



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.201806_32(2).0004

鈷粒子強化碳化鎢電極於生物-電-芬頓燃料電池性質及腐蝕性研究

Electrical properties and corrosion research of Cobalt particle strengthen tungsten carbide electrode in EMFC

王宜達*、馬崑耀

Yi-Ta Wang*、Kuen-Yao Ma

中文摘要

微生物燃料電池(Microbial Fuel Cell, MFC)為新一代能源技術,其生物-電-芬頓(Electro Fenton Microbial Fuel Cell, EMFC)技術能有效處理污水並兼具產電功能;碳化鎢及鈷材料為金屬結晶材料,相較於傳統碳基材料,其具有良好導電性及耐蝕性。本研究藉由 2~5 μm 不同粒徑大小之鈷元素進行陽極碳化鎢材料表面處理,實驗包括電化學極化特性、功率密度、腐蝕塔弗曲線、親水性量測、金相剖面觀察及陰極 RB5 染料脫色降解分析,顯示,在系統電性方面,2 μm 鈷強化之極板具有最佳電性表現,其開路電壓為 0.60 V,最大電流密度為 2,275.5 mA/m²,最大功率密度為 323.5 mW/m²;在腐蝕電流部分,鈷粒子強化碳化鎢材料後,其腐蝕電流從 1.90×10^{-5} A 下降至 1.55×10^{-5} A。初步顯示,鈷粒子強化碳化鎢材料之極板在生物-電-芬頓燃料電池初具電性提升及腐蝕速率下降效果。

關鍵詞：微生物燃料電池、生物-電-芬頓、碳化鎢、鈷、電極。

Abstract

Microbial fuel cell (MFC) is a new generation of energy technology. Electro Fenton Microbial Fuel Cell (EMFC) technology can effectively deal with sewage and provide electricity production function. The tungsten carbide and cobalt materials metallic crystalline material compared to traditional carbon substrate, which has good electrical conductivity and anti-corrosion. In this research, tungsten carbide anode coated with cobalt particle (2~5 μm) was study. Experiments include electrochemical polarization characteristics, power density, corrosion Tafel curves, wettability measurement, metallographic section observation and cathode RB5 dye decoloration degradation analysis, showing, in the system electrical properties, 2 μm cobalt strengthened electrode has the best electrical performance, its open circuit voltage is 0.60 V, maximum current density is 2,275.5 mA/m², maximum power density is 323.5 mW/m²; in the corrosion current part, after cobalt particle strengthened tungsten carbide material, its corrosion current decreases from 1.90×10^{-5} A to 1.55×10^{-5} A. Preliminary shows, cobalt particle strengthened tungsten carbide material electrode in bio-electro-fenton fuel cell has the effect of initial electrical property improvement and corrosion rate reduction.

收到日期：2017 年 07 月 20 日

修訂日期：2019 年 03 月 16 日

接受日期：2019 年 05 月 21 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

corrosion Tafel curve, contact angle measurement, metallographic cross-sectional observation and cathode RB5 dye decolorization and degradation analysis. The results show that in terms of electrical power system, 2 μ m cobalt strengthening electrode plate have the best electrical performance, the open circuit voltage of 0.60V, a maximum current density of 2,275.5mA/m², the maximum power density of 323.5mW /m². Tungsten carbide material after cobalt particle strengthening showing that the corrosion current decreased from 1.90 \times 10⁻⁵A to 1.55 \times 10⁻⁵A. This result indicates that cobalt particles strengthen tungsten carbide electrode plate in EMFC have the advantages of electric system elevation and corrosion rate decreasing.

Keywords: Microbial Fuel Cell, Electric Fenton Microbial Fuel Cell, Tungsten Carbide, Cobalt, Electrode.

