

Ti 電極陽極表面處理於電芬頓系統之耐蝕特性探討 Investigation of the anodization of Ti electrode onto corrosion resistance in Electro-Fenton systems

王宜達*¹、蕭逸¹

Yi-Ta Wang*¹, Yi Hsiao¹

中文摘要

能源議題與工業汙染危害環境，近來備受各國矚目。燃料電池之陽極能產電，陰極則有淨化汙廢水功能；高級氧化程序結合電芬頓系統陰極，將更具備自我系統保持機能。本研究使用以電化學陽極氧化法進行純鈦金屬電極陽極處理，建構具不同大小孔洞二氧化鈦奈米管狀結構；實驗陽極反應電位為 60 V、40 V 和 20 V，而後進行四點探針、線性掃描伏安法、掃描式電子顯微鏡、極化曲線塔弗外插法、及 30 分鐘電芬頓系統 Rhodamine B (RhB) 染料降解率量測。結果顯示，電芬頓系統環境最佳脫色率 52.9%，陽極反應電位為 60 V，相較於未經陽極處理之純 Ti 電極脫色率高出 1.65 倍，且其耐蝕性亦優於 40 V 及 20 V 電極。本研究製備電芬頓系統 Ti 電極，其結果將有助於未來進一步研究與應用。

關鍵詞：鈦、陽極處理、電芬頓、二氧化鈦、奈米管狀結構。

Abstract

Energy issues and industrial pollution are harmful to the environment, and have attracted attention from various countries recently. The anode of the fuel cell can produce electricity, and the cathode has the function of purifying sewage. Advanced oxidation process combined with electro-Fenton system cathode, will have more self-system maintenance. In this study, the electrochemical anodization method was used to carry out the treatment of anode on pure titanium electrode, and the TiO₂ nanotubes with different pore sizes was constructed. The experimental parameters of anodization voltage were 60 V, 40 V and 20 V, and subsequently analyzed by Four-Point Probe, Linear sweep voltammetry, Scanning electron microscope, Polarization curve with Tafel extrapolation, and the Rhodamine B (RhB) decolorization in electro-Fenton system during 30 minutes. The

收到日期：108 年 09 月 28 日

修訂日期：108 年 10 月 24 日

接受日期：108 年 11 月 29 日

¹ 國立宜蘭大學機械與機電工程學系

¹ Department of Mechanical and Electro-Mechanical Engineering, National Ilan University

*聯絡作者：ytwang@niu.edu.tw

results show that the best decolorization rate in electro-Fenton system is 52.9%, and the anodization voltage is 60 V, which is 1.65 times higher than that of the pure Ti electrode without anodization, and its corrosion resistance is better than 40V and 20V electrodes. This study prepared the Ti electrode of electro-Fenton system, and the results will be helpful for further research and application in the future.

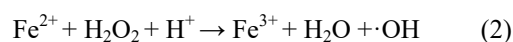
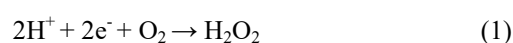
Keywords: Titanium, Anodization, Electro-Fenton, TiO₂ nanotubes.

1. 前言

工業科技發展日新月異，伴隨各種工業污染危害地球生態，使能源及環境問題逐漸受到重視，近年來也吸引許多研究者進行能源議題之研究，而在材料性質改善於燃料電池電極方面格外受到矚目。此外，在人類不斷講求生活品質下，如紡織、印刷等產業會使用大量染劑及化學藥劑，同時也將產生大量染整廢水；若這些廢水未經適當處理就直接排放，不但會造成水質、環境污染，更會對人體造成健康危害；因此，使污染物處理技術隨著環境之議題備受關注。

芬頓為一種高級氧化程序，其可提供具高活性氫氧自由基之·OH，並藉由高氧化能力·OH 進行有機污染物攻擊，可使污染物結構遭到破壞，達到脫色降解之目的^[1]。芬頓反應(Fenton reaction)為英國科學家芬頓(Henry John Horstman Fenton)發現，利用亞鐵離子(Fe²⁺)和過氧化氫(hydrogen peroxide, H₂O₂)反應產生氫氧根自由基(hydroxyl radical, ·OH)和氧化羥基自由基(peroxyl radical, HOO·)，藉由此反應產生的·OH 用來氧化分解來自工廠排放的廢水或化學污泥廢棄物中的有機污染物。Ai 等人指出^[2]，芬頓已被證明為處理有機廢水中最有效的高級氧化程序。然而芬頓反應會在反應過程中產生大量鐵汙泥，為改善此缺點，其後便發展為電芬頓反應。電芬頓反應中，亞鐵離子可藉由陰極接受電子還原而成，降低反應程序中產生的鐵汙泥。以達到淨化排放水及降低其污染，其化學反應式如(1)~(3)所示^[3]。若電芬頓系統與燃料電池陰極結合，將能具有系統自我保持及功能強化等機能，而近年來有許多

