



防蝕工程學會

防蝕工程

期刊網址：<http://www.anticorr.org.tw>

防蝕工程



10.6376/JCCE.201709\_31(3).0003

## 奈米碳管/金屬鉻複合 SPHC 電極於生物-電-芬頓燃料電池之特性研究 Cr-CNT-SPHC Composite Electrode Used in Bio-electricity-Fenton Fuel Cells Research

王宜達\*、林岳陞

Yi-Ta Wang\*、Yue-Sheng Lin

### 中文摘要

極板材料導電性及耐蝕性性質為影響生物-電-芬頓燃料電池(Electric Fenton Microbial Fuel Cell, EMFC)之重要關鍵，低碳鋼(Steel Plate Heat Commercial, SPHC)具良好導電性及低成本，惟其耐蝕性較差；本研究藉由電鍍技術鍍上具高防蝕效果之鉻元素及進行材料表面成長奈米碳管(CNT)處理，冀能提升 EMFC 系統陽極之電性及耐蝕性。實驗包括電化學極化特性、功率密度量測，腐蝕特性塔弗曲線量測，極板親水性測試及金相剖面分析。

顯示，SPHC 經表面處理後，腐蝕電位從-520 mV 提升至-374 mV，腐蝕電流從  $2.15 \times 10^{-4}$  A 降低至  $1.20 \times 10^{-5}$  A；在系統電性部分，最大功率密度從  $35 \text{ mW/m}^2$  上升至  $510 \text{ mW/m}^2$ ，提升 14.5 倍，電流密度從  $1,155 \text{ mA/m}^2$  提升至  $2,455 \text{ mA/m}^2$ 。初步顯示，SPHC 經表面鍍鉻及成長 CNT 將有助於提升極板耐蝕能力及生物-電-芬頓燃料電池性能。

**關鍵詞：**生物-電-芬頓燃料電池、電鍍、鉻、奈米碳管。

### Abstract

The electrode with conductivity and corrosion resistance is the key to the Electric Fenton Microbial Fuel Cell (EMFC). SPHC have good conductivity and low cost but have poor corrosion resistance. In this research, chromium coating which have high anticorrosive made by electroplate technology and Carbon nanotubes were grown on the coating surface to improve power and corrosion resistance in the EMFC. Experiments include electrochemical polarization characteristics, power density, Tafel corrosion measurement, contact angle

收到日期：2017 年 07 月 25 日

修訂日期：2018 年 12 月 28 日

接受日期：2019 年 03 月 26 日

國立宜蘭大學機械與機電工程學系

National Ilan University Department of Mechanical and Electro-Mechanical Engineering

\*聯絡作者：ytwang@niu.edu.tw

measurements and cross-sectional analysis.

The results showed that the corrosion potential for SPHC with modification enhanced from -520 mV to -374 mV, the corrosion current reduced from  $2.15 \times 10^{-4}$  A to  $1.20 \times 10^{-5}$  A. In the electrical property measurement, the maximum power density for SPHC with modification raised from 35 mW/m<sup>2</sup> to 510 mW/m<sup>2</sup>, which increased 14.5 times than SPHC without modification. The current density was from 1,155 mA / m<sup>2</sup> up to 2,455 mA/m<sup>2</sup>. The initial results showed that the chrome and carbon nanotubes surface treatments can help improving corrosion resistance of the plate and EMFC performance.

**Keywords:** EMFC, Electroplate, Chromium, Carbon Nanotubes.

## 1. 前言

隨著時代變遷及環保意識的抬頭，能源及汙染問題已是近代受到人類重視的重要議題，開發潔淨能源技術為目前研究核心。生物-電-芬頓燃料電池(Electric Fenton Microbial Fuel Cell, EMFC)為新興能源技術<sup>[1]</sup>，其具有低汙染、低耗能特性、且又具有產電能力及處理汙水之功能。EMFC 的原理是利用陽極微生物的反應進行能量轉換，微生物進行呼吸作用，從中產生出電子會轉移至電極表面；而電子透過外部電路流向陰極，質子則透過質子交換膜流入陰極<sup>[2]</sup>，透過芬頓反應產生會產生氫氧自由基(hydroxyl radical, OH•)<sup>[3, 4]</sup>，OH•具有高度活性及高氧化力之超強破壞特性，能針對陰極槽中之汙廢水行降解，其原理如圖一所示。而極板特性為影響其性質的重要因素，如何改善極板達到系統最大效果，是當前最大的議題。

