

國立臺灣大學工學院環境工程學研究所

碩士論文

Graduate Institute of Environmental Engineering

College of Engineering

National Taiwan University

Master Thesis

微生物脫鹽電池驅動薄膜電容去離子裝置應用於
產電-脫鹽技術之研究

Development of Microbial Desalination Cell Driven
Membrane Capacitive Deionization for
Energy Production and Desalination

馬緻宇

Chih-Yu Ma

指導教授：侯嘉洪 教授

Advisor: Professor Chia-Hung Hou

中華民國 105 年 9 月

September, 2016



致謝

從不後悔踏上研究所這條路，因為有支持我的家人、師長與朋友，你們永遠是我前進與努力的動力。這兩年間，感謝我的指導教授 侯嘉洪老師，若兩年前沒有遇上侯老師，我不會選擇來到台大，也不會決定日後要出國攻讀博士，因為有侯老師總是在後面推學生一把，讓我有勇氣與機會在未來往更好更遠的路前進。感謝口試委員 李公哲老師、于昌平老師以及應力所 許聿翔老師給予論文與研究上的珍貴意見，讓我學習從不同的觀點與角度去思考問題，使我的研究能夠變得更豐富與完整。感謝北海道大學物理化學實驗室的村越老師、保田老師，在兩個月的實習中花了許多心思教導完全不同研究領域的我。

感謝小侯叔叔實驗室的夥伴們：振軒學長、孟珊學姊、乃綾學姊、芳妙學姊、忠霖學長、書書、思嘉、之傑、成章，謝謝你們總是在研究上、生活上給我許多的建議與幫助；貼心小幫手的中俊、以安與得君，很幸運遇到你們這群熱心又體貼的學弟妹，讓二下尾聲忙得暈頭轉向的我能夠有喘息的空間。還有，我最親愛的侯賽雷五告讚，你們實在太重要了，因此必須一個一個的特別感謝：感謝身兼工友與褓姆的哲偉，這兩年真是辛苦你幫我們四千金做了許多苦差事；感謝瑤萱，妳的無厘頭總是為實驗室帶來許多歡笑，有妳在笑聲就不會停歇；感謝李儂，妳是我一起努力的好夥伴，總是能設身處地卻又不失冷靜地給我許多建議；感謝廷華，我想我們的關係用幾句話也講不完，那就不說那麼多了，但真的感謝有妳在我身邊。我是何其幸運，這兩年能有一起共患難的夥伴，希望我們的這段友情，能夠一直持續下去。另外，感謝一直陪在我周遭的好友們：龜龜、恩懷、孟霖、大白、小邱、詠睿，謝謝你們總是給我滿滿的關心，陪我逛街、吃飯，讓我即使隻身來到台北，也不覺得孤獨。

最後，感謝我最親愛的家人：我的媽媽與妹妹，妳們永遠都是我的加油站與避風港。也感謝媽媽尊重並支持我出國念書的決定，我知道妳一個女人家靠著賣便當把我拉拔長大是件非常不容易的事情，抱歉還要讓妳再等我三年，但未來，我發誓，我一定會成為讓妳驕傲的女兒。

馬緻宇 謹誌於

摘要

隨著全球人口快速增加與對經濟發展的追求，於近年來社會大眾對於水資源之需求日益遽增。另一方面，水淡化過程中需耗損大量能源，造成水淡化技術成本居高不下。因此，如何開發具有永續性之水處理技術，已成為現今研究學者所熱切關注之議題。微生物脫鹽電池(Microbial Desalination Cell, MDC)是以微生物燃料電池(Microbial Fuel Cell, MFC)為基礎而衍生之新興生物電化學系統，因具有可同時產電、廢水處理與脫鹽之效能，因此被視為一項具發展潛力之生物脫鹽技術。此外，電容去離子技術(Capacitive Deionization, CDI) 為一項新穎之水處理技術，以電極/溶液界面之電雙層為運行原理，利用電吸附程序去除溶液中之無機離子，具有無二次性污染、低能量消耗以及可逆性等優勢。

電極材料對生物電化學系統之產電效能佔有重要影響，而透過奈米碳管改質之三維立體結構碳電極，除了擁有良好的導電性能與高比表面積外，還能增加基質與電極間之接觸面積，並提供陽極內微生物聚集或附著所需要的空間，加速電子之傳遞，進而大幅的提升系統電能輸出，因此於近幾年開始受到廣泛關注。本研究結合微生物脫鹽電池與薄膜電容去離子技術各自特點，以微生物脫鹽電池作為能源驅動電吸附程序，發展具有廢水處理與脫鹽之永續性水淡化系統。並進一步以奈米碳管複合材料製備之三維孔洞電極作為 MDC 電極使用，探討電極改良對於 MDC 產電效能與脫鹽成效之提升。結果顯示：(1) 於 MDC 系統中，脫鹽率接近 99%，COD 去除率達到 90%；(2) 以電吸附程序處理 MDC 脫鹽槽出流水，於批次實驗下，其溶液導電度能降至 15 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下；(3) 使用三維孔洞電極之 MDC 系統驅動 CDI 裝置，於濃度為 5 mM NaCl 溶液中進行電吸附實驗，因 MDC 輸出電壓增加，使 CDI 移除效率可達到 84.14%，較使用商用電極 MDC 系統之 CDI 移除效率(43.14%)提升約一倍。本研究結果證實：MDC-CDI 系統作為一項多功能之水處理技術，擁有良好之處理效果與永續發展之可能性。而三維孔洞電極應用於微生物脫鹽電池中，則可有效提升系統效能，並增加其運用於其他電化學處理程序之應用潛力。

關鍵字：薄膜電容去離子技術、微生物脫鹽電池、微生物燃料電池、三維孔洞電極、海綿、電吸附

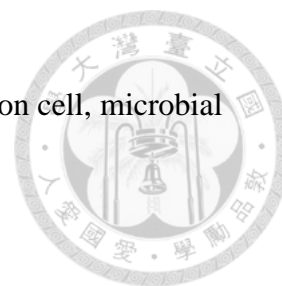


Abstract

Over the recent decades, development patterns and rapid population growth have vastly increased the demand for fresh water. On the other hand, a large amount of energy used in water purification plants raise the operating costs of water treatment. It is necessary to develop water purification technologies for energy-water sustainability. Microbial desalination cell (MDC) is a newly-developed technology which integrates the microbial fuel cell (MFC) process for simultaneous wastewater treatment, water desalination and production of renewable energy and demonstrate the great potential of bioelectrochemical desalination. Also, membrane capacitive deionization (MCDI) is a new and green technology to deliver clean water with the principle of electric double-layer (EDL) on the surface of electrodes, and presents several operational advantages: energy-saving, no secondary waste, and reversibility.

Electrode materials play an important role to determine the performance of bioelectrochemical systems (BESs). Carbon with three-dimensional porous structure is a promising candidates as electrode in BESs, due to its good pore accessibility for ion and electron transportation, larger microbe colonization and higher bio-electron transfer efficiency. In this study, by taking the advantages of MDC and MCDI, the MDC driven MCDI process was developed as a sustainable water purification process for simultaneous wastewater treatment and desalination. Additionally, the three-dimension carbon nanotube-coated sponge be used as electrode in MDC and the effects of desalination and power generation performance in MDC were investigated. The results show, (1) the removal efficiency of conductivity and COD in MDC system was achieved to 99 % and 90%, respectively. (2) the conductivity of MDC effluent could drop below 15 $\mu\text{S}/\text{cm}$ by electrosorption process under batch mode operation. (3) sponge electrode used in MDC could increase the energy output and improve the conductivity removal of MDC-MCDI process for 5 mM NaCl solution. These results suggest that MDC-MCDI process using modified sponge electrode has great potential to be an energy saving technology for the water and wastewater treatment.

Keywords: membrane capacitive deionization, microbial desalination cell, microbial fuel cell, three-dimension porous electrode, sponge, electrosorption



目錄

致謝.....	i
摘要.....	ii
Abstract.....	iii
目錄.....	iv
圖目錄.....	vii
表目錄.....	x
第一章 緒論	1
1.1. 研究背景.....	1
1.2. 研究動機.....	2
1.3. 研究目的.....	3
1.4. 研究架構.....	4
第二章 文獻回顧	5
2.1. 生物電化學系統之理論及沿革.....	5
2.1.1. 生物電化學系統之演進.....	5
2.1.2. 生物電化學系統之產電原理.....	6
2.1.3. 生物電化學系統之應用與發展.....	7
2.1.4. 微生物脫鹽電池.....	8
2.2. 電容去離子技術之原理與發展.....	10
2.2.1. 電容去離子技術之發展.....	10
2.2.2. 電容去離子技術之運行原理.....	11
2.2.3. 薄膜電容去離子技術.....	12
2.2.4. 電容去離子技術之特點.....	13
2.3. 生物電化學系統驅動電容去離子技術.....	14
2.3.1. 生物電化學系統之瓶頸與挑戰.....	14
2.3.2. 生物電化學系統驅動電容去離子技術之發展.....	16
2.4. 電極材料於生物電化學系統之應用.....	19
2.4.1. 奈米碳管複合材料.....	20
2.4.2. 三維孔洞電極.....	22
第三章 材料與方法	23
3.1. 實驗藥品與設備.....	23
3.1.1. 實驗用藥品.....	23
3.1.2. 實驗設備與儀器.....	25

3.2. 生物電化學系統反應器	26
3.2.1. 微生物燃料電池系統組態.....	26
3.2.2. 微生物脫鹽電池系統組態.....	27
3.2.3. 菌種來源及馴養.....	28
3.3. 製備三維孔洞之奈米碳管電極.....	29
3.3.1. 多壁奈米碳管之純化.....	29
3.3.2. 多壁奈米碳管/幾丁聚醣複合式材料之合成	29
3.3.3. 三維孔洞海綿電極之製備.....	30
3.4. 電容去離子裝置	31
3.4.1. 活性碳電極之製備.....	31
3.4.2. 電容去離子裝置組態.....	32
3.5. 三維孔洞電極之電容特性分析.....	33
3.5.1. 循環伏安法實驗.....	34
3.5.2. 定電流充放電測試	36
3.5.3. 電化學阻抗分析.....	37
3.6. 三維孔洞電極之表面特性分析.....	38
3.6.1. 壓汞式孔隙孔徑分析儀.....	38
3.6.2. 比表面積與孔隙分佈分析儀.....	38
3.6.3. 掃描式電子顯微鏡.....	39
3.6.4. 熱重分析儀	39
3.7. 生物電化學系統之產電能力分析.....	40
3.7.1. 電壓量測與紀錄.....	40
3.7.2. 內電阻分析.....	40
3.8. 生物電化學系統之水質分析.....	42
3.8.1. 化學需氧量.....	42
3.8.2. 導電度.....	42
3.8.3. pH 值.....	42
3.9. 電吸附實驗.....	43
第四章 結果與討論	45
4.1. 微生物脫鹽電池-薄膜電容去離子技術系統之探討	45
4.1.1. 微生物脫鹽電池效能之探討.....	45
4.1.2. 微生物脫鹽電池電路連接與產電之關係.....	49
4.2. 微生物脫鹽電池驅動薄膜電容去離子技術之效能探討.....	51
4.2.1. 不同初始濃度對於電吸附之影響.....	52
4.2.2. 不同電路連接型態對於電吸附之效果.....	54
4.2.3. 電吸附程序處理 MDC 脫鹽槽出流鹽水	57
4.3. 三維孔洞海綿電極之特性分析.....	59
4.3.1. 電極之表面形態分析.....	59

4.3.2. 比表面積、孔隙與孔徑分析.....	62
4.3.3. 熱重分析	64
4.3.4. 電容特性分析	65
4.4. 三維孔洞海綿電極應用於微生物脫鹽電池之探討.....	68
4.4.1. 不同電極材料之電化學特性比較.....	68
4.4.2. 不同電極材料應用於微生物燃料電池之性能比較.....	70
4.4.3. 三維孔洞海綿電極應用於微生物脫鹽電池之效能探討.....	72
4.4.4. 不同電極材料對於微生物脫鹽電池輸出電能之比較.....	74
4.4.5. 不同電極材料對於微生物脫鹽電池之性能比較.....	75
4.4.6. 使用不同電極之 MDC 驅動電吸附程序之影響	78
第五章 結論與建議	80
5.1 結論.....	80
5.2 建議.....	81
第六章 參考文獻	82

圖目錄

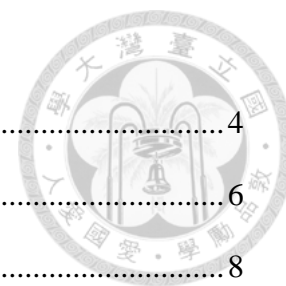


Fig. 1-1. Research framework diagram.....	4
Fig. 2-1. The working principle of a MFC.....	6
Fig. 2-2. The working principle of a MDC.....	8
Fig. 2-3. Schematic diagram of acid/base production in bipolar membrane MDCs. ...	9
Fig. 2-4. Schematic of capacitive deionization process to remove ions from aqueous solutions	11
Fig. 2-5. Schematic diagrams of (a) CDI and MCDI unit (b) working principle of CDI compared with MCDI	12
Fig. 2-6. Potential losses during electron transfer in a MFC	14
Fig. 2-7. Schematic diagram of the MFCs driven CDI system	17
Fig. 2-8. Electrode materials used in MFCs.	19
Fig. 2-9. Photographic images of water droplets on the surface of (a) CNTs (b) CNTs-Chitosan composite material.....	21
Fig. 3-1. Schematic diagram and photographs of MFC reactor.....	26
Fig. 3-2. Schematic diagram and photographs of MDC reactor	27
Fig. 3-3. Fabrication process of MWCNT/CS composite materials.....	30
Fig. 3-4. Fabrication of three dimensional porous sponge electrode.....	30
Fig. 3-5. Activated carbon electrode fabrication process flowchart.	31
Fig. 3-6. Schematic diagram of MCDI reactor.	32
Fig. 3-7. The schematic of electrochemical analysis.	33
Fig. 3-8. (a) Potential-time, (b) cyclic voltammogram of an ideal capacitance, and (c) cyclic voltammogram of a capacitance with resistivity.....	35
Fig. 3-9. (a) Galvanostatic charge/discharge curve of an ideal capacitance and (b) galvanostatic charge/discharge curve of a capacitance with resistivity.	36
Fig. 3-10. (a) Nyquist plot of EIS response of a CDI system and (b) equivalent circuit	

of CDI cell.....	37
Fig. 3-11. Schematic diagram of batch mode electrosorption experiment.	43
Fig. 4-1. The current curve, salt removal efficiency and COD removal efficiency of MDC during 3 operating cycles.....	47
Fig. 4-2. The variations of COD removal, pH and conductivity at MDC anode chamber.....	50
Fig. 4-3. (a) The voltage variation with different circuit connection, (b) the current variation with different circuit connection and (c) circuit diagrams.....	50
Fig. 4-4. The conductivity and voltage value of electrosorption process with various initial NaCl concentration.....	53
Fig. 4-5. The circuit diagrams of MDC-MCDI.....	55
Fig. 4-6. The conductivity and voltage value of electrosorption process of 2 mM NaCl solution with different circuit connection.....	56
Fig. 4-7. The conductivity and voltage value of electrosorption process of MDC desalination chamber effluent.	56
Fig. 4-8. Images for (a) PU sponge and (b) CNT sponge.....	60
Fig. 4-9. SEM images for PU sponge and CNT sponge.....	61
Fig. 4-10. BET and mercury porosimetry analysis of PU sponge and CNT sponge. (a) Nitrogen adsorption–desorption isotherms, (b) Pore volume distribution, (c) Cumulative pore volume , and (d) Incremental pore volume.....	63
Fig. 4-11. TG thermograms of PU sponge and CNT sponge.....	64
Fig. 4-12 Electrochemical analysis of CNT sponge in 1 M H ₂ SO ₄ : (a) Specific capacitance at various scan rates, and (b) stability of CV measurements for 1000 cycles and (c) Galvanostatic charge/discharge curvee with a current load of 0.5 A/g.	66
Fig. 4-13. Electrochemical properties of CNT sponge and commercial carbon felt: (a)	

Cyclic voltammetry curves at scan rate of 20 mV/s and (b) Nyquist plots from electrochemical impedance spectra recorded in the frequency range of 0.01 – 100 kHz..... 69

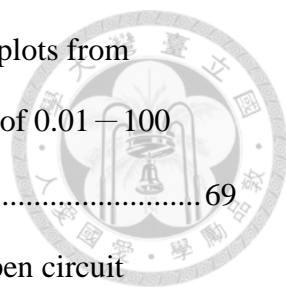


Fig. 4-14. MFC performance of CNT sponge and carbon felt: (a) Open circuit voltages, (b) Voltage generation with external resistance of 1000 Ω, (c) Power density curves and (d) Polarization curves 71

Fig. 4-15. The current curve, salt removal efficiency and COD removal efficiency of MDC with CNT sponge electrode during 3 operating cycles 73

Fig. 4-16. Open circuit voltages of MDC with CNT sponge and carbon felt 74

Fig. 4-17. MDC performance of CNT sponge and carbon felt: (a) and (b) Power density curves and polarization curves with salt concentration of 10 g/L, (c) and (d) Power density curves and polarization curves with salt concentration of 1g/L 76

Fig. 4-18. The conductivity and voltage value of electrosorption process with initial NaCl concentration of 5 mM 79

表目錄

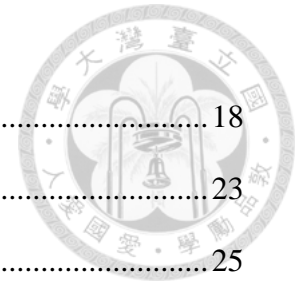


Table 2-1. Manufacturers and purity of experimental medicines.	18
Table 3-1. Manufacturers and purity of experimental medicines.	23
Table 3-2. Manufacturers and model of experimental instrument.....	25
Table 3-3. Composition of synthetic wastewater.....	28
Table 4-1. Electrosorption capacity of electrosorption process of MDC-MCDI system	58
Table 4-2. Surface and porosity characteristics of PU sponge and CNT sponge.....	62
Table 4-3. Specific capacitance from cyclic voltammetry curves for CNT sponge in 1.0 M H ₂ SO ₄ solution.	66
Table 4-4. Comparison of BESs performance with different carbon electrodes.	77
Table 4-5. Electrosorption capacity of electrosorption process of MDC-MCDI system with different electrode.	78

第一章 緒論



1.1. 研究背景

近年來，人口急速增加與氣候變遷之議題成為當今社會各界亟待解決之重大問題。氣候變遷所衍生的全球暖化，造成高溫、旱災與洪水等極端氣候事件發生頻率遽增並導致各地降雨時空分布不均，影響各國之水文環境，傳統的水資源開發(如引用川流水、興建水庫、抽汲地下水)已經無法滿足當代社會對於水資源之需求。另一方面，現階段全球各國發電技術之運行，不論火力、水力、核能或是石化燃料發電場，於建造、操作與傳輸之過程，皆十分仰賴水資源的供應，因此，氣候變遷所產生之水資源衝擊可能降低全球電力產能，間接引發全球性之能源危機。然而，當代社會之水資源開發與水設施操作皆須依靠能量才能運作。如海水淡化、地下水汲取、地表水之淨化與輸送、家庭汙水與工業廢水之收集及處理，以及終端使用(如工業、農業與家用)等，皆需要消耗許多能量，因此水資源與能源的關係十分緊密且相互依存。

根據聯合國水組織(UN-Water)於 2014 年世界水資源日(World Water Day)所提出的重點訊息，現今開發國家中，有超過 10 億人口迫切需要供水與電力設施，且各國應將改善與提升水與能源的效率視為必需之政策。因此，如何開發與運作低耗能之水處理設施，已經成為各界所關注之議題。目前，為開發新興水源並增加水資源多樣性，水淡化脫鹽技術的發展逐漸，而傳統的脫鹽技術包含多級閃沸式(Multi-stage Flash, MSF)、多效蒸發式(Multi-effect Distillation, MED)、逆滲透法(Reverse Osmosis, RO)，以及電透析法(Electrodialysis, ED)，但上述方法皆屬於高耗能、高成本之技術(Humplik et al., 2011)，在能源耗損與成本考量下，導致目前水淡化脫鹽技術推廣不易。



1.2. 研究動機

以電化學基礎為運行原理之水淡化脫鹽技術，如微生物脫鹽電池(Microbial Desalination Cell, MDC)及電容去離子技術(Capacitive Deionization, CDI)，因其具有低耗能、無二次污染等特性，並可作為產電技術使用之潛能，因此電化學相關之脫鹽技術逐漸受到各界重視。微生物脫鹽電池是基於微生物燃料電池為基礎，於近幾年新發展之生物脫鹽技術，因同時具有產生電能、廢水處理與海水脫鹽之效用，被視為一項多效能之新興綠色水處理技術(Cao et al., 2009)，然而，微生物脫鹽電池因輸出電能過低(~0.8V)，使其無法被廣泛應用於實際生活中。而電容去離子技術則是一項具有操作簡便、低操作電壓(0.8~1.0 V)與可逆性之水處理技術，其原理係藉由施加外部電場，使碳電極孔洞與溶液之間產生電雙層，進而儲存溶液中之陰、陽離子而達到脫鹽的效用，但電容去離子裝置對於高離子濃度之水溶液去除效果不佳，而成為其於應用上的一大挑戰。值得一提的是，於 2012 年時，Yuan et al. 基於微生物燃料電池可同時處理廢水並提供電能，結合只需不到 1.0 V 的電壓即可驅動之電容去離子技術，提出了將微生物燃料電池耦合電容去離子裝置之概念。而 2014 年時，Wen et al. 則提出將微生物脫鹽電池與薄膜電容去離子裝置結合，藉由微生物脫鹽電池於脫鹽與處理廢水時產生之電能驅動電吸附程序，去除濃度為 1 g/L 之氯化鈉溶液。

另一方面，在微生物脫鹽電池中電極材料對於系統效能佔有重要影響，透過電極之改良能大幅提升其產電效率。適合應用於生物電化學系統(Bioelectrochemical System, BES)之電極材料，通常具有幾項特點：良好的導電性與低內部阻抗、化學穩定性與抗腐蝕性佳、高比表面積與易於微生物附著生長(Logan & Regan, 2006)。而具有三維結構之電極，因能提供陽極內微生物聚集或附著所需要的空間，並增加系統內基質與電極間之接觸面積，加速系統內電子的傳遞，進而大幅的提升系統電能輸出，使三維電極材料應用於生物電化學系統之研究於近幾年開始受到廣泛關注。

1.3. 研究目的

本研究之目的是利用微生物脫鹽電池驅動薄膜電容去離子裝置，結合兩項電化學技術之特點，將微生物脫鹽電池之輸出電能供給薄膜電容去離子裝置使用，並利用電吸附程序將微生物脫鹽電池之出流鹽水進行二次脫鹽，以提升此整合系統之出流水水質。另一方面，透過製備巨型孔洞與奈米結構同時兼具之三維孔洞海綿電極作為微生物脫鹽電池之電極使用，藉由電極材料改良，提升微生物脫鹽電池之產電效率與脫鹽能力，並進一步改善微生物脫鹽電池驅動薄膜電容去離子裝置於電吸附過程之處理效果。本研究期望建立一個以電化學為基礎之具低耗能、環境友善並有永續發展潛能的水脫鹽技術，達到同時處理廢水中有機污染物質、海水淡化與產生電能之效用。

1.4. 研究架構圖

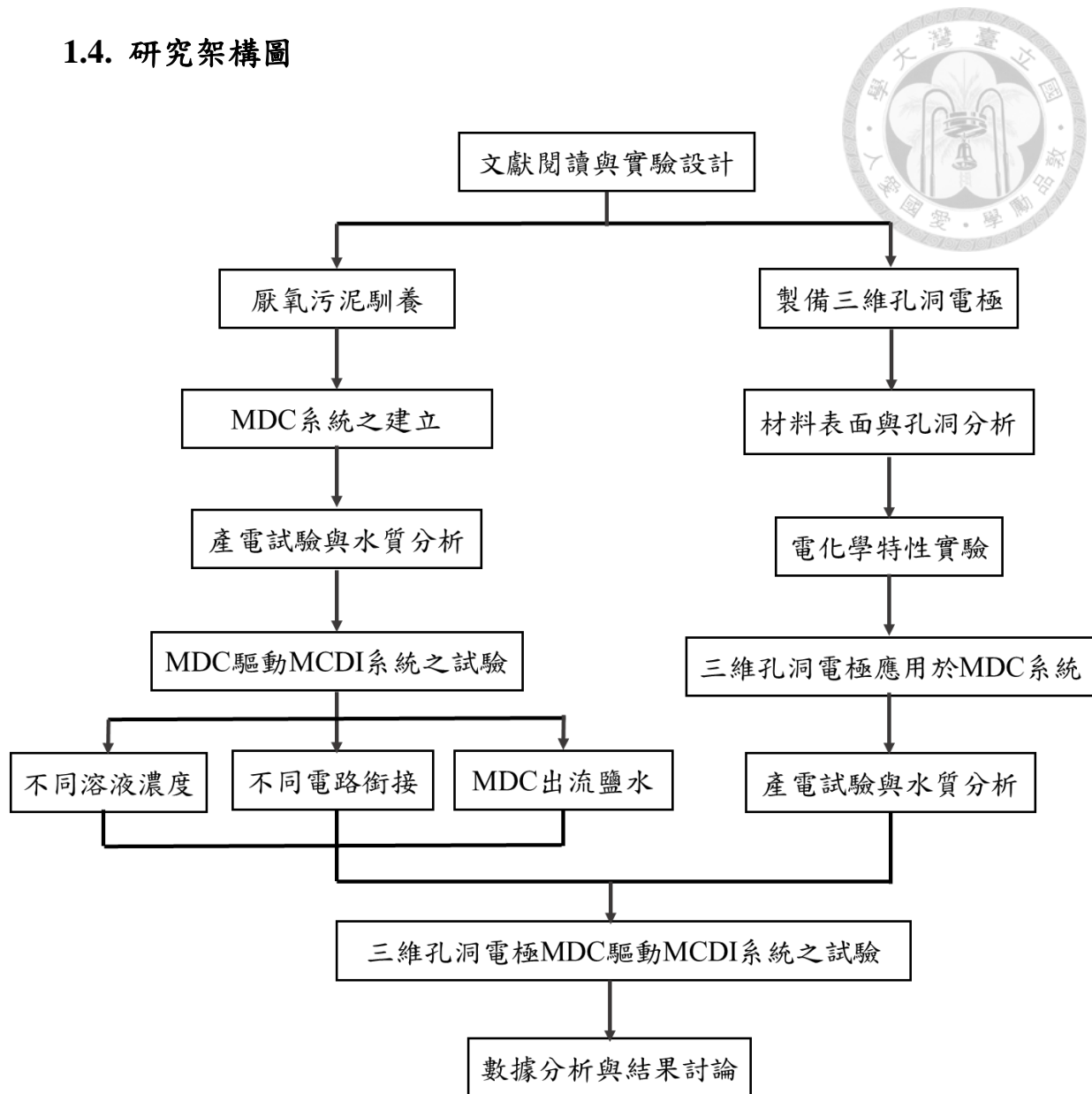


Fig. 1-1. Research framework diagram.

第二章 文獻回顧



2.1. 生物電化學系統之理論及沿革

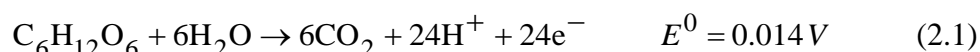
2.1.1. 生物電化學系統之演進

生物電化學系統(Bioelectrochemical System, BES)源於1911年英國學者Potter所提出之概念，Potter於當時分別將燃料電池之陽極槽與陰極槽內植入酵母菌、大腸桿菌與無菌之無機營養鹽溶液，藉由陰、陽槽體溶液電位之差異，使電子能夠經由外部迴路由陽極傳遞至陰極而形成電壓及電流。但由於二十世紀初，電化學之概念與技術尚未成熟且能源與燃料價格低廉，因此相關研究並未於當時獲得重視。然而，近年來因全球面臨能源危機與地球暖化等問題，研發可再生能源之相關議題逐漸受到各方重視，另一方面，隨著燃料電池技術的提升與微生物相關研究的進步，大幅優化生物電化學系統之輸出效能並增加其實際應用之可能性。早期生物電化學系統受限於基質轉換效率不佳與產電效能低落等因素，需要額外添加電子傳遞介體(mediator)如：Thionine (Kim et al., 2000)、Neutral red (Park & Zeikus, 2000)等物質，幫助系統內部電子傳遞至迴路，但電子傳遞介體多具有毒性並須增加額外運行成本，使其經濟價值不高且可能增加環境負擔。時至今日，生物電化學系統於產電效率與實際應用上已有所突破，如無添加電子傳遞介體系統(Chaudhuri & Lovley, 2003)、無膜式系統(Ghangrekar & Shinde, 2007)與單槽式系統(Liu & Logan, 2004)的提出或是將其結合廢水處理技術，應用於生活污水(Ahn & Logan, 2010)、酒廠廢水(Feng et al., 2008)、染整廢水(Kalathil et al., 2011)或是含重金屬廢水(Zhang et al., 2012)之處理，藉由微生物降解污染物的過程來產生電能。

2.1.2. 生物電化學系統之產電原理

生物電化學系統之運作原理構建於微生物催化反應上，為一種將化學能轉換為電能之再生能源技術。微生物燃料電池(Microbial Fuel Cell, MFC)為典型之生物電化學系統，其主要是由陽極、陰極與取代鹽橋功能之質子交換膜(Proton Exchange Membrane, PEM)所構成，陽極槽內之有機物質藉由微生物行氧化反應而產生質子與電子，質子與電子分別透過質子交換膜與外部迴路進入陰極槽，與電子接受者(Electron Acceptor)進行還原反應，而達到產生電能與有機物降解之作用(Logan et al., 2006)。另外，由於氧氣為自然界中主要之電子接受者，為避免陽極槽內之電子在傳遞至陰極槽前被消耗，因此陽極槽內多控制於厭氧狀態並以質子交換膜作為陰、陽極槽之區隔，以防止陰極槽內之氧氣擴散至陽極槽。微生物燃料電池之產電原理示意圖如 Fig. 2-1 所示。以葡萄糖作為基質，氧氣作為電子接受者為例，陽極槽與陰極槽之氧化與還原半反應如式 2.1 與式 2.1 所示：

陽極半反應：



陰極半反應：

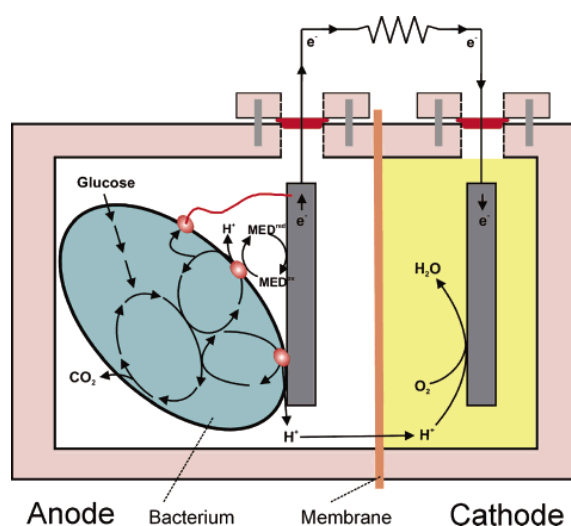


Fig. 2-1. The working principle of a MFC (Logan et al., 2006).

