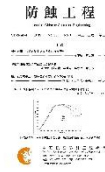




防蝕工程學會

防蝕工程

期刊網址：<http://www.anticorr.org.tw>



10.6376/JCCE.201909_33(3).0004

TiN/CNT 複合修飾 SS304 不銹鋼於電芬頓系統之耐蝕特性探討 Discussion on Corrosion Resistance of TiN/CNT Composite Modified SS304 Stainless Steel in Electro Fenton System

王宜達*¹、沈柏衡¹

Y. T. Wang*¹, B. H. Shen¹

中文摘要

電芬頓為新一代能源技術，此方法兼具環保及汙廢水處理機能，系統陰極電極需具備良好導電性、高比表面積、耐蝕性及穩定性。本研究藉由高導電性 SS304 不銹鋼為基材，結合 10:1、15:1、20:1 氮化鈦與奈米碳管複合進行電極表面修飾，探討複合電極在電芬頓程序之系統效能與耐蝕性。研究方法包括循環伏安法、線性掃描伏安法、四點探針、鐵弗曲線、系統脫色效能測量等。

結果顯示，TiN:CNT=20:1/SS304 電極較 SS304 不銹鋼電極，腐蝕電位提升 5.9 倍至 338.5 mV，具最高抗腐蝕效能，且同時具最高響應電流 11.7 mA 及最高電化學活性面積 13.35 cm²，最高電芬頓系統脫色率 47.02 %，提升 2.08 倍。亦即氮化鈦複合奈米碳管於 SS304 不銹鋼可有效提高電-芬頓燃料電池系統電極耐蝕性與系統效能；具未來應用潛在價值性。

關鍵詞：奈米碳管、氮化鈦、SS304、電芬頓。

Abstract

Electro Fenton is a new generation of energy technology, which combines environmental protection and sewage treatment functions. The cathode electrode of the system needs to possess good electrical conductivity, high specific surface area, corrosion resistance and stability. In this study, SS304 stainless steel with high conductivity was used as substrate. The electrode surface was modified by combining 10:1, 15:1, 20:1 titanium nitride with carbon nanotubes and the system performance of the composite electrode in the electro Fenton program and corrosion resistance were investigated. The experiments included: Cyclic voltammetry, linear sweep voltammetry, Four-point probe, Tafel curve, and the decolorization efficiency measurement.

收到日期：108 年 02 月 03 日

修訂日期：108 年 03 月 03 日

接受日期：108 年 09 月 10 日

¹ 國立宜蘭大學機械與機電工程學系

¹ Dept. of Mechanical and electro-Mechanical Engineering, National ILan University, ILan 26041, Taiwan.

*聯絡作者：ytwang@niu.edu.tw

The results showed that the TiN:CNT = 20:1/SS304 electrode had a corrosion potential increase of 5.9 times (338.5 mV) by comparing with the SS304 stainless steel electrode, which indicated the highest anti-corrosion property. Besides, this electrode obtained the highest response current of 11.7 mA and highest electrochemical activity area of 13.35 cm², and exhibited the highest decolorization rate of 47.02 % simultaneously in electro Fenton system, which enhanced 2.08 times higher. In summary, the titanium nitride composite carbon nanotubes in SS304 stainless steel can effectively improve the electrode corrosion resistance and system efficiency of the electro Fenton fuel cell system; it has potential for applications in the future.

Keywords: Carbon nanotube; Titanium nitride; SS304; electro Fenton.

1. 前言

1.1 研究背景與目的

隨著世代科技的變遷，染整工業使用的染料也越來越多元化，但難分解的染料卻也造成環境汙染，嚴重影響生態，每一年有將近 20 萬噸的染料在染整的過程被排放至工業廢水裡。這些染料具有高穩定性，且無法使用光線、溫度、洗潔劑、化學物質、肥皂進行淨化汙廢水，因此染整廢水長期殘留在環境裡，對於地球及人體造成極大之危害，衍生的環境問題是現今極受關注之議題之一。

傳統處理染整廢水的方法有活性碳吸附法、化學混凝法及生物處理法等。其中以活性碳吸附法與化學混凝法之技術處理廢水時，染料物質是由液相轉變為固相，且產生的污泥還需更進一步處理，處理程序相對較繁瑣但處理效率不見得較

高。而採用生物處理法則因染料為微生物不易分解的有機物，而有處理成效較不佳的困境。傳統染整廢水處理流程，如圖 1 所示。芬頓法(Fenton)通常用於水處理系統，反應可提供具高活性之氫氧自由基($\bullet\text{OH}$)，藉由高氧化能力使汙染物結構受到破壞，達到脫色暨降解之目的^[1]；此反應可改善水質，提升後續處理能力。Ai 等人^[2]指出，芬頓反應為處理有機廢水最有效的高級氧化程序。然而，芬頓反應具有在反應過程中會產生大量鐵汙泥問題，使廢水須施以二次處理^[3]。電芬頓反應(Electro Fenton)可有效改善此缺點，因其亞鐵離子可藉由反應產生氧化還原反應而不斷重複循環，因此可減少芬頓反應中的沉澱物，降低反應程序中產生的鐵汙泥。電芬頓系統化學反應示意，如圖 2 所示。

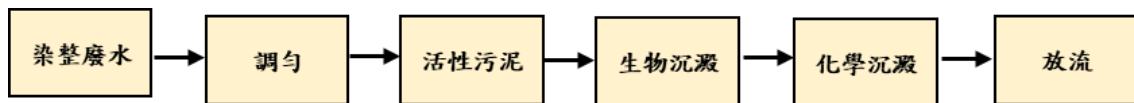


圖 1 傳統染整廢水處理流程。

Figure 1 Traditional dyeing and finishing wastewater treatment process.

