



111年度土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗 期末報告(定稿)

一、專案基本資料表

申請編號：

專案性質	■實驗性質 □非實驗性質		專案技術編碼	LAB- R - R - R2 - M <small>(如非實驗性質含氣溶劑之生物整治模場為 NLAB-S-R-C1-B，填寫請參考附件1-4)</small>	
專案類別(單選)	■研究型 □模場型		研究主題	■整治 □調查 □其他	
申請機構系所	淡江大學學校財團法人淡江大學 水資源及環境工程學系				
機構地址	新北市淡水區英專路151				
專案主持人	彭晴玉	職等/職稱	助理教授		
專案名稱	中文	奈米鐵/活性碳流動電極電容去離子系統整治含砷地下水			
	英文	Nano Iron/Activated Carbon Flow-Electrode Capacitive Deionization (FCDI) System for Remediation of Arsenic-Rich Groundwater			
	關鍵字	流動電極電容去離子、奈米鐵、地下水、砷			
執行期程	自民國 111 年 9 月 1 日起 至 民國 112 年 10 月 31 日止				
專案主持人	姓名：彭晴玉	E-mail：cypeng@gms.tku.edu.tw	專線：02-26215656 ext 3267	手機：0988515690	
專/兼任人員	姓名：陳怡鈞	E-mail：emico1025@gmail.com	手機：0973492999		
	姓名：張淙宣	E-mail：m13jkl1247a@gmail.com	手機：0903606372		
	姓名：汪庭伊	E-mail：408510195@gms.tku.edu.tw	手機：0968221116		
經費分析總表 (僅模場試驗專案需填寫兩年度金額)	專案預估 總經費		第一年 申請金額	第二年 申請金額	編列說明
	1.	人事費用	339,803		(1~5項相加之50%為限)
	2.	設備使用含維護費	31,690		(與計畫實驗相關)
	3.	耗材與主要費用	332,795		(與計畫主體相關)
	4.	其它研究相關費用	0		(含差旅與租賃費用)
	5.	雜項費用	15,712		(1~6項相加之5%為限)
	6.	行政管理費	80,000		(1~5項相加之10%為限)
	7.	自籌款	0		(申請單位自行籌備款項)
申請補助金額(1~6項)		800,000		總金額：800,000	
計畫總金額(1~7項)		800,000		總金額：800,000	

專案主持人：

日期：10/25/2023



土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案 111 年度專案成果績效自評表

一、專案基本資料

填表日期：112 年 10 月 25 日

專案性質	<input checked="" type="checkbox"/> 實驗性質 <input type="checkbox"/> 非實驗性質	專案類別	<input checked="" type="checkbox"/> 研究型 <input type="checkbox"/> 模場型
研究主題	<input checked="" type="checkbox"/> 整治 <input type="checkbox"/> 調查 <input type="checkbox"/> 其他		
執行機構	淡江大學學校財團法人淡江大學 水資源及環境工程學系	專案主持人	彭晴玉
專案名稱	奈米鐵/活性碳流動電極電容去離子系統整治含砷地下水		
專案執行期程	<input type="checkbox"/> 申請階段 <input type="checkbox"/> 期中 <input checked="" type="checkbox"/> 期末		

二、成果績效自評

「計畫總預估數」應與計畫審查核定值相符，請執行單位依實際達成之量化成果填寫於欄位中。

(一) 學術面

項目		目標達成程度				備註 (說明未達成原因或學術產出發表名稱)
		申請 預估數	期中 達成數	期末 達成數	結案後半年 達成率	
A 學術產出及活動	1. 國內投稿 (篇數)	(1) 論文				
		(2) 研討會論文	1	2	2	
	2. 國外投稿 (篇數)	(1) 期刊論文				
		(2) 國際研討會 論文發表	1		1	

1. 奈米四氧化三鐵流動式電極電容去離子(FCDI)系統整治含砷地下水
2. 添加碳黑對活性碳流動電極電容去離子(FCDI)系統之脫鹽效能研究

已投稿 1 篇國際研討會



項目	目標達成程度		申請 預估數	期中 達成數	期末 達成數	結案後半年 達成率	備註 (說明未達成 原因或學術產 出發表名稱)
							論文於 6th BDI&E 2023 conference，並已口頭發表完成。 Nano Fe ₃ O ₄ /AC composites for Arsenic Removal in Groundwater with Flow-electrode Capacitive Deionization (FCDI) System
	3.報告 (篇數)	(1)技術報告 (2)研究報告					
	4.專著(本數)						
	5.辦理學術 會議(場數)	(1)研討/說明會					
		(2)成果發表會					
		(3)論壇					
	6.研發改良 技術(項數)	(1)已開發技術					
		(2)技術平台					
B 人 才 培 育	7.研發人員 (人數)	(1)碩士	2	2	2		
		(2)博士	1	1	1		
	8.研究團隊 (個數)	(1)跨領域團隊					
		(2)跨機構團隊					
(3)形成研究中心							
(4)形成實驗室							
9.其他指標 (請自行命名)	(請自填)						



(二) 產業面

項目		目標達成程度		申請 預估數	期中 達成數	期末 達成數	結案後半年 達成率	備註 (說明未達成原因或專利、技術轉移相關詳細資料)
		已核准	申請中					
A 智慧 財產權	1.專利 (件數)	已核准	發明					
			新型/設計					
			合計					
		申請中	發明					
			新型/設計					
			合計					
B 研發 技術轉 移	2.先期技術 成果移轉	件數						
		授權金(仟元)						
		衍生利益金 (仟元)						
	3.技術移轉 (專利)	件數						
		授權金(仟元)						
		衍生利益金 (仟元)						
	4.技術移轉 (應用技術)	件數						
		授權金(仟元)						
		衍生利益金 (仟元)						
	5.可移轉 產業技術	(1)技術(件數)						
		(2)品種/系 (件數)						
	C 產學研 合作	6.促成合作 研究	件數					
金額(仟元)								
7.促成投資		件數						
		投資金額 (仟元)						
8.促成取得		件數						



項目	目標達成程度		申請 預估數	期中 達成數	期末 達成數	結案後半年 達成率	備註 (說明未達成原因或專利、技術轉移相關詳細資料)
	業界科專	業界投資金額 (仟元)					
9.其他指標 (請自行命名)	(請自填)						

(三) 政策面

項目	目標達成程度		申請預 估數	期中 達成數	期末 達成數	結案後半年 達成率	備註 (說明未達成原因或其他詳細資料)
	1.技術服務	次數 收入(仟元)					
A 服務 便民	1.技術服務	次數					
		收入(仟元)					
B 政策 推動	2.諮詢服務	次數					
		收入(仟元)					
C 技術 效益	3.協助政府推動 (件數)	(1)政策					
		(2)法規					
7.其他指標 (請自行命名)	(請自填)	4.整治技術提升(%)					
		5.整治成本降低(%)					
		6.提升能源效率(%)					

三、請依前述學術面、產業面、政策面等預期量化成果，具體敘明研究成果對本署政策推動之助益。(200字為限)

學術面(如國內外研討會、期刊投稿件數、或人才培育碩博士生說明)



目前已投稿至國內研討會 2 篇，國際研討會論文 1 篇，並於國際研討會口頭報告計畫中之成果，亦積極培育碩士生 2 人與博士生 1 人，預計未來可成為土壤與地下水整治技術之專業人才。

產業面(如合作研發產業、申請專利、洽談技術移轉廠商件數說明)

由於此計畫是第一年執行土壤及地下水整治基金研究型計畫，今年並無規劃與產業面的鏈結，但未來可與相關產業合作研發與申請專利。

政策面(如整治費用降低、特定污染物整治效益提升、或提供政府作為監測/管制標準、核、場址管理等政策及法規研訂之參考)

1. 務實改善含砷地下水整治程序，降低地下水污染整治成本，並提升含砷地下水處理效率。
2. 增進特定污染物移除之效能，對於發展低能耗、永續性之水處理系統有正面助益。

四、產業界資源投入表

專案執行若有與產業界合作，請執行單位依實際量化成果填寫於欄位中。

投入資源類別	數量	說明
1.自籌款	0 元	目前計畫沒有產業界資源投入
2.人力	0 人月	
3.設備	無	
4.其他資源 (請自行增列)	無	



二、 研究成果中英文摘要

中文摘要：

地下水之砷污染將影響地下水作為農業灌溉或飲用水源之應用，如何有效整治地下水的砷污染值得關注。本研究提出新穎的流動電極電容去離子系統(Flow-Electrode Capacitive Deionization, FCDI)應用於整治地下水之砷污染。

研究中測試四種流動式電極材料，發現最適合應用於 FCDI 系統去除砷之流動式電極材料為 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}$ 複合材料； $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}$ 複合材料是由 230-240 nm 圓形奈米 Fe_3O_4 顆粒佈滿活性碳材料， Fe_3O_4 保有立方尖晶石 (spinel) 結晶結構之 (311) 晶格面； $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}$ 複合材料的等溫吸脫附曲線屬於 Type IV- H4 類型，BET 比表面積為 $740.14 \text{ m}^2/\text{g}$ ，中孔佔總孔體積的比例 ($V_{\text{meso}}/V_{\text{tot}}$) 為 77.7%，比電容值為 39.05 F/g (當掃描速率為 1 mV/s)。

以 5 wt% $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}$ 複合材料為 FCDI 流動式電極材料，並以 SCC 操作模式與 1.2 V 操作時，FCDI 系統擁有優異的 As 平均鹽類去除速率 (Average Salt Removal Rate (ASRR): $1.5 \times 10^{-5} \text{ mmol/min/cm}^2$)，表現良好的 As/Na 選擇性 (0.9)，較高的充電效率 (22.1%) 與較低的能源消耗 (22.43 kWh/mole)，本研究水熱合成之 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}$ 複合材料為深具潛力的去除水中砷之流動式電極材料。

FCDI 系統處理不同砷濃度溶液時，顯示處理水中的砷濃度越高，可有最好的 ASRR 和最低的能源消耗；當溶液中有相同莫耳濃度之陰離子存在時， HCO_3^- 的存在相較於 Cl^- 或 SO_4^{2-} ，明顯對帶負電荷的砷酸根離子 (HAsO_4^{2-} 與 H_2AsO_4^-) 造成更顯著的負面影響； $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}$ 複合材料可被清洗再次回收使用，但仍需更多次使用或更長期的回收再用之後續研究。



Abstract

Arsenic pollution in groundwaters will affect groundwater applications for agricultural irrigation and as drinking water sources. Effective remediation of arsenic pollution in groundwaters deserves more attention. This study is devoted to develop emerging technology of Flow-Electrode Capacitive Deionization (FCDI) system to remove arsenic pollution in groundwater.

Four flow-electrode materials were examined in this study. $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}$ composite was found to be the most promising flow-electrode material for the FCDI system to remove As. $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}$ composite had 230-240 nm circular nanoparticles covered on AC, in which Fe_3O_4 remained cubic spinel structure with (311) crystalline phase. The adsorption-desorption isothermal curve of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}$ composite was Type IV-H4 and its specific surface area was $740.14 \text{ m}^2/\text{g}$ with mesopore to total pore volume ratio ($V_{\text{meso}}/V_{\text{tot}}$) of 77.7%. The specific capacitance of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}$ composite was 39.05 F/g at the scan rate of 1 mV/s.

5 wt% $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}$ composite as FCDI flow-electrode material, operating in SCC mode and 1.2 V, possessed the outstanding As Average Salt Removal Rate (ASRR: $1.5 \times 10^{-5} \text{ mmol}/\text{min}/\text{cm}^2$), good As/Na selectivity (0.9), higher charge efficiency (22.1%) and lower energy consumption (22.43 kWh/mole). This finding suggested that the hydrothermal synthesized $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}$ composite is the promising flow-electrode material for removal of As in water.

Treating different levels of As solution with FCDI system indicated high level of As in solution can result in better ASRR and lower energy consumption. When same molar concentration of anions co-existed in the As solution, the existence of HCO_3^- comparing to Cl^- or SO_4^{2-} had more negative impact on negatively charged arsenate ions (HAsO_4^{2-} and H_2AsO_4^-). $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}$ composite can be cleaned and reused in FCDI system, but more studies are needed for multiple or long-term usage of reused $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}$ composite.



目錄

(一) 前言.....	1
1.1 地下水之砷污染.....	1
1.2 傳統整治砷污染地下水之處理技術.....	2
(二) 研究目的.....	3
(三) 文獻探討.....	3
3.1 脫鹽技術發展.....	3
3.2 電容去離子(CDI).....	3
3.3 流動式電極電容去離子技術.....	7
3.4 建構奈米鐵/活性碳流動電極電容去離子系統.....	8
(四) 研究方法與過程.....	10
4.1 研究架構.....	10
4.2 實驗藥品與儀器設備.....	11
4.3 流動式電極材料之製作與準備.....	13
4.4 流動式電極材料之特性分析.....	15
4.5 流動式電極電容去離子.....	18
4.6 研究進度及預期完成之工作項目(甘特圖).....	21
(五) 結果與討論.....	22
5.1 流動電極材料物理化學特性分析.....	22
5.2 流動電極材料電化學特性分析.....	35
5.3 流動式電極電容去離子.....	44
5.3.1 以不同 NaCl 濃度建構流動式電極電容去離子系統.....	44



5.3.2 流動式電極電容去離子系統以 SCC 操作模式去除水中之砷.....	59
5.3.3 流動式電極電容去離子系統以 ICC 操作模式去除水中之砷.....	73
5.3.4 操作電壓對流動式電極電容去離子系統之效能影響.....	76
5.3.5 流動式電極電容去離子系統處理不同砷濃度.....	79
5.3.6 陰離子競爭效應.....	82
5.3.7 流動式電極回收再用可行性.....	85
5.3.8 未來應用可行性評估.....	87
(六) 參考文獻.....	88



圖目錄

Figure 3.1 電容去離子 (CDI) 系統之電吸附與脫附程序 (Dykstra, 2018).....	4
Figure 3.2 流動電極電容去離子(FCDI)系統整治含砷地下水示意圖.....	9
Figure 4.1 流動電極電容去離子系統應用於整治含砷(As)地下水之研究架構.....	10
Figure 4.2 奈米鐵/活性碳複合材料合成方法.....	14
Figure 4.3 三極式電化學量測系統示意圖.....	17
Figure 4.4 流動電極電容去離子系統示意圖 (a) 獨立封閉系統(ICC), (b) 短流封閉系統(SCC), 和 (c) 電極板(石墨板)之流道設計.....	20
Figure 5.1.1 流動式電極材料(商業購買 Fe_3O_4 、水熱合成 Fe_3O_4 、 Fe_3O_4/AC 複合材料、AC)之 XRD 晶格結構分析.....	24
Figure 5.1.2 活性碳(AC)之 SEM 表面型態.....	25
Figure 5.1.3 商業購買 Fe_3O_4 之 SEM 表面型態 (a) 1 KX, (b) 5 KX, (c) 10 KX, (d) 30 KX, (e) 顆粒尺寸量測 30 KX, (f) 顆粒尺寸量測 30 KX, (g) EDX.....	26
Figure 5.1.4 實驗室自行水熱合成之 Fe_3O_4 之 SEM 表面型態 (a) 1 KX, (b) 5 KX, (c) 10 KX, (d) 30 KX, (e) 顆粒尺寸量測 30 KX, (f) EDX.....	27
Figure 5.1.5 水熱合成之奈米 Fe_3O_4/AC 複合材料之 SEM 表面型態 (a) 1 KX, (b) 5 KX, (c) 10 KX, (d) 30 KX, (e) 顆粒尺寸量測 30 KX, (f) EDX.....	28
Figure 5.1.6 活性碳(AC)之氮氣等溫吸脫附曲線.....	29
Figure 5.1.7 (a) 商業購買之奈米 Fe_3O_4 和 (b) 實驗室自行水熱法合成之奈米 Fe_3O_4 氮氣等溫吸脫附曲線.....	30
Figure 5.1.8 奈米 Fe_3O_4/AC 複合材料之氮氣等溫吸脫附曲線.....	31
Figure 5.1.9 商業購買奈米 Fe_3O_4 、自行水熱法合成奈米 Fe_3O_4 、AC、奈米 Fe_3O_4/AC 複合材料之氮氣等溫吸脫附曲線綜合比較.....	32
Figure 5.1.10 (a) 商業購買奈米 Fe_3O_4 、(b)自行水熱法合成奈米 Fe_3O_4 、(c)奈米	34



Fe ₃ O ₄ / AC 複合材料之磁滯曲線.....	
Figure 5.2.1 活性碳(AC)於不同掃描速率之循環伏安圖.....	37
Figure 5.2.2 商業購買奈米 Fe ₃ O ₄ 於不同掃描速率之循環伏安圖.....	38
Figure 5.2.3 實驗室自行車水熱合成之奈米 Fe ₃ O ₄ 於不同掃描速率之循環伏安圖.....	39
Figure 5.2.4 奈米 Fe ₃ O ₄ /AC 複合材料於不同掃描速率之循環伏安圖.....	40
Figure 5.2.5 四種流動式電極材料(商業購買奈米 Fe ₃ O ₄ 、自行車水熱合成奈米 Fe ₃ O ₄ 、AC、奈米 Fe ₃ O ₄ /AC 複合材料)於掃描速率 1 mV/s 之循環伏安圖.....	41
Figure 5.2.6 四種流動式電極材料(商業購買奈米 Fe ₃ O ₄ 、自行車水熱合成奈米 Fe ₃ O ₄ 、AC、奈米 Fe ₃ O ₄ /AC 複合材料)之比電容值隨掃描速率之變化.....	42
Figure 5.2.7 (a)自行合成 nano Fe ₃ O ₄ 與(b) nano Fe ₃ O ₄ /AC 複合材料流動式電極材料之電化學阻抗頻譜分析(EIS).....	43
Figure 5.3.1.1 進流水與流動式電極端之(a)導電度與(b)系統電流變化 ([NaCl]= 1 g/L)...	46
Figure 5.3.1.2 進流水與流動式電極端之(a)導電度與(b)系統電流變化 ([NaCl]= 10 g/L).....	47
Figure 5.3.1.3 進流水與流動式電極端之(a)導電度與(b)系統電流變化 ([NaCl]= 20 g/L).....	48
Figure 5.3.1.4 進流水與流動式電極端之(a)導電度與(b)系統電流變化 ([NaCl]= 30 g/L)	49
Figure 5.3.1.5 進流水與流動式電極端之(a)導電度與(b)系統電流變化 ([NaCl]= 35 g/L)	50
Figure 5.3.1.6 FCDI 系統以 AC 為流動式電極(SCC 操作模式)去除 1-35 g/L NaCl 之平均鹽類去除速率(ASRR)與電荷效率.....	57
Figure 5.3.2.1 FCDI 系統以 5 wt% AC 為流動式電極(SCC 操作模式)去除 500 mg/L Na ₂ HAsO ₄ ·7H ₂ O 之進流水與流動式電極端之(a)導電度與(b)砷或鈉濃度變化 (理論[As] ₀ = 120 mg/L, [Na] ₀ = 73.7 mg/L)	62



Figure 5.3.2.2 FCDI 系統以 5 wt% AC 為流動式電極(SCC 操作模式)去除 500 mg/L $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 之系統(a)電流與(b) pH 值變化.....	63
Figure 5.3.2.3 FCDI 系統以 5 wt% 商業 Fe_3O_4 為流動式電極(SCC 操作模式)去除 500 mg/L $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 之進流水與流動式電極端之(a)導電度與(b)砷或鈉濃度變化 (理論 $[\text{As}]_0 = 120 \text{ mg/L}$, $[\text{Na}]_0 = 73.7 \text{ mg/L}$).....	64
Figure 5.3.2.4 FCDI 系統以 5 wt% 商業 Fe_3O_4 為流動式電極(SCC 操作模式)去除 500 mg/L $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 之系統(a)電流與(b) pH 值變化.....	65
Figure 5.3.2.5 FCDI 系統以 5 wt% AC+1 wt% 商業 Fe_3O_4 為流動式電極(SCC 操作模式)去除 500 mg/L $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 之進流水與流動式電極端之(a)導電度與(b)砷或鈉濃度變化 (理論 $[\text{As}]_0 = 120 \text{ mg/L}$, $[\text{Na}]_0 = 73.7 \text{ mg/L}$).....	66
Figure 5.3.2.6 FCDI 系統以 5 wt% AC+1 wt% 商業 Fe_3O_4 為流動式電極(SCC 操作模式)去除 500 mg/L $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 之系統(a)電流與(b) pH 值變化.....	67
Figure 5.3.2.7 FCDI 系統以 5 wt% $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}$ 複合材料為流動式電極(SCC 操作模式)去除 500 mg/L $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 之進流水與流動式電極端之(a)導電度與(b)砷或鈉濃度變化 (理論 $[\text{As}]_0 = 120 \text{ mg/L}$, $[\text{Na}]_0 = 73.7 \text{ mg/L}$).....	68
Figure 5.3.2.8 FCDI 系統以 5 wt% $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}$ 複合材料為流動式電極(SCC 操作模式)去除 500 mg/L $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 之系統(a)電流與(b) pH 值變化.....	69
Figure 5.3.2.9 四種流動式電極材料於 FCDI 系統(SCC 模式)表現綜合比較.....	71
Figure 5.3.3.1 三種流動式電極材料於 FCDI 系統(ICC 模式)表現綜合比較.....	74
Figure 5.3.4.1 操作電壓對 FCDI 系統表現綜合比較.....	77
Figure 5.3.5.1 FCDI 系統處理不同砷濃度($[\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}] = 500, 100, 50 \text{ mg/L}$)之綜合表現.....	80
Figure 5.3.6.1 陰離子 (a) Cl^- 、(b) SO_4^{2-} 與(c) HCO_3^- 存在對 FCDI 系統去除砷之競爭效應.....	83
Figure 5.3.7.1 回收再用 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}$ 複合材料之 FCDI 表現.....	85



表目錄

Table 1.1 台灣針對地下水或飲用水中砷之法規標準.....	2
Table 4.1 研究使用之化學藥品廠牌與型號.....	11
Table 4.2 研究使用之儀器設備廠牌與型號.....	12
Table 5.1.1 四種流動式電極材料之孔洞特徵分析.....	33
Table 5.2.1 四種流動式電極材料(商業購買奈米 Fe_3O_4 、自行車水熱合成奈米 Fe_3O_4 、AC、奈米 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}$ 複合材料在不同掃描速率下之比電容值.....	42
Table 5.3.1.1 FCDI 系統以 AC 為流動式電極(SCC 操作模式)去除 1 g/L NaCl 之去除效率、平均鹽類去除速率(ASRR)、電荷效率與能源消耗.....	51
Table 5.3.1.2 FCDI 系統以 AC 為流動式電極(SCC 操作模式)去除 10 g/L NaCl 之去除效率、平均鹽類去除速率(ASRR)、電荷效率與能源消耗.....	52
Table 5.3.1.3 FCDI 系統以 AC 為流動式電極(SCC 操作模式)去除 20 g/L NaCl 之去除效率、平均鹽類去除速率(ASRR)、電荷效率與能源消耗.....	53
Table 5.3.1.4 FCDI 系統以 AC 為流動式電極(SCC 操作模式)去除 30 g/L NaCl 之去除效率、平均鹽類去除速率(ASRR)、電荷效率與能源消耗.....	54
Table 5.3.1.5 FCDI 系統以 AC 為流動式電極(SCC 操作模式)去除 35 g/L NaCl 之去除效率、平均鹽類去除速率(ASRR)、電荷效率與能源消耗.....	55
Table 5.3.1.6 FCDI 系統以 AC 為流動式電極(SCC 操作模式)去除 1-35 g/L NaCl 之去除效率、平均鹽類去除速率(ASRR)、電荷效率與能源消耗.....	58
Table 5.3.2.1 四種流動式電極材料於 FCDI 系統(SCC 模式)表現綜合比較.....	72
Table 5.3.3.1 三種流動式電極材料於 FCDI 系統(ICC 模式)表現綜合比較.....	75
Table 5.3.4.1 操作電壓對 FCDI 系統表現綜合比較.....	78
Table 5.3.5.1 FCDI 系統處理不同砷濃度($[\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}] = 500, 100, 50 \text{ mg/L}$)之綜合表現.....	81
Table 5.3.6.1 陰離子 (a) Cl^- 、(b) SO_4^{2-} 與(c) HCO_3^- 存在對 FCDI 系統去除砷之競	84



爭效應.....

Table 5.3.7.1 回收再用 Fe₃O₄/AC 複合材料之 FCDI 表現..... 86



三、期末報告內容

(一) 前言

1.1 地下水之砷污染

氣候變遷、人口增長及工業化等因素，造成日益嚴重的水資源短缺問題，根據世界衛生組織(WHO)估計，預計至 2025 年，全球有近半數人口將生活在缺水地區，對於水資源不足或仰賴地下水做為飲用水或農業灌溉的國家，整治砷污染的地下水至關重要(Nordstrom, 2002)。

常見水環境的砷濃度介於 0.1-10 mg/L 範圍(Sarkar & Paul, 2016)，此濃度範圍高於 WHO 訂定的飲用水標準 (0.01 mg/L) (Smith et al., 2002)。飲用水中的砷濃度高於飲用水標準值，將對人體造成健康傷害，可能會增加罹患皮膚癌、肺癌與腎臟癌的風險。台灣西南沿海地區於 1950 年代末期爆發烏腳病，致病因素與居民飲用高濃度含砷深井地下水有關，隨著自來水普及後，烏腳病病患即大幅減少。世界上深受含砷地下水影響居民飲用水安全的國家，包括：印度、孟加拉、菲律賓、蒙古、羅馬尼亞、智利、阿根廷及墨西哥等國，居民因飲用含砷井水，產生類似烏腳病案例。

砷污染相關的台灣法規表列於 Table 1.1，在長期的地下水監測計畫中，受區域水文地質條件及環境背景因素影響，導致地下水水質檢測時，常有超過地下水污染監測標準(0.025 mg/L)的區域，包括：濁水溪沖積扇、嘉南平原、屏東平原、蘭陽平原等四區(地下水污染管制標準, 2013)；根據 110 年環境水質年報公布的數據，台灣地下水之砷濃度低於地下水污染監測標準(0.025 mg/L)的比率為 99.5%，值得注意的是地下水平均砷濃度高於地下水污染監測標準(0.025 mg/L)的縣市為宜蘭縣(0.0317 mg/L)、嘉義市(0.0832 mg/L)和嘉義縣(0.0785 mg/L)，且嘉義縣其中一個地下水水質採樣的最大值為 0.5840 mg/L (110 年環境水質年報, 2021)，因此，如何有效整治地下水的砷污染值得關注。



Table 1.1. 台灣針對地下水或飲用水中砷之法規標準

法規	砷(As)規範濃度 (mg/L)	
	第一類	第二類
地下水污染監測標準	0.025	0.25
地下水污染管制標準	0.050	0.50
飲用水水源水質標準	0.050	
飲用水水質標準	0.010	

第一類: 飲用水水源保護區內之地下水

第二類: 第一類之外之地下水

1.2 傳統整治砷污染地下水之處理技術

自然水體中之砷主要以兩種氧化態存在，即為砷酸鹽(As(V))和亞砷酸鹽(As(III))。對於 pH 值範圍常介於 6-8 的地下水中，As(III)在還原條件下，主要以不帶電的 H_3AsO_3 和 $H_2AsO_3^-$ 形式存在，而 As(V)在氧化條件下，則以 $H_2AsO_4^-$ 和 $HAsO_4^{2-}$ 形式存在；一般而言，無機砷毒性較有機砷強，而 As(III)的毒性約為 As(V)的 10 倍 (Sharma & Sohn, 2009)。

整治地下水中砷污染，常使用的物理化學方法，包括：過濾法(Leupin & Hug, 2005)、離子交換法(Anirudhan & Unnithan, 2007)、沉澱法(Battaglia-Brunet et al., 2012)、吸附法(Pintor et al, 2018)、膜分離技術(Zheng et al., 2011)和逆滲透法(Abejón et al., 2015)，其中吸附法被認為是水處理中操作最簡單和最具成本效益的技術之一(Ali & Gupta, 2006)。這些整治方法的缺點，包括：昂貴的建造與操作成本、需要處置含砷污泥、吸附劑處置或再生問題及處理效果不彰等，因此，積極開發新穎的地下水砷污染整治技術極其重要。



(二) 研究目的

本研究之目的為發展奈米四氧化三鐵/活性碳流動電極電容去離子系統應用於整治含砷地下水，此系統之新穎性為以活性碳、奈米四氧化三鐵或奈米四氧化三鐵/活性碳複合材料之流動電極，於系統中移除帶負電荷的砷酸根離子，系統操作簡單，且能以低電壓 (< 2.0 V) 操作，是符合節能永續目標的系統，且是具有環境永續性之低碳能源技術應用。

(三) 文獻探討

3.1 脫鹽技術發展

目前發展成熟的脫鹽(或淡化)技術，除了傳統上以熱分離(thermal separation)外，主流為薄膜分離(membrane separation)；熱分離技術包括：多級閃化法(multistage flash distillation, MSF)、機械蒸氣壓縮法(mechanical vapor compression, MVC)和多效蒸發法(multieffect distillation, MED)，其中多級閃化法為熱分離法中，最常應用於海水淡化廠之技術；薄膜分離技術主要有逆滲透法(reverse osmosis, RO)和電透析法(electrodialysis, ED)，其中逆滲透法佔了膜處理法淡化技術的86%，以薄膜分離技術為主的脫鹽技術，在已建造的海水淡化廠中佔78%，但就處理總水量而言，薄膜分離(49%)和熱分離技術(51%)，處理的總水量幾乎各佔一半 (M. A. Anderson et al., 2010)。

雖然熱分離技術和薄膜分離技術發展成熟，但熱分離技術耗能很高，薄膜分離技術有建造成本高，需考量清洗薄膜的化學藥劑成本，且有處理清洗用化學藥劑之二次污染問題，再加以因應氣候變遷與環境永續議題，科學界致力於發展更低能耗與更環境友善之脫鹽技術，因此，低耗能、無二次污染、操作及維護簡單、對環境更友善的電容去離子技術(Capacitive Deionization, CDI)應運而生。

3.2 電容去離子(CDI)

(1) 電容去離子(CDI)原理

電容去離子(CDI)是以電化學程序分離水溶液中之離子，分離離子的基礎理論奠基於電雙層(Electric Double Layer, EDL)理論(Johnson & Newman, 1971; Johnson et al., 1970)，藉由施加電場於電極材料，陰陽離子往相反荷電的電極移動，即陰離子吸附於帶正電之電極，而陽離子吸附於帶負電之電極，離子被吸附於電極表面的電雙層，待電



極表面吸附飽和後，再施以相反的電位(或零電壓)，即可將先前被吸附的離子釋出，達到電極再生的效果，重複此電吸附及電脫附程序，即可達到去除溶液中離子的目的 (Figure 3.1)。理想上，CDI 的吸脫附程序是可逆的，程序中並不會發生氧化還原反應(即不產生法拉第反應)，主要是以電化學及物理吸附的方式分離溶液中的離子。

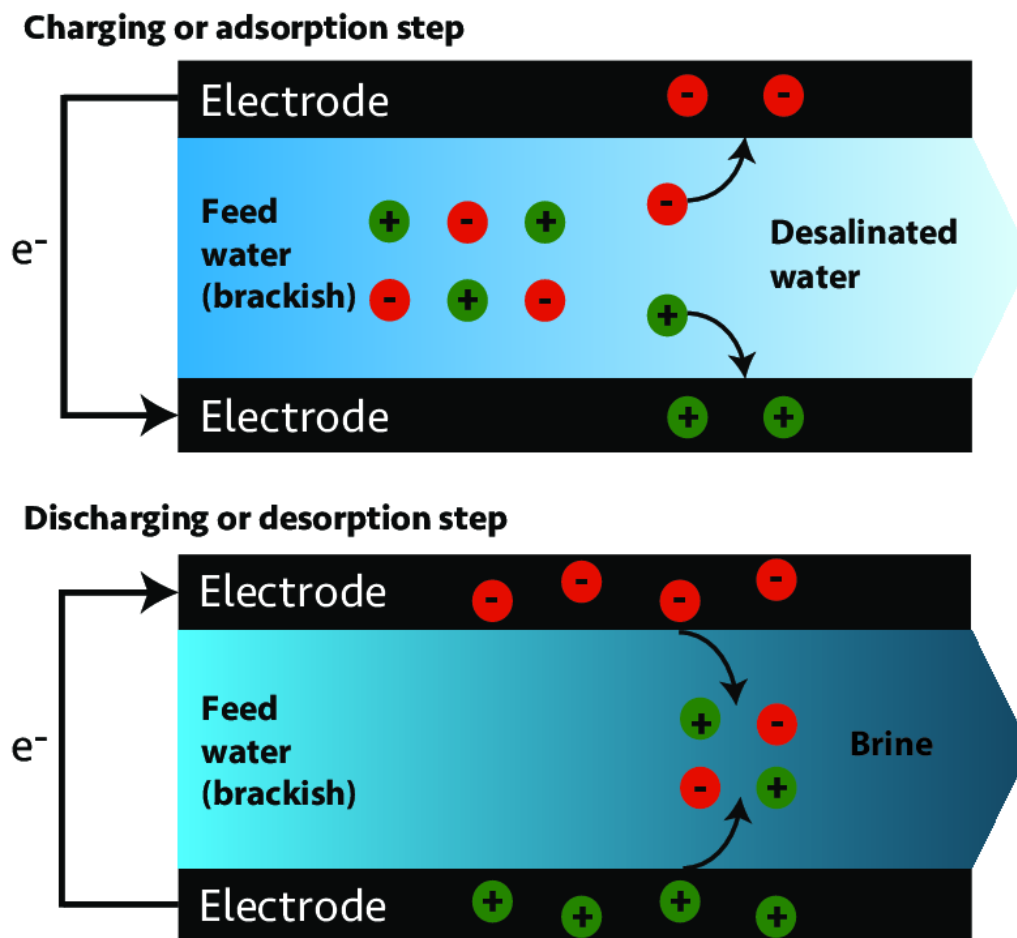


Figure 3.1 電容去離子(CDI)系統之電吸附與脫附程序 (Dykstra, 2018).



