

行政院原子能委員會
委託研究計畫研究報告

電解液雜質影響分析與處理程序技術之研究
Impurity Analysis and Improvement for
Recycling Vanadium Electrolyte

計畫編號：109A012

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 382387

E-mail address：KanLinHsueh@nuu.edu.tw

研究期程：中華民國 109 年 6 月至 109 年 12 月

研究經費：新臺幣 肆拾肆 萬元

核研所聯絡人員：古鴻賢

報告日期：109 年 12 月 7 日

目錄

目錄.....	i
圖目錄.....	ii
表目錄.....	iv
中文摘要.....	v
Abstract.....	vi
壹、計畫起源與目的.....	1
貳、研究方法與過程.....	7
參、主要發現與結論.....	9
一、水中雜質去除方式.....	9
二、事業廢棄物成分分析結果.....	16
三、電解液處理前雜質成分與電性分析.....	17
(一)分析用之電極材料.....	17
(二)市售電解液與本計畫含雜質電解液電性分析.....	19
(三)市售電解液與本計畫含雜質電解液成分分析.....	22
四、電解液雜質去除方法程序評估.....	24
(一)以活性碳法去除電解液中雜質之電性分析、成分分析與調整.....	24
(二)以離子交換樹脂去除電解液中雜質之電性分析、成分分析與調整.....	27
(三)以調整酸鹼值去除電解液中之雜質.....	30
(四)將上述去除方式建立成連續式處理.....	32
五、電解液單電池測試.....	33
六、結論.....	38
肆、參考文獻.....	39

圖目錄

圖 1、 NH_4^+ 離子對鈳電解液的流速影響[20].....	3
圖 2、矽對電池電阻影響[20]	4
圖 3、鉻對鈳電池影響[16]	4
圖 4、鈳液雜質元素表[23]	6
圖 5、實驗流程圖	8
圖 6、實驗概念圖	8
圖 7、以沸石探討 Pb(II) 、 Cd(II) 、 Cr(VI) 和 Phenol 去除結果[32]	12
圖 8、離子交換配合電解法的回收處理流程[30]	12
圖 9、薄膜法總類與應用[35]	13
圖 10、工業上以混合法去除氨氮廢水程序[36]	15
圖 11、工業上處理含鉻酸離子程序[30]	15
圖 12、七種來源事業廢棄物成分	16
圖 13、白金與 DSA 在 $2\text{ M H}_2\text{SO}_4$ 的測試結果	18
圖 14、白金與 DSA 在 $1\text{ M V}^{4+} / 2\text{ M H}_2\text{SO}_4$ 的測試結果	18
圖 15、UV 分析市售 1 電解液與本計畫含雜質電解液	20
圖 16、市售 1 電解液在不同掃描速度下之電性分析	20
圖 17、本計畫含雜質電解液在不同掃描速度下之電性分析	21
圖 18、本計畫含雜質電解液與市售 1 電解液 CV 圖	21
圖 19、本計畫含雜質電解液經活性碳吸附雜質前後之電性分析	25
圖 20、局部放大圖	25
圖 21、本計畫電解液與活性碳去除後之 UV 分析圖	26
圖 22、本計畫含雜質電解液經離子交換樹脂吸附雜質前後之電 性分析	28
圖 23、局部放大圖(離子交換樹脂)	28
圖 24、本計畫電解液與活性碳去除後之 UV 分析圖	29
圖 25、本計畫電解液以酸鹼值調整法去除電解液中之雜質，(a)	

本計畫電解液、(b) 4 M 硫酸鐵加入 KOH、(c) 本計畫電解液加入 KOH 。	31
圖 26、本計畫電解液與本計畫再生後電解液之庫倫效率.....	36
圖 27、本計畫電解液與本計畫再生後電解液之電壓效率.....	36
圖 28、本計畫電解液與本計畫再生後電解液之能量效率.....	37

表目錄

表 1、雜質對電解液影響[15]	5
表 2、進度規劃	7
表 3、活性碳表面改質去除金屬離子[25]	10
表 4、兩種市售電解液與本計畫含雜質電解液之 ICP 分析結果	23
表 5、ICP 分析本計畫電解液經活性碳去除結果	26
表 6、ICP 分析本計畫電解液經離子交換樹脂去除結果	29
表 7、單電池電性測試條件與結果	37

中文摘要

綠能結構用之儲能系統組件產業應用之全鈮液流電池系統 (VRFB) 之電解液占整體系統成本的 40% 以上，因此大幅降低鈮電解液成本，可從事業廢棄物中煉製鈮電解液。然而事業廢棄物的提煉鈮液方法大部分經由鈉化培燒法或是聯胺法提煉而成，因此從原物料到煉製過程中的所有雜質與化學添加劑皆有可能殘留於氧化鈮中而進入電解液中，導致電池性能降低與元件提早損壞。本委託計畫在分析商用電解液與本計畫含雜質電解液中發現最主要的雜質為鐵離子與銨離子。因此本研究首先以活性碳和離子樹脂方式去除電解液中的雜質，結果顯示活性碳與離子樹脂處理鐵離子僅 2% 去除效果，因而再以酸鹼值調整法和沉澱法去除電解液中的雜質。酸鹼值調整法結果顯示鈮和鐵離子也會隨著 pH 增加而沉澱出，無法分離不適用。沉澱法的結果顯示鐵離子與銨離子去除率達 70% 以上，因此以沉澱法作為電解液再生程序建立連續處理方式。再生電解液庫倫效率、電壓效率與能量效率依序在市售全鈮液流電池測試的條件下 ($@100 \text{ mAcm}^{-2}$ ，平均輸出功率密度 $>120 \text{ mWcm}^{-2}$ 下) 庫倫效率、電壓效率與能量效率依序為 92.8%、87.3% 與 80.9%。本報告說明完成計畫執行已達第三期進度 30% (總計 100%)。

Abstract

The price of vanadium electrolyte cost more than 40 % of overall system of all vanadium redox flow battery. If vanadium can be recycled and reused from business waste of Taiwan Power Company, China Steel Corporation, CPC Corporation, and so on, the cost of vanadium ion electrolyte could be greatly reduced. But most of commercial vanadium ion electrolyte from business waste was made by sodium roasting and hydrazine method. All impurities and chemical additives from the raw materials to the refining process may remain in the vanadium oxide, resulting in reduced electric performance and damage the equipment and premature component damage. The impurities in the electrolyte of this plan were iron and ammonium ions, after comparing commercial electrolyte. This research was studied to remove impurities by active carbon and resin first, but the results show removal efficiency of iron ion was only 2%. For pH adjustment, vanadium and iron ions in electrolyte precipitated with decreasing pH without separation between vanadium ion and iron ions, and the method was also not applicable. For precipitation method, the removal efficiencies of iron and ammonium ions were more than 70%. So the precipitation method is used as an electrolyte regeneration procedure to establish a continuous treatment method. Regenerative electrolyte of coulomb efficiency, voltage efficiency and energy efficiency were 92.8%, 87.3% and 80.9%, respectively under the conditions of commercial all vanadium redox cell testing ($@100 \text{ mAcm}^{-2}$, average output power density $>120 \text{ mWcm}^{-2}$). Above the progress rate is up to 100%.

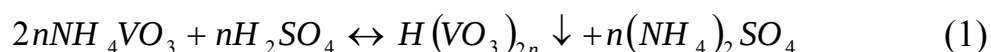
壹、計畫起源與目的

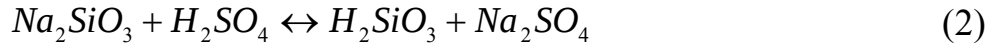
一、鈳電解液來源

為解決再生能源間歇性發電問題，全鈳液流電池因安全性高、系統設計靈活、輸出功率和儲能容量是相互獨立的，且使用壽命長並可深度放電而不損壞電池本身，加上環境無汙染等各項優點[1]，已於世界各地有 MG 等級的示範運行[2-4]。儘管如此，全鈳液流電池的電解液占整體成本的 40%以上[5]，因此鈳電解液的價格與效能大幅影響著全鈳液流電池發展。鈳的來源除了來自於天然鈳礦外，亦可從事業廢棄物中取得如煉鋼製程、硫酸製程、煉油工業與發電廠飛灰，再經由鈉化焙燒程序、萃取、沉澱等方法提煉出五氧化二鈳，或是再經由化學法添加還原劑如胺、酒石酸、草酸、維生素 C、茶多酚等成分製造成高純度的硫酸鈳[6-14]。由於氧化鈳從原物料到煉製過程中的所有雜質與化學添加劑皆有可能殘留於氧化鈳中而進入電解液中。儘管雜質對全鈳液流電池的影響不一，但已有文獻指出銨離子、鉻、鐵等離子在長期運作下仍都會導致電池性能與元件提早損壞而對電池有極大的影響[15-18]。

二、雜質對鈳電池的影響

電解液中若含有銨離子(NH_4^+)會在硫酸中進行高分子反應產生沉澱物，如式(1)；二氧化矽(SiO_2)則會在酸性溶液中產生 H_2SiO_3 凝膠導致電阻提升，如式(2)[19]。此兩種沉澱物會沉積於石墨氈與隔離膜中導致流體流速降低。





Sumitomo Electric Industries 在 US7258947B2[20]專利中進一步研究了電解質中 Si 和 NH_4^+ 的雜質影響，並公開了 VRFB 可以提供穩定的性能，並且可以通過 NH_4^+ 含量限制在 20 ppm 以下和 Si 在 5 ppm m^3/m^2 以下（雜質濃度×電解質體積/電極面積）可避免沉澱於碳氈中，如圖 1 與圖 2。

根據 Cao 等人[15]在 2018 年彙整的文獻中提到 Huang 等人(2012)[16]文獻中探討添加 Mn^{2+} 與 Cr^{3+} 對 V(V) / V(IV) 的影響，結果顯示對於 Mn^{2+} 與 Cr^{3+} 的添加沒有任何的副反應發生，且添加微量的 Mn^{2+} 離子($0.04\sim 0.13 \text{ g L}^{-1}$)與 Cr^{3+} 離子($0\sim 0.30 \text{ g L}^{-1}$)有助於 V(V) / V(IV) 間的可逆反應且提升釩離子的擴散，但過高的濃度則效果不佳(如圖 3)。Wen 等人在 2013 年[21]文獻中探討添加微量的 K_2SO_4 、 Na_2SO_4 與 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 探討 K^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 等三種離子對釩電池的影響，結果顯示 Na^+ 與 NH_4^+ 會加速 V(IV) 的沉澱，但 0.05 mol % 的 K^+ 離子有助於提升 V(IV) 的穩定度。Cao 等人[15] 在文獻探討中提到 Skylas-Kazacos (2014)[22]添加 Mn^{2+} 有助於 V(IV) / V(V) 的可逆性； Cu^{2+} 的金屬離子有助於 V(II) / V(III) 的可逆性反應；添加 Co^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 會使 V(II) 的電位移至更負的電位，但添加 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Cr^{3+} 等離子會導致析氫反應增加導致電池的庫倫效率降低，相關資訊整理如表 1.1。

以上，無論哪種電解液製作過程或額外添加的電解液成分，因此全釩液流電池電解液標準特別指出 17 種成分的釩電解液雜質含量，並依據其濃度分為一級品與二級品。從一級品的電解液來看，氯、鉀

要小於 100 ppm，鈉要小於 80ppm、鋁鐵要小於 50 ppm，其他元素更是要低於 50 ppm 以下。二級品是鐵、鉀、鈉可小於 200ppm，鋁、鈣、鎳需低於 70 ppm 以下，其餘則低於 50 ppm[23]，如圖 4 所示。

