



防蝕工程

期刊網址：<http://www.anticorr.org.tw>



Bi 與 FePc 應用於生物-電-芬頓燃料電池之特性研究 Study of Bi catalyst and FePc catalyst in Electro Fenton Microbial Fuel Cells

王宜達*、盧家彥

Yi-Ta Wang*, Jia-Yan Lu¹

中文摘要

生物-電-芬頓燃料電池(Electro Fenton Microbial Fuel Cell, EMFC)中，觸媒為提升電池產電及系統降解的重要角色，鉍(Bismuth, Bi)具超薄層而酞菁鐵大環化合物(Iron(II) phthalocyanine, FePc)擁有氧化還原性且均具高電催化活性。本研究藉 Bi 及 FePc 為陰極碳氈極板觸媒材料，實驗包括電化學極化特性、功率密度、陰極槽偶氮染料脫色、酸鹼值、SEM (Scanning electron microscope)及 EDS (Energy Dispersive Spectrometer)量測分析，結果顯示，電性量測方面，Bi/C 極板具最佳的最大功率密度，FePc/C 極板次之，其分別為 293.94 mW/m² 及 280.91 mW/m²，相較碳氈極板高出 14.1 及 13.49 倍；開路電壓以 FePc/C 極板最佳、Bi/C 極板次之，其分別為 0.492 V 及 0.418 V，兩者皆優於碳氈極板 0.249 V；在脫色效果部份，FePc/C 與 Bi/C 極板系統分別為 35.4 %及 26.6 %，皆明顯優於碳氈極板系統脫色率 20.5 %。顯示，Bi 與 FePc 觸媒皆擁有同時提升產電及汙廢水降解效率之特性。

關鍵詞：鉍、酞菁鐵、生物-電-芬頓、微生物燃料電池、極化曲線、脫色度。

Abstract

In Bio-Electro-Fenton fuel cells, catalyst plays an important role for enhancing battery performance and relative degradation of the system. Bismuth (Bi) has a thin layer and Iron(II) phthalocyanine (FePc) has high chemical stability and electro-catalytic activity. This research used the carbon felt cathode plate as base material and Bi and FePc as a catalyst coated material. Experiments included electrical test by polarization curves and power density, cathode degradation situation by spectrophotometer, anode pH environment by pH meter, surface of electrode and composition analysis by scanning electron microscope-Energy dispersive spectrometer (SEM-EDS). The results showed that the electrical polarization measured curve and power density, Bi/C electrode have the best electrical performance and followed by FePc electrode, which were 293.94 mW/m² and 280.91 mW/m² and were 14.1 and 13.49 times of the carbon felt electrode. The FePc/C electrode have the best

收到日期：2017 年 07 月 20 日

修訂日期：2019 年 03 月 26 日

接受日期：2019 年 05 月 20 日

國立宜蘭大學機械與機電工程學系

Department of Mechanical and Electro-Mechanical Engineering, National Ilan University

*聯絡作者：ytwang@niu.edu.tw

open circuit voltage and followed by Bi/C electrode, which were 0.492 V and 0.418 V both which were better than 0.249 V of carbon felt electrode. As for decolorization rate, that FePc/C and Bi/C electrode system were 35.4 % and 26.6 % better than 20.5 % of carbon felt electrode system. This shows that Bi catalyst and FePc catalyst have the properties of increasing the efficiency of electricity production and waste water degradation simultaneously electrode have the best open circuit voltage and followed by Bi/C electrode, which were 0.492 V and 0.418 V both were better than carbon felt electrode 0.249 V. As for decolorization rate, that FePc/C and Bi/C electrode system were 35.4 % and 26.6 % better than the carbon felt electrode system in 20.5 %, significantly. It shows that Bi catalyst and FePc catalyst have the properties of increasing the efficiency of electricity production and waste water degradation simultaneously.

Keywords: Bi, FePc, Bio-electro-Fenton, Microbial Fuel Cell, Polarization Curves, Decolorization Rate.

