



奈米碳管-PVDF 活化應用於電-芬頓燃料電池陰極板之 可行性研究

王宜達^{1*} 黃國豪² 張劭宇²

1. 國立宜蘭大學機械與機電工程學系(所)助理教授
2. 國立宜蘭大學機械與機電工程學系(所)學生

摘要

電-芬頓系統為高級氧化技術，其氫氧自由基能以自我循環方式將汙水降解，然系統電性及陰極汙廢水處理效率有限而限制其發展。因此，本研究以奈米碳管(CNT)管狀高比表面積結構與導電性基礎，應用氫氧化鉀(KOH)進行表面改質及藉聚偏氟乙烯(PVDF)來穩固成形於陰極極板上，冀提升電-芬頓系統陰極過氧化氫的反應速率及極板電性。實驗藉由線性伏安法、接觸角測量、四點探針量測及掃描式電子顯微鏡(SEM)進行極板在電-芬頓系統之特性量測。結果顯示，經活化後之極板其表面密度再次提高，接觸角下降 31 % 且過氧化氫(H₂O₂)累積濃度達 39μM；亦即由本研究成果可知，CNT-PVDF 經 KOH 活化後具運用於微生物燃料電池極板可行性及研究價值。

關鍵詞：電-芬頓、微生物燃料電池、陰極、奈米碳管、CNT、KOH、PVDF

*通訊作者 Email : ytwang@niu.edu.tw



Feasibility Study with Activation CNT-PVDF Cathode in Electro-Fenton Fuel Cell

Yi-Ta Wang^{1*}, Guo-Hao Huang², Shao-Yu Chang²

1. Assistant professor, Department of Mechanical and Electro-mechanical Engineering, National Ilan University, Taiwan.
2. Student, Department of Mechanical and Electro-mechanical Engineering, National Ilan University, Taiwan.

Abstract

Electro-Fenton system is an advanced application technology of oxide, hydroxyl radicals by self-cycle mode to the sewage degradation, but the overall performance of the application by the electricity production efficiency and the cathode sewage wastewater treatment impact. Therefore, carbon nanotubes (CNT) of the tubular structure and high specific surface area conductive base, applied of potassium hydroxide (KOH) by surface modification and polyvinylidene fluoride (PVDF) to stabilize forming the cathode plates, aiming to enhance the electro-Fenton system cathodic reaction rate of hydrogen peroxide and electrical plates. Experiments by linear voltammetry, contact angle measurements, four-point probe measurements and scanning electron microscopy (SEM) were measured characteristics of the cathode plate. The results show that upon activation of the cathode plate whose surface density again increased and the contact angle decreased by 31%, and hydrogen peroxide (H_2O_2) cumulative concentration of $39\mu M$. It is seen from the present studies, CNT-PVDF after the activation of KOH plates can be used with the feasibility of microbial fuel cells.

Keywords: electro-Fenton, Microbial fuel cell, cathode, carbon nanotube, CNT, KOH, PVDF

*Corresponding author Email: ytwang@niu.edu.tw

一、緒論

1-1 研究背景

隨著科技日益進步及地球人口急速增加年代的來臨，全世界各國皆面臨環境汙染加速及能源短缺的問題，其中或因化石能源開採過程所造成對環境的危害、亦或因能源短缺而超出常規手段獲取其替代能源所產生之 CO_2 大幅增加量，及家庭、工廠污廢水處理不當排放所致之水體汙染等，皆是影響人類生存的危機議題。在這種情況下，電-芬頓技術極具清潔高氧化技術(Soon and Hameed, 2011)，藉外部電壓驅動系統陽極極板產電及於陰極極板處反應生成羥基($\cdot\text{OH}$)之自我循環機制，提供新一代潔淨能源技術新方案，是為具潛能的能源與環境淨化技術。

1-2 研究動機及目的

雖然電-芬頓技術具將電化學反應生成的 H_2O_2 作為產生 $\cdot\text{OH}$ 機制，然該技術受限在 H_2O_2 生成的效率低而影響其應用發展(李中光等, 2011)。為充分發揮其性能效益，近來相關研究逐步朝向以極板性能提升(Nidheesh and Gandhimathi, 2012)及其材料結構特性進行(Brillas et al., 1995; Siminiceanu et al., 2010)；故本研究將以奈米碳管(CNT)獨有的管狀高比表面積結構與表面接觸密度為基礎，藉氫氧化鉀(Potassium hydroxide, KOH)活化手法進行電-芬頓系統陰極之表面改質，冀由 KOH 活化後之奈米碳管表面含氧官能基及比表面積能獲得提升，進一步提高系統 H^+ 與 O_2 的反應次數及 H_2O_2 的生成率，讓系統降解效果能提升，以實現電-芬頓燃料電池高性能和低成本之使用價值。

二、文獻回顧

2-1 電-芬頓系統- H_2O_2 法

電-芬頓技術是將電化學反應產生的 H_2O_2 作為芬頓試劑的持續來源，而此來源不需要額外提供 H_2O_2 ，使成本較高之 Fe^{2+} 能與 H_2O_2 藉由電化學反應，將高氧化能力的氫氧

