

東海大學
環境科學與工程學系碩士班

碩士學位論文

奈米碳管複合式陽極之合成及其於電化學氧化之應用
Synthesis of Active Anode Based on Carbon Nanotube
and Its Application on Electrochemical Oxidation

研究生：陳姿均 撰

Zih-Jyun Chen

指導教授：張瓊芬 博士

Dr. Chiung-Fen Chang

中華民國一〇五年七月



東海大學碩士班研究生
論文指導教授推薦書

環境科學與工程學系陳姿均君所提之論文

題目：奈米碳管複合式陽極之合成及其於電化學氧化之應用

Synthesis of Active Anode Based on Carbon Nanotube and Its
Application on Electrochemical Oxidation

係由本人指導撰述，同意提付審查。

指導教授： 張寶芬 (簽章)

105年7月9日

東海大學環境科學系碩士班

論文口試委員審定書

環境科學與工程學系碩士班陳姿均君所提之論文

題目：奈米碳管複合式陽極之合成及其於電化學氧化之應用

Synthesis of Active Anode Based on Carbon Nanotube and Its Application on Electrochemical Oxidation

經本委員會審議，認為符合碩士資格標準。

論文口試委員召集人 楊金鐘 (簽章)

委員 張瓊芬

陳燦耀

官文忠

高幹如

中華民國 105 年 7 月 4 日

致謝

初來乍到，並且成為界面科學暨分離程序研究室的一員，碩士生涯說長不長，說短不短。長的是，兩年時光，必須像隻海綿，一有知識湧進就要立刻過濾、消化，一有挫折重擊就得立即吸收、復原；短的是，兩年時光，必須一絲不苟地處理實驗的每個細節，卻又必須兢兢業業地關注每項工作的截止日。

所幸，我有指導教授 張瓊芬教授，即使您擔任系主任的業務繁忙，仍不厭其煩為我指引迷津，感謝您授予研究專業知識與技巧，且能在評估過後接納我對實驗的想法，進行客觀的探究，也能敞開心胸並無私的分享人生所經所歷，您的邏輯思考與歸納整合能力支撐著整個界面實驗室，更是我所敬佩與景仰的。此外，我的碩士學位考試審查委員 楊金鐘教授、官文惠教授、秦靜如教授與陳燦耀教授，感謝您們對我撰寫的論文與口頭報告給予嚴謹的審視，指出其中矛盾並提供解決方案與建議。大學時期的教授 葉雨松博士，您在我大學畢業後仍持續給予關心與鼓勵，具有豐富職場經驗的您，常不時的告誡著職場淺規則，為我做足心理建設，由衷感謝您在背後的支持。當然，還有最敬愛的爸爸、媽媽及哥哥等家人，因為有你們的呵護我才能衣食無虞，專心在自己的研究上。

實驗室內，有學長姊作為我的最佳楷模，瀚芃、瀟儀、宥村、伯彥、哲瑋、欣怡及玉旻，有同學及學弟妹與我互助互信，易德、解文、哲偉、宥里、昱庭及嘉瑋，你/妳們熱心助人、熱於分享、熱衷實驗，所富有的執行力、組織力、創造力與思考性都值得我學習、仿效、精進與努力。實驗室外，有空污實驗室的芳瑜學長、New、金松洲、蕙君、栢諺；水質實驗室的理維學長、文志學長、哲豪；土壤實驗室的德偉學長、家齊學姐、鈺琮；大氣實驗室的揚能；微生物實驗室的佳崑學長、至榮學長、浩銘學長；環管實驗室的彥勛學長、姿吟；系辦公室的阿梅學姊、美君學姊、雅琪學姊；台科大的學毓。回顧兩年，大家所灌溉的一點一滴，都成為我強而有力的後盾，都是我完成碩士論文的推力、助力，碩士生涯中要感謝的人太多而不及備載，僅以此文致上我最誠摯的謝意。



摘要

氧化程序中涉及氫氧自由基生成者廣泛定義為高級氧化程序，電化學高級氧化處理程序具有反應快速、低操作風險、低設備設置門檻以及不需額外添加試劑等優勢，僅以消耗電能即可達去除水中污染物質之目的，然而具良好效能之電極難產且價值昂貴，操作具有高成本考量亦取決於此，是以改良陽極電極催化性能，提升電流效益為其解決之道。相較於單一金屬觸媒，於電極製備應用合金觸媒具有金屬機制效應能提升電極對 CO 毒化現象之容忍度；奈米碳管具備高比表面積、高抗拉強度與耐強電流等物化特性，因此具有作為電極材料之高潛能。本研究旨在製備新穎電極材料並利用電化學陽極氧化法去除水中有機污染物酚。電極材料製備採化學氣相沉積法使奈米碳管 (Carbon nanotubes, CNTs) 生長於碳纖維 (Carbon fiber, CF) 基板上以作為鉑 (Pt)、鉑鈦合金 (RuPt) 及核殼鉑鈦合金 (Ru@Pt) 奈米觸媒之載體合成一系列陽極電極，以掃描式電子顯微鏡、穿透式電子顯微鏡、X 光繞射分析儀及拉曼光譜鑑定觸媒與電極之物化特性，並以循環伏安法 (CV) 及交流阻抗譜 (EIS) 等電化學分析結果探討電極之性能特性。此外，由所獲得電極進行酚之氧化反應進而探討內、外部變因對降解、礦化效能之影響。研究結果顯示，於鍛燒程序中以 30 K min^{-1} 升溫速率合成電極間接助於提升 4-10 % 之礦化效率，所合成電極可於 0.01 M 硫酸電解液介質達本研究最高酚降解效率為 99.87 %，其一階反應動力常數值為 0.0507 min^{-1} ，礦化效率達 50.93%，相較於 Pt 觸媒，改為披覆 Ru@Pt 觸媒亦使礦化效率提升了 21%，各電極降解酚過程中皆同時能偵測到其中間產物隨時間推移之降解趨勢，以上證實本研究合成之鉑鈦電極有相當能力可降解酚，對於去除水中各類有機污染物具其潛力。

關鍵詞：電化學氧化、碳纖維、奈米碳管、鉑、鉑鈦合金

Abstract

Advanced oxidation processes (AOPs) have been broadly defined as oxidation processes involving intermediate generation of the hydroxyl radical. Electrooxidation is one of AOPs, and has been found useful in the treatment of non-biodegradable compounds. The advantages of this technology were that auxiliary chemicals are not necessary, lower operational risk and fast reaction rates. However, the cost and efficiency of EAOPs depended on current efficiency and the material of electrodes. Thus, anodes with high stability and performance are essential in oxidation reaction. In this study, the synthesis of active anode based on carbon nanotubes has been investigated and the obtained material have been applied as anode on the electrochemical oxidation of phenol. Carbon nanotubes grew on carbon fiber via catalytic chemical vapor deposition (C-CVD) to obtain a base electrodes (CNTs/CF) and then CNTs/CF were further immersed and annealed with prepared Pt, RuPt, Ru@Pt nanocatalysts to prepare a series of CNTs/CF anodes. The properties of catalysts and CNTs/CFs was determined by scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD), cyclic voltammetry (CV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The heating rate of 30 K min^{-1} was proved to enhance the dispersion of electrocatalysts. The results of CV indicated that Ru@Pt-CNTs/CF possessed the highest specific area-normalized capacitance of $3.83 \times 10^{-2} \text{ F cm}^{-2}$. The electrochemical oxidation of phenol was conducted in 0.01, 0.05 and 0.1 M sulfuric acid media. Using Ru@Pt-CNTs/CF, the highest pseudo first-order rate constant of 0.0507 min^{-1} and degradation efficiency of 99.87 % with the mineralization efficiency of 50.93 % were obtained in 0.01 M H_2SO_4 . The oxidation efficiency of phenol increased as the concentration of electrolyte decreased. Degradation of generated intermediates could also be detected during oxidation processes of phenol. This study gives the evidence that CNTs supported electrodes have been successfully synthesized and proven to be effective electrochemical oxidation of phenolic compounds.

Key words: Electrochemical oxidation, Carbon fiber, Carbon nanotubes, Nanocatalysts

目錄

致謝.....	I
摘要.....	II
Abstract.....	III
目錄.....	IV
表目錄.....	VII
圖目錄.....	IX
第一章 緒論.....	1
1.1 研究背景.....	1
1.2 研究目的.....	2
1.3 研究架構.....	3
第二章 文獻回顧.....	4
2.1 酚簡介.....	4
2.2 有機物化合物之礦化反應.....	5
2.3 酚氧化衍生之中間產物.....	6
2.4 電化學氧化總論.....	10
2.4.1 氫氧自由基之生成.....	10
2.4.2 法拉第與非法拉第程序.....	11
2.4.3 電化學礦化效率.....	11
2.4.4 電極-溶液界面電容.....	11
2.4.5 操作變因.....	12
2.5 陽極電極材料.....	15
2.5.1 碳材料載體.....	15
2.5.2 BDD 電極.....	16
2.5.3 陽極觸媒.....	17
2.5.3.1 合金奈米觸媒.....	17
2.5.3.2 核殼結構奈米觸媒.....	17
2.6 多元材料合成方法.....	19
2.6.1 奈米碳管.....	19
2.6.1.1 電弧放電法.....	20
2.6.1.2 雷射剝除法.....	20
2.6.1.3 化學氣相沉積法.....	20
2.6.2 奈米電觸媒.....	23

2.7 電化學分析方法.....	23
2.7.1 循環伏安法.....	24
2.7.2 脈衝伏安法.....	26
2.7.3 交流阻抗譜.....	26
第三章 研究方法與材料.....	28
3.1 實驗藥品與原料.....	28
3.2 實驗設備與分析儀器.....	29
3.2.1 實驗設備.....	29
3.2.2 分析儀器與器材.....	31
3.3 電極材料之合成程序.....	32
3.3.1 鉑與鉑鈦合金奈米觸媒之製備.....	32
3.3.1.1 鉑奈米觸媒之製備.....	32
3.3.1.2 鉑鈦合金奈米觸媒之製備.....	32
3.3.2 鉑與鉑鈦合金奈米觸媒之純化.....	32
3.3.3 奈米碳管/碳纖維電極之製備.....	33
3.3.4 鉑與鉑鈦合金電極之合成.....	34
3.4 電極材料之物理與化學鑑定.....	34
3.4.1 掃描式電子顯微鏡表面鑑定與元素分析.....	34
3.4.2 穿透式電子顯微鏡結構分析.....	34
3.4.2.1 觸媒分析試片之製備.....	34
3.4.2.2 電極分析試片之製備.....	35
3.4.3 三維奈米拉曼螢光顯微鏡.....	35
3.4.4 X 光繞射分析-晶相鑑識.....	35
3.4.5 電化學分析.....	35
3.5 實驗方法與產物分析.....	36
第四章 結果與討論.....	38
4.1 奈米觸媒與奈米碳管之表面結構鑑定.....	38
4.1.1 掃描式電子顯微鏡與元素定性分析.....	38
4.1.2 穿透式電子顯微鏡分析.....	44
4.2 電極與電觸媒之晶相鑑定.....	52
4.3 三維拉曼光譜分析.....	55
4.4 電化學特性鑑定.....	57
4.4.1 循環伏安法.....	57
4.4.2 交流阻抗譜.....	63
4.5 奈米碳管/碳纖維電極於陽極氧化之應用.....	65

4.5.1 奈米碳管/碳纖維電極吸附貢獻.....	66
4.5.2 煅燒升溫速率對陽極氧化之間接影響.....	66
4.5.2.1 對酚降解效率之間接影響	66
4.5.2.2 對酚礦化效率之影響	67
4.5.3 電解液濃度對陽極氧化效率之影響.....	73
4.5.3.1 對降解效率之影響	73
4.5.3.2 對礦化效率之影響	73
4.5.3.3 氧化反應之中間產物分析	74
4.5.4 酚之初始濃度對陽極氧化效率之影響.....	82
4.5.4.1 對酚降解效率之影響	82
4.5.4.2 對礦化效率之影響	82
4.5.4.3 氧化反應之中間產物分析	83
4.6 電極製備成本與服務壽命.....	87
4.6.1 電極製備之成本.....	87
4.6.2 電極使用壽命.....	90
第五章 結論與建議.....	91
5.1 結論.....	91
5.2 建議.....	92
參考文獻.....	93
附錄.....	97

表目錄

Table 2.1 Physicochemical properties of phenol	4
Table 2.2 Regulations for phenols in Taiwan	5
Table 2.3 Intermediates formed during phenol oxidation by means of various advanced oxidation processes	7
Table 2.4 Five types of carbon nanotubes on the basis of structure	22
Table 3.1 Experimental and control conditions for electrochemical reactions	37
Table 3.2 Chromatographic parameters of HPLC/UV-Vis detector	37
Table 4.1 Particle size of Pt, RuPt alloy and Ru@Pt catalysts	45
Table 4.2 X-Ray data showing pattern for CNTs (Keller et al., 2004).....	54
Table 4.3 The ratio between D and G-band intensities.....	55
Table 4.4 Area normalized capacitance of NiTi-CF, CNTs/CF, Pt-CNTs/CF, RuPt-CNTs/CF, Ru@Pt-CNTs/CF	62
Table 4.5 Impedance fitting result of anodes.....	64
Table 4.6 Degradation efficiency and 1 st order rate coefficient (k) calculated from electrochemical oxidation of 10 mg L ⁻¹ phenol in 0.01 M H ₂ SO ₄	68
Table 4.7 Mineralization efficiency and 1st order rate coefficient (k _t) of 10 mg L ⁻¹ phenol oxidation in 0.01 M H ₂ SO ₄ using RuPt-CNTs/CF and Ru@Pt-CNTs/CF	68
Table 4.8 Degradation efficiency and 1 st order rate coefficient (k) calculated from electrochemical oxidation of 10 mg L ⁻¹ phenol in 0.01, 0.05 and 0.1 M H ₂ SO ₄	75
Table 4.9.1 Mineralization efficiency and 1 st order rate coefficient (k _t) of 10 mg L ⁻¹ phenol oxidation in 0.01 M H ₂ SO ₄ using CNTs/CFs	75
Table 4.9.2 Mineralization efficiency and 1 st order rate coefficient (k _t) of 10 mg L ⁻¹ phenol oxidation in 0.01, 0.05 and 0.1 M H ₂ SO ₄ using Ru@Pt-CNTs/CF.....	75
Table 4.10 Degradation efficiency and 1 st order rate coefficient (k) calculated from electrochemical oxidation of 10, 25, 50 and 75 mg L ⁻¹ phenol in 0.01 M H ₂ SO ₄ using Ru@Pt-CNTs/CF.....	85
Table 4.11 Mineralization efficiency and 1 st order rate coefficient (k _t) of 10, 25, 50 and 75 mg L ⁻¹ phenol oxidation in 0.01 M H ₂ SO ₄ using Ru@Pt-CNTs/CF.	85
Table 4.12 Estimated cost for synthesizing an electrode (NTD\$/ piece)	89

Table 4.13 Degradation efficiency of the 8 times repeat experiment (R_8) using CNTs/CFs anodes, R_1 represent the degradation efficiency of first experiment90

Table S1 Common circuit elements defined by ZView software97

Table S2 JCPDS card of Pt and Ru.....97



圖目錄

Fig. 2.1 Variables affecting the rate of an electrode reaction.....	13
Fig. 2.2 Processes at or near the electrode-electrolyte interface.....	14
Fig. 2.3 The effect of temperature on the rate of phenol oxidation at a glassy carbon electrode.	14
Fig. 2.5 Mother of all graphitic forms. Graphene is a 2D building material for carbon materials of all other dimensionalities. It can be wrapped up into 0D buckyballs, rolled into 1D CNTs or stacked into 3D graphite	19
Fig. 2.6 Schematics of (a) arc discharge method, (b) laser ablation and (c) thermal CVD.....	21
Fig. 2.7 Typical excitation on signal for cyclic voltammetry- a triangular potential wave form with switching potentials 0.8 and -0.2 V).....	24
Fig. 2.8 Cyclic voltammogram of Pt in (a) 0.5 M NaOH and (b) 0.5 M H ₂ SO ₄ solution at different temperature. 1, 2, 3 and 4 are represents 288, 298, 313 and 333 K, respectively. Reference electrode: saturated calomel electrode (SCE)..	25
Fig. 2.9 Excitation signal for (a) Normal-pulse voltammetry and (b) Differential-plus voltammetry.....	27
Fig. 2.10 Faradaic impedance spectra presented in the form of Nyquist plots, along with the electronic equivalent circuit of the electrified interface.....	27
Fig. 3.3 Chemical vapor deposition system for CNTs growth.....	33
Fig. 3.4 Triple electrode system for cyclic voltammetry and electrochemical impedance analysis.	35
Fig. 3.5 Electrochemical oxidation system for phenol degradation.....	36
Fig. 4.1 SEM morphology for Original CF (a) ×5k; (b) ×100k, NiTi-CF (c) ×5k; (d) ×100k and NH ₃ treated NiTi-CF (e) ×5k; (f) ×100k nanoparticles.....	39
Fig. 4.2 SEM morphology for (a) CNTs/CF, (b) Pt-CNTs/CF, (c) RuPt-CNTs/CF (d) Ru@Pt-CNTs/CF.	40
Fig. 4.3(a) Result of EDS analyses for (a) NiTi-CF and (b) NH ₃ treated NiTi-CF. .	41
Fig. 4.3(b) Result of EDS analyses for (a) CNTs/CF and (b) Pt-CNTs/CF.	42
Fig. 4.3(c) Result of EDS analyses for (a) RuPt-CNTs/CF and (b) Ru@Pt-CNTs/CF.....	43
Fig. 4.4 TEM morphology for Pt (a) ×400k; (b) ×800k, RuPt alloy (c) ×400k; (d) ×800k and Ru@Pt (e) ×400k; (f) ×800k nanocatalysts.	45

Fig. 4.5 TEM morphology for CNTs/CF which grown at 1,023 K for 25 min (a) $\times 10k$; (b, c) $\times 50k$; (d) $\times 200k$; (e, f) $\times 400k$	46
Fig. 4.6 TEM morphology for Pt-CNTs/CF which grown at 1,023 K for 25 min and annealed at 30 K min^{-1} heating rate (a) $\times 50k$; (b) $\times 100k$; (c, d) $\times 400k$; (e) $\times 100k$	47
Fig. 4.7 TEM morphology for RuPt-CNTs/CF which grown at 1,023 K for 25 min and annealed at 30 K min^{-1} heating rate (a, b, c) $\times 50k$; (d) $\times 100k$; (e, f) $\times 400k$	48
Fig. 4.8 TEM morphology for Ru@Pt-CNTs/CF which grown at 1,023 K for 25 min and annealed at 30 K min^{-1} heating rate (a) $\times 10k$; (b, c) $\times 50k$; (d) $\times 300k$; (e) $\times 400k$; (f) $\times 600k$	49
Fig. 4.9 TEM morphology for RuPt-CNTs/CF which grown at 1,023 K for 25 min and and annealed at 10 K min^{-1} heating rate (a, b, c, d) $\times 50k$; (e) $\times 200k$; (f) $\times 400k$	50
Fig. 4.10 TEM morphology for Ru@Pt-CNTs/CF which grown at 1,023 K for 25 min and annealed at 10 K min^{-1} heating rate (a) $\times 10k$; (b, c, d) $\times 50k$; (e, f) $\times 200k$	51
Fig. 4.11 X-ray diffraction pattern of (a) Pt-CNTs/CF, (b) RuPt-CNTs/CF, (c) Ru@Pt- CNTs/CF and (d) CNTs/CF annealed with a heating rate of 30 K min^{-1}	53
Fig. 4.12 X-ray diffraction pattern of Ru@Pt-CNTs/CF which synthesized with two different heating rates of (a) 30 K min^{-1} and (b) 10 K min^{-1}	54
Fig. 4.13 Raman spectra of carbon fibers (A) Original-CF, (B) NiTi-CF, (C) CNTsCF and the electrode which has been conducting degradation of 10 mg L^{-1} phenol in $0.01 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ (D) e-CNTsCF (Current density: 50 mA cm^{-2})...56	56
Fig. 4.14 Cyclic voltammogram of (a) NiTi-CF and (b) CNTs/CF in $0.03 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ at the scan rate of $0.01- 0.05 \text{ V s}^{-1}$, heating rate: 30 K min^{-1} , counter: Pt, reference: Ag/AgCl.	59
Fig. 4.15 Cyclic voltammogram of (c) Pt-CNTs/CF, (d) RuPt-CNTs/CF and (e) Ru@Pt-CNTs/CF in $0.03 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ at the scan rate of $0.01- 0.05 \text{ V s}^{-1}$, heating rate: 30 K min^{-1} , counter: Pt, reference: Ag/AgCl.	60
Fig. 4.16 Cyclic voltammogram of (a) RuPt-CNTs/CF and (b) Ru@Pt-CNTs/CF synthesized by a lower heating rate of 10 K min^{-1} in $0.03 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ at the scan rate of $0.01- 0.05 \text{ V s}^{-1}$, Counter: Pt, Reference: Ag/AgCl.....	61
Fig. 4.17 Nyquist plot of (■) CNTs/CF, (●) Pt-CNTs/CF, (◆) RuPt-CNTs/CF and (▲) Ru@Pt-CNTs/CF anodes synthesized under a heating rate of 30 K	

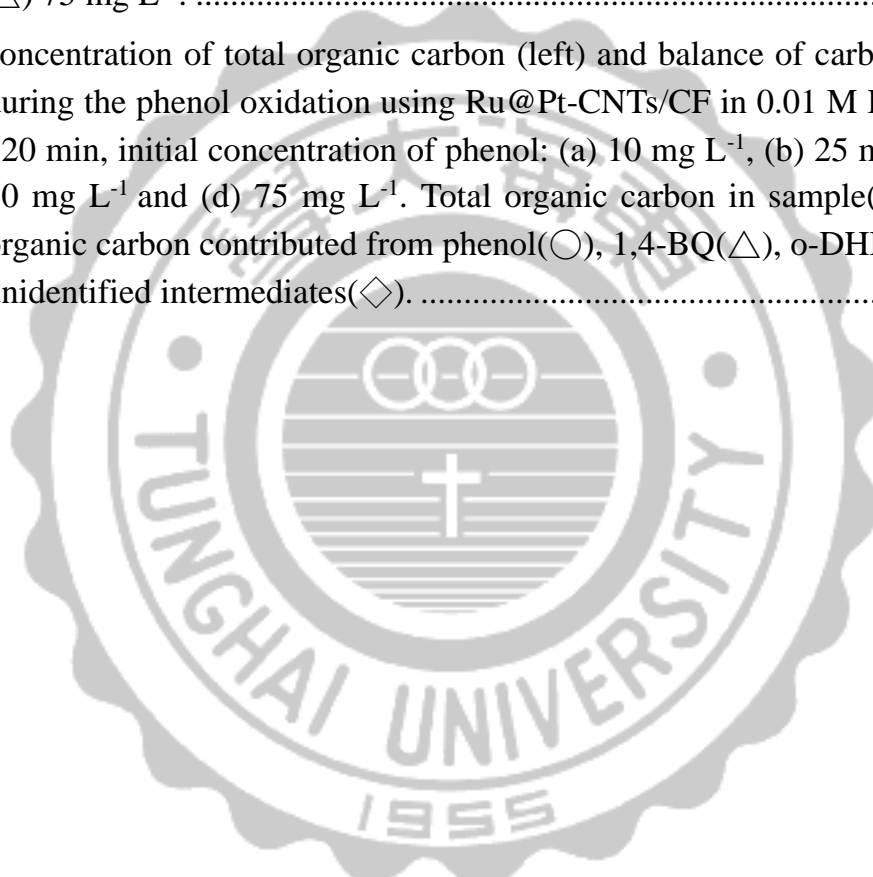
- min⁻¹. Electrolyte 0.1 M H₂SO₄; counter: Pt; reference: Ag/AgCl. Solid lines represent the fitting results.....64
- Fig. 4.21** Concentration of total organic carbon (left) and balance of carbon (right) during the phenol oxidation using RuPt-CNTs/CF annealed at (a) 30 K min⁻¹ and (b) 10 K min⁻¹ heating rate in 0.01 M H₂SO₄, initial concentration of phenol: 10 mg L⁻¹. Total organic carbon in sample (●); total organic carbon contributed from phenol(○), 1,4-BQ(△) and unidentified intermediates(◇).....71
- Fig. 4.22** Concentration of total organic carbon (left) and balance of carbon (right) during the phenol oxidation using Ru@Pt-CNTs/CF annealed at (a) 30 K min⁻¹ and (b) 10 K min⁻¹ heating rate in 0.01 M H₂SO₄, initial concentration of phenol: 10 mg L⁻¹. Total organic carbon in sample (●); total organic carbon contributed from phenol(○), 1,4-BQ(△) and unidentified intermediates(◇).....72
- Fig. 4.23(a)** Electrochemical oxidation of phenol using (a) Pt-CNTs/CF, (b) RuPt-CNTs/CF in △: 0.1 M, ○: 0.05 M and ◇: 0.01 M H₂SO₄ for 120 min, initial concentration of phenol: 10 mg L⁻¹. Solid lines represent the results of first-order kinetics modeling.76
- Fig. 4.23(b)** Electrochemical oxidation of phenol using (c) Ru@Pt-CNTs/CF in △: 0.1 M, ○: 0.05 M and ◇: 0.01 M H₂SO₄ for 120 min, initial concentration of phenol: 10 mg L⁻¹. Solid lines represent the results of first-order kinetics modeling.....77
- Fig. 4.24** Electrochemical oxidation of phenol using △: CNTs/CF, □: Pt-CNTs/CF, ○: RuPt-CNTs/CF and ◇: Ru@Pt-CNTs/CF in 0.01 M H₂SO₄ for 120 min, initial concentration of phenol: 10 mg L⁻¹. Solid lines represent the results of first-order kinetics modeling.....77
- Fig. 4.25** The mineralization current efficiency (MCE) of phenol oxidation using △: CNTs/CF, □: Pt-CNTs/CF, ○: RuPt-CNTs/CF and ◇: Ru@Pt-CNTs/CF in 0.01 M H₂SO₄ for 120 min, initial concentration of phenol: 10 mg L⁻¹.....78
- Fig. 4.26** The mineralization current efficiency (MCE) of phenol oxidation using Ru@Pt-CNTs/CF in △: 0.1 M, ○: 0.05 M and ◇: 0.01 M H₂SO₄ for 120 min, initial concentration of phenol: 10 mg L⁻¹.....78
- Fig. 4.29** Concentration of total organic carbon (left) and balance of carbon (right) during the phenol oxidation using (a) CNTs/CF, (b) Pt-CNTs/CF, (c) RuPt-CNTs/CF and (d) Ru@Pt-CNTs/CF in 0.01 M H₂SO₄, initial concentration of phenol: 10 mg L⁻¹. Total organic carbon in sample(●); total organic

carbon contributed from phenol(\circ), 1,4-BQ(\triangle), o-DHB(\square) and unidentified intermediates(\diamond).81

Fig. 4.31 The mineralization current efficiency (MCE) of phenol oxidation using Ru@Pt-CNTs/CF in 0.01 M H₂SO₄ for 120 min, initial concentration of phenol: (\square) 10 mg L⁻¹, (\circ) 25 mg L⁻¹, (\diamond) 50 mg L⁻¹ and (\triangle) 75 mg L⁻¹.84

Fig. 4.32 Generation and degradation of (a) 1,4-BQ and (b) o-DHB during the phenol oxidation reaction using Ru@Pt-CNT/CF in 0.01 M H₂SO₄, initial concentration of phenol: (\square) 10 mg L⁻¹, (\circ) 25 mg L⁻¹, (\diamond) 50 mg L⁻¹ and (\triangle) 75 mg L⁻¹.85

Fig. 4.33 Concentration of total organic carbon (left) and balance of carbon (right) during the phenol oxidation using Ru@Pt-CNTs/CF in 0.01 M H₂SO₄ for 120 min, initial concentration of phenol: (a) 10 mg L⁻¹, (b) 25 mg L⁻¹, (c) 50 mg L⁻¹ and (d) 75 mg L⁻¹. Total organic carbon in sample(\bullet); total organic carbon contributed from phenol(\circ), 1,4-BQ(\triangle), o-DHB(\square) and unidentified intermediates(\diamond).86





第一章 緒論

1.1 研究背景

酚及其化合物廣泛使用於紡織、染整、提煉石油、煤氣、焦煤及化學製藥等工業，作為製程原物料，源於上述工業的製程廢水所含酚及酚類化合物經排放進入水體裡造成水體有機性污染，其對人體健康所產生之急性和慢性的危害，更使得酚被規範為指標性有機污染物，於飲用水水質標準中其濃度限值為不得大於 0.001 mg L^{-1} ，這樣的濃度規範僅次於限值最低之靈丹，此外，國內各類水體對酚類亦有其相對應規範，顯示其對環境影響之重要性。

為因應日益嚴謹之環境法規要求，學者致力於有機污染物之生物與物化處理程序相關研究，其中高級氧化程序涉及氫氧自由基($\cdot\text{OH}$)之生成，其所具備強氧化力使化學反應得以快速進行，舉凡光催化、臭氧催化、Fenton 法、電化學氧化或光電化學的結合皆屬之，高級氧化的發展日新月異為人們解決許多環境問題，卻也伴隨高成本、高風險等負荷。電化學陽極氧化法是一具備反應快速、低操作風險及不須額外試劑添加等優勢之工法，僅藉由電能之施加並轉換為化學能，藉由在陽極生成之 $\cdot\text{OH}$ ，進而氧化分解水體中目標污染物，將其轉化為其他物質降低毒性或礦化為無機鹽、 CO_2 等，具有高應用潛力。

在陽極氧化反應中，利用過渡金屬 Pt 作為陽極觸媒，已被證實具有高活性催化效能可促使有機物發生氧化反應，但 Pt 觸媒進行氧化反應時，同時亦受到 CO 毒化現象抑制，則開發高 CO 耐受之陽極觸媒則為其解決之道，Pt 觸媒與金屬 Ru 之合金是一成功先例，Pt 與 Ru 的結合可改變 Pt 原有表面電子組成，使得 RuPt 合金觸媒能於較低的反應電位即達到 CO 氧化，在電極表面提供氫離子氧化反應所需活化位，達到更高效率的反應，而與合金的發想概念雷同者為具備核殼結構之奈米陽極觸媒，以核殼結構達到合金目的可更有效的控制合金顆粒尺寸與形狀，這兩者與觸媒電學性質息息相關。在陽極電極基材選擇上，新穎碳材因本身具有序結構、高導電性等特性，使得其合成與應用在

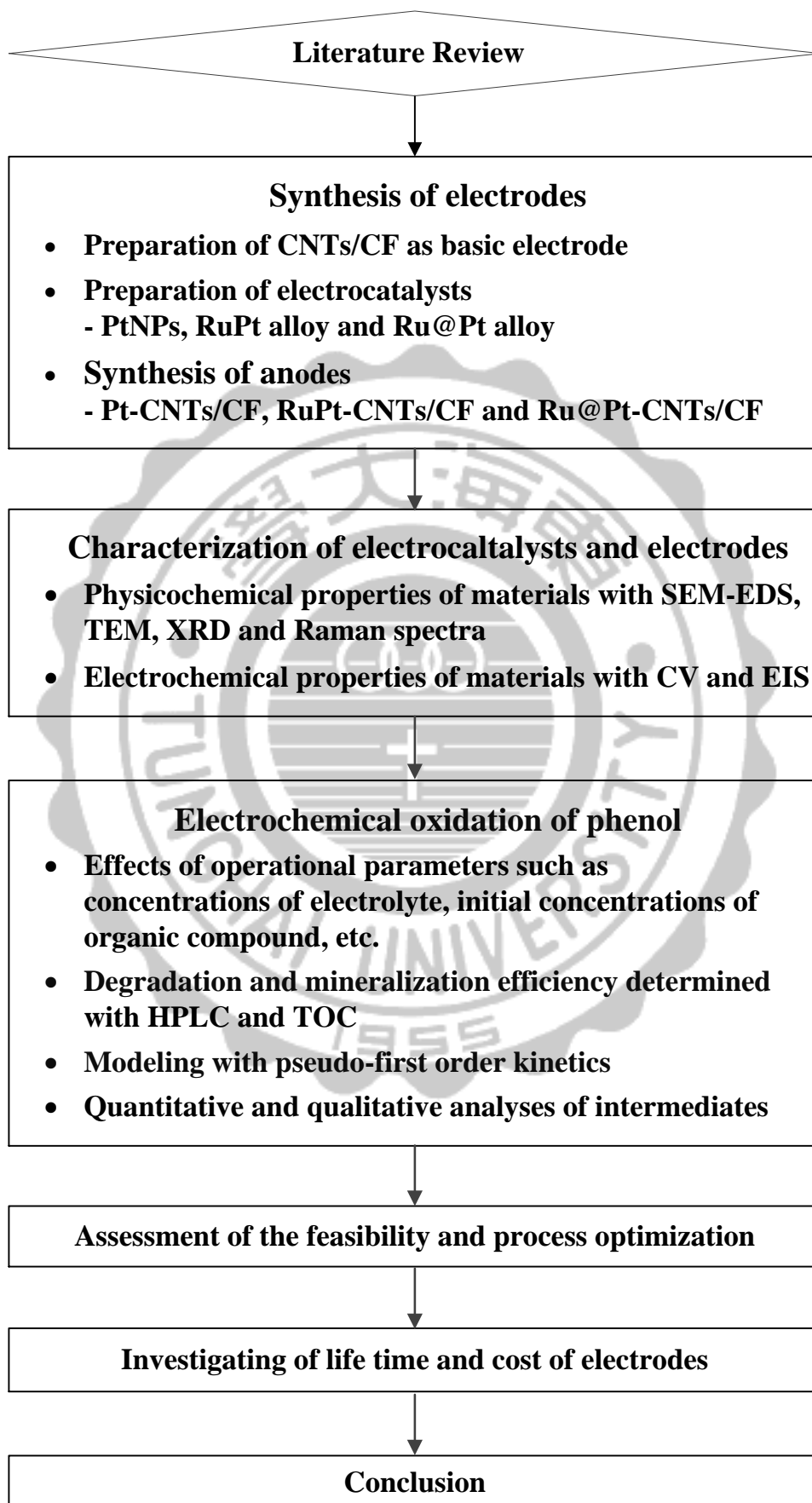
近年廣為學者所關注，奈米碳管是其中同時具備高比表面積、高抗拉強度與耐強電流等物化優勢者，已被學者證實在觸媒載體的應用上可提升電極對有機物催化之活性，而有作為電極基材用途之高潛勢。

1.2 研究目的

本研究旨在結合高比表面積之奈米碳管與高催化活性之奈米觸媒合成複合式陽極電極，並利用電化學陽極氧化法使水中有機污染物酚達到降解與礦化效益，進而去除之。首先擬於碳纖維基板上生長奈米碳管作為觸媒載體，分別披覆上所製備之鉑(PtNPs)、鉑鈦合金(RuPt alloy)及具備核殼結構之鉑鈦合金奈米觸媒(Ru@Pt)，合成一系列奈米碳管/碳纖維(CNTs/CF)陽極電極。並對所合成之陽極電極進行物化(TEM、SEM-EDS、HRXRD、Raman Spectra)及電化學(CV、EIS)特性分析，最後，利用所獲電極採電化學陽極氧化法對酚進行降解及礦化，主要探討以下列五方向呈現：

1. 合成並探討 CNTs/CF 電極披覆一系列鉑奈米觸媒前後對酚去除效率之影響；
2. 評估其電極礦化動力學衍生極限電流密度理論之適用性；
3. 探討酚降解過程中其中間產物之生成與總碳平衡；
4. 探討電極應用於電化學氧化適用濃度範圍；
5. 探討電極可供服務壽命與製備成本。

1.3 研究架構



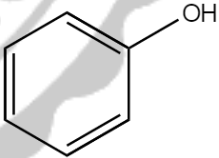
第二章 文獻回顧

2.1 酚簡介

酚(Phenol)除表示苯酚外，同時能為酚類化合物(Phenolic compounds)的總稱，本研究針對苯酚作為處理標的，並將其敘述為酚，苯酚又名石碳酸(Carboic acid)，其以羥基 (-OH) 取代苯當中的一個氫，酚及其化合物常作為紡織、染整、提煉石油、煤氣、焦煤及化學製藥等工業之製程原物料，經排放進入水體裡形成有機性污染對人體健康造成急性與慢性的危害，根據美國職業安全衛生署(OSHA)與美國職業安全衛生研究所(NIOSH)所公告，酚立即威脅生命危險或影響健康(IDLH)的濃度為 960 mg m^{-3} ，容許暴露限值(OSHA PEL)、暴露建議限值(NIOSH REL)與恕限值(TLV)皆為 19 mg m^{-3} ，推測其為國內制定固定污染源空氣污染物排放標準之參考來源，酚之暴露途徑與危害如下：

- 暴露途徑：吸入、皮膚吸收、腸胃道、皮膚或眼睛接觸。
- 目標器官：眼睛、皮膚、呼吸系統、肝臟及腎臟。
- 暴露症狀：刺激眼、鼻及咽喉；皮膚灼傷、皮膚炎；造成厭食及體重驟降；虛弱倦怠；肌肉痠痛或疼痛；顫抖及抽搐；尿液色深；損害器官。

Table 2.1 Physicochemical properties of phenol

Chemical Structure	
	
CAS number	108-95-2
Formula	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$
Molecular Weight, g mol^{-1}	94.11
Density at $20 \text{ }^\circ\text{C}$, g cm^{-3}	1.07
Melting point, $^\circ\text{C}$	40.0- 42.0
Boiling point, $^\circ\text{C}$	182.0
Flash point, $^\circ\text{C}$	79.0
Ignition temperature, $^\circ\text{C}$	715
Partition coefficient (n-octanol/water), $\log P_{ow}$	1.46
Vapour pressure at $25 \text{ }^\circ\text{C}$, mmHg	0.35

(Material safety data sheet, Sigma-aldrich)

Table 2.2 Regulations for phenols in Taiwan

管制種類	適用範圍	項目	最大限值, mg L ⁻¹
飲用水水質標準	飲用水設備供應之飲用水及其他經中央主管機關指定之飲用水	酚類	0.001
飲用水水源水質標準	地面水體或地下水體作為自來水及簡易自來水之飲用水水源者	酚類	0.001
放流水標準	事業、污水下水道系統及建築物污水處理設施之廢污水共同適用	酚類	1.0
地下水污染管制標準	飲用水水源水質保護區內地下水	第一類 2,4,5-三氯酚	0.37
		2,4,6-三氯酚	0.01
		五氯酚	0.008
	第一類以外之地下水	第二類 2,4,5-三氯酚	3.7
		2,4,6-三氯酚	0.1
		五氯酚	0.08
海洋放流管線放流水標準	廢污水以海洋放流管線排放於海洋之事業或污水下水道系統	酚類	1.0
管制種類	適用範圍	項目	容許濃度, mg m ⁻³
固定污染源空氣污染物排放標準	新設立或變更、或既存之固定污染源	酚	19
		苯二酚	2
		間苯二酚	45
		五氯酚	0.5

(<http://ivy5.epa.gov.tw/epalaw/index.aspx>)

2.2 有機物化合物之礦化反應

有機化合物發生降解反應且能將其完全分解為無機組成成分(如水、碳氧化物)則稱之礦化(Mineralization)，當有機化合物之降解反應發生但尚未能完全礦化為 CO₂ 與 H₂O，於反應中將生成其他衍生中間產物，中間產物可為結

構較單純之有機酸、結構相仿之衍生物、高分子聚合物等，這樣的轉換能使目標污染物降低其毒性，但亦能加成 (Wang *et al.*, 2008; Yong, 2000)。

廢水整治中所發生之礦化反應，以操作溫度、氧化劑種類與廢水中有機污染物濃度等三者為基礎進行分門別類，其分類整理如下：

(一)焚化：藉由 820- 1100 °C 高溫與過量氧氣以火焰直接焚燒，焚化之中間產物包含氣相形式的 NO、SO₂、HCl、戴奧辛及呔喃等，及以固相存在的底渣及飛灰，此項技術較適用於高濃度廢水處理，COD 濃度大於 100 g L⁻¹ 者。

(二)溼式氧化：溼式氧化法是透過大氣中的氧氣，於氧氣蒸發溫度(250- 300 °C)及高壓(100- 150 bar)使水中有機物之氧化，反應中常添加銅離子作為催化劑，其礦化效率可達 99%，經處理過後液相產物包含丙酮、甲醇、乙醇、吡啶及甲基磺酸等，常用於中間濃度 COD 濃度界於 15 g L⁻¹ 至 50 g L⁻¹ 之廢水。