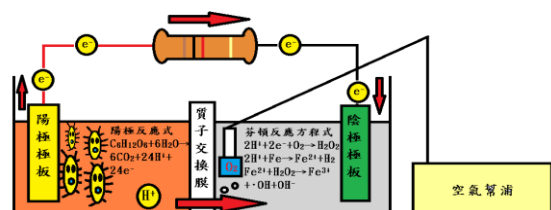


圖 1 EMFC 原理示意圖。  
Figure 1 Schematic diagram of EMFC.

極板特性是影響 EMFC 效能之重要因素，EMFC 之陽極極板選擇指標有三項：(1)良好的導電性(2)良好的耐蝕性(3)與微生物有良好的相容

性<sup>[5]</sup>；目前傳統上極板選用具有高導電性、多孔性且具備耐蝕能力之碳材為主<sup>[6]</sup>，金屬材料選擇較少。Logan 曾用高導電性之銅(Cu)做為陽極極板進行量測，效果不佳，其原因為銅材置於溶液中會釋放銅離子，將產生殺菌效果<sup>[7]</sup>；不銹鋼材料雖具高耐蝕性，但導電性則不盡理想，因此需尋找其他金屬材料。SPHC 低碳鋼的導電較傳統極板所使用之碳氈及不銹鋼表現優異，且具低成本、加工容易之性質；但是容易受環境腐蝕，降低使用壽命，而 EMFC 陽極為酸性環境，因此應用於極板的想法受到了挑戰；電鍍技術為工業中常用之防蝕技術。Wang 等人透過電鍍鉻(Cr)於 SS304 不銹鋼極板應用於 MFC，並進行量測，除能有效提升防蝕效果外，亦能提升極板親水性及電性輸出，電流密度從 600 mA/cm<sup>2</sup> 提升至 900 mA/cm<sup>2</sup>，效果顯著<sup>[8]</sup>。因此，透過將 SPHC 低碳鋼表面上進行電鍍鉻(Cr)來提升基材的耐腐蝕性，延長使用壽命，並提升親水性。奈米碳管(Carbon Nanotube, CNT)具有多孔性、高導電性、高比表面積等特性，可幫助電子轉移，降低系統內電阻，且多孔性質能增加反應液體的吸附性；因此，近來許多研究者致力研究應用於固態燃料電池<sup>[9]</sup>，透過不同處理，來產生更佳的效果。本研究透過本身具有高導電性之 SPHC 低碳鋼透過結合電鍍技術及氣相沉積法得到 CNT/Cr/SPHC 極板，進行表面修飾，冀能在酸性環境下也能提升耐腐蝕性，以取代傳統碳材極板。

