

行政院原子能委員會
委託研究計畫研究報告

液流電池結構應用與電解液處理技術之研究
Study of Electrolyte Treatment and Battery Structure

期末報告

計畫編號：NL1070456

受委託機關(構)：國立聯合大學

計畫主持人：薛康琳

聯絡電話：(037) 382106

E-mail address：KanLinHsueh@nuu.edu.tw

研究期程：中華民國107年 4月至107年12月

研究經費：新臺幣57萬元

核研所聯絡人員：謝錦隆

報告日期：107年 12月 10日

目錄

目錄.....	ii
圖目錄.....	iv
表目錄.....	vi
Abstract.....	2
壹、計畫緣起與目的.....	3
一、研究背景.....	3
二、全鈇液流電池發展概況.....	3
三、儲電系統成本分析.....	7
四、鈇的回收.....	8
五、實驗動機與目的.....	16
貳、研究方法與過程.....	18
一、實驗架構.....	18
二、汰役鈇電解液實驗.....	18
(一)氧化還原電位滴定.....	18
(二)化學還原法.....	20
(三)電化學還原法.....	20
(1) 電解回復裝置分析評估.....	22
(2) 實驗步驟.....	22
三、含鈇油灰廢棄物實驗-油灰中鈇的分離與各金屬離子對全鈇液流電池之影響.....	23
(一)各金屬離子對全鈇液流電池影響.....	23
(二)化學法分離.....	25
(三)電化學法分離金屬離子.....	26
(四) 全鈇氧化還原液流電池電解回收裝置模擬.....	28
四、五氧化二鈇備製全鈇液流電池電解液.....	30
(一)V ₂ O ₅ 粉體溶解可行性評估與溶解速率.....	30
(二)V ₂ O ₅ 粉體溶解並電解.....	30

(三)電解槽設計.....	32
參、主要發現與結論.....	35
一、汰役鈳電解液.....	35
(一) 氧化還原滴定.....	35
(二)電化學還原法.....	39
(三)電解回復裝置分析評估.....	41
二、油灰中鈳的分離與各金屬離子對全鈳液流電池之影響	46
(一)各金屬離子對全鈳液流電池影響.....	46
(二)電解前後ICP成分分析.....	48
(三)全鈳氧化還原液流電池電解回收裝置模擬.....	50
三、五氧化二鈳備製全鈳液流電池電解液.....	52
(一)V ₂ O ₅ 粉體溶解可行性評估與溶解速率.....	52
(二)比較溫度對V ₂ O ₅ 粉體溶解速率影響.....	54
(三)V ₂ O ₅ 粉體溶解並電解.....	55
肆、計畫甘特圖.....	60
伍、結論.....	61
陸、參考文獻.....	63

圖目錄

圖 1-1 中國大陸普能公司與美國加利福尼亞州的Gills Onions合作建造的全鈮液流電池系統(3.6 MWh)	6
圖 1-2 住友電工在橫濱廠(Yokohama Works)建置1 MW/5 MWh的VRFB儲電系統	6
圖 1-3 全球鈮礦生產量與鈮礦來源分布	8
圖 1-4 兩段式由廢棄觸媒萃取鎳與鈮元素製程	12
圖 1-5 以離子交換樹脂吸附方法分離鈮離子	15
圖 1-6 以聯胺化學還原法備製硫酸氧鈮的方法	15
圖 1-7 以有機還原劑化學還原法備製硫酸氧鈮的方法	15
圖 1-8 以有機還原劑化學還原法備製硫酸氧鈮的方法	15
圖 2-1 電解液回復實驗過程	18
圖 2-2 電化學還原法裝置示意圖	20
圖 2-3 電池堆元件構造圖: a-端板, b-電解液進出壓克力板, c-墊片, d-碳板(流道), e-碳氈, f-雙極板	21
圖 2-4 電解回復流程圖	22
圖 2-5 標準氧化還原對電位示意圖	23
圖 2-6 全鈮液流電池進行單電池充放電裝置圖	24
圖 2-7 化學法沉澱五氧化二鈮步驟圖	25
圖 2-8 電化學法分離金屬離子流程圖	26
圖 2-9 簡易電解析出金屬裝置圖	27
圖 2-10 電解回收裝置模擬流程圖	29
圖 2-11 實驗裝置圖(a)V ₂ O ₅ 過濾電解裝置圖 (b) V ₂ O ₅ 過濾裝置(c) V ₂ O ₅ 溶液經電解過程	31
圖 2-12 電解槽模擬裝置圖	32
圖 2-13 電解液槽模擬裝置圖	33
圖 2-14 電解槽裝置圖	34
圖 2-15 V ₂ O ₅ 粉體電解裝置圖	34
圖 3-1 V ₂ O ₅ 粉末完全溶於H ₂ SO ₄ 中, (a)加入甲醇前(b)加入甲醇後	38
圖 3-2 (a)V ₂ O ₅ 粉體以硫酸溶解 (b)以電化學還原法經定電流電解還原亦可得到3至4價鈮液	39
圖 3-3 UV-Vis測量五價鈮最大峰值之波長	42

圖 3-4 五價鈳標準品之檢量線	42
圖 3-5 比較電解前後示意圖 (a) 電解前，經 (b)2M(c)2.5M(d)3M(e)3.5M(f)4M(g)4.5M H ₂ SO ₄ 電解後	45
圖 3-6 各金屬離子能量效率與循環次數關係圖	47
圖 3-7 電解過程中電解液Cu、Fe含量	51
圖 3-8 電解液示意圖，(a)電解前(b)電解後	51
圖 3-9 (a)剛加入V ₂ O ₅ 粉末於H ₂ SO ₄ 中(b)V ₂ O ₅ 粉末完全溶於H ₂ SO ₄ 中	52
圖 3-10 溶解V ₂ O ₅ 量與時間關係圖	53
圖 3-11 不同溶液與2 M H ₂ SO ₄ 溶解狀態(a) 2 M H ₂ SO ₄ +1.6M VOSO ₄ (b) 2 M H ₂ SO ₄ +1.6M V ₂ O ₅ (c) 2 M H ₂ SO ₄ +1M VOSO ₄ (並加入 0.1g V ₂ O ₅)	56
圖 3-12 五價鈳溶液(a)電解前五價鈳溶液已達飽和(b)溶液經電解後 成四價鈳液(c)四價鈳液繼續加入V ₂ O ₅ 粉體(d)V ₂ O ₅ 粉體溶解 後成藍綠色	57
圖 3-13 單次電解之電壓對時間作圖(陽極液: 2 M H ₂ SO ₄ ，陰極液: V ₂ O ₅ + 2 M H ₂ SO ₄ 溶液)	58
圖 3-14 所剩V ₂ O ₅ 粉體含量(原8.73g)(a)第一次電解後 (b)最後一次 電解後(c) 最終1.6 M鈳溶液(全溶)	59

表目錄

表 1-1 液流電池各組件成本分析	7
表 1-2 各種廢棄物中含鎳、鈳重量百分比	10
表 1-3 各種含鎳、鈳廢棄物萃取所用溶劑	11
表 1-4 各種廢棄物中含鎳、鈳重量百分比	11
表 1-5 英國煉鋼產生爐渣滲瀝液(leachate)的組成	14
表 2-1 電解槽的電化學反應	28
表 3-1 化學還原法與電化學還原法之成本比較	39
表 3-2 不同條件陽極電解液電解比較	44
表 3-3 不同條件陰極電解液電解比較	44
表 3-4 油灰中成分分析(XRF)	46
表 3-5 各金屬離子對全鈳氧化還原液流電池效率之影響	47
表 3-6 ICP分析結果(添加金屬離子並做電解)	48
表 3-7 ICP分析結果(油灰經硫酸浸出並做電解)	49
表 3-8 電解過程中電解液含量比較	50
表 3-9 重覆加入五氧化二鈳粉體於H ₂ SO ₄ 溶液所需溶解時間	53
表 3-10 溫度對V ₂ O ₅ 粉體溶解速率影響	54
表 3-11 不同條件下加入2 M H ₂ SO ₄ 之溶解情況	55

中文摘要

液流電池結構應用與電解液處理技術之研究

核研所計畫編號：NL1070456

張雅欣¹、盧芊彤²、薛康琳²、劉鳳錦¹

¹化學工程學系，聯合大學，苗栗，台灣

²能源工程學系，聯合大學，苗栗，台灣

全鈦氧化還原液流電池已逐漸由實驗示範驗證規模(kW)走向商業化電網級(MW)儲電應用。它的推廣或實用化的瓶頸之一是建置與操作成本過高。電池中鈦離子電解液佔整個儲電成本的40%左右。若能由非直接原礦來源之其他資源回收再利用，將可大幅降低鈦離子電解液成本。本研究計畫探討汰役鈦電解液、含鈦油灰廢棄物和五氧化二鈦粉體，進行回收處理、分析與再利用。

本研究結果：在汰役鈦電解液部分，建立汰役電解液的電解再生程序並驗證之。再生後的汰役鈦電解液，與原先新的電解液相比僅有4%能源效率損失、1%庫倫效損失、4.6%電壓效率損失。含鈦油灰廢棄物，驗證廢棄物中的銅、鐵離子會將低全鈦液流電池的效能。以電解電壓控制的方式進行去除金屬離子，電解液中銅、鐵去除分別為93.49%和25.71%。五氧化二鈦(V_2O_5)粉體回收部分，以電解槽電解還原方式改善 V_2O_5 低溶解度問題。利用電解還原，提高五價鈦在溶液中的溶解量，並設計電解槽內部加裝擋板，以提高電解液在槽內的擾動並增加粉體與 H_2SO_4 的接觸面積，並以循環伏安法驗證利用五氧化二鈦電解回收的電解液。本報告說明完成計畫執行已達第三期進度40%(總計100%)。

關鍵字：再生能源儲能、全鈦液流電池、電解液循環再利用、 V_2O_5

Abstract

Study of Electrolyte Treatment and Battery Structure

Project No. NL1070456

Ya-Hsin Chang¹, Cian-Tong Lu², Kan-Lin Hsueh², Feng-Jiin Liu¹

¹Chemical Engineering Department, National United University, Miaoli

²Energy Engineering Department, National United University, Miaoli

All-vanadium flow batteries have gradually been demonstrated from laboratory scale (kW) to commercialize grid-scale (MW) storage applications. One of the bottlenecks in its promotion or practical application is the high cost of installation and operation. The vanadium ion electrolyte in the battery accounts for about 40% of the total cost of battery energy storage. If the vanadium can be recycled and reused from other sources, the cost of vanadium ion electrolyte can be greatly reduced. This project proposes three sources of vanadium, (1) elimination vanadium ion electrolyte, (2) business waste containing vanadium, and (3) V_2O_5 powder to recycle and test.

In this study, for the elimination vanadium ion electrolyte, the recycle process of elimination vanadium ion electrolyte was built, and the recycle electrolyte was tested by single cell, and the results show only 4% energy efficiency losing, 1% columbic efficiency losing and 4.6% voltage efficiency losing. For business waste containing vanadium, copper and iron impurities in the electrolyte reduced the energy efficiency of the single cell. The metal ions of 93.49% Cu and 25.71% Fe were removal by controlling the voltage of electrolysis. For V_2O_5 powder to recycle and test, the solubility of V_2O_5 powder in acid solution is extremely low. In this study, the amount of powder dissolution and rate are improved by electrolysis and improvement of the electrolytic cell device, and can be further applied to the vanadium redox flow battery. The recycle electrolyte was test by cyclic voltammetry. This final report was show the 40 percentage of scheduled progress (Total scheduled progress is 100%).

Keywords: all-vanadium flow batteries, electrolyte, recycle and V_2O_5

壹、計畫緣起與目的

一、研究背景

自18、19世紀工業革命以來，能源消耗速率日與劇增，化石燃料如天然氣、石油、煤的蘊藏量逐漸減少，而能源的減少以及化石燃料消耗所造成的環境影響都是各國相當重視的議題，為達到減少能源枯竭以及危害環境等問題，因此低污染且高效率的替代能源開發成為一個重要的趨勢。為了提升替代能源的效率以及維持電網穩定性，儲電設備成為了不可或缺的角色，用來做電能管理、削峰填谷等作用。這些再生能源系統可以搭配能源儲存系統將多餘的能量儲存起來，需要時再以電能的方式釋出，因此儲電裝置緩衝間歇性產電以及電網能量管理相當重要。全鈦液流電池(VRFB, Vanadium Redox Flow Battery)是目前在大型儲電技術中相當成熟且有潛力的，其優點包括可深度充放電、電池能量效率高以及電池電解液本身皆為鈦離子，因此不會有交叉污染的現象[1]。

二、全鈦液流電池發展概況

VRFB儲能電池在全球有許多大型儲能示範運轉成功的案例，它屬於二次電池(鉛酸電池、鋰電池、鎳氫電池)、超高電容、壓縮空氣儲電、水庫抽蓄儲電等儲能技術的一環。這類電池已開始有許多現場示範運轉的案例。過去國內的儲能系統研究主要偏重於小型的鉛酸電池與鋰電池而較少著墨於氧化還原儲能電池的研發。氧化還原儲能電池有許多種[2]，全鈦氧化還原液流電池是

較為成功商業化示範運轉的儲電系統。國外VRFB儲能電池的示範驗證案例有許多件[3]。例如，在歐洲2004年建置1.1 kW太陽光電/1 kW風力/1 kW VRB電池的發電/儲電系統[4]。加拿大VRB Power公司[5]已在全球12個地點以VRFB電池作為太陽光電、風力發電的能源管理或作為商業大樓的備用電力。美國猶他州設立250 kW，可儲存電量2,000 kWh的VRB電池作為尖峰/離峰負載平衡[6]。日本住友公司在2000年先後設立6座儲電量不同的VRB電池系統在商業大樓[7]。這6座的儲電量分別是450 kW/2h、100 kW/8h、200 kW/8h、170 kW/6h、3MW/1.5s 1.5MW/1h、30 kW/8h。此外日本與加拿大VRB Power合作在2007年完成32MW 風力發電廠與4MW/1.5h(尖峰功率 6MW)的VRB電池。目前(2009年)中國已成立融科、普能等VRFB科技公司。中國大陸普能公司在2012年與美國加利福尼亞州的Gills Onions合作建造的全鈦液流電池系統(3.6 MWh)，如圖1-1所示，在較低成本的夜間儲存電力，並在用電高峰時依靠液流電池電力長達6小時[8]。如圖1-2，住友電工於2012年在該公司橫濱廠(Yokohama)建置1 MW/5 MWh的VRFB儲電系統[8]。該儲電系統配合200 kW聚焦型太陽光電(CPV, Concentrating Photovoltaic)做電能管理用。該整合電廠與工廠的天然氣發電機一併提供廠區所需電力。日本北海道隨著風力機逐年增建，住友電工於2016年在擴建置15 MW/60 MWh的VRFB儲電廠。目前全球已有數座MW等級示範驗證5年以上的VRFB儲電設施。台灣工業技術研究院、核能研究所、台電綜合研究所也於近年投入相關的技術開發。台電綜研所長期測試的VRFB儲電系統，該系統使用125 kW充放電功率的電池組，電解液儲槽可儲存相當於750 kWh的電

力。目前台灣已有能力設計、建置10 kWh以上的VRFB儲電設施，並有廠商開始投入這方面的研發。面對未來商業化的可能，液流電池的成本與經濟效益也開始做深入的討論與評估[10][11][11]。



圖 1-1 中國大陸普能公司與美國加利福尼亞州的Gills Onions合作建造的全鈦液流電池系統(3.6 MWh)[8]



圖 1-2 住友電工在橫濱廠(Yokohama Works)建置1 MW/5 MWh的VRFB儲電系統[9]

三、儲電系統成本分析

由於安全度高、維護容易，全釩氧化還原液流電池(VRFB, vanadium redox flow battery)目前已逐漸成為大型儲電電池的首選。在大型儲電設施篩選要件除了安全、維護容易之外，低儲電成本(\$/cycle/kWh)也是商業推廣的決定因素。考量VRFB儲電系統中各種材料成本，含釩離子的電解液是主要成本之一。這些材料成本降低是未來VRFB在儲電市場做商業推廣成敗的決定因素。表 1-1 是液流電池各組件的成本分析列表[12]。由表中紅色標註可看出電解液是儲電系統中建置成本相當高的分項。目前釩液可由鋼鐵業與石化業廢棄物或由汰役VRFB電解液中提煉回收，如此可大幅下降電解液儲存分項的成本。

表 1-1 液流電池各組件成本分析[12]

	Value	Cost per unit	Total cost
System data			
Mean current density	52 mA cm ⁻²	-	-
Electrode area	1.75 m ² kW ⁻¹	-	-
V ₂ O ₅ equivalent energy	6.0 kg kW ⁻¹ h ⁻¹	-	-
Flow cell costs			
Activated carbon-felt electrode	3.5 m ² kW ⁻¹	€50 m ⁻² (\$70 m ⁻²)	€350 (\$490)
Bipolar current collector	-	€65 kW ⁻¹ (\$91 kW ⁻¹)	€130 (\$182)
Frame and associated components	-	€435 kW ⁻¹ (\$609 kW ⁻¹)	€870 (\$1218)
Ion-exchange membrane	2.1 m ² kW ⁻¹	€25 m ⁻² (\$35 m ⁻²)	€105 (\$147)
Electrolyte storage tanks (x2)	550 dm ³ (each)	€185 each (\$259 each)	€370 (\$518)
Pumps (x 2)	-	€160 each (\$224 each)	€320 (\$448)
Control system	-	€500 (\$700)	€500 (\$700)
Total flow cell cost	-	-	€2315 (\$3241)
			€1157 kW ⁻¹ (\$1620 kW ⁻¹)
Storage costs			
V ₂ O ₅ (solute)	180 kg	€8.0 kg ⁻¹ (\$11 kg ⁻¹)	€1440 (\$2016)
Electrolyte manufacture	-	€3.0 kg ⁻¹ (\$4 kg ⁻¹)	€540 (\$756)
Tanks	550 dm ³ (each)	€185 each (\$259 each)	€370 (\$518)
Total storage costs	-	-	€2350 (\$3290)
			€78 kW ⁻¹ h ⁻¹
			(\$109 kW ⁻¹ h ⁻¹)
Overall internal cost	-	-	€4665 (\$6531)
			€155 kW ⁻¹ h ⁻¹
			(\$217 kW ⁻¹ h ⁻¹)