1. 前言

人類在未來50年將會面臨的十大危機，包括能源與水等，詳如圖1所示；而其中首要二項為能源及水問題，是人類迫在眉睫的災難。因此，為解決現階段石化能源短缺與可用水的匱乏及汙染問題，尋找可再生的綠色替代能源已成為全球發展的趨勢。其中太陽能、風力、潮汐能、地熱能等可再生潔淨能源，卻因受限於自然環境等地域上的限制，導致來源不穩定，而生物-電-芬頓燃料電池(Electro Fenton Microbial Fuel Cell, EMFC) 可以不受時間、地點條件之限制，持續進行汙廢水的處理；其具備低汙染、低成本、高穩定性及能夠處理汙廢水之潛能等諸多特點^[1]，儘管不斷有新的研究與技術報導，但EMFC所具有之系統自我保持功能，更突現出其未來無可限量之發展潛力，雖其技術門檻較傳統MFC(Fenton Microbial Fuel Cell, EMFC)系統複雜，技術難度高，惟越來越多研究投入關鍵科學和技術問題探討，尤其如何提高系統產電及降解綠議題。

在EMFC產電效率與其降解汙廢水的效率提升議題上，各研究關注之焦點不同，系統陽陰電極極板分別進行氧化及還原化學反應，電極極板為系統中相當重要的組成；雖生物電芬頓燃料電池亦與MFC極板特性相同，但EMFC更注重於陰極的效率，因為氧氣、電子、氫離子及降解反應皆發生在陰極。在陰極環境部分，EMFC也與其他

燃料電池一樣皆面臨濃度極化的問題，而且倘有電芬頓反應之同步進行；因此，為進一步改善系統效率，使整體反應擁有更佳的效能，電極材料選擇與改質成為提高效率關鍵之一。

各式導電良好之碳材料已成功運用於電-芬頓的反應^[2](石墨氈、碳氈...等)，主要是因為碳素材沒有毒性、擁有高的比表面積、具有良好的導電性，且具有高的化學穩定性，較不易被芬頓過程的羥自由基(Hydroxyl radical)給分解破壞等特性，讓碳材成功在傳統電極材料上佔有重要地位。惟如何在碳材基礎上提高它的效率是目前科學研究投入的重點。

鉍(Bismuth)元素擁有極低毒性，是一種對環境友善之材料，逐漸被應用於綠色電極材料的開發。Miao et al. ^[3]研究指出，鉍具有良好的的催化效果，傾向於吸附更多的氫氧自由基以形成一個



圖 1 未來 50 年人類面臨十大危機^[4]。
Figure 1 Humanity's Top 10 problems for next 50 years.

具有高電催化活性的結構；Dodelet et. al.將鐵大環合物(FePc)作為固態燃料電池觸媒催化劑，發現其性能趨近 Pt 觸媒催化劑^[5]。以上特性將具備提供EMFC系統加速兩極氧化還原反應的進行，進而將可增進整體產電及降解效率；亦即鉍及酞菁鐵觸媒應用於EMFC之極板處理，將具能使EMFC燃料電池性能提升之潛力，且在目前之EMFC資料中，倘未有相關處理之電極材料的研究。因此，本研究以碳氈為極板，以鉍及酞菁鐵為極板觸媒，探討陰陽極板碳氈材料塗敷觸媒之催化效果，冀能藉此提高EMFC系統之整體效率，進而促進其在未來發展之可行性。

2. 實驗方法

本研究主要應用Bi及FePc為碳氈極板觸媒，進行催化、改善碳氈電極，以下列方向(1)提高EMFC之產電效率，(2)提高汗廢水降解效率，(3)取代高成本鉑觸媒，增加EMFC量產的可能性進行探討。實驗之系統為批次式雙槽式生物-電-芬頓燃料電池，以質子交換膜(Nafion-117)分隔雙槽，接觸面積為30×50(單位：mm)，陽極液為乳製品廢水^[6]，陰極液為0.1 M硝酸鉀外加25 mg鐵源，再以0.1 M硝酸(HNO₃，分子量為63.02)，將陰極液pH值調至3。陽極極板材料為碳氈，尺寸為20×30×5(單位：mm)；陰極極板材料為碳氈、碳氈塗敷

鉍，尺寸為20×30×5(單位：mm)，詳如表1所示，觸媒加工流程圖如圖2所示，實驗過程提供曝氣並以電化學工作站、分光光度計來量測系統電性及其脫色率，實驗場域如圖3所示。

表 1 EMFC 極板配置表。

Table1 The experimental design for electrode in EMFC.