自由基·OH 機制引入芬頓體系(張安慈, 2011), 其系統反應式如表 1 所示。而電-芬頓- H_2O_2 法為單槽式酸化槽體液並提供外部電壓驅動陽極極板於陰極極板處生成過氧化氫, 該過氧化氫再與額外添加之亞鐵離子反應生成鐵離子、氫氧根離子與氫氧自由基, 此氫氧自由基是進行氧化金屬或降解有機物的終極目標, 而該鐵離子與電子反應生成亞鐵離子(Fe^{2+})並重複式(5)與式(6)反應, 構成自我循環(Rêgo et al., 2014), 其示意圖如圖 1 所示。該系統具有:(1)自動產生 H_2O_2 的機制較完善;(2)導致有機物降解的因素較多等優點; 因此, 利用芬頓原理處理廢水, 芬頓系統內的 Fe^{2+} 濃度、 H_2O_2 濃度和 OH^- 為決定·OH 產量之主要因素(Brillas et al., 2009), 其相關性將影響到系統有機物反應程度。

表 1. 電-芬頓- H_2O_2 法反應式

陽極： $2H_2O \rightarrow O_2 + 3H^+ + 3e^-$(3)
陰極： $2H^+ + 2e^- + O_2 \rightarrow H_2O_2$(4)
$Fe^{2+} + H_2O_2 + H^+ \rightarrow Fe^{3+} + \cdot OH + H_2O$(5)
$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$(6)

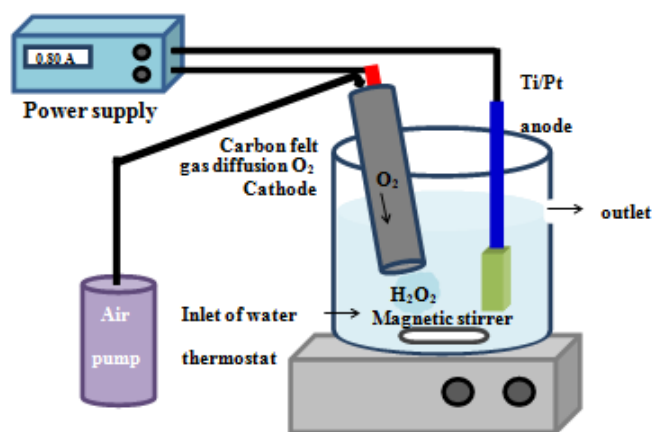


圖 1. 電-芬頓法示意圖

2-2 奈米碳管性質

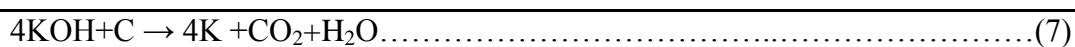
奈米碳管(Carbon Nanotube, CNT)為碳分子構成之管狀結構, 管上每個碳原子以 sp^2 混成軌域, 相互間以碳-碳 σ 鍵結合形成六邊形組成之蜂窩狀結構為骨架; 而其半徑方向非常細, 只有奈米尺度, 將幾萬根奈米碳管併起來之大小約只有一根頭髮絲寬, 然在

軸向則可長達數十到數百微米。CNT 強度為鋼材之 100 倍以上，利用其性質可製作出性能優異之複合材料，包括增強材料力學性能、導電性、耐腐蝕、無線電波屏蔽等。同時由於其徑向尺寸在奈米量級及軸向尺寸在微米量級之巨大長徑比一維量子材料，CNT 表現具超乎平常的強度、熱導率、磁阻，且性質會隨結構變化而變化(黃建盛，2006)。

2-3 KOH 活化

電-芬頓系統之氧化還原為複雜且靈敏的動態電化學反應，為能提高 H₂O₂ 的產量及電化學活性，各種的表面改質方法均可能被嘗試利用。據研究指出，KOH 在一般碳材比表面積及結構改質具有有效改善方法(Yoon et al., 2004; Jiang and Zhao, 2004; Niu, et al., 2007)，並能提升燃料電池催化劑性能表現(He et al., 2010)。惟對於 KOH 活化 CNT 之並無相關研究；表 2 所示為 KOH 活化之反應方程式。

表 2. KOH 活化之反應方程式



另外，Wang 等人研究指出，KOH 與石墨氈做活化反應能使比表面積增加，並在 X 射線光電子能譜分析 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 顯示，表面提升含氧官能基(Wang et al., 2015)，運用於電芬頓系統極板改質能見其成效，如圖 2~3 所示。同時在 KOH 活化過程並不會產生有毒化學物，因此對於大規模生產及運用具相當便利性。

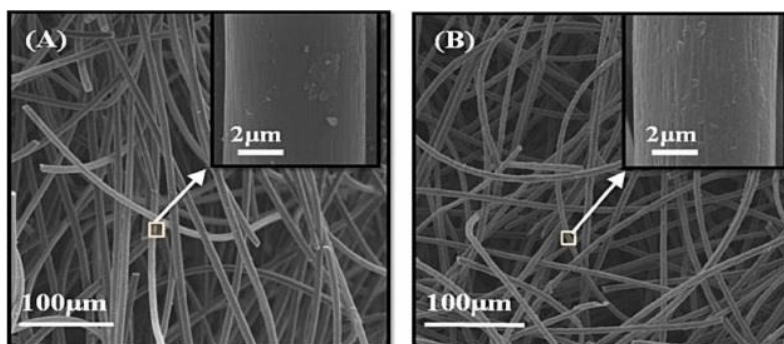


圖 2. 石墨氈經 KOH 處理(A)活化前；(B)活化後之 SEM 圖(Wang et al., 2015)