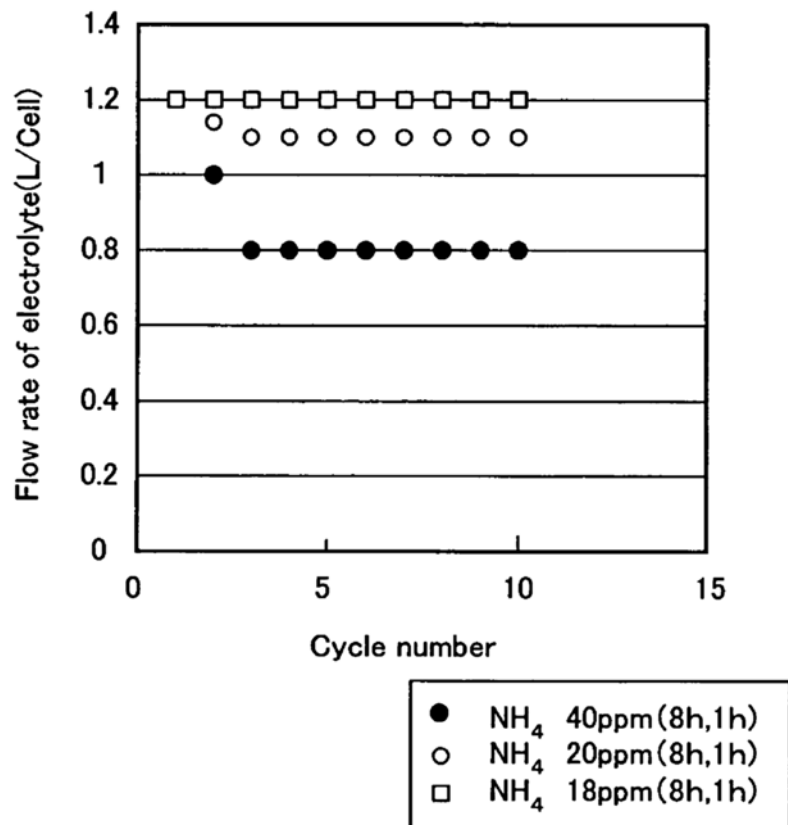


圖 1、NH₄⁺離子對鈳電解液的流速影響[20]

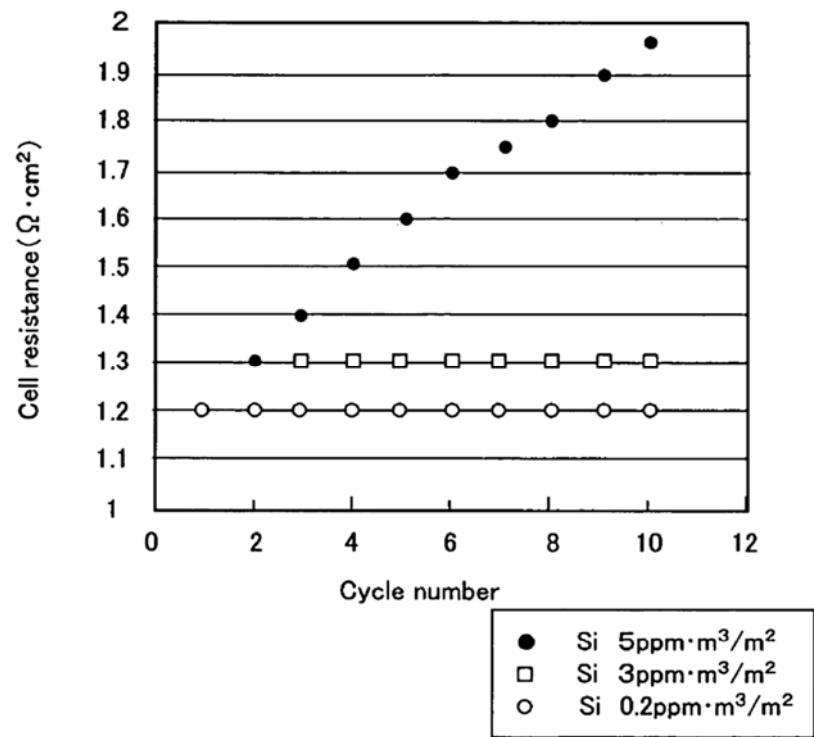


圖 2、矽對電池電阻影響[20]

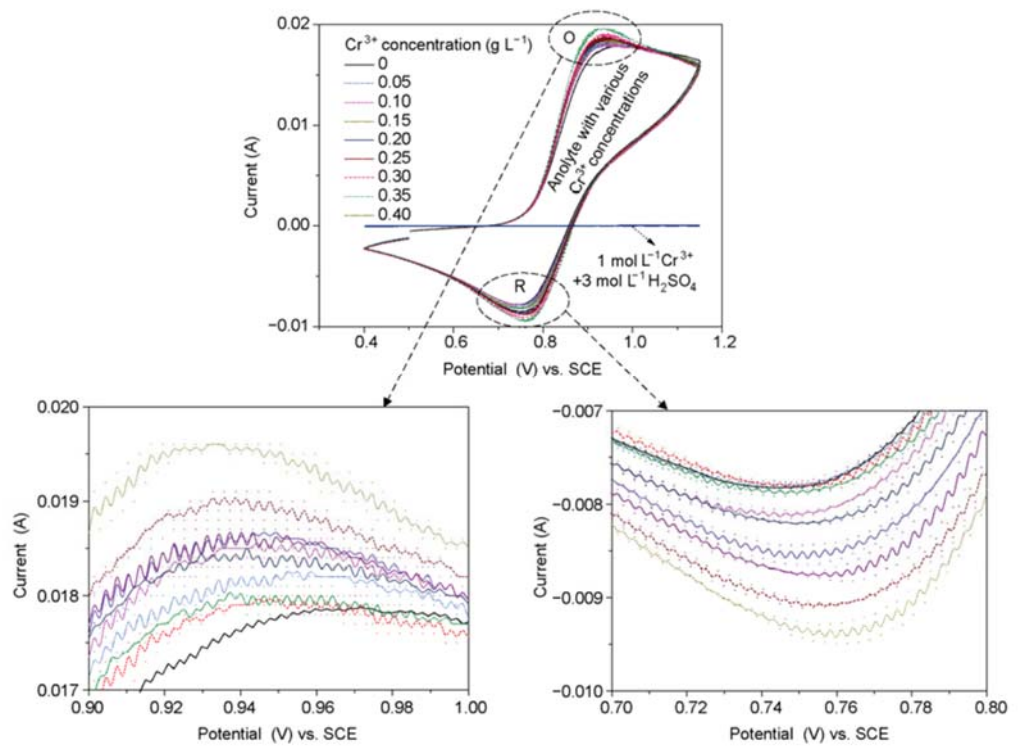


圖 3、鉻對鈮電池影響[16]

表 1、雜質對電解液影響[15]

不純物	濃度	影響
Mn ²⁺	0.5	1. 沒有氫反應 2. 微量改善 V(IV)/V(V)可逆性
Mn ²⁺	0.01	1. 沒有氫反應 2. 微量改善 V(IV)/V(V)可逆性
Ni ²⁺	0.01	1. 增加氫反應
Ni ²⁺	0.005	2. V(II) 反應電位往更負的對位移動，與氫的電位交疊。
Ni ²⁺	0.001	
Cu ²⁺	0.02	1. 增加氫反應 2. 微量改善 V(II)/V(III)可逆性
Cu ²⁺	0.01	--
Cu ²⁺	0.001	--
Cu ²⁺	0.0002	--
Sn ²⁺		1. 增加氫反應 2. 不利於 V(II)/V(III)反應
Fe ²⁺	0.00002	1. 增加氫反應 (若 E < -1.5V) 2. 不影響釩的反應，但
Fe ²⁺	0.02	--
Fe ²⁺	0.1	--
Co ²⁺	0.00004	1. V(II)的電位往負電位移動
Zn ²⁺	0.01	--
Cr ³⁺	0.01	1. 增加氫反應 (若 E < -1.5V)

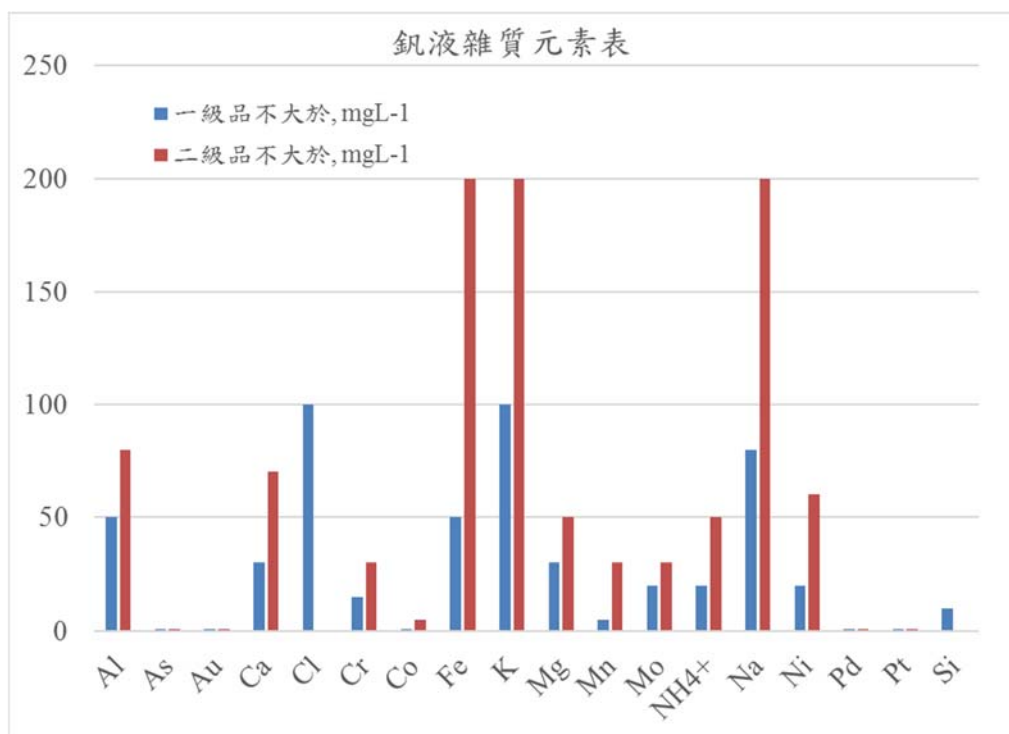


圖 4、釵液雜質元素表[23]

貳、研究方法與過程

本計畫擬將完成從事業廢棄製作鈳電解液之雜質去除。雜質去除實驗流程為首先比較試藥級配置的鈳電解液、市售鈳電解液以不同電極(DSA、Pt)進行電化學分析，測試適用的電極材料。在將適用的電極材料以電化學分析和成分分析市售回收鈳電解液(電解液 A)與本計畫研究之電解液(電解液 B)。再將含有雜質的電解液中的有機物進行活性碳吸附處理、含有雜質的電解液中的金屬離子進行離子交換樹脂程序進行可行性驗證，處理後之電解液再經電性與成分分析，再將電解液 A 與電解液 B 進行全鈳液電流電池測試比較。實驗程序與實驗概念圖如圖 5 與圖 6 所示。研究方法與過程如表 2

表 2、進度規劃

年月 工作項目	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	備註
電解液處理前雜質成分與電性分析						※							
電解液雜質去除方法驗證與程序評估									※				
處理後電解液之雜質成分、電性分析與回復													
電解液處理前與處理後之單電池測試												※	
期末報告													
工作進度估計百分比 (累 積 數)	0 %	0 %	0 %	0 %	10 %	30 %	40 %	60 %	70 %	80 %	90 %	100 %	

成分分析	• 市售電解液A • 本研究電解液B
電性分析	• LSV (電解液A、電解液B) • CV(電解液A、電解液B)
雜質去除	• 活性碳 (電解液B) • 離子交換樹脂(電解液B)
處理後成份分析	• 電解液B
處理後電解液B調整	• 釩濃度與價數 • 氫離子濃度
處理後電性分析	• LSV (電解液B) • CV(電解液B)
單電池測試	• 電解液A • 電解液B • 處理後之電解液B
SCHMID電解液驗證	• 再生後電解液B

