

鈹複合奈米碳管鈦電極之電沉積時間參數探討 Discussion on Electrodeposition Time Parameters of Bismuth and Carbon Nanotubes Compositing on Titanium Electrode

王宜達^{*1}、李宸均¹
Yi-Ta Wang^{*1}, Chen-Jiun Li¹

中文摘要

隨著科技進步與人口增加，能源議題為近年來各國所關注，燃料電池具有陽極產電陰極淨化廢水功能，系統陰極結合電芬頓高級氧化程序，將具備自我保持機制；而電極特性為影響電芬頓系統效能關鍵因素。鈹具備良好耐腐蝕性及穩定性；奈米碳管具備良好電導性及高比表面積；鈹具備良好電化學活性，均具備良好電極材料之特性。本研究藉不同電沉積時間在鈹基材表面製備複合電極，並以(1) 掃描式電子顯微鏡進行形貌觀察；(2) 接觸角分析電極表面親水性變化；(3) 線性掃描伏安法評估過氧化氫生成能力；(4) 循環伏安法進行電極活性面積量測；(5) 鐵弗外插法觀察電極抗腐蝕能力；(6) RhB (Rhodamine B) 降解率量測。結果顯示，在電沉積時間 5 分鐘電極，系統具最佳效能，其電芬頓系統 30 分鐘脫色率可達 68.5 %；結果可提供電芬頓系統陰極未來研究及應用參考。

關鍵詞：鈹、奈米碳管、鈹、電沉積、電芬頓。

Abstract

With the advancement of technology and the enhancement in population, energy issues have attracted the attention of countries in recent years, the fuel cell has the functions of anode electricity generation and cathode wastewater purification, the cathode system combined with the advanced oxidation processes of Electro-Fenton, which can construct self-holding mechanism; the characteristics of electrode are the key factors affecting performance of the Electro-Fenton system. Titanium has good corrosion resistance and stability; carbon nanotubes have good electrical conductivity and high specific surface area; bismuth possesses good electrochemical activity, all of these are suitable to apply to electrode. In this study, composite electrodes were prepared on the surface of titanium by different electrodeposition times, and the experimental results were

收到日期：110 年 02 月 17 日

修訂日期：110 年 03 月 30 日

接受日期：110 年 05 月 16 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

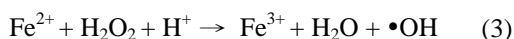
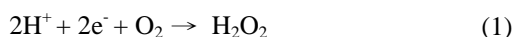
*聯絡作者：ytwang@niu.edu.tw

carried out by : (1) SEM surface observation ; (2) contact angle measurement to analyze the hydrophilicity for surface ; (3) linear sweep voltammetry to evaluate the ability to generate H_2O_2 for cathode; (4) cyclic voltammetry to calculate the active area for each electrode ; (5) Tafel extrapolation to measure the corrosion resistance for electrode ; (6) decolorization test for Rhodamine B in Electro-Fenton system. The results show that the composite electrode prepared at 5 min by electrodeposition exhibited the best performance, which the decolorization rate of the Electro-Fenton system can reach 68.5 % in 30 min. It is expected that results will provide reference for the cathode application of the Electro-Fenton system in future.

Keywords: Bismuth; Carbon nanotubes; Titanium; Electrodeposition; Electro-Fenton.

1. 前言

目前地球人口總數已超過 70 億人口，科技及能源技術也隨著人口總數受到重視，但隨之而來的工業污染與替代能源對環境的影響性日益增大，其中未經處理直接排放之工業有機廢物對環境所造成汙染問題，已成為全體人類不得不重視的議題。電芬頓(Electro-Fenton)為一種高級氧化程序，系統經由外部電壓協助產生具強氧化能力的活性物，例如：氫氧自由基($\bullet OH$)，進行破壞並有效降解有機汙染物。系統反應將溶氧於陰極還原為過氧化氫(H_2O_2)，反應槽內三價鐵離子(Fe^{3+})可透過電子轉移還原為二價鐵離子(Fe^{2+})，二價鐵離子作為催化劑與過氧化氫反應形成三價鐵離子與氫氧自由基，而該強氧化能力的氫氧自由基可進行破壞有機汙染物結構，以達成汙染物氧化及破壞之降解目的^[1]。且藉由持續供電提供三價鐵離子再還原為二價鐵離子循環保持作用，系統並接續與過氧化氫反應產生氫氧自由基，建構完成電芬頓自我循環，其反應方程式如式(1) ~ (3)所示^[2]。系統可進一步結合燃料電池陰極，建置陰陽兩極運轉保持與系統功能強化機能。其中電極性能為影響電芬頓系統效能之最為關鍵因素^[3]，因此，如何有效的改善電極性能，以達到提升電芬頓系統最高效能為目前最受關注議題。



