

行政院原子能委員會核能研究所

委託研究計畫報告

智慧型儲能充電站運轉管理組件技術之研究

Component technology research of intelligent energy storage and
charging station operation and management

期末報告

計畫編號：111A015

受委託機關(構)：國立聯合大學

計畫主持人：薛康琳/盧芊彤

聯絡電話：037 382387

E-mail address：CTLU@nuu.edu.tw

研究期程：中華民國 111 年 5 月至 111 年 12 月

核研所聯絡人員：邱柏諺

報告日期：111 年 12 月 9 日

中文摘要

依據 NL1110454 採購規範工作項目完成計畫研究方法與進度規劃內容，包括文獻搜尋-儲能電池、鈳回收、活性雜質對鈳電解液影響和鈳的分離與純化技術、研發使用新型多膜室法，建立電解液去除低電位活性雜質之程序及連續式處理參數條件等。

本報告已完成文獻收集、分析，和鈳/氫電解液與鐵/氫電解液的實作結果與討論，內容包括：(1)實驗流程：單電池測試、處理後成分分析、鈳電解液中之低電位活性雜質去除方法建立與評估、低電位活性雜質、氫離子、鈳離子成分分析等，(2)實驗概念圖架構圖研擬，(3)2 膜 3 室和 3 膜 4 室等之實驗裝置組裝和示意圖，(4)在不通電流靜置 1~24 小時後的多膜多室內的各室體積、濃度與莫爾數變化，(5)此外，測試在 20 mA cm^{-2} 的電流密度下，探討鈳、氫離子電解液和與鐵、氫離子電解液的遷移速度，並分析鈳、氫離子電解液和鐵、氫離子電解液的在多膜多室系統下的各室鐵、鈳濃度、和 pH 值。透過上述實驗結果評估在 2 膜 3 室系統和 3 膜 4 室的鐵雜質去除程序評估。由於 3 膜 4 室的內阻較高較耗能因此不建議使用 3 膜 4 室系統。透過 2 膜 3 室系統處理實驗配製含鐵離子之鈳電解液，經處理後之電解液經過充放電測試，結果顯示皆優於處理前之電解液，因此本研究已驗證多膜多室法去除低電位之雜質是可行的，並建立一個連續式處理程序。未來可再找尋本研究以外之離子膜或處理機構等以提升與鈳同屬第一過渡元素系的鐵離子的處理效率。本報告用以說明已達成委託研究計畫第 3 期執行進度為 40%(合計完成 100%)。

英文摘要

The research methods and schedules of this project is based on the NL1110454 procurement specification. It includes literature survey, storage battery, vanadium recovery, analysis of flow battery active material, the impact of impurities on the charging and discharging performance of single cells, novel multi-membrane chamber method, establishing of the recovery process of electrolyte active impurities, and operating parameters for continuous process, etc.

Literature survey, preliminary data analysis, and discussion had been completed. It includes (1) experiment process: single cell test, component analysis, establishment and evaluation of removing methods of low potential active impurities, analysis of the low potential active impurities, hydrogen ion, and vanadium ions; (2) experiment scheme; (3) experimental setup and schematic diagram; (4) observed the change of volume, vanadium ion concentration, and hydrogen ion concentration in the double-membrane and triple-chamber (DMTC) and triple-membrane and quadruple-chamber (TMQC). (5) Data in each room was collected and detection of the concentration of hydrogen / vanadium ions and hydrogen / iron ions at zero and 20 mA cm^{-2} . The iron impurity removal process by DMTC and TMQC was evaluated based on above the results of experiment. Since the internal resistance of TMQC is relatively large and energy consuming, it is not recommended. Vanadium electrolyte containing iron ions was treated by DMTC, and the iron concentration was reduced after treatment. The performance of regenerative electrolyte was better than the untreated electrolyte. Therefore, this study verified the feasibility of the multi-membrane multi-chamber method to remove low-potential impurities and a continuous treatment process was established. In the future, we could study other suitable ion membranes or treatment mechanism to improve the efficiency for iron ions belonging to the first

transition element system same as vanadium. Present progress status is up to 100 % of the overall project.

目錄

中文摘要.....	i
英文摘要.....	ii
目錄.....	iv
圖目錄.....	vi
表目錄.....	viii
壹、計畫緣起與目的.....	1
一、儲能電池.....	1
二、鈳回收.....	2
三、活性物質對鈳電解液影響.....	3
四、鈳的分離與純化技術.....	4
(一) 化學沉澱法.....	4
(二) 活性炭吸附法.....	6
(三) 離子交換法.....	6
(四) 溶液萃取法.....	9
(五) 電滲析.....	11
貳、研究方法與進度規劃.....	14
參、進度結果與討論.....	17
一、硫酸溶液中的鈳、氫離子處理前後之實驗.....	17
(一) 硫酸溶液中的鈳、氫離子處理前後之 2 膜 3 室實驗.....	17
(二) 硫酸溶液中的鈳、氫離子處理前後之 3 膜 4 室實驗.....	22
二、硫酸溶液中的鐵、氫離子處理前後之實驗.....	26
(三) 硫酸溶液中的鐵、氫離子處理前後之 2 膜 3 室實驗.....	27
(四) 硫酸溶液中的鐵、氫離子處理前後之 3 膜 4 室實驗.....	36
三、完成電解液中之低電位活性去除方法與程序評估.....	45
(一) 2 膜 3 室對鈳電解液中得鐵雜質去除程序可行性分析.....	45
(二) 3 膜 4 室對鈳電解液中得鐵雜質去除程序可行性分析.....	49

(三) 處理後之電解液成分分析與電性分析	51
四、電解液處理前後之單電池分析	53
五、連續式處理程序	57
六、結論	58
肆、參考文獻	59

圖目錄

圖 1、三室化學反應槽.....	8
圖 2、以沸石探討 Pb(II)、Cd(II)、Cr(VI)和 Phenol 去除結果 ⁽³⁹⁾	8
圖 3、釩在不同 pH 值下的離子分布 ⁽²⁵⁾	9
圖 4、不同金屬在 pH 值 1~7 間的萃取百分比 ⁽²⁵⁾	10
圖 5、2 膜 3 室電滲析實驗裝置 ⁽⁴¹⁾	12
圖 6、3 膜 4 室電滲析實驗裝置 ⁽⁴²⁾	12
圖 7、實驗流程圖.....	15
圖 8、2 膜 3 室實驗裝置圖.....	17
圖 9、2 膜 3 室經 1 小時(a)和 24 小時(b)的體積變化.....	19
圖 10、2 膜 3 室在 20 mAcm ⁻² 下，經 1 小時的體積變化.....	21
圖 11、3 膜 4 室實驗裝置圖.....	23
圖 12、3 膜 4 室經 1 小時(a)和 24 小時(b)的體積差異變化.....	23
圖 13、3 膜 4 室在 20 mAcm ⁻² 下，經 1 小時的體積變化.....	25
圖 14、10 ~ 50 ppm Fe ³⁺ 的 UV-vis 圖.....	26
圖 15、0 ~ 50 ppm Fe ³⁺ 的檢量線.....	27
圖 16、鐵離子電解液在 2 膜 3 室時的體積變化@0 mAcm ⁻²	29
圖 17、氫離子濃度在 2 膜 3 室隨時間的變化@0 mAcm ⁻²	30
圖 18、鐵離子濃度在 2 膜 3 室隨時間的變化@0 mAcm ⁻²	30
圖 19、氫離子莫耳數在 2 膜 3 室隨時間的變化@0 mAcm ⁻²	31
圖 20、鐵離子莫耳數在 2 膜 3 室隨時間的變化@0 mAcm ⁻²	31
圖 21、鐵離子電解液在 2 膜 3 室時的體積變化@20 mAcm ⁻²	33
圖 22、氫離子濃度在 2 膜 3 室隨時間的變化@20 mAcm ⁻²	33
圖 23、鐵離子濃度在 2 膜 3 室隨時間的變化@20 mAcm ⁻²	34
圖 24、氫莫耳數在 2 膜 3 室隨時間的變化@20 mAcm ⁻²	34
圖 25、鐵莫耳數在 2 膜 3 室隨時間的變化@20 mAcm ⁻²	35
圖 26、鐵離子電解液在 3 膜 4 室時的體積變化@0 mAcm ⁻²	38
圖 27、氫濃度在 3 膜 4 室隨時間的變化@0 mAcm ⁻²	38
圖 28、鐵濃度在 3 膜 4 室隨時間的變化@0 mAcm ⁻²	39

圖 29、氫莫爾數在 3 膜 4 室隨時間的變化@0 mAcm ⁻²	39
圖 30、鐵莫耳數在 3 膜 4 室隨時間的變化@0 mAcm ⁻²	40
圖 31、鐵離子電解液在 3 膜 4 室時的體積變化@20 mAcm ⁻²	42
圖 32、氫濃度在 3 膜 4 室隨時間的變化@20 mAcm ⁻²	42
圖 33、鐵濃度在 3 膜 4 室隨時間的變化@20 mAcm ⁻²	43
圖 34、氫莫耳數在 3 膜 4 室隨時間的變化@20 mAcm ⁻²	43
圖 35、鐵莫耳數在 3 膜 4 室隨時間的變化@20 mAcm ⁻²	44
圖 36、氫離子在不同電流密度下之陽離子膜滲透斜率	46
圖 37、LC 室的鈎離子在不同電流密度下之陽離子膜滲透斜率	47
圖 38、LC 室的鐵離子在不同電流密度下之陽離子膜滲透斜率	47
圖 39、氫離子在不同電流密度下之陰離子膜滲透斜率	48
圖 40、鈎離子在不同電流密度下之陰離子膜滲透斜率	48
圖 41、鐵離子在不同電流密度下之陰離子膜滲透斜率	49
圖 42、2 膜 3 室在電流密度為 20mAcm ⁻² 時，電壓與時間關係.....	50
圖 43、2 膜 3 室在電流密度為 20mAcm ⁻² 時，電壓與時間關係.....	50
圖 44、電解液處理後充電曲線與時間的電性關係@25mAcm ⁻²	52
圖 45、電解液處理後放電曲線與時間的電性關係@25mAcm ⁻²	52
圖 46、單電池充放電數據@25 mAcm ⁻²	54
圖 47、單電池充放電數據@50 mAcm ⁻²	55
圖 48、單電池充放電數據@75 mAcm ⁻²	55

表目錄

表 1、不同金屬在 pH 值 0.03~1.51 間的萃取百分比 ⁽²⁵⁾	10
表 2、釩的分離與純化技術比較	13
表 3、甘特圖	16
表 4、不通電流下在 1~4 小時和 24 小時前後的變化	18
表 5、2 膜 3 室在電流密度為 20 mAcm ⁻² 下的 1 小時內變化數據..	21
表 6、3 膜 4 室不通電流下在 1~4 小時和 24 小時前後的變化數據	24
表 7、3 膜 4 室在 20mAcm ⁻² 電流下 1 小時前後的變化數據	25
表 8、市售電解液與電解液處理前後的濃度	51
表 9、電解液處理前後之效率	56

壹、計畫緣起與目的

一、儲能電池

目前我國主要的儲電是藉由抽蓄水力發電，但益受年雨量減少、水庫淤塞嚴重，而嚴重低儲電能量。安全儲能電池運轉用之全鈳液流電池系統（VRFB）具有充放電深度、安全性高、循環壽命長、電池能效高等優點，由於電解液皆為鈳離子，因此與其他液流電池相比，電解液交叉污染最小⁽¹⁾。此外，VRFB 可以單獨設計存儲能量和功率，且技術成熟，具有電網級儲電潛力之優勢。2021 年 5 月起的多起全臺跳電事故，受制於「集中型電網」之大型燃煤發電機組故障問題，行政院於 2020 年 9 月通過了「智慧電網總體規劃方案」之前瞻基礎建設，規劃協助台電建置大型儲能設備。預計在 2025 年達成 590MW 儲能電池快速輔助服務，其中 400MW 佔 3 分之 2 儲能設備，必須仰賴民間投資，政府已要求用電大戶企業必須加裝儲能設備，以及中油預計把加油站改成充電站的需求，未來 3 到 4 年我國儲能系統商機將超過 1 兆元⁽²⁾。今年(2022 年)303 全台大停電，南部縣市部分地區停電時數超過 12 小時⁽³⁾，讓儲能設備的建置變得更加迫切。為因應儲能市場需求勢必研製儲能電池運轉用電解液之精煉技術，目前也在世界各地有許多兆瓦級的示範運行。全鈳液流電池系統運轉組件包含電極板、碳氈/碳紙、隔離膜、電解液等關鍵材料，其中鈳液電解液占電池流電池成本 40% 以上⁽⁴⁾，是鈳液流電池在商業化的障礙之一。為了降低電解液成本，從煉油廠的事業廢棄物中回收鈳可大幅降低電解液成本。

二、鈇回收

在煉油的製程中，常見含有含鈇的事業廢棄物為加氫脫硫程序 (hydrodesulphurization, HDS)，其主要成分是約 2.5-3% 的氧化鈷和約 7-12% 的氧化鉬、8-12% 的氧化鈇和 55-83% 的氧化鋁。文獻中提及精煉技術是將廢催化劑與碳酸鈉混合，然後在 700~900°C 的高溫下焙燒製成廢催化劑，再將鉬和鈇的氧化物轉化為可溶性碳酸鹽，溶液中的可溶性鹽通過浸入硫酸中溶解，當固液分離後，殘渣可作為回收鎳和鈷的原料。濾液部分通入氯氣使之氯化，可將鉍溶液中的鈇離子沉澱為偏鈇酸鉍，過濾後的偏鈇酸鉍經焙燒產生 V_2O_5 。含鉬液體可進一步提純回收氧化鉬⁽⁵⁾。該方法回收的鈇化學品純度可達 99.5%。這兩個過程中的廢催化劑在 800°C 下氧化燃燒後，可以得到 10.88% V、5.49% Mo 和 2.03% Co⁽⁶⁾。向蒸餾材料中加入 15% NaOH 溶液、1.94% Ni、35.48% 並在 60°C 下攪拌 30 分鐘。濾液在 50°C 下過濾，可獲得 2.4% V、1.75% Mo 和 0.14% Al，然後將濾液冷卻至 5°C 以獲得含鈇晶體，過濾後的母液中加入 NaOH 調整成分，返回浸出，可得到 7.9% 的 V 和 0.33% 的 Mo。鈇的浸出率為 50%，鉬的浸出率為 80%。

在將原油轉化為輕油的過程中也含有鈇。因為硫化鈇在原油轉化為輕油的生產過程中用作催化劑。生產過程中排放的氣體中含有廢鈇催化劑粉末。將本工藝回收的廢含鈇催化劑粉末燃燒，在 200°C 下加壓 1-14 莫耳氨水 4 小時，高溫高壓將鈇酸鉍溶解在氨水中，然後過濾降低溫度硫酸鉍濾液至 50°C 析出鈇酸鉍結晶，鈇酸鉍結晶過濾，水洗，乾燥，200°C~600°C 煅燒，得五氧化二鈇⁽⁶⁾。在上述回收煉油催化劑製備鈇電解液的工藝基礎上，大部分五氧化二鈇通過鈉燒結法、萃取、沉澱等方法提取，或化學加入胺、酒石酸、草酸等還原劑或是添加維生素 C、茶多酚等成分製成高純度硫酸鈇⁽⁵⁻¹⁵⁾。鈇氧化物從原料到精煉過程中

的所有物質和化學添加劑都可能殘留在鈳氧化物中並進入電解液。雖然活性物質對 VRFB 的影響不同，但全鈳液流電池電解液已有國際標準，具體規定了鈳電解液中 17 種成分的雜質含量，並按濃度分為一級和二級⁽¹⁶⁾。

三、活性物質對鈳電解液影響

由於台灣缺乏鈳礦，為了降低鈳電解液的成本與綠色經濟循環來看，從事業廢棄物中回收鈳是必須的。但是在回收過程中，其他一些金屬離子可能會污染電解液而無法分離，這些雜質在長期運行後可能會積聚在電極或其他電池組件上。當雜質含量超過一定標準時，會造成一些負面影響。常見的鹼金屬有鋰 (Li)、鈉 (Na)、鉀 (K) 和鎂 (Mg)。通過在正負極電解液中加入不同濃度的雜質，通過循環伏安法觀察 VO_2^+ 和 VO_2^+ 氧化還原電流的變化。無論在陰極液中加入多少鹼金屬雜質，對 VO_2^+ 和 VO_2^+ 氧化還原電流影響不大，因此影響可以忽略不計。在陽極液中，鋰和鉀對 V^{2+} 和 V^{3+} 的氧化還原影響很大。添加 Li^+ 或 K^+ 的陽極液的氧化還原峰電位差， $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$ 反應的可逆性降低。添加 Li^+ 或 K^+ 後負極的反應活性降低。 Li^+ 電解液的電壓效率遠低於電解。在 100 mA cm^{-2} 的電流密度下，電壓效率從 76.9% 急劇下降到 53.8%。含 Li^+ 的電解質的電容比空白溶液低得多。對於 Li^+ ，離子電解質的電壓效率和電容略有降低⁽¹⁸⁻²⁰⁾。

常見的過渡金屬有鉻 (Cr)、錳 (Mn)、鉬 (Mo)、鐵 (Fe)、鈷 (Co)、鎳 (Ni)、銅 (Cu) 和鋅 (Zn)。鉬離子和銅離子會引起電解液沉澱，在隔離膜上形成薄膜阻礙質子交換。不僅會降低電池性能，產生的沉積物還會堵塞電池管，使電池癱瘓無法使用。鉻、錳、鐵、鈷、鎳、鋅離子

對正極電解液中 $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ 的氧化還原反應影響很小。在負極電解液中加入濃度為 0.1M 的離子，峰值電流變化率依序為錳>鐵>鈷>鋅，還原值分別為 10.8%、9.0%、7.0% 和 5.6%⁽¹⁸⁻²²⁾。為了增加鈳電解液的穩定性，常在電解液中加入磷酸或銨酸以提高性能。添加肌醇和植酸有機物可有效提高鈳的活性及其氧化還原可逆性。肌醇和植酸電解液的充放電初始電壓高於空白溶液，內阻明顯下降，但植酸電解液的容量會急劇下降。它會導致電極上的沉澱，從而阻塞泵並阻礙電解液的循環，從而降低性能。添加肌醇的電解液性能更穩定，電容略有下降⁽²³⁾。除了肌醇和植酸，Asem Mousa 等人⁽²⁴⁾還提出通過在負極電解液中加入不同的低分子有機化合物來觀察它們在 5°C 下的穩定性，甘油電解液的加入大大延長了沉澱時間，從 16 小時延長到 46 小時。添加山梨糖醇和葡萄糖雖然電解質延長了沉澱出現的時間，但它只增加了 4 到 8 小時。

四、鈳的分離與純化技術

(一) 化學沉澱法

化學沉澱法是最常見、最簡單的方法從溶液中回收和分離金屬或金屬離子的方法⁽²⁵⁾。有許多文獻研究鈳、鈳和其他金屬的分離，是藉由鹼性和酸性溶液下依離子的特性選擇性瀝取沉澱分離。其中有兩個常見的化學沉澱方法，一個是硫化物沉澱法，另一個是銨鹽沉澱法。

(1) 硫化物沉澱法：

在 1982 年時，有兩篇文獻皆以硫加入反應將鉬與鈮和其他離子分離沉澱出來。Suzuki 和 Gao(1982)⁽²⁶⁾提出的方法是以硫化氫(H₂S)通入到大於 40°C 的酸性瀝取溶液(acidic leachate)中會得到硫化鉬的沉澱，而再添加碳化鈣 pH 調整至 4.5~5.5 間，就可將 99 %鈮沉澱出。Sebenikc 和 Ference 在 1982⁽²⁷⁾年也以硫化氫(H₂S)通入酸性溶液中使硫化鉬沉澱出來，在溶液中硫化氫並將溫度控制在 80°C 下以氫氣沖洗 20 分鐘，可使 99.8%鉬沉澱出來，而 99.8%鈮則留在溶液中。而溶液中的鈮則在透過中和的方式將鈮以鈮的水合物，V(OH)₄•1.5H₂O 沉澱出來，或是以 NaO 或是 Na₂CO₃ 調整 pH 將鈮以 Na₂H₂V₆O₁₇ 沉澱出。