代號	陽極	陰極
EMFC_C	碳氈	碳氈
EMFC_Bi/C	碳氈	碳氈塗敷Bi
EMFC_FePc/C	碳氈	碳氈塗敷FePc

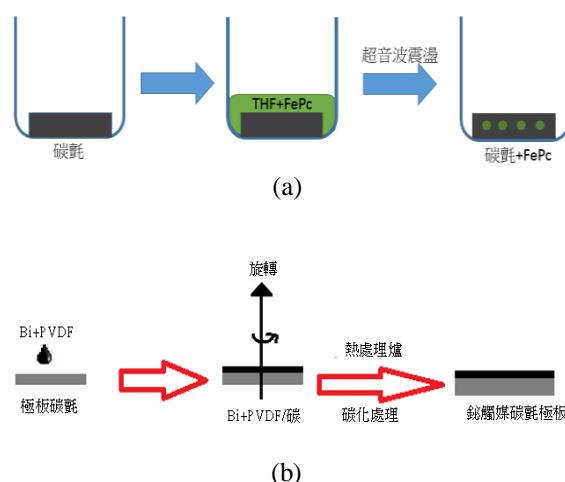


圖 2 (a)酞菁鐵觸媒極板加工流程圖、(b)鉍觸媒極板加工流程圖。

Figure 2 (a)Preparing EMFC_FePc/C extrudes. (b)Preparing EMFC_Bi/C extrudes.

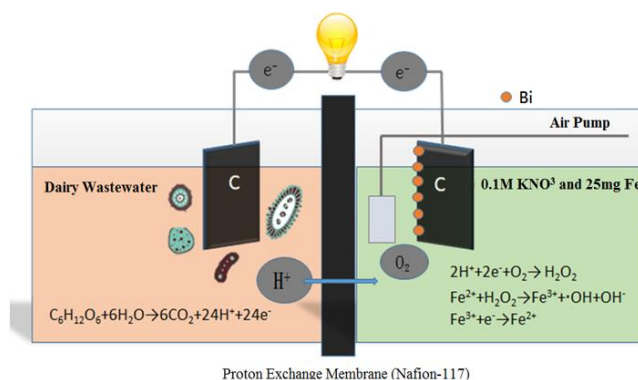


圖 3 實驗環境場域圖。

Figure 3 Schematic diagram of EMFC.

2.1 實驗流程

為增加本研究之可行性，預先收集文獻參考微生物燃料電池之環境參數、鈹觸媒之相關文獻，實驗資料以極化曲線、功率密度分析其電性；分光光度計分析其降解率；酸鹼度計觀察實驗環境；SEM 觀察極板表面形貌，從中觀察觸媒之分布情形，最後提出結論，說明如下。本實驗流程圖如圖 4 所示。

2.2 實驗量測

2.2.1 極化曲線

微生物燃料電池中存在三種極化現象，活化極化、歐姆極化及濃度極化，此三種極化會共同形成電池內阻；極化現象越明顯，則電池內阻越大，電池性能亦較差，若是能改善極化現象，將可以有效提升電池性能。圖 5 為電子轉移於微生物燃料電池中耗能過程，說明電子於微生物轉移過程之不同階段耗能，包括(1)電子自微生物本體轉移出來的阻抗，(2)電解質(electrolyte)阻抗，(3)陽極阻抗，(4)兩個耗能途徑：(a)外電阻（電位差）、(b)交換膜的阻抗，(5)陰極阻抗，(6)還原電子受體阻抗。阻抗越低，電池性能越佳^[7]。