電極特性為影響系統反應效率優劣的重要因素，其基本特性條件需滿足：高電流密度導電性、高產出過氧化氫之電化學能力、高析氫電位、高比表面積與良好的耐蝕性等。鈦基材(Titanium, Ti)具有良好耐蝕性^[4]；奈米碳管(Carbon nanotube, CNT)具有高比表面積及導電特性^[5]；金屬鉍(Bismuth, Bi)則可提供良好電化學氧化性能及高析氫電位^[6]，且不同表面形貌金屬鉍將可產生相異之特性^[7]。本研究透過電泳沉積(Electrophoretic deposition)技術進行奈米碳管沉積於鈦基材形成複合式電極，再透過電沉積(Electrodeposition)技術將金屬鉍沉積於奈米碳管/鈦電極，探討金屬鉍在不同電沉積時間對於奈米碳管/鈦電極之電芬頓系統效能。

2. 實驗方法

2.1 實驗目的

本研究控制不同沉積時間將鉍及奈米碳管複合於鈦電極，探討應用於電芬頓系統陰極之系統效能。其實驗過程先以電泳沉積法進行奈米碳管沉積於鈦電極表面(CNT/Ti)，再接續進行金屬鉍沉積於奈米碳管/鈦電極表面(Bi/CNT/Ti)；探討複合電極應用電芬頓系統之脫色性能比較。

2.2 電極製備

本實驗電極材料以鈦板為基材，長 76 mm × 寬 25 mm × 高 0.7 mm，依序以#100 ~ #1000 號水砂紙進行在拋光研磨機上研磨，研磨完成後極

板再以超音波清洗機進行丙酮及乙醇溶液清洗，最後再以蒸餾水進行清洗，將電極表面油性及髒污去除。清洗後之鈦基材以硫酸 75 % 濃度為蝕刻液，在溫度 80 °C 進行蝕刻 30 分鐘，以提升後續電泳沉積操作性^[8]。

由於奈米碳管不易分散在溶劑中，可經化學修飾使奈米碳管表面產生具有極性的官能基團，以增加奈米碳管對水的親水性。本實驗利用酸化方式對奈米碳管進行改質^[9]，使奈米碳管表面官能基化；將奈米碳管加入混合比例 3:1 之硫酸/硝酸溶液中，在恆溫 70 °C 環境酸化改質 30 分鐘，使奈米碳管形成官能基化。完成後將 50 mg 經官能基化奈米碳管置入 100 mL 乙醇溶劑，同時添加 32 mg 硝酸鎂將其混合，使官能基化奈米碳管帶正電性^[10]；再以超音波震盪 30 分鐘使奈米碳管均勻分散於溶液，形成電泳沉積前驅物溶液。本實驗以 50 mL 燒杯為實驗槽體，架設直流 (DC) 電源供應器連接二極式電化學系統，系統陽極為鈦電極，陰極採用鈦電極，使用電源供應器

輸入 20 V，進行 2 分鐘電泳沉積。圖 1 為電泳沉積製備奈米碳管於鈦基材表面示意圖。

本實驗採用電沉積法之預鍍法，前驅物包括乙酸、醋酸鈉、硝酸鈹和檸檬酸鈉，其中硝酸鈹提供三價鈹離子以形成沉積物，乙酸和醋酸鈉將前驅物溶液製成 pH = 4.5 酸鹼值，檸檬酸鈉則扮演分散劑使鈹離子均勻分散溶液中^[11]；乙酸和醋酸鈉依 0.03 M 比例調配成緩衝液，再將硝酸鈹和 500 mL 去離子水混合，形成電沉積前驅物溶液；電沉積前驅物溶液需添加 100 ppm 三價鈹離子(Bi³⁺)。電化學實驗以 250 mL 燒杯為實驗槽體，藉由電化學工作站及三極式電化學系統進行電沉積法。系統架設以鈦電極為陽極(輔助電極)、奈米碳管修飾鈦電極為陰極(工作電極)、銀/氯化銀為參考電極，輔助電極與工作電極分別放置於相同深度且互相平行位置，電沉積電位設置 -0.85 V，電沉積時間分別為 1、3、5、7 及 9 分鐘。圖 2 為電沉積製備鈹修飾奈米碳管/鈦電極示意圖。

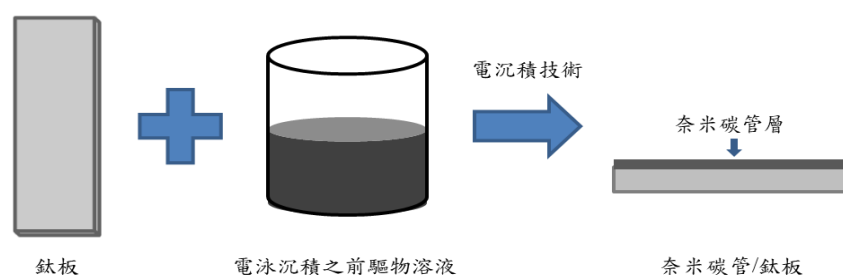


圖 1 以電泳沉積法製備奈米碳管修飾鈦基材示意圖(CNT/Ti)。

Figure 1 The procedure of electroplating for carbon nanotubes on titanium (CNT/Ti).