(2) 銨鹽沉澱法：

Biwas 等人⁽²⁸⁾在 1985 年有提出以瀝取溶液中添加(NH₄)₂SO₄ 並將 pH 控制在 8.6、溫度在 80°C 以氯化鈉的蒸氣烘烤一小時，再以冰降溫過濾。而這過濾物則為鉬。Rokukawa 在 1993 年⁽²⁹⁾以不同種類的銨鹽如 NH₄Cl、(NH₄)₂SO₄、NH₄NO₃、CH₃COONH₄ 等，同樣將 pH 控制在 8，可得到約 98~99%的回收率。Rokukawa (1993)⁽²⁹⁾研究了鉬和用銨鹽沉澱鈮。雖然 CH₃COONH₄ 表現最好，但由於價格的關係，業界通常使用 NH₄Cl 沉澱鈮，但由於離子效應，NH₄VO₃ 在 NH₄Cl 中的溶解度隨 NH₄Cl 濃度的增加而減少過量的 NH₄Cl 不僅促使鈮的形成沉澱，但也降低了 NH₄VO₃ 的溶解度。Liu and Sui (2002)⁽³⁰⁾研究中以 NH₄Cl 加入熱水來瀝取 Na₂CO₃ 焙燒過的廢催化劑，這個 pH 也是控制在 8~9 之間，結果顯示有 99%的鈮被沉澱出來。銨鹽沉澱法是從鉬中分離鈮。通常在鈮(NH₄VO₃)沉澱中也含有少量的鉬，而 Shi 和 Wang(2004)⁽³¹⁾將結晶產物和濾液中含鈮和鉬再以溶劑萃取和離子交換，完全分離鉬和鈮。

(二) 活性炭吸附法

活性炭吸附法是常見的回收金屬方法之一。有許多研究利用活性炭吸附技術回收金、銀等貴金屬。此外，活性炭吸附法技術也於 1988 年 Mukherjee 等人⁽³²⁾用於鉬與鈾回收中。在鉬與鈾的回收中，主要是將活性炭改質使表面帶有羧基離子，在鹼性的溶液下，透過金屬對其的選擇性吸附在活性炭上。後再利用酸性溶液將金屬離子置換出來，達到分離效果。而 Mukherjee 等人也在 1990 進行實驗室規模的研究⁽³³⁻³⁴⁾。Mukherjee 等人藉由活性炭的吸附與脫附從 Bayer 污泥中回收高存度的 V_2O_5 ，這樣的研究技術可使製程放大並用於活性炭溶液或活性炭管柱技術中。文獻中還有許多改質活性炭去吸附特定的物質。如 Ania et al., (2002)⁽³⁵⁾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⁽³⁶⁾Park 和 Jin (2005)將活性炭經臭氧改質使活性炭帶有羰基和醚基去銨離子，有助於去除水中的胺離子⁽³⁷⁾。

(三) 離子交換法

離子交換法亦是一種眾所周知的金屬分離技術純化。Zeng 等人在 2006 年⁽³⁶⁾發表以樹脂 D418(官能團： $-NHCH_2PO_3Na_2$)從鉬酸銨溶液 (ammonium molybdate solution)分離鈾離子，在實驗條件為 pH 7.2、滯留時間為 30 分鐘的條件下可回收 99.84%的鈾。Henry 和 van Lierde

(1998)⁽³⁷⁾提出了電化學離子樹脂技術從鉬中提取鈮，實驗裝置如圖 1 所示。此反應器是一種三室電化學反應槽，它的陰極電極是網狀玻璃碳 (reticulated vitreous carbon)和 Amberlite IRA 94S 樹脂、和 2 個 Ti-Pt 陽極電極。在實驗條件為 50°C 並使用 30g/L 的硫酸溶液可得到 93% V 和 7% Mo。Lee 等人 (2007)⁽³⁸⁾研究重金屬中的銅、鋅、鎘離子在強酸離子交換樹脂(Amberlite 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)⁽³⁹⁾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 2 所示。

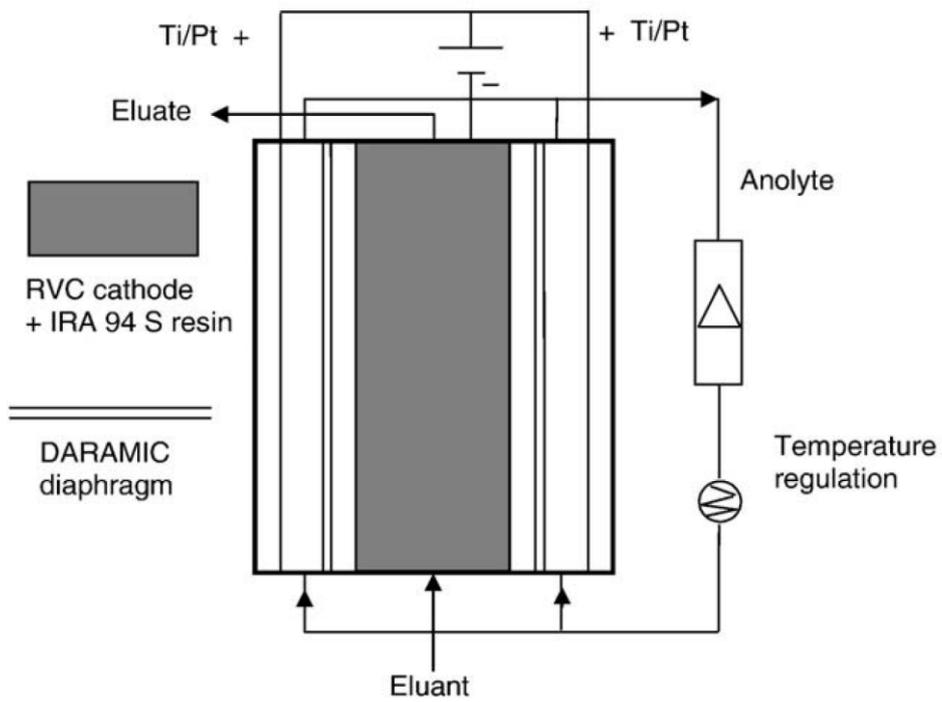


圖 1、三室化學反應槽

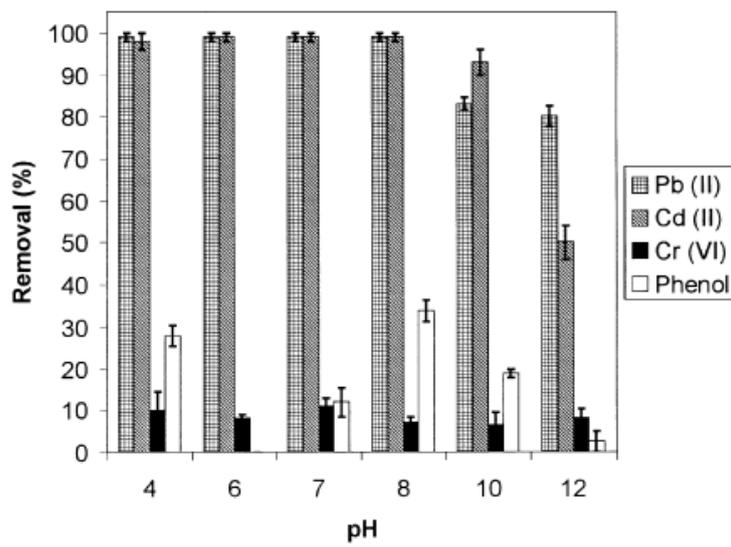


圖 2、以沸石探討Pb(II)、Cd(II)、Cr(VI)和Phenol去除結果⁽³⁹⁾

(四) 溶液萃取法

溶劑萃取是回收鈦或去除雜質金屬的另一種解決方案。pH 值、氧化態、金屬濃度和配體溶液會影響溶劑萃取過程中物種的性質，如圖 3、圖 4、表 1 所示。Inoue and Zhang(1993)(40)報導，在 pH 0.03~1.51 範圍內，Mo、V、Fe、Al、Co、Ni 等多組分水溶液中金屬的提取率均大於 99% 在 pH 範圍內，V 和 Fe 的提取率隨著 pH 值的增加而增加。但即使通過各種 pH 值溶液，Al、Co 和 Ni 離子的成分仍處於溶液中。綜述文獻還顯示，用 V、Ni、Co、Fe、Al 萃取 Mo 的 pH 值為 0，而 TR-83 為萃取劑，但用等量的 336 萃取劑萃取 V 於 Mo 的 pH 值介於 7 和 9 之間。

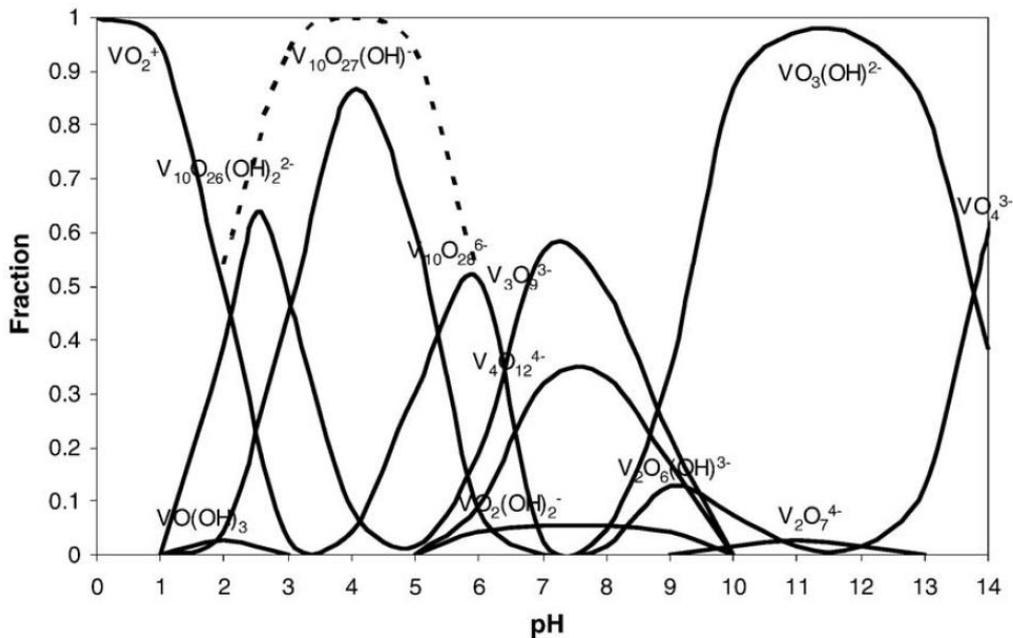


圖 3、鈦在不同pH值下的離子分布⁽²⁵⁾

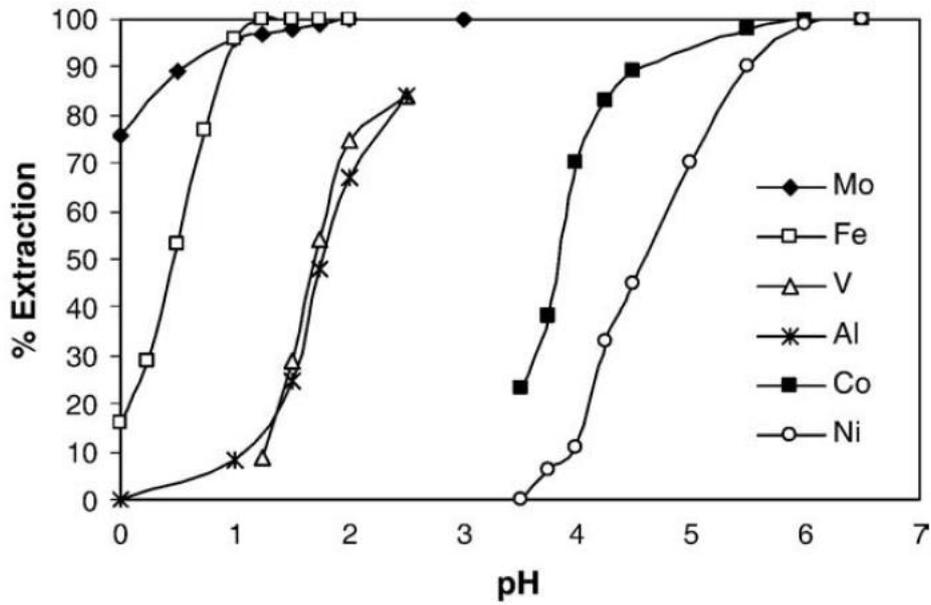


圖 4、不同金屬在pH值1~7間的萃取百分比⁽²⁵⁾

表 1、不同金屬在pH值0.03~1.51間的萃取百分比⁽²⁵⁾

Extraction of metals from multi-component aqueous feed solution with 40% (v/v) Cyanex 272 in EXXSOL D80 at 40 °C (O/A ratio = 1:1) (based on Inoue and Zhang, 1993).

pH	Metal in feed solution (g/L)						Extraction (%)					
	[Mo]	[V]	[Fe]	[Al]	[Co]	[Ni]	Mo	V	Fe	Al	Co	Ni
0.03	2.57	0.724	0.029	13.16	0.96	0.162	99.5	9.8	3.45	0.15	0	0
0.21	2.62	0.747	0.029	13.40	0.99	0.165	99.6	16.1	3.45	0.22	0	0
0.35	2.70	0.755	0.030	13.84	1.08	0.170	99.7	22.5	16.7	1.44	0	0
0.51	2.70	0.755	0.030	13.84	1.08	0.170	99.7	32.2	33.3	0.27	0	0
1.00	2.78	0.769	0.032	14.30	1.10	0.180	99.8	80.4	84.4	1.05	0	0
1.51	2.78	0.769	0.032	14.30	1.10	0.180	99.7	92.5	100	1.89	0	0

(五) 電滲析

電滲析是一種分離技術，當在陰極和陽極之間外加電壓時，可將不同電荷的離子透過離子交換膜而分離。M.C.Marti-Calatayud(2014)⁽⁴¹⁾等人提出使用兩膜三室的 ED 實驗(如

圖 5)，在 pH 值為 1.68 下，為了評估在陽極室中硫酸的回收率，分別採用電流密度為 5、10、15 mA/cm² 的條件下運作 10 小時，文中提到 Fe(SO₄)²⁻與 HSO₄⁻離子在到達膜界面時解離產生的 SO₄²⁻離子可能穿過膜跑向陽極室，而其餘解離產生的 Fe³⁺、H⁺離子由於施加電流密度的影響，遷移至中央隔室。隨著電流密度的增加，在 10、15 mA/cm² 下 SO₄²⁻離子通過膜的通量也隨著增加，但值得注意的是，當電流密度從 5 mA/cm² 增加到 10 mA/cm² 時，比能量消耗(ES)值得增加是適度的，再增加到 15 mA/cm² 時，電流明顯超過極限電流密度(i_{lim})，會迫使水分解的現象加劇。而結果證明，透過 ED 實驗能實現從合成廢水中回收硫酸與 Fe³⁺分離。接著 abla Chekioua and Rachid Delimi(2015)⁽⁴²⁾研究以三模四室(如圖 6)嘗試將 Fe²⁺從含有金屬雜質(Fe²⁺)且酸鹼值為 0.26 的硫酸溶液中去除，其中針對電流密度、初始電解液濃度兩種不同變因做討論，文章中提到將電流密度從 1 提升到 20 mA/cm²，使得去除率從 7.43% 增加到 66.36%，後續再繼續提升至 30 mA/cm² 時，去除率卻下降至 60.49%，可推測產生此結果，是因為超過電流的極限值，反而使水解情況加劇，導致在膜的表面上產生沉積物，這與 M.C.Marti-Calatayud(2014)所提出得想法相同，此外，bla Chekioua and Rachid Delimi(2015)研究中也改變了另一項影響因子-初始電解液濃度，從 1 增加至 52 g/L，最終在 52 g/L 時，去除率也達到了 70.17%，這代表增加

Fe^{3+} 溶液濃度對去除的效果有顯著的影響。上述五種分離技術優劣比較如表 2、鈹的分離與純化技術比較所示。

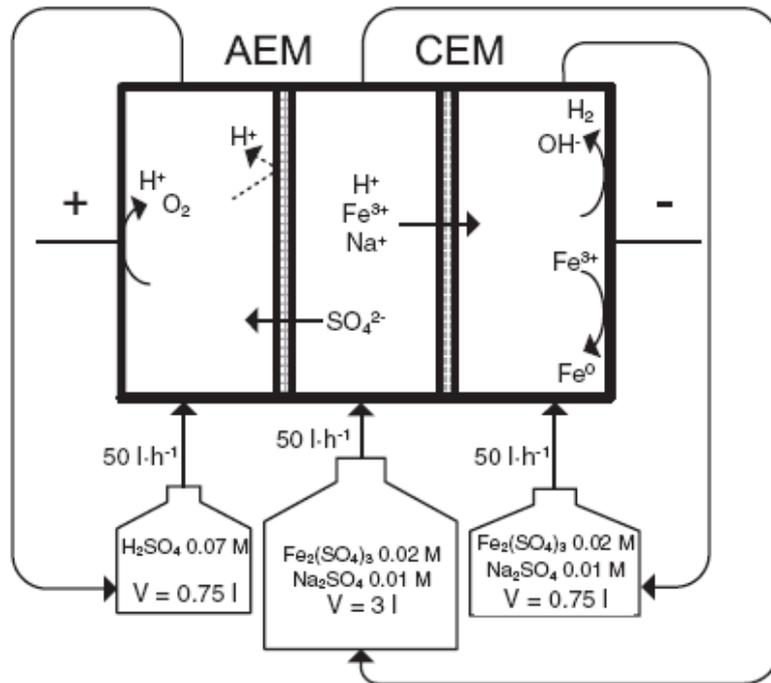


圖 5、2膜3室電滲析實驗裝置⁽⁴¹⁾

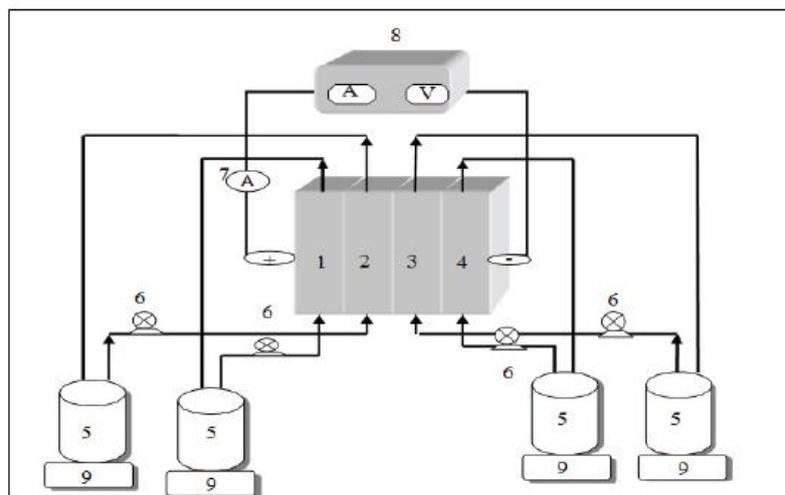


圖 6、3膜4室電滲析實驗裝置⁽⁴²⁾

表 2、鈳的分離與純化技術比較

方法	優點	缺點
化學沉澱法	鈳的回收效率高	<p>(1) 添加物質種類多，易造成鈳電解液二次污染。</p> <p>(2) 製程廢液多</p> <p>(3) 回收的鈳主要為鈳的化合物，無法直接使用。</p>
活性炭吸附法	價格便宜	<p>(1) 回收率較低</p> <p>(2) 製程廢液多</p> <p>(3) 固體廢棄物多</p> <p>(4) 濃度低，需濃縮才能符合鈳電解液濃度。</p>
離子交換法	<p>(1) 價格便宜</p> <p>(2) 可再生使用</p>	<p>(1) 製程廢液多</p> <p>(2) 適用範圍為 pH1~pH13 間(鈳電解液 pH -0.9)。</p>
溶液萃取法	鈳的回收效率高	<p>(1) 添加物質種類多，易造成鈳電解液二次污染。</p> <p>(2) 製程廢液多</p>
電滲析	<p>(1) 具產業形式</p> <p>(2) 不添加任何物質，不會造成二次污染</p> <p>(3) 隔離膜可重複使用</p>	<p>(1) 隔離膜價格高</p>