## 2. 實驗方法

### 2.1 陽極極板材料處理

本實驗選用低碳鋼 (Steel Plate Heat Commercial, SPHC) 作為陽極電極材料, 透過金相切割機將材料切成長 30 mm × 寬 20 mm × 高 2 mm 的大小, 接下來使用 # 100 ~ # 2000 號水砂紙進行研磨, 研磨完成後將試片作丙酮清洗及鹼洗, 先使用丙酮做 2 分鐘的清洗, 清洗完之後將 3 克 (g) 氫氧化鈉 (NaOH) 及 97 毫升 (ml) 去離子水混合後將試片浸入溶液中鹼洗 2.5 分鐘, 完成材料前處理, 之後進行電鍍處理, 電鍍元素則選用鉻 (Cr), 電鍍液則選用度環境較無害三價鉻 ( $\text{Cr}^{3+}$ ) 溶液; 電鍍完成後, 將極板置於水平長晶儀腔體中, 使用熱解式化學氣相沉積法進行奈米碳管 (CNT) 成長, 其成長環境如圖二所示, 以五碳基鐵 ( $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ) 作為觸媒<sup>[10]</sup>, 將其密閉後進行抽真空 1 小時, 之後通入氮氣 ( $\text{N}_2$ ), 並控制氣體流率為 200 sccm, 一小時後降低至 20 sccm<sup>[11]</sup>, 啟動加熱開關, 加熱至 750 °C, 達 750 °C 後關掉氮氣 ( $\text{N}_2$ ), 通入乙炔 ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) 及氬氣 (Ar), 20 分鐘停止通氣及加熱, 待其冷卻後完成 EMFC 陽極電極。

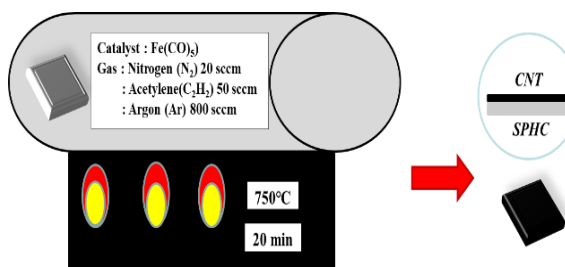


圖 2 奈米碳管沉積環境圖。  
Figure 2 CNT growth environment.

### 2.2 陰極極板材料處理

陰極極板則選用傳統碳氈 (Carbon felt) 極板尺寸為長 30mm×寬 20mm×厚 5mm, 為提升碳氈之親水性, 配置 180 毫升 (ml) 去離子水及 20 毫升 (ml) 過氧化氫 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) 混合溶液, 將碳氈浸泡於溶

液中, 並透過隔水加熱 90 °C 連續加熱三小時來進行前處理, 完成後配置於 EMFC 陰極電極。

### 2.3 EMFC 系統架設及配置

透過四軸式 CNC 將壓克力材料加工成長 80 mm×寬 70 mm×高 50 mm 之雙極式槽體, 陰陽極中間則夾著質子交換膜 (Nafin-117), 來區隔陰陽兩極溶液, 並進行測漏, 確保溶液的完整性; 使用乳製品廢水作為陽極液, 內容物由許多混合微生物菌所合成, 須培養 2 個月的時間, 並每天攪拌, 讓乳製品廢水經耗氧反應後分層, 取上層液, 作為 EMFC 陽極溶液; 陰極液則以 200 毫升去離子水加上 6 克硫酸亞鐵 ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) 調配而成, 並在陰極槽進行曝氣, 使其進行芬頓反應, 將陰陽極板配置後完成系統架設; 實驗需透過馴化使系統啟動並穩定輸出, 透過數據讀取機待其穩定後進行後續量測。

### 2.4 EMFC 系統實驗量測

實驗方式為電化學極化特性、功率密度量測, 腐蝕特性塔弗曲線量測, 極板親水性測試及金相剖面分析; 透過電化學分析儀以量測極板修飾後置於 EMFC 的極化特性及所能產出之功率效能; 藉由塔佛腐蝕曲線量測, 分析極板處於陽極酸性環境中, 以評估表面修飾之耐蝕性能, 並以外插法計算其腐蝕電流; 水接觸角分析儀量測極板經表面修飾後與溶液間之親水性; 使用金象顯微鏡觀察極板長時間處於陽極酸性環境中, 其表面腐蝕情形。

## 3. 結果與討論

### 3.1 極化特性

圖三為不同修飾 SPHC 電壓-電流密度極化曲線圖, 結果顯示, SPHC 電流密度為 1,464  $\text{mA}/\text{m}^2$ ; 於 Logan 研究指出, 選用之高導電性銅<sup>[7]</sup>相比,