2.1.3. 生物電化學系統之應用與發展

生物電化學系統屬於一項綠色技術，能在處理污染物的同時產生電能，為環境之永續發展提供了新的可能性，因此於過去近 20 年間其原理與應用已被相關學者廣泛且深入的進行研究。同時，其概念也衍伸出許多不同功能之系統，如微生物燃料電池、微生物電解電池(Microbial electrolysis cell, MEC)、微生物脫鹽電池(Microbial Desalination cell, MDC)、微生物太陽能電池(Microbial Solar Cell, MSC)與酵素型生物燃料電池(Enzymatic Biofuel Cell, EFC)等，藉由反應器結構、物質使用與操作參數的變化，使以微生物為基礎之電化學系統能夠於實場操作中有更多元之應用可行性。

MFC 與 EFC 皆是以微生物催化反應為基本概念所運行之系統，早期相關研究多以較易分解之純物質作為系統燃料來源，如葡萄糖(Rabaey et al., 2003)、甘油(Arecherra & Minteer, 2009)，而現今則多以處理有機廢水作為研究內容。近年來，MFC 與 EFC 系統之燃料來源的選擇也趨於多樣化，除了一般用以處理水中污染物外，以固體廢棄物，如稻稈(Ma et al., 2015)、家庭垃圾(Jia et al., 2013)等物質作為基質來源之固態系統也逐漸受到重視(Pant et al., 2012)。此外，MFC 系統也可應用於廢水中重金屬回收與去除上，藉由金屬離子作為陰極之電子接受者，使金屬能夠沉積於陰極電極表層上(Tandukar et al., 2009)，達到溶液中金屬離子之去除與回收，一般而言多用以處理電鍍廠廢水或是高科技產業廢水，以去除水中之銅、鉻與鎘等重金屬離子(Heijne et al., 2010)。

另一方面，以 MFC 系統為基礎上改良的系統—MEC，則是於反應槽之陰極上添加一外部電源，使質子與電子能於陰極生成氫氣(Liu et al., 2005)，且因 MEC 可使用之基質來源廣泛，如，並有較發酵產氫與水解產氫之高生成效率與低能源耗損率(Cheng & Logan, 2011)，因此被視為極富應用潛力之新興綠色能源技術。

2.1.4. 微生物脫鹽電池

微生物脫鹽電池(Microbial Desalination Cell, MDC)之概念係於 2009 年由中國北京清華大學之學者提出，以雙槽式微生物燃料電池系統為基礎，於陰、陽極槽中間增加一脫鹽槽(Cao et al., 2009)。透過於陽極槽與脫鹽槽中間置放陰離子交換膜(Anion Exchange Membrane, AEM)，於脫鹽槽與陰極槽間置放陽離子交換膜(Cation Exchange Membrane, CEM)，構建成為三槽式系統。其原理示意圖如 Fig. 2-2. 所示，藉由陽極槽內之微生物降解有機物質時將電子傳導至電極表面，而質子則被釋出於陽極溶液中，由於陽極槽與脫鹽槽間存在 AEM，使脫鹽槽內之陰離子能因電荷不平衡之關係向陽極槽移動。另一方面，脫鹽槽內之陽離子同時穿過 CEM 向陰極槽移動，以達到系統內之離子平衡。而脫鹽槽內之離子在不需藉由施加壓力與能量之方式進行離子的轉移，進而達到海水淡化之效用。

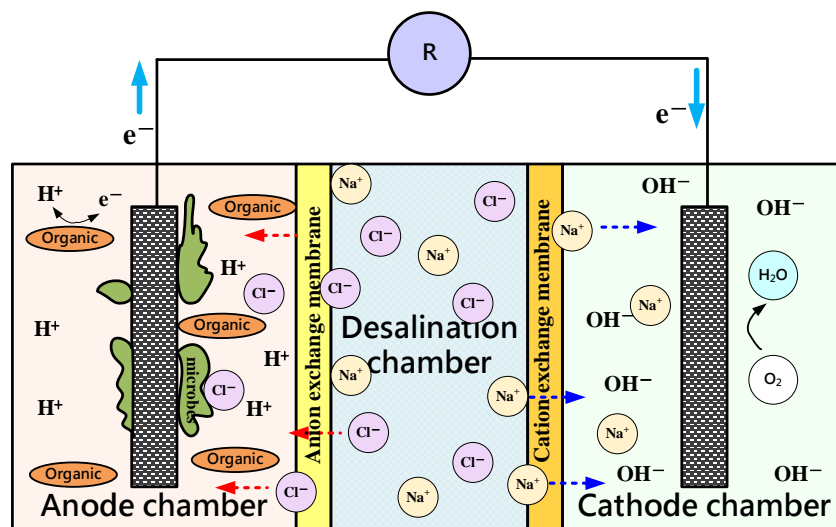


Fig. 2-2. The working principle of a MDC.

MDC 之概念雖提出不到十年的時間，但由於 MDC 系統能實現同時脫鹽、污水處理並產生電能或氫氣之功能，已廣受研究學者所重視(Kim & Logan, 2011)。目前之相關研究多將 MDC 之概念與廢水處理設施結合，如將上流式厭氧污泥反應床系統(Uplow Anaerobic Sludge Bed, UASB)增加一層交換膜與脫鹽槽，於 HRT 為四天的操作條件下能夠去除脫鹽槽內 99%之離子，並使其電荷轉移效率達到 81% (Jacobson et al., 2011)。或是將 MDC 系統與其他水處理系統耦合，如結合滲透壓微生物燃料電池(Osmotic Microbial Fuel Cell, OMFC)、離子交換樹脂、前驅滲透程序(Forward osmosis, FO)與唐南透析(Donnan Dialysis) (Zhang et al., 2013; Morel et al., 2012; Yuan et al., 2015; Ping et al., 2015)，形成能夠進行二次處理之脫鹽程序。另一方面，也有部分學者將目標去除溶液由鹽水替換成其他溶液，如利用 MDC 之概念將硬水進行軟化，能夠有效去除超過 90%之硬度(Brastad et al., 2013)，或是使用改良式四槽 MDC 系統用以還原水中之金屬離子，以銅離子作為目標去除物質，對於二價銅離子之去除效率可達 90%(An et al., 2014)。

此外，於 2011 年時，美國賓州州立大學之研究學者將電透析(Electrodialysis, ED)處理技術與 MDC 系統作結合，提升了 MDC 系統整體之脫鹽效率(Kim and Logan, 2011)，其他學者並進一步將電解概念延伸，發展了整合脫鹽與酸、鹼溶液之回收系統(Chen et al., 2012)，改善了 MDC 系統酸鹼不平衡之問題，並透過產酸、鹼溶液而增加系統之附加價值，其示意圖如 Fig. 2-3。

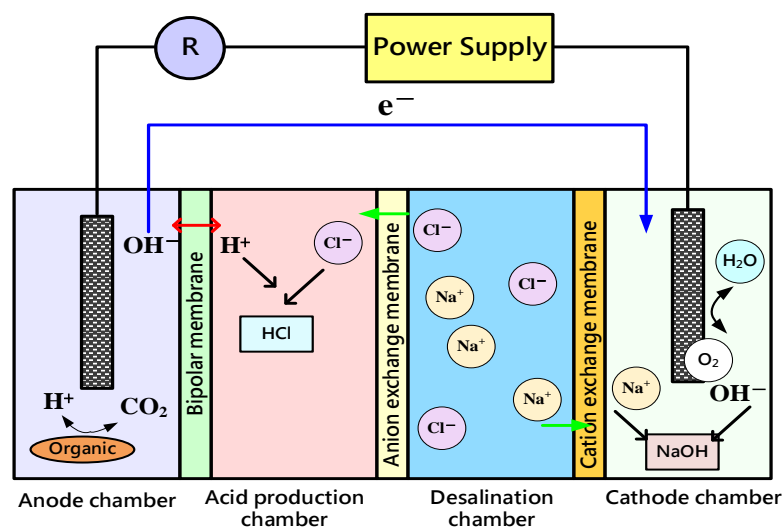


Fig. 2-3. Schematic diagram of acid/base production in bipolar membrane MDCs.

2.2. 電容去離子技術之原理與發展



2.2.1. 電容去離子技術之發展

水資源匱乏是世界各國共同面臨的困境之一，而為設法解決水資源不足之問題，現今已開發國家皆投注大量人力與資源研發水淡化與再生技術之研究。目前各國普遍使用之水淡化技術則包含逆滲透薄膜法(Reverse Osmosis, RO)、電透析法(Electrodialysis, ED)、多級閃化法(Multi-Stage Flash, MSF)與多效蒸發法(Multi-Effect Distillation, MED)等方式，然而應用這些技術與設施所需消耗之高運行及操作成本及大量能源需求是上述傳統水淡化技術於實際應用上之限制與挑戰(Zhao et al., 2012)。

電容去離子技術之相關研究最早始於 1960 年代，由美國奧克拉荷馬大學之相關學者提出，採用通道式電極(Flow-Through Electrode)並以高分子黏著劑將活性碳附著於導電薄片上，利用電吸附之方式將水中鹽分去除。而隨著科技日新月異的進步，CDI 之相關研究於近十年間開始受到科學界重視，在理論模型(Zhao et al., 2009)、系統改良與電極改質(Humplik et al., 2011)方面皆有所突破，其應用上也不僅侷限於去水中之氯化鈉離子，也可將 CDI 概念應用於去除水溶液中之重金屬(Huang et al., 2014)、新興污染物(Li et al., 2011)，而研究規模也從實驗室尺寸逐漸往實廠運作之大尺寸運行模式發展(Welgemoed et al., 2005)。

2.2.2. 電容去離子技術之運行原理

電容去離子技術之工作原理係利用奈米孔洞碳材料(Nanoporous Carbon Materials)作為電極使用，並於施加外部電場下以電吸附方式去除水中帶有電荷之離子，如Fig. 2-4.所示。CDI系統於運行過程中，兩電極間會因外部施加電壓而形成一個靜電場，溶液中之帶電荷離子因受到庫倫靜電力之影響，而向對應相反電荷電極移動，即溶液中之陰離子會像帶有正電荷之電極移動，而陽離子則向負電荷之電極移動。帶電荷離子會於電極中之奈米孔洞結構形成電雙層(Electrical Double Layer, EDL)，而使溶液中之帶電離子儲存於孔洞內，而達到溶液脫鹽之目的。另一方面，當電吸附程序完成後，可直接透過移除外部電場之方式進行脫附，使原先因電吸附而儲存於材料孔洞內之陰、陽離子釋放回溶液中。因此，CDI技術，除了應用於溶液脫鹽外，亦可將水中離子進行濃縮回收，並藉由放電程序使電極進行再生，於不須使用額外添加藥劑或能源下，達到CDI裝置重複使用之效用。

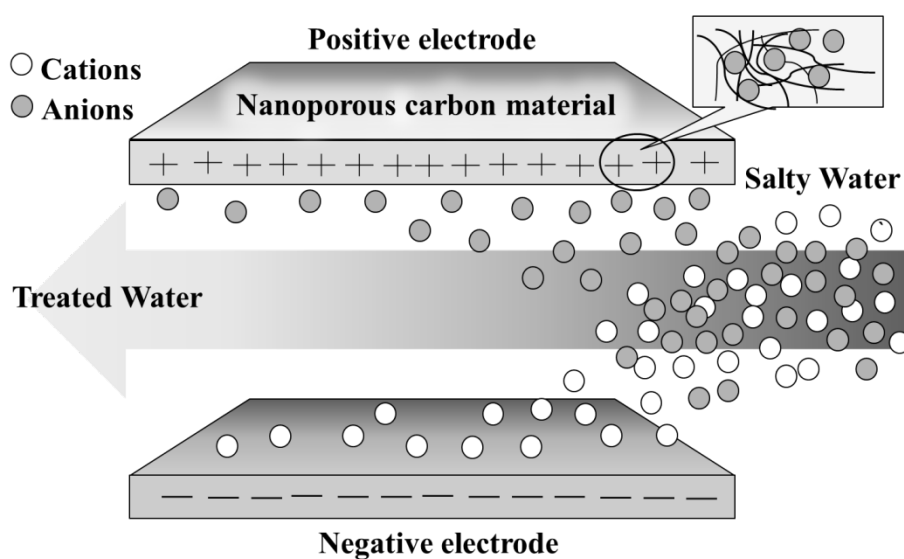


Fig. 2-4. Schematic of capacitive deionization process to remove ions from aqueous solutions (黃承業, 2012).

2.2.3. 薄膜電容去離子技術

薄膜電容去離子(Membrane Capacitive Deionization, MCDI)是一種以CDI為基礎而建立之電容脫鹽方式。此概念源於2006年，由韓國學者Lee等人提出，透過於正極與負極上分別添加一層陰、陽離子交換膜，而提升其裝置之處理效率(Lee et al., 2006)。MCDI與CDI裝置有著相同之運行原理，但透過利用離子交換膜選擇性通過陰、陽離子之特性，使溶液中帶電荷之離子能選擇性通過離子交換膜而被儲存於電極表層中，除了能使避免已吸附之帶電離子受到水流擾動影響，並阻擋共離子(Co-Ions)所造成之干擾，而提升離子去除效率與電極再生效率(Biesheuvel et al., 2011)。其原理示意圖如Fig. 2-5所示。

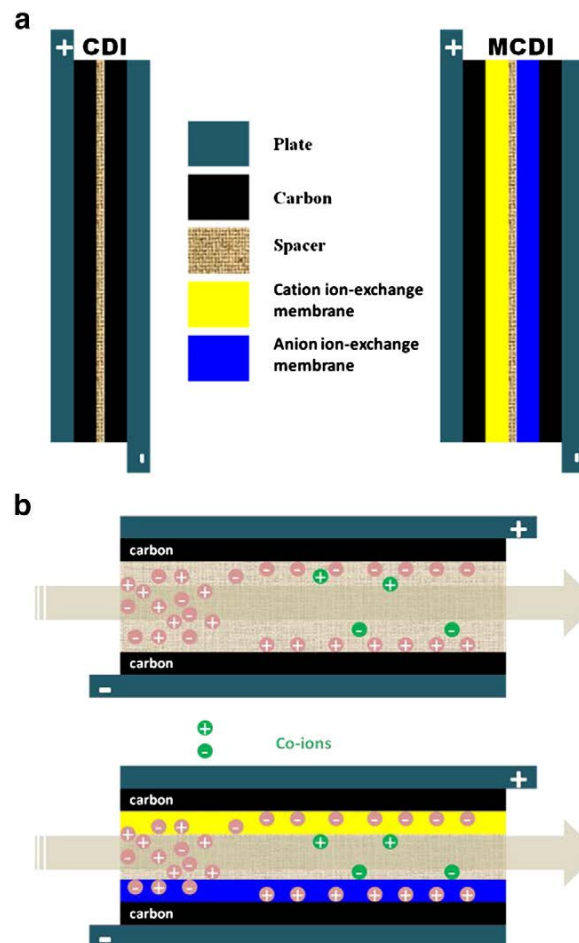


Fig. 2-5. Schematic diagrams of (a) CDI and MCDI unit (b) working principle of CDI compared with MCDI (Li and Zou, 2011).

2.2.4. 電容去離子技術之特點

電容去離子技術係為一種新穎之電化學處理程序，利用電吸附原理來移除溶液中之帶電離子或是污染物質。而有別於一般傳統海水淡化之技術，CDI 屬於清淨且節能之創新水處理技術，並被視為目前水脫鹽程序中最具有發展潛力之技術(Anderson et al.,2010)，而日益受到重視。

CDI 技術包含下述特點：

- (a) 高產水率：一般而言，CDI 裝置之產水率可達到 75% 以上，若經過系統改良，其產水率可高達 85%。
- (b) 無二次污染：CDI 裝置之再生僅需使用原水沖洗，不須額外添加化學藥劑，且運行過程中不產生二次污染物。
- (c) 對顆粒污染物要求不高：由於 CDI 採用通道式進出流，一端進流，另一端出流，因此系統運行時較其他設施不易阻塞，對於前處理設備之需求相對較低。
- (d) 低能源耗損：CDI 進行電吸附過程中，於低電壓(0.8~1.2V)與低壓力(0.2~0.3 MPa)下即可操作，不需使用大量能源。
- (e) 操作簡便與容易維護：因 CDI 裝置對於進流水的要求不高，在停止運作期間，也無需進行額外保養且使用機電控制，自動化程度高。
- (f) 具可逆性：由於電極再生容易，且裝置具有良好的穩定性，因此可重複進行使用，且能回收濃縮後之離子。



2.3. 生物電化學系統驅動電容去離子技術

2.3.1. 生物電化學系統之瓶頸與挑戰

於近一個世紀前，出現利用微生物產生電能之概念，但生物電化學系統則至近幾年間才逐漸被受到重視。早期之 BES 因產電效率不佳，且須額外添加電子傳遞介體去協助電子從微生物由胞內向胞外移動，而無法將其應用於實場中。隨著知識與科技的進步，目前所使用之 BES 已發展至多數不須使用電子傳遞介體，並透過系統構型與材料之改良而大幅提升系統之產電效率(Logan et al., 2006)。

雖然 BES 於效能上已經較早期有著顯著的進步，但系統之最大功率輸出仍不足以供給於實際生活中使用，限制 BES 應用面之延伸。而系統產電能力則取決於槽體內微生物及基質之代謝過程與電子傳遞過程中所造成損失之交互影響，系統因電子傳遞所造成之損失如 Fig. 2-6. 所示，其中：(1)微生物氧化有機物質之電子傳遞過程所造成損失、(2)系統電解液產生之阻抗所造成損失、(3)電子於陽極傳遞過程中所造成損失、(4)系統質子交換膜所造成損失、(5)電子於陰極傳遞過程中所造成損失與(6)電子與電子接收者發生還原反應時所造成損失(Rabaey & Verstraete, 2005)。一般而言，評估 BES 之產電能力大多使用以電錶量測連接外部阻抗之陰、陽極所產生之電壓差，而系統之微生物種類、基質類型、反應器構型、電極材料與電子傳遞模式等因素，皆是影響 BES 輸出電壓大小之主要因子(Logan, 2008)。

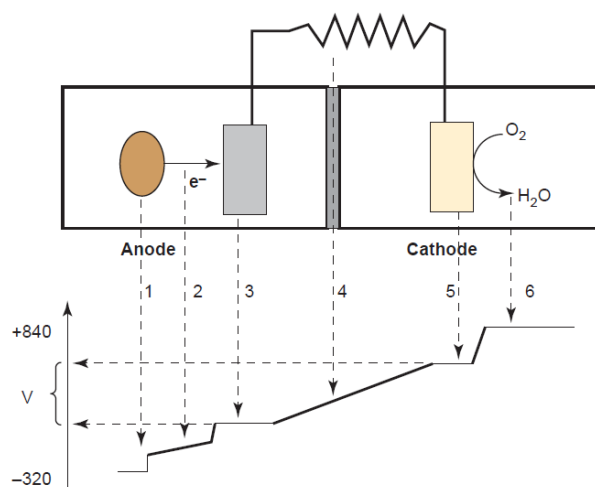




Fig. 2-6. Potential losses during electron transfer in a MFC (Rabaey & Verstraete, 2005).



對於將 BES 之概念運用於實際生活中仍存有許多限制與挑戰，一個良好的反應系統不僅需具有高功率、高庫倫效率，並須確保製造原料之經濟性與實際運行操作之成本考量(Logan, 2008)。其中，電極與薄膜材料價格高昂一直是 BES 系統造價過高之主因，目前雖有許多研究學者嘗試將系統電極與薄膜進行改良，以提升系統功率輸出，但往往多使用昂貴之金屬催化劑或大量化學藥劑，因此 BES 之設計必須衡量系統效能提升與成本之間的效益問題。另一方面，目前 BES 商業化之最大可能性是作為廢水處理設施來操作，而為了提實其廢水處理量，勢必須將 BES 槽體進行放大化。而目前實驗室尺寸之 BES，於特定操作條件下，其功率密度已經可達到超過 1 kW/m^3 ，但最大的挑戰是該如何在維持相同之效能下，將實驗室規模之反應器放大至實場規模運用(Logan, 2010)。因此，提高功率輸出、放大槽體、降低材料造價與推廣再生能源使用，於未來可能使 BES 成為結合水處理與產電效能雙效合一之可行方法。

2.3.2. 生物電化學系統驅動電容去離子技術之發展



相較於其他脫鹽技術，CDI 僅需操作於低電壓下(<1.2V)，即可透過直流電驅動電吸附程序，因此具有低耗能之優勢。而另一方面，BES 雖可將廢水中之有機物質轉換成電能，並同時達去水處理之目的。但其輸出電壓與功率仍舊過低，而限制了 BES 進行實際應用的可能性。因此近幾年間，已有學者提出將生物電化學系統與電容去離子裝置進行耦合，克服生物電化學系統效能偏低之限制並結合電容去離子技術的優點，成為一項低耗能且具處理污水與低濃度鹽水之綠色技術。2013 年時，[Feng et al.](#)成功利用微生物燃料電池驅動 CDI 裝置並透過電吸附之方式去除低濃度鹽水中之鈉離子與氯離子。另外，[Yang et al. \(2013\)](#)也應用相同之概念，於不須施加額外能源下，利用 MFC 驅動電吸附程序，去除水體中之酚。

綜合上述，電容去離子技術在鹽水淡化、污水除鹽、硬水軟化以及重金屬等等離子污染物去除的技術上有良好的表現，以及可以與其他水污染淨化技術結合，增加污染物去除種類與加強去除效率，因此本技術對於海水淡化與開發新興水源有很好的發展性。而 2014 年，[Wen et al.](#)則是將微生物脫鹽電池之輸出電流，提供給薄膜電容去離子技術使用，證明兩個單元結合之可行性。但是該研究以電吸附程序處理低濃度合成鹽水，而未能進一步將微生物脫鹽電池之脫鹽槽出流水進行脫鹽，代表尚存有許多能夠改善與更深入研究之空間，藉由兩個單元之電化學系統結合，以提升生物電化學系統之使用效率，並對於高導電度之水體，建構連續處理單元，提升整體耦合之脫鹽效率。現今國外已發表之以生物電化學系統驅動電吸附程序相關研究之處理效能，整理如 Table 2-1。

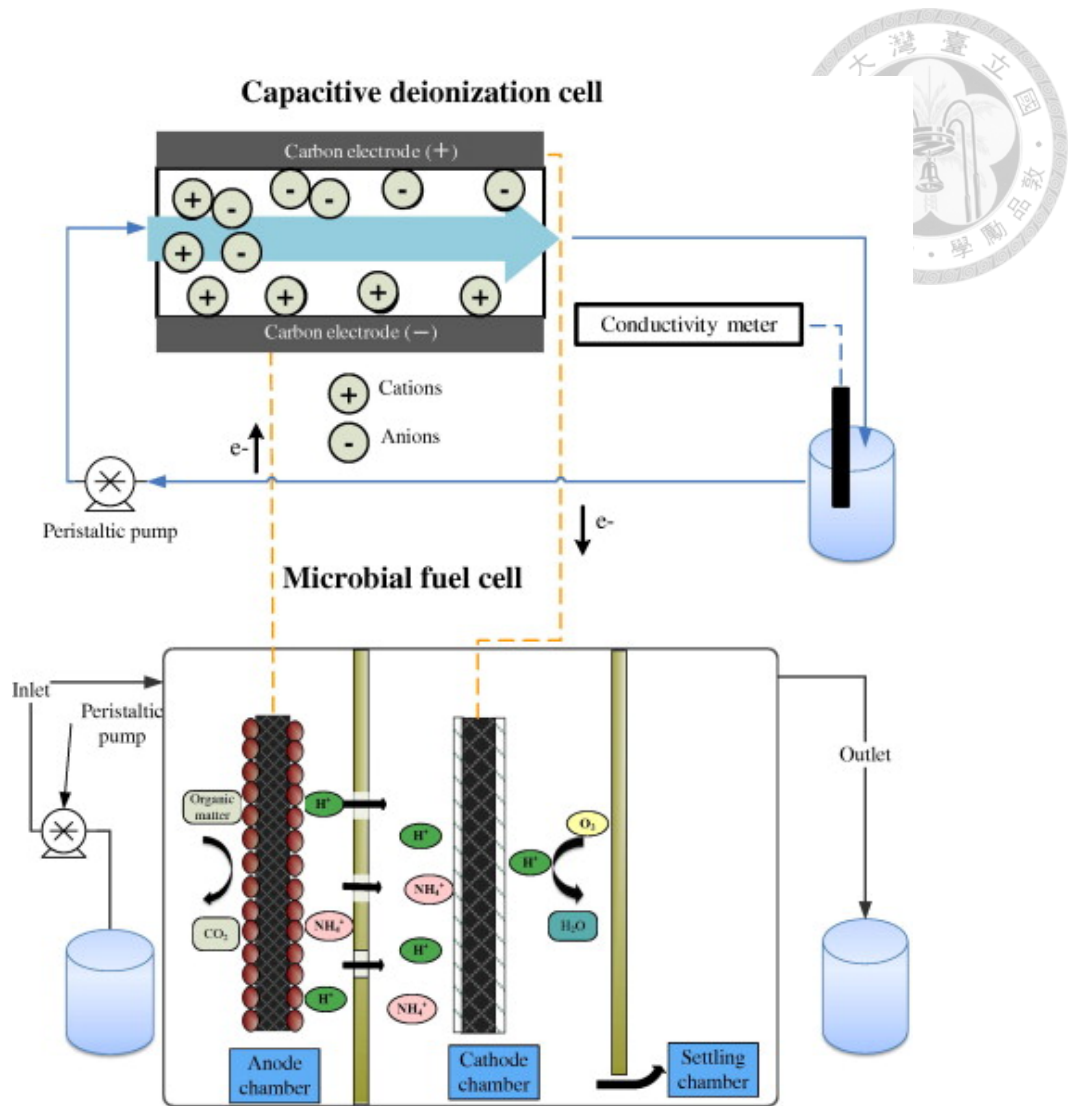


Fig. 2-7. Schematic diagram of the MFCs driven CDI system (Feng et al., 2013)

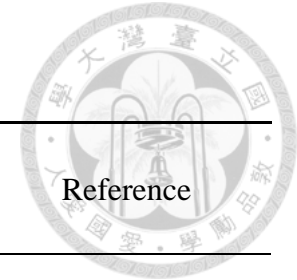


Table 2-1. BESs driven electrosorption process in the past research.

Power source	Electrosorption system	Target for removal	Maximum energy output	Removal efficiency (%)	Reference
MFC	CDI	NaCl solution (60 mg/L)	2.6 mA	73	(Yuan et al., 2012)
MFC	CDI	NaCl solution (100 mg/L)	626 mV	60	(Feng et al., 2013)
MFC	CDI	Phenol (100 mg/L)	950 mV	83	(Yang et al., 2013)
MDC	MCDI	NaCl solution (1000 mg/L)	746 mV	74.4	(Wen et al., 2014)
MFC	CDI	NaCl solution (1000 mg/L)	1320 mV	83	(Liang et al., 2015)
MFC	CDI	Tetracycline (20 mg/L)	2.0 mA	51.48	(Yang et al., 2015)
MFC	CDI	Copper (20 mg/L)	300 mW/m ²	63.73	(Yang et al., 2016)

2.4. 電極材料於生物電化學系統之應用

生物電化學系統於實際應用面上最大的挑戰是能源輸出率不佳(Logan & Regan, 2006)，電極材料則是影響系統產電效率的主因之一，由於陰、陽極電極直接參與系統氧化還原反應，因此於系統電流傳遞與產電量上扮演著重要的角色。一般而言，合適的 BES 之電極材料須具備以下特色：良好的導電性與低內部阻抗、高生物相容性、精良的化學穩定性與抗腐蝕性、高比表面積以及適當的機械強度與韌性(Logan & Regan, 2006)。碳為目前最被廣泛應用於生物電化學系統上的材料，如石墨棒、碳布、碳氈、與石墨顆粒等(Zhao et al., 2011)，皆因其導電性佳與容易取得等優點，而成為多數人所選用之電極材料。

目前已有越來越多研究學者著手於改質電極材料應用於 BES 上之研究，其中以奈米碳管或是石墨烯改質被視為最有潛力之技術，由於其單位比表面積高並有良好的機械性、延展性、化學穩定性與導電性，因此能增加系統之電極表面積與電子傳輸能力，而提升電能輸出(Shama et al., 2008)。目前已有研究學者將商用碳布上添加多壁奈米碳管，進而提升其 MFC 系統之電壓與功率輸出約 1.5 倍(Tsai et al., 2009)；或是利用化學氣相沉積(Chemical Vapor Deposition, CVD)之方式合成奈米碳膠囊(Carbon Nanocapsules)作為電極使用以提升陽極電極之氧化能力(Shanmugam & Osaka, 2011)。但使用奈米材料作為電極則因其價格高昂且製作方式複雜，使其之實際應用性受到限制(Zhou et al., 2011)。



Fig. 2-8. Electrode materials used in MFCs: (a) carbon felt, (b) carbon fiber, (c) carbon cloth and (d) graphite.

