

東海大學  
環境科學與工程學系碩士班

碩士論文

以電容去離子技術去除無機鹽類之電吸附行為研究  
**Electrosorption of inorganic salts by capacitive deionization  
for water purification**

研究生：黃承業

指導教授：侯嘉洪 博士

中華民國一百零一年七月

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黃承業君所提之論文

題目：以電容去離子技術去除無機鹽類之電吸附行為研究

Electrosorption of inorganic salts by capacitive deionization  
for water purification

係由本人指導撰述，同意提付審查。

指導教授：侯嘉洪 (簽章)

101 年 7 月 3 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黃承業君所提之論文

題目：以電容去離子技術去除無機鹽類之電吸附行為研究

Electrosorption of inorganic salts by capacitive deionization for water purification

---

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 陳宇為 (簽章)

委員 許心蘭

吳如

侯嘉漢

中華民國 101 年 7 月 3 日

## 摘要

電容去離子技術(capacity deionization, CDI)是一種利用電吸附程序(electrosorption process)去除水中無機離子的電化學水處理技術,操作及維護簡便,具有無二次性污染、低能量消耗以及可逆性等優勢。本研究目的在於利用電化學循環伏安法及電吸附實驗,探討活性碳電極在不同的電解液濃度與外部電場下,離子電吸附行為與奈米孔洞之關聯性,並探討不同陽離子( $K^+$ 、 $Na^+$ 、 $Ca^{2+}$ 和  $Mg^{2+}$ )於單一與競爭環境下之吸附與競爭力,最後以模擬之半鹽水進行電吸附程序對於實際處理情形之評估。結果顯示循環伏安法實驗中,活性碳之微孔在電吸附過程中,受到孔洞內電雙層重疊與離子排斥作用影響,表面積較無法被有效的運用。另一方面,離子之水合半徑對於其電吸附行為亦有顯著之影響,水合半徑較小的離子在孔洞內的傳送效果亦較佳,其所相對應的比電容值與分離效率皆較高。電吸附實驗結果顯示,當電壓提升時,因對於  $NaCl$  之電吸附容量增加使得極板充電時間變長與電吸附速率下降,但過高的電壓會加劇電流洩漏與能量損耗。高濃度電解液環境下,濃度梯度與擴散力之影響使得電吸附速率變高與充電時間減短,而整體電吸附行為較符合 Langmuir 等溫吸附模式。在單一離子電吸附實驗中顯示一價離子相較於二價離子因具有較小的水合半徑與價數,因此擁有較高的吸附容量與吸附速率。根據競爭性電吸附實驗結果,雖然水合離子半徑較小與價數較高的離子,較易被奈米孔洞以電吸附方式從水中移除,但吸附容量卻是以離子初始濃度所決定,最後經由模擬實際半鹽水之電吸附實驗中,在高濃度  $Na^+$  的環境下,  $Ca^{2+}$  與  $Mg^{2+}$  雖然吸附容量較小,但是能夠擁有較佳的移除效率,因此對於硬度之去除有顯著的功效。

關鍵字: 活性碳、電容去離子技術、電吸附、電雙層

## Abstract

Capacitance deionization (CDI), or referred to electrosorption, has been developed as a novel water purification technology for removing ions from aqueous solutions. The application of CDI presents several operational advantages: energy-saving, no secondary waste, long-term reproducibility, and reversibility. The object of this study was to investigate the effects of ionic concentration, applied potential, ionic charge, and hydrated size on electrosorption behavior using activated carbon electrode in CDI process. Several single- and competitive-electrolyte experiments were conducted to determine the ion selectivity, and to evaluate desalination performance in electrosorption. As a result, due to the presence of micropores associated with the double layer overlapping, one cation with a larger hydrated radius demonstrates a higher electrical double layer capacitance by cyclic voltammetry. According to the NaCl electrosorption experiment, it was found that the electrosorption capacity and current leakage increased with increasing applied voltage. The higher capacity results in the CDI process associated with longer charge time and lower electrosorption rate. When the solution concentration increased, the charging time and electrosorption rate decreased due to the stronger electrostatic interactions, higher concentration gradient, and less double layer overlapping. Furthermore, this study showed that ion sorption can be described by the Langmuir isotherm. The single-electrolyte experiment present the electrosorption rate can be mainly controlled by the competition of ionic charge and size effects. For cations with same charge, preferential electrosorption of smaller ions is found, in terms of both higher double-layer capacity and higher electrosorption rate. A series of electrosorption experiments was further conducted to identify the preferential electrosorption in multi-ionic solutions, where cations compete each other to be electroadsorbed onto

limited surface area of carbon electrodes. When having the same molar concentration, electrosorption selectivity of smaller ions over larger ions is found due to size-affinity, divalent cations that possess higher valence to screen the surface charge are more effectively removed from solutions. Furthermore, the electrosorption preference shows strongly dependence on the initial molar concentration. To deionize an artificial brackish water, the electrosorption capacity, in terms of molarity, follows the order of  $\text{Na} > \text{Mg} > \text{Ca} > \text{K}$ , and the removal efficiency of divalent cations on a percent basis is relatively higher than that of monovalent cations. The results are relevant to water desalination and softening in electrosorption.

**Keywords:** activated carbon, capacitive deionization, electrosorption, electrical double layer

## 致謝

兩年的碩士時光結束，即將邁入人生另外一段旅程，在此期間首先要感謝指導教授 侯嘉洪博士在這兩年的指導與教誨，使學生獲益匪淺，亦師亦友的相處模式與開放的教學方法，使學生得以自由發揮，並對於研究以及待人處世上給予鼓勵與方向，使學生能夠克服困難並有所突破，尤其是在學期間使學生能夠出國發表論文，此經驗令人永生難忘。要特別感謝在本論文口試期間，承蒙本校 鄧宗禹教授、中央大學 秦靜如副教授與工業研究院 許心蘭博士在口試時提出許多寶貴的建議，讓學生的研究能夠更趨完整。

更感謝實驗室的同窗夥伴弘仁，在研究生生活期間的協助與鼓勵以及社會經驗上的教授，以及學弟妹小秘書詩晴、失控姊乃綾、淡定哥宗頤、常破壞實驗的淳育、人肉打水漂的宥村、衝浪的好夥伴伯彥、什麼都難不倒的鎮揚、很會控制學長的書芸和中東舞女王于鈞給予研究上帶來的幫助，以及常常帶來歡笑，使得研究生生活更加多彩多姿。另外也感謝環工系許多同學們的對於專業上的解惑、儀器借用與生活陪伴，尤其是上知天文下知地理的翰芃，總是能幫我解惑並給予我很多新知識、打籃球比許多男孩子厲害的柔宇，將IC長時間的借給我用與常拿零食給我吃，使我能夠分析數據與不會餓肚子，而其餘好友們在此無法逐一言謝，但有你們使得我的研究生生活能夠歡樂並順利地完成論文的研究。更特別感謝甩開鮪魚肚社團的球友們一起在每周四的籃球場上一起揮灑汗水，才能夠壓抑住快突破褲圍的腰身。

最後，要感謝的是我的家人，由於你們不斷地付出，在我求學生涯荒廢的日子裡，在背後的不斷支持和勉勵，才能讓我能夠繼續回到學校順利完成學業，才有今天的我，所有的感激無法言喻，今僅將此論文獻給我所感謝的人。

黃承業 謹誌

2012年8月 東海大學

# 目錄

摘要.....	I
Abstract.....	II
致謝.....	IV
目錄.....	V
圖目錄.....	VII
表目錄.....	X
第一章 緒論.....	1
1-1 研究緣起.....	1
1-2 研究目的.....	2
第二章 文獻回顧.....	3
2-1 電容去離子技術之原理與發展應用.....	3
2-1-1 傳統水淡化處理技術.....	3
2-1-2 電容去離子技術之原理.....	6
2-1-3 電容去離子之發展與應用.....	7
2-2 奈米多孔碳材.....	10
2-3 電容器與等效電路.....	12
2-3-1 電容器.....	12
2-3-2 電容器充電 (Charge).....	13
2-3-3 電容器放電 (Discharge).....	14
2-3-4 等效電路.....	16
2-3-5 電阻電容時間常數.....	17
2-4 電雙層理論 (Electrical double layer).....	18
2-4-1 電雙層的基本原理.....	18
2-4-4 特別吸附 (Specific adsorption).....	22
2-5 影響電吸附之因素.....	23
2-5-1 極板特性之影響.....	23
2-5-2 外部條件之影響.....	23
2-5-3 離子特性之影響.....	25
第三章 實驗材料與方法.....	27
3-1 實驗藥品.....	27
3-2 電吸附電極之製作.....	28
3-3 活性碳之表面特性分析.....	30
3-3-1 活性碳之 SEM 表面分析.....	30
3-3-2 比表面積與孔徑分析.....	30
3-4 奈米碳材之電容特性分析.....	31
3-4-1 循環伏安法實驗.....	31



3-5 電吸附實驗 (Electrosorption experiment)	35
3-5-1 批次式電吸附平衡實驗	35
3-5-1-1 電容脫鹽效率	37
3-5-1-2 電流效率	37
3-5-1-3 能源消耗	37
3-5-1-4 等溫吸附模式	38
3-5-1-5 動力學模式	40
3-5-1-6 時間常數分析	40
3-5-2 檢測方法	41
3-5-2-1 導電度檢測法	41
3-5-2-2 離子層析儀檢測法	42
第四章 結果與討論	43
4-1 活性碳材表面特性分析	43
4-1-1 活性碳電極 SEM 分析	43
4-1-2 比表面積與孔徑分析	45
4-2 活性碳之電容特性分析	47
4-2-1 掃描速度之影響	47
4-2-2 電解液濃度之影響	49
4-3 電吸附實驗	51
4-3-1 批次式電吸附/脫附程序	51
4-3-2 不同電壓與初始濃度之影響	54
4-3-2-1 電壓之適用範圍	54
4-3-2-2 不同電壓之等溫吸附	60
4-3-2-3 不同電壓之動力學行為	63
4-3-2-4 充電速度分析	68
4-4 不同離子之電吸附行為	76
4-4-1 不同離子之電化學性質分析	76
4-4-2 不同單一離子之電吸附容量	80
4-4-3 不同單一離子之動力學分析	82
4-5 離子之競爭性電吸附行為	86
4-5-1 離子水合半徑之影響	86
4-5-2 離子價數之影響	86
4-5-3 離子濃度之影響	87
4-6 模擬半鹽水之電吸附實驗	90
第五章 結論與建議	93
5-1 結論	93
5-1 建議	94
參考文獻	95

## 圖目錄

Figure 2-1. Schematic diagram of major desalination technologies and their relative contributions to worldwide installed capacity for seawater and brackish water desalination. ....	5
Figure 2-2. Schematic of the capacitive deionization process using nanoporous carbon-based electrodes to remove ions from aqueous solution.....	6
Figure 2-3. Potential and current step experiment for RC circuit.....	12
Figure 2-4. The step response of RC circuit of (a) $v_C$ and (b) $i$ . ....	14
Figure 2-5. The natural response of RC circuit of (a) $v_C$ and $v_R$ (b) $i_R$ and $i_C$ . ....	15
Figure 2-6. Equivalent circuit of (a) a pair of charged electrodes and (b) carbon aerogel EDLC of the microporous and mesoporous capacitors have capacitances of $C_a$ and $C_b$ , respectively. Each capacitor is associated with a resistance $R_a$ or $R_b$ . ....	16
Figure 2-7. (a) Helmholtz (b) Gouy and Chapman electric double layer model. ....	19
Figure 2-8. Stern electric double layer model. ....	20
Figure 2-9. Schematic of Electric double layer overlapping. ....	21
Figure 3-1. Overall experimental flowchart for the fabrication of a carbon sheet electrode using activated carbon powder and PVdF polymeric binder.....	29
Figure 3-2. (a) Potential-time and (b) current-potential from a cyclic linear potential sweep applied to an RC circuit, (c) Cyclic voltammogram of an ideal capacitance. ....	32
Figure 3-3. Schematic for the cyclic voltammetry experiments.....	34
Figure 3-4. Schematic diagram of batch—mode electrosorption experiment. ....	35
Figure 4-1. SEM images for the (a) AC-blank and (b) PVdF10 electrode. ....	44
Figure 4-2. (a) Nitrogen adsorption–desorption isotherms (b) Pore volume distribution for activated carbon sheet electrodes prepared by PVdF binder. ....	46
Figure 4-3. Specific capacitance of activated carbon measured by cyclic voltammetry at fast (5 mV/s) and slow (1 mV/s) scan rates in (a) 0.01 M KCl and (b) 0.01 M NaCl electrolyte solutions, respectively. ....	48
Figure 4-4. Specific capacitance of activated carbon measured by cyclic voltammetry using a scan rate of (a) 1.0 mV/s and (b) 5.0 mV/s NaCl solutions, respectively.....	50
Figure 4-5. Multiple electrosorption/regeneration cycles of 2 mM NaCl solution with the applied voltage of 1.2 V.....	52

Figure 4-6. Cumulative charge behavior during a continuous charging /discharging cycles of 2 mM NaCl solution. ....	53
Figure 4-7. The conductivity value of electrosorption process of 4 mM NaCl solution with various applied voltages. ....	56
Figure 4-8. Cumulative charge behavior during a continuous charging /discharging cycles of 4 mM NaCl solution with various voltages. ....	57
Figure 4-9. Current efficiency and leakage charge of 4 mM NaCl solution with various voltages. ....	58
Figure 4-10. Current efficiency of different NaCl concentration by AC electrodes with various applied voltages. ....	58
Figure 4-11. Energy consumption of different NaCl concentration by AC electrodes with various applied voltages. ....	59
Figure 4-12. The electrosorption isotherms of NaCl by AC electrodes with various applied voltages. (a) Langmuir and (b) Freundlich isotherm. The concentration of ions has been analysis by conductivity meter. ....	61
Figure 4-13. The electrosorption kinetics of (a) 2 mM and (b) 4 mM NaCl by AC electrodes with various applied voltages. ....	64
Figure 4-14. The electrosorption kinetics of (a) 6 mM and (b) 8 mM NaCl by AC electrodes with various applied voltages. ....	65
Figure 4-15. The electrosorption kinetics of (a) 10 mM and (b) 20 mM NaCl by AC electrodes with various applied voltages. ....	66
Figure 4-16. The current decay of (a) 2 mM and (b) 20 mM NaCl by AC electrodes with various applied voltages. ....	70
Figure 4-17. The cumulative charge of (a) 2 mM and (b) 4 mM NaCl by AC electrodes with various applied voltages. The relevant time constants, calculated according to equation 3-10, are marked near each plot. ....	71
Figure 4-18. The cumulative charge of (a) 6 mM and (b) 8 mM NaCl by AC electrodes at various applied voltages. The relevant time constants, calculated according to equation 3-10, are marked near each plot. ....	72
Figure 4-19. The cumulative charge of (a) 10 mM and (b) 20 mM NaCl by AC electrodes at various applied voltages. The relevant time constants, calculated according to equation 3-10, are marked near each plot. ....	73
Figure 4-20. The RC time constant of different concentration NaCl by AC electrodes with various applied voltages. ....	74
Figure 4-21. Cyclic voltammogram for activated carbon with a scan rate of 1 mV/s in (a)	

10 mM LiCl, NaCl, and KCl solutions, and (b) 5 mM MgCl <sub>2</sub> and CaCl <sub>2</sub> solutions. ....	78
Figure 4-22. Cyclic voltammogram for activated carbon with a scan rate of 1 mV/s in (a) 10 mM MgCl <sub>2</sub> and CaCl <sub>2</sub> solutions.....	79
Figure 4-23. Cyclic voltammogram for activated carbon with a scan rate of 1 mV/s in (a) 10 mM MgCl <sub>2</sub> and CaCl <sub>2</sub> solutions.....	79
Figure 4-24. Comparison of the electrosorption capacity for different cations by AC electrode at 1.0 V.....	81
Figure 4-25. The electrosorption kinetics using the pseudo-first-order equation for KCl electroadsorbed by AC electrode at 1.0 V. ....	83
Figure 4-26. The electrosorption kinetics using the pseudo-first-order equation for NaCl electroadsorbed by AC electrode at 1.0 V.....	83
Figure 4-27. The electrosorption kinetics using the pseudo-first-order equation for CaCl <sub>2</sub> electroadsorbed by AC electrode at 1.0 V.....	84
Figure 4-28. The electrosorption kinetics using the pseudo-first-order equation for MgCl <sub>2</sub> electroadsorbed by AC electrode at 1.0 V.....	84
Figure 4-29. Electrosorption capacity of 2 mM K <sup>+</sup> and 2 mM Na <sup>+</sup> competitive ions by AC electrodes with various applied voltage.....	88
Figure 4-30. Electrosorption capacity of 2 mM Na <sup>+</sup> and 2 mM Ca <sup>2+</sup> competitive ions by AC electrodes with various applied voltages. ....	88
Figure 4-31. Electrosorption capacity of competitive ions by AC electrodes at 1.2 V.....	89
Figure 4-32. Electrosorption capacity of simulation brackish water of different cations by AC electrodes at 1.2 V.....	92

## 表目錄

Table 2-1. Energy use for desalination (kWh/m <sup>3</sup> ).....	5
Table 2-2. The applied research of capacitive deionization.....	9
Table 2-3. The applied potential and flow rate effect of capacitive deionization.....	24
Table 2-4. Research focus on the study effect of ion properties on electrosorption capacity.....	26
Table 3-1. Manufacturers and purity of experimental medicines.....	27
Table 3-2. Manufacturers and model of instrument of carbon electrodes fabrication.....	28
Table 3-3. Manufacturers and model of instrument of analysis the carbon electrode surface properties.....	30
Table 3-4. Chemical properties of test ions.....	33
Table 3-5. Manufacturers and model of instrument of voltammetry experiments.....	34
Table 3-6. Manufacturers and model of instrument of electrosorption experiment.....	36
Table 3-7. Calibration curve of different concentration range of target ions.....	41
Table 3-8. IC calibration curve of different concentration range of target ions.....	42
Table 4-1. Surface and porosity characteristics of activated carbon sheet electrodes prepared by PVdF binder.....	45
Table 4-2. Cumulative charge, removal efficiency and recovery of charging/discharging cycles of 2 mM NaCl solution.....	53
Table 4-3. The pH value of electrosorption process of 4 mM NaCl solution with various applied voltages.....	56
Table 4-4. The determined parameters and regression coefficients $r^2$ , $K_L$ and $K_F$ of Langmuir and Freundlich isotherms of CDI. The concentration of ions has been analysis by conductivity meter.....	62
Table 4-5. The electrosorption parameters of pseudo-first-order for different NaCl concentrations with various applied voltages.....	67
Table 4-6. The RC time constant of different concentration NaCl by AC electrodes with various applied voltages.....	75
Table 4-7. The RC time constant of different NaCl concentration by AC electrodes with various applied voltages.....	81
Table 4-8. The electrosorption parameters of pseudo-first-order equation for different cations electroadsorbed by AC electrode at 1.0 V.....	85
Table 4-9. Average water quality of ground water from Peng-hu, Taiwan.....	91

Table 4-10. Water quality of laboratory-scale CDI cell. ....91

# 第一章 緒論

## 1-1 研究緣起

現今全球氣候變遷，世界各國不斷進行許多氣候變遷會議，嘗試朝著減少溫室氣體排放和減輕氣候變化而努力。世界水資源理事會(World Water Council)表示，在近年氣候變遷造成極端性過多或過少的降雨量，破壞了許多地區原有的降雨模式，使得淡水資源也遭受到衝擊，雖然在近期難以觀察其氣候改變模式及影響，但是在未來幾十年影響將會愈趨顯著，因此對於淡水資源更妥善的保存以及回收再利用將是未來全世界共同面臨的課題。台灣地區雖然降雨強度大，但山勢峻峭，坡陡流急，河川豐枯期差異明顯，因此水資源不易蓄存利用。根據經濟部水利署資料顯示，近數十年來台灣地區工商業發展迅速，經濟發展蓬勃，生活及工業用水均逐年成長，預估民國 110 年需供給生活及工業用水為 55 億噸，而近年科學園區林立，半導體科技產業用水與廢水量日益俱增，但新水源開發愈來愈困難，水資源面臨嚴重匱乏不足的問題，因此增加水資源之供給多樣性更顯重要。

水淡化的脫鹽技術可提供另一水資源來源，其主要是將高離子含量的回收水、地表水、半鹽水、廢污水處理再利用，移除水體的鹽分或是離子污染物質，以達生活用水、農業用水或是可供工業用途之水質標準。而現有的脫鹽技術主要包含多級閃化法(multi-stage flash, MSF)、多效蒸發法(multi-effect distillation, MED)、逆滲透(reverse osmosis, RO)、電透析(electrodialysis, ED)和離子交換法(ion-exchange)，但其傳統方法在處理程序、能源消耗和經濟成本上具有無可避免的缺點[1-7]。

電容去離子技術(capacitive deionization, CDI)是一種以奈米科技為基礎、應用電吸附(electrosorption)原理的新穎水淡化處理技術。在使用奈米孔洞碳材(nanoporous carbon materials)作為電極材料配合下，能有效的從水體中去除帶電荷物質。其原理是利用電吸附的機制，在外部電場(external electric field)施加下，

由於溶液必須維持電中性，因此水中離子或是帶電粒子等電荷物質會往對應的相反電荷電極材料移動，離子並進一步在電極與水溶液的固液界面之間，形成電雙層(electrical double layer, EDL)，使得離子儲存在奈米孔洞的電極材料中，達到移除水中離子之目的。然而所施加之電場、初始溶液濃度與奈米碳材的孔隙結構會於電吸附過程中影響奈米碳材電吸附容量(electrosorption capacity)的大小，決定其儲存電荷的能力，以及水中離子的移除量及速率。且奈米孔洞雖然能夠提供較高之比表面積用於吸附離子，但是當孔洞大小接近電雙層的尺度時，會導致孔洞內之電雙層重疊 (EDL overlapping)效應發生。在此情況下，電雙層重疊對於離子在奈米孔洞內的傳輸會有顯著影響，並且降低奈米碳材之比表面積利用率。當水溶液中含有不同類別的離子時，將外部電場施加於奈米碳材，因為這些離子具有不同的帶電價數與水合半徑，造成其對於奈米孔洞之電吸附行為不同，產生選擇性吸附。此離子之選擇性，取決於電極的表面性質和離子的特性，利用此機制便可於奈米孔洞中實現其選擇性移除目標離子之目的[8, 9]，所以在電吸附反應中，應用奈米多孔材料於電解質溶液中去除離子時，離子和孔徑大小的關係是一個最重要的關鍵。

## 1-2 研究目的

本研究目的以合成之活性碳電極，藉由改變電解液初始濃度以及外部施加電場，瞭解其操作參數對於離子之分離效率、吸附行為模式、動力學、充電速度與能源使用效率之影響等。並探討不同水合大小及價數之離子(NaCl、KCl、LiCl、CaCl<sub>2</sub>和MgCl<sub>2</sub>)對於活性碳吸附之影響，最後可進一步瞭解，離子於競爭環境中，對於活性碳的電吸附行為與競爭性，並評估選擇性移除水中離子的可行性。



## 第二章 文獻回顧

### 2-1 電容去離子技術之原理與發展應用

#### 2-1-1 傳統水淡化處理技術

隨著人口的日益俱增，水資源匱乏一直以來都是人類生存與發展中所面臨的重要問題，根據國際人口行動組織(Population Action International)分析指出，全世界各國中約有8%之人口正面臨嚴重的缺水危機。聯合國在2003年國際淡水年(International Year of Freshwater)提出預測，至2025年時，全世界約有三分之二的人口會遭受到缺水的問題，因此，水資源淡化以及再回收技術之發展顯得非常重要。

傳統水淡化或是離子分離技術的處理方式，主要可依三種形式進行，第一種是利用熱交換原理使相進行變化(phase transformation)，並將其轉變的相(例如液相的鹽水轉變成氣相的水蒸氣)，以降溫冷凝的方式使其還原成液相收集，其常見的方法包括多級閃化法(multi-stage flash, MSF)、多效蒸發法(multi-effect distillation, MED)和蒸汽壓縮法(vapor compression, VC)等。第二種方式是以薄膜通透原理分離離子，主要為逆滲透(reverse osmosis, RO)和電透析(electrodialysis, ED)等。逆滲透的工作原理為滲透薄膜只允許溶劑通過的特性，逆向施加大於滲透壓之壓力使水分子反向通過半透膜截留溶質分離，而電透析則是以電化學方式利用電場吸引溶液中的陽離子與陰離子，使其分別通過多層串聯的選擇性陰離子與陽離子交換膜和淨水分離。第三種則是以化學方法進行處理，相較於另外兩種方式，化學處理法較多樣化，例如離子交換(ion-exchange)與萃取法(liquid-liquid extraction)，其中離子交換法為較常用之程序，利用液相和固相中的離子之間所進行的一種可逆性化學反應，當液相中的離子較為離子交換固體所喜好時，離子便會被固體吸附，為維持水溶液的電中性，所以離子交換固體須釋出等價離子回復至溶液中[10, 11]。以上所敘述之方法在現今約占全世界90%的使用比例，分布如Figure 2-1所示，熱蒸發程序顯示出較高的比例(MSF-44.4%、MED-8.4%)，逆

滲透層次(41.4%)，電透析和其他離子分離技術(e.g. ion-exchange)大約占6.1%。

雖然蒸發法能夠處理高鹽度範圍的水體，例如海水(大約為 0.6–0.7M NaCl)，但先需在高溫環境下使相進行變化，因此需要較高的能源消耗(23.9–96.0 kWh/m<sup>3</sup> for MSF、26.4–36.7 kWh/m<sup>3</sup> for MED)，如 Table 1 所示，且需要長期清洗以及嚴格的防垢設施。逆滲透程序雖然只需要 3.6–5.7 kWh/m<sup>3</sup>(for brackish water)的能源消耗，但處理過程仍需利用高壓(5.5 MPa)使水通過滲透膜進行處理，且薄膜需要定期清洗防止薄膜阻塞的問題產生。電透析需施加的電壓與電流較大，造成較高的能量耗損(2.03 kWh/m<sup>3</sup> for brackish water)，同時間亦容易發生水電解反應與濃度極化現象，因而產生大量的氫離子與氫氧根離子，改變系統之 pH 值。離子交換法經由交換作用進行處理與樹脂再生時皆產生大量的酸鹼廢液需要後續處理 [4, 10-14]。綜合以上所述，其傳統方法在處理程序、能源消耗和經濟成本上具有無可避免的缺點。

電容去離子技術(capacitive deionization, CDI)是一種簡單而且符合能源效益之新型水處理技術，可以有效的從水體中去除帶電荷物質，包含鈉、鉀等鹼金屬以及銅、鉻等金屬離子。相較於傳統之去鹽化方法，其具有以下幾點優勢，包含處理過程低能源消耗，如 Farmer *et al.* 在實驗室規模的電吸附實驗當中，處理 1000 mg/L 鹽離子濃度之鹽水至 10 mg/L 淡水僅需消耗 0.1 kWh/m<sup>3</sup> [5-7]。另外 Welgemoed and Schutte 的研究指出，在處理 2000 mg/L 至 500 mg/L 之鹽水實驗中也僅消耗 0.59 kWh/m<sup>3</sup> [13]。Xi *et al.* 在研究中串聯 12 組電吸附系統，將總懸浮固體物 5000 mg TDS/L 之鹽水處理至 1000 及 500 mg TDS/L 淡水分別只需消耗 0.84 kWh/m<sup>3</sup> 和 0.95 kWh/m<sup>3</sup> [9]；操作程序上只需供給電能因此不易產生污染性高之廢水與廢棄物造成環境二次污染；回收與再生程序只需要利用電場之移除使其離子脫離其電場吸引力便可進行回收，電極不需要利用任何化學藥劑清洗即可再生重複使用，具有長期使用性；且裝置簡易，處理程序不需經由高溫高壓狀態下和使用薄膜材料進行。因此電容去離子技術為一項具有潛力、清潔、節能，對於環境具有友善性的新型水處理技術[1-7]。

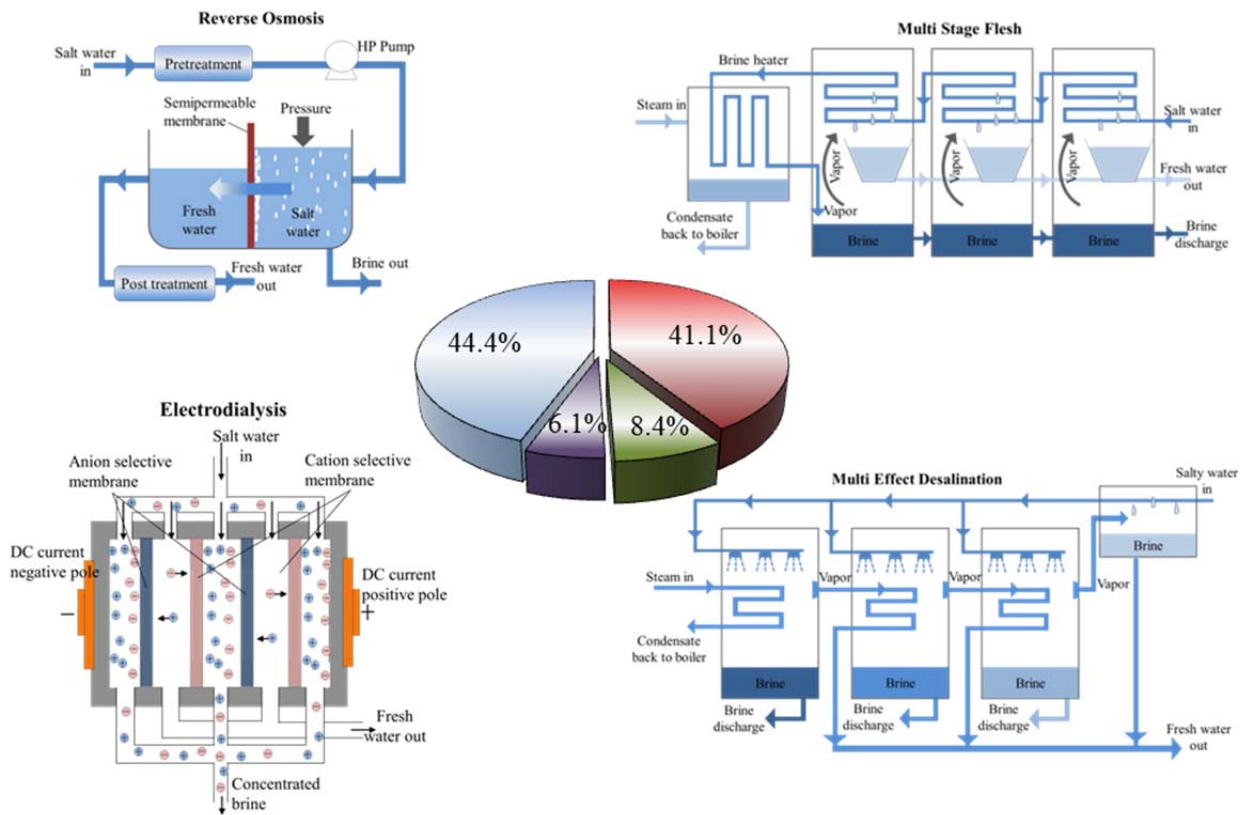


Figure 2-1. Schematic diagram of major desalination technologies and their relative contributions to worldwide installed capacity for seawater and brackish water desalination. [10, 15]

Table 2-1. Energy use for desalination (kWh/m<sup>3</sup>).

