

行政院原子能委員會

委託研究計畫報告

液流電池活性物質處理程序與產業技術之研究

Study of the Active Materials and Industrial Technology of Redox Flow  
Battery

計畫編號：110B005

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](mailto:KanLinHsueh@nuu.edu.tw)

研究期程：中華民國 110 年 4 月至 110 年 12 月

核研所聯絡人員：古鴻賢

報告日期：110 年 12 月 9 日

## 目錄

目錄.....	I
圖目錄.....	II
表目錄.....	VI
中文摘要.....	VII
英文摘要.....	VII
壹、計畫起源.....	1
一、液流電池.....	1
二、從煉油廢觸媒中回收鈳.....	2
(一)石化業進行加氫脫硫 (hydrodesulfurization, HDS) 及重油加氫脫硫 (residual hydrodesulfurization, RDS) 程序 .....	2
(二)原油轉化為輕質油製程 .....	3
貳、研究方法.....	5
參、主要結果與結論.....	7
一、液流電池凡活性物質電化學影響分析 .....	7
(一)液流電池鈳活性物質電化學影響成分之產業分析程序	7
(二)電極材料測試、市售電解液與含觸媒雜質評估分析..	14
(三)一般石油煉製程序中觸媒雜質含量對電解液之電性影響測試評估分析 .....	21
二、雜質含量對單電池充放電影響測試評估分析.....	33
三、雜質含量去除方法 .....	45
(一) 活性碳與離子交換法.....	45
(二) 沉澱法.....	46
四、建立連續式處理程序與偵測參數條件 .....	50
五、結論.....	52
肆、參考文獻.....	53

## 圖目錄

圖 1、鈷鉬系廢觸媒回收程序[3].....	4
圖 2、以添加氫氧化鈉之廢觸媒回收程序[4].....	4
圖 3、以添加氨水之廢觸媒回收程序[4].....	4
圖 4、實驗流程圖.....	6
圖 5、處理程序建立概念圖.....	6
圖 6、不同 Fe(III)離子濃度對 V(IV)影響 [16].....	7
圖 7、不同 Fe(III)離子濃度對全鈳液流電池電容量影響[16].....	8
圖 8、以循環伏安法分析 $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 等離子對正極鈳電解液影響[17].....	9
圖 9、以循環伏安法分析 $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 等離子對負極鈳電解液影響[17].....	9
圖 10、 $\text{NH}_4^+$ 離子對鈳電解液的流速影響[20].....	11
圖 11、矽對電池電阻影響[20].....	12
圖 12、鉻對鈳電池影響[22].....	12
圖 13、實驗裝置圖.....	14
圖 14、玻碳、白金與石墨烯電極在市售電解液-1.6 M V(IV) / 2 M $\text{H}_2\text{SO}_4$ 之循環伏安法分析結果.....	15
圖 15、在不同掃描速度下之循環伏安法分析市售電解液(WE: glass carbon).....	16
圖 16、在不同掃描速度下之循環伏安法分析市售電解液(WE: Pt).....	16
圖 17、在不同掃描速度下之循環伏安法分析市售電解液 (WE: graphene).....	17
圖 18、鐵離子在不同濃度下之循環伏安法分析電解液 (WE : glass carbon).....	18
圖 19、鐵離子局部放大圖，在不同濃度下之循環伏安法分析電解液 (WE : glass carbon).....	18
圖 20、鐵離子在不同濃度下之循環伏安法分析電解液 (WE : Pt).....	

.....	19
圖 21、鐵離子局部放大圖，在不同濃度下之循環伏安法分析電解液 (WE : Pt).....	19
圖 22、鐵離子在不同濃度下之循環伏安法分析電解液 (WE : graphene).....	20
圖 23、鐵離子局部放大圖，在不同濃度下之循環伏安法分析電解液 (WE : graphene).....	20
圖 24、不同掃描速度下鐵離子對鈳正極電解液之 CV 分析圖	22
圖 25、局部分大-不同掃描速度下鐵離子對鈳正極電解液之 CV 分析圖.....	22
圖 26、鐵離子對鈳正極電解液影響之 CV 分析圖.....	23
圖 27、鐵離子對鈳負極電解液影響之 CV 分析圖.....	23
圖 28、鈣離子對鈳正極電解液影響之 CV 分析圖.....	24
圖 29、鈣離子對鈳負極電解液影響之 CV 分析圖.....	24
圖 30、鎂離子對鈳正極電解液影響之 CV 分析圖.....	25
圖 31、鎂離子對鈳負極電解液影響之 CV 分析圖.....	25
圖 32、鎳離子對鈳正極電解液影響之 CV 分析圖.....	26
圖 33、鎳離子對鈳負極電解液影響之 CV 分析圖.....	26
圖 34、鋁離子對鈳正極電解液影響之 CV 分析圖.....	27
圖 35、鋁離子對鈳負極電解液影響之 CV 分析圖.....	27
圖 36、銅離子對鈳正極電解液影響之 CV 分析圖.....	28
圖 37、銅離子對鈳負極電解液影響之 CV 分析圖.....	28
圖 38、鉀離子對鈳正極電解液影響之 CV 分析圖.....	29
圖 39、鉀離子對鈳負極電解液影響之 CV 分析圖.....	29
圖 40、錳離子對鈳正極電解液影響之 CV 分析圖.....	30
圖 41、錳離子對鈳負極電解液影響之 CV 分析圖.....	30
圖 42、矽在正、負極鈳電解液的沉澱照片.....	31
圖 43、矽對鈳正極電解液影響之 CV 分析圖.....	31
圖 44、矽對鈳負極電解液影響之 CV 分析圖.....	32
圖 45、含 0~500 ppm 鐵離子鈳液在 100 mA/cm <sup>2</sup> 電流密度充放電	

效能圖 .....	34
圖 46、不同濃度含鐵量之鈳電解液充放效能分析 @ 100 mAcm <sup>-2</sup> .....	34
圖 47、含 0~500 ppm 鈣離子鈳液在 100 mA/cm <sup>2</sup> 電流密度充放電效能圖 .....	35
圖 48、不同濃度含鈣量之鈳電解液充放效能分析 @ 100 mAcm <sup>-2</sup> .....	36
圖 49、含 0~500 ppm 鎂離子鈳液在 100 mA/cm <sup>2</sup> 電流密度充放電效能圖 .....	37
圖 50、不同濃度鎂離子含量之鈳電解液充放效能分析 @ 100 mAcm <sup>-2</sup> .....	37
圖 51、含 0~500 ppm 鎳離子鈳液以電流密度 100 mA/cm <sup>2</sup> 充放電曲線圖 .....	38
圖 52、含 0~500 ppm 鎳離子鈳液以電流密度 100 mA/cm <sup>2</sup> 充放電效率 .....	39
圖 53、含 0~500 ppm 鋁離子鈳液以電流密度 100 mA/cm <sup>2</sup> 充放電曲線圖 .....	40
圖 54、含 0~500 ppm 鋁離子鈳液以電流密度 100 mA/cm <sup>2</sup> 充放電效率圖 .....	40
圖 55 含 0~500 ppm 銅離子鈳液以電流密度 100 mA/cm <sup>2</sup> 充放電曲線圖 .....	41
圖 56、含 0~500 ppm 銅離子鈳液以電流密度 100 mA/cm <sup>2</sup> 充放電效率圖 .....	42
圖 57、含 0~500 ppm 鉀離子鈳液以電流密度 100 mA/cm <sup>2</sup> 充放電曲線圖 .....	43
圖 58、含 0~500 ppm 鉀離子鈳液以電流密度 100 mA/cm <sup>2</sup> 充放電效率圖 .....	43
圖 59、含 0~500 ppm 錳離子鈳液以電流密度 100 mA/cm <sup>2</sup> 充放電曲線圖 .....	44
圖 60、含 0~500 ppm 錳離子鈳液以電流密度 100 mA/cm <sup>2</sup> 充放	

電效率圖 .....	44
圖 61、電解沉積法去除雜質離子裝置 .....	47
圖 62、在電流密度為 $133.3 \text{ mAcm}^{-2}$ 改變不同電鍍時間，銅離子的去除結果 .....	47
圖 63、在電流時間為 55 分鐘下改變不同電鍍電流，銅離子的去除結果 .....	48
圖 64、在電流密度為 $266.7 \text{ mAcm}^{-2}$ 改變不同電鍍時間，銅離子的去除結果 .....	48
圖 65、碳氈沉積鐵離子分析圖 (a)EDS 圖 (b)SEM .....	50
圖 66、改質碳氈沉積物照片 .....	50
圖 67、處理前後之充放電圖 .....	51

## 表目錄

表 1、不同活性物質對鈳電解液之影響[17].....	10
表 2、雜質對電解液影響[24].....	13
表 3、雜質對 CV 影響整理.....	32

## 中文摘要

石油廢棄物的雜質中如鐵、鈣、鎂、鎳、鋁、銅、鉀、錳、矽等成分，可能在煉製成鈳液中含有這些活性物質，因此本研究使用市售商用鈳電解，並添加上述活性物質成分，探討這些含有這些活性物質鈳電解液對鈳電池的影響，並針對有礙活性物質進行去除，並建立連續式處理程序。

首先在電極材料測試部分經比較玻碳、白金和石墨烯三種電極後，以石墨烯為最佳。市售電解液與添加雜質電解液之電性分析比較後，大都僅微幅改變氧化或還原電位，或改變氧化還原比例。但鐵離子會在正極電解液被偵測出，這可能會導致電池電壓降低；矽會產生沉澱導致電池內部結構損毀。不同濃度的鐵、鈣、鎂、鎳、鋁、銅、鉀、錳等離子經充放電測試後，結果顯示鐵和銅等 2 項雜質對電壓效率影響較顯著外，其餘雜質皆對庫倫效率與電壓效率影響不大。綜合上述討論可知，鐵、銅和矽為上述雜質中最需立即處理的雜質成分。

在這三種雜質，除了矽不會溶解於鈳電解液中外，可直接以過濾方式去除，其餘鐵和銅皆會溶解於電解液中。處理方法經比較活性碳、離子交換樹脂法與沉澱法後，發現銅可以用電沉積的沉澱法將銅離子從鈳電解中分離出來，最高去除率達 95.8%。但鐵離子腐蝕速率大於沉澱速率，因此無法直接用電沉積的沉澱法將鐵離子沉積出來，則需藉由鈳不同價數的溶解性特性調整鈳的價數，再以提高溫度將之沉澱出，去除率可達 66%。最後將雜質處理程序建立連續處理，處理後之電解液充放電效果優於處理前。報告說明完成計畫執行已達第三期進度 30% (總計 100%)。

## 英文摘要

The all-vanadium redox flow battery is an energy storage battery used for large-scale electricity storage, but the electrolyte cost accounts for more than 40 % of the total. If recycling business waste or extracting vanadium from stone coal can effectively reduce the price of vanadium electrolyte, some impurities may remain in the recycling process, and long-term cycling will affect the performance of the battery.

The report describes project planning. Literature survey and preliminary data analysis and discussion had been completed. It includes analysis/test the performance of the active materials in vanadium flow battery, testing and evaluation of electrode material, analysis of commercial electrolyte, and effects of impurities additive in the electrolyte. The results show most of the activities affected lightly but Fe and Si. Fe was tested at positive electrolyte and Si occurred precipitation. The harmful impurities of Fe, Ca, Mg, Ni, Al, Cu, K and Mn were tested by charge-discharge single cell. The results show voltage efficiency were decreasing but column efficiency were almost constant while increasing Fe and Cu concentration. According to the results, Si, Fe, and Cu were emergent impurities to be treated. The ions of iron and copper were dissolved in electrolyte, except for silicon. The best removal methods were electrochemical deposition method. The remove efficiency of Cu and Fe were 95.8 % and 66%. The continued treatment process was established, and the performance of after treatment electrolyte was better than before treatment electrolyte. With this report progress, 100% of the planned goal has been reached.

## 壹、計畫起源

### 一、液流電池

台灣日前的儲電主要以水力為主，但台灣近年來的雨水量逐漸下降加上水庫淤積嚴重已不敷使用。全鈳液流電池因具有可深度充放電、安全性高、循環壽命長且電池能量效率高以及電池電解液本身皆為鈳離子，電解液不會有交叉汙染的現象[1]等優點，此外全鈳液流電池可將電池的儲存能量與電池的充放電功率可分開設計是目前大型儲電技術中相當成熟且有潛力的，目前已在世界各地有 MW 等級示範運行。

由於全鈳液流電池站整體的成本 40% 以上，是日前全鈳液流電池普及化的阻礙之一。為降低高價鈳電解液問題，因此亦有市售從事業廢棄物回收製成的鈳電解液。全鈳液流電池電解液的發展但若是從煉油廢觸媒煉製而成，電解液成本會大幅降低。有許多日前有許多從煉油觸媒儘管如此，全鈳液流電池電解液若是以高純度的硫酸鈳配製而成的，電解液占整體成本的 40% 以上[2]，且電解液會隨著全鈳液流電池普及而更加昂貴。因此現在有市售從煉油廢觸媒煉製而成的鈳電解液，使電解液成本大幅降低。

## 二、從煉油廢觸媒中回收鈦

(一)石化業進行加氫脫硫 (hydrodesulfurization, HDS) 及重油加氫脫硫 (residual hydrodesulfurization, RDS) 程序

加氫脫硫工場為了維持反應器內觸媒的活性，需要排放並補充觸媒，產生 HDS / RDS 鈷鉬系廢觸媒，其主要成分為氧化鈷約 2.5~3 %、氧化鉬約 7~13 %、氧化鈦 8~12% 以及氧化鋁約 55~83%。根據「鈷鉬系廢觸媒資源化技術 - (一) 焙燒浸漬技術」之網頁說明，此提煉技術係將廢觸媒與碳酸鈉混合後，在 700~900°C 高溫下焙燒，使廢觸媒中之鉬、鈦氧化物轉化成可溶性的碳酸鹽，再以硫酸浸漬將溶液中可溶性鹽類溶解出來，經固液分離後，殘渣可作為回收鎳、鈷之原料，於濾液中再加入氯化銨使溶液中的鈦離子以偏鈦酸銨沉澱出，過濾回收之偏鈦酸銨經焙燒脫銨生成  $V_2O_5$ ，含鉬液體則可進一步純化回收氧化鉬，程序如圖 1 [3]。此法所回收的鈦化學品純度可達 99.5%。而從席歆等人(2001)[4]所整理的文獻中提到在此兩段製程中的廢觸媒經 800 °C 氧化焙燒後，可得到 10.88 % V、5.49 % Mo、2.03 % Co、1.94 % Ni、35.48 % 的焙燒料。而焙燒料再加入 15% NaOH 溶液後經 60 °C 下攪拌 30 分鐘，溶液控制在 50 °C 下過濾的濾液可得 2.4% V、1.75% Mo 與 0.14% Al。濾液再冷卻至 5 °C 便可得到含鈦結晶物。在過濾的母液中添加 NaOH 調整其成分並返回浸出，可

得到 7.9% V、0.33% Mo，鈮的浸出率為 50%、鉬的浸出率為 80%。

流程圖如圖 2 所示。

## (二)原油轉化為輕質油製程

在原油轉化為輕質油製程中也含有鈮。因在原油轉化為輕質油的生產過程是用硫化鈮當作催化劑，在生產過程中所排放的氣體中含有廢含鈮催化劑粉末，此製程的所回收的廢含鈮催化劑粉末經由培燒、於 200 °C 下用 1M~14M 氨水壓煮 4 小時，在高溫高壓下使鈮酸銨溶解於氨水，再經濾後使硫酸銨濾液溫度降至 50 °C，析出鈮酸銨結晶物，鈮酸銨結晶再經過過濾、水洗、乾燥後在 200 °C ~ 600 °C 下鍛燒可得五氧化二鈮。流程圖如圖 3[4]。

綜合上述回收煉油觸媒製備鈮電解液製程，大部分是經過鈉化培燒程序、萃取、沉澱等方法提煉出五氧化二鈮，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氧鈮[3-13]。由於氧化鈮從原物料到煉製過程中的所有物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。儘管活性物質對全鈮液流電池的影響不一，但國際間已有全鈮液流電池電解液標準特別指出 17 種成分的鈮電解液雜質含量，並依據其濃度分為一級品與二級品[14]。

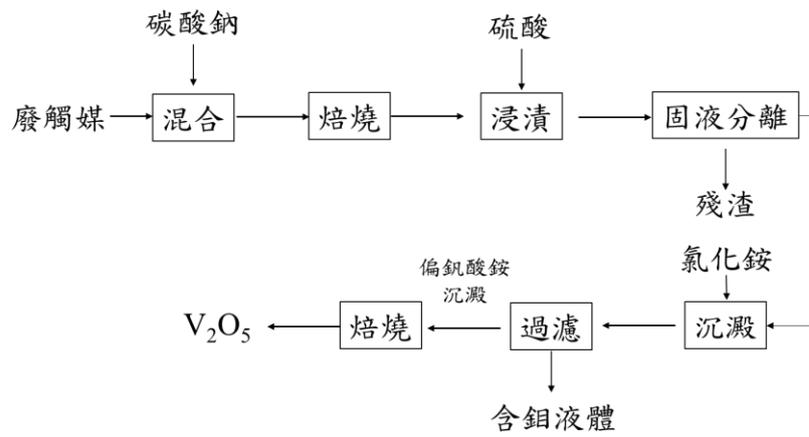


圖 1、鈷鉬系廢觸媒回收程序[3]

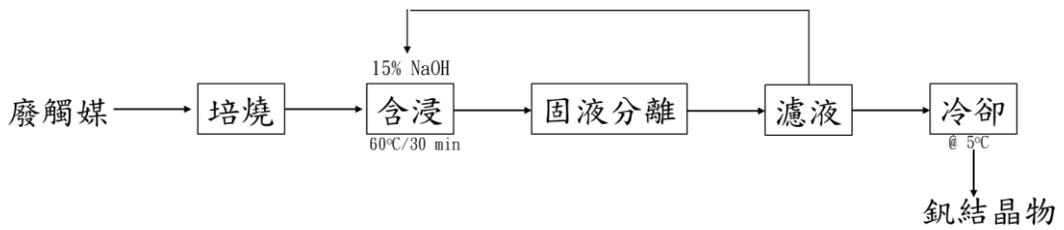


圖 2、以添加氫氧化鈉之廢觸媒回收程序[4]

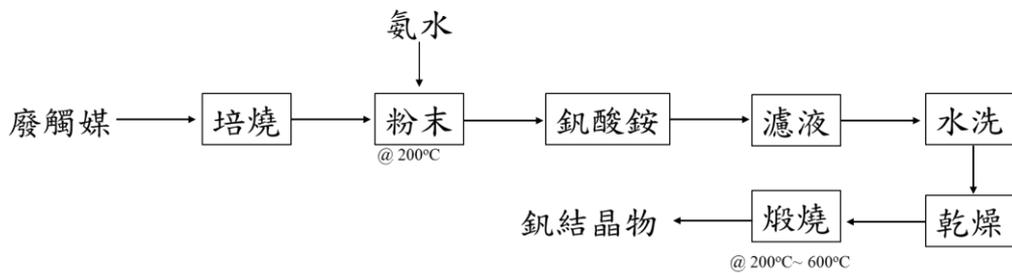


圖 3、以添加氨水之廢觸媒回收程序[4]

## 貳、研究方法與目的

依據研究得知含非鈳之活性物質電解液對全鈳液流電池並不完全影響，因此本計畫擬了解電解液中的活性物質種類與濃度對全鈳液流電池的影響程度。首先欲評估產業中鈳電液可能有的活性物質並添加於鈳電解液中分析其電性，再針對有礙活性物質以不同濃度進行全鈳液流電池之單電池測試，並分析電性與單電池測試結果之關係，評估電解液與活性物質監測可行性。再根據上述之實驗進行有礙物質去除，去除方法包括活性碳、離子樹脂、沉澱法等方式去除或去除到不影響鈳電池反應之濃度以下，再將處理後之活性物質建立合適的處理程序，實驗程序與實驗概念圖如圖 4 與圖 5 所示。

