



## 110年度土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗期末報告(定稿)

申請編號：

## 一、專案基本資料表

|                             |              |                                                                                                                                        |             |                              |             |                                                               |                |  |
|-----------------------------|--------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|------------------------------|-------------|---------------------------------------------------------------|----------------|--|
| 專案性質                        |              | ■實驗性質 □非實驗性質                                                                                                                           |             | 專案技術編碼                       |             | LAB-R-R-R3-M<br>(如非實驗性質含氣溶劑之生物整治模場為 NLAB-S-R-C1-B，填寫請參考附件1-4) |                |  |
| 專案類別(單選)                    |              | ■研究型 □模場型                                                                                                                              |             | 研究主題                         |             | ■整治 □調查 □其他                                                   |                |  |
| 申請機構系所                      |              | 淡江大學學校財團法人淡江大學 水資源及環境工程學系                                                                                                              |             |                              |             |                                                               |                |  |
| 機構地址                        |              | 新北市淡水區英專路151                                                                                                                           |             |                              |             |                                                               |                |  |
| 專案主持人                       |              | 彭晴玉                                                                                                                                    |             | 職等／職稱                        |             | 助理教授                                                          |                |  |
| 協同主持人                       |              |                                                                                                                                        |             | 職等／職稱                        |             |                                                               |                |  |
| 專案名稱                        | 中文           | 複合型嵌入式/電容去離子系統應用於移除地下水之氨氮與硝酸氮                                                                                                          |             |                              |             |                                                               |                |  |
|                             | 英文           | Application of Hybrid Intercalation/Capacitive Deionization System for Removal of Ammonia-Nitrogen and Nitrate-Nitrogen in Groundwater |             |                              |             |                                                               |                |  |
|                             | 關鍵字          | 電容去離子、嵌入式、地下水、氨氮、硝酸氮                                                                                                                   |             |                              |             |                                                               |                |  |
| 執行期程                        |              | 自民國 110 年 3 月 19 日起 至民國 111 年 4 月 28 日止                                                                                                |             |                              |             |                                                               |                |  |
| 專案主持人                       |              | 姓名：彭晴玉                                                                                                                                 |             | E-mail：cypeng@gms.tku.edu.tw |             | 專線：02-26215656 ext 3267<br>手機：0988515690                      |                |  |
| 專/兼任人員                      |              | 姓名：莊智傑                                                                                                                                 |             | E-mail: jack1211y@gmail.com  |             | 手機：0922012118                                                 |                |  |
|                             |              | 姓名：許自強                                                                                                                                 |             | E-mail: qaz2422021@gmail.com |             | 手機：0963823550                                                 |                |  |
|                             |              | 姓名：辜鎮遠                                                                                                                                 |             | E-mail: deathlamia@gmail.com |             | 手機：0958699149                                                 |                |  |
| 經費分析總表<br>(僅模場試驗專案需填寫兩年度金額) | 專案預估<br>總經費  |                                                                                                                                        | 第一年<br>申請金額 |                              | 第二年<br>申請金額 |                                                               | 編列說明           |  |
|                             | 1.           | 人事費用                                                                                                                                   | 420,000     |                              |             |                                                               | (1~5項相加之50%為限) |  |
|                             | 2.           | 貴重儀器使用含維護費                                                                                                                             | 50,000      |                              |             |                                                               | (與計畫實驗相關)      |  |
|                             | 3.           | 消耗性器材與主要費用                                                                                                                             | 280,000     |                              |             |                                                               | (與計畫主體相關)      |  |
|                             | 4.           | 其它研究相關費用                                                                                                                               | 10,000      |                              |             |                                                               | (含差旅與租賃費用)     |  |
|                             | 5.           | 雜項費用                                                                                                                                   | 30,910      |                              |             |                                                               | (1~6項相加之5%為限)  |  |
|                             | 6.           | 行政管理費                                                                                                                                  | 79,090      |                              |             |                                                               | (1~5項相加之10%為限) |  |
|                             | 7.           | 自籌款                                                                                                                                    | 0           |                              |             |                                                               | (申請單位自行籌備款項)   |  |
|                             | 申請補助金額(1~6項) |                                                                                                                                        | 870,000     |                              |             |                                                               | 總金額：870,000    |  |
| 計畫總金額(1~7項)                 |              | 870,000                                                                                                                                |             |                              |             | 總金額：870,000                                                   |                |  |

專案主持人：

日期：4/25/2022



## 二、 研究成果中英文摘要

### 中文摘要：

氨氮( $\text{NH}_4^+\text{-N}$ )與硝酸氮( $\text{NO}_3^-\text{-N}$ )為地下水中常見之氮源污染物，本研究建構新穎的複合型鐵氰化銅( $\text{CuHCF}$ )/活性碳( $\text{AC}$ )嵌入式/電容去離子系統(Hybrid  $\text{CuHCF}/\text{AC}$  Intercalation/Capacitive Deionization System)應用於同時移除地下水之氨氮與硝酸氮。

鐵氰化銅( $\text{CuHCF}$ ) 平均粒徑為 40-70 nm 立方顆粒，晶格面分別為(111)、(200)、(220)、(400)、(420)，具有典型普魯士藍之面心立方晶體結構；活性碳( $\text{AC}$ ) 顆粒之尺寸較不均勻(介於1-100  $\mu\text{m}$ )，BET 比表面積為756.68  $\text{m}^2/\text{g}$ ，中孔與總孔洞體積比( $V_{\text{meso}}/V_{\text{tot}}$ )為64.40%，較高的中孔孔洞比例，能促進離子電吸附。

鐵氰化銅( $\text{CuHCF}$ )之循環伏安圖(CV)，於三種不同電解質溶液中，氧化還原峰之電位由高至低依序為  $\text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+$ ，推論  $\text{CuHCF}$  在嵌入/遷出  $\text{NH}_4^+$ 離子時，所需要的電位將高於嵌入/遷出  $\text{K}^+$ 和  $\text{Na}^+$ 離子；活性碳( $\text{AC}$ ) 之 CV 圖對稱性佳且接近矩形，是一理想電容材料，於掃描速率為1  $\text{mV/s}$  時，比電容值為30.55  $\text{F/g}$ 。

複合型  $\text{CuHCF}/\text{AC}$  嵌入式/電容去離子系統，最佳操作電壓為1.6 V，最佳流速為 5.5  $\text{mL/min}$ ，當移除3.57  $\text{mM}$   $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 時， $\text{NH}_4^+$ 與  $\text{NO}_3^-$ 的平均電吸附量為6.13  $\text{mg NH}_4^+/\text{g CuHCF}$  (438.27  $\mu\text{mole NH}_4^+/\text{g CuHCF}$ ) 與 19.05  $\text{mg NO}_3^-/\text{g AC}$  (307.33  $\mu\text{mole NO}_3^-/\text{g AC}$ )；陽離子競爭研究中發現，當  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 三種離子同時存在時， $\text{CuHCF}$  對  $\text{NH}_4^+$ 有最佳的選擇性，當  $\text{K}^+$ 存在時，則會有明顯與  $\text{NH}_4^+$ 競爭嵌入  $\text{CuHCF}$  的現象；有機物質與微生物對複合型  $\text{CuHCF}/\text{AC}$  系統之影響顯著，未來實際應用時，宜先行移除有機物質與微生物；本研究顯示複合型  $\text{CuHCF}/\text{AC}$  系統可有效應用於同時移除  $\text{NH}_4^+$ 與  $\text{NO}_3^-$ 。



## Abstract

Ammonia-nitrogen and nitrate-nitrogen are the commonly found nitrogen pollutants in groundwaters. This study is aimed to develop emerging technology of hybrid CuHCF/AC intercalation/capacitive deionization (CDI) system to simultaneously remove ammonia-nitrogen and nitrate-nitrogen in groundwaters.

The cubic Copper Hexacyanoferrate (CuHCF) particles have average diameter of 40-70 nm with lattice planes of (111), (200), (220), (400), (420), which represented the typical Prussian Blue face-centered cubic structure. Activated carbons (ACs) have diverse particle size between 1-100  $\mu\text{m}$ , which has BET specific surface area of 756.68  $\text{m}^2/\text{g}$  with ratio of mesopores to total pore volume of 64.40%. Higher ratio of mesopores volume can enhance the electrosorption of ions.

The voltages of oxidation and reduction peaks of CuHCF in three different electrolytes decreased in the following order  $\text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+$  based on the Cyclic Voltammetry (CV) analyses, which indicated the needed voltage of intercalation/deintercalation of  $\text{NH}_4^+$  is higher than that of  $\text{K}^+$  or  $\text{Na}^+$ . The CV curves of AC are symmetric and closed to rectangle, which indicated an ideal capacitive material. The specific capacitance of AC was 30.55 F/g at the scan rate of 1 mV/s.

The optimum applied voltage and flow rate was 1.6 V and 5.5 mL/min, respectively, for the hybrid CuHCF/AC intercalation/capacitive deionization system. When the hybrid CuHCF/AC system applied to remove 3.57 mM  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , the average electrosorption capacity of  $\text{NH}_4^+$  and  $\text{NO}_3^-$  was 6.13 mg  $\text{NH}_4^+/\text{g}$  CuHCF (438.27  $\mu\text{mole}$   $\text{NH}_4^+/\text{g}$  CuHCF) and 19.05 mg  $\text{NO}_3^-/\text{g}$  AC (307.33  $\mu\text{mole}$   $\text{NO}_3^-/\text{g}$  AC), respectively. The study of cation competition found that when three cations ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) co-existed in the solution, the best selectivity of CuHCF was toward  $\text{NH}_4^+$  and the competition of  $\text{K}^+$  with  $\text{NH}_4^+$  was obvious. Organic matters and microorganisms had significant impact on the hybrid CuHCF/AC system. For future applications, removal of organic matters and microorganisms in advance is highly recommended. This study demonstrated that the hybrid CuHCF/AC intercalation/capacitive deionization (CDI) system can effectively remove  $\text{NH}_4^+$  and  $\text{NO}_3^-$  simultaneously.



## 目錄

|                                        |    |
|----------------------------------------|----|
| (一) 前言.....                            | 1  |
| (二) 研究目的.....                          | 3  |
| (三) 文獻探討.....                          | 4  |
| 3.1 脫鹽技術發展.....                        | 4  |
| 3.2 電容去離子(CDI).....                    | 4  |
| 3.3 嵌入式材料(intercalation material)..... | 7  |
| 3.4 建構複合型嵌入式/電容去離子系統.....              | 14 |
| (四) 研究方法與過程.....                       | 16 |
| 4.1 研究架構.....                          | 16 |
| 4.2 實驗藥品與儀器設備.....                     | 16 |
| 4.3 電極材料之製作與準備.....                    | 19 |
| 4.4 電極之製備.....                         | 20 |
| 4.5 儀器分析方法.....                        | 23 |
| 4.6 複合型嵌入式/電容去離子系統.....                | 26 |
| 4.7 研究進度及預期完成之工作項目(甘特圖).....           | 28 |
| (五) 結果與討論.....                         | 29 |
| 5.1 電極材料物理化學特性分析.....                  | 29 |
| 5.2 電極材料電化學特性分析.....                   | 35 |
| 5.3 複合型嵌入式/電容去離子系統.....                | 39 |
| 5.4 應用潛力與成本效應評估.....                   | 68 |
| 5.5 結論與建議.....                         | 69 |
| (六) 參考文獻.....                          | 70 |



## 圖目錄

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figure 3.1 電容去離子 (CDI) 系統之電吸附與脫附程序 (Jouke et al., 2018).....                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 8  |
| Figure 3.2 (a) 嵌入式材料作為 CDI 反應器的電極材料之示意圖，流道中的鹽類濃度隨著嵌入電極材料而隨時間遞減，以灰階表示，進樣端以深灰色表示高鹽類濃度，而出流端則以淺灰色代表較低之鹽類濃度；白色圓圈代表嵌入式材料顆粒，而在電極區域的黑線代表導電碳材提供介於嵌入式材料顆粒與電極板間之電子連接；(b) 嵌入式材料之陽離子嵌入與電子補充進入電極材料之示意圖；(c) 具氧化還原活性(redox-active)之陽離子嵌入式材料之說明，圖示中為鐵氰化鎳(NiHCF)電極材料之籠狀(cage-like)晶格結構；(d) 嵌入物(intercalant)與主體材料(host material)以靜電交互作用力嵌入之嵌入式材料示意圖，圖示中為 MXene 電極。..... | 10 |
| Figure 3.3 普魯士藍晶體結構 (a) $\text{Fe}_4^{3+}[\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (不溶性普魯士藍)和(b) $\text{KFe}^{3+}[\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6]$ (可溶性普魯士藍) (Lee and Huh, 2012).....                                                                                                                                                  | 11 |
| Figure 3.4 鐵氰化銅 Copper Hexacyanoferrate (CuHCF)晶格結構示意圖 (Jia et al., 2014).....                                                                                                                                                                                                                                                                       | 13 |
| Figure 3.5 新穎複合型嵌入式/電容去離子系統(Hybrid Intercalation/Capacitive Deionization System)應用於同時移除地下水之氨氮( $\text{NH}_4^+\text{-N}$ )與硝酸氮( $\text{NO}_3^-\text{-N}$ )之概念圖.....                                                                                                                                                                                   | 15 |
| Figure 4.1 複合型嵌入式/電容去離子系統(Hybrid Intercalation/Capacitive Deionization System)應用於同時移除地下水之氨氮( $\text{NH}_4^+\text{-N}$ )與硝酸氮( $\text{NO}_3^-\text{-N}$ )之研究架構.....                                                                                                                                                                                    | 16 |
| Figure 4.2 鐵氰化銅 CuHCF 製備方法.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 19 |
| Figure 4.3 鐵氰化銅 CuHCF 電極製備程序.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 21 |
| Figure 4.4 活性碳(AC)電極製備序.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 22 |
| Figure 4.5 三極式電化學量測系統示意圖.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 25 |
| Figure 4.6 複合型嵌入式/電容去離子系統示意圖.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 27 |
| Figure 5.1 鐵氰化銅(CuHCF)之 XRD 晶格結構分析.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 31 |
| Figure 5.2 鐵氰化銅(CuHCF)之 SEM 表面特徵和 EDS 成份組成分析.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 32 |
| Figure 5.3 活性碳(AC)之 SEM 於不同放大倍數下之表面型態 (a) 200 X, (b) 605                                                                                                                                                                                                                                                                                             |    |



|                                                                                                                                                                                                                                         |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| X, (c) 3.16 KX, (d) 19.16 KX.....                                                                                                                                                                                                       | 33 |
| Figure 5.4 活性碳(AC)之氮氣等溫吸脫附線.....                                                                                                                                                                                                        | 34 |
| Figure 5.5 活性碳(AC)於不同掃描速率之循環伏安圖 (電解質溶液 1 M NaCl)...                                                                                                                                                                                     | 36 |
| Figure 5.6 活性碳(AC)於不同掃描速率之比電容值 (電解質溶液 1 M NaCl).....                                                                                                                                                                                    | 36 |
| Figure 5.7 鐵氰化銅(CuHCF)於電解質溶液 (a) 1 M NaCl, (b) 1 K NaCl, (c) 1 M NH <sub>4</sub> Cl 之循環伏安圖 (掃描速率: 1、5、10、50、100 mV/s).....                                                                                                              | 37 |
| Figure 5.8 鐵氰化銅(CuHCF)於三種電解質溶液之循環伏安圖比較 (掃描速率: 1 mV/s).....                                                                                                                                                                              | 38 |
| Figure 5.9 鐵氰化銅(CuHCF)於三種電解質溶液之比電容值隨掃描速率之化.....                                                                                                                                                                                         | 38 |
| Figure 5.10 複合型 CuHCF/AC 系統去除 3.4 mM (a) NaCl (1.0 V), (b) KCl (1.0 V), (c) KCl (1.2 V)之三循環吸脫附變化.....                                                                                                                                   | 41 |
| Figure 5.11 複合型 CuHCF/AC 系統去除 50 mg/L NH <sub>4</sub> Cl 於施加電壓 (a) 1.2 V, (b) 1.4 V 之三循環吸脫附變化.....                                                                                                                                      | 43 |
| Figure 5.12 複合型 CuHCF/AC 系統去除 0.93 mM NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> 於施加電壓 1.2 V 之三循環吸脫附化.....                                                                                                                                         | 45 |
| Figure 5.13 複合型 CuHCF/AC 系統去除 0.93 mM NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> 於施加電壓 1.2 V 之三循環電流化.....                                                                                                                                          | 47 |
| Figure 5.14 複合型 CuHCF/AC 系統去除 3.57 mM NH <sub>4</sub> Cl 電吸附/脫附循環於施加電壓 (a) 1.0 V, (b) 1.2 V, (c) 1.6 V.....                                                                                                                             | 49 |
| Figure 5.15 複合型 CuHCF/AC 系統去除 3.57 mM NH <sub>4</sub> Cl 電吸附/脫附循環於施加電壓 1.0 V, 1.2 V 或 1.6 V 時之電吸附量與能源耗.....                                                                                                                             | 51 |
| Figure 5.16 複合型 CuHCF/AC 系統去除 3.57 mM NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> 電吸附/脫附循環於施加電壓 (a) 1.2 V 和 (b) 1.6 V.....                                                                                                                          | 53 |
| Figure 5.17 複合型 CuHCF/AC 系統去除 3.57 mM NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> 電吸附/脫附循環於施加電壓 1.2 V 或 1.6 V 時之電吸附量與能源耗.....                                                                                                                       | 56 |
| Figure 5.18 複合型 CuHCF/AC 系統去除 3.57 mM (a) NH <sub>4</sub> Cl+NaCl, (b) NH <sub>4</sub> Cl+KCl, (c) NH <sub>4</sub> Cl+NaCl+KCl 電吸附/脫附循環 (施加電壓 1.6 V, 流速 5.5 mL/min).....                                                                | 59 |
| Figure 5.19 複合型 CuHCF/AC 系統去除 3.57 mM NH <sub>4</sub> Cl+NaCl, NH <sub>4</sub> Cl+KCl, NH <sub>4</sub> Cl+NaCl+KCl 之分離係數 ( $\beta_{\text{NH}_4^+/\text{Na}^+}$ or $\beta_{\text{NH}_4^+/\text{K}^+}$ ) (施加電壓 1.6 V, 流速 5.5 mL/min)..... | 61 |



|                                                                                                                                                                                     |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figure 5.20 複合型 CuHCF/AC 系統去除 3.57 mM (a) $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , (b) $\text{NH}_4\text{Cl}$ , (c) 1.79 mM $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 電吸附/脫附循環 (施加電壓 1.2 V，流速 5.5 mL/min)..... | 62 |
| Figure 5.21 複合型 CuHCF/AC 系統去除 3.57 mM $\text{NH}_4\text{NO}_3$ +10 mg/L HA 電吸附/脫附循環 (施加電壓 1.6 V，流速 5.5 mL/min).....                                                                 | 65 |
| Figure 5.22 複合型 CuHCF/AC 系統去除 3.57 mM $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 於有無添加 10 mg/L HA 時之 $\text{NH}_4^+$ 與 $\text{NO}_3^-$ 電吸附量比較 (施加電壓 1.6 V，流速 5.5 mL/min).....                         | 65 |
| Figure 5.23 複合型 CuHCF/AC 系統去除 3.57 mM $\text{NH}_4\text{NO}_3$ + $10^6$ CFU/100 mL E. coli 電吸附/脫附循環 (施加電壓 1.2 V，流速 5.5 mL/min).....                                                 | 66 |
| Figure 5.24 複合型 CuHCF/AC 系統去除 3.57 mM $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 於有無添加 $10^6$ CFU/100 mL E. coli 時之 $\text{NH}_4^+$ 與 $\text{NO}_3^-$ 電吸附量比較 (施加電壓 1.2 V，流速 5.5 mL/min).....          | 66 |



## 表目錄

|                                                                                                                                                                                            |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Table 1.1 地下水或飲用水之氨氮與硝酸氮法規標準.....                                                                                                                                                          | 2  |
| Table 1.2 地下水中氨氮與硝酸氮監測資料.....                                                                                                                                                              | 2  |
| Table 4.1 研究使用之化學藥品廠牌與型號.....                                                                                                                                                              | 17 |
| Table 4.2 研究使用之儀器設備廠牌與型號.....                                                                                                                                                              | 18 |
| Table 5.1 活性碳(AC)之孔洞徵.....                                                                                                                                                                 | 34 |
| Table 5.2 活性碳(AC)於不同掃描速率之比電容值 (電解質溶液 1 M NaCl).....                                                                                                                                        | 36 |
| Table 5.3 鐵氰化銅(CuHCF)於三種電解質溶液在不同掃描速率下之比電容值.....                                                                                                                                            | 38 |
| Table 5.4 複合型 CuHCF/AC 系統去除 3.4 mM (a) NaCl (1.0 V) , (b) KCl (1.0 V) , (c) KCl (1.2 V)三循環之導電度和離子去除率與電吸量.....                                                                              | 42 |
| Table 5.5 複合型 CuHCF/AC 系統去除 50 mg/L NH <sub>4</sub> Cl 於施加電壓 (a) 1.2 V , (b) 1.4 V 三循環之導電度和離子去除率與電吸附量.....                                                                                 | 44 |
| Table 5.6 複合型 CuHCF/AC 系統去除 0.93 mM NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> 於施加電壓 1.2 V 三循環之導電度和離子去除率與電吸附量.....                                                                                    | 46 |
| Table 5.7 複合型 CuHCF/AC 系統去除 3.57 mM NH <sub>4</sub> Cl 電吸附/脫附循環於施加電壓(a)1.0 V, (b)1.2 V 或(c)1.6 V 時之導電度或 NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> 濃度去除率與 NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> 電吸附量.....         | 50 |
| Table 5.8 複合型 CuHCF/AC 系統去除 3.57 mM NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> 電吸附/脫附循環, 於施加電壓(a)1.2 V, (b) 1.6 V 之導電度、NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> 或 NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 濃度去除率.....         | 54 |
| Table 5.9 複合型 CuHCF/AC 系統去除 3.57 mM NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> 電吸附/脫附循環, 於施加電壓 1.2 V 或 1.6 V 之 NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> 或 NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 電吸附量.....                  | 55 |
| Table 5.10 複合型 CuHCF/AC 系統去除 3.57 mM NH <sub>4</sub> Cl+ NaCl 之 (a) 導電度與濃度去除效率與 (b) 電吸附量.....                                                                                              | 60 |
| Table 5.11 複合型 CuHCF/AC 系統去除 3.57 mM NH <sub>4</sub> Cl+ KCl 之 (a) 導電度與濃度去除效率與 (b) 電吸附量.....                                                                                               | 60 |
| Table 5.12 複合型 CuHCF/AC 系統去除 3.57 mM NH <sub>4</sub> Cl+NaCl+KCl 之 (a) 導電度與濃度去除效率與 (b) 電吸附量.....                                                                                           | 61 |
| Table 5.13 複合型 CuHCF/AC 系統去除(a) 3.57 mM NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> , (b) 3.57 mM NH <sub>4</sub> Cl, (c) 1.79 mM (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 導電度或濃度去除效率與電吸附量..... | 63 |
| Table 5.14 複合型 CuHCF/AC 系統去除 3.57 mM NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> +10 mg/L HA 導電度                                                                                                       |    |



|                                                                                      |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 或濃度去除效率與電吸附量.....                                                                    | 65 |
| Table 5.15 複合型 CuHCF/AC 系統去除 3.57 mM $\text{NH}_4\text{NO}_3$ + $10^6$ CFU/100 mL E. |    |
| coli 導電度或濃度去除效率與電吸附量.....                                                            | 66 |



### 三、期末報告內容

## (一) 前言

### (1) 地下水之氨氮與硝酸氮

氨氮( $\text{NH}_4^+\text{-N}$ )與硝酸鹽氮( $\text{NO}_3^-\text{-N}$ )為地下水中常見之氮源污染物，除了先天地質自然條件外，最主要的氮源污染來自人類活動，包括：農業活動(集約式施用含氮肥料)、畜牧廢水、生活污水或工業廢水等未妥善處理或衛生掩埋場滲出液等，造成氨氮( $\text{NH}_4^+\text{-N}$ )與硝酸鹽氮( $\text{NO}_3^-\text{-N}$ )污染地下水或地表水體，對環境與生態造成負面影響，也對人體健康造成潛在健康風險；高氨氮濃度之水體對人體危害雖低，但可能造成水體優養化且對水生生物有害；若飲用高硝酸鹽氮之飲用水，可能導致癌症、孕婦流產、新生兒藍嬰症；隨著人口激增與氣候變遷，水資源匱乏的問題日益嚴重，若能妥善監控、整治與管理地下水，在缺水期時，地下水源不啻是一重要水源，可藉以舒緩旱象與供水不足之問題。

環保署110年度施政計畫中之施政主軸為「清淨空氣」、「循環經濟」、「改善水質」、「永續世代」、「友善環境」、「精進生活」，其施政策略中特別強調土壤與地下水污染整治，加速土壤及地下水污染場址復育，積極推動受污染土壤及地下水污染整治及保護，以促進資源永續利用(行政院環保署, 2020)。與氮污染相關的法規列於 Table 1.1，根據行政院環境保護署全國環境水質監測資訊網之地下水跨機關監測資料(Table 1.2)，發現台灣西南地區地下水之氨氮濃度常有超過第二類地下水監測標準(0.25 mg/L)之情形，全台灣七個地下水分區中，除了台中地區與澎湖群島之平均氨氮濃度低於0.25 mg/L，其他地區之平均氨氮濃度皆高於第二類地下水監測標準，且嘉南平原之平均氨氮濃度更高達19.42 mg/L，全台灣之平均氨氮濃度為 $3.46 \pm 9.37$  mg/L；此外，全台灣之平均硝酸氮濃度為 $1.13 \pm 0.85$  mg/L，雖低於第一類地下水污染監測標準(5 mg/L)，但屏東平原有一測站之硝酸氮濃度高達8.07 mg/L，若作為養殖漁業或飲用水源，地下水之氨氮與硝酸鹽氮濃度值得關注(陳世偉等人, 2018)。



Table 1.1 地下水或飲用水之氨氮與硝酸氮法規標準

| 規範項目                     | 規範濃度 (mg/L) |      | 法規        |
|--------------------------|-------------|------|-----------|
|                          | 第一類         | 第二類  |           |
| $\text{NH}_4^+-\text{N}$ | 0.05        | 0.25 | 地下水污染監測標準 |
| $\text{NO}_3^--\text{N}$ | 5           | 50   | 地下水污染監測標準 |
| $\text{NO}_3^--\text{N}$ | 10          | 100  | 地下水污染管制標準 |
| $\text{NH}_4^+-\text{N}$ | 0.1         |      | 飲用水水源水質標準 |
| $\text{NO}_3^--\text{N}$ | 10          |      | 飲用水水源水質標準 |

第一類：飲用水水源保護區內之地下水

第二類：第一類之外之地下水

Table 1.2 地下水中氨氮與硝酸氮監測資料

| 地下水分區  | $\text{NH}_4^+-\text{N}$ (mg/L) |             |      | $\text{NO}_3^--\text{N}$ (mg/L) |           |      |
|--------|---------------------------------|-------------|------|---------------------------------|-----------|------|
|        | min                             | average     | max  | min                             | average   | max  |
| 臺北盆地   | 0.23                            | 0.45±0.23   | 0.71 | 0.21                            | 0.63±0.67 | 1.39 |
| 台中地區   | 0.03                            | 0.07±0.03   | 0.12 | 1.11                            | 2.7±1.11  | 4.68 |
| 濁水溪沖積扇 | 0.16                            | 1.66±1.64   | 4.77 | 0.02                            | 0.7±1.19  | 3.00 |
| 嘉南平原   | 0.02                            | 19.42±21.76 | 71.4 | 0.02                            | 0.42±1.48 | 6.15 |
| 屏東平原   | 0.02                            | 1.83±4.12   | 14.6 | 0.02                            | 1.22±1.89 | 8.07 |
| 花蓮台東縱谷 | 0.02                            | 0.58±0.95   | 1.91 | 0.02                            | 0.47±0.53 | 1.19 |
| 澎湖群島   | 0.02                            | 0.19±0.27   | 0.71 | 0                               | 1.79±2.03 | 4.78 |
| 全台灣    | 0.02                            | 3.46±9.37   | 71.4 | 0                               | 1.13±0.85 | 8.07 |



## (2) 處理氮源污染物技術

移除水中的氮物種，目前普遍使用的技術仍為生物處理之硝化脫硝程序，即將氨氮( $\text{NH}_4^+\text{-N}$ )透過硝化作用(nitrification)轉為硝酸鹽氮( $\text{NO}_3^-\text{-N}$ )，再透過脫硝作用(denitrification)將硝酸鹽氮( $\text{NO}_3^-\text{-N}$ )最終轉換為氮氣( $\text{N}_2$ )；由於傳統的硝化脫硝程序需要提供氧氣與添加有機物，基於永續節能的發展方向，其他生物脫氮程序應運而生，例如：SHARON 程序和 CANON 程序，SHARON (Single reactor for High activity Ammonium Removal Over Nitrite)程序是僅將氨氮( $\text{NH}_4^+$ )氧化至亞硝酸鹽( $\text{NO}_2^-$ )，接著進行脫硝反應，即可減少氧氣曝氣與有機物添加的需求；CANON (Completely Autotrophic Nitrogen-removal Over Nitrite)程序則是約一半的氨氮( $\text{NH}_4^+$ )由氨氧化菌(ammonia oxidizing bacteria, AOB)氧化至亞硝酸鹽( $\text{NO}_2^-$ )，在兼性(anoxic)環境下，厭氧氨氧化菌(anaerobic ammonium oxidation, anammox)以亞硝酸鹽為電子接受者氧化另一半的氨氮，最終轉換為氮氣，CANON 程序與傳統的去氮的程序相比，可減少63%氧氣的消耗與100%有機物還原劑添加(McCarty 2018)。雖然在廢水處理中使用生物處理之硝化脫硝程序，技術成熟且有效，但在處理地下水之氮源污染時，於地下水中提供溶氧與電子接受者，面臨不易執行且成本昂貴之困難。除了生物方法處理氮源污染外，其他物理化學處理程序，例如：吸附、離子交換、化學氧化等，雖於廢水處理可有效處理氮源污染物，但吸附劑或離子交換樹脂面臨再生或置換問題，化學氧化試劑費用昂貴等情形，並不適用於地下水的現地(in-situ)或抽出處理法(pump and treat)之污染整治(Mao, Xiong et al. 2018)。

## (二) 研究目的

本研究目的為發展複合型嵌入式/電容去離子系統(Hybrid Intercalation/Capacitive Deionization System)應用於同時移除地下水之氨氮( $\text{NH}_4^+\text{-N}$ )與硝酸氮( $\text{NO}_3^-\text{-N}$ )，此套系統之新穎性為以嵌入式電極材料( $\text{CuHCF}$ )選擇性的電吸附  $\text{NH}_4^+$ ，同時以碳材(活性碳)之電容效應去除  $\text{NO}_3^-$ ，系統簡單易操作，且能以低電壓操作，達到節能永續之目的。