相關研究指出，電極材料特性可透過表面形貌及織構進行改善，因此相關領域之研究也漸漸往材料改質或表面修飾等方向發展^[4, 5]。由於電極的特性是影響系統反應效率的重要因素，良好導電性、耐蝕性、高比表面積及穩定性是作為理想電極的主要指標^[6]，而以金屬材料作為電極雖然其導電性能可以得到良好的發揮，但容易腐蝕的特性也將隨之成為研究的重點之一。因此本研究選用之鈦電極所擁有金屬之良好導電性、抗腐蝕性及化學穩定性，製備具發展潛力陰極電極。



二氧化鈦(Titanium dioxide, TiO₂)奈米管製備的方法主要分為四種，有模板製造法(Template Replica Process)、水熱合成法(Hydrothermal Method)、溶膠凝膠法(Sol-Gel Method)和陽極處理法(Anodization)^[7]。其中，陽極處理法是利用電化學陽極氧化處理方式製得 TiO₂ 奈米管，此種方法相對於模板法、水熱法更為簡單，不但製程簡易，且成本低廉，且其最大的特色在於所製備出的奈米孔洞結構，可以藉由參數調整得到孔洞大小均勻、排列整齊的奈米多孔結構。陽極處理法製備 TiO₂ 奈米管其形成機制分為三個階段，形成氧化薄膜(Oxide layer initially formed)、孔洞形成(Pore formation occurs)及奈米管形成(Nanotubes formation)^[8]。首先將在陽極處理製程施加電位於金屬鈦電極，促使發生水的電解，此時鈦離子與氧離子結合，於材料表面將形成鈦的

氧化物薄膜，造成電阻極化現象，此稱為阻障層 (barrier layer)；接著電位於此時的施加會對鈦氧化物薄膜產生局部化學溶解 (chemical dissolution)，使阻障層壁膜發生離子化而呈現多孔層 (porous layer)。最後隨著時間繼續增長，電場與氟離子對鈦與氧化鈦薄膜所造成的局部化學溶解程度繼續增加，漸漸由孔洞轉變為奈米管狀結構^[9]。

本研究藉由陽極處理法控制反應電位 60 V、40 V 和 20 V 製備不同孔徑大小的 TiO₂ 奈米管狀結構作為系統陰極電極，冀能建構良好的導電性、耐蝕性、高比表面積及穩定性之電極為目標。實驗採用 RhB 染劑作為電芬頓系統之脫色率檢測指標，驗證系統整體效率，以提供燃料電池未來進一步發展與應用。

2. 實驗方法

2.1 實驗流程

本研究第一階段先進行相關文獻蒐集並深入探討其理論與內容；接著進行極板製備，包含前處理、酸蝕處理及陽極處理；接續進行實驗及透過各項儀器進行輔助分析。實驗包含四點探針 (Four-Point Probe) 量測導電性、線性掃描伏安法 (Linear sweep voltammetry, LSV) 對電極產生過氧化氫之能力、掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM) 觀察表面形貌、極化曲線塔弗外插法 (Tafel extrapolation) 探討抗腐蝕性能及電芬頓系統 RhB 染劑脫色實驗之降解率 (Decolorization)；最後將統整數據和文獻資料進行結果與討論及提出結論。本研究之實驗流程，如圖 1 所示。