(三)強氧化劑氧化：藉由強氧化劑直接氧化有機污染物處理，常見強氧化劑如 H₂O₂、O₃，其增加礦化效率的方法為添加觸媒或施加紫外線，該項技術適用於稀釋廢水，其 COD 濃度小於 5 g L⁻¹ 者。

2.3 酚氧化衍生之中間產物

過去著重於鑑識酚氧化過程中所生成中間產物之研究以高級氧化法 (Advanced Oxidation Processes, AOPs) 為大宗，其中大多涉及光催化反應，所測得中間產物由酚之衍生物、脂肪烴、芳香族羧酸與大分子聚合物組成，酚的衍生物較其本身更為容易被降解，然而於高濃度降解酚之程序中將生成更多未知中間產物，Table 2.3 列舉出以酚為指標性污染物進行高級氧化處理時常鑑識出之中間產物種類，可得知鄰苯二酚(o- DHB)、對苯二酚(p- DHB)及對苯醌(1,4- BQ)為高級氧化處理時主要生成之中間產物(Bosco *et al.*, 2006; Enache and Oliveira-Brett, 2011; Moreira *et al.*, 2013; Olmez-Hanci and Arslan-Alaton, 2013; Pimentel *et al.*, 2008; Poerschmann and Trommler, 2009; Saratale *et al.*, 2015; Tao *et al.*, 2012)。

Table 2.3 Intermediates formed during phenol oxidation by means of various advanced oxidation processes

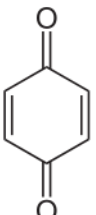
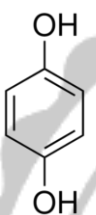
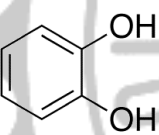
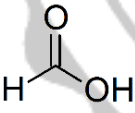
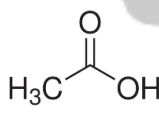
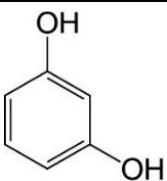
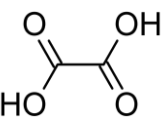
Compound	Structure	MW, g/mol e	Types of AOPs	Reference
P-Benzoquinone (1,4- BQ)		108	Electro-oxidation Photodegradation Photodegradation Photo-Fenton Electro-Fenton	(Saratale <i>et al</i> , 2015) (Moreira <i>et al</i> , 2013) (Tao <i>et al</i> , 2013) (Olmez-Hanci and Arslan-Alaton, 2013) (Pimentel <i>et al</i> , 2008)
Hydroquinone (p- DHB)		110	Photodegradation Photodegradation Photo-Fenton Electro-Fenton Photodegradation	(Moreira <i>et al</i> , 2013) (Tao <i>et al</i> , 2013) (Olmez-Hanci and Arslan-Alaton, 2013) (Pimentel <i>et al</i> , 2008) (Bosco <i>et al</i> , 2006)
Catechol (o- DHB)		110	Electro-oxidation Photodegradation Photodegradation Photo-Fenton Electro-Fenton Photodegradation	(Saratale <i>et al</i> , 2015) (Moreira <i>et al</i> , 2013) (Tao <i>et al</i> , 2013) (Olmez-Hanci and Arslan-Alaton, 2013) (Pimentel <i>et al</i> , 2008) (Bosco <i>et al</i> , 2006)
Formic acid		46	Photodegradation Photo-Fenton Electro-Fenton	(Moreira <i>et al</i> , 2013) (Olmez-Hanci and Arslan-Alaton, 2013) (Pimentel <i>et al</i> , 2008)
Acetic acid		60	Photodegradation Photodegradation Photo-Fenton	(Moreira <i>et al</i> , 2013) (Tao <i>et al</i> , 2013) (Olmez-Hanci and Arslan-Alaton, 2013)
Resorcinol (m- DHB)		110	Photo-Fenton Photodegradation	(Olmez-Hanci and Arslan-Alaton, 2013) (Bosco <i>et al</i> , 2006)
Oxalic acid		90	Photo-Fenton Electro-Fenton	(Olmez-Hanci and Arslan-Alaton, 2013) (Pimentel <i>et al</i> , 2008)

Table 2.3 Intermediates formed during phenol oxidation by means of various advanced oxidation processes (continued)

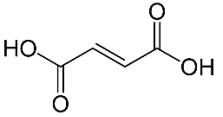
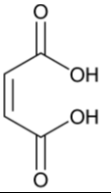
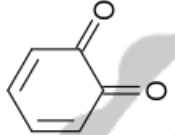
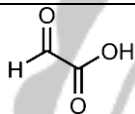
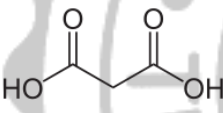
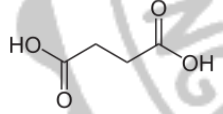
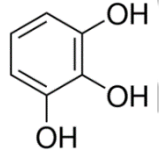
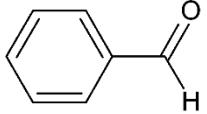
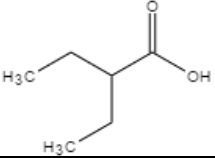
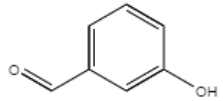
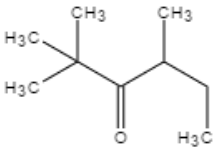
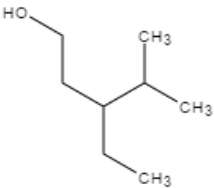
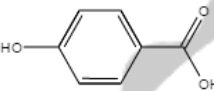
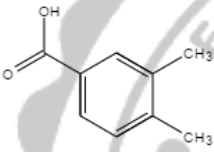
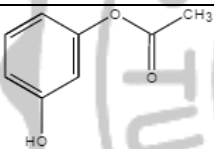
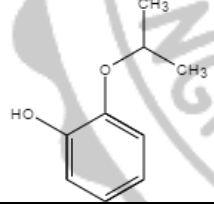
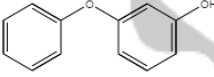
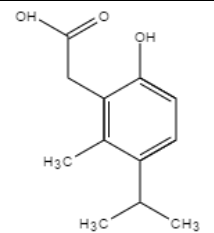
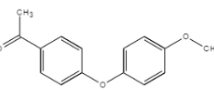
Fumaric acid		116	Photo-Fenton Electro-Fenton	(Olmez-Hanci and Arslan-Alaton, 2013) (Pimentel et al, 2008)
Maleic acid		116	Photo-Fenton Electro-Fenton	(Olmez-Hanci and Arslan-Alaton, 2013) (Pimentel et al, 2008)
O-Benzoquinone (1,2- BQ)		108	Photodegradation	(Tao <i>et al</i> , 2013)
Glyoxylic acid		74	Electro-Fenton	(Pimentel et al, 2008)
Malonic acid		104	Electro-Fenton	(Pimentel et al, 2008)
Succinic acid		118	Electro-Fenton	(Pimentel et al, 2008)
1,2,3- trihydroxybenzene		126	Electro-Fenton	(Pimentel et al, 2008)
Benzaldehyde		106	Photo-Fenton	(Olmez-Hanci and Arslan-Alaton, 2013)
Diethyl, acetic acid		116	Photo-Fenton	(Olmez-Hanci and Arslan-Alaton, 2013)
3-Hydroxy, benzaldehyde		122	Photo-Fenton	(Olmez-Hanci and Arslan-Alaton, 2013)

Table 2.3 Intermediates formed during phenol oxidation by means of various advanced oxidation processes (continued)

2,2-Dimethyl, 3-hexanone		128	Photo-Fenton	(Olmez-Hanci and Arslan-Alaton, 2013)
2-Ethyl-4 methyl, benzoic acid		130	Photo-Fenton	(Olmez-Hanci and Arslan-Alaton, 2013)
p-Hydroxybenzoic acid		138	Photo-Fenton	(Olmez-Hanci and Arslan-Alaton, 2013)
3,4-Dimethyl, benzoic acid		150	Photo-Fenton	(Olmez-Hanci and Arslan-Alaton, 2013)
Resorcinol mono acetate		152	Photo-Fenton	(Olmez-Hanci and Arslan-Alaton, 2013)
2-Isopropoylphenol		152	Photo-Fenton	(Olmez-Hanci and Arslan-Alaton, 2013)
3-Phenoxyphenol		186	Photo-Fenton	(Olmez-Hanci and Arslan-Alaton, 2013)
Phenol,5-methyl-2-(1-methylethyl)-acetate		192	Photo-Fenton	(Olmez-Hanci and Arslan-Alaton, 2013)
1-(4-(4-Methoxyphenoxy)phenyl)ethanone		242	Photo-Fenton	(Olmez-Hanci and Arslan-Alaton, 2013)

2.4 電化學氧化總論

在氧化反應中涉及生成 $\cdot\text{OH}$ 作為氧化劑者常被定義為高級氧化程序，電化學氧化(Electrochemical oxidation)屬 AOPs 中的一環，其優勢在於設施設置門檻通常較低且便於操作、較短的停留時間需求，不須化學試劑添加使反應途徑相對單純易於掌控，然而闡釋電能轉換為化學能所發生之化學變化是多元的，僅以下列五項簡述存在於電化學反應中之原理與機制。

2.4.1 氫氧自由基之生成

以自由基作為氧化劑為電化學氧化程序氧化目標污染物的關鍵， $\cdot\text{OH}$ 以水介質為基礎而生成，因此在種類繁瑣的自由基當中以 $\cdot\text{OH}$ 之氧化能力最廣為人知， $\cdot\text{OH}$ 生成於水介質是經由兩種形式之水活化，兩者反應如下(Comninellis and Chen, 2010)：

(一) 解離吸附：水解離並吸附於電極，經由氫離子放電，即生成與電極為化學鍵結形式之 $\cdot\text{OH}$ ，與電極的反應式遵守式(1)、(2)、(3)。



(二) 電解放電：水依循反應式(4)氧化為 O_2 ， $\cdot\text{OH}$ 即是在此反應中生成之中間產物，並以物理吸附的形式吸附於陽極，水於電極發生氧化反應遵守反應式(5)、(6)。

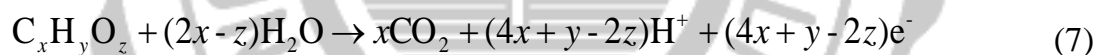


2.4.2 法拉第與非法拉第程序

當電極發生反應時，將同時具有法拉第(Faradaic process)與非法拉第(Non-faradaic process)兩種反應程序。氧化還原反應藉由電子的傳輸所發生，法拉第程序即是由電子傳遞於電極-溶液界面，並遵守法拉第定律，法拉第定律即是由電流流動所驅使而發生的化學反應其反應物之生成或減少與流經電極之電量成正比。然而，若電極-溶液界面處於熱力學或動力學無法驅使電子傳遞的電位範圍，此時電荷雖不於電極與溶液界面間交換，卻仍因電位的變動而使物質在電極-溶液界面間產生吸附、脫附等行為，該溶液組成變化行為致使外部電流仍可處於流動狀態，則稱之非法拉第程序。(Bard *et al.*, 1980)

2.4.3 電化學礦化效率

電化學氧化法主要處理成本在於電能之消耗，而有機物於電化學反應中係藉由電子的交換而達到分解之目的，於陽極氧化之反應式可以式(7)表示，礦化有機物之反應動力學與電流施加貢獻的效益關係，可利用礦化電流效率(Mineralization current efficiency, MCE)探討，如式(8) (Skoumal *et al.*, 2008)。



$$MCE, \% = \frac{nFV_s \Delta(TOC)_{exp}}{4.32 \times 10^7 mIt} \times 100 \quad (8)$$

其中 n 為目標污染物於礦化反應中所轉移之電子數，相當於式(7)中 e^- 之莫耳數($4x + y - 2z$)； F 為法拉第常數($96,487 \text{ C mol}^{-1}$)； V_s 為反應溶液體積(L)； ΔTOC_{exp} 為實驗中 TOC 礦化量(mg L^{-1})； m 為有機污染物之碳原子數； I 與 t 分別為反應應用電流(A)與反應時間(s)； 4.32×10^7 為單位轉換因子($3600 \text{ s h}^{-1} \times 12000 \text{ mg of C mol}^{-1}$)。

2.4.4 電極-溶液界面電容

電容器為電子電路元件之一，一般具有實體之電容器由介電材料分隔兩金屬板所構成，當電壓流經電容器將使電子累積於金屬板，直至儲存於電容之電子達飽和與平衡，其遵守式(9)定義式，利用充電程序具體敘述電容行為，

即假設一個具 2 V 電壓的電池施於電容為 10 μF 電容器通路中，則電容器將於充電過程中累積 20 μC 電量。

$$C = \frac{q}{E} \quad (9)$$

其中 q 為儲存於電容器中之電荷(Coulombs, C); E 為通過電容器之電壓(Volts, V); 則 C 為電容(Farads, F)。

電極-溶液界面的電容即是僅考慮實體電容器的兩界面之一，由於電極-溶液界面的充放電行為與電容相似，因此該界面區域可被視為是電容器，若在一給定的電壓下分別將存在於電極與溶液的電荷表示為 q^M 與 q^S ，通常 q^M 存在於電極表面由正電或負電荷構成厚度小於 0.1 \AA 的薄層； q^S 則是由過量的陰陽離子同時存在而組成，對於此系統而言，電雙層是由電極與溶液界面所含相對電荷組織而成；則同樣在一給定的電壓下，電極-溶液界面建構起電雙層，則稱之為電雙層電容(Double-layer capacitance)，典型電雙層電容範圍常落在 10- 40 μF (Bard *et al.*, 1980)。

2.4.5 操作變因

對電化學反應而言，有許多不同面向的因子直接或間接影響著反應速率，以五個面向探討之，如 Fig. 2.1 分別為電極本身、溶液組成、質量傳輸、電量輸入及外部變因，電極本身又包含了材料組成、電極極板面積與幾何形狀等，Ciríaco 等人提出相對粗糙度(Relative roughness)概念，由電極之真實以及幾何表面積比例所定義，比較電催化材料之相對粗糙度為釐清電極比表面積多寡的方法之一 (Ciríaco *et al.*, 2009)。Fig. 2.2 為電極-電解液界面反應現象，電化學反應速率主要與下列四種界面現象有關：

1. 氧化物或還原物由主溶液(bulk solution)至電極表面的傳輸，或其他各種形式之質量傳輸。
2. 發生於電極極板表面之電子傳遞。
3. 電子傳遞後的化學反應，可能為均勻(質子化與二次聚合)或非均勻(催化分解)之反應過程。
4. 其他電極表面區域之吸附、脫附、結晶化、電沉積等反應。

溶液組成包含主溶液濃度、電解液濃度與離子物種、pH 值、溶劑種類等，不同濃度電解液顯示該溶液具有不同離子強度，離子強度過高將影響電子移動，文獻(Tsay *et al.*, 2012)以不同濃度硫酸鈉電解液作為操作參數，探討電解液濃度對超級電容器的比電容之影響，證實較高電解液濃度能有效建立起電雙層，利於電極做電子的傳遞與交換，然而在電解液濃度過高的情況下，則不利水溶液產生水合反應而降低水中離子活性，並使電子移動較不易，因此實驗中具有最適操作電解液濃度。外部變因如操作溫度、壓力、時間等，Gattrell 等人利用玻璃碳電極分別於 25 °C、50 °C 及 70 °C 下對酚進行 8 小時氧化反應，並探討溫度對去除效率之影響，由 Fig. 2.3 的結果發現於實驗於 70 °C 進行 90-150 分鐘後可去除目標污染物質達 90 % 以上，並於 150 分鐘後逐漸趨於平衡，而較高溫操作環境能使酚之氧化反應執行得更為完全，但較高的溫度同時也降低電流施加的效率，且加劇了電極的腐蝕耗損(Gattrell and Kirk, 1993)。通常於水處理程序當中所期望的是低操作與維護成本，額外的能源使用應盡其所能避免，然而高溫的維持屬能源消耗，因此須尋求一適當之最佳操作參數。

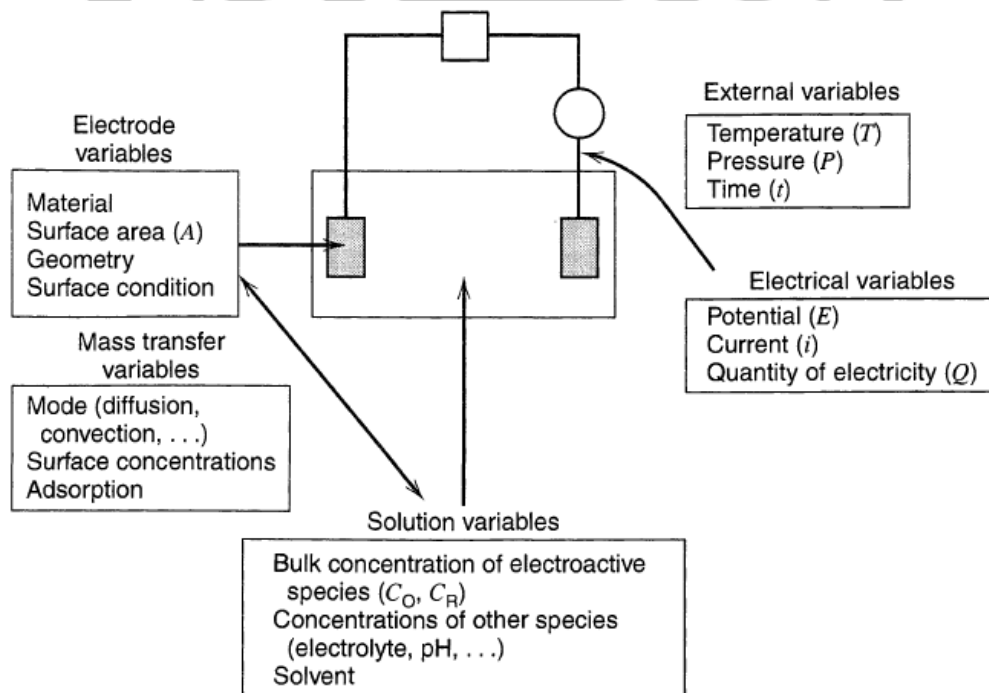


Fig. 2.1 Variables affecting the rate of an electrode reaction (Bard *et al.*, 1980).

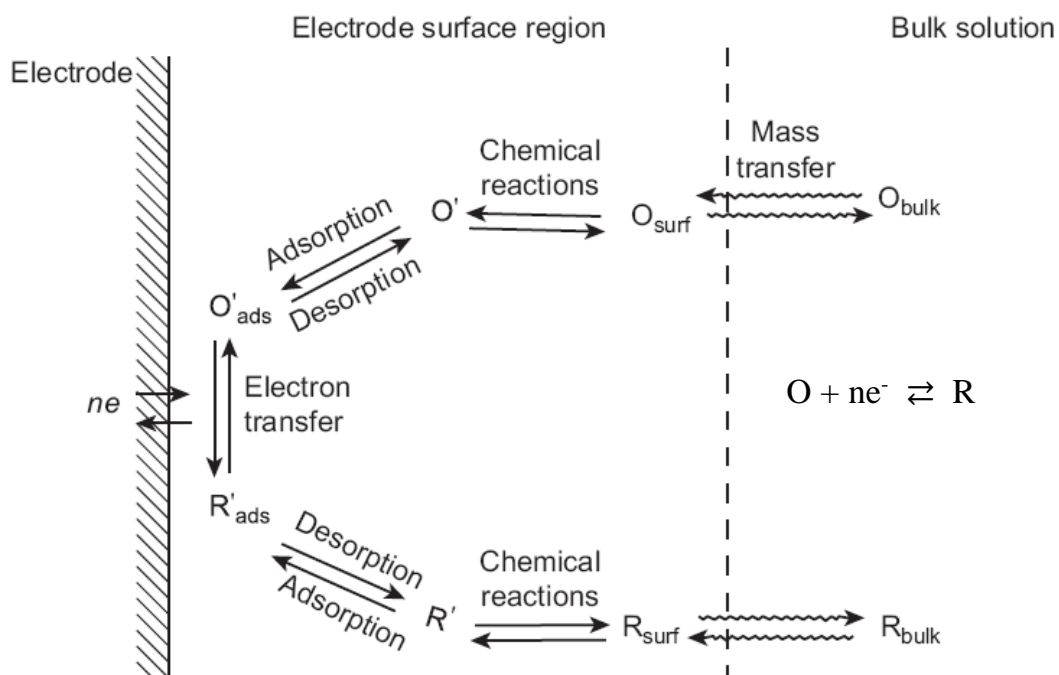


Fig. 2.2 Processes at or near the electrode-electrolyte interface (Pritzker and Silveston, 2013).

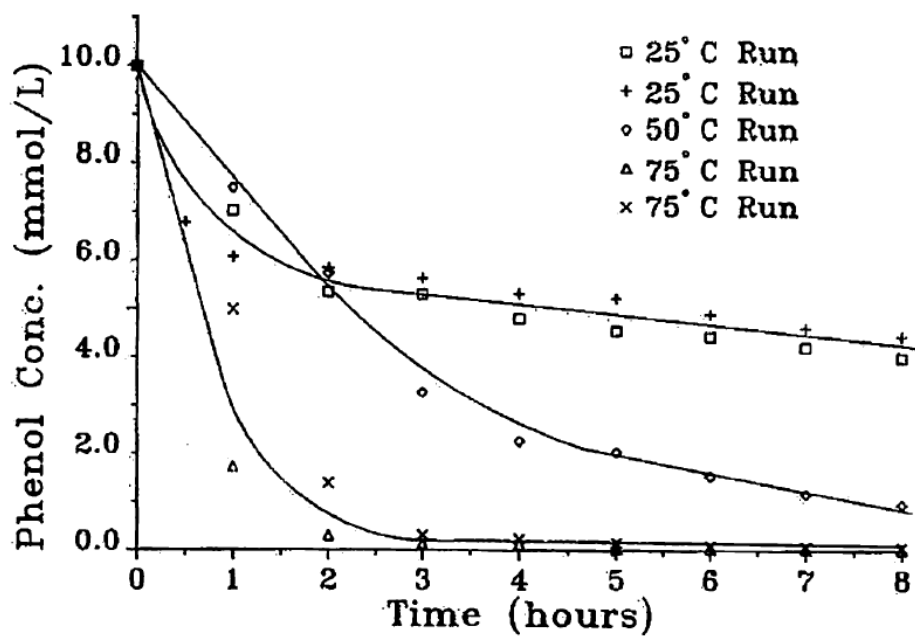


Fig. 2.3 The effect of temperature on the rate of phenol oxidation at a glassy carbon electrode (Gattrell and Kirk, 1993).

2.5 陽極電極材料

水中有機物進行電化學氧化程序時，可根據 Comninellis 所提出的模型且依陽極材料性質，將陽極材料分為兩大類型：

1. 活性電極：具有較低析氧過電壓(Oxygen evolution overpotential)，於水活化程序中對氧的生成反應有較高電催化活性，對有機物僅可達到部分氧化，於電化學氧化反應中之電流效率較低，如：碳與石墨烯為基礎之電極、鉑電極、鉍氧化物與鈦氧化物電極皆屬之。
2. 非活性電極：具有較高析氧過電壓，因而對於水活化反應中氧之生成電催化活性較差，相較於活性電極可於有機物氧化中進行較完全之礦化反應，於電化學氧化反應有高電流效率，屬適用於廢水處理中之理想電極，如：銻摻雜之錫氧化物電極、硼摻雜鑽石電極(BDD)、鉛氧化物電極皆屬之(Comninellis, 1994)。

2.5.1 碳材料載體

碳與石墨烯材料因具有高比表面積且價格較低等優勢，故常在電化學反應槽中作為三維電極，廣泛運用於工業有機物之去除，形式如：填充床、流體化床及多孔電極等。此外，以碳為基材之材料本身具有序結構、高導電性等特性可提高電極性能，因而使得新穎碳材料載體之合成在近年廣為學者所關注，如：奈米碳管、奈米碳纖維、微米碳球、硬質碳球以及碳氣膠等(Calderón *et al.*, 2015)。Ye 等人指出以奈米碳管取代傳統碳材載體(如：碳黑)披覆觸媒可改良電極催化性能，有望促進有機物之礦化反應進行(Ye *et al.*, 2007)。

以拉曼光譜分析奈米碳材，可鑑定其表徵、特性與分子結構，石墨烯結構在拉曼光譜下可衍生 G-band 波峰以及由石墨烯缺陷結構所衍生的 D-band 波峰，G-band 由原子沿石墨分子平面拉伸振動所產生，D-band 由非均勻原子分布或無序碳結構所致，在判定石墨結構的結晶完整性時，則常以 D-band 及 G-band 之訊號強度比值(I_D/I_G)作為指標，D-band 及 G-band 分別位於 1350 cm^{-1} 及 1580 cm^{-1} ，而第三個坐落於 2700 cm^{-1} 的波峰為 2D-band，又稱作 G'-band；略不同於 D-band 的應用，2D-band 透過波形及其波峰位置的觀察，可獲得辨識

石墨烯之層數與厚度等資訊 (Childres *et al*, 2013 ; Kim *et al*, 2011 ; Rajesh and Pandurangan, 2014)。

2.5.2 BDD 電極

相較於 Pt 電極，BDD 電極於水氧化為氧分子時具有高析氧過電壓，這是由 BDD 與 $\cdot\text{OH}$ 間之弱作用力所致， $\cdot\text{OH}$ 必須先經由式(10)於 BDD 表面形成 H_2O_2 才進一步氧化為 O_2 ，這樣的氧化原理導致其屬於高析氧過電壓電極，並於有機物氧化中具有極限電流密度(j_{lim})之存在， j_{lim} 之存在必須符合以下四點假設：

1. 有機物於電極之表面吸附可忽略不計。
2. 所有進行氧化反應之有機物具有相同擴散係數。
3. 有機物於電化學礦化反應中之速率為快速反應，並且有機物至電極表面之傳輸作用由質量傳輸所控制。
4. 礦化反應之反應速率與有機物質於電解液之存在與否無關。



若 j_{lim} 存在之假設皆成立，則在固定條件下極限電流密度可寫為式(12)

$$j_{\text{lim}} = nFk_m C_{\text{org}} \quad (12)$$

其中 j_{lim} 為礦化有機物之極限電流密度(Limiting current density for organics mineralization, A m^{-2})； n 為礦化反應中之電子數(Number of electrons involved in organics mineralization reaction)； F 為法拉第常數(Faraday's constant, C mol^{-1})； k_m 為質量傳輸係數(Mass transport coefficient, m s^{-1})； C_{org} 為有機溶液之濃度(Concentration of organics in solution, mol m^{-3})。

將實驗所施加之電流密度(Applied current density, A m^{-2})表示為 j_{appl} ，則 $j_{\text{lim}} > j_{\text{appl}}$ 時，電化學反應速率由電子傳輸之電流控制，意即高電流密度將增加反應速率。 $j_{\text{lim}} < j_{\text{appl}}$ 時，電化學反應則由質量傳輸之擴散控制，且根據 Fick's first law，濃度增加致使擴散通量增加，因此較高濃度於氧化反應時具有較高之降

解效率(Ciríaco *et al.*, 2009; Comninellis and Chen, 2010)。

2.5.3 陽極觸媒

2.5.3.1 合金奈米觸媒

在電化學陽極氧化反應中，利用過渡金屬 Pt 合成奈米顆粒作為陽極觸媒，已被證實具有高活性之催化效能可促使有機物發生氧化反應(Chin *et al.*, 2014)，但氧化反應進行時，同時亦產生 CO 吸附於電極極板，因而佔據觸媒反應活化位置，被稱之為 CO 毒化現象，為使反應活性不受到 CO 毒化所抑制，學者開發出各種具有雙金屬或多金屬效應之合金觸媒，如: Pt-Pd、Pd-Fe、Mo-Pt、Ru-Pt 及 Pt-Ru-Ni 等作為對於 CO 有高耐受力之陽極觸媒(Yang *et al.*, 2013; Arun *et al.*, 2015)，許多合成高活性陽極觸媒之研究仍以 Pt 為主軸，其中鈦被視為摻雜的過渡金屬中性能最穩定者。相較於純 Pt 觸媒的添加，披覆鉑鈦合金(PtRu alloy)觸媒之陽極可於較低電位達到 CO 氧化反應，減少 CO 吸附於電極的穩定狀態，提供氫離子氧化所需表面反應活化位，而較利於氧化反應之進行(Deivaraj and Lee, 2005; Gasteiger *et al.*, 1995; 郭宥村, 2014)。

以不同比例合成 PtRu alloy 的研究文獻(Lalande *et al.*, 1999)中，曾就晶格參數探討其結構特性得到 Fig. 2.4 結果。於 RuPt 合金中，Pt 所占比例為 40 % 以上時，則 Pt 是以面心立方晶體(face-centered cubic, fcc)結構所排列；當合金以 Ru 存在比例較高，或僅存在 Ru 金屬時，則結構將以 Ru 所形成之六角形緊密堆積(hexagonal closed packed, hcp)排列為主；而 Pt 所占比例介於 20- 40 %，則 PtRu 合金晶相排列方式將介於 fcc 與 hcp，且同時也將具有相對較多非晶體排列之結構。此外，合成 PtRu/CNT 觸媒之研究中，對奈米觸媒進行 XRD 鑑定，並由所獲結果具有(111)、(200)、(220)及(311/222)繞射峰，判定該研究合成的奈米顆粒是以 fcc 排列結構所構成(Li and Xing, 2007)。

2.5.3.2 核殼結構奈米觸媒

與合金的發想概念雷同，核殼結構(Core-shell structure)是由奈米金屬顆粒為內核(Core)，均勻披覆上單層或多層適當元素或化合物作為外殼(Shell)將其

完整包覆，目的是對奈米粒子的性質做進一步控制或調整，根據殼與核的物質組成與排列 core-shell 可被分為無機/無機、無機/有機、有機/無機及有機/有機等四大類別，藉由 core 與 shell 之間的協同或加成作用使物質特性改變，而依照外殼的種類、層數、厚度的相異，可改良原始顆粒之尺寸、形狀、磁性、電學、光學性質以及催化活性等特性。其應用領域相當廣泛，涵蓋了生物領域中的生物奈米科技、生物顯像系統、基因工程與幹細胞以及光、電化學領域中的光學儀器增能、磁化組件定制、光電零組件、燃料電池、太陽能染料敏化電池、儲能材料等。以核殼結構為基礎所合成之雙金屬奈米顆粒被賦有更高的電催化活性，在燃料電池的應用上，其性能表現高於傳統 Pt 單金屬或 PtRu 合金觸媒 (Gawande *et al.*, 2015; Goto *et al.*, 2014)。

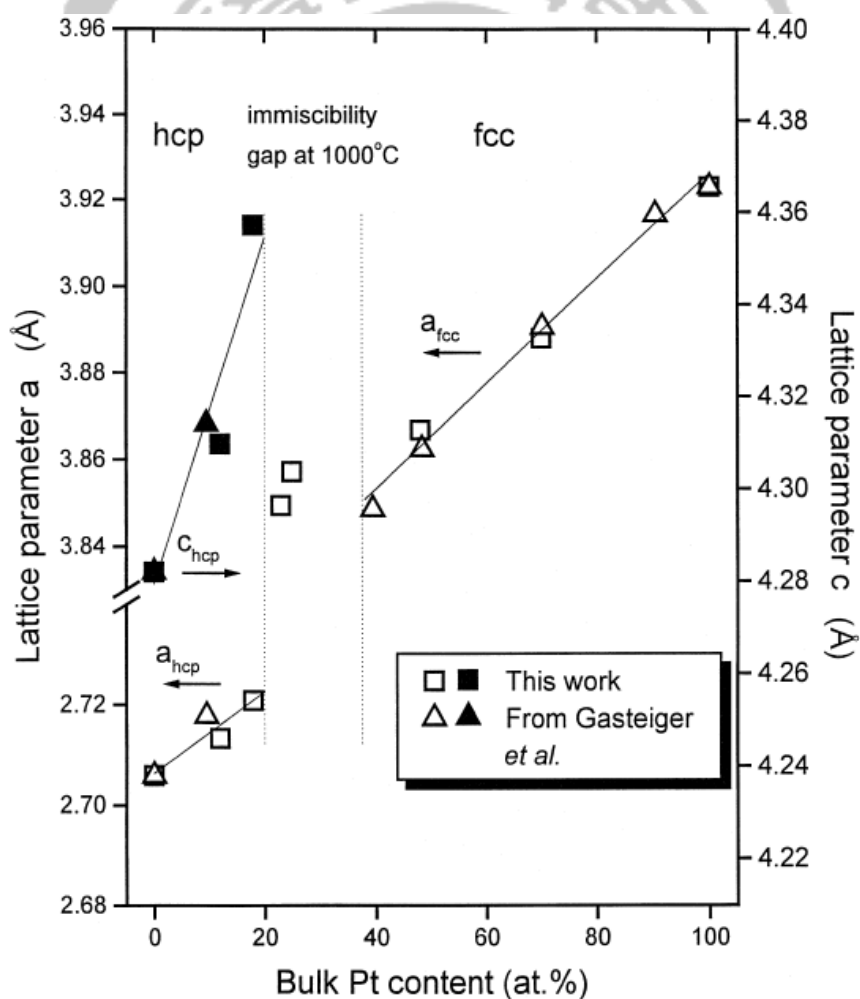


Fig. 2.4 Variation of the lattice parameters of the various phases found in as-milled Pt:Ru alloys (Lalande *et al.*, 1999).

2.6 多元材料合成方法

2.6.1 奈米碳管

若以維度的概念描述單一石墨烯平面為一種 2D 結構，則多層石墨烯堆疊成的石墨為 3D；石墨烯包裹而成的富勒烯(Fullerene)為 0D；捲曲而成的奈米碳管(Carbon Nanotubes, CNTs)則為 1D (Fig. 2.5)。CNTs 可由不同層數石墨烯捲曲而成，單層為單壁奈米碳管(SWCNTs)；多層即為多壁奈米碳管(MWCNTs)。Purohit 等人將奈米碳管為基礎的結構可歸納為五種形式，如 Table 2.4 所示。奈米碳管合成方法之多，有常溫的電解法(Electrolysis)、聲波化學(Sonochemical)與水熱法(Hydrothermal)，亦有藉由高能量施加之電弧放電 (Arc-discharge)、雷射剝除(Laser-ablation)以及化學氣相沉積法(Chemical vapor deposition)，目前以後三者廣為應用(Purohit *et al.*, 2014)。

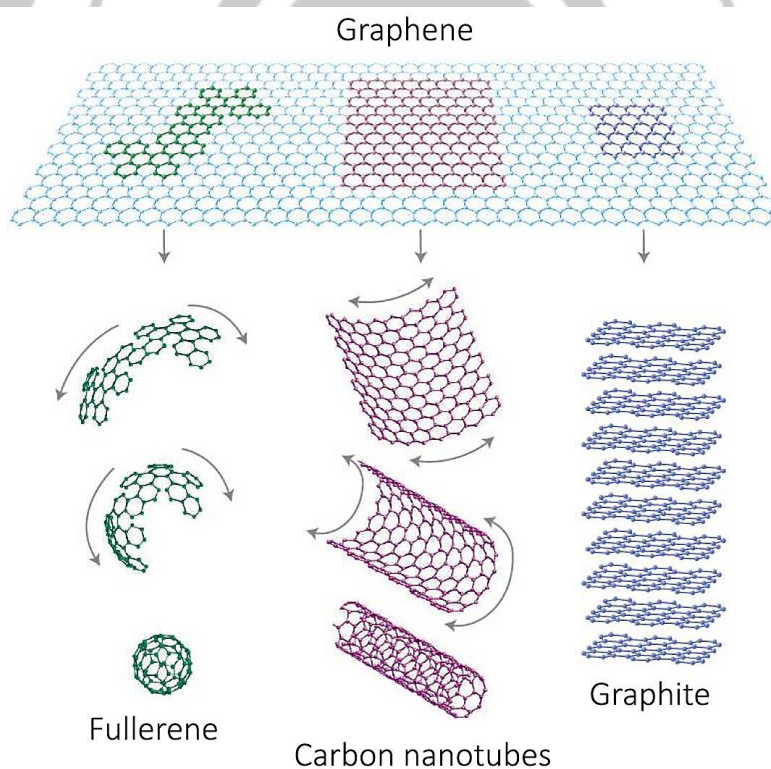


Fig. 2.5 Mother of all graphitic forms. Graphene is a 2D building material for carbon materials of all other dimensionalities. It can be wrapped up into 0D buckyballs, rolled into 1D CNTs or stacked into 3D graphite (Geim and Novoselov, 2007).

2.6.1.1 電弧放電法

使用 1700 °C 以上高溫，相較於其他方法可製成缺陷較少的 CNTs，此法最初用於製備 Fullerene 分子，電弧放電法的設施包含了高溫爐、不鏽鋼真空反應室、石墨電極、水冷式捕捉器及高壓電源供應器。使兩支石墨棒電極在裝置中放置約距 1 mm，施予約 20 V 的電壓在兩電極之間形成高溫電弧，石墨高溫氣化形成碳環再組織成奈米碳管，最後沉積於陰極，若於石墨陽極摻雜如 Fe、Co 等金屬觸媒，並與高純度的石墨陰極作搭配，則可製得 SWCNTs。

2.6.1.2 雷射剝除法

通常利用 Nd-YAG 或 CO₂ 雷射光束使石墨靶材在高溫惰性氣體環境下氣化，經由雷射生成的碳原子或碳分子由高溫區冷卻並沉積於錐形水冷式銅收集器形成奈米碳管，則此法控制奈米碳管之品質與產量的關鍵在於反應溫度。欲利用雷射剝除法製備 SWCNTs 則可於靶材添加微量 Ni、Fe、Co... 等過渡金屬，相異的雷射種類、金屬觸媒組成、反應溫度及氣體氛圍種類與壓力皆為可控制碳管平均直徑與尺寸之因素。

2.6.1.3 化學氣相沉積法

化學氣相沉積法 (Chemical vapor deposition, CVD) 在操作上使用較低的溫度 (600-1200 °C)，其中以 CVD 的應用最為廣泛、設備設置成本最低並可大規模量產奈米碳管，同電弧放電與雷射剝除法的原理，異於上述二者使用固態石墨棒，CVD 以氣相碳氫化合物 (如: CH₄、CO、C₂H₂...) 作為碳源，惰性氣體用以隔絕氧氣及載流，氣態碳源經熱裂解後以觸媒顆粒為基礎在其表面形成奈米碳管，因而其熱裂解時所需反應溫度門檻相對較低，一般於 600-900 °C 即可製備 MWCNTs；SWCNTs 則傾向於 900-1200 °C 生成。除基本的溫度、壓力、氣體氛圍外，於 CVD 程序中控制觸媒顆粒尺寸亦能達到調整奈米碳管尺寸之目的，且碳源又為可選擇性，多方可控制變因使得 CVD 在操作上具有相當大的彈性。在 Pattinson 等人的研究中，更藉由少量 NH₃ 的導入，成功誘發觸媒之結構重組，形成高度有序的排列方式，有序的觸媒進一步促使奈米碳管延著觸

媒形狀筆直的生長(Pattinson *et al.*, 2012)。

簡述以氣、固二相介質合成奈米碳管之觸媒催化機制，首先是碳氫化合物之熱裂解反應發生於金屬觸媒顆粒表面，進而釋出碳、氫原子，接著碳原子根據裂解發生當下的濃度梯度擴散並沉積於擴散的反方向，當碳原子沉積於圓形或梨形之金屬觸媒表面時，其沿觸媒周圍開始沉積，奈米碳管之中空結構即是由此而得，這樣的沉積方式也使得奈米碳管分為兩種生長機制，頂部生長機制(Tip growth mechanism)與底部生長機制(Base/Root growth mechanism)。頂部與底部生長主要取決於金屬觸媒與觸媒載體間的作用力，若觸媒在奈米碳管生長時受到擴散與滲透壓力的影響，而被連續生成的碳原子向上推擠，則碳原子會不斷沉積在觸媒底下並形成頂端包覆著觸媒顆粒的奈米碳管，稱之為頂部生長機制，反之若觸媒顆粒與負載觸媒之基質緊密結合，則碳原子由觸媒上方表面開始沉積，並形成觸媒殘留於根部之奈米碳管，則稱之底部生長(Dijon *et al.*, 2010; Jourdain and Bichara, 2013; Kumar and Ando, 2010; Purohit *et al.*, 2014)。

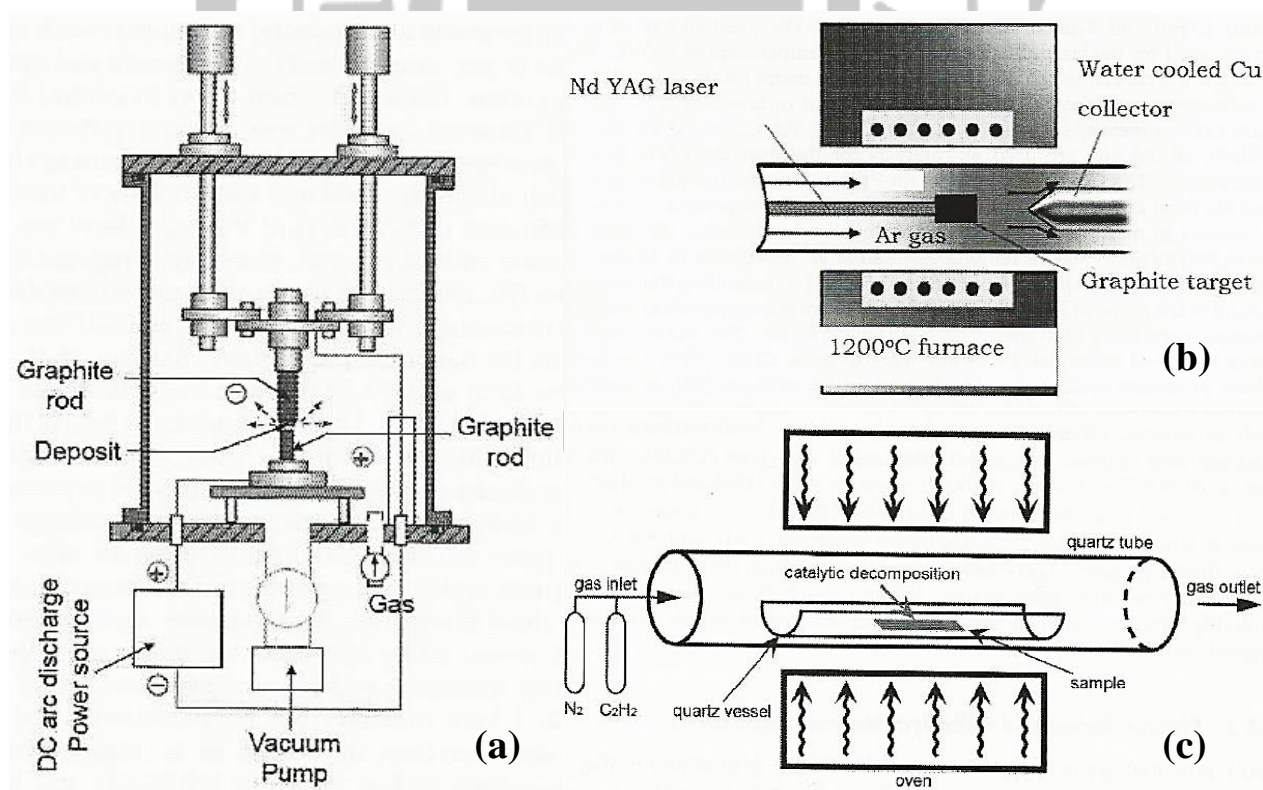


Fig. 2.6 Schematics of (a) arc discharge method, (b) laser ablation and (c) thermal CVD

Table 2.4 Five types of carbon nanotubes on the basis of structure

Single-Walled Nano Tube, SWNT

- Have a diameter of close to 1 nm, with a tube length that can be several thousands times the diameter.