## (三) 文獻探討

### 3.1 脫鹽技術發展

目前發展成熟的脫鹽(或淡化)技術，除了傳統上以熱分離(thermal separation)外，主流為薄膜分離(membrane separation)；熱分離技術包括：多級閃化法(multistage flash distillation, MSF)、機械蒸氣壓縮法(mechanical vapor compression, MVC)和多效蒸發法(multieffect distillation, MED)，其中多級閃化法為熱分離法中，最常應用於海水淡化廠之技術；薄膜分離技術主要有逆滲透法(reverse osmosis, RO)和電透析法(electrodialysis, ED)，其中逆滲透法佔了膜處理法淡化技術的86%，以薄膜分離技術為主的脫鹽技術，在已建造的海水淡化廠中佔78%，但就處理總水量而言，薄膜分離(49%)和熱分離技術(51%)，處理的總水量幾乎各佔一半 (Anderson, Cudero et al. 2010)。

雖然熱分離技術和薄膜分離技術發展成熟，但熱分離技術耗能很高，薄膜分離技術有建造成本高，需考量清洗薄膜的化學藥劑成本，且有處理清洗用化學藥劑之二次污染問題，再加以因應氣候變遷與環境永續議題，科學界致力於發展更低能耗與更環境友善之脫鹽技術，因此，低耗能、無二次污染、操作及維護簡單、對環境更友善的電容去離子技術(Capacitive Deionization, CDI)應運而生。

### 3.2 電容去離子(CDI)

#### (1) 電容去離子(CDI)原理

電容去離子(CDI)是以電化學程序分離水溶液中之離子，分離離子的基礎理論奠基於電雙層(Electric Double Layer, EDL)理論(Johnson, Venolia et al. 1970, Johnson and Newman 1971)，藉由施加電場於電極材料，陰陽離子往相反荷電的電極移動，即陰離子吸附於帶正電之電極，而陽離子吸附於帶負電之電極，離子被吸附於電極表面的電雙層，待電極表面吸附飽和後，再施以相反的電位(或零電壓)，即可將先前被吸附的離子釋出，達到電極再生的效果，重複此電吸附及電脫附程序，即可達到去除溶液中離子的目的(Figure 3.1)。理想上，CDI 的吸脫附程序是可逆的，程序中並不會發生氧化還原反應(即不產生法拉第反應)，主要是以電化學及物理吸附的方式分離溶液中的離子。



## (2) 電容去離子(CDI)系統之電極材料

電極材料是 CDI 系統之核心，理想的 CDI 電極材料須具備以下條件(Oren 2008):

1. 大比表面積：離子電吸附能力與電極的比表面積成正比，但值得注意的是透過實驗方法決定的比表面積並無法全部有效用於吸附離子。
2. 高(電)化學穩定性：在實驗條件下的 pH 值和電壓範圍內，確保系統的壽命和穩定性。
3. 在孔洞結構中快速的離子移動能力：需考慮擴散的限制，不僅要考慮電極的孔隙率，還要顧慮整個電極的孔洞結構，包括顆粒的間距和電極的厚度等。
4. 高電導度：金屬或類金屬的導電度可以確保整個電極表面的顆粒都帶電，而不會產生電位梯度，藉此確保低能量散失和低發熱。
5. 電極與電流收集板間具有低的接觸阻抗：低的介面阻抗可避免由電極到電流收集板間電壓的損失。
6. 良好的潤濕性：電極親水性高可確保整個孔洞體積參與電容去離子過程。
7. 低成本和可擴充性：當大規模應用時，成本是極重要的考量。
8. 容易加工處理：電極材料的可塑性高，將利於電極的開發應用。
9. 大自然的存量豐富及低碳足跡：存量不僅影響成本，也影響環境永續性。
10. 高生物惰性：以避免生物阻塞(Biofouling)。

以上理想的電極條件較難同時兼具的是大比表面積(條件1)和在孔洞結構中快速的離子移動能力(條件3)，通常較小的孔徑代表著較大的比表面積，但較小的孔洞也限制了離子的傳輸及移動能力，因此，如何調節孔洞尺寸與結構，是 CDI 電極研究的重要方向。

基於電雙層理論，大部分 CDI 研究中之電極材料多以碳材為主，包括活性碳(activated carbon, ACs) (Kim and Choi 2010, Biesheuvel, Zhao et al. 2011)、碳氣凝膠(carbon aerogels, CAs) (Farmer, Fix et al. 1996, Suss, Baumann et al. 2012)、奈米碳管(carbon nanotubes, CNTs) (Peng, Zhang et al. 2012, Zhang, Yan et al. 2012)、規則中孔洞碳材(ordered mesoporous carbon, OMCs) (Zou, Li et al. 2008)、石墨烯(graphene) (Jia and Zou 2012)等。

活性碳(ACs)是早期(1960-1970年代)發展 CDI 技術時即被使用的電極材料，當前的 CDI 電極發展仍有許多研究是以活性碳為主要基材，活性碳是目前商業上易取得也相對便宜的碳材，在各研究領域應用廣泛。活性碳有很高的比表面積(specific surface area, SSA)，常見的活性碳比表面積介於1000-3500 m<sup>2</sup>/g，具有高比表面積是理想 CDI 電極材料的條件之一；值得注意的是目前活性碳應用於製備 CDI 電極，需要添加黏著劑



polyvinylidene fluoride (PVDF)或 polytetrafluoroethylene (PTFE)，黏著劑會減少可用於電吸附的比表面積並降低導電性，而使得處理效率下降，因此，開發不需要黏著劑的製備方式將可大幅提升 CDI 效率。

1995年開始 Farmer 等人使用碳氣凝膠(CAs)作為 CDI 電極材料，開啟了有別於傳統活性碳電極的研究，碳氣凝膠具有適中的比表面積(通常為400-1100  $\text{m}^2/\text{g}$ ，但可高達1700  $\text{m}^2/\text{g}$ )、高電導度(25-100 S/cm)和低質量密度(<0.1 g/mL)，其孔徑大小是中孔徑(mesopore: 2-50 nm)範圍，眾多研究指出中孔徑利於離子的儲存，也能幫助離子移動(Oren 2008)；碳氣凝膠電極的缺點為機械穩定性不足，Yang 等人藉由添加矽凝膠，以增強碳氣凝膠電極的機械穩定性(Yang, Choi et al. 2005)。

2000年開始，由於奈米碳材的興起，奈米碳管(CNTs)也開始應用於 CDI 電極，奈米碳管可分為單壁奈米碳管(single-walled nanotube, SWNT)及多壁奈米碳管(multi-walled nanotube, MWNT)，比表面積相對較低(通常為100-400  $\text{m}^2/\text{g}$ ) (Huang, Zhang et al. 2013)，導致電容較小，但導電性和機械穩定性極好，且能提升能量效率，因此，許多研究嘗試結合奈米碳管與不同材質的組合，測試奈米碳管複合材料於 CDI 的表現。Li 等人使用 SWNT 為電極材料，於進樣鹽類濃度為23 mg/L 時，鹽類的吸附量為0.75 mg/g (Li, Pan et al. 2011)；Dai 等人運用 MWNT 為電極材料，於進樣鹽類濃度為3000 mg/L 時，鹽類的吸附量為1.7 mg/g (Dai, Shi et al. 2005)；Wang 等人結合 CNT 和奈米纖維(nanofibers)製成電極材料，於進樣鹽類濃度為110 mg/L 時，鹽類的吸附量為3.3 mg/g (Wang, Li et al. 2006)。

規則中孔洞碳材(OMCs)擁有規則的六角形或立方形孔洞排列，相較於活性碳中不規則的小孔洞排列，可增加離子移動的能力；規則中孔洞碳材的比表面積(通常為750-1500  $\text{m}^2/\text{g}$ ，但可高於3000  $\text{m}^2/\text{g}$ )低於活性碳的比表面積，但因孔洞規則排列，導電度較高，電子阻抗較小，雖然比表面積比活性碳小，但應用於 CDI 的表現卻可優於活性碳電極(Porada, Zhao et al. 2013)；在 Zou 等人的研究中顯示，比表面積844  $\text{m}^2/\text{g}$  的 OMCs 電極，CDI 的處理效率優於比表面積較高的 ACs (950  $\text{m}^2/\text{g}$ )電極，他們更進一步指出孔洞大小接近3 nm 益於離子傳輸，可增進鹽類的去除(Zou, Li et al. 2008)。

石墨烯(graphene)是單層的碳，以六角形和二維(2 D)空間堆疊而成的結構，理論的比表面積高達2630  $\text{m}^2/\text{g}$ ，理論的電導度為72 S/cm，因擁有特殊的物理、化學及電子特性，在能量儲存及電吸附的研究領域深受矚目；以石墨烯為基材可提供良好的電活性區域及較短的擴散路徑，利於離子移動，這樣的特性使石墨烯成為適合應用於 CDI 的電極材料 (Huang, Zhang et al. 2013, Porada, Zhao et al. 2013, Aghigh, Alizadeh et al. 2015)。



近年來，由於材料科技的進步與對 CDI 離子分離機制的理解，除了以碳材作為電極材料外，嵌入式材料(intercalation material)應用於 CDI 的研究備受矚目。

### 3.3 嵌入式材料(intercalation material)

嵌入式材料相較於碳材作為 CDI 電極材料具有諸多優點，包含：(1)降低能源使用：在相同的鹽類吸附容量(salt adsorption capacity, SAC)情況下，嵌入式材料可以較低電壓操作，因此可以有效降低能耗；(2) 避免同離子排斥效應(co-ion expulsion)：嵌入式材料只允許陽離子或陰離子進入晶格結構，因此不會像碳材有同離子排斥效應(同離子排斥效應是指電容去離子程序中，當移除鹽類水溶液中之離子時，與電極荷電一樣的離子會從電雙層中被驅趕出來，造成電荷效率降低)，因此可以增進脫鹽時的電荷效率；(3)選擇性：由於嵌入式材料是透過晶格孔隙大小篩選可進入晶格之離子，因此具有離子尺寸的選擇性，而多孔碳材對不同離子通常不具有選擇性(Singh, Porada et al. 2019)。由於嵌入式材料具有以上優點，因此近年來越來越多脫鹽技術嘗試採用嵌入式材料作為電極材料。

以嵌入式材料作為 CDI 反應器的電極材料之示意圖如 Figure 3.2所示(Singh, Porada et al. 2019)，Figure 3.2 (a)代表陽離子遷入陰極之嵌入式材料的瞬間，當陽離子遷入晶格結構時，流道中的鹽類濃度即降低，所以進樣端以深灰色表示高鹽類濃度，而出流端則以淺灰色代表較低之鹽類濃度；Figure 3.2 (b)代表嵌入式材料電極離子儲存的機制，當水溶液中的陽離子進入嵌入式材料時，電子也會補充進來，以維持整體材料的電中性；不同的嵌入式材料也具有不同的離子儲存機制，Figure 3.2 (c)代表氧化還原類型的陽離子嵌入材料，當一個陽離子嵌入晶格空位時，晶格上的其中一個原子即接受電子而被還原；Figure 3.2 (d)則是以靜電交互作用之嵌入式材料，陽離子則是以靜電力嵌入帶負電的層狀結構中。

由於本研究是使用普魯士藍類似物(Prussian blue analogue, PBA)之嵌入材料為研究主軸，接著將針對普魯士藍(Prussian blue, PB)與普魯士藍類似物之一的鐵氰化銅( $\text{CuHCF}$ )介紹電極材料之基本結構與特性。

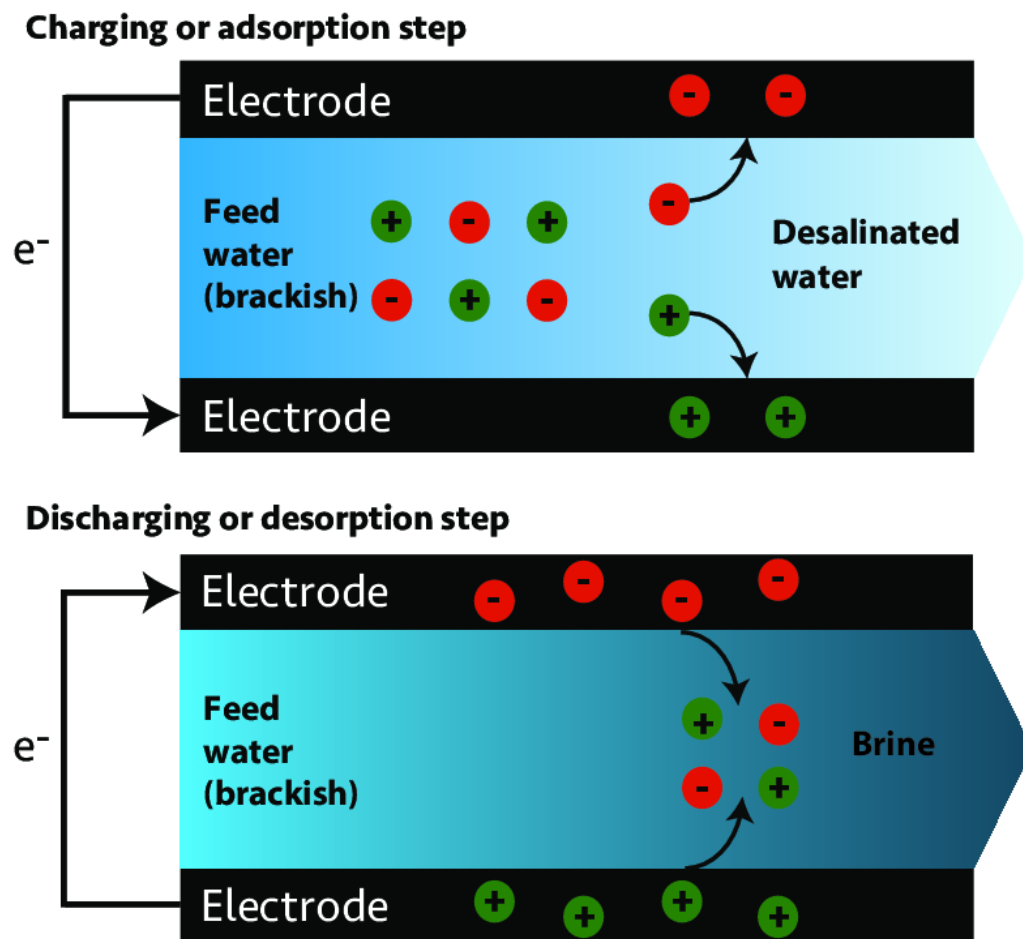


Figure 3.1 電容去離子(CDI)系統之電吸附與脫附程序 (Dykstra 2018).



### (1) 普魯士藍 (Prussian blue, PB)

普魯士藍(Prussian blue, PB, Ferric Ferrocyanide)為一常見的配位材料，有許多相關研究與應用；普魯士藍因顏色強度高且有良好的穩定性，早期最主要作為藍色顏料用於油漆、印刷油墨和其他顏色用途。於1978年，Neff 首次將普魯士藍運用電化學沉積在各種金屬和半導體電極表面的薄膜上形成電活性層，開啟了新的研究領域 (Neff 1978)。近年來，PB 作為過渡金屬氧化物的陰極受到許多的關注，其具有中等間隙的空間和開放式的晶格結構，可讓鹼金屬離子在充放電時穩定的嵌入與遷出(Jiang, Shao et al. 2017)。

普魯士藍的通式可以  $M^A_K [M^B(CN)_6]_L$  表示，其中  $M^A$  和  $M^B$  是具有不同形式氧化數的過渡金屬，K 和 L 是整數常數 (Lin and Ho 2002)。普魯士藍的 XRD 研究中發現 PB 有兩種不同的結構 (如 Figure 3.3 所示) (Keggin and Miles 1936) (Buser, Schwarzenbach et al. 1977):

可溶性 PB： $KFe^{III}Fe^{II}(CN)_6$   $KFe^{III}[Fe^{II}(CN)_6] + M^+ + e^- \rightarrow MKFe^{II}[Fe^{II}(CN)_6]$

不溶性 PB： $Fe_4^{III}[Fe^{II}(CN)_6]_3$   $Fe_4^{III}[Fe^{II}(CN)_6]_3 + 4 M^+ + 4 e^- \rightarrow M_4Fe^{II}[Fe^{II}(CN)_6]_3$

M：電解液中的陽離子如  $K^+$  或  $Li^+$  等。

所謂的可溶性不是指真正的溶解度，而是指普魯士藍樣品對鉀鹽的膠溶作用 (peptization) 程度的區分，這兩者之間的區別跟鉀的存在有關，兩者均不溶於水 ( $K_{sp} \sim 10^{-40}$ )。 $KFeFe(CN)_6$  代表可溶性， $Fe_4[Fe(CN)_6]$  代表不溶性，其結構如 Figure 3.3 所示 (Buser, Schwarzenbach et al. 1977)。可溶性普魯士藍具有面心立方晶格 (face-centered cubic, FCC)，為  $Fe^{II}$  和  $Fe^{III}$  交替組成的基本立方結構， $Fe^{III}$  會與 CN 鍵中 N 原子形成八隅體配位， $Fe^{II}$  則與 CN 鍵中 C 原子配位，而晶格空隙位置可能被 K 離子所佔據；不溶性普魯士藍，其晶格結構類似於可溶性普魯士藍，其差異在於空隙位置可能被水分子或陽離子 (如  $K^+$ 、 $Na^+$ ) 離子所填滿，而使整個晶格內之電荷維持電中性。

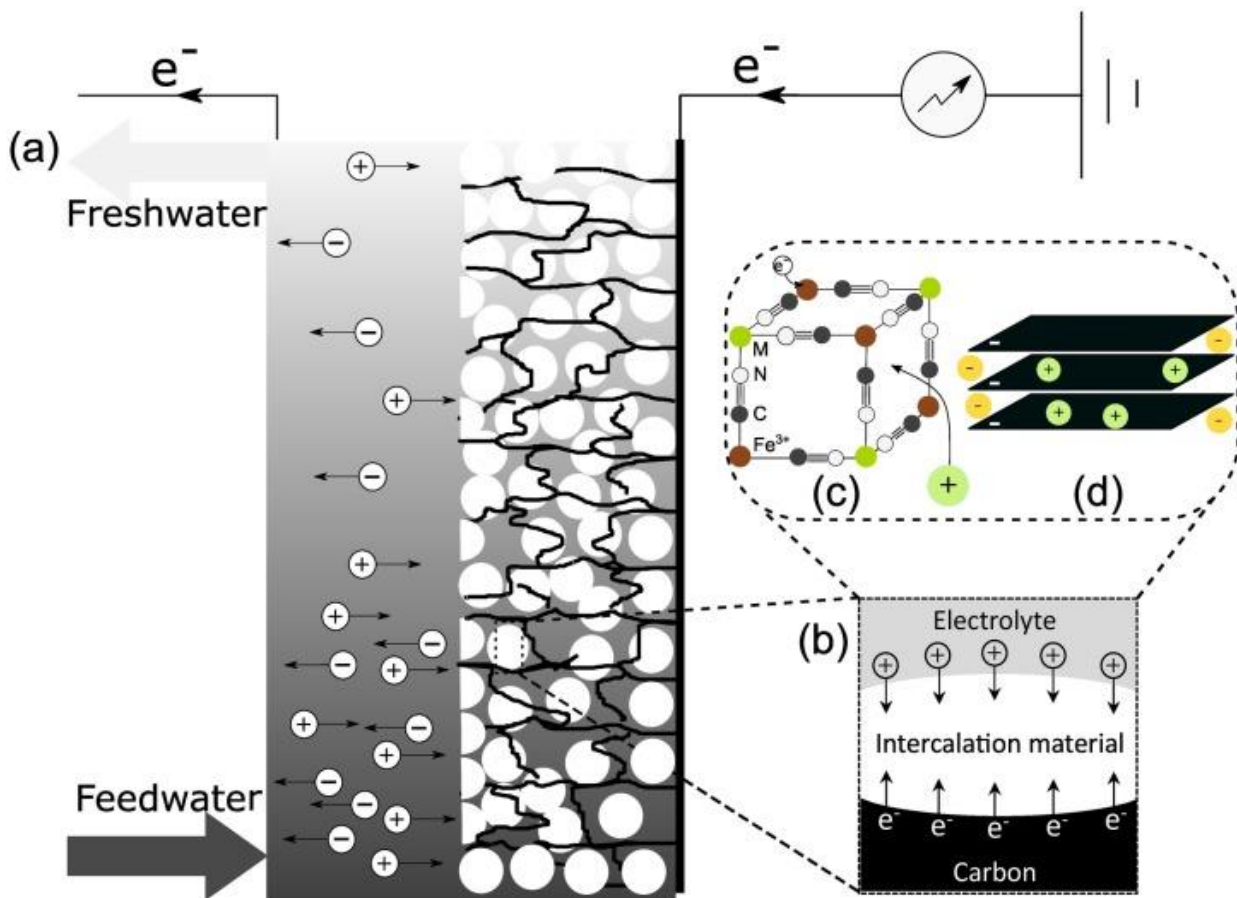


Figure 3.2 (a) 嵌入式材料作為 CDI 反應器的電極材料之示意圖，流道中的鹽類濃度隨著嵌入電極材料而隨時間遞減，以灰階表示，進樣端以深灰色表示高鹽類濃度，而出流端則以淺灰色代表較低之鹽類濃度；白色圓圈代表嵌入式材料顆粒，而在電極區域的黑線代表導電碳材提供介於嵌入式材料顆粒與電極板間之電子連接；(b)嵌入式材料之陽離子嵌入與電子補充進入電極材料之示意圖；(c)具氧化還原活性(redox-active)之陽離子嵌入式材料之說明，圖示中為鐵氰化鎳(NiHCF)電極材料之籠狀(cage-like)晶格結構；(d)嵌入物(intercalant)與主體材料(host material)以靜電交互作用力嵌入之嵌入式材料示意圖，圖示中為 MXene 電極(Singh, Porada et al. 2019)。

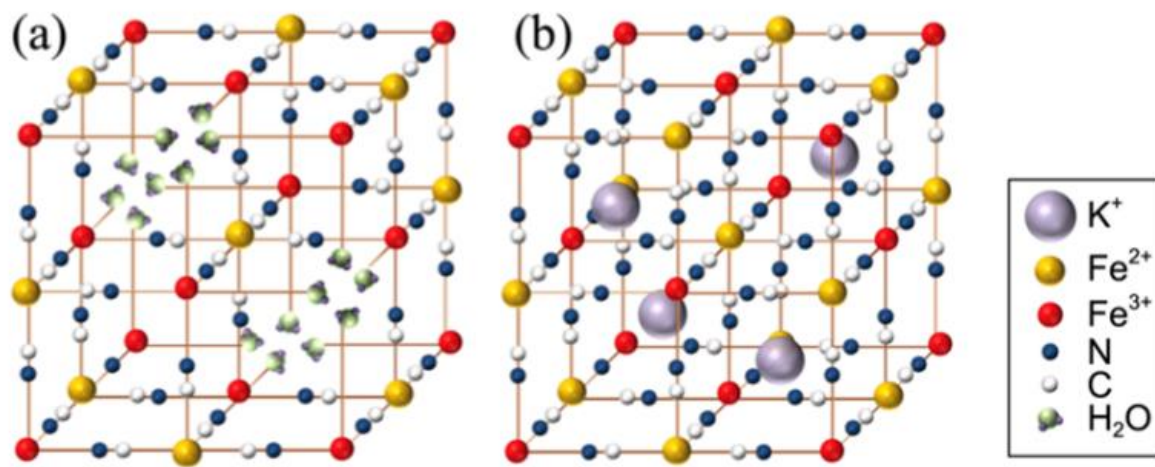


Figure 3.3 普魯士藍晶體結構 (a)  $\text{Fe}_4^{3+}[\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (不溶性普魯士藍)和(b)  $\text{KFe}^{3+}[\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6]$  (可溶性普魯士藍) (Lee and Huh 2012)。



## (2) 鐵氰化銅(CuHCF)

鐵氰化銅(Copper Hexacyanoferrate, CuHCF)是普魯士藍類似物之一，與普魯士藍不同之處在於  $\text{Cu}^{2+}$  取代了普魯士藍中與 CN 鍵中氮配位的  $\text{Fe}^{3+}$ ，CuHCF 之結晶結構如 Figure 3.4所示，立方晶格參數為  $10.16 \text{ \AA}$  (Jia, Wang et al. 2014)；其電化學行為、晶格也與普魯士藍相似，所以具有良好的電子轉移能力，已有數篇研究將 CuHCF 應用於電池系統中 (Wessells, Peddada et al. 2012, Jiao, Tuo et al. 2017)。

鐵氰化銅(CuHCF)應用於電化學領域之研究起步較晚且相關研究數量不多；Chen 等人以 CuHCF 奈米薄膜製成電極移除廢水中之  $\text{Cs}^+$ ，移除效率與電吸附量於 pH 0-9 沒有顯著差異，但在 pH 12 時，對  $\text{Cs}^+$  之移除效率與電吸附量急遽下降，研究中也發現 CuHCF 優先選擇  $\text{Cs}^+$  (相較於  $\text{Na}^+$ ) (Chen, Tanaka et al. 2013)。Kim 等人以 CuHCF 電極應用於電池式電極脫鹽 (Battery Electrode Deionization)，當施加電流密度為  $\sim 3 \text{ A/m}^2$  時，最大鹽類吸附濃度為  $100 \text{ mg NaCl/g electrode}$ ，研究發現此系統僅利用 60% 的 CuHCF 總容量 (Kim, Gorski et al. 2017)。Choi 等人以 CuHCF 作為金屬有機骨架 (metal organic framework, MOF) 搭配活性碳組成不對稱 (CuHCF//AC) 電容去離子系統，測試對  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  之去除效能，電荷儲存容量的大小依序為  $\text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ ，電荷儲存容量的差異與陽離子尺寸大小與離子移動能力有關，CuHCF//AC 系統對一價或二價陽離子的嵌入能力也不同，CuHCF//AC 系統對  $\text{K}^+$  和  $\text{Na}^+$  的移除效率和  $\text{Mg}^{2+}$  相比，分別多了 70% 和 26% (Choi, Chang et al. 2018)。Kim 等人以 CuHCF 電極選擇性移除  $\text{NH}_4^+$ ，電化學分析發現可藉由施加不同電壓嵌入  $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ ，系統針對  $\text{NH}_4^+$  之移除最佳操作電壓為  $0.2 \text{ V}$ ，移除效率為 80%，分離係數 (separation factor) 為  $\sim 3$  (Kim, Gorski et al. 2018)。

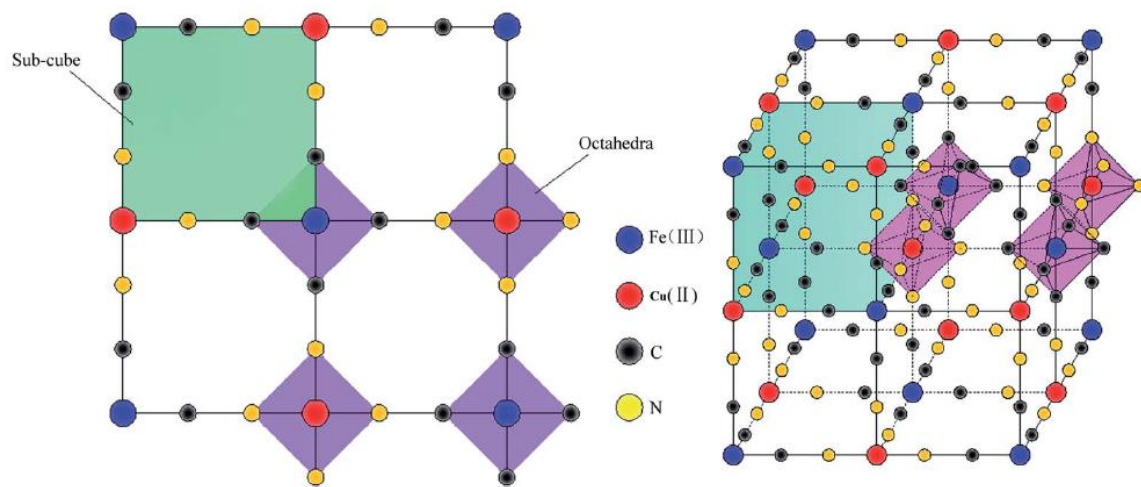


Figure 3.4 鐵氰化銅 Copper Hexacyanoferrate (CuHCF)晶格結構示意圖 (Jia et al., 2014).



