

東海大學  
環境科學與工程學系碩士班

碩士論文

製備活性碳電極於電容去離子技術之應用  
**Preparation of activated carbon electrodes for  
capacitive deionization**

研究生:林弘仁

指導教授:侯嘉洪 博士

中華民國 101 年 8 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林弘仁君所提之論文

題目：製備活性碳電極於電容去離子技術之應用

Preparation of activated carbon electrodes for capacitive  
deionization

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林弘仁君所提之論文

題目：製備活性碳電極於電容去離子技術之應用

Preparation of activated carbon electrodes for capacitive  
deionization

---

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 陳宗禹 (簽章)

委員 許心蘭

蔡翀如

侯嘉漢

中華民國 101 年 7 月 3 日

## 致謝

碩士生涯兩年即將劃下句點，在這生涯當中首先感謝我的指導教授 侯嘉洪老師，侯老師不僅傳授學生專業上的知識，對於解決問題能力與處事態度也有相當的幫助，特別是在碩士論文上的悉心指導，使學生在這短暫的兩年內成長許多。另外感謝口試委員 鄧宗禹教授、中央大學 秦靜如老師以及工研院 許心蘭博士給予論文上的寶貴意見，提供學生不同的思考方向，使學生著作更加璀璨，在此由衷感謝。

在研究生生活中感謝一路披荊斬棘同甘共苦的碩士夥伴們；感謝相輔相成的承業，以及互相扶持討論的宗頤、乃綾、詩晴、伯彥、宥村、大頭、書書及鎮揚，還感謝不時提供歡樂的柔宇、翰芄與東海的碩士生們，使我在碩士生涯中增添了许多采多姿的話題。

最後我要感謝我的家人全心全力的支持我，使我能更專注地完成人生中的重要階段以及生活上的提攜，在此再一次的感謝大家，謝謝。

林弘仁 謹誌於

中華民國 101 年 8 月

## 摘要

本研究利用活性碳製備碳電極，並應用於新穎的電容去離子(capacitive deionization, CDI)技術移除水體中之 NaCl，藉以評估碳電極運用於此技術對 NaCl 去除效率及穩定性之研究。

研究中利用不同孔洞孔徑之椰殼及木質活性與聚偏氟乙烯黏著劑混合，在充分攪拌後利用高溫製備成電容去離子技術中之碳電極，並運用物理與電化學方式分析碳電極表面特性，藉以評估孔洞結構對電吸附實驗中移除 NaCl 效率及碳電極經連續多次電吸附平衡實驗之穩定性。

經電化學分析及電吸附實驗結果得知，在 2 mM 溶液濃度下，施加外部電場 1.2 V 時，孔洞孔徑較小之椰殼碳電極在電化學電容與電吸附平衡實驗時都擁有較高的吸附容量，但孔洞孔徑較大之木質碳電極則有較高表面利用率。另一方面，在 20 mM 溶液濃度下，椰殼碳電極不僅擁有較高的電化學電容及吸附容量外，也具有較高的表面積利用率。

在低濃度溶液時由於水體中伴隨著強烈的電雙層重疊效應，使水體中離子較不容易進入微孔洞，導致椰殼碳電極表面利用率較低，反之，木質碳電極因孔洞較大則表面利用率較高。高溶液濃度時，因電雙層壓縮使電雙層重疊效應減少，加上水體中離子有較大驅動力，進而較容易在電極孔洞內形成電雙層，使擁有較高的吸附量及表面利用率。此外，當施予 0.0 V 於系統時，被吸附於電極表面之離子即返回水體中，可視為此技術為可逆的過程。

關鍵字：電容去離子、活性碳、循環伏安法、電雙層

## Abstract

This study aims to evaluate the efficiency and stability of removing NaCl by using carbon electrode in capacitive deionization (CDI). In order to do so, the carbon electrodes were prepared by mixing activated carbon powder and polyvinylidene fluoride (PVDF) binder in a thin sheet-like formulation for CDI process.

This study adopts two types of activated carbons, including coconut and wood. The pore structure and surface characteristics of carbon electrodes was analyzed by nitrogen adsorption-desorption isotherm, scanning electron microscope (SEM), fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), and zeta potential. The electrochemical properties were further conducted using cyclic voltammetry and galvanostatic charge/discharge experiments. Compared to wood electrode, coconut electrode, in which a large proportion of smaller nanopores was found, has higher surface area and specific capacitance. The results of equilibrium experiments in electrosorption at 1.2 V reported that, in 2 mM NaCl solution, coconut activated carbon had a higher electrosorption capacity. It is noted that wood electrode associated with larger pore size exhibited a higher surface coverage, compared to that of coconut electrode. The regeneration of the activated carbon electrodes can be achieved by depolarizing the electrode at 0.0 V. It indicates that electrosorption-desorption of ions is a reversible process.

*Key word: capacitive deionization, activated carbon, Cyclic Voltammetry, electrical double layer*

# 目錄

致謝.....	I
摘要.....	II
Abstract.....	III
目錄.....	IV
圖目錄.....	VI
表目錄.....	IX
第一章 研究緣起與研究目的.....	1
1-1 前言.....	1
1-2 研究緣起.....	1
1-3 研究目的.....	2
第二章 理論說明與文獻整理.....	3
2-1 電容去離子技術的原理與發展.....	3
2-1-1 電容去離子技術的發展.....	3
2-1-2 電容去離子的優點/特色.....	3
2-1-3 電容去離子的技術原理.....	4
2-1-3-1 電雙層理論.....	5
2-1-3-2 電雙層重疊效應.....	6
2-2 奈米碳材在電容去離子上的應用.....	7
2-2-1 奈米碳材介紹.....	7
2-2-2 奈米碳材在電容去離子技術之應用及發展.....	10
2-3 孔洞的分析與電化學鑑定.....	16
2-3-1 氮氣吸脫附.....	16
2-3-2 表面官能基分析.....	19
2-3-3 定電流充放電.....	20
2-3-4 循環伏安法.....	21
2-3-5 等溫吸附方程式.....	22
2-4 電雙層重疊效應對電容去離子影響.....	24
第三章 實驗方法與步驟.....	25
3-1 實驗材料與設備.....	25
3-1-1 實驗用材料.....	25
3-1-2 實驗用設備與儀器.....	26
3-2 製備活性碳電極.....	27
3-2-1 碳材料清洗.....	27
3-2-2 合成碳電極.....	27
3-3 碳電極分析.....	29
3-3-1 物理分析.....	29

3-3-2 電化學分析 .....	30
3-3-3 電吸附平衡實驗 .....	33
第四章 結果與討論 .....	34
4-1 製備電容去離子技術之碳電極 .....	34
4-1-1 表面特性分析 .....	34
4-1-2 電化學分析 .....	38
4-1-3 電吸附平衡實驗 .....	42
4-2 活性碳電極的孔洞分佈對電容去離子技術之影響 .....	45
4-2-1 活性碳電極表面特性 .....	45
4-2-2 循環伏安法分析 .....	49
4-2-2-1 掃描速率之影響 .....	49
4-2-2-2 電解質溶液濃度之影響 .....	51
4-2-2-3 定電流充放電 .....	53
4-2-3 電吸附平衡實驗 .....	55
4-3 活性碳電極於電容去離子技術中之穩定性 .....	65
4-3-1 循環伏安法之穩定性測試 .....	65
4-3-2 低濃度溶液中碳電極之穩定性 .....	66
4-3-3 高濃度溶液中碳電極之穩定性 .....	68
第五章 結論與建議 .....	74
5.1 結論 .....	74
5.2 建議 .....	75
第六章 參考文獻 .....	76



## 圖目錄

Figure 2-1. Schematic of CDI process.....	4
Figure 2-2. Schematic of EDL (a) no overlap (b) overlap .....	6
Figure 2-3. SEM micrograph of a carbon electrode, (a) cross-section (b) surface structure (Choi, 2010). .....	12
Figure 2-4. The reaction mechanism of HNO <sub>3</sub> treatment. (Chingombe <i>et al.</i> , 2005)..	14
Figure 2-5. SEM of mesoporous carbon electrode(Zou <i>et al.</i> , 2008 ; Tsouris <i>et al.</i> 2011). .....	15
Figure 2-6. Adsorption isotherm of typical.....	16
Figure 2-7. N <sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms of AC and OMC (Zou <i>et al.</i> , 2008). 18	
Figure 2-8. characteristics of FT/IR.....	19
Figure 2-9. Galvanostatic charge/discharge curves of AC and OMC electrodes in a 0.1M NaCl solution with a current load of 0.1 A/g (Zou <i>et al.</i> , 2008). .....	20
Figure 2-10. Specific capacitance of graphitized carbon in NaF solution measured by cyclic voltammetry at high (5 mV/s) and low (1 mV/s) scan rates. (Hou <i>et al.</i> , 2006) .....	21
Figure 2-11. The adsorption/electrosorption isotherms of NaCl on CNT electrodes at different bias potentials, 20° C. (Wang <i>et al.</i> , 2007) .....	23
Figure 3-1. (a) activated carbon granule (b) activated carbon electrode. ....	27
Figure 3-2. Overall experimental flowchart for the fabrication of a carbon sheet electrode made from activated carbon powder and PVDF polymeric binder. ....	28
Figure 3-3. Schematic for the charge/discharge and Cyclic Voltammetry experiment. ....	32
Figure 3-4. Schematic for the electrosorption experiment.....	33
Figure 4-1. Nitrogen adsorption-desorption isotherms for activated carbon electrodes prepared by various contents of PVDF binder.....	34
Figure 4-2. SEM images for the PVDF10 activated carbon electrode top view and cross-section view. ....	35
Figure 4-3. SEM images for the PVDF40 activated carbon electrode top view and cross-section view. ....	36
Figure 4-4. FTIR curves of Non-treated PVDF 10 and PVDF activated carbon electrodes. ....	37
Figure 4-5. Cyclic voltammograms in 1.0 M NaCl solution with a scan rate of 10 mV/s for (a) non-treated and (b) KOH-treated PVDF10 activated carbon electrodes. ....	39
Figure 4-6. Cyclic voltammograms obtained a scan rate of 10 mV/s in 1.0 M NaCl	

solution for activated carbon electrodes fabricated with different PVDF contents. ....	40
Figure 4-7. Galvanostatic charge/discharge curves with a current load of 0.1 A/g in 1.0 M NaCl solution for activated carbon electrodes fabricated with different PVDF contents. ....	41
Figure 4-8. Conductivity variation of 2 mM NaCl solution with the operation time at applied voltage of 1.2 V for non-treated PVDF10, KOH-treated PVDF10, and, PVDF40 carbon sheet electrodes. ....	43
Figure 4-9. Multiple electrosorption-desorption cycles of 2 mM NaCl solution for PVDF10 carbon electrode upon the polarization and depolarization at 1.2 and 0.0 V, respectively. ....	44
. ....	46
Figure 4-10. Nitrogen sorption isotherms and BJH pore size distributions for coconut and wood activated carbon. ....	46
Figure 4-11. SEM images of (a) coconut and (b) wood activated carbon. ....	47
Figure 4-12. Zeta potential of coconut and wood activated carbon. ....	48
Figure 4-13. Cyclic voltammograms of (a) coconut and (b) wood activated carbon electrodes at different sweep rates in a 1.0 M NaCl solution. ....	50
Figure 4-14. Cyclic voltammograms of (a) coconut and (b) wood activated carbon electrodes at sweep rate 5 mV/s in different concentrations of NaCl solution. ....	52
Figure 4-15. Galvanostatic charge/discharge curves of coconut and wood electrodes in (a) 1.0 M and (b) 0.1 M NaCl solution with a current load of 0.1 A/g. ....	54
Figure 4-16. Electroadsorption profiles at 1.2 V of (a) low and (b) high concentration of NaCl solution by coconut activated carbon electrode. ....	56
Figure 4-17. Electroadsorption profiles at 1.2 V of (a) low and (b) high concentration of NaCl solution by wood activated carbon electrode. ....	57
Figure 4-18. Electrosorption capacity at 1.2 V of NaCl solution of (a) coconut and (b) wood activated carbon electrode. ....	59
Figure 4-19. The electrosorption isotherms at 1.2 V of NaCl by coconut activated carbon electrodes. ....	60
Figure 4-20. The electrosorption isotherms at 1.2 V of NaCl by wood activated carbon electrode. ....	61
Figure 4-21. Surface coverage of NaCl solution of coconut and wood activated carbon electrodes. ....	63
Figure 4-22. Cyclic voltammograms of coconut and wood electrodes at sweep rate 10 mV/s in 1.0 M NaCl solution. ....	65
Figure 4-23. Electroadsorption profiles of 2 mM NaCl solution by (a) coconut and (b)	

wood activated carbon electrodes. ....	67
Figure 4-24. Electroadsorption profiles of 20 mM NaCl solution by (a) coconut and (b) wood activated carbon electrodes. ....	69
Figure 4-25. Electroadsorption capacity of (a) 2 mM and (b) 20 mM NaCl solution by coconut and wood electrodes . ....	71

## 表目錄

Table 2-1 characteristics of carbon materials.....	9
Table 2-2 Fabrication of a carbon electrode using different polymer binder.....	11
Table 4-1. Experimental results of PVDF10 and PVDF40 activated carbon electrodes . .....	42
Table 4-2. Pore parameters of coconut and wood activated carbon.....	45
Table 4-3. Specific capacitance obtained from CV curves for coconut and wood carbon electrodes in 1.0 M NaCl solution. ....	49
Table 4-4. Specific capacitance obtained from CV curves of coconut and wood activated carbon electrodes in different NaCl solution at 5 mV/s. ....	51
Table 4-5. Specific capacitance obtained from charge/discharge of coconut and wood carbon electrodes in 1.0 M NaCl solution with a current load of 0.1A/g. ...	53
Table 4-6 . Experiment results of pH changed.....	55
Table 4-7. Electrosorption capacity( $\mu\text{mol/g}$ ) of coconut and wood electrodes . ....	58
Table 4-8. Langmuir and Freundlich isotherm of parameter at coconut electrode. ....	60
Table 4-9. Langmuir and Freundlich isotherm of parameter at wood electrode.....	61
Table 4-10. Surface coverage ( $\times 10^{-6} \mu\text{mol/cm}^2$ ) of coconut and wood electrodes....	63
Table.4-11. Comparasion of coconut and wood carbon electrodes. ....	64
Table 4-12. Comparasion of coconut and wood carbon electrodes in 2 mM NaCl solution.....	72
Table 4-13. Comparasion of coconut and wood carbon electrodes in 20 mM NaCl solution.....	73

# 第一章 研究緣起與研究目的

## 1-1 前言

水是人類生活不可或缺的要害之一，但隨著人口快速成長以及工業發展日益蓬勃，水資源的需求量也越來越高。然而，地球上僅有約 3% 淡水可供人類取用，因此，水資源匱乏是人類所面臨的重大議題之一。

台灣因降雨季節豐枯分配不均且地形因素使得河流長度短且湍急，大部分的降水便經由河流返回海洋中，導致水資源無法有效被利用和貯存。根據調查，台灣為全世界缺水國家排名第 18，單位人口分配降水量僅約世界平均值的六分之一。為解決此問題，發展水的淡化技術，增加水資源多樣性，將有助於解決各方面水資源供給等問題。

## 1-2 研究緣起

水淡化技術是目前許多國家，如美國、中國、南韓、新加坡等研究發展重點之一。水淡化目的主要是將地表水、回收水、半鹽水、廢污水等水體中所帶有的鹽類移除，使處理後水體達到排放、農業灌溉及飲用水等標準。移除的陽離子有  $H^+$ 、 $Na^+$ 、 $K^+$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $Al^{3+}$  等，陰離子有  $Cl^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $HCO_3^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $PO_4^{3-}$  等。現有的脫鹽方式分別有多效熱蒸發(multi-effect distillation, MED)、逆滲透(reverse osmosis, RO)、離子交換(ion exchange)、電透析(electrodialysis, EDI)，但是這些脫鹽技術往往伴隨高能量消耗、高成本及二次污染物產生等問題。因此考量水源供給及能源消耗雙重因素下，開發低成本，低耗能且對環境友善的脫鹽程序，是水淡化技術發展關鍵問題之一。

電容去離子(capacitive deionization, CDI)，是一種新穎的水淡化技術，以奈米結構碳材(nanostructured carbon materials)為基礎，利用電吸附(electrosorption)原理，在外部電場的施加下，使水體中帶有電荷之物質藉由靜電力的驅使，以電泳(electrophoresis)方式往相反電荷之碳材表面移動，來達到移除污染物目的。且

此技術操作過程中只需提供低電壓(0.8-1.2 V)，電極再生僅依靠外部電場的移除，故不會產生二次污染，可視為創新清潔的淡化技術。

在電容去離子技術運作中，奈米碳材扮演著關鍵角色，因碳材的高比表面積及多元孔洞結構，可使水體中離子在施電壓過程中附著在材料表面形成電雙層，而電雙層的產生，攸關著水體無機鹽類的移除效率，故選擇多元孔洞及高表面積碳材運用於電容去離子技術，可有效率的移除水體中污染物。

### 1-3 研究目的

本研究使用不同孔洞孔徑及比表面積之椰殼活性炭與木質活性炭製備碳電極，再將所製備之碳電極利用掃描式電子顯微鏡、氮氣吸脫附、傅立葉轉換紅外線光譜儀及界達電位觀察表面特性，以及定電流充放電、循環伏安法及電吸附平衡實驗評估去除水體中 NaCl 效率，並對此技術中吸附及脫附行為做相關研究。其具體目標如下：

- (一) 利用聚偏氟乙烯黏著劑製備活性炭電極並實驗出最佳參數。
- (二) 利用不同孔洞孔徑之椰殼與木質活性炭製備碳電極。
- (三) 利用掃描式電子顯微鏡、氮氣吸脫附、傅立葉轉換紅外線光譜儀、界達電位、定電流充放電、循環伏安法及電吸附平衡實驗藉以評估碳電極不同表面特性應用於電容去離子機制之吸附行為。
- (四) 探討碳電極於電容去離子技術中吸附及脫附之穩定性。

## 第二章 理論說明與文獻整理

### 2-1 電容去離子技術的原理與發展

#### 2-1-1 電容去離子技術的發展

水資源短缺是全球所面臨的議題之一，為解決此問題美國、中國、南韓及新加坡等國家都大量開發水淡化技術的研究，而現階段的水淡化技術有逆滲透薄膜法 (reverse osmosis, RO)、電透析法 (electrodialysis, ED) 及多效蒸發法 (multi-effect distillation, MED) 等方式，但是以上傳統的水淡化脫鹽技術都需較多運行成本以及較高的能源需求。

早期利用奈米碳材當電極儲存離子始於 1960 年代奧克荷馬大學的研究，將導電片上利用高分子黏著劑製成活性碳電極，以通道式系統進行半鹽水脫鹽實驗。而後 1996 年美國加利福尼亞州的勞倫斯利佛莫國家實驗室利用碳氣凝膠當作電極，應用於去除水體中鹽類的試驗裝置。由於優良的處理技術及高的處理效率，在進入二十世紀後，建立了電吸附模型，至今已經發展出實驗室規模，有助於了解整個電容去離子技術之機制。

#### 2-1-2 電容去離子的優點/特色

電容去離子技術日益受到重視是因為具有多項優點：

- (a) 水利用率高：一般而言，此技術水利用率可高達 75% 以上，若經過特殊的設計及改良更可高達 85%。
- (b) 無二次污染物：再生時僅需原水沖洗，不添加任何化學藥劑，且運作過程中，系統不產生任何污染物。
- (c) 對顆粒物要求不高：由於此技術是採用通道式進出流方式，一端進流，另一端出流，因此系統運作時較不容易阻塞，對前處理需求相對較低，進而降低投資成本。
- (d) 抗結垢污染：當進流水硬度較高時，容易產生結垢物，但此技術主要將水體

中陰、陽離子，分別去除，因此不產生結垢。

(e) 操作及維護簡便：因系統不採用薄膜，所以對進流水的要求不高，在停止運作期間，也無需做特別保養且採用機電控制，自動化程度高。

(f) 運行成本低：此技術在低氣壓(0.2~0.3MPa)及低電壓(1.5~2V)下即可操作，其耗能較低。

### 2-1-3 電容去離子的技術原理

電容去離子技術之工作原理是在多孔碳電極施加外部電壓，以電吸附方式移除水中帶電荷離子，如Figure 2-1所示。在過程中兩電極之間會形成一個靜電場，由於水體中帶電荷之離子受靜電力影響，同時溶液必須維持電中性，因此水體中帶電荷離子會往相對應相反電荷電極移動。亦即帶正電荷之電極會吸引溶液中的陰離子，而負極則會吸引陽離子。最後電荷離子會進一步在電極孔洞內的表面與水溶液固液界面之間形成電雙層(electrical double layer, EDL)，使得大量的電解質離子能儲存在具奈米孔洞的碳電極材料中，達到水體脫鹽的目的。由於電吸附過程，離子的儲存並非是依靠化學反應來進行，它的系統再生是依據通過電極的放電程序，僅需將兩側電極上的電壓移除，原本儲存在碳材孔洞內的陽離子與陰離子，因不再受充電時靜電力之束縛而重新返回水體中。

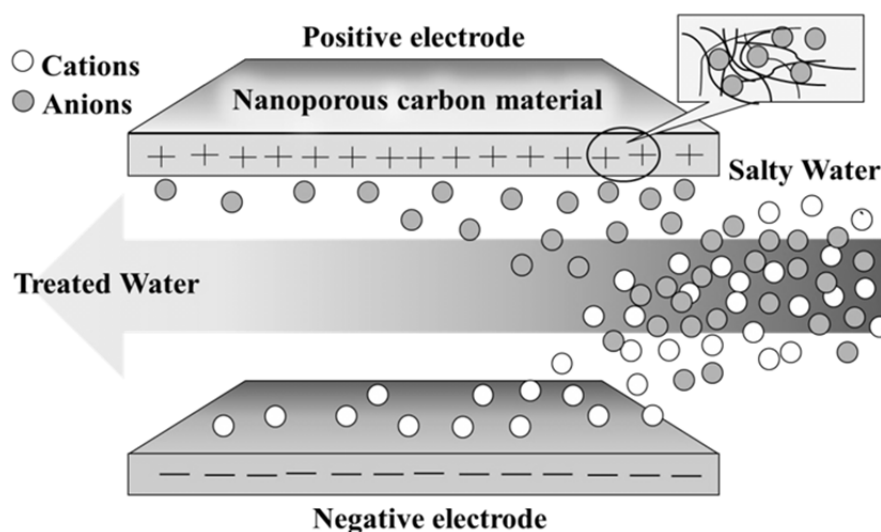


Figure 2-1. Schematic of CDI process.



### 2-1-3-1 電雙層理論

#### Helmholtz 理論

電雙層理論首先在 19 世紀末由 Helmholtz 所提出，此理論提出電雙層形成時電極表面電荷構成一個平面，而因靜電引力溶液中帶相反電荷離子則緊密排列於電極與電解液的界面上。

#### Gouy-Chapman 理論

到 20 世紀初 Gouy 與 Chapman 兩位學者根據熱力學理論，提出分散的電雙層模型，認為電極與電解液之間離子除受靜電力以外還受到熱傳動的影響，使部分離子零散的散佈在電極附近的溶液中。

#### Stern 理論

1924 年 Stern 藉由 Helmholtz 與 Gouy-Chapman 的基本假設，考慮到離子分布的內層區域，提出電雙層模型，該模型說明電雙層由緊密於電極表面上之固定層(fixed layer)與固定層外環繞在電極四周之擴散層(diffused layer)所組成，而 Stern 理論也被認為較符合電雙層的實際狀況。

#### Grahame 理論

直到 20 世紀 40 年代 Grahame 利用離子大小解釋電雙層理論，此理論說明 Helmholtz 層含有特別吸附的不媒合離子(un-solvated ions)，及通過離子的中心一個平面所組成。後者和電極表面之間的距離，是離子性質的特性。離開電極表面更遠些則為一層媒合陰離子與陽離子。通過此等媒合離子電中心的平均平面，即標示著電雙層 Gouy 成分擴散之開始。所以，實際上電雙層的 Stern 圖形，可將原來的 Helmholtz 層，分配成含有沒有媒合離子和不媒合離子(solvated and unsolvated ions)等兩層，而予以修改，至於擴散層，則實質上保持相同。

### 2-1-3-2 電雙層重疊效應

電極經由外部電場的施加在表面形成緊密之電雙層。不過隨著離子與表面距離增加，導致電位減弱造成電雙層鬆脫，在此現象中，可衍生出距離與電位變化之曲線。當曲線未交錯時則未有電雙層重疊(electrical double layer overlapping)的產生，如 Figure 2-2(a)所示；反之，當引力線相互交錯時則產生電雙層重疊現象，如圖 Figure 2-2 (b)所示。

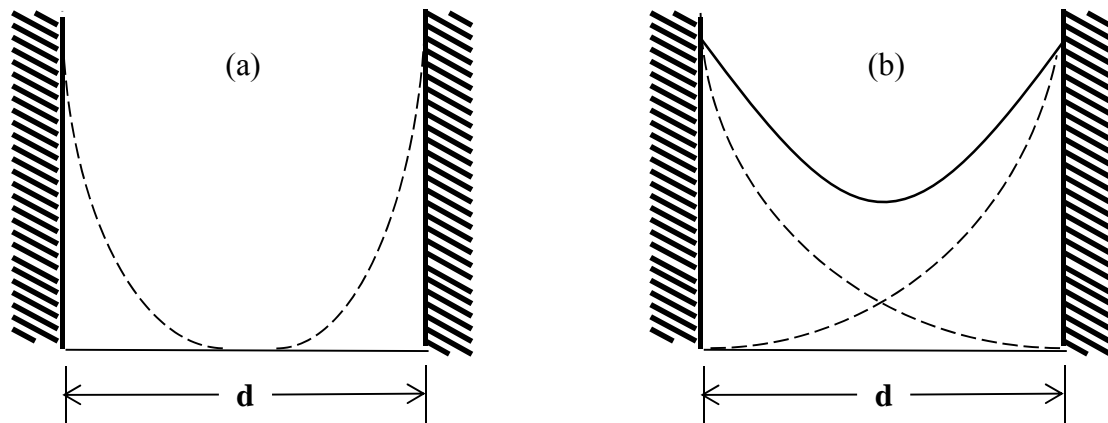


Figure 2-2. Schematic of EDL (a) no overlap (b) overlap .