圖 5、實驗流程圖

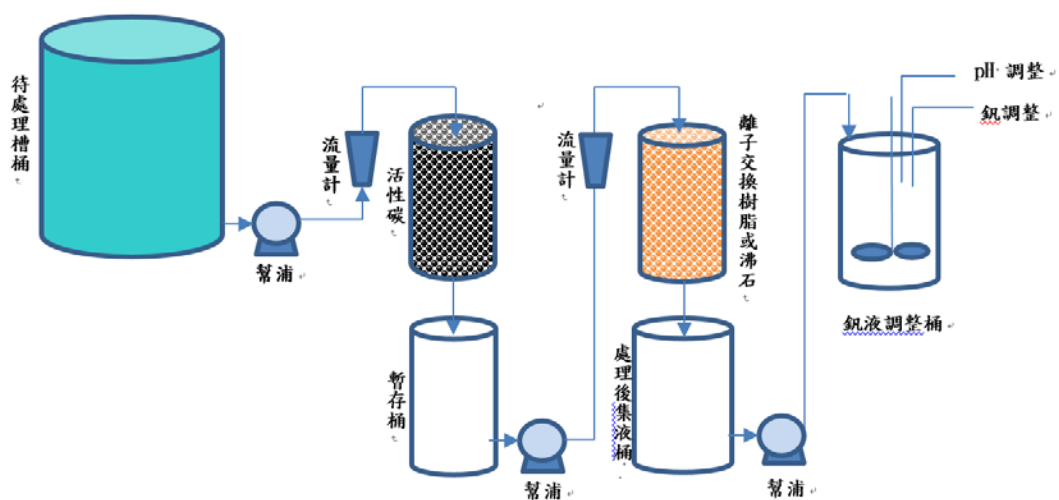


圖 6、實驗概念圖

參、主要發現與結論

一、水中雜質去除方式

綜合上述文獻中鈳電解液雜質可能的成分主要為化學添加物、有機物與金屬離子。而此類常見的水中去除雜質方式，可分為活性碳吸附法、離子交換法、逆滲透法和電析法等，相關的文獻研究探討如下：

(一)活性碳吸附法

常見用於廢水處理的活性碳主要是由揮發性的煙煤或褐煤經由碳化與水化等處理程序製作而成。由於具有細小的微孔層與高表面積，因此溶質容易被吸附，並快速達到濃度平衡後，再慢速的擴散至內部[24]。因具有極大的比較面積且價格便宜，被廣泛直接應用或經改質後用於水處理中。活性碳的改質方法可分為化學法、物理法與生物法。化學法的改質又可分為酸處理、鹼處理與異物含浸改質處理(impregnation of foreign material)。化學法-酸處理改質的優點可使活性碳表面帶有酸性官能基結構進而增加金屬離子的螯合能力，但缺點可能孔洞與表面積大小都會下降。鹼處理改質方式可增加有機物的吸收但某些情況下會減少有機物的吸附能力。異物含浸改質處理方式可增加活性碳內部催化氧化能力，但也會降低孔洞與表面積大小。物理法主要是利用加熱方式改質活性碳表面積與孔洞體積，但會降低活性碳表面含氧的官能基。生物法主要是利用生物吸附改質，此法的優點是當材料要佔據吸附的位置前，會藉由細菌快速的氧化有機物延長床體的壽命，但缺點是厚 AC 生物膜會阻礙吸附[25]。甚至有許多文獻改質活性碳去吸附特定的物質。上述改質方是最常見的為化學改質法。如 Ania et al., (2002)[26] 改變不同濃度的硝酸與過

硫酸銨去吸附水溶液中酚與水楊酸；Wu (2007)以硝酸與次氯酸鈉改質奈米碳管吸附水中的銅離子，從原本 8.25 (mg/g)的吸附量改成至 47.39 (mg/g)，與其他相關的化學改質法應用如表 3[25]。Park 和 Jin (2005)將活性碳經臭氧改質使活性碳帶有羰基和醚基去銨離子，有助於去除水中的銨離子[28]。

表 3、活性碳表面改質去除金屬離子[25]

Researchers	Type(s) of surface functional group created	Technique used	Metal species removed	Effect on adsorption capacity
Aggarwal et al. [15]	Weakly acidic and non-acidic (quinones-postulated)	Oxidization using nitric acid (solution), ammonium persulphate (solution), oxygen gas at 350 °C	Cr(III) and Cr(IV)	Increased by factors of approximately 3.7 (HNO ₃), 2.2 ((NH ₄) ₂ S ₂ O ₈), 1.7 (O ₂) for Cr(III), decreased by factors of approximately 4.3 (HNO ₃), 2.1 ((NH ₄) ₂ S ₂ O ₈), 1.6 (O ₂) for Cr(VI)
Ali et al. [16]	Weakly acidic (carboxylic)	Oxidization using nitric, hydrofluoric acids	Cu ²⁺	Increased by factors of 1.4 (for pH 3) and 1.2 (for pH 5)
Alvarez-Merino et al. [17]	Weakly acidic (carboxyl, lactone and phenolic)	Oxidization using saturated solution of ammonium persulphate in 1 M H ₂ SO ₄	Zn ²⁺	Increased by factors of 1.7 (without presence of KNO ₃) and 1.9 (with KNO ₃)
Goel et al. [18]	Weakly acidic (carboxylic, lactonic and phenolic) and sulphur (–C=S, S=O and S–S)	Treatment using Na ₂ S	Pb ²⁺	Increased by a factor of 1.35
Gomez-Serrano et al. [19]	Sulfur-based (C–S, S–S, C=S and S=O)	Heat treatment in H ₂ S	Mercury (as HgCl ₂)	Increased by a factor of 1.4 (approximation)
Goyal et al. [20]	Weakly acidic	Oxidization using nitric acid, ammonium persulphate	Cu ²⁺	Increased by a factor of 3.0 (approximation)
Jia and Thomas [21]	Weakly acidic (carboxylic, quinones and phenolic)	Oxidization using nitric acid	Cd ²⁺	Increased by a factor of up to 34 (approximation)
Kikuchi et al. [22]	Hydroxyl (on ZnO as impregnated on AC)	Loading of ZnO on AC	Pb ²⁺	Increased by a factor of up to 4.5
Lee et al. [23]	Weakly acidic (carboxylic and carbonyl)	Helium-oxygen plasma treatment to produce oxygen resulting in creation of surface functional groups	Fe ³⁺	Increased by a factor of 3.8
Li et al. [24]	Weakly acidic (carboxylic, lactone and carbonyl)	Oxidization using nitric acid on two commercial AC (BPL and WPL)	Elemental mercury (Hg ⁰)	Increased by a factor of 38.0 (BPL). Decreased by a factor of 0.76 (WPL)
Macias-Garcia et al. [25]	Sulfur surface complexes	Treatment at ambient temperature and 900 °C in SO ₂ and/or H ₂ S	Cd ²⁺	Increased by 70.3% (heat treatment at 900 °C in SO ₂)
Park and Jang [26]	Weakly acidic	Treatment using hydrochloric acid	Cr(VI)	Increased by a factor of 1.7
Rivera-Utrilla and Sanchez-Polo [27]	Weakly acidic (carboxylic, lactonic, phenolic and carbonic)	Ozonation at 298 K and 1 atm	Cr(III)	Increased by a factor of up to 2.6
Tai et al. [28]	Not specified/identified, possibly acidic	Oxidation using nitric acid or air	Cu ²⁺ , Ni ²⁺ and Zn ²⁺	Increased by 50 times (for Cu ²⁺)
Ucer et al. [29]	Not specified/identified, possibly acidic	Treatment using tannic acid	Fe ³⁺	Increased by a factor of approximately 1.2 (≈20%)
Ucer et al. [30]	Not specified/identified, possibly acidic	Treatment using tannic acid	Cu ²⁺ , Cd ²⁺ , Zn ²⁺ and Fe ³⁺	Increased by 23.5% (Cu ²⁺), 17.8% (Cd ²⁺), 14.0% (Zn ²⁺) and 17.9% (Fe ³⁺)
Vladimir and Malik [31]	Weakly acidic (carboxylic, lactonic, phenolic and carbonic)	Oxidization using nitric acid	Cu ²⁺ , Mn ²⁺ , Ni ²⁺ and Zn ²⁺	Increased by a factor of up to 4 (for Cu ²⁺)
Yantasee et al. [32]	Amine (–NH ₂)	Electrophilic aromatic substitution of nitro groups onto AC followed by reduction of –NO ₂ to –NH ₂	Cu ²⁺ , Pb ²⁺ , Cu ²⁺ and Ni ²⁺	Distribution coefficient, K _d was increased by a factor up to 140 (for Cu ²⁺) and 4 (for Pb ²⁺)
Zhao et al. [11]	Weakly acidic (carboxylic, lactonic and phenolic)	Oxidization using HNO ₃ , H ₂ O ₂ or Fe(NO ₃) ₃ followed by heat treatment	Cr(VI)	Increased by a factor of up to 1.4

(二) 離子交換法(ion exchange)

離子交換法的交換劑常見的成分為離子交換樹脂、沸石、蒙脫石等原料製成，藉由離子與離子交換劑間的吸附能力不同達到分離或去除效果，當離子交換劑達到飽和後可再進行脫附再生重複使用。由於金屬間的親和力強度不一，因此離子交換劑的選擇極為重要，此法常用於硬水軟化、重金屬去除等工業[29][30]。文獻中，Lee 等人(2007)[31] 研究重金屬中的銅、鋅、鎘離子在強酸離子交換樹脂(mberlite IR-120)探討此三種離子的吸附能力與吸附行為，結果顯示其對離子的親和力依序為 $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{H}^+$ 。MIER 等人(2001)[33]探討天然沸石 Pb(II)、Cd(II)、Cr(VI)與酚去除效果，結果顯示 Pb(II)與 Cd(II) 在酸性條件下有較佳的去除效果，Cr(VI)則不受到 pH 影響，去除效果約在 10%左右，而酚在 pH 4 與 pH 8 有約 30% 的去除效果，如圖 7 所示。

在工業界中，亦有離子交換法搭配電解法用於減廢回收程序中。以處理含鎳離子為例，含有硫酸鎳的水溶液經過離子交換樹脂後，將水與硫酸鎳分離，得到較高濃度的硫酸鎳，在用電解法處理回收金屬鎳。而水的部分則再經由二次 pH 調整與選擇性陽離子樹脂將水在純化並重複利用，離子交換配合電解法的回收處理流程如圖 8 所示[30]。

離子交換法除了去除水中的金屬離子外，亦有應用於去除低濃度氨氮離子，亦藉由選擇 Si/Al 比值較高的沸石，並將 pH 控制在 4~8 間，氨氮去除率約可達 50~80%，但水中若含有氧化性物質，則會降低處理效果[33][34]。

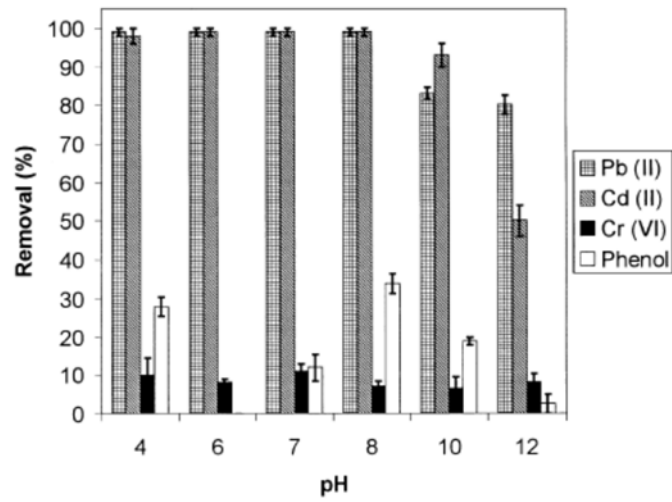


圖 7、以沸石探討Pb(II)、Cd(II)、Cr(VI)和Phenol去除結果[32]

