

316SS 應用大氣電漿處理於生物-電-芬頓燃料電池效應探討

王宜達*、王瑞翔

Research on the Performance of Bio-electro-Fenton Microbial Fuel Cell of 316SS Electrodes Using Atmospheric Plasma Treatment

Y. T. Wang*, R. S. Wang

Received 20 June 2015; received in revised form 21 September 2015; accepted 7 October 2015

摘 要

生物-電-芬頓燃料電池(Bio-electro-Fenton Microbial Fuel Cell, MFC)是兼具發電與污水處理的新能源技術，系統利用氧化還原原理，陽極以微生物菌種分解有機物產生電能，陰極以芬頓原理進行污水處理，兼具改善環境並獲取能源功能，漸為世界各國深入研究。本研究利用 316SS 不銹鋼進行常壓電漿表面處理後替換傳統之碳氈電極，進行生物-電-芬頓燃料電池性能及抗腐蝕性效應探討。結果顯示，在系統電性表現上，由極化曲線量測結果，316SS 電極處理後電流密度提升 2.2 倍，功率密度提升 2.7 倍；在腐蝕電位量測部分，未進行電漿處理之 316SS 電極腐蝕電位為-194mV vs Cl/Hg₂Cl₂，處理後之電極腐蝕電位可達到 135mV vs Cl/Hg₂Cl₂。

關鍵詞：生物-電-芬頓燃料電池；316SS；大氣電漿；腐蝕電位；極化曲線。

ABSTRACT

Bio-electro-Fenton Microbial Fuel Cell (MFC) provides both electricity and sewage treatment for new energy technology, the system architecture is the oxidation and reduction reactions. Microorganisms were decomposed organic substances to produce electricity at anode, while the Fenton sewage wastewater treatment was performed at cathode. The system combines features of energy and the environment improvements, which draws more attention of all countries in the world. In this study, the traditional carbon felt electrodes was replaced by 316SS stainless steel after atmospheric plasma surface treatment and their battery performance and corrosion resistance were discussed. The results show that the electrical performance of the system by polarization curve test, a current density of 316SS after electrode treatment improved 2.2 times,

while its power density was raised 2.7 times. The corrosion potential of 316SS electrode without the plasma processing is -194mV vs Cl / Hg₂Cl₂, and the one with the plasma processing is 135mV vs Cl / Hg₂Cl₂.

Keywords: Bio-electro-Fenton Microbial Fuel Cell; 316 stainless steel; Plasma; Corrosion potential; Polarization curves.

1. 前言

Zhu 和 Ni 在 2009 年的研究^[1]中最早提出電芬頓系統理論，其藉由陰極和陽極的氧化還原反應與內部迴路構成循環，所用之電極極板材料為碳布，實驗過程在陰極槽置入汙水處理廠之廢棄汙泥，同時為系統循環加入葡萄糖營養基作為有機物。系統在酸性環境下建構形成芬頓試劑，進而對陰極之硝基苯酚進行降解作用。電芬頓系統後續發展被運用在微生物燃料電池，如圖 1 所示，設計以陰極對環境生物難降解之廢棄溶液進行化學降解反應，顯示該芬頓效應可進一步提升系統陰極反應且對陽極具增加電流輸出效用^[2,3]。而微生物燃料電池所設置之極板影響因素，包括電子傳導、機械強度、化學穩定性和生物相容性等^[4,5]，然而目前因腐蝕及相關傳導等因素，暫多以碳基材為主，其型式包含碳紙、

碳氈、石墨纖維等等。在實用上，建置大型系統及工業普遍性需求，極板型態除應具備良好電性外，同時應考量強度及維護使用成本低；因此，該碳基材極板將無法完全滿足使用需求。金屬基材料具備較佳之導電性，其中 316SS 不銹鋼材具備前述要求特性與耐蝕特性，除被廣泛運用於一般腐蝕環境中，更具有優良之機械強度與良好成本效益。文獻指出^[6,7]在不銹鋼材料表面進行塗佈碳粒子、奈米碳管等表面修飾，對於其低電流特性具有提升效果。