由於無銅離子殺菌之問題，電流密度大幅提升，因此可見 SPHC 於電極材料選用之可行性。成長奈米碳管後具較高之開路電壓，由於奈米碳管具多孔性、高比表面積等特性，使其陽極液體內微生物容易吸附於極板，能得到較高之電容量。電鍍鉻能得到較高電流密度，且其極化曲線斜率較平坦，表示其系統內電阻較低，其原因為電鍍後具優良之親水性及耐蝕性提升，上升趨勢與 Wang 等人研究所得到的結果相同<sup>[8]</sup>，能得到較佳之電流密度。將奈米碳管複合於金屬鉻鍍層，其效果可進一步獲得提升，具有最高開路電壓 0.65 V 及最高電流密度 2,455 mA/m<sup>2</sup>，可見奈米碳管及鉻結合後能使 SPHC 低碳鋼極板內電子轉移阻抗降低，提升電子轉移速率，數據整理如表一所示。

### 3.2 功率密度

圖四為不同修飾 SPHC 功率密度-電流密度圖，由於電鍍鉻後具有較高之電流密度，根據功率 (P)=電壓(V)×電流(A)來計算，其功率密度較高；而成長奈米碳管雖較高之開路電壓，但其電流密度較不佳，因此功率密度表現不如電鍍鉻之效果；將其結合後，由於奈米碳管之高電壓及電鍍鉻後之高電流密度，得到最佳之功率輸出，其最大功率密度為 510 mW/m<sup>2</sup>，較修飾前 SPHC 低碳鋼 35 mW/m<sup>2</sup> 相比，其顯著提升 14.5 倍，綜合極化特性分析，可見 CNT/Cr/SPHC 極板應用於 EMFC 能使系統效能更加優異，數據整理如表一所示。

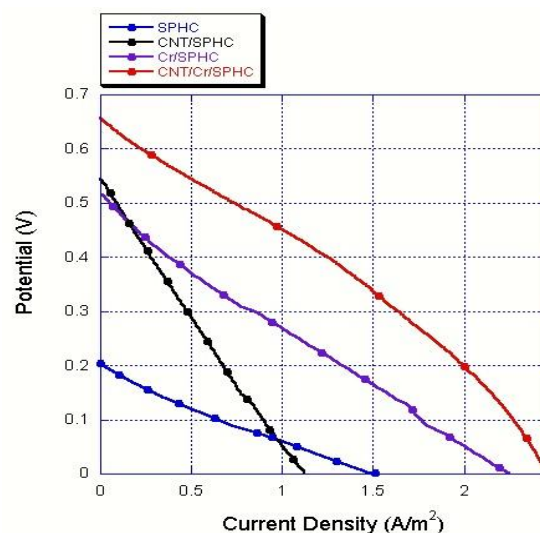


圖 3 不同修飾 SPHC 電壓-電流密度極化曲線圖。  
Figure 3 The curve of voltage-current density Polarization in in different modifications of SPHC.

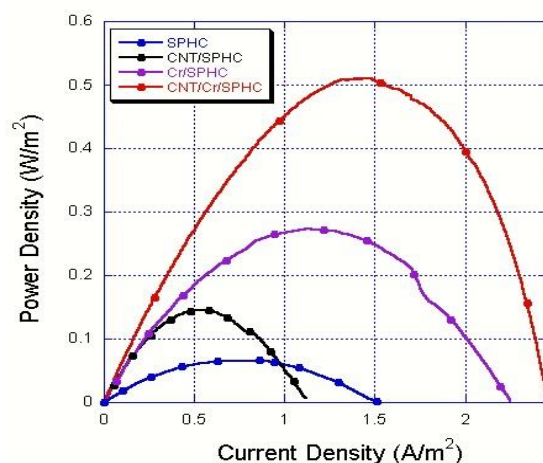


圖 4 不同修飾 SPHC 功率密度-電流密度圖。  
Figure 4 The curve of power density-current density in different modifications of SPHC.

