

東海大學
環境科學與工程學系碩士班

碩士論文

奈米孔洞碳材的電容特性與電吸附行為之比較分析
**A Comparative Study on Electrosorptive Behaviors of
Nanoporous Carbon Materials In Capacitive Deionization**

劉乃綾

Nei-Ling Liu

指導教授：鄧宗禹 博士

侯嘉洪 博士

Advisor : Walter Den, Ph.D.

Chia-Hung Hou, Ph.D.

中華民國一百零三年一月

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劉乃綾君所提之論文

題目：奈米孔洞碳材的電容特性與電吸附行為之比較分析

A comparative study on electrosorptive behavior of nanoporous carbon materials in 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)

103 年 1 月 8 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劉乃綾君所提之論文

題目：奈米孔洞碳材的電容特性與電吸附行為之比較分析

A comparative study on electrosorptive behavior of nanoporous carbon materials in 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 李守哲 (簽章)

委員 陳宇承
侯嘉洪

周佩欣

中華民國 103 年 1 月 8 日

致謝

一年半的時光結束，在此期間首先要感謝指導教授 侯嘉洪博士與鄧宗禹博士自大學時期起的指導與教誨，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，並於研究、生活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至日本及韓國發表論文，此經驗令人永生難忘。要特別感謝在本論文口試期間，承蒙台灣大學 李公哲教授、成功大學周佩欣助理教授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。更要感謝廈門中國科學研究院的于昌平博士及孫倩博士，在研究期間對我的教導與指引。感謝實驗室學長弘仁、承業、宗頤以及其他研究室的學長姐理維、彥勳、亭琿、小劉、雅琪、瀚芃、柔宇、啟詮、穎彰及沂侯，不管在研究、生活、社會與娛樂上都給予我許多寶貴的人生知識。也感謝同窗夥伴詩晴，在研究生活期間的協助與鼓勵，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，芳瑜、柏融、伯彥、宥村、彥博、培軒的幫助。學弟妹于鈞、書芸、鎮揚、柏穎以及所有小侯叔叔實驗室的所有專題生及實做生，常常為實驗室帶來歡笑，使得研究生活更加多彩多姿。其餘好友們在此無法逐一言謝深感抱歉，但有你們使得我的研究生活能夠歡樂並順利地完成論文的研究。

最後，要感謝我的家人，由於你們不斷地付出，在我求學生涯日子裡，在背後的不斷支持和勉勵，才能讓我能夠順利完成學業，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。

劉乃綾 謹誌

2014年1月 東海大學

摘要

以電容去離子(capacitive deionization, CDI)技術移除水中帶電荷離子為一項新穎的水處理技術，其機制為利用電吸附(electrosorption)方式，利用具高比表面積之電極材料，使得離子在孔洞結構內形成電雙層(electrical double layer, EDL)，達到移除離子之目的。尤其以奈米碳材之高比表面積特性，更使 CDI 之效能具提昇潛力。研究中選用四種不同原料的市售活性碳進行比較，實驗結果顯示，比表面積最高的活性碳具有良好的電容特性及脫鹽效果。然而，在低濃度及低電壓的情況下，由於微孔結構的存在，伴隨著電雙層重疊效應(electrical double layer overlapping)之發生，不利於電吸附行為。為改善微孔洞對於電吸附程序中的影響，本研究另使用多壁奈米碳管與聚乙烯醇，製備出奈米碳管-聚乙烯醇複合式電極(MWCNT-PVA electrode)，應用於電吸附實驗。研究中，以循環伏安法及定電流充放電，對電極進行電容特性及脫鹽能力進行測試，並與活性碳電極進行比較。結果顯示，奈米碳管-聚乙烯醇複合式電極具有良好的親水性及電容特性。在循環伏安法的實驗中，MWCNT-PVA 受到掃瞄速度及濃度變化的影響不顯著，且保有良好的電容特性。在電吸附的實驗中，施加電場為 1.2 V，溶液濃度為 1 mM NaCl 除鹽實驗中，MWCNT-PVA 相較於活性碳電極，具有良好的吸附容量(13.07 mg/g)及吸附速率(0.073 min^{-1})，且能量消耗僅有 0.038 kWh/m^3 。造成此現象的原因為奈米碳管的中孔洞結構，可減少電雙層重疊效應的發生，亦使離子能夠容易擴散至孔洞中。最後將活性碳與 MWCNT-PVA 電極的電吸附容量，進行比表面積利用率的換算，MWCNT-PVA 電極的比表面積利用率為 26.04%，為活性碳電極的十倍(2.58%)。由於 MWCNT-PVA 電極具有良好的電容特性及除鹽效果，因此，MWCNT-PVA 電極，為一項具有潛力運用於電吸附技術之奈米多孔碳電極。

關鍵字：電容去離子、電吸附、多壁奈米碳管、循環伏安法、活性碳電極

Abstract

To improve the electrode performance in capacitive deionization, a multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) and poly(vinyl alcohol) (PVA) composite electrode was prepared in this study. The electrosorption performance of this composite electrode was evaluated in terms of capacitive characteristics, number cycles, desalting capability, and compared to that of commercial activated carbon. Results showed that the MWCNT-PVA composite electrode had strong hydrophilicity, high mesoporosity, and excellent capacitor characteristics. The cyclic voltammetry curves of the MWCNT-PVA composite represented less scan-rate and concentration dependency, reflecting better rate capacity for ion electrosorption. From the desalination experiments of 0.001 M NaCl at 1.2 V, the MWCNT-PVA composite electrode exhibited a larger ion removal capacity (13.07 mg/g), higher electrosorption rate (0.073 min^{-1}), and less energy consumption (0.038 kWh/m^3) as compared to that of the activated carbon electrode. The good electrosorption performance could be attributed to the mesoporous structure that is less affected by double-layer overlapping and then facilitates ion transport. Additionally, the MWCNT-PVA composite electrode revealed a higher effective surface area of 26.04% of the Brunauer–Emmett–Teller surface area, which was 10 fold than that of activated carbon electrode. Overall, because of its excellent electrode properties and morphology advantage, the composite electrode is a desirable material for the removal of ions in capacitive deionization.

Keywords: capacitive deionization, electrosorption, multi-walled carbon nanotube, cyclic voltammetry, activated carbon electrode

目錄

摘要.....	I
Abstract.....	II
目錄.....	III
圖目錄.....	VI
表目錄.....	X
第一章 緒論.....	1
1.1 研究緣起.....	1
1.2 研究目的.....	3
第二章 文獻研討.....	4
2.1 電容去離子的原理與發展.....	4
2.1.1 傳統除鹽技術.....	4
2.1.2 電容去離子的原理.....	6
2.2 電雙層.....	8
2.2.1 電雙層原理與發展.....	8
2.1.2 電雙層重疊效應.....	10
2.3 奈米孔洞碳材於電容去離子之應用.....	11
2.3.1 碳氣凝膠(carbon aerogel).....	13
2.3.2 活性碳(activated carbon).....	14
2.3.3 活性碳纖維(activated carbon fiber).....	17
2.3.4 中孔洞碳材(ordered mesoporous carbon).....	17
2.4 多壁奈米碳管電極於電容去離子.....	20
2.4.1 多壁奈米碳管(MWCNT).....	20
2.4.2 奈米碳管碳纖維複合式電極(CNT-CNF).....	22
2.4.3 奈米碳管活性碳複合式電極(CNT-AC).....	23
2.4.4 奈米碳管幾丁聚醣複合式電極(CNT-CS).....	24
2.4.5 高分子聚合物—聚乙醇醇(PVA).....	25

第三章 實驗方法與步驟.....	27
3.1 實驗材料與設備.....	28
3.1.1 實驗藥品.....	28
3.1.2 奈米孔洞碳材.....	29
3.1.3 實驗設備.....	30
3.2 奈米孔洞碳電極製備.....	31
3.2.1 活性碳電極(AC electrode).....	31
3.2.2 奈米碳管-聚乙烯醇複合式電極(MWCNT-PVA electrode)	32
3.3 奈米孔洞碳材/電極表面物性分析	34
3.3.1 掃描式電子顯微鏡(scanning electron microscope, SEM)	34
3.3.2 BET 比表面積測定儀	35
3.3.3 傅立葉轉換紅外線光譜儀.....	36
3.3.4 光學視頻接觸角.....	37
3.4 奈米孔洞碳電極電容特性分析.....	38
3.4.1 循環伏安法實驗.....	39
3.4.2 定電流充放電.....	41
3.5 電吸附實驗.....	42
3.5.1 氯化鈉溶液濃度檢測.....	43
3.5.2 電吸附容量(electrosorption capacity).....	44
3.5.3 比表面積利用率.....	44
3.5.3 擬一階動力學模式.....	45
3.5.4 等溫吸附模式.....	46
第四章 結果與討論.....	48
4.1 活性碳電極的物理及電容特性分析.....	48
4.1.1 活性碳材的表面物理特性分析.....	48
4.1.2 活性碳電極電容特性分析.....	56
4.2 活性碳電極的電吸附行為分析.....	71
4.2.1 電壓影響(effect of applied voltage)	71

4.2.2 濃度影響(effect of concentration).....	75
4.3 奈米碳管-聚乙烯醇複合式電極的物理特性分析	77
4.3.1 MWCNT 表面特性分析	77
4.3.2 MWCNT-PVA 電極製作測試.....	84
4.4 MWCNT-PVA 電容特性與電吸附行為分析.....	87
4.4.1 定電流充放電.....	87
4.4.2 電極穩定性測試.....	88
4.4.3 掃描速度影響.....	91
4.4.4 電解質濃度影響.....	95
4.4.5 MWCNT-PVA 應用於電容去離子.....	98
第五章 結論與建議.....	105
5.1 結論.....	105
5.2 建議.....	106
參考文獻.....	107

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 capacitive deionization process by using nanoporous carbon-based electrodes to remove ions from aqueous solutions	6
Figure 2.3 Schematic of Stern electric double layer model	9
Figure 2.4 Schematic of (a) compression of electrical double layer and (b) double layer overlapping	10
Figure 2.5 Classification of nanopores according to IUPAC	12
Figure 2.6 Timeline of scientific developments of CDI electrodes since 1960	12
Figure 2.7 SEM images for the 10% PVdF and 40% PVdF activated carbon electrode top view and cross-section view	15
Figure 2.8 The relation between electrosorption capacity and specific surface area for various activated carbons	16
Figure 2.9 Proposed structures for (a) MCM-41, (b) MCM-48, and (c) MCM-50	18
Figure 2.10 (a) Comparison of specific capacitance obtained from CV curves with increasing voltage sweep rate for AC and OMC carbon electrodes in 0.1M NaCl solution. (b) Electrodesorption profiles of NaCl on OMC and AC	19
Figure 2.11 TEM image of MWCNTs	20
Figure 2.12 The structure of MWCNT (a) armchair (b) zigzag and, (c) chiral	21
Figure 2.13 Electrosorption of NaCl solutions by CNT-CNF electrode (a) one complete charge/discharge cycle, (b) effect of applied voltage on electrosorption, and (c) recycle electrosorption experiment of our unit cell	22

Figure 2.14 Electrosorption capacities and capacitance of the CNT–CNF composite film electrodes for different solutions.....	23
Figure 2.15 SEM image of the composite electrode with 10% CNTs.....	23
Figure 2.16 Photographic images of water droplets on the surface of (a) CNT and (b) CNT–CS (Zhan <i>et al.</i> , 2011).....	24
Figure 2.17 Structural formula of polyvinyl alcohol.....	25
Figure 3.1 Purification of MWCNT.....	33
Figure 3.2 Type of physisorption isotherms.....	36
Figure 3.3 The schematic of cyclic voltammetry and galvanostatic charge/discharge experiments.....	38
Figure 3.4 (a)Potential-time and (b) cyclic voltammetry of an ideal capacitance.....	40
Figure 3.5 Galvanostatic charge/discharge curve of an ideal capacitance.....	41
Figure 3.6 Schematic of electrosorption experiments.....	42
Figure 3.7 The calibration curve of NaCl solutions.....	43
Figure 4.1 SEM images of (a)AC1, (b) AC2, (c)AC3, and (d)AC4 activated carbon electrodes.....	50
Figure 4.2 Nitrogen adsorption–desorption isotherms for activated carbons.....	53
Figure 4.3 Pore size distribution of the activated carbons.....	53
Figure 4.4 Photographic images of water droplets on the surface of (a) AC1, (b)AC2, (c)AC3, and (d) AC4.....	55
Figure 4.5 Galvanostatic charge/discharge curve of activated carbons electrode for 1 M NaCl solution with a current load of 0.1 A/g.....	57
Figure 4.6 Specific capacitance of (a) AC1, (b) AC2, (c) AC3 and, (d) AC4 activated carbon electrodes measured by cyclic voltammetry at scan rate 5, 10, 20, and 50 mV/s in 1 M H ₂ SO ₄ electrolyte solutions, respectively.....	60

Figure 4.7 Specific capacitance of (a) AC1, (b) AC2, (c) AC3 and, (d) AC4 activated carbon electrodes measured by cyclic voltammetry at scan rate 5, 10, 20, and 50 mV/s in 1 M NaCl electrolyte solutions, respectively.....	64
Figure 4.8 Specific capacitance of (a) AC1, (b) AC2, (c) AC3 and, (d) AC4 activated carbon electrodes measured by cyclic voltammetry using scan rate of 5 mV/s for electrolyte solutions of 1, 0.1, and 0.01 M NaCl	68
Figure 4.9 Specific capacitance from cyclic voltammetry curves for activated carbon electrodes in various NaCl solutions.....	69
Figure 4.10 The conductivity value of electrosorption process of 2 mM NaCl electrolyte with various applied voltages.....	73
Figure 4.11 Electrosorption capacity value for effect of applied voltages electrosorption process.....	74
Figure 4.12 The (a) Langmuir and (b) Freundlich isotherms at 1.2 V of NaCl by AC1 and AC2 activated carbon electrodes	76
Figure 4.13 SEM and EDX for MWCNTs.....	79
Figure 4.14 SEM and EDX for purification MWCNTs.....	80
Figure 4.15 FT-IR curves of MWCNT and Purification MWCNT	81
Figure 4.16 Nitrogen adsorption–desorption isotherms for AC1 and MWCNT	83
Figure 4.17 Pore size distribution of AC1 and MWCNT	83_Toc376219272
Figure 4.18 Photographic images of water droplets on the surface of (a) AC1 and (b)MWCNT-PVA electrodes	85
Figure 4.19 The SEM images of (a) MWCNT and (b) MWCNT-PVA electrode.....	86
Figure 4.20 Galvanostatic charge/discharge curve of MWCNT-PVA electrode for various concentration NaCl solutions with a current load of 0.1 A/g.....	88

Figure 4.21 (a) Cyclic voltammetry results for the MWCNT-PVA composite electrode in 1 M NaCl solution at 10 mV/s tested for 1000 cycles, and (b) the specific capacitance as a function of the number of cycle	90
Figure 4.22 Specific capacitance of (a) MWCNT-PVA and (b) AC1 carbon electrodes measured by cyclic voltammetry at scan rate 5, 10, 20, and 50 mV/s in 1 M NaCl electrolyte solutions, respectively	93
Figure 4.23 Specific capacitance of MWCNT-PVA and AC1 electrodes with various scan rates in 1 M NaCl.....	94
Figure 4.24 Specific capacitance of (a) MWCNT-PVA and (b) AC1 carbon electrodes measured by cyclic voltammetry using scan rate of 10 mV/s for electrolyte solutions of 1, 0.1, 0.01, 0.001 and 0.0001 M NaCl	96
Figure 4.25 Specific capacitance from cyclic voltammetry curves for MWCNT-PVA and AC1 electrodes in various NaCl solutions	97
Figure 4.26 The conductivity value of electrosorption process of 1 mM NaCl electrolyte with various applied voltages.....	100
Figure 4.27 The electrosorption kinetics of NaCl onto the MWCNT-PVA composite and activated carbon electrodes at 1.2 V.....	101

表目錄

Table 1.1 Comparison of average annual precipitation	1
Table 3.1 Manufacturers and purity of experimental medicines.....	28
Table 3.2 Manufacturers and purity of experimental activated carbons	29
Table 3.3 Manufacturers and purity of experimental instrument.....	30
Table 4.1 Manufacturers and purity of experimental activated carbons	48
Table 4.2 Porosity characteristics of activated carbons	52
Table 4.3 Photographic angles of water droplets on the surface of activated carbon electrodes	54
Table 4.4 Specific capacitance from cyclic voltammetry curves for activated carbon electrodes in 1.0 M NaCl solution	62
Table 4.5 Specific capacitance of activated carbon electrodes measured by cyclic voltammetry for various concentrations NaCl solution.....	66
Table 4.6 The specific capacitance from Galvanostatic charge/discharge and cyclic voltammetry experiment in 1 M NaCl electrolyte with a current load of 0.1 A/g and 5 mV/s for activated carbons	70
Table 4.7 Electrosorption capacity of AC1 and AC2 for various voltages	74
Table 4.8 Langmuir and Freundlich isotherm of parameter for AC1 and AC2 electrodes	75
Table 4.9 Porosity characteristics of multi-wall carbon nanotubes activated carbon ..	82
Table 4.10 Photographic angles of water droplets on the surface of AC1 and MWCNT-PVA electrodes.....	85
Table 4.11The specific capacitance from Galvanostatic charge/discharge experiment in various NaCl electrolyte with a current load of 0.1 A/g for activated carbons.....	87

Table 4.12 Specific capacitance from cyclic voltammetry curves for AC1 and MWCNT-PVA electrode in 1.0 M NaCl solution	92
Table 4.14 The characteristic for different applied voltage from electrosorption.....	100
Table 4.15 The electrosorption parameters of pseudo-first-order for MWCNT-PVA and AC1	100
Table 4.16 The electrosorption characteristic for AC1 and AC2 electrodes for 1.2 V in 1 mM NaCl electrolyte.....	104

第一章 緒論

1.1 研究緣起

由於溫室效應的影響，造成全球氣候變遷日益嚴重，根據世界水資源協會統計，世界上有多餘美國人口三倍以上的人面臨缺水的危機。地球表面有 71% 覆蓋著水，但僅有其中的 3% 為淡水可供人類使用。近年來又更因於工業及科技的蓬勃發展，連帶造成許多鹽類及重金屬離子廢污水的產生，使得原已稀少的水資源更顯得珍貴。台灣為海島型氣候國家，雖具有豐富的降水量(2510 mm/year)，為世界平均降水量約 3.5 倍，因山脈陡峭、河川短而急，無法有效的利用有效的水資源。根據調查顯示，台灣在全世界缺水排於第十八，單位人口所可使用到的水資源世界的平均數值為 28300 m³/year/person，而台灣僅有 4595 m³/year/person 為世界的六分之一（經濟部水利署，2009）。

Table 1.1 Comparison of average annual precipitation.

Country	Precipitation (mm/year)	Water resource (m ³ /year/person)
U.S.A	830	36500
U.K	300	3490
Japan	1820	6060
Taiwan	2510	4595
Average	730	28300

近年能源及水資源的議題逐漸受到許多國家的重視，因此發展一項具有節能效益的水處理技術為當今的新興課題。傳統水處理技術，如逆滲透(reverse osmosis, RO)、離子交換樹脂(ion exchange)、電透析(electrodialysis, ED)及熱蒸發

(thermal evaporation)等方式，除運作成本高且耗能外，亦有二次污染物的產生 (Humplik *et al.*, 2011)，故發展新穎離子分離技術，解決傳統技術所帶來的高成本、耗能及二次污染等問題，是追求永續發展與節約能源使用的重點之一，也將是水處理技術上的一大邁進。電容去離子技術(capacitive deionization, CDI)為近年來極具潛力的新穎水處理技術，具有低能量消耗、可逆性、操作簡便等優勢，可運用於海水淡化、新興污染物的去除、農業用水及重金屬污水回收上，主要利用電吸附(electrosorption)機制，施加一電場於電極板上，使電極表面與溶液之間形成電雙層(electrical double layer, EDL)進而儲存或移除溶液中之陰、陽離子(Farmer *et al.*, 1996; Farmer *et al.*, 1997)。在電吸附的程序中，主要是以電極本身的比表面積，提供離子形成電雙層，以儲存電解質中之帶電荷離子，因此電極佔有重要的角色，選擇具有良好導電性與高表面積之材料，為電吸附過程中電極之重要考量。奈米孔洞碳材具有高導電性、高機械性及高比表面積等特性，適合作為電吸附過程中儲存離子之電極材料，本研究中將對於活性碳電極與奈米碳管複合式電極進行進一步的探討。

1.2 研究目的

根據研究內容可將本研究分為兩部分。

1.2.1 各種活性碳電極於電容去離子的比較

比較不同原料經過碳化及活化的程序，所燒製而成的市售活性碳，製作成的活性碳電極。以掃描式電子顯微鏡、氮氣吸脫附、光學接觸角觀察活性碳電極表面特性，定電流充放電、循環伏安法及電吸附實驗進行儲存效益的比較，以了解不同活性碳根據比表面積與表面結構的不同，對於電吸附儲存特性的影響作進一步的探討。

1.2.2 奈米碳管-聚乙烯醇複合式電極於電容去離子之應用

以多壁奈米碳管(multiwall carbon nanotube, MWCNT)做為基材，聚乙烯醇(polyvinyl alcohol, PVA)為黏著劑，製作出奈米碳管-聚乙烯醇(MWCNT-PVA)複合式電極，實驗出最佳參數，並與活性碳電極在物理特性及化學特性上進行進一步的比較，於電吸附實驗中計算出兩者間個別的吸附容量、比表面積利用率及能源消耗，並以擬一階動力學模式了解其吸附速率的差異性，探討將 MWCNT-PVA 應用於電容去離子實驗的可行性。

第二章 文獻研討

2.1 電容去離子的原理與發展

2.1.1 傳統除鹽技術

最早的除鹽技術(desalination)最早始於 17 至 19 世紀，當時海軍為了在海面上亦可獲得乾淨的水源，開始有最早的除鹽技術開發。近年來為進一步使用於沿海地區，1928 年於荷蘭的大小安第列斯群島(Netherlands Antilles)的 Curac-ao 島上開始建立起海水淡化設施。1950 年代發展的海水淡化方式多以熱處理(thermal process)的方式為主，主要應用於工業水處理技術稱為多級閃化法(multistage flash, MSF)，然而 MSF 在使用上會造成表面傳熱不均、腐蝕及整體系統電阻增加的現象，直至 1980 年代發展出多效蒸發法(multieffect distillation, MED)，可在低溫及低耗能的狀態下得到乾淨的水體，此類除鹽方法係以蒸發冷凝的方式將冷凝下來之液體蒐集使用(*Sustainable Water for the Future Water Recycling versus Desalination*, 2009)。

在 1950 年代晚期 Loeb 與 Sourirajan 首先使用碳酸纖維素纖維所製成之非對稱薄膜(asymmetric membrane)對於水體進行過濾，直至 1960 年代後期美國開始開發出新型的水淡化技術—電透析(electrodialysis, ED)，於半鹽水(brackish water)及海水的水淡化，經過電場施加驅動水中之帶電荷離子經過薄膜過濾後得到乾淨的水體，相較於多級閃化法、多效蒸發法及 RO 逆滲透而言，電透析具有低耗能且低成本的優勢，因此成為一項商品化的水淡化技術。1970 年代時亦開發出 RO 逆滲透的水處理方式，起初去除效果已高達 98.8%，且所使用之醋酸纖維膜之通量為 0.5 L/(m² h bar)，經過數年的改良後通量改善至高於 1.2 L/(m² h bar)，且去除效率更提升至 99.8%，然而逆滲透的高去除效率卻需要消耗掉大量的能源使得成本增加，經過長期的改良後 RO 逆滲透成為 20 世紀最重要的脫鹽技術之一，1969 年時逆滲透的產水量已高達 380 m³/day。(The Guidebook to Membrane Desalination Technology, 2007)

根據 Humplik *et al.* (2011) 的文獻中記載，今日的水淡化技術仍以多級閃化法及 RO 逆滲透為當今水處理技術之最大宗，如 Figure 2.1 所示，相較之下仍需耗費大量的能源，並且亦有更多的二次污染物問題。相較於傳統的除鹽技術，電容去離子技術則與其他傳統除鹽技術不相同，除具有低耗能並無二次污染物(薄膜產生積垢時，用來清洗之強酸強鹼水溶液)兩項重要的優勢外，在操作上不像於傳統水處理技術的複雜，因此近年來電容去離子技術逐漸受到各方的重視。

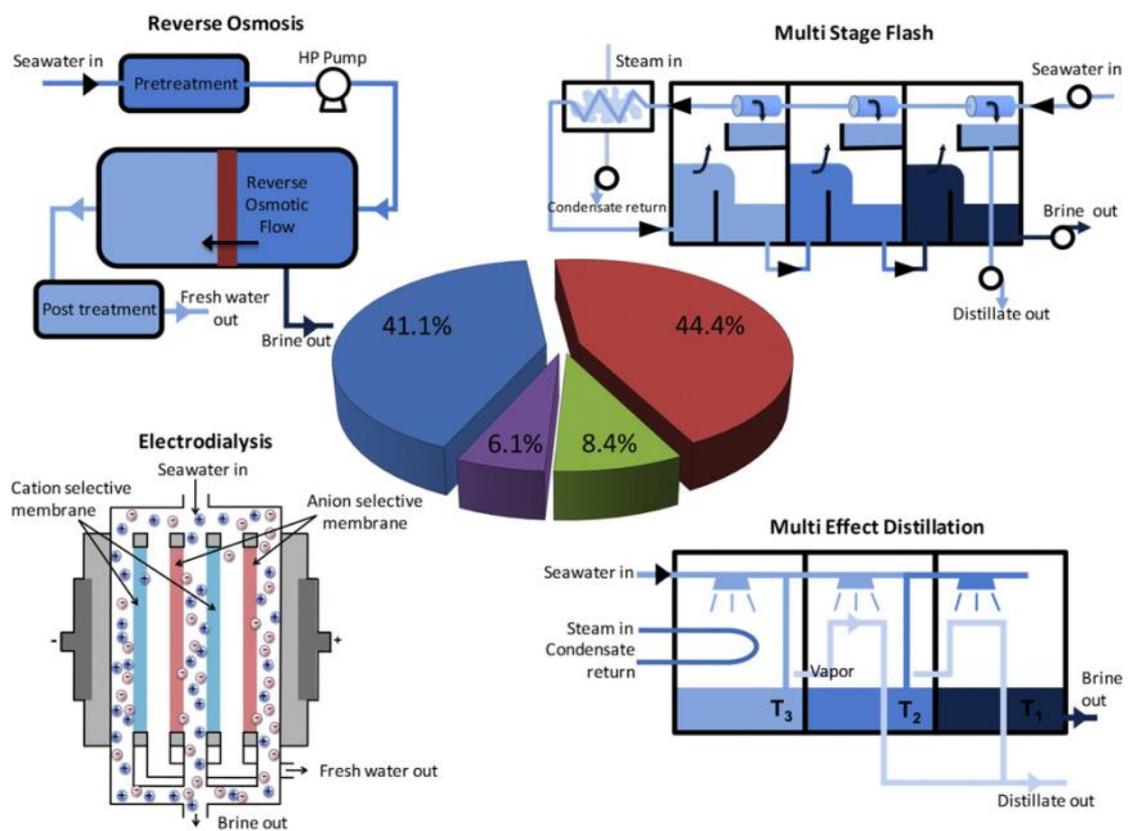


Figure 2.1 Schematic diagram of major desalination technologies and their relative contributions to worldwide installed capacity for seawater and brackish water desalination (Humplik *et al.*, 2011).

2.1.2 電容去離子的原理

電容去離子技術，又稱為電吸附除鹽技術(electrosorption desalination)，其原理係使用電場的施加使水體中的帶電荷離子受到庫倫靜電力的驅使，因而儲存於電極表面，如 Figure 2.2 所示。首先於兩電極板間通入一帶電荷水體後，於兩電極板間施加一電場使得電流通過系統中，此時兩電極板間各帶有正電位與負電位，水體中的帶電荷離子於同一時間受到電場所產生的庫倫靜電力影響，離子開始朝相反方向電位的極板移動，並以電吸附的方式儲存於電極中，達到移除水體中帶電荷離子的效果。在電容去離子的實驗中多以具有多孔洞特性的奈米孔洞碳材做為電極，稱為電雙層電容器(electrical double layer capacitor, EDLC)，主要係利用多孔奈米碳材的奈米孔洞，在電場施加時於孔洞表面形成電雙層進而儲存水體中的帶電荷離子，在程序中經過電場的施加電極表面儲存達飽和時將電場移除，原本儲存於孔洞中的離子由於電場的消失會被釋放回水體中，藉由此方式可達到濃縮水體的效果，電極也可有重複性的使用。

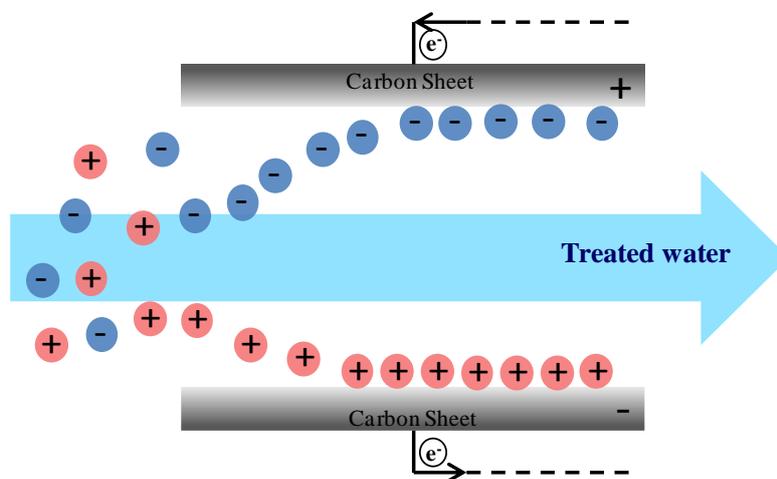


Figure 2.2 Schematic of capacitive deionization process by using nanoporous carbon-based electrodes to remove ions from aqueous solutions.

現今的除鹽技術，如多效蒸發法(multieffect distillation, MED)、電透析(electrodialysis, ED)及 RO 逆滲透技術(reverse osmosis, RO)。RO 逆滲透主要以壓力使溶液通過具選擇性的薄膜去除溶液中的分子與離子，電透析則使用陰陽離子交換膜，經由外電場的施加分離水中的陰陽離子，熱蒸發法主要是利用高溫蒸氣與海水之間的溫差進行熱交換，將沸騰且不含鹽分之蒸氣冷凝回收後得到淡水。在應用的部分 RO 逆滲透薄膜在使用後會有阻塞的問題，且再生成本較薄膜成本高，電透析在使用過程中薄膜與溶液界面上易產生極化現象，造成溶液水解，且需耗費大量強酸強鹼進行潤洗產生二次污染物。而電容去離子技術在使用上具有低電壓、低耗能、高容量、電極再生、無二次污染物且在操作過程中不需使用薄膜的特性，日益受到重視。

2.2 電雙層

2.2.1 電雙層原理與發展

Helmholtz 理論

電雙層理論係於 19 世紀末由 Helmholtz 所提出，當時假設認為介面上的電雙層結構為一個平面，表面厚度很小，僅由以單層吸附的方式將離子吸附並固定於固相及液相間的極板上，離子密集排列所形成，因此以吸附之帶電和離子來定義電雙層的表面厚度。

Gouy-Chapman 理論

由於 Helmholtz 所提出的假設僅成立於電極板表面，而在極板外液面中的淨電荷為零，且在低濃度時假設無法成立。至 20 世紀初期 Gouy 與 Chapman 兩位學者根據熱力學理論，除了固液表面之 Helmholtz plane 外更提出擴散電雙層的理论(diffusive double layer)模型理論，離子除受到靜電力外亦受到熱傳動力的影響，隨著距離極板的距離越遠，離子的分布聚集漸漸下降。(Porada *et al.*, 2013)

Stern 理論

Stern 則是將 Helmholtz 與 Gouy 與 Chapman 所提出的理論進行合併並加以修正，提出極板表面至液面中可分為兩部分的電雙層模型，第一部分為極板表面固定區域內離子受到吸引力所形成之吸附層稱為 stern layer，環繞於吸附層外圍的稱為 diffusive layer。Stern 所提出之電雙層理論與當今之電雙層理論較為相似，如 Figure 2.3。

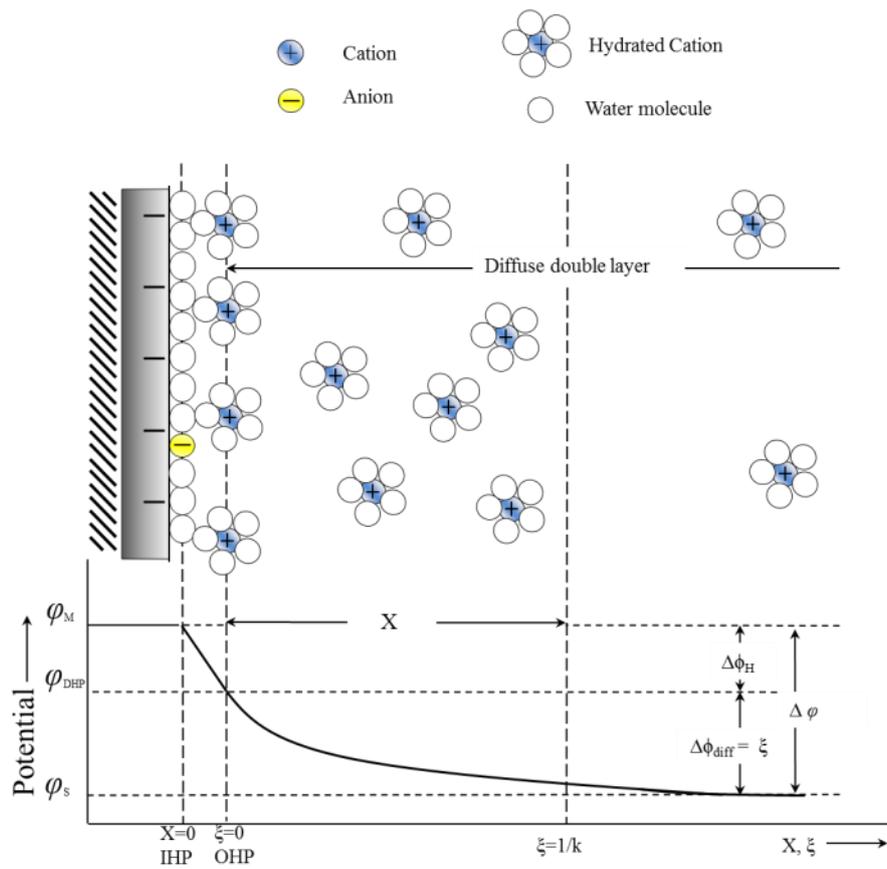


Figure 2.3 Schematic of Stern electric double layer model (*Electrochemistry*, 1998).