### 3.4 建構複合型嵌入式/電容去離子系統

複合型嵌入式/電容去離子系統(Hybrid Intercalation/Capacitive Deionization System)應用於同時移除地下水之氨氮( $\text{NH}_4^+\text{-N}$ )與硝酸氮( $\text{NO}_3^-\text{-N}$ )，此系統以抽出處理法(pump and treat)進行，亦即以馬達抽出地下水後，於地面上之複合型嵌入式/電容去離子系統處理地下水；此套系統與傳統除氮技術相比，不涉及氮源污染物之型態轉換，亦即不需如生物處理程序將氨氮轉為(亞硝酸氮或)硝酸氮，僅就原本存在的氨氮( $\text{NH}_4^+\text{-N}$ )與硝酸氮( $\text{NO}_3^-\text{-N}$ )型態，藉由陽陰離子特性之不同，進行離子分離；複合型嵌入式/電容去離子系統之新穎性為以嵌入式電極材料( $\text{CuHCF}$ )選擇性的嵌入  $\text{NH}_4^+$ ，同時以碳材(活性碳)之電容效應電吸附  $\text{NO}_3^-$  (系統概念圖如 Figure 3.5)，系統簡單易操作，且能以低電壓操作，達到節能永續之目的；系統達到電吸附飽和時，只需將電極反轉，即可將原本嵌入之  $\text{NH}_4^+$  和被電吸附之  $\text{NO}_3^-$  脫嵌和釋出，達到電極再生，即可重覆地進行下一個循環之移除地下水之氨氮( $\text{NH}_4^+\text{-N}$ )與硝酸氮( $\text{NO}_3^-\text{-N}$ )；此套系統之未來性為於現地使用時，可搭配太陽能光電板提供所需電源電壓，即以可再生能源整治地下水污染，同時亦可考慮將電吸附收集之氨氮及硝酸氮，進一步施作於農地作為肥料，可減少肥料的過度使用與過多的氮源污染累積於土壤或地下水中，在整治地下水的同時，達到循環再利用氮源之目的。

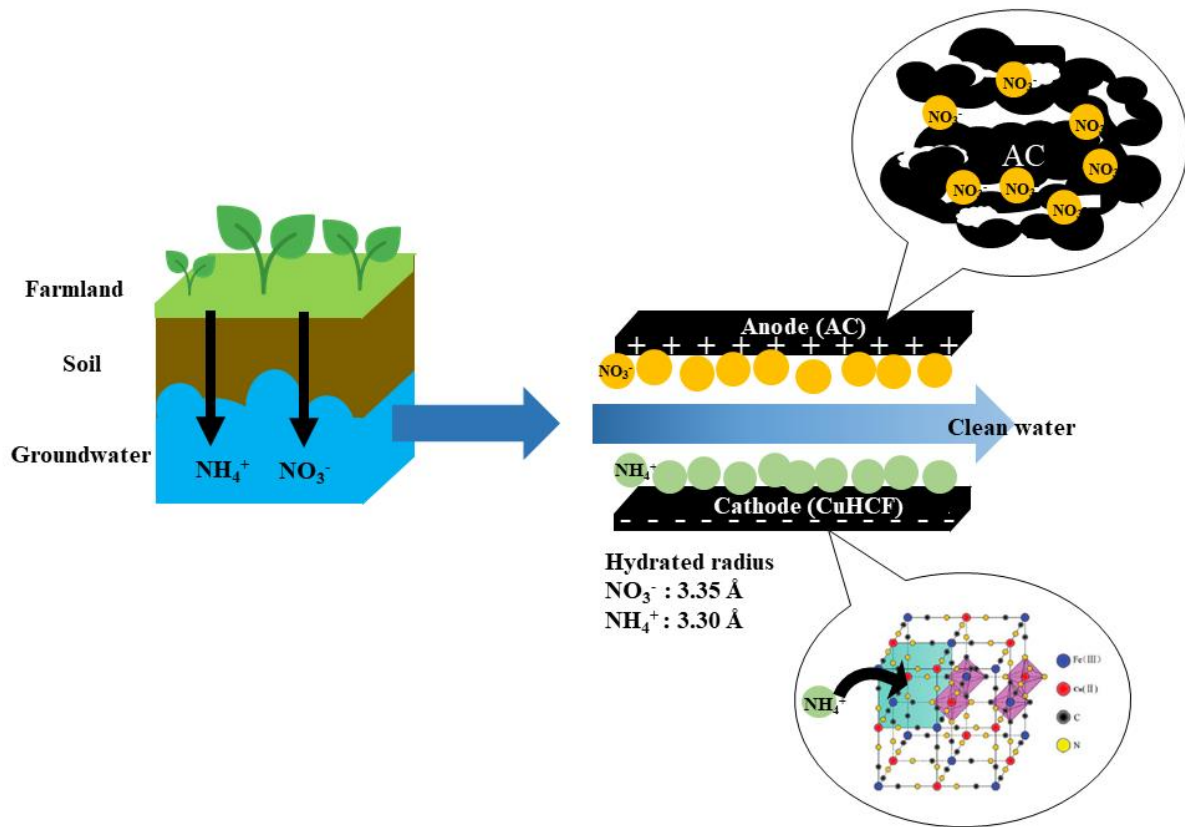


Figure 3.5 新穎複合型嵌入式/電容去離子系統(Hybrid Intercalation/Capacitive Deionization System)應用於同時移除地下水之氨氮( $\text{NH}_4^+$ -N)與硝酸氮( $\text{NO}_3^-$ -N)之概念圖



## (四) 研究方法與過程

### 4.1 研究架構

本計畫之研究架構如 Figure 4.1 所示，首先合成嵌入式電極材料鐵氰化銅(CuHCF)與準備活性碳(AC)，接著以 X 光繞射分析(XRD)、掃描式電子顯微鏡(SEM)、穿透式電子顯微鏡(TEM)、比表面積分析儀(BET)等儀器，了解電極材料之晶格結構、表面特徵與比表面積及孔隙大小，進一步以循環伏安法(CV)與電化學阻抗分析(EIS)，量測電極材料電化學特性，最後將電極材料組成複合型嵌入式/電容去離子系統，應用於同時移除地下水之氨氮( $\text{NH}_4^+\text{-N}$ )與硝酸氮( $\text{NO}_3^-\text{-N}$ )。

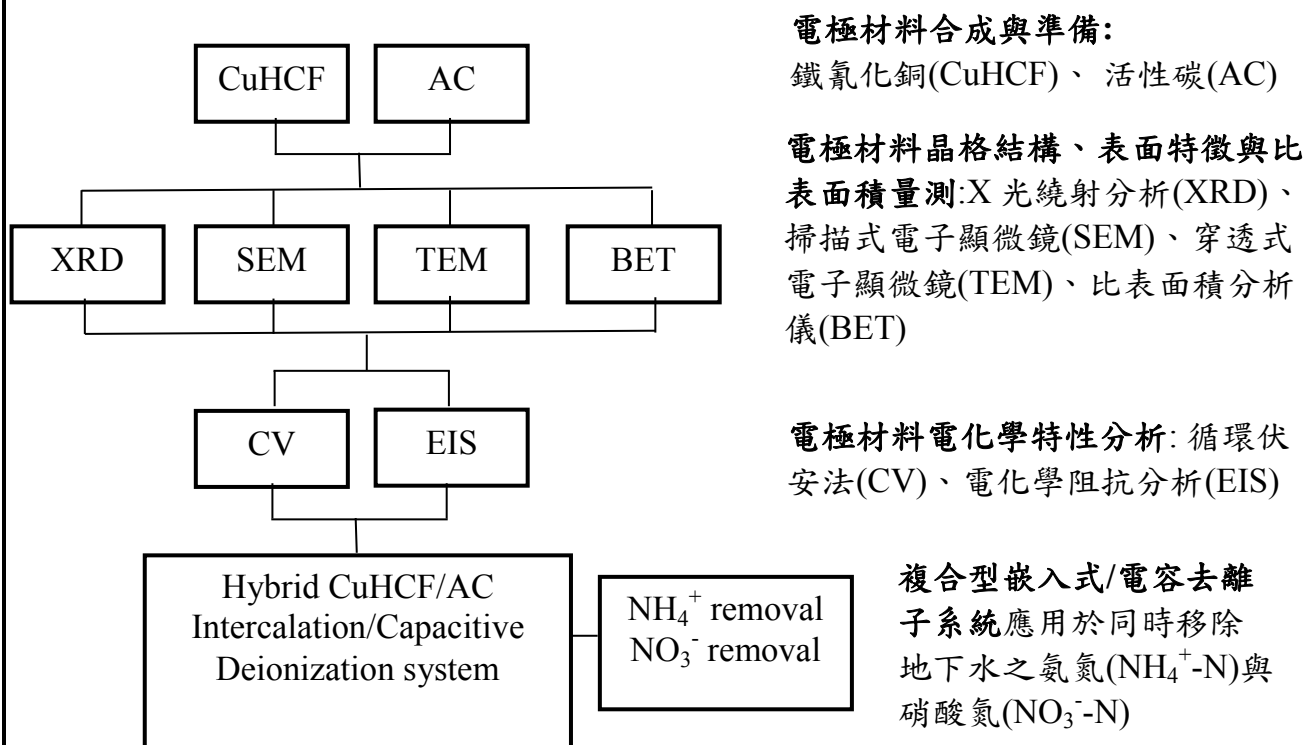


Figure 4.1 複合型嵌入式/電容去離子系統(Hybrid Intercalation/Capacitive Deionization System)應用於同時移除地下水之氨氮( $\text{NH}_4^+\text{-N}$ )與硝酸氮( $\text{NO}_3^-\text{-N}$ )之研究架構



## 4.2 實驗藥品與儀器設備

本研究使用之實驗藥品與儀器設備如 Table 4.1 與 Table 4.2所示。

Table 4.1 研究使用之化學藥品廠牌與型號

| The English name of chemicals           | The Chinese name of chemicals | CAS NO./NO. | Manufacturers    | Purity        |
|-----------------------------------------|-------------------------------|-------------|------------------|---------------|
| Sodium ferrocyanide decahydrate         | 鐵氰化鈉                          | 14434221    | SIGMA<br>ALDRICH | $\geq 99\%$   |
| Copper (II) nitrate hemi (pentahydrate) | 硝酸-2.5 水                      | 19004194    | RDH              | $\geq 98\%$   |
| Ethyl Alcohol                           | 乙醇                            | EA448652    | 日本試藥             | $\geq 99.5\%$ |
| Activated charcoal                      | 活性碳                           | 7440440     | SUPELCO          | -             |
| Poly (vinylidene fluoride)              | 聚偏氟乙烯                         | 24937799    | SIGMA<br>ALDRICH | -             |
| Colour Black Fw200                      | 碳黑                            | 1333-86-4   | SIGMA<br>ALDRICH | -             |
| N,N-Dimethylacetamide                   | 二甲基乙醯胺                        | 127195      | Alfa Aesar       | 99%           |
| Potassium hydroxide                     | 氫氧化鉀                          | 1310583     | SIGMA<br>ALDRICH | $\geq 85\%$   |



Table 4.2 研究使用之儀器設備廠牌與型號

| Experimental equipment               | Chinese name of equipment | Model        | Manufacturers  |
|--------------------------------------|---------------------------|--------------|----------------|
| Electronic Balances                  | 電子天平                      | ATX224       | SHIMADZU       |
| Magnetic Stirrer                     | 磁石攪拌器                     | SP131325Q    | Thermo         |
| Centrifuge                           | 離心分離機                     | CN-2200      | Hsiang Tai     |
| Ultrasonic Cleaners                  | 超聲波震盪機                    | DC-400       | Delta          |
| pH / CON Meter                       | 酸鹼度/導電度計                  | LAQUA F-70   | HORIBA         |
| Portable Multi Meter                 | 多功能檢測儀                    | HQ40D        | Hach           |
| Circulator Oven                      | 熱循環烘箱                     | RHD-602      | Risen          |
| Peristaltic Pump                     | 蠕動幫浦                      | BT100-02     | TNI            |
| Electrochemical analyzer             | 電化學分析儀                    | CHI6273E     | CH Instruments |
| X-ray Diffraction                    | X 射線繞射儀                   | D8 -Advance  | Bruker         |
| SEM                                  | 掃描式電子顯微鏡                  | JSM-7800F    | JEOL           |
| Specific Surface Area Analyzer (BET) | 比表面積分析儀                   | ASAP2020M    | Micromeritics  |
| ICP-OES                              | 感應耦合電漿原子發射光譜儀             | Agilent 5110 | Agilent        |
| Digital Multimeter                   | 數位紀錄電錶                    | Center 122   | Center         |



### 4.3 電極材料之製作與準備

#### (1) 鐵氰化銅(CuHCF)製備

本研究製備之鐵氰化銅 CuHCF 材料參考 Kim 等人之合成方法 (Kim, Gorski et al. 2017)採用共沉澱法製備(Figure 4.2)，先將2.42 g  $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  及2.33 g  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  分別溶解於100 mL 去離子水中，再將上述兩種溶液均勻混合後加入50 mL 去離子水，得到紅棕色之混合溶液。將混合溶液沉澱及過濾後，使用去離子水以離心方式清洗五次，最後置於70°C 烘箱中乾燥24小時，去除殘留的水分，並使用瑪瑙研鉢研磨，可得到紅棕色之 CuHCF 固體顆粒。

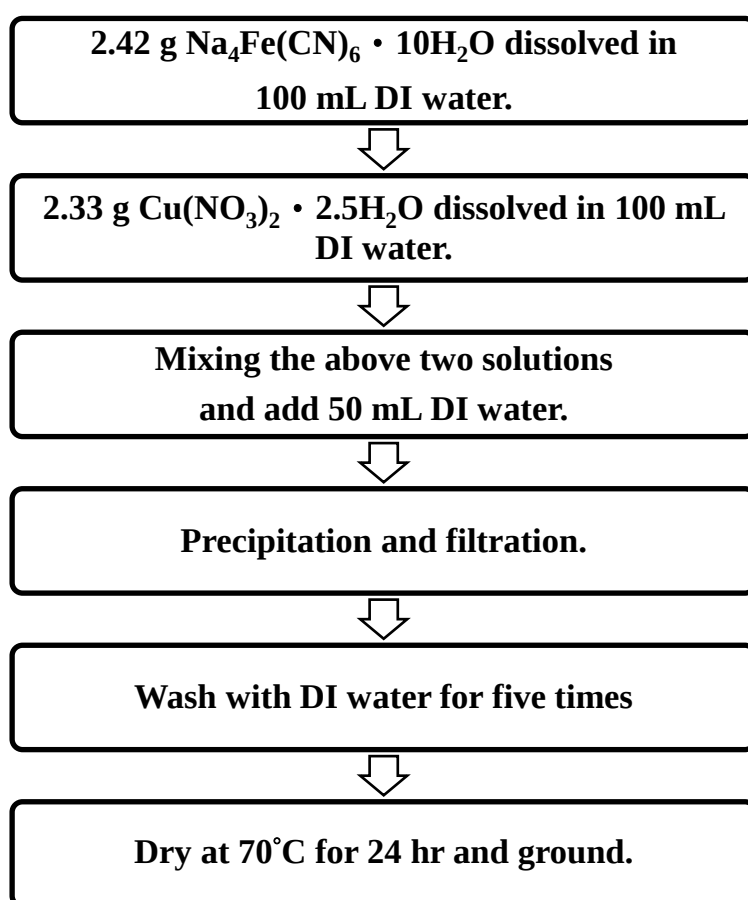


Figure 4.2 鐵氰化銅 CuHCF 製備方法



## (2) 活性碳材料準備

由於活性碳本身會有吸附能力，可能吸附環境中的水分與雜質，因此在製備電極前，以去離子水(DI Water)進行潤洗、攪拌、靜置、沉澱等，使碳材料表面上的油質和雜質能去除掉，以免其雜質干擾電極的實驗結果。清洗完後經由烘箱將活性碳烘乾，再藉由過篩(篩號: 325, 孔徑45  $\mu\text{m}$ )讓顆粒大小一致，使製備電極時，碳材料較容易均勻分布。

## 4.4 電極之製備

### (1) 鐵氰化銅電極製備

鐵氰化銅電極製備方法(Figure 4.3)採用 CuHCF 85%、碳黑10%及 PTFE 5%的比例製作電極。取0.5 g CuHCF 粉末及0.06 g 碳黑均勻混合後，加入20 mL 乙醇及黏著劑50  $\mu\text{L}$  PTFE，並使用超音波震盪機震盪30分鐘；以熱蒸氣法將均勻混合溶液滴於鈦板上，於60°C 烘箱中乾燥24小時，以去除殘留水分。

### (2) 活性碳電極製備

研究中使用之活性碳為商業購買之活性碳(SUPELCO CAS#7440440)，經清洗乾燥後，活性碳電極製備以活性碳：碳黑：PVDF = 7：1：2之比例製作電極(Figure 4.4)。首先秤取 0.5 g 活性碳、0.07 g 碳黑及0.14 g 聚偏氟乙烯(PVDF) 均勻混合後，加入1.6 mL 二甲基乙醯胺(DMAc) 溶液，均勻攪拌後，以塗抹法將混合材料平均壓平於鈦板上，隨後於抽氣櫃中，將電極板置於加熱板上以60°C 烘乾8小時，以去除殘餘有機溶劑與水分，烘乾完成後，再將電極板浸泡於 1 M KOH 中24小時，以增加電極表面的親水性，最後再以去離子水清洗電極之後再乾燥。

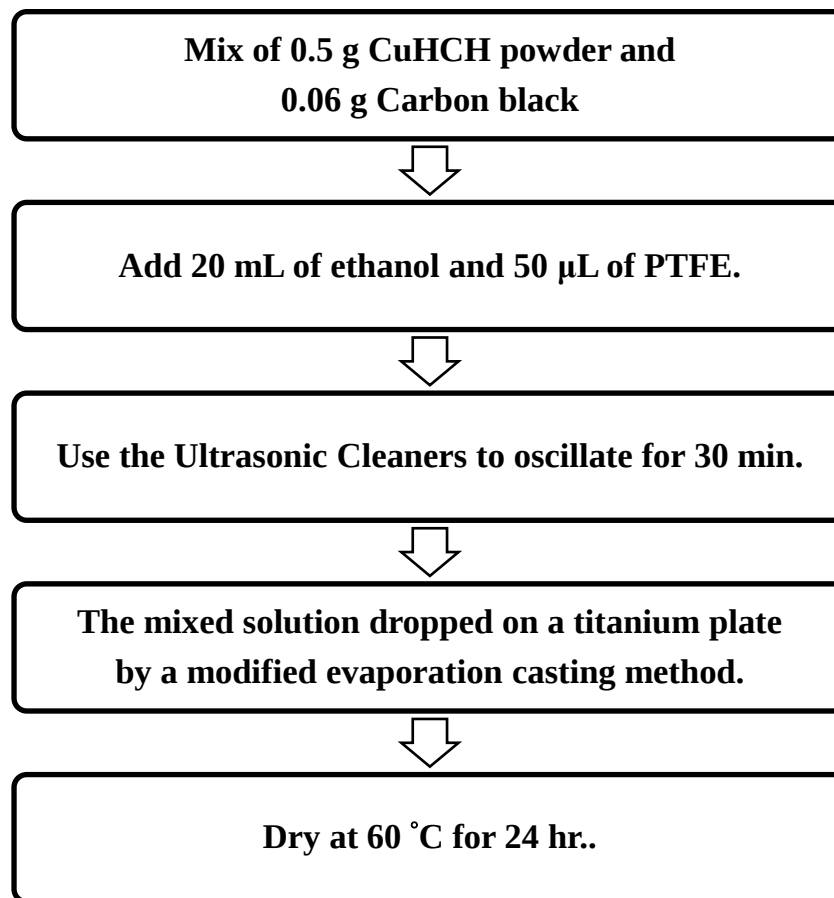


Figure 4.3 鐵氰化銅(CuHCF)電極製備程序

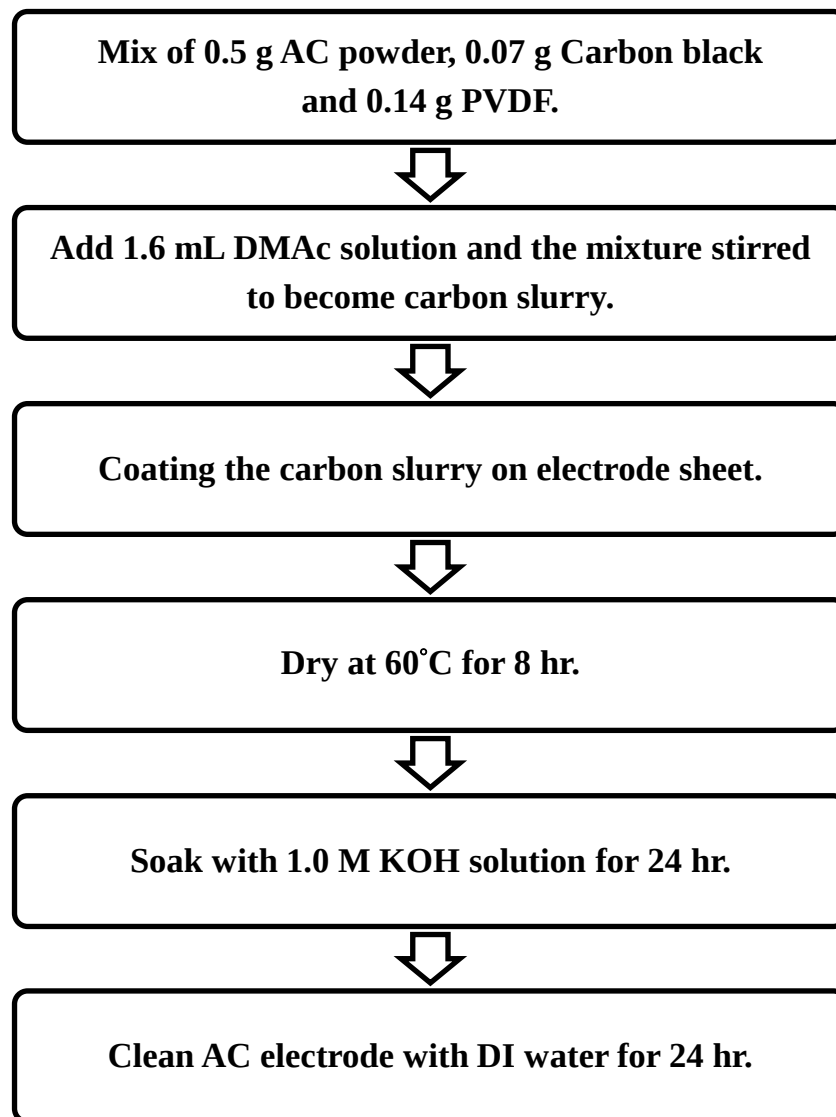


Figure 4.4 活性碳(AC)電極製備程序



## 4.5 儀器分析方法

### (1) X 射線繞射分析(XRD)

X 射線繞射分析 (X-Ray Diffraction, XRD) 為一種偵測晶體材料特性的分析技術，提供包含材料晶格結構、顆粒大小及晶格應力等資訊。本研究使用 Bruker D8-Advance 機台進行 XRD 分析，分析前，需先將樣品完全烘乾並使用瑪瑙研鉢均勻壓碎樣本成粉末狀，其後將少許粉末樣品固定於載玻片上，即可進行 XRD 分析。分析時，電壓設定為 40 kV，掃描速度為 0.04 °/sec，角度( $2\theta$ )測定範圍為 5°~80°。分析後結果使用 DIFFRAC.EVA V 3.0 軟體進行數據分析。

### (2) 掃描式電子顯微鏡分析(SEM)

掃描電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM) 為一種鑑定材料表面型態的工具，可用於分析微米至奈米等級大小的圖像。SEM 可以將物體放大約 10 倍至 300,000 倍。其圖像上提供比例尺用於辨識圖像中顆粒的大小。本研究使用場發射槍掃描式電子顯微鏡 (JeoL JSM-7800F Prime) 機台進行 SEM 分析，其放大倍率為 25 至 1,000,000 倍。因分析過程中為完全真空狀態，故分析前須先將樣品完全乾燥，並藉由碳/銅膠帶固定於載台上來幫助導通待測樣品，再將樣品依其導電性質進行鍍金，其後即可將載台放入機台中進行分析。樣品若為金屬或導電性良好，則表面不需任何處理即可直接觀察。若為非導體，則需鍍上一層厚度約為 50 至 200 Å 的金屬膜或碳膜，膜層應均勻無明顯特徵，以避免干擾試片表面。鍍金的目的是使樣品賦有導電性及防止電荷的累積，除了表面鍍金之外，需徹底讓電荷導通釋放。

### (3) BET 孔徑與表面積分析

電極材料之孔徑與比表面積分析是透過比表面積分析儀 (Micromeritics，型號：ASAP2020M) 分析，分析前需將樣品置於 105°C 烘箱烘乾，再將樣品放入機台抽真空至 0.5 torr，溫度升至 105°C，即可得到吸脫附曲線、比表面積等。其分析目的為測量材料之孔隙大小及比表面積，一般孔洞尺寸分為微孔 (小於 2 nm)、中孔 (2-50 nm)、巨孔 (大於 50 nm)。

### (4) 循環伏安法(CV)

通過電化學分析儀 CHI 6273E 及三極式電極系統進行本研究之電化學分析。三極式系統分別為工作電極 (working electrode)、參考電極 (reference electrode) 及對電極 (counter electrode)，如 Figure 4.5 所示。

循環伏安法 (Cyclic Voltammetry, CV) 為電化學中常用的材料分析技術。其電極之電位在起始及最終電位區間以恆定的速率變化，並會測量維持該速率所需的電流。能藉由



CV 測量結果得知材料性質，可由相對於時間之曲線下的面積計算電極之比電容值 (specific capacitance)，還能以不同掃描速率測量電極，確定所涉及不同氧化還原過程的速率能力。除了用於確定比電容值及速率能力之外，CV 還可以提供有關材料穩定性、氧化還原電位、擴散速率等資訊，及充電和放電過程之間的遲滯現象。

CV 屬於一種大範圍的掃描方式，其在固定的電位範圍內進行來回的掃描，可以快速定位待測物質的氧化還原電位，並且評估電解液對氧化還原過程的影響。循環伏安法在未攪拌的溶液中，使用三角形電位波形線性掃描固定工作電極的電位，且根據所需，可以使用單個或多個循環。在電位掃描區間，電化學分析儀測量由施加的電位產生的電流，得到的電流與電位的關係圖稱為循環伏安圖(Wang 2000)。

首先將電極材料製作比例調整為1 cm × 1 cm 尺寸，再將電極材料以熱蒸氣法或塗抹方式置於導電碳紙上並設置為工作電極，使用銀/氯化銀電極(Ag/AgCl electrode)作為參考電極，以白金絲(platinum wire)作為對電極。

本實驗使用1 M NaCl、KCl 或 NH<sub>4</sub>Cl 溶液作為電解液進行測試，依據材料性質不同予以不同的掃描電位區間，其掃描速率分別為1、5、10、50、100 mV/s，每個掃描速率進行兩個循環以上以確保電極為穩定狀態。數據結果使用 SigmaPlot 12.5軟體進行分析，並藉由公式計算 CV 曲線下，每片電極之比電容值。

$$C = \frac{\int_{V_1}^{V_2} I \, dV}{2mv(V_2 - V_1)}$$

C：比電容值 (F/g)                      I：電流 (A)

$V_1$ ：最低電位 (V)                       $V_2$ ：最高電位 (V)

m：電極材料質量 (g)                      v：掃描速率 (V/s)

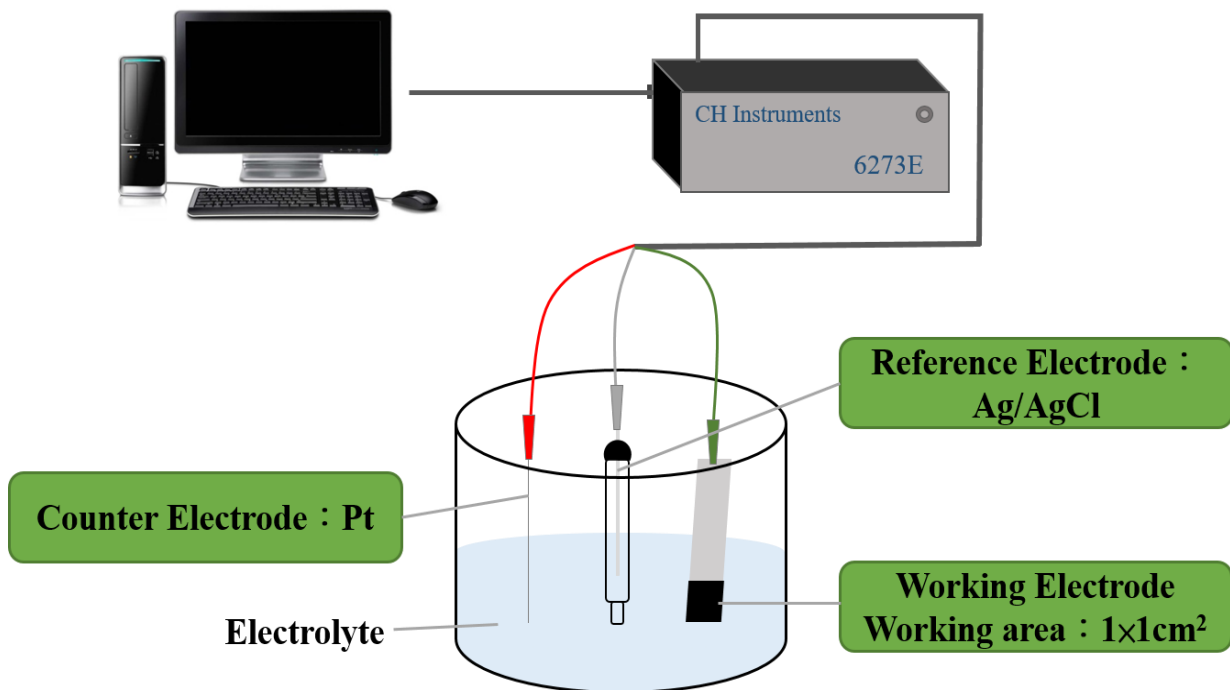


Figure 4.5 三極式電化學量測系統示意圖



## 4.6 複合型嵌入式/電容去離子系統

複合型嵌入式/電容去離子系統模組設計如 Figure 4.6所示，分別由壓克力板、電極板(鈦板面積 6 cm × 6 cm)及0.3 cm 矽膠墊片所組成，將活性碳及嵌入式電極材料(CuHCF) (面積4 cm × 4 cm)置於鈦板上，兩電極間隔著0.3 cm 矽膠墊片作為溶液反應通道，另一方面可避免兩片電極直接接觸造成短路現象。

複合型嵌入式/電容去離子技術採批次模式(batch mode)，利用蠕動幫浦設定流速為 5.5 或13 mL/min，將含有氨氮或硝酸氮之合成水引入系統中，並以電源供應器提供系統正負電壓，藉以電吸附水中氨氮或硝酸氮離子，並進行多次循環之電吸附/脫附實驗。透過在水樣中設置導電度計以連續監測水樣之導電度變化，以求得離子去除效率。另外於特定間隔時間取樣，利用 ICP-OES 分析水樣中之鈉或鉀離子濃度，使用 IC 分析水樣中之硝酸根離子濃度，氨氮濃度則使用環檢所公告之標準方法“水中氨氮檢測方法—靛酚比色法 NIEA W448.51B”量測。

水中存在微生物時對系統效能影響之實驗，則是於3.57 mM  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  中添加 $10^6$  CFU/100 mL E.coli，施加電壓 1.2 V，流速5.5 mL/min，吸脫附時間分別為吸附120分鐘與脫附60 分鐘，進行二次循環之吸脫附，E.coli 菌數採樣分析則為每次吸脫附循環初始與其後每30分鐘採一樣品。

實驗測試參數，包括：施加電壓 (1.0、1.2、1.6 V)，進流水流速(5.5、13 mL/min)，不同離子水溶液(NaCl、KCl、 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 、 $\text{NH}_4\text{NO}_3$ )，水溶液濃度(0.93、3.4、3.57 mM)。

研究中針對導電度或  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{NO}_3^-$  去除率與電吸附量的計算公式如下：

$$\text{去除率 Removal efficiency} = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} * 100\%$$

$C_0$ : 每個循環初始導電度或  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{NO}_3^-$  濃度 ( $\mu\text{S}/\text{cm}$  或 mM),

$C_t$ : 每個循環最後的導電度或  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{NO}_3^-$  濃度 ( $\mu\text{S}/\text{cm}$  或 mM)

電吸附量

$$\text{Electrosorption capacity (mg NH}_4^+ \text{ or NO}_3^-/\text{g electrode)} = \frac{(C_0 - C_t) \times V_t}{M}$$

$C_0$ : 系統中初始  $\text{NH}_4^+$  或  $\text{NO}_3^-$  濃度 (mM)， $C_t$ : 系統中最終  $\text{NH}_4^+$  或  $\text{NO}_3^-$  濃度 (mM)

$V_t$ : 水溶液體積 (L)，M: 電極材料重量(g)