本研究極化曲線掃描頻率為 1 mV，進行設置不同處理後陰極極板之 EMFC 系統量測，觀察其對於電池性能提升影響。

2.2.2 可見光分光光度計

RB5(Reactive Black 5)是常用於實驗檢測染料污水的染劑；合成染料分為亞硝基染料、硝基染料、偶氮染料、硫化染料及靛藍染料，以化學結構不同分類，其中偶氮染料最常被染料業界使用，偶氮染料以-N=N-為主要結構式子，當-N=N-鍵結造成破壞時，污水的顏色就會下降。RB5 染劑化學結構式如圖 6 所示^[8]。

本研究於系統陰極加入 20 ppm RB5，並藉由可見光分光光度計量測其脫色率，藉而得知陰極汙廢水降解效率。

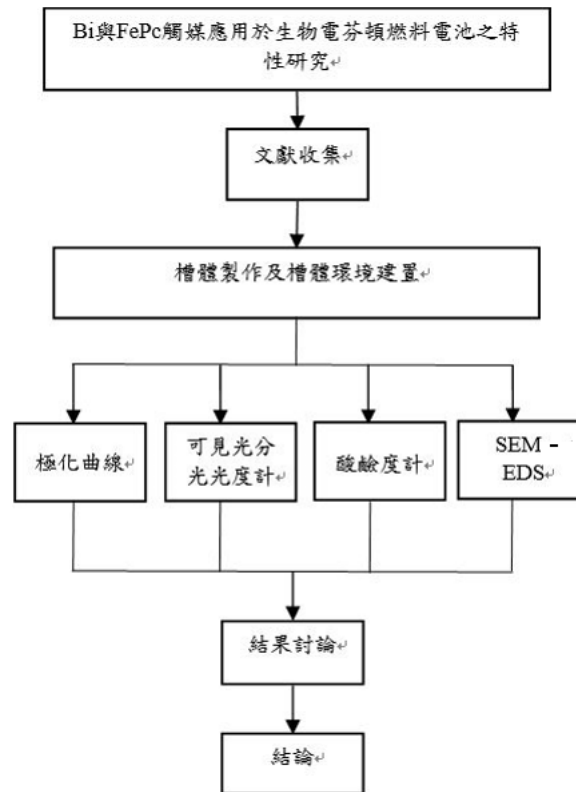


圖 4 本研究實驗流程圖。
Figure 4 Experimental design.

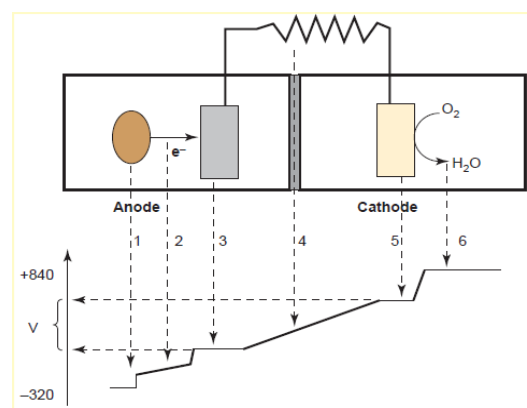


圖 5 電子轉移於微生物燃料電池中耗能過程^[7]。
Figure 5 Electron transfer in microbial fuel cell energy processes.

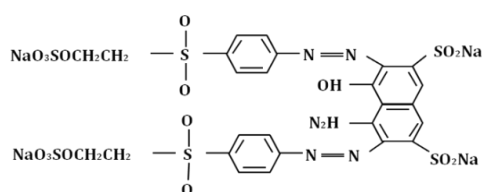
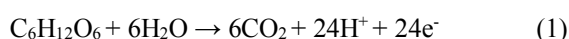


圖 6 RB5 化學結構示意圖^[8]。
Figure 6 RB5 chemical structural formula.