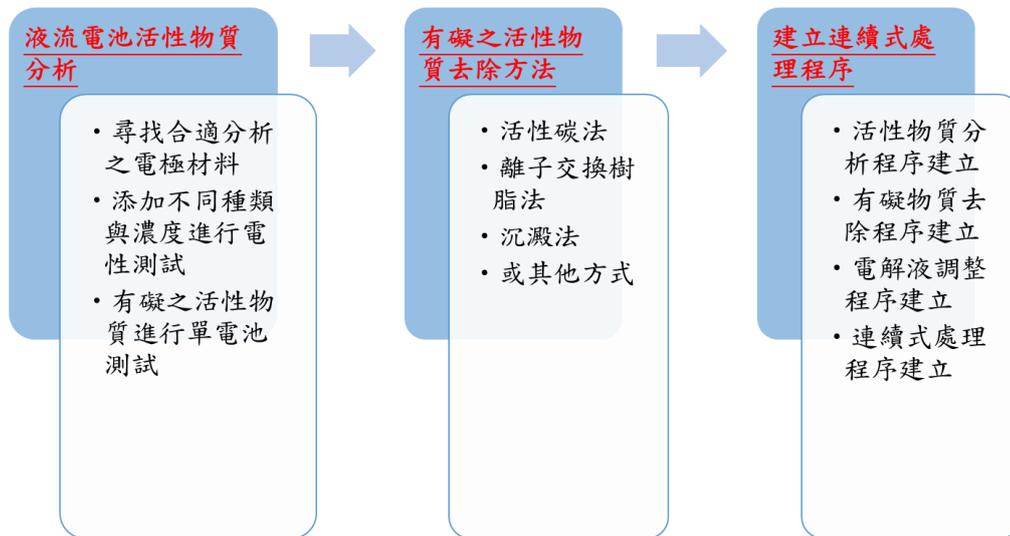


圖 4、實驗流程圖

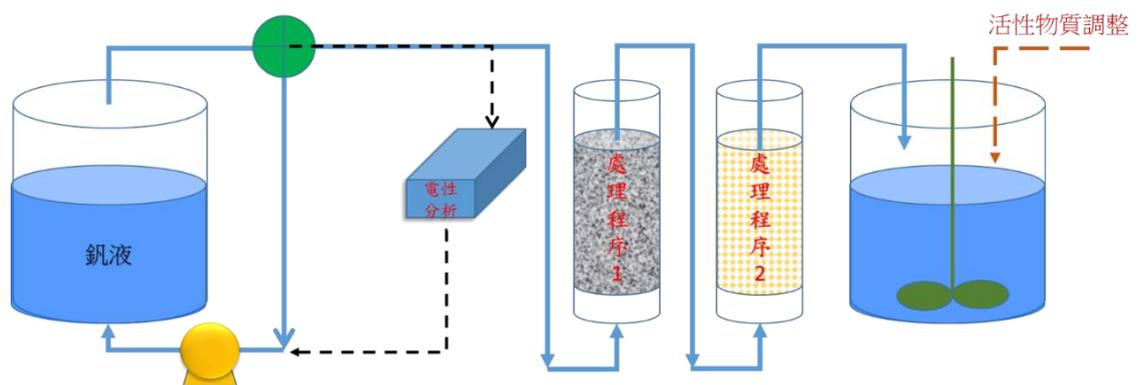


圖 5、處理程序建立概念圖

### 參、主要結果與結論

#### 一、液流電池凡活性物質電化學影響分析

##### (一) 液流電池鈳活性物質電化學影響成分之產業分析程序

鈳電解液不僅是全鈳液流電池結構中的重要部分之一，也是決定全鈳液流電池能量密度的主要成分。但電解液中的非鈳活性物質會影響電解液的熱穩定、電化學反應等因素，導致影響液流電池的電容量、充放電效率等性能。因此有許多文獻在探討不同種類的活性物質對全鈳液流電池的影響[15]。Ding 等人(2019)[16]探討以石墨為工作電極進行循環伏安法分析 Fe(III)對正極電解液的影響，結果顯示當 Fe(III)濃度高於 0.0196 M 後，V(IV)的擴散係數會從(2.06~3.33)  $\times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  降至(1.78~2.88)  $\times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ，使得離子傳導性變差(圖 6)，導致正極電解液內阻增大，電池電容量下降(圖 7)。

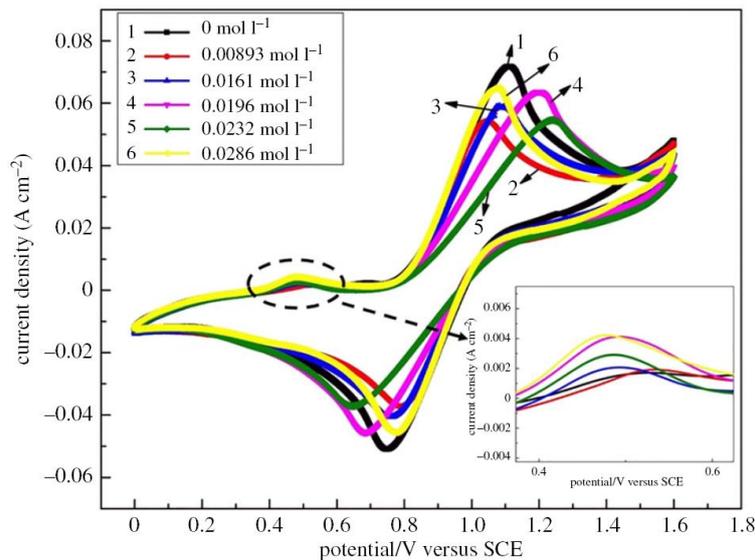


圖 6、不同Fe(III)離子濃度對V(IV)影響 [16]

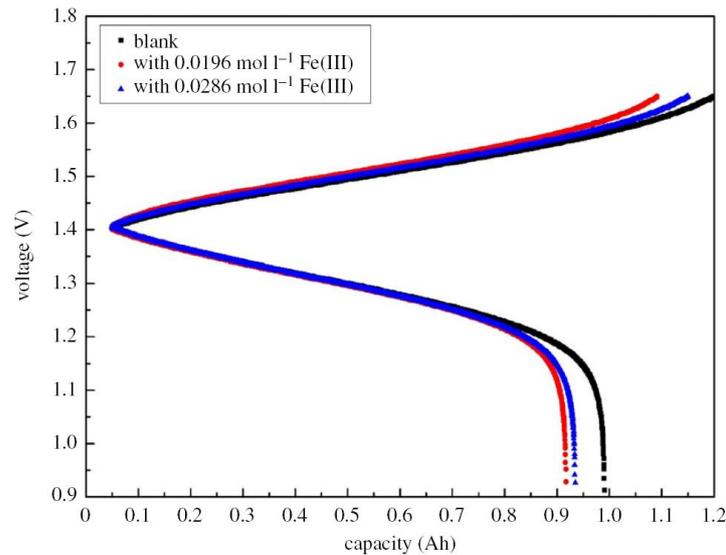


圖 7、不同Fe(III)離子濃度對全釩液流電池電容量影響[16]

Park 等人(2018)[17]討論以廢觸媒提煉製成的  $V_2O_5$  可能包含  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  和  $Mo^{6+}$  ions 等多種離子對正、負極電解液與電池性能影響(如圖 8 與圖 9 所示與表表 1)。本研究作者以  $0.2\text{ cm}^2$  與  $3\text{ cm}^2$  石墨分別作為工作電極與對電極並以  $Ag/AgCl$  做為參考電極進行循環伏安法測試。結果顯示上述大部份的離子對負極電解液( $V^{2+}/V^{3+}$ )影響多於正極電解液( $V^{4+}/V^{5+}$ )電解液，其中以鋰離子為最嚴重影響 VRFB 性能，因為它會使電解液中的  $V^{2+}/V^{3+}$  反應變成不可逆，導致 VRFB 性能下降；鉀離子會隨著  $V^{3+}$  離子的遷移導致濃度增加；鈉和鎂離子對電池性能影響不大；鎳離子和鉻離子則會延緩  $V^{2+}/V^{3+}$  反應，尤其是  $NiCl_2$  的濃度提升至  $0.1\text{ M}$ 。鉻離子在低濃度下( $0.005\text{ M}$ )，就會造成釩離子動力學反應與質傳產生阻礙。錳、鐵、鈷、鋅等過度金屬對  $V^{3+}$  釩離子皆會有影響，影響依序為  $Mn^{2+} > Fe^{2+} > Co^{2+} > Zn^{2+}$ 。

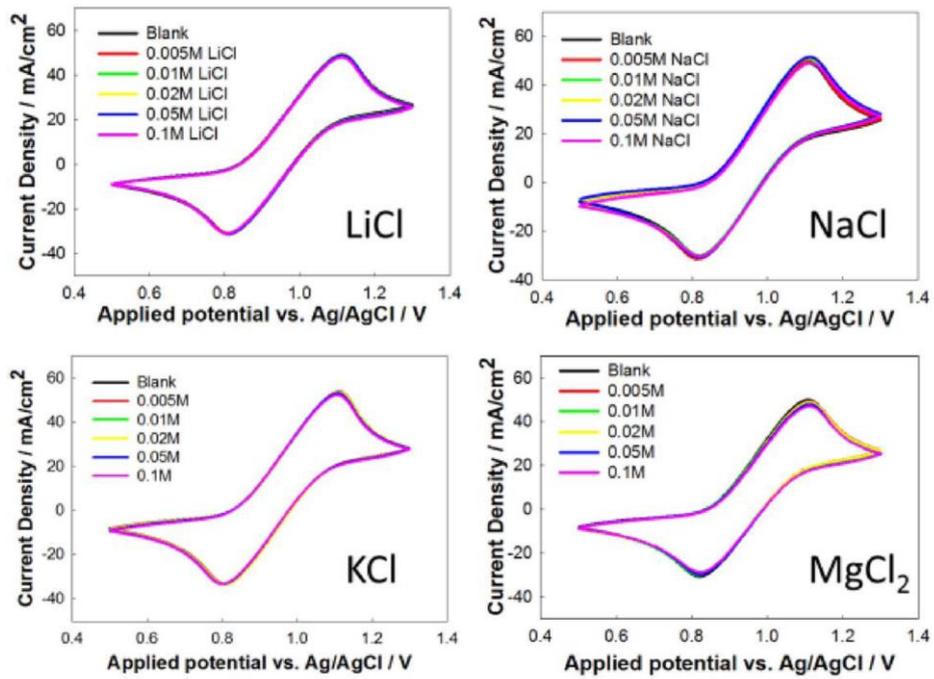


圖 8、以循環伏安法分析 $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 等離子對正極鈇電解液影響[17]

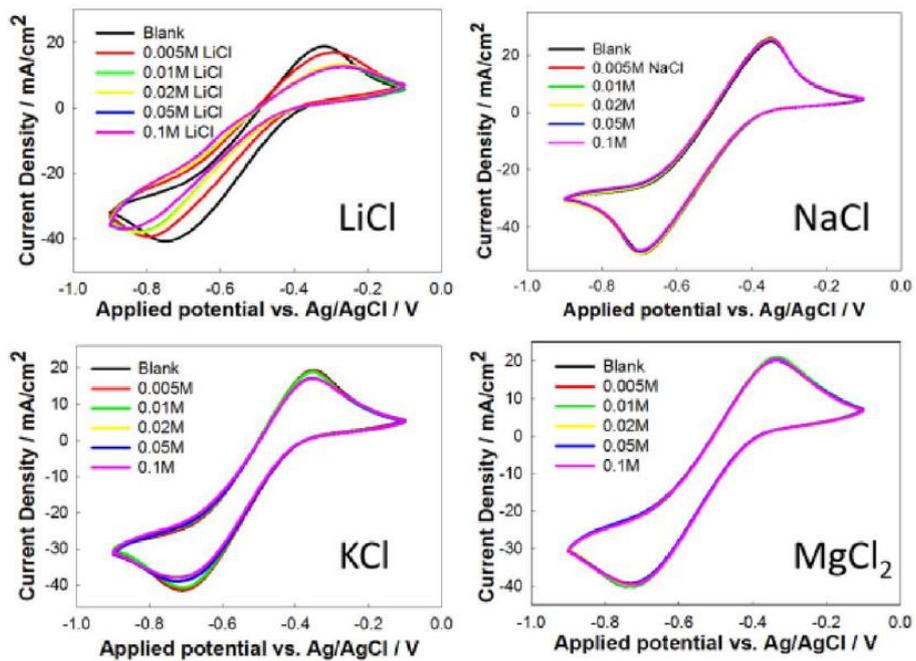


圖 9、以循環伏安法分析 $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 等離子對負極鈇電解液影響[17]

表 1、不同活性物質對鈦電解液之影響[17]

Species	Concentration / M	Effect on vanadium reactions
Li <sup>+</sup>	0.005	Retarding the kinetics of the V <sup>2+</sup> /V <sup>3+</sup> redox reaction
Na <sup>+</sup>	-	Negligible effect
K <sup>+</sup>	0.05	Decreasing the diffusion rate of V <sup>3+</sup> ions
Mg <sup>2+</sup>	-	Negligible effect
Cr <sup>3+</sup>	0.005	Retarding the kinetics of the V <sup>2+</sup> /V <sup>3+</sup> redox reaction and decreasing the diffusion rate of V <sup>3+</sup> ions
Mn <sup>2+</sup>	0.02	Decreasing the diffusion rate of V <sup>3+</sup> ions
Fe <sup>2+</sup> /Fe <sup>3+</sup>	0.05	Decreasing the diffusion rate of V <sup>3+</sup> ions
Co <sup>2+</sup>	0.05	Decreasing the diffusion rate of V <sup>3+</sup> ions
Ni <sup>2+</sup>	0.005	Retarding the kinetics of the V <sup>2+</sup> /V <sup>3+</sup> redox reaction and H <sub>2</sub> evolution
Cu <sup>2+</sup>	0.001	Sedimentation in the negative electrolyte
Zn <sup>2+</sup>	0.10	Decreasing the diffusion rate of V <sup>3+</sup> ions
Mo <sup>6+</sup>	0.001	Sedimentation in both the positive and negative electrolytes

Ding 等人(2019)[18]發表鉀離子對鈦電池的影響，結果顯示隨著鉀離子濃度提升會使電解液濃度上升，導致離子傳導性變差。當鉀離子濃度提升至 0.008M 時，鉀會沉澱於碳氈上，導致全鈦液流電池效能下降，但鉀離子濃度在 0.008M 下，電解液溫度在 -10 °C 與 40 °C 區間仍可正常運作。

Akahoshi(1996)[19]的專利提出電解液中若含有胺離子(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)會在硫酸中進行高分子反應產生沉澱物；二氧化矽(SiO<sub>2</sub>)則會在酸性溶液中產生 H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 凝膠導致電阻提升。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<sub>4</sub><sup>+</sup>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<sub>4</sub><sup>+</sup>含量限制在 20 ppm 以下和 Si 在 5 ppm m<sup>3</sup> / m<sup>2</sup> 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 10 與圖 11。

根據 Cao 等人[21][15]在 2018 年彙整的文獻中提到 Huang 等人 (2012)[22][16]文獻中探討添加 Mn<sup>2+</sup>與 Cr<sup>3+</sup>對 V(V)/V(IV)的影響，結果顯示對於 Mn<sup>2+</sup>與 Cr<sup>3+</sup>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鈦離子的擴散，但過高的濃度則效果不佳(如圖 12)。Wen 等人在 2013 年[23][21]文獻中探討添加微量的  $K_2SO_4$ 、 $Na_2SO_4$  與  $(NH_4)_2SO_4$  探討  $K^+$ 、 $Na^+$ 、 $NH_4^+$  等三種離子對鈦電池的影響，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[21][15] 在文獻探討中提到 Skyllas-Kazacos (2014)[24][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 2。

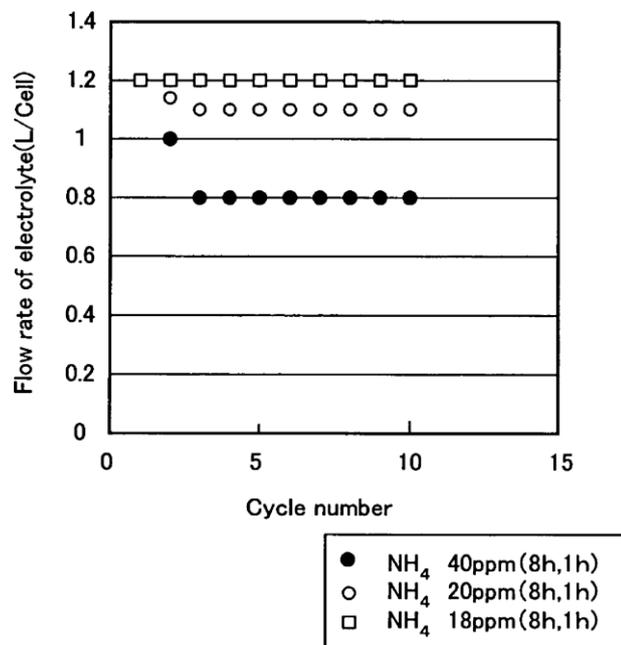


圖 10、 $NH_4^+$  離子對鈦電解液的流速影響[20]

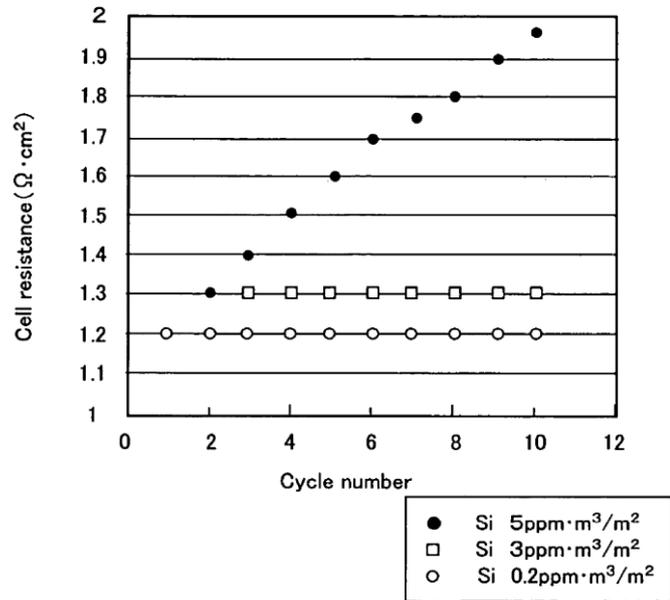


圖 11、矽對電池電阻影響[20]

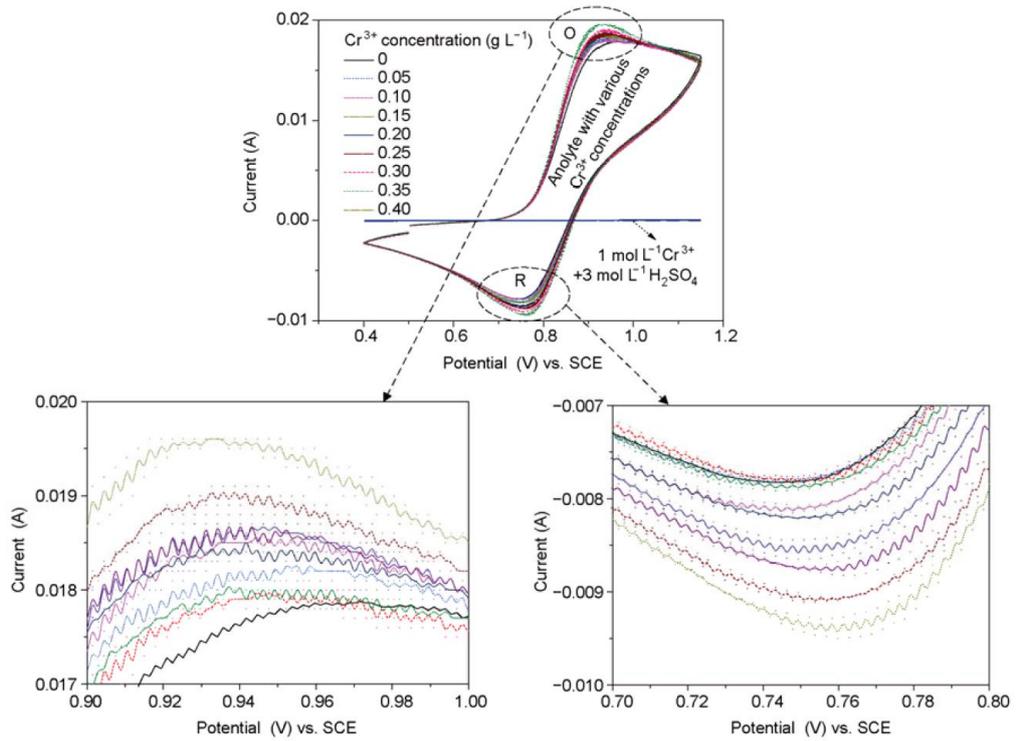


圖 12、鉻對鈦電池影響[22]