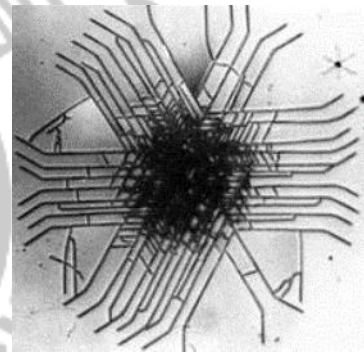
Multi-Walled Nano Tube, MWNT

- Consist of multiple layers of graphite rolled on themselves to form a tube shape.



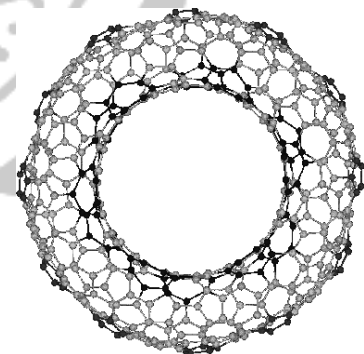
Polymerized SWNT

- These are the solid-state manifestation of fullerenes and related compounds and materials.
- Many SWNTs intertwine to form polymerized SWNTs, which are comparable to diamond in terms of hardness.



Nanotorus

- A theoretically described CNT bent into a torus.
- Have many unique properties, such as magnetic moments 1000 times larger than previously expected for certain specific radii.



Nanobuds

- A newly discovered material combining two allotropes of carbon: CNTs and fullerenes.
- In this fullerene-like "buds" are covalently bonded to the outer sidewalls of the underlying carbon nanotube.



(Purohit *et al.*, 2014)

2.6.2 奈米電觸媒

具有高催化活性之高性能電極有四項共同準則：(1)觸媒顆粒分布於較小奈米尺度範圍；(2)整體奈米觸媒之組成具有一致性；(3)合金觸媒之金屬合金化程度高；(4)觸媒於載體與基板電極上具有高度分散性。觸媒合成方法中以含浸法(impregnation method)最為廣泛應用，另外亦有微乳化法(microemulsion method)、膠狀法(colloidal method)等。以合成 Pt-Ru 合金觸媒為例，金屬前趨物可使用硫酸鹽化合物(如 $\text{Na}_6\text{Pt}(\text{SO}_3)_4$ 與 $\text{Na}_6\text{Ru}(\text{SO}_3)_4$)、氯鹽化合物(如 H_2PtCl_6 與 RuCl_3)、羰基化合物(如 $[\text{Pt}(\text{CO})_2]_x$ 與 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$)及硝酸鹽化合物(如 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$ 與 $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_x$)等，其中以 H_2PtCl_6 與 RuCl_3 最易取得，因此廣為使用。還原劑的選用上，在含浸法中可使用 NaBH_4 、 N_2H_4 、有機酸或氫氣；微乳化法選用 NaBH_4 、 N_2H_4 並添加 TritonX、Berol 或 AOT 等界面活性劑作為保護劑並防止觸媒顆粒凝聚；膠狀法多使用多元醇還原(The Polyol Process)並添加穩定劑或保護劑(如:PVP)，含浸法是三者中最易製備出高分散性觸媒者，多元醇還原程序所製備之觸媒相較於傳統含浸法具有較高比表面積，微乳化法則利於將觸媒顆粒控制於狹小的尺寸分布範圍，然而觸媒的製備仍受到合成條件與操作手法之異同顯現不同的電化學活性。金屬觸媒於碳材載體之披覆常於觸媒合成時以一步合成製備出粒狀或膠狀觸媒，然而為了多方位拓展觸媒應用領域，將觸媒披覆於平板電極則常以浸泡(immerse)、濺鍍(sputter coating)或旋轉塗布(spin-coating)等方式(Brayner *et al.*, 2014; Deivaraj and Lee, 2005; Guo *et al.*, 2005; Kim *et al.*, 2004; Liu *et al.*, 2006; Rojas *et al.*, 2005)。

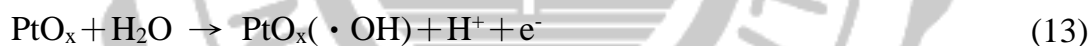
2.7 電化學分析方法

電化學分析技術用於探究電子與化學反應間的關係，其應用範圍涵蓋環境監測與工業製程之品質管制，廣至生物技術之設計開發，常見分析方法如採用直流電流施加之計時安培法，電壓施加之伏安法(線性伏安法、循環伏安法、脈衝伏安法等)與交流電輸入所繪製之交流阻抗譜，以下詳述常應用於材料特性鑑定之分析方法。

2.7.1 循環伏安法

循環伏安法(Cyclic voltammetry, CV)是針對工作電極於溶液為靜止狀態下執行線性化電位掃描，掃描時電位變化如 Fig. 2.7 所示，電化學研究領域中，循環伏安法常為電化學分析實驗進行之首選，這樣的循環定電壓施加反應了工作電極上所量測之電流值，藉由單一或多重電位掃描獲取量化數據，除有助於釐清氧化還原反應熱力學，亦能傳達非均勻電子傳遞動力學之資訊 (Wang, 2006)。對鉑電極進行電化學循環伏安分析，可藉以瞭解在循環充放電時鉑電極上所產生發生之氧化及還原反應。Fig. 2.8 為在不同溫度對 Pt 電極所作循環伏安掃描，分別在 0.5 M 氫氧化鈉與 0.5 M 硫酸電解液，可以在正向掃描中觀察到 region A 有兩個波峰是為氫的吸附所造成，位於-0.67 V 至-0.30 V 的 region B 為電雙層出現時所座落的電位範圍，在所有的溫度條件下皆可在-0.22 V 觀察到金屬氧化物的形成，並於鄰近 region C 起始位置往負掃描的方向逐漸形成 region D (-0.38 V)的波峰，此為金屬氧化物的還原，有機物在於氧化之陽極反應式可歸納為以下兩步驟：

- (1) 陽極的放電生成吸附於電極之氫氧自由基



- (2) 氫氧自由基接著與氧化物陽極所存在的氧發生反應

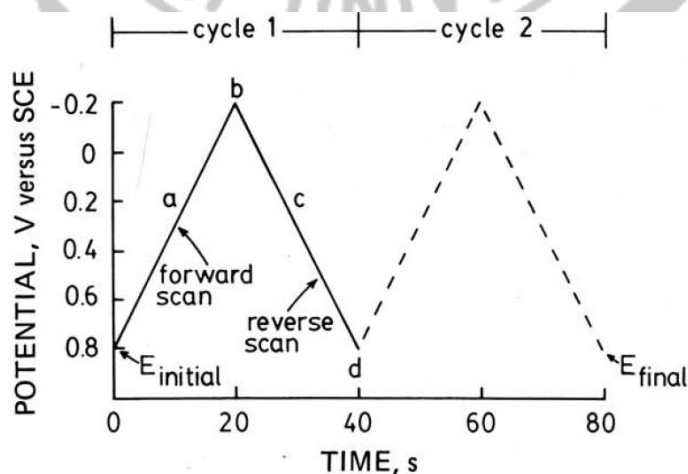
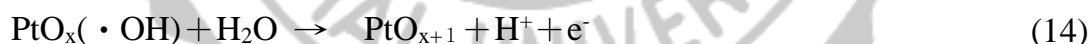


Fig. 2.7 Typical excitation on signal for cyclic voltammetry- a triangular potential wave form with switching potentials 0.8 and -0.2 V (Kissinger and Heineman, 1983).

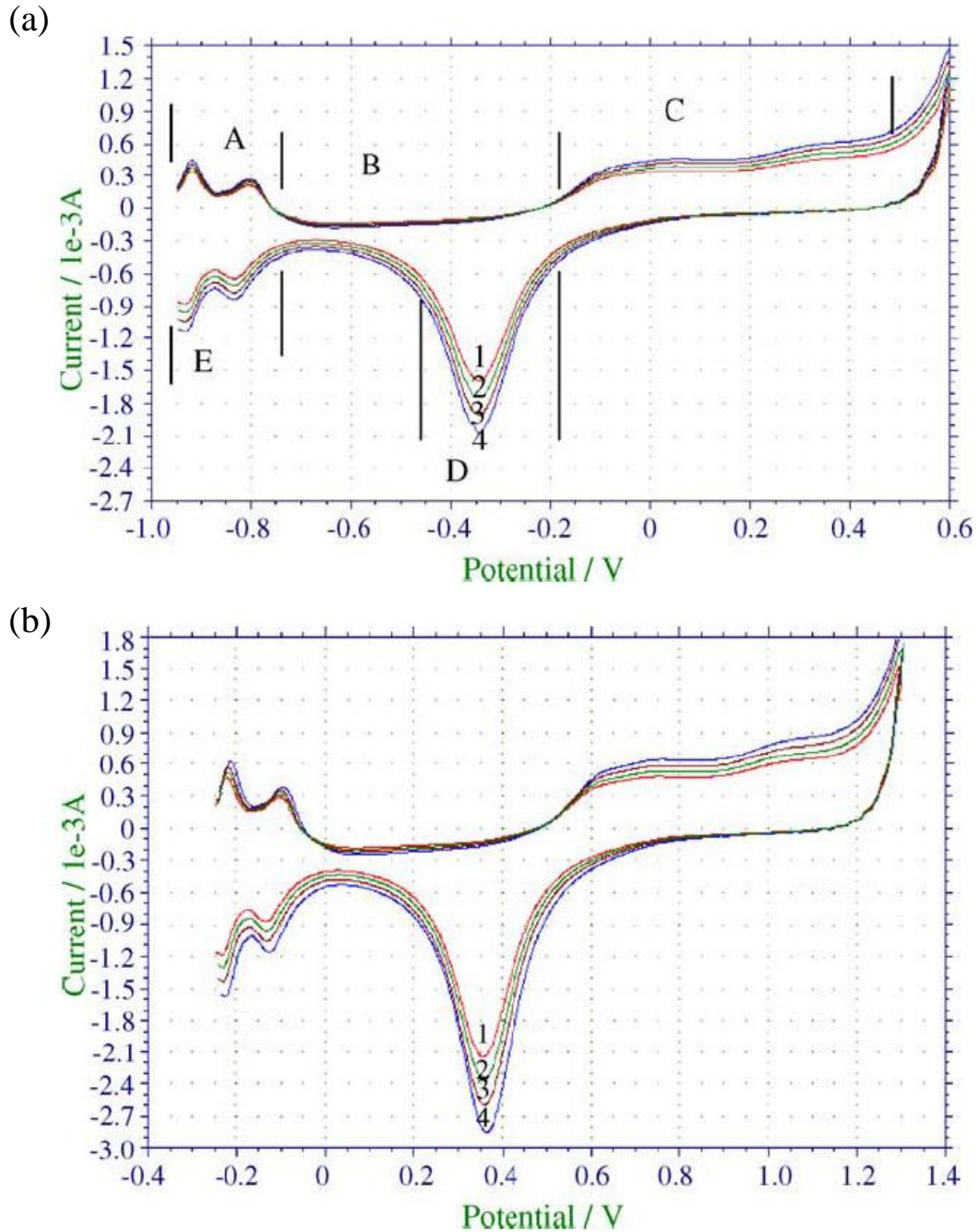


Fig. 2.8 Cyclic voltammogram of Pt in (a) 0.5 M NaOH and (b) 0.5 M H₂SO₄ solution at different temperature. 1, 2, 3 and 4 are represents 288, 298, 313 and 333 K, respectively. Reference electrode: saturated calomel electrode (SCE) (Arslan *et al.*, 2005) .

2.7.2 脈衝伏安法

進行伏安法量測數據時，若數據低於方法偵測極限則改為利用脈衝伏安法能提升靈敏度於更高解析下獲得 CV，藉由增加法拉第電流與非法拉第電流的比值能測定小至 10^{-8} M 之濃度梯度，利用脈衝方式於工作電極施加電壓，每個脈衝電位約持續 50 毫秒，將同時反應出充電電流(Charging current)與法拉第電流(Faradic current)，充電電流立即呈指數衰退至可忽略不計且遠快於法拉第電流之下降幅度，因而於待測電極造成延遲即在脈衝時間內產生訊號，脈衝伏安法分為一般脈衝伏安(Normal-plus voltammetry, NPV)與差式脈衝伏安(Differential-plus voltammetry, DPV)，兩者差異為 DPV 在前一個脈衝所產生電流完全衰減前，即施加下一個脈衝電壓，NPV 與 DPV 驅動訊號的方式如 Fig. 2.9 所示(Shahrokhian and Rastgar, 2011; Wang, 2006)。

2.7.3 交流阻抗譜

電化學交流阻抗譜(Electrochemical impedance spectroscopy, EIS)之量測是於固定頻率範圍內對一電化學系統施加交流電壓，並由工作電極與參考電極所構成的電路中反應出電阻、電容及電感相等訊號組織成整個系統的阻抗。換言之，當電流流經一電路時，電路中所有之元件所產生的電阻總和即為阻抗，藉由交流阻抗譜之分析可探討電極經過修飾後其電化學反應途徑變化，為一項適於鑑定電極特徵之技術，阻抗可藉由訊號實部(Z_{Re})為 X 軸與訊號虛部(Z_{Im})為 Y 軸所繪製而得之 Nyquist 圖，直接辨識所合成材料之阻抗值大小，方法是由 Nyquist 圖中曲線的第一反曲點前之曲率半徑判定，曲率半徑越大者阻抗值越大；反之則越小。若以實驗結果與適當等效電路進行擬合，能得知各電路元件分別所貢獻之阻抗，而特別適用於模擬電極-溶液界面現象的是 Randle-Ershler 等效電路模型(Fig. 2.10)，其中包含了電雙層電容、電解液產生的歐姆電阻(R_s)、電子傳遞所受電阻(R_p)與主溶液到電極表面之離子擴散所受 Warburg 擴散阻抗(W) (Barsoukov and Macdonald, 2005; Wang, 2006; Ye *et al.*, 2007; 楊, 2005)。

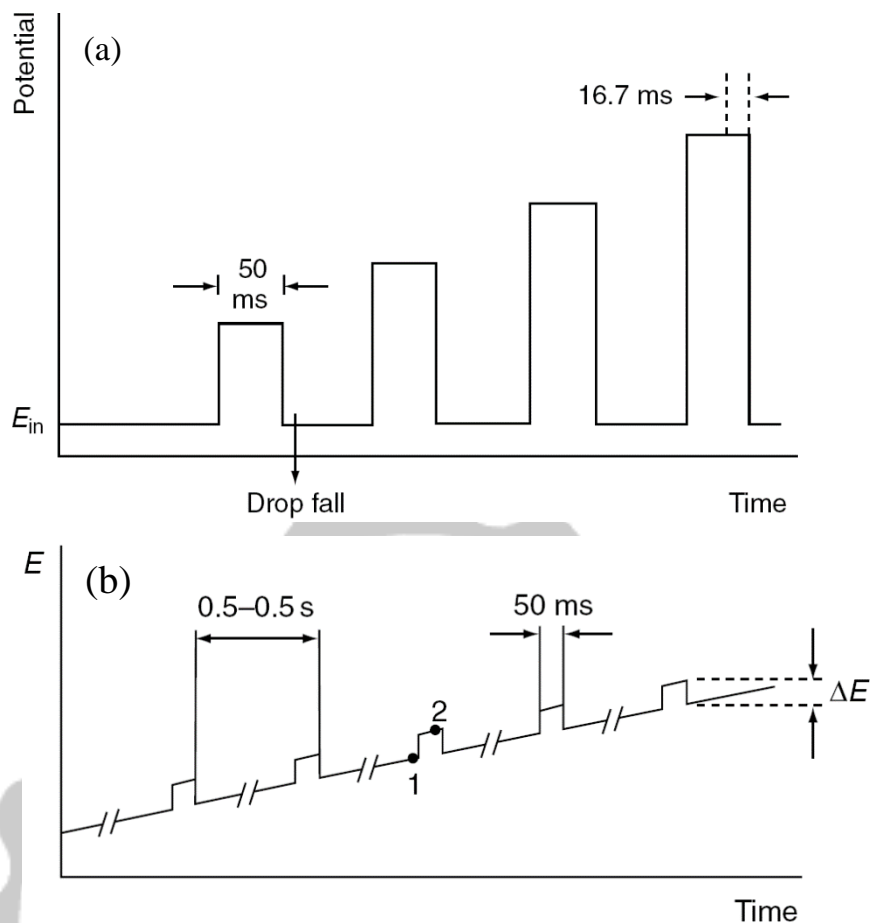


Fig. 2.9 Excitation signal for (a) Normal-pulse voltammetry and (b) Differential-plus voltammetry.

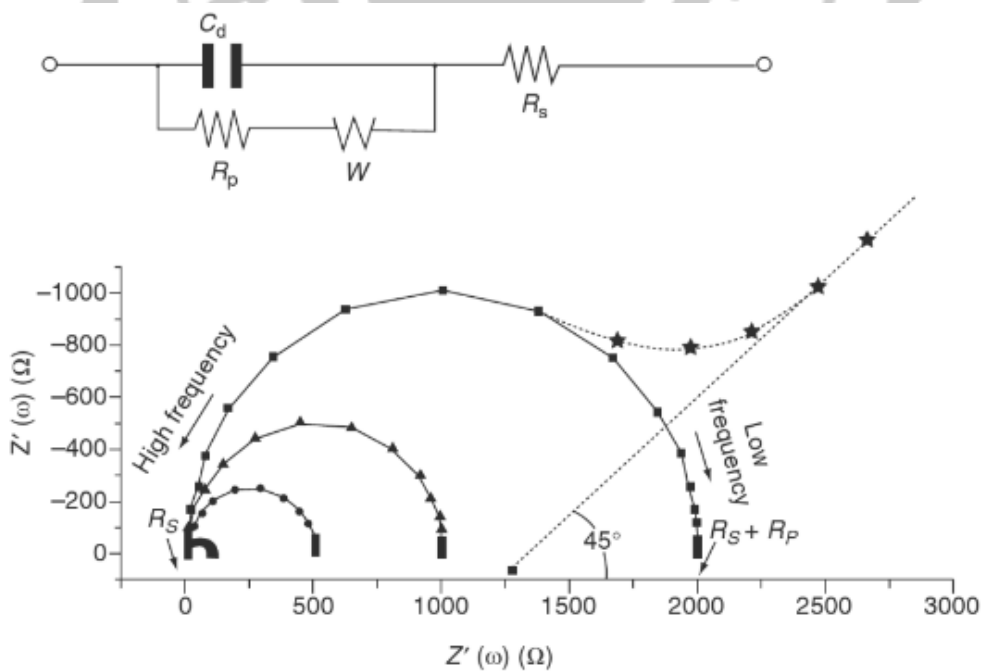


Fig. 2.10 Faradaic impedance spectra presented in the form of Nyquist plots, along with the electronic equivalent circuit of the electrified interface (Wang, 2006).

第三章 研究方法與材料

3.1 實驗藥品與原料

1. 六氯鉑酸氫 (Hexachloroplatinic, $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$)
Purity 95.0 wt.%, reagent grade, SHOWA, Japan.
2. 三氯化鈺 (Ruthenium(III) chloride, RuCl_3)
Purity 99.9 wt.%, 35-40 % Ru, reagent grade, ACROS, Belgium.
3. 聚乙烯吡咯烷酮 (poly (N-vinyl-2-pyrrolidone, $(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n$, PVP-40)
Purity 99.0 wt.%, reagent grade, Sigma-Aldrich, USA.
4. 酚 (Carbolic acid, Phenol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$)
Purity 99.5 %, reagent grade, Riedel-de Haën, Germany.
5. 對-苯醌 (1,4-Benzoquinone, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$, 1,4-BQ)
Purity 99.5 %, reagent grade, Merck, Germany.
6. 對-苯二酚 (Para-dihydroxybenzene, Hydroquinone, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$, p-DHB)
Purity 99.5 %, reagent grade, Merck, Germany.
7. 鄰-苯二酚 (ortho-dihydroxybenzene, Catechol, $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$, o-DHB)
Purity 99.5 %, reagent grade, Sigma Aldrich, USA.
8. 乙腈 (Acetonitrile, CH_3CN)
Purity 99.9%, for HPLC, J.T.Baker, USA.
9. 磷酸二氫鉀 (Potassium dihydrogen phosphate, KH_2PO_4)
Purity 99.5%, reagent grade, Merck, Germany.
10. 氬氣 (Argon, Ar)
Purity 99.9 % Argon, Ni-Ni Air Gas Co. Ltd., Taichung, Taiwan.
11. 乙炔 (Acetylene, C_2H_2)
Purity 99.9 % Acetylene, Ni-Ni Air Gas Co. Ltd., Taichung, Taiwan.
12. 氮氣 (Nitrogen, N_2)
Purity 99.9 % Nitrogen, Ni-Ni Air Gas Co. Ltd., Taichung, Taiwan.

13. 氨氣 (Ammonia, NH_3)
Purity 21.0 % Ammonia, Ni-Ni Air Gas Co. Ltd., Taichung, Taiwan.
14. 零級空氣 (Zero grade air)
 $\text{H}_2\text{O} < 1\%$, $\text{O}_2 = 21 \pm 0.5\%$, Zero grade, Ni-Ni Air Gas Co. Ltd., Taichung, Taiwan.
15. 碳纖維布 (Carbon fiber cloth, CF)
Model No. EC-CC1-060, 19 cm \times 19 cm, ElectroChem Inc., USA.
16. Ru@Pt 觸媒 ($\text{Ru}_{\text{Core}}\text{-Pt}_{\text{shell}}$ Nanoparticles, Ru@Pt)
U.S. Patent No. 8709969 B2, Tsan-Yao Chen *et al.*, National Tsing Hua University, Taiwan.
17. 硫酸 (Sulfuric acid, H_2SO_4)
Purity 98 %, reagent grade, J.T.Baker, USA.
18. 鹽酸 (Hydrochloric acid, HCl)
Purity 37 wt.%, reagent grade, Riedel-de Haën, Germany.
19. 丙酮 (Propanone, CH_3COCH_3)
Purity 99.8 %, for liquid chromatography, Merck, Germany.
20. 乙二醇 (Ethylene glycol, $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$, E.G.)
Purity 99.5 wt.%, reagent grade, SHOWA, Japan.
21. 無水乙醇 (Ethyl alcohol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)
Purity 99.5 %, reagent grade, Shimakyu's pure chemicals, Japan.

3.2 實驗設備與分析儀器

3.2.1 實驗設備

1. 高溫管狀爐 (Tube furnace)
Jyi Goang Enterprise Co. Ltd., Taichung, Taiwan.
2. 低溫循環水槽 (Refrigerated circulators)
Model No. RCB 413, Chunya Technology Corporation, Taichung, Taiwan.

3. 不銹鋼反應管 (Stainless reactor)
Model No. 300 Series Stainless Steel, Jyi Goang Enterprise Co. Ltd., Taichung, Taiwan.
4. 溫度控制顯示器 (Temperature controller display)
Jyi Goang Enterprise Co. Ltd., Taichung, Taiwan.
5. 質量流量控制器 (Mass flow control, MFC)
Model No. 5850E, Brooks, Taipei, Taiwan.
6. 質量流量電源供應系統 (Mass flow control power supply system)
Model No. KD-4000 4CH, Jyi Goang Enterprise Co. Ltd., Taichung, Taiwan.
7. 超音波振盪器(Ultrasonic vibrating)
Model No. SK5210HP, Kudos, USA.
8. 多用途試管震盪器 (Vortex- genie)
Model No. G560, Scientific Industries, USA.
9. 熱電偶 (Thermocouple)
Jyi Goang Enterprise Co. Ltd., Taichung, Taiwan.
10. 烘箱(Oven)
Model No. DOS60, Deng Tng, Taichung, Taiwan.
11. 高溫鍛燒爐 (Furnace)
Model No. DF-40, Macro Fortunate Co. Ltd., Taipei, Taiwan.
12. 可控溫加熱攪拌器 (Programmable hot plate)
Model No. PMC 730 Series, Dataplate, USA.
13. 數位型離心機 (Digital centrifuge)
Model No. CN-2060, Hsiangtai Machinery Industry Co. Ltd., Taiwan
14. 桌上型冷凍離心機 (Refrigerated benchtop centrifuge)
Model No. Velocity 18R, Dynamica Scientific Ltd., UK.

3.2.2 分析儀器與器材

1. 高效能液相層析儀 (High performance liquid chromatography, HPLC)
Model No. PC680A, UVD 170U, Dionex, Thermo Fisher Scientific Inc., USA.
2. 高效能液相層析儀分析管柱 (Analytical column)
Product No.061320 C16 Acclaim Polar Advantage Column, Dionex, USA.
3. 電化學分析儀/工作站 (Electrochemical analyzer/ Workstation)
Model No. 627 D , CHI Instrument, USA.
4. 銀/氯化銀參考電極 (Reference electrode: Ag/AgCl, KCl)
3 M KCl, CHI Instrument, USA.
5. 恆電位電流儀 (Potentiostats/ Galvanostat)
Model No. Versa STAT 200, Princeton Applied Research, Ametek Inc., USA
6. 總有機碳分析儀 (Total organic carbon analyzer)
Model No. TOC-LCPH/CPN, Shimadzu Corporation, Japan.
7. 電子鎗真空蒸鍍系統 (Electron beam gun System, E-Gun)
ULVAC Technologies, Inc., USA.
8. 穿透式電子顯微鏡 (Transmission electron microscopy, TEM)
Model No. JEM-2100., JEOL Ltd., Japan.
9. 場發射電子掃描顯微鏡 (Field emission gun scanning electron microscopy, FE-SEM), Model No. JSM-6700F., JEOL Ltd., Japan.
10. 高解析 X 光繞射儀 (High resolution X-ray diffractometer, HR-XRD)
Model No. D8 DISCOVER SSS, Bruker Corporation, USA.
11. 三維奈米拉曼螢光顯微鏡 (3D Nanometer scale raman PL microspectrometer)
Model No. Nikon Eclips TE2000-U, Andor CCD DU401-BV, Tokyo Instruments, Inc., Japan.

3.3 電極材料之合成程序

3.3.1 鉑與鉑鈦合金奈米觸媒之製備

3.3.1.1 鉑奈米觸媒之製備

本研究以六氯鉑酸氫作為金屬鉑奈米顆粒之前驅物；PVP-40 及乙二醇 (E.G.) 作為保護劑與分散劑之用途，利用多元醇化學還原法將溶液中金屬前驅物離子還原成金屬。以超音波震盪事先將 PVP-40 溶解於 E.G. 震盪至澄清成為 PVP/E.G. 溶液備用，接著將六氯鉑酸氫溶於 E.G. 配製為適當濃度之 $\text{H}_2\text{PtCl}_6/\text{E.G.}$ ，並與 PVP/E.G. 溶液均勻混合，此時放入磁石以 300 rpm 轉速在室溫下均勻攪拌一小時，一小時後使溫度提升至 433 K 且轉速調整為 200 rpm 開始進行為時一小時加熱攪拌，過程中皆以熱電偶 (Thermocouple) 持續感測溫度使之維持於 433 ± 1 K，加熱程序完成後靜置於室溫，待降溫後即完成 Pt 奈米觸媒之製備程序。

3.3.1.2 鉑鈦合金奈米觸媒之製備

同以多元醇化學還原，使六氯鉑酸氫及三氯化鈦作為鉑鈦合金之前驅物；PVP-40 及 E.G. 作為保護劑與分散劑。以超音波震盪事先將 PVP-40 溶解於 E.G. 震盪至澄清成為 PVP/E.G. 溶液備用，接著分別將六氯鉑酸氫及三氯化鈦溶於 E.G. 配製為適當濃度之 $\text{H}_2\text{PtCl}_6/\text{E.G.}$ 與 $\text{RuCl}_3/\text{E.G.}$ 溶液，再以 Pt 與 Ru 原子比為 1:1 之比例取適量溶液混合二者，再使之與 PVP/E.G. 溶液均勻混合，並比照鉑奈米觸媒之製備進行相同的室溫與加熱攪拌程序，即完成 RuPt 合金奈米觸媒之製備程序。具核殼結構之 Ru@Pt 合金奈米觸媒由清華大學陳燦耀教授所提供，Ru@Pt 觸媒已通過美國專利之申請，製備方法詳見專利內容 (US 20120088651 A1) (Lin *et al.*, 2014)。

3.3.2 鉑與鉑鈦合金奈米觸媒之純化

已製備與取得之 Pt、RuPt 與 Ru@Pt 觸媒皆是以黏滯係數較大的 E.G. 作為溶劑基底，則純化之目的在於移除包覆住觸媒的 E.G.，藉由低速與高速的離心，將其溶劑置換為黏滯係數較小的乙醇，以利觸媒使用於電極合成時的多重

浸泡程序。進行低速離心時，首先秤取 5 g 觸媒添加五倍體積之丙酮溶液，並利用 2000 rpm 開始批次離心，5 min 後去除上澄液再添加丙酮混合之，如此重覆 4-5 個批次直到上澄液變得清澈且透明後，移除丙酮上澄液即完成低速離心，接著使觸媒再分散於 18 mL 之無水乙醇，並分裝至數個 1.5 mL 微量離心管，設置冷凍離心機於 17,500 rpm、288 K 進行每批次 99 min 之高速離心，持續 4 個批次使上澄液變得清澈，最後將各管觸媒皆以 0.1 mL 體積再分散於無水乙醇並收集之，即完成奈米觸媒之純化。

3.3.3 奈米碳管/碳纖維電極之製備

裁切大小為 $1\text{ cm} \times 3\text{ cm}$ 之碳纖維基板(CF)先以電子鎗真空蒸鍍系統 (Electron Beam Gun) 依序於基板蒸鍍上厚度為 75 nm、15 nm 之 Ti 與 Ni，作為 CVD 催化用之活性觸媒，標示為 TiNi-CF，接著以化學氣相沉積系統進行 CVD 程序，將熱裂解溫度設定為 1,023 K，起始通入 Ar 作為載流氣體，使 Ar 穩定後即可一併通入 NH_3 作為裸露 Ti 與 Ni 顆粒之目的，後續添加 C_2H_2 作為生長碳源，則奈米碳管生長時之氣相參數比例為 $\text{Ar}:\text{NH}_3:\text{C}_2\text{H}_2=55:9:3$ ，熱裂解反應持續 25 min 後，即可完成 CNTs/CF 陽極電極之製備。

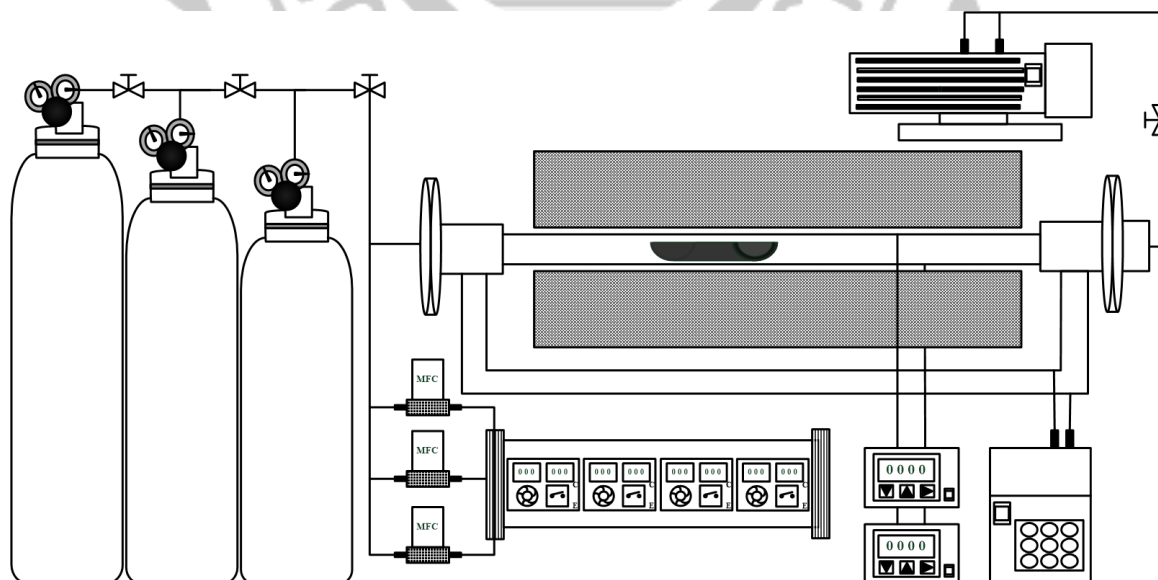


Fig. 3.3 Chemical vapor deposition system for CNTs growth.

3.3.4 鉑與鉑鈦合金電極之合成

合成 Pt-CNTs/CF、RuPt-CNTs/CF 與 Ru@Pt-CNTs/CF 電極，將前述 CNTs/CF 完全浸入已純化之 Pt、RuPt 及 Ru@Pt 觸媒 30 分鐘並烘乾，重覆步驟四次，最後，為將殘餘 E.G. 與乙醇去除，且為確保 Pt、RuPt 及 Ru@Pt 奈米顆粒穩定披覆，電極重覆含浸觸媒後以 10 K min^{-1} 或 30 K min^{-1} 之升溫速率將溫度提升至 603 K 進行鍛燒，即完成 Pt-CNTs/CF、RuPt-CNTs/CF 與 Ru@Pt-CNTs/CF 陽極電極之合成。

3.4 電極材料之物理與化學鑑定

3.4.1 掃描式電子顯微鏡表面鑑定與元素分析

藉由 SEM 表面鑑定，可觀察碳纖維在 C-CVD 程序中每階段所發生的變化，可彌補 TEM 無法穿透樣品的限制，大範圍的觀察奈米碳管於碳纖維上生長之分布情形，配合 X 光能量色散光譜 (X-ray energy dispersive spectrometer, EDS) 則可對材料做進一步微區元素定性與定量分析。欲進行一系列 CNTs/CF 電極之 SEM 分析，取碳膠帶黏附於 SEM 載台，再以鑷子夾取一束碳纖維，此時注意正反，使具有 Ti、Ni 或 CNTs 電極面朝上黏附於碳膠帶。

3.4.2 穿透式電子顯微鏡結構分析

以 TEM 觀察觸媒或電極的細部結構分析，可鑑定 Pt、RuPt 與 Ru@Pt 觸媒之顆粒粒徑，並驗證各種觸媒在相對應電極的披覆情形，本研究進行 TEM 分析之試片製備如 3.4.2.1 及 3.4.2.2。

3.4.2.1 觸媒分析試片之製備

取 0.02 mL Pt、RuPt 或 Ru@Pt 奈米觸媒添加 0.5 mL 無水乙醇稀釋，取 0.05 mL 上述溶液反覆注於 200 mesh 碳膜銅網上達 3 次，待試片自然風乾即完成 Pt、RuPt 奈米觸媒 TEM 分析試片之製備。

3.4.2.2 電極分析試片之製備

取 CFs 裁剪為 3 cm×0.2 cm 面積大小添加 1 mL 無水乙醇作為 CNTs 之溶劑，以超音波震盪器持續震盪 10 min 使奈米碳管分散於溶劑中，取 0.05 mL 上述溶液反覆注於 200 mesh 碳膜銅網上達 3 次，待試片自然風乾即完成 CNTs/CFs 系列電極 TEM 分析試片之製備。

3.4.3 三維奈米拉曼螢光顯微鏡

拉曼光譜可用於辨識奈米碳管之表徵、特性、分子結構與對於奈米碳管的合乎性(Ferraro *et al.*, 2003)，因石墨烯結構在拉曼光譜下可衍生由原子沿石墨分子平面拉伸振動所產生的訊號，本研究拉曼光譜樣品分析委託國立中興大學之奈米科技研究中心代為操作。

3.4.4 X 光繞射分析-晶相鑑識

X 光繞射分析可鑑定物質之晶相種類及其堆疊方式，本研究 XRD 樣品分析委託國立中興大學科技部貴重儀器中心代為操作。

3.4.5 電化學分析

所合成電極利用電化學分析儀與恆電位電流儀分別進行循環伏安法(CV)與電化學交流阻抗(EIS)分析，其可測試電極之性能與其特性，電化學分析系統設置如 Fig. 3.4，其為常見的三極式系統，以 Pt 絲為輔助電極，Ag/AgCl 為參考電極，H₂SO₄ 為電解液進行各種形式之電化學分析。

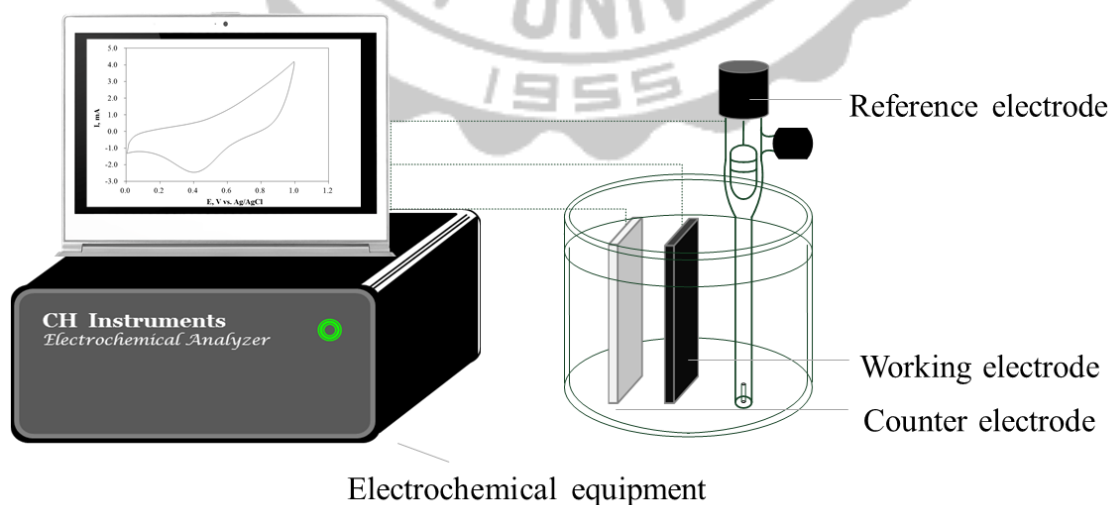


Fig. 3.4 Triple electrode system for cyclic voltammetry and electrochemical impedance analysis.