2.4.1. 奈米碳管複合材料

奈米碳管是由碳原子以六邊形組成之蜂窩狀管柱結構，而奈米碳管的每一層都可以看成是捲曲成無縫中空管狀之石墨烯(Graphene)，並依據管壁層數不同，可分為單壁奈米碳管(Single-Walled Carbon Nanotubes, SWCNTs)與多壁奈米碳管(Multi-Walled Carbon Nanotubes, MWCNTs)，SWCNTs 較細，其直徑約介於 0.8—2 nm 間，而 MWCNTs 其層與層間以凡得瓦力作用，直徑約 4 nm 以上。由於奈米碳管具有良好之機械性質、導電性佳、化學穩定性高、高比表面積以及獨特之孔洞結構等特性，而時常被用以作為電極材料使用。一般常見之奈米碳管合成方式為以下三種：電弧放電法(Arc Discharge Method)、雷射蒸發法(Laser vaporization)與化學氣相沉積法(Chemical Vapor Deposition, CVD)，但目前商業販售之奈米碳管多含有雜質，故需於使用前進行純化。

奈米複合材料(Nanocomposites)是於奈米尺寸下混成兩種或兩種以上的材料而形成之新材料，其中至少一組成相之尺寸大小位於奈米範圍。而複合材料結合了個別混成材料之特徵及性質，所形成複合材料之表面形態(Phase Morphology)與界面性質(Interfacial Properties)對於複合材料之整體性能有著極大影響。而一般而言，依據材料機能、物性、化性與製程溫度之差異，可將奈米複合材料分為五類：溶膠凝膠奈米複合材料(Sol-Gel Nanocomposites)、插入型奈米複合材料(Intercalation-Type Nanocomposites)、嵌入型奈米複合材料(Entrapment-Type Nanocomposites)、磁性奈米複合材料(Electroceramic Nanocomposites)與結構陶瓷奈米複合材料(Structural Ceramic Nanocomposites)(Komarneni, 1992)。

奈米碳管因其獨特之結構與性質，時常被作為奈米複合材料之混成材料，透過與其他材料結合而增加奈米碳管於應用上之可行性。例如利用奈米碳管與導電聚合物所形成之複合材料作為 BES 之電極使用，以提升其機械強度與導電性(Qiao et al., 2007)，或是將奈米碳管與二氧化鈦結合，形成具有良好電子傳遞能力與吸附能力之光催化材料(Woan et al., 2009)，另一方面，也可將奈米碳管與幾丁聚醣(Chitosan)混合，而增加奈米碳管於水中之分散性與機械穩定性(Zhan et al., 2011)。

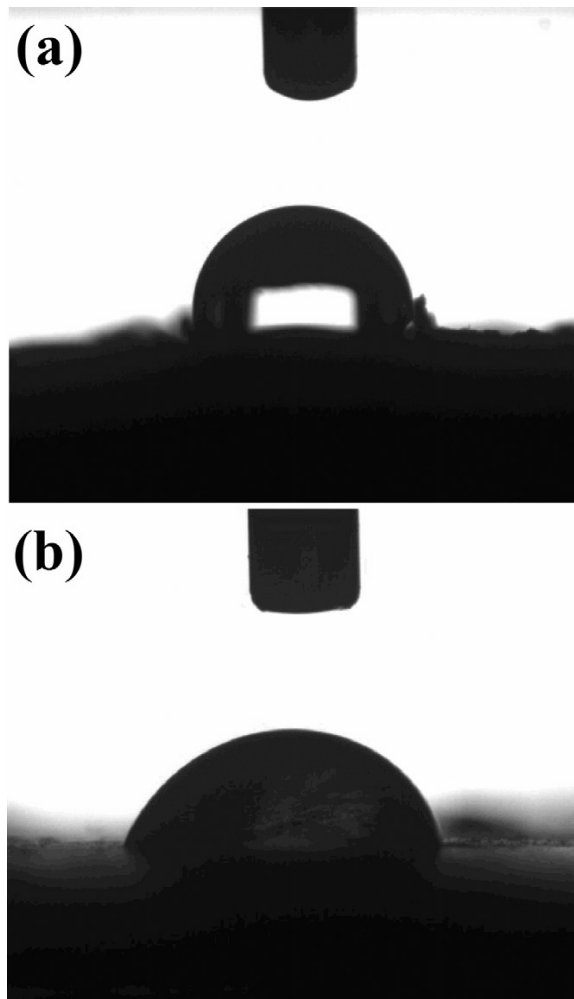


Fig. 2-9. Photographic images of water droplets on the surface of (a) CNTs (b) CNTs-Chitosan composite material (Zhan et al., 2011).

2.4.2 三維孔洞電極

三維電極材料近年來於超級電容器與電化學相關領域有著重要之應用性，三維尺度、多孔洞且結合奈米構造之材料可有效地提高反應接觸面積、縮短電解液離子的傳遞距離並加速電荷分離與傳遞，因此吸引了越來越多研究關注於三維孔洞電極之合成與製作(Zhai et al., 2013)。然而目前大多數之三維電極材料受限於製程複雜與製作條件嚴苛等問題，使其無法大量規模化生產，而限制三維孔洞電極之應用性。

近年來已經陸續有學者將價格低廉之物質作為三維材料之骨架，透過改質與化學沉積等方式，製備具有三維立體結構並結合奈米材料特性之複合物質。如 2010 年時 Gui 等人利用化學氣相沉積之方式合成奈米碳管海綿，提供具有良好機械穩定性與熱穩定性、質量輕盈、多孔洞、高導電性及疏水性之材料並將對於油脂有優異之吸附能力，因此能應用於環境保護之應用上(Gui et al., 2010)；而 2012 年 Chen 等人利用含有巨孔結構、價格低廉且具可回收性之廚房用海綿作為電極材料之骨幹，並於海綿上結合二氧化錳與奈米碳管作為超級電容器之電極使用，大幅提升超級電容器之能量密度(Chen et al., 2012)。另外，於 2013 年時，Yu 等人則以具有多孔與交錯三維鎳結構之泡沫鎳作為電極材料之基底，並將泡沫鎳浸至於 3M 鹽酸溶液中，使其表層附著一層均勻之氧化鎳，而製成具有價格低廉、結構均勻、耐腐蝕、高孔隙率、高機械性能與良好導電性之三維電極材料(Yu et al., 2013)。因此，三維孔洞材料可以於應用面上有許多可能性，如作為多功能結構之中介體、生物感測器、高強度複合材料、薄膜或是電極，皆是具有發展潛力結合三維材料之優點而提升其效能之實際應用。

第三章 材料與方法



3.1. 實驗藥品與設備

3.1.1. 實驗用藥品

本研究實驗過程中，所使用藥品如 Table 3-1. 所示

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

藥品中文名稱	藥品英文名稱	純度	廠牌
醋酸鈉	Sodium acetate, CH ₃ COOH	99%	Sigma-Aldrich
磷酸二氫鉀	Potassium dihydrogen phosphate, KH ₂ PO ₄	99%	J. T. Baker
磷酸氫二鉀	Potassium hydrogen phosphate, K ₂ HPO ₄	99%	AENCORE
碳酸氫鈉	Sodium hydrogen carbonate, NaHCO ₃	99%	AENCORE
硫酸鎂	Magnesium sulfate, MgSO ₄	99%	Sigma-Aldrich
氯化鈣	Calcium chloride, CaCl ₂	99.5%	Merck
鐵氰化鉀	Potassium hexacyanoferrate(III), C ₆ N ₆ FeK ₃	99%	昭和化工
氯化鈉	Sodium chloride, NaCl	99.5%	Merck
氫氧化鉀	Potassium hydroxide, KOH	90%	Merck
硫酸	Sulfuric acid, H ₂ SO ₄	97%	Sigma-Aldrich
硝酸	Nitric acid, HNO ₃	65%	Merck
冰醋酸	Acetic acid, AcOH	99.7%	J. T. Baker
幾丁聚醣	Chitosan, CS	—	Sigma-Aldrich
多壁奈米碳管	Multiwall carbon nanotube, MWCNT	—	北京天奈科技
活性碳	Activate Carbon, AC (F-400)	—	Chemviron Carbon

硫酸鐵	Iron(III) sulfate, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	99.5%	J. T. Baker
氯化鋅	Zinc chloride, ZnCl_2	99%	Sigma-Aldrich
氯化銅	Copper chloride, CuCl_2	99%	Sigma-Aldrich
氯化鎳	Nickel chloride, NiCl_2	99%	Sigma-Aldrich
氯化鈷	Cobalt chloride, CoCl_2	99%	Sigma-Aldrich
硼酸	Boric acid, H_3BO_3	99.5%	J. T. Baker
鉬酸鈉	Sodium Molybdate, Na_2MoO_4	99%	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
COD 試劑	Digestion Solution for COD	—	Hach

3.1.2. 實驗設備與儀器

本研究所使用之設備與其如 Table 3-2.所示



Table 3-2. Manufacturers and model of experimental instrument.

實驗設備	型號	製造商
多功能電表	7700/2200	Keithley
多功能水質分析儀	PM100	Hach
標準過篩器	60 mesh	
電子天秤	XS 4250C	Precisa
高精密度電子天秤	HR-200	AND
加熱攪拌器	SP131325	Thermo
磁石攪拌器	Color Squid	IKA
真空烘箱	DOV30	Deng Yng
真空幫浦	Chemker 411	ROCKER
COD 加熱分解爐	CR25	ROCKER
參考電極	MF-2060	Basi
電化學分析儀	CHI-627D	CH Instruments
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	JSM-6330F	JEOL
壓汞測孔儀	Autopore 9520	Micromeritics
氮氣吸脫附儀	ASAP 2020	Micromeritics
超音波震盪儀	DC150H	Delta



3.2 生物電化學系統反應器

3.2.1. 微生物燃料電池系統組態

本研究中採用商用雙槽式立方體型之微生物燃料電池系統進行批次試驗，陽極槽以固定濃度之合成廢水作為基質來源，陰極槽則使用 100 mM 之鐵氰化鉀溶液作為電子接受者。本系統之槽體係由透明壓克力板組成，總體積為 28 mL (即陰陽極槽體積各為 14 mL)，並於槽體中央置放面積為 2.5 cm × 2.5 cm 之陽離子交換膜(CMX, Astom, Japan)區隔陰、陽極槽體，且同時使質子能傳遞於槽體溶液之間。系統組裝過程中，分別於槽體兩側與壓克力隔板間添加矽膠軟墊，並以不鏽鋼螺絲拴緊，以達到系統密封與止漏之效用。而實驗用之碳電極，於使用前需浸泡於 15% 之硝酸溶液並加熱一小時後，以大量去離子水沖洗電極表面，去除附著於電極表面之有機物質，減少實驗之干擾。微生物燃料電池系統運行時，將陰陽兩極之碳電極以鈦絲與外部電阻來銜接形成迴路，使其形成電子流動而產生電能，微生物燃料電池系統如 Fig. 3-1. 所示。

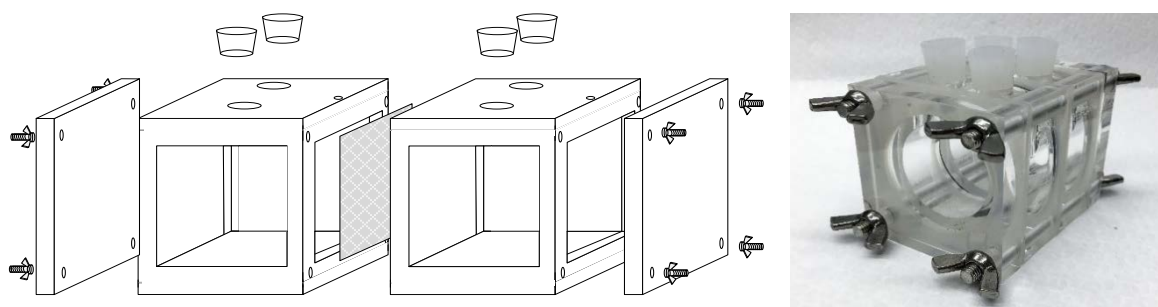


Fig. 3-1. Schematic diagram and photographs of MFC reactor.

3.2.2. 微生物脫鹽電池系統組態

本研究中以自行設計之三槽式微生物脫鹽電池系統進行試驗，此系統包含陽極槽、脫鹽槽與陰極槽。此系統之陽極槽以合成廢水作為系統基質來源，其進流方式為連續式進流，水力停留時間(Hydraulic Retention Time, HRT)設定為 18 小時。陰極槽與脫鹽槽則是以批次式進行運行，而陰極槽以濃度為 100 mM 鐵氰化鉀溶液作為系統電子接受者；脫鹽槽則是使用導電度為 17000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (10 g/L)之鹽水為溶液。本研究之反應槽係採用透明壓克力構成，陽極槽與陰極槽之有效體積皆為 250 mL，脫鹽槽之槽體體積則為 100 mL，並於陽極槽與脫鹽槽間放置面積為 2.5 cm \times 2.5 cm 之陰離子交換膜(Anion Exchange Membrane, AEM)、陰極槽與脫鹽槽間放置面積為 2.5 cm \times 2.5 cm 之陽離子交換膜(Cation Exchange Membrane, CEM)，使脫鹽槽內之陰陽離子可藉由交換膜之選擇性與陰陽兩極槽之電荷差進行移動，而達到脫鹽之效用。而陰、陽兩極槽所使用之碳電極，須於使用前浸泡濃度為 15%之硝酸溶液並加熱一小時後，以大量去離子水沖洗碳電極表面，去除附著於電極表面之有機物質，減少後續實驗可能產生之干擾。微生物脫鹽電池系統於運行時，則是以具有良好導電性之鈦絲作為導線，銜接陰極電極、陽極電極與外部電阻，使系統形成一完整迴路，產生電能。本系統之示意圖與實體圖則如 Fig. 3-2.所示。

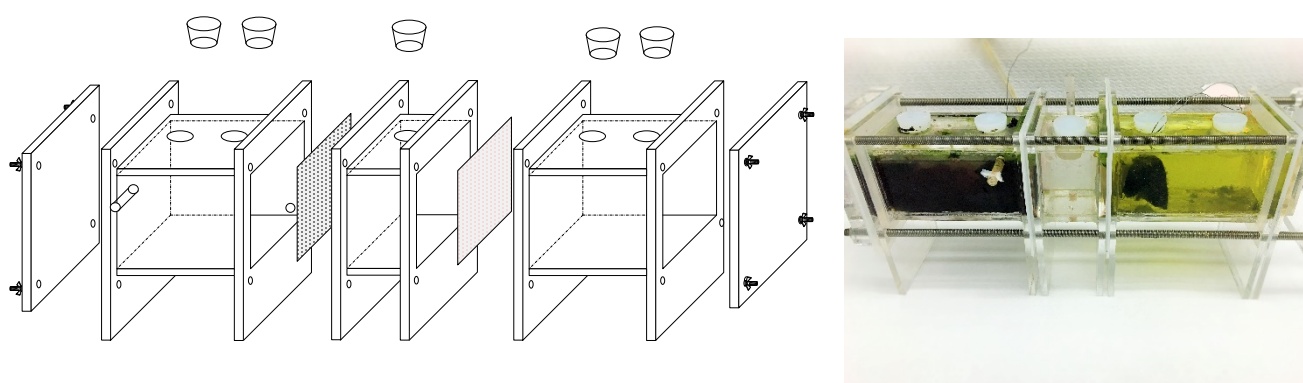


Fig. 3-2. Schematic diagram and photographs of MDC reactor.

3.2.3. 菌種來源及馴養

本研究中所使用之微生物燃料電池與微生物脫鹽電池皆以 20% (V/V) 厭氧污泥作為陽極槽之菌種來源。厭氧污泥係採自台北市迪化污水處理廠之厭氧消化槽，以磷酸鹽緩衝溶液作為馴養過程中微生物之營養源，同時控制污泥 pH 值維持在中性狀態，並每日添加固定濃度之醋酸鈉溶液作為唯一碳源，於厭氧條件下馴養六個月。系統運行前，取出 500 mL 之馴養污泥置於燒杯中，待污泥沉降 30 分鐘後，倒除上方懸浮液並重新添加磷酸鹽緩衝溶液至 500 mL，重複此步驟三次，以達到去除污泥中殘留雜質之目的。系統運行過程中，則以合成廢水作為系統之營養源與碳源來源，合成廢水組成成分如 Table 3-3. 所示。

Table 3-3. Composition of synthetic wastewater

Compound	Concentration (mg/L)	Compound	Concentration (mg/L)
CH ₃ COONa	1600	CoCl ₂ · 6H ₂ O	238
K ₂ HPO ₄	3400	CuCl ₂ · 2H ₂ O	2
KH ₂ PO ₄	4400	ZnCl ₂	70
NaHCO ₃	2000	MnCl ₂ · 4H ₂ O	100
NaCl	500	Na ₂ MoO ₄ · 2H ₂ O	36
MgSO ₄	200	NiCl ₂ · 6H ₂ O	24
FeSO ₄ · 6H ₂ O	1000	H ₃ BO ₃	6
CaCl ₂	1.46		



3.3. 製備三維孔洞之奈米碳管電極

3.3.1. 多壁奈米碳管之純化

本研究中使用多壁奈米碳管作為電極材料，而市售之奈米碳管因含有大量金屬觸媒顆粒與碳之不純物質，需與於使用前進行純化，去除附著於碳管上之雜質。多壁奈米碳管純化步驟如下述所示：

- I. 秤取 1.0 g 之多壁奈米碳管並加入 200 毫升之 3 M 硝酸溶液，充分混合後加入圓底燒瓶中。
- II. 將圓底燒瓶置於超音波震盪器，震盪 30 分鐘。
- III. 將溫度維持於 300 °C 下，加熱迴流三小時。
- IV. 待樣品降溫至室溫後，以去離子水淋洗樣品，直到溶液 pH 值呈現中性。
- V. 利用抽氣過濾裝置，將純化完之奈米碳管從溶液中分離。
- VI. 將分離後之碳管置於烘箱中 24 小時，去除碳管表層水分。

3.3.2. 多壁奈米碳管/幾丁聚醣複合式材料之合成

本研究參考其他研究學者所發表之相關文獻(Wang et al., 2005; Liu et al., 2006)，以具有親水性、無毒性、良好生物相容性及生物可降解性之聚合物—幾丁聚醣(Chitosan)作為多壁奈米碳管之接合劑(Binder)，製成多壁奈米碳管/幾丁聚醣複合式材料。此材料製作方式係將多壁奈米碳管與幾丁聚醣以重量比 4:1 之比例混合，並加入濃度為 2% 之醋酸溶液作為溶劑，爾後將多壁奈米碳管、幾丁聚醣與醋酸之混合液於轉速 500 rpm 下攪拌 28 小時，使其充分混合後，即可得到多壁奈米碳管/幾丁聚醣之複合式材料，其合成方式如 Fig. 3-3. 所示。

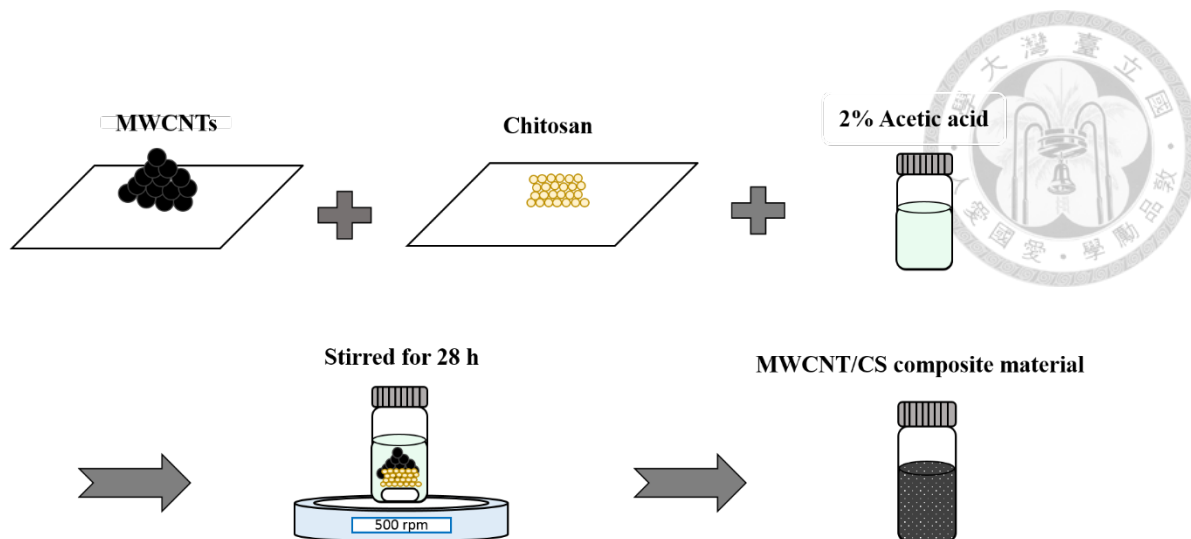


Fig. 3-3. Fabrication process of MWCNT/CS composite materials.

3.3.3. 三維孔洞海綿電極之製備

本研究使用市售具有良好的吸水性、柔軟性與彈性之聚氨酯海綿(PU sponge)作為三維孔洞海綿電極基材。而本研究之三維孔洞海綿電極採用簡易且快速的浸塗法(Dip-coating)進行製作，將 PU 海綿直接浸入於多壁奈米碳管/幾丁聚醣複合材料之溶液，使海綿表層上附著一層液態材料，並將其置於 105 °C 之烘箱 30 分鐘，以去除海綿上多餘之水分。重複浸塗步驟三次，則可得到三維孔洞海綿電極之成品。

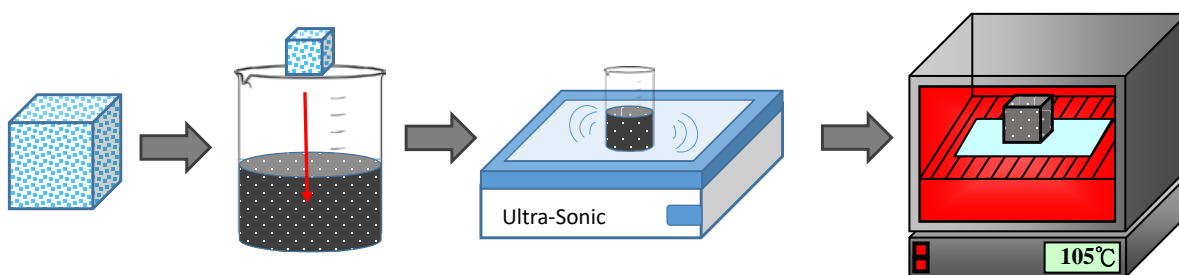


Fig. 3-4. Fabrication of three dimensional porous sponge electrode.



3.4. 電容去離子裝置

3.4.1. 活性碳電極之製備

本研究使用商用顆粒活性碳 F-400 作為電容去離子裝置之電極材料，而活性碳因具有高比表面積與良好的吸附能力，容易於運送與存放過程中吸附污染物與雜質，因此於活性碳與使用前須使用大量去離子水反覆淋洗，以去除活性碳表層之附著油脂與雜質，減少後續實驗可能會產生之干擾。活性碳電極製備前，須將清洗過後之顆粒活性碳研磨至粉末狀，並將研磨後之活性碳粉末經 60 號篩網處理，確保所使用之活性碳粉末粒徑小於 0.25 mm。

活性碳電極之製備方式係將活性碳粉末與聚偏氟乙烯以重量比 9:1 之比例進行混合，並加入適量之二甲基乙醯胺溶液作為溶劑，於轉速 500 rpm 下攪拌兩小時至材料呈現均勻之黑色膠狀液體。接著，以塑膠滴管吸取適量碳材，使其均勻塗佈於鈦版上，並將材料依序以常壓、120 °C 之烘箱與真空壓力 50 mmHg、80 °C 之真空烘箱分別乾燥兩小時，以去除活性碳孔洞中殘餘之有機溶劑。將鈦版上之碳材裁切至適當大小後，即可作為電容去離子裝置之活性碳電極使用。

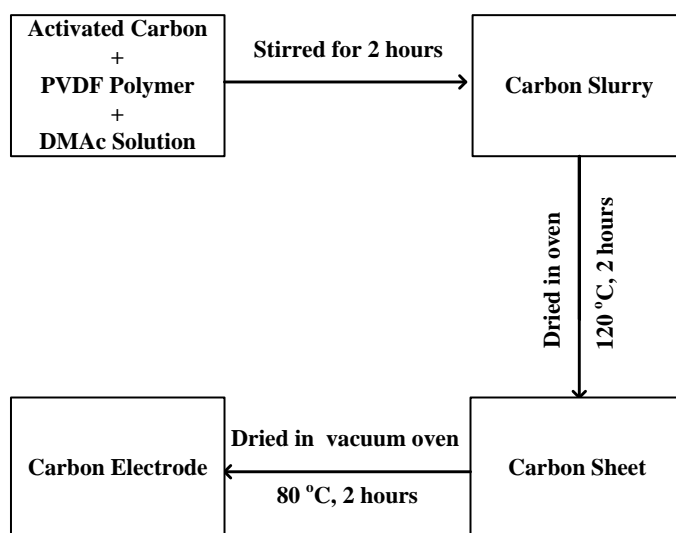


Fig. 3-5. Activated carbon electrode fabrication process flowchart.

3.4.2. 電容去離子裝置組態

本研究使用之電容去離子系統為膜電容去離子技術(Membrane Capacitive Deionization, MCDI)，系統槽體設計採用壓克力材質，並以具有良好導電性之金屬鈦板與活性碳作為電極，單片電極之面積為 $7 \times 7 \text{ cm}^2$ ，電極間距為 0.8 mm ，槽體上下方分別設有進流孔與出流孔。系統組裝時，於電極兩側分別添加陰離子交換膜與陽離子交換膜，增加正負電極對於離子之選擇性並提升系統之吸附能力，而離子交換膜於使用前需浸泡於 0.5 M 之鹽水中進行活化，在確保交換膜為濕潤狀態下，方能使用。Fig. 3-6. 為系統示意圖。

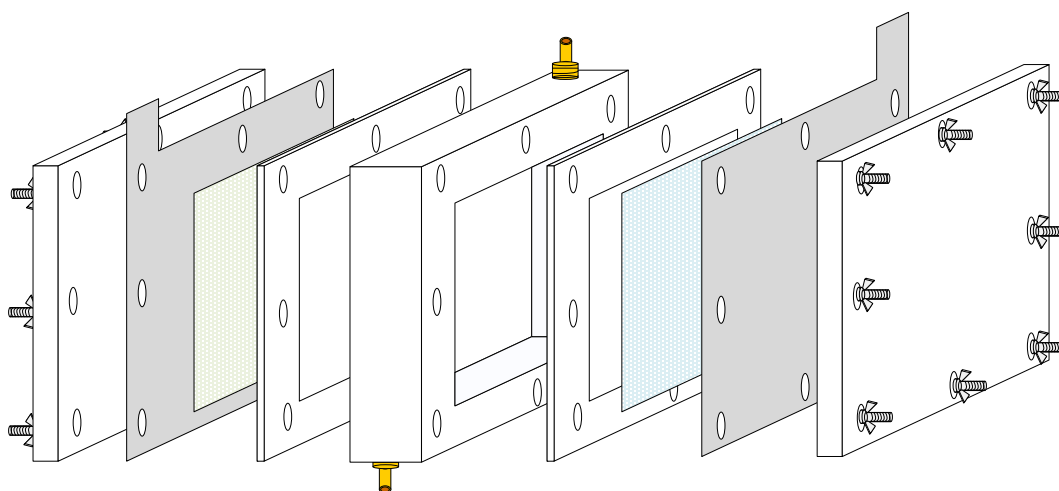


Fig. 3-6. Schematic diagram of MCDI reactor.

3.5. 三維孔洞電極之電容特性分析

本研究所製備之三維孔洞電極使用恆電位儀(CHI-627D) 於濃度 1 M 之硫酸溶液中進行其電容特性分析，實驗內容包含循環伏安法實驗(Cyclic voltammetry, CV)、定電流充放電測試(Galvanostatic charge and discharge, GC)與電化學阻抗分析(Electrochemical impedance spectroscopy, EIS)。實驗中，使用三極式電化學系統，以鈦絲(titanium wire)纏繞待試驗之電極材料，分別作為系統工作電極(working electrode, WE)與對向電極(counter electrode, CE)使用，參考電極(reference electrode, RE)則使用銀-氯化銀電極(Ag/AgCl electrode)，三極式電化學反應槽如 Fig. 3-7. 所示。

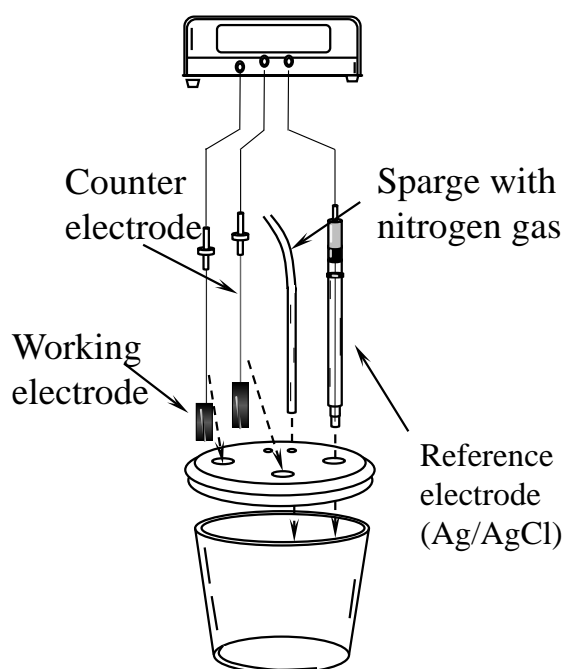


Fig. 3-7. The schematic of electrochemical analysis.