2.1.2 電雙層重疊效應

電極經由外部電場的施加因而於電極孔洞表面形成電雙層，然而在 1999 年 Line *et al.*(1999)的研究中指出，當孔洞尺寸小於 8 nm 時，由於孔洞中的電雙層發生重疊效應，離子無法擴散至孔洞中形成電雙層儲存離子，孔洞無法被有效利用因而降低電極表面的利用效率。電雙層的厚度隨著溶液濃度施加、電場的不同而有所變化，在高電解液濃度及高電場下如 Figure 2.2 (a)由於離子的驅動力(driving force)增加，形成電雙層的壓縮(compression of electrical double layer)，電雙層厚度較薄，離子可輕易擴散至孔洞中。相反而言，當在低電場及低濃度的情況下，離子的驅動力降低電雙層厚度增加，在較小的孔洞中電雙層產生重疊，因而將離子排除於孔洞外。

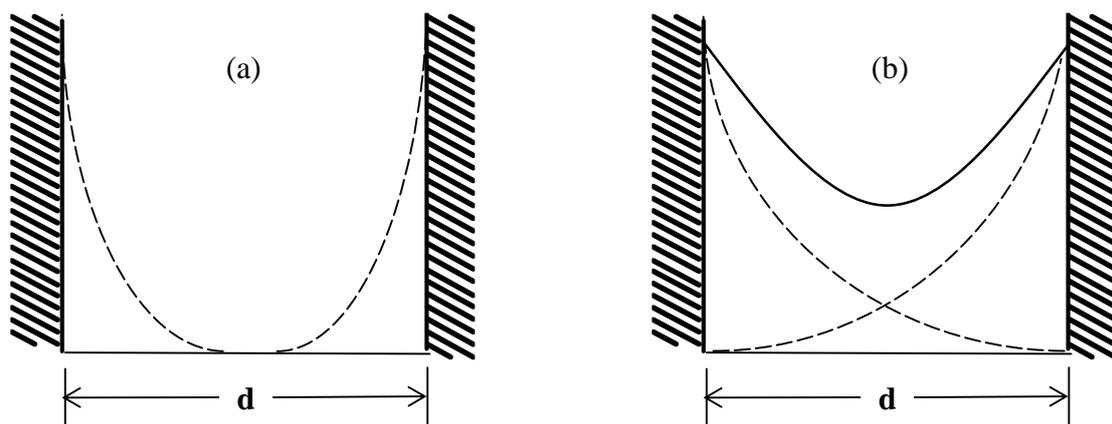


Figure 2.4 Schematic of (a) compression of electrical double layer and (b) double layer overlapping.

2.3 奈米孔洞碳材於電容去離子之應用

根據國際純化學與應用化學聯盟(International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC)的定義，奈米孔洞(nanoporous)分為三種(如 Figure 2.5)，巨孔洞(macropore)孔徑大於 50 nm，中孔洞(mesopore)孔徑介於 2 nm 至 50 nm 及微孔洞(micropore)孔徑小於 2 nm。電容去離子技術主要係藉以電極表面之高比表面積，提供離子形成電雙層，以儲存電解質中之帶電荷離子。根據文獻統整顯示，在選擇應用於電容去離子實驗之電極時，以下選項為選擇電極材料之考量(Oren, 2008; Porada *et al.*, 2013)：

- a. 在進行電吸附實驗時，對於離子接受性高的比表面積
- b. 具有良好的導電性
- c. 有利於離子擴散進出的孔隙
- d. 在高 pH 值及高電位下不易發生電化學反應
- e. 電極與系統電阻小
- f. 低成本具實用性
- g. 親水性良好
- h. 具有良好的可塑性
- i. 對於環境影響低(如：低碳足跡)
- j. 高生物惰性

選擇具有良好導電性與高表面積之材料，為電吸附過程中之重要考量。奈米碳材具有多元的孔洞結構與高比表面積的特性，並具有良好的導電性、機械性及電化學穩定性，適合作為電吸附實驗之電極材料。現階段研究中常被使用於電吸附之奈米孔洞碳材，如：碳氣凝膠、活性碳、活性碳纖維及中孔洞碳材等，其材料特性將於本節中進行詳細介紹。

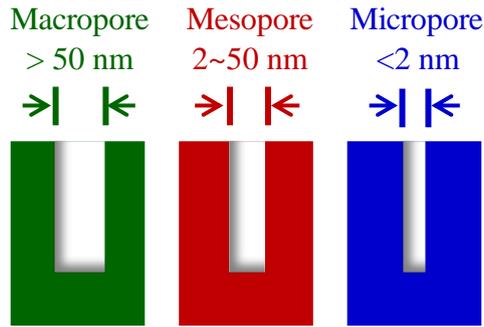


Figure 2.5 Classification of nanopores according to IUPAC (Porada *et al.*, 2013).

奈米碳材應用於電容去離子技術的研究最早始於 1960 年代，對於材料進一步的開始進行研究則是從 1995 年 Farmer 與其研究團隊，利用碳氣凝膠對於海水進行除鹽的實驗。隨著奈米科技的演進，近年來更有許多研究學者將活性碳、奈米碳管、碳纖維、碳衣等奈米孔洞碳材進一步的應用於其中，其材料發展歷程如 Figure2.6。

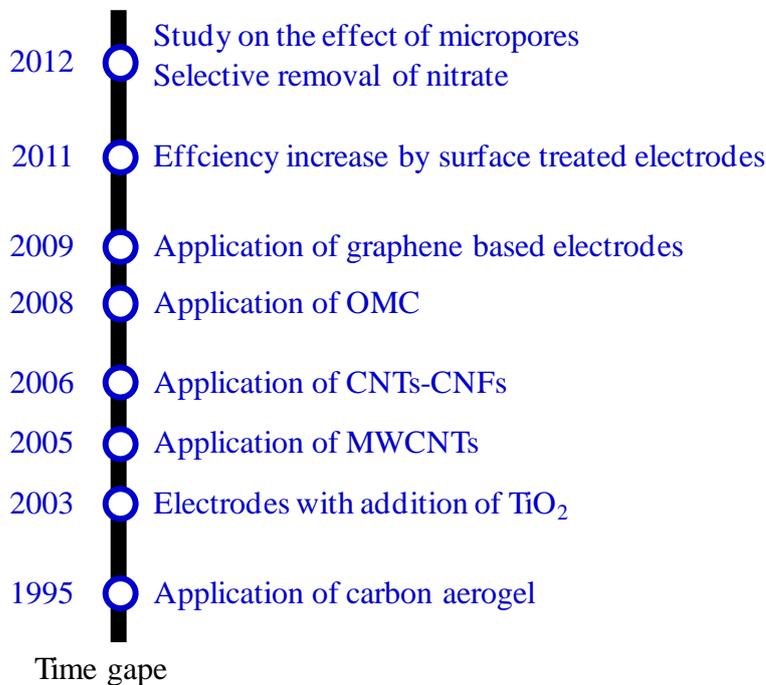


Figure 2.6 Timeline of scientific developments of CDI electrodes since 1960 (Porada *et al.*, 2013).

2.3.1 碳氣凝膠(carbon aerogel)

碳氣凝膠為一種質地輕的奈米孔洞碳材，具有良好的導電性機械性及孔洞性，表面則是由微小的顆粒所連結而成的三維網狀結構，主要使用溶膠-凝膠法，將間苯二酚(resorcinol)與甲醛(formaldehyde)所合成的間苯二酚—甲醛(resorcinol formaldehyde, RF)有機凝膠，以臨界乾燥或真空乾燥去除其中的溶劑後，於惰性氣體的環境下進行高溫碳化所製作而成，其表面積大約介於 400-1100 m²/g 間 (Halama *et al.*, 2010)。

碳氣凝膠為最早被使用於電容去離子的奈米多孔碳材，1995 年時美國勞倫斯利福摩爾國家實驗室的 Farmer 等人，利用碳氣凝膠移除水體中的 NaCl 與 NaNO₃ 離子，研究結果顯示使用 0 V 至 1.2 V 的電壓進行實驗，最佳的去除效率顯示在施加電壓為 1.2 V 時，使用導電度為 100 μS/cm 進行實驗，其去除效率可達到 95%，並且經過幾個月後的重複實驗後，碳氣凝膠電極的吸附容量僅下降 6% 至 8%。Jung *et al.* (2007)，以 50 mg/L NaCl(導電度 100 μS/cm)，使用 100、200 及 400 mL/min 的流速進行測試，施加電壓為 1.5 及 1.7 V 進行電容去離子實驗，實驗結果顯示在施加電壓於 1.5~1.7 V 流速於 400 mL/min 時具有最佳的去除效果，進一步的將模組增加為六組後，1.5 V 及 1.7 V 的去除效率高達 92.8% 及 97.6%，並且在高電位下 pH 數值並無明顯的變化。

2.3.2 活性碳(activated carbon)

活性碳主要係利用具有孔洞結構之含碳物質，如椰殼(coconut shell)、木材(wood)與煤炭(coal)等，進行碳化(carbonization)及活化(activation)步驟製作而成，碳化主要係產生初步的孔洞，爾後再以活化的動作將孔洞中之不純物去除，使材料比表面積增加。常用的商用活性碳可分為活性碳顆粒(activated carbon granule)與活性碳粉末(activated carbon power)兩種類型，目前活性碳已廣泛應用於廢水處理、飲用水處理、染劑脫色與空氣中污染物吸附。

碳化溫度大部分將控制於 300°C 至 600 °C(Mohanty *et al.*, 2005)，主要將原始材料中的含碳物質進行熱裂解，並於惰性氣體(N₂、CO₂)的條件下進行，以防止氧化燃燒，去除原料中的非碳性物質(如：氫、氧)，因此碳化過程中會有 CO、CO₂ 及焦油(tar)等物質產生。經由熱裂解的程序後所產生之多孔性含碳物質(char)，由於在裂解過程中所形成之孔洞易被碳化過程中之碳氫化合物阻塞，使得其表面之比表面積無法被有效利用，需以活化步驟進行去除。物理活化主要以二氧化碳、水蒸汽或兩者混合之氣體，經由氧化反應進而得到活化的效果，而化學活化則是使用碳化後物質浸漬於活化劑中於 700°C 至 900°C 的條件下再進行一次熱裂解的反應，去除阻塞於孔洞之碳氫化合物，達到增孔及擴孔的效果。

活性碳電極為現今研究當中最常被使用於電容去離子技術之奈米孔洞碳材，活性碳具有高比表面積、價格低廉及取得容易等優勢，活性炭經過碳化及活化過程後，呈現出的型態多為粉狀或粒狀，故在製作電極時利用高分子聚合物(PVdF, PTFE 及 PVA 等)作為黏著劑，製作出片狀活性碳電極(Choi & Choi, 2010; Park & Choi, 2010; Park *et al.*, 2007)。Gryglewicz *et al.* (2005)，以煤碳作為原料碳化溫度為 850°C 並經過不同的活化方式所燒出之活性碳，具有不同性質的孔徑分布及比表面積。探討應用於電雙層電容器的可行性，結果發現活性碳在不同比表面積下，雖然表面積的多寡會影響電容儲存離子的特性，但均表現出良好的電容特性，且電極具有良好的再現性。

Choi 等人於 2010 年使用具疏水性的聚偏氟乙烯(polyvinylidene fluoride,

PVdF)作為黏著劑與活性碳於二甲基乙醯胺(di-methylacetamide, DMAc)溶液攪拌十二小時後烘乾製作出片狀碳電極。Hou 等人於 2012 年的研究結果顯示，隨著 PVdF 的比例增加比電容數值逐漸下降，係由於活性碳表面的奈米孔洞被 PVdF 覆蓋所導致，如 Figure 2.7，且因所製作之活性碳電極所添加之黏著劑為輸水性之高分子聚合物，因此需浸漬於 KOH 中 24 hr，以 KOH 侵蝕活性碳表面，增加活性碳電極之親水性，減少因電極疏水性對實驗上的誤差，在最後電吸附實驗比較加入 10% PVdF 與 40% PVdF 所製作出的活性碳電極，於施加電壓為 1.2 V，溶液濃度為 2 mM(導電度 245 $\mu\text{S}/\text{cm}$)的狀態下，吸附容量分別為 44.5 $\mu\text{mol}/\text{g}$ 及 17.3 $\mu\text{mol}/\text{g}$ ，實驗結果顯示，隨著所加入的黏著劑比例增加，吸附容量呈現出下降的趨勢。

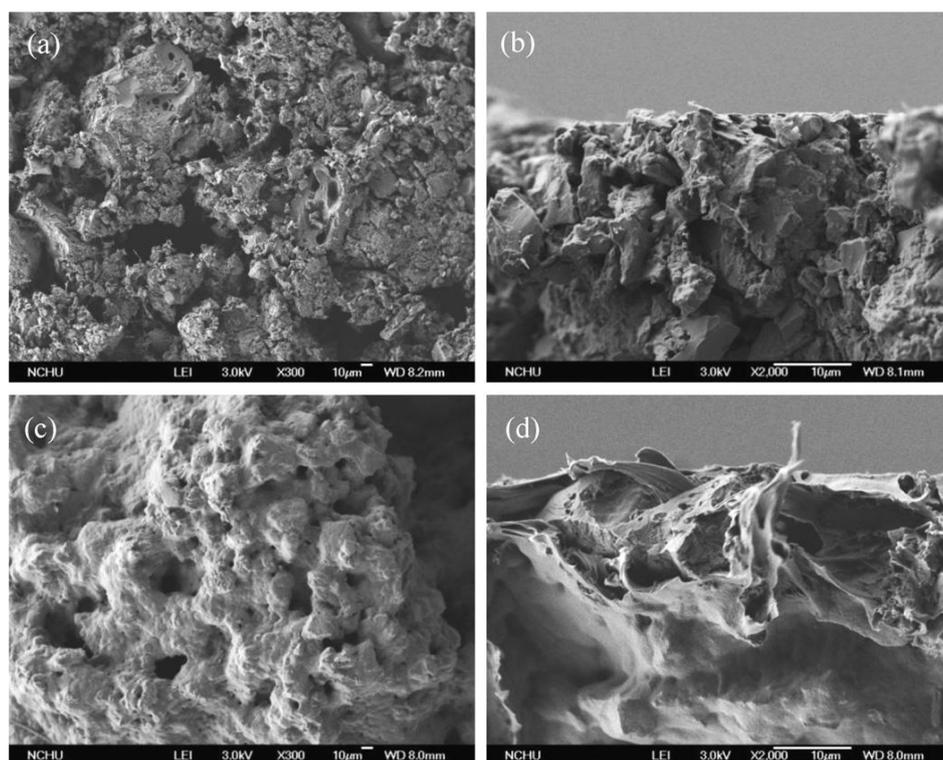


Figure 2.7 SEM images for the 10% PVdF and 40% PVdF activated carbon electrode top view and cross-section view (Hou *et al.*, 2012).

另一方面，Wang *et al.* (2013)的文獻中，使用椰殼(ACs1、ACs2)、酚甲醛樹脂(ACph)及石油膠(ACK1、ACK2、ACK3)做為原料之活性碳，由於原料的不同，所製作出的活性碳孔徑大小分布及比表面積也呈現出不同的趨勢，將此三類活性碳進行相關的比較，根據各種活性碳之比表面積繪製出 Figure 2.8，研究結果顯示在比表面積相對較高的情況下若儲存容量相對較低，表示孔洞無法完全被利用，其高比表面積的特性將失去其優勢，相反而言，有些材料雖比表面積較低，但相對儲存容量較高利用率增加，因此在選擇材料時，並非選擇高比表面積的材料作為電極即有良好的吸附效果。

近年來在製作電極原料時，電極表面之親水特性成為另一項研究目標之一。在 2010 年時 Park 等人使用具有親水性之高分子聚合物—聚乙烯醇(polyvinyl alcohol, PVA)與疏水性之聚合物聚偏氟乙烯進行一系列的實驗比較，以聚偏氟乙烯所製作之活性碳電極比電容數值為 74.4~80.3 F/g，而以聚乙烯醇所製作而成之活性碳電極比電容值為 89.6~99.8 F/g，比較結果顯示，聚乙烯醇所製作出之活性碳電極電容數值，較聚偏氟乙烯所製作出的活性碳電極高出 13.3~30.1%的比電容數值，顯示由於聚乙烯醇的親水特性，有助於電極與水體間的擴散(Park & Choi, 2010)。

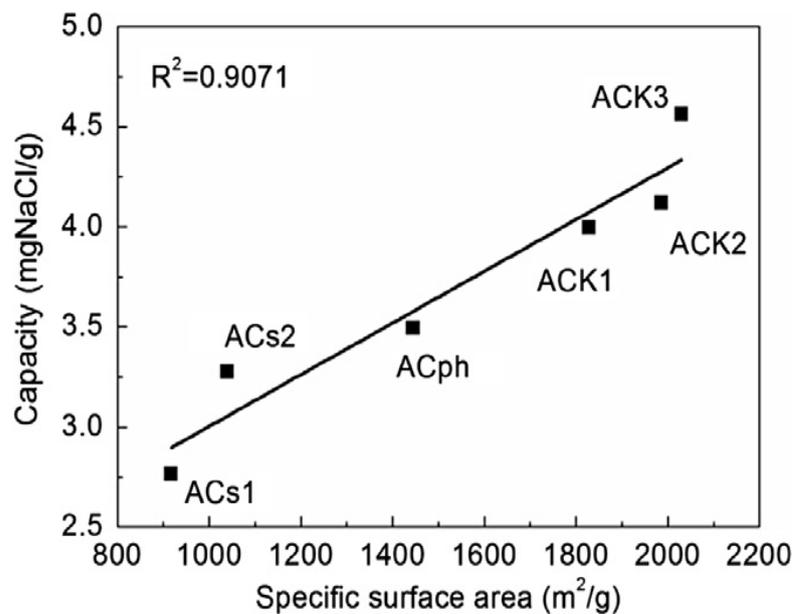


Figure 2.8 The relation between electrosorption capacity and specific surface area form various activated carbons (Wang *et al.*, 2013).

2.3.3 活性碳纖維(activated carbon fiber)

活性碳纖維於 1969 年由 Kynol 公司所製造，主要以聚丙烯腈 (polyacrylonitrile, PAN) 纖維、纖維素纖維、酚醛樹脂纖維、瀝青纖維或布 (Economy *et al.*, 1996)，於 700-1000°C 二氧化碳或蒸氣的氣氛中進行碳化 (Brasquet & LeCloirec, 1997)。由於活性碳纖維具有纖維狀的結構，雖具有大量的微孔洞結構，但微孔洞均分布於纖維表面，相較於活性碳的孔洞結構在進行吸附實驗時，離子經由巨孔、中孔最後才傳輸至微孔洞，活性碳纖維可直接利用其高比面積的微孔洞進行吸附，表面積約為 1000-2500 m²/g 間 (Ayranci & Duman, 2005; Lee *et al.*, 2006)。

2.3.4 中孔洞碳材(ordered mesoporous carbon)

目前中孔碳材的製作多以模板法為主要製作方式，使用模板法可有效均勻控制中孔洞碳材之孔洞大小。模板法(template synthesis)，係利用多孔性的材料做為模板，並於其中填充或在其孔洞中合成所需之產物，再將模板於其中移除即可獲得複製模板結構之孔洞材料。依據模板的性質不同可分為硬式模板法(hard-template synthesis)及軟式模板法(Soft-template synthesis)，兩種方式均為物理填充方式填充前驅物，舉例而言如高壓注入熔融之物質或於常溫下直接灌入前驅物(Liang *et al.*, 2008)。

a. 硬式模板法

硬式模板法於 1980 年代初期由 Knox 與其研究團隊利用球形固態凝膠製作而成。其利用以下步驟所製作出之中孔洞碳材具有完整的中孔洞結構，至今仍使用於硬式模板法的製作過程中。

- i. 製備二氧化矽顆粒控制孔洞結構
- ii. 將矽模板浸漬/滲透於單體或聚合物之前驅物
- iii. 有機前驅物的交聯與碳化
- iv. 矽模板的溶解

製作原理主要先將二氧化矽顆粒作為模板後填入含碳之前趨物質，經由碳化的動作後將模板去除，最後形成連續性的碳框架。

b. 軟式模板法

軟式模板法最早為 Mobil 石油公司研發部於 1992 年以一系列四級銨鹽之介面活性劑作為模板(template)，製作出中孔洞分子篩—M41S，此類中孔徑之分子篩是將帶負電荷之矽氧化物加入帶正電荷之界面活性劑溶液中，經適當條件下進行自我組裝(self-assembly)形成有序性的結構，產生非晶態二氧化矽的中孔洞分子篩。根據結構排列的方式不同，分為 MCM-41、MCM-48 及 MCM-50 三大類，如 Figure 2.9 所示。

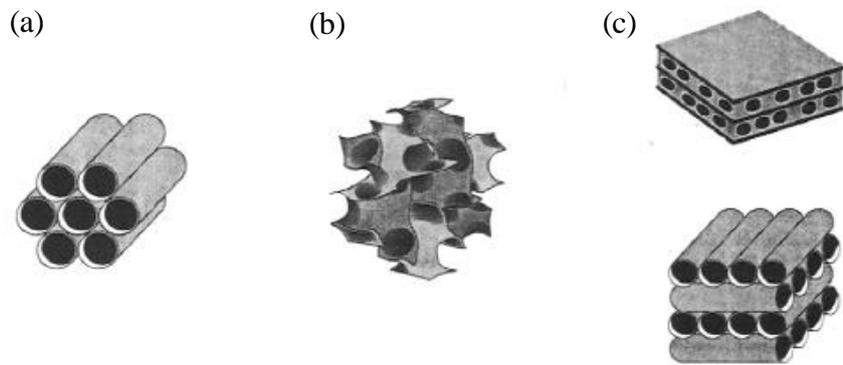


Figure 2.9 Proposed structures for (a)MCM-41, (b)MCM-48, and (c)MCM-50 (*Advanced Catalysts and Nanostructured Materials*, 1996).

在 2008 年 Zou 等人使用軟式模板法，以界面活性劑 P123 為模板，製作出具有有序中孔洞的奈米孔洞碳材料(OMC)，並與活性碳電極進行一系列的比較，以循環伏安法評估活性碳與中孔洞材料電極的除鹽效果。以掃瞄速度 1 mV/s，濃度為 0.1 M 的 NaCl 溶液中進行循環伏安法實驗。結果顯示，中孔洞碳及活性

碳電極的比電容數值分別為 133 F/g 及 107 F/g，在相同的實驗條件下，中孔洞碳材具有較佳的吸附能力。Figure 2.10 中，進一步的使用電吸附實驗對於兩電極的脫鹽效率進行測試，在施加電壓為 1.2 V，NaCl 溶液濃度為 25 ppm(導電度約為 50 $\mu\text{S}/\text{cm}$)時，中孔洞碳材與活性碳電極的吸附量分別為 11.6 mg/g 及 4.3 mg/g。由電吸附實驗結果驗證出，中孔洞碳材具有良好的吸附效果，除了中孔洞有利於離子於孔洞中的傳輸外，有序的中孔洞結構更是有利於離子傳輸的另一項原因。有效的控制材料的孔道結構及微孔洞的數量，係為發展電吸附技術的策略之一 (Zou et al.,2008)。

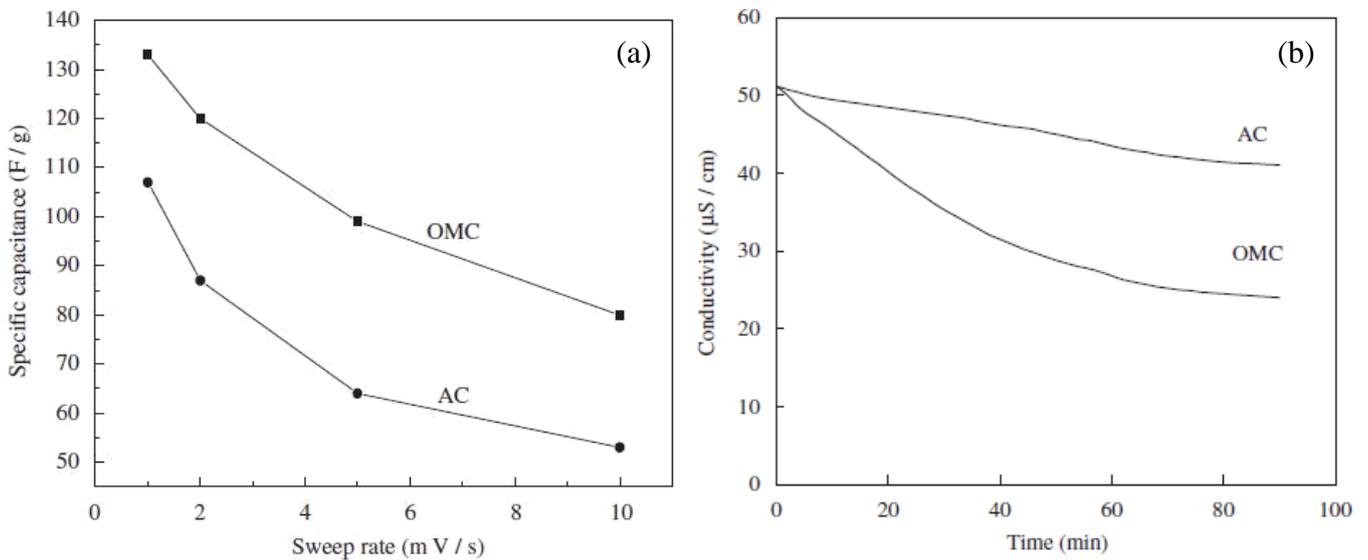


Figure 2.10 (a) Comparison of specific capacitance obtained from CV curves with increasing voltage sweep rate for AC and OMC carbon electrodes in 0.1M NaCl solution. (b) Electroadsorption profiles of NaCl on OMC and AC.

2.4 多壁奈米碳管電極於電容去離子

2.4.1 多壁奈米碳管(MWCNT)

奈米碳管係於 1991 年由日本 NEC 公司 Sumio Iijima 博士，在利用電弧放電法研究製造 C_{60} 時於陰極處所發現，經由 TEM 的觀察結果為多壁奈米碳管如 Figure2.11 所示。

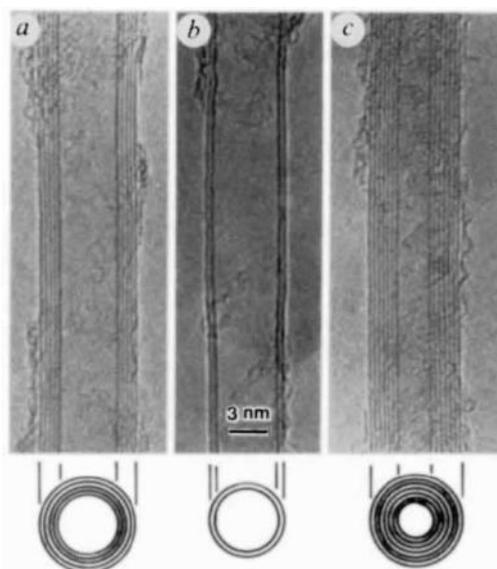


Figure.2.11 TEM image of MWCNTs (Iijima, 1991).

奈米碳管具熱傳導性、導電性、強度佳且化學性穩定。奈米碳管可分為單壁奈米碳管(single-wall carbon nanotube, SWCNT)及多壁奈米碳管(multi-wall carbon nanotube, MWCNT)兩種結構，其中 MWCNT 為多層 SWCNT 以同心圓方式堆疊而成之管套狀結構。SWCNT 直徑大約在 0.8~3 nm，MWCNT 則介於 2~30 nm。目前製備奈米碳管的方式有化學氣相沉積法(chemical vapor deposition, CVD)、雷射燒蝕法(laser ablation)、電弧放電法(arc discharge)等。根據碳管結構的不同，可分為扶椅狀(armchair)、鋸齒狀(zigzag)及對掌性(chiral)三大類，如 Figure2.12。

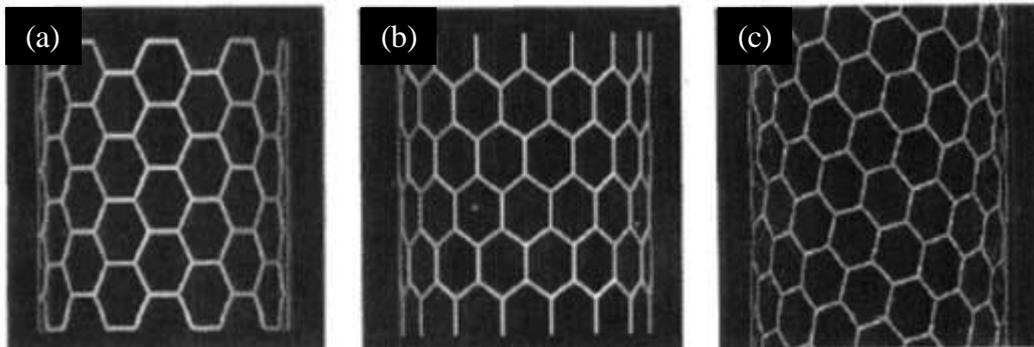


Figure.2.12 The structure of MWCNT (a) armchair (b) zigzag and, (c) chiral (奈米材料科技原理與應用，2005).

利用電弧放電法製作奈米碳管的過程中含有許多副產物(byproduct)，因此需進行純化(purification)的程序，奈米顆粒較結構完整的碳管易於反應，可選擇適當的氧化劑(Oxidant)將副產物去除。奈米碳管的純化方式有以下五種：微波加熱法、超音波輔助法、熱氧化法、層析法及化學氧化法。其中，化學氧化法為最普遍使用於純化奈米碳管的方式，以 3 M HNO₃ 對奈米碳管進行純化後除可增加奈米碳管於水中之分散特性外，亦可增加奈米碳管表面之親水特性(Aviles *et al.*, 2009; Saleh, 2011)。

奈米碳管在應用於電吸附程序時，因擁有良好的機械強度、導電性、穩定性及化學穩定性，已有部分文獻對於奈米碳管電極進行與電容去離子相關的研究，然而，目前研究中多為奈米碳管的複合材料，僅有少數文獻對於奈米碳管電極進行探討。

2.4.2 奈米碳管碳纖維複合式電極(carbon nanotube-carbon nano fiber, CNT-CNF)

在 2006 年首先有研究團隊使用氣相沉積法，在鎳版上製作出奈米碳管碳纖維複合式電極，並應用於電容去離子技術中，CNT-CNF 具有低成本、操作方便即可長期重複使用之優勢，且在批次的電吸附實驗中施加電場為 0.4~2.0 V 時，經過多次的重複實驗，電極仍具有良好的吸脫附特性，如 Figure 2.13 所示，並且對於水體中的 NaCl 溶液具有良好的去除效果(Wang *et al.*, 2006)。

Pan *et al.* (2009) 的研究中，Figure 2.14 使用 CNT-CNF 電極使用 NaCl、NaNO₃ 及 Na₂SO₄ 三種具有相同陽離子的水溶液，探討 CNT-CNF 電極對於不同陰離子的選擇性實驗，經過循環伏安法及電吸附的測試結果顯示，具有較小離子水合半徑的陰離子具有較高的比電容數值及吸附容量，離子水合半徑 SO₄²⁻(3.31 Å) > NO₃⁻(3.35 Å) > Cl⁻(3.79 Å)，NaCl 具有最高的吸附容量及比電容數值，其次為 NaNO₃ 及 Na₂SO₄。

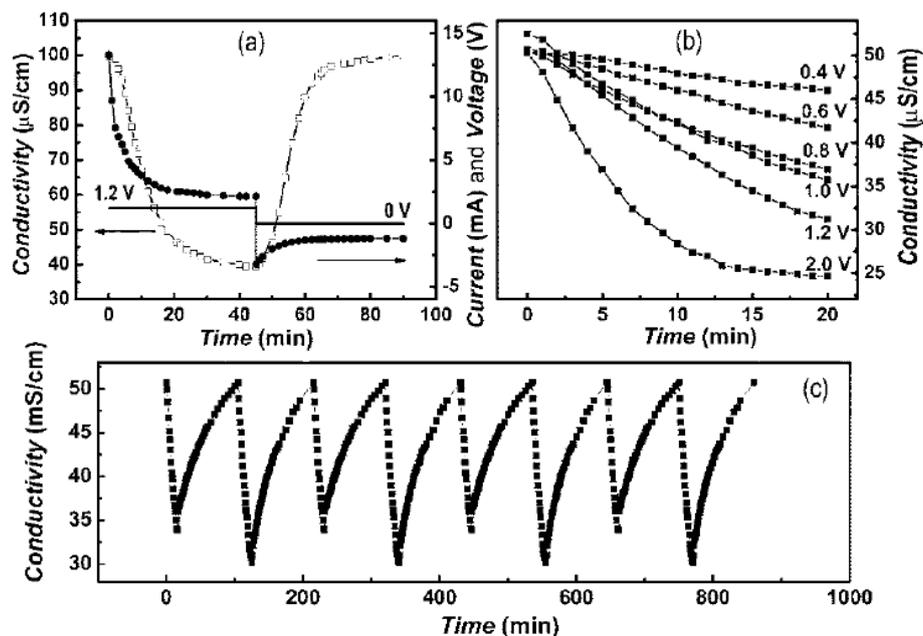


Figure 2.13 Electrodesorption of NaCl solutions by CNT-CNF electrode (a) one complete charge/discharge cycle, (b) effect of applied voltage on electrodesorption, and (c) recycle electrodesorption experiment of our unit cell (Wang *et al.*, 2006).