四、鈮的回收

鈮離子電解液的主要組成是硫酸與硫酸氧鈮(VOSO_4 , Vanadyl Sulfate)。如圖1-3目前鈮礦產量最多的地區是在南非(45%)、中國大陸(31%)、俄羅斯(21%)。鈮礦大多以五氧化二鈮(V_2O_5)的形式存在[13]。主要用途是冶金工業中含鈮的鋼鐵合金與石化工業中反應器的觸媒。火力發電所產生的煤灰、礦石、觸媒中的鈮元素可回收再利用。最常用的方法是使用酸液、鹼液將鈮元素溶出成離子狀態。再經鋁熱法 (Aluminothermic) 或電鋁熱法 (Electro-aluminothermic)將鈮離子還原成鈮金屬(式1)，或者是以碳做還原劑，將 V_2O_5 還原成V金屬(式2)。

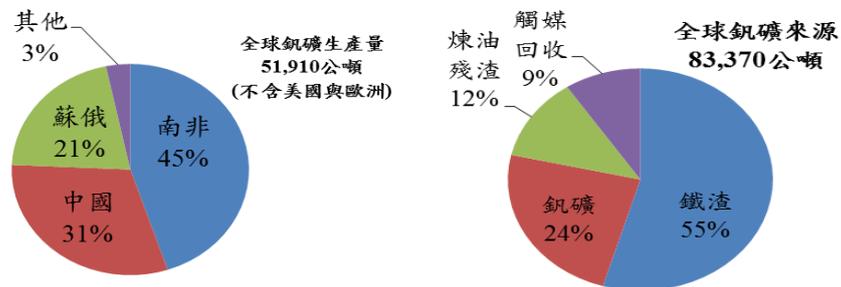
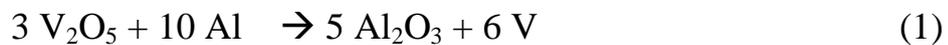


圖 1-3 全球鈮礦生產量與鈮礦來源分布[13]



上述這些方法均須在高熱下進行，在大量連續製程上佔有低成本優勢。但是在小量、批式製程上成本就會顯得相對的高。有必要另行探索可能的回收方式。使用還原劑，例如甲醇、乙醇、

草酸等或者是電化學還原是除了金屬熱還原法之外可能將 V_2O_5 還原的方法。

文獻調查中發現硫酸製程所用觸媒含鈮量高，可回收廢棄觸媒中的鈮元素。C. Erust等人[14]針對硫酸製程廢棄觸媒做回收的研究。所回收觸媒組成如下：5.71% V_2O_5 ，1.89% Al_2O_3 ，1.17% Fe_2O_3 ，61.04% SiO_2 。最佳萃取條件為液固比：1:25 S/L ratio，檸檬酸濃度：0.1 M，雙氧水濃度 0.1 M，萃取溫度 $50^\circ C$ ，萃取時間 120 min。在此條件下約有95%的鈮可回收。K. Mazurek[15]以直徑 180-250 μm 觸媒測試發現以2%草酸(oxalic acid)在 $50^\circ C$ 下，液固比 25:1，4小時萃取可回收91%的鈮，92%的鉀，63%的鐵。萃取液再以鹼液沉澱出鐵，以離子交換樹脂吸附其他離子後，再以氯化銨交換沉澱出鈮。

A. Ognyanova等人[16]調查各種廢棄物中含鎳、鈮的比例。埃及沸水爐渣含有最高的鎳、鈮。其次為使用Orimulsion燃料所產生的飛灰含鈮約11.7%。硫酸置程中所使用的觸媒廢棄物，含鈮約3.5%。重油火力發電廠所收集的飛灰含鈮約0.4~3.8%。這些廢棄物萃取溶劑列如表1-2。大多使用高溫($60-90^\circ C$)，50%以上的濃硫酸，也有使用硝酸、氫氧化鈉、氨水等萃取溶劑。其中埃及沸水爐渣(表1-3)使用 60 g/L硫酸萃取回收95%鎳($NiSO_4$)與95%鈮($V_2(SO_4)_3$)。Orimulsion燃料飛灰用濃硫酸萃取回收60%~90%鈮。由於固體廢棄物來源不同、含鈮量不同，各種萃取溶劑、條件、方法不一，由表1-4可看出大致上使用濃硫酸、高溫有助於鈮元素的萃取，但是無法得出具體結論。A. Ognyanova等人[16]以ANOVA實驗設計法測試以酸液分析，燒烤溫度($105^\circ C$ 、 $600^\circ C$)、萃取液/

固體比(20 mL/g、5 mL/g)、硫酸濃度(1 M、4 M)、萃取溫度(40 °C、80 °C)、雙氧水濃度(0 g/L、10 g/L)等萃取條件。另外也測試鹼液-酸液兩段式萃取。結果發現兩段式萃取有較高的選擇性與回收率，建議萃取製程如圖1-4。

表 1-2 各種廢棄物中含鎳、釩重量百分比[16]

Waste material	Ni, %	V, %
Spent NiO catalyst	12%	-
Spent catalyst (NiO/Al ₂ O ₃)	7.12%	-
Egyptian boiler ash	22%	20%
Low grade spent catalyst		-
Spent catalyst (NiO/Al ₂ O ₃)		-
Spent catalyst (NiO/Al ₂ O ₃) in an ammonia plant		-
Spent sulfuric acid catalyst	-	5.5% V ₂ O ₅
Spent NiO catalyst		-
Spent nickel based catalyst	42.3%	-
Oil fly ash from power plant	0.85%	1.6%
Fly ash		
Oil-fired fly ash	●1.02%	●0.41%
● Electrostatic precipitated FA	●0.80%	●1.91%
● Cyclone FA		
Orimulsion fly ash	2.5%	11.7%
Oil fly ash	1.6%	3.8%
Spent sulfuric acid catalyst	0.63%	3.5%

表 1-3 各種含鎳、鈦廢棄物萃取所用溶劑[16]

Waste material	Leaching reagent
Spent NiO catalyst	◆ 50% H ₂ SO ₄ conc. (85 °C, 150 min, 1:20 S:L ratio)
Spent catalyst (NiO/Al ₂ O ₃)	◆ 50% H ₂ SO ₄ conc. (100 °C, 5 h, 1:12 S:L ratio, 800 rpm)
Egyptian boiler ash	◆ 60 g/L H ₂ SO ₄ under atm. and oxygen pressure
Low grade spent catalyst	◆ Hydrochloric acid
Spent catalyst (NiO/Al ₂ O ₃)	◆ (NH ₄) ₂ CO ₃ (80 °C)
Spent catalyst (NiO/Al ₂ O ₃) in an ammonia plant	◆ 80% H ₂ SO ₄ conc. (70 °C, 50 min, 0.09 mm particle size)
Spent sulfuric acid catalyst	◆ Sulfuric acid leaching (15% H ₂ SO ₄ ; 1 h; 100 °C; 1/5 S/L ratio) ◆ Oxidative precipitation (73% efficiency)
Spent NiO catalyst	◆ 60–70% nitric acid (120 °C, 2–3 h)
Spent nickel based catalyst	◆ Sulfuric acid (225 g/L initial conc.) (70–80 °C; 3–5 h)
Oil fly ash from power plant	◆ 0.5 M H ₂ SO ₄ ◆ 2 M NaOH ◆ 0.66 M Na ₂ CO ₃
Fly ash	◆ Sulfuric acid leaching and selective precipitation to recover Ni, V, Fe, Mg(OH) ₂ , Carbon material
Oil-fired fly ash	◆ 0.5 N H ₂ SO ₄ ◆ 2 N NaOH
● Electrostatic precipitated FA	◆ 0.25 N ammonia water + 2 N (NH ₄) ₂ SO ₄
● Cyclone FA	◆ Acidic leaching (H ₂ SO ₄) and oxidative precipitation of V ₂ O ₅ (varying S/L ratio, temperature and acid concentration)
Orimulsion fly ash	◆ Acidic leaching (2 M H ₂ SO ₄) and oxidative precipitation of V ₂ O ₅ at atmospheric pressure – 100 °C
Oil fly ash	◆ Acidic leaching (0.3–1 M H ₂ SO ₄)
Spent sulfuric acid catalyst	◆ Alkaline leaching (4 M NaOH), followed by acidic leaching (0.5 M H ₂ SO ₄)

表 1-4 各種廢棄物中含鎳、鈦重量百分比[16]

Waste material	Pre-treatment	Ni recovery%	V recovery%
Spent NiO catalyst	No	94%	–
Spent catalyst (NiO/Al ₂ O ₃)	No	99%	–
Egyptian boiler ash	No	95% NiSO ₄	95% V ₂ (SO ₄) ₃
Low grade spent catalyst		17.7%	–
Spent catalyst (NiO/Al ₂ O ₃)		–	–
Spent catalyst (NiO/Al ₂ O ₃) in an ammonia plant		99%	–
Spent sulfuric acid catalyst	No	–	96.6%
Spent NiO catalyst		–	–
Spent nickel based catalyst	No	75–90%	–
Oil fly ash from power plant	1000 °C thermal decomposition for 6 h – 85% weight loss	◆ 12% ◆ – ◆ –	◆ 98% ◆ 90% ◆ 80%
Fly ash			
Oil-fired fly ash	No	◆ 60%	◆ 65%
● Electrostatic precipitated FA		◆ –	◆ 80%
● Cyclone FA		◆ 60%	◆ 8%
Orimulsion fly ash	No	Not measured	60–90%
Oil fly ash	Roasting (850 °C opt. T)	Not measured	83%
Spent sulfuric acid catalyst	Roasting	◆ 96% ◆ 88%	◆ 59% ◆ 78%

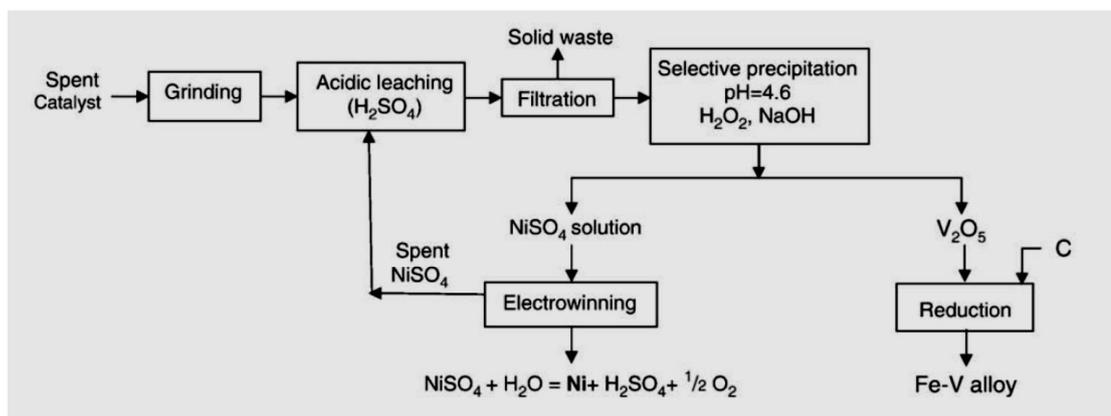


圖 1-4 兩段式由廢棄觸媒萃取鎳與鈦元素製程。[16]

最佳萃取條件為液固比：10 mL/g，燒烤溫度：400 °C，鹼液：4 M NaOH，萃取時間：2 小時。可萃取約80%的鈦元素。鹼液萃取殘渣以0.5 M H₂SO₄萃取，可得約88%的鎳。

除了硫酸製程所用觸媒之外，煉鋼所產爐渣滲瀝液(leachate)含鈦量也相當高[17]，如表1-5。鈦含量最高可達120 μg L⁻¹。含鈦鹼液(pH~11.5)可用陰離子交換樹脂吸附。樹脂吸附量約27 mg V g⁻¹。以含鈦量 2 mg L⁻¹，90 L爐渣滲瀝液流通過陰離子交換樹脂床(圖1-5)，排出液鈦含量僅剩原來進料含量的14%。吸附鈦的陰離子交換樹脂經2 M NaOH溶液洗出。回收率約57-72%。爐渣內含的金屬也可以經由生化萃取回收[18]。爐渣經由去離子水清洗後，使用含0.016 M硫酸的*At. thiooxidans*培養上清液(Culture supernatants)萃取爐渣中的金屬，並使用 *Acidithiobacillus thiooxidans* (*At.thiooxidans*)、*Acidithiobacillus ferrooxidans* (*At. ferrooxidans*)、*Aspergillus niger* (*A. niger*)等培養上清液(Culture supernatants)來穩定金屬離子。萃取時間約6天。

另外先將V₂O₅溶解後再以還原劑還原成硫酸氧鈦，在中國大陸專利中有三篇[17][19][20][21]。圖1-6、7、8分別為所提出的備

製流程。圖1-6是先將 V_2O_5 以硫酸溶解。再以聯胺還原五價釩成四價釩。最後以蒸發方式濃縮。圖6製程是先將有機還原劑溶解於有機溶劑， V_2O_5 再添加入這溶液中，硫酸再適量添加。溶解的 V_2O_5 立即被還原成硫酸氧釩。由於是在有機溶液中，所形成硫酸氧釩會沉澱。固體可過濾分離出。圖1-8製程是先將 V_2O_5 以硫酸溶解。再以有機還原劑將五價釩還原成四價釩。最後以蒸發方式濃縮。

表 1-5 英國煉鋼產生爐渣滲瀝液(leachate)的組成[17]

Determinand	Range of reported UK leachate values
pH	10.3–11.9
Eh (V)	361–700
Conductivity ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	438–7879
Major elements (mg L^{-1})	
Ca	11–239
Mg	1–12
K	18–293
Na	24–83
Al	0.013–0.5
Si	0.203–7.7
S	na
Trace elements ($\mu\text{g L}^{-1}$)	
As	na
Ba	4.6–42.5
Cd	<0.1–0.3
Co	na
Cr	<5–22
Cu	<5–70
Fe	54–920
Ga	na
Li	4.4–822
Mn	5.4–160
Mo	2.8–45
Ni	0.3–70
Pb	<5–70
Sr	213–4000
V	1.6–120
W	na
Zn	2–40

na – not available.