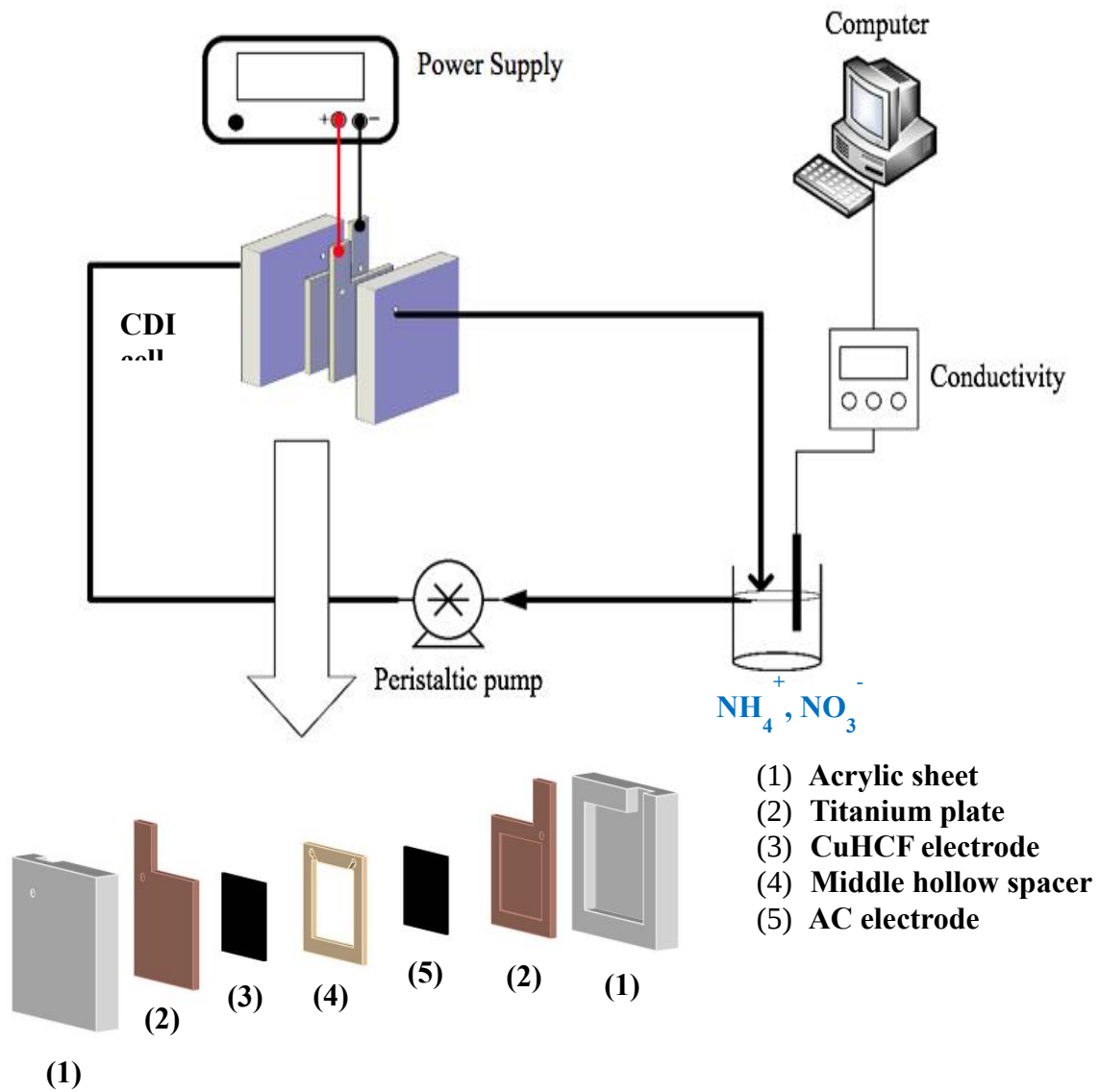


Figure 4.6 複合型嵌入式/電容去離子系統示意圖



#### 4.7 研究進度及預期完成之工作項目（甘特圖）

| 工作項目                                | 年月        |           |           |           |           |                                                            |           |            |            |            |           |           |           |           |  |  | 備註 |
|-------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------------------------------------------------------|-----------|------------|------------|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|--|--|----|
|                                     | 110/<br>3 | 110/<br>4 | 110/<br>5 | 110/<br>6 | 110/<br>7 | 110/<br>8                                                  | 110/<br>9 | 110/<br>10 | 110/<br>11 | 110/<br>12 | 111/<br>1 | 111/<br>2 | 111/<br>3 | 111/<br>4 |  |  |    |
| 嵌入式材料合成與活性碳準備                       |           |           |           |           |           |                                                            |           |            |            |            |           |           |           |           |  |  |    |
| 電極材料製備與建構複合型嵌入式/電容去離子系統             |           |           |           |           |           |                                                            |           |            |            |            |           |           |           |           |  |  |    |
| 測試不同濃度之氮氣與硝酸氮，於複合型嵌入式/電容去離子系統之去除表現  |           |           |           |           |           |                                                            |           |            |            |            |           |           |           |           |  |  |    |
| 複合型嵌入式/電容去離子系統最佳化參數調整               |           |           |           |           |           |                                                            |           |            |            |            |           |           |           |           |  |  |    |
| 模擬地下水中之氮源污染濃度，測試複合型嵌入式/電容去離子系統之整體效能 |           |           |           |           |           |                                                            |           |            |            |            |           |           |           |           |  |  |    |
| 研究結果分析與報告撰寫                         |           |           |           |           |           |                                                            |           |            |            |            |           |           |           |           |  |  |    |
| 工作進度估計百分比<br>(累積數)                  | 5%        | 15%       | 20%       | 30%       | 40%       | 50%                                                        | 55%       | 60%        | 65%        | 70%        | 75%       | 80%       | 90%       | 100%      |  |  |    |
| 查核點                                 | 期中        |           |           |           |           | 已成功合成鐵氰化銅嵌入式材料，已建構複合型嵌入式/電容去離子系統，並已測試單一離子(氮氣或硝酸氮)存在時之系統效能。 |           |            |            |            |           |           |           |           |  |  |    |
|                                     | 期末        |           |           |           |           | 已成功最佳化複合型嵌入式/電容去離子系統，並已測試混合離子存在時之競爭效應與系統效能。                |           |            |            |            |           |           |           |           |  |  |    |



## (五) 結果與討論

### 5.1 電極材料物理化學特性分析

本研究選用之嵌入式材料普為魯士藍類似物之一的鐵氰化銅(CuHCF)，作為陽離子(包括： $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ )嵌入之電極材料，而電吸附陰離子(包括： $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Cl}^-$ )的電極材料則選擇活性碳(AC)，以複合式的嵌入式/電容去離子系統，測試同時移除水中氨氮與硝酸氮之可行性。首先，先了解電極材料之物理化學特性，包括以 XRD、SEM、BET 等了解 CuHCF 與 AC 之表面結構特性。

CuHCF 之 XRD 分析圖譜(Figure 5.1)，採用  $0.04^\circ/\text{sec}$  的掃描速率，記錄了  $2\theta = 5^\circ \sim 80^\circ$  範圍內的晶格資訊。經標準 JCPDS 圖譜對照後，發現本研究之共沉澱法合成的 CuHCF 與標準 JCPDS No. 86-0513 圖譜結果一致，在  $2\theta = 15.7^\circ$ 、 $18.1^\circ$ 、 $25.6^\circ$ 、 $36.3^\circ$ 、 $40.2^\circ$  有明顯的繞射峰，其晶格面分別為(111)、(200)、(220)、(400)、(420)，晶格面均為偶數或全數奇數，表示其具有面心立方晶體結構，是典型的普魯士藍結構 (Jiao et al., 2017)。CuHCF 之 XRD 分析圖譜的其他雜質繞射峰非常少，表示樣品純度高，且繞射峰值的相對強度高且波峰窄也表示結晶度佳。

CuHCF 之不同倍率下的 SEM 圖像(Figure 5.2)中，可觀察到共沉澱法合成的 CuHCF 由 40-70 nm 立方顆粒但形狀較偏圓的團聚物形成，由於合成方式為濕式合成法，故顆粒的團聚性較高不易分開，而產生一定程度的聚集。由 EDS 分析結果顯示了 CuHCF 由 Cu (30.5 wt%)、Fe (21.4 wt%)、C (25.3 wt%) 和 N (18.8 wt%) 組成。

活性碳之不同倍率下的 SEM 圖像(Figure 5.3)，可以觀察到活性碳呈現塊狀或片狀物，尺寸不均(大多介於1-100  $\mu\text{m}$ )，顆粒與顆粒間形成之多孔洞結構有利於離子移動。本研究製備電極時使用70%之活性碳粉末、20%的聚偏氟乙烯(PVDF)與10%之碳黑混合而成，聚偏氟乙烯(PVDF)有良好的化學穩定性能提升電極機械強度，防止電極於電吸附實驗中崩解，但缺點是有些孔洞會被聚偏氟乙烯覆蓋，由 Figure 5.3 (d)可以觀察到此現象。

活性碳之比表面積與孔洞分佈可透過氮氣等溫吸脫附曲線分析(Figure 5.4)，依據國際純化學和應用化學聯合會(International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC)所訂定的等溫吸脫附曲線的六種類型中，研究中所使用的活性碳屬於 Type IV 之氮氣等溫吸脫附曲線(Donohue and Aranovich 1998)。中孔(mesopores)結構之材料，當相對壓力小時，其圖形與 Type II 相似，具有單層吸附；壓力慢慢增加時，會產生毛細冷凝現象(capillary condensation)，導致吸附量增加，和其他類型相比，冷凝在較大孔隙的吸附量較多，需要較低的相對壓力才能將物質脫附出來，因此會產生遲滯現象(Hysteresis)，故



可推論本實驗之活性炭材料以中孔偏多。

活性炭之孔隙特徵(Table 5.1)可由氮氣等溫吸脫附曲線算出，活性炭之 BET 比表面積為 $756.68 \text{ m}^2/\text{g}$ 、總孔洞體積為 $0.59 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、微孔(micro)體積為 $0.21 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、中孔(meso)體積為 $0.38 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、平均孔徑大小為 $3.12 \text{ nm}$ 。中孔體積之比例於 CDI 系統中扮演重要角色，中孔孔洞越多，能促進電雙層形成，以增加離子的吸附，即  $V_{\text{meso}}/V_{\text{tot}}$  越高，電吸附容量越高(Zou, Li et al. 2008, Yeh, Hsi et al. 2015)。本研究之活性炭材料，其  $V_{\text{meso}}/V_{\text{tot}}$  為 64.40%，中孔與總孔洞體積比超過50%。

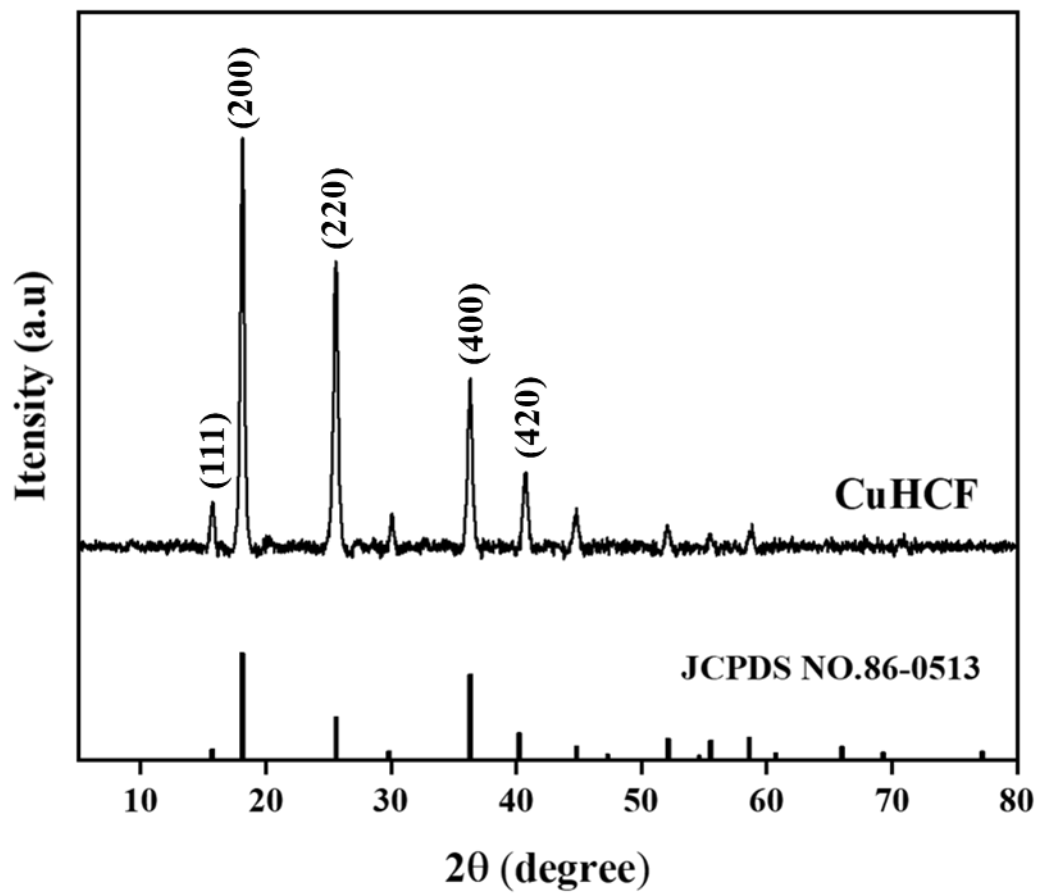


Figure 5.1 鐵氰化銅(CuHCF)之 XRD 晶格結構分析

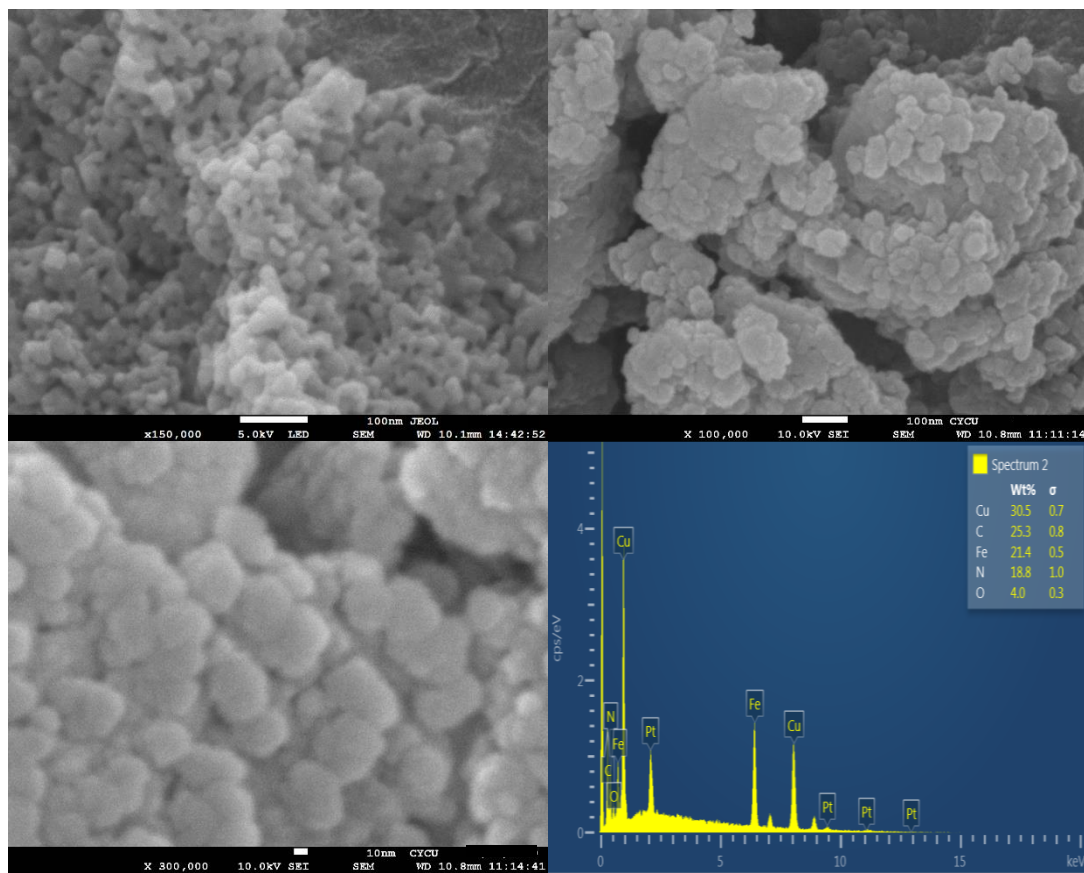


Figure 5.2 鐵氰化銅(CuHCF)之 SEM 表面特徵和 EDS 成份組成分析

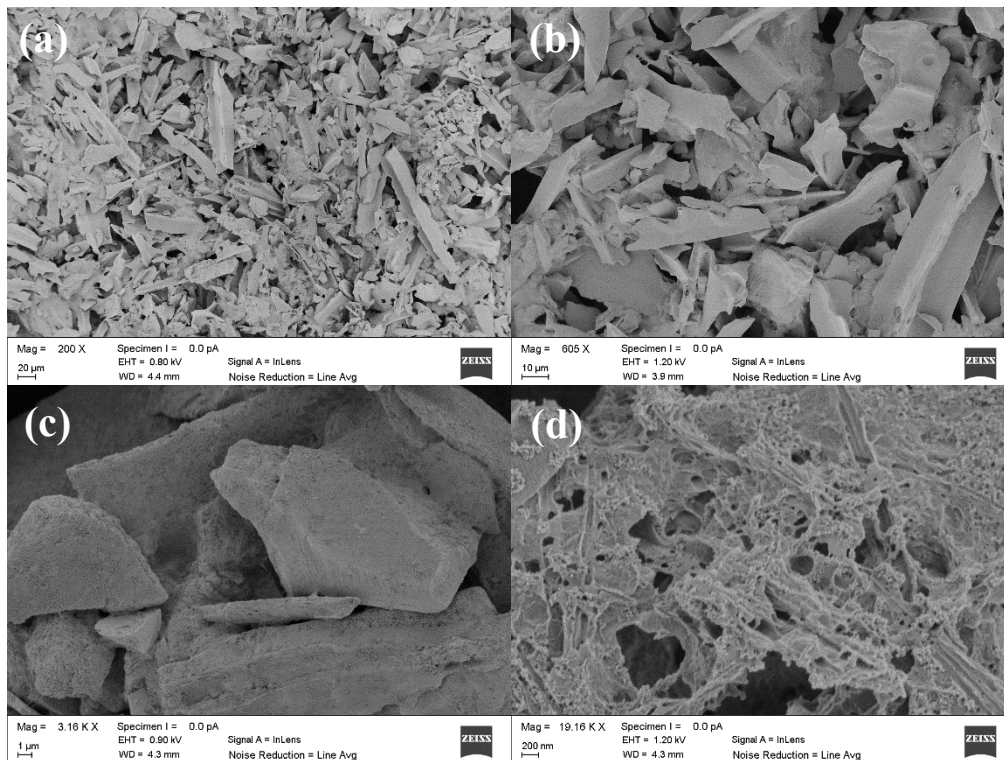


Figure 5.3 活性碳(AC)之 SEM 於不同放大倍數下之表面型態 (a) 200 X, (b) 605 X, (c) 3.16 KX, (d) 19.16 KX.

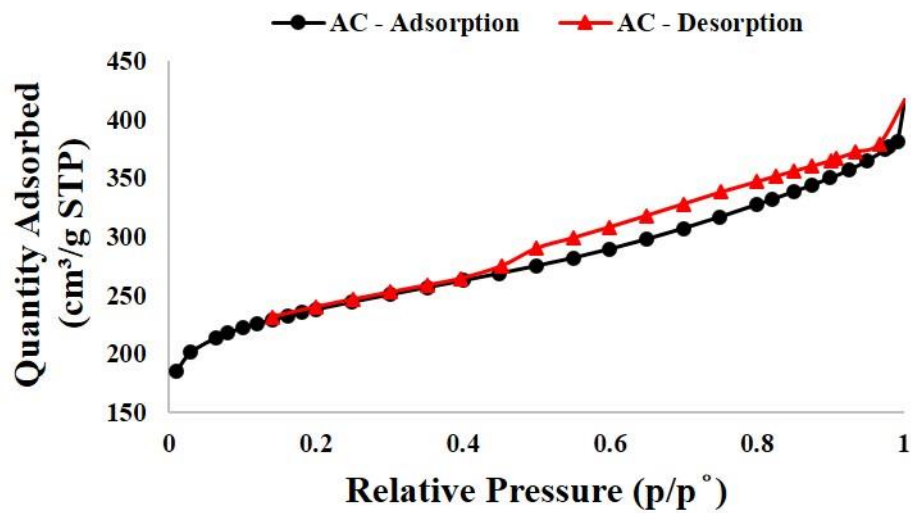


Figure 5.4 活性碳(AC)之氮氣等溫吸脫附曲線

Table 5.1 活性碳(AC)之孔洞特徵

| Material | $S_{\text{BET}}^a$<br>( $\text{m}^2/\text{g}$ ) | $S_{\text{micro}}^b$<br>( $\text{m}^2/\text{g}$ ) | $V_{\text{tot}}^c$<br>( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) | $V_{\text{micro}}^d$<br>( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) | $V_{\text{meso}}^e$<br>( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) | $V_{\text{meso}}/V_{\text{tot}}$<br>(%) | Average<br>pore diameter<br>(nm) |
|----------|-------------------------------------------------|---------------------------------------------------|--------------------------------------------------|----------------------------------------------------|---------------------------------------------------|-----------------------------------------|----------------------------------|
| AC       | 756.68                                          | 405.79                                            | 0.59                                             | 0.21                                               | 0.38                                              | 64.40                                   | 3.12                             |

a : BET Surface Area.

b : t-Plot Micropore Area.

c : Total pore volume.

d : t-Plot Micropore volume.

e : t-Plot Mesopore volume.



## 5.2 電極材料電化學特性分析

為了進一步了解電極材料之電化學特性，研究中使用的兩種電極材料都藉由循環伏安法(Cyclic voltammetry, CV)量測材料之電化學特性。

活性碳(AC)電極於1 M NaCl 溶液下，電位掃描範圍為-0.4至0.6 V，掃描速率分別為1、5、10、50、100 mV/s 進行循環伏安分析(CV)。由 Figure 5.5 觀察到活性碳之 CV 圖形對稱性佳，CV 圖形接近矩形，是一理想電容材料之特徵，並沒有出現氧化還原峰，表示沒有法拉第反應發生，且曲線所包圍的面積隨著掃描速率增大而增加。經由計算比電容值(Figure 5.6 與 Table 5.2)，於掃描速率為1、5、10、50、100 mV/s 時之比電容值，分別為30.55、14.72、8.75、2.19及1.16 F/g，可觀察到隨著掃描速率增加，比電容值呈現下降的趨勢，這是由於離子在電極表面擴散的時間減短，離子沒有足夠的時間與電極材料反應，造成比電容值降低，相反的，當掃描速率減慢時，離子則有充份的反應時間，因此呈現高的比電容值。

鐵氰化銅(CuHCF)之循環伏安法(CV)電位範圍設定為0.2~1.0 V，掃描速度分別設定為1、5、10、50及100 mV/s，分別於三種電解液溶液1 M NaCl、KCl、NH<sub>4</sub>Cl 進行循環伏安測定。從 Figure 5.7 可以看到在 Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup> 及 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>離子溶液中均可看到明顯的氧化還原峰，這代表離子嵌入及遷出為可逆反應，也可看出嵌入式材料的離子遷入與遷出的氧化還原峰與電容效應的活性碳圖形不同。以掃描速率1 mV/s 為例，在1 M NaCl 溶液中(Figure 5.8)，CV 在0.61 V 有一還原峰及0.62 V 處有氧化峰，這可能歸因於 Na<sup>+</sup> 從 CuHCF 的面心立方晶格中嵌入及遷出，但氧化峰的位置並不像 KCl 和 NH<sub>4</sub>Cl CV 圖形明顯；在1 M KCl 中(Figure 5.8)，CV 之還原峰電位為0.75 V、氧化電位為0.78 V；在1 M NH<sub>4</sub>Cl 中(Figure 5.8)，CV 之還原峰電位為0.79 V、氧化電位為0.83 V；我們發現氧化還原峰之電位由高至低依序為 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> > K<sup>+</sup> > Na<sup>+</sup>，我們推論 CuHCF 在嵌入/遷出 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>離子時，所需要的電位將高於嵌入/遷出 K<sup>+</sup>和 Na<sup>+</sup>離子。

經由比電容值計算(Figure 5.9 與 Table 5.3)，於掃描速率為1、5、10、50、100 mV/s 時，比電容值一樣可觀察到隨著掃描速率增加，比電容值呈現下降的趨勢，於掃描速率1 mV/s 時，CuHCF 在1 M NaCl 有最高的比電容值29.62 F/g，其次為 KCl (24.9 F/g) 和 NH<sub>4</sub>Cl (23.24 F/g)，而當掃描速率升高為100 mV/s，CuHCF 在1 M NaCl 之比電容值下降至4.45 F/g，其次為 NH<sub>4</sub>Cl (3.03 F/g)和 KCl (2.87 F/g)，可以看到 CuHCF 在1 M KCl 或 NH<sub>4</sub>Cl 電解液中，比電容值差異並不顯著。

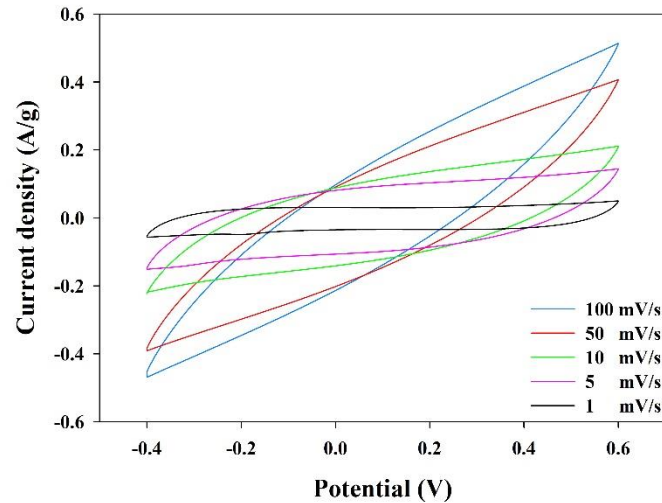


Figure 5.5 活性碳(AC)於不同掃描速率之循環伏安圖 (電解質溶液 1 M NaCl)

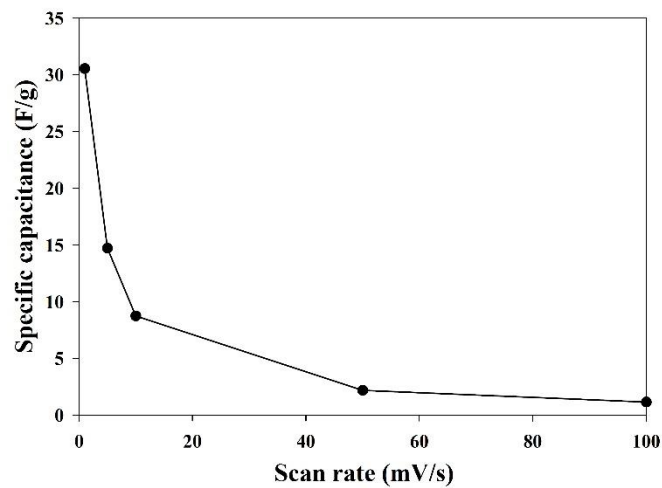


Figure 5.6 活性碳(AC)於不同掃描速率之比電容值 (電解質溶液 1 M NaCl)

Table 5.2 活性碳(AC)於不同掃描速率之比電容值 (電解質溶液 1 M NaCl)

| Scan rates (mV/s)          | 1     | 5     | 10   | 50   | 100  |
|----------------------------|-------|-------|------|------|------|
| Specific capacitance (F/g) | 30.55 | 14.72 | 8.75 | 2.19 | 1.16 |

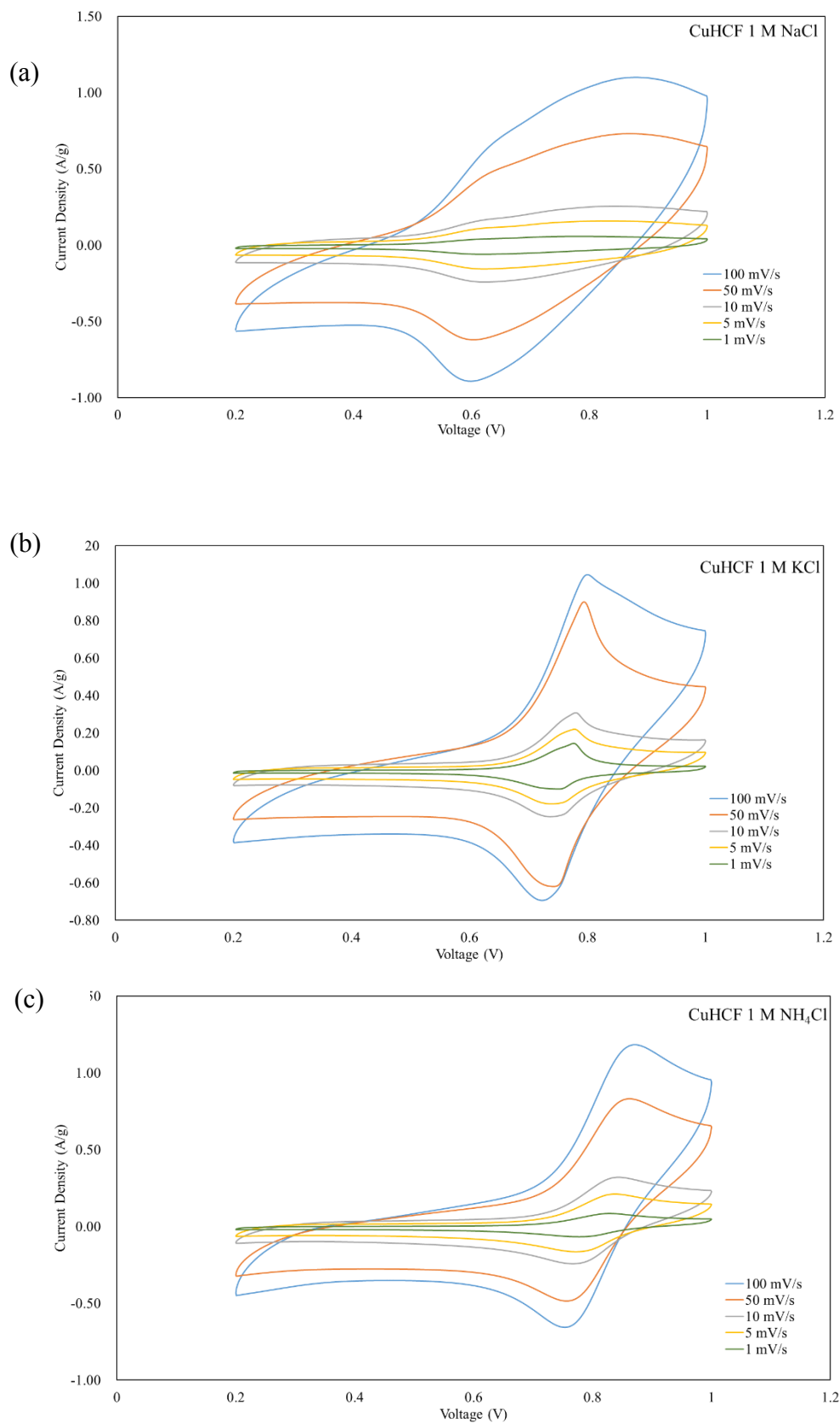


Figure 5.7 鐵氰化銅(CuHCF)於電解質溶液 (a) 1 M NaCl , (b) 1 K NaCl , (c) 1 M  $\text{NH}_4\text{Cl}$  之循環伏安圖 (掃描速率: 1、5、10、50、100 mV/s)