因此，本研究藉由大氣電漿產生能量粒子在 316SS 不銹鋼基材表面產生活化處理，進行生物-電-芬頓燃料電池陰極極板特性探討，冀能在大氣電漿處理前後電流密度、功率輸出、化學需氧量(Cheical Oxygen Demand, COD)及抗腐蝕性能有所提升，並為後續極板表面修飾建立研究基礎。

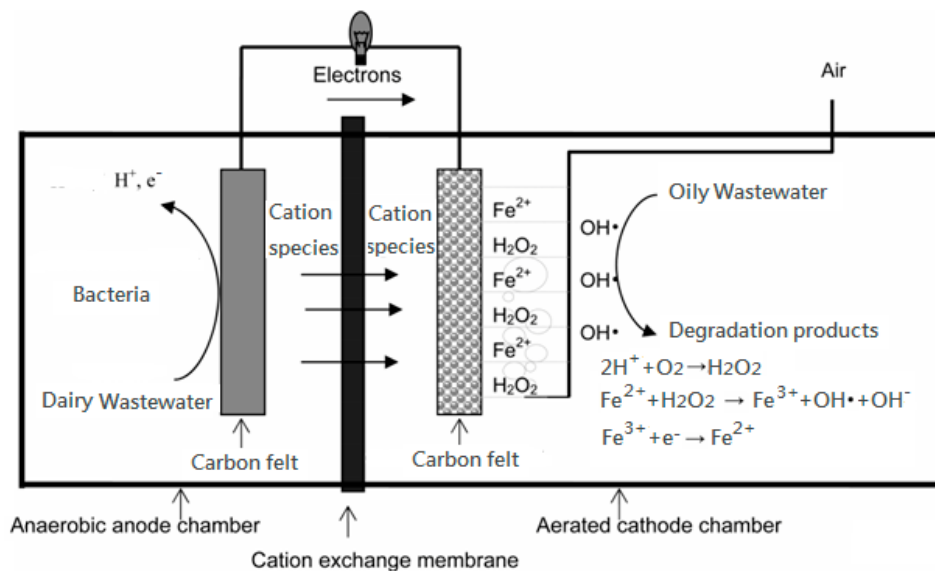


圖 1 生物電芬頓系統工作原理圖^[1]。

Figure 1 Bioelectrical Fenton System Diagram^[1].

2. 實驗方法

2.1 實驗目的

本研究利用大氣電漿處理進行表面活化，藉由不同的處理時間來比較極板處理前後之特性差異性，將處理完之材料試片先進行接觸角量測分析極板之親疏水性，能量色散 X-射線光譜(Energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDS)之表面定性分析觀察表面的元素變化，接續進行電化學量測以了解其電性，腐蝕電位進行抗腐蝕性評估，並以化學需氧量進行汙廢水降解效率分析；實驗流程圖如圖 2 所示。

2.2 生物-電-芬頓燃料電池系電池系統

系統所採用雙槽式槽體，陰極槽容量皆為 130 mL 進行實驗，陽極溶液使用乳製品廢水，陰極溶液則採用菌種難降解的含油廢水，並使用硫酸亞鐵來降低陰極溶液的 pH 值，使陰極環境達到生物電芬頓系統所需的酸性環境，如圖 3 所示。

2.3 實驗材料

陽極極板使用碳氈(30 mm × 20 mm × 2 mm)，浸泡至去離子水和過氧化氫溶液中，加溫煮至 90 °C 來提升碳氈的親水性質。陰極極板為 316SS 不銹鋼(30 mm × 20 mm × 2 mm)，其成分如表 1 所示，先用砂紙去除表面雜質，以 100 號數砂紙進行極板表面研磨至 600 號數砂紙，接續將不銹鋼極板放入丙酮溶液進行超音波震盪，時間為 20 分鐘，再的去離子水清洗後再進行超音波震盪 20 分鐘，接著將超音波震盪處理後的極板進行電漿處理，依序以不同電漿噴射次數實驗，比較其性能差異。

表 1. EDS 成分分析(wt.%)。

Table 1 Surface compositions of stainless steel by EDS analysis (wt.%).