MSF	MED	Seawater RO	Brackish RO	Brackish ED	Brackish CDI	Reference
23.9–96.0	26.4–36.7	2.6–16.9	3.6–5.7			[11]
26.4–83.1	26.3–76.4	3.8–8.3	2.0–3.4	0.4–1.1		[10]
			2.25	2.03	0.13–0.59	[13]
					0.10	[5-7]
					0.84–0.95	[9]

### 2-1-2 電容去離子技術之原理

電容去離子技術亦可稱為電吸附脫鹽技術(electrosorption desalination)，其原理為利用電吸附程序，以多孔奈米碳材(nanoporous carbon material)作為電極移除水體中帶電荷污染物質或是離子，如 Figure 2-2 所示。當施加外部電場於平行的多孔奈米碳材電極上，使溶液流經其正電極與負電極之間，水中的離子或帶電粒子等電荷物質受到電場所吸引，因為庫倫作用力而往具相反電性的奈米碳材電極移動，並以電吸附方式儲存於奈米碳材的孔洞當中，達到移除水中離子之目的。在此程序中，具有高比表面積的奈米多孔碳材可被視為電雙層電容器(electrical double layer capacitor, EDLC)，藉由電雙層機制可大量儲存所吸附之離子。因為在程序中所施加的電場主要是被用於形成電雙層，所以當程序完成後，若將所施加的電場移除，之前形成的電雙層會隨之消失，電極孔洞中所儲存的帶電荷離子會被釋放回溶液中。因此，溶液中的離子可進行濃縮並伴隨著能量回收，電極也藉此放電程序再生使用[5-7]。

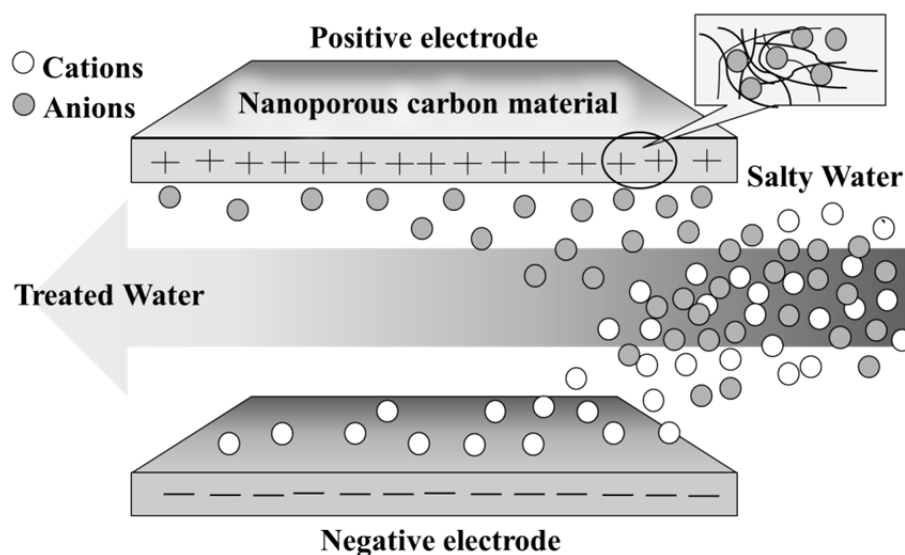


Figure 2-2. Schematic of the capacitive deionization process using nanoporous carbon-based electrodes to remove ions from aqueous solution.

### 2-1-3 電容去離子之發展與應用

利用電雙層之形成儲存離子至奈米碳材電極中的概念起始於 1960 年代美國奧克拉荷馬大學(University of Oklahoma)的研究，Caudle *et al.*於導電片上使用高分子黏著劑將活性碳(activated carbon)製成電極以通道式(flow-through)系統進行半鹽水(brackish water)的脫鹽實驗[16]。而 Johnson *et al.*於 1970 年初也利用活性碳床進行了類似的研究，其研究主要建立了理論基礎驗證、不同的參數研究探討與電極材料的測試與評估[17, 18]。隨後 Johnson and Newman 更發展出完整性的多孔奈米碳材充電模型理論，但研究因陽極的不穩定以及自然退化的因素沒有持續[19]。1983 年，Oren and Soffer 利用管柱系統(electrochemical parameter pumping)以活性碳作為電極，針對碳材表面電雙層的形成和法拉第反應以及電荷與能源效率進行了詳細探討[20-22]。經過上述學者們的初步研究，對於其系統原理的研究與闡述有很大的貢獻，並確定此項低成本的淡化技術有發展之可行性。1996 年，美國 Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL)研發出碳氣凝膠(carbon aerogel)新型之多孔奈米碳材，Farmer *et al.*利用此材料，以批次式電吸附系統串聯 192 對電極，能夠將 588 mg/L 之氯化鈉溶液處理至 470 mg/L[5]。Farmer *et al.*並於 1997 年整治地下水的研究中，將 35 ppb 的六價鉻處理至 2 ppb 以下，達到符合當地排放標準 11 ppb 以內[7]，其研究團隊不僅開創了新型材料應用於電容去離子技術的趨勢，更提升實驗規模使其技術更達實廠處理之目的邁進一大步[5-7, 23, 24]。

經過基本模型理論的日趨成熟，加上近十年來奈米科技的快速演進，電吸附的研究也開始逐漸蓬勃發展，更由於材料製程技術的進步，使電極材料的選擇性多元化，讓電吸附實際應用的潛力大幅提升。活性碳、碳氣凝膠、碳纖維(carbon fiber)、奈米碳管(carbon nanotube)、石墨烯(graphene)和許多改質複合材料等各種奈米碳材的研發，有助於電吸附程序之應用。相關文獻整理於 Table 2-2 所示。舉例來說 2002 年 Gabelich *et al.*的研究中，以碳氣凝膠電極應用電吸附機制從水溶液中移除多種無機鹽類，研究中對於多種離子之吸附容量所造成影響進行探討

之外，更發現水中自然有機質也能經由電吸附機制從水溶液中移除[2]；2008 年 Xu *et al.* 的研究中以電吸附程序處理美國蒙大拿州東部的天然氣採集場之半鹽水，淨化其半鹽水與回收水體中之碘化物；Huang and Su 於 2010 年的研究中利用氫氧化鈉與硝酸改質之活性碳纖維布並以幾丁聚醣作為黏著劑製作成電極利用於電吸附系統，其研究顯示當施予電場於活性碳纖維布上時能夠有效提升對於銅離子之吸附容量，達到從水體去除重金屬之目的[25]。因此電吸附程序在鹹水淡化、污水除鹽、硬水軟化以及重金屬廢水處理及回收處理等已有延伸性之發展。

Table 2-2. The applied research of capacitive deionization.

Application	Carbon Material	Target ions	Reference
Remediation of ground water	Carbon aerogel	Chromium	[7]
Removal of inorganic salts	Activated carbon	Sodium chloride	[16-19, 26-29]
	Carbon aerogel	Sodium chloride	[24, 30]
		Sodium, Potassium, Magnesium, Rubidium, Chlorine, Sulfur, Bromine, and Nitrate	[2]
		Fluorine, Chlorine, Bromine, Iodine, Nitrate, and Copper	[31]
		Sodium chloride and Sodium nitrate	[5]
		Ammonium perchlorate	[6]
	Carbon nanotube	Sodium chloride	[32]
	Carbon composite electrode	Sodium chloride	[33-36]
Mesoporous carbon	Sodium chloride	[37]	
Treatment of brackish water	Carbon aerogel	Iodine, Calcium, Magnesium, and Sodium	[9]
	Mesoporous carbon	Sodium chloride <sup>[3]</sup> and Instant Ocean <sup>[38]</sup>	[3, 38]
Water softening	Activated carbon	Calcium, Magnesium, and Sodium	[39]
Removal of heavy metals	Activated carbon	Mercury	[1]
	Carbon cloth	Copper	[25]
	Graphene	Ferric, Calcium, Magnesium, and Sodium	[40]
Removal of phenolic compounds	Carbon fiber	Resorcinol, Catechol, and Phenol	[41]

## 2-2 奈米多孔碳材

根據 International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)分類，奈米碳材依據孔洞大小可分類為巨孔(macropore, pores of width larger than 50 nm)、中孔(mesopore, pores of width between 2 nm and 50 nm)、以及微孔(micropore, pores of width smaller than 2 nm)。依電容去離子的原理機制需求，奈米碳材因具有孔洞結構特性，能夠提供高比表面積大量儲存離子，以及碳材導電性佳能夠減少系統之阻抗，並擁有較佳之機械性質、良好的化學及電化學穩定性[42]，並且不易受到系統 pH 值和氧化劑影響。因此奈米多孔碳材適合作為電吸附程序之電極材料，對於離子的移除效率及吸附容量往往扮演著關鍵性的角色。現今常用的電極材料如碳氣凝膠、活性碳、活性碳纖維及奈米碳管等碳材，其材料特性以下將詳細介紹：

### (1) 碳氣凝膠：

碳氣凝膠是一種輕質之碳材料，機械強度佳、材料本身低電阻導電性良好，具有奈米尺度微孔之材料，比表面積約 400–1100 m<sup>2</sup>/g 之間。其製備方式使用溶膠–凝膠法(sol-gel process)，採用間苯二酚–甲醛(resorcinol foemaldehyde, RF)凝膠，在惰性氣體下經高溫碳化(800–1100°C)而形成表面由奈米顆粒交互組織而成之網狀形態，擁有較大的孔洞結構(約 2–50 nm) [2, 5-7, 31, 43-45]。

### (2) 活性碳：

活性碳可分為活性碳顆粒(activated carbon granule)及活性碳粉末(activated carbon powder)兩種型態，其製備方法將材料如木屑、泥炭、煤屑、木炭纖維殘渣、石油焦炭及椰子殼等原料，在惰性氣體及高溫(400–900°C)環境下碳化(carbonization)，將材料所含之氫、氧、氮、硫等非碳原子以揮發和焦油的形式釋出。活化可分為物理活化及化學活化，而在此步驟時樣品則會有孔洞產生，所產生之孔洞再經由擴張及孔洞間的相互貫通形成了高比表面



積的多孔性碳材(約 500–2300 m<sup>2</sup>/g)。活性碳因價格便宜之優勢，經常被使用於超級電容器(supercapacitor)中作為電極[42]，廢水及廢棄之處理程序之吸附劑。

電吸附程序欲以活性碳為電極，需以高分子聚合物作為黏著劑，使活性碳黏著聚集成碳電極，譬如四偏氟乙烯(polytetrafluoroethylene, PTFE) 與聚偏氟乙烯(polyvinylidene fluoride, PVdF)等，但添加此類高分子聚合物雖然能夠使碳電極擁有良好的機械性質，但也同時包覆了活性碳表面孔洞，導致表面積降低，並由其於本身疏水性及非導電性質，不利於電吸附行為[27, 46, 47]

### (3) 活性碳纖維

活性碳纖維主要是以纖維素、聚丙烯腈、聚乙烯醇等原料，在惰性氣氛下，經碳化活化而成，活性碳纖維是有許多管狀微小纖維所組合而成，纖維直徑約 5–10 nm，因此可以與水中帶電離子均勻接觸，而其微孔洞結構也相當發達，比表面積約 1000–2500 m<sup>2</sup>/g[48, 49]。若與活性碳電極相比，活性碳纖維布(activated carbon fiber cloth)作為電吸附材料過程時，具有不使用高分子聚合物的優勢，也其微孔洞長度短，擴散阻力較小，利於離子在孔洞間移動，使吸附效率與速度提升[50]。

### (4) 奈米碳管

奈米碳管為大量碳原子束成管狀而成，依據管壁厚度可分為單壁(single-walled)與多壁(multi-walled)奈米碳管。奈米碳管合成大致有三種方式，分別為電弧法、雷射濺鍍法、化學氣相沉積法(chemical vapor deposition, CVD)等。由於奈米碳管導電性佳、具有獨特孔洞結構，比表面積約 200–300 m<sup>2</sup>/g，孔洞分佈以大孔及中孔為主，碳管表面有也因豐富官能基，故有較佳吸附特性，但因製造複雜導致成本較高，無法被大量運用[11]。

## 2-3 電容器與等效電路

### 2-3-1 電容器

上述而言，因電容去離子技術之原理主要是將奈米多孔碳材視為一個電雙層電容器，而電容器(capacitor)的基本概念是由兩個平行板導體於其中置入絕緣物質或介電物質所組成之電子迴路元件，如 Figure 2-3 所示，當開關位於 1 的位置時，電容器因外加電壓的加入而開始充電，且假設充電以前電容器不帶任何電荷。當開始充電時，此時系統之正負電荷開始往兩極移動使之產生電位差，電容器的兩極會以過剩電子電極與不足電子電極所組成，而充電電流(charge current)會一直存在到電容完全充滿為止，因此這個充電電流又稱為暫態電流。對直流電路而言，所謂暫態(transient)又是在某一小段時間內存在的時變電壓或電流。電容器充電時，它的電壓會充電到與所加入電壓源相同為止，而在這以後，電容上的電壓值就不再改變[51]。其儲存電荷的容量稱為電容(capacitance)，它是用以衡量電容器儲存電荷的能力。若兩平行導體間之電位差為 1 伏特(voltage)，而能儲存 1 庫倫(coulomb)的電量，則經由式(2-1)計算得到其電容器的電容量為 1 法拉(farad)。

$$C = \frac{Q}{V} \quad (2-1)$$

式中  $C$ ：電容器之電容量(F)

$Q$ ：電容器所能儲存之電量(C)

$V$ ：兩平行導體間之電位差(V)

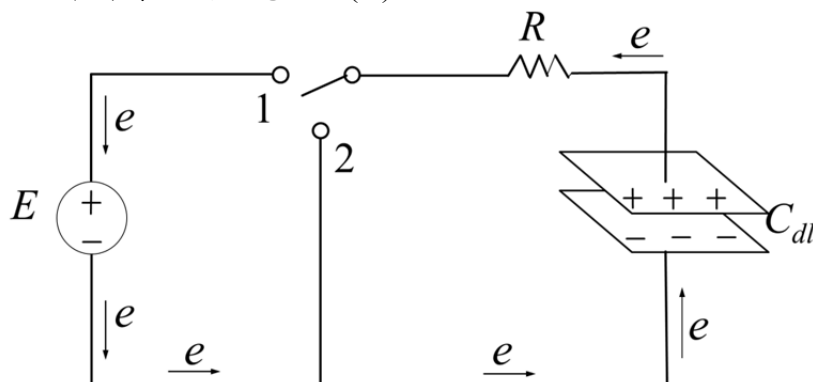


Figure 2-3. Potential and current step experiment for RC circuit.

### 2-3-2 電容器充電 (Charge)

當電容器充電時電路由電容器、電阻器以及電源共同組成，稱為有源  $RC$  電路，如 Figure 2-3 開關於位置 1 所示，當開關未連接前，電容器上並無任何電荷存在，當開關連接時，電荷經電壓電源驅動儲存至電容器中，因在串聯電路中流經電阻或電容的電流值相同，且利用克希荷夫電壓理論(Kirchhoff's voltage law, KVL)得知在閉合迴路中所有元件兩端的電位差的代數和等於零。因此  $v_S = v_C + v_R$ ，故由 Figure 2-3 可得知當流經電阻器  $R$  的電流  $i$  為：

$$i = \frac{v_R}{R} = \frac{v_S - v_C}{R} \quad (2-2)$$

式中  $i$ ：流經電路之電流(A)

$R$ ：系統之電阻( $\Omega$ )

$v_S$ ：供給之總電源電壓(V)

$v_C$ ：電容器兩端點之電位差(V)

$v_R$ ：電阻器兩端點之電位差 (V)

而流經電容器  $C$  亦為  $i$ ，即

$$i = C \frac{dv_C}{dt} \quad (2-3)$$

式中  $t$ ：經歷之時間(s)

由(2-2)式及(2-3)式可得：

$$C \frac{dv_C}{dt} = \frac{v_S - v_C}{R} \quad (2-4)$$

將式子整理可得：

$$C \frac{dv_C}{dt} + \frac{v_C}{R} = \frac{v_S}{R} \quad (2-5)$$

(2-5)式為 Figure 2-3 開關於 1 時之電路方程式。若當  $t=0$  時電容器的初值電壓為  $v_{(0)}=0$  經由積分可得  $v_C$ ，其變化趨勢如 Figure 2-5 (a)所示：

$$v_C = v_S(1 - e^{-\frac{t}{RC}}) \quad (2-6)$$

由於  $v_S = v_C + v_R$  所以

$$v_R = v_S e^{-\frac{t}{RC}} \quad (2-7)$$

所以經由歐姆定律可得其電流，而趨勢如 Figure 2-5 (b)所示：

$$i = \frac{v_S}{R} e^{-\frac{t}{RC}} \quad (2-8)$$

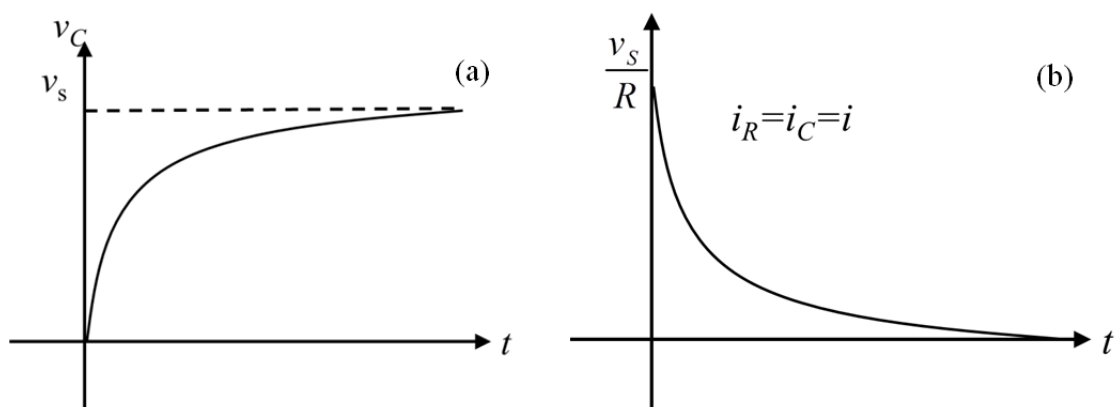


Figure 2-4. The step response of RC circuit of (a)  $v_C$  and (b)  $i$  [51].

### 2-3-3 電容器放電 (Discharge)

當電容放電時整體電路不包含電源而是由電容器和電阻器所組成，可稱為無源  $RC$  電路，如 Figure 2-3 開關於 2 位置時，假設電容器已經由電源充電達到與電源供應之電壓  $v_S$  相同時，當  $t=0$  時，使開關位於 2 的位置，形成了一個迴路，則電容器上的電荷即可藉由此迴路進行放電，直至電荷為零為止。利用 KVL 理論可知電阻器電壓  $v_R$  等於電容器電壓  $v_C$ ，即  $v_C = v_R = v$ ，則其流經電阻器電流  $i_R$  為：

$$i_R = \frac{v_R}{R} \quad (2-9)$$

而流經電容器之電流  $i_C$  為：

$$i_C = C \frac{dv_C}{dt} \quad (2-10)$$

經由 KVL 理論可得：

$$i_C + i_R = 0 \quad (2-11)$$

將式(2-9)，(2-10)及  $v_C = v_R = v$  帶入上式，可得：

$$C \frac{dv_C}{dt} + \frac{v_R}{R} = 0 \quad (2-12)$$

電容器初始  $t=0$  時的初值電壓  $v_C = v(t) = v(0) = v_S$  為一特定常數，而  $v = v(t)$  須滿足下列兩方程式：

$$\begin{cases} C \frac{dv_C}{dt} + \frac{v_R}{R} = 0 \\ v(0) = v_0 \end{cases} \quad (2-13)$$

(2-13)式為一階線性齊次微分方程式，可利用積分求解  $v$  值，其解為指數形式如 Figure 2-4 (a)所示，並可經由(2-9)、(2-10)和(2-11)式解得如 Figure 2-4 (b)所示之電容器電流  $i_C$  為：

$$i_C = -\frac{V_0}{R} e^{-\frac{t}{RC}} \quad (2-14)$$

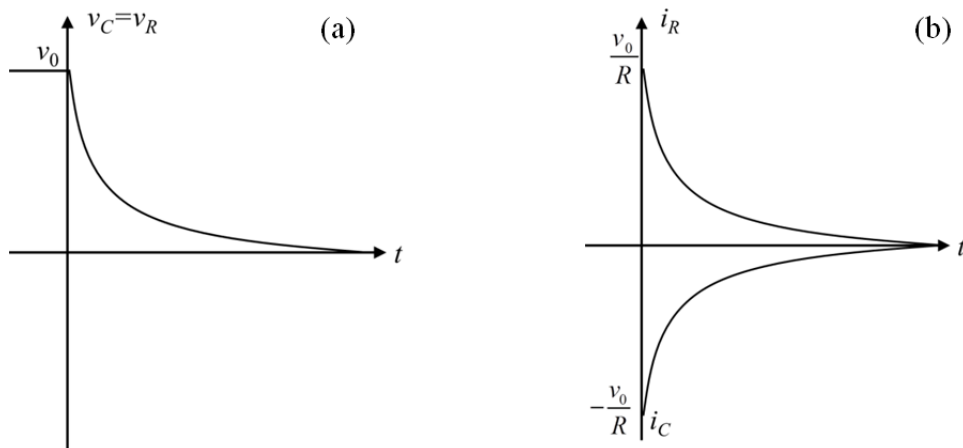


Figure 2-5. The natural response of RC circuit of (a)  $v_C$  and  $v_R$  (b)  $i_R$  and  $i_C$ . [51]

### 2-3-4 等效電路

在電學範疇中，以電容去離子的角度而言，可將其系統中電極材料本身特性(導電性或孔洞結構)視為一個等效串聯電阻( $R_M$ )以及不同濃度或離子種類的電解液( $R_S$ )，儲存電量的電極視為電雙層電容器( $C_T$ )。而一個電阻(resistor)與電容器連接組成之電路就稱之為電阻-電容電路，也可稱為  $RC$  電路[14]。如 Figure 2-6 (a) 所示，雖然整體系統是由電路的形式所組成，但分別從各元件中的變化會產生許多影響整體表徵行為的現象，可藉此得以瞭解在改變各元件參數下對於系統行為之影響。Yang *et al.* 利用此觀點，將所使用的電極材料碳氣凝膠本身的中孔與微孔視為兩個並聯於等效電路的電雙層電容器  $C_a$  與  $C_b$  配合其串聯之中孔與微孔所貢獻之電阻  $R_a$  與  $R_b$ ，並以循環伏安法探討其掃描速度對於孔洞大小以及溶液濃度與外在施加電壓條件下吸附行為，結果顯示其中孔相對於微孔所受到電解液濃度影響較小，因此擁有較快速之充放電能力[45]，如 Figure 2-6 (b) 所示。

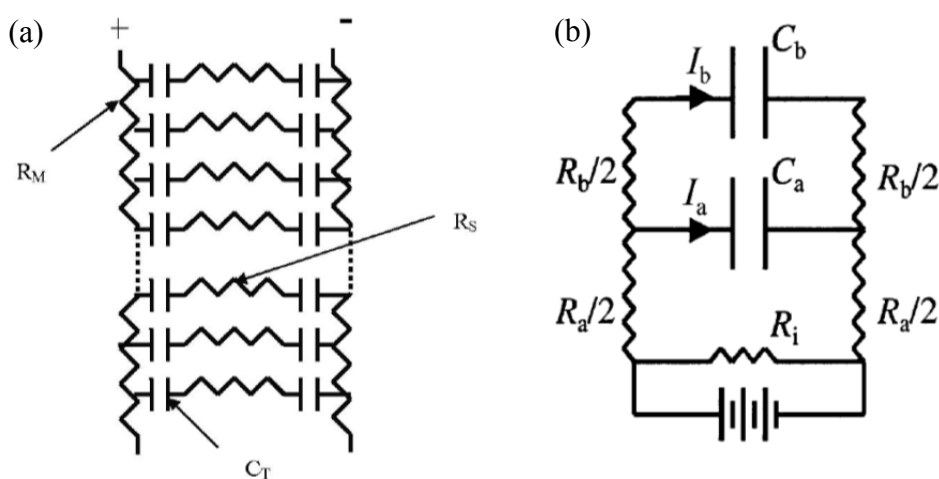


Figure 2-6. Equivalent circuit of (a) a pair of charged electrodes [14] and (b) carbon aerogel EDLC of the microporous and mesoporous capacitors have capacitances of  $C_a$  and  $C_b$ , respectively. Each capacitor is associated with a resistance  $R_a$  or  $R_b$ . [45]

### 2-3-5 電阻電容時間常數

充電與放電皆等於是電荷於電容器中釋放或是儲存，因此放電行為可將式(2-7)與式(2-16)轉換以式(2-17)表示[52]:

$$Q = Q_0 e^{-\frac{t}{RC}} \quad (2-17)$$

電容充電時之電荷累積

$$Q = Q_0 (1 - e^{-\frac{t}{RC}}) \quad (2-18)$$

式中  $Q$ : 在時間  $t$  所累積之電荷量(C)

$Q_0$ : 系統平衡時所累積之電荷量(C)

在充電和放電的過程中其電阻值  $R$  和電容值  $C$  的乘積被稱為“時間常數(time constant)”，常以  $\tau$  表示，此常數可描述電容的充電和放電速度，當  $\tau$  值愈小時其充電和放電的速度越快，換句話說，也就是其系統電荷從極板表面累積或釋放的速度越快，相反當  $\tau$  值愈大則越慢。然而，可利用此常數作為選擇電容器之材料或是電解液之判斷依據。Gryglewicz *et al* 的研究中指出在利用三種不同煤質活性碳(褐煤、燃煤和油氣煤)中使用不同改質方式製成不同孔洞大小分布以及比表面積之材料，並利用硫酸與氫氧化鉀當作電解液作為比較，結果顯示當離子半徑較小的硫酸作為電解液時，能夠擁有較小的  $RC$  時間常數；換句話說，也就是其較小的離子在作為電容器的電解液時，能夠擁有較佳的充電速度[53]。Noked *et al.* 的研究也顯示在四種不同選用的碳材，活性碳纖維(activated carbon fibers, ACF)、碳分子篩(carbon molecular sieve, CMS)、碳氣凝膠(aerogel carbon, AG)和活性碳氣凝膠(activated aerogel carbon, AAG)作為電吸附電極時，結果顯示其時間常數越大者吸附速率越慢，其中以中孔為主之 AG 和 AAG 吸附速率較其它以微孔為主之材料快。而濃度較高和離子水合半徑較小之離子作為電解液時，其吸附速率皆呈現較快之趨勢[52]。

## 2-4 電雙層理論 (Electrical double layer)

當電子經電源供應器輸出時由外環電路傳導至電極-溶液的界面時，依能量的施予程度與其電極-溶液間之物化特性會呈現兩種表徵方式。其中一種包括兩只電極分別進行氧化以及還原反應來傳導電子，因為此過程符合法拉第定律，所以稱之為法拉第過程(faradaic process)，而在此過程中產生之電流稱為法拉第電流(faradaic current)。然而，當施加之電位，使電極無法進行法拉第反應，也就是當電極電位未達電化學反應可以進行的電位時，電子無法具有足夠的能量克服在電極-溶液界面的電位能障，因此保留在電極表面上，而增加電雙層的電荷值，此時電極是處於充電的狀態，電極表面由於靜電力的作用，使其離子或分子在電極-溶液界面發生排列、吸附或脫附現象。此非法拉第過程(nonfaradaic process)，電極可視為理想極化電極(ideal polarized)，在此情況下物質的吸附行為會直接影響其電雙層的電容[54]。電容去離子技術即是控制電位在非法拉第過程下利用電雙層之形成來達到儲存電荷和離子之目的，故其電雙層的基本機制與原理顯得格外重要。

### 2-4-1 電雙層的基本原理

當具有電性之電極浸置於電解液時，為了保持系統電中性，其電極表面會吸引溶液中相反電性之離子(counter ions)形成離子雲並排斥同電性離子(co-ions)使系統達到電性平衡狀態，因此電極表面和靠近電極表面之薄層溶液之固液界面上形成電雙層，在此平衡狀態；電極上的電荷(其表面薄層電子過剩或不足的大小)會等於靠近電極附近的電解液(過剩的陽離子或陰離子所組成)所帶之電量使其達成電中性。假設這些離子是靠近而整齊排列在其固液界面上，因此電雙層界面兩端分別包含了兩種不同電性的電荷層。

電雙層的觀念最早是在 19 世紀中期由 Helmholtz 提出，認為界面電雙層結構類似平板電容器，電雙層的厚度很小，以帶電離子的半徑大小來定義其厚度，如 Figure 2-7(a)所示。離子於極板表面會呈現單層吸附狀態(Helmholtz plane)，而



表面的電位會隨著與電極之距離的增加而呈現線性遞減之趨勢。然而 Helmholtz 所提出的模型只考慮靜電力且認為離子在界面上都是呈現緻密的排列，但在 Helmholtz plane 外之溶液面(bulk solution)上所帶之淨電荷為零，且此假設與低濃度時溶液中的情況並不完全符合更忽略了離子會由緊密層鬆脫的熱運動(thermal motion)現象，固不能有效地解釋電容值與電位及電解液濃度的依賴關係。

於是 Gouy 及 Chapman 兩位學者更進一步提出擴散電雙層(Diffusive double layer)模型理論，將離子因熱運動分佈在電極表面形成擴散層的概念導入電雙層理論中，指出帶電荷的極板表面會吸附電性相反的相對離子，其離子分佈會隨著極板表面的距離增加而密度減少，像是分割了許多的薄層，離子在每一層薄層中的數目隨著極板距離的增加而呈現指數遞減，如 Figure 2-7(b)所示，相對離子(counter ions)不會是規矩地排列束縛在極板表面附近，而是擴散分佈在靠近極板周圍的分散介質裡，離子濃度則以 Boltzman 方程式表示其分佈關係。

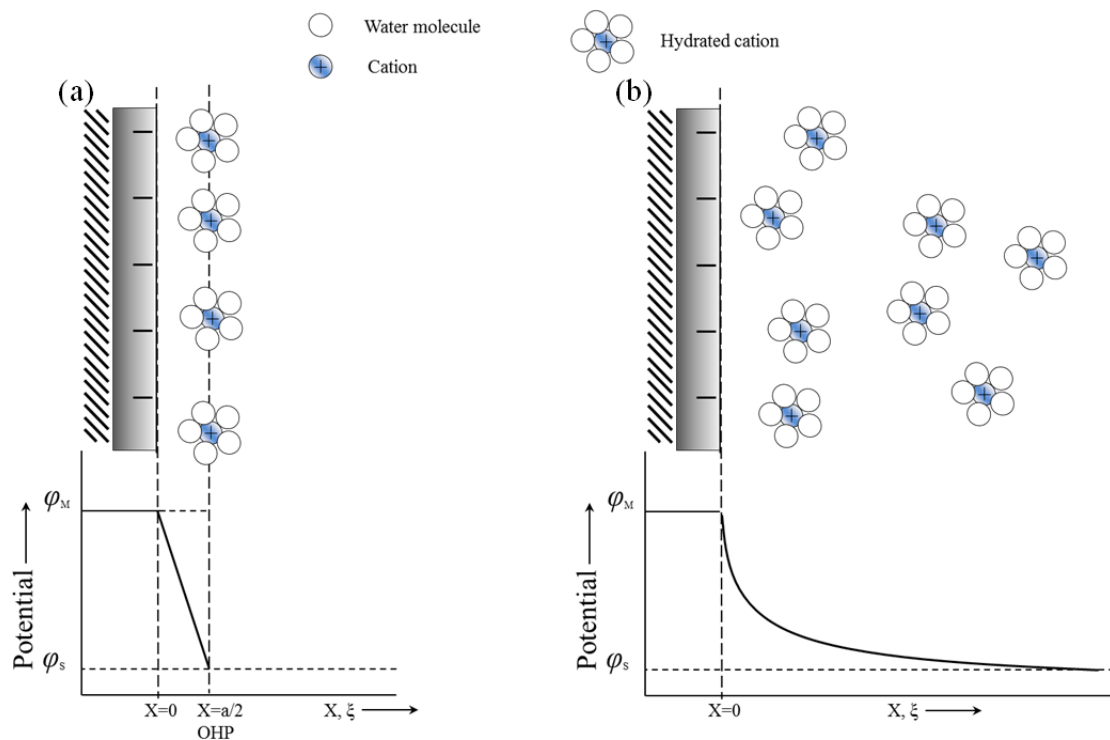


Figure 2-7. (a) Helmholtz (b) Gouy and Chapman electric double layer model.[55]

Stern 則結合了 Helmholtz 模型和 Gouy 與 Chapman 模型將其所提出的電雙層模型加以修正，提出從極板表面至擴散層可以分成兩個主要部分，第一個部分為鄰近極板表面區域內的相對離子受到強烈吸引力在界面所構成之固定吸附層 (Stern layer)，並指出在真實的溶液中，水合離子的大小是有限的，除了特定吸附 (specific adsorption) 以外，離子無法只依靠靜電力完全貼附於極板表面。在此範圍 (Stern layer) 內，離子濃度因為受到強烈的靜電力所吸引而顯現出較高的狀態，其電位以 Helmholtz 模型表示，隨著極板距離遞增而呈現線性遞減；然而在 Stern layer 以外的範圍之擴散層，剩餘之相對離子受到之靜電吸引力較微弱因此濃度較低並以熱運動分佈擴散在靠近電極表面區域，其電位則表現出 Gouy-Chapman 模型以指數遞減方式呈現，所以整個電雙層可視為前兩個模式的串聯結合，如 Figure 2-8 所示。

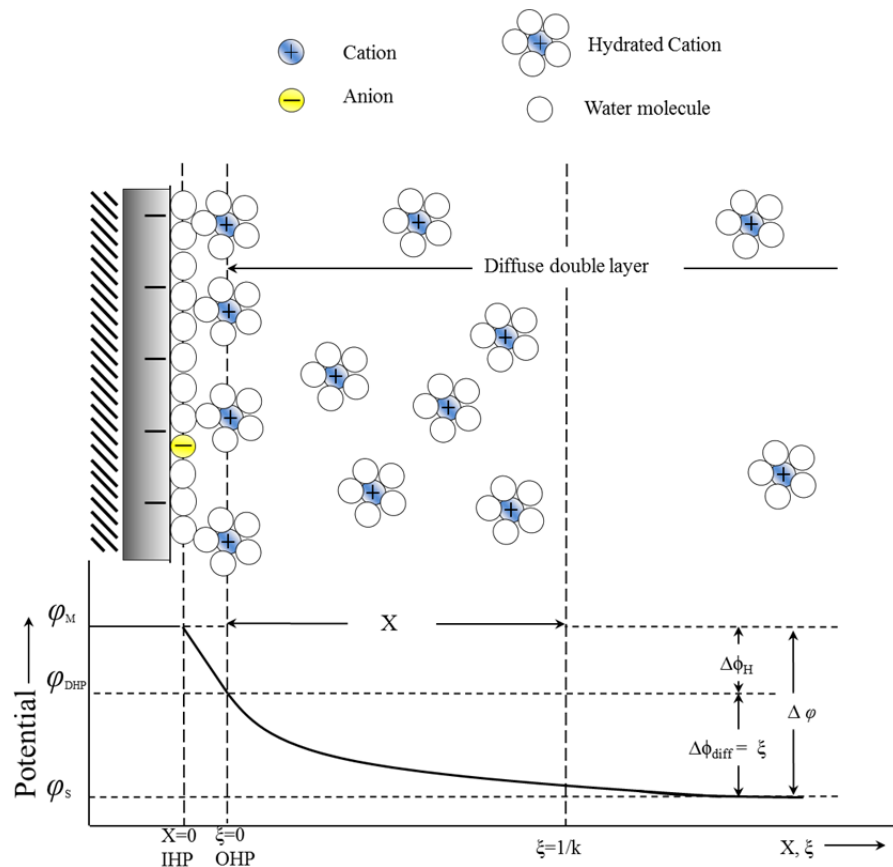


Figure 2-8. Stern electric double layer model.[55]

### 2-4-3 電雙層重疊效應 (Electric double layer overlapping)

如前述，對於具有電位的極板表面，鄰近區域內之電位會隨著相對於極板距離增加而降低，如 Figure 2-8 所表示之電位趨勢，而影響電雙層厚度之因子為施予的外加電場強度以及離子的濃度與價數[55]，其厚度範圍約為 1 nm 至 10 nm 左右[55]。然而，因此當孔洞大小接近電雙層尺度時，其電雙層會發生重疊效應時，其離子將不容易接近並儲存於奈米孔洞之中。Line *et al.*的研究中指出當奈米孔洞尺寸小於 8 nm 時，由於電雙層重疊效應的產生，不僅微孔的表面積很難被電化學反應利用到，亦即離子無法順利從電解質溶液進入孔洞內形成電雙層[56]。此外，若操作環境於高濃度之電解液或是高電場時，由於離子個數以及驅動力 (driving force) 之影響，使離子能夠有效擴散至孔洞內，且由於電雙層壓縮 (compression of electrical double layer) 導致電雙層重疊作用降低，離子排除狀況作用 (ions exclusion) 較不顯著。因此，瞭解奈米孔洞尺寸與電解液濃度以及電場強度之相關性，是運用電容去離子處理技術重要關鍵之。Ying *et al.* 在 2002 年的研究中利用兩種不同孔徑分布之碳氣凝膠探討電雙層重疊效應對於電吸附容量之影響，此學者利用電雙層模式模擬當孔洞中電雙層重疊效應未考慮時，模擬的吸附容量會高估實驗之數據，換言之，當孔洞尺寸小於未能貢獻吸附容量之尺度範圍內 (cutoff pore width) 時，其所貢獻之比表面積是未能夠被有效利用的[31]。

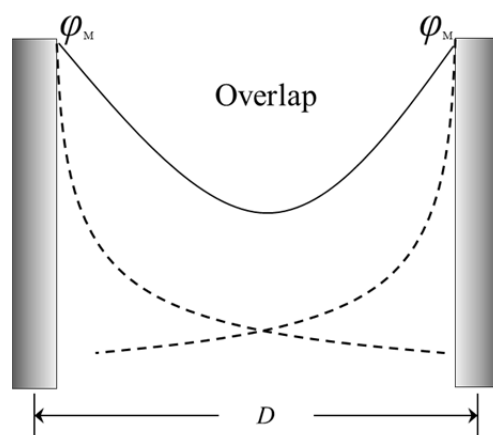


Figure 2-9. Schematic of Electric double layer overlapping.