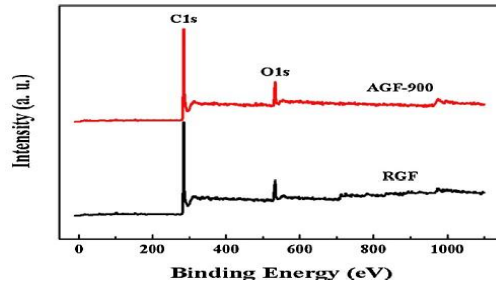


圖 3. 石墨氈經 KOH 處理活化前後 XPS 分析(Wang et al., 2015)

2-4 聚偏氟乙烯

聚偏氟乙烯 (polyvinylidene difluoride, PVDF) 為具高度化學穩定性與熱塑性氟聚合物，相較於其他含氟聚合物，PVDF 具較低密度 (1.78 g/cm^3)，常用於可撓性、低重量、低導熱性、高耐化學腐蝕性和耐熱性之絕緣披覆；而 PVDF 結構式如圖 4 所示。

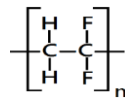


圖 4. PVDF 結構式

三、研究方法與實驗步驟

3-1 研究方法

本研究以單槽式槽體進行實驗架設，為了解 CNT-PVDF 極板與碳氈極板(對照組)之成效差異，以不具任何性質的載波片為載具，實驗組極板材料規劃為三類，如表 3 所示進行系統的探討與分析。

表 3. 陰-陽極板實驗規劃表

	陽極極板	陰極極板	PVDF	陰極載具
1	鉑片	碳氈	不使用	碳氈
2	鉑片	未活化 CNT	有混合	載波片
3	鉑片	經 KOH 活化 CNT	有混合	載波片

研究過程程序以下列方式進行，說明如下：

- (1) 藉 PVDF 將未活化 CNT 及活化 CNT 穩固成形於極板上，並與對照組進行電-芬頓系統陰極槽之 H_2O_2 反應速率差異量測。
- (2) 比較經 KOH 活化與未經 KOH 活化之 CNT 陰極極板之接觸角測量、四點探針量測及掃描式電子顯微鏡量測。

3-2 實驗方法

3-2-1 表面形貌

為觀察經 KOH 活化與未經 KOH 活化之 CNT 陰極極板外觀差異，與 CNT-PVDF 間混和情況，藉高解析度場發射掃描式電子顯微鏡(Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM)觀察物體表面型態。

3-2-2 極板潤濕性

陰極極板扮演提供氧氣、電子及氫離子反應場所功能，亦應具固態極板與液態電解液間介質功能；因此，極板必須具較佳之潤濕性，才得以提升化學反應進行速率。而本研究為觀察此項特性，以接觸角測量儀進行經不同特性處理之極板表面潤濕性實驗，觀察水滴與極板之接觸角，接觸角度計算為液面底部兩端至液體頂端的夾角為 θ ，取其 2 θ 值即為該材料的親疏水性之接觸角，時間間隔為 60 秒。

3-2-3 極板導電性

極板電阻率大小將影響系統之效能，電阻率太大則相對加大電池系統的歐姆極化效應，降低電池反應效能；為電池能量轉換效率提升，極板必須具備較佳之導電性，以減少內電阻能耗。本研究以四點探針量測經及未經 KOH 活化 CNT 塗佈於極板之電阻率變化影響。

3-2-4 電化學分析

陰極極板還原反應之啟動與進行為燃料電池電化學系統建立之關鍵因子，為確認陰

極板氧化還原反應(oxygen reduction reaction, ORR)啟動之電流變化，本研究藉電化學分析儀進行線性掃描伏安曲線量測；實驗過程以鉑為陰陽電極之輔助電極，並觀察系統電壓變化值來監測其電流變化量。

3-2-5 電-芬頓燃料電池系統之 COD 降解

在單槽式槽體環境下，陰陽兩極板電位差(電壓)及 H_2O_2 產生量將影響系統化學需氧量 (Chemical Oxygen Demand, COD)；因此，本研究先將各實驗組進行極板電位差電壓量測，從中找出最適化之控制電壓，接續進行該電壓下不同處理過後極板之燃料電池系統 COD 降解量測。

3-2-6 電-芬頓系統之過氧化氫累積

H_2O_2 是電-芬頓系統建立的重要指標，由式 (5) 反應得知， H_2O_2 的濃度將會直接影響氫氧自由基的產量；因此，本研究以 H_2O_2 的累積量來判斷電-芬頓反應運行成效，為確立系統啟動與建立，實驗過程刻意地不添加 Fe^{2+} ，以確認系統所產生之 H_2O_2 濃度累積(Khataee et al., 2011)。

3-3 實驗步驟

3-3-1 KOH 活化奈米碳管

圖 5 為本實驗 KOH 進行 CNT 活化之步驟，係採物理方式進行混合；KOH 加熱至約 $380^\circ C$ 時會達到熔點而形成液態滲入 CNT，溫度上升至 $800^\circ C$ 進行活化處理，其活化步驟如下圖所示。