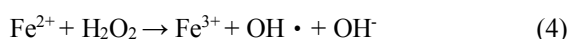
2.2.3 酸鹼度計

酸鹼值的量測著重於觀察溶液中的氫離子濃度，陽極經由微生物代謝所產生氫離子，而後透過質子交換膜傳遞至陰極，再由芬頓系統反應產生水，反應的過程皆與氫離子濃度息息相關。而芬頓反應試劑(Fenton's reagent)之最佳操作條件為酸性環境下^[9]，因此，實驗過程之中性或鹼性環境，將使陰極槽 Fe^{2+} 將無法進行催化 H_2O_2 ，進而影響後續 OH^- 之產生及整體系統反應之進行。其相關化學反應如下：

陽極反應式：



陰極反應式：



本研究藉由酸鹼度計觀察陰陽極的 pH 值，判斷系統反應有無到達平衡，並觀察陰極酸鹼值是否符合電芬頓反應對環境之要求。

2.2.4 SEM-EDS 分析

本研究以掃描式電子顯微鏡(SEM)觀察觸媒附著於碳氈極板上之表面形貌，並以能量散佈光譜儀(EDS)進行觸媒之定性分析。

3. 結果與討論

3.1 極化曲線

圖 7 為電化學工作站分別量測 EMFC_C、EMFC_Bi/C、EMFC_FePc/C 之系統電壓 Vs 電流極化曲線(polarization curve)及功率密度曲線(power density)，配合表 2 之數值顯示，EMFC_Bi/Cr 極板具最大功率密度，EMFC_FePc/C 極板次之，其數值分別為 293.94 mW/m^2 和 280.91 mW/m^2 ，相較於 EMFC_C 極板高出了 14.1 及 13.49 倍；開路電壓以 EMFC_FePc/C 極板最佳、Bi/C 極板則次之，其分別為 0.492 V 及 0.418 V ，兩者皆優於碳氈極板 0.249 V ，表示 EMFC_Bi/C 及 EMFC_FePc/C 系統之陰極陽極槽間電壓值差較大，這對系統啟動具有優勢且與圖 7 中 EMFC_Bi/C 及 EMFC_FePc/C 具有較高之初始電壓值和平均電壓值有相同趨勢。

另外，在 EMFC_Bi/C 系統與 EMFC_FePc/C 之電壓 Vs 電流極化曲線部分，其電流密度曲線分別在 $1,500 \text{ mA/m}^2$ 至 $3,000 \text{ mA/m}^2$ 與 500 mA/m^2 至 $2,000 \text{ mA/m}^2$ 區間之曲線斜率值變化較微緩；EMFC_C 系統極化曲線在電流密度 15 mA/m^2 至

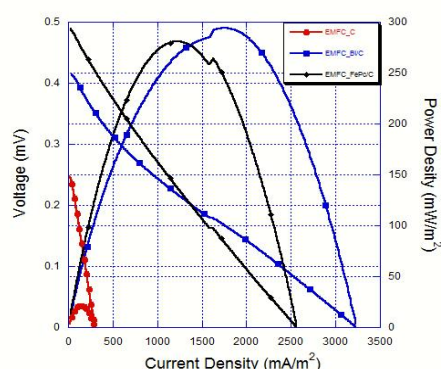


圖 7 EMFC_C、EMFC_C/Bi 及 EMFC_FePc/C 系統電壓 VS 電流極化曲線及功率密度曲線。

Figure 7 The curve of voltage-current density Polarization in different modifications of EMFC_C, EMFC_C/Bi and EMFC_FePc/C.

300 mA/m² 區間之曲線斜率值變化較為陡峭；顯示 EMFC_Bi/C 與 EMFC_FePc/C 系統濃度極化損失較少^[10]，亦即添加 Bi 及 FePc 於碳材上可明顯提升整體系統電力性能表現^[3,5]。

3.2 RB5 脫色率

圖 8 (a) 為 EMFC_C、EMFC_Bi/C、EMFC_FePc/C 系統於陰極槽之電芬頓系統 RB5 脫色 Vs.時間關係圖，由圖 9 及表 3 可觀察到，EMFC_FePc/C 及 EMFC_Bi/C 之吸光度分別為 35.4 % 及 26.6 %，皆明顯優於 EMFC_C 系統之 20.5 %，可知 Bi 及 FePc 觸媒有助於陰極系統降解，使系統生成更多氫氧自由基，此將利於陰極