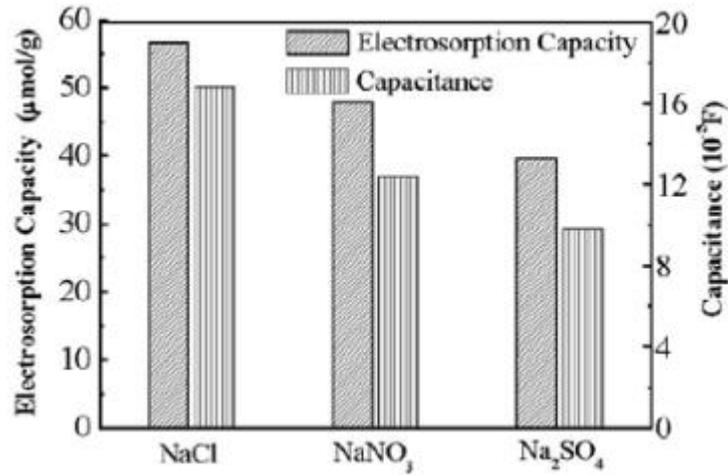


Figure 2.14 Electrodesorption capacities and capacitance of the CNT-CNF composite film electrodes for different solutions (Pan *et al.*, 2009).

2.4.3 奈米碳管活性碳複合式電極(CNT-AC)

為降低活性碳電極對離子吸附所造成的影響與能源上的消耗，Zhang *et al.* (2006)，於研究中以氣相沉積法將奈米碳管沉積於活性碳上，Figure 2.15，形成奈米碳管活性碳複合式電極(CNT-AC)進行電吸附實驗，於活性碳中加入 10% CNT 具有最佳的去除效果，以濃度 5000 mg/L 的 NaCl 進行連續充放電的批次式電吸附實驗，電極具有良好的再現性，且與活性碳電極的電吸附實驗進行比較，在能源消耗上可減少 67% 的能源消耗。

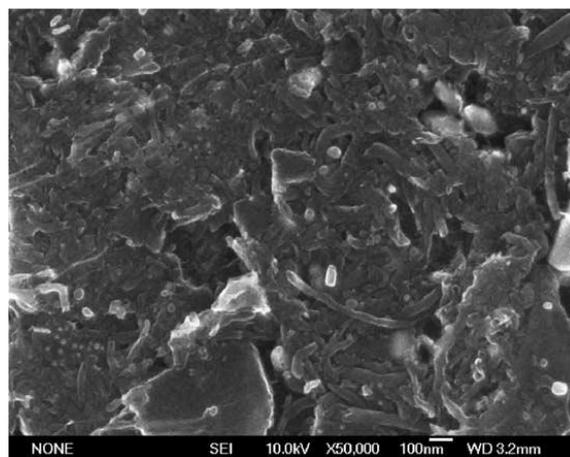


Figure 2.15 SEM image of the composite electrode with 10% CNTs (Zhang *et al.*, 2006).

2.4.4 奈米碳管幾丁聚醣複合式電極(CNT-CS)

於奈米碳管粉末中加入 25% 幾丁聚醣(chitosan, CS)作為黏著劑，去除水溶液中的低濃度含銅廢水。由於幾丁聚醣為親水性的黏著劑，並以光學接觸角測定複合式電極之親水特性，實驗結果顯示，奈米碳管的光學接觸角度為 86.0° 而 CNT-CS 角度為 56.5° ，在光學接觸角實驗中所測得之角度越大者親水性較差，CNT-CS 電極具有較低的接觸角度，有利於電吸附實驗的進行，又因幾丁聚醣對於銅離子具有良好的吸附效果，實驗中的去除效率高達 85%，較奈米碳管高出 25% 的比率(Zhan *et al.*, 2011)。

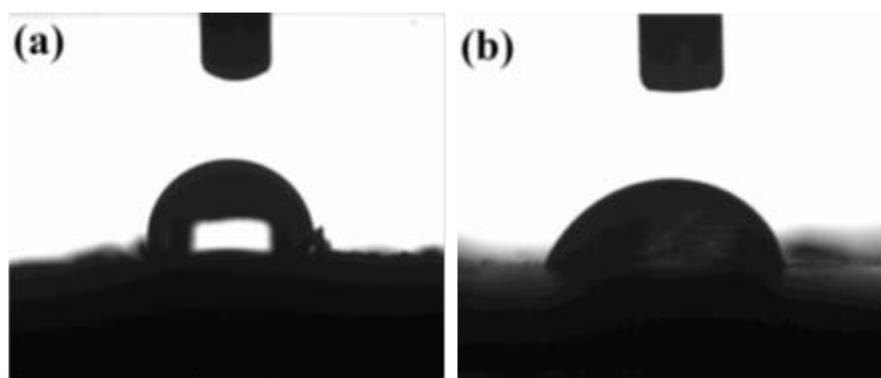


Figure 2.16 Photographic images of water droplets on the surface of (a) CNT and (b) CNT-CS (Zhan *et al.*, 2011).

2.4.5 高分子聚合物—聚乙烯醇(PVA)

高分子化合物係指具有高分子量之有機化合物，一般經工業化大量生產的高分子聚合物稱為高分子材料，根據其特殊用途可分為五大類：塑料、橡膠、纖維、塗料及黏合劑。

聚乙烯醇(polyvinyl alcohol, PVA)，結構式-[CH₂CH(OH)]_n-(Figure 2.17)，為聚醋酸乙烯酯在鹼性的環境下與甲醇進行水解反應製作而成。外觀為白色粉末狀，其化性安定且不具毒性的水溶性高分子聚合物，比重為 1.19~1.31 g/cm³，玻璃轉化溫度為 60~85°C，熔點為 200°C，在溫度上升至 100°C 以後會開始產生顏色變化，若持續加溫至 160°C~170°C 時會產生醚化失去溶解性。由於具有醇類(R-OH)結構具有極性，可與水鍵結產生氫鍵，因此具有良好的親水性。根據其聚合度可分為超高聚合度(M.W.=250,000~300,000)、高聚合度(M.W.=170,000~220,000)、中聚合(M.W.=120,000~150,000)度與低聚合度(M.W.=25,000~35,000)。雖然聚乙烯醇為水溶性之高分子聚合物，但相較於其他水溶性的高分子聚合物吸濕性較低不易潮解。聚乙烯醇具有良好的造膜性、平滑性、接著力、耐摩擦性及高拉伸強度，由於其具有親水基與疏水基團的有機兩性分子可溶於有機溶劑和水溶液中，因此又可視為界面活性劑的一種(高分子材料，張文能)。

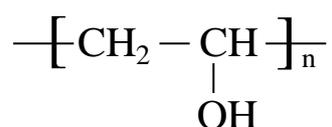


Figure 2.17 Structural formula of polyvinyl alcohol.

在工業上，聚乙烯醇的物理及化學特性介於塑料及橡膠之間，由於其擁有兩種特性，在應用上目前可分為七大項(余華、吳龍奇、劉彩風，2009)：

- a. 建築用膠：為使用量之最大宗，占總用量的 40%，主要使用於塗料中作為基本原料增加塗料的黏著性。
- b. 紡織業：將聚乙烯醇添加於漿料中，使漿料具有較佳的黏著性及成模性，或是作為布料加工時的上漿劑，增加布料的厚度使其變的硬挺。
- c. 黏合劑：聚乙烯醇作為化工原料並於其中加入其餘化合物製作出不同的黏著劑，主要被使用於紙張、木材、及辦公用膠水使用。
- d. 纖維：係以聚乙烯醇為原料製作出的合成纖維，由於其高強度的特性除被使用於建材及塗層布外亦被作為代替石綿之新興建材。
- e. 聚乙烯醇縮丁醛：聚乙烯醇縮丁醛(polyvinyl butyral, PVB)為聚乙烯醇和丁醛進行縮合反應所形成的樹脂，在工業上用於製作安全玻璃內夾層的材料。
- f. 造紙：由於聚乙烯醇對於纖維具有良好的黏著性及成膜性，經添加入紙漿後可提升紙張強度(如：耐磨、耐折)。
- g. 聚乙烯醇薄膜：聚乙烯醇薄膜目前普遍使用於包裝材料，由於具有水溶性，溶於水中後僅會產生 C、H、O 化合物，無毒且對於環境不會產生影響。

在電容去離子的應用上，Park 等人於 2010 年，以聚乙烯醇作為活性碳電極之黏著劑，並與聚偏氟乙烯作為黏著劑之活性碳電極，進行電容脫鹽特性的比較。使用相同重量百分比之聚乙烯醇與聚偏氟乙烯作為黏著劑，所製作出之活性碳電極，以 0.5 M KCl，掃瞄速度為 5 mV/s 下進行循環伏安法實驗。結果顯示，以聚乙烯醇為黏著劑，所製作而成的活性碳電極，其電容數值介於 89.6~99.8 F/g，較以聚偏氟乙烯為黏著劑之活性碳電極容數值(74.4~80.3 F/g)高出 13.3~30.1%。其原因為聚乙烯醇為親水性之高分子聚合物，在進行電化學分析實驗時，有利於水溶液與電極表面的接觸，並且增加孔洞充的傳輸及擴散效果，進而增加吸附量。

綜合以上結果，進行電吸附實驗時，在碳材料的選擇上選擇具有良好親水性及多中孔洞結構的碳材料，除可使離子在孔道中有效的傳輸，亦可減少孔洞中的電雙層重疊效應。而在黏著劑的選擇上，以親水性的高分子聚合物作為黏著劑，可使水體與電極表面在短時間內有良好的接觸行為，離子可輕易的在孔洞中進行傳輸及擴散。本研究中，首先對於最常使用於電吸附程序中的活性炭電極進行了解後，再以文獻中所指出，以中孔洞結構為主之多壁奈米碳管，與具有親水性的高分子聚合物聚乙醇醇，製作出奈米碳管-聚乙醇醇複合式電極，並對於其吸附效果及脫鹽能力，於電吸附程序中進行探討，評估該電極於電容去離子的可行性。

第三章實驗方法與步驟

3.1 實驗材料與設備

3.1.1 實驗藥品

Table 3.1 Manufacturers and purity of experimental medicines.

藥品中文名稱	藥品英文名稱	純度	廠牌
氯化鈉	Sodium Chloride, NaCl	99.5%	Merck
硝酸	Nitric acid, HNO ₃	65.0%	Merck
聚乙烯醇	Polyvinyl alcohol, PVA	M.W=	Sigma-Aldrich
聚偏氟乙烯	Polyvinylidene fluoride, PVdF	—	Sigma-Aldrich
二甲基乙醯胺	N,N-Dimethylacetamide, DMAc	99%	Alfa Aesar

3.1.2 奈米孔洞碳材

Table 3.2 Manufacturers and purity of experimental activated carbons.

奈米孔洞碳材	型號	製造商
F-400 活性碳	Filtrisorb 400	Chemviron Carbon Inc.
椰殼活性碳	WH-0830	Li Jing ViscarbCo.,Ltd
木質活性碳	LF-4030	Li Jing ViscarbCo.,Ltd
煤質活性碳	WOD-325	Li Jing ViscarbCo.,Ltd
多壁奈米碳管	Flo tube 9000	CNano Technology Ltd

3.1.3 實驗設備

Table 3.3 Manufacturers and purity of experimental instrument.

實驗設備	型號	製造商
標準過篩器	60 mesh	Retsch
電子天秤	HR-200	AND
磁石攪拌器	Color Squid	IKA
真空烘箱	DOV30	Deng Yng
真空幫浦	Chemker 411	ROCKER
參考電極	MF-2060	Basi
電化學分析儀	CHI-627D	CH Instruments
CDI 反應槽	代工製造	集廣企業有限公司
導電度計	SC2300	Suntex
酸鹼度計	pH 510	Eutech/Oakton
蠕動幫浦	MP-1000	Tokyo Rikakikai
掃描式電子顯微鏡	S-4800	Hitachi
氮氣吸脫附儀	2020M+C	ASAP
傅立葉轉換紅外線光譜儀	460 plus	Jasco
光學視頻接觸角	DSA100	Kruss

3.2 奈米孔洞碳電極製備

3.2.1 活性碳電極(AC electrode)

a. 活性碳顆粒清洗

本研究中所使用之活性碳，為非 NSF(美國國家衛生基金會, National Sanitation Foundation)飲用水認證之活性碳顆粒，於碳化、活化、包裝及運送等過程中因活性碳本身具有吸附性，易摻雜許多雜質灰分含量較高。在實驗進行前，需先以去離子水清洗，將附著於活性碳表面之雜質去除，以避免雜質對於實驗時的影響造成實驗誤差的產生。最後於烘箱以 105°C 乾燥 24 hr 去除水分。

b. 活性碳顆粒處理

製備活性碳電極時，經過碳化及活化等步驟後，不同原料之活性碳顆粒大小亦不相同，為減少活性碳粒徑大小對於電極機械性的影響。首先，以研鉢將活性碳顆粒研磨至粉末狀，再以孔徑大小 60 mesh(25 μm)之標準過篩器進行過篩，本實驗中使用粒徑小於 60 mesh 之活性碳粉製備活性碳電極。

c. 活性碳電極製備

- i. 取過篩完之活性碳粉末 3.6 g 加入電極重量百分比 10wt%(0.4 g)聚偏氟乙烯及 8 mL 二甲基乙醯胺。
- ii. 以 600 rpm 之轉速下攪拌 2 hr。
- iii. 將攪拌均勻呈現泥漿狀之活性碳取 1.5 g 置於鈦板(面積 5 cm \times 5 cm)，並將其塗布均勻。
- iv. 置於真空烘箱中以 120°C 進行乾燥 2hr。
- v. 以 80°C 壓力為 50 mmHg 下 2 hr 去除電極表面剩餘之有機溶劑後即為活性碳電極。

3.2.2 奈米碳管-聚乙烯醇複合式電極(MWCNT-PVA electrode)

a. 奈米碳管純化

在奈米碳管製作過程中，經常使用惰性金屬做為碳管燒製的基板，隨著燒製完成後這些金屬會附著於碳管表面，且在製作過程中亦會有些許未形成碳管的含碳物質以球狀的方式附著於碳管間。為減少基材金屬與觸媒顆粒於電吸附實驗時對整體的影響，本實驗中使用 3M HNO₃ 對於奈米碳管進行純化，其步驟(流程)詳述如 Figure 3.1 所示：

- i. 取 0.5 g 奈米碳管置於 250 mL 之圓底燒瓶，加入 100 mL 3M HNO₃，利用超音波震盪器震盪 30 min，使碳管均勻分布於溶液中。
- ii. 使用加熱迴流方式，以磁石加熱攪拌器於溫度 120°C 下進行迴流 3 hr。
- iii. 靜置至室溫後，利用離心機將奈米碳管與 3M HNO₃ 分離。
- iv. 以去離子水將奈米碳管潤洗至中性(環境中之中性 pH 大約介於 5 到 6 之間)。
- v. 將潤洗完後之奈米碳管以抽氣過濾的方式去除水分，最後至於 105°C 烘箱中 24 hr。

b. 奈米碳管-聚乙烯醇複合式電極製備

- i. 取已純化過後之奈米碳管粉末 0.05 g 加入電極重量百分比 50wt%(0.05 g) 聚乙烯醇及 4 mL 水。
- ii. 以 50°C、600 rpm 之轉速下攪拌 6 hr。
- iii. 以室溫、600 rpm 之轉速下攪拌 24 hr。
- iv. 將攪拌均勻呈現膠狀之奈米碳管膠液取 0.12 mL 置於石墨片上，並將其塗布均勻。
- v. 置於真空烘箱中以 105°C 進行乾燥 2hr。

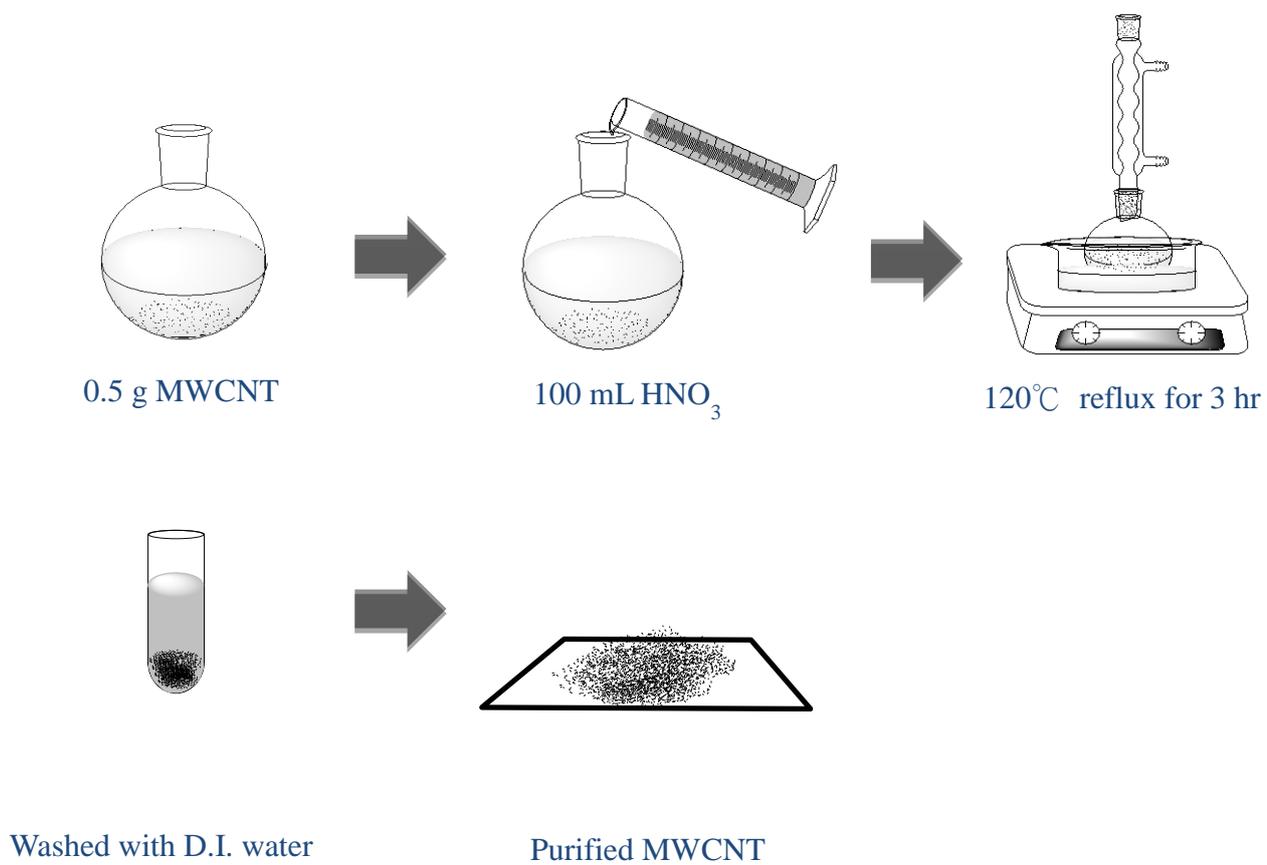


Figure 3.1 Purification of MWCNT.

3.3 奈米孔洞碳材/電極表面物性分析

3.3.1 掃描式電子顯微鏡(scanning electron microscope, SEM)

掃描式電子顯微鏡為最常使用於觀察奈米材料微觀表面型態方式之一。測量前須將待測物置於 105°C 之烘箱 24hr 去除表面水分，進一步將待測物至於 105°C 之真空烘箱 24hr 去除奈米材料孔洞中殘餘水分，以減少實驗時水分對於電子散射影響成像結果。其原理為利用高電壓電子槍於電壓 0.5~35 kV 下發射一高能量電子束(electron beam)，透過末端透鏡上之掃描線圈將電子束偏折，使電子束在樣本表面進行二維掃描動作，在電子束與樣本的交互作用下產生二次電子發射，此時二次電子產生的散射量隨著樣品表面不同而改變。利用二次電子偵測器接收散射之電子訊號，經視頻放大後輸入至陰極射線管(CRT)上成像，根據電子所接收到的強弱，影像亮度會有所不同(Nanotechnology Demystified, 2006)。

3.3.2 BET 比表面積測定儀

為了解不同奈米孔洞電極之孔洞大小、分布及比表面積所製成之電極對於實驗之影響，使用氮氣對於材料進行吸附及脫附的分析。BET 理論是在 1938 年由 Brunauer、Emmett 及 Teller 所提出。實驗中氮氣之吸附量與相對壓力達平衡狀態時，兩者間可繪製出曲線圖，即為氮氣吸脫附曲線(*Handbook of Heterogeneous Catalysis*, 1997)。根據圖形的不同可將吸附曲線分為六大類(Figure 3.2)：

Type I

此種吸附模式又被稱為 Langmuir 吸附，在相對壓力(P/P_0)遠小於 1 時，氣體已將吸附劑填滿，此現象常發生於具有微孔洞(microporous, 孔徑 <2 nm)結構之材料，如：沸石、活性碳等。

Type II

此現象常發生於無孔洞結構或是巨孔(macroporous, 孔徑 >50 nm)結構之材料，B 點為吸附劑已被氣體單層完全覆蓋時之相對壓力，隨著壓力的增加使吸附劑繼續進行吸附形成多層吸附的狀態。

Type III

與 Type II 相似，此現象亦常發生於無孔洞結構或是巨孔(macroporous, 孔徑 >50 nm)結構之材料，圖形呈現出凹型，發生於氣體分子與吸附劑之吸附遠小於氣體分子間之作用力時。一旦氣體分子被吸附，吸附分子間的作用力則會助長進一步的吸附。

Type IV

為具有中孔洞結構之吸附劑的吸脫附現象，在相對壓力(P/P_0)高時吸附與脫附的曲線中吸附與脫附間形成遲滯孔，成為遲滯現象(hysteresis loop)，係由於中孔洞結構的毛細冷凝現象(capillary condensation)所造成，在相對壓力小時與 Type II 相似，具有單層多層吸附的特徵，隨著壓力增加氣體於中孔洞結構中發生冷凝現象，使得吸附量增加，當吸附達飽和時曲線呈現出水平線性，由於吸附量較其他型曲線多，因此在進行脫附時相對壓力需在較低的情況下，才可使大量吸附質

於吸附劑上大量汽化出來。

Type V

此類型吸附與 Type III 相似，然而其吸附質與吸附劑間的相互作用力相對較弱，此現象較不常見。

Type VI

該吸附現象屬於階段式的吸附現象，係受到系統與溫度的影響所造成，此現象屬於多層吸附現象，發生於規律的無孔洞表面，此現象亦不常見。

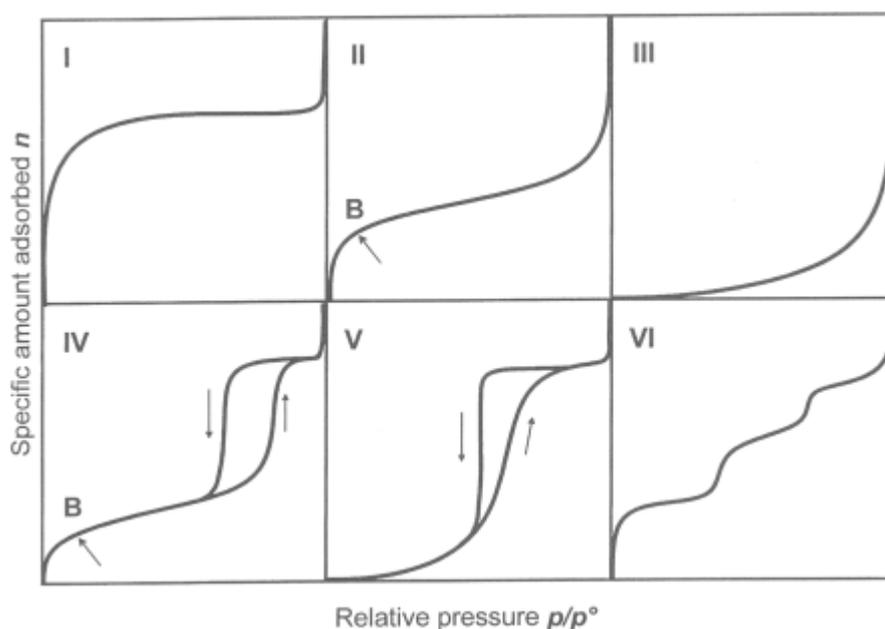


Figure 3.2 Type of physisorption isotherms (*Handbook of Heterogeneous Catalysis*, 1997).

3.3.3 傅立葉轉換紅外線光譜儀

以 FT-IR 對奈米碳管與已純化之奈米碳管進行官能基分析比較。實驗過程中使用紅外線輻射造成分子振動的原理，進行分析。根據不同的分子的振動會有不同的吸收頻率，進一步的可分析出有機官能基之紅外線輻射光譜。

3.3.4 光學視頻接觸角

使用光學接觸角分析已製作完成之奈米孔洞碳電極之親水性。使用 $0.5 \mu\text{L}$ 的水滴於碳電極表面，當水滴接觸到電極表面瞬間，會與碳電極表面形成一接觸角度，並使用儀器測量之。以此角度判斷電極表面再接觸到水體瞬間的親水性特徵，進一步進行探討與修正。由於製作完成之碳電極最後將應用於水體中離子的去除，因此在親水性的表徵上，為進行電吸附實驗影響離子傳輸之重要因素。實驗中使用兩種不同的聚合物作為奈米孔洞碳材的黏著劑，分別具有疏水性的聚偏氟乙烯(PVdF)及親水性的聚乙烯醇(PVA)，根據兩者黏著劑所具有不同的特徵進行比較。

3.4 奈米孔洞碳電極電容特性分析

本研究使用恆電位儀(CHI-627D)進行電化學分析實驗，以三極式電化學系統進行循環伏安法及定電流充放電進行實驗，如 Figure 3.3 所示。實驗過程中，使用 1、0.1 及 0.01 M NaCl 為電解質溶液，工作電極(working electrode, WE)與相對電極(counter electrode, CE)使用白金絲(platinum wire)固定欲測量之碳電極，參考電極(reference electrode, RE)為銀-氯化銀電極(Ag/AgCl electrode immersed in a 3.0 M NaCl electrolyte solution, BAS Model RE-1)。

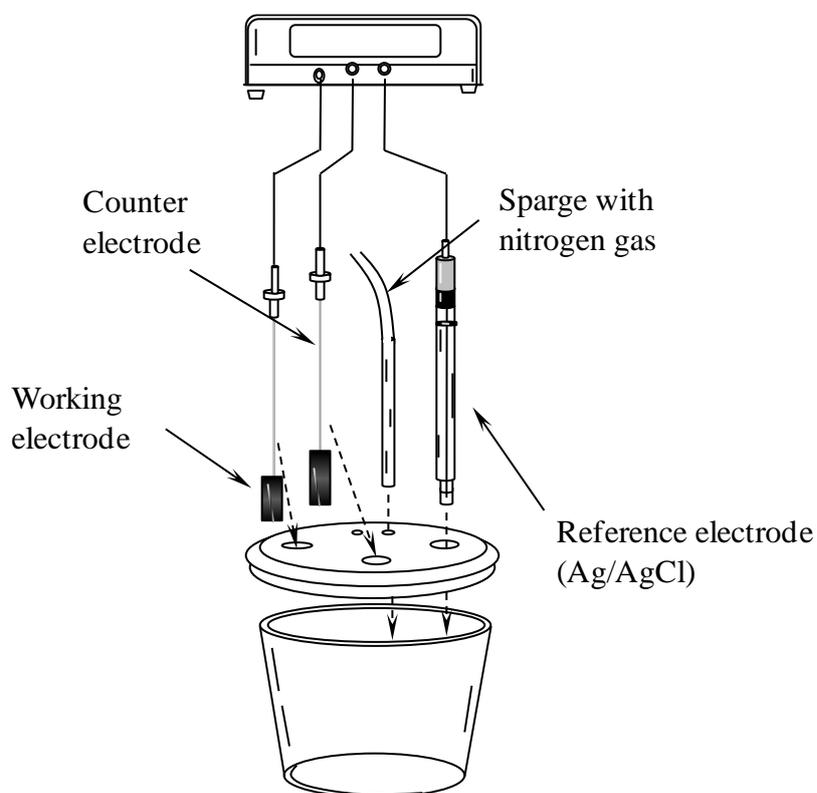


Figure 3.3 The schematic of cyclic voltammetry and galvanostatic charge/discharge experiments.

3.4.1 循環伏安法實驗

在循環伏安法實驗中，使用電化學掃描電位窗為+0.6 V 至-0.4 V，掃描速率為 5 mV/s、10 mV/s、50 mV/s、100 mV/s。並利用公式 3-1 計算循環伏安圖之比電容值，藉以探討不同掃描速度與電解質濃度對於電吸附行為影響。

$$C = \frac{\int_{V_a}^{V_c} I dv}{mv(V_c - V_a)} \quad (3.1)$$

式中 C：比電容值(F/g)

I：電流值(A)

m：奈米孔洞碳材質量(g)

v：掃描速率(mV/s)

V_c 、 V_a ：掃描電位窗範圍高電位、低電位(V)

Figure 3.4 (a)中，循環伏安法的工作原理係於一範圍之電位下施加一循環電壓，以觀察在電壓升及電壓降時，碳電極表面與離子之間的相互特性，進而觀察電極儲存離子的能力，在使用循環伏安法對於電極表面儲存離子能力進行實驗時，循環伏安圖為一項參考指標。理想的電雙層電容器中，所測量出之循環伏安圖為一方正的矩形，如 Figure 3.4 (b)，其實驗結果不會受到溶液濃度、電壓改變與材料特性而有所影響。

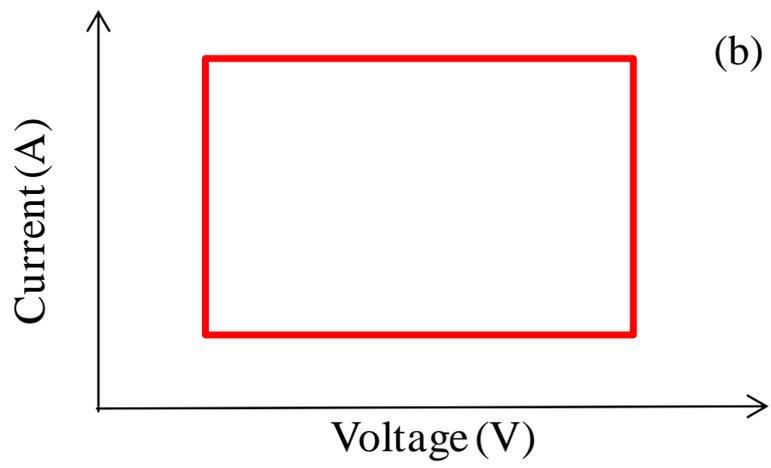
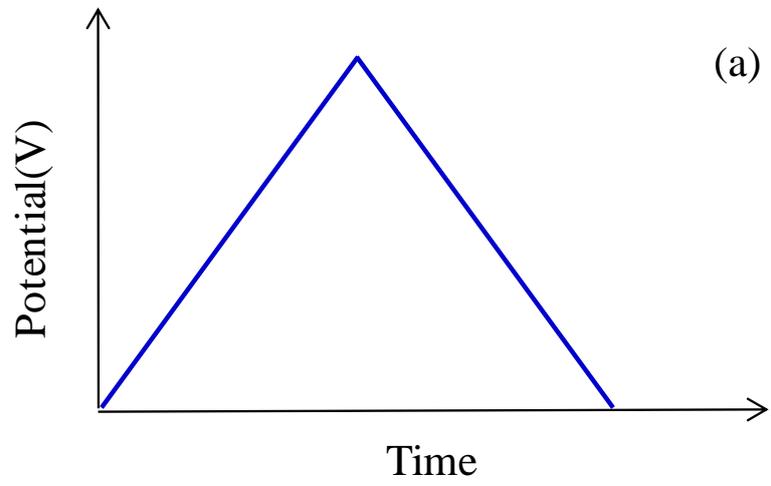


Figure 3.4 (a) Potential-time and (b) cyclic voltammetry of an ideal capacitance.

3.4.2 定電流充放電

以定電流充放電對於電極之可逆性進行測試，從實驗中可了解到材料的可逆性、使用效率及電極之導電性，並觀察實驗中是否有氧化還原的反應發生。定電流充放電實驗之實驗原理與循環伏安實驗相似，使用式 3.2 可計算出在固定電流下之比電容數值。實驗中，使用比電流為 0.1 A/g，於 0.0 V 開始施加電壓至 0.8 V 後開始進行電壓降程序，觀察電極的穩定性。在定電流充放電實驗中，由於在進行充電實驗時，無法確定，離子是否已完全擴散儲存於孔洞中，因此在進行比電容數值的計算時，應選擇放電壓的實驗數值計算。

$$C = \frac{i \Delta t}{\Delta V} \quad (3.2)$$

式中 C：比電容值(F/g)

i ：比電流數值(A/g)

Δt ：實驗時間(sec)

ΔV ：電位差(V)

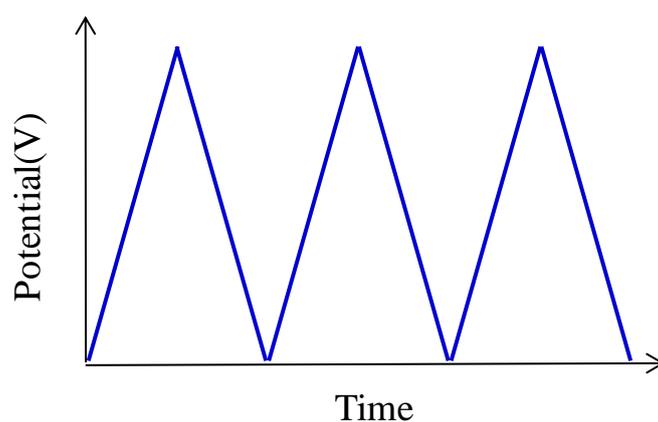


Figure 3.5 Galvanostatic charge/discharge curve of an ideal capacitance.