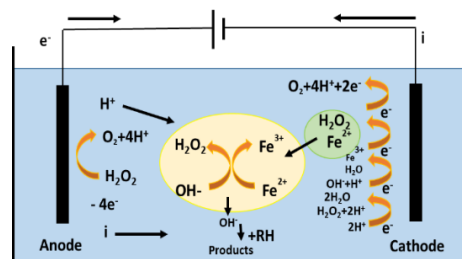


圖 2 電芬頓反應原理示意圖。

Figure 2 Schematic diagram of the electro Fenton reaction.

1.2 研究動機

電芬頓屬於高級氧化程序的一種，優於所有化學和生物過程，可被應用於汙廢水處理；其經由產生高度強大的羥基自由基($\cdot\text{OH}$)，可針對有機污染物施以降解，達到水質淨化目的。此外，若電芬頓系統建構於燃料電池裝置，可藉由陽極能夠自我產電，提供陰極電芬頓系統運行機制。而電極特性是影響系統反應效率的主要因素，Gao 等人^[4]指出，良好的電極材料應具備有高的導電性、良好的耐蝕性、高比表面積及穩定性。SS304 不銹鋼為目前常用之陰極材料之一，其具有良好的導電性、高穩定性、耐蝕性，適用於電化學處理電極，且相較碳材，具有高導電性且成本相對低廉。Ramírez 等人^[5]使用 SS304L 不銹鋼電極高級氧化程序為陰極電極，於 2.3 小時可使染料脫色達 94%。然而根據 Nidheesh 與 Gandhimathi^[6]之論文，因電芬頓場域為酸性條件，將導致金屬電極易產生腐蝕問題，進而影響其運行穩定性；因此，須改善不銹鋼材料之抗腐蝕性以提升其實用性。

氮化鈦(Titanium Nitride, TiN)為一種過度金屬氮化物陶瓷材料，其兼具優異的導電性、高電化學穩定性、高熔點、高耐蝕性、耐磨性，若作為表面塗層改質電極材料，可提高電極導電性、抗蝕性、等性能；目前廣泛應用於刀具用硬塗層、電子零組件、模具、鋰硫電池用陰極材料、燃料電池電極、電容器電極、微電子器件用擴散屏障、生物惰性塗層、醫療用植入物，首飾表面著色等。Liu 等人^[7]製備氮化鈦複合奈米碳管於鉑(Pt)觸媒

材料，應用於直接甲醇燃料電池(Direct-methanol fuel cells, DMFCs)進行測試；其複合電極提供系統具良好穩定性及耐久性。奈米碳管(Carbon nanotube, CNT)因其優異材料特性，其具高導電性、材料強度佳、化學性穩定被廣泛應用於各個領域，而在電化學之高級氧化法也有諸多應用；Pajootan 等人^[8]以多壁奈米碳管塗佈石墨電極，並應用於電芬頓系統降解酸性染料；結果顯示，於 60 分鐘後其化學需氧量(COD)去除率達 86.8%。

綜上所述，本研究藉由具化學穩定性之 SS304 為實驗基材，以具高導電性、高比表面積及良好過氧化氫(H_2O_2)產生能力之奈米氮化鈦(TiN)，及高導電性、材料強度佳、化學性穩定之奈米碳管(CNT)進行 SS304 不銹鋼表面改質，製備氮化鈦複合奈米碳管塗層(TiN-CNT)於 SS304 電極表面，冀能提升電芬頓系統其汙廢水處理效能。

2. 實驗方法

2.1 實驗流程

本研究實驗架構及其流程如圖 3 所示，本研究以不同參數比例調配並進行 SS304 基材表面改質，探討電極經不同製備參數對於電芬頓系統性能之影響。測試方法包括：(1) 循環伏安法測定電極電活性面積，(2) 線性掃描伏安法評估電極過氧化氫(H_2O_2)產生能力，(3) 四點探針量測經改質處理電極之電導率，(4) 塔弗曲線檢驗電極抗腐蝕效能，(5) 系統染料脫色效率量測。