(2) 電容去離子(CDI)系統之電極材料

電極材料是 CDI 系統之核心，理想的 CDI 電極材料須具備以下條件(Oren, 2008):

1. 大比表面積：離子電吸附能力與電極的比表面積成正比，但值得注意的是透過實驗方法決定的比表面積並無法全部有效用於吸附離子。
2. 高(電)化學穩定性：在實驗條件下的 pH 值和電壓範圍內，確保系統的壽命和穩定性。
3. 在孔洞結構中快速的離子移動能力：需考慮擴散的限制，不僅要考慮電極的孔隙率，還要顧慮整個電極的孔洞結構，包括顆粒的間距和電極的厚度等。
4. 高電導度：金屬或類金屬的導電度可以確保整個電極表面的顆粒都帶電，而不會產生電位梯度，藉此確保低能量散失和低發熱。
5. 電極與電流收集板間具有低的接觸阻抗：低的介面阻抗可避免由電極到電流收集板間電壓的損失。
6. 良好的潤濕性：電極親水性高可確保整個孔洞體積參與電容去離子過程。
7. 低成本和可擴充性：當大規模應用時，成本是極重要的考量。
8. 容易加工處理：電極材料的可塑性高，將利於電極的開發應用。
9. 大自然的存量豐富及低碳足跡：存量不僅影響成本，也影響環境永續性。
10. 高生物惰性：以避免生物阻塞(Biofouling)。

以上理想的電極條件較難同時兼具的是大比表面積(條件1)和在孔洞結構中快速的離子移動能力(條件3)，通常較小的孔徑代表著較大的比表面積，但較小的孔洞也限制了離子的傳輸及移動能力，因此，如何調節孔洞尺寸與結構，是 CDI 電極研究的重要方向。

基於電雙層理論，大部分 CDI 研究中之電極材料多以碳材為主，包括活性碳(activated carbon, ACs) (Biesheuvel, Zhao, Porada, & van der Wal, 2011; Kim & Choi, 2010)、碳氣凝膠(carbon aerogels, CAs) (Farmer, Fix, Mack, Pekala, & Poco, 1996; Suss et al., 2012)、奈米碳管(carbon nanotubes, CNTs) (Peng, Zhang, Shi, & Yan, 2012; D. Zhang et al., 2012)、規則中孔洞碳材(ordered mesoporous carbon, OMCs) (Zou, Li, Song, & Morris, 2008)、石墨烯(graphene) (Jia & Zou, 2012)等。



活性碳(ACs)是早期(1960-1970年代)發展 CDI 技術時即被使用的電極材料，當前的 CDI 電極發展仍有許多研究是以活性碳為主要基材，活性碳是目前商業上易取得也相對便宜的碳材，在各研究領域應用廣泛。活性碳有很高的比表面積(specific surface area, SSA)，常見的活性碳比表面積介於1000-3500 m^2/g ，具有高比表面積是理想 CDI 電極材料的條件之一；值得注意的是目前活性碳應用於製備 CDI 電極，需要添加黏著劑 polyvinylidene fluoride (PVDF) 或 polytetrafluoroethylene (PTFE)，黏著劑會減少可用於電吸附的比表面積並降低導電性，而使得處理效率下降，因此，開發不需要黏著劑的製備方式將可大幅提升 CDI 效率。

1995年開始 Farmer 等人使用碳氣凝膠(CAs)作為 CDI 電極材料，開啟了有別於傳統活性碳電極的研究，碳氣凝膠具有適中的比表面積(通常為400-1100 m^2/g ，但可高達1700 m^2/g)、高電導度(25-100 S/cm)和低質量密度(<0.1 g/mL)，其孔徑大小是中孔徑(mesopore: 2-50 nm)範圍，眾多研究指出中孔徑利於離子的儲存，也能幫助離子移動(Oren, 2008)；碳氣凝膠電極的缺點為機械穩定性不足，Yang 等人藉由添加矽凝膠，以增強碳氣凝膠電極的機械穩定性(C.-M. Yang, Choi, Na, Cho, & Cho, 2005)。

2000年開始，由於奈米碳材的興起，奈米碳管(CNTs)也開始應用於 CDI 電極，奈米碳管可分為單壁奈米碳管(single-walled nanotube, SWNT)及多壁奈米碳管(multi-walled nanotube, MWNT)，比表面積相對較低(通常為100-400 m^2/g) (W. Huang, Y. M. Zhang, S. X. Bao, & S. X. Song, 2013)，導致電容較小，但導電性和機械穩定性極好，且能提升能量效率，因此，許多研究嘗試結合奈米碳管與不同材質的組合，測試奈米碳管複合材料於 CDI 的表現。Li 等人使用 SWNT 為電極材料，於進樣鹽類濃度為23 mg/L 時，鹽類的吸附量為0.75 mg/g (Li et al., 2011)；Dai 等人運用 MWNT 為電極材料，於進樣鹽類濃度為3000 mg/L 時，鹽類的吸附量為1.7 mg/g (Dai, Shi, Fang, Zhang, & Yu, 2005)；Wang 等人結合 CNT 和奈米纖維(nanofibers)製成電極材料，於進樣鹽類濃度為110 mg/L 時，鹽類的吸附量為3.3 mg/g (X. Z. Wang, Li, Chen, Huang, & Pan, 2006)。

規則中孔洞碳材(OMCs)擁有規則的六角形或立方形孔洞排列，相較於活性碳中不規則的小孔洞排列，可增加離子移動的能力；規則中孔洞碳材的比表面積(通常為750-1500 m^2/g ，但可高於3000 m^2/g)低於活性碳的比表面積，但因孔洞規則排列，導電度較高，電子阻抗較小，雖然比表面積比活性碳小，但應用於 CDI 的表現卻可優於活性碳電極(Porada, Zhao, van der Wal, Presser, & Biesheuvel, 2013)；在 Zou 等人的研究中顯示，比表面積844 m^2/g 的 OMCs 電極，CDI 的處理效率優於比表面積較高的 ACs (950 m^2/g) 電極，他們更進一步指出孔洞大小接近3 nm 益於離子傳輸，可增進鹽類的去除(Zou et al., 2008)。

石墨烯(graphene)是單層的碳，以六角形和二維(2 D)空間堆疊而成的結構，理論的比



表面積高達 $2630 \text{ m}^2/\text{g}$ ，理論的電導度為 72 S/cm ，因擁有特殊的物理、化學及電子特性，在能量儲存及電吸附的研究領域深受矚目；以石墨烯為基材可提供良好的電活性區域及較短的擴散路徑，利於離子移動，這樣的特性使石墨烯成為適合應用於 CDI 的電極材料 (Aghigh et al., 2015; W. E. I. Huang, Y. Zhang, S. Bao, & S. Song, 2013; Porada et al., 2013)。

3.3 流動式電容去離子技術

(1) 流動式電極電容去離子技術

流動電極電容去離子(Flow-Electrode Capacitive Deionization, FCDI)是目前最新穎的電容去離子(Capacitive Deionization, CDI)系統，去除離子的機制與 CDI 一樣，即透過電吸附將陰陽離子分離，並儲存於電極材料的電雙層中(He, Ma, Zhang, Song, & Waite, 2018; Jeon et al., 2013; Jeon, Yeo, Yang, Choi, & Kim, 2014; Rommerskirchen, Linnartz, Müller, Willenberg, & Wessling, 2018; S. Yang et al., 2016)。CDI 具有許多優勢，包括：於淡鹹水中淡化的能源效率高、水回收率高、具有能源回收潛力和無二次污染問題(M. A. Anderson, A. L. Cudero, & J. J. E. A. Palma, 2010; Shiu et al., 2019; Xing et al., 2020)；而將 CDI 系統中固定式電極轉變為流動式電極之新型 FCDI 系統擁有諸多優點，包括：(1)低能耗的擬(pseudo)無限電吸附容量、(2)潔淨水和滷水分流及(3)脫鹽效率極高(Doorbusch, Dykstra, Biesheuvel, & Suss, 2016; He et al., 2018; S. Yang et al., 2017; X. Zhang, Yang, Ma, & Liang, 2019)。

FCDI 的概念首度於2013年由 Jeon 等人研究團隊提出，所謂的流動式電極，即為混合電極材料與鹽類水溶液，形成電極材料懸浮液，應用於 FCDI 系統中，意即電極材料不是傳統 CDI 系統中，以固定黏著的方式製成電極，而是以電極材料懸浮液為電極流動於 FCDI 系統中(Jeon et al., 2013)。Jeon 等人之研究首次證實了：(1) FCDI 可用於處理高鹽類濃度($1.1\text{-}35 \text{ g/L NaCl}$)的水溶液；(2) FCDI 系統無需放電步驟；(3) 只要藉由增加使用的流動式電極數量，FCDI 系統可輕易擴充。流動電極電容去離子系統因電極再生程序可在系統外進行，因此可以實現連續性脫鹽，不會如傳統 CDI 系統因需要反轉或中斷電壓藉以電極再生，而中斷脫鹽程序，因此可獲得較高的脫鹽效率。

(2) 電容去離子技術應用於去除水中砷污染

目前尚未有 FCDI 應用於去除水中砷污染的研究發表，本研究將開創 FCDI 應用於地下水污染整治之研究領域；因此，先介紹以 CDI 系統去除水中砷的相關研究。Fan 等人的研究以活性碳電極應用於 CDI 系統移除水中 $0.1\text{-}200 \text{ mg/L}$ 的 As(III)或 As(V)，研究中



發現提高施加電壓(0-1.2 V)與初始砷濃度(0.1-200 mg/L)能增加 As(V) 和 As(III) 的去除效率，且 CDI 系統對 As(V) 的去除效率優於 As(III)，於 1.2 V 操作電壓與 0.2 mg/L 初始 As 濃度條件下，對 As(V) 或 As(III) 的電吸附量分別為 2.47×10^{-2} mg/g 與 1.37×10^{-2} mg/g；研究發現 As(III) 在碳電極表面會被電催化氧化為 As(V)，所以在原本僅有 As(III) 的水溶液中，可偵測到 As(V) 的濃度；研究中亦探討水溶液中存在 NaCl 或有機物質(NOM)對 CDI 系統除砷的影響，結果顯示 Cl⁻ 或 NOM 的存在皆會造成競爭效應，而導致 As(V) 或 As(III) 去除效率下降 (Fan, Tseng, Li, & Hou, 2016)。

Zhang 等人的研究利用太陽能光電板供應 CDI 系統電源，移除水中的砷污染(0.02-0.1 mg/L)，CDI 系統的電極材料採用椰子殼製成的高比表面積(800 m²/g)活性碳，研究中的砷去除率皆可高於 80%，並能將水中砷濃度降低至符合 WHO 標準(< 0.01 mg/L)，研究中測試初始砷濃度(0.02-0.1 mg/L)、pH (3-11)與 NaCl 濃度(0.2-1 g/L)對砷去除效率的影響，結果發現在鹼性條件下，會有更多的 HAsO₄²⁻ 與 AsO₄³⁻ 的帶負電荷的砷酸根陰離子存在，因此，在鹼性條件下，CDI 系統對砷的去除率可提高；此外，Cl⁻ 對砷酸根陰離子的競爭效應，於較低 pH 值時更為顯著(W. Zhang, Mossad, Yazdi, Zou, & Treatment, 2016)。

Cuong 等人以活性 MnO₂ 與稻殼製備的生質碳(Biochar, BC)製成 MnO₂/BC 複合材料，填充於管柱型的過濾器，後端接上以活性碳電極組裝的 CDI 系統，應用於整治地下水之砷污染。前端的 MnO₂/BC 複合材料過濾器可吸附大量的 As(III) 與 As(V)，並可將 As(III) 預氧化為 As(V)，後端接續的 CDI 系統進一步將地下水中的 As(V) 以電吸附方式移除；此複合系統不僅整治地下水中的砷，同時也去除了地下水中的 Mn²⁺、Mg²⁺、Na⁺、Cl⁻ 與 NO₂⁻ (Cuong, Wu, Liou, & Hou, 2022)。

3.4 建構奈米四氧化三鐵/活性碳流動電極電容去離子系統

本研究將建構奈米四氧化三鐵/活性碳流動電極電容去離子系統應用於整治含砷地下水，此系統之新穎性為以活性碳、奈米四氧化三鐵或奈米四氧化三鐵/活性碳複合材料之流動電極，於系統中移除帶負電荷的砷酸根離子(系統概念示意圖如 Figure 3.2)，系統操作簡單，且能以低電壓(< 2.0 V)操作，是符合節能永續目標的系統，且是具有環境永續性之低碳能源技術應用；流動電極選擇奈米四氧化三鐵，主要是針對奈米四氧化三鐵對砷的親和力與選擇性高，相較於活性碳電極材料對污染物的選擇性較差，奈米四氧化三鐵電極材料擁有精準整治的特性，且具有磁性的奈米四氧化三鐵，可以磁力簡單地固液分離，也是系統的特色之一。

奈米四氧化三鐵/活性碳流動電極電容去離子系統之未來性為於現地使用時，由於耗電量低，可搭配太陽能光電板供應系統所需之電源，即以可再生能源整治地下水，是低碳能源技術應用；此外，流動電極相較於傳統固定式的電極材料更換容易，系統可視現場



地下水水質條件，適當的調整或更換不同種類的流動電極，系統的調節彈性極高；另外，奈米四氧化三鐵電極除了對砷的選擇性良好外，對其他重金屬亦有良好的去除效果，代表此系統未來可廣泛應用於其他重金屬污染的地下水整治。

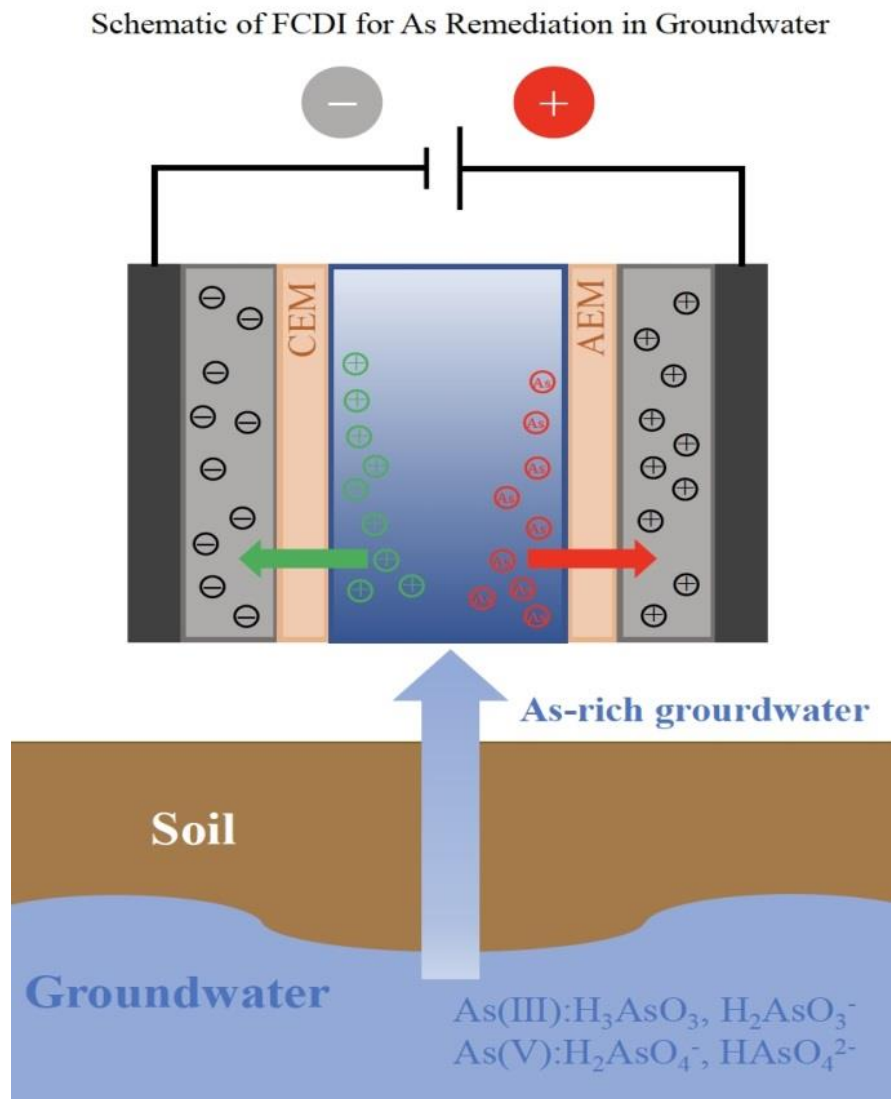


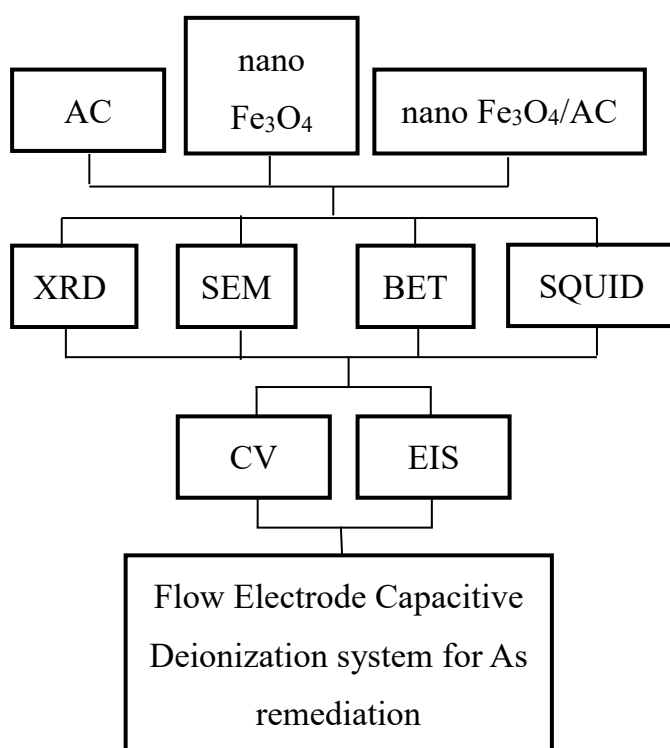
Figure 3.2 流動電極電容去離子(FCDI)系統整治含砷地下水示意圖



(四) 研究方法與過程

4.1 研究架構

本計畫之研究架構如 Figure 4.1 所示，首先準備活性碳(AC)及奈米四氧化三鐵(商業購買)與合成奈米四氧化三鐵/活性碳複合材料，接著以 X 光繞射分析(XRD)、掃描式電子顯微鏡(SEM)、比表面積分析儀(BET)等儀器，了解電極材料之晶格結構、表面特徵與比表面積及孔隙大小；奈米四氧化三鐵的磁性，將以超導量子干涉儀(SQUID)，量測奈米四氧化三鐵材料之飽和磁化率；進一步以循環伏安法(CV)與電化學阻抗分析(EIS)，量測電極材料電化學特性，最後將電極材料應用於流動電極電容去離子系統，移除地下水之砷。



1.流動電極材料準備與合成:

活性碳(AC)、nano Fe₃O₄、nano Fe₃O₄/AC 複合材料

2.流動電極材料晶格結構、表面特徵、比表面積量測與磁性:X 光繞射分析(XRD)、掃描式電子顯微鏡(SEM)、比表面積分析儀(BET)、超導量子干涉儀(SQUID)

3.流動電極材料電化學特性分析:循環伏安法(CV)、電化學阻抗分析(EIS)

4.流動電極電容去離子系統應用於整治含砷地下水

Figure 4.1 流動電極電容去離子系統應用於整治含砷(As)地下水之研究架構



4.2 實驗藥品與儀器設備

本研究使用之實驗藥品與儀器設備如 Table 4.1 與 Table 4.2所示。

Table 4.1 研究使用之化學藥品廠牌與型號

English name of chemicals	Chinese name of chemicals	CAS NO.	Manufacturers	Purity
Activated charcoal	活性炭	7440440	SUPELCO	-
Methyl Alcohol	乙二醇	107211	JT Baker	99 %
Ferric chloride	氯化鐵	7705080	SIGMA	98 %
Polyethylene Glycol	聚乙二醇	25322683	SIGMA	MW 10000
Sodium Acetate Anhydrous	醋酸鈉	6131904	SIGMA	-
Iron (II,III) oxide	四氧化三鐵	1317619	SIGMA	97 %

**Table 4.2** 研究使用之儀器設備廠牌與型號

Experimental equipment	Chinese name of equipment	Model	Manufacturers
Electronic Balances	電子天平	ATX224	SHIMADZU
Magnetic Stirrer	磁石攪拌器	SP131325Q	Thermo
Centrifuge	離心分離機	CN-2200	Hsiang Tai
Ultrasonic Cleaners	超聲波震盪機	DC-400	Delta
pH / CON Meter	酸鹼度/導電度計	LAQUA F-70	HORIBA
Portable Multi Meter	多功能檢測儀	HQ40D	Hach
Circulator Oven	熱循環烘箱	RHD-602	Risen
Peristaltic Pump	蠕動幫浦	BT100-02	TNI
Electrochemical analyzer	電化學分析儀	CHI6273E	CH Instruments
X-ray Diffraction	X 射線繞射儀	D8 -Advance	Bruker
SEM	掃描式電子顯微鏡	JSM-7800F	JEOL
Specific Surface Area Analyzer (BET)	比表面積分析儀	ASAP2020M	Micromeritics
ICP-OES	感應耦合電漿原子 發射光譜儀	Agilent 5110	Agilent



4.3 流動式電極材料之製作與準備

(1) 流動式電極材料準備

研究中選擇三種流動式電極，包括：商業活性碳、商業奈米四氧化三鐵與水熱法合成之奈米四氧化三鐵/活性碳複合材料。商業活性碳是購買 Supelco 牌的活性碳(activated charcoal, AC)，活性碳之基本特性經 BET 測試，得知比表面積為 $946.13 \text{ m}^2/\text{g}$ ，平均孔徑大小為 6.34 nm ，中孔孔洞體積占比為 71.6% 。商用活性碳因有部分雜質存在，為避免雜質影響實驗結果及流動電極的流況，實驗前會先以去離子水沖洗、攪拌、靜置沉澱，移除活性碳表面的油污和雜質，清洗後，經乾燥並過篩(篩網篩號為 325，孔徑為 $45 \mu\text{m}$)，使活性碳顆粒更均質。商用奈米四氧化三鐵是購買 Sigma-Aldrich 之奈米四氧化三鐵(Fe_3O_4 , 97%)，使用時並沒有經過特別的預處理。

(2) 合成奈米四氧化三鐵/活性碳複合材料

奈米四氧化三鐵/活性碳複合材料使用水熱合成法，使用活性碳為基材，與氯化鐵合成，於高溫高壓的條件下，使活性碳與奈米四氧化三鐵結合製成奈米四氧化三鐵/活性碳複合材料。實驗方法參考 Zhan 之方法並加以改良(Zhan et al., 2011)；使用 1 g 活性碳，加入 75 mL 乙二醇、 1 g 氯化鐵、 1.76 g 聚乙二醇、 3 g 無水醋酸鈉，經超音波震盪 30 分鐘使其均勻分散後，以加熱攪拌器加溫至 60°C ，持續攪拌兩小時；再將溶液放入水熱反應器中，以升溫速率 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 加熱至 200°C ，並恆溫 15 小時，待反應完成後，水熱反應器降至室溫後，以去離子水清洗去除乙二醇及多餘離子，最後以 60°C 乾燥 8 小時，即製得奈米四氧化三鐵/活性碳複合材料(流程示意圖如 Figure 4.2)。

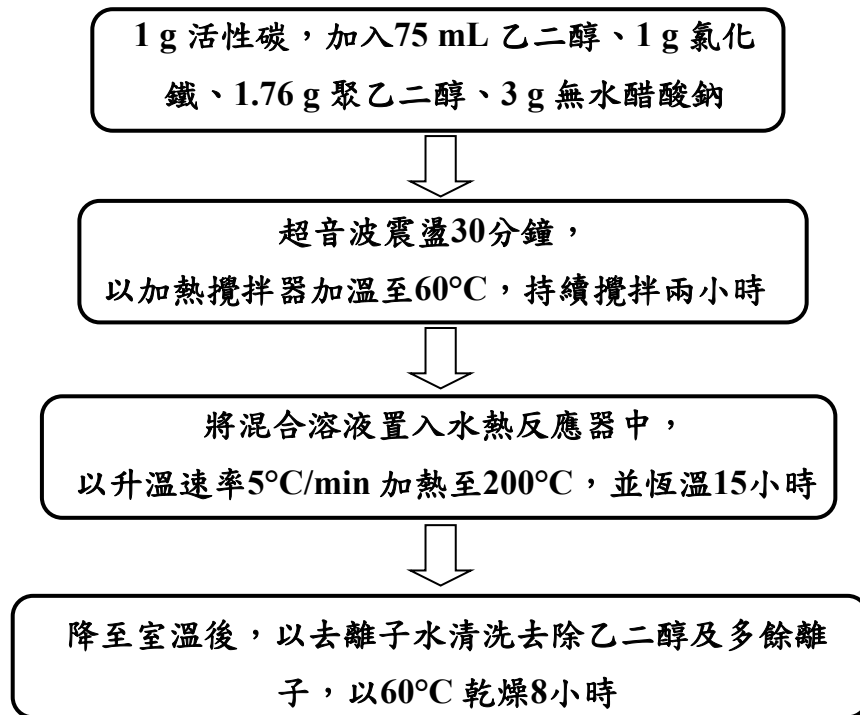


Figure 4.2 奈米四氧化三鐵/活性碳複合材料合成方法



4.4 流動電極材料之特性分析

流動電極材料之表面特徵與特性，將以 X 光繞射分析(XRD)、掃描式電子顯微鏡(SEM)、比表面積分析儀(BET)等儀器，了解電極材料之晶格結構、表面特徵與比表面積及孔隙大小；奈米四氧化三鐵的磁性，將以超導量子干涉儀(SQUID)，量測奈米四氧化三鐵材料之飽和磁化率；而流動電極材料之電化學特性將以循環伏安法(CV)與電化學阻抗分析(EIS)分析。

(1) X 射線繞射分析(XRD)

X 射線繞射分析 (X-Ray Diffraction, XRD) 為一種偵測晶體材料特性的分析技術，提供包含材料晶格結構、顆粒大小及晶格應力等資訊。本研究使用 Bruker D8-Advance 機台進行 XRD 分析，分析前，需先將樣品完全烘乾並使用瑪瑙研鉢均勻壓碎樣本成粉末狀，其後將少許粉末樣品固定於載玻片上，即可進行 XRD 分析。分析時，電壓設定為 40 kV，掃瞄速度為 0.04 °/sec，角度(2θ)測定範圍為 $5^{\circ}\sim 80^{\circ}$ 。分析後結果使用 DIFFRAC.EVA V 3.0 軟體進行數據分析。

(2) 掃描式電子顯微鏡分析(SEM)

掃描電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM) 為一種鑑定材料表面型態的工具，可用於分析微米至奈米等級大小的圖像。SEM 可以將物體放大約 10 倍至 300,000 倍。其圖像上提供比例尺用於辨識圖像中顆粒的大小。本研究使用場發射槍掃描式電子顯微鏡 (Jeol JSM-7800F Prime) 機台進行 SEM 分析，其放大倍率為 25 至 1,000,000 倍。因分析過程中為完全真空狀態，故分析前須先將樣品完全乾燥，並藉由碳/銅膠帶固定於載台上來幫助導通待測樣品，再將樣品依其導電性質進行鍍金，其後即可將載台放入機台中進行分析。樣品若為金屬或導電性良好，則表面不需任何處理即可直接觀察。若為非導體，則需鍍上一層厚度約為 50 至 200 Å 的金屬膜或碳膜，膜層應均勻無明顯特徵，以避免干擾試片表面。鍍金的目的是使樣品賦有導電性及防止電荷的累積，除了表面鍍金之外，需徹底讓電荷導通釋放。

(3) BET 孔徑與表面積分析

電極材料之孔徑與比表面積分析是透過比表面積分析儀(Micromeritics，型號：ASAP2020M)分析，分析前需將樣品置於 105°C 烘箱烘乾，再將樣品放入機台抽真空至 0.5 torr，溫度升至 105°C ，即可得到吸脫附曲線、比表面積等。其分析目的為測量材料之孔隙大小及比表面積，一般孔洞尺寸分為微孔(小於 2 nm)、中孔(2-50 nm)、巨孔(大於 50 nm)。



(4) 循環伏安法(CV)

通過電化學分析儀 CHI 6273E 及三極式電極系統進行本研究之電化學分析。三極式系統分別為工作電極(working electrode)、參考電極(reference electrode)及對電極(counter electrode)，如 Figure 4.3所示。

循環伏安法(Cyclic Voltammetry, CV)為電化學中常用的材料分析技術，其電極之電位在起始及最終電位區間以恆定的速率變化，並會測量維持該速率所需的電流。能藉由 CV 測量結果得知材料性質，可由相對於時間之曲線下的面積計算電極之比電容值(specific capacitance)，還能以不同掃描速率測量電極，確定所涉及不同氧化還原過程的速率能力。除了用於確定比電容值及速率能力之外，CV 還可以提供有關材料穩定性、氧化還原電位、擴散速率等資訊，及充電和放電過程之間的遲滯現象。

CV 屬於一種大範圍的掃描方式，其在固定的電位範圍內進行來回的掃描，可以快速定位待測物質的氧化還原電位，並且評估電解液對氧化還原過程的影響。循環伏安法在未攪拌的溶液中，使用三角形電位波形線性掃描固定工作電極的電位，且根據所需，可以使用單個或多個循環。在電位掃描區間，電化學分析儀測量由施加的電位產生的電流，得到的電流與電位的關係圖稱為循環伏安圖(J. Wang, 2000)。

首先將電極材料製作比例調整為1 cm × 1 cm 尺寸，再將電極材料以熱蒸氣法或塗抹方式置於導電碳紙上並設置為工作電極，使用銀/氯化銀電極(Ag/AgCl electrode)作為參考電極，以白金絲(platinum wire)作為對電極。

實驗使用1 M NaCl 溶液作為電解液測試，依據材料性質不同予以不同的掃描電位區間，其掃描速率分別為1、5、10、50、100 mV/s，每個掃描速率進行兩個循環以上以確保電極為穩定狀態。數據結果使用 SigmaPlot 12.5軟體進行分析，並藉由公式計算 CV 曲線下，每片電極之比電容值。

$$C = \frac{\int_{V_1}^{V_2} I \, dV}{2mv(V_2 - V_1)}$$

C：比電容值 (F/g) I：電流 (A)

V_1 ：最低電位 (V) V_2 ：最高電位 (V)

m：電極材料質量 (g) v：掃描速率 (V/s)

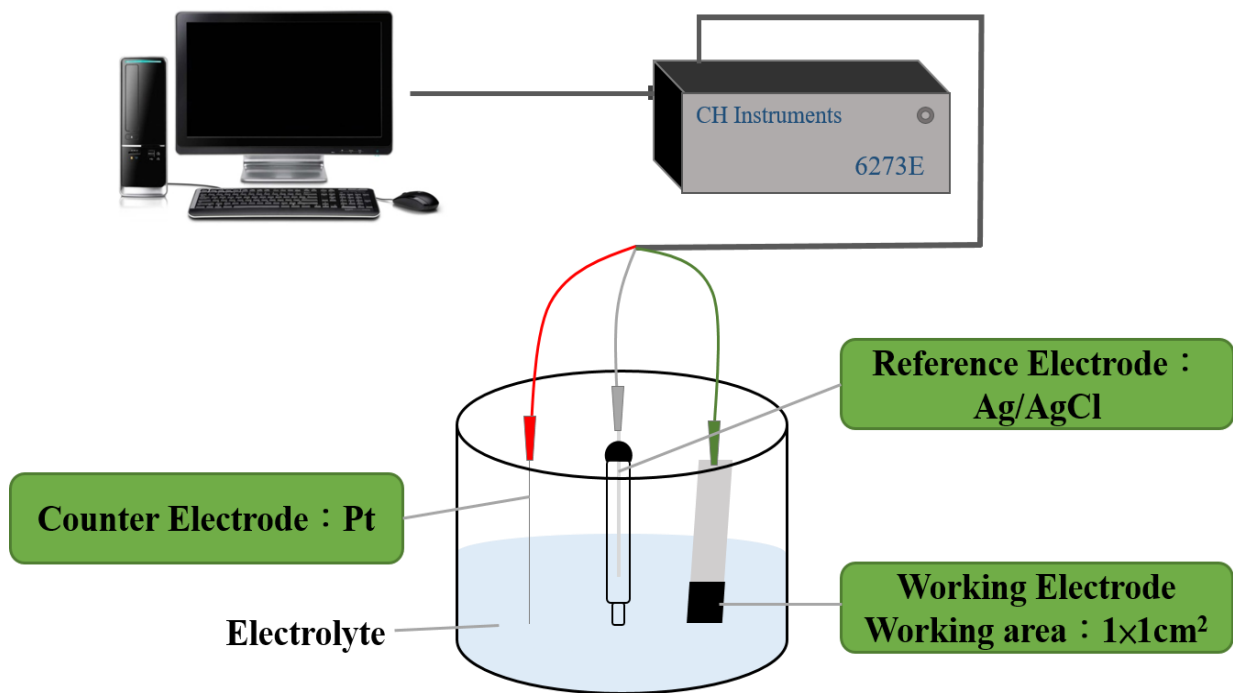


Figure 4.3 三極式電化學量測系統式意圖



4.5 流動電極電容去離子系統

FCDI 模組示意圖如 Figure 4.4所示，本研究室已完成導電石墨板的流道設計與製作(如 Figure 4.4 (c))，研究中以石墨板(7 cm × 8 cm)為導電基材，流動電極的流道共23道，流道寬為0.2 cm，每道流道長為6 cm，流道深度為0.15 cm，有效接觸面積為27.6 cm²，流動電極將於此流道中流動，進流水中間墊片厚度為0.5 mm，陰離子和陽離子交換膜是 AMI-7001 和 CMI-7000 離子交換膜 (Membranes International Inc.)，FCDI 系統將分別以獨立封閉循環(ICC) (Figure 4.4 (a))或短流封閉循環(SCC) (Figure 4.4 (b))操作模式測試去除水中砷之效率。

流動式電極於 SCC 模式時，正負電極之流動式電極材料都流入同一杯溶液，溶液體積為150 mL，於 ICC 模式操作時，流動式電極溶液則分為正負電極兩杯，每杯體積分別為75 mL，進流水於兩者模式均為50 mL；SCC 模式的優點為系統架設較簡單，因為只有一杯流動式電極材料，且正負電極材料可在同一杯溶液中進行被電吸附離子之脫附，通常充電效率較高，且系統操作較穩定；而 ICC 模式的優點為正負兩極的電極材料可選擇不同特性的電極材料，可針對想移除之離子挑選適合的電極材料，缺點則為通常充電效率較低，被電吸附離子之脫附也較不完全；實驗中利用蠕動幫浦維持穩定的流速，將進流水及流動電極導入 FCDI 系統，以 CHI 電化學分析儀提供系統所需的電壓，並即時記錄電流數據。於進流水樣架設導電度計，流動電極溶液中架設導電度計及 pH 計，連續監測導電度及 pH 變化，並於固定的間隔時間取樣，樣品經由稀釋及過濾處理後，再搭配 ICP-OES 分析水中砷濃度的變化。

實驗測試參數除了砷濃度的變化，預計砷濃度為50、100、500 mg/L，亦將測試施加電壓對系統效能之影響，施加電壓將測試1.2、1.6、2.0 V，並找出系統最佳的操作電壓。

奈米鐵/活性碳複合材料重複使用之系統測試，將使用後的奈米鐵/活性碳複合材料，經過多次去離子水清洗與乾燥後，再次使用於 FCDI 系統，並評估移除水中砷的效能。

FCDI 研究中使用的計算公式，說明如下：

- 導電度或離子去除效率 Removal efficiency (%) = $\frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100\%$

C₀: The initial concentration or conductivity in the feedwater (mg/L or mS/cm)

C_e: The final concentration or conductivity in the feedwater (mg/L or mS/cm)



- 電吸附量 Electrosorption capacity (mg/g) = $\frac{(C_o - C_e) \times V_{fe}}{M_{fe}}$

M_{fe} : The mass of the flow-electrode (g)

V_{fe} : Flow-electrode solution volume (L)

- Average salt removal rate (ASRR) (mmol/min/cm²) = $\frac{(C_o - C_e) \times V_{fw}}{M \times A_{eff} \times T}$

A_{eff} : The effective contact area (cm²)

V_{fw} : Feedwater solution volume (L)

T: Time (sec)

- Charge efficiency (%) = $\frac{z \times F \times V_{fw} \times (C_o - C_e)}{MW \times \int_0^T I dt} \times 10^{-3} \times 100\%$

z: The charge number of a single ion

F: The Faraday constant (96485 C/mol)

V_{fw} : Feedwater solution volume (L)

MW: The molecular weight of salt (g/mol)

I: current (A)

- Energy consumption (kWh/mole) = $\frac{U \times \int_0^T I dt}{(C_o - C_e) \times V_{fw} \times MW \times 0.001}$

U: Potential (V)

- As/Na 選擇性 Selectivity $\beta_{Na}^{As} = \frac{ASRR_{As}}{ASRR_{Na}}$

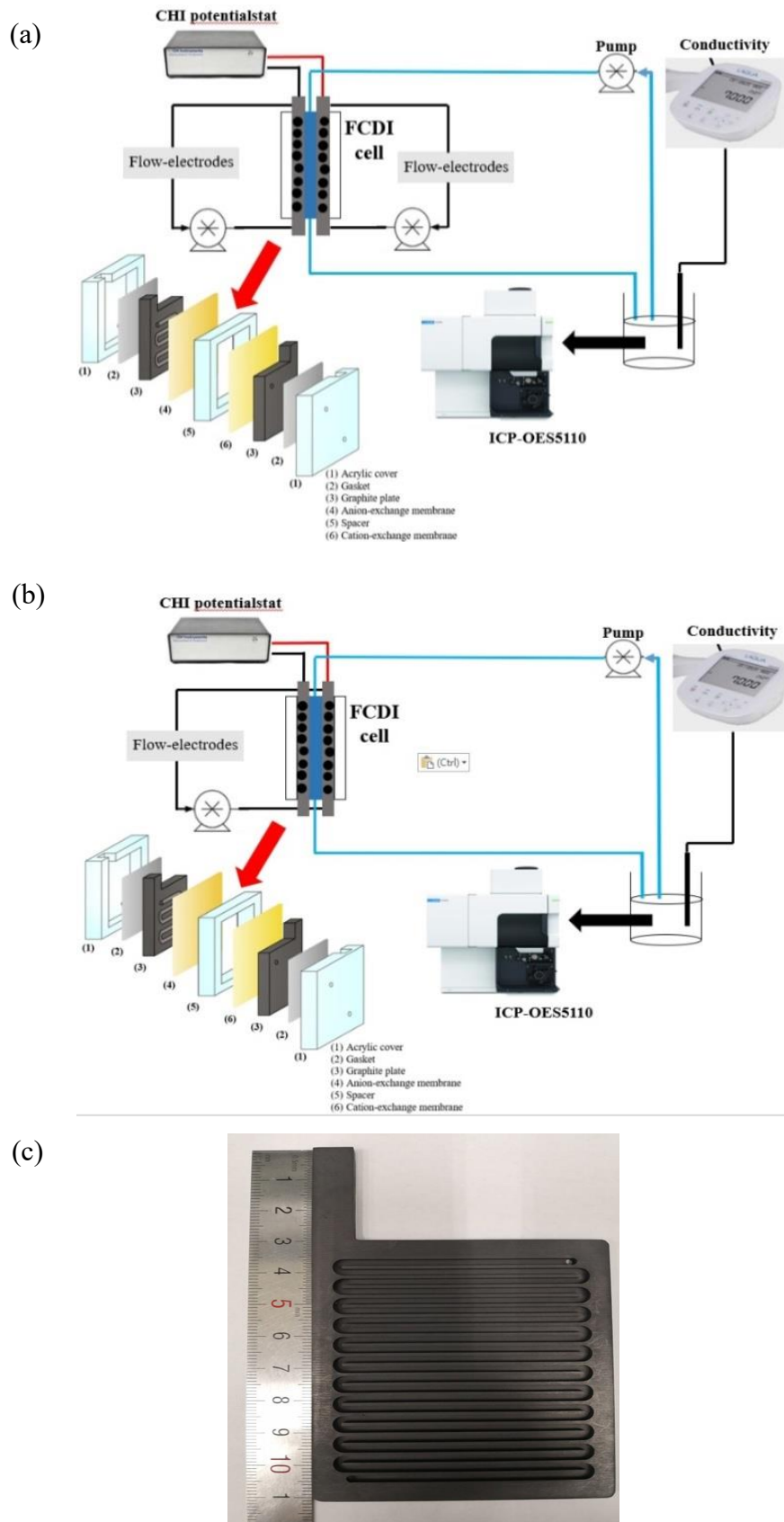


Figure 4.4 流動電極電容去離子系統示意圖 (a) 獨立封閉系統(ICC)，(b) 短流封閉系統(SCC)，和 (c) 電極板(石墨板)之流道設計



4.6 研究進度及預期完成之工作項目（甘特圖）

年月	111/9	111/10	111/11	111/12	112/1	112/2	112/3	111/4	112/5	112/6	112/7	112/8	112/9	112/10	備註
工作項目															
奈米鐵/活性碳複合材料合成與流動電極材料準備	■														
建構流動電極電容去離子系統			■												
測試不同砷濃度於流動電極電容去離子系統之去除表現					■										
流動電極電容去離子系統最佳化參數調整							■								
模擬地下水中之砷污染濃度，測試流動電極電容去離子系統之整體效能										■					
研究結果分析與報告撰寫						※ ■							※ ■		
工作進度估計百分比 (%) (累積數)	5	15	20	30	40	50	55	60	65	70	80	85	95	100	
查核點	期中		已成功合成奈米鐵/活性碳複合材料，建構流動電極電容去離子系統，並測試去除水中砷之系統效能。												
	期末		已成功最佳化流動電極電容去離子系統，並完成測試不同砷污染濃度下之 FCDI 系統效能。												