3.5 電吸附實驗

本實驗中以二極式實驗方式，對於電極的脫鹽能力進行測試，將電極以矽膠片固定於碳板上，以蠕動幫浦將水體送入電容去離子的模組中，同時施加以電場進行電容脫鹽的實驗，進而得到移除水中離子的效果，其示意圖如 Figure 3.6 所示。

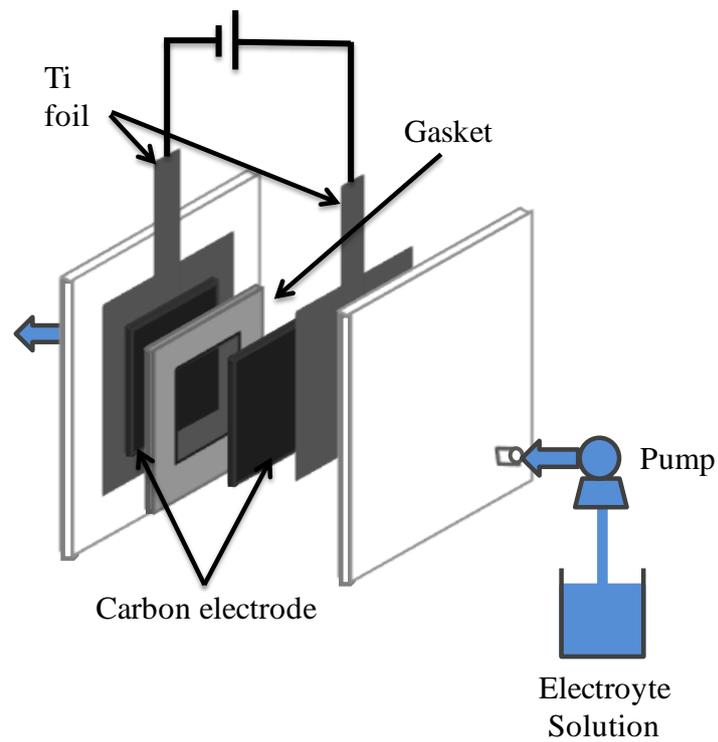


Figure 3.6 Schematic of electrosorption experiments.

3.5.1 氯化鈉溶液濃度檢測

本研究中，藉由導電度計的數值分析實驗過程中 NaCl 離子溶液的變化趨勢，並以檢量線進行換算，得到 NaCl 之溶液濃度。當離子溶解於不帶電的超純水中，此時會產生一當量電導值($\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{equiv.}^{-1}$)，使得水溶液具有導電性。在不同的濃度下所具有的當量導電值也不相同，藉由所測得之導電度數值可進步推算出水體中的離子數量。

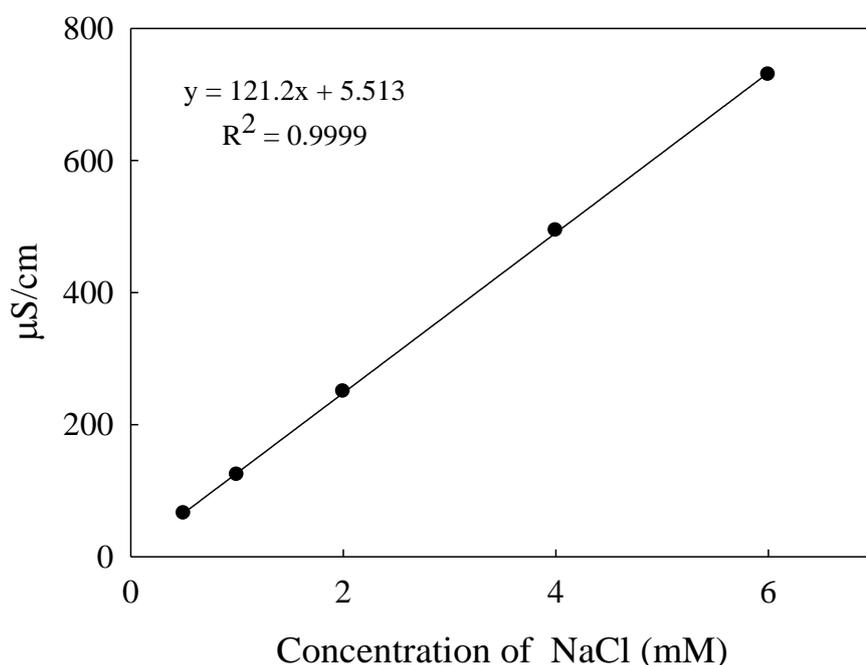


Figure 3.7 The calibration curve of NaCl solutions.

3.5.2 電吸附容量(electrosorption capacity)

在電吸附實驗中，吸附容量為一項電極儲存離子能力的重要指標，主要係計算每單位克重的電極中，可儲存氯化鈉的毫克數，藉以比較不同碳電極在儲存離子特性上的差異性。其公式如下：

$$\text{Capacity} = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (3.3)$$

式中 C_0 : initial concentrations(M) of NaCl solution.

C_e : equilibrium concentrations(M) of NaCl solution.

V : volume of solution (L).

m : mass of activated carbon(g).

3.5.3 比表面積利用率

為了解奈米孔洞碳電極儲存離子後，不同比表面積及孔徑分布的奈米孔洞碳電極與離子儲存間的關聯性，在式中假設離子對於孔洞中屬於單層吸附，利用吸附容量計算出鈉離子的個數，並以鈉離子之水合半徑(3.58 Å)計算出儲存於電極表面鈉離子的總比表面積與碳電極之比表面積之比值，最後得到奈米孔洞碳材儲存離子的利用率。其公式如下：

$$\text{Surface coverage(\%)} = \frac{\pi r^2 N_{Na^+}}{m S_{BET}} \quad (3.4)$$

式中 r : 鈉離子水合半徑(3.58 Å)

N : 鈉離子個數

m : 奈米孔洞碳電極重量(g)

S_{BET} : 奈米孔洞碳材之比表面積(m²/g)

3.5.3 擬一階動力學模式

擬一階動力學模式(pseudo-first order kinetic equation)又稱為 Lagergren rate equation 其模式主要是探討吸附質與吸附劑間的相互關係。本研究利用擬一階動力學模式探討奈米孔洞碳電極對於離子之吸附速率間相關性的評估。其參考公式如下(Ho, 2004)：

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{kt}{2.303} \quad (3.5)$$

式中 k ：pseudo-first order 吸附速率常數(min^{-1})

q_t ：時間 t 時之吸附容量(mg/g)

q_e ：吸附達平衡時之吸附容量(mg/g)

t ：實驗操作時間(min)

3.5.4 等溫吸附模式

為探討奈米孔洞碳電極的吸附能力，從理論的角度對於碳電極的吸附特性有更進一步的了解，以下使用兩種常用的吸附模式對於電吸附程序時，離子與碳電極間的相互關係，分別為 Langmuir 吸附方程式及 Freundlich 吸附方程式。

Langmuir 於 1918 年提出此理論，主要探討氣體分子吸附於固體表面時的現象，此模式在目前的吸附實驗中較廣用，為單層吸附之假設，其基本假設條件如下：

- a. 吸附劑對於吸附質具有均勻的吸附力
- b. 吸附質分子與溶劑間不具有任何交互作用
- c. 吸附及脫附狀態達動態平衡
- d. 吸附劑表面已達最大吸附量
- e. 每個吸附位子僅能吸附一個吸附質

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3.6)$$

式中 q_e ：吸附劑達平衡濃度(C_e)時的吸附容量(mg/g)

q_m ：最大吸附容量(mg/g)

C_e ：系統之平衡濃度(mg/L)

K_L ：常數

Freundlich 在 1906 年進行一項碳黑的實驗時發現，在不同濃度下單位質量吸附劑與溶劑濃度比例並非一項常數，因此對於 Langmuir isotherm 進行修正，提出該經驗公式。其假設認為吸附劑表面對於吸附質之吸附行為，為不均勻的分布現象，且表面之覆蓋率與吸附質濃度相關，其公式為：

$$q_e = K_F C^{1/n} \quad (3.7)$$

式中 q_e ：吸附劑達平衡濃度(C_e)時的吸附容量(mg/g)

C_e ：液相溶液之平衡濃度(mg/L)

K_F 、 n ：常數

第四章 結果與討論

4.1 活性炭電極的物理及電容特性分析

4.1.1 活性炭材的表面物理特性分析

活性炭由於具有高比表面積、良好導電性且取得容易，為當今廣泛使用於電容去離子技術之奈米孔洞碳材，使用不同原始材料所燒製而成的活性炭，在表面特性與孔洞結構會因原料的差異而有不同的表現，為了解活性炭材孔徑大小及結構對於電吸附行為之影響，物理特性分析為非常重要之研究項目之一。本節實驗選用四種不同活性炭進行，其中 F-400 活性炭為美國 CALGON 公司挑選四種不同孔徑大小之煤碳進行碳化而成的活性炭，另外則有以椰殼、木質及煤炭為原料所燒製而成之活性炭，其詳細資料 如 Table 4-1。

Table 4.1 Manufacturers and purity of experimental activated carbons.

奈米孔洞碳材	型號	活性炭編號
F-400 活性炭	Filtrisorb 400	AC1
木質活性炭	LF-4030	AC2
煤質活性炭	WOD-325	AC3
椰殼活性炭	WH-0830	AC4

a. 活性碳表面結構觀察

使用掃描式電子顯微鏡對於活性碳表面進行觀察，在製作過程中 AC1 為壓塊活性碳，在碳化前首先挑選四種不同孔徑大小之煤粉經過均勻混合後，透過機器將煤粉與添加劑壓製成塊後進行碳化及活化，AC2、AC3 及 AC4 則是直接將原料進行碳化後使用物理活化方式中的水蒸氣活化法對活性碳表面進行活化。將洗淨後之活性碳以 SEM 對表面進行觀察，如 Figure 4.1 所示。Figure 4.1(a)與 Figure 4.1(c)中可發現，以煤炭作為原料所製成之活性碳 Figure 4.1(a)的壓塊活性碳 AC1，經過高壓的施加具有較佳的機械強度，相較於 Figure 4.1(c)以煤炭直接製造而成的活性碳 AC3 具有較完整的塊狀結構，且 Figure 4.1(c)中，AC3 活性碳表面具有較多為小的活性碳顆粒。然而，兩者活性碳均是由不規則顆粒大小之活性碳顆粒所聚集而成，因此孔隙曲折度較高。Figure 4.1(b)以木質為基材之活性碳 AC2 雖然經過碳化及活化過後的處理，表面仍保有纖維狀的結構，但表面有許多如雜質般的顆粒聚集於活性碳表面。Figure 4.1(d)為 AC4 活性碳係以椰殼做為基材，圖中表面上雖有些許微粒的聚集，但表面上可清楚的看見表面上具有不規則的孔洞結構。

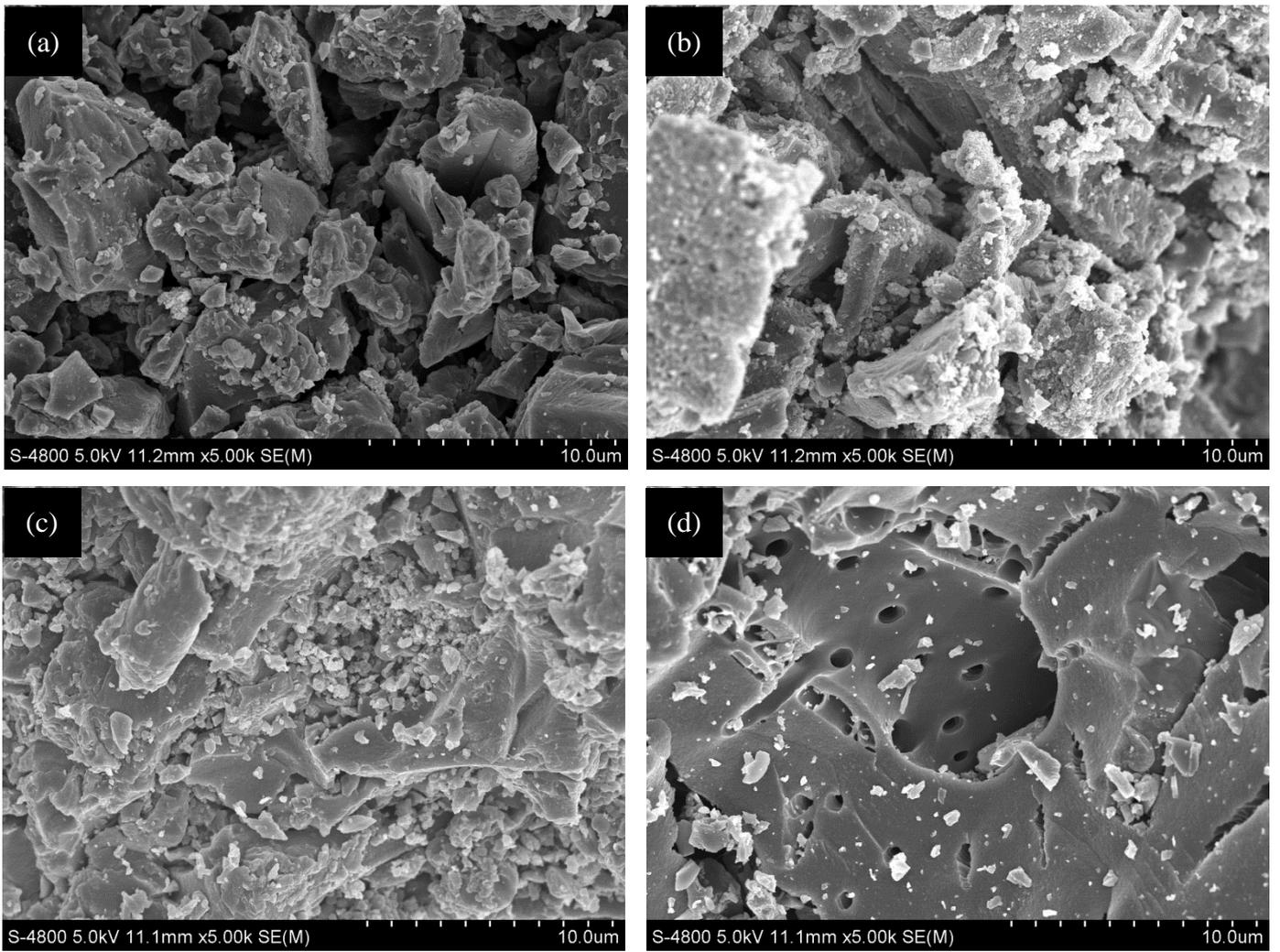


Figure 4.1 SEM images of (a)AC1, (b) AC2, (c)AC3, and (d)AC4 activated carbon electrodes.

b. BET 比表面積測定

Figure 4.2 為不同基材所製成之活性炭之氮氣吸脫附分析結果，根據 IUPAC 等溫吸脫附曲線定義可觀察到 AC1 及 AC2 屬於 Type IV 型屬於孔徑 2 nm 至 50 nm 之中孔洞材料，在壓力 0.4 至 1.0 間有一遲滯現象發生。對照 IUPAC 所公告之四種遲滯型態屬於 H4 型遲滯現象，此 H4 型遲滯現象是在相對壓力偏高時粒子相互連結所產生的狹縫行孔洞造成，所測得孔洞資訊詳述於 Table 4.2 中。

由 Table 4.2 可知，AC1 總比表面積為 939.68 m²/g 微孔洞與中孔洞比表面積分別為 487.18 m²/g 及 452.50 m²/g，其中中孔洞占總比表面積 48.15%，微孔洞體積為 0.22 cm³/g 佔總體積 44.90%，平均孔徑為 2.10 nm。AC2 總比表面積為 661.85 m²/g 微孔洞與中孔洞比表面積分別為 457.23 m²/g 及 204.62 m²/g，其中中孔洞占總比表面積 30.92%，微孔洞體積為 0.21 cm³/g 佔總體積 48.84%，平均孔徑為 2.61 nm。AC3 總比表面積為 672.50 m²/g 微孔洞與中孔洞比表面積分別為 476.00 m²/g 及 196.50 m²/g，其中中孔洞占總比表面積 29.22%，微孔洞體積為 0.21 cm³/g 佔總體積 67.74%，平均孔徑為 2.08 nm。AC4 總比表面積為 648.10 m²/g 微孔洞與中孔洞比表面積分別為 571.30 m²/g 及 76.80 m²/g，其中中孔洞占總比表面積 11.85%，微孔洞體積為 0.27 cm³/g 佔總體積 87.10%，平均孔徑為 1.93 nm。

綜合以上實驗結果可以發現，在總比表面積上 AC1 具有最高的比表面積，根據文獻中顯示(Mi *et al.*, 2012)，比表面積越高之材料有利於電吸附實驗的進行。而 AC2、AC3 及 AC4 活性炭的比表面積雖差異不大，但表面微孔洞及中孔洞的分布上則有不同的表現。其中以 AC4 活性炭最為顯著，AC4 活性炭其微孔洞佔總比表面積的 88.15%，為以微孔洞為主的活性炭，然而微孔洞在低濃度極低電場的狀態下會產生電雙層重疊效應，不利於電吸附實驗之進行(Ying *et al.*, 2002)。經觀察 Figure 4.2 並比對後發現，AC1 及 AC2 活性炭屬於典型的 Type IV 型吸脫附曲線，有一遲滯現象的發生，在相對壓力 0.4 至 0.8 時產生一遲滯孔，表示 AC1 及 AC2 活性炭為具有中孔洞結構之活性炭。AC3 及 AC4 則屬於典型的 Type I 之吸附曲線圖，屬於孔洞直徑小於 2 nm 之微孔洞材料。

Figure 4.3 為 AC1 到 AC4 活性碳之孔徑分布曲線，經觀察結果發現 AC1、AC2 及 AC3 在孔徑約 4 nm 時具有較高比例的孔洞分布，其中又以 AC2 最為顯著，原因於 Table 4.2 結果，AC2 具有較高的中孔洞體積，佔總體積之 51.16%。而在 AC4 方面，比表面積為 648.10 m²/g 與 AC2 及 AC3 差異小，但由 Figure 4.3 可得知 AC4 之中孔洞與巨孔分布較其他活性碳少，因此可進一步斷定，其比表面積大部分係由微孔洞所貢獻。

Table 4.2 Porosity characteristics of activated carbons.

Activated carbon	S _{BET} ^a (m ² /g)	S _{micro} ^b (m ² /g)	S _{meso} ^c (m ² /g)	V _{tot} ^d (cm ³ /g)	V _{micro} ^e (cm ³ /g)	Pore _{av} ^f (nm)
AC1	939.68	487.18	452.50	0.49	0.22	2.10
AC2	661.85	457.23	204.62	0.43	0.21	2.61
AC3	672.50	476.00	196.50	0.35	0.21	2.08
AC4	648.10	571.30	76.80	0.31	0.27	1.93

^aApparent BET area

^bMicroporous surface area derived from t-plot method

^cMesoporous surface area calculated by the difference of S_{BET} and S_{mi}

^dTotal volume of pores measured at P/P₀=0.99

^eVolume of micropores

^fAverage pore size of porous carbons

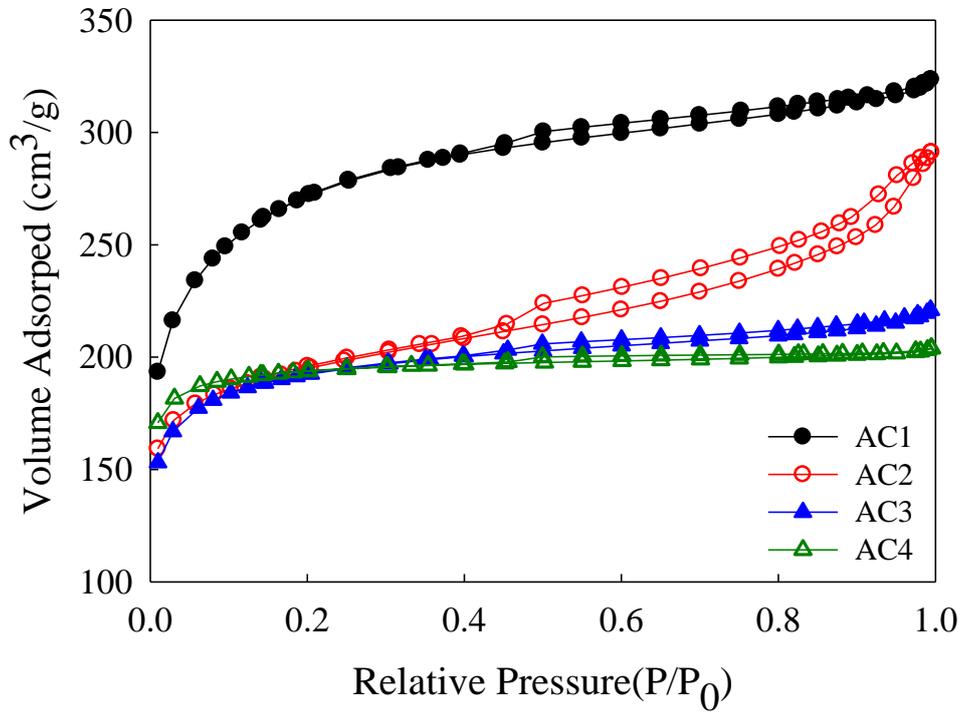


Figure 4.2 Nitrogen adsorption-desorption isotherms for activated carbons.

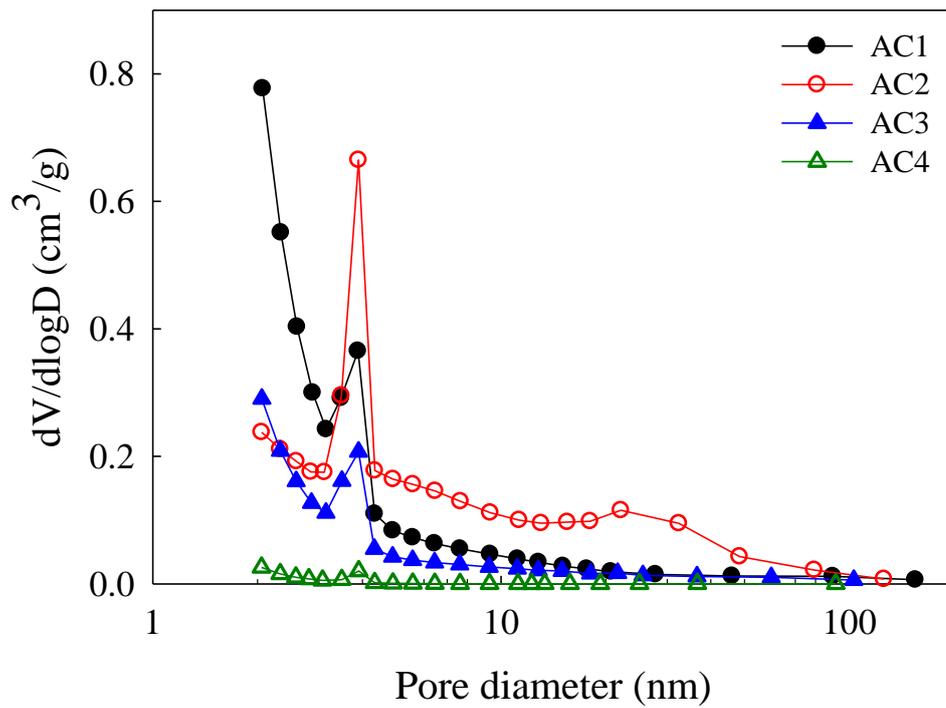


Figure 4.3 Pore size distribution of the activated carbons.

c. 活性碳電極親水性分析

活性碳粉末加入聚偏氟乙烯作為高分子黏著劑後，製作成活性碳電極。為了解以聚偏氟乙烯為黏著劑所製作而成之電極，於進行電吸附實驗時電極對於水體的接受程度，因此對於電極進行親水性實驗測試，又稱作光學接觸角測試。

在光學接觸角的實驗中，接觸角的角度越小，表示材料表面的親水性越佳。造成光學接觸角度大的可能性在於 PVdF 及活性碳均具有疏水的特性，進而造成活性碳電極的光學接觸角大，可能不利於電吸附實驗的進行，因而有些文獻中為提高電極表面的親水性，使離子順利進出孔中，進一步進行活化的動作，以化學活化法於電極表面增加官能基，抑或使用物理活化法將孔洞擴大以利實驗進行 (Chingombe *et al.*, 2005)。由 Table 4.3 及 Figure 4.4 的實驗結果可知，以 10% PVdF 做為黏著劑所製成之活性碳電極，接觸角大小介於 100° 至 120°，親水性小。

Table 4.3 Photographic angles of water droplets on the surface of activated carbon electrodes.

Activated carbon	Angle(left)	Angle(right)
AC1	120.6±0.71°	120.4±0.93°
AC2	122.32±4.31°	122.44±4.35°
AC3	107.08±10.17°	106.85±11.16°
AC4	100.42±3.80°	101.26±3.42°

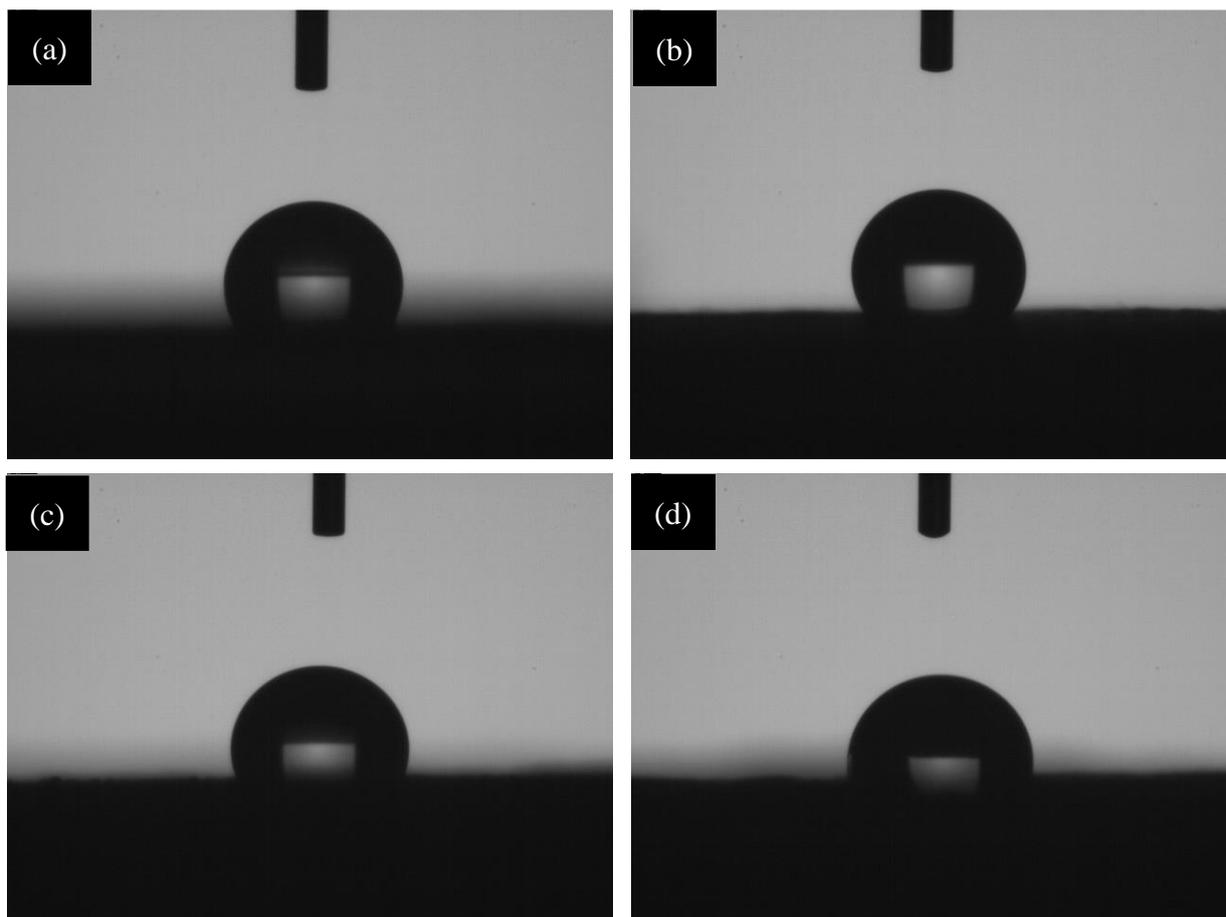


Figure 4.4 Photographic images of water droplets on the surface of (a) AC1, (b)AC2, (c)AC3, and (d) AC4.

4.1.2 活性碳電極電容特性分析

a. 定電流充放電

Figure 4.5 為以 1 M NaCl 溶液及比電流為 0.1 A/g 進行三個循環的定電流連續充放電實驗，電壓從 0.0 V 開始進行定電流施加至 0.8 V 後，再從 0.8 V 放電壓回 0.0 V，成為一個充放電循環曲線。藉由連續的充放電實驗可觀察到材料於電化學實驗中之可逆性及穩定性，亦可從圖中觀察到是否有氧化還原反應的發生。以充放電實驗進行電極再現性的測試中，以一循環為單位可進行初步的儲存能力評估。

在理想的電雙層電容器中，定電流充放電圖會呈現左右相等的對稱三角形，使用不同之活性碳進行實驗，觀察其充放電一個循環的時間，於 Figure 4.5 發現 AC1 至 AC4 一個循環所需要的時間分別為 955 sec、863 sec、871 sec 及 882 sec，一個循環的實驗時間越長，表示電極表面儲存離子的能力較強，因此需要較長的時間來儲存離子。經實驗結果發現，活性碳對於 NaCl 均具有良好的儲存能力，其中又以 AC1 的儲存能力最佳。另外，將圖中各個循環中放電曲線以式 3.2 進行計算其電容值，藉由觀察各循環之電容數值，可了解電極的衰退情況，以 AC1 為例，三次循環的電容數值分別為 59.20 F/g、58.94 F/g 及 58.87 F/g，在 AC1 的三次循環中，雖然電容數值略有下降的現象，但影響並不顯著，對於整體實驗結果並無太大影響。

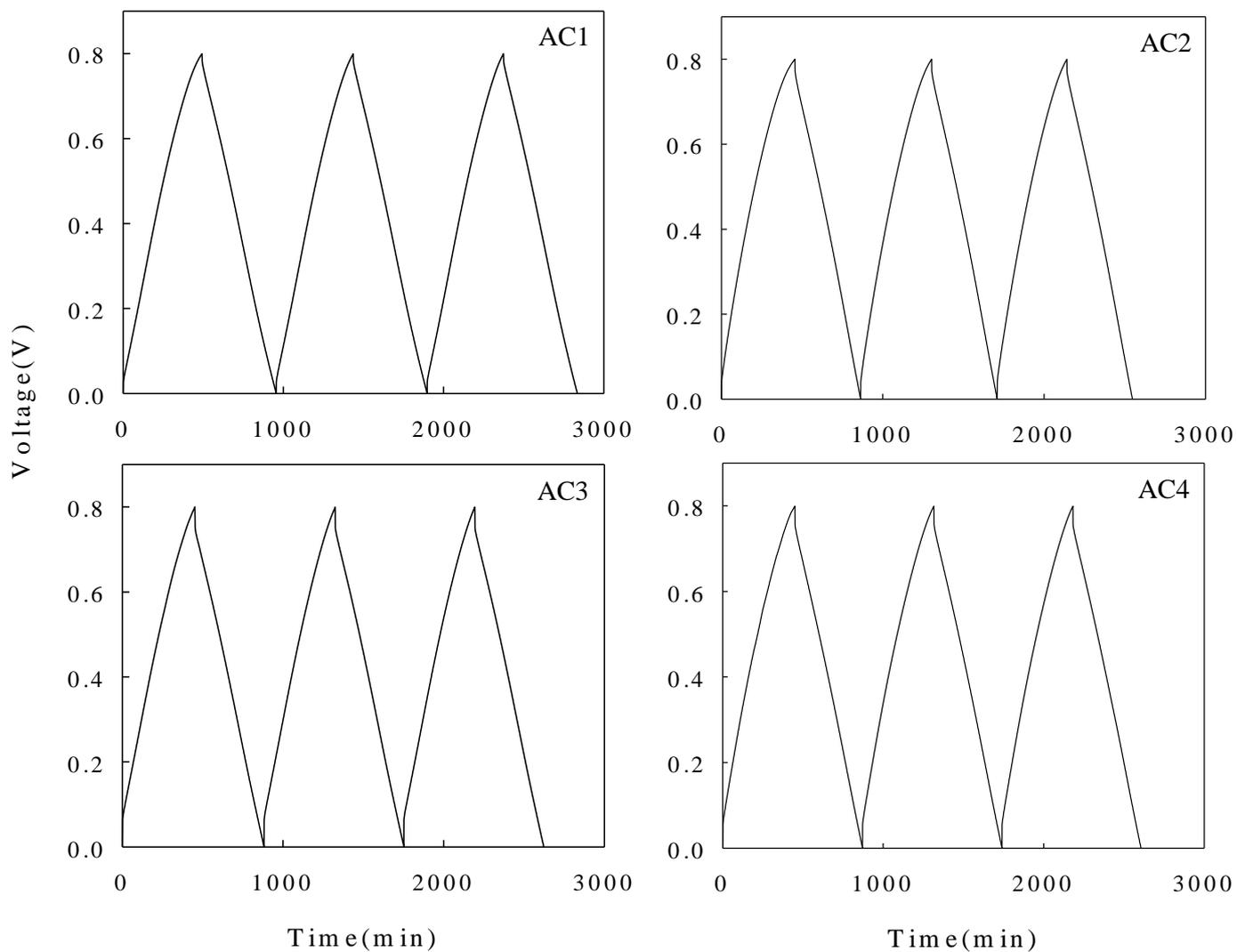


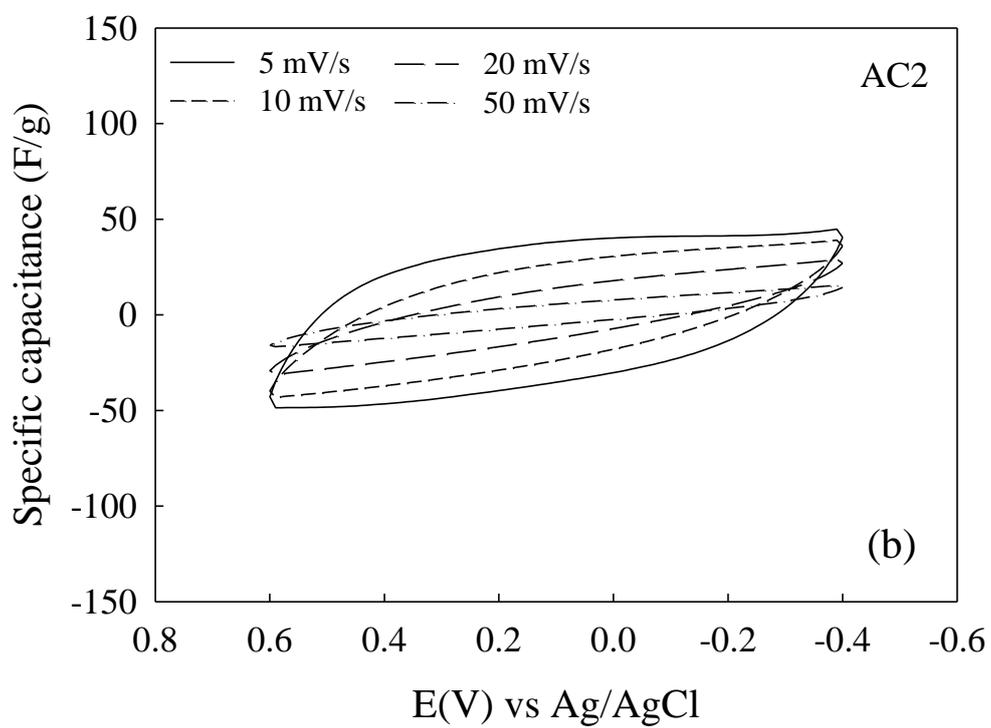
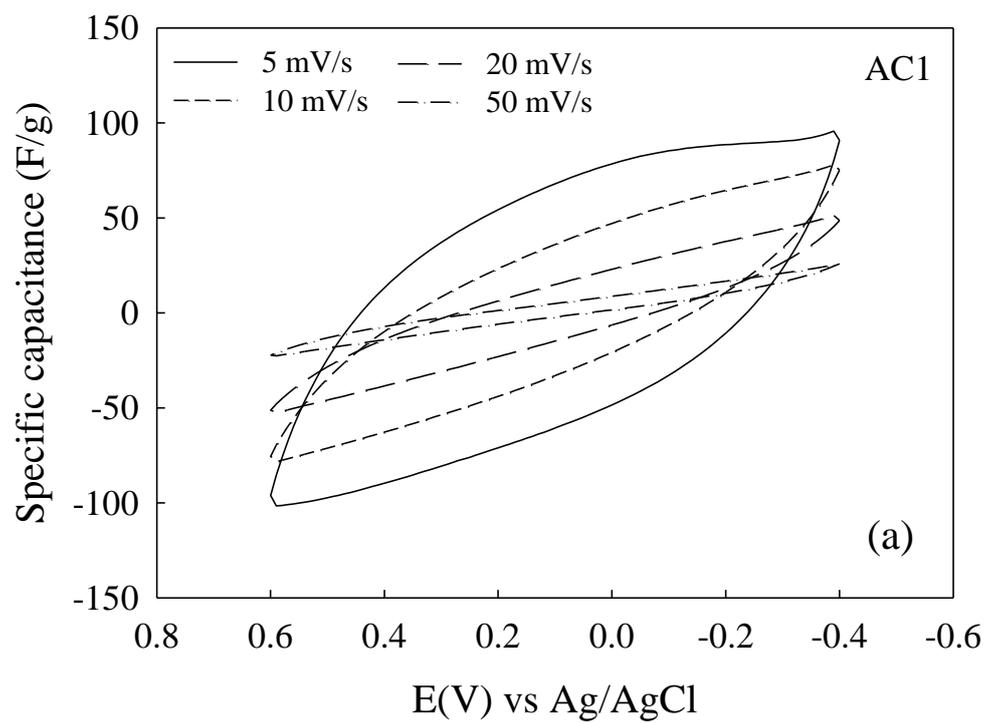
Figure 4.5 Galvanostatic charge/discharge curve of activated carbons electrode for 1 M NaCl solution with a current load of 0.1 A/g.