#### 2-4-4 特別吸附 (Specific adsorption)

電雙層的形成主要依靠電極和溶液中離子間純粹之靜電相互作用，但離子可能會以凡得瓦爾力(van der Waals)與化學力形成與電極之間的特別吸附行為。大部分陰離子經由失去內水合層(inner hydration shell)而特殊地被吸附。這種行為與大部分保留著水合分子之陽離子有明顯差異，特別吸附物種能夠更靠近電極表面如 Figure 2-8 所示之陰離子。特別吸附發生之程度是受溶液中之離子性質，電極材料之本性和所施予之電位而控制著[57]。Ying *et al.*的研究中利用碳氣凝膠為電極以氟、氯、溴、碘和硝酸根等陰離子以及鈉與銅等陽離子作為電解液，並以電雙層模式模擬其吸附行為，其研究結果顯示其硝酸根離子與銅離子有顯著之特別吸附行為，且模式需考量其特別吸附容量，亦能夠完整模擬其實驗數據，避免低估整體吸附容量[31]。

## 2-5 影響電吸附之因素

### 2-5-1 極板特性之影響

承 2-2 所述，各種碳材具有其獨特性，除了構成不同孔洞結構，表面官能基以及導電性，皆會對於電子傳輸效率以及離子對於孔洞的可接近性產生影響[2, 9, 24, 43]。Zou *et al.*的研究中以有序列中孔洞碳材與活性碳對於模擬之半鹽水淡化進行比較，其結果發現兩種不同孔洞結構之電極碳材的電化學特性之比較上，有序中孔碳材擁有較好的充放電特性，較低的電壓降，在電吸附實驗中低濃度之導電度下離子對於有序列中孔碳材之孔洞的可接近性較高，因此顯示較佳的移除效率。

### 2-5-2 外部條件之影響

外部條件包括流速以及外部施加電場等，於電吸附過程中皆扮演極重要之角色。如 Table 2-3 所示，Li *et al.*以批次式系統探討流速對於電吸附系統之影響，發現流速變化由慢至快的範圍，移除效率會呈現逐漸提升後下降的山形趨勢，原因是較慢的流速下系統會發生顯著之同離子效應(co-ion effect)；然而，流速較快時，幫浦所造成的驅動力會大於電吸附引力以致於吸附容量下降[40, 58]。Xu *et al.*與 Seo *et al.*以連續式系統探討流速之影響，結果發現流速越慢會呈現較高的移除效率，原因為較慢的流速下離子較有足夠的時間遷移至極板表面，提高移除效率[9, 39]。

如 Table 2-3 所示，在不同外部電場的條件下，Farmer *et al.*研究顯示較高的電場下其吸附容量較高。Jung *et al.*和 Lee *et al.*的研究中吸附容量也顯示相同之趨勢，前者之研究結果顯示在施加過高之外部電場下，作為電極之鈦板會與氯離子結合成四氯化鈦導致系統導電度上升[30]；後者的實驗中發現高電場下(大於 1.2 V)會發生水分子電解反應，產生大量的氫離子，不僅會導致鹽酸與次氯酸等二次性污染物的產生外，其溶液最終 pH 值會低於初始值[59]。故外部電場的選擇，儼然成為控制陰陽極反應的發生與提升移除效率的重要關鍵。

Table 2-3. The applied potential and flow rate effect of capacitive deionization.

Carbon material	Target ions	Impact factors		Removal efficiency (%)	Reference
		Flow rate (mL/min)	Potential (V)		
Grapheme nano-flakes	NaCl, 55 $\mu\text{S/cm}$	15/20/25/30/35/45	2.0	30/40/44/43/38/35	[40, 58]
Carbon aerogel	TDS, 500 mg/L	700/1000/2000/ 2500/3000	1.3	71/43/21/15/13	[9]
Activated carbon cloth	Total hardness, 350 mg/L (as $\text{CaCO}_3$ )	16/24/32	1.5	85/70/62	[39]
Carbon aerogel	NaCl, 100 $\mu\text{S/cm}$	1000	0.6/0.8/1.0/1.2	51/71/90/95	[5]
Carbon aerogel	NaCl, 100 $\mu\text{S/cm}$	400	1.0/1.5/1.7/3.5	6/48/65/-	[30]
Graphite	NaCl, 500 $\mu\text{S/cm}$	20	0.8/1.0/1.2/1.5	61/65/72/83	[59]

### 2-5-3 離子特性之影響

溶液中之陰陽離子係由電解質解離而成，經由水合作用(hydration)形成不同大小與電性之水合離子，對於奈米孔洞的可接近性(pore accessibility)，除了取決於電極的表面性質之外，更重要的是離子本身的特性[9, 60]。因此，許多研究學者對於離子性質影響進行了相關性研究：Gabelich *et al.*發表的文獻中，以不同離子水合半徑及價數之陽離子( $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 及 $\text{Rb}^+$ )及陰離子( $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 及 $\text{SO}_4^{2-}$ )，探討離子水合半徑及價數之影響。其研究結果顯示水合半徑較小之離子擁有較高的吸附容量，因此認為離子大小對於吸附容量有顯著之影響；Li *et al.*的電吸附研究中以石墨奈米薄片(grapheme nano-flakes, GNF)作為電極，卻顯示其價數較高之離子擁有較佳的移除效率與吸附容量[40, 58]；此外 Gao *et al.*與 Seo *et al.*的研究中分別使用奈米碳管複合材料與活性碳衣作為電極，其結果也皆顯示價數越高的離子相對於一價離子能夠優先吸附於電極表面，擁有較高的移除效率[39, 61]。綜合以上三位學者之論述，基於離子電性之影響，電性越大的離子擁有較強的靜電吸引力，為吸附離子之關鍵因素。除了離子大小與電性的影響外，Xu *et al.*的研究中認為電吸附容量主要受到離子初始濃度之影響，其研究利用碳氣凝膠電極進行半鹽水之脫鹽實驗，發現在競爭環境中，濃度較高的 $\text{Na}^+$ 其吸附容量較其它競爭離子 $\text{Ca}^{2+}$ 與 $\text{Mg}^{2+}$ 高[9]。此節所述電吸附相關影響因子整理於Table 2-4 所示，發現其不同文獻所提出離子特性對於電吸附行為之影響不甚相同，此結果之解釋可能取決於每一碳物質亦擁有相異的孔洞結構與大小分佈進而導致離子濃度、水合半徑與價數的影響對於電吸附容量是有著環環相扣的關係，故離子之選擇性對於電吸附程序，在奈米孔洞內的電吸附行為與基本機制仍需更深入探討。

Table 2-4. Research focus on the study effect of ion properties on electrosorption capacity.

Carbon Material	Content	Reference
Carbon aerogel	Hydrated size of the ions mainly controlled the electrosorption preference in a competitive environment.	[2]
Activated carbon/ Carbon nanotube-Carbon nanofiber/Activated carbon cloth	Multivalent ions were preferentially electroadsorbed onto charged carbon electrodes rather than that of monovalent ions.	[39, 40, 58, 61]
Carbon aerogel	Electrosorption preference was dependent on the feed concentration rather than hydrated size of ions.	[9]



### 第三章 實驗材料與方法

#### 3-1 實驗藥品

本研究實驗所使用之藥品如 Table 3-1 所示。

Table 3-1. Manufacturers and purity of experimental medicines.

藥品中文名稱	藥品英文名稱	藥品純度	製造商
氯化鈉	Sodium chloride, NaCl	99.5%	Merck
氯化鉀	Potassium chloride, KCl	99.5%	Merck
氯化鎂	Magnesium chloride, MgCl <sub>2</sub> ·6 H <sub>2</sub> O	99.0%	Merck
氯化鈣	Calcium chloride, CaCl <sub>2</sub> ·2 H <sub>2</sub> O	99.0%	Merck
硝酸	Nitric acid, HNO <sub>3</sub>	65.0%	Merck
硫酸	Sulfuric acid, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	95.0%	Sigma-Aldrich
聚偏氟乙烯	Poly(vinylidene fluoride), PVdF	–	Sigma-Aldrich
二甲基乙醯胺	N,N-Dimethyl acetamide, DMAc	99.0%	Sigma-Aldrich
吡啶二羧酸	Pyridine 2,6-dicarboxylic acid	98.0%	Panreac sintesis

### 3-2 電吸附電極之製作

本研究中作為製備電極之基材為活性碳，製作方法首先將粉末狀的活性碳先以去離子水進行清洗，再經由高分子聚合物聚偏氟乙烯(vinylidene fluoride, PVdF)與碳顆粒摻雜加入於二甲基乙醯胺(N,N-Dimethylacetamide, DMAc)溶液中，將活性碳與聚偏氟乙烯以 9:1 混和比例，也就是 PVdF 重量百分比為 10%進行製作，以下定義為 PVdF10。混和之材料攪拌均勻 2 小時後，碳材會呈現濃稠之泥漿狀，然後將其均勻塗佈於鈦板上後，置入於常壓 120°C 烘箱 2 小時，待前步驟完成後烘箱改以 80°C 以真空狀態再放置 2 小時，讓碳材微孔隙中的 DMAc 能夠完全揮發，同時碳粉末形成穩定結構之薄板片狀(thin sheet-like formulation)的電極材料，最後將其製成之 10%活性碳片裁切成所需要的大小，即可得到電吸附電極材料以應用於電容去離子技術，此製備過程所使用之儀器設備如 Table 3-2 所示。

Table 3-2. Manufacturers and model of instrument of carbon electrodes fabrication.

實驗器材名稱	儀器型號	製造商
活性碳	Filtrisorb 400	Chemviron Carbon Inc.
電子天平	XS 225A	Precisa
真空烘箱	DOV-30	Deng Yng
真空幫浦	Tanker 150	ROKER
磁力攪拌器	Color Squid	IKA

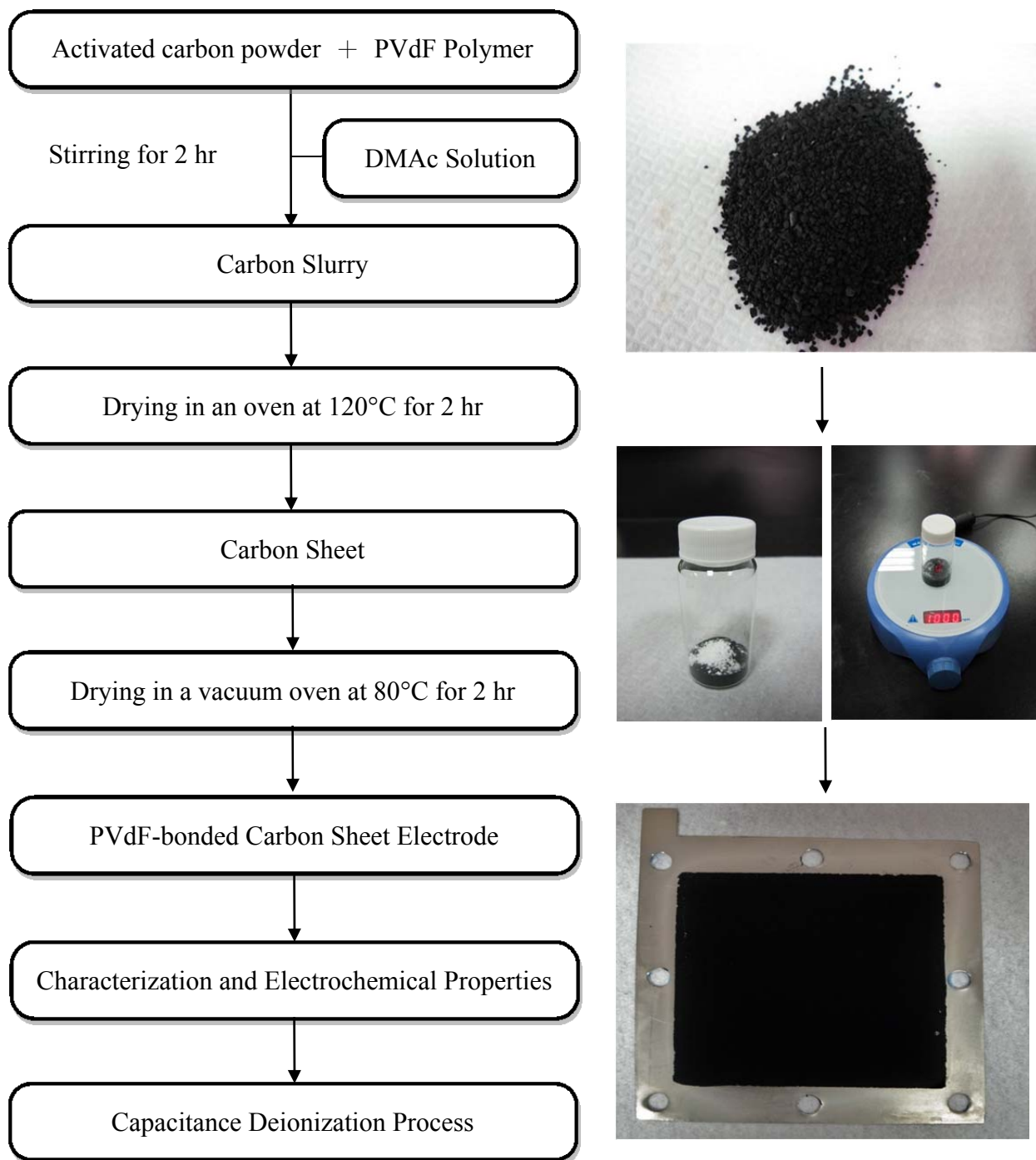


Figure 3-1. Overall experimental flowchart for the fabrication of a carbon sheet electrode using activated carbon powder and PVdF polymeric binder.

### 3-3 活性碳之表面特性分析

#### 3-3-1 活性碳之 SEM 表面分析

碳材表面之微觀結構以肉眼難以觀察，因此以掃描式電子顯微鏡(scanning electron microscopy, SEM)利用電子槍發射電子束激發碳材表面二次電子束反射，電子接收器接受其反射電子形成影像呈現物體外表影像結構。藉此可觀察其高分子聚合物於碳材表面連結之情形。

#### 3-3-2 比表面積與孔徑分析

為了瞭解碳材的比表面積大小與孔徑尺寸分布，本研究使用 Brunauer-Emmett-Teller, BET 比表面積分析法，以氮氣作為吸附氣體，測量碳材於不同相對壓力(relative pressure)下固體表面吸附之氮氣量，根據對氮氣的吸附與脫附量，再以 BET 公式計算以及利用毛細凝結理論求得碳材之比表面積與孔徑尺寸分布。

Table 3-3. Manufacturers and model of instrument of analysis the carbon electrode surface properties.

實驗器材名稱	儀器型號	製造商
比表面積分析儀	Gemini 128	Micromeritics
場發射掃描式電子顯微鏡	UltraPlus	Zeiss

### 3-4 奈米碳材之電容特性分析

#### 3-4-1 循環伏安法實驗

循環伏安法(cyclic voltammetry, CV)主要以隨著時間的增加，施加循環電位的方式來進行，從起始的電位，以固定的掃描速率增加至一個終點電位，再以相同的掃描速率回到起始的電位，如 Figure 3-2 (a)所示。如此循環操作，將可得到電流、電位的掃描圖形，如 Figure 3-2 (b)。值得注意的是，理想的電雙層電容伏安圖形之電流值不會受到電極電位所影響而呈現方正的矩形[42]，如 Figure 3-2 (c)。因此在研究奈米碳材的電容反應特性時，伏安圖形在非理想之狀態下會發生偏移，因此可藉由偏移之圖形進行電雙層理論方面的探討，包含離子濃度與種類對於奈米碳材的電容反應以及判斷電雙層重疊效應發生之影響。本研究主要以三極式電化學反應槽進行循環伏安法實驗，因二極式系統工作電極之電位為兩個電極之間的電位差，其電流且較易受到電解液電阻之影響產生偏折，所以三極式系統是為了藉由參考電極非理想極化之特性，避免極化作用干擾電流值，且能夠將工作電極準確固定在一個絕對的電位上。

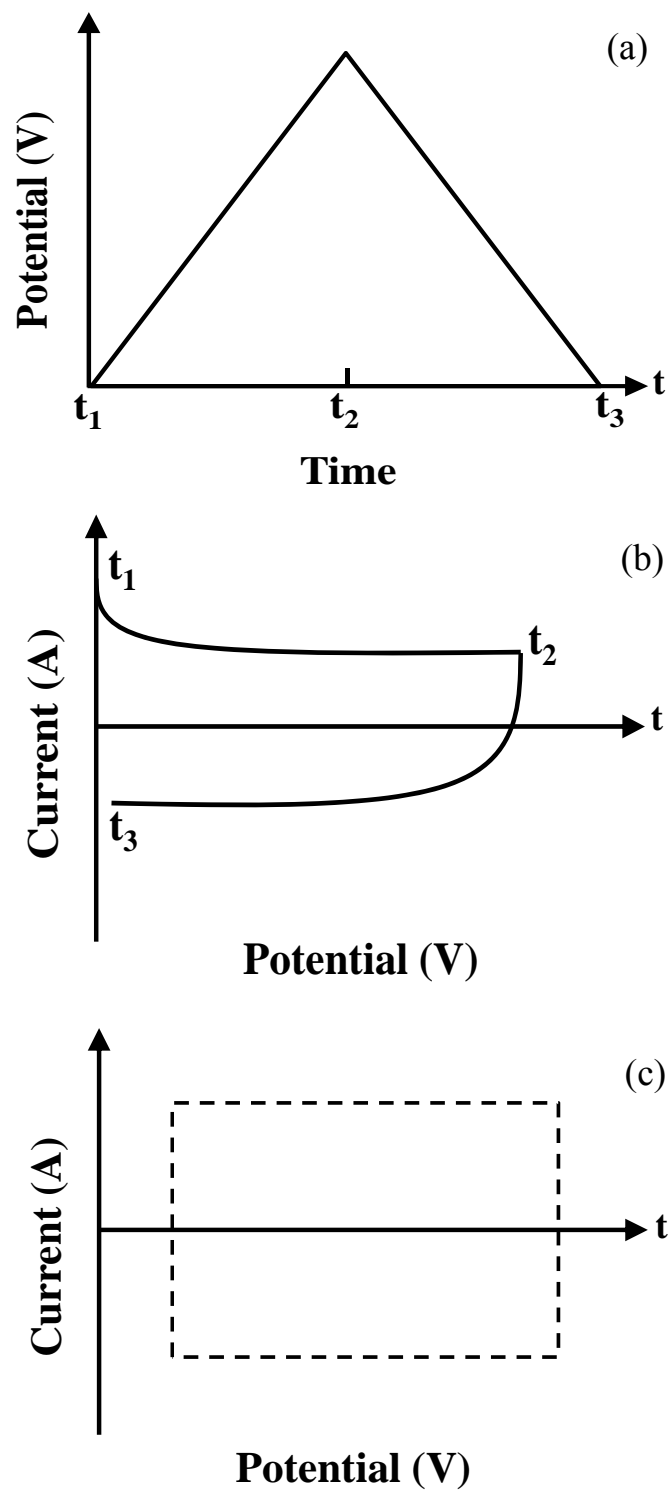


Figure 3-2. (a) Potential-time and (b) current-potential from a cyclic linear potential sweep applied to an RC circuit, (c) Cyclic voltammogram of an ideal capacitance.

在本研究之循環伏安法實驗，如 Figure 3-3 與 Table 3-5 所示，工作電極 (working electrode, WE) 與相對電極 (counter electrode, CE) 是以鉑絲 (platinum wire) 在前端彎曲夾取所需之碳材，參考電極 (reference electrode, RE) 為銀-氯化銀電極 (Ag/AgCl electrode immersed in a 3.0M NaCl electrolyte solution)。操作條件為電位窗 +0.6 V 至 -0.4 V，目標溶液為 NaCl、KCl、LiCl、CaCl<sub>2</sub> 和 MgCl<sub>2</sub>，離子特性如 Table 3-4 所示，掃描速率的選擇有 1 mV/s 和 5 mV/s。實驗結果所得之伏安圖電流值可由式(3-1)計算得到碳材的比電容值。

$$C_m = \frac{i}{v \times m} \quad (3-1)$$

式中  $v$ : 掃描速率(V/s)

$i$ : 電流值(A)

$m$ : 碳材之質量(g)

$C_m$ : 比電容值(F/g)

Table 3-4. Chemical properties of test ions.

Ion	Charge	Hydrated radii (Å) <sup>[62]</sup>
Lithium (Li)	+1	3.82
Sodium (Na)	+1	3.58
Potassium (K)	+1	3.31
Calcium (Ca)	+2	4.12
Magnesium (Mg)	+2	4.28
Chloride (Cl)	-1	3.32

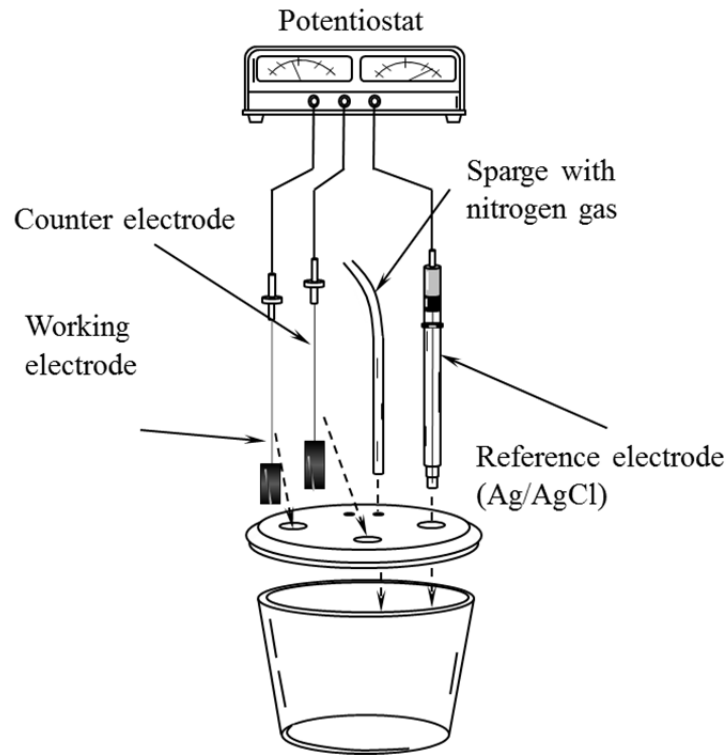


Figure 3-3. Schematic for the cyclic voltammetry experiments.

Table 3-5. Manufacturers and model of instrument of voltammetry experiments

實驗器材項目名稱	儀器型號	製造商
中央反應槽	MF-1082	BASI
銀-氯化銀電極	MF-2052	BASI
電化學分析儀	CHI-1205A	CH Instruments
鉑絲	-	ISHIFUKU



### 3-5 電吸附實驗 (Electrosorption experiment)

#### 3-5-1 批次式電吸附平衡實驗

本研究中，進行批次式電吸附實驗之目的有三個，第一個為探討奈米碳材在處於不同的外在施加電場及電解液濃度下之電容脫鹽效率、回收效率、電流效率、能源消耗和吸附模式以及動力學探討。第二個為探討於電吸附程序中不同離子於單一離子溶液環境下之吸附速率與容量。第三個為研究不同離子於競爭環境下其離子間之競爭性的影響因子。

如 Figure 3-4 與 Table 3-6 所示，批次式電吸附實驗系統為一個批次二極式電吸附反應槽，是由兩片自製之活性炭電極所組成之正負二極式系統，兩片電極之間的距離是 2 mm，於進行實驗時，將其電極連接至恆電位儀上，藉由恆電位儀來控制外部電壓之施加。在實驗過程中，電解質溶液在系統中的總體積為 50 mL，流量則由蠕動幫浦控制在 10 mL/min，一個完整的循環(one full cycle)為吸附時間 90 分鐘與脫附時間 90 分鐘，亦即施加電場與移除電場(電壓控制為 0 V)各 90 分鐘。在電吸附反應槽外，使用電導度計與 pH 酸鹼度計來監測整個系統的離子移除效率與系統狀態，評估在電場施加下，奈米碳材之電吸附離子能力。實驗後所得到之數據，可利用以下分式進行分析。

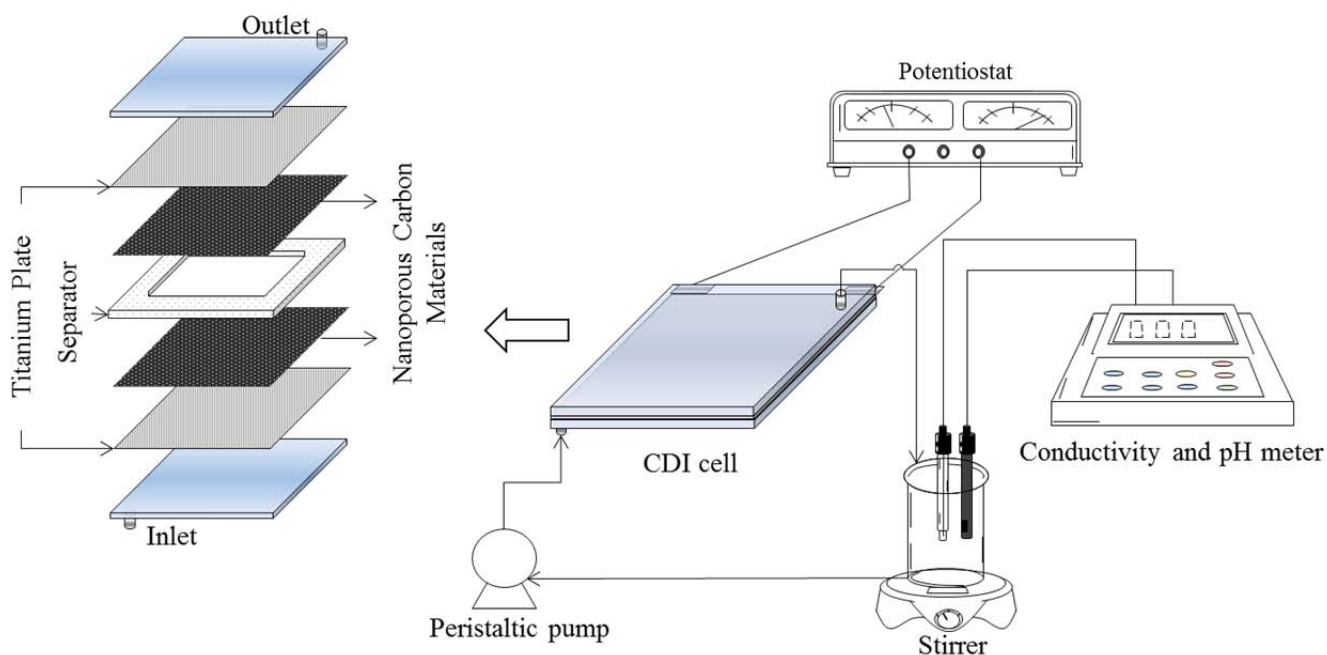


Figure 3-4. Schematic diagram of batch – mode electrosorption experiment.

Table 3-6. Manufacturers and model of instrument of electrosorption experiment.