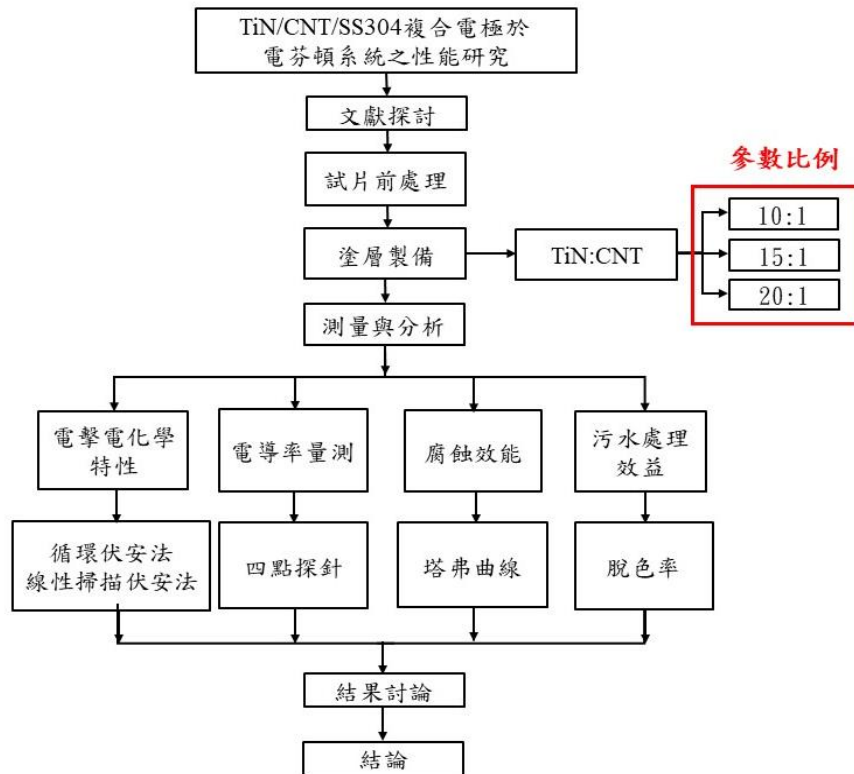


圖 3 實驗流程圖。
Figure 3 Experimental flow chart.

2.2 陰極電極製備

實驗使用 SS304 作為基材，經成分鑑定後其化學成分如表 1 所示，試片尺寸為 80 mm× 25 mm× 2mm，先以 #100、#400、#600、#800、#1000 號水砂紙研磨表面，完成後置於丙酮溶液中以超音波震盪 15 分鐘，去除試片表面油脂；隨後放入蒸餾水中超音波震盪 15 分鐘去除殘留於試片表面之丙酮，最後於室溫中乾燥封存。

漿料配置部分，將奈米氮化鈦(TiN)與奈米碳管(CNT)粉體混合均勻，其重量比分別為 10:1、

15:1、20:1，實際混合重量如表 2 所示，添加定量 PVDF 做為黏著劑，置入磁石攪拌機混合攪拌 3 至 4 小時再以超音波震盪 15 分鐘使漿料均勻。漿料製作流程，如圖 4 所示。後續以刮刀複合旋塗法的方式，將不同參數漿料均勻塗抹至 SS304 基材表面，先以加熱平板施以 120°C 烘乾 40 分鐘，而後置入真空烘箱真空進行 120°C 烘乾 2 小時，待爐冷後即完成試片製備。漿料塗佈流程，如圖 5 所示。

表 1 SS304 化學成分。
Table 1 The chemical composition of SS304.

化學成分	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	N	Mo	Cu
含量(%)	0.042	0.47	0.97	0.029	0.004	8.09	18.06	0.058	0.00	0.02

表 2 實驗電極參數。

Table 2 The experimental parameters for preparation of electrode.

電極材料	TiN	CNT	PVDF
SS304	0 g	0 g	0 g
TiN:CNT = 10:1/SS304	0.1 g	0.01 g	1.1 g
TiN:CNT = 15:1/SS304	0.15 g	0.01 g	1.6 g
TiN:CNT = 20:1/SS304	0.2 g	0.01 g	2.1 g



圖 4 漿料製備示意圖。

Figure 4 Schematic diagram of slurry preparation.

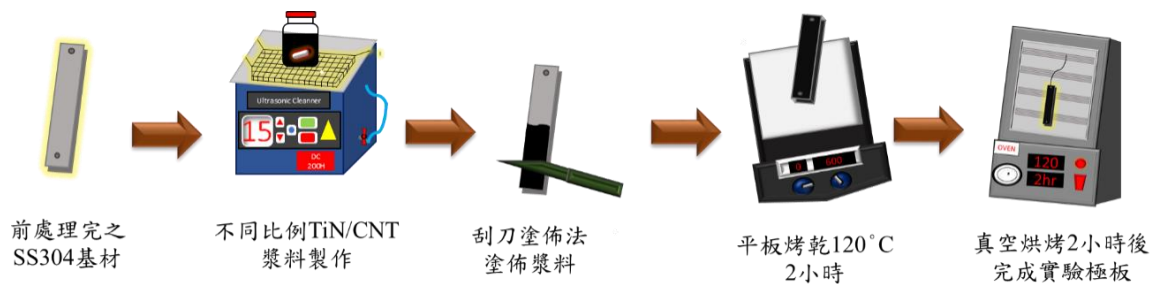


圖 5 塗佈漿料流程圖。

Figure 5 The procedure of slurry coating process.

2.3 循環伏安法(Cyclic voltammetry, CV)

本研究透過循環伏安法(Cyclic voltammetry, CV)檢測電化學活性面積與電荷捕獲量，使用三電極場域進行量測，分別為輔助電極鉑(Pt)、參考電極氯化銀(Ag/AgCl)以及工作電極為不同參數之氮化鈦與奈米碳管複合 SS304 試片。本研究以固定速率 10 mV 進行正反方向連續掃描，在氧化過程中獲得一陽極波峰電位 (anodic peak potential, E_{pa})與陽極波峰電流(anodic peak current, i_{pa})；於還原過程中則獲得另一陰極波峰電位