3.5.1. 循環伏安法實驗

循環伏安法係為一種常見之電化學分析方法，其原理為於限定之電位範圍內，以相同之掃描速率於不同電位間進行來回掃描，而偵測其電流之變化。Fig. 3-8. (a) 為循環伏安法之波形示意圖，即隨著時間改變於不同電位間進行掃描。而在已知掃描速度之條件下，可藉由量測得到反應電流(I)，計算出待測材料於特定電位下之的電容值(C)。常理而言，理想電容器在循環伏安試驗過程中其電流與電位之關係應如 Fig. 3-8. (b) 所示，呈現一方正之矩形。然而，現今絕大多數所使用之材料並非理想之電容器，其經循環伏安法測試所獲得之電流值多會隨電位而產生些微改變，即循環伏安曲線偏離方正矩形，Fig. 3-8. (c)。而電容值之大小，則常被作為判斷電容材料優劣的一項基本依據，其計算如式 3.1 所示。

$$C = \frac{\int_{V_a}^{V_c} IdV}{2mv(V_c - V_a)} \quad (3.1)$$

式中 C ：比電容值(F/g)

I ：電流值(A)

m ：試驗材料之質量(g)

v ：掃描速率(mV/s)

V_c 、 V_a ：掃描電位範圍之高電位與低電位(V)

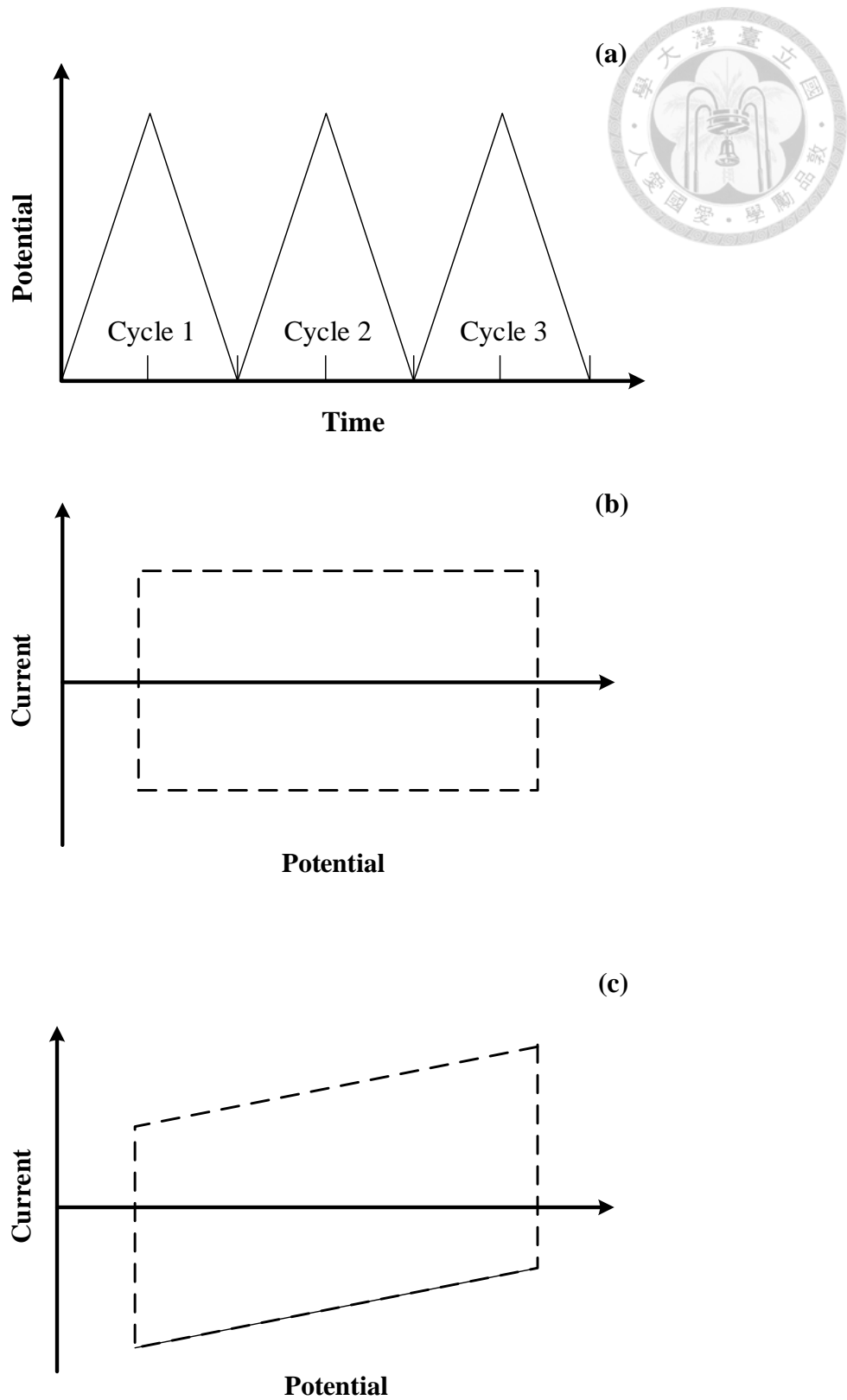


Fig. 3-8. (a) Potential-time, (b) cyclic voltammogram of an ideal capacitance, and (c) cyclic voltammogram of a capacitance with resistivity.

3.5.2. 定電流充放電測試

定電流充放電測試(Galvanostatic charge and discharge)係為一種評估超級電容器電極效能之常用方法，其實驗原理為於實驗中對工作電極施加一固定值電流進行充電，並量測電位隨時間之變化情形，而將電流之方向反轉，使電極進行放電，則可獲得相反之電位變化趨勢。而來回充電與放電之電位-時間之變化，可構成一連續之充放電曲線，用此曲線之斜率可計算系統之電容值，並判斷材料在運行過中之穩定性。理論上，充放電曲線之斜率中越能保持固定者，則表示此材料擁有較理想之電容特性。而比較充電與放電曲線之對稱性，則可理解其電化學反應之可逆性，並推估此材料循環使用之壽命。理想電容器之充放電曲線如 Fig. 3-9.(a)，實際之電容器則可能因材料內部阻抗而形成瞬間電壓洩降(Voltage drop), 又可稱為 Internal Resistance (IR) drop，如 Fig. 3-9.(b)所示。

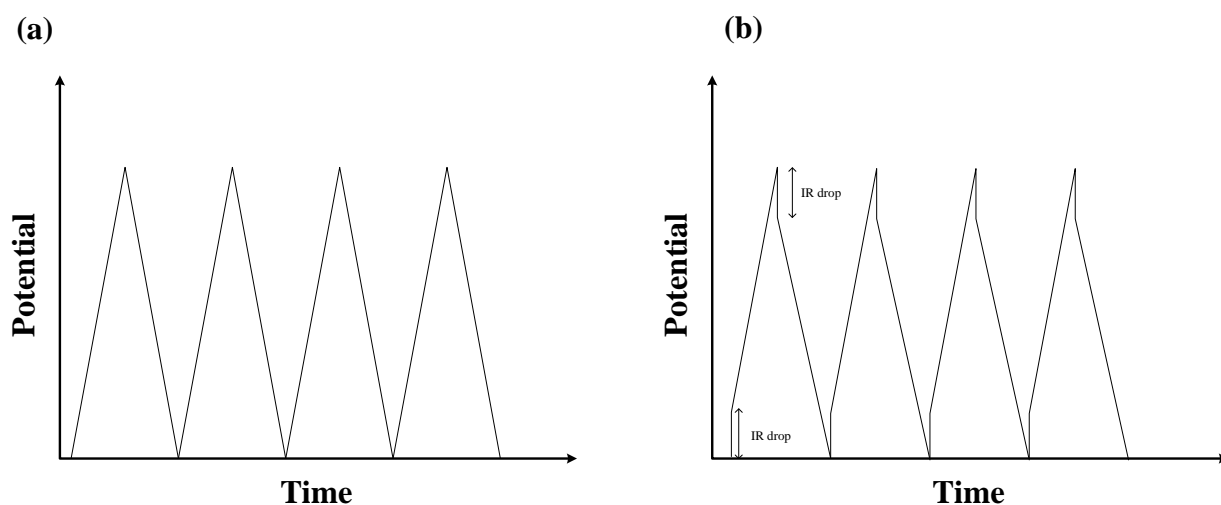


Fig. 3-9. (a) Galvanostatic charge/discharge curve of an ideal capacitance and (b) galvanostatic charge/discharge curve of a capacitance with resistivity.

3.5.3. 電化學阻抗分析

電化學阻抗分析(Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS)又可稱為交流阻抗分析，係為探討電極反應動力學與電極界面現象之常用電化學技術。其原理為對電極輸入一交流電壓並同時監測其反應之交流電流變化，透過 Euler's formula 與 Ohm's law 可得一以複數為表示型態之阻抗(Impedance)，阻抗部分可再細分為電阻(Resistance)、電感(Inductance)與電容(Capacitance)。而所獲得之數據，可繪製成交流阻抗圖譜(Nyquist plot)，並根據圖形進行等效電路(Equivalent circuit)之設計。透過等效電路之數據擬合，可求得各阻抗之數值，並推測各阻抗於於電化學反應中所代表之物理意義。

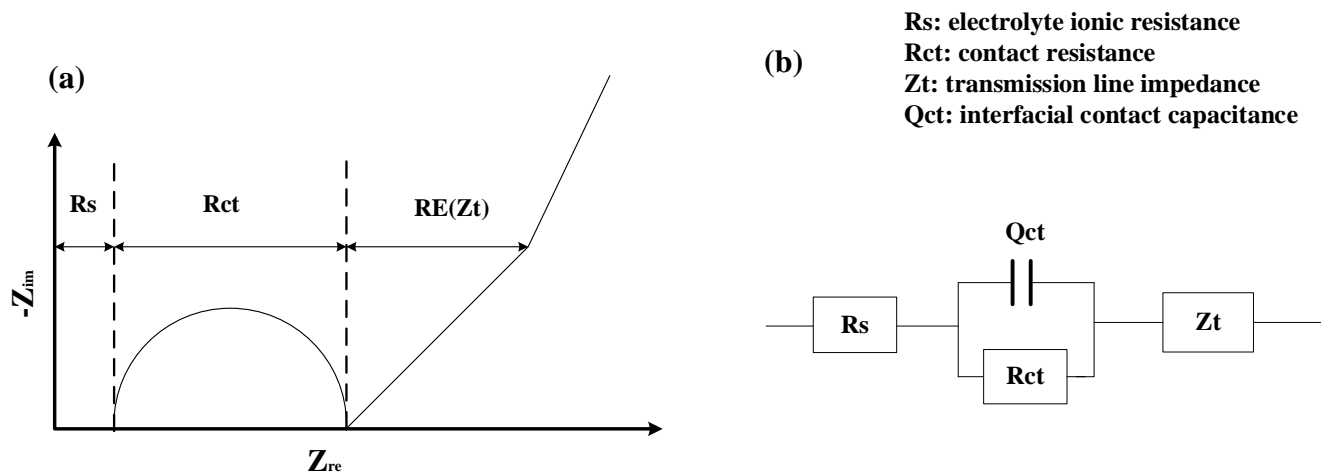


Fig. 3-10. (a) Nyquist plot of EIS response of a CDI system and (b) equivalent circuit of CDI cell.



3.6. 三維孔洞電極之表面特性分析

本研究製備之三維孔洞電極透過孔徑與比表面積分析、結構表面分析與組成分析等方式，探討多壁奈米碳管於 PU 海綿上之附著情形與影響。

3.6.1. 壓汞式孔隙孔徑分析儀

壓汞式孔隙孔徑分析儀(Mercury Intrusion Porosimeter)係為量測巨孔洞(Macropore)與孔隙率(Porosity)之物理分析方式，其原理為透過將具有液體表面張力之液態汞注入孔洞中，汞注入量即為孔洞之體積，而於一定壓力下，液態汞僅能滲入相應大小之孔洞中，則透過施加壓力之增加，計算汞之注入量，可獲得孔洞材料之孔隙容積分布情形。

3.6.2. 比表面積與孔隙分佈分析儀

利用氮氣等溫吸附曲線(Nitrogen Adsorption Isotherm)來求取物質之比表面積，為目前廣泛使用的量測方法之一。其原理是藉由氣體在固體表面之吸附特性，於一定的壓力下，被測物表面於極低溫(77K)下對氣體分子具有可逆之物理吸附作用，並於此壓力下存有對應之平衡吸附量。通過量測出該平衡吸附量，並藉由 BET 吸附理論(Brunauer–Emmett–Teller Theory)模式計算出被測樣品之比表面積。另一方面，利用液態氮於孔洞表面在特定壓力下會產生毛細管冷凝現象之特性，繪製出等溫吸附曲線，並利用 BJH 理論(Barrett – Joyner – Halenda Theory)計算出待測材料之孔徑分布與孔洞體積。

The BET equation

$$\frac{1}{W \left(\left(\frac{P_0}{P} \right) - 1 \right)} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C - 1}{W_m C} \left(\frac{P_0}{P} \right)$$

式中 W：吸附氣體之重量
P₀/P：相對壓力
W_m：最大單層吸附量
C：BET 常數

3.6.3. 掃描式電子顯微鏡

掃描式電子顯微鏡(scanning electron microscope, SEM)係為表面結構分析之儀器，其原理為透過電子槍游離或是場發射原理產生高能量之電子束，經過電磁透鏡組後，可將電子束聚焦至試片上，於樣品表面進逐點來進行回掃描，當電子束與試片接觸時，則可產生各種不同的訊號，這些訊號經過放大處理後即可成像觀察。本實驗將三維孔洞電極裁切至片狀，進行其表面結構分析。

3.6.4. 熱重分析儀

熱重量分析儀(Thermogravimetric Analyzer, TGA)為測量物質材料於固定之氣體環境下，分析物質組成與熱穩定性之分析方法。其主要原理係將樣品置於可控溫式之加熱爐中，在通入氮氣或氧氣下，逐漸提升溫度，當溫度上升至樣品中某一成分之蒸發溫度、裂解溫度與氧化溫度時，樣品會因為蒸發、裂解、氧化而產生重量之耗損，記錄樣品隨溫度或時間之重量變化，即可判定材料的裂解溫度、熱穩定性、成分比例等物理特性。



3.7. 生物電化學系統之產電能力分析

3.7.1. 電壓量測與紀錄

本試驗之電壓與電流紀錄係使用多功能數據採集儀器(Keithley 7700/2200)，採每 5 分鐘紀錄一次之方式來獲取生物電化學系統中之電壓與電流變化，並以進一步將數據繪製成電壓/電流與時間之相對關係圖。而系統中電功率之量測，則是透過於系統銜接已知數值之外部電阻後，將數據監控儀器所獲得之輸出電壓，再以焦耳定律(Joule's Law)與歐姆定律(Ohm's Law)進行換算後，可獲得電化學系統之產電功率其公式如式 3.2 所示：

$$P = I \times V \quad (3.2)$$

式中 P：電功率(W)

I：電流(A)

V：電壓(V)

3.7.2. 內電阻分析

生物電化學系統之內部阻抗可藉由極化曲線斜率法(Polarization Slope Method)與功率密度峰值法(Power Density Peak Method)求得(Fan et al., 2008)，若欲以極化曲線斜率法與功率密度峰值法獲取系統內電阻值，需先。此兩種方法之測定皆為待生物電化學系統之電壓達到最大輸出值，移除外部阻抗，使系統保持在開路狀態下(Open Circuit)，待開路電壓趨於平穩後，銜接上可變式電阻，使系統由高電阻向低電阻(由 200 KΩ 至 5 Ω)變化，每 10 分鐘改變外電阻值並記錄其穩定電壓。透過基本電學計算可繪製極化曲線(Polarization Curve)及功率密度曲線(Power Density Curve)，進而可獲得系統之內電阻值，兩種分析方法詳細介紹如下：



(1) 極化曲線斜率法

極化曲線係指在有效電流區域內(即為由極低電流密度至最大功率密度前之區域)，電壓與電流之變化呈現線性關係，透過歐姆定律可得知電壓的大小會與內電阻及電流呈現正比。因此透過計算電壓在線性下降區域內之直線斜率，可換算成系統之內電阻值。

(2) 功率密度峰值法

透過式 3.3 可得知，當生物電化學系統之內部阻抗與銜接之外部阻抗大小相等時，則系統可獲得最大輸出功率。因此，藉由系統功率密度變化所繪製之曲線找出最大之輸出功率，即可獲得系統此時相對應之電壓與電流密度，而位於最大功率密度時所銜接之外部電阻數值即可視為系統之內電阻。

$$P_{\max} = \frac{OCV^2 \times R_{\text{ext}}}{(R_{\text{int}} + R_{\text{ext}})^2} \quad (3.3)$$

式中 P_{\max} ：系統最大功率 (W)

OCV：系統平穩之開路電壓(V)

R_{ext} ：銜接之外部阻抗(Ω)

R_{int} ：系統內電阻(Ω)



3.8. 生物電化學系統之水質分析

3.8.1. 化學需氧量

為了解生物電化學系統中陽極槽內部基質濃度變化，本研究中以化學需氧量 (Chemical Oxygen Demand, COD) 作為判別依據，並利用比色法測定系統溶液濃度變化。分析步驟係為量取 2 mL 已稀釋之樣品加入 COD 試劑中，並於 150 °C 下以分解爐加熱兩小時，待冷卻至室溫後，以多功能水質分析儀進行分析。

3.8.2. 導電度

導電度 (Conductivity) 為評估脫鹽效率與水質之一項重要指標，用以量測溶液中離子含量變化，其定義為將電流通過截面積為 1 cm²，長為 1 cm 之液柱時電阻之倒數。本研究中使用多功能水質分析儀，每日測定生物電化學系統內各槽體溶液之導電度變化。

3.8.3. pH 值

pH 值係為溶液中氫離子活度的一種表示方式，即為溶液中酸鹼濃度之量化，為現今最廣泛且最基本之水質指標之一。當溶液 pH 值過低或過高皆會影響生物電化學系統中微生物之生長，且陰極液中若 pH 值過高會導致陰極電位下降 (Qu 2012)，因此系統中酸鹼濃度之變化對於生物電化學系統之效能有著顯著影響。本研究中以多功能水質分析儀，每日測定系統內各槽體溶液之 pH 值變化。



3.9. 電吸附實驗 (Electrosorption experiment)

本研究探討以微生物脫鹽電池驅動電容去離子系統對於電吸附效能之影響，以微生物脫鹽電池作為電能供應來源並評估耦合系統以不同之電路銜接方式，對整體能源效率及電容脫鹽效率之影響。

實驗採用兩極式系統，分為正極與負極，以批次方式進行試驗，總反應體積為 100 mL，系統以蠕動幫浦控制水樣進流流速為 10 mL/min，並與外部電阻以串聯方式與微生物脫鹽電池進行連接。電壓與電流之量測使用數據採集器(Keithley 7700/2200)，採每 30 秒一點紀錄其電壓與電流之變化。而電吸附去離子效能則是以溶液之導電度作為判斷依據，導電度使用多功能水質監測器(HACH,)採每 1 分鐘監測一點之方式記錄溶液中導電度數值，並將其值帶入氯化鈉濃度檢量線中，求取溶液之氯化鈉含量。系統示意圖如 Fig. 3-11.所示。

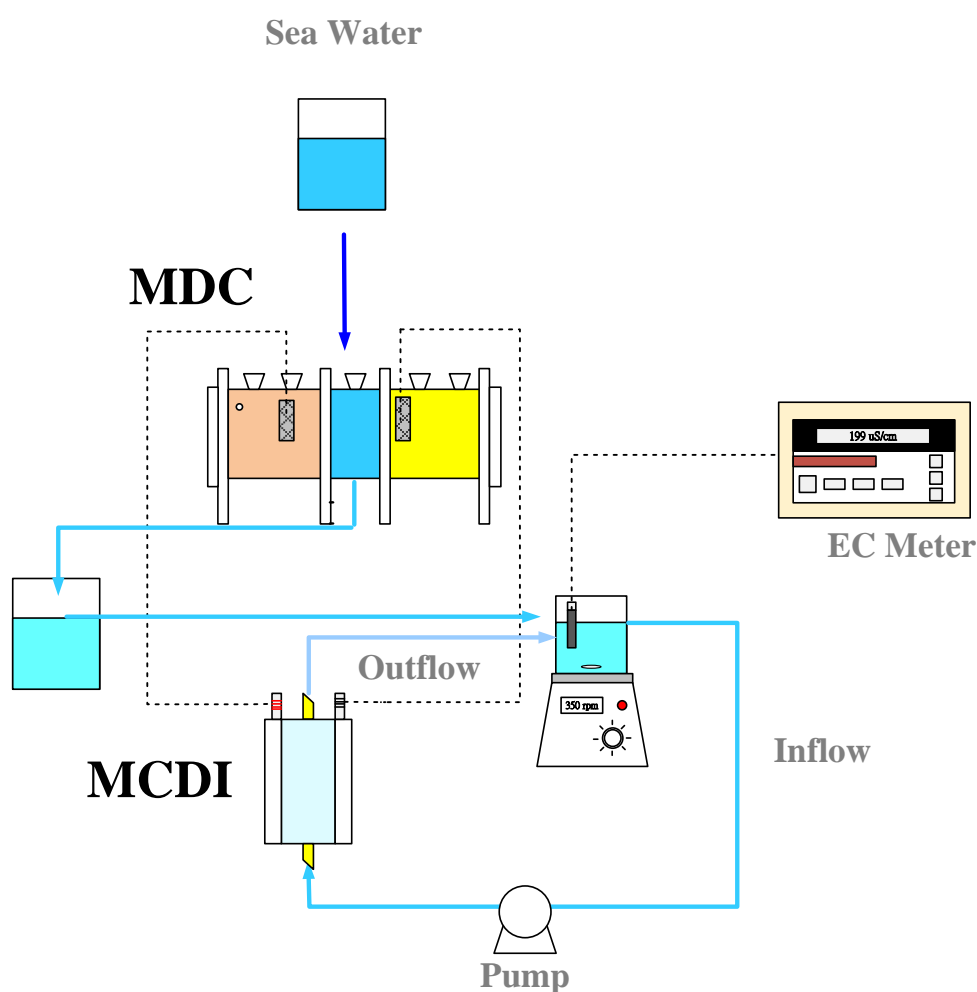


Fig. 3-11. Schematic diagram of batch mode electrosorption experiment



電吸附實驗中所獲得之數值，可代入下述公式，求取實驗之電吸附容量與電流效率。

A. 電吸附容量

電吸附容量(Electrosorption Capacity)為每單位克重之活性碳電極於電吸附過程中所能儲存之離子量(以毫克重表示)，而電吸附容量能以式 3.4 表示。

$$Q = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (3.4)$$

式中 Q：電極之電吸附容量 (mg/g-carbon)

C₀：初始溶液濃度(mg/L)

C_e：達吸附平衡時之溶液濃度(mg/L)

V：溶液體積 (L).

m：電極重量(g-carbon).

B. 電流效率

電流效率(current efficiency, η_{current})為每消耗單位庫倫電量與實際被移除之鹽類所需電荷量之百分比值，可由式 3.5 表示。

$$\eta_{\text{current}}(\%) = \frac{(C_0 - C_e)VF}{\int i dt} \times 100(\%) \quad (3.5)$$

式中 C₀：初始溶液濃度(mg/L)

C_e：達吸附平衡時之溶液濃度(mg/L)

F：法拉第常數(coulomb/mol)

V：溶液體積 (L).

i：系統之電流(A)

t：運行時間(hour)

第四章 結果與討論



4.1. 微生物脫鹽電池-薄膜電容去離子技術系統之探討

本研究以商用導電碳氈作為 MDC 系統陰極與陽極使用，並以已穩定操作三個月之 MDC 系統作為供給 MCDI 之驅動能源，探討 MDC-MCDI 系統於電吸附過程中，處理不同進流濃度之鹽水(10 mM、5 mM、2 mM)與 MDC 脫鹽槽出流水之差異，並評估 MDC 系統於不同電路銜接方式對於 MCDI 效能之影響。

4.1.1. 微生物脫鹽電池效能之探討

本實驗評估 MDC 系統之產電能力、脫鹽效率與經生物處理之廢水水質。MDC 系統於運行過程中，由於脫鹽槽之氯離子會因庫倫靜電力而向陽極槽移動，為避免氯離子於槽體中累積而影響陽極槽內微生物之生長與代謝，因此陽極槽使用連續流方式操作，水力停留時間設定為 1 天。脫鹽槽與陰極槽則是以批次方式操作，脫鹽槽待槽體內溶液濃度導電度小於 400 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 時進行更換，而陰極槽之鐵氰化鉀溶液則每運行 3 日即進行替換。MDC 系統於啟動期時，先以開路方式(即不銜接外部電阻，系統無外部迴路)運行一周，待系統開路電壓達到穩定後(~850 mV)，電極間改以銜接 1000 Ω 之外部電阻運行一周，並待 MDC 系統產電電壓趨於穩定(~700 mV)，即表示系統成功啟動。

Fig 4-1. 為 MDC 系統運行三個循環之產電、脫鹽與陽極槽 COD 去除率變化圖。於 MDC 進行脫鹽-產電過程中，為使系統能有較大之輸出電流以提升 MDC 系統之脫鹽效率，故需銜接較小之外部電阻(Hong et al.,2011)，因此本實驗中系統銜接大小為 0.5 Ω 之外部電阻進行試驗。由 MDC 系統電流曲線與脫鹽曲線可看出，其產生之電流隨著脫鹽槽內去除率上升而下降，意即當脫鹽槽內鹽水濃度越低，則系統所產生之電流越小，而造成此現象之主因為脫鹽槽內鹽水濃度影響 MDC 系統內部阻抗變化，根據 Wen et al.(2014)之研究表示，當 MDC 內脫鹽槽鹽水濃度小於 1g/L 時，則系統內部阻抗開始受到鹽水濃度減少、導電度下降而大幅增加，進而降低 MDC 輸出電壓與電流之大小。而本實驗中運行三個循環之脫鹽-產電試驗，鹽水初始濃度設定為 17700 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ，三循環各運行 72 小時後，

脫鹽槽內溶液導電度分別降至 350.5、302.6 與 266.7 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ，去除率達 98.02%、98.23% 與 98.50%，MDC 系統整體脫鹽速率(Desalination Rate, DR)則為 $13.7 \pm 0.11 \text{ mg}/\text{h}$ 。另一方面，本實驗以合成廢水作為 MDC 基質來源，其 COD 進流濃度為 $1305 \pm 22 \text{ mg}/\text{L}$ ，而經過三個循環之陽極槽出流水 COD 濃度分別為 238、189 與 141 mg/L ，即 COD 去除率為 82.0、85.5 與 89.4%，表示隨著 MDC 運行，陽極槽內之污泥隨之增加，而提升系統對有機物質之降解率。綜上所述，本實驗可證實微生物脫鹽電池可作為同時進行廢水處理、脫鹽與產生電能之多功能水處理系統，並且對於廢水有機質去除與高濃度鹽水脫鹽皆有良好之處理效能。而 MDC 運行初期由於系統尚未穩定，隨著運行時間增加，系統逐漸趨於穩定。

微生物脫鹽電池中陽極槽內之微生物利用溶液中之有機物質，於供給自身生長代謝的同時，將電子傳遞至陽極表面，同時釋放出質子至陽極溶液中，而陽極槽內之有機物作為 MDC 燃料來源，為系統運行脫鹽與產電提供了動力來源，因此陽極槽溶液之水質變化對於 MDC 系統之運行佔有重要影響。而 Fig. 4-2. 為 MDC 系統陽極槽內溶液於長時間運行下之水質變化，每日量測陽極槽溶液之 COD 進出流濃度、pH 與導電度。先前許多學者所發表 MDC 文獻中，皆存在系統因質子累積而造成系統 pH 不平衡與氯離子累積之問題(Qu et al., 2012)，而造成系統陰陽極電位差減少並影響微生物活性。而本實驗之 MDC 系統於運行 25 天之過程中，進流溶液之 pH 約為 7.7，導電度為 12.3 mS/cm ，陽極槽內溶液 pH 值則維持在 7.3 至 7.5 左右，而陽極液導電度維持在 $12.5 \pm 0.4 \text{ mS}/\text{cm}$ ，表示系統於連續流模式運行下，陽極槽內並無發生質子與離子累積之情形，故能於運行中維持穩定之電能輸出。另一方面，由於 MDC 系統於長時間運行下，陽極槽內微生物已趨於穩定，因此於陽極槽溶液之 COD 去除率維持於 $89.2 \pm 0.71\%$ ，表示 MDC 系統於廢水處理方面也擁有良好之去除率與穩定性。

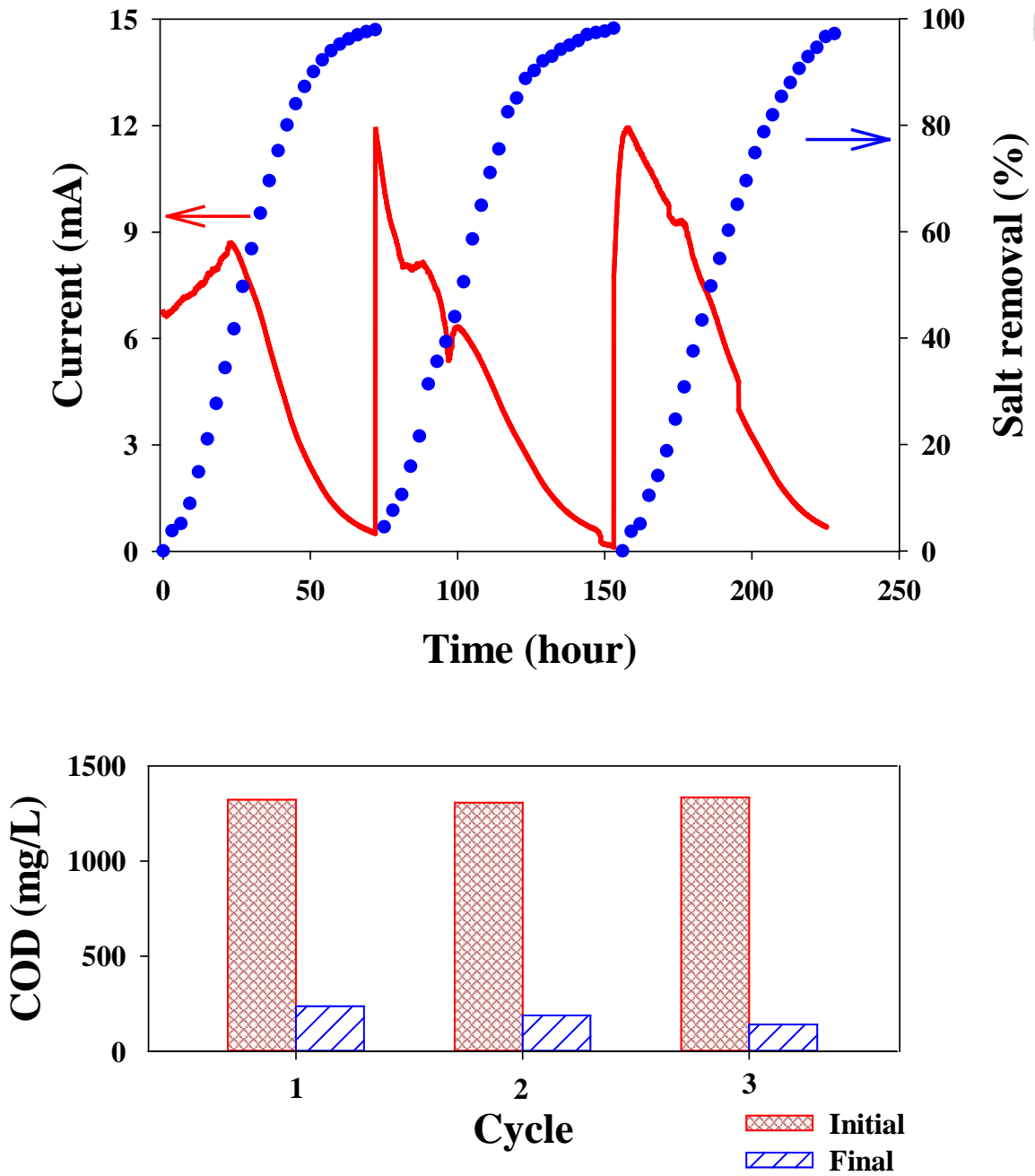
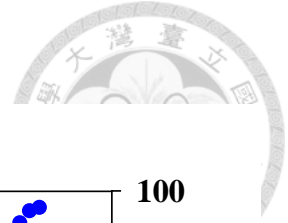


Fig. 4-1. The current curve, salt removal efficiency and COD removal efficiency of MDC during 3 operating cycles.