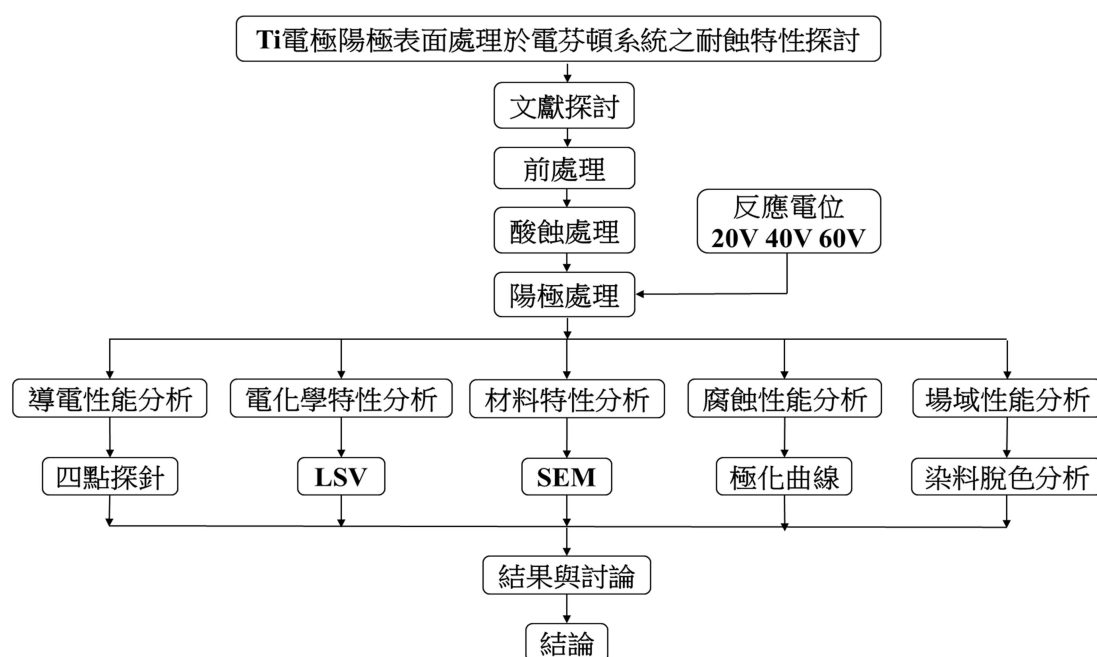


圖 1 實驗架構圖。

Figure 1 Experimental flow diagram.

2.2 陽極處理極板製備

首先使用 #100 ~ #1000 號水砂紙將極板依序進行研磨，接續將極板置入鍛燒爐進行加熱至 450 °C 並持溫 6 小時。待其冷卻後取出並於室溫

環境下，將試片浸泡於 1.13 M NH₄F - 4.5 M HNO₃ 之酸洗液進行酸蝕處理 10 分鐘。而後於 0.3 wt. % NH₄F、98 wt. % 乙二醇及 2 wt. % 去離子水之電解液進行陽極處理，其反應溫度及時間

為 10 °C、10 分鐘，反應電位分別為 60 V、40 V 和 20 V。

2.3 實驗環境場域

本實驗使用三極式電化學系統及電化學工作站於 250 mL 燒杯槽體中進行。輔助電極為鉑金片，工作電極為本研究陽極處理之極板，參考電極為 Ag/AgCl，工作電極與對電極間距約為 15 mm。電解槽內之反應溶液部分，參閱本實驗室之先期研究成果^[10]，槽體內使用硝酸鉀(KNO₃)和硫酸亞鐵(FeSO₄·H₂O)構成之溶液，而後滴定 RhB 染劑並利用稀硝酸將反應溶液 pH 值調整至 3.0；實驗過程透過外部空氣幫浦打入氧氣(O₂)，同時放入磁石攪拌使溶液均勻。藉由可見光分光光度計進行系統染料脫色率解析，以波長 550 nm 量測吸光度隨時間之變化值，反應時間為 30

分鐘。實驗環境場域架設如圖 2 所示，實驗配置及實驗參數則分別詳列於表 1 與表 2。

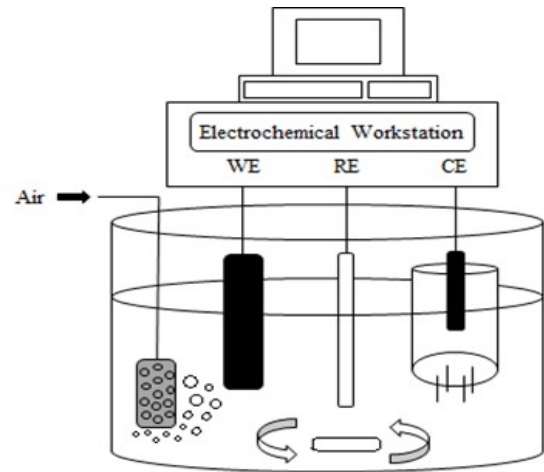


圖 2 電芬頓系統裝置示意圖。
Figure 2 Schematic diagram of electro-Fenton system.

表 1 實驗配置表。

Table 1 Configuration of experiment.

編號	陽極	陰極	參考電極
1	Pt	450 °C-TiO ₂ /Ti	Ag/AgCl
2	Pt	60 V-Acid Etched-450 °C-TiO ₂ /Ti	Ag/AgCl
3	Pt	40 V-Acid Etched-450 °C-TiO ₂ /Ti	Ag/AgCl
4	Pt	20 V-Acid Etched-450 °C-TiO ₂ /Ti	Ag/AgCl

表 2 實驗參數表。

Table 2 Parameters of experiment.

系統變因	RhB 濃度	Fe ²⁺ 濃度	KNO ₃	pH 值	工作電位
固定參數	5 ppm	20 ppm	0.125 M	3.0	-0.7 V vs. Ag/AgCl

3. 結果與討論

3.1 四點探針導電性能分析

電極的導電能力是影響電芬頓系統反應效能的重要因素。若電極能提供更多的自由電子(e⁻)參與反應，則系統之整體降解效率將有所增加，如電芬頓系統反應式(1)所示。因此，藉由四點探針可以量測到各電極之片電阻(Sheet resistivity, R_s)，並由歐姆定律及片電阻公式得出電阻率

(Resistivity, ρ)，而電阻率的倒數即為電導率(Conductivity, σ)，是表達物質可傳導電子性質之物理量。顯示，未經陽極處理之 Ti 電極與經 60 V、40 V 及 20 V 陽極處理之 Ti 電極，其電阻率(ρ)分別為 281.15、0.391、2791.71 和 986.55 Ω·m，而其倒數之電導率(σ)分別為 3.56 × 10⁻³、2.56、3.58 × 10⁻⁴和 1.01 × 10⁻³ S/m；顯示，陽極處理電位為 60 V 時擁有最高電導率 2.556 S/m，