表 2、雜質對電解液影響[24]

不純物	濃度	影響
Mn <sup>2+</sup>	0.5	1. 沒有氫反應 2. 微量改善 V(IV)/V(V)可逆性
Mn <sup>2+</sup>	0.01	1. 沒有氫反應 2. 微量改善 V(IV)/V(V)可逆性
Ni <sup>2+</sup>	0.01	1. 增加氫反應
Ni <sup>2+</sup>	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 <sup>2+</sup>	0.001	
Cu <sup>2+</sup>	0.02	1. 增加氫反應 2. 微量改善 V(II)/V(III)可逆性
Cu <sup>2+</sup>	0.01	--
Cu <sup>2+</sup>	0.001	--
Cu <sup>2+</sup>	0.0002	--
Sn <sup>2+</sup>		1. 增加氫反應 2. 不利於 V(II)/V(III)反應
Fe <sup>2+</sup>	0.00002	1. 增加氫反應 (若 E < -1.5V) 2. 不影響鈮的反應，但
Fe <sup>2+</sup>	0.02	--
Fe <sup>2+</sup>	0.1	--
Co <sup>2+</sup>	0.00004	1. V(II)的電位往負電位移動
Zn <sup>2+</sup>	0.01	--
Cr <sup>3+</sup>	0.01	1. 增加氫反應 (若 E < -1.5V)

## (二) 電極材料測試、市售電解液與含觸媒雜質評估分析

本研究在電極材料測試部分，以三極式電極進行循環伏安法測試，其中三極式電極分別以玻碳(glass carbon)為工作電極、DSA 為對電極與 Hg/HgCl 為參考電極，電解液為市售 3.5 價的電解液，經 1 次充電後調整至 V(III)與 V(IV)電解液，實驗裝置示意如圖 13 所示。

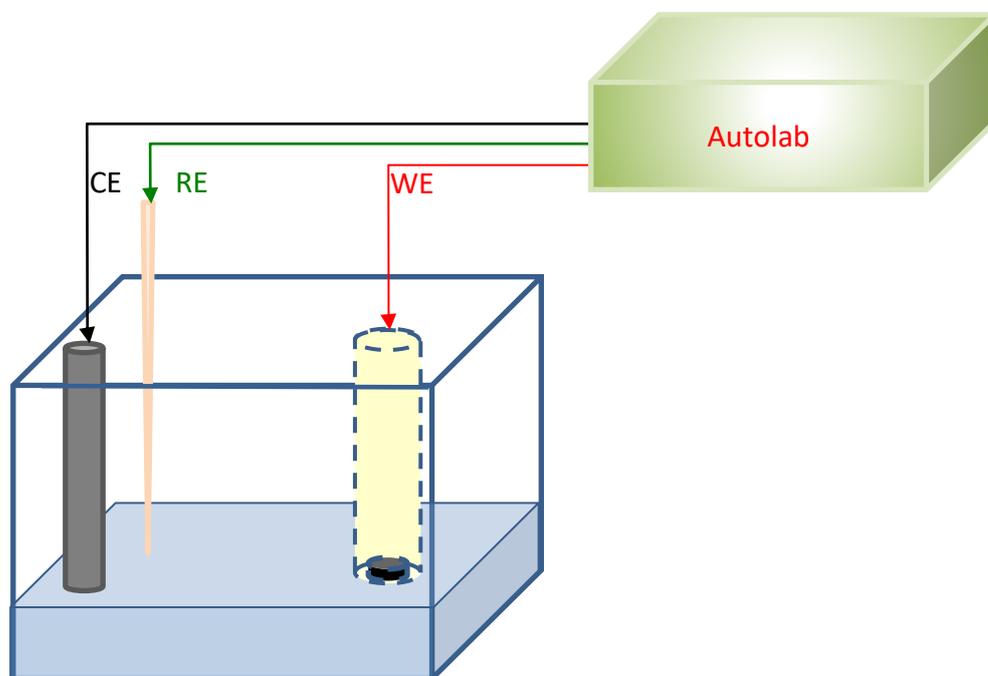


圖 13、實驗裝置圖

本研究首先以玻碳(glass carbon)、白金(Pt)與石墨烯(graphene)電極作為工作電極，其幾何反應面積分別為  $0.196 \text{ cm}^2$ 、 $2.74 \text{ cm}^2$  和  $3.08 \text{ cm}^2$ 。以  $5 \text{ mV sec}^{-1}$  的掃描速度下比較 V(IV)溶液氧化還原反應，結果如圖 14 所示。圖 14 顯示玻碳的 V(IV)氧化/還原電位在  $0.98 \text{ V} / 0.78 \text{ V}$ 、白金的 V(IV)氧化/還原電位在  $1.64 \text{ V} / 0.51 \text{ V}$ 、石墨烯的 V(IV)氧化/還原電位在  $1.11 \text{ V} / 0.71 \text{ V}$ ，雖然在相同的電解液條件測試下，鈦的氧化還原電位不同，依氧化還原電位差結果，代表電極活性為白金 < 石墨烯 < 玻碳。由於一般來說白金的活性應為最強，所以這結果顯示可能實際反應面積不等於幾何表面積，需再一步分析。三種電極以不同掃描速度下以循環伏安法分析 V(IV)電解液，依序整理如圖 15~圖 17 所示。結果顯示隨著掃描速度提升，電位的波峰隨之而稍微偏移，電流密度也提升。

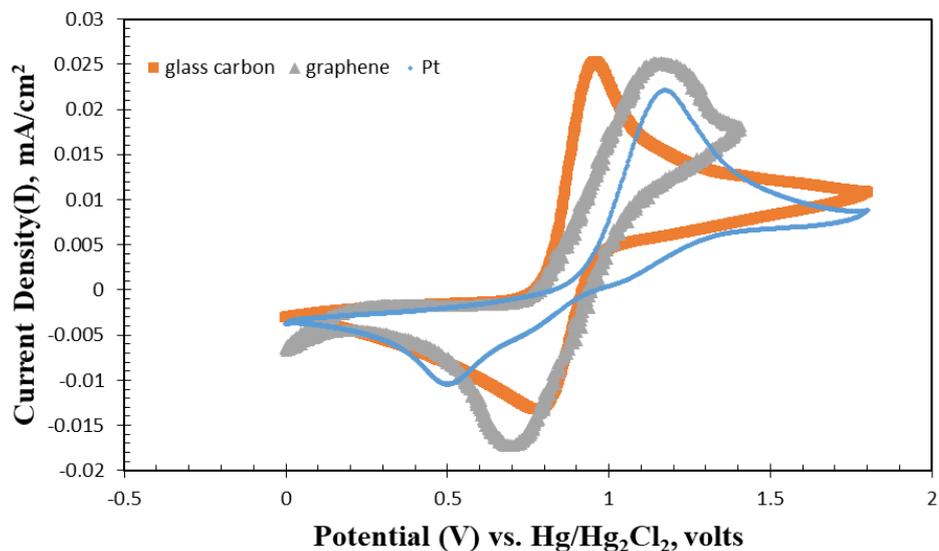


圖 14、玻碳、白金與石墨烯電極在市售電解液-1.6 M V(IV) / 2 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 之循環伏安法分析結果

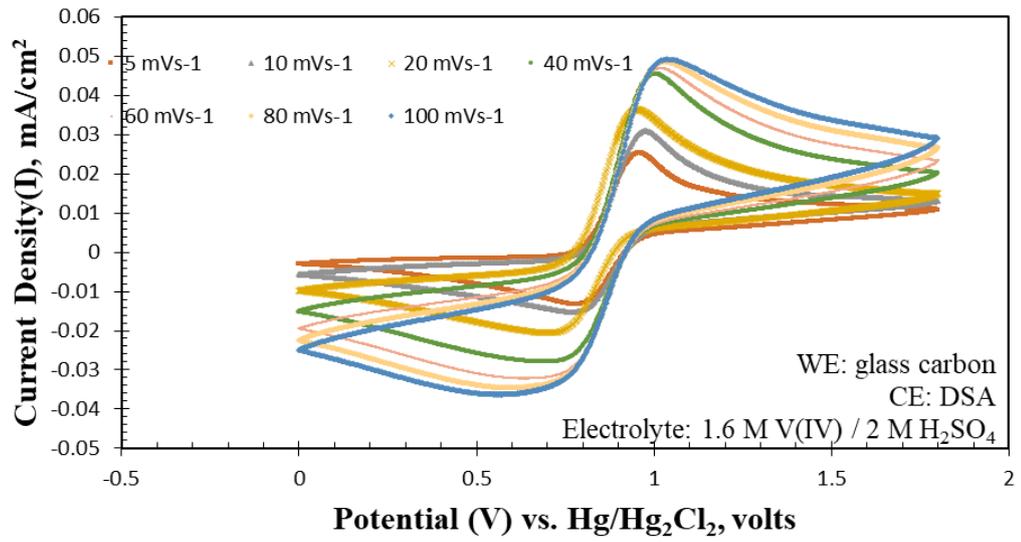


圖 15、在不同掃描速度下之循環伏安法分析市售電解液(WE: glass carbon)

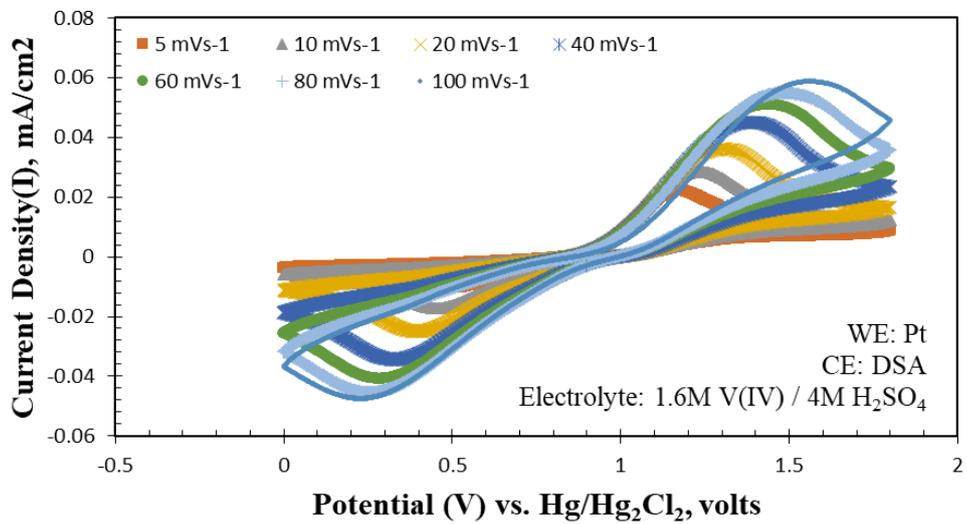


圖 16、在不同掃描速度下之循環伏安法分析市售電解液(WE: Pt)

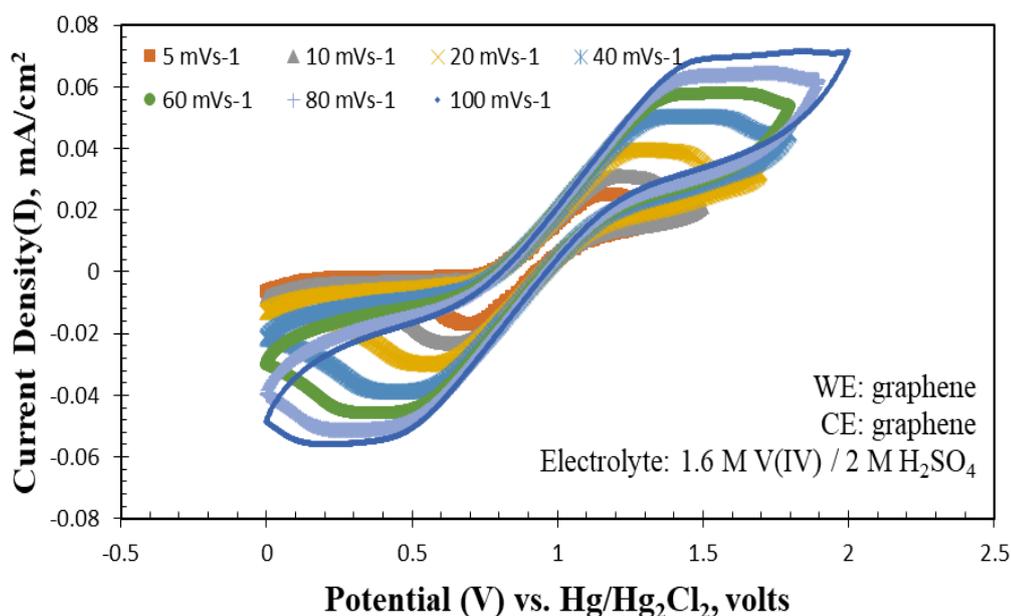


圖 17、在不同掃描速度下之循環伏安法分析市售電解液 (WE: graphene)

圖 18 與圖 19、圖 20 與圖 21 和圖 22 與圖 23 為玻碳、白金和石墨烯三種不同工作電極材料分析鐵溶於 1.6 M V(IV) / 4 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 電解液的循環伏安法測試結果。結果顯示圖 18~圖 23 顯示皆在 0.4 V~0.5 V 有一個氧化峰，隨著鐵離子濃度增加，氧化峰的波峰也隨之增加。但其中又以石墨烯為工作電極可在最 100 ppm 即可分析到鐵的氧化峰，玻碳工作電極時鐵離子濃度須達為 1000 ppm 以上才有比較明顯的波峰，而白金幾乎分析不到。因此本研究以石墨烯為工作電極。

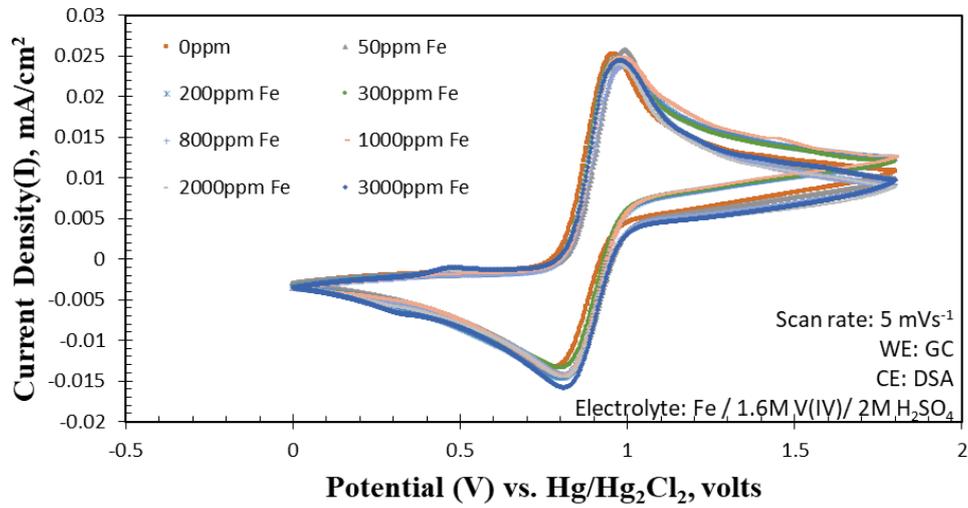


圖 18、鐵離子在不同濃度下之循環伏安法分析電解液 (WE : glass carbon)

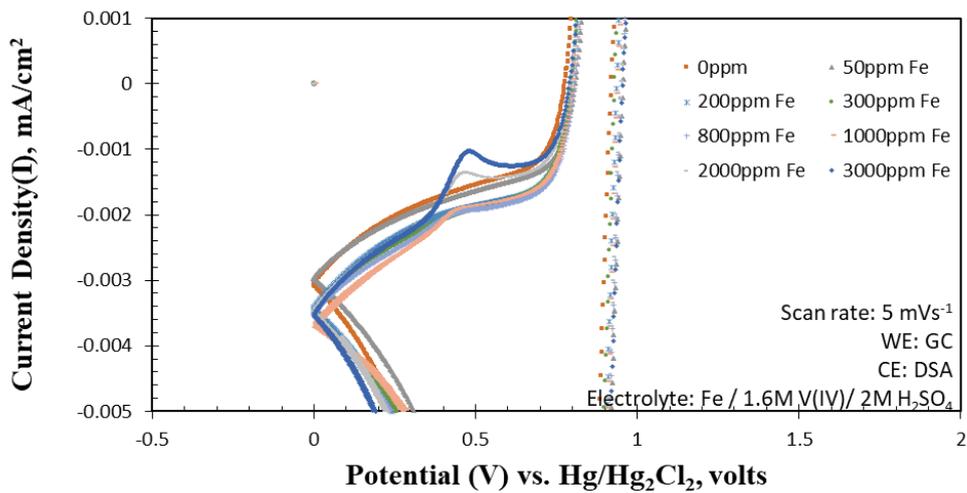


圖 19、鐵離子局部放大圖，在不同濃度下之循環伏安法分析電解液 (WE : glass carbon)

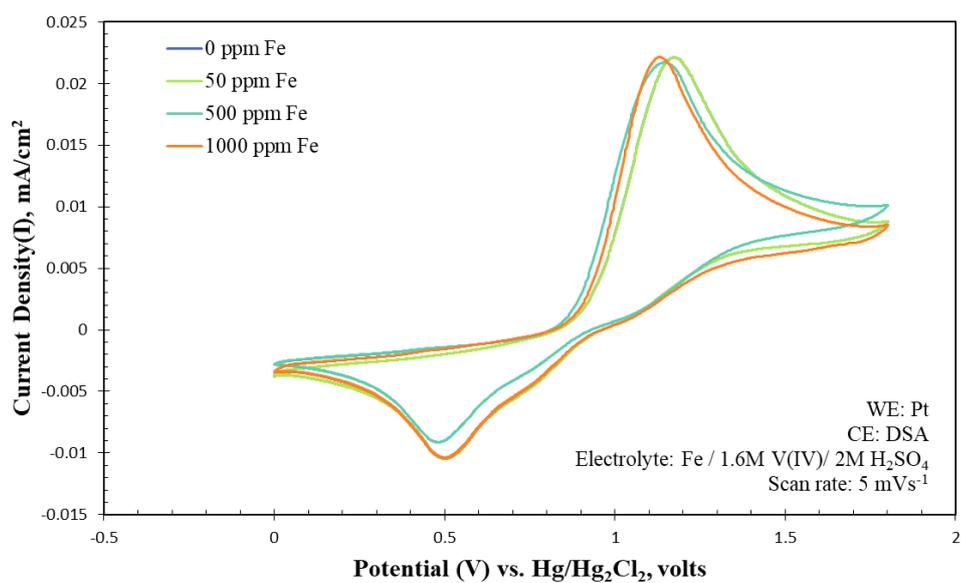


圖 20、鐵離子在不同濃度下之循環伏安法分析電解液 (WE : Pt)