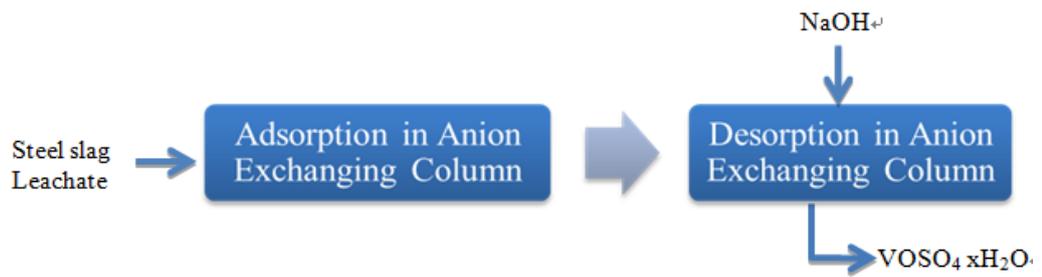


圖 1-5 以離子交換樹脂吸附方法分離釩離子[18]

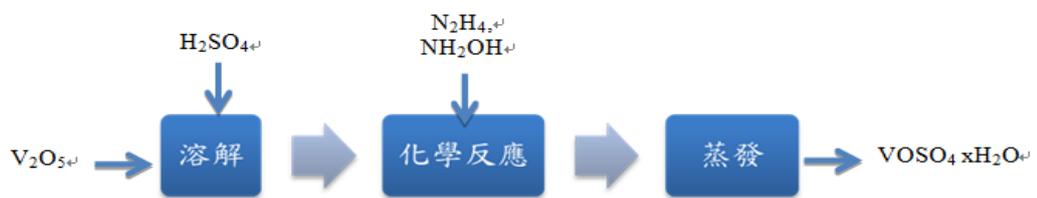


圖 1-6 以聯胺化學還原法備製硫酸氧釩的方法[19]

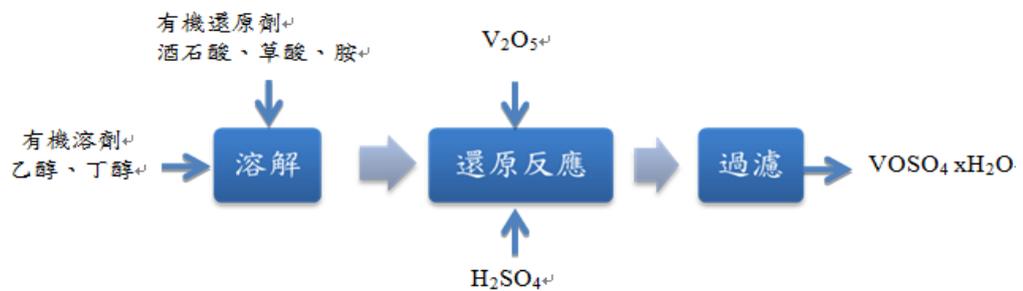


圖 1-7 以有機還原劑化學還原法備製硫酸氧釩的方法[20]



圖 1-8 以有機還原劑化學還原法備製硫酸氧釩的方法[21]

文獻中有各種含有 V_2O_5 的觸媒或廢棄物回收製成硫酸氧釩的方法。這些方法多以硫酸、草酸、檸檬酸等溶劑將 V_2O_5 溶解到水溶液中。溶解五價釩離子用離子樹酯吸附，或用有機還原劑還原成四價釩離子。硫酸氧釩在以沉澱過濾或蒸發結晶方式分離出來。或者高溫鍛燒用碳還原。這些方法可以回收釩離子，但是製程中會產生額外廢水，此外沉澱過濾、蒸發結晶也需消耗額外能量。

此外石化業各種反應消耗大量觸媒。每日這些製程觸媒需要補充。廢棄觸媒需要處理。例如，在裂解反應使用大量觸媒。這些觸媒活性會衰退，需要回收處理。殘渣油裂解程序(ROC, residue oil cracking)觸媒主要含有 Al_2O_3 約41 %及 SiO_2 約45 %。這些觸媒重金屬含量很低，屬於無害事業廢棄物，可回收作為陶瓷建材原料。對二甲苯製造業使用含鈷、錳觸媒(Co約17~23%、Mn約15~22%)。觸媒可回收再生。加氫脫硫及重油加氫脫硫程序所用鈷、鉬觸媒其主要成分為氧化鈷約2.5~3 %、氧化鉬約7~13 %、氧化釩8~12%以及氧化鋁約55~83%。這些觸媒中金屬可用 Na_2CO_3 焙燒成可溶性碳酸鹽，再用酸液溶出。濾液添加 NH_4Cl 沉澱出偏釩酸銨，經焙燒成 V_2O_5 。

五、實驗動機與目的

釩氧化還原液流電池已逐漸由實驗示範驗證規模(kW)走向商業化電網級(MW)儲電應用。它的推廣或實用化的瓶頸之一是建置與操作成本過高。電池中釩離子電解液佔整個儲電成本的40%左右。若能由非直接原礦來源之其他資源回收再利用，將可大幅降

低鈳離子電解液成本。本計畫即研究回收 V_2O_5 粉體或者是含鈳元素的事業廢棄物。利用酸液萃取出鈳元素，再以電化學沉積法去除干擾雜質，最後以電化學還原法被製出含3.5價鈳之電解液。製程簡單、低廉、沒有二次廢液產生，冀希可降低液流電池電解液成本。

貳、研究方法與過程

一、實驗架構

本研究計畫擬將研究探討回收 V_2O_5 粉體或是含鈮元素的事業廢棄物，進行回收處理。實驗大致流程如下圖2-1所示；

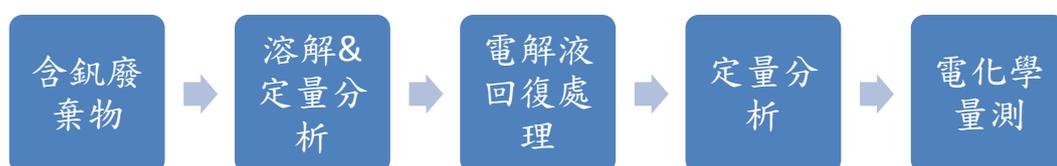


圖 2-1 電解液回復實驗過程

其中，含鈮廢棄物，有三種來源

- (1) 汰役鈮電解液
- (2) 含鈮油灰廢棄物
- (3) 五氧化二鈮粉體

二、汰役鈮電解液實驗

(一) 氧化還原電位滴定

電位滴定分析採用自動電位滴定儀(Metrohm 877 Titrino plus)來作分析，儀器構造如圖2-2[22]。儀器可自動以定量的方式滴入

待測液中，滴定槽配有攪拌器以及參考電極(氯化銀)，為了使溶液能充分混合並測量電位，開始測量時攪拌器會搭配運轉，工作溫度測量範圍為0-70 °C。實驗中會用來測量廢鈳電解液以及各種電解後的鈳液價數與濃度。

自動電位滴定儀操作步驟如下：

1. 取50%磷酸、50%硫酸及去離子水體積為1: 1: 1混合作為緩衝溶液，每次實驗皆取0.2 mL待測液加入20 mL緩衝液中進行測定，以0.02 M 過錳酸鉀滴定。
2. 第一次滴定結果儀器顯示：EP1=1144.5(mV) ， $V_1 = 2.7512$ mL (VO^{2+} 量)
3. 呈步驟2，滴定完後加入適量硫酸亞鐵銨，使五價鈳還原至四價鈳，再進行第二次滴定。
4. 第二次滴定結果： $V_2 = 1.8587$ mL ， $V_3 = 4.9811$ mL
5. 由上述結果，廢鈳液與電解液之濃度及價數計算方式如下：

KMnO_4 濃度為0.02 M，廢鈳液取0.2 mL

$$2.7512\text{mL} \times 0.02 \text{ M} \times 5 = 0.2 \text{ mL} \times C_{\text{VO}^{2+}}$$

$$C_{\text{VO}^{2+}} = 1.376\text{M}$$

$$(4.9811 - 1.8587) \text{ mL} \times 0.02 \text{ M} \times 5 = 0.2 \text{ mL} \times C_{\text{total}}$$

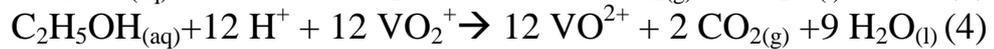
$$\text{總鈳濃度 } C_{\text{total}} = 1.561 \text{ M} , C_{\text{VO}_2^+} = 1.561 - 1.376 = 0.186 \text{ M}$$

廢鈳液中含有(VO^{2+} 、 VO_2^+)

$$\text{廢鈳液價數} = (1.376 \times 4 + 0.186 \times 5) / 1.561 = 4.1$$

(二)化學還原法

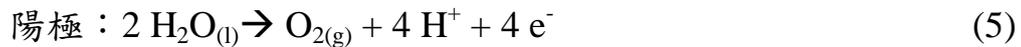
1. 以含五價 VO_2^+ 離子的硫酸溶液，計算所需的醇類濃度，計算所需醇類反應方程式如下：



2. 將所需的量，以2倍的過量方式加入已配置好的含五價 VO_2^+ 離子的硫酸溶液中，並控制溶液溫度 40°C ，使之還原。

(三)電化學還原法

電化學還原法將建立如下電化學電解設備，如圖2-2所示，其中電池堆元件構造如圖2-3。在陽極與陰極所產生的電化學反應分別如下：



初步判斷，電化學反應比較容易控制還原後的價數。控制電解電壓即可控制最終釩離子價數。

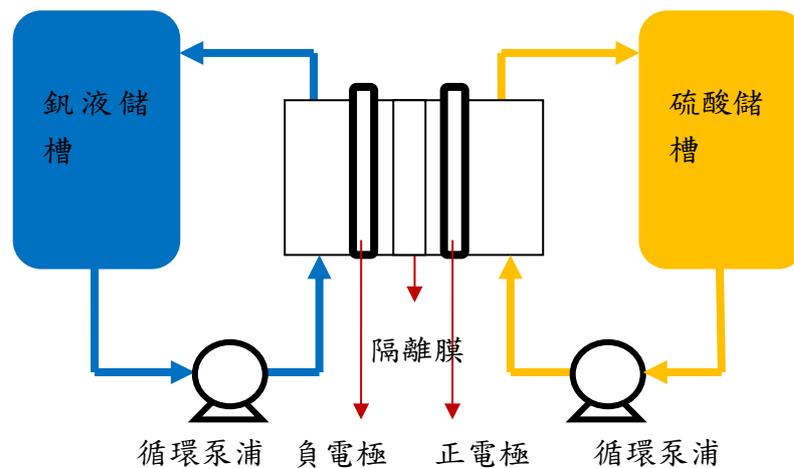


圖 2-2 電化學還原法裝置示意圖

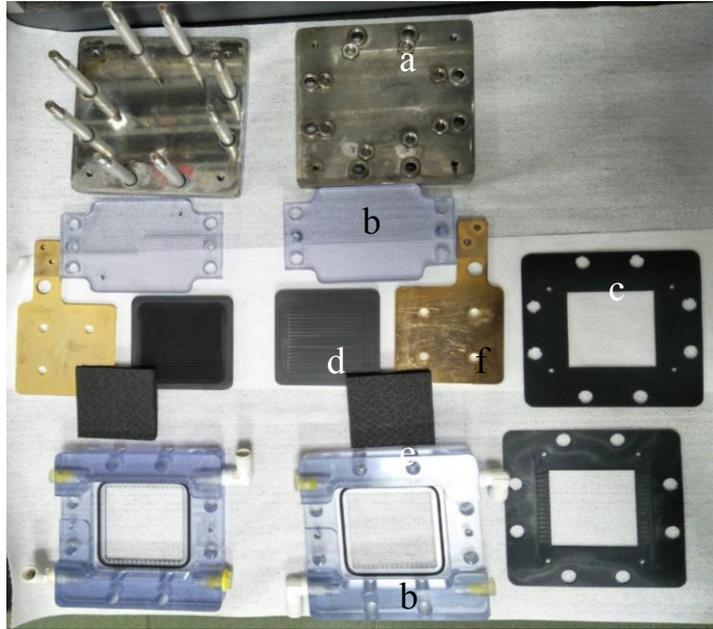


圖 2-3 電池堆元件構造圖: a-端板, b-電解液進出壓克力板, c-墊片, d-碳板(流道), e-碳氈, f-雙極板

(1) 電解回復裝置分析評估

比較定電流電解與定電流轉定電壓的優缺點，為了避免裝置中碳材（包含碳氈、碳板）的損壞，因此後續裝置皆採用定電流轉定電壓的方式進行，並以先前測試的最大電流9 A進行實驗，可達到最短電解時間且避免過多鈳離子擴散，實驗流程圖如2-4。

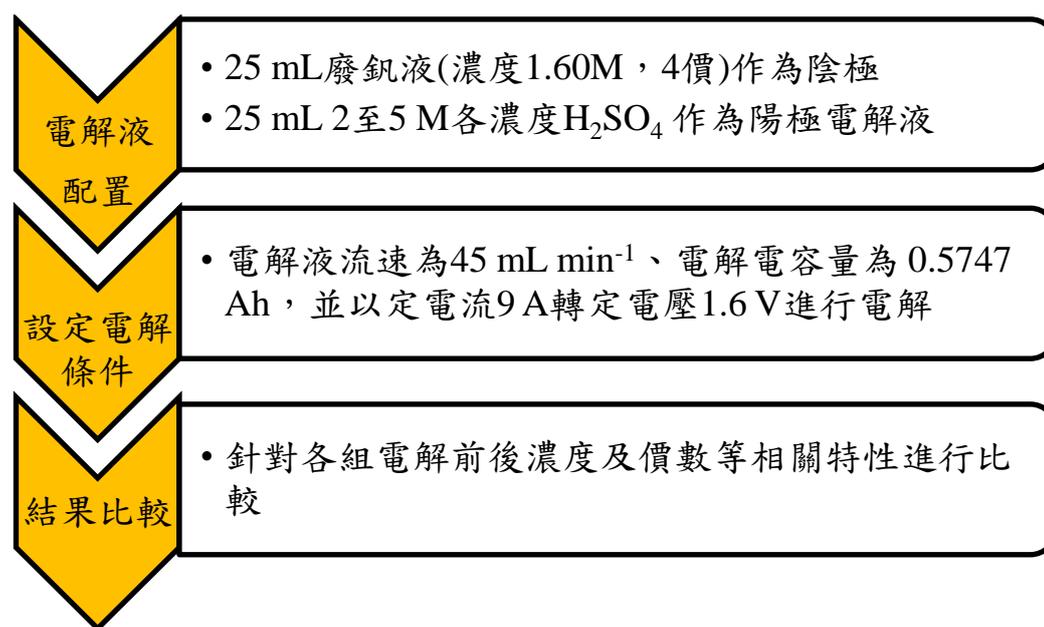


圖 2-4 電解回復流程圖

(2) 實驗步驟

步驟1: 取25mL廢鈳液(濃度1.60 M，4價)作為陰極，25mL 2至5 M各濃度H₂SO₄作為陽極電解液。

步驟2: 電解過程設定電解液流速為45mL min⁻¹，電解電容量為0.5747 Ah，並以定電流9A轉定電壓1.6 V進行電解。

步驟3: 針對各組電解前後濃度及價數等相關特性進行比較。

三、含鈳油灰廢棄物實驗-油灰中鈳的分離與各金屬離子對全鈳液流電池之影響

(一)各金屬離子對全鈳液流電池影響

文獻中說明各金屬離子之標準電位差如圖2-5所示[23]，實驗取各硫酸根金屬(分析等級)包含Ni、K、Fe、Al以及Cu，分別與鈳電解液(虹京)配製成金屬離子濃度皆為0.05 M之電解液，反應面積為 $5 \times 5 \text{ cm}^2$ ，陰陽極電解液皆為50 mL，電解液流速為 45 mL min^{-1} ，電流密度為 120 mA cm^{-2} ，測試電池充-放電50個循環並比較各種金屬離子對全鈳液流電池的影響，實驗裝置圖如圖2-6所示。

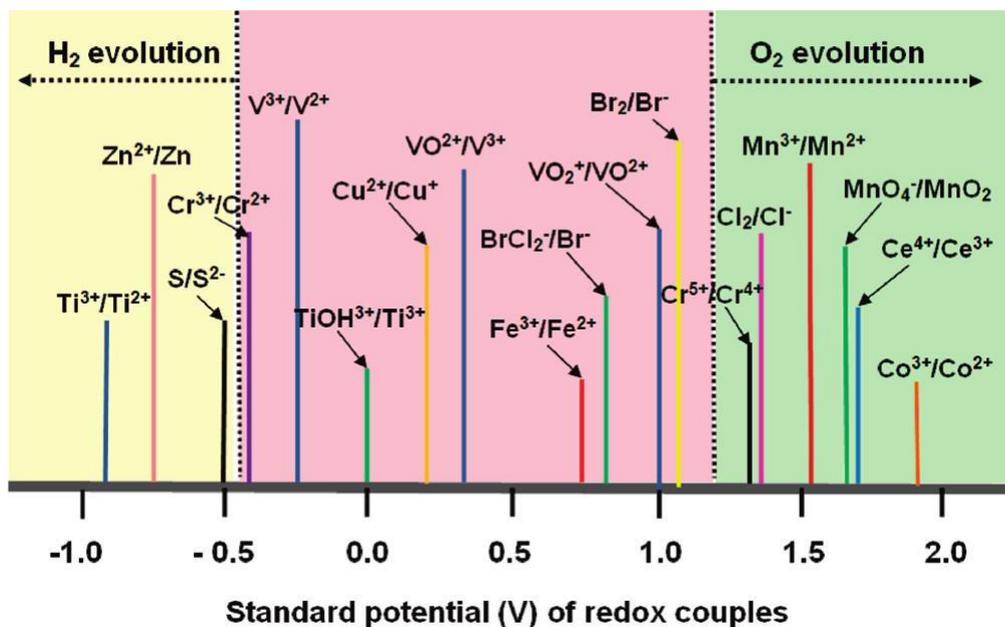


圖 2-5 標準氧化還原對電位示意圖[23]

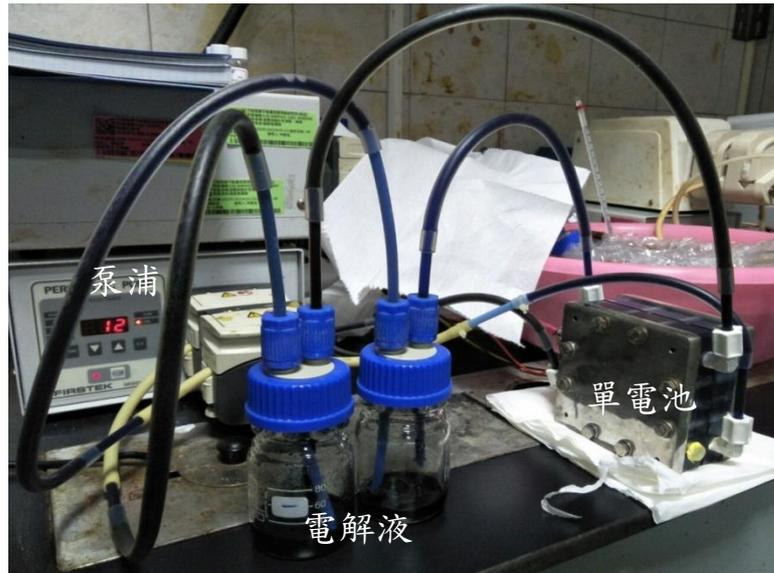


圖 2-6 全釩液流電池進行單電池充放電裝置圖

(二)化學法分離

根據S. Vitol等人[24]針對硫酸製程對重油飛灰做五氧化二釩回收的研究，本實驗取4g油灰以2 M H_2SO_4 進行酸浸並分離固液體，如圖2-7取浸出液加入 H_2O_2 作為氧化劑並加入 Na_2CO_3 穩定pH值，將沉澱出的 V_2O_5 分離，並以去離子水沖洗沉澱出的 V_2O_5 。