1. 前言

生物-電-芬頓燃料電池 (Electric Fenton Microbial Fuel Cell, EMFC)^[1-2] 是受矚目之新穎技術，兼具環保又能處理污水。利用微生物的反應進行能量的轉換，從反應中產生出的電子會轉移到電極上面，進而達到產電效果。EMFC 的原理^[3]，圖 1 所示，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，從中產生出的電子會轉移到電極進行產電；而電子透過外部負載流向陰極，質子則透過質子交換膜流入陰極，透過芬頓反應產生會產生氫氧自由基(Hydroxyl radical, ·OH)，·OH 具有高度活性及高氧化力之超強破壞特性，能降解陰極汙廢水及有效提升電力。

在 EMFC 中，產電及降解污水效率是兩大重點指標，而極板材料是影響其指標之重要因素。其中金屬材料之產電能力較為現代市面上所使用的碳氈出色，但腐蝕問題則面臨挑戰，因此選用

導電及耐腐蝕性兼具的碳化鎢金屬做為基材^[4]，是當前研究之重點。

理想的極板應具有三種特性，第一是擁有良好的導電性，讓極板在傳導電流能力有較好的表現；第二為具備較佳的耐蝕性，使極板能夠延長使用壽命；第三為與微生物有較好的相容性，使微生物能夠與極板之間相互作用產生較佳的電性。金屬材料與傳統所使用的碳材相比，具有較佳的導電性，在文獻^[5-6]指出，碳化鎢材料與其他金屬材料相比，具有高導電率、耐磨性佳等特性。極板表面之孔徑大小對於微生物相容性有極大的影響，好的生物相容性表示微生物適合附著於極板^[7]；鈷(Co)可提升材料的耐蝕性質及導電特性^[8]。因此，本研究選擇以碳化鎢為基材進行表面塗覆不同粒徑之鈷粉末改質，希望藉由鈷(Co)的作用下，提高陽極之微生物活性，並進一步提升基材之耐蝕性及系統產電效率。

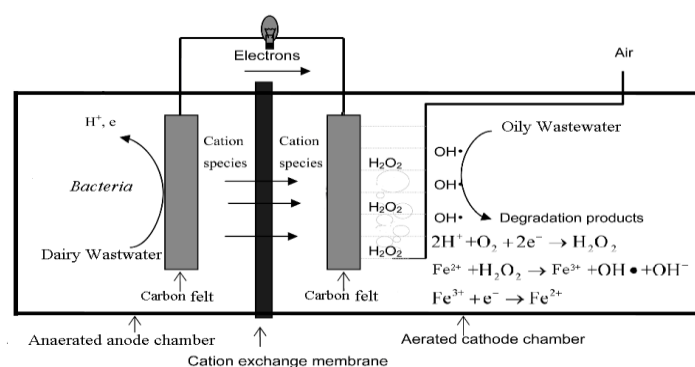


圖 1 生物電芬頓系統工作原理圖^[3]。

Figure 1 Schematic diagram of dual-chamber MFC with electro-Fenton reaction.

2. 實驗方法

2.1 陽極極板材料配置

本研究使用具高硬度、耐磨、耐蝕且導電性佳的碳化鎢硬質合金(Tungsten carbide, Wu)為實驗之極板材料，選用極板大小為長 30mm × 寬 40mm × 高 2mm，由於鈷可提升材料的耐蝕性質及導電特性，又因不同粒徑大小可影響其生物親和性。本實驗分別選用粒徑尺寸 2 μ m 及 5 μ m 之鈷粉塗覆於碳化鎢表面，將聚偏二氟乙烯(PVDF, Polyvinylidene fluoride)和不同粒徑之鈷粉與 N-甲基吡咯烷酮(N-Methyl-2-Pyrrolidone, NMP)溶劑混合均勻，分別以旋轉塗覆方法於碳化鎢基材表面上，經由真空烘箱加熱至 200 $^{\circ}$ C，使溶劑揮發，即完成試片(WC-Co (2 μ m)、WC-Co (5 μ m))，如圖 2 所示。

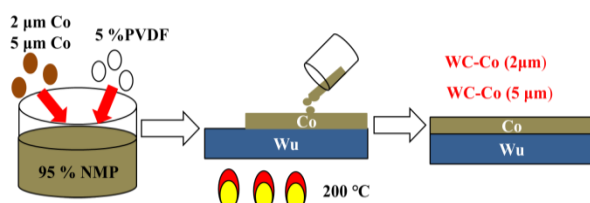


圖 2 極板製作流程。

Figure 2 The electrode production process.