3.5 實驗方法與產物分析

電化學氧化實驗選用電化學分析儀中的 Multi-Current Steps (ISTEP) 多電流階躍模式，使系統設置僅為單階電流模式而能供給穩定電流。在材料合成參數方面，本研究採批次式實驗，固定與變動參數如 Table 3.1，分別以 Pt、RuPt 及 Ru@Pt 觸媒披覆於 CNTs/CF 合成 Pt-CNTs/CF、RuPt-CNTs/CF 及 Ru@Pt-CNTs/CF 電極在電化學氧化實驗之二極式系統(Fig. 3.5)中扮演陽極的角色，並比較其在降解水中有機污染物酚之效能。觸媒與電極在鍛燒程序中的溫度皆為 603 K，然而為使觸媒於電極能更為均勻分散，試將鍛燒之升溫速率由 $30\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ 降低至 $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ 作為改良電極的方法，電化學氧化實驗於室溫下進行，過程中皆以不鏽鋼板作為陰極極板，分別為 0.1、0.05、0.01 M H_2SO_4 電解液濃度及 10、25、50 及 75 mg L^{-1} 污染物濃度，反應總體積皆為 100 mL，所採集實驗樣品立即以 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ PVDF filters 過濾，並利用高效能液相層析儀與總有機碳分析儀進行物種與有機碳之濃度分析，液相層析參數如 Table 3.2。

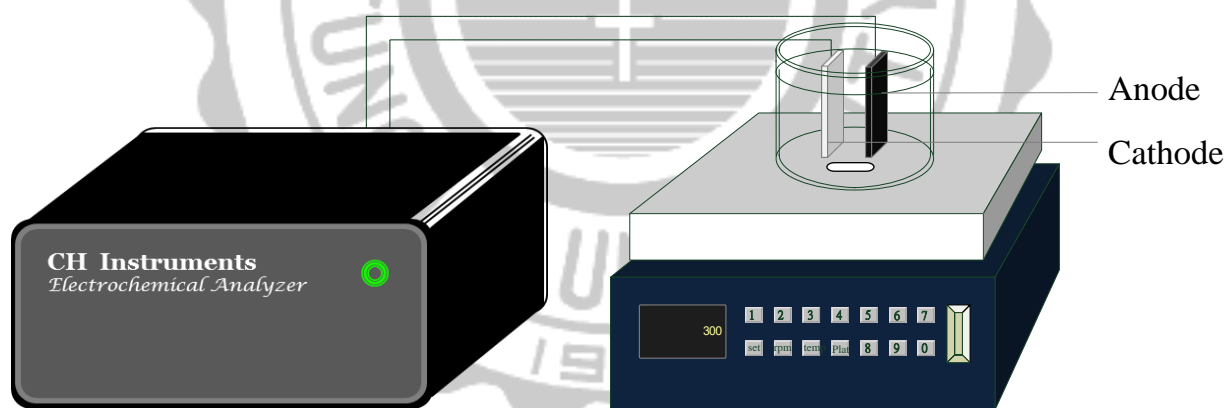


Fig. 3.5 Electrochemical oxidation system for phenol degradation.

Table 3.1 Experimental and control conditions for electrochemical reactions

Current density, mA cm ⁻¹	50
Total volume of solution, L	0.1
Electrolyte	H ₂ SO ₄
Cathode	Inox plate, 1 cm × 3 cm
Rotational speed, rpm	300
Temperature, °C	Room temperature (About 20-25 °C)
Various electrodes	CNTs/CF
	Pt-CNTs/CF
	RuPt-CNTs/CF
	Ru@Pt-CNTs/CF
Heating rate, K min ⁻¹	10, 30
Concentration of electrolyte, mol L ⁻¹	0.01, 0.05, 0.1
Initial concentration of phenol, mg L ⁻¹	10, 25, 50, 75

Table 3.2 Chromatographic parameters of HPLC/UV-Vis detector

UV absorption wavelength, nm	Phenol	269
	1,4-BQ	244
	o-DHB	274
	p-DHB	288
Column Type	C16	
Mobile phase	C ₂ H ₃ N: KH ₂ PO ₄ = 3: 2	
Flow rate of mobile phase, mL min ⁻¹	2	

第四章 結果與討論

4.1 奈米觸媒與奈米碳管之表面結構鑑定

4.1.1 掃描式電子顯微鏡與元素定性分析

以掃描式電子顯微鏡(SEM)對電極進行表面特性鑑定可直接觀察電極表面經不同物化程序處理後所產生形貌變化，相較於穿透式顯微鏡(TEM)，利用SEM分析樣品較不受穿透厚度限制，本研究以SEM分析瞭解基板電極所蒸鍍觸媒層(Ti、Ni)於CVD程序使用NH₃催化後，其顆粒形貌變化，並觀察CNT生長型態與Pt、RuPt alloy、Ru@Pt觸媒於電極之披覆情形，最後藉由能量散射光譜(EDS)鑑定電極所含元素相對比例，此外SEM分析並以ImageJ 1.50b解析奈米碳管直徑分布，並以費雷特直徑 (Feret's diameter, D_F)(Merkus, 2009; Pabst and Gregorova, 2007)定義之，所獲結果如 Fig. 4.1- 4.3 所示。

以 100k 放大倍率最適於觀察碳纖維原始形貌、蒸鍍上 Ti 及 Ni 與 NH₃ 催化後之表面型態差異(Fig. 4.1)，經 NH₃ 催化之 Ti 及 Ni 顆粒成功裸露，其顆粒尺寸分布於 25- 130 nm 不等，將為碳原子沉積形成奈米碳管之基礎，Fig. 4.2 顯示本研究以化學氣相沉積法生長奈米碳管管徑約為 30- 75 nm，分布於裸露之 Ti 及 Ni 顆粒尺寸範圍內，且能見聚集之 Pt、RuPt alloy、Ru@Pt 觸媒不均勻披覆於電極，並由 Fig. 4.3 所獲 EDS 定性分析結果證實材料表面元素與披覆觸媒元素相符，然而以 SEM 分析，僅能證實 Pt、RuPt alloy 與 Ru@Pt 觸媒成功披覆於 CNTs/CF 電極，奈米觸媒於奈米碳管之分布情形，則以 TEM 分析結果補充說明。

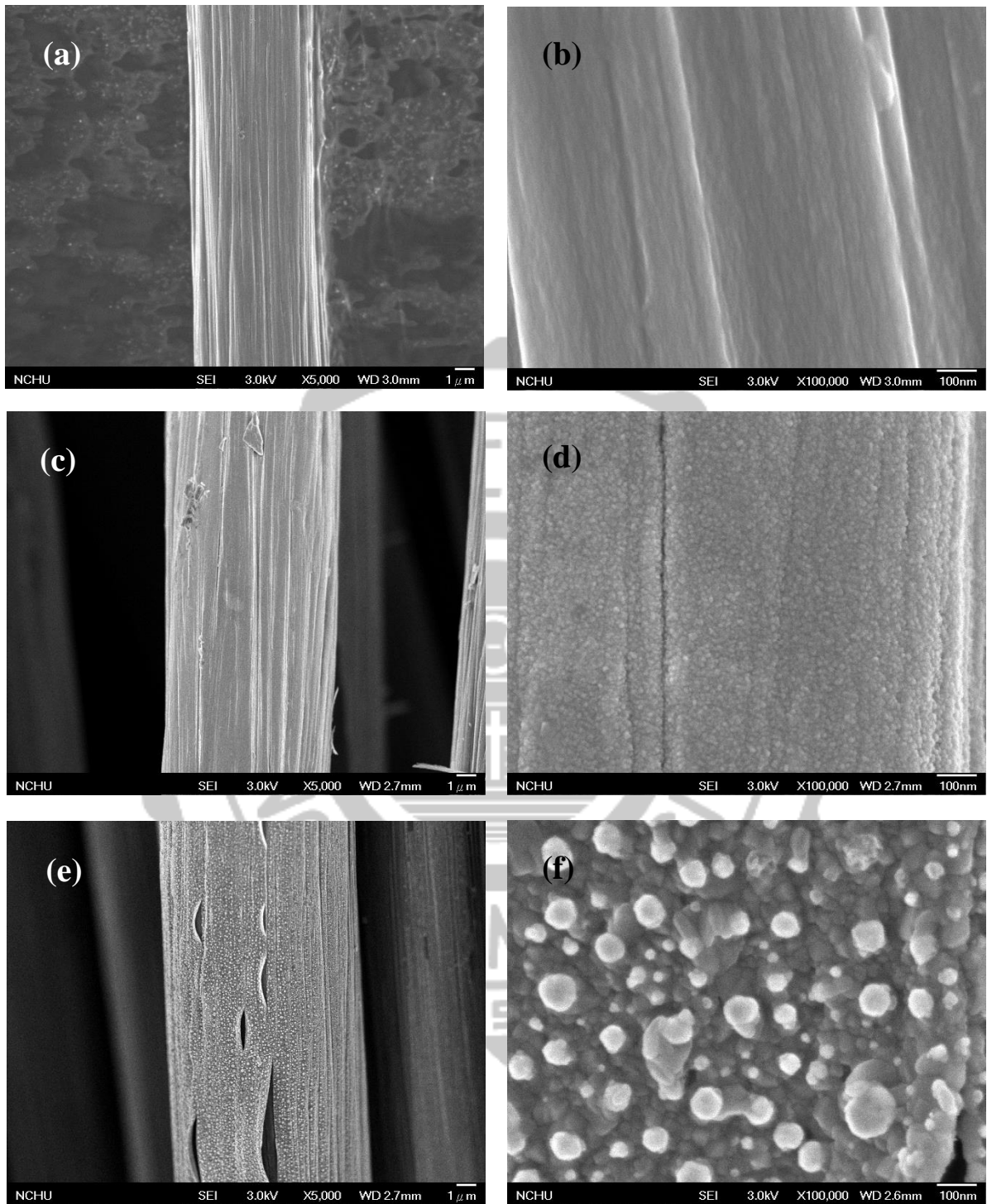


Fig. 4.1 SEM morphology for Original CF (a) $\times 5k$; (b) $\times 100k$, NiTi-CF (c) $\times 5k$; (d) $\times 100k$ and NH_3 treated NiTi-CF (e) $\times 5k$; (f) $\times 100k$ nanoparticles.

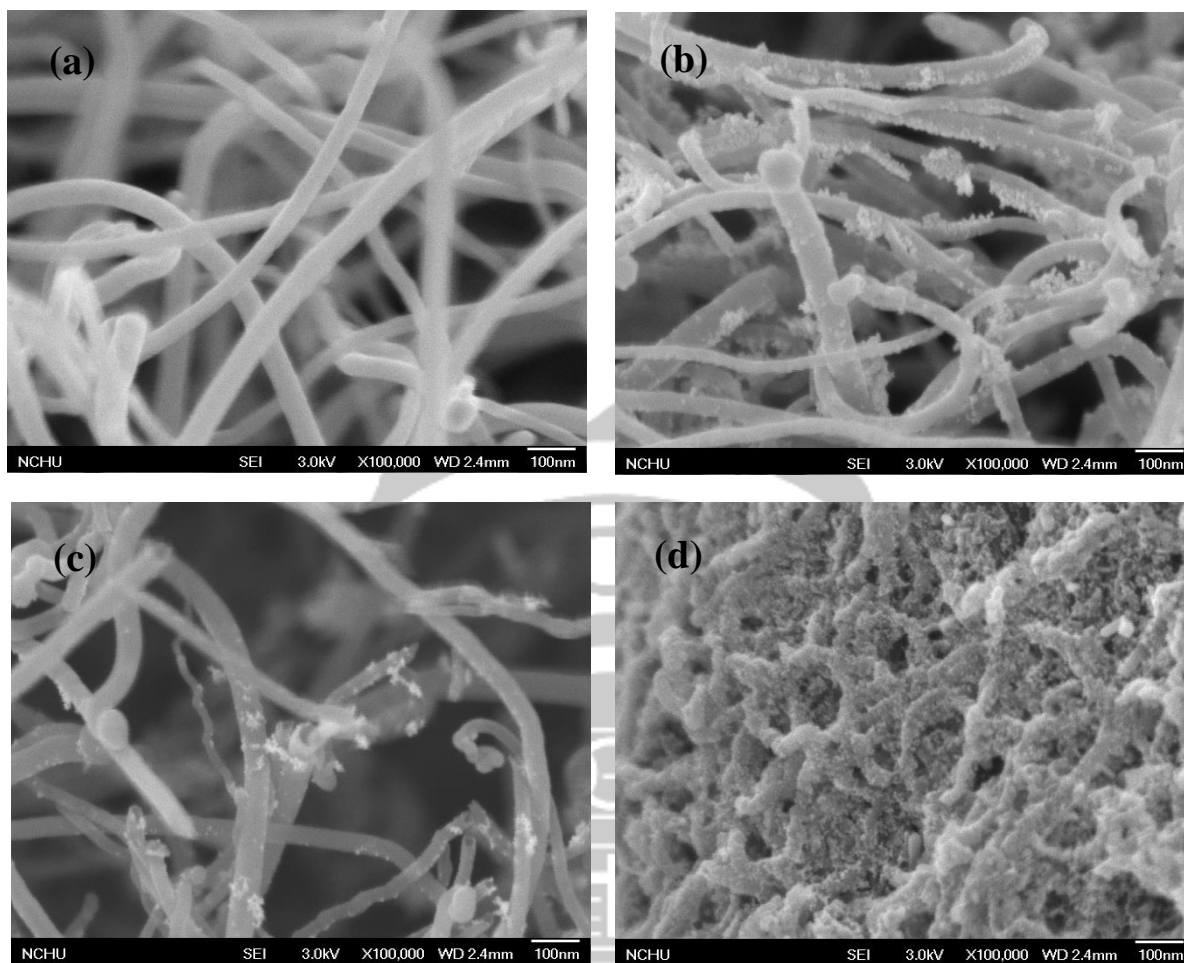


Fig. 4.2 SEM morphology for (a) CNTs/CF, (b) Pt-CNTs/CF, (c) RuPt-CNTs/CF (d) Ru@Pt-CNTs/CF.

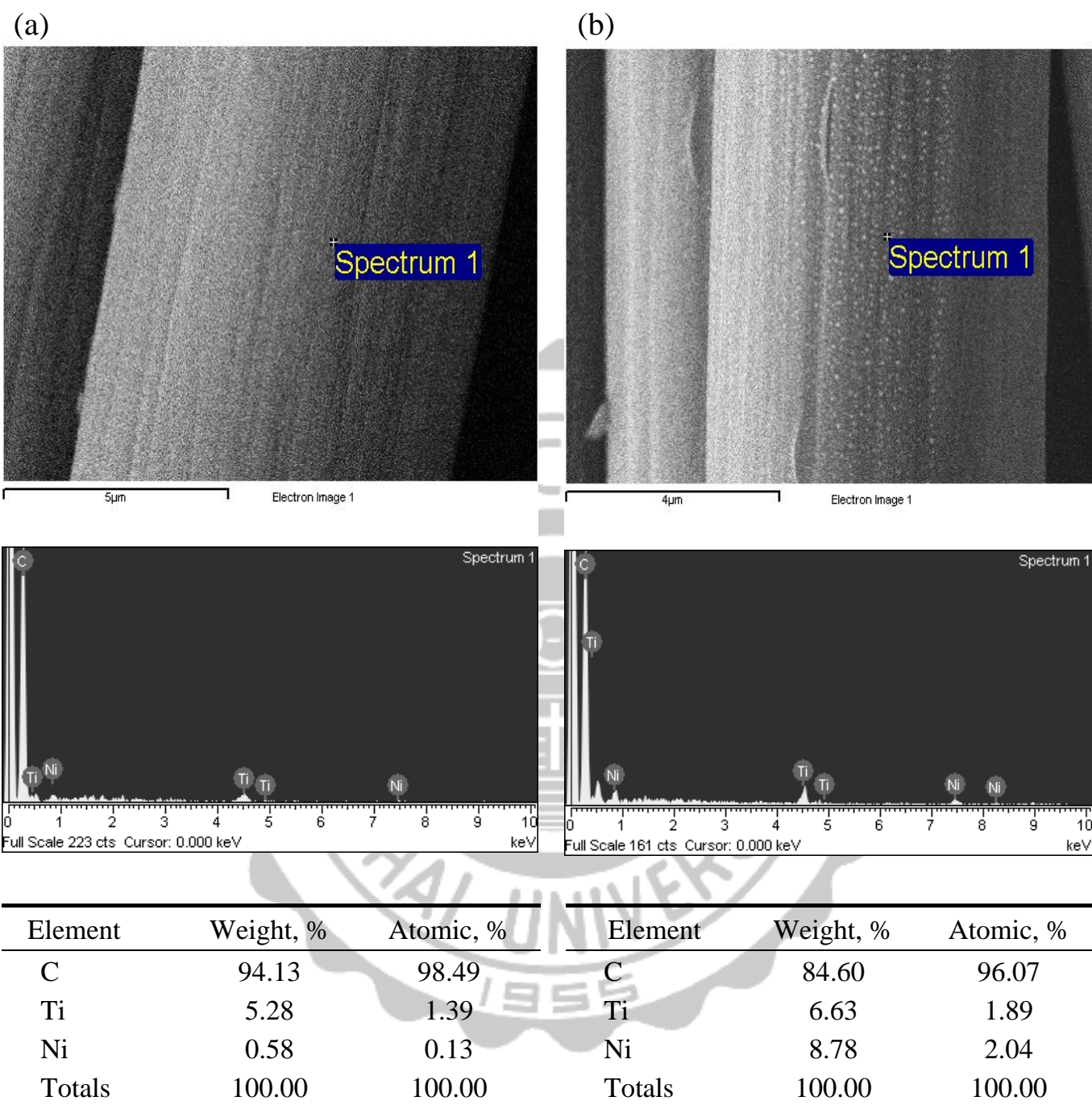


Fig. 4.3(a) Result of EDS analyses for (a) NiTi-CF and (b) NH₃ treated NiTi-CF.

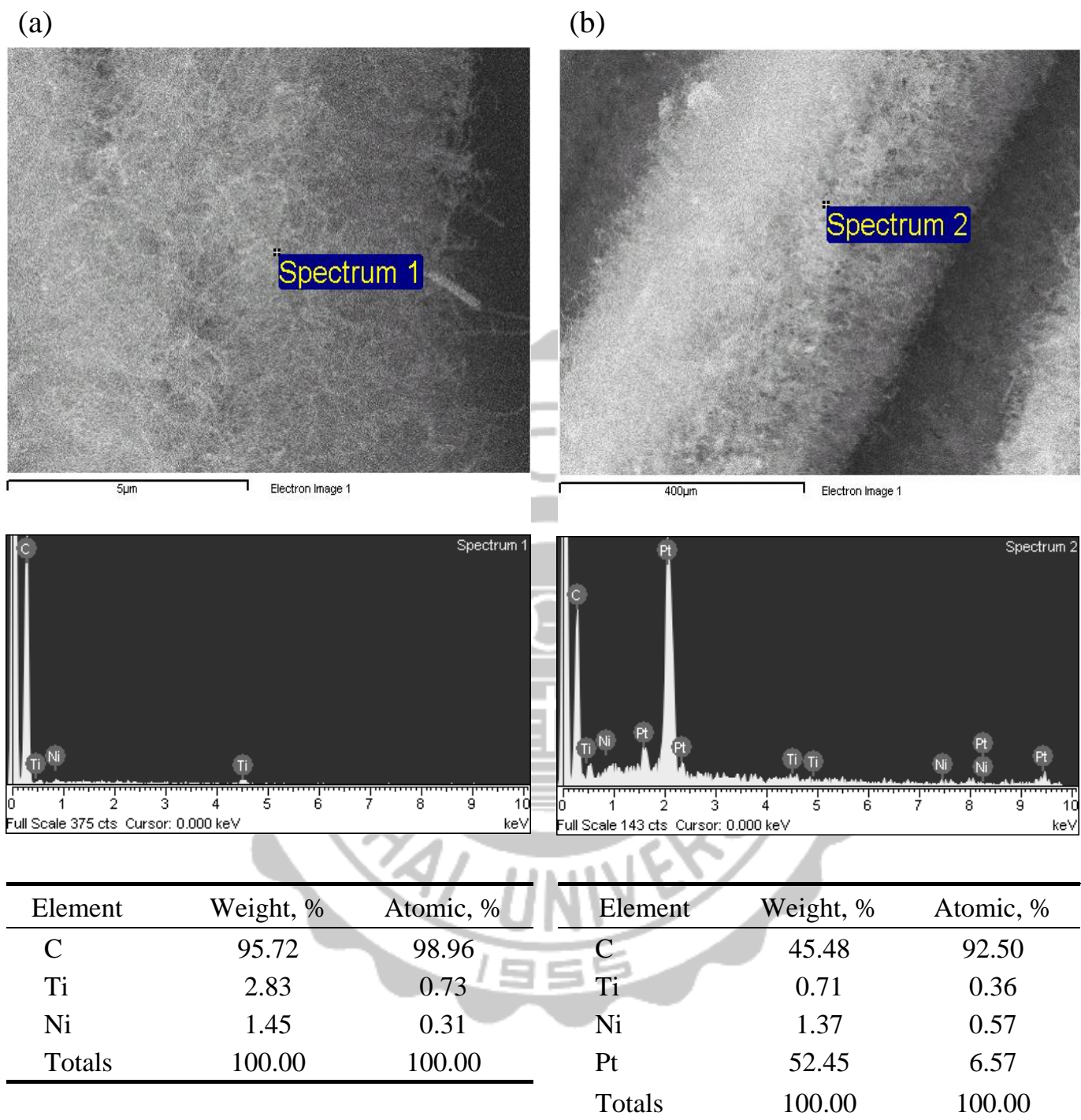
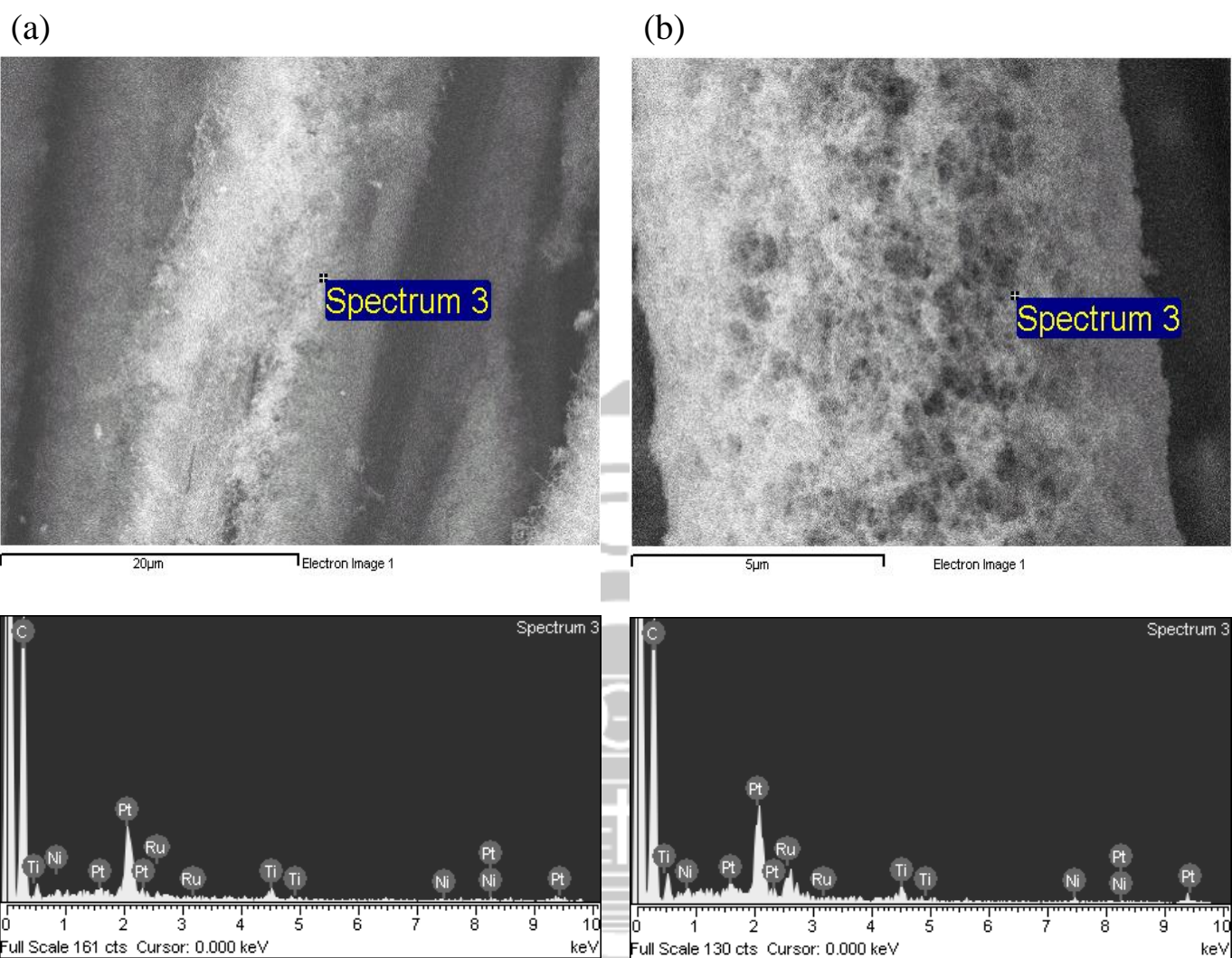


Fig. 4.3(b) Result of EDS analyses for (a) CNTs/CF and (b) Pt-CNTs/CF.



Element	Weight, %	Atomic, %	Element	Weight, %	Atomic, %
C K	74.44	97.34	C K	65.22	95.27
Ti K	1.89	0.62	Ti K	2.21	0.81
Ni K	0.14	0.04	Ni K	1.89	0.57
Ru L	1.49	0.23	Ru L	7.09	1.23
Pt M	22.03	1.77	Pt M	23.59	2.12
Totals	100.00	100.00	Totals	100.00	100.00

Fig. 4.3(c) Result of EDS analyses for (a) RuPt-CNTs/CF and (b) Ru@Pt-CNTs/CF.

4.1.2 穿透式電子顯微鏡分析

TEM 分析之結果如 Figs. 4-4 至 4-10 所示，此外 TEM 分析結果同以 ImageJ 1.50b 解析各觸媒粒徑分布，並以費雷特直徑 (Feret's diameter, D_F)(Merkus, 2009; Pabst and Gregorova, 2007)定義各觸媒粒徑尺寸，所獲結果如 Table. 4.1 所示。在尺度上，Pt 奈米觸媒(Fig. 4.4b)粒徑分布為 8.5- 20.5 nm；RuPt 合金觸媒 (Fig. 4.4d)略小於 Pt，約為 5- 13.5 nm；Ru@Pt (Fig. 4.4f) 則為三者中最小，是為 3.5- 9 nm。由粒徑統計結果顯示，Pt 奈米顆粒為三者之中具最大標準偏差(SD)者，代表其顆粒均勻性表現不如 RuPt 及 Ru@Pt 等奈米合金觸媒，而是以粒徑尺寸最小的 Ru@Pt 具有最均勻之顆粒尺寸。

Fig. 4.5 為於 CNTs/CF 所觀察到奈米碳管的生長情形，本研究以化學氣相沉積法生長奈米碳管管徑約為 35- 70 nm，並可由 Fig. 4.5e 觀察到其末端呈現捲曲，且包覆了用於 CVD 催化之觸媒顆粒形貌，此為 Egun 所蒸鍍上的 Ni 或 Ti 顆粒，顯示本研究之奈米碳管是由頂部生長模式所合成。Pt-CNTs/CF、RuPt-CNTs/CF 及 Ru@Pt-CNTs/CF 電極試樣皆經 99.5% 無水乙醇浸泡，再以超音波震盪使碳管分散於乙醇並披覆於碳膜銅網而得，Pt、RuPt 及 Ru@Pt 奈米觸媒之披覆情形，可由 Fig. 4.6- 4.8 觀察各電極奈米碳管 40k 放大之細部結構，則比對 Table 4.1 所獲粒徑，顯示各電極所披覆觸媒與 Fig. 4.4 相符。另於 Fig. 4.6- 4.8 皆可觀察到大部分奈米觸媒仍以單顆粒或顆粒聚集的形式，披覆於奈米碳管，僅些微觀察到觸媒具有脫落的現象，證實高溫鍛燒可使顆粒成功披覆於 CNTs/CF 電極上。經鍛燒附著於奈米碳管之各種觸媒中，以 RuPt 合金觸媒於電極的分散最為均勻，此結果表明經鍛燒後之觸媒分散性與粒徑大小無直接相關性。除觸媒種類外，鍛燒程序中的升溫速率亦可能成為影響觸媒分散性之主因，本研究分別採用 30 K min^{-1} 與 10 K min^{-1} 之升溫速率執行 607 K 的鍛燒程序合成 Pt-CNTs/CFs、RuPt-CNTs/CFs 與 Ru@Pt-CNTs/CFs 電極，TEM 分析結果如 Fig.4.6- 4.10，相較於 30 K min^{-1} ，以 10 K min^{-1} 之升溫速率鍛燒，可減少奈米觸媒顆粒聚集現象，提升了觸媒披覆於電極之均散性，推測其在電化學氧化反應中作為降解目標污染物之陽極電極時，可具有較佳電子傳遞性能。

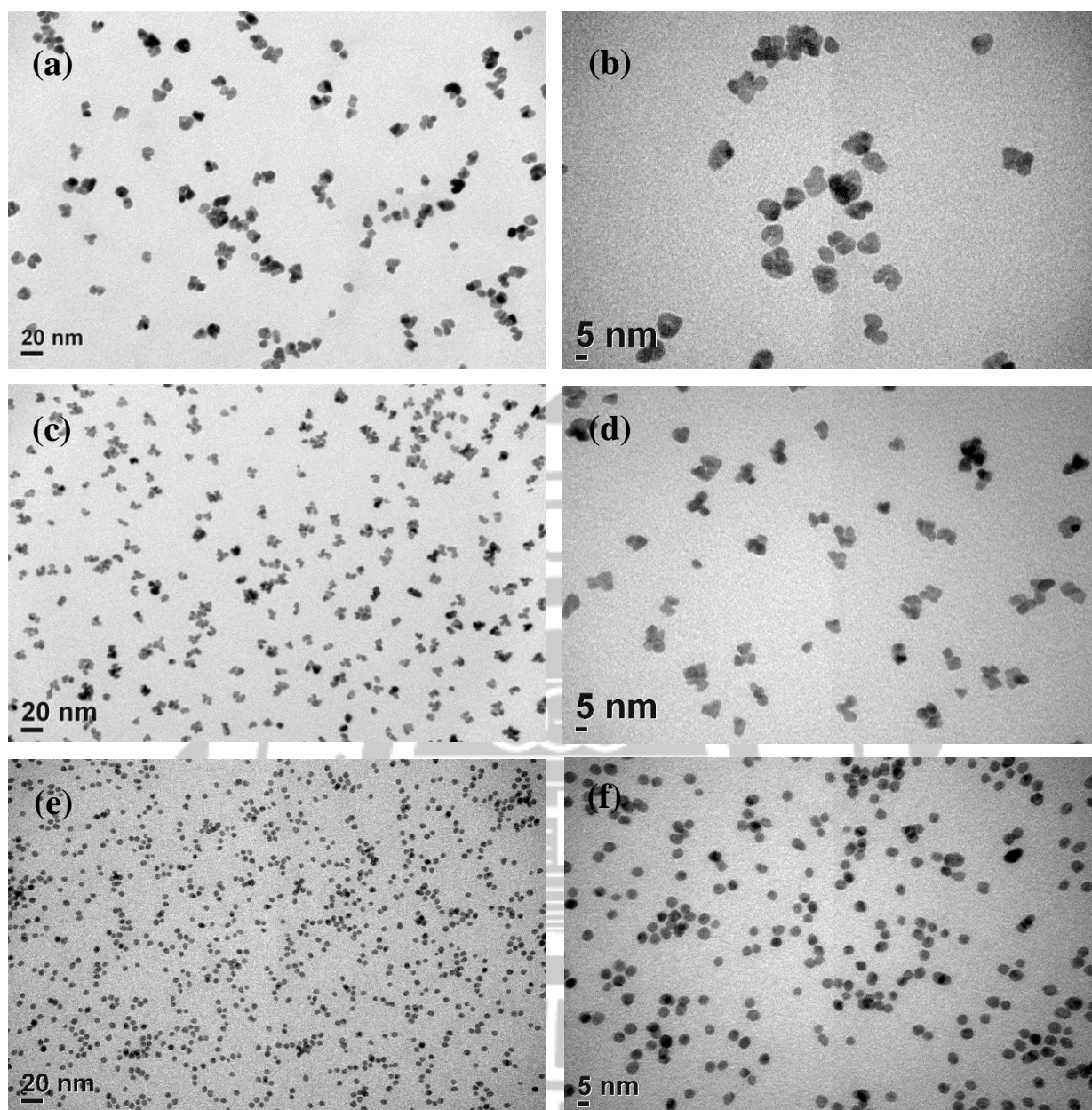


Fig. 4.4 TEM morphology for Pt (a) $\times 400k$; (b) $\times 800k$, RuPt alloy (c) $\times 400k$; (d) $\times 800k$ and Ru@Pt (e) $\times 400k$; (f) $\times 800k$ nanocatalysts.

Table 4.1 Particle size of Pt, RuPt alloy and Ru@Pt catalysts

Catalyst	D_{Fmin} , nm	D_{Fmax} , nm	$D_{Faverage}$, nm	SD
Pt	8.479	20.644	14.419	3.098
RuPt alloy	4.976	13.521	9.128	2.073
Ru@Pt	3.493	9.147	5.364	1.237

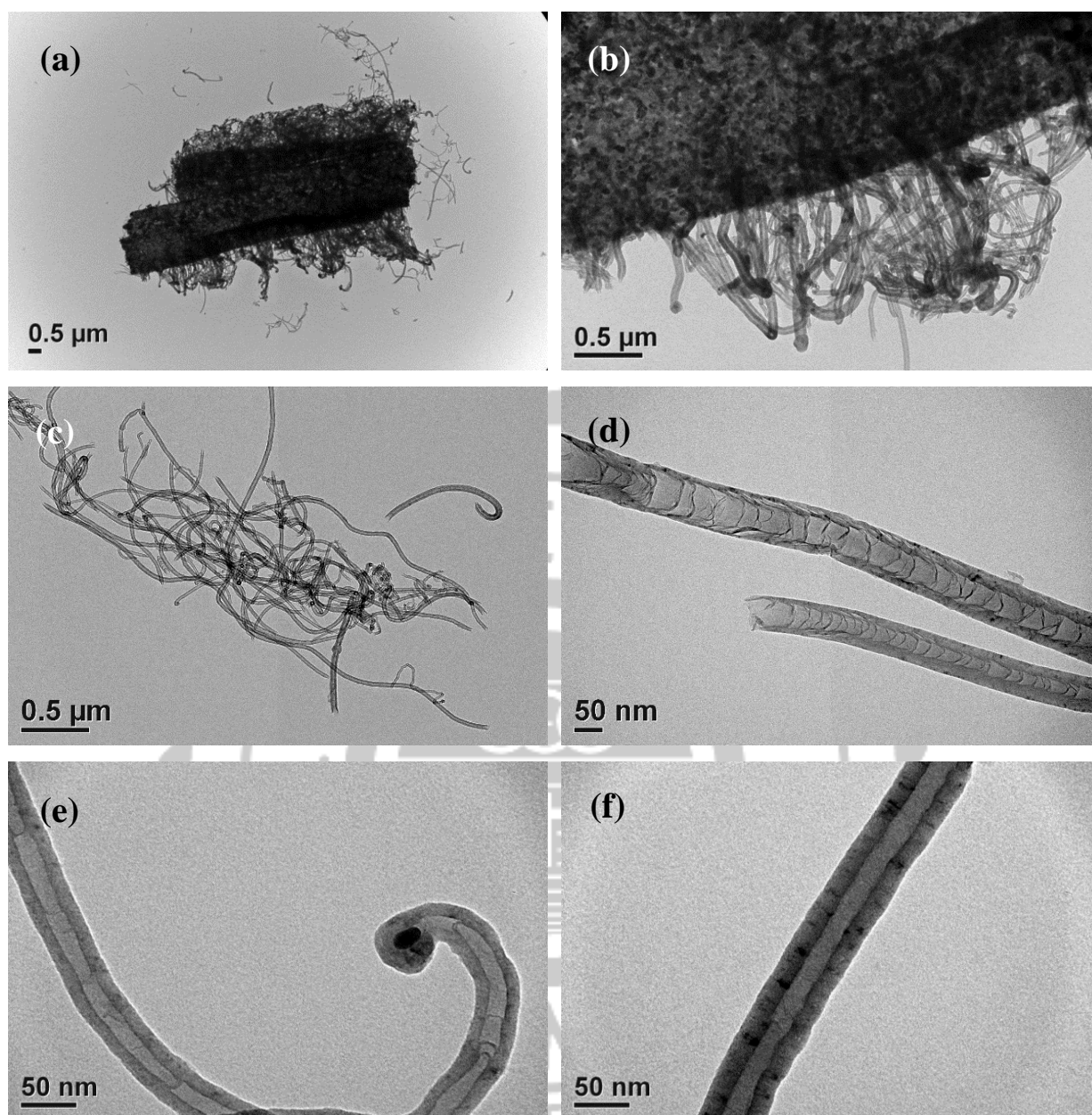


Fig. 4.5 TEM morphology for CNTs/CF which grown at 1,023 K for 25 min (a) $\times 10k$; (b, c) $\times 50k$; (d) $\times 200k$; (e, f) $\times 400k$.