處理趟次	Si	Mo	Cr	Mn	Fe	Ni
0 (未處理)	0.86	2.23	17.78	1.09	67.41	10.63
1	0.87	1.88	17.89	1.23	67.70	10.43
5	0.96	2.15	17.75	1.36	66.99	10.97
10	0.92	2.11	17.60	1.13	67.81	10.43

2.4 大氣電漿處理

設備由氣體流量偵測系統、常壓電漿系統、滑台等三部分組成，該設備輸出功率為 100 W，電漿

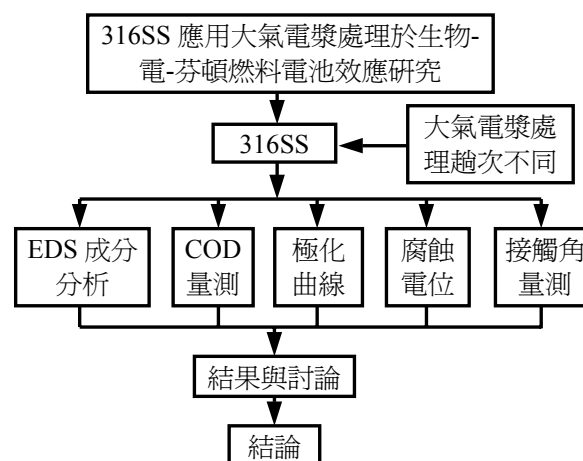


圖 2 實驗流程圖。

Figure 2 Schematic diagram of Bio-electro-Fenton microbial fuel cell experimental design.

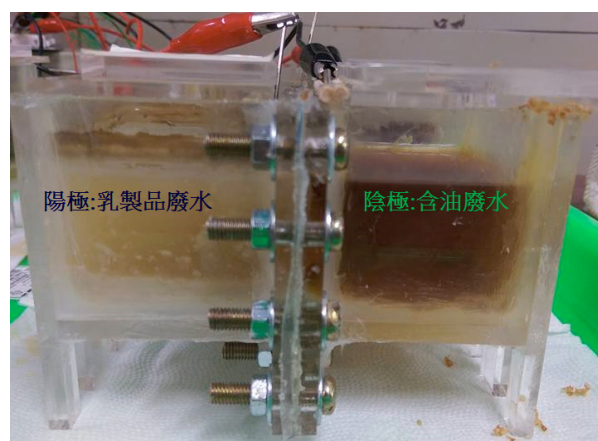


圖 3 生物-電-芬頓燃料電池系電池系統圖。

Figure 3 Bio-electro-Fenton microbial fuel cell.

噴射有效距離為 3~8 mm，施作時噴嘴與材料試片距離固定為 3 mm，滑台移動速度為 10 mm/s，依不同處理次數為實驗參數並進行不銹鋼表面活化探討。

2.5 接觸角量測

使用微量滴管將水滴至極板，觀察極板表面之水滴與極板表面接觸角度，依水滴接觸角度不同，觀察電漿處理時間與電極極板親疏水性關係，潤濕張力與表面接觸角關係，如式(1)所示。