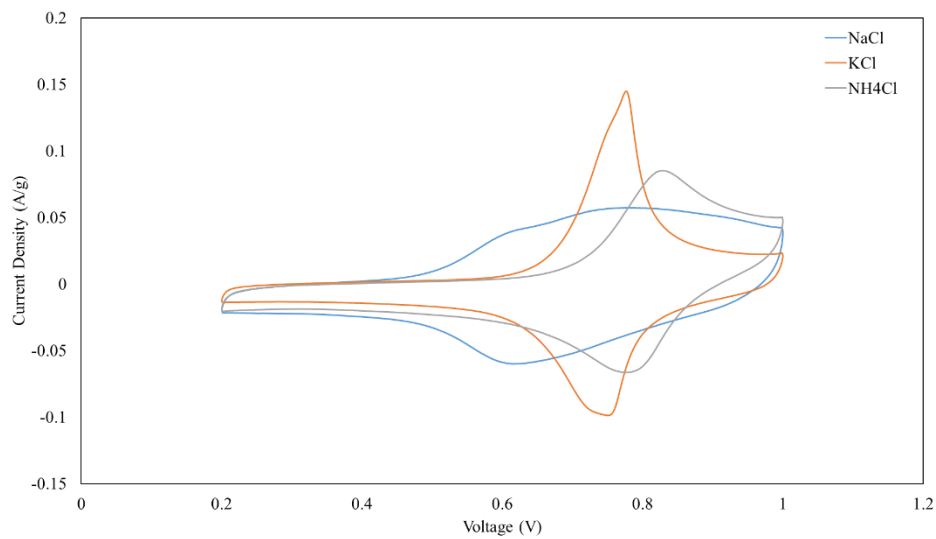


Figure 5.8 鐵氰化銅(CuHCF)於三種電解質溶液之循環伏安圖比較 (掃描速率: 1 mV/s)

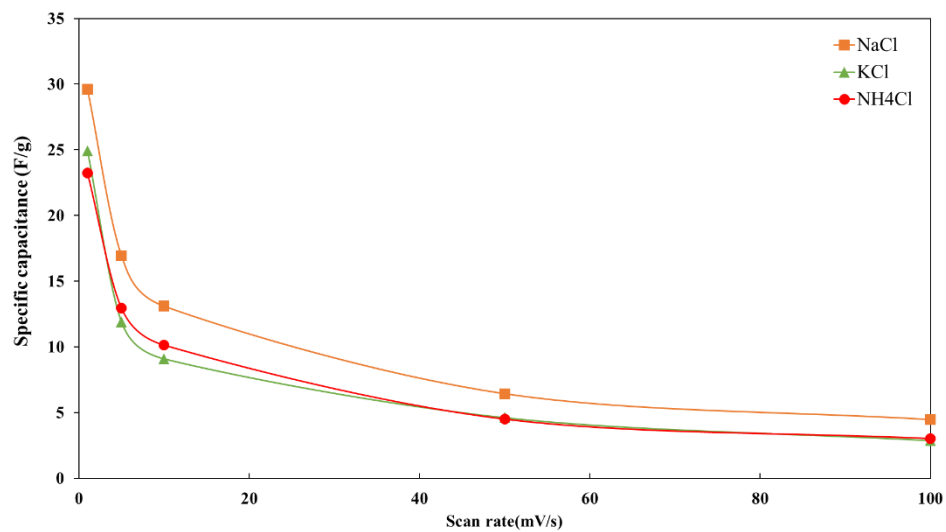


Figure 5.9 鐵氰化銅(CuHCF)於三種電解質溶液之比電容值隨掃描速率之變化

Table 5.3 鐵氰化銅(CuHCF)於三種電解質溶液在不同掃描速率下之比電容值

| Scan rate (mV/s)   | 1     | 5     | 10    | 50   | 100  |
|--------------------|-------|-------|-------|------|------|
| NaCl               | 29.62 | 16.93 | 13.09 | 6.42 | 4.45 |
| KCl                | 24.9  | 11.88 | 9.09  | 4.61 | 2.87 |
| NH <sub>4</sub> Cl | 23.24 | 12.94 | 10.14 | 4.51 | 3.03 |



## 5.3 複合型嵌入式/電容去離子系統

### 5.3.1 單一 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ 離子去除

本研究利用自行製備之 CuHCF 電極及商用活性碳(AC)電極，組成複合型 CuHCF/AC 嵌入式/電容去離子系統，探討 CuHCF 對於不同離子( $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ )及不同電壓下(1.0、1.2、1.4 V)的去除效率。正負兩極之電極重量均分別為0.5 g，於 NaCl 及 KCl 實驗中，NaCl 及 KCl 濃度為3.4 mM (NaCl 200 mg/L、KCl 253.6 mg/L)，溶液體積為50 mL，施加電壓為1.0或1.2 V，流速為13 mL/min，將電吸附時間固定為2小時，再將電極電壓反轉進行電脫附1小時，經過吸附/脫附三次循環之後，計算導電度及  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$  濃度的去除率。於  $\text{NH}_4\text{Cl}$  實驗中， $\text{NH}_4\text{Cl}$  濃度為50 mg/L，溶液體積為100 mL，施加電壓為1.2或1.4 V，其餘操作參數皆與 NaCl 及 KCl 實驗相同，經過吸附/脫附三次循環之後，計算導電度及  $\text{NH}_4^+$  濃度的去除率。

複合型 CuHCF/AC 系統施加1.0 V 之電壓下，於3.4 mM 的 NaCl 及 KCl 中進行批次式三循環實驗之導電度及  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$  濃度隨時間的變化(Figure 5.10)。由 Figure 5.10 (a)可知以1.0 V 施加電壓2 hr 時，第一循環的初始  $\text{Na}^+$  濃度由78.4 mg/L 下降至33.6 mg/L，進行脫附1小時後， $\text{Na}^+$  濃度恢復至67.6 mg/L，經三次循環後平均  $\text{Na}^+$  離子濃度去除率為47.74%，電吸附量為142.75  $\mu\text{mole Na}^+/\text{g CuHCF}$ 。導電度趨勢與  $\text{Na}^+$  離子濃度有相同之變化，平均去除率為55.24%，電吸附量為76.66  $\mu\text{mole NaCl/g electrode material}$  (Table 5.4 (a))。

在3.4 mM KCl 中(Figure 5.10 (b))，以1.0 V 施加電壓2 hr 時，第一循環的初始  $\text{K}^+$  濃度由121.6 mg/L 下降至56.8 mg/L，進行脫附1小時後， $\text{K}^+$  濃度恢復至126 mg/L，經三次循環後平均  $\text{K}^+$  離子濃度去除率為51.79%，平均電吸附量為140.58  $\mu\text{mole K}^+/\text{g CuHCF}$ ，導電度之平均去除率為44.21%，電吸附量為60.13  $\mu\text{mole KCl/g electrode material}$  (Table 5.4 (b))。當提升施加電壓至1.2 V (Figure 5.10 (c))，平均電吸附量並沒有顯著提升，僅維持在107  $\mu\text{mole K}^+/\text{g CuHCF}$ ，但導電度之平均去除率略為提升至46.36%，平均電吸附量增加為65.05  $\mu\text{mole KCl/g electrode material}$  (Table 5.4 (c))，表示提高電壓主要是幫助氯離子的電吸附，但對  $\text{K}^+$  離子的嵌入晶格幫助不顯著。

當實驗溶液換為0.93 mM (50 mg/L)  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (Figure 5.11) 時，由於循環伏安圖中，我們觀察到  $\text{NH}_4^+$  之嵌入與遷出需較高的電壓，故本組實驗採用較高的施加電壓(1.2或1.4 V)，同時為配合未來陽離子與陰離子需要採樣個別分析，水溶液體積也由50 mL 調整為100 mL；以1.2 V 施加電壓2 hr 時(Figure 5.11 (a))，第一循環的初始  $\text{NH}_4^+$  濃度由47.88 mg/L 下降至37.8 mg/L，脫附1小時後， $\text{NH}_4^+$  濃度脫附效果不佳僅回升到39.89 mg/L，經三次循環後平均  $\text{NH}_4^+$  離子濃度去除率為5.27%，平均電吸附量為85.01  $\mu\text{mole NH}_4^+/\text{g}$



CuHCF，導電度之平均去除率為14.35%，電吸附量為29.99  $\mu\text{mole NH}_4\text{Cl/g electrode material}$  (Table 5.5 (a))。當往上提升施加電壓至1.4 V (Figure 5.11 (b))，第一循環的初始  $\text{NH}_4^+$  濃度由47.06 mg/L 下降至39.14 mg/L，脫附1小時後， $\text{NH}_4^+$  濃度脫附效果明顯提升可回升到43.66 mg/L，經三次循環後，平均  $\text{NH}_4^+$  離子濃度去除率明顯提高為18.19%，平均電吸附量為104.72  $\mu\text{mole NH}_4^+/\text{g CuHCF}$  (Table 5.5 (b))，可以發現 CuHCF 嵌入  $\text{NH}_4^+$  需要施加較高的電壓，才能有較好的效能，此發現與循環伏安法中之觀測趨勢相符。值得注意的是0.93 mM  $\text{NH}_4\text{Cl}$  的實驗，由於水溶液濃度明顯低於3.4 mM  $\text{NaCl}$  與  $\text{KCl}$  實驗，且水溶液體積也大兩倍，雖平均  $\text{NH}_4^+$  電吸附量數值低於  $\text{Na}^+$  與  $\text{K}^+$ ，但考量濃度與體積之差異，複合型 CuHCF/AC 系統對於  $\text{NH}_4^+$  之去除仍有不錯表現。

以較慢的進流水流速為5.5 mL/min 與0.93 mM  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  進行三循環的電吸附實驗 (Figure 5.12)，施加電壓1.2 V，藉以確認複合型 CuHCF/AC 系統對  $\text{NH}_4^+$  與  $\text{NO}_3^-$  之去除效果，觀察到對於  $\text{NH}_4^+$  的去除在第一個循環的去除率是最好的，由初始  $\text{NH}_4^+$  濃度1.04 mM 下降到0.27 mM， $\text{NH}_4^+$  的去除率為74.5%，脫附1小時後， $\text{NH}_4^+$  濃度可回升至0.85 mM，而在第二、第三循環也可保持去除率56.6%與67.5%，三循環之平均  $\text{NH}_4^+$  去除率為66.2%，平均  $\text{NH}_4^+$  的嵌入容量為133.7  $\mu\text{mol/g CuHCF}$  (Table 5.6)，代表 CuHCF 應用在氮氮移除具有良好的去除效果與循環再生性；此系統對於  $\text{NO}_3^-$  之去除效果良好，第一循環之  $\text{NO}_3^-$  去除率為90.1%，由初始  $\text{NO}_3^-$  濃度0.95 mM 下降到0.09 mM，脫附1小時後， $\text{NO}_3^-$  濃度可回升至0.7 mM，而在第二、第三循環也可保持很高的去除率91.5%與93.0%，三循環之平均  $\text{NO}_3^-$  去除率為91.8%，平均  $\text{NO}_3^-$  電吸附量為99.3  $\mu\text{mol/g AC}$  (Table 5.6)， $\text{NH}_4^+$  與  $\text{NO}_3^-$  良好的去除效果，顯示此複合型 CuHCF/AC 系統可有效應用於同時移除  $\text{NH}_4^+$  與  $\text{NO}_3^-$ 。值得注意的是雖然  $\text{NH}_4^+$  的平均去除率(66.2%)低於  $\text{NO}_3^-$  平均去除率(91.8%)，但若以單位重量的電極材料為基準，則是  $\text{NH}_4^+$  的嵌入容量(133.7  $\mu\text{mol/g CuHCF}$ )大於  $\text{NO}_3^-$  電吸附量(99.3  $\mu\text{mol/g AC}$ )；此外，我們也發現將進流水流速由13 mL/min 調低為5.5 mL/min，也可有效提升去除效率，主要是因為流速減慢後，離子有充分的時間可以嵌入或遷移至 CuHCF 晶格結構或 AC 孔洞結構中，可導致去除效率的提高。

藉由電流數據(Figure 5.13)，進一步計算此複合型 CuHCF/AC 系統於移除0.93 mM  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  之能源消耗與充電效率，於第一、二、三次循環能源消耗分別為167.3、372.7、251.5 J/mmol  $\text{NH}_4\text{-N}$ ，平均能耗為263.9 J/mmol  $\text{NH}_4\text{-N}$ ，而  $\text{NH}_4^+$  每一循環之的充電效率分別為69.2%、31.1%、46.0%， $\text{NH}_4^+$  之平均充電效率為48.8%，而  $\text{NO}_3^-$  每一循環之的充電效率分別為77.2%、41.3%、39.5%， $\text{NO}_3^-$  之平均充電效率為52.7%，可以證實複合型嵌入式/電容去離子系統為低耗能的離子分離技術。

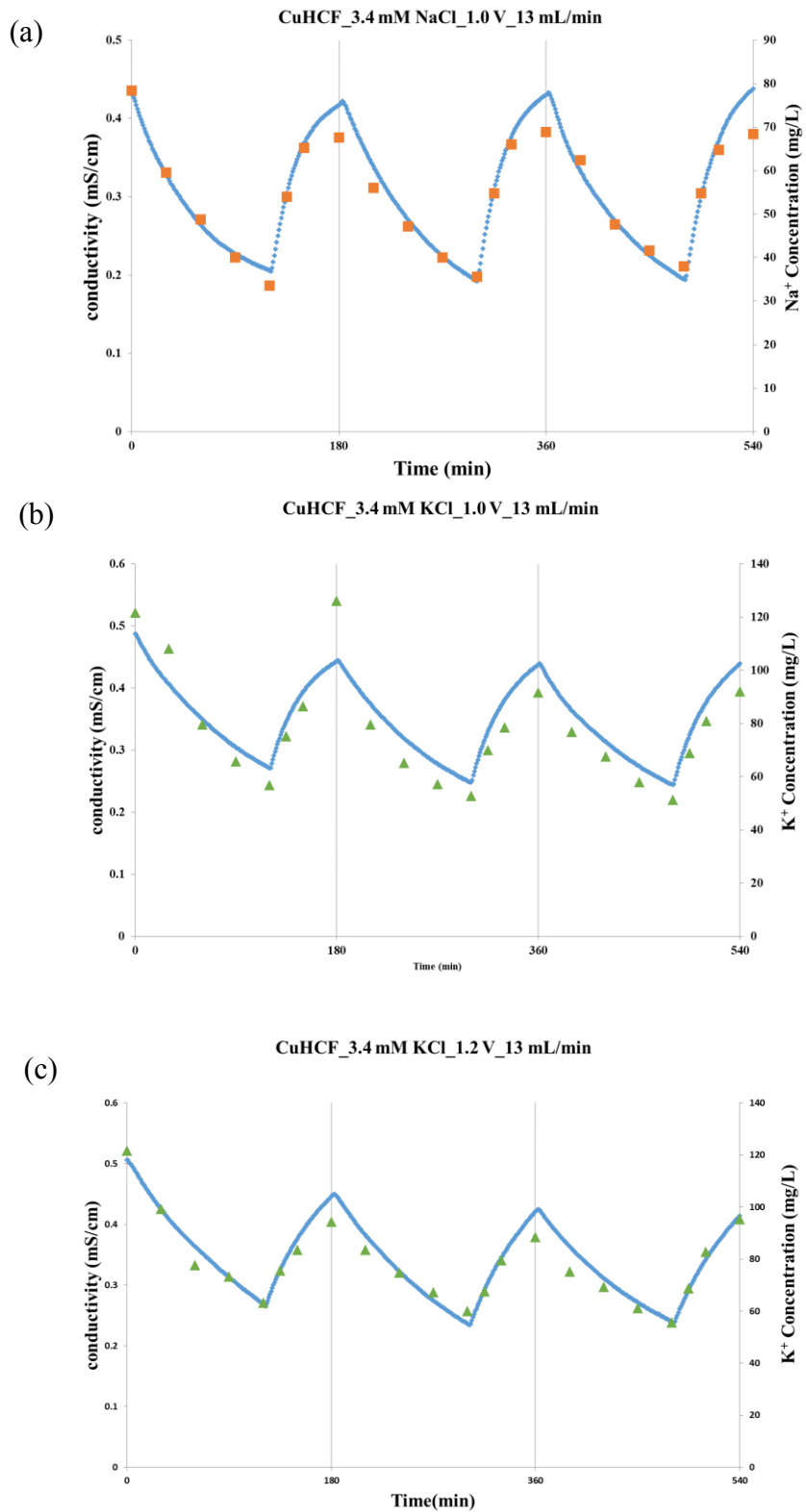


Figure 5.10 複合型 CuHCF/AC 系統去除3.4 mM (a) NaCl (1.0 V) , (b) KCl (1.0 V) , (c) KCl (1.2 V)之三循環吸脫附變化



Table 5.4 複合型 CuHCF/AC 系統去除 3.4 mM (a) NaCl (1.0 V) , (b) KCl (1.0 V) , (c) KCl (1.2 V) 三循環之導電度和離子去除率與電吸附量

|     |                       |                                 |                                   |                                     |
|-----|-----------------------|---------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|
| (a) | <b>Na<sup>+</sup></b> |                                 |                                   |                                     |
|     |                       | <b>Conductivity removal (%)</b> | <b>Na<sup>+</sup> removal (%)</b> | <b>μmole Na<sup>+</sup>/g CuHCF</b> |
|     | <b>Cycle 1</b>        | 52.42                           | 57.14                             | 178.50                              |
|     | <b>Cycle 2</b>        | 53.95                           | 47.33                             | 127.50                              |
|     | <b>Cycle 3</b>        | 59.37                           | 44.76                             | 122.27                              |
|     | <b>Average</b>        | 55.24                           | 47.74                             | 142.75                              |
| (b) | <b>K<sup>+</sup></b>  |                                 |                                   |                                     |
|     |                       | <b>Conductivity removal (%)</b> | <b>K<sup>+</sup> removal (%)</b>  | <b>μmole K<sup>+</sup>/g CuHCF</b>  |
|     | <b>Cycle 1</b>        | 44.35                           | 53.28                             | 153.19                              |
|     | <b>Cycle 2</b>        | 44.01                           | 58.09                             | 173.05                              |
|     | <b>Cycle 3</b>        | 44.29                           | 44.01                             | 95.50                               |
|     | <b>Average</b>        | 44.21                           | 51.79                             | 140.58                              |
| (c) | <b>K<sup>+</sup></b>  |                                 |                                   |                                     |
|     |                       | <b>Conductivity removal (%)</b> | <b>K<sup>+</sup> removal (%)</b>  | <b>μmole K<sup>+</sup>/g CuHCF</b>  |
|     | <b>Cycle 1</b>        | 47.10                           | 48.02                             | 149.2                               |
|     | <b>Cycle 2</b>        | 48                              | 36.44                             | 87.95                               |
|     | <b>Cycle 3</b>        | 44                              | 37.01                             | 83.86                               |
|     | <b>Average</b>        | 46.36                           | 40.49                             | 107                                 |

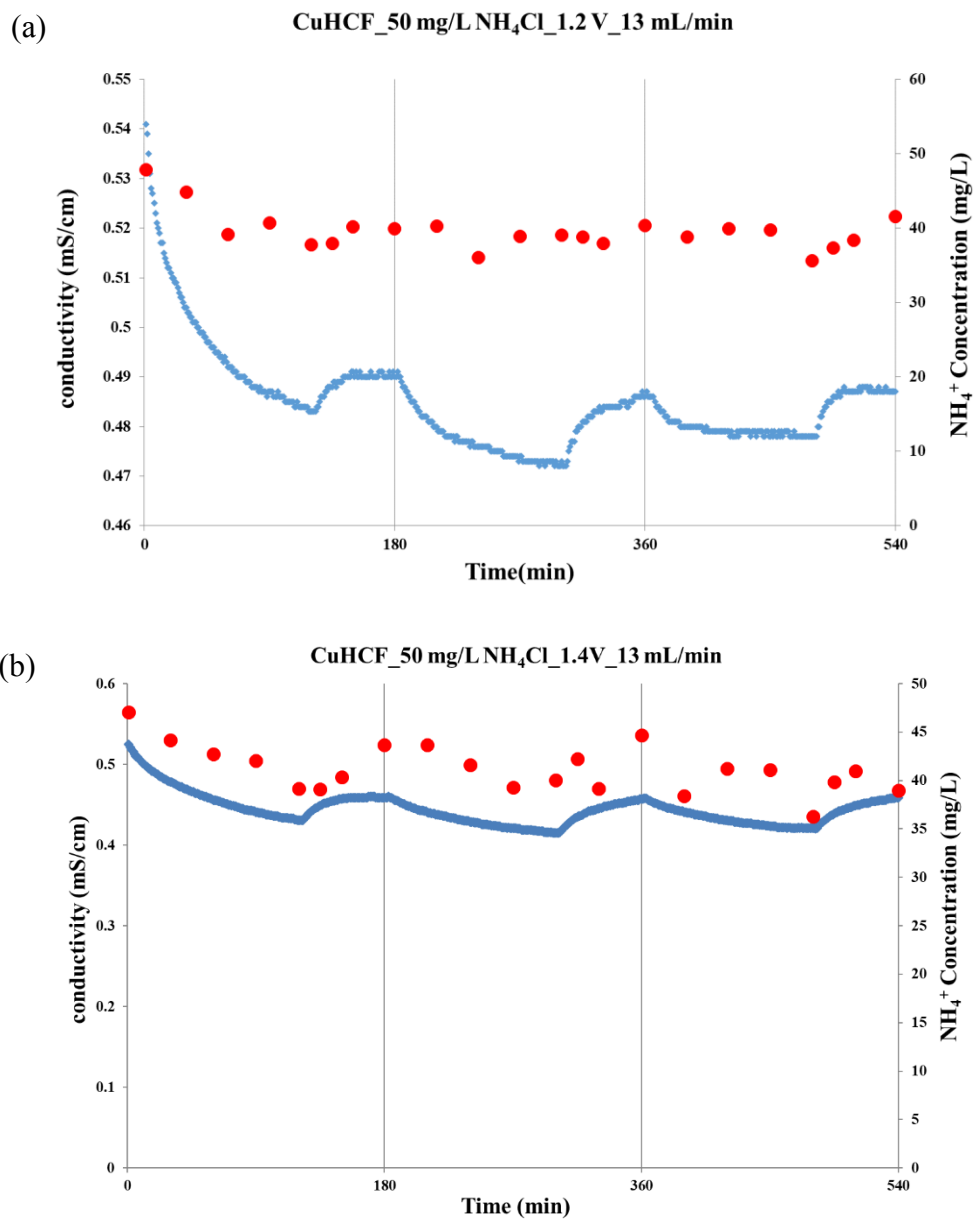


Figure 5.11 複合型 CuHCF/AC 系統去除 50 mg/L NH<sub>4</sub>Cl 於施加電壓 (a) 1.2 V，(b) 1.4 V 之三循環吸脫附變化



Table 5.5 複合型 CuHCF/AC 系統去除 50 mg/L  $\text{NH}_4\text{Cl}$  於施加電壓 (a) 1.2 V，(b) 1.4 V 三循環之導電度和離子去除率與電吸附量

(a)

|         | NH <sub>4</sub> -N          |                                   |                                      |                               |
|---------|-----------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------|
|         | Conductivity<br>removal (%) | NH <sub>4</sub> -N<br>removal (%) | μmole NH <sub>4</sub> -N<br>/g CuHCF | μmole<br>NH <sub>4</sub> Cl/g |
| Cycle 1 | 21.05                       | 10.72                             | 135.61                               | 43.97                         |
| Cycle 2 | 10.30                       | 3.46                              | 55.80                                | 21.53                         |
| Cycle 3 | 11.72                       | 1.64                              | 63.63                                | 24.47                         |
| Average | 14.35                       | 5.27                              | 85.01                                | 29.99                         |

(b)

|         | NH <sub>4</sub> -N          |                                   |                                      |                               |
|---------|-----------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------|
|         | Conductivity<br>removal (%) | NH <sub>4</sub> -N<br>removal (%) | μmole NH <sub>4</sub> -N<br>/g CuHCF | μmole<br>NH <sub>4</sub> Cl/g |
| Cycle 1 | 17.90                       | 16.81                             | 120.26                               | 38.75                         |
| Cycle 2 | 9.58                        | 9.96                              | 66.11                                | 21.85                         |
| Cycle 3 | 7.87                        | 18.81                             | 127.81                               | 17.95                         |
| Average | 11.78                       | 18.19                             | 104.72                               | 26.18                         |

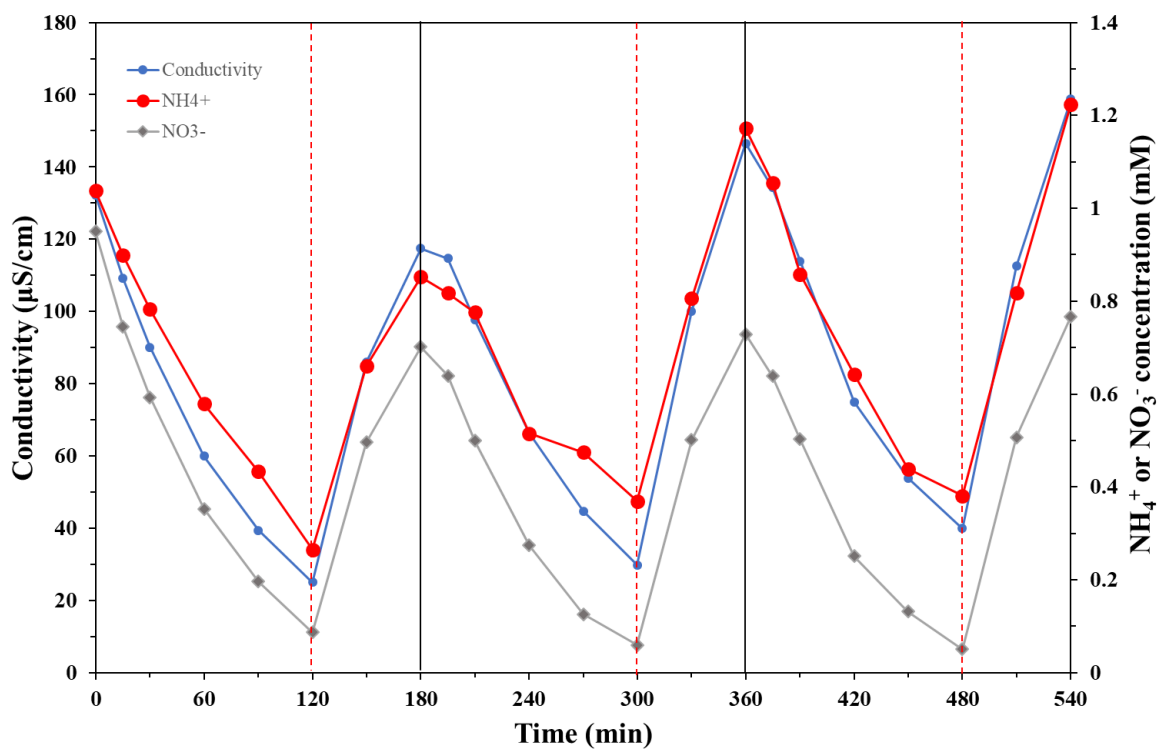


Figure 5.12 複合型 CuHCF/AC 系統去除0.93 mM  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 於施加電壓1.2 V 之三循環吸脫附變化



Table 5.6 複合型 CuHCF/AC 系統去除0.93 mM  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  於施加電壓1.2 V 三循環之導電度和離子去除率與電吸附量

| $\text{NH}_4\text{-N}$ |                             |                                       |                                            |                                           |
|------------------------|-----------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------------|-------------------------------------------|
|                        | Conductivity<br>removal (%) | $\text{NH}_4\text{-N}$<br>removal (%) | $\mu\text{mole NH}_4\text{-N/}$<br>g CuHCF | $\mu\text{mole NH}_4\text{NO}_3\text{/g}$ |
| Cycle 1                | 81.10                       | 74.47                                 | 151.58                                     | 64.74                                     |
| Cycle 2                | 74.64                       | 56.62                                 | 94.59                                      | 46.82                                     |
| Cycle 3                | 72.70                       | 67.46                                 | 155.00                                     | 53.45                                     |
| Average                | 76.15                       | 66.18                                 | 133.72                                     | 55.00                                     |

| $\text{NO}_3^-$ |                             |                                |                                   |                                           |
|-----------------|-----------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------------|
|                 | Conductivity<br>removal (%) | $\text{NO}_3^-$<br>removal (%) | $\mu\text{mole NO}_3^-$ /<br>g AC | $\mu\text{mole NH}_4\text{NO}_3\text{/g}$ |
| Cycle 1         | 81.10                       | 90.86                          | 117.87                            | 64.74                                     |
| Cycle 2         | 74.64                       | 91.45                          | 87.62                             | 46.82                                     |
| Cycle 3         | 72.70                       | 93.04                          | 92.63                             | 53.45                                     |
| Average         | 76.15                       | 91.78                          | 99.30                             | 55.00                                     |

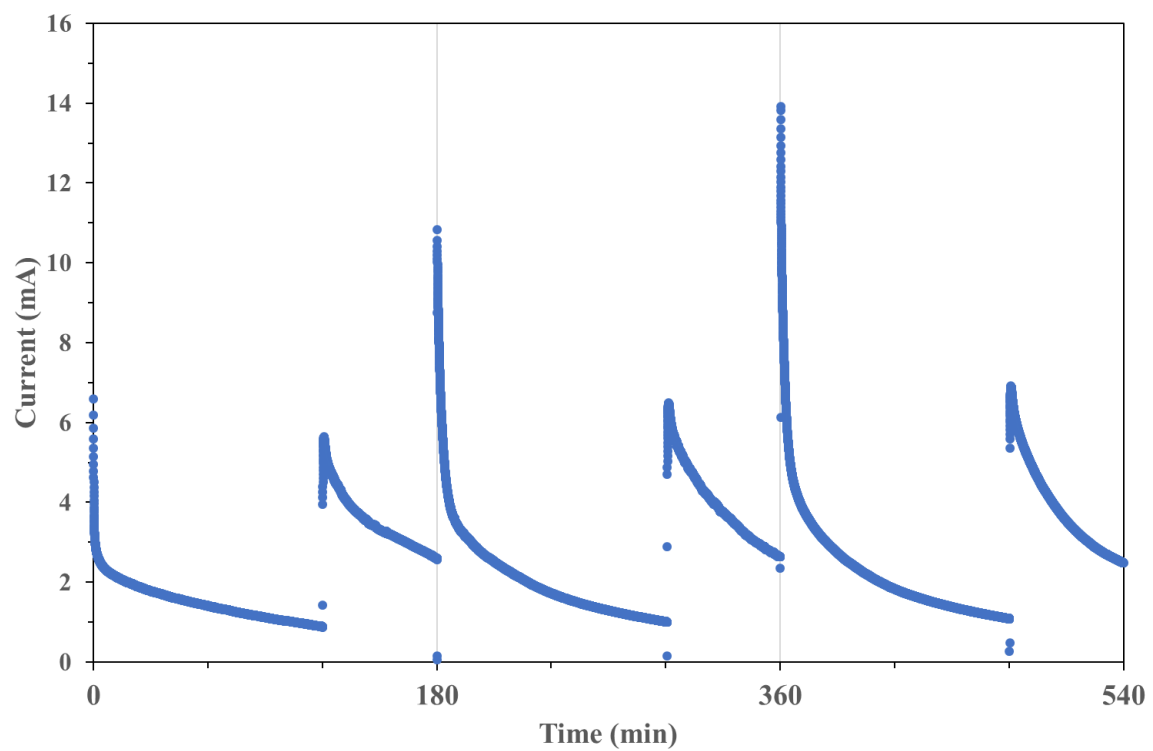


Figure 5.13 複合型 CuHCF/AC 系統去除0.93 mM  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 於施加電壓1.2 V之三循環電流變化



