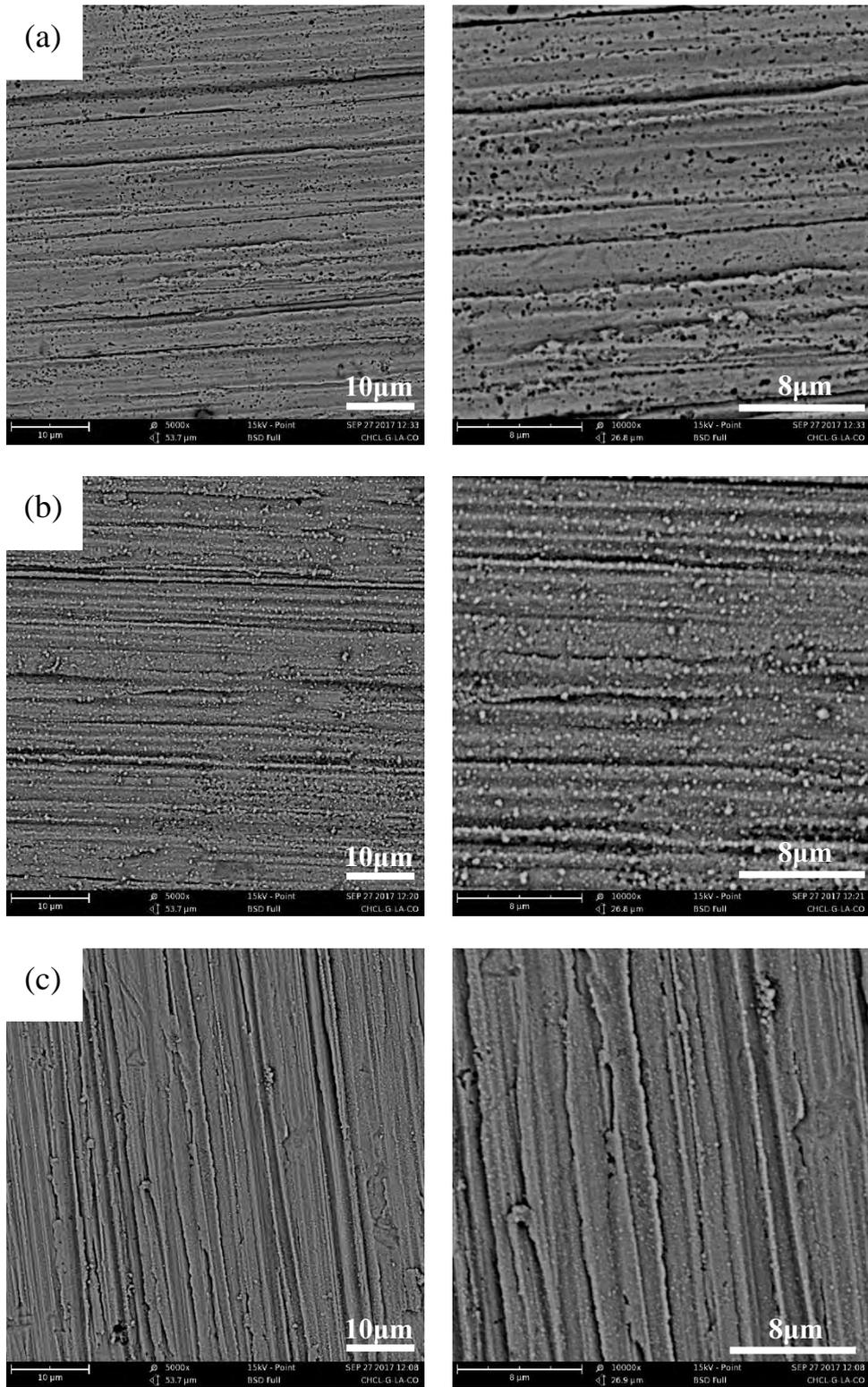


Figure 11 LiCoO_2 溶於 ChCl-G-LA (1) 中的定電位沉積鍍層 SEM 圖，電位分別為(a) 4.0 V、(b) 6.0 V、(c) 8.0 V。基材 Cu foil，溶質濃度 50 mm，電解液重量 3 g，溫度 313.15 K，時間 30 minutes，攪拌。