## 2-2 奈米碳材在電容去離子上的應用

### 2-2-1 奈米碳材介紹

奈米碳材(nanostructured carbon-based materials)即具有奈米尺寸孔洞之碳材。依據國際理論與應用化學聯合會(International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC)，將不同之孔徑尺寸分為三種，分為微孔(micropore < 2 nm)、中孔(mesopore, 2 ~ 50 nm)以及粗孔(macropore > 50 nm)結構。因多元孔洞結構的形成，使材料本身比表面積隨著孔隙結構而增加。除此之外，奈米碳材亦具有化學性質穩定、高電位下不易崩解、能耐強酸強鹼及良好電導性，可在較低電壓獲得較高之電流值等優良特性(Oren, 2008)。

奈米碳材是將原物料經由碳化(carbonization)及活化(activated)製成。目前有許多研究採用各式原料製成各種不同種類之奈米碳材，如利用椰殼(陳，2003)、煤質、玉米穗軸(李，1996)、樹枝(Huang *et al.*, 2010)等製成活性炭；酚醛樹脂製成碳氣凝膠(Tsouris *et al.*, 2011; 王，2005, Moreno *et al.*, 2011)及聚丙烯腈纖維製成碳纖維(Xu *et al.*, 2010)等。因各種原料、碳化、活化以及製作加工方式等不同，促使各式碳材性質上有所差異。以下將分別介紹常見之奈米碳材種類及特性：

#### (a) 活性炭(activated carbon)

活性炭依顆粒大小及形狀可分為活性炭粉末(activated carbon power, ACP)及活性炭顆粒(activated carbon granular, ACG)兩種。其製備方法是將含碳之原料，如煤質、玉米稻穗(李，1996)、樹枝(Huang *et al.*, 2010)、石油焦炭及椰子殼(陳，2003)等，在惰性氣體及高溫環境下進行碳化，將材料所含之氫、氧、氮、硫等非碳物質以揮發物和焦油方式釋出，而此步驟樣品會有初步孔洞產生。由於微晶碳是亂序排列，碳原子六角形環狀平面形成的層狀結構凌亂而不規則，且交叉連接之間有細孔，所以在活化時會產生碳組織缺陷，並在碳表面與內部大量的相互貫穿及擴張，形成交錯縱橫的孔洞結構及高比表面積。

#### (b) 碳氣凝膠(carbon aerogel)

碳氣凝膠是一種輕質材料，機械強度佳、低電阻，擁有良好導電性，並含有奈米尺度微孔與中孔的非晶碳材料，比表面積大約400-1100 m<sup>2</sup>/g，其表面由許多管狀物及不規則奈米顆粒相互組織交錯而成。製備方式是使用溶膠-凝膠法(sol-gel process)，利用間苯二酚-甲醛(resorcinol foemaldehyde, RF)凝膠，在惰性無氧氣氛環境下以高溫熱解碳化，形成由碳顆粒相互連結而成的三維網狀結構(Pekala *et al.*, 1998；Xu *et al.*, 2008；Moreno *et al.*, 2011)。

#### (c) 活性碳纖維(activated carbon fiber)

活性碳纖維為大量開放式孔洞結構組成之碳纖維布，外觀上不同於傳統之粒狀活性碳及粉狀活性碳，是一種機械強度高且輕質碳材。主要是以纖維素、聚丙烯腈、聚乙烯醇等原料，在惰性氣氛下使材料經環化(cyclization)反應、脫氫(dehydrogenation)反應、氧化反應、碳化及活化等步驟製成(Xu *et al.*, 2010)。活性碳纖維由許多管狀微小纖維組合而成，纖維直徑約5-10 nm，因此可以與吸附質均勻接觸。其微孔洞結構相當發達，比表面積約1000-2500 m<sup>2</sup>/g。

#### (d) 奈米碳管(carbon nanotubes)

奈米碳管為一層或多層的為飽和石墨層，依據管壁層數可分為單壁(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(arc discharge)(Bethune *et al.*, 1993)、雷射濺鍍法(laser ablation)、化學氣相沉積法(chemical vapor deposition, CVD)(Tofighy and Mohammadi, 2010；張，2011)等。奈米碳管導電性佳、具獨特孔洞結構，比表面積約 200-500 m<sup>2</sup>/g，孔洞分佈以大孔及中孔為主。此外，奈米碳管也因表面豐富官能基(function group)，始具有良好吸附能力。

(e) 中孔洞碳材(mesopores carbon materials)

中孔碳材合成方法中，以模板法合成技術最能有效均勻控制孔徑大小，並依據模板性質的不同分為硬模板法(hard-template synthesis)與軟模板法(soft-template synthesis)。其原理為使用多孔性材料作為模板，以化學或物理方法將碳前驅物填充至模板的內部空間，之後再將模板藉由熱處理或是溶劑溶解移除碳前驅物，得到複製模板結構的奈米碳材。因此藉由不同孔洞結構的模板，可製備出不同孔洞分佈與孔洞結構的奈米碳材，孔徑大小可控制在2-10 nm之間(Meng *et al.*, 2005; Zou *et al.*, 2008)。

上述各式奈米碳材，因不同的孔隙特殊性，導致在碳材的孔洞分佈及比表面積上有所差異。舉例而言，如 Table 2-1所示，碳氣凝膠比表面積為691 m<sup>2</sup>/g，其中587 m<sup>2</sup>/g由微孔所貢獻，佔所有表面積85%，中孔所提供表面積則為104 m<sup>2</sup>/g 佔15%。有序中孔碳材總比表面積844 m<sup>2</sup>/g，微孔比表面積為97 m<sup>2</sup>/g 僅佔11%，其餘高達89%表面積則為中孔構成。活性碳擁有相對較高的比表面積968 m<sup>2</sup>/g，但大部分表面積由微孔所提供，佔全部表面積78%，其餘22%為中孔所貢獻。

Table 2-1 characteristics of carbon materials.

Carbon materials (author)	BET surface area (m <sup>2</sup> /g)	Micropore area (m <sup>2</sup> /g)	Mesopore area (m <sup>2</sup> /g)	Reference
Carbon aerogel	691	587	104	Hou <i>et al.</i> , 2006
Mesopore carbon	844	97	747	Zou <i>et al.</i> , 2008
Activated carbon	968	758	210	Zou <i>et al.</i> , 2008
Carbon fiber	764	575	189	潘，2006
Carbon nanotube	153	47	106	Wang <i>et al.</i> , 2007

## 2-2-2 奈米碳材在電容去離子技術之應用及發展

電容去離子技術主要以奈米孔洞碳材為基礎，藉由奈米碳材良好的導電性、高密度的孔洞結構與高的表面積作為電吸附過程中良好之吸附質。因各種碳材擁有不同物理化學特性，如孔洞分佈、比表面積、表面結構及表面官能基等不盡相同，故國際上有許多研究將不同碳材應用於此技術。以下將各式奈米碳材運用於去離子技術作簡要說明。

### (a) 碳氣凝膠

電容去離子技術最早於 1996 年 Farmer 等人在美國勞倫斯利福摩爾國家實驗室的研​​究團隊，首先開發一套利用碳氣凝膠作為電極的電吸附模組裝置，成功將帶有電荷之無機污染物質 NaCl 和 NaNO<sub>3</sub> 從水體中移除。2002 年 Gabelich 研究中也使用碳氣凝膠當作電極，在流量為 100 mL/min 及 2.0 V、1.4 V、1.2 V 的外部電場加壓下，移除水體中 NaCl，其中在施加電場為 2.0 V 下，導電度由初始 540  $\mu$ S/cm 下降至 396  $\mu$ S/cm，移除效率達 27%，為各電壓中效率最佳之參數。

### (b) 活性碳

活性碳為現階段常使用的電極材料之一，可分為粒狀或粉狀，因不易直接應用於電吸附模場中，故電極開發常利用高分子聚合物作為黏著劑，製備成片狀的電吸附電極。在 Table 2-2 所示，2007 年 Park 等人將活性碳及鐵氟龍 (polytetrafluoroethylene, PTFE) 黏著劑與異丙醇 (isopropyl alcohol) 溶液混合，發展出電吸附電極，並利用電化學方式測試所製作電極脫鹽效率。結果發現添加 4% PTFE 與碳材混合時所組合之碳電極，在電吸附實驗時擁有最佳去除效率。

另一方面，使用疏水性聚偏氟乙烯 (polyvinylidene fluoride, PVDF) 黏著劑製成碳電極之影像 Figure 2-3 所示，可發現活性碳顆粒被黏著劑所包覆成塊狀。相關研究如 Lim 等人在 2009 年利用活性碳粉末與 PVDF 在 N-methyl-2-pyrrolidone 溶液中混合攪拌成泥狀，再將泥狀物附著於石墨片上製成實驗過程中碳電極；

2010 年 Choi 等人利用活性碳粉末與 PVDF 混合，在二甲基乙醯胺 (di-methylacetamide, DMAc) 溶液攪拌十二小時後烘乾製成碳電極。並利用碳電極於循環伏安法實驗中發現，在 9% 至 18% 不同重量比例之 PVDF 情況下，電容為 75.3 至 69.9 F/g，可知在 9 至 18% PVDF 範圍內電容值影響不大。另外，亦對所製成碳電極進行表面物理及化學分析，在電壓 1.5 V 與流速 20 mL/min 情況下使用濃度 200 mg/L NaCl 溶液進行電吸附研究，結果顯示在整個吸附過程中 NaCl 去除效率高達 77.8%。

另一方面，Park 團隊在 2010 年文獻中主張利用親水性高分子聚合物聚乙醇醇 (polyvinyl alcohol, PVA) 取代疏水性 PVDF 聚合物。經循環伏安法之結果比較發現，疏水性碳電極電容為 74.4 至 80.3 F/g，親水性 PVA 所製成碳電極則擁有 89.6 至 99.8 F/g，電容提升 13 ~ 30%。研究說明親水性製作之電極離子較容易進入微孔中，使孔洞表面較能被利用，達到提高電容效果。

Table 2-2 Fabrication of a carbon electrode using different polymer binder.

Polymer binder	Solvent	Author
Polytetrafluoroethylene, PTFE	isoprophyl alcohol	Park <i>et al.</i> , (2007)
	N-methyl-2-pyrrolidone, NMP	Lim <i>et al.</i> , (2009)
Polyvinylidene fluoride, PVdF	di-methylacetamide, DMAc	Choi and Choi, (2010)
	di-methylacetamide, DMAc	Choi, (2010)
Polyvinyl alcohol, PVA	deionized water	Park <i>et al.</i> , (2010)

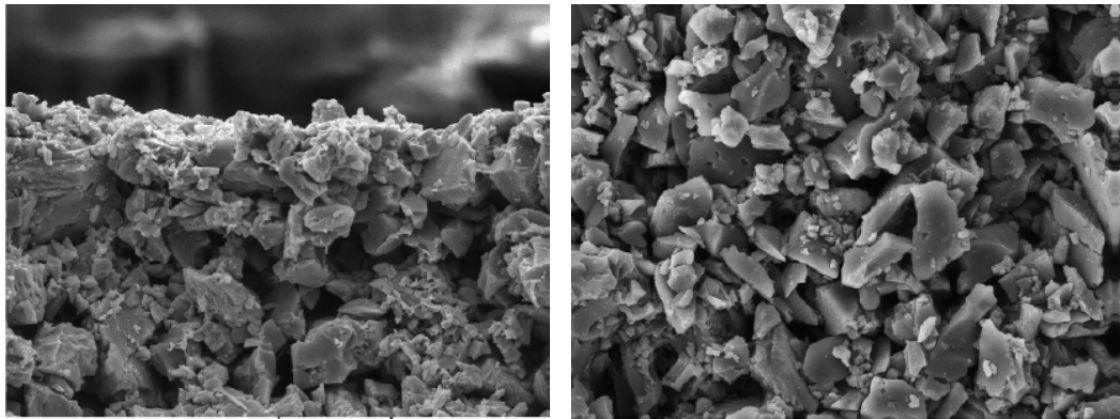


Figure 2-3. SEM micrograph of a carbon electrode, (a) cross-section (b) surface structure (Choi, 2010).

除上述利用不同高分子聚合物製作碳電極外，國際上也有許多研究將碳電極進行改良以增加吸附效率。舉例而言，在製作電極時加入不同的物質製成複合式電極，如加入奈米碳管(Dai *et al.*, 2006；Zhang *et al.*, 2006)、碳黑(carbon black)(Park *et al.*, 2007；Nadakatti *et al.*, 2011)、TiO<sub>2</sub>(Chang *et al.*, 2011)等，都可用來提升碳材在電容去離子吸附容量，提高去除水體中污染物效率。常見之複合式電極如下：

#### (1) 活性炭-奈米碳管複合材料

活性炭電極具孔洞分佈廣及高比表面積等優點，但同時也存在諸多缺陷，如高電阻率及運作時高能源成本等。故 Zhang 等人 2006 年的文獻中指出，在活性炭電極中加入 10%重量比例之奈米碳管，可有效提升效率高達 90%以上，並可減少 67%的能源消耗。因奈米碳管吸附量高且低電阻可減少阻抗產生的能源消耗，所以製作活性炭-奈米碳管複合式電極(Dai *et al.*, 2006; Zhang *et al.*, 2006)可有效提升移除水體中無機鹽類，達到提高去除效率目的。



## (2) 活性炭-碳黑

活性炭雖擁有較高比表面積，但材料本身阻抗高，導致在電吸附過程中影響離子傳輸。故在合成碳電極時，加入阻抗較低之碳黑，使其碳電極電導性提高，進而在電容去離子運作時使吸附容量提升，達到提高移除效率效果。相關研究如 Park 等人在 2007 年於活性炭電極中添加 4、8、12 及 20% 重量比例碳黑，實驗結果各電容分別為 6.9、7.1、9.6 及 9.4 mF/g，可發現加入適當碳黑確實有助於提高電容值。此外，類似研究 Nadakatti 等人在 2011 文獻中利用比表面積 65 至 455 m<sup>2</sup>/g 之碳黑添加於碳電極中，並使用循環伏安法進行電化學分析在掃描速率 5 mV/s 時，電容值可由 13.8 提升至 45.0 F/g。並在模場電吸附實驗中利用 1.2 V 電壓及 10 mL/min 流速下，移除水體鹽類更高達 75%。故添加碳黑於電極製作時是有效提升吸附效率的方法之一。

## (3) 活性炭-二氧化鈦

碳電極製作時添加二氧化鈦於材料中，不僅可以增加電極導電性，還可在的脫附過程中提高脫附效率。因二氧化鈦在電極表面時可以減少化學反應的產生，當化學反應降低時，整個電容去離子可視為物理運作過程，為單純充電吸附放電脫附行為，且可防止充電時水體與電反應而產生水解情形。從 Chang 等人在 2011 年文獻中，可證實在電極合成技術利用 TiO<sub>2</sub> 添加於電極，相較於奈米碳管電極、單純活性炭電極與碳纖維有較高之脫附效率。因此利用活性炭-二氧化鈦製作碳電極運用於電吸附技術去除水中污染物時，可減少化學反應，提高污染物回收效率。

#### (4) KOH/HNO<sub>3</sub> 修飾活性碳

活性碳合成碳電極前，分別利用酸或鹼，以化學方式修飾碳材，可使電極表面性質改變。舉例而言，Chingombe 團隊在 2005 年研究中發現，經 HNO<sub>3</sub> 處理後碳材表面官能基增加，化學機制如 Figure 2-4 所示。由於官能基以鍵結方式吸附水中污染物質，因此，官能基增加將有助於提高吸附量，有效提升碳電極吸附效率。除此之外，Park 等人在 2007 年利用氫氧化鉀修飾碳電極，促使碳電極表面呈親水性，在水體中能夠迅速與離子接近，並在電極表面形成電雙層，達到快速穩定效果。

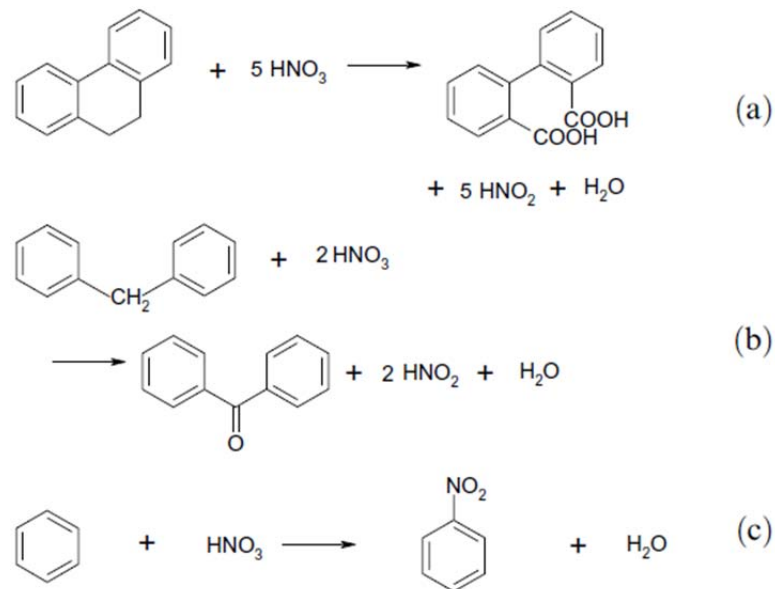


Figure 2-4. The reaction mechanism of HNO<sub>3</sub> treatment.  
(Chingombe *et al.*, 2005)

### (c) 奈米碳管

奈米碳管質輕且具有特殊管狀及中孔結構，又含有豐富官能基團，可在電吸附過程中擁有較高之吸附容量。Ye 等人在 2005 年研究中，利用 0.2 M HNO<sub>3</sub> 氧化多壁奈米碳管應用於電雙層電容器，在 1.0 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 電解質溶液下進行循環伏安法與定電流充放電測試，實驗結果得知，電化學分析下比電容值最高可達 335.2 F/g，由此結果可知，奈米碳管運用於電容去離子技術相較於其他碳材擁有較高吸附量。

### (d) 中孔洞碳材

中孔碳材料為現階段材料發展熱門課題之一，其構造如 Figure 2-5 所示。因中孔碳材料應用於電吸附時，孔徑較微孔寬，使水體中之無機鹽類較易在碳電極表面擴散。舉例而言，2008 年 Zou 等人利用中孔碳材及活性碳研究中發現，雖活性碳電極比表面積高過於中孔碳電極，但在 0.1M 電化學測試掃描速率為 1 mV/s 時，中孔碳電極擁有 133 F/g，活性碳電極僅 107 F/g，且附容量分別為 11.6  $\mu\text{mol/g}$  與 4.3  $\mu\text{mol/g}$ ，由此可知適當的孔洞孔徑有助於提高移除水體中離子效率，是去鹽技術過程中的重要策略。

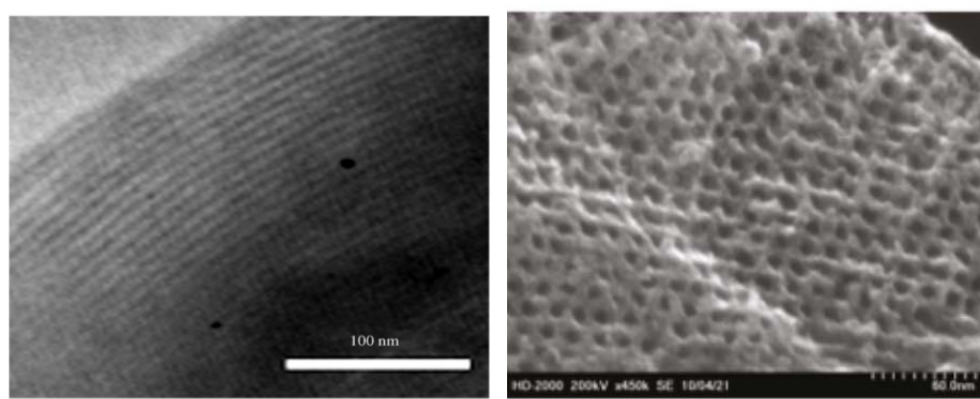


Figure 2-5. SEM of mesoporous carbon electrode(Zou *et al.*, 2008 ; Tsouris *et al.* 2011).

## 2-3 孔洞的分析與電化學鑑定

碳電極一般採用物理及化學分析方式探討表面資訊與電化學電容行為，分析方式如氮氣吸脫附、定電流充放電、循環伏安法等。分析理論說明如下：

### 2-3-1 氮氣吸脫附

在恆溫狀態下，以某種氣體之被吸附量與壓力或平衡濃度，達到平衡狀態時，將兩者之關係繪製成曲線圖，即稱為等溫吸附曲線(Adsorption isotherm)。常見吸附曲線類型如Figure 2-6所示。

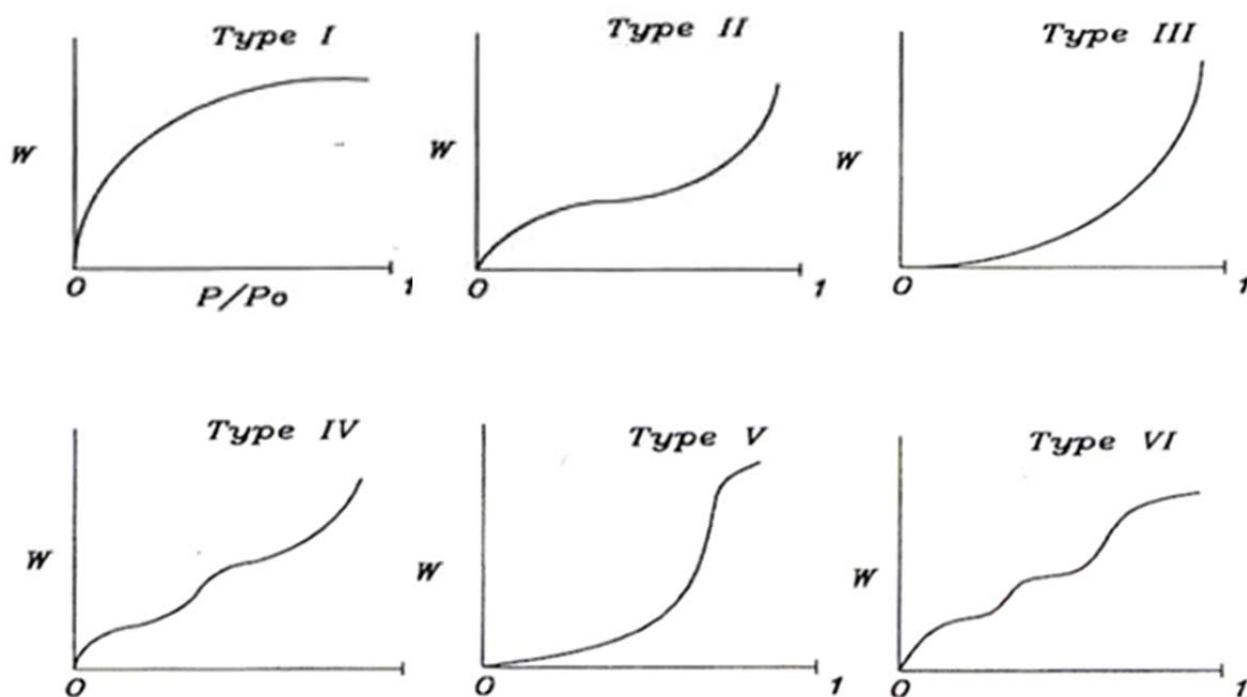


Figure 2-6. Adsorption isotherm of typical.

### **Type I 等溫吸附曲線**

此型吸附等溫線係為micropores吸附劑吸附行為，又稱作Langmuir吸附。當壓力上升時，單層吸附質分子覆蓋整個吸附劑表面，並且逐漸填滿其孔隙，隨著壓力增至極限，氣體之吸附量快速增加使孔隙全部填滿，達到一水平最大值。其特徵是很平穩地接近吸附極限，亦即相當於一完整單層的吸附，常發生在壓力遠低於飽和蒸氣壓值之物理性吸附，一般化學吸附作用及具有微小孔洞的多孔性固體中。

### **Type II 等溫吸附曲線**

為nonpores吸附劑之吸附行為，曲線形狀又稱為S-type吸附曲線，為常見之等溫吸附狀況。通常發生在無孔性固體表面上之多層物理吸附，在壓力低時，吸附質先以單層吸附分布於吸附劑表面，隨著壓力提昇粒子間發生凝結效應，使吸附劑吸附無限厚的吸附質，形成多層吸附狀態。

### **Type III 等溫吸附曲線**

係為nonpores或macropores吸附劑之吸附行為。此類的吸附曲線呈凹形，發生於當氣體分子和固體間之吸附力遠小於氣體分子間作用力時。一但氣體分子被吸附，則吸附分子和吸附分子間的作用力則會促進其他分子吸附之能力，故相對壓力值愈高，多層吸附現象愈明顯。

### **Type IV 等溫吸附曲線**

為mesopores吸附劑之吸附行為。當相對壓力很小時，其圖形和TypeII相似；隨著壓力增加，氣體分子於孔洞中開始凝結而發生毛細凝結現象(capillary condensation)，造成曲線中段吸附量持續上升，當凝結現象持續到填滿所有較大孔隙時，曲線趨於另一水平線達到吸附飽和。由於凝結在較大孔洞之吸附量較他型曲線多，在脫附時需將相對壓力降至較低才可使大量吸附質汽化出來，因此其脫附曲線常具有遲滯現象(hysteresis)發生。

### Type V 等溫吸附曲線

為mesopores或micropores吸附劑之吸附行為。其發生原因和TypeIII相似，且在高相對壓力時則有孔隙凝結的現象。通常此類型的等溫吸附曲線較為少見。在相對壓力增加的情況，會因為孔隙表面積的限制使曲線轉平緩，為毛細冷凝現象的反應，因為在達到飽和壓力前就平緩下來，而且出現遲滯效應。

### Type VI 等溫吸附曲線

屬階段式等溫吸附曲線，此類型的吸附行為多發生在具有規則均一的表面非多孔性固體。此類型之等溫吸附曲線也相當少見。

舉例而言，2008年Zou等人利用活性碳電極與中孔有序碳電極進行氮氣吸附脫附實驗，如Figure 2-7所示。圖中可發現中孔有序碳電極較符合IV吸脫附模式，為中孔洞吸脫附曲線。活性碳電極則較類似I吸附模式，為微孔吸脫附曲線。

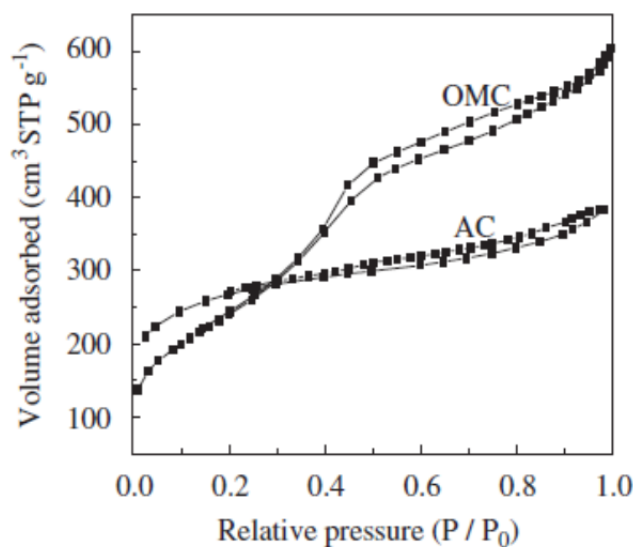


Figure 2-7. N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms of AC and OMC (Zou *et al.*, 2008)

### 2-3-2 表面官能基分析

碳電極的吸附不僅受物理性孔隙結構影響，同時也受其孔隙表面之化學特性影響。一般而言，碳電極主要是由金屬元素和表面之含氧官能基物質組成。這些物質成份會因活性碳之原料及製造活化過程中，因氧或氫常被化學吸附於活性碳表面，形成不同之含氧官能基(Oxide functional group)，包括酸性和鹼性含氧官能基。有研究者如 Davis *et al* (1999) 及 Fanning *et al.*, (1993)使用傅立葉轉換紅外光譜儀(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)檢視活性碳表面各種官能基之相對應吸收峰帶，如 Figure 2-8 所示列出各吸收峰帶所代表之官能基。

Wavenumber ( $\text{cm}^{-1}$ )	Functional group
3400-3200	-OH stretch from -COOH and -COH
3100-2800	-CH stretch from -CH, -CH <sub>2</sub> , and -CH <sub>3</sub>
2700-2400	-OH stretch from strongly H-bonded -COOH-C=O Stretch from -COOH
1700	-C=O stretch from -COOH
1556~1392	-OH and -CO deformation from alcoholic and phenolic -OH
1220-1200	-CO stretch and -OH bending from -COOH
980-130	anhydrides

(Davis *et al.*, 1999 and Fanning *et al.*, 1993)

Figure 2-8. characteristics of FT/IR.