貳、研究方法與進度規劃

石油廢棄物中含有鐵、銅、錳、鎳...等多種金屬。其中以鐵與銅其氧化還原電位比鈎還低，會大幅影響鈎電池的電壓效率與輸出功率，因此必須降低電解液中的低電位活性物質濃度。常見的去水中物質的雜質方法有活性炭法、離子樹脂交換法、沉積法、電沉積法和萃取法等。但由於鈎電解液中的硫酸濃度為 $4\text{M H}_2\text{SO}_4$ ，因此上述去除方式皆有其瓶頸。不是受到水溶液的 pH 值太低導無法進行離子交換、或是受到 pH 值太低導致電沉積的速度比腐蝕速度快，又或是化學沉積法或萃取法需再透過有機溶劑或是化學物質反應造成二次污染等問題，因此本計畫擬採用新型多膜室法去除電解液中的雜質，並透過電沉積法或隔離法降低電解液中的活性物質。最後再經電解液濃度、電位、pH 等調整，使電解液回復並以全鈎液流電池單電池驗證之。詳細的實驗流程如圖 7 所示，詳細的時程規劃如表 3、甘特圖。



圖 7、實驗流程圖

表 3、甘特圖

工作項目	年月												備註	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12		
文獻探討														
完成規劃報告(6/10)														
完成硫酸溶液中的鈳、氫離子處理前後之成分分析，以多膜室法完成2膜3室、3膜4室鈳離子與氫離子分離技術評估。 以滴定分析上述各室的鈳離子成分與酸鹼值。						※								
完成第1期報告(6/30)														
完成硫酸溶液中的鐵、氫離子處理前後之成分分析，以多膜室法完成2膜3室、3膜4室鐵離子與氫離子分離技術評估。 以滴定分析上述各室的鐵離子成分與酸鹼值。									※					
期中報告(9/30)														
完成鈳電解液中之低電位活性物質去除方法與程序評估。 評估2膜3室、3膜4室對鈳電解液中的鐵雜質去除程序可行性分析 量測處理後之電解液之成分分析與電性分析。														
電解液處理前與處理後之單電池測試、商用電解液單電池測試進行比較分析														
建立成連續式處理參數(鈳、氫、鐵離子濃度)相關組合條件													※	
期刊論文(12/9)														
會議論文(12/9)														
期末報告(12/9)													※	
工作進度估計百分比 (累積數)	0%	0%	0%	0%	10%	30%	40%	50%	60%	80%	90%	100%		
預定查核點	第2季：完成硫酸溶液中的鈳、氫離子處理前後之成分分析，以多膜室法完成2膜3室、3膜4室鈳離子與氫離子分離技術評估；以滴定分析上述各室的鈳離子成分與酸鹼值。 第3季：完成硫酸溶液中的鐵、氫離子處理前後之成分分析，以多膜室法完成2膜3室、3膜4室鐵離子與氫離子分離技術評估；以滴定分析上述各室的鐵離子成分與酸鹼值。 第4季：電解液處理前與處理後之單電池測試、商用電解液單電池測試進行比較分析；建立成連續式處理參數(鈳、氫、鐵離子濃度)相關組合條件													
說明：1.工作項目請視計畫性質及需要自行訂定。預定進度以粗線表示其起迄日期。 2.「工作進度百分比」欄係為配合管考作業所需，累積百分比請視工作性質就以下因素擇一估計訂定：(1)工作天數，(2)經費之分配，(3)工作量之比重，(4)擬達成目標之具體數字。 3.每季之「預定查核點」，請在條形圖上標明※符號，並在「預定查核點」欄具體註明關鍵性工作要項。														

參、進度結果與討論

一、硫酸溶液中的鈳、氫離子處理前後之實驗

(一)硫酸溶液中的鈳、氫離子處理前後之 2 膜 3 室實驗

在 2 膜 3 室的實驗部分，我們分別進行 2 種測試，分別

- (1) 不通電流在 1~24 小時前後的變化、
- (2) 2 在電流密度為 20mAcm^{-2} 下 1 小時內的變化。

以上三個實驗的實驗裝置如圖 8 所示，陽極隔離膜與陰極隔離膜間放置 $1.6\text{ M} / 4\text{ M H}_2\text{SO}_4$ 鈳電解液 10 ml，而左右 2 室各為 DI 10 ml。實驗過程中的鈳離子濃度與氫離子濃度皆用滴定法進行分析。

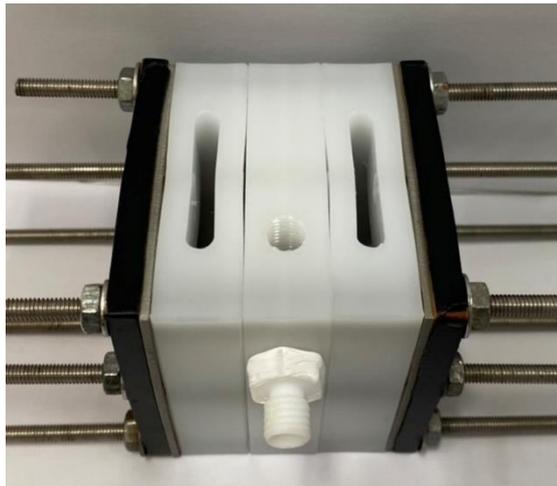


圖 8、2 膜 3 室實驗裝置圖

1. 不通電流下在 1~4 小時和 24 小時前後的變化

2 膜 3 室經過 1~4 小時和 24 小時的體積與鈳和氫的濃度變化的實驗結果整理如表 3 所示，1 小時和 24 小時實驗結果如圖 9 所示。從表 3 和圖 9 的數據中，我們很明顯的可以看出在陽離子膜的滲水性比陰離子的滲水好，若以 24 小時的數據來看，陽離子約為 77%，陰離子約

為 2.3%。由於滲水性約為比陰離子膜好。從氫離子的濃度與莫耳數來看，陰離子膜對氫離子的選擇型比陽離子差，但對釩的選擇性略為好些，因此 2 膜 3 室的右室中氫離子濃度略比左室好，釩離子莫耳數則在左室較高。

表 4、不通電流下在 1~4 小時和 24 小時前後的變化

left room							
time	Volume	Vanadium conc.	Vanadium mole	H ⁺ conc.	H ⁺ conc.	H ⁺ mole	pH
hrs	ml	M	mmole	N	M	mmole	---
0	10.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	7.00
1	3.70	0.00	0.00	0.19	0.10	0.72	0.71
2	4.20	0.00	0.00	0.34	0.17	1.42	0.47
3	4.70	0.00	0.00	0.53	0.27	2.50	0.27
4	5.20	0.00	0.00	0.53	0.27	2.77	0.27
24	2.30	0.10	0.24	2.13	1.06	4.89	-0.33

middle room							
time	Volume	Vanadium conc.	Vanadium mole	H ⁺ conc.	H ⁺ conc.	H ⁺ mole	pH
hrs	ml	M	mmole	N	M	mmole	---
0	10.00	1.79	17.91	8.00	4.00	80.00	-0.90
1	12.50	1.73	21.57	6.77	3.38	84.61	-0.83
2	13.00	1.24	16.15	6.14	3.07	79.83	-0.79
3	13.50	1.31	17.70	6.04	3.02	81.59	-0.78
4	14.00	1.41	19.80	5.08	2.54	71.08	-0.71
24	17.80	0.83	14.74	3.63	1.81	64.55	-0.56

right room							
time	Volume	Vanadium conc.	Vanadium mole	H ⁺ conc.	H ⁺ conc.	H ⁺ mole	pH
hrs	ml	M	mmole	N	M	mmole	---
0	10.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	7.00
1	7.60	0.01	0.08	0.44	0.22	3.31	0.36
2	8.10	0.01	0.11	0.87	0.44	7.05	0.06
3	8.60	0.02	0.18	1.11	0.56	9.56	-0.05
4	9.10	0.03	0.25	1.06	0.53	9.68	-0.03
24	7.70	0.05	0.40	2.13	1.06	16.38	-0.33

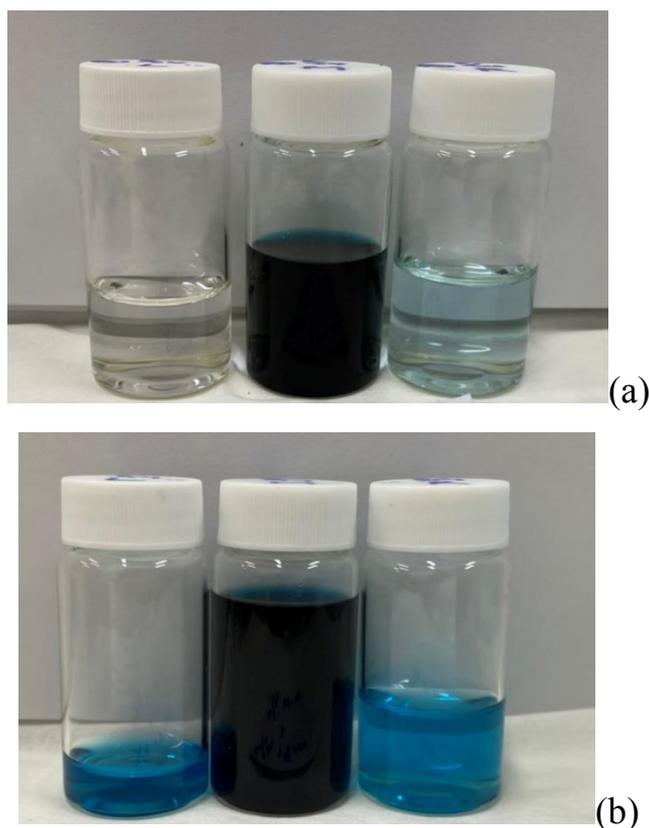


圖 9、2膜3室經1小時(a)和24小時(b)的體積變化

2. 電流密度為 20 mAcm^{-2} 下在 1 小時內的前後變化

呈上所述的實驗裝置，以 20 mAcm^{-2} 的電流密度下進行 1 小時的實驗結果，鈳和氫的濃度體積變化的實驗結果整理如表 4 所示，1 小時實驗結果如圖 10 所示。

在相同 1 小時的條件下，比較無通電與電流密度為 20 mA^{-2} 的情況下，可明顯發現水的滲透情況降低。無通電流的左室體積從 10ml 降低至 3.7ml、鈳離子則沒有量測到、氫離子莫耳數從 0 mmole 提升至 0.72，其 pH 值從 7 降低至 0.71；中室體積從 10ml 提升至 12.5ml、鈳離子莫耳數從 17.91mmole 升高至 21.57 mmole、氫離子莫耳數從 80 mmole 提升至 84.61 mmole，溶液的 pH 值從 -0.9 提升至 -0.83；右室體積從 10ml

降低至 7.6 ml、鈉離子莫耳數從 0 mmole 升高至 0.08 mmole、氫離子莫耳數從 0 mmole 提升至 33.1 mmole，pH 值從 7 降低至 0.36。在通電流密度為 20mAcm^{-2} 後，左室體積從 10ml 降低至 7.1ml、鈉濃度則沒有量測到、氫離子莫耳數從 0 mmole 提升至 2.06，溶液 pH 值從 7 降低至 0.54；中室體積從 10ml 提升至 12.6ml、鈉離子莫耳數從 17.91mmole 微降至 17.45 mmole、氫離子莫耳數從 88 mmole 降低至 77.37，溶液 pH 值從 -0.94 提升至 -0.79；右室體積從 10ml 降低至 9.7 ml、鈉離子則沒有量測到、氫離子莫耳數從 0 mmole 提升至 7.97 mmole，溶液 pH 值從 7 降低至 0.09。從上述結果可了解到通電流會明顯的抑制水的滲透，通電後氫離子雖會往左右兩室移動，但往左室移動較多，而在這一小時內鈉離子幾乎沒有移動。

表 5、2膜3室在電流密度為 20 mAcm^{-2} 下的1小時內變化數據

left room							
time	Volume	Vanadium conc.	Vanadium mole	H ⁺ conc.	H ⁺ conc.	H ⁺ mole	pH
mins	ml	M	mmole	N	M	mmole	---
0	10.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	7.00
15	8.70	0.00	0.00	0.10	0.05	0.84	1.01
30	8.10	0.00	0.00	0.19	0.10	1.57	0.71
45	7.40	0.00	0.00	0.24	0.12	1.79	0.62
60	7.10	0.00	0.00	0.29	0.15	2.06	0.54

middle room							
time	Volume	Vanadium conc.	Vanadium mole	H ⁺ conc.	H ⁺ conc.	H ⁺ mole	pH
mins	ml	M	mmole	N	M	mmole	---
0	10.00	1.79	17.91	8.80	4.40	88.00	-0.94
15	11.40	1.63	18.56	8.22	4.11	93.70	-0.91
30	11.90	1.54	18.28	7.25	3.63	86.30	-0.86
45	12.30	1.48	18.18	6.72	3.36	82.66	-0.83
60	12.60	1.38	17.45	6.14	3.07	77.37	-0.79

right room							
time	Volume	Vanadium conc.	Vanadium mole	H ⁺ conc.	H ⁺ conc.	H ⁺ mole	pH
mins	ml	M	mmole	N	M	mmole	---
0	10.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	7.00
15	9.80	0.00	0.00	0.29	0.15	2.84	0.54
30	9.80	0.00	0.00	0.53	0.27	5.21	0.27
45	9.70	0.00	0.00	0.68	0.34	6.57	0.17
60	9.70	0.00	0.00	0.82	0.41	7.97	0.09



圖 10、2膜3室在 20 mAcm^{-2} 下，經1小時的體積變化

(二) 硫酸溶液中的鈳、氫離子處理前後之 3 膜 4 室實驗

我們同樣先進行在不通任何電流的情況下，量測 3 膜 4 室的體積變化。3 膜 4 室的隔離膜排放順序從左到右為陰離子膜(簡稱：陰膜 1)、陽離子膜(簡稱：陽膜 1)、陰離子膜(簡稱：陰膜 2)。在陽膜 1 與陰膜 2 間放置 1.6 M / 4 M H₂SO₄ 鈳電解液 10 ml，而其餘皆放置 DI 10 ml，實驗裝置如圖 11 所式。3 膜 4 室經過 1 小時和 24 小時的體積，實驗結果如圖 12 所示。從圖中，我們可以明顯發現陽子膜有較高的水滲透性。

在通以 20 mA cm⁻² 的電流密度下，但由於 3 膜 4 室的內阻較高，因此非 1.6 M / 4 M H₂SO₄ 處理液部分，皆以 0.1N H₂SO₄ 進行實驗。無法進行 1 小時的實驗結果，鈳和氫的濃度、體積和莫耳數變化的實驗結果整理如表 6 所示，1 小時實驗結果如圖 13 所示。結果顯示，在通電流後，可降低水滲透性問題。

比較 3 膜 4 室在相同一小時下，有無通電流的情況下濃度與體積的變化。沒通電流的左室體積從 10ml 降低至 8.2ml、鈳離子則沒有量測到、氫離子莫耳數從 0 mmole 提升至 0.4，溶液 pH 值從 7 降低至 1.32；左-中室體積從 10ml 降至 3.5ml、鈳離子則沒有量測到、氫離子莫耳數從 0 mmole 提升至 0.51 mmole，溶液 pH 值從 7 降至 0.84；右-中室體積從 10ml 升至 12.6 ml、鈳離子莫耳數從 17.91 mmole 升高至 22.6 mmole、氫離子濃度從 80 mmole 提升至 88.95 mmole，溶液 pH 值從 -0.9 升至 -0.85)。右室體積從 10ml 降至 7.6 ml、鈳離子莫耳數從 0 mmole 升高至 0.08 mmole、氫離子莫耳數從 0 mmole 提升至 3.31 mmole，溶液 pH 值從 7 降至 0.36。在通電流密度為 20 mA cm⁻² 後，左室體積從 10ml 降低至 9.7 ml、鈳濃度則沒有量測到、氫離子莫耳數從 1.21 mmole 提升至 0.47 mmole，溶液 pH 值從 0.92 升至 1.32；左-中室體積從 10ml 降低至 7.7 ml、鈳離子沒量測到、氫離子莫耳數從 1.21 mmole 升至 3.54

mmole，溶液 pH 值從 0.92 降至 0.34；右-中室體積從 10ml 升至 12.3 ml、鈳離子莫耳數從 17.91mmole 微降至 17.73mmole、氫離子濃度從 88 mmole 降至 79.69 mmole，溶液 pH 值從 -0.94 升至 -0.81。右室體積從 10ml 微降至 9.6 ml、鈳離子莫耳數從 0 mmole 升高至 0.01 mmole、氫離子莫耳數從 1.21 mmole 降至 8.35 mmole，溶液 pH 值從 0.92 降至 0.06。從實驗結果可知道通電後可抑制水的滲透，氫離子也主要往右室移動。

比較 2 膜 3 室和 3 膜 4 室在通電流 20mAcm^{-2} 的情況下，3 膜 4 室的內阻較高，因此鈳離子與氫離子受到電場的影響也下降，導致在相同時間下，鈳離子與氫離子遷移速度較緩慢。

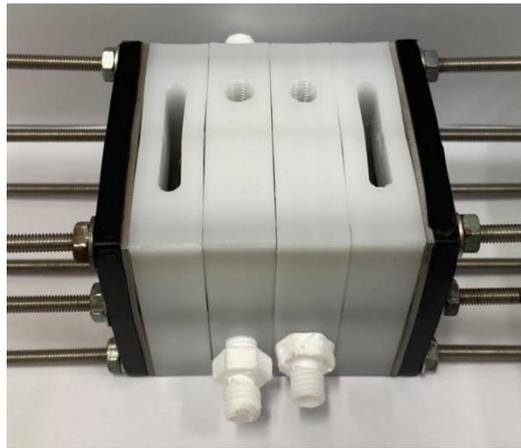


圖 11、3膜4室實驗裝置圖

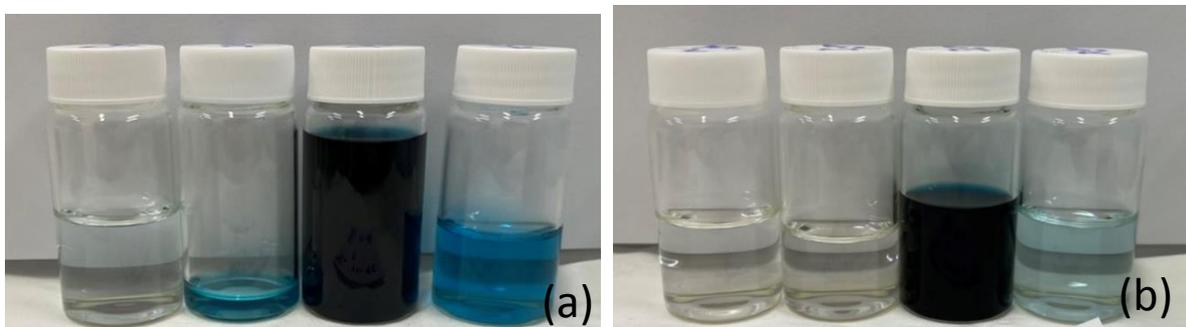


圖 12、3膜4室經1小時(a)和24小時(b)的體積差異變化

表 6、3膜4室不通電流下在1~4小時和24小時前後的變化數據

left room							
time	Volume	Vanadium conc.	Vanadium mole	H ⁺ conc.	H ⁺ conc.	H ⁺ mole	pH
hrs	ml	M	mmole	N	M	mmole	---
0	10.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	7.00
1	8.20	0.00	0.00	0.05	0.02	0.40	1.32
2	8.70	0.00	0.00	0.07	0.04	0.63	1.14
3	9.20	0.00	0.00	0.10	0.05	0.89	1.01
4	9.70	0.00	0.00	0.15	0.07	1.41	0.84
24	9.50	0.01	0.07	0.48	0.24	4.59	0.3155

left-middle room							
time	Volume	Vanadium conc.	Vanadium mole	H ⁺ conc.	H ⁺ conc.	H ⁺ mole	pH
hrs	ml	M	mmole	N	M	mmole	---
0	10.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	7.00
1	3.50	0.00	0.00	0.15	0.07	0.51	0.84
2	4.00	0.00	0.00	0.24	0.12	0.97	0.62
3	4.50	0.00	0.00	0.34	0.17	1.52	0.47
4	5.00	0.01	0.03	0.39	0.19	1.93	0.41
24	1.00	0.12	0.12	1.26	0.63	1.26	-0.10

right-middle room							
time	Volume	Vanadium conc.	Vanadium mole	H ⁺ conc.	H ⁺ conc.	H ⁺ mole	pH
hrs	ml	M	mmole	N	M	mmole	---
0	10.00	1.79	17.91	8.00	4.00	80.00	-0.90
1	12.60	1.79	22.60	7.06	3.53	88.95	-0.85
2	13.10	1.52	19.89	5.95	2.97	77.91	-0.77
3	13.60	1.45	19.71	5.20	2.60	70.69	-0.72
4	14.10	1.31	18.49	4.98	2.49	70.22	-0.70
24	18.40	1.00	18.41	3.34	1.67	61.39	-0.52

right room							
time	Volume	Vanadium conc.	Vanadium mole	H ⁺ conc.	H ⁺ conc.	H ⁺ mole	pH
hrs	ml	M	mmole	N	M	mmole	---
0	10.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	7.00
1	7.60	0.01	0.08	0.44	0.22	3.31	0.36
2	8.10	0.02	0.14	0.77	0.39	6.27	0.11
3	8.60	0.02	0.18	1.02	0.51	8.73	-0.01
4	9.10	0.03	0.25	1.23	0.62	11.22	-0.09
24	7.90	0.08	0.63	1.98	0.99	15.67	-0.30