$$\gamma^{SV} - \gamma^{SL} = \gamma^{LV} \cos\theta \quad (1)$$

γ^{SV} = 固體與氣體表面張力，

γ^{LV} = 液體與氣體之表面張力，

γ^{SL} = 固體與液體表面張力。

2.6 電化學量測

抗腐蝕性利用動電位極化掃描進行量測，輔助電極為白金，參考電極為汞/氯化亞汞(Hg/Hg₂Cl₂)，並使用電化學量測儀器量測極化曲線，掃描速率為 10 mV/s。

2.7 化學需氧量量測

利用光度計以不同的波長量測水質濁度量測，分析化學需氧量(Chemical Oxygen Demand, COD)變化觀察微生物燃料電池的降解情形。

3. 結果與討論

3.1 EDS 成分分析

實驗以能量色散 X-射線光譜觀察其材料表面上在處理前後的元素含量的差異，如表 1 所示，從 EDS 分析觀察，本材料符合 316SS 不銹鋼材之規定。但經由電漿處理完後發現每試片成分含量差異不大，其中經電漿處理前後之 Cr、Fe 及 Ni 元素差異變化不明顯，Si 及 Mn 元素隨著試片處理時間趨次而微幅增加；而 Mo 元素隨著處理趨次增加自 1.88% 至 2.11%，惟均較未處理之試片 Mo 成分 2.23% 微幅減少；處理前後 Fe 元素成分之變化量為 0.4%。顯示經大氣電漿處理後之試片成分並無明顯之變化，亦即低功率之大氣電漿對試片材料表面成分並無劇烈反應。另外，表面成分分析結構結果並無大氣電漿所噴射出之氣體成分，推測在電漿處理後，對於不銹鋼表面具有清潔之功效，但對該材料本身元素含量改變影響不高，導致 EDS 成分分析只有觀察到不銹鋼材料本身的元素含量。

3.2 接觸角量測分析

利用接觸解量測分析儀進行極板電漿處理後親水性探討，結果如圖 4 所示，未經處理不銹鋼極板所量測接觸角為 35.00°，經 1 次、5 次和 10 次電漿

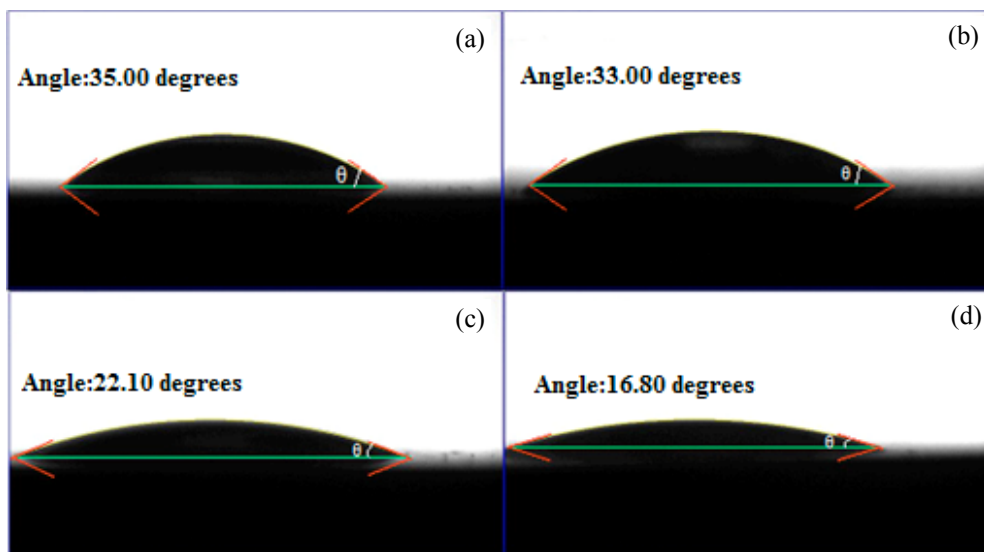


圖 4 接觸角量測圖(a) 未經處理，(b) 電漿處理 1 次，(c) 電漿處理 5 次，(d) 電漿處理 10 次。
Figure 4 Contact angle measurement (a) Untreat, and plasma treatments (b) 1 time, (c) 5 times, (d) 10 times.