2.2 陰極極板材料配置

陰極極板使用商規碳氈(Carbon felt)(長 40mm × 寬 30mm × 高 5mm)材料，為了讓碳氈增加其親水性，於實驗前先利用 180 毫升去離子水(DI water)內含 20 毫升過氧化氫(Hydrogen peroxide, H₂O₂)浸泡碳氈，並進行隔水加熱 90 $^{\circ}$ C 連續加熱 3 小時，完成前處理後之碳氈及板將作為本研究之陰極極板。

2.3 系統環境配置

本研究使用乳製品廢水為陽極溶液，內容物由許多混合的微生物菌所合成，須培養至少 2 個月的時間，須每天攪拌，並讓乳製品廢水經耗氧反應後分離出三層，取乳製品廢水分離層的上層液，即可使用。陰極溶液方面，取用 1 克的 RB5

粉體和 1 公升之蒸餾水，調配得到 1,000 ppm RB5 染劑，測量時以 10 ppm 為測量量。

質子交換膜部分本研究使用 Nafin-117，為了讓質子交換膜磷酸化，以利於質子穿過交換膜，實驗前調配 950 毫升 DI water 與 50 毫升過氧化氫(Hydrogen peroxide, H₂O₂)混合，將質子交換膜浸泡於混合溶液內，以 75 $^{\circ}$ C 隔水加熱 1 小時即可使用。以四軸 CNC 數值工具機雕刻加工刻出雙槽式槽體，槽體材料採用透明之壓克力塊(長 80mm × 寬 80mm × 高 70mm)，槽體內部容積為 448 毫升，如圖 3 所示。

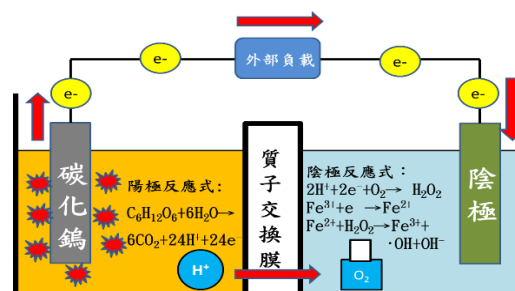


圖 3 生物-電-芬頓燃料電池示意圖。

Figure 3 The schematic diagram of EMFC.

2.4 實驗量測

圖 4 為本研究實驗流程圖，實驗分別為極化曲線、功率密度曲線、塔弗腐蝕曲線、親水性量測、金相剖面觀察及 RB5 染料脫色降解效果分析。藉由多功能電化學分析儀量得燃料電池之極化曲線，並分析功率密度及電流密度；塔弗曲線(Tafel)量測以分析電極於酸性環境下之腐蝕性能，並透過塔弗外插法計算電極之腐蝕電位(E_{corr})及腐蝕電流(I_{corr})，同時搭配光學顯微鏡(Optical microscope, OM)觀察碳化鎢剖進行面的腐蝕複合層厚度，進行極板的耐腐蝕性探討。在微生物與極板之間的親和力部分，藉由接觸角量測儀(Contact angle)觀察水滴與極板間的角度。最後以可見光-分光光度計(UV-Visible)，進行經生物-電-芬頓系統後 RB5 染料之吸光值測試，以確認系統降解效率，進而驗證反應氫氧自由基(\cdot OH)之反應。

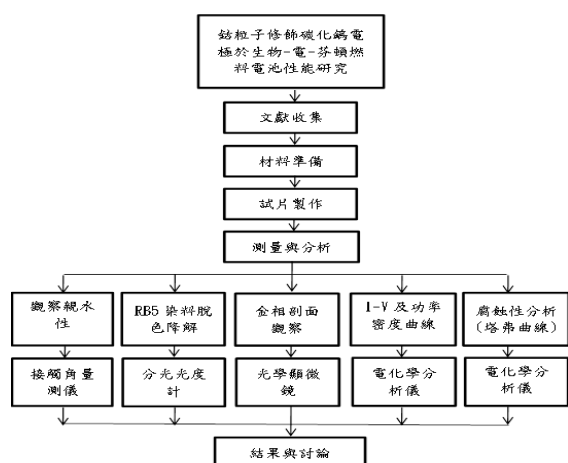


圖 4 實驗流程圖。
Figure 4 Experiment process scheme.

