

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's Thesis

從重金屬生物吸附劑到活性碳：以真菌

*Fusarium solani* 為例

From Heavy Metal Biosorbents to Activated Carbon:

A Case Study of the Fungus *Fusarium solani*

陳仕依

Shih-Yi Chen

指導教授：于昌平 教授

Advisor: Professor Chang-Ping Yu

中華民國 114 年 6 月

June, 2025





# 國立臺灣大學碩士學位論文

## 口試委員會審定書

### MASTER'S THESIS ACCEPTANCE CERTIFICATE NATIONAL TAIWAN UNIVERSITY



從重金屬生物吸附劑到活性碳：以真菌

*Fusarium solani* 為例

From Heavy Metal Biosorbents to Activated Carbon:

A Case Study of the Fungus *Fusarium solani*

本論文係陳仕依君（R10541125）在國立臺灣大學環境工程學研究所完成之碩士學位論文，於民國 114 年 4 月 25 日承下列考試委員審查通過及口試及格，特此證明。

The undersigned, appointed by the Institute of Environmental Engineering, National Taiwan University on 25th April 2025 have examined a Master's thesis entitled above presented by Shih-Yi Chen (R10541125) candidate and hereby certify that it is worthy of acceptance.

口試委員 Oral examination committee:

丁昌年 張朝霞 林居仁

指導教授 Advisor:

丁昌年

所長 Director:

席行正



## 致謝



我常形容，人生就像一場開放式的 RPG 遊戲。會遇到什麼樣的關卡與劇情、邂逅什麼樣的角色與人物，一切都只有在一步步前行的過程中才能知曉。過去十多年來，我一直活在可控的世界裡，總以為只要努力，就能克服與解決所有問題；換個角度看待事情，也總能讓結果符合自己的標準。直到進入研究所，我才真正體會到，研究這件事並不像課業那樣，只靠努力就能獲得對等的回報。這幾年，除了對研究領域有更深的認識外，也因為一次次看似無止盡的挫折，我開始更認識自己。媽媽曾說，我是個遇強則強的人，從不向困難低頭；然而，正是在這些失敗中，我學會了從中汲取經驗，並培養出面對未知時所需的韌性與彈性，這是我此段旅程中最寶貴的領悟。

我衷心感謝昌平老師的包容與指導，老師總在我研究陷入困境時為我指點迷津，如同燈塔般照亮前方的路。老師培養我們獨立思考、發現問題與解決問題的能力，這樣的教學理念使我獲益良多，也特別感謝林居慶教授對我的研究給予肯定與寶貴建議。特別感謝朝欽學長，學長總能在我眼中平凡的數據中看見不一樣的可能，幫助我找到寫作的方向，也不厭其煩地向我講解各種背景知識。衷心祝福學長未來一帆風順。感謝吳佩勳博士在實驗室事務上的協助，讓我能更加專注於研究。謝謝采儒、婉婷以及良錕在實驗室裡的陪伴與鼓勵，一起加油、一起訂午餐，尤其感謝良錕在我需要付出極大勞力的研究階段中伸出援手。感謝智傑、科呈、尚言、晉偉與 Vladmair，你們讓實驗室的日常充滿笑聲，使枯燥的研究生生活多了許多樂趣。也感謝婕涵、昆泰、昌鑫、晉廷、輔瑩和春雪，很高興能認識你們這群可愛又真誠的學弟妹。謝謝弘恩，是你讓我重拾對自己的信心。如柳暗花明又一村，在撥開迷霧後，我開始對未來懷抱更多期待，並期盼與你一起走向前方的旅程。最後，我要把最深的感謝獻給我的家人。在我徬徨迷惘時，你們從不責備，始終是我最堅強的避風港。謝謝你們給予我無條件的溫暖與支持，願我能成為更堅強的自己，也成為你們的港灣。

也許我們終將都是彼此生命中的過客，但留下的漣漪，會成為記憶中閃亮的片段，寫下那些走過的痕跡。這是一段有趣的劇情，而我，用自己的方式，完成了這段故事。

謹誌於民國 114 年 5 月 13 日

## 摘要



隨著人口快速成長與科技的日新月異，重金屬污染相關的環境問題日益受到重視。傳統的重金屬污染整治技術往往面臨成本高昂、易產生二次污染等限制，真菌修復 (mycoremediation) 因具備針對低濃度污染物之去除能力、現地處理潛力，以及成本低廉且環境友善的特性，成為備受矚目的替代方案。此外，人類社會對環境友善且永續的儲能材料需求持續增加，以生物質衍生碳材料及其複合材料作為低污染、高效、安全且經濟的電極材料，已成為研究焦點之一。

本研究選用真菌 *Fusarium solani* 作為研究對象，探討其活菌對不同重金屬的耐受性及其乾燥生物質之吸附效率。透過逐步提高培養環境中重金屬濃度的耐受試驗，驗證 *F. solani* 在嚴苛環境下之適應性與耐受能力；而使用乾燥真菌生物質進行的吸附實驗結果顯示，不同重金屬的去除機制與吸附效率存在差異，提供未來現地應用多元真菌修復策略的參考價值。為進一步探討吸附重金屬後之真菌生物質的資源化潛力，本研究透過化學活化與高溫熱裂解法製備真菌生物質活性碳，並以複合材料形式評估其電化學性能表現，同時利用材料特性分析探討不同重金屬參雜對材料性質的影響。結果顯示，活菌對鎳與鈷的耐受性明顯優於銅，而乾燥真菌生物質對銅則具有最高的吸附去除效率。此外，吸附銅後之乾燥真菌生物質經轉化成複合碳材料後，展現三種金屬中最佳的電化學性能；而未吸附重金屬之乾燥真菌生物質衍生的碳材料，其電容及電阻表現與商業活性碳相近，甚至在充放電循環測試中具有更優異的比電容保持率。

本研究證實 *F. solani* 具有重金屬移除與資源回收再利用的潛力，且其衍生活性碳材料具備作為儲能材料及污染控制應用的可行性，提供了一種創新且永續的環境污染解決方案。

**關鍵字：**真菌修復、生物質衍生活性碳、再生資源、電化學性能、複合電極

# ABSTRACT

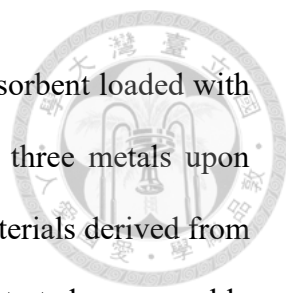


With rapid population growth and advancements in technology, environmental issues related to heavy metal pollution are increasingly gaining attention. Traditional remediation technologies for heavy metal contamination often face limitations such as high costs and the potential for secondary pollution. Mycoremediation has emerged as a promising alternative due to its capability of removing low-concentration pollutants, feasibility for *in-situ* treatment, cost-effectiveness, and environmental friendliness. Concurrently, there is a growing global demand for sustainable and environmentally friendly energy storage materials. Biomass-derived carbon materials and their composites have become significant research topics due to their advantages of low pollution, high efficiency, safety, and cost-effectiveness.

In this study, a fungus *Fusarium solani* was selected as the subject to investigate the heavy metal tolerance of its living cells and the adsorption efficiency of its dried biomass. Through tolerance tests involving gradually increasing concentrations of heavy metals, the adaptability and resistance of *F. solani* under harsh environmental conditions were verified. Adsorption experiments with dried fungal biomass indicated variations in removal mechanisms and efficiencies among different heavy metals, providing valuable references for future diversified in-situ mycoremediation strategies.

To further explore the resource recovery potential of fungal biomass adsorbents after heavy metal adsorption, activated carbon was prepared from fungal biomass using chemical activation and high-temperature pyrolysis methods. The electrochemical performance of the resulting composite materials was evaluated, while material characterization was employed to investigate the effects of different heavy metal incorporations. The results revealed that living cells exhibited superior tolerance to nickel and cobalt compared to copper, whereas dried fungal biomass showed the highest





adsorption efficiency for copper. Moreover, dried fungal biomass adsorbent loaded with copper exhibited the best electrochemical performance among the three metals upon conversion into composite carbon materials. Additionally, carbon materials derived from dried fungal biomass without adsorbed heavy metals demonstrated comparable capacitance and resistance performance to commercial activated carbon, even exhibiting superior specific capacitance retention in charge-discharge cycling tests.

This research confirms that *F. solani* holds significant potential for heavy metal removal and resource recovery. Furthermore, the derived activated carbon materials demonstrate feasibility for application in energy storage and pollution control, offering an innovative and sustainable environmental solution.

**Keywords:** Mycoremediation, Biomass-Derived Activated Carbons, Renewable Resources, Electrochemical Performance, Composite Electrode



# 目次



|                                                              |      |
|--------------------------------------------------------------|------|
| 口試委員會審定書 .....                                               | i    |
| 致謝 .....                                                     | iii  |
| 摘要 .....                                                     | v    |
| ABSTRACT .....                                               | vi   |
| 目次 .....                                                     | ix   |
| 圖次 .....                                                     | xiii |
| 表次 .....                                                     | xv   |
| 第一章 緒論 .....                                                 | 1    |
| 1.1 研究背景 .....                                               | 1    |
| 1.1.1 真菌修復技術去除重金屬污染 .....                                    | 1    |
| 1.1.2 生物質活性碳材料於能源上的應用 .....                                  | 2    |
| 1.2 研究動機 .....                                               | 3    |
| 1.3 研究目的 .....                                               | 4    |
| 第二章 文獻回顧 .....                                               | 5    |
| 2.1 真菌修復 (mycoremediation).....                              | 5    |
| 2.1.1 重金屬對於環境的危害 .....                                       | 5    |
| 2.1.2 真菌修復的機制 .....                                          | 8    |
| 2.2 生物質衍生活性碳 (Biomass-derived activated carbons, BDACs)..... | 10   |
| 2.2.1 簡介 .....                                               | 10   |
| 2.2.2 生物質原料 .....                                            | 10   |
| 2.2.3 活性碳的製備 .....                                           | 12   |
| 2.2.4 生物質衍生活性碳材料特性 .....                                     | 14   |
| 2.2.5 電極應用 .....                                             | 15   |

|                                                    |    |
|----------------------------------------------------|----|
| 第三章 材料與方法 .....                                    | 16 |
| 3.1 實驗藥品與設備 .....                                  | 16 |
| 3.1.1 實驗用藥品 .....                                  | 16 |
| 3.1.2 實驗儀器與設備 .....                                | 17 |
| 3.2 研究架構 .....                                     | 19 |
| 3.3 真菌培養與活菌耐受性試驗 .....                             | 20 |
| 3.3.1 真菌菌種來源 .....                                 | 20 |
| 3.3.2 真菌的培養與保存 .....                               | 20 |
| 3.3.3 活菌重金屬耐受性試驗 .....                             | 21 |
| 3.4 真菌生物質吸附劑製備與重金屬去除試驗 .....                       | 23 |
| 3.4.1 吸附劑製備 .....                                  | 23 |
| 3.4.2 重金屬去除試驗 .....                                | 24 |
| 3.4.3 感應耦合電漿原子發射光譜儀 (ICP-OES) .....                | 26 |
| 3.5 真菌生物質吸附劑衍生活性碳及電極製備 .....                       | 28 |
| 3.5.1 重金屬吸附 .....                                  | 28 |
| 3.5.2 碳化 .....                                     | 28 |
| 3.5.3 活化 .....                                     | 28 |
| 3.5.4 酸洗 .....                                     | 29 |
| 3.5.5 電極材料製備 .....                                 | 29 |
| 3.6 真菌生物質吸附劑及衍生活性碳之材料分析 .....                      | 30 |
| 3.6.1 元素分析 (Elemental analysis) .....              | 30 |
| 3.6.2 熱重分析法 (Thermogravimetry Analysis, TGA) ..... | 31 |
| 3.6.3 冷場發射掃描式電子顯微鏡 (CFE-SEM).....                  | 32 |
| 3.6.4 X 光粉末繞射儀 .....                               | 33 |
| 3.7 真菌生物質衍生活性碳複合電極之電化學分析 .....                     | 34 |

|                                                                         |    |
|-------------------------------------------------------------------------|----|
| 3.7.1 電化學工作站 .....                                                      | 34 |
| 3.7.2 三電極系統 .....                                                       | 34 |
| 3.7.3 循環伏安法 (Cyclic Voltammetry, CV) .....                              | 36 |
| 3.7.4 電化學阻抗頻譜分析 (Electrochemistry impedance spectroscopy, EIS)<br>..... | 38 |
| 3.7.5 電荷儲存機制與動力學分析 .....                                                | 40 |
| 第四章 結果與討論 .....                                                         | 42 |
| 4.1 活菌重金屬耐受性試驗結果 .....                                                  | 42 |
| 4.2 乾燥真菌生物質重金屬去除試驗結果 .....                                              | 44 |
| 4.3 真菌生物質吸附劑及衍生活性碳之材料特性 .....                                           | 46 |
| 4.3.1 元素分析結果 .....                                                      | 46 |
| 4.3.2 熱重分析結果 .....                                                      | 47 |
| 4.3.3 傅立葉轉換紅外光譜分析結果 .....                                               | 48 |
| 4.3.4 冷場發射掃描式電子顯微鏡成像結果 .....                                            | 50 |
| 4.3.5 X 光粉末繞射儀結果 .....                                                  | 52 |
| 4.4 活性碳複合電極之冷場發射掃描式電子顯微鏡成像結果 .....                                      | 53 |
| 4.5 活性碳複合電極之電化學性能分析結果 .....                                             | 54 |
| 4.5.1 循環伏安法 .....                                                       | 54 |
| 4.5.2 充放電循環測試 .....                                                     | 58 |
| 4.5.3 電化學阻抗頻譜分析 .....                                                   | 59 |
| 4.5.4 電化學動力學分析結果 .....                                                  | 61 |
| 第五章 結論與建議 .....                                                         | 65 |
| 5.1 結論 .....                                                            | 65 |
| 5.2 建議 .....                                                            | 68 |
| 附錄 .....                                                                | 69 |

|           |    |
|-----------|----|
| 參考文獻..... | 71 |
|-----------|----|



## 圖次



|                                                                                |    |
|--------------------------------------------------------------------------------|----|
| 圖 2-1 重金屬污染整治技術統整.....                                                         | 7  |
| 圖 2-2 一步活化及二步活化示意圖.....                                                        | 13 |
| 圖 3-1 本論文研究架構.....                                                             | 19 |
| 圖 3-2 感應耦合電漿原子發射光譜儀 (圖片來源：本研究所網站提供).....                                       | 27 |
| 圖 3-3 熱重分析－傅立葉變換紅外光譜儀 (圖片來源：臺灣大學貴重儀器中心).....                                   | 31 |
| 圖 3-4 X 光粉末繞射儀 (圖片來源：國立臺灣師範大學貴重儀器中心).....                                      | 33 |
| 圖 3-5 電化學工作站與三電極系統示意圖.....                                                     | 35 |
| 圖 3-6 循環伏安法施加電位波型圖.....                                                        | 36 |
| 圖 3-7 循環伏安圖 (cyclic voltammogram).....                                         | 37 |
| 圖 3-8 奈奎斯特圖(Nyquist plot).....                                                 | 39 |
| 圖 3-9 系統擬合之等效電路 (以 Randles equivalent circuit 為例).....                         | 39 |
| 圖 4-1 <i>F. solani</i> 在 250 ppm 重金屬環境下之 TI 隨時間變化圖.....                        | 43 |
| 圖 4-2 <i>F. solani</i> 在 500 ppm 重金屬環境下之 TI 隨時間變化圖.....                        | 43 |
| 圖 4-3 <i>F. solani</i> 在 750 ppm 重金屬環境下之 TI 隨時間變化圖.....                        | 43 |
| 圖 4-4 真菌乾燥生物質吸附劑於不同 pH 條件下的重金屬去除率.....                                         | 45 |
| 圖 4-5 重金屬去除率隨時間變化.....                                                         | 45 |
| 圖 4-6 生物吸附容量隨時間變化.....                                                         | 45 |
| 圖 4-7 真菌生物質吸附劑熱重分析結果圖.....                                                     | 47 |
| 圖 4-8 真菌生物質吸附劑於熱裂解過程之 FTIR 結果圖 (a) 250°C ; (b) 500 °C ; (c) 800.....           | 49 |
| 圖 4-9 CFE-SEM 成像 (a) <i>F. solani</i> 真菌生物質 (經真空過濾及冷凍乾燥處理，放大倍率為 1500×) ; ..... | 51 |
| 圖 4-10 BDACs 之 CFE-SEM 成像，放大倍率為 2500×.....                                     | 51 |
| 圖 4-11 (a) 真菌生物質乾燥吸附劑；及其 (b) 活性碳等 XRD 結果圖.....                                 | 52 |

|                                                                                      |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 圖 4-12 CFE-SEM 成像，放大倍率為 1000× (a) CF；(b) FAC_CF.....                                 | 53 |
| 圖 4-13 各複合材料電極於不同掃描速率下的比電容值.....                                                     | 56 |
| 圖 4-14 循環伏安圖 (a) CF；(b) CAC_CF；(c) FAC_CF；(d) FNi_CF；(e) FCo_CF；<br>(f) FCu_CF ..... | 57 |
| 圖 4-15 各複合材料電極經 1000 次充放電循環之比容量保持率 .....                                             | 58 |
| 圖 4-16 各複合電極材料之奈奎斯特圖 .....                                                           | 60 |
| 圖 4-17 電流與掃描速率對數關係下儲能機制 (Liu et al., 2018).....                                      | 62 |
| 圖 4-18 比電容與掃描速率倒數平方根之線性關係圖 .....                                                     | 64 |
| 圖 4-19 比電容倒數與掃描速率平方根之線性關係圖 .....                                                     | 64 |
| 圖 4-20 儲能機制貢獻比例圖 .....                                                               | 64 |
| 圖 A1 (a) CF；(b) CAC_CF；(c) FAC_CF；(d) FNi_CF；(e) FCo_CF；(f) FCu_CF<br>.....          | 69 |



# 表次



|                                         |    |
|-----------------------------------------|----|
| 表 3-1 本研究藥品清單列表.....                    | 16 |
| 表 3-2 本研究儀器及設備清單列表.....                 | 17 |
| 表 3-3 真菌重金屬耐受度評級表.....                  | 22 |
| 表 4-1 <i>F. solani</i> 生物質吸附劑之元素分析..... | 46 |
| 表 4-2 電化學分析樣品名稱縮寫表.....                 | 54 |
| 表 4-3 複合電極材料之電化學阻抗參數.....               | 60 |
| 表 4-4 各複合電極材料之電化學動力學參數.....             | 62 |
| 表 4-5 總電荷拆解法結果參數.....                   | 63 |
| 表 A1 FTIR 吸收峰對照表.....                   | 70 |

# 第一章 緒論



## 1.1 研究背景

### 1.1.1 真菌修復技術去除重金屬污染

重金屬污染的普遍存在對環境及人類健康造成嚴重威脅。鎳 ( $\text{Ni}^{2+}$ )、鈷 ( $\text{Co}^{2+}$ ) 和銅 ( $\text{Cu}^{2+}$ ) 等重金屬主要來源於工業排放、採礦作業及農業徑流。由於重金屬不可被生物降解，會在食物鏈中產生生物放大作用 (biomagnification)，對高級生物的健康造成潛在威脅。因此，在廢水排放前進行有效的重金屬去除至關重要 (Singh et al., 2008)。傳統去除技術如化學沉澱、逆滲透及離子交換等，成本高昂且常伴隨二次污染，並受到能源需求高和現地處理挑戰的限制 (Khan et al., 2019)。

相較之下，生物修復 (bioremediation) 提供了一種高效且成本低廉的解決方案。真菌以其對重金屬的耐受性及生物累積 (bioaccumulation) 與生物吸附 (biosorption) 等機制，成為一種潛力巨大的修復劑。基於這些特性，利用真菌修復 (mycoremediation) 作為一種永續的污染治理策略，能有效地去除水中重金屬污染 (Rhodes, 2014)。



### 1.1.2 生物質活性碳材料於能源上的應用

真菌修復作為去除重金屬的生物修復技術，具有相當的優勢，包含去除效率高，所需操作成本較低等等，此生物處理過程可能也會導致生物質廢棄物的產生，而造成二次污染，因此考量其對重金屬有較高之生物累積性及耐受性，可考慮製備成真菌生物質碳材料行再生利用，如具附加價值的電極材料。

由於工業與社會經濟的快速發展，資源的短缺與環境問題愈發嚴峻，尤其當非再生能源，如石油，煤炭等的能源需求與消耗愈來愈高，人們也更逐漸重視綠色能源與永續能源的發展，如水力發電、風力發電、潮汐能、太陽能，以及海水鹽差能等等 (Sun et al., 2018)。然而，這些能源都可能受到各種自然因素導致無法穩定或持續地供電，因此開發環境友善的能源儲存系統成為現今受重視的課題之一，有效的能源儲存系統：鋰電池、燃料電池 (fuel cells) 以及超級電容器 (supercapacitors) 等諸如此類，被期望可以穩定且持續地供電 (Grey & Tarascon, 2017)。生物炭作為一種由各種生物質於限制氧氣供給的條件下，通過熱化學轉換而成的碳基材料，因其獨特的的多孔結構和較高的比表面積等特性更利於電荷的蓄積與釋放，使其在超級電容器和電池電極中的應用愈顯重要 (Rawat et al., 2023)。此外，生物炭相較於其他電極材料生產成本較低，以及對環境友好的特性，顯示其於再生能源領域中作為一種替代材料的巨大潛勢。為了進一步提高生物炭的電化學性能，諸多研究也將目光聚焦於改良生物炭的導電性和化學穩定性上，透過一些改性方法，如物理活化、化學活化、研磨等等將其轉變為活性碳 (activated carbon)，進而使孔結構更發達並提升電化學特性，如能量密度、循環穩定性及高速充放電等特性 (Cheng et al., 2017)。

在本研究中，我們將著重探討真菌對不同重金屬的吸附狀況、將吸附重金屬之真菌生物質製備成活性碳後的材料分析與電化學分析以及探討其作為重金屬吸附劑，再生為活性碳二次運用於電極材料之潛力與價值。



## 1.2 研究動機

面對地球因快速工業化而導致日益嚴重的重金屬污染問題，科學界迫切需要尋找更加高效、環保且經濟的污染控制與處理方法。傳統的重金屬去除技術，不論物理方法，或化學方法，雖然已被廣泛使用，但針對較低濃度重金屬的處理需求，可能成效較為不彰，並且可能伴隨高能耗和二次污染的風險。隨著永續發展和環保理念的全球興起，低成本且友善於環境的生物修復技術顯得尤為重要。

本研究受到真菌修復在去除重金屬方面的成效，和生物質能源的永續性潛力的啟發。特別是生物質活性碳材料，在眾多應用中，其在電極材料方面展現出的電化學性能，尤其在能源存儲系統中的應用，提供了一條將環境治理與能源創新結合的可行途徑。然而，儘管生物質活性碳在理論上具有優良的特性，但實際應用中其性能仍需改善，這其中包括其孔隙結構、比表面積和電化學穩定性等等。

考慮到這些需求，本研究旨在探究吸附有不同重金屬之真菌生物質活性碳作為電極材料的性能，從而應用於能源儲存系統中。這不僅可以優化現有應用，而且將以環境友好的方式促進綠色能源技術的進步。因此，本研究著力於尋找永續的解決方案，以填補現有針對真菌修復重金屬污染之生物質廢棄物作為再生生物質活性碳電極材料研究的空白，進而支持全球再生能源的發展和環境保護的願景。



### 1.3 研究目的

本研究目的為理解真菌作為真菌修復重金屬技術之生物廢棄物，製備成活性碳後，應用於能源儲存系統之可行性，以及如何優化真菌生物質衍生活性碳之材料性質與電化學特性，因此設定以下幾點目標：