b. 循環伏安法實驗

i. 掃描速度影響：1 M H₂SO₄

以硫酸進行電容特性測試，現有的電容器目前多被運用在電池儲存能量，提供電源，因此在本實驗再進行循環伏安測試時先行使用 1 M H₂SO₄ 進行電容測試，以判定各活性碳的電容特性。

在理想的電雙層電容器中，循環伏安圖所呈現之電容特性不會受到電解質溶液濃度、離子種類、電壓、掃描速度及奈米孔洞碳材種類影響，在理想的狀態下呈現一方正的矩形。Figure 4.6 為使用 1 M H₂SO₄ 對於活性碳電極進行電容特性測試之結果，使用循環電壓測試活性碳電極在不同的電壓下是否有氧化還原反應的發生。結果顯示，AC1 到 AC4 活性碳電極中在掃描範圍 0.6 至 -0.4 V 之間無氧化還原的電化學反應發生，代表離子與碳電極之間係以電吸附為主。在不同掃描速度下，隨著掃描速度的增加，循環伏安圖明顯可使呈現出偏折的現象，在掃描速度快的狀態下，由於孔洞孔徑大小的限制，離子無法在較短的時間內擴散並傳輸至奈米孔洞中儲存電解質溶液中的帶電荷離子；相反而言，在掃描速度慢的情況下，離子有足夠的時間擴散及傳輸，並儲存於奈米孔洞中，因此所呈現出之電容數值也較高，圖中隨著掃描速度的降低，所呈現出之循環圖漸漸呈現出較偏向矩形之循環伏安圖。



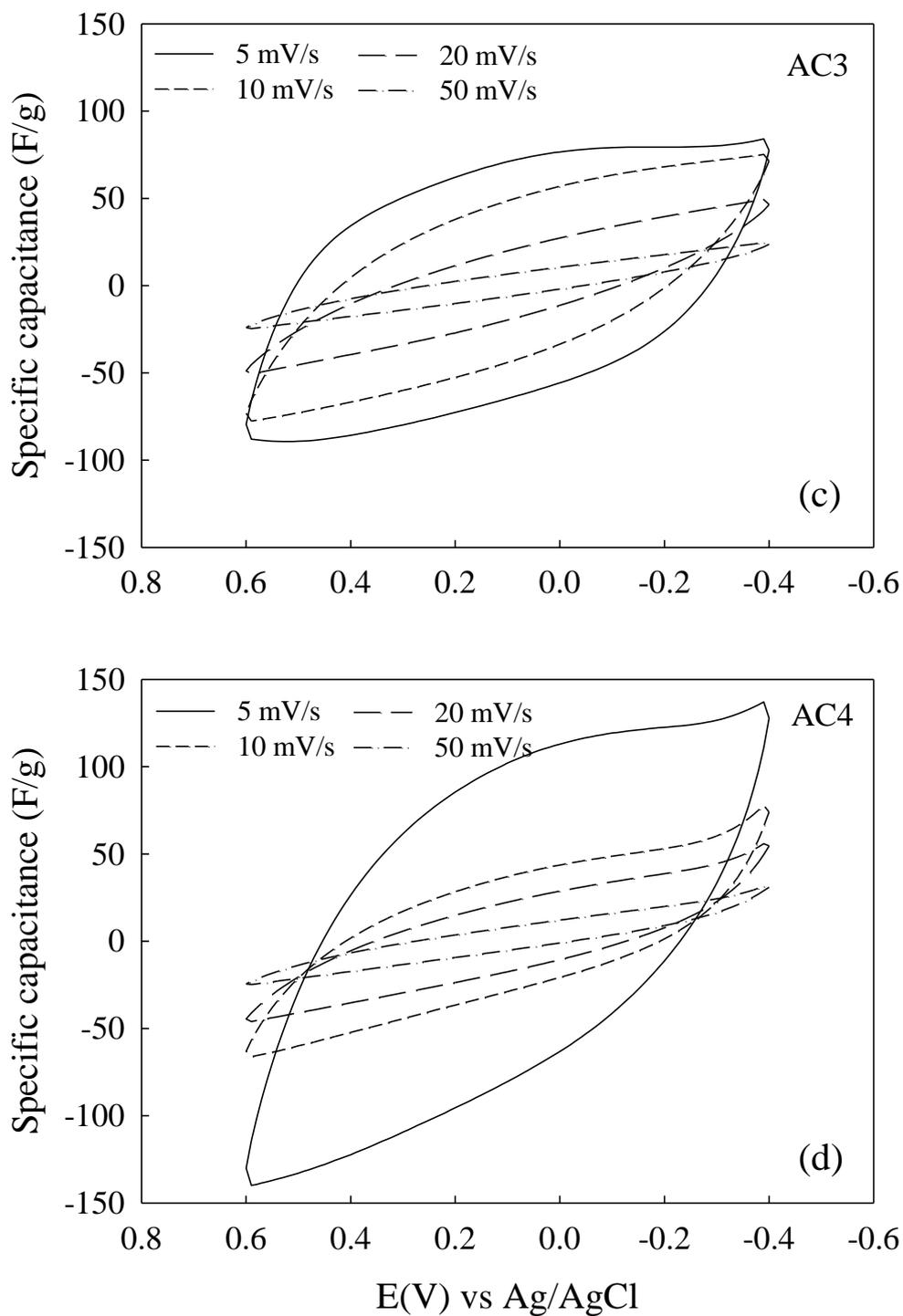


Figure 4.6 Specific capacitance of (a) AC1, (b) AC2, (c) AC3 and, (d) AC4 activated carbon electrodes measured by cyclic voltammetry at scan rate 5, 10, 20, and 50 mV/s in 1 M H₂SO₄ electrolyte solutions, respectively.

ii. 掃描速度影響：1 M NaCl

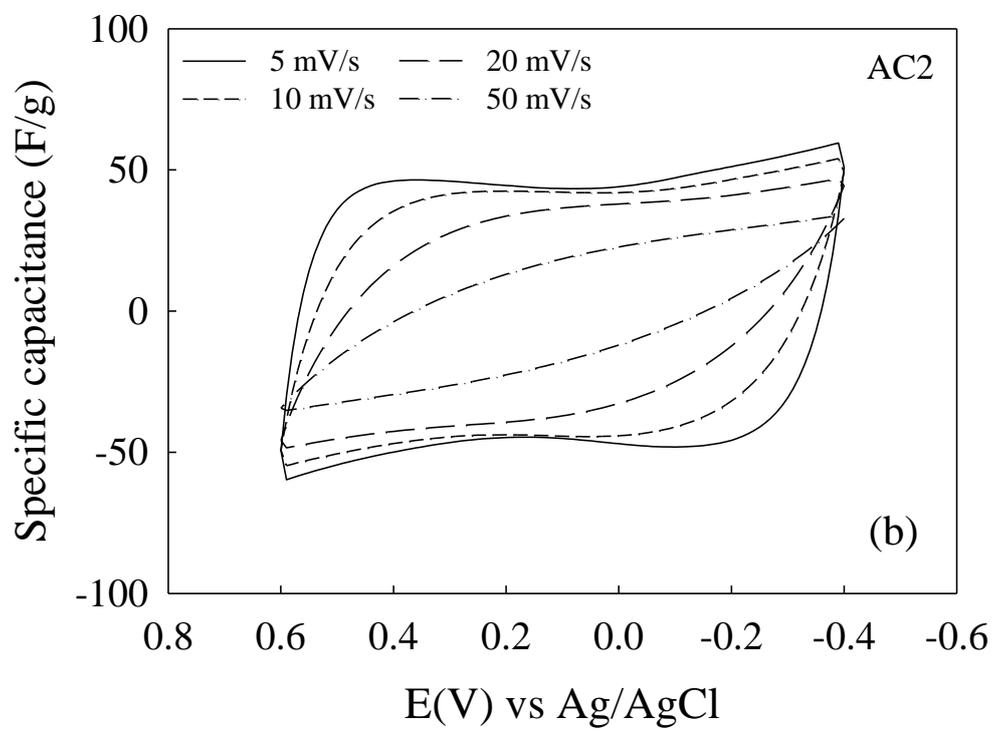
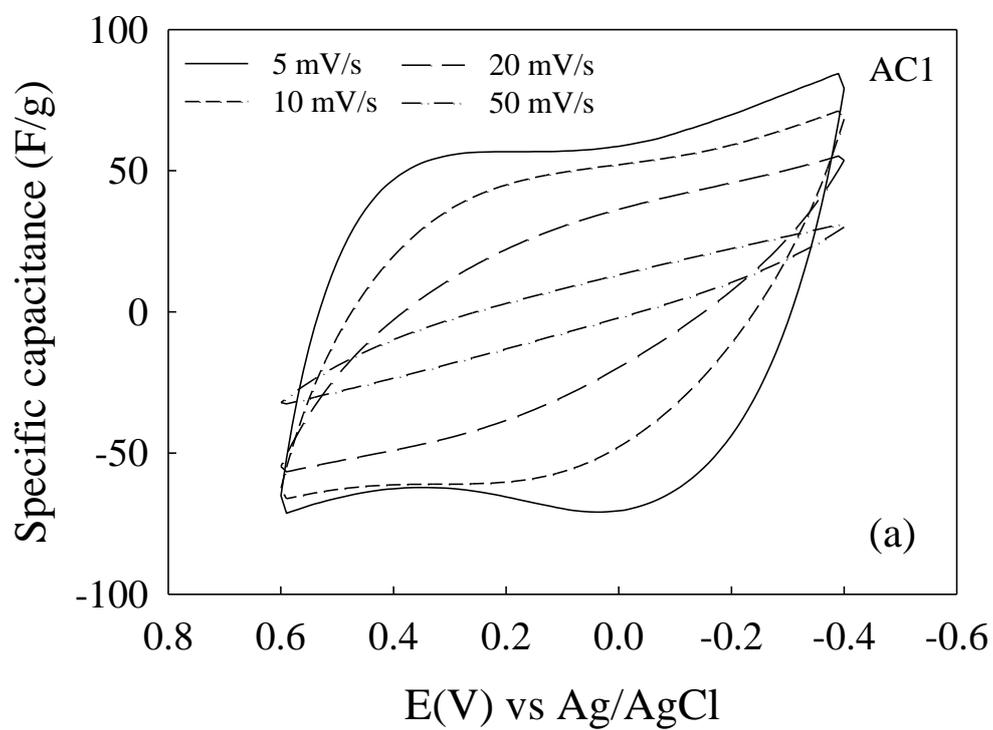
Figure 4.7 為使用 1 M NaCl 溶液所進行之循環伏安實驗，以了解各個活性碳電極對於去除 NaCl 的可行性探討。除可使用循環伏安圖進行判別之外，本研究亦使用積分的方式進行判別，其積分後之電容值詳述於 Table 4.4。

在四種活性碳掃描速度為 5 mV/s 之循環伏安圖中可觀察到，在相對較慢的循環伏安圖中，圖行呈現出較趨近於方正的矩形，表示在足夠的時間下離子可較完全的擴散進入孔洞中進行儲存，較趨近於理想的電雙層電容器。而在電壓 0.2 到 0.4 V 時有一明顯波谷出現，造成此現象原因為材料表面之微孔洞所造成的電雙層重疊效應，由於電極材料表面電性的影響，材料在固定電壓下表面呈現不帶電的狀態，此時微孔洞表面之電雙層厚度增加，在微孔洞的電雙層中由於微孔洞的電雙層厚度增加使得孔洞兩邊的電雙層產生重疊的現象，導致儲存離子的能力降低，電容數值因而下降。隨著掃速度的增加，電容數值開始呈現出下降的趨勢，隨著掃描速度的增加離子擴散至孔洞的時間開始減短，離子無法完全擴散至孔洞中，所能儲存離子的能力也因此下降。

Table 4.4 中，AC1 在掃描速度為 5 mV/s 時，具有較高的比電容數值為 103.61 F/g，其原因為 AC1 具有較高的比表面積，可以儲存較多的離子於孔洞中。而在掃描速度 100 mV/s 時，AC2 卻具有較高於 AC1 的比電容數值，其比電容值為 10.74 F/g，AC1 為 4.18 F/g，原因為 AC2 具有較高的中孔洞比表面積。AC1 雖具有較高的比表面積，但其微孔洞之比表面積較 AC2 高出許多，在高掃描速度下，由於離子無法快速的擴散微孔洞，使得微孔洞儲存離子的效益變低，因此電容數值較低。

Table 4.4 Specific capacitance from cyclic voltammetry curves for activated carbon electrodes in 1.0 M NaCl solution.

Active carbon	Capacitance(F/g)				
	100 mV/s	50 mV/s	20 mV/s	10 mV/s	5 mV/s
AC1	4.18	12.28	42.80	76.12	103.61
AC2	10.74	25.50	54.86	73.65	86.42
AC3	6.00	12.00	39.59	67.13	90.68
AC4	8.76	23.14	54.72	81.82	101.60



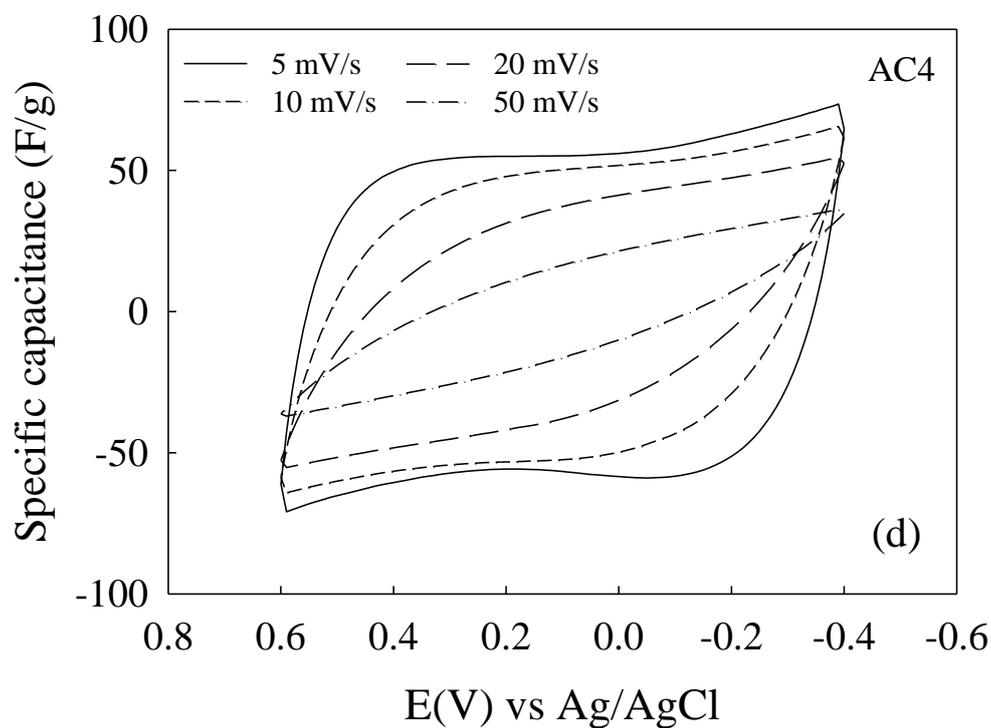
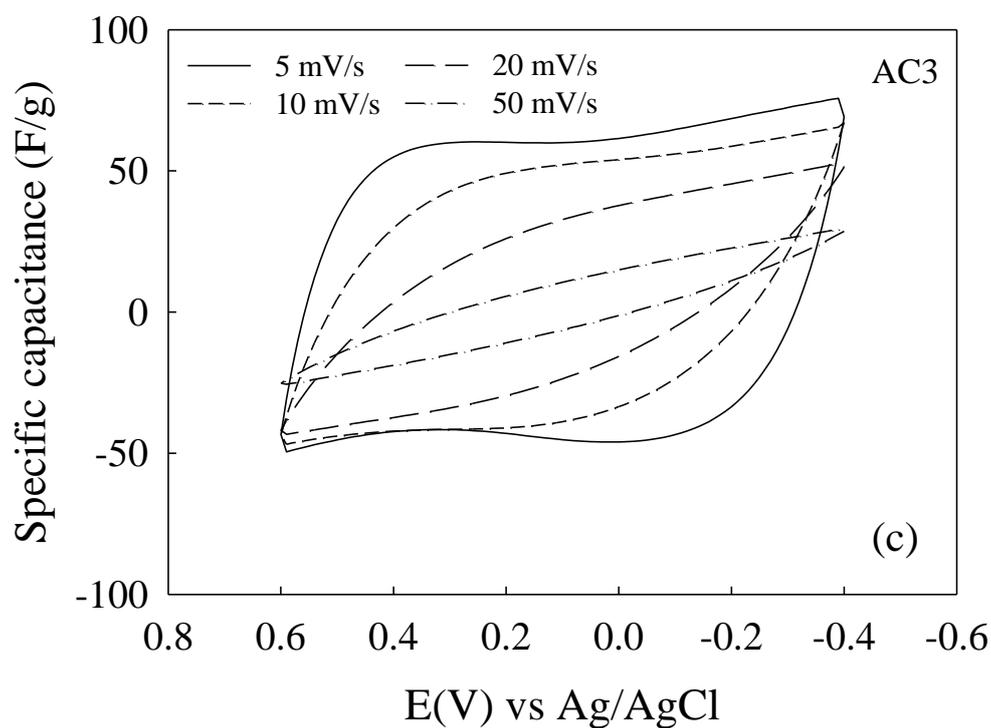


Figure 4.7 Specific capacitance of (a) AC1, (b) AC2, (c) AC3 and, (d) AC4 activated carbon electrodes measured by cyclic voltammetry at scan rate 5, 10, 20, and 50 mV/s in 1 M NaCl electrolyte solutions, respectively.

iii. 濃度影響

使用循環伏安法進行電化學分析時，除了掃描速度的影響外，電解質溶液濃度，亦是影響原因之一。實驗中，將 NaCl 溶液濃度由 1 M 降低至 0.01 M，藉此探討電解質溶液濃度在各種活性碳孔洞中的擴散情形，由上節實驗結果得知在掃描速度慢的情況下，材料之電容特性最為顯著，本小節實驗中選用掃描速度 5 mV/s 對於活性碳電極進行濃度影響分析，實驗結果如 Figure 4.8 所示。

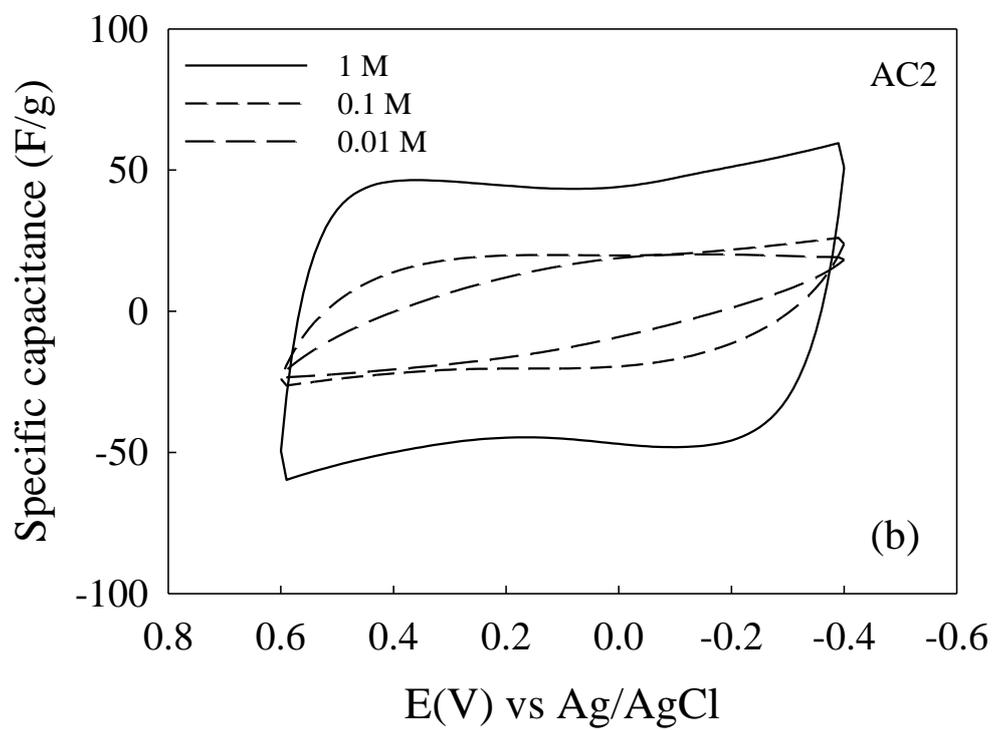
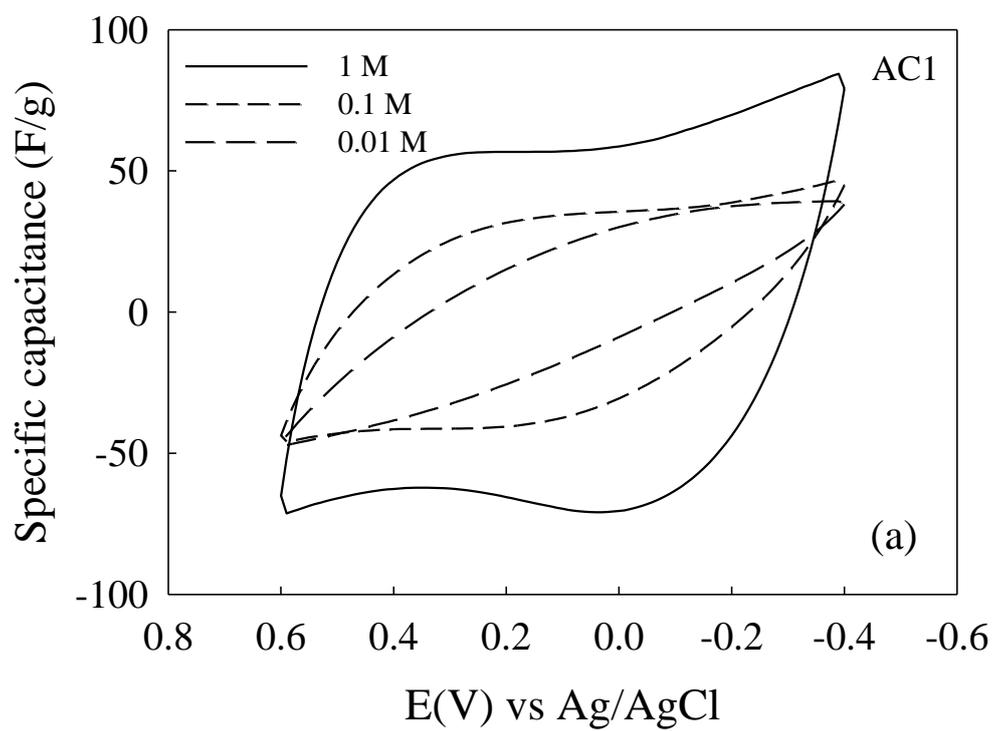
觀察 Figure 4.8 發現，在 1 M NaCl 相對濃度較高的電解質溶液中，電雙層壓縮效應顯著，係由於溶液中的離子驅動力(driving force)較大，電雙層厚度較薄，電容層重疊的影響降低，離子易擴散至孔洞中，微孔洞使用率提高，循環伏安圖較為方正，電容值也因而增加。此時 AC1 到 AC4 的電容值為 103.61 F/g、86.42 F/g、90.68 F/g 及 101.60 F/g，根據實驗結果，在高濃度的情況下活性碳電極為儲存能力良好的電雙層電容器，溶液濃度越高離子在溶液中的驅動力越大。相反而言，以 AC1 為例，在溶液濃度為 0.01 M 的情況下圖形產生嚴重偏折，此現象表示活性碳電極儲存離子的能力下降電容值為 28.91 F/g，目前研究中已有文獻探對於相關問題進行探討(Hou *et al.*, 2006)，隨著溶液濃度降低，電解質溶液整體阻抗增加，圖形開始呈現偏折，微孔洞電雙層重疊現象加劇，離子被排除於孔洞之外，無法擴散傳輸至孔洞中，造成儲存離子的能力降低，電容數值呈現出下降的趨勢。

Figure 4.9 為使用式 3.1 之電容值計算結果，圖中可觀察到，活性碳電極隨著 NaCl 濃度的下降，電容數值亦相對降低，承 BET 之實驗結果，活性碳比表面積中，微孔洞所占比例高，在高濃度的溶液下，具有良好的儲存離子能力，在低濃度的溶液中，由於電雙層重疊效應的影響，使得可被利用的比表面積相對下降，所呈現出之比電容數值也較低。

綜觀上述實驗結果，電解質溶液濃度越高，此時離子具有較高的濃度梯度 (concentration gradient)，孔洞表面電雙層壓縮顯著，使離子能夠快速擴散至孔洞中進行儲存的動作。隨著電解質溶液濃度的降低，濃度梯度降緩，電雙層表面壓縮行為漸緩，表面厚度增加，微孔洞中電雙層開始產生重疊效應，奈米孔洞對於離子的排除性增加。

Table 4.5 Specific capacitance of activated carbon electrodes measured by cyclic voltammetry for various concentrations NaCl solution.

Active carbon	Capacitance(F/g)		
	1 M	0.1 M	0.01 M
AC1	103.61	50.61	28.91
AC2	86.42	32.64	20.37
AC3	90.68	55.28	16.14
AC4	101.60	77.09	18.80



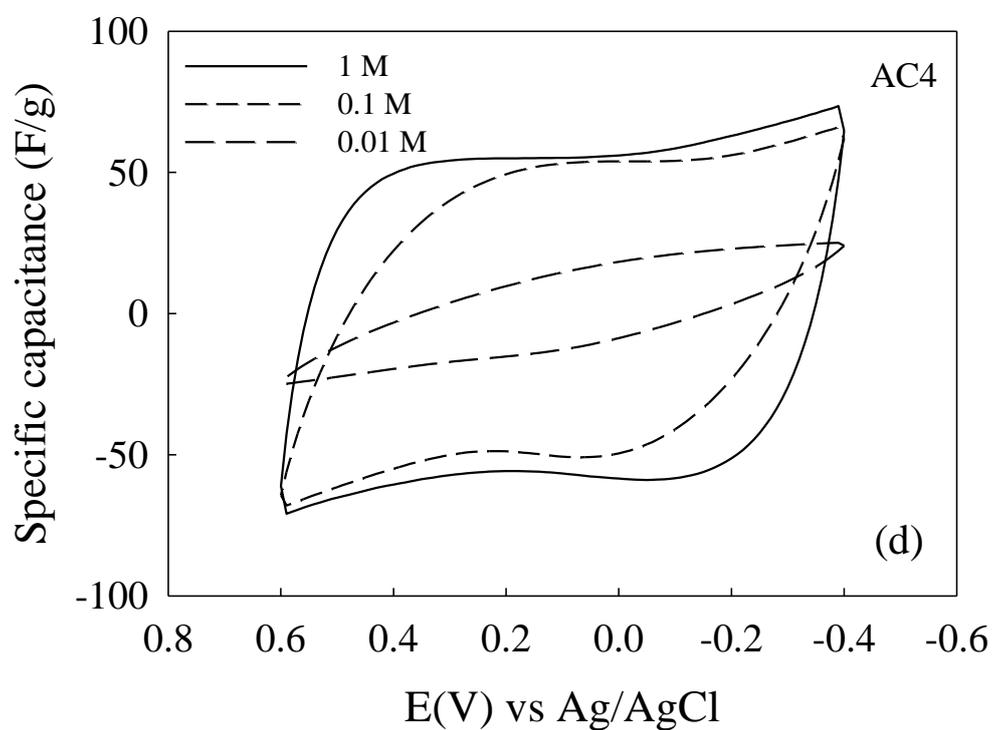
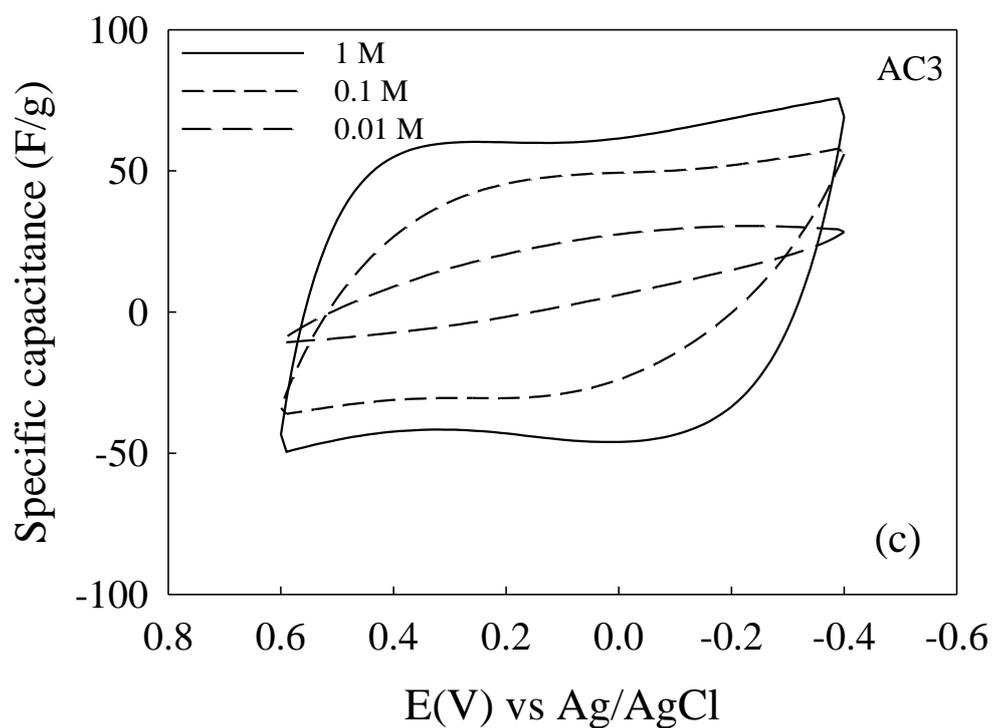


Figure 4.8 Specific capacitance of (a) AC1, (b) AC2, (c) AC3 and, (d) AC4 activated carbon electrodes measured by cyclic voltammetry using scan rate of 5 mV/s for electrolyte solutions of 1, 0.1, and 0.01 M NaCl.