(cathodic peak potential, E_{pc})與陰極波峰電流 (cathodic peak current, i_{pc})。將波峰電流帶入 Randles-Sevcik 方程式^[9]，藉此求得電極活性面積(A)，Randles-Sevcik 方程式，如式(1)所式；其中 I_p 為峰值電流， D 為溶液分子之擴散係數($7.6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$)， n 為參與氧化還原反應電子數(1)， γ 為電位掃描速率 0.01 V/s， C 為溶液濃度($1 \times 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$)。另可藉由庫倫效律公式計算電極之電荷捕獲量，以作為電極其電化學性質評估之依據，庫倫效率計算公式，如式(2)所式，其中， Q 為電荷捕獲量， t 為掃描時間。

$$\text{Randles-Sevcik} \quad I_p = 2.69 \times 10^5 \times AD^{0.5} \times n^{0.5} \times \gamma \times C \quad (1)$$

$$\text{電荷捕獲量} \quad Q = I_p \times t \quad (2)$$

2.4 線性掃描伏安法(Linear sweep voltammetry, LSV)

線性掃描伏安法(LSV)用於研究電極材料的電化學反應動力學之電分析技術，本研究藉線性掃描伏安法(LSV)進行電極氧氣還原反應(ORR)檢測，以評估各電極生成過氧化氫(H₂O₂)能力。實驗以三個電極方式進行測試，並在實驗進行前於電解液中通入 150 sccm 氧氣 10 分鐘；電位掃描範圍為 0 ~ -1 V，並以固定速率 10 mV 進行測試。

2.5 四點探針(Four-Point Probe)

電導率為影響電極效能之重要參數，本研究將透過四點探針量測各電極之片電阻(R_s)，以探討不同參數製備 TiN:CNT 複合塗層其電導率之變化；片電阻量測公式，如式(3)所示，其中 R_s 為片電阻(Ω)，ρ 為薄膜電阻率(μΩ-cm)，L 及 A 則分別為試片長度與截面積。

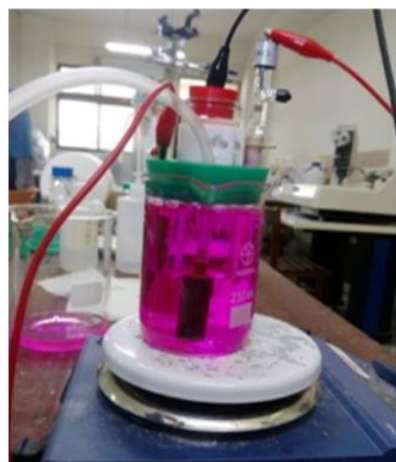
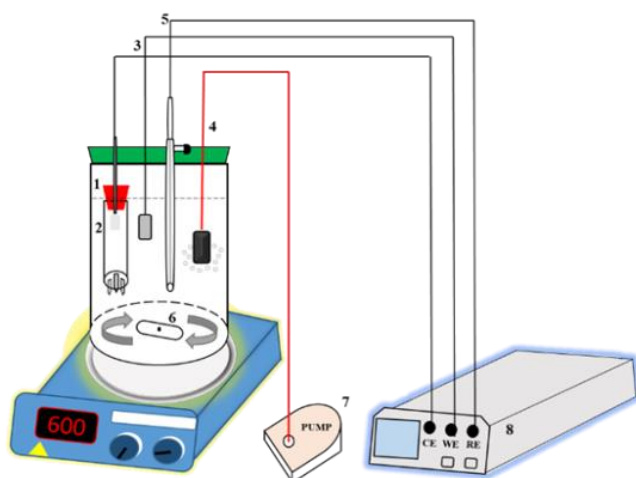
$$\text{塗層片電阻} \quad R_s = \rho \times L / A \quad (3)$$

2.6 鐵弗曲線(Tafel)

本研究之電芬頓系統場域為其酸鹼值趨於 3 之酸性環境，當系統電極進行電化學反應時即會產生腐蝕現象，導致電極有所耗損，因此本實驗利用鐵弗曲線量測改質後電極應用於電芬頓陰極之抗腐蝕性能，並利用鐵弗外插法(Tafel Extrapolation)求得腐蝕電流(i_{corr})，鐵弗外插法為在腐蝕電位±50 mV 附近得出線性區域，此區域即為鐵弗直線區，陽極與陰極鐵弗直線區切線交點對應至橫軸即可計算出腐蝕電流(i_{corr})。

2.7 脫色效率分析(Decolorization measurement)

本實驗以 250 mL 燒杯作為實驗槽體，使用電化學工作站並建置三極式電化學系統為實驗場域，其中，輔助電極採用鉑金片(Pt)，工作電極為經不同重量比之氯化鈦(TiN)複合奈米碳管(CNT)修飾 SS304 電極，參考電極為銀/氯化銀電極(Ag/AgCl)，工作電極與對電極間距約為 15 mm，槽內溶液為 0.125 M 之硝酸鉀(KNO₃)和硫酸亞鐵(FeSO₄·7H₂O)混合液，並加入 RhB 染劑 0.125 M 羅丹名 B (Rhodamine B, RhB)水溶性染劑，接著利用硝酸控制 pH 值為 3，以空氣幫浦打入氧氣並放入磁石攪拌器使溶液均勻攪拌，RhB 染料脫色率利用可見分光光度計進行量測，以波長 550 nm 量測脫色度隨時間變化值，反應時間為 30 分鐘，電芬頓系統架設，如圖 6 所示。



1.對電極反應槽 2.白金片對極 3.工作電極 4.曝氣管
5.參考電極 6.電芬頓反應槽 7.空氣幫浦 8.電化學工作站

圖 6 電芬頓系統架設圖。
Figure 6 Electro Fenton system diagram.