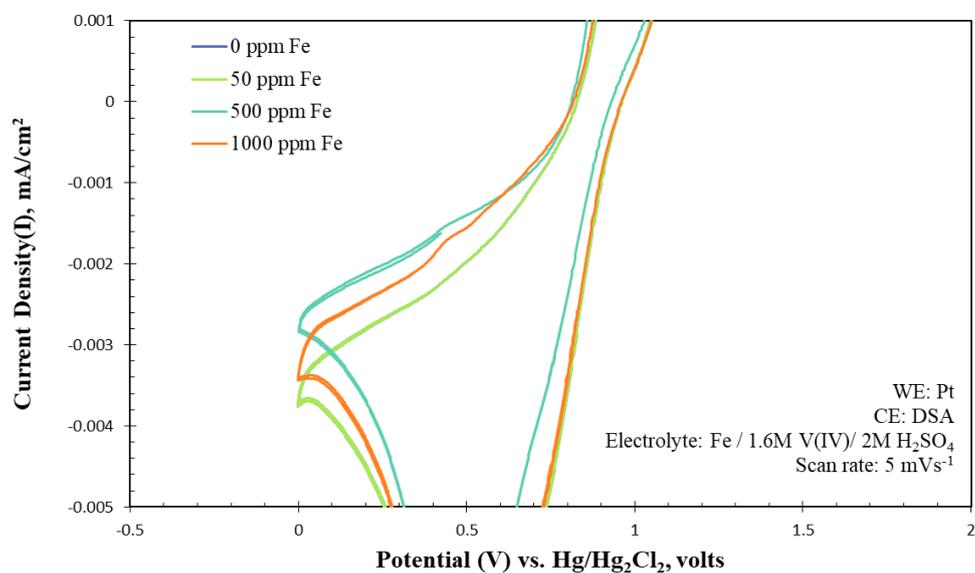


圖 21、鐵離子局部放大圖，在不同濃度下之循環伏安法分析電解液 (WE : Pt)

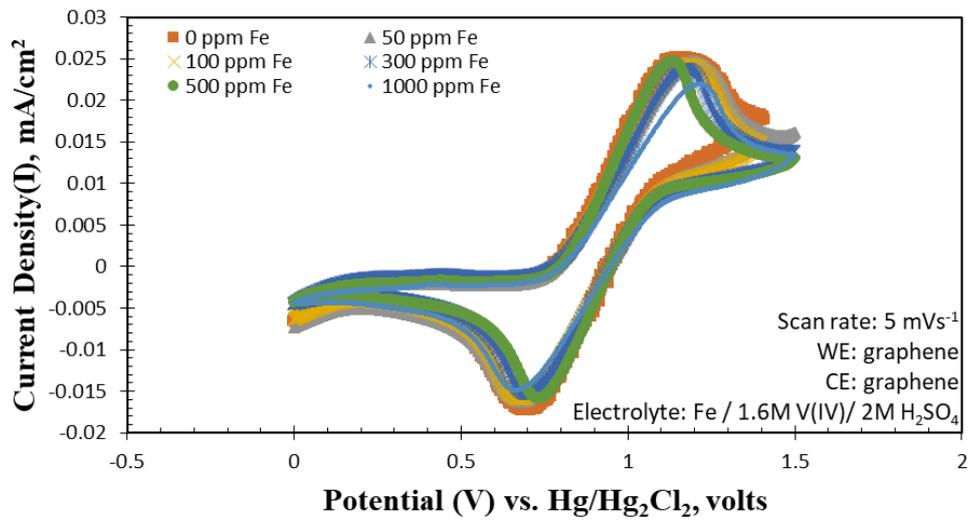


圖 22、鐵離子在不同濃度下之循環伏安法分析電解液 (WE : graphene)

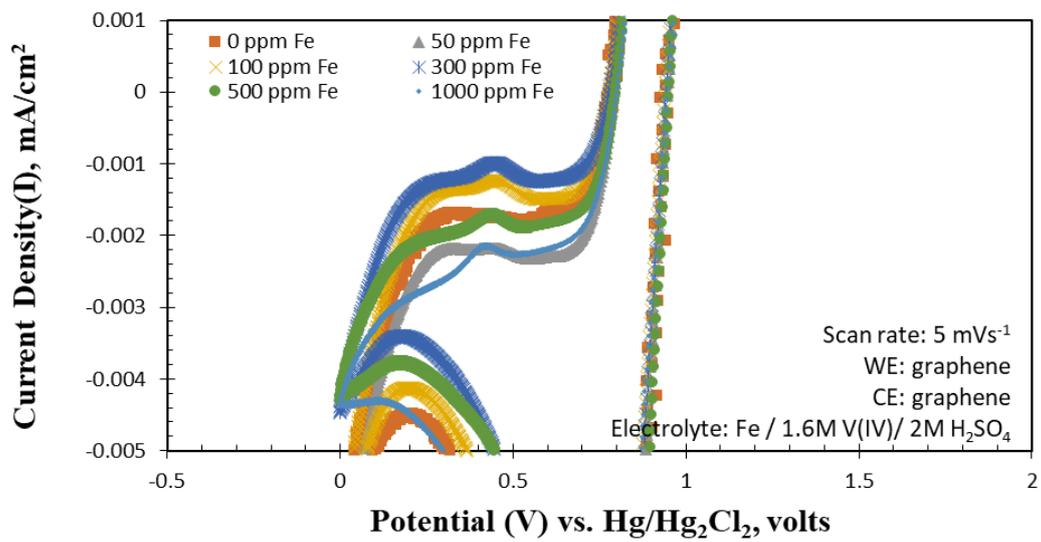


圖 23、鐵離子局部放大圖，在不同濃度下之循環伏安法分析電解液 (WE : graphene)

### (三) 一般石油煉製程序中觸媒雜質含量對電解液之電性影響測試評估分析

根據 3.1.2 之實驗結果，我們以石墨烯作為工作電極，分別在正極與負極電解液中依序分析鐵(Fe)、鈣(Ca)、鎂(Mg)、鎳(Ni)、鋁(Al)、銅(Cu)、鉀(K)、錳(Mn)、矽(Si)的雜質添加於市售電解液中，分析對市售電解液的氧化還原影響。

#### ■ 鐵 Fe

續圖 22 與圖 23 之結果，我們知道以石墨烯作為工作電極，在  $5 \text{ mVsec}^{-1}$  的掃描速度下可測到 100 ppm 的鐵離子。因此，我們固定鐵離子濃度在 100 ppm 的條件下改變不同的掃描速度。依循環伏安法原理，我們可知隨著掃描速度越快，氧化還原峰的電流會隨之而放大和偏移，且分析到的電解液成分也越顯暫態現象。因此我們從  $5 \text{ mVsec}^{-1}$  的掃描速度提升至  $60 \text{ mVsec}^{-1}$ ，可看到鈦的氧化還原電位從  $1.2\text{V} / 0.7\text{V}$  延展至  $1.5\text{V} / 0.4\text{V}$ 。電流密度( $\text{mAcm}^{-2}$ ) $I_{pa}/I_{pc}$  從  $0.027 / -0.017$  提升至  $0.07 / -0.05$ (圖 24)。但對於鐵離子在較高的掃描速度則無法測得鐵離子的氧化波峰。因為鐵離子的濃度遠小於鈦離子，因此需要較低掃描速度才可在電極表面進行較完整的氧化還原反應，因此才可測得。從圖 25 中的氧化還原峰來分析，可知道理論上鐵離子會影響鈦電池的反應電位。圖 26 與圖 27 為不同鐵離子濃度下之正、負電解液分析結果。

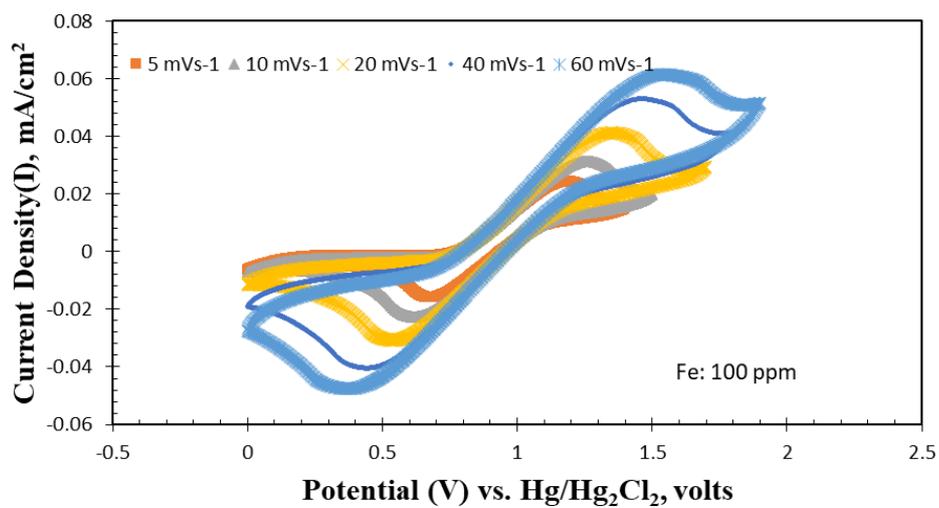


圖 24、不同掃描速度下鐵離子對釩正極電解液之CV分析圖

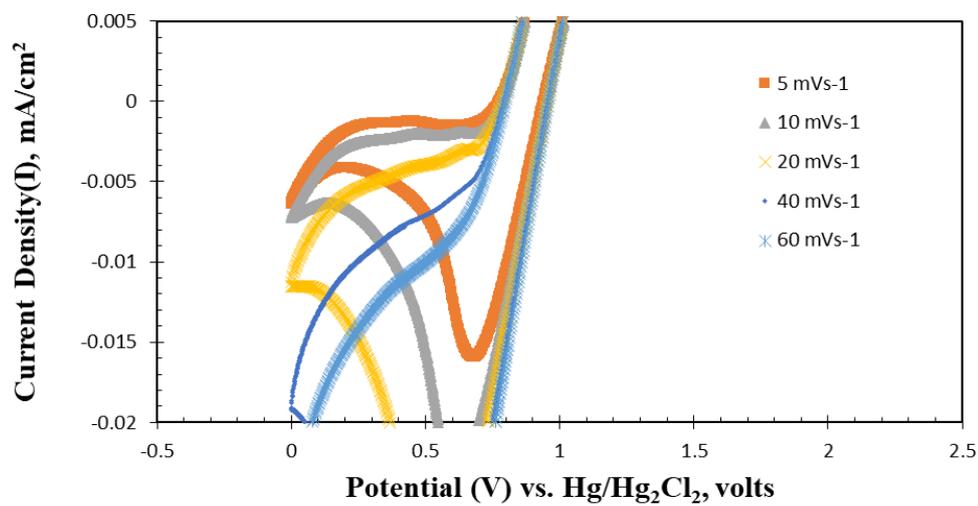


圖 25、局部分大-不同掃描速度下鐵離子對釩正極電解液之CV分析圖

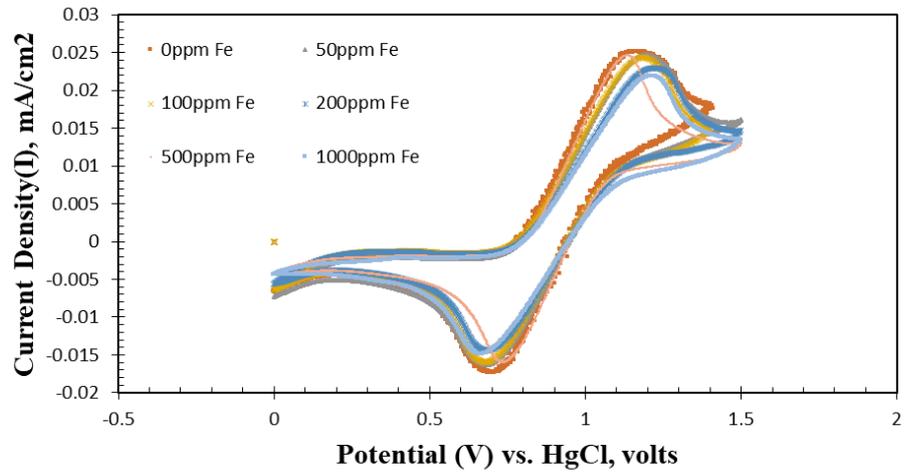


圖 26、鐵離子對釩正極電解液影響之CV分析圖

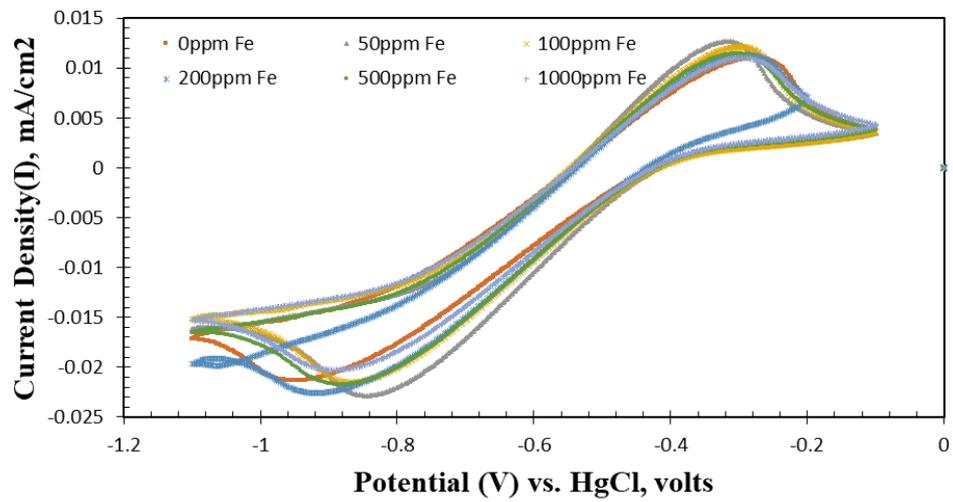


圖 27、鐵離子對釩負極電解液影響之CV分析圖

## ■ 鈣 Ca

鈣的標準反應電位為-2.76。與鈳離子相差甚遠。因此在改變不同濃度測試對鈳正/負極電解液影響，結果如圖 28 與圖 29 所示，不會測出鈣的氧化還原峰。顯示鈣離子不影響鈳電解液電位，但從圖 29 的還原峰來看，隨著鈣離子濃度增加，還原峰的電流密度越小，因此鈣離子會負極的還原反應。

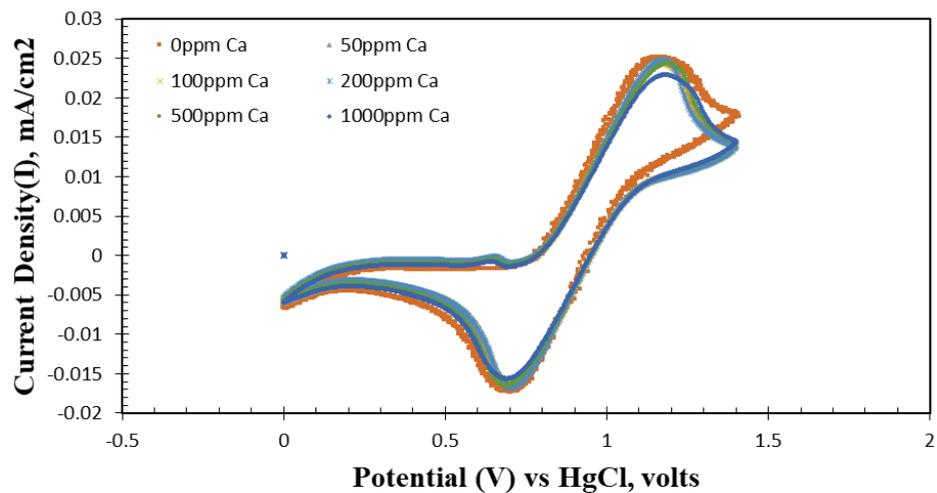


圖 28、鈣離子對鈳正極電解液影響之CV分析圖

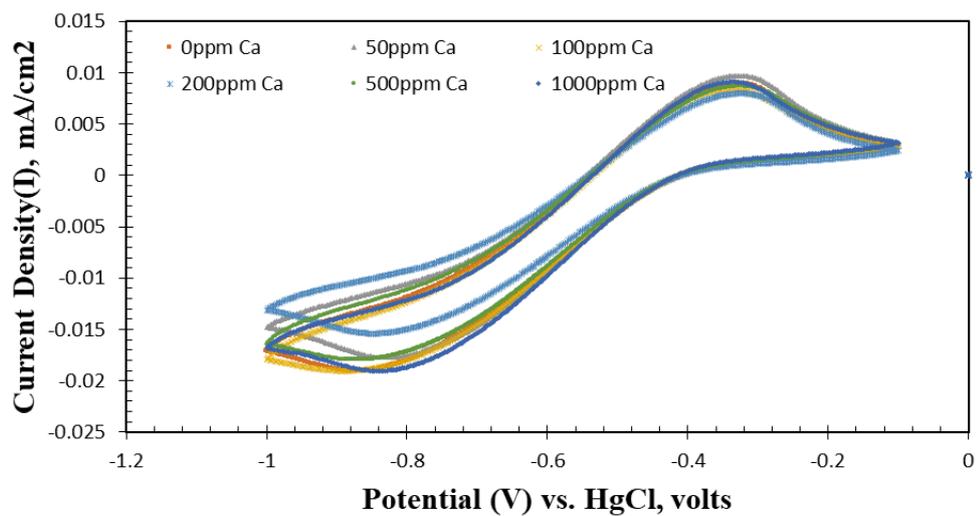


圖 29、鈣離子對鈳負極電解液影響之CV分析圖

## ■ 鎂 Mg

在改變不同鎂離子濃度測試對鈳正/負極電解液影響，結果如圖 30 與圖 31 所示鎂的標準反應電位為-2.37。因此，不會測鎂的氧化還原峰。顯示鎂離子不影響鈳電解液氧化還原電位，但從圖 30 來看，鎂離子會讓正極電解液的氧化還原電位從 1.2 V/ 0.7 V 擴升至 1.35V / 0.6V，可使五價鈳不易沉澱，但會些微降低正極電極的還原比例。從圖 31 來看，則不影響。

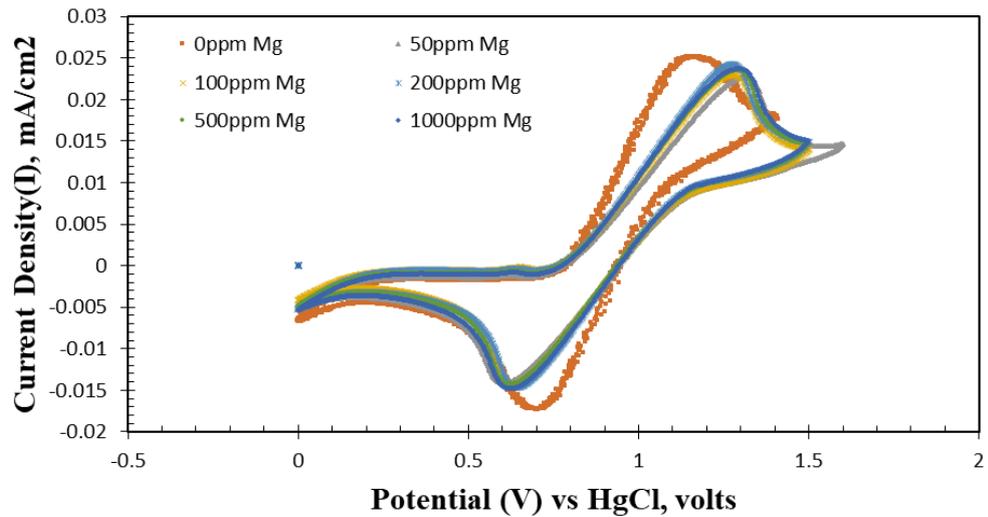


圖 30、鎂離子對鈳正極電解液影響之CV分析圖

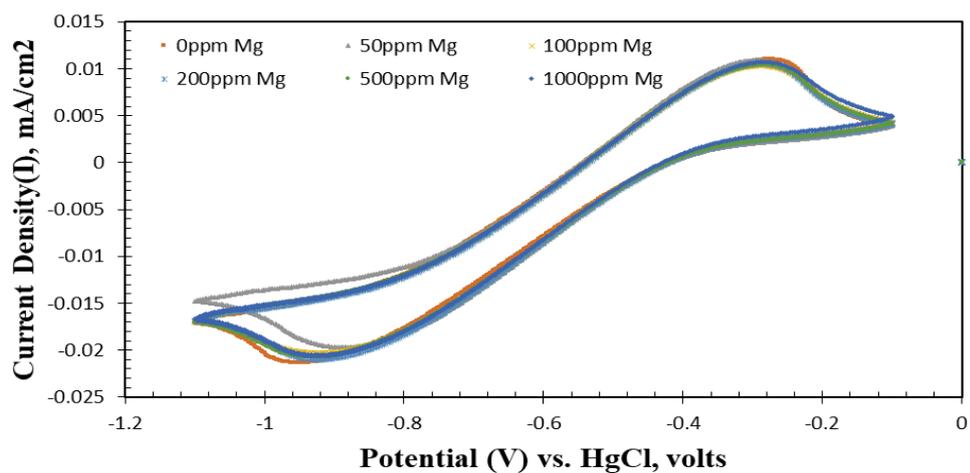


圖 31、鎂離子對鈳負極電解液影響之CV分析圖

## ■ 鎳 Ni

不同濃度的鎳離子對鈳正負極電解液之 CV 分析圖如圖 32 與圖 33 所示。從圖 32 與圖 33 來看，其結果與鎂離子一樣。會使正極電解液不易沉澱，但會降低正極鈳液的還原反應。