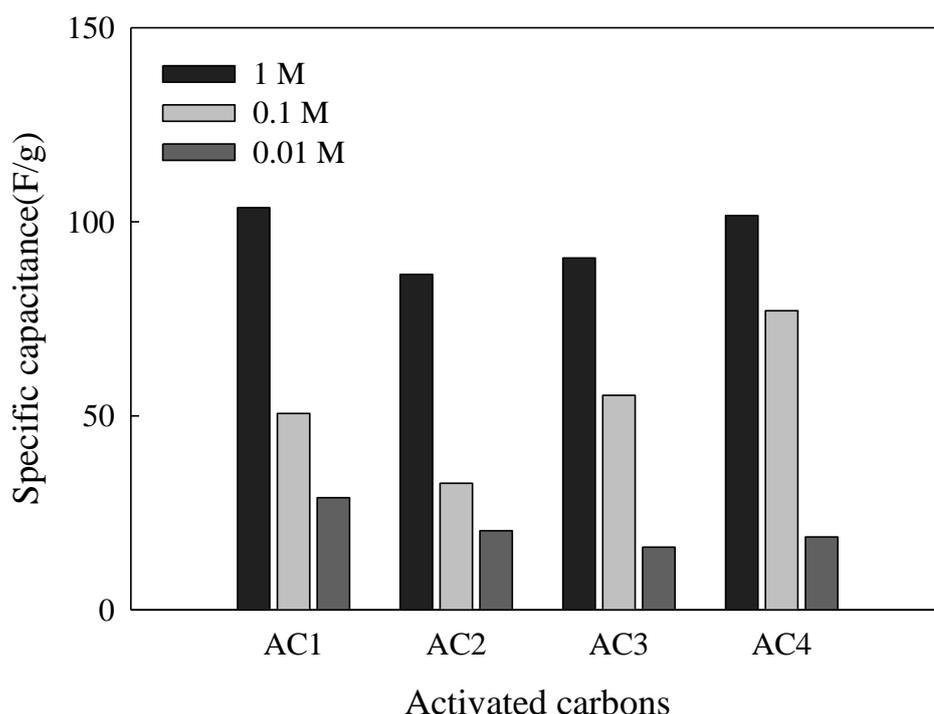


Figure 4.9 Specific capacitance from cyclic voltammetry curves for activated carbon electrodes in various NaCl solutions.

Table 4.6 系將 Table 4.5 中各種活性碳之比電容數值及定電流充放電實驗，於濃度 1 M、0.1 M、0.01 M NaCl 溶液下進行實驗，並將兩者實驗結果進行比較。實驗結果均顯示出，隨著 NaCl 溶液濃度的下降，兩者實驗均由於溶液濃度的降低，儲存的能力因而受到影響。在定電流充放電的實驗中，數值雖有表現出下降的趨勢，影響較不顯著，以濃度 1 M NaCl 及 0.1 M NaCl 為例，進行濃度變化對於比電容數值影響時，AC1、AC2、AC3 及 AC4 之電容數值分別下降 1.09%、21.61%、11.86% 與 2.84%，下降趨勢較不顯著。相較於定電流充放電實驗，以循環伏安法實驗在 NaCl 溶液濃度為 1 M 及 0.01 M 時，所計算出之儲存離子的比電容數值則下降 51.15%、62.23%、39.04% 及 24.12%，受到濃度的影響有較明顯的情況。比較結果顯示，改變溶液濃度的實驗中，以 AC2 影響最為顯著，AC4 所受到的影響最低。根據實驗結果發現，濃度的改變對於電化學特性分析具有影響力，且對於循環伏安法實驗的影響較顯著。

Table 4.6 The specific capacitance from Galvanostatic charge/discharge and cyclic voltammetry experiment in 1 M NaCl electrolyte with a current load of 0.1 A/g and 5 mV/s for activated carbons.

Capacitance (F/g)	Charge/discharge			Cyclic voltammetry		
	1 M NaCl	0.1 M NaCl	0.01 M NaCl	1 M NaCl	0.1 M NaCl	0.01 M NaCl
AC1	58.87	58.23	25.99	103.61	50.61	28.91
AC2	56.50	44.29	12.88	86.42	32.64	20.37
AC3	52.60	46.36	17.36	90.68	55.28	16.14
AC4	57.03	55.41	20.95	101.60	77.09	18.80

4.2 活性碳電極的電吸附行為分析

在上小節活性碳電極電容特性分析中，活性碳電極根據其孔洞分布及孔徑大小為影響儲存能力的一項因子，為了解材料對於電吸附實驗之影響，本節實驗選用於電化學特性分析中，在改變不同實驗參數下，有顯著差異的活性碳電極，選用 AC1 與 AC2 進行批次式電吸附平衡實驗。

4.2.1 電壓影響(effect of applied voltage)

在電吸附實驗中，主要以電場作為驅動力，使水體中的帶電荷離子受到庫倫靜電力的驅使，儲存於相反電性的活性碳電極板上，文獻中顯示水在施加電壓在超過 1.23 V 時，電解質溶液中的水由於電壓過大而產生水解的現象，進而產生氫氣及氧氣，使得溶液 pH 降低(Hou & Huang, 2013)。Figure 4.10 中首先以 0.2 V 進行電壓的施加，每三十分鐘後將電壓提升 0.2 V，最終電壓為 1.2 V 後，再施以 0.0 V，使電極表面呈現出不帶電的狀態，使儲存於電極孔洞中的離子，自行擴散回到水體當中，由實驗中可觀察到不同活性碳電極在不同電壓下儲存 NaCl 的能力。

在相同的實驗條件下電壓施加至 1.2 V 時 AC1 之 NaCl 去除效率為 70.2%，AC2 為 47.1%，相較之下 AC1 具有較佳的儲存能力，承上節中以 1 M 的 NaCl 進行的循環伏安法實驗結果，AC1 活性碳電極具有最佳儲存效果，原因為 AC1 活性碳電極具有較高的比表面積用以儲存水體中之帶電荷離子，在此電吸附實驗中可進一步的再次證明此實驗結果。在 AC1 的下降趨勢圖中，藉由改變電壓的施加導電度呈現出不同的下降趨勢，經過施加 0.2 V、0.4 V、0.6 V、0.8 V、1.0 V 及 1.2 V，不同電壓的導電度下降比例分別為 7.1%、15.7%、28.1%、41.1%、57.5% 及 70.2%，而在 AC2 的下降趨勢圖中亦與 AC1 相同，不同電壓的導電度下降比例分別為 1.2%、2.8%、8.6%、10.8%、11.6% 與 23.8%，與 AC1 不同之處在於 AC1 在改變不同的施加電壓時，觀察其導電度下降趨勢呈現出明顯的變化，而

在 AC2 的實驗中，僅有在電壓由施加 1.0 V 增加為 1.2 V 時變化較為顯著，AC1 在電壓施加 1.0 V 及 1.2 V 時，總去除效率從 57.5% 增加至 70.2%，相差 12.7%，而 AC2 則是由 30.7% 增加至 47.1%，兩者去除效率相差 16.4%。由實驗結果可觀察到以活性碳作為電極時，電壓的最佳使用參數為 0.8 V 到 1.2 V，又以電壓為 1.2 V 時電場最強，具有最高的移除效率，因此本研究接下來之電吸附實驗均以 1.2 V 作為電壓操作參數。

將導電度計測得之導電度數值以式 3.3 行計算出吸附容量，結果於 Figure 4.10 及 Table 4.7。Figure 4.11 顯示中隨著電壓的上升，電吸附電容數值逐漸提高，此原因為在較高的電壓下電場的引力較強，電雙層的厚度會由於電場的強度而有所改變，在高電壓下電雙層受到電場的引力強，進而產生電雙層壓縮，電雙層表面電荷密度增加，不易產生電雙層重疊效應，離子被排除在孔洞外的機率降低，微孔洞利用率也會相對的提升，相反而言，在電壓低的情況下電場強度低，所形成之電雙層表面電荷密度較低，易有電雙層重疊效應的產生，儲存能力較不顯著。實驗在 180 分鐘時以 0 V 進行脫附實驗，實驗結果顯示以活性碳為基材之碳電極均有良好的脫附效果，且大約在時間 200 分鐘後大部分的離子都已回復至水體中，最後於 240 分鐘實驗結束時，AC1 及 AC2 脫附效率分別為 96.07% 及 91.64%。

AC1 在各電壓下均有較佳儲存離子的能力，原因為 AC1 本身具有較高的比表面積，可儲存的離子數量較多，在電壓施加為 1.2 V 時，AC1 及 AC2 的吸附容量分別為 10.08 mg/g 及 8.86 mg/g，利用式 3.4 計算出 AC1 及 AC2 之比表面積利用率，AC1 比表面積為 939.68 m²/g，AC2 得比表面積為 661.85 m²/g，經計算後得到 AC1 得比表面積利用率為 4.59%，AC2 比表面積利用率為 4.49%，兩者活性碳電極在比表面積的利用率上均不顯著，經由計算後可得知，雖然 AC1 的電吸附容量較高，但經過換算後，比表面積的利用效率卻與 AC2 差異不大，因此可進一步的發現，AC1 具有較高的電吸附容量原因為其高比表面積所貢獻而得，AC2 雖在導電度的監測及吸附容量的結果上顯示儲存離子的效果不佳，但在表面積利用率上卻與 AC1 差不多，因此可推斷出 AC2 儲存效果不佳原因為，

比表面積不足所造成的結果。

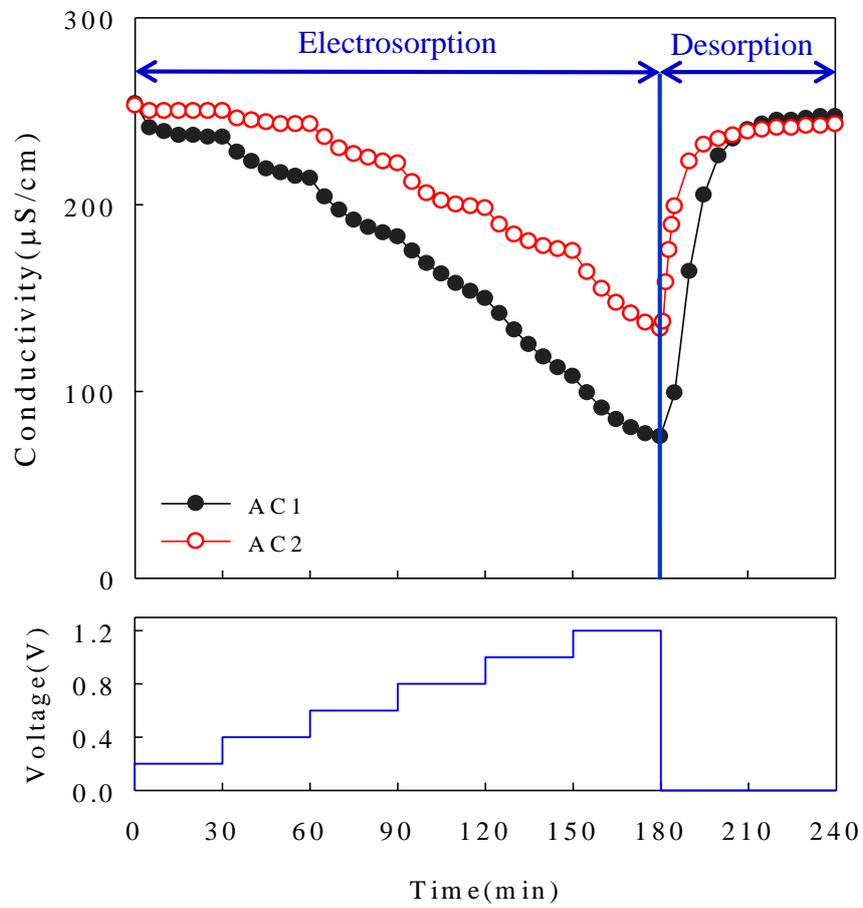


Figure 4.10 The conductivity value of electro-sorption process of 2 mM NaCl electrolyte with various applied voltages.

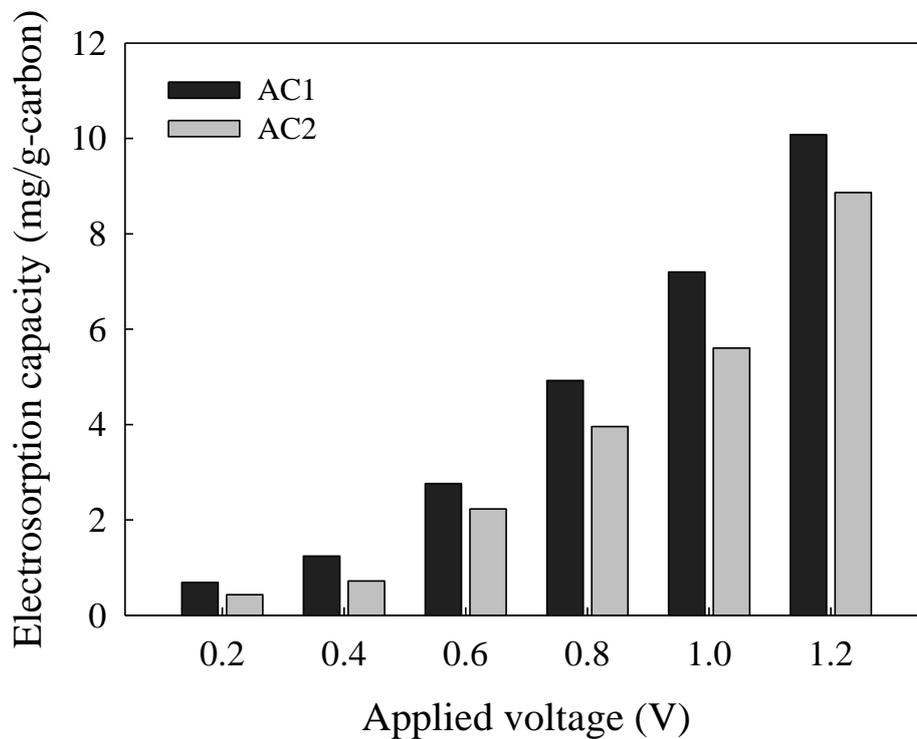


Figure 4.11 Electro sorption capacity value for effect of applied voltages electro sorption process.

Table 4.7 Electro sorption capacity of AC1 and AC2 for various voltages.

Electrosorption capacity(mg/g)	Applied voltage					
	0.2 V	0.4 V	0.6 V	0.8 V	1.0 V	1.2 V
AC1	0.69	1.24	2.76	4.92	7.20	10.08
AC2	0.43	0.72	2.23	3.96	5.60	8.86

4.2.2 濃度影響(effect of concentration)

除電壓對於電吸附實驗的影響外，溶液濃度也是影響吸附量結果的影響參數之一，藉由改變實驗的初始濃度探討在不同濃度下，電解液濃度對於活性炭電吸附容量之影響。Figure 4.12 為使用不同濃度 NaCl 溶液，以 1.2 V 為施加電位之等溫吸附曲線。圖中實驗濃度為 1、2、3、4 及 5 mM，AC1 及 AC2 的吸附容量為 13.48 mg/g 與 11.44 mg/g。在循環伏安法的實驗中，在電解液濃度低的情況下，孔洞對於離子的排除性較高，離子不易擴散至孔洞中，隨著溶液濃度的提升，濃度梯度增加，離子可輕易擴散至孔洞中，電吸附容量增加。

使用 Langmuir 及 Freundlich 兩種等溫吸附模式對於實驗之數據進行分析，進而探討其吸附行為模式。分析結果顯示，實驗中 AC1 及 AC2 的最大吸附量為 13.83 mg/g 及 11.57 mg/g，實驗結果發現 AC1 與 AC2 對於 Langmuir 模式與 Freundlich 均具有良好的相關性，其相關係數(r^2)均大於 0.95。綜合以上實驗結果，隨著 NaCl 溶液初始濃度的提升，溶液中的驅動力增加，表面電荷密度提升，電雙層重疊效應的影響漸小，使得吸附容量也隨之增加。

Table 4.8 Langmuir and Freundlich isotherm of parameter for AC1 and AC2 electrodes.

Activated carbon	Langmuir			Freundlich		
	$q_m(\text{mg/g})$	K_L	R^2	K_F	n	R^2
AC1	13.83	0.13	0.971	4.66	4.59	0.965
AC2	11.57	0.04	0.995	0.10	2.44	0.999

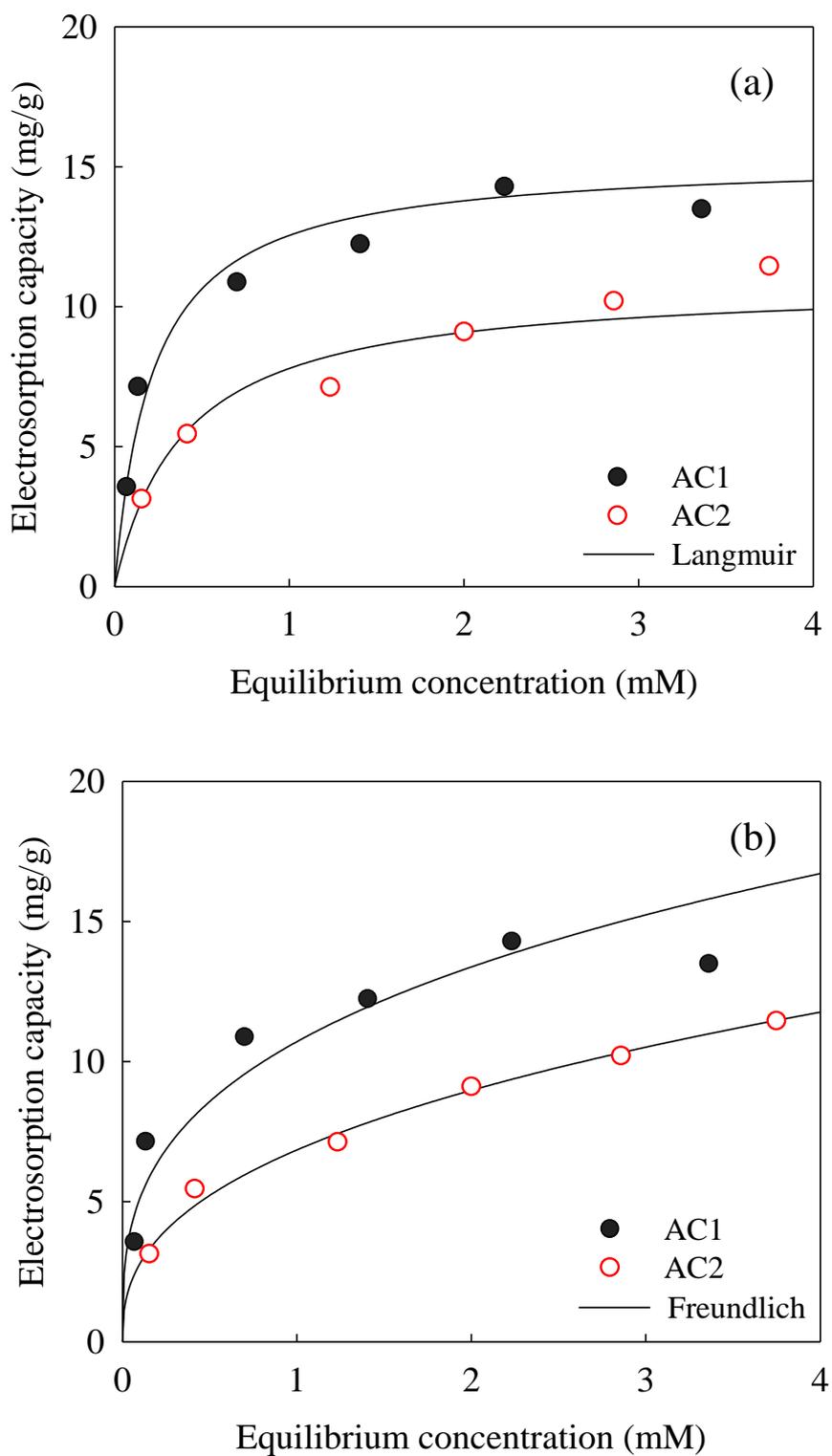


Figure 4.12 The (a) Langmuir and (b) Freundlich isotherms at 1.2 V of NaCl by AC1 and AC2 activated carbon electrodes.

4.3 奈米碳管-聚乙烯醇複合式電極的物理特性分析

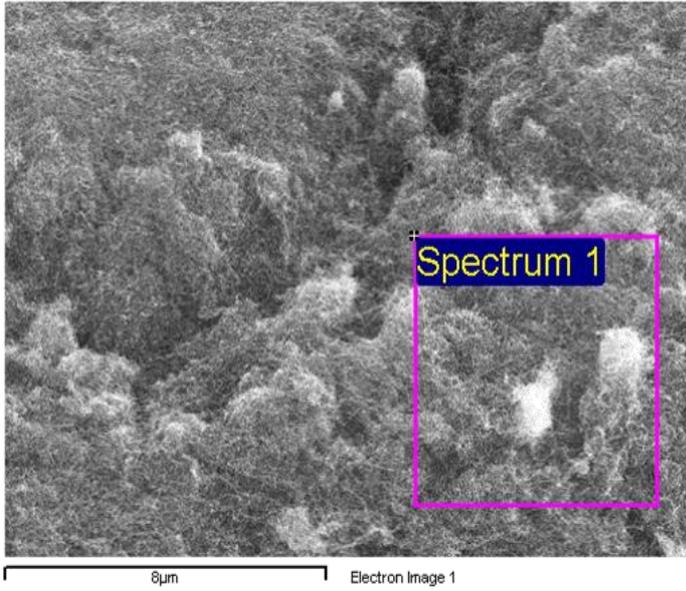
4.3.1 MWCNT 表面特性分析

在 4.1 及 4.2 節實驗中，將活性碳電極應用於電容去離子技術，但實驗結果顯示活性碳電極，由於活性碳及聚偏氟乙烯均會影響電極的導電性及親水性，且活性碳電極雖具有高比表面積，但在 BET 的實驗結果顯示，活性碳的高比表面積大部分均由微孔洞所貢獻，在低濃度及低電壓的情況下，微孔洞由於電雙層重疊的影響，不利於儲存水體中的帶電荷離子。因此在 Park & Choi (2010)的研究中顯示，選用親水性的聚乙烯醇(polyvinyl alcohol, PVA)做為電極材料之黏著劑製作出具親水性之活性碳電極，可增加電極的脫鹽能力。另外 Shaffer & Windle (1999)最先以聚乙烯醇作為奈米碳管的黏著劑，製作出奈米碳管-聚乙烯醇複合式電極 (Multiwalled carbon canotube/poly(vinyl alcohol) composite electrode, MWCNT-PVA)，奈米碳管具有良好的導電性，且係以中孔洞為主之奈米孔洞碳材，有利於電吸附實驗的進行。然而現今研究中 MWCNT-PVA 電極，僅應用於電機工程中做為導電之材料，尚未使用於水處理實驗及任何電吸附實驗中，因此本節將奈米碳管-聚乙烯醇複合式電極，從製程到最後應用於電吸附實驗做一個深入性的探討，並在各項測試實驗中與 AC1 進行比較。

a. MWCNT 之表面特性分析

Figure 4.13 與 Figure 4.14 分別為奈米碳管純化前後之 SEM 及 EDX 圖，奈米碳管在製作過程中常使用金屬做為製作奈米碳管之基材，在燒製完成後金屬基材會附著於碳管表面，且在製作過程中未形成為碳管之碳源，會以粒狀方式存在於碳管之間，造成奈米碳管純度降低，為去除表面雜質及提升吸附力，本研究中使用 3 M HNO₃ 對於奈米碳管進行純化。

Figure 4.17 為未進行純化之奈米碳管，圖中未純化之奈米碳管呈現出塊狀的型態，且表面上白色亮塊處有不純物質的聚集，經 EDX 分析後發現，奈米碳管表面上有在製作過程中所留下之 Al 附著於碳管表面。Figure 4.14 中為使用 3 M HNO₃ 純化後之奈米碳管，在 SEM 圖中可觀察到，經過純化過後的奈米碳管，表面管狀結構明顯且稠密交錯，且並無明顯雜質聚集於表面，雜質已被去除，進一步的以 EDX 進行分析，分析結果顯示奈米碳管表面已無 Al 金屬附著，純度已相對提升。



Element	Weight%	Atomic%
C	94.82	96.27
O	4.46	3.40
Al	0.72	0.32

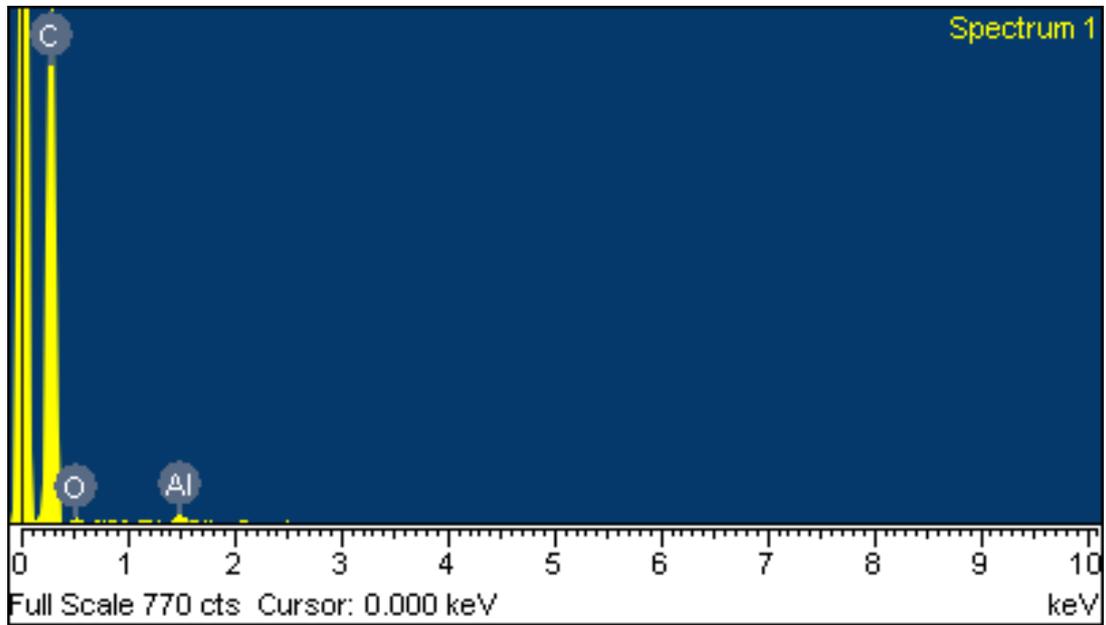
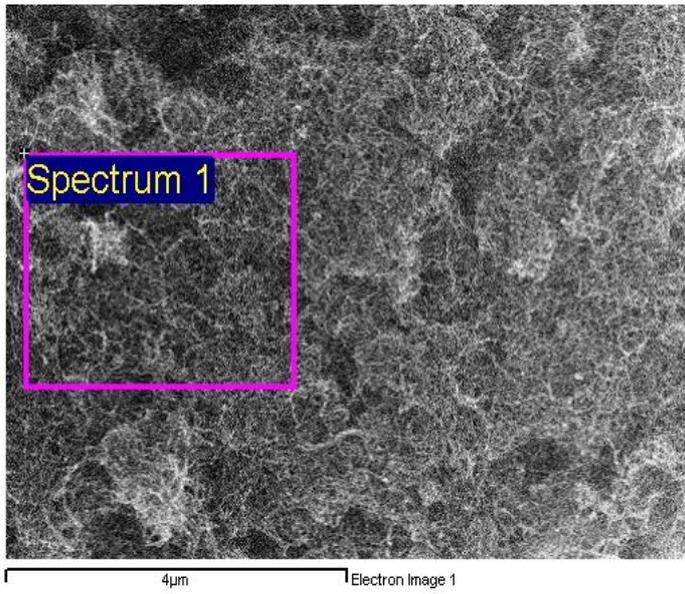


Figure 4.13 SEM and EDX for MWCNTs.



Element	Weight%	Atomic%
C	86.49	89.50
O	13.51	10.50
Al	0.00	0.00

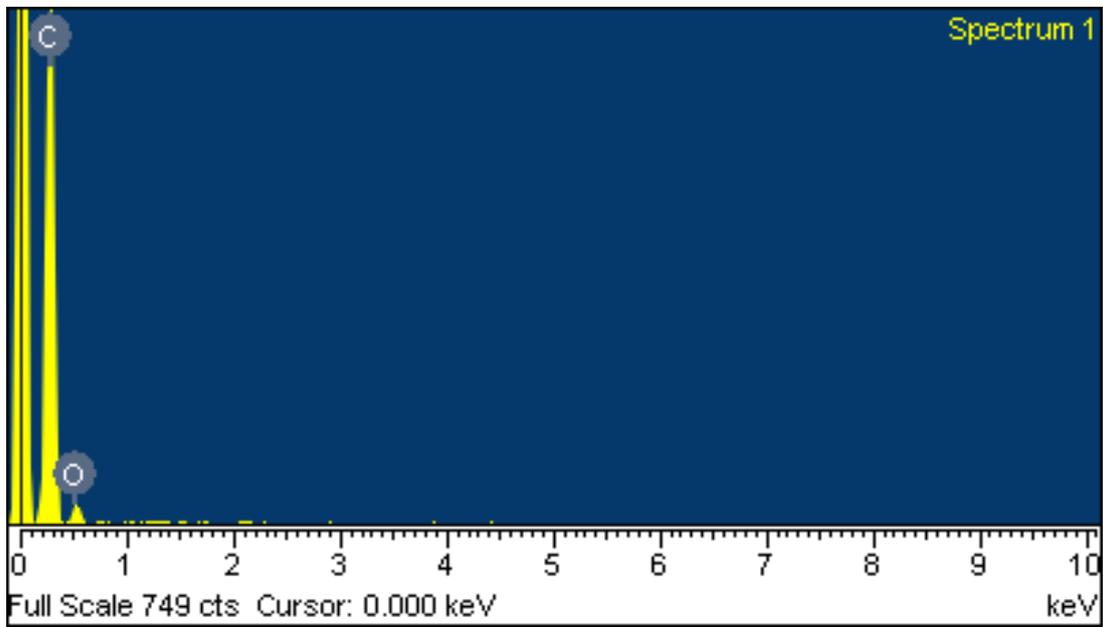


Figure 4.14 SEM and EDX for purification MWCNTs.

b. FT-IR 表面官能基分析

根據部分研究顯示(Rosca *et al.*, 2005)，經過純化之奈米碳管會由於使用之 HNO_3 濃度高低及實驗時間破壞碳管表面，進一步的架接官能基於碳管表面，因此以 FT-IR 對於表面官能基的產生進行觀察。Figure 4.15 為原始奈米碳管與純化後奈米碳管之 FT-IR 圖譜，由結果可知，初始的奈米碳管表面之官能基與使用 3 M HNO_3 進行純化之奈米碳管，兩者的表面官能基團圖譜差異不顯著，分別在波長為 1550 cm^{-1} 及 2350 cm^{-1} 時有波峰產生，經對照標準紅外線圖譜顯示，在波長 1550 cm^{-1} 有一波峰的產生，為羧酸根(Carboxylate, COO^-)所形成的羧酸鹽，波長 2350 cm^{-1} 為 CO_2 。由此可知奈米碳管本身在製備成型後本身已具有特殊官能基，且經過 3 M HNO_3 純化後並無官能基嫁接於碳管表面。

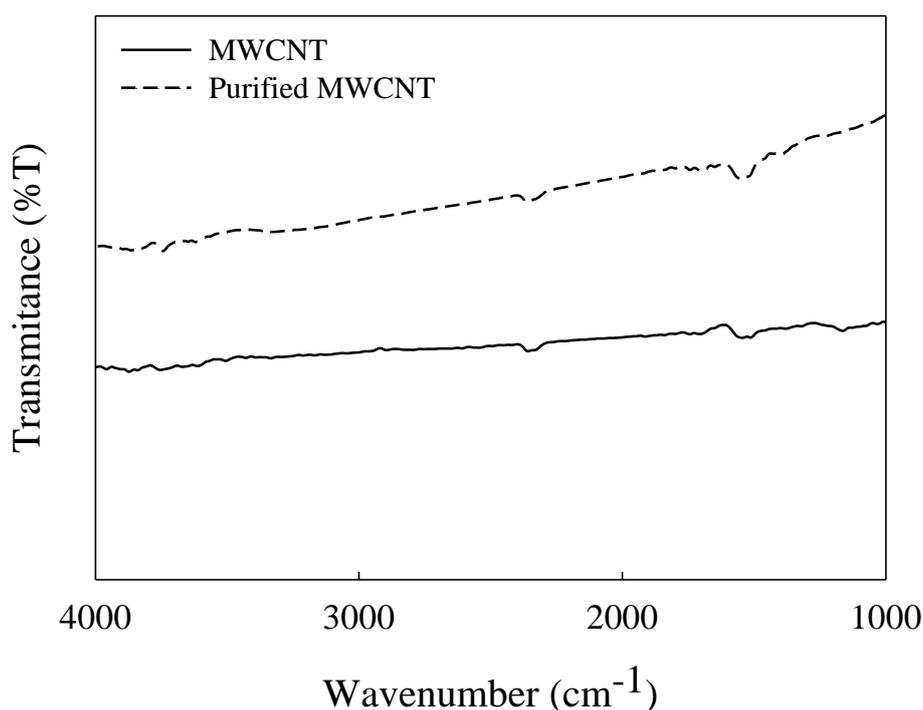


Figure 4.15 FT-IR curves of MWCNT and Purification MWCNT.

c. 比表面積測定分析

為了解純化後奈米碳管與 4.1 節活性碳 AC1，在比表面積、孔徑大小及孔徑分布的差異，以氮氣吸脫附對於對純化過後的奈米碳管進行測試與 AC1 進行比較。Figure 4.16 及 Figure 4.17 為氮氣吸脫附曲線及 BJH 孔徑分布曲線圖，其實驗結果之參數詳述於 Table 4.9 中。AC1 分析結果顯示比表面積為 939.68 m²/g 中孔洞的比表面積約為 50%，平均孔徑為 2.10 nm，而 MWCNT 比表面積為 207.50 m²/g 占總比表面積之 88%，平均孔徑為 13.70 nm，經對照 IUPAC 的圖譜後顯示，AC1 及 MWCNT 為典型之 Type IV 吸附模式，表示電極材料具有 2 nm 至 50 nm 的中孔洞材料中，結果顯示 MWCNT 屬於中孔洞的奈米孔洞碳材，其中孔洞在材料中的比例遠大於 AC1 活性碳，由於碳電極的比表面積、孔洞分布與其結構為影響電吸附實驗的主要原因之一，其影響結果包含儲存效果、傳輸能力等，根據兩者不同的奈米孔洞碳材對於電吸附實驗之結果影響於 4.3.3 節中進行進一步的探討。

Table 4.9 Porosity characteristics of multi-wall carbon nanotubes activated carbon.