實驗步驟圖：

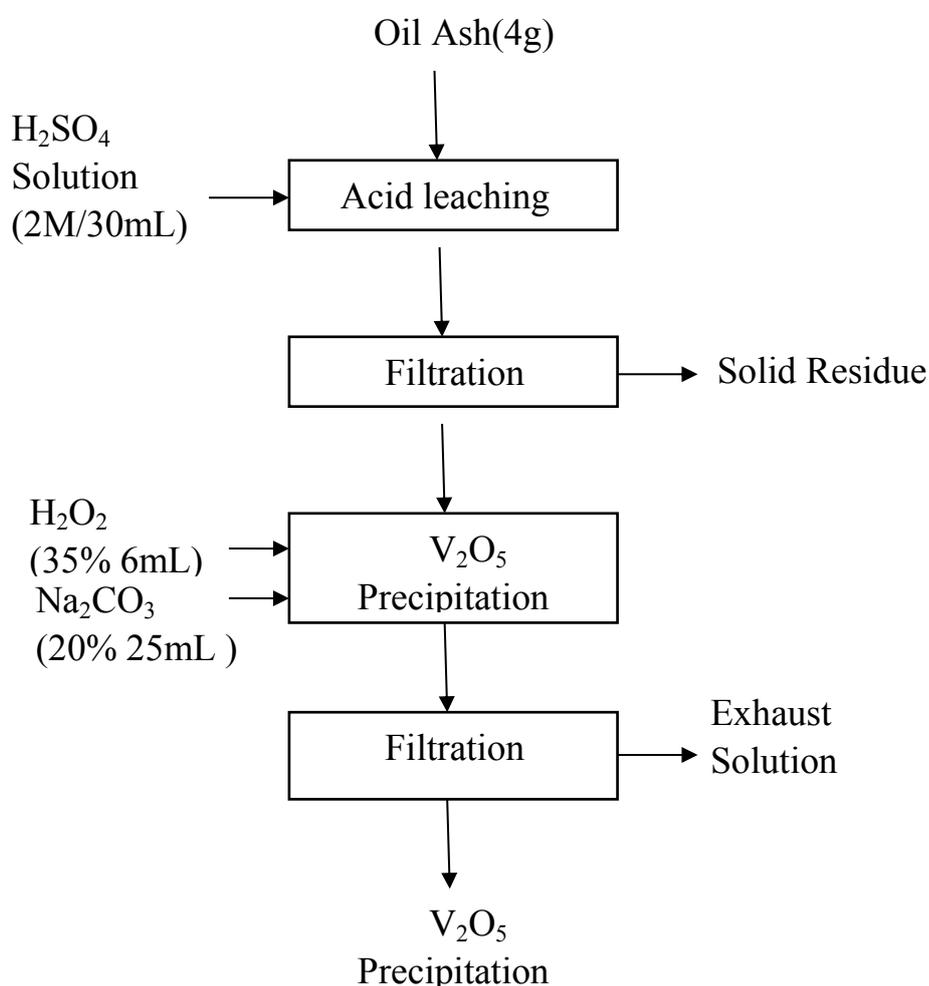


圖 2-7 化學法沉澱五氧化二釩步驟圖

(三)電化學法分離金屬離子

先取各硫酸根金屬(分析等級)包含V、Ni、K、Fe、Al以及Cu，與2.5M硫酸配製成各金屬濃度皆為0.05M 100mL之電解液，依式(7)(8)(9)設定各金屬離子電位差並進行電化學法分離金屬實驗可行性測試，電解後溶液以ICP檢測，比較電解前後金屬離子含量差異，圖2-8為電化學法分離金屬離子流程圖。

電解析出條件設定:

第一階段設定→定電流5A轉定電壓0.46V，90min

第二階段設定→定電流5A轉定電壓0.89V，90min

第三階段設定→定電流5A轉定電壓1.67V，90min

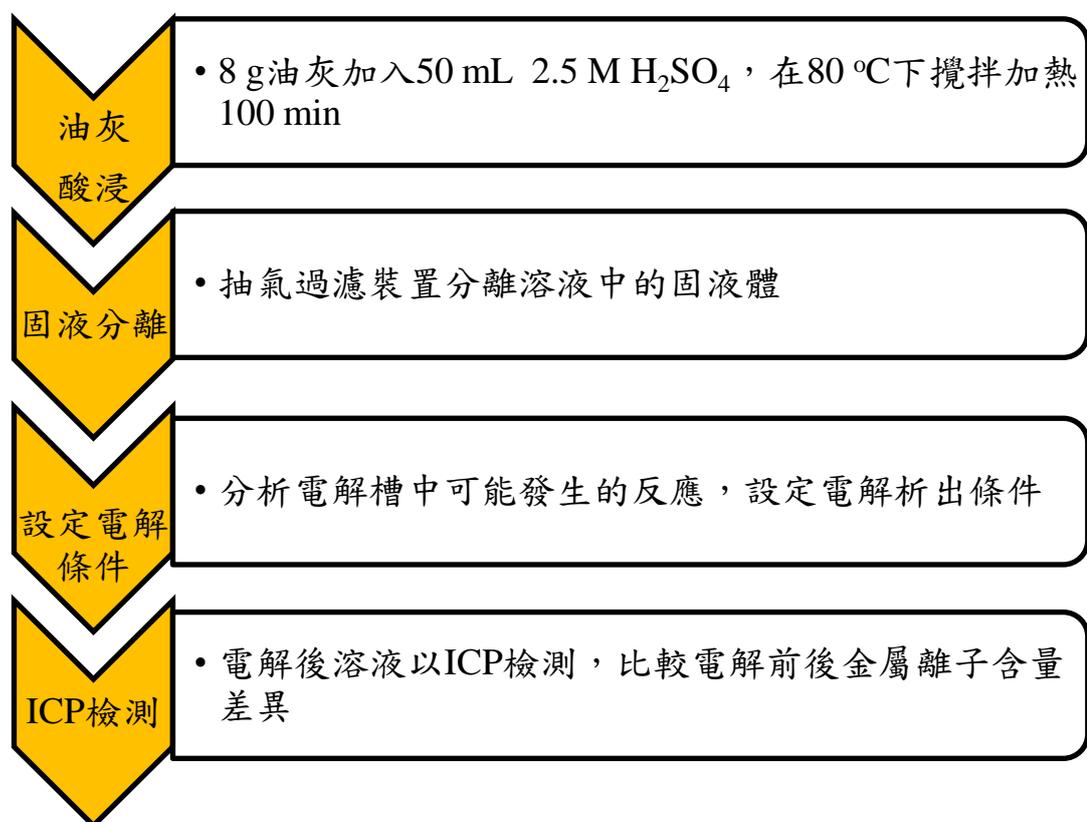


圖 2-8 電化學法分離金屬離子流程圖

實驗步驟:

- (1) 取8g油灰加入50mL 2.5M H_2SO_4 ，在80°C下攪拌加熱100 min，電解裝置如圖2-9。
- (2) 利用抽氣過濾裝置分離溶液中的固液體，由於油灰粒徑較小，故分離時需於濾紙上鋪灑適量晶性矽(Silica Crystalline)再進行過濾。
- (3) 表2-1為電解槽中可能發生的反應，設定電解析出條件:
第一階段設定→定電流5A轉定電壓0.46V，60min
第二階段設定→定電流5A轉定電壓0.89V，60min
第三階段設定→定電流5A轉定電壓1.67V，60min
電解後溶液以ICP檢測，比較電解前後金屬離子含量差異

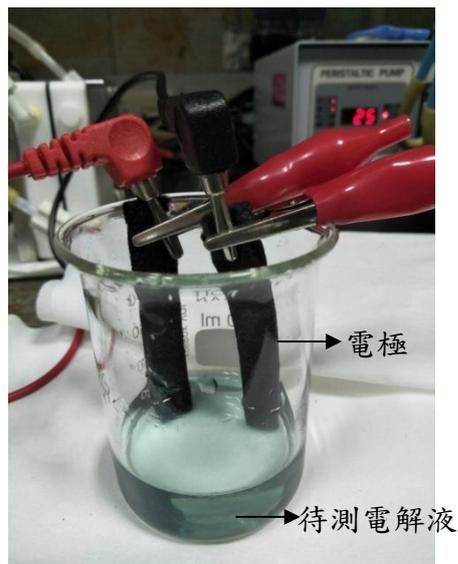
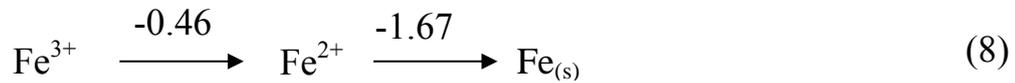
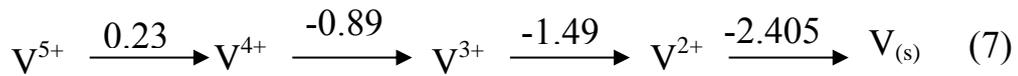


圖 2-9 簡易電解析出金屬裝置圖

表 2-1 電解槽的電化學反應

陽極反應式	標準電極電位 E°
$2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^-$	-1.23V
陰極反應式	標準電極電位 E°
$\text{VO}_2^+ + 2 \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{VO}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$	1.001V
$\text{VO}^{2+} + 2 \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{V}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$	0.337 V
$\text{V}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{V}^{2+}$	-0.26 V
$\text{V}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{V}$	-1.175V
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}_{(s)}$	-0.44V
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	0.77V
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}_{(s)}$	0.34V

各金屬離子電位差：



(四) 全鈳氧化還原液流電池電解回收裝置模擬

為模擬一完整電解回收裝置，因此在電解過程中，固定電解電量每0.2 Ah取出少量鈳液，針對鈳液中金屬含量與時間關係進行分析比較，如圖2-10。並且在電解結束後，將原氧化端及原還原端交換，正負極皆盛裝硫酸，電壓設定同電解過程，使原本沉澱的銅及鐵再度回復成離子狀態並溶於硫酸中，做為裝置的清洗步驟。

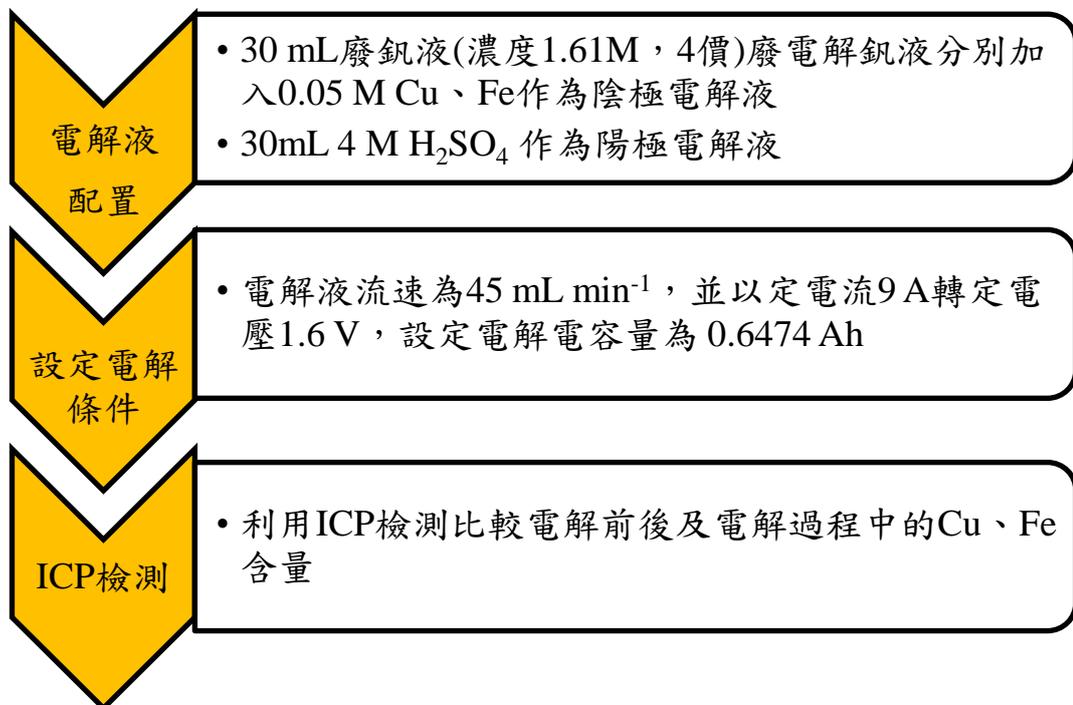


圖 2-10 電解回收裝置模擬流程圖

實驗步驟:

- (1)取 30 mL 廢鈳液(濃度 1.61M,4 價)廢電解鈳液分別加入 0.05 M Cu、Fe 作為陰極電解液，30mL4 M H₂SO₄ 作為陽極電解液。
- (2)電解過程電解液流速為 45 mL min⁻¹ 並以定電流 9A 轉定電壓 1.6 V，設定電解電容量為 0.6474 Ah。
- (3)比較電解前後及電解過程中的 Cu、Fe 含量。

四、五氧化二釩備製全釩液流電池電解液

(一) V_2O_5 粉體溶解可行性評估與溶解速率

以 2 M H_2SO_4 溶劑可以將 V_2O_5 粉體溶解成 VO_2^+ 離子，完全溶解且不經攪拌時間約為 3 小時。2 M 硫酸可快速溶解少量 V_2O_5 粉體成黃色 VO_2^+ 離子並且與原有電池內電解液組成相容，可直接與電池內電解液混合使用。

為了解五氧化二釩溶解速率，進行以下初步實驗。

實驗步驟：

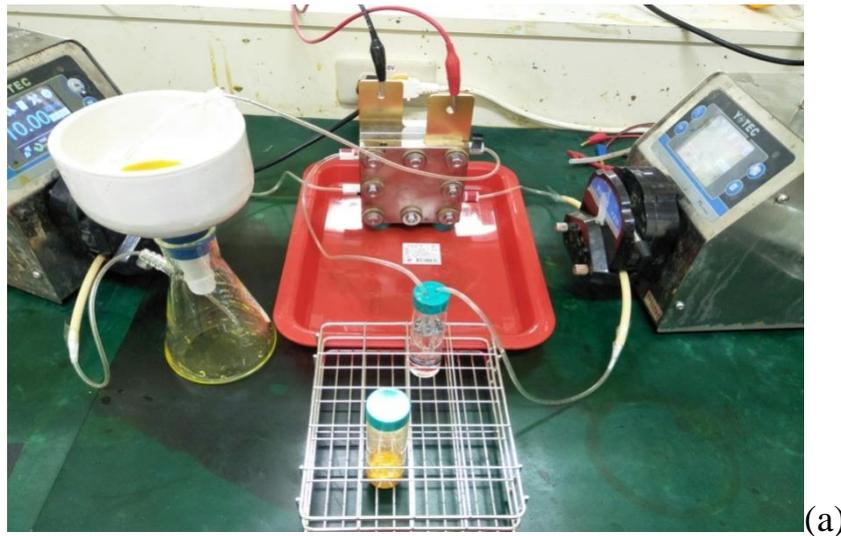
- (4) 取 20 mL 2 M H_2SO_4 ，加入 0.1 g $V_2O_{5(s)}$ 攪拌並記錄完全溶解時間。
- (5) 第一步驟完全溶解後再加入 0.1 g $V_2O_{5(s)}$ 記錄完全溶解時間。
- (6) 重複步驟 2 至無法溶解。

(二) V_2O_5 粉體溶解並電解

由實驗溶解狀態可看出 V_2O_5 粉體在四價釩溶液中的溶解度高於在五價釩溶液中，如圖 2-11。

實驗步驟：

- (1) 取 30 mL 2 M H_2SO_4 ，加入 1.6 M (約 8.73 g) $V_2O_{5(s)}$ 以磁石攪拌並放置 72 小時確保達五價釩溶解極限。
- (2) 以玻纖濾紙過濾未溶解 V_2O_5 ，並取液體部分做為陰極液、陽極液為 30 mL 2 M H_2SO_4 進行電解，其中電解電壓控制於 1.2V 以下。
- (3) 電解後混合固液體放入震盪槽中震盪並以 $60^\circ C$ 加熱 1 小時，取出靜置待固液分層並重複步驟(2)、(3)。



(a)



(b)



(c)

圖 2-11 實驗裝置圖(a) V_2O_5 過濾電解裝置圖 (b) V_2O_5 過濾裝置(c)
 V_2O_5 溶液經電解過程

(三) 電解槽設計

為提高粉體在電解時與 H_2SO_4 接觸面積與電解效率，因此設計如圖2-12及2-13裝置圖。其中鈦板能提高導電度，降低電解時的電解電壓。在電解槽內部加裝擋板，以提高電解液在槽內的擾動並增加粉體與 H_2SO_4 的接觸面積。由於前期測試問度可提高粉體溶解速率，因此在電解槽上方孔洞放置加熱棒，以提高反應效率，如圖2-14及2-15為實驗裝置圖。