電芬頓系統反應產生。純碳氈系統因未添加觸媒，使極化現象顯著、內阻較大，導致芬頓系統不易啟動^[10]。

3.3 酸鹼值量測

圖 8(b) (c) 為 EMFC 系統之陽極與陰極槽定點量測之 pH 值 Vs. 時間關係圖，為符合電芬頓反應環境之要求，本研究進行陰陽兩極室 pH 值觀察，其中乳製品廢水之陽極 pH 值均穩定維持於 3~4 間；陰極槽之 pH 值平均亦維持於 2.5~3 左右，皆呈現酸性環境下；與相關文獻所述^[9]，電芬頓系統最佳反應條件為 pH3 左右相符。

表 2 EMFC_C、EMFC_Bi/C、EMFC_FePc/C 於生物-電-芬頓燃料電池系統之開路電壓、最大電流密度、最大功率密度值。

Table2 EMFC system with EMFC_C, EMFC_Bi / C and EMFC_FePc / C of open circuit voltage, maximum current density and maximum power density data.

極板 實驗項目	EMFC_C	EMFC_Bi/C	EMFC_FePc/C
開路電壓(V)	0.249	0.418	0.492
最大電流密度(mA/m ²)	304.017	3229.047	2568.11
最大功率密度(mW/m ²)	20.83	293.94	280.91

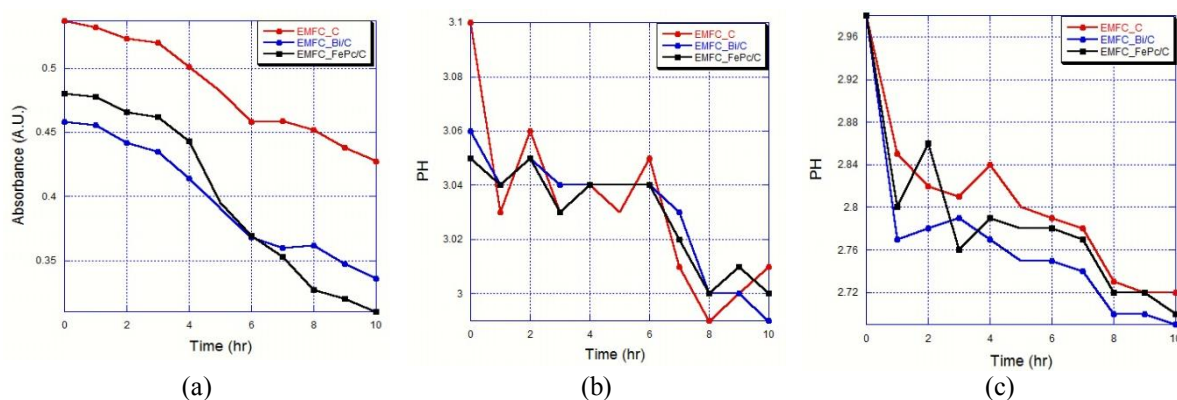


圖 8 (a)EMFC 陰極 RB5 脫色 Vs.時間關係圖。(b) EMFC 系統之陽極槽 pH 值 Vs.時間關係圖。(c) 系統之陰極槽 pH 值 Vs.時間關係圖

Figure 8 (a) Dye decolourisation - time of EMFC_C, EMFC_C/Bi and EMFC_FePc/C. (b) The curve of anode pH value - time of EMFC_C, EMFC_C/Bi and EMFC_FePc/C. (c) The curve of cathode pH value - time of EMFC_C, EMFC_C/Bi and EMFC_FePc/C.