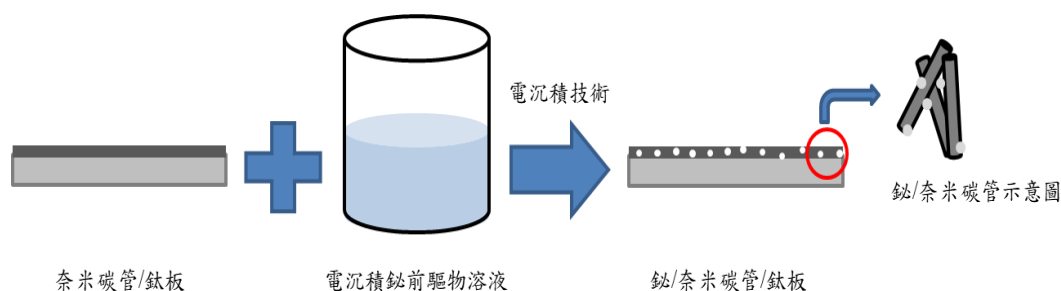


圖 2 以電沉積法製備鈹修飾奈米碳管複合鈦基材示意圖(Bi/CNT/Ti)。

Figure 2 The procedure of electrodeposition for bismuth on carbon nanotubes composite titanium (Bi/CNT/Ti).

2.3 電芬頓場域設置

本實驗以 250 mL 燒杯作為實驗槽體，連接電化學分析儀建構三極式電化學系統，工作電極為不同電沉積時間 (1、3、5、7 及 9 分鐘)之鈇/奈米碳管/鈦複合極板，陽極電極為鉑電極，參考電極為 Ag/AgCl。工作電極與陽極對電極間距約為 15 mm，槽體內溶液為 0.1 M 硝酸鉀(KNO₃)和 20 ppm 硫酸亞鐵(FeSO₄ • H₂O)，並在槽內加入 5 ppm 羅丹名 B (Rhodamine B, RhB)染劑，再利用硝酸控制槽體內溶液 pH 值為 3.0，接續以空氣幫浦打入 50 sccm 氧氣，並置入磁石進行攪拌器攪拌，確保溶液均勻性。RhB 染料脫色率方面，藉由可見光分光光度計並以波長 550 nm 進行隨時間變化之脫色度值量測，總反應時間為 30 分鐘。實驗環境場域架設，如圖 3 所示。

2.4 實驗量測

圖 4 為本研究實驗流程圖，包含：(1) 掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM)觀察不同沉積時間製備複合電極之表面結構；(2) 接觸角量測儀探討不同沉積時間修飾後電極表面親水性；(3) 線性掃描伏安法(Linear Sweep Voltammetry, LSV)分析電極應用於電芬頓系統之過氧化氫生成能力；(4) 循環伏安法(Cyclic Voltammetry, CV)探討電極氧化還原活性；(5) 鐵弗曲線(Tafel)量測以評估修飾後電極應用於電芬頓系統之腐蝕性；(6) 透過 RhB 染料模擬廢水，以可見光分光光度計進行 RhB 染料脫色分析，染料特徵波長為 550 nm，實驗皆進行 30 分鐘脫色率量測，探討不同鈇沉積時間修飾奈米碳管鈦電極於電芬頓系統之脫色效率。

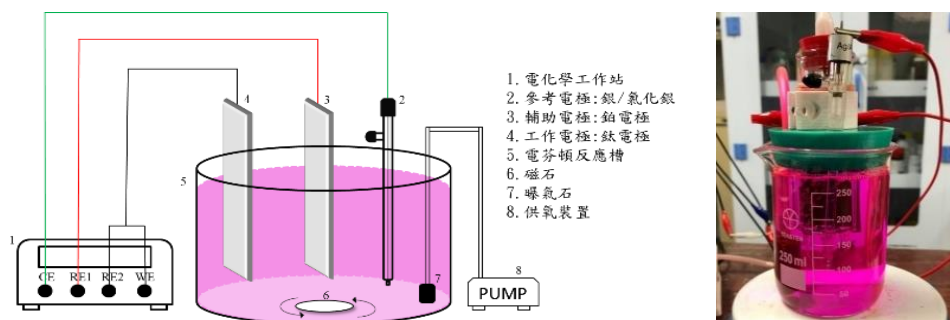


圖 3 實驗環境場域架設圖。
Figure 3 Architecture diagram of Electro-Fenton.