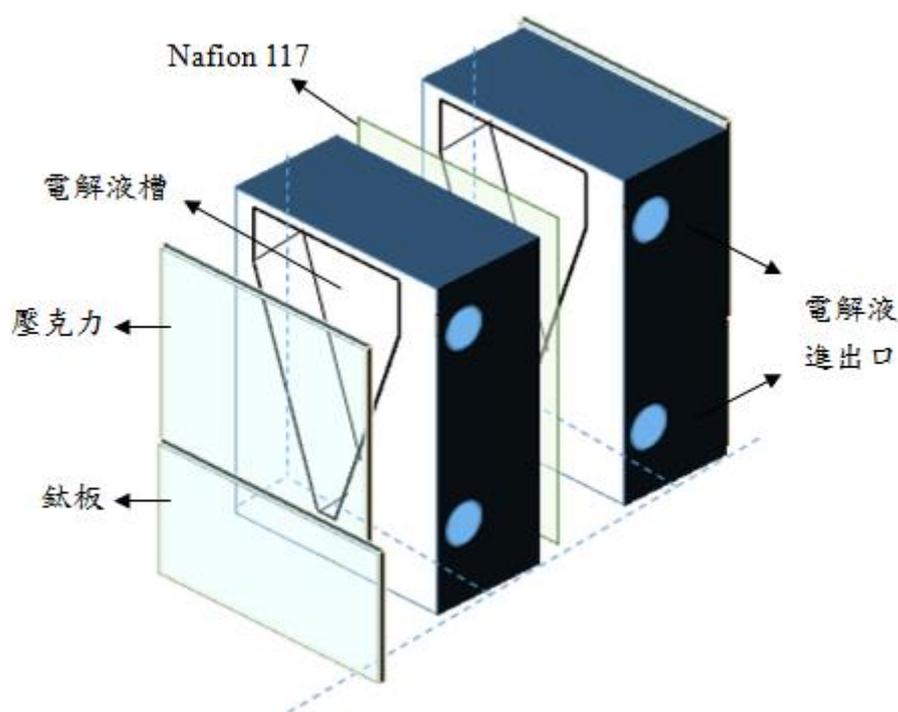


圖 2-12 電解槽模擬裝置圖

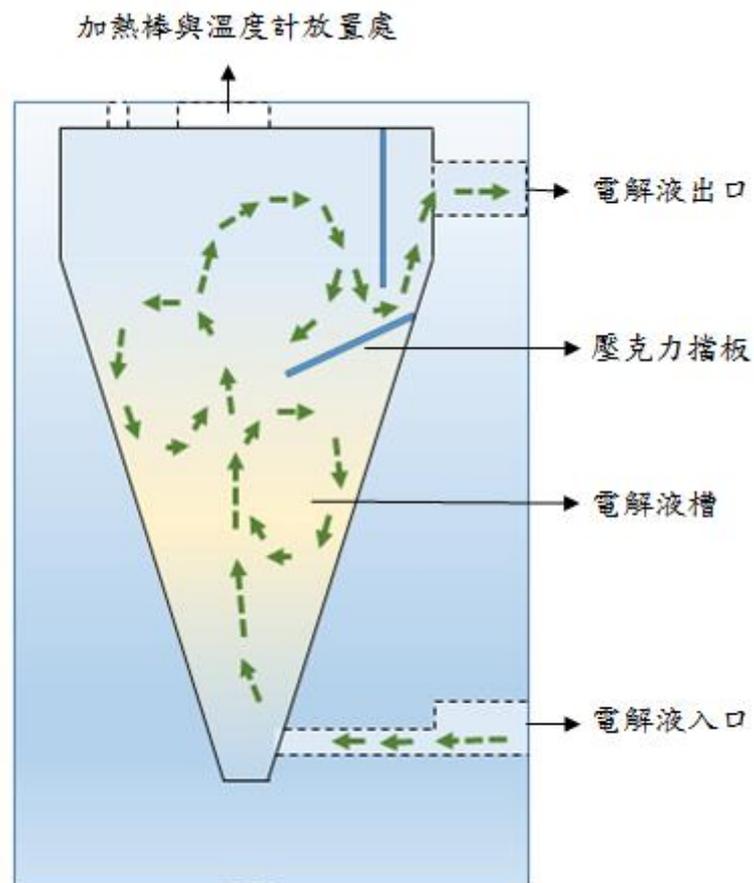


圖 2-13 電解液槽模擬裝置圖

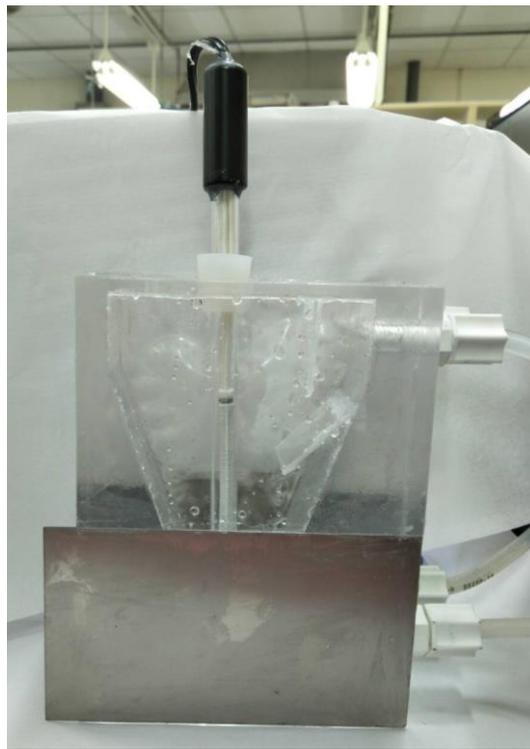


圖 2-14 電解槽裝置圖

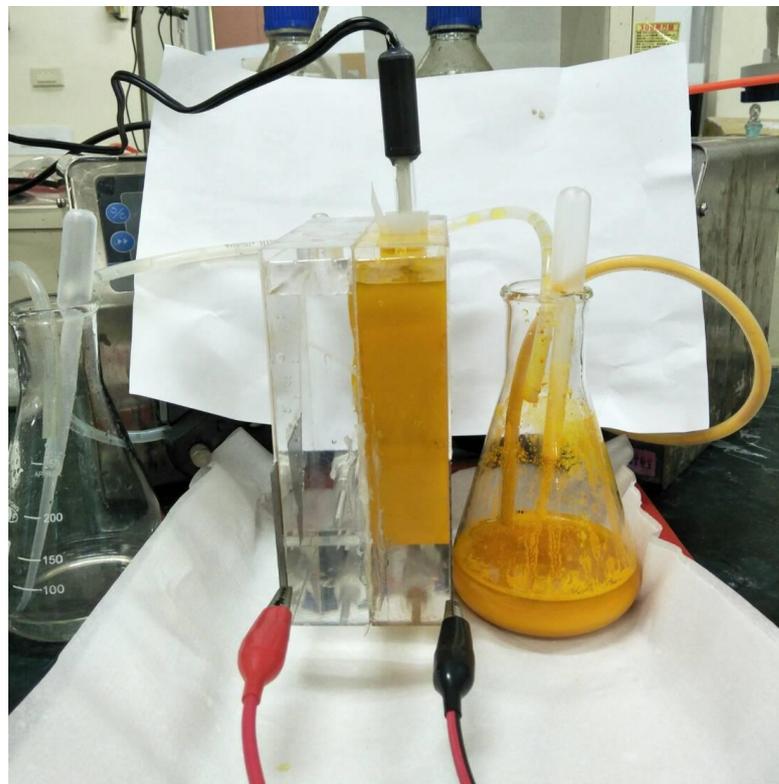


圖 2-15 V_2O_5 粉體電解裝置圖

參、主要發現與結論

一、汰役鈳電解液

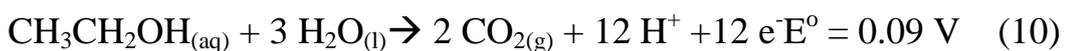
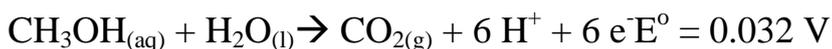
(一) 氧化還原滴定

電位滴定分析採用自動電位滴定儀(Metrohm 877 Titrino plus)來作分析，實驗中用來測量廢鈳電解液以及各種電解後的鈳液價數與濃度，由電位滴定所得到的結果計算，汰役的電解液電位約為4.2價。

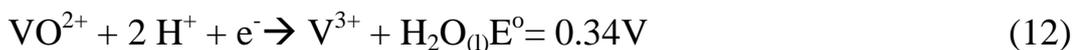
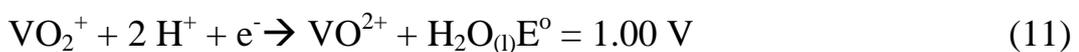
(二)化學還原法

(1)經濟效益

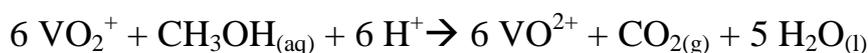
甲醇(CH₃OH)與乙醇(C₂H₅OH)是很好的還原劑，其標準氧化反應與氧化電位分別如下式：



各價鈳離子的標準還原反應與還原電位分別如下式：

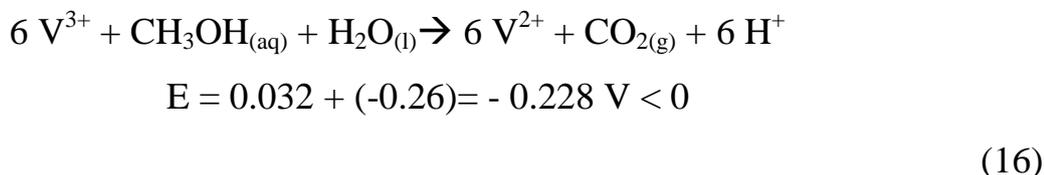
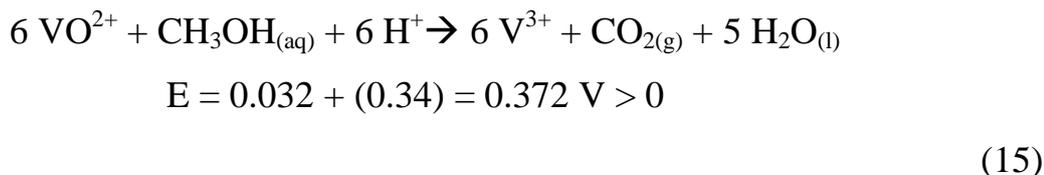


並且還原各價鈳離子的反應式與電壓計算如下：



$$E = 0.032 + (1.00) = 1.032 \text{ V} > 0$$

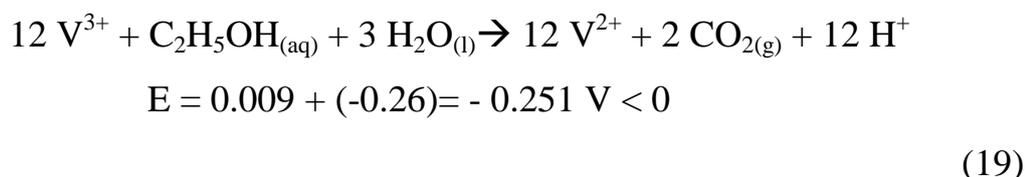
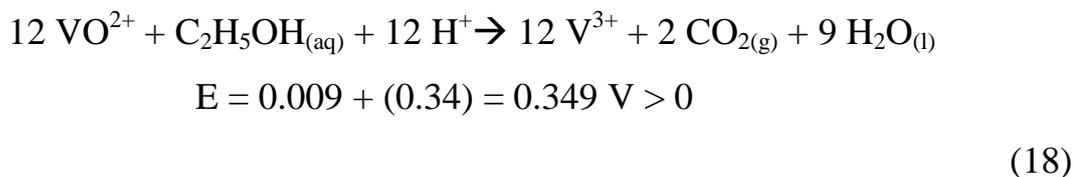
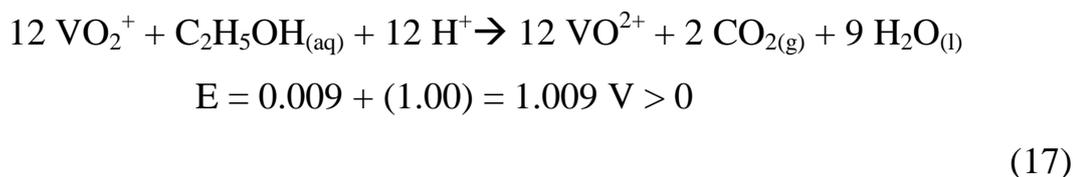
(14)



由熱力平衡，自發反應為 $E > 0$ 。因此由熱力理論上，甲醇 (CH_3OH) 與乙醇 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) 可與 VO_2^+ 、 VO^{2+} 反應，但無法與 V^{2+} 反應。

假設甲醇價格 USD\$ 400 MT^{-1} ，相當於 NTD\$0.39 mole^{-1} (USD\$ 400 $\text{MT}^{-1} = \text{USD\$ } 4.0 \times 10^{-4} \text{ g}^{-1}$ 相當於 USD\$ 1.28 $\times 10^{-2} \text{ mole}^{-1} = \text{NTD\$0.39 mole}^{-1}$)。還原 1 mole VO_2^+ 需要 1/6 mole 的甲醇，花費成本約為 NTD\$ 0.07。

乙醇氧化並且還原各價釩離子的反應式與電壓計算如下：



假設乙醇價格 USD\$ 1.3 gal^{-1} 計算，相當於 NTD\$ 0.6 mole^{-1} (乙醇密度為 0.789 g cm^{-3} ，USD\$ 1.3 gal^{-1} 則 USD\$ $4.35 \times 10^{-4} \text{ g}^{-1}$ ，約為

USD\$ 0.02 mole⁻¹ = NTD\$ 0.6 mole⁻¹)。還原 1 mole VO₂⁺需要 1/12 mole 的乙醇，花費成本約為 NTD\$ 0.05 乙醇 mole⁻¹。

(2) 甲醇還原五價釩

由以上經濟分析顯示原料成本上而言，甲醇較乙醇為低。實驗上初步驗證甲醇對VO₂⁺離子的還原能力。以下為實驗步驟：

(1) 於 30°C 下取 20mL 2.5M H₂SO₄，加入 0.4g V₂O_{5(s)}攪拌至完全溶解，如圖 3-1(a)，此時釩濃度為 0.22 M。

$$\frac{0.4 \text{ g V}_2\text{O}_5}{20 \text{ mL}} \times \frac{2 \text{ mole V}}{181.9 \text{ g}} \times \frac{1,000 \text{ mL}}{\text{L}} = 0.22 \text{ M V} \quad (20)$$

(2) 取 5mL 步驟 1 的溶液(式 20，相當 1.1×10⁻³ mole V)，加入無水甲醇 3mL(式 35，74×10⁻³ mole CH₃OH)並持續攪拌。

$$0.22 \text{ M V} \times \frac{5 \text{ mL}}{1000 \text{ mL}} = 1.1 \times 10^{-3} \text{ mole V} \quad (21)$$

$$3 \text{ mL CH}_3\text{OH} \times \frac{0.792 \text{ g CH}_3\text{OH}}{1 \text{ mL}} \times \frac{1 \text{ mole CH}_3\text{OH}}{32.04 \text{ g CH}_3\text{OH}} = 74 \times 10^{-3} \text{ mole CH}_3\text{OH} \quad (22)$$

由式(20)-(22)，3 mL 的甲醇遠比需要還原釩離子的量還要多。如此確保甲醇過量，釩含量為反應決定物質。實驗結果觀察到加入甲醇約 50 分鐘後溶液顏色改變，從原本淺黃色改變成較深的墨綠色，如圖 3-1(b)。顏色判斷應還原成 VO₂⁺離子與 V³⁺離子的混合物。

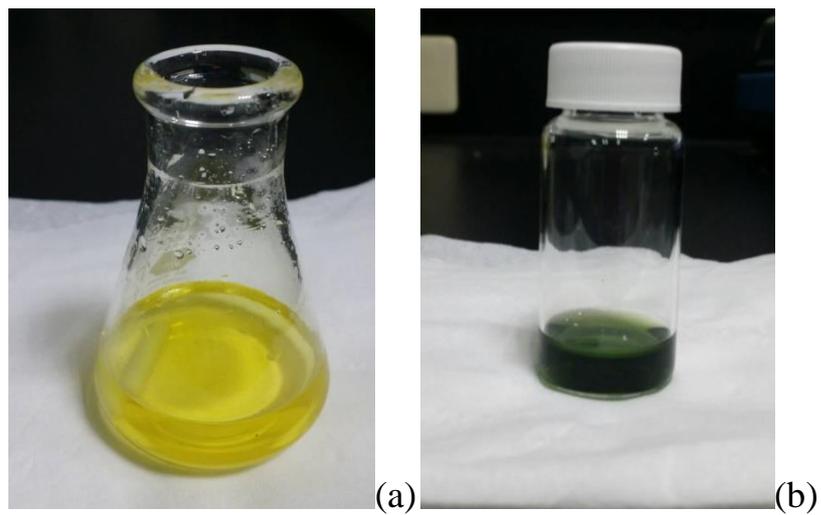


圖 3-1 V_2O_5 粉末完全溶於 H_2SO_4 中，(a) 加入甲醇前 (b) 加入甲醇後

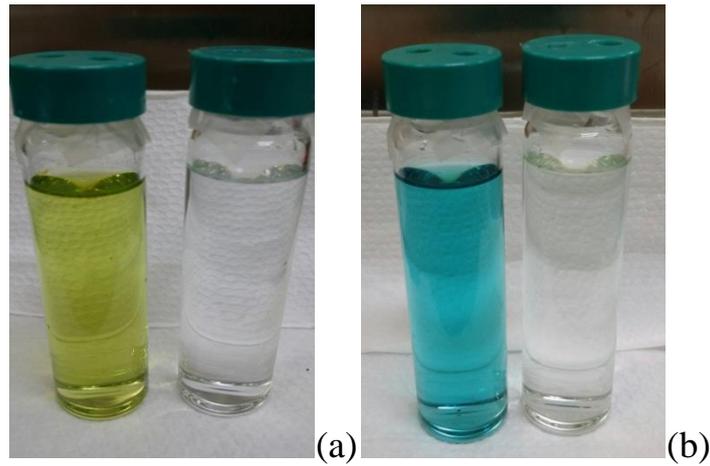


圖 3-2 (a) V_2O_5 粉體以硫酸溶解 (b)以電化學還原法經定電流電解還原亦可得到3至4價釩液

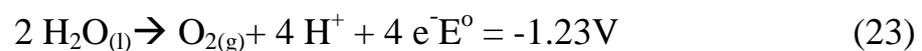
表 3-1 化學還原法與電化學還原法之成本比較

		價格 (NTD\$/mole)	還原 1 mole VO_2^+	
			用量(mole)	成本(NTD)
化學法	甲醇	0.39	0.17	0.066
	乙醇	0.60	0.08	0.048
電化學法	電價	0.02	1.00	0.020