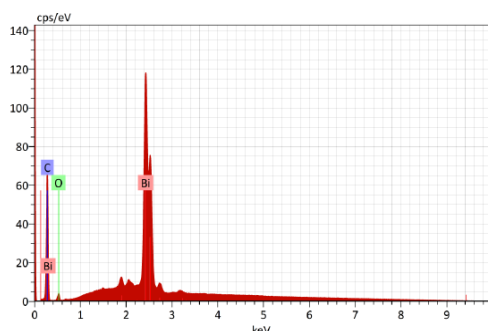
3.4 SEM-EDS 分析

圖 9、10 為 Bi 及 FePc 觸媒之 EDS 成分圖及塗敷於碳氈上之 SEM 圖，圖 9 (a) 為 Bi 觸媒塗敷於陰極碳氈上之 EDS 分析，顯示碳氈極板上具有鉍成份，證明鉍觸媒成功塗敷於陰極碳極板；圖 9 (b) 為 FePc 觸媒塗敷於陰極碳氈上之 EDS 分析，

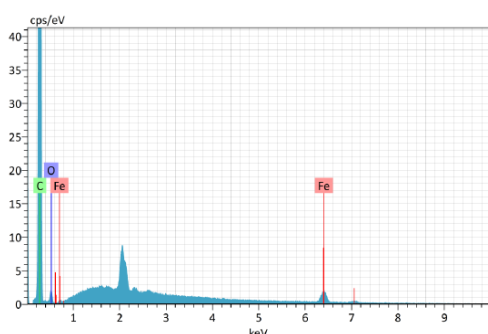
顯示碳氈極板上具有鐵成分，藉此證明 FePc 觸媒成分存在，而碳、氧元素則為固定粉末時所使用之碳膠所造成。圖 10 (a) 為 Bi 觸媒塗敷於陰極碳氈上之 SEM 圖，可觀察到 Bi 觸媒成功以聚偏氟乙烯方式塗佈於碳氈上；圖 10 (b) 為 FePc 觸媒塗

表 3 EMFC_C、EMFC_Bi/C、EMFC_FePc/C 於生物-電-芬頓燃料電池系統之陰極 RB5 脫色度。
Table 3 EMFC system with EMFC_C, EMFC_Bi / C and EMFC_FePc / C of RB5 decolorization.

極板	EMFC_C	EMFC_Bi/C	EMFC_FePc/C
實驗項目			
初始吸光值(Absorbance A.U.)	0.537	0.458	0.480
最終吸光值(Absorbance A.U.)	0.427	0.336	0.31
吸光度	20.5 %	26.6 %	35.4 %



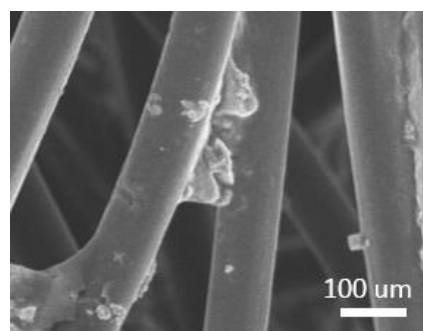
(a)



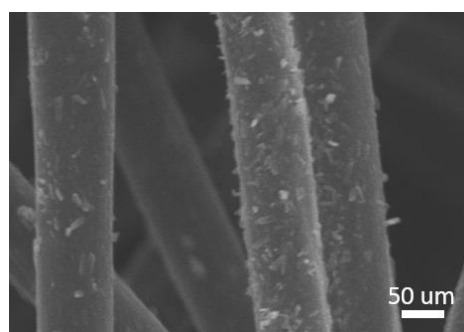
(b)

圖 9 (a) Bi 觸媒之 EDS 成分圖 (b) FePc 觸媒之 EDS 成分圖。

Figure 9 (a) EDS spectrum and element analysis result for Bi catalyst. (b) EDS spectrum and element analysis result for FePc catalyst.



(a)



(b)

圖 10 (a) Bi/C 極板之 SEM 圖(× 700) (b) FePc/C 極板之 SEM 圖(× 1,000)。

Figure 10 (a) SEM micrographs of Bi/C electrode (× 700). (b) SEM micrographs of FePc/C electrode (× 1,000).