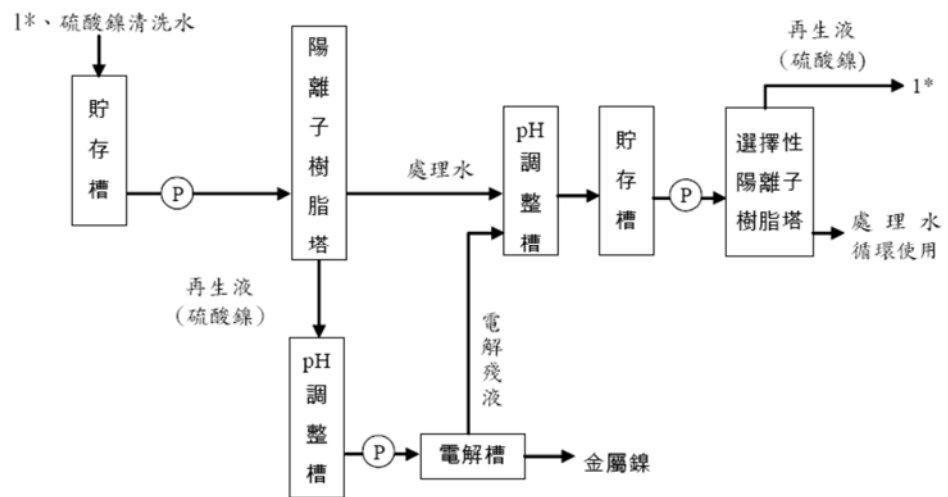


圖 8、離子交換配合電解法的回收處理流程[30]

(三)薄膜法

近年來水資源的短缺，因此對水質及水資源再利用的要求增加，因此薄膜法處理技術被廣泛應用於水處理中。根據水處理用的膜過濾（membrane filtration）技術依其濾除物質與操作壓力大小可分為：微過濾（microfiltration, MF）、超過濾（ultrafiltration, UF）、奈米過濾（nanofiltration, NF）、及逆滲透（reverse osmosis, RO），再透過壓力差使水通過薄膜，達到過濾分離效果(如圖 9)[35]。在薄膜法的應用常見於 RO 逆滲透或是海水淡化處理，此外亦有應用於水中低濃度的氨離子(<0.01 wt%)濃縮去除，但此法亦受到雜質堵住逆滲透增加操作困難度與提高處理成本[36]。

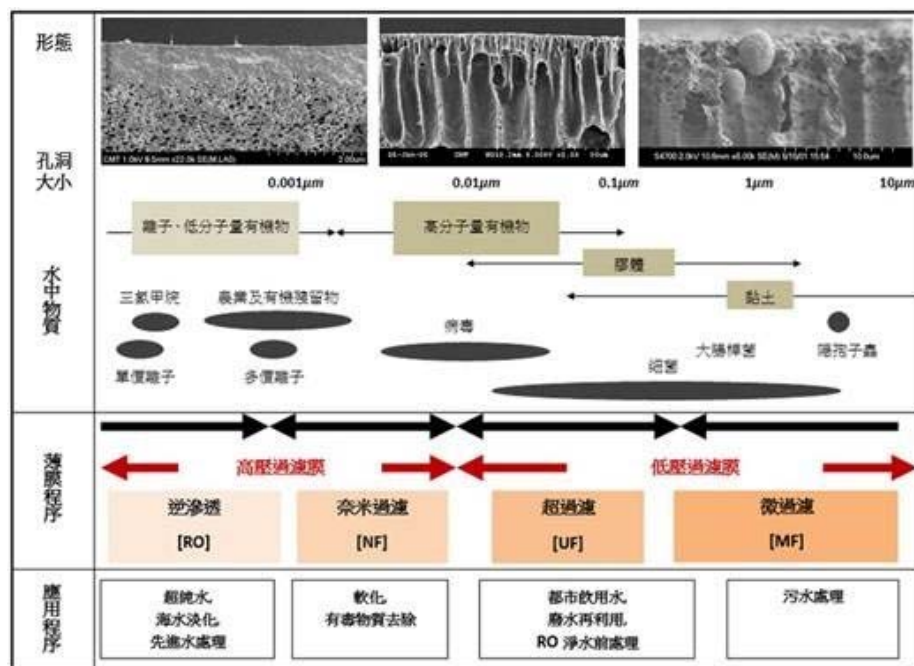


圖 9、薄膜法總類與應用[35]

(四)混合法

綜合上述水處理法，因每種程序的操作方式受其使用壽命、費用與去除效果等問題，因此往往使用複合式方式增加去除效果與降低成本，甚至透過水處理將廢棄物資源化。以工業界的氨氮廢水為例：將氨氮廢水經活性碳吸附雜質後，將 pH 調整後將系統利用逆滲透法濃縮氨氮液體，再將濃縮後的氨氮液體 pH 調整至 11.8，再經脫氣膜分離生成氨氣，在將氨氣溶於硫酸中形成硫酸銨，流程圖如圖 10 所示[36]。

以處理含鉻酸離子的廢水為例，離子交換法配合蒸發濃縮設備，進一步使鍍鉻槽、浸漬清洗槽及清洗槽之清洗水能形成一密閉循環系統，不僅可回收鉻酸及循環清洗水再使用，更可達到鉻酸清洗水不排放之目標，流程如圖 11 所示[30]。

二、事業廢棄物成分分析結果

針對含鈇事業廢棄物，已收集到中東、大陸、台灣等處之 8 種來源的事業廢棄物成分分析結果與來源(目前七種已使用 EDX 分析)，如圖 12 所示。從圖 12 分析結果可知事業廢棄物來源可分為碳氧化物、氧化矽、其他金屬如鋁、鐵、鎳、鈣等金屬。初步推測碳氧化物可能為有機物，氧化矽在水溶液中會形成水合物。這兩類物質有可能沈積在電極表面，降低電極有效表面積與活性。這些物質可用活性碳吸附移除之。金屬離子，如鐵、鎳等離子其氧化還原電位較鈇離子氧化還原電位為低，或造成電池放電電壓降低。鈣、鎂等離子可能如鍋垢沈積在電極上，減少電極面積與活性。陽離子可用離子交換樹脂交換。這些離子吸附在樹脂上並釋出 H^+ 離子。因此本計畫針對含有還原劑成分與事業廢棄物雜質成分的電解液進行再生程序處理。研究方法以物理方法將從事業廢棄物回收製備之鈇電解液雜質去除並用於全鈇氧化還原電池中。

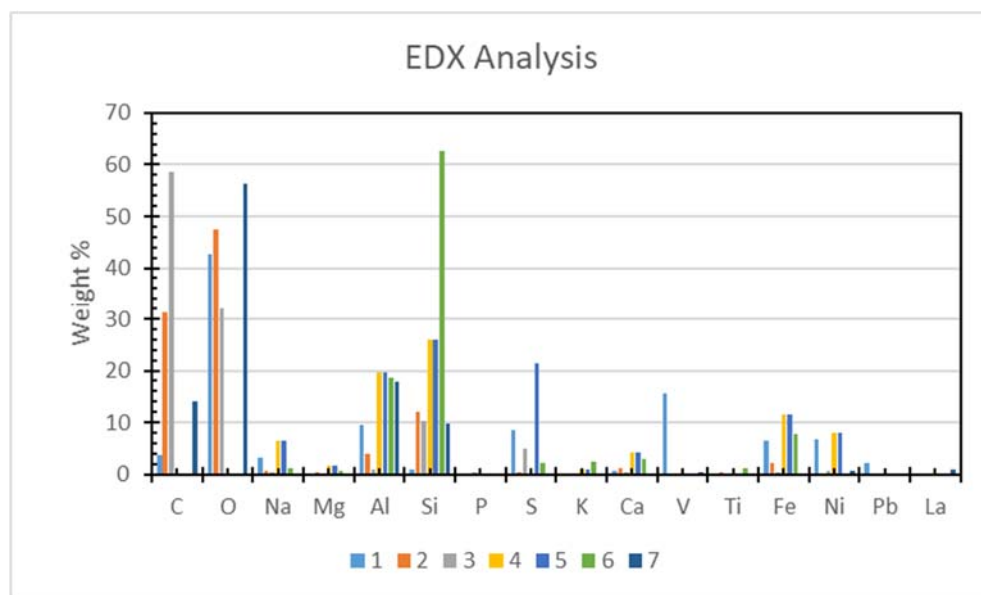


圖 12、七種來源事業廢棄物成分

三、電解液處理前雜質成分與電性分析

(一)分析用之電極材料

分析電解液中的電極對電解液中的氧化還原反應之敏感度極為重要，由於釩液是溶解於 2 M ~ 4 M 的硫酸中因此電極的選擇需耐硫酸，因此以白金與 DSA 作為電極了解電極、硫酸溶液與釩電解液間的氧化還原反應，結果如圖 13 與圖 14 所示。圖 13 白金與 DSA 在 2 M H₂SO₄ 的測試結果，結果顯示白金在 1.1 V~1.3 V 左右有白金的還原與氧化峰；約在 1.6 V 左右開始產生進行電解水反應產生氧，在 -0.2 V 左右開始產生氫氣。對於 DSA 測試可發現 DSA 的氧化還原峰不明顯但卻顯示在硫酸溶液中有微量的電極反應。

圖 14 為白金與 DSA 在 1 M V⁴⁺ / 2 M H₂SO₄ 的測試結果，結果顯示白金有明顯的氧化還原峰，且最大的電流約在±200 mA，但 DSA 則無明顯的氧化還原峰。由於電解液為 V⁴⁺ 的溶液，因此可推測 V⁵⁺ 的氧化峰在 1.6 V，而 V⁴⁺ 與 V³⁺ 的還原峰可能在 0.2 V 與 -0.4 V。由這 2 種電解液的分析結果來看，Pt 對於釩的氧化還原有很好的反應，但 DSA 與硫酸溶液有微量的反應但對釩溶液的反應不明顯，因此白金可作為本研究的分析電極，DSA 則不適合。

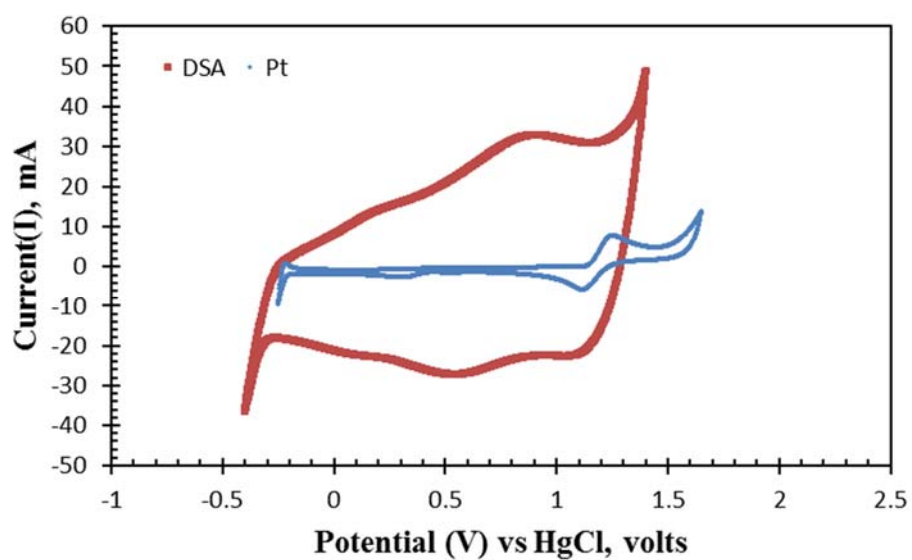


圖 13、白金與DSA在2 M H₂SO₄的測試結果

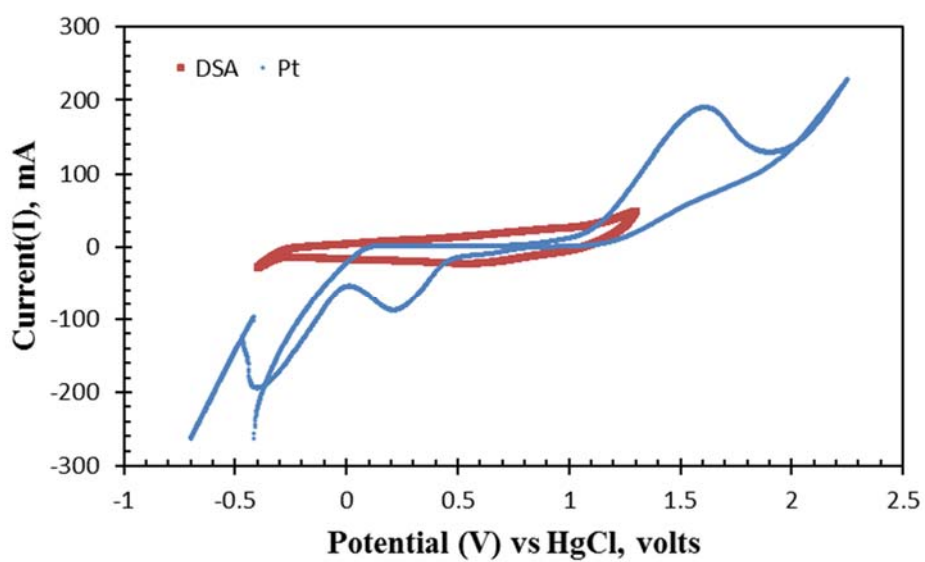


圖 14、白金與DSA在1 M V⁴⁺ / 2 M H₂SO₄的測試結果

(二)市售電解液與本計畫含雜質電解液電性分析

市售電解液(虹京)與本計畫含雜質電解液(華鉬)之電解液濃度約為 $2\text{ M V}^{3.5+}/4\text{ M H}_2\text{SO}_4$ 中。兩種電解液皆以 UV 和電性分析，結果顯示如圖 15~圖 18 間。 V^{4+} 與 V^{3+} 離子在 UV 吸收峰指標為 760 nm 和 400 nm。從圖 15 的 UV 分析結果可知市售電解液之 V^{3+} 離子濃度略高於比本計畫含雜質電解液，與 V^{4+} 剛好相反。因此市售電解液之鉬電解液價數會略低於本計畫含雜質電解液。