#### 1. 評估活性真菌及乾燥真菌生物質對目標重金屬之耐受性與去除表現

- 透過活菌耐受性實驗，測試 *Fusarium solani* (*F. solani*) 對鎳 ( $\text{Ni}^{2+}$ )、鈷 ( $\text{Co}^{2+}$ ) 和銅 ( $\text{Cu}^{2+}$ ) 等重金屬的耐受能力，以評估真菌在不同金屬濃度下的生長狀況
- 在固定操作條件下，評估乾燥真菌生物質作為生物吸附劑對重金屬離子的去除效率。

#### 2. 探索真菌生物質吸附劑與吸附不同重金屬後製備為活性碳的材料分析

- 分析真菌生物質衍生活性碳之材料性質，如比表面積、孔隙度、元素組成等特徵，以瞭解吸附有不同重金屬對真菌生物質活性碳材料之影響。

#### 3. 評估真菌生物質活性碳作為電極材料的潛力

- 透過電化學方法分析真菌生物質活性碳的充放電特性、電容特性及材料之阻抗特性等等，以評估將其作為電極材料運用於儲電系統之優勢。

透過以上研究目標的實現，本研究期望促進真菌修復技術與再生能源材料開發的跨領域整合，進一步拓展並深化當前對真菌生物質衍生活性碳電極材料在環境永續及能源儲存領域的認識與應用範疇。

## 第二章 文獻回顧



### 2.1 真菌修復 (mycoremediation)

#### 2.1.1 重金屬對於環境的危害

重金屬 (heavy metals) 通常定義為密度大於水五倍之金屬元素，或者那些能引起毒性生理反應、具有潛在致癌效應的金屬。過渡金屬和類金屬，以及鑼系和鈷系金屬，都是此類元素的典型代表 (Singh et al., 2011)。雖然重金屬元素為自然存在於地殼上的元素，並且如風化、火山爆發等自然現象已被報導可能導致重金屬污染；然而，大部分的環境污染及人類暴露源仍主要來源於人類活動，例如塑料、紡織品、電子及煉油等工業，或發電廠的燃煤、石油燃燒，以及民生用品及農業造成的重金屬污染 (Tchounwou et al., 2012)。

某些低濃度的重金屬對於生物或人類而言，實際上是富有益處且必需的關鍵元素，包括鐵 (Fe)、錳 (Mn)、銅 (Cu)、鈷 (Co)、鋅 (Zn)、鉬 (Mo) 等，它們對維持生理活動至關重要。然而，這些元素一旦攝入過量，就會成為有害的毒素。重金屬的過量累積會影響心臟、大腦、腎臟、骨骼和腺體等器官，干擾細胞代謝，潛在地破壞細胞器結構和功能，阻礙酶活性，甚至導致細胞凋亡 (Jaishankar et al., 2014)。

考慮到重金屬對人體健康的潛在危害，特別是重金屬在重要器官中的積累能力，以及對細胞功能的干擾可能導致的系統性損害，國際和國家健康組織已明確地表明設定監管標準的迫切需要。因應此需求，世界衛生組織 (World Health Organization, WHO) 採取了行動，針對可能存在於飲用水中的各項重金屬濃度訂定了嚴格的標準。這些標準旨在限制重金屬對人類健康的影響，特別是減輕由於長期接觸而引起的細胞和組織損害的風險。同樣地，我國環境部在制定「飲用水水質標準」時，也考慮了這些風險，訂定相關標準以保障公民的健康安全

(Shrestha et al., 2021)。

除了直接對人體造成的潛在危害外，重金屬還存在於生態系統威脅：生物體內的累積能力 (bioaccumulation) 和通過食物鏈所導致的生物放大作用，或稱為生物富集作用 (biomagnification)。由於這些元素無法由生物體自然代謝或分解，重金屬可以在食物鏈中較低層級的生物，如藻類和浮游動物等體內累積；隨後通過食用這些生物的較高層級捕食者，如魚類和鳥類，在體內進行累積；最終於食物鏈頂端的掠食者 (如：人類) 體內達到危害健康的高濃度。這不僅對直接暴露於污染源的個體構成風險，也對整個生物群落的健康和生物多樣性造成長期影響。

為了應對由重金屬帶來的環境危害，目前已經發展出多種技術以從環境中去除重金屬，這些技術包括物理方法、化學方法及生物方法。物理與化學方法，例如化學沉澱、離子交換、膜過濾技術、氧化還原反應及逆滲透等，在去除環境中的重金屬方面均被證實有效，有關土壤及受重金屬污染之水域整治技術統整如圖 2-1 所示。

這些方法在處理中各有優勢，但也存在一定的限制，例如部分技術實施時需耗費大量能源，或涉及設備與操作成本，對資源條件有較高要求。此外，某些方法可能會導致有害副產物的產生，造成二次污染。在生物方法中，植物修復技術 (phytoremediation) 利用植物與土壤中微生物的相互作用，可以降低污染物的濃度和毒性，但由於植物對重金屬的耐受閾值有限，一旦超過，植物就會受到毒害。

以微生物介導的生物處理技術可以有效排除前面所述之技術問題，不僅最為低成本，且能有效去除低濃度之重金屬污染問題，更重要的是，微生物可以進行現地 (*in situ*) 處理，不需另外建構反應槽，大幅降低整治所需消耗。而真菌因其對重金屬有較高的耐受性、較大的表面積與體積比率，以及與細菌及藻類相比更堅韌的特性，被認為是最具有潛力的重金屬去除劑。

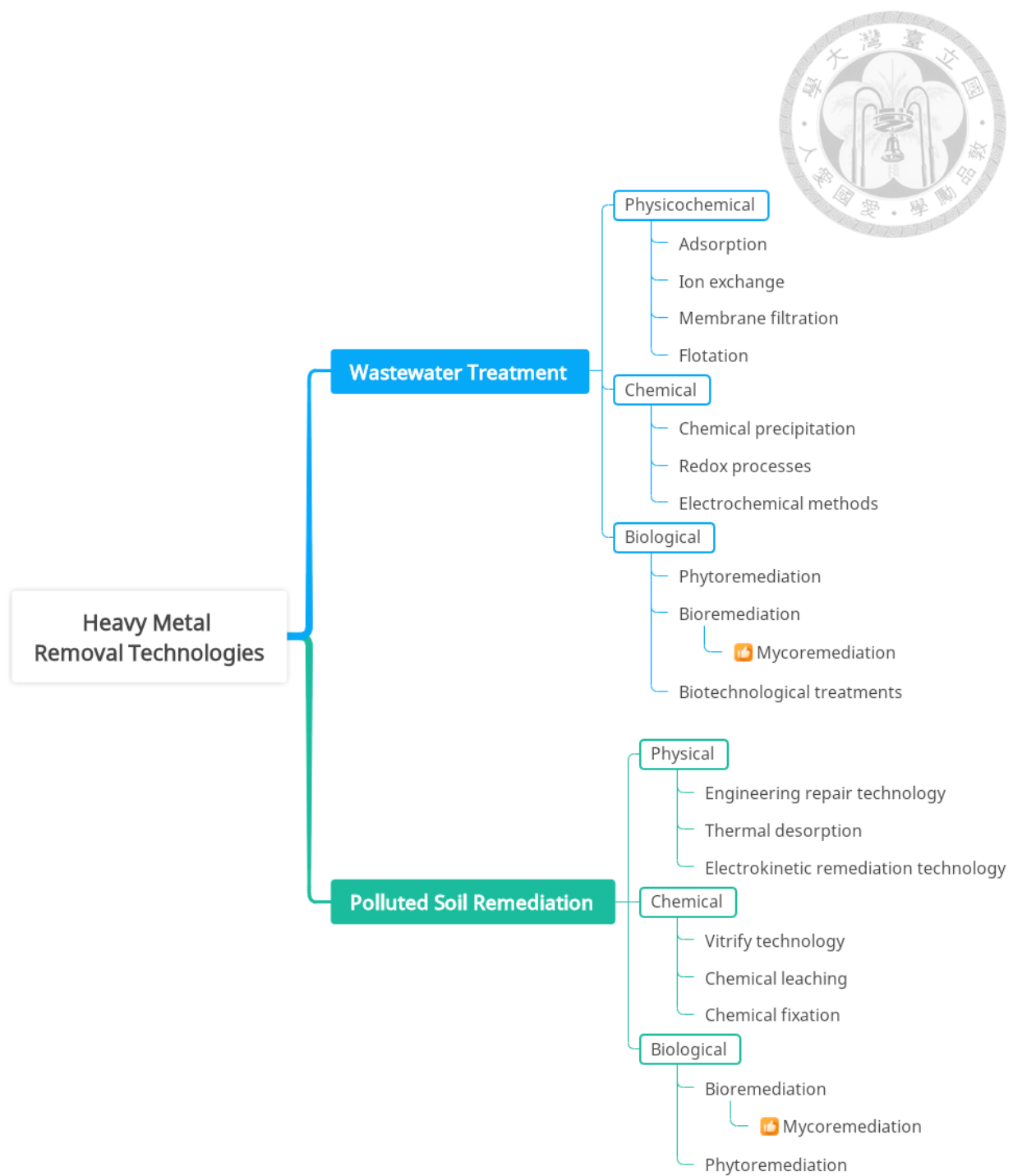


圖 2-1 重金屬污染整治技術統整





### 2.1.2 真菌修復的機制

真菌修復 (mycoremediation) 是一種經濟且環保的策略，用於應對日益嚴重的土壤和水污染問題。真菌因其強大的生長能力、廣泛的菌絲網絡和多樣化的木質素分解酶，並具備高表面積體積比，使其在處理各種污染物方面非常有效。此外，真菌能夠適應不同的 pH 值和溫度條件，並具備抵抗重金屬的能力。這項技術可應用於現地處理染料、除草劑和藥物殘留等污染物，或結合生物反應槽使用，透過控制反應槽內的物理化學條件來加速污染物的降解。與細菌相比，真菌獨特的生物質特性、菌絲結構及較長的生命週期，使其在生物修復中更具優勢。此外，真菌在惡劣環境下的金屬耐受性，讓其在與本地細菌競爭時更具生存優勢 (Sun et al., 2012)，尤其，細菌需要預先暴露於目標降解之污染物，以誘導其生成降解所需要的酶，且低於某濃度閾值酶則不會生成，限制了細菌修復的技術 (Rhodes, 2014)。目前，真菌修復生物反應槽已被應用於處理糖業和製藥業的廢物，並可用於異地修復受到多環芳香烴、除草劑及其他有害物質污染的土壤 (Akhtar & Mannan, 2020)。

真菌修復利用真菌生物質透過多種機制達到去除污染物的目的，其中包括生物吸附、生物累積、生物沉澱、生物還原與氧化、表面吸附、螯合作用、細胞通透性調節及生物礦化等多種策略。生物吸附 (biosorption) 是其中最為顯著的機制之一，真菌細胞壁由幾丁質、 $\beta$ 1,3-葡聚糖和其他多糖組成，這些分子表面帶有大量的負電荷功能基團 (如 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{SH}$ )，通過靜電作用有效吸附正電荷的重金屬離子。生物累積 (bioaccumulation) 過程中，真菌通過主動或被動運輸將污染物引入細胞內部，並利用液泡等胞器進行儲存與隔離，減少污染物對細胞的直接毒性。胞外沉澱 (extracellular precipitation) 機制則依賴於真菌分泌的有機酸 (如草酸) 與重金屬形成難溶的沉澱物，從而達到污染物穩定化的效果。例如，草酸在沉澱鉛和汞等重金屬時具有顯著作用。與此同時，真菌還能分泌特定的氧化還原酶，將重金屬從毒性更高的氧化態還原為毒性較低的形態，如六價鉻被還



原為三價鉻。螯合 (chelation) 作用方面，真菌分泌的螯合劑 (如多肽或次級代謝物) 能有效捕捉重金屬，形成穩定的螯合物結構，從而減少污染物對生物的毒性影響。此外，真菌細胞可通過調節細胞膜的通透性來減少污染物進入細胞，或者利用外排幫浦 (efflux pump) 將有毒物質排出細胞，進一步提高耐受性。最後，生物礦化 (biomineralization) 是一種通過真菌將重金屬轉化為穩定礦物相的過程，如磷酸鹽或硫化物，這些產物通常具有較長的环境穩定性 (Kumar & Dwivedi, 2021)。

儘管目前對真菌修復的研究取得了長足進展，但在多污染物協同修復及大規模現場應用方面仍需進一步探索。未來的研究可著力：於選育並優化耐受度更高的真菌株，使其在惡劣環境或多污染共存下維持穩定效率；與其他物理或化學方法整合，形成互補機制並提升整體治理成效；以及，全面評估經濟與操作參數，如材料成本、處理條件、污染物後處理和真菌生物質廢棄物最終處置。透過持續的技術改良，真菌修復有望成為兼具經濟與永續優勢的整治方案，並能在更複雜的現地環境中獲得更完善的應用 (Akpasi et al., 2023)。

。



## 2.2 生物質衍生活性碳 (Biomass-derived activated carbons, BDACs)

### 2.2.1 簡介

活性碳 (activated carbon) 是碳材料中一種重要的型態，因其具有極高的比表面積和豐富的微孔結構，廣泛應用於水質處理、重金屬去除等領域，並且在能源儲存與轉化技術中逐漸受到重視。活性碳的比表面積可達  $3000 \text{ m}^2/\text{g}$ ，使其在吸附無機污染物和有害物質方面表現卓越，成為一種高效的污染控制材料 (Shulga et al., 2021)。活性碳通常是經過表面活化或結構改性處理的碳材料，這些處理方法包括官能基修飾、金屬或氧化物的沉積等，使其具備特定的物理化學特性，從而滿足不同的應用需求 (Bhatnagar et al., 2013)。

由於其成本低廉、孔隙結構多樣、比表面積大、可調整的表面化學性質，以及良好的結構穩定性和優越的導電性，活性碳在商業領域中被廣泛應用於各種電極材料和環境保護設備。然而，商業生產的活性碳往往來自非再生資源，如煤和石油焦等，這可能對環境造成一定的負面影響。因此，利用可再生資源如生物質及其廢棄物來製備活性碳，成為一種永續、環保的選擇，這不僅能減少對傳統化石資源的依賴，還能促進資源的循環利用，對環境保護和能源永續發展具有重要意義 (Thomas et al., 2019)。

### 2.2.2 生物質原料

生物質 (biomass) 指的是來自動植物或有機物的材料或副產品，包括可生物降解的廢棄物。然而，化石燃料不屬於生物質，因為其所含的碳已經長時間脫離碳循環，並且經過地質過程轉變為煤或石油 (Priya et al., 2023)。按照其來源與組成，生物質大致可區分為植物基生物質、蔬果基生物質、動物基生物質，以及微生物基生物質。藉由了解不同生物質的化學或元素組成，可以推測其衍生活性碳的組成或結構。例如植物基生物質通常含有纖維素、木質素及半纖維素等，這些成分直接影響碳化過程中的結構。動物基和微生物基生物質則富含角質蛋白、幾丁質

等大分子，有助於在碳化過程中形成穩定的芳香烴結構，從而提高碳材料的導電性和穩定 (Priya et al., 2023)。

生物質作為製備碳材料的原料，具有許多優勢。首先，生物質原料來自各類農業、工業及城市廢料。其原料來源廣泛且價格低廉，具有經濟效益；其次，利用生物質材料有助於減少廢棄物的堆積及焚燒，減少對環境的污染，促進良好的環境效益 (Kalak, 2023)；此外生物質材料通常擁有層狀結構、規律性結構以及奈米結構等特徵，這些結構不僅有助於提高生物質衍生活性碳的比表面積和孔隙結構，拓展其在水處理、能源儲存和環境保護等領域的應用 (Wang et al., 2024)。

目前，許多學者致力於研究各式生物質原料，這些原料應具備高碳含量、層次結構以及有益的雜原子成分。生物質原料的表面官能團，特別是氮、氧、硫等雜原子的摻雜 (doping)，能顯著提升 BDACs 在儲能應用中的電化學性能。此外，選擇低氧含量的生物質原料以及選擇在惰性氣體或低氧環境進行碳化，對於促進芳香烴結構的生成至關重要，因為過高的氧含量會抑制芳香烴結構的生成，以致於影響衍生碳材料的性能 (Ruan et al., 2014; Xie et al., 2023)。

儘管生物質原料在碳材料的製備中擁有廣泛的應用潛力，但在轉化過程中仍面臨一些挑戰。例如，某些生物質材料需要進行預處理，如乾燥、粉碎等，以提高其轉化為碳材料的效率 (Tanger et al., 2013)。此外，在碳化過程中如何精確控制環境參數，確保其具有最佳的孔隙結構和表面功能團，是目前研究的主要課題之一。此外，雖然已有大量研究關注 BDACs 在超級電容器中的應用，但對混電容器的研究仍較為有限。隨著技術的發展，未來在這一領域可能會取得更多突破 (Shah, 2024)。

總結來說，生物質原料不僅是製備高性能碳材料的重要來源，還在能源儲存和環境保護領域具有巨大的應用潛力。未來的研究應該集中於優化生物質材料的選擇，提升其轉化效率並改善最終碳材料的結構特徵，以應對全球永續發展和能源需求的挑戰。



### 2.2.3 活性碳的製備

製備活性碳材料通常涵蓋三個主要階段：預處理、碳化與活化，這些步驟直接影響碳材料的比表面積、孔隙結構及化學特性，進而決定其在不同應用中的表現。

#### 預處理

此階段的目的是提高生物質原料的反應活性，通常透過乾燥與粉碎來去除水分與雜質。乾燥溫度範圍通常介於 60 至 105°C，而粉碎則有助於增加比表面積，使後續反應更加高效。此外，預處理可去除可溶性雜質與養分，進一步提升材料的純度 (Rajamani et al., 2018)。

#### 碳化

碳化是將預處理後的原料在無氧或缺氧條件下加熱，使其揮發性成分分解並釋放水分、二氧化碳等氣體，進一步提高固定碳含量。常見的碳化技術包括熱解碳化、水熱碳化與微波碳化。熱解碳化：最常見的碳化方法，操作溫度為 300 至 600°C。低溫 (300–400°C) 碳化可保留較多官能基團，但比表面積較小；高溫 (500–600°C) 碳化則能提升固定碳含量，但孔隙可能部分坍塌 (Heidarinejad et al., 2020)。水熱碳化：適用於含水量高的原料，在 180–250°C 密閉系統中進行，可保留氧官能團，提高材料的化學活性與親水 (Hasdi et al., 2023)。微波碳化：利用微波快速加熱，能在短時間內均勻碳化，適合生產高品質的碳材料 (Viswanathan et al., 2009)。碳化階段過後，材料將具備初步孔隙結構，但仍需進一步活化以增強其比表面積與孔隙特性 (Rajamani et al., 2018)。

#### 活化

活化是提升碳材料性能的關鍵步驟，分為物理活化和化學活化。物理活化常使用水蒸氣或二氧化碳作為氣體活化劑，在 700–1000°C 進行氣固反應，產生大量微孔和中孔。這種方法雖不會產生化學殘留，但能量需求較高且過程較複雜 (Heidarinejad et al., 2020)。化學活化過程常見的活化劑包括 KOH、ZnCl<sub>2</sub> 和 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

等。其中，KOH 是應用最廣泛的化學活化劑，能引入粗糙表面與多孔結構，有助於提升電荷儲存能力。然而，由於活化參數和生物質前驅物的不同，KOH 活化的具體機制仍未完全被理解。一般認為，化學活化與金屬鉀插層造成碳晶格膨脹是其高孔隙率和大比表面積形成的主要原因 (Hasdi et al., 2023)。KOH 活化已成功用於從各類生物質中製備比表面積超過  $3000 \text{ m}^2/\text{g}$  的碳材料，其優異的孔隙性質使其在能源與環境領域展現極大潛力 (Rajamani et al., 2018)。活化過程又可進階分為一步法與二步法。一步活化將生物質與化學試劑直接混合後加熱，使碳化與活化同時進行。此方法具節能優勢，但孔結構控制不易。二步活化則先碳化再活化，通常能生成更均勻、可控的孔隙結構，更適合用於需要精確孔徑控制的應用 (Reza et al., 2020)。

選擇適當的碳化與活化路徑，結合最佳參數設定，對於製備高性能碳材料至關重要，能確保其在不同應用中的優越表現。

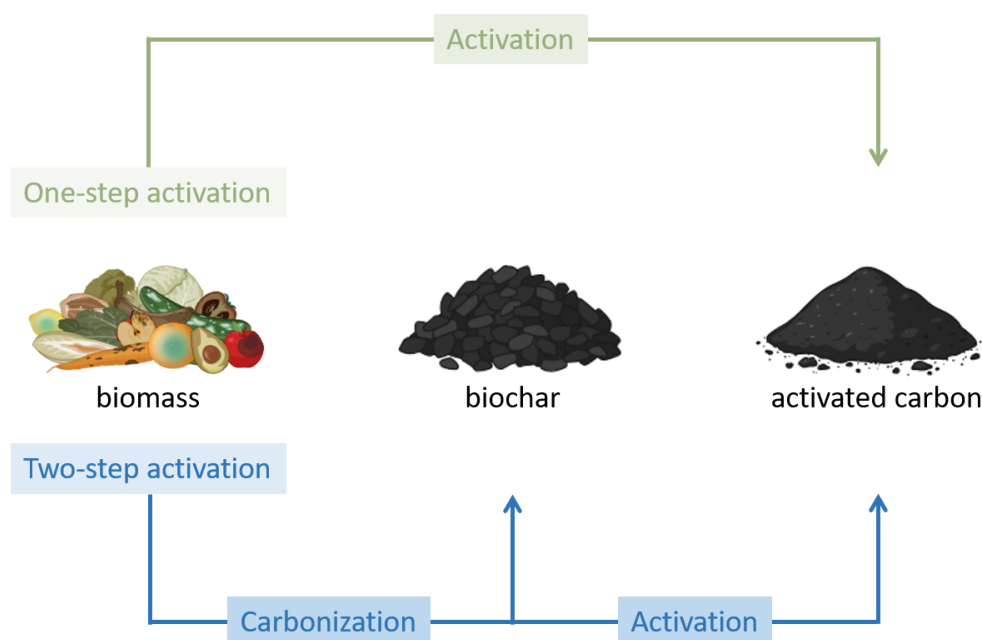


圖 2-2 一步活化及二步活化示意圖



#### 2.2.4 生物質衍生活性碳材料特性

生物質衍生活性碳材料的性能主要取決於其孔隙結構、表面化學性質、導電性和結構穩定性。首先，孔隙結構對材料的吸附和儲能行為至關重要。活性碳材料通常同時擁有微孔、中孔和大孔，其中微孔提供高比表面積，有助於吸附重金屬離子或提升雙電層電容的電荷儲存能力；中孔則促進電解液離子的快速傳輸，提升倍率性能。不同的活化方法會影響孔隙的分佈和形態，例如物理活化法常生成大量微孔，而化學活化法則能同時形成中孔和微孔結構，進一步優化材料的比表面積與孔徑結構 (Lua & Yang, 2004)。

表面化學性質是另一項關鍵特性。生物質基活性碳表面通常含有豐富的官能基，如羧基、羥基和胺基，這些官能基可與金屬離子或其他污染物產生化學吸附作用。此外，雜原子摻雜技術已廣泛應用於提升碳材料的電化學性能。氮摻雜可引入孤對電子，提高材料的導電性和法拉第反應的能力 (Fan et al., 2021)；氧和硫摻雜則分別能增強電荷儲存能力和反應活性。不同摻雜元素的選擇和摻雜方式決定了最終材料的性能和應用範圍 (Wu et al., 2021)。

導電性和結構穩定性對電化學應用至關重要。碳化溫度會影響碳材料的石墨化程度與導電性，高溫碳化通常能生成更具導電性的石墨化碳材料，但過高的溫度可能導致孔隙結構坍塌，降低比表面積。結構穩定性則關係到材料在反覆充放電中的耐久性，其取決於芳香烴結構的完整性和微孔骨架的強度 (Li et al., 2008)。熱穩定性測試通常使用熱重分析 (TGA) 來評估材料的熱分解行為，確保其在高溫應用中具備良好的穩定性。