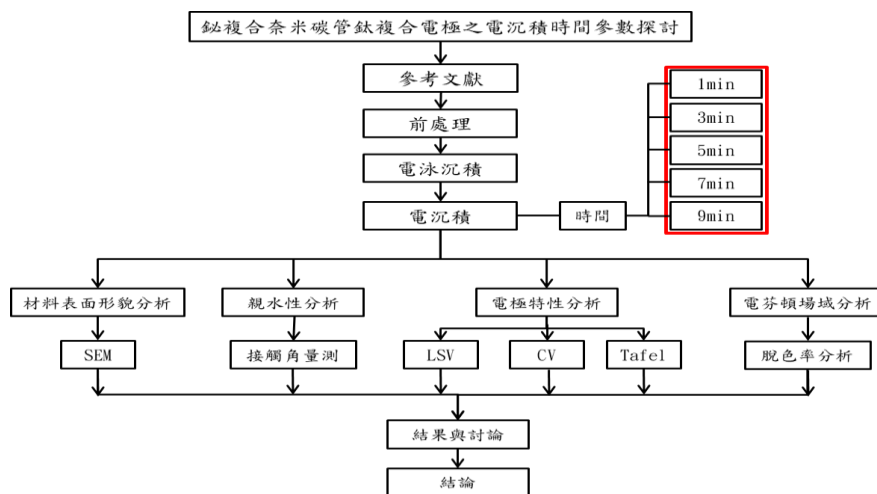


圖 4 實驗流程圖。
Figure 4 Experiment flow diagram.

3. 結果與討論

3.1 電沉積鈹之表面形貌分析

本研究將表面沉積奈米碳管(CNT/Ti)及經不同鈹沉積時間 1、3、5、7 及 9 分鐘製備 Bi/CNT/Ti 複合電極，藉由 SEM 進行表面微觀結構觀察，如圖 5(a) ~ (f)所示。其中，圖 5(a)呈現奈米碳管(CNT)之管狀結構，圖 5(b)可觀察到鈹沉積 1 分鐘表面多為纖維狀奈米碳管結構，整體鈹含量較少，只有少量鈹離子被還原為金屬鈹並沉積電極表面。圖 5(c)為鈹沉積時間 3 分鐘複合奈米碳管之表面形貌，相較於鈹沉積 1 分鐘已

可觀察到明顯的鈹沉積物。圖 5(d)為鈹沉積時間 5 分鐘複合奈米碳管之表面形貌，鈹沉積物分布較為平均且連續性方式生長於奈米碳管上。圖 5(e)為鈹沉積 7 分鐘，可觀察到鈹沉積物開始有層狀交錯，形成樹枝狀結構^[7]。圖 5(f)可觀察到鈹沉積 9 分鐘，鈹沉積物表面樹枝分層狀結構趨於明顯。綜上，不同沉積時間將影響鈹在材料表面沉積結構；隨著沉積時間越長，鈹金屬由點狀分布至平均分布，在至樹枝狀結構且連續性方式生長於奈米碳管上。