3. 結果與討論

3.1 極化及功率密度曲線

圖 5 為不同鈷粒子強化碳化鎢極板於電芬頓微生物燃料電池之電壓 vs. 電流極化及功率密度曲線性能圖，可觀察到碳化鎢極板的開路電壓、(Open circuit voltage)、最大電流密度(Current density)及最大功率密度(Power density)分別為 0.44 V、0.67 A/m² 及 0.076 W/m²，而經表面塗覆鈷元素處理後，產電方面較原本碳化鎢極板相比，其電性可獲得提升；其中表面經塗覆 2 μm 鈷粒徑之碳化鎢極板具有最好的電性，其開路電壓為 0.6 V、最大電流密度為 2.27 A/m² 及最大功率密度為 0.323 W/m²，比為塗覆鈷之碳化鎢基材分別高出 1.36 倍、3.39 倍及 4.25 倍。由此可知，鈷元素進行碳化鎢基材極板表面修飾可使電性效能提升。

本研究使用乳製品廢水做為系統陽極溶液，透過陽極微生物之代謝反應，以產生電子驅使系統運行。馬力研究指出，乳製品廢水中具有優勢的大腸桿菌(*Escherichia coli*, *E. coli*)，其平均大小為 0.5×1~3 μm^[9]；其中不同鈷粒徑對於微生物的相容性有很大的影響。另由文獻研究得知，極板表面孔隙分布若越貼近微生物菌的尺寸，將促使微生物菌更能親合於極板，能得到更好的電性表現^[7]。因此，於本實驗中碳化鎢表面經塗覆 2 μm

鈷粒徑之極板，在乳製品廢水環境下，系統具有與微生物良好之相容性及表面孔隙分布，獲得最佳的電性表現。亦即藉由不同粒徑鈷元素進行極板表面修飾強化後能提升系統電壓、最大電流密度及最大功率密度性能表現，數據整理如表 1 所示。

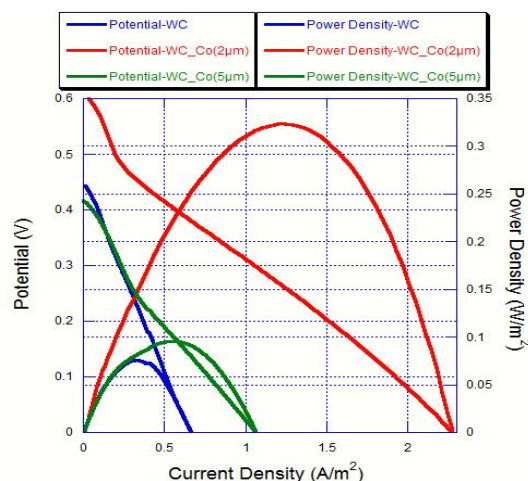


圖 5 不同鈷粒徑下碳化鎢電極於生物-電-芬頓燃料電池系統之極化及功率密度曲線。
Figure 5 EMFC system with WC, WC-Co (2 μm) and WC-Co (5 μm) of polarization and power density curve.

表 1 不同鈷粒徑下碳化鎢電極於生物-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。

Table 1 EMFC system with WC, WC-Co(2 μm) and WC-Co(5 μm) of open circuit voltage, maximum current density and maximum power density data.

材料 實驗項目	WC	WC-Co (2 μm)	WC-Co (5 μm)
開路電壓 (V)	0.44	0.6	0.42
最大電流密度 (A/m ²)	0.67	2.27	1.06
最大功率密度 (W/m ²)	0.076	0.323	0.10

3.2 塔弗腐蝕曲線

圖 6 為不同鈷粒子強化碳化鎢極板於電芬頓

微生物燃料電池之電壓 vs. 電流塔弗曲線性能量測，從圖中可觀察到，在腐蝕電位(E_{corr})部分，碳化鎢極板具最佳腐蝕電位，其次為塗覆 2 μm 鈦之碳化鎢極板，最後是塗覆 5 μm 鈦之碳化鎢極板，其數值分別為-0.386 V 和-0.422 V 以及-0.438 V，表示碳化鎢材料較不易被腐蝕，而碳化鎢表面經塗覆 5 μm 鈦之碳化鎢極板較容易被腐蝕。由於碳化鎢表面易形成鈍化膜，而經塗覆鈦於碳化鎢極板使鈍化膜遭到破壞，導致容易被腐蝕，故碳化鎢極板之腐蝕電壓高於表面處理後之極板。