實驗器材項目名稱	儀器型號	製造商
CDI 反應槽	代工製造	偉吉達企業有限公司
恆電位儀	CHI-611D	CH Instruments
電導度計	SC-2300	Suntex
酸鹼度計	pH 510	Eutech/Oakton
蠕動幫浦	MP-1000	Tokyo Rikakikai
磁力攪拌器	Color Squid	IKA
離子層析儀	883 Basic IC plus	Metrohm

### 3-5-1-1 電容脫鹽效率

電容脫鹽效率(removal efficiency)，可評估在電吸附行為下移除無機鹽類之能力，由式(3-2)表示：

$$\text{Removal efficiency}(\%) = \left( \frac{C_0 - C_e}{C_0} \right) \times 100 (\%) \quad (3-2)$$

$C_0$ ：初始系統濃度 (mol/L)

$C_e$ ：吸附平衡之濃度 (mol/L)

### 3-5-1-2 電流效率

電流效率(current efficiency,  $\eta_{\text{current}}$ )定義為消耗每庫倫電量與無機鹽類實際被移除之電荷量的比率。在此研究中，為評估系統於不同電場於濃度下之電流效率 [63]。參考公式如式(3-10)：

$$\eta_{\text{current}}(\%) = \frac{(C_0 - C_e) V F}{\int i dt} \times 100 (\%) \quad (3-10)$$

式中  $C_0$ ：系統初始濃度(mol/L)

$C_e$ ：系統之平衡濃度(mol/L)

$V$ ：水樣之體積(L)

$F$ ：法拉第常數(coulomb/mol)

$i$ ：系統中之電流(A)

$t$ ：運作時間(hr)

### 3-5-1-3 能源消耗

為了瞭解系統之耗能狀況，以溶質的莫耳數所施加之電場及電流變化所耗損的能量來探討其能源消耗(energy consumption)的多寡，評估系統在本研究所需能源消耗(Wh/L)其單位也可由(kWh/m<sup>3</sup>)表示之。參考公式如下：

$$E = \frac{v_s \int idt}{V} t \quad (3-11)$$

式中

$E$ ：系統所需之能量消耗(Wh/L)

$i$ ：系統中之電流(A)

$V$ ：水樣之體積(L)

$t$ ：運作時間(s)

$v_s$ ：施予之電壓 (V)

#### 3-5-1-4 等溫吸附模式

為了評估吸附劑能力的大小，利用理論上的分析來幫助瞭解碳材之吸附能力以下將介紹並說明兩種常見的吸附模式代表性理論。

##### Langmuir isotherm

此模式之應用範圍較廣且較實用，此吸附模式中，Langmuir 假設：

1. 吸附劑對吸附質具有均勻的吸附力。
2. 吸附質分子間不存在相互作用力。
3. 吸附和脫附間達動態平衡。
4. 吸附劑表面單層分子的最大吸附量為飽和吸附量。

依此，則方程式可表示成：

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3-4)$$

式中  $q_e$ ：吸附劑在平衡濃度( $C_e$ )下之吸附容量(mol/g)

$q_m$ ：最大吸附容量(mol/g)

$C_e$ ：系統之平衡濃度(mol/L)

$K_L$ ：常數

如將式中(3-3)取倒數，則可表示成：

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (3-5)$$

以  $1/q_e$  對  $1/C_e$  作圖，則可得一斜率  $1/q_m K_L$ ，截距為  $1/q_m$  的直線方程式，便可求得  $q_m$  及  $K_L$ 。

如將式(3-4)乘以  $C_e$ ，則可表示成：

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m K_L} + \frac{1}{q_m} C_e \quad (3-6)$$

則以  $C_e/q_e$  對  $C_e$  作圖，則可得一斜率  $1/q_m$ ，截距為  $C_e/q_m K_L$  的直線方程式，也可求得  $q_m$  及  $K_L$ 。以上兩種線性化方法可依照濃度範圍區間去選擇所適合的線性式，較小的濃度範圍較適用於第一個方法，反之，則適合第二個。

#### Freundlich isotherm

根據 Freundlich 之研究，此為一經驗公式，其假設吸附熱隨吸附劑表面覆蓋率增加而成對數遞減，表面吸附劑表面之吸附位置呈現能量上的異質性

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (3-7)$$

式中  $q_e$ ：吸附劑在平衡濃度( $C_e$ )下之吸附容量(mol/g)

$C_e$ ：液相中吸附質之平衡濃度(mol/L)

$K_F$ 、 $n$ ：常數

如將式(3-7)取對數，則可表示成：

$$\log q_e = \frac{1}{n} \log C_e + \log K_F \quad (3-8)$$

由此可知，以  $\log q_e$  對  $\log C_e$  作圖，可得一斜率為  $1/n$  的直線，而  $\log K_F$  則為截距，由此可求出  $n$  及  $K_F$ 。

### 3-5-1-5 動力學模式

此研究將利用擬一階動力模式來評估碳材對於離子吸附速率之探討，擬一階動力模式又稱之為 Lagergren rate equation，其模式主要是取決於吸附質與吸附劑，在系統中之交互作用之關係。在電吸附過程中，吸附劑之吸附速率是一項非常重要的特性之一。隨著電吸附之操作時間的增長，反應物濃度會隨著時間的增加而下降。故可經由一種反應物與反應速率之關係，並利用其方程式分析其吸附速率之變化。參考公式如下：

The pseudo-first order kinetic 之公式如下：

$$\log(q_e - q) = \log q_e - \frac{kt}{2.303} \quad (3-9)$$

式中  $k$ ：pseudo-first-order 吸附之速率常數( $\text{min}^{-1}$ )

$q$ ：時間於  $t$  時碳材之吸附容量( $\text{mol/g}$ )

$q_e$ ：吸附平衡時碳材之吸附容量( $\text{mol/g}$ )

$t$ ：運作時間( $\text{min}$ )

### 3-5-1-6 時間常數分析

為了解在固定電場中電容器與電阻所串聯之等效電路條件下，電吸附程序於不同電場與濃度下之電流瞬時變化，因此利用電流衰減公式，如式(2-14)，再利用電荷累積的觀念將如式(2-14)轉換為式(2-18)，即可推導出式(3-10)之公式。

$$-\ln\left(1 - \frac{Q}{Q_0}\right) = \frac{t}{RC} \quad (3-10)$$

以  $t$  對  $-\ln\left(1 - \frac{Q}{Q_0}\right)$  作圖，則可得一斜率  $1/RC$  的直線方程式，便可求得  $RC$  值了

解其電流衰減之變化。

### 3-5-2 檢測方法

在本研究中之離子檢測方法主要分為兩種，導電度與離子層析儀檢測法，藉由此兩種方法來分析其系統所移除濃度。

#### 3-5-2-1 導電度檢測法

導電度檢測法主要係利用強電解質於溶劑中會完全解離成離子化合物之特性，經解離之離子會於溶液中貢獻當量電導值( $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ equiv.}^{-1}$ )，使得溶液具導電狀態。而不同離子所具有之當量電導值不同，位於單一離子之強電解質溶液中，其導電度能夠代表其溶液中含有若干數目的離子，因此配置不同離子濃度所檢測之導電度值，可經由線性回歸繪製出檢量線，如 Table 3-5 所示，即可依導電度值求得待測樣品中陽離子之濃度。

Table 3-7. Calibration curve of different concentration range of target ions.

Ions	Range of concentration (mM)	Calibration curve standards	Coefficient of determination, $R^2$
Potassium	0.1–2.5	$y = 147236x + 8.83$	0.9999
	2.0–10	$y = 141900x + 22.8$	0.9999
	10–35	$y = 133400x + 153$	0.9999
Sodium	0.1–2.5	$y = 122971x + 8.16$	0.9999
	2.0–10	$y = 119450x + 19.9$	0.9999
	10–35	$y = 112257x + 98.4$	0.9999
Calcium	0.1–2.5	$y = 246143x + 11.5$	0.9994
	2.0–10	$y = 227200x + 63.0$	0.9997
	10–35	$y = 205200x + 311$	0.9996
Magnesium	0.1–2.5	$y = 236152x + 11.8$	0.9993
	2.0–10	$y = 216150x + 68.1$	0.9995
	10–35	$y = 194914x + 303$	0.9998

x : concentration (M); y : conductivity ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )

### 3-5-2-2 離子層析儀檢測法

離子層析儀(Ion chromatograph, IC)為一種液相層析儀，主要經由離子交換層析管柱分離，再藉由導電度偵測器定性及定量。儀器內置之陽離子分析管柱為Metrosep C 4-100/4.0。係利用離子交換樹脂管柱(Column)為固定相(Stationary phase)，流洗液(Eluent)為移動相(Mobile phase)，藉由各離子於固定相與移動相間之平衡常數及親和力不同，藉由不同的滯留時間達到分離之目的，最後將分析圖譜進行個別面積積分後，帶入所配製之檢量線中，如 Table 3-6 所示，即可求得待測樣品中陽離子之濃度。

Table 3-8. IC calibration curve of different concentration range of target ions.

Ions	Range of concentration (mg/L)	Calibration curve standards	Coefficient of determination, R <sup>2</sup>
Potassium	0.5–8.0	$y = 0.4830x + 0.0055$	0.9999
Sodium	0.5–8.0	$y = 0.9262x + 0.0145$	0.9994
Calcium	0.5–8.0	$y = 0.8319x + 0.0564$	0.9999
Magnesium	0.5–8.0	$y = 1.6752x + 0.0463$	0.9999

x:concentration (mg/L); y:peak area ( $\mu\text{S min/cm}$ )



## 第四章 結果與討論

### 4-1 活性碳材表面特性分析

#### 4-1-1 活性碳電極 SEM 分析

本研究之電吸附電極主要是利用活性碳粉末作為基材，並以 PVdF 作為黏著劑所製作而成，為了瞭解 PVdF 與活性碳間黏著機制，因此利用掃描式電子顯微鏡放大倍率之功能觀察碳材的表面微觀結構。Figure 4-1 為掃描式電子顯微鏡影像圖，皆以控制 2000 放大倍率觀察之。當電極經由 10%PVdF 與 90%活性碳混和製成之後，如 Figure 4-1(b)所示，其與未合成前之活性碳(Figure 4-1(a))比較上，活性碳顆粒表面受到 PVdF 覆蓋而形成顯著之膠狀物質，此物質使得顆粒間逐漸連結，形成能夠作為電極之片狀結構。PVdF 因具有良好之化學與熱穩定性，電極不易受到酸、鹼或者是溫度的影響而崩解脫落[27]。此外，經本研究室先前的研究發現，10%PVdF 之碳電極相較於其他比例能夠兼具足夠之機械強度、高比電容值與低阻抗特性[46]，有利於電吸附脫鹽程序之應用，故為本研究做為製作電極之黏著劑材料。

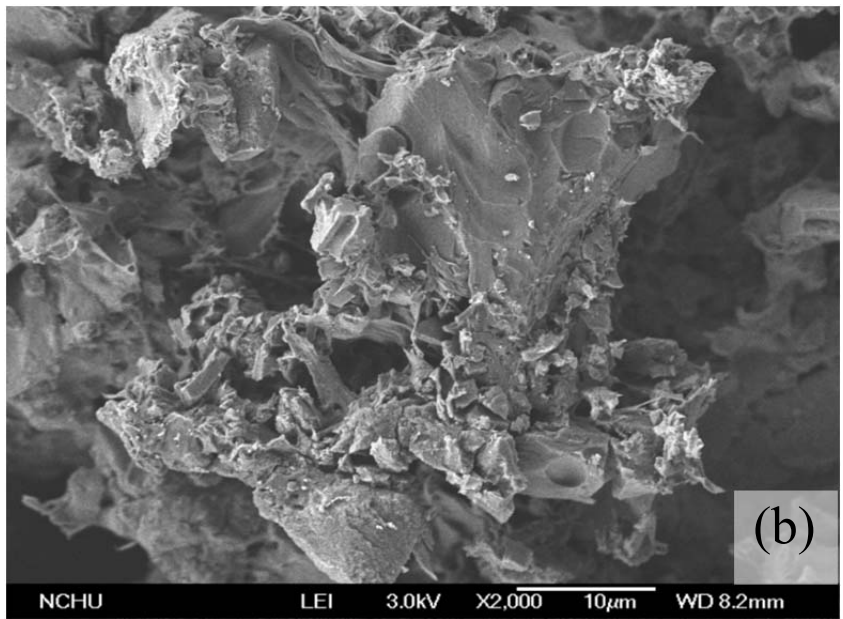
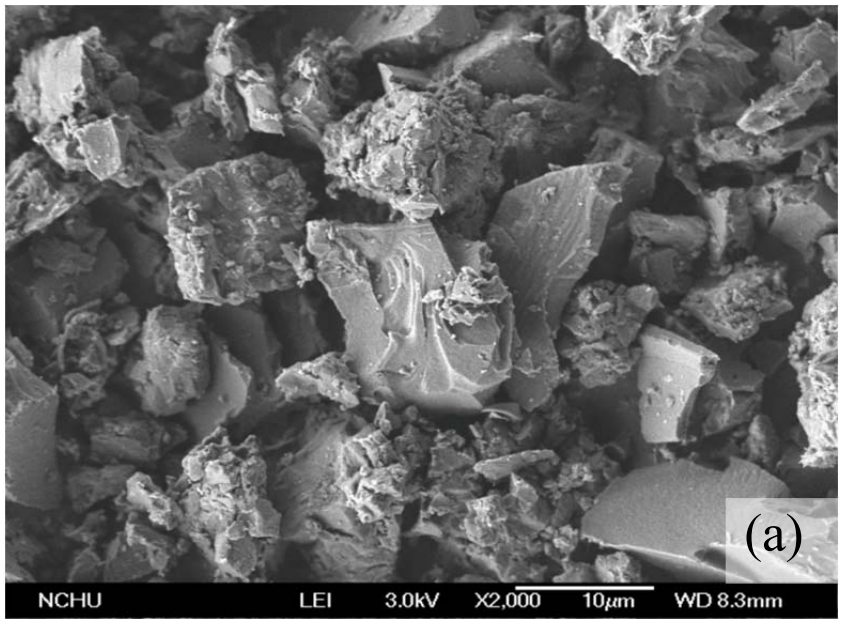


Figure 4-1. SEM images for the (a) AC-blank and (b) PVdF10 electrode.

#### 4-1-2 比表面積與孔徑分析

本研究經 PVdF 所合成之活性碳電極之比表面積與孔徑分析如 Figure 4-2 (a)(b)所示，根據 Figure 4-2 (a)中之氮氣吸脫附曲線得知，在相對壓力為 0.40 時，其吸脫附曲線有遲滯現象(hysteresis)產生。根據 IUPAC 之氮氣等溫吸附可判別為 Type IV 遲滯現象[64]，此型態代表材料具有中孔結構。而在 Figure 4-2 (b)中之孔洞體積分布圖中可知，活性碳之孔洞體積主要以微孔與中孔所貢獻，相較之下，100 nm 所貢獻之孔徑體積為極少數。且由 BET 分析所得之比表面積如 Table 4-1 所示，約為 963.9 m<sup>2</sup>/g，其中微孔之比表面積約占 494.4 m<sup>2</sup>/g，平均孔洞體積與大小分別為 0.50 cm<sup>3</sup>/g 與 2.10 nm。

Table 4-1. Surface and porosity characteristics of activated carbon sheet electrodes prepared by PVdF binder.

Pore volume (cm <sup>3</sup> /g)	Pore size (nm)	t-plot microporous area (m <sup>2</sup> /g)	BET surface area (m <sup>2</sup> /g)
0.50	2.10	513.4	963.9

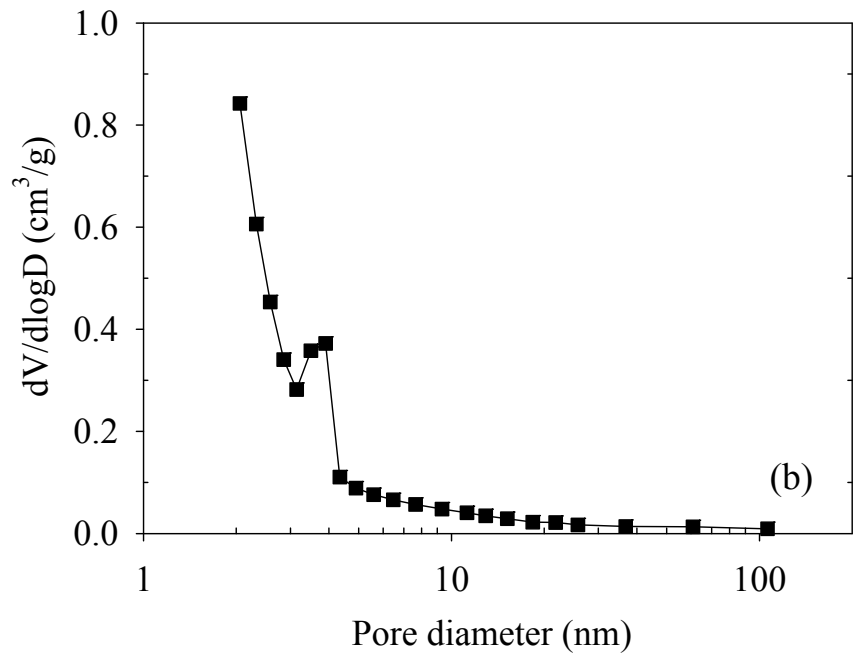
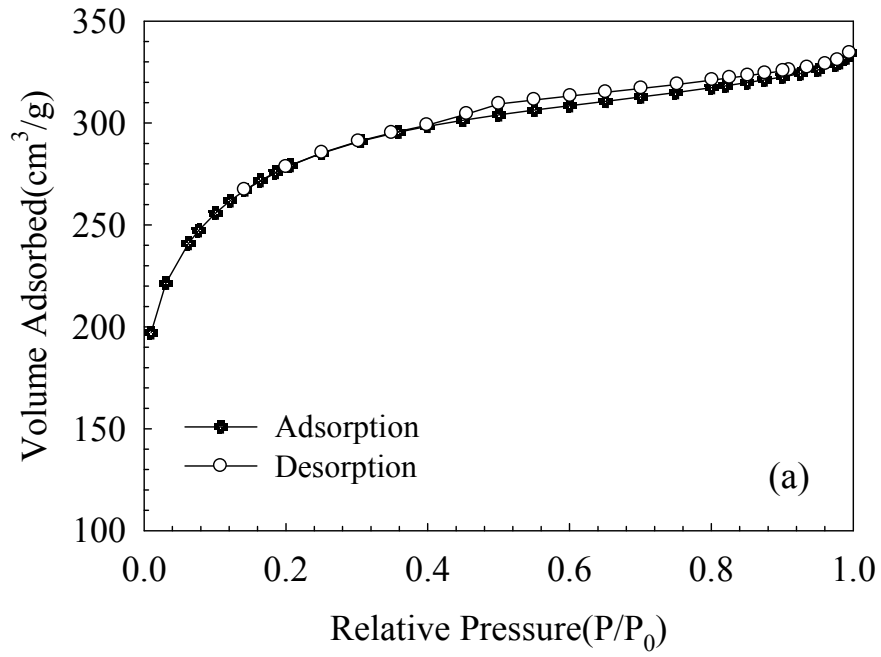


Figure 4-2. (a) Nitrogen adsorption–desorption isotherms (b) Pore volume distribution for activated carbon sheet electrodes prepared by PVdF binder.

## 4-2 活性碳之電容特性分析

### 4-2-1 掃描速度之影響

本研究中，利用循環伏安法實驗，得到電吸附之電容值圖形，藉以分析活性碳的電吸附行為，以及不同孔徑之孔洞在電吸附過程中所扮演不同之角色。依據文獻研究顯示，若將奈米碳材電極當作一個電雙層電容器(EDLC)，孔徑大小區分，可分為中孔電容器(mesoporous capacitor)與微孔電容器(microporous capacitor)來電吸附離子[43, 45]。由活性碳在0.01 M KCl 或是0.01 M NaCl 的電解質溶液中，所得之循環伏安比電容圖(Figure 4-3)，在較高的掃描速率(5 mV/s)下，其比電容值受到電位的影響較不顯著。然而，在低掃描速率(1 mV/s)下，其比電容值則顯著受到施加電位的影響。根據上述之實驗結果，是因為在較高的掃描速率下，水溶液中之離子沒有足夠的時間擴散進入微孔當中，因此，微孔的比表面積無法被電吸附所利用。然而，由於中孔對於離子有較高的可接受性，在較高的掃描速率下，活性碳的比電容值主要是由於在中孔的表面積與電解質溶液之固液界面，形成之電雙層所貢獻。如Figure 4-3(a), (b)中，在掃描速度5 mV/s與電位-0.4V 時，中孔電容器的比電容值約為27.7 F/g與21.1 F/g。

換而言之，在低掃描速率(1 mV/s)下，離子不僅有較足夠的時間進入微孔之中，且電雙層重疊導致之離子排斥作用(ion-exclusion effect)，亦隨著電位的增加而隨之降低，在此狀況下，微孔的比表面積能夠更進一步被電吸附所應用。因此，如Figure 4-3 所示，活性碳的比電容值，在電位 0.0 V 時，由於離子排斥作用，活性碳之比電容值相較於較高的掃描速率而言，並無顯著之提昇。當電位提高到-0.4 V 時，活性碳之比電容值則顯著提昇為 59.9 F/g。其中，中孔電容器之比電容值可推估為 27.7 F/g，而微孔電容器之比電容值則為 22.2 F/g。

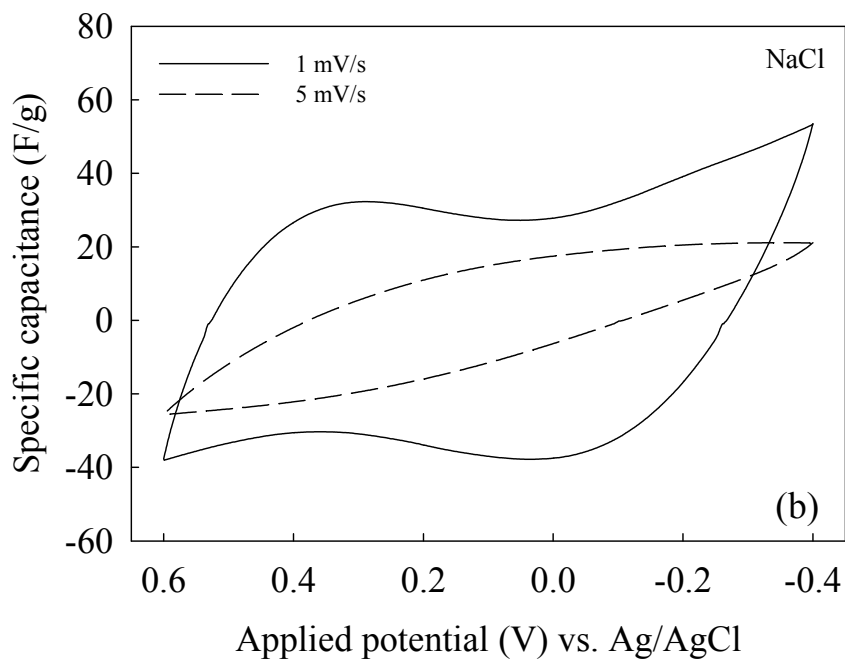
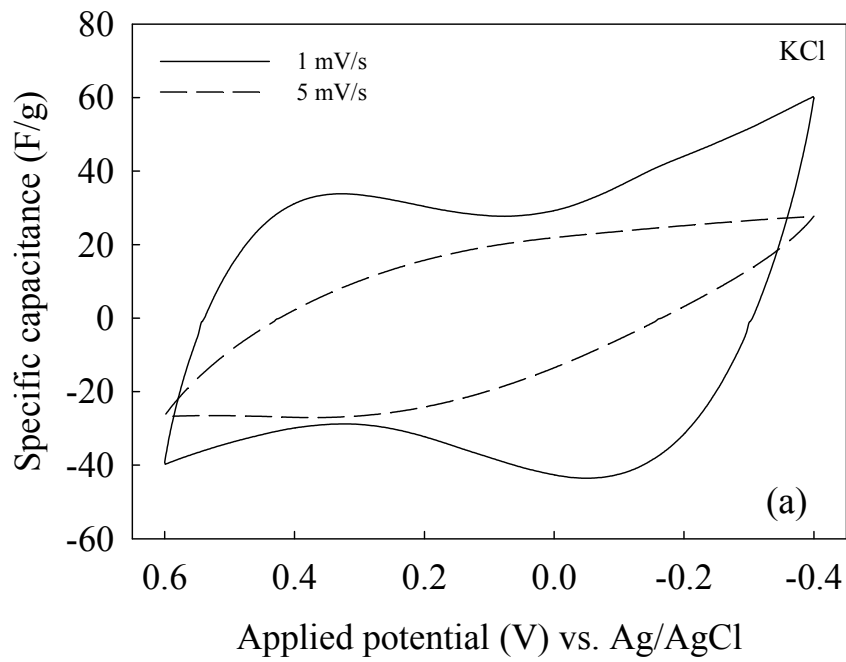


Figure 4-3. Specific capacitance of activated carbon measured by cyclic voltammetry at fast (5 mV/s) and slow (1 mV/s) scan rates in (a) 0.01 M KCl and (b) 0.01 M NaCl electrolyte solutions, respectively.

#### 4-2-2 電解液濃度之影響

在循環伏安法實驗中，以NaCl 為電解質溶液，並使用較快(5 mV/s)與較慢(1 mV/s)的掃描速度，將其濃度從1.0 M 變化至0.001M，藉以探討電解液濃度對奈米孔洞之電吸附行為之影響。理論上而言，理想的電雙層電容所表現之循環伏安圖，應該為一個方正之矩形，比電容值不會受到電位的影響，在充電/放電過程中，離子能自由進出奈米孔洞，沒有任何阻抗[42]。由實驗結果(Figure 4-4)可知，在高濃度1.0 M 之電解液環境下，循環伏安之比電容值圖形為較方正之矩形。由於高濃度之電解液擁有較大驅動力(driving force)，使離子能擴散至孔洞內，且因電雙層壓縮導致電雙層重疊作用降低，離子排除狀況作用較不顯著。因此，在高濃度電解液中，奈米孔洞之比表面積較能夠被電吸附應用。另一方面，在低濃度電解液中，因其導電度值較低，產生較大阻抗，阻礙離子在奈米孔洞之傳輸。所以，如Figure 4-4(b)所示，在0.001 M NaCl 溶液中，使用5 mV/s 較快之掃描速率，其循環伏安之比電容值圖形嚴重被扭曲，代表活性碳之電吸附作用並不顯著，量測到的比電容值，僅為電阻與電位之關係。在此狀況下，不僅沒有足夠的反應時間，加上孔洞之電雙層重疊作用，離子因此被排除在孔洞之外，活性碳之比表面積無法被有效應用。

換而言之，比較 Figure 4-4 之循環伏安圖可知，電解液濃度愈高，因為離子有較高的濃度梯度(concentration gradient)，能夠在較短的時間內從水溶液中擴散至孔洞內，更由於電雙層壓縮，孔洞的離子排除作用較低。所以掃描速率對於活性碳的電吸附行為影響較小，中孔與大部分之微孔皆能夠提供比表面積作為形成電雙層界面之用。隨著電解液濃度愈低，電解液之濃度梯度降低，孔洞之電雙層重疊作用愈強，離子進入孔洞內的限制亦提高，掃描速率對於活性碳的電吸附行為愈來愈顯著。所以在低濃度之電解液中，較高之掃描速率下，孔徑較小之微孔，其比表面積將無法被電吸附所利用。

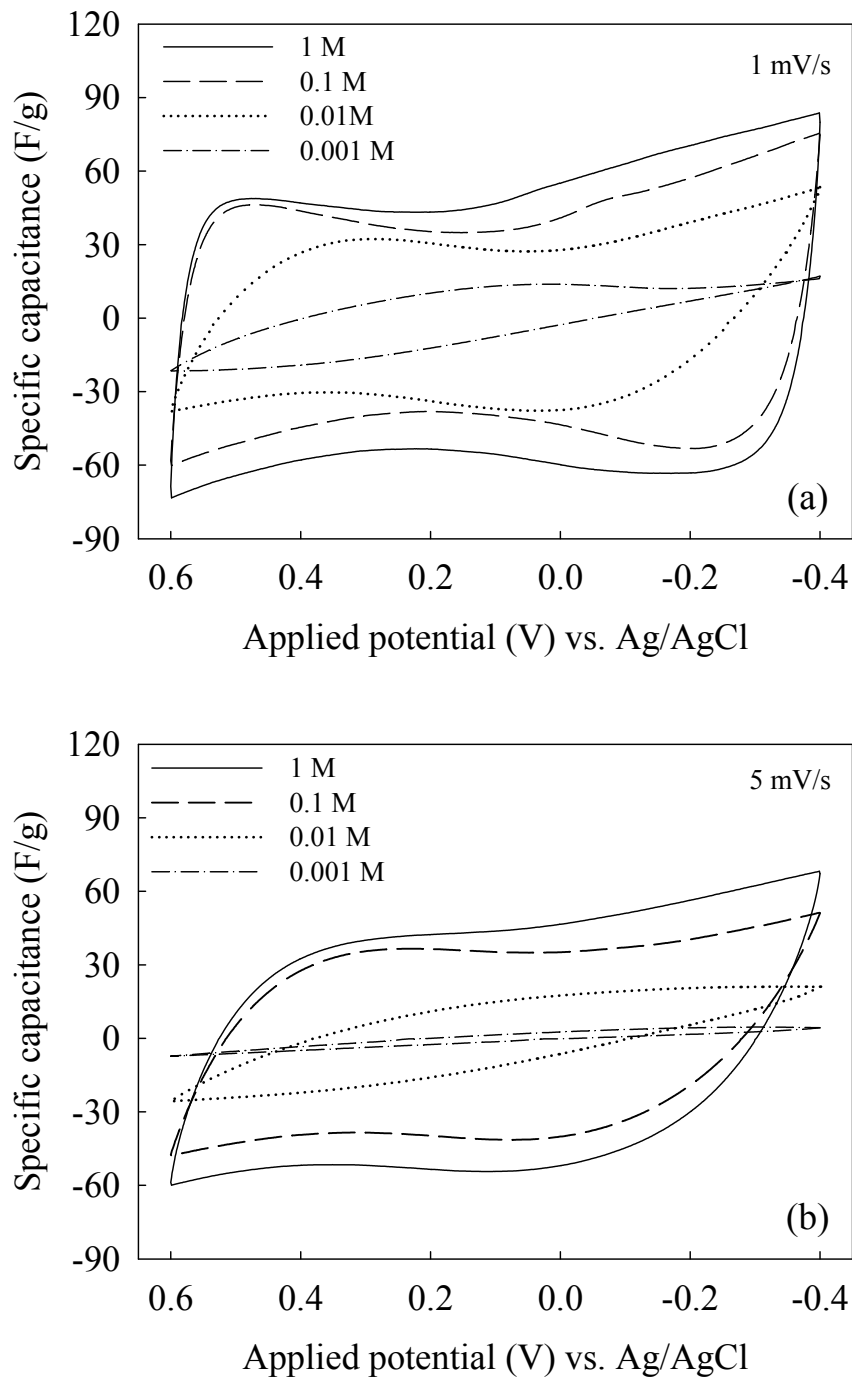


Figure 4-4. Specific capacitance of activated carbon measured by cyclic voltammetry using a scan rate of (a) 1.0 mV/s and (b) 5.0 mV/s NaCl solutions, respectively.



## 4-3 電吸附實驗

### 4-3-1 批次式電吸附/脫附程序

Figure 4-5 為一個標準的批次式電吸附/脫附循環圖，以活性碳為電吸附電極材料，2 mM NaCl 為目標溶液進行脫鹽實驗，其初始導電度為  $246.0 \mu\text{S}/\text{cm}$ 。當外部施加 1.2 V 電場時，此時因為電容的充電原理，電子經由外環電路逐漸累積於電吸附系統的正負極板上，因此電流值開始逐漸降低，從初始值 17.45 mA 降至 0.18 mA，水體中之鈉離子與氯離子受到外部電場引力所影響，鈉離子被帶負電的電極所吸引，而氯離子則被電吸附於正電極中，因離子從水溶液中被移除，此時溶液中的導電度逐漸下降，在 50 分鐘左右趨近於平衡，平衡狀態時的導電度約為  $25.7 \mu\text{S}/\text{cm}$  左右，移除效率為 89.1%。此充電的程序通過電極大約 18.59 C 的電量，整個處理過程所消耗之能量為  $0.12 \text{ kWh}/\text{m}^3$ 。

當進行脫附程序時，將施加之電場移除，位於正極與負極的氯離子與鈉離子所受到的吸引力消失而回復至溶液當中，導電度因此開始上升，大約 20 分鐘即可回復至接近初始值。另一方面，電流值因電容放電程序，從  $-5.8 \text{ mA}$  變化至趨近於零，並且釋放出約 10.61C 的電量，大約損失了 7.84 C 的電量，因此可發現此程序在充放電行為當中可能會造成電荷的損失或洩漏，如 Table 4-2 所示。

庫倫

由整體的電吸附循環圖可發現，在電吸附過程中，快速的吸脫附現象，代表離子在短時間內易於從孔洞中傳輸回到溶液。經過數次循環實驗，如 Table 4-2 所示，經過第一次的充放電後，其餘其導電度之初始值及平衡值都相當接近，移除效率呈現非常穩定之趨勢，以及施加電壓時電荷的累積與釋放電壓時所放出的電荷值總和，皆呈現相近的數值，故可證實利用活性碳電極之電吸附程序不僅穩定性良好，而且是一個可逆性佳並能夠回收能源之程序。

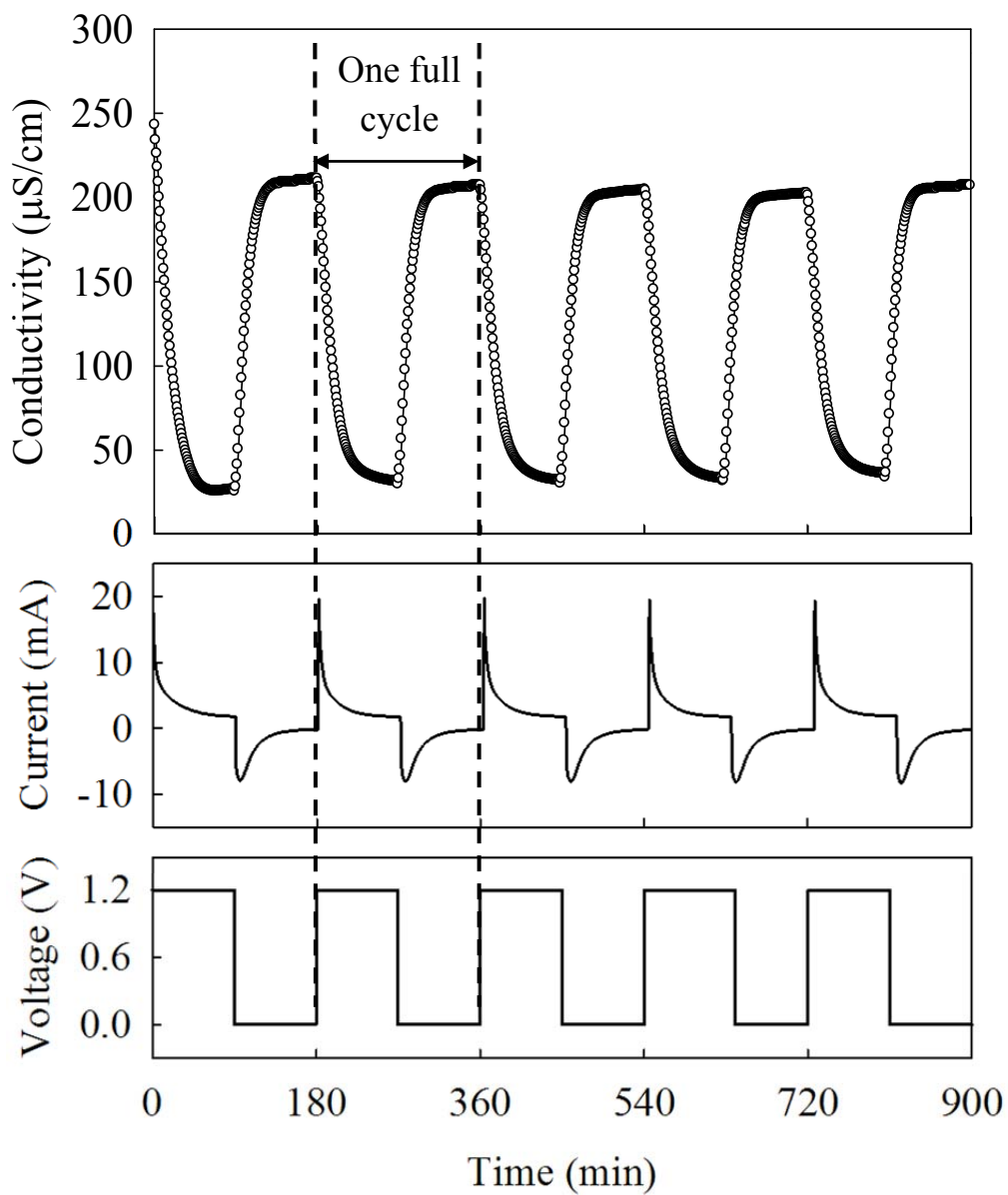


Figure 4-5. Multiple electro-sorption/regeneration cycles of 2 mM NaCl solution with the applied voltage of 1.2 V.