3. 結果與討論

3.1 循環伏安法量測

本研究利用循環伏安法推測電極於電芬頓系統反應之電化學活性與電荷捕獲量，循環伏安法量測結果，如圖 7 所示。顯示，TiN:CNT=20:1/SS304 電極具最高峰值電流 0.093 A，峰值電流越高，代表氧化還原活性越強，材料活性越佳^[10]；將所求得之峰值電流帶入 Randles-Sevcik 方程式，計算電極之電活性面積(A)。結果顯示，TiN:CNT = 20:1/SS304 其電活性面積為 13.35 cm²，明顯高於 SS304 基材的 4.84 cm²、TiN:CNT = 10:1/SS304 的 7.416 cm²，以及 TiN:CNT = 15:1/SS304 的 10.78 cm²，提升其電活性面積 2.76、1.81、1.29 倍；亦即 TiN:CNT=20:1/SS304 具有最高之電化學活性面積。Liang 等人^[11]利用陰極電芬頓法降解酸性橙色 7 (AO7)染料，電活性面積越大則可提升陰極生成過氧化氫(H₂O₂)的能力，結果顯示，TiN:CNT = 20:1/SS304 具有最高產生過氧化氫(H₂O₂)的能力。

另本研究藉由庫倫效率公式進行電荷捕獲量

計算，電荷捕獲量越高，則表示電極有更好電化學活性，由峰值電流帶入式(3)計算出最高電荷捕獲量。其中，TiN:CNT = 20:1/SS304 為 3.94 C，明顯優於 TiN:CNT = 15:1/SS304 的 2.24 C、TiN:CNT = 10:1/SS304 的 1.81 C、SS304 基材之 0.38 C。顯示，TiN:CNT = 20:1/SS304 具有最高電荷捕獲量與電化學性能。

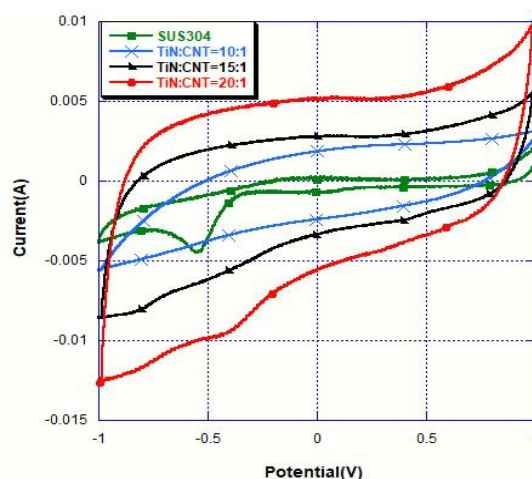


圖 7 不同比例製備氮化鈦複合奈米碳管塗層於 SS304 電極表面之循環伏安曲線。
Figure 7 The cyclic voltammograms of titanium nitride composite carbon nanotube coating on the surface of SS304 electrode prepared in different proportions.

3.2 線性掃描伏安法

本研究利用線性掃描伏安法(LSV)測定電極其氧氣還原反應(ORR)，探討其陰極產生過氧化氫(H_2O_2)之生成效益，結果如圖 8 所示，SS304 於-0.8V 之電位區間具有最高響應電流，表示在此發生氧化還原反應，即可生成最多過氧化氫(H_2O_2)，其後於-0.8V 後電流呈現下降趨勢。根據 Wang 與 Lin^[12]之研究成果，SS304 於電位達-0.8V 區間產生一個恆電流平台，此反應為極限電流區，而後電流增加則表示開始有析氫反應，析氫反應為一負反應，會使電芬頓系統效率降低，因此本實驗以固定電位-0.8 V 為參考基準，以探討各參數於線性掃描伏安法(LSV)之響應電流與其趨勢。

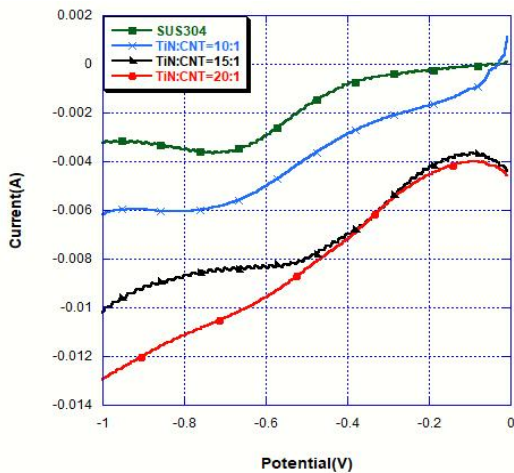


圖 8 不同比例製備氮化鈦複合奈米碳管塗層於 SS304 電極表面之線性掃描伏安曲線。

Figure 8 The Linear sweep voltammetry curves of titanium nitride composite carbon nanotube coating on the surface of SS304 electrode prepared in different proportions.