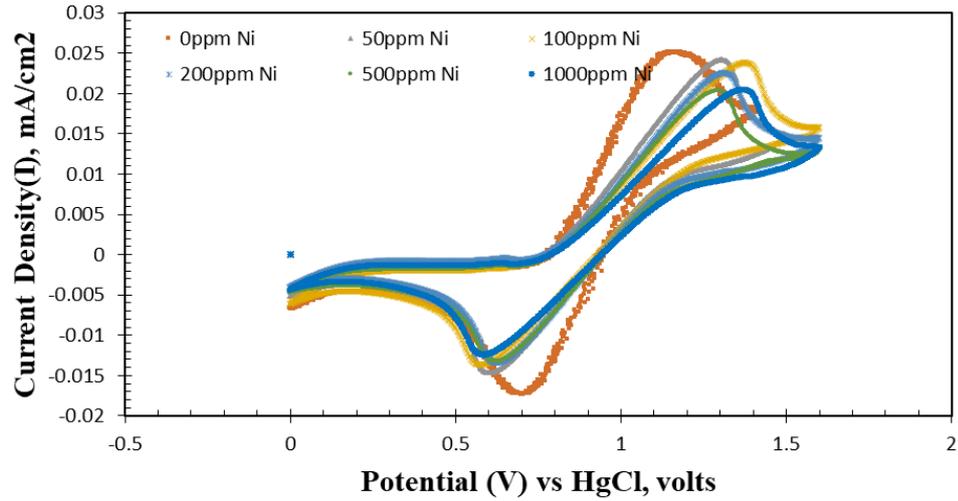


圖 32、鎳離子對鈳正極電解液影響之CV分析圖

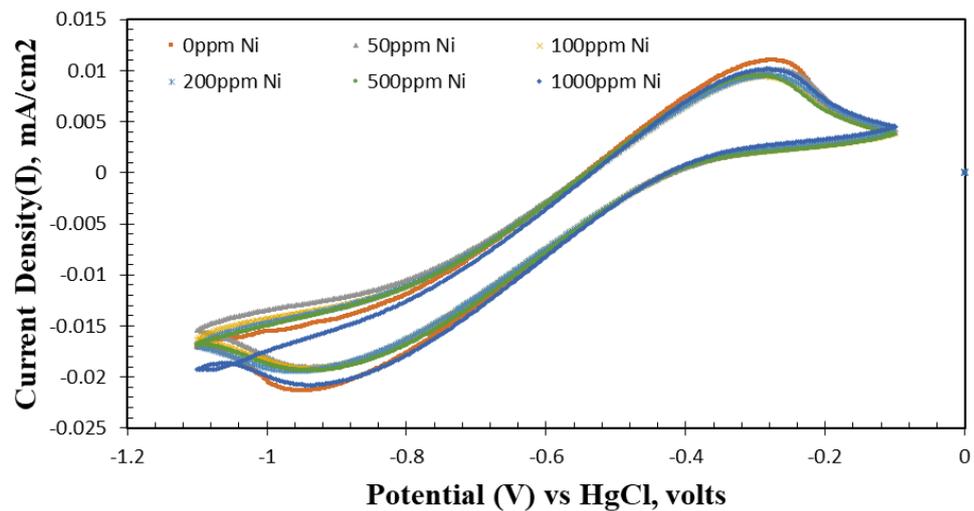


圖 33、鎳離子對鈳負極電解液影響之CV分析圖

## ■ 鋁 Al

不同濃度的鋁離子對鈳正負極電解液之 CV 分析圖如圖 34 與圖 35 所示。從圖 34 與圖 35 來看，對鈳電解液影響不大。

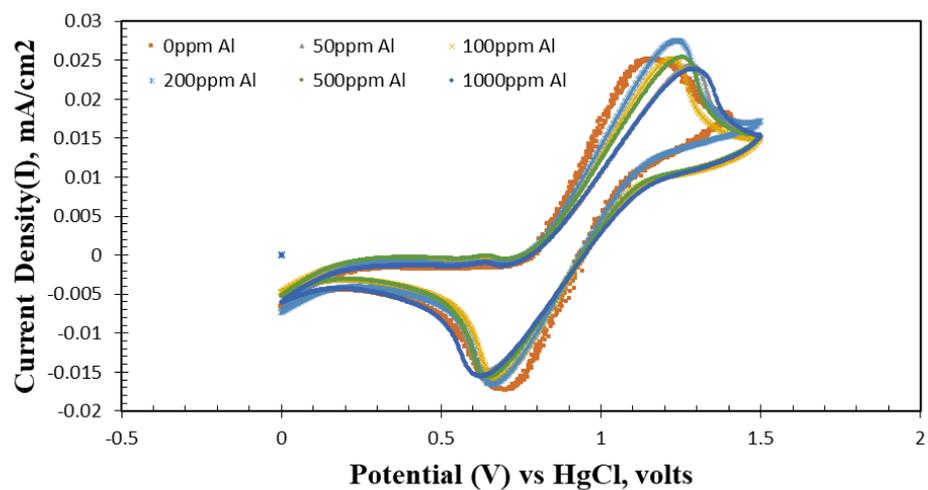


圖 34、鋁離子對鈳正極電解液影響之CV分析圖

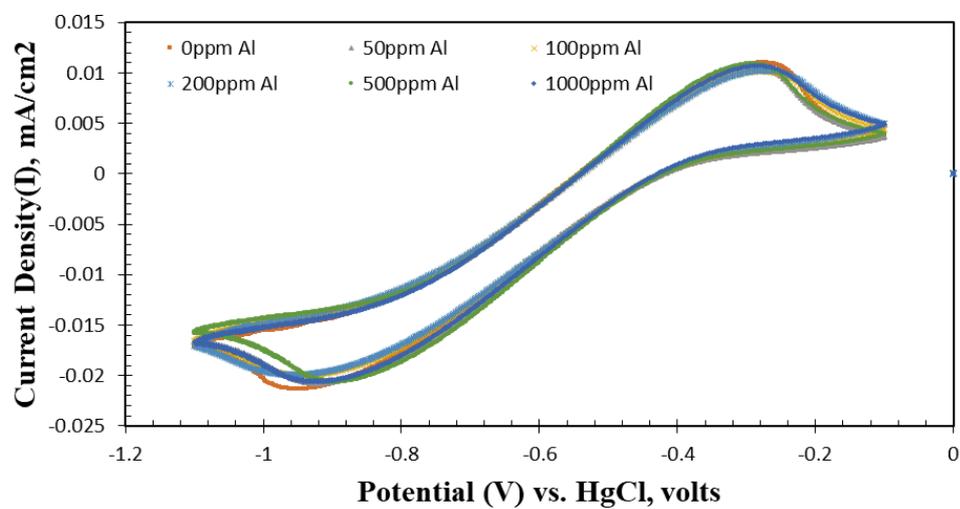


圖 35、鋁離子對鈳負極電解液影響之CV分析圖

## ■ 銅 Cu

不同濃度的銅離子對鈳正負極電解液之 CV 分析圖如圖 36 與圖 37 所示。從圖 36 來看，其結果與鎂、鎳離子一樣。會擴大正極電解液氧化還原電位，使正極鈳電解液不易沉澱，但會些微降低正極鈳液的還原反應。圖 37 顯示隨著銅離子濃度升高，負極鈳液的還原電位越來越不明顯，可能亦同時伴隨著析氫反應。

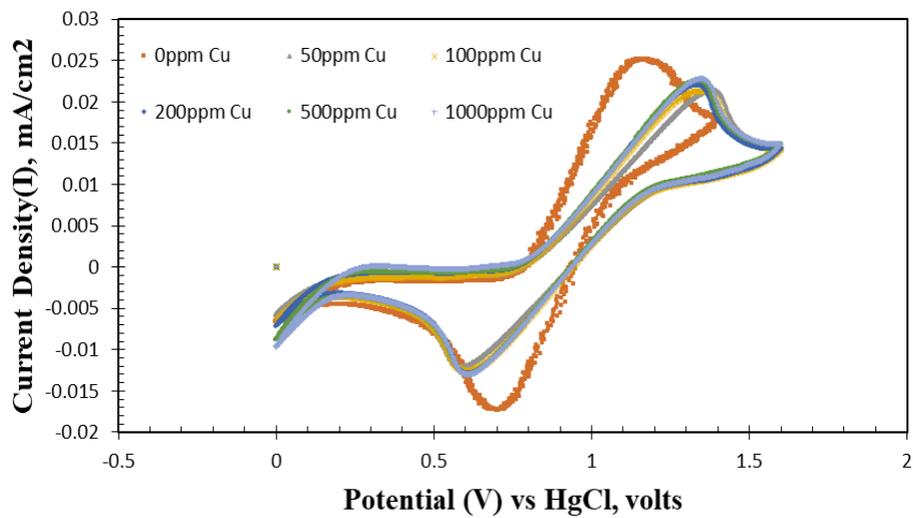


圖 36、銅離子對鈳正極電解液影響之CV分析圖

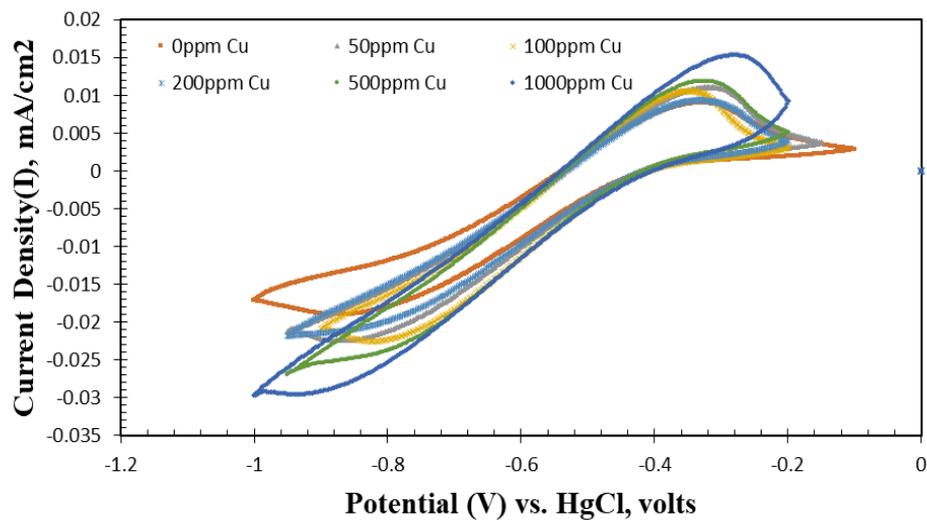


圖 37、銅離子對鈳負極電解液影響之CV分析圖

## ■ 鉀 K

不同濃度的鉀離子對鈳正負極電解液之 CV 分析圖如圖 38 與圖 39 所示。圖 38 與圖 39 結果顯示，鈳電解液對鉀離子的影響不大，僅略提升正極電解液的氧化還原電位。結果如同鋁離子相近。

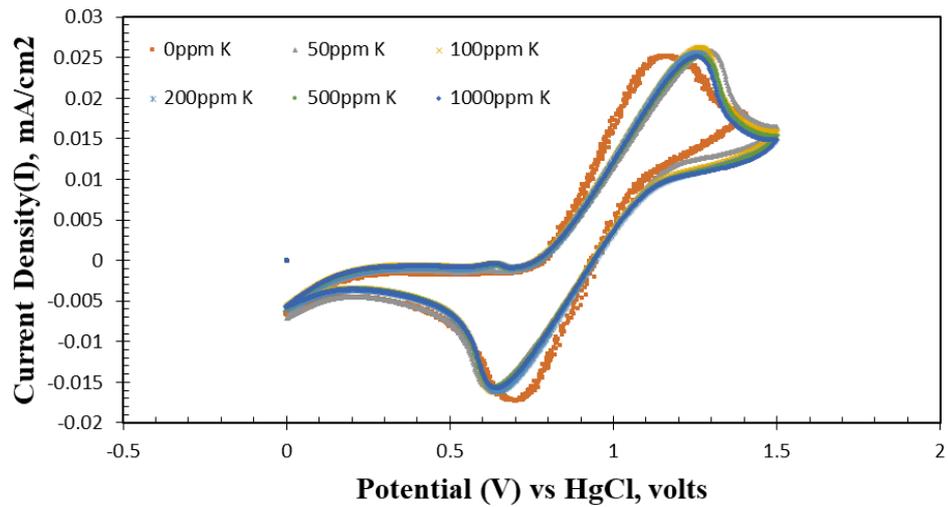


圖 38、鉀離子對鈳正極電解液影響之CV分析圖

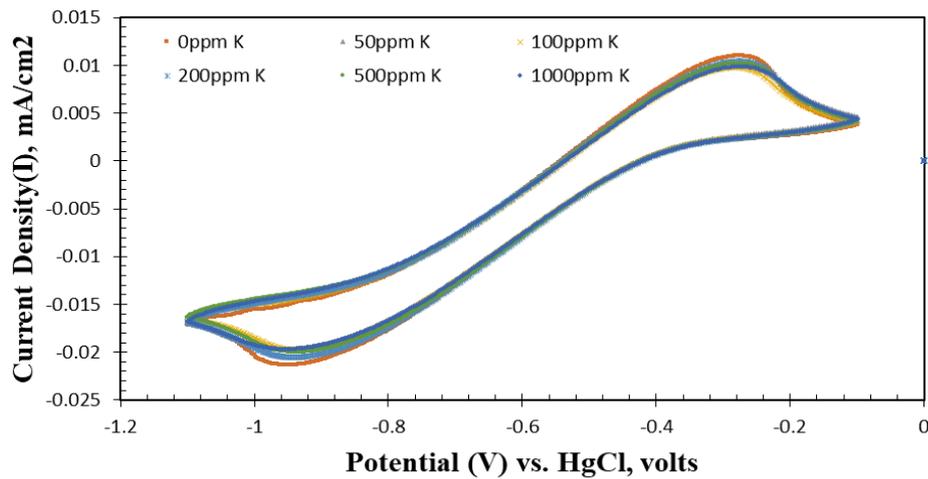


圖 39、鉀離子對鈳負極電解液影響之CV分析圖

## ■ 錳 Mn

不同濃度的錳離子對鈳正負極電解液之 CV 分析圖如圖 40 與圖 41 所示。圖 40 顯示，錳離子對正極電解液的電位在低濃度時不影響，但隨的濃度提昇會略增加正極電解液的氧化還原電位差。但對負極電解液則影響不大(圖 41)。

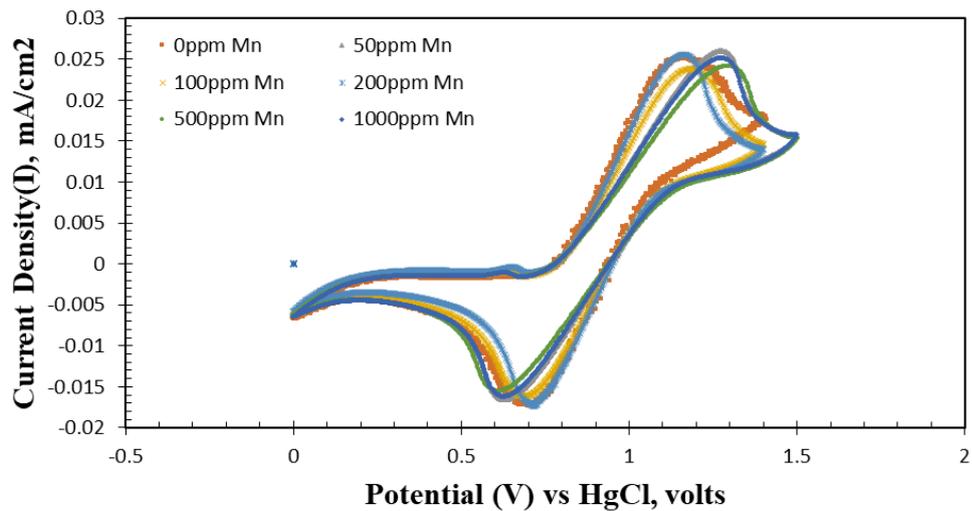


圖 40、錳離子對鈳正極電解液影響之CV分析圖

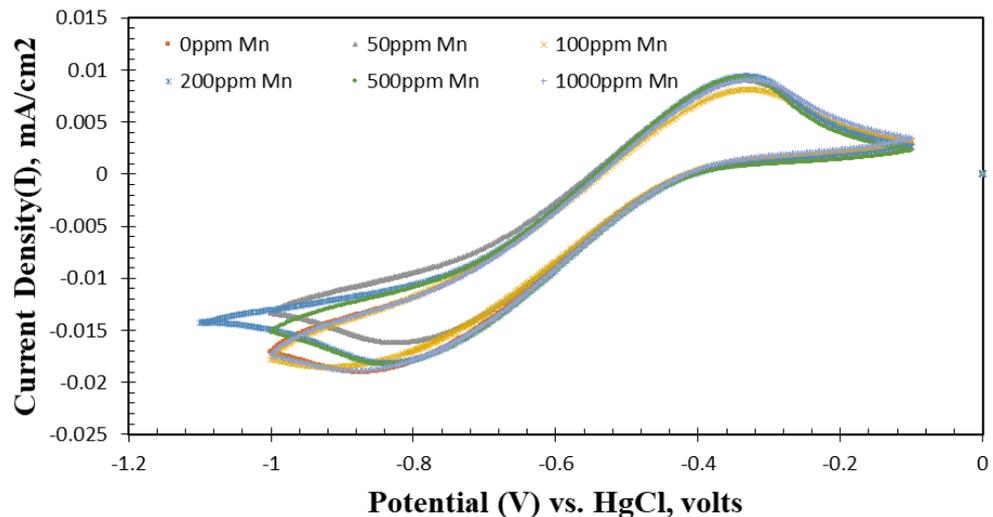


圖 41、錳離子對鈳負極電解液影響之CV分析圖

## ■ 矽 Si

本研究已矽酸添加於商業鈳電解液中，由於矽不易溶於電解液中，會有沉澱物如圖 42 所示。由此反推可知矽不易溶於電解液中，若電解液有矽會造成沉澱物產生，導致液流電池設備堵塞。經配置不同濃度的 Si 以 CV 進行測試，結果顯示無論是正極電解液或是負極電解液其 CV 與無添加的差異不大(如圖 43 與圖 44)。最後將不同離子結果摘錄於表 3 中。