Activated carbon	S _{BET} ^a (m ² /g)	S _{micro} ^b (m ² /g)	S _{meso} ^c (m ² /g)	V _{tot} ^d (cm ³ /g)	V _{micro} ^e (cm ³ /g)	Pore _{av} ^f (nm)
MWCNT	207.50	23.10	184.40	0.71	0.01	13.70
AC1	939.68	487.18	452.50	0.49	0.22	2.10

^aApparent BET area

^bMicroporous surface area derived from t-plot method

^cMesoporous surface area calculated by the difference of S_{BET} and S_{mi}

^dTotal volume of pores measured at P/P₀=0.99

^eVolume of micropores

^fAverage pore size of porous carbons

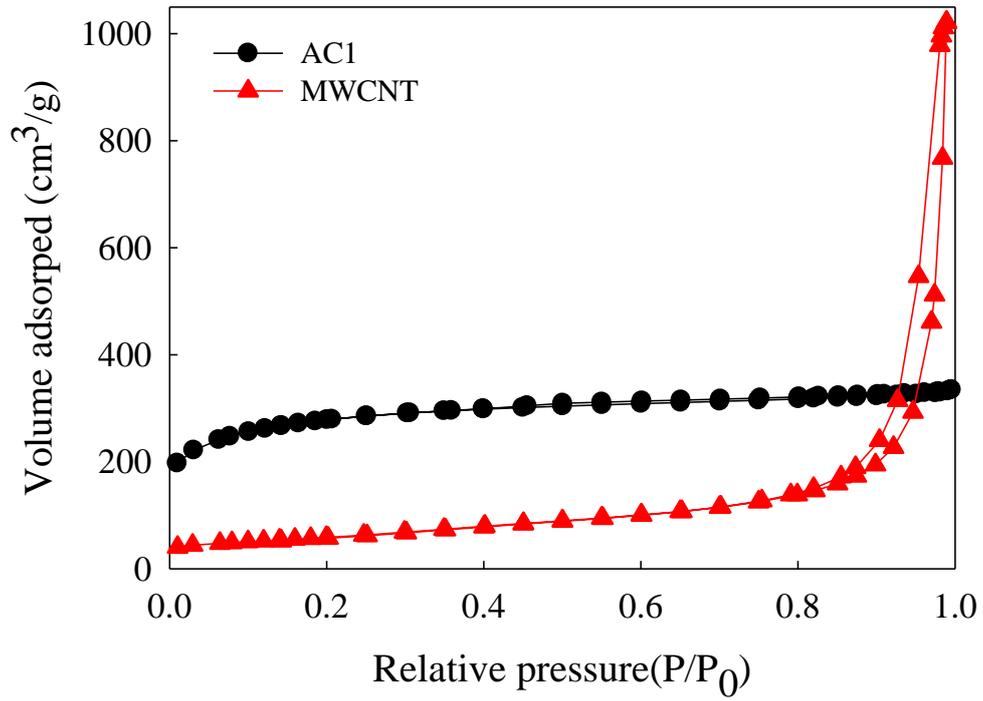


Figure 4.16 Nitrogen adsorption-desorption isotherms for AC1 and MWCNT.

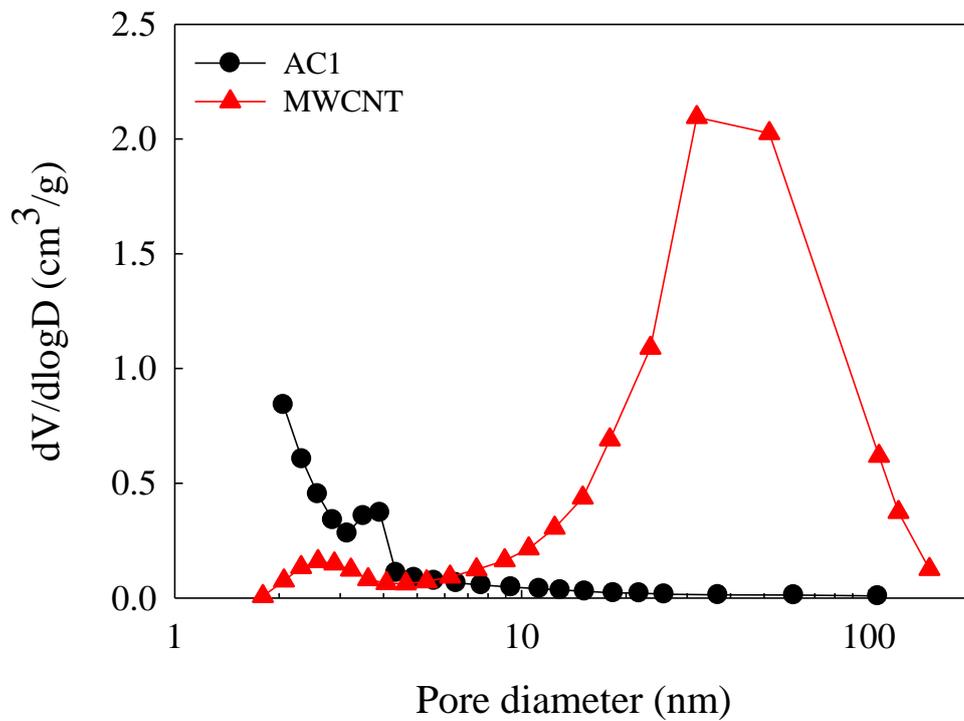


Figure 4.17 Pore size distribution of AC1 and MWCNT.

4.3.2 MWCNT-PVA 電極製作測試

a. PVA 比例對於電極機械性之影響

本節中使用聚乙烯醇做為奈米碳管複合式電極之黏著劑，由於對於黏著劑的添加量在目前僅有少數文獻中對於此進行探討，且在奈米碳管的使用量上僅添加到 10 wt% 進行導電性的測試(李惠菁，2008)，因此首先對於奈米碳管及聚乙烯醇間的添加量進行測試，並觀察電極表面的機械性質。

實驗中以奈米碳管為基材，並於其中添加 10 wt% 至 50 wt% 的聚乙烯醇製成 MWCNT-PVA 電極分別為 10 wt% PVA、20 wt% PVA、30wt% PVA、40 wt% PVA 及 50 wt% PVA，製成後的複合式電極再加入 10 wt% PVA 與 20 wt% PVA 的聚乙烯醇電極製作完成後，由於黏著劑添加比例不足，烘乾後材料隨即與石墨片分離並且有崩解的現象，30 wt% PVA 及 40 wt% PVA 的複合式電極已形成片狀式電極，唯電極表面有龜裂的現象，但在進行電化學測試時會漸漸由石墨片基板上剝落，而 50 wt% PVA 的奈米碳管複合式電極在製作完成後，電極呈現出平滑的表面，且進一步的進行電化學特性分析時，電極亦並無剝落的現象，因此本實驗選用 50 wt% PVA 的 MWCNT-PVA 電極，對於該電極進行電化學物特性及爾後之電吸附實驗進行測試。

b. 親水性測定

承 4.1 節中活性碳電極的親水性實驗測試結果，活性碳電極由於本身材料特性及使用具輸水性之聚合物作為黏著劑，在光學接觸角測定實驗中具有較高的角度，在實驗中改以親水性之聚乙烯醇作為黏著劑，以增加電極表面之親水性。Figure 4.18 (b)中為 MWCNT-PVA 電極之測量結果，經量測顯示水滴與電極間之接觸角角度約為 60.3° ，Figure 4.18 (a)為 AC1 電極之測量結果，其接觸角角度約為 120.1° 。根據實驗結果，MWCNT-PVA 電極表現出具有較強的親水特性，在進行電吸附實驗時，可增加水溶液與電極表面間的接觸，亦可減少離子擴散至孔洞的時間。

Table 4.10 Photographic angles of water droplets on the surface of AC1 and MWCNT-PVA electrodes.

Porous carbon	Angle(left)	Angle(right)
AC1	$120.6 \pm 0.71^\circ$	$120.4 \pm 0.93^\circ$
MWCNT-PVA	$60.32 \pm 0.49^\circ$	$60.34 \pm 4.50^\circ$

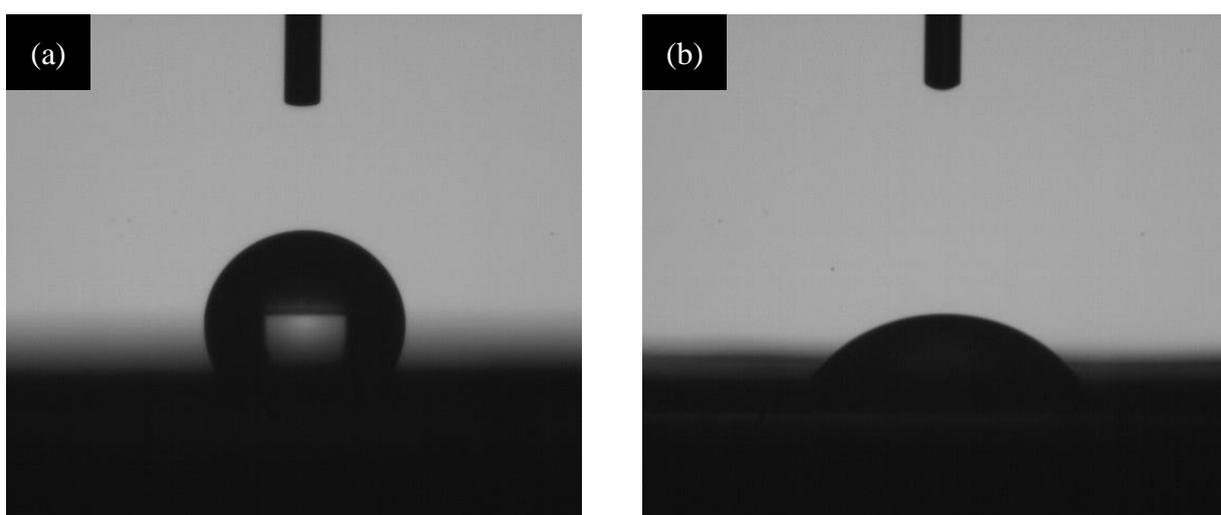


Figure 4.18 Photographic images of water droplets on the surface of (a) AC1 and (b)MWCNT-PVA electrodes.

c. 奈米碳管-聚乙烯醇複合式電極表面物性特性

Figure 4.19 為奈米碳管與複合式電極之 SEM 結果，以 10000 倍的倍率觀察奈米碳管與 MWCNT-PVA 電極表面。Figure 4.19 (a)以微觀的角度可觀察到奈米碳管縱橫交錯的聚集，可清楚的看到奈米碳管表面高低有別，呈現出不規則的情況。而 Figure 4. 19 (b)為 MWCNT-PVA 電極的 SEM 表面，與 Figure 4. 19 (a)比較後發現聚乙烯醇以包覆的方式於奈米碳管表面，並且分散均勻無黏著劑結塊的情形，形成平坦的片狀的 MWCNT-PVA 電極。

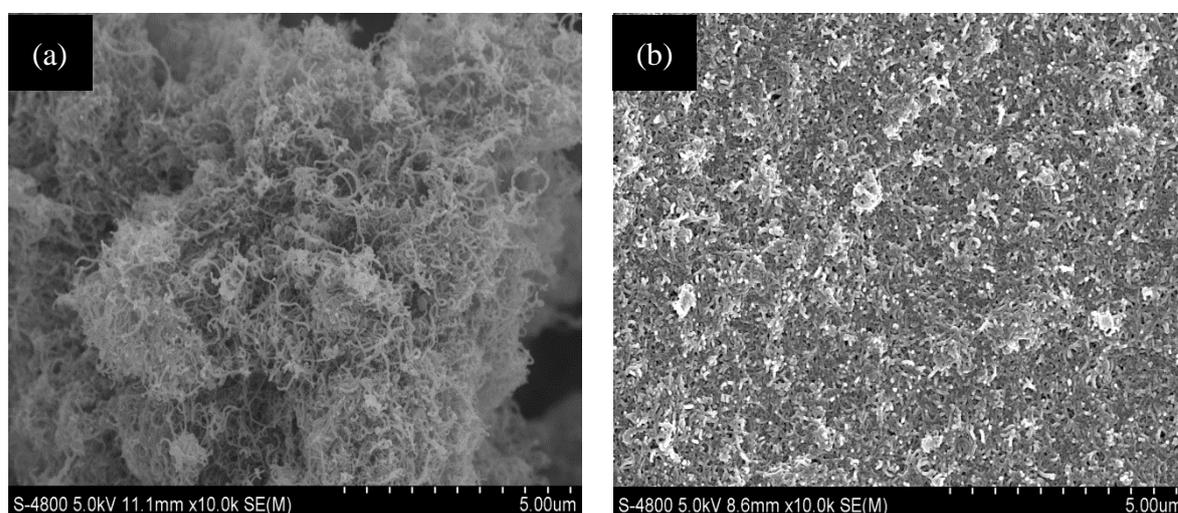


Figure 4.19 The SEM images of (a) MWCNT and (b) MWCNT-PVA electrode.

4.4 MWCNT-PVA 電容特性與電吸附行為分析

4.4.1 定電流充放電

在電化學特性分析中主要為測量碳電極表面孔洞對於水體中帶電荷離子的儲存特性及能力，以定電流充放電極循環伏安法實驗對於奈米碳管-聚乙烯醇複合式電極進行電容及電極穩定性的分析，由兩者實驗的結果進一步評估電極於電吸附實驗之可行性。

Figure 4.20 以 0.1 A/g 之定電流，在不同濃度 NaCl 溶液中進行十次循環的定電流充放電實驗，從實驗的時間上可以看到，在較高的濃度下所可以儲存的離子數量較多需要較長的時間進行吸附儲存，所計算出之電容數值也較高，為 30.84 F/g-carbon。隨著濃度的降低在 0.1 M、0.01 M 和 0.001 M NaCl 溶液時，電容數值降低為 23.46 F/g-carbon、15.80 F/g-carbon 及 4.74 F/g-carbon。進一步的觀察圖形中可觀察到，雖然實驗時間隨著濃度的影響而減少，但充放電圖形均顯示出趨近於類似等腰三角形的圖形，表示 MWCNT-PVA 電極為良好的電雙層電容器，且實驗中並無氧化還原反應及法拉第反應的發生。

Table 4.11 The specific capacitance from Galvanostatic charge/discharge experiment in various NaCl electrolyte with a current load of 0.1 A/g for activated carbons.

Capacitance(F/g-carbon)	1 M	0.1 M	0.01 M	0.001 M
0.1 A/g	30.84	23.46	15.80	4.74

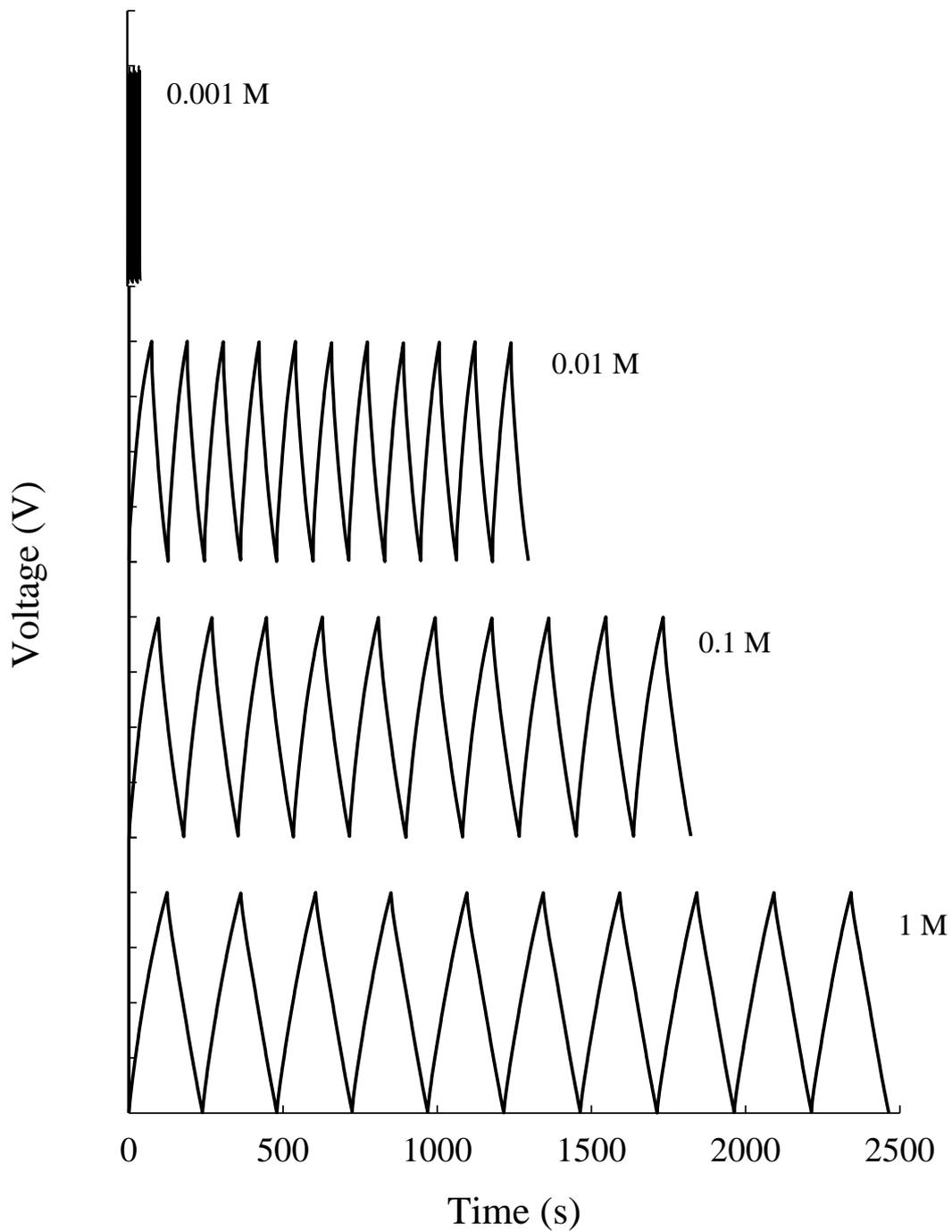


Figure 4.20 Galvanostatic charge/discharge curve of MWCNT-PVA electrode for various concentration NaCl solutions with a current load of 0.1 A/g.

4.4.2 電極穩定性測試

以循環伏安法進行電極的穩定性測試，在進行電吸附實驗時，碳電極的再現性一項重要的指標，使用 1 M NaCl 溶液在掃描速度 10 mV/s，電位窗 0.6 V 至-0.4 V 進行 1000 次循環測試，了解電極在長時間的實驗中，是否由於實驗次數的增加而造成電極的衰減。

Figure 4.21(a)中將所進行循環伏安實驗的第一圈及以一百為倍數的圈數至一千圈時繪製循環伏安圖，從個圈的循環伏安圖中發現，使用 MWCNT-PVA 電極進行實驗施加電位在 0.6 V 至-0.4 V 時，循環伏安圖呈現出近似矩形的形狀，並無任何電雙層重疊的現象產生，所呈現出之圖形趨近於理想的電雙層電容器，且施加的電位範圍中並無明顯的氧化還原峰產生，因此可確定所測得之電容數值是由於電場的驅使而儲存於電極表面。另外 Figure 4.21(b)係由式 3.1 所計算得到每一圈之比電容數值所繪製出的實驗圈數對於電極穩定性的影響，經由一千次的循環中可以很明顯的觀察到從第一圈到一千圈的電容數值都保持在大約 58 F/g-carbon，電極並無明顯的衰減現象，藉由穩定性實驗，可確定 MWCNT-PVA 電極具有良好的穩定性及可逆性，為一個良好的電雙層電容器，具有使用於電吸附實驗之可行性。

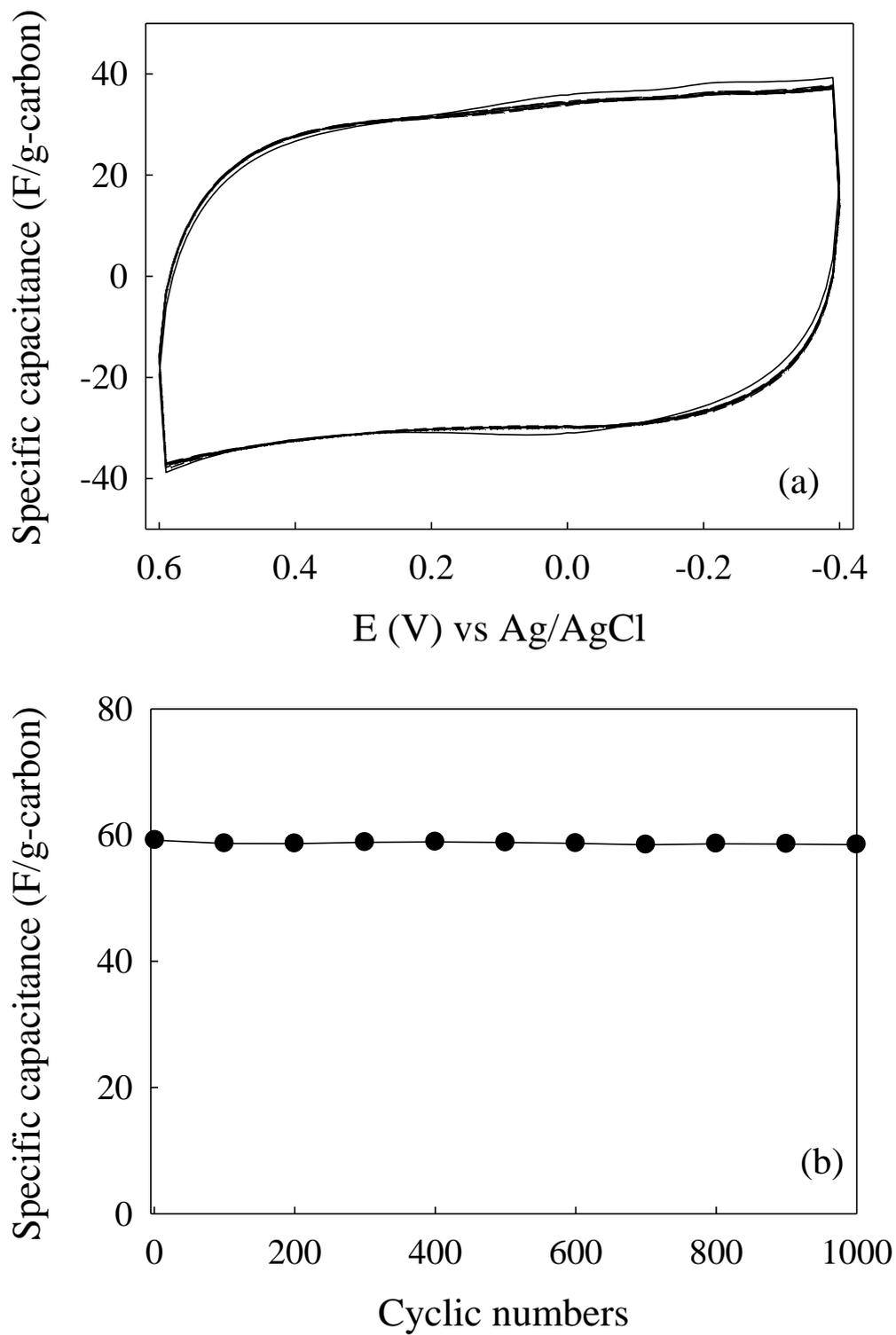


Figure 4.21 (a) Cyclic voltammety results for the MWCNT-PVA composite electrode in 1 M NaCl solution at 10 mV/s tested for 1000 cycles, and (b) the specific capacitance as a function of the number of cycle.

4.4.3 掃描速度影響

為進一步了解 MWCNT-PVA 電極的電化學特性，將 MWCNT-PVA 電極與活性碳電極進行比較，使用掃描速度 5 mV/s 至 50 mV/s 於 1 M NaCl 中進行實驗。

Figure 4.22(a)及 Figure 4.22 (b)為 MWCNT-PVA 與 AC1 電極在不同掃描速率下之循環伏安圖，掃描速度為 5 mV/s 時，離子具有足夠的時間擴散至孔洞中，電極的孔洞被利用到的機率提升，循環伏安圖呈現出較方正的矩形，因此具有較高的比電容數值，其電容值分別為 MWCNT-PVA 66.64 F/g 及 AC1 115.12 F/g。Figure 4.22 (b)中施加電場於 0.2-0.4 V 時圖形的比電容數值突然下降，使得圖形顯示出如蝴蝶形，造成此現象原因典型的電雙層重疊現象，係由於電極表面之微孔洞兩側電雙層厚度增加造成重疊效應，使得離子被排斥於孔洞外無法儲存，電容數值下降。

隨著掃描速度的增加，電容數值有下降的趨勢，但在 Figure 4.22(a)中可看到在掃描速度相對較快，如 50mV/s 時，MWCNT-PVA 的循環伏安圖變化較不顯著，仍顯示出方正的矩形，此現象發生的原因在於 MWCNT 本身，在 4.2.1 節比表面積測定之實驗結果，MWCNT 是以中孔洞結構為主的孔洞碳材，在進行電化學實驗時可減少微孔洞所造成的電雙層重疊效應的發生，且在中孔洞的結構中離子較易擴散至孔洞中。而 Figure 4.22(b)中 AC1 電極隨著掃描速度的增加，圖形開始出現偏折，且比電容數值開始大幅下降，係因 AC1 比表面積中有 50%以微孔洞結構為主，離子無法在短時間內擴散至孔洞中，造成電容數值下降，循環伏安圖開始呈現出偏折。

將 Figure 4.22(a)(b)中各掃描速度以式 3.1 計算出其比電容數值，並將比電容數值對各掃描速率取對數進行作圖於 Figure 4.23，在理想的材料下比電容數值不因任何因素而有所改變，對掃描速度取對數後，對數圖形應為一水平之線性直線。Figure 4.23AC1 雖然在慢掃描速率時具有較高的比電容數值，但由於受到碳材表面孔洞限制，因而在掃描速度加快後曲線之斜率開始增加，相較之下 MWCNT-PVA 電極的曲線圖在受到掃描速度的影響下下降趨勢較緩，其原因為

MWCNT 具有較多的中孔洞孔體積，在高掃描速率時，除了具有儲存離子的能力外亦可成為離子傳輸的管道，使離子較容易進出孔洞中，電容數值受到掃描速度的影響較小。

Table 4.12 Specific capacitance from cyclic voltammetry curves for AC1 and MWCNT-PVA electrode in 1.0 M NaCl solution.

Carbon electrode	Capacitance(F/g-carbon)				
	100 mV/s	50 mV/s	20 mV/s	10 mV/s	5 mV/s
MWCNT-PVA	33.05	39.94	49.74	58.46	66.64
AC1	4.64	13.644	47.55	84.57	115.12

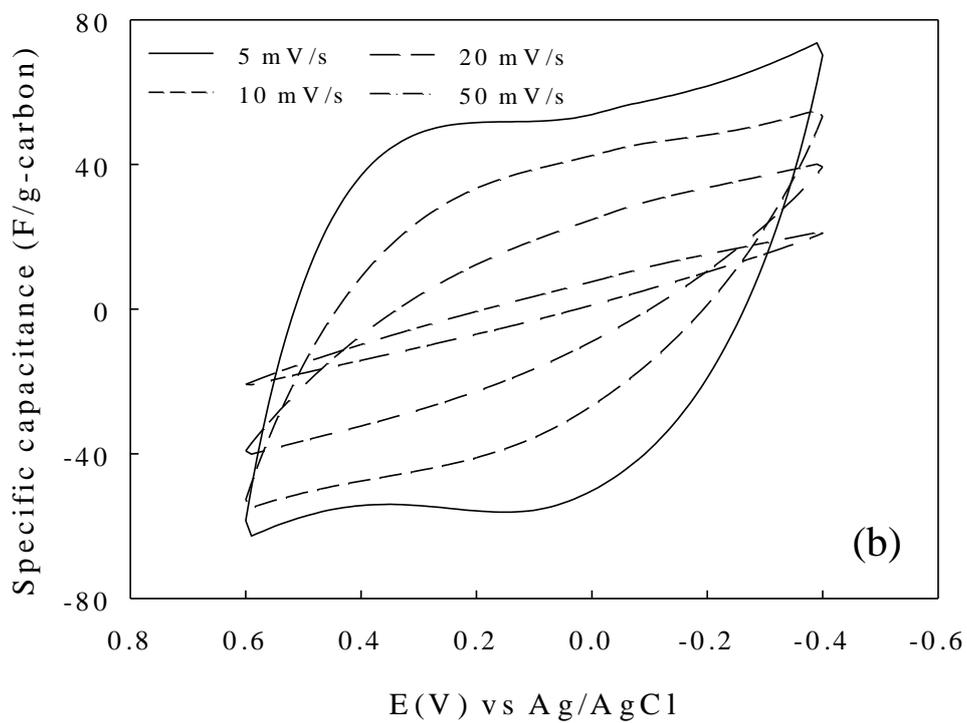
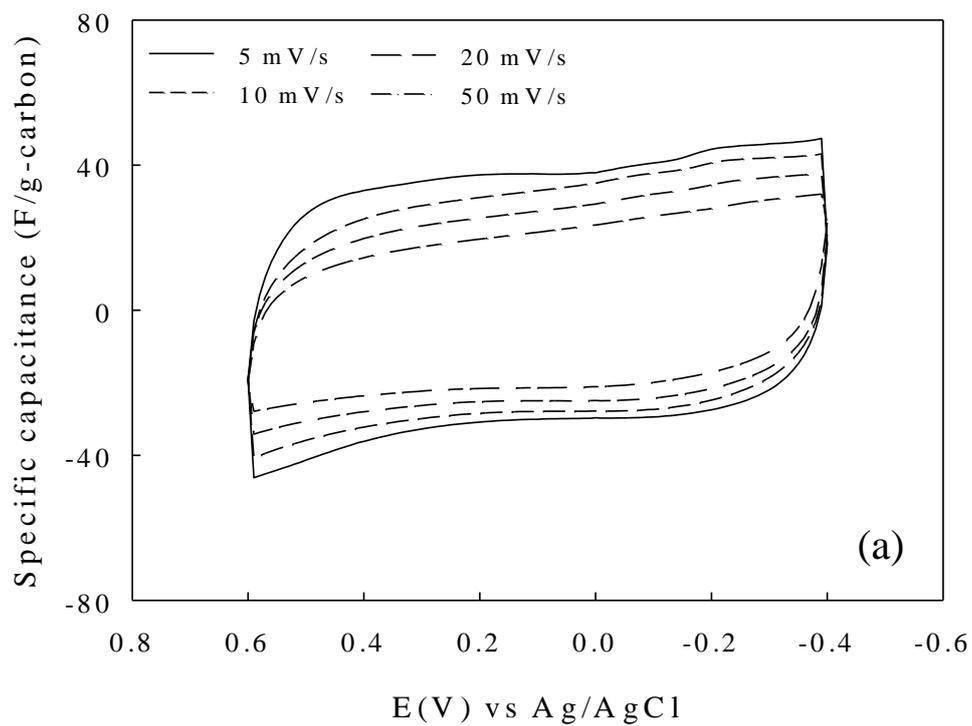


Figure 4.22 Specific capacitance of (a) MWCNT-PVA and (b) AC1 carbon electrodes measured by cyclic voltammetry at scan rate 5, 10, 20, and 50 mV/s in 1 M NaCl electrolyte solutions, respectively.

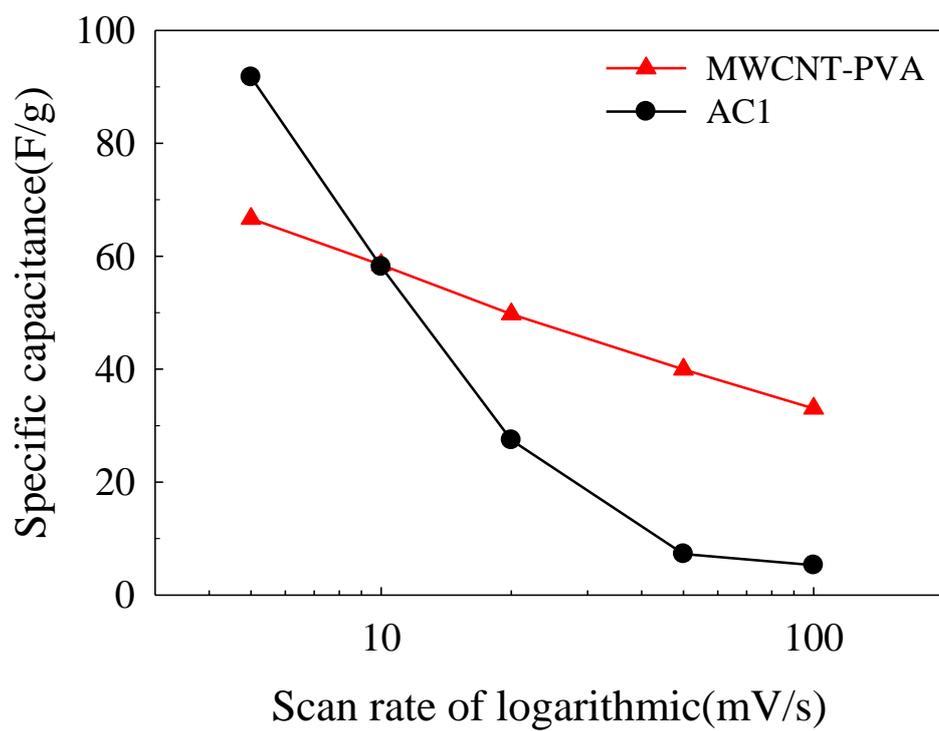


Figure 4.23 Specific capacitance of MWCNT-PVA and AC1 electrodes with various scan rates in 1 M NaCl.