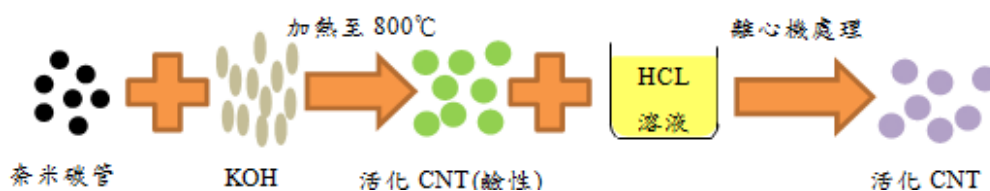


圖 5. KOH 進行 CNT 活化步驟圖

- (1) 將 CNT 與 KOH 以 1:4 重量比(Wang et al., 2015)進行混合，而後置入水平長晶儀內部腔體加熱，加熱速率為 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，升溫至 800°C 並維持 1 小時。為避免 CNT 在升溫過程氧化燃燒，水平長晶儀需先進行抽真空及通以氮氣保護處理。
- (2) 用 1.0 mol/L HCL 水溶液調配去離子水，進行大燒杯內經 KOH 活化過後之 CNT 多次序列與中和，直至經標準緩衝溶液之兩點校正後的酸鹼度測定計(pH-meter)檢測出此大燒杯內溶液呈中性(pH 7.0)為止，以確保除去在活化過程殘留在 CNT 內的 KOH。
- (3) 利用離心機分離溶液中的 CNT，轉速設為 $2,000\text{ rev}/\text{min}$ (rpm)，進行 3 次離心處理，每次 10 分鐘，且以去離子水作為清洗 CNT 時之溶劑。
- (4) 送入經空氣泵抽成真空狀態之真空乾燥箱內，進行溫度 110°C 、乾燥 48 小時製程，即可完成本實驗之 KOH 活化處理；經 KOH 活化之 CNT，如圖 6 所示。

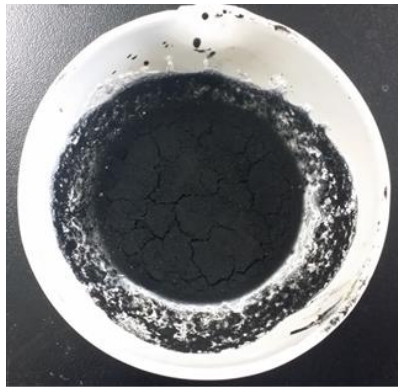


圖 6. CNT 經 KOH 活化之圖

3-3-2 奈米碳管-PVDF 極板製作

圖 7 為本實驗 CNT-PVDF 極板製作步驟，係將 CNT 與 PVDF 以 2:1 比例混和成黑色膏狀，再均勻塗佈於載玻片上並進行 90°C 碳化處理，以利溶劑揮發；揮發完全前適度輾壓，重複上敘步驟，確保 CNT 均勻分散於載波片上。本實驗極板成品，如圖 8 所示。



圖 7. CNT-PVDF 極板製作步驟圖



圖 8. 極板成品(A)CNT-PVDF 極板；(B)經 KOH 活化 CNT-PVDF 極板

3-3-3 實驗環境場域

本實驗以(1)250 ml 燒杯作為實驗槽體，(2)陽極極板採用鉑片，(3)陰極極板採碳氈、未活化 CNT 及經 KOH 活化 CNT，詳表 3 所示，(4)陰陽兩極板架設於槽體中間，間距 3 cm，(5)電解液為硫酸鈉配置成 0.1 M 的水溶液，加入柴油廢水 1 ml，並使用硫酸控制 pH 值為 3，(6)以空氣幫浦於溶液中注入 800 ml/min 流速之空氣量；實驗環境場域架設如圖 9 所示。

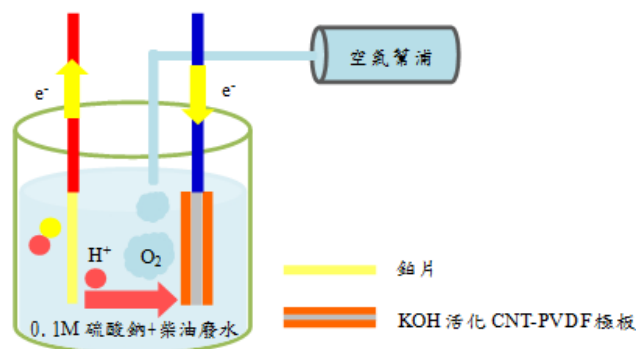


圖 9. 實驗環境場域架設圖

四、結果與討論

4-1 表面形貌觀察

研究指出，KOH 粉末與 CNT 混合加熱至 780°C 時，反應進行如式 (7) 及式 (8) (He et al., 2010)；經 FE-SEM 於未活化 CNT 及活化 CNT 之顯微組織如圖 10 所示，圖 10(a)未活化 CNT 可觀察出其碳管表面較為平滑，無附著物；而圖 10(b)經過活化後 CNT 表面則可以明顯觀察到粗糙表面(圖中框框 b-1 所示)，且部份管狀結構有被打開的現象(如圖中框框 b-2 所示)。顯示，反應有進行且驗證該 KOH 具有有效提高 CNT 比表面積效果；此與相關研究指出，KOH 在一般碳材比表面積及結構改質具有有效改善方法之研究成果(Yoon et al., 2004; Jiang and Zhao , 2004; Niu, et al., 2007)；得到更進一步延伸在奈米結構 CNT 之應用。

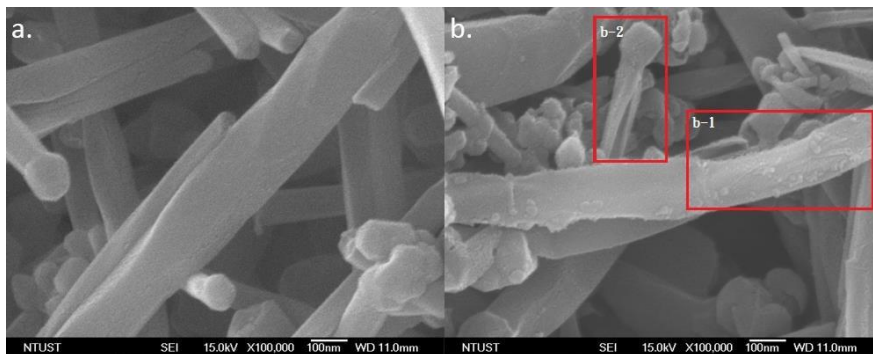


圖 10. (a)未活化奈米碳管，(b)活化奈米碳管之 FE-SEM 圖 (10 萬倍)