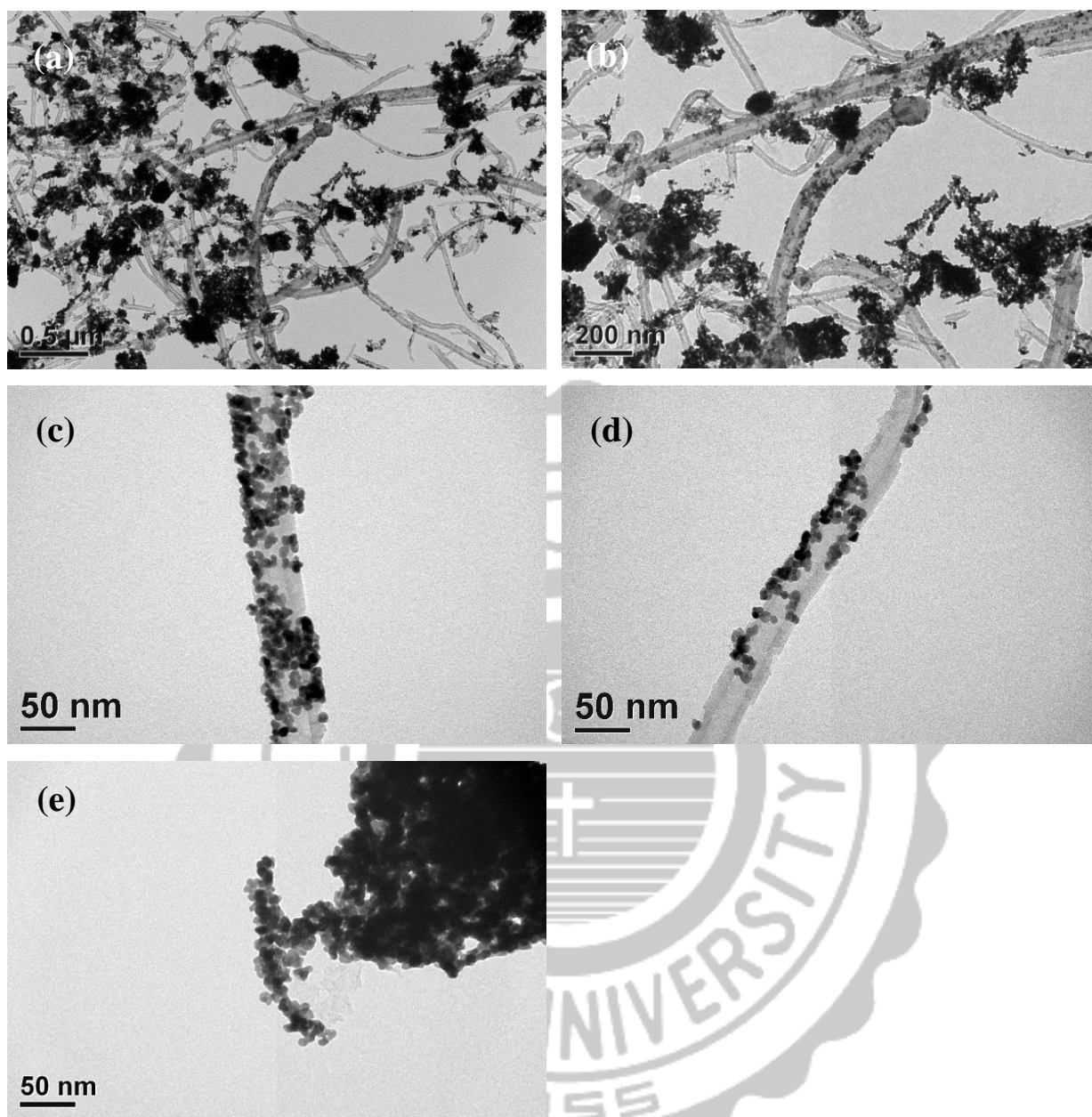


Fig. 4.6 TEM morphology for Pt-CNTs/CF which grown at 1,023 K for 25 min and annealed at 30 K min⁻¹ heating rate (a) ×50k; (b) ×100k; (c, d) ×400k; (e) ×100k.

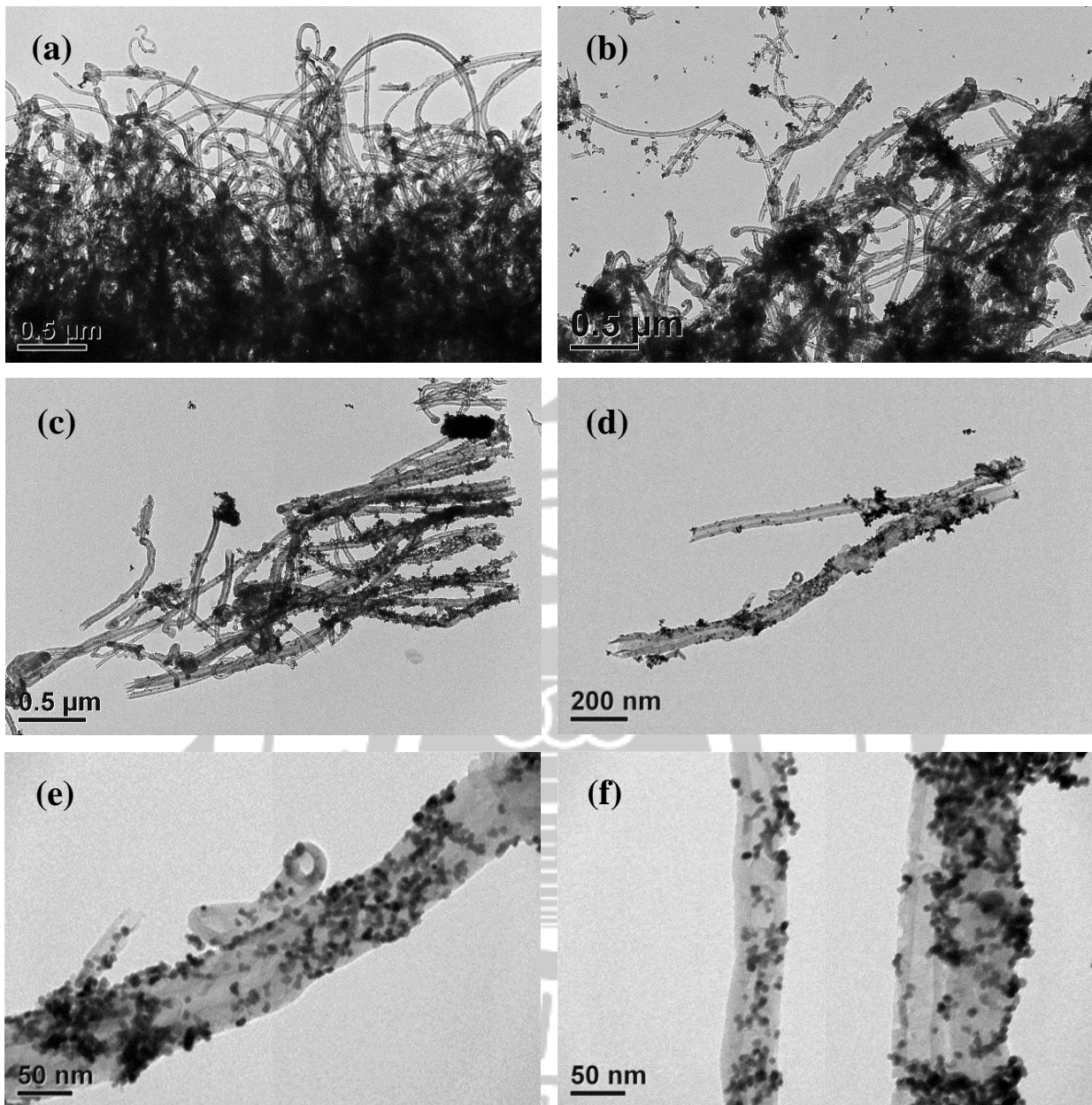


Fig. 4.7 TEM morphology for RuPt-CNTs/CF which grown at 1,023 K for 25 min and annealed at 30 K min⁻¹ heating rate (a, b, c) ×50k; (d) ×100k; (e, f) ×400k.

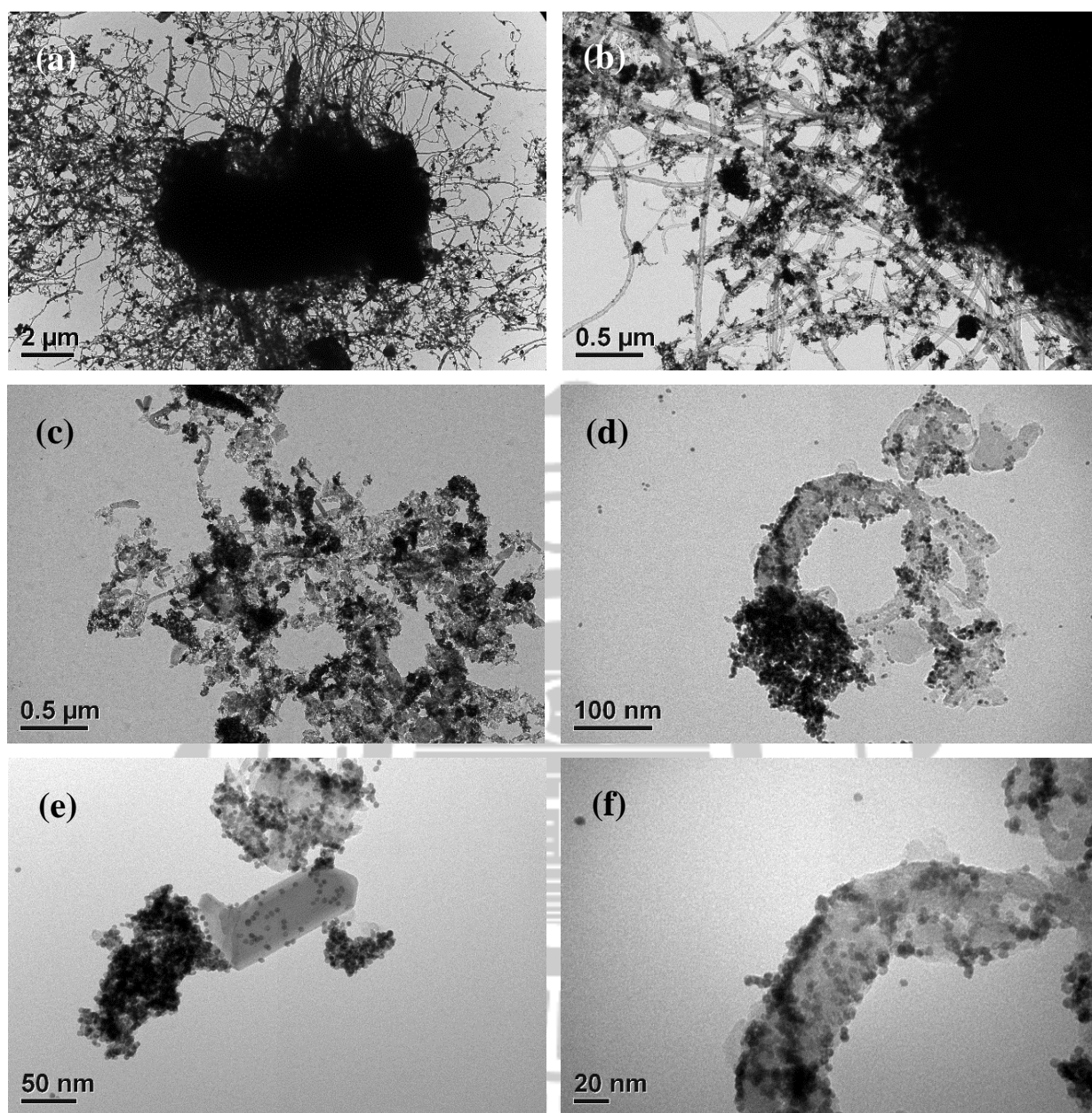


Fig. 4.8 TEM morphology for Ru@Pt-CNTs/CF which grown at 1,023 K for 25 min and annealed at 30 K min⁻¹ heating rate (a) ×10k; (b, c) ×50k; (d) ×300k; (e) ×400k; (f) ×600k.

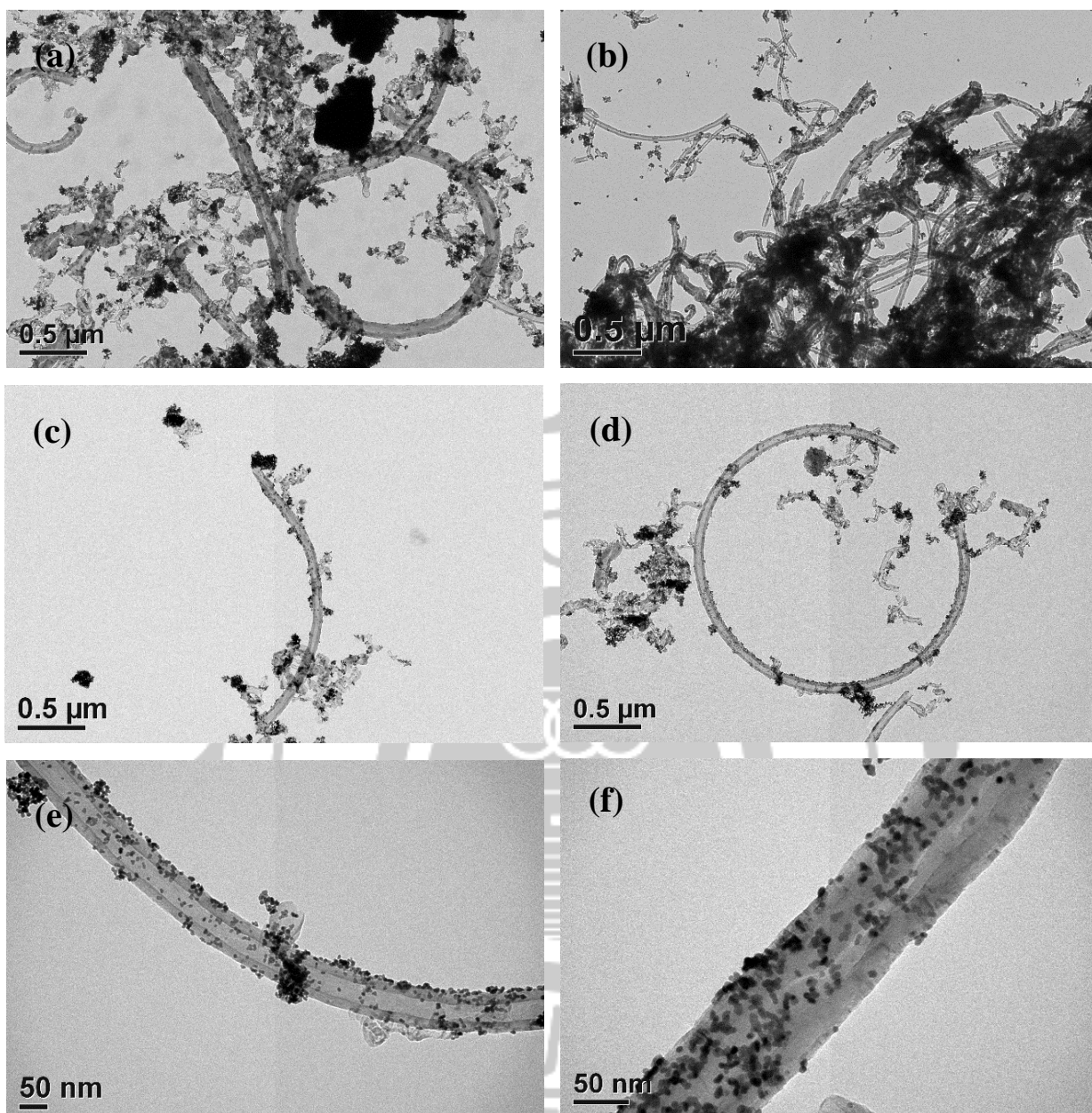


Fig. 4.9 TEM morphology for RuPt-CNTs/CF which grown at 1,023 K for 25 min and and annealed at 10 K min⁻¹ heating rate (a, b, c, d) ×50k; (e) ×200k; (f) ×400k.

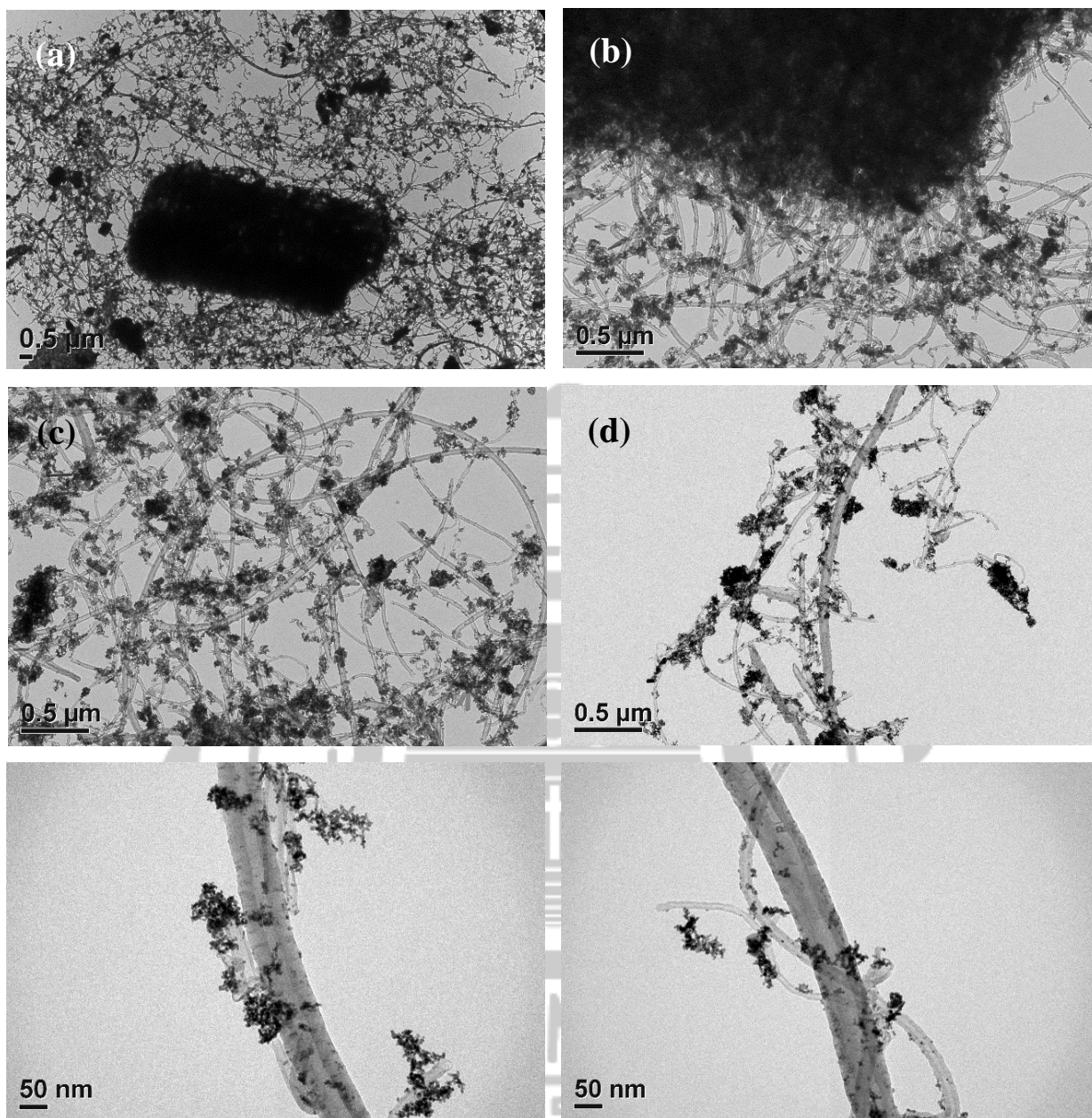


Fig. 4.10 TEM morphology for Ru@Pt-CNTs/CF which grown at 1,023 K for 25 min and annealed at 10 K min⁻¹ heating rate (a) ×10k; (b, c, d) ×50k; (e, f) ×200k.

4.2 電極與電觸媒之晶相鑑定

Fig. 4.12 為本研究所製備之 CNTs/CF、RuPt-CNTs/CF、Pt-CNTs/CF 及 Ru@Pt-CNTs/CF 電極以 X 光繞射(X-ray diffraction, XRD)進行分析所獲結果。CNTs/CF 電極在 2θ 角度為 25.8° 、 43.1° 、 53.3° 及 78.9° 可對應出米勒指標(Miller indices)為(002)、(100)、(004)及(110)之繞射特徵峰，與 Table 4.2 所列舉 CNTs 主要特徵波峰出現之 2θ 角度相符(Keller *et al.*, 2004)，證實由 SEM 及 TEM 所觀察到之奈米管狀結構為奈米碳管，並可在 2θ 角度為 25.7° 時，觀察到 Ru@Pt-CNTs/CF、RuPt-CNTs/CF、及 Pt-CNTs/CF 電極亦具有奈米碳管之主要特徵波峰。

接著參照 JCPDS No.04-0802 標準圖譜(Table S2)，Ru@Pt-CNTs/CF、RuPt-CNTs/CF 及 Pt-CNTs/CF 電極分別可在 2θ 角度為 39.7° 、 46.2° 、 67.5° 及 81.3° 觀察到(111)、(200)、(220)及(311)之 Pt 繞射波峰，證實本研究所合成及使用的 Pt、RuPt 及 Ru@Pt 奈米金屬觸媒主要以 fcc 結構所組成，本研究 Ru@Pt 及 RuPt 奈米觸媒皆以 Ru: Pt 元素比例為 50: 50 而製成，Pt 含量約占 50%，符合 PtRu 合金中 Pt 所占比例為 40 % 以上，則 PtRu 合金之晶相排列方式結構將為 fcc 排列一說(Lalande *et al.*, 1999)。另參照 JCPDS No.06-0663 可對 Ru 主要特徵波峰做出辨識，Ru 主要於 2θ 角度為 43.8° 出現最高相對強度之(101)繞射波峰，於 Fig. 4.11b, c 可觀察到 Ru 主要特徵波峰顯現於 Ru@Pt-CNTs/CF 及 RuPt-CNTs/CF 電極，而其中又以 Ru@Pt-CNTs/CF 電極的波峰表現較為顯著，也因此使該電極無法顯現 Pt 之(200)繞射峰，由於本研究所應用之核殼結構奈米觸媒是以 Pt 為核心，再以 Ru 作為外殼包覆，推測在以 XRD 分析時，經 X 射線繞射時所產生的波峰是以 Ru 的貢獻為主，因此相較於 RuPt-CNTs/CF 電極之 RuPt 合金結構，Ru@Pt-CNTs/CF 電極材料應具有較顯著的 Ru 特徵波峰。

試以 Fig. 4.12 分析結果比較 Ru@Pt-CNTs/CF 電極於不同升溫速率下合成其晶相結構之變化，結果顯示不同升溫速率的鍛燒程序影響了觸媒顆粒間的分散性(詳見章節 4.1.2)，對於晶相而言，較低的升溫速率僅微幅提升其結晶性。

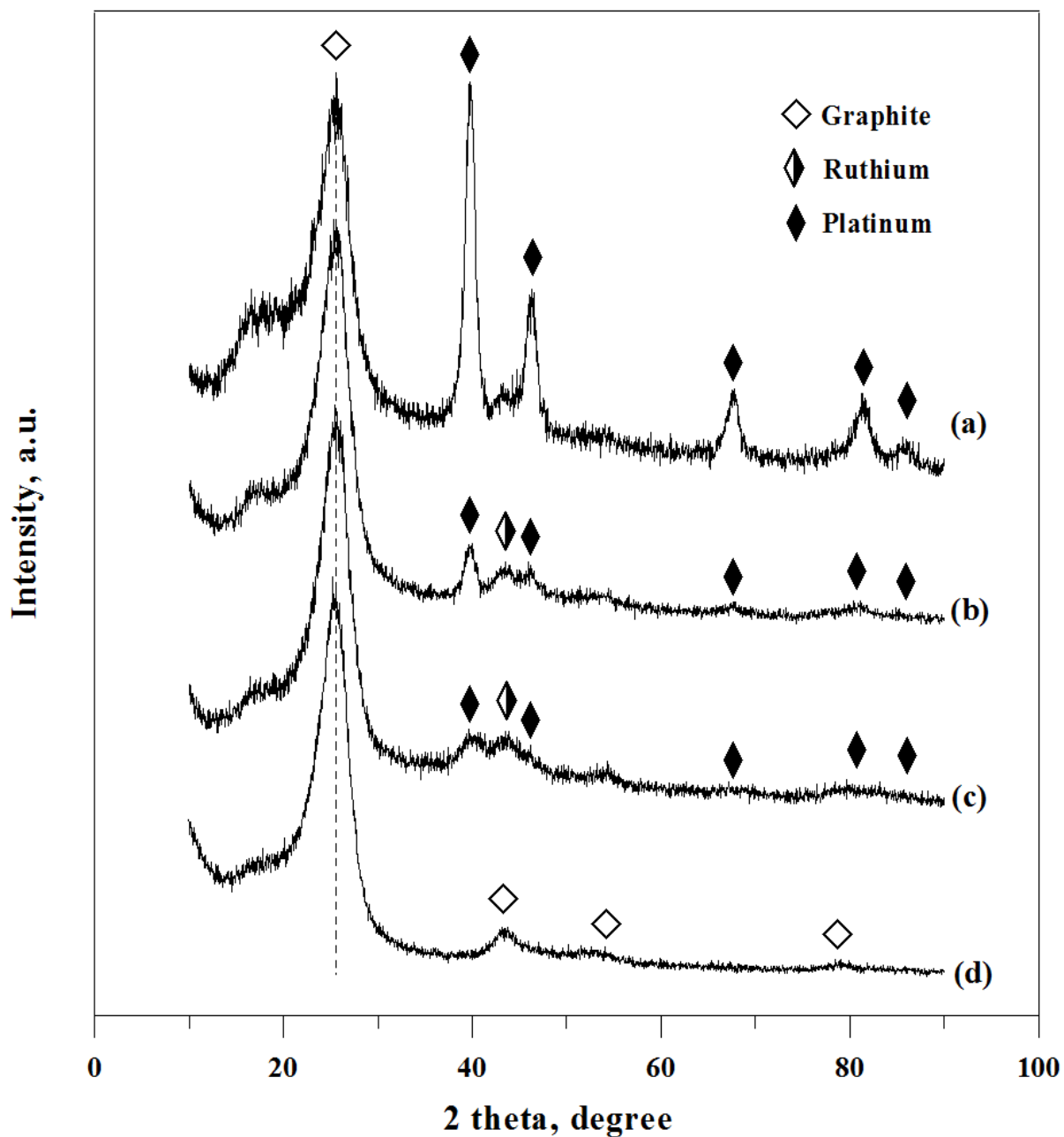


Fig. 4.11 X-ray diffraction pattern of (a) Pt-CNTs/CF, (b) RuPt-CNTs/CF, (c) Ru@Pt-CNTs/CF and (d) CNTs/CF annealed with a heating rate of 30 K min⁻¹.

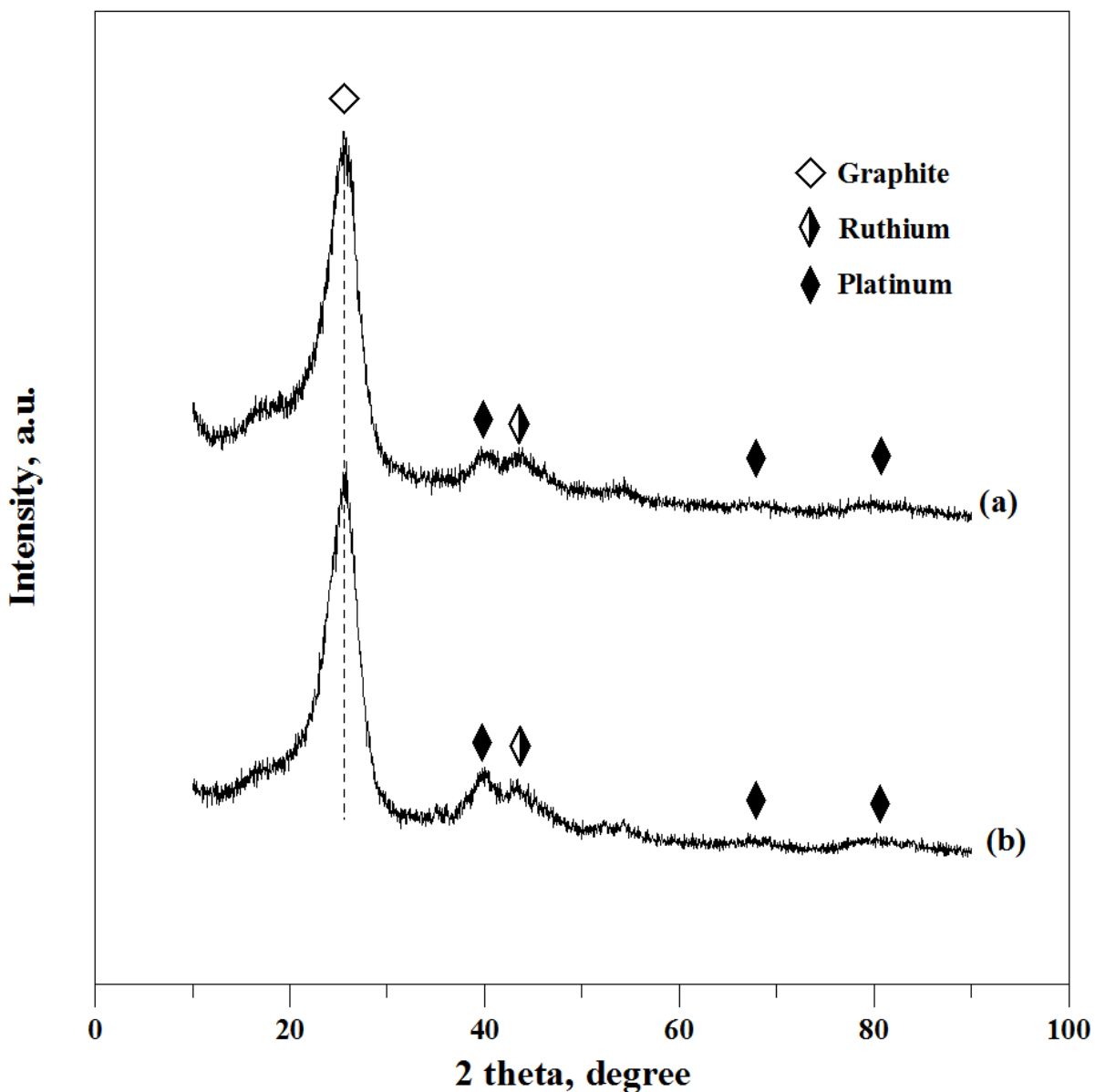


Fig. 4.12 X-ray diffraction pattern of Ru@Pt-CNTs/CF which synthesized with two different heating rates of (a) 30 K min⁻¹ and (b) 10 K min⁻¹.

Table 4.2 X-Ray data showing pattern for CNTs (Keller et al., 2004)

2θ , degrees	hkl	d , nm	Intensity, a.u.
12.742	001	0.6947	2
25.940	002	0.3435	100
42.994	100	0.2104	26
53.335	004	0.1717	9
78.798	110	0.1215	8

4.3 三維拉曼光譜分析

本研究使用拉曼光譜之分析目的為探討所生長奈米碳管之結構有序性以及電流的施加對奈米碳管附著於電極是否影響，因此 2D-band 不在討論範圍內。Fig. 4.13 為利用三維奈米拉曼螢光顯微鏡系統 (3D Nanometer Scale Raman PL Microspectrometer)對實驗前後之 CNTs/CF 電極與 Origin-CF 電極基材進行分析所獲結果，基材經 E-beam Gun System 蒸鍍上 Ti、Ni 金屬則表示為 NiTi-CF，比較 Origin-CF 與 NiTi-CF 分析所獲 I_D/I_G 值(Table 4.3)，兩者誤差約為 0.6 %，且 NiTi-CF 在 D-band 出現前具有金屬元素所導致之背景值，經奈米碳管生長而合成之 CNTs/CF 電極可獲較小之 I_D/I_G 值，這是源於奈米碳管具較完整石墨結構所致，由此證實 CNTs/CF 電極具有相對較低之石墨缺陷密度。

試鑑定 CNTs/CF 電極進行電化學氧化實驗持續 120 分鐘前後其石墨結構是否發生變化，則將進行實驗後之 CNTs/CF 電極標示為 e-CNTs/CF，於 Table 4.3 可觀察到 CNTs/CF 與 e-CNTs/CF 兩者 I_D/I_G 值誤差小於 0.05 %，顯示降解實驗中所施加的電流對奈米碳管的石墨排列結構幾乎無影響，證實了奈米碳材具耐受電流的特性。

Table 4.3 The ratio between D and G-band intensities

Electrode	Ratio of intensity, I_D/I_G
(A) Origin-CF	1.572
(B) NiTi-CF	1.581
(C) CNTs/CF	1.262
(D) e-CNTs/CF	1.261

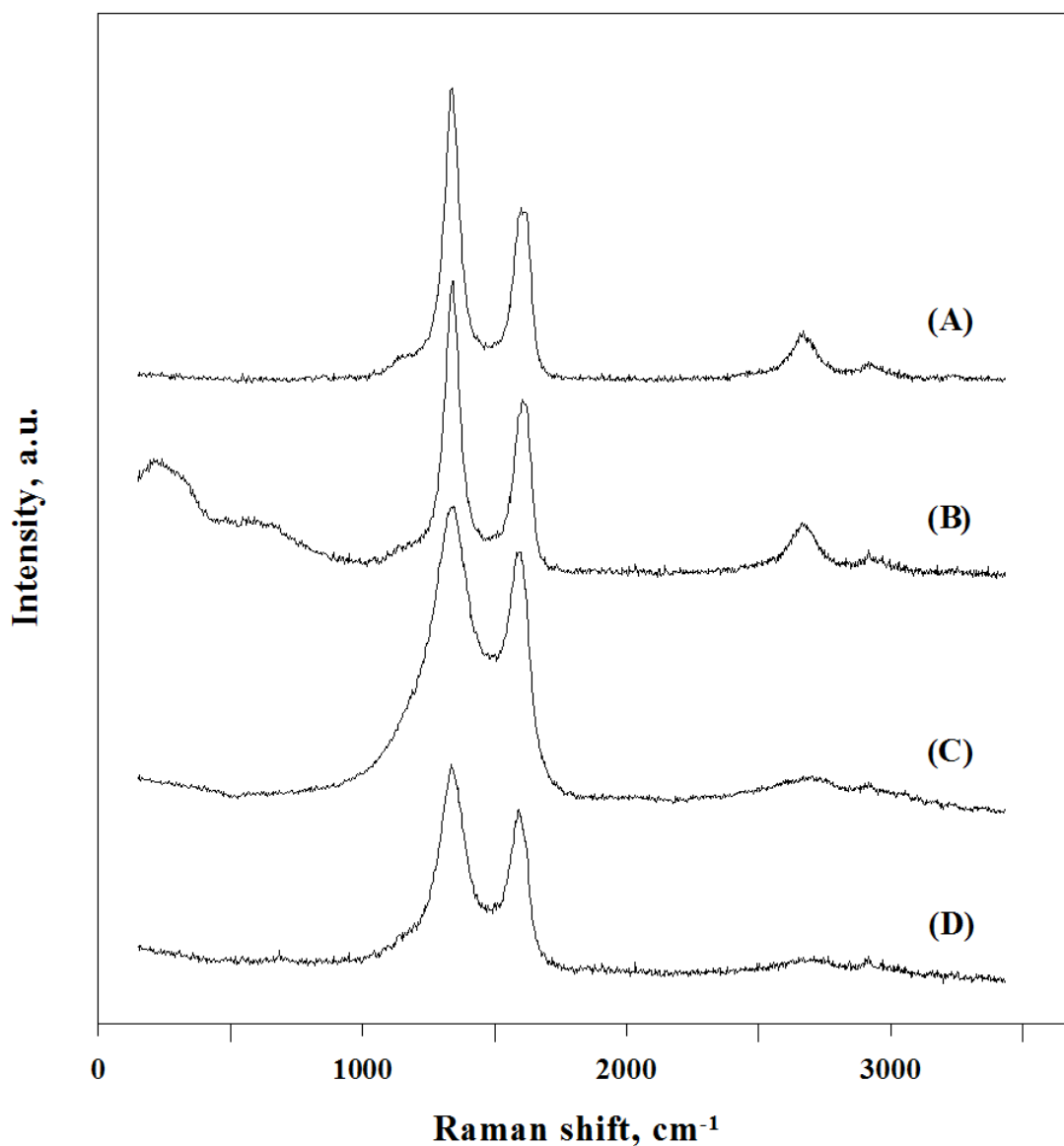


Fig. 4.13 Raman spectra of carbon fibers (A) Original-CF, (B) NiTi-CF, (C) CNTsCF and the electrode which has been conducting degradation of 10 mg L⁻¹ phenol in 0.01M H₂SO₄ (D) e-CNTsCF (Current density: 50 mA cm⁻²).

4.4 電化學特性鑑定

4.4.1 循環伏安法

本研究所合成陽極電極利用恆電位電流儀於電極表現電雙層行為之電位窗/電位區間進行電化學循環伏安法分析，意即假設在不分解電解質的條件下，電極顯現穩定電流與電容性能之電位範圍進行循環伏安掃描，循環伏安掃描時 NiTi-CF 適用於電位窗範圍為 -0.2 V 至 0.7 V；CNTs/CF 為 0.2 V 至 0.9 V；Pt-CNTs/CF、RuPt-CNTs/CF 及 Ru@Pt-CNTs/CF 電極電位窗皆設定於 0.5 V 至 1.15 V 間，由電容定義式(15)可得知，施加一電壓予電極使產生相對應之電雙層充電電流(Double layer charging current, I)對掃描速率(ν)作圖所得線性化關係式，其斜率與電雙層電容(Double layer capacitance, F)有緊密關聯，因此以 0.01、0.02、0.03、0.04、0.05 V s⁻¹ 遞增掃描速率重複實驗，除能審視電化學反應之可逆性與電極穩定性外，利用電極極板幾何面積(Area, cm²)將電雙層電容標準化，可求得氧化-溶液界面之單位面積規範化電容(Area normalized capacitance, F cm⁻²)。

$$C = \frac{Q}{V} = \frac{I t}{\nu t} = \frac{I}{\nu} \quad (15)$$

其中 C 為電容(Capacitance, F)；Q 為電荷量(Electric charge, Coulomb)；V 為施予電極之電位差(Potential, V)；I 為通過電極量測之電流(Current, A)； ν 為電位變化速率，即掃描速率(Scan rate, V s⁻¹)。

各電極以循環伏安法分析所獲結果如 Fig. 4.14-4.15；所求得氧化/溶液界面之面積標準化電容值如 Table 4.4，NiTi-CF 可適用於較大電位窗之掃描範圍，CNTs/CF 電極次之，Pt-CNTs/CF、RuPt-CNTs/CF 及 Ru@Pt-CNTs/CF 電極之電雙層行為則僅建立於 0.5 V 至 1.15 V 間，NiTi-CF 生長奈米碳管後所製備之 CNTs/CF 電極僅有小幅度電容增加趨勢，然而使 CNTs/CF 披覆 PtNPs、RuPt alloy 及 Ru@Pt 等活性觸媒後顯著增加電極之電容值，這是由金屬觸媒與溶液界面建立起之電雙層容納電子而得。Ru@Pt-CNTs/CF 電極展現之面積標準化

電容最大值為 $3.83 \times 10^{-2} \text{ F cm}^{-2}$ ，相較於 Pt-CNTs/CF 與 RuPt-CNTs/CF，Ru@Pt-CNTs/CF 電極於速率遞增的掃描下可得較為相互平行且上下對稱性高之 CV 圖，所作 I-v 線性關係式亦有三者中最高之相關係數，顯示 Ru@Pt-CNTs/CF 電極於電雙層充放電時具有較高穩定之性能與電化學可逆性，電容的意義則代表可攜帶電荷數之多寡，因而預測 Ru@Pt-CNTs/CF 電極乃為電化學氧化實驗較利於電子進行交換與傳輸者，以活化更多水分子生成氫氧自由基，進而達到最佳降解酚之效果。

試採以 10 K min^{-1} 之速率升溫至 603 K 執行鍛燒程序改良 RuPt-CNTs/CF 與 Ru@Pt-CNTs/CF 電極，所獲電極 CV 分析結果如 Fig. 4.16，Ru@Pt-CNTs/CF 所獲 CV 圖仍具有較高對稱性，兩電極之面積規範化電容值皆隨鍛燒升溫速率減緩而有微幅降低趨勢，證實電容與鍛燒時所採用升溫速率有關，同上述電容值之預測應屬 30 K min^{-1} 所合成陽極電極較利於電子傳輸與交換，而對降解酚有較佳效果，該論點與 TEM 分析中所作推測互相衝突，則使電極分別進行酚之陽極氧化實驗並比較其對於酚之氧化效果差異，藉以評估兩論點之適用性。

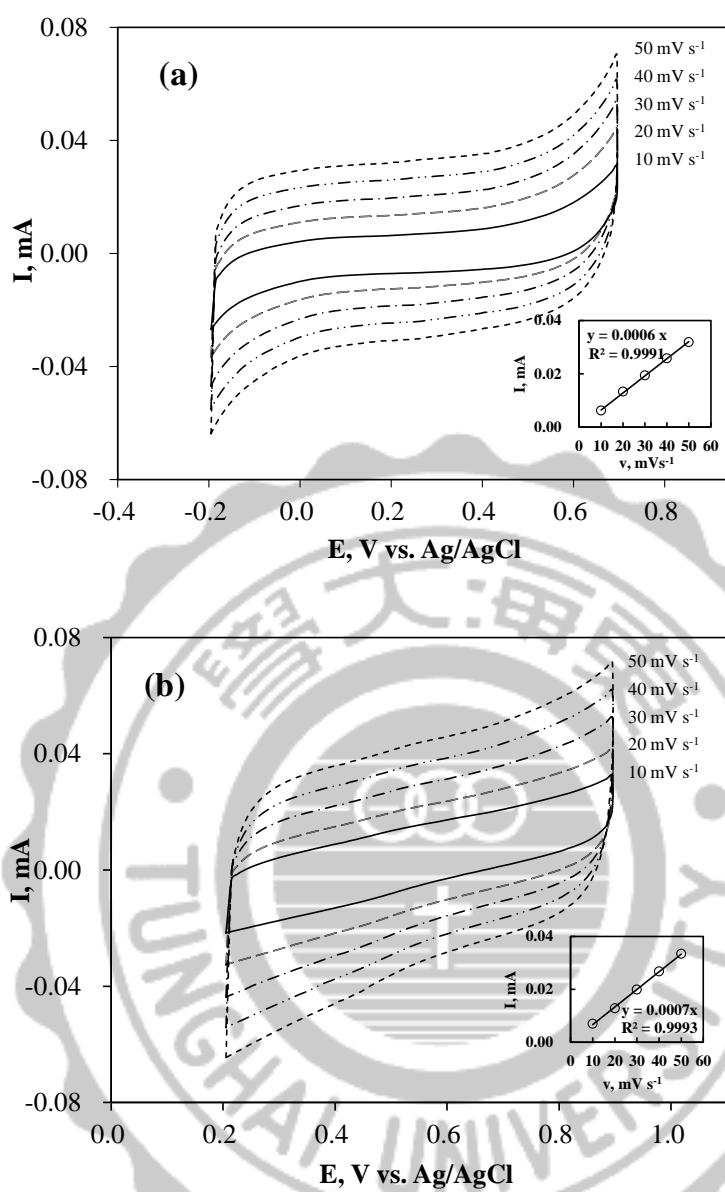


Fig. 4.14 Cyclic voltammogram of (a) NiTi-CF and (b) CNTs/CF in 0.03 M H_2SO_4 at the scan rate of 0.01- 0.05 V s^{-1} , heating rate: 30 K min^{-1} , counter: Pt, reference: Ag/AgCl.