綜合來看，材料特性的優劣與生物質前驅物、製備條件及活化方法息息相關。選擇合適的原料和製備參數設計，能顯著提升生物質衍生活性碳的應用潛力。



### 2.2.5 電極應用

生物質衍生活性碳材料作為電極材料在能源儲存領域展現出廣泛的應用前景。其在超級電容器中的應用已引起廣泛關注。超級電容器主要依賴雙電層電容 (EDLC) 和擬電容 (pseudocapacitors) 機制儲存能量 (Enock et al., 2017)。EDLC 機制由電解液離子在電極表面形成的電荷層構成，材料的比表面積和孔隙結構決定了電容性能。相較之下，擬電容則涉及電極材料表面的可逆氧化還原反應，因此，摻雜氮、氧或硫等雜原子的表面化學修飾能顯著提升擬電容效應 (Wu et al., 2021)。

在鋰離子電池和鈉離子電池應用方面，生物質活性碳可作為電池的陽極材料。其優越的孔隙結構有助於鋰或鈉離子的嵌入和脫嵌，提升倍率性能和循環穩定性。特別是氮摻雜碳材料，由於氮原子的孤對電子能與碳材料的導電網絡相互作用，提升了電荷轉移能力，進一步增強電池的容量和壽命 (Bai et al., 2024)。此外，控制氧含量有助於避免形成過多的氧化物，確保良好的導電 (H. Wang et al., 2014)。

混合型電容器 (hybrid capacitors) 則結合了電容器和電池的特性，兼具高能量密度和快速充電能力。生物質衍生碳材料的多孔結構和化學穩定性，使其成為優良的電極候選材料，有助於提升裝置的功率密度和能量效 (Chen et al., 2017)。

另一項應用是電容去離子技術 (capacitive deionization, CDI)，利用生物質活性碳材料從水中去除離子污染物。其高比表面積和多孔結構有助於增加電容性能，從而提高去離子的效率。這類應用不僅能改善水質，還能實現材料的環保價值 (Xie et al., 2018)。

未來的研究應集中於提升碳材料的結構可控性和功能化設計，以促進智能電極和多功能儲能裝置的開發，滿足全球日益增長的能源需求。



## 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

本研究所使用之藥品如表 3-1 所列：

表 3-1 本研究藥品清單列表

| 藥品中文名稱      | 藥品英文名稱                                                  | 廠牌                 |
|-------------|---------------------------------------------------------|--------------------|
| 馬鈴薯葡萄糖瓊脂    | Potato Dextrose Agar, PDA                               | HIMEDIA            |
| 馬鈴薯葡萄糖培養基   | Potato Dextrose Broth, PDB                              | HIMEDIA            |
| 硝酸鎳六水合物     | Nickel(II) nitrate hexahydrate                          | ACROS ORGANICS     |
| 硝酸鈷六水合物     | Cobalt(II) nitrate hexahydrate                          | ACROS ORGANICS     |
| 硝酸銅三水合物     | Copper(II) nitrate trihydrate                           | avantor J.T Baker  |
| 商業活性碳       | Commercial activated carbon                             | 弘明科技               |
| PVDF        | Polyvinylidene fluoride (PVDF)                          | Sigma-Aldrich      |
| 氫氧化鈉        | Sodium hydroxide (NaOH)                                 | Honeywell          |
| 碳黑          | Carbon Black                                            | 優必克                |
| 氫氧化鉀        | Potassium hydroxide (KOH)                               | Honeywell          |
| 鹽酸          | Hydrochloric acid (HCl)                                 | Honeywell          |
| 稀硝酸         | Diluted sulfuric acid (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) | Honeywell          |
| 異丙醇         | Isopropanol                                             | Honeywell          |
| 磷酸鹽緩衝溶液     | Phosphate-buffered saline (PBS)                         | UniRegion Bio-Tech |
| 氮氣          | Nitrogen                                                | 清豐行                |
| ICP 市售標準儲備液 | ICP standard solution                                   | AccuStandard       |

### 3.1.2 實驗儀器與設備

本研究所使用之實驗儀器與設備如表 3-2 所列：

表 3-2 本研究儀器及設備清單列表

| 設備中文名稱            | 設備英文名稱                                                                   | 廠牌型號                          |
|-------------------|--------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|
| 電子天秤              | SHIMADZU                                                                 | ATX224                        |
| 冷場發射掃描式電子顯<br>微鏡  | Cold Field Emission<br>Scanning Electron<br>Microscope, CFE-SEM          | Hitachi S-4800                |
| 磁控濺鍍機             | Magnetron Sputtering<br>Process, MSP                                     | VD MSP-1S                     |
| 離心機               | Centrifuge                                                               | HETTICH UNIVERSAL             |
| 純水製造機             | Ultrapure Water System                                                   | Merck Millipore Synergy<br>UV |
| 無菌操作台             | Laminar Flow Hood                                                        | LAIN-SHIN JW-3N               |
| 滅菌釜               | Autoclave                                                                | ZEALWAY FD50R                 |
| 抽風櫃               | Hood                                                                     | 章嘉                            |
| 感應耦合電漿原子發射<br>光譜儀 | Inductively Coupled Plasma-<br>Optical Emission<br>Spectrometry, ICP-OES | Agilent 700 Series            |
| 電化學工作站            | Electrochemical Workstation                                              | Bio-Logic SAS                 |
| 抽氣幫浦              | Vacuum Pump                                                              | WUU-MAA MB-21                 |
| 烘箱                | Oven                                                                     | DENG YNG                      |
| 冷凍乾燥機             | Freeze Dryer                                                             | LABCONCO                      |
| 培養箱               | Incubator                                                                | DENG YNG                      |
| 熱重分析儀             | Thermal Analyzers                                                        | Netzsch 209 F3                |
| pH 計              | pH Meter                                                                 | Hach HQ2200                   |
| 高溫管式爐             | Tube furnace                                                             | EUROTHERM                     |
| 溫度控制器             | Temperature Controller                                                   | EUROTHERM                     |
| 曝氣機               | Nitrogen Purging Device                                                  | 東宇 Micro Mini 2N              |

續下頁

|            | 設備英文名稱                                  | 廠牌型號               |
|------------|-----------------------------------------|--------------------|
| 傅立葉轉換紅外光譜儀 | Fourier-Transform Infrared Spectrometer | Bruker Tensor II   |
| X 光粉末繞射儀   | X-ray Powder Diffractometer             | Bruker D8          |
| 元素分析儀      | Elemental Analyzer                      | elementar UNI cube |



### 3.2 研究架構

本研究主要分為三個階段進行。第一階段進行活菌耐受性試驗，以評估真菌 *Fusarium solani* 在不同濃度的重金屬環境中之生長與耐受能力，作為真菌應用於重金屬污染修復之潛力評估基礎。第二階段則是在固定操作條件下，探討乾燥後真菌生物質作為吸附劑對鎳 ( $\text{Ni}^{2+}$ )、鈷 ( $\text{Co}^{2+}$ ) 和銅 ( $\text{Cu}^{2+}$ ) 等重金屬之去除效率，進一步釐清吸附前後生物質材料性質的變化，評估其作為生物吸附劑之性能。第三階段將經吸附重金屬後之真菌生物質進行碳化與活化處理，製備為生物炭與活性碳，並透過一系列結構特性與電化學性能分析，探討其作為電極材料應用於能源儲存系統之潛力與實用性。本研究旨在評估真菌修復重金屬污染之可行性，並將真菌生物質廢棄物轉化為高附加價值材料，以期實現廢棄資源循環再利用及推動綠色能源技術的發展。研究架構如圖 3-1 所示。

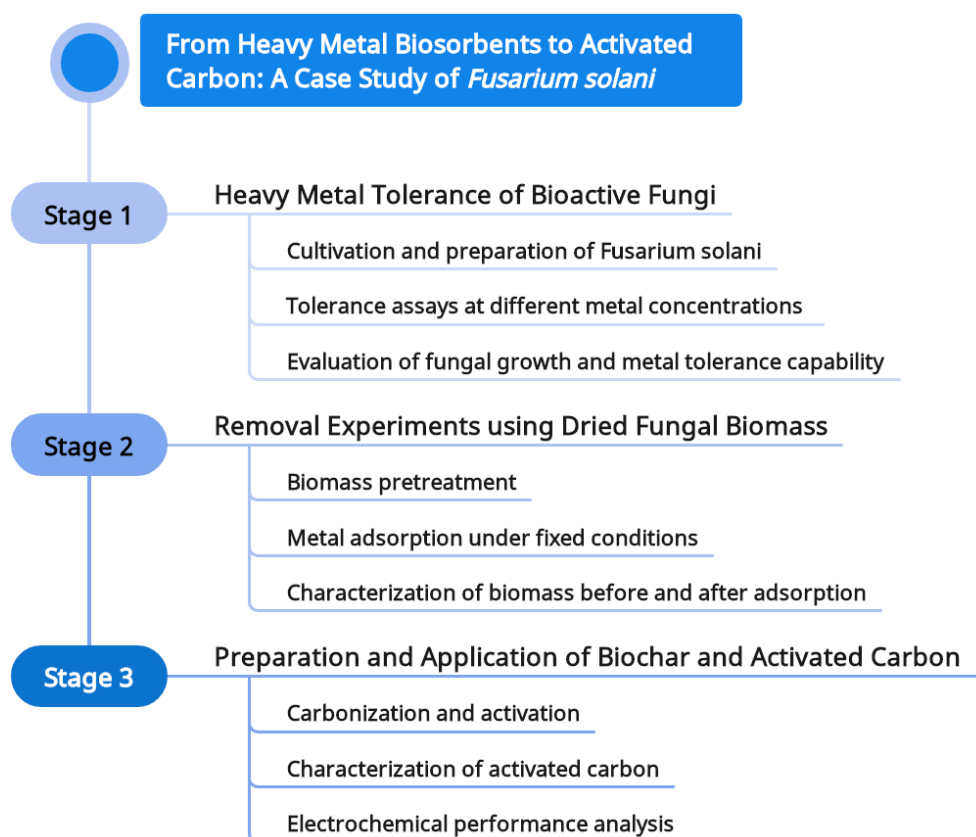


圖 3-1 本論文研究架構



### 3.3 真菌培養與活菌耐受性試驗

#### 3.3.1 真菌菌種來源

本研究所選用之真菌為國立臺灣大學森林環境暨資源學系之羅南德教授實驗室提供。所用菌種為 *Fusarium solani*，其為廣泛研究的木材腐朽真菌，因其對重金屬具有較高的耐受性與生物吸附能力而被選為本研究的實驗材料 (Albert et al., 2019; Liaquat et al., 2021)。

#### 3.3.2 真菌的培養與保存

本研究使用常見之真菌培養基之一：馬鈴薯葡萄糖瓊脂 (Potato Dextrose Agar, PDA) 來進行真菌之固態培養。培養基依照藥品標示之指示配製適當的濃度之後，攪拌均勻放入高溫滅菌釜中以 121°C、1.2 atm 的條件進行滅菌 20 分鐘，滅菌完之培養基溶液靜置冷卻至約 50°C 後，倒入 20 mL 之培養基溶液於直徑 8.5 cm 之空白培養皿中，待放置 24 小時，培養皿固化完成且無觀測其他菌之生成即可進行存放之菌種活化及培養。

活化的方式為使用已滅菌過之微量吸管尖，將存放於 4°C 冰箱之菌種培養皿上，於菌體生長區域邊緣挖取半徑 0.3 cm 之菌絲體，移置於新的 PDA 培養基之正中央，接種的器具皆須進行滅菌，且培養基的配製與接種之操作皆須於無菌操作台進行。接種完之平板培養皿以 Parafilm 封膜後放置於恆溫培養箱，以 25°C，無光照之條件培養 7–12 天觀察菌種之活化狀況並固定每 7 天進行繼代培養。

繼代培養 (Subculturing) 為將活化完成的真菌 (稱其為第一代) 及培養基，移植至新的 PDA 培養基進行培養，直到培養基之真菌生長至一定程度 (約 7 天)，再次接種至新的培養基中。此種培養方式是為了延長細胞壽命、增加細胞數量，且避免培養基之營養物質耗盡並使環境產生有毒代謝物之風險。

所有待保存的真菌皆待其於平板培養基生長至少 7 天之後，將平板培養基放置於 4°C 冰箱保存。



### 3.3.3 活菌重金屬耐受性試驗

此試驗旨在評估 *F. solani* 對鎳 ( $\text{Ni}^{2+}$ )、鈷 ( $\text{Co}^{2+}$ )、銅 ( $\text{Cu}^{2+}$ ) 等重金屬之耐受能力，並透過逐漸增加重金屬濃度之方式，觀察真菌生長抑制效果，進而確認各重金屬對真菌之最小抑菌濃度 (minimum inhibitory concentration, MIC)。此實驗操作樣品皆進行三重複試驗。詳細之耐受度訓練步驟如下所述：

1. 依照藥品標示之指示配製 PDA 培養基溶液，攪拌均勻後放入高溫滅菌釜以  $121^{\circ}\text{C}$ 、20 min 之條件進行滅菌。
2. 分別配製  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  以及  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  之溶液，並使用  $0.22\ \mu\text{m}$  PES 之無菌針筒過濾器滅菌，等待 PDA 溶液冷卻至約  $50^{\circ}\text{C}$  後，使用微量吸管 (Pipette) 依重金屬溶液與 PDA 培養基體積比 1 mL : 19 mL 的設置，混合成含有不同重金屬離子當量濃度之溶液 (濃度序列為 0, 250, 500, 750, 1000, 1250 ppm)。
3. 將含有不同濃度序列之混合溶液倒入空白培養皿，待放置 24 小時，培養皿固化完成且無觀測其他菌之生成即可進行真菌之接種。
4. 真菌的接種以含有 0 ppm 重金屬離子之培養基做為控制組，培養 12 天，並每日量測真菌的徑向生長 (radial growth)，徑向生長定義為真菌生長區域的邊緣穿過接種中心到另一側的距離，並量測四次取平均值。
5. 紀錄控制組之徑向生長後，繼代接種於含有 250 ppm 重金屬離子之培養基，每 12 天依序繼代於濃度更高之培養基，並記錄每次之徑向生長，直到觀測不到可見之真菌生長，即定義該培養基所含重金屬濃度為該重金屬對真菌之 MIC。
6. 計算每一種濃度下真菌相對於控制組之耐受程度，即 TI 值，說明如下：

耐受度指數 (Tolerance Index, TI) 是常見用於分析真菌在重金屬濃度壓力下，所受到的生長影響，用於評估真菌對此重金屬之耐受程度 (Oladipo et al., 2018)，其計算方式如式 3-1 所示：

$$\text{Tolerance Index (TI)} = \frac{\text{Radial growth (mm) in the presence of heavy metals}}{\text{Radial growth (mm) in the control in the same period}} \quad \text{式 3-1}$$

該式表示以無重金屬濃度之環境生長下的控制組做為對比，重金屬的種類或濃度對真菌生長的抑制程度，而 TI 值可被分為幾個區段，以表示真菌對重金屬的耐受強度，如表 3-3 所示。其中，每一代的真菌耐受度訓練都以三重複進行。

表 3-3 真菌重金屬耐受度評級表

| Tolerance Index, TI | Characterization    |
|---------------------|---------------------|
| 0.00 – 0.39         | Very low tolerance  |
| 0.40 – 0.59         | Low tolerance       |
| 0.60 – 0.79         | Moderate tolerance  |
| 0.80 – 0.99         | High tolerance      |
| 1 – >1              | Very high tolerance |



### 3.4 真菌生物質吸附劑製備與重金屬去除試驗

#### 3.4.1 吸附劑製備

本節實驗之目的為將真菌生物質於短時間能大量增殖，以便於液態培養基中提取，並製備成生物質吸附劑，以進行後續之重金屬去除試驗，故設計以下實驗步驟：

1. 依照藥品標籤之指示配製 PDB 培養基溶液，於 250 mL 錐形瓶中倒入 100 mL 培養基溶液後以透氣封膜 (孔徑 0.45  $\mu\text{m}$ ) 及橡皮筋封住瓶口後，放入高壓滅菌釜，以 121  $^{\circ}\text{C}$ 、1.2 atm 之條件進行滅菌。
2. 滅菌完之液態培養基待冷卻至室溫後，移除透氣封膜。使用本生燈對錐形瓶口消毒，並使用已滅菌過之微量吸管尖，於培養 7-12 天之平板培養基上菌體生長區域邊緣挖取四個半徑 0.3 cm 之菌絲體，接種於液態培養基中。該步驟需於生物安全操作櫃中操作避免污染。
3. 將錐形瓶重新綁上透氣封膜後，於生物培養箱中以 150 rpm、25  $^{\circ}\text{C}$  的條件震盪培養。
4. 將培養 96 小時之液態培養基利用 Whatman® 1 號濾紙，進行抽氣過濾，並使用 DI 水反覆沖洗生物質，使生物質與培養基分離。
5. 抽氣過濾分離之生物質利用 105 $^{\circ}\text{C}$  烘箱乾燥。
6. 使用研钵磨碎乾燥後之生物質，並以孔徑大小 60 mesh 之篩子過篩，即完成生物吸附劑之製備，保存於乾燥容器中待後續實驗使用。



### 3.4.2 重金屬去除試驗

重金屬去除試驗旨在探討乾燥後真菌生物質對重金屬之吸附效率。設計實驗如下：取 0.1 g 乾燥真菌生物質吸附劑，置入體積為 50 mL、重金屬離子濃度為 50 ppm 之溶液中，於室溫下進行吸附反應。反應期間將樣品置於搖床，以 150 rpm 的轉速震盪吸附 8 小時，並於固定時間點取樣。取樣後，立即使用 0.45  $\mu\text{m}$  PVDF 針筒過濾器進行固液分離，以去除溶液中的懸浮物質。濾液採用感應耦合電漿放射光譜儀 (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer, ICP-OES) 分析，測定各取樣點之重金屬離子濃度，並依據式 3-2 計算重金屬去除率 (removal efficiency, R)，以及使用式 3-3 計算生物吸附容量 (biosorption capacity, q)：

$$R (\%) = \frac{C_i - C_t}{C_i} \times 100 \quad \text{式 3-2}$$

$$q (\text{mg/g}) = \frac{C_i - C_t}{C_i} \times \frac{V}{m} \quad \text{式 3-3}$$

其中：

- R，去除率 (%)；
- $C_i$ ，初始重金屬離子濃度 (ppm)；
- $C_t$ ，各取樣時間點之重金屬離子濃度 (ppm)
- q，生物吸附容量 (mg/g)
- V，溶液體積 (L)
- m，吸附劑乾重 (g)

此外，本實驗依據預實驗結果針對不同重金屬設定適合其吸附特性的初始 pH 值：



- 鎳離子 ( $\text{Ni}^{2+}$ ) 溶液之初始 pH 控制於 5.5–6.0。
- 鈷離子 ( $\text{Co}^{2+}$ ) 溶液之初始 pH 控制於 5.0–5.5。
- 銅離子 ( $\text{Cu}^{2+}$ ) 溶液之初始 pH 控制於 4.0–4.5。

所有溶液的 pH 值均透過添加稀鹽酸 (HCl) 或氫氧化鈉 (NaOH) 進行調整，並使用 pH 計精確量測，以確保實驗條件之準確性與一致性。本節實驗進行三重複試驗，並取平均值計算，以提高實驗結果之可靠性。

### 3.4.3 感應耦合電漿原子發射光譜儀 (ICP-OES)

本研究使用感應耦合電漿原子發射光譜儀 (Induced Couple Plasma Optical Emission Spectrometer)，並參考我國環境部公告之水中金屬及微量元素檢測方法—感應耦合電漿原子發射光譜法 (NIEA W311.54C)，分析 3.4.2 重金屬去除試驗中，剩餘之重金屬溶液濃度。ICP-OES 透過將液態樣品霧化成微小液滴，並由載流氣體 (如高純度氬氣)，輸送至電漿炬管區域，於高溫電漿下 (約 6000–10000 K) 激發成氣態原子或離子，帶電或激發態的原子與離子在電漿中放能回到較低能態，並同時釋放出特定波長的光。這些光接著經過光學分光系被拆解成不同波長訊號，再由偵測分別量測各波長的光強度。由於每種元素有其獨特能階分佈，對應不同的特徵波長，因此偵測到的光強度可透過與已知標準溶液建立的檢量線進行對照，最終換算成樣品中各元素的濃度。藉由適當的背景校正與干擾修正，ICP-OES 能在同一次分析中快速、準確地量測多種金屬與類金屬離子，應用於環境監測、製程管控與食品檢驗等領域。本節實驗操作步驟如下：

1. 將實驗中取樣之樣品以 0.45  $\mu\text{m}$  PVDF 針筒濾膜過濾去除懸浮顆粒，並將過濾後溶液以 1M  $\text{HNO}_3$  酸化至  $\text{pH} < 2$ ，以防止金屬離子沉澱及管路中吸附。溶液放置於 4°C 冰箱中保存，並於 7 日內完成分析。
2. 使用市售標準溶液配製 1000 mg/L 之標準貯備液 (包含有  $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$  及  $\text{Cu}^{2+}$ )；根據預估之樣品濃度範圍，配製檢量線標準溶液及一組空白溶液 (3%  $\text{HNO}_3$ )。
3. 操作儀器專用軟體建立分析方法。使用 Ni: 216.555 nm、Co: 228.615 nm 以及 Cu: 213.598 nm 作為分析波長。若遇譜線重疊或干擾，則改備用波長進行背景校正。
4. 使用自動進樣器以及蠕動幫浦，以洗滌空白溶液 (3%  $\text{HNO}_3$ ) 沖洗管路約 1 分鐘。

5. 依序量測檢量線空白及多點標準溶液，於訊號穩定(約 30 秒)後擷取光強度，建立濃度—訊號校正曲線。
6. 量測樣品溶液時，讀取各目標波長之光強度，並透過檢量線換算成實際濃度(mg/L)；若超出線性範圍，需稀釋後重測。
7. 樣品量測後，以洗滌空白溶液及 DI 水再次沖洗管線，並排空。
8. 依序關閉電漿系統、冷卻循環水系統、液氫、抽風機以及操作軟體。
9. 卸下蠕動幫浦管線、霧化器及炬管。



圖 3-2 感應耦合電漿原子發射光譜儀 (圖片來源：本研究所網站提供)



### 3.5 真菌生物質吸附劑衍生活性碳及電極製備

#### 3.5.1 重金屬吸附

為製備後續之 BDACs 及複合電極材料，進行大規模吸附實驗，操作條件如下：

- 吸附時長：4 hrs；
- 吸附劑量：1 g；
- 重金屬溶液離子濃度：250 ppm；
- 重金屬溶液體積：500 mL。

以磁石攪拌器將吸附劑與重金屬溶液充分混合完成後，以抽氣過濾法將吸附有重金屬的吸附劑與剩餘重金屬溶液分離，並將吸附劑放置於 80°C 烘箱中乾燥。

#### 3.5.2 碳化

碳化的操作過程如下：

1. 管式爐預先充氮 30 min (氮氣流量為 50 mL/min)；
2. 持續升溫至 500°C 並持溫 120 min (升溫梯度為 10°C/min)；
3. 待溫度降至室溫才關閉氮氣及管式爐。

#### 3.5.3 活化

活化的操作過程如下：

1. 秤取與碳化後之生物炭同重量的 KOH 磨成粉末並混合均勻
2. 管式爐預先充氮 30 min (氮氣流量為 50 mL/min)；
3. 持續升溫至 800°C 並持溫 90 min (升溫梯度為 10°C/min)；
4. 降至室溫才關閉氮氣及管式爐。