### 2-3-3 定電流充放電

定電流充放電可初步判斷電極對電吸附行為是否具有可逆性。如 Zou 等人 2008 年研究結果 Figure 2-9 所示。利用 0.1 A/g 電流對活性碳及中孔碳材在 0.0 V 時進行充電，直至電壓 0.9 V 時反向放電至 0.0 V。兩種碳電極所呈現曲線皆為理想三角形，這代表在充電與放電過程所呈現的電容行為，同時也具有良好可逆性。此外，兩種材料相較下，可發現活性碳材料在放電過程中電壓約為 0.9 至 0.8 時有電壓降(iR drop)的產生，此反應為放電時電解質本身和電極孔隙遷移的阻力，因活性碳孔洞大多為微孔，導致在離子返回水體中所受的阻抗較大所產生。

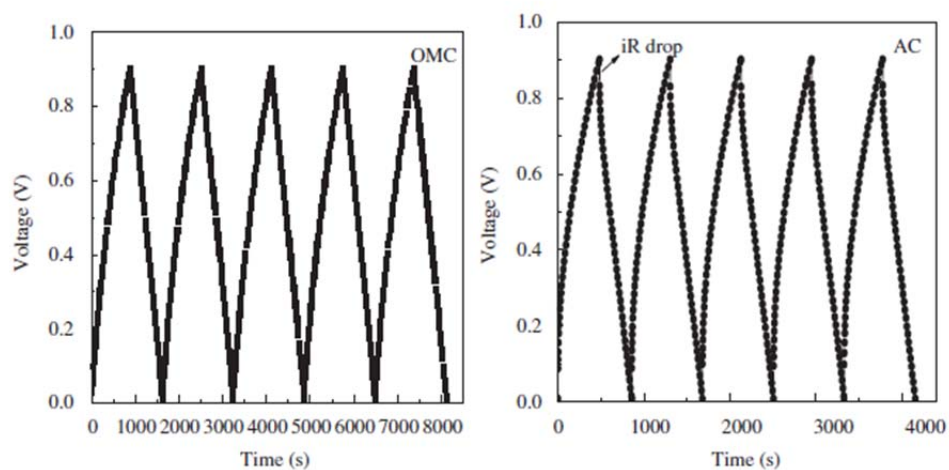


Figure 2-9. Galvanostatic charge/discharge curves of AC and OMC electrodes in a 0.1M NaCl solution with a current load of 0.1 A/g (Zou *et al.*, 2008).



#### 2-3-4 循環伏安法

除上述定電流充放電外，循環伏安法也是電化學分析中常使用方式之一。因實驗簡單且可從 CV 圖形中獲取電化學資訊，故現階段除鹽技術中，利用此方法來初步評估電容行為乃是研究重點之一(Hou *et al.*, 2006; Choi and Choi, 2010; Choi, 2010; Tsouris *et al.*, 2011; Chen *et al.*, 2011)。在 Hou 等人在 2006 年研究中，利用石墨碳在 0.01 M 和 1.0 M NaF 溶液下進行循環伏安法實驗，藉以分析碳電極的電吸附行為，如 Figure 2-10 所示。可以發現，在快速掃描速率時(5 mV/s)，其比電容值較不易受到電位影響，而在低速掃描速率下(1 mV/s)，比電容值顯著受到所施加電位的影響。主要原因為快速掃描速率(5 mV/s)時水體中之離子沒有足夠時間擴散進入微孔中，因此，部分比表面積將無法充分被電吸附所利用，故所呈現比電容值主要由孔徑較寬的中孔洞所貢獻。另一方面，在較低掃描速率(1 mV/s)時，離子不僅有足夠時間進入微孔中，且由於電雙層的重疊現象隨著電位增加而隨之降低，在此狀況下，微孔的比表面積能夠進一步被電吸附所應用。

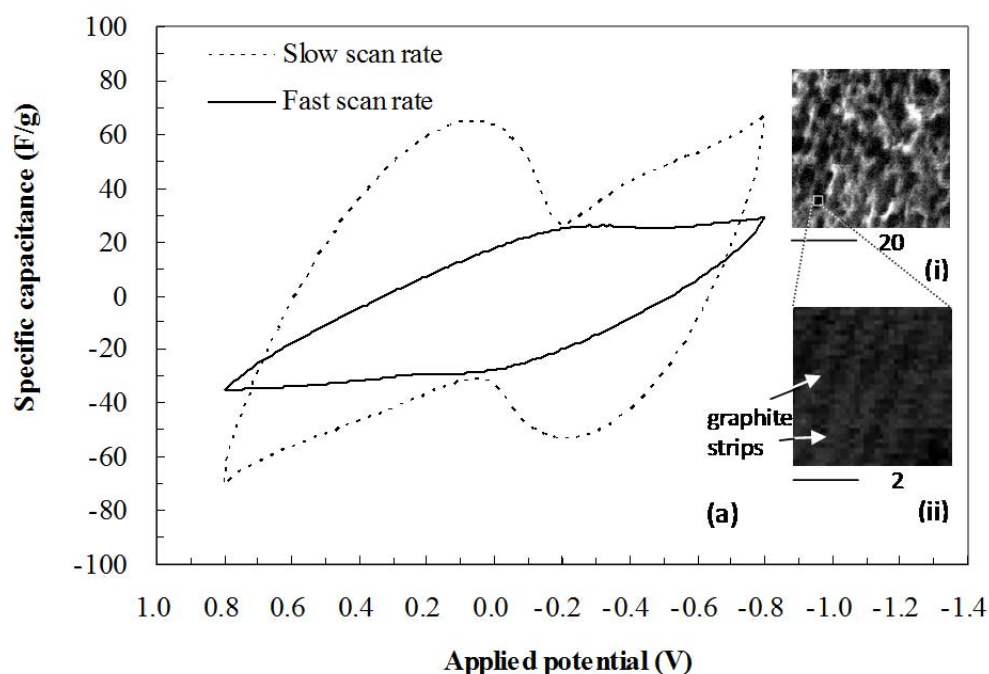


Figure 2-10. Specific capacitance of graphitized carbon in NaF solution measured by cyclic voltammetry at high (5 mV/s) and low (1 mV/s) scan rates. (Hou *et al.*, 2006)

### 2-3-5 等溫吸附方程式

等溫吸附方程式指描述在發生吸附反應時，溶液中的平衡濃度與被吸附間的質量關係，並且此反應是在等溫狀態下所進行。最早的吸附模式為 Freundlich 在 1907 年提出的等溫吸附經驗式，隨後在 1918 年 Langmuir 提出單分子層的吸附理論。因 Langmuir 及 Freundlich isotherms 較常用於描述固液相間的吸附現象，因此以下介紹兩種等溫吸附模式。

#### a. Langmuir isotherm

1918 年 Langmuir 所提出的吸附理論公式其假設要點為：

- (1) 吸附劑表面具有無限多個吸附位置，且每個吸附位置只能吸附一個吸附質。
- (2) 每個吸附位置對吸附質的親和力均相等。
- (3) 已被吸附的分子不會影響到其他吸附位置之吸附行為。
- (4) 吸附最大量為單層吸附。

以 Langmuir isotherm 描述固液相之間的吸附行為，其公式如下：

$$q_e = \frac{q_L K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{式(2-1)}$$

$q_e$ ：固相吸附平衡濃度(mg/g)

$C_e$ ：液相吸附平衡濃度(mg/L)

$q_L$ ：單層飽和吸附量

$K_L$ ：Langmuir isotherm 之常數(L/mg)

#### b. Freundlich isotherms

Freundlich 等溫吸附模式為假設吸附劑表面存在有不同的吸附親和力的位置，且對不同的吸附質有不同的分配作用。其公式如下：

$$q_e = K_F C_e^{1/n_F} \quad \text{式(2-2)}$$

$q_e$ ：固相吸附平衡濃度(mg/g)

$C_e$ ：液相吸附平衡濃度(mg/L)

$K_F$ ：Freundlich isotherm 之常數((mg/g)/(mg/L) $n_F^{-1}$ )

$n_f$ ：異質性(heterogeneity factor)

在 Wang 等人在 2005 年實驗中利用奈米碳管在不同電壓作等溫吸附曲線，如 Figure 2-11 所示。可觀察出隨著溶液濃度的增高，使吸附容量的上升。最後經由吸附平衡時之吸附量繪成點，並經由 Langmuir 及 Freundlich isotherm 繪成曲線。此外，奈米碳管吸附模式較符合 Langmuir 吸附曲線。

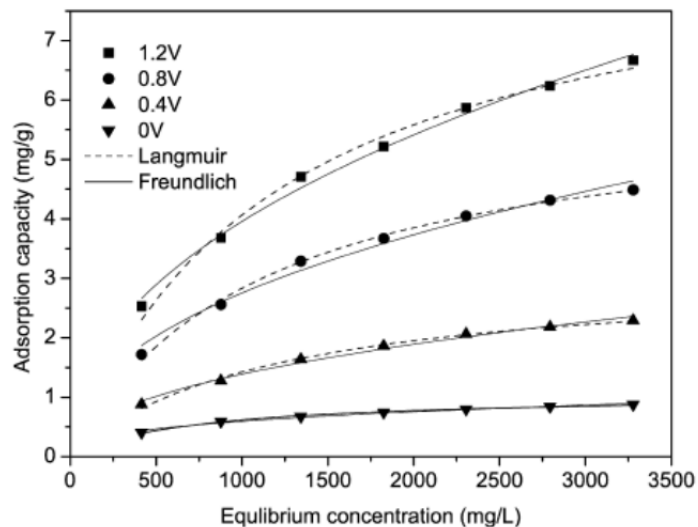


Figure 2-11. The adsorption/electrosorption isotherms of NaCl on CNT electrodes at different bias potentials, 20° C. (Wang *et al.*, 2007)

## 2-4 電雙層重疊效應對電容去離子影響

奈米碳電極應用於電容去離子技術時，如果環境水體中離子強度較低加上孔洞孔徑較小時，容易造成電雙層重疊效應的發生，不利於離子在孔洞表面間擴散及傳輸，使得碳材表面積無法全被利用(Hou *et al.*, 2006)。一般而言，碳材表面積越高，往往伴隨著越多微孔洞的存在，也加劇電雙層重疊效應的發生。由於電雙層重疊效應影響，微孔所提供表面積不易在電吸附過程中被利用到，亦即水體中離子無法進入孔洞中形成電雙層。舉例而言，Lin 等人 1999 年研究結果顯示，孔洞孔徑若小於 0.8 nm，離子使無法在碳電極表面形成電雙層，對電容值亦無顯著貢獻。另外，當水體中溶液濃度減少時，電雙層厚度隨之增加，繼而加劇了重疊效應的發生。Gabelich 團隊在 2002 年研究中，更進一步的指出碳氣凝膠因擁有許多微孔結構，在電吸附過程中，水合離子無法擴散至孔洞內部，其表面利用率僅約 10%。

綜合以上結果可得知，若電極材料大量存在微孔之下，雖有高的比表面積，但也加劇電雙層重疊效應的發生。相對，若在電吸附時使用中孔或大孔電極材料，電雙層重疊效應影響較不顯著，對於離子在孔洞間傳輸較佳，表面積則較容易被利用。而電雙層可經由式 2-3 計算其厚度(Huter, 2001)。

$$= 3.288\sqrt{I} \text{ (nm}^{-1}\text{)} \quad \text{式(2-3)}$$

$$I = \text{離子強度 (mol/L)}$$

### 第三章 實驗方法與步驟

#### 3-1 實驗材料與設備

##### 3-1-1 實驗用材料

材料	純度	廠牌
椰殼活性碳		威翰力晶
木質活性碳		威翰力晶
聚偏氟乙烯(Polyvinylidene fluoride)		Aldrich
二甲基乙醯胺(N,Dimethylacetamide)	99%	Alfa Aesar
氯化鈉 Sodium Chloride, NaCl	99.5%	Merck
氫氧化鉀 Potassium hydroxide, KOH	85%	友和

### 3-1-2 實驗用設備與儀器

設備	廠牌	型號
電子天秤	Precisa	XS 225A
導電度計	Suntex	SC2300
真空烘箱	Deng yug	DOV30
酸鹼度計	Eutech	pH510
掃描式電子顯微鏡	JEOL	JSM-6700F
氮氣吸脫附儀	TriStar	3020
電化學分析儀	CHI	627D
超音波震動儀	Delta	DC150H
蠕動幫浦	Tokyo Rikakikai	MP-1000
磁石攪拌器	IKA	38004
參考電極	Basi	MF2060
界達電位分析儀	Beckman Coulter	TM
傅立葉轉換紅外線光譜儀	Jasco	460 plus

## 3-2 製備活性碳電極

### 3-2-1 碳材料清洗

本實驗所使用之活性碳，因本身具有吸附能力，導致在堆放、運送、封包等過程中吸附環境雜質，故在合成碳電極前，需使用去離子水加以潤洗、攪拌等，使奈米碳材料表面上油質或雜質能藉由清洗等過程去除，以免雜質在後續實驗當中干擾實驗結果。而清洗完之材料再經由烘箱以攝氏 105° C 且加熱三小時方式加以烘乾。

### 3-2-2 合成碳電極

活性碳材擁有不同的物質狀態，如片狀、粒狀、粉狀等。而活性碳主要為粒狀或粉狀如 Figure 3-1(a)所示。在電容去離子吸附過程中，需把粒狀或粉狀活性碳製成片狀，以方便運行過程中吸附。電極製作過程如 Figure 3-2 所示，完成後碳電極如 Figure 3-1(b)所示。

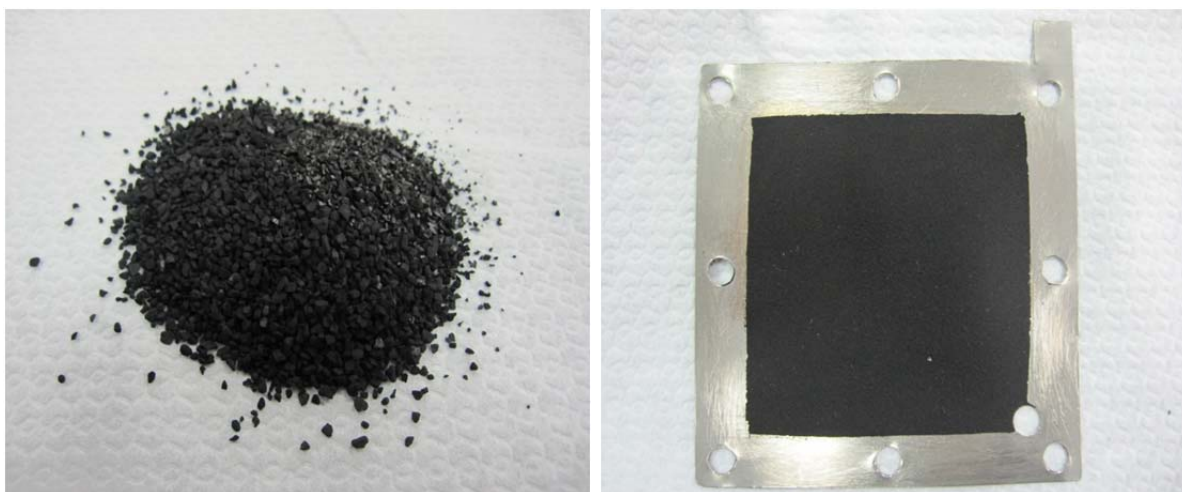


Figure 3-1. (a) activated carbon granule (b) activated carbon electrode.

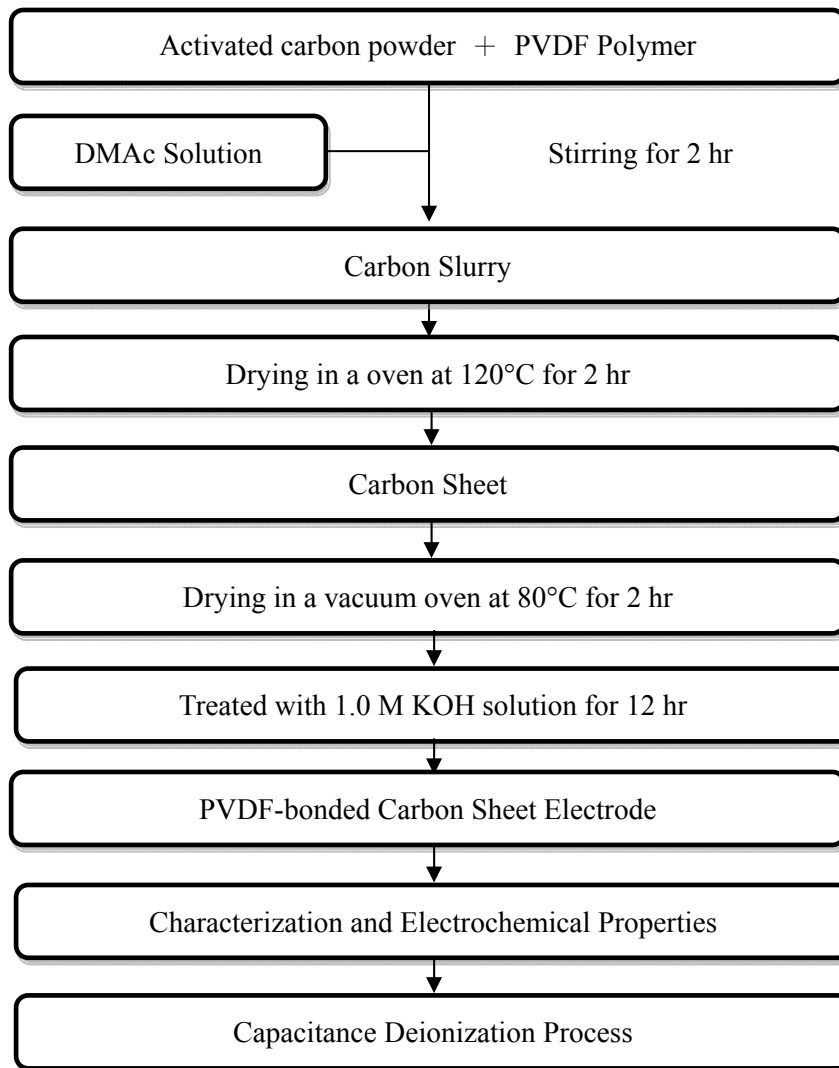


Figure 3-2. Overall experimental flowchart for the fabrication of a carbon sheet electrode made from activated carbon powder and PVDF polymeric binder.



首先取 3.6 g 活性碳粉末與 0.4 g 聚偏氟乙烯(Polyvinylidene fluoride, PVDF) 混合在 8 mL 二甲基乙醯胺(N,N-Dimethylacetamide, DMAc)溶液中，並充分混合攪拌兩小時，以確保活性碳與聚偏氟乙烯能充分接觸使之黏著固定。而經兩小時充分攪拌後為類似膠狀之液體，再將膠狀液體物放入烘箱以攝氏 120° C 烘乾兩小時，兩小時後膠狀物則轉變成乾燥之破片，再利用抽真空以攝氏 80° C 烘兩小時，抽真空主要目的為將孔洞中之溶劑完全去除。最後一步驟是將製作完成之碳電極浸於 1.0 M KOH 中 24 小時，浸泡之目的是使碳電極呈親水性使水體中離子易接觸到碳電極表面，達到快速穩定效果。

### 3-3 碳電極分析

#### 3-3-1 物理分析

##### 掃描式電子顯微鏡 (Scanning electron microscope, SEM)

掃描式電子顯微鏡為最易觀察碳電極表面方式之一。將待測樣品於測試前烘十二小時，烘乾步驟為去除樣品中可能殘留之水分，因水分会因電子束撞擊表面時帶來不必要的干擾。掃描式電子顯微鏡原理為聚焦電子束在試樣表面逐點掃描成像。由電子槍發射的能量為 5 至 35keV 的電子，以其交叉斑作為電子源，經二級聚光鏡及物鏡的縮小形成具有一定能量、一定束流強度和束斑直徑的微細電子束，在掃描線圈驅動下，於試樣表面按一定時間、空間順序作柵網式掃描。聚焦電子束與試樣相互作用，產生二次電子發射，二次電子發射量隨試樣表面形貌而變化。二次電子信號被探測器收集轉換成電訊號，經視頻放大後輸入到顯像管柵極，調製與入射電子束同步掃描的顯像管亮度，得到反映試樣表面形貌的二次電子像。

### 氮氣吸附分析儀 (Nitrogen adsorption isotherm)

碳電極製作完成後，需要更清楚瞭解孔洞內部以及電極的表面狀況，因此使用吸附分析儀來取得碳電極表面資訊，分析前需將樣品於烘箱以攝氏 150° C 烘十二小時，再將樣品於 60° C 下抽真空至 80m torr 以下，便可求出待測樣品真正質量，最後將樣品上機，以求得吸脫附曲線、BET 比表面積及 BJH 孔洞資訊。

### 傅立葉轉換紅外線光譜儀 (Fourier Transform Infrared Spectrometer, FTIR)

利用 FTIR 對活性碳表面進行官能基分析。所應用之原理為當紅外光區輻射作用在分子上時，因輻射的能量不足以像紫外光能引起分子內電子能階的躍升，但被分子吸收後則引起振動和轉動能階遷移，並其所產生之吸收光譜則出現在紅外光區。

### 界達電位 (Zeta potential)

界達電位的量測，可藉由調整 pH 值或是離子強度達到系統的穩定度。而界達電位指的是微粒在某一特定的介質中剪力面的電位。而界達電位越高，微粒在介質中的穩定性也較高，微粒的分散穩定性一般認為在±30 mV 左右。實驗設計程序為配製 0.1 M NaCl 溶液，並使用 HCl 及 NaOH 調整各不同 pH 值，投入所要測定之活性碳，並恆溫震盪 15 分鐘以確定 pH 值達穩定後測量其界達電位。

## 3-3-2 電化學分析

### 循環伏安法 (Cyclic Voltammetry)

循環伏安法實驗中，採用三極式電化學反應槽進行實驗，如 Figure 3-3 所示。在實驗過程中，工作電極(working electrode, WE)與相對電極(counter electrode, CE)是以白金絲(platinum wire)在前端彎取夾取所待測之碳電極(1.5 mg-3.0 mg)，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, BAS Model RE-1)。掃描之電化學電位窗為 +0.6 V 至 -0.4 V，掃描速度為 5 mV/s、10 mV/s、20 mV/s 及 50 mV/s，實驗之電解液為

1.0M、0.1M 與 0.01M 氯化鈉。將循環伏安圖形利用式 3-1 計算出比電容值。藉以探討不同掃描速度與電解液對於電吸附行為影響。

$$C_1 = \frac{i}{mv} \quad \text{式(3-1)}$$

$C_1$ ：循環伏安法比電容值 (F/g)

$i$ ：電流 (A)

$m$ ：碳材質量 (g)

$v$ ：掃描速率 (mV/s)

#### 定電流充放電 (Charge/discharge)

定電流充放電也為電化學分析方式之一，其模場與循環伏安法相同，採用三極式反應槽進行定電流充放電實驗。在實驗中，將工作電極之電位從原先初始電位點 0.0 V 以定電流 0.1 A/g 充電，此時碳電極表面上開始儲存電荷，同時也使得電位上升，最後電位增加到最終電位點 0.8 V 後，即開始進行放電程序。充放電過程主要是對電容器做一個循環線性電壓掃描，並利用電壓對時間作圖，可得一過原點之斜線，在電解液為 1.0 M 與 0.1 M 之氯化鈉溶液下，可經由式 3-2 計算比電容值。

$$C_2 = \frac{i \times \Delta t}{\Delta V} \quad \text{式(3-2)}$$

$C_2$ ：充放電比電容值 (F/g)

$i$ ：電流 (A)

$\Delta t$ ：時間 (s)

$\Delta V$ ：電位差

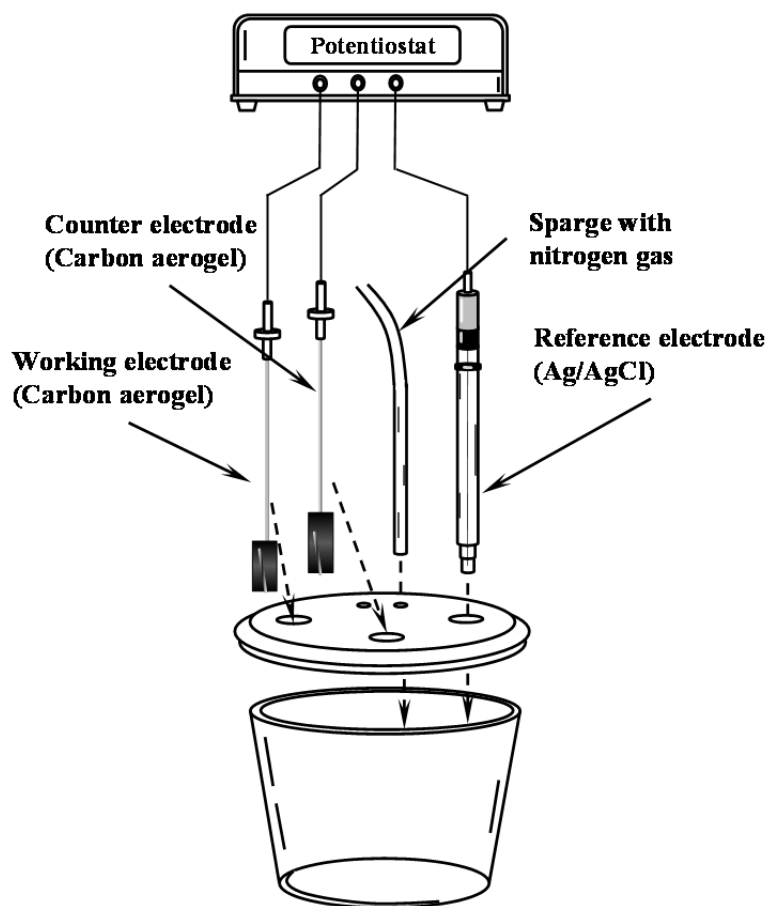


Figure 3-3. Schematic for the charge/discharge and Cyclic Voltammetry experiment.

### 3-3-3 電吸附平衡實驗

電吸附平衡實驗以二極式模場進行，如 Figure 3-4 所示。由兩片面積相同(7 cm×7 cm)重量約 1.2 g 之碳電極，分別作為工作電極與相對電極，兩電極相距 2 mm，實驗時模場溶液容量為 35 mL，以幫浦控制流速在 7 mL/min，並施加 -1.2V 電位，於反應槽外以導電度計進行連續監測，並以 pH 計測量實驗前後水樣之酸鹼值變化。

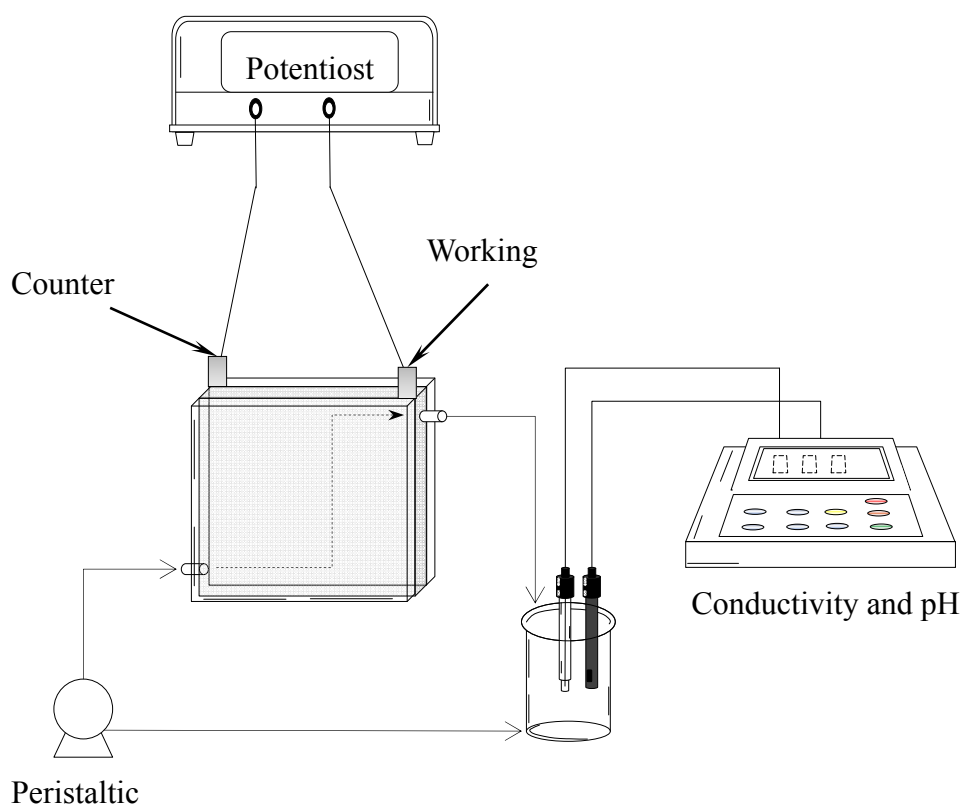


Figure 3-4. Schematic for the electroadsorption experiment.