電性分析結果可從圖 16 與圖 17 來比較。從這兩圖中，可明顯看出兩者電解液之 CV 圖大致一樣，隨著掃描速度的提升電流反應越大，在相同的掃描速度下，市售電解液的電流略大於本計畫含雜質之電解液。此外，亦發現在本計畫含雜質之電解液大約在 0.3V 的電位有個微小氧化波峰但市售電解液卻沒有，經放大比較(如圖 18)其電位介於鉬的價數間，因此這個雜質會影響鉬電解液之電性，需去除。

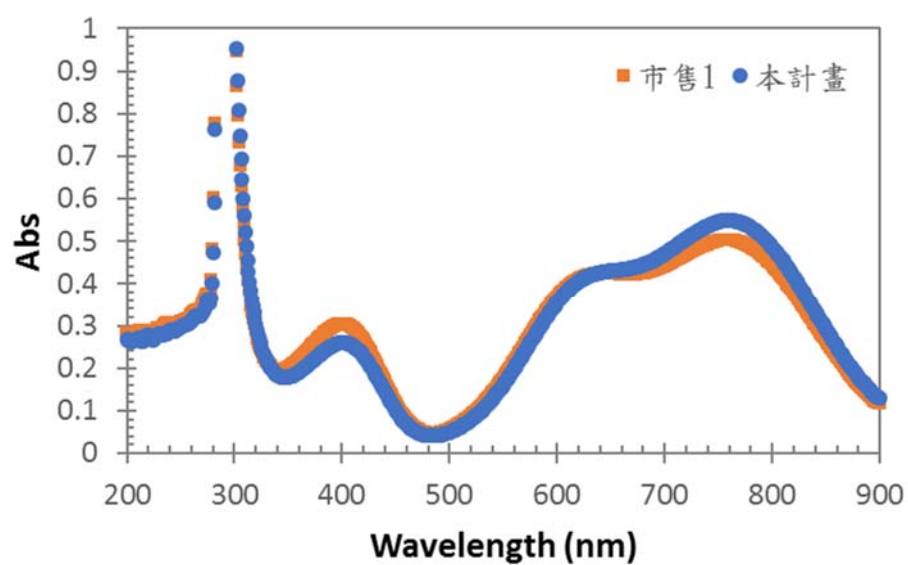


圖 15、UV分析市售1電解液與本計畫含雜質電解液

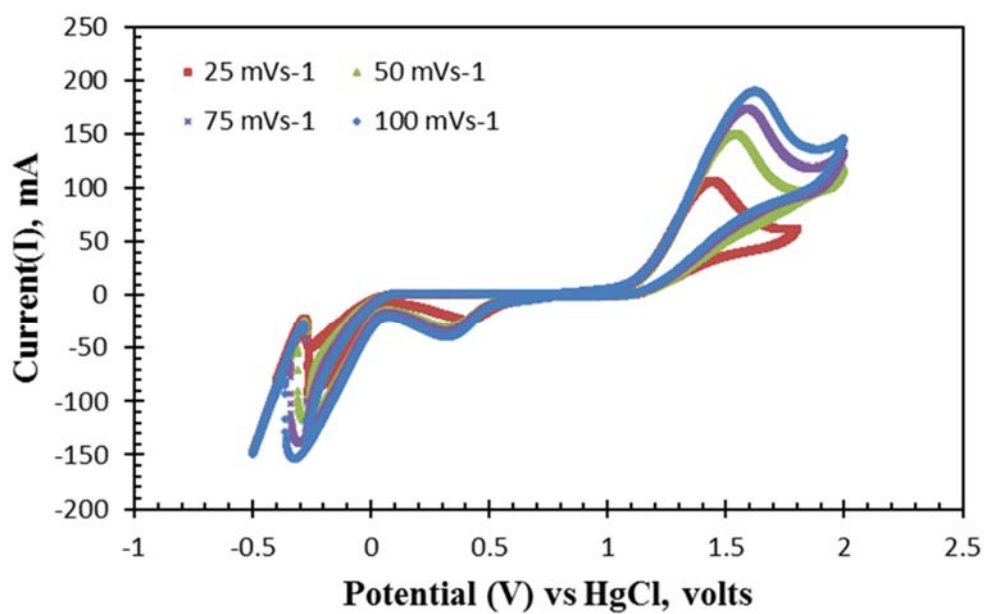


圖 16、市售1電解液在不同掃描速度下之電性分析

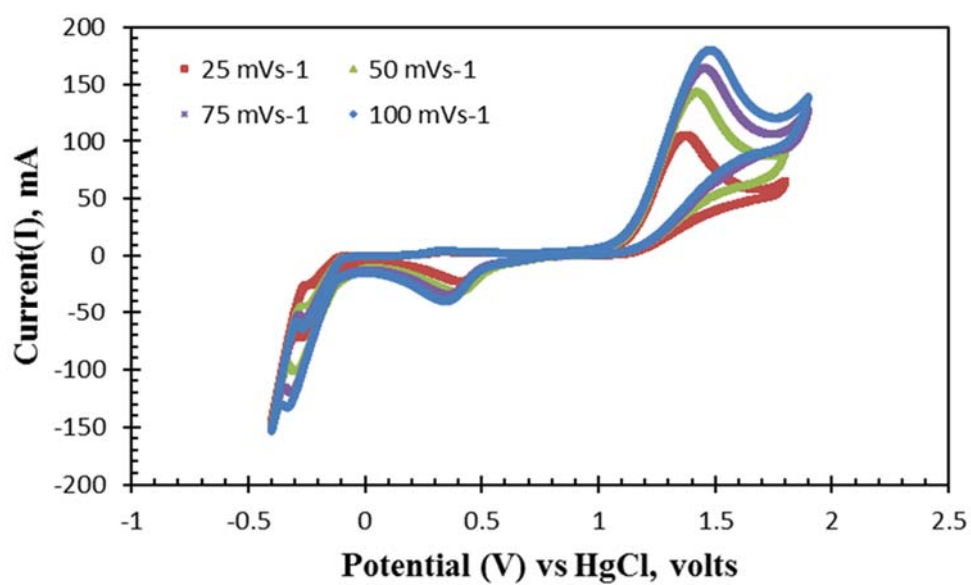


圖 17、本計畫含雜質電解液在不同掃描速度下之電性分析

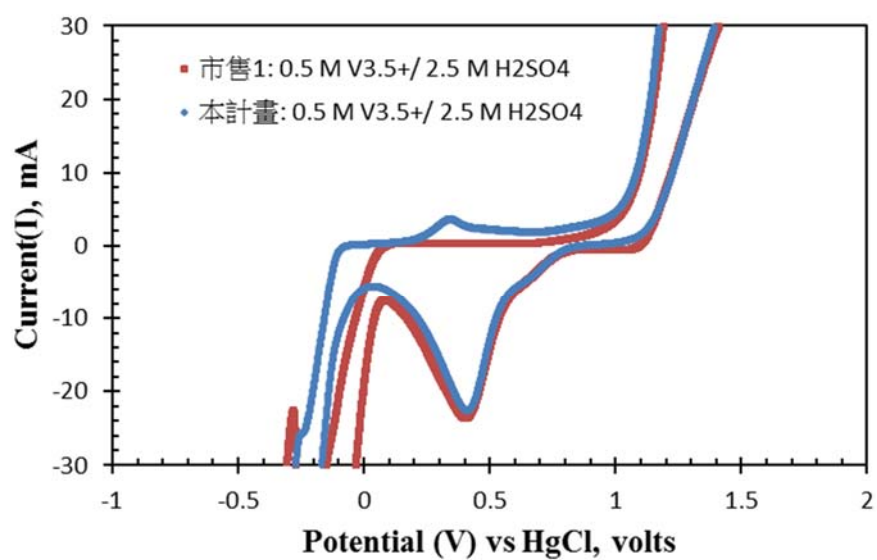
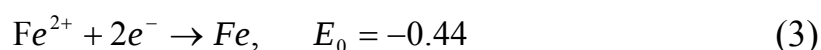


圖 18、本計畫含雜質電解液與市售1電解液CV圖

(三)市售電解液與本計畫含雜質電解液成分分析

市售1、市售2電解液與本計畫含雜質電解液之經分析鈎(V)、鐵(Fe)、鈣(Ca)、鎂(Mg)、鎳(Ni)、錫(Sn)、銅(Cu)、鋁(Al)、鋰(Li)、鉀(K)、鉻(Cr)、錳(Mn)、鈷(Co)、鋅(Zn)、鉬(Mo)、銨(NH⁴⁺)、矽(Si)等17種元素分析結果如表表 4。再將本計畫電解液分析結果除以市售電解液1與市售電解液2分析結果亦增列於表 4中。從比值結果可知這17種元素，除了PO₄³⁻、Fe、Mg、Mn、Mo與NH⁴⁺這六種元素比值遠大於1以外，其餘比值接趨近於1或低於1。這六種元素中的PO₄³⁻為電解液添加劑可增加鈎離子在水中的穩定度，而Mg、Mn、Mo元素含量皆將這3種元素與圖 4 之電解液規範相比皆屬於可容許的濃度含量，但鐵與銨離子則遠高於標準。鐵的標準電位為 -0.44 V，如方程式(3)所示，



其電位會影響全鈎液流電池的充放電電壓與效能，需去除。關於銨離子對鈎電解液的影響，文獻中He 等人在2014年探討不同濃度NH⁴⁺添加從0 M~4 M (約為0 ppm~3000 ppm)於正極電解液中可增加放電量與提升能源效率(EE %)[37]；文獻中Wang 等人在2016年提出添加0.5 wt% NH⁴⁺ (約為72 ppm)對五價鈎有很好的電化學活性與可逆性[38]；但圖 4之電解液規範將銨離子濃度設定在50 ppm以下，因此銨離子對全鈎液流電池的影響尚未有一致的標準。