### 3.5.4 酸洗

酸洗的操作過程如下：

1. 將活化後之活性碳浸泡於 1M HCl 中，並以超音波清洗 2 小時；
2. 準備玻璃纖維濾紙，將浸泡於酸液中的吸附劑進行抽氣過濾並以 Q 水沖洗至濾流水 pH 值約等於 7；
3. 洗滌完的活性碳粉末於 105°C 烘箱中烘乾；
4. 乾燥後的活性碳置於乾燥容器中存放以備後續實驗使用。

### 3.5.5 電極材料製備

製備電極的過程如下：

1. 裁切 4cm × 4 cm × 0.4 cm 之碳氈作為電極基材；
2. 將碳氈基材浸泡於 1M HCl 溶液之中，以超音波清洗 1 小時；
3. 將酸洗後的碳氈以 DI 水清洗乾淨並於 80 °C 烘箱中烘乾；
4. 將已烘乾的碳氈基材進行表面改質處理；
5. 將以下材料按比例混合：
  - Activated Carbon (AC): 850 mg
  - Carbon Nanotubes (CNTs): 100 mg
  - Carbon Black (CB): 50 mg
  - PVDF: 200 mg
  - Isopropanol: 50 mL
6. 將 CNTs 使用超音波震盪 45 分鐘，再加入剩餘材料並進一步震盪 20 分鐘；
7. 將混合均勻的漿料塗覆於碳氈基材後，在 80 °C 烘箱中烘乾以完成電極材料製備。



### 3.6 真菌生物質吸附劑及衍生活性碳之材料分析

#### 3.6.1 元素分析 (Elemental analysis)

本研究使用元素分析儀 (Elemental Analyzer) 型號為 Elementar Vario EL cube (Elementar, Germany)，以分析真菌生物質吸附劑樣品之元素組成。包括碳 (C)、氫 (H)、氮 (N)、硫 (S) 和氧 (O)。元素分析儀操作原理為：樣品秤重後透過自動取樣器，送入儀器內的燃燒管，燃燒生成氣態的氧化物、水蒸氣 ( $\text{H}_2\text{O}$ )、二氧化碳 ( $\text{CO}_2$ ) 及二氧化硫 ( $\text{SO}_2$ ) 等氣體，再經由吸附/脫附管、吸附及脫附後，透過熱導偵測器 (Thermal Conductivity Detector, TCD) 偵測裝置後計算並得出化合物中 N、C、H 及 S 的重量百分比；氧元素的分析則透過紅外線偵測模組 (IR-O detection module) 偵測後計算得出。該儀器之分析準確度 (accuracy)  $\pm 0.1\%$ 、精密度 (precision) 為  $\pm 0.2\%$ 、儀器誤差 (inaccuracy) 為  $\pm 0.3\%$ 。分析作業由國立臺灣大學理學院貴重儀器使用中心完成。實驗步驟如下：

1. 將乾燥真菌生物質吸附劑樣品充分研磨，過篩 (100 mesh)，並乾燥備用。
2. 準確秤取約 50 mg (用於 N、C、S、H 分析) 及約 100 mg (用於 O 分析) 之真菌生物質樣品，分別包覆於錫箔或銀箔中製備成樣品包。
3. 將樣品置入元素分析儀進行燃燒分析，並以標準物質進行校正及確認儀器準確性：
4. N、C、S、H 元素分析採用 Sulfanilic acid 作為標準物質；O 元素分析採用 Benzoic acid 作為標準物質。
5. 每組樣品進行至少兩次重複分析，以確保實驗數據的再現性與準確性。
6. 將分析後得到之結果進一步計算元素比例與質量百分比，以作為後續材料特性評估之參考數據。

### 3.6.2 熱重分析法 (Thermogravimetry Analysis, TGA)

本研究採用熱重分析法－傅立葉變換紅外光譜聯用技術 (TGA-FTIR) 評估真菌乾燥生物質吸附劑的熱分解行為與釋放氣體成分。熱重分析法是一種測量材料隨溫度或時間變化而發生的質量損失的分析技術。在此測試方法中，樣品將放置於一個可利用程式控溫之加熱爐，並通入穩定的氮氣或空氣氣流下，記錄樣品重量隨溫度及時間的變化，並繪製成曲線圖。在升溫過程中，樣品可能經歷脫水、分解及氧化而造成重量損失。藉由解讀熱重分析圖，可以得知樣品的材料熱穩定性、組成成分、裂解溫度等等。

實驗中進一步將樣品釋放出的氣體導入傅立葉變換紅外光譜儀，實時分析氣體化學成分，從而識別出釋放的水蒸氣、二氧化碳等關鍵氣體。這種聯用技術不僅能提供熱分解溫度與質量損失數據，還能進一步解析材料分解機制，有助於深入了解樣品的熱穩定性與化學組成變化。

本節分析作業由國立臺灣大學理學院貴重儀器使用中心完成。

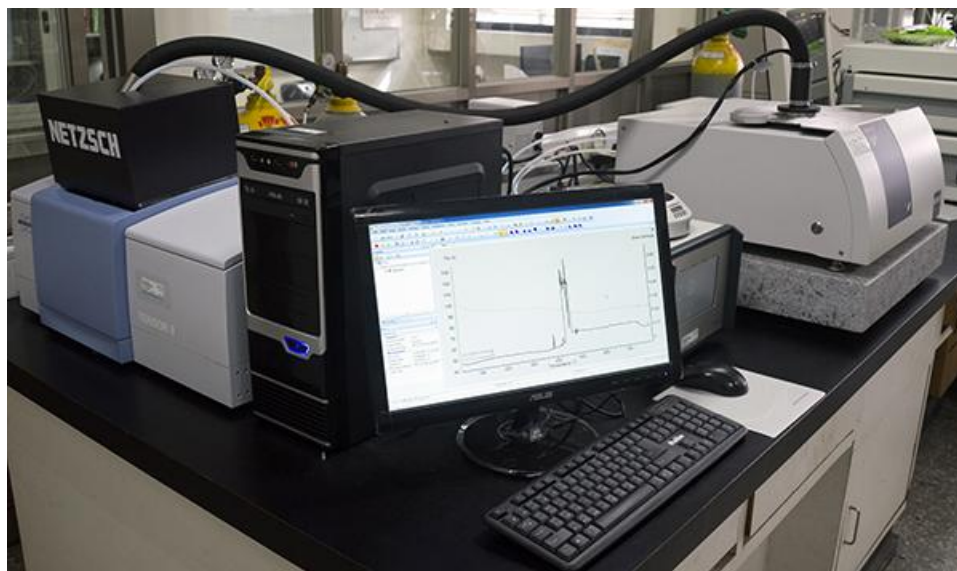


圖 3-3 熱重分析傅立葉變換紅外光譜儀 (圖片來源：臺灣大學貴重儀器中心)



### 3.6.3 冷場發射掃描式電子顯微鏡 (CFE-SEM)

本研究使用臺大貴重儀器中心之高解析掃描式電子顯微鏡觀察真菌生物炭的表面型態特徵，該儀器型號為 Hitachi S-4800，全名為冷場發射掃描式電子顯微鏡 (Cold Field Emission Scanning Electron Microscope, CFE-SEM)。分析作業由國立臺灣大學理學院貴重儀器使用中心完成。

掃描式電子顯微鏡的基本運作機制是利用電子槍發射一束高能量的電子來照射樣品。這些電子經過幾組電磁透鏡聚集，並通過遮蔽孔徑篩選出所需尺寸的電子束。經精準聚焦後的微電子束，由掃描線圈進行二維平面的定向掃描。電子束接觸樣品表面後，由位於其附近的信號接收裝置捕捉所產生的各類型信號，如二次電子、背向散射電子等。當這些信號被對應的偵測器接收，經過電子束的精確掃描，會在偵測系統上產生相對應的光點。隨著收集到的信號強度不同，形成了光點的亮暗變化，從而重現出樣品表面的細微結構和形態。隨後，這些圖像經由放大系統擴大並在顯示器上成像，以進一步分析觀察。

冷場發射電子槍是一種高性能的電子槍，利用極高的電場使電子得以從尖銳的陰極尖端直接穿隧 (tunneling) 克服電位障礙發射出來，提供比一般熱游離式之電子槍更高的亮度與更小的發射面積，使得成像具有更高解析度，其低電子能量散佈的特性也使得成像結果具有更高精度。

### 3.6.4 X 光粉末繞射儀

本研究使用 X 光粉末繞射儀進行真菌生物質衍生活性碳材料的結晶性與晶體結構分析，所使用之儀器為德國 Bruker D8 Advance X-ray Powder Diffractometer (Bruker D8-XRD)，儀器配備 Lynxeye 偵測器與變溫系統 (室溫至 1000°C)，具備多位進樣系統，並有飛瑞不斷電系統確保儀器操作之穩定性。分析作業由國立臺灣師範大學貴重儀器使用中心完成。XRD 分析之實驗步驟如下：

1. 將待測樣品充分研磨成均勻之細粉末，確保粉末粒徑一致。
2. 將粉末樣品裝入樣品座，並以適當壓平之方式均勻分布於載樣平台上，以利 X 光射束均勻照射樣品。
3. 將樣品座放入儀器的進樣器中，設定合適之掃描範圍  $2\theta = 10^\circ - 60^\circ$ ，進行室溫下之 X 光繞射分析。
4. 以  $\text{Cu K}\alpha$  射線為光源，並以特定步階 (step size) 與掃描速率進行數據收集，分析晶體結構與材料特徵峰。
5. 分析所得之繞射圖譜結果將用於探討真菌生物質活性碳材料之結晶性特徵與結構特性。

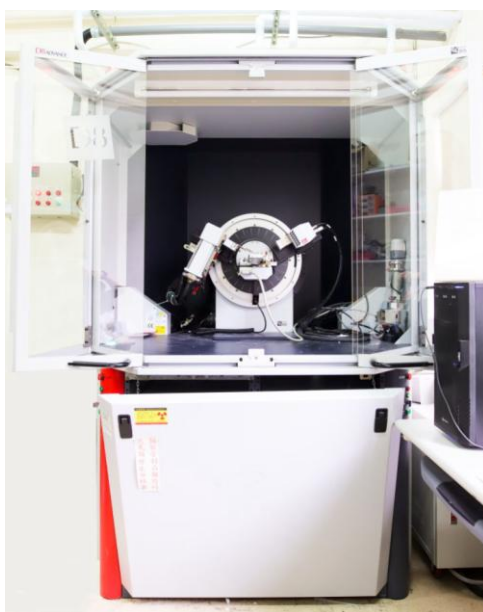


圖 3-4 X 光粉末繞射儀 (圖片來源：國立臺灣師範大學貴重儀器中心)



### 3.7 真菌生物質衍生活性碳複合電極之電化學分析

電化學分析為研究電極材料之電化學特性，如儲存/釋放電荷能力、反應效率、電荷轉移特性，以及電化學穩定性等等採用循環伏安分析 (Cyclic Voltammetry, CV)、電化學阻抗頻譜分析 (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS) 及充放電循環穩定性測試 (Charge/discharge cycling stability)，解析電極的電荷儲存機制、電極－電解液界面阻抗以及循環耐久性。

#### 3.7.1 電化學工作站

電化學工作站 (Electrochemical station) 為恆電位儀 (Potentiostat) 以及恆電流儀 (Galvanostat) 的組合，是執行電化學分析實驗的核心設備，能夠精確控制與紀錄電流與電位，能夠支援多種分析技術，並且提供分析實驗所需的電化學參數控制。這些數據為材料的特性提供深入研究的基礎。本研究所使用的電化學工作站儀器為 SP-150 potentiostat/galvanostat, BioLogic Science Instruments, France。

#### 3.7.2 三電極系統

本實驗使用三電極系統對真菌生物質活性碳塗佈碳氈電極進行電化學性質分析，其架構如圖 3-5 所示。三電極系統是常見的電化學分析系統，相較於二電極系統，可以獨立測量工作電極的性能，不受其他電極影響。三電極系統分別由以下部件組合而成：

1. 工作電極 (working electrode, WE)：為進行電化學反應的核心，用以測試材料在特定電化學條件下的性能，如本研究中的活性碳塗佈碳氈電極。
2. 參考電極 (reference electrode, RE)：提供穩定的電位基準，用於準確測量工作電極的電位變化，本研究所使用之參考電極為 Ag/AgCl-sat. KCl 參考電極。
3. 對向電極 (counter electrode, CE)：其主要功能為完成與工作電極的電流迴路，保證反應的進行，但不直接參與電化學反應。其設置需要確保與工作電極適當的距離。本研究所使用之對向電極為鉑絲電極。

4. 電解液 (electrolyte solution)：是三電極系統中不可或缺的一部分，用於提供離子導電介質以支持電化學反應的進行。本研究所使用的電解液為 1 倍濃度的磷酸鹽緩衝液 (Phosphate Buffered Saline, PBS)，具有良好的導電性與穩定性，適合用於模擬中性環境下的電化學測試。

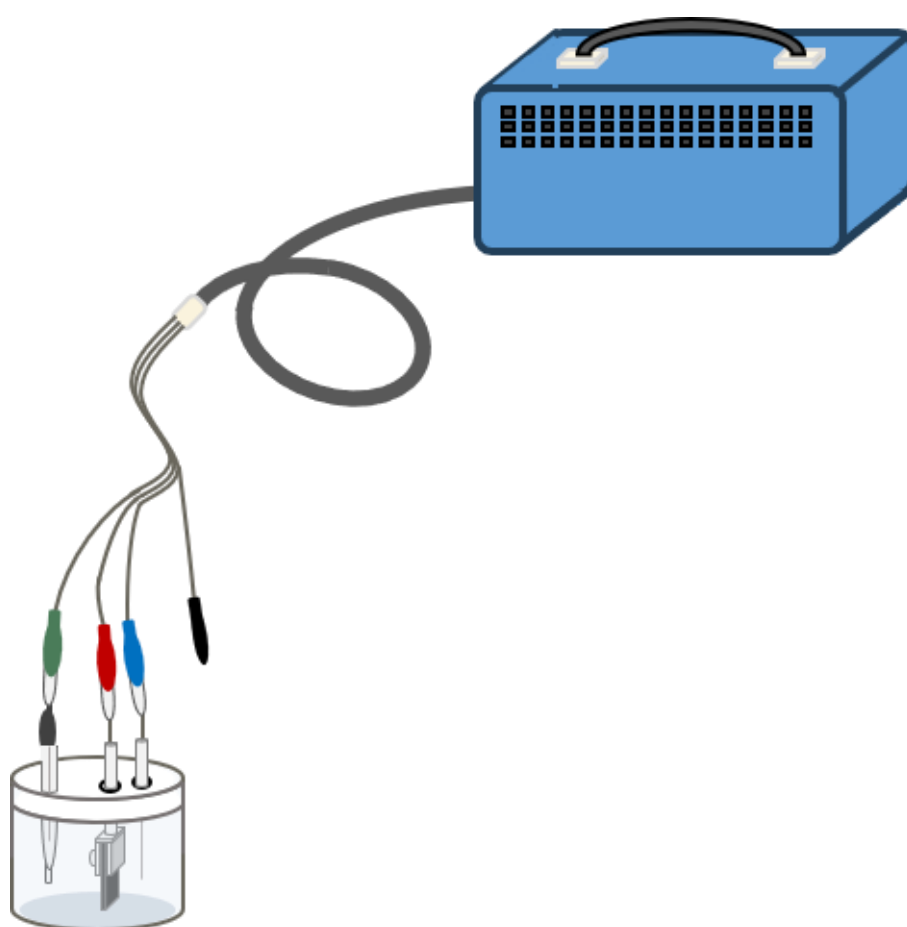


圖 3-5 電化學工作站與三電極系統示意圖



### 3.7.3 循環伏安法 (Cyclic Voltammetry, CV)

循環伏安法 (Cyclic Voltammetry, CV) 是研究電化學系統中，電極上氧化還原反應機制的一種常見方法。常見的實驗架構為三電極系統包含工作電極、參考電極及對向電極浸泡於電解質溶液中，並連接於如恆電位儀之外部電源，恆電位儀將對系統施加隨時間變化之線性電壓，其圖形如圖 3-6 呈現之三角波型。基於此波型掃描出的峰值電位及響應之峰值電流數據可以量化同質間 (homogeneous) 電荷轉移或異質間 (heterogeneous) 電荷轉移伴隨之化學反應過程的速率，而變化之電壓與響應電流之軌跡圖則為循環伏安圖 (cyclic voltammogram)。

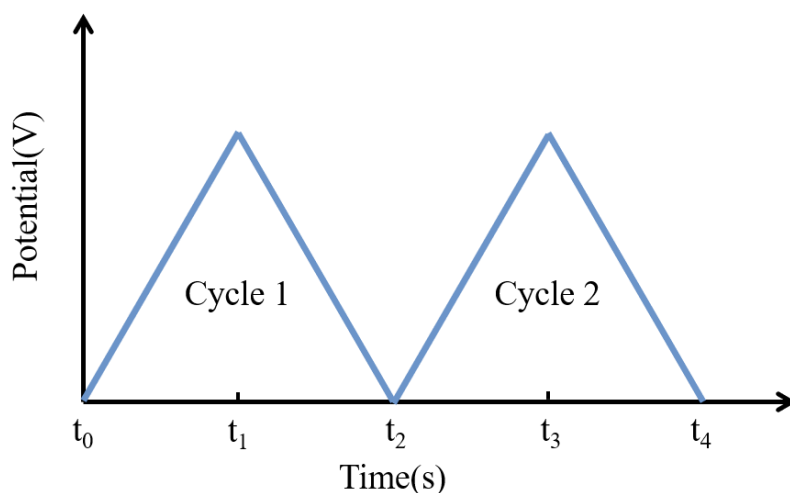


圖 3-6 循環伏安法施加電位波型圖

當系統被施加之掃描電位變化為負，則溶液中之電解質在電極發生還原反應，循環伏安圖之還原軌跡最高處則為還原峰 ( $E_p^c$ )，於圖形該峰對應之響應電流即為還原峰電流 ( $I_p^c$ )；反之，當施加之掃描電位變化為正時，溶液中電解質則發生氧化反應，氧化軌跡形成氧化峰 ( $E_p^a$ )，對應之響應電流為氧化峰電流 ( $I_p^a$ )。氧化還原物質間的濃度受到施加之電位影響，也與物質如何從移動至電極表面，及在水相中的傳遞至關重要，綜合這些因素將還原軌跡及氧化軌跡繪製出來即構成如「鴨型」的循環伏安圖，如圖 3-7 所示。

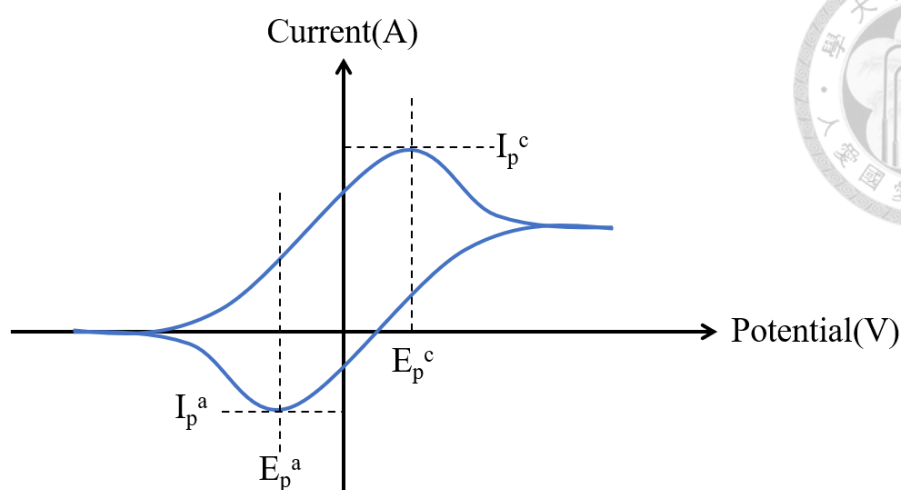


圖 3-7 循環伏安圖 (cyclic voltammogram)

本研究架構之三電極系統使用：代測之複合碳電極材料作為工作電極；Ag/AgCl -sat. KCl 作為參考電極；以及鉑金絲電極作為對向電極。本研究使用電化學工作站在不同的掃描速率下 (100、50、20、10、5 mV/s)，以及掃描電位範圍為測試電位範圍設定為 -0.5 V 至 +0.5 V (相較於 Ag/AgCl-sat. KCl 參考電極) 的條件下對本研究使用之複合碳電極材料進行檢測，以評估各複合電極材料在不同性質的活性碳修飾後之電化學特性差異。

### 3.7.4 電化學阻抗頻譜分析 (Electrochemistry impedance spectroscopy, EIS)

電化學阻抗頻譜分析 (Electrochemistry impedance spectroscopy, EIS) 是一種分析電化學系統之阻抗的常見方法，其原理為對欲分析之三電極系統施加一交流電位並紀錄系統響應之交流電流訊號，透過歐姆定律 (Ohm's Law) 可得系統之交流阻抗 (impedance)，由於交流電位與其響應之電流訊號會受到待測系統之類似電容儲存電荷之結構或如電感抵抗電流變化之結構效應影響，以複數平面來描述，即交流電位及交流電流之間存在相位差，再透過尤拉公式 (Euler's formula) 將阻抗透過向量的方式表達則可在複數平面分成實部，代表系統之電阻 (resistance,  $R$ )；及虛部，代表系統之電抗 (reactance,  $X$ )。透過改變施加交流電位之頻率，其響應電流也會隨之變化，將紀錄之電位及電流計算得出之阻抗數據，以  $X$  軸為實部阻抗， $Y$  軸為虛部阻抗繪製成奈奎斯特圖 (Nyquist plot)，如圖 3-8 所示。

使用奈奎斯特圖頻譜分析電化學系統時，通常會將電化學系統透過軟體擬合成一等效電路，常見的如蘭德斯電路 (Randles equivalent circuit)，其示意圖如圖 3-9 所示。其中：

- $R_s$  代表的是溶液電阻 (solution resistance)；
- $R_{ct}$  代表電極表面因電化學反應而產生之電荷轉移電阻 (charge transfer resistance)；
- $C_{dl}$  代表電極表面電雙層結構之電容效應 (double-layer capacitance)；
- $Z_w$  (Warburg impedance) 代表因改變交流頻率而發生變化的離子擴散阻抗 (diffusion impedance)；
- $R_p$  (polarization resistance,  $R_p = R_{ct} + Z_w$ ) 代表極化電阻，反映的是電子及離子於溶液介面及電極本身受到的阻抗，可用於判斷電池之能源轉換效率；
- $R_s$ 、 $R_{ct}$  以及  $Z_w$  的總和則視為電化學系統之總阻抗。

透過將電化學系統擬合成等效電路之上述電路元件，可探討系統中電極與溶液相之間之介面行為，及電極材料的電荷傳導過程之阻抗。

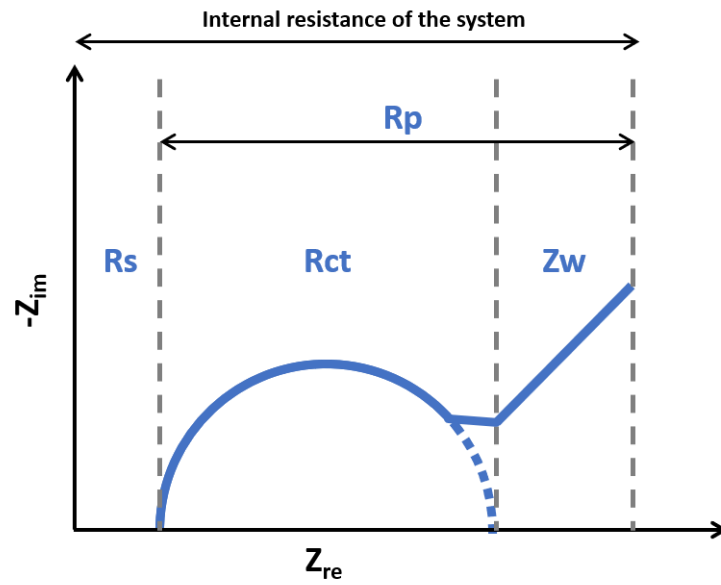


圖 3-8 奈奎斯特圖(Nyquist plot)