### 5.3.2 系統操作電壓最佳化

當系統處理3.57 mM  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液 (50 mg/L  $\text{NH}_4\text{-N}$ )，溶液體積增為100 mL，流速降低為5.5 mL/min，吸附的時間為2小時，反轉電壓脫附1小時，為測試提高電壓對系統效能的影響，測試施加電壓分別為1.0、1.2、1.6 V，同時也量測電流，以了解系統之充電效率與能源消耗情形，藉以最佳化系統之操作電壓。

系統電壓提高對複合型 CuHCF/AC 系統去除  $\text{NH}_4\text{Cl}$  之導電度與濃度變化(Figure 5.14 和 Table 5.7)，施加電壓1.0 V 時，導電度的平均去除率為22.17%， $\text{NH}_4^+$ 的平均去除率為30.07%，平均電吸附量為 2.61 mg  $\text{NH}_4^+$ /g CuHCF (186.42  $\mu\text{mole NH}_4^+$ /g CuHCF)，平均能耗為648.82 J/mmol，平均充電效率為15.66%。當系統提高施加電壓至1.2 V 時，可提升導電度的平均去除率至31.68%， $\text{NH}_4^+$ 的平均去除率為44.5%，平均電吸附量為3.70 mg  $\text{NH}_4^+$ /g CuHCF (264.89  $\mu\text{mole NH}_4^+$ /g CuHCF)，平均能耗則降為372.83 J/mmol，平均充電效率增為31.53%。當施加的電壓進一步提高至1.6 V， $\text{NH}_4^+$ 的平均去除率明顯提高到60.90%，平均電吸附量為 5.49 mg  $\text{NH}_4^+$ /g CuHCF (392.54  $\mu\text{mole NH}_4^+$ /g CuHCF)，平均能耗降為305.60 J/mmol，平均充電效率提升為50.72%。

當施加電壓由1.0 V 提高到1.6 V 時，觀察到隨著電壓上升， $\text{NH}_4^+$ 的平均去除率也隨之提高(Figure 5.15)，表示當系統提高電壓，有利於 CuHCF 對於  $\text{NH}_4^+$  的去除，平均電吸附量可變為2.1倍，同時降低能源消耗為0.47倍，充電效率也顯著提升3.2倍，因此本系統最佳的操作電壓為1.6 V。

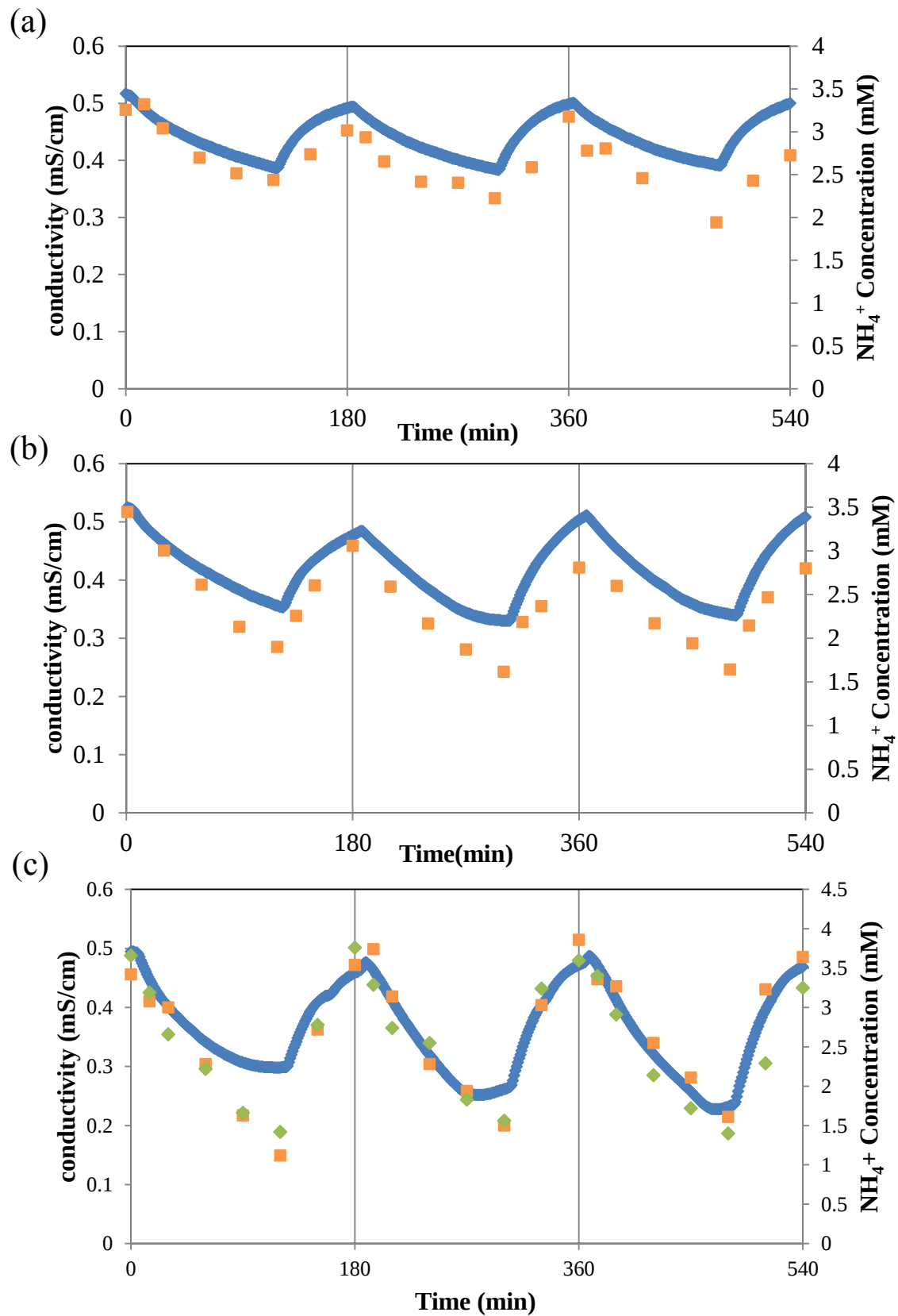


Figure 5.14 複合型 CuHCF/AC 系統去除 3.57 mM  $\text{NH}_4\text{Cl}$  電吸附/脫附循環於施加電壓 (a) 1.0 V, (b) 1.2 V, (c) 1.6 V



Table 5.7 複合型 CuHCF/AC 系統去除3.57 mM  $\text{NH}_4\text{Cl}$  電吸附/脫附循環於施加電壓(a)1.0 V, (b)1.2 V 或(c)1.6 V 時之導電度或  $\text{NH}_4^+$  濃度去除率與  $\text{NH}_4^+$  電吸附量

| (a) 1.0 V | Conductivity Removal (%) | $\text{NH}_4^+$ Concentration Removal (%) | Electrosorption capacity (mg $\text{NH}_4^+$ /g) | Electrosorption capacity ( $\mu\text{mol NH}_4^+$ /g ) |
|-----------|--------------------------|-------------------------------------------|--------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|
| Cycle 1   | 24.95                    | 25.17                                     | 2.26                                             | 161.42                                                 |
| Cycle 2   | 21.74                    | 26.22                                     | 2.18                                             | 155.71                                                 |
| Cycle 3   | 21.44                    | 38.84                                     | 3.40                                             | 242.85                                                 |
| Average   | 22.17                    | 30.07                                     | 2.61                                             | 186.42                                                 |

| (b) 1.2 V | Conductivity Removal (%) | $\text{NH}_4^+$ Concentration Removal (%) | Electrosorption capacity (mg $\text{NH}_4^+$ /g) | Electrosorption capacity ( $\mu\text{mol NH}_4^+$ /g ) |
|-----------|--------------------------|-------------------------------------------|--------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|
| Cycle 1   | 32.19                    | 44.85                                     | 4.14                                             | 295.72                                                 |
| Cycle 2   | 30.67                    | 47.13                                     | 3.86                                             | 275.78                                                 |
| Cycle 3   | 32.20                    | 41.52                                     | 3.12                                             | 223.17                                                 |
| Average   | 31.68                    | 44.5                                      | 3.70                                             | 264.89                                                 |

| (c) 1.6 V | Conductivity Removal (%) | $\text{NH}_4^+$ Concentration Removal (%) | Electrosorption capacity (mg $\text{NH}_4^+$ /g) | Electrosorption capacity ( $\mu\text{mol NH}_4^+$ /g ) |
|-----------|--------------------------|-------------------------------------------|--------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|
| Cycle 1   | 39.79                    | 67.07                                     | 5.75                                             | 411.26                                                 |
| Cycle 2   | 42.91                    | 57.40                                     | 5.08                                             | 363.56                                                 |
| Cycle 3   | 50.84                    | 58.23                                     | 5.63                                             | 402.78                                                 |
| Average   | 44.52                    | 60.90                                     | 5.49                                             | 392.54                                                 |

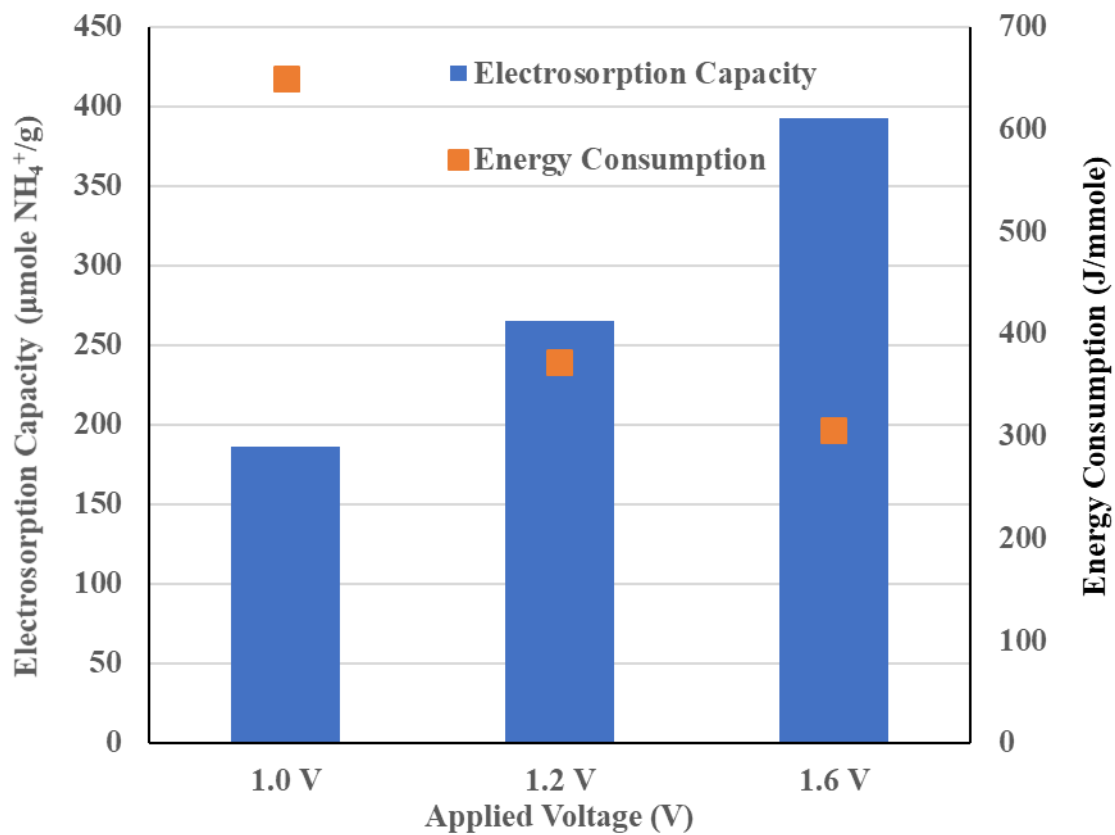


Figure 5.15 複合型 CuHCF/AC 系統去除3.57 mM  $\text{NH}_4\text{Cl}$  電吸附/脫附循環於施加電壓1.0 V, 1.2 V 或1.6 V 時之電吸附量與能源消耗



### 5.3.3 同時移除 $\text{NH}_4^+$ 和 $\text{NO}_3^-$

當系統處理 3.57 mM  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  水溶液 (50 mg/L  $\text{NH}_4\text{-N}$ )，溶液體積為 100 mL，施加的電壓為 1.2 V 或 1.6 V，流速為 5.5 mL/min，吸附的時間為 2 小時，後反轉電壓脫附 1 小時，探討複合型 CuHCF/AC 系統同時去除  $\text{NH}_4^+$  與  $\text{NO}_3^-$  可行性，導電度與濃度變化及系統能源消耗如 Figure 5.16 和 Table 5.8、Table 5.9 與 Figure 5.17 所示。

施加電壓為 1.2 V 時，導電度的平均去除率為 34.28%， $\text{NH}_4^+$  的平均去除率為 51.37%， $\text{NO}_3^-$  的平均去除率為 43.77%， $\text{NH}_4^+$  的平均電吸附量為 4.82 mg  $\text{NH}_4^+$ /g CuHCF (344.28  $\mu\text{mole NH}_4^+$ /g CuHCF)， $\text{NO}_3^-$  的平均電吸附量為 15.94 mg  $\text{NO}_3^-$ /g AC (257.09  $\mu\text{mole NO}_3^-$ /g AC)，平均能耗為 358.95 J/mmol，平均充電效率為 33.48%。

當施加的電壓提高至 1.6 V，導電度的平均去除率為 42.04%， $\text{NH}_4^+$  的平均去除率為 69.36%， $\text{NO}_3^-$  的平均去除率為 61.55%， $\text{NH}_4^+$  的平均電吸附量為 6.13 mg  $\text{NH}_4^+$ /g CuHCF (438.27  $\mu\text{mole NH}_4^+$ /g CuHCF)， $\text{NO}_3^-$  的平均電吸附量為 19.05 mg  $\text{NO}_3^-$ /g AC (307.33  $\mu\text{mole NO}_3^-$ /g AC)，平均能耗為 329.38 J/mmol，平均充電效率為 46.86%。

當系統電壓由 1.2 V 提高到 1.6 V 時 (Figure 5.17)， $\text{NH}_4^+$  的平均電吸附量增為 1.27 倍， $\text{NO}_3^-$  的平均電吸附量增為 1.20 倍，但能源消耗卻降為 91.8%，充電效率提升為 1.4 倍，值得注意的是此複合型 CuHCF/AC 系統對  $\text{NH}_4^+$  的電吸附量優於對  $\text{NO}_3^-$  的電吸附量約 1.3-1.4 倍。

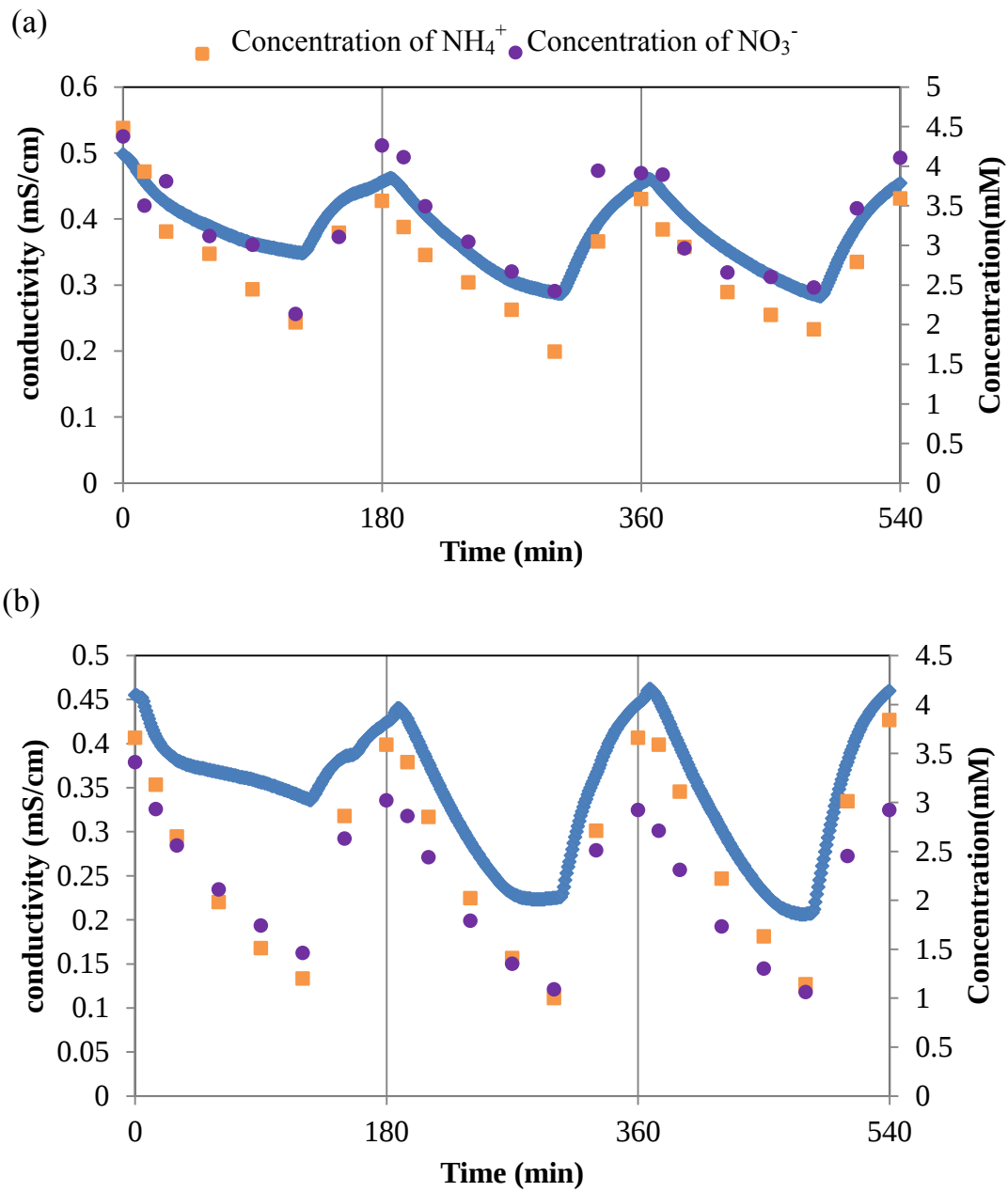


Figure 5.16 複合型 CuHCF/AC 系統去除 3.57 mM  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  電吸附/脫附循環於施加電壓 (a) 1.2 V 和 (b) 1.6 V



Table 5.8 複合型 CuHCF/AC 系統去除 3.57 mM  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  電吸附/脫附循環，於施加電壓 (a) 1.2 V, (b) 1.6 V 之導電度、 $\text{NH}_4^+$  或  $\text{NO}_3^-$  濃度去除率

| (a) | CDI system | Conductivity Removal (%) | $\text{NH}_4^+$ Concentration Removal (%) | $\text{NO}_3^-$ Concentration Removal (%) |
|-----|------------|--------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|
|     | Cycle 1    | 29.71                    | 54.78                                     | 51.24                                     |
|     | Cycle 2    | 36.84                    | 53.43                                     | 43.17                                     |
|     | Cycle 3    | 36.84                    | 45.92                                     | 36.92                                     |
|     | Average    | 34.28                    | 51.37                                     | 43.77                                     |
| (b) | CDI system | Conductivity Removal (%) | $\text{NH}_4^+$ Concentration Removal (%) | $\text{NO}_3^-$ Concentration Removal (%) |
|     | Cycle 1    | 25.49                    | 67.21                                     | 57.14                                     |
|     | Cycle 2    | 46.93                    | 72.01                                     | 63.88                                     |
|     | Cycle 3    | 53.70                    | 68.86                                     | 63.61                                     |
|     | Average    | 42.04                    | 69.36                                     | 61.55                                     |



Table 5.9 複合型 CuHCF/AC 系統去除 3.57 mM  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  電吸附/脫附循環，於施加電壓 1.2 V 或 1.6 V 之  $\text{NH}_4^+$  或  $\text{NO}_3^-$  電吸附量

| CDI system | 1.2 V                    |                                       | 1.6 V                    |                                       |
|------------|--------------------------|---------------------------------------|--------------------------|---------------------------------------|
|            | Electrosorption capacity | Electrosorption capacity              | Electrosorption capacity | Electrosorption capacity              |
|            | (mg $\text{NH}_4^+$ /g)  | ( $\mu\text{mol}$ $\text{NH}_4^+$ /g) | (mg $\text{NH}_4^+$ /g)  | ( $\mu\text{mol}$ $\text{NH}_4^+$ /g) |
| Cycle 1    | 5.92                     | 423.03                                | 5.98                     | 427.40                                |
| Cycle 2    | 4.59                     | 328.04                                | 6.29                     | 449.53                                |
| Cycle 3    | 3.97                     | 283.71                                | 6.13                     | 437.89                                |
| Average    | 4.82                     | 344.92                                | 6.13                     | 438.27                                |

| CDI system | 1.2 V                    |                                       | 1.6 V                    |                                       |
|------------|--------------------------|---------------------------------------|--------------------------|---------------------------------------|
|            | Electrosorption capacity | Electrosorption capacity              | Electrosorption capacity | Electrosorption capacity              |
|            | (mg $\text{NO}_3^-$ /g)  | ( $\mu\text{mol}$ $\text{NO}_3^-$ /g) | (mg $\text{NO}_3^-$ /g)  | ( $\mu\text{mol}$ $\text{NO}_3^-$ /g) |
| Cycle 1    | 19.39                    | 312.79                                | 19.38                    | 312.70                                |
| Cycle 2    | 15.92                    | 256.89                                | 19.24                    | 310.32                                |
| Cycle 3    | 12.50                    | 201.59                                | 18.53                    | 298.99                                |
| Average    | 15.94                    | 257.09                                | 19.05                    | 307.33                                |

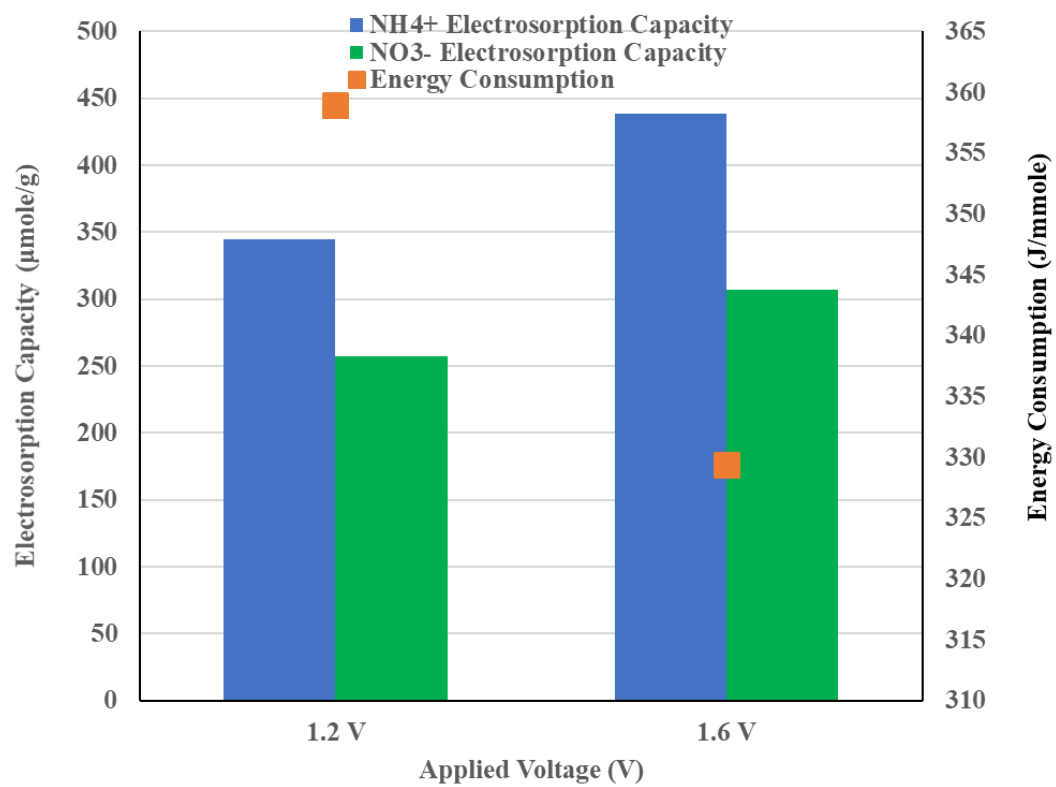


Figure 5.17 複合型 CuHCF/AC 系統去除3.57 mM  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 電吸附/脫附循環於施加電壓 1.2 V 或1.6 V 時之電吸附量與能源消耗



### 5.3.4 陽離子競爭效應

為了解  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$  於 CuHCF/AC 系統之陽離子競爭效應，以  $\text{NH}_4^+$  混合  $\text{Na}^+$  或  $\text{K}^+$  或三種陽離子混合之溶液測試，溶液體積為 100 mL，施加電壓為 1.6 V，流速為 5.5 mL/min，吸附時間為 2 小時，反轉電壓脫附 1 小時。

當系統處理 3.57 mM  $\text{NH}_4\text{Cl}+\text{NaCl}$  溶液時 (Figure 5.18 (a))，導電度的平均去除率為 15.45%， $\text{NH}_4^+$  的平均去除率為 45.51%， $\text{Na}^+$  的平均去除率為 14.22%， $\text{Cl}^-$  的平均去除率為 29.51%， $\text{NH}_4^+$  和  $\text{Na}^+$  平均電吸附量分別為 4.76 mg  $\text{NH}_4^+/\text{g}$  CuHCF (340  $\mu\text{mole}$   $\text{NH}_4^+/\text{g}$  CuHCF) 和 2.17 mg  $\text{Na}^+/\text{g}$  CuHCF (94.34  $\mu\text{mole}$   $\text{Na}^+/\text{g}$  CuHCF)， $\text{Cl}^-$  平均電吸附量為 8.85 mg  $\text{Cl}^-/\text{g}$  AC (249.82  $\mu\text{mole}$   $\text{Cl}^-/\text{g}$  AC) (Table 5.10)，平均能耗為 953.94 J/mmol，平均充電效率為 16.30%。

當系統處理 3.57 mM  $\text{NH}_4\text{Cl}+\text{KCl}$  溶液時 (Figure 5.18 (b))，導電度的平均去除率為 16.31%， $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{K}^+$  和  $\text{Cl}^-$  的平均去除率分別為 34.68%、33.04%、28.79%，平均電吸附量分別為 3.31 mg  $\text{NH}_4^+/\text{g}$  CuHCF (236.42  $\mu\text{mole}$   $\text{NH}_4^+/\text{g}$  CuHCF)、7.92 mg  $\text{K}^+/\text{g}$  CuHCF (203.07  $\mu\text{mole}$   $\text{K}^+/\text{g}$  CuHCF) 和 11.44 mg  $\text{Cl}^-/\text{g}$  AC (322.93  $\mu\text{mole}$   $\text{Cl}^-/\text{g}$  AC) (Table 5.11)，系統平均能耗則降為 808.62 J/mmol，平均充電效率為 19.13%。

當系統處理 3.57 mM  $\text{NH}_4\text{Cl}+\text{NaCl}+\text{KCl}$  溶液時 (Figure 5.18 (c))，導電度的平均去除率為 7.23%， $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$  和  $\text{Cl}^-$  的平均去除率分別為 29.44%、29.18%、4.85%、20.57%，平均電吸附量分別為 3.12 mg  $\text{NH}_4^+/\text{g}$  CuHCF (222.85  $\mu\text{mole}$   $\text{NH}_4^+/\text{g}$  CuHCF)、7.00 mg  $\text{K}^+/\text{g}$  CuHCF (179.48  $\mu\text{mole}$   $\text{K}^+/\text{g}$  CuHCF)、 $\text{Na}^+/\text{g}$  CuHCF (30.43  $\mu\text{mole}$   $\text{Na}^+/\text{g}$  CuHCF)、9.31 mg  $\text{Cl}^-/\text{g}$  AC (262.27  $\mu\text{mole}$   $\text{Cl}^-/\text{g}$  AC) (Table 5.12)，平均能耗為 1977.03 J/mmol，平均的充電效率為 6.95%。CuHCF 對於離子的去除  $\text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+$ ，此表現和文獻中呈現的結果相符合 (Kim, Gorski et al. 2018)。

以分離係數 (Separation factor) 探討陽離子競爭吸附 (Figure 5.19)，於 3.57 mM  $\text{NH}_4\text{Cl}+\text{NaCl}$  混合溶液中，複合型 CuHCF/AC 系統對  $\text{NH}_4^+$  和  $\text{Na}^+$  的平均去除率為  $\text{NH}_4^+$  大於  $\text{Na}^+$  (45.5% > 14.2%) (平均電吸附量: 340.0  $\mu\text{mole}$   $\text{NH}_4^+/\text{g}$  CuHCF > 94.3  $\mu\text{mole}$   $\text{Na}^+/\text{g}$  CuHCF)，分離係數 (Separation factor)  $\beta_{\text{NH}_4^+/\text{Na}^+}$  為 3.6，表示  $\text{NH}_4^+$  嵌入和遷出 CuHCF 晶格比  $\text{Na}^+$  效果更顯著；在 3.57 mM  $\text{NH}_4\text{Cl}+\text{KCl}$  混合溶液中， $\text{NH}_4^+$  和  $\text{K}^+$  的平均去除率為  $\text{NH}_4^+$  略大於  $\text{K}^+$  (34.7% > 33.0%) (平均電吸附量: 236.4  $\mu\text{mole}$   $\text{NH}_4^+/\text{g}$  CuHCF > 203.1  $\mu\text{mole}$   $\text{K}^+/\text{g}$  CuHCF)，分離係數  $\beta_{\text{NH}_4^+/\text{K}^+}$  為 1.2，表示  $\text{NH}_4^+$  雖然比  $\text{K}^+$  較有利於嵌入和遷出 CuHCF，但分離係數接近 1，顯示當溶液中存在  $\text{K}^+$  時，會對  $\text{NH}_4^+$  嵌入 CuHCF 晶格造成很強的競爭效應；當於 3.57 mM  $\text{NH}_4\text{Cl}+\text{NaCl}+\text{KCl}$  的混合溶液中， $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{Na}^+$  和  $\text{K}^+$  的平均去除率為  $\text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+$  (29.4% > 29.2% > 4.9%)，而平均電吸附量為 222.9  $\mu\text{mole}$   $\text{NH}_4^+/\text{g}$  CuHCF > 179.5  $\mu\text{mole}$   $\text{K}^+/\text{g}$  CuHCF > 30.4  $\mu\text{mole}$   $\text{Na}^+/\text{g}$  CuHCF，分離係數  $\beta_{\text{NH}_4^+/\text{Na}^+}$  提高為 7.3，而  $\beta_{\text{NH}_4^+/\text{K}^+}$  仍維持在 1.2，表示當三種陽離子同時存在時，CuHCF 對  $\text{NH}_4^+$



有最佳的選擇性，當有  $K^+$  存在時，則明顯抑制了  $Na^+$  的嵌入。值得注意的是，在此系統與操作條件下，不論混合溶液配比，CuHCF 對陽離子的總嵌入容量介於 433-440  $\mu\text{mole/g}$  CuHCF。