(五) 結果與討論

5.1 電極材料物理化學特性分析

本研究選用之流動式電極材料，包括：活性碳(AC)、商業購買 Fe_3O_4 、水熱合成 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}$ 複合材料，根據不同操作模式(SCC 或 ICC)選擇搭配不同的流動式電極材料，SCC 模式選擇單一流動電極材料，ICC 模式則是於負極統一活性碳(AC) 作為鈉離子之電吸附電極材料，於正極則比較不同流動式電極材料作為砷酸根離子之電吸附電極材料，測試同時移除水中鈉與砷之可行性。

首先，先了解流動式電極材料之物理化學特性，研究中以 XRD、SEM、BET 等儀器了解流動式電極材料之表面結構特性。

流動式電極材料之 XRD 分析圖譜(Figure 5.1.1)，採用 $0.04^\circ/\text{sec}$ 的掃描速率，掃描範圍為 $2\theta = 5^\circ\sim 80^\circ$ 。經標準 JCPDS 圖譜對照後，顯示本研究使用之商業購買之 Fe_3O_4 與實驗室自行水熱合成之 Fe_3O_4 與標準 JCPDS No. 19-0629 圖譜結果一致，在 $2\theta = 30.1^\circ$ 、 35.5° 、 43.1° 、 53.4° 、 56.9° 、 62.4° 有明顯的繞射峰，其晶格面分別為(220)、(311)、(400)、(422)、(511)、(440)，為立方尖晶石(spinel)結晶結構，與文獻相符 (Zhan et al., 2011)。商業購得之活性碳則呈現非晶型結構，於 $10\text{-}20^\circ$ 與 $40\text{-}50^\circ$ 範圍有兩個扁平的峰，與奈米 Fe_3O_4 複合後之 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}$ 複合材料，則於 $2\theta = 36.3^\circ$ 呈現(311)晶格面，顯示奈米 Fe_3O_4 確實與活性碳複合，但因奈米 Fe_3O_4 的比例不高，故奈米 Fe_3O_4 之特徵峰並不顯著，僅於 $2\theta = 30.1^\circ$ 顯示(311)晶格面。

流動式電極材料之表面型態可以 SEM 觀察，商業購得之活性碳(Figure 5.1.2)為不規則形狀之碳材料，呈現片狀或柱狀大小不均之型態；商業購買之奈米 Fe_3O_4 (Figure 5.1.3) 則為圓球狀團聚，奈米 Fe_3O_4 顆粒尺寸大小分布情形為，較大圓形顆粒約為 386-497 nm，較小圓形顆粒約為 115-157 nm，且經由 EDS 分析果顯示圓球狀顆粒確實為鐵氧化物，Fe 組成佔 36.2 At%，O 組成佔 63.8 At%；實驗室自行水熱合成之奈米 Fe_3O_4 (Figure 5.1.4) 可觀察到自行水熱合成之奈米 Fe_3O_4 ，圓球形狀更完整，且顆粒大小也較為均勻，較大圓形顆粒約為 481.3 nm，較小圓形顆粒約為 126.3 nm，經由 EDS 分析果顯示圓球狀顆粒確實為鐵氧化物，Fe 組成佔 37.7 At%，O 組成佔 62.3 At%； $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}$ 複合材料 (Figure 5.1.5) 則是由 230-240 nm 圓形奈米鐵顆粒佈滿活性碳材料， $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}$ 複合材料之奈米鐵顆粒大小更均勻，由 EDS 分析結果顯示 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}$ 複合材料由 C (69.1 At%)、Fe (11.6 At%) 和 O (19.4 At%) 組成，證實奈米 Fe_3O_4 確實成功與活性碳複合，生成 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}$ 複合材料。



活性炭 AC 之比表面積與孔洞分佈可透過氮氣等溫吸脫附曲線分析(Figure 5.1.6)，依據國際純化學和應用化學聯合會(International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC)所訂定的等溫吸脫附曲線的六種類型中，研究中所使用的活性炭屬於 Type IV 之氮氣等溫吸脫附曲線(Donohue & Aranovich, 1998)。中孔(mesopores)結構之材料，當相對壓力小時，其圖形與 Type II 相似，具有單層吸附；壓力慢慢增加時，會產生毛細冷凝現象(capillary condensation)，導致吸附量增加，和其他類型相比，冷凝在較大孔隙的吸附量較多，需要較低的相對壓力才能將物質脫附出來，因此會產生遲滯現象(Hysteresis)，故可推論本實驗之活性炭材料以中孔偏多。

商業購買之奈米 Fe_3O_4 (Figure 5.1.7 (a))與自行車水熱合成之奈米 Fe_3O_4 (Figure 5.1.7 (b))的等溫吸脫附曲線非常類似，仍是屬於 Type IV 之氮氣等溫吸脫附曲線，遲滯圈的形狀是 H4類型，是由盤狀(plate-like)粒子或板狀粒子相互連結之狹縫型(slit-shaped)孔洞所造成。

奈米 Fe_3O_4 與 AC 複合後， $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}$ 複合材料的等溫吸脫附曲線(Figure 5.1.8)與 AC 類似，是屬於 Type IV 之氮氣等溫吸脫附曲線，遲滯圈的形狀是 H4類型，AC 與奈米 Fe_3O_4 複合後，氣體吸附量較 AC 增加。當將四種流動式電極材料之等溫吸脫附曲線一起比較時(Figure 5.1.9)，可以發現氣體吸附量由大到小，依序為 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC} > \text{AC} > \text{nano Fe}_3\text{O}_4 > \text{commercial Fe}_3\text{O}_4$ ，顯示奈米 Fe_3O_4 與 AC 複合後可增加孔體積。

四種流動式電極材料之孔隙特徵(Table 5.1.1)可由氮氣等溫吸脫附曲線算出，商業購買奈米 Fe_3O_4 之 BET 比表面積最小($2.43 \text{ m}^2/\text{g}$)，總孔洞體積為 $0.020 \text{ cm}^3/\text{g}$ ，平均孔徑大小為 33.05 nm ；實驗室自行車水熱合成之奈米 Fe_3O_4 之 BET 比表面積($15.85 \text{ m}^2/\text{g}$)優於商業購買奈米 Fe_3O_4 ，總孔洞體積為 $0.082 \text{ cm}^3/\text{g}$ ，平均孔徑大小則較商業購買奈米 Fe_3O_4 小(20.69 nm)；AC 之 BET 比表面積為 $756.68 \text{ m}^2/\text{g}$ ，總孔洞體積為 $0.59 \text{ cm}^3/\text{g}$ ，微孔(micro)體積為 $0.21 \text{ cm}^3/\text{g}$ ，中孔(meso)體積為 $0.38 \text{ cm}^3/\text{g}$ ，平均孔徑大小為 3.12 nm ；當 AC 與奈米 Fe_3O_4 複合後，BET 比表面積略降為 $740.14 \text{ m}^2/\text{g}$ ，但總孔洞體積則提高為 $0.699 \text{ cm}^3/\text{g}$ ，微孔(micro)體積下降為 $0.156 \text{ cm}^3/\text{g}$ ，但中孔(meso)體積增加為 $0.543 \text{ cm}^3/\text{g}$ ，平均孔徑大小則增為 3.78 nm 。奈米 Fe_3O_4 與 AC 複合，雖然奈米 Fe_3O_4 可能阻塞 AC 部分的孔洞，造成比表面積略微下降，但奈米 Fe_3O_4 顆粒也撐開了 AC 的立體空間結構，故總孔洞體積提升18%，同時提高了中孔體積43%。

中孔體積之比例於 CDI 系統中扮演重要角色，中孔孔洞越多，可促進電雙層形成，藉以增加離子的吸附，即 $V_{\text{meso}}/V_{\text{tot}}$ 越高，電吸附容量越高(Yeh, Hsi, Li, & Hou, 2015; Zou et al., 2008)。本研究使用之四種流動式電極材料，中孔與總孔洞體積比($V_{\text{meso}}/V_{\text{tot}}$)皆超過50%；商業購買奈米 Fe_3O_4 之 $V_{\text{meso}}/V_{\text{tot}}$ 為85.0%，實驗室自行車水熱合成奈米 Fe_3O_4 之 $V_{\text{meso}}/V_{\text{tot}}$ 更高為96.3%，原始 AC 之 $V_{\text{meso}}/V_{\text{tot}}$ 為64.4%， $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}$ 複合材料之 $V_{\text{meso}}/V_{\text{tot}}$



則提高為77.7%。奈米 Fe_3O_4 之顆粒尺寸大小與複合的比例高低，會影響 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}$ 複合材料之比表面積與孔洞分佈的情形，對於離子去除會有顯著影響。關於 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}$ 複合材料的孔洞結構調整或控制，可透過調整奈米 Fe_3O_4 複合的比例，調控比表面積與中孔孔洞的比例，較高比例的奈米 Fe_3O_4 ，可提升中孔孔洞的形成，但也可能損失比表面積，未來需要更多的研究以找出最佳的奈米 Fe_3O_4 與 AC 的複合比例。

奈米四氧化三鐵的磁性，以超導量子干涉儀(SQUID)量測奈米四氧化三鐵材料之飽和磁化率(saturation magnetization, M_s)，從三種樣品的磁滯曲線(Figure 5.1.10)，商業用奈米 Fe_3O_4 的飽和磁化強度為 95.5 emu/g，實驗室自製的奈米 Fe_3O_4 的飽和磁化強度為 83.5 emu/g，奈米 Fe_3O_4 與 AC 複合後， $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}$ 的飽和磁化強度明顯降低至4.8 emu/g，主要是因為 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}$ 中奈米 Fe_3O_4 的含量不高，但 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}$ 仍可被磁鐵所吸引，表示 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{A}$ 具有一定程度的磁性；三種樣品的矯頑力(coercivity, H_c)皆為零，表示無論是商業用奈米 Fe_3O_4 、自行合成之 Fe_3O_4 或是 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}$ 複合材料，皆具有超順磁性(superparamagnetic)。

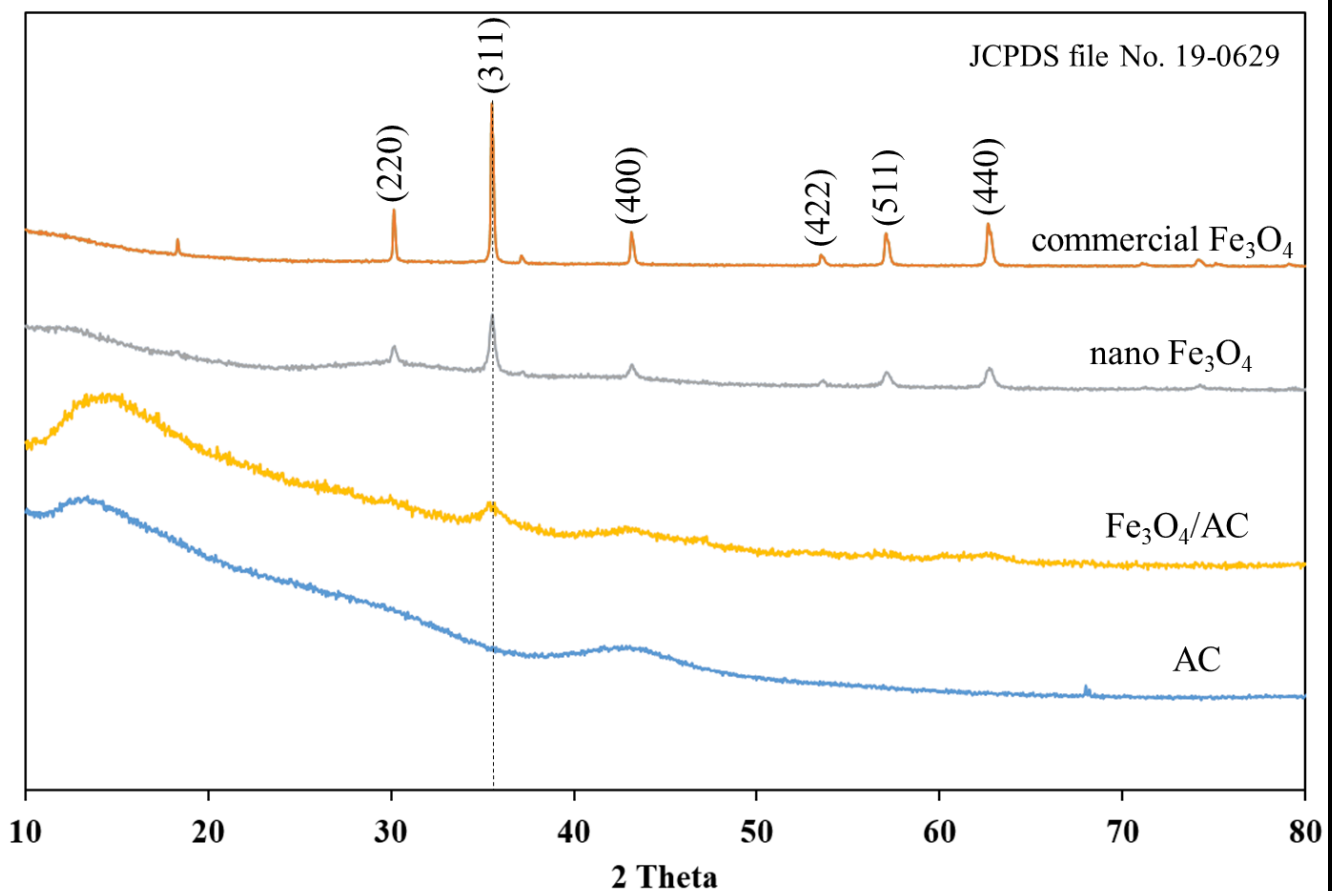


Figure 5.1.1 流動式電極材料(商業購買 Fe_3O_4 、水熱合成 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}$ 複合材料、AC)之 XRD 晶格結構分析

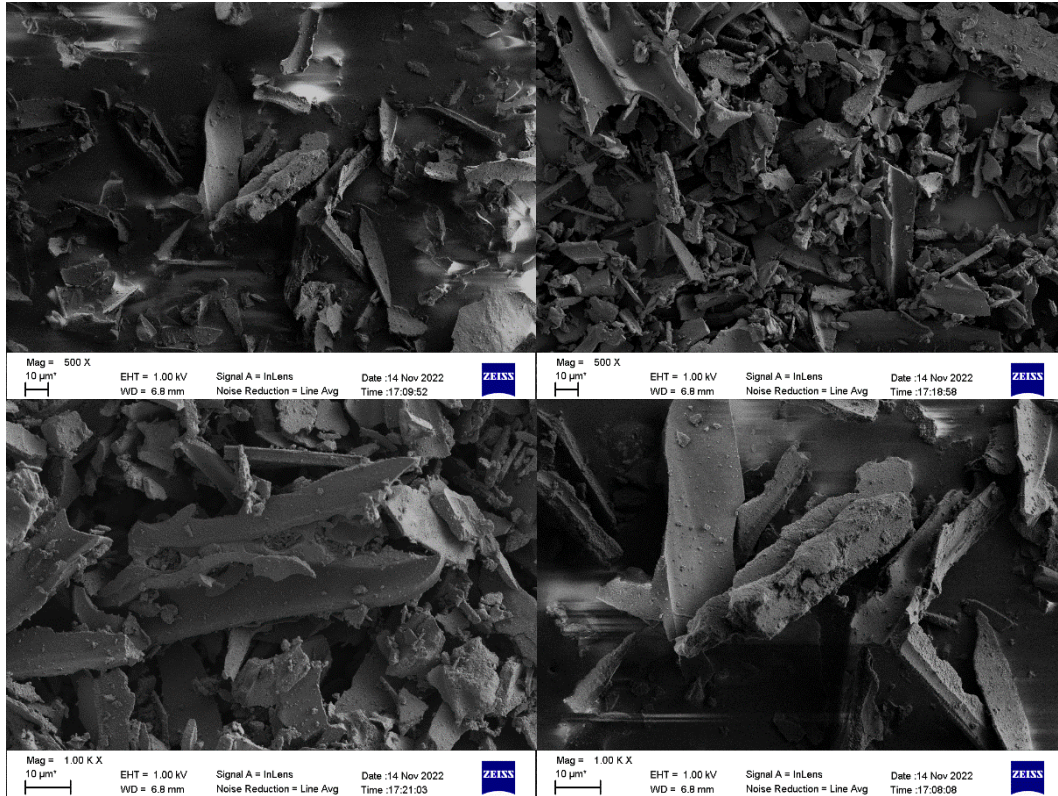


Figure 5.1.2 活性碳(AC)之 SEM 表面型態

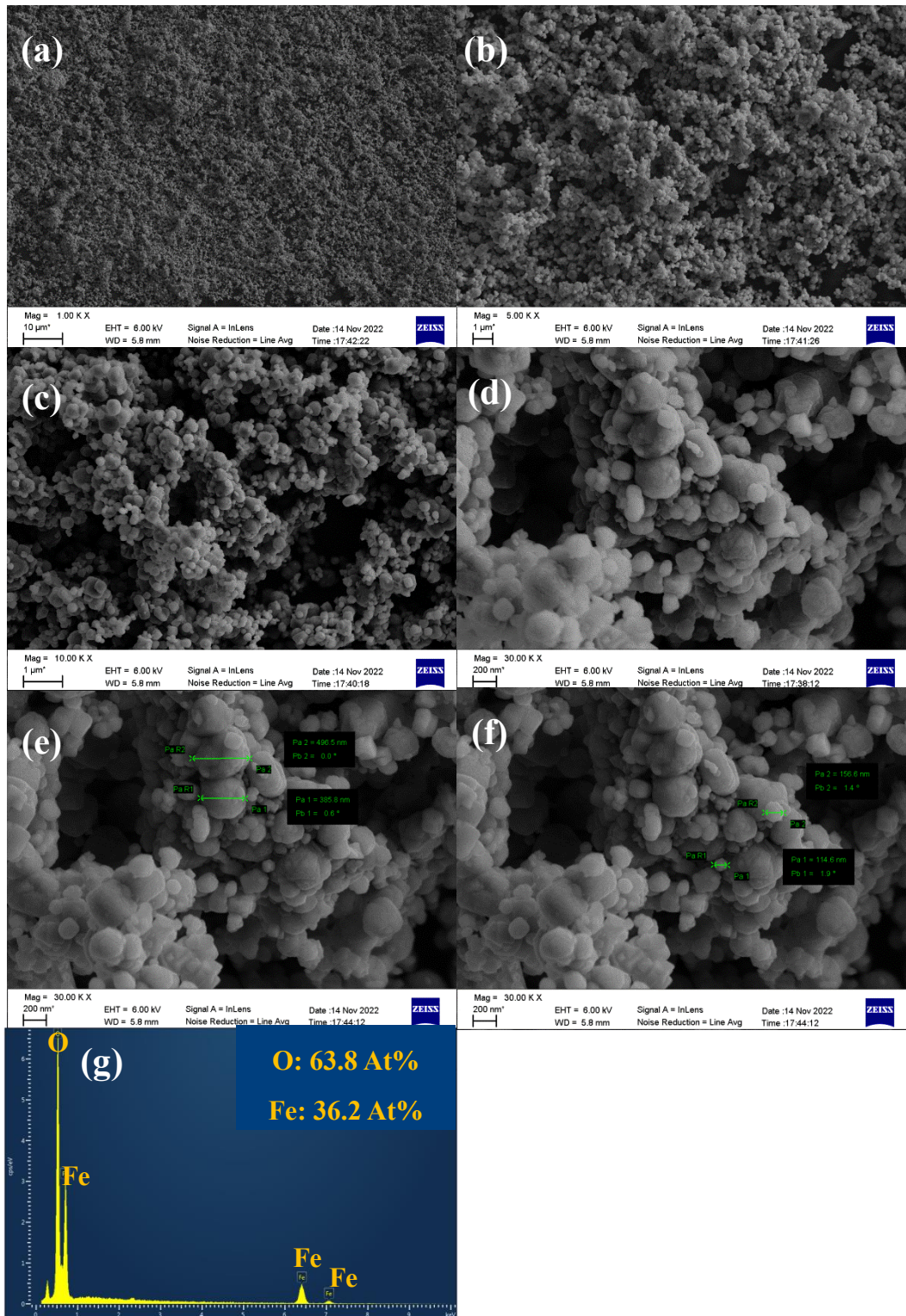


Figure 5.1.3 商業購買 Fe₃O₄之 SEM 表面型態 (a) 1 KX, (b) 5 KX, (c) 10 KX, (d) 30 KX, (e) 顆粒尺寸量測 30 KX, (f) 顆粒尺寸量測 30 KX, (g) EDX.

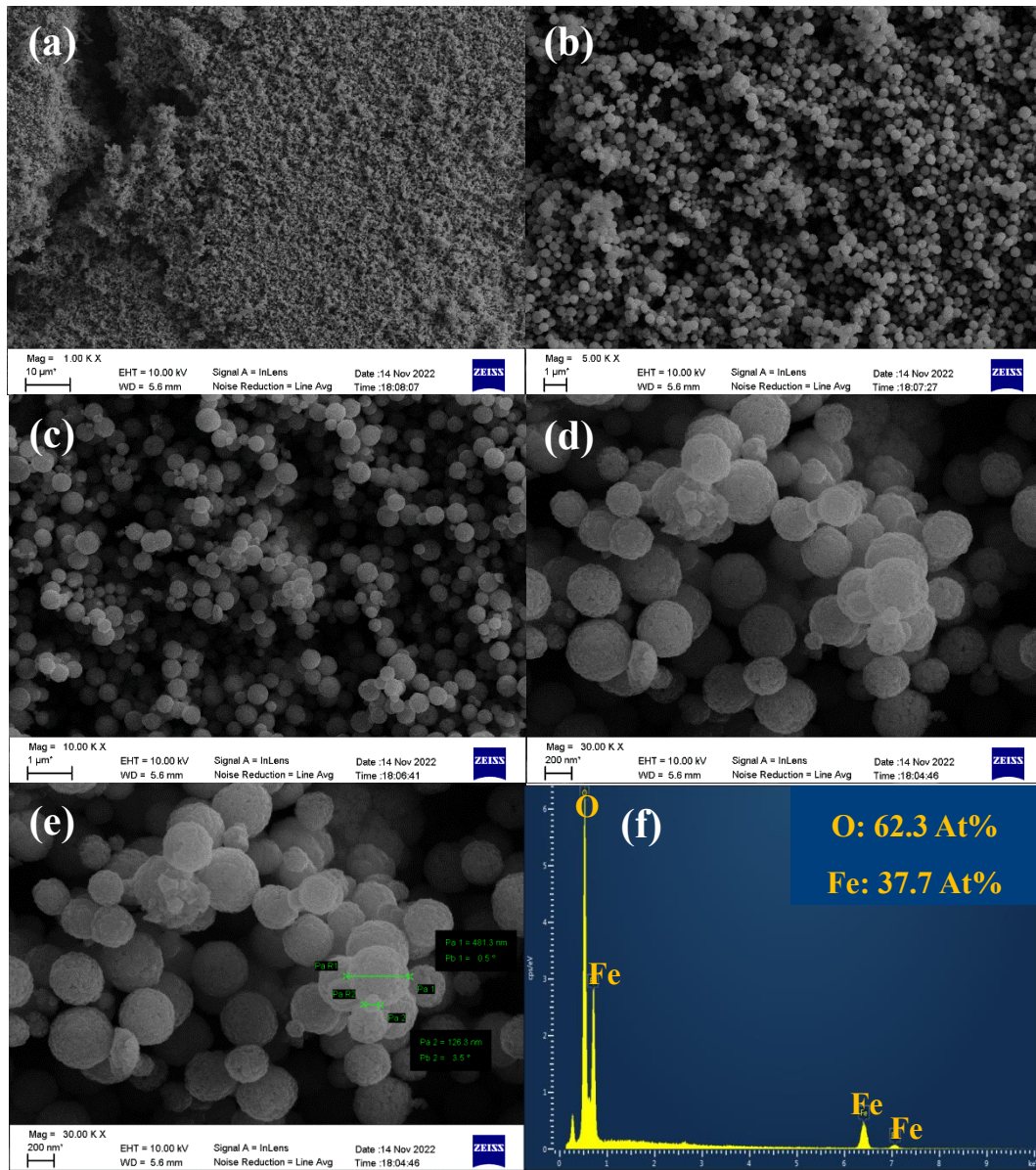


Figure 5.1.4 實驗室自行水熱合成之 Fe_3O_4 之 SEM 表面型態 (a) 1 KX, (b) 5 KX, (c) 10 KX, (d) 30 KX, (e) 顆粒尺寸量測 30 KX, (f) EDX.

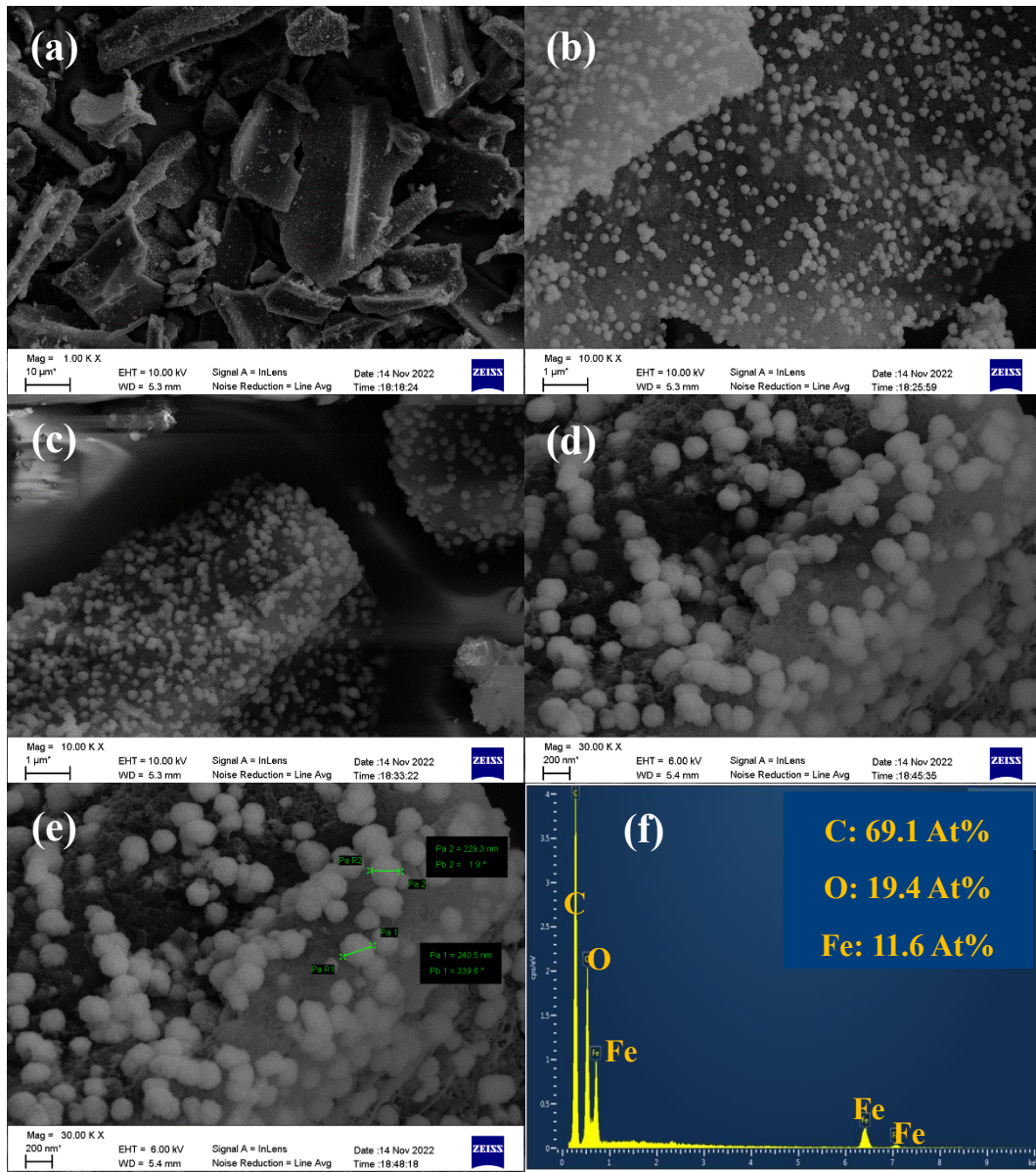


Figure 5.1.5 水熱合成之奈米 Fe₃O₄/AC 複合材料之 SEM 表面型態 (a) 1 KX, (b) 5 KX, (c) 10 KX, (d) 30 KX, (e) 顆粒尺寸量測 30 KX, (f) EDX.

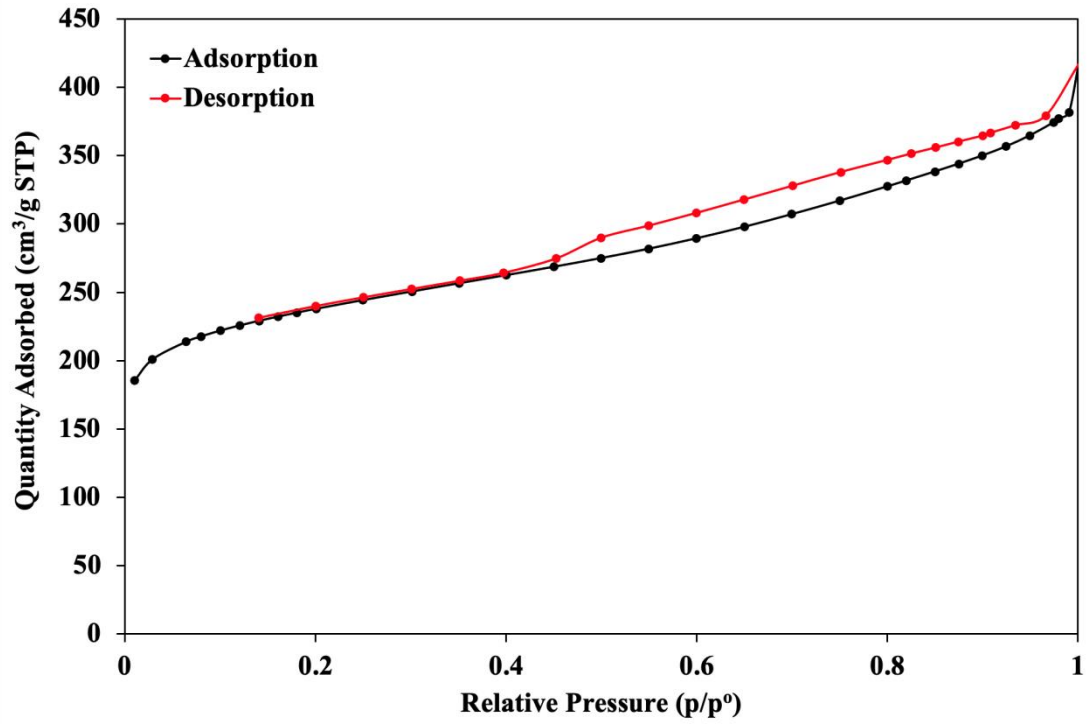


Figure 5.1.6 活性碳(AC)之氮氣等溫吸脫附曲線

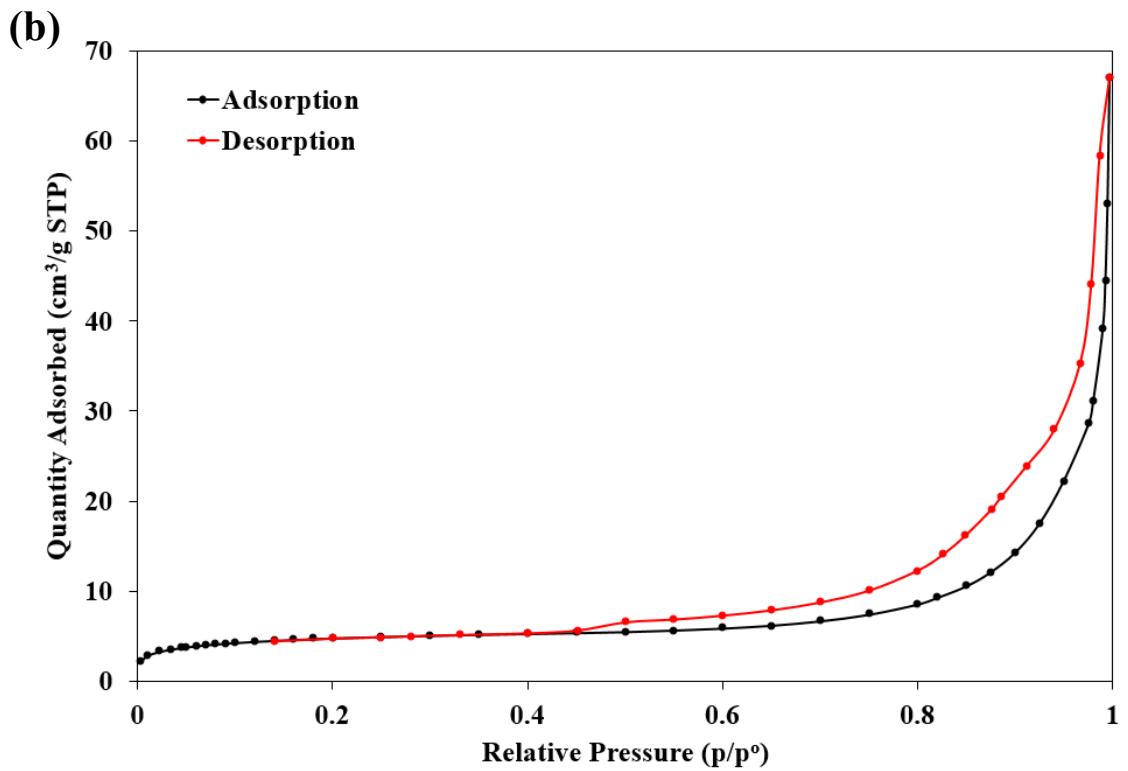
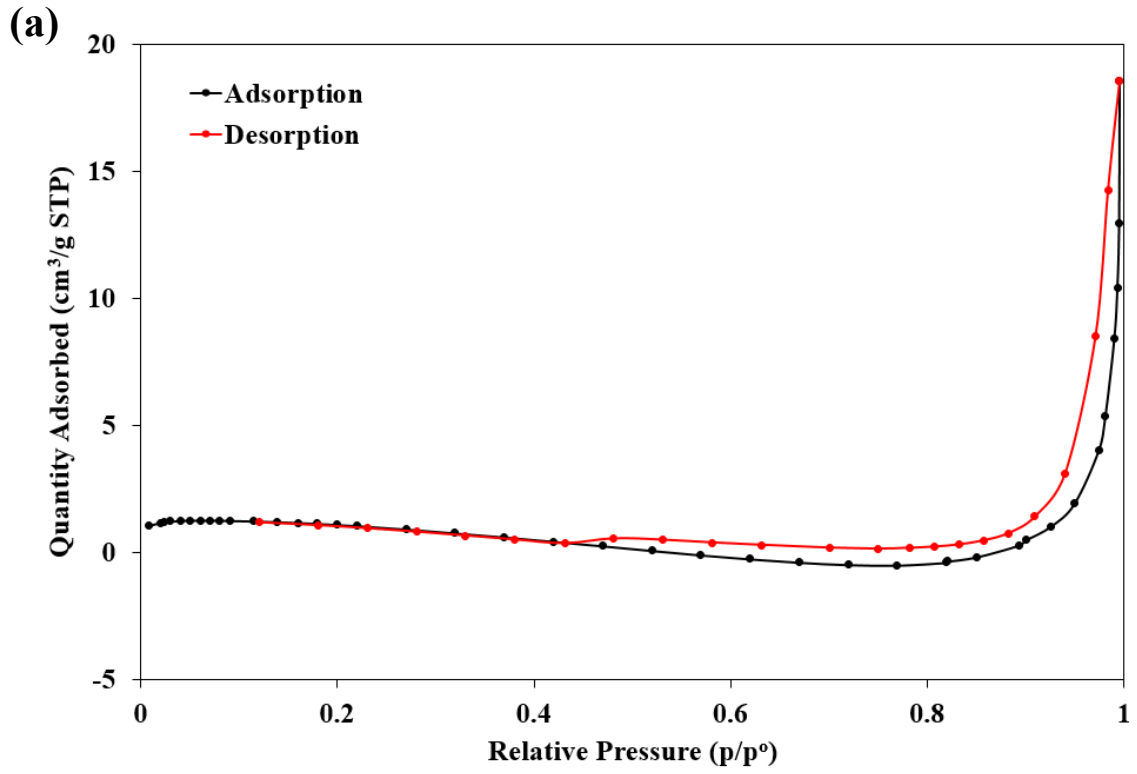