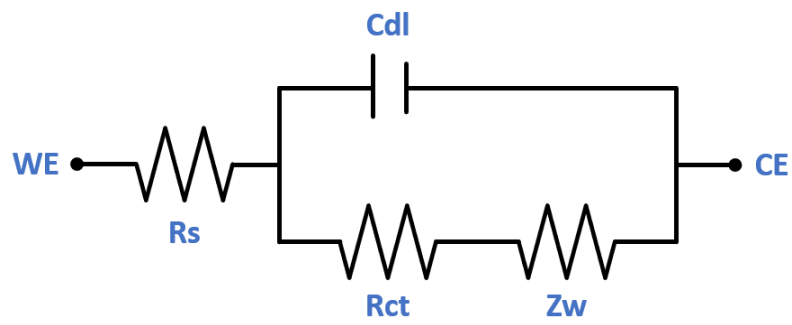


圖 3-9 系統擬合之等效電路 (以 Randles equivalent circuit 為例)



### 3.7.5 電荷儲存機制與動力學分析

為深入探討本研究所製備電極材料之電化學儲能行為與反應控制機制，本節進一步於循環伏安法的實驗數據基礎上，採用兩種常見方法進行動力學行為分析與定量電容性貢獻：1. 響應電流與掃描速率經驗式 (b 值法)、2. 電荷貢獻拆解法 (capacitive vs. diffusion-controlled)。

#### b 值法分析

響應電流與掃描速率之間的關係為評估儲能材料電化學動力學行為的重要方法，常以以下經驗公式表示：

$$i = a \cdot v^b \quad \text{式 3-4}$$

其中  $i$  為電流， $v$  為掃描速率， $a$  為常數， $b$  為指數項，可透過將其轉為對數形式：

$$\log(i) = \log(a) + b \log(v) \quad \text{式 3-5}$$

以掃描速率的對數為橫軸，響應電流的對數為縱軸，進行線性回歸分析以獲得  $b$  值。該值可作為評估儲能反應控制機制的判別指標：當  $b$  接近 1 時，表示反應主要由表面控制 (surface-controlled)，如電雙層電容或快速氧化還原反應；而  $b$  值趨近 0.5 則反映擴散控制(diffusion-controlled)行為，常見於插層型或電池型儲能反應中。

此外， $b$  值分析可結合不同電壓範圍 (如氧化峰、還原峰或特定工作區段) 的 CV 數據進行區域性判斷，進一步剖析材料在不同電位下的反應機制差異。因此，此方法已廣泛應用於超電容器與混合儲能材料的分類與機構判定中，為定量分析擬電容行為的有效工具 (Wang et al., 2016)。

### 電荷貢獻拆解法 (capacitive vs. diffusion-controlled contribution analysis)

為進一步分析真菌生物質活性碳塗佈碳氈電極之儲能行為，本研究採用 Ardizzone 等人 (1990) 所提出之電荷貢獻拆解法，定量並區分電極材料在循環伏安反應中所產生之電容性 (capacitive) 與擴散控制 (diffusion-controlled) 的電荷比例 (Ardizzone et al., 1990)。該方法假設總儲存電荷量  $q(v)$  可由兩種機制共同貢獻所構成：一為與掃描速率成正比的表面控制反應 ( $q_{\text{surface}}$ )，另一為隨掃描速率平方根變化的體相擴散反應  $q_{\text{diffusion}}$ ，具體表達式如下：

$$q(v) = q_{\text{surface}} + q_{\text{diffusion}} = A \cdot v + B \cdot v^{\frac{1}{2}} \quad \text{式 3-6}$$

理論上，當掃描速率趨近無限時 ( $v \rightarrow \infty$ )，僅剩表面反應能發生，此時  $q(v) \rightarrow q_{\text{surface}}$ ，反之，當掃描速率趨近於零 ( $v \rightarrow 0$ )，離子可充分擴散進入材料內部。總電荷趨近極大值  $q_{\text{maximum}}$ ，表示所有儲能機制皆被激發。為進一步簡化推導，可將方程式轉換為與  $v^{-\frac{1}{2}}$  呈線性關係形式：

$$q(v) = q_{v \rightarrow \infty} + k_1 \cdot v^{-\frac{1}{2}} \quad \text{式 3-7}$$

或

$$\frac{1}{q(v)} = \frac{1}{q_{\text{maximum}}} + k_2 \cdot v^{\frac{1}{2}} \quad \text{式 3-8}$$

前者可由  $q$  對  $v^{-\frac{1}{2}}$  作圖後，其截距即為  $q_{\text{surface}}$ ；後者則透過  $1/q$  對  $v^{\frac{1}{2}}$  作圖則可藉由迴歸線截距推得最大總電荷  $q_{\text{maximum}}$ 。兩者差值即為擴散控制機制所貢獻之電荷 ( $q_{\text{diffusion}}$ )。本方法能有效量化材料表面與體結構對總儲能行為的相對貢獻，並常用於 pseudocapacitor 與 battery-type 材料的行為分類與分析。

## 第四章 結果與討論



### 4.1 活菌重金屬耐受性試驗結果

本研究透過逐步增加鎳、鈷與銅的離子濃度，並記錄 *Fusarium solani* 在培養階段之徑向生長，以耐受度指數 (Tolerance Index, TI) 評估真菌在重金屬壓力下的生長表現，最終確認不同金屬對真菌的最小抑菌濃度 (MIC)。圖 4-1、圖 4-2 及圖 4-3 分別顯示該真菌在 250 ppm、500 ppm 與 750 ppm 的重金屬環境中，於 9 天培養期間的耐受度指數變化趨勢。

結果顯示，於 250 ppm 時，真菌對 Ni(II) 與 Co(II) 的 TI 迅速升至約 0.8，並在後續培養期間維持相對穩定；相較之下，Cu(II) 的 TI 雖在初期明顯偏低，但仍能逐漸提升至約 0.7。當濃度提升至 500 ppm，Ni(II) 與 Co(II) 的 TI 大多維持在 0.3 至 0.5 間，顯示真菌雖已受重金屬壓力影響，仍能維持部分生長，而 Cu(II) 的 TI 在此濃度下則降至約 0.2 至 0.3，顯示其對真菌的抑制作用更為顯著。進一步將濃度提高至 750 ppm 後，Ni(II) 與 Cu(II) 的 TI 值幾乎無法顯示可觀的生長，惟獨 Co(II) 能在培養約兩天後緩步上升至約 0.4 至 0.6。高於 750 ppm 的環境下，基本無法觀測到真菌的生長。

整體而言，真菌對 Ni(II) 與 Co(II) 在中低濃度時呈現較佳的耐受度，而 Cu(II) 則於 500 ppm 便顯現明顯的生長抑制；當濃度達 750 ppm，真菌幾乎無法忍受 Ni(II) 與 Cu(II) 的高毒性，但對 Co(II) 仍能展現一定程度的適應能力。這些結果反映了不同金屬種類及其濃度對真菌生長的抑制效應。

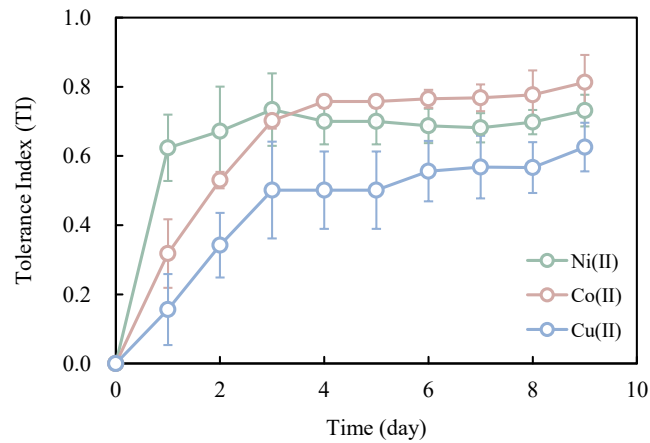


圖 4-1 *F.solani* 在 250 ppm 重金屬環境下之 TI 隨時間變化圖

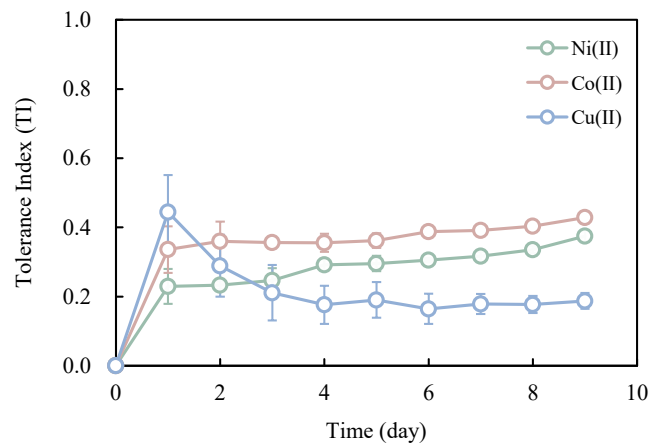


圖 4-2 *F.solani* 在 500 ppm 重金屬環境下之 TI 隨時間變化圖

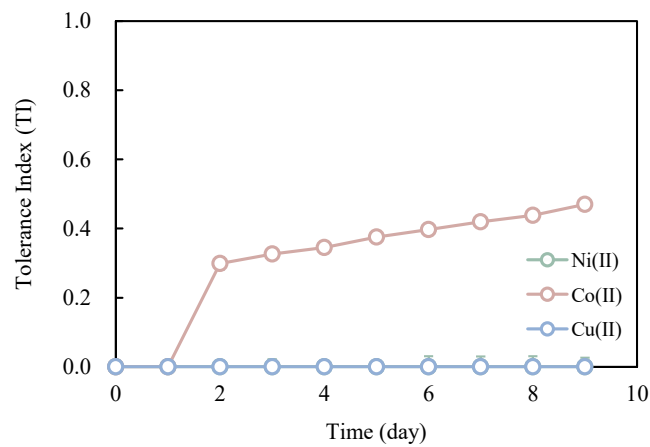


圖 4-3 *F.solani* 在 750 ppm 重金屬環境下之 TI 隨時間變化圖



## 4.2 乾燥真菌生物質重金屬去除試驗結果

本研究之重金屬去除試驗條件依第 3.4.2 小節所述，初始金屬離子濃度設定為 50 ppm，液體體積為 50 mL，吸附劑用量為 0.1 g，於室溫及 150 rpm 搖床條件下進行反應，並以 ICP-OES 分析金屬離子濃度變化。

在不同 pH 條件下，*F. solani* 乾燥生物質於其最適酸鹼度範圍內展現出較佳的重金屬去除效率。圖 4-4 顯示，Ni(II) 在 pH 5.5–6.0、Co(II) 在 pH 5.0–5.5，以及 Cu(II) 則於 pH 4.0–4.5 時能達到最高去除率，反映溶液酸鹼度對真菌生物質表面官能基之離解狀態與金屬離子形態具有影響，左右吸附效果。

圖 4-5 說明吸附反應於初期 (約前 1 小時) 即出現明顯的去除率上升，隨時間延長逐漸趨於平衡，顯示真菌生物質表面與金屬離子之間存在快速結合機制；在 2–3 小時後，系統大致達到飽和值，之後去除率變化趨於平穩。

比較三種金屬的最終去除率則可以觀察到 *F. solani* 乾燥生物質在本實驗所設定的條件下，對銅離子的去除表現相對較好，約能維持在 15–18% 的去除率，明顯高於鎳離子與鈷離子的 10–15%；同時，依據式 3-3 計算經過 8 小時吸附試驗的生物吸附容量，*F. solani* 乾燥生物質吸附劑對 Ni(II)、Co(II) 與 Cu(II) 的吸附容量分別為 3.429、4.245 及 4.373 mg/g，如同圖 4-6 所示。此結果說明真菌生物質對不同金屬的吸附能力存在差異，可能與金屬離子半徑、配位方式或表面官能基結合親和力等因素有關。整體而言，乾燥後之真菌生物質於中性偏酸條件下能展現穩定且可觀的重金屬去除效能，證實了其作為生物吸附劑的應用潛力，亦為後續針對吸附條件優化及實場應用評估提供基礎依據。

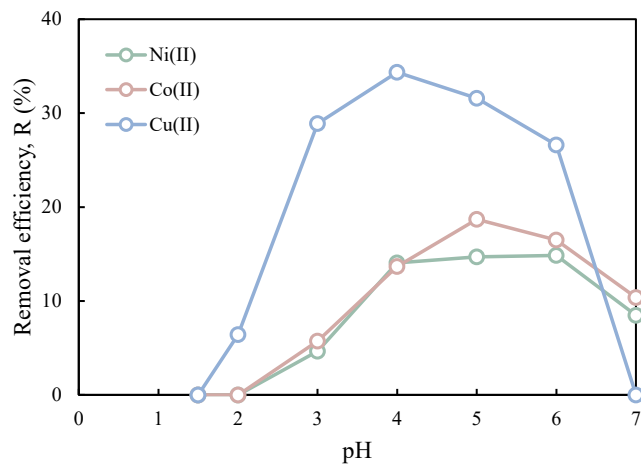


圖 4-4 真菌乾燥生物質吸附劑於不同 pH 條件下的重金屬去除率

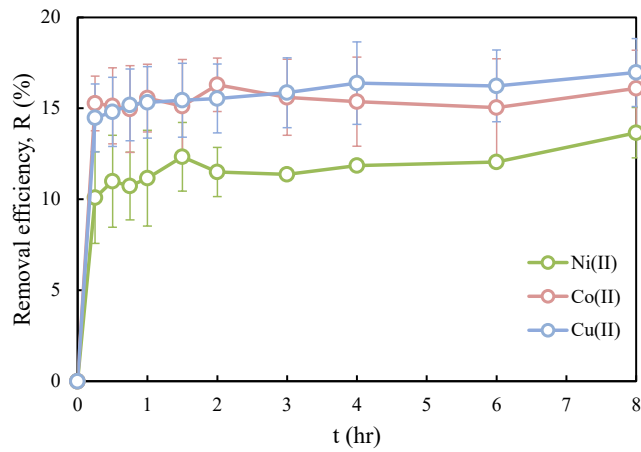


圖 4-5 重金屬去除率隨時間變化

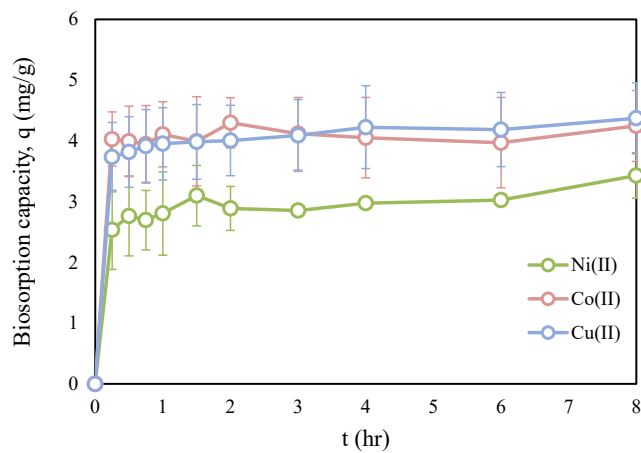


圖 4-6 生物吸附容量隨時間變化



### 4.3 真菌生物質吸附劑及衍生活性碳之材料特性

#### 4.3.1 元素分析結果

本研究使用 *F. solani* 真菌生物質製備吸附劑，並透過元素分析 (NCHS – O) 檢測其組成。結果顯示，吸附劑中碳與氧含量分別約為 44.88 wt% 與 37.21 wt%，其餘依序為氫 (7.54 wt%)、氮 (7.40 wt%) 以及硫 (0.47 wt%)。高比例之碳與氧顯示此材料具備一定的有機骨架與極性官能基 (例如羥基、羧基等)，有助於提升吸附劑表面與水溶液中污染物的相互作用 (Kurniawan et al., 2006)。此外，含氮官能基 (如胺基、酰胺基) 以及微量的含硫官能基 (如硫醇基 –SH) 則可透過配位或螯合作用與重金屬離子鍵結 (Dhankhar & Hooda, 2011)。因此，雖然硫含量不高，但其在特定重金屬離子或帶正電之污染物吸附時，仍可能提供關鍵之選擇性與吸附能力 (Das, 2010)。

整體而言，此生物質吸附劑的元素組成意味著它兼具多種可能的吸附機制，包括靜電吸附、配位鍵結以及氫鍵作用等。未來可透過 FTIR、XPS 等光譜技術得以進一步釐清材料表面官能基的種類與數量，並藉由批次或連續流實驗評估其對不同污染物 (例如重金屬、染料或有機物) 的去除效率，以確立其在水處理或環境修復上的應用潛力。

表 4-1 *F. solani* 生物質吸附劑之元素分析

| 元素   | C      | H     | O      | N     | S     |
|------|--------|-------|--------|-------|-------|
| wt % | 44.880 | 7.537 | 37.212 | 7.537 | 0.469 |

註：

1. 數據基於乾燥無灰基準 (Dry & Ash Free Basis)。
2. 所有元素的測定誤差均小於 0.05%。
3. 本表數據為二重複分析之平均值。



#### 4.3.2 熱重分析結果

四個樣品 (F\_BK、F\_Ni、F\_Co、F\_Cu) 的熱重分析結果如圖 4-7 所示，測試的溫度範圍為 35 °C 至 900 °C，主要目的為分析 *Fusarium solani* 之生物質吸附劑 (F\_BK) 及其吸附不同重金屬離子 ( $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ ) 後的熱分解行為以及最終殘餘量。從圖中可觀察到三個明顯的熱分解階段：**Stage I (約 35 ~ 250 °C)**：此階段質量的下降幅度較低，主要對應於測試樣品中的吸附水、結合水及其他可能存在的小分子脫除的現象；**Stage II (約 250 ~ 500 °C)**：為主要的熱分解階段，質量快速下降，對應於真菌細胞壁成分 (如幾丁質、葡萄糖聚合物及蛋白質等) 的熱分解，此外，真菌內部的脂質與其他有機物質也可能在此區間段分解；**Stage III (500 °C 以上)**：進一步的碳化或氧化反應，材料逐漸趨於穩定。

比較四個樣品的最終殘餘量可發現，吸附  $\text{Ni}^{2+}$  的 F\_Ni 具有最高殘餘量 (約 43.7 wt%)，而 F\_Cu 與 F\_Co 則分別為 33.1 wt% 與 31.2 wt%，未吸附金屬離子的 F\_BK 最低 (約 29.7 wt%)。此結果顯示，吸附不同金屬離子後的生物質吸附劑在高溫下所形成的殘餘量具有一定程度的差異，金屬離子的吸附改變了生物質在 250–500 °C 區間的主要分解行為，並在高溫下形成不同程度的金屬氧化物或金屬–碳結構。

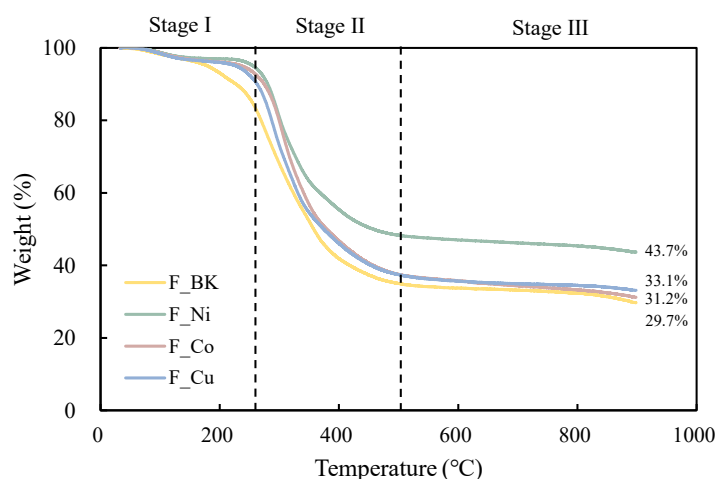


圖 4-7 真菌生物質吸附劑熱重分析結果圖



#### 4.3.3 傅立葉轉換紅外光譜分析結果

為探討真菌生物質吸附劑吸附不同金屬離子 ( $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ ) 前後在熱裂解過程中分子結構與官能基的變化，本研究分別在 250°C、500°C 及 800°C 取得 F\_BK、F\_Ni、F\_Co、F\_Cu 四個樣品之 FTIR 圖譜 (測量範圍 4000–400  $\text{cm}^{-1}$ )，對應於 TGA 所定義的 Stage I (35–250°C)、Stage II (250–500°C) 與 Stage III (500°C 以上)，其圖譜如圖 4-8 所示。各樣品於不同溫度下的吸收峰及其可能對應之官能基，詳列於附錄之表 A1 中。

El-Sayed 等人針對銀離子與鋅離子吸附至 *Fusarium solani* 生物質後所進行的 FTIR 分析亦指出，特定官能基 (如羥基、羧基、磷酸基等) 可能參與金屬離子的配位結合，並於熱處理或結構重組過程中顯現出不同吸收峰特徵 (El Sayed & El-Sayed, 2020a, 2020b)。

本研究雖未對各波段對應之官能基進行明確鑑定，但從圖譜中吸附樣品與控制組在不同熱裂解階段所呈現的系統性差異中，仍可推測金屬離子與真菌細胞壁表面官能團之間可能產生配位作用，進而影響其熱裂解過程中的碳化反應與結構重組行為。未來可進一步結合 TGA-FTIR 所監測之熱分解氣體，搭配氣相層析質譜 (GC-MS) 進行鑑定分析，以補足 FTIR 對熱解中官能團變化的定性局限，並提供更完整的結構轉化資訊。