圖 11 為 CNT-PVDF 混和情況之 FE-SEM 圖，圖 11(a)未活化奈米碳管極板，可以明顯觀察到大面積碳管纖維裸露在 PVDF 表面，而其放大之微觀如圖 11(b)碳管纖維立體明顯。經 KOH 活化 CNT-PVDF 極板如圖 11(c)所示，可明顯觀察到碳管纖維被 PVDF 所包覆住，纖維外觀形貌不明顯；圖 11(d)為其局部放大圖，碳管纖維亦產生立體現象。研究指出，活化後之 CNT 其含氧官能基提升，惟其奈米碳管將有團聚現象(Wang et al., 2015)。而相較於圖 10(b)活化奈米碳管觀察到之粗糙表面(圖中框框 b-1)及管狀結構(圖中框框 b-2)被打開，該團聚現象將與其產生相互間 H₂O₂ 累積濃度與電化學特性影響。

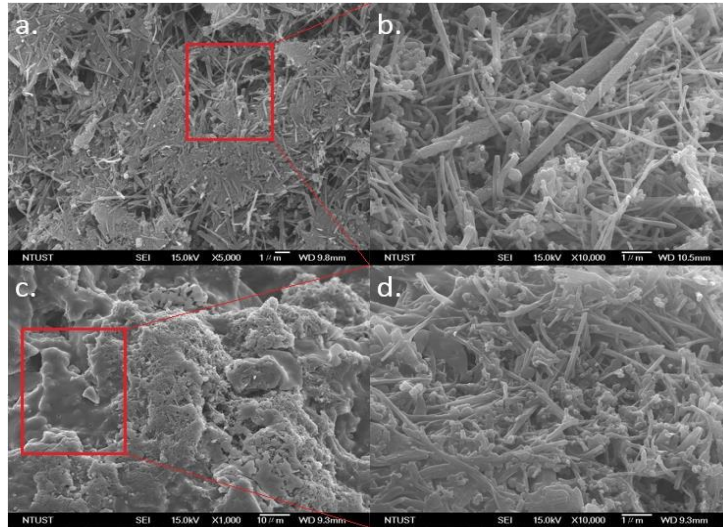


圖 11. (a)(b)未活化奈米碳管，(c)(d)活化奈米碳管之 FE-SEM 圖(1 萬倍)

4-2 極板潤濕性測試

為進一步了解 KOH 活化 CNT 之比表面積提高成效，進行接觸角測量其親水性實驗，圖 12 (a)未活化 CNT-PVDF，(b)未活化 CNT-PVDF 60 秒後，(c)活化 CNT-PVDF，(d)活化 CNT-PVDF 60 秒後之水滴接觸角量測圖。顯示，未活化 CNT-PVDF 極板親水性測試，其接觸角經過 60 秒後仍然維持在 125 度，前後並無太大改變；但經 KOH 活化 CNT-PVDF 極板親水性測試，其接觸角經過 60 秒後，水滴中心與開始水滴位置有明顯移動，其接觸角由 100.4 度明顯降低至 86.62 度，下降 31 %。而比較圖 12 (a)與圖 12(c)初始接觸角部分，未活化 CNT-PVDF 為 127.2 度，活化 CNT-PVDF 為 100.4 度；圖 12 (b)與圖 12(d)終點接觸角部分，未活化 CNT-PVDF 為 125.06 度，活化 CNT-PVDF 為 86.62 度。顯示經活化 CNT-PVDF 極板接觸角較小、60 秒後下降明顯；潤濕性明顯提升。

圖 10(b)為活化奈米碳管圖，可觀察到粗糙表面及管狀結構被打開，此將使其極板較未活化 CNT-PVDF 極板具更佳之潤濕性；Wang et al.研究經 KOH 活化碳氈之親水性研究接觸角為 131.4 度(Wang et al., 2015)；而本研究經 KOH 活化 CNT-PVDF 極板之親水性更優於 Wang et al.等之研究效果，此將有利於後續之系統效能。

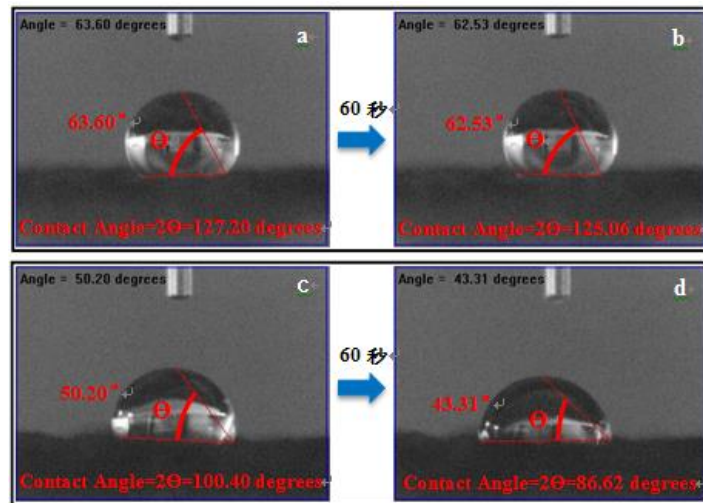


圖 12. (a)未活化 CNT-PVDF，(b)未活化 CNT-PVDF 60 秒後，(c)活化 CNT-PVDF，
(d)活化 CNT-PVDF 60 秒後之水滴接觸角(2θ)量測圖