表 1 不同修飾 SPHC 於生物-電-芬頓燃料電池系統之開路電壓、最大電流密度及最大功率密度值。  
Table1 EMFC system with SPHC, Cr/SPHC, CNT/SPHC and CNT/Cr/SPHC of open circuit voltage, current density and power density data.

	開路電壓(V)	電流密度(mA/m <sup>2</sup> )	功率密度(mW/m <sup>2</sup> )
SPHC	0.20	1,464	67
Cr/SPHC	0.52	2,248	273
CNT/SPHC	0.54	1,231	145
CNT/Cr/SPHC	0.65	2,455	510

### 3.3 塔弗腐蝕曲線

圖五為不同修飾 SPHC 電壓-電流塔弗曲線圖，結果顯示，電鍍鉻後腐蝕電位提升不顯著，但腐蝕電流降低至原本之，可見表面經由電鍍鉻層後，形成緻密鈍化層，有效降低陽極極板處在酸性環境下之腐蝕速率；成長奈米碳管則有效提升腐蝕電位，耐蝕能力提升，於成長奈米碳管過程中，經高溫加熱，在表面形成碳化層，因此腐蝕電位略為提升，但碳化層被破壞後，其加速腐蝕速率；Hashempour 等人亦以熱裂解式法於 316 不銹鋼表面生成奈米碳管，發現高溫處理後造成材料表面多孔性，促使腐蝕電流呈現上升趨勢<sup>[12]</sup>。CNT/Cr/SPHC 腐蝕電位為-374.125 mV，腐蝕電流為  $1.2 \times 10^{-5}$  A，耐蝕性能最佳。Zeng 等人以三價鉻溶液於 AISI-1045 鋼及銅材表面製備金屬鉻鍍層，後續進行 200 °C、400 °C 及 600 °C 退火處理；發現經 600 °C 退火處理之鍍層相較於經 400 °C 退火處理，其鈍化電流密度呈現下降趨勢 (Passive current density)；鍍層經 600 °C 以上之退火後其產生顯著再結晶 (Recrystallization)，形成  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  等析出物及減少晶體界面<sup>[13]</sup>。於本研究中生長奈米碳管之操作溫度達 750 °C，其表面金屬鉻之鍍層產生結晶變化，促使極板獲得最高腐蝕電位，最不易被腐蝕，即使被腐蝕，低腐蝕速率使其能保護基材；整體而言 CNT/Cr/SPHC 極板能夠長時間置放於陽極之酸性液環境，且其腐蝕電位值可趨近於碳氈極板，如圖 6 所示，數據整理如表二所示。

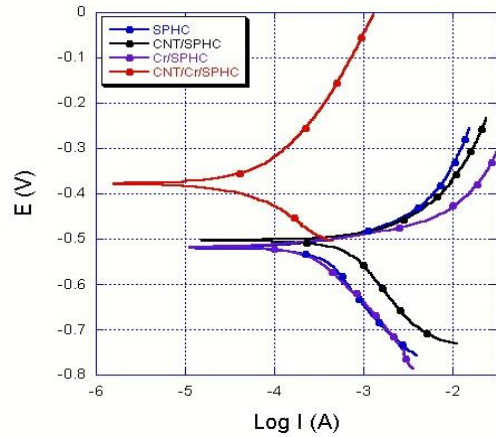


圖 5 不同修飾 SPHC 電壓-電流塔弗曲線圖。  
Figure 5 The Tafel curve of voltage-current in different modifications of SPHC.

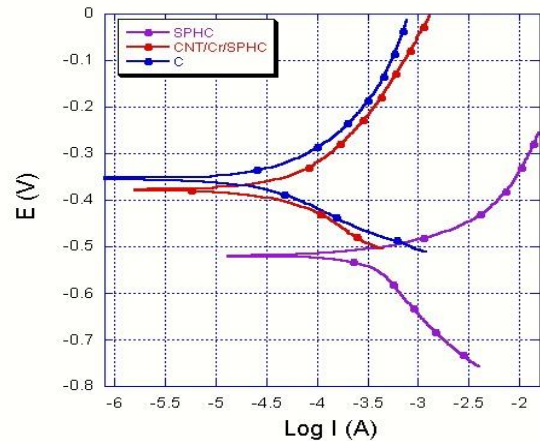


圖 6 不同修飾 SPHC 與碳氈電壓-電流塔弗曲線圖。  
Figure 6 The Tafel curve of Voltage-Current in different modifications of SPHC and carbon felt.