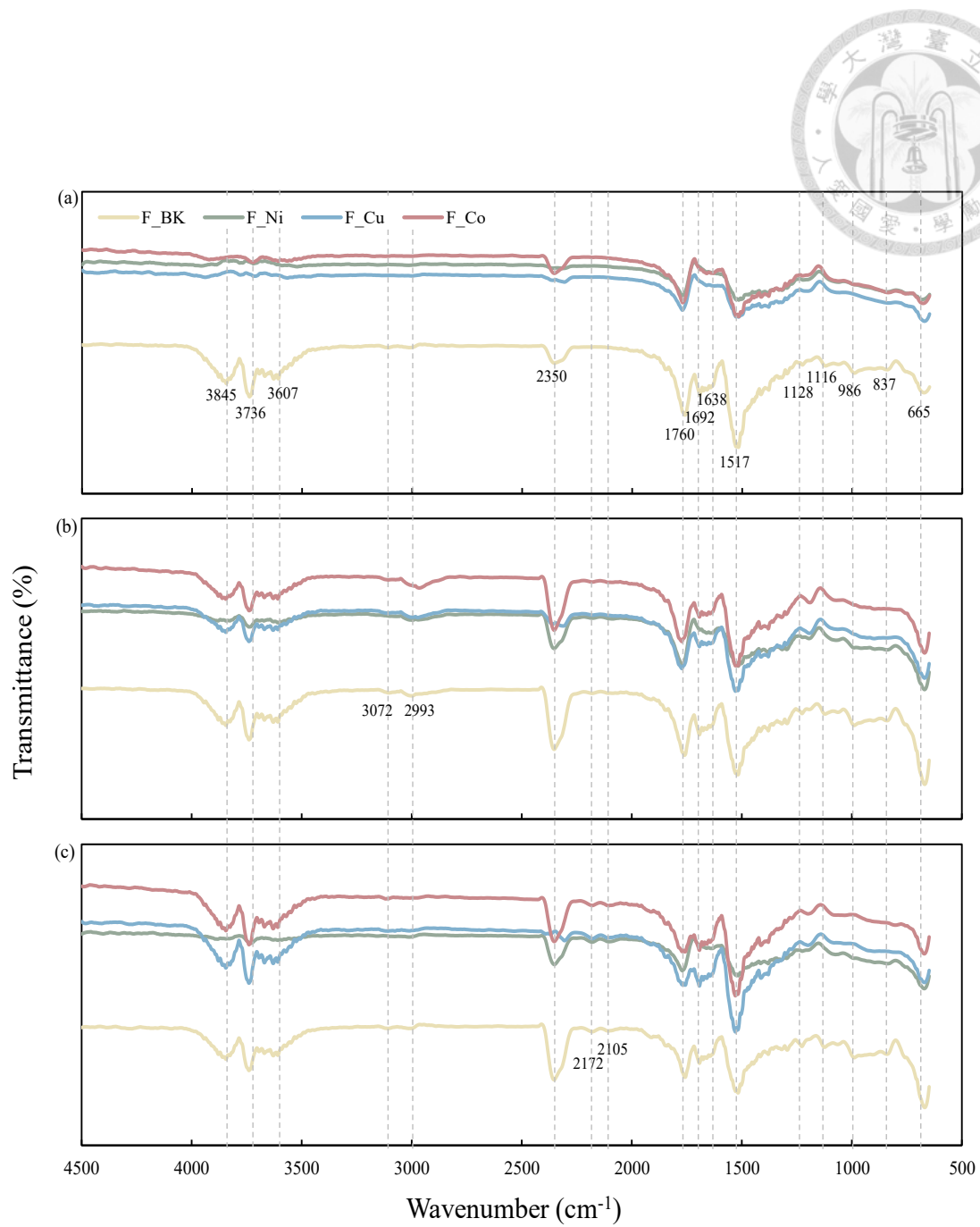


圖 4-8 真菌生物質吸附劑於熱裂解過程之 FTIR 結果圖

(a) 250°C ; (b) 500 °C ; (c) 800



#### 4.3.4 冷場發射掃描式電子顯微鏡成像結果

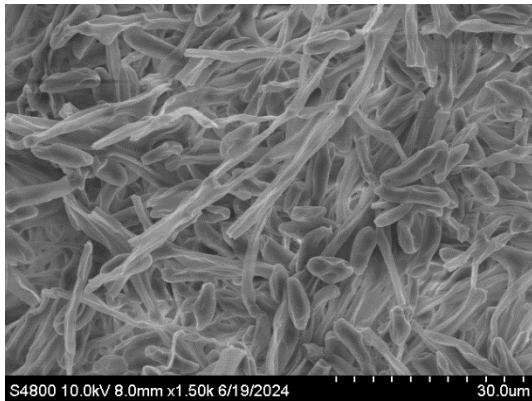
為觀察 *Fusarium solani* 於不同處理階段的表面形貌變化，本研究利用 CFE-SEM 對樣品進行成像分析，包含原始真菌體、乾燥後生物質、吸附重金屬後樣品、生物質衍生活性碳 (BDACs)，以及最終複合電極材料等階段。

圖 4-9 顯示真菌生物質經真空過濾與冷凍乾燥後，仍保留明顯的菌絲結構；經由初步脫水乾燥後研磨成粉末狀吸附劑後，則可觀察到部分菌絲結構的破碎。

圖 4-10 所示之 BDACs 樣品中，以未吸附重金屬之 FAC 樣品具備最完整且清晰之孔隙結構，孔洞分布均勻、形態穩定，顯示其在 KOH 活化與熱裂解過程中與活化劑反應良好，有利於孔隙形成 (J. Wang et al., 2014)。相較之下，吸附重金屬後之 FNi\_AC、FCo\_AC 與 FCu\_AC 樣品則在 SEM 的成像中可觀察到與 FAC 有明顯不同的孔隙結構，相似的結果可見於 Basova 等人 (2005) 的研究之中，金屬鹽的化學形式或配位方式決定了孔隙的生成模式與最終孔徑分布，如催化效果較溫和的硝酸鹽在高溫活化的過程中傾向形成微孔及中孔結構；而乙酰丙酮鹽則易在熱裂解過程中形成較大且不均勻的金屬顆粒，加劇碳網絡的破裂，使得生成的孔隙更大 (Basova et al., 2005)。在 Ryu 等人 (1995) 的研究中說明，重金屬離子的存在 (以銀為例)，可通過自身的還原和催化轉換為金屬粒子，從而在活化過程中主動參與和調控孔隙的形成與發展。

綜合分析結果顯示，真菌生物質本身即為具潛力的活性碳前驅物，經適當活化處理後可生成具發展性之孔隙結構，而重金屬的參雜對其微觀形貌與孔隙發展所造成的影響，則值得進一步深入探討，以優化活性碳製備流程與材料性能。

(a)



(b)

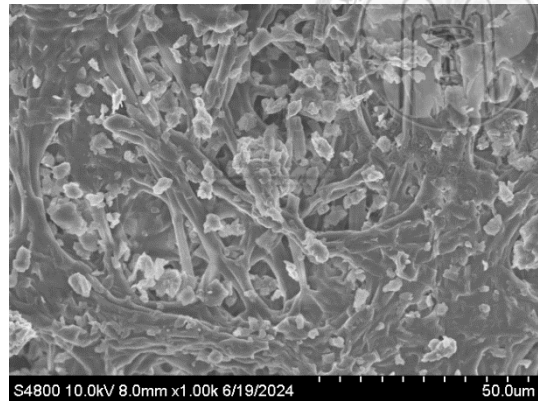
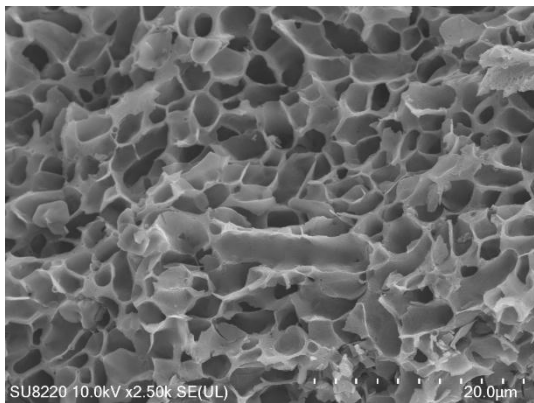


圖 4-9 CFE-SEM 成像

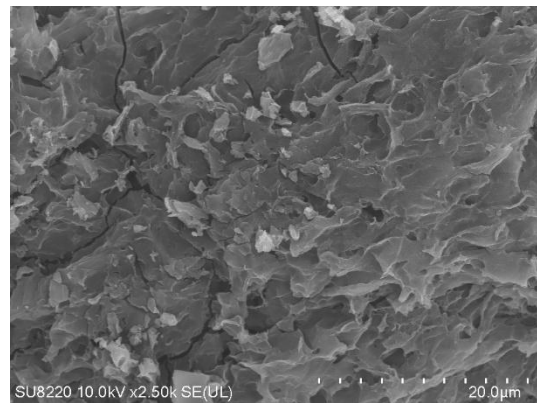
(a) *F. solani* 真菌生物質 (經真空過濾及冷凍乾燥處理，放大倍率為 1500×)；

(b) *F. solani* 乾燥真菌生物質吸附劑 (放大倍率為 1000×)

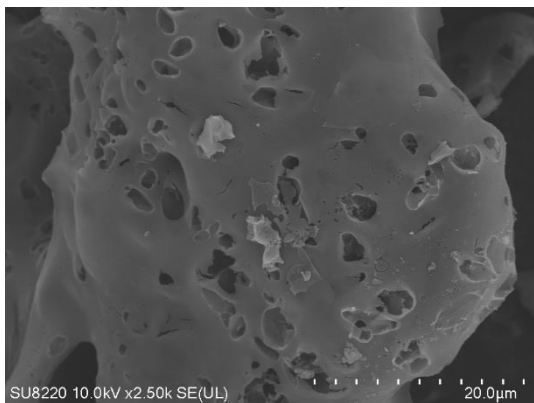
(a)



(b)



(c)



(d)

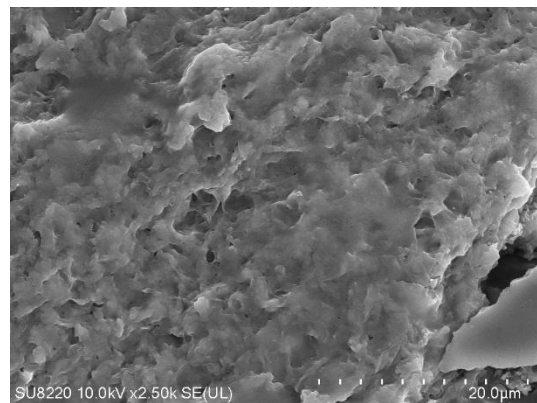


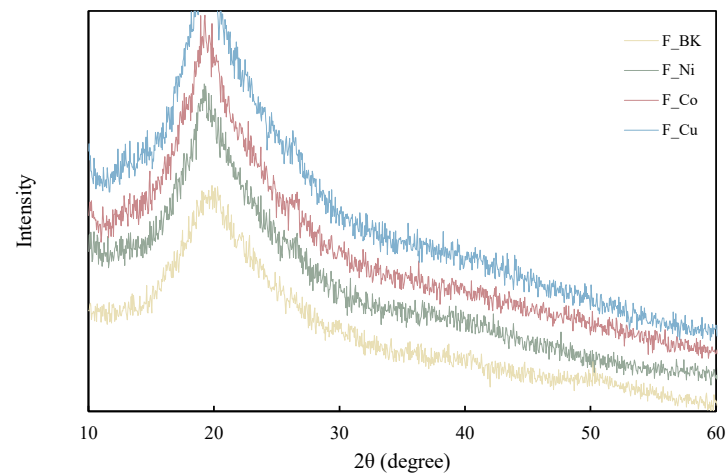
圖 4-10 BDACs 之 CFE-SEM 成像，放大倍率為 2500×

(a) FAC ; (b) FNi\_AC ; (c) FCo\_AC ; (d) FCu\_AC

#### 4.3.5 X 光粉末繞射儀結果

根據圖 4-11 的結果顯示，乾燥真菌生物質吸附劑系列樣品在約  $2\theta = 20^\circ$  的地方可以觀察到寬峰，推測其可能與真菌細胞壁中的多醣類（幾丁質、 $\beta$ -葡聚糖等）半結晶結構有關 (Kim et al., 2021)。而商業活性碳及 BDACs 則可在  $23^\circ$  及  $42 - 45^\circ$  觀察到典型的類石墨結構衍射峰，如 (002) 及 (100/101) 晶面 (Girgis et al., 2007)。金屬參雜弱峰或導致峰強度有些微變化，但整體而言仍呈現活性碳的低結晶度特徵。

(a)



(b)

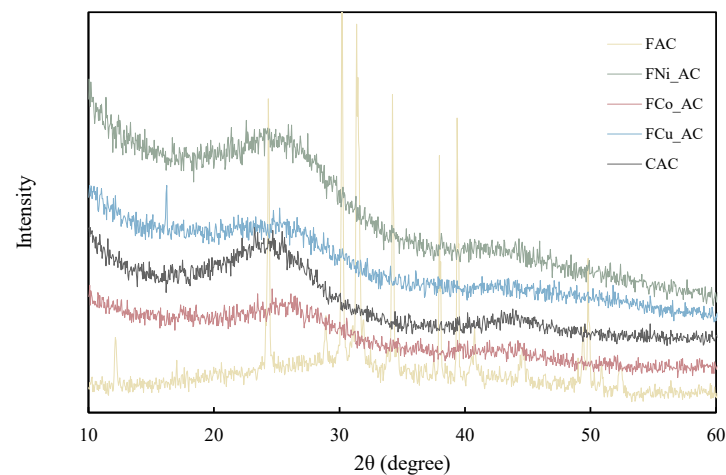


圖 4-11 (a) 真菌生物質乾燥吸附劑；及其 (b) 活性碳等 XRD 結果圖

#### 4.4 活性碳複合電極之冷場發射掃描式電子顯微鏡成像結果

本研究針對依據 3.5.5 小節製備之活性碳塗佈複合電極材料進行 CFE-SEM 對樣品進行成像分析。

圖 4-12 顯示電極材料部分，原始碳氈 CF 表面結構相對光滑，而塗覆真菌生物質衍生活性碳後之 FAC\_CF 則可觀察到明顯的表面粗化現象，顯示活性碳的塗佈改變了碳氈原有的平整結構，並賦予其更豐富的表面形貌，有助於增進界面接觸面積與後續電荷傳輸效率。

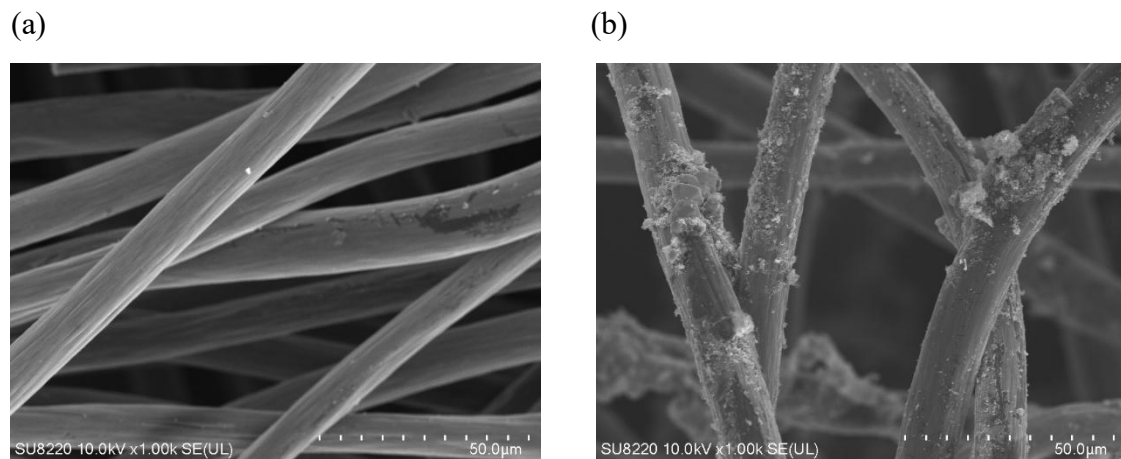


圖 4-12 CFE-SEM 成像，放大倍率為 1000×

(a) CF；(b) FAC\_CF



## 4.5 活性碳複合電極之電化學性能分析結果

### 4.5.1 循環伏安法

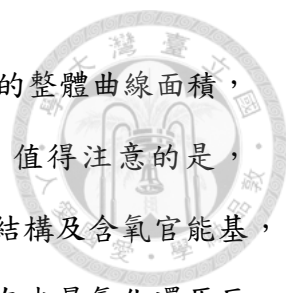
本研究針對碳氈基材及使用活性碳塗佈之複合電極材料進行循環伏安測試，旨在探討不同表面處理或經金屬離子修飾對電化學性能的影響，受測樣品名稱與縮寫如表 4-2 所示。測試電位範圍設定為-0.5 V 至+0.5 V (相較於 Ag/AgCl-sat. KCl 參考電極)，並使用 100、50、20、10、5 mV/s 等不同掃描速率進行量測。

表 4-2 電化學分析樣品名稱縮寫表

| Abbr.  | Sample name                                                                           |
|--------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| CF     | carbon felt                                                                           |
| CAC_CF | commercial activated carbon-coated carbon felt                                        |
| FAC_CF | fungal biomass-derived activated carbon-coated carbon felt                            |
| FNi_CF | Ni <sup>2+</sup> -adsorbed fungal biomass-derived activated carbon-coated carbon felt |
| FCo_CF | Co <sup>2+</sup> -adsorbed fungal biomass-derived activated carbon-coated carbon felt |
| FCu_CF | Cu <sup>2+</sup> -adsorbed fungal biomass-derived activated carbon-coated carbon felt |

各材料在不同掃描速率下之 CV 圖如圖 4-14 所示，圖中橫軸標示之電位值為相對於標準氫電極 (SHE)。以下綜合各組樣品之 CV 圖特徵與比電容變化，說明其電化學行為及可能機制。

觀察循環伏安法圖形，CF 在低掃描速率時，CV 曲線大致呈現對稱的橢圓形，顯示其主要以雙電層電容機制為主，且在此區間並未觀察到明顯的氧化還原峰。然而，當掃描速率提高至 50 mV/s 或 100 mV/s 時，CF 之還原曲線面積明顯增大，相較之下氧化曲線面積較小，導致整體曲線的對稱性降低。此現象可能源於碳氈孔隙結構的離子傳輸阻力上升有關，或表面官能基於高速條件下產生極化效應，使得電極在還原過程中累積更多電荷，於 CV 圖上呈現較為突出的還原掃描面積。



比較 FAC\_CF 及 CAC\_CF，可觀察到兩者均具有比 CF 更大的整體曲線面積，說明活性碳塗佈能顯著提升電極的比表面積並提高比電容。值得注意的是，FAC\_CF 由真菌生物質衍生活性碳製成，常帶有更豐富的孔隙結構及含氧官能基，因此在正電位或負電位區可能出現微幅肩峰，顯示材料表面存在少量氧化還原反應位點。然而，就本次實驗結果而言，FAC\_CF 與 CAC\_CF 的 CV 曲線未出現明顯氧化還原峰，顯示其主要儲能機制仍以雙電層電容為主。

在金屬離子修飾電極方面，FNi\_CF 與 FCo\_CF 於掃描速率提升時，CV 曲線雖然逐漸變寬，但在目前的電位範圍內並未顯示出獨立且顯著的氧化還原峰，推測其原因為鎳、鈷物種的氧化還原反應較為分散，或其與碳材料本身的雙電層電容效應交疊，致使在 CV 圖上不易觀察到明確峰值。然而，金屬離子修飾帶來的部分假電容特性，仍使得其整體電流響應高於未修飾的碳氈電極。值得注意的是，在部份情況下，FNi\_CF 與 FCo\_CF 的 CV 曲線面積甚至可能低於 FAC\_CF 或 CAC\_CF，推測為金屬物質在吸附過程中阻塞了部分活性碳的孔隙，削弱原本由活性碳提供的雙電層電容，類似現象亦可見於 Li 等人的研究之中：當鎳顆粒在過高的溫度催化反應中尺寸增大，往往覆蓋碳層表面並佔據部分吸附位點，最終不利於電容表現 (Li et al., 2021)。此外，若修飾過程缺乏最佳化，或金屬分散不均、結晶相不佳，亦可能導致電極整體阻抗上升，進一步限制電流響應。

FCu\_CF 在所有測試樣品中展現最高比電容 (6.63 F/g, 於 5 mV/s)，且於高掃描速率 (100 mV/s) 下，其 CV 曲線仍能維持對稱性佳、面積穩定的橢圓形態，顯示具備良好的快速響應與抗極化能力。曲線隨掃描速率上升呈現明顯電流提升與斜率加大，突顯其在快速充放電條件下具備優異的電子與離子傳輸效率，為高功率儲能應用之潛力材料。

綜合上述觀察，各測試電極在不同掃描速率下的電流響應皆隨速率增加而提升。CF 在高掃描速率時還原掃描面積明顯增大，曲線對稱性下降；FAC\_CF 與 CAC\_CF 則呈現較為典型的雙電層電容行為，未觀察到明顯氧化還原峰；FNi\_CF、



FCo\_CF 與 FCu\_CF 雖為金屬修飾電極，但並非都能在此電位範圍內展現峰值。特別是 FCu\_CF，在高掃描速率下曲線更為傾斜並維持可觀電流響應，顯示銅修飾在此電位範圍內具有顯著優勢。未來若要更深入探討真菌生物質活性碳表面的重金屬物種結構與電化學性能關係，或辨識更具體的氧化還原位點，可考慮調整掃描電位窗口、使用更適宜之電解液，或搭配其他電化學分析技術以進一步研究。

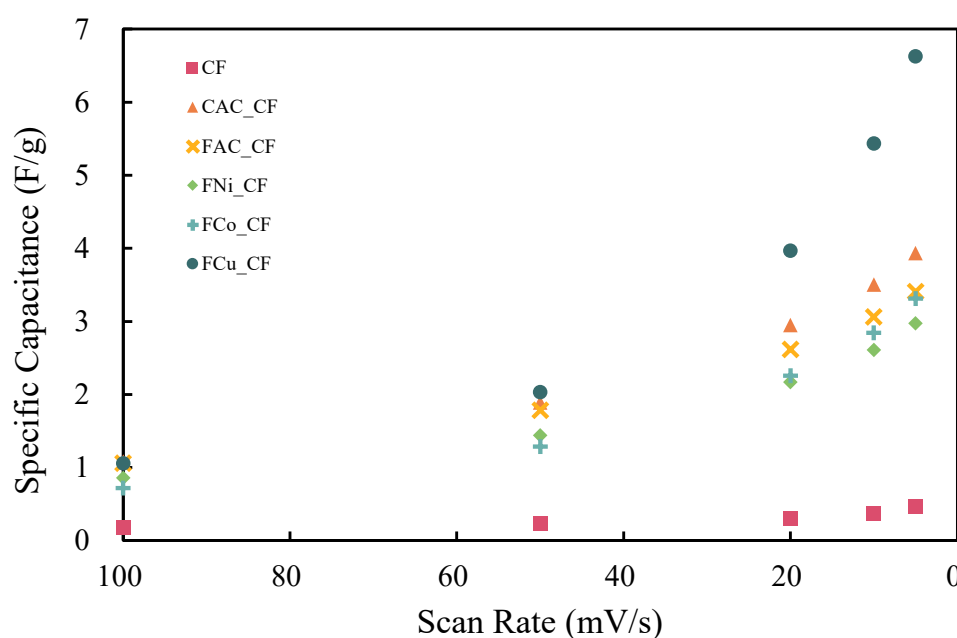


圖 4-13 各複合材料電極於不同掃描速率下的比電容值

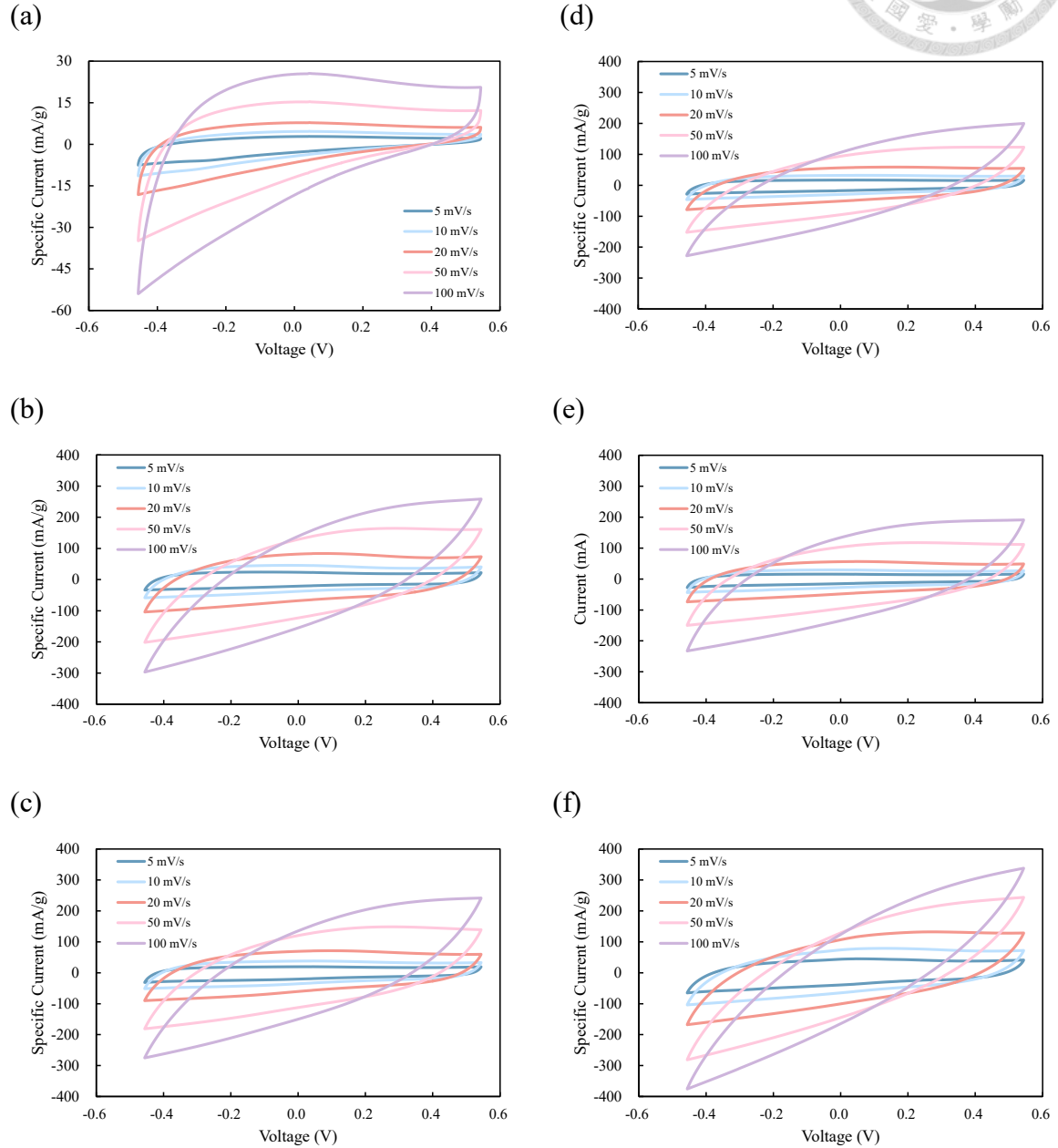


圖 4-14 循環伏安圖

(a) CF ; (b) CAC\_CF ; (c) FAC\_CF ; (d) FNi\_CF ; (e) FCo\_CF ; (f) FCu\_CF



#### 4.5.2 充放電循環測試

為評估各電極材料於多次充放電下的穩定度，本研究進行了 1000 次充放電循環，並於各循環區間 (每 50 圈計算一次) 量測電極之比容量保持率 (retention)。