表 4、兩種市售電解液與本計畫含雜質電解液之 ICP 分析結果

元素	本計畫	市售1	市售2	比值(本計畫/市售1)	比值(本計畫/市售2)
Total Vanadium	1.6	1.62	1.67	1.0	1.0
V3+/V4+ ratio	3.51	3.47	3.47	1.0	1.0
SO42-	4.1	4.02	4.28	1.0	1.0
PO43-	0.531	0.536	0.015	1.0	35.4
Fe	73.2	9.6	6.4	7.6	11.4
Ca	6.9	5	3.3	1.4	2.1
Mg	5.9	11.3	1	0.5	5.9
Ni	0.2	N.D.	N.D.	-	-
Sn	N.D.	N.D.	N.D.	-	-
Cu	N.D.	N.D.	N.D.	-	-
Al	11.8	19.9	5.3	0.6	2.2
Li	N.D.	N.D.	N.D.	-	-
K	2.1	2.1	2.7	1.0	0.8
Cr	N.D.	N.D.	N.D.	-	-
Mn	0.8	0.2	0.1	4.0	8.0
Co	N.D.	0.3	N.D.	-	-
Zn	0.3	0.4	0.4	0.8	0.8
Mo	12.9	10.1	2	1.3	6.5
NH4+	650	27.5	1.1	23.6	590.9
Si	2	3.4	1.9	0.6	1.1

四、電解液雜質去除方法程序評估

(一)以活性碳法去除電解液中雜質之電性分析、成分分析與調整

本實驗以 70~100 目顆粒大小椰殼活性碳吸附本計畫含雜質之電解液($2\text{ M V}^{3.5+}/4\text{ M H}_2\text{SO}_4$)的雜質成分。實驗為將 240 ml 含雜質電解液放入 15 克的椰殼活性碳中，並以 100 rpm 轉速進行慢速攪拌三天，其電性與成份分析結果分述如下：

電解液經三天浸泡後以循環伏安法分析電性，結果如 所示。圖 19 為電解液的 CV 全圖，由於電解液為水性電解液，因此在 1.9 V 左右開始產氧發生，在 -0.4 V 時開始產氫發生，因此在 -0.4 V~1.9 V 間的波峰為本研究電解液的電化學反應。呈圖 18 之市售電解液與本計畫電解液 CV 圖比較結果，可知在 0.3 V 的波峰是雜質，隨著原液在 0.3V 的電流在 2.6 mA 經 28 小時後電流降至 0.78 mA(如圖 20 所示)，經過 72 小時的吸附電流降至 0 V 後將電解液取出並量測 UV 圖譜(圖 21)與量測 H^+ 濃度。UV 圖譜的結果經檢量線會算濃度後為 1.998 M、 H^+ 濃度為 4.037。而本計畫原液濃度為 2.01M、 H^+ 濃度為 3.998。經 UV 分析比較前後比較結果顯示釩濃度有降低，但僅略掉 0.012 M， H^+ 濃度略掉 0.039。經滴定量測處理前後之釩濃度與價數則為 1.81M、3.51 價和 1.76 M、3.65 價。

活性碳處理後電解液以 ICP 分析比較前後結果(如表 5 所示)，可

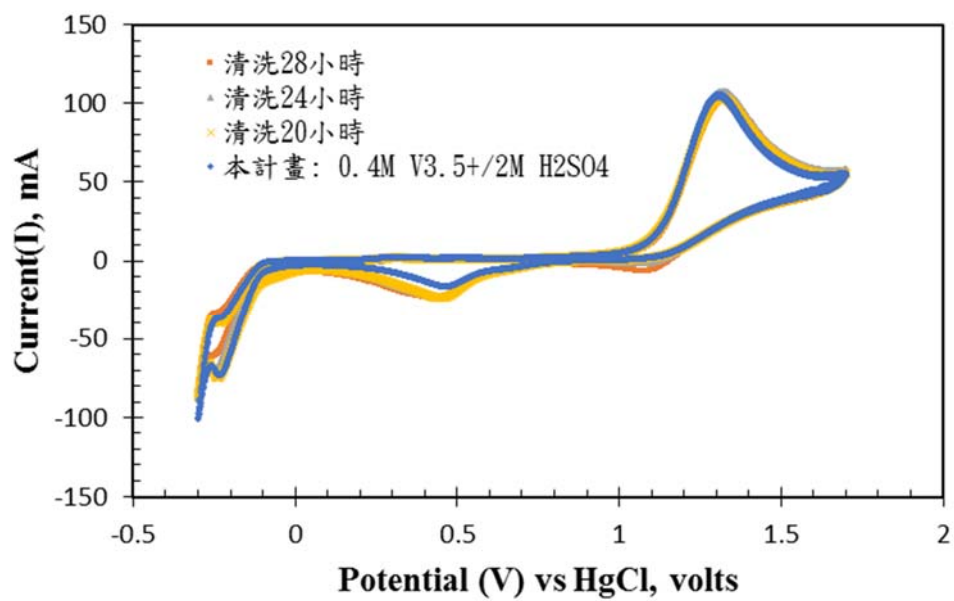


圖 19、本計畫含雜質電解液經活性碳吸附雜質前後之電性分析

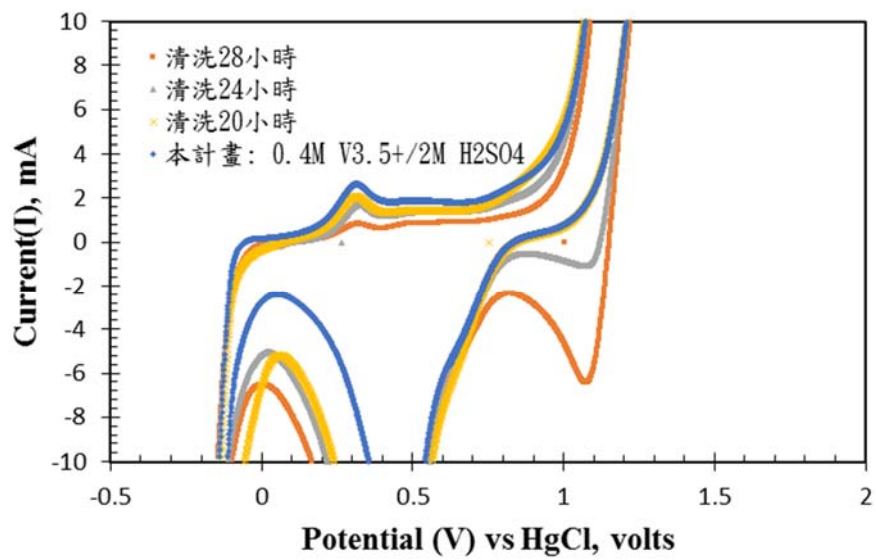


圖 20、局部放大圖

表 5、ICP分析本計畫電解液經活性碳去除結果

元素	本計畫電解液	本計畫電解液(活性碳)	去除率
V	1.6	-	-
Fe	73.2	71.6	2%

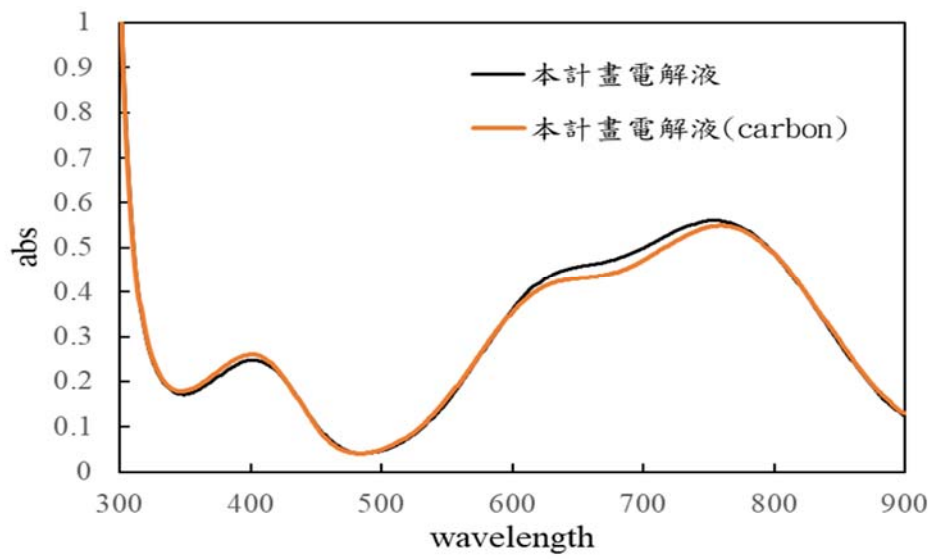


圖 21、本計畫電解液與活性碳去除後之UV分析圖

從圖 21 與表 5 中，我們可知電解液經活性碳處理後會有部分的鈳被活性碳去除，但 ICP 分析顯示活性碳法對於鐵去除量僅 2 %。

活性碳處理本計畫電解液前後的濃度分別以 UV 和滴定分析，UV 分析結果來看鈳的濃度，處理前後之鈳濃度變化低於 3%以內；對於氫離子濃度，滴定結果前後分析，差異低於 1%，則不需調整。鈳價數則需再電解回 3.5 價。

(二)以離子交換樹脂去除電解液中雜質之電性分析、成分分析與調整

本計畫含雜質之電解液(2 M $V^{3.5+}$ / 4 M H_2SO_4) 240 ml 含雜質電解液放入 15 克的離子交換樹脂中以 para-film 包覆阻絕空氣，並調整轉速至 100 rpm 慢速攪拌三天，其電性與成份分析結果分述如下：

電解液經離子交換樹脂浸泡三天後以循環伏安法分析電性，結果如圖 22 所示。圖 22 為電解液的 CV 全圖，呈圖 18 所述可知 0.3 V 的波峰是雜質，其波峰經 28 小時候從 2.52 降至 0.889 (如圖 23 所示)。經過 72 小時的吸附波峰降至 0 後將電解液取出並量測 UV 圖譜(圖 24)與量測 H^+ 濃度。UV 圖譜的結果經檢量線會算濃度後為 1.964 M、 H^+ 濃度為 4.037。而本計畫原液濃度為 2.01 M、 H^+ 濃度為 3.998。經 UV 分析比較前後比較結果顯示鈳濃度有降低，但掉 0.046

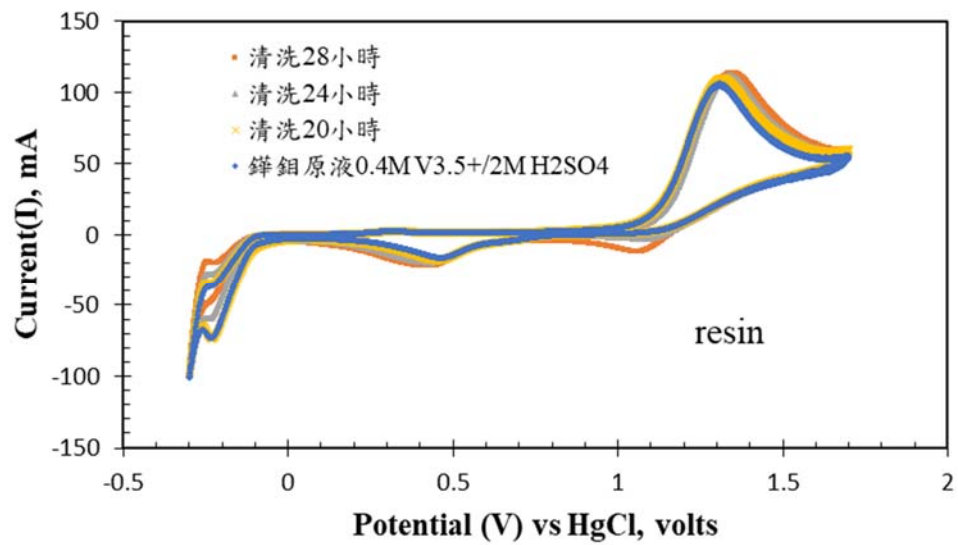


圖 22、本計畫含雜質電解液經離子交換樹脂吸附雜質前後之電性分析

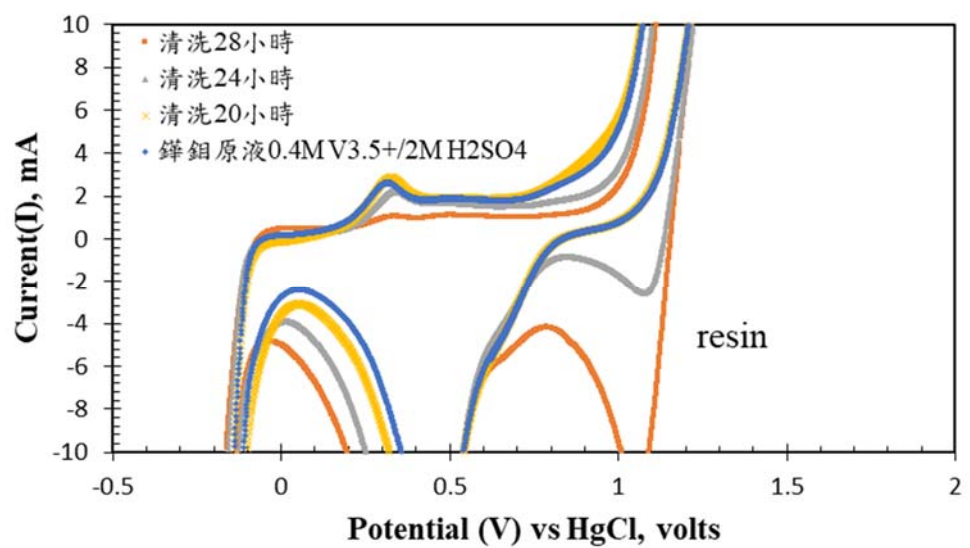


圖 23、局部放大圖(離子交換樹脂)