處理後接觸角度分別為 33.00°、22.10°、16.80°，顯示當電漿次數越多時，不銹鋼極板表面所量測到之接觸角越低；在蘇洋右研究^[8]指出，利用低溫電漿滲氮方式可將氮原子滲入沃斯田體晶格中，藉由電漿處理後達到極板活化效果。本研究不銹鋼極板表面晶電漿處理後，接觸角降低，極板親水性隨著電漿處理次數而提升。

3.3 極化曲線分析

實驗在動電位極化掃描後結果如圖 5 所示，未經電漿處理之 316SS 極板在生物-電-芬頓燃料電池系統之電流密度為 8.12 mA/m²，而經由大氣電漿處理 5 次後之極板的系統電流密度上升至 17.62 mA/m²，處理後提升 2.2 倍；而經 5 次處理後生物-電-芬頓燃料電池系統之功率密度則由未處理時 0.61mW/m² 提升至 1.76 mW/m²，約提升 2.7 倍。在輸出電壓部分，未經處理之輸出電壓為 0.15 V，經 5 次處理之系統輸出電壓為 0.17 V。從實驗結果得知，經由處理次數 5 次時得到最佳的電性表現。另，可觀察到經 10 次電漿處理後的系統電流密度 12.09 mA/m² 較經 5 次電流密度 17.62 mA/m² 為低，同時前者功率密度 0.93 mW/m² 亦較後者 1.76 mW/m² 為低；顯示，電漿處理時間次數應有適當之設計控制，始能確保 316SS 極板在系統中發揮最大效能。

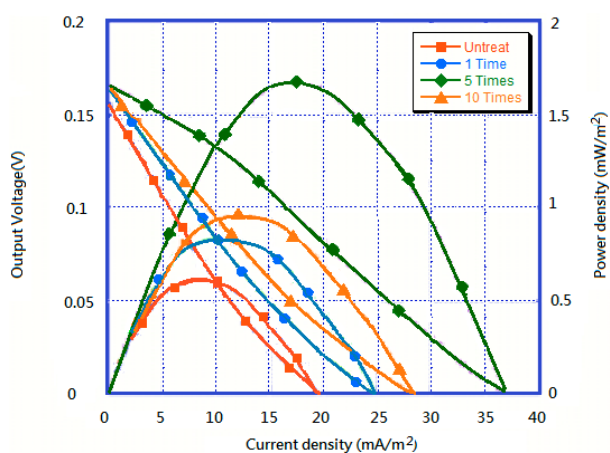


圖 5 大氣電漿處理 316SS 極化曲線和最大功率密度。

Figure 5 Polarization curves of 316SS stainless steel before and after plasma treatment.

3.4 化學需氧量量測

在化學需氧量測部分包括陰極及陽極的 COD 降解，實驗進行 7 天觀察。顯示，陽極槽碳氈電極之系統整體 COD 降解率隨時間增加呈遞減趨勢，其中經由 10 次電漿處理處理後 COD 去除率最高為 254 ppm，經由 5 次電漿處理則去除率 54 ppm，未經電漿處理之 316SS 極板去除率最低為 54 ppm，又每日陽極 COD 去除率逐漸下降，惟量測值浮動較大，如圖 6 所示。搭配陰極 316SS 極板經大氣電漿處理，陽極槽初期系統較不穩定，COD 降解率值上下起伏，此應為受到陽極槽溶液中微生物與乳製品廢水互相反應，有機物質變化影響所致；而第 2 天後槽內系統反應漸趨穩定，降解率趨於穩定變化。在陰極槽部分，經實驗 7 天後之降解率量測，隨著時間增加系統之 COD 值穩定並無明顯變化及下降趨勢，從生物-電-芬頓系統陰極反應式，如式(2)至式(4)，316SS 材料本身鐵離子難被析出，加上系統需額外添加鐵氧化物，使得觸發芬頓系統啟動^[9]。