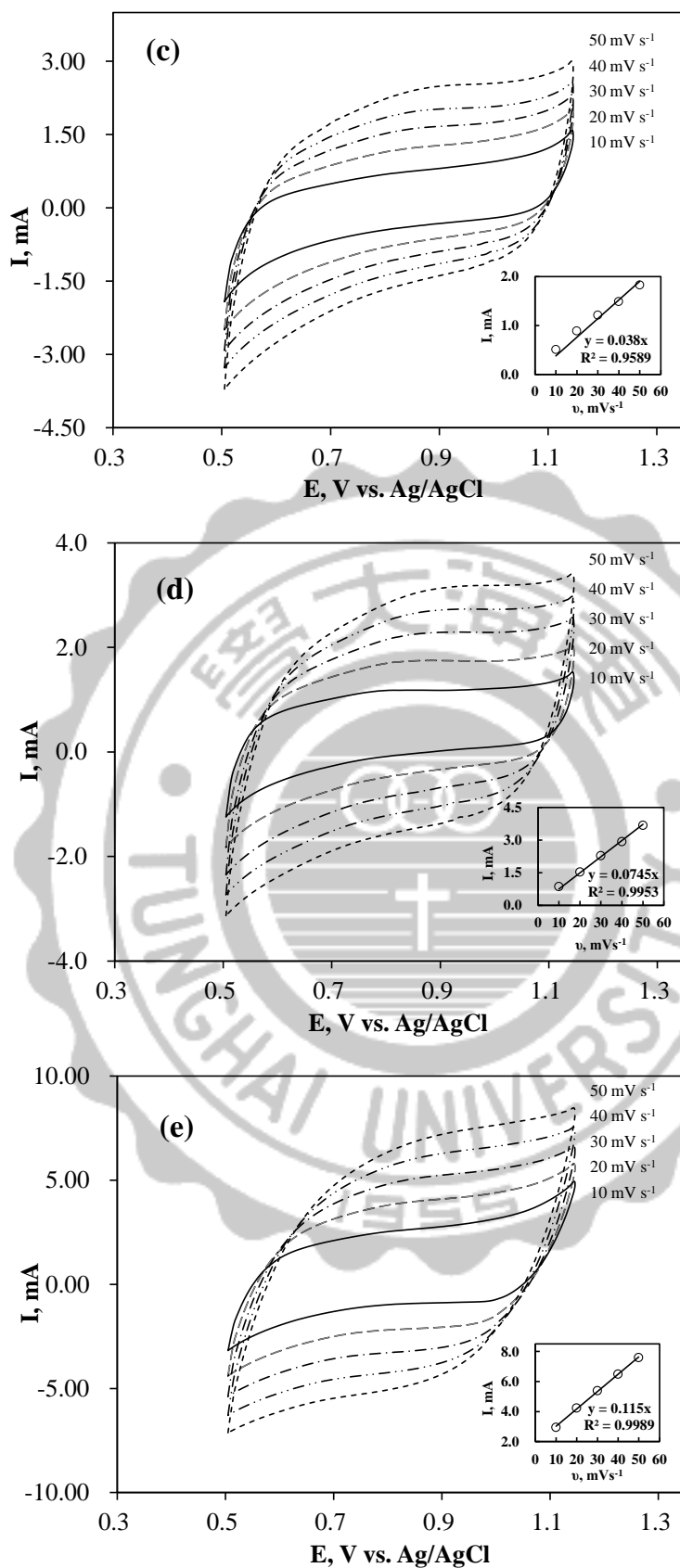


Fig. 4.15 Cyclic voltammogram of (c) Pt-CNTs/CF, (d) RuPt-CNTs/CF and (e) Ru@Pt-CNTs/CF in 0.03 M H₂SO₄ at the scan rate of 0.01- 0.05 V s⁻¹, heating rate: 30 K min⁻¹, counter: Pt, reference: Ag/AgCl.

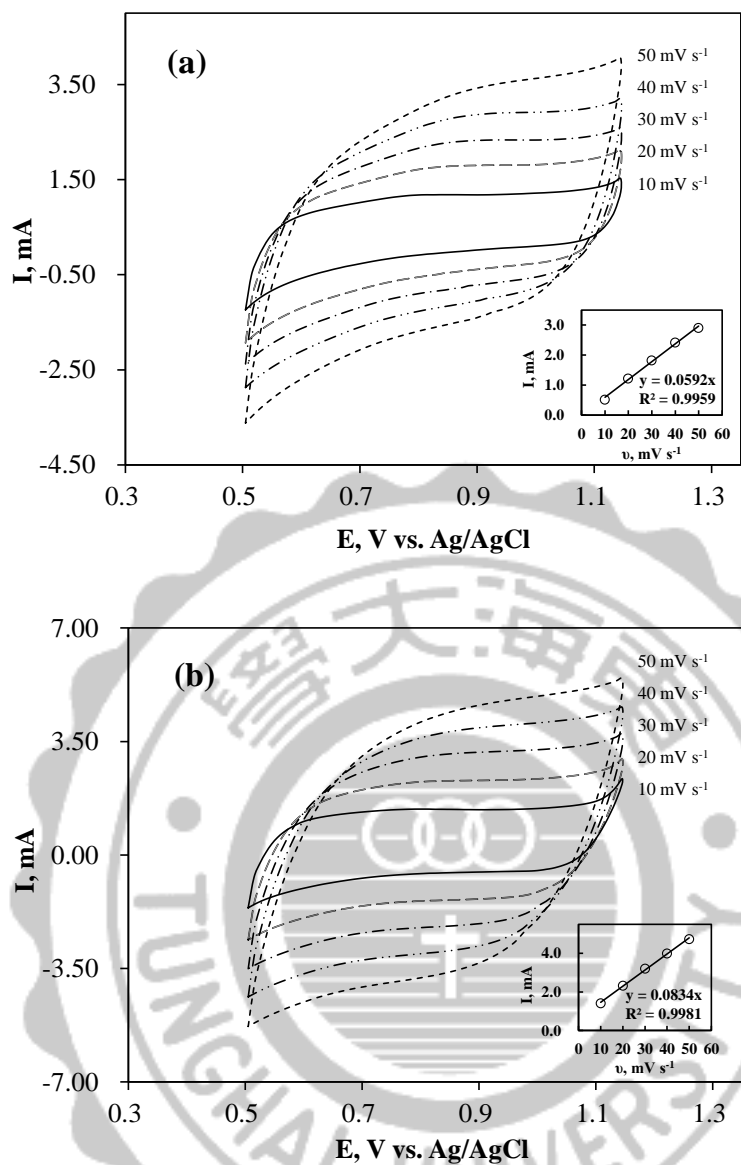


Fig. 4.16 Cyclic voltammogram of (a) RuPt-CNTs/CF and (b) Ru@Pt-CNTs/CF synthesized by a lower heating rate of 10 K min⁻¹ in 0.03 M H₂SO₄ at the scan rate of 0.01- 0.05 V s⁻¹, Counter: Pt, Reference: Ag/AgCl.

Table 4.4 Area normalized capacitance of NiTi-CF, CNTs/CF, Pt-CNTs/CF, RuPt-CNTs/CF, Ru@Pt-CNTs/CF

Electrode	Equation	R ²	*Normalized capacitance, F cm ⁻²
Original CF	- (poor conductivity)	-	
NiTi-CF	$I \text{ (mA)} = 0.0006 v \text{ (m V s}^{-1}\text{)}$	0.9990	2.00×10^{-4}
CNTs/CF	$I \text{ (mA)} = 0.0007 v \text{ (m V s}^{-1}\text{)}$	0.9993	2.33×10^{-4}
Heating rate of 30 K min⁻¹			
Pt-CNTs/CF	$I \text{ (mA)} = 0.0380 v \text{ (m V s}^{-1}\text{)}$	0.9589	1.27×10^{-2}
RuPt-CNTs/CF	$I \text{ (mA)} = 0.0745 v \text{ (m V s}^{-1}\text{)}$	0.9953	2.48×10^{-2}
Ru@Pt-CNTs/CF	$I \text{ (mA)} = 0.1150 v \text{ (m V s}^{-1}\text{)}$	0.9989	3.83×10^{-2}
Heating rate of 10 K min⁻¹			
RuPt-CNTs/CF	$I \text{ (mA)} = 0.0592 v \text{ (m V s}^{-1}\text{)}$	0.9959	1.97×10^{-2}
Ru@Pt-CNTs/CF	$I \text{ (mA)} = 0.0834 v \text{ (m V s}^{-1}\text{)}$	0.9981	2.78×10^{-2}

*Slop of equation / Area, where equation is plot of current (I, mA) versus scan rate (v, m V s⁻¹); geometric area of electrodes is 3 cm².

4.4.2 交流阻抗譜

阻抗的意義與電阻相似，阻抗越大表示在該電極上欲發生化學反應所需克服反應活化能越大。阻抗的量測是在固定頻率範圍內對一電化學系統施加交流電壓，並由工作電極與參考電極所構成的電路中響應出電阻、電容及電感相等訊號組織成整個系統的阻抗，欲由交流阻抗分析結果判別所合成電極之阻抗值大小，可藉由訊號實部(Z_{Re})與虛部(Z_{Im})所繪製而得之 Nyquist 圖與適當的等效電路擬合，進而得知電路中各元件所貢獻之阻抗。本研究以 ZView 軟體帶入 Randles circuit 模擬出各元件之阻抗，其中 R1 表溶液或電極與電極間產生的阻抗(R_s)，R2 表電子傳遞所受阻抗(R_p)，於等效電路中套用恆相位元件(CPE)是以 CPE-T 與 CPE-P 兩項參數定義 CPE，CPE-T 用於探討有限 Warburg 擴散阻抗，CPE-P 之值能用以辨識元件種類。當 CPE-P 值等於 1，則元件為理想電容；當 CPE-P 值為 0，則元件為理想電阻；CPE-P 介於 0.9 至 1，則元件表現電雙層電容之特性(Johnson, 2002)。ZView 對常見電子元件的定義如附錄 Table S1。

本研究以 5 mV 振幅於 0.001-10000 頻率範圍施以交流訊號對 CNTs/CF、Pt-CNTs/CF、RuPt-CNTs/CF 與 Ru@Pt-CNTs/CF 電極進行 EIS 分析，所獲分析及擬合結果如 Fig. 4.17 所示，Nyquist 圖顯示各電極阻抗具有顯著差異，其阻抗大小排列順序為 CNTs/CF > Pt-CNTs/CF > RuPt-CNTs/CF > Ru@Pt-CNTs/CF，符合擬合所得 R_p 值大小之排列順序(Table 4.5)，故電極於傳遞電子時所受阻抗是以 Ru@Pt-CNTs/CF 最小，故預測其在進行陽極氧化反應時，須克服反應能階較小，相較於其他電極較易達到降解酚之目的，該論點與環伏安法分析時之預測相同。此外，擬合可得最大 CPE-P 值為 0.9663，代表 CNTs/CF 為阻抗表現最接近理想電容之電極，具有顯著電雙層電容之特性，CNTs/CF 於 CV 分析中亦為四者中電位窗分布最廣與且圖形最為對稱者，其穩定的電雙層電容性能，與 EIS 分析結果相符。Pt-CNTs/CF 所獲 CPE-P 值為最小，對照其 CV 圖亦較不具對稱性，證實 CV 與 EIS 分析之關聯性。

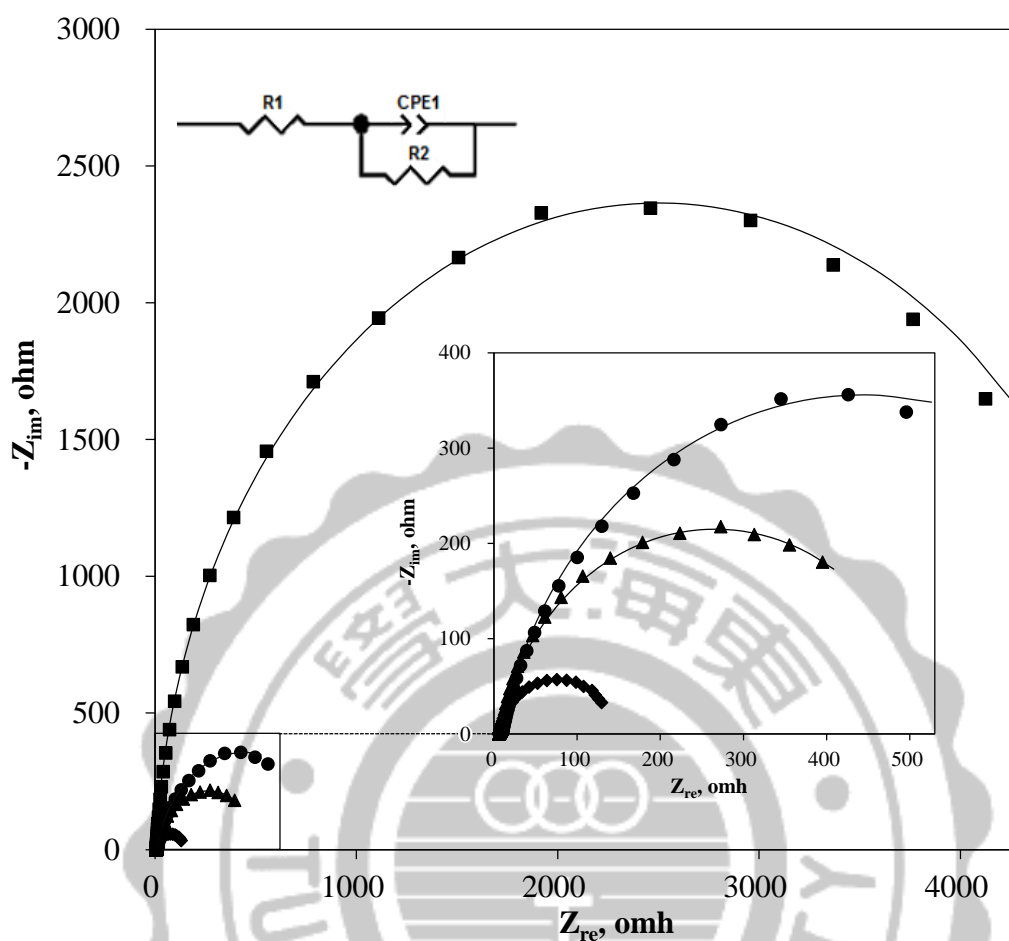


Fig. 4.17 Nyquist plot of (■) CNTs/CF, (●) Pt-CNTs/CF, (◆) RuPt-CNTs/CF and (▲) Ru@Pt-CNTs/CF anodes synthesized under a heating rate of 30 K min⁻¹. Electrolyte 0.1 M H₂SO₄; counter: Pt; reference: Ag/AgCl. Solid lines represent the fitting results.

Table 4.5 Impedance fitting result of anodes

Electrode	R _s , Ω	CPE-T	CPE-P	R _p , Ω
CNTs/CF	5.678	1.057 × 10 ⁻²	0.9663	4987
Pt-CNTs/CF	6.858	1.065 × 10 ⁻²	0.8591	894.3
RuPt-CNTs/CF	6.632	3.756 × 10 ⁻³	0.8912	518.6
Ru@Pt-CNTs/CF	6.134	1.332 × 10 ⁻²	0.8959	135.7

4.5 奈米碳管/碳纖維電極於陽極氧化之應用

以電化學陽極氧化降解水中有機物質時，其反應動力學通常以擬一階反應為主，因此本實驗採擬一階反應動力式模擬，預測所合成電極以陽極氧化法降解酚之反應動力，並對照實驗結果以評估模擬之適用性。一階反應定義為反應速率與反應物濃度的一次方成正比，其微分速率方程如式(16)所示：

$$\frac{d[C]}{dt} = -k[C] \quad (16)$$

其中 C 為目標反應物種濃度(Concentration of target compound, mg L^{-1})； t 為反應時間(Time, min)； C_e 為目標反應物種經時間 t 反應後所得濃度(Concentration of target compound, mg L^{-1})； k 為反應速率常數(Reaction rate coefficient, min^{-1})。

電化學氧化反應發生對酚之降解及礦化效能以降解效率百分比(Degradation efficiency, %)與礦化效率百分比(Mineralization efficiency, %)量化之，定義式如式(17)及式(18)所示：

$$\text{Degradation efficiency, \%} = \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) \times 100 \% \quad (17)$$

$$\text{Mineralization efficiency, \%} = \left(1 - \frac{TOC}{TOC_0}\right) \times 100 \% \quad (18)$$

其中 C_0 為酚之初始濃度(Initial concentration of phenol, mg L^{-1})； C 為酚經 120 分鐘電化學氧化反應後殘餘濃度(Concentration of phenol, mg L^{-1})； TOC_0 為初始酚溶液之總有機碳濃度(Total organic carbon of phenol, mg L^{-1})； TOC 則為酚經 120 分鐘電化學氧化反應後溶液殘餘之總有機碳濃度(Total organic carbon of phenol, mg L^{-1})。

4.5.1 奈米碳管/碳纖維電極吸附貢獻

廢水處理中去除污染物之機制可簡明扼要分為攔截、吸附或分解三類，奈米碳管因具備高比表面積之特性而實屬新穎吸附材料，為釐清實驗中所達成目標污染物之濃度下降是為吸附或為降解所致，探討奈米碳管/碳纖維電極於未施加電流狀態下之吸附貢獻，結果如 Fig. 4.18 所示，CNTs/CF 在空白實驗下並無觀察到目標污染物濃度下降之趨勢，因此在目標污染物的氧化實驗中 CNTs/CF 電極之吸附貢獻量將視為可忽略不計。

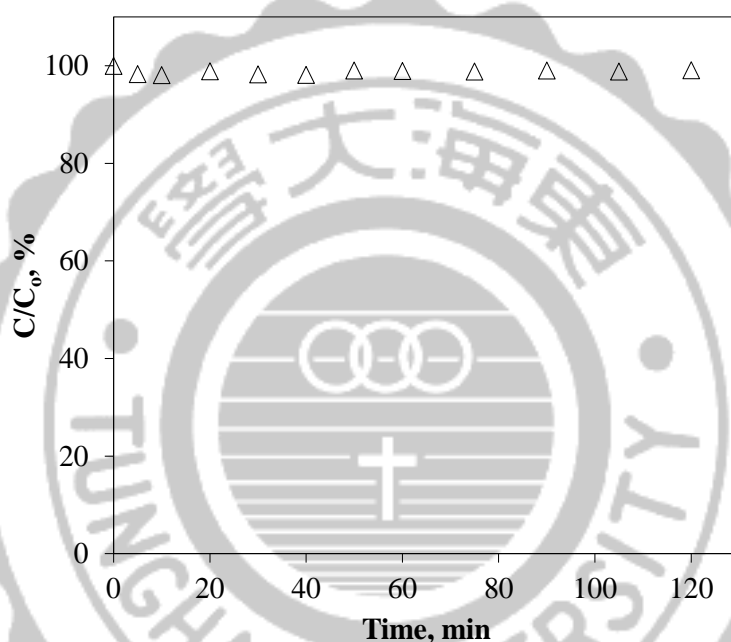


Fig. 4.18 Adsorption test of phenol on CNTs/CF in 0.01 M H₂SO₄ for 120 min; initial concentration of phenol: 10 mg L⁻¹.

4.5.2 煅燒升溫速率對陽極氧化之間接影響

4.5.2.1 對酚降解效率之間接影響

本研究於 607 K 煅燒程序採 30 K min⁻¹ 與 10 K min⁻¹ 之升溫速率同時合成 RuPt-CNTs/CF 與 Ru@Pt-CNTs/CF 電極，並於 TEM 表面鑑定中證實於煅燒程序中以 10 K min⁻¹ 之升溫速率將奈米觸媒披覆於電極可達較佳觸媒分散性，有望提升電極氧化酚之效率，然而於電化學 CV 分析中顯示以 30 K min⁻¹ 之升溫速率將奈米觸媒披覆於電極，可使電極容納較多電子，因此與 TEM 鑑定所建立論點有所衝突。試以不同煅燒升溫速率所製備之 RuPt-CNTs/CF 與 Ru@Pt-

CNTs/CF 電極於 0.01 M 硫酸電解液中對 10 mg L⁻¹ 之酚溶液進行電化學氧化反應驗證上述論點，實驗結果如 Table 4.6 與 Fig. 4.19 所示，採用不同升溫速率鍛燒仍以 30 K min⁻¹ 所合成陽極電極對酚具有較佳降解效率，對於 RuPt-CNTs/CF 或 Ru@Pt-CNTs/CF 電極而言，皆展現較高規範化電容值之電極對酚氧化具有較高降解效率，本研究電極對酚之降解效率則與觸媒顆粒於電極分散性不具有正相關，且皆是以 30 K min⁻¹ 所合成電極於一階反應動力模擬時具有較高反應速率常數，證實於進行氧化反應實驗前，以 CV 分析獲取電極電容資訊有助於預測該電極對有機物氧化之效能。Table 4.6 證實各電極經 120 分鐘氧化反應後，皆對 10 mg L⁻¹ 酚展現 98% (含) 以上之降解去除效率，使得不同鍛燒升溫速率所合成電極間之降解效率無顯著差異，於章節 4.5.2.2 補充說明各電極礦化電流效率與礦化過程中之碳平衡。

4.5.2.2 對酚礦化效率之影響

本研究之鍛燒程序採較低升溫速率(10 K min⁻¹)期以改良 RuPt-CNTs/CF 與 Ru@Pt-CNTs/CF 電極效能，使觸媒於電極之披覆更具分散性，望能達到提升電極店催化活性之目的，然而比較 10 K min⁻¹ 與 30 K min⁻¹ 所合成 RuPt-CNTs/CF 與 Ru@Pt-CNTs/CF 電極於酚降解效率之表現無顯著差異，僅以 30 K min⁻¹ 所合成電極，於一階反應動力模擬時具有較高反應速率常數，Table 4.7 顯示其於總有機碳分析下所獲結果，同屬 30 K min⁻¹ 所合成電極具有較好礦化效率，以 10 K min⁻¹ 速率鍛燒則所獲 RuPt-CNTs/CF 與 Ru@Pt-CNTs/CF 電極對酚礦化僅具有 30.53 % 與 40.95 % 之效率，證實適當鍛燒升溫速率能間接提升 4-10 % 之酚礦化效率。試探討鍛燒升溫速率對礦化電流效率之間接影響，結果如 Fig. 4.20 所示，改變鍛燒升溫速率對礦化電流效率之並無顯著間接影響，然而由結果可以觀察到礦化電流效率僅在比電荷低時達到最高，隨即在施加電流 30 分鐘後趨於平穩，而非隨施加電流越多而具有電流效率提升或下降之趨勢，由此推測在該條件設置下進行酚氧化實驗皆不屬於電流傳輸控制之反應。Fig. 4.21 與 Fig. 4.22 分別為 RuPt-CNTs/CF 與 Ru@Pt-CNTs/CF 電極進行電化學氧

化時之碳平衡圖，可觀察到未定性中間產物於碳平衡中之比例隨反應時間向後推移而增加，且兩電極經 120 分鐘反應後所殘存未礦化之有機碳皆以未定性之中間產物為主要貢獻。

Table 4.6 Degradation efficiency and 1st order rate coefficient (k) calculated from electrochemical oxidation of 10 mg L⁻¹ phenol in 0.01 M H₂SO₄

Heating rate, K min ⁻¹	k, min ⁻¹	r ²	Degradation efficiency, %
RuPt-CNTs/CF			
10	0.0311	0.9737	98.84
30	0.0419	0.9859	99.43
Ru@Pt-CNTs/CF			
10	0.0411	0.9829	99.58
30	0.0507	0.9856	99.87

Table 4.7 Mineralization efficiency and 1st order rate coefficient (k_t) of 10 mg L⁻¹ phenol oxidation in 0.01 M H₂SO₄ using RuPt-CNTs/CF and Ru@Pt-CNTs/CF

Heating rate, K min ⁻¹	k _t , min ⁻¹	r ²	Mineralization efficiency, %
RuPt-CNTs/CF			
10	0.0029	0.9522	30.53
30	0.0037	0.9362	34.67
Ru@Pt-CNTs/CF			
10	0.0042	0.9569	40.95
30	0.0054	0.9638	50.93

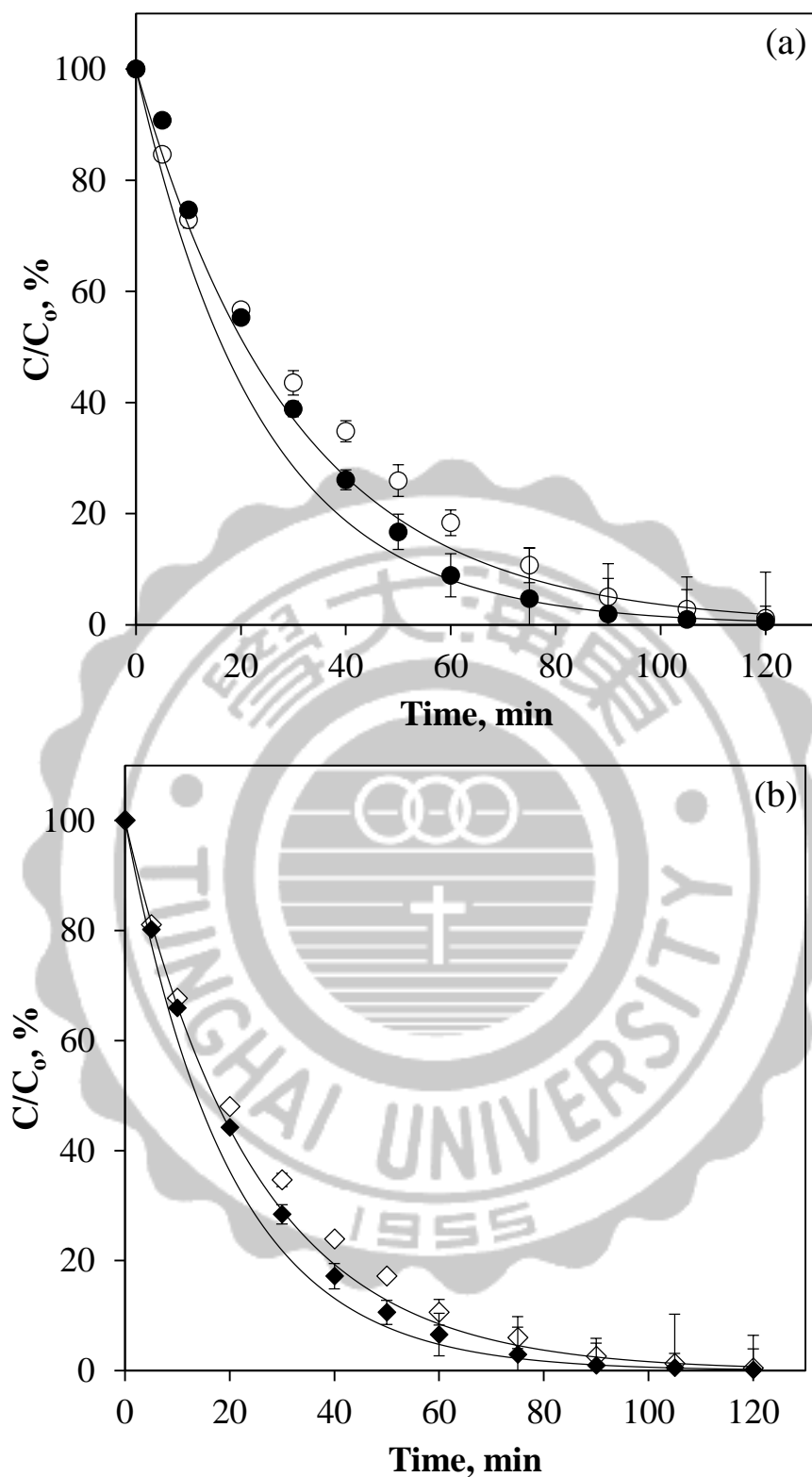


Fig. 4.19 Electrochemical oxidation of phenol using (a) RuPt-CNTs/CF and (b) Ru@Pt-CNTs/CF annealed with 10 K min⁻¹ (hollow) and 30 K min⁻¹ (solid) in 0.01 M H₂SO₄ for 120 min, concentration of phenol: 10 mg L⁻¹; current density: 50 mA cm⁻². Solid lines represent the results of first-order kinetics modeling.

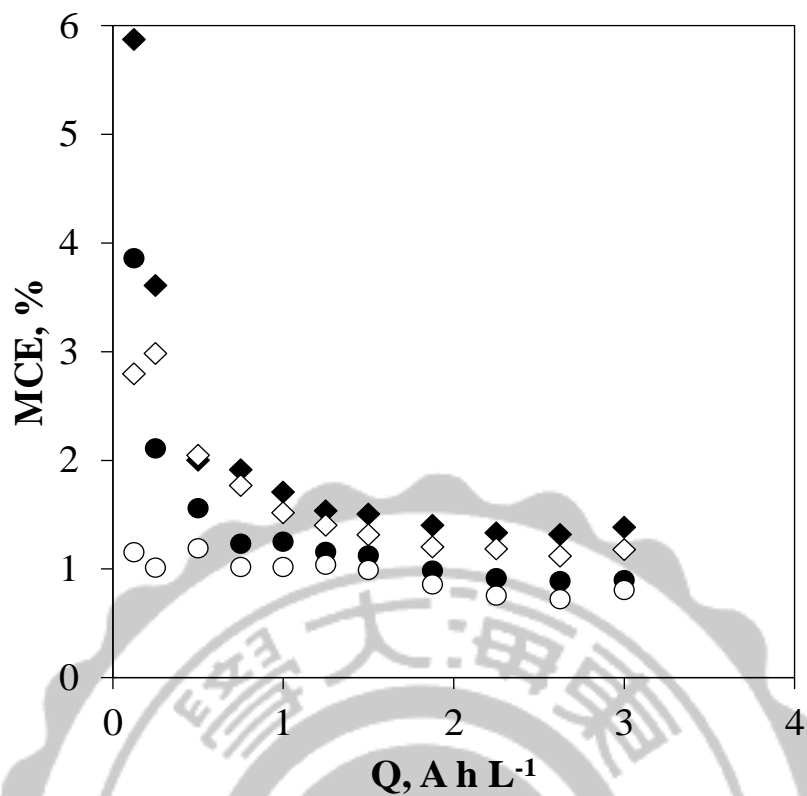


Fig. 4.20 The mineralization current efficiency (MCE) of phenol oxidation using RuPt-CNTs/CF (○) and Ru@Pt-CNTs/CF(◇) annealed with 10 K min⁻¹ (hollow) and 30 K min⁻¹ (solid) in 0.01 M H₂SO₄ for 120 min, initial concentration of phenol: 10 mg L⁻¹.

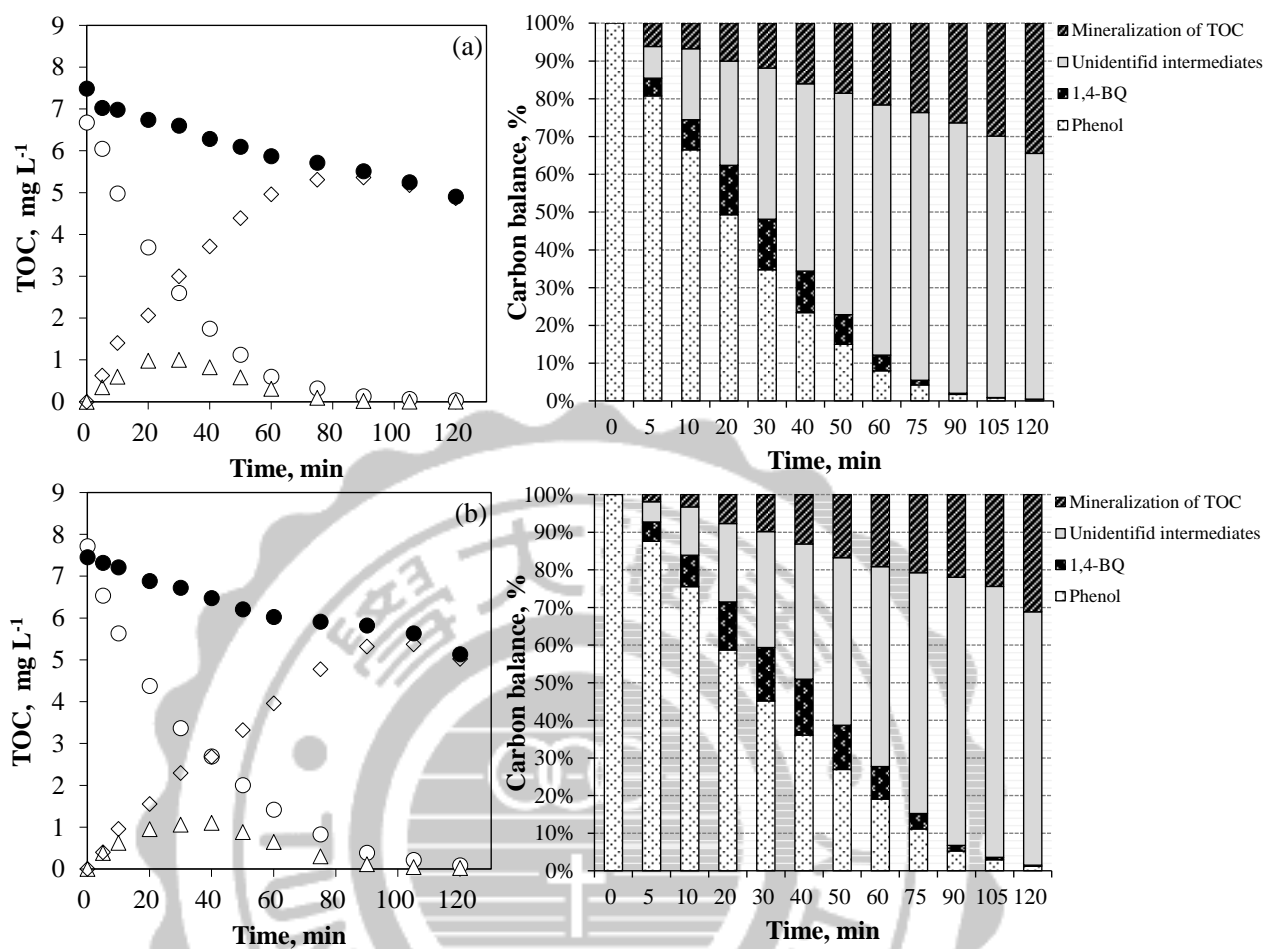


Fig. 4.21 Concentration of total organic carbon (left) and balance of carbon (right) during the phenol oxidation using RuPt-CNTs/CF annealed at (a) 30 K min⁻¹ and (b) 10 K min⁻¹ heating rate in 0.01 M H₂SO₄, initial concentration of phenol: 10 mg L⁻¹. Total organic carbon in sample (●); total organic carbon contributed from phenol(○), 1,4-BQ(△) and unidentified intermediates(◇).

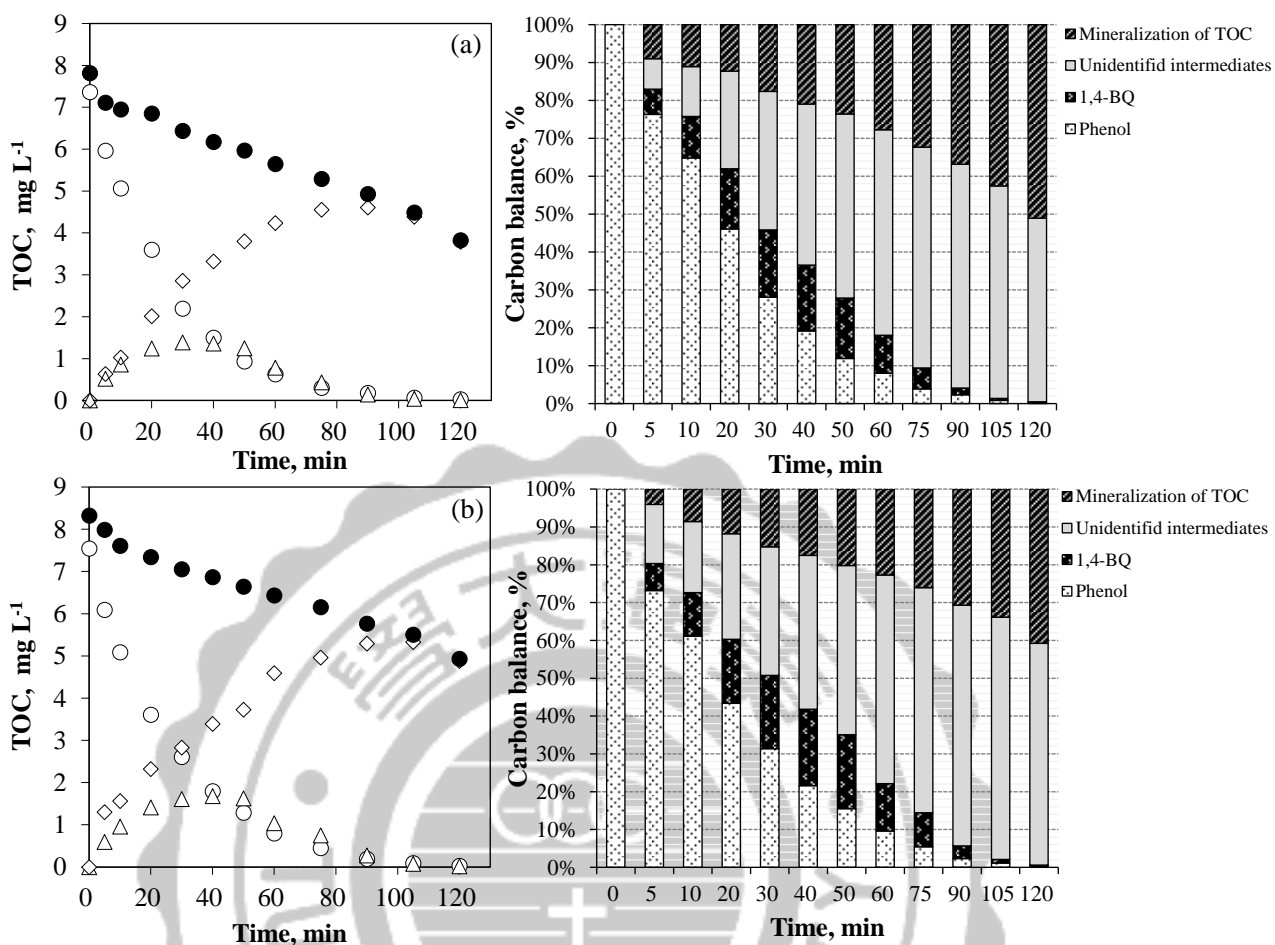


Fig. 4.22 Concentration of total organic carbon (left) and balance of carbon (right) during the phenol oxidation using Ru@Pt-CNTs/CF annealed at (a) 30 K min⁻¹ and (b) 10 K min⁻¹ heating rate in 0.01 M H₂SO₄, initial concentration of phenol: 10 mg L⁻¹. Total organic carbon in sample (●); total organic carbon contributed from phenol(○), 1,4-BQ(△) and unidentified intermediates(◇).