相較於其他電極高出約 1,000 倍；電導率愈大代表電極之單位面積通過更多電流，促使自由電子(e⁻)傳遞更佳，表示系統進行時將有最多的響應電流通過，能夠有效提升整體效率。

3.2 線性掃描伏安法響應電流分析

過氧化氫(H₂O₂)生成能力亦為電芬頓系統中的重要指標。當 H₂O₂ 產率愈高，其生成·OH 之能力則愈強，如電芬頓系統反應式(1)所示。響應電流愈大，即線性掃描伏安法之響應電流值可反映電極 H₂O₂ 之生成特性。因此本實驗透過線性掃描伏安法量測各電極之響應電流。

由圖 3 顯示，不同陽極反應電位 Ti 電極在電位區間-0.6 ~ -0.8 V 間觀察到峰值電流響應，因此取-0.7 V 作為電芬頓系統中之最佳工作電位。於-0.7 V 工作電位區間，未經陽極處理之 Ti 電極與陽極處理 60 V、40 V 及 20 V 之 Ti 電極其響應電流分別為-8.58、-11.05、-8.21 和-6.92 mA。亦即當陽極處理反應電位為 60 V 時，相較於其它電極將能有最大的響應電流值，表示陽極處理 60 V 所製備之 Ti 電極於電芬頓反應時，其 H₂O₂ 產生能力為最佳。此與 Wang 等人^[11]利用石磨氾滲 N₂ 及 O₂ 進行 LSV 量測，顯示在一定範圍內將出現峰值電流響應能夠最有效產生過氧化氫之結果相符，而過峰值電流後會再次電流迅速增大，歸因為析氫負反應之發生，因此並非響應電流愈大效果愈佳。另外，Sun 等人^[12]以不同水含量之電解液於 Ti 板進行陽極處理及後續 LSV 量測，顯示出水含量為 2 vol%時其峰值電流響應為最大，高於 1 vol%、其次 5 vol%、再者 10 vol%之水含量；亦即在光電轉換效率之表現上，擁有最大響應電流為 2 vol%電極，其最佳達 4.12%。

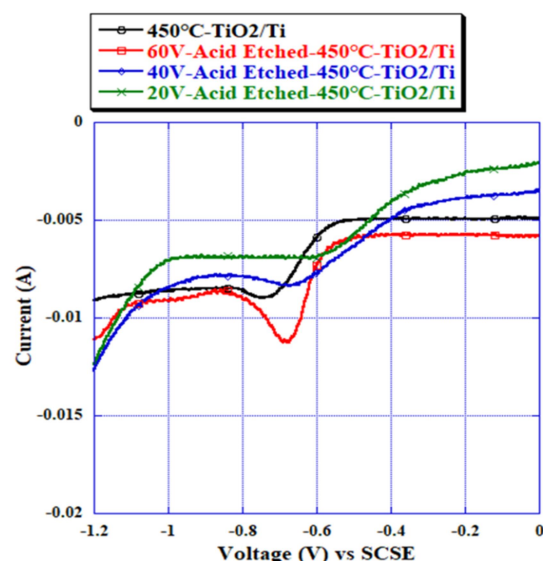


圖 3 不同陽極反應電位 Ti 電極之線性掃描伏安曲線圖。

Figure 3 Linear sweep voltammetry curves of Ti electrode with different anodization voltage.

3.3 掃式電子顯微鏡表面形貌觀察

文獻皆證實陽極處理反應電位愈大，其相對之孔徑會愈大，管長亦愈長，但隨著反應電位及反應時間等參數的提升，表面奈米結構會愈脆弱且容易有破裂之情形產生^[13]。因此本實驗藉由掃式電子顯微鏡(SEM)來觀察電極之表面形貌。

由圖 4(a) ~ (c)顯示，在 SEM 放大 50,000 倍之觀察下，隨著陽極處理之反應電位愈大，其相對之孔徑亦隨之明顯增大，且孔洞之分佈均勻井然有序。Hajjaji 等人^[14]以 20、30、40、50、60 及 70 V 對 Ti 板於室溫分別陽極處理 2 小時後，於 400 °C 持溫 3 小時做退火處理，最後使用奈米銀粒子進行光還原法表面修飾之；顯示其平均孔徑分別為無形成、無形成、59.6、93.6、96.6 和 100.9 nm。Tenkyong 等人^[15]對 Ti 板以 30、40、50 及 60 V 分別陽極處理 3 小時後，於 450 °C 持溫 3 小時進行退火處理；顯示其平均孔徑為 81、146、160 和 200 nm，其平均管長為 1.63、2.41、3.07 和 7.8 μm。Mansoorianfar 等人^[16]使用 Ti6Al4V 合金作為基材，以 50、60 及 75 V 於 25