4-3 極板導電性測試

為了解 CNT-PVDF 混和情況對於極板電阻值之影響，本實驗藉由四點探針測量其電阻值，結果如表 4 所示；顯示經活化 CNT-PVDF 極板之片電阻值 $1,688 \Omega/\text{sq.}$ 較未活化 CNT-PVDF 值 $1,700 \Omega/\text{sq.}$ 為低，兩者間相差 0.7% ，即經活化 CNT-PVDF 極板擁有較佳之片電阻；然兩者間之電阻率相近，可知經 KOH 活化與否對電阻值並無明顯影響。CNT-PVDF 極板與 CNT 本身應具有相對差距之電阻率，而觀察圖 11 極板 FE-SEM 影像圖可知，經 KOH 活化 CNT-PVDF 極板明顯被 PVDF 包覆住；亦即 CNT-PVDF 間混和情況不佳所產生之包覆現象，將為導致極板電阻值較大的原因，亦將加大電池系統的歐姆極化效應，降低電池反應效能。

表 4. 極板電阻

電極	片電阻 ($\Omega/\text{sq.}$)	電阻率 ($\Omega\cdot\text{m}$)
未活化	1,700	2.55
經活化	1,688	2.53

4-4 電化學分析

Zhou et al.研究指出(Zhou et al, 2008), 線性掃描伏安曲線(Linear Sweep Voltammetry, LSV)與 H_2O_2 生成之關係, LSV 曲線圖第一個還原峰是因 H_2O_2 反應所造成。因此, 由圖 13 經 KOH 活化 CNT-PVDF 極板之電化學線性掃描伏安曲線圖可觀察出, LSV 曲線圖的第一還原峰值為-0.7V, 應係由 H_2O_2 氧化還原反應進行所產生; 而本實驗所測得還原峰值-0.7V 與 Zhou et al.等人研究之系統最佳 H_2O_2 產生-0.5 V 電壓值相當接近; 因此, 可判斷本實驗於電壓-0.7V 應具有最好的 H_2O_2 產量, 而經線性掃描伏安法量測之曲線, 隨著電壓 Vs. 電流變化, 曲線於電壓-0.3 V 後之相對電流快速增加, 於電壓 0 V 至-0.9 V 間可觀察出經 KOH 活化 CNT-PVDF 極板較未活化 CNT-PVDF 極板具更高的電流響應, 顯示經 KOH 活化 CNT-PVDF 極板有較高的氧化還原活性。

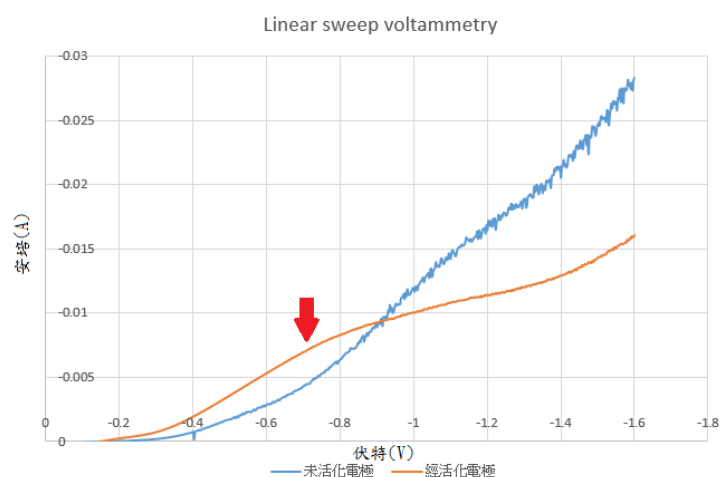


圖 13. 經 KOH 活化 CNT-PVDF 極板之線性掃描伏安曲線圖

4-5 電-芬頓燃料電池系統之 COD 降解

圖 14 為經 KOH 活化 CNT-PVDF 極板於不同控制電壓下之 COD 降解量圖, 藉由控制陰陽兩極極板之電位差與 COD 降解量, 進行單槽式兩極板間之最適化控制電壓量測; 顯示, 經活化 CNT-PVDF 極板之控制電壓於 0.7 V 時, COD 降解量表現除優於原始未施加初始電壓 13.2 % 外, 亦具有最佳 962.8 ppm 之 COD 降解量。相較於圖 13 極板之線性掃描伏安曲線結果, 證明控制電壓於 0.7V 時, 系統將擁有最適化的 H_2O_2 累積量