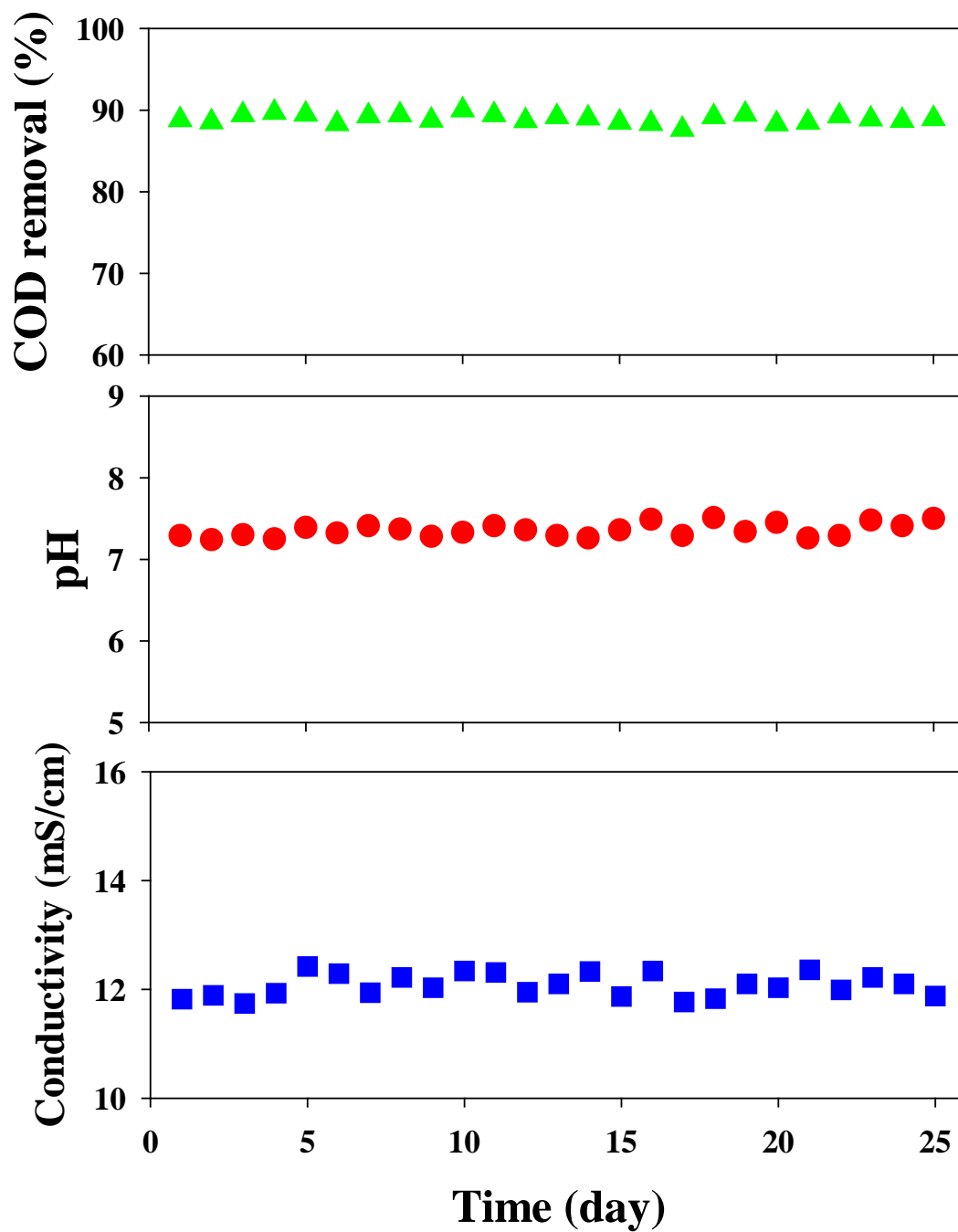


Fig. 4-2. The variations of COD removal, pH and conductivity at MDC anode chamber.

4.1.2. 微生物脫鹽電池電路連接與產電之關係

為提升生物電化學系統之應用性，將數個 BES 進行串聯或是並聯連接提升系統產電能力之相關研究於近幾年間已成為另一項生物電化學之發展趨勢 (Aelterman et al., 2006)。本實驗為釐清後續 MDC 系統於連接 MCDI 系統上可能產生之電路變化，分別於系統穩定狀態下，以固定時間量測單一 MDC 系統、MDC 系統串聯與 MDC 系統並聯在銜接外部電阻為 1000 Ω 下之電壓變化趨勢與外部電阻為 0.5 Ω 下之電流變化趨勢，其電路示意圖如 Fig.4-3. (c)所示。於銜接大外部電阻下(即系統產生高電壓，低電流)，MDC 於單一、串聯與並聯之電壓變化圖如 Fig. 4-3. (a)所示，單一系統於穩定情況下，其輸出電壓分別為 650 ± 2.3 mV 與 683 ± 3.1 mV。將兩 MDC 進行串聯，其輸出電壓可達到 1203 ± 1.6 mV，而將兩 MDC 進行並聯，其輸出電壓為 794 ± 0.8 mV。於銜接小外部電阻(即系統產生低電壓，高電流)，如 Fig. 4-3. (b)，單一 MDC 輸出電流分別為 8.32 ± 0.15 mA 與 9.74 ± 0.21 mA，將兩 MDC 進行串聯，其輸出電流為 10.04 ± 0.07 mA，而將兩 MDC 進行並聯，其輸出電流則達到 17.04 ± 0.41 mA。由上述數據可得知，MDC 系統於不同電路銜接方式下，其電能輸出趨勢大致與一般燃料電池相同，但其電壓與電流之輸出皆有所減少，其主因可能是橫向離子於系統間傳遞時造成能量損失(Wang et al., 2009)。

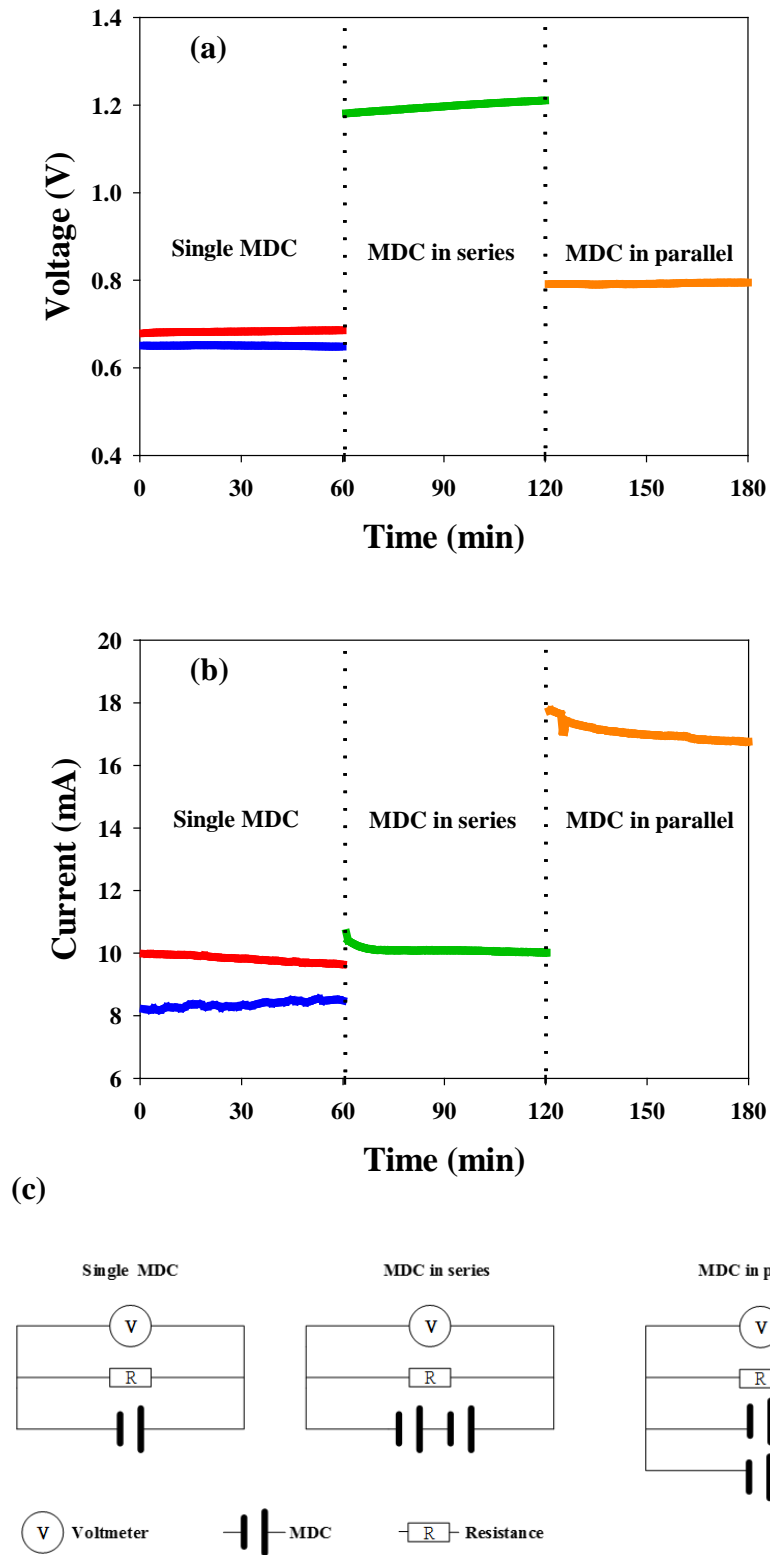


Fig. 4-3. (a) The voltage variation with different circuit connection, (b) the current variation with different circuit connection and (c) circuit diagrams.

4.2. 微生物脫鹽電池驅動薄膜電容去離子技術之效能探討

本研究以商用導電碳氈作為 MDC 系統陰極與陽極使用，並以已穩定操作三個月之 MDC 系統作為供給 MCDI 之驅動能源，探討 MDC-MCDI 系統於電吸附過程中，處理不同進流濃度之鹽水(10 mM、5 mM、2 mM)與 MDC 脫鹽槽出流水之差異，並評估 MDC 系統於不同電路銜接方式對於 MCDI 效能之影響。

4.2.1. 微生物脫鹽電池驅動薄膜電容去離子裝置

微生物脫鹽電池是一項對於高濃度鹽水有較佳之處理效能之生物電化學系統，根據 [Cao et al. \(2009\)](#) 的研究中指出，當 MDC 系統處理濃度為 5 g/L 之鹽水，其脫鹽率上升時，MDC 之內部阻抗會隨之上升，而系統脫鹽去除率達 88% 時，內部阻抗由 25 Ω 大幅增加至 970 Ω ，大幅降低其系統電能輸出。造成此現象之主要原因是當系統內脫鹽槽內離子濃度減少使內部阻抗值增加，造成 MDC 系統對於低濃度鹽水之處理能力較不佳。因此許多研究學者為了解決 MDC 不適用於低離子濃度溶液之問題，提出了將 MDC 與其他水處理技術進行串接之複合型水處理技術之概念。於 2010 年時 [Mehanna et al.](#) 提出利用 MDC 作為 RO 之前處理設施，而 2015 年時 [Yuan et al.](#) 則是將 FO 與 MDC 進行結合，利用 FO 將 MDC 之陽極槽與脫鹽槽出流水進行再處理，使 COD 去除率提升至 90.3%、脫鹽率提升至 99.4%。因此，將 MDC 與其他脫鹽技術進行系統性的整合，可以解決 MDC 無法去除低濃度溶液離子之問題並提升整體脫鹽效率。因此，本實驗以微生物脫鹽電池作為能量來源，驅動薄膜電容去離子裝置進行電吸附程序，探討 MDC-MCDI 系統於不同進流濃度對於電吸附效果之影響、不同 MDC 電路連接方式對於 MCDI 去除率之探討與利用 MDC-MCDI 系統處理 MDC 脫鹽槽出流水之成效。

4.2.1. 不同初始濃度對於電吸附之影響

因活性炭電極對於離子的電吸附容量隨著溶液初始離子濃度增高而提升，本實驗探討電吸附過程中不同溶液初始氯化鈉濃度(10 mM、5 mM 與 2 mM) 對於 MDC-MCDI 系統之影響，將單一 MDC 系統以串聯方式驅動 MCDI 裝置進行批次式電吸附實驗。Fig. 4-4.為不同初始濃度於電吸附/脫附過程之導電度與電壓變化圖，其吸附容量、移除效率與 pH 值 如 Table 4-1.所示。初始濃度為 10 mM 時，其活性炭電極每克之吸附容量可達 7.37 mg，移除效率為 25.60%，當初始濃度降低至 2 mM 時，其吸附容量減少至 4.04 mg/g，但移除效率上升至 64.66%。表示利用 MDC-MCDI 系統處理低濃度鹽水，雖然因濃度關係造成電吸附容量受到電雙層重疊的影響而降低，但其移除效率由 25.60% 提升至 64.66%，表示 MDC-MCDI 系統以電吸附方式處理低濃度溶液有較佳之移除效率，因此以 2 mM 之濃度作為接下來不同電路實驗之試驗濃度。而三種初始濃度對於 MDC 系統之電壓輸出則無明顯影響，其輸出電壓皆維持約 690 mV 左右，表示 MDC 作為能源供給於 MCDI 使用時，電吸附過程中溶液阻抗變化對於 MDC 產電影響不顯著。

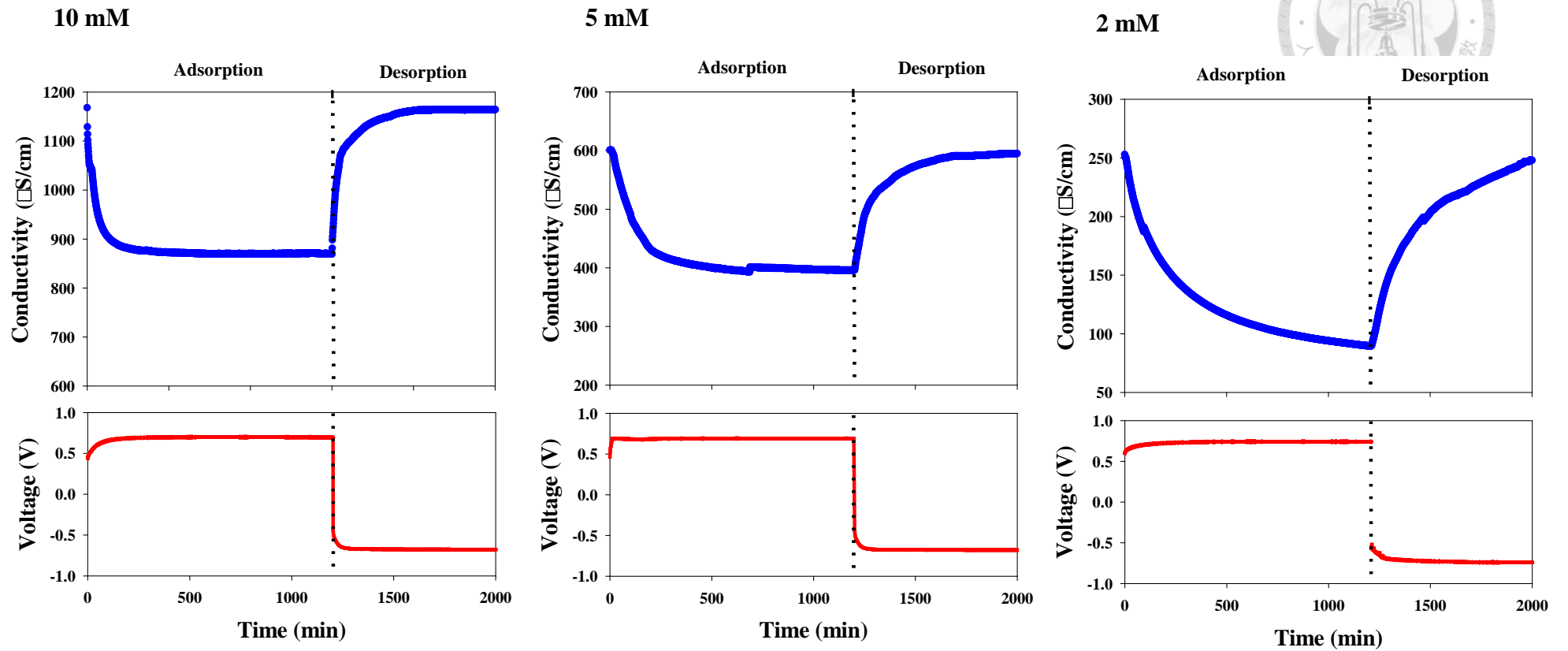


Fig. 4-4. The conductivity and voltage value of electrosorption process with various initial NaCl concentration.

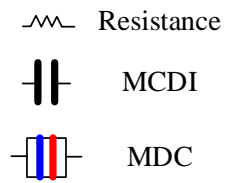
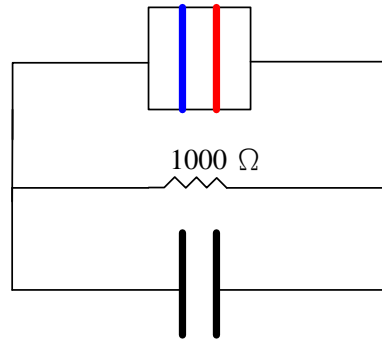


4.2.2. 不同電路連接型態對於電吸附之效果

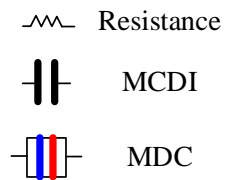
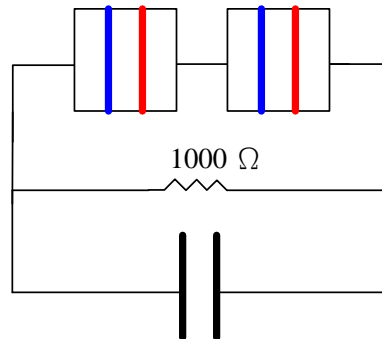
電容去離子技術是藉由施加外部電場，使碳電極表面吸附帶電離子而達到去除水中離子之目的，因此供給於 MCDI 裝置上之電壓與電流皆會影響其吸附效果。現階段 CDI 與 MCDI 裝置大多使用施加 1.2 V 之電壓作為驅動能源，於此電壓下能有良好的吸附效果且不會有水解情形發生。本實驗中，使用 MDC 作為電能來源驅動 MCDI 裝置進行電吸附實驗，使用濃度為 2 mM 之 NaCl 溶液，分別探討單個 MDC、兩個 MDC 串聯與兩個 MDC 並聯，於不同供電模式下對於 MCDI 於電吸附過程之差異，其電路示意圖如 Fig. 4-5. 所示。Fig 4-6. 為三種電路連接型態於電吸附/脫附過程之導電度與電壓變化圖，其吸附容量、移除效率與 pH 值如 Table 4-1. 所示。應用單個 MDC、串聯 MDC 與並聯 MDC 於初始濃度為 2 mM 下，其電極吸附容量分別為 4.04 mg/g、5.87 mg/g 與 4.24 mg/g，移除效率為 64.66%、96.25% 與 67.83%。當 MDC 系統以並聯方式連接，對於 MCDI 電吸附過程之效能並無明顯提升，其溶液最低導電度分別為 81.4 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 與 89.4 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ，但當 MDC 系統以串聯方式作為驅動能源，其吸附容量較單一 MDC 提升約 45%，移除效率提升至 96.25%，溶液導電度也降至 9.27 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ，低於 RO 裝置處理之出流水 (~20 $\mu\text{S}/\text{cm}$)。本研究結果證實，兩個 MDC 系統於串聯時，可提供約 1.2 V 之輸出電壓，並且較並聯系統 (~0.75 V) 與單一系統 (~0.7 V) 有著較佳之電吸附能力，表示對於 MCDI 裝置，其效能取決於施加電壓大小，能提供給 MCDI 電極較大之驅動力 (Driving Force)，使離子能夠有效擴散至孔洞內，而有較佳之吸附能力。而使用並聯 MDC 系統，雖其輸出電流提升，但由於供給於 MCDI 上之電壓較低，對於離子之驅動力不足，因此對於電吸附過程無明顯提升。



Single MDC



MDC in series



MDC in parallel

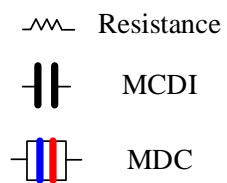
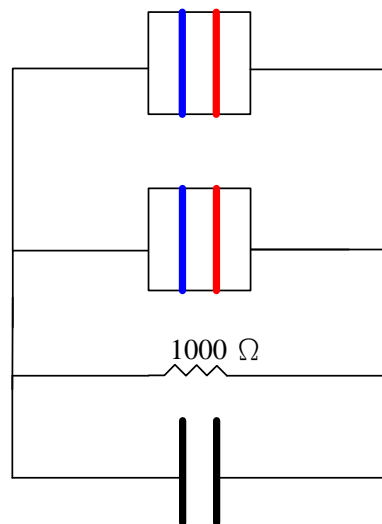


Fig. 4-5. The circuit diagrams of MDC-MCDI.

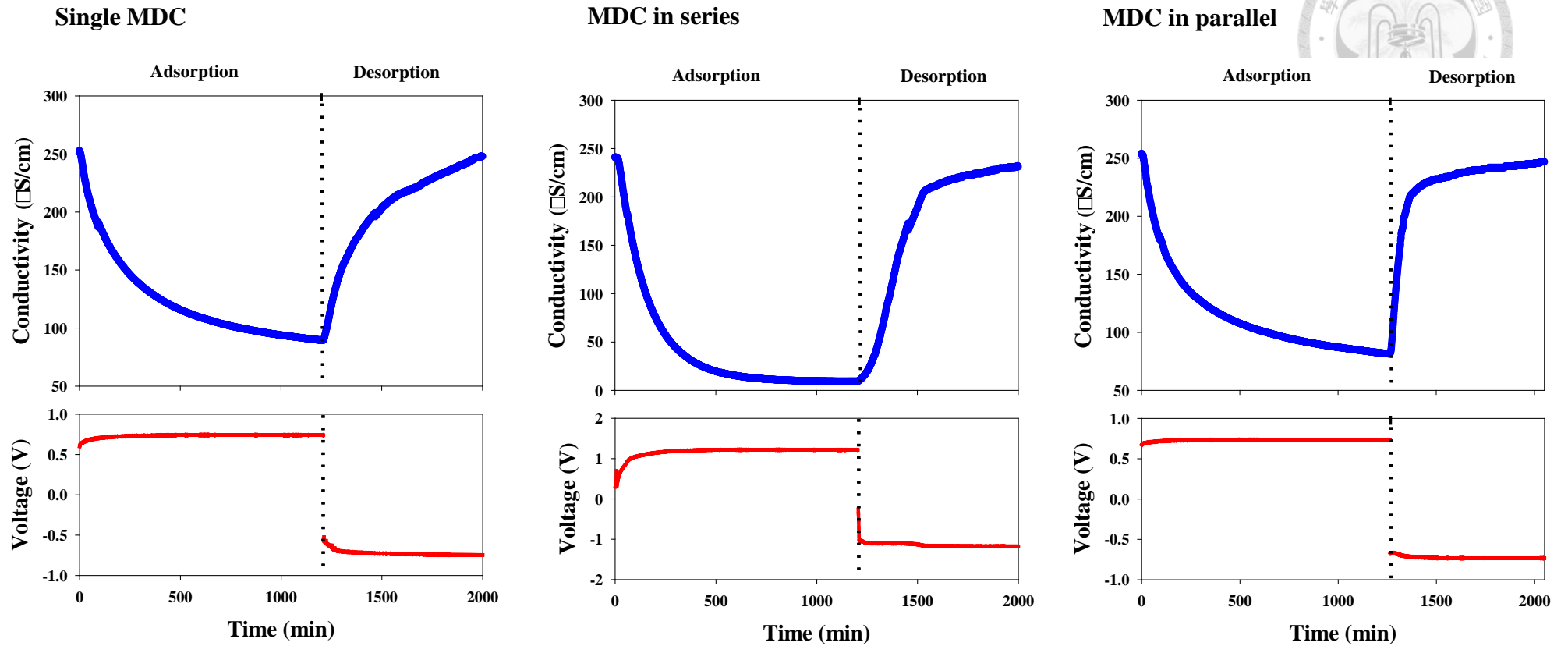


Fig. 4-6. The conductivity and voltage value of electrosorption process of 2 mM NaCl solution with different circuit connection.

4.2.3. 電吸附程序處理 MDC 脫鹽槽出流鹽水

如 4.1.1 節所述，MDC 對於低濃度鹽水之脫鹽能力不佳，因此如何改善 MDC 系統無法去除低導電度之溶液，成為其應用之主要挑戰。而電容去離子裝置是一種低耗能且對於低離子濃度溶液有良好去除能力之處理技術。因此，本實驗評估使用 MDC-MCEDI 系統於串聯模式下以電吸附程序處理 MDC 系統脫鹽槽出流水之處理成效，其電吸附/脫附過程之導電度與電壓變化圖如 Fig. 4-7. 所示，吸附容量、移除效率與 pH 值如 Table 4-1. 所示。MDC 脫鹽槽出流水導電度為 250 至 300 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ，與濃度 2 至 2.5 mM 之 NaCl 溶液之導電度相當，因此本實驗將電吸附結果與 4.1.3.2 節之實驗結果進行比較。當利用 MDC-MCEDI 系統處理 MDC 出流鹽水，其溶液導電度由 314 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 下降至 14.85 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ，電極單位吸附容量為 7.39 mg/g，移除效率為 95.27%，較處理 2 mM 氯化鈉溶液之吸附容量提升 25.9% 並有著相近的高移除效率。上述結果表示，利用電吸附程序處理經生物脫鹽之溶液，溶液中可能因交換膜滲透其他較氯離子或鈉離子更易被吸附之物質，而有較佳之處理效果。

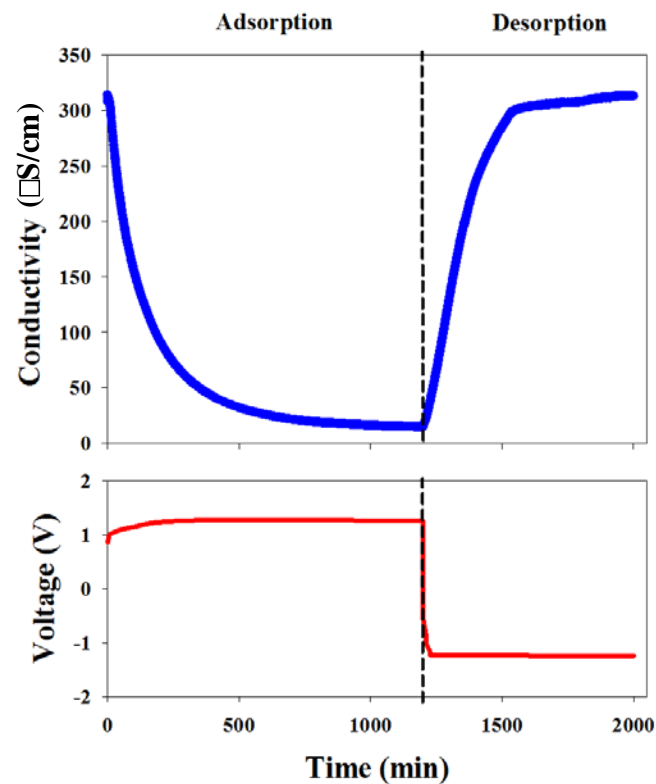


Fig. 4-7. The conductivity and voltage value of electroadsorption process of MDC desalination chamber effluent.