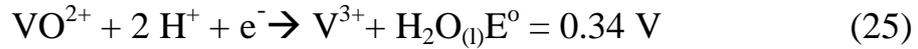
(二)電化學還原法

以電化學方法還原釩離子，如圖3-2(a)五價釩溶解後可經電解回復至圖3-2(b)，在單電池的陰、陽極電化學反應式分別為：

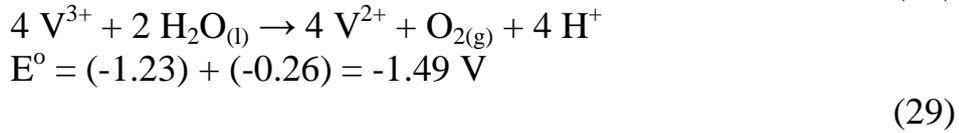
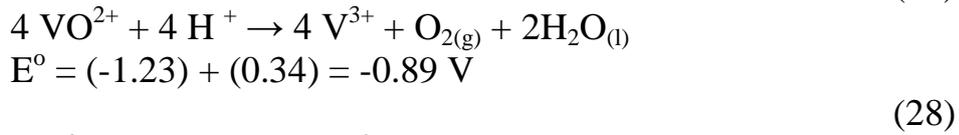
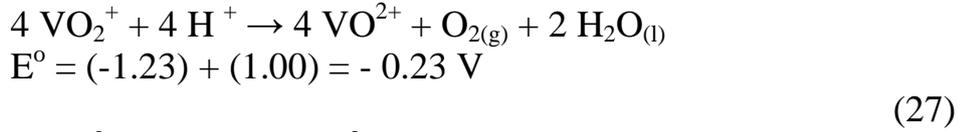
陽極：



陰極：各價釩離子還原反應與電位分別如下



全反應:



由式(37)-(39)得知各價鈮離子還原當量為1，即每還原1 mole的鈮離子需1 mole的電子，相當於96500庫倫(coul)的電量，或為26.8 Ah (式30)。

$$\frac{1 \text{ molee}^-}{\text{moleV}} \times \frac{96,500 \text{ Coul}}{1 \text{ molee}^-} \times \frac{1 \text{ A} \cdot \text{s}}{1 \text{ Coul}} \times \frac{1 \text{ h}}{3,600 \text{ s}} = 26.8 \text{ Ah/mole} \quad (30)$$

若電解電壓為0.23 V (VO₂⁺)、0.89 V (VO²⁺)、1.49 V (V³⁺)，2017年夏季電價約NTD\$ 2.6 kWh⁻¹，則還原1 mole鈮離子分別需電費: VO₂⁺離子約為NTD\$ 0.016 mole⁻¹(式31)，VO²⁺離子約為NTD\$ 0.062 mole⁻¹(式32)，V³⁺離子約為NTD\$ 0.104 mole⁻¹(式33)。表3-1為化學還原法與電化學還原法之成本比較，可發現以電化學法方式還原有較低的成本。

$$\begin{aligned} 0.23 \text{ V} \times \frac{26.8 \text{ Ah}}{\text{mole}} \times \frac{1 \text{ Wh}}{1 \text{ VAh}} \times \frac{1 \text{ kWh}}{1,000 \text{ Wh}} \times \frac{\text{NTD\$ } 2.6}{1 \text{ kWh}} \\ = \text{NTD\$ } 0.016/\text{mole} \end{aligned}$$

(31)

$$0.89 V \times \frac{26.8 Ah}{mole} \times \frac{1 Wh}{1 VAh} \times \frac{1 kWh}{1,000 Wh} \times \frac{NTD\$ 2.6}{1 kWh}$$

$$= NTD\$ 0.062/mole$$

(32)

$$1.49 V \times \frac{26.8 Ah}{mole} \times \frac{1 Wh}{1 VAh} \times \frac{1 kWh}{1,000 Wh} \times \frac{NTD\$ 2.6}{1 kWh}$$

$$= NTD\$ 0.104/mole$$

(33)

(三)電解回復裝置分析評估

以五氧化二釩之標準品測量UV-Vis，如圖3-3測量五價釩最大峰值為波長209 nm。圖3-4為濃度0到0.9 mM做五價釩標準品之檢量線。

從電解前後比較可發現，隨著硫酸濃度越高，電解後陽極體積越少，這是由於水分子經質子交換膜遷移所造成的現象。由於陽極硫酸濃度越高，水分子較不易擴散至陰極，使得陰極電解後釩液濃度較高而正極五價釩濃度較低。

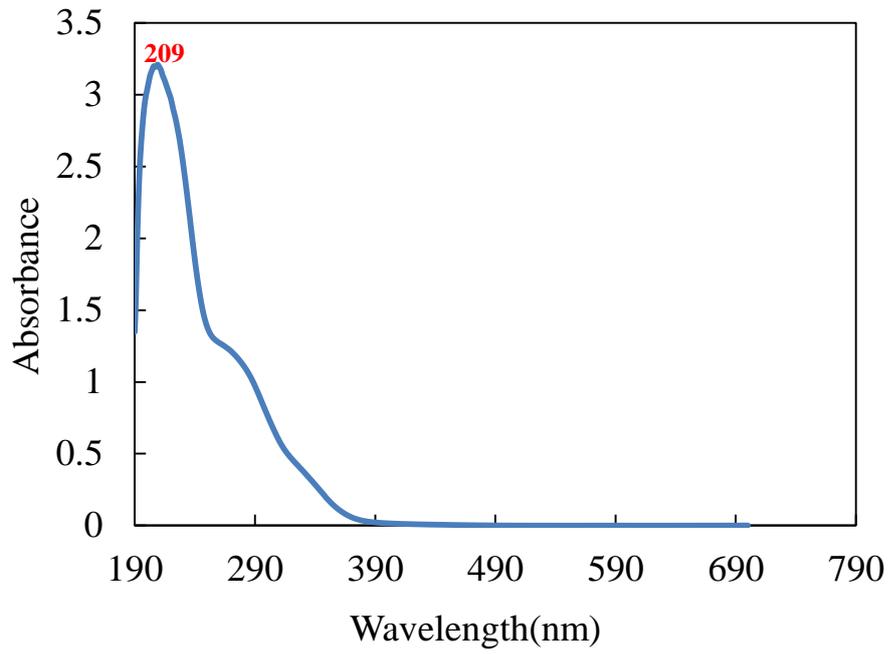


圖 3-3 UV-Vis測量五價釩最大峰值之波長

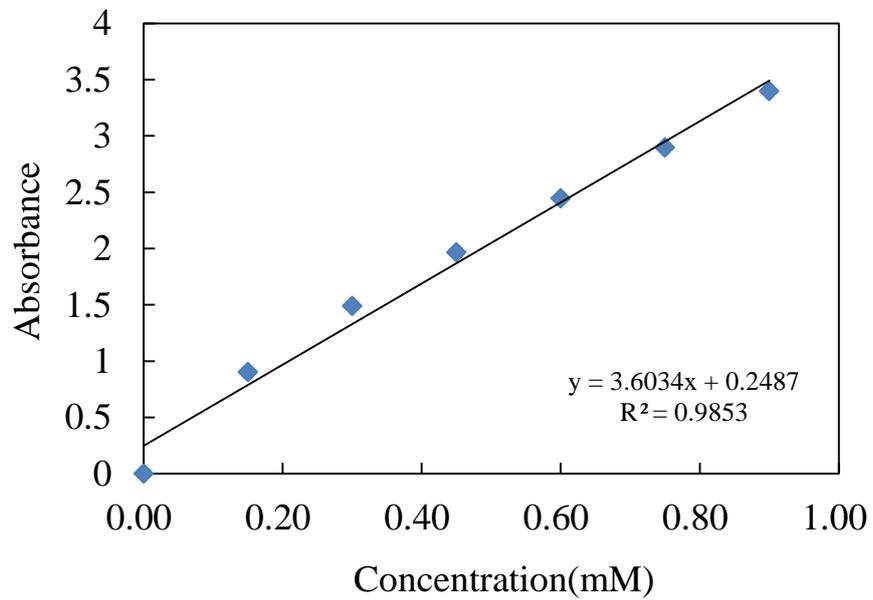


圖 3-4 五價釩標準品之檢量線

在利用電解回復電解液時，排除電解後一定量殘留於單電池內的電解液，從表3-2、3-3可發現陰極電解液經電解後體積明顯上升，而陽極硫酸體積減少，其中原因包括陰陽極硫酸濃度不平衡造成水的轉移，另一原因可能為充電過程中，正極為陽極，電子通過外部電路從正極轉移至負極，為達平衡因此應有等量的質子轉移且帶部分水分子從正極內部電路至負極，造成正負極體積明顯差異，如圖3-5。

比較各濃度硫酸電解後發現，硫酸濃度為4M時經電解，回復後電解液濃度有明顯上升的趨勢，因此若為避免釩離子擴散，可選擇4 M以上 H_2SO_4 來進行電解回復。

表 3-2 不同條件陽極電解液電解比較

H ₂ SO ₄ 濃度(M)	檢測波長 (nm)	VO ₂ ⁺ 濃度 (M)	電解前體 積(mL)	電解後體 積(mL)
原H ₂ SO ₄	207	0	25	---
2	207	0.320	25	13
2.5	207	0.242	25	16
3	207.5	0.231	25	19
3.5	207.5	0.233	25	20
4	208	0.047	25	22
4.5	207.5	0.090	25	19
5	208	0.076	25	21

表 3-3 不同條件陰極電解液電解比較

H ₂ SO ₄ 濃度(M)	濃度 (M)	價數	電解前體 積(mL)	電解後體 積(mL)
原H ₂ SO ₄	1.34	4.14	25	---
2	0.715	3.42	25	29
2.5	0.758	3.29	25	24
3	0.782	3.36	25	22
3.5	0.892	3.33	25	20
4	1.121	3.42	25	19
4.5	1.238	3.49	25	15
5	1.258	3.38	25	14

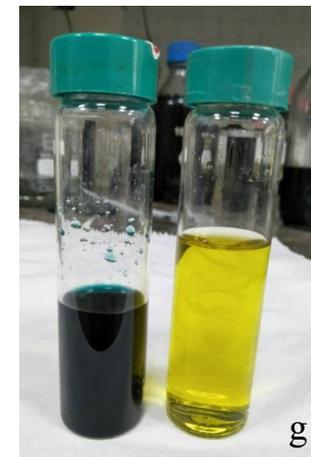
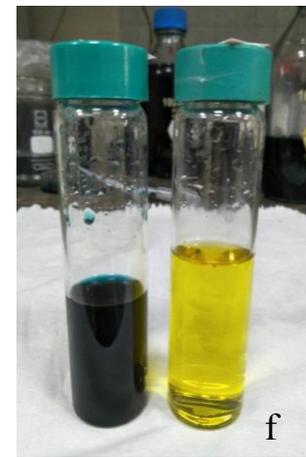
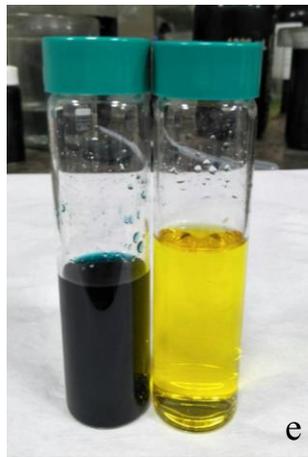
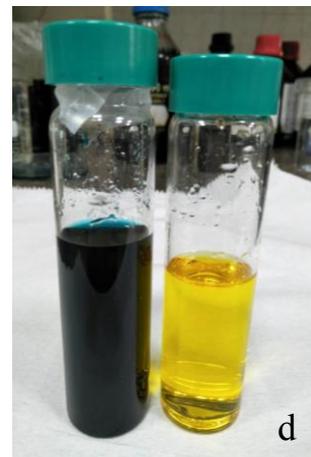
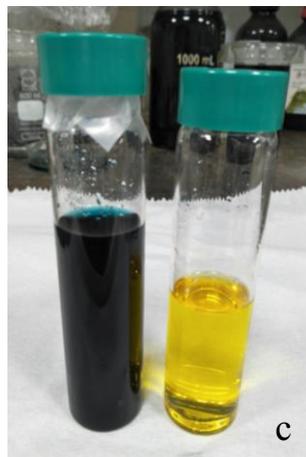
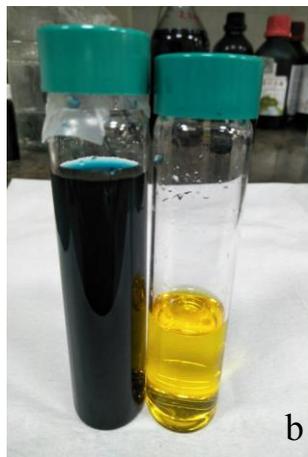


圖3-5比較電解前後示意圖(a)電解前，經(b) 2 M, (c) 2.5 M, (d) 3 M, (e) 3.5 M, (f) 4 M, (g) 4.5 M H_2SO_4 電解後

二、油灰中鈮的分離與各金屬離子對全鈮液流電池之影響

(一)各金屬離子對全鈮液流電池影響

表3-4為XRF測量油灰中成分分析，實驗比較添加各金屬後電池能量效率，虹京環保有限公司鈮電解液以HJ表示，以下實驗結果為HJ電解液空白實驗及添加各金屬離子(Ni、K、Fe、Al、Cu)的效率比較。從圖3-6可發現，在長期充放電後，鐵離子對於電池充放電有使效率明顯下降的趨勢，而銅離子的添加會造成單電池運作時管線及電池內部有紅棕色沉澱，使電解液流速難以達到穩定，因此無法進行穩定充放電。表3-5是針對各金屬離子效率影響之比較。其中HJ為虹京環保有限公司3.5價鈮電解液(Vanadium:1.6M，硫酸:4-5M)。

表 3-4 油灰中成分分析(XRF)

組成(wt.%)			
Al	3.22	Al ₂ O ₃	6.08
Si	5.08	SiO ₂	10.86
P	1.08	P ₂ O ₅	2.48
S	27.30	SO ₃	68.16
K	0.11	K ₂ O	0.13
Ca	2.73	CaO	3.81
V	0.61	V ₂ O ₅	1.10
Cr	0.01	Cr ₂ O ₃	0.02
Fe	1.92	Fe ₂ O ₃	2.75
Ni	2.41	NiO	3.07
Cu	0.05	CuO	0.07
Zn	1.07	ZnO	1.33
Rh	0.12	RhO ₂	0.15
O	54.30		

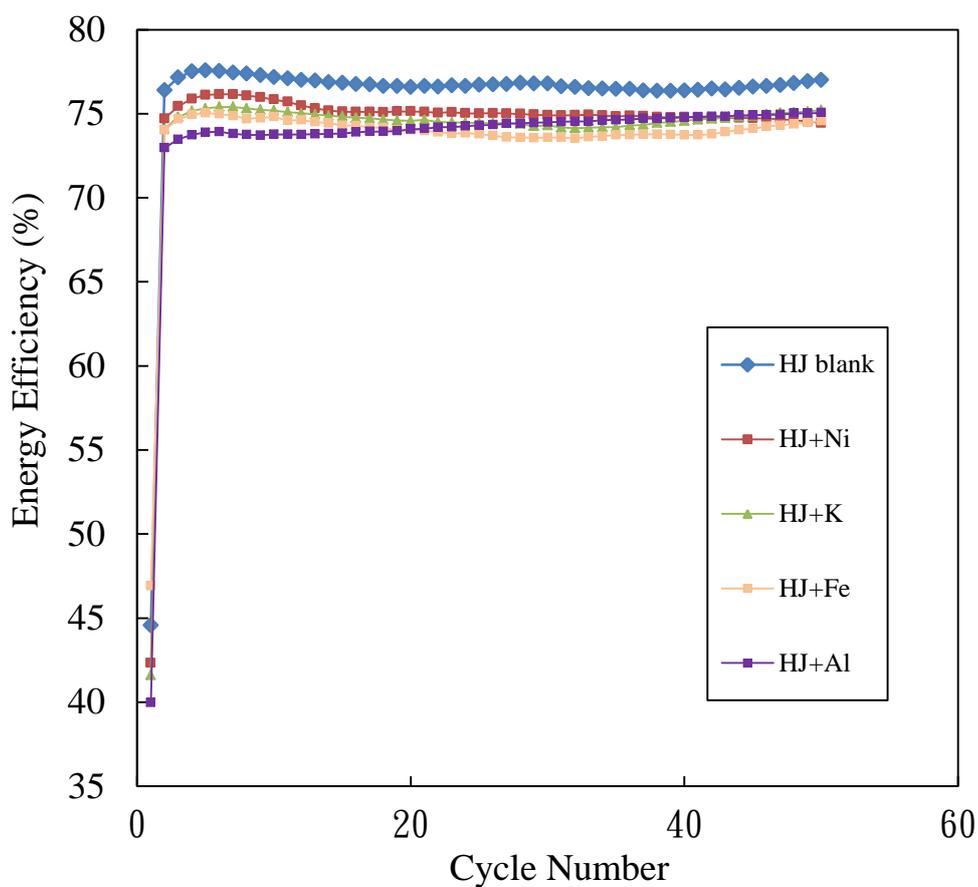


圖 3-6 各金屬離子能量效率與循環次數關係圖

表 3-5 各金屬離子對全鈮氧化還原液流電池效率之影響

平均效率	HJ blank	HJ+Ni	HJ+K	HJ+Al	HJ+Fe
平均EE%	76.13	74.45	74.05	73.62	73.58
平均CE%	95.13	95.32	95.53	94.60	95.21
平均VE%	80.06	78.14	77.53	95.21	77.38