Figure 5.1.7 (a) 商業購買之奈米 Fe_3O_4 和 (b) 實驗室自行水熱法合成之奈米 Fe_3O_4 氮氣等溫吸脫附曲線

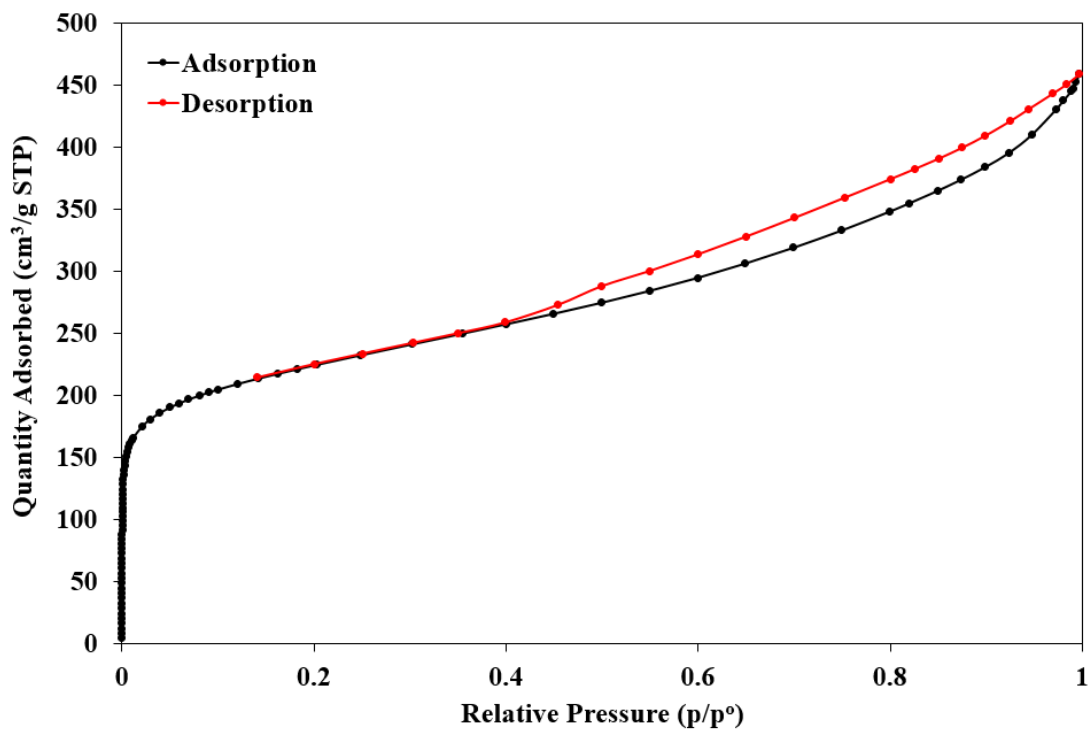


Figure 5.1.8 奈米 Fe₃O₄/ AC 複合材料之氮氣等溫吸脫附曲線

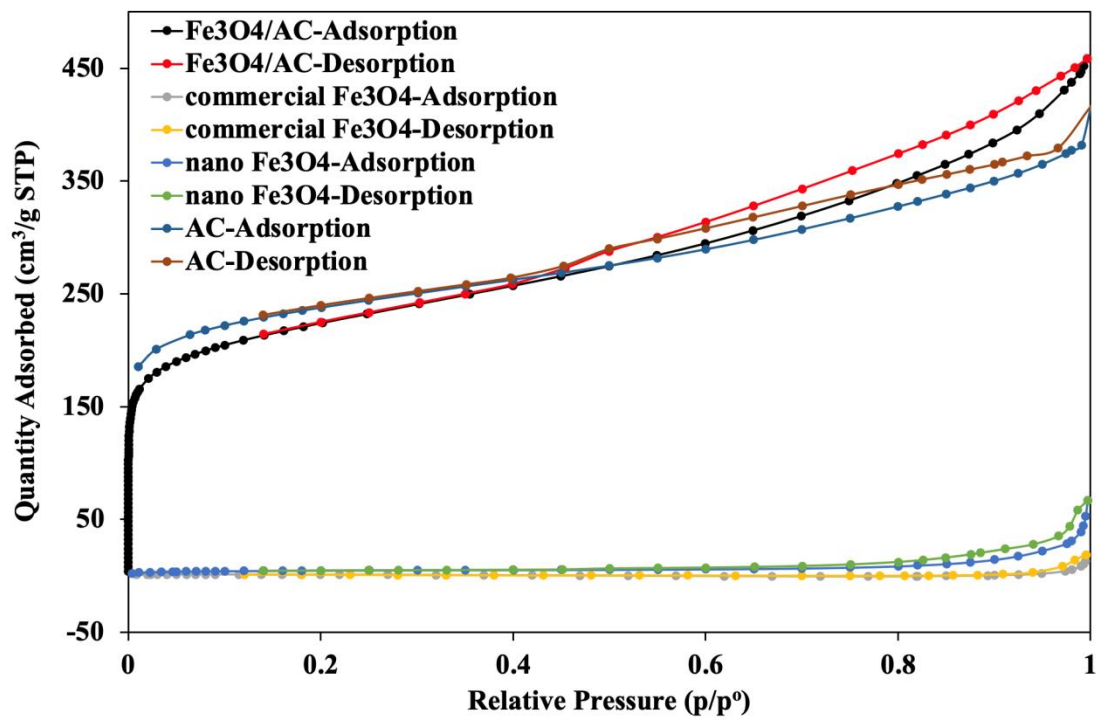


Figure 5.1.9 商業購買奈米 Fe_3O_4 、自行車水熱法合成奈米 Fe_3O_4 、AC、奈米 Fe_3O_4 / AC 複合材料之氮氣等溫吸脫附曲線綜合比較



Table 5.1.1 四種流動式電極材料之孔洞特徵分析

Material	S _{BET} ^a (m ² /g)	S _{micro} ^b (m ² /g)	V _{tot} ^c (cm ³ /g)	V _{micro} ^d (cm ³ /g)	V _{meso} ^e (cm ³ /g)	V _{meso} /V _{tot} (%)	Average pore diameter (nm)
commercial Fe ₃ O ₄	2.43	6.43	0.020	0.003	0.017	85.0	33.05
nano Fe ₃ O ₄	15.85	4.75	0.082	0.003	0.079	96.3	20.69
AC	756.68	405.79	0.59	0.21	0.38	64.4	3.12
Fe ₃ O ₄ /AC	740.14	304.93	0.699	0.156	0.543	77.7	3.78

a : BET Surface Area.

b : t-Plot Micropore Area.

c : Total pore volume.

d : t-Plot Micropore volume.

e : t-Plot Mesopore volume.

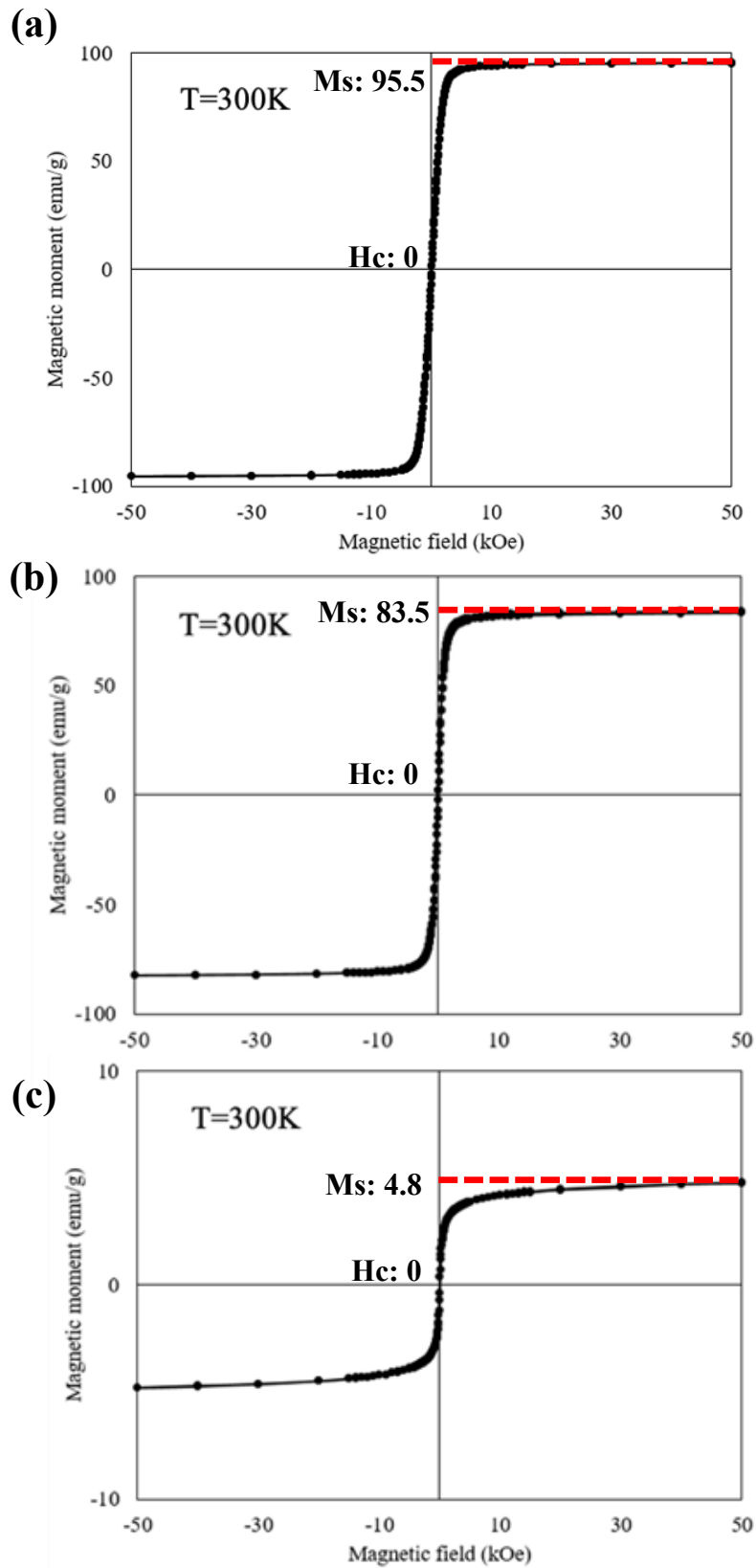


Figure 5.1.10 (a) 商業購買奈米 Fe₃O₄、(b)自行水熱法合成奈米 Fe₃O₄、(c)奈米 Fe₃O₄/AC 複合材料之磁滯曲線



5.2 流動電極材料電化學特性分析

為了進一步了解流動電極材料之電化學特性，研究中使用的四種流動式電極材料都以循環伏安法(Cyclic voltammetry, CV)量測材料之電化學特性。

活性碳(AC)電極於1 M NaCl 溶液下，電位掃描範圍為-0.4至0.6 V，掃描速率分別為1、5、10、50、100 mV/s 進行循環伏安分析(CV)。由 Figure 5.2.1 觀察到活性碳之 CV 圖形對稱性佳，CV 圖形接近矩形，是一理想電容材料之特徵，在掃描速率較高時(50、100 mV/s)並沒有出現氧化還原峰，表示沒有法拉第反應發生，但在掃描速率較慢時(1、5、10 mV/s)，則可觀察到在-0.1~-0.2 V 間有一個不明顯的還原峰，顯示活性碳上可能有會發生法拉第反應的官能基，可能的化學反應式為 $C + H_2O + e^- \rightarrow C-H + OH^-$ (Zhang et al., 2018)。於掃描速率為1、5、10、50、100 mV/s 時，活性碳之比電容值分別為50.69、42.99、37.81、25.86及18.88 F/g，可觀察到隨著掃描速率增加，比電容值呈現下降的趨勢，這是由於離子在電極表面擴散的時間減短，離子沒有足夠的時間與電極材料反應，造成比電容值降低，相反的，當掃描速率減慢時，離子則有足夠的反應時間，因此呈現高的比電容值。

商業購買或實驗室自行水熱合成之奈米 Fe_3O_4 之 CV 圖形(Figure 5.2.2、Figure 5.2.3) 接近長矩形，在掃描速率較慢時(1、5、10 mV/s)，可觀察到在-0.1~-0.2 V 間與0.5~0.6 V 範圍內有兩對不明顯的氧化還原峰，顯示奈米 Fe_3O_4 會發生法拉第反應與貢獻虛擬電容(pseudo-capacitance)，但測得之電流密度偏小，所以計算後得到之比電容值與活性碳相比小非常多，商業購買之奈米 Fe_3O_4 於掃描速率為1、5、10、50、100 mV/s 時，比電容值分別為7.04、5.79、4.68、2.79及2.11 F/g，而實驗室自行水熱合成之奈米 Fe_3O_4 比電容值略高於商業購買之奈米 Fe_3O_4 ，比電容值分別為10.34、8.94、7.68、5.31及4.31 F/g，實驗室自行水熱合成之奈米 Fe_3O_4 比電容值表現較好的原因，可能是因為自行水熱合成之奈米 Fe_3O_4 顆粒大小較均勻，粒徑也略為偏小。

水熱合成之奈米 Fe_3O_4 /AC 複合材料之 CV 圖形(Figure 5.2.4)與 AC 之 CV 圖形類似，但測得之電流密度較 AC 之電流密度小，表示奈米 Fe_3O_4 與 AC 複合後，會造成比電容量的下降，可能是因為奈米 Fe_3O_4 會阻塞部分 AC 孔洞結構，導致比電容量的減少，雖然奈米 Fe_3O_4 會貢獻部分的虛擬電容，但奈米 Fe_3O_4 貢獻的虛擬電容，並無法彌補因孔洞結構阻塞所造成的負面效應；奈米 Fe_3O_4 /AC 複合材料，於掃描速率為1、5、10、50、100 mV/s 時，比電容值分別為39.05、33.62、29.98、19.81及13.75 F/g，明顯低於 AC 之比電容值。值得注意的是在比較最慢掃描速率(1 mV/s)時， Fe_3O_4 /AC 複合材料於-



0.1~ -0.2 V 間之還原峰值較 AC 顯著，表示除了 AC 本身的法拉第反應外，奈米 Fe_3O_4 確實也會貢獻法拉第反應。

若於掃描速率為 1 mV/s 時，比較四種流動式電極之 CV 圖形(Figure 5.2.5)，可以很明顯看出商業購買或實驗室自行水熱合成之奈米 Fe_3O_4 ，CV 圖形面積明顯小於 AC 或水熱合成之奈米 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}$ 複合材料；經由比電容值計算(Figure 5.2.6 與 Table 5.2.1)，於掃描速率為 1、5、10、50、100 mV/s 時，比電容值變化可觀察到隨著掃描速率增加，比電容值呈現下降的趨勢，於掃描速率 1 mV/s 時，比電容值(F/g)由大到小的順序，依序為 AC (50.69) > $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}$ (39.05) > nano Fe_3O_4 (10.34) > commercial Fe_3O_4 (7.04)。

電化學阻抗頻譜分析(Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS)用以量測自行合成之 nano Fe_3O_4 與 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}$ 之電荷阻抗大小 (Figure 5.2.7)，由 Z-view 軟體曲線適配(curve fitting)，獲得電荷轉移阻抗(R_{ct})分別為 $1.8 \times 10^{-4} \Omega$ (nano Fe_3O_4) 與 $7.9 \times 10^{-6} \Omega$ ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}$)，表示 nano Fe_3O_4 與 AC 複合後，可使 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}$ 複合材料之電荷轉移阻抗(R_{ct})顯著降低，越低的電荷轉移阻抗越有利於電子之傳輸。

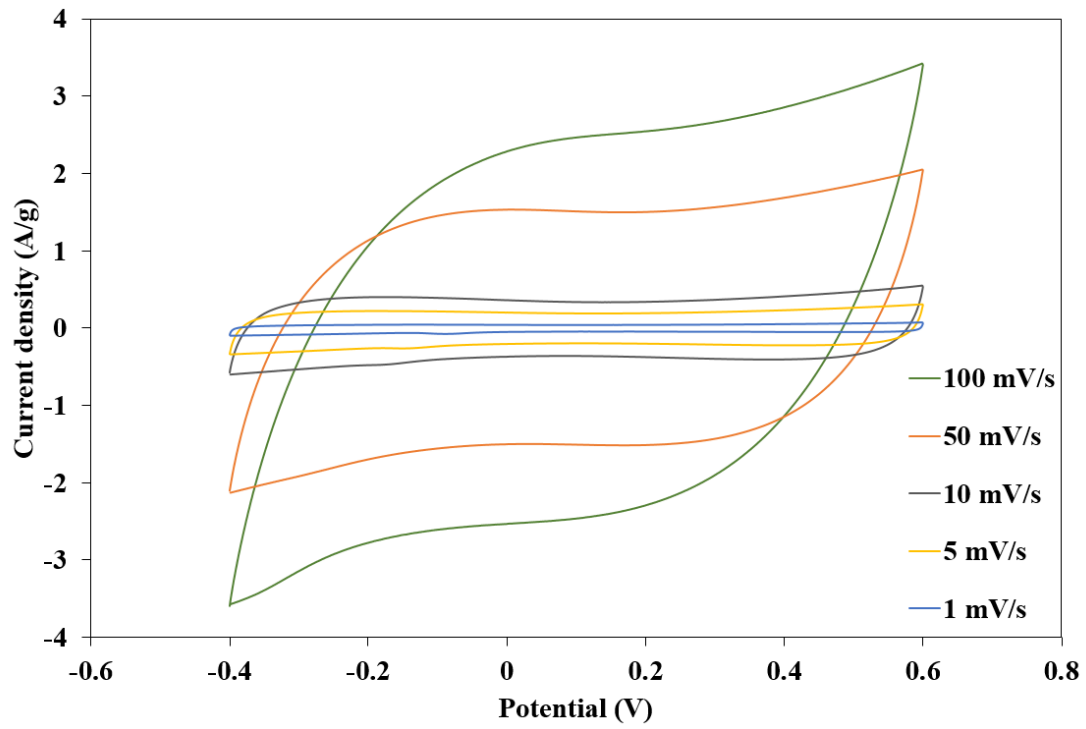


Figure 5.2.1 活性碳(AC)於不同掃描速率之循環伏安圖

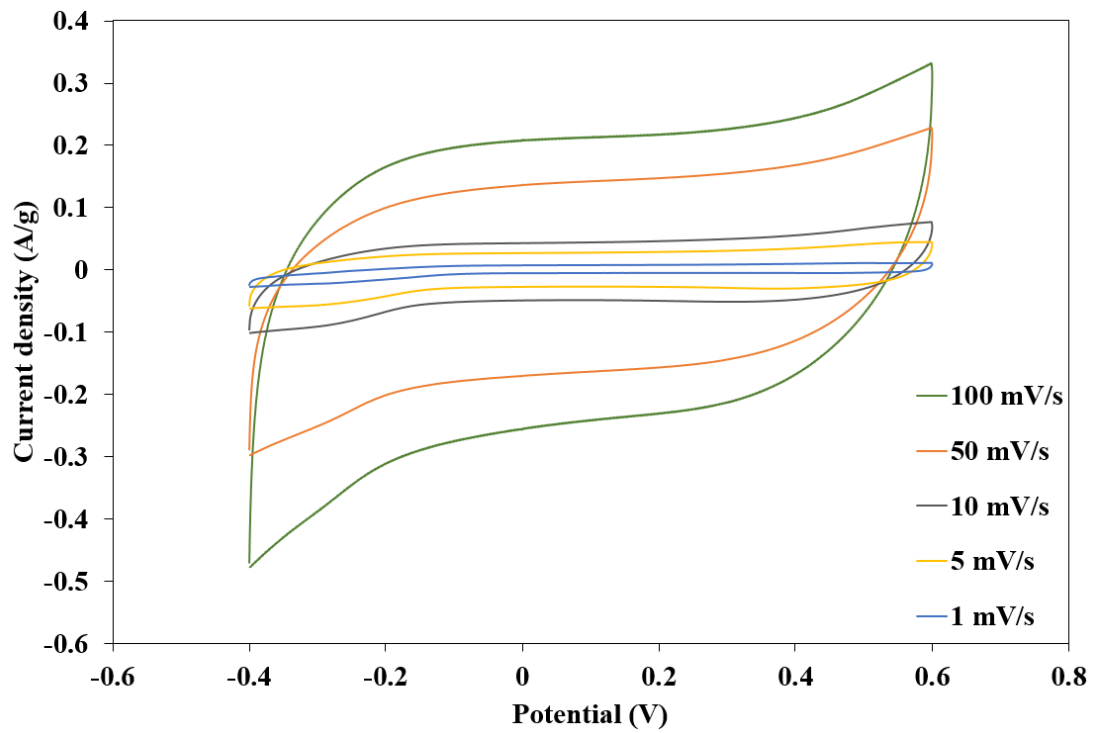


Figure 5.2.2 商業購買奈米 Fe₃O₄於不同掃描速率之循環伏安圖

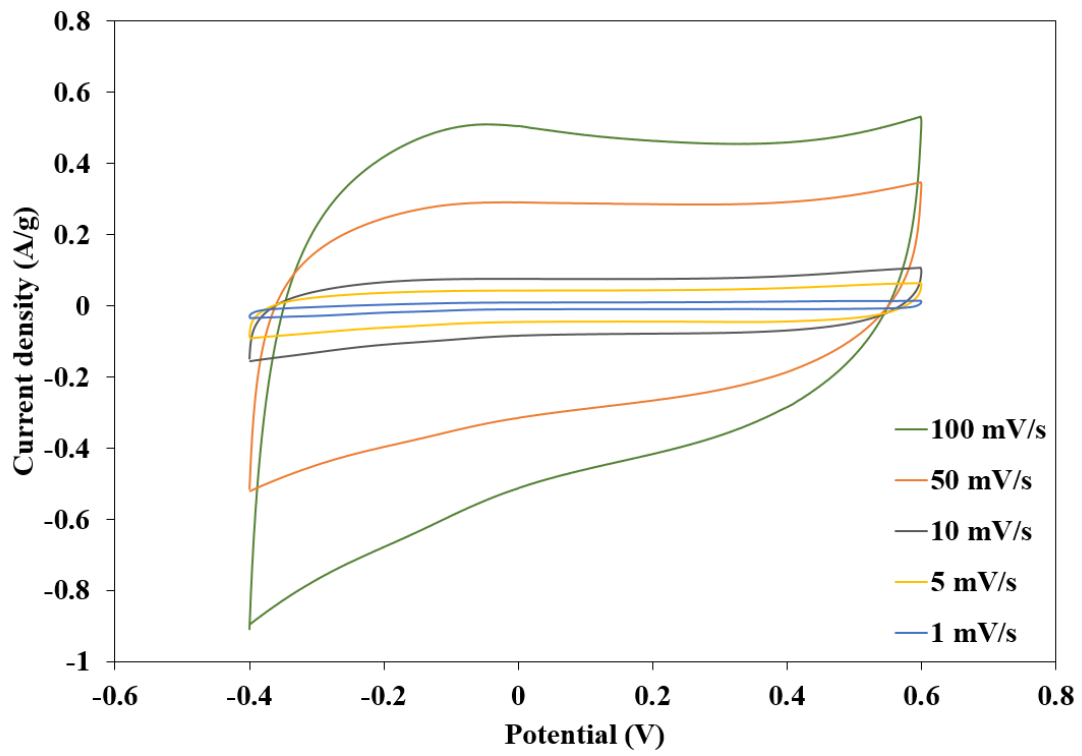


Figure 5.2.3 實驗室自行水熱合成之奈米 Fe₃O₄於不同掃描速率之循環伏安圖

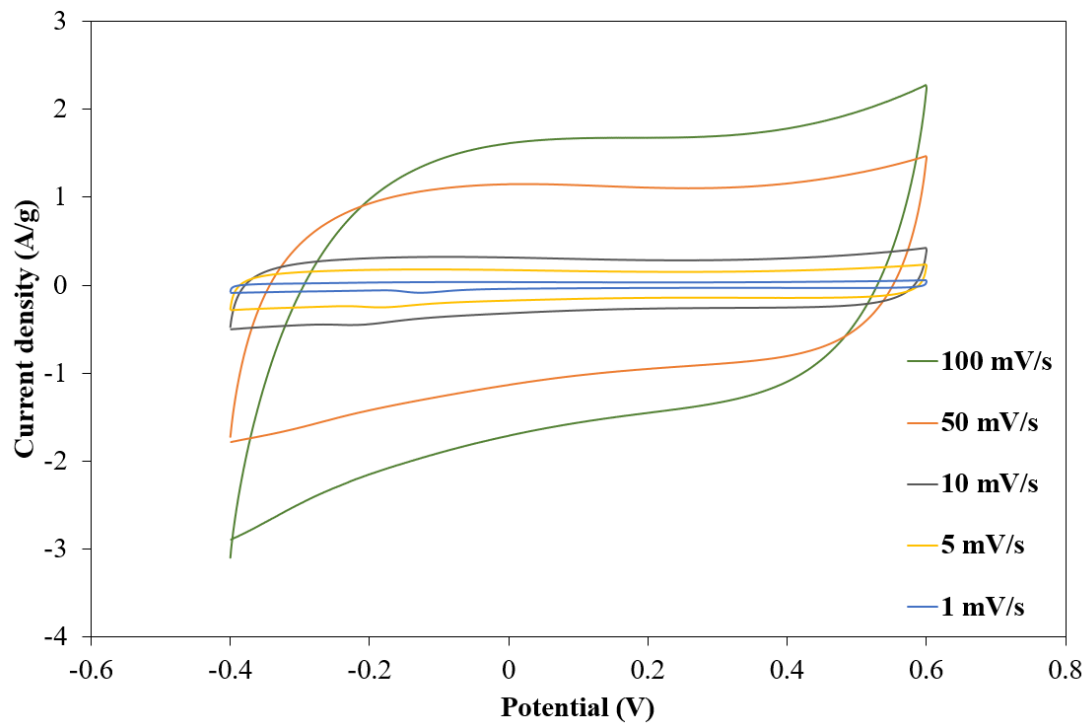


Figure 5.2.4 奈米 Fe₃O₄/AC 複合材料於不同掃描速率之循環伏安圖

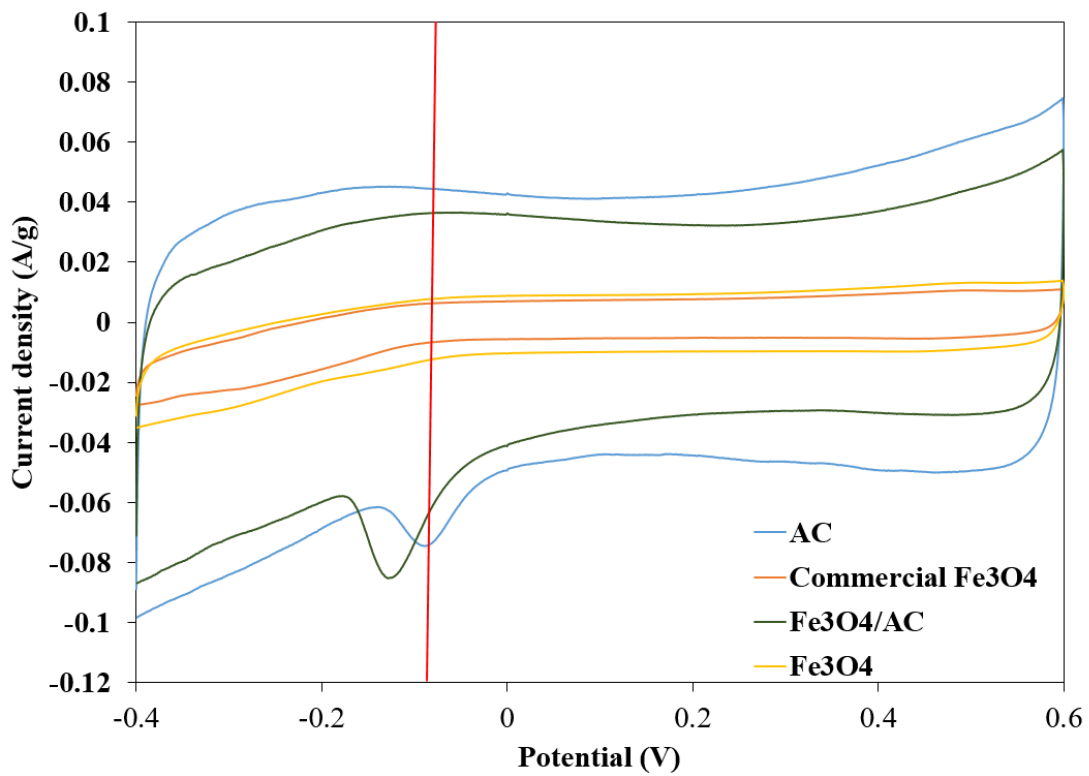


Figure 5.2.5 四種流動式電極材料(商業購買奈米 Fe₃O₄、自行車熱合成奈米 Fe₃O₄、AC、奈米 Fe₃O₄/AC 複合材料)於掃描速率 1 mV/s 之循環伏安圖

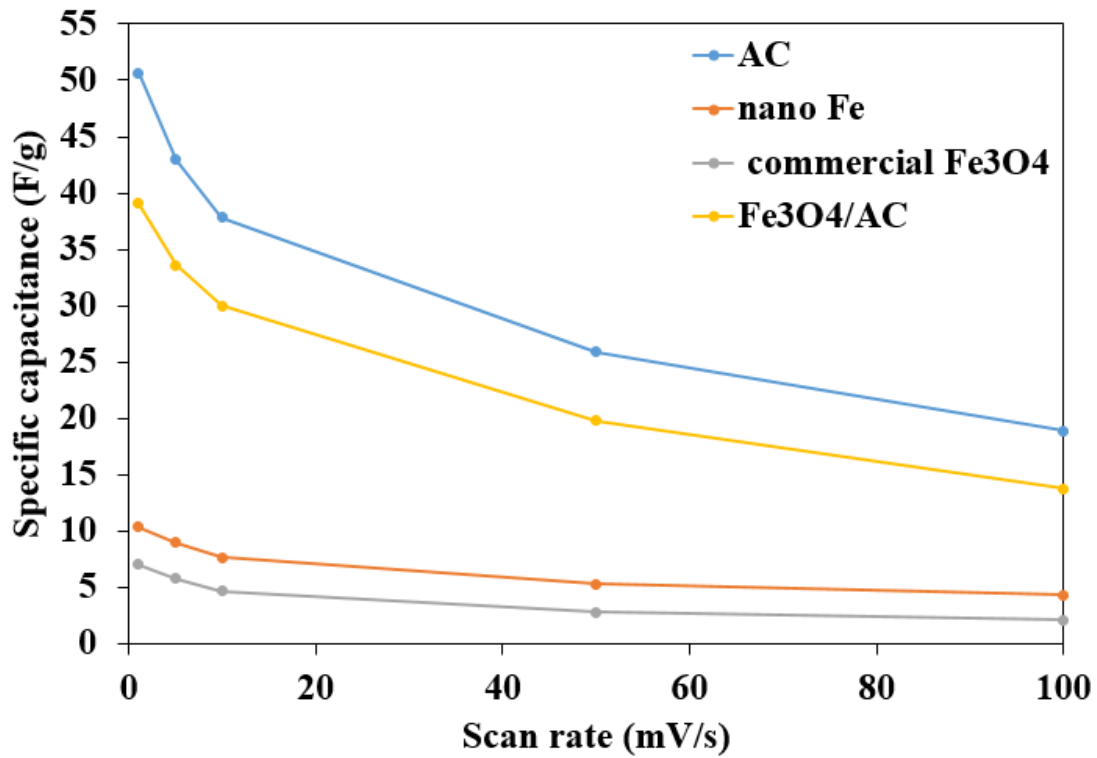


Figure 5.2.6 四種流動式電極材料(商業購買奈米 Fe₃O₄、自行車水熱合成奈米 Fe₃O₄、AC、奈米 Fe₃O₄/AC 複合材料)之比電容值隨掃描速率之變化

Table 5.2.1 四種流動式電極材料(商業購買奈米 Fe₃O₄、自行車水熱合成奈米 Fe₃O₄、AC、奈米 Fe₃O₄/AC 複合材料在不同掃描速率下之比電容值

Scan rate (mV/s)	1	5	10	50	100
Commercial Fe ₃ O ₄	7.04	5.79	4.68	2.79	2.11
nano Fe ₃ O ₄	10.34	8.94	7.68	5.31	4.31
AC	50.69	42.99	37.81	25.86	18.88
Fe ₃ O ₄ /AC	39.05	33.62	29.98	19.81	13.75

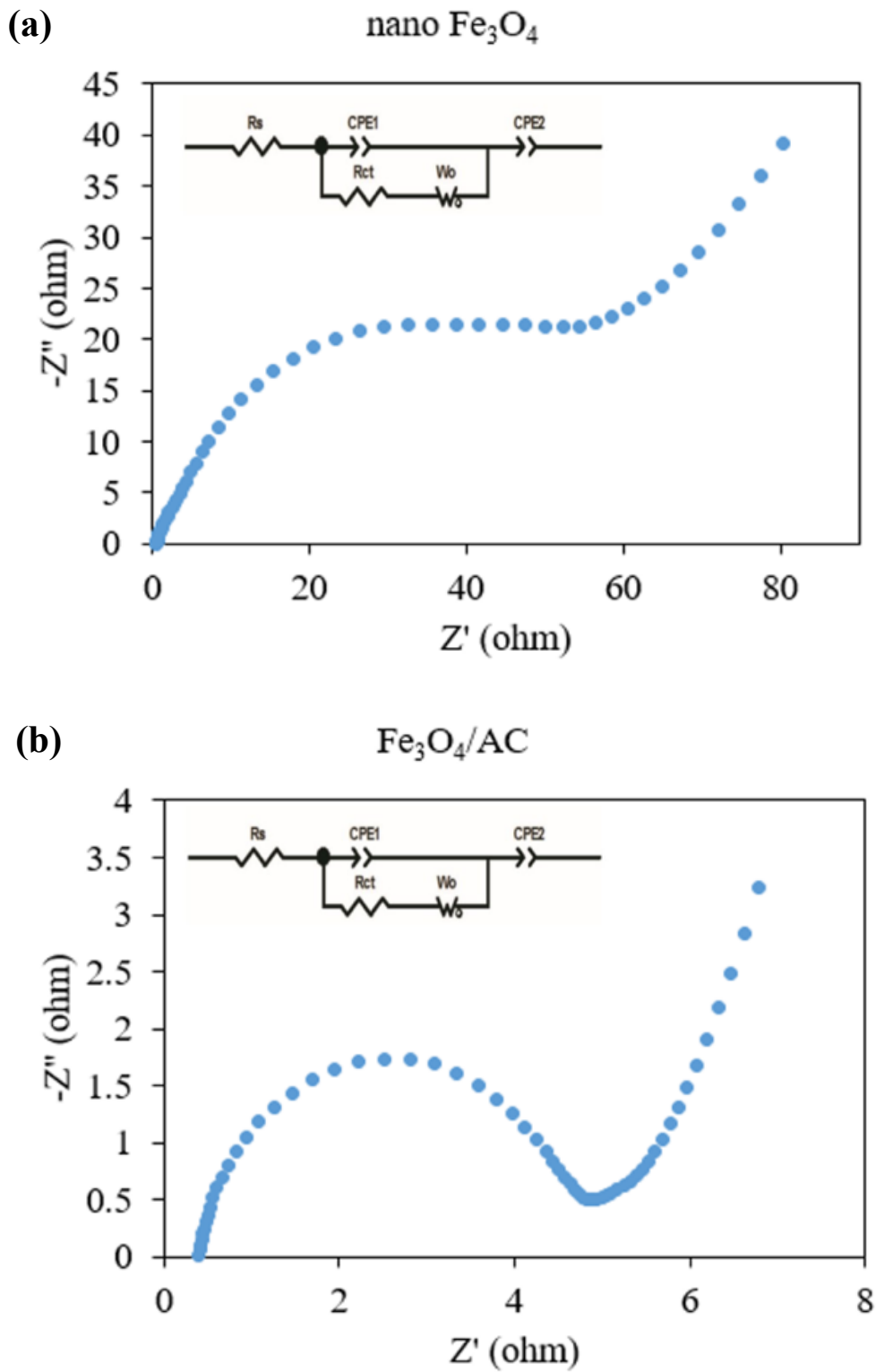


Figure 5.2.7 (a)自行合成 nano Fe₃O₄與(b) nano Fe₃O₄/AC 複合材料流動式電極材料之電化學阻抗頻譜分析(EIS)