與 COD 降解量表現。

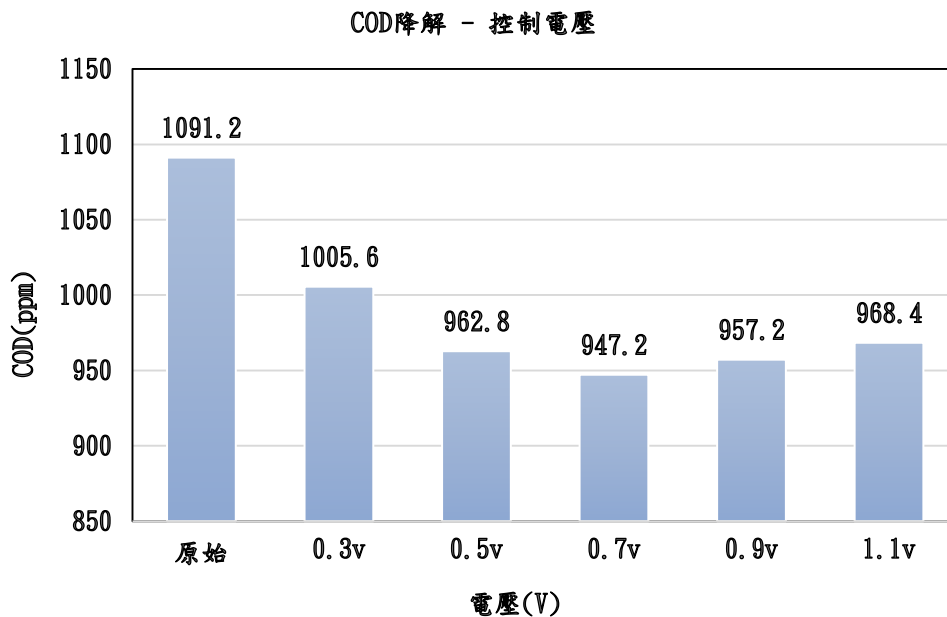


圖 14. 經 KOH 活化 CNT-PVDF 極板於不同控制電壓下之 COD 降解量圖

圖 15 為各實驗組極板於最適化 0.7V 控制電壓下之 COD 降解率；顯示，經 KOH 活化 CNT-PVDF 極板之降解率 13.2% 優於碳氈極板 11.4 %，兩者相差 1.8 %，但卻低於 CNT-PVDF 極板降解率 13.7 %，兩者相差 0.5 %。雖 Wang 等人研究指出，KOH 與石墨氈做活化反應能使比表面積增加，並在表面提升含氧官能基，運用於電芬頓系統極板改質能見其成效(Wang et al., 2015)；然而由圖 11 極板 FE-SEM 影像圖可知，經 KOH 活化 CNT-PVDF 極板明顯被 PVDF 包覆住且 CNT-PVDF 產生顯著團聚現象，其將導致前述電性及 COD 降解率效果不佳。又該經 KOH 活化 CNT-PVDF 混合情況較 CNT-PVDF 情況差，雖其 COD 降解效果較碳氈極板為佳，惟仍肇致無法有效利用 KOH 活化後之 CNT 表面含氧官能基及更高的比表面積來提升 H⁺與 O₂ 的反應次數及提高 H₂O₂ 生成，讓系統 COD 降解率提升效率受限。

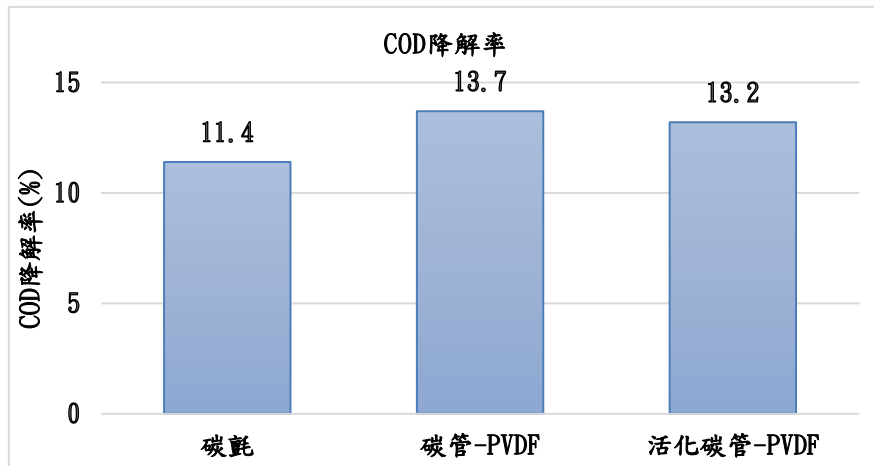


圖 15. 各實驗組極板於最適化 0.7V 控制電壓下之 COD 降解率圖

4-6 電-芬頓系統之過氧化氫累積量

在電-芬頓系統中， H_2O_2 濃度會直接影響氫氧自由基的產量，；因此，本實驗以 H_2O_2 累積量來協助評斷電-芬頓反應運行成效。在第 4-4 節電化學分析及第 4-5 節電-芬頓燃料電池系統 COD 降解確認及驗證本系統最適化控制電壓為 0.7V，實驗發現經 KOH 活化 CNT-PVDF 極板之 H_2O_2 累積濃度表現可達 $39\mu M$ ；Khataee et al. 實驗石墨電極板所發現的 H_2O_2 累積濃度 $17.46\mu M$ (Khataee et al., 2011)，CNT-石墨極板的 H_2O_2 累積濃度為 $120.15\mu M$ ；本實驗結果， H_2O_2 累積濃度明顯優於前者石墨電極板而低於 CNT-石墨極板。此現象應是 KOH 活化 CNT-PVDF 混合時產生之團聚，此可由第 4-1 節表面形貌觀察圖 11 及第 4-5 節電-芬頓燃料電池系統 COD 降解圖 15 得到說明；進而影響後續反應 H^+ 與 O_2 的互相作用次數，致無法提高 H_2O_2 累積濃度及產生效率，暨影響 COD 降解量結果。未來將可朝將 PVDF 塗佈在塊狀導體基材上再架設 CNT，或以改善 PVDF 與奈米碳管之混和及分散來研究。