在腐蝕電流(I_{corr})部分，碳化鎢表面經塗覆 2 μm 鈦之極板具最佳腐蝕電流，其次為塗覆 5 μm 鈦之碳化鎢極板，最後是碳化鎢極板，其數值分別為 1.55×10^{-5} A 和 1.72×10^{-5} A 以及 1.9×10^{-5} A，代表碳化鎢表面經塗覆 2 μm 鈦之碳化鎢極板腐蝕速率較為緩慢，而碳化鎢極板腐蝕速率較為快速。結果顯示，不同鈦粒徑修飾碳化鎢極板均有較低的腐蝕電流，可對極板形成保護且其腐蝕速率較慢，有較佳的耐腐蝕性；同時其腐蝕速率相對於原本碳化鎢極板慢。由文獻得知，鈦元素強化銅基材也具有增加耐腐蝕效果^[5]，其數據整理如表 2 所示。

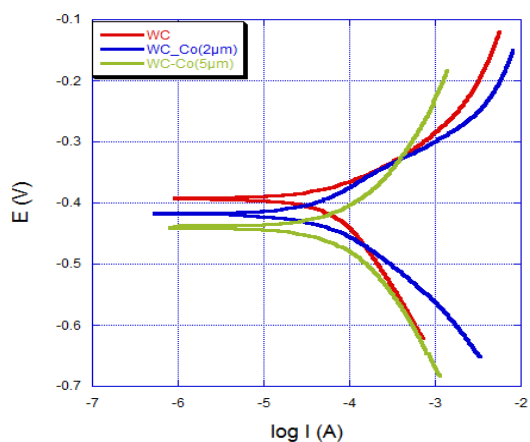


圖 6 不同鈦粒徑下碳化鎢電極之腐蝕塔弗曲線。
Figure 6 WC, WC-Co (2 μm) and WC-Co (5 μm) of corrosion Tafel curve.

表 2 不同鈦粒徑下碳化鎢電極之腐蝕塔弗數值。

Table 2 WC, WC-Co (2 μm) and WC-Co (5 μm) of corrosion Tafel data.

材料 實驗項目	WC	WC-Co (2 μm)	WC-Co (5 μm)
腐蝕電壓(V)	-0.386	-0.422	-0.438
腐蝕電流(A)	1.9×10^{-5}	1.55×10^{-5}	1.72×10^{-5}

3.3 RB5 染料脫色降解率

圖 7 為鈦粒子修飾碳化鎢極板於生物-電-芬頓燃料電池之吸光值 vs. 時間之曲線，其中碳化鎢極板、碳化鎢表面經塗覆 2 μm 鈦之碳化鎢極板及塗覆 5 μm 鈦之碳化鎢極板，其吸光初始值分別為 0.585 和 0.635 及 0.671，而最終吸光值分別為 0.288 和 0.262 及 0.313；結果顯示碳化鎢表面塗覆 2 μm 鈦之極板具最佳脫色效率，其次為塗覆 5 μm 鈦之碳化鎢極板，最後是碳化鎢極板，其數值分別為 59%和 53%及 51%。顯示，塗覆 2 μm 鈦之碳化鎢極板系統具最優秀脫色效率；即氫離子更容易經過質子交換膜到陰極，並產生更多的羥基($\cdot\text{OH}$)，促使系統具有最佳的污水降解效果，如圖 1 生物電芬頓系統工作原理圖之反應進行；其數據整理如表 3 所示。

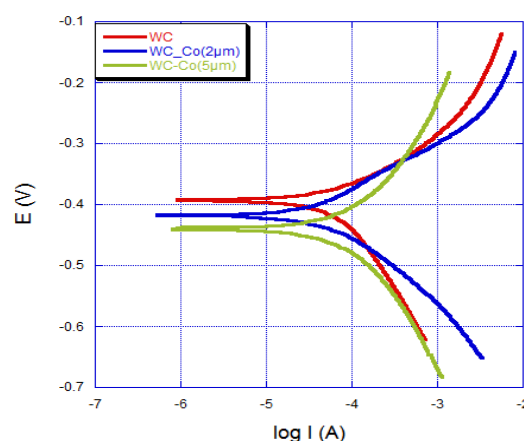


圖 7 不同鈦粒徑下碳化鎢電極於生物-電-芬頓燃料電池之陰極 RB5 脫色降解曲線。
Figure 7 EMFC system with WC, WC-Co (2 μm) and WC-Co (5 μm) of cathode RB5 decolorization and degradation curve.