HJ:虹京環保有限公司3.5價鈮電解液(Vanadium:1.6M，硫酸:4-5M)

(二)電解前後ICP成分分析

添加金屬離子並利用電解方式提出並經ICP分析含量，由表3-6可看出20mL電解4小時後Cu、Fe提出率分別約為1.61%及2.92%，其餘元素電解前後含量相差不大。Al的提出率約9.76%，但因電解階段並無針對Al的電位電解提出，因此推測可能是因電解取樣溶液時，Al尚未完全溶解於溶液中，此部分為實驗誤差。

表 3-6 ICP分析結果(添加金屬離子並做電解)

金屬離子	電解前 (mg/L)	電解後 (mg/L)	提出率(%)
S	86900	86000	0.56
V	5130	5100	0.58
Ca	0	0	-
Na	0	0	-
P	0	0	-
Mo	0	0	-
Si	0	0	-
Al	1844	1664	9.76
Cr	0	0	-
Cu	3531	3474	1.61
Fe	2842	2759	2.92
K	4200	4180	0.48
Ni	3179	3162	0.53
Zn	15	15	0.00

$$\text{提出率}\% = (\text{電解前後濃度差} / \text{電解前濃度}) \times 100\%$$

油灰經2.5M硫酸酸浸後，其溶液於電解前後分別做ICP分析含量，由表3-7可看出經電解4小時後Cu、Fe提出率分別約為93.49%及25.71%，其餘元素電解前後含量相差不大。

表 3-7 ICP分析結果(油灰經硫酸浸出並做電解)

金屬離子	電解前 (mg/L)	電解後 (mg/L)	提出率(%)
S	89200	88700	0.56
V	414	406	1.93
Ca	445	437	1.80
Na	707	717	-1.41
P	600	628	-4.67
Cl ⁻	556	542	2.52
Mo	34	34	0.00
Si	50	48	4.00
Al	1828	1842	-0.77
Cr	0	0	-
Cu	338	22	93.49
Fe	1198	890	25.71
K	102	94	7.84
Ni	1167	1097	6.00
Zn	618	619	-0.16

(三)全鈳氧化還原液流電池電解回收裝置模擬

為模擬一完整電解回收裝置，因此在電解過程中，固定間隔時間取出少量鈳液，針對鈳液中金屬含量與時間關係進行分析比較。從表3-8及圖3-7發現，鈳液電解至3.5價過程，從開始電解到第一階段(Ah=0.2)的電解液中，由於在此階段經歷較高電流轉定電壓過程，造成電壓不穩定，Cu、Fe含量皆有明顯增加的現象，之後每0.2Ah取樣的電解液，其Cu、Fe含量在電解液中皆有逐漸下降的趨勢，而由於電解時水分子的遷移，使每單位體積下的鈳含量提高。圖3-8(b)為電解後鈳電解液濃度約為1.4M，價數為3.5價。

表 3-8 電解過程中電解液含量比較

	Ah=0 mg/L	Ah=0.2 mg/L	Ah=0.4 mg/L	Ah=0.6 mg/L	電解後 mg/L	提出率 (%)
S	124390	131560	130020	130530	130150	-4.63
V	76950	81130	79310	79750	79410	-3.20
Cu	3406	3494	3425	3356	3298	3.17
Fe	2908	3014	2947	2922	2902	0.21

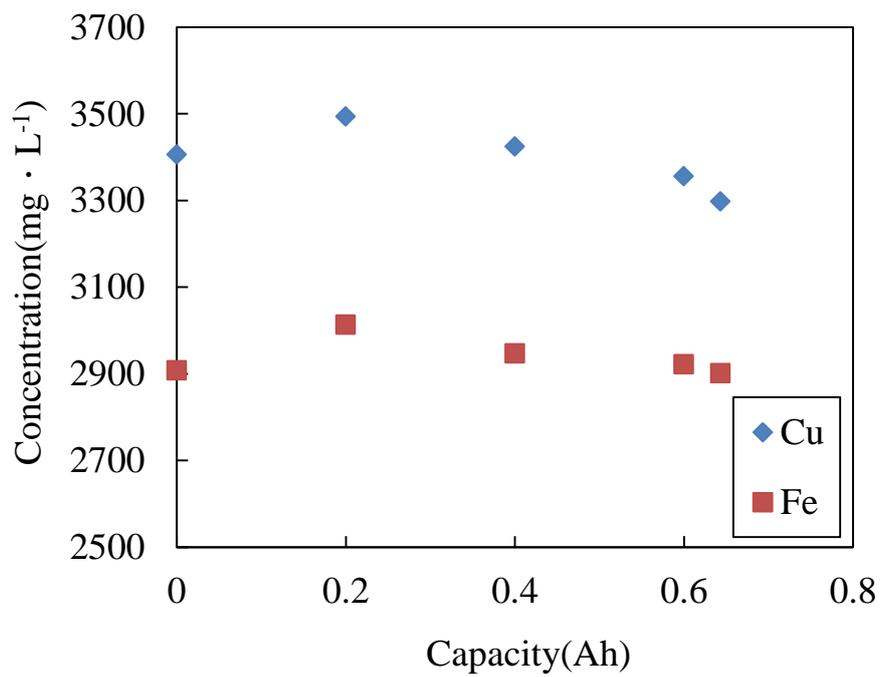


圖 3-7 電解過程中電解液Cu、Fe含量

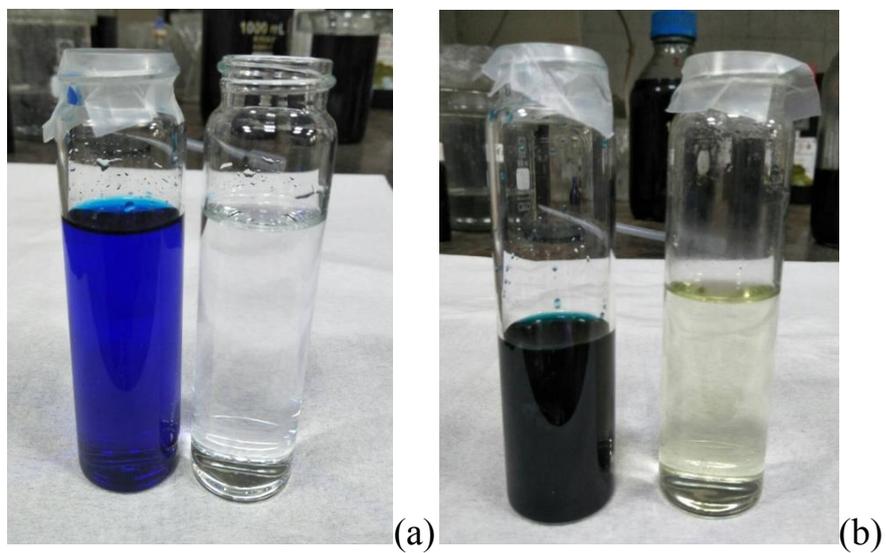


圖 3-8 電解液示意圖，(a)電解前(b)電解後

三、五氧化二釩備製全釩液流電池電解液

(一) V_2O_5 粉體溶解可行性評估與溶解速率

圖3-9(a)為剛加入 V_2O_5 粉末於 H_2SO_4 中的照片，溶液成混濁狀態。當 V_2O_5 粉末完全溶於 H_2SO_4 中，溶液呈澄清狀態如圖3-9(b)，溶解狀態僅能以目視粗估，表3-9為重覆加入五氧化二釩粉體所需溶解時間。圖3-10為溶解五氧化二釩量與溶解速率對時間作圖，五氧化二釩在2 M H_2SO_4 中溶解量約0.4 g/20 mL達到飽和。起始溶解速率約在 $3.5 \text{ mg} \cdot \text{min}^{-1}$ ，隨著溶解量增加，溶解速率逐漸下降。

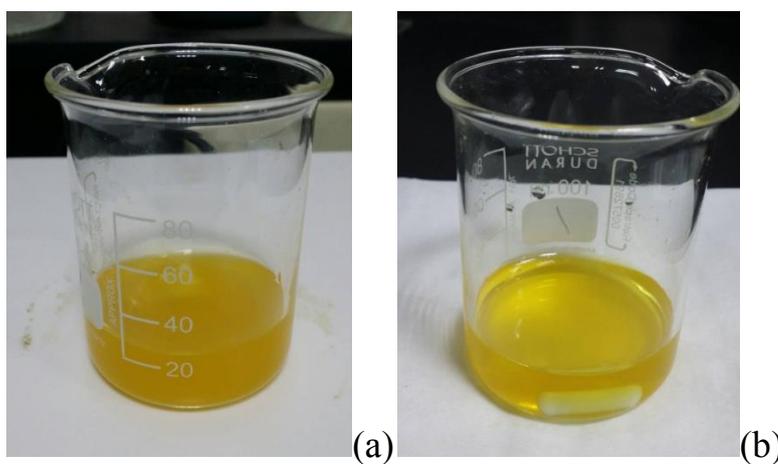


圖 3-9 (a)剛加入 V_2O_5 粉末於 H_2SO_4 中 (b) V_2O_5 粉末完全溶於 H_2SO_4 中

表 3-9 重覆加入五氧化二釩粉體於H₂SO₄溶液所需溶解時間

	第一次溶解 (min)	第二次溶解 (min)	第三次溶解 (min)	第四次溶解 (min)	第五次溶解 (min)
每次加入 0.1g V ₂ O ₅ 粉體	27	57	85	192	無法完全溶解

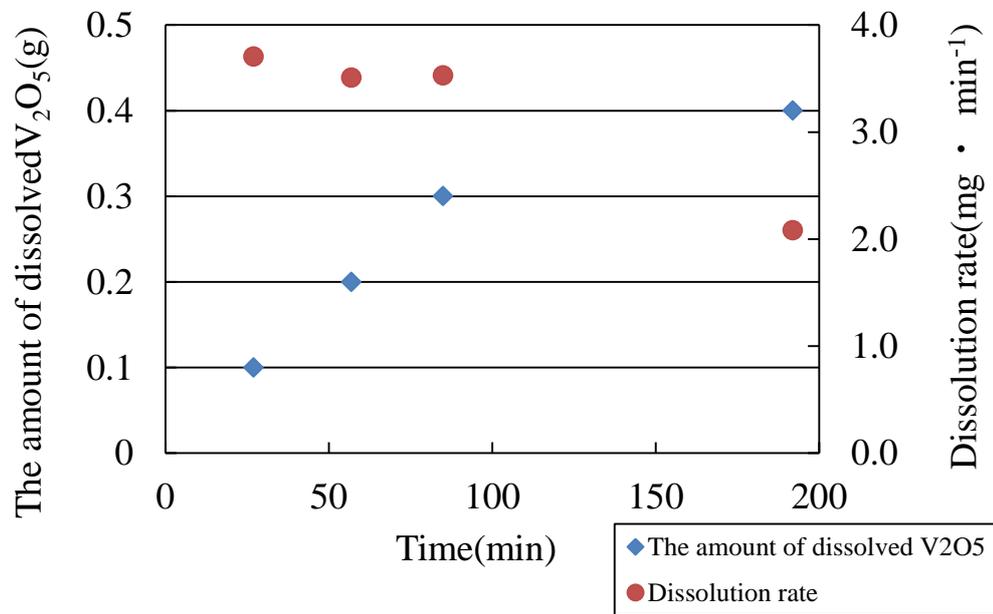


圖 3-10 溶解V₂O₅量與時間關係圖

(二)比較溫度對V₂O₅粉體溶解速率影響

為使V₂O₅粉體溶解速率提高，因此進行不同溫度對V₂O₅粉體溶解速率的影響。以下分別為不同溫度下，於2 M 10 mL H₂SO₄中加入0.1 g V₂O₅粉體且靜置。由下表可知，高溫有利於V₂O₅粉體的溶解速率。

表 3-10 溫度對V₂O₅粉體溶解速率影響

經過時間 溫度(°C)	3hr	3.5hr
室溫(25°C)	仍有大量粉體	仍有部分粉體
40°C	僅剩數顆粉體	完全溶解
60°C	僅剩數顆粉體	完全溶解

(三)V₂O₅粉體溶解並電解

前期測試

為驗證四價釩能以溶解方式獲得較高濃度釩液，分別比較以下不同條件下加入2 M H₂SO₄之溶解情況。

表 3-11 不同條件下加入2 M H₂SO₄之溶解情況

項目	溶液	溶液狀態	加入溶質	溶解情況	備註
1	2 M H ₂ SO ₄ +1.6M VOSO ₄	無沉澱	無	--	圖3-11(a)
2	2 M H ₂ SO ₄ +1.6M V ₂ O ₅	僅溶解 一部分	無	--	圖3-11(b)
3	2 M H ₂ SO ₄ +1M VOSO ₄	無沉澱	加入0.1g V ₂ O ₅	溶解	圖3-11(c)

由上表可得知，如項目1所示，四價釩VOSO₄溶於2 M H₂SO₄中，可溶至1.6 M；如項目2所示，以V₂O₅溶於2 M H₂SO₄中，最大釩液濃度僅約0.1 M，因此利用四價釩溶解度較大之特性，如項目3所示，於1 M四價釩液中加入少量(約0.1g) V₂O₅作測試，發現仍可溶入少量V₂O₅粉體，由此可得在相同條件下，V₂O₅粉體直接溶於四價釩液中可獲得的釩液濃度高於僅以V₂O₅粉體溶於2 M H₂SO₄中。因此以下實驗皆以四價釩狀態進行V₂O₅粉體溶解。圖3-11為不同條件下加入2 M H₂SO₄之溶解情況。

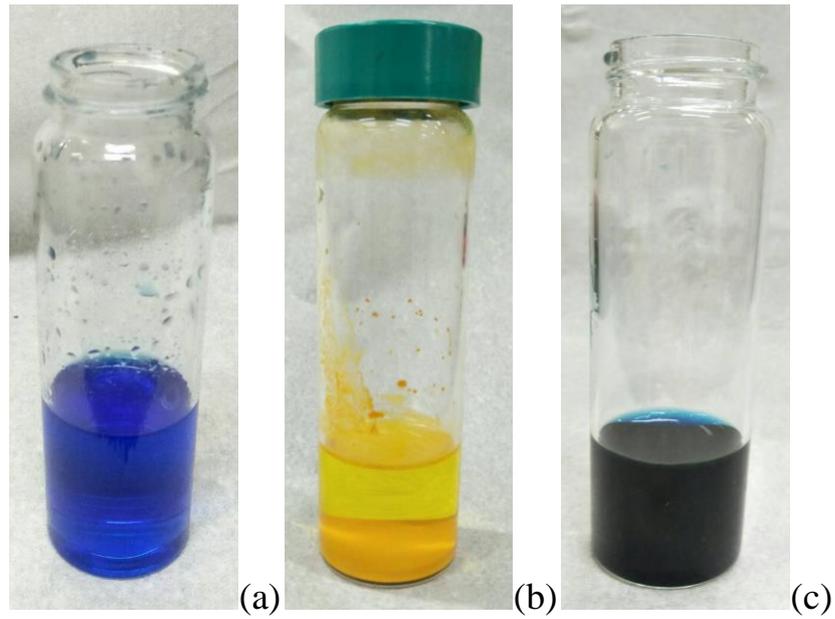


圖 3-11 不同溶液與2 M H_2SO_4 溶解狀態(a) 2 M H_2SO_4 +1.6M VOSO_4 (b) 2 M H_2SO_4 +1.6M V_2O_5 (c) 2 M H_2SO_4 +1M VOSO_4 (並加入0.1g V_2O_5)

利用電解還原法來進行可行性測試，如圖3-12(a)取上層飽和 V_2O_5 溶液進行電解還原至四價釩溶液(藍色)(如圖b)。如圖3-12(c)再加入適量 V_2O_5 粉體進行溶解，待完全溶解後溶液狀態如圖3-12(d)為藍綠色。由此可證，五價釩可經由電解還原法還原至四價溶液，進一步使 V_2O_5 粉體溶解且濃度提高。