5.3 流動式電極電容去離子系統

5.3.1 以不同 NaCl 濃度建構流動式電極電容去離子系統

首先以不同 NaCl 濃度建構流動式電極電容去離子系統(FCDI)，確認 FCDI 系統於簡單的 NaCl 水溶液中，系統確實可以運行，之後再測試含有砷的模擬地下水水樣；測試之 NaCl 濃度選定為1、10、20、30、35 g/L，其中 1、10 g/L 是模擬淡鹹水的濃度範圍，而35 g/L 則是模擬海水濃度；FCDI 系統操作電壓為1.2 V，實驗過程中同時監測進流水與流動式電極端之導電度變化，同時記錄系統之電流變化，藉以了解 FCDI 系統之能耗與充電效率。

當進流水為1 g/L NaCl 水溶液(Figure 5.3.1.1 和 Table 5.3.1.1)，初始導電度為1851 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ，電吸附1小時後，進流水導電度下降至549 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ，電吸附2小時後，進流水導電度可進一步降至54.8 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ，電吸附3小時後，進流水導電度低至7.57 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ，FCDI 系統對1 g/L NaCl 進流水，於第1小時導電度即可達到70.3%去除率，ASRR 為 $3.63 \times 10^{-4} \text{ mmol}/\text{min}/\text{cm}^2$ ，至第2小時導電度去除率為97.0%，由於進流水中 NaCl 濃度持續下降，ASRR 降為 $2.51 \times 10^{-4} \text{ mmol}/\text{min}/\text{cm}^2$ ，至第3小時導電度去除率為99.6%，ASRR 降為 $1.71 \times 10^{-4} \text{ mmol}/\text{min}/\text{cm}^2$ ，亦即研究中之 FCDI 系統針對低濃度的鹽類水溶液，前兩小時的導電度去除顯著，幾乎可以接近完全去除，最後一小時的操作，則沒有太大幫助；再由系統之電流數值推算系統之充電效率為83.87%，能源消耗為26.98 kWh/mole。

NaCl 進流水濃度提高至10 g/L 時(Figure 5.3.1.2 和 Table 5.3.1.2)，初始導電度為16.52 mS/cm，電吸附1小時後，進流水導電度下降至13.27 mS/cm，電吸附2小時後，進流水導電度可進一步降至10.94 mS/cm，電吸附3小時後，進流水導電度低至8.76 mS/cm，FCDI 系統對10 g/L NaCl 進流水，由於 NaCl 濃度提高10倍，於第1小時導電度去除率僅19.7%，ASRR 為 $2.79 \times 10^{-4} \text{ mmol}/\text{min}/\text{cm}^2$ ，至第2小時導電度去除率提升為33.8%，由於進流水中 NaCl 濃度仍然很高，ASRR 提升為 $6.01 \times 10^{-4} \text{ mmol}/\text{min}/\text{cm}^2$ ，至第3小時導電度去除率為47.0%，ASRR 更升為 $6.89 \times 10^{-4} \text{ mmol}/\text{min}/\text{cm}^2$ ，亦即研究中之 FCDI 系統針對高濃度的鹽類水溶液，雖然導電度去除率隨鹽類濃度上升而下降，但 ASRR 卻會因進樣水溶液之鹽類濃度高，而維持較高的平均鹽類去除速率；系統之電流則因 NaCl 進流水濃度提高至10 g/L，一通電之系統電流可提高至0.0816 A，與1 g/L NaCl 的系統初始電流(0.0227 A)相比高出許多，系統之充電效率為73.75%，能源消耗為5.91 kWh/mole。

NaCl 進流水濃度進一步提高至20 g/L 時(Figure 5.3.1.3 和 Table 5.3.1.3)，初始導電度為34.3 mS/cm，電吸附1小時後，進流水導電度下降至30.3 mS/cm，電吸附2小時後，進流水導電度可進一步降至27.3 mS/cm，電吸附3小時後，進流水導電度低至24.4 mS/cm，FCDI 系統對20 g/L NaCl 進流水，由於 NaCl 濃度提高20倍，於第1小時導電度去除率僅11.7%，但 ASRR 可增加為



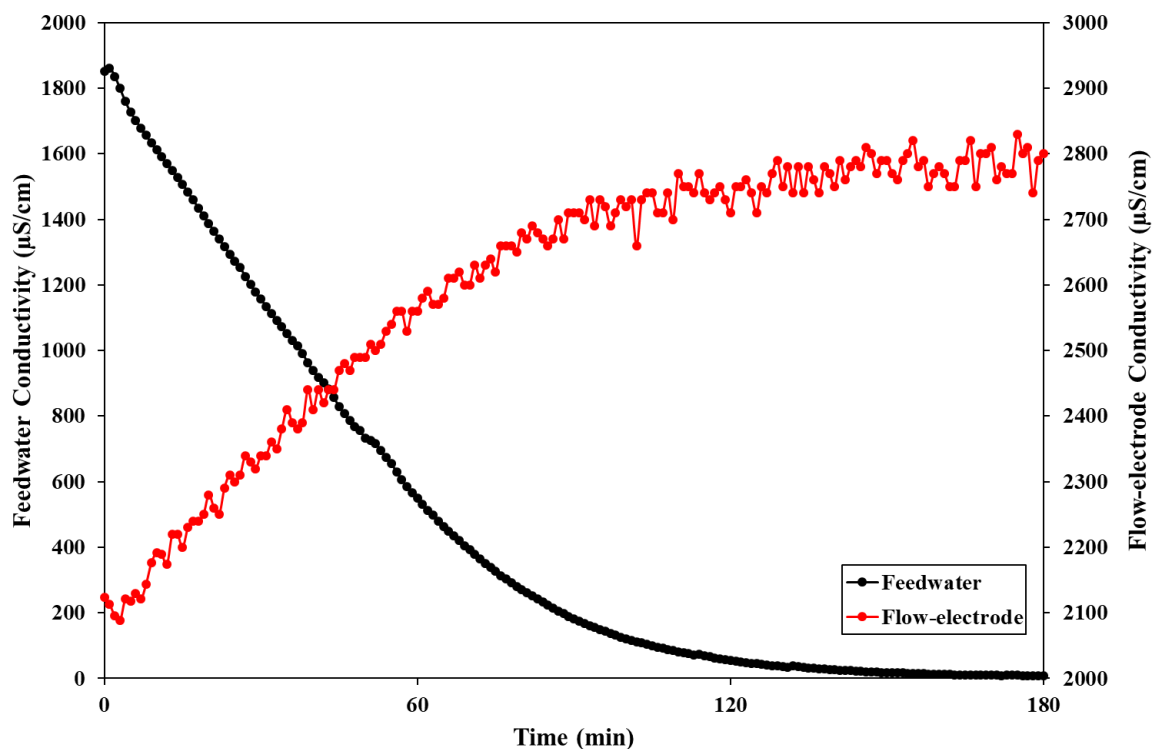
1.21×10^{-3} mmol/min/cm²，至第2小時導電度去除率提升為20.4%，由於進流水中 NaCl 濃度仍然很高，ASRR 可維持在相對高的數值 1.05×10^{-3} mmol/min/cm²，至第3小時導電度去除率為28.9%，ASRR 略降為 9.9×10^{-4} mmol/min/cm²，亦即研究中之 FCDI 系統對20 g/L NaCl 水溶液，雖然導電度去除率在3小時後僅有28.9%，但 ASRR 卻會因進樣水溶液之鹽類濃度高，系統可維持很高的平均鹽類去除速率；系統之電流則因 NaCl 進流水濃度提高至20 g/L，一通電之系統電流可提高至0.1155 A，與1 g/L NaCl 的系統初始電流(0.0227 A)相比高出許多，但系統之充電效率略降為72.36%，能源消耗為4.02 kWh/mole。

NaCl 濃度進一步提高至30 g/L 時(Figure 5.3.1.4 和 Table 5.3.1.4)，水溶液初始導電度為44.7 mS/cm，電吸附1小時後，進流水導電度下降至41.7 mS/cm，電吸附2小時後，進流水導電度可進一步降至38.9 mS/cm，電吸附3小時後，進流水導電度低至36.2 mS/cm，FCDI 系統對30 g/L NaCl 進流水，由於 NaCl 濃度提高30倍，於第1小時導電度去除率僅6.7%，但 ASRR 可維持在 1.04×10^{-3} mmol/min/cm²，至第2小時導電度去除率提升為13.0%，由於進流水中 NaCl 濃度仍然很高，ASRR 可維持在相對高的數值 1.01×10^{-3} mmol/min/cm²，至第3小時導電度去除率為19.0%，ASRR 略降為 9.8×10^{-4} mmol/min/cm²，亦即研究中之 FCDI 系統對30 g/L NaCl 水溶液，雖然導電度去除率在3小時後僅有19.0%，但 ASRR 可維持在很高的平均鹽類去除速率水平；系統之電流則因 NaCl 進流水濃度提高至30 g/L，一通電之系統電流可提高至0.1288 A，與1 g/L NaCl 的系統初始電流(0.0227 A)相比高出許多，但系統之充電效率略降為62.9%，能源消耗為3.53 kWh/mole。

當模擬海水之 NaCl 濃度35 g/L 時(Figure 5.3.1.5 和 Table 5.3.1.5)，水溶液初始導電度為47.4 mS/cm，電吸附1小時後，進流水導電度下降至44.8 mS/cm，電吸附2小時後，進流水導電度可進一步降至43.2 mS/cm，電吸附3小時後，進流水導電度低至42.3 mS/cm，FCDI 系統對35 g/L NaCl 進流水，由於 NaCl 濃度提高35倍，於第1小時導電度去除率僅5.5%，ASRR 為 6.98×10^{-4} mmol/min/cm²，至第2小時導電度去除率提升為8.9%，由於進流水中 NaCl 濃度仍然很高，ASRR 可維持在 6.66×10^{-4} mmol/min/cm²，至第3小時導電度去除率為10.8%，ASRR 略降為 5.63×10^{-4} mmol/min/cm²，亦即研究中之 FCDI 系統對35 g/L NaCl 水溶液，雖然導電度去除率在3小時後僅有10.8%，但 ASRR 可維持在很高的平均鹽類去除速率水平；系統之電流則因 NaCl 進流水濃度提高至35 g/L，一通電之系統電流可提高至0.0833 A，與1 g/L NaCl 的系統初始電流(0.0227 A)相比高出許多，但系統之充電效率略降為46.2%，能源消耗為4.5 kWh/mole。



(a)



(b)

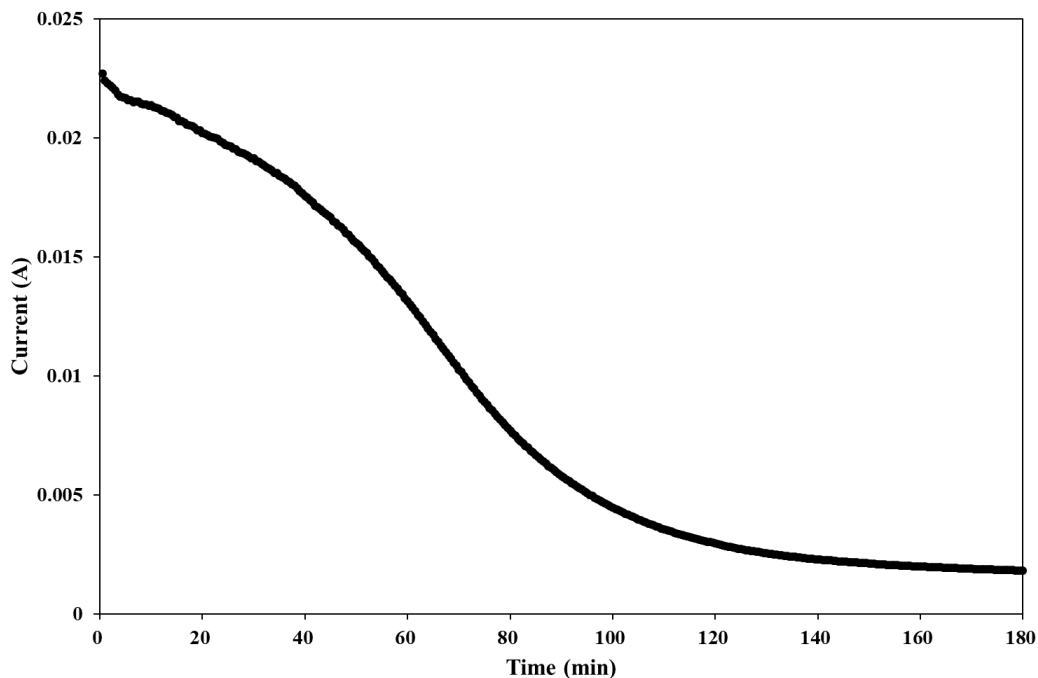
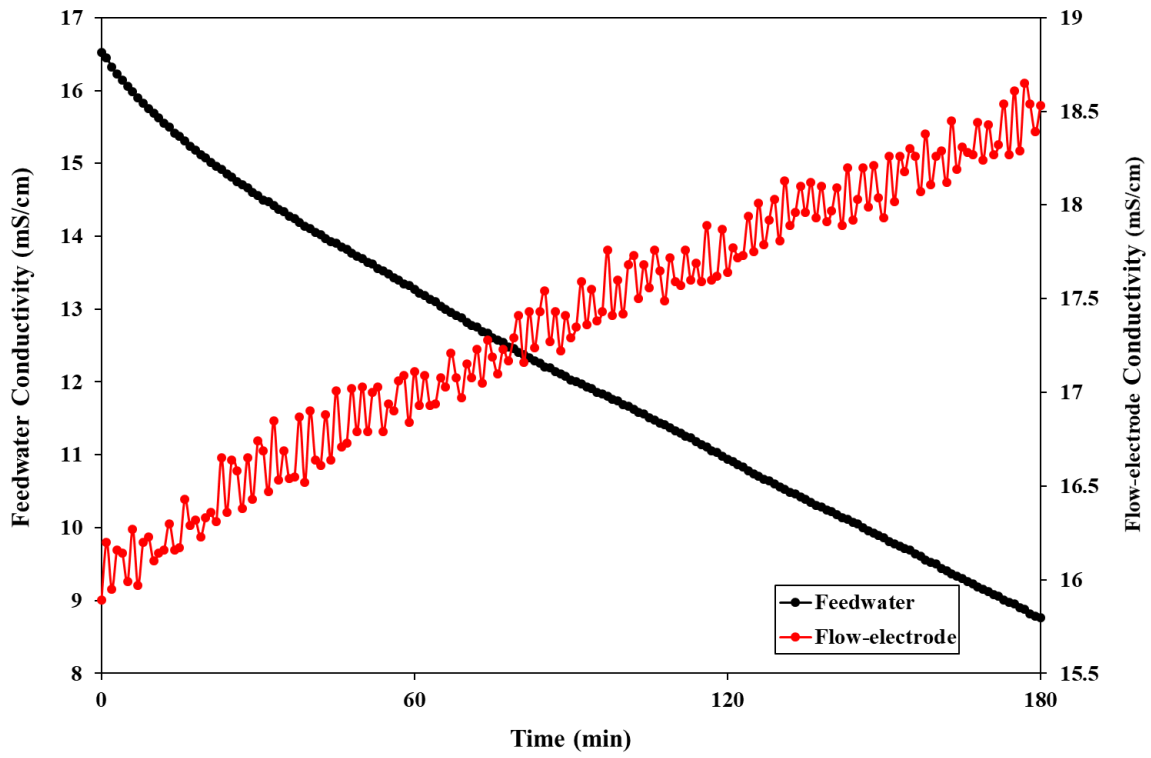


Figure 5.3.1.1 進流水與流動式電極端之(a)導電度與(b)系統電流變化 ([NaCl]= 1 g/L)



(a)



(b)

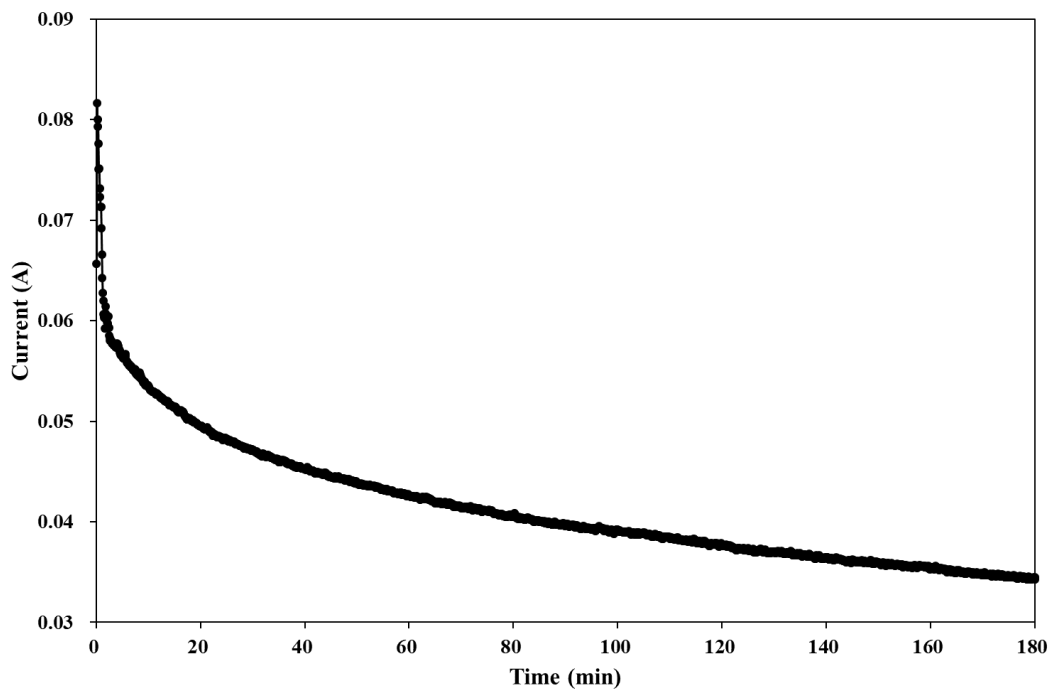
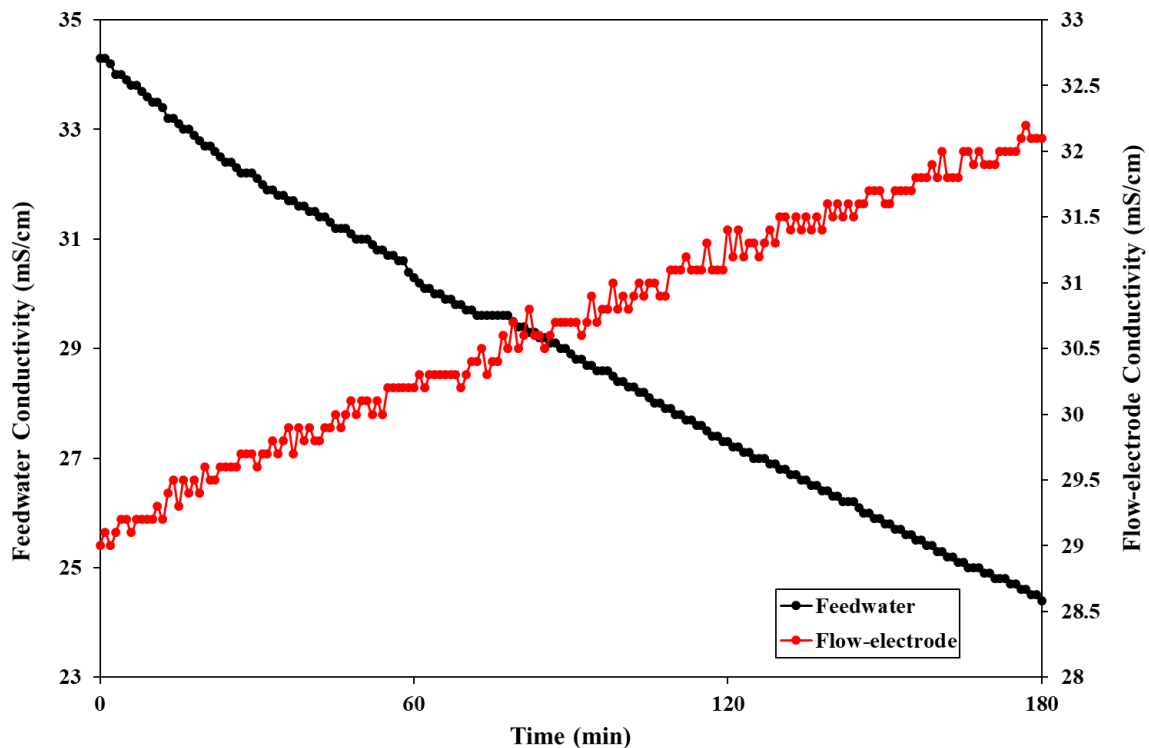


Figure 5.3.1.2 進流水與流動式電極端之(a)導電度與(b)系統電流變化 ([NaCl]= 10 g/L)



(a)



(b)

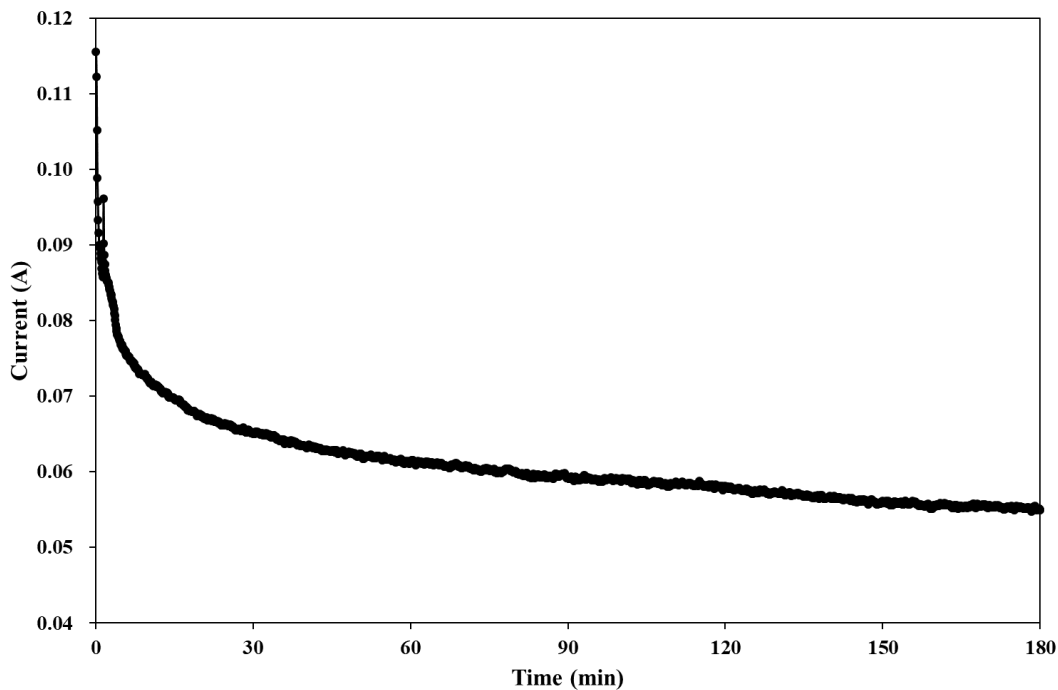


Figure 5.3.1.3 進流水與流動式電極端之(a)導電度與(b)系統電流變化 ([NaCl]= 20 g/L)

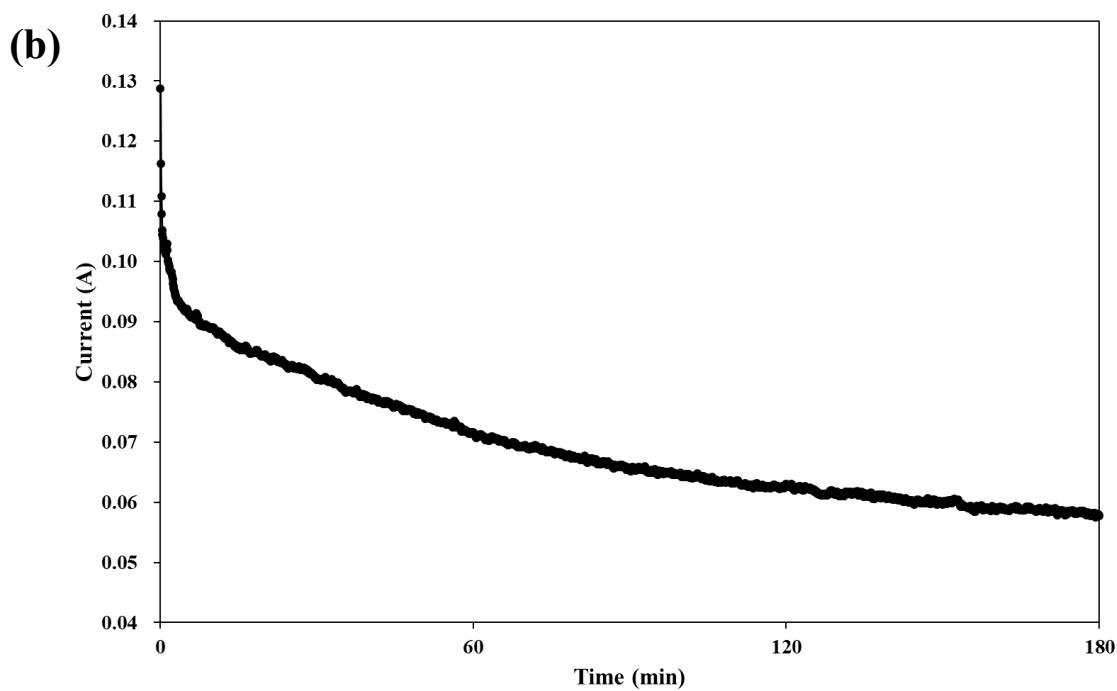
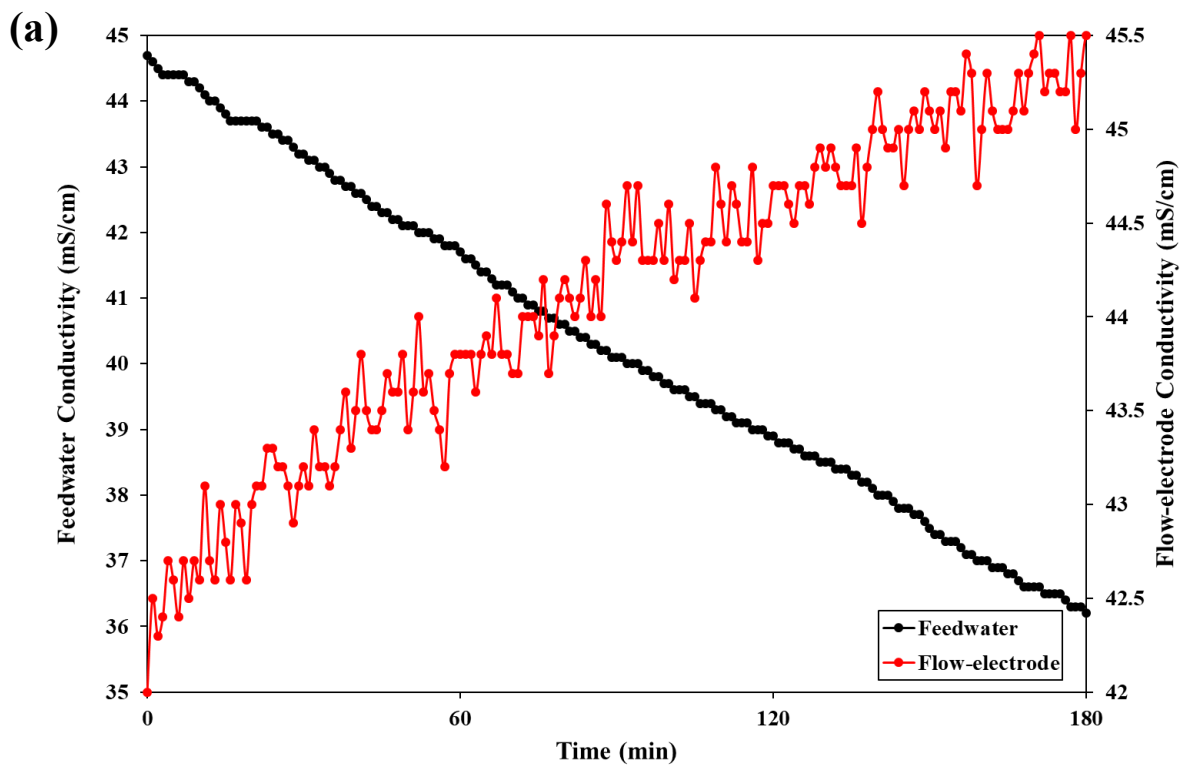
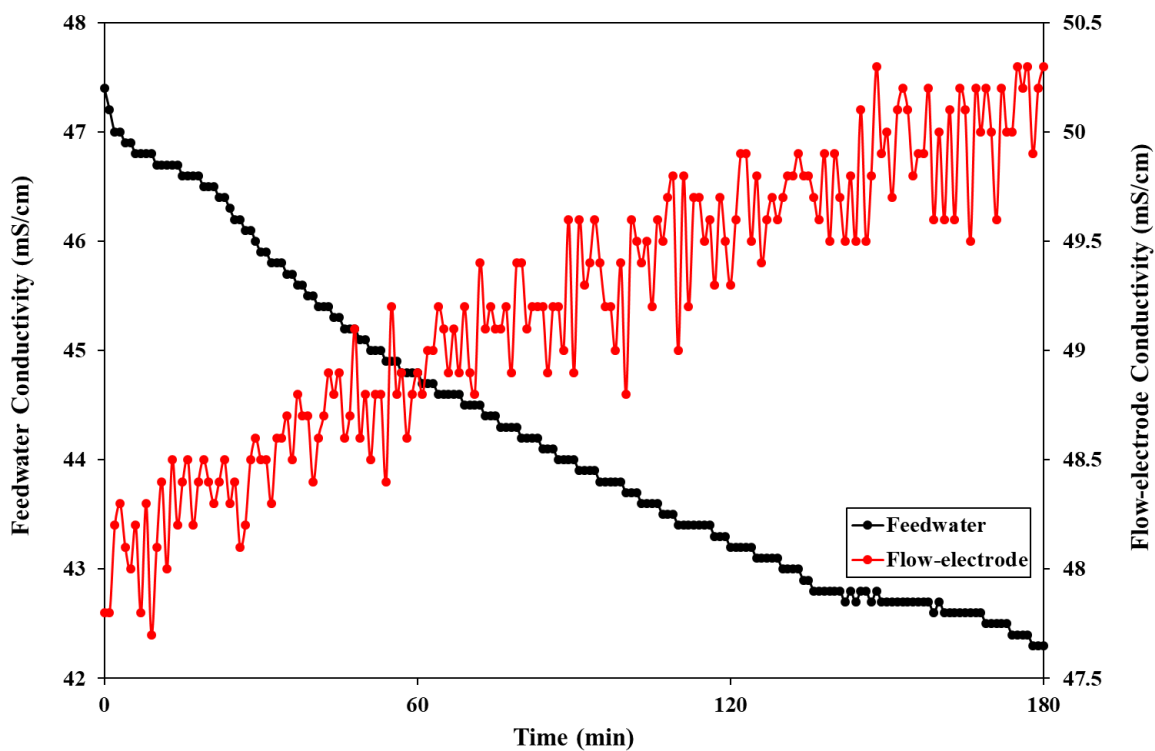


Figure 5.3.1.4 進流水與流動式電極端之(a)導電度與(b)系統電流變化 ([NaCl]= 30 g/L)



(a)



(b)

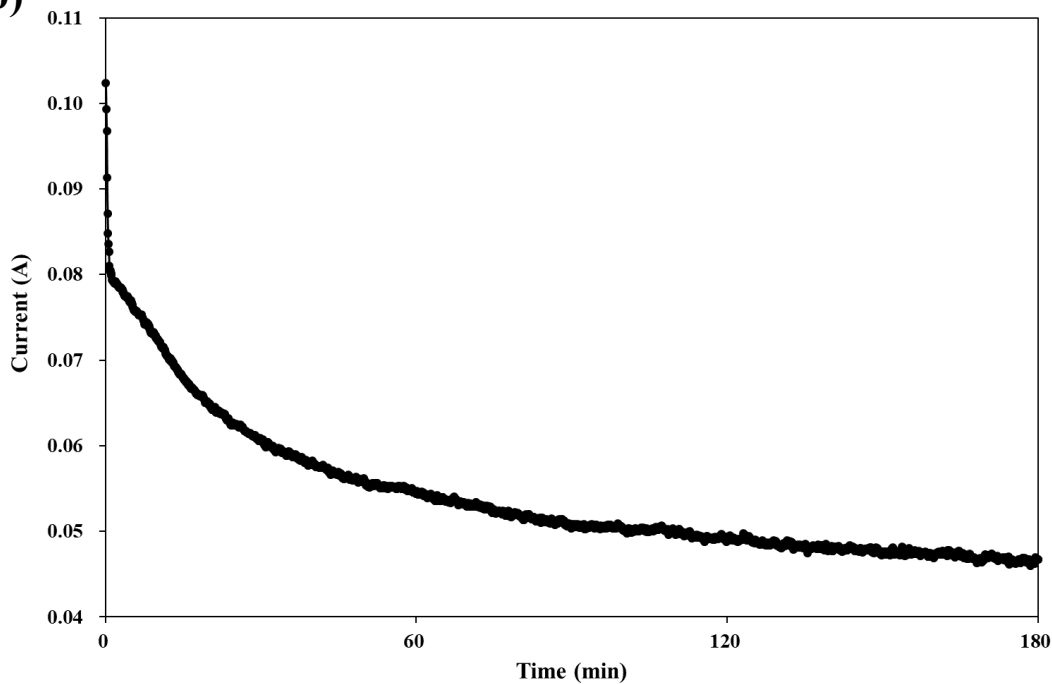


Figure 5.3.1.5 進流水與流動式電極端之(a)導電度與(b)系統電流變化 ($[\text{NaCl}] = 35 \text{ g/L}$)



Table 5.3.1.1 FCDI 系統以 AC 為流動式電極(SCC 操作模式)去除1 g/L NaCl 之去除效率、平均鹽類去除速率(ASRR) 、電荷效率與能源消耗

Feedwater [NaCl]= 1 g/L, Flow electrode electrolyte [NaCl]= 1 g/L				
Flow electrode material: AC, Operation mode: SCC				
	Removal efficiency (%)	ASRR (mmol/min/cm²)	Charge efficiency (%)	Energy consumption (kWh/mole)
0-1 hr	70.34	3.6*10 ⁻⁴		
0-2 hr	97.04	2.5*10 ⁻⁴	83.87	26.98
0-3 hr	99.58	1.7*10 ⁻⁴		



Table 5.3.1.2 FCDI 系統以 AC 為流動式電極(SCC 操作模式)去除10 g/L NaCl 之去除效率、平均鹽類去除速率(ASRR) 、電荷效率與能源消耗

Feedwater [NaCl]= 10 g/L, Flow electrode electrolyte [NaCl]= 10 g/L				
Flow electrode material: AC, Operation mode: SCC				
	Removal efficiency (%)	ASRR (mmol/min/cm²)	Charge efficiency (%)	Energy consumption (kWh/mole)
0-1 hr	16.67	2.8*10 ⁻⁴		
0-2 hr	33.78	6.0*10 ⁻⁴	73.75	5.91
0-3 hr	46.97	6.9*10 ⁻⁴		



Table 5.3.1.3 FCDI 系統以 AC 為流動式電極(SCC 操作模式)去除20 g/L NaCl 之去除效率、平均鹽類去除速率(ASRR) 、電荷效率與能源消耗

Feedwater [NaCl]=20g/L, Flow electrode electrolyte [NaCl]= 20 g/L				
Flow electrode material: AC, Operation mode: SCC				
	Removal efficiency (%)	ASRR (mmol/min/cm²)	Charge efficiency (%)	Energy consumption (kWh/mole)
0-1 hr	11.66	1.2*10 ⁻³		
0-2 hr	20.41	1.1*10 ⁻³	72.36	4.02
0-3 hr	28.86	9.9*10 ⁻⁴		