敷於陰極碳氈上之 SEM 圖，觀察到 FePc 觸媒成功塗佈於碳氈上。相較於圖 7 與圖 8(a)知，Bi 與 FePc 觸媒塗敷於陰極碳氈極板，同時可提升碳氈之比表面積，使擁有更佳的電性。

4. 結論

本研究探討 Bi 及 FePc 觸媒應用於生物-電-芬頓燃料電池之特性研究，獲致結論如下：

1. 在陽極與陰極 pH 值控制在 pH 2.5 ~ pH 3.5 理想操作環境範圍，EMFC_Bi/C 極板具最大功率密度，EMFC_FePc/C 極板次之，其數值分別為 293.94 mW/m² 和 280.91 mW/m²，相較於 EMFC_C 極板高出了 14.1 及 13.49 倍；開路電壓以 EMFC_FePc/C 極板最佳、Bi/C 極板次之，其分別為 0.492 V 及 0.418 V，兩者皆優於碳氈極板 0.249 V；即 Bi 及 FePc 塗佈於碳材上可明顯提高其系統電力性能表現。
2. RB5 在陰極脫色度率部分，EMFC_FePc/C 及 EMFC_Bi/C 之吸光度分別為 35.4 % 及 26.6 %，皆明顯優於 EMFC_C 系統之 20.5 %；顯示添加 FePc 及 Bi 作為催化劑的確有加速系統之反應速率及提升系統的降解效果，使其具有更高的汙廢水降解效率。
3. 經 SEM-EDS 量測得知，碳氈纖維上可藉由 PVDF 與超音波震盪完成 Bi 與 FePc 觸媒塗佈，其在生物-電-芬頓燃料電池性能與汙廢水降解效率皆顯著獲得提升。顯示添加 Bi 及 FePc 於電極材料初具良好之催化特性。

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；並感謝在本研究進行過程協助的相關人員。

參考文獻

- [1] “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.
- [2] “Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton’s Reaction Chemistry”, E. Brillas, I. Sirés, and M. A. Oturan, *Chemical Reviews*, 109 (2009) pp.6570-6631.
- [3] “Self-assembly of BiIII Ultrathin Layer on Pt Surface for Non-enzymatic Glucose Sensing”, Y. Miao, Z. Yang, X. Liu, L. Xu, L. Ouyang, Y. Gu, et al., *Electrochimica Acta*, 111 (2013) pp.621-626.
- [4] “Application of Separation Technology and Supercritical Fluids Process”, S. D. Yoon and H. S. Byun, *Clean Technology*, 18 (2012) pp. 123-143.
- [5] “Iron-based Catalysts with Improved Oxygen Reduction Activity in Polymer Electrolyte Fuel Cells”, M. Lefèvre, E. Proietti, F. Jaouen, and J. P. Dodelet, *Science*, 324 (2009) pp.71-74.
- [6] “A Microbial Fuel Cell Type Lactate Biosensor Using a Metal-reducing Bacterium, *Shewanella Putrefaciens*”, H. J. Kim, M. S. Hyun, I. S. Chang, and B. H. Kim, *Journal of Microbiology and Biotechnology*, 9 (1999) pp.365-367.
- [7] “Synergistic Interaction of Biocatalyst with Bio-anode as a Function of Electrode Materials”, S. Srikanth, T. Pavani, P. N. Sarma, and S. Venkata Mohan, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36 (2011) pp.2271-2280.
- [8] “Photocatalytic Decolorization of Remazol

- Black 5 (RB5) and Procion Red MX-5B— Isotherm of Adsorption, Kinetic of Decolorization and Mineralization”, K. Sahel, N. Perol, H. Chermette, C. Bordes, Z. Derriche, and C. Guillard, *Applied Catalysis B: Environmental*, 77 (2007) pp.100-109.
- [9] “LXXIII.—Oxidation of Tartaric Acid in Presence of Iron”, H. Fenton, *Journal of the Chemical Society, Transactions*, 65 (1894) pp.899-910.
- [10] “Using Single-chamber Microbial Fuel Cells as Renewable Power Sources of Electro-Fenton Reactors for Organic Pollutant Treatment”, X. Zhu, B. E. Logan, *Journal of Hazardous Materials*, 252 (2013) pp. 198-203.