表 2 不同修飾 SPHC 電極之腐蝕塔弗數值。

Table 2 SPHC, Cr/SPHC, CNT/SPHC and CNT/Cr/SPHC of corrosion Tafel data.

	腐蝕電壓(mV)	腐蝕電流(A)
SPHC	-519.175	$2.15 \times 10^{-4}$
CNT/SPHC	-503.455	$2.97 \times 10^{-4}$
Cr/SPHC	-513.657	$1.09 \times 10^{-4}$
CNT/Cr/SPHC	-374.125	$1.20 \times 10^{-5}$
碳氈	-353.815	$9.15 \times 10^{-6}$

### 3.4 親水性量測

圖七分別為 SPHC 低碳鋼經不同修飾後表面接觸角量測圖，接觸角度越小，代表極板與溶液間之親水性越佳。於圖七可知 SPHC 低碳鋼經修飾後，親水性皆獲得提升，由於奈米碳管具有多孔性質，水溶液容易吸附，因此量得其接觸角度較低。於實行電鍍鉻前為了確保鍍層品質，會再進行二次酸鹼洗，使其表面氧化物清除再立即進行電鍍處理，而電鍍後能避免基材置於空氣中因接觸氧氣腐蝕而產生些微氧化物；且電鍍後表面具許多微小孔隙<sup>[8]</sup>，因此降低表面張力，增加親水性。將奈米碳管及鉻結合後可得最小接觸角度  $49.07^\circ$ ，優異親水性使溶液更貼合於極板，增加其系統效能，因此電性表現較為優異。SPHC 低碳鋼電鍍鉻後，親水性上升趨勢與 Wang 等人實驗相同<sup>[8]</sup>；由於奈米碳管吸附之加成效果，其親水性能可進一步獲得提升。

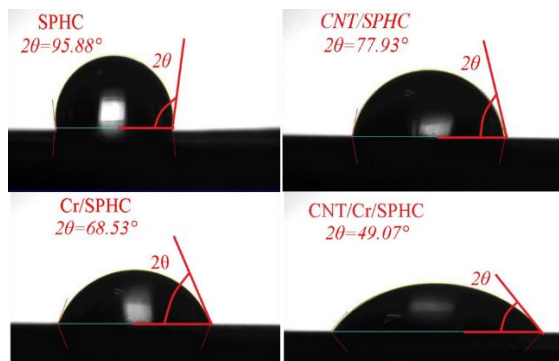


圖 7 不同修飾 SPHC 接觸角量測圖。  
Figure 7 The contact angle measurements in different modifications of SPHC.

### 3.5 金相剖面分析

圖八至圖十分別為 SPHC，CNT/SPHC 及 Cr/SPHC 極板長時間處在陽極環境後金相剖面圖，可發現 Cr/SPHC 受到陽極酸性環境長期腐蝕後，量得最薄腐蝕厚度  $0.85 \mu\text{m}$ ，其次為 SPHC 之  $1.72 \mu\text{m}$ ，而 CNT/SPHC 之  $2.38 \mu\text{m}$  最厚。與 3.3 節中