Table 5.3.1.4 FCDI 系統以 AC 為流動式電極(SCC 操作模式)去除30 g/L NaCl 之去除效率、平均鹽類去除速率(ASRR) 、電荷效率與能源消耗

Feedwater [NaCl]= 30 g/L, Flow electrode electrolyte [NaCl]=30 g/L				
Flow electrode material: AC, Operation mode: SCC				
	Removal efficiency (%)	ASRR (mmol/min/cm²)	Charge efficiency (%)	Energy consumption (kWh/mole)
0-1 hr	6.71	1.0*10 ⁻³		
0-2 hr	12.98	1.0*10 ⁻³	62.94	3.53
0-3 hr	19.02	9.8*10 ⁻⁴		



Table 5.3.1.5 FCDI 系統以 AC 為流動式電極(SCC 操作模式)去除35 g/L NaCl 之去除效率、平均鹽類去除速率(ASRR) 、電荷效率與能源消耗

Feedwater [NaCl]= 35 g/L, Flow electrode electrolyte [NaCl]= 35 g/L				
Flow electrode material: AC, Operation mode: SCC				
	Removal efficiency (%)	ASRR (mmol/min/cm²)	Charge efficiency (%)	Energy consumption (kWh/mole)
0-1 hr	5.49	7.0*10 ⁻⁴		
0-2 hr	8.86	6.7*10 ⁻⁴	46.24	4.5
0-3 hr	10.76	5.6*10 ⁻⁴		



綜合比較 FCDI 系統處理 NaCl 濃度由低到高(1-35 g/L)之去離子表現(Figure 5.3.1.6 和 Table 5.3.1.6)，觀察到 ASRR 隨著 NaCl 濃度由1 g/L 提高到 20 g/L，ASRR 可由 1.7×10^{-4} mmol/min/cm²提高到 9.9×10^{-4} mmol/min/cm²，共提升5.8倍，達到 FCDI 系統的最佳 ASRR，雖然充電效率由83.87%略為下降至72.36%，但系統的能源消耗卻可由26.98 kWh/mole，顯著下降至4.02 kWh/mole，表示此 FCDI 系統處理 NaCl 20 g/L，可以更高的平均鹽類去除速率與更低的能耗，達到去除每單位的 NaCl，但當 NaCl 濃度繼續往上提高至30或35 g/L，ASRR 並沒有進一步的提高，能源消耗也維持在相當的水平，表示此 FCDI 系統，於施加電壓1.2 V，操作模式為 SCC，以活性炭為流動式電極材料，最高或最佳可處理的 NaCl 濃度為 20 g/L。

由 NaCl 不同濃度的測試，也確定了此 FCDI 系統可以穩定操作，表示此 FCDI 系統建構完成。後續將以 Na₂HAsO₄·7H₂O 配置不同濃度之含砷水溶液，模擬地下水之砷污染情形，並以此 FCDI 系統測試去除地下水中砷的可行性。

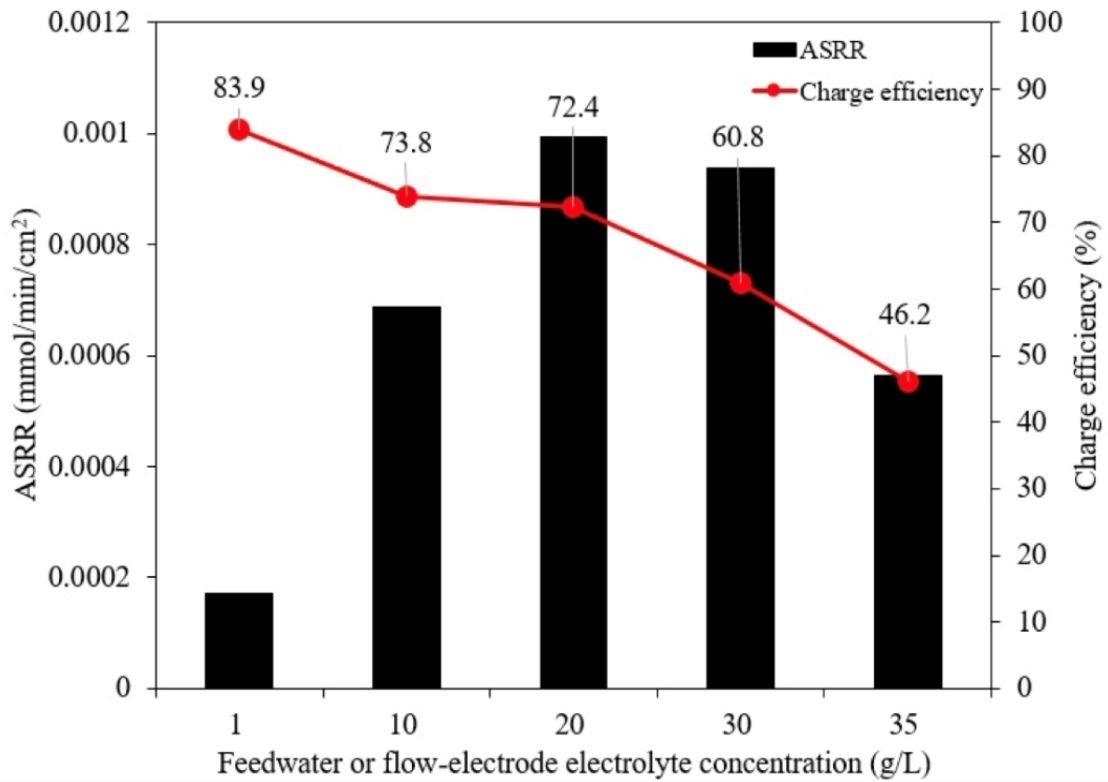


Figure 5.3.1.6 FCDI 系統以 AC 為流動式電極(SCC 操作模式)去除1-35 g/L NaCl 之平均鹽類去除速率(ASRR)與電荷效率



Table 5.3.1.6 FCDI 系統以 AC 為流動式電極(SCC 操作模式)去除1-35 g/L NaCl 之去除效率、平均鹽類去除速率(ASRR) 、電荷效率與能源消耗

Feedwater NaCl Concentration (g/L)	3 hrs removal efficiency (%)	3 hrs ASRR (mmol/min/cm²)	Charge efficiency (%)	Energy consumption (kWh/mole)
1	99.58	1.7*10 ⁻⁴	83.87	26.98
10	46.97	6.9*10 ⁻⁴	73.75	5.91
20	28.86	9.9*10⁻⁴	72.36	4.02
30	18.20	9.4*10 ⁻⁴	60.82	3.53
35	10.76	5.6*10 ⁻⁴	46.24	4.53



5.3.2 流動式電極電容去離子系統以 SCC 操作模式去除水中之砷

FCDI 系統以 SCC 操作模式，測試四種電極材料移除水溶液之砷，研究中選用四種流動式電極材料，包括：5 wt% AC、5 wt% commercial Fe_3O_4 、5 wt% AC+1 wt% commercial Fe_3O_4 、5 wt% $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}$ composite，主要考量單純使用活性碳(AC)或商業購得之 Fe_3O_4 ，或混合活性碳與商業購得之 Fe_3O_4 ，或實驗室自行水熱合成之 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}$ 複合材料對 FCDI 系統移除水中砷污染之效果，施加電壓為 1.2 V，以維持綠色整治的核心技術。此系列之砷濃度以 500 mg/L $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (理論 As 濃度為 120 mg/L) 為測試初始濃度，後續將測試更低的砷濃度，以趨近台灣地下水中之砷濃度。此系列的研究也搭配採樣分析，分別量測進流水與流動電極端之砷與鈉的濃度變化，搭配導電度數值變化，藉以釐清正負電極對砷與鈉的電吸附效果。另外，也監測流動式電極端的 pH 值變化，以了解 FCDI 系統於 SCC 操作時的系統 pH 值穩定性。

首先，FCDI 系統以 5 wt% AC 為流動式電極測試 AC 對砷與鈉的去除效果(Figure 5.3.2.1 和 Figure 5.3.2.2)，初始導電度為 319 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ，電吸附 1、2、3 小時後，進流水導電度隨時間增長下降至 66.9、10.6、4.1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ，進流水導電度去除率於 1、2、3 小時為 79.0%、96.7%、98.7%，FCDI 系統以 5 wt% AC 為流動式電極對 500 mg/L $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 於第 2 小時幾乎可達到完全去除；若觀察 As 與 Na 的濃度下降變化，As 的初始濃度為 128.8 mg/L，於電吸附 1、2、3 小時後，As 濃度下降至 20.2、1.8、0.15 mg/L，相對應的 As 去除率分別為 84.3%、98.6%、99.9%；Na 的初始濃度為 69.9 mg/L，於系統操作 1、2、3 小時後，Na 濃度下降至 8.4、低於方法偵測極限、低於方法偵測極限，相對應的 Na 去除率分別為 87.9%、100%、100%，表示 FCDI 系統可進一步降至 54.8 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ，電吸附 3 小時後，進流水導電度低至 7.57 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ，FCDI 系統以 5 wt% AC 為流動式電極，對 As 與 Na 的去除效果非常良好。

進一步觀察流動式電極端的 As 與 Na 的濃度變化，發現 As 在流動式電極的水溶液中幾乎偵測不到濃度(低於方法偵測極限 4 $\mu\text{g}/\text{L}$)或是維持在很低的濃度(< 0.34 mg/L)，表示被電吸附的 HAsO_4^{2-} 皆電吸附於 AC 孔洞結構中，但流動式電極端的 Na^+ 濃度，則顯著的存在於流動式電極的水溶液中，於電吸附 1 小時後，流動式電極的水溶液中之 Na^+ 濃度為 27.7 mg/L，由於進流水的水溶液體積為 50 mL，流動式電極的水溶液體積為 150 mL，表示進流水被去除的 87.9% Na^+ ， Na^+ 幾乎都存在於流動式電極的水溶液中，而不是電吸附儲存於 AC 孔洞中，此發現代表 HAsO_4^{2-} 與 Na^+ 電吸附特性的不同；觀察 FCDI 系統之流動式電極的 pH 變化，pH 值雖有略微下降，但在三小時的操作時間內可維持 pH=6.3-6.9 間，變化不顯著；再由系統之電流數值推算系統之充電效率為 6.26%，能源消耗為 79.12 kWh/mole，充電效率偏低與能源消耗偏高，主要是因為流動式電極的水溶液為 DI 水，並沒有添加其他具導電性的電解質，所以水溶液的阻抗高。



當流動式電極換為5 wt% commercial Fe_3O_4 時(Figure 5.3.2.3 和 Figure 5.3.2.4)，由導電度的變化圖，發現導電度在前兩小時的操作幾乎沒有去除，僅在第三小時有5.9%的導電度去除率，但依據 As 與 Na 的採樣分析濃度數據，可發現 commercial Fe_3O_4 對 As 有較顯著的去除效果，As 的初始濃度為122.9 mg/L，於電吸附1、2、3小時後，As 濃度下降至50.1、24.5、13.1 mg/L，相對應的 As 去除率分別為56.0%、80.0%、89.3%，顯示 commercial Fe_3O_4 對 As 有去除效果，但去除之速率較 AC 慢很多，主要是因為 commercial Fe_3O_4 之比表面積($2.43 \text{ m}^2/\text{g}$)比 AC ($756.68 \text{ m}^2/\text{g}$)小非常多，相差311倍，但 commercial Fe_3O_4 仍能在第2小時追上 AC 於第1小時的 As 去除效果，表示 Fe_3O_4 對 As 的親和性與電吸附效果良好；commercial Fe_3O_4 對 Na 的去除則相當有限，Na 的初始濃度為68.1 mg/L，於電吸附1、2、3小時後，Na 濃度僅下降至58.7、53.0、47.9 mg/L，相對應的 Na 去除率分別為13.8%、22.1%、29.6%，表示 Fe_3O_4 對 As 有較好的選擇性，對 Na 的電吸附效果明顯低於對 As 的效果

觀察流動式電極端的 As 與 Na 的濃度改變，發現 As 在流動式電極的水溶液中幾乎偵測不到濃度(低於方法偵測極限 $4 \mu\text{g}/\text{L}$)或是維持在很低的濃度($< 0.55 \text{ mg}/\text{L}$)，表示被電吸附的 HAsO_4^{2-} 皆電吸附於 commercial Fe_3O_4 結構中，但流動式電極端的 Na^+ 濃度，則顯著的存在於流動式電極的水溶液中，於電吸附1小時後，流動式電極的水溶液中之 Na^+ 濃度為21.4 mg/L，表示進流水被去除的13.8% Na^+ ， Na^+ 幾乎都存在於流動式電極的水溶液中，而不是電吸附儲存於 commercial Fe_3O_4 孔洞中，此發現代表 HAsO_4^{2-} 與 Na^+ 電吸附特性的不同；觀察 FCDI 系統之流動式電極的 pH 變化，pH 值於第1小時由 pH 7降至 pH 6，但在第2-3小時的操作時間內可維持 pH=5.9-6.0間；由系統之電流數值推算系統之充電效率為31.77%，能源消耗為15.59 kWh/mole，以 commercial Fe_3O_4 為流動式電極材料，充電效率明顯高於使用 AC (6.26%)為流動式電極材料之 FCDI 系統，能源消耗則明顯低於使用 AC (79.12 kWh/mole)為流動式電極材料之 FCDI 系統，雖然流動式電極的水溶液為 DI 水，水溶液阻抗高，但 Fe_3O_4 導電性高可明顯提升充電效率與降低能源消耗。

以5 wt% AC 混合 1 wt% commercial Fe_3O_4 為流動式電極時(Figure 5.3.2.5 和 Figure 5.3.2.6)，導電度的變化趨勢與以5 wt% AC 為流動式電極時相似，進流水導電度去除率於1、2、3小時為70.9%、93.7%、98.4%；若觀察進流水之 As 與 Na 的濃度下降變化，於電吸附1、2、3小時後，As 的去除率分別為75.3%、93.7%、98.2%，Na 的去除率分別為65.1%、85.2%、94.9%，FCDI 系統以5 wt% AC 混合 1 wt% commercial Fe_3O_4 為流動式電極，對 As 與 Na 的去除效果非常良好。

觀察流動式電極端的 As 與 Na 的濃度變化，發現 As 在流動式電極的水溶液中幾乎偵測不到濃度(低於方法偵測極限 $4 \mu\text{g}/\text{L}$)或是維持在較低的濃度($< 4.6 \text{ mg}/\text{L}$)，表示被電吸附的 HAsO_4^{2-} 皆電吸附於 AC 或 Fe_3O_4 孔洞結構中，但流動式電極端的 Na^+ 濃度，則顯著的存在於流動式電極的水溶液中，於電吸附1小時後，流動式電極的水溶液中之 Na^+



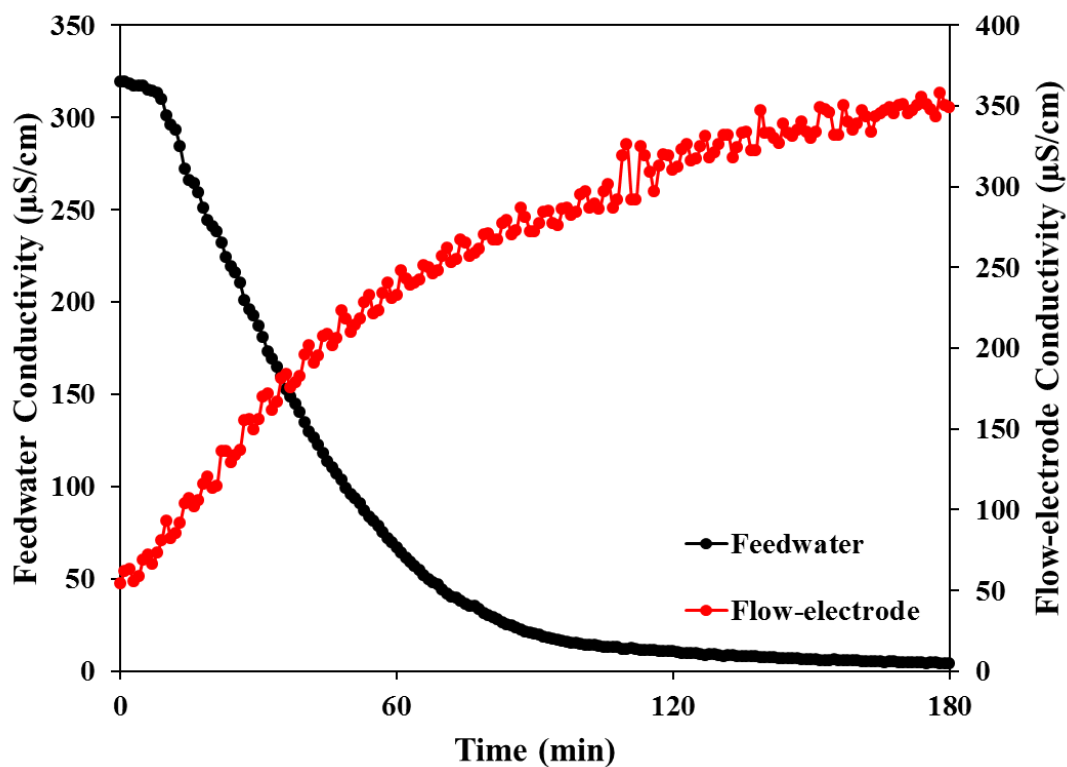
濃度為15.2 mg/L，表示進流水被去除的75.3% Na^+ ， Na^+ 幾乎都存在於流動式電極的水溶液中，而不是電吸附儲存於 AC 或 Fe_3O_4 孔洞中；觀察 FCDI 系統之流動式電極的 pH 變化，pH 值雖有略微下降，但在三小時的操作時間內可維持 pH=6.3-6.6間，變化不顯著；再由系統之電流數值推算系統之充電效率為5.86%，能源消耗為84.54 kWh/mole，與單純使用5 wt% AC 之 FCDI 系統相當，代表5 wt% AC 混合 1 wt% commercial Fe_3O_4 ，並沒有因為多添加了 commercial Fe_3O_4 ，而有系統效能的提升。

以5 wt% $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}$ 複合材料為流動式電極時(Figure 5.3.2.7 和 Figure 5.3.2.8)，導電度的下降並不顯著，進流水導電度去除率於1、2、3小時分別為2.4%、16.7%、32.2%；若觀察進流水之 As 與 Na 的濃度下降變化，於電吸附1、2、3小時後，As 的去除率分別為61.5%、81.5%、88.1%，Na 的去除率分別為20.7%、37.0%、50.0%，FCDI 系統以5 wt% $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}$ 複合材料為流動式電極，對 As 的電吸附效果優於對 Na 的去除效果。

流動式電極端的 As 與 Na 的濃度變化，顯示 As 在流動式電極的水溶液中維持在很低的濃度(< 0.57 mg/L)，表示被電吸附的 HAsO_4^{2-} 皆電吸附於 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}$ 複合材料孔洞結構中，但流動式電極端的 Na^+ 濃度，則顯著的存在於流動式電極的水溶液中，於電吸附1小時後，流動式電極的水溶液中之 Na^+ 濃度為44.2 mg/L，表示進流水被去除的20.7% Na^+ ， Na^+ 幾乎都存在於流動式電極的水溶液中，而不是電吸附儲存於 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}$ 複合材料孔洞中；觀察 FCDI 系統之流動式電極的 pH 變化，在三小時的操作時間內可維持 pH=3.7-4.1間，pH 值與其他三種流動式電極材料相比，明顯較低；再由系統之電流數值推算系統之充電效率為22.1%，能源消耗為22.4 kWh/mole，充電效率明顯高於使用 AC (6.26%)為流動式電極材料之 FCDI 系統，能源消耗則明顯低於使用 AC (79.12 kWh/mole)為流動式電極材料之 FCDI 系統， Fe_3O_4 與 AC 複合後，因 Fe_3O_4 有較好的導電性，可明顯提高充電效率與降低能源消耗。



(a)



(b)

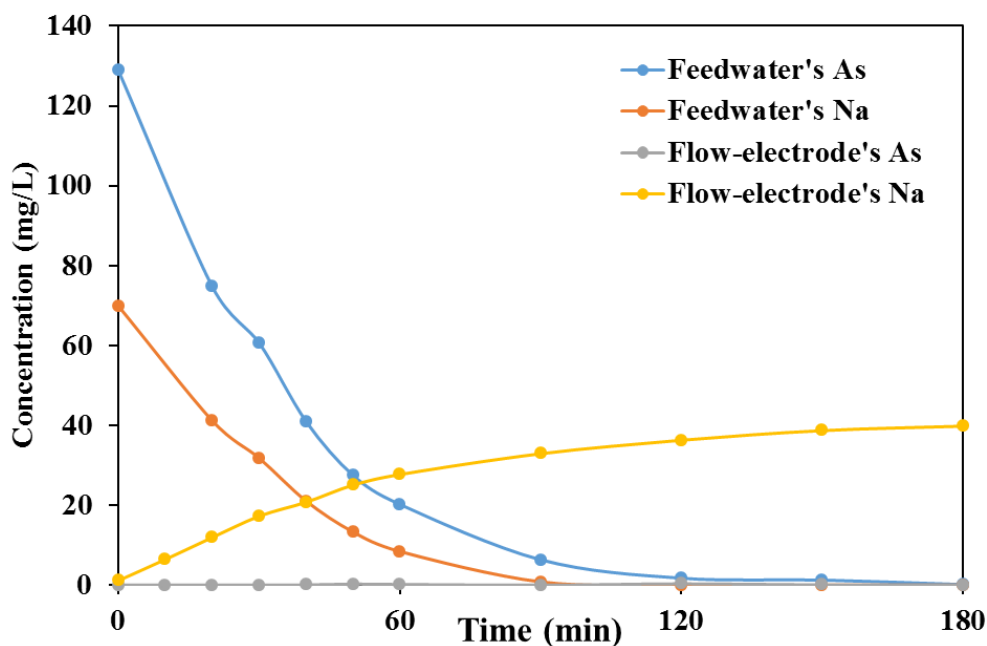


Figure 5.3.2.1 FCDI 系統以5 wt% AC 為流動式電極(SCC 操作模式)去除500 mg/L $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 之進流水與流動式電極端之(a)導電度與(b)砷或鈉濃度變化 (理論 $[\text{As}]_0=120 \text{ mg/L}$, $[\text{Na}]_0=73.7 \text{ mg/L}$)

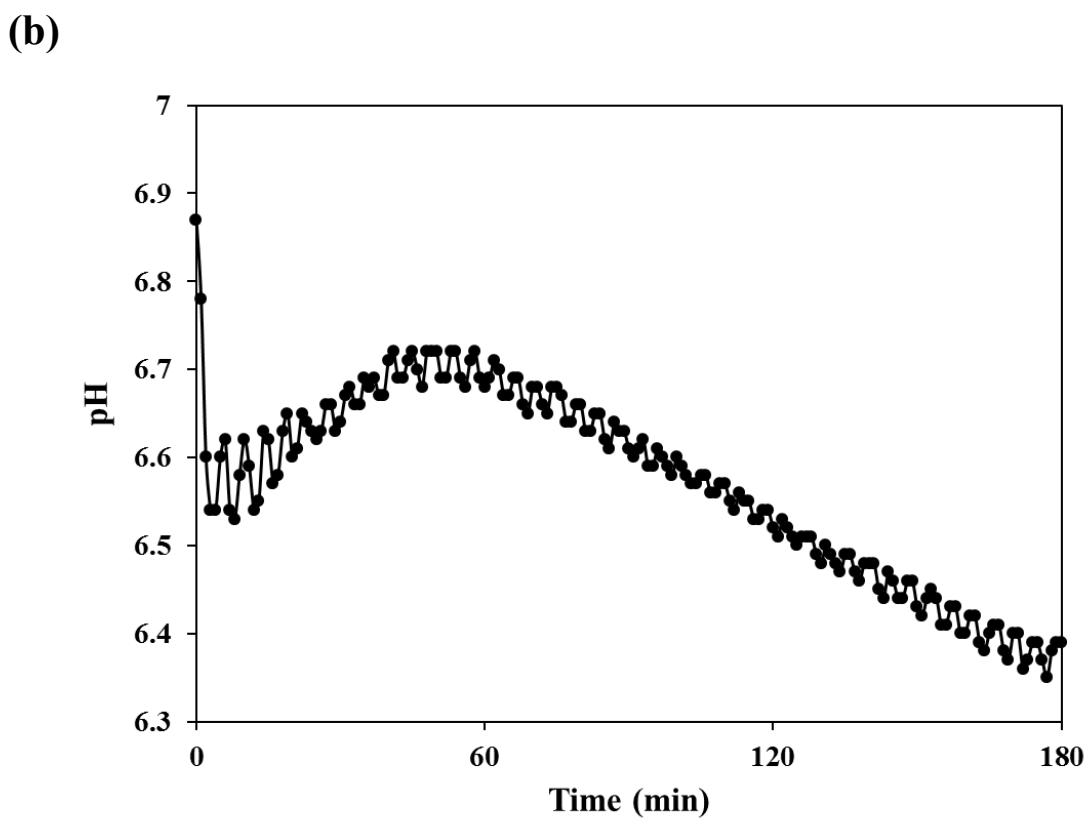
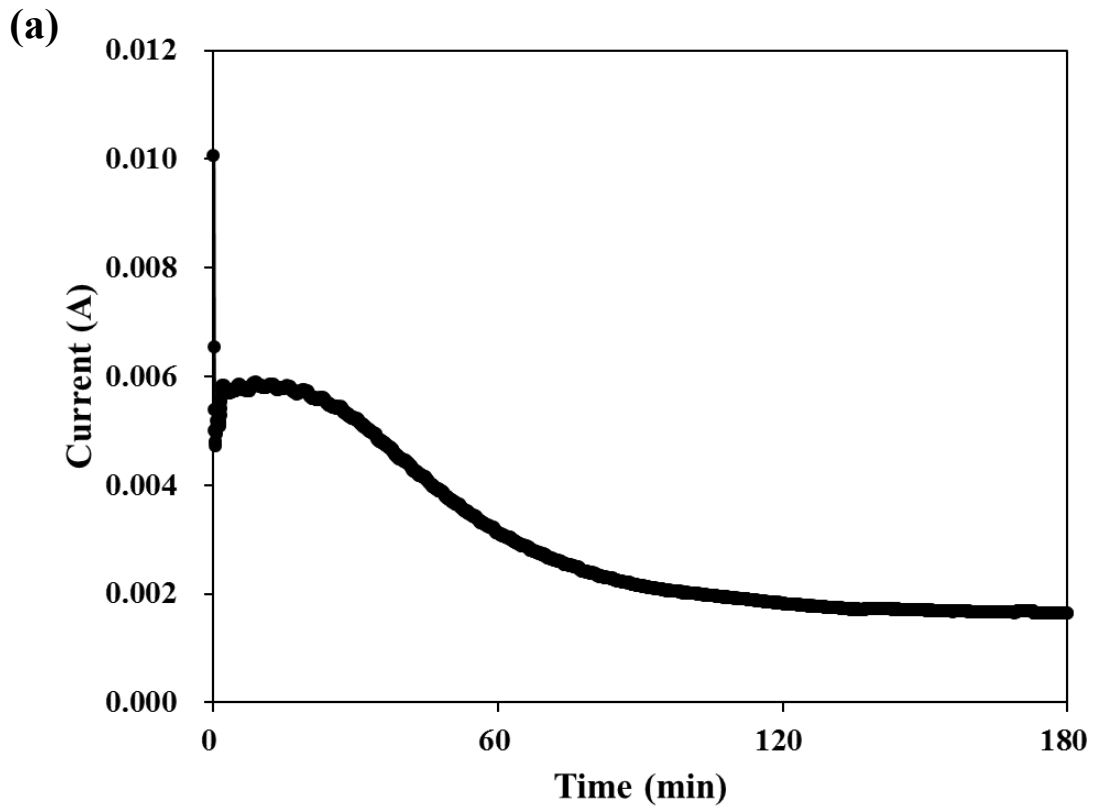


Figure 5.3.2.2 FCDI 系統以5 wt% AC 為流動式電極(SCC 操作模式)去除500 mg/L $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 之系統(a)電流與(b) pH 值變化

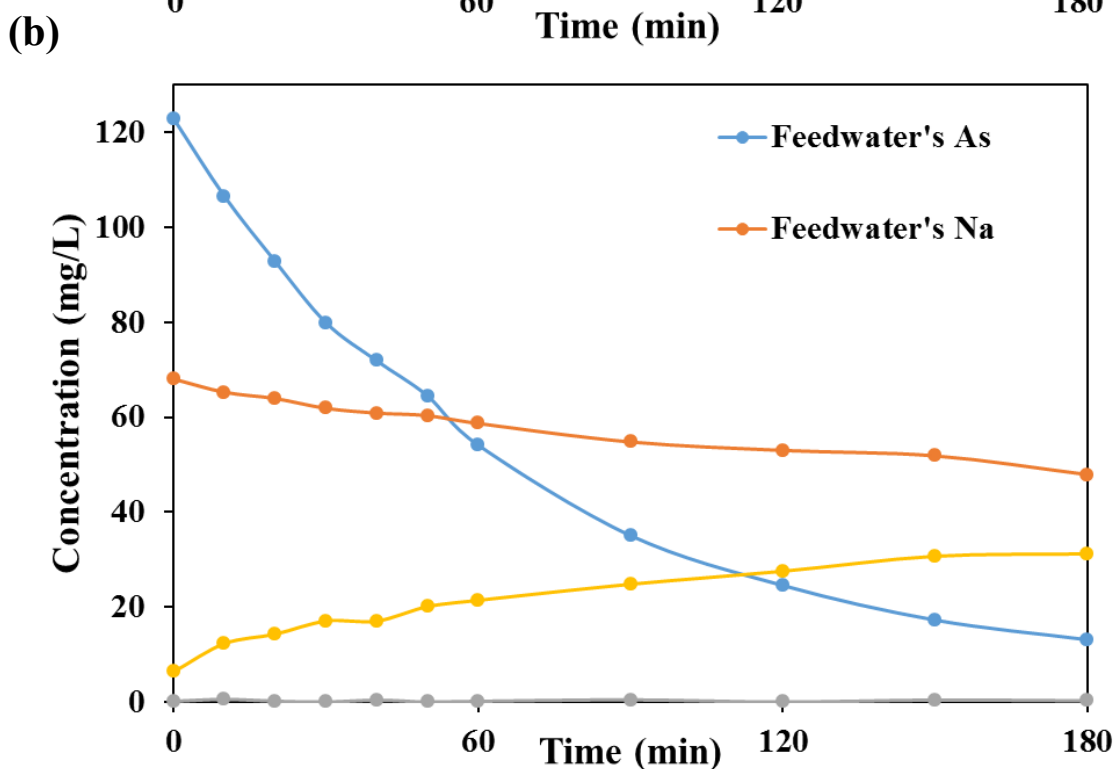
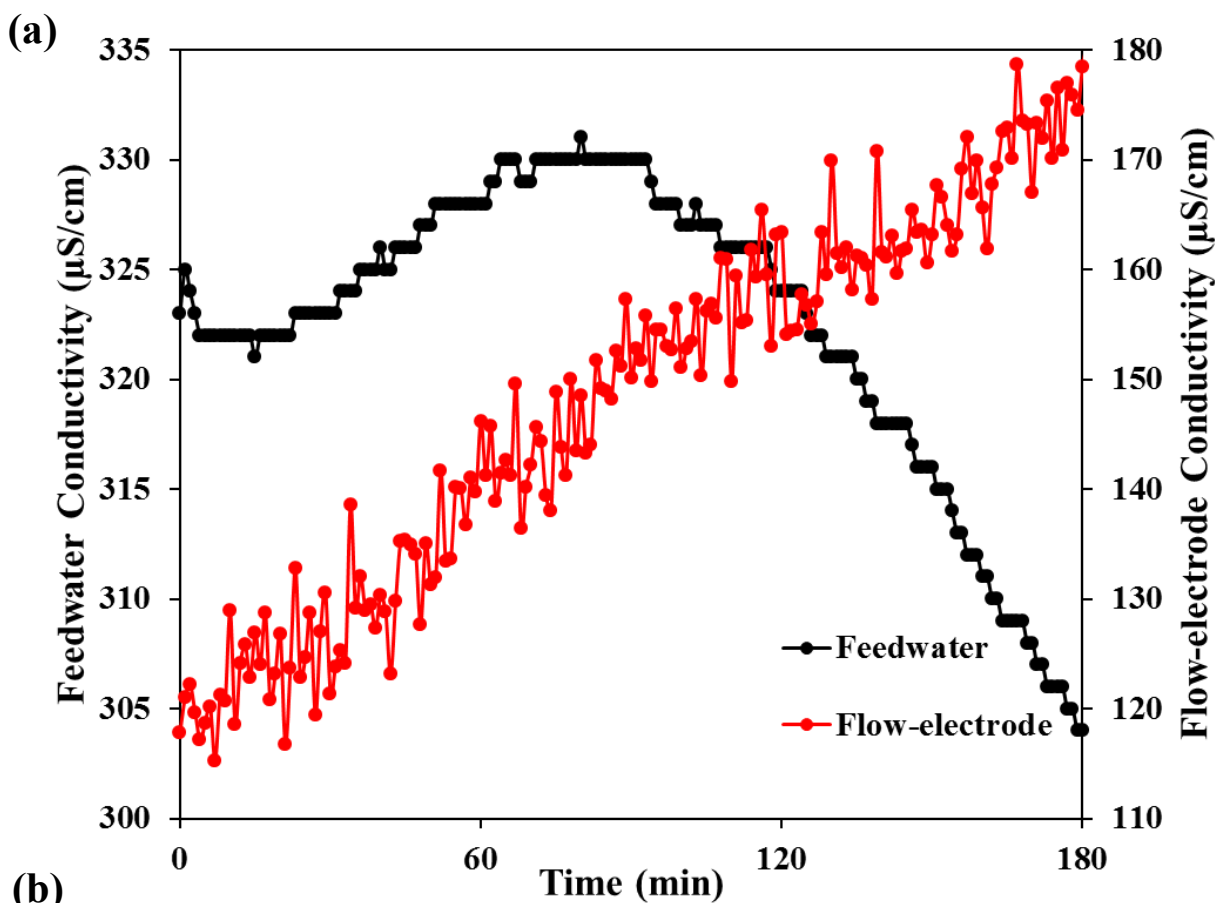


Figure 5.3.2.3 FCDI 系統以 5 wt% 商業 Fe_3O_4 為流動式電極(SCC 操作模式)去除 500 mg/L $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 之進流水與流動式電極端之(a)導電度與(b)砷或鈉濃度變化 (理論 $[\text{As}]_0=120 \text{ mg/L}$, $[\text{Na}]_0=73.7 \text{ mg/L}$)

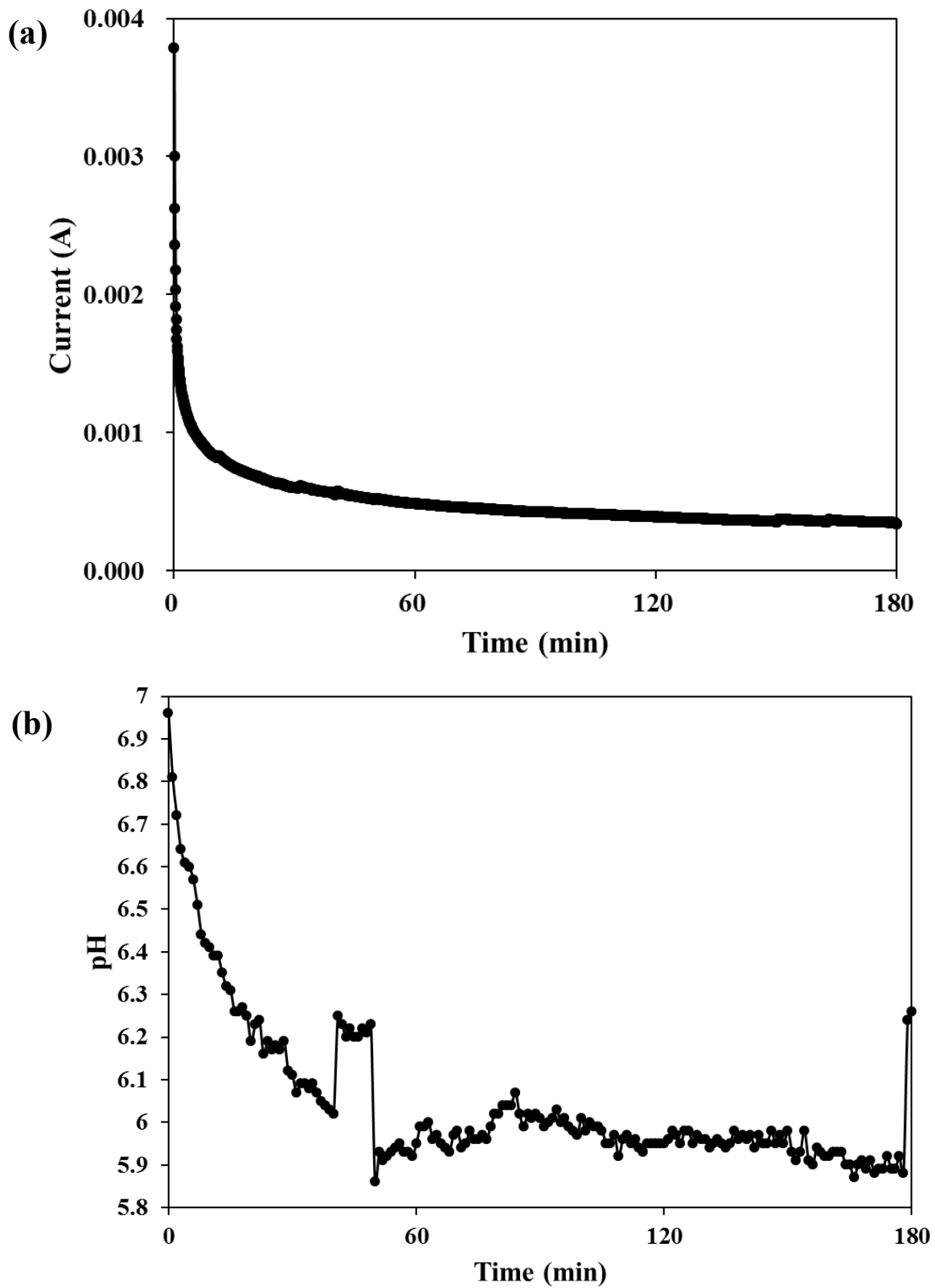


Figure 5.3.2.4 FCDI 系統以 5 wt% 商業 Fe_3O_4 為流動式電極(SCC 操作模式)去除 500 mg/L $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 之系統(a)電流與(b) pH 值變化