表 7、3膜4室在 20mAcm^{-2} 電流下1小時前後的變化數據

left room							
time	Volume	Vanadium conc.	Vanadium mole	H ⁺ conc.	H ⁺ conc.	H ⁺ mole	pH
mins	ml	M	mmole	N	M	mmole	---
0	10.00	0.00	0.00	0.12	0.06	1.21	0.92
15	10.00	0.00	0.00	0.07	0.04	0.70	1.15
30	9.90	0.00	0.00	0.05	0.02	0.48	1.32
45	9.70	0.00	0.00	0.05	0.02	0.47	1.32
60	9.70	0.00	0.00	0.05	0.02	0.47	1.32

left-middle room							
time	Volume	Vanadium conc.	Vanadium mole	H ⁺ conc.	H ⁺ conc.	H ⁺ mole	pH
mins	ml	M	mmole	N	M	mmole	---
0	10.00	0.00	0.00	0.12	0.06	1.21	0.92
15	9.20	0.00	0.00	0.19	0.10	1.78	0.71
30	8.50	0.00	0.00	0.31	0.16	2.67	0.50
45	8.00	0.00	0.00	0.41	0.21	3.29	0.39
60	7.70	0.00	0.00	0.46	0.23	3.54	0.34

right-middle room							
time	Volume	Vanadium conc.	Vanadium mole	H ⁺ conc.	H ⁺ conc.	H ⁺ mole	pH
mins	ml	M	mmole	N	M	mmole	---
0	10.00	1.79	17.91	8.80	4.40	88.00	-0.94
15	11.10	1.68	18.70	8.32	4.16	92.31	-0.92
30	11.50	1.61	18.54	7.30	3.65	83.96	-0.86
45	12.10	1.53	18.57	7.01	3.51	84.83	-0.85
60	12.30	1.44	17.73	6.48	3.24	79.69	-0.81

right room							
time	Volume	Vanadium conc.	Vanadium mole	H ⁺ conc.	H ⁺ conc.	H ⁺ mole	pH
mins	ml	M	mmole	N	M	mmole	---
0	10.00	0.00	0.00	0.12	0.06	1.21	0.92
15	9.60	0.00	0.00	0.34	0.17	3.25	0.47
30	9.70	0.00	0.00	0.58	0.29	5.63	0.24
45	9.60	0.00	0.00	0.73	0.36	6.96	0.14
60	9.60	0.00	0.01	0.87	0.44	8.35	0.06

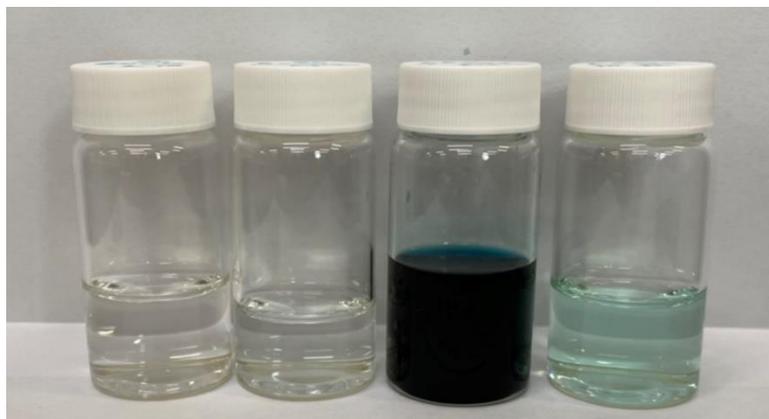


圖 13、3膜4室在 20mAcm^{-2} 下，經1小時的體積變化

二、硫酸溶液中的鐵、氫離子處理前後之實驗

本研究進行實驗配製含 1000 ppm 的鐵離子在 4M H₂SO₄ 下分別進行 2 膜 3 室和 3 膜 4 室之實驗。鐵離子濃度的設定，主要是參考招標規範的濃度範圍和 NB/T 42133-2017 全鈦液流電池用電解液-技術條件(二級品 Fe < 200 ppm)，並以二級品標準的 5 倍 1000 ppm 作為鐵離子的濃度。實驗過程中的鐵離子以 UV 分析。從 UV 的全波長中，可以得知鐵離子的最大坡峰為 301 nm。因此，分別以標準品配置 10~50 ppm 的 Fe³⁺，量測結果如圖 14 所示。根據在最大坡峰量測的吸收值進行線性回歸，回歸結果如圖 15、0~50 ppm Fe³⁺ 的檢量線所示，回歸的線性方程式如方程式(1)所列。在氫離子的分析部分則以滴定分析。

$$C_{Fe^{3+}} = (0.0311 \times Abs + 0.003) \times \text{稀釋倍數} \quad \text{Eq. (1)}$$

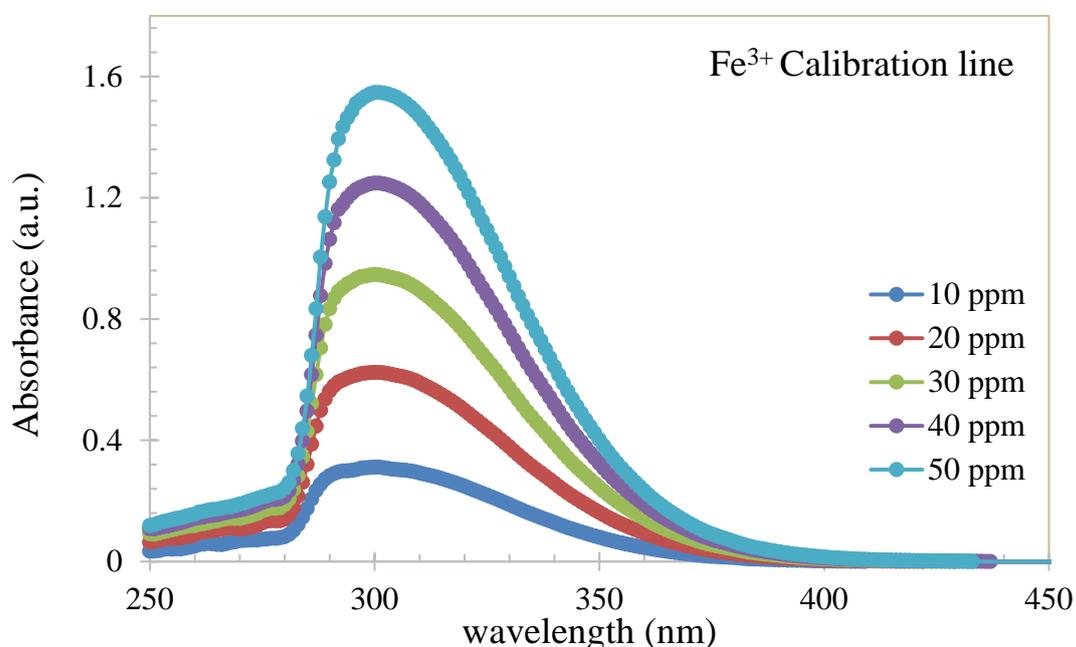


圖 14、10~50 ppm Fe³⁺ 的 UV-vis 圖

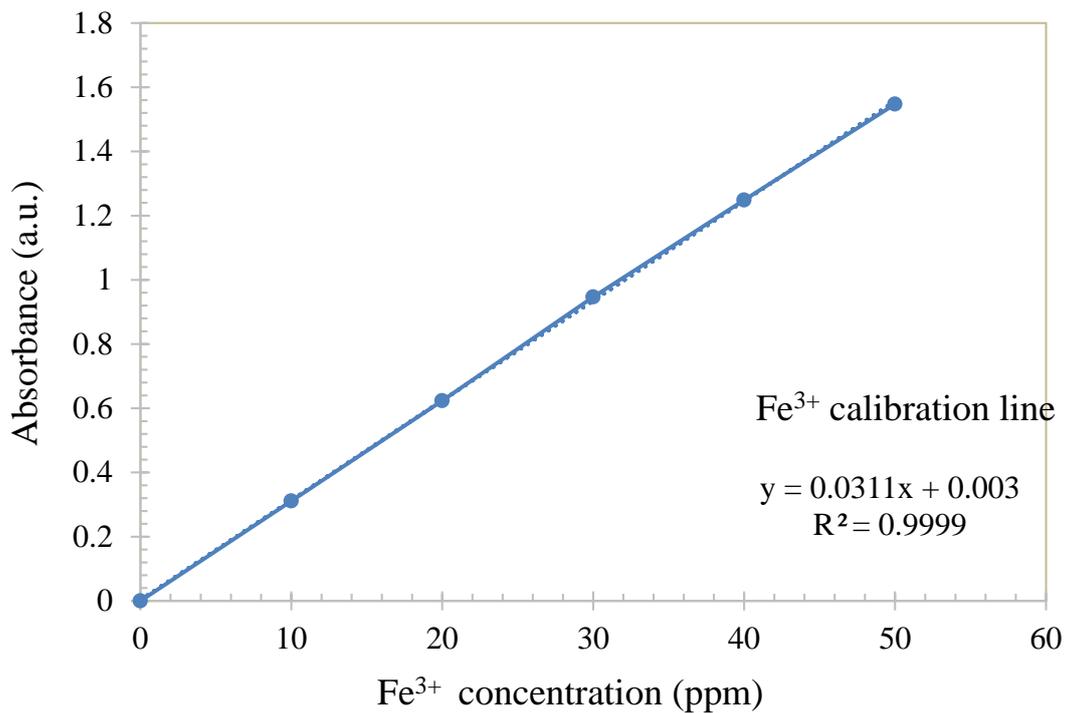


圖 15、0 ~ 50 ppm Fe³⁺的檢量線

(三)硫酸溶液中的鐵、氫離子處理前後之 2 膜 3 室實驗

在 2 膜 3 室(double-membrane and triple-chamber, DMTC)的實驗部分,我們分別進行三種測試,分別為(1)不通電流在 1~24 小時前後體積、濃度和莫耳數的變化、(2)電流密度為 20mAcm⁻²下,1 小時前後體積、濃度和莫耳數的變化。在 2 膜 3 室(DMTC)中 MC 室放置 10 ml 的實驗配製含 1000 ppm / 4 M H₂SO₄ 鐵離子電解液,而 LC 與 R C 10 ml 皆為 DI 水。在 3 膜 4 室(TMQC)中 MRC 室放置 10 ml 的 1000 ppm / 4 M H₂SO₄ 鐵離子電解液,而 LC、MLC、RC 皆為 0.05N 硫酸水溶液。實驗過程中的鐵離子以 UV 分析,而氫離子濃度則以酸鹼滴定法進行分析。

1. 鐵離子電解液不通電流下，1~24 小時前後的變化@DMTC

實驗配製含 1000 ppm / 4 M H₂SO₄ 在 2 膜 3 室系統中，經過 24 小時的體積變化，結果如圖 16 所示。從圖 16 中可看出，RC 的體積幾乎維持在 10 ml，但 MC 與 LC 的體積變化很大，MC 隨著時間上升，而 LC 則相反。體積變化在前 4 小時變化很大，但 4 小時後變化逐漸趨緩。

在氫離子濃度變化中，從圖 17 我們可以看到，MC 的氫離子濃度隨著時間逐漸下降，但 LC 與 RC 的氫離子濃度隨著時間逐漸上升，但 RC 的濃度上升的比 LC 的快，隨著時間增加三室的氫離子濃度曲線變化越顯趨緩，24 小時後三室的氫離子濃度趨近於一致。

在鐵離子濃度變化中，從圖 18 中我們同樣可以看到 MC 的鐵離子濃度隨著時間逐漸下降，雖然 LC 與 RC 的鐵離子濃度隨著時間逐漸上升，但在前四小時，鐵離子擴散至 RC 比 LC 多，且 LC 的濃度在 4 小時內濃度極低，但在 24 小時後 RC 的濃度高於 LC。

再根據上述資料，將體積與濃度變化，改成莫耳濃度隨著時間的變化，結果如圖 19 和圖 20 所示。從圖 19 和圖 20 可知濃度的變化，不只是只有水滲透所造成的影響，實際確實有氫離子和鐵離子質傳發生。

綜合上述在電流密度為零時（亦即靜止時），可知道 MC 的氫離子濃度下降主要原因是因為 LC 的水滲透至 MC，部分的氫離子也有從 MC 擴散至 LC 與 RC 中，且氫離子對陰離子選擇性差，因此，RC 中的氫離子濃度比 LC 高。