塔弗腐蝕曲線之腐蝕電流做對照，由於 Cr/SPHC 有最低之腐蝕電流  $1.09 \times 10^{-4} \text{ A}$ ，腐蝕速率最慢，因此得到最薄之腐蝕厚度，CNT/SPHC 的腐蝕電壓雖較大，但腐蝕電流也為最大之  $2.97 \times 10^{-4} \text{ A}$ ；因此，相對的 CNT/SPHC 腐蝕速率最快，腐蝕厚度也最厚。另一方面，Cr/SPHC 的腐蝕層及基材表面平面最為平滑，其餘兩者則出現腐蝕不平均的趨勢，其原因為電鍍鉻後表面形成致密且平滑鈍化層；因此腐蝕較為平均且緩慢，其餘兩組由於表面腐蝕情形呈現不均並形成凹洞。綜觀前述腐蝕厚度及表面平整度兩點，可見電鍍鉻有助於保護基材表面的平整性及耐蝕能力，而 CNT/Cr/SPHC 雖擁有所有實驗組中最小之腐蝕電流，但經腐蝕後因異質材料暫無法直接觀察其剖面腐蝕後金相厚度，推測原因為 Cr/SPHC 在成長奈米碳管形成 CNT/Cr/SPHC 過程需經過  $750^\circ\text{C}$  的高溫加熱過程，對 SPHC 基材及表面鉻層產生表面型態變化，使其無法直接以碳鋼腐蝕液來進行腐蝕，需透過後續分析鐵-碳平衡圖並來用其它腐蝕液或是改用電子顯微鏡觀察，但由於其具有更低之腐蝕電流，因此預期腐蝕最不明顯。

## 4. 結論

本研究透過 Cr-CNT 進行 SPHC 極板表面修飾改善耐蝕性及電化學特性，獲致結論如下：

1. SPHC 經表面修飾後進行電性量測顯示，CNT/Cr/SPHC 最大電流密度為  $2,455 \text{ mA/m}^2$ ，最大功率密度為  $510 \text{ mW/m}^2$ ，其分別為未經修飾之 SPHC 極板系統之 2.12 倍及 14.5 倍；同時，前者也具有最高開路電壓  $0.65 \text{ V}$ ，可見極板經修飾後 EMFC 系統性能獲得提升。
2. 在塔弗腐蝕曲線量測部分可發現，CNT/Cr/SPHC 腐蝕電位為  $-374.125 \text{ mV}$ ，腐蝕電流為  $1.2 \times 10^{-5} \text{ A}$ ，相較於修飾前 SPHC 極板

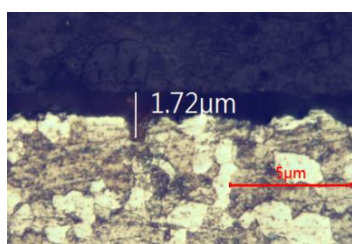


圖 8 SPHC 金相剖面圖(放大倍率:500 倍)。  
Figure 8 Metallographic cross-sectional observation of SPHC (Magnification:500 times).



圖 9 CNT/SPHC 金相剖面圖(放大倍率:500 倍)。  
Figure 9 Metallographic cross-sectional observation of CNT/SPHC (Magnification:500 times).



圖 10 Cr/SPHC 金相剖面圖(放大倍率:500 倍)。  
Figure 10 Metallographic cross-sectional observation of Cr/SPHC (Magnification:500 times).

耐蝕性相當優異；且修飾後 CNT/Cr/SPHC 極板系統腐蝕電位趨近於傳統選用碳氈之 -353.815 mV。

3. 接觸角量測方面，極板之接觸角從電鍍鉻處理前 SPHC 為  $95.88^\circ$ ，修飾後 CNT/SPHC 極板之  $77.93^\circ$  Cr/SPHC  $68.53^\circ$  親水性皆提升；將其結合，量得 CNT/Cr/SPHC 為  $49.07^\circ$ ，親水性提升更為顯著。
4. 金相剖面分析可發現電鍍鉻後極板表面受陽極液腐蝕的深度較薄，和塔弗曲線結果趨於一致，且由於表面鉻層保護下，材料表面較為平整，可得證電鍍技術實際應用於 EMFC 在長時間存在酸性環境中具有防蝕之效果。顯見，運用電鍍技術結合奈米碳管有效提升極板及溶液之親水性，使溶液能更貼合於陽極液，提升系統效能，同時達到耐蝕效果。