4.4.4 電解質濃度影響

Figure 4.24 顯示出 MWCNT-PVA 與 AC1 電極在 0.001 M、0.01 M、0.1 M、1 M NaCl 溶液，掃描速度 10 mV/s 下的實驗結果。從圖中可觀察到，該兩種電極隨著 NaCl 溶液濃度增加，舉例而言，MWCNT-PVA 電極在濃度由 0.01 M 增加為 0.1 M 時，電容數值由 25.89 F/g 增加至 40.02 F/g。在 NaCl 溶液濃度為 1 M 時循環伏安圖形現出較趨近於理想的電雙層電容器，相較之下在濃度為 0.001 M 的 NaCl 溶液中，圖形均開始出現嚴重的偏折情形。造成此現象是由於低濃度的情況下，溶液的濃度梯度及離子在溶液中的驅動力較低，整體實驗的內電阻增加，導致離子在孔洞中的傳輸及擴散能力降低。Table 4.14 在溶液濃度為 1 M 時，AC1 電極相較於 MWCNT-PVA 電極具有較高的比電容數值，為 60.52 F/g-carbon 及 55.81 F/g-carbon，當溶液濃度下降至 0.001 M 時 MWCNT-PVA 電極相反的具有較高的比電容數值，此時比電容數值分別為 10.17 F/g-carbon 及 0.88 F/g-carbon，此時 MWCNT-PVA 電極與 AC1 電極的比電容數值相差將近十倍。

由溶液濃度的變化發現，在高濃度的溶液中兩者奈米孔洞碳電極對於離子具有良好的接受性，隨著溶液濃度的降低，AC1 電極的微孔洞開始發生重疊現象，最後所測得之電容數值大幅下降，而相反的 MWCNT 中的中孔洞結構，除了提供儲存空間亦提供離子傳輸的管道，使得 MWCNT-PVA 電極在濃度將低時仍保有較良好的儲存特性。根據實驗結果可推斷出，AC1 電極在使用於低濃度的溶液時，微孔洞中的電雙層重疊，造成電極對於溶液中離子的接受度降低，而 MWCNT-PVA 電極則因本身的中孔洞結構使得電極在低濃度時對於離子具有較高的接受性，實驗結果顯示，在低濃度的狀況下中孔洞有利於離子傳輸及擴散，進而減少儲存容量減少的問題。

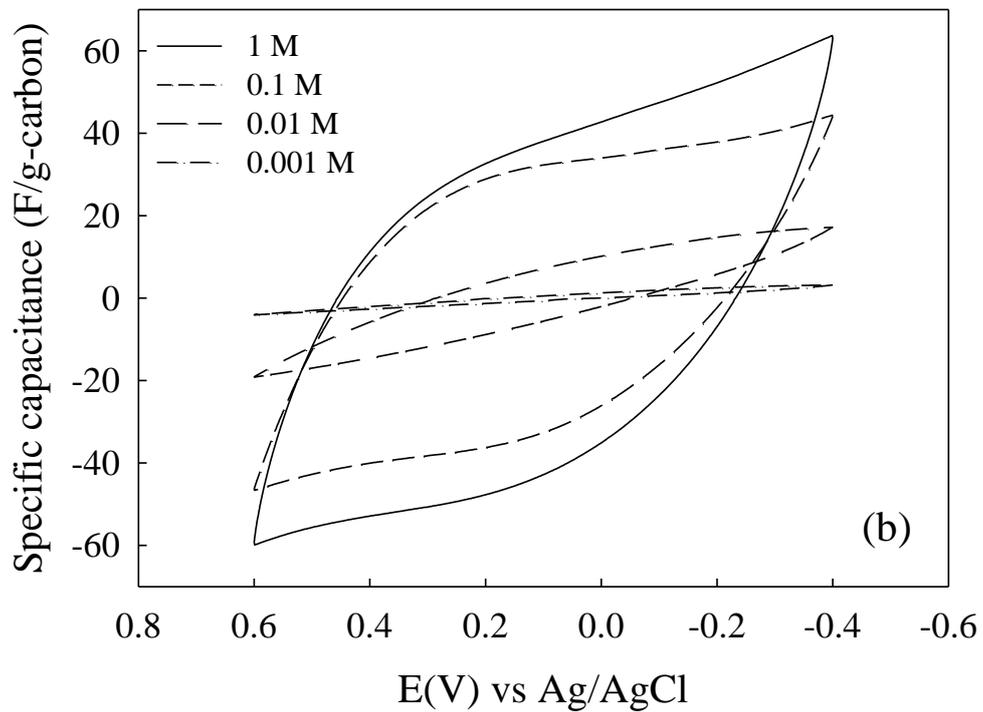
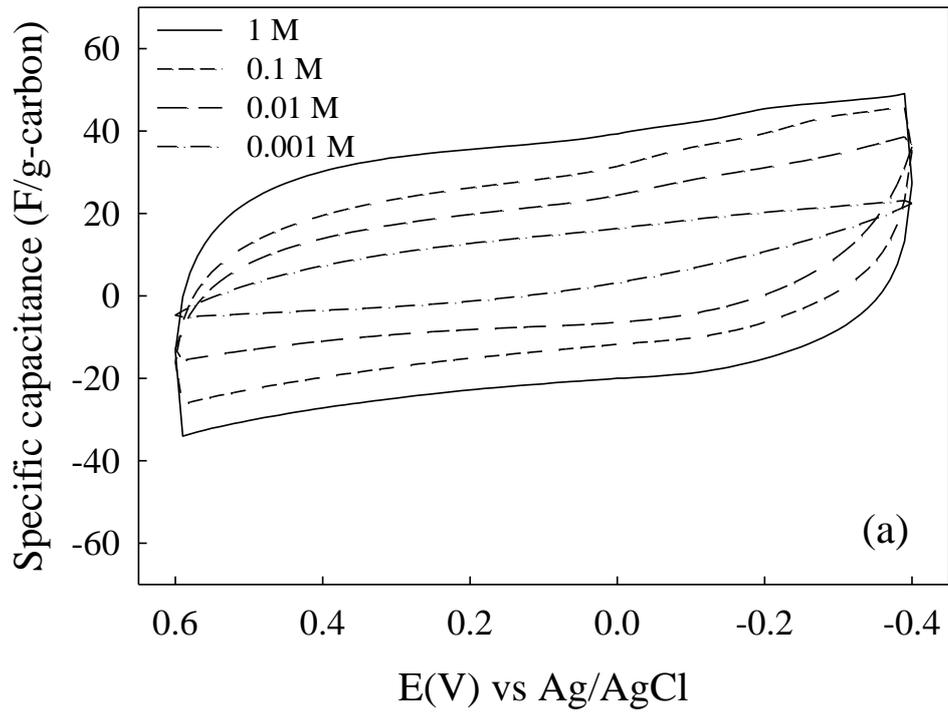


Figure 4.24 Specific capacitance of (a) MWCNT-PVA and (b) AC1 carbon electrodes measured by cyclic voltammetry using scan rate of 10 mV/s for electrolyte solutions of 1, 0.1, 0.01, 0.001, and 0.0001 M NaCl.

Table 4.13 Specific capacitance of MWCNT-PVA and AC1 electrodes measured by cyclic voltammetry for various concentrations NaCl solution.

Carbon electrode	Capacitance(F/g-carbon)			
	1 M	0.1 M	0.01 M	0.001 M
MWCNT-PVA	55.81	40.02	25.89	10.17
AC1	60.52	45.10	8.93	0.88

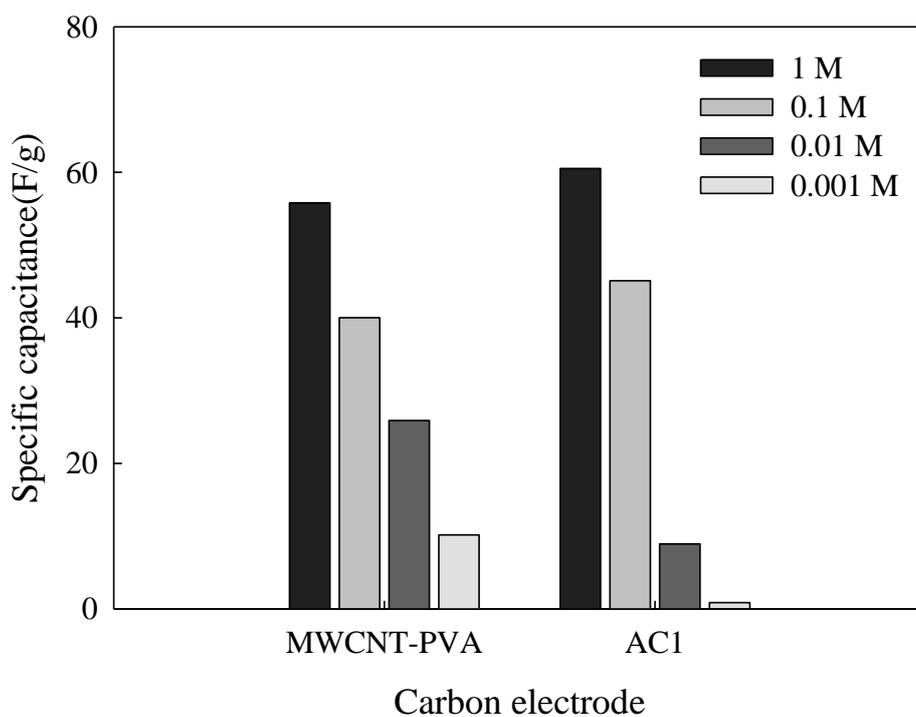


Figure 4.25 Specific capacitance from cyclic voltammetry curves for MWCNT-PVA and AC1 electrodes in various NaCl solutions.

4.4.5 MWCNT-PVA 應用於電容去離子

a. 電壓適用範圍

為了解 MWCNT-PVA 在電吸附時的吸附特性，使用 1 mM NaCl 溶液並施加以不同的電場進行電吸附實驗，以了解不同電位下 MWCNT-PVA 的脫鹽特性。Figure 4.26 施加電位為 0.0 V、0.4 V、0.8 V、1.2 V、1.6 V 及 2.0 V 間六種不同電位對於 1 mM NaCl 的溶液中對電極進行測試，1 mM NaCl 的初始導電度為 123 μ S/cm。實驗最初將電場控制為 0.0 V 進行實驗，探討電極在不帶電的狀態下對於水體中離子吸附的特性，將電位控制於 0.0 V 時，導電度由 123 μ S/cm 下降至 120.8 μ S/cm，此時溶液中的離子受到電極表面特別吸附的影響，使得導電度產生些微的下降。隨著電場的施加導電度開始呈現出下降的趨勢，當電壓開始相對提升時水體中的 Na⁺和 Cl⁻離子開始於電極表面的奈米孔洞中形成電雙層，進而將離子儲存於孔洞中，隨著電壓由 0.0 V、0.4 V、0.8 V、1.2 V、1.6 V 最後施加至 2.0 V，溶液中的導電度下降至 119.6、109.8、95.8、77.9、及 62.7 μ S/cm，此時吸附容量及比表面積利用率上也大幅的提升，在電壓施加為 2.0 V 時，吸附容量及比表面積利用率為 34.4 mg/g 及 34.3%。從實驗結果顯示，MWCNT-PVA 電極在高電位下，仍有良好的電化學特性表現，且電極並未產生崩解的現象，經由量測在施加不同電位下水體的 pH 數值發現，pH 數值之變化範圍僅介於 5.1 至 5.8 間，並無因為電場施加過大，造成的水解現象發生。為與 AC1 於後續電吸附實驗進行進一步的比較，承 4.2.1 節中，活性碳電極之試用電壓為 1.2 V，因此在進行電吸附實驗時，以 1.2 V 作為操作電壓與 AC1 進行比較。

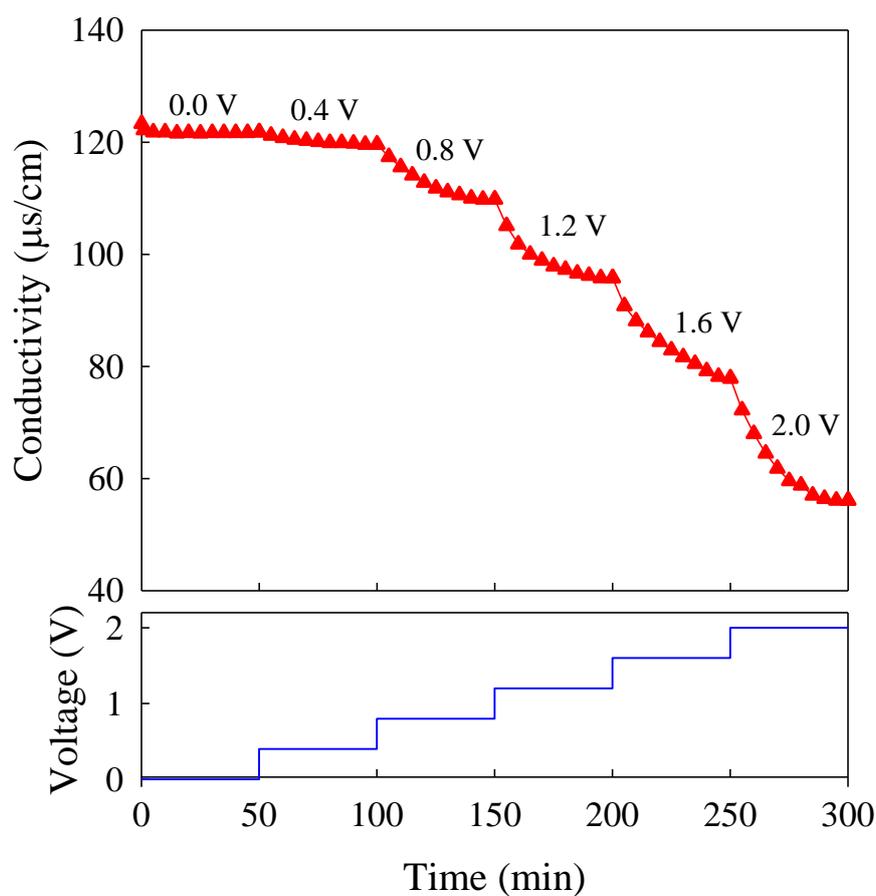


Figure 4.26 The conductivity value of electrosorption process of 1 mM NaCl electrolyte with various applied voltages.

Table 4.14 The characteristic for different applied voltage from electrosorption.

Applied voltage (V)	Electrolyte conductivity ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Electrosorption capacity (mg/g-carbon)	Surface coverage (%)	Removal efficiency (%)
Initial	123.3	0.0	0.0	0.0
0.0	121.8	0.8	0.8	1.2
0.4	119.6	1.9	1.9	3.0
0.8	109.8	6.9	6.9	10.9
1.2	95.8	14.1	14.0	22.3
1.6	77.9	23.3	23.2	36.8
2.0	62.7	34.4	34.3	49.1

b. MWCNT-PVA 對於 NaCl 之吸附動力行為

在最後的電吸附實驗中，為了解 AC1 及 MWCNT-PVA 奈米孔洞碳電極對於離子的吸附速率，故使用擬一階動力學模式，經由實驗所得知數據求得兩者碳材之速率常數，並了解兩者碳電極之間的差異性。實驗中使用 1.2 V 為施加電位於 1 mM NaCl 溶液中進行實驗，Figure 4.27 為 MWCNT-PVA 與 AC1 電極對於 1 mM NaCl 之時間及吸附容量趨勢圖，由圖中根據式 3.5 之擬一階動力學模式所模擬之數值明顯呈現出符合的趨勢，其中 q_e 為電吸附平衡時的電吸附容量， k 是電吸附速率常數， r^2 則表示實驗數據與模擬數值的相關性。MWCNT-PVA 及 AC1 電極的 k 分別為 0.045 與 0.07 min^{-1} ，根據 k 值可了解到 MWCNT-PVA 電極具有較快的電吸附速率 k ，經計算結果 MWCNT-PVA 電極的吸附容量為 13.07 mg/g-carbon，為 AC1 電極的兩倍，而在數據與其模擬的相關性上，兩者電極的 r^2 都在 0.998 以上，因此根據實驗數據所計算出之速率常數可有效表示其離子之吸附速率。

Table 4.15 The electrosorption parameters of pseudo-first-order for MWCNT-PVA and AC1.

Carbon material	$k(1/\text{min})$	$q_e(\mu \text{ mole/g})$	r^2
MWCNT-PVA	0.045	13.07	0.9986
AC1	0.07	6.15	0.9999

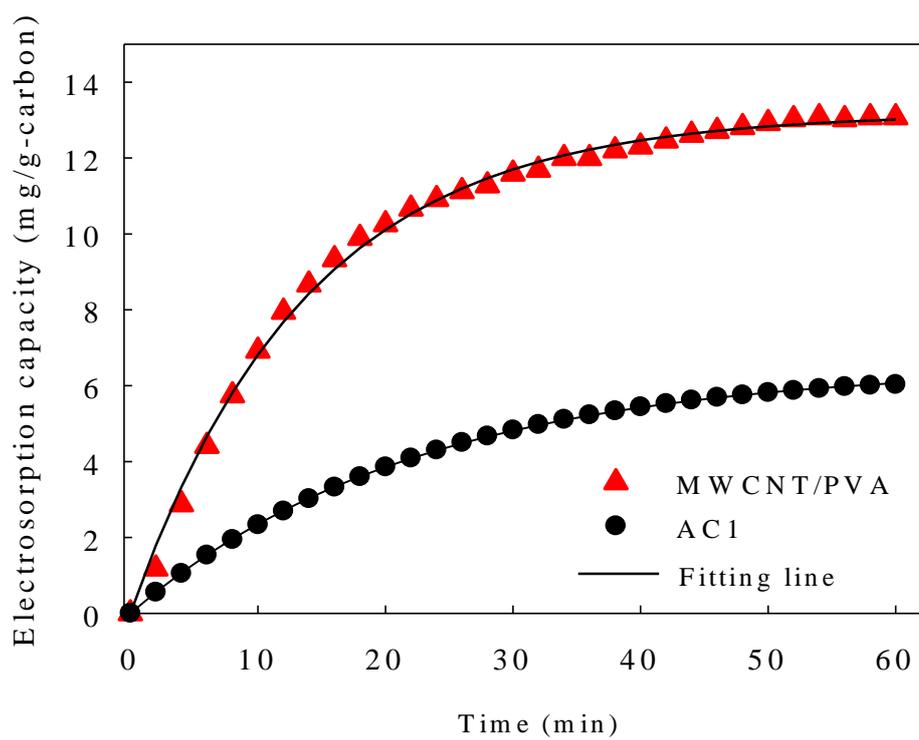


Figure 4.27 The electroadsorption kinetics of NaCl onto the MWCNT-PVA composite and activated carbon electrodes at 1.2 V.

c. 綜合性評估

比表面積被視為電吸附實驗之重要參數，經由氮氣吸脫附實驗所測得之實驗比表面積，不代表離子利用於電雙層發展的比表面積，在 2003 年時已有研究指出活性碳雖然具有高比表面積，但其高比表面積不表示會具有高吸附容量(Guo & Lua, 2003)。本研究中將離子之水合半徑以二維的方式進行計算， Na^+ 的水合半徑為 3.58 \AA ，根據上節中 AC1 電極之電吸附容量，計算出所吸附之 Na^+ 的離子總面積為 $24.87 \text{ m}^2/\text{g-carbon}$ ，與其比表面積相較下，比表面積的使用率僅佔總比表面積的 2.58%，而 MWCNT-PVA 電極的吸附容量經計算後 Na^+ 的離子總面積為 $58.19 \text{ m}^2/\text{g-carbon}$ ，比表面積利用率為 26.04%。影響結果的原因為，AC1 活性碳的高比表面積是由於材料中的微孔洞所造成，然而微孔洞會有電雙層重疊效應的發生，且不利於離子於孔洞中的傳輸，在實驗進行時僅有少數的孔洞被利用，因此實驗中的 AC1 電極在比表面積的使用上較低。相較之下以中孔洞為主的奈米碳管雖具有較低的比表面積，但因奈米碳管的中孔洞結構，不易受到電雙層重疊的影響，顯示出較高的比表面積利用率。

實驗結果中，雖然 MWCNT-PVA 電極相較於 AC1 電極比表面積明顯差異大，但其中孔洞結構，使得離子易於孔洞中進出增加傳輸速率，且中孔洞結構可大幅降低電雙層重疊效應發生的可行性，其實驗結果與 4.4.2 循環伏安實驗中之結果互相呼應，中孔洞結構有利於電子的傳輸擴散。

最後將兩者實驗在能源消耗上進行比較，實驗時間條件為 60 分鐘的狀態下，施加 1.2 V 之電場於 1 mM 之 NaCl 溶液中經計算結果顯示 MWCNT-PVA 電極在實驗中所需要消耗的能量為 0.038 kWh/m^3 ，AC1 電極則需要 0.155 kWh/m^3 ，在能量消耗上兩者相差 0.117 kWh/m^3 ，在 Zhang *et al.*(2006)的文獻中指出，於活性碳電極中加入 10% 之奈米碳管，可降低 67% 的能源消耗。

奈米碳管因為具有低電阻及高導電性的特徵，有利於電吸附實驗的進行，且奈米碳管本身所具有的中孔洞結構，可大幅降低奈米孔洞中電雙層重疊發生的可能性。再者，使用聚乙烯醇作為黏著劑，由於聚乙烯醇具有親水性的物理特性，

在進行電吸附實驗時，可使離子在短時間內擴散至孔洞中，並且不用像其他疏水性的黏著劑，在使用前須以浸泡強酸強鹼中，以破壞電極表面，增加電極表面的親水性。本研究顯示，奈米碳管-聚乙烯醇複合式電極，為一種具有開發潛能於電容去離子技術之奈米孔洞碳電極。

Table 4.16 The electrosorption characteristic for AC1 and AC2 electrodes for 1.2 V in 1 mM NaCl electrolyte.

Carbon electrode	BET surface area (m ² /g)	Average pore size (nm)	Electrosorption capacity (mg/g-carbon)	Surface coverage (%)	Rate constant (1/min), fitted by first-order kinetic model	q _e (mg/g-carbon)	r ²	Energy consumption (kWh/m ³)
MWCNT-PVA	207.50	13.07	13.07	26.04	0.073	6.51	0.999	0.038
AC	939.68	2.10	6.03	2.58	0.045	13.18	0.999	0.155

第五章 結論與建議

5.1 結論

本研究中使用活性碳及奈米碳管兩種奈米多孔碳，應用於電容去離子技術中，並以定電流充放電極循環伏安法，對電極的電容特性進行分析。使用電吸附實驗比較活性碳電極與奈米碳管-聚乙烯醇複合式電極，對於 NaCl 的去除效益，以吸附容量、比表面積利用率、吸附模式、吸附速率及能源消耗進行探討比較。最後將奈米碳管-聚乙烯醇複合式電極應用於電容去離子的效益進行評估。

1. 碳電極中的微孔洞結構雖提供碳材的高比表面積，但由於孔洞中的電雙層易發生重疊的現象，使得離子被排除於孔洞外無法進行儲存，孔洞無法有效被利用。
2. 以聚偏氟乙烯作為活性碳電極之黏著劑時，由於活性碳與聚偏氟乙烯屬於疏水性的材料，在進行電吸附實驗時離子無法快速的擴散至孔洞中，電極表面無法有效被運用。
3. 以活性碳電極進行循環伏安法的實驗中，在掃描速度相對較慢時，離子有足夠的時間擴散至孔洞中，亦或是在高濃度的溶液下，溶液中有較高的濃度梯度及驅動力，此時表現出較佳的電容特性。相反而言，在掃描速度快時，離子無法快出的進出孔洞中，低濃度時，水體中的驅動力較低，此時電雙層表面電荷密度較高，易發生電雙層重疊現象，電容特性較差。
4. 在進行電吸附的過程中 AC1(F-400)相較於其他活性碳，具有較高的電吸附容量，係由於其表面的比表面積較高，有較多空間可儲存水體中的帶電荷離子。進一步的計算出比表面積利用率發現，雖然 AC2(Wood)的比表面積及吸附容量相對較低，但在比表面積的利用率上，卻與 AC1 差異不大，因此可進一步斷定，具有較高比表面積的活性碳電極，在去除效率及吸附容量上相對較高。

5. 在相同電壓，不同濃度下對於 AC1 及 AC2 進行電吸附實驗，並進行等溫吸附的模擬，實驗結果顯示 AC1 與 AC2 對於 Langmuir 模式與 Freundlich 均具有良好的相關性，其相關係數(r^2)均大於 0.95。
6. MWCNT-PVA 電極具有良好的電化學穩定性及電極再現性，在溶液濃度及極掃描速度有所變化時，雖然電容數值有下降的趨勢，但仍保有良好的電容特性，為一良好的電雙層電容器。MWCNT 以中孔洞結構為主，因此在進行電吸附實驗時，可減少電雙層重疊效應對於離子儲存能力之影響。
7. 經動力學模擬之結果顯示，由於 MWCNT-PVA 具有較快的電吸附速率，經計算過後亦具有較高的吸附容量，且具有較低的能量消耗。研究結果顯示，奈米碳管-聚乙烯醇複合式電極，為一種具有開發潛能於電容去離子技術之奈米孔洞碳電極。

5.2 建議

1. MWCNT-PVA 之碳電極目前所添加的聚乙烯醇比例，尚有待研究的空間，可嘗試於製作電極時添加固化劑，使聚乙烯醇添加比例可再降低。
2. 對於奈米孔洞結構對於電吸附影響之研究，選用孔徑分布較集中之碳材，有助於對孔徑更進一步的探討。
3. 實驗中以半批次的實驗方式對於碳電極進行分析，若要應用於實場當中，應以連續式的方式對於電極做更進一步的探討。

參考文獻

- Aviles, F., Cauich-Rodriguez, J. V., Moo-Tah, L., May-Pat, A., & Vargas-Coronado, R. (2009). Evaluation of mild acid oxidation treatments for MWCNT functionalization. *Carbon*, 47(13), 2970-2975.
- Ayranci, E., & Duman, O. (2005). Adsorption behaviors of some phenolic compounds onto high specific area activated carbon cloth. *Journal of Hazardous Materials*, 124(1-3), 125-132.
- Brasquet, C., & LeCloirec, P. (1997). Adsorption onto activated carbon fibers: Application to water and air treatments. *Carbon*, 35(9), 1307-1313.
- Chingombe, P., Saha, B., & Wakeman, R. J. (2005). Surface modification and characterisation of a coal-based activated carbon. *Carbon*, 43(15), 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., & Choi, J. H. (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.
- Economy, J., Daley, M., & Mangun, C. (1996). Activated carbon fibers - Past, present, and future. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 211, 84-FUEL.
- Ertl, G., Knozinger, H., Weitkamp, J. (1997). Handbook of heterogeneous catalysis (PP.1508). Weinhei:VCH.
- Farmer, J. C., Bahowick, S. M., Harrar, J. E., Fix, D. V., Martinelli, R. E., Vu, A. K., et al. (1997). Electrosorption of chromium ions on carbon aerogel electrodes as a means of remediating ground water. *Energy & Fuels*, 11(2), 337-347.
- Farmer, J. C., Fix, D. V., Mack, G. V., Pekala, R. W., & Poco, J. F. (1996). Capacitive deionization of NaCl and NaNO₃ solutions with carbon aerogel electrodes. *Journal of the Electrochemical Society*, 143(1), 159-169.

- Guo, J., & Lua, A. C. (2003). Adsorption of sulphur dioxide onto activated carbon prepared from oil-palm shells with and without pre-impregnation. *Separation and Purification Technology*, 30(3), 265-273.
- Hamann, C. H., Hamnett A., Wolf, V. (1998). *Electrochemistry*. WILEY-VCH.
- Halama, A., Szubzda, B., & Pasciak, G. (2010). Carbon aerogels as electrode material for electrical double layer supercapacitors-Synthesis and properties. *Electrochimica Acta*, 55(25), 7501-7505.
- Ho, Y. S. (2004). Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. *Scientometrics*, 59(1), 171-177.
- Hou, C. H., & Huang, C. Y. (2013). A comparative study of electrosorption selectivity of ions by activated carbon electrodes in capacitive deionization. *Desalination*, 314, 124-129.
- Hou, C. H., Huang, J. F., Lin, H. R., & Wang, B. Y. (2012). Preparation of activated carbon sheet electrode assisted electrosorption process. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 43(3), 473-479.
- Hou, C. H., Liang, C. D., Yiacoumi, S., Dai, S., & Tsouris, C. (2006). Electrosorption capacitance of nanostructured carbon-based materials. *Journal of Colloid and Interface Science*, 302(1), 54-61.
- Humprik, T., Lee, J., O'Hern, S. C., Fellman, B. A., Baig, M. A., Hassan, S. F., et al. (2011). Nanostructured materials for water desalination. *Nanotechnology*, 22(29).
- Iijima, S. (1991). Helical microtubeules of draphitic carbon. *Nature*, 354(6348), 56-58.
- Isabel C. Escobar, Andrea Schäfer. (2009). Sustainable water for the future water recycling versus Desalination(pp.6-10).U.S.A.:Elsevier.
- Jung, H. H., Hwang, S. W., Hyun, S. H., Kang-Ho, L., & Kim, G. T. (2007). Capacitive deionization characteristics of nanostructured carbon aerogel electrodes synthesized via ambient drying. *Desalination*, 216(1-3), 377-385.
- Lee, J. B., Park, K. K., Eum, H. M., & Lee, C. W. (2006). Desalination of a thermal power plant wastewater by membrane capacitive deionization. *Desalination*, 196(1-3),

125-134.

- Liang, C. D., Li, Z. J., & Dai, S. (2008). Mesoporous carbon materials: Synthesis and modification. *Angewandte Chemie-International Edition*, 47(20), 3696-3717.
- Lin, C., Ritter, J. A., & Popov, B. N. (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.
- Linda Williams, Wade Adams (2006). Nanotechnology demystified(pp.48-50). U.S.A.: McGraw-Hill Professional.
- Mark Wilf, Leon Awerbuch, Craig Bartels, Mike Mickley, Graeme Pearce, Nikolay Voutchkov(2007). The guidebook to membrane desalination technology. Balaban.
- Mi, J., Wang, X. R., Fan, R. J., Qu, W. H., & Li, W. C. (2012). Coconut-shell-based porous carbons with a tunable micro/mesopore ratio for high-performance supercapacitors. *Energy & Fuels*, 26(8), 5321-5329.
- Mohanty, K., Das, D., & Biswas, M. N. (2005). Adsorption of phenol from aqueous solutions using activated carbons prepared from *Tectona grandis* sawdust by ZnCl₂ activation. *Chemical Engineering Journal*, 115(1-2), 121-131.
- Oren, Y. (2008). Capacitive delonization (CDI) for desalination and water treatment - past, present and future (a review). *Desalination*, 228(1-3), 10-29.
- Pan, L. K., Wang, X. Z., Gao, Y., Zhang, Y. P., Chen, Y. W., & Sun, Z. (2009). Electrosorption of anions with carbon nanotube and nanofibre composite film electrodes. *Desalination*, 244(1-3), 139-143.
- Park, B. H., & Choi, J. H. (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., Lee, J. B., Park, P. Y., Yoon, S. W., Moon, J. S., Eum, H. M., et al. (2007). Development of a carbon sheet electrode for electrosorption desalination. *Desalination*, 206(1-3), 86-91.
- Porada, S., Zhao, R., van der Wal, A., Presser, V., & Biesheuvel, P. M. (2013). Review on the

science and technology of water desalination by capacitive deionization. *Progress in Materials Science*, 58(8), 1388-1442.

- Rosca, I. D., Watari, F., Uo, M., & Akaska, T. (2005). Oxidation of multiwalled carbon nanotubes by nitric acid. *Carbon*, 43(15), 3124-3131.
- Saleh, T. A. (2011). The influence of treatment temperature on the acidity of MWCNT oxidized by HNO₃ or a mixture of HNO₃/H₂SO₄. *Applied Surface Science*, 257(17), 7746-7751.
- Shaffer, M. S. P., & Windle, A. H. (1999). Fabrication and characterization of carbon nanotube/poly(vinyl alcohol) composites. *Advanced Materials*, 11(11), 937-941.
- Wang, G., Qian, B. Q., Dong, Q., Yang, J. Y., Zhao, Z. B., & Qiu, J. S. (2013). Highly mesoporous activated carbon electrode for capacitive deionization. *Separation and Purification Technology*, 103, 216-221.
- Wang, X. Z., Li, M. G., Chen, Y. W., Cheng, R. M., Huang, S. M., Pan, L. K., et al. (2006). Electrosorption of ions from aqueous solutions with carbon nanotubes and nanofibers composite film electrodes. *Applied Physics Letters*, 89(5).
- William, R. M. (1996). *Advanced catalysts and nanostructured materials*. U.S.A.:Elsevier.
- Ying, T. Y., Yang, K. L., Yiacoumi, S., & Tsouris, C. (2002). Electrosorption of ions from aqueous solutions by nanostructured carbon aerogel. *Journal of Colloid and Interface Science*, 250(1), 18-27.
- Zhan, Y. K., Pan, L. K., Nie, C. Y., Li, H. B., & Sun, Z. (2011). Carbon nanotube-chitosan composite electrodes for electrochemical removal of Cu(II) ions. *Journal of Alloys and Compounds*, 509(18), 5667-5671.
- Zhang, D. S., Shi, L. Y., Fang, J. H., & Dai, K. (2006). Removal of NaCl from saltwater solution using carbon nanotubes/activated carbon composite electrode. *Materials Letters*, 60(3), 360-363.
- 李惠菁(2008)。多壁奈米碳管/聚乙烯醇高分子複合材料合成與物性分析研究。(碩士論文，國立清華大學，2008)。全國碩博士論文資訊網。
- 余華、吳龍奇與劉彩風(2009)。水溶性聚乙烯醇薄膜的研究進展。材料導報，23，412-414。

林弘仁(2012)。製備活性碳電極於電容去離子技術之應用。(碩士論文，東海大學，2012)。

馬振基(2005)。奈米材料科技原理與應用。台北：全華科技圖書。

張文能(1984)。高分子材料。新竹：國興發行。

黃承業(2012)。以電容去離子技術去除無機鹽類之電吸附行為研究。(碩士論文，東海大學，2012)。