## 第四章 結果與討論

### 4-1 製備電容去離子技術之碳電極

#### 4-1-1 表面特性分析

活性碳電極製作時以不同重量百分比聚偏氟乙烯當黏著劑，PVDF10、PVDF20、PVDF30 及 PVDF40 分別表示加入重量百分比 10%、20%、30% 及 40% 聚偏氟乙烯聚合物之活性碳電極。經氮氣吸脫附分析結果如 Figure 4-1 所示，所測得吸附曲線皆符合 IUPAC 所定義之 IV 吸附曲線。以 PVDF10 與 PVDF20 碳電極為例，在相對壓力 0.7 至 0.9 之間有明顯遲滯現象的產生，為典型微孔與中孔物質吸脫附現象。此外，結果可得知 PVDF10 孔洞結構為 54.6% 的中孔及 45.4% 微孔。另外，經由 BET 模式，所測得 PVDF10、PVDF20、PVDF30 及 PVDF40 表面積分別為 984、680、399 及 269  $\text{m}^2/\text{g}$ 。綜合以上結果可發現，活性碳電極會隨著聚偏氟乙烯比例的增加使表面積減少。

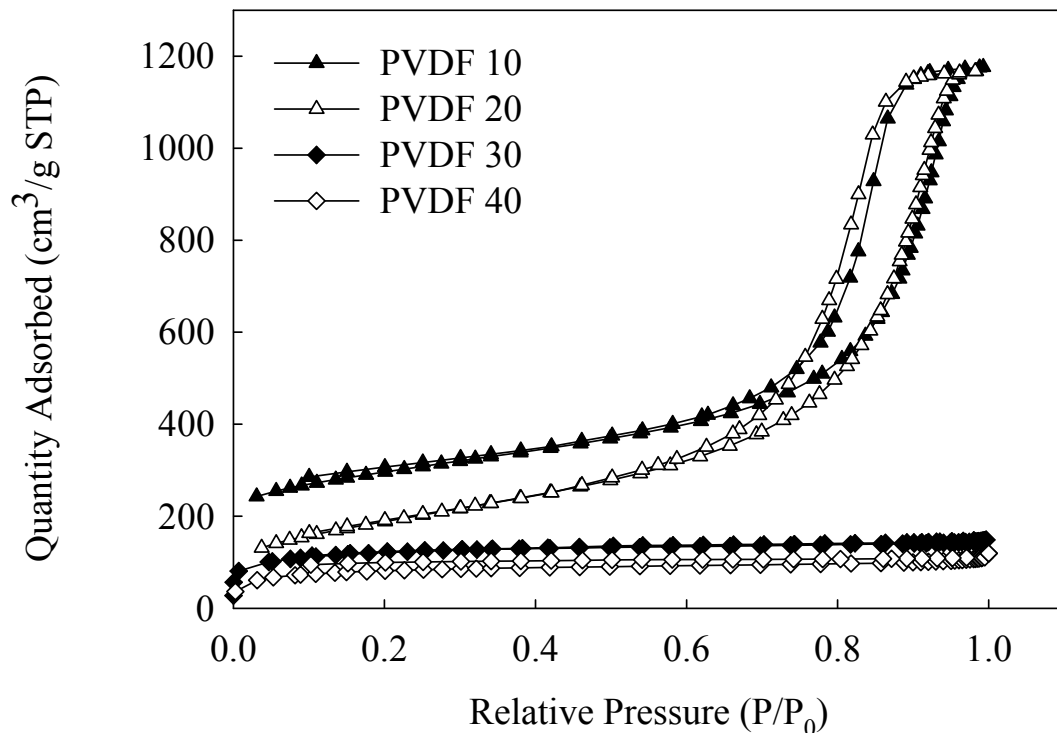


Figure 4-1. Nitrogen adsorption-desorption isotherms for activated carbon electrodes prepared by various contents of PVDF binder.

活性碳電極經掃描式電子顯微鏡所測得表面結構影像如 Figure 4-2 及 4-3 所示。Figure 4-2 為 PVDF10 電極正面與側面影像。此電極因製造時使用 90% 活性碳粉末及 10% 聚偏氟乙烯混合而成，所以由 Figure 4-2 中可觀察出大部份活性碳顆粒被聚偏氟乙烯聚合物所包覆，並黏著形成塊狀物。因聚偏氟乙烯具良好化學穩定性以及提升電極機械強度，可在電吸附過程中防止電極崩解。此外添加 40% 之 PVDF40 中，因添加過多聚偏氟乙烯所製成，孔洞結構被覆蓋，如 Figure 4-3 所示，因此比表面積相對減少，降低碳電極表面可利用空間。

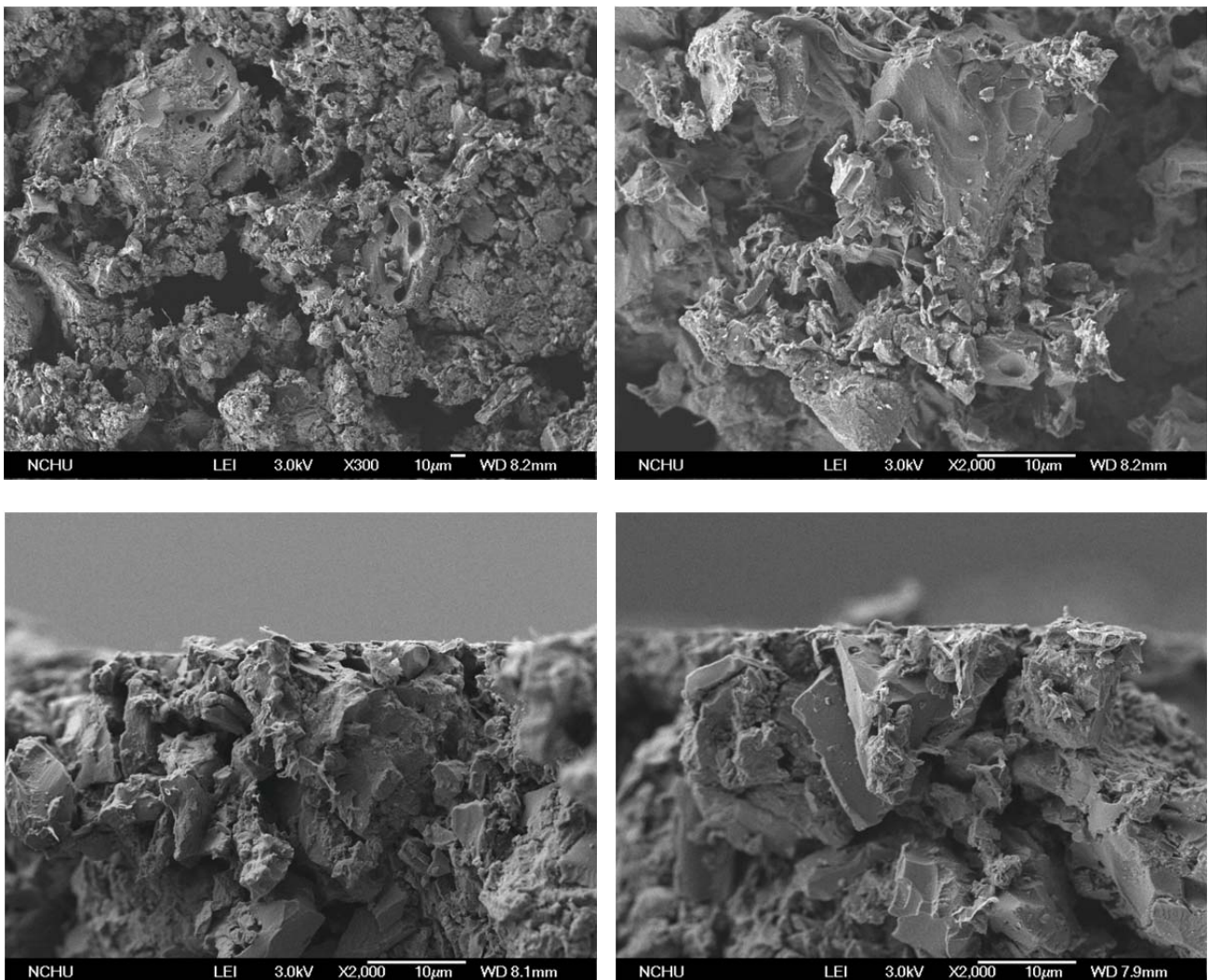


Figure 4-2. SEM images for the PVDF10 activated carbon electrode top view and cross-section view.



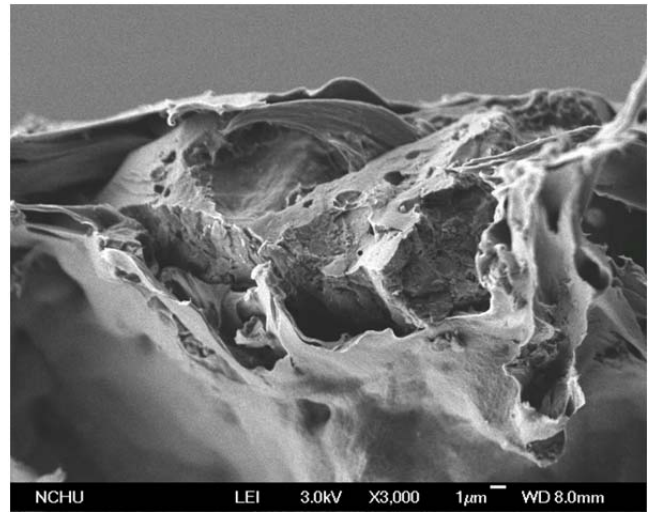
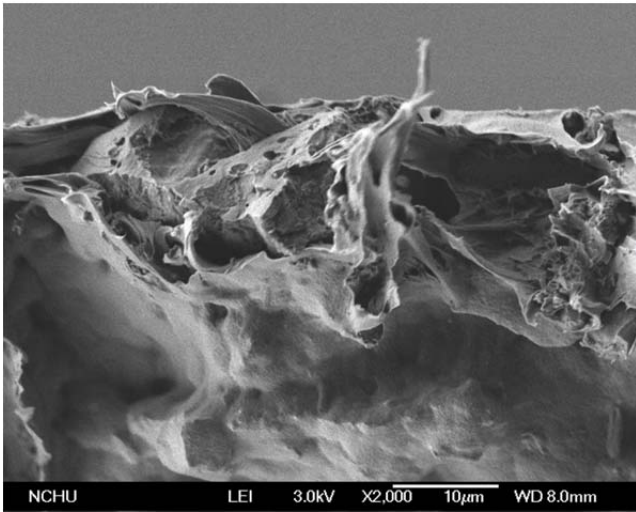
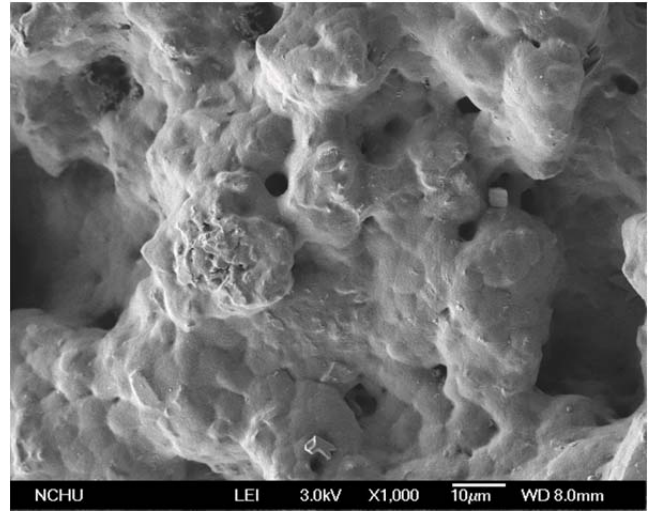
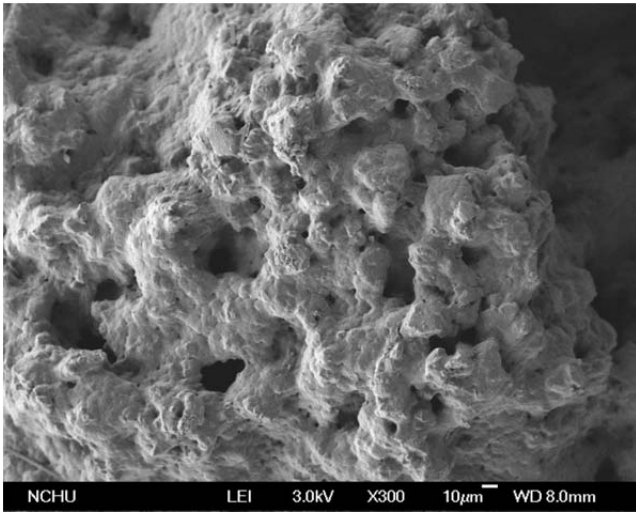


Figure 4-3. SEM images for the PVDF40 activated carbon electrode top view and cross-section view.



藉由 FTIR 圖譜分析活性碳電極經 1.0 M KOH 處理前後並沒有明顯官能基顯現，由此可知在室溫下利用活性碳電極浸泡 KOH 並無表面改質效果。活性碳電極經由 FTIR 圖譜也可發現碳材表面本身具官能基，從 Figure 4-4 中可發現 Peak 出現在 Wavenumbers 1600、2350 及 3500 附近區間，而各區間所代表之官能基為羰基(carbonyl groups)、CO<sub>2</sub> 及羥基(hydroxyl groups)之吸收波峰。由此可知碳材本身已具有特殊官能基，而表面所呈現之官能基可能為活性碳材料在活化時所產生。

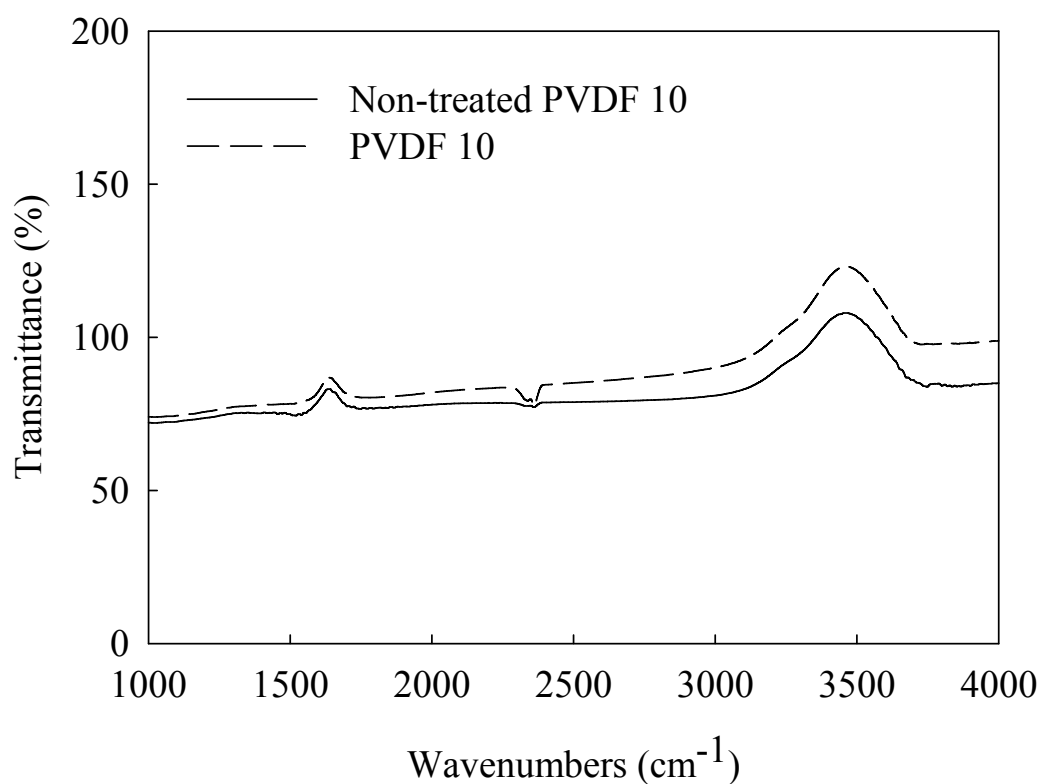


Figure 4-4. FTIR curves of Non-treated PVDF 10 and PVDF activated carbon electrodes.

#### 4-1-2 電化學分析

本研究中，主要利用疏水性聚偏氟乙烯結合活性碳粉末，製作機械強度較佳的碳電極以應用於電容去離子過程。但聚偏氟乙烯因其疏水特性，導致在電吸附過程中不利離子附著於碳電極表面(Choi, 2010)。如 Figure 4-5(a)所示，PVDF10 電極在 1.0 M 的 NaCl 溶液下，以 0.6 至 -0.4 掃描電位及 10 mV/s 掃描速度進行 25 圈循環伏安法穩定性測試。經由外部電場加壓，離子被吸附於碳電極表面產生電容，而隨著掃描圈數的增加，電容值不斷擴大。如未經 KOH 處理之碳電極在 -0.4V 經由式 3-1 求出第一圈比電容值為 17.5 F/g，第五圈、第十五圈及第二十五圈分別為 24.5 F/g、41.8 F/g 及 51.0 F/g。具體而言，在循環伏安法中第一圈與第二十五圈電容值相差 34%，由此可知，未經 KOH 處理之活性碳電極孔洞對於離子可接近性較差。

為了提高離子對碳電極的可接近性，將所製備之碳電極經 1.0M KOH 浸泡 24 小時處理，結果如 Figure 4-5(b)所示。從圖中可發現，經處理過後電極擁有良好的電化學穩定性，且第五、十、十五、二十圈時之比電容值為 48.4、50.9、52.8、54.1 和 55.2 F/g，可得知個不同掃描圈數所呈現比電容值相近。此外，經由 KOH 處理過的碳電極第二十五圈比電容值更高達 55.7 F/g，有比未處理之碳電極電容來得高。綜合以上結果可知，碳電極經由 KOH 預先處理，有利於電吸附過程中離子接近碳電極表面的能力。

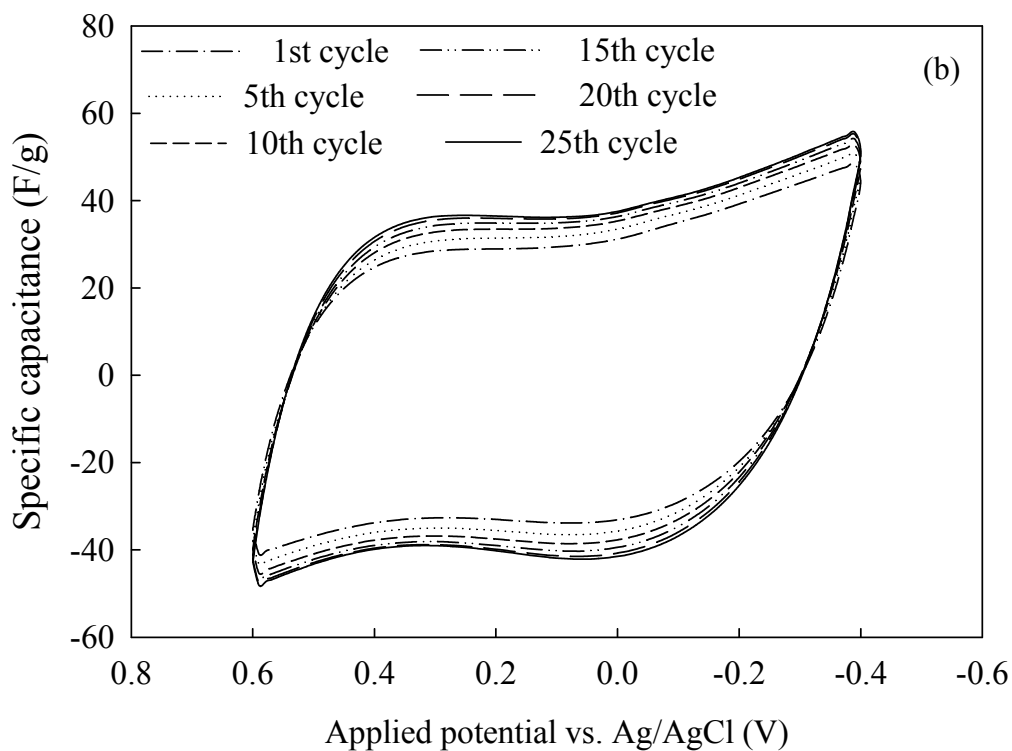
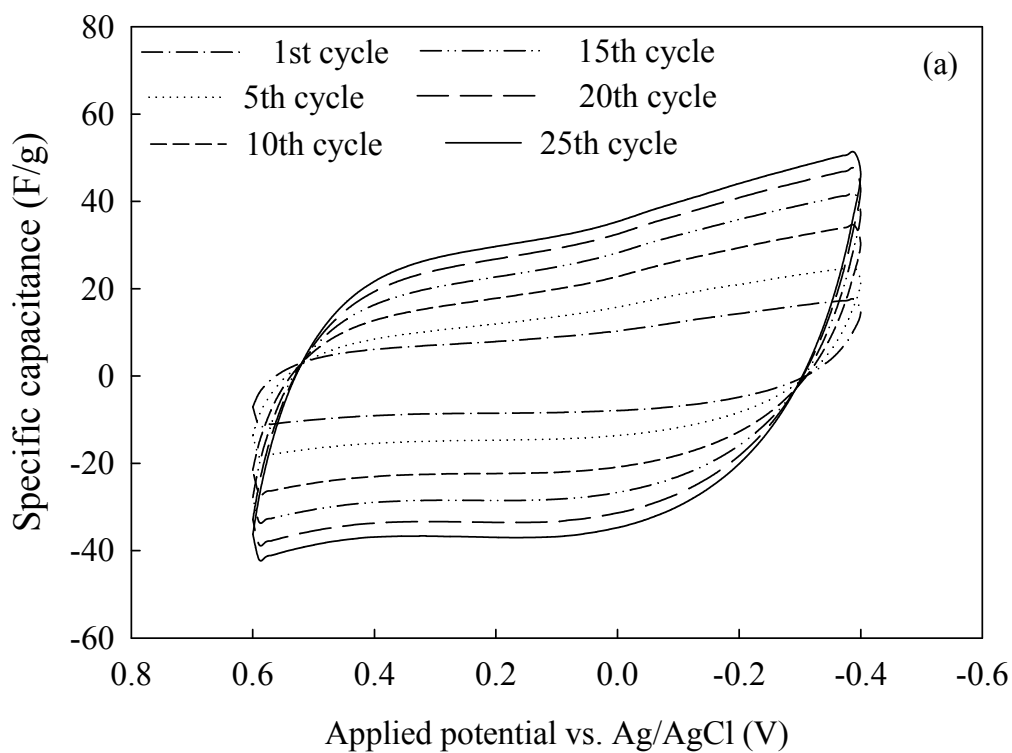


Figure 4-5. Cyclic voltammograms in 1.0 M NaCl solution with a scan rate of 10 mV/s for (a) non-treated and (b) KOH-treated PVDF10 activated carbon electrodes.

除上述不同掃描圈數的比較外，本研究另外利用不同重量比例之 PVDF 製造電極於電化學測試。以循環伏安法及定電流充放電在 1.0M NaCl 溶液進行實驗，結果如 Figure 4-6 與 4-7 所示，可發現 PVDF10 之循環伏安圖譜呈現方正矩形，為典型的電雙層電容特性，且無觀察到氧化還原反應的發生。隨著 PVDF 含量由 10% 增加至 20%、30%及 40% 時，碳材電極表面被覆蓋且電極阻抗提高，導致圖形逐漸傾斜。在-0.4 電位下經式(3-1)求出電容為 55.7、49.4、43.7 及 39.6 F/g。而關於定電流充放電部分，隨聚偏氟乙烯重量百分比增加所呈現電容降低阻抗提升與循環伏安法結果類似。充放電圖形可發現時間與電壓呈現理想三角形，如 Figure 4-7 所示，且當聚偏氟乙烯比例增加 iR drop 越明顯。綜合以上實驗可得知，雖然添加適量 PVDF 有助於增加碳電極的機械強度，但孔洞及表面也因此被 PVDF 覆蓋，導致電容下降且阻抗上升。

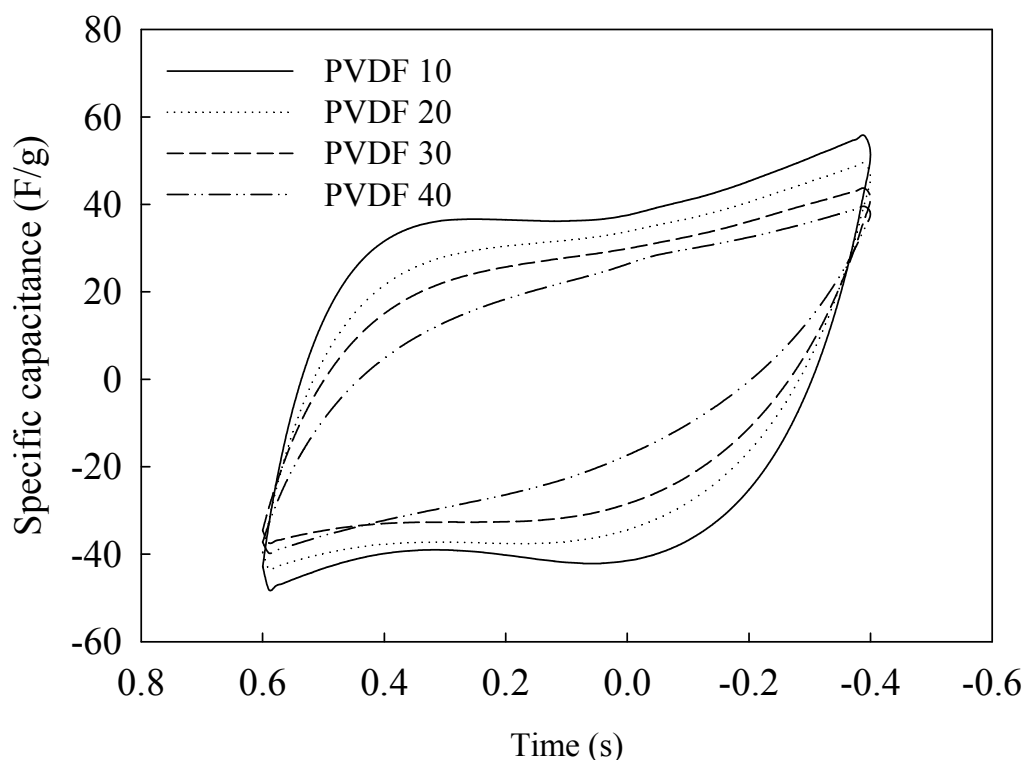


Figure 4-6. Cyclic voltammograms obtained a scan rate of 10 mV/s in 1.0 M NaCl solution for activated carbon electrodes fabricated with different PVDF contents.