4.5.3 電解液濃度對陽極氧化效率之影響

4.5.3.1 對降解效率之影響

利用 CNTs/CF、Pt-CNTs/CF、RuPt-CNTs/CF 及 Ru@Pt-CNTs/CF 作為陽極， 10 mg L^{-1} 之酚溶液配製於 0.01 M、0.05 M、0.1 M 硫酸電解液中，以 50 mA cm^{-2} 電流密度(j_{appl})施加穩定電流對 10 mg L^{-1} 酚溶液進行電化學氧化反應持續 120 分鐘，以探討電解液濃度添加對降解效率之影響。結果如 Table 4.8 所示，經 120 分鐘氧化反應後，於 0.01 M 硫酸電解液中對酚進行降解具有最佳降解效果，添加觸媒之 Pt-CNTs/CF、RuPt-CNTs/CF 及 Ru@Pt-CNTs/CF 電極皆可於 0.01 M 硫酸電解液中對酚進行降解達 99 % (含)以上之效率，其中降解效率最高者為披覆 Ru@Pt 奈米觸媒之 Ru@Pt-CNTs/CF 電極可達 99.87 % 之降解效率，由一階反應動力模擬 Ru@Pt-CNTs/CF 進行電化學氧化反應時具有 0.0507 min^{-1} 反應速率常數，未披覆觸媒之 CNTs/CF 亦可使酚達到 96.43 % 降解效率，證實各電極皆對 10 mg L^{-1} 酚具良好之降解能力，也因而使得電極間或不同電解液濃度間之降解效率無顯著差異，將於章節 4.5.3.2 描述各電極礦化電流效率與礦化過程中之碳平衡。

4.5.3.2 對礦化效率之影響

利用 CNTs/CF、Pt-CNTs/CF、RuPt-CNTs/CF 及 Ru@Pt-CNTs/CF 電極於 0.01 M 硫酸電解液對 10 mg L^{-1} 酚溶液進行電化學氧化反應，由 Table 4.9.1 顯示其於總有機碳分析下所獲結果，試比較各電極於不同濃度硫酸電解液降解對礦化效率造成影響，相對於使用 CNTs/CF 電極，Ru@Pt-CNTs/CF 電極提升礦化效率達 23% 以上，Ru@Pt-CNTs/CF 電極經 120 分鐘陽極氧化實驗後可礦化水中 50.93% 有機污染物酚，其一階反應動力常數值達 0.0054 min^{-1} ，為四者中礦化效率最高，證實以核殼奈米結構結合 RuPt 合金金屬之雙機制效應，可促進 CO 毒化之抑制。利用 Ru@Pt-CNTs/CF 電極於 0.01、0.05、0.1 M 硫酸電解液對 10 mg L^{-1} 酚溶液進行降解實驗，結果顯示電解液濃度降低 10 倍，使酚礦化效率提升約 10%，推測是由於 0.1 M 硫酸電解液之溶液離子濃度較高，阻礙

離子與電子於水介質的移動性，導致礦化效率降低。然而，相較於調整反應環境之電解液濃度，使電極披覆高催化活性觸媒則對酚礦化影響較劇。

試探討施加 50 mA cm^{-2} 電流密度於酚礦化之電流效率，礦化電流效率 (MCE, %) 可由式(13)進行計算，所獲礦化電流效率對礦化進行時利用之比電荷 (Specific charge) 作圖，以 Fig. 4.25 比較各電極礦化電流效率，在相同電流的施加下，Ru@Pt-CNTs/CF 仍屬四者之中能發揮最高電流效率者，Fig. 4.26 描述不同電解液濃度之電流效率差異，於 0.05 M 硫酸電解液中電流效率較其餘二者低，回頭檢視 0.05 M 實驗發現其酚初始濃度配製(為 9.33 mg L^{-1})較其餘二者低且與 10 mg L^{-1} 誤差較大，推測是由於濃度配製過低所導致整體電流效率顯著下降，藉此瞭解目標污染物之初始濃度對礦化電流效率具有高度相關性。

假設 CNTs/CF、Pt-CNTs/CF、RuPt-CNTs/CF 與 Ru@Pt-CNTs/CF 電極對酚之氧化反應皆適用極限電流密度(j_{lim})理論假設，則由式(12)可計算各電極應用於 10 mg L^{-1} 酚礦化之極限電流密度，計算結果分別為 0.88 mA cm^{-2} 、 0.97 mA cm^{-2} 、 1.21 mA cm^{-2} 與 1.79 mA cm^{-2} 皆遠小於 j_{appl} (50 mA cm^{-2})，若奈米碳管/碳纖維電極適用極限電流密度理論即能假設該電極對酚之氧化反應主要受質量傳輸之擴散控制。

4.5.3.3 氧化反應之中間產物分析

以 Pt-CNTs/CF 電極為例，其於酚降解表現 99.0 % 之高去除率，於總有機碳之去除僅表現 29.66 % 之礦化效率，顯示仍有 65 % 以上之有機碳尚未礦化為無機碳，因此進一步討論酚於電化學氧化反應中所生成之中間產物，針對高級氧化處理程序中可能產生之三種主要中間產物，對-苯醌(1,4-BQ)、鄰-苯二酚(o-DHB)及對-苯二酚(p-DHB)等三者之濃度進行連續監測，並以時間對總有機碳濃度變化量作圖與碳平衡呈現。結果如 Fig. 4.27 所示 1,4-BQ 為電化學陽極氧化反應中主要生成之中間產物，然而並未測得 o-DHB 及 p-DHB。於初始酚濃度為 10 mg L^{-1} 的降解實驗中，所生成最高 1,4-BQ 平均濃度是發生於以 CNTs/CF 作為陽極持續反應 30 分鐘時，其濃度達 2.05 mg L^{-1} ，並可於 120 分

鐘後將 1,4-BQ 平均濃度降解至 0.2 mg L^{-1} ；相同的實驗，利用 Ru@Pt-CNTs/CF 作為陽極則可將 1,4-BQ 平均濃度降解為 0.01 mg L^{-1} (Fig. 4.27)。Fig. 4.28 及 Fig. 4.29 分別描述不同電極與不同電解液濃度於酚降解過程之碳平衡，其顯示未知中間產物物種於碳平衡中貢獻雖佔多數，卻也能隨各電極進行陽極氧化反應的時間推移而有降解之趨勢。

Table 4.8 Degradation efficiency and 1st order rate coefficient (k) calculated from electrochemical oxidation of 10 mg L^{-1} phenol in 0.01, 0.05 and 0.1 M H_2SO_4

Electrodes	k, min^{-1}			Degradation efficiency, %			
	Electrolyte, M	0.01	0.05	0.1	0.01	0.05	0.1
CNTs/CF		0.0283	-	-	96.43	-	-
Pt-CNTs/CF		0.0404	0.0327	0.0291	99.00	96.53	95.06
RuPt-CNTs/CF		0.0419	0.0380	0.0332	99.43	98.17	97.14
Ru@Pt-CNTs/CF		0.0507	0.0457	0.0356	99.87	99.68	98.57

Table 4.9.1 Mineralization efficiency and 1st order rate coefficient (k_t) of 10 mg L^{-1} phenol oxidation in 0.01 M H_2SO_4 using CNTs/CFs

Electrodes	k_t , min^{-1}	r^2	Mineralization efficiency, %
CNTs/CF	0.0020	0.9697	27.40
Pt-CNTs/CF	0.0029	0.9419	29.66
RuPt-CNTs/CF	0.0037	0.9362	34.67
Ru@Pt-CNTs/CF	0.0054	0.9638	50.93

Table 4.9.2 Mineralization efficiency and 1st order rate coefficient (k_t) of 10 mg L^{-1} phenol oxidation in 0.01, 0.05 and 0.1 M H_2SO_4 using Ru@Pt-CNTs/CF

Conc. of electrolyte, M	k_t , min^{-1}	r^2	Mineralization efficiency, %
0.01	0.0054	0.9638	50.93
0.05	0.0052	0.9748	47.94
0.10	0.0043	0.9754	40.77

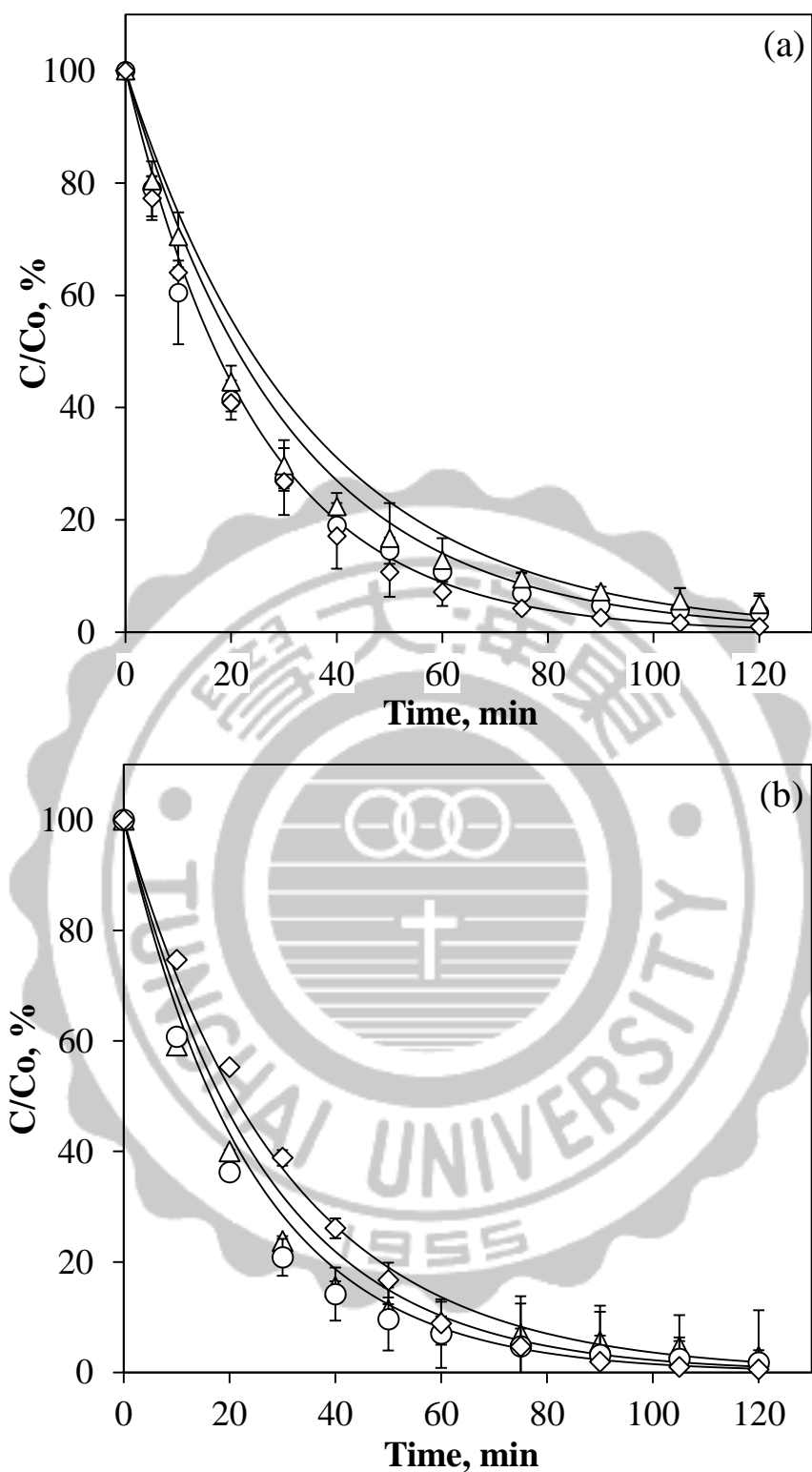


Fig. 4.23(a) Electrochemical oxidation of phenol using (a) Pt-CNTs/CF, (b) RuPt-CNTs/CF in \triangle : 0.1 M, \circ : 0.05 M and \diamond : 0.01 M H_2SO_4 for 120 min, initial concentration of phenol: 10 mg L^{-1} . Solid lines represent the results of first-order kinetics modeling.

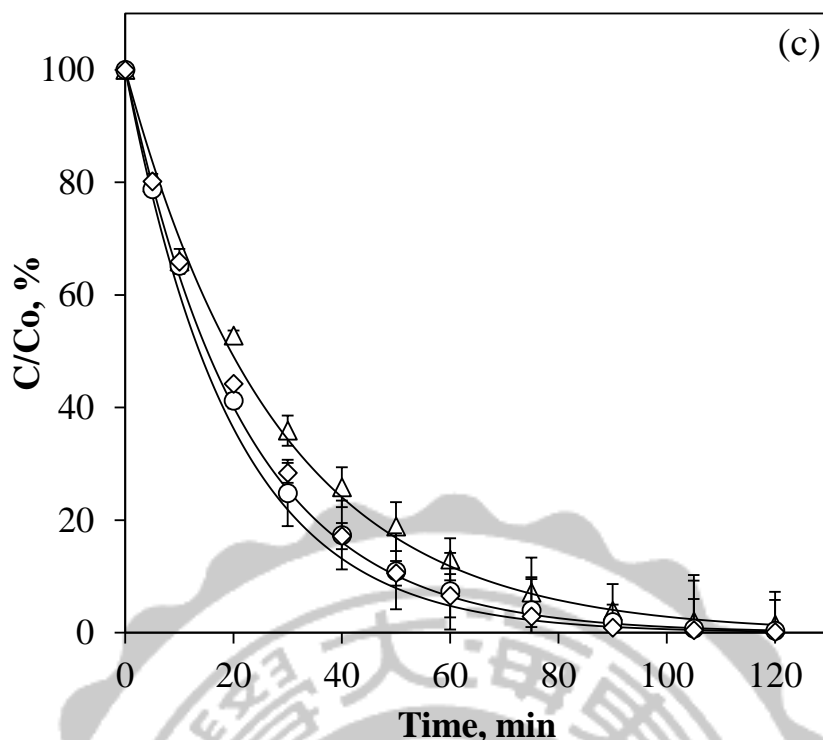


Fig. 4.23(b) Electrochemical oxidation of phenol using (c) Ru@Pt-CNTs/CF in \triangle : 0.1 M, \circ : 0.05 M and \diamond : 0.01 M H₂SO₄ for 120 min, initial concentration of phenol: 10 mg L⁻¹. Solid lines represent the results of first-order kinetics modeling.

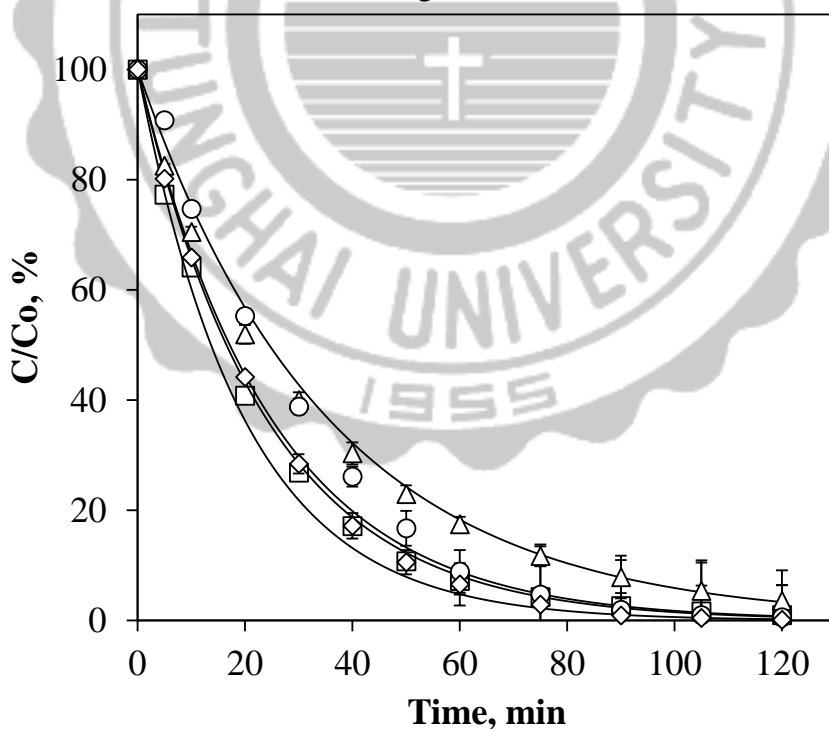


Fig. 4.24 Electrochemical oxidation of phenol using \triangle : CNTs/CF, \square : Pt-CNTs/CF, \circ : RuPt-CNTs/CF and \diamond : Ru@Pt-CNTs/CF in 0.01 M H₂SO₄ for 120 min, initial concentration of phenol: 10 mg L⁻¹. Solid lines represent the results of first-order kinetics modeling.

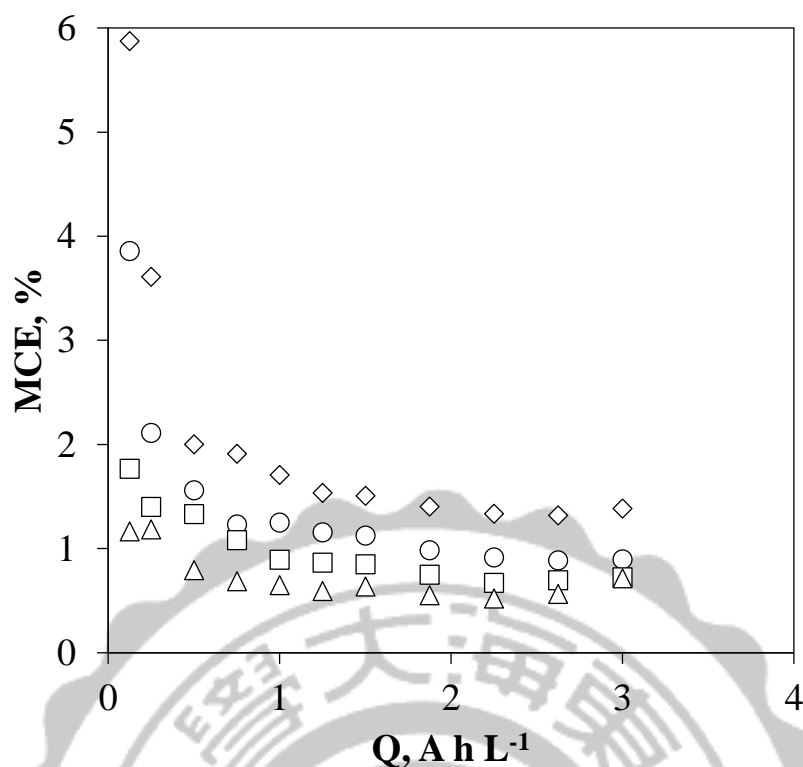


Fig. 4.25 The mineralization current efficiency (MCE) of phenol oxidation using \triangle : CNTs/CF, \square : Pt-CNTs/CF, \circ : RuPt-CNTs/CF and \diamond : Ru@Pt-CNTs/CF in 0.01 M H_2SO_4 for 120 min, initial concentration of phenol: 10 mg L^{-1} .

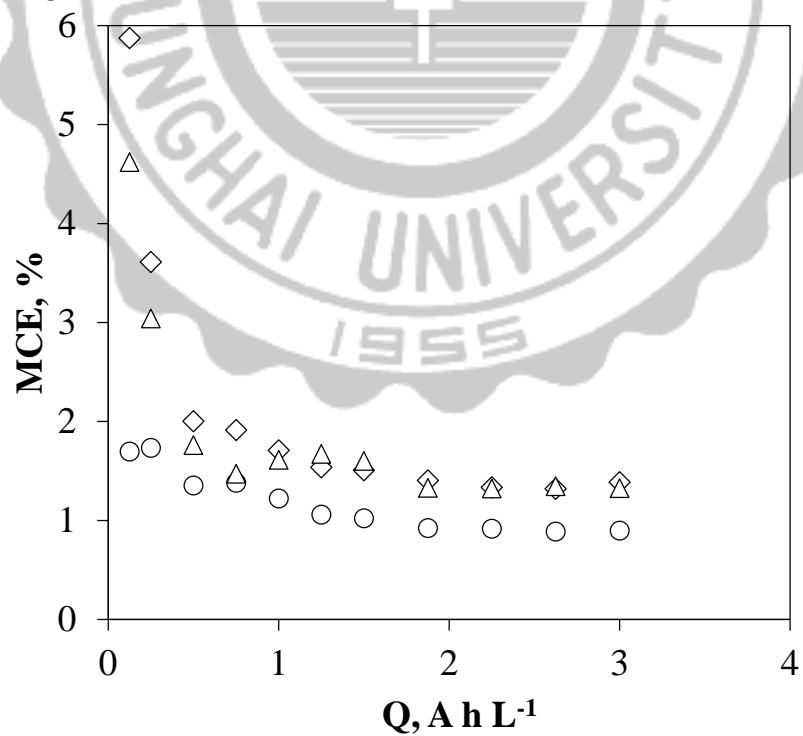


Fig. 4.26 The mineralization current efficiency (MCE) of phenol oxidation using Ru@Pt-CNTs/CF in \triangle : 0.1 M, \circ : 0.05 M and \diamond : 0.01 M H_2SO_4 for 120 min, initial concentration of phenol: 10 mg L^{-1} .

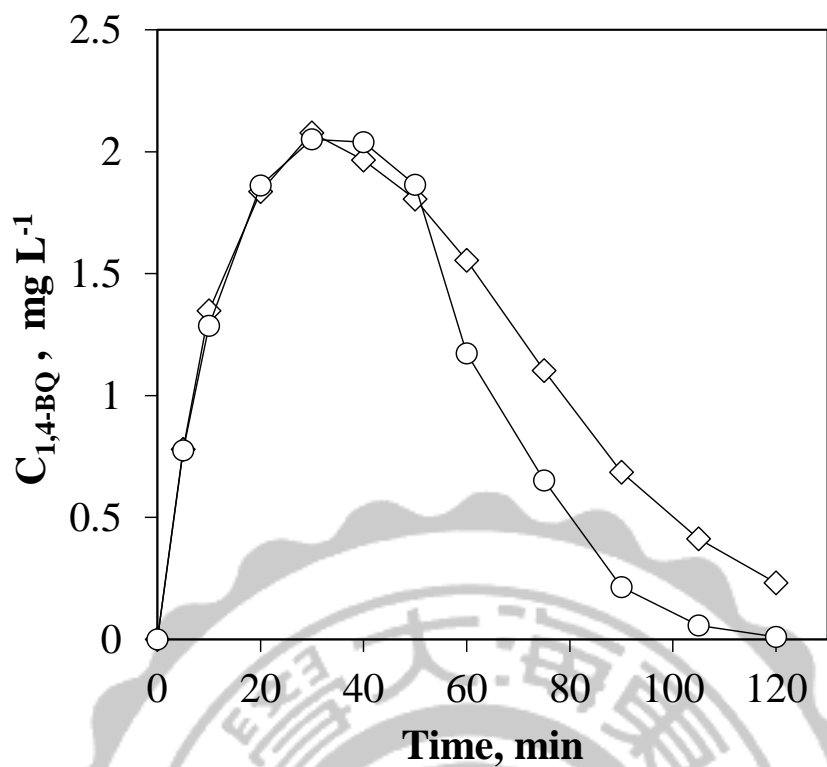


Fig. 4.27 Generation and degradation of 1,4-BQ during the phenol oxidation reaction using (◇) CNT/CF and (○) Ru@Pt-CNT/CF in 0.01 M H₂SO₄ for 120 min, initial concentration of phenol: 10 mg L⁻¹.

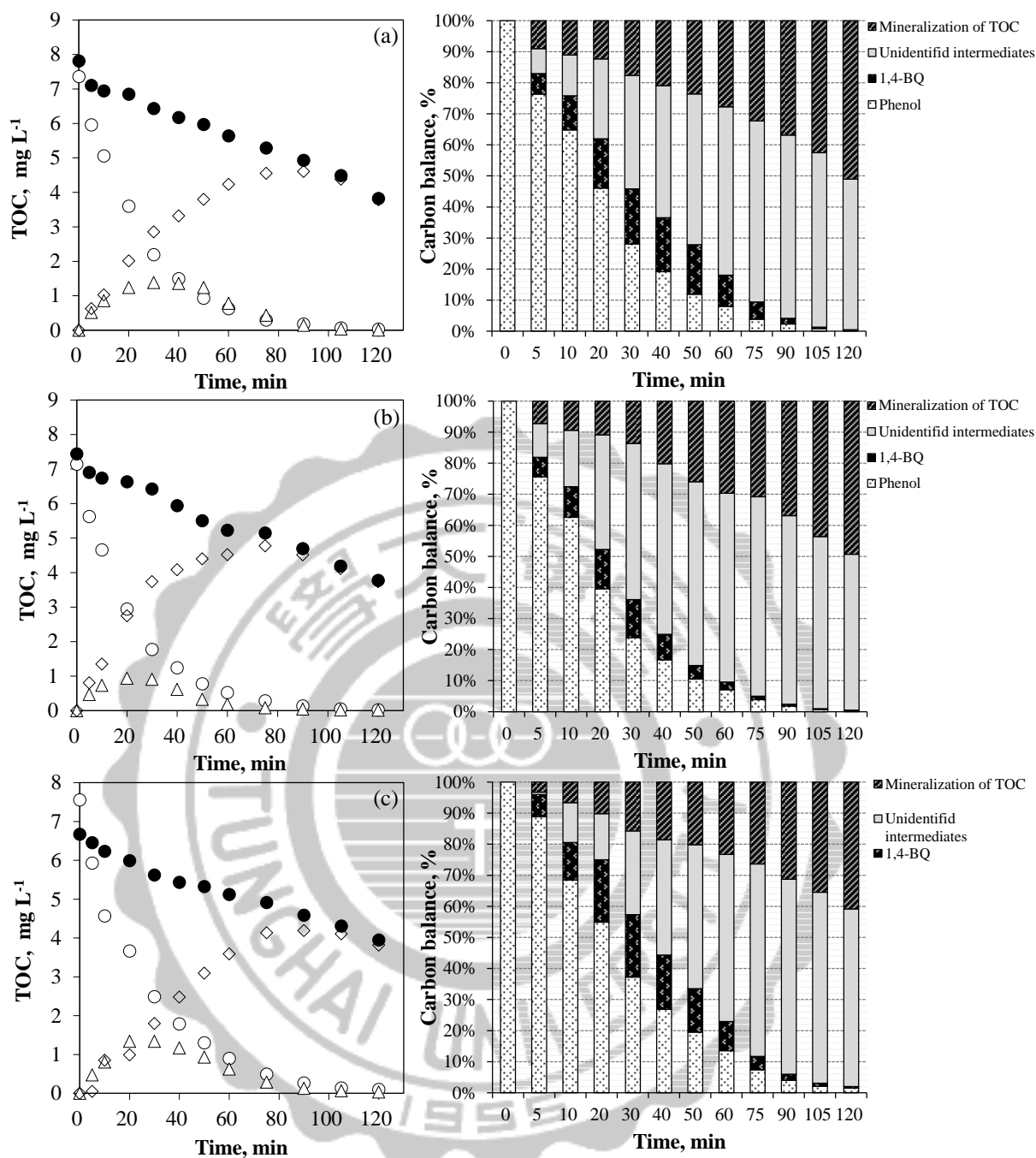


Fig. 4.28 Concentration of total organic carbon (left) and balance of carbon (right) during the phenol oxidation reaction using Ru@Pt-CNTs/CF in (a) 0.01 M, (b) 0.05 M and (c) 0.1 M H₂SO₄ for 120 min, initial concentration of phenol: 10 mg L⁻¹. Total organic carbon in sample(●); total organic carbon contributed from phenol(○), 1,4-BQ(△), o-DHB(□) and unidentified intermediates(◇).

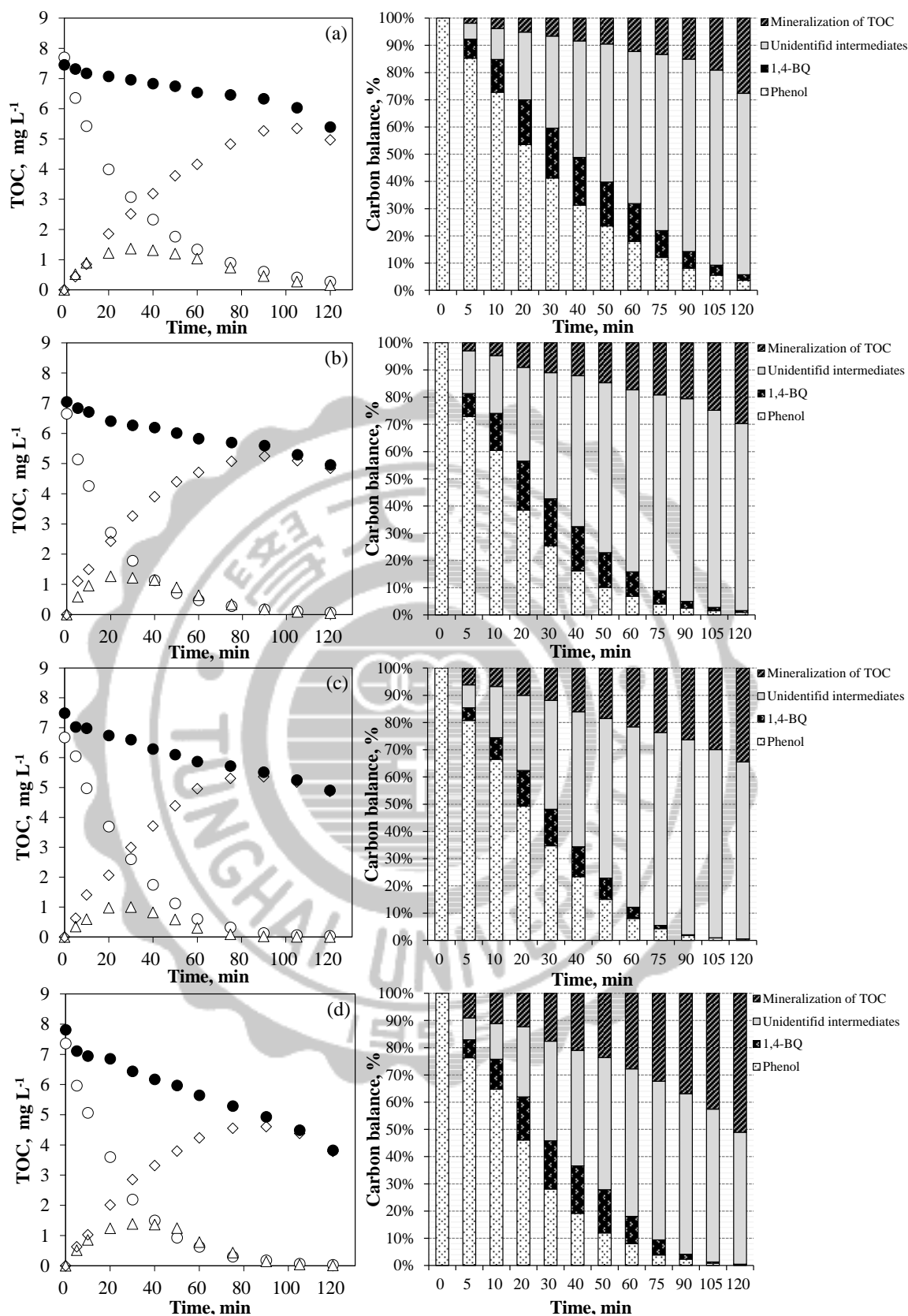


Fig. 4.29 Concentration of total organic carbon (left) and balance of carbon (right) during the phenol oxidation using (a) CNTs/CF, (b) Pt-CNTs/CF, (c) RuPt-CNTs/CF and (d) Ru@Pt-CNTs/CF in 0.01 M H₂SO₄, initial concentration of phenol: 10 mg L⁻¹. Total organic carbon in sample(●); total organic carbon contributed from phenol(○), 1,4-BQ(△), o-DHB(□) and unidentified intermediates(◇).

4.5.4 酚之初始濃度對陽極氧化效率之影響

4.5.4.1 對酚降解效率之影響

利用 Ru@Pt-CNTs/CF 作為陽極，分別將 10 mg L⁻¹、25 mg L⁻¹、50 mg L⁻¹ 及 75 mg L⁻¹ 酚溶液配置於 0.01 M 硫酸電解液中，施加 50 mA cm⁻² 電流密度之穩定電流對酚溶液進行電化學氧化反應，以探討酚之初始濃度對降解效率之影響。結果顯示於 Table 4.10 與 Fig. 4.30，經 120 分鐘氧化反應後，以初始濃度為 10 mg L⁻¹ 者具有最佳降解效果，一階反應速率常數值達 0.0507 min⁻¹，初始濃度為 75 mg L⁻¹ 之酚氧化則表現了 77.30 % 之降解效率，顯示該氧化反應之降解效率不隨溶液所含有機物濃度增加而提升，顯然反應非受擴散控制 ($j_{\text{appl}} > j_{\text{lim}}$)，而不遵守 Fick's first law，因此該電化學反應機制不符合極限電流密度理論中對礦化模式之假設，意即不適用於該理論。

4.5.4.2 對礦化效率之影響

由章節 4.5.3 得知目標污染物之初始濃度對電化學礦化電流效率具有高度相關性，本研究利用 Ru@Pt-CNTs/CF 電極於 0.01 M 硫酸電解液分別對 10 mg L⁻¹、25 mg L⁻¹、50 mg L⁻¹ 及 75 mg L⁻¹ 酚溶液進行電化學氧化反應，是以探討酚之初始濃度與電極礦化電流效率之關聯性，由 Table 4.11 顯示其於總有機碳分析下所獲結果，以 10 mg L⁻¹ 為酚之初始濃度進行氧化反應可具有最佳礦化效果，達 50.93 %，將初始濃度提升至 75 mg L⁻¹ 則酚礦化反應僅表現 18.96 % 之礦化效率，推測可能由於高濃度酚降解易形成高分子中間產物，除高分子聚合物之難分解特性外，亦容易沉積於電極表面佔據電極表面活性位置，導致電極之電催化性能受限而降低去除效率。

探討初始濃度對礦化反應之礦化電流效率影響，結果如 Fig. 4.31 所示。同為 50 mA cm⁻² 電流密度施加，提升氧化反應中之污染物初始濃度對電流的施加可具有更高效率的應用，由 10 mg L⁻¹ 將初始濃度提升為原先五倍時，其處理效率之提升顯而易見，然而當初始濃度提升至大於 75 mg L⁻¹，則增加有機物濃度不再具有提升礦化電流效率之意義。

假設 Ru@Pt-CNTs/CF 電極對酚之氧化反應適用極限電流密度理論假設，由式(12)試算 Ru@Pt-CNTs/CF 應用於 10 mg L⁻¹、25 mg L⁻¹、50 mg L⁻¹ 與 75 mg L⁻¹ 酚礦化之極限電流密度，計算結果分別為 1.84 mA cm⁻²、1.28 mA cm⁻²、2.32 mA cm⁻² 與 2.16 mA cm⁻² 皆遠小於 j_{appl} (50 mA cm⁻²)，然而該反應之礦化效率不隨溶液所含有機物濃度增加而提升，證實奈米碳管/碳纖維系列電極不適用於極限電流密度理論，應屬具有高析氧過電壓之電極較為適用(如 BDD 與 PbO₂)。

4.5.4.3 氧化反應之中間產物分析

利用 Ru@Pt-CNTs/CF 電極對 25 mg L⁻¹ 酚溶液進行氧化實驗，其於酚降解表現 91.43 % 之高去除率，於總有機碳之去除僅表現 33.48 % 之礦化效率，顯示仍有 55 % 以上之有機碳尚未礦化為無機碳，探討酚於電化學氧化反應所生成之中間產物，針對高級氧化程序中可能產生之三種主要中間產物，對-苯醌(1,4-BQ)、鄰-苯二酚(o-DHB)及對-苯二酚(p-DHB)等三者濃度進行連續監測，以時間對總有機碳濃度變化量作圖與碳平衡圖呈現，結果如 Fig. 4.32 所示。

在不同初始濃度下所執行的陽極氧化反應實驗中，1,4-BQ 仍為反應中首先檢出之中間產物，於初始濃度為 25 mg L⁻¹、50 mg L⁻¹ 與 75 mg L⁻¹ 之酚氧化反應下所生成濃度最大值(1,4-BQ_{max})分別為 4.91 mg L⁻¹、10.18 mg L⁻¹ 與 14.95 mg L⁻¹，初始濃度以倍數提升之同時可觀察到 1,4-BQ_{max} 亦呈等倍數上升，且使初始濃度由 10 mg L⁻¹ 提升至 25 mg L⁻¹(含)以上時可檢測到 o-DHB 之存在及其濃度變化趨勢；p-DHB 則仍未檢出。隨 o-DHB 檢出的同時，未知中間產物在碳平衡中的整體比例亦產生縮減，進行初始濃度為 10 mg L⁻¹ 與 75 mg L⁻¹ 酚礦化之碳平衡比較，經 120 分鐘電化學氧化實驗，初始濃度為 10 mg L⁻¹ 之未礦化有機碳以未知中間產物為主，殘存於初始濃度為 75 mg L⁻¹ 之未礦化有機碳組成則由已知產物(酚、苯醌及鄰-苯二酚)與未知中間產物約各占 50 %。

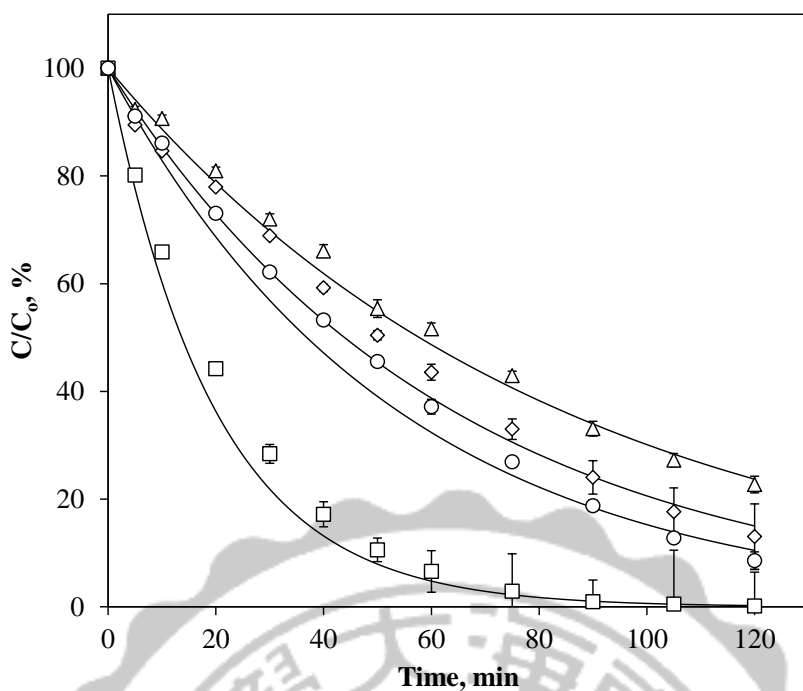


Fig. 4.30 Electrochemical oxidation of various initial concentration of phenol 10 mg L⁻¹ (□), 25 mg L⁻¹ (○), 50 mg L⁻¹ (◇) and 75 mg L⁻¹ (△) using Ru@Pt-CNTs/CF in 0.01 M H₂SO₄ for 120 min. Solid lines represent the result of first-order kinetics modeling.