表 3 不同鈷粒徑下碳化鎢電極於生物-電-芬頓燃料電池系統之陰極 RB5 脫色降解值。
Table 3 EMFC system with WC, WC-Co (2 μ m) and WC-Co (5 μ m) of cathode RB5 decolorization.

材料 實驗項目	WC	WC-Co (2 μ m)	WC-Co (5 μ m)
初始吸光值 (Absorbance A.U.)	0.585	0.635	0.671
最終吸光值 (Absorbance A.U.)	0.288	0.262	0.313
脫色率 (%)	51%	59%	53%

3.4 極板親水性量測

圖 8 顯示不同極板之接觸角量測結果，可發現碳化鎢極板其接觸角為 119.68°，碳化鎢表面經塗覆 2 μ m 鈷之碳化鎢極板接觸角為 49.85°，塗覆 5 μ m 鈷之碳化鎢極板接觸角則為 76.82°。由此可知，塗覆 2 μ m 鈷之碳化鎢極板有最小的接觸角，即具有良好之濕潤性且此極板具有較多孔隙；由文獻得知，極板表面的孔隙較多，將可具有較小之接觸角^[10]又塗覆 2 μ m 鈷之碳化鎢極板接觸角相對小於原本碳化鎢極板。研究指出極板材料具有較多孔隙，易與微生物菌親和，產生較高的電性^[7]，與 3.1 節實驗結果相符。

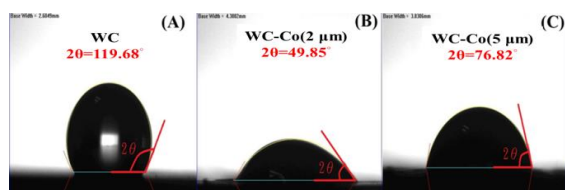


圖 8 不同鈷粒徑下碳化鎢電極之親水性量測 (A)WC ;(B)WC-Co (2 μ m) ;(C)WC-Co (5 μ m)。

Figure 8 Contact angle measurement of different cobalt particle on tungsten carbide electrode plate (A)WC ;(B)WC-Co (2 μ m) ; (C)WC-Co (5 μ m).

3.5 金相剖面分析

從圖 9-11 分別為不同電極經 EMFC 電性實驗後之電極表面金相剖面觀察，可知碳化鎢極板

腐蝕氧化層厚度為 2.61 μ m，碳化鎢表面經塗覆 2 μ m 鈷之碳化鎢極板腐蝕氧化層為 1.41 μ m，經塗覆 5 μ m 鈷之碳化鎢極板腐蝕氧化層為 1.84 μ m；其中塗覆 2 μ m 鈷之碳化鎢極板有最薄的腐蝕氧化層。在以極板被腐蝕的程度相對於腐蝕氧化層的厚度來觀察，顯示經過同時間的槽體環境實驗後，腐蝕氧化層越薄代表腐蝕速率較慢，腐蝕電流較低，耐腐蝕性佳；顯示，碳化鎢表面經塗覆 2 μ m 鈷之碳化鎢極板兼具最小的腐蝕氧化層及最小的腐蝕速率。

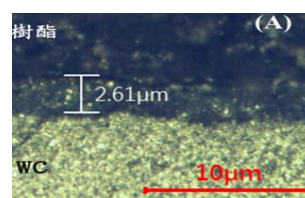


圖 9 碳化鎢電極(WC)之金相剖面觀察 (放大倍率：200 倍)。

Figure 9 Metallographic cross-section observation of tungsten carbide (Wu) electrode (Magnification: 200 times).

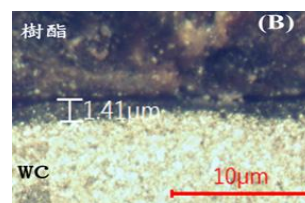


圖 10 WC-Co (2 μ m)電極之金相剖面觀察 (放大倍率：200 倍)。

Figure 10 Metallographic cross-section observation of WC-Co (2 μ m) electrode (Magnification: 200 times).

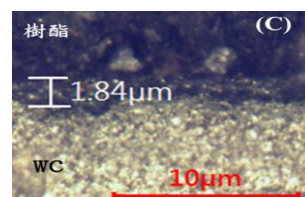


圖 11 WC-Co (5 μ m)電極之金相剖面觀察 (放大倍率：200 倍)。

Figure 11 Metallographic cross-section observation of WC-Co (5 μ m) electrode (Magnification: 200 times).