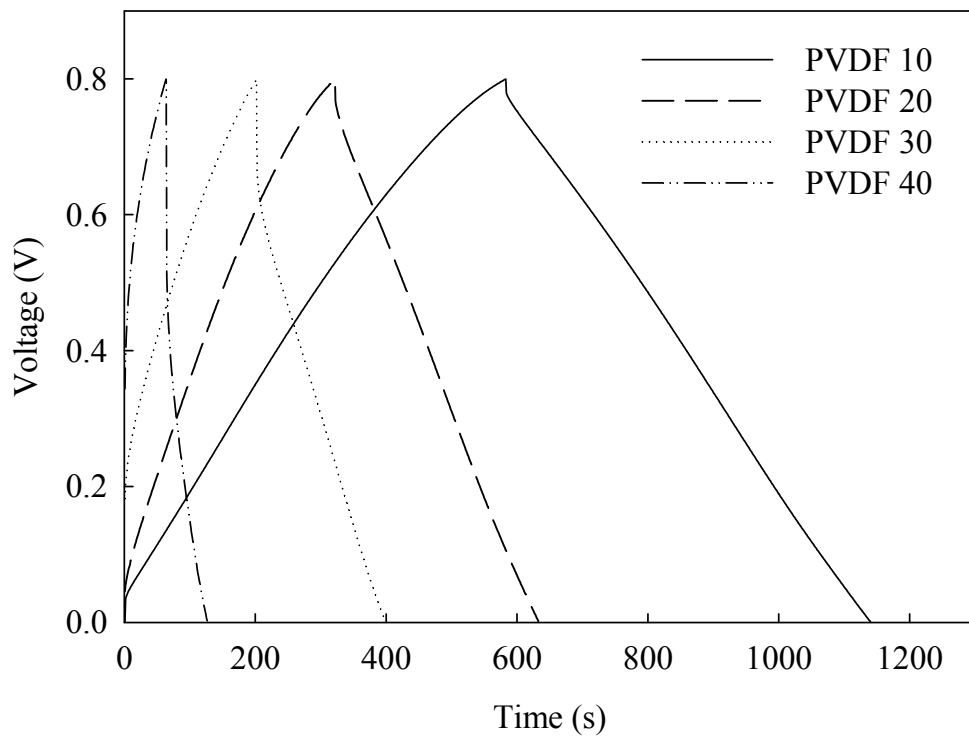


Figure 4-7. Galvanostatic charge/discharge curves with a current load of 0.1 A/g in 1.0 M NaCl solution for activated carbon electrodes fabricated with different PVDF contents.

### 4-1-3 電吸附平衡實驗

Non-treated 與 KOH-treated 之 PVDF10 與 PVDF40 碳電極於電容去離子實驗結果如 Figure 4-8 所示。在 35 mL 2 mM NaCl 溶液濃度下，初始導電度 245  $\mu$  S/cm 經由施加外部電場 1.2 V，水體中 Na<sup>+</sup> 離子與 Cl<sup>-</sup> 離子開始往相反電荷電極方向移動，相對地水體中導電度開始減少。從 Table 4-1 所列出 PVDF10 與 PVDF40 實驗結果可觀察出，pH 由初始 5.6 到最終 6.6 證明整個過程沒有顯著電解水的現象。此外，Non-treated PVDF10 電極施加於 1.2 V 時，導電度在 50 分鐘後下降至 20  $\mu$  S/cm；KOH-treated PVDF 電極導電度則下降至 8  $\mu$  S/cm 呈現較優良電吸附行為；而 PVDF40 電極大約在 70 分鐘時僅下降至 153  $\mu$  S/cm。Non-treated 與 KOH-treated 之 PVDF10 與 PVDF40 電極之去除效率分別為 91.8、96.7 及 37.6%，由此可知 PVDF10 經 KOH-treated 使離子較易接近於電極表面，故擁有較高的去除效率。

當電壓為 0.0V 時，電極孔洞內的離子可再次返回溶液中，使水體中導電度開始上升逐漸回到初始值。另外，由此實驗中求出 Non-treated 與 KOH-treated 之 PVDF10 電極吸附容量為 42.3 與 44.5  $\mu$  mol/g，而 PVDF40 為 17.3  $\mu$  mol/g。由此實驗結果可知在循環伏安法有較高電容時，電吸附實驗亦有較高的吸附量。

Table 4-1. Experimental results of PVDF10 and PVDF40 activated carbon electrodes .

Electrode	Specific capacitance <sup>a</sup> (F/g)	Conductivity ( $\mu$ S/cm)		pH		Removal (%)	Electrosorption <sup>b</sup> capacity ( $\mu$ mol/g)
		Initial	Final	Initial	Final		
PVDF10	55.7	245	8	5.6	6.6	96.7	44.5
Non-treated PVDF10	51.0	245	20	5.6	5.9	91.8	42.3
PVDF40	39.6	245	153	5.6	6.3	37.6	17.3

<sup>a</sup> As measured by cyclic voltammetry at 10mV/s.

<sup>b</sup> Electrosorption experiments conducted in 0.002 M NaCl solution at 1.2V.

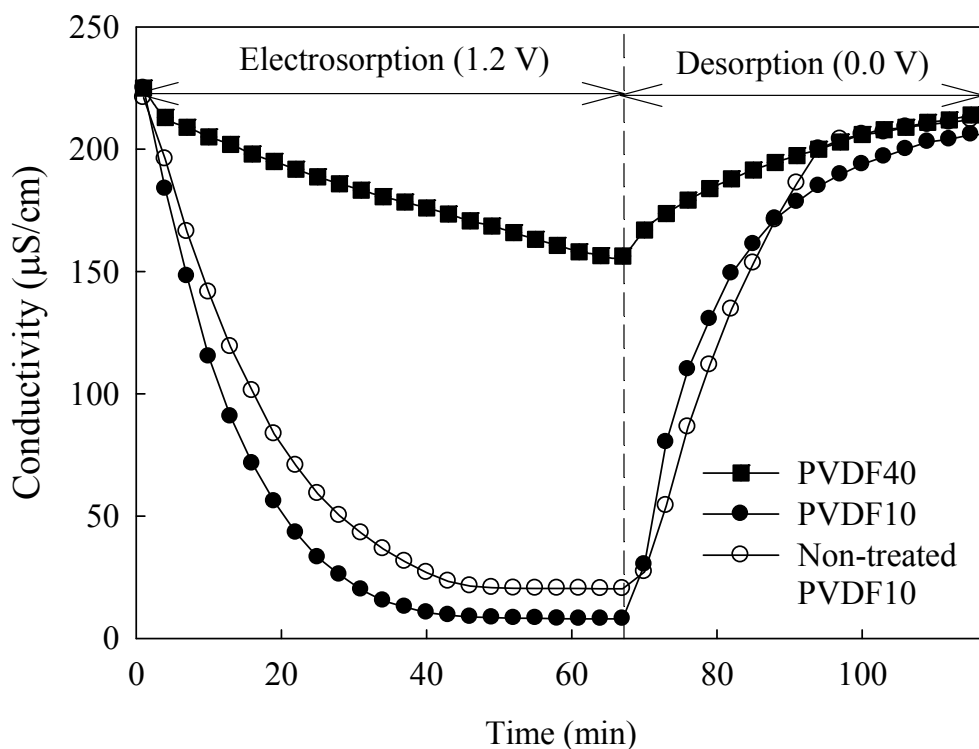


Figure 4-8. Conductivity variation of 2 mM NaCl solution with the operation time at applied voltage of 1.2 V for non-treated PVDF10, KOH-treated PVDF10, and, PVDF40 carbon sheet electrodes.

除上述充電吸附外，碳電極的再生對電容去離子而言也相當重要，如 Figure 4-9 所示。利用 KOH-treated 的 PVDF10 在 2 mM NaCl 溶液下進行三次連續式充電(-1.2 V)與放電(0.0 V)程序，可得知皆無氧化還原反應的發生。此外，實驗在初始環境-1.2 V 下，因離子附著於電極表面使導電度開始下降，同時也因離子的遷移作用導致電流降低。放電時施加 0.0 V 之電壓，電流立即轉向至 -0.006 A，然後慢慢趨近於 0 A。同樣的充電吸附與放電脫附經連續三次實驗，並未發現電容值有明顯衰減，由此可說明，運用活性碳電極於電吸附為一穩定吸脫附機制。

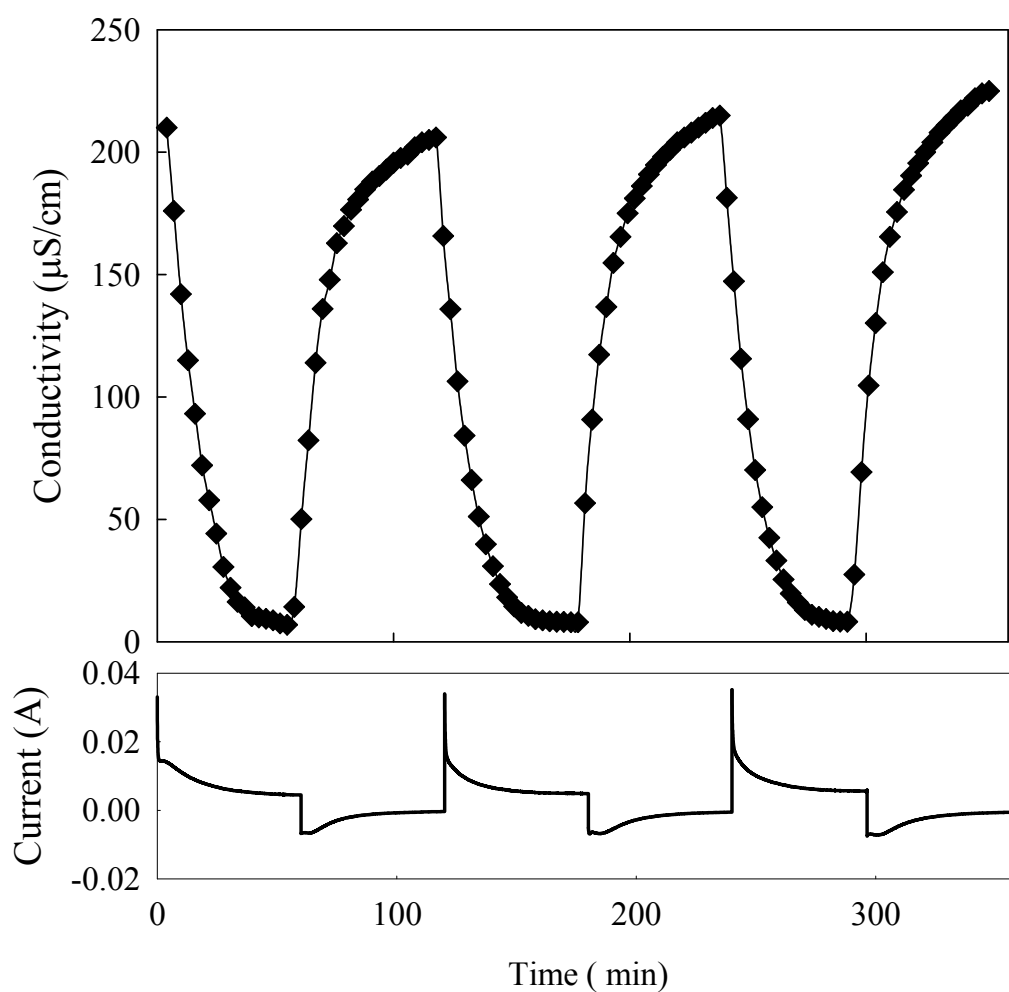


Figure 4-9. Multiple electroadsorption-desorption cycles of 2 mM NaCl solution for PVDF10 carbon electrode upon the polarization and depolarization at 1.2 and 0.0 V, respectively.



## 4-2 活性碳電極的孔洞分佈對電容去離子技術之影響

### 4-2-1 活性碳電極表面特性

研究中使用椰殼與木質活性碳製作電極應用於電容去離子技術。兩種材料粉末未製作電極前經由氮氣吸脫附結果如 Figure 4-10 所示。所測得吸附曲線符合 IUPAC 所定義之 I 型與 IV 型之吸脫附曲線。其中椰殼活性碳在相對壓力( $P/P_0$ ) 0.4 時開始有遲滯現象的產生，直至 0.9 之間結束，可得知為微孔與中孔洞共同存在之吸脫附曲線。所測得孔洞資訊如 Table 4-2 所示，椰殼活性碳表面積為  $963.91 \text{ m}^2/\text{g}$ ，BJH 平均孔洞孔徑為 3.2 nm，而微孔體積為  $0.23 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。木質活性碳遲滯現象發生於( $P/P_0$ ) 0.4 至 1.0 間，也為典型微孔與中孔洞共同存在之吸脫附行為，測得比表面積為  $714.24 \text{ m}^2/\text{g}$ ，平均孔徑為 5.90 nm，微孔體積為  $0.22 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。由此可知，椰殼活性碳相較於木質活性碳有較小的孔洞孔徑，但也因較小的孔洞孔徑導致較高的比表面積。

Table 4-2. Pore parameters of coconut and wood activated carbon.

	BET surface area ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	BJH average pore diameter (nm)	t-plot micropore volume ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
Coconut	963.91	3.20	0.23
Wood	714.24	5.90	0.22

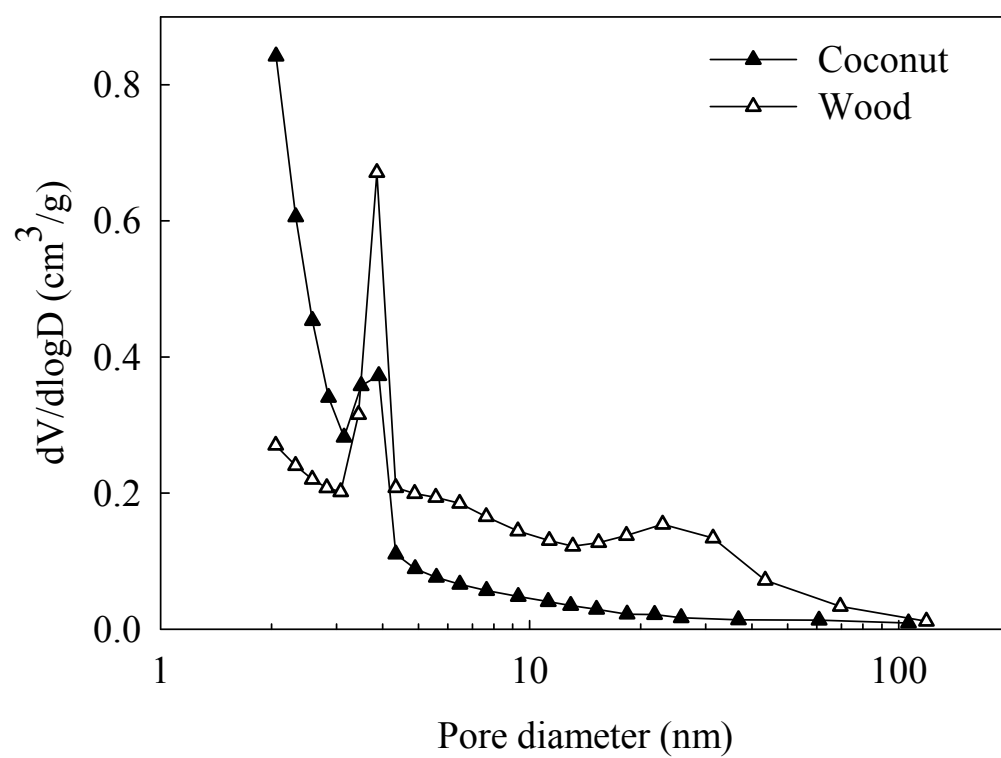
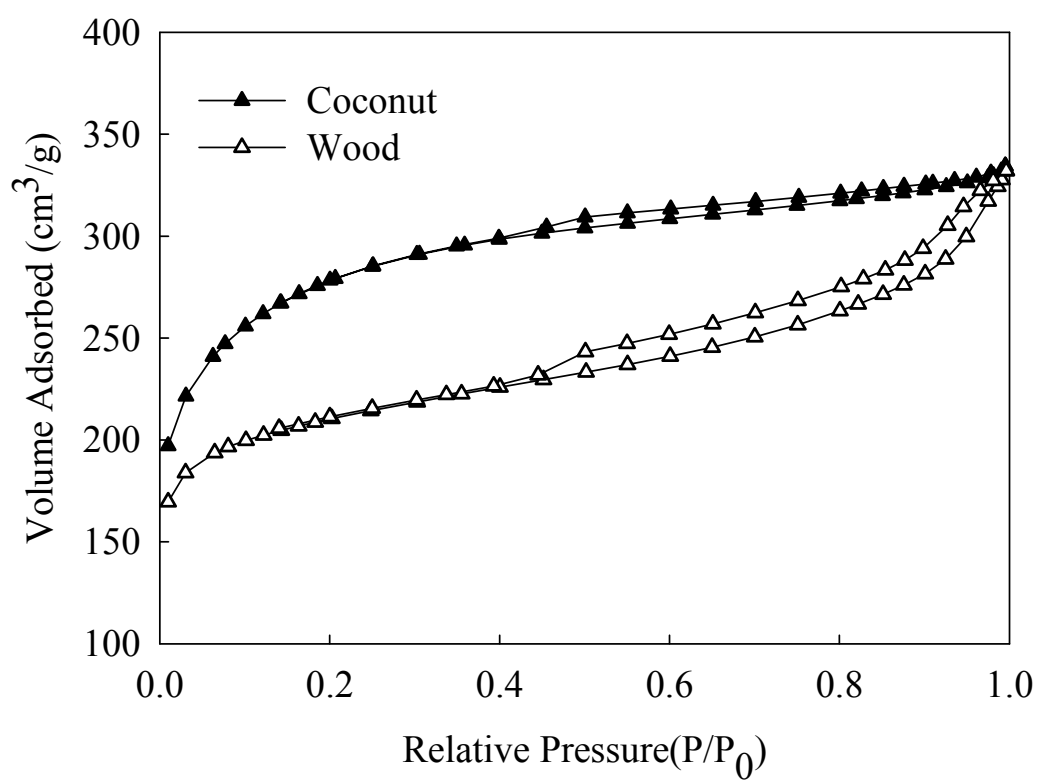


Figure 4-10. Nitrogen sorption isotherms and BJH pore size distributions for coconut and wood activated carbon.

掃描式電子顯微鏡影像如 Figure 4-11 所示，在 5000 倍情況下可觀察出椰殼活性碳由不規則顆粒聚集而成且伴隨著孔隙曲折度高、粒徑差異大且相互交錯，導致高的比表面積。另一方面，木質活性碳 5000 倍狀況下，表面則較平滑，但仍有似雜質顆粒物聚集於材料表面。

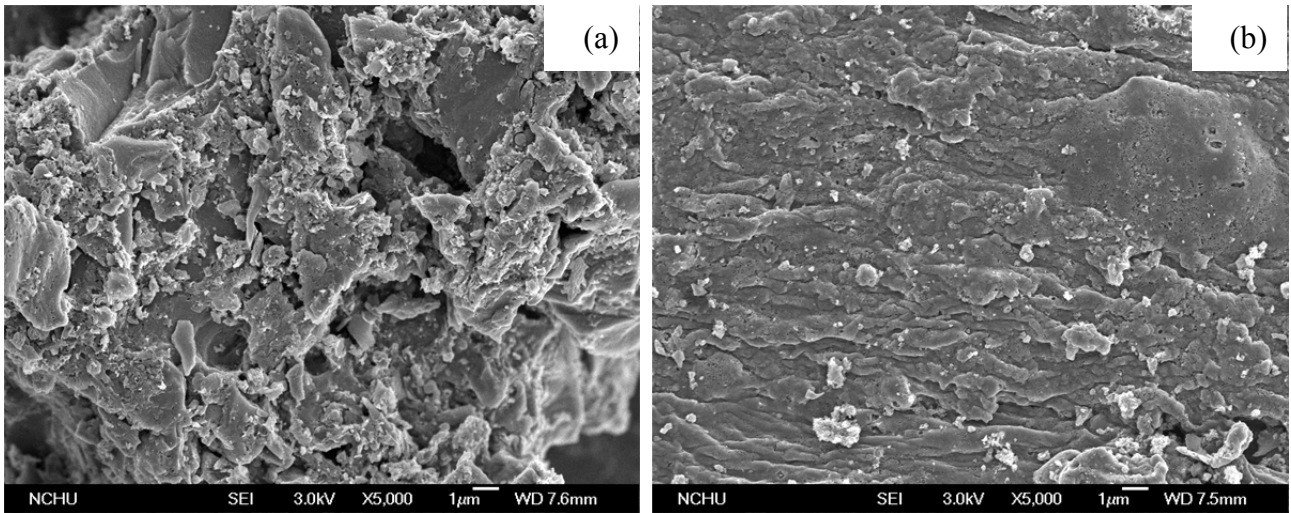


Figure 4-11. SEM images of (a) coconut and (b) wood activated carbon.

利用界達電位分析椰殼與木質活性碳其結果如 Figure 4-12 所示，可發現上述兩種活性碳在 pH 為 2 時表面電位大約為 10 mV，而隨著值增加時，表面電性慢慢趨近帶負電。其中椰殼活性碳 pH 為 4、6、8 及 10 時，界達電位各為-5.7、-14.6、-21.8 及-20.8 mV；另一方面，木質活性碳在同樣 pH 值環境下界達電位為-4.3、-15.5、-23.5 及-26.5 mV，而兩種活性碳等電位點位於約 pH 3.2。由此可知椰殼與木質活性碳本身均帶有電性，且會受水體中離子強度影響而改變。

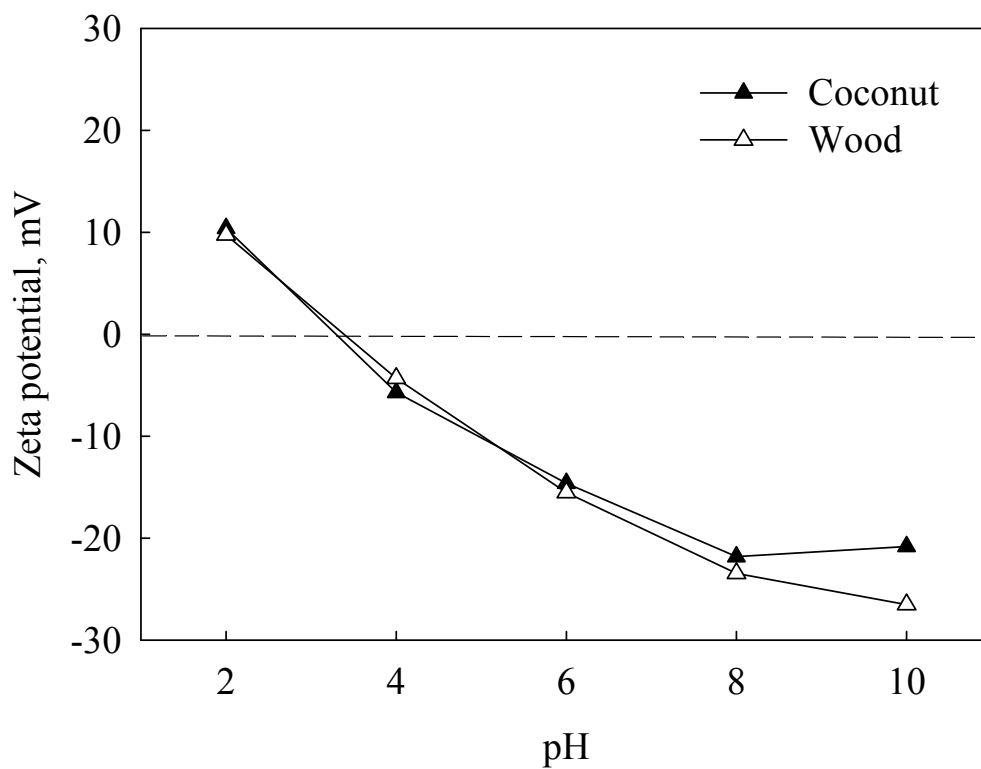


Figure 4-12. Zeta potential of coconut and wood activated carbon.

## 4-2-2 循環伏安法分析

### 4-2-2-1 掃描速率之影響

研究中利用循環伏安法實驗得知電吸附電容圖形，藉以分析椰殼與木質活性碳在水體中的電吸附行為。如 Figure 4-13 所示。在 1.0 M NaCl 溶液濃度下以不同掃描速率 5 mV/s、10 mV/s、20 mV/s 及 50 mV/s 進行電位 0.6 V 至 -0.4 V 循環掃描，並整理出各掃描速度電容值，如 Table 4-3 所示。

經由 Figure 4-13(a)發現 1.0 M NaCl 電解質溶液中，掃描速度 5 mV/s 椰殼碳電極呈現理想矩形，為一良好電容行為，且不因電位增加或減少造成電容值劇烈變化。因為在 5 mV/s 掃描速率下離子有足夠時間在電極表面擴散，達到被吸附於表面效果，並經由式 3-1 計算比電容值高達 76.4 F/g。另外，隨著掃描速度的增加，在 10 mV/s 時圖形逐漸傾斜，電容值也下降至 66.9 F/g，而當掃描速度再增加至 20 mV/s 及 50 mV/s 時，圖形傾斜嚴重，電容值更下降至 61.7 F/g 與 52.8 F/g，主要原因為離子在快速循環過程中較沒有足夠時間進入孔洞中形成電雙層所造成(Alvarez *et al.*, 2005, Hou *et al.*, 2006)。

另一方面，Figure 4-13(b)中，木質碳電極在 5 mV/s 時也擁有良好電吸附行為。此外，在 5 mV/s、10 mV/s、20 mV/s 即 50 mV/s 電容值分別為 66.4、59.13、49.5 及 33.9 F/g。由此可知，擁有較高比表面積之椰殼碳電極，在 1.0 M NaCl 環境下，提供離子較多的吸附表面，故電雙層電容也較木質碳電極高。

Table 4-3. Specific capacitance obtained from CV curves for coconut and wood carbon electrodes in 1.0 M NaCl solution.