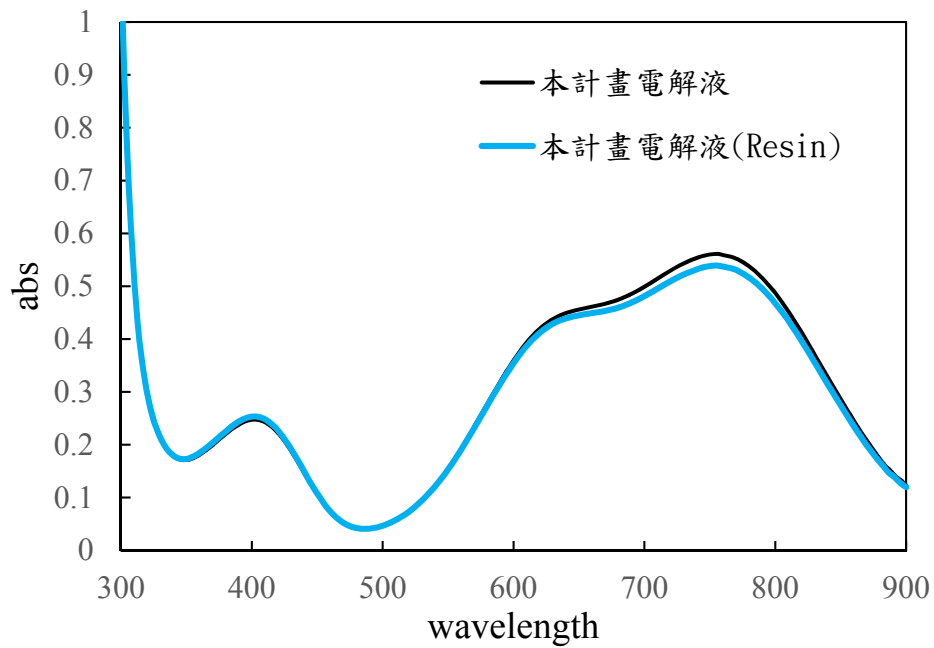


圖 24、本計畫電解液與活性碳去除後之UV分析圖

表 6、ICP分析本計畫電解液經離子交換樹脂去除結果

元素	本計畫電解液	本計畫電解液(樹脂)	去除率
V	1.6	-	-
Fe	73.2	71.9	2%

M, H^+ 濃度值掉 0.039。以離子交換樹脂處理後電解液以 ICP 分析比較前後結果，如表 6 所示，結果顯示樹脂法對於鐵去除量僅 2 %，原因是因為樹脂對釩電解液中的氫離子為最優先吸附離子，因此溶液中鐵離子去除率不高。

以離子交換樹脂處理本計畫電解液前後的濃度分別以 UV 和 ICP 分析，根據結果分析回復條件。由於離子交換樹脂主要交換電解液中的金屬離子，因此釩離子的濃度處理前後皆差異比活性碳略大，因此釩離子濃度需再添加。

(三)以調整酸鹼值去除電解液中之雜質

由於活性碳與離子樹脂方法去除電解液中的雜質雖然 CV 分析可去除電解液中的雜質，但 ICP 分析鐵離子與鉍離子的去除效果差異不大，因此以調整 pH 的方式達到分離效果，因此取 100 ml 本計畫電解液如圖 25(a)與自行配置的 4 M 硫酸亞鐵各別並添加 21.88 克 KOH 使溶液調整至 pH 1，結果顯示電解液與硫酸亞鐵皆有沉澱，如圖 25(b)與圖 25(c)所示。此法鐵與釩皆會沉澱，無法達到分離效果。

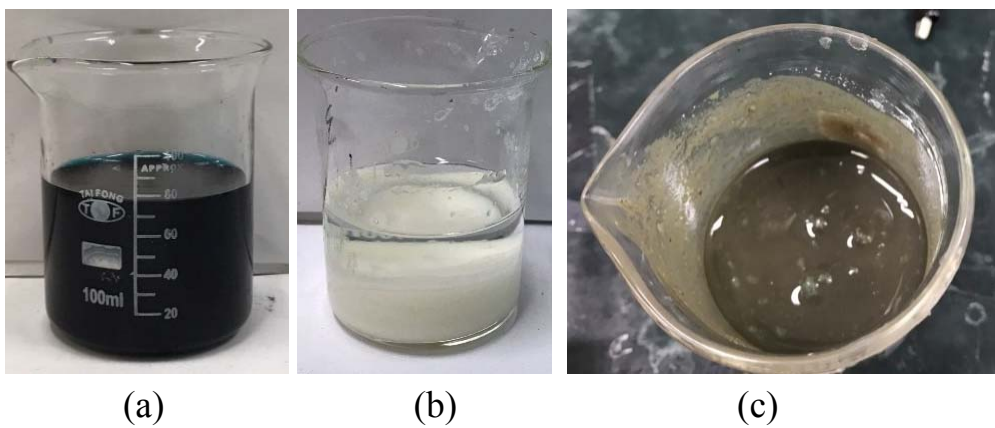


圖 25、本計畫電解液以酸鹼值調整法去除電解液中之雜質，(a)本計畫電解液、(b) 4 M 硫酸鐵加入 KOH、(c) 本計畫電解液加入 KOH。

(四)將上述去除方式建立成連續式處理

由上述 ICP 分析結果可知，無論是活性碳、離子樹脂或酸鹼值調整功效皆不顯著，去除鐵離子的效率約為 2%，而沉澱法去除鐵離子與銨離子的功率為 70%以上，去除效果較為明顯，因此針對沉澱法設計連續式處理參數條件處理，連續式處理程序可分為四部分：(1)電解液於反應器中進行反應、(2)DI 清洗數次(大於 3 次以上)、(3)電解液再次於反應器中進行反應、(4)調整鈣濃度與氫離子濃度。

五、電解液單電池測試

本計畫電解液與本計畫以沉澱法再生後電解液之電解液成分如表 7 所述，單電池測試條件為電解液在曝氮環境下以 35 ml min^{-1} 的循環速度循環，將電池從 1V 充電至 1.6 V，探討不同電流密度與不同鈳濃度下，比較本計畫電解液、與沉澱法處理後之再生電解液，其電容量效率、庫倫效率(CE%)、電壓效率(VE%)與能量效率(EE%)定義如方程式(4)~方程式(6)，結果如圖圖 26~ 圖 28 所示。

庫倫效率 (Coulomb Efficiency, CE) :

$$\text{庫倫效率(CE)} = \frac{\int_0^{t_d} I_d dt}{\int_0^{t_c} I_c dt} \times 100\% \quad (4)$$

上式中， I_d 與 I_c 分別是放電電流與充電電流。

電壓效率 (Voltage Efficiency, VE)

$$\text{電壓效率(VE)} = \frac{\int E_d dt / \int_0^{t_d} dt}{\int E_c dt / \int_0^{t_c} dt} \times 100\% \quad (5)$$

其中 E_d 與 E_c 分別是放電電壓與充電電壓。 t_d 與 t_c 分別是放電時間與充電時間。

能量效率 (Energy Efficiency, EE) :

$$\text{能量效率(EE)} = \text{電壓效率} \times \text{庫倫效率} \quad (6)$$

單電池分別比較濃度在 1.6 M 與 2 M 之電解液在電流密度為 50 mA cm⁻² 與 100 mAcm⁻² 等四種充放電結果。圖 26 為庫倫效率的結果，首先比較本計畫處理前後之電性差異，在相同 1.6 M 濃度電流密度為 50 mAcm⁻² 的測試條件下，可看出無論是本計畫電解液從或是再生後之電解液的庫倫效率一開始都比較高，隨著充放電次數增加，其庫倫效率皆有些微降低，平均 15 圈的 CE 為各別為 92.2%與 93.6%，但處理後之再生電解液的庫倫效率比本計畫電解液略高 1.4%。在再生之電解液部分，在相同 1.6 M 比較 50 mAcm⁻² 與 100 mAcm⁻² 的電流密度結果可發現依序為 93.6%與 92.8%(如表 7)，較低的電流密度有較好的庫倫效率，因為較高的電流受到電場影響也越大，導致交互滲透作用提升，因此庫倫效率略為降低；在相同 50 mAcm⁻² 比較 1.6 M 與 2 M 濃度下的庫倫效率結果依序為 93.6%與 93.1%，因為濃度越高，釩離子也增多，因此造成互戶滲透作用也隨之提升。

圖 27 為電壓效率的結果，比較處理前後的電解液的電壓差異性，可發現處理前的電壓效率高於再生電解液約 1.4%，這原因可能在於 NH⁴⁺離子濃度不同關係，根據文獻[38]指出 NH⁴⁺離子有助五價釩的

穩定性，可能導致電壓效率較高原因。在再生之電解液部分，在相同 1.6 M 比較 50 mAcm⁻² 與 100 mAcm⁻² 的電流密度的電壓效率結果可發現依序為 92.6 %與 87.3 % (如表 7)，較低的電流密度有較好的電壓效率，因為較高的電流的過電位也比較大，因此電壓效率降低。在相同 50 mAcm⁻² 比較 1.6 M 與 2 M 濃度下的電壓效率結果依序為 92.6 %與 90.8 %，因為高濃度的交互滲透較為明顯，因使電壓效率也隨之降低。