結果顯示，TiN:CNT = 10:1、TiN:CNT = 15:1、TiN:CNT = 20:1 塗層皆有效提高還原電流，其可預期有較高的過氧化氫(H_2O_2)生成；以電位-0.8 V 為基準，TiN:CNT = 20:1/SS304 電極有最高之響應電流 0.013 A，緊接著依序大小為 TiN:CNT =

15:1/SS304 電極、TiN:CNT = 10:1/SS304 電極、SS304 最低，其分別為 0.011 A、0.006 A、0.003 A。隨著氮化鈦(TiN)比例上升，電極其響應電流獲得提升；根據 Jin 等人^[13]研究中指出，使用氮化鈦(TiN)提供電子時，因氧鍵結難以被解離，容易促進是過氧化氫(H_2O_2)形成。因此，可預期 TiN:CNT = 20:1/SS304 電極將具有最佳電芬頓之性能，而後續將進行電芬頓實驗進行驗證。

3.3 四點探針量測

為探討不同重量比例製備 TiN/CNT 塗層於 SS304 表面對其電導率之提升效益，實驗藉由四點探針進行片電阻量測。結果顯示，添加氮化鈦(TiN)比例最高之 TiN:CNT=20:1/SS304 電極為 $13.8 \Omega \cdot m$ ，其具最小電阻率，依電阻率由小大大依序為 TiN:CNT = 15:1/SS304、TiN:CNT = 10:1/SS304、SS304 基材，其值分別為 $37.8 \Omega \cdot m$ 、 $63.5 \Omega \cdot m$ 、 $90.6 \Omega \cdot m$ 。Sharma^[14]之研究指出，添加各種比例氮化鈦(TiN)通過真空熱壓使 Ti/Al_2O_3 能有效增加其電導率，與其結果具相同趨勢。於 3.2 章節中，TiN:CNT = 20:1/SS304 電極可量得最高響應電流 0.013 A，證實透過提升電極之電導率及比表面積，可提供電極氧氣還原活性(ORR)之優化機能，促使陰極電極產生較高濃度之過氧化氫(H_2O_2)^[9]。

綜上所示，通過氮化鈦(TiN)顆粒與奈米碳管(CNT)添加量增加，對於 SS304 電極其電導率提供顯著改善效益，且添加不同比例 TiN/CNT 電導率亦獲得上升，其中以 TiN:CNT=20:1/SS304 具有最高的電導率，其將有利於進一步提升電芬頓系統效益。

3.4 鐵弗曲線量測

本研究使用電芬頓場域酸鹼值為 3，根據 Rosales 等人^[15]之研究成果，不銹鋼電極於電芬

頓反應中因電極發生腐蝕現象，導致染料脫色效率降低的問題；若金屬基板類之電極在酸性溶液下進行電芬頓處理會發生腐蝕現象，使金屬電極效能產生損失，同時影響電極穩定性。圖 9 為以不同比例製備氮化鈦複合奈米碳管塗層於 SS304 電極表面之鐵弗曲線，其中，腐蝕電位由高至低為 TiN:CNT=20:1/SS304、TiN:CNT=15:1/SS304、TiN:CNT=10:1/SS304、SS304，其腐蝕電位分別為 0.00338V、0.00781V、-0.08166V、-0.19999V；腐蝕電位若越正，則代表此材料於環境中的抗腐蝕效能越佳。

腐蝕電流方面，由高至低分別為 SS304、TiN:CNT=15:1/SS304、TiN:CNT=10:1/SS304、TiN:CNT=20:1/SS304，鐵弗曲線數據如表 3 所示。腐蝕電流則表示材料開始腐蝕後，腐蝕持續進行之速率快慢，腐蝕電流越大，腐蝕速率則越快，TiN:CNT=20:1/SS304 電極具有最小腐蝕電流，亦及腐蝕速率為四者間最慢。氮化鈦(TiN)已被公認為一種抗具優異化學穩定性與抗蝕性之陶瓷材料，Chen 等人^[16]利用 TiN/CNT 修飾 Pt/CoN，發現氮化物間交互作用增強其抗腐蝕效能與催化劑之穩定性。Praveen 等人^[17]探討抗腐蝕效能中，

使用多孔性及高穩定性之奈米碳管(CNT)做為修飾粉體，其抗腐蝕效能為增加，亦即本研究經不同比例氮化鈦複合奈米碳管作為實驗粉體參數探討其抗腐蝕效能。結果顯示，透過奈米氮化鈦(TiN)複合奈米碳管(CNT)塗層製備，可有效提升 SS304 抗腐蝕效能，使電極較不易受到腐蝕，進而增進電芬頓系統效率之穩定性。

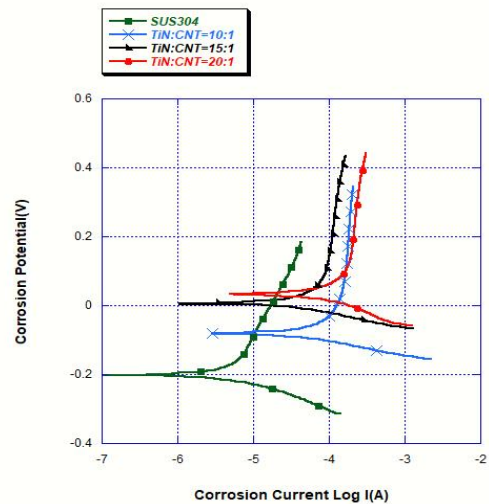


圖 9 不同比例製備氮化鈦複合奈米碳管塗層於 SS304 電極表面之鐵弗曲線。

Figure 9 The Tafel curve curves of titanium nitride composite carbon nanotube coating on the surface of SS304 electrode prepared in different proportions.

表 3 不同比例製備氮化鈦複合奈米碳管塗層於 SS304 電極表面之腐蝕電位及腐蝕電流數據。
Table3 The data for corrosion potential and corrosion current of titanium nitride composite carbon nanotube coating prepared on the surface of SS304 electrode in different proportions.