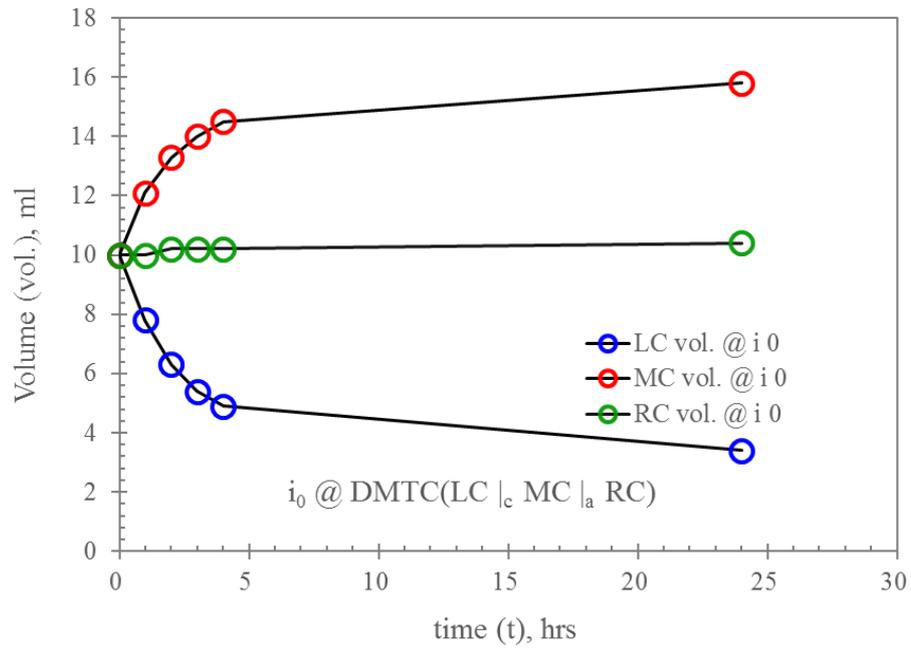


圖 16、鐵離子電解液在2膜3室時的體積變化@0 mAcm⁻²

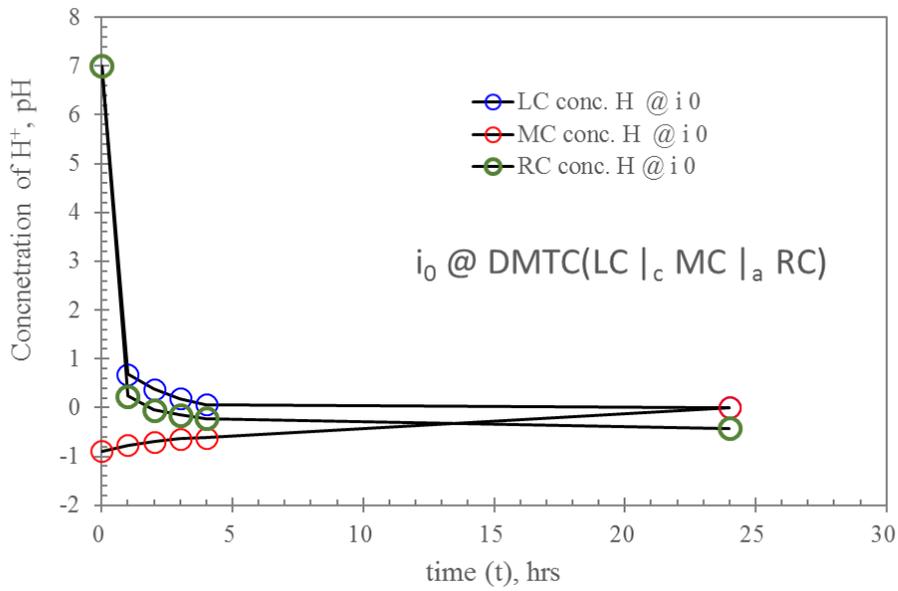


圖 17、氫離子濃度在2膜3室隨時間的變化@0 mAcm⁻²

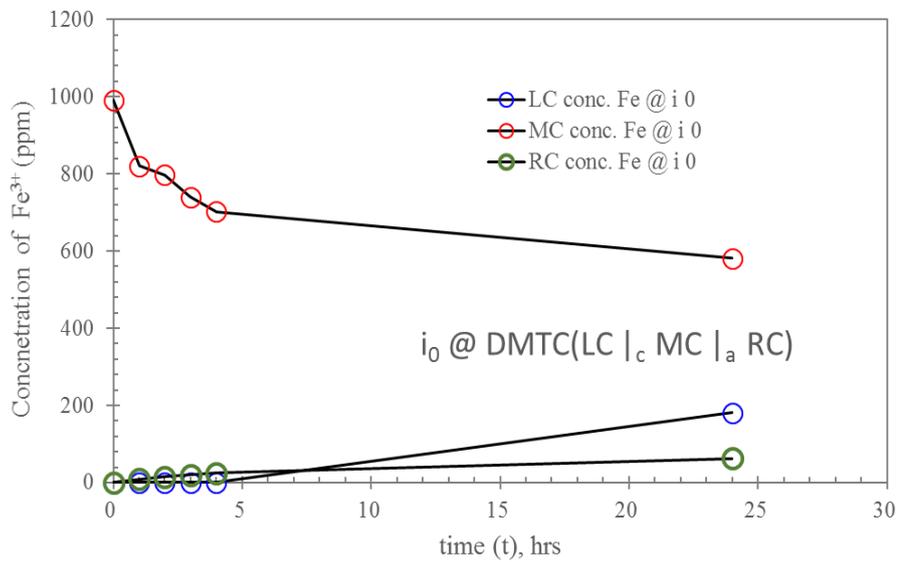


圖 18、鐵離子濃度在2膜3室隨時間的變化@0 mAcm⁻²

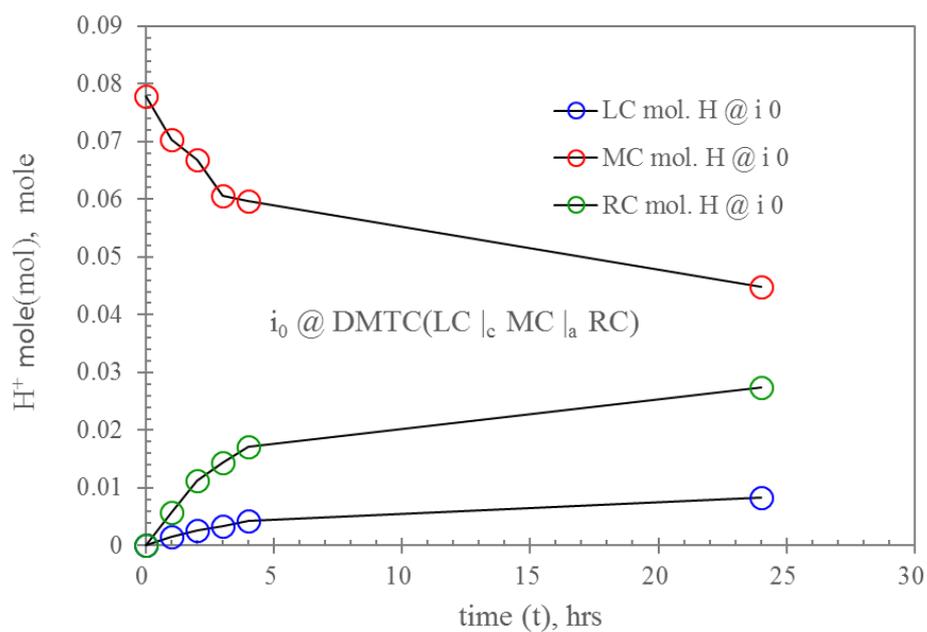


圖 19、氫離子莫耳數在2膜3室隨時間的變化@0 mAcm⁻²

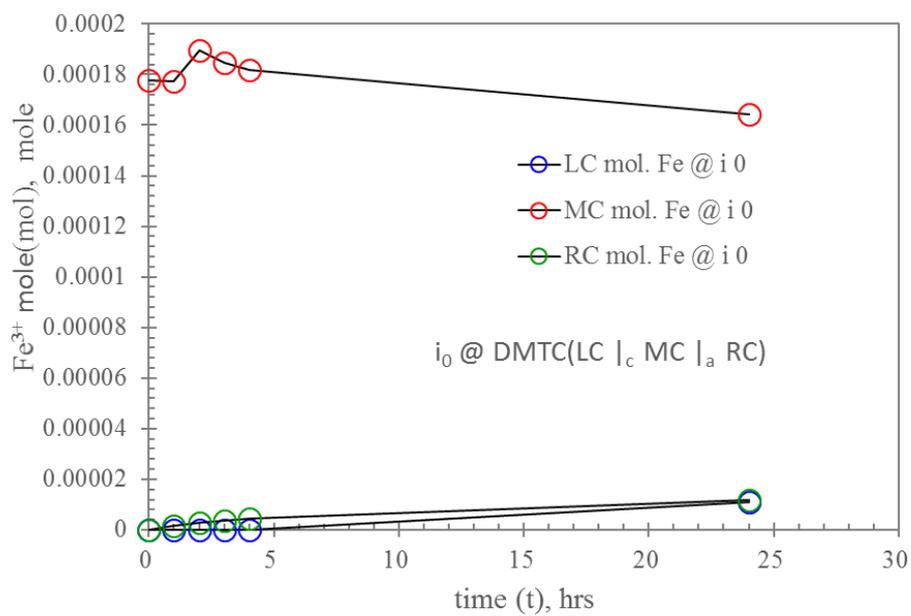


圖 20、鐵離子莫耳數在2膜3室隨時間的變化@0 mAcm⁻²

2. 在電流密度為 20mAcm^{-2} 下 1 小時內的變化@DMTC

呈上所述的實驗裝置，以 Ti 板作為陰極(左側)和 DSA 板作為陽極(右側)，再以電源供應器供應 20mAcm^{-2} 的電流密度，進行 1 小時的實驗測試，氫和鐵的體積、濃度與莫耳數變化的實驗結果整理如圖 21、圖 22 圖 23、圖 24 和圖 25。

從圖 21 的體積變化實驗結果顯示，在提高電流密度後，RC 的體積仍幾乎保持不便，LC 的體積亦是隨著時間而下降，MC 隨著時間而上升。這代表水的滲透在陽離子交換膜非常顯著，而陰離子交換膜對水分子的阻隔佳，才會導致這樣的現象。

MC、LC、RC 的氫離子濃度變化和鐵離子濃度變化在 60 分鐘內的結果如圖 22 和圖 23 所示。從圖 22 中我們可以看到，氫離子在一開始就有明顯的濃度變化，MC 在 60min 內，氫離子濃度從 3.8914M 降至 2.6574M ；LC 在 60min 內，氫離子濃度從 0M 提升至 0.1572M ；RC 在 60min 內，氫離子濃度從 0M 提升至 0.4348M 。從圖 23 中我們可以看到，鐵離子在 30 分鐘內幾乎沒有濃度變化，鐵離子濃度從 998ppm 僅降低至 982ppm 。但在 30 分鐘後，鐵離子濃度在 MC 中開始較為明顯下降，袋 60 分鐘後 MC 的鐵離子濃度降低至 826ppm ，導致 RC 的鐵離子濃度則微幅上升。但可能 LC 與 MC 的水滲透較為嚴重，因此鐵離子不易受到電場遷移影響，所以鐵離子濃度在 LC 室沒有量測到。

根據上述的數據，將體積與濃度變化改成莫爾濃度隨著時間的變化。結果如圖 24 和圖 25 所示。從數據中我們可以知道，MC 中氫離子會實際往 RC 和 LC 兩端質傳，而 RC 的莫耳數約為 LC 的 4 倍，而鐵離子僅微幅從 MC 質傳到 RC。RC 室的鐵離子莫爾數變化不大，但有微微的曲線，但從體積來看，RC 在 60 分鐘內是隨著體積是在增加中，但因為濃度較低，所以在量測過程中，可能有微幅的量測誤差。

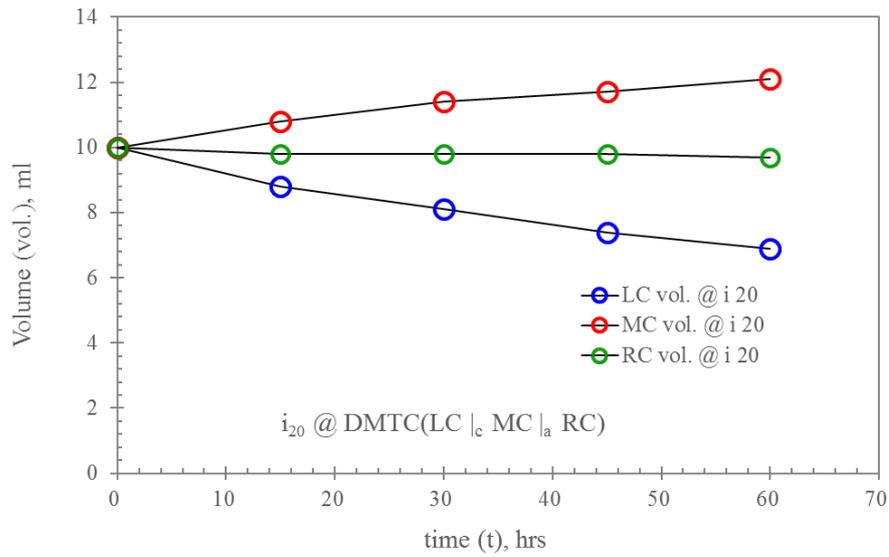


圖 21、鐵離子電解液在2膜3室時的體積變化@20 mAcm⁻²

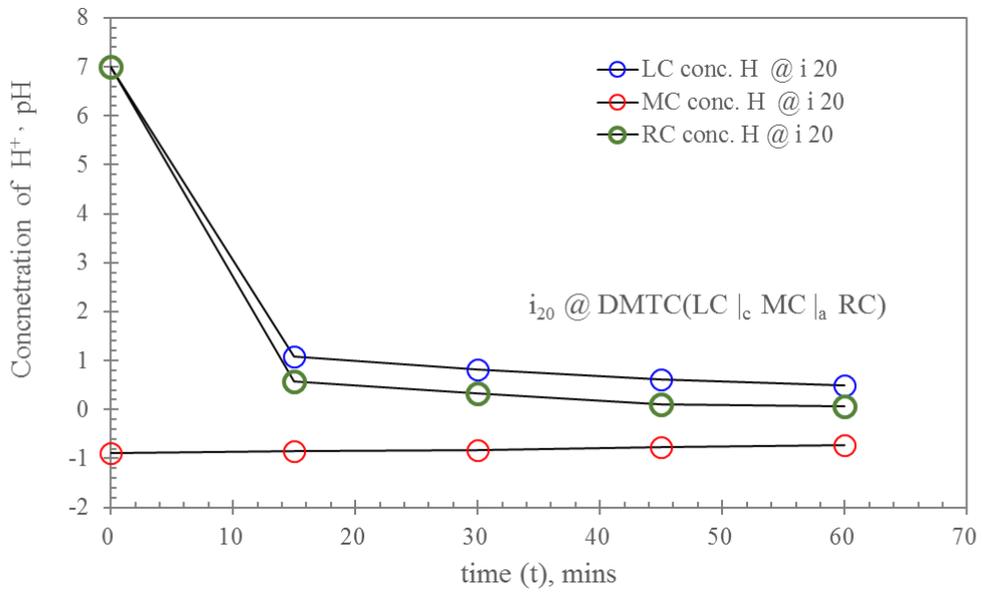


圖 22、氫離子濃度在2膜3室隨時間的變化@20 mAcm⁻²

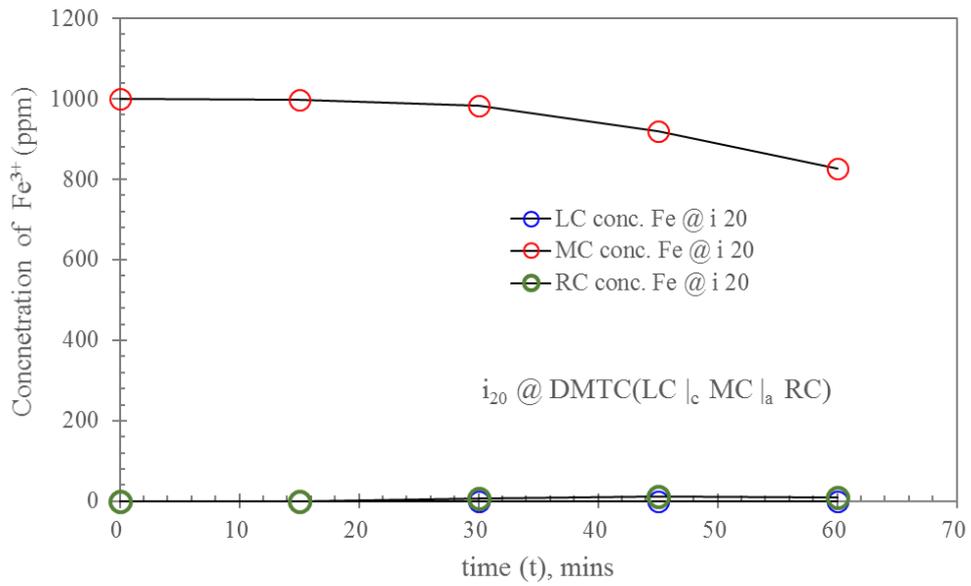


圖 23、鐵離子濃度在 2 膜 3 室隨時間的變化@ 20 mAcm^{-2}

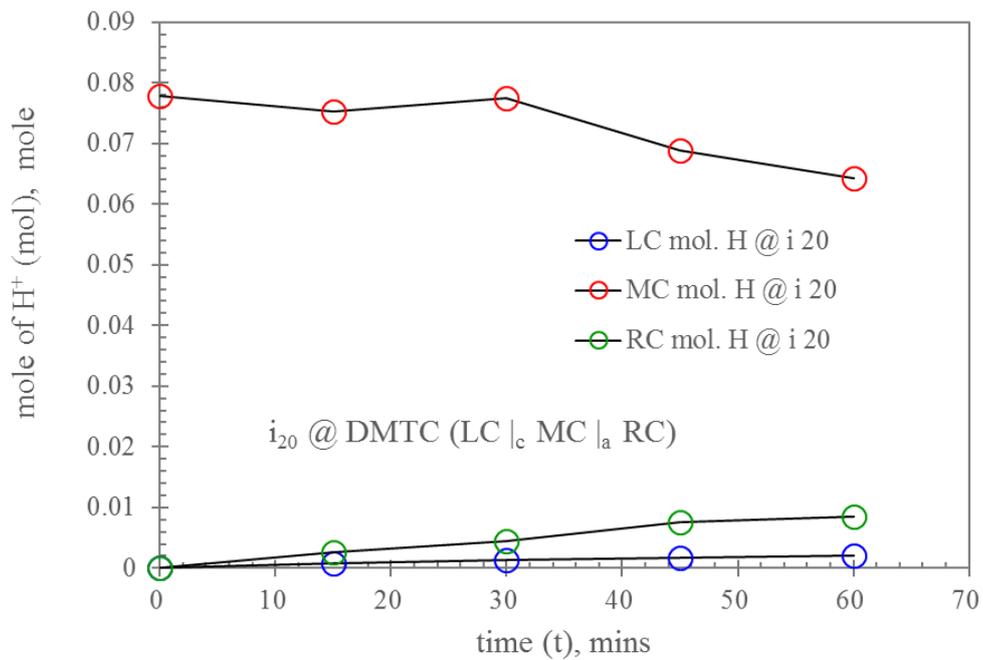


圖 24、氫莫耳數在 2 膜 3 室隨時間的變化@ 20 mAcm^{-2}

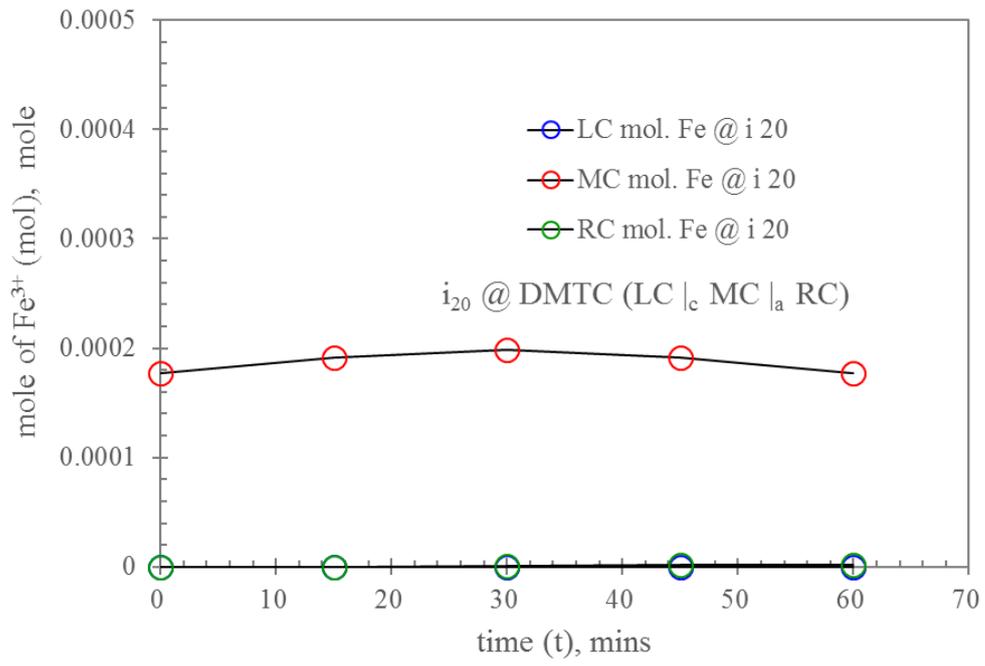


圖 25、鐵莫耳數在2膜3室隨時間的變化@ 20 mAcm^{-2}

(四) 硫酸溶液中的鐵、氫離子處理前後之 3 膜 4 室實驗

在 3 膜 4 室(triple-membrane and quadruple-chamber, TMQC)的實驗部分，我們分別進行 2 種測試，分別為(1)不通電流在 1~24 小時前後體積、濃度和莫耳數的變化、(2)在電流密度為 20mAcm^{-2} 下 1 小時內的變化。在 3 膜 4 室(TMQC)中在 MRC 室放置 10 ml 的 1000 ppm / 4 M H_2SO_4 鐵離子電解液，而 LC、MLCMRC 與 R C 10 ml 皆放入 0.05N H_2SO_4 水，因為 3 膜 4 室(TMQC)的內阻較高，因此在 DI 水中的內阻過高，因此將其他添加微量 H_2SO_4 水增加導電度。實驗過程中的鐵離子以 UV 分析，而氫離子濃度則以酸鹼滴定法進行分析。

1. 不通電流在1~24小時前後體積、濃度和莫耳數的變化

1000 ppm / 4 M H₂SO₄ 在 3 膜 4 室(TMQC)系統中，經過 24 小時的體積變化，結果如圖 26 所示。從圖 16 中可看出，RC 與 LC 的體積幾乎維持在 10 ml，但 MRC 與 MLC 的體積變化很大，MRC 隨著時間上升，而 MLC 則相反。體積變化在前 4 小時變化很大，但 4 小時後變化逐漸趨緩。

在氫離子濃度變化中，從圖 27 我們可以看到，MRC 的氫離子濃度隨著時間逐漸下降，但 LC、MLC 和 MRC 的氫離子濃度隨著時間逐漸上升，但這三室的濃度上升速度順序為 RC > MLC > LC。隨著時間增加氫離子濃度曲線變化越顯趨緩，24 小時後 MRC 與 RC 濃度一致，濃度約為 1.3 M，而 MLC 濃度約為 0.8 M，LC 濃度約為 0.3 M。

在鐵離子濃度變化中，從圖 28 中我們同樣可以看到 MRC 的鐵離子濃度隨著時間逐漸下降，雖然 MLC 與 RC 的鐵離子濃度隨著時間逐漸上升，但在前四小時 MLC 的鐵離子濃度為零，但在 24 小時後 MLC 的鐵離子濃度為 211 ppm。RC 鐵離子則在一小時後即有 6.8 ppm 的濃度被量測到，但在 24 小時後 LC 的鐵離子濃度僅為 55 ppm。因此在 4 小時前，MLC 有抑制鐵離子的質傳，但長時間下，MLC 的鐵濃度大於 RC 的 4 倍濃度。

再根據上述資料，將體積與濃度變化，改成莫耳數隨著時間的變化，結果如圖 29 和圖 30 所示。從圖 29 和圖 30 莫耳數可知，氫離子在系統中的質傳較鐵離子顯著，特別是在前 4 小時內，所以圖 27 的氫濃度的變化除了氫離子的質傳外亦有體積變化所量測到的濃度。但從圖 30 的鐵莫耳數變化，可知道，MLC 與 RC 的鐵莫耳數相近，而造成 MLC 的鐵濃度大於 RC 的 4 倍濃度差結果主要是因位水滲透導致改變體積的關係。