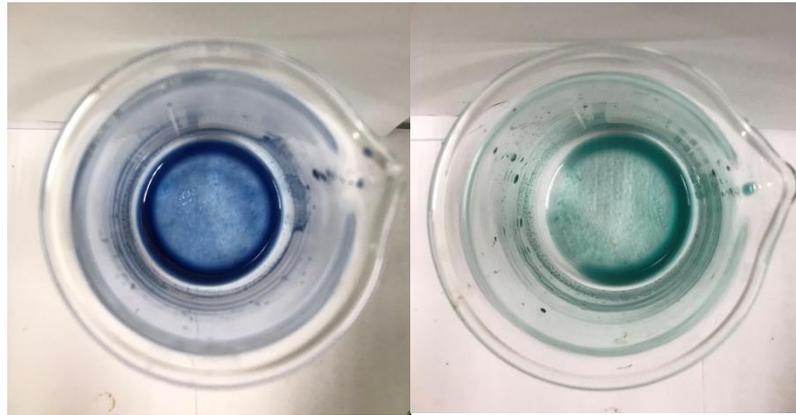


圖 42、矽在正、負極鈳電解液的沉澱照片

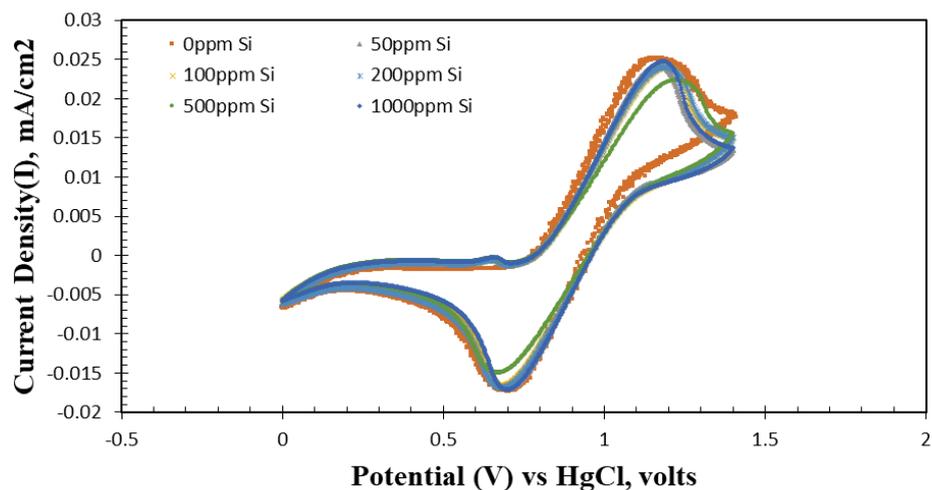


圖 43、矽對鈳正極電解液影響之CV分析圖

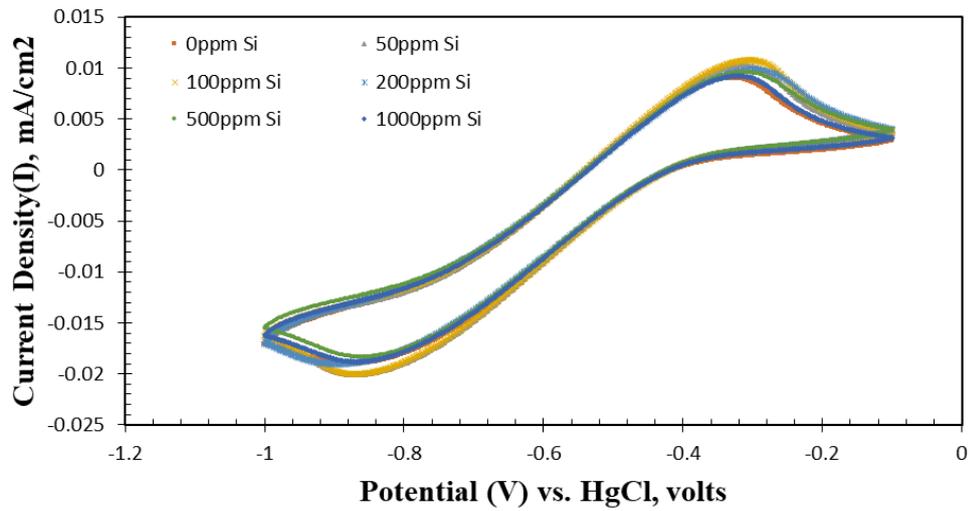


圖 44、矽對釩負極電解液影響之CV分析圖

表 3、雜質對CV影響整理

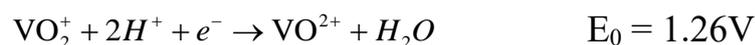
添加物成分	正極電解液影響	負極電解液影響
Fe	0.4 V 有波峰	略降低反應電位
Ca	略提高反應電位	不影響
Mg	略提高反應電位	不影響
Ni	略提高反應電位	不影響
Al	略提高反應電位	不影響
Cu	略提高反應電位	略增加析氫反應
K	略提高反應電位	不影響
Mn	略提高反應電位	不影響
Si	沉澱	沉澱

## 二、雜質含量對單電池充放電影響測試評估分析

由於 3.1.3 的實驗結果，我們可知道上述雜質中對 CV 的影響不一，因此在此小節進行單電池的充放電實驗結果。

### ■ 鐵離子

在鐵離子部份我們探討 0 ppm~ 500 ppm 濃度的鐵離子對全鈦液流電池影響。我們比較不同濃度的含鐵離子之鈦電解液和平均效率圖，實驗結果如圖 45 和圖 46 所示。從圖 45 結果來看，在 0~500ppm 的鐵雜質對單電池充放雖差異不大，但仍有影響。隨著循環壽命增加，無鐵雜質的電解液，有略高的充放電時間。充放電數據再經整理成效率比較，可發現鐵雜質對庫倫效率影響不大，但對電壓效率影響較明顯，因此導致能量效率較低。這是因為鐵的標準電位在 -0.04V (v.s S.H.E)，而鈦的電位在 -0.26(v.s S.H.E) 與 1.26V(v.s S.H.E) 間。



因此，在充放電過程中，鐵離子也會進行電化學反應，因此，電壓有略微降低，庫倫效率則影響不大原因。

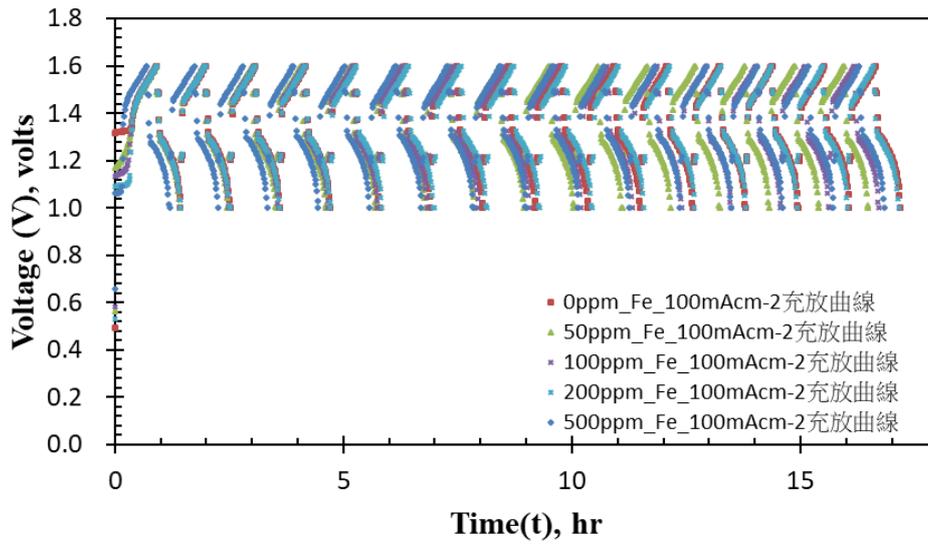


圖 45、含 0~500 ppm 鐵離子鈎液在 100 mA/cm<sup>2</sup> 電流密度充放電效能圖

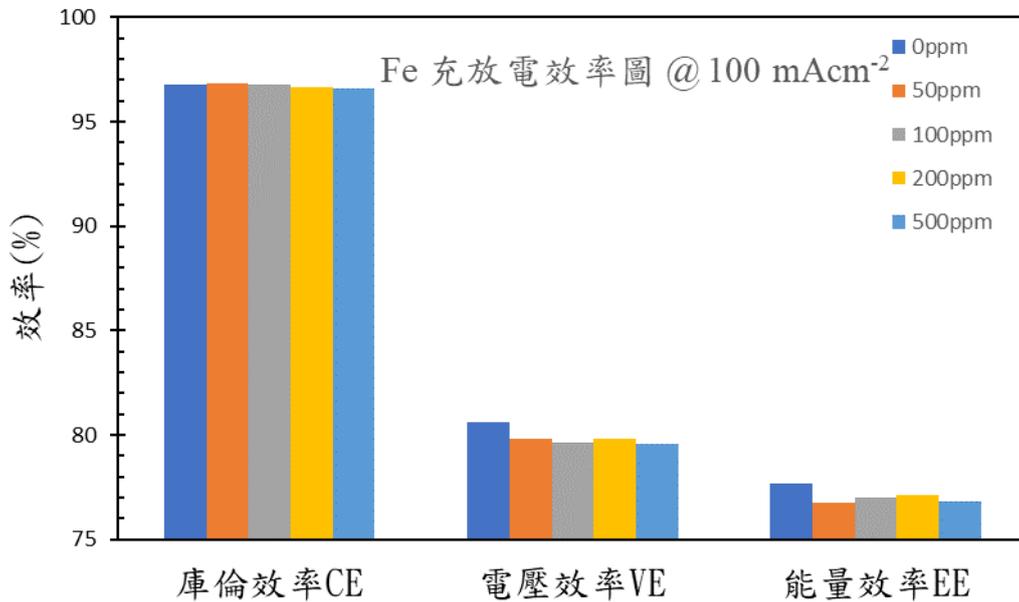
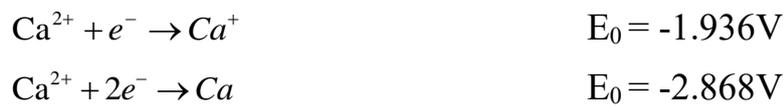


圖 46、不同濃度含鐵量之鈎電解液充放效能分析 @ 100 mAcm<sup>-2</sup>

## ■ 鈣離子

在鈣離子部份我們同樣添加0 ppm~ 500 ppm濃度的鈣離子評估對全鈳液流單電池充放電影響，不同濃度的含鈣離子之鈳電解液充放電圖和平均效率圖如圖 47和圖 48所示。從圖 47結果來看，在15個循環測試下，前面五個循環無論在哪種濃度下充放電曲線重疊性極高，但隨著循環次數提升，較高濃度的鈣雜質仍會微幅降低。充放電數據再經整理成效率比較，可發現無論是庫倫效率或是電壓效率則無差距。這是因為鈳的標準電位為-1.936 V和-2.868 V (v.s S.H.E)，皆比鈳的電位高。



由於高濃度的鈣離子隨著循環壽命增加而下降原因，可能是因為鈣離子在充放電過程中，雖然反應電位皆比鈳離子高，但鈣離子在電解液中亦會受到交互作用影響，有可能因為較高濃度的鈣離子影響遷移效應，導致電容量逐漸衰退。

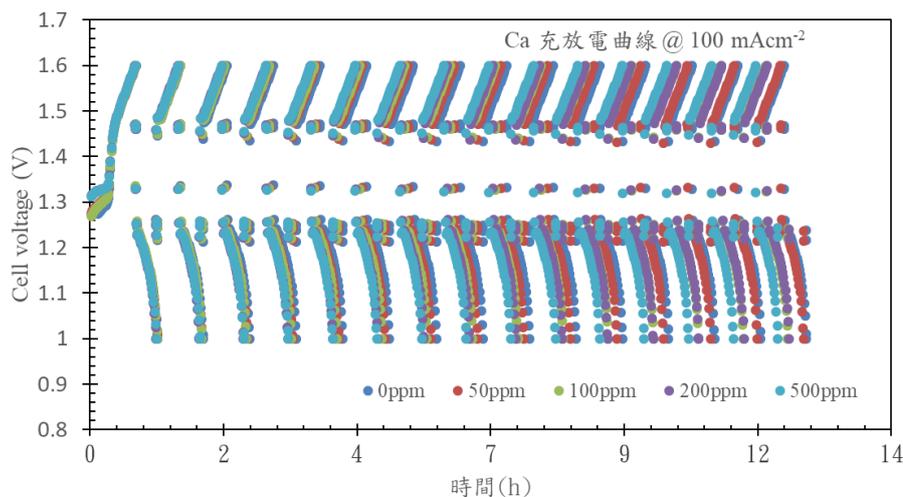


圖 47、含0~500 ppm鈣離子鈳液在100 mA/cm<sup>2</sup>電流密度充放電效能圖

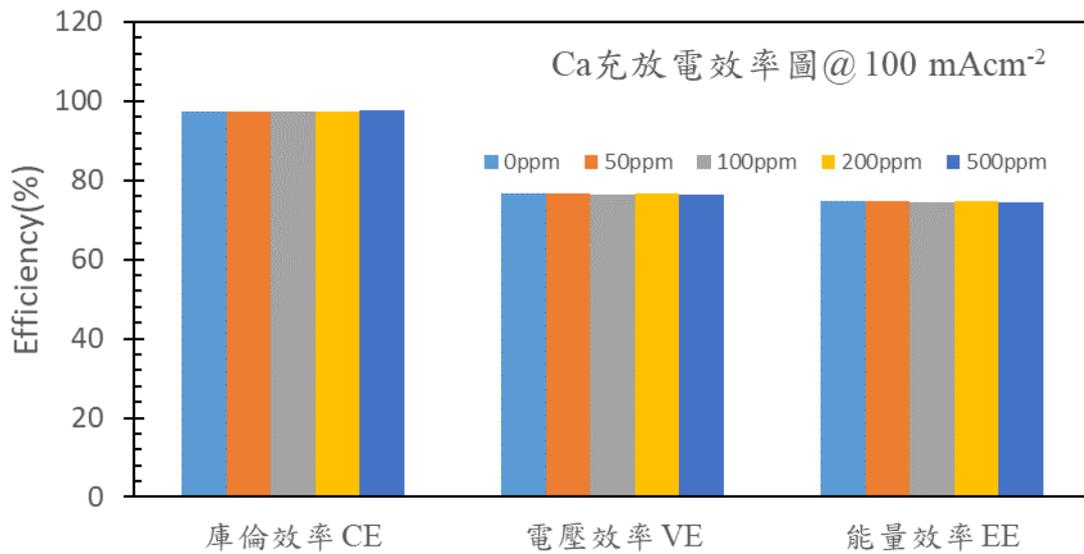


圖 48、不同濃度含鈣量之鈎電解液充放效能分析 @ 100 mAcm<sup>-2</sup>

#### ■ 鎂離子

在鎂離子部份我們同樣添加0 ppm~ 500 ppm濃度的鎂離子評估對全鈎液流單電池充放電影響，不同濃度的含鎂離子之鈎電解液充放電圖和平均效率圖，實驗結果如圖 49和圖 50所示。從圖 49結果來看，在15個循環測試下，隨著循環次數提升，較高濃度的鎂雜質仍會微幅降低。充放電數據再經整理成效率比較，可發現鎂的電壓效率沒有影響，但庫倫效率卻隨著鎂離子的添加而增加，由於這部分與其他雜質表現不一，且無雜質添加的效率比其他批次低，因此亦有可能是因為電池內部的碳氈不夠緊密所影響，需再進一步測試。但鎂離子對電壓效率影響不大的原因是因為鎂的還原電位皆高於鈎離子，因此可添加電解液的導電性，但不會影響電位。



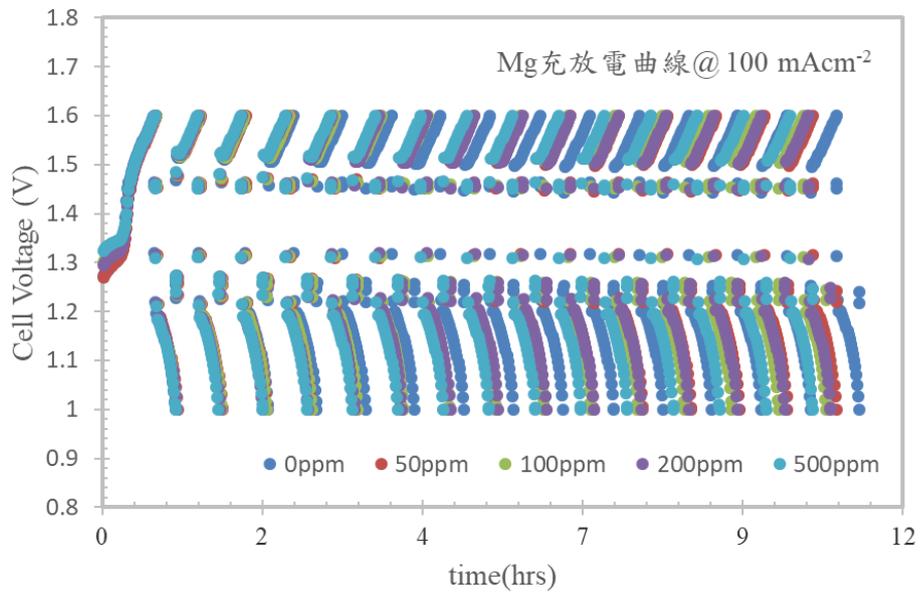


圖 49、含0~500 ppm鎂離子鈮液在100 mA/cm<sup>2</sup>電流密度充放電效能圖

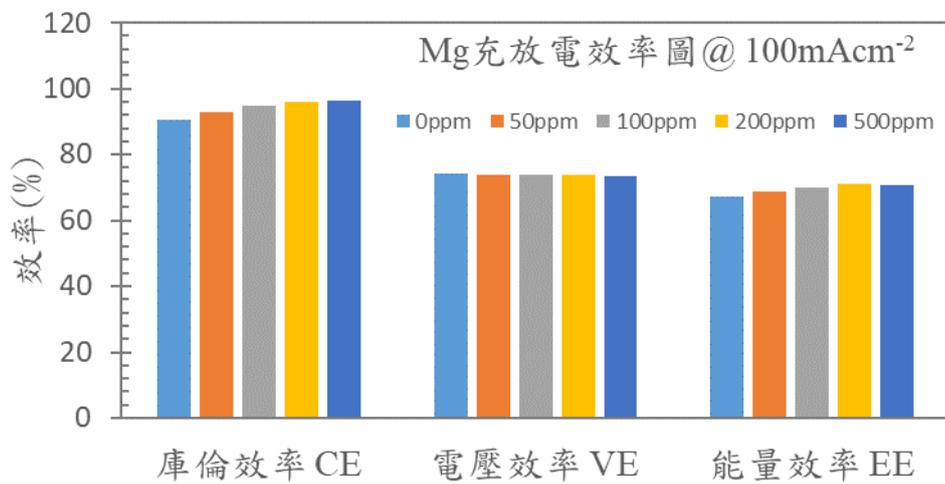


圖 50、不同濃度鎂離子含量之鈮電解液充放效能分析 @ 100 mA/cm<sup>2</sup>

## ■ 鎳離子

圖 51與圖 52為不同濃度鎳離子鈮電解液在電流密  $100 \text{ mA/cm}^2$  進行充放電與平均效能圖。在鎳離子的充放電曲線圖來看，一開始的 1~2圈充放電曲線圖在無論哪種雜質濃度下幾乎重疊，但隨著循環次數提升，則有些微的差異出現。以庫倫效率、電壓效率與能量效率，僅微幅低於無雜質的電解液。但從CV圖來看，當鎳離子濃度過高時會使析氫反應加劇，而在高電流密度下則會使析氫反應更加強烈，因此電容量衰退原因可能為部份電量轉為電解水反應所致。