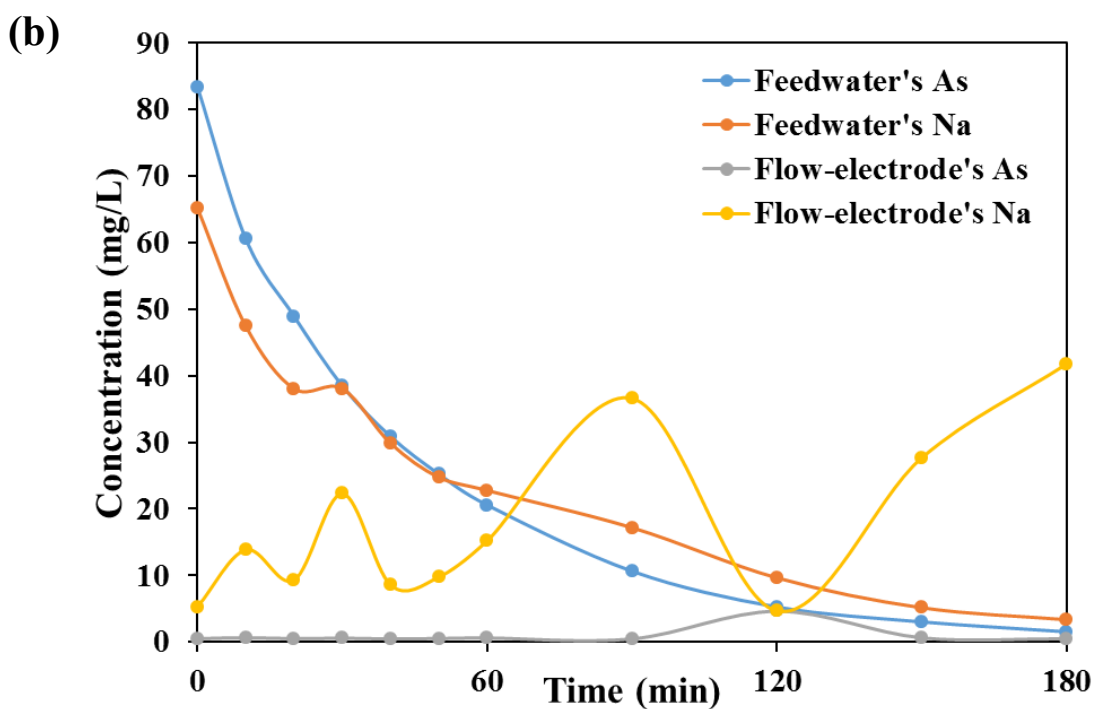
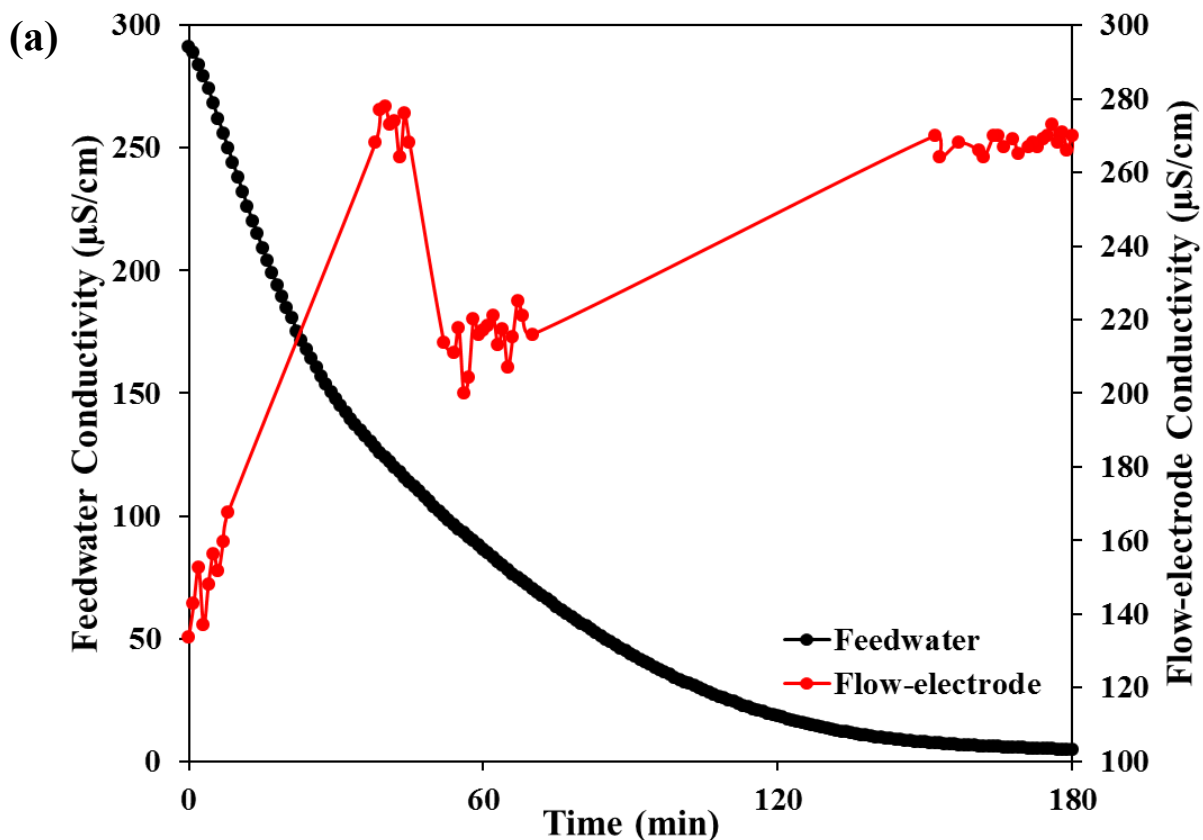


Figure 5.3.2.5 FCDI 系統以 5 wt% AC+1 wt% 商業 Fe_3O_4 為流動式電極(SCC 操作模式)去除 500 mg/L $Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$ 之進流水與流動式電極端之(a)導電度與(b)砷或鈉濃度變化 (理論 $[As]_0 = 120$ mg/L, $[Na]_0 = 73.7$ mg/L)

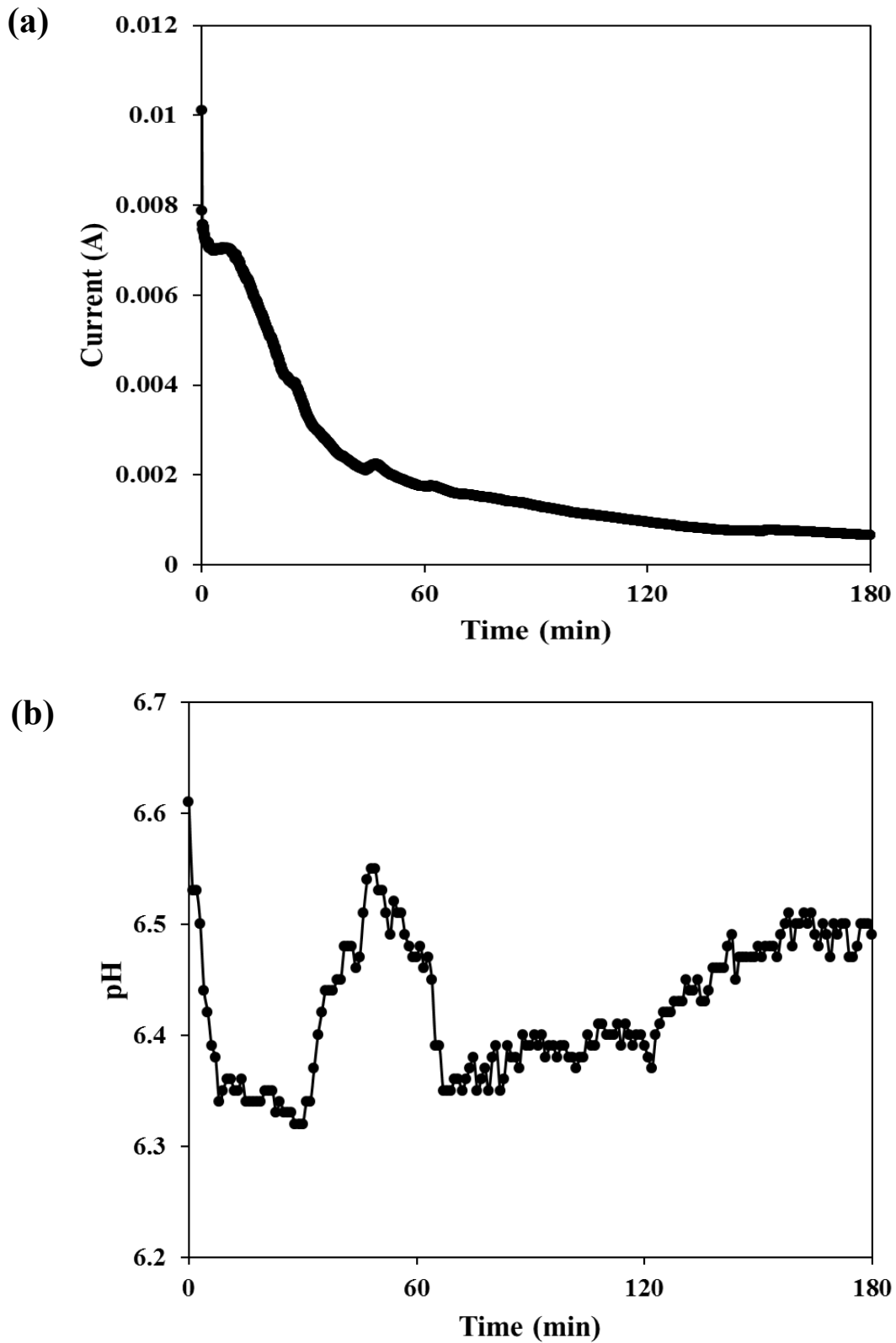


Figure 5.3.2.6 FCDI 系統以 5 wt% AC+1 wt% 商業 Fe_3O_4 為流動式電極(SCC 操作模式)去除 500 mg/L $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 之系統(a)電流與(b) pH 值變化

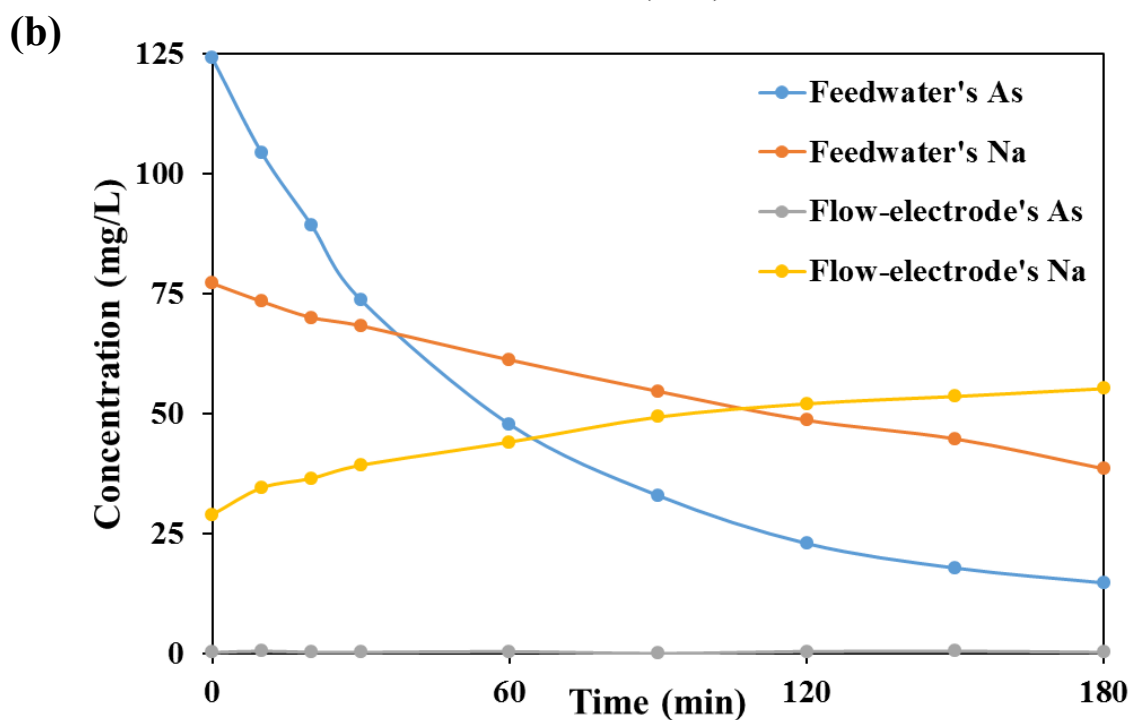
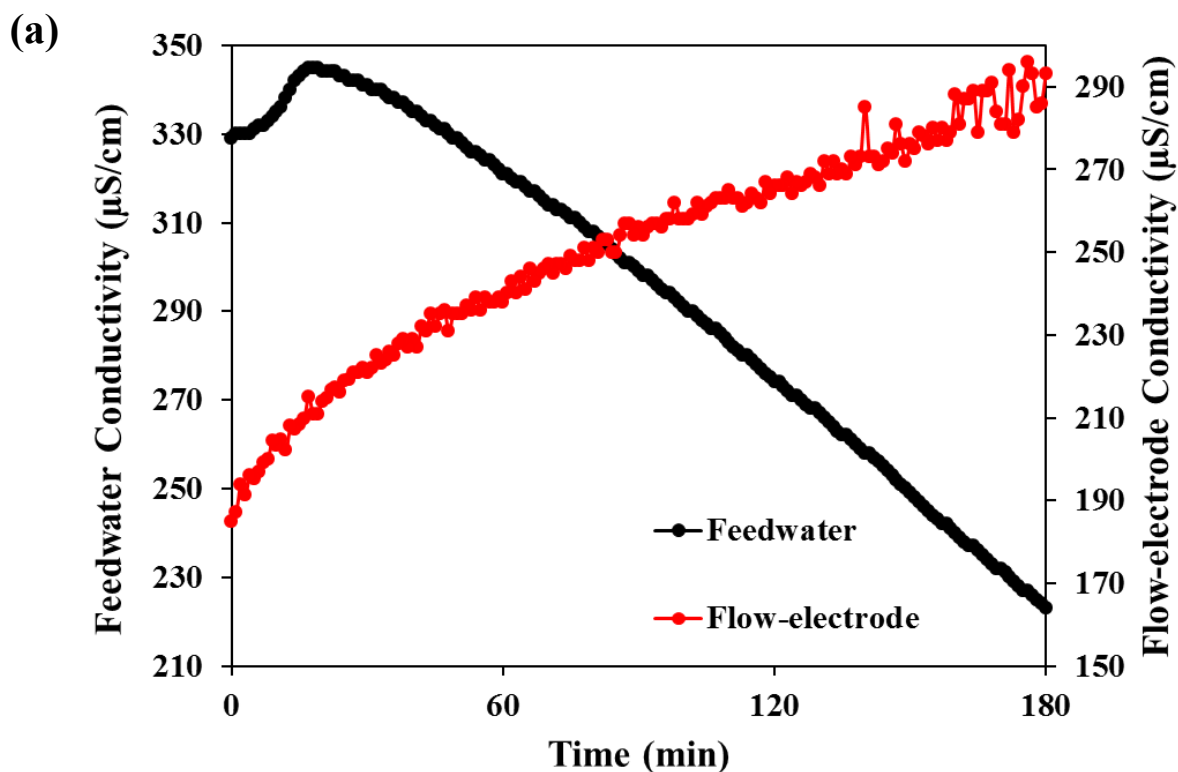


Figure 5.3.2.7 FCDI系統以5 wt% Fe₃O₄/AC 複合材料為流動式電極(SCC 操作模式)去除 500 mg/L Na₂HAsO₄·7H₂O 之進流水與流動式電極端之(a)導電度與(b)砷或鈉濃度變化 (理論[As]₀= 120 mg/L, [Na]₀= 73.7 mg/L)

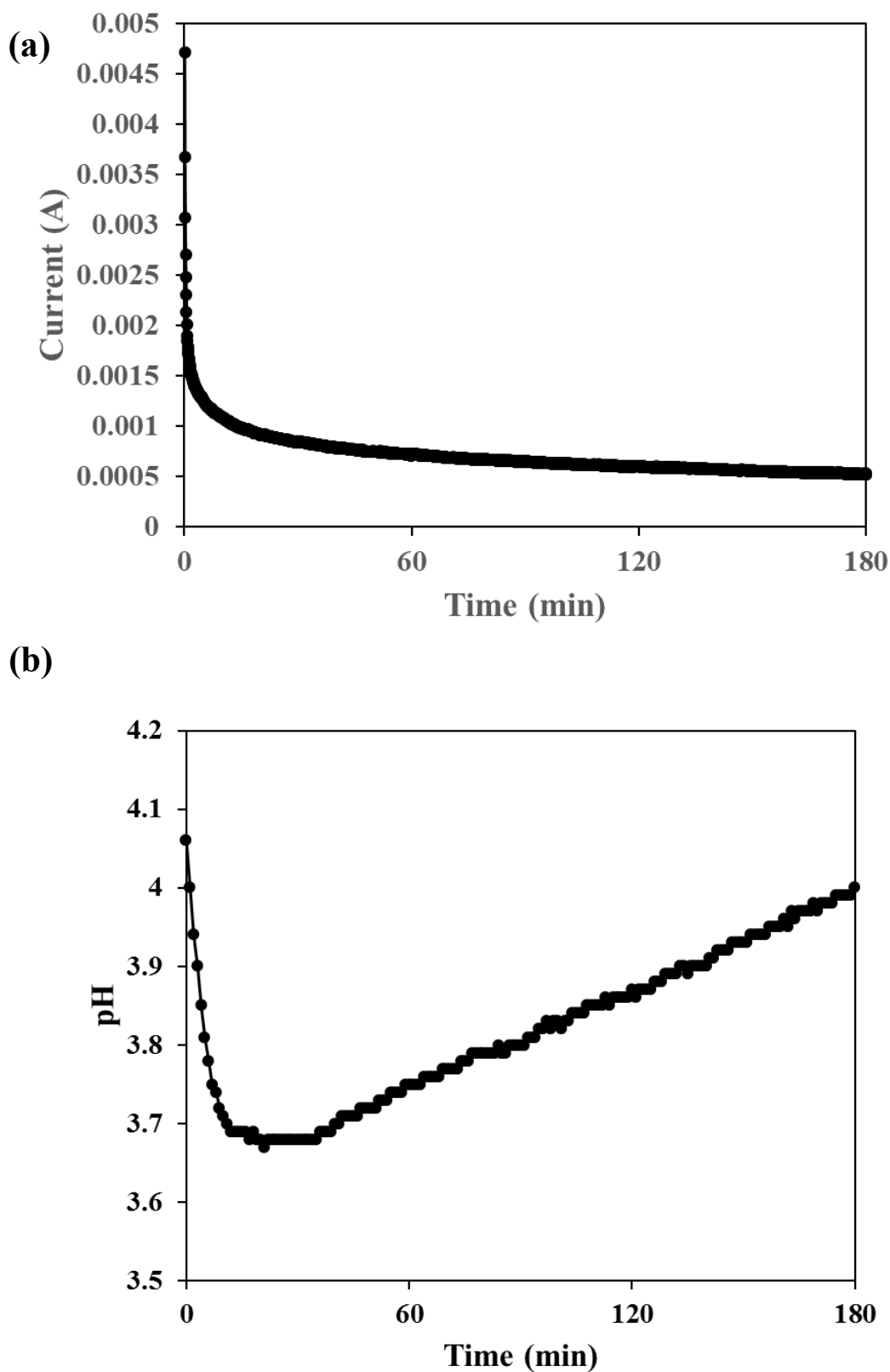


Figure 5.3.2.8 FCDI 系統以 5 wt% Fe₃O₄/AC 複合材料為流動式電極(SCC 操作模式)去除 500 mg/L Na₂HAsO₄·7H₂O 之系統(a)電流與(b) pH 值變化



將四種流動式電極材料應用於 FCDI 系統之表現綜合比較(Figure 5.3.2.9和 Table 5.3.2.1)，發現若以3 hr 對 As 或 Na 的去除率與 ASRR 而言，5 wt% AC 流動式電極材料有最好的表現，As 之3 hr ASRR 為 1.7×10^{-5} mmol/min/cm²，其次為5 wt% commercial Fe₃O₄和5 wt% Fe₃O₄/AC 複合材料(1.5×10^{-5} mmol/min/cm²)，最低則為5 wt% AC+1 wt% Fe₃O₄ (1.1×10^{-5} mmol/min/cm²)；Na 之3 hr ASRR 為 3.1×10^{-5} mmol/min/cm²，其次為5 wt% AC+1 wt% Fe₃O₄ (2.7×10^{-5} mmol/min/cm²)，接續為5 wt% Fe₃O₄/AC 複合材料(1.7×10^{-5} mmol/min/cm²)，最低則為5 wt% commercial Fe₃O₄ (8.8×10^{-6} mmol/min/cm²)，表示 Fe₃O₄奈米顆粒對 Na⁺並沒有顯著的電吸附效果；在 As/Na 的選擇性部分，則是有 Fe₃O₄奈米顆粒的系統表現較理想，最高的 As/Na 選擇性(1.7)是以5 wt% commercial Fe₃O₄為流動式電極材料，接著是5 wt% Fe₃O₄/AC 複合材料(As/Na=0.9)，接續為5 wt% AC (As/Na=0.5)，最低則為5 wt% AC+1 wt% Fe₃O₄ (As/Na=0.4)。從四種流動式電極材料的比較，可以發現 AC 對 Na⁺有明顯的電吸附效果，主要是因 AC 的多孔洞結構利於 Na⁺的傳輸與電吸附，而當有 Fe₃O₄奈米顆粒存在時，因砷與 Fe₃O₄的親和性強，故可以提升 Fe₃O₄對砷的電吸附效果。

關於 Fe₃O₄/AC 複合材料對 As/Na 選擇性與其他文獻的比較，由於目前尚未有 FCDI 系統移除 As 的文獻，故以 CDI 系統的文獻比較，Fan 等人的 CDI 研究中使用相對選擇係數(Relative Selectivity Coefficient, RSC)比較離子選擇性，該研究使用活性碳電極，進流水方式為 single-pass，其研究中之 $RSC_{As/Na}=1.57$ (Fan et al., 2017)；若將本研究中的 Fe₃O₄/AC 複合材料之 As/Na 選擇性，也換算為相對選擇係數，則為 $RSC_{As/Na}=1.72$ ，而本研究使用 AC 為流動式電極材料時， $RSC_{As/Na}=1.07$ ，表示奈米 Fe₃O₄與 AC 複合後確實能提高對 As 的選擇性。值得注意的是由於 FCDI 與 CDI 系統操作條件不同，文獻中的數據與本研究的數據並無法直接比較，僅能供為參考。

關於 Fe₃O₄/AC 複合材料對砷移除之效率與其他文獻的比較，由於目前尚未有 FCDI 系統移除 As 的文獻，故以 CDI 系統的文獻比較，Fan 等人的 CDI 研究中使用活性碳電極，進流水方式為 batch mode，其研究中於砷初始濃度為100 mg/L 時，砷去除率為56.5%，砷的電吸附量為2.83 mg (Fan et al., 2016)；而本研究中砷初始濃度為120 mg/L，於三小時的操作後，砷去除率為88.1%，砷的電吸附量為5.3 mg。值得注意的是由於 FCDI 系統使用5 wt% Fe₃O₄/AC 複合材料 (7.5 g)，與文獻中的 CDI 系統之每片電極質量0.5 g 相差甚遠，故直接比較電吸附容量(mg As/g electrode)並不合適，此處提供的砷電吸附量，僅能供為參考。

當考慮充電效率與能源消耗，也是有 Fe₃O₄奈米顆粒的系統表現較理想，系統最高的充電效率(31.8%)與最低的能源消耗(15.59 kWh/mole)是以5 wt% commercial Fe₃O₄為流動式電極，其次為5 wt% Fe₃O₄/AC 複合材料 (22.1%、22.43 kWh/mole)，之後為5 wt% AC (6.26%、79.12 kWh/mole)，最差則為5 wt% AC+1 wt% Fe₃O₄ (5.86%、84.54



kWh/mole)。

綜合考慮對 As 或 Na 的去除率與 ASRR、As/Na 的選擇性及系統之充電效率與能源消耗，以 5 wt% Fe₃O₄/AC 複合材料為 FCDI 流動式電極材料，擁有優異的 As ASRR (1.5×10^{-5} mmol/min/cm²)，表現良好的 As/Na 選擇性(0.9)，較高的充電效率(22.1%)與較低的能源消耗(22.43 kWh/mole)，故本研究水熱合成之 Fe₃O₄/AC 複合材料為深具潛力的去除水中砷之流動式電極材料。

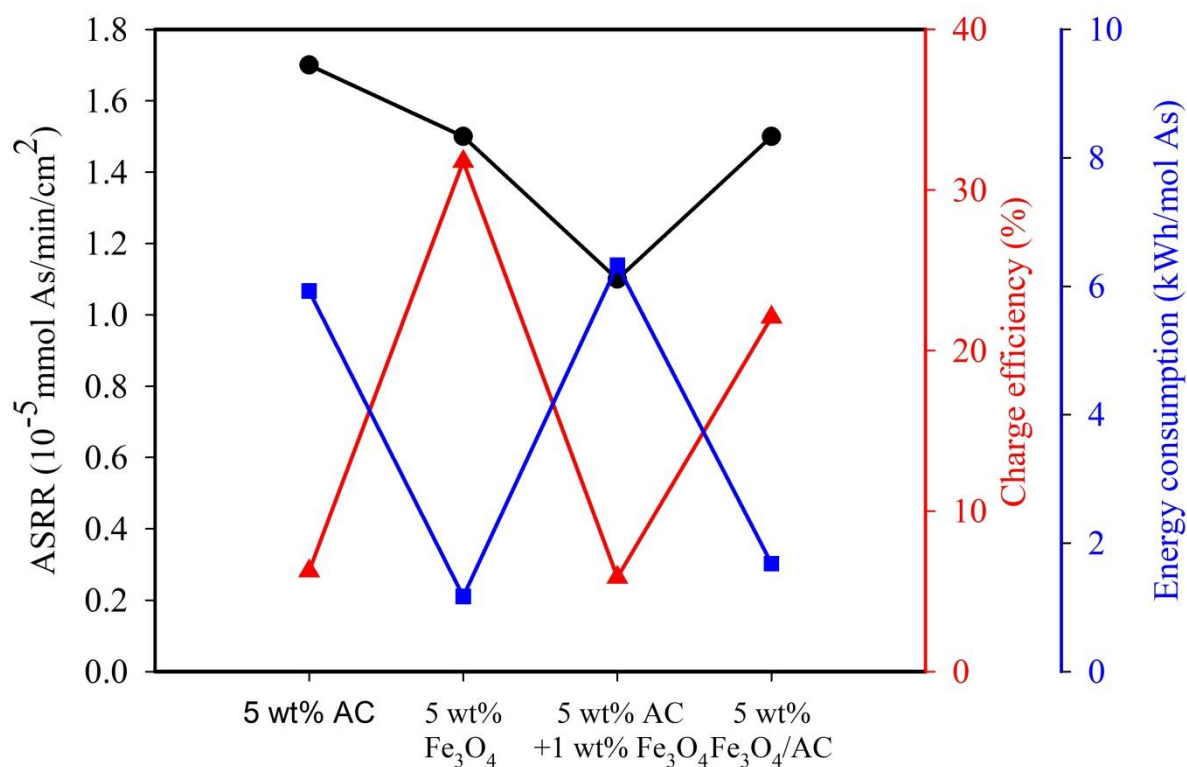


Figure 5.3.2.9 四種流動式電極材料於 FCDI 系統(SCC 模式)表現綜合比較



Table 5.3.2.1 四種流動式電極材料於 FCDI 系統(SCC 模式)表現綜合比較

Flow-electrode material	5 wt% AC	5 wt% commercial Fe₃O₄	5 wt% AC+ 1 wt% commercial Fe₃O₄	5 wt% Fe₃O₄/AC
As 3 hr Removal efficiency (%)	99.9	89.3	98.2	88.1
As 3 hr ASRR (mmol/min/cm²)	1.7*10 ⁻⁵	1.5*10 ⁻⁵	1.1*10 ⁻⁵	1.5*10 ⁻⁵
Na 3 hr Removal efficiency (%)	100	29.6	94.9	50.0
Na 3 hr ASRR (mmol/min/cm²)	3.1*10 ⁻⁵	8.8*10 ⁻⁶	2.7*10 ⁻⁵	1.7*10 ⁻⁵
Charge efficiency (%)	6.3	31.8	5.9	22.1
Energy consumption (kWh/mole)	5.9	1.2	6.3	1.7
As/Na selectivity	0.5	1.7	0.4	0.9



5.3.3 流動式電極電容去離子系統以 ICC 操作模式去除水中之砷

FCDI 系統以 ICC 操作模式，測試三種電極材料移除水溶液之砷，由於在前述 SCC 模式中，發現 5 wt% AC+1 wt% commercial Fe_3O_4 之流動式電極材料於系統中表現不佳，故在 ICC 操作模式下只選用三種流動式電極材料當作正電極材料，包括：5 wt% AC、5 wt% commercial Fe_3O_4 與 5 wt% $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}$ composite，負電極材料統一使用 5 wt% AC，施加電壓仍以低電壓 1.2 V 操作，砷濃度以 500 mg/L $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (理論 As 濃度為 120 mg/L) 為測試初始濃度，並搭配採樣分析，分別量測進流水與流動電極端之砷與鈉的濃度變化，搭配導電度數值變化，藉以釐清正負電極對砷與鈉的電吸附效果。另外，也監測流動式電極端的 pH 值變化，以了解 FCDI 系統於 ICC 操作時的系統 pH 值穩定性。

將三種流動式電極材料應用於 FCDI 系統之正電極材料表現綜合比較 (Figure 5.3.3.1 和 Table 5.3.3.1)，發現若以 3 hr 對 As 或 Na 的去除率與 ASRR 而言，5 wt% AC 流動式電極材料有最好的表現，As 之 3 hr ASRR 為 1.6×10^{-5} mmol/min/cm²，其次為 5 wt% commercial Fe_3O_4 和 5 wt% $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}$ 複合材料 (1.5×10^{-5} mmol/min/cm²)，最低則為 5 wt% $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}$ 複合材料 (1.3×10^{-5} mmol/min/cm²)；Na 之 3 hr ASRR 為 5.0×10^{-5} mmol/min/cm²，其次為 5 wt% commercial Fe_3O_4 (4.3×10^{-5} mmol/min/cm²)，最低則為 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}$ 複合材料 (3.4×10^{-5} mmol/min/cm²)；在 As/Na 的選擇性部分，則是有 Fe_3O_4 奈米顆粒的系統表現較理想，最高的 As/Na 選擇性 (0.38) 是以 5 wt% $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}$ 複合材料為流動式電極材料，接著是 5 wt% commercial Fe_3O_4 (As/Na=0.35)，最低則為 5 wt% AC (As/Na=0.32)。

當考慮充電效率與能源消耗，有 Fe_3O_4 奈米顆粒的系統表現較理想，FCDI 系統以 5 wt% commercial Fe_3O_4 為流動式電極，擁有最高的充電效率 (66.2%) 與最低的能源消耗 (2.3 kWh/mole)，其次為 5 wt% $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}$ 複合材料 (46.7%、3.3 kWh/mole)，最差則為 5 wt% AC (29.3%、5.3 kWh/mole)。

若比較以 5 wt% $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}$ 複合材料為流動式電極，分別以 SCC 或 ICC 模式操作，可以發現以 SCC 模式操作 FCDI 系統時，As 之 3 hr ASRR 為 1.5×10^{-5} mmol/min/cm² 表現較好 (ICC: 1.3×10^{-5} mmol/min/cm²)，雖然 SCC 模式充電效率 (22.1%) 不若 ICC 模式高 (46.7%)，但以 SCC 模式操作系統之能源消耗僅 1.7 kWh/mole，為 ICC 模式 (3.3 kWh/mole) 之 52%，且 SCC 模式有優異的 As/Na 選擇性 (0.9)，故在 FCDI 系統，以 SCC 模式操作是較適合的選擇。

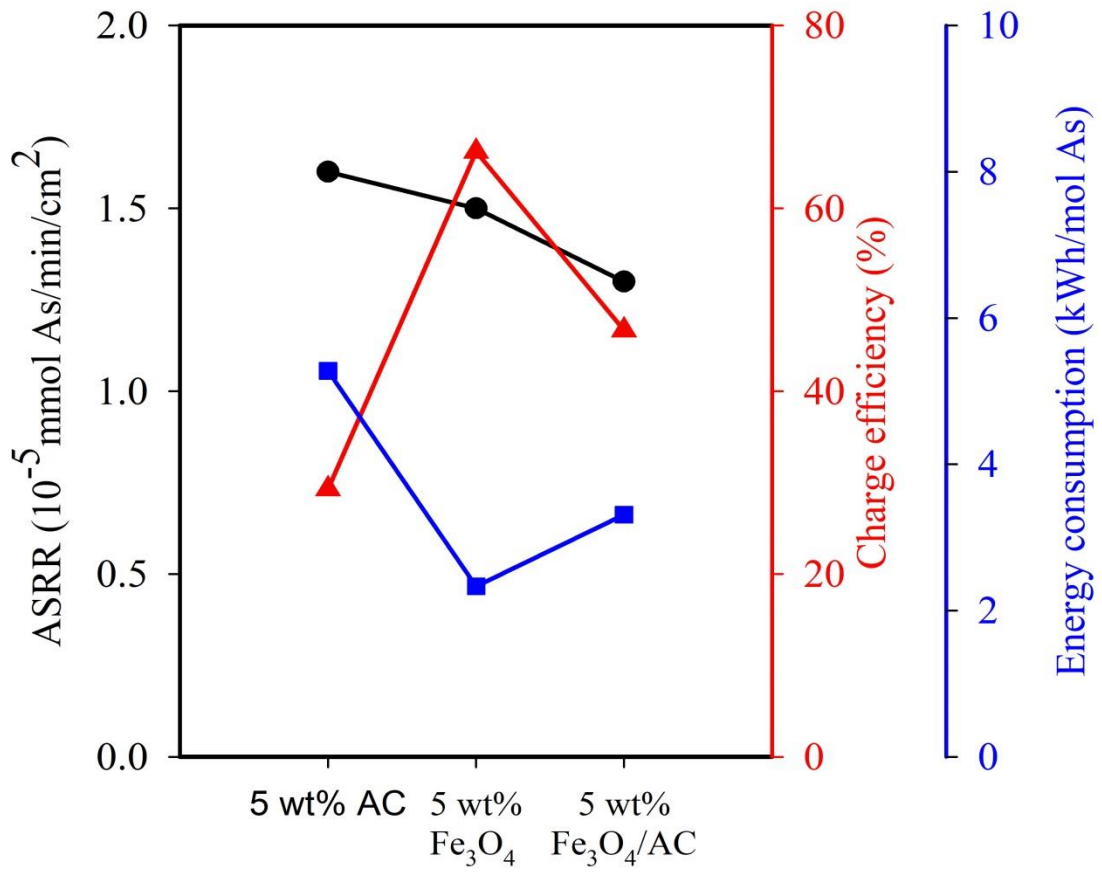


Figure 5.3.3.1 三種流動式電極材料於 FCDI 系統(ICC 模式)表現綜合比較



Table 5.3.3.1 三種流動式電極材料於 FCDI 系統(ICC 模式)表現綜合比較

(+) Flow-electrode material	5 wt% AC	5 wt% commercial Fe₃O₄	5 wt% Fe₃O₄/AC
As 3 hr Removal efficiency (%)	97.5	91.2	88.4
As 3 hr ASRR (mmol/min/cm²)	1.6*10 ⁻⁵	1.5*10 ⁻⁵	1.3*10 ⁻⁵
Na 3 hr Removal efficiency (%)	86.4	22.9	57.7
Na 3 hr ASRR (mmol/min/cm²)	5.0*10 ⁻⁵	4.3*10 ⁻⁶	3.4*10 ⁻⁵
Charge efficiency (%)	29.3	66.2	46.7
Energy consumption (kWh/mole)	5.3	2.3	3.3
As/Na selectivity	0.32	0.35	0.38