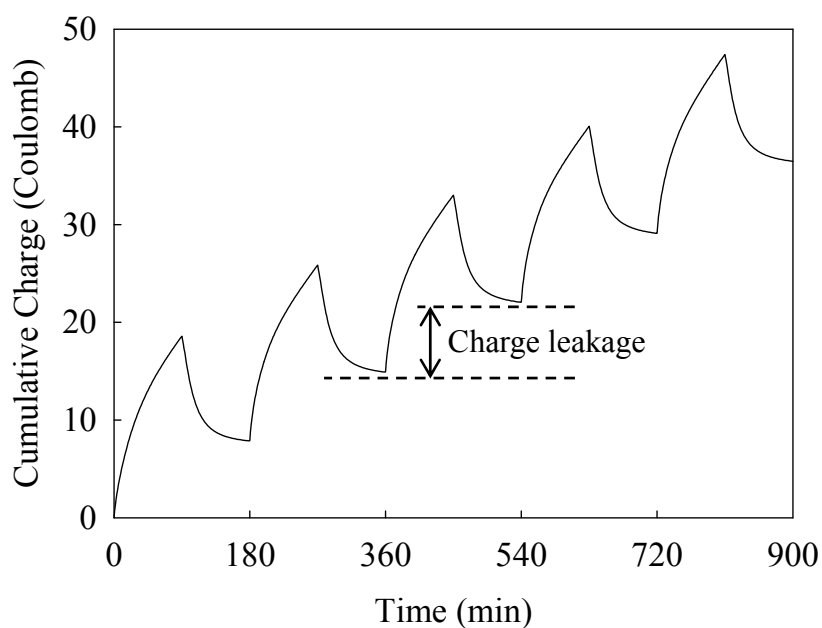


Figure 4-6. Cumulative charge behavior during a continuous charging /discharging cycles of 2 mM NaCl solution.

Table 4-2. Cumulative charge and removal efficiency of charging/discharging cycles of 2 mM NaCl solution.

Cycle	Cumulative charge (coulomb)			Removal efficiency (%)
	Charge	Discharge	Leakage	
1	18.57	10.73	7.84	88.62
2	17.97	10.95	7.02	84.41
3	18.12	10.97	7.15	81.59
4	18.02	10.96	7.06	79.56
5	18.32	10.94	7.38	79.35

## 4-3-2 不同電壓與初始濃度之影響

### 4-3-2-1 電壓之適用範圍

電容去離子技術主要是以電作為移除離子之驅動能量，為了探討外部電場強度對於電吸附系統之影響，因此在本研究中，利用電吸附平衡實驗於不同外部電場施加下，離子從水溶液中移除之現象，分析碳材的吸附能力，以及整體系統狀態(ex. 電流值、pH 和導電度)受到電壓改變下發生之影響。

Figure 4-7 為 4 mM 之 NaCl 電解液，電壓的施加範圍為 0 V 至 1.6 V 之導電度下降趨勢圖，根據實驗結果可得之，當系統控制在 0 V 時，4 mM 的 NaCl 溶液導電度由 478  $\mu\text{S}/\text{cm}$  下降至約 430  $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。此時溶液中的部分離子受到碳材表面基本電性以及特別吸附之影響，因此離子能夠被吸附於活性碳表面上，使導電度產生些微下降之趨勢。當施加的電壓開始提昇時，兩電極之間為了達到與外部電場相同之電位差，因此電極表面電位也逐漸增大，系統內電極與水溶液的固液界面之間的電雙層開始逐漸壓縮。承 4-2 節所敘，在施加電位提高時，電雙層重疊效應影響減弱，因此碳材本身之微孔逐漸能夠被利用於吸附離子，電極相對能夠有更大的容量能夠用於吸附離子，由圖可以顯著發現其導電度的平衡值開始降低，當系統施加至 1.2 V 時約下降至 68.1  $\mu\text{S}/\text{cm}$  左右，移除效率如 Table 4-3 所示，由 0 V 的 10.0% 提升至 85.8%。

在 0 V 至 1.2 V 電位範圍內導電度值趨勢穩定，pH 值如 Table 4-3 所示，並無顯著之變化，系統屬於較穩定之狀態，但是當電壓提升至 1.4 V 及 1.6 V 時，導電度開始發生不穩定而上升之情形，在 Figure 4-7 中，1.4 V 與 1.6 V 的導電度皆顯示上升的趨勢。從 Table 4-3 可得知當電壓大於 1.2 V 時其系統 pH 值皆顯示小於 4 之情況，也代表著氫離子濃度在水體中有上升之趨勢，此原因符合文獻所提及之若施予過大的外部電場能量時，亦會伴隨著水電解及化學反應之發生 [59]。由於氫離子的當量電導度( $\lambda$ )約為 349.8  $\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{equiv.}^{-1}$  遠大於鈉離子(50.11  $\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{equiv.}^{-1}$ )與氯離子(76.4  $\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{equiv.}^{-1}$ )[55]的當量電導度，因此當氫離子解離出時導電度會隨之提升，並開始扮演另一種競爭性物質，同樣會受到電場所影響而吸附至極版上。Bouhadana *et al.* 的研究中提及氫離子或氫氧根離子與鈉或氯離子進行競爭時，受到離子移動速度(mobility)之影響，氫離子與氫氧根離子會因在溶液中具有較高的移動速度，成為佔優勢之物質進而影響鈉與氯離子的吸

附[65]。從 Figure 4-7 可知導電度值於施加電壓 1.4 V 與 1.6 V 的 50 分鐘與 30 分鐘有上升的趨勢，但在電場持續施加下，則開始出現下降之趨勢，推測其氫離子因受到電場所吸引而使導電度產生下降的趨勢。

從能量使用效率的觀點來說，如 Figure 4-8 累積電量與電壓關係圖得知，當施加電壓越高時，系統所消耗之電荷量提升，但扣除經由放電程序所回收之電可顯著發現，其洩漏電量隨著電壓上升而增加。如 Figure 4-9 電流效率以及洩漏電量與電壓關係圖所示，在較低的電壓下如 0.2 V 與 0.4 V 分別擁有較佳的電流效率 100 % 與 88.2%。0.2 V 時達到 100% 之原因為在此電壓下的極板對於離子的吸引力較微弱，離子的移除效率較低，除了受電場影響外，碳材本身具有之特別吸附行為，造成系統消耗的電量低於被移除之離子數，因此使電流效率超過 100%。所以在提升電壓的過程中其電流效率也因為累積與洩漏的電荷量提高，導致電流效率降低，如 1.6 V 與 1.2 V 之洩漏電量分別為 8.8 庫倫與 21.4 庫倫，電流效率分別為 58.5% 與 36.6%，因此過高的電壓下，代表其流經系統之能量除了用以吸附離子外，可能因洩漏或是轉化為額外之反應(faradic current)。

此外當系統初始濃度分別為 2 mM、4 mM、6 mM、8 mM、10 mM 和 20 mM NaCl 時，其電流效率與能量消耗如 Figure 4-10 與 Figure 4-11 所示。由 Figure 4-10 中可以顯著看出當電壓提升時電流效率呈現下降之趨勢。此外，可發現初始濃度與電流效率呈正相關的趨勢。此現象是由於當濃度提高時，活性碳之特別吸附量提升[14]，因此在高濃度環境下，除了受到外部電場吸引所得到之電吸附容量外，加上碳材本身之特別吸附量，使其電流效率提升。根據 Figure 4-11 之能源消耗圖可知道當施加電壓越高時，其能源消耗量越大，而濃度改變對於能量之消耗在施加電壓 1.2 V 以下時並無顯著之差異性。

綜合以上，電壓的提升雖能提高移除效率，但是施加過高的電壓可能會造成水體酸化現象，並影響電吸附過程中系統之穩定性以及電極的吸附機制，造成電流效率降低。故電壓範圍於 0 V—1.2 V 是屬於較穩定的狀態，不僅無化學反應之發生，且有利於提升水體之移除效率、電流效率與降低能量額外之損耗。

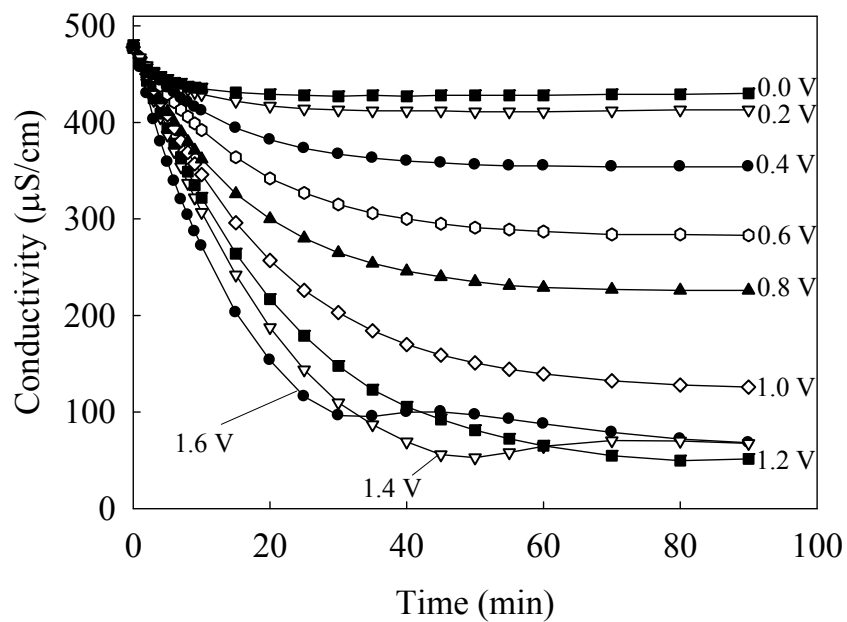


Figure 4-7. The conductivity value of electrosorption process of 4 mM NaCl solution with various applied voltages.

Table 4-3. The pH value of electrosorption process of 4 mM NaCl solution with various applied voltages.

Voltage (V)	Conductivity (µS/cm)		pH		Removal efficiency (%)
	0 min	90 min	0 min	90 min	
0.0	480	430	5.86	6.52	10.42
0.2	478	413	5.86	6.61	13.60
0.4	477	354	5.87	6.60	25.79
0.6	477	283	5.86	6.84	40.67
0.8	478	226	5.85	7.09	52.72
1.0	478	143	5.89	6.92	70.13
1.2	477	51.4	5.87	4.73	89.22
1.4	477	67.6	5.88	3.84	85.83
1.6	476	68.2	5.82	3.69	85.67

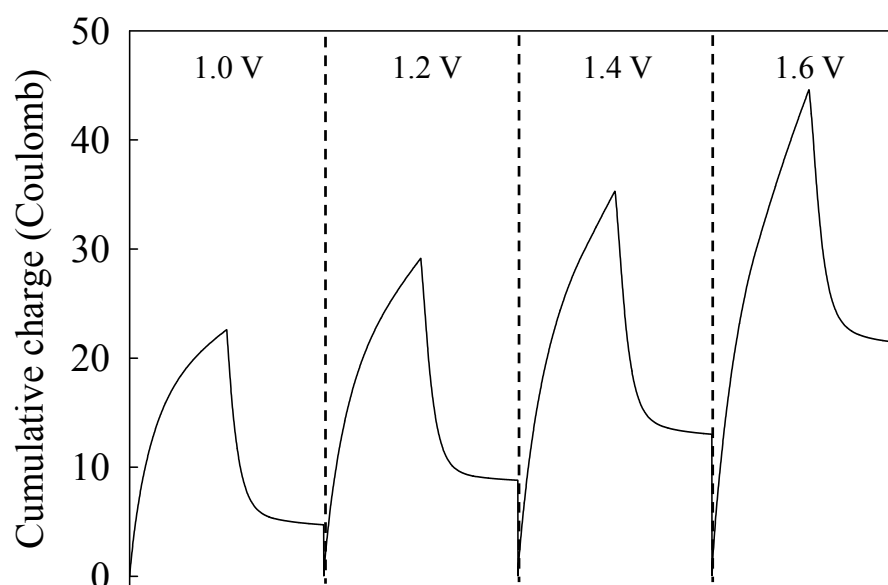
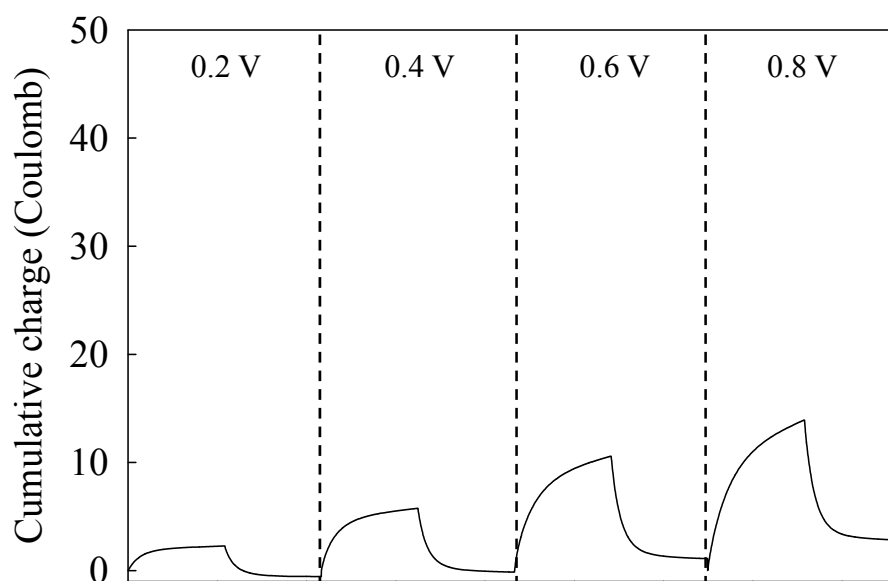


Figure 4-8. Cumulative charge behavior during a continuous charging /discharging cycles of 4 mM NaCl solution with various voltages.

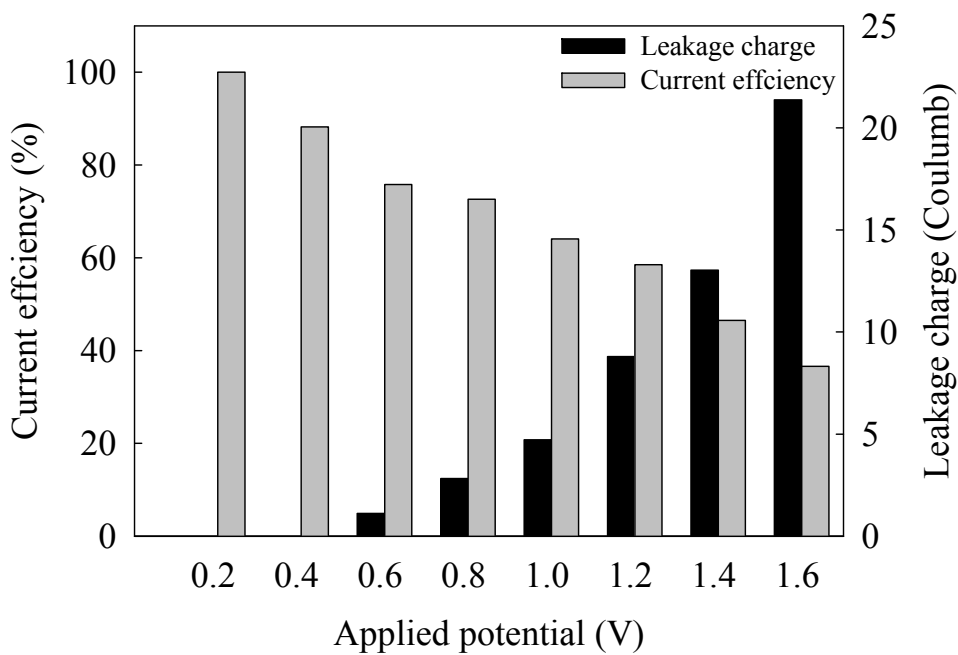


Figure 4-9. Current efficiency and leakage charge of 4 mM NaCl solution with various voltages.

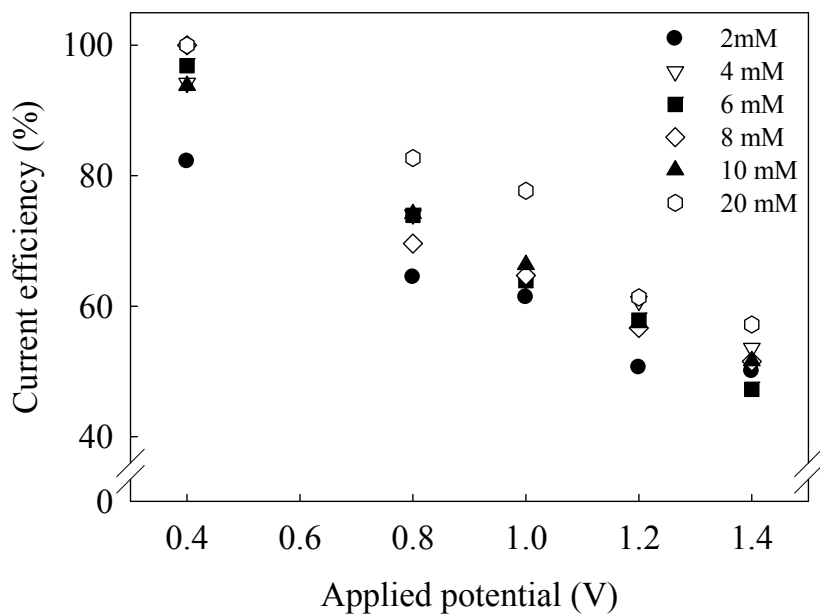


Figure 4-10. Current efficiency of different NaCl concentration by AC electrodes with various applied voltages.



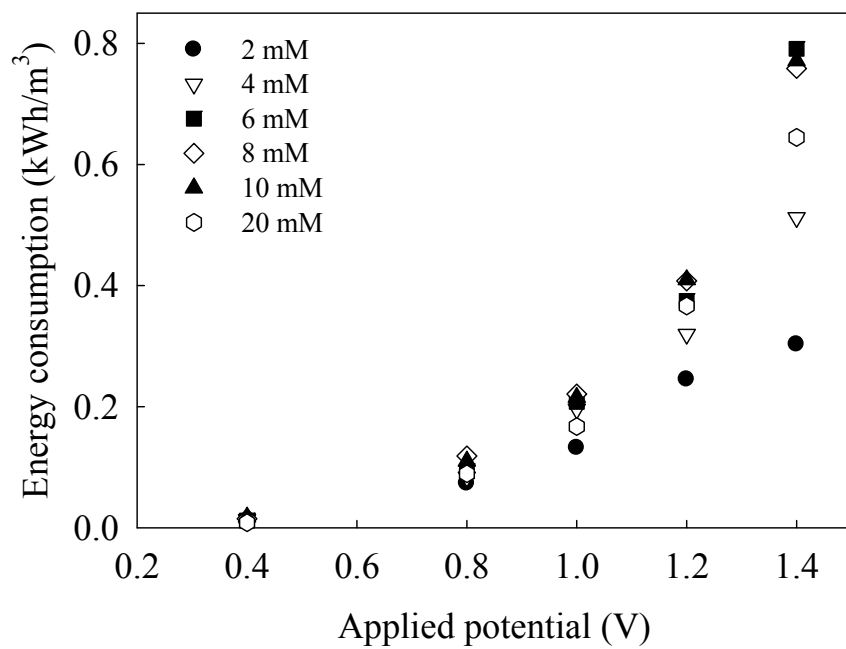


Figure 4-11. Energy consumption of different NaCl concentration by AC electrodes with various applied voltages.

#### 4-3-2-2 不同電壓之等溫吸附

除了電壓之影響外，亦藉由改變不同初始濃度探討其初始電解液濃度對於活性碳電吸附容量之影響。Figure 4-12 為電吸附程序以不同初始濃度 NaCl (2 mM、4 mM、6 mM、8 mM、10 mM 和 20 mM) 以及配合不同外部電場(0 V、0.4 V、0.8 V、1.0 V 和 1.2 V)之吸附等溫線。由圖可知，在不同之電壓影響之下，0 V 至 1.2 V 的吸附容量在各個初始濃度下皆顯示顯著之提升，其原因如 4-3-1 節所述，因電壓提升時，碳材對於離子之吸附容量會隨之提升，因此在高電場環境下，其電極對於各種不同初始濃度皆擁有較高之吸附容量。

當施加電場為 1.2 V 時，初始濃度 2 mM–20 mM 之吸附容量可由 80.31  $\mu\text{mole/g}$  提升至 239.87  $\mu\text{mole/g}$ 。如 4-2-2 節所述，因在較低的電解液濃度時，基於電雙層重疊效應之及離子擴散性之影響，致使離子較不易於從水溶液中接近孔洞內，但隨著電解液濃度之提升，系統內總離子數量較多，使電雙層壓縮導致厚度減低，離子較易擴散至電極的奈米孔洞中其吸附容量也開始增加，又基於濃度梯度之影響，離子能夠在較短的時間內從溶液中擴散至奈米孔洞內，而達到提升吸附容量之目的。然而，對此不同濃度之影響利用了 Langmuir 及 Freundlich 兩種等溫吸附模式對於數據進行分析，藉此探討其電吸附行為模式。分析結果得知所運用的活性碳最大吸附容量，1.2V 約為 243.8  $\mu\text{mole/g}$ 、0.8 V 約為 181.5  $\mu\text{mole/g}$ 、0.4 V 為 134.5  $\mu\text{mole/g}$  且較遵循 Langmuir 等溫吸附模式，如 Table 4-2 所示，其相關係數( $r^2$ ) Langmuir 皆較高於 Freundlich 所模擬出來的數據。綜合以上可知，電場強度提升能夠增加電極的表面電荷密度，進而提高電極對於離子的儲存能力，有較高的電吸附容量。另外，電極的電吸附容量亦可隨著 NaCl 溶液的初始濃度增加而提升。

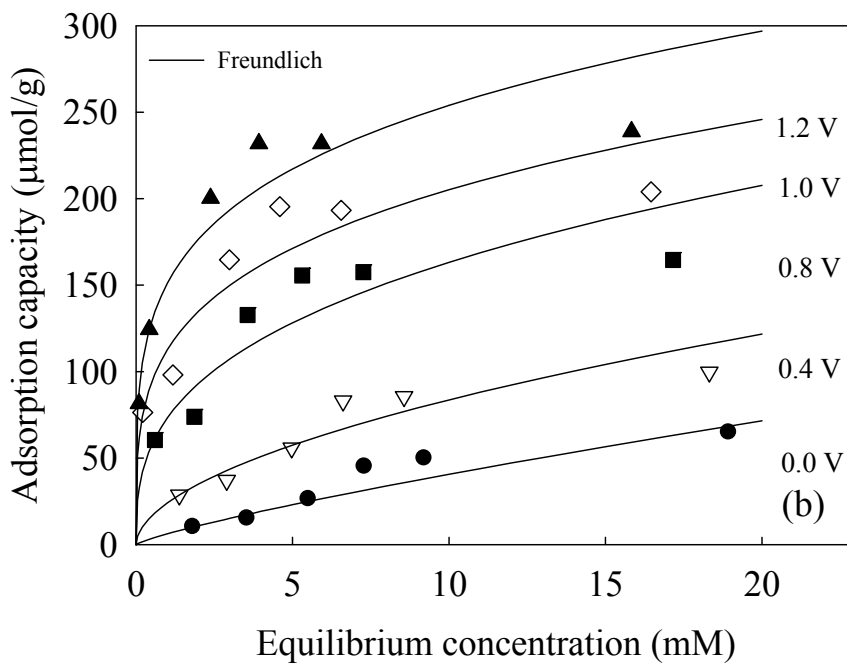
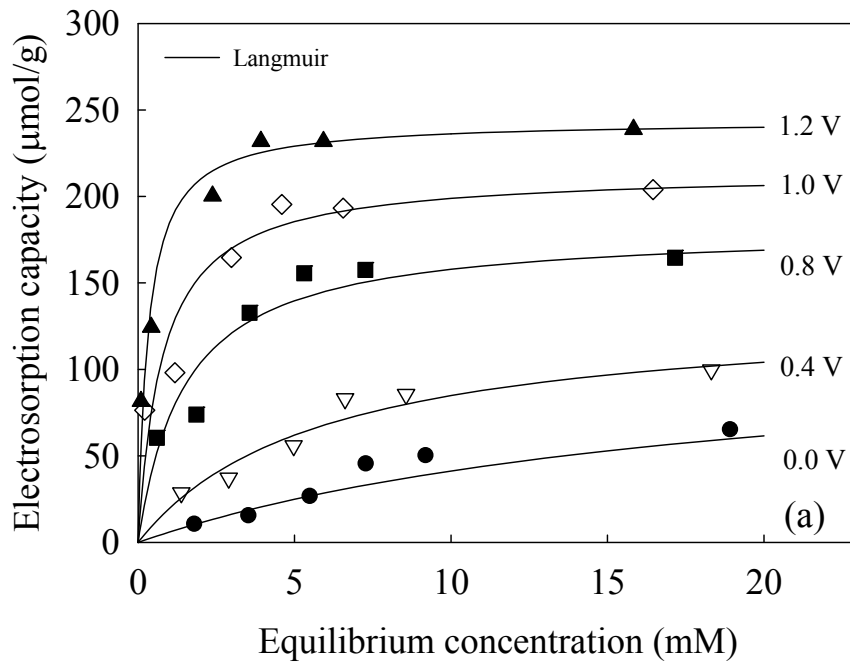


Figure 4-12. The electroadsorption isotherms of NaCl by AC electrodes with various applied voltages. (a) Langmuir and (b) Freundlich isotherm. The concentration of ions has been analysis by conductivity meter.

Table 4-4 The determined parameters and regression coefficients  $r^2$ ,  $K_L$  and  $K_F$  of Langmuir and Freundlich isotherms of CDI. The concentration of ions has been analysis by conductivity meter.

Isotherm	Model equation	Parameter	Value				
			0.0 V	0.4 V	0.8 V	1.0 V	1.2 V
Langmuir	$q = \frac{q_m K_L C}{1 + K_L C}$	$q_m$ ( $\mu\text{mol/g}$ )	120.9	134.5	181.5	214.3	243.8
		$K_L$	51.93	170.9	699.2	1285	3113
		$r^2$	0.918	0.968	0.948	0.939	0.980
Freundlich	$q = K_F C^{1/n}$	$K_F (10^{-3})$	1.74	1.85	0.80	0.68	0.71
		n	1.22	1.00	2.87	3.84	4.43
		$r^2$	0.873	0.929	0.886	0.922	0.939

#### 4-3-2-3 不同電壓之動力學行為

本研究之電吸附平衡實驗中，為了分析其初始濃度和外部電場下活性碳對於離子之吸附速率，故利用擬一階動力學模式，經由實驗數據求得速率常數，即可了解離子吸附速率與濃度及電場之關聯性。Figure 4-13 至 Figure 4-15 為活性碳對於不同濃度 NaCl 之時間與吸附容量趨勢圖，由圖可顯著看出根據式(3-9)之擬一階動力學模式所模擬的數值與實驗數據呈現符合之趨勢，根據 Table 4-3，其模擬值與實驗數據之相關係數在所有濃度與電壓範圍皆可達到 0.994 以上，因此所計算出之速率常數可有效代表其離子的吸附速率。

首先在不同電壓吸附速率的比較下，以 8 mM NaCl 為例，當施加電壓為 0 V 時，如 Table 4-3 所示，速率常數為  $0.225 \text{ min}^{-1}$ ，0.8 V 時降至  $0.080 \text{ min}^{-1}$ 。當電壓提升至 1.2 V 時，其速率常數為  $0.073 \text{ min}^{-1}$ ，結果可發現速率常數( $k, \text{min}^{-1}$ )隨著外部電壓的提升而有下降之趨勢，在低電壓擁有較快到達平衡之情形，其餘濃度也顯示出類似之趨勢。此原因根據 Figure 4-8 可知，當電壓提升時，活性碳的吸附容量提升，加上如 4-3-2 節所述，高電壓下活性碳上的微孔也較能夠被利用，離子排除狀況較不顯著。因此離子在高電場下，雖有較強之靜電吸引力，但由於活性碳的孔洞分布較複雜，為了達到碳材所能容納之吸附容量，所以離子需要較長的時間在孔洞內部擴散，故其速率呈現較低的狀態。

當以不同初始電解液濃度的比較下，以相同電壓 1.2 V 為例，當 NaCl 初始濃度為 2 mM、8 mM、20 mM 時，速率常數分別為  $0.046 \text{ min}^{-1}$ 、 $0.073 \text{ min}^{-1}$ 、 $0.130 \text{ min}^{-1}$ ，其趨勢顯示當初始濃度增加時，速率常數呈現上升之趨勢，在其餘不同電壓下，濃度與吸附速率皆以正相關之情形展現，亦即在較高電解液濃度時，其達到系統的平衡速率較快。因為系統提升電解液濃度時，系統內部離子個數增加，也相對增加離子接近孔洞的機會，因此受到電場吸引時，高濃度環境下，離子因具有較高之濃度梯度及驅動力之影響，而能夠快速的吸附於奈米孔洞中。

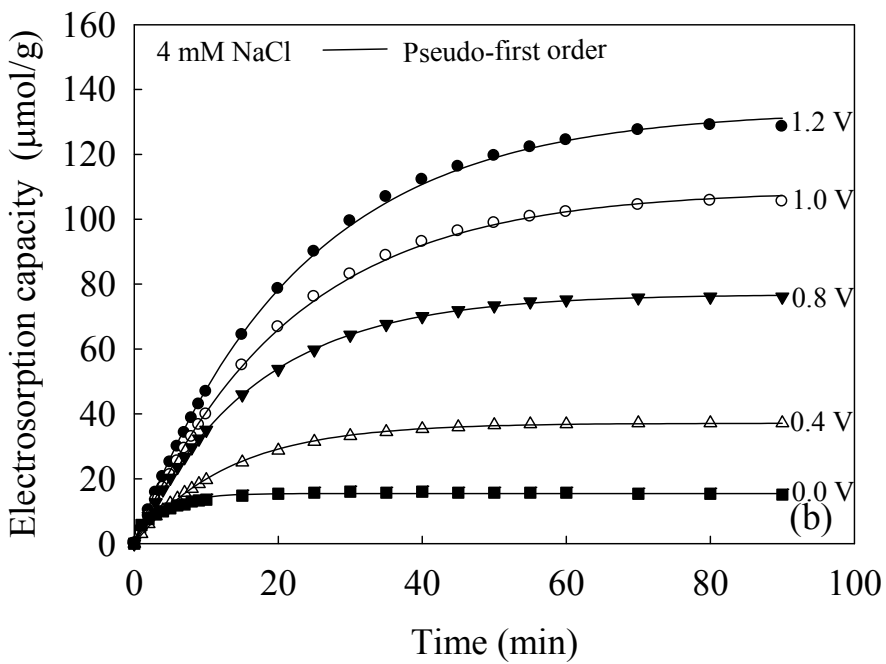
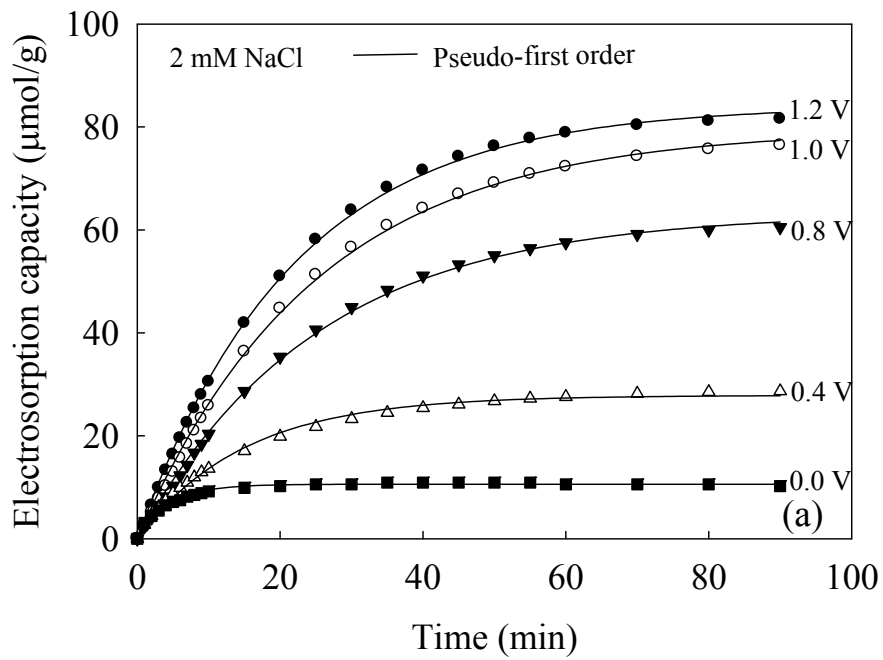


Figure 4-13. The electroSORPTION kinetics of (a) 2 mM and (b) 4 mM NaCl by AC electrodes with various applied voltages.