Table 4-1. Electrosorption capacity of electrosorption process of MDC-MCDI system

Circuit	Concentration	pH		Conductivity ($\mu\text{S}/\text{cm}$)		Removal efficiency (%)	Electrosorption capacity (mg/g-carbon)
		Initial	Final	Initial	Final		
Single	10 mM	5.88	5.66	1168	869	25.60	7.37
Single	5 mM	6.03	6.89	601	391	34.94	5.19
Single	2 mM	5.99	6.67	253	89.4	64.66	4.04
In parallel	2 mM	6.12	7.28	253	81.4	67.83	4.24
In series	2 mM	6.06	7.31	247	9.27	96.25	5.87
In series	MDC effluent	6.85	7.60	314	14.85	95.27	7.39

4.3. 三維孔洞海綿電極之特性分析

電極材料對於生物電化學系統之效能影響甚鉅，因此本研究以具有良好導電性之幾丁聚醣/奈米碳管複合材料與具有序性巨孔洞及優異延展性之聚氨酯海綿製備三維孔洞海綿電極。本實驗目的為分析三維孔洞海綿電極之表面特性與電化學特性，並探討其後續應用於生物電化學系統對於系統輸出電能效能提升之影響。

4.3.1. 電極之表面形態分析

本研究所製備之三維孔洞海綿電極是使用幾丁聚醣/奈米碳管複合材料與 PU 海綿作為基材使用，為了解奈米碳管於海綿表層附著程度與狀況，因此使用掃描式電子顯微鏡於高倍率下觀察海綿電極表面之微觀結構。而商用 PU 海綿與本研究所製備之三維孔洞海綿電極實體照片如 Fig. 4-8.所示，Fig. 4-9.為掃描式電子顯微鏡之影像圖。Fig. 4-9. (a)與(b)分別為 PU 海綿於放大倍率 100 倍及 200 倍之影像圖，可看出商用 PU 海綿具有巨孔洞且有序性之立體網狀結構，應用於生物電化學系統上，可提供較多微生物生長空間與基質反應面積。而 Fig.4-9. (c)至(f)為幾丁聚醣/奈米碳管複合材料塗覆之海綿電極，於倍率 200 倍及 500 倍下，可看出海綿結構上層附著一層粗糙之複合材料，表示以海綿為基底之結構上皆有奈米碳管附著於上方，但由於本研究以浸塗方式製作電極，因此本製備方式無法使奈米碳管均勻且平滑塗佈於海綿上。而於放大倍率 1000 倍下，可觀察出本研究所製備電極於小範圍下，PU 結構已經完全被奈米碳管材料所覆蓋，因此於電化學實驗使用中應不會出現短路之問題發生。於放大倍率 10000 倍下，可看到奈米碳管於電極表面呈現緊密交錯之堆疊，因此可證實此三維孔洞海綿電極上附著大量奈米碳管，故可發揮碳管高導電性與高比表面積之特性，而作為具有三維結構之之電極材料於生物電化學系統或是其他電化學程序中使用。

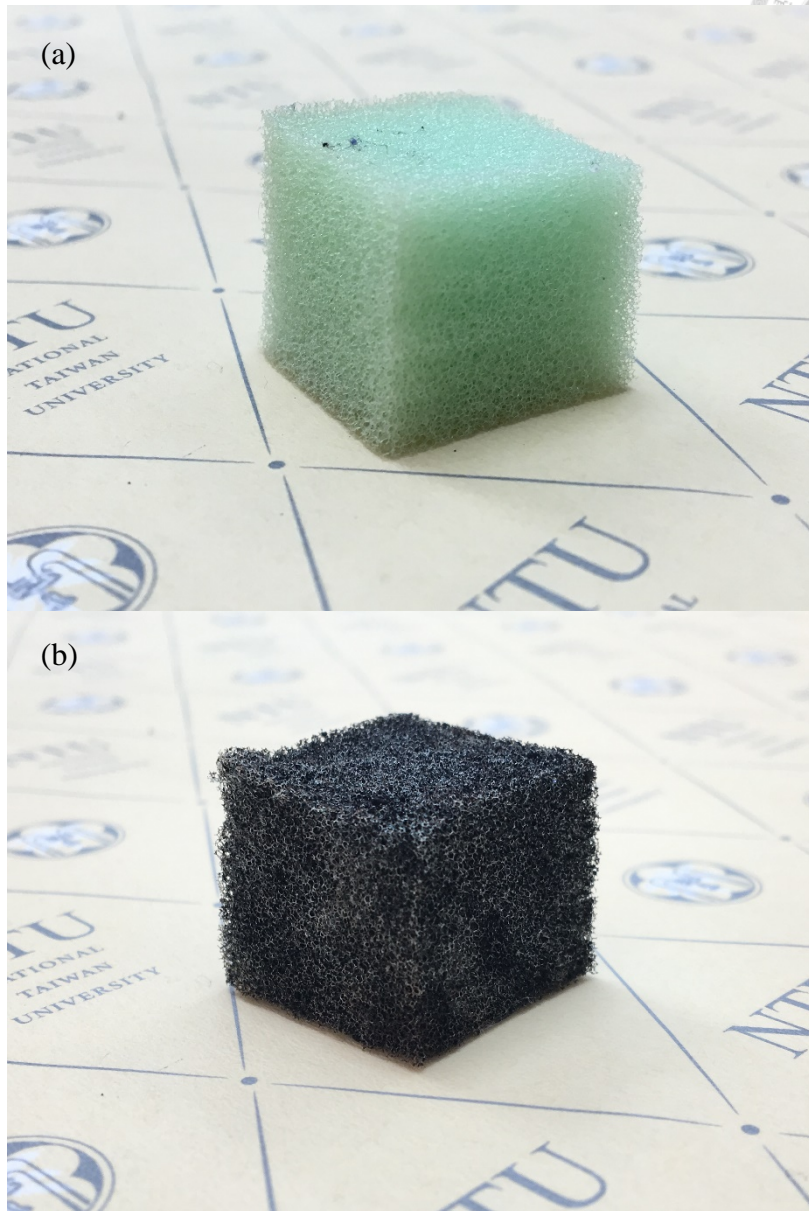


Fig. 4-8. Images for (a) PU sponge and (b) CNT sponge.

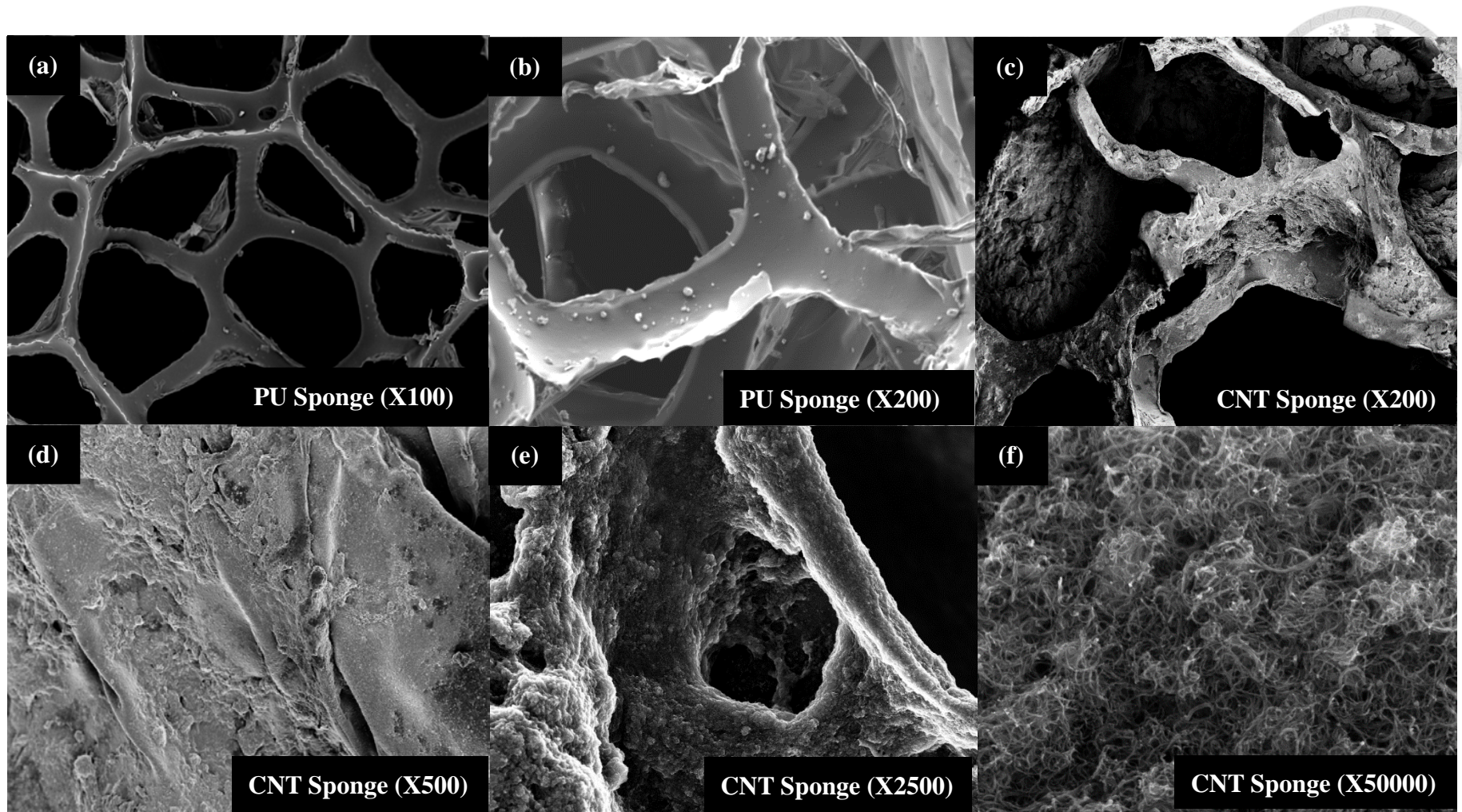
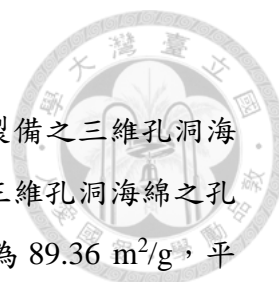


Fig. 4-9. SEM images for PU sponge and CNT sponge.



4.3.2. 比表面積、孔隙與孔徑分析

本研究以壓汞分析儀與氮氣吸脫附儀分析 PU 海綿與自行製備之三維孔洞海綿電極，兩種海綿之氮氣吸脫附曲線如 Fig. 4-10. (a)所示，而三維孔洞海綿之孔徑分布則如 Fig. 4-10. (b)所示。三維孔洞海綿電極之比表面積為 $89.36 \text{ m}^2/\text{g}$ ，平均孔徑為 33 nm ，其吸脫附遲滯曲線得知其等溫吸脫附曲線為第IV型，遲滯現象 (Hysteresis)屬於 H1 型態，是具有規則性圓柱形之中孔洞材料所造成，為多壁奈米碳管典型之氮氣吸脫附圖形。而 PU 海棉因其本身不具有中孔及微孔，屬於非孔洞物質 (Nonporous material)，其比表面積極低，因此能證實三維孔洞海綿電極之比表面積與孔洞是由浸塗奈米碳管複合材料所形成，而非源自 PU 海綿本身。另一方面，Fig. 4-10. (c)與(d)為壓汞分析儀之注入與脫出曲線，可看出本研究製備之三維孔洞海綿電極與 PU 海棉相比，有較高的汞注入量，使其孔隙度由未塗覆前之 42.37% 提升至 72.01% ，表示經本方法所製成之三維孔洞海綿電極可能受到表層碳管擠壓而增加其體積比例。此外，兩種海綿之脫出曲線，於 $150 \mu\text{m}$ 時，其脫出曲線皆有一最大波峰，表示此為海綿結構體巨孔所造成之孔徑大小，但自行製備之海綿，其脫出曲線於 30 nm 左右存有另一波峰，表示為海綿上所附著奈米碳管之孔徑大小，此結果與 BET 分析儀所得出之孔徑分布相符。

Table 4-2 Surface and porosity characteristics of PU sponge and CNT sponge.

Material	Porosity (%)	S_{BET} (m^2/g)	Pore Volume (cm^3/g)	Pore _{av} Diameter (nm)
PU Sponge	42.37	0.055	0.000198	108155
CNT Sponge	72.01	89.36	0.736	33.0

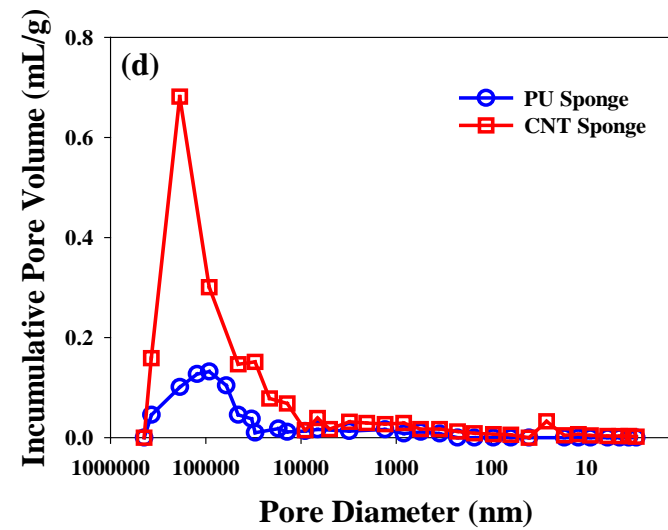
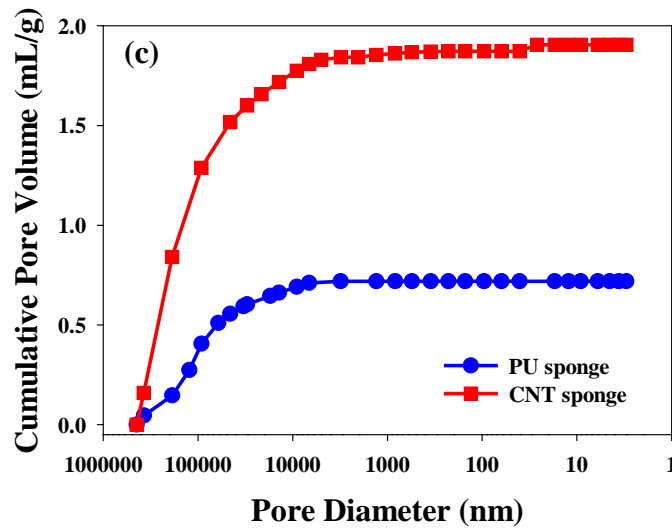
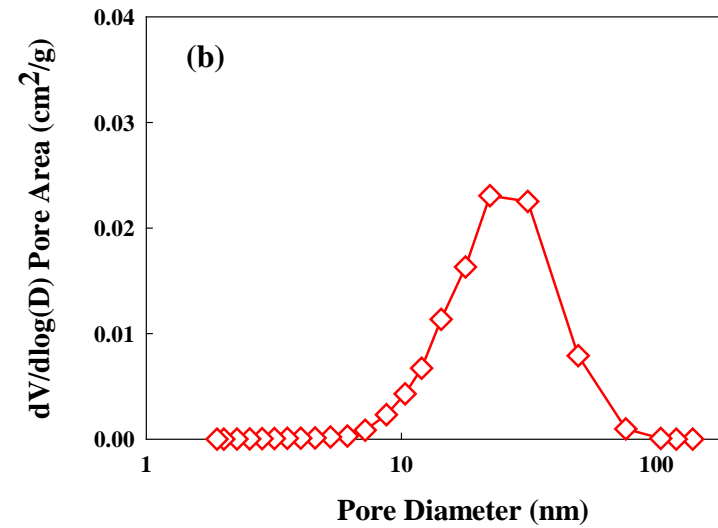
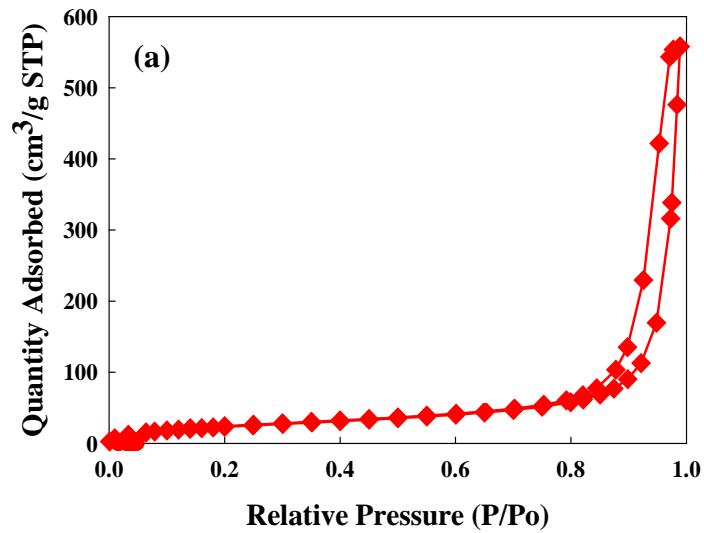


Fig. 4-10. BET and mercury porosimetry analysis of PU sponge and CNT sponge. (a) Nitrogen adsorption–desorption isotherms, (b) Pore volume distribution, (c) Cumulative pore volume , and (d) Incremental pore volume.

4.3.3. 熱重分析

本實驗以熱重分析 PU 海綿與三維孔洞海綿電極於成分組成上之差異，Fig. 4-11.為上述兩種海綿之熱重損失分析圖。一般聚氨酯物質之熱重損失曲線於 200 至 500 °C 間，會出現兩個因熱裂解反應發生所造成之曲線變化(Wolska et al., 2012)，而本實驗由 PU 海綿之 TGA 曲線也可看出有兩個熱重損失點，第一次於 250 °C 時，因吡喃糖環(Pyranose Rings)與異氰酸酯(Isocyanate)之裂解而產生之重量損失，第二次則為 400 至 500 °C 間，由 PU 海綿中所含之木質素與其他物質因熱解所造成之重量損失(Abdel Hakim et al., 2011)，最終產物中存有 6.23 wt%之殘存物，推測此應為 PU 海綿中殘存之催化劑或高分子聚合物。另一方面，於三維孔洞海綿電極之熱重損失曲線，可見其 30 至 100 °C 間有熱重損失發生，應為殘留於幾丁聚醣/奈米碳管複合材料中之水分蒸發所造成的損失，於 300 °C 發生之熱重損失為幾丁聚醣結構裂解與部分聚氨酯成分裂解所相互影響造成，而於 500 °C 及 600 °C 各出現一熱重損失點，應為碳管的氧化行為與奈米碳管裂解所造成之重量損失，最終產物仍有 8.16 wt%之殘餘物。因此，透過熱重分析曲線可得出本研究製備之三維孔洞海綿電極，其奈米碳管含量約為 40 至 43 %，可提供作為後續實驗之參考基礎。

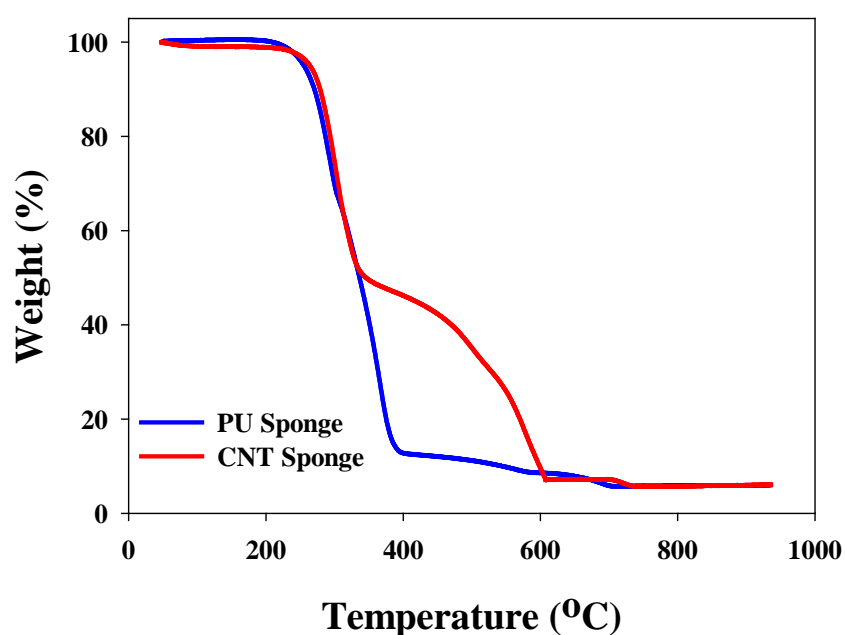


Fig. 4-11. TG thermograms of PU sponge and CNT sponge.



4.3.4. 電容特性分析

本實驗於濃度為 1 M 之硫酸溶液中進行循環伏安法實驗與定電流充放電實驗，得到三維孔洞海綿電極之電容值圖形，進而分析此材料之電容特性，並探討三維孔洞海綿電極於長時間運行實驗下之穩定性。Fig. 4-12. (a)為探討掃描速率變化對於材料電容圖形之影響，分別以掃描速率為 100 mV/s、50 mV/s 與 20 mV/s 下，進行實驗，其換算出之比電容值如 Table 4-3.所示。三維孔洞海綿電極於較高之掃描速率(100 mV/s)下，雖比電容值圖形較不受到電位的影響，但其圖形呈現趨近於傾斜之橢圓狀，而於較低之掃描速率(20 mV/s)下，比電容值圖形則易受到施加電位的影響，但其圖形呈現較方正之矩形。根據上述結果，掃描速率造成電容圖形變化是因於高掃描速率下，水溶液內之離子沒有足夠的時間擴散進孔洞中，使電極材料之表面積無法被有效利用，造成其電容值較低。而於低掃描速率下，離子除了有較充足之時間進入孔洞中，因電雙層重疊導致之離子排斥作用 (Ion-Exclusion Effect)也隨電位增加而減少，因此可獲得較好之電容特性，其電容值也從 100 mV/s 之 61.2 F/g 大幅上升至 159.4 F/g。

除了對於掃描速率之影響進行探討外，本研究也針對於三維孔洞海綿電極之穩定性進行分析，以循環伏安法於掃描速率為 50 mV/s 下，進行來回掃描 1000 次，並針對其於不同掃描圈數下電容圖形與比電容值進行探討。Fig. 4-12. (b)為不同掃描圈數下之電容圖形，可看出此材料於掃描圈數為 1 圈、100 圈與 1000 圈下，其呈現圖形十分相似，並無隨著長時間運行實驗而出現電容增減或有反應發生，而比電容值分別為 105.7 F/g、106.2 F/g 與 106.3 F/g，表示其比電容值於不同掃描圈數下，也擁有相似之數值。經 1000 次長時間之穩定性循環伏安實驗測試下，可證實本研究製備之三維孔洞海綿電極於顯示其作為電極材料於長時效使用上具有良好之穩定性。

另一方面，定電流充放電實驗常做為評估碳電極材料之電化學可逆性與穩定性之分析方法，因此本實驗以比電流為 0.5 A/g 下，使電壓從 0.0 V 以定電流方式充電至 0.8 V，之後再以定電流放電至 0.0 V 為一個充放電循環，進行五個循環之定電流連續充放電實驗。Fig. 4-12. (c)為三維孔洞海綿電極之定電流充放電圖，由其圖形可得出本材料於充放電過程，電位-時間曲線維持近似於等腰三角形之形狀並且於充電轉向放電瞬間並無電壓洩降(Voltage Drop)之情形發生，表示

三維孔洞海綿電極作為電極材料，擁有低阻抗、良好導電性與優異的儲存電子能力，並且於連續性使用下，仍能維持穩定性。

綜合循環伏安法實驗與定電流充放電實驗，可論證以幾丁聚醣/奈米碳管複合材料進行三維材料之製備，能獲得具有高電容值、低阻抗與良好穩定性之電極材料，因此將三維孔洞海綿電極應用於電化學系統上，應能提升電化學系統之整體效能。

Table 4-3. Specific capacitance from cyclic voltammetry curves for CNT sponge in 1.0 M H₂SO₄ solution.

	100 mV/s	50 mV/s	20 mV/s
Capacitance (F/ g-carbon)	61.2	107.3	159.4

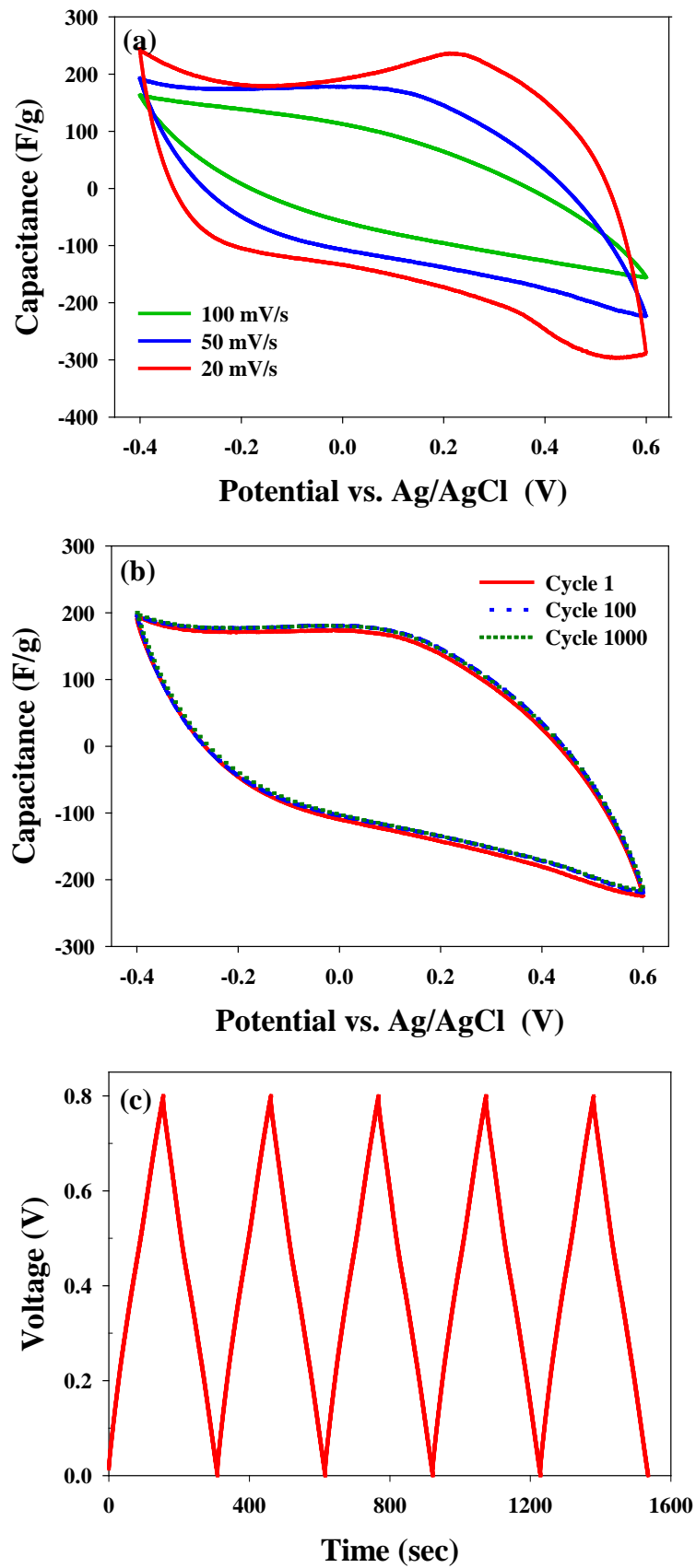


Fig. 4-12. Electrochemical analysis of CNT sponge in 1 M H₂SO₄: (a) Specific capacitance at various scan rates, and (b) stability of CV measurements for 1000 cycles and (c) Galvanostatic charge/discharge curve with a current load of 0.5 A/g.