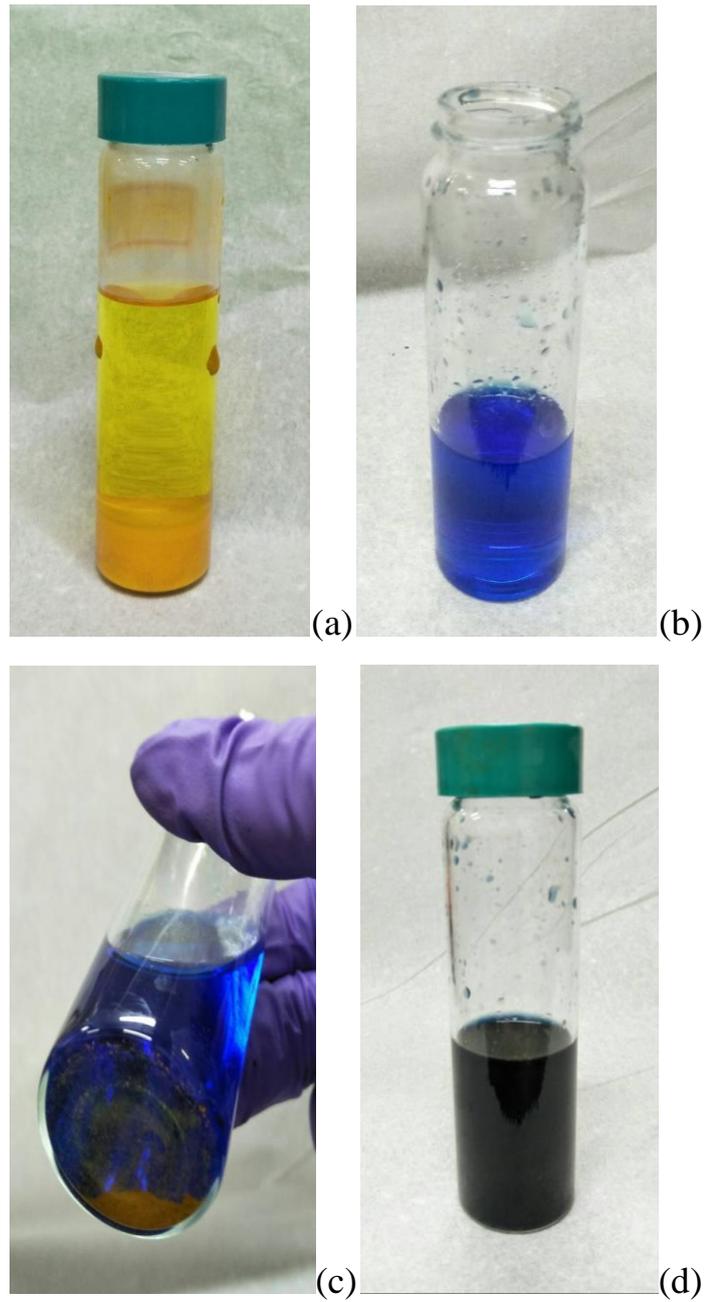


圖 3-12 五價釩溶液(a)電解前五價釩溶液已達飽和(b)溶液經電解後成四價釩液(c)四價釩液繼續加入 V_2O_5 粉體(d) V_2O_5 粉體溶解後成藍綠色

由上述實驗經可行性測試後，以下實驗採用電解還原法並增加溶液與 V_2O_5 粉體接觸時間，以提高反應速率降低操作時間。圖3-13為單次電解之電壓對時間作圖。

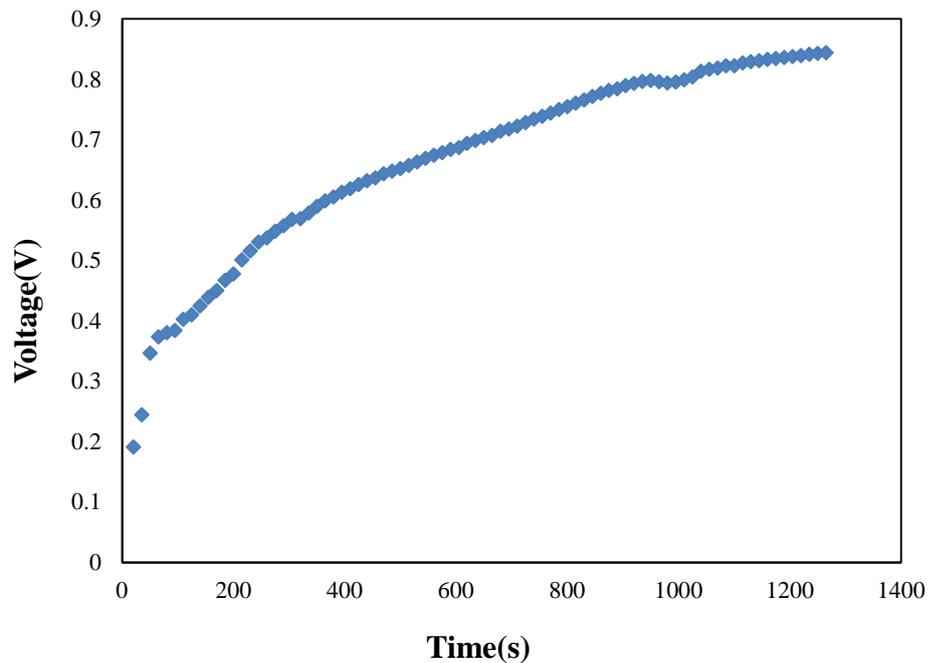


圖 3-13 單次電解之電壓對時間作圖(陽極液: 2 M H_2SO_4 ，陰極液: $V_2O_5 + 2 M H_2SO_4$ 溶液)

經重複電解電解液至四價釩，再與粉體混合，可使溶解度極低的 V_2O_5 粉體最終完全溶於溶液中且不產生沉澱現象，得到最終溶液，其釩液濃度為1.6 M， H_2SO_4 濃度為2 M如圖3-14所示，其電性結果如圖3-15所示，經電解並溶解後 V_2O_5 粉體與同濃度下 VO_2 標準品溶液之氧化還原峰位置約略相同。

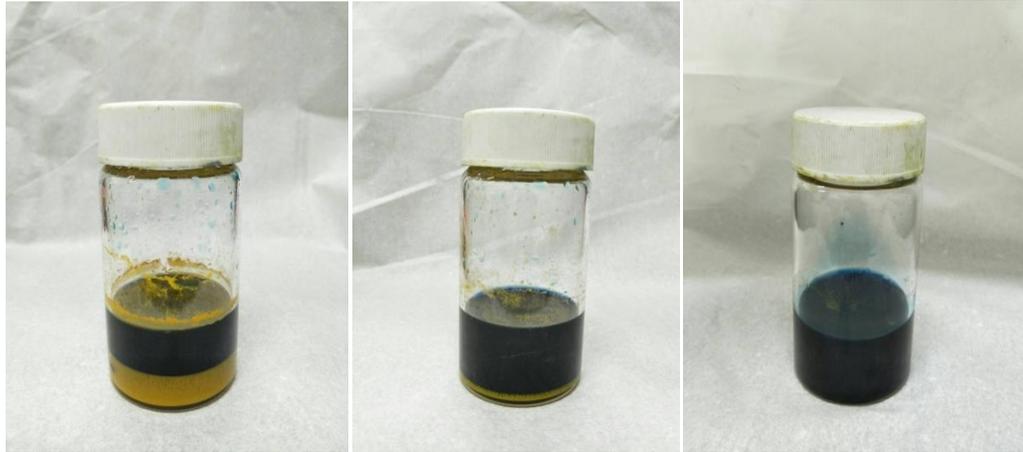


圖 3-14 所剩 V_2O_5 粉體含量(原8.73g)(a)第一次電解後 (b)最後一次電解後(c) 最終1.6 M鈦溶液(全溶)

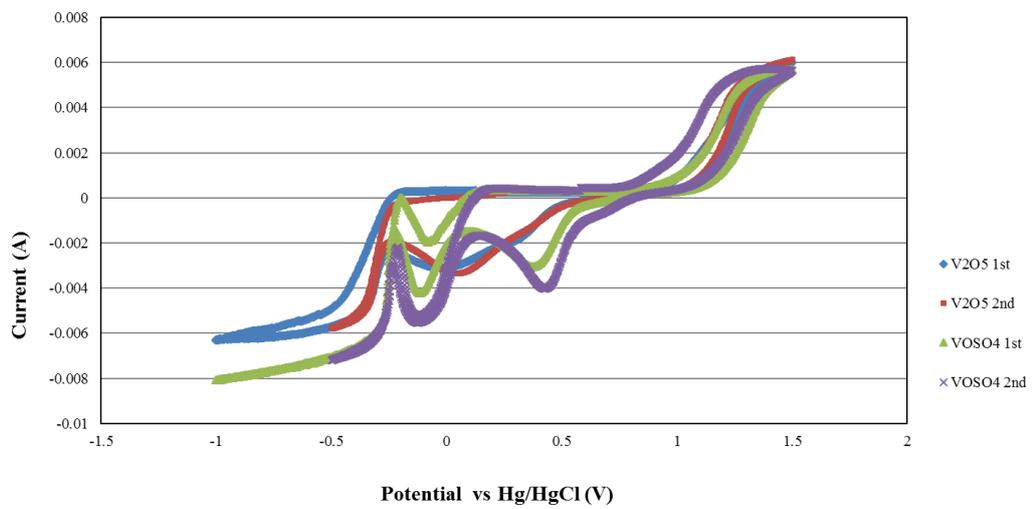


圖 3-15 電解前後的電解液CV測試

肆、計畫甘特圖

依據計畫規劃甘特圖執行進度，完成工作項目說明如下表：

年月 工作項目	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	備註
	雜質對單電池充放電影響												
鈳回收電池設計 (預處理+電解槽)													完成
鈳回收系統建立 (預處理+電解槽)													完成
鈳回收系統測試與評估													完成
期末報告													完成
工作進度估計百分比(累積數)	5%	10%	20%	30%	40%	50%	55%	60%	60%	100%	%	%	

伍、結論

全鈳液流電池因有高度的安全性，是目前已商業化的大型儲電電池系統之一。但全鈳液流電池的電解液費用過高，使得普及率仍低。若由廢棄物回收鈳元素製備電解液可以大幅降低電解液價格。本研究計畫完成探討汰役鈳電解液、含鈳油灰廢棄物和五氧化二鈳粉體，進行回收處理、分析與再利用。

在汰役鈳電解液部分，已建立汰役電解液的電解再生程序並驗證之。在電解回覆電解液過程中，使用4.0 M H₂SO₄濃度可提高陰極電解液中鈳的濃度，亦即降低陰極鈳離子滲透到陽極的程度。從還原法的實驗與比較中，可知電化學還原法的經濟效益較高。在電解還原鈳液實驗中，為確立電解還原系統所使用的電解法，本實驗以定電流和定電流轉定電壓兩種方式進行比較。前者方法易造成電壓過高以及碳氈、碳板等電池碳材的迅速氧化與損壞。相比之下後者穩定控制在一定電解電壓(1.6 V)以下，能避免定電流電解時所產生的缺點。再生後的汰役鈳電解液，經量測能源效率有79%，庫倫效率有96%，電壓效率81%。與原先新的電解液相比僅有4%能源效率損失、1%庫倫效損失、4.6%電壓效率損失。

含鈳油灰廢棄物，已驗證廢棄物中的鐵離子與銅離子會影響電全鈳液流電池的效能，其中含Fe離子的電解液會使得電池充放電效率由76.4%降至73.7%；含Cu離子的添加會使得電解液沉澱析出固體沉澱物。本研究開發電解程序以電解電壓控制的方式進行

去除金屬離子，電解液中銅、鐵去除分別為93.49%和25.71%。由此電解方式獲得鈮電解液濃度約為1.4 M，價數為3.5價。

五氧化二鈮(V_2O_5)粉體回收部分，由於 V_2O_5 溶解度較低，因此本實驗採用電解槽電解還原方式改善 V_2O_5 低溶解度問題。電解槽的陰極電解液為1.6M V_2O_5 + 2M H_2SO_4 ，陽極為2M H_2SO_4 ，利用電解還原，提高五價鈮在溶液中的溶解量，並設計電解槽內部加裝擋板，以提高電解液在槽內的擾動並增加粉體與 H_2SO_4 的接觸面積，最後以循環伏安法驗證電解並溶解後 V_2O_5 粉體與同濃度下 $VOSO_4$ 標準品溶液之氧化還原峰位置約略相同。由此實驗證實可採用較低成本的 V_2O_5 粉體來製作鈮電解液，避免使用較高成本的 $VOSO_4$ ，且亦能解決粉體難溶特性及化學還原法之藥品殘留，使電解後溶液可應用於全鈮液流電池系統。

陸、參考文獻

- [1] L. Li, S. Kim, W. Wang, M. Vijayakumar, Z. Nie, B. Chen, J. Zhang, G. Xia, J. Hu, G. Graff, J. Liu, and Z. Yang, “A Stable Vanadium Redox-Flow Battery with High Energy Density for Large-Scale Energy Storage”, *Advanced Energy Materials*,1(3), pp.394-400(2011)
- [2] C.P. de Leon, A. Frias-Ferrer, J. Gonzalez-Garcia, D.A. Szanto, and F.C. Walsh, “Redox Flow Cells for Energy Conversion”, *J. Power Sources*, 160 (2006) 716.
- [3] VRB Power System Inc., 網站 www.vrbpower.com, (2007)
- [4] Martha Schreiber, Adam H. Whitehead, Martin Harrer and René Moser, “The Vanadium Redox Battery – an energy reservoir for stand-alone : ITS applications along motor- and expressways”, *Proceedings of the 8th International IEEE Conference on Intelligent Transportation Systems*, Vienna, Austria, September 13-16, 2005
- [5] 網站 <http://www.vrbpower.com/applications/projects.html>
- [6] A report from VRB power, Use of the VRB energy storage system for capital deferment, enhanced voltage control and power quality on a rural distribution feeder utility – a case study in utility network planning alternatives, (2007)
- [7] Development of a Redox Flow Battery Systems”, *SEI Technical Review N50* (2000) 88

- [8] S. Patel, “Vanadium Flow Battery Juices Onion Plant” Power Magazine, (2012). 網站
<http://www.powermag.com/vanadium-flow-battery-juices-onion-plant/>
- [9] 網站
<http://www.businesswire.com/news/home/20120723005493/en/Sumitomo-Electric-Commences-Demonstration-Megawatt-Class-Power-GenerationStorage>
- [10]A. Gonzalez, B. Ó Gallachóir, E. McKeogh,” Final Report, Sustainable Energy Research Group (2004)
- [11]G. Kear, A. A. Shah, and F. C. Walsh, “Development of the all-vanadium redox flow battery for energy storage: a review of technological, financial and policy aspects“, Int. J. Energy Res. (2011)
- [12]G. Kear, A. A. Shah, and F. C. Walsh, “ Development of the All-Vanadium Redox Flow Battery for Energy Storage: a Review of Technological, Financial and Policy Aspects” , International Journal of Energy Research, 36(11) , pp.1105- 1120 (2011).組件成本
- [13]T.G. Goonan, “ Vanadium Recycling in the United States in 2004”, ver. 1.1, Flow studies for recycling metal commodities in the United States: U.S. Geological Survey Circular 1196-S, pp.S3–S10 (2011)

- [14]C. Erust, A. Akcil, Z. Bedelova, K. Anarbekov, A. Baikonurova, and A. Tuncuk, “Recovery of Vanadium from Spent Catalysts of Sulfuric Acid Plant by Using Inorganic and Organic Acids: Laboratory and Semi-Pilot Tests”, *Waste Management*, 49, pp.455–461 (2016)
- [15]K. Mazurek, “ Recovery of Vanadium, Potassium and Iron from a Spent Vanadium Catalyst by Oxalic Acid Solution Leaching, Precipitation and Ion Exchange Processes”, *Hydrometallurgy*, 134–135 , pp. 26–31 (2013)
- [16]A. Ognyanova, A. T. Ozturk, I. D. Michelis, F. Ferella, G. Taglieri, A. Akcil, and F. Veglio, “ Metal Extraction from Spent Sulfuric Acid Catalyst through Alkaline and Acidic Leaching”, *Hydrometallurgy*, 100(1-2), pp. 20–28(2009)
- [17]H. I. Gomes, A. Jones, M. Rogerson, G. M. Greenway, D. F. Lisbona , I. T. Burke, and W. M. Mayes, “ Removal and Recovery of Vanadium from Alkaline Steel Slag Leachates with Anion Exchange Resins”, *Journal of Environmental Management*, 187, pp. pp.384-392(2017)
- [18]H. Hocheng, C. Su, U.U. Jadhav, “ Bioleaching of Metals from Steel Slag by *Acidithiobacillus Thiooxidans* Culture Supernatant”, *Chemosphere*, 117, pp. 652–657(2014)
- [19]張華民，一種硫酸氧鈮的製備方法，中國專利 (2009)-CN101613127A
- [20]李千文、萬龍飛、胡力，一種製備硫酸氧鈮的方法，中國專利

(2013)-CN103043721A

[21]許娟娟、王彬彬、潘少彥、吳劉柱、李千文、澎一村，一種製備硫酸氧釩的方法，中國專利 (2014)-CN103979606A

[22]網站

<https://www.metrohm.com/zh-cn/products-overview/titration/titrimo-plus/%7BEC179E21-3550-4296-965D-67B26B554FCE%7D>

[23]Z. Yang, J. Zhang, M. Kintner-Meyer, X. Lu, D. Choi, J. Lemmon, and J. Liu, “ Electrochemical Energy Storage for Green Grid” , Chemical Reviews, 111(5), pp.3577-3613(2011)

[24]S. Vitolo, M. Seggiani, and F. Falaschi, “ Recovery of Vanadium from a Previously Burned Heavy Oil Fly Ash” , Hydrometallurgy, 62(3) , pp.145–150(2001)