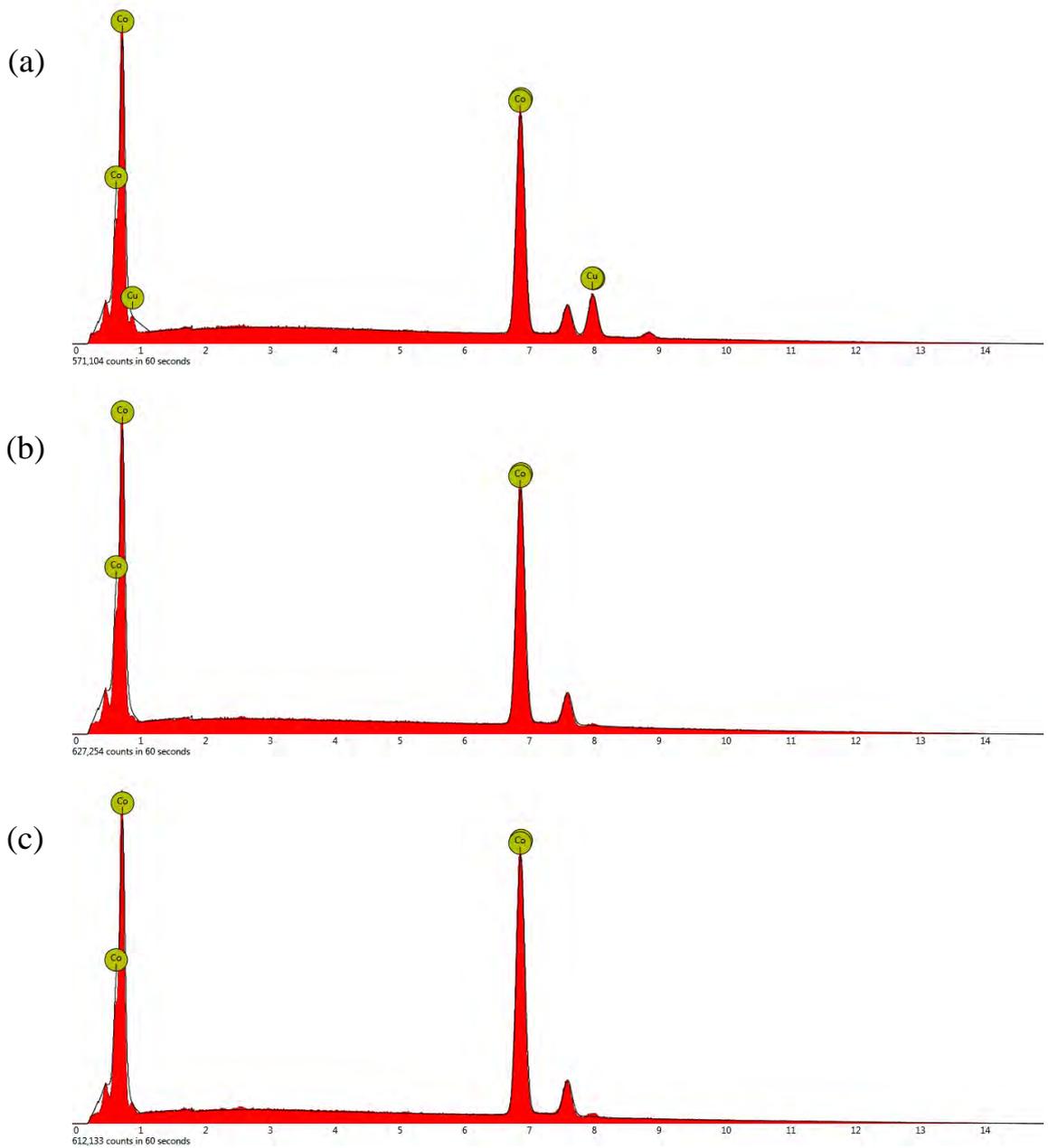


Figure 12 LiCoO_2 溶於 ChCl-G-LA (1) 中的定電位沉積鍍層元素分析圖譜，電位分別為(a) 4.0 V、(b) 6.0 V、(c) 8.0 V。基材 Cu foil，溶質濃度 50 mm，電解液重量 3 g，溫度 368.15 K，時間 30 minutes，攪拌。