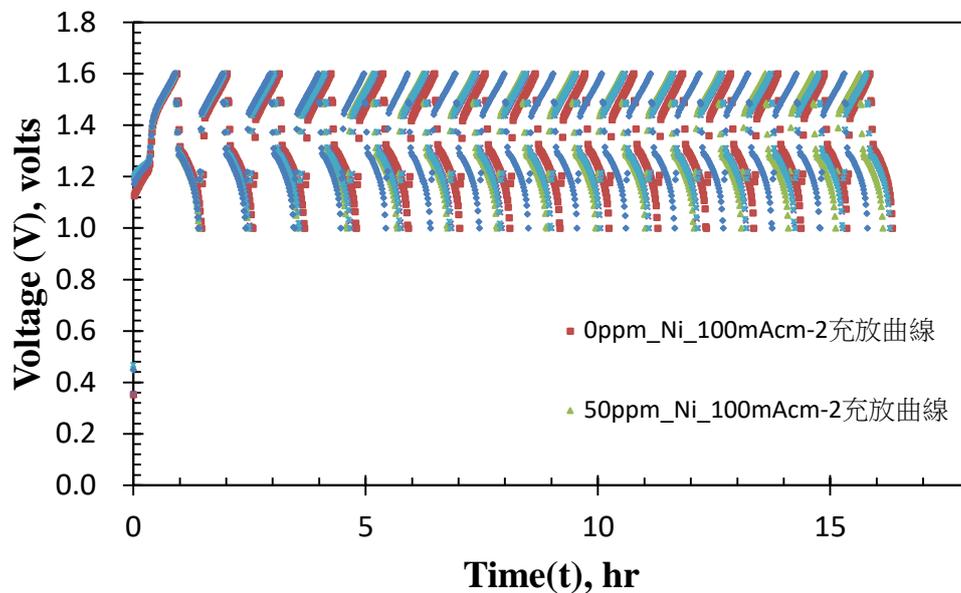


圖 51、含0~500 ppm鎳離子鈮液以電流密度  $100 \text{ mA/cm}^2$  充放電曲線圖

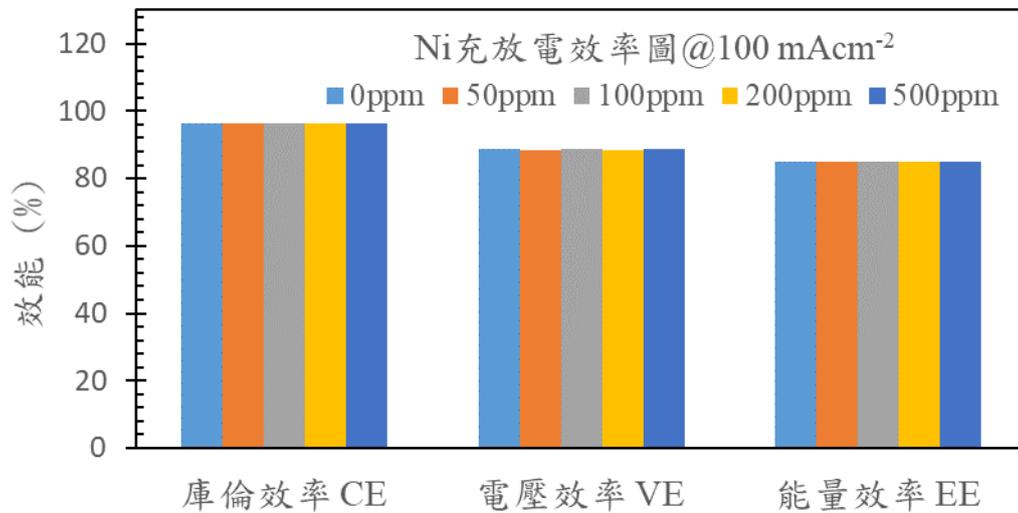


圖 52、含0~500 ppm鎳離子鈳液以電流密度100 mA/cm<sup>2</sup>充放電效率圖

#### ■ 鋁離子

在鋁離子部份我們同樣添加0 ppm~ 500 ppm濃度的鋁離子評估對全鈳液流單電池充放電影響，不同濃度的含鋁離子之鈳電解液充放電圖和平均效率圖，實驗結果如圖 53和圖 54所示。從圖 53結果來看，在15個循環測試下，隨著循環次數提升，電池充放電曲線亦隨之微幅降低，但若以平均15次的庫倫效率、電壓效率與能量效率則維持不變。原因是因為鋁的還原電位皆高於鈳離子，因此可添加電解液的導電性，但不會影響電位。

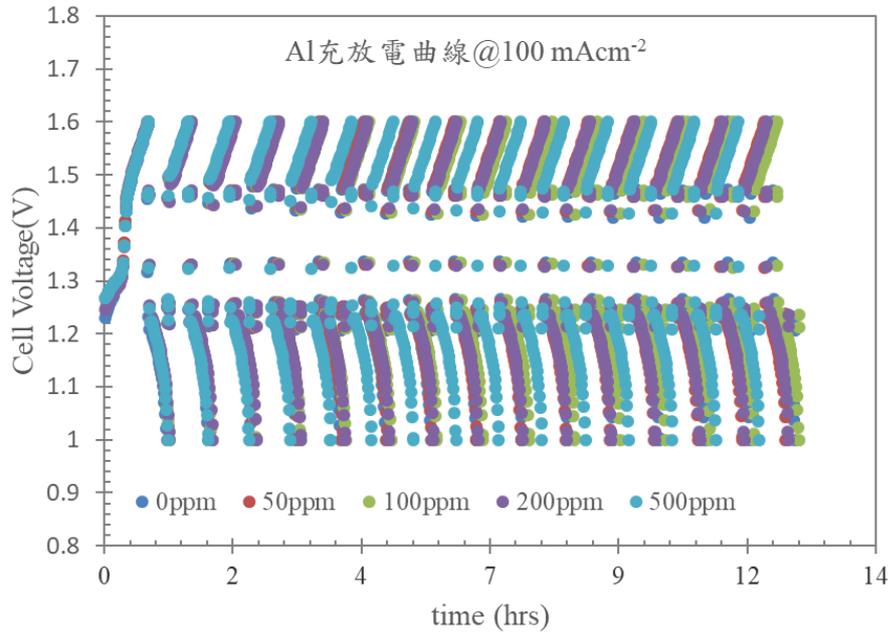


圖 53、含0~500 ppm鋁離子鈎液以電流密度100 mA/cm<sup>2</sup>充放電曲線圖

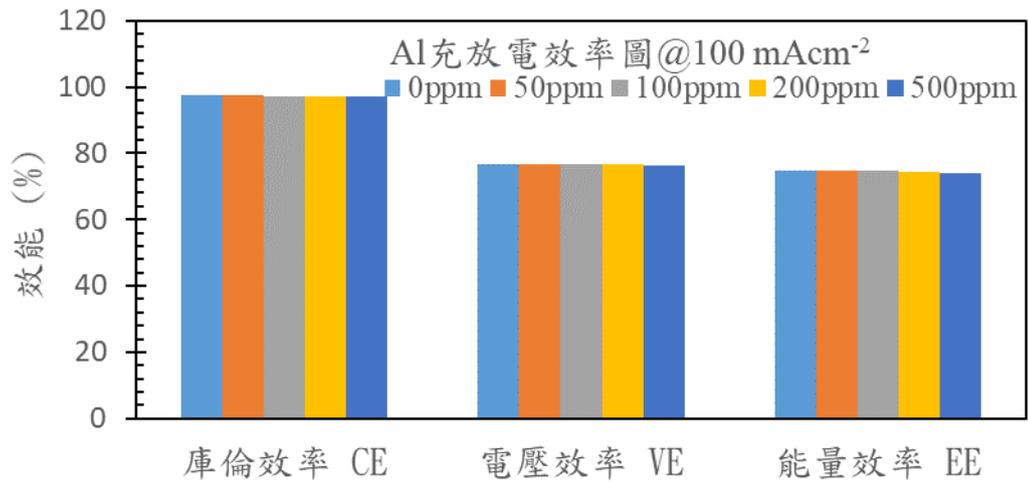


圖 54、含0~500 ppm鋁離子鈎液以電流密度100 mA/cm<sup>2</sup>充放電效率圖

## ■ 銅離子

圖 55 與圖 56 為含不同濃度銅離子鈎電解液在  $100 \text{ mA/cm}^2$  電流密度進行充放電圖和平均效能圖。從圖 56 中可發現當添加 200 及 500 ppm 銅離子的電池進行完 15 圈充放電時，未添加銅離子的電池則只進行完 14 圈充放電，代表銅離子會嚴重影響到電池電容量，且其會導致沉澱產生，無法進行長久循環。

數據上可觀察到庫倫效率也不會因銅離子濃度增加而有太大的變化，但電壓效率則會因銅離子濃度增加而有下降的趨勢，尤其在高電流密度下有更明顯的下降，結合銅離子 CV 數據可知，陰陽極會因為銅離子的存在使反應內阻急遽上升，因此高電流密度下電池過電位會有更劇烈上升，此為導致電壓效率降低的主因之一。於充放電結束拆解電池時，也發現銅離子會使陰極產生橘紅色沉澱，由於沉澱物會沉積於碳氈以及隔離膜上，導致阻抗提升，不但會使電壓效率下降，當大量沉澱堆積使管件堵塞也會使電池無法繼續運行。

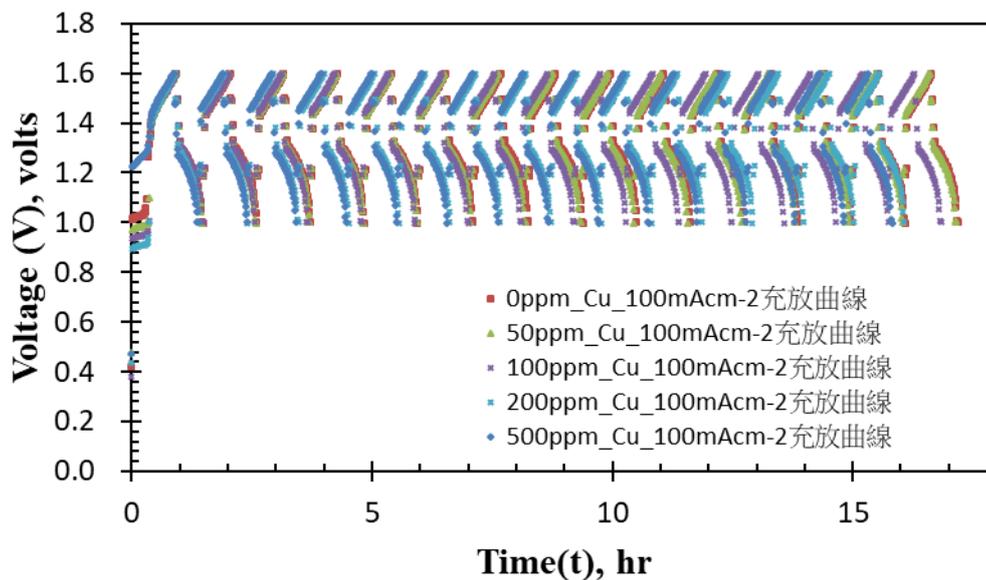


圖 55 含 0~500 ppm 銅離子鈎液以電流密度  $100 \text{ mA/cm}^2$  充放電曲線圖

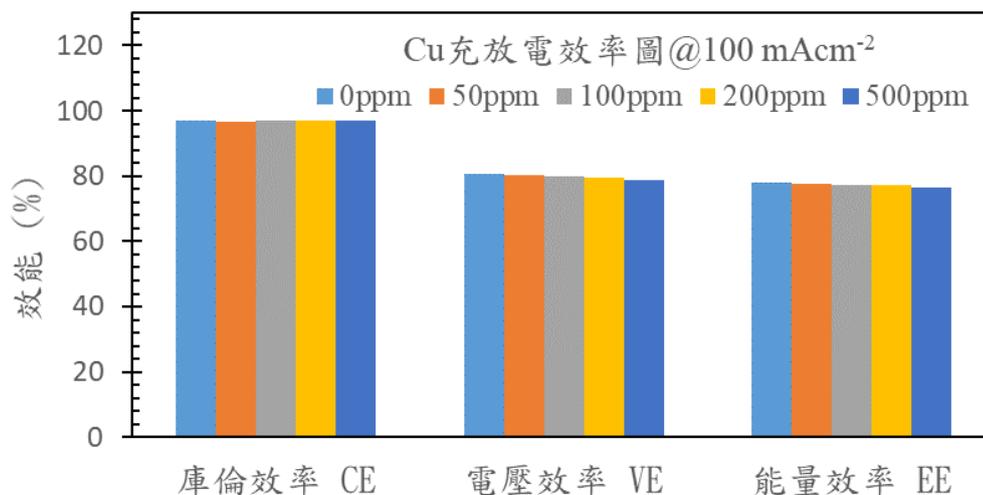


圖 56、含0~500 ppm銅離子鈇液以電流密度100 mA/cm<sup>2</sup>充放電效率圖

■ 鉀

圖 57 與圖 58 為不同濃度鉀離子鈇電解液在電流密度 100 mA/cm<sup>2</sup> 進行充放電與平均效能圖。從圖中，可看出微量的鉀離子有助於增加電池的充放電時間，這原因是因為鉀離子標準電位比鈇離子高，在電解液中含適量的鉀離子有助於離子的導電度，因此提升電池的充放電曲線，若以平均 15 圈的庫倫效率、電壓效率與能量效率來看，鉀離子對電解液影響不大。

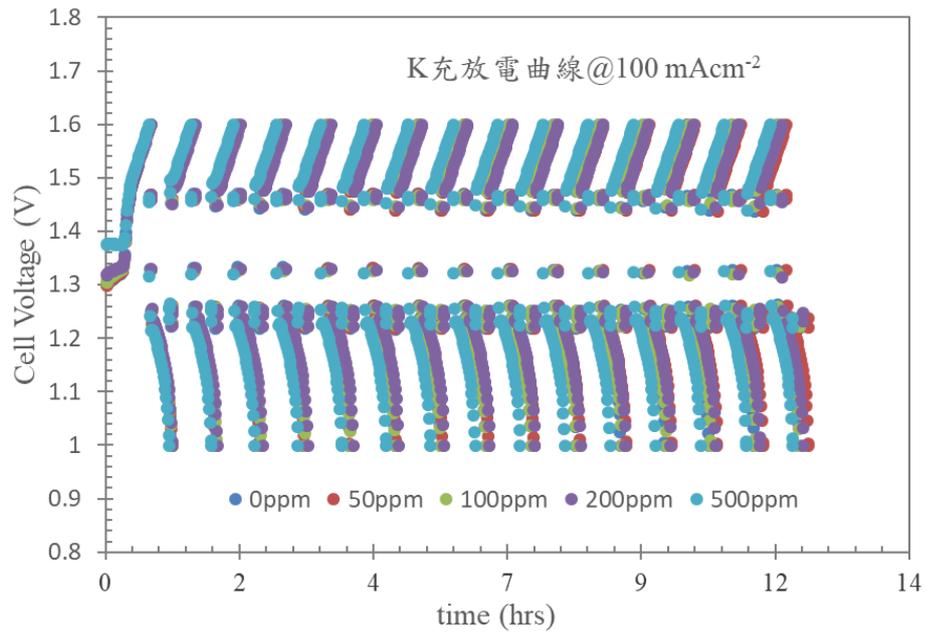


圖 57、含0~500 ppm鉀離子鈳液以電流密度100 mA/cm<sup>2</sup>充放電曲線圖

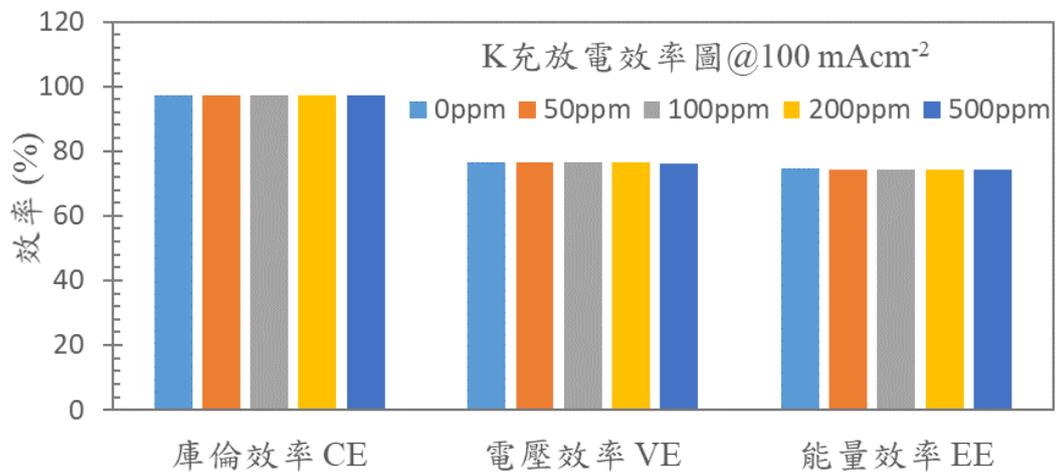


圖 58、含0~500 ppm鉀離子鈳液以電流密度100 mA/cm<sup>2</sup>充放電效率圖

■ 錳

圖 59 與圖 60 不同濃度錳離子鈳電解液在電流密 100 mA/cm<sup>2</sup> 進行充放電與平均效能圖。在鎳離子的充放電曲線圖來看，一開始的 3 圈內充放電曲線圖在無論哪種雜質濃度下幾乎重疊，但隨著循環次數提升，則有些微的差異出現，但以庫倫效率、電壓效率與能量效率來看則沒有差異。

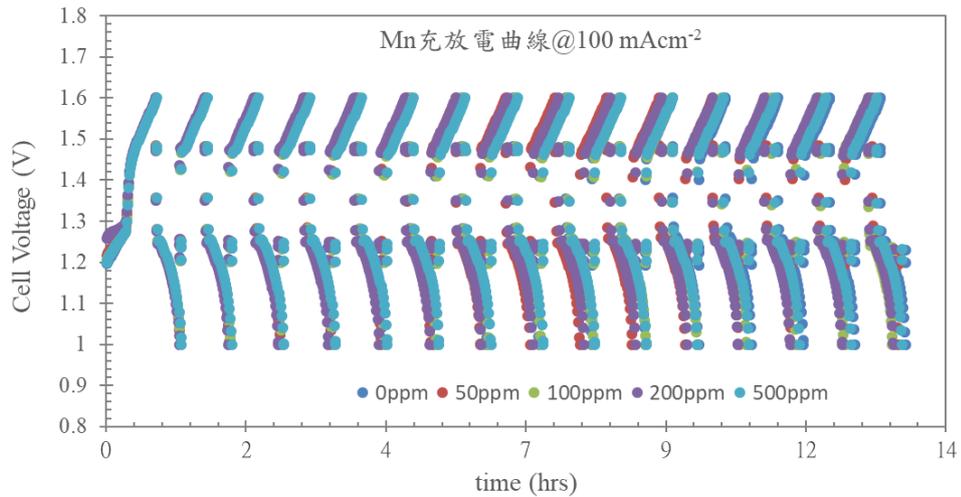


圖 59、含0~500 ppm錳離子鈳液以電流密度100 mA/cm<sup>2</sup>充放電曲線圖

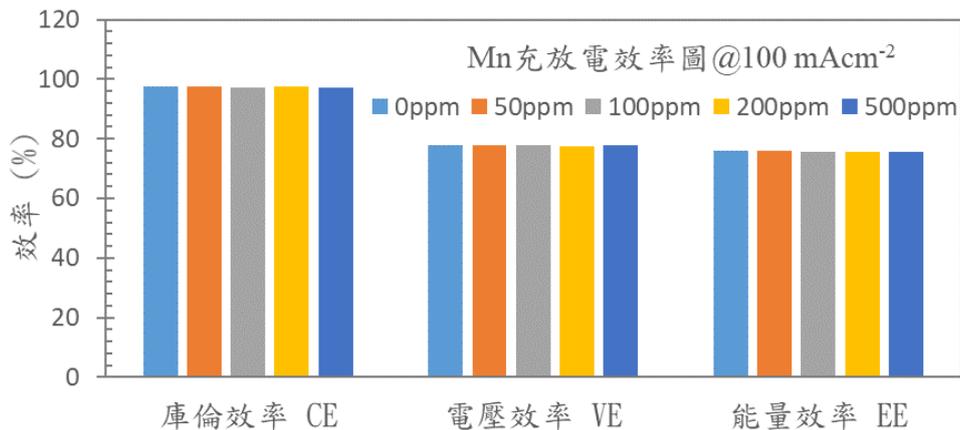


圖 60、含0~500 ppm錳離子鈳液以電流密度100 mA/cm<sup>2</sup>充放電效率圖

■ 矽

由於矽會產生沉澱無法溶於電解液中，會造成電池損傷，因此無法進行單電池測試。

綜合上述分析鐵、鈣、鎂、鎳、鋁、銅、鉀、錳、矽等非鈦活性物質，進行全鈦液流電池測試比較，分析電池充放電曲線、電池的電壓效率(VE)、庫倫效率(CE)和能量效率(EE)。可將非鈦活性物質分為氧化還原電位高於鈦與低於鈦 2 類。對於氧化電位高於鈦的活性物質，隨著這些非鈦活性物質在電解液中濃度提升，無論電壓效率、庫倫效率與能量效率則幾乎沒有變化，但卻從單電池的充放電之電容量與商用電解液有微幅的落差，造成這問題的原因是這些帶正電荷離子雖在電解液中影響不大，但仍會受到電池在充放電過程中產生的電場影響，造成交互作用，導致電容量逐漸衰退。對於低於鈦的反應電位的鐵和銅離子，可明顯看出電壓效率明顯降低，而導致能量效率降低，由此可知鐵與銅雜質影響最具。