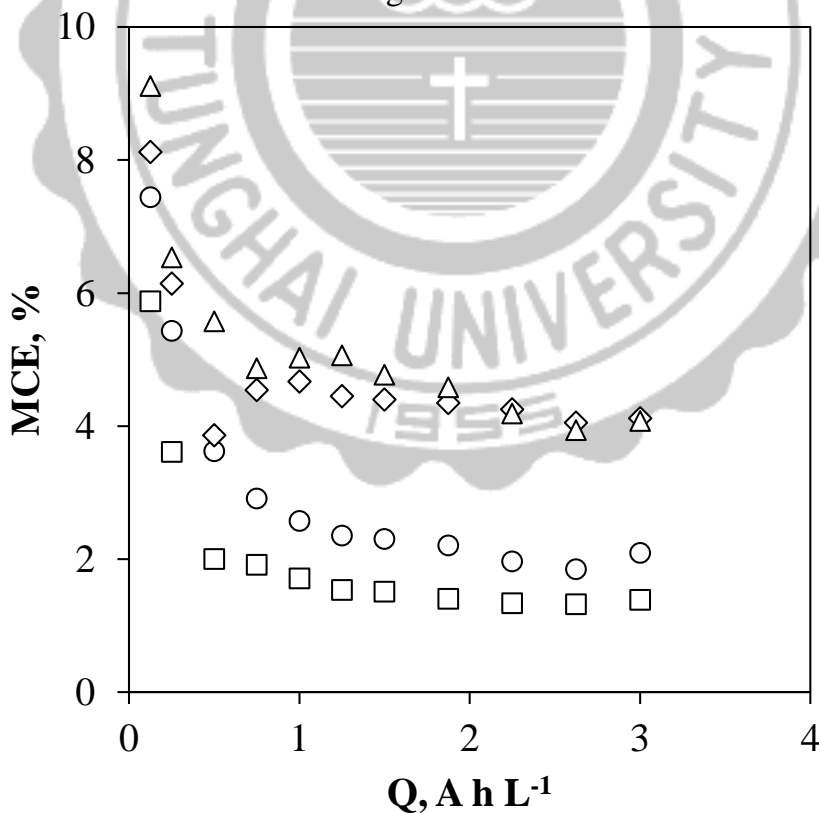


Fig. 4.31 The mineralization current efficiency (MCE) of phenol oxidation using Ru@Pt-CNTs/CF in 0.01 M H₂SO₄ for 120 min, initial concentration of phenol: (□) 10 mg L⁻¹, (○) 25 mg L⁻¹, (◇) 50 mg L⁻¹ and (△) 75 mg L⁻¹.

Table 4.10 Degradation efficiency and 1st order rate coefficient (k) calculated from electrochemical oxidation of 10, 25, 50 and 75 mg L⁻¹ phenol in 0.01 M H₂SO₄ using Ru@Pt-CNTs/CF

Conc. of phenol, mg L ⁻¹	k, min ⁻¹	r ²	Degradation efficiency, %
10	0.0507	0.9856	99.87
25	0.0188	0.9822	91.43
50	0.0158	0.9831	82.36
75	0.0120	0.9936	77.30

Table 4.11 Mineralization efficiency and 1st order rate coefficient (k_t) of 10, 25, 50 and 75 mg L⁻¹ phenol oxidation in 0.01 M H₂SO₄ using Ru@Pt-CNTs/CF.

Conc. of phenol, mg L ⁻¹	k _t , min ⁻¹	r ²	Mineralization efficiency, %
10	0.0054	0.9638	50.93
25	0.0032	0.9142	33.48
50	0.0029	0.9973	29.80
75	0.0018	0.9763	18.96

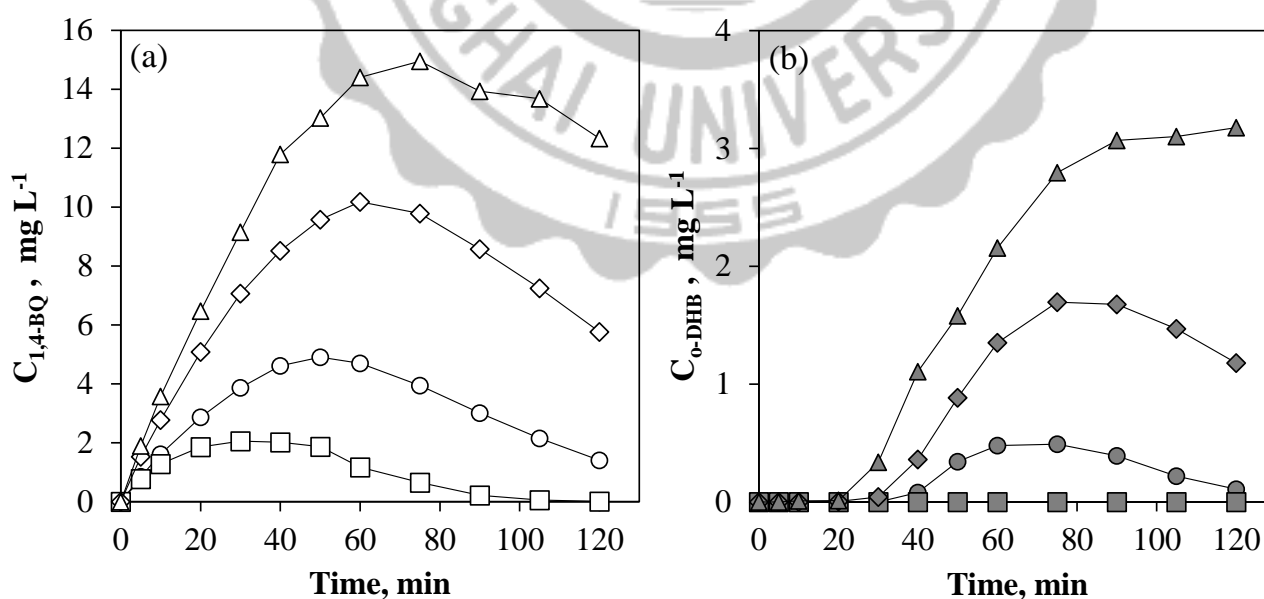


Fig. 4.32 Generation and degradation of (a) 1,4-BQ and (b) o-DHB during the phenol oxidation reaction using Ru@Pt-CNT/CF in 0.01 M H₂SO₄, initial concentration of phenol: (□) 10 mg L⁻¹, (○) 25 mg L⁻¹, (◇) 50 mg L⁻¹ and (△) 75 mg L⁻¹.

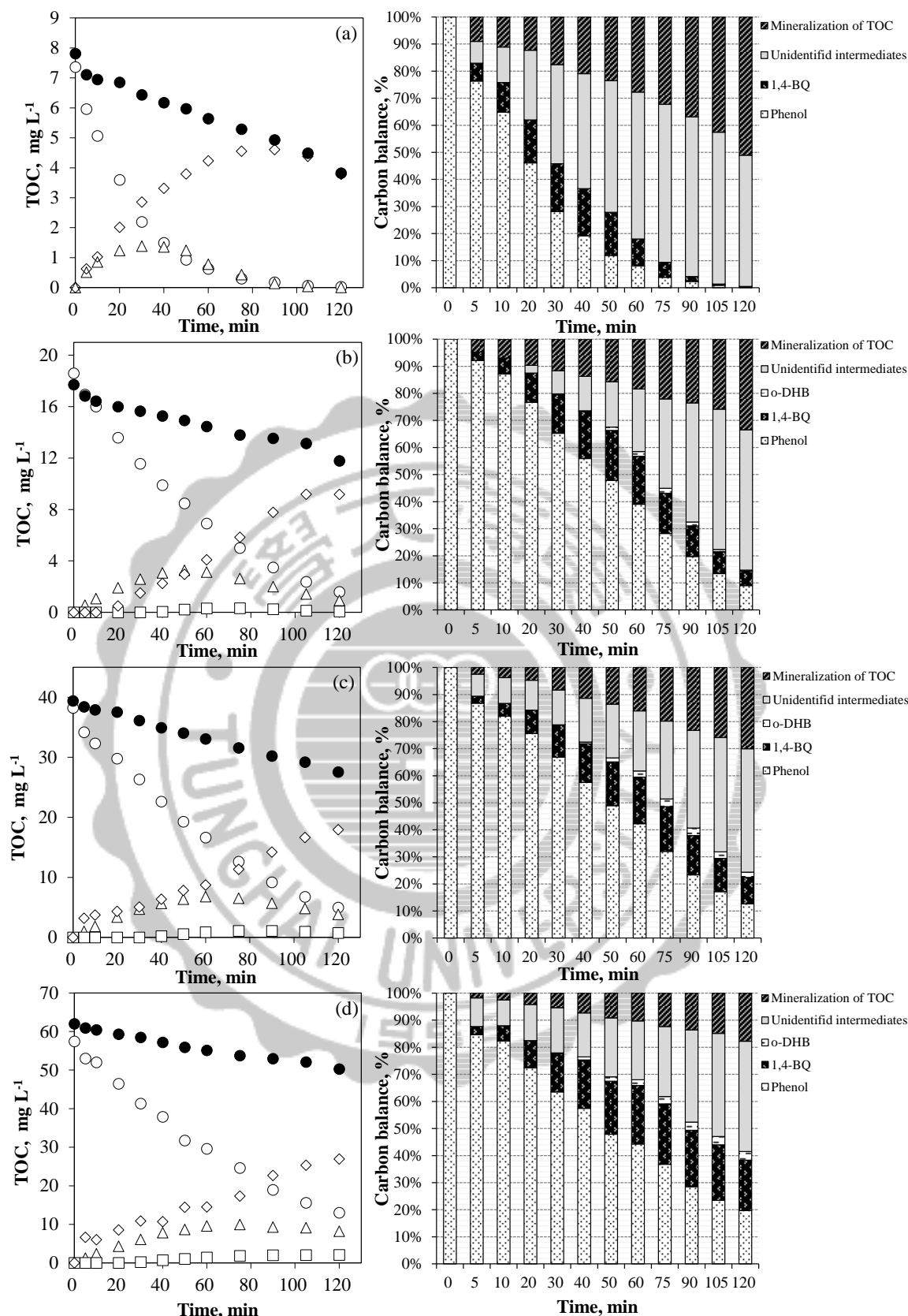


Fig. 4.33 Concentration of total organic carbon (left) and balance of carbon (right) during the phenol oxidation using Ru@Pt-CNTs/CF in 0.01 M H₂SO₄ for 120 min, initial concentration of phenol: (a) 10 mg L⁻¹, (b) 25 mg L⁻¹, (c) 50 mg L⁻¹ and (d) 75 mg L⁻¹. Total organic carbon in sample(●); total organic carbon contributed from phenol(○), 1,4-BQ(△), o-DHB(□) and unidentified intermediates(◇).

4.6 電極製備成本與服務壽命

4.6.1 電極製備之成本

考量本研究利用化學氣相沉積法合成奈米碳管作為觸媒載體製備陽極電極所需成本，以覆有 RuPt 合金觸媒之 RuPt-CNTs/CF 電極為例進行試算，製備陽極電極所需材料成本可劃分為下列四項說明，分別為基材、CVD 催化奈米顆粒、奈米碳管及 RuPt 觸媒合成所需成本，總和四項成本可知製備一片大小為 3 cm² 之 RuPt-CNTs/CF 電極僅需花費新台幣 62 元，各電極製備成本如 Table 4.12 所示。相較於美國 ElectroChem 公司所販售之商用碳纖維電極平均每平方公分價格約為 USD\$ 1.85，相當於新台幣約 59 元，而欲製備本研究中可達最高解效率且成本最高之 Ru@Pt-CNTs/CF 電極，Ru@Pt-CNTs/CF 電極每平方公分仍僅需花費新台幣 26 元，其成本大幅低於購買商用碳纖維電極，且其降解酚之高效能已於本研究中證實。

(一) 碳纖維基材

每片碳纖維布(19 cm × 19 cm)購買費用為 NTD\$ 2700，約可裁切成 1 cm × 3 cm 大小電極基板，共計 108 片。

$$\text{NTD\$ } 2700 \div 108 \text{ pieces} = \underline{\text{NTD\$ } 25 / \text{piece}} \quad (17)$$

(二) 電子鎗蒸鍍

以電子鎗真空蒸鍍系統將碳纖維分別鍍上 Ti (750 Å)、Ni (150 Å) 做為 CVD 中的緩衝及催化層，每批次約可使 180 片電極基板進行前處理，所需消耗靶材費用分別為 NTD\$ 450 及 NTD\$ 90。

$$\text{NTD\$ } (450 + 90) \div 180 \text{ pieces} = \underline{\text{NTD\$ } 3 / \text{piece}} \quad (18)$$

(三) 化學氣相沉積

於碳纖維生長奈米碳管作為載體，化學氣相沉積系統每批次實驗可合成 6 片 CNTs/CF 電極，需使用之 Ar、C₂H₂ 及 NH₃ 三種氣體，單次程序中總使用量分別為 4068 cm³、275 cm³ 及 1500 cm³，氣體鋼瓶每一次填充所需費用則分別為 NTD\$ 1800、NTD\$ 900 及 NTD\$ 5200。

1. Ar 鋼瓶填充容量: 5,600 L

$$5600 \text{ L} \times 10^3 \text{ cm}^3/\text{L} = 5.6 \times 10^6 \text{ cm}^3 \quad (19.1)$$

$$\text{NTD\$ } 1800 \times (4068 \text{ cm}^3 \div 5.6 \times 10^6 \text{ cm}^3) = \text{NTD\$ } 1.31 \quad (19.2)$$

2. C₂H₂ 鋼瓶填充重量: 2.7 kg

$$2700 \text{ g} \div 26 \text{ g/mol} \times 24.5 \text{ L/mol} \times 10^3 \text{ cm}^3/\text{L} = 2,492,308 \text{ cm}^3 \quad (20.1)$$

$$\text{NTD\$ } 900 \times (275 \text{ cm}^3 \div 2,492,308 \text{ cm}^3) = \text{NTD\$ } 0.1 \quad (20.2)$$

3. NH₃ 鋼瓶填充重量: 4 kg

$$4000 \text{ g} \div 17 \text{ g/mol} \times 24.5 \text{ L/mol} = 5,764,706 \text{ cm}^3 \quad (21.1)$$

$$\text{NTD\$ } 5200 \times (1500 \text{ cm}^3 \div 5,764,706 \text{ cm}^3) = \text{NTD\$ } 1.35 \quad (21.2)$$

4. Ar、C₂H₂ 及 NH₃ 花費總和 (1. + 2. + 3.)

$$\text{NTD\$ } (1.31 + 0.1 + 1.35) \div 6 \text{ pieces} = \underline{\text{NTD\$ } 0.46 / \text{piece}} \quad (22)$$

(四) RuPt 合金觸媒之製備

合成 RuPt 合金觸媒所使用 H₂PtCl₆•(H₂O)₆(SHOWA, 1 g)、RuCl₃(Sigma-Aldrich, 5 g)、PVP(Sigma-Aldrich, 100 g)及乙二醇(E.G., SHOWA, 4L)單位販售價格分別為 NTD\$ 4500/g、NTD\$ 7952/g、NTD\$ 22/g 及 NTD\$ 585/L，製備過程中 Pt 及 Ru 之金屬前驅物與 PVP 分別事先溶於 E.G.，表示為 A、B、C 三瓶，並另取適量 E.G.作為 D 瓶，以下針對 A、B、C、D 分別計算所消耗費用。

A. H₂PtCl₆•(H₂O)₆/ E.G.

$$\frac{4.645 \text{ g}}{12 \text{ g}} (\text{NTD\$ } 4500/\text{g} \times 1 \text{ g} + \text{NTD\$ } 585/\text{L} \times 0.01 \text{ L}) = \text{NTD\$ } 1744.14 \quad (5.7)$$

B. RuCl₃/ E.G.

$$\frac{8.88 \text{ g}}{9.05 \text{ g}} (\text{NTD\$ } 630/\text{g} \times 0.1659 \text{ g} + \text{NTD\$ } 585/\text{L} \times 0.008 \text{ L}) = \text{NTD\$ } 107.14 \quad (5.8)$$

C. PVP/ E.G.

$$\frac{25 \text{ g}}{80 \text{ g}} (\text{NTD\$ } 22/\text{g} \times 16 \text{ g} + \text{NTD\$ } 585/\text{L} \times 0.0577 \text{ L}) = \text{NTD\$ } 120.55 \quad (5.9)$$

D. E.G.

$$\text{NTD\$ } 585/\text{L} \times (11.474 \text{ g} \div 1110 \text{ g/L}) = \text{NTD\$ } 6.05 \quad (23)$$

50g RuPt 觸媒合成藥品花費總和 (A + B + C + D)

$$\text{NTD\$ } (1744.14 + 107.14 + 120.55 + 6.05) = \text{NTD\$ } 1978 \quad (24)$$

每批次合成 6 片 RuPt-CNTs/CF 電極約消耗 5 g 觸媒

$$\text{NTD\$ } 39.56/\text{g} \times 5 \text{ g} \div 6 \text{ pieces} = \underline{\text{NTD\$ } 32.96/\text{piece}} \quad (25)$$

故合成 1 片 RuPt-CNTs/CF (3 cm²)之花費總和為 ((一) + (二) + (三) + (四))

$$\underline{\text{NTD\$ } (25 + 3 + 0.46 + 32.96) = \text{NTD\$ } 61.4} \quad (26)$$

Table 4.12 Estimated cost for synthesizing an electrode (NTD\$/ piece)

Project cost	CNTs/CF	Pt-CNTs/CF	RuPt-CNTs/CF	Ru@Pt-CNTs/CF
Carbon fiber 1 cm× 3 cm	\$ 25	\$ 25	\$ 25	\$ 25
E-Beam Gun Ti and Ni	\$ 3	\$ 3	\$ 3	\$ 3
Catalytic CVD Ar, C ₂ H ₂ and NH ₃	\$ 0.46	\$ 0.46	\$ 0.46	\$ 0.46
Preparation of Pt series catalysts	-	\$ 35.92	\$ 32.96	\$49.78
Total cost, \$ / piece	\$ 28.5	\$ 64.4	\$ 61.4	\$78.2

4.6.2 電極使用壽命

本研究利用所獲電極針對其降解、礦化反應進行效率評估，並計算電極製備成本，為同時提供各電極成本及效益之參考，使 CNTs/CF、Pt-CNTs/CF、RuPt-CNTs/CF 及 Ru@Pt-CNTs/CF 電極進行 10 mg L⁻¹ 酚氧化重複實驗，並比較各電極於進行 8 次重複實驗後，其降解效率之變化量，探討電極應用於電化學氧化之使用壽命，如 Table 4.13 所示，首次氧化實驗表示為 R1，各電極於進行 8 次重複實驗(R8)後，CNTs/CF、Pt-CNTs/CF 與 RuPt-CNTs/CF 對於酚降解效率皆有效率降低趨勢，然而效率降低的比率皆於 2 % 平均相對誤差之內，由此證實本研究所合成陽極電極應用於酚氧化具有可觀重複性與高穩定性。

Table 4.13 Degradation efficiency of the 8 times repeat experiment (R₈) using CNTs/CFs anodes, R₁ represent the degradation efficiency of first experiment

Electrodes	Degradation Efficiency R ₁ , %	Degradation Efficiency R ₈ , %	*Relative error, %
CNTs/CF	97.41	96.01	1.45
Pt-CNTs/CF	98.72	98.06	0.67
RuPt-CNTs/CF	99.63	98.56	1.08
Ru@Pt-CNTs/CF	99.82	99.89	0.06

* $(2 (R_1 - R_8) / (R_1 + R_8)) \times 100 \%$

第五章 結論與建議

5.1 結論

本研究成功以含浸法使 Pt、RuPt alloy 及 Ru@Pt 等奈米金屬觸媒披覆於 CVD 製備之 CNTs/CF 電極合成一系列複合式陽極電極，並對所獲電極材料進行物化及電化學特性鑑定，包含 SEM-EDS、TEM、XRD、Raman Spectra 及 CV、EIS，此外成功將材料應用於電化學陽極氧化反應，有效將酚降解轉化為無機碳或其他中間產物。本研究主要有以下幾點結論：

1. 於披覆觸媒之鍛燒程序中藉由將升溫速率由 30 K min^{-1} 調降至 10 K min^{-1} ，成功改善觸媒於奈米碳管之分散性，然而以 30 K min^{-1} 所合成 RuPt-CNTs/CF 與 Ru@Pt-CNTs/CF 電極具有較高面積規範化電容值，分別為 $2.48 \times 10^{-2}\text{ F cm}^{-2}$ 與 $3.83 \times 10^{-2}\text{ F cm}^{-2}$ 。
2. 以拉曼光譜鑑定 CNTs/CF 電極，探討電化學氧化實驗之進行是否影響石墨結構變化，結果證實 CNTs/CF 與 e-CNTs/CF 兩者 I_D/I_G 值誤差小於 0.05%，顯示實驗中所施加電流幾乎不影響奈米碳管之石墨結構排列，證實了奈米碳材可耐受電流的特性。
3. 利用電化學分析中的 CV 與 EIS 測定電極性能時，Ru@Pt-CNTs/CF 電極先是在循環伏安法中表現較佳穩定性與最大面積規範化電容值，於交流阻抗譜分析中，亦為具有最小阻抗之電極，與前者結果相符。
4. 所獲電極中皆為展現較高規範化電容值之電極對酚氧化具有較高降解及礦化效率，效率則與觸媒顆粒於電極分散性不具有正相關，皆是以 30 K min^{-1} 所合成電極於酚降解之一階反應動力模擬時具有較高反應速率常數，證實於氧化反應進行前，以 CV 分析獲取電極電容值有助於預測該電極對有機物氧化之效能。
5. 以 RuPt 與 Ru@Pt 合金觸媒改良 Pt-CNTs/CF 電極，因具金屬雙機制效應而利於抑制 CO 毒化現象，供以氧化反應所需活化位置，達到更高效率之礦化反應。
6. 利用 Ru@Pt-CNTs/CF 電極於 0.01、0.05、0.1 M 硫酸電解液對 10 mg L^{-1} 酚

溶液進行降解，結果顯示將電解液濃度降低 10 倍，使酚之礦化效率提升約 20%，推測是由於 0.1 M 硫酸電解液之溶液離子濃度過高，阻礙離子與電子於水介質的移動性，導致效率降低。

7. 鉑、鈦氧化物、碳與石墨烯皆屬低析氧過電壓電極材料，由變動酚初始濃度所進行之氧化反應，證實本研究所合成奈米碳管/碳纖維電極屬低析氧過電壓電極，因而不適用高析氧過電壓電極之礦化動力學特有極限電流密度理論及其假設。
8. 於 75 mg L⁻¹ 之酚氧化實驗後，以肉眼可直接觀察到降解產物懸浮著聚合物，且能於進行中測得鄰-苯二酚之生成與降解趨勢，比較 10 mg L⁻¹ 與 75 mg L⁻¹ 之酚降解，無論行降解或礦化反應皆是以前者具有絕對優勢，判定本研究所合成電極較適於降解水體中低濃度之有機污染物。
9. 利用所獲陽極電極進行 8 次酚氧化重複實驗，然而效率降低的比率皆在 2 % 之相對誤差以內，證實本研究所合成陽極電極應用於酚氧化具有可觀重複利用性與高穩定性。

5.2 建議

1. 因 Pt、RuPt、Ru@Pt 奈米金屬觸媒於 TEM 形貌鑑定得知，所披覆觸媒顆粒大小正好與礦化效果成反比，可針對單一觸媒種類探討觸媒顆粒尺寸與電化學氧化效能之關聯性。
2. 可嘗試改變 CVD 程序中所使用碳源、催化氣體、催化觸媒種類及其蒸鍍厚度，以改良奈米碳管之管徑大小並減少石墨結構缺陷，有望能提升奈米碳管/碳纖維電極之電催化活性。
3. 可稀釋含浸奈米觸媒時之觸媒濃度，減少觸媒用量以降低觸媒於電極合成所需成本，並探討觸媒披覆量對降解及礦化有機污染物之影響。
4. 可改以施加電壓、放大實驗規模，並配置多種有機污染物之低濃度合成廢水，探討電極應用於實廠電化學氧化程序之可行性。
5. 未知中間產物經鑑識與量化後，可釐清各種中間產物對人體造成之影響，以評估電化學對有機污染物氧化之適用性。

參考文獻

- Arslan, G.; Yazici, B.; Erbil, M., The effect of pH, temperature and concentration on electrooxidation of phenol. *Journal of hazardous materials* **2005**, *124* (1), 37-43.
- Bard, A. J.; Faulkner, L. R.; Leddy, J.; Zoski, C. G., *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. Wiley New York, **1980**; Vol. 2.
- Barsoukov, E.; Macdonald, J. R., *Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications*. John Wiley & Sons, **2005**.
- Bosco, M.; Garrido, M.; Larrechi, M., Determination of phenol in the presence of its principal degradation products in water during a TiO₂-photocatalytic degradation process by three-dimensional excitation–emission matrix fluorescence and parallel factor analysis. *Analytica Chimica Acta* **2006**, *559* (2), 240-247.
- Brayner, R.; Fiévet, F.; Coradin, T., *Nanomaterials: A Danger Or a Promise?* Springer, **2014**.
- Calderón, J.; Garcia, G.; Calvillo, L.; Rodriguez, J.; Lázaro, M.; Pastor, E., Electrochemical oxidation of CO and methanol on Pt–Ru catalysts supported on carbon nanofibers: the influence of synthesis method. *Applied Catalysis B: Environmental* **2015**, *165*, 676-686.
- Chin, C.-J. M.; Chen, T.-Y.; Lee, M.; Chang, C.-F.; Liu, Y.-T.; Kuo, Y.-T., Effective anodic oxidation of naproxen by platinum nanoparticles coated FTO glass. *Journal of Hazardous Materials* **2014**, *277*, 110-119.
- Ciríaco, L.; Anjo, C.; Correia, J.; Pacheco, M. J.; Lopes, A., Electrochemical degradation of Ibuprofen on Ti/Pt/PbO₂ and Si/BDD electrodes. *Electrochimica Acta* **2009**, *54* (5), 1464-1472.
- Comninellis, C., Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment. *Electrochimica Acta* **1994**, *39* (11), 1857-1862.
- Comninellis, C.; Chen, G., *Electrochemistry for the Environment*. Springer, **2010**; Vol. 2015.
- Deivaraj, T.; Lee, J. Y., Preparation of carbon-supported PtRu nanoparticles for direct methanol fuel cell applications—a comparative study. *Journal of Power Sources* **2005**, *142* (1), 43-49.
- Dijon, J.; Szkutnik, P.; Fournier, A.; De Monsabert, T. G.; Okuno, H.; Quesnel, E.; Muffato, V.; De Vito, E.; Bendiab, N.; Bogner, A., How to switch from a tip to base growth mechanism in carbon nanotube growth by catalytic chemical vapour deposition.

Carbon **2010**, 48 (13), 3953-3963.

Enache, T. A.; Oliveira-Brett, A. M., Phenol and para-substituted phenols electrochemical oxidation pathways. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2011**, 655 (1), 9-16.

Ferraro, J. R.; Nakamoto, K.; Brown, C. W., Chapter 4 - Materials Applications. In *Introductory Raman Spectroscopy (Second Edition)*, Academic Press San Diego, **2003**; pp 207-266.

Gasteiger, H. A.; Markovic, N. M.; Ross Jr, P. N., H₂ and CO electrooxidation on well-characterized Pt, Ru, and Pt-Ru. 1. Rotating disk electrode studies of the pure gases including temperature effects. *The Journal of Physical Chemistry* **1995**, 99 (20), 8290-8301.

Gattrell, M.; Kirk, D., A study of the oxidation of phenol at platinum and preoxidized platinum surfaces. *Journal of The Electrochemical Society* **1993**, 140 (6), 1534-1540.

Gawande, M. B.; Goswami, A.; Asefa, T.; Guo, H.; Biradar, A. V.; Peng, D.-L.; Zboril, R.; Varma, R. S., Core-shell nanoparticles: synthesis and applications in catalysis and electrocatalysis. *Chemical Society Reviews* **2015**, 44 (21), 7540-7590.

Geim, A. K.; Novoselov, K. S., The rise of graphene. *Nature Materials* **2007**, 6 (3), 183-191.

Goto, S.; Hosoi, S.; Arai, R.; Tanaka, S.; Umeda, M.; Yoshimoto, M.; Kudo, Y., Particle-size- and Ru-core-induced surface electronic states of Ru-core/Pt-shell electrocatalyst nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C* **2014**, 118 (5), 2634-2640.

Guo, J.; Zhao, T.; Prabhuram, J.; Chen, R.; Wong, C., Preparation and characterization of a PtRu/C nanocatalyst for direct methanol fuel cells. *Electrochimica Acta* **2005**, 51 (4), 754-763.

Johnson, D., ZView: a Software Program for IES Analysis, Version 2.8, Scribner Associates. Inc., Southern Pines, NC **2002**, 200.

Jourdain, V.; Bichara, C., Current understanding of the growth of carbon nanotubes in catalytic chemical vapour deposition. *Carbon* **2013**, 58, 2-39.

Keller, T. M.; Qadri, S. B.; Little, C. A., Carbon nanotube formation in situ during carbonization in shaped bulk solid cobalt nanoparticle compositions. *Journal of Materials Chemistry* **2004**, 14 (20), 3063-3070.

Kim, T.; Takahashi, M.; Nagai, M.; Kobayashi, K., Preparation and characterization of carbon supported Pt and PtRu alloy catalysts reduced by alcohol for polymer electrolyte fuel cell. *Electrochimica Acta* **2004**, 50 (2), 817-821.

Kissinger, P. T.; Heineman, W. R., Cyclic voltammetry. *Journal of Chemical Education* **1983**, *60* (9), 702.

Kumar, M.; Ando, Y., Chemical vapor deposition of carbon nanotubes: a review on growth mechanism and mass production. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2010**, *10* (6), 3739-3758.

Lalande, G.; Denis, M.; Guay, D.; Dodelet, J.; Schulz, R., Structural and surface characterizations of nanocrystalline Pt–Ru alloys prepared by high-energy ball-milling. *Journal of Alloys and Compounds* **1999**, *292* (1), 301-310.

Li, L.; Xing, Y., Pt-Ru nanoparticles supported on carbon nanotubes as methanol fuel cell catalysts. *The Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111* (6), 2803-2808.

Lin, T. L.; Chen, T. Y.; Wu, C. Y., Nanocatalysts structure, process for the preparation and use thereof. Google Patents: 2014.

Liu, H.; Song, C.; Zhang, L.; Zhang, J.; Wang, H.; Wilkinson, D. P., A review of anode catalysis in the direct methanol fuel cell. *Journal of Power Sources* **2006**, *155* (2), 95-110.

Merkus, H. G., *Particle size measurements: fundamentals, practice, quality*. Springer Science & Business Media, **2009**; Vol. 17.

Moreira, J.; Serrano-Rosales, B.; Valades-Pelayo, P. J.; de Lasa, H., Determination of kinetic parameter in a unified kinetic model for the photodegradation of phenol by using nonlinear regression and the genetic algorithm. *International Journal of Chemical Reactor Engineering* **2013**, *11* (2), 641-656.

Olmez-Hanci, T.; Arslan-Alaton, I., Comparison of sulfate and hydroxyl radical based advanced oxidation of phenol. *Chemical Engineering Journal* **2013**, *224*, 10-16.

Pabst, W.; Gregorova, E., Characterization of particles and particle systems. *ICT Prague* **2007**, 2007.

Pattinson, S. W.; Ranganathan, V.; Murakami, H. K.; Koziol, K. K.; Windle, A. H., Nitrogen-induced catalyst restructuring for epitaxial growth of multiwalled carbon nanotubes. *ACS nano* **2012**, *6* (9), 7723-7730.

Pimentel, M.; Oturan, N.; Dezotti, M.; Oturan, M. A., Phenol degradation by advanced electrochemical oxidation process electro-Fenton using a carbon felt cathode. *Applied Catalysis B: Environmental* **2008**, *83* (1), 140-149.

Poerschmann, J.; Trommler, U., Pathways of advanced oxidation of phenol by Fenton's reagent—Identification of oxidative coupling intermediates by extractive acetylation. *Journal of Chromatography A* **2009**, *1216* (29), 5570-5579.

Pritzker, M.; Silveston, P. L., Chapter 9 - Electrochemical Processes. In *Periodic*

Operation of Chemical Reactors, Butterworth-Heinemann Oxford, **2013**; pp 235-271.

Purohit, R.; Purohit, K.; Rana, S.; Rana, R. S.; Patel, V., Carbon Nanotubes and Their Growth Methods. *Procedia Materials Science* **2014**, *6*, 716-728.

Rojas, S.; García-García, F. J.; Järas, S.; Martínez-Huerta, M. V.; Fierro, J. L. G.; Boutonnet, M., Preparation of carbon supported Pt and PtRu nanoparticles from microemulsion: electrocatalysts for fuel cell applications. *Applied Catalysis A: General* **2005**, *285* (1), 24-35.

Saratale, R. G.; Hwang, K.-J.; Song, J.-Y.; Saratale, G. D.; Kim, D.-S., Electrochemical Oxidation of Phenol for Wastewater Treatment Using Ti/PbO₂ Electrode. *Journal of Environmental Engineering* **2015**, *142* (2), 04015064.

Shahrokhian, S.; Rastgar, S., Electrodeposition of Pt–Ru nanoparticles on multi-walled carbon nanotubes: application in sensitive voltammetric determination of methyldopa. *Electrochimica Acta* **2011**, *58*, 125-133.

Skoumal, M.; Arias, C.; Cabot, P. L.; Centellas, F.; Garrido, J. A.; Rodríguez, R. M.; Brillas, E., Mineralization of the biocide chloroxylenol by electrochemical advanced oxidation processes. *Chemosphere* **2008**, *71* (9), 1718-1729.

Tao, Y.; Cheng, Z.; Ting, K.; Yin, X., Photocatalytic Degradation of Phenol Using a Nanocatalyst: The Mechanism and Kinetics. *Journal of Catalysts* **2012**, *2013*.

Tsay, K.-C.; Zhang, L.; Zhang, J., Effects of electrode layer composition/thickness and electrolyte concentration on both specific capacitance and energy density of supercapacitor. *Electrochimica Acta* **2012**, *60*, 428-436.

Wang, J., *Analytical electrochemistry*. John Wiley & Sons, **2006**.

Wang, J., *Analytical Electrochemistry*, 3rd edit.; A J. Wily & Sons. Inc., *Publication* **2006**.

Wang, L. K.; Shammass, N. K.; Hung, Y.-T., *Advances in Hazardous Industrial Waste treatment*. CRC Press, **2008**.

Ye, F.; Chen, S.; Dong, X.; Lin, W., Carbon nanotubes supported Pt-Ru-Ni as methanol electro-oxidation catalyst for direct methanol fuel cells. *Journal of Natural Gas Chemistry* **2007**, *16* (2), 162-166.


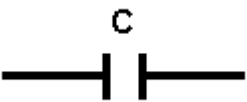
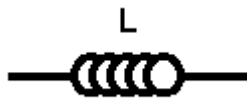

Yong, R. N., *Geoenvironmental engineering: Contaminated soils, pollutant fate, and mitigation*. CRC press, **2000**.

郭宥村，以電化學陽極氧化法降解水中新興污染物，東海大學環境科學暨工程學系碩士論文，**2014**。

楊昇晃，微型燃料電池設計、製作與電化學阻抗量測分析，國立中山大學機械與機電工程學系碩士論文，**2005**。

附錄

Table S1 Common circuit elements defined by ZView software

<p>Resistor, R</p> $Z = R$ $Z_{re} = R, \quad Z_{re} = 0$	
<p>Capacitor, C</p> $Z = \frac{1}{j \cdot \omega \cdot C}$ $Z_{re} = 0, \quad Z_{re} = Z = \frac{-1}{\omega \cdot C}$	
<p>Inductor, L</p> $Z = j \cdot \omega \cdot L$ $Z_{re} = 0, \quad Z_{re} = \omega \cdot L$	
<p>Constant phase element, CPE</p> $Z = \frac{1}{T \cdot (j \cdot \omega)^P}$	

(ZView, Scribner Associates Inc.)

Table S2 JCPDS card of Pt and Ru

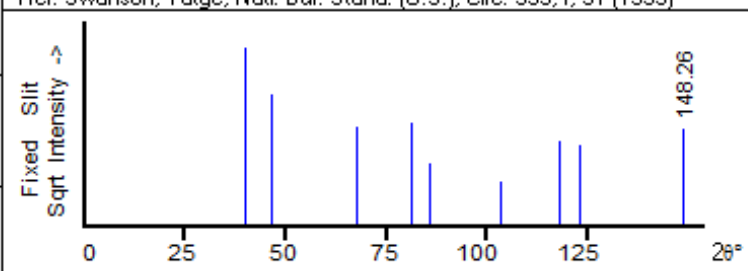
<p>04-0802 Quality: *</p> <p>CAS Number: 7440-06-4</p> <p>Molecular Weight: 195.09</p> <p>Volume[CD]: 60.38</p> <p>Dx: 21.461 Dm: 21.370</p> <p>S.G.: Fm3m (225)</p> <p>Cell Parameters:</p> <p>a 3.923 b c</p> <p>α β γ</p> <p>SS/FDM: F 9=143(.0070, 9)</p> <p>I/lor:</p> <p>Rad: CuKa1</p> <p>Lambda: 1.54056</p> <p>Filter: Ni</p> <p>d-sp:</p> <p>Mineral Name:</p> <p>Platinum, syn</p>	<p>Pt</p> <p>Platinum</p> <p>Ref: Swanson, Tatge, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, I, 31 (1953)</p> <div style="text-align: center;">  </div> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse; margin-top: 10px;"> <thead> <tr> <th>2θ</th> <th>int-f</th> <th>h</th> <th>k</th> <th>l</th> <th>2θ</th> <th>int-f</th> <th>h</th> <th>k</th> <th>l</th> <th>2θ</th> <th>int-f</th> <th>h</th> <th>k</th> <th>l</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>39.763</td> <td>100</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>81.286</td> <td>33</td> <td>3</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>117.71</td> <td>22</td> <td>3</td> <td>3</td> <td>1</td> </tr> <tr> <td>46.243</td> <td>53</td> <td>2</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>85.712</td> <td>12</td> <td>2</td> <td>2</td> <td>2</td> <td>122.80</td> <td>20</td> <td>4</td> <td>2</td> <td>0</td> </tr> <tr> <td>67.454</td> <td>31</td> <td>2</td> <td>2</td> <td>0</td> <td>103.50</td> <td>6</td> <td>4</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>148.26</td> <td>29</td> <td>4</td> <td>2</td> <td>2</td> </tr> </tbody> </table>	2θ	int-f	h	k	l	2θ	int-f	h	k	l	2θ	int-f	h	k	l	39.763	100	1	1	1	81.286	33	3	1	1	117.71	22	3	3	1	46.243	53	2	0	0	85.712	12	2	2	2	122.80	20	4	2	0	67.454	31	2	2	0	103.50	6	4	0	0	148.26	29	4	2	2
2θ	int-f	h	k	l	2θ	int-f	h	k	l	2θ	int-f	h	k	l																																															
39.763	100	1	1	1	81.286	33	3	1	1	117.71	22	3	3	1																																															
46.243	53	2	0	0	85.712	12	2	2	2	122.80	20	4	2	0																																															
67.454	31	2	2	0	103.50	6	4	0	0	148.26	29	4	2	2																																															

Table S2 JCPDS card of Pt and Ru (continued)

06-0663	Quality: *	Ru
CAS Number: 7440-18-8		Ruthenium
Molecular Weight: 101.07		Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, IV, 5 (1955)
Volume[CD]: 27.15		
Dx: 12.363 Dm: 12.200		
S.G.: P63/mmc (194)		
Cell Parameters:		
a 2.705 b c 4.281		
α β γ		
SS/FOM: F18=86(.0116, 18)		
I/cor:		
Rad: CuK α 1		
Lambda: 1.5405		
Filter: Ni		
d-sp:		
Mineral Name:		
Ruthenium, syn		

2 θ	int-f	h	k	l	2 θ	int-f	h	k	l	2 θ	int-f	h	k	l
38.387	40	1	0	0	82.221	6	2	0	0	116.54	16	2	0	3
42.152	35	0	0	2	84.703	25	1	1	2	120.84	6	2	1	0
44.005	100	1	0	1	85.957	20	2	0	1	125.28	25	2	1	1
58.323	25	1	0	2	92.035	4	0	0	4	133.14	18	1	1	4
69.405	25	1	1	0	97.085	8	2	0	2	140.47	10	2	1	2
78.388	25	1	0	3	104.55	6	1	0	4	146.55	16	1	0	5