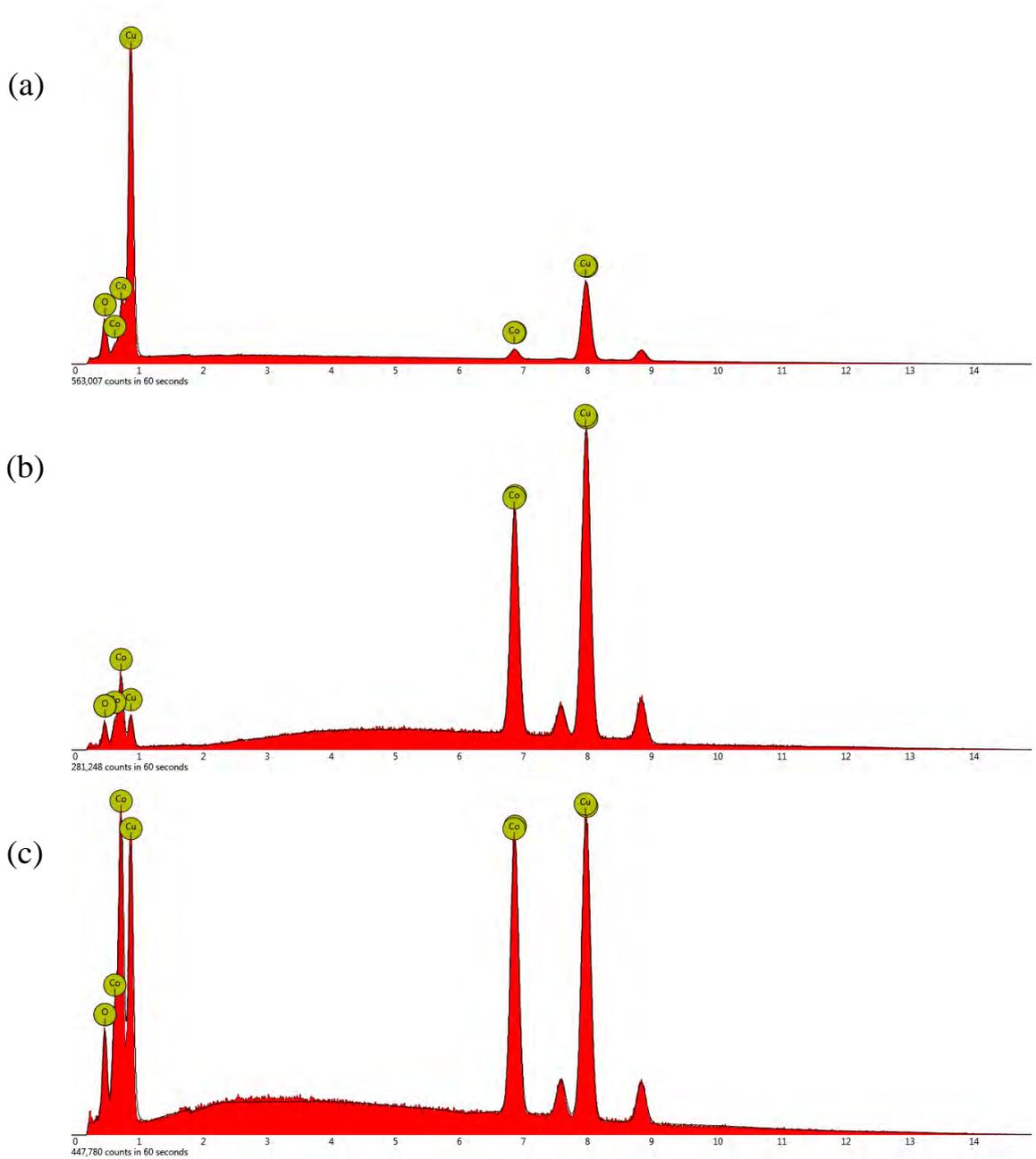


Figure 13 LiCoO_2 溶於 ChCl-G-LA (1) 中的定電位沉積鍍層元素分析圖譜，電位分別為(a) 4.0 V、(b) 6.0 V、(c) 8.0 V。基材 Cu foil，溶質濃度 50 mm，電解液重量 3 g，溫度 313.15 K，時間 30 minutes，攪拌。