圖 4-15 顯示了各測試電極在不同循環次數時的容量保持率變化。從整體趨勢來看，六種電極在經過 1000 次循環後，皆能維持至少 93% 以上的電容，顯示整體電化學穩定性尚可，但各電極間仍存在些微程度的差異。

對照組 CF 在 0 至 1000 次循環間的保持率大多落於 99.8%~100% 的範圍，數值變動極小，代表其在反覆充放電下雖容量較低，卻化學穩定度相對良好。CAC\_CF 經過 1000 次循環時比容量保持率約為 97.09%，FAC\_CF 則衰減至 98.27%，顯示真菌生物質衍生活性碳塗佈電極在長期循環下的穩定度相對較高。

金屬修飾電極方面，FNi\_CF 與 FCo\_CF 隨循環次數增加而略有加速衰減；至第 1000 次循環時，FNi\_CF 與 FCo\_CF 分別約剩 93.53%與 94.47%，顯示鎳、鈷修飾在長期使用下，可能因金屬顆粒脫落、結晶相轉變或孔隙阻塞等因素，導致衰減較大。FCu\_CF 在前 200~300 次循環內表現也相當穩定，但 1000 次循環後下降至 93.22%，與 FNi\_CF、FCo\_CF 大致相近，說明銅修飾電極同樣面臨長期循環下之劣化。

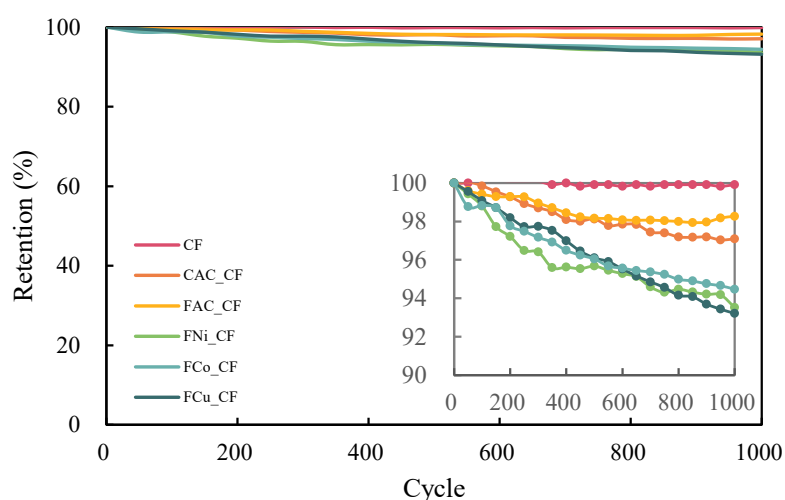


圖 4-15 各複合材料電極經 1000 次充放電循環之比容量保持率



#### 4.5.3 電化學阻抗頻譜分析

透過將電化學系統擬合成等效電路之上述電路元件，可探討系統中電極與溶液相之間之介面行為，及電極材料的電荷傳導過程之阻抗。為了進一步探討個電極材料在電化學反應過程中的傳輸阻力與界面行為，本研究利用電化學阻抗頻譜分析 (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS) 評估不同複合電極材料之阻抗特性。圖 4-16 為各樣品於 0.01 Hz 至 100 kHz 之頻率範圍所量測之奈奎斯特圖 (Nyquist plot)，圖中橫軸為實部阻抗 ( $Z_{re}$ )，縱軸為虛部阻抗 ( $-Z_{im}$ )。由於量測條件和電解液組成皆相同，各樣品的溶液電阻 ( $R_s$ ) 並沒有顯著差異，也未在中高頻區觀察到明顯的半圓段，顯示電荷轉移阻抗 ( $R_{ct}$ ) 在此頻率範圍內並不突出或已被整體電容行為所掩蓋。此外，為更直觀地檢視材料在不同頻率下的阻抗響應與相位變化，本研究亦繪製各個複合電極材料之波德圖 (Bode plot) 收錄於附錄圖 A1 之中，包含阻抗隨頻率變化及相位角 (Phase angle) 隨頻率之趨勢，如所示。以下將說明各樣品的阻抗頻譜特性及可能原因。

未改質的碳氈 (CF) 在奈奎斯特圖中表現出較高的阻抗其極化阻抗高達 208.90  $\Omega$ ，遠高於其餘樣品，代表其整體電荷傳輸與離子擴散阻力明顯較大。塗佈活性碳後的 CAC\_CF 與 FAC\_CF 樣品，極化阻抗下降至 62.00  $\Omega$  與 71.20  $\Omega$ ，顯示表面結構與導電性改善對傳輸阻力具顯著幫助。進一步比較金屬修飾電極組，FNi\_CF 與 FCo\_CF 的極化阻抗分別為 86.76 與 90.81  $\Omega$ ，略高於未吸附組，可能與吸附後形成之界面層影響離子遷移路徑有關。

FCu\_CF 擁有最低的  $R_s$  (13.02  $\Omega$ ) 與極化阻抗總和 (61.26  $\Omega$ )，亦在 Nyquist 圖中呈現最靠近原點且曲率最小之特性，代表其界面電荷傳輸最為順暢，整體電極-電解液系統具最低阻力。此結果與其在 CV 測試中展現之高電流響應與穩定輪廓相互呼應，進一步驗證其在快速充放電條件下之優勢。

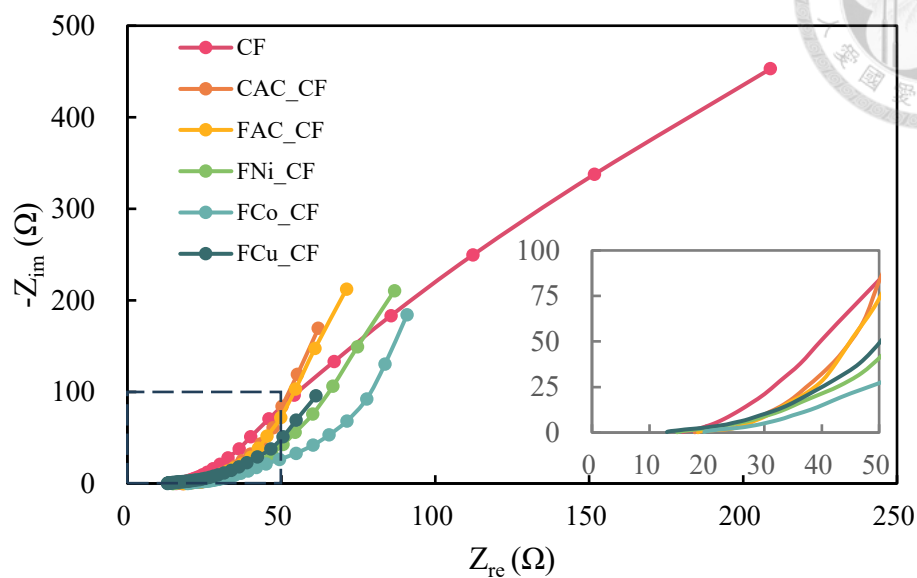


圖 4-16 各複合電極材料之奈奎斯特圖

表 4-3 複合電極材料之電化學阻抗參數

| 電極材料   | 溶液電阻 $R_s$ ( $\Omega$ ) | 極化阻抗 $R_{ct} + Z_w$ ( $\Omega$ ) | 總阻抗 ( $\Omega$ ) |
|--------|-------------------------|----------------------------------|------------------|
| CF     | 15.83                   | 193.07                           | 208.90           |
| CAC_CF | 17.90                   | 44.10                            | 62.00            |
| FAC_CF | 18.45                   | 52.74                            | 71.20            |
| FNi_CF | 14.81                   | 71.94                            | 86.76            |
| FCo_CF | 19.54                   | 71.28                            | 90.81            |
| FCu_CF | 13.02                   | 48.23                            | 61.26            |



#### 4.5.4 電化學動力學分析結果

##### 4.5.4.1 b 值法分析

為獲得合理且具有代表性的  $b$  值，需確保所選擇之掃描速率區間不會產生明顯的非穩態反應或電流畸變。在高掃描速率下，離子擴散可能來不及進入材料孔道，導致響應電流偏低，進而使  $\log(i) - \log(v)$  擬合曲線偏離理論行為 (Wang et al., 2016)。因此，本研究選擇 5、10、20 與 50 mV/s 等四組速率進行  $b$  值分析，避開高掃描速率下的非理想行為，以提高線性迴歸之準確性與代表性。結果如表 4-4 所示。

迴歸結果顯示，各樣品於氧化與還原反應中皆表現出 0.5–1 之間的  $b$  值，顯示其電荷儲存行為為電容性與擴散控制反應的混合機制。其中未修飾之 FAC\_CF 與鈷修飾之 FCo\_CF 均呈現較高的  $b$  值，顯示其電荷儲存由表面控制主導，具備較明顯的電容性特徵。而銅修飾電極 FCu\_CF 的  $b$  值最接近 0.5，為樣品中唯一顯著偏向擴散控制儲能機制的修飾電極。雖然 FCu\_CF 為非典型電容性材料，但其總比電容最高，且在電化學阻抗分析中展現最低阻抗，顯示其具有極佳的電荷傳輸通道與高能量儲存潛力。該結果指出，偏向擴散控制型儲能機制之材料仍可透過導電性與孔結構優化達成優異的性能表現，並適用於高能量密度與深度循環等儲能應用情境，補足高功率電容性材料在容量方面之不足。



表 4-4 各複合電極材料之電化學動力學參數

| 電極材料   | 氧化    |      |       | 還原    |      |       |
|--------|-------|------|-------|-------|------|-------|
|        | a     | b    | $R^2$ | a     | b    | $R^2$ |
| CF     | 0.85  | 0.74 | 1.000 | 1.05  | 0.62 | 0.999 |
| CAC_CF | 7.72  | 0.75 | 0.976 | 6.32  | 0.77 | 0.996 |
| FAC_CF | 5.87  | 0.80 | 0.988 | 6.32  | 0.74 | 0.998 |
| FNi_CF | 5.45  | 0.75 | 0.987 | 5.33  | 0.74 | 0.998 |
| FCo_CF | 4.30  | 0.82 | 0.993 | 4.29  | 0.80 | 0.999 |
| FCu_CF | 23.14 | 0.47 | 0.927 | 16.95 | 0.56 | 0.982 |

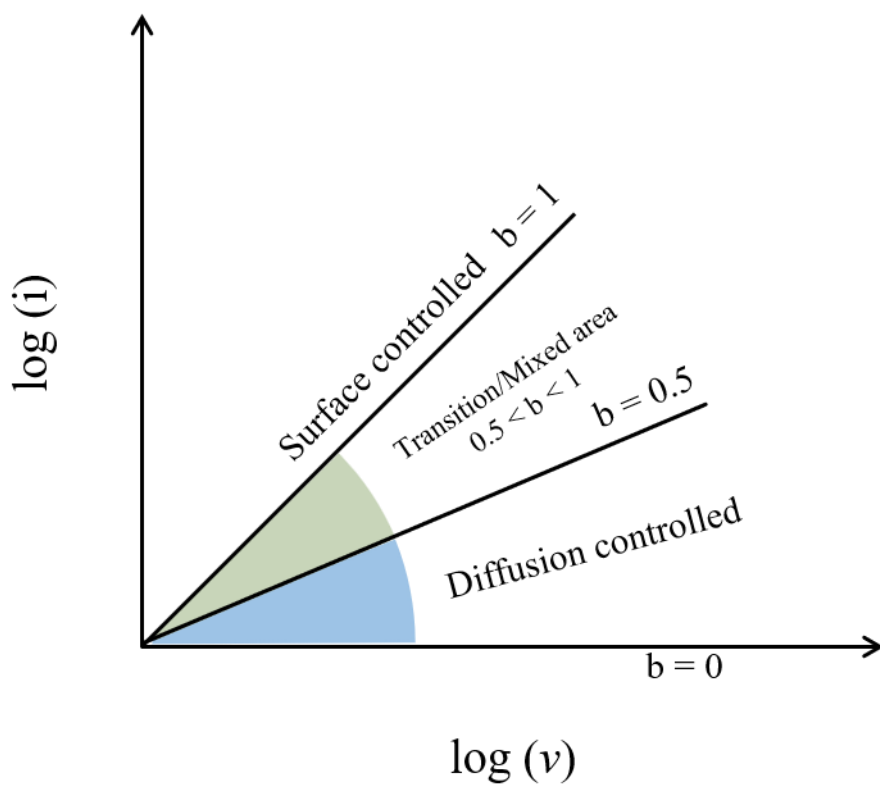


圖 4-17 電流與掃描速率對數關係下儲能機制 (Liu et al., 2018)



#### 4.5.4.2 電荷貢獻拆解法

為進一步探討不同電極材料的儲能機制，本研究採用電荷拆解法，評估電容性 (capacitive) 與擴散控制 (diffusion-controlled) 兩種貢獻。考量高掃描速率下可能因擴散限制導致的非穩態響應與擬合偏差，本研究選擇 5、10、20 mV/s 等三組較低速率進行分析，確保比電容數據具代表性並維持線性趨勢。

由結果可見，未經吸附處理之活性碳樣品 FAC\_CF 與 CAC\_CF 表現出較高的表面電容貢獻，分別為 38.2% 與 34.0%，對應其在 CV 測試中近似矩形之迴圈形貌，顯示以表面儲能為主。空白碳氈 CF 僅有 12.9% 的電容性貢獻，顯示其本質上缺乏明顯的電容行為。金屬修飾電極組別中，FNi\_CF 與 FCo\_CF 仍保有約 20–30% 的電容性貢獻，屬於典型的混合型儲能反應。FCu\_CF 則為唯一高度擴散控制主導之樣品，雖總比電容高達 22.1 F/g，但其電容性貢獻僅為 6.8%，與其較低之 b 值與 EIS 總阻抗較低的結果一致，反映其體相 (bulk) 儲能能力優異。

表 4-5 總電荷拆解法結果參數

| 電極材料   | $q_{\text{maximum}}$ |       | $q_{\text{surface}}$ |       | $q_{\text{diffusion}}(\%)$ |
|--------|----------------------|-------|----------------------|-------|----------------------------|
|        | C/g                  | $R^2$ | %                    | $R^2$ |                            |
| CF     | 1.035                | 0.995 | 12.9                 | 1.000 | 87.1                       |
| CAC_CF | 5.988                | 0.997 | 34.0                 | 0.971 | 66.0                       |
| FAC_CF | 4.929                | 0.998 | 38.2                 | 0.971 | 61.8                       |
| FNi_CF | 4.776                | 0.999 | 29.7                 | 0.978 | 70.3                       |
| FCo_CF | 6.394                | 0.995 | 20.0                 | 0.974 | 80.0                       |
| FCu_CF | 22.075               | 0.990 | 6.8                  | 0.975 | 93.2                       |



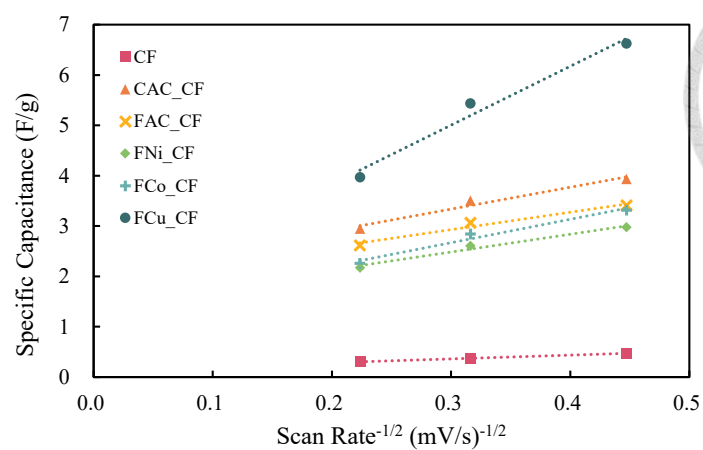


圖 4-18 比電容與掃描速率倒數平方根之線性關係圖

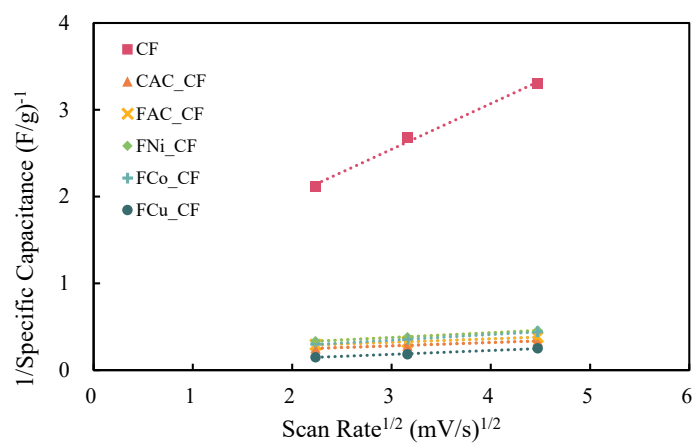


圖 4-19 比電容倒數與掃描速率平方根之線性關係圖

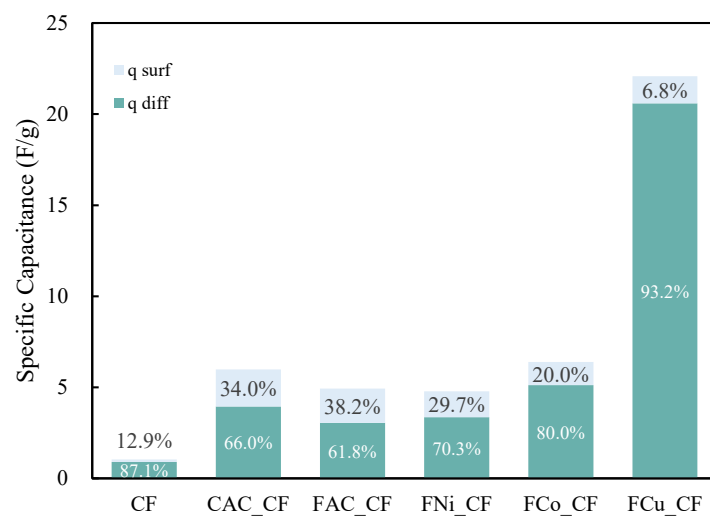


圖 4-20 儲能機制貢獻比例圖

## 第五章 結論與建議



### 5.1 結論

本研究以 *Fusarium solani* 為研究對象，探討真菌於重金屬污染控制與再利用為活性碳材料之可行性，旨在提供一種結合污染整治與生物質資源化的永續策略。研究中評估活菌對重金屬環境的耐受性與乾燥生物質對重金屬的去除效率，進而分析吸附後廢棄生物質所製備之活性碳的材料與電化學特性，探索其應用於儲能系統電極材料的潛力。實驗結果歸納如下：

1. 透過耐受性試驗，證實 *Fusarium solani* 在 750 ppm 之高濃度重金屬環境中仍然維持活性，顯示出其對  $\text{Ni}^{2+}$  與  $\text{Co}^{2+}$  具高度耐受性；對  $\text{Cu}^{2+}$  則相對敏感，但仍具有一定適應能力。此結果說明 *F. solani* 之活菌可適用於多種重金屬污染場域之整治。
2. 在乾燥生物質的吸附試驗中，本研究於 pH 值 4.0–6.0 範圍內進行三重複試驗，實驗結果發現對  $\text{Cu}^{2+}$  吸附效率最佳，最終去除率穩定落在 15% 至 18%，高於  $\text{Ni}^{2+}$  與  $\text{Co}^{2+}$  的 10% 至 15%。根據吸附容量計算，乾燥生物質對  $\text{Ni(II)}$ 、 $\text{Co(II)}$  及  $\text{Cu(II)}$  的吸附容量分別為 3.429、4.245 及 4.373 mg/g 這顯示 *F. solani* 乾燥生物質於弱酸性環境條件下，對銅離子展現出相對於其他金屬更優越的去除效能，反映其於銅污染治理上的應用潛力。
3. 在材料特性分析方面，本研究針對乾燥真菌生物質及吸附重金屬之吸附劑進行熱重分析，結果顯示樣品均呈現三階段熱解行為，第一階段於 35–250°C 間，對應於樣品中自由水與吸附水之蒸發；第二階段約發生於 250–500°C，主要為蛋白質、幾丁質等有機成分的熱裂解；而第三階段則延伸至 600°C 以上，與結構進一步碳化相關。吸附  $\text{Cu}^{2+}$  後之樣品於第二與第三階段之熱解趨勢較平緩，表現出更高熱穩定性，其最終重量剩餘可達 43.7 wt%，相較之下，空白生物質吸附劑樣品 F\_BK 之重量剩餘為 39.6 wt%。

- 
4. 在熱裂解過程中的FTIR光譜顯示吸附前後樣品在羧基、羥基與胺基等官能基峰值處有明顯變化，推測金屬離子主要與含氧官能基產生化學鍵結；其中， $\text{Cu}^{2+}$ 吸附樣品於熱裂解後在  $1635$  與  $1576\text{ cm}^{-1}$ 處仍可觀察到顯著的  $\text{C=O}$  與  $\text{C=C}$  結構，推測其對於後續形成法拉第反應中心有所助益。
  5. XRD 分析結果顯示，乾燥吸附劑樣品皆呈現非晶性，僅在  $2\theta \sim 20\text{--}24^\circ$  處出現寬弛峰，對應細胞壁中的有機質結構；衍生活性碳樣品則在  $24^\circ$ 與  $43^\circ$ 出現 (002) 與 (100) 面訊號，顯示局部石墨化現象，此結構形成有助於提升電子傳導性與結構穩定性，強化電極材料於儲能應用中的性能表現。
  6. 吸附金屬後之生物質經碳化與 KOH 活化可成功製備具孔隙結構之活性碳，搭配碳氈基材製成複合電極；其中未改質之碳氈 CF 樣品於  $5\text{ mV/s}$  掃描速率下比電容最低，僅  $0.47\text{ F/g}$ ；而銅修飾之複合電極 FCu\_CF 則最高達  $6.63\text{ F/g}$ 。
  7. 在充放電循環測試方面，六種電極材料經 1000 次循環後皆保有 93%以上之比容量，展現穩定的循環壽命。其中，生物質活性碳複合電極 FAC\_CF 與商業活性碳複合電極 CAC\_CF 之保持率分別為 98.27%與 97.09%；金屬修飾電極方面，鎳修飾樣品 FNi\_CF、鈷修飾樣品 FCo\_CF 及銅修飾樣品 FCu\_CF 分別為 93.53%、94.47%與 93.22%，其中 FCu\_CF 略高於 FNi\_CF 與 FCo\_CF。此結果顯示，真菌衍生碳材無論是否修飾金屬，皆具備良好之穩定性與電容保持能力。
  8. EIS 分析證實 FCu\_CF 樣品具最小極化阻抗與優異離子傳輸能力，奈奎斯特圖呈現傾斜線段特徵，反映其主要以電容反應為主，推測與銅的標準還原電位較高有關，進而於 CV 測試中展現法拉第貢獻。