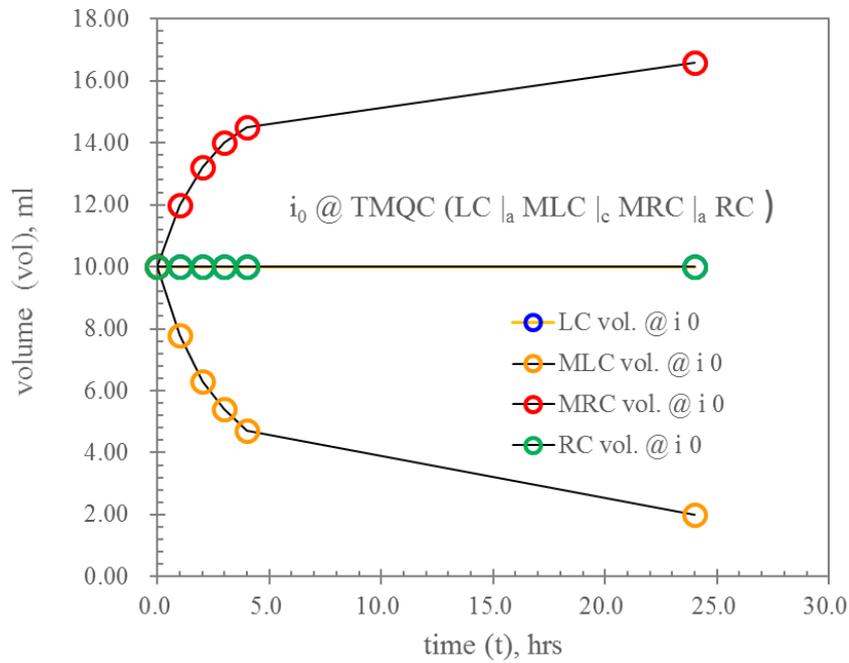


圖 26、鐵離子電解液在3膜4室時的體積變化@ 0 mAcm^{-2}

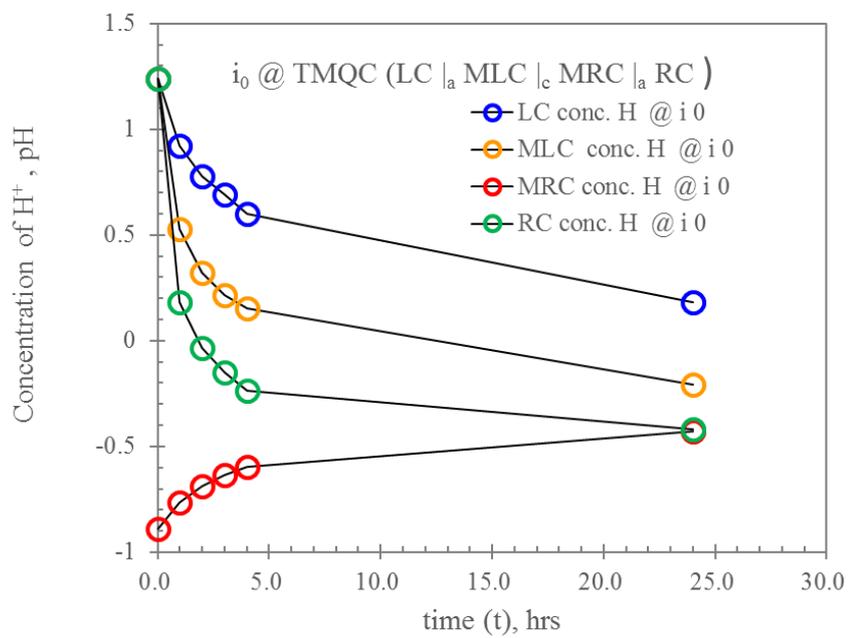


圖 27、氫濃度在3膜4室隨時間的變化@ 0 mAcm^{-2}

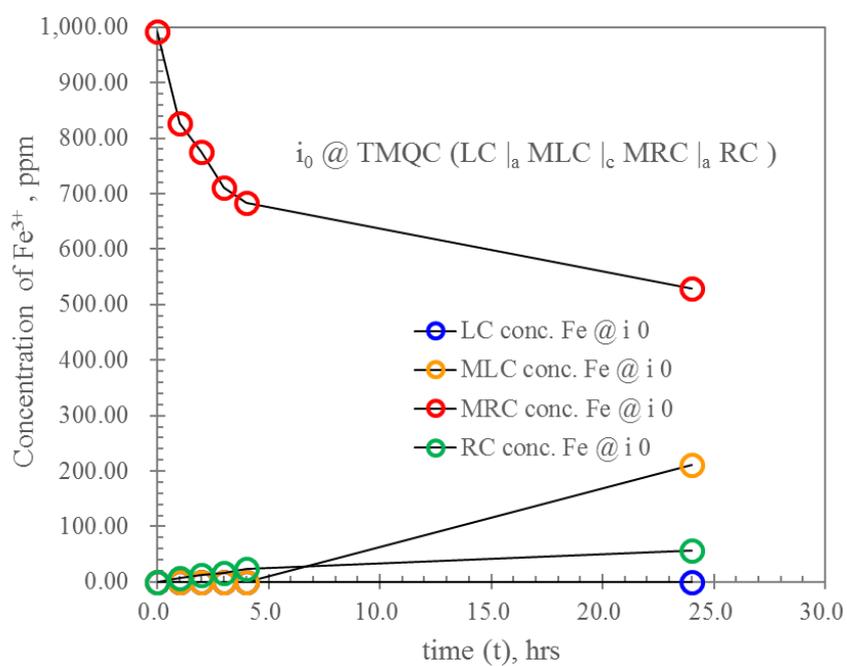


圖 28、鐵濃度在3膜4室隨時間的變化@ 0 mAcm^{-2}

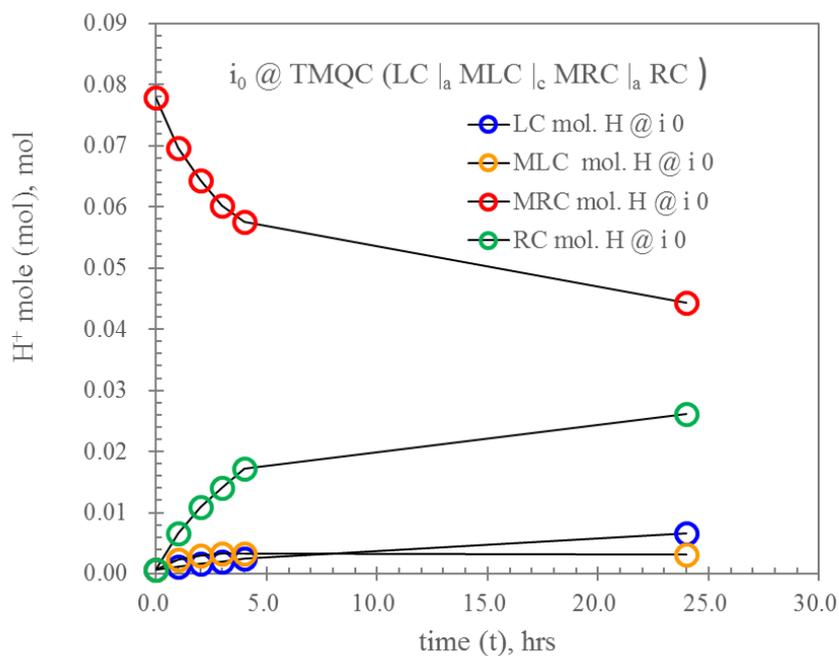


圖 29、氫莫爾數在3膜4室隨時間的變化@ 0 mAcm^{-2}

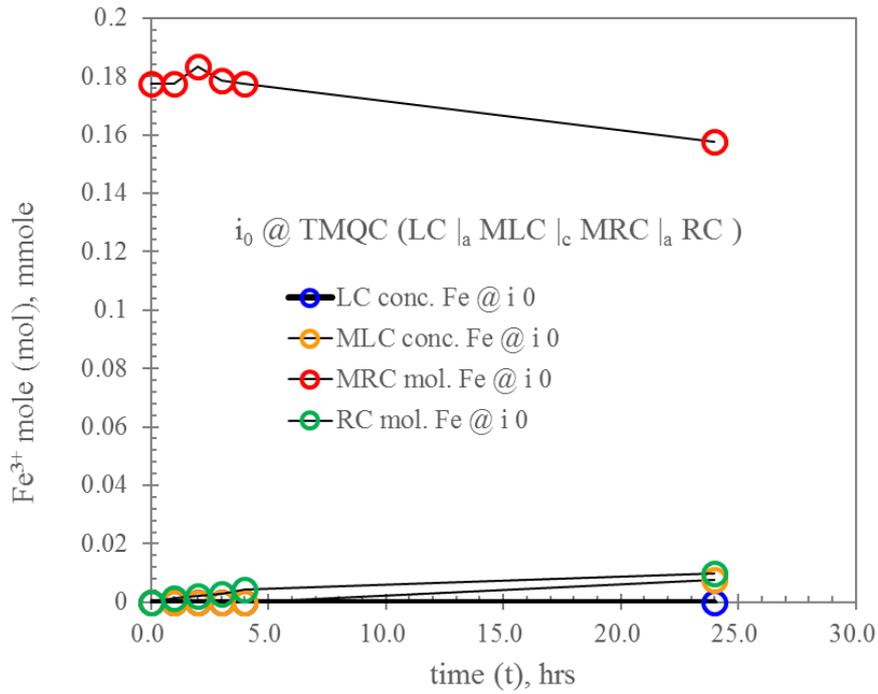


圖 30、鐵莫耳數在3膜4室隨時間的變化@0 mAcm⁻²

綜合上述在電流密度為零時（亦即靜止時），可知道陽離子膜對水的滲透性很好，導致 MLC 與 MRC 的體積變化很大。但可能陽離子膜對水的滲透性佳，雖然離子半徑較小的氫離子可微量從 LRC 質傳至 LMC，但鐵離子就無法，因此 MRC 的鐵離子濃度在長時間下，主要是往 MC 方向質傳。

2. 電流密度為 20mAcm^{-2} 下，1小時前後體積、濃度和莫耳數的變化

1000 ppm / 4 M H_2SO_4 在 3 膜 4 室(TMQC)系統中，經過 24 小時的體積變化，結果如圖 31 所示。從圖 31 中可看出，RC 在 60 分鐘內體積為持一致，但 LC 的體積在前 40 分鐘內幾乎維持在 10 ml，但在 40 分鐘後體積開始有微幅的變化。而 MRC 與 MLC 的體積變化很大，MRC 隨著時間上升，而 MLC 則相反。相同的是體積變化在前 4 小時變化很大，但 4 小時後變化逐漸趨緩。

在氫離子濃度變化中，從圖 32 我們可以看到，MRC 的氫離子濃度隨著時間逐漸下降，但 MLC 和 MRC 的氫離子濃度隨著時間逐漸上升，但這二室的濃度上升速度順序為 $\text{RC} > \text{MLC}$ ，而 LC 的氫離子濃度不變。在 60 分鐘時，RC 的濃度約為 MLC 的 2 倍大。

在鐵離子濃度變化中，從圖 33 中我們同樣可以看到 MRC 的鐵離子濃度隨著時間逐漸下降，雖然 LC 與 MLC 的鐵離子則沒有量測到，僅有 RC 有微幅的濃度上升。因此在 3 膜 4 室的系統中，鐵離子質傳速度較慢，不太受到電場影響。

再根據上述資料，將體積與濃度變化，改成莫耳數隨著時間的變化，結果如圖 34 和圖 35 所示。從圖 34 和圖 35 莫耳數變化可知，氫離子在系統中的質傳較鐵離子顯著，而鐵離子變化差異不大，景微幅的改變。

上述在電流密度為 20mAcm^{-2} 時結果與靜止的趨勢一致。但通電流下有增加氫離子與鐵離子的牽引，使得 RC 的氫離子濃度與鐵離子濃度皆比沒有通電流低。

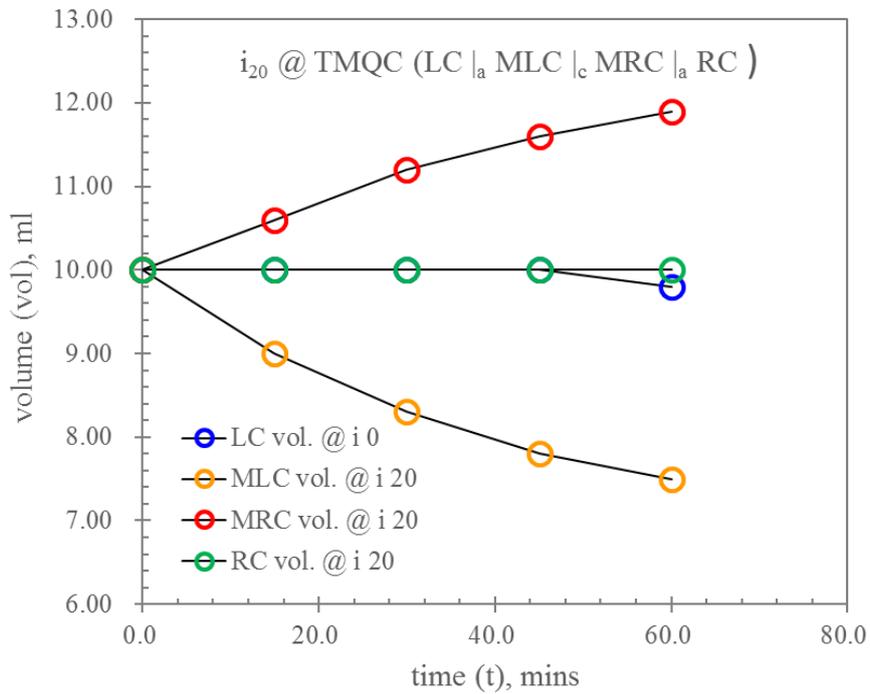


圖 31、鐵離子電解液在3膜4室時的體積變化@20 mAcm⁻²

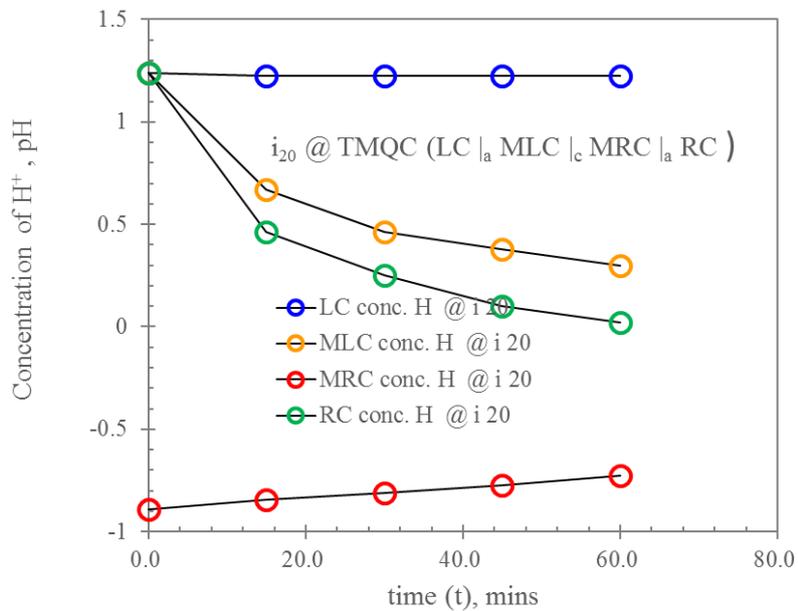


圖 32、氫濃度在3膜4室隨時間的變化@20 mAcm⁻²

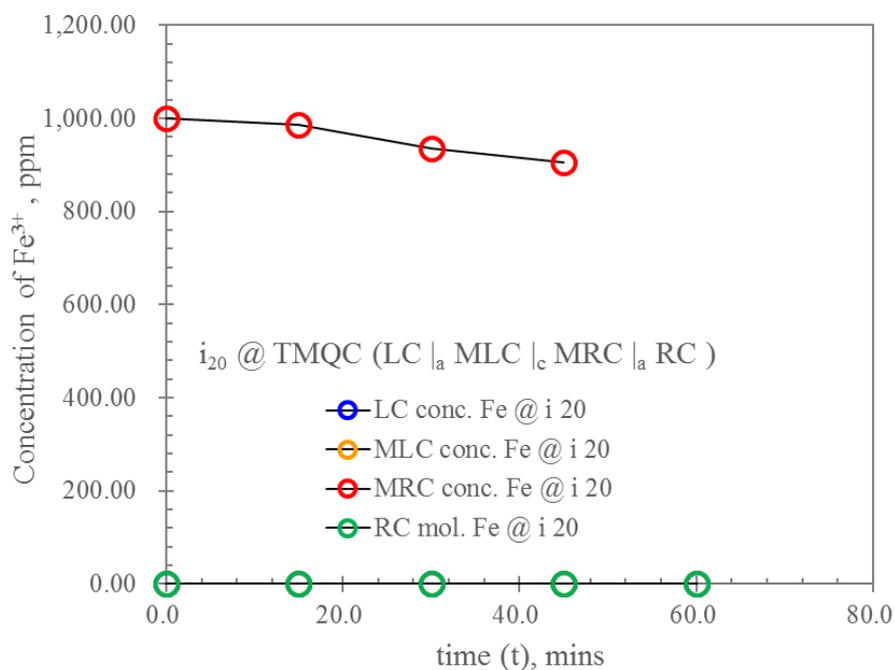


圖 33、鐵濃度在3膜4室隨時間的變化@20 mAcm⁻²

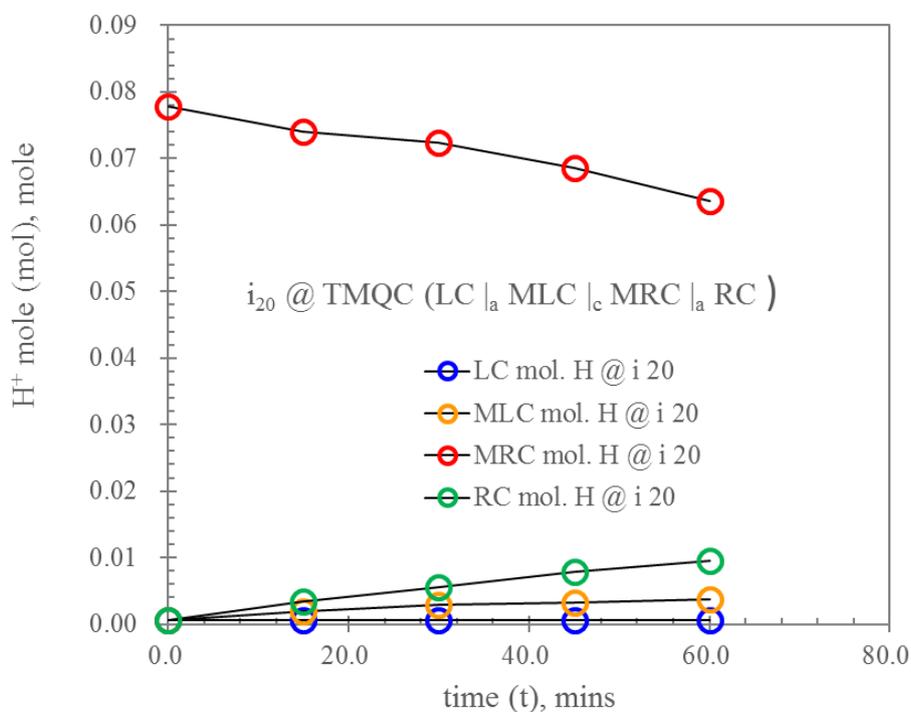


圖 34、氫莫耳數在3膜4室隨時間的變化@20 mAcm⁻²

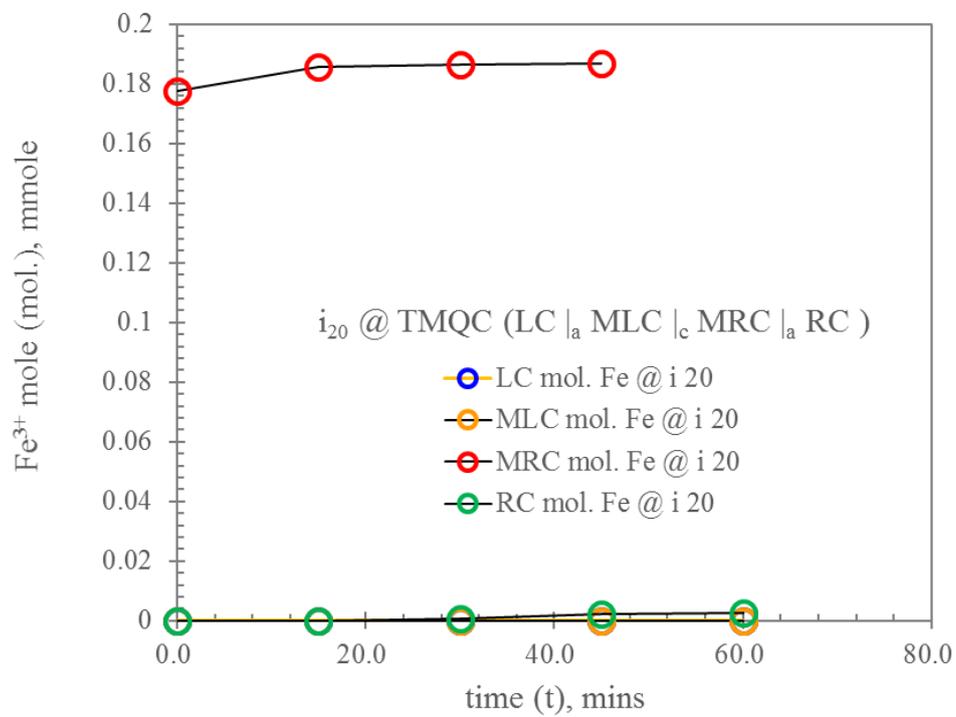


圖 35、鐵莫耳數在3膜4室隨時間的變化@20 mAcm⁻²

三、完成電解液中之低電位活性去除方法與程序評估

(一) 2 膜 3 室對鈳電解液中得鐵雜質去除程序可行性分析

透過上述實驗結果，我們在 2 膜 3 室(DMTC)的系統中改變不同電流密度進行分離鈳電解液中之低電位活性物質，並量測 LC、MC、RC 三是各離子濃度與時間關係。我們透過滲透係數的方程式求出鈳、鐵、氫離子在陰離子與陽離子膜的滲透係數。