圖 28 為能量效率的結果在不同條件下的結果大致相同，為在高電流密度下因為有較高的過電位，導致能量效率較低，但整體而言電壓效率皆在 80% 以上。

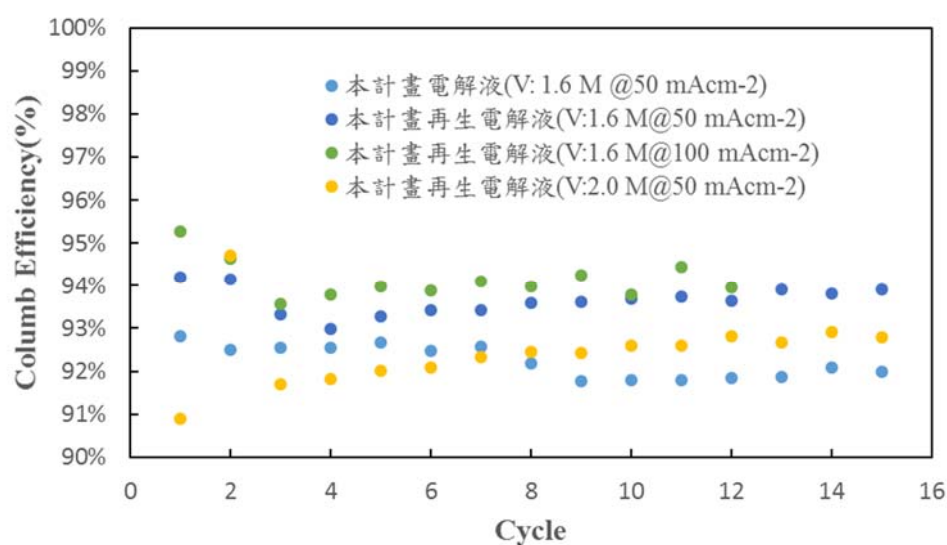


圖 26、本計畫電解液與本計畫再生後電解液之庫倫效率

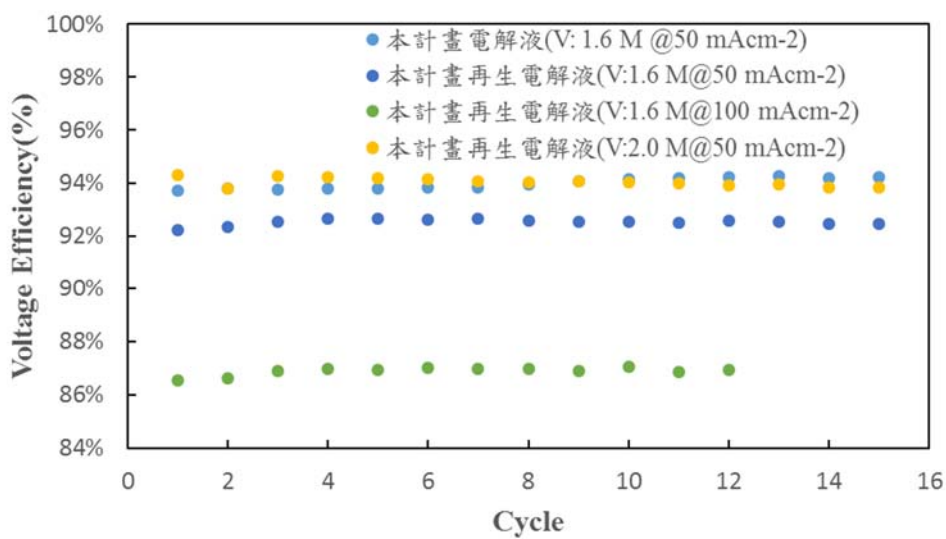


圖 27、本計畫電解液與本計畫再生後電解液之電壓效率

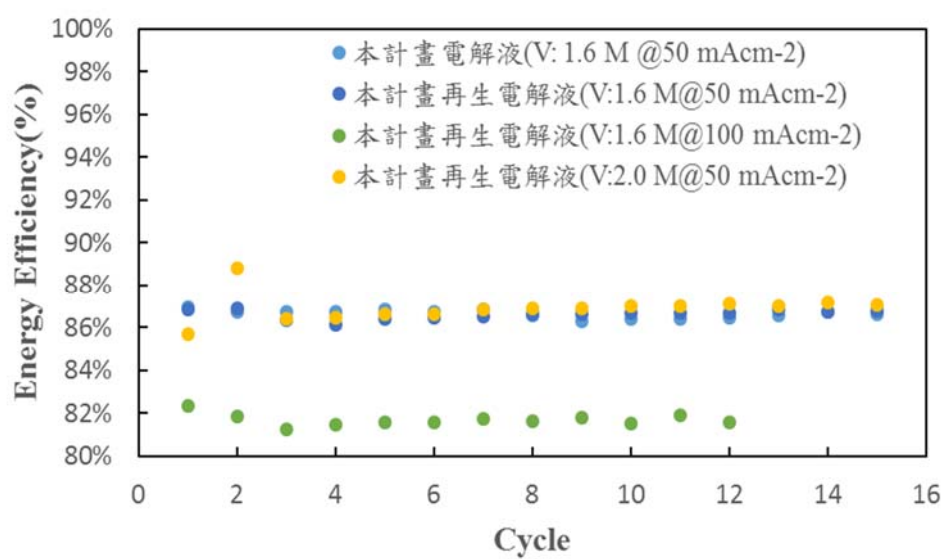


圖 28、本計畫電解液與本計畫再生後電解液之能量效率

表 7、單電池電性測試條件與結果

測試樣品	測試條件	CE%	VE%	EE%
本計畫電解液	1.6 M @ 50 mAcm ⁻²	92.2	94	86.6
本計畫再生電解液	1.6 M @ 50 mAcm ⁻²	93.6	92.6	86.6
	1.6 M @ 100 mAcm ⁻²	92.8	87.3	80.9
	2.0 M @ 50 mAcm ⁻²	93.1	90.8	84.4

六、結論

本委託計畫在分析商用電解液與本計畫含雜質電解液中發現最主要的雜質為鐵離子與銨離子。本計畫分別探討活性碳、離子樹脂、酸鹼值調整與沉澱法等四種方法去除雜質，結果顯示活性碳法與離子樹脂法處理鐵離子僅 2% 去除效果，未來要使用活性碳處理需再進行活性碳改質，而樹脂的使用則要優先去除電解液中的氫離子，才能對其他成分金屬雜質去除。酸鹼值調整法因鐵離子也會隨著 pH 增加而導致釩和鐵同時沉澱出，因此不適用。最後以沉澱法將鐵離子與銨離子去除 70% 以上，因此以沉澱法作為電解液再生之程序建立連續式處理方式。再生電解液庫倫效率、電壓效率與能量效率依序在市售全釩液流電池測試的條件下($@100 \text{ mAcm}^{-2}$ ，平均輸出功率密度 $>120 \text{ mWcm}^{-2}$ 下) CE、VE 與 EE 各別為 92.8%、87.3%與 80.9%。

肆、參考文獻

- [1]. 馬振基、謝曉峰、江仁吉、蕭閔謙、楊士賢、張立學，“新型儲能電池－全鈮液流電池的原理與發展現況”，化學 第七十卷 第三期 237-246 頁。
- [2]. 日本住友電工 網站 <http://global-sei.com/products/redox/pdf/redox-flow-battery.pdf>
- [3]. 中國普能科技，網站 <http://punengenergy.com/en/>
- [4]. 網站 <https://www.powermag.com/vanadium-flow-battery-juices-onion-plant/>
- [5]. 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.
- [6]. 網站：<http://baike.asianmetal.cn/metal/v/recycling.shtml>
- [7]. 中國專利，一種提高鈮渣鈉化焙燒提鈮工藝鈮收率的方法，CN104498736A。
- [8]. 鈷鉬系廢觸媒資源化技術-(一)焙燒浸漬技術，web site, <https://riw.tgpf.org.tw/Tech/more?id=62>.
- [9]. C. Erust, A. Akcil, Z. Bedelova, K. Anarbekov, A. Baikonurova, A. Tuncuk, “Recovery of vanadium from spent catalysts of sulfuric acid plant by using inorganic and organic acids: Laboratory and semi-pilot tests,” *J. Waste Manag.*, vol. 49, pp.455-461, 2016.
- [10]. K. Mazurek, “Recovery of vanadium, potassium and iron from a spent vanadium catalyst by oxalic acid solution leaching, precipitation and ion exchange processes,” *Hydrometallurgy*, vol.134-135, pp.26-31, 2013..
- [11]. 張群贊、扈显琦、譚欣惠，一種高純度鈮電池電解液的製備方法，中國專利 CN102354762B.
- [12]. 古博塔，鋁熱法鈮的產生，承鋼技術，vol.2-3, pp.62-71, 2006.
- [13]. 張華民，一種硫酸氧鈮的製備方法，中國專利 CN101613127A.
- [14]. 仲曉鈴、劉素琴、張慶華、黃可龍、李茜、譚定員、吳雪文、李虹云、劉維維，適用於液流鈮電池的硫酸氧鈮制備方法，中國專利 CN102198957A.
- [15]. L.Cao, M.Skylas-kazacos, C.Menictas, and J.Noack, “A review of electrolyte additives and impurities in vanadium redox flow batteries,” *J. Energy Chem.*, vol. 27, no. 5, pp. 1269-1291, 2018.

- [16] H. Fei, Z. Qiang, L. U. O. Chunhui, W. Guixin, Y. A. N. Kangping, and L. U. O. Dongmei, "Influence of Cr^{3+} concentration on the electrochemical behavior of the anolyte for vanadium redox flow batteries," *Chin. Sci. Bull.*, vol. 57, no. 32, pp. 4237–4243, 2012.
- [17] Z. Li, Y. Lin, L. Wan, and B. Wang, "Stable positive electrolyte containing high-concentration $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ for vanadium flow battery at 50 C," *Electrochim. Acta*, vol. 309, pp. 148–156, 2019.
- [18] M. Ding, T. Liu, Y. Zhang, Z. Cai, Y. Yang, and Y. Yuan, "Effect of $\text{Fe}(\text{III})$ on the positive electrolyte for vanadium redox flow battery," *R. Soc. open sci.* 6: 181309, 2019.
- [19] T. Akahoshi, "United States Patent (19)," no. 19, 1996.
- [20] P. Examineripatrick and J. Ryan, "(12) United States Patent," vol. 2, no. 12, 2007.
- [21] Y. Wen, Y. Xu, J. Cheng, G. Cao, and Y. Yang, "Investigation on the stability of electrolyte in[]35 vanadium flow batteries," *Electrochim. Acta*, vol. 96, pp. 268–273, 2013.
- [22] M. Skyllas-Kazacos , in: Proceedings of the Canadian Institute of Mining, Met- allurgy and Petroleum, 2014 .
- [23] 中華民國共和國能源行業標準，2018 年 7 月 1 日。
- [24] 工業水汙染防治，作者：W. Wesley Eckenfelder, Jr.，翻譯：傅崇德、何鴻哲、葉金明、王成財。
- [25] C. Yang, M. Kheireddine, W. Mohd, and A. Wan, "Review of modifications of activated carbon for enhancing contaminant uptakes from aqueous solutions," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 52, pp. 403–415, 2007.
- [26] C. O. Ania, J. B. Parra, and J. J. Pis, "Influence of oxygen-containing functional groups on active carbon adsorption of selected organic compounds," *Fuel Process. Technol.*, vol. 79, pp. 265–271, 2002.
- [27] C. Wu, "Studies of the equilibrium and thermodynamics of the adsorption of Cu^{2+} onto as-produced and modified carbon nanotubes," *J. Colloid. Interface. Sci.*, vol. 311, pp. 338–346, 2007.
- [28] S. Park and S. Jin, "Effect of ozone treatment on ammonia removal of activated carbons," *J. Colloid. Interface. Sci.*, vol. 286, no. 2005, pp. 417–419, 2010.
- [29] 離子交換，維基百科，網站：
<https://zh.wikipedia.org/wiki/%E9%9B%A2%E5%AD%90%E4%B>

A%A4%E6%8F%9B

- [30] 宋明裕，電鍍製程重金屬廢水離子交換處理技術及案例介紹。
- [31] I. Lee, Y. Kuan, and J. M. Chern, “Equilibrium and kinetics of heavy metal ion exchange,” *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 38, pp. 71–84, 2007.
- [32] P. E. Z. Callejas, R. Gehr, and B. E. Jime, “heavy metal remobal with Mexican clinoptilolite multi-component ionic exchange,” *Wat. Res.*, vol. 35, no. 2, pp. 373–378, 2001.
- [33] T. C. Jorgensen and L. R. Weatherley, “Ammonia removal from wastewater by ion exchange in the presence of organic contaminants,” *Wat. Res.*, vol. 37, pp. 1723–1728, 2003.
- [34] 唐存宏，工業廢水氨氮處理概述。
- [35] 童國倫，新世紀的化學工程：薄膜水處理技術，網站：
<http://chemed.chemistry.org.tw/?p=20720>
- [36] 節能減碳與資源活化訓練課程，廢棄物資源化-氨氮廢水、廢硫酸等先進回收技術。
- [37] Z. He, Y. He, C. Chen, S. Yang, J. Liu, Z. He, S. Liu, “Study of the electrochemical performance of $\text{VO}_2^+/\text{VO}_2$ + redox couple in sulfamic acid for vanadium redox flow battery” , *Ionics*, vol 20, pp.949–955, 2014.
- [38] G. Wang, J. Zhang, J. Zhang, J. Chen, S. Zhu, X. Liu, W. Wang, “Effect of different additives with $-\text{NH}_2$ or $-\text{NH}_4^+$ functional groups on V(V) electrolytes for a vanadium redox flow battery,” *J. Electroanal. Chem.*, vol 768, pp. 62-71, 2016.