Temperature	Potential	Co	O
K	E (V)	at %	at %
368.15	4.0	100.0	0.0
368.15	6.0	100.0	0.0
368.15	8.0	100.0	0.0

313.15	4.0	10.2	89.8
313.15	6.0	79.8	20.2
313.15	8.0	55.0	45.0

Table 8 LiCoO₂ 溶於 ChCl-G-LA (1) 中的定電位沉積鍍層元素分析結果。基材 Cu foil，溶質濃度 50 mm，電解液重量 3 g，時間 30 minutes，攪拌。

2. 結果討論

- (1) 由實驗得知，LiCoO₂ 在 ChCl-G-LA (1) 中的溶解度最好，且在 313.15 K 的溫度下仍不會析出，因此無論在 368.15 K 或 313.15 K 下，均可進行電沉積。
- (2) 由 Figure 9 的 CV 圖看到，鈷金屬於 -1.6 V 附近出現訊號交叉，是因為成核效應，需要額外過電位，才能使鈷還原，然而鈷大量還原之後，因不再需要額外的過電位，所以 CV 折返時在較正的電位也能還原出鈷才出現交叉的情況^[2]。而鈷的還原電位雖然落在 ChCl-G-LA (1) 電位窗的尾巴，但仍在電位窗範圍內，推測可以透過電沉積方式回收鈷金屬。
- (3) 由 Table 6、7 可看出在兩種溫度下，電位為 6.0 V 時，回收率皆最高，且可達到 11.37 %。而在 313.15 K 的溫度下沉積而得的鍍層重量較輕。
- (4) 由 Figure 10、11 的 SEM 圖可以發現，在 368.15 K 的溫度下，電位越小，鍍層的顆粒越小，且排列越緊密。而在 313.15 K 的溫度下，鍍層顆粒普遍較小，且鍍層顆粒附著力較差，導致鍍層剝落，使得基材裸露的情況較為嚴重。
- (5) Figure 12, 13 及 Table 8 顯示，在 368.15 K 的溫度下進行電沉積所得之鍍層成分為 100 % 之純鈷金屬，成功達到回收鈷金屬之效益。而在 313.15 K 的溫度下，氧的比例較高，推測是溫度低時 TDES 的黏度較高，鈷離子不容易擴散到陰極進行還原反應，故部分鈷離子以鈷的氧化物存在而我們另外在 333.15 K 的溫度下，以 6.0 V 進行電沉積，得到鍍層

分析結果如下表，鈷的比例為 83.8 %，介於 368.15 K 及 313.15 K 之間，由此證明同電壓下，鍍層中鈷的純度會隨著溫度降低而下降。

Temperature	Co	O
K	at %	at %
368.15	100.0	0.0
333.15	83.8	16.2
313.15	79.8	20.2

Table 9 LiCoO₂ 溶於 ChCl-G-LA (1) 中，電壓為 6.0 V 的定電位沉積鍍層元素分析結果。基材 Cu foil，溶質濃度 50 mm，電解液重量 3 g，時間 30 minutes，攪拌。

(一) 回收銻金屬 (indium, In) 與錫金屬 (tin, Sn)