### 5.3.5 陰離子電吸附表現

複合 CuHCF/AC 系統之陰離子電吸附表現，以單一 3.57 mM  $NH_4NO_3$ 、3.57 mM  $NH_4Cl$ 、1.79 mM  $(NH_4)_2SO_4$  溶液測試，溶液體積為 100 mL，施加電壓為 1.2 V，流速為 5.5 mL/min，吸附時間為 2 小時，反轉電壓脫附 1 小時。

當系統處理 3.57 mM  $NH_4NO_3$  溶液時 (Figure 5.20 (a))，導電度的平均去除率為 49.31%， $NH_4^+$  的平均去除率為 66.46%， $NO_3^-$  的平均去除率為 62.65%， $NH_4^+$  和  $NO_3^-$  平均電吸附量分別為 7.24 mg  $NH_4^+/\text{g}$  CuHCF (517  $\mu\text{mole}$   $NH_4^+/\text{g}$  CuHCF) 和 19.2 mg  $NO_3^-/\text{g}$  AC (310  $\mu\text{mole}$   $NO_3^-/\text{g}$  AC) (Table 5.13 (a))，平均能耗則為 248.4 J/mmol，平均充電效率為 47.25%。

當系統去除 3.57 mM  $NH_4Cl$  溶液時 (Figure 5.20 (b))，導電度的平均去除率為 38.88%， $NH_4^+$  的平均去除率為 52.99%， $Cl^-$  的平均去除率為 49.85%， $NH_4^+$  和  $Cl^-$  平均電吸附量分別為 4.96 mg  $NH_4^+/\text{g}$  CuHCF (354  $\mu\text{mole}$   $NH_4^+/\text{g}$  CuHCF) 和 8.05 mg  $Cl^-/\text{g}$  AC (227  $\mu\text{mole}$   $Cl^-/\text{g}$  AC) (Table 5.13 (b))，平均能耗則為 187.2 J/mmol，平均充電效率為 62.44%。

當系統移除 1.79 mM  $(NH_4)_2SO_4$  溶液時 (Figure 5.20 (c))，導電度的平均去除率為 23.26%， $NH_4^+$  的平均去除率為 24.9%， $SO_4^{2-}$  的平均去除率為 25.56%， $NH_4^+$  和  $SO_4^{2-}$  平均電吸附量分別為 2.40 mg  $NH_4^+/\text{g}$  CuHCF (171  $\mu\text{mole}$   $NH_4^+/\text{g}$  CuHCF) 和 6.17 mg  $SO_4^{2-}/\text{g}$  AC (63  $\mu\text{mole}$   $SO_4^{2-}/\text{g}$  AC) (Table 5.13 (c))，平均能耗則為 925.2 J/mmol，平均充電效率為 12.66%。

比較陰離子電吸附量時，由於陰離子價數不同，電吸附量轉換為當量莫爾數比較，可以發現通正電的活性碳電極電吸附陰離子的趨勢為  $NO_3^- > Cl^- > SO_4^{2-}$  (310  $\mu\text{N}$   $NO_3^-/\text{g}$  AC > 227  $\mu\text{N}$   $Cl^-/\text{g}$  AC > 126  $\mu\text{N}$   $SO_4^{2-}/\text{g}$  AC)；雖然  $NO_3^-$  之水合半徑略大於  $Cl^-$  (3.35 Å > 3.32 Å)，但以水合比 (Hydration ratio = Hydrated radius/ionic radius) ( $NO_3^-$ : 1.27 <  $Cl^-$ : 1.83) 比較， $NO_3^-$  之水合比小於  $Cl^-$ ，因此同為一價陰離子的  $NO_3^-$  較  $Cl^-$  更容易被電吸附進入活性碳孔洞中，而二價陰離子  $SO_4^{2-}$ ，雖然價數高，但在此系統中並沒有顯著被電吸附的情形。

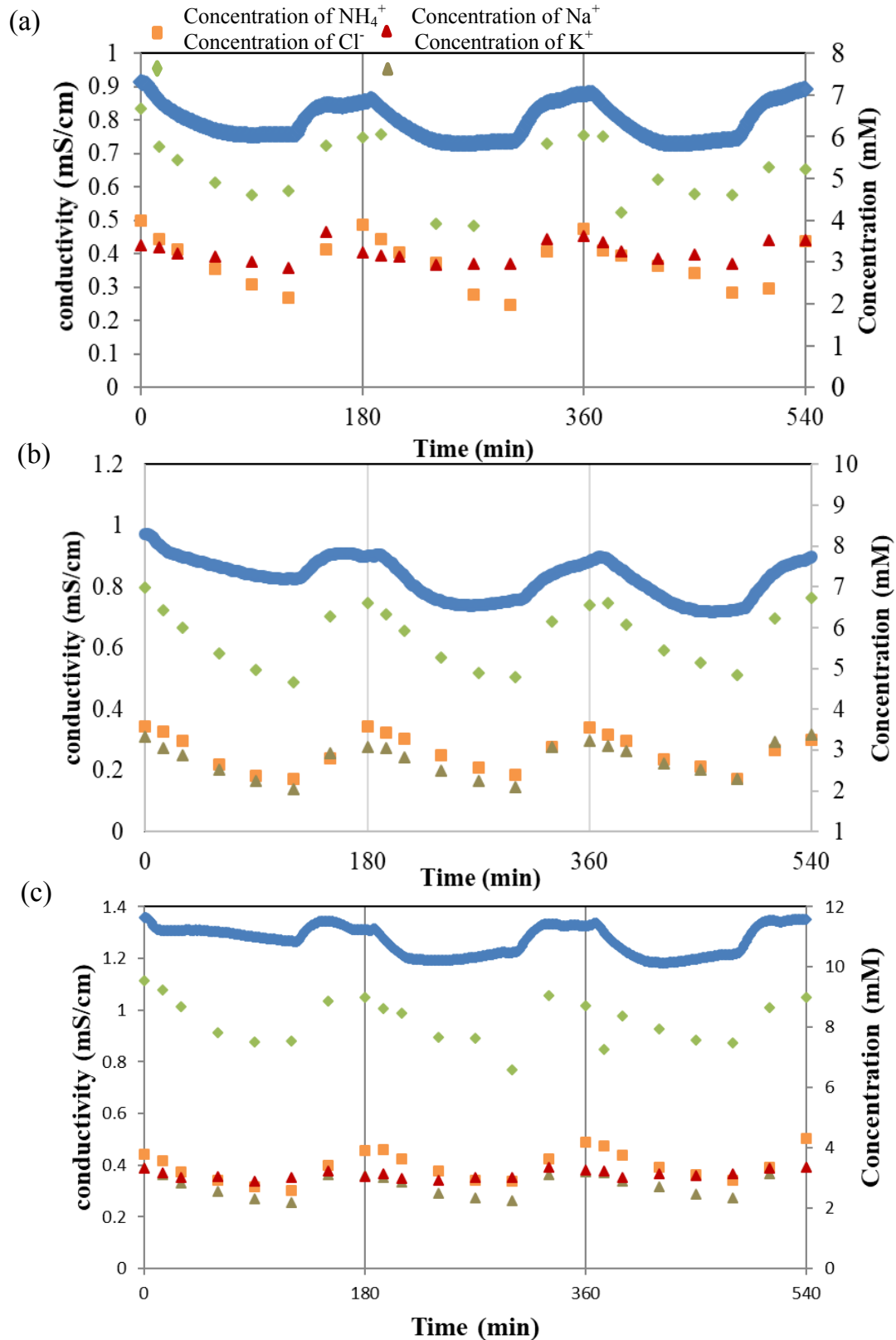


Figure 5.18 複合型  $\text{CuHCF}/\text{AC}$  系統去除  $3.57 \text{ mM}$  (a)  $\text{NH}_4\text{Cl}+\text{NaCl}$ , (b)  $\text{NH}_4\text{Cl}+\text{KCl}$ , (c)  $\text{NH}_4\text{Cl}+\text{NaCl}+\text{KCl}$  電吸附/脫附循環 (施加電壓  $1.6 \text{ V}$ , 流速  $5.5 \text{ mL/min}$ )



Table 5.10 複合型 CuHCF/AC 系統去除3.57 mM  $\text{NH}_4\text{Cl}$ +  $\text{NaCl}$  之 (a) 導電度與濃度去除效率與 (b) 電吸附量

| (a) Removal efficiency (%) |              |                                  |                                |                                |
|----------------------------|--------------|----------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| CDI system                 | Conductivity | $\text{NH}_4^+$<br>Concentration | $\text{Na}^+$<br>Concentration | $\text{Cl}^-$<br>Concentration |
| Cycle 1                    | 17.28        | 46.40                            | 15.38                          | 29.34                          |
| Cycle 2                    | 13.70        | 49.68                            | 8.72                           | 35.28                          |
| Cycle 3                    | 15.37        | 40.44                            | 18.56                          | 23.89                          |
| Average                    | 15.45        | 45.51                            | 14.22                          | 28.51                          |

| (b) Electrosorption capacity ( $\mu\text{mol/g}$ ) |                                                        |                                                    |                                                    |
|----------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|----------------------------------------------------|
| CDI sys-tem                                        | $\text{NH}_4^+$<br>( $\mu\text{mol NH}_4^+/\text{g}$ ) | $\text{Na}^+$<br>( $\mu\text{mol Na}^+/\text{g}$ ) | $\text{Cl}^-$<br>( $\mu\text{mol Cl}^-/\text{g}$ ) |
| Cycle 1                                            | 354.59                                                 | 99.9                                               | 266.24                                             |
| Cycle 2                                            | 371.71                                                 | 54.14                                              | 286.82                                             |
| Cycle 3                                            | 294.68                                                 | 129.12                                             | 196.39                                             |
| Average                                            | 340.33                                                 | 94.41                                              | 249.82                                             |

Table 5.11 複合型 CuHCF/AC 系統去除3.57 mM  $\text{NH}_4\text{Cl}$ +  $\text{KCl}$  之 (a) 導電度與濃度去除效率與 (b) 電吸附量

| (a) Removal efficiency (%) |              |                                  |                               |                                |
|----------------------------|--------------|----------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|
| CDI system                 | Conductivity | $\text{NH}_4^+$<br>Concentration | $\text{K}^+$<br>Concentration | $\text{Cl}^-$<br>Concentration |
| Cycle 1                    | 15.19        | 35.39                            | 38.22                         | 33.13                          |
| Cycle 2                    | 15.95        | 32.97                            | 31.95                         | 27.35                          |
| Cycle 3                    | 17.78        | 35.67                            | 28.96                         | 25.89                          |
| Average                    | 16.31        | 34.68                            | 33.04                         | 28.79                          |

| (b) Electrosorption capacity ( $\mu\text{mol/g}$ ) |                                                        |                                                  |                                                    |
|----------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|----------------------------------------------------|
| CDI sys-tem                                        | $\text{NH}_4^+$<br>( $\mu\text{mol NH}_4^+/\text{g}$ ) | $\text{K}^+$<br>( $\mu\text{mol K}^+/\text{g}$ ) | $\text{Cl}^-$<br>( $\mu\text{mol Cl}^-/\text{g}$ ) |
| Cycle 1                                            | 241.56                                                 | 242.31                                           | 384.99                                             |
| Cycle 2                                            | 225.83                                                 | 188.46                                           | 300.78                                             |
| Cycle 3                                            | 242.68                                                 | 178.67                                           | 283.02                                             |
| Average                                            | 236.39                                                 | 203.15                                           | 322.93                                             |



Table 5.12 複合型 CuHCF/AC 系統去除3.57 mM  $\text{NH}_4\text{Cl}+\text{NaCl}+\text{KCl}$  之 (a) 導電度與濃度去除效率與 (b) 電吸附量

(a)

| CDI system | Conductivity | Removal efficiency (%)        |                            |                             |                             |
|------------|--------------|-------------------------------|----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
|            |              | $\text{NH}_4^+$ Concentration | $\text{K}^+$ Concentration | $\text{Na}^+$ Concentration | $\text{Cl}^-$ Concentration |
| Cycle 1    | 6.7          | 32.05                         | 34.03                      | 9.15                        | 20.87                       |
| Cycle 2    | 6.71         | 26.23                         | 26.66                      | 1.41                        | 26.74                       |
| Cycle 3    | 8.29         | 30.04                         | 26.8                       | 4                           | 14.11                       |
| Average    | 7.23         | 29.44                         | 29.18                      | 4.85                        | 20.57                       |

(b)

| CDI system | Electrosorption capacity ( $\mu\text{mol/g}$ )      |                                               |                                                 |                                                 |
|------------|-----------------------------------------------------|-----------------------------------------------|-------------------------------------------------|-------------------------------------------------|
|            | $\text{NH}_4^+$ ( $\mu\text{mol NH}_4^+/\text{g}$ ) | $\text{K}^+$ ( $\mu\text{mol K}^+/\text{g}$ ) | $\text{Na}^+$ ( $\mu\text{mol Na}^+/\text{g}$ ) | $\text{Cl}^-$ ( $\mu\text{mol Cl}^-/\text{g}$ ) |
| Cycle 1    | 232.39                                              | 217.83                                        | 58.10                                           | 279.16                                          |
| Cycle 2    | 196.64                                              | 156.64                                        | 8.30                                            | 336.76                                          |
| Cycle 3    | 241.33                                              | 163.98                                        | 24.90                                           | 172.24                                          |
| Average    | 223.45                                              | 179.49                                        | 30.43                                           | 262.27                                          |

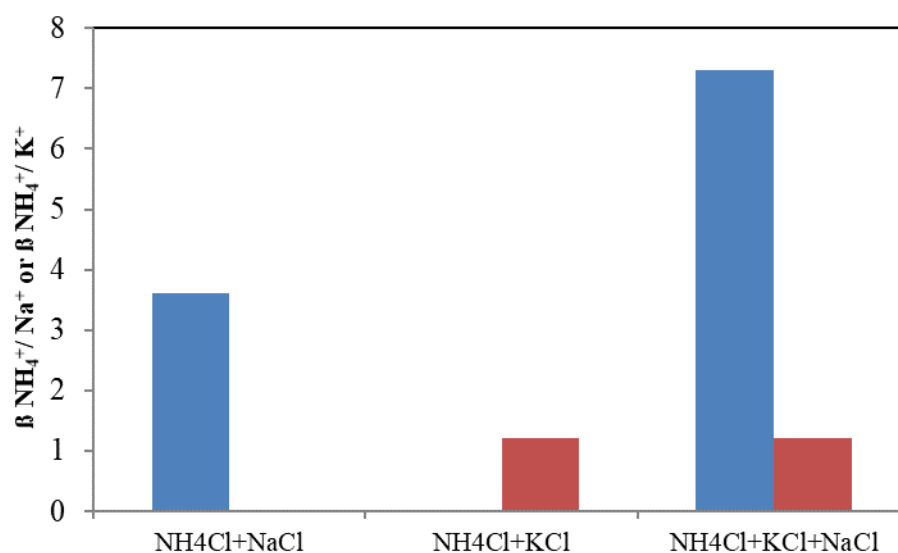


Figure 5.19 複合型 CuHCF/AC 系統去除3.57 mM  $\text{NH}_4\text{Cl}+\text{NaCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}+\text{KCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}+\text{NaCl}+\text{KCl}$  之分離係數 ( $\beta_{\text{NH}_4^+/\text{Na}^+}$  or  $\beta_{\text{NH}_4^+/\text{K}^+}$ ) (施加電壓1.6 V, 流速 5.5 mL/min)

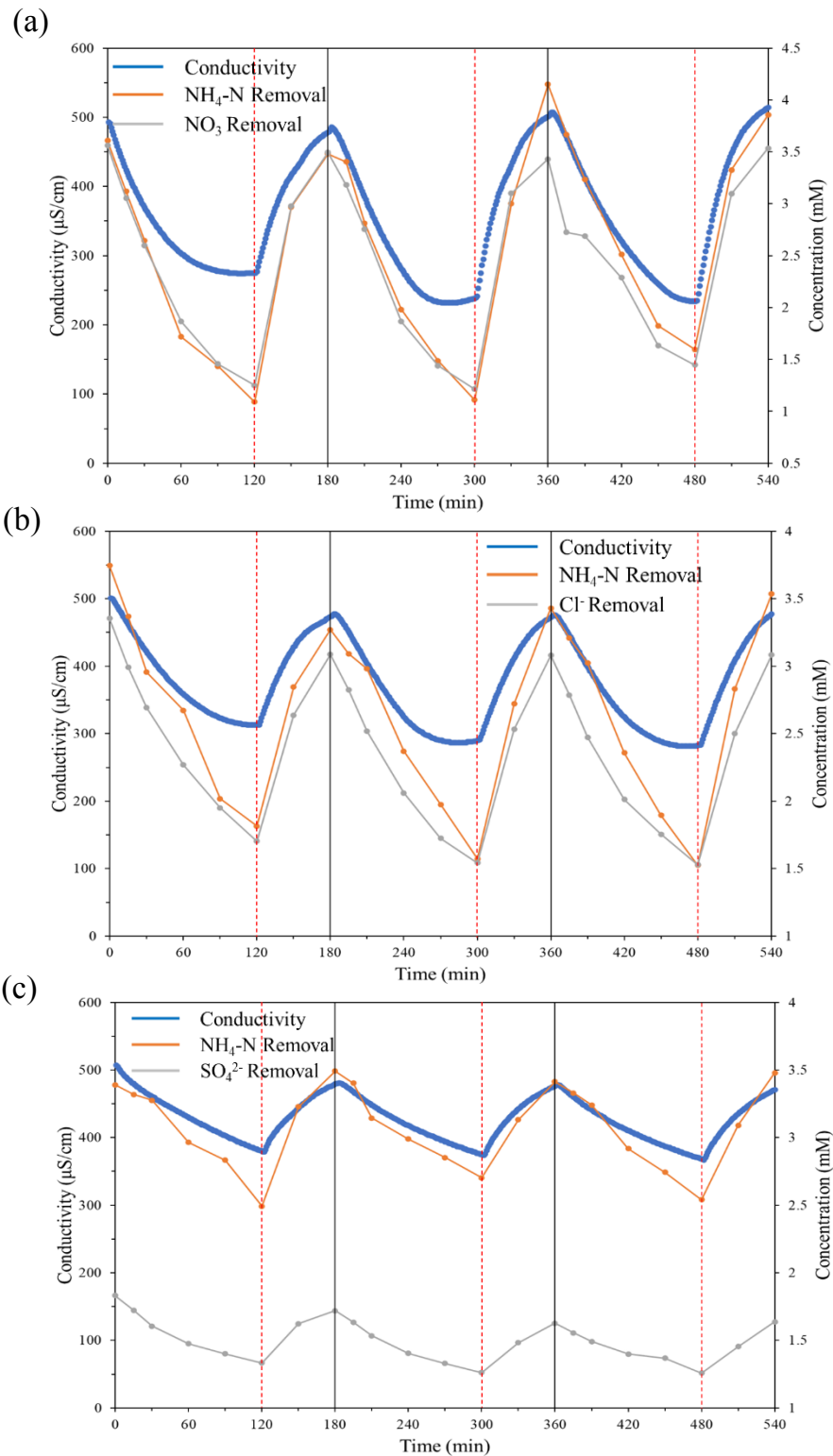


Figure 5.20 複合型 CuHCF/AC 系統去除3.57 mM (a)  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , (b)  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , (c) 1.79 mM  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 電吸附/脫附循環 (施加電壓1.2 V，流速 5.5 mL/min)



Table 5.13 複合型 CuHCF/AC 系統去除(a) 3.57 mM  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , (b) 3.57 mM  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , (c) 1.79 mM  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  導電度或濃度去除效率與電吸附量

| (a) 3.57 mM $\text{NH}_4\text{NO}_3$     |              |                 |                                                              |                    |                                                                 |
|------------------------------------------|--------------|-----------------|--------------------------------------------------------------|--------------------|-----------------------------------------------------------------|
| CDI system                               | Conductivity | $\text{NH}_4^+$ |                                                              | $\text{NO}_3^-$    |                                                                 |
|                                          | Removal (%)  | Removal (%)     | Electrosorption capacity ( $\mu\text{mol NH}_4^+/\text{g}$ ) | Removal (%)        | Electrosorption capacity ( $\mu\text{mol NO}_3^-/\text{g}$ )    |
| Cycle 1                                  | 44.22        | 69.75           | 525                                                          | 64.92              | 327                                                             |
| Cycle 2                                  | 50.31        | 68.13           | 495                                                          | 65.25              | 323                                                             |
| Cycle 3                                  | 53.39        | 61.51           | 532                                                          | 57.79              | 281                                                             |
| Average                                  | 49.31        | 66.46           | 517                                                          | 62.65              | 310                                                             |
| (b) 3.57 mM $\text{NH}_4\text{Cl}$       |              |                 |                                                              |                    |                                                                 |
| CDI system                               | Conductivity | $\text{NH}_4^+$ |                                                              | $\text{Cl}^-$      |                                                                 |
|                                          | Removal (%)  | Removal (%)     | Electrosorption capacity ( $\mu\text{mol NH}_4^+/\text{g}$ ) | Removal (%)        | Electrosorption capacity ( $\mu\text{mol Cl}^-/\text{g}$ )      |
| Cycle 1                                  | 37.52        | 51.55           | 370                                                          | 49.20              | 237                                                             |
| Cycle 2                                  | 38.82        | 51.87           | 325                                                          | 50.03              | 222                                                             |
| Cycle 3                                  | 40.30        | 55.56           | 365                                                          | 50.33              | 223                                                             |
| Average                                  | 38.88        | 52.99           | 534                                                          | 49.85              | 227                                                             |
| (c) 1.79 mM $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ |              |                 |                                                              |                    |                                                                 |
| CDI system                               | Conductivity | $\text{NH}_4^+$ |                                                              | $\text{SO}_4^{2-}$ |                                                                 |
|                                          | Removal (%)  | Removal (%)     | Electrosorption capacity ( $\mu\text{mol NH}_4^+/\text{g}$ ) | Removal (%)        | Electrosorption capacity ( $\mu\text{mol SO}_4^{2-}/\text{g}$ ) |
| Cycle 1                                  | 25.05        | 26.48           | 180                                                          | 27.30              | 71                                                              |
| Cycle 2                                  | 21.88        | 22.62           | 158                                                          | 26.67              | 65                                                              |
| Cycle 3                                  | 22.85        | 25.59           | 175                                                          | 22.70              | 52                                                              |
| Average                                  | 23.26        | 24.90           | 171                                                          | 25.56              | 63                                                              |



### 5.3.6 有機物對系統之影響

為了解有機物的存在是否會影響複合型 CuHCF/AC 系統去除  $\text{NH}_4^+$  和  $\text{NO}_3^-$  的效果，於實驗溶液中添加腐植酸 (humic acid, HA)，模擬有機物質存在水中的情形；當系統處理 3.57 mM  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  + 10 mg/L HA (Figure 5.21)，導電度的平均去除率為 38.75%， $\text{NH}_4^+$  的平均去除率為 50.39%， $\text{NO}_3^-$  的平均去除率為 42.88%，平均  $\text{NH}_4^+$  與  $\text{NO}_3^-$  電吸附量分別為 3.16 mg  $\text{NH}_4^+$ /g CuHCF (226.63  $\mu\text{mole NH}_4^+$ /g CuHCF) 與 12.17 mg  $\text{NO}_3^-$ /g AC (196.41  $\mu\text{mole NO}_3^-$ /g AC)，平均能耗為 1182.27 J/mmol，平均充電效率為 15.33% (Table 5.14)。與沒有添加腐植酸的實驗相比 (Figure 5.22)， $\text{NH}_4^+$  平均去除率為 69.36% (無 HA) > 50.39% (有 HA)， $\text{NO}_3^-$  的平均去除率為 61.55% (無 HA) > 42.88% (有 HA)，平均  $\text{NH}_4^+$  電吸附量為 438.27  $\mu\text{mole NH}_4^+$ /g CuHCF (無 HA) > 226.63  $\mu\text{mole NH}_4^+$ /g CuHCF (有 HA)，即添加腐植酸後， $\text{NH}_4^+$  電吸附容量降為無添加腐植酸時的 52%，而平均  $\text{NO}_3^-$  電吸附量為 307.33  $\mu\text{mole NO}_3^-$ /g AC (無 HA) > 196.41  $\mu\text{mole NO}_3^-$ /g AC (有 HA)，即添加腐植酸後， $\text{NO}_3^-$  電吸附容量降為無添加腐植酸時的 64%，代表添加腐植酸會降低此系統對離子的去除效果，即水溶液中含有有機物質時，會顯著影響複合型 CuHCF/AC 系統去除  $\text{NH}_4^+$  和  $\text{NO}_3^-$  的效果。

### 5.3.7 微生物對系統之影響

為了解微生物的存在是否會影響複合型 CuHCF/AC 系統去除  $\text{NH}_4^+$  和  $\text{NO}_3^-$  的效果，於實驗溶液中添加大腸桿菌 (*Escherichia coli*, *E. coli*)，模擬地下水中微生物存在的情形，由於  $10^6$  CFU/100 mL *E. coli* 於 3.57 mM  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  水溶液中可穩定存在的時間為 6 小時，故此系列實驗僅進行兩次電吸附/脫附循環，此系列的實驗操作電壓為 1.2 V；當系統處理 3.57 mM  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  +  $10^6$  CFU/100 mL *E. coli* (Figure 5.23)，導電度的平均去除率為 19.37%， $\text{NH}_4^+$  的平均去除率為 30.86%， $\text{NO}_3^-$  的平均去除率為 26.4%，平均  $\text{NH}_4^+$  與  $\text{NO}_3^-$  電吸附量分別為 3.61 mg  $\text{NH}_4^+$ /g CuHCF (258  $\mu\text{mole NH}_4^+$ /g CuHCF) 與 7.75 mg  $\text{NO}_3^-$ /g AC (125  $\mu\text{mole NO}_3^-$ /g AC)，平均能耗為 211.3 J/mmol，平均充電效率為 56.3% (Table 5.15)。與沒有添加大腸桿菌的實驗相比 (Figure 5.24)， $\text{NH}_4^+$  平均去除率為 66.46% (無 *E. coli*) > 30.86% (有 *E. coli*)， $\text{NO}_3^-$  的平均去除率為 62.65% (無 *E. coli*) > 26.4% (有 *E. coli*)，平均  $\text{NH}_4^+$  電吸附量為 517  $\mu\text{mole NH}_4^+$ /g CuHCF (無 *E. coli*) > 258  $\mu\text{mole NH}_4^+$ /g CuHCF (有 *E. coli*)，即添加大腸桿菌後， $\text{NH}_4^+$  電吸附容量降為無添加大腸桿菌時的 50%，而平均  $\text{NO}_3^-$  電吸附量為 310  $\mu\text{mole NO}_3^-$ /g AC (無 *E. coli*) > 125  $\mu\text{mole NO}_3^-$ /g AC (有 *E. coli*)，即添加大腸桿菌後， $\text{NO}_3^-$  電吸附容量降為無添加大腸桿菌時的 40%，代表添加大腸桿菌會降低此系統對離子的去除效果，即水溶液中含有微生物時，會顯著影響複合型 CuHCF/AC 系統去除  $\text{NH}_4^+$  和  $\text{NO}_3^-$  的效果。

常見地下水之微生物濃度常低於測試之  $10^6$  CFU/100 mL *E. coli*，未來實驗將針對更



低濃度( $10^3$  CFU/100 mL)之 *E. coli*，測試微生物對系統之影響，且一般微生物表面常帶負電荷，預期會電吸附於正電極，即微生物對正電極影響較顯著，此系統之正電極為活性碳電極負責電吸附  $\text{NO}_3^-$ ，因此，預期地下水中的微生物對  $\text{NO}_3^-$  去除可能有較顯著的負面影響。

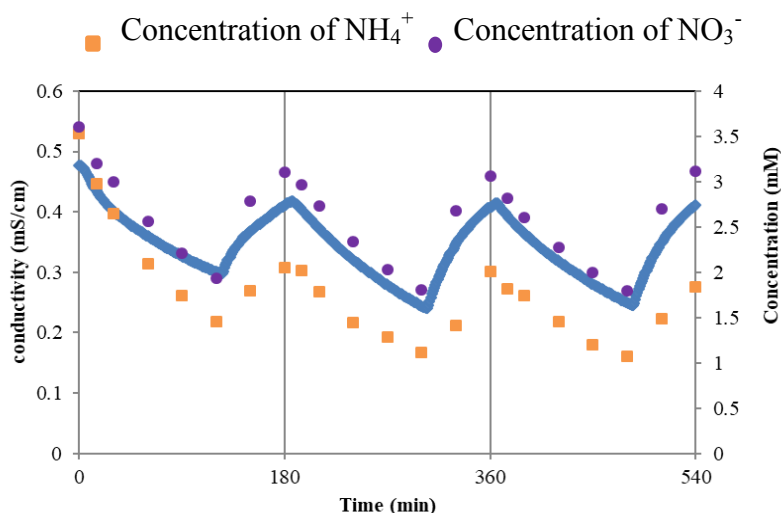


Figure 5.21 複合型 CuHCF/AC 系統去除3.57 mM  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ +10 mg/L HA 電吸附/脫附循環 (施加電壓1.6 V，流速 5.5 mL/min)

Table 5.14 複合型 CuHCF/AC 系統去除3.57 mM  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ +10 mg/L HA 導電度或濃度去除效率與電吸附量

| With 10 mg/L HA |                          | $\text{NH}_4^+$             |                                                              | $\text{NO}_3^-$             |                                                              |
|-----------------|--------------------------|-----------------------------|--------------------------------------------------------------|-----------------------------|--------------------------------------------------------------|
| CDI system      | Conductivity Removal (%) | $\text{NH}_4^+$ Removal (%) | Electrosorption capacity ( $\mu\text{mol NH}_4^+/\text{g}$ ) | $\text{NO}_3^-$ Removal (%) | Electrosorption capacity ( $\mu\text{mol NO}_3^-/\text{g}$ ) |
| Cycle 1         | 36.89                    | 58.97                       | 357.78                                                       | 46.26                       | 233.60                                                       |
| Cycle 2         | 40.63                    | 45.64                       | 160.45                                                       | 41.38                       | 179.75                                                       |
| Cycle 3         | 38.72                    | 46.57                       | 160.45                                                       | 41.00                       | 175.89                                                       |
| Average         | 38.75                    | 50.39                       | 226.23                                                       | 42.88                       | 196.41                                                       |

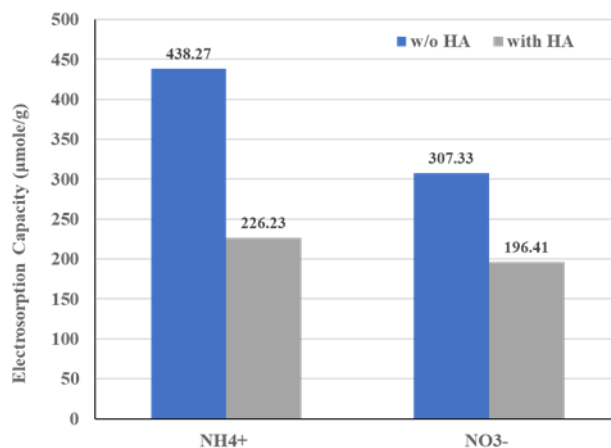


Figure 5.22 複合型 CuHCF/AC 系統去除3.57 mM  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 於有無添加10 mg/L HA 時之  $\text{NH}_4^+$ 與  $\text{NO}_3^-$ 電吸附量比較 (施加電壓1.6 V，流速 5.5 mL/min)