4.4. 三維孔洞海綿電極應用於微生物脫鹽電池之探討

三維孔洞海綿電極因具有高孔隙率、良好的導電性、高比表面積以及優異的穩定性，因此適合作為電極材料應用於電化學相關領域。本研究以自行製備之三維孔洞海綿電極作為生物電化學系統之電極使用，評估將此材料應用於微生物燃料電池與微生物脫鹽電池之成效與微生物脫鹽電池驅動薄膜電容去離子技術對於電容除鹽效果之提升。

4.4.1. 不同電極材料之電化學特性比較

碳氈(Carbon Felt)為一般市面常見之電極材料，因其具有易取得、高含碳量、耐腐蝕等優點而被廣泛應用於電化學領域中，但因碳氈電化學活性相當低，進而影響到其應用之效能。本實驗以常作為生物電化學系統電極使用之商用碳氈與三維孔洞海綿電極進行循環伏安法與電化學阻抗頻譜分析兩種電極材料之電化學特性。Fig. 4-13. (a)為兩種電極材料於 1 M 硫酸溶液中以掃描速度 20 mV/s 進行實驗之循環伏安圖，由圖形可見三維孔洞海綿電極之曲線呈現接近方正之矩形，表示本材料於掃描過程中較不受電位影響並且有良好之電容性能。而商用碳氈之循環伏安掃描曲線則呈現傾斜細長之圖形，並且於電位 0.1 V 左右有還原峰出現，顯示商用碳氈其電容性能不佳，且表面可能帶有官能基，使其於掃描過程中發生反應。Fig. 4-13. (b)則是兩種電極材料於 1 M 硫酸溶液中以頻率 0.01 至 100 kHz. 進行交流阻抗分析之 Nyquist 圖形，三維孔洞海綿電極之溶液阻抗(R_s)為 0.989 Ω ，電荷轉移阻抗(R_{ct})為 21.223 Ω ，而商用碳氈之溶液阻抗為 0.783 Ω ，電荷轉移阻抗則為 54.110 Ω 。兩種電極材料因使用相同之溶液進行實驗，因此其溶液阻抗差異不大，而於電荷轉移阻抗上，可明顯看出商用碳氈較三維孔洞海綿電極增加約 33 Ω 之阻抗，顯示水中離子與電荷可能因碳氈比表面積低與電化學活性不佳，使其不易於孔洞中傳遞，造成碳氈之電荷轉移阻抗較大。而綜合上述循環伏安與電化學阻抗頻譜分析之實驗結果，可證實本研究製備之三維孔洞海綿電極作為電極使用，於電容特性與阻抗下，皆顯現出較商用碳氈優異之電化學性能。

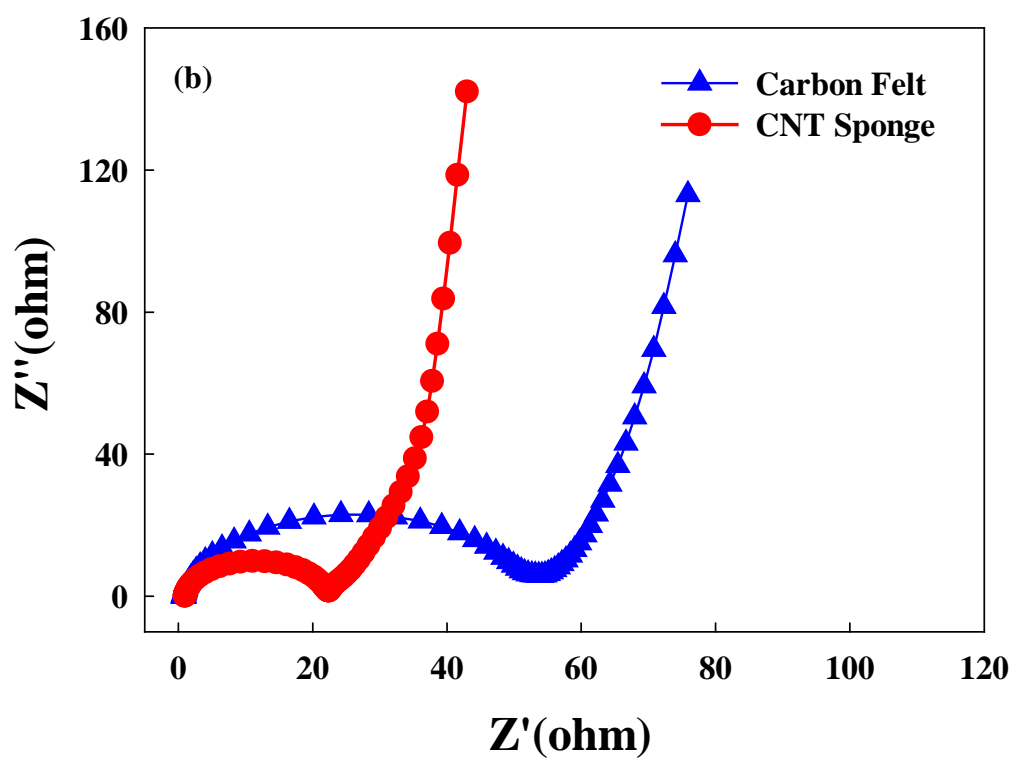
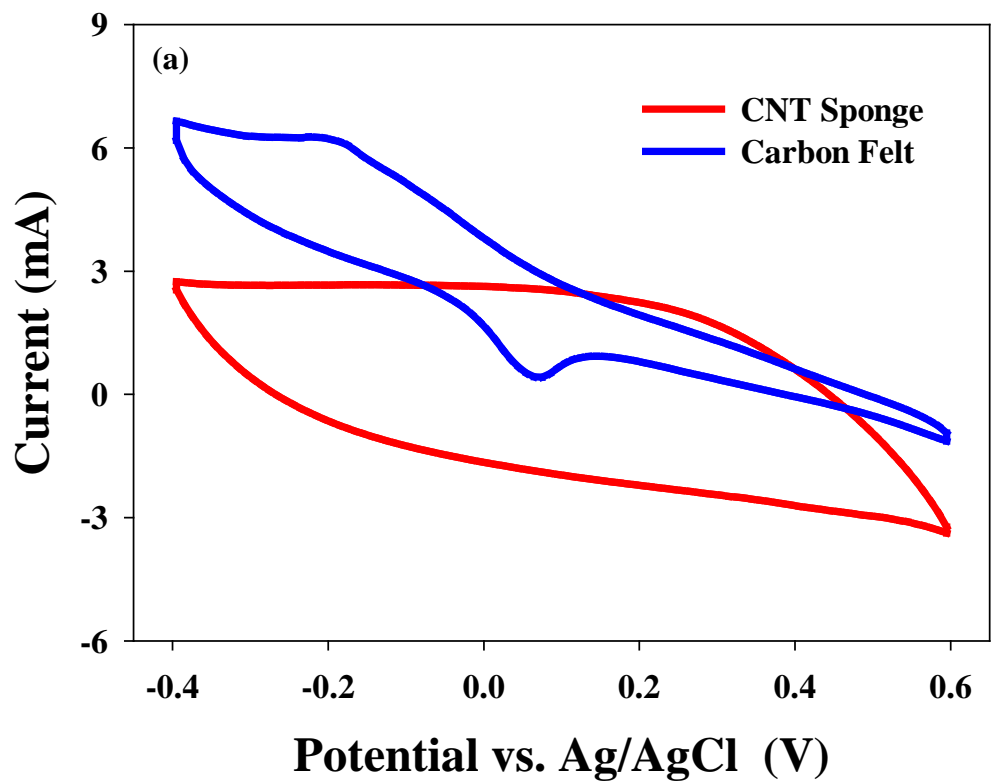


Fig. 4-13. Electrochemical properties of CNT sponge and commercial carbon felt: (a) Cyclic voltammograms at scan rate of 20 mV/s and (b) Nyquist plots from electrochemical impedance spectra recorded in the frequency range of 0.01 – 100 kHz.



4.4.2. 不同電極材料應用於微生物燃料電池之性能比較

本實驗為評估商用碳氈與三維孔洞海綿電極作為電極應用於生物電化學系統之差異性，因此以市售之小尺寸 MFC 系統於批次式操作下，以兩種不同電極材料分別作為 MFC 電極使用，探討電極材料對於 MFC 系統電能輸出之影響，Fig. 4-14. (a)與(b)分別為兩種電極應用於 MFC 之開路電壓與閉路電壓。於 MFC 系統穩定運行下，使用三維孔洞海綿電極作為電極之系統開路電壓輸出約為 $781 \pm 1.5 \text{ mV}$ ，以商用碳氈作為電極之系統其開路電壓則為 $600 \pm 2.7 \text{ mV}$ ，表示在無外部電流傳遞之情況下，使用三維孔洞海綿電極於 MFC 中，因奈米碳管之良好導電性質與三維結構增加微生物於電極表面之生長面積，因此能夠明顯提升 MFC 系統陰、陽極之電動勢，使系統有較高之開路電壓，進而證明三維孔洞海綿電極相較於商用碳氈有更大的應用潛能。此外，於三個批次循環之 MFC 產電試驗，於銜接 1000Ω 之外部電阻下，使用三維孔洞海綿電極與商用碳氈作為電極之 MFC 系統可得到最大輸出電壓分別為 517 mV 與 353 mV ，表示 MFC 系統於產電過程中(即陰、陽極間有電子流動)，透過電極材料改良能夠提供提升 MFC 系統之效能，增加生物電化學系統應用之可行性。

Fig. 4-14. (c)與(d)為 MFC 系統之功率密度曲線與極化曲線。根據功率密度曲線並以陽極面積為基準，使用三維孔洞海綿電極之 MFC 系統，可得最大功率密度為 1288.2 mW/m^2 ，最大功率密度下之電流密度為 4051.0 mA/m^2 ，系統內部電阻為 250Ω ；以商用碳氈作為電極之系統，可得最大功率密度為 384.7 mW/m^2 ，最大功率密度下之電流密度為 1278.1 mA/m^2 ，系統內部電阻為 750Ω 。而採用極化曲線換算兩系統之內電阻值，三維孔洞海綿電極之系統為 245.5Ω ，商用碳氈為電極之系統為 736.6Ω 。根據 MFC 系統之產電效能結果，可顯示三維孔洞海綿電極於 MFC 中使用，推論其能提供更多微生物生長之載體，並透過奈米結構之複合材料，使其有更快之基質反應速率與電子傳遞效率，降低系統內部阻抗，而增加了 MFC 系統之電壓與功率。

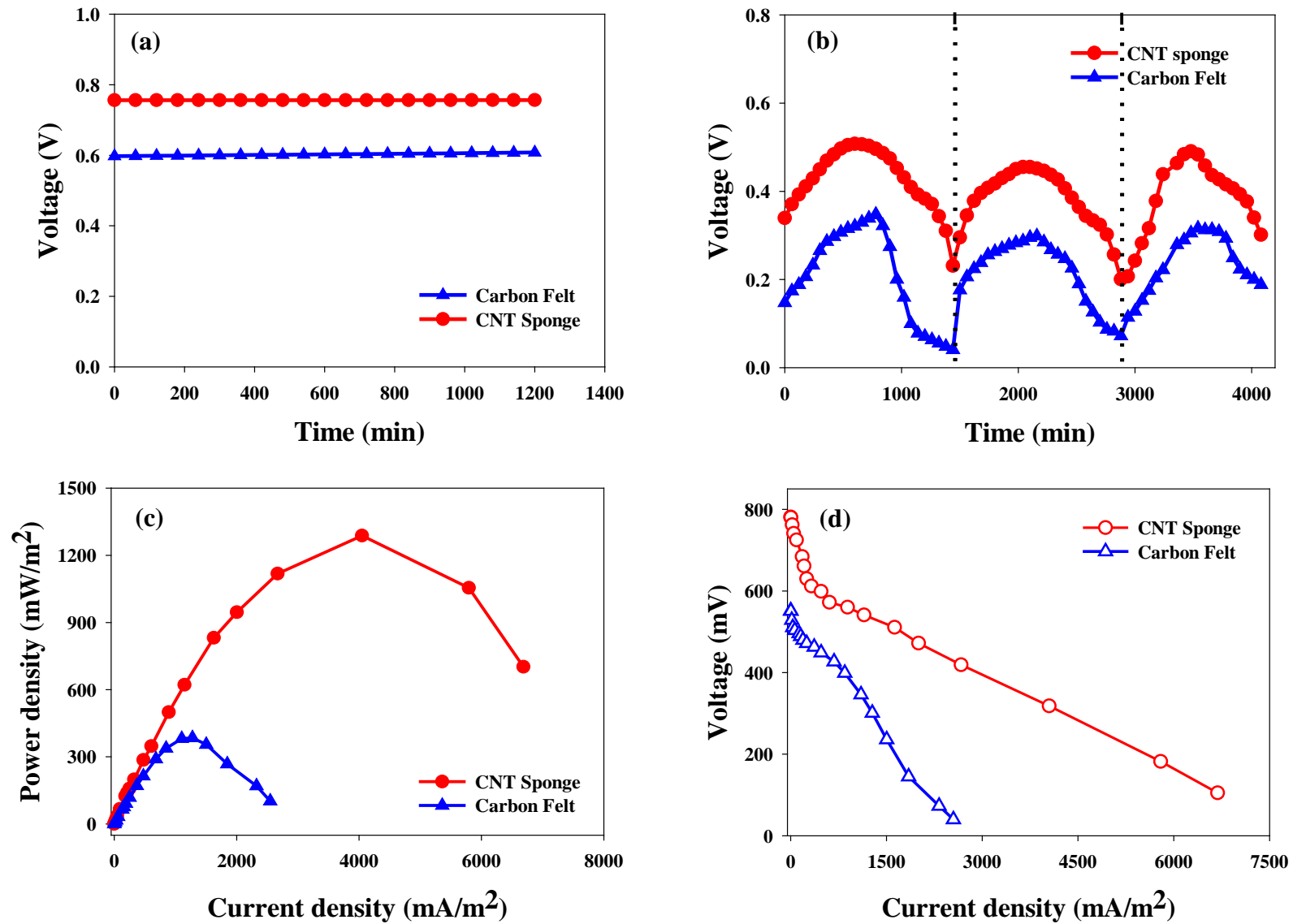


Fig. 4-14. MFC performance of CNT sponge and carbon felt: (a) Open circuit voltages, (b) Voltage generation with external resistance of 1000 Ω , (c) Power density curves and (d) Polarization curves.



4.4.3. 三維孔洞海綿電極應用於微生物脫鹽電池之效能探討

本實驗評估以三維孔洞海綿電極作為電極應用於 MDC 系統，對於系統產電能力、脫鹽效率與經生物處理之廢水水質的影響，並將結果與 4.1.1 節中以商用碳氈作為電極使用之 MDC 系統進行比較。本實驗 MDC 系統之啟動與運行模式及參數皆與 4.1.1 節中所述相同。Fig. 4-15. 為 MDC 系統運行三個循環之產電、脫鹽與陽極槽 COD 去除率變化圖，由 MDC 系統之電流曲線與脫鹽曲線可見應用三維孔洞海綿電極作為電極之系統，其電流變化與脫鹽率與以商用碳氈為電極之 MDC 有類似之產電與脫鹽趨勢。但透過積分計算兩系統電流與時間曲線之積分值，將兩實驗運行過程中所產生之電荷量進行比較，三維孔洞海綿電極之系統產生之電荷量較商用碳氈系統提升 26%，表示使用奈米碳管複合材料之三維海綿作為電極使用，因導電性的改善與基質反應面積增加，加速電子於電極間傳遞，而提升 MDC 系統之輸出電流值。而本實驗中運行三個循環之脫鹽-產電試驗，脫鹽槽內鹽水初始導電度約為 17700 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ，脫鹽槽內溶液導電度分別於運行 60 小時後，降至 299.4、256.1 與 225.4 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ，於運行 72 小時後，其溶液導電度為 247.3、218.9 與 211.2 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ，表示本系統僅須運行 60 小時便能有與 4.1.1. 節之系統運行 72 小時有類似之脫鹽效果，並且由 Fig. 4-15. 中脫鹽曲線於運行時間 60 小時至 72 小時之導電度變化，證實 MDC 系統對低濃度鹽水處理效果不佳。同時，本實驗之 MDC 系統脫鹽速率為 $16.5 \pm 0.09 \text{ mg/h}$ ，較以商用碳氈作為電極之系統 ($\text{DR} = 13.7 \text{ mg/h}$) 提升脫鹽速率約 20%。上述結果表示，透過電極改良，提升 MDC 系統之輸出電流值能夠加速脫鹽槽內離子向陰、陽極移動，而改善 MDC 整體脫鹽速率。

於 MDC 系統陽極槽水質部分，本實驗中以合成廢水作為 MDC 陽極槽基質來源，其 COD 進流濃度為 $1311 \pm 32 \text{ mg/L}$ 。經過三個操作循環之陽極槽流出水 COD 濃度分別為 172、140 與 103 mg/L ，即 COD 去除率為 86.7、89.6 與 92.2%，與 4.1.1. 節之結果相似，隨著 MDC 運行時間增長，系統內污泥含量也隨之增加，而可提升陽極槽對有機物質之降解率。而本實驗中使用三維孔洞海綿電極，因海綿上之巨孔洞於運行過程中提供了微生物較多生長空間，也提升 MDC 系統對於廢水之處理能力。因此本實驗結果證實，使用三維孔洞海綿電極除了對於 MDC 系統產電效能之提升外，對於系統之脫鹽與有機質降解皆有較佳之成效。

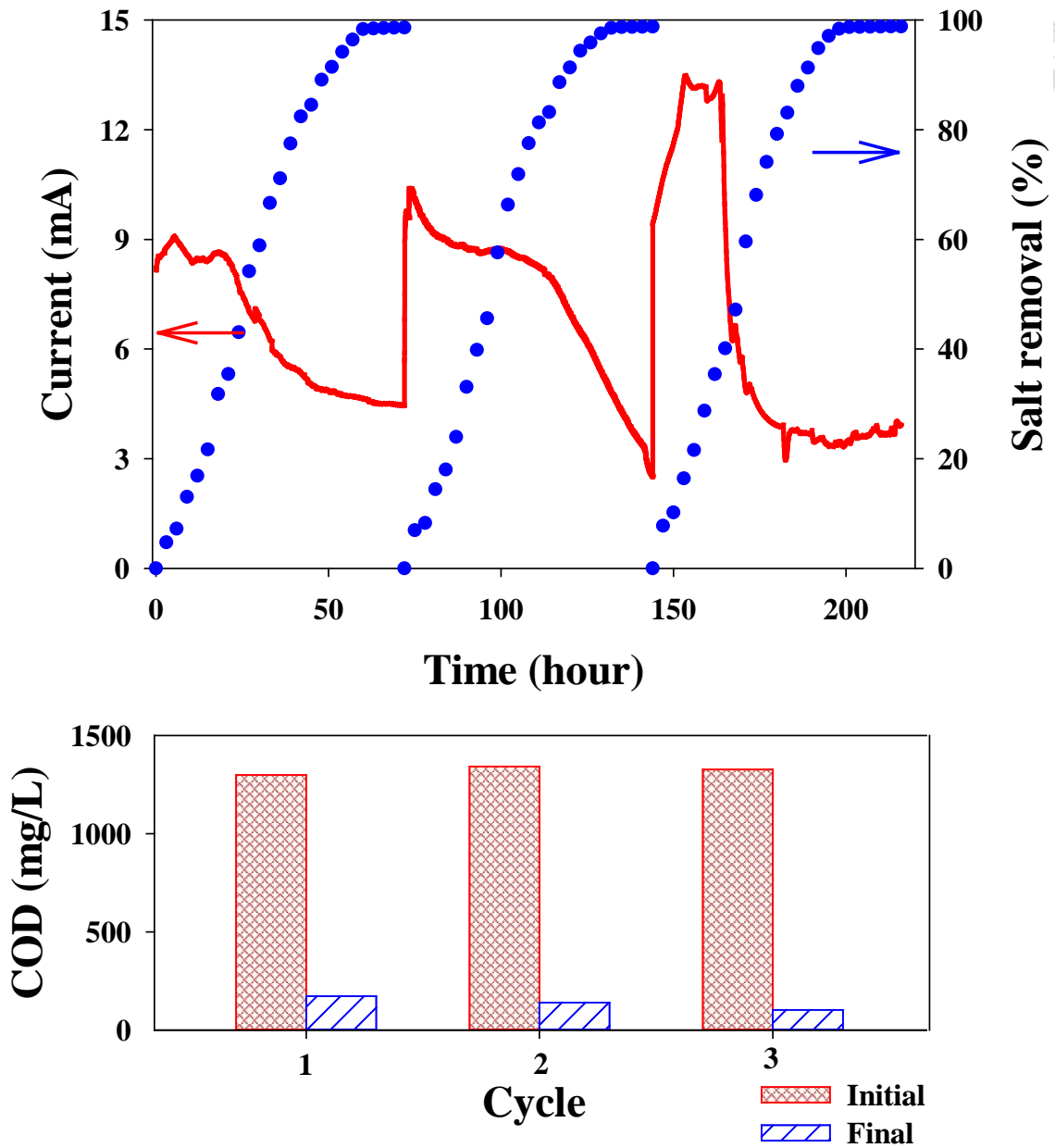
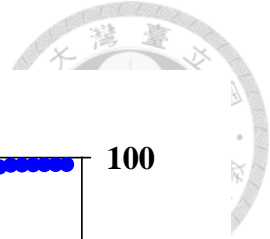


Fig. 4-15. The current curve, salt removal efficiency and COD removal efficiency of MDC with CNT sponge electrode during 3 operating cycles.

4.4.4. 不同電極材料對於微生物脫鹽電池輸出電能之比較

於前述 4.2.1. 節中所得之實驗結果證實，利用微生物脫鹽電池驅動薄膜電容去離子裝置，於供給較高電壓之情況下，MCDI 能夠有較佳電吸附成效。因此，本實驗以三維孔洞海綿電極與商用碳氈作為 MDC 系統之電極使用，量測系統於無外部電阻銜接下之開路電壓，Fig. 4-16. 為兩種材料應用於 MDC 系統之開路電壓。由圖中兩條電壓與時間之曲線可看出，於無外部電子傳遞下，系統不會因鹽水槽濃度改變而造成電動勢下降，表示 MDC 系統須於有電流產生之情形下才能進行脫鹽。而使用三維孔洞海綿電極之系統開路電壓輸出約為 1017 ± 2.2 mV，以商用碳氈作為電極之系統其開路電壓則為 784 ± 3.4 mV，此結果與 4.4.2 節中不同電極之 MFC 開路電壓相似，表示三維孔洞海綿電極作為生物電化學系統之電極使用，對於系統之電壓輸出能有顯著之提升。

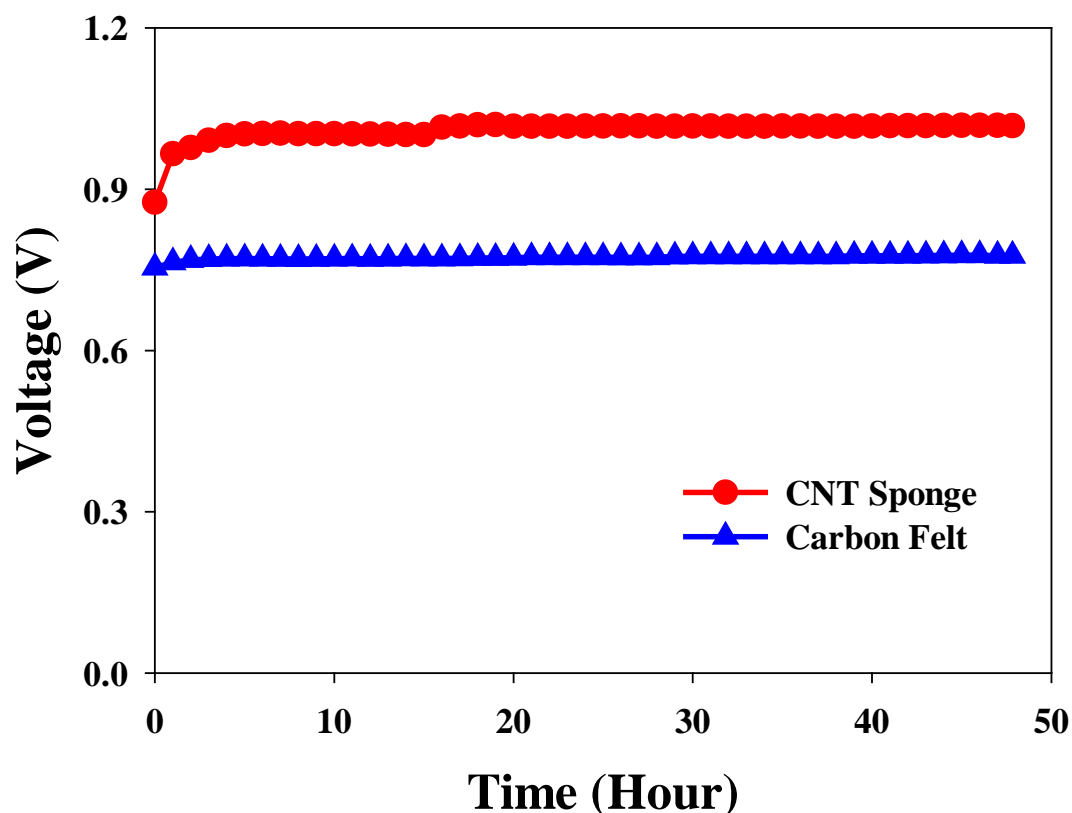


Fig. 4-16. Open circuit voltages of MDC with CNT sponge and carbon felt.

4.4.5. 不同電極材料對於微生物脫鹽電池之性能比較

本實驗以外接可變式電阻方式進行功率密度與極化曲線試驗，藉由變換由大至小之外部電阻(250 k Ω – 5 Ω)繪出功率密度與極化曲線，評估商用碳氈電極與三維孔洞海綿電極應用於 MDC 系統電能輸出差異性，並探討兩種使用不同電極之 MDC 系統於脫鹽槽內鹽水濃度變化下對於輸出功率與阻抗之影響，詳細數據如 Table 4-4.所示。Fig. 4-17. (a)與(b)為兩種電極應用於 MDC 系統之功率密度與極化曲線，其脫鹽槽鹽水濃度為 17700 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ，以陽極電極面積為基準下，使用三維孔洞海綿電極之系統最大輸出功率為 1776.6 mW/m^2 ，內部阻抗為 51.6 Ω ；使用碳氈為電極之系統最大輸出功率為 1210.0 mW/m^2 ，內部阻抗為 113.0 Ω 。此結果表示，由於 MDC 系統中脫鹽槽內含有高濃之鹽水溶液，因此 MDC 之內部阻抗皆小於 4.3.2 節中應用於 MFC 系統所產生之內部阻抗，但兩 MDC 系統仍因電極材料本身性質的差異而使得以使用三維孔洞海綿電極之 MDC 較使用碳氈電極之系統提升最大輸出功率 46%，並減少內部阻抗大小達 55%。而 Fig. 4-17. (c)與(d)則為脫鹽槽濃度降低為 1 g/L 之 MDC 系統功率密度與極化曲線，使用三維孔洞海綿電極之系統最大輸出功率為 398.0 mW/m^2 ，內部阻抗為 252.8 Ω ；使用碳氈電極之系統最大輸出功率為 222.6 mW/m^2 ，內部阻抗為 340.6 Ω 。此結果表示，MDC 系統脫鹽槽鹽水濃度降低時，MDC 系統輸出功率會大幅降低並使系統內部阻抗增加，使用三維孔洞海綿電極之 MDC 較使用碳氈電極之系統，內部電阻僅減少 25.8%，顯示於低鹽水濃度下，MDC 系統電能輸出效率除了受到電極材料影響，鹽水濃度變化對於產電能力之影響也隨著脫鹽槽內離子濃度減少而增加。本實驗之結果顯示，MDC 系統適合處理高離子濃度之溶液並作為燃料電池擁有良好之產電能力，但對於處理離子濃度過低之溶液，其系統電能與功率輸出皆會因槽體內部阻抗大幅增加而受到顯著影響。

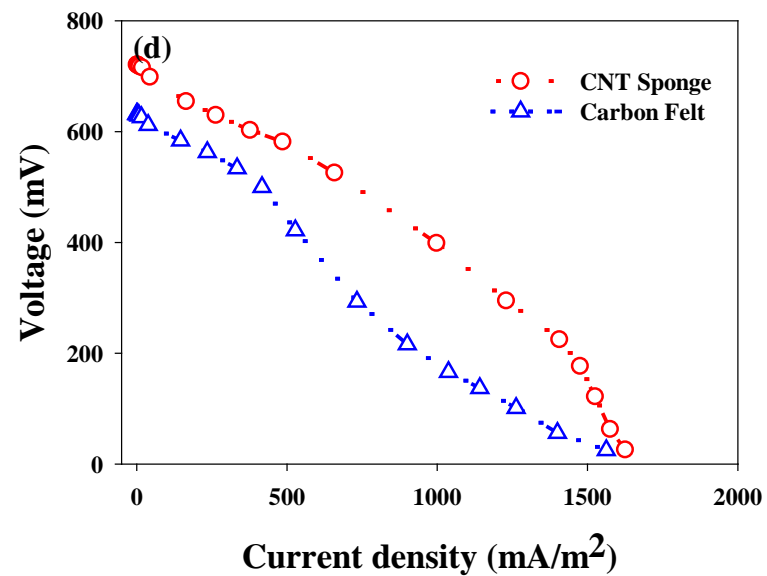
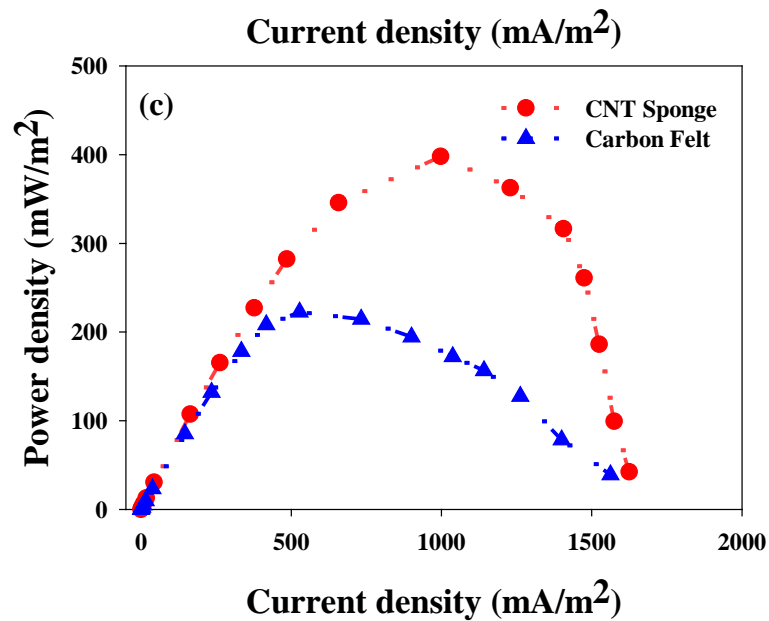
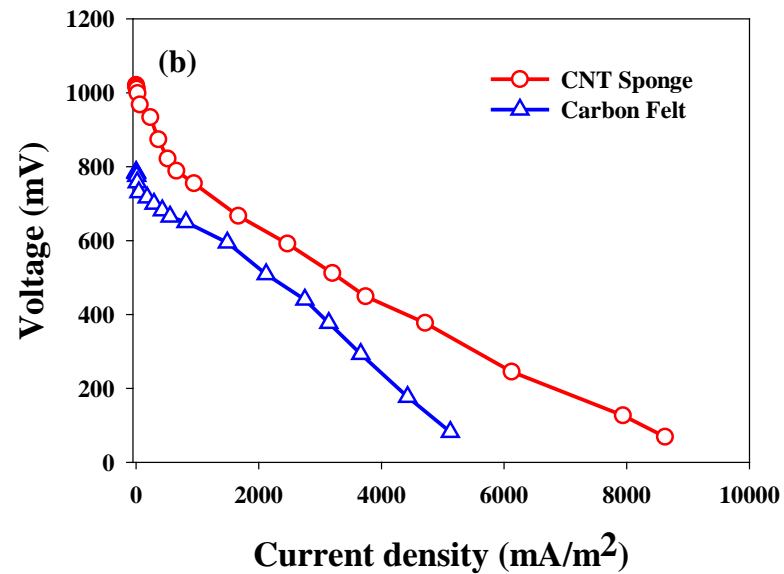
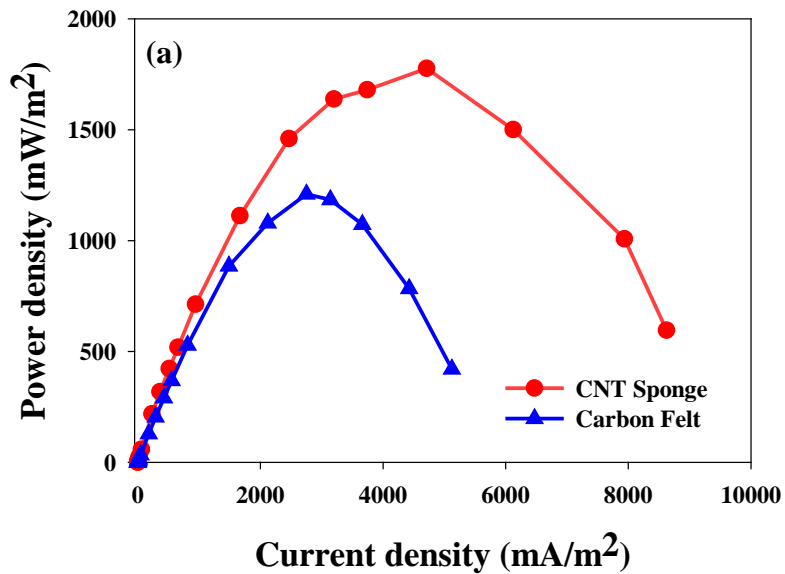


Fig. 4-17. MDC performance of CNT sponge and carbon felt: (a) and (b) Power density curves and polarization curves with salt concentration of 10 g/L, (c) and (d) Power density curves and polarization curves with salt concentration of 1g/L.