陰極電極	J_{corr} 腐蝕電流 (A/cm ²)	E_{corr} 腐蝕電位 (V)
SS304	3.4509E ⁻⁵	-0.19999
TiN:CNT = 10:1/SS304	1.5454E ⁻⁵	-0.08166
TiN:CNT = 15:1/SS304	2.1586E ⁻⁵	0.00781
TiN:CNT = 20:1/SS304	1.6499E ⁻⁶	0.00338

3.5 脫色效率分析

本研究以固定 30 分鐘時間進行電芬頓脫色

試驗，以針對 3.1 ~ 3.4 章節實驗結果進行驗證，圖 10 為 SS304 經不同修飾後於電芬頓系統之陰

極脫色效果量測曲線；其中脫色能力隨著塗層氮化鈦(TiN)比例提升，亦即有明顯提升。顯示，脫色率由高至低分別為 TiN/CNT = 20:1/SS304、TiN/CNT = 15:1/SS304、TiN/CNT = 10:1/SS304、SS304，其脫色率分別為 47.02 %、42.68 %、37.49 %、22.54 %，相對於 SS304 基材有效提升脫色率 1.66 至 2.08 倍，

於循環伏安法(CV)實驗結果中，於 SS304 表面製備不同比例氮化鈦(TiN)複合奈米碳管(CNT)塗層，電極可獲得良好的電化學活性能，同時於線性掃描伏安法(LSV)驗證電極具良好的氧氣還原反應活性(ORR)；四點探針量方面，經表面複合塗層製備可測出高電導率、亦於鐵弗曲線驗證氮化鈦(TiN)複合(CNT)塗層兼具良好抗腐蝕能力，與最終驗證與脫色效率呈現正相關，同時也驗證高還原電流與處理效率呈相關之觀點^[18]。

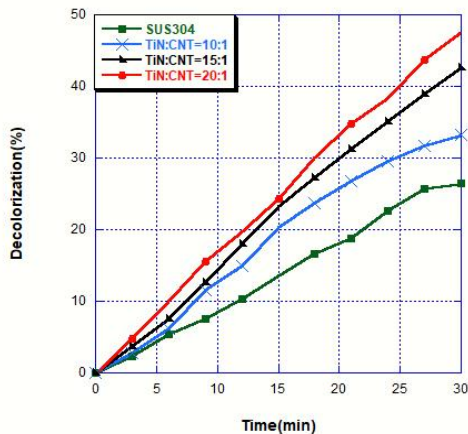


圖 10 不同比例製備氮化鈦複合奈米碳管塗層於 SS304 電極表面之脫色曲線。

Figure 10 The decolorization curves of titanium nitride composite carbon nanotube coating on the surface of SS304 electrode prepared in different proportions.

4. 結論

本研究使用不同比例氮化鈦(TiN)複合奈米碳管(CNT)於電芬頓系統下進行電性探討，研究獲得結論如下：

1. 循環伏安法量測結果顯示，經添加不同比例氮化鈦(TiN)與奈米碳管(CNT)後，TiN:CNT = 20:1/SS304 電極獲得最高電活性面積 13.35 cm² 及電荷捕獲量 3.94 C，有效提升基材電化學活性，能有效增進電芬頓系統之效率。
2. 線性掃描伏安法量測得知，SS304 基材於-0.8 V 具有最高響應電流，及為其峰值電流，並探討此電位下經氮化鈦與奈米碳管改值後的 SS304，顯示，TiN:CNT = 20:1/SS304 具有最佳響應電流 0.013 A，皆後依序為 TiN:CNT = 15:1/SS304 的 0.011A、TiN:CNT = 10:1/SS304 的 0.00 A 與 SS304 基材的 0.003 A，結果可知在 TiN:CNT = 20:1/SS304 此參數可產生最多過氧化氫(H₂O₂)。
3. 四點探針量測所示，TiN:CNT = 20:1/SS304 為 13.8(Ω·m)其具最低片電阻，接著依序為 TiN:CNT = 15:1/SS304、TiN:CNT = 10:1/SS304、SS304 基材，其值分別為 37.8(Ω·m)、63.5(Ω·m)、90.6 (Ω·m)，隨著提升氮化鈦添加量能有效降低電極之電阻值。
4. 抗腐蝕性能方面，腐蝕電位由高至低為 TiN:CNT = 20:1/SS304、TiN:CNT = 15:1/SS304、TiN:CNT = 10:1/SS304、SS304 電極，其數值分別為 0.00338 V、0.00781 V、-0.08166 V、-0.19999V；腐蝕電流由高至低分別為 SS304、TiN:CNT=15:1/SS304、TiN:CNT = 10:1/SS304、TiN:CNT = 20:1/SS304V；TiN:CNT = 20:1/SS304 具有最小腐蝕電流，亦及腐蝕速率為四者間最慢，亦及 TiN:CNT=20:1/SS304 能有效抑制電芬頓系統強酸的侵蝕。
5. 電芬頓系統對於 RhB 染料脫色率，脫色率由高至低分別為 TiN/CNT = 20:1/SS304、TiN/CNT = 15:1/SS304、TiN/CNT = 10:1/SS304、SS304，其脫色率分別為 47.02 %、

42.68 %、37.49 %、22.54 %。可見藉由氮化鈦(TiN)與奈米碳管(CNT)進行 SS304 電極改質後，相對於 SS304 基材有效提升脫色率 1.66 至 2.08 倍，電芬頓系統性能普遍獲得提升。