1. 實驗結果

(1) 溶解 ITO 於 TDES 中

時間 (seconds)	10	20	30	40	50
電阻值 (Ω)	160	180	460	3800	不導電

Table 10 面積 9 cm² 的 ITO 玻璃在 368.15 K 下浸泡於 ChCl-G-LA (1) 中不同時間取出後的 ITO 玻璃電阻值。

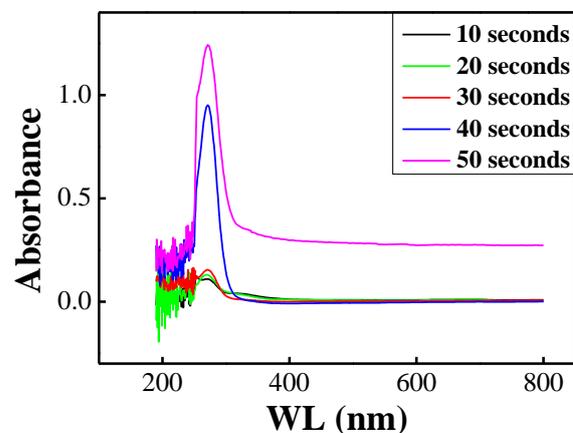


Figure 14 面積 9 cm² 的 ITO 玻璃在 368.15 K 下浸泡於 ChCl-G-LA (1)