5.3.4 操作電壓對流動式電極電容去離子系統之效能影響

FCDI 系統以 SCC 操作模式，流動式電極材料採用 5 wt% $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}$ composite，系統操作電壓分別測試 1.2、1.6、2.0 V，砷濃度以 500 mg/L $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (理論 As 濃度為 120 mg/L) 為測試初始濃度，以了解 FCDI 系統於不同操作電壓下的系統效能。

三種操作電壓對 FCDI 系統之表現綜合比較(Figure 5.3.4.1和 Table 5.3.4.1)，發現若以 3 hr 對 As 的 3 hr ASRR 而言，以 1.6 V 操作有最好的表現，As 之 3 hr ASRR 為 5.0×10^{-5} mmol/min/cm²，但 1.2 V 和 2.0 V 的 As 之 3 hr ASRR 表現接近，分別為 1.5×10^{-5} 與 1.6×10^{-5} mmol/min/cm²，並沒有很顯著的差別，這與常見的 FCDI 系統會因操作電壓提高，而提升去除效率之現象不同，推測可能的原因為於較高的操作電壓下，可能造成 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}$ 複合材料不穩定而有離子釋出的問題；Na 之 3 hr ASRR 則是隨著操作電壓提高，ASRR 也隨之提升，ASRR 由 1.7×10^{-5} mmol/min/cm² (1.2 V)，提高至 3.1×10^{-5} (1.6 V) 與 3.2×10^{-5} (2.0 V) mmol/min/cm²，可以發現電壓由 1.6 V 提高到 2.0 V，對 As 與 Na 去除並沒有很明顯的幫助。

當同時考慮充電效率與能源消耗，以 1.6 V 操作時，FCDI 系統有最高的充電效率 (46.3%) 與中等的能源消耗 (3.3 kWh/mole)，As 或 Na 的 ASRR 表現也最佳，但以 1.2 V 操作時，對 As 或 Na 之去除仍有不錯的表現，雖然充電效率會降為 22.1%，但能源消耗是三個操作電壓中最低的 (1.7 kWh/mole)。

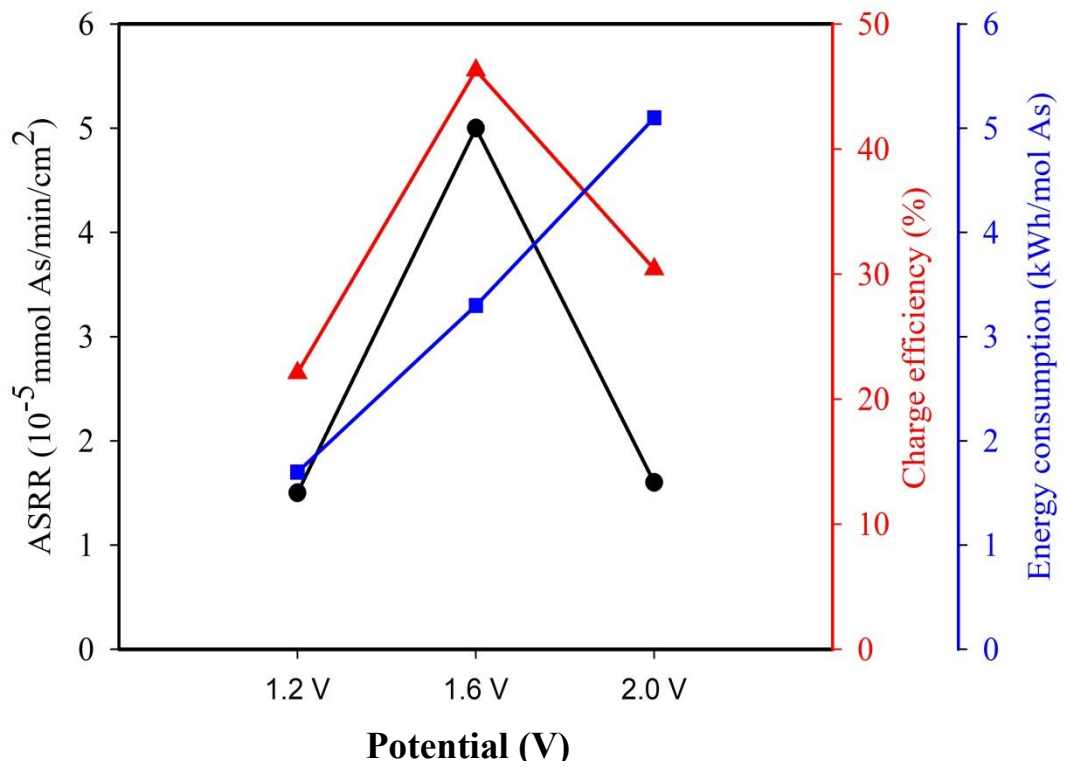


Figure 5.3.4.1 操作電壓對 FCDI 系統表現綜合比較



Table 5.3.4.1 操作電壓對 FCDI 系統表現綜合比較

Flow-electrode	5 wt% Fe₃O₄/AC			
	Potential (V)	1.2	1.6	2.0
As 3 hr Removal efficiency (%)		88.1	92.2	97.7
As 3 hr ASRR (mmol/min/cm²)		1.5*10 ⁻⁵	5.0*10 ⁻⁵	1.6*10 ⁻⁵
Na 3 hr Removal efficiency (%)		50	89.7	98.3
Na 3 hr ASRR (mmol/min/cm²)		1.7*10 ⁻⁵	3.1*10 ⁻⁵	3.2*10 ⁻⁵
Charge efficiency (%)		22.1	46.3	30.4
Energy consumption (kWh/mole)		1.7	3.3	5.1
As/Na selectivity		0.9	1.6	0.5



5.3.5 流動式電極電容去離子系統處理不同砷濃度

FCDI 系統以 SCC 操作模式，流動式電極材料採用 5 wt% $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}$ 複合材料，系統操作電壓為 1.2 V，為模擬系統對不同砷濃度去除之效果，砷濃度以 500, 100, 50 mg/L $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (理論 As 濃度分別為 120, 24, 12 mg/L) 為測試初始濃度，以了解 FCDI 系統處理不同砷濃度的表現。

FCDI 系統處理三種砷濃度溶液之表現綜合比較(Figure 5.3.5.1和 Table 5.3.5.1)，發現若以 3 hr 對 As 的 ASRR 而言， $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶液的濃度越高 ASRR 越高，其中處理 500 mg/L $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 之操作有最好的表現，As 之 3 hr ASRR 分別為 1.5×10^{-5} (500 mg/L)、 4.2×10^{-6} (100 mg/L)、 2.1×10^{-5} (50 mg/L) mmol As/min/cm²；Na 之 3 hr ASRR 也是以高濃度的 $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶液有較好的表現，Na 之 3 hr ASRR 分別為 1.7×10^{-5} (500 mg/L)、 7.5×10^{-6} (100 mg/L)、 4.7×10^{-6} (50 mg/L) mmol Na/min/cm²。

當考慮充電效率時，處理 100 mg/L $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶液時，FCDI 系統有較高的充電效率(36.3%)，而在處理 500 或 50 mg/L $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶液時，FCDI 系統的充電效率相當，分別為 22.1% 與 21.4%；就能源消耗而言，處理高濃度的砷溶液時，有較低的能源消耗，處理 500 mg/L $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶液時，系統有最低的能源消耗(1.7 kWh/mole)，而在處理 50 mg/L $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶液時，系統則需消耗較高的能量(7.2 kWh/mole)。

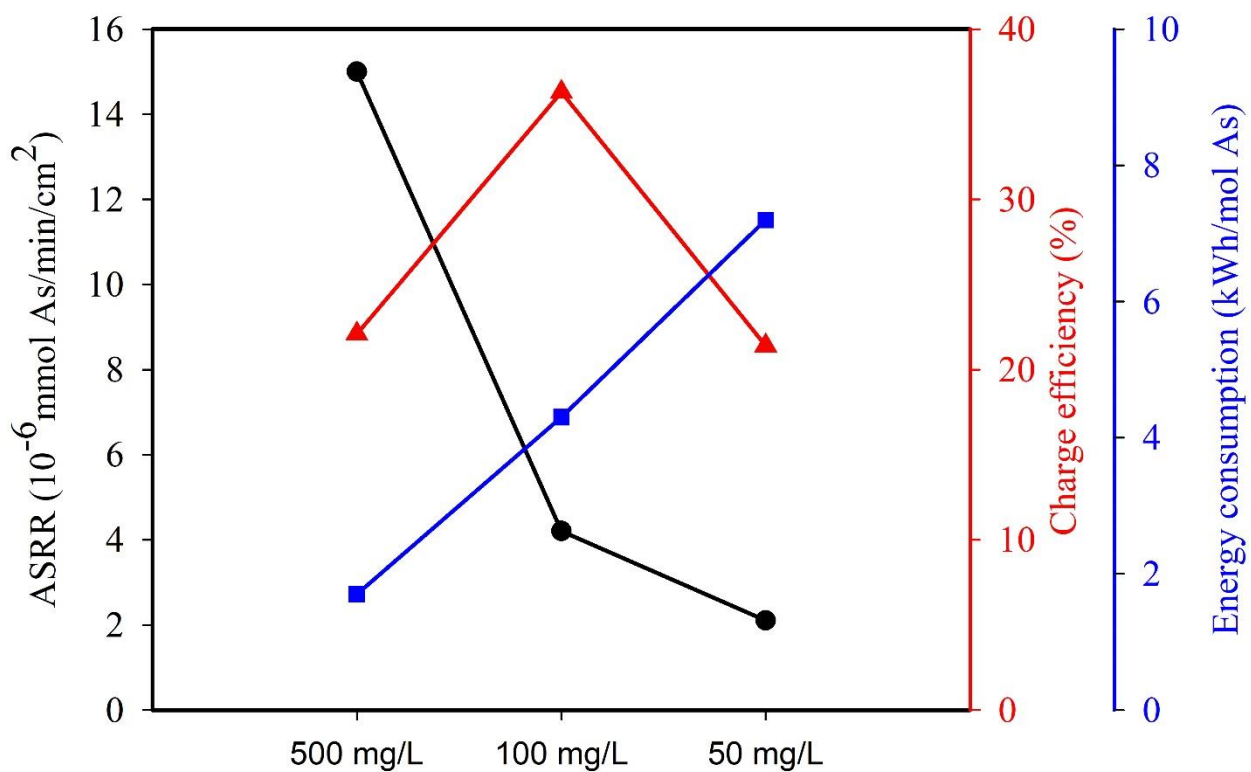


Figure 5.3.5.1 FCDI 系統處理不同砷濃度([Na₂HAsO₄·7H₂O] = 500, 100, 50 mg/L)之綜合表現



Table 5.3.5.1 FCDI 系統處理不同砷濃度($[\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}] = 500, 100, 50 \text{ mg/L}$)之綜合表現

Flow-electrode	5 wt% Fe₃O₄/AC		
Feedwater As concentration [Na₂HAsO₄·7H₂O] (mg/L)	500	100	50
As 3 hr Removal efficiency (%)	88.1	92.7	98.8
As 3 hr ASRR (mmol/min/cm²)	1.5×10^{-5}	4.2×10^{-6}	2.1×10^{-6}
Na 3 hr Removal efficiency (%)	50	82.1	93.3
Na 3 hr ASRR (mmol/min/cm²)	1.7×10^{-5}	7.5×10^{-6}	4.7×10^{-6}
Charge efficiency (%)	22.1	36.3	21.4
Energy consumption (kWh/mole)	1.7	4.3	7.2
As/Na selectivity	0.9	0.6	0.4



5.3.6 陰離子競爭效應

FCDI 系統以 SCC 操作模式，流動式電極材料採用 5 wt% $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}$ 複合材料，系統操作電壓為 1.2 V，為測試地下水中其他陰離子 (Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^-) 存在時對砷去除之影響，陰離子競爭效應之實驗中，砷濃度以 500 mg/L $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (理論 As 濃度分別為 120 mg/L，1.6 mM) 為測試溶液，陰離子 (Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^-) 溶液則採用相同莫耳濃度 (1.6 mM) 之鈉鹽，以了解 FCDI 系統中之陰離子競爭吸附情形。

當溶液中有相同莫耳濃度 (1.6 mM) 之陰離子時 (Figure 5.3.6.1 和 Table 5.3.6.1)，發現 Cl^- 存在時，會導致 As 之 3 hr ASRR 下降 6.67%，由原本的 1.5×10^{-5} mmol/min/cm²，略為下降至 1.4×10^{-5} mmol/min/cm²；當溶液中有 SO_4^{2-} 存在時，導致 As 之 3 hr ASRR 下降 6.67%，由原本的 1.5×10^{-5} mmol/min/cm²，降為 1.4×10^{-5} mmol/min/cm²，並沒有因為 SO_4^{2-} 帶負二價的電荷，而造成比 Cl^- 更顯著的差異；當溶液中有 HCO_3^- 存在時，明顯導致 As 之 3 hr ASRR 下降 13.3%，由原本的 1.5×10^{-5} mmol/min/cm²，降為 1.3×10^{-5} mmol/min/cm²，雖然 HCO_3^- 與 Cl^- 皆為帶負一價之陰離子，但 HCO_3^- 的存在明顯對帶負電荷的砷酸根離子 (HAsO_4^{2-} 與 H_2AsO_4^-) 造成更顯著的影響。

值得注意的是在陰離子競爭吸附的實驗中，因為溶液中的離子總濃度提高，所以三組競爭吸附的測試中，充電效率都有顯著提升，由原本的 22.1%，可分別提高至 61.6% (Cl^-)、77.8% (SO_4^{2-}) 與 62.5% (HCO_3^-)；雖然系統之充電效率提高，但因為其他陰離子的存在對砷酸根離子的去除造成負面影響，導致能源消耗略為提高，由原本的 1.7 kWh/mole，分別增為 2.5 (Cl^-)、2.0 (SO_4^{2-}) 與 2.5 (HCO_3^-) kWh/mole。

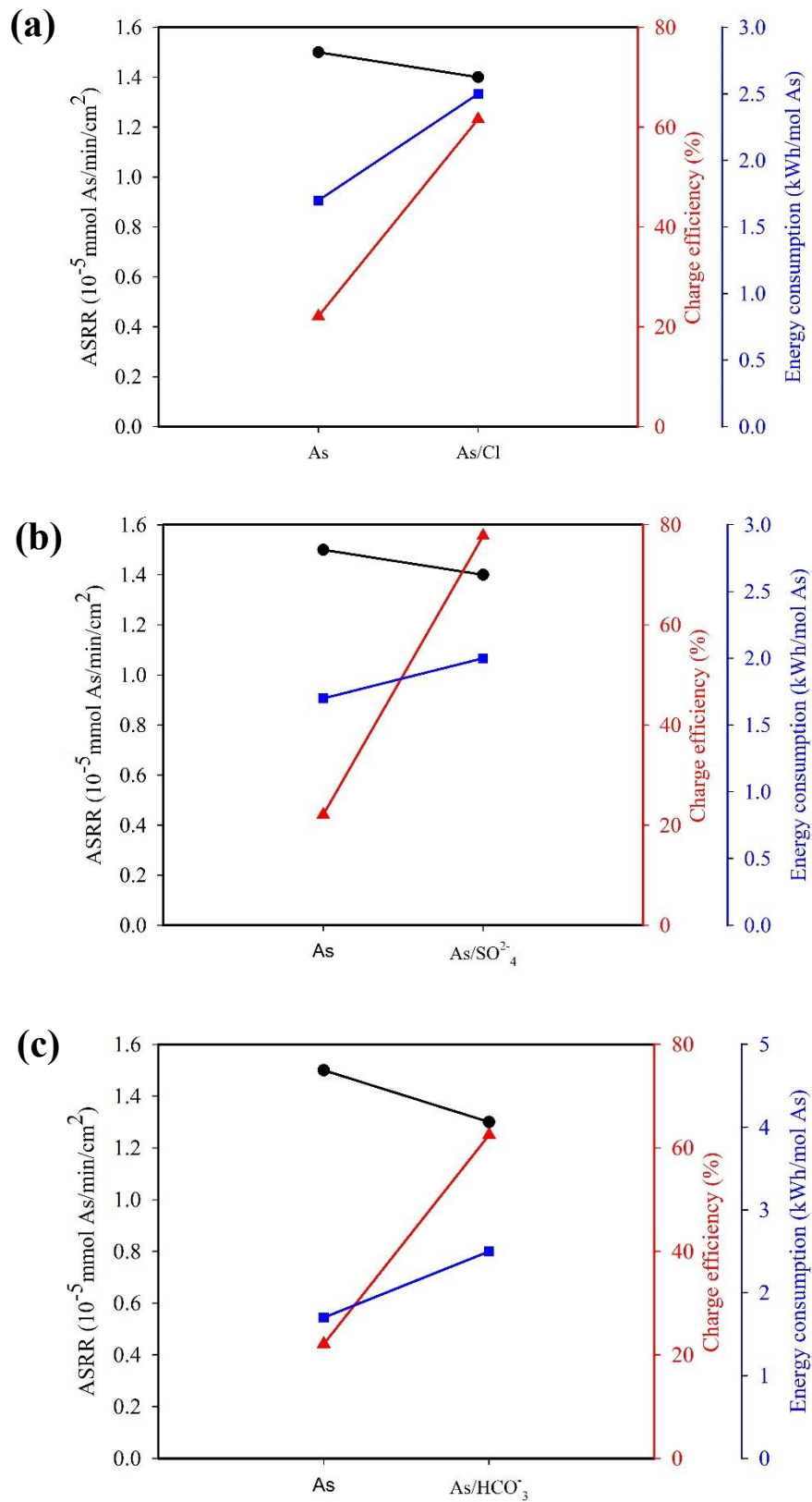


Figure 5.3.6.1 陰離子 (a) Cl⁻、(b) SO₄²⁻與(c) HCO₃⁻存在對 FCDI 系統去除砷之競爭效應



Table 5.3.6.1 陰離子 (Cl⁻、SO₄²⁻與 HCO₃⁻)存在對 FCDI 系統去除砷之競爭效應

Feedwater composition	500 mg/L Na₂HAsO₄·7H₂O	500 mg/L Na₂HAsO₄·7H₂O +93.5 mg/L NaCl	500 mg/L Na₂HAsO₄·7H₂O +227.3 mg/L Na₂SO₄	500 mg/L Na₂HAsO₄·7H₂O +134.37 mg/L NaHCO₃
As 3 hr Removal efficiency (%)	88.1	89.2	77.3	87.4
As 3 hr ASRR (mmol/min/cm²)	1.5*10 ⁻⁵	1.4*10 ⁻⁵	1.4*10 ⁻⁵	1.3*10 ⁻⁵
Na 3 hr Removal efficiency (%)	50.0	29.0	27.8	37.7
Na 3 hr ASRR (mmol/min/cm²)	1.7*10 ⁻⁵	1.3*10 ⁻⁵	2.1*10 ⁻⁵	1.5*10 ⁻⁵
Charge efficiency (%)	22.1	61.6	77.8	62.5
Energy consumption (kWh/mole)	1.7	2.5	2.0	2.5
As/Na selectivity	0.9	1.1	0.7	0.9



5.3.7 流動式電極回收再用可行性

FCDI 系統以 SCC 操作模式，流動式電極材料採用 5 wt% $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}$ 複合材料，系統操作電壓為 1.2 V，砷濃度以 500 mg/L $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (理論 As 濃度為 120 mg/L) 為測試濃度，將使用過 1 次 (操作時間 3 小時) 之流動式電極材料，以 DI 水清洗後，再次使用這批清洗後的流動式電極材料，以了解流動式電極材料回收再用之可行性。

利用清洗後的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}$ 複合材料，作為新批次的 FCDI 系統流動式電極材料 (Figure 5.3.7.1 和 Table 5.3.7.1)，發現 As 之 3 hr ASRR 仍能維持同樣處理水平，皆為 1.5×10^{-5} mmol/min/cm²；值得注意的是使用回收再用的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}$ 複合材料，充電效率可以顯著提升，由原本的 22.1% 提高到 73.1%，但能源消耗卻略微增加，由 1.7 kWh/mole 提高到 2.1 kWh/mole。此結果顯示 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}$ 複合材料可被清洗後再次回收使用，但仍需更多次使用或更長期的回收再用之研究，以評估回收再用之流動式電極材料之使用極限。

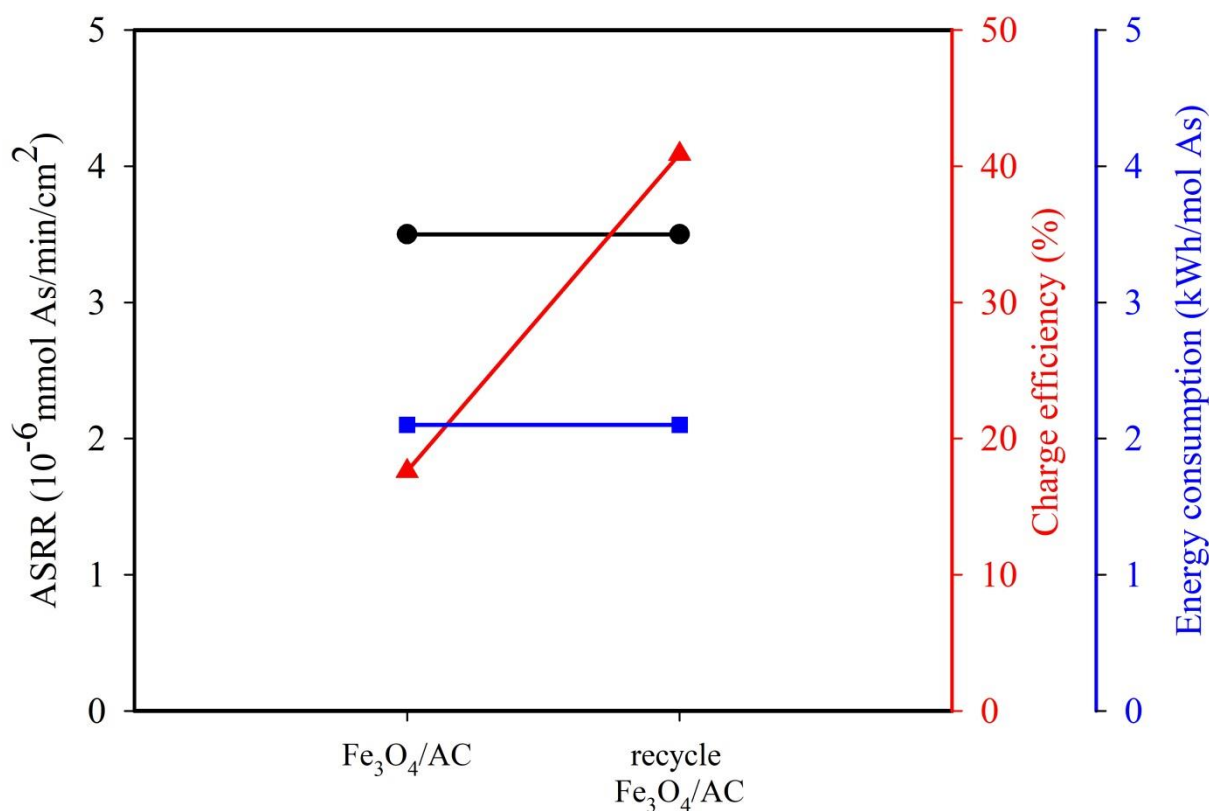


Figure 5.3.7.1 回收再用 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}$ 複合材料之 FCDI 表現



Table 5.3.7.1 回收再用 Fe₃O₄/AC 複合材料之 FCDI 表現

Flow-electrode material	5 wt% Fe₃O₄/AC	Recycled 5 wt% Fe₃O₄/AC
As 3 hr Removal efficiency (%)	88.1	89.4
As 3 hr ASRR (mmol/min/cm²)	1.5*10 ⁻⁵	1.5*10 ⁻⁵
Na 3 hr Removal efficiency (%)	50.0	70.0
Na 3 hr ASRR (mmol/min/cm²)	1.7*10 ⁻⁵	2.2*10 ⁻⁵
Charge efficiency (%)	22.1	73.1
Energy consumption (kWh/mole)	1.7	2.1
As/Na selectivity	0.9	0.7



5.3.8 未來應用可行性評估

關於成本效益評估，目前都是在實驗室中的小型模組測試，小型模組一組造價約10,000元，未來若於實場應用時，可放大模組尺寸，並搭配太陽能板供電，可望將製造成本壓至合理範圍；其中 FCDI 系統前端需要微過濾系統，藉以先移除水中有機物質與避免顆粒物質進入 FCDI 系統，若以目前市面上易於取得的微過濾系統，處理每公升的水量應可低於0.5 NTD；FCDI 系統中成本最高的應是流動式電極，大批次或工業製程製造 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}$ 複合材料之成本，需要更多的評估。

不同的奈米四氧化三鐵比例的奈米四氧化三鐵/活性炭複合材料，未來則可藉由調整氯化鐵的添加量，調整奈米四氧化三鐵的比例與於活性炭表面分布的情形，期能了解不同奈米四氧化三鐵的比例，如何影響流動電極於 FCDI 系統之表現。

本研究目前處理的水量與實驗室模組都算是小型規模，若未來有機會將 FCDI 系統運用於實際狀況下，可能的優點包括：處理效率高、能源消耗低、可連續處理水質、易於模組化、電極材料可回收清洗後再用，可能的限制點包括：長期操作 FCDI 系統的損耗、需尋求可大量並便宜製備電極材料之方法。

流動電極電容去離子技術與傳統的電容去離子技術相比，有可處理更高濃度水溶液之能力，且電極材料準備簡單，不需要像傳統電容去離子系統中，需要將電極材料固定於導電極板上，此外 FCDI 系統可連續處理水質，而非傳統電容去離子系統，需要有充電與放電間歇操作的操作問題。

關於產業面與政策面，由於此計畫是第一年執行土壤及地下水整治基金研究型計畫，今年並無規劃與產業面的鏈結，但未來可與相關產業合作研發與申請技術專利，尤其是在 FCDI 系統之設計專利與流動式電極材料的開發。政策面則是務實改善含砷地下水整治程序，降低地下水污染整治成本，並提升含砷地下水處理效率，增進特定污染物移除之效能，對於發展低能耗、永續性之水處理系統有正面助益。



(六) 參考文獻

Abejón, A., A. Garea, A. Irabien and (2015). "Arsenic removal from drinking water by reverse osmosis: Minimization of costs and energy consumption." Separation and Purification Technology **144**: 46-53.

Aghigh, A., V. Alizadeh, H. Y. Wong, M. S. Islam, N. Amin and M. Zaman (2015). "Recent advances in utilization of graphene for filtration and desalination of water: A review." Desalination **365**: 389-397.

Ali, I. and V. Gupta (2006). "Advances in water treatment by adsorption technology." Nature Protocols **1**(6): 2661-2667.

Anderson, M. A., A. L. Cudero and J. Palma (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.

Anirudhan, T. and M. R. Unnithan (2007). "Arsenic (V) removal from aqueous solutions using an anion exchanger derived from coconut coir pith and its recovery." Chemosphere **66**(1): 60-66.

Battaglia-Brunet, F., C. Crouzet, A. Burnol, S. Coulon, D. Morin and C. Jouliau (2012). "Precipitation of arsenic sulphide from acidic water in a fixed-film bioreactor." Water Research **46**(12): 3923-3933.

Biesheuvel, P. M., R. Zhao, S. Porada and A. van der Wal (2011). "Theory of membrane capacitive deionization including the effect of the electrode pore space." Journal of colloid and interface science **360**(1): 239-248.

Cuong, D. V., P.-C. Wu, S. Y. H. Liou and C.-H. Hou (2022). "An integrated active biochar filter and capacitive deionization system for high-performance removal of arsenic from groundwater." Journal of Hazardous Materials **423**: 127084.

Dai, K., L. Shi, J. Fang, D. Zhang and B. Yu (2005). "NaCl adsorption in multi-walled carbon nanotubes." Materials Letters **59**(16): 1989-1992.

Donohue, M. D. and G. L. Aranovich (1998). "Classification of Gibbs adsorption isotherms." Advances in Colloid and Interface Science **76-77**: 137-152.

Doornbusch, G., J. Dykstra, P. Biesheuvel and M. Suss (2016). "Fluidized bed electrodes with



high carbon loading for water desalination by capacitive deionization." Journal of Materials Chemistry A **4**(10): 3642-3647.

Dykstra, J. E. (2018). Desalination with porous electrodes: Mechanisms of ion transport and adsorption. Ph. D. , Wageningen University.

Fan, C.-S., S.-C. Tseng, K.-C. Li and C.-H. Hou (2016). "Electro-removal of arsenic (III) and arsenic (V) from aqueous solutions by capacitive deionization." Journal of Hazardous Materials **312**: 208-215.

Fan, C.-S., Liou, S. Y. H., C.-H. Hou (2017). "Capacitive deionization of arsenic-contaminated groundwater in a single-pass mode." Chemosphere **184** : 924-931.

Farmer, J. C., D. V. Fix, G. V. Mack, R. W. Pekala and J. F. Poco (1996). "Capacitive Deionization of NaCl and NaNO₃ Solutions with Carbon Aerogel Electrodes." Journal of the Electrochemical Society **143**(1): 159-169.

He, C., J. Ma, C. Zhang, J. Song and T. D. Waite (2018). "Short-circuited closed-cycle operation of flow-electrode CDI for brackish water softening." Environmental science & technology **52**(16): 9350-9360.

Huang, W., Y. M. Zhang, S. X. Bao and S. X. Song (2013). "Desalination by Capacitive Deionization with Carbon-Based Materials as Electrode: a Review." Surface Review & Letters **20**(6): 1330003-1330010.

Huang, W. E. I., Y. Zhang, S. Bao and S. Song (2013). "Desalination by Capacitive Deionization with Carbon-Based Materials as Electrode: a Review." Surface Review & Letters **20**(6): 1.

Jeon, S.-i., H.-r. Park, J.-g. Yeo, S. Yang, C. H. Cho, M. H. Han and D. K. Kim (2013). "Desalination via a new membrane capacitive deionization process utilizing flow-electrodes." Energy & Environmental Science **6**(5): 1471-1475.

Jeon, S.-i., J.-g. Yeo, S. Yang, J. Choi and D. K. Kim (2014). "Ion storage and energy recovery of a flow-electrode capacitive deionization process." Journal of Materials Chemistry A **2**(18): 6378-6383.

Jia, B. and L. Zou (2012). "Wettability and its influence on graphene nanosheets as electrode material for capacitive deionization." Chemical Physics Letters **548**: 23-28.

Johnson, A. M. and J. Newman (1971). "Desalting by Means of Porous Carbon Electrodes."



Journal of the Electrochemical Society **118**(3): 510-517.

Johnson, A. M., A. W. Venolia, R. G. Wilbourne, J. Newman, C. M. Wong and G. S. Gilliam (1970). "The electrosorb process for desalting water." Washington: U.S. Dept. of the Interior.

Kim, Y. J. and J. H. Choi (2010). "Enhanced desalination efficiency in capacitive deionization with an ion-selective membrane." Separation and Purification Technology **71**: 70-75.

Leupin, O. X. and S. J. Hug (2005). "Oxidation and removal of arsenic (III) from aerated groundwater by filtration through sand and zero-valent iron." Water Research **39**(9): 1729-1740.

Li, H., L. Pan, T. Lu, Y. Zhan, C. Nie and Z. Sun (2011). "A comparative study on electrosorptive behavior of carbon nanotubes and graphene for capacitive deionization." Journal of Electroanalytical Chemistry **653**(1-2): 40-44.

Nordstrom, D. K. (2002). "Worldwide occurrences of arsenic in ground water, American Association for the Advancement of Science." Science **296**: 2143-2145.

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

Peng, Z., D. Zhang, L. Shi and T. Yan (2012). "High performance ordered mesoporous carbon/carbon nanotube composite electrodes for capacitive deionization," Journal of Materials Chemistry. **22**: 6603-6612.

Pintor, A. M., B. R. Vieira, S. C. Santos, R. A. Boaventura and C. M. Botelho (2018). "Arsenate and arsenite adsorption onto iron-coated cork granulates." Science of the Total Environment **642**: 1075-1089.

Porada, S., R. Zhao, A. van der Wal, V. Presser and P. M. Biesheuvel (2013). "Review on the science and technology of water desalination by capacitive deionization." Progress in Materials Science **58**(8): 1388-1442.

Rommerskirchen, A., C. J. Linnartz, D. Müller, L. K. Willenberg and M. Wessling (2018). "Energy Recovery and Process Design in Continuous Flow–Electrode Capacitive Deionization Processes." ACS Sustainable Chemistry & Engineering **6**(10): 13007-13015.

Sarkar, A. and B. Paul (2016). "The global menace of arsenic and its conventional remediation—A critical review." Chemosphere **158**: 37-49.



Sharma, V. K. and M. Sohn (2009). "Aquatic arsenic: toxicity, speciation, transformations, and remediation." Environment International **35**(4): 743-759.

Shiu, H.-Y., M. Lee, Y. Chao, K.-C. Chang, C.-H. Hou and P.-T. Chiueh (2019). "Hotspot analysis and improvement schemes for capacitive deionization (CDI) using life cycle assessment." Desalination **468**: 114087.

Smith, A. H., P. A. Lopipero, M. N. Bates and C. M. Steinmaus (2002). "Arsenic epidemiology and drinking water standards, American Association for the Advancement of Science." Science **296**: 2145-2146.

Suss, M. E., T. F. Baumann, W. L. Bourcier, C. M. Spadaccini, K. A. Rose, J. G. Santiago and M. Stadermann (2012). "Capacitive desalination with flow-through electrodes." Energy & Environmental Science **5**: 9511-9519.

Wang, J. (2000). Analytical Electrochemistry, 2nd Edition. New York, Wiley.

Wang, X. Z., M. G. Li, R. M. Chen, S. M. Huang and L. K. Pan (2006). "Electrosorption of NaCl solutions with carbon nanotubes and nanofibers composite film electrodes." Electrochemical and Solid-State Letter **9**: E23-E26.

Xing, W., J. Liang, W. Tang, D. He, M. Yan, X. Wang, Y. Luo, N. Tang and M. Huang (2020). "Versatile applications of capacitive deionization (CDI)-based technologies." Desalination **482**: 114390.

Yang, C.-M., W.-H. Choi, B.-K. Na, B. W. Cho and W. I. Cho (2005). "Capacitive deionization of NaCl solution with carbon aerogel-silicagel composite electrodes." Desalination **174**(2): 125-133.

Yang, S., S.-I. Jeon, H. Kim, J. Choi, J.-G. Yeo, H.-R. Park and D. K. Kim (2016). "Stack design and operation for scaling up the capacity of flow-electrode capacitive deionization technology." ACS Sustainable Chemistry & Engineering **4**(8): 4174-4180.

Yang, S., H. Kim, S.-I. Jeon, J. Choi, J.-G. Yeo, H.-R. Park, J. Jin and D. K. Kim (2017). "Analysis of the desalting performance of flow-electrode capacitive deionization under short-circuited closed cycle operation." Desalination **424**: 110-121.

Yeh, C.-L., H.-C. Hsi, K.-C. Li and C.-H. Hou (2015). "Improved performance in capacitive deionization of activated carbon electrodes with a tunable mesopore and micropore ratio." Desalination **367**: 60-68.



Zhang, D., T. Yan, L. Shi, Z. Peng, X. Wen and J. Zhang (2012). "Enhanced capacitive deionization performance of graphene/carbon nanotube composites." Journal of Materials Chemistry. **22**: 14696-14704.

Zhang, W., M. Mossad, J. S. Yazdi, L. Zou (2016). "A statistical experimental investigation on arsenic removal using capacitive deionization." Desalination and Water Treatment **57**(7): 3254-3260.

Zhang, X., F. Yang, J. Ma and P. Liang (2019). "Effective removal and selective capture of copper from salty solution in flow electrode capacitive deionization." Environmental Science: Water Research & Technology **6**(2):341-350.

Zheng, Y.-M., S.-W. Zou, K. N. Nanayakkara, T. Matsuura and J. P. Chen (2011). "Adsorptive removal of arsenic from aqueous solution by a PVDF/zirconia blend flat sheet membrane." Journal of Membrane Science **374**(1-2): 1-11.

Zou, L., L. Li, H. Song and G. Morris (2008). "Using mesoporous carbon electrodes for brackish water desalination." Water research **42**(8-9): 2340-2348.

地下水污染管制標準, 2013。

110 年環境水質年報, 2021。