### 三、雜質含量去除方法

根據上述效能圖結果所示，可知鐵與銅雜質影響最具。因此下述的雜質特別針對電解液中的鐵離子和銅離子去除。

#### (一)活性碳與離子交換法

研究中分別以定量的椰子殼活性碳和離子樹脂含浸於含有定量鐵和銅離子的電解液中，去除效果不佳。推測原因，因為未改質的活性碳去除水中的離子因不具選擇性，加上溶於鈦電解液的雜質濃度皆鈦離子的濃度遠大於鐵離子和銅離子濃度，因此效果不佳。而離子樹脂部分，因為電解液為 8N(4M)的硫酸，加上離子樹脂皆以氫離子為強吸附離子，因此去除效果亦不佳。

## (二) 沉澱法

### ● 銅離子

本研究探討電化學沉積法進行測試實驗。放置商用電解液於正負極電解液中，並用 Nafion117 隔離，在陰極電解液中添加 1000ppm 硫酸銅粉末於 4M 硫酸溶液中，陽極放入 4M 硫酸，分別以鎳片和 DSA 作為陰陽極的電極，再以定電流電鍍，實驗裝置如圖 61 所示。首先，我們在固定  $0.6\text{A}$  ( $133.3\text{ mAcm}^{-2}$ ) 的電流密度下，電鍍時間為 15 分鐘、25 分鐘、35 分鐘、45 分鐘和 55 分鐘，討論結果顯示如圖 62。從圖 62 中，我們可知道在相同電流密度下，隨著時間的增長，銅的去除效率從 32.46% 提升至 80.41%。圖 63 則為改變不同電流，電鍍時間固定在 55 分鐘的實驗結果。從實驗結果中，可知道提升電流密度有助於銅的去除，結果顯示去除效率可達 87.9%。因而在將電流固定在 1200 mA，改變電鍍時間，電鍍時間分別為 60 分鐘、90 分鐘與 120 分鐘，結果顯示 120 分鐘有最佳的去除效率，去除效率為 95.8%(如圖 64)。

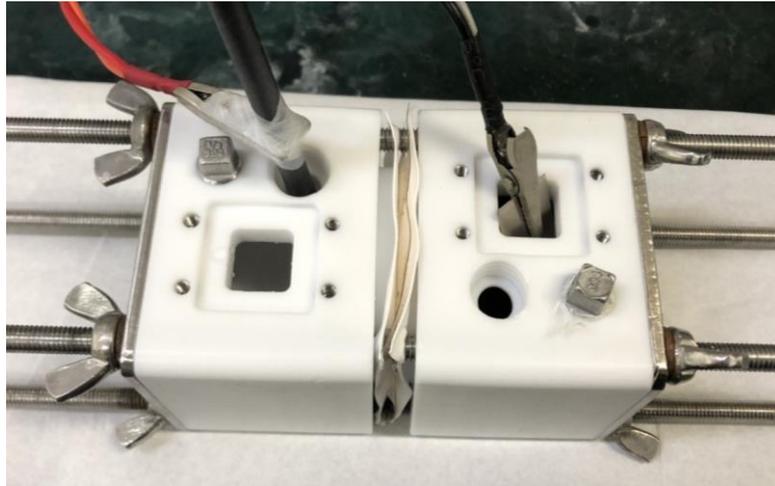


圖 61、電解沉積法去除雜質離子裝置

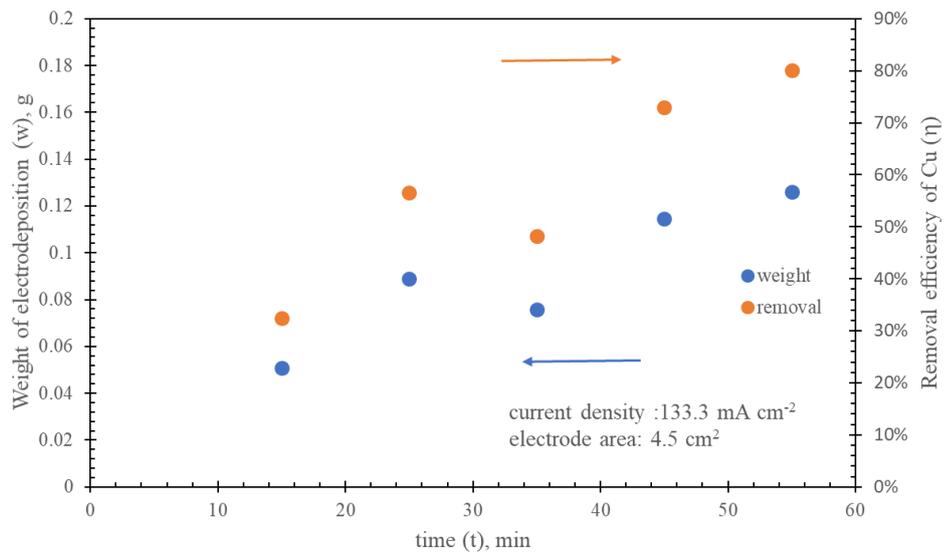


圖 62、在電流密度為133.3 mAcm<sup>-2</sup>改變不同電鍍時間，銅離子的去除結果

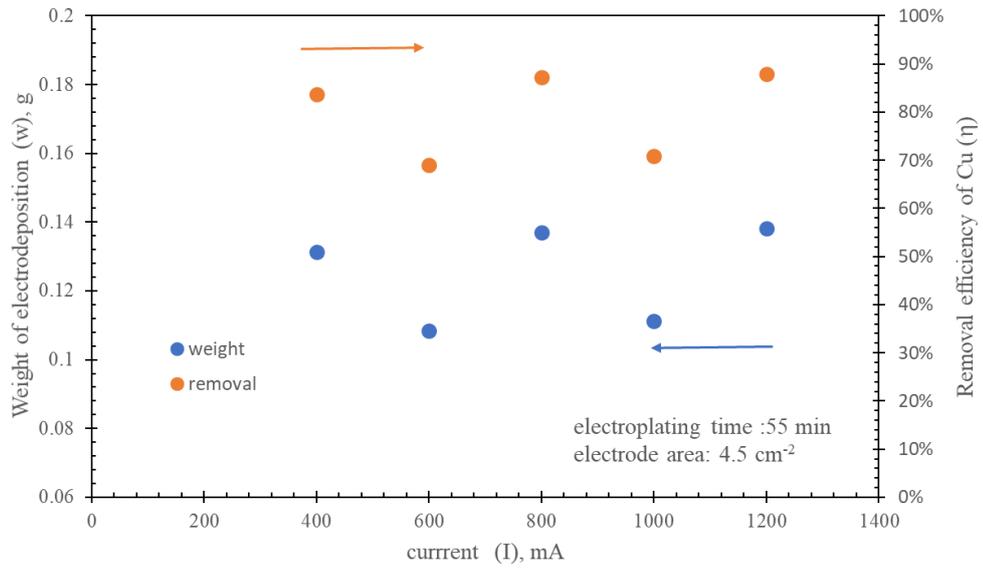


圖 63、在電流時間為55分鐘下改變不同電鍍電流，銅離子的去除結果

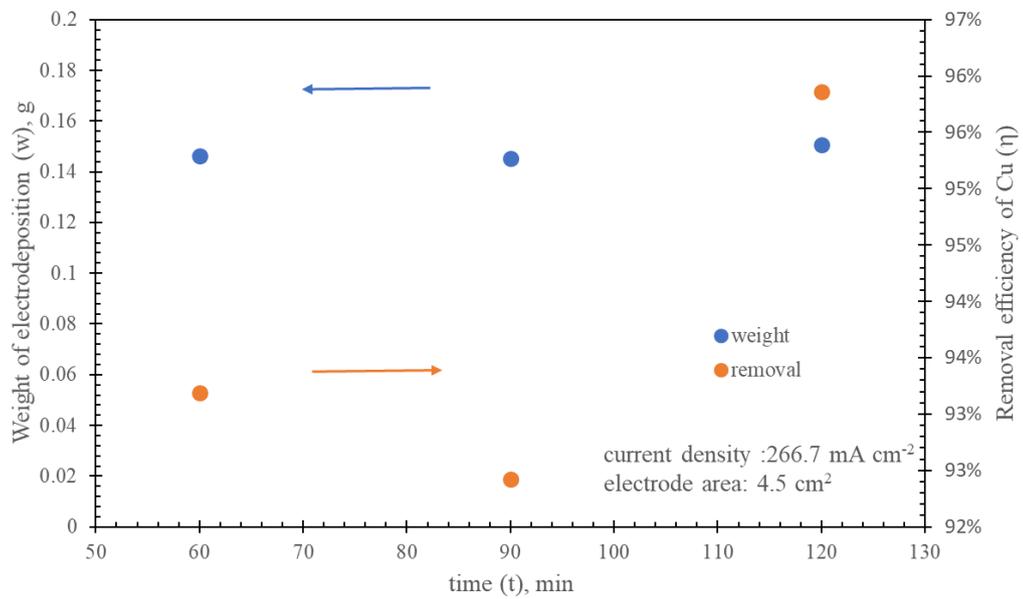


圖 64、在電流密度為 $266.7 \text{ mA cm}^{-2}$ 改變不同電鍍時間，銅離子的去除結果

## ● 鐵離子

相同的實驗，進行鐵離子去除實驗，實驗結果不佳。再將陰極改成白金絲，先將硫酸鐵溶於 0.1M 的硫酸中，發現可以順利的將鐵沉積出來，但再將表面沉積鐵的白金絲溶於 4M 的硫酸中，發現白金絲表面的鐵立即溶解。由此實驗可證實，雖然以電化學沉積法可去除鐵離子，但由於鈳電解液中的硫酸溶液濃度較高，因此在 4M 的硫酸中，鐵的沉積速度遠小於溶解速度，因此需要將其沉積時的降低電極表面的酸鹼值。因此，在沉積實驗中導入碳氈，藉由碳氈在電鍍時降低反應時表面的氫離子濃度，鐵離子沉積結果如圖 65 所示。從上述的實驗結果可知，在沉積實驗導入碳氈，有助於銅離子與鐵離子的沉積。因此我們根據文獻[25][26]在弱酸性的電解液中皆會以含冀希增加碳氈的含氧官能基，提升鐵離子的去除效果。我們將碳氈含浸在 18M 硫酸 24 小時，再將之以 DI 水清洗，並放置高溫爐以 400°C 的溫度鍛燒 8 小時，冀希增加碳氈的含氧官能基，提升鐵離子的去除效果。結果顯示，改質後的碳氈再進行電沉積實驗時，會造成電解液的結晶物產生而導致反應堵塞，如圖 66 所示。因此改用電解法加物體沉澱法進行鐵離子去除。將含鐵鈳電解液以電化學法氧化至 5 價，再同步將陽極槽控溫在 80°C 下，使鈳離子以  $V_2O_5$  沉澱，由於鐵離子是溶於電解液中，因此需再將  $V_2O_5$  沉澱物反覆清洗去除鐵離子，最後將  $V_2O_5$  粉末乾燥，即可將鈳離子與鐵離子分離，經 ICP 分析，鐵離子可去除 66%。

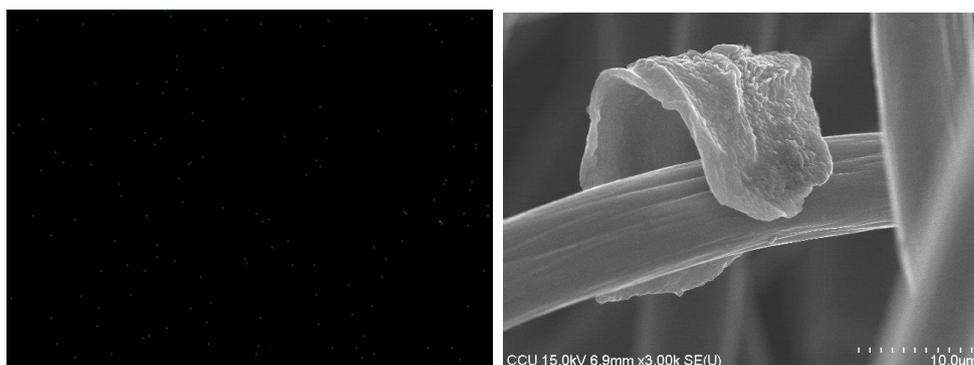


圖 65、碳氈沉積鐵離子分析圖 (a)EDS圖 (b)SEM

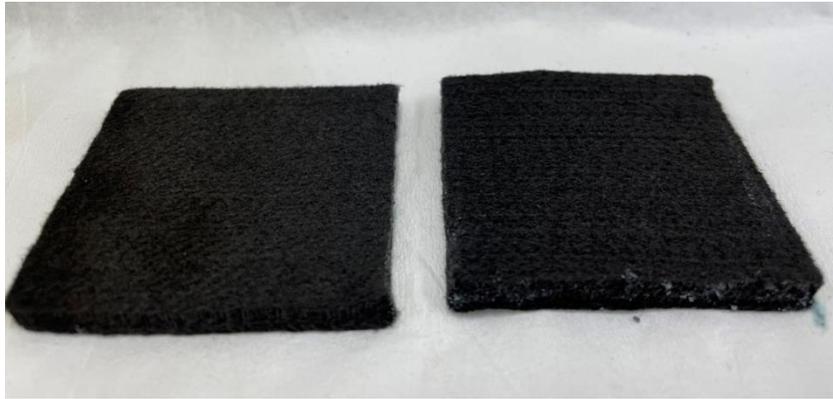


圖 66、改質碳氈沉積物照片

#### 四、建立連續式處理程序與偵測參數條件

由 3.2 小節的討論可知，鐵、銅和矽為上述雜質中最需立即處理的雜質成分。在這三種雜質，除了矽不會溶解於鈦電解液中外，其餘鐵和銅皆會溶解，但銅可以用電沉積法從鈦電解中分離出來，但鐵離腐蝕速率大於沉澱速率，因此無法直接用電化學法沉積出來，則需藉由鈦的低溶解性特性，以物理法沉澱出。500ppm 銅與鐵離子處理前後的充放電數據如圖 67 所示。

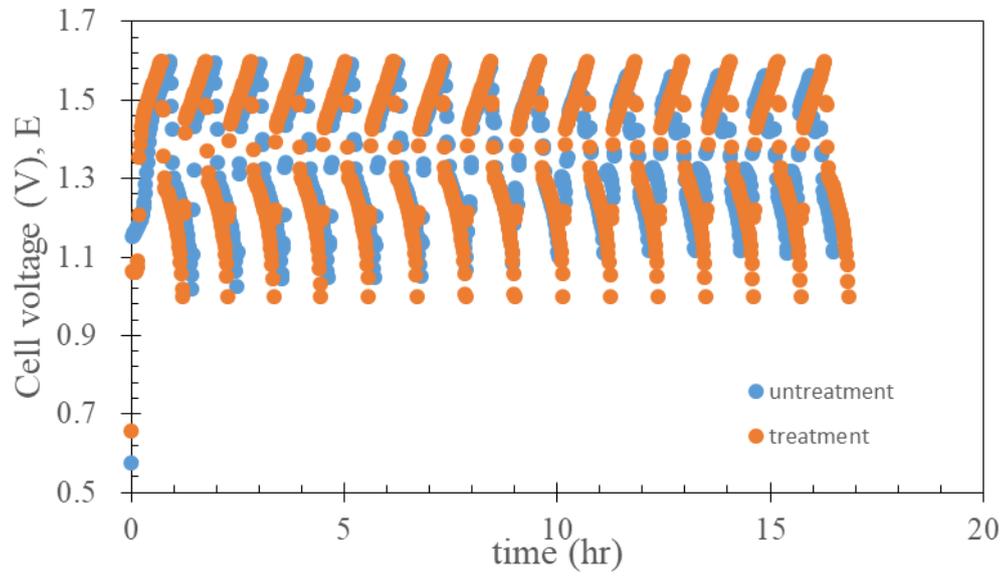


圖 67、處理前後之充放電圖

## 五、結論

石油廢棄物的雜質中，矽會產生沉澱無法進行單電池測試外，其餘不同濃度的鐵、鈣、鎂、鎳、鋁、銅、鉀、錳等離子皆經充放電測試後，顯示鐵和銅等 2 項還原電位較鈳低的雜質，它們的電壓效率會隨著濃度升高而降低外，其餘雜質的庫倫效率與電壓效率維持一定不受雜質濃度影響。由 3.2 小節的討論可知，鐵、銅和矽為上述雜質中最需立即處理的雜質成分。在這三種雜質，除了矽不會溶解於鈳電解液中外，其餘鐵和銅皆會溶解，但銅可以用電沉積法從鈳電解中分離出來，最高去除率達 95.8%，但鐵離腐蝕速率大於沉澱速率，因此無法直接用電化學法沉積出來，則需藉由鈳離子不同價數的低溶解性特性，以加溫方式將鈳離子沉澱出，達到將鐵離子與鈳離子分離目的，經實驗測試去除率可達 66%。最後根據 3.3 小節的處理程序建立連續處理方式，處理後之電解液充放電效果優於處理前。

## 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]. 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.
- [3]. 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>.
- [4]. 席歆、姚謙、胡克俊，“國外含鈮石油渣提煉技術，世界有色金屬”，2001，5，36-40 頁。
- [5]. 網站：<http://baike.asianmetal.cn/metal/v/recycling.shtml>
- [6]. 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。
- [7]. 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>.
- [8]. 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.
- [9]. 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.
- [10]. 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.
- [11]. 古博塔，“鋁熱法鈮的產生”，承鋼技術，2006，vol.2-3，62-71 頁。
- [12]. 張華民，“一種硫酸氧鈮的製備方法”，中國專利 CN101613127A.
- [13]. 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.
- [14]. 中華民國共和國能源行業標準，2018 年 7 月 1 日。
- [15] 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.

- [16] 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.
- [17] 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.
- [18] Muqing Ding, Tao Liu, Yimin Zhang, "Investigations of the influences of K<sup>+</sup> impurity on the electrolyte for vanadium redox flow battery," *Ionics* 26 (2020) 3415–3423.
- [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] L.Cao, M.Skyllas-kazacos, C.Menictas, andJ.Noack, "A review of electrolyte additives and impurities in vanadium redox flow batteries," *J. Energy Chem.*, vol. 27, no. 5, pp. 1269–1291, 2018.
- [22] H. Fei, Z. Qiang, L. U. O. Chunhui, W. Guixin, Y. A. N. Kangping, and L. U. O.Dongmei, "Influence of Cr<sup>3+</sup> concentration on the electrochemical behavior of the anolyte for vanadium redox flow batteries," *Chin. Sci. Bull.*, vol. 57, no. 32, pp. 4237–4243, 2012.
- [23] Y. Wen, Y. Xu, J. Cheng, G. Cao, and Y. Yang, "Investigation on the stability of electrolyte in vanadium flow batteries," *Electrochim. Acta*, vol. 96, pp. 268–273, 2013.
- [24] M. Skyllas-Kazacos , in: *Proceedings of the Canadian Institute of Mining, Met- allurgy and Petroleum*, 2014 .
- [25] Q. He, Z. Hu, Y.Jiang, X. Chang, Z.Tum L. Zhang, Preconcentration of Cu(II), Fe(III) and Pb(II) with 2-((2-aminoethylamino)methyl)phenol-functionalized activated carbon followed by ICP-OES determination, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 175(1~3), pp710-714, 2010.
- [26] M. I. Shariful, T. Sepehr, M. Mehrali, B. C. Ang, M. A. Amalina, Adsorption capability of heavy metals by chitosan/poly (ethylene oxide)/activated carbon electrospun nanofibrous membrane, *APPL. POLYM. SCI.* 2017, DOI: 10.1002/APP.45851