中不同時間後取出的 TDES 吸光值。

(2) 測定鍍層形貌及成分

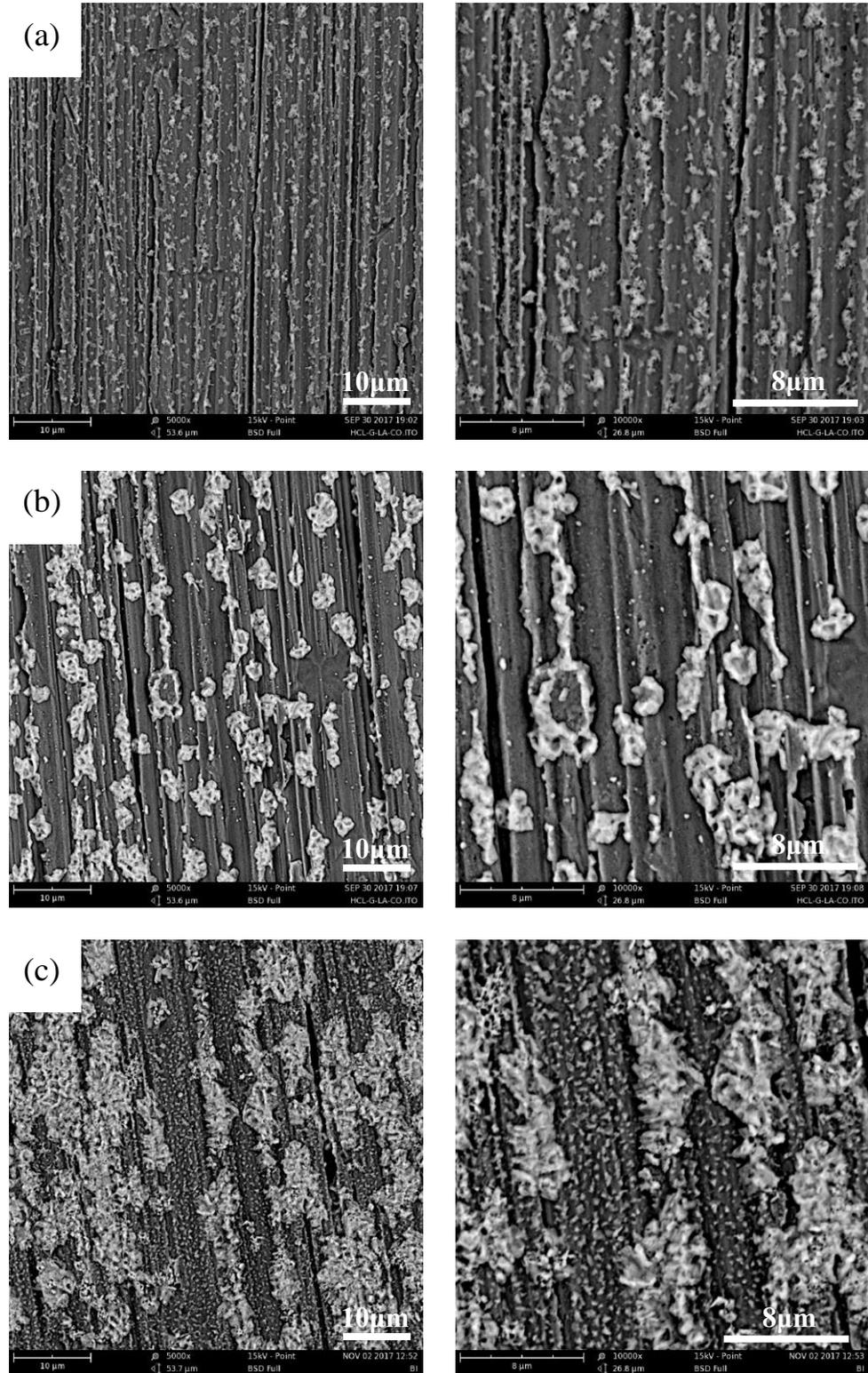


Figure 15 ITO 溶於 ChCl-G-LA (1) 中的定電位沉積鍍層 SEM 圖，電位分別為 (a) 4.0 V、(b) 6.0 V、(c) 8.0 V。基材 Cu foil，ITO 面積 27 cm^2 ，電解液重量 3 g，溫度 368.15 K，時間 30 minutes，攪拌。