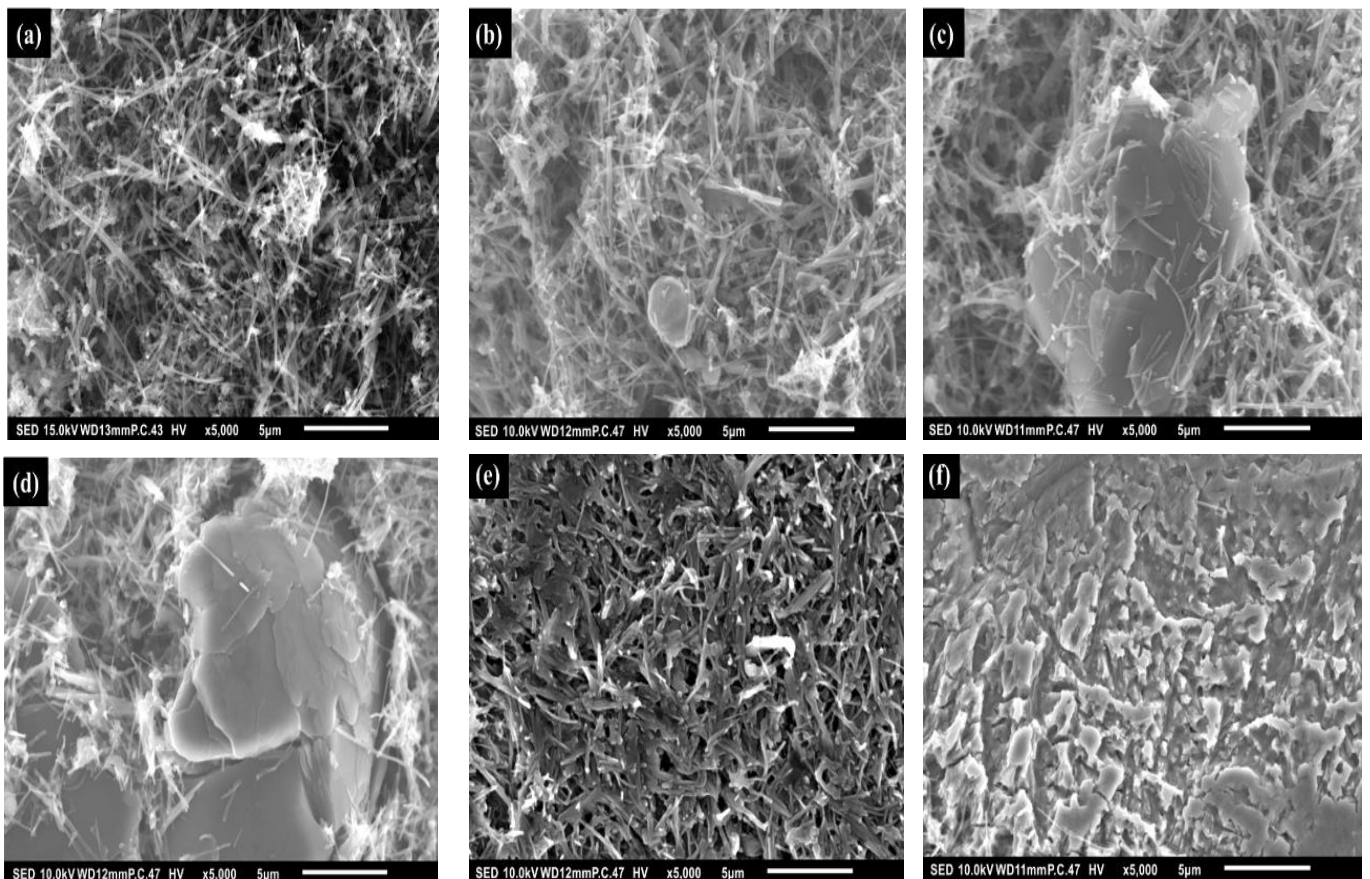


圖 5 不同沉積時間製備鈹複合奈米碳管鈹電極之表面形貌。
 (a) CNT/Ti ; (b) Bi-1 min/CNT/Ti ; (c) Bi-3 min/CNT/Ti ; (d) Bi-5 min/CNT/Ti ; (e) Bi-7 min /CNT/Ti ; (e) Bi-9 min/CNT/Ti 。

Figure 5 The surface morphology for composite carbon nanotubes with different deposition time of Bismuth. (a) CNT/Ti; (b) Bi-1 min/CNT/Ti; (c) Bi-3 min/CNT/Ti; (d) Bi-5 min/CNT/Ti; (e) Bi-7 min/CNT/Ti; (e) Bi-9 min/CNT/Ti.

3.2 接觸角之親水性分析

圖 6 為不同沉積時間製備 Bi/CNT/Ti 電極之接觸角量測結果；其中接觸角越小，代表電極與溶液間親水性越好，經 5 分鐘電沉積製備之複合電極，其表面接觸角最小。而當電沉積時間延長至 7 分鐘以上，電極表面接觸角提升，相較於電沉積 5 分鐘略為疏水，其結果與電極表面為樹枝狀結構相關。Su 等人指出，樹枝狀金屬鈹結構極低表面自由能，使電極表面呈現疏水現象^[7]。本實驗第 3.1 節以掃描式電子顯微鏡觀察不同電沉積時間 Bi/CNT/Ti 電極之表面形貌，電沉積時間延長至 7 分鐘以上，電極表面呈現樹枝狀結構，該結果與 Su 等人相似，均導致材料形成疏水現象。綜上，透過改變電沉積時間參數，接觸角最低可降低至 21.7°，呈現相當親水之特性，其結果將有助於促進陰極電極產生過氧化氫^[12]。

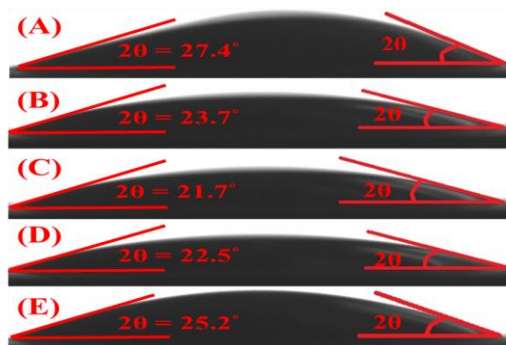


圖 6 經不同沉積時間製備 Bi/CNT/Ti 複合電極之接觸角量測圖 (A) Bi-1 min/CNT/Ti；(B) Bi-3 min/CNT/Ti；(C) Bi-5 min/CNT/Ti；(D) Bi-7 min/CNT/Ti；(E) Bi-9 min/CNT/Ti。

Figure 6 The contact angles for Bi/CNT/Ti prepared by different deposition time. (A) Bi-1 min/CNT/Ti; (B) Bi-3 min/CNT/Ti; (C) Bi-5 min/CNT/Ti; (D) Bi-7 min/CNT/Ti; (E) Bi-9 min/CNT/Ti.