	5 mV/s	10 mV/s	20 mV/s	50 mV/s
Coconut	76.4 F/g	66.9 F/g	61.7 F/g	52.8 F/g
Wood	66.4 F/g	59.13 F/g	49.5 F/g	33.9 F/g

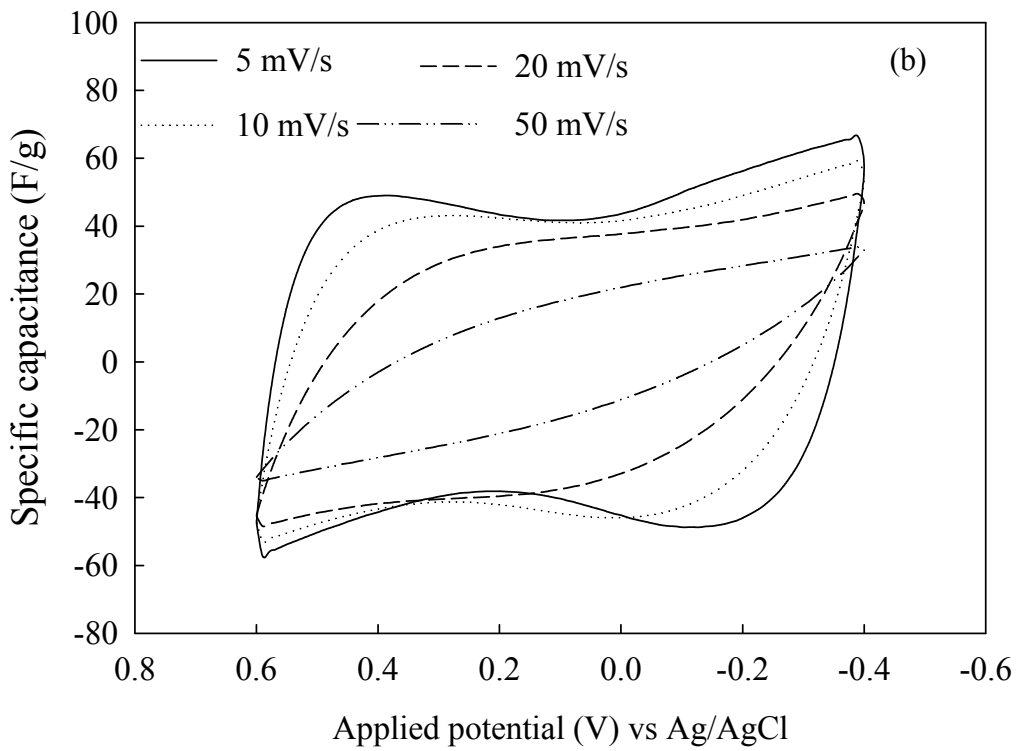
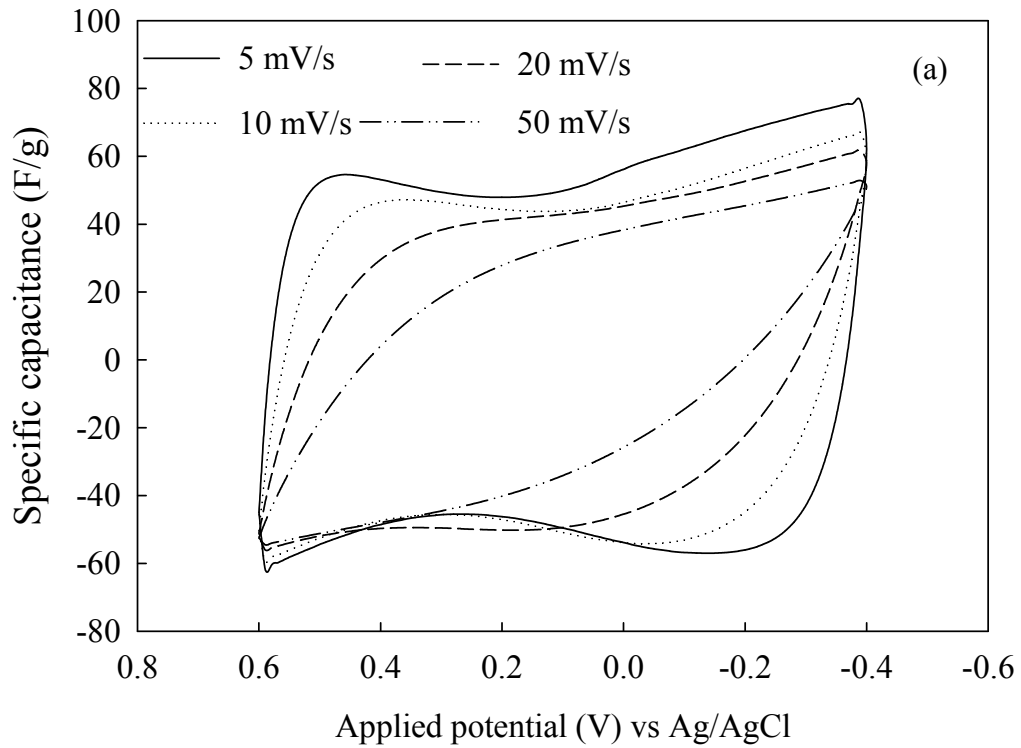


Figure 4-13. Cyclic voltammograms of (a) coconut and (b) wood activated carbon electrodes at different sweep rates in a 1.0 M NaCl solution.

#### 4-2-2-2 電解質溶液濃度之影響

在循環伏安法實驗中，除使用較快(50 mV/s)與較慢(5 mV/s)掃描速度外，還以電解質 NaCl 為溶液，將溶液從 1.0 M 變化至 0.01 M，藉以探討電解液濃度對奈米孔洞電吸附行為影響。理論上，理想電容所呈現圖形唯一方正矩形且比電容值受到電位影響較不顯著，在充電/放電過程中，離子能自由進去電極孔洞中。由實驗結果可得知(Figure 4-14)，在 1.0 M 電解液環境下，循環伏安圖譜較方正之矩形，由於高濃度電解液擁有較大驅動力，使離子藉由擴散至孔洞內部，且由於電雙層壓縮導致電雙層重疊效應降低。因此在高濃度電解液中，表面積較能夠被電吸附所利用。另一方面，在較低濃度 0.1 M 及 0.01 M NaCl 電解液下，因其水體中導電度較低，故產生較大阻抗，阻礙離子在奈米孔洞間的傳輸。

綜合以上不同濃度循環圖譜中可得知，電解液濃度越高，因離子有較高的濃度梯度(concentration gradient)，能在較短時間內從水體中擴散至孔洞內，並且由於電雙層的壓縮，孔洞對離子排除作用較低，以上兩個因素，使得材料擁有較高電容值，如 Table 4-4 所示。另一方面，隨著電解液濃度降低，濃度梯度越低，孔洞電雙層重疊效應越強，離子進入孔洞內的限制亦提高，其表面積將無法被電吸附所利用，相對的電容值亦較低。

Table 4-4. Specific capacitance obtained from CV curves of coconut and wood activated carbon electrodes in different NaCl solution at 5 mV/s.

$C_1$	1.0 M	0.1 M	0.01 M
Coconut	76.4 F/g	66.2 F/g	30.7 F/g
Wood	66.4 F/g	54.2F/g	23.7 F/g

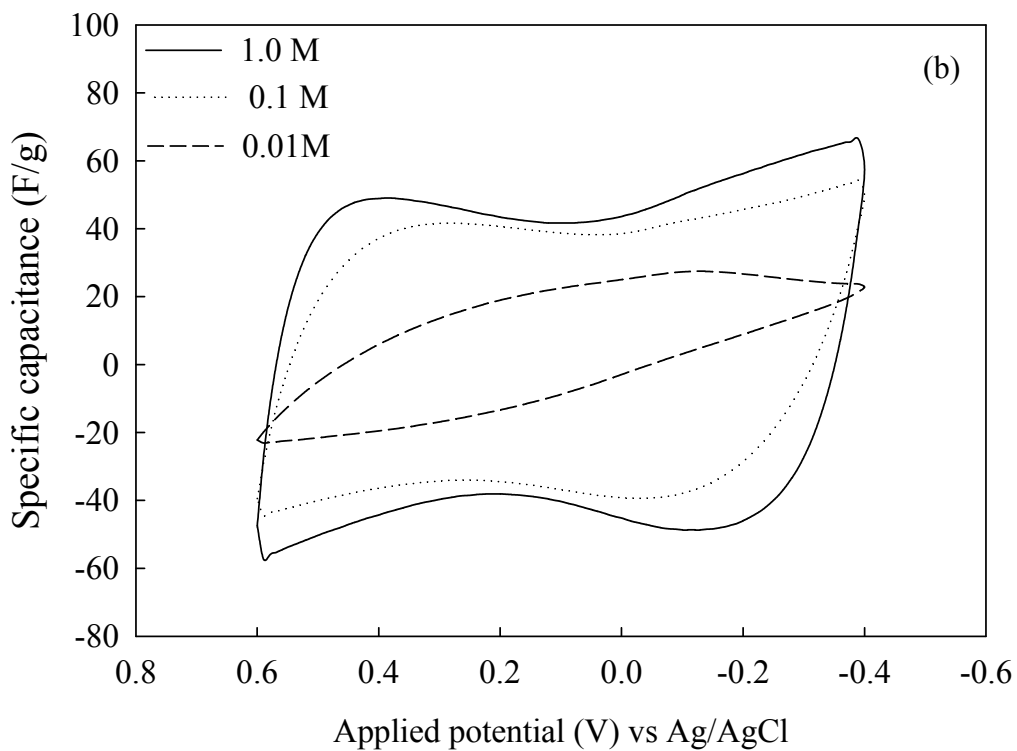
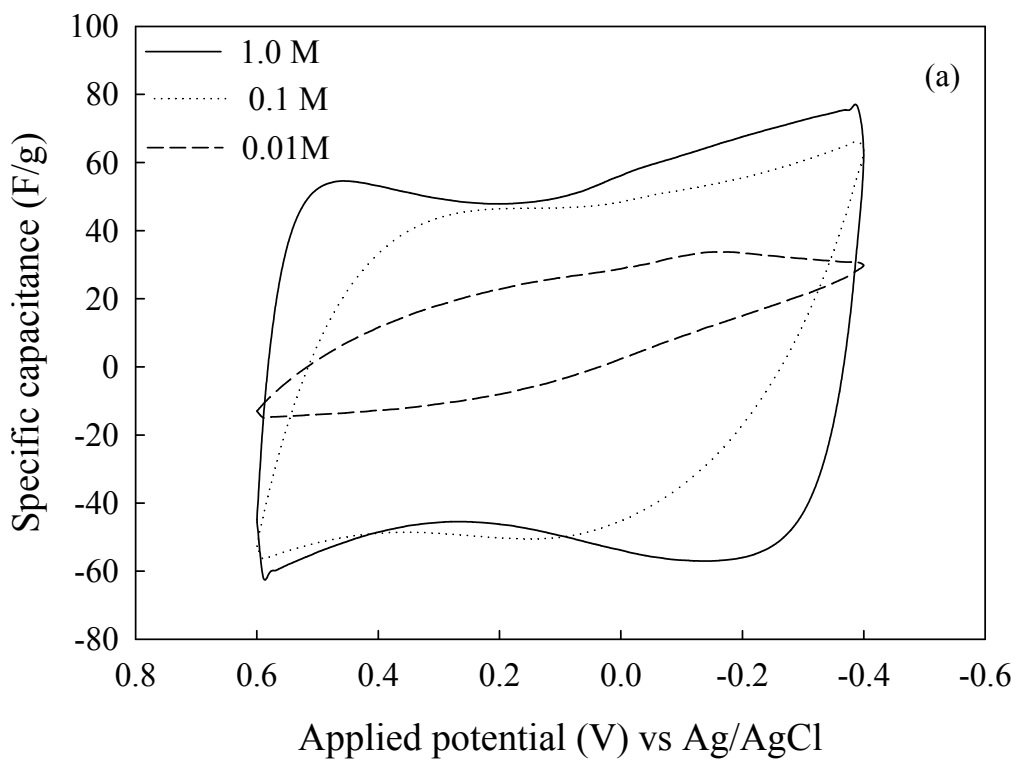


Figure 4-14. Cyclic voltammograms of (a) coconut and (b) wood activated carbon electrodes at sweep rate 5 mV/s in different concentrations of NaCl solution.



### 4-2-2-3 定電流充放電

定電流充放電結果如 Figure 4-15 所示，在 1.0 M 與 0.1 M NaCl 電解質溶液中皆呈現理想三角形。由此結果可得知充電時有良好的電吸附行為，放電有穩定脫附能力，且具良好可逆性。

充放電圖中從 0.0 V 開始施加電位，隨著電位增加至 0.8 V 後，再開始進行放電。從 Figure 4-15(a) 1.0 M NaCl 溶液中可發現，椰殼與木質碳電極過 0.8 V 後有  $iR$  drop 的產生，原因為電解質的阻力、電極本身接觸的阻力以及電解質在電極中遷移的阻力所導致。當溶液濃度降至 0.1 M NaCl 時，如 Figure 4-15(b) 所示，水體中因導電度降低，使得在電吸附過程中阻抗提升，相較 1.0 M 時有較高  $iR$  drop 反應。

另一方面，直流充放電實驗中可利用式 3-2，將放電時線性部分斜率經由計算求出比電容值如 Table 4-5 所示。在 1.0 M NaCl 溶液中椰殼電極經由式 3-2 求出比電容值為 59.0 F/g，木質電極為 52.4 F/g，而 0.1 M NaCl 溶液中椰殼與木質電極放電電容分別為 58.0 F/g 及 43.7 F/g。

由上述結果可觀察出，定電流充放電實驗結果與循環伏安法相似，在 1.0 M 與 0.1 M NaCl 溶液濃度下椰殼電極皆擁有較高的比電容值，且隨著溶液濃度降低所造成的阻抗越大。

Table 4-5. Specific capacitance obtained from charge/discharge of coconut and wood carbon electrodes in 1.0 M NaCl solution with a current load of 0.1A/g.

$C_2$	1.0 M	0.1 M
Coconut	59.0 F/g	58.0 F/g
Wood	52.4 F/g	43.7 F/g

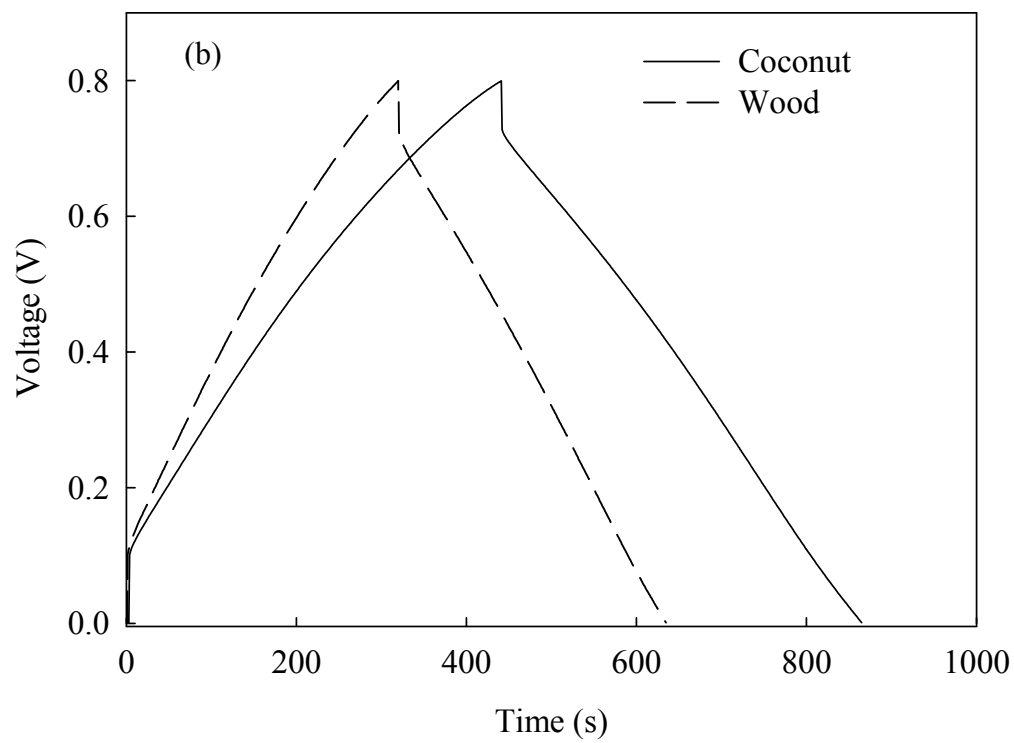
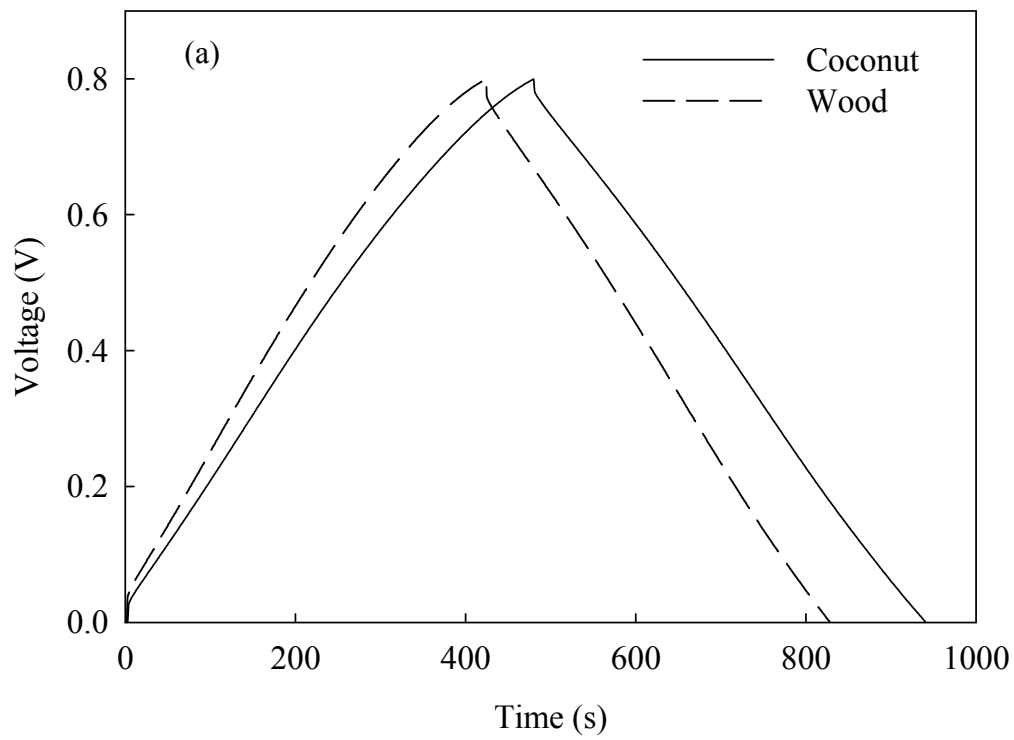


Figure 4-15. Galvanostatic charge/discharge curves of coconut and wood electrodes in (a) 1.0 M and (b) 0.1 M NaCl solution with a current load of 0.1 A/g.

### 4-2-3 電吸附平衡實驗

本研究中，除以循環伏安法與定電流充放電對奈米孔洞與離子電吸附行為進行實驗外，另進行半連續式電吸附平衡實驗，藉以評估電容去離子技術運用於移除水體中離子之可行性。如 Figure 4-16 與 Figure 4-17 所示，在外部電場 1.2 V 的施加下，以椰殼與木質碳電極在 2 mM、3 mM、4 mM、6 mM、8 mM、10 mM、15 mM 及 20 mM NaCl 溶液濃度下進行脫鹽實驗。

由 Figure 4-16 與 Figure 4-17 電吸附實驗結果可觀察出各濃度溶液施加 1.2 V 電壓下皆有良好導電度下降曲線。舉例而言，由 Figure 4-16 椰殼活性碳在 2 mM NaCl 溶液濃度下導電度由初始 247  $\mu$ S/cm，經由外部電場的施加(-1.2V)，使溶液中離子因受靜電力驅使，移動至碳電極孔洞中形成電雙層，由於電雙層作用，導致部分離子被吸附於奈米孔洞，故水體的導電度開始下降。隨著時間到達 40 分鐘時趨近於吸附平衡，導電度此時無顯著變化，系統達到平衡直到時間到達 120 分鐘時平衡實驗結束。由圖中可觀察出此時導電度大約為 9  $\mu$ S/cm，移除效率高達 96%。

由電吸附平衡實驗結果可得知，碳電極在施加外部電壓下，水體中  $\text{Na}^+$  與  $\text{Cl}^-$  會以電雙層方式被吸附在相反電性電極之奈米孔洞內。結果也發現，實驗前後水體中 pH 皆無顯著變化，如 Table 4-6 所示。由此可知，在整個電吸附平衡實驗並無明顯水解的產生，可視為單純物理的電吸附過程。

Table 4-6 . Experiment results of pH changed.

pH	2 mM		8 mM		15 mM		20 mM	
	Initial	Final	Initial	Final	Initial	Final	Initial	Final
Coconut	5.32	6.03	5.98	5.03	5.85	4.96	5.96	4.78
Wood	5.64	5.92	5.96	5.13	6.02	5.45	5.81	4.87

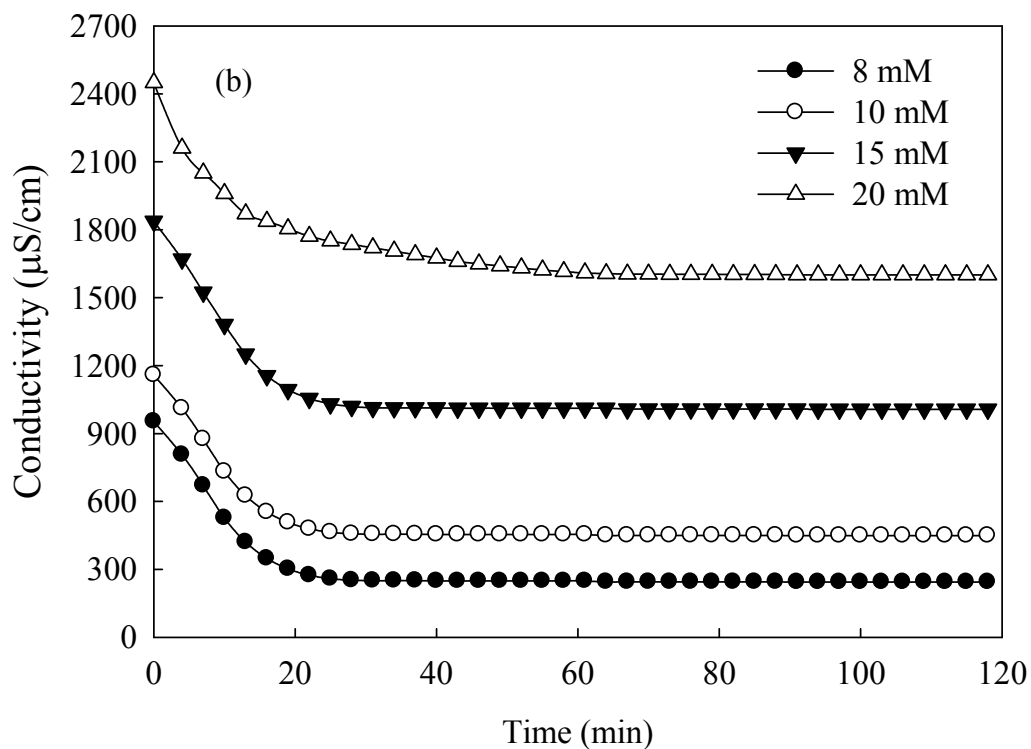
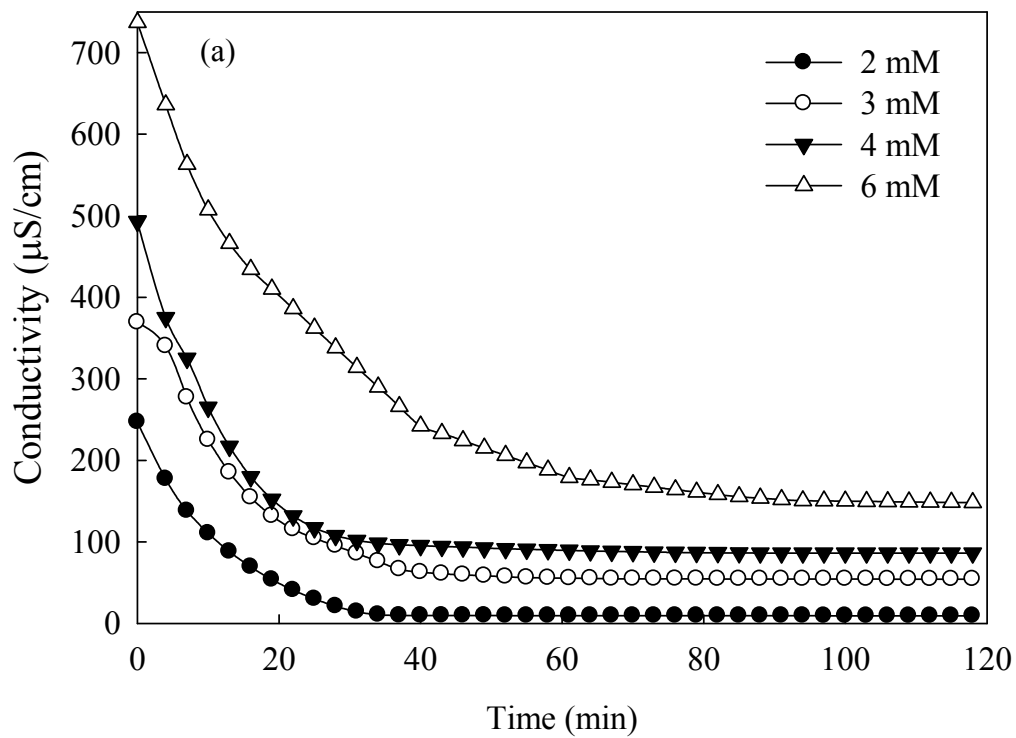


Figure 4-16. Electroadsorption profiles at 1.2 V of (a) low and (b) high concentration of NaCl solution by coconut activated carbon electrode.

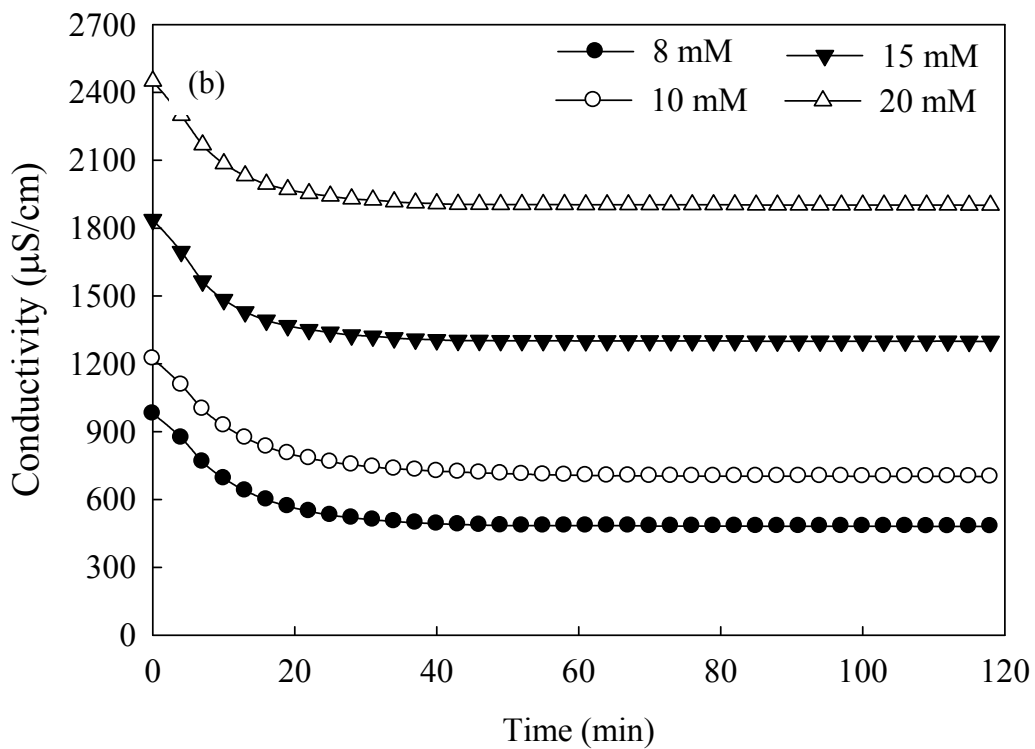
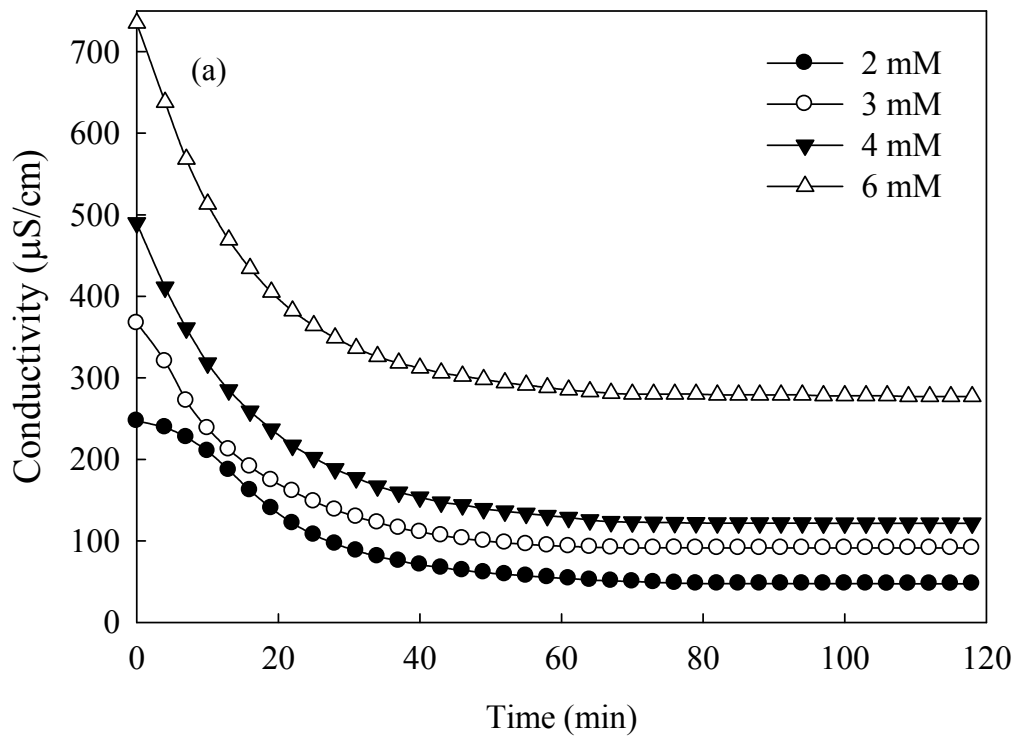


Figure 4-17. Electroadsorption profiles at 1.2 V of (a) low and (b) high concentration of NaCl solution by wood activated carbon electrode.