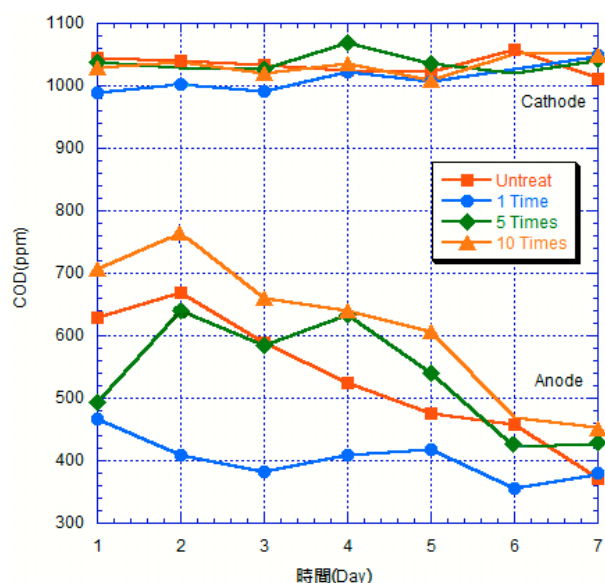
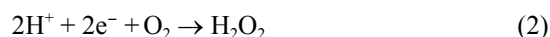


圖 6 MFC 系統陰陽極 COD 降解(ppm)相對於時間關係圖。

Figure 6 Chemical oxygen demand of MFC anode/cathode system.

3.5 腐蝕性量測分析

316SS 經大氣電漿處理後之極板放入乳製品廢水裡進行動電位極化曲線分析，結果如圖 7 所示。未經處理之 AISI 316 極板腐蝕電位(E_{corr})為 $-194 \text{ mV vs Hg/Hg}_2\text{Cl}_2$ ，較經第 1、5、10 次電漿處理後極板之腐蝕電位依序為 33 mV 、 135 mV 、 $304 \text{ mV vs Hg/Hg}_2\text{Cl}_2$ 為低，不同處理次數在腐蝕電位約提升 $200 \sim 500 \text{ mV}$ 。經由上述的實驗結果，推測其原因是在大氣電漿處理後極板表面產生微小的氧化層，提升了 316SS 的抗腐蝕性，Brunelli 研究^[10]指出，不銹鋼材進行噴射式大氣電漿後，生成鐵氧化物和鉻氧化物層，相對提高其腐蝕電位；顯示不同大氣電漿處理後的 316SS 能有效地提升抗腐蝕性能。

4. 結論

本研究以大氣電漿處理 316SS 應用於生物-電-芬頓燃料電池系統，獲致結論如下：

1. 在接觸角量測親水性分析部分，未經處理不銹鋼極板接觸角為 35.00° ，經由電漿處理 10 次後，接觸角下降至 16.80° ，顯示電漿處理有助於不銹鋼極板表面親水性之提升，且極板親水性隨著電漿處理次數增加而提升。
2. 動電位極化掃描後結果顯示，經大氣電漿處理 5 次後得到最佳的電性表現，316SS 極板在生物-電-芬頓燃料電池系統之電流密度上升 2.2 倍，MFC 系統功率密度提升 2.7 倍。電漿處理時間次數應有適當之設計控制，始得確保系統發揮最大效能。
3. 在化學需氧量測部分，陰極槽經 7 天實驗後之降解率量測顯示，隨著時間之增加，系統之 COD 值穩定並無明顯之變化，生物-電-芬頓系統陰極反應式應有適度添加鐵氧化物，使得觸發芬頓系統啟動。
4. 經動電位極化曲線分析顯示，大氣電漿處理能有效地提升 316SS 極板抗腐蝕性能。