9. 在電化學動力學分析中，各電極材料樣品之  $b$  值多介於 0.7 至 0.8，屬電容型與擴散控制反應之混合機制，FAC\_CF 與 FCo\_CF 表現出相對較高  $b$  值，顯示其具快速反應能力。進一步以電荷貢獻拆解法區分儲能來源，結果指出 FCu\_CF 雖總儲存電荷量最高，惟表面貢獻僅 6.8%，顯示其以 bulk diffusion 為主要儲能機制；反觀 FAC\_CF 與 CAC\_CF 表現出較高電容性貢獻，分別達 38.2% 與 34.0%，說明其具明顯之表面反應特性。

總結上述發現，*F. solani* 不僅可有效吸附重金屬污染物，更可透過熱裂解與活化轉化為具電化學活性的多孔碳材料，實現污染控制與材料再生雙重功能。FCu\_CF 樣品於多項指標中表現優異，顯示金屬吸附種類對後續碳材性能具顯著影響。綜上所述，*F. solani* 具備作為污染整治與儲能材料雙重應用的潛力，為實現環境永續提供可行解方。



## 5.2 建議

本研究證實 *Fusarium solani* 具備重金屬吸附潛力與 BDACs 資源化應用價值，但在推進其於實務應用與深化機制認知上，仍有多方面可進一步探討與優化，具體建議如下：

1. 在探討活菌對重金屬環境耐受性的實驗中，不同培養基可能對真菌及其孢子的生長型態產生影響，未來可進一步利用多種培養基或含重金屬的人工廢水，並結合顯微觀察與染色技術 (如螢光染色) 分析不同環境條件下真菌型態的變化，並分析其與耐受性表現之間的關聯。
2. 未來可將研究擴展至多金屬共存系統，探討金屬間競爭吸附行為及其對最終活性碳性質之影響，以模擬實際複雜的污染環境。亦可在動態流動條件下之吸附試驗，評估其對於連續處理系統的操作穩定性。
3. 建議於吸附實驗中加入等溫線模型 (如 Langmuir、Freundlich 等) 與動力學分析 (如 pseudo-first order、pseudo-second order) 進一步量化真菌生物質對不同金屬的吸附容量與速率。
4. 於研究 BDACs 方面，建議針對碳化溫度、活化方式與活化劑比例進行參數優化，探討不同熱解及活化條件對於不同重金屬摻雜活性碳的影響，以提升導電性與比電容表現。
5. 可嘗試進行非金屬雜原子參雜，或金屬氧化物複合，提升其法拉第反應活性，進一步應用於混合型超級電容器。
6. 可採用對稱或非對稱型電容器電極組裝，評估其於模組化裝置中的整體效能與耐久性。亦可搭配微生物燃料電池等生物電化學系統，探討 BDACs 作為陽極或陰極的應用前緣，進一步延伸其於綠色能源轉換或環境感測領域的實際價值。
7. 最後，建議導入生命週期評估與成本效益分析，全面評估此技術於環境與能源領域的可行性與永續性，推進真菌衍生碳材料於污染治理與儲能之應用。

# 附錄

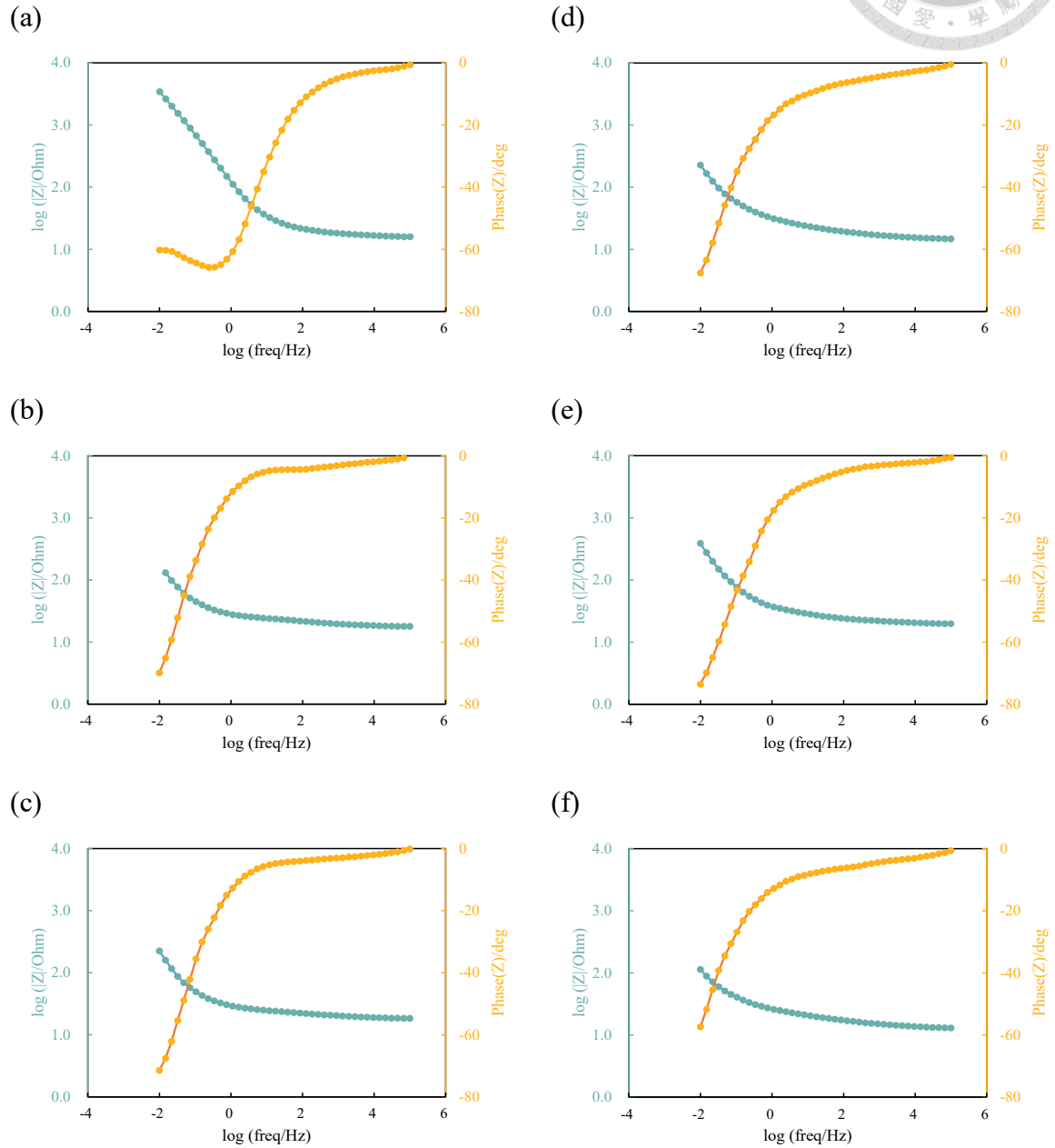


圖 A1

(a) CF ; (b) CAC\_CF ; (c) FAC\_CF ; (d) FNi\_CF ; (e) FCo\_CF ; (f) FCu\_CF



表 A1 FTIR 吸收峰對照表

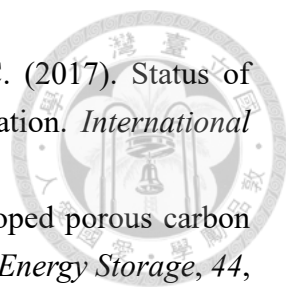
| Wavenumber<br>(cm <sup>-1</sup> ) | Functional group<br>/vibration mode                           | Description/reference                                                                                                         |
|-----------------------------------|---------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 665/837                           | $\gamma(\text{Ar-H})$                                         | Out-of-plane bending of aromatic C–H, typical for mono-/para-substituted rings (Pavia et al., 2009; Silverstein et al., 2015) |
| 986                               | $\gamma(\text{C-H})$                                          | Out-of-plane bending of terminal alkene C–H (Silverstein et al., 2015; Socrates, 2004)                                        |
| 1116/1228                         | $\nu(\text{C-O})$                                             | Stretching vibration of C–O in esters or ethers (Pavia et al., 2009; Silverstein et al., 2015)                                |
| 1517                              | $\nu(\text{C=C, Ar}) / \nu(\text{Ar C=C})$                    | Skeletal stretching of aromatic C=C bonds (Silverstein et al., 2015; Socrates, 2004)                                          |
| 1638-1692                         | $\nu(\text{C=O}) / \nu(\text{C=C})$                           | Stretching of conjugated carbonyl or alkene bonds (Pavia et al., 2009; Socrates, 2004)                                        |
| 1760                              | $\nu(\text{C=O})$                                             | Non-conjugated C=O stretching in esters/lactones (Silverstein et al., 2015; Socrates, 2004)                                   |
| 2105/2172                         | $\nu(\text{C}\equiv\text{C}) / \nu(\text{C}\equiv\text{N})$   | Stretching of triple bonds in alkynes or nitriles (Pavia et al., 2009; Silverstein et al., 2015)                              |
| 2350                              | –                                                             | Atmospheric CO <sub>2</sub> interference (Linstrom & Mallard, 2001; Pavia et al., 2009)                                       |
| 2993/3072                         | $\nu(\text{sp}^3 \text{ C-H}) / \nu(\text{sp}^2 \text{ C-H})$ | Stretching of aliphatic and aromatic/alkene C–H (Pavia et al., 2009; Silverstein et al., 2015)                                |
| 3607–3845                         | $\nu(\text{O-H})$ (free)                                      | Free hydroxyl stretching (Silverstein et al., 2015; Socrates, 2004)                                                           |

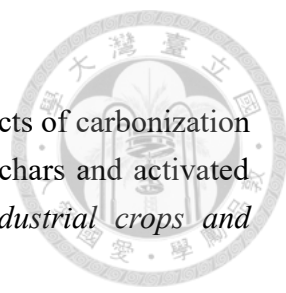
## 參考文獻

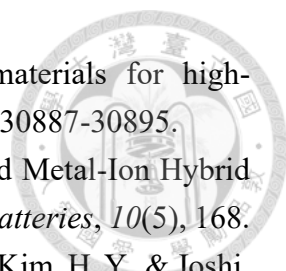


- Akhtar, N., & Mannan, M. A.-u. (2020). Mycoremediation: expunging environmental pollutants. *Biotechnology Reports*, 26, e00452.
- Akpasi, S. O., Anekwe, I. M. S., Tetteh, E. K., Amune, U. O., Shoyiga, H. O., Mahlangu, T. P., & Kiambi, S. L. (2023). Mycoremediation as a potentially promising technology: current status and prospects—a review. *Applied Sciences*, 13(8), 4978.
- Albert, Q., Baraud, F., Leleyter, L., Lemoine, M., Heutte, N., Rioult, J.-P., Sage, L., & Garon, D. (2019). Use of soil fungi in the biosorption of three trace metals (Cd, Cu, Pb): promising candidates for treatment technology? *Environmental Technology*.
- Ardizzzone, S., Fregonara, G., & Trasatti, S. (1990). “Inner” and “outer” active surface of RuO<sub>2</sub> electrodes. *Electrochimica Acta*, 35(1), 263-267.
- Bai, Y. L., Zhang, C. C., Rong, F., Guo, Z. X., & Wang, K. X. (2024). Biomass-derived carbon materials for electrochemical energy storage. *Chemistry—A European Journal*, 30(23), e202304157.
- Basova, Y. V., Edie, D. D., Badheka, P. Y., & Bellam, H.-C. (2005). The effect of precursor chemistry and preparation conditions on the formation of pore structure in metal-containing carbon fibers. *Carbon*, 43(7), 1533-1545.
- Bhatnagar, A., Hogland, W., Marques, M., & Sillanpää, M. (2013). An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications. *Chemical Engineering Journal*, 219, 499-511.
- Chen, J., Zhou, X., Mei, C., Xu, J., Zhou, S., & Wong, C.-P. (2017). Evaluating biomass-derived hierarchically porous carbon as the positive electrode material for hybrid Na-ion capacitors. *Journal of power sources*, 342, 48-55.
- Cheng, B.-H., Zeng, R. J., & Jiang, H. (2017). Recent developments of post-modification of biochar for electrochemical energy storage. *Bioresource technology*, 246, 224-233.
- Das, N. (2010). Recovery of precious metals through biosorption—a review. *Hydrometallurgy*, 103(1-4), 180-189.
- Dhankhar, R., & Hooda, A. (2011). Fungal biosorption—an alternative to meet the challenges of heavy metal pollution in aqueous solutions. *Environmental Technology*, 32(5), 467-491.
- El Sayed, M. T., & El-Sayed, A. S. (2020a). Bioremediation and tolerance of zinc ions using *Fusarium solani*. *Heliyon*, 6(9).
- El Sayed, M. T., & El-Sayed, A. S. (2020b). Tolerance and mycoremediation of silver ions by *Fusarium solani*. *Heliyon*, 6(5).



- 
- Enock, T. K., King'onde, C. K., Pogrebnoi, A., & Jande, Y. A. C. (2017). Status of biomass derived carbon materials for supercapacitor application. *International Journal of Electrochemistry*, 2017(1), 6453420.
- Fan, C., Tian, Y., Bai, S., Zhang, C., & Wu, X. (2021). Nitrogen-doped porous carbon nanosheets for high-performance supercapacitors. *Journal of Energy Storage*, 44, 103492.
- Girgis, B. S., Temerk, Y. M., Gadelrab, M. M., & Abdullah, I. D. (2007). X-ray diffraction patterns of activated carbons prepared under various conditions. *Carbon science*, 8(2), 95-100.
- Grey, C., & Tarascon, J. (2017). Sustainability and in situ monitoring in battery development. *Nature materials*, 16(1), 45-56.
- Hasdi, N. D., Ahmad, N., Ahya, M. K., & Puasa, S. W. (2023). An overview of activated carbon preparation from various precursors. *Scientific Research Journal*, 20(1), 51-87.
- Heidarinejad, Z., Dehghani, M. H., Heidari, M., Javedan, G., Ali, I., & Sillanpää, M. (2020). Methods for preparation and activation of activated carbon: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 18, 393-415.
- Jaishankar, M., Tseten, T., Anbalagan, N., Mathew, B. B., & Beeregowda, K. N. (2014). Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals. *Interdisciplinary toxicology*, 7(2), 60.
- Kalak, T. (2023). Potential use of industrial biomass waste as a sustainable energy source in the future. *Energies*, 16(4), 1783.
- Khan, I., Aftab, M., Shakir, S., Ali, M., Qayyum, S., Rehman, M. U., Haleem, K. S., & Touseef, I. (2019). Mycoremediation of heavy metal (Cd and Cr)–polluted soil through indigenous metallotolerant fungal isolates. *Environmental monitoring and assessment*, 191, 1-11.
- Kim, H., Kang, S., Li, K., Jung, D., Park, K., & Lee, J. (2021). Preparation and characterization of various chitin-glucan complexes derived from white button mushroom using a deep eutectic solvent-based ecofriendly method. *International Journal of Biological Macromolecules*, 169, 122-129.
- Kumar, V., & Dwivedi, S. K. (2021). Mycoremediation of heavy metals: processes, mechanisms, and affecting factors. *Environmental Science and Pollution Research*, 28(9), 10375-10412.
- Kurniawan, T. A., Chan, G. Y., Lo, W.-H., & Babel, S. (2006). Physico–chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals. *Chemical Engineering Journal*, 118(1-2), 83-98.
- Li, D., Zhao, L., Cao, X., Xiao, Z., Nan, H., & Qiu, H. (2021). Nickel-catalyzed formation of mesoporous carbon structure promoted capacitive performance of exhausted

- 
- biochar. *Chemical Engineering Journal*, 406, 126856.
- Li, W., Yang, K., Peng, J., Zhang, L., Guo, S., & Xia, H. (2008). Effects of carbonization temperatures on characteristics of porosity in coconut shell chars and activated carbons derived from carbonized coconut shell chars. *Industrial crops and products*, 28(2), 190-198.
- Liaquat, F., Haroon, U., Munis, M. F. H., Arif, S., Khizar, M., Ali, W., Shengquan, C., & Qunlu, L. (2021). Efficient recovery of metal tolerant fungi from the soil of industrial area and determination of their biosorption capacity. *Environmental Technology & Innovation*, 21, 101237.
- Linstrom, P. J., & Mallard, W. G. (2001). The NIST Chemistry WebBook: A chemical data resource on the internet. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 46(5), 1059-1063.
- Liu, J., Wang, J., Xu, C., Jiang, H., Li, C., Zhang, L., Lin, J., & Shen, Z. X. (2018). Advanced energy storage devices: basic principles, analytical methods, and rational materials design. *Advanced science*, 5(1), 1700322.
- Lua, A. C., & Yang, T. (2004). Effect of activation temperature on the textural and chemical properties of potassium hydroxide activated carbon prepared from pistachio-nut shell. *Journal of colloid and interface science*, 274(2), 594-601.
- Oladipo, O. G., Awotoye, O. O., Olayinka, A., Bezuidenhout, C. C., & Maboeta, M. S. (2018). Heavy metal tolerance traits of filamentous fungi isolated from gold and gemstone mining sites. *Brazilian journal of microbiology*, 49, 29-37.
- Pavia, D. L., Lampman, G. M., Kriz, G. S., & Vyvyan, J. (2009). Introduction to spectroscopy, 4th. *Brooks/Cole, USA*, 691-695.
- Priya, D. S., Kennedy, L. J., & Anand, G. T. (2023). Emerging trends in biomass-derived porous carbon materials for energy storage application: A critical review. *Materials Today Sustainability*, 21, 100320.
- Rajamani, R., Vinoth Kumar, B., Sujith, A., & Karthick, E. (2018). Activated carbon production from waste biomass. *Int. J. Eng. Technol*, 7, 345-348.
- Rawat, S., Wang, C.-T., Lay, C.-H., Hotha, S., & Bhaskar, T. (2023). Sustainable biochar for advanced electrochemical/energy storage applications. *Journal of Energy Storage*, 63, 107115.
- Reza, M. S., Yun, C. S., Afroze, S., Radenahmad, N., Bakar, M. S. A., Saidur, R., Taweekun, J., & Azad, A. K. (2020). Preparation of activated carbon from biomass and its' applications in water and gas purification, a review. *Arab Journal of Basic and Applied Sciences*, 27(1), 208-238.
- Rhodes, C. J. (2014). Mycoremediation (bioremediation with fungi)–growing mushrooms to clean the earth. *Chemical Speciation & Bioavailability*, 26(3), 196-198.

- 
- Ruan, C., Ai, K., & Lu, L. (2014). Biomass-derived carbon materials for high-performance supercapacitor electrodes. *Rsc Advances*, 4(58), 30887-30895.
- Shah, S. S. (2024). Biomass-Derived Carbon Materials for Advanced Metal-Ion Hybrid Supercapacitors: A Step Towards More Sustainable Energy. *Batteries*, 10(5), 168.
- Shrestha, R., Ban, S., Devkota, S., Sharma, S., Joshi, R., Tiwari, A. P., Kim, H. Y., & Joshi, M. K. (2021). Technological trends in heavy metals removal from industrial wastewater: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(4), 105688.
- Shulga, Y. M., Kabachkov, E. N., Korepanov, V. I., Khodos, I. I., Kovalev, D. Y., Melezhik, A. V., Tkachev, A. G., & Gutsev, G. L. (2021). The Concentration of C (sp<sup>3</sup>) Atoms and Properties of an Activated Carbon with over 3000 m<sup>2</sup>/g BET Surface Area. *Nanomaterials*, 11(5), 1324.
- Silverstein, R. M., Webster, F. X., Kiemle, D. J., & Bryce, D. L. (2015). Spectrometric identification of organic compounds. In *Spectrometric identification of organic compounds* (pp. 455-455).
- Singh, J., Kant, K., Sharma, H., & Rana, K. (2008). Bioaccumulation of cadmium in tissues of *Cirrhina mrigala* and *Catla catla*. *Asian J Exp Sci*, 22, 411-414.
- Singh, R., Gautam, N., Mishra, A., & Gupta, R. (2011). Heavy metals and living systems: An overview. *Indian journal of pharmacology*, 43(3), 246-253.
- Socrates, G. (2004). *Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts*. John Wiley & Sons.
- Sun, J., Zou, X., Ning, Z., Sun, M., Peng, J., & Xiao, T. (2012). Culturable microbial groups and thallium-tolerant fungi in soils with high thallium contamination. *Science of the Total Environment*, 441, 258-264.
- Sun, K., Zhang, Z., Peng, H., Zhao, G., Ma, G., & Lei, Z. (2018). Hybrid symmetric supercapacitor assembled by renewable corn silks based porous carbon and redox-active electrolytes. *Materials Chemistry and Physics*, 218, 229-238.
- Tanger, P., Field, J. L., Jahn, C. E., DeFoort, M. W., & Leach, J. E. (2013). Biomass for thermochemical conversion: targets and challenges. *Frontiers in plant science*, 4, 218.
- Tchounwou, P. B., Yedjou, C. G., Patlolla, A. K., & Sutton, D. J. (2012). Heavy metal toxicity and the environment. *Molecular, clinical and environmental toxicology: volume 3: environmental toxicology*, 133-164.
- Thomas, P., Lai, C. W., & Johan, M. R. B. (2019). Recent developments in biomass-derived carbon as a potential sustainable material for super-capacitor-based energy storage and environmental applications. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 140, 54-85.
- Viswanathan, B., Neel, P. I., & Varadarajan, T. (2009). Methods of activation and specific

- applications of carbon materials. *India, Chennai*, 600(36), 1-160.
- Wang, H., Li, Z., & Mitlin, D. (2014). Tailoring biomass-derived carbon nanoarchitectures for high-performance supercapacitors. *ChemElectroChem*, 1(2), 332-337.
- Wang, J., Senkovska, I., Kaskel, S., & Liu, Q. (2014). Chemically activated fungi-based porous carbons for hydrogen storage. *Carbon*, 75, 372-380.
- Wang, Y., Song, Y., & Xia, Y. (2016). Electrochemical capacitors: mechanism, materials, systems, characterization and applications. *Chemical society reviews*, 45(21), 5925-5950.
- Wang, Y., Xu, T., Liu, K., Zhang, M., Cai, X. M., & Si, C. (2024). Biomass-based materials for advanced supercapacitor: principles, progress, and perspectives. *Aggregate*, 5(1), e428.
- Wu, X., Wang, Y., Zhong, R., & Li, B. (2021). Nitrogen and sulfur dual-doped hierarchical porous carbon derived from bacterial cellulose for high performance supercapacitor. *Diamond and Related Materials*, 116, 108447.
- Xie, K., Zhang, W., Ren, K., Zhu, E., Lu, J., Chen, J., Yin, P., Yang, L., Guan, X., & Wang, G. (2023). Electrochemical performance of corn waste derived carbon electrodes based on the intrinsic biomass properties. *Materials*, 16(14), 5022.
- Xie, Z., Shang, X., Yan, J., Hussain, T., Nie, P., & Liu, J. (2018). Biomass-derived porous carbon anode for high-performance capacitive deionization. *Electrochimica Acta*, 290, 666-675.