綜上所示，氮化鈦(TiN)依不同比例複合奈米碳管(CNT)進行電極改質後，其系統電化學活性面積、電荷捕獲量、產生過氧化氫(H₂O₂)能力、電導率、抗腐蝕效能、脫色效率，皆優越於 SS304 基材電極，其中又以 TiN:CNT = 20:1/SS304 電極獲得最佳性能，能有效提升電導性，同時對於陰極降解效率亦相對獲得提升，實驗結果可提供未來進一步研究與應用。

誌謝

本論文為科技部計畫編號：MOST106-2221-E-197-018-計畫，由於科技部的支持，使本計畫得以順利進行，特此致謝。

參考文獻

- [1] "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.
- [2] "Electro-Fenton degradation of rhodamine B based on a composite cathode of Cu₂O nanocubes and carbon nanotubes", Z. Ai, H. Xiao, T. Mei, J. Liu, L. Zhang, K. Deng, and J. Qiu, *The Journal of Physical Chemistry C*, 112 (2008) pp. 11929-11935.
- [3] "The synergism between electro-Fenton and electrocoagulation process to remove Cu-EDTA", W. Guan, B. Zhang, S. Tian, and X. Zhao, *Applied Catalysis B: Environmental*, 227 (2018) pp. 252-257.
- [4] "An advanced electro-Fenton degradation system with triboelectric nanogenerator as electric supply and biomass-derived carbon materials as cathode catalyst", S. Gao, M. Wang, Y. Chen, M. Tian, Y. Zhu, X. Wei, and T. Jiang, *Nano Energy*, 45 (2018) pp. 21-27.
- [5] "Electrochemical oxidation of methyl orange azo dye at pilot flow plant using BDD technology", C. Ramírez, A. Saldaña, B. Hernández, R. Acero, R. Guerra, S. Garcia-Segura, E. Brillas, and J. M. Peralta-Hernández, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19 (2013) pp. 571-579.
- [6] "Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment: An overview", P. V. Nidheesh and R. Gandhimathi, *Desalination*, 299 (2012) pp. 1-15.
- [7] "A novel TiN coated CNTs nanocomposite CNTs@TiN supported Pt electrocatalyst with enhanced catalytic activity and durability for methanol oxidation reaction", G. Liu, Z. Pan, B. Zhang, J. Xiao, G. Xia, Q. Zhao, S. Shi, G. Hu, C. Xiao, Z. Wei, and Y. Xu, *International Journal of Hydrogen Energy*, 42 (2017) pp. 12467-12476.
- [8] "Discoloration of wastewater in a continuous electro-Fenton process using modified graphite electrode with multi-walled carbon nanotubes/surfactant", E. Pajootan, M. Arami, and M. Rahimdokht, *Separation and Purification Technology*, 130 (2014) pp. 34-44.
- [9] "Physico-chemical properties of pristine graphene and its performance as electrode material for electro-Fenton treatment of

- wastewater", E. Mousset, Z. Wang, J. Hammaker, and O. Lefebvre, *Electrochimica Acta*, 214 (2016) pp. 217-230.
- [10] "A bio-electro-fenton system employing the composite FePc/CNT/SS316 cathode", Y. T. Wang and R. S. Wang, *Materials*, 10 (2017) p. 169.
- [11] "Coupling cathodic Electro-Fenton reaction to membrane filtration for AO7 dye degradation: A successful feasibility study", P. Liang, M. Rivallin, S. Cerneaux, S. Lacour, E. Petit, and M. Cretin, *Journal of Membrane Science*, 510 (2016) pp. 182-190.
- [12] "Study on the performance of nano-titanium nitride-coated stainless steel electrodes in electro-Fenton systems", Y. Wang and Y. Lin, *Nanomaterials*, 8.7 (2018) p. 494.
- [13] "Enhanced electrocatalytic performance for oxygen reduction via active interfaces of layer-by-layered titanium nitride/titanium carbonitride structures", Z. Jin, P. Li, and D. Xiao, *Scientific reports*, 4.1 (2014) pp. 1-7.
- [14] "Harmonic Analysis of Al/Al₂O₃ and Ti-6Al-4V/Aluminium oxide Functionally Graded Plate", P. Sharma and A. K. Sharma, *Materials Today: Proceedings*, 4.2 (2017) pp. 1716-1722.
- [15] "Electro-Fenton decoloration of dyes in a continuous reactor: a promising technology in colored wastewater treatment", E. Rosales, M. Pazos, M. Longo, and M. Sanromán, *Chemical Engineering Journal*, 155.1-2 (2009) pp. 62-67.
- [16] "PtCoN supported on TiN-modified carbon nanotubes (PtCoN/TiN-CNT) as efficient oxygen reduction reaction catalysts in acidic medium", S. Chen, Q. Huang, W. Yang, H. Zou, H. Mai, and J. Wang, *International Journal of Hydrogen Energy*, 43.31 (2018) pp. 14337-14346.
- [17] "Corrosion studies of carbon nanotubes-Zn composite coating", B. Praveen, T. Venkatesha, Y. A. Naik, and K. Prashantha, *Surface and Coatings Technology*, 201.12 (2007) pp. 5836-5842.
- [18] "Dimethyl phthalate degradation at novel and efficient electro-Fenton cathode", Y. Wang, Y. Liu, T. Liu, S. Song, X. Gui, H. Liu, and P. Tsiakaras, *Applied Catalysis B: Environmental*, 156 (2014) pp. 1-7.