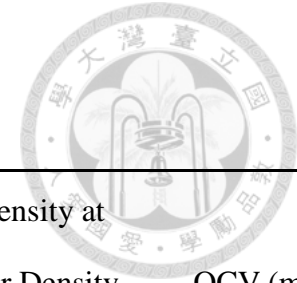
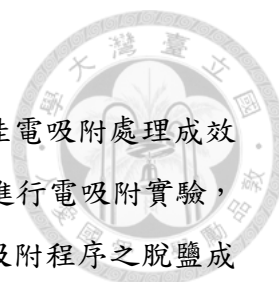


Table 4-4. Comparison of BESs performance with different carbon electrodes.

System	Electrode	Salt Concentration	Internal Resistance (Ω)		Maximum Power Density (mW/m^2)	Current Density at	
			Power Density Curve	Polarization Curve		Max. Power Density (mW/m^2)	OCV (mV)
MFC	Carbon Felt	—	750	736.6	384.7	1278.1	552
MFC	CNT sponge	—	250	245.5	1288.2	4051.0	781
MDC	Carbon Felt	10 g/L	100	113	1210.0	2750.0	786
MDC	CNT sponge	10 g/L	50	51.6	1776.6	4712.5	1021
MDC	Carbon Felt	1 g/L	500	340.6	222.6	527.5	632
MDC	CNT sponge	1 g/L	250	252.8	398.0	997.5	721



4.4.6. 使用不同電極之 MDC 驅動電吸附程序之影響

本實驗依據 4.1.3.節之實驗成果，將 MDC 系統以具有較佳電吸附處理成效之串聯電路連接方式進行操作，並以濃度 5 mM 之氯化鈉溶液進行電吸附實驗，探討使用不同電極材料之 MDC 系統驅動 MCDI 裝置，對於電吸附程序之脫鹽成效，兩系統之電吸附/脫附過程之導電度與電壓變化圖如 Fig. 4-18.所示。使用三維孔洞海綿電極之系統，MDC 串聯最大輸出電壓為 1.402 V，溶液導電度由 607 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 下降至 96.4 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ，其 MCDI 之電極吸附容量為 12.62 mg/g，移除效率為 81.14%；使用商用碳氈電極之系統，MDC 串聯最大輸出電壓為 1.160 V，溶液導電度由 605 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 下降至 344 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ，其 MCDI 之電極吸附容量為 6.45 mg/g，移除效率為 43.14%。上述結果表示，透過電極改良而增加 MDC 系統輸出電能，對於驅動 MCDI 裝置能明顯提升其電吸附效果，並且使活性炭電極有較高之吸附容量。因此，可藉由改善 MDC 系統電極之效能，增加 MDC 系統作為電源驅動其他水處理程序之應用可行性。

Table 4-5. Electrosorption capacity of electrosorption process of MDC-MCDI system with different electrode.

Circuit	MDC electrode	pH		Conductivity ($\mu\text{S}/\text{cm}$)		Removal efficiency (%)	Electrosorption capacity (mg/g-carbon)
		Initial	Final	Initial	Final		
In series	Carbon Felt	5.74	6.45	605	344	43.14	6.45
In series	CNT Sponge	6.35	7.21	607	96.4	84.14	12.62

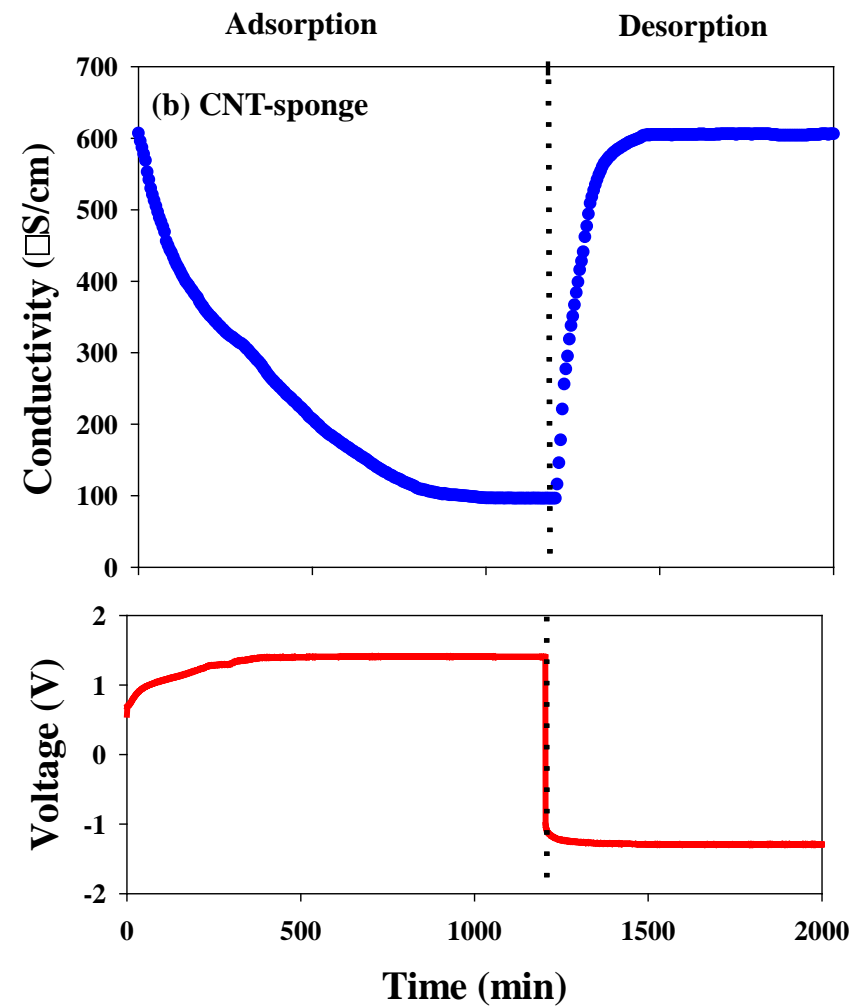
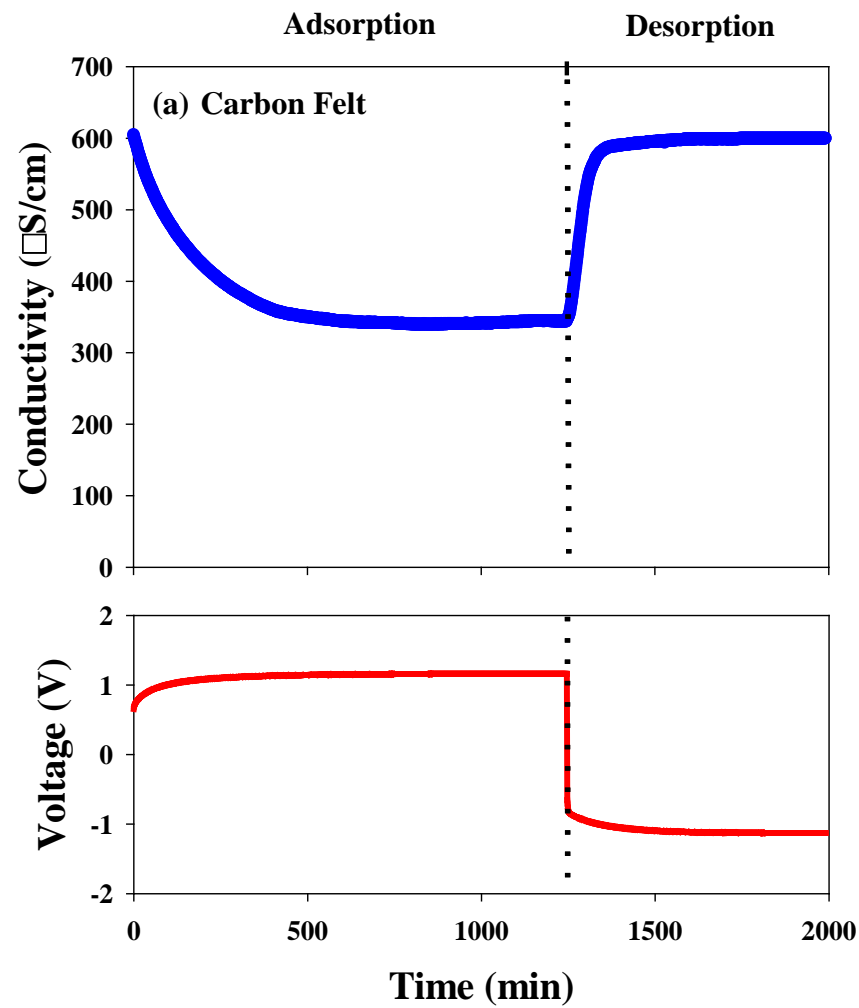


Fig. 4.18. The conductivity and voltage value of electrosorption processes with initial NaCl concentration of 5 mM.

第五章 結論與建議



5.1. 結論

本研究分析微生物脫鹽電池於運行過程中之產電與水質變化，探討微生物脫鹽電池驅動薄膜去離子裝置之電吸附成效，並進一步討論應用微生物脫鹽電池於電吸附過程於不同初始溶液濃度與電路連接方式對於脫鹽效能之影響。另一方面，為了更進一步提升微生物脫鹽電池之產電與脫鹽成效，本研究使用簡單且快速製作之浸塗法將幾丁聚醣/奈米碳管複合材料與聚胺脂海綿進行結合，製備三維孔洞海綿電極作為微生物脫鹽電池之電極使用並分析其孔洞結構、表面特性與電容特性。並與商用碳氈進行應用於微生物脫鹽電池之效能進行比較。實驗結果如下所述：

1. MDC 處理進流導電度為 17700 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 之鹽水，其去除率可達 98% 以上，並且於廢水處理方面也擁有良好之有機質去除率與穩定性。
2. MDC 驅動 MCDI 裝置進行產電-脫鹽實驗，整體系統脫鹽率可達 99.9%，其中，批次電吸附程序對於處理 MDC 脫鹽槽出流水，能使其最終導電度降至 15 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。
3. 根據表面分析結果顯示，本研究製備之三維孔洞海綿電極，具有巨孔結構可供微生物生長與反應，且海綿表層附著大量幾丁聚醣/奈米碳管複合材料，表示此材料具有良好導電性與高比表面積。
4. 三維孔洞海綿於濃度為 1 M 硫酸溶液下進行電化學分析實驗，證明三維孔洞海綿電極具有較佳之電容特性與較小之阻抗，適合作為電極材料使用。並於 CV 試驗中，以掃描速度 20 mV/s 之電容值達 159.4 F/g-carbon，且於長時間實驗下良好之穩定性。
5. 以三維孔洞海綿電極作為微生物脫鹽電池電極使用，因材料之良好導電性與三維立體結構，可增加微生物反應與生長面積，進而提升微生物脫鹽電池之電壓與功率輸出，並降低系統之內部阻抗。
6. 使用三維孔洞海綿電極之 MDC 驅動 MCDI，因其輸出電能提高，使 MCDI 之去除效率與電極吸附容量皆較使用商用碳氈作為電極之 MDC 大幅加。



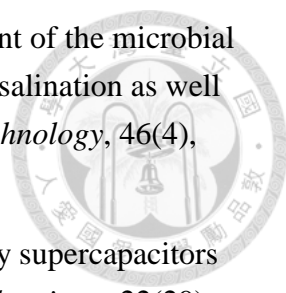
5.2. 建議

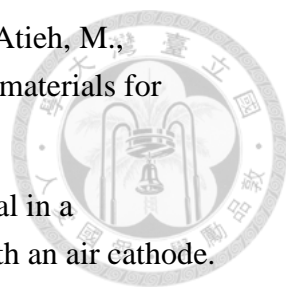
1. 複數個微生物脫鹽電池串聯，雖可提升系統整體電能輸出，但其系統連接過程中產生的能量損失，因此，如何減少其系統連接間的能量損耗是未來其實場化或放大化的一大挑戰。
2. 使用鐵氰化鉀作為 BES 之電子接受者會增加系統運行成本，後續實驗可考慮以空氣陰極作為電極，使用空氣中的氧氣接受系統中產生之電子。
3. 微生物脫鹽電池與電容去離子技術之間的傳遞機制仍尚待釐清。
4. 三維孔洞海綿電極具有良好的電容特性，未來可嘗試以此材料作為電容去離子裝置之電極使用，並探討其對於電吸附效果之影響。
5. 於長時間運行下，微生物脫鹽電池與薄膜電容去離子裝置之離子交換膜皆會出現結垢問題，而頻繁更換薄膜則會影響系統操作之穩定性並且增加運行成本，因此減少薄膜表面結垢產生，可增加兩裝置實際應用之可行性。
6. 現階段微生物脫鹽電池系統絕大多數是使用合成鹽水作為脫鹽槽溶液，後續可嘗試探討以微生物脫鹽電池處理海水與其他高導電度廢水之效能。
7. 未來可對於串聯數個微生物脫鹽電池驅動多個電容去離子裝置進行實驗，以增加其水處理量並提升整體脫鹽效率，增加 MDC-CDI 系統於實際應用面之可行性。

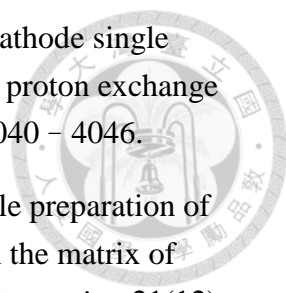
參考文獻



- Abdel Hakim, A. A., Nassar, M., Emam, A., & Sultan, M. (2011). Preparation and characterization of rigid polyurethane foam prepared from sugar-cane bagasse polyol. *Materials Chemistry and Physics*, 129(1–2), 301-307.
- Aelterman, P., Rabaey, K., Pham, H. T., Boon, N., & Verstraete, W. (2006). Continuous electricity generation at high voltages and currents using stacked microbial fuel cells. *Environmental Science & Technology*, 40(10), 3388 – 3394.
- Ahn, Y., & Logan, B. E. (2010). Effectiveness of domestic wastewater treatment using microbial fuel cells at ambient and mesophilic temperatures. *Bioresource Technology*, 101(2), 469 – 475.
- An, Z., Zhang, H., Wen, Q., Chen, Z., & Du, M. (2014). Desalination combined with copper (II) removal in a novel microbial desalination cell. *Desalination*, 346, 115 – 121.
- Anderson, M. A., Cudero, A. L., & Palma, J. (2010). Capacitive deionization as an electrochemical means of saving energy and delivering clean water. Comparison to present desalination practices: Will it compete? *Electrochimica Acta*, 55(12), 3845 – 3856.
- Arechederra, R., & Minteer, S. (2009). Complete oxidation of glycerol in an enzymatic biofuel cell. *Fuel Cells*, 9(1), 63 – 69.
- Biesheuvel, P., Zhao, R., Porada, S., & Van der Wal, A. (2011). Theory of membrane capacitive deionization including the effect of the electrode pore space. *Journal of Colloid and Interface Science*, 360(1), 239 – 248.
- Brastad, K. S., & He, Z. (2013). Water softening using microbial desalination cell technology. *Desalination*, 309, 32-37.
- Cao, X., Huang, X., Liang, P., Xiao, K., Zhou, Y., Zhang, X., & Logan, B. E. (2009). A new method for water desalination using microbial desalination cells. *Environmental Science & Technology*, 43(18), 7148 – 7152.
- Chaudhuri, S. K., & Lovley, D. R. (2003). Electricity generation by direct oxidation of glucose in mediatorless microbial fuel cells. *Nature Biotechnology*, 21(10), 1229 – 1232.

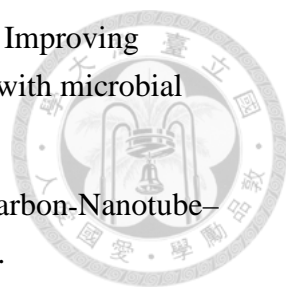
- 
- Chen, S., Liu, G., Zhang, R., Qin, B., & Luo, Y. (2012). Development of the microbial electrolysis desalination and chemical-production cell for desalination as well as acid and alkali productions. *Environmental Science & Technology*, 46(4), 2467 – 2472.
- Chen, W., Rakhi, R., & Alshareef, H. N. (2012). High energy density supercapacitors using macroporous kitchen sponges. *Journal of Materials Chemistry*, 22(29), 14394 – 14402.
- Cheng, S., & Logan, B. E. (2011). High hydrogen production rate of microbial electrolysis cell (MEC) with reduced electrode spacing. *Bioresource Technology*, 102(3), 3571-3574.
- Fan, Y., Sharbrough, E., & Liu, H. (2008). Quantification of the internal resistance distribution of microbial fuel cells. *Environmental Science & Technology*, 42(21), 8101 – 8107.
- Feng, C., Hou, C.-H., Chen, S., & Yu, C.-P. (2013). A microbial fuel cell driven capacitive deionization technology for removal of low level dissolved ions. *Chemosphere*, 91(5), 623 – 628.
- Feng, Y., Wang, X., Logan, B. E., & Lee, H. (2008). Brewery wastewater treatment using air-cathode microbial fuel cells. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 78(5), 873 – 880.
- Ghangrekar, M., & Shinde, V. (2007). Performance of membrane-less microbial fuel cell treating wastewater and effect of electrode distance and area on electricity production. *Bioresource Technology*, 98(15), 2879 – 2885.
- Gui, X., Wei, J., Wang, K., Cao, A., Zhu, H., Jia, Y., Shu, Q., & Wu, D. (2010). Carbon nanotube sponges. *Advanced Materials*, 22(5), 617 – 621.
- Heijne, A. T., Liu, F., Weijden, R. v. d., Weijma, J., Buisman, C. J., & Hamelers, H. V. (2010). Copper recovery combined with electricity production in a microbial fuel cell. *Environmental Science & Technology*, 44(11), 4376 – 4381.
- Hong, Y., Call, D. F., Werner, C. M., & Logan, B. E. (2011). Adaptation to high current using low external resistances eliminates power overshoot in microbial fuel cells. *Biosensors and Bioelectronics*, 28(1), 71 – 76.
- Huang, S.-Y., Fan, C.-S., & Hou, C.-H. (2014). Electro-enhanced removal of copper ions from aqueous solutions by capacitive deionization. *Journal of Hazardous Materials*, 278, 8 – 15.

- 
- Humplik, T., Lee, J., O'hern, S., Fellman, B., Baig, M., Hassan, S., Atieh, M., Rahman, F., Laoui, T., & Karnik, R. (2011). Nanostructured materials for water desalination. *Nanotechnology*, 22(29), 292001.
- Jacobson, K. S., Drew, D. M., & He, Z. (2011). Efficient salt removal in a continuously operated upflow microbial desalination cell with an air cathode. *Bioresource Technology*, 102(1), 376 – 380.
- Jia, J., Tang, Y., Liu, B., Wu, D., Ren, N., & Xing, D. (2013). Electricity generation from food wastes and microbial community structure in microbial fuel cells. *Bioresource Technology*, 144, 94 – 99.
- Kalathil, S., Lee, J., & Cho, M. H. (2011). Granular activated carbon based microbial fuel cell for simultaneous decolorization of real dye wastewater and electricity generation. *New Biotechnology*, 29(1), 32 – 37.
- Kim, N., Choi, Y., Jung, S., & Kim, S. (2000). Effect of initial carbon sources on the performance of microbial fuel cells containing *Proteus vulgaris*. *Biotechnology and Bioengineering*, 70(1), 109 – 114.
- Kim, Y., & Logan, B. E. (2011). Series assembly of microbial desalination cells containing stacked electrodialysis cells for partial or complete seawater desalination. *Environmental Science & Technology*, 45(13), 5840 – 5845.
- Komarneni, S. (1992). Nanocomposites. *J. Mater. Chem.*, 2(12), 1219-1230.
- Liang, P., Yuan, L., Yang, X., & Huang, X. (2015). Influence of circuit arrangement on the performance of a microbial fuel cell driven capacitive deionization (MFC-CDI) system. *Desalination*, 369, 68 – 74.
- 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), 125 – 134.
- Li, H., & Zou, L. (2011). Ion-exchange membrane capacitive deionization: a new strategy for brackish water desalination. *Desalination*, 275(1), 62 – 66.
- Li, X., Chen, S., Quan, X., & Zhang, Y. (2011). Enhanced adsorption of PFOA and PFOS on multiwalled carbon nanotubes under electrochemical assistance. *Environmental Science & Technology*, 45(19), 8498 – 8505.
- Liu, H., Grot, S., & Logan, B. E. (2005). Electrochemically assisted microbial production of hydrogen from acetate. *Environmental Science & Technology*, 39(11), 4317 – 4320.

- 
- Liu, H., & Logan, B. E. (2004). Electricity generation using an air-cathode single chamber microbial fuel cell in the presence and absence of a proton exchange membrane. *Environmental Science & Technology*, 38(14), 4040 – 4046.
- Liu, Y., Qu, X., Guo, H., Chen, H., Liu, B., & Dong, S. (2006). Facile preparation of amperometric laccase biosensor with multifunction based on the matrix of carbon nanotubes–chitosan composite. *Biosensors and Bioelectronics*, 21(12), 2195 – 2201.
- Logan, B. E. (2008). *Microbial fuel cells*: John Wiley & Sons.
- Logan, B. E. (2010). Scaling up microbial fuel cells and other bioelectrochemical systems. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 85(6), 1665 – 1671.
- Logan, B. E., Hamelers, B., Rozendal, R., Schröder, U., Keller, J., Freguia, S., Aelterman, P., Verstraete, W., & Rabaey, K. (2006). Microbial fuel cells: methodology and technology. *Environmental Science & Technology*, 40(17), 5181 – 5192.
- Logan, B. E., & Regan, J. M. (2006). Microbial fuel cells-challenges and applications. *Environmental Science & Technology*, 40(17), 5172-5180.
- Ma, C.-Y., Wu, C.-H., & Lin, C.-W. (2015). A Novel V-Shaped Microbial Fuel Cell for Electricity Generation in Biodegrading Rice Straw Compost. *Journal of Advanced Agricultural Technologies* Vol, 2(1).
- Mehanna, M., Saito, T., Yan, J., Hickner, M., Cao, X., Huang, X., & Logan, B. E. (2010). Using microbial desalination cells to reduce water salinity prior to reverse osmosis. *Energy & Environmental Science*, 3(8), 1114 – 1120.
- Morel, A., Zuo, K., Xia, X., Wei, J., Luo, X., Liang, P., & Huang, X. (2012). Microbial desalination cells packed with ion-exchange resin to enhance water desalination rate. *Bioresource Technology*, 118, 43 – 48.
- Pant, D., Singh, A., Van Bogaert, G., Olsen, S. I., Nigam, P. S., Diels, L., & Vanbroekhoven, K. (2012). Bioelectrochemical systems (BES) for sustainable energy production and product recovery from organic wastes and industrial wastewaters. *Rsc Advances*, 2(4), 1248 – 1263.
- Park, D. H., & Zeikus, J. G. (2000). Electricity generation in microbial fuel cells using neutral red as an electronophore. *Applied and Environmental Microbiology*, 66(4), 1292 – 1297.
- Ping, Q., Abu-Reesh, I. M., & He, Z. (2015). Boron removal from saline water by a

microbial desalination cell integrated with donnan dialysis. *Desalination*, 376, 55 – 61.

- Qiao, Y., Li, C. M., Bao, S.-J., & Bao, Q.-L. (2007). Carbon nanotube/polyaniline composite as anode material for microbial fuel cells. *Journal of Power Sources*, 170(1), 79 – 84.
- Qu, Y., Feng, Y., Wang, X., Liu, J., Lv, J., He, W., & Logan, B. E. (2012). Simultaneous water desalination and electricity generation in a microbial desalination cell with electrolyte recirculation for pH control. *Bioresource Technology*, 106, 89 – 94.
- Rabaey, K., Lissens, G., Siciliano, S. D., & Verstraete, W. (2003). A microbial fuel cell capable of converting glucose to electricity at high rate and efficiency. *Biotechnology letters*, 25(18), 1531 – 1535.
- Rabaey, K., & Verstraete, W. (2005). Microbial fuel cells: novel biotechnology for energy generation. *TRENDS in Biotechnology*, 23(6), 291 – 298.
- Shanmugam, S., & Osaka, T. (2011). Efficient electrocatalytic oxygen reduction over metal free-nitrogen doped carbon nanocapsules. *Chemical Communications*, 47(15), 4463 – 4465.
- Sharma, T., Mohana Reddy, A. L., Chandra, T. S., & Ramaprabhu, S. (2008). Development of carbon nanotubes and nanofluids based microbial fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(22), 6749 – 6754.
- Tandukar, M., Huber, S. J., Onodera, T., & Pavlostathis, S. G. (2009). Biological chromium (VI) reduction in the cathode of a microbial fuel cell. *Environmental Science & Technology*, 43(21), 8159 – 8165.
- Tsai, H.-Y., Wu, C.-C., Lee, C.-Y., & Shih, E. P. (2009). Microbial fuel cell performance of multiwall carbon nanotubes on carbon cloth as electrodes. *Journal of Power Sources*, 194(1), 199 – 205.
- Wang, B., & Han, J.-I. (2009). A single chamber stackable microbial fuel cell with air cathode. *Biotechnology letters*, 31(3), 387 – 393.
- Wang, S.-F., Shen, L., Zhang, W.-D., & Tong, Y.-J. (2005). Preparation and mechanical properties of chitosan/carbon nanotubes composites. *Biomacromolecules*, 6(6), 3067 – 3072.
- Welgemoed, T., & Schutte, C. (2005). Capacitive deionization technology™: an alternative desalination solution. *Desalination*, 183(1), 327 – 340.

- 
- Wen, Q., Zhang, H., Yang, H., Chen, Z., Nan, J., & Feng, Y. (2014). Improving desalination by coupling membrane capacitive deionization with microbial desalination cell. *Desalination*, 354, 23 – 29.
- Woan, K., Pyrgiotakis, G., & Sigmund, W. (2009). Photocatalytic Carbon-Nanotube–TiO₂ Composites. *Advanced Materials*, 21(21), 2233 – 2239.
- Wolska, A., Goździkiewicz, M., & Ryszkowska, J. (2012). Thermal and mechanical behaviour of flexible polyurethane foams modified with graphite and phosphorous fillers. *Journal of Materials Science*, 47(15), 5627 – 5634.
- Yang, J., Zhou, M., Hu, Y., & Yang, W. (2016). Cost-effective copper removal by electrosorption powered by microbial fuel cells. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 39(3), 511 – 519.
- Yang, J., Zhou, M., Zhao, Y., Zhang, C., & Hu, Y. (2013). Electrosorption driven by microbial fuel cells to remove phenol without external power supply. *Bioresource Technology*, 150, 271 – 277.
- Yang, W., Han, H., Zhou, M., & Yang, J. (2015). Simultaneous electricity generation and tetracycline removal in continuous flow electrosorption driven by microbial fuel cells. *RSC Advances*, 5(61), 49513 – 49520.
- Yu, L., Zhang, G., Yuan, C., & Lou, X. W. D. (2013). Hierarchical NiCo₂O₄@MnO₂ core–shell heterostructured nanowire arrays on Ni foam as high-performance supercapacitor electrodes. *Chemical Communications*, 49(2), 137 – 139.
- Yuan, H., Abu-Reesh, I. M., & He, Z. (2015). Enhancing desalination and wastewater treatment by coupling microbial desalination cells with forward osmosis. *Chemical Engineering Journal*, 270, 437 – 443.
- Yuan, L., Yang, X., Liang, P., Wang, L., Huang, Z.-H., Wei, J., & Huang, X. (2012). Capacitive deionization coupled with microbial fuel cells to desalinate low-concentration salt water. *Bioresource Technology*, 110, 735 – 738.
- Zhai, T., Wang, F., Yu, M., Xie, S., Liang, C., Li, C., Xiao, F., Tang, R., Wu, Q., Lu, X. (2013). 3D MnO₂–graphene composites with large areal capacitance for high-performance asymmetric supercapacitors. *Nanoscale*, 5(15), 6790 – 6796.
- Zhan, Y., Pan, L., Nie, C., Li, H., & 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, B., Feng, C., Ni, J., Zhang, J., & Huang, W. (2012). Simultaneous reduction of vanadium (V) and chromium (VI) with enhanced energy recovery based on microbial fuel cell technology. *Journal of Power Sources*, 204, 34 – 39.

Zhang, B., & He, Z. (2013). Improving water desalination by hydraulically coupling an osmotic microbial fuel cell with a microbial desalination cell. *Journal of Membrane science*, 441, 18 – 24.

Zhao, R., Biesheuvel, P., Miedema, H., Bruning, H., & Van der Wal, A. (2009). Charge efficiency: a functional tool to probe the double-layer structure inside of porous electrodes and application in the modeling of capacitive deionization. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 1(1), 205 – 210.

Zhao, R., Biesheuvel, P., & Van der Wal, A. (2012). Energy consumption and constant current operation in membrane capacitive deionization. *Energy & Environmental Science*, 5(11), 9520 – 9527.

Zhou, M., Chi, M., Luo, J., He, H., & Jin, T. (2011). An overview of electrode materials in microbial fuel cells. *Journal of Power Sources*, 196(10), 4427 – 4435.

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)。
東海大學環境科學與工程學系，台中市。

黃詩晴(2014)。製備多壁奈米碳管/幾丁聚醣複合式電極以電吸附方式移除苯胺之研究(碩士論文)。東海大學環境科學與工程學系，台中市。