3.3 線性掃描伏安法分析

本研究將以線性掃描伏安法(LSV)進行不同電極之電化學特性量測，分析該電極應用於電芬頓系統產過氧化氫之能力；圖 7 為不同沉積時間

製備 Bi/CNT/Ti 複合電極之線性掃描伏安曲線，於 Bi/CNT/Ti 複合電極於電芬頓系統最適工作電位-0.7 區間，經電沉積 1、3、5、7 及 9 分鐘製備 Bi/CNT/Ti 電極，應響應電流分別為 18.4、23.9、29.4、25.4 及 21.1 mA，可看出經電沉積 5 分鐘所製備之複合電極，量得最大響應電流。根據法拉第電解定律得知，反應物之產量與反應電量成正比，表示經電沉積 5 分鐘製備 Bi/CNT/Ti 電極應用於電芬頓系統，將擁有最佳過氧化氫之產生能力。Le 等人研究亦指出，電極表面若展現良好親水性時，電極產生過氧化氫之產量將會提高，因促進水溶液中溶氧更容易往陰極電極移動，並還原成過氧化氫^[12]；其結果與第 3.2 節相符。亦即，鈹沉積時間 5 分鐘之 Bi/CNT/Ti 電極有助於過氧化氫產生。

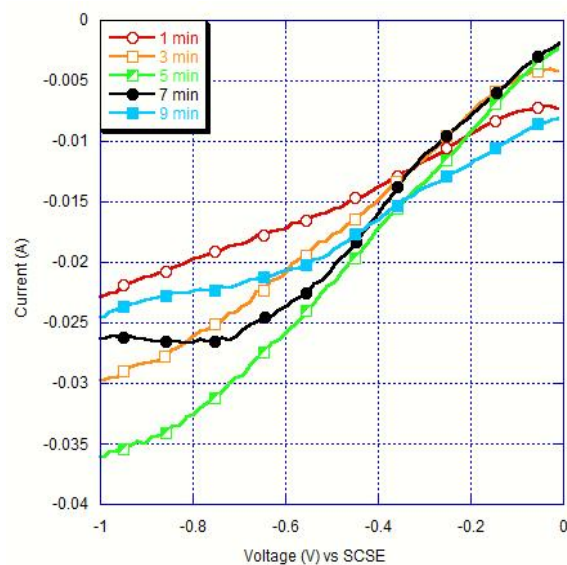


圖 7 不同鈹沉積時間之 Bi/CNT/Ti 電極線性掃描伏安量測電流-電位關係圖。

Figure 7 The linear sweep voltammetry curve of Bi/CNT/Ti prepared by different deposition time.

3.4 循環伏安法分析

本研究透過循環伏安法(CV)量測電極之響應電流，圖 8 為以不同沉積時間製備 Bi/CNT/Ti 電極之循環伏安曲線，藉由庫倫定律 $Q = I \times T$ ，

計算電極電荷捕獲量； Q 為電荷捕獲量(C)， I 為循環伏安曲線中每個掃描時間對應響應電流值， T 為總掃描時間。另偕同 Randles-Sevcik 方程式計算電極活性面積，如式(4)所示；其中 i_p 為響應電流， A 為電極電化學活性面積， D 為溶液分子擴散係數($D = 7.60 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$)， n 為電化學反應電子數($n = 1$)， γ 為電位掃描速率(10 mV/s)， C 溶液濃度(0.01 M)，掃描電位區間為 $1 \sim -1 \text{ V}$ 。表 1 顯示，不同鈹沉積時間之 Bi/CNT/Ti 之複合電極的電荷捕獲量分別為 4.37、4.46、4.83、4.55 及 4.42 C；電極之電化學活性面積分別為 12.81、13.08、14.16、13.35 及 12.95 cm^2 。文獻指出^[13]，電荷捕獲量多寡可以代表電極之氧化還原活性，Liang 等人指出，高電化學活性面積可提升陰極生成 H_2O_2 能力^[14]，與第 3.3 節結果相符。綜上，經電沉積 5 分鐘製備 Bi/CNT/Ti 複合電極獲得最佳電化學性質，可進一步提供電芬頓系統運行之優化機能。

$$i_p = 2.69 \times 10^5 \times AD^{0.5} \times n^{0.5} \times \gamma^{0.5} \times C \quad (4)$$

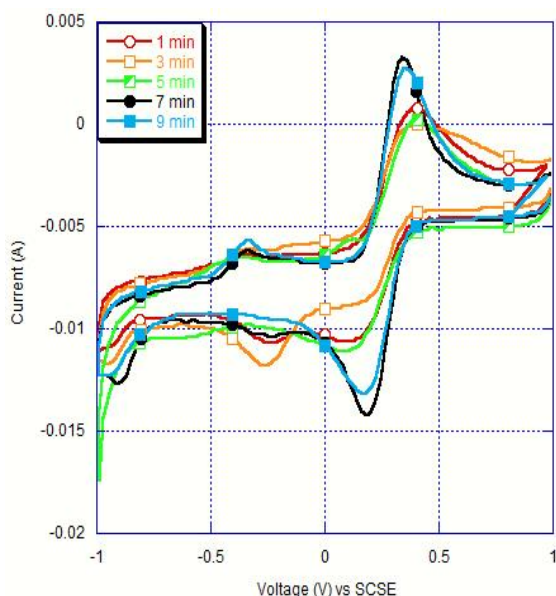


圖 8 不同鈹沉積時間之 Bi/CNT/Ti 電極循環伏安量測電流-電位關係圖。

Figure 8 The cyclic voltammetry curve of Bi/CNT/Ti prepared by different deposition time.

表 1 以循環伏安法(CV)測試不同沉積時間製備 Bi/CNT/Ti 電極之數據表。

Table1 The data for cyclic voltammetry of Bi/CNT/Ti prepared by different deposition time.