°C分別陽極處理 60 分鐘，顯示其平均孔徑為 77、94 和 110 nm，其平均管長為 2.5、3.2 和 3.4 μm 。綜上所示，配合文獻之孔徑及管長為參

考，所製備之陽極處理 Ti 電極相較於未修飾 Ti 電極之表面，隨著陽極處理反應電位愈大，其相對之孔徑亦會愈大，有利於電極比表面積提升。

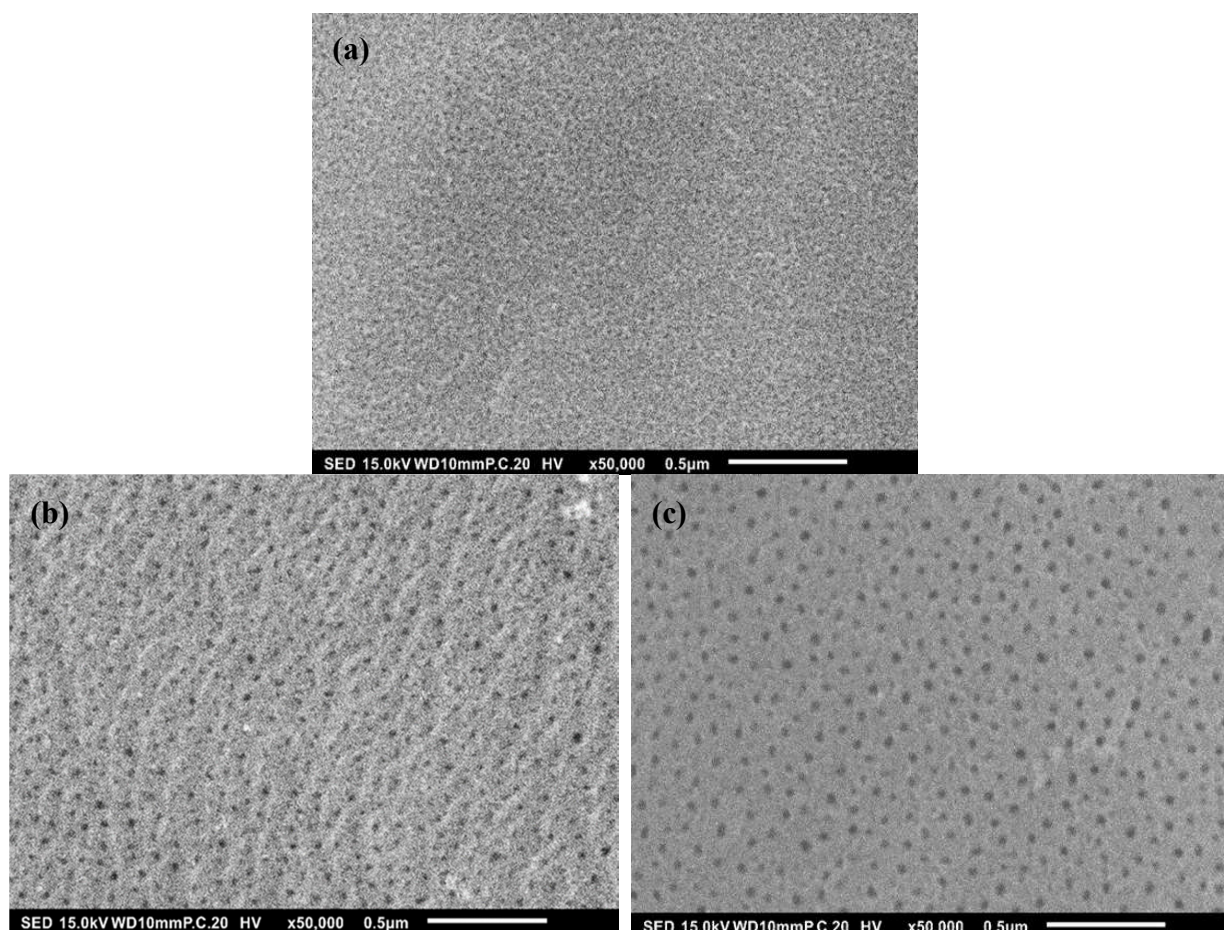


圖 4 不同陽極反應電位 Ti 電極之 SEM 表面形貌圖(a) 20 V，(b) 40 V，(c) 60 V。

Figure 4 SEM images of Ti electrode with different anodization voltage (a) 20 V, (b) 40 V, (c) 60 V.