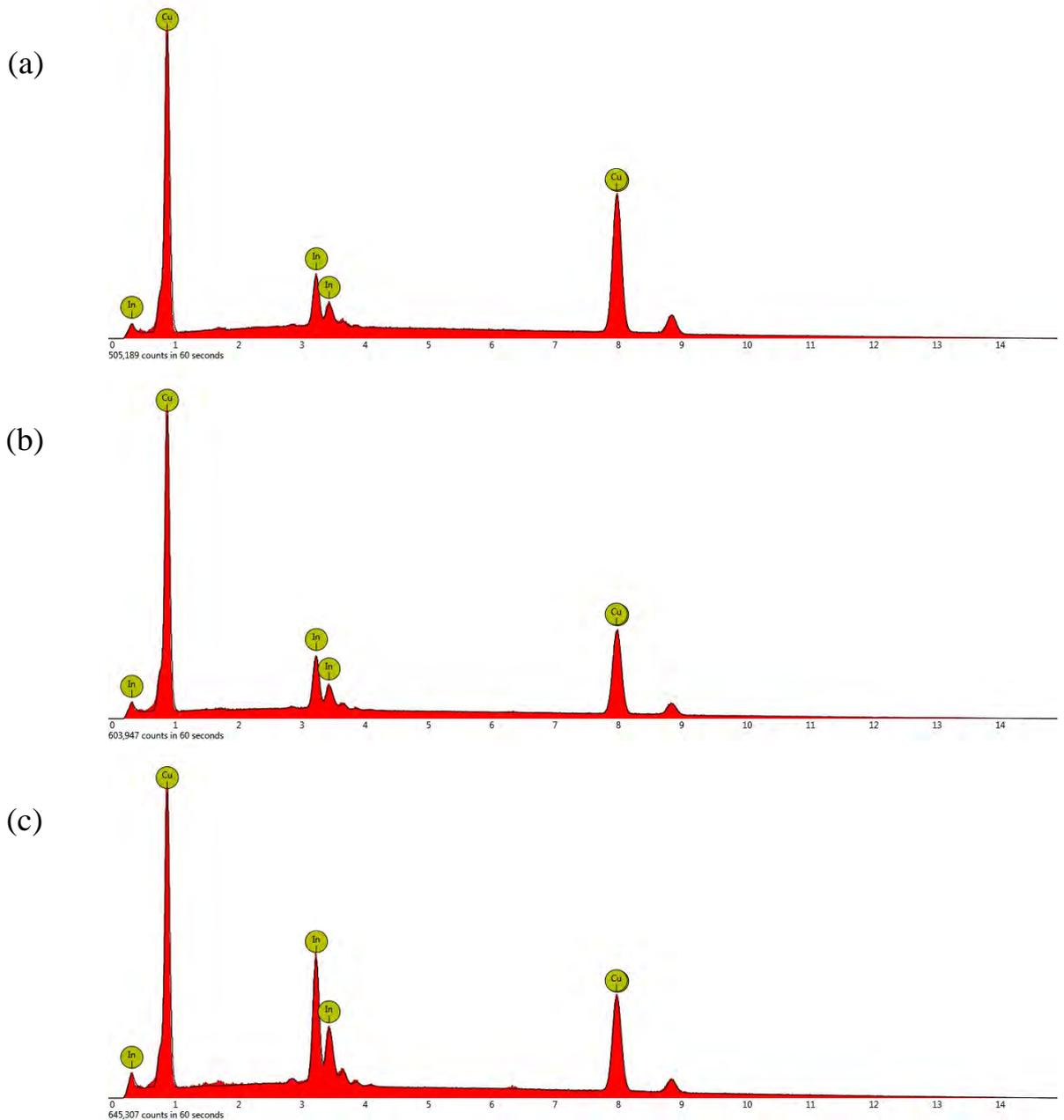


Figure 16 ITO 溶於 ChCl-G-LA (1) 中的定電位沉積鍍層元素分析圖譜，電位分別為(a) 4.0 V、(b) 6.0 V、(c) 8.0 V。基材 Cu foil，ITO 面積 27 cm^2 ，電解液重量 3 g，溫度 368.15 K，時間 30 minutes，攪拌。

Potential	In	Sn	O
E (V)	at %	at %	at %
4.0	100.0	0.0	0
6.0	100.0	0.0	0

8.0	100.0	0.0	0
-----	-------	-----	---

Table 11 ITO 溶於 ChCl-G-LA (1) 中的定電位沉積鍍層元素分析結果，電位分別為 (a) 4.0 V、(b) 6.0 V、(c) 8.0 V。基材 Cu foil，ITO 面積 27 cm^2 ，電解液重量 3 g，溫度 368.15 K，時間 30 minutes，攪拌。

2. 結果討論

- (1) 由實驗得知，ITO 在 ChCl-G-LA (1) 中的溶解速度最快，且能在 313.15 K 的溫度下溶解，因此可在上述兩溫度下進行電沉積。
- (2) 由於 ITO 玻璃上的氧化銻錫薄膜含量過少，因此在進行 CV 實驗時幾乎沒有訊號。
- (3) 由 Table 9 及 Figure 14 可看出，浸泡於 TDES 時間越長，ITO 玻璃上的氧化銻錫溶入 TDES 中就越多，使玻璃的電阻值越來越高，而吸光值的提高也能呼應此結果，且面積 9 cm^2 的 ITO 玻璃只需 50 秒即可完全溶解。
- (4) 觀察 Figure 15 的 SEM 圖可以看出，在 368.15 K 的溫度下，電位越大，鍍層的顆粒越大，且排列越緊密。
- (5) Figure 16 及 Table 10 顯示，鍍層成分為 100 % 之純銻金屬，而因 ITO 本身成分中，錫所佔比例很少，推測是比例太低，導致 EDS 無法偵測出錫的比例，但以回收的角度而言，我們成功的將玻璃上的 ITO 玻璃，也能回收純銻金屬再利用。

四、與傳統雙混 DESs 比較

(一) 嘗試將 $LiCoO_2$ 以及 ITO 溶入傳統雙混 DES 中

經實驗發現， $LiCoO_2$ 以及 ITO 皆只溶於 ChCl-LA 中，而無法溶解於 ChCl-U 以及 ChCl-G。

(二) 比較 DES 與 TDES，分析優劣

ChCl-LA 及 ChCl-G-LA (1)皆能溶解 LiCoO₂和 ITO，但 LiCoO₂溶解於 ChCl-LA 後隔 48 小時就會出現氯化膽鹼析出的狀況，推測是乳酸與 LiCoO₂間的作用力破壞乳酸與 ChCl 間的氫鍵，導致此現象的產生，ChCl-G-LA (1)則不會有上述的問題。而 ITO 在 ChCl-LA 中溶解需約 65 秒，與 ChCl-G-LA (1)相比，時間稍長。且 ChCl-G-LA (1)中加入了甘油，電位窗較 ChCl-LA 寬廣，因此更適合應用於電沉積。

伍、 結論與應用

一、 結論

- (一) 本計畫研發出之 TDESs 與傳統 DES 相比，ChCl-G-U (1)的電位窗較其寬廣 1.48 V，而 ChCl-G-LA (2)的黏度為傳統 DES 的 $\frac{1}{7}$ ，由此可知研發出之 TDESs 有顯著的突破。
- (二) 將 ChCl-G-LA (1)應用於 LiCoO₂的回收，在 368.15 K 的溫度下，可以電沉積方式回收 100 %的純鈷金屬，且回收率高達 11.37 %。
- (三) ITO 在 368.15 K 下，只需 50 秒即可完全溶解於 ChCl-G-LA (1)中，且其亦可在室溫下溶解，並能以電沉積方式回收得到 100 %的純銮金屬。