鈹沉積時間	峰值電流 (A)	電荷捕獲量 (C)	電極活性面積 (cm^2)
1 分鐘	0.0095	4.37	12.81
3 分鐘	0.0097	4.46	13.08
5 分鐘	0.0105	4.83	14.16
7 分鐘	0.0099	4.55	13.35
9 分鐘	0.0096	4.42	12.95

3.5 鐵弗腐蝕分析

本研究模擬電芬頓場域為 $\text{pH} = 3.0$ 之酸性環境，金屬類電極在酸性溶液下進行電芬頓反應易發生腐蝕現象，藉由鐵弗腐蝕評估不同電極應用於電芬頓系統抗腐蝕性能。表 2 為不同鈹沉積之複合電極之鐵弗曲線分析結果，其中，腐蝕電位越正，代表電極材料於電芬頓場域廢水中具較不易啟動腐蝕反應；而電沉積 7 分鐘之 Bi/CNT/Ti 複合電極於電芬頓系統具高腐蝕電位。腐蝕電流則表示材料開始發生腐蝕後，進行腐蝕的速率快慢，腐蝕電流越小，表示電極腐蝕速率越慢；顯示，經電沉積 9 分鐘製備 Bi/CNT/Ti 之複合電極，獲得最小腐蝕電流，表示此電極腐蝕速率相較其他電極，腐蝕速率可獲得抑制，其具備最佳抗腐蝕能力。結果顯示，經不同時間進行金屬鈹電沉積後，其抗腐蝕能力並無呈現規律趨勢。

表 2 不同沉積時間製備 Bi/CNT/Ti 電極之鐵弗數據表。

Table2 The data for Tafel plot of Bi/CNT/Ti prepared by different deposition time.

鈹沉積時間	腐蝕電位 (mV)	腐蝕電流 (nA/cm^2)
1 分鐘	91.63	414
3 分鐘	99.94	422
5 分鐘	90.86	383
7 分鐘	101.74	392
9 分鐘	98.64	255

3.6 RhB 脫色分析

本研究以不同沉積時間製備 Bi/CNT/Ti 作為電芬頓系統陰極電極，在系統陰極添加 RhB 觀察其吸光值變化，透過式(5)換算脫色率，其中 A_0 為初始吸光值， A_t 為時間 t 吸光值。

$$\text{Decolorization rate} = (1 - A_t/A_0) \times 100 \% \quad (5)$$

圖 9 為不同沉積時間製備 Bi/CNT/Ti 電極於電芬頓系統反應 30 分鐘之脫色曲線，電沉積時間分別為 1、3、5、7 和 9 分鐘，其系統脫色率如表 3 所示。顯示，經電沉積 5 分鐘之複合電極脫色率最高為 68.5 %。而經電沉積 7 分鐘之複合電極脫色率為 65.7 %。電沉積時間延長 7 分鐘以上並無法有效提升電芬頓系統降解率，反應效率有下降趨勢；亦即延長鈇沉積時間與電芬頓系統效能並非呈正相關。於 3.2 ~ 3.4 章節實驗結果顯示，電沉積 5 分鐘製備 Bi/CNT/Ti 電極具備最佳親水性、最大響應電流、電荷捕獲量及電活性面積，藉此提供良好電化學催化特性使其獲致最佳電芬頓系統運性效率。

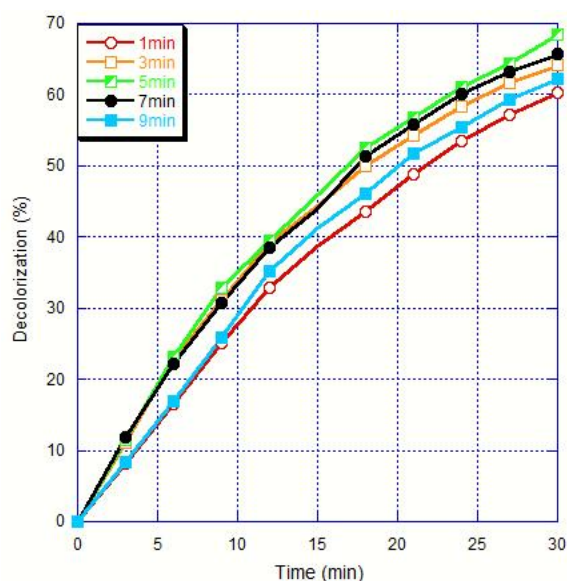


圖 9 不同鈇沉積時間之 Bi/CNT/Ti 電極系統吸光值量測-時間關係圖。

Figure 9 The decolorization curve of Bi/CNT/Ti prepared by different deposition time in Electro-Fenton system.

表 3 不同沉積時間製備 Bi/CNT/Ti 之脫色率數據。

Table 3 The data for decolorization rate of Bi/CNT/Ti prepared by different deposition time.