3.4 極化曲線抗腐蝕耐性分析

電芬頓場域中其環境通常為酸性(pH 值約 2 ~ 3)條件，若電極材料選取是使用金屬類，當腐蝕產生即電極質量有所損失時，將會影響電極之穩定性，而後導致系統整體性能下降。因此電極亦需具備相當耐蝕性，藉由極化曲線的量測與塔弗外插法的應用，以此分析各電極之腐蝕耐性。

圖 5 為不同陽極反應電位 Ti 電極之動電位極化曲線圖，配合塔弗外插法得到表 3 之腐蝕電位(E_{corr})和腐蝕電流(i_{corr})。腐蝕電位代表材料開

始發生腐蝕之電位，因此腐蝕電位愈正表示抗腐蝕性能愈佳；腐蝕電流代表材料開始腐蝕後腐蝕進行之速率，而腐蝕電流愈小則表示腐蝕進行之速率愈慢。結果顯示，未經陽極處理之 Ti 電極與陽極處理 60 V、40 V 及 20 V 之 Ti 電極其 E_{corr} 分別為 91.17、27.33、-119.01 和 -98.59 mV， i_{corr} 分別為 26.28、39.72、403.9 和 297.7 nA，可看出經 450 °C 退火處理之 TiO_2 薄膜層其抗腐蝕性能優於陽極處理後之 TiO_2 奈米管狀結構薄膜層。腐蝕電流方面，Li 等人^[17]使用 AZ91D 鎂合

金並藉由濺鍍法鍍上鈦，再以 20 V 進行陽極處理 4 小時後，於 450 °C 持溫 3 小時進行退火處理；發現經陽極處理後之 TiO₂ 鍍層其抗腐蝕能力優於純鈦鍍層再者基材，證實 TiO₂ 奈米管狀結構對保護基材腐蝕是有效的。Munirathinam 等人^[18]對 Ti 板以 20 V 於室溫陽極處理 1 小時，而後進行 2 小時的 325、450 及 600 °C 之退火處理；顯示經退火處理 450 °C 後呈純銳鈦礦相，其抗腐蝕性優於退火 600 °C 呈銳鈦礦相混少許金紅石相之 TiO₂ 奈米管狀結構，證實經退火處理擁有結晶相後能提升其抗腐蝕能力。

經過陽極處理後之 TiO₂ 奈米管狀結構其抗腐蝕能力及腐蝕速率對保護基材腐蝕是有效的，其次呈純銳鈦礦相之 TiO₂ 奈米管狀結構對抗腐蝕能力亦為有效。因此，本研究使用 450 °C 退火處理及陽極處理之方法對抗腐蝕耐性是有效的；而未經陽極處理之 TiO₂ 薄膜層其抗腐蝕性能優於陽極處理後之 TiO₂ 奈米管狀結構薄膜層之結果是符合預期的，因 TiO₂ 奈米管狀結構是為多孔性質，相較於未經陽極處理 TiO₂ 之緻密氧化層其抗腐蝕能力是能夠預測的。因此，本研究便著重於探討如何提升 TiO₂ 奈米管狀結構之抗腐蝕性能以不至遜於緻密 TiO₂ 氧化層；結果顯示，60 V 之 TiO₂ 奈米管狀結構其腐蝕電位遠大

於 40 及 20 V，而與 TiO₂ 氧化層則差距 63.84 mV；腐蝕電流方面，60 V 之 TiO₂ 奈米管狀結構優於 40 V 及 20 V 約 10 倍，而僅與 TiO₂ 氧化層差距 13.44 nA。綜上所示，陽極處理 60 V 電極之 TiO₂ 奈米管狀結構在抗腐蝕耐性部分有非常優越表現，並不與未經陽極處理電極之 TiO₂ 氧化層差距過大，亦為相當優良抗腐蝕材料。

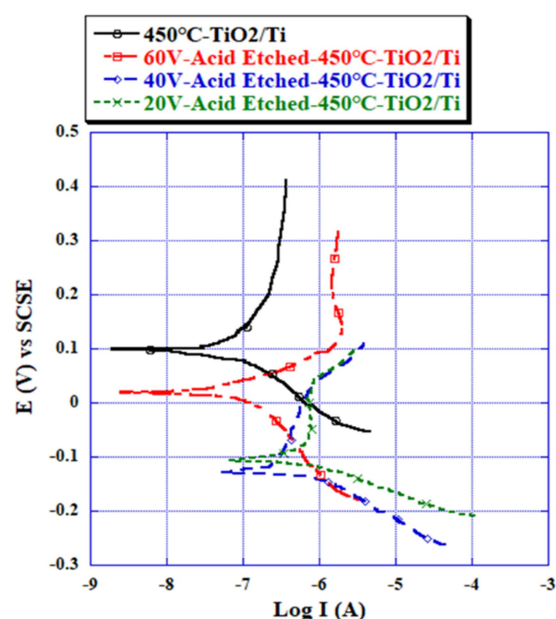


圖 5 不同陽極反應電位 Ti 電極之動電位極化曲線圖。

Figure 5 Polarization curves of Ti electrode with different anodization voltage.

表 3 極化曲線塔弗外插法腐蝕電位(E_{corr})及腐蝕電流(i_{corr})。

Table 3 Corrosion potential (E_{corr}) and corrosion current (i_{corr}) from the polarization curves with Tafel extrapolation.