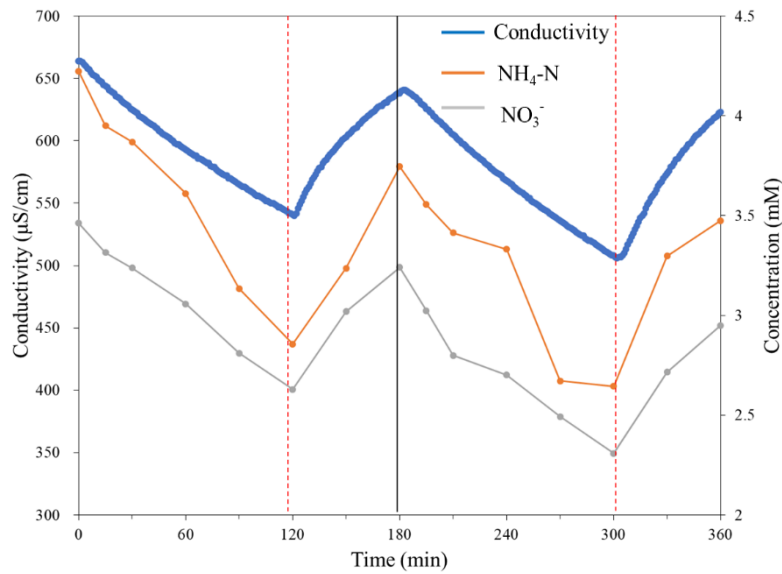


Figure 5.23 複合型 CuHCF/AC 系統去除3.57 mM  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ + $10^6$  CFU/100 mL E. coli 電吸附/脫附循環 (施加電壓1.2 V，流速 5.5 mL/min)

Table 5.15 複合型 CuHCF/AC 系統去除3.57 mM  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ + $10^6$  CFU/100 mL E. coli 導電度或濃度去除效率與電吸附量

| $\text{NH}_4\text{NO}_3$ with E.coli |                          | $\text{NH}_4^+$             |                                                              | $\text{NO}_3^-$             |                                                              |
|--------------------------------------|--------------------------|-----------------------------|--------------------------------------------------------------|-----------------------------|--------------------------------------------------------------|
| CDI system                           | Conductivity Removal (%) | $\text{NH}_4^+$ Removal (%) | Electrosorption capacity ( $\mu\text{mol NH}_4^+/\text{g}$ ) | $\text{NO}_3^-$ Removal (%) | Electrosorption capacity ( $\mu\text{mol NO}_3^-/\text{g}$ ) |
| Cycle 1                              | 18.37                    | 32.37                       | 285                                                          | 24.04                       | 118                                                          |
| Cycle 2                              | 20.38                    | 29.40                       | 230                                                          | 28.76                       | 132                                                          |
| Average                              | 19.37                    | 30.86                       | 258                                                          | 26.40                       | 125                                                          |

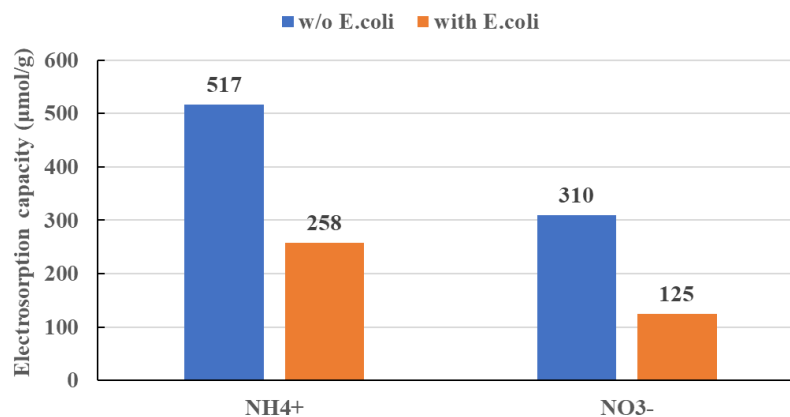


Figure 5.24 複合型 CuHCF/AC 系統去除3.57 mM  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 於有無添加 $10^6$  CFU/100 mL E. coli 時之  $\text{NH}_4^+$ 與  $\text{NO}_3^-$ 電吸附量比較 (施加電壓1.2 V，流速 5.5 mL/min)



## 5.4 應用潛力與成本效應評估

經 CuHCF/AC 嵌入式/電容去離子系統電吸附移除的  $\text{NH}_4^+$  與  $\text{NO}_3^-$  是否具有作為肥料之潛力，理論計算評估如下：

假設每一公頃(10000  $\text{m}^2$ )的水稻田三要素推薦使用量，需要氮素(N) 130公斤，若以推薦量的60%施肥 (即氮素需要130 Kg x 60% = 78 Kg)，若使用單質肥料硫酸銨  $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$ ，則需要78 Kg / 21% = 370 Kg 之  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ，假設水稻田平均水深為10 cm，則一公頃的田地擁有 $10^6$  L水體積，當370 Kg 之  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 施用於 $10^6$  L水體積時，換算為  $\text{NH}_4^+$  濃度則為370 mg/L。

CuHCF/AC 嵌入式/電容去離子系統最佳的電吸附容量為6.13 mg  $\text{NH}_4^+$ /g CuHCF，若通以100 mL 之 DI 水脫附被電吸附的  $\text{NH}_4^+$ ，則可獲得61.3 mg/L 之  $\text{NH}_4^+$ 。

由於實驗室測試之系統為批次式(batch mode)進流方式，且水溶液體積僅為100 mL，若能測試連續進流(single pass)方式持續累積  $\text{NH}_4^+$  電吸附量，之後再進行脫附，是有可能達到  $\text{NH}_4^+$  濃度接近370 mg/L 之水平，故本 CuHCF/AC 嵌入式/電容去離子系統，若有機會實際應用於現地時，是深具收集地下水中之氮氣，並轉為液態肥料之潛力。

成本效應評估，初步推估 CuHCF/AC 嵌入式/電容去離子系統使用的電極材料、系統組件、電費等基本資訊如下：

CuHCF 電極合成與製備費用新台幣15元 (0.5 g)，AC 製備電極費用新台幣17元 (0.5 g)，導電鈦板一組新台幣2500元，壓克力外框一組新台幣500元，即組成一組實驗室規模的 CuHCF/AC 嵌入式/電容去離子系統，需要新台幣3032元，其中電極材料若電吸附效果不佳時，是需要定期更換的，即為消耗性的材料。

CuHCF/AC 嵌入式/電容去離子系統處理3.57 mM  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (50 mg/L as N)時，能源消耗為329.38 J/mmole，相當於 $9.16 \times 10^{-5}$  kWhr/mmole ( $1 \text{ J} = 2.78 \times 10^{-7} \text{ kWhr}$ )，若以台灣電力公司一度電為新台幣2元計算，即處理每 mmole N，僅需支付電費新台幣 $1.83 \times 10^{-4}$  元，即可操作此系統，證實此系統為極低能耗之系統。

當系統放大至模場或實場應用時，由於整套系統可等比例放大，需要的導電鈦板應為系統最昂貴的部分，但鈦板耐用性高、不易毀壞，也能確保系統長久運作，並非消耗性的設備，是值得投資的項目；目前的成本評估，尚未估算到以泵浦將地下水導入系統之能耗與費用，若於模場或實場應用時，需審慎評估泵浦之成本與能耗；另外，可進一步於模場或實場應用時，搭配太陽能光電板提供電力來源，使用可再生能源太陽能，可進一步將此系統推向更永續前瞻的應用。



## 5.5 結論與建議

本研究選用嵌入式材料鐵氰化銅(CuHCF)，作為嵌入陽離子(包括： $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ )之電極材料，選擇活性碳(AC)作為電吸附陰離子(包括： $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Cl}^-$ )的電極材料，以複合式的 CuHCF/AC 嵌入式/電容去離子系統，測試同時移除水中氨氮與硝酸氮之可行性。於了解電極材料之物理化學與電化學特性後，測試在不同操作條件與水溶液狀況下之系統效能。本研究結論與建議如下：

1. 共沉澱法合成的 CuHCF 為40-70 nm 形狀較偏圓的面心立方顆粒，而活性碳之比表面積為 $756.68 \text{ m}^2/\text{g}$ ，並擁有64.40%中孔比例的孔洞結構。
2. 循環伏安法測定 CuHCF 之電化學特性時，發現氧化還原峰之電位由高至低依序為  $\text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+$ ，代表 CuHCF 在嵌入/遷出  $\text{NH}_4^+$ 離子時，所需要的電位高於嵌入/遷出  $\text{K}^+$ 和  $\text{Na}^+$ 離子。
3. 複合型 CuHCF/AC 嵌入式/電容去離子系統，最佳操作電壓為1.6 V，最佳流速為 5.5 mL/min，應用於同時去除氨氮與硝酸氮時， $\text{NH}_4^+$ 與  $\text{NO}_3^-$ 的平均去除率分別為69.36%與61.55%， $\text{NH}_4^+$ 與  $\text{NO}_3^-$ 的平均電吸附量分別為 $6.13 \text{ mg NH}_4^+/\text{g CuHCF}$  ( $438.27 \text{ } \mu\text{mole NH}_4^+/\text{g CuHCF}$ ) 與  $19.05 \text{ mg NO}_3^-/\text{g AC}$  ( $307.33 \text{ } \mu\text{mole NO}_3^-/\text{g AC}$ )。
4. 陽離子競爭研究中，發現於3.57 mM  $\text{NH}_4\text{Cl}+\text{NaCl}+\text{KCl}$  的混合溶液中，分離係數  $\beta_{\text{NH}_4^+/\text{Na}^+}$  為7.3 而  $\beta_{\text{NH}_4^+/\text{K}^+}$  為1.2，表示當三種陽離子同時存在時，CuHCF 對  $\text{NH}_4^+$ 有最佳的選擇性，當有  $\text{K}^+$ 存在時，則會有明顯與  $\text{NH}_4^+$ 競爭的現象。
5. 活性碳電極電吸附陰離子的趨勢為  $\text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-}$ ，同為一價陰離子的  $\text{NO}_3^-$ 因為水合比較小，跟  $\text{Cl}^-$ 相比更容易被電吸附進入活性碳孔洞中，而二價陰離子  $\text{SO}_4^{2-}$ ，雖然價數高，但在此系統中並沒有顯著被電吸附的情形。
6. 有機物質對複合型 CuHCF/ AC 系統之影響研究，發現添加10 mg/L HA 後， $\text{NH}_4^+$  與  $\text{NO}_3^-$ 電吸附容量分別降為無添加腐植酸時的52%與64%，即水溶液中含有有機物質時，會顯著影響複合型 CuHCF/AC 系統去除  $\text{NH}_4^+$ 和  $\text{NO}_3^-$ 的效果。
7. 微生物對複合型 CuHCF/ AC 系統之影響研究，顯示添加大腸桿菌後， $\text{NH}_4^+$ 與  $\text{NO}_3^-$ 電吸附容量分別降為無添加大腸桿菌時的50%與40%，代表水溶液中含有微生物時，會顯著影響複合型 CuHCF/AC 系統去除  $\text{NH}_4^+$ 和  $\text{NO}_3^-$ 的效果。
8. 關於陰陽離子競爭問題，地下水中的  $\text{K}^+$ 會顯著的與  $\text{NH}_4^+$ 競爭嵌入 CuHCF，但陰離子的  $\text{Cl}^-$ 或  $\text{SO}_4^{2-}$ 的競爭較不顯著，但地下水中  $\text{Cl}^-$ 或  $\text{SO}_4^{2-}$ 濃度常明顯高於  $\text{NO}_3^-$ 濃度，



故未來此複合 CuHCF/ AC 系統應用於現場時，可測試高濃度  $\text{Cl}^-$  或  $\text{SO}_4^{2-}$  存在時，對低濃度之  $\text{NO}_3^-$  去除效率之影響。

9. 有機物質與微生物對複合型 CuHCF/AC 系統之影響顯著，故未來實際應用時，可於複合 CuHCF/ AC 系統前加裝微過濾(Microfiltration)裝置，先行移除大部分的有機物質與微生物後，再將水溶液導入複合型 CuHCF/AC 系統移除離子，可確保系統效能與穩定操作。

## (六) 參考文獻

- Aghigh, A., V. Alizadeh, H. Y. Wong, M. S. Islam, N. Amin and M. Zaman (2015). "Recent advances in utilization of graphene for filtration and desalination of water: A review." Desalination **365**: 389-397.
- Anderson, M. A., A. L. Cudero and J. Palma (2010). "Capacitive deionization as an electrochemical means of saving energy and delivering clean water. Comparison to present desalination practices: will it compete?" Electrochimica Acta **55**(12): 3845-3856.
- Biesheuvel, P. M., R. Zhao, S. Porada and A. van der Wal (2011). "Theory of membrane capacitive deionization including the effect of the electrode pore space." Journal of colloid and interface science **360**(1): 239-248.
- Buser, H. J., D. Schwarzenbach, W. Petter and A. Ludi (1977). "The crystal structure of Prussian Blue:  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ." Inorganic Chemistry **16**(11): 2704-2710.
- Chen, R., H. Tanaka, T. Kawamoto, M. Asai, C. Fukushima, H. Na, M. Kurihara, M. Watanabe, M. Arisaka and T. Nankawa (2013). "Selective removal of cesium ions from wastewater using copper hexacyanoferrate nanofilms in an electrochemical system." Electrochimica Acta **87**: 119-125.
- Choi, S., B. Chang, S. Kim, J. Lee, J. Yoon and J. W. Choi (2018). "Battery Electrode Materials with Omnivalent Cation Storage for Fast and Charge-Efficient Ion Removal of Asymmetric Capacitive Deionization." Advanced Functional Materials **28**(35): 1802665.
- Dai, K., L. Shi, J. Fang, D. Zhang and B. Yu (2005). "NaCl adsorption in multi-walled carbon nanotubes." Materials Letters **59**(16): 1989-1992.
- Donohue, M. D. and G. L. Aranovich (1998). "Classification of Gibbs adsorption isotherms." Advances in Colloid and Interface Science **76-77**: 137-152.
- Dykstra, J. E. (2018). Desalination with porous electrodes: Mechanisms of ion transport and adsorption. Ph. D. , Wageningen University.



- Farmer, J. C., D. V. Fix, G. V. Mack, R. W. Pekala and J. F. Poco (1996). "Capacitive Deionization of NaCl and NaNO<sub>3</sub> Solutions with Carbon Aerogel Electrodes." Journal of the Electrochemical Society **143**(1): 159-169.
- Huang, W., Y. M. Zhang, S. X. Bao and S. X. Song (2013). "Desalination by Capacitive Deionization with Carbon-Based Materials as Electrode: a Review." Surface Review & Letters **20**(6): 1330003-1330001-1330003-1330010.
- Huang, W. E. I., Y. Zhang, S. Bao and S. Song (2013). "Desalination by Capacitive Deionization with Carbon-Based Materials as Electrode: a Review." Surface Review & Letters **20**(6): -1.
- Jia, B. and L. Zou (2012). "Wettability and its influence on graphene nanosheets as electrode material for capacitive deionization." Chemical Physics Letters **548**: 23-28.
- Jia, Z., J. Wang and Y. Wang (2014). "Electrochemical sodium storage of copper hexacyanoferrate with a well-defined open framework for sodium ion batteries." RSC Advances **4**(43): 22768-22774.
- Jiang, P., H. Shao, L. Chen, J. Feng and Z. Liu (2017). "Ion-selective copper hexacyanoferrate with an open-framework structure enables high-voltage aqueous mixed-ion batteries." Journal of Materials Chemistry A **5**(32): 16740-16747.
- Jiao, S., J. Tuo, H. Xie, Z. Cai, S. Wang and J. Zhu (2017). "The electrochemical performance of Cu<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub> as a cathode material for sodium-ion batteries." Materials Research Bulletin **86**: 194-200.
- Johnson, A. M. and J. Newman (1971). "Desalting by Means of Porous Carbon Electrodes." Journal of the Electrochemical Society **118**(3): 510-517.
- Johnson, A. M., A. W. Venolia, R. G. Wilbourne, J. Newman, C. M. Wong and G. S. Gilliam (1970). "The electrosorb process for desalting water." Washington: U.S. Dept. of the Interior.
- Keggin, J. F. and F. D. Miles (1936). "Structures and Formulæ of the Prussian Blues and Related Compounds." Nature **137**(3466): 577-578.
- Kim, T., C. A. Gorski and B. E. Logan (2017). "Low Energy Desalination Using Battery Electrode Deionization." Environmental Science & Technology Letters **4**(10): 444-449.
- Kim, T., C. A. Gorski and B. E. Logan (2018). "Ammonium Removal from Domestic Wastewater Using Selective Battery Electrodes." Environmental Science & Technology Letters **5**(9): 578-583.
- Kim, Y. J. and J. H. Choi (2010). "Enhanced desalination efficiency in capacitive deionization with an ion-selective membrane." Separation and Purification Technology **71**: 70-75.
- Lee, S.-H. and Y.-D. Huh (2012). "Preferential Evolution of Prussian Blue's Morphology from



- Cube to Hexapod." Bulletin of the Korean Chemical Society **33**(3): 1078-1080.
- Li, H., L. Pan, T. Lu, Y. Zhan, C. Nie and Z. Sun (2011). "A comparative study on electrosorptive behavior of carbon nanotubes and graphene for capacitive deionization." Journal of Electroanalytical Chemistry **653**(1-2): 40-44.
- Lin, C.-L. and K.-C. Ho (2002). "A study on the deposition efficiency, porosity and redox behavior of Prussian blue thin films using an EQCM." Journal of Electroanalytical Chemistry **524-525**: 286-293.
- Mao, X., L. Xiong, X. Hu, Z. Yan, L. Wang and G. Xu (2018). "Remediation of ammonia-contaminated groundwater in landfill sites with electrochemical reactive barriers: A bench scale study." Waste Management **78**: 69-78.
- McCarty, P. L. (2018). "What is the Best Biological Process for Nitrogen Removal: When and Why?" Environmental Science & Technology **52**(7): 3835-3841.
- Neff, V. D. (1978). "Electrochemical Oxidation and Reduction of Thin Films of Prussian Blue." Journal of The Electrochemical Society **125**(6): 886-887.
- Oren, Y. (2008). "Capacitive deionization (CDI) for desalination and water treatment — past, present and future (a review)." Desalination **228**(1–3): 10-29.
- Peng, Z., D. Zhang, L. Shi and T. Yan (2012). High performance ordered mesoporous carbon/carbon nanotube composite electrodes for capacitive deionization, The Royal Society of Chemistry. **22**: 6603-6612.
- Porada, S., R. Zhao, A. van der Wal, V. Presser and P. M. Biesheuvel (2013). "Review on the science and technology of water desalination by capacitive deionization." Progress in Materials Science **58**(8): 1388-1442.
- Singh, K., S. Porada, H. D. de Gier, P. M. Biesheuvel and L. C. P. M. de Smet (2019). "Timeline on the application of intercalation materials in Capacitive Deionization." Desalination **455**: 115-134.
- Suss, M. E., T. F. Baumann, W. L. Bourcier, C. M. Spadaccini, K. A. Rose, J. G. Santiago and M. Stadermann (2012). Capacitive desalination with flow-through electrodes, The Royal Society of Chemistry. **5**: 9511-9519.
- Wang, J. (2000). Analytical Electrochemistry, 2nd Edition. New York, Wiley.
- Wang, X. Z., M. G. Li, R. M. Chen, S. M. Huang and L. K. Pan (2006). "Electrosorption of NaCl solutions with carbon nanotubes and nanofibers composite film electrodes." Electrochemical and Solid-State Letter **9**: E23-E26.
- Wessells, C. D., S. V. Peddada, M. T. McDowell, R. A. Huggins and Y. Cui (2012). "The Effect of Insertion Species on Nanostructured Open Framework Hexacyanoferrate Battery



Electrodes." Journal of The Electrochemical Society **159**(2): A98-A103.

Yang, C.-M., W.-H. Choi, B.-K. Na, B. W. Cho and W. I. Cho (2005). "Capacitive deionization of NaCl solution with carbon aerogel-silicagel composite electrodes." Desalination **174**(2): 125-133.

Yeh, C.-L., H.-C. Hsi, K.-C. Li and C.-H. Hou (2015). "Improved performance in capacitive deionization of activated carbon electrodes with a tunable mesopore and micropore ratio." Desalination **367**: 60-68.

Zhang, D., T. Yan, L. Shi, Z. Peng, X. Wen and J. Zhang (2012). Enhanced capacitive deionization performance of graphene/carbon nanotube composites, The Royal Society of Chemistry. **22**: 14696-14704.

Zou, L., L. Li, H. Song and G. Morris (2008). "Using mesoporous carbon electrodes for brackish water desalination." Water research **42**(8-9): 2340-2348.

行政院環保署 110 年度施政計畫, 2020。

陳世偉、倪炳雄、柯顯文、劉志忠、陳嫻仔、王聖瑋, “臺灣地下水水質保護與管理”, 工程, 91 卷 06 期, p. 64-72, 2018.

水中氨氮檢測方法－靛酚比色法 NIEA W448.51B。



## 四、成果績效自評表

## 土壤及地下水污染整治基金補助研究與模場試驗專案 110 年度專案成果績效自評表

## 一、專案基本資料

填表日期：111 年 3 月 5 日

|        |                                                                                                  |       |                                                                      |
|--------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|----------------------------------------------------------------------|
| 專案性質   | <input checked="" type="checkbox"/> 實驗性質 <input type="checkbox"/> 非實驗性質                          | 專案類別  | <input checked="" type="checkbox"/> 研究型 <input type="checkbox"/> 模場型 |
| 研究主題   | <input checked="" type="checkbox"/> 整治 <input type="checkbox"/> 調查 <input type="checkbox"/> 其他   |       |                                                                      |
| 執行機構   | 淡江大學學校財團法人淡江大學<br>水資源及環境工程學系                                                                     | 專案主持人 | 彭晴玉                                                                  |
| 專案名稱   | 複合型嵌入式/電容去離子系統應用於移除地下水之氨氮與硝酸氮                                                                    |       |                                                                      |
| 專案執行期程 | <input type="checkbox"/> 申請階段 <input type="checkbox"/> 期中 <input checked="" type="checkbox"/> 期末 |       |                                                                      |

## 二、成果績效自評

「計畫總預估數」應與計畫審查核定值相符，請執行單位依實際達成之量化成果填寫於欄位中。

## (一) 學術面

| 目標達成程度                |                 |           | 申請<br>預估數 | 期中<br>達成數 | 期末<br>達成數 | 結案後<br>半年<br>達成率 | 備註<br>(說明未達成原因<br>或學術產出發表名<br>稱)                                                                                                      |
|-----------------------|-----------------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 項目                    |                 |           |           |           |           |                  |                                                                                                                                       |
| A 學術<br>產出<br>及<br>活動 | 1. 國內投稿<br>(篇數) | (1) 論文    |           |           |           |                  |                                                                                                                                       |
|                       |                 | (2) 研討會論文 | 1         | 2         | 2         |                  | 已於 2021 投稿 2 篇研討會論文至第 33 屆環工年會暨各專門學術研討會-土壤與地下水污染研討會，論文 1: 複合型嵌入式/電容去離子系統應用於選擇性移除鈉、鉀、銨離子，論文 2: 複合型嵌入式/電容去離子系統同時移除地下水之氨氮與硝酸氮(獲得大學主專題論文- |



| 目標達成程度            |                  |           | 申請<br>預估數 | 期中<br>達成數 | 期末<br>達成數 | 結案後<br>半年<br>達成率 | 備註<br>(說明未達成原因<br>或學術產出發表名<br>稱)                       |
|-------------------|------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------------|--------------------------------------------------------|
| 項目                |                  |           |           |           |           |                  |                                                        |
|                   |                  |           |           |           |           |                  | 特優論文獎肯定)                                               |
|                   | 2.國外投稿<br>(篇數)   | (1)期刊論文   | 1         |           |           |                  | 國外期刊投稿<br>準備中，預計<br>投稿至<br>Desalination<br>(I.F.=9.55) |
|                   |                  | (2)研討會論文  |           |           |           |                  |                                                        |
|                   | 3.報告<br>(篇數)     | (1)技術報告   |           |           |           |                  |                                                        |
|                   |                  | (2)研究報告   |           |           |           |                  |                                                        |
|                   | 4.專著(本數)         |           |           |           |           |                  |                                                        |
|                   | 5.辦理學術<br>會議(場數) | (1)研討/說明會 |           |           |           |                  |                                                        |
|                   |                  | (2)成果發表會  |           |           |           |                  |                                                        |
|                   |                  | (3)論壇     |           |           |           |                  |                                                        |
|                   | 6.研發改良<br>技術(項數) | (1)已開發技術  |           |           |           |                  |                                                        |
|                   |                  | (2)技術平台   |           |           |           |                  |                                                        |
| B<br>人才<br>培<br>育 | 7.研發人員<br>(人數)   | (1)碩士     | 3         | 3         | 3         |                  |                                                        |
|                   |                  | (2)博士     |           |           |           |                  |                                                        |
|                   | 8.研究團隊<br>(個數)   | (1)跨領域團隊  |           |           |           |                  |                                                        |
|                   |                  | (2)跨機構團隊  |           |           |           |                  |                                                        |
|                   |                  | (3)形成研究中心 |           |           |           |                  |                                                        |
|                   |                  | (4)形成實驗室  |           |           |           |                  |                                                        |
| 9.其他指標<br>(請自行命名) |                  | (請自填)     |           |           |           |                  |                                                        |

## (二) 產業面

| 目標達成程度      |              |   | 申請<br>預估數 | 期中<br>達成數 | 期末<br>達成數 | 結案後半年<br>達成率 | 備註<br>(說明未達成原因<br>或專利、技術<br>轉移相關詳細資<br>料) |
|-------------|--------------|---|-----------|-----------|-----------|--------------|-------------------------------------------|
| 項目          |              |   |           |           |           |              |                                           |
| A 智慧<br>財產權 | 1.專利<br>(件數) | 已 | 發明        |           |           |              |                                           |
|             |              | 核 | 新型/設計     |           |           |              |                                           |
|             |              | 准 | 合計        |           |           |              |                                           |
|             |              | 申 | 發明        |           |           |              |                                           |
|             |              | 請 | 新型/設計     |           |           |              |                                           |
|             |              | 中 | 合計        |           |           |              |                                           |



| 目標達成程度<br>項目      |                  |                   | 申請<br>預估數 | 期中<br>達成數 | 期末<br>達成數 | 結案後半年<br>達成率 | 備註<br>(說明未達成原因或專利、技術<br>轉移相關詳細資<br>料) |
|-------------------|------------------|-------------------|-----------|-----------|-----------|--------------|---------------------------------------|
| B 研發<br>技術轉<br>移  | 2.先期技術<br>成果移轉   | 件數                |           |           |           |              |                                       |
|                   |                  | 授權金(仟元)           |           |           |           |              |                                       |
|                   |                  | 衍 生 利 益 金<br>(仟元) |           |           |           |              |                                       |
|                   | 3.技術移轉<br>(專利)   | 件數                |           |           |           |              |                                       |
|                   |                  | 授權金(仟元)           |           |           |           |              |                                       |
|                   |                  | 衍生利益金<br>(仟元)     |           |           |           |              |                                       |
|                   | 4.技術移轉<br>(應用技術) | 件數                |           |           |           |              |                                       |
|                   |                  | 授權金(仟元)           |           |           |           |              |                                       |
|                   |                  | 衍 生 利 益 金<br>(仟元) |           |           |           |              |                                       |
|                   | 5.可移轉<br>產業技術    | (1)技術(件數)         |           |           |           |              |                                       |
|                   |                  | (2)品種/系<br>(件數)   |           |           |           |              |                                       |
| C 產學研<br>合作       | 6.促成合作<br>研究     | 件數                |           |           |           |              |                                       |
|                   |                  | 金額(仟元)            |           |           |           |              |                                       |
|                   | 7.促成投資           | 件數                |           |           |           |              |                                       |
|                   |                  | 投資金額<br>(仟元)      |           |           |           |              |                                       |
|                   | 8.促成取得<br>業界科專   | 件數                |           |           |           |              |                                       |
|                   |                  | 業界投資金額<br>(仟元)    |           |           |           |              |                                       |
| 9.其他指標<br>(請自行命名) |                  | (請自填)             |           |           |           |              |                                       |

### (三) 政策面

| 目標達成程度<br>項目 |        |        | 申請預<br>估數 | 期中<br>達成數 | 期末<br>達成數 | 結案後半年<br>達成率 | 備註<br>(說明未達成原因或其他詳細資料) |
|--------------|--------|--------|-----------|-----------|-----------|--------------|------------------------|
| A 服務         | 1.技術服務 | 次數     |           |           |           |              |                        |
|              |        | 收入(仟元) |           |           |           |              |                        |



|                   |                  |        |  |  |  |  |  |
|-------------------|------------------|--------|--|--|--|--|--|
| 便民                | 2.諮詢服務           | 次數     |  |  |  |  |  |
|                   |                  | 收入(仟元) |  |  |  |  |  |
| B<br>政策<br>推動     | 3.協助政府推動<br>(件數) | (1)政策  |  |  |  |  |  |
|                   |                  | (2)法規  |  |  |  |  |  |
| C<br>技術<br>效益     | 4.整治技術提升(%)      |        |  |  |  |  |  |
|                   | 5.整治成本降低(%)      |        |  |  |  |  |  |
|                   | 6.提升能源效率(%)      |        |  |  |  |  |  |
| 7.其他指標<br>(請自行命名) |                  | (請自填)  |  |  |  |  |  |



**三、請依前述學術面、產業面、政策面等預期量化成果，具體敘明研究成果對本署政策推動之助益。（200 字為限）**

**學術面(如國內外研討會、期刊投稿件數、或人才培育碩博士生說明)**

本計畫已於 2021 投稿 2 篇研討會論文至國內研討會(第 33 屆環工年會暨各專門學術研討會-土壤與地下水污染研討會)，其中一篇論文獲得大學生專題論文-特優論文獎肯定，計畫完成後，預計可投稿至國際知名期刊 1 篇，目前期刊論文正在撰寫中，本計畫已積極培育碩士生 3 人與大學生 1 人，預計未來可成為土壤與地下水整治技術之專業人才。

**產業面(如合作研發產業、申請專利、洽談技術移轉廠商件數說明)**

由於是第一年執行土壤及地下水整治基金研究型計畫，尚無規劃與產業面的鏈結，但未來可與相關產業合作研發與申請專利。本研究室將持續開發系統簡易且節能的去離子系統，希望未來有機會能於業界推廣使用。

**政策面(如整治費用降低、特定污染物整治效益提升、或提供政府作為監測/管制標準查核、場址管理等政策及法規研訂之參考)**

本計畫為低能耗、可循環使用之系統，預期可有效降低整治費用；政府推廣永續農業概念，若能有效使用此低能耗去離子系統，除可有效移除地下水之氨氮與硝酸氮，同時此系統擁有將收集