由電吸附平衡實驗導電度下降曲線可得知水體中離子去除狀況，藉以得知去除效率，如 Figure 4-18 所示。隨著電場施加離子開始受靜電吸引力影響以電泳方式往相反電性電極表面移動，且在孔洞內形成緊密排列電雙層，使吸附容量增加。在 0 至 30 分鐘這段時間吸附量有明顯變化，因電極施加電壓後離子大量在表面形成電雙層使吸附量遽增，而當 40 分鐘後，離子幾乎佔據了電極可利用表面，故吸附量逐漸到達平衡狀態。另一方面，隨著濃度提高水中離子有較大驅動力，使離子能擴散至孔洞內，且由於電雙層壓縮導致電雙層重疊作用降低，離子排出作用較不顯著，因此隨著濃度提高，奈米孔洞所提供表面積較能夠被利用，使吸附容量隨著濃度提高而上升，直至吸附平衡為止。

Figure 4-19 所示，為椰殼與木質活性碳在 2 mM、3 mM、4 mM、6 mM、8 mM、10 mM、15 mM 及 20 mM 溶液濃度下測得等溫吸附曲線，吸附平衡較符合 Langmuir 單層吸附曲線。此外，吸附容量如 Table 4-7 所示，椰殼在溶液濃度為 2 mM 時平衡吸附量為 50.6  $\mu\text{mol/g}$ ，隨著溶液濃度提升吸附量也增加，直至 20 mM 吸附量為 182.0  $\mu\text{mol/g}$ 。木質碳電極部分在 2 mM 溶液濃度下吸附量為 46.2  $\mu\text{mol/g}$ ，20 mM 時為 127.1  $\mu\text{mol/g}$ 。由實驗結果可得知，在較低濃度下(2 mM)，雖木質碳電極吸附容量較低，但由於水體中的電雙層重疊效應嚴重，使孔徑較寬木質與椰殼碳電極電容僅相差 8.6%。而當濃度提高時(20 mM)，因水體中離子有較大驅動力，加上電雙層的壓縮使微孔較多之椰殼碳電極孔洞較能被利用，因此在此狀況下椰殼碳電極電容提升，故電化學電容差距增加至 30%。

Table 4-7. Electrosorption capacity( $\mu\text{mol/g}$ ) of coconut and wood electrodes .

	2 mM	3 mM	4 mM	6 mM	8 mM	10 mM	15 mM	20 mM
Coconut	50.6	67.5	87.2	126.3	152	166.8	177.9	182.0
Wood	46.2	63.9	85.3	106.1	115.5	120.9	124.6	127.1

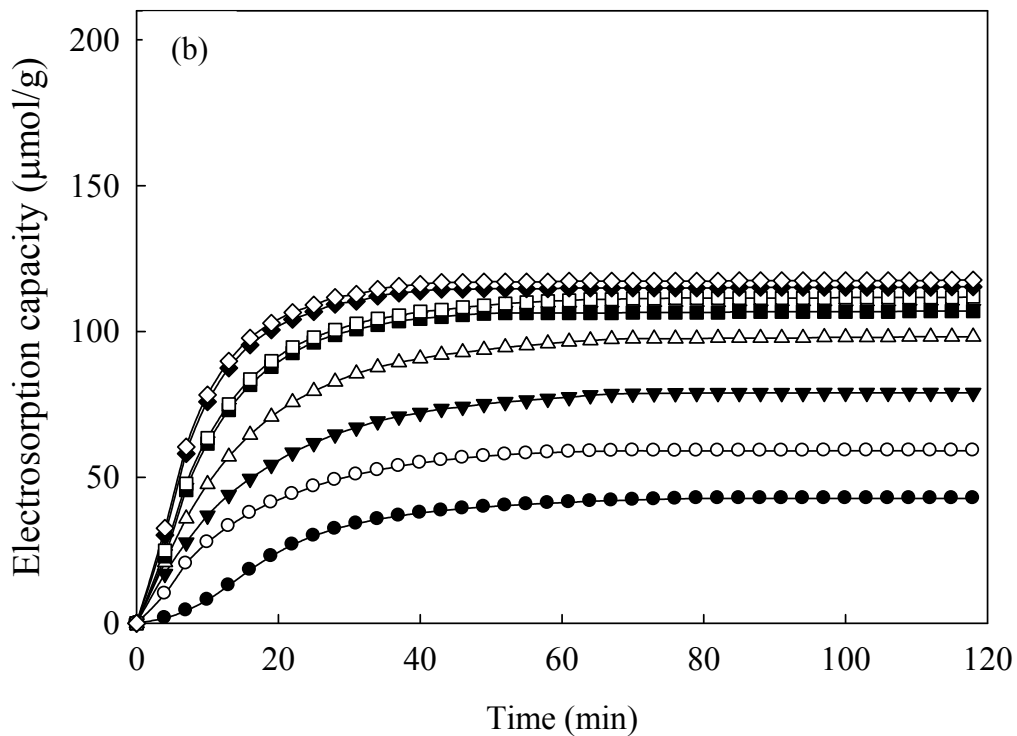
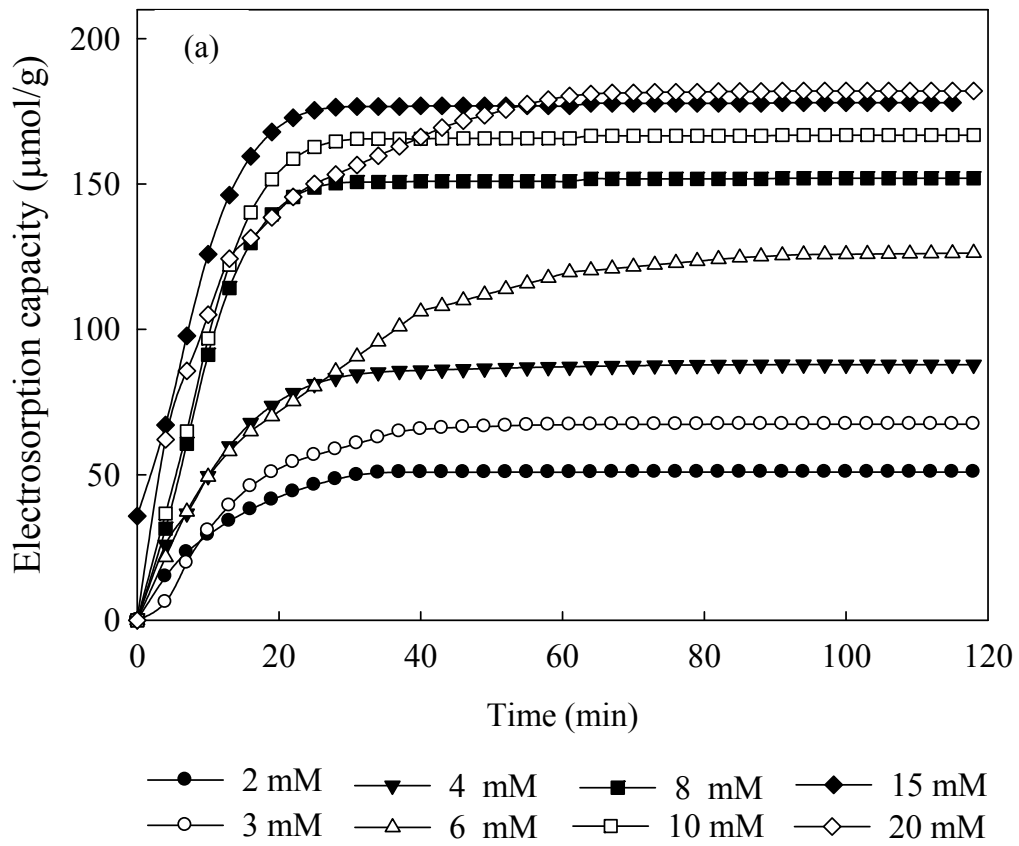


Figure 4-18. Electrodesorption capacity at 1.2 V of NaCl solution of (a) coconut and (b) wood activated carbon electrode.

Table 4-8. Langmuir and Freundlich isotherm of parameter at coconut electrode.

Langmuir isotherm			Freundlich isotherm		
$q_L$ ( $\mu\text{ mol/g}$ )	$K_L$	$r^2$	$n_F$	$K_F$	$r^2$
188.7	1766.6	0.998	3.7	684.6	0.913

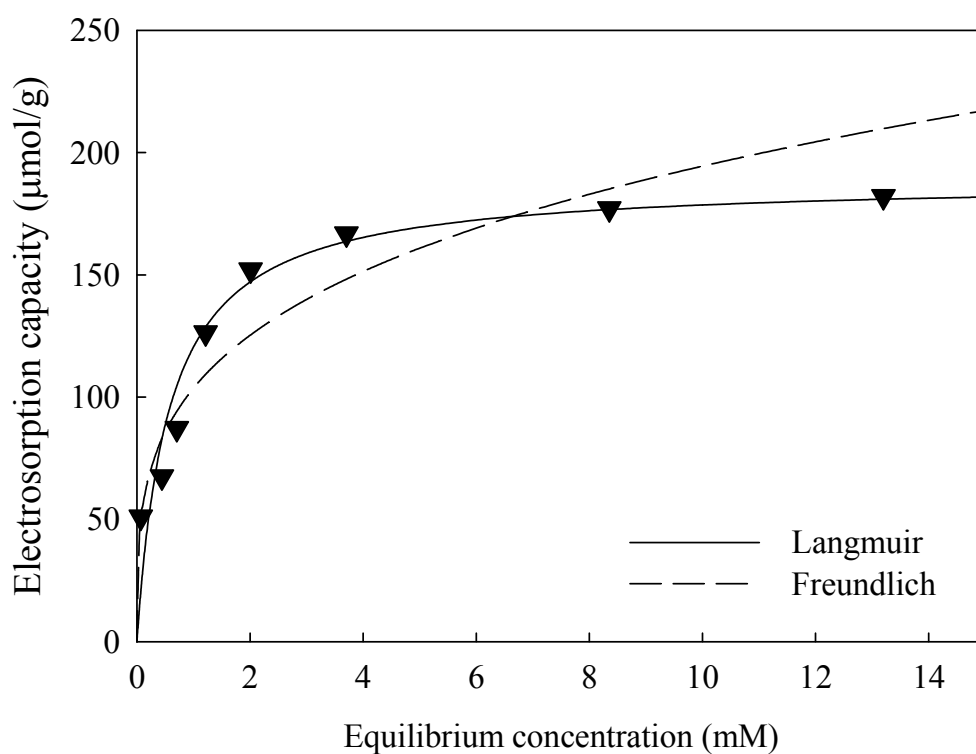


Figure 4-19. The electroadsorption isotherms at 1.2 V of NaCl by coconut activated carbon electrodes.



Table 4-9. Langmuir and Freundlich isotherm of parameter at wood electrode.

Langmuir isotherm			Freundlich isotherm		
$q_L$ ( $\mu\text{ mol/g}$ )	$K_L$	$r^2$	$n_F$	$K_F$	$r^2$
133.3	1500	0.999	3.88	431.9	0.851

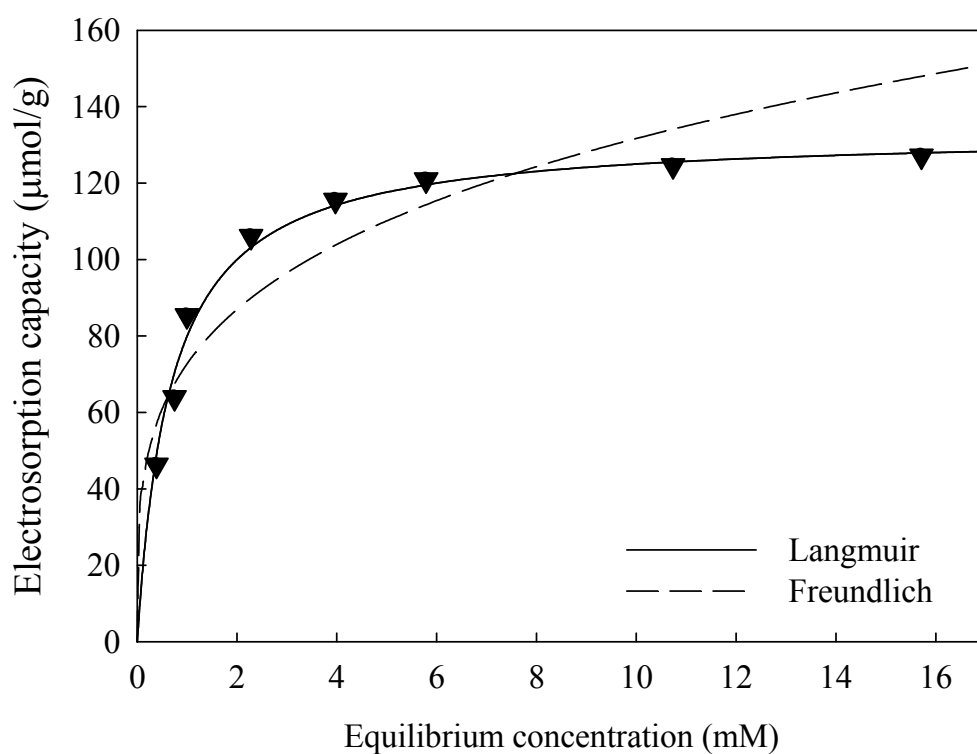


Figure 4-20. The electroadsorption isotherms at 1.2 V of NaCl by wood activated carbon electrode.

由上述可知當溶液濃度提高時，電極表面吸附量也跟著提升。換而言之，當濃度越高時碳電極表面被利用的機率也會增加，如 Figure 4-21 所示。濃度為 2 mM 時，椰殼碳電極表面利用率為  $5.3 \mu\text{mol}/\text{cm}^3$ ，3 mM 時為  $7.0 \mu\text{mol}/\text{cm}^3$ ，當濃度提高至 20 mM 時利用率則高達  $18.9 \mu\text{mol}/\text{cm}^3$ 。另一方面，木質活性碳在 2 mM 及 3 mM 時表面利用率為  $6.5 \mu\text{mol}/\text{cm}^3$  與  $8.9 \mu\text{mol}/\text{cm}^3$ ，20 mM 時為  $17.8 \mu\text{mol}/\text{cm}^3$ 。

此外，值得注意的是，木質碳電極平均孔徑為 5.9 nm，相較於椰殼活性碳孔徑 3.2 nm 來得寬，故在 2 mM、3 mM、4 mM 及 6 mM NaCl 溶液濃度下表面利用率高，而當溶液濃度提升至 8 mM、10 mM、15 mM 及 20 mM 時則椰殼活性碳有較高利用率。

由此可知，當溶液濃度低時，電雙層厚度較大使重疊效應嚴重，舉例而言，在 2 mM 溶液濃度下經式 2-3 可求得電雙層厚度為 6.8 nm，此時離子受電雙層作用重疊加劇，導致水體中離子無法經由擴散進入較小孔徑之椰殼碳電極中。反之木質活性碳擁有較寬的孔徑，使電雙層重疊效應減少，離子進入孔洞中機會增加，故相較於椰殼有較高表面利用率。但隨著濃度的提高，離子擁有較大驅動力，且由於電雙層的壓縮，使重疊效應降低，離子較容易進入微孔中，故從 Figure 中 8 mM 至 20 mM 時，較窄孔徑的椰殼有較高的表面利用率。

由實驗結果可以發現，在低濃度 2 mM、3 mM、4 mM 及 6 mM 時，因電雙層厚度較寬，始之重疊效應嚴重，使孔洞孔徑較寬之木質碳電極相較於椰殼碳電極擁有較高的比表面積利用率。而當溶液濃度提高至 8 mM、10 mM、15 mM 及 20 mM 時，因水體中離子有較高的驅動力，且由於電雙層的壓縮作用，使電雙層重疊效應降低，故孔洞孔徑較小之椰殼活性碳擁有較高的表面利用率。

Table 4-10. Surface coverage ( $\times 10^{-6} \mu\text{mol}/\text{cm}^2$ ) of coconut and wood electrodes.

	2 mM	3 mM	4 mM	6 mM	8 mM	10 mM	15 mM	20 mM
Coconut	5.3	7.0	9.0	13.1	15.8	17.3	18.4	18.9
Wood	6.5	8.9	11.9	14.8	16.2	16.9	17.4	17.8

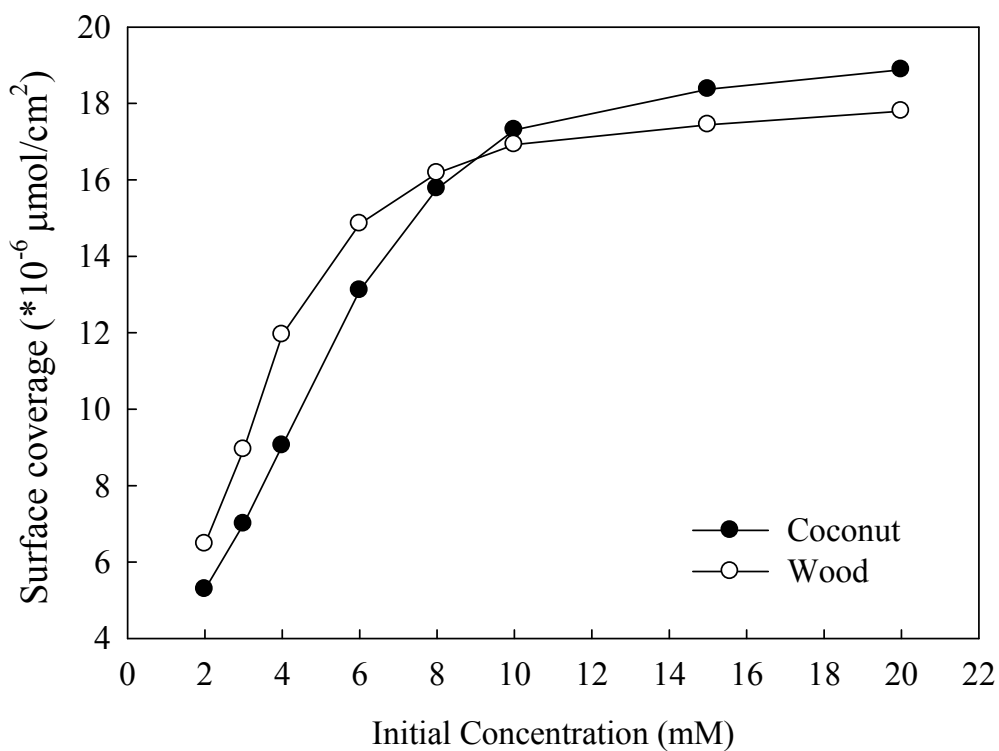


Figure 4-21. Surface coverage of NaCl solution of coconut and wood activated carbon electrodes.

Table.4-11. Comparison of coconut and wood carbon electrodes.

	BET surface area (m <sup>2</sup> /g)	BJH Ave. Pore size (nm)	Cyclic voltammetry (F/g)		Charge/discharge (F/g)	Electrosorption capacity ( $\mu$ mol/g)		Surface coverage ( $\times 10^{-6}$ $\mu$ mol/cm <sup>2</sup> )	
			5 mV/s	50 mV/s		2 mM	20 mM	2 mM	20 mM
Coconut	963.91	3.20	76.4	52.8	59.0	50.6	182.0	5.3	18.9
Wood	714.24	5.9	66.4	33.9	52.4	46.2	127.1	6.5	17.8

### 4-3 活性碳電極於電容去離子技術中之穩定性

#### 4-3-1 循環伏安法之穩定性測試

電極穩定性實驗首先使用循環伏安法，經連續 100 循環結果如 Figure 4-22 所示。椰殼碳電極部份第 1 循環所測得電容為 54.9 F/g，第 5 循環為 65.4 F/g，而從第 10 循環至第 100 循環皆為約 67 F/g。另外，木質碳電極實驗中第 1 循環時電容為 47.2 F/g，第 5 循環電容為 55.3 F/g，第 10 至第 100 循環電容皆為 59 F/g。

由以上結果可知，利用循環伏安法測試電極穩定性，在開始掃描階段電容值會逐漸增高，因水體中部分離子尚未進入孔洞中，隨著掃描循環增加時，離子進入孔洞中形成電雙層機會增加，使電容值逐漸增高，當循環圈數在 10 圈後，因電容值變化不大，可視為穩定階段，此時可利用表面積幾乎被離子所包覆。相對而言，在穩定性測試結果中，初始循環時因部分離子未進入孔洞中使電容值有所變化，而當循環次數增高時，整個系統已為穩定階段，且無明顯氧化還原反應的產生。

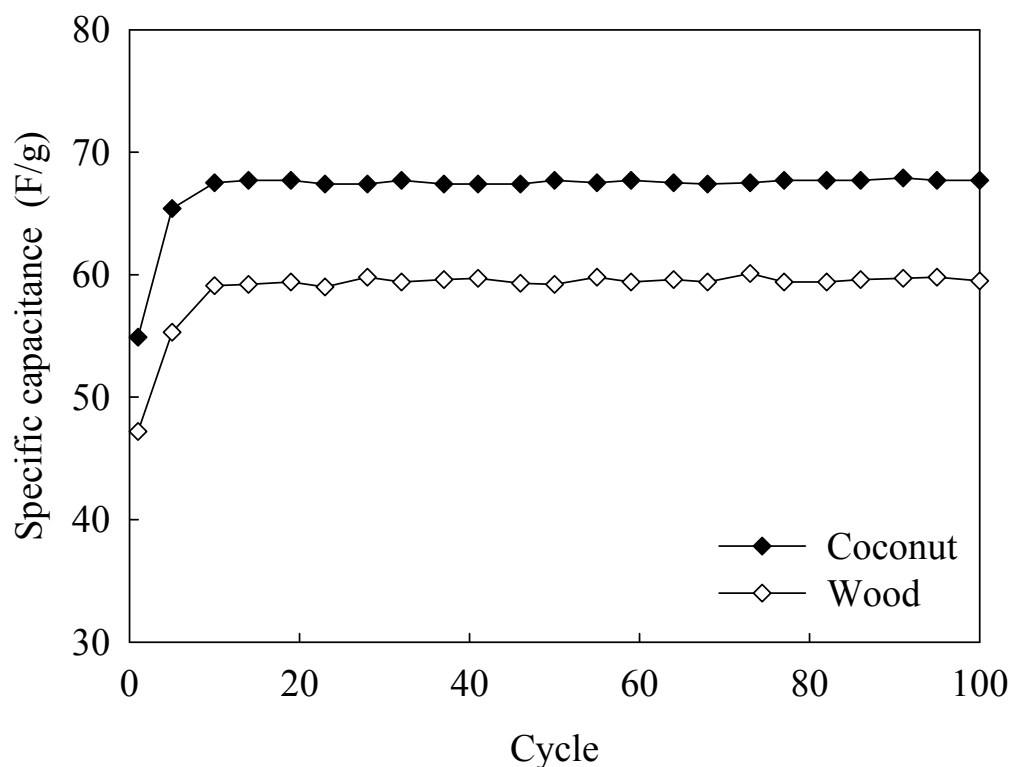


Figure 4-22. Cyclic voltammograms of coconut and wood electrodes at sweep rate 10 mV/s in 1.0 M NaCl solution.