極板	60 V-Acid Etched- 450 °C-TiO ₂ /Ti	40 V-Acid Etched- 450 °C-TiO ₂ /Ti	20 V-Acid Etched- 450 °C-TiO ₂ /Ti	450 °C-TiO ₂ /Ti
E_{corr} (mV)	27.33	-119.01	-98.59	91.17
i_{corr} (nA)	39.72	403.9	297.7	26.28

3.5 RhB 脫色實驗效能分析

本實驗為此研究之場域性能驗證，使用 RhB 為染劑，以 550 nm 為特徵波長藉由分光光度計

讀取吸光值並每 3 分鐘記錄一次，再換算成各工作電極之 30 分鐘 RhB 染料脫色率，對電芬頓系統之效能於相同時間內進行各電極分析。

由圖 6 顯示，不同陽極反應電位 Ti 電極於最佳工作電位-0.7 V 進行電芬頓系統陰極之 RhB 染料脫色，未經陽極處理之 Ti 電極與陽極處理 60V、40V 及 20V 之 Ti 電極其脫色率分別為 32.0、52.9、21.9 與 27.6%。根據四點探針實驗結果，電極的導電能力由陽極處理 60 V 電極之導電性能最優，且與脫色率之趨勢一致，表示電極的導電能力與脫色率成正相關；另線性掃描伏安法(LSV)方面，探討電極之響應電流亦顯示陽極處理 60 V 電極擁有最佳之 H₂O₂ 產生能力。綜上所示，陽極處理 60 V 電極於電芬頓系統中表現出最優之 RhB 染料脫色率達 52.9%，相較未經陽極處理之 Ti 電極高出 1.65 倍。而 40 V 及 20 V 電極則因管壁厚度影響其電容值以進一步降低導電性^[19]，導致脫色率有較差表現。可見應用陽極處理法 60V 製備電芬頓系統 Ti 電極能有效提升系統脫色效率。

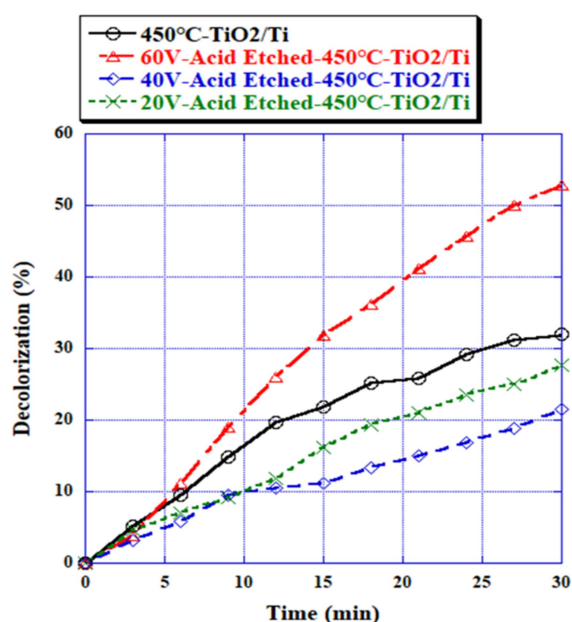


圖 6 不同陽極反應電位 Ti 電極於電芬頓系統陰極之 RhB 脫色比較圖。

Figure 6 The RhB decolorization of Ti electrode with different anodization voltage in electro-Fenton system.

4. 結論

本研究 Ti 電極陽極表面處理於電芬頓系統之耐蝕特性探討，獲致結論如下：

- (1) 以陽極處理 60 V 電極擁有最高電導率為 2.56 S/m，相較於其他電極高出約 1,000 倍；且於工作電位-0.7 V 區間，陽極處理 60 V 電極之響應電流為-11.05 mA，具最大電化學響應電流。
- (2) 隨著電位的提升，孔徑有明顯變大的趨勢；能夠觀察到利用陽極處理法確實有奈米級的孔洞於表面生成。
- (3) 以陽極處理 60 V 之 TiO₂ 奈米管狀結構其腐蝕電流優於 40 V 及 20 V 約 10 倍。顯見陽極處理 60 V 電極之 TiO₂ 奈米管狀結構雖為多孔性質，但抗腐蝕耐性並不會與未經陽極處理電極之 TiO₂ 差距過大。
- (4) 在最佳工作電位-0.7 V 時，陽極處理 60V 電極於電芬頓系統陰極 30 分鐘 RhB 染料脫色率達 52.9%，其相較未經陽極處理之 Ti 電極提升 1.65 倍，而 40 V 及 20 V 電極則因氧化層導致脫色率有較差的表現。

綜上，本研究製備完成之電芬頓系統 Ti 電極，具未來進一步研究與應用價值。

致謝

本研究承蒙科技部研究計畫編號 MOST 106-2221-E-197-018；MOST 107-2221-E-197-023、奈米氮化鈦電極研發於電芬頓高級氧化程序特性之研究之支持，使計畫得以順利進行，特此致上感謝之意。