二、 應用

- (一) 深共熔溶劑除電沉積外，還可應用於鋰離子電池、敏化太陽能電池、奈米科技、氣體吸附等領域，而本計畫研發出之 TDESs 成本低廉，且可被生物降解，因此未來可嘗試使用於其他領域，以期有更顯著的突破及應用。
- (二) LiCoO₂為廢棄鋰離子電池中的成分，過去的回收方式須經過純化、過濾、除水等步驟，且操作溫度高達 1173.15 K，與本研究的回收方式相比，較耗能且麻煩^[5]。且鈷為戰略金屬，因此本計畫以電沉積方式將 LiCoO₂中的鈷金屬回收，在

降低廢棄電池對環境造成的傷害外，還可將得到之純鈷金屬加以應用於工業。

- (三) ITO 為導電玻璃上之薄膜，常用於製作手機、平板等的觸控螢幕或有機發光二極體、太陽能電池、電漿顯示器等產品，過去多浸泡鹽酸、硫酸或硝酸等強酸將氧化銻錫從玻璃上溶解，但溶解速率緩慢，需要約 6 小時才能完全溶解^[6]，過程麻煩，對環境也會造成危害，且有研究顯示，長期暴露在 ITO 的製造及回收環境下，患肺病的機率明顯高於未接觸者^[7]，而本研究研發出的 TDES 能快速溶解氧化銻錫，本身亦具低蒸氣壓的特性，且能被生物降解，對環境集體皆較傳統回收方式友善許多。而銻價格昂貴，被許多國家視為戰略金屬，本計畫回收 ITO 並以電沉積方式得到純銻金屬，能使 ITO 循環使用，降低在工業上所需的成本。

陸、 參考文獻

- [1] 廖于舜，2016，鉛與碲化鉛在氯化膽鹼-尿素深共熔溶劑中的電化學行為，碩士論文
- [2] Alan M. P. Sakita, Rodrigo Della Noce, Cecilio S. Fugivara and Assis V. Benedetti, 2016, On the cobalt and cobalt oxide electrodeposition from a glyceline deep eutectic solvent, *Phys.Chem.Chem.Phys.*, issue 36
- [3] BaokunTang, KyungHoRow, 2013, Recent developments in deep eutectic solvents in chemical sciences, *Monatsh Chem*, issue 10
- [4] Emma L. Smith, Andrew P. Abbott, and Karl S. Ryder, 2014, Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications, *Chem. Rev.*
- [5] Li Li, Ersha Fan, Yibiao Guan, Xiaoxiao Zhang, Qing Xue, Lei Wei, Feng Wu, and Renjie Chen, 2017, Sustainable Recovery of Cathode Materials from Spent Lithium-Ion Batteries Using Lactic Acid Leaching System, *ACS Sustainable Chem. Eng.*
- [6] Sami Virolainen, Don Ibana, Erkki Paatero, 2011, Recovery of indium from indium tin oxide by solvent extraction, *Hydrometallurgy*, Issue 1-2
- [7] T Hamaguchi, K Omae, T Takebayashi, Y Kikuchi, N Yoshioka, Y Nishiwaki, A Tanaka, M Hirata, O Taguchi, T Chonan, 2007, Exposure to hardly soluble indium compounds in ITO production and recycling plants is a new risk for interstitial lung damage, *Occup Environ Med*

【評語】 030003

1. 本作品是以 choline chloride 和兩種 H-bond donor 製備成三混深共熔溶劑，並應用電化學回收 Co, In, Sn 等重金屬，深具環保意識及應用開發價值。
2. 由於作品強調低成本、低黏滯度、金屬高回收率及純度的應用價值，因此建議應提供對照數據，與市面或文獻報導之差異。
3. 作者對於實驗過程所使用的光譜原理及數據分析能力可再加強，較能應對與評審的討論。