$$\frac{d(C \times V)}{dt} = slope \times (C_{MC}(t) - C(t)) \quad (1)$$

$$slope = A \frac{P}{L} \quad (2)$$

其中 C 和 V 為 LC 和 RC 各室的濃度與體積、t 為時間、 C_{MC} 為 MC 室的濃度、A 為滲透的截面積、L 為隔離膜的厚度。

根據上述方程式的回歸結果如圖 36、圖 37、圖 38、圖 39、圖 40、圖 41 所示。從圖 36 中，我們可了解，氫離子滲透情況在電流密度為 $20 \text{ mA}^{-2} \sim 60 \text{ mAcm}^{-2}$ 之滲透率差不多，但電流密度提高至 80 mAcm^{-2} ，則會增加從 MC 至 LC 滲透斜率。圖 37 和圖 38 分別為鈳與鐵從 MC 至 LC 滲透斜率，實驗結果顯示在 1 小時內在 LC 室中量測到鈳離子與鐵離子濃度，因此滲透斜率為 0。從圖 39 的滲透斜率我們可知道增加電流密度會有助於 MC 室中的氫離子滲透至 RC 室中，但對於鐵離子則是先增加後減少，而鈳離子則是隨著電流密度提升，滲透斜率則是下降。當中可能的原因為氫離子、鐵離子與鈳離子的半徑大小 $\text{氫} < \text{鐵} < \text{鈳}$ ，而陰離子膜有助於陰離子通過，但因為隔離膜的孔徑較大，無法阻攔每

一種陽離子，才導致這樣的結果。但電流密度較低條件下($\sim 20 \text{mAcm}^{-2}$)，有助於延緩鈳離子從 MC 滲透至 RC 室的時間。因此從圖 40 的實驗中，我們可以看到在前 1 小時是沒有量到鈳的濃度，因此在電流密度為 20mAcm^{-2} 實有最佳的機會，但可從其他電流密度結果可知鈳離子還是會滲透過來。由於滲透斜率，方程式(2)，可知離子的滲透率與滲透斜率成正比，從圖 39、圖 40、圖 41 這三張滲透斜率在電流密度為 20mAcm^{-2} 條件下，依序收集到的電解液為氫離子、鐵離子和鈳離子。可藉由這樣離子分離程序個別收集電解液，並含氫離子電解液則可在重複使用，達到循環再使用。

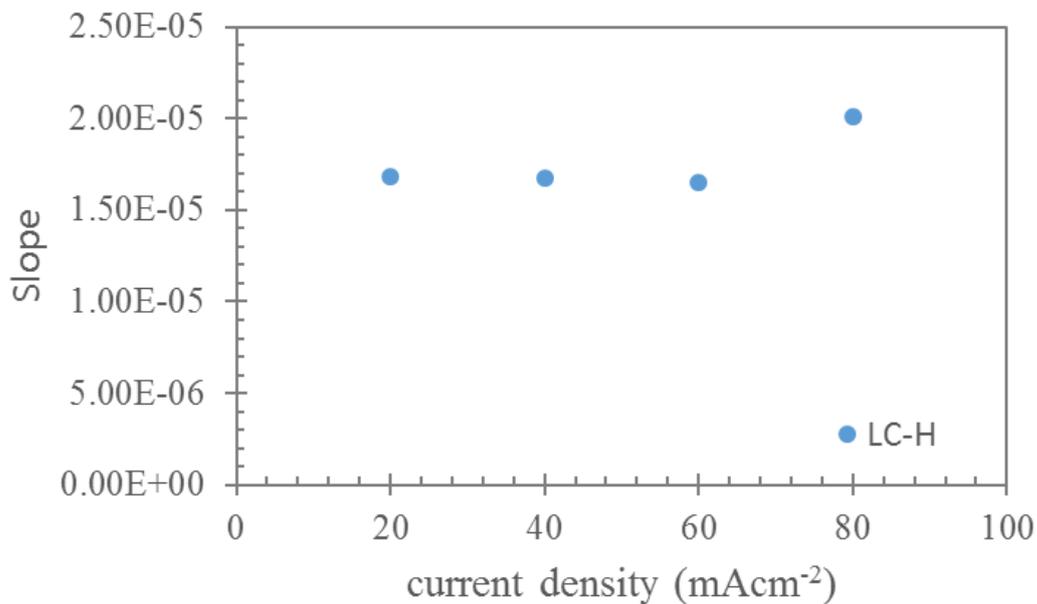


圖 36、氫離子在不同電流密度下之陽離子膜滲透斜率

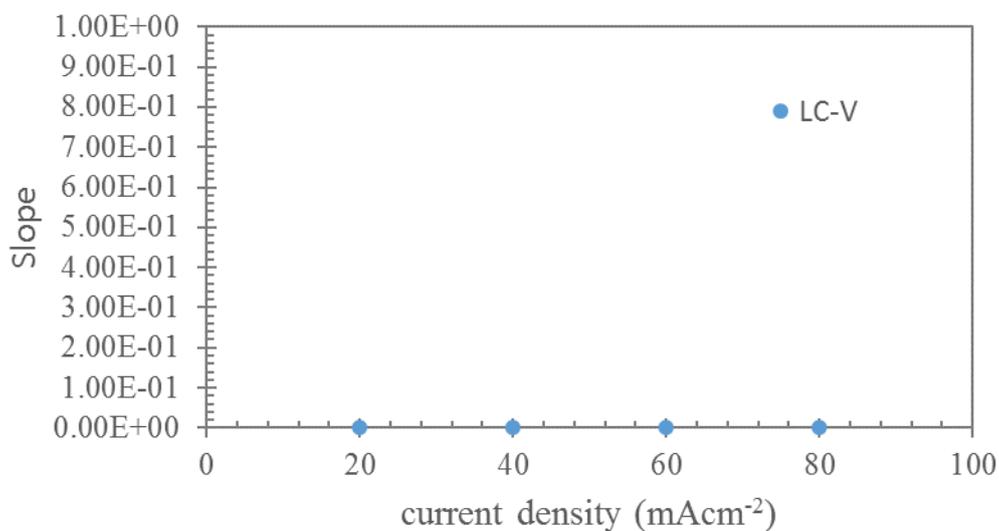


圖 37、LC室的鈮離子在不同電流密度下之陽離子膜滲透斜率

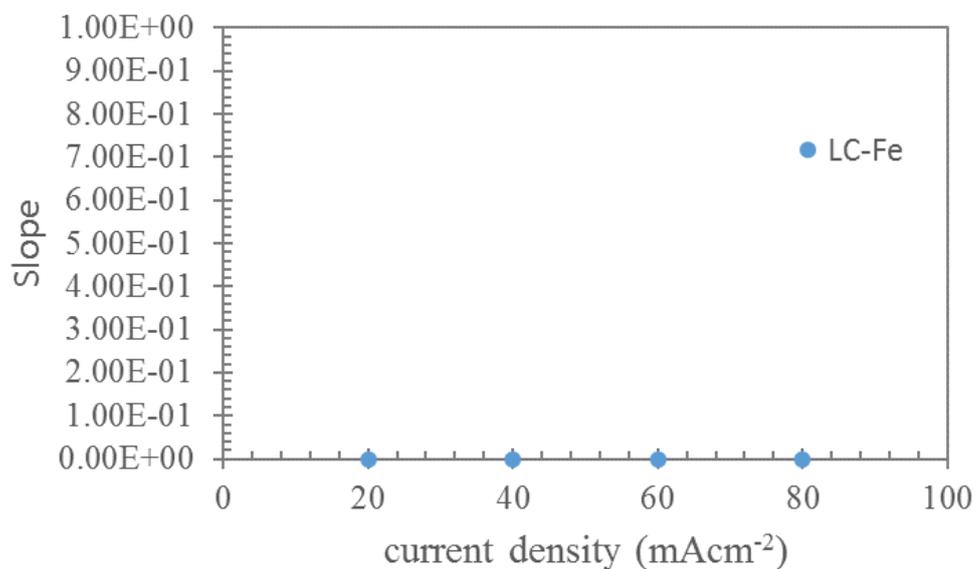


圖 38、LC室的鐵離子在不同電流密度下之陽離子膜滲透斜率

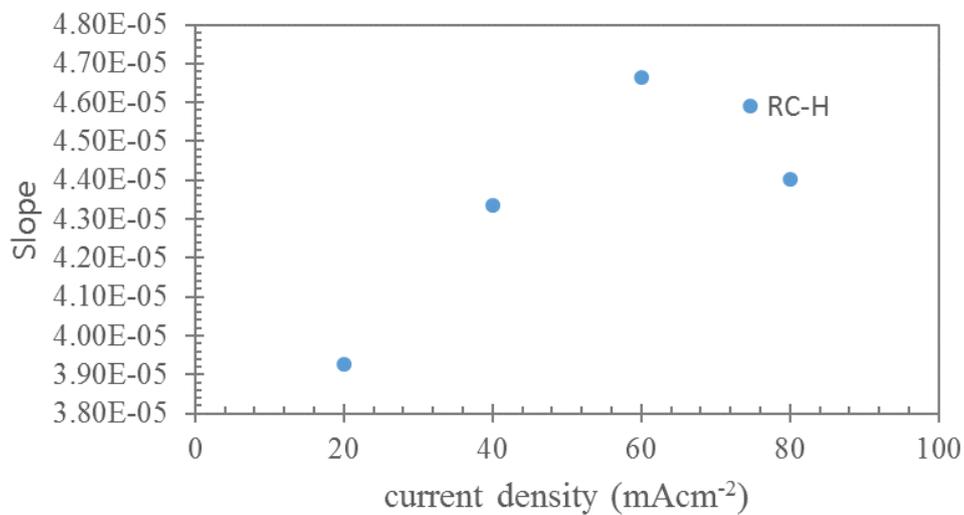


圖 39、氫離子在不同電流密度下之陰離子膜滲透斜率

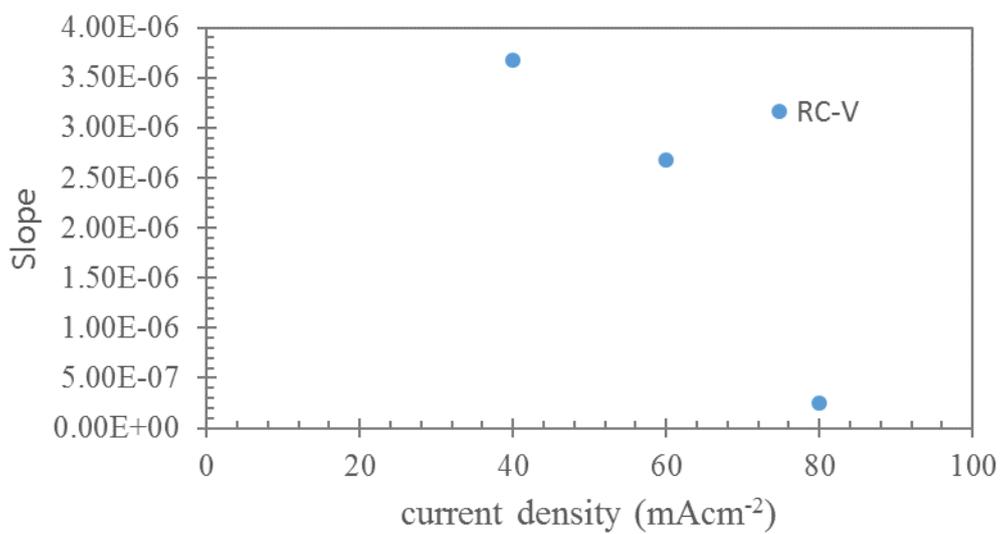


圖 40、釩離子在不同電流密度下之陰離子膜滲透斜率

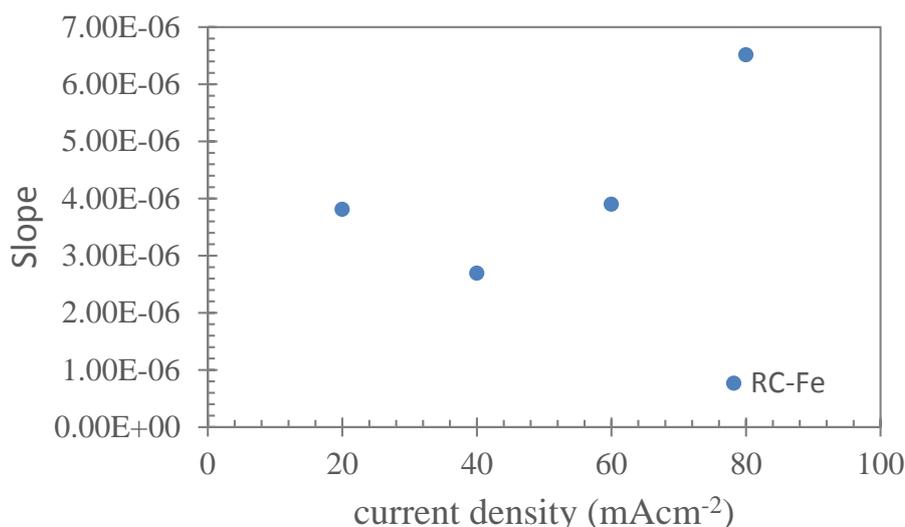


圖 41、鐵離子在不同電流密度下之陰離子膜滲透斜率

(二) 3 膜 4 室對鈳電解液中得鐵雜質去除程序可行性分析

承上述實驗結果，在 2 膜 3 室(DMCT)的實驗中，在電流密度為 20mAcm^{-2} 時，因為鈳離子的滲透較慢，藉由鈳鐵離子的滲透時間差異大，可達到較佳的鈳&鐵離子的分離效果，分離過程中，電壓範圍約落在 3V 左右(如圖 42)。在相同的操作條件下，在 3 膜 4 室的實驗測試中，冀希藉由再增加的離子膜可再提高分提效果。但實驗結果顯示多增加一個離子交換膜，內阻提高很多，因此欲比照 2 膜 3 室的電解液配置方式時，供電電壓遠大於 10V。因此透過添加 $0.1\text{N H}_2\text{SO}_4$ 才使的電壓下降。從相同為 20mAcm^{-2} 的操作條件下，在 3 膜 4 室(TMQC)的 LC、LMC、RC 皆添加 $0.1\text{N H}_2\text{SO}_4$ ，分離過程中之電壓與時間關係如圖 43。從圖 43 中可知道隨著時間的增加電壓越高，大約在 1 小時後，電壓增加至 7V。由於在多膜多室實驗中是透過通電進而產生離子的分離，因此用電的成本與分離效果必須通盤討論。從上述「一」和「二」的實驗結果中可知 2 膜 3 室(DMTC)與 3 膜 4 室(TMQC)的實驗結果差異不大，但在相同電流密度下，電壓高達 2 倍。換句話說，僅單一模組的 3 膜

4 室(TMQC)每度電的分離成本為 2 膜 3 室(DMTC)的 2 倍，不利於未來發展成多模組化的放大測試。因此，3 膜 4 室(TMQC)的去離程序可行性低。

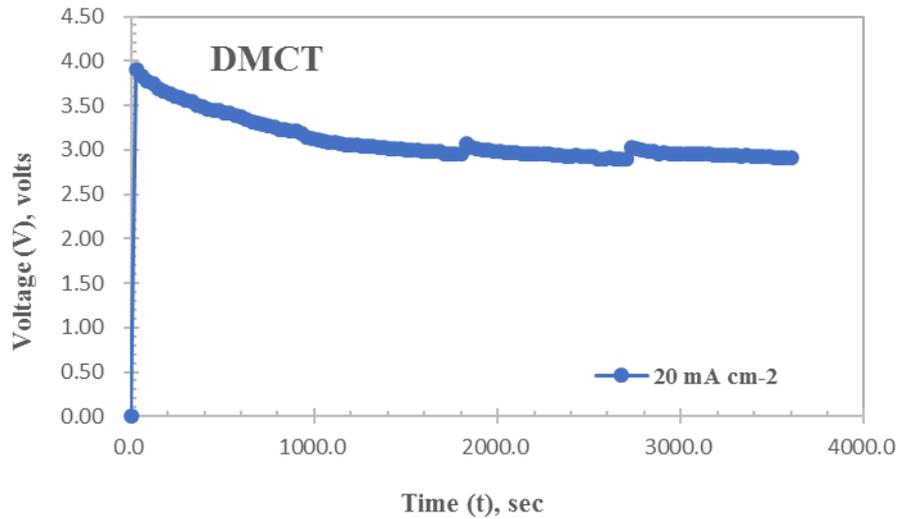


圖 42、2膜3室在電流密度為20mAcm⁻²時，電壓與時間關係

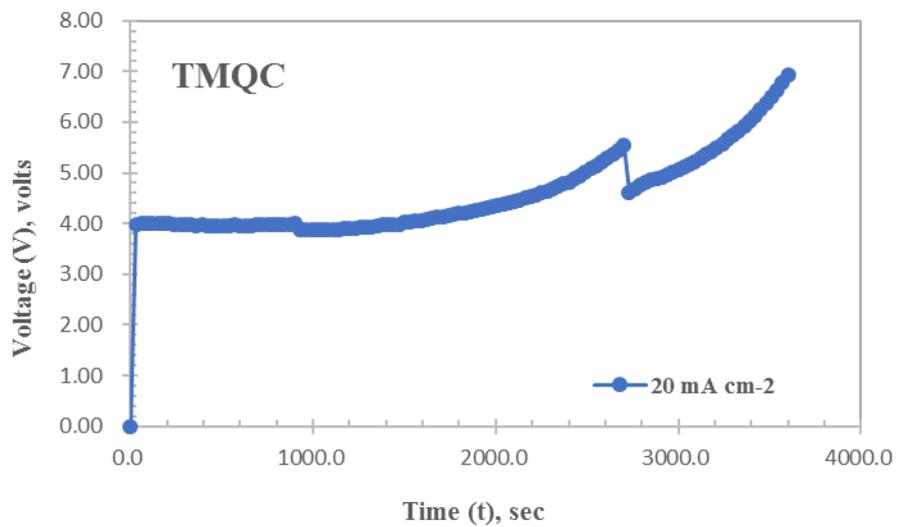


圖 43、2膜3室在電流密度為20mAcm⁻²時，電壓與時間關係

(三) 處理後之電解液成分分析與電性分析

透過上述實驗結果分析，將 1.6 M 含 1000 ppm 的電解液透過 2 膜 3 室已 20mAcm^{-2} 的條件進行批次多次分離，並調整電解液的鈳濃度與 pH。相關的成分分析如表 8 與電性分析如圖 44 與圖 45 所示。雖然鐵離子降低的比例沒有很高，但此結果已驗證多膜多室法的可行性，因為在電流密度為 20mAcm^{-2} 的條件下，鐵離子的滲透斜率為 4×10^{-6} 而鈳離子則偵測出。從未來可更改不同的陰陽離子膜提高分離效果。圖 44 與圖 45 為市售電解液(commercial)、實驗配製含鐵離子處理前(untreatment)及處理後(treatment)所量測第五圈之充電與放電的電壓與時間的電性關係，結果顯示在電流密度為 25mAcm^{-2} 的條件下，從電池的充/放電時間長度比，在充電或是放電其電性表現皆為處理後(treatment) > 處理前(untreatment)，顯示皆優於處理前之電解液，驗證多膜多室法去除低電位之雜質是具有可行性。