鈇沉積時間	脫色率(%)
1 分鐘	60.2 %
3 分鐘	64.1 %
5 分鐘	68.5 %
7 分鐘	65.7 %
9 分鐘	62.1 %

4. 結論

本研究進行鈇複合奈米碳管鈇複合電極之電沉積時間參數探討，獲致結論如下：

1. 電沉積時間達 5 分鐘，有最小接觸角(21.7°)，隨著沉積時間超過 5 分鐘，因較長時間沉積形成鈇金屬呈現樹枝狀結構，並在奈米碳管表面連續性生長，使電極表面疏水性增加。
2. 鈇沉積時間 5 分鐘之 Bi/CNT/Ti 電極具最大響應電流 29.4 mA，同時提供最高電荷捕獲量 4.83 C 及電活性面積 14.16 cm²。亦即此電極具最佳電催化活性促進 H₂O₂ 生成。
3. 不同沉積時間製備 Bi/CNT/Ti 電極，腐蝕電流分別為 414、422、383、392 和 255 nA/cm²；以 9 分鐘沉積條件製備 Bi/CNT/Ti 電極具相對較佳耐蝕性。
4. 電芬頓系統脫色率與電極親水性能、響應電流、電荷捕獲量及電活性面積呈正相關，其中，鈇沉積 5 分鐘之 Bi/CNT/Ti 電極具最高脫色率 68.5 %。

綜上，藉由改變電沉積時間參數，Bi/CNT/Ti 電極之接觸角親水性、線性掃描伏安法響應電流、循環伏安法電荷捕獲量、電芬頓系統效能分析，均以電沉積時間 5 分鐘具最優異特性；結果將可提供應用於燃料電池及電芬頓系統之電極材料。

致謝

本論文為科技部計畫編號：MOST 106-2221-E-197-018；MOST 107-2221-E-197-023 計畫，由於科技部的支持，使本計畫得以順利進行，特此誌謝。

參考文獻

- [1] "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.
- [2] "A comparative study on the efficiency of electro-Fenton process in the removal of prophan from water", A. Özcan, Y. Şahin, A. S. Koparal, and M. A. Oturan, *Applied Catalysis B: Environmental*, 89 (2009) pp. 620-626.
- [3] "Electrocatalytic activity enhancement of a graphene ink-coated carbon cloth cathode for oxidative treatment", E. Mousset, Z. T. Ko, M. Syafiq, Z. Wang, and O. Lefebvre, *Electrochimica Acta*, 222 (2016) pp. 1628-1641.
- [4] "Stability of Ni and Ti in Hydrogen Evolution in the Presence of 1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate", K. Kwon, J. Park, C. Lee, and H. Kim, *International Journal of Electrochemical Science*, 7 (2012) pp.9835-9843.
- [5] "Carbon nanotubes modified with catalyst—Promising material for fuel cells", M. O. Danilov and A. V. Melezhyk, *Journal of Power Sources*, 163 (2006) pp. 376-381.
- [6] "Electrodes with extremely high hydrogen overvoltages as substrate electrodes for stripping analysis based on bismuth-coated electrodes", Y. Tian, L. Hu, S. Han, Y. Yuan, J. Wang, and G. Xu, *Analytica Chimica Acta*, 738 (2012) pp. 41-44.
- [7] "Photoinduced switchable wettability of bismuth coating with hierarchical dendritic structure between superhydrophobicity and superhydrophilicity", C. Su, Z. Lu, H. Zhao, H. Yang, and R. Chen, *Applied Surface Science*, 353 (2015) pp. 735-743.
- [8] "Electrodeposition of platinum on titanium felt in a rectangular channel flow cell", L. F. Arenas, C. Ponce de Leon, R. P. Boardman, and F. C. Walsh, *Journal of the Electrochemical Society*, 164 (2016) pp. D1-D10.
- [9] "Electrophoretic Deposition of Carbon Nanotubes over TiO₂ Nanotubes: Evaluation of Surface Properties and Biocompatibility", J. E. Park, I. S. Park, T. S. Bae, and M. H. Lee, *Bioinorganic Chemistry and Applications*, 2014 (2014) p. 236521.
- [10] 陳昱豪，"利用電泳沉積法製作三極式場發射元件"，大同大學光電工程研究所碩士碩士論文，2011。
- [11] "Determination of Trace Antimony by Square-Wave Adsorptive Cathodic Stripping Voltammetry at an Ex Situ Prepared Bismuth Film Electrode", J. Su, S. Zhong, X. Lia, and H. Zoub, *Journal of the Electrochemical Society*, 161 (2014) pp. H512-H516.
- [12] "High removal efficiency of dye pollutants by electro-Fenton process using a graphene based

- cathode", T. X. H. Le, M. Bechelany, S. Lacour, N. Oturan, M. A. Oturan, and M. Cretin, *Carbon*, 94 (2015) pp. 1003-1011.
- [13] "Investigation of the lamination of electrospun graphene-poly(vinyl alcohol) composite onto an electrode of bio-electro-fenton microbial fuel cell", Y. T. Wang and Y. K. Wang, *Nanomaterials and Nanotechnology*, 7 (2017) pp. 1-12.
- [14] "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.