4. 結論

本研究探討鈷粒子強化碳化鎢電極於生物-電-芬頓料電池性能研究，獲致結論如下：

1. 鈷粒子強化碳化鎢極板在系統電性表現部分，碳化鎢表面塗覆 2 μm 鈷之極板具有最佳的電性效能，其開路電壓為 0.6V、最大電流密度為 2.27 A/m² 及最大功率密度為 0.323 W/m²，分別比原本碳化鎢基材高出 1.36 倍、3.39 倍及 4.25 倍。
2. 在腐蝕性表現部分，塗覆 2 μm 鈷之碳化鎢極板有最小的腐蝕電流為 1.55×10^{-5} A，其耐蝕性為三者之最佳，分別比碳化鎢極板及塗覆 5 μm 鈷之碳化鎢極板降低 1.2 倍及 1.1 倍之腐蝕電流。
3. 鈷粒子強化碳化鎢極板在陰極 RB5 脫色降解率部分，表面塗覆 2 μm 鈷之碳化鎢極板脫色降解效率為 59%，優於碳化鎢極板 51%；顯示添加鈷元素能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。在親水性量測部分，鈷粒子修飾碳化鎢極板經塗覆 2 μm 鈷之碳化鎢極板具有最小接觸角為 49.85°，優於碳化鎢極板 119.68°；顯示添加鈷元素有助於增加極板與微生物之間的親和性，進而提升產電效率^[7]。
4. 在金相剖面分析部分，表面塗覆 2 μm 鈷之碳化鎢極板具最小腐蝕氧化層厚度 1.41 μm ，優於碳化鎢極板 2.61 μm ；顯示，2 μm 鈷之塗覆於碳化鎢極板上，腐蝕氧化層較小，腐蝕速率越慢，腐蝕電流將會較小。

綜上顯示，鈷粒子表面修飾初具強化碳化鎢電極並提升系統電性、耐腐蝕特性及良好的汙水降解能力

誌謝

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；並感謝過程所有協助本研究的相關人員。

參考文獻

- [1] “In Situ Fenton-enhanced Cathodic Reaction for Sustainable Increased Electricity Generation in Microbial Fuel cells”, L. Zhuang, S. Zhou, Y. Li, T. Liu, and D. Huang, *Journal of Power Sources*, 195 (2010) pp.1379-1382.
- [2] “A Dual-chamber Microbial Fuel Cell with Conductive Film-modified Anode and Cathode and Its Application for the Neutral Electro-Fenton Process”, C. Feng, F. Li, H. Liu, X. Lang, and S. Fan, *Electrochimica Acta*, 55 (2010) pp.2048-2054.
- [3] “Bio-electro-Fenton process Driven by Microbial Fuel Cell for Wastewater Treatment”, C. H. Feng, F. B. Li, H. J. Mai, and X. Z. Li, *Environmental Science & Technology*, 44 (2010) pp.1875-1880.
- [4] “The Erosion-corrosion Resistance of Tungsten-carbide Hard Metals”, E. Wentzel and C. Allen, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 15 (1997) pp.81-87.
- [5] 陳明煌，「碳化鎢及鈷粒子強化銅基複合材料耐磨耗腐蝕性質之研究」，國立中央大學機械工程研究所碩士論文，2001。
- [6] “A Study of the Effect of Cobalt Additions on the Corrosion of Tungsten Carbide Carbon Steel Metal Matrixcomposites”, Trueman, D. Schweinsberg, and G. Hope, *Corrosion Science*, 41 (1999) pp.1377-1389.
- [7] “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.
- [8] “鈷鎳合金化球墨鑄鐵管件材料之腐蝕行為研究”，陳明禮、許正勳、吳建國，鑄造工程學刊，第 35 卷第 141 期，2009，第 20-27 頁。
- [9] “乳製品中大腸菌群的檢測”，馬力，品牌與標準化，第 4 期，2011，第 37 頁。
- [10] “Electrodeposited Nanostructured Cobalt Film and Its Dual Modulation of Both Superhydrophobic Property and Adhesiveness”，H. Xiao, A. Hu, T. Hang, and M. Li, *Applied Surface Science*, 324 (2015) pp.319-323.