## 致謝

本論文為科技部計畫編號：MOST 104-2221-E-197-025-計畫，由於科技部的支持，使本計畫得以順利進行，特此致謝；並感謝國立國防大學葛明德教授實驗室對電鍍方面的指導與協助及在本研究過程所有協助的相關人員。

## 參考文獻

- [1] “Microbial Fuel Cells: Methodology and Technology” B. E. Logan, B. Hamelers, R. Rozendal, U. Schröder, J. Keller, S. Freguia, P. Aelterman, W. Verstraete, and K. Rabaey, Environmental science & technology, 40 (2006) pp.5181-5192
- [2] “Cathodic Limitations in Microbial Fuel Cells: an Overview”, H. Rismani-Yazdi, S. M. Carver, A. D. Christy, and O. H. Tuovinen, Journal of Power Sources, 180 (2008) pp.683-694.
- [3] “Simultaneous Processes of Electricity Generation and P-nitrophenol Degradation in a Microbial Fuel Cell”, X. Zhu, and J. Ni, Electrochemistry Communications, 11 (2009) pp.274-277.
- [4] “Set Potential Regulation Reveals Additional Oxidation Peaks of Geobacter Sulfurreducens Anodic Biofilms”, X. Zhu, M. D. Yates, and B. E. Logan, Electrochemistry Communications, 22 (2012) pp.116-119.
- [5] “Biochar as a Sustainable Electrode Material for Electricity Production in Microbial Fuel Cells”,

- T. Huggins, H. Wang, J. Kearns, P. Jenkins, and Z. J. Ren, *Bioresource Technology*, 157 (2014) pp.114-119.
- [6] “Enhancing Simultaneous Electricity Production and Reduction of Sewage Sludge in Two-chamber MFC by Aerobic Sludge Digestion and Sludge Pretreatments”, B. Xiao, F. Yang, and J. Liu, *Journal of Hazardous Materials*, 189 (2011) pp.444-449.
- [7] “Copper Anode Corrosion Affects Power Generation in Microbial Fuel Cells”, X. Zhu, and B. E. Logan, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 89 (2014) pp.471-474.
- [8] “The Study of Electroplating Trivalent CrC Alloy Coatings with Different Current Densities on Stainless Steel 304 as Bipolar Plate of Proton Exchange Membrane Fuel Cells”, H. C. Wang, K. H. Hou, C. E. Lu, and M. D. Ger, *Thin Solid Films*, 570 (2014) pp.209-214
- [9] “A Novel Layer-by-layer Self-assembled Carbon Nanotube-based Anode: Preparation, Characterization, and Application in Microbial Fuel Cell”, J. J. Sun, H. Z. Zhao, Q. Z. Yang, J. Song, and A. Xue, " *Electrochimica Acta*, 55 (2010) pp.3041-3047.
- [10] “五羰基铁催化热解合成碳纳米管”，孙保民、丁兆勇、许秉浩，*人工晶体学报*，第39卷第4期，2010，第936-940頁。
- [11] “五以常壓熱化學氣相沉積法由乙炔成長奈米碳管之研究”，韓世澤、葉競榮、姚品全，*科學與工程技術期*，第3卷第2期，2007，第47-54頁。
- [12] “Effects of CVD Direct Growth of Carbon Nanotubes and Nanofibers on Microstructure and Electrochemical Corrosion Behavior of 316 Stainless Steel”, M. Hashempour, A. Vincenzo, F. Zhao, and M. Bestetti, *Materials Characterization*, 92 (2014) pp.64-76.
- [13] “Tribological and Electrochemical Behavior of Thick Cr-C Alloy Coatings Electrodeposited in Trivalent Chromium Bath as an Alternative to Conventional Cr Coatings”, Z. Zeng, L. Wang, A. Liang, and J. Zhang, *Electrochimica Acta*, 52 (2006) pp.1366-137.