五、結論

本研究探討奈米碳管-PVDF 活化應用於電-芬頓燃料電池陰極板之可行性研究，獲致結論如下：

- (1) 經 KOH 活化製程之 CNT-PVDF 極板表面形貌 FE-SEM 圖，可以明顯觀察到粗糙表面，且部份管狀結構有被打開的現象，顯示 KOH 確實具有有效提高 CNT 比表面積及結構改善效果。而碳管纖維與 PVDF 的混和與包覆團聚現象，將影響系統 H_2O_2 累積濃度與電化學特性。
- (2) 在極板潤濕性測試部分，經 KOH 活化 CNT-PVDF 極板接觸角經過 60 秒後由 100.4 度明顯降低至 86.62 度，下降 31 %；相較未活化 CNT-PVDF 極板接觸角維持在 125 度，前者接觸角較小，顯示 KOH 活化 CNT-PVDF 之極板潤濕性獲得明顯提升。
- (3) 極板導電性測試結果，經活化 CNT-PVDF 極板之片電阻值為 1,688 Ω /sq.，較未活化 CNT-PVDF 片電阻值為 1,700 Ω /sq. 為低，兩者間相差 0.7 %，顯示經活化 CNT-PVDF 極板擁有較佳之片電阻。
- (4) 而在最適控制電壓 0.7 V 時，經活化 CNT-PVDF 極板擁有最佳之 COD 降解量 962.8 ppm，相較原始未施加初始電壓之 COD 降解量效能提升 13.2 %，且優於碳氈極板 11.4 %；而在 H_2O_2 累積濃度部分，經活化 CNT-PVDF 極板表現可達 39 μ M，優於石墨電極板而低於 CNT-石墨極板(Khataee et al., 2011)。
- (5) CNT 本身具有獨特高比表面積、孔隙率佳及化學穩定性，經與 PVDF 混和及 KOH 活化後性能獲得再次提升，在電-芬頓燃料電池極板應用上深具可行性及深入研究價值；而 CNT-PVDF 混合時產生之團聚現象為影響性能之重要因子，並可朝混和與分散方向來改善。

參考文獻

李中光，劉新校，陳昱峰，吳孟昌，劉佳雯，2011，Fenton 氧化法在處理生物難降解有機廢水上之應用，環保簡訊。

張安慈，2011，比較以不同芬頓程序降解對-乙醯氨基苯酚之反應行為，碩士論文，環境工程與科學系暨研究所，嘉南藥理科技大學。

黃建盛，2006，奈米碳管簡介，科學新天地，第十三期。

Brillas, E., Sirés, I., Oturan, M.A., 2009, Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry. *Chemical Reviews*, 109(12): pp. 6570-6631.

Brillas, E., Bastida, R.M., Llosa, E., Casado, J., 1995, Electrochemical Destruction of Aniline and 4-Chloroaniline for Wastewater Treatment Using a Carbon-PTFE O₂-Fed Cathode. *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 142(6): pp. 1733-1741.

He, C., Song, S., Liu, J., Maragou, V., Tsiakaras, P., 2010, KOH-activated multi-walled carbon nanotubes as platinum supports for oxygen reduction reaction. *Journal of Power Sources*, Vol. 195(21): pp. 7409-7414.

Jiang, Q., and Zhao, Y., 2004, Effects of activation conditions on BET specific surface area of activated carbon nanotubes. *Microporous and mesoporous materials*, Vol. 76(1): pp. 215-219.

Khataee, A., Safarpour M., Zarei M., Aber S., 2011, Electrochemical generation of H₂ O₂ using immobilized carbon nanotubes on graphite electrode fed with air: Investigation of operational parameters. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 659(1): pp. 63-68.

Nidheesh, P., and Gandhimathi, R., 2012, Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment: an overview. *Desalination*, Vol. 299: pp. 1-15.

Niu, J.J., Wang, J.N., Jiang, Y., Su, L.F., Ma, J., 2007, An approach to carbon nanotubes with high surface area and large pore volume. *Microporous and mesoporous materials*, Vol. 100(1): pp. 1-5.

Rêgo, F.E.F., Solano, A.M.S., Da Costa Soares, I.C., Da Silva, D.R., Huitle, C.A.M., Panizza, M., 2014, Application of electro-Fenton process as alternative for degradation of Novacron Blue dye. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Volume 2, 2014, pp 875–880.

Siminiceanu, I., Alexandru C.I., Brillas, E., 2010, Energy saving by the intensification of the electro-Fenton process for water treatment using boron doped diamond electrode. *Chemical Engineering*, Vol. 21.

Soon, A.N., and Hameed, B., 2011, Heterogeneous catalytic treatment of synthetic dyes in aqueous media using Fenton and photo-assisted Fenton process. *Desalination*, Vol. 269(1): pp. 1-16.

Yoon S.-H., Lim S., Song Y., Ota Y., Qiao W., Tanaka A., Mochida I., 2004, KOH activation of carbon nanofibers. *Carbon*, Vol. 42(8): pp. 1723-1729.

Wang, Y., Liu, Y., Wang, K., Song, S., Tsiakaras, P., Hong, L.A.D., 2015, Preparation and characterization of a novel KOH activated graphite felt cathode for the electro-Fenton process.

Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 165: pp. 360-368.

Zhou, Z., Wu, F., Su, Y., Cao, G., Chen, S., Xu, B., Yang, Y., 2008, Competitive effect of KOH activation on the electrochemical performances of carbon nanotubes for EDLC: Balance between porosity and conductivity. *Electrochimica Acta*, Vol. 53(26): pp. 7730-7735.