誌謝

本研究經由國科會經費續補助才得以順利進行，計畫編號 MOST104-2221-E-197-025，在此獻上感謝之意。

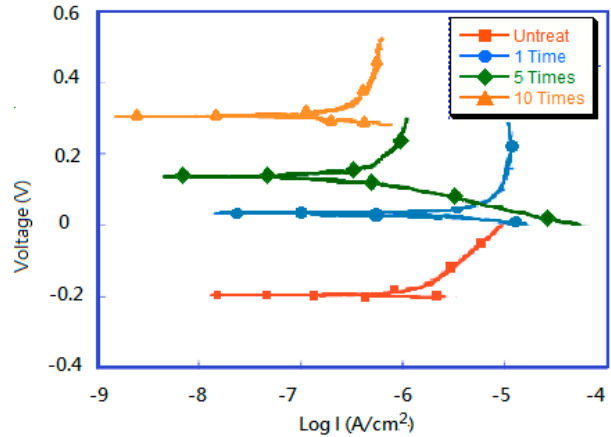


圖 7 316SS 極板經大氣電漿處理前後之極化曲線。

Figure 7 E_{corr} of 316 stainless steel before and after plasma treatment.

參考文獻

1. Xiuping Zhu and Jinren Ni, "Simultaneous processes of electricity generation and p-nitrophenol degradation in a microbial fuel cell", *Electrochemistry Communications*, 11 (2009) pp. 274 ~ 277.
2. Li Zhuang, Shungui Zhou, Yongtao Li, Tinglin Liu, and Deyin Huang, "In situ Fenton-enhanced cathodic reaction for sustainable increased electricity generation in microbial fuel cells", *Journal of Power Sources*, 195 (2010) pp. 1379 ~ 1382.
3. Chunhua Feng, Fangbai Li, Haiyang Liu, Xuemei Lang, and Shuanshi Fan, "A dual-chamber microbial fuel cell with conductive film-modified anode and cathode and its application for the neutral electro-Fenton process", *Electrochimica Acta*, 55 (2010) pp. 2048 ~ 2054.
4. L. Huang, J. M. Regan and X. Quan, "Electron transfer mechanisms, new applications, and performance of biocathode microbial fuel cells", *Bioresource Technology*, 102 (2011) pp. 316 ~ 323.
5. J. Wei, P. Liang, X. Cao and X. Huang, "Use of inexpensive semicoke and activated carbon as biocathode in microbial fuel cells", *Bioresource Technology*, 102 (2011) pp. 10431 ~ 10435.

6. Yaping Zhang, Jian Suna, Yongyou Hua, Sizhe Lia, and Qian Xua, "Carbon nanotube-coated stainless steel mesh for enhanced oxygen reduction in biocathode microbial fuel cells", *Journal of Power Sources*, 239 (2013) pp. 169 ~ 174.
7. Yanfeng Chena, Zhisheng Lva, Jianming Xua, Dongqing Penga, Yingxin Liua, Jiaxian Chena, Xibo Sun, Chunhua Feng, and Chaohai Wei, "Stainless steel mesh coated with MnO₂/carbon nanotube and polymethylphenyl siloxane as low-cost and high-performance microbial fuel cell cathode materials", *Journal of Power Sources*, 201 (2012) pp. 136 ~ 141.
8. 蘇洋右，「甲烷添加量對不銹鋼電漿滲氮碳化之影響」，大同大學材料工程研究所碩士論文，2008年。
9. Xiuping Zhu and Bruce E. Logan. "Using single-chamber microbial fuel cells as renewable power sources of electro-Fenton reactors for organic pollutant treatment", *Journal of Hazardous Materials*, 252 (2013) pp. 198 ~ 203.
10. K. Brunelli, L. Pezzato, E. Napolitani, S. Gross, M. Magrini, and M. Dabalà, "Influence of atmospheric pressure plasma treatments on the corrosion resistance of stainless steels", *La Metallurgia Italiana*, 7 (2014) pp. 35 ~ 40.

收到日期：2015年6月20日
修訂日期：2015年9月21日
接受日期：2015年10月7日