表 8、市售電解液與電解液處理前後的濃度

	鈳濃度	氫離子濃度
市售電解液	1.6 M	4 M
處理前	1.6 M	4 M
處理後 (含電解液調整)	1.52 M	3.76 M

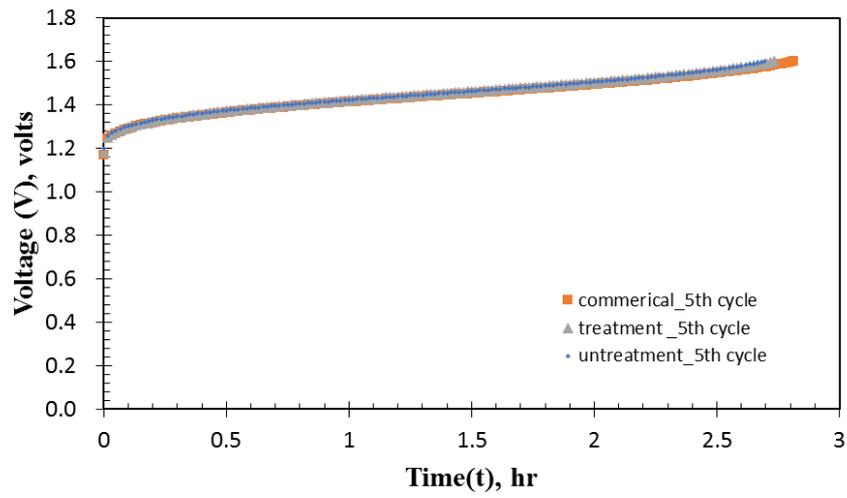


圖 44、電解液處理後充電曲線與時間的電性關係@ 25mAcm^{-2}

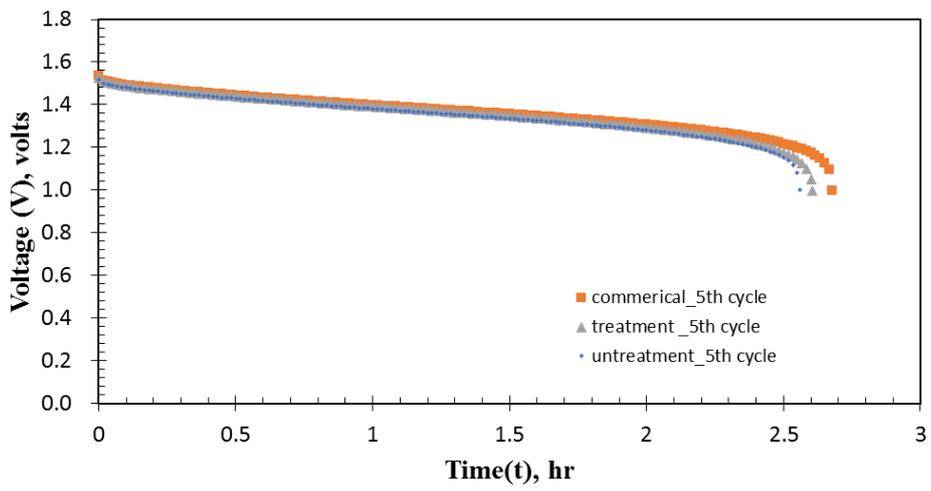


圖 45、電解液處理後放電曲線與時間的電性關係@ 25mAcm^{-2}

四、電解液處理前後之單電池分析

將上述實驗後的電解液進行單電池測試。單電池的實驗，我們在 25 mAcm^{-2} 、 50 mAcm^{-2} 、 75 mAcm^{-2} 3 種電流密度下進行 12 圈的充放電測試，充/放電的電壓區間為 $1\text{V}\sim 1.6\text{V}$ ，電解液的循環幫浦以 30mlmin^{-1} 流速進行實驗。這三種電流密度之實驗結果如圖 46、圖 47、圖 48 所示。從這三張圖，我們可以看到處理後的充放電曲線整體都有比未處理的佳。但處理後的電解液前幾次的充放電曲線與處理前的差異不大，但隨著充放電圈數越多，則越明顯。但充放電數據亦也顯示隨著電流密度提升，處理前後之充放電曲線也差異越小。將圖 46、圖 47、圖 48 的充放電曲線透過庫倫效率(coulomb efficiency, CE)、電壓效率(voltage efficiency, VE)、和能量效率(energy efficiency, EE)整理如表 9 所示。從表 9 中，也有相同的結果。產生這個的原因，可能是因為電流密度越大，造成電池內阻的電壓也越大，使得鐵離子的影響也越不明顯，進而影響充放電曲線結果。雖然表 9 顯示 commercial、untreatment、treatment 的 CE、VE、EE 差異不大，但從圖 47 與圖 48 的單次充放電結果來看確實有差異，且充電與放電時間隨鐵離子的量減少而增長時間，因此充/放電的時間同步增加，但庫倫效率(coulomb efficiency, CE)、電壓效率(voltage efficiency, VE)、和能量效率(energy efficiency, EE)這三種效率皆是以「單次」的放電與充電關係所得到的結果(如(1)、(2)、(3)式)，因此才顯示效果差異不明顯。但實際上從圖 46、圖 47、圖 48 的充放電曲線有差異的。實驗配製含 986 ppm 鐵離子之鈦電解液經處理後，效率增加值趨勢已有朝向商用電解液之現象，證明本研究之可行性。

$$CE\% = \frac{\int_0^t I_{\text{discharge}} \times dt}{\int_0^t I_{\text{charge}} \times dt} \times 100\% \quad (1)\text{式}$$

$$VE\% = \frac{\int_0^t V_{\text{discharge}} \times dt}{\int_0^t V_{\text{charge}} \times t} \times 100\% \quad (2)\text{式}$$

$$EE\% = CE \times VE \quad (3)\text{式}$$

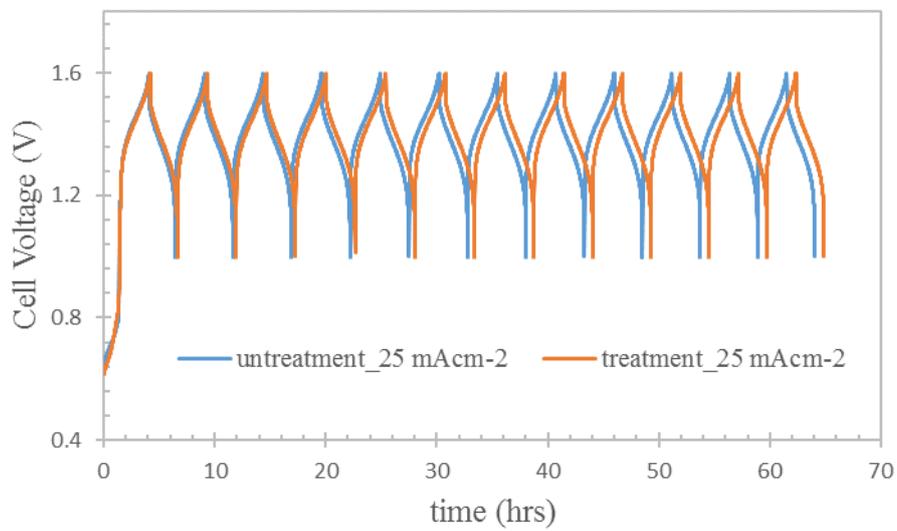


圖 46、單電池充放電數據@25 mAcm⁻²

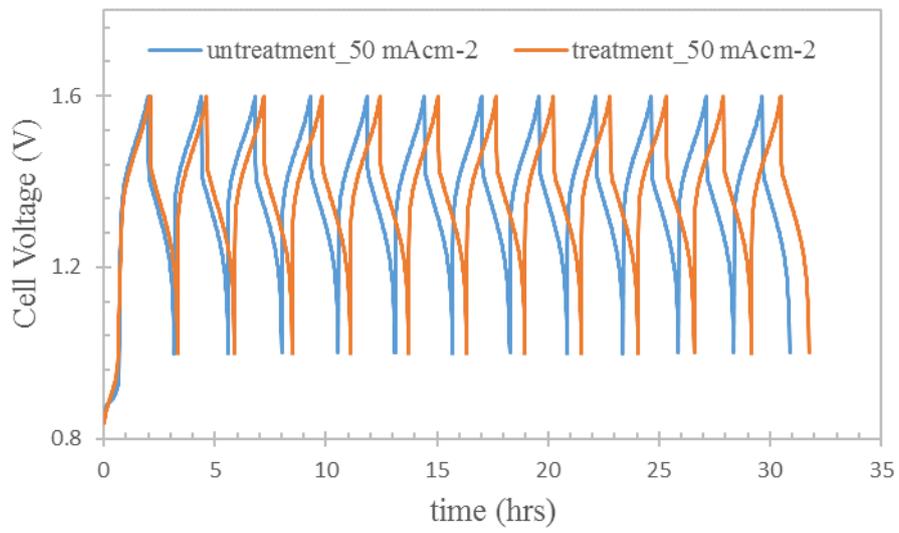


圖 47、單電池充放電數據@50 mAcm⁻²

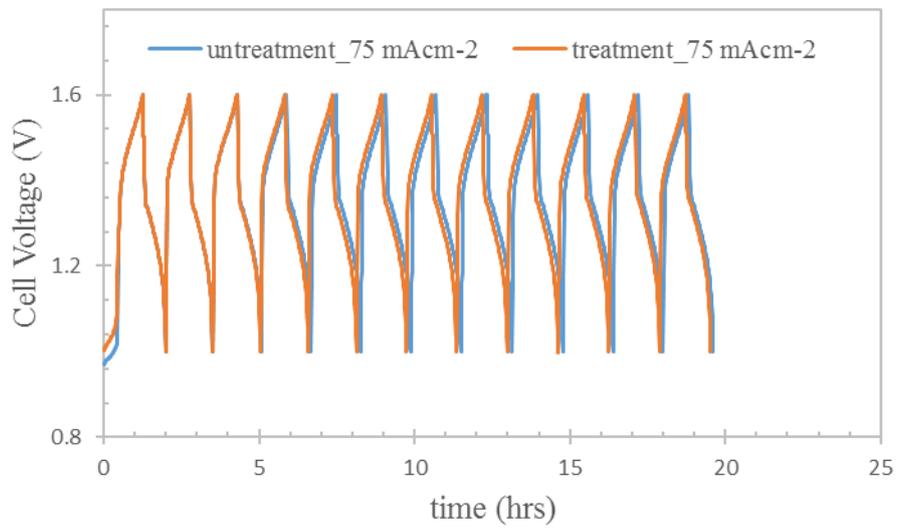


圖 48、單電池充放電數據@75 mAcm⁻²

表 9、電解液處理前後之效率

電流 密度 mA/cm ²	commercial			Untreated			Treated		
	CE(%)	VE(%)	EE(%)	CE(%)	VE(%)	EE(%)	CE(%)	VE(%)	EE(%)
25	95.03	94.43	89.57	94.9	93.0	88.2	95.1	93.6	88.9
50	96.34	89.23	85.87	96.5	87.8	84.4	96.4	88.7	85.2
75	95.98	84.63	80.76	96.0	84.1	80.5	96.1	84.1	80.7

五、連續式處理程序

以多膜多室法處理低電位中的雜質去除程序，我們將電解液從2膜3室系統中的MC室流入，左右兩室分別為LC與RC，則放入DI水。電解液會受到正負電極的影響，開始進行滲透。在電流密度為 20mA^{-2} 的條件下，可在RC室依序收集到含氫離子電解液、鐵離子電解液，當RC室中量測到鈳離子時，則停止反應。讓鈳電解液留在MC室中，並量測其鐵離子濃度，若濃度未到達，則在返回2膜3室系統中，反覆數次直至所需的去除的鐵離子濃度。當電解液的雜質濃度降低至目標後則可導入鈳液調整槽。

六、結論

本研究計畫透過多膜多室分離鈳電解液中的低活性物質。全期計畫已完成鈳/氫離子和鐵/氫離子的在2膜3室系統和3膜4室系統的處理前後之電解液分析，再藉由上述實驗結果評估在2膜3室系統和3膜4室的鐵雜質去除程序評估。由於3膜4室的內阻較高較耗能且離子的分離效果與2膜3室差異不大，因此不建議使用3膜4室系統。透過2膜3室系統處理含986 ppm鐵離子之鈳電解液，處理後之電解液經 25 mAcm^{-2} 、 50 mAcm^{-2} 、 75 mAcm^{-2} 12圈充放電後顯示皆優於處理前之電解液，因此本研究已驗證多膜多室法去除低電位之雜質是可行的，也將實驗結果建立一個連續式處理程序。未來可再找尋本研究以外之離子膜或處理機構等導入此系統中以提升與鈳同屬第一過渡元素系的鐵離子的處理效率。

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－全鈇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) 行政院，智慧電網總體規劃方案核定本，109 年 2 月修訂。
- (3) 維基百科，2022 年興達發電廠停機事故，from web site：
- (4) 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.
- (5) 鈷鉬系廢觸媒資源化技術-(一)焙燒浸漬技術，網站：
<https://riw.tgpf.org.tw/Tech/more?id=62>.
- (6) 席歆、姚謙、胡克俊，“國外含鈇石油渣提煉技術”，*世界有色金屬*，2001，5，36-40 頁。
- (7). 網站：<http://baike.asianmetal.cn/metal/v/recycling.shtml>
- (8). 中國專利，一種提高鈇渣鈉化培燒提鈇工藝鈇收率的方法，CN104498736A。
- (9). 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>.
- (10).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.*, 2016, vol. 49, pp.455-461.
- (11).K. Mazurek, “Recovery of vanadium, potassium and iron from a spent vanadium catalyst by oxalic acid solution leaching, precipitation and ion exchange processes,” *Hydrometallurgy*, 2013, vol.134–135, pp.26-

31.

- (12).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.
- (13).古博塔，“鋁熱法鈮的產生”，承鋼技術，2006，vol.2-3，62-71 頁.
- (14).張華民，“一種硫酸氧鈮的製備方法”，中國專利 CN101613127A.
- (15).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.
- (16).中華民國共和國能源行業標準，2018 年 7 月 1 日。
- (17) Liuyue Cao , Maria Skyllas-Kazacos, Chris Menictas, Jens Noack, “ A review of electrolyte additives and impurities in vanadium redox flow batteries, ” Journal of Energy Chemistry 27 (2018) 1269–1291.
- (18) Muqing Ding, Tao Liu, Yimin Zhang, Zhenlei Cai, Yadong Yang and Yizhong Yuan, “Effect of Fe(III) on the positive electrolyte for vanadium redox flow battery, ”R. Soc. open sci. 6: 181309.
- (19) Jong Ho Park, Jung Jin Park, Hyun Ju Lee, Byung Seokin, and Jung Hoon Yang, “Influence of Metal Impurities or Additives in the Electrolyte of a Vanadium Redox Flow Battery, ” Journal of The Electrochemical Society 165 (7) (2018) A1263-A1268.
- (20) Muqing Ding, Tao Liu, Yimin Zhang, “Investigations of the influences of K⁺ impurity on the electrolyte for vanadium redox flow battery, ” Ionics 26 (2020) 3415–3423.
- (21) T. Akahoshi, “United States Patent (19),” no. 19, 1996.
- (22) P. Examineripatrick and J. Ryan, “(12) United States Patent,” vol. 2, no. 12, 2007.
- (23) Wu, X., Liu, S., Wang, N., Peng, S., and He, Z., "*Influence of organic additives on electrochemical properties of the positive electrolyte for*

- all-vanadium redox flow battery*", *Electrochimica Acta*, **78**: p. 475-482, 2012.
- (24) Kausar, N., Mousa, A., and Skyllas-Kazacos, M., "*The Effect of Additives on the High-Temperature Stability of the Vanadium Redox Flow Battery Positive Electrolytes*", *ChemElectroChem*, **3**(2): p. 276-282, 2016.
- (25) Li Zeng, Chu Yong Cheng, "A literature review of the recovery of molybdenum and vanadium from spent hydrodesulphurisation catalysts Part II: Separation and purification", *Hydrometallurgy* 98 (2009) 10-20.
- (26) Suzuki and Gao, S.L., 1982. Recovery of valuable metals in spent heavy oil hydrodesulphurisation catalyst. Japanese Pat. No. 57082122, 1982.
- (27) Sebenik, R.F., Ference, R.A., 1982. Recovery of metal values from spent cobalt–molybdenum/alumina petroleum hydrodesulphurisation and coal liquefaction catalysts: laboratory-scale process and preliminary economics. Preprints—American Chemical Society. Division of Petroleum Chemistry 27 (3), 674–678.
- (28) Biswas, R.K., Wakihara, M., Taniguchi, M., 1985. Recovery of vanadium and molybdenum from heavy oil desulphurization waste catalyst. *Hydrometallurgy* 14, 219–230.
- (29) Rokukawa, N., 1993. *Resources Recycling Technology (Earth'S 93)*, pp. 14–16.
- (30) Liu, G.Z., Sui, Z.T., 2002. The study of extracting vanadium and molybdenum from HDS spent catalyst. *Comprehensive Utilization of Minerals* 4 (2), 39–41 (in Chinese).
- (31) Shi, Y.F., Wang, H.B., 2004. The separation of molybdenum and vanadium from spent catalyst. *China Molybdenum Industry* 28 (2), 39–41 (in Chinese).

- (32) Mukherjee, T.K., Bidaye, A.C., Gupta, C.K., 1988a. Recovery of molybdenum from spent acid of lamp making industries. *Hydrometallurgy* 20, 147.
- (33) Mukherjee, T.K., Menon, P.R., Shukla, P.P., Gupta, C.K., 1988b. Recovery of molybdenum metal powder from a low grade molybdenite concentrate. CHEMECA '88: Australia's Bicentennial Int. Conf., Sydney, Aug. 28–31, 1988.
- (34) Mukherjee, T.K., Chakraborty, S., Bidaye, A., Gupta, C., 1990. Recovery of pure vanadium oxide from Bayer sludge. *Minerals Engineering* 3 (3–4), 345–353.
- (33) 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.
- (34) 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.
- (35) 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.
- (36) Zeng, L., Xiao, L.S., Li, Q.G., Xiang, X.Y., 2006. Study on separation of vanadium from ammonium molybdate solution by ion exchange. *Rare Metal and Hard Alloy* 37, 1–4 (in Chinese).
- (37) Henry, P., van Lierde, A., 1998. Selective separation of vanadium from molybdenum by electrochemical ion exchange. *Hydrometallurgy* 48, 73–81.
- (38) 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.

- (39) 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.
- (40) Inoue, K., Zhang, P.W., Tsuyama, H., 1993. Recovery of Mo, V, Ni and Co from spent hydrodesulphurization catalysts. Symposium on Regeneration, Reactivation and Reworking of Spent Catalysts, 205th National Meeting, American Chemical Society, Denver, March 28–April 2, 1993.
- (41) M.C. Martí-Calatayud, D.C. Buzzi, M. García-Gabaldón, E. Ortega, A.M. Bernardes, J.A.S. Tenório, V. Pérez-Herranz, "Sulfuric acid recovery from acid mine drainage by means of electrodialysis," *Desalination* 343 (2014) 120–127.
- (42) Abla Chekioua, Rachid Delimi, "Purification of H₂SO₄ of pickling bath contaminated by Fe(II) ions using electrodialysis process," *Energy Procedia* 74 (2015) 1418 – 1433.