#### 4-3-2 低濃度溶液中碳電極之穩定性

在電吸附平衡實驗過程中，經由連續充電與放電可評估電極在電容去離子過程中穩定性，如 Figure 4-23 所示。經由 10 次循環的電吸附平衡實驗可觀察出電極有良好的吸附及脫附效率，且無明顯衰減現象，由此可知利用活性炭電極於電容去離子技術具有良好的穩定性。

Figure 4-23 中可觀察出，椰殼與木質碳電極在 2 mM NaCl 溶液濃度下，經 1.2 V 外部電壓加壓後第 1 圈循環導電度由最初 245  $\mu$ S/cm 直至 40 分鐘時分別下降至 11.4  $\mu$ S/cm 與 49.6  $\mu$ S/cm，去除效率高達 95% 與 80%；而當外部電場為 0.0 V 時，椰殼與木質活性炭導電度各回復至 196  $\mu$ S/cm 與 237  $\mu$ S/cm，脫附效率為 79% 與 96%。隨著循環圈數的增加，至第 10 循環時椰殼碳電極導電度為 184  $\mu$ S/cm 下降至 8.6  $\mu$ S/cm，去除效率為 95%，施予 0.0 V 時導電度回復至 185  $\mu$ S/cm，脫附效率為 99%。木質活性炭第 10 循環導電度 220  $\mu$ S/cm 下降至 33.1  $\mu$ S/cm，放電時再從 33.1  $\mu$ S/cm 上升至 216  $\mu$ S/cm，去除效率為 85%，脫附效率高達 98%。

由吸脫附結果可得知，在低濃度下電極應用於電容去離子技術時皆有良好的吸附效率與脫附效率。值得注意的是，木質碳電極擁有較寬的孔洞孔徑，使在脫附過程中，水體中離子可能較不易受到阻礙，故在脫附效率方面較椰殼碳電極高。

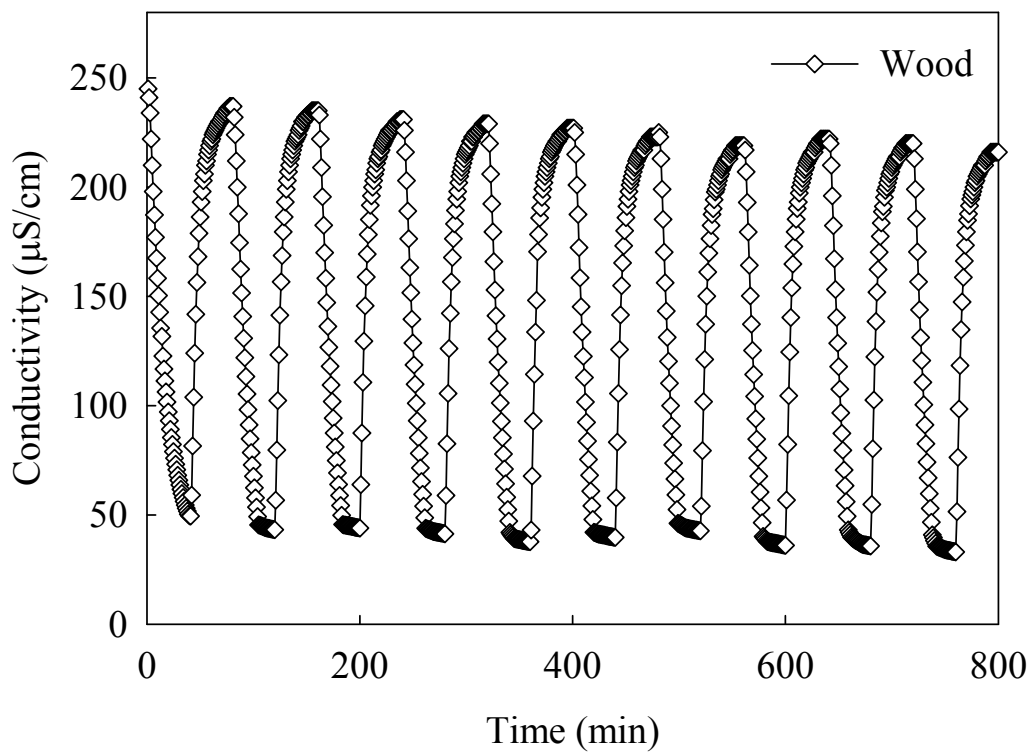
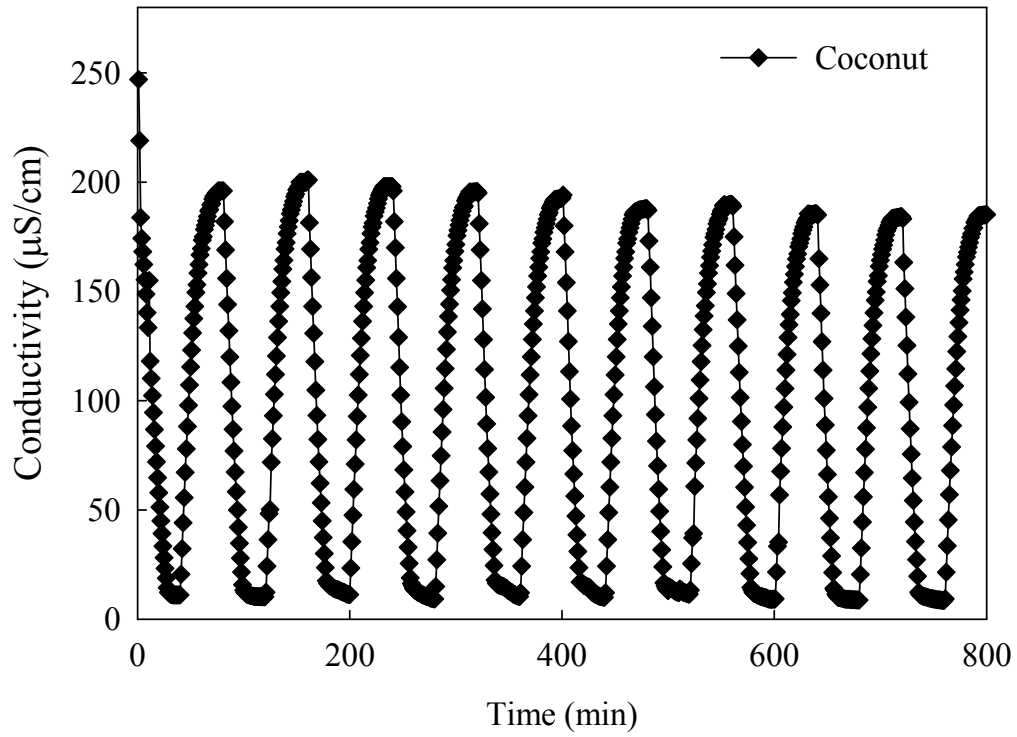


Figure 4-23. Electroadsorption profiles of 2 mM NaCl solution by (a) coconut and (b) wood activated carbon electrodes.

### 4-3-3 高濃度溶液中碳電極之穩定性

研究中，除了利用低濃度連續電吸附平衡實驗外，再藉由高濃度 20 mM NaCl 實驗藉以探討實際環境中半鹽水去除效益。結果如 Figure 4-24 所示，椰殼碳電極在第 1 循環時初始導電度  $2450 \mu\text{S/cm}$ ，在外部電場 1.2 V 電壓下，直到 40 分鐘平衡時導電度為  $1610 \mu\text{S/cm}$ ，去除效率為 34%；當放電時導電度由  $1610 \mu\text{S/cm}$  回復至  $2130 \mu\text{S/cm}$ ，脫附效率達 62%；而第 10 循環時導電度由  $2121 \mu\text{S/cm}$  下降至  $1609 \mu\text{S/cm}$ ，吸附效率 24%。

木質活性碳部分，在第 1 循環時導電度由  $2450 \mu\text{S/cm}$  下降至  $1894 \mu\text{S/cm}$ ，施加 0.0 V 時回復至  $2340 \mu\text{S/cm}$ ，移除效率及脫附效率分別為 23% 及 80%。第 10 循環時導電度由  $2408 \mu\text{S/cm}$  下降至  $1901 \mu\text{S/cm}$ ，0.0 V 時再回復至  $2401 \mu\text{S/cm}$ ，移除效率為 21%，脫附效率為 99%。

綜合以上高濃度以及低濃度電吸附平衡實驗可以發現，椰殼與木質碳電極皆有良好的穩定性。值得注意的是擁有較寬孔洞孔徑之木質活性碳，雖然移除效率方面不比椰殼活性碳來得高，但脫附時皆擁有良好的脫附能力，由此可知適當的控制孔洞孔徑有助於提高 NaCl 的回收效率。



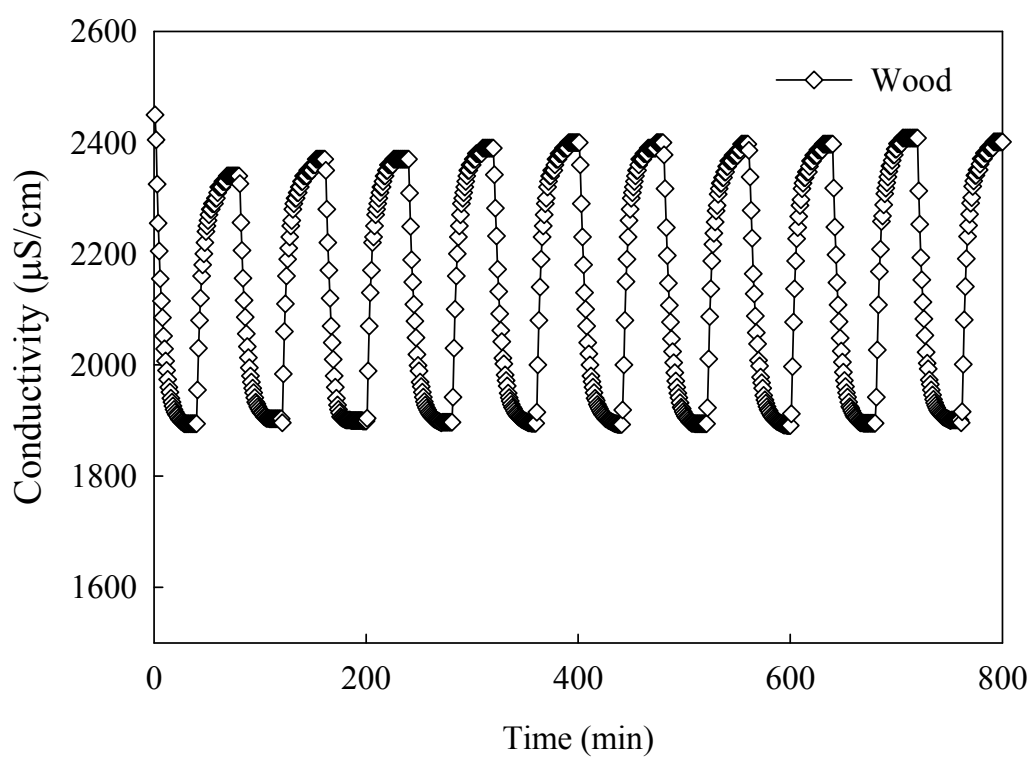
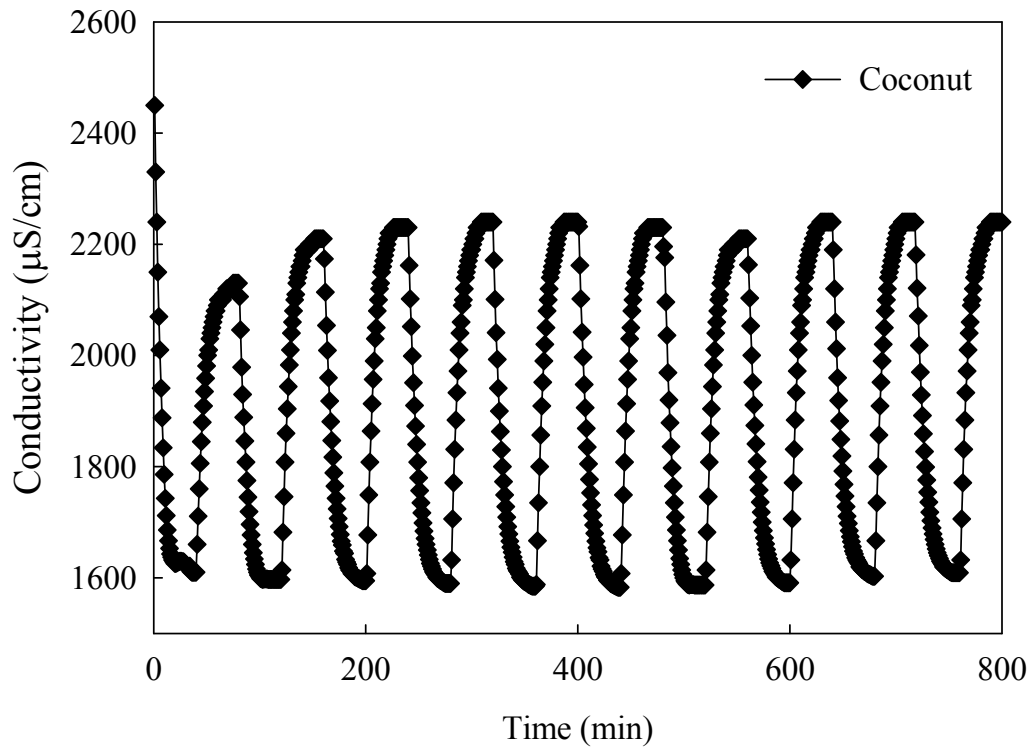


Figure 4-24. Electrodesorption profiles of 20 mM NaCl solution by (a) coconut and (b) wood activated carbon electrodes.

經連續充電與放電過程，經 Figure 4-25 可觀察出除實驗開始第 1 及第 2 循環尚不穩定外，其餘皆達吸附平衡穩定狀態。在 Figure 4-25(a) 2 mM 溶液濃度下，椰殼碳電極除第一循環吸附容量為  $50.6 \mu\text{mol/g}$ ，其餘皆為約  $40 \mu\text{mol/g}$ 。另一方面，木質碳電極由於孔洞較寬，電雙層重疊效應較低，使水體中離子容易在孔洞內形成電雙層達到穩定狀態，所以 2 mM 溶液濃度下吸附容量皆約為  $45 \mu\text{mol/g}$ 。

在 20 mM 高濃度狀態下，如 Figure 4-25(b)所示，椰殼碳電極在第 1 及第 2 循環時呈現尚未穩定狀態，吸附容量分別為  $180 \mu\text{mol/g}$  與  $114 \mu\text{mol/g}$ ，而當第 3 循環過後吸附容量皆維持在  $138 \mu\text{mol/g}$  左右，為電吸附平衡狀態。木質碳電極部分，第一循環時吸附容量偏高為  $128 \mu\text{mol/g}$ ，其餘皆為  $150 \mu\text{mol/g}$  左右，相較於椰殼碳電極較快穩定。

經連續充電與放電過程可以得知，木質活性碳相較於椰殼活性碳孔洞孔徑寬，所以電雙層重疊效應較低，在低濃度與高濃度實驗過程中皆較容易到達穩定狀態，由此可知控制適當的孔徑寬度可有效的增高移除水體中的吸脫附效率。

電吸附平衡實驗在 2 mM 及 20 mM 溶液濃度下，舉出第 5 循環與第 10 循環之移除效率、脫附效率、吸附容量及能源消耗結果整理成 Table 4-12 與 4-13 所示。

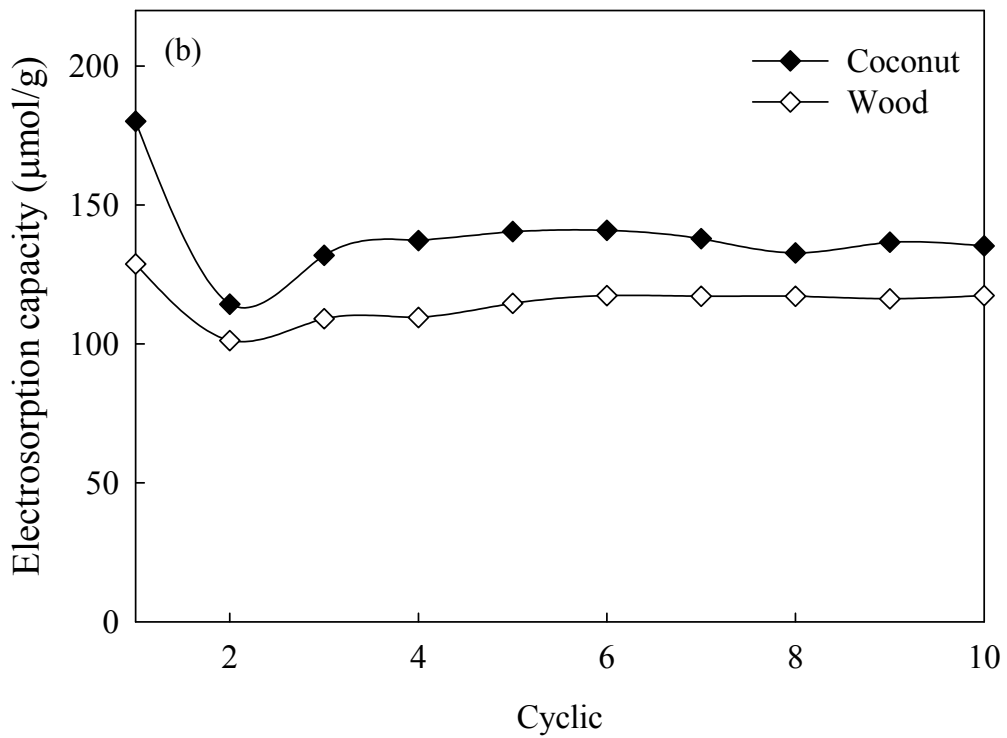
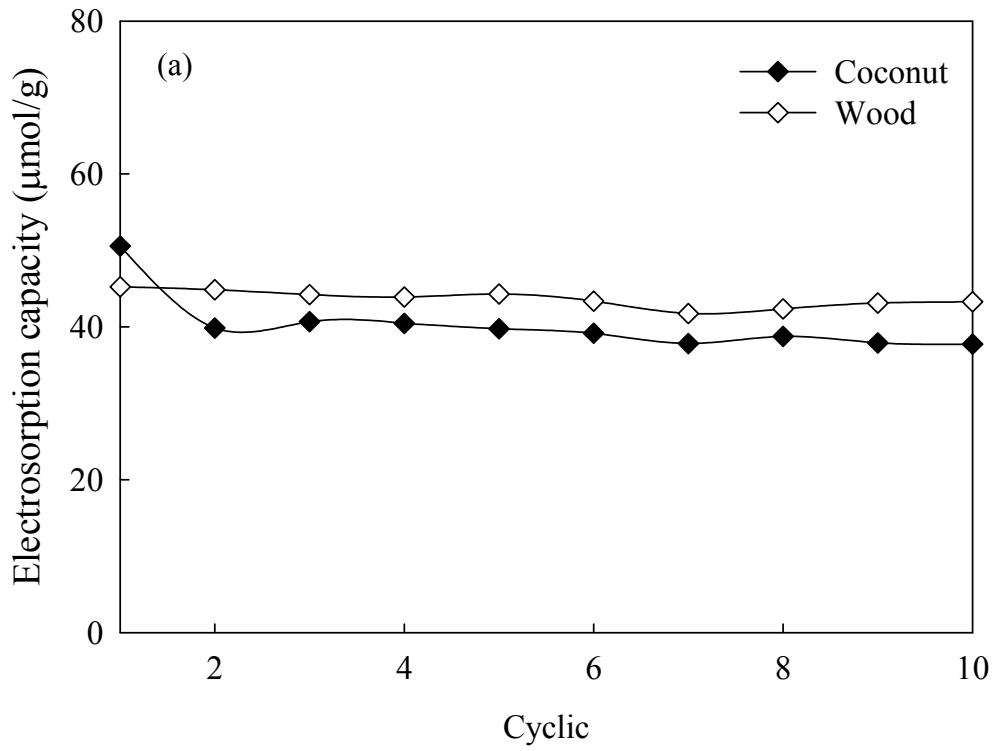


Figure 4-25. Electroadsorption capacity of (a) 2 mM and (b) 20 mM NaCl solution by coconut and wood electrodes .

Table 4-12. Comparison of coconut and wood carbon electrodes in 2 mM NaCl solution.

2 mM	Remove efficiency (%)		Desorption efficiency (%)		Electrosorption capacity ( $\mu\text{mol/g}$ )		Energy efficiency ( $\text{kWh/m}^3$ )	
	5 cycle	10 cycle	5 cycle	10 cycle	5 cycle	10 cycle	5 cycle	10 cycle
Coconut	95	95	98	100	39.7	37.7	0.16	0.18
Wood	84	85	99	98	44.3	43.2	0.23	0.23

Table 4-13. Comparison of coconut and wood carbon electrodes in 20 mM NaCl solution.

20 mM	Remove efficiency (%)		Desorption efficiency (%)		Electrosorption capacity ( $\mu\text{mol/g}$ )		Energy efficiency ( $\text{kWh/m}^3$ )	
	5 cycle	10 cycle	5 cycle	10 cycle	5 cycle	10 cycle	5 cycle	10 cycle
Coconut	29	24	100	100	140.4	135.3	0.55	0.49
Wood	21	21	100	99	114.6	117.4	0.43	0.44

## 第五章 結論與建議

### 5.1 結論

1. 利用 10%重量百分比聚偏氟乙烯黏著劑與 90%活性碳粉末為製作活性碳電極之最佳參數。因當聚偏氟乙烯黏著劑比例小於 10%時，所製作之碳電極機械強度不佳，導致容易在電吸附運作過程中崩解。而隨著聚偏氟乙烯黏著劑比例增加至 20%、30%及 40%時，雖擁有良好機械強度，但也因過量的黏著劑導致孔洞表面包覆嚴重，使在電吸附過程中隨著比例增加電容降低。
2. 碳電極合成後，浸泡於 1.0 M KOH 溶液中 24 小時，可使電極呈較親水，利於在電吸附過程中離子較容易接近電極孔洞表面形成電雙層。反之，未浸泡 KOH 之碳電極，因表面伴隨著較強疏水性，使離子較不易在短時間內進入孔洞中形成電雙層，導致影響穩定效果。
3. 在電吸附過程中較低溶液濃度下，因電雙層重疊效應影響，使水體中離子無法有效地進入微孔洞中，導致孔洞孔徑較小之椰殼碳電極相較於木質碳電極表面利用率低。另一方面，在高溶液濃度下，因電雙層重疊效應減少，且伴隨著水體中離子擁有較大驅動力，使微孔所提供之表面積較容易被利用，故孔洞較小表面積較高之椰殼碳電極有較好的去除效率。
4. 利用椰殼與木質活性碳電極應用於電容去離子技術，皆具良好穩定性，在連續電吸附平衡實驗過程中未又有明顯衰退現象，可說明此技術運作時無化學反應的產生為單純充電吸附放電脫附之物理過程。

5. 在電容去離子技術脫附過程中，孔洞孔徑較大之木質活性碳提供離子較大的擴散空間，使施予 0.0 V 時，孔洞表面之離子返回水體中所受的阻礙較低；反之，椰殼活性碳因孔洞孔徑較小，使脫附過程中離子返回水體中阻礙提高，因此選擇孔洞孔徑較寬之碳材有助於提高水體中 NaCl 的回收效率。

## 5.2 建議

1. 實驗所採用之活性碳粉末為孔洞分佈較廣之碳材，故如自製孔洞孔徑較規則之活性碳可能更有助於提高移除水體中鹽類。
2. 實驗過程所採用的黏著劑為疏水性，在電吸附過程中離子較不易接近碳電極孔洞內部形成電雙層。故採用親水性黏著劑可能有助於提高電吸附之吸附量。
3. 實驗過程為批次式，若要應用於實際職場中，實驗設計應採用連續式之模場實驗，較有助於了解及解決職場中問題。

## 第六章 參考文獻

- Bethune, D. S., C. H. Kiang, et al. (1993). "Cobalt-catalyzes growth of carbon nanotubes with single-atomic-layerwalls." Nature **363**(6430): 605-607.
- Chang, L. M., X. Y. Duan, et al. (2011). "Preparation and electrosorption desalination performance of activated carbon electrode with titania." Desalination **270**(1-3): 285-290.
- Chen, Z. L., C. Y. Song, et al. (2011). "Kinetic and isotherm studies on the electrosorption of NaCl from aqueous solutions by activated carbon electrodes." Desalination **267**(2-3): 239-243.
- Chingombe, P., Saha, B., Wakeman, R. J., (2005). "Surface modification and characterization of a coal-based activated carbon." Carbon **43**:3132-3143
- Choi, J. H. (2010). "Fabrication of a carbon electrode using activated carbon powder and application to the capacitive deionization process." Separation and Purification Technology **70**(3): 362-366.
- Choi, J. Y. and J. H. Choi (2010). "A carbon electrode fabricated using a poly(vinylidene fluoride) binder controlled the Faradaic reaction of carbon powder." Journal of Industrial and Engineering Chemistry **16**(3): 401-405.
- Dai, K., L. Y. Shi, et al. (2006). "NaCl adsorption in multi-walled carbon nanotube/active carbon combination electrode." Chemical Engineering Science **61**(2): 428-433.
- Farmer, J. C., D. V. Fix, et al. (1996). "Capacitive deionization of NaCl and NaNO<sub>3</sub> solutions with carbon aerogel electrodes." Journal of the Electrochemical Society **143**(1): 159-169.
- Gabelich, C. J., T. D. Tran, et al. (2002). "Electrosorption of inorganic salts from aqueous solution using carbon aerogels." Environmental Science & Technology **36**(13): 3010-3019.
- Hou, C. H., C. D. Liang, et al. (2006). "Electrosorption capacitance of nanostructured carbon-based materials." Journal of Colloid and Interface Science **302**(1):



54-61.

Hou, H. H., J. F. Huang, et al. (2012). "Preparation of activated carbon sheet electrode assisted electrosorption process." *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 405 1-7.

Huang, C. C., H. M. Chen, et al. (2010). "Hydrogen adsorption on modified activated carbon." *International Journal of Hydrogen Energy* 35(7): 2777-2780.

Hunter, R. J. (2001). *Foundations of Colloid Science*, New York,

Lim, J. A., N. S. Park, et al. (2009). "Fabrication and characterization of a porous carbon electrode for desalination of brackish water." *Desalination* 238(1-3): 37-42.

Lin, C., J. A. Ritter, et al. (1999). "Correlation of double-layer capacitance with the pore structure of sol-gel derived carbon xerogels." *Journal of the Electrochemical Society* **146**(10): 3639-3643.

Meng, Y., D. Gu, et al. (2005). "Ordered mesoporous polymers and homologous carbon frameworks: Amphiphilic surfactant templating and direct transformation." *Angewandte Chemie-International Edition* **44**(43): 7053-7059.

Moreno-Castilla, C., M. B. Dawidziuk, et al. (2011). "Surface characteristics and electrochemical capacitances of carbon aerogels obtained from resorcinol and pyrocatechol using boric and oxalic acids as polymerization catalysts." *Carbon* **49**(12): 3808-3819.

Nadakatti, S., M. Tendulkar, et al. (2011). "Use of mesoporous conductive carbon black to enhance performance of activated carbon electrodes in capacitive deionization technology." *Desalination* **268**(1-3): 182-188.

Oren, Y. (2008). "Capacitive deionization (CDI) for desalination and water treatment - past, present and future (a review)." *Desalination* 228(1-3): 10-29.

Park, B. H. and J. H. Choi (2010). "Improvement in the capacitance of a carbon electrode prepared using water-soluble polymer binder for a capacitive deionization application." *Electrochimica Acta* **55**(8): 2888-2893.

- Park, K. K., J. B. Lee, et al. (2007). "Development of a carbon sheet electrode for electrosorption desalination." *Desalination* 206(1-3): 86-91.
- Pekala, R. W., J. C. Farmer, et al. (1998). "Carbon aerogels for electrochemical applications." *Journal of Non-Crystalline Solids* **225**(1): 74-80.
- Tofighy, M. A. and T. Mohammadi (2010). "Salty water desalination using carbon nanotube sheets." *Desalination* 258(1-3): 182-186.
- Tsouris, C., R. Mayes, et al. (2011). "Mesoporous Carbon for Capacitive Deionization of Saline Water." *Environmental Science & Technology* 45(23): 10243-10249.
- Wang, S., Wang, D., Ji, L., Gong, Q., Zhu, Y., Liang, J., (2007), "Equilibrium and kinetic studies on the removal of NaCl from aqueous solutions by electrosorption on carbon nanotube electrodes" *Separation Purification Technology* 58:12-16
- Xu, B., F. Wu, et al. (2010). "Mesoporous activated carbon fiber as electrode material for high-performance electrochemical double layer capacitors with ionic liquid electrolyte." *Journal of Power Sources* **195**(7): 2118-2124.
- Xu, P., J. E. Drewes, et al. (2008). "Treatment of brackish produced water using carbon aerogel-based capacitive deionization technology." *Water Research* **42**(10-11): 2605-2617
- Ye, H. S., X. Liu, et al. (2005). "Electrochemical oxidation of multi-walled carbon nanotubes and its application to electrochemical double layer capacitors." *Electrochemistry Communications* **7**(3): 249-255.
- Zhang, D. S., L. Y. Shi, et al. (2006). "Removal of NaCl from saltwater solution using carbon nanotubes/activated carbon composite electrode." *Materials Letters* **60**(3): 360-363.
- Zou, L. D., L. X. Li, et al. (2008). "Using mesoporous carbon electrodes for brackish water desalination." *Water Research* **42**(8-9): 2340-2348.
- 王凱平，鄧熙聖，「奈米孔洞碳電極之孔洞結構與電化學電容之相關性研究」，

國立成功大學化學工程學系碩士論文，2005。

李世龍，張慶源，蔡文田，「利用農業廢棄物玉米穗軸製造粒狀活性碳之可行性研究」，國立台灣大學環境工程學研究所碩士論文，1996。

陳世雄，劉瑞美，李砥中、莫致豪、林炎逸，「椰殼製備活性碳對含酚廢水吸附之研究」，嘉南藥理科技大學專題研究計畫成果報告，2003。

張智詠，陳永芳，「以化學氣相沉積法製成之單壁奈米碳管在柵狀電極薄膜電晶體上的電性探討」，臺灣大學應用物理所學位論文，2011。

潘仲凱，柯澤豪，「以磷酸化學活化法製備 PAN 系活性碳纖維及其在超級電容碳電極之應用」，逢甲大學材料科學與工程學系碩士論文，2006。