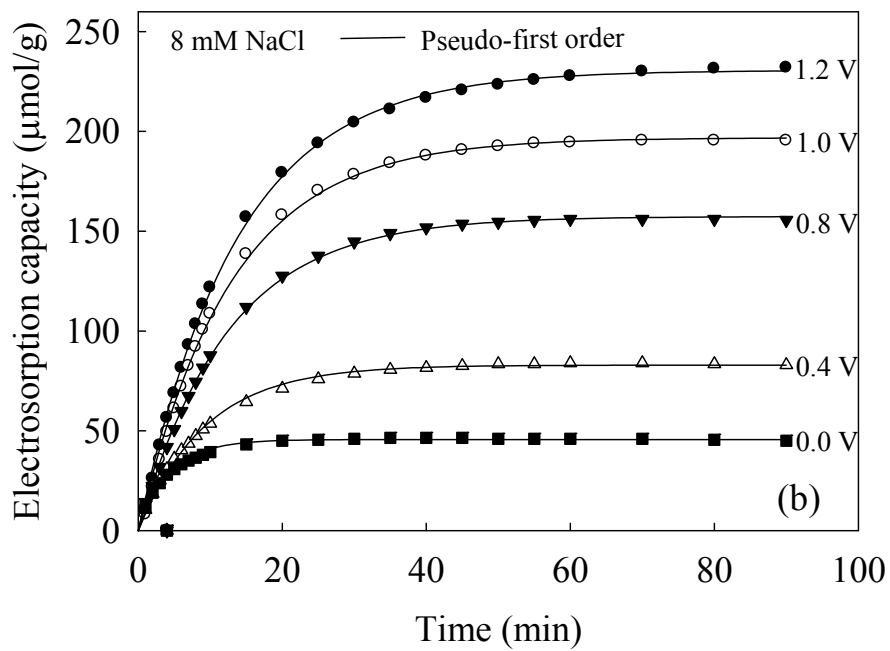
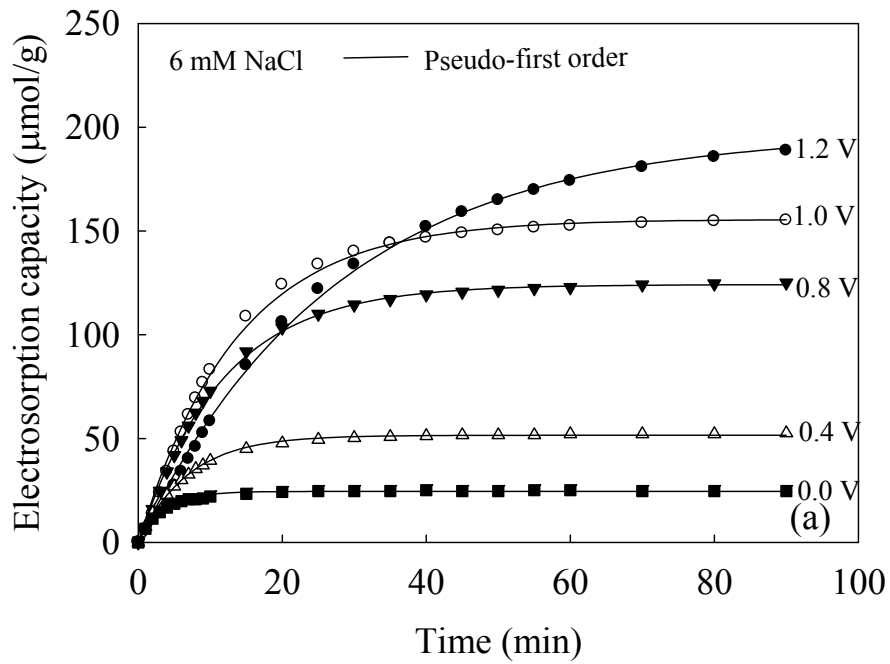


Figure 4-14. The electroadsorption kinetics of (a) 6 mM and (b) 8 mM NaCl by AC electrodes with various applied voltages.

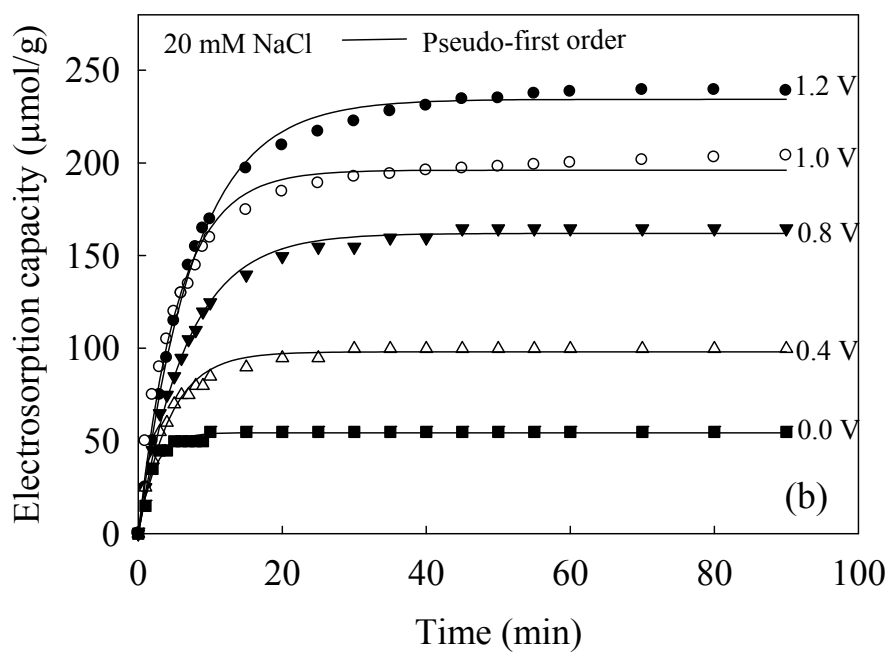
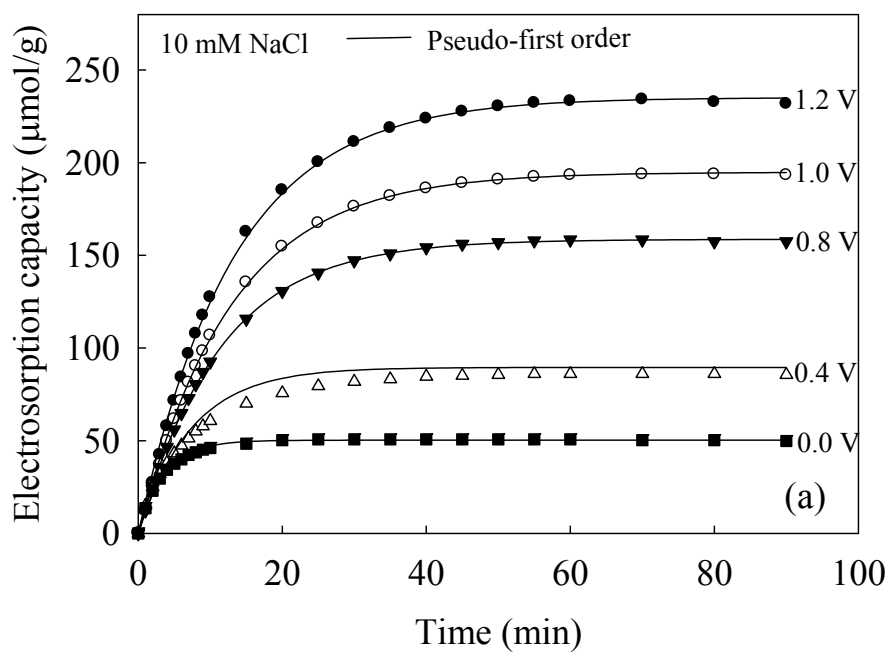


Figure 4-15. The electroSORPTION kinetics of (a) 10 mM and (b) 20 mM NaCl by AC electrodes with various applied voltages.



Table 4-5. The electrosorption parameters of pseudo-first-order for different NaCl concentrations with various applied voltages.

$C_0$ (M)	0.0 V			0.4 V			0.8 V			1.0 V		
	$k$ ( $\text{min}^{-1}$ )	S-q <sub>e</sub> ( $\mu\text{mol/g}$ )	$r^2$	$k$ ( $\text{min}^{-1}$ )	S-q <sub>e</sub> ( $\mu\text{mol/g}$ )	$r^2$	$k$ ( $\text{min}^{-1}$ )	S-q <sub>e</sub> ( $\mu\text{mol/g}$ )	$r^2$	$k$ ( $\text{min}^{-1}$ )	S-q <sub>e</sub> ( $\mu\text{mol/g}$ )	$r^2$
2	0.225	10.58	0.994	0.067	27.83	0.998	0.040	63.29	0.999	0.040	79.55	0.999
4	0.262	15.44	0.988	0.076	37.12	0.999	0.060	76.89	0.999	0.046	108.9	0.999
6	0.277	24.59	0.996	0.145	51.60	0.999	0.085	124.1	0.999	0.073	155.6	0.998
8	0.225	45.64	0.997	0.107	82.92	0.999	0.080	157.3	0.999	0.077	196.8	0.999
10	0.279	50.28	0.998	0.136	89.54	0.997	0.087	158.6	0.999	0.077	194.9	0.999
20	0.379	64.72	0.998	0.232	98.04	0.994	0.148	162.0	0.998	0.183	196.1	0.994

$C_0$ (M)	1.2 V		
	$k$ ( $\text{min}^{-1}$ )	S-q <sub>e</sub> ( $\mu\text{mol/g}$ )	$r^2$
2	0.046	84.14	0.999
4	0.053	131.8	0.999
6	0.086	197.5	0.989
8	0.073	230.6	0.999
10	0.076	235.1	0.999
20	0.130	234.3	0.998

S-q<sub>e</sub>, Simulation adsorption capacity

#### 4-3-2-4 充電速度分析

承 4-3-1 節所述，電吸附程序在施加外部電場時，相當於電容器進行充電行為，當電容器於充電程序時，電子會經由外環電路逐漸累積於電吸附系統的正負極板之上，使電容器的電位差開始提升，電流值也隨之下降，其電流下降的變化曲線，可由式(2-14)表示之，電流的衰減程度則由 RC 時間常數( $\tau$ )所決定，但由於無法確切得到初始電流值，因此利用電荷累積的概念，可以得到式(2-18)類似擬一階吸附動力學之公式，藉此就能夠求得  $\tau$  值。而  $\tau$  值之定義為電流/電壓在充電時衰減/提升 63.2% 所需的時間，5 倍的  $\tau$  值可視為其系統到達平衡時之時間[51]，因此可藉由所得之電流衰減趨勢探討其不同初始濃度與電壓之對於系統充電速度之影響。

Figure 4-16 (a)與(b)分別為 2 mM 與 4 mM NaCl 於不同電壓之電流下降趨勢圖，在不同電壓下，圖中電流值隨時間呈現下降至平衡趨勢，然而在系統平衡時，電流值不會如電容器充電理論般趨於零之趨勢，導致累積電荷值會在電流平衡時呈線性上升趨勢，因此無法確切得知其平衡時之累積電荷量，所以需要將其電流平衡值修正為零，方可求得平衡時累積電荷量。因此將 Figure 4-16 之電流變化圖，以累積電荷值之形式表示，如 Figure 4-17 至 Figure 4-19 不同電壓及初始濃度電荷累積趨勢圖所示，可藉式(2-18)求得  $\tau$  值，便可探討其不同電壓及初始濃度對於充電時間之影響。

Figure 4-17 至 Figure 4-19 為不同電壓及初始濃度之時間與累積電荷趨勢圖，首先由圖可知，當施加電壓提升時，累積之電荷量越高，根據歐姆定律，由於電極是以相同材料與電解液濃度下進行充電行為，所以電阻固定，因此當電壓提升時，系統整體電流值較高(如 Figure 4-16 所示)。再者，根據 KVL 理論得知，電阻電容等效串聯電路中整體電位差之代數和為零，所以當供給電壓提升時，電容器之電壓與電量會隨之提升。

由式(2-18)所求得之模擬數值，如 Table 4-5 所示，實驗數據與模擬數值在所有濃度及電壓下，其相關係數皆在 0.996 以上，因此所求得之  $\tau$  值能夠具有其代

表性。經模擬結果得知，在相同濃度不同電壓下，以 8 mM NaCl 為例，在施加電壓為 0.4 V、0.8 V 與 1.2 V 時， $\tau$  值分別為 651 s、750 s 和 857 s。此結果代表在施加電壓越高的情況下，需要的平衡時間較長，相反地施加電壓越低時平衡的時間較短，符合 4-3-3 節所述之電壓施加越高時需要較多時間到達平衡。

當以不同初始電解液濃度相同電壓 1.2 V 之比較下，當 NaCl 初始濃度為 2 mM、8 mM、20 mM 時， $\tau$  值分別為 1136 s、858 s 和 599 s，其趨勢顯示當初始濃度增加時， $\tau$  值呈現下降之趨勢，因此在較高電解液濃度時，系統的平衡速率較快。也符合 4-3-3 節所述之當系統提升電解液濃度時，能夠提升吸附速率，除了系統內部離子個數增加具有較高之濃度梯度及驅動力的原因外，也由於提高濃度減少系統電阻，使較高的電流傳輸效率能夠快速地進行電荷傳輸累積，因此由 Figure 4-20 所有濃度與電壓範圍之時間常數圖可明顯看出， $\tau$  值於高電壓與高濃度環境下，因電荷於極板上快速累積現象，所以呈現較小的趨勢。

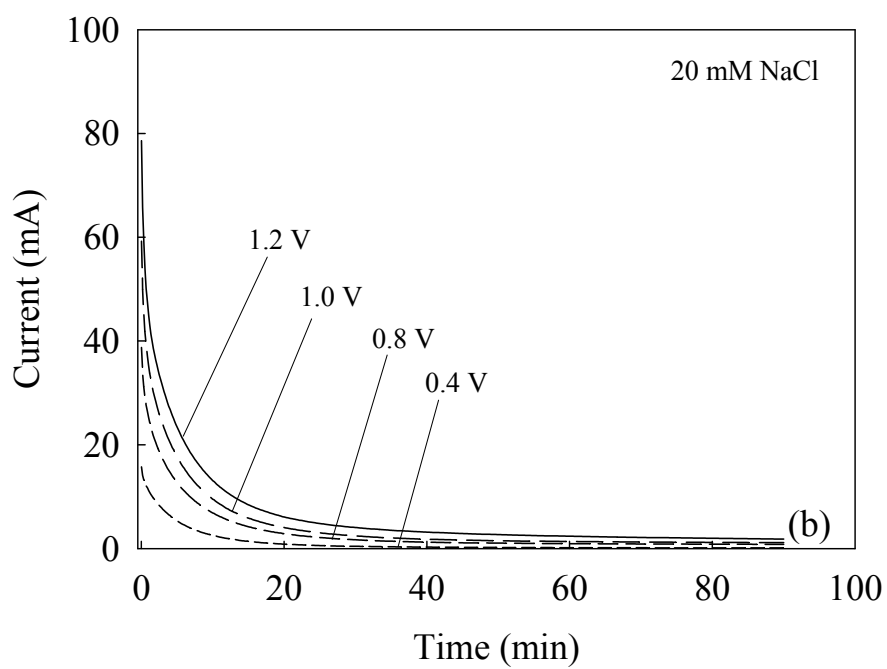
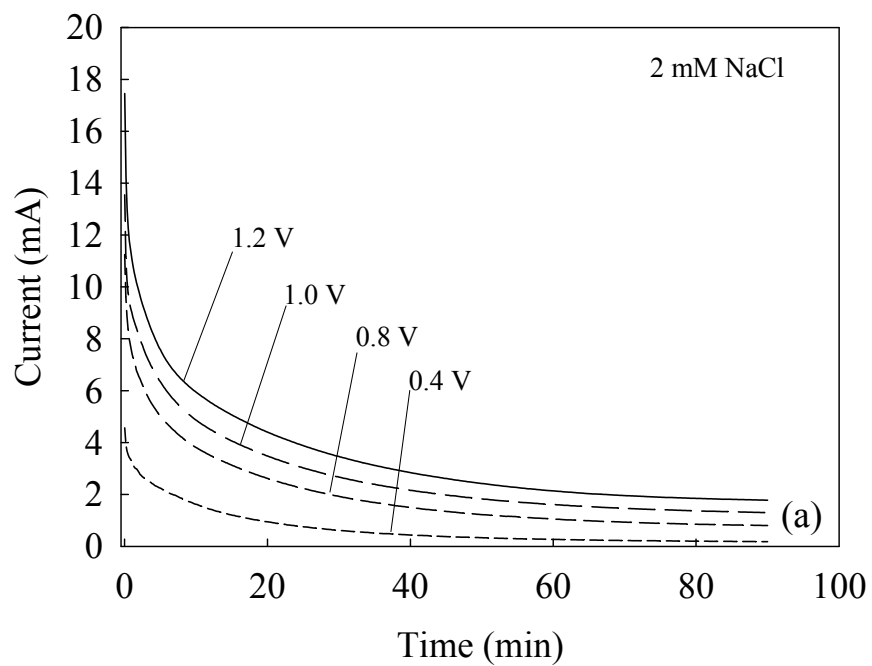


Figure 4-16. The current decay of (a) 2 mM and (b) 20 mM NaCl by AC electrodes with various applied voltages.

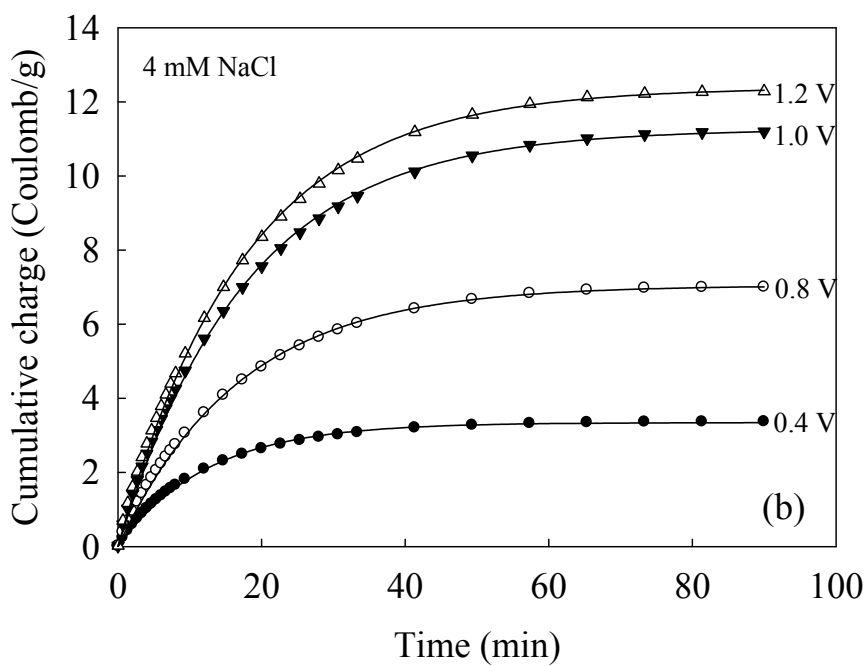
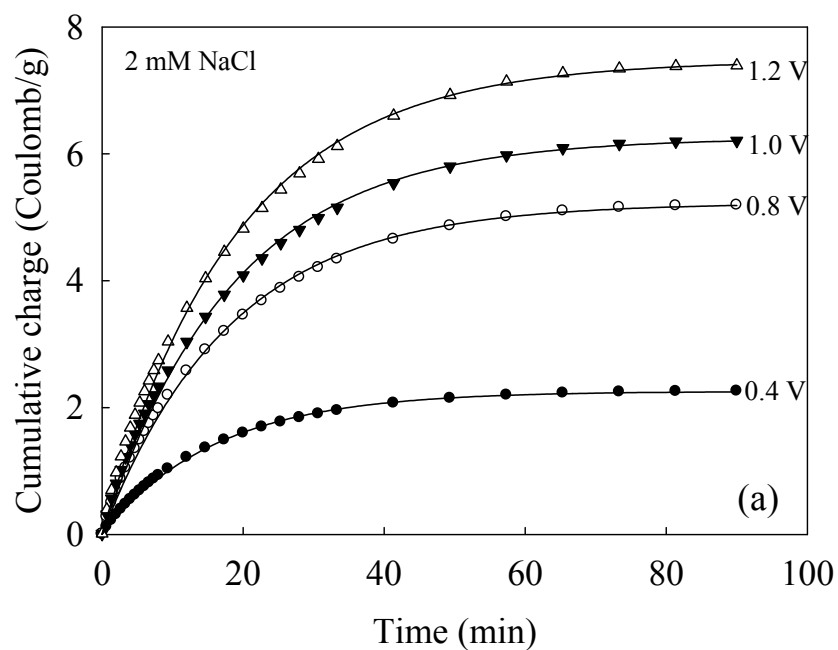


Figure 4-17. The cumulative charge of (a) 2 mM and (b) 4 mM NaCl by AC electrodes with various applied voltages. The relevant time constants, calculated according to equation 3-10, are marked near each plot.

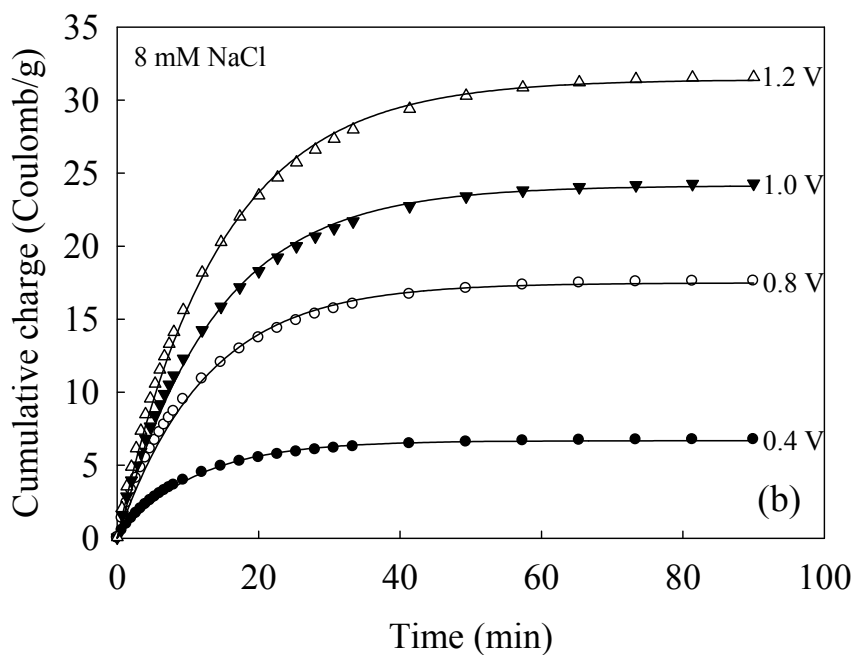
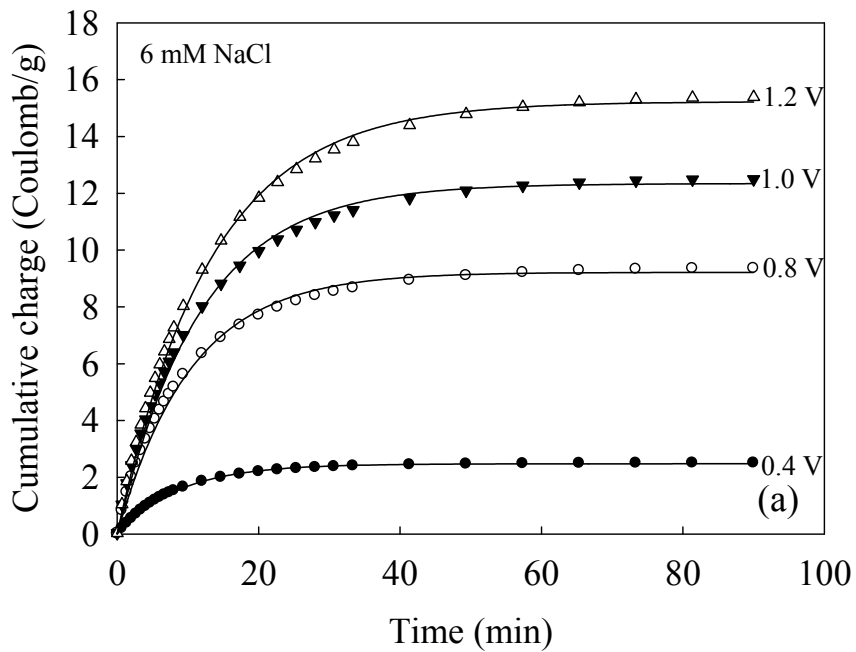


Figure 4-18. The cumulative charge of (a) 6 mM and (b) 8 mM NaCl by AC electrodes at various applied voltages. The relevant time constants, calculated according to equation 3-10, are marked near each plot.

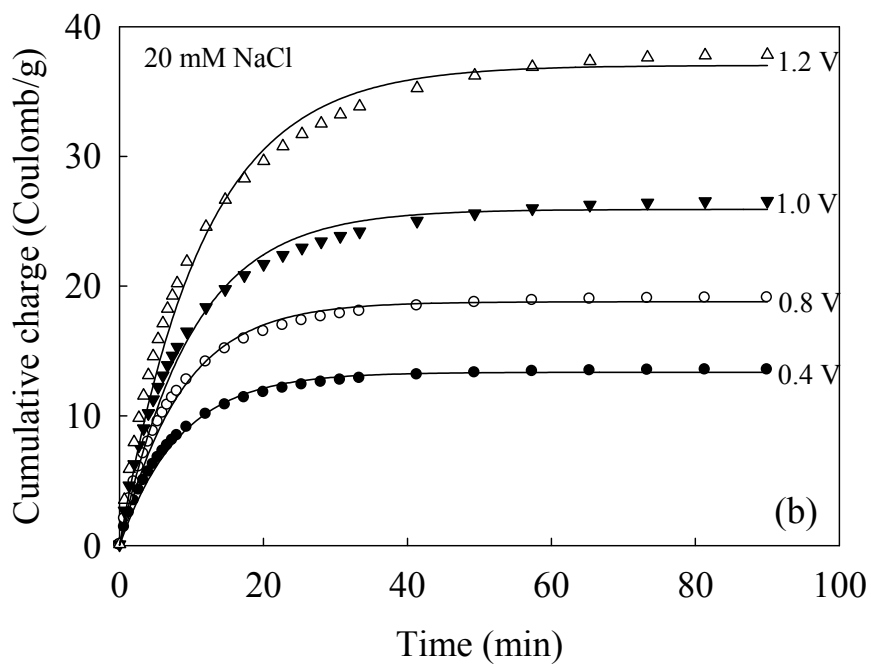
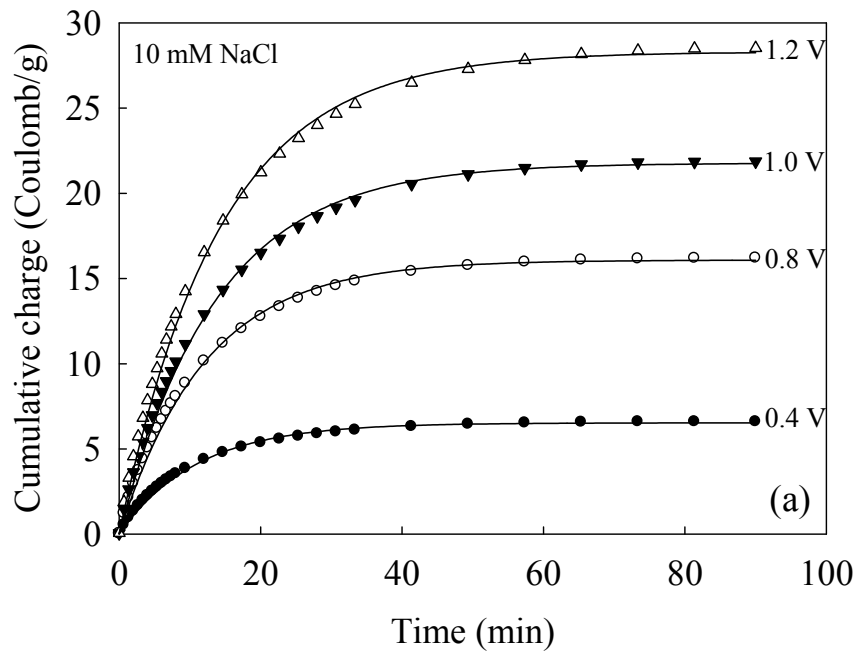


Figure 4-19. The cumulative charge of (a) 10 mM and (b) 20 mM NaCl by AC electrodes at various applied voltages. The relevant time constants, calculated according to equation 3-10, are marked near each plot.

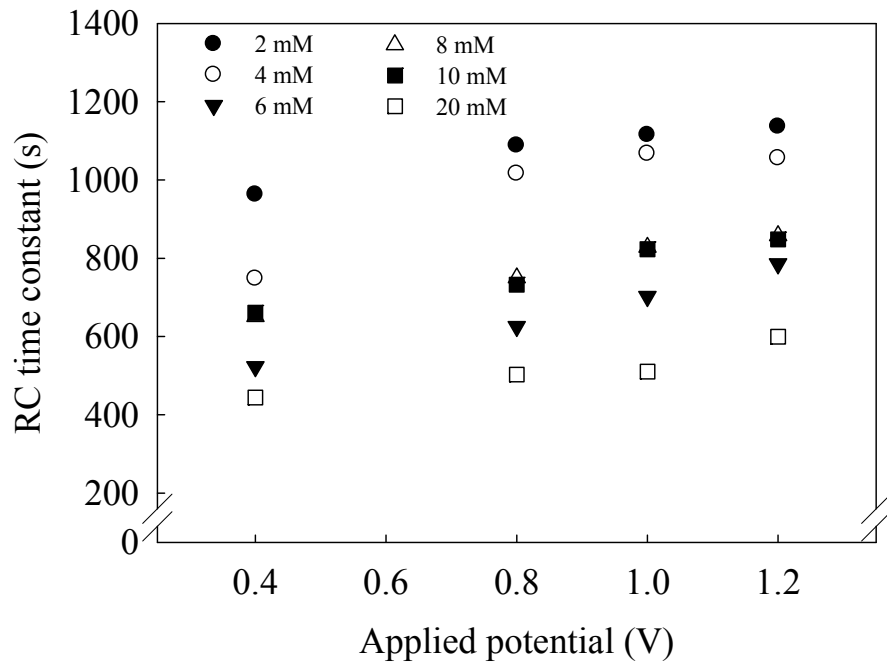


Figure 4-20. The RC time constant of different concentration NaCl by AC electrodes with various applied voltages.



Table 4-6. The RC time constant of different concentration NaCl by AC electrodes with various applied voltages.

C <sub>0</sub> (M)	0.4 V			0.8 V			1.0 V			1.2V		
	$\tau$ (sec)	S-Charge (C/g)	r <sup>2</sup>	$\tau$ (sec)	S-Charge (C/g)	r <sup>2</sup>	$\tau$ (sec)	S-Charge (C/g)	r <sup>2</sup>	$\tau$ (sec)	S-Charge (C/g)	r <sup>2</sup>
2	962.5	2.26	0.999	1088	5.22	0.999	1115	6.25	0.999	1136	7.47	0.999
4	748.0	3.35	0.999	1016	7.04	0.999	1067	11.26	0.999	1056	12.38	0.999
6	522.7	2.63	0.999	625.4	9.78	0.998	664.0	13.10	0.999	827.8	16.16	0.999
8	651.0	6.01	0.999	749.6	15.72	0.999	827.8	21.71	0.999	857.6	28.25	0.999
10	660.5	6.53	0.998	732.6	16.08	0.999	823.0	21.77	0.999	848.2	28.30	0.999
20	444.0	5.54	0.998	502.5	13.36	0.998	510.2	18.79	0.998	599.2	25.92	0.996

S-charge, Simulation cumulative charge

#### 4-4 不同離子之電吸附行為

以下先利用循環伏安法探討活性碳對於不同離子電解液(KCl、NaCl、LiCl、CaCl<sub>2</sub>和MgCl<sub>2</sub>)之電化學性質，再以電吸附平衡實驗以自然界較常見之離子(KCl、NaCl、CaCl<sub>2</sub>和MgCl<sub>2</sub>)電解液。藉由吸附容量，吸附速率和充電速度探討不同單一離子之大小與價數對於電吸附程序之影響。

##### 4-4-1 不同離子之電化學性質分析

在循環伏安法實驗中，根據文獻得知當孔洞的孔徑遠大於離子的水合半徑時，所得到的循環伏安圖是一個方正的矩型，且所得到的比電容值不受到電雙層中離子之電荷價數與水合半徑所影響[66-68]。然而，當使用活性碳為電極材料來吸附水中離子時，因為其奈米孔洞以中孔與微孔為主，孔徑大小與電雙層厚度在同一尺度中，且依據不同的電吸附離子，形成的電雙層構造亦有所不同[44]。

在本實驗中，可發現離子水合半徑對於活性碳之電吸附行為有顯著之影響，如 Figure 4-21 所示。使用掃描電位範圍為-0.4 V 至+0.6 V，掃描速度為 1 mV/s，將活性碳分別對 10 mM KCl、NaCl、和 LiCl 以及 5 mM CaCl<sub>2</sub> 和 MgCl<sub>2</sub> 五種離子以相同總電荷量之陽離子電解液進行循環伏安法之測試，由於使用之電解液皆有相同之陰離子 Cl<sup>-</sup>與相異之陽離子，故能藉此比較其各別陽離子之電容量，其中陽離子水合半徑分別為 K<sup>+</sup> (3.31 Å) < Na<sup>+</sup> (3.58 Å) < Li<sup>+</sup> (3.82 Å) < Ca<sup>2+</sup> (4.12 Å) < Mg<sup>2+</sup> (4.28 Å)，如 Table 3-4 所示。

由實驗結果可知，在電位為+0.6 V 時的電吸附主要是以 Cl<sup>-</sup>為主，因此，KCl、NaCl、LiCl、CaCl<sub>2</sub> 和 MgCl<sub>2</sub> 所得到的比電容值是相近的，依序為-39.21 F/g、-37.67 F/g、-39.65 F/g、-39.05 F/g 和 -38.05 F/g。另一方面，在電位為-0.4 V 時，循環伏安法所量測到的比電容值，是由於陽離子從電解液中，以電吸附方式進入奈米孔洞內形成電雙層，在此狀況下，由 K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、Li<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup> 和 Mg<sup>2+</sup> 陽離子之電吸附所得到的比電容值，如 Figure 4-23 所示，依次為 59.85 F/g、53.47 F/g、48.98 F/g、43.24 和 36.47 F/g，呈現與陽離子的水合半徑成負相關之趨勢。此外

當系統以相同莫耳濃度進行比較時(以 10 mM KCl、NaCl、LiCl、CaCl<sub>2</sub> 和 MgCl<sub>2</sub> 進行比較)，如 Figure 4-22 所示，在電位 -0.4 V 時，其比電容值大小依次為 Ca<sup>2+</sup> (62.02 F/g) > K<sup>+</sup> > Na<sup>+</sup> > Mg<sup>2+</sup> (52.67 F/g) > Li<sup>+</sup>，在此相同莫耳濃度之比較下，由於 Ca<sup>2+</sup> 與 Mg<sup>2+</sup> 在相同莫耳濃度下，其總和之電荷量較高，為一價離子的兩倍，因此在電容分析上，水合半徑較小的 Ca<sup>2+</sup> 會擁有較高的比電容值。而 Mg<sup>2+</sup> 雖然擁有較大的總電荷量，但由於水合半徑較大的關係，因此擁有的比電容值較小。

由此可知，離子的水合半徑與電雙層電容值有密切的關係，水合半徑愈小的離子，相對應的孔洞之離子排斥作用愈小，進入孔洞內的限制相對而言較小，所以在電吸附過程中，能夠更有效的被從水中移除。

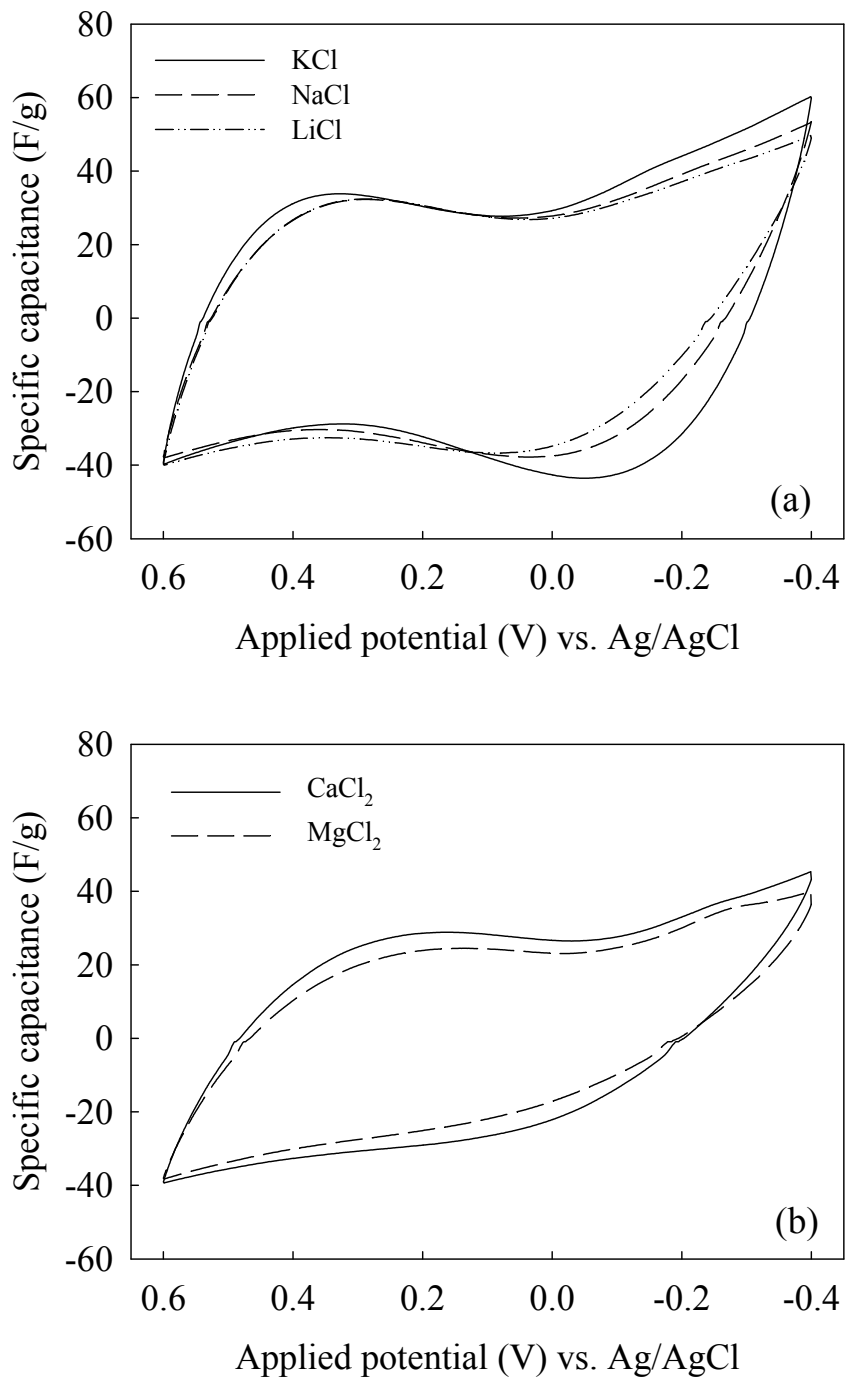


Figure 4-21. Cyclic voltammogram for activated carbon with a scan rate of 1 mV/s in (a) 10 mM LiCl, NaCl, and KCl solutions, and (b) 5 mM MgCl<sub>2</sub> and CaCl<sub>2</sub> solutions.

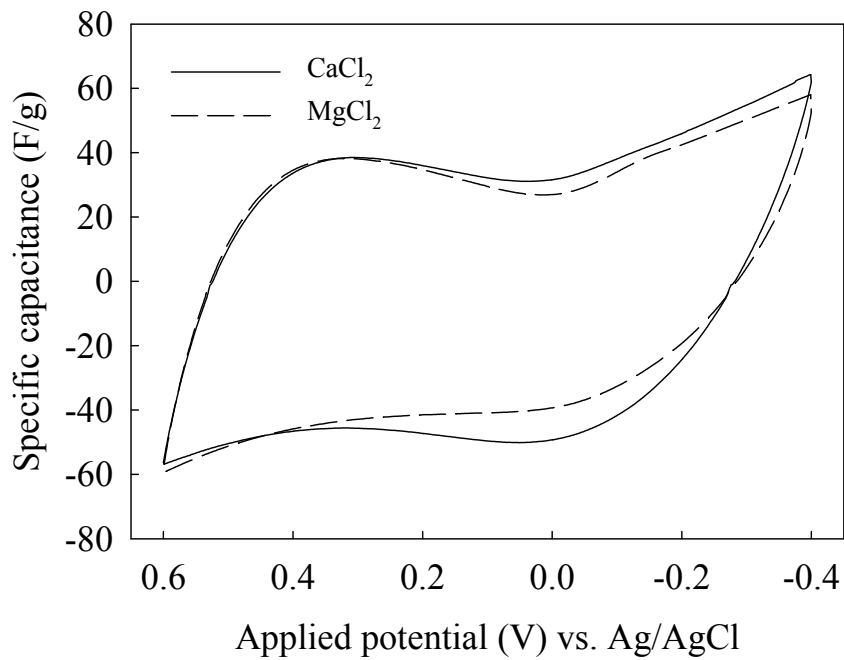


Figure 4-22. Cyclic voltammogram for activated carbon with a scan rate of 1 mV/s in (a) 10 mM MgCl<sub>2</sub> and CaCl<sub>2</sub> solutions.

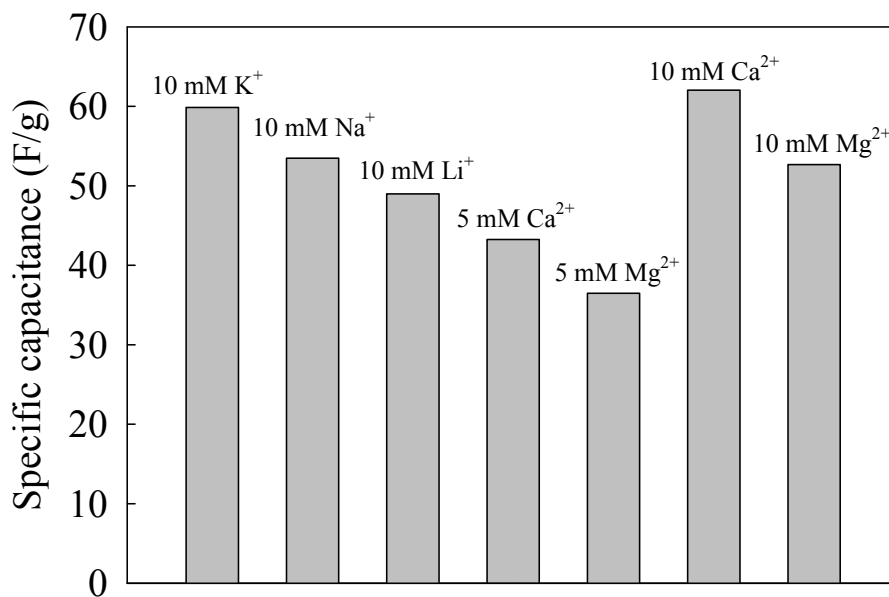


Figure 4-23. Cyclic voltammogram for activated carbon with a scan rate of 1 mV/s in (a) 10 mM MgCl<sub>2</sub> and CaCl<sub>2</sub> solutions.

#### 4-4-2 不同單一離子之電吸附容量

除了利用循環伏安實驗來進行不同離子之電化學性質分析外，本研究中還以批次式單一離子之電吸附平衡實驗探討不同離子之電吸附行為。如 Figure 4-24 所示，離子在具有相同之總電荷量條件下，即一價離子為兩價離子濃度兩倍之情況，由結果得知，一價離子( $K^+$  與  $Na^+$ )之吸附容量與二價離子( $Ca^{2+}$  與  $Mg^{2+}$ )有顯著差異性，舉例來說以 8 mM 之一價離子與 4 mM 之二價離子的比較下，其中  $K^+$  ( $158.3 \mu\text{mol/g}$ )與  $Na^+$  ( $154.4 \mu\text{mol/g}$ )吸附容量顯著大於  $Ca^{2+}$  ( $82.0 \mu\text{mol/g}$ )與  $Mg^{2+}$  ( $74.1 \mu\text{mol/g}$ )。

當在相同莫耳濃度的比較下，以一價離子( $K^+$ 、 $Na^+$ )與二價離子( $Ca^{2+}$ 與  $Mg^{2+}$ )均為 8 mM 為例。在相同莫耳濃度下的二價離子相較於一價離子依然擁有較低的電吸附容量，依次為： $K^+$  ( $158.3 \mu\text{mol/g}$ )與  $Na^+$  ( $154.4 \mu\text{mol/g}$ ) 顯著大於  $Ca^{2+}$  ( $98.0 \mu\text{mol/g}$ ) 與  $Mg^{2+}$  ( $89.5 \mu\text{mol/g}$ )。且由等溫吸附曲線所模擬出之最大吸附容量結果也是以  $K^+$  ( $242.3 \mu\text{mol/g}$ )與  $Na^+$  ( $223.0 \mu\text{mol/g}$ )大於  $Ca^{2+}$  ( $158.8 \mu\text{mol/g}$ )與  $Mg^{2+}$  ( $155.3 \mu\text{mol/g}$ )。

因此在單一離子之電吸附實驗中，相同價數之離子間其吸附容量並無顯著之差異性，但二價離子之吸附容量卻顯著低於一價之離子，其原因為二價離子因所帶之電量為一價離子之兩倍，使得在進行電吸附程序時，電容器充電，極板開始累積電荷時，溶液中的兩價離子吸附於電極上所需要的個數在理想的狀態下應為一價離子一半的數量，因此達到目標電壓所需之離子數較少，故於相同電荷量的條件下二價離子之吸附容量會接近於一價離子之一半。此外，在相同莫耳濃度條件下時也因為二價離子所帶之電量影響，所以使其吸附容量相較於一價離子呈現較低的趨勢。

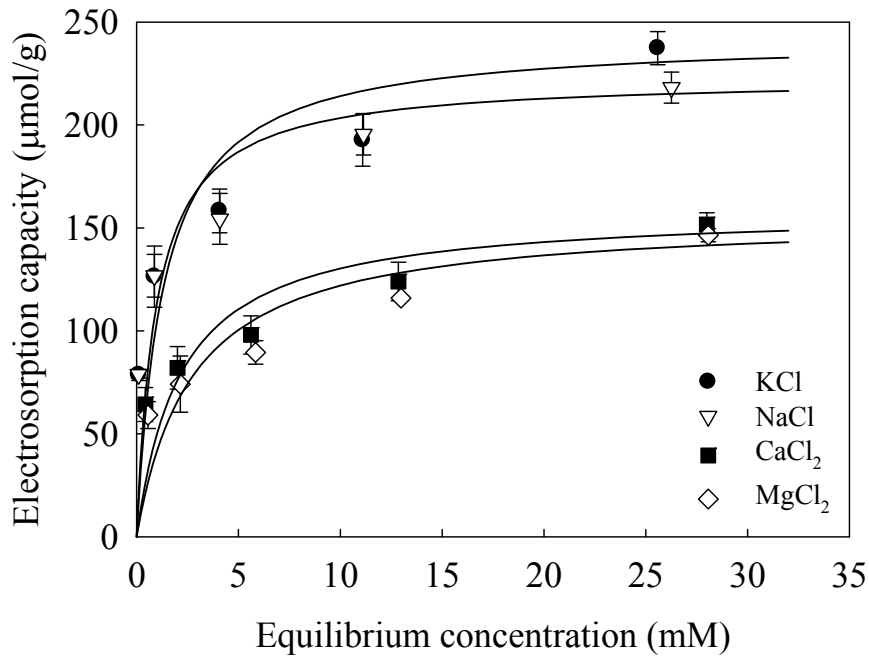


Figure 4-24. Comparison of the electroadsorption capacity for different cations by AC electrode at 1.0 V.

Table 4-7. The RC time constant of different NaCl concentration by AC electrodes with various applied voltages.

Isotherm	Model equation	Parameter	Value			
			KCl	NaCl	CaCl <sub>2</sub>	MgCl <sub>2</sub>
Langmuir	$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	$q_m$ (µmol/g)	242.3	223.0	158.8	155.3
		$K_L$	758.6	1037.9	457.6	365.8
		$r^2$	0.955	0.962	0.930	0.930

#### 4-4-3 不同單一離子之動力學分析

在電吸附程序中，電吸附速率不僅扮演著離子從溶液到電極表面間的質量傳輸的速率外，也是一種評估移除不同離子的重要性指標[26, 34]。因此根據 Figure 4-25 至 Figure 4-28，離子於不同濃度下之吸附容量變化經由擬一階動力學模式所得之速率常數，如 Table 4-7 所示，可藉此探討不同大小與價數之單一離子於電吸附程序的吸附速率。

根據 Table 4-7 之結果，在相同價數離子之比較下，一價離子  $K^+$  與  $Na^+$  在各個濃度的吸附容量以及吸附速率未有顯著的差異性。二價離子  $Ca^{2+}$  在各濃度下的吸附容量皆高於  $Mg^{2+}$ ，吸附速率則呈現較高或相近的數值，因此水合半徑較小的  $Ca^{2+}$  在電吸附程序中比相同價數的  $Mg^{2+}$  擁有較快的吸附速率。在不同價數的比較上，一價離子的吸附速率在各個濃度區間，不論在相同電荷量或是相同莫耳濃度的情況下，吸附容量與吸附速率皆高於兩價離子。原因為活性碳的孔洞結構較為複雜，具有的微孔比例較高，所以二價離子因水合半徑較大進而降低使之於孔洞之間內的擴散速率，除此之外，根據 Hou *et al.* 於 2008 年的研究，當碳材孔洞越小或表面電荷密度越高時，使得碳材孔洞對於同電性離子( $Cl^-$ )的排斥力增強，但二價離子本身所具有之電性會以兩倍一價離子的能力抵銷電極所提供的電性，使得碳材孔洞對於同電性離子( $Cl^-$ )的排斥力降低[44]，因此受排斥力離開孔洞內部至相反電性電極的能力減弱，使二價離子的吸附速率變慢。當濃度提高時，基於離子濃度梯度及擴散之影響，溶液中的陰陽離子又更為快速的吸附於孔洞當中。因此在不同離子的吸附速率較為相近，如 16 mM 與 32 mM 濃度下的吸附速率。

綜合以上得知，不同離子的吸附速率之變化不僅取決於離子水合半徑之影響外，價數也扮演著關鍵的影響。帶有較小之離子水合半徑或價數較小的陽離子，不僅擁有較好的孔洞-離子大小親和力外，亦擁有較高的吸附容量與吸附速率。



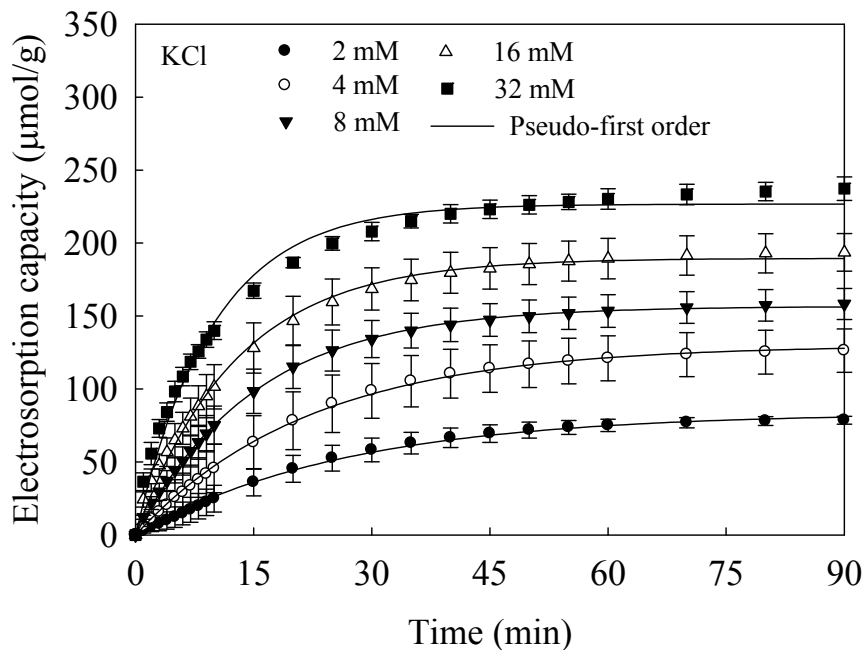


Figure 4-25. The electroadsorption kinetics using the pseudo-first-order equation for KCl electroadsorbed by AC electrode at 1.0 V.

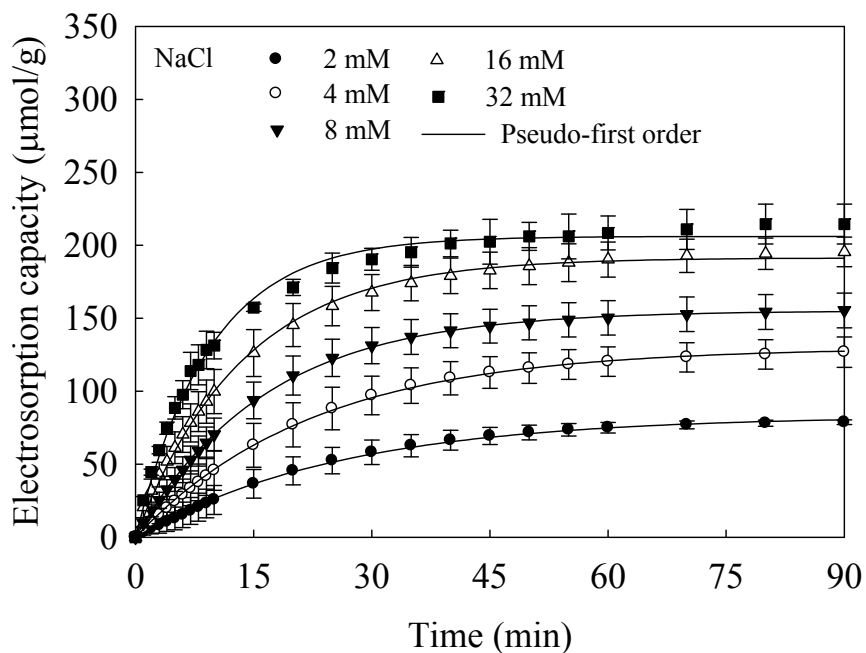


Figure 4-26. The electroadsorption kinetics using the pseudo-first-order equation for NaCl electroadsorbed by AC electrode at 1.0 V.

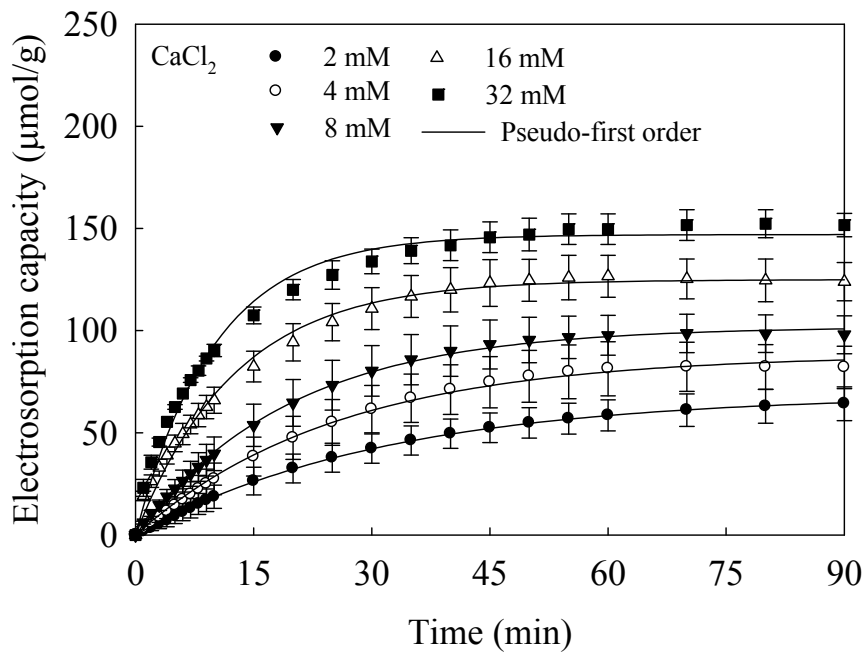


Figure 4-27. The electroadsorption kinetics using the pseudo-first-order equation for  $\text{CaCl}_2$  electroadsorbed by AC electrode at 1.0 V.

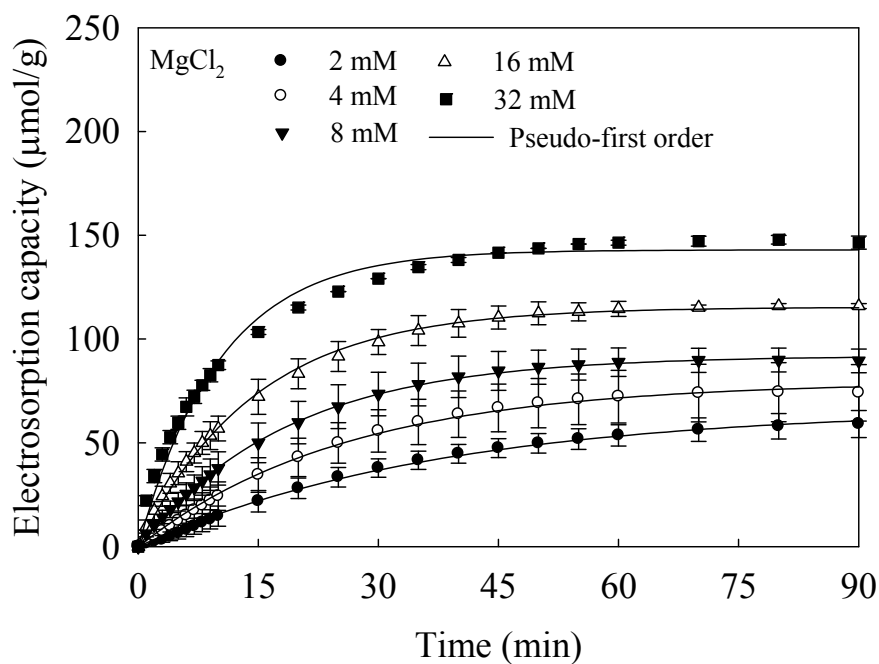


Figure 4-28. The electroadsorption kinetics using the pseudo-first-order equation for  $\text{MgCl}_2$  electroadsorbed by AC electrode at 1.0 V.

Table 4-8. The electrosorption parameters of pseudo-first-order equation for different cations electroadsorbed by AC electrode at 1.0 V.

$C_0$ (M)	KCl			NaCl			CaCl <sub>2</sub>			MgCl <sub>2</sub>		
	$k$ (min <sup>-1</sup> )	S-q <sub>e</sub> (μmol/g)	r <sup>2</sup>	$k$ (min <sup>-1</sup> )	S-q <sub>e</sub> (μmol/g)	r <sup>2</sup>	$k$ (min <sup>-1</sup> )	S-q <sub>e</sub> (μmol/g)	r <sup>2</sup>	$k$ (min <sup>-1</sup> )	S-q <sub>e</sub> (μmol/g)	r <sup>2</sup>
2	0.038	83.61	0.999	0.039	83.07	0.998	0.032	68.72	0.998	0.027	66.59	0.996
4	0.045	130.1	0.999	0.044	129.9	0.998	0.039	88.27	0.998	0.038	79.41	0.998
8	0.066	156.7	0.999	0.061	155.3	0.998	0.051	101.9	0.998	0.053	91.96	0.998
16	0.079	189.6	0.999	0.074	191.4	0.998	0.080	125.0	0.997	0.069	115.3	0.998
32	0.102	226.7	0.995	0.105	206.1	0.997	0.100	147.0	0.995	0.098	143.0	0.995

S-q<sub>e</sub>, Simulation electrosorption capacity

## 4-5 離子之競爭性電吸附行為

為了瞭解離子大小、價數和濃度對於離子競爭性之影響，因此以下實驗分別以相同初始濃度條件下對於相等價數不同大小之一價離子( $K^+$ 與  $Na^+$ )和不同價數離子( $Na^+$ 與  $Ca^{2+}$ )進行比較，最後再以改變離子的初始濃度探討濃度對於競爭性之影響。

### 4-5-1 離子水合半徑之影響

Figure 4-29 為相同初始濃度 2 mM  $K^+$ 與  $Na^+$ 於不同電壓下之吸附容量圖。從圖中可以發現隨著電壓提升，活性碳對於  $K^+$ 和  $Na^+$ 的吸附容量呈現上升之趨勢，且兩離子間吸附容量的相差值也隨之提高。 $K^+$ 的吸附容量除了在 0 V 與  $Na^+$ 相近以外，當電壓提升至 0.4 V、0.8 V 和 1.2 V 時分別高出  $Na^+$  2.35  $\mu\text{mol/g}$ 、4.31  $\mu\text{mol/g}$  和 16.25  $\mu\text{mol/g}$ ， $K^+$ 的吸附容量顯示逐漸高於  $Na^+$ 。換而言之，水合半徑較小的  $K^+$ 在競爭的環境內比相同價數的  $Na^+$ 佔有較大的競爭性，且競爭性隨著電壓的提升有增大的趨勢。此現象係因當電壓提升時，活性碳孔洞間的電雙層開始壓縮，使得重疊效應減輕，原本無法進入孔洞的離子開始能夠靠近。尺寸較小的離子具有優勢進入較小的孔洞內，因此水合半徑較小的  $K^+$ 能夠優先篩選進入孔洞內，使吸附容量得以提升。

### 4-5-2 離子價數之影響

Figure 4-30 為相同初始濃度 2 mM  $Na^+$ 與  $Ca^{2+}$ 於不同電壓下之吸附容量圖，由圖可以發現  $Ca^{2+}$ 的吸附容量於不同電壓下顯著高於  $Na^+$ ，於 0 V、0.4 V、0.8 V 和 1.2 V 時  $Ca^{2+}$ 的吸附容量分別比  $Na^+$ 高出 10.66  $\mu\text{mol/g}$ 、11.87  $\mu\text{mol/g}$ 、15.07  $\mu\text{mol/g}$  和 18.54  $\mu\text{mol/g}$ ，相差值隨著電壓的提升而增加，雖然  $Na^+$ 的水合半徑比  $Ca^{2+}$ 小，但是吸附容量卻是以價數較高的  $Ca^{2+}$ 較高，因此在競爭的環境下價數高的離子較占優勢。而當施加電壓提高時，相對也增強了極板表面電荷密度，而價

數較高的離子因擁有較強的靜電吸引力，因此會優先被吸附於極板上，導致吸附容量比一價離子高。

#### 4-5-3 離子濃度之影響

Figure 4-31 為三種離子  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$  和  $\text{Ca}^{2+}$  於競爭環境下之吸附容量圖，其中  $\text{K}^+$  與  $\text{Ca}^{2+}$  的濃度固定為 2 mM， $\text{Na}^+$  以 2 mM、4 mM 和 6 mM 不同濃度與另外兩種離子進行競爭性吸附，可藉此探討改變初始濃度對於競爭性之影響。由實驗結果得知當三種離子的初始濃度都為 2 mM 的情況下，吸附容量大小依次為： $\text{Ca}^{2+}$  ( $53.8 \mu\text{mol/g}$ )  $>$   $\text{K}^+$  ( $49.88 \mu\text{mol/g}$ )  $>$   $\text{Na}^+$  ( $45.19 \mu\text{mol/g}$ )，相同價數  $\text{K}^+$  與  $\text{Na}^+$  的比較下，水合半徑較小的  $\text{K}^+$  擁有較大的吸附容量，另外在不同價數的情況下比較， $\text{Ca}^{2+}$  的吸附容量大於  $\text{K}^+$  與  $\text{Na}^+$ ，符合 Figure 4-29 與 Figure 4-30 之結果。

當  $\text{Na}^+$  的濃度提高至 4 mM 與 6 mM 時，其吸附容量大小依次為  $\text{Na}^+$  ( $64.4 \mu\text{mol/g}$ )  $>$   $\text{Ca}^{2+}$  ( $40.9 \mu\text{mol/g}$ )  $>$   $\text{K}^+$  ( $40.8 \mu\text{mol/g}$ )；與  $\text{Na}^+$  ( $82.1 \mu\text{mol/g}$ )  $>$   $\text{K}^+$  ( $33.02 \mu\text{mol/g}$ )  $>$   $\text{Ca}^{2+}$  ( $31.80 \mu\text{mol/g}$ )，當濃度提高時， $\text{Na}^+$  在競爭的環境中的吸附容量開始提升，壓制了  $\text{K}^+$  與  $\text{Ca}^{2+}$  的吸附能力。雖然在電吸附過程之中，主要是以靜電力吸引離子，價數較高的離子應先吸附於極板上，然而當  $\text{Na}^+$  的初始濃度提升時，離子個數提高擴散能力增強，奈米孔洞內電雙層受到濃度的影響開始壓縮，對於離子的接受度提高，比起另外兩種離子較容易擴散至孔洞內，所以擁有較佳的競爭性。

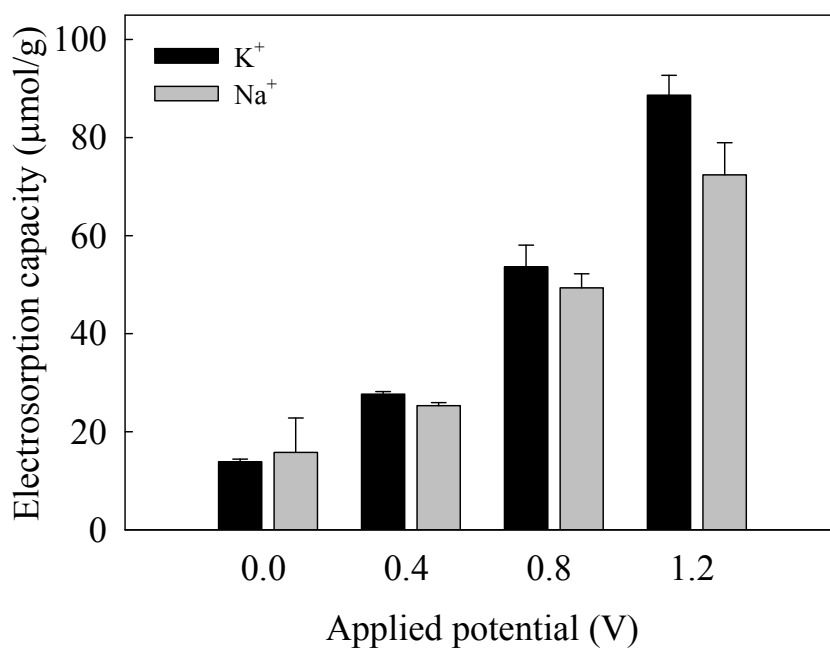


Figure 4-29. Electroadsorption capacity of 2 mM K<sup>+</sup> and 2 mM Na<sup>+</sup> competitive ions by AC electrodes with various applied voltage.

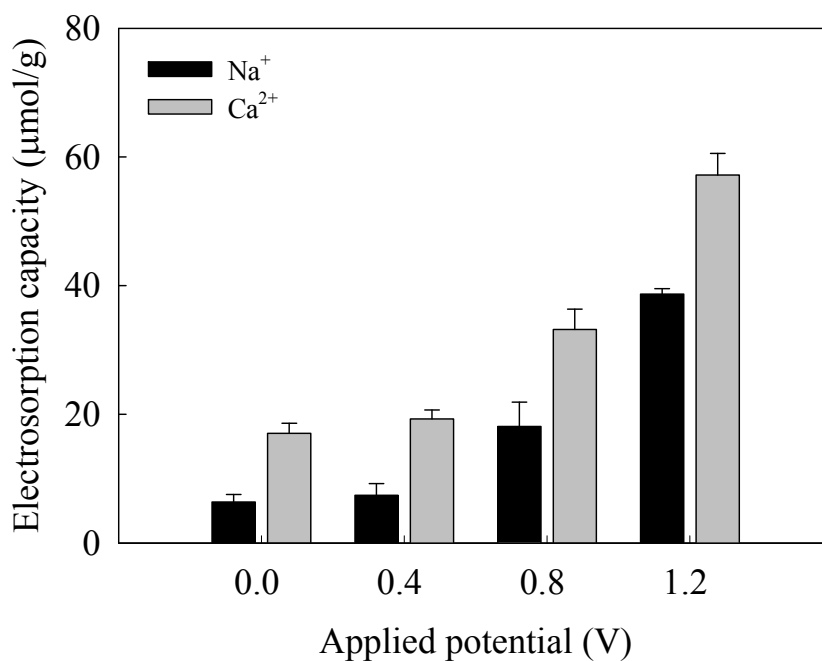


Figure 4-30. Electroadsorption capacity of 2 mM Na<sup>+</sup> and 2 mM Ca<sup>2+</sup> competitive ions by AC electrodes with various applied voltages.

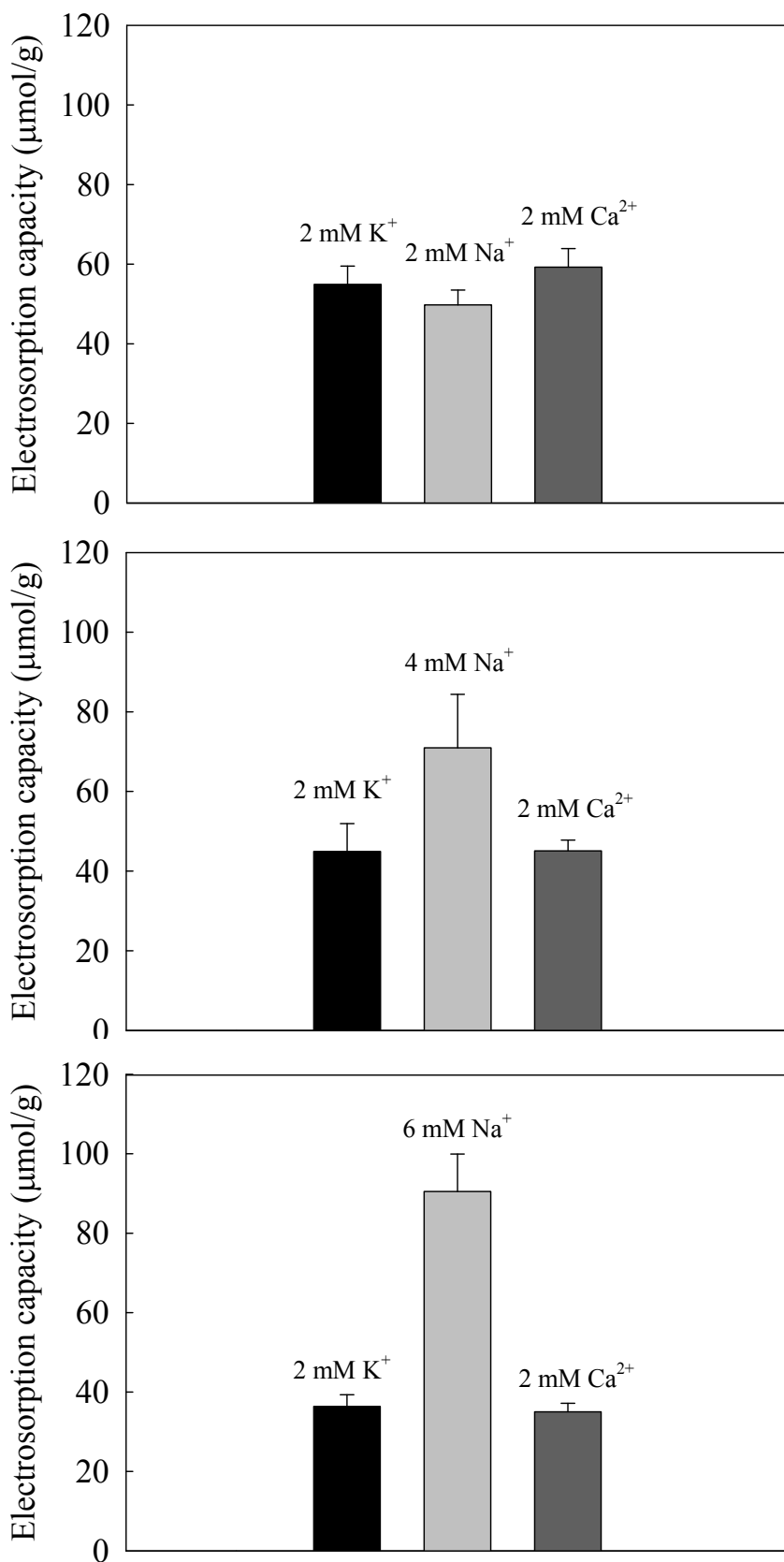


Figure 4-31. Electrodesorption capacity of competitive ions by AC electrodes at 1.2 V.

#### 4-6 模擬半鹽水之電吸附實驗

本實驗根據環保署全球環境水質監測網所公告之 2011 年澎湖地下水質資料，將其平均濃度中選取濃度較高的四種陽離子  $K^+$ 、 $Na^+$ 、 $Ca^{2+}$  和  $Mg^{2+}$  為本實驗之目標離子，濃度如 Table 4-9 所示。因澎湖之地下水屬於半鹽水性質，所以本實驗自行配置  $K^+$  (10.9 mM)、 $Na^+$  (0.26 mM)、 $Ca^{2+}$  (1.50 mM) 和  $Mg^{2+}$  (2.47mM) 與實際半鹽水相近濃度，模擬在接近現實環境下以電吸附程序去除水中離子之能力。

經由實驗結果可知經由電吸附程序處理之半鹽水，吸附容量以初始濃度最高的  $Na^+$  最多，約為  $132.45 \mu\text{mol/g}$ ，其餘依序為  $Mg^{2+}$  ( $62.12 \mu\text{mol/g}$ ) >  $Ca^{2+}$  ( $33.91 \mu\text{mol/g}$ ) 與  $K^+$  ( $3.38 \mu\text{mol/g}$ )。其中濃度最高的  $Na^+$  在競爭的環境中最佔優勢，而  $Mg^{2+}$  也因為較高的初始濃度條件下，吸附容量高於  $Ca^{2+}$ ，二價離子雖然吸附容量比  $Na^+$  少，但根據 4-5 節，在競爭環境中二價之離子擁有較佳的競爭力，所以在  $Na^+$  高濃度的影響下， $Ca^{2+}$  與  $Mg^{2+}$  的移除效率分別可達 57.9% 與 47.1%。此對於  $Ca^{2+}$  與  $Mg^{2+}$  吸附能力之優勢能夠對於水體硬度有軟化的效果，本研究模擬之水樣硬度為  $396.9 \text{ mg/L as CaCO}_3$ ，經過電吸附程序處理後，除了能夠將高濃度的  $Na^+$  移除 25 % 以外，更可將硬度處理至  $192.8 \text{ mg/L as CaCO}_3$ ，約有 51.4% 的移除效率，因此對於實際半鹽水不僅具有去鹽化的效果，對軟化水體也有顯著的能力。



Table 4-9. Average water quality of ground water from Peng-hu , Taiwan.

Conductivity μS/cm	Total hardness mg/L as CaCO <sub>3</sub>	Na mg/L	K mg/L	Ca mg/L	Mg mg/L
2041	326.4	258.0	9.49	64.75	52.56

Table 4-10. Water quality of laboratory-scale CDI cell.

Conductivity μS/cm	Total hardness mg/L as CaCO <sub>3</sub>	Na		K		Ca		Mg	
		mg/L	mM	mg/L	mM	mg/L	mM	mg/L	mM
2200	396.9	250	10.9	10	0.26	60	1.50	60	2.47

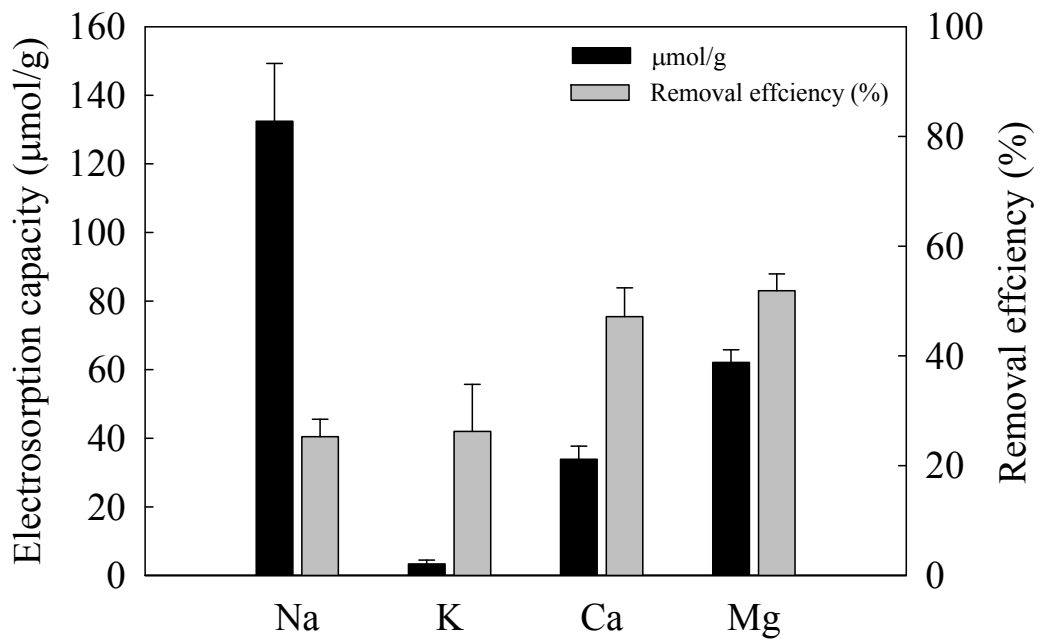


Figure 4-32. Electroadsorption capacity of simulation brackish water of different cations by AC electrodes at 1.2 V.

## 第五章 結論與建議

### 5-1 結論

本研究使用自行合成之活性碳電極，以電化學循環伏安法探討掃描速度、電解液濃度、離子特性與電極材料孔洞特徵對於活性碳電吸附之影響。並以電吸附平衡實驗，藉以探討系統初始濃度及外部電場下，對於 NaCl 的移除能力、電流效率、能量消耗、吸附模式、吸附速率與充電速度之影響。最後並探討不同離子在單一離子與競爭環境之吸附能力與利用於模擬半鹽水之電吸附實驗。實驗所得之結果如下所述。

1. 活性碳依據孔徑大小區分，可分為中孔電容器與微孔電容器。其中，中孔電容器對於離子有較高之電吸附接受性，而微孔電容器雖然能夠提供較多之比表面積，但由於孔洞內電雙層重疊與離子排除作用，其表面積較無法被有效的運用。
2. 在較慢的掃描速率或是較高的電解液濃度下，因為離子在水體中，擁有足夠的擴散時間進入孔洞，或是因為較高的濃度梯度，使得離子擁有較快的擴散速度，以及因為電雙層壓縮而使得孔洞之離子排除作用降低，因此，活性碳具有較佳的電雙層電容反應。
3. 離子水合半徑會影響其在奈米孔洞內的電雙層組成，所得到的比電容值與水合半徑成負相關。水合半徑較大的離子，對於孔洞的進入效果較差，相對之比電容值也較小。
4. 電吸附實驗的研究結果中，運用活性碳配合外部電場可成功從水溶液中移除離子。然而，在過大的施加電壓下會造成可能會造成電極與電解液之間的氧化還原反應，導致  $H^+$  不斷累積使系統成為不穩定狀態，並可能產生洩漏電流造成過高的能量消耗以及降低電流效率。
5. 不同電壓與初始濃度條件下，其吸附模式符合 Langmuir 吸附模式。動力學模擬之結果顯示在高電壓下具有儲存離子之能力較佳，因此吸附速率與充電速度較慢，高濃度電解液下因離子個數較多，濃度梯度與擴散力影響使得吸附速率變高與充電時間減短。
6. 不同單一離子實驗中，一價離子因為具有較小的水合半徑以及離子之電性特

性影響，因此擁有較高的吸附容量與吸附速率。故不同離子的吸附速率之變化不僅取決於離子水合半徑之影響外，價數也有著顯著的影響。

7. 在競爭的環境中，相同離子價數的比較下，水合半徑較小的離子擁有較高的吸附容量。而不同價數的比較下，價數高的離子顯示出優勢之離子競爭性，隨著濃度的提升，高濃度的離子因為離子數多，擴散能力強，因此提高在系統中的競爭性。
8. 經由模擬實際半鹽水之電吸附實驗中，在高濃度  $\text{Na}^+$  的環境下， $\text{Ca}^{2+}$  與  $\text{Mg}^{2+}$  雖然吸附容量較小，但是能夠擁有較佳的移除效率，對於硬度之去除有顯著的功效。

## 5-1 建議

1. 未來可添加自然有機質或是以實際之水樣進行實驗，藉此了解其有機質在電吸附程序之影響，以加強在實際處理上之研究與評估。
2. 離子於在電吸附程序中於奈米孔洞內之傳輸仍尚待釐清。
3. 活性碳因具有較多的微孔，在電吸附程序上受限於在溶液濃度較低的情況易產生較顯著之電雙層重疊效應影響，雖能貢獻較大的比表面積但其表面利用率低，因此未來可朝向以孔洞半徑較大的材料作為電極，例如中孔洞材料或奈米碳管等，以增加其表面積利用率。

## 參考文獻

- [1] M. Matlosz and J. Newman, "Experimental investigation of a porous carbon electrode for the removal of mercury from contaminated brine," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 133, pp. 1850-1859, 1986.
- [2] C. J. Gabelich, T. D. Tran, and I. H. Suffet, "Electrosorption of inorganic salts from aqueous solution using carbon aerogels," *Environmental Science & Technology*, vol. 36, pp. 3010-3019, 2002.
- [3] L. D. Zou, L. X. Li, H. H. Song, and G. Morris, "Using mesoporous carbon electrodes for brackish water desalination," *Water Research*, vol. 42, pp. 2340-2348, 2008.
- [4] M. A. Anderson, A. L. Cudero, and J. Palma, "Capacitive deionization as an electrochemical means of saving energy and delivering clean water. Comparison to present desalination practices: Will it compete?," *Electrochimica Acta*, vol. 55, pp. 3845-3856, 2010.
- [5] J. C. Farmer, D. V. Fix, G. V. Mack, R. W. Pekala, and J. F. Poco, "Capacitive deionization of NaCl and NaNO<sub>3</sub> solutions with carbon aerogel electrodes," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 143, pp. 159-169, 1996.
- [6] J. C. Farmer, D. V. Fix, G. V. Mack, R. W. Pekala, and J. F. Poco, "Capacitive deionization of NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> solutions with carbon aerogel electrodes," *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 26, pp. 1007-1018, 1996.
- [7] J. C. Farmer, S. M. Bahowick, J. E. Harrar, D. V. Fix, R. E. Martinelli, A. K. Vu, and K. L. Carroll, "Electrosorption of chromium ions on carbon aerogel electrodes as a means of remediating ground water," *Energy & Fuels*, vol. 11, pp. 337-347, 1997.
- [8] J. Koresh and A. Soffer, "Double-layer capacitance and charging rate of ultramicroporous carbon electrodes," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 124, pp. 1379-1385, 1977.
- [9] P. Xu, J. E. Drewes, D. Heil, and G. Wang, "Treatment of brackish produced water using carbon aerogel-based capacitive deionization technology," *Water Research*, vol. 42, pp. 2605-2617, 2008.
- [10] J. E. Miller, "Review of water resources and desalination technologies," *Sandia National Laboratories Report*, 2003.
- [11] T. Humplik, J. Lee, S. C. O'Hern, B. A. Fellman, M. A. Baig, S. F. Hassan, M. A. Atieh, F. Rahman, T. Laoui, R. Karnik, and E. N. Wang, "Nanostructured materials for water desalination," *Nanotechnology*, vol. 22, 2011.
- [12] K. S. Spiegler and Y. M. El-Sayed, "Desalination Primer Balaban Desalination Publications " 1994.

- [13] T. Welgemoed and C. Schutte, "Capacitive deionization technology (TM): an alternative desalination solution," *Desalination*, vol. 183, pp. 327-340, 2005.
- [14] Y. Oren, "Capacitive deionization (CDI) for desalination and water treatment — past, present and future (a review)," *Desalination*, vol. 228, pp. 10-29, 2008.
- [15] C. Fritzmann, J. Lowenberg, T. Wintgens, and T. Melin, "State-of-the-art of reverse osmosis desalination," *Desalination*, vol. 216, pp. 1-76, 2007.
- [16] D. D. Caudle, J. H. Tucker, J. L. Cooper, B. B. Arnold, and A. Papastamataki, "Electrochemical demineralization of water with carbon electrodes," *Research report, Oklahoma University Research Institute*, 1966.
- [17] A. M. Johnson, A. W. Venolia, J. Newman, R. G. Wilbourne, C. M. Wong, W. S. Gillam, S. Johnson, and R. H. Horowitz, "Electrosorb process for desalting water," *Office of Saline Water Research and Development Progress Report 516, U.S. Department of the Interior Publication 200 056*, 1970.
- [18] A. M. Johnson, A. W. Venolia, R. G. Wilbourne, and J. Newman, "The electrosorb process for desalting water, Marquardt, Van Nuys, CA, ," pp. 36, 1970.
- [19] A. M. Johnson and J. Newman, "Desalting by means of porous carbon electrodes," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 118, pp. 510-517, 1971.
- [20] Y. Oren and A. Soffer, "Electrochemical parametric pumping," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 125, pp. 869-875, 1978.
- [21] Y. Oren and A. Soffer, "Water desalting by means of electrochemical parametric pumping .1. the equilibrium properties of a batch unit-cell," *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 13, pp. 473-487, 1983.
- [22] Y. Oren and A. Soffer, "Water desalting by means of electrochemical parametric pumping .2. separation properties of a multistage column," *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 13, pp. 489-505, 1983.
- [23] R. W. Pekala, C. T. Alviso, L. X., G. J., and F. J., "New organic aerogels based upon a phenolic-furfural reaction," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 188, pp. 34-40, 1995.
- [24] R. W. Pekala, J. C. Farmer, C. T. Alviso, T. D. Tran, S. T. Mayer, J. M. Miller, and B. Dunn, "Carbon aerogels for electrochemical applications," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 225, pp. 74-80, 1998.
- [25] C. C. Huang and Y. J. Su, "Removal of copper ions from wastewater by adsorption/electrosorption on modified activated carbon cloths," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 175, pp. 477-483, 2010.
- [26] Z. L. Chen, C. Y. Song, X. W. Sun, H. F. Guo, and G. D. Zhu, "Kinetic and

- isotherm studies on the electrosorption of NaCl from aqueous solutions by activated carbon electrodes," *Desalination*, vol. 267, pp. 239-243, 2011.
- [27] J. H. Choi, "Fabrication of a carbon electrode using activated carbon powder and application to the capacitive deionization process," *Separation and Purification Technology*, vol. 70, pp. 362-366, 2010.
- [28] Y. Bouhadana, E. Avraham, M. Noked, M. Ben-Tzion, A. Soffer, and D. Aurbach, "Capacitive deionization of NaCl solutions at non-steady-state conditions: Inversion functionality of the carbon electrodes," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, pp. 16567-16573, 2011.
- [29] Y. Bouhadana, E. Avraham, A. Soffer, and D. Aurbach, "Several basic and practical aspects related to electrochemical deionization of water," *Aiche Journal*, vol. 56, pp. 779-789, 2010.
- [30] H. H. Jung, S. W. Hwang, S. H. Hyun, L. Kang-Ho, and G. T. Kim, "Capacitive deionization characteristics of nanostructured carbon aerogel electrodes synthesized via ambient drying," *Desalination*, vol. 216, pp. 377-385, 2007.
- [31] T. Y. Ying, K. L. Yang, S. Yiacoumi, and C. Tsouris, "Electrosorption of ions from aqueous solutions by nanostructured carbon aerogel," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 250, pp. 18-27, 2002.
- [32] M. A. Tofighy and T. Mohammadi, "Salty water desalination using carbon nanotube sheets," *Desalination*, vol. 258, pp. 182-186, 2010.
- [33] H. B. Li, L. K. Pan, Y. P. Zhang, L. D. Zou, C. Q. Sun, Y. K. Zhan, and Z. Sun, "Kinetics and thermodynamics study for electrosorption of NaCl onto carbon nanotubes and carbon nanofibers electrodes," *Chemical Physics Letters*, vol. 485, pp. 161-166, 2010.
- [34] X. Z. Wang, M. G. Li, Y. W. Chen, R. M. Cheng, S. M. Huang, L. K. Pan, and Z. Sun, "Electrosorption of NaCl solutions with carbon nanotubes and nanofibers composite film electrodes," *Electrochemical and Solid State Letters*, vol. 9, pp. E23-E26, 2006.
- [35] D. S. Zhang, L. Y. Shi, J. H. Fang, and K. Dai, "Removal of NaCl from saltwater solution using carbon nanotubes/activated carbon composite electrode," *Materials Letters*, vol. 60, pp. 360-363, 2006.
- [36] H. B. Li, Y. Gao, L. K. Pan, Y. P. Zhang, Y. W. Chen, and Z. Sun, "Electrosorptive desalination by carbon nanotubes and nanofibres electrodes and ion-exchange membranes," *Water Research*, vol. 42, pp. 4923-4928, 2008.
- [37] L. X. Li, L. D. Zou, H. H. Song, and G. Morris, "Ordered mesoporous carbons synthesized by a modified sol-gel process for electrosorptive removal of sodium chloride," *Carbon*, vol. 47, pp. 775-781, 2009.

- [38] R. T. Mayes, C. Tsouris, J. O. Kiggans, S. M. Mahurin, D. W. DePaoli, and S. Dai, "Hierarchical ordered mesoporous carbon from phloroglucinol-glyoxal and its application in capacitive deionization of brackish water," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 20, pp. 8674-8678, 2010.
- [39] S. J. Seo, H. Jeon, J. K. Lee, G. Y. Kim, D. Park, H. Nojima, J. Lee, and S. H. Moon, "Investigation on removal of hardness ions by capacitive deionization (CDI) for water softening applications," *Water Research*, vol. 44, pp. 2267-2275, 2010.
- [40] H. B. Li, L. Zou, L. K. Pan, and Z. Sun, "Using graphene nano-flakes as electrodes to remove ferric ions by capacitive deionization," *Separation and Purification Technology*, vol. 75, pp. 8-14, 2010.
- [41] E. Bayram, N. Hoda, and E. Ayranci, "Adsorption/electrosorption of catechol and resorcinol onto high area activated carbon cloth," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 168, pp. 1459-1466, 2009.
- [42] E. Frackowiak and F. Beguin, "Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors," *Carbon*, vol. 39, pp. 937-950, 2001.
- [43] C. H. Hou, C. D. Liang, S. Yiacoumi, S. Dai, and C. Tsouris, "Electrosorption capacitance of nanostructured carbon-based materials," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 302, pp. 54-61, 2006.
- [44] C. H. Hou, P. Taboada-Serrano, S. Yiacoumi, and C. Tsouris, "Monte Carlo simulation of electrical double-layer formation from mixtures of electrolytes inside nanopores," *Journal of Chemical Physics*, vol. 128, 2008.
- [45] K. L. Yang, S. Yiacoumi, and C. Tsouris, "Electrosorption capacitance of nanostructured carbon aerogel obtained by cyclic voltammetry," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 540, pp. 159-167, 2003.
- [46] C.-H. Hou, J.-F. Huang, H.-R. Lin, and B.-Y. Wang, "Preparation of activated carbon sheet electrode assisted electrosorption process," *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2012.
- [47] K. K. Park, J. B. Lee, P. Y. Park, S. W. Yoon, J. S. Moon, H. M. Eum, and C. W. Lee, "Development of a carbon sheet electrode for electrosorption desalination," *Desalination*, vol. 206, pp. 86-91, 2007.
- [48] E. Ayranci and O. Duman, "Adsorption behaviors of some phenolic compounds onto high specific area activated carbon cloth," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 124, pp. 125-132, 2005.
- [49] J. B. Lee, K. K. Park, H. M. Eum, and C. W. Lee, "Desalination of a thermal power plant wastewater by membrane capacitive deionization," *Desalination*, vol. 196, pp. 125-134, Sep 2006.
- [50] H. J. Oh, J. H. Lee, H. J. Ahn, Y. Jeong, Y. J. Kim, and C. S. Chi, "Nanoporous



- activated carbon cloth for capacitive deionization of aqueous solution," *Thin Solid Films*, vol. 515, pp. 220-225, 2006.
- [51] 賴伯洲， “基本電學”， 全華圖書， 2007。
- [52] M. Noked, E. Avraham, A. Soffer, and D. Aurbach, "The rate-determining step of electroadsorption processes into nanoporous carbon electrodes related to water desalination," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, pp. 21319-21327, 2009.
- [53] G. Gryglewicz, J. Machnikowski, E. Lorenc-Grabowska, G. Lota, and E. Frackowiak, "Effect of pore size distribution of coal-based activated carbons on double layer capacitance," *Electrochimica Acta*, vol. 50, pp. 1197-1206, 2005.
- [54] 方嘉德， “儀器分析”， 滄海圖書， 2007。
- [55] C. H. Hamann, A. Hamnett, and V. Wolf, "Electrochemistry," *WILEY-VCH*, 1998.
- [56] C. Lin, J. A. Ritter, and B. N. Popov, "Correlation of double-layer capacitance with the pore structure of sol-gel derived carbon xerogels," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 146, pp. 3639-3643, 1999.
- [57] 黃進益， “電化學的原理及應用” 高立圖書， 1998。
- [58] H. B. Li, L. D. Zou, L. K. Pan, and Z. Sun, "Novel graphene-like electrodes for capacitive deionization," *Environmental Science & Technology*, vol. 44, pp. 8692-8697, 2010.
- [59] J. H. Lee, W. S. Bae, and J. H. Choi, "Electrode reactions and adsorption/desorption performance related to the applied potential in a capacitive deionization process," *Desalination*, vol. 258, pp. 159-163, 2010.
- [60] J. Koresh and A. Soffer, "Stereoselectivity in ion electroadsorption and in double-layer charging of molecular-sieve carbon electrodes," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 147, pp. 223-234, 1983.
- [61] Y. Gao, L. Pan, H. Li, Y. Zhang, Z. Zhang, Y. Chen, and Z. Sun, "Electrosorption behavior of cations with carbon nanotubes and carbon nanofibres composite film electrodes," *Thin Solid Films*, vol. 517, pp. 1616-1619, 2009.
- [62] E. R. J. Nightingale, "Phenomenological theory of ion solvation. effective radii of hydrated ions," *Journal of Physical Chemistry*, vol. 63, pp. 1381-1387, 1959.
- [63] Y. J. Kim and J. H. Choi, "Enhanced desalination efficiency in capacitive deionization with an ion-selective membrane," *Separation and Purification Technology*, vol. 71, pp. 70-75, 2010.
- [64] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J.

- Rouquerol, and T. Siemieniowska, "Reporting physisorption data for gas solid systems with special reference to the determination of surface-area and porosity (recommendations 1984)," *Pure and Applied Chemistry*, vol. 57, pp. 603-619, 1985.
- [65] Y. Bouhadana, M. Ben-Tzion, A. Soffer, and D. Aurbach, "A control system for operating and investigating reactors: The demonstration of parasitic reactions in the water desalination by capacitive de-ionization," *Desalination*, vol. 268, pp. 253-261, 2011.
- [66] G. Salitra, A. Soffer, L. Eliad, Y. Cohen, and D. Aurbach, "Carbon electrodes for double-layer capacitors. I. Relations between ion and pore dimensions," *Electrochemical Society*, vol. 147, pp. 2486-2493, 2000.
- [67] L. Eliad, G. Salitra, A. Soffer, and D. Aurbach, "Ion sieving effects in the electrical double layer of porous carbon electrodes: Estimating effective ion size in electrolytic solutions," *Journal of Physical Chemistry*, vol. 105, pp. 6880-6887, 2001.
- [68] L. Eliad, E. Pollak, N. Levy, G. Salitra, A. Soffer, and D. Aurbach, "Assessing optimal pore-to-ion size relations in the design of porous poly(vinylidene chloride) carbons for EDL capacitors," *Applied Physics a-Materials Science & Processing*, vol. 82, pp. 607-613, 2006.