參考文獻

- [1] 鄭佩珊，「應用電化學合成過氧化氫處理染料廢水(RB5)之研究」，國立中興大學環境工程學系碩士論文，2011。

- [2] “Electro-Fenton Degradation of Rhodamine B Based on a Composite Cathode of Cu₂O Nanocubes and Carbon Nanotubes”, Z. H. Ai, H. Y. Xiao, T. Mei, J. Liu, L. H. Zhang, K. J. Deng, and J. R. Qiu, *The Journal of Physical Chemistry C*, 112 (2008) pp. 11929-11935.
- [3] “Simultaneous processes of electricity generation and p-nitrophenol degradation in microbial fuel cell”, X. Zhu and J. Ni, *Electrochemistry Communications*, 11 (2009) pp. 274-277.
- [4] “Surface treatment with Fenton for separation of acrylonitrile-butadiene-styrene and polyvinylchloride waste plastics by flotation”, J. c. Wang, H. Wang, L. l. Huang, and C. q. Wang, *Waste Management*, 67 (2017) pp. 20-26.
- [5] “Optimization of Fenton process using response surface methodology and analytic hierarchy process for landfill leachate treatment”, N. Biglarijoo, S. A. Mirbagheri, M. Ehteshami, and S. M. Ghaznavi, *Process Safety and Environmental Protection*, 104 (2016) pp. 150-160.
- [6] “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.
- [7] “Double-sided anodic titania nanotube arrays :a lopsided growth process”, L. Sun, S. Zhang, X. W. Sun, X. Wang, and Y. Cai, *Langmuir*, 26 (2010) pp. 18424-18429.
- [8] 張智信, “陽極處理法製備二氧化鈦奈米管狀結構並應用於染料敏化太陽能電池之研究”, 國立臺北科技大學材料科學與工程研究所碩士論文, 2008。
- [9] “The formation mechanism of titania nanotube arrays in hydrofluoric acid electrolyte”, J. Bai, B. Zhou, L. Li, Y. Liu, Q. Zheng, J. Shao, X. Zhu, W. Cai, J. Liao, and L. Zou, *Journal of Materials Science*, 43 (2008) pp. 1880-1884.
- [10] “Study on decolorization of Rhodamine B by SS304L, SS316 stainless steel and titanium cathode electrode in dual-cell Electro-Fenton”, Y. T. Wang, Y.C. Hsieh, Y. C. Lin, and Y. H. Li *Journal of the Chinese Society of Mechanical Engineers*. 40 (2019) pp. 407-412.
- [11] “Preparation and characterization of a novel KOH activated graphite felt cathode for the electro-Fenton process”, Y. Wang, Y. Liu, K. Wang, S. Song, P. Tsiakaras, and H. Liu, *Applied Catalysis B: Environmental*, 165 (2015) pp. 360-368.
- [12] “Influence of water content on the formation of TiO₂ nanotubes and photoelectrochemical hydrogen generation”, Y. Sun, Q. Zhao, G. Wang, and K. Yan, *Journal of Alloys and Compounds*, 711(2017) pp. 514-520.
- [13] 王翔生, “利用陽極處理法製備二氧化鈦奈米孔洞結構對類骨母細胞生物相容性之研究”, 國立臺北科技大學化學工程研究所碩士論文, 2014。
- [14] “Bacterial adhesion and inactivation on Ag decorated TiO₂-nanotubes under visible light: Effect of the nanotubes geometry on the photocatalytic activity”, A. Hajjaji, M. Elabidi, K. Trabelsi, A. A. Assadi, B. Bessais, and S. Rtimi, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 170 (2018) pp. 92-98.

- [15] “Structural modulation and band gap optimisation of electrochemically anodised TiO₂ nanotubes”, T. Tenkyong, J. S. S. Mary, B. Praveen, K. Pugazhendhi, D. J. Sharmila, and J. M. Shyla, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 83 (2018) pp. 150-158.
- [16] “Preparation and characterization of TiO₂ nanotube arrays on Ti6Al4V surface for enhancement of cell treatment”, M. Mansoorianfar, M. Tavoosi, R. Mozafarinia, A. Ghasemi, and A. Doostmohammadi, *Surface and Coatings Technology*, 321 (2017) pp. 409-415.
- [17] “Fabrication and corrosion behavior of TiO₂ nanotubes on AZ91D magnesium alloy”, J. Li, X. He, R. Hang, X. Huang, X. Zhang, and B. Tang, *Ceramics International*, 43 (2017) pp. 13683-13688.
- [18] “Role of crystallinity on the nanomechanical and electrochemical properties of TiO₂ nanotubes”, B. Munirathinam and L. Neelakantan, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 770 (2016) pp. 73-83.
- [19] “Enhancement of electro-chemical properties of TiO₂ nanotubes for biological interfacing”, D. Khudhair, H. A. Hamedani, J. Gaburro, S. Shafei, S. Nahavandi, H. Garmestani, and A. Bhatti, *Materials Science and Engineering: C*, 77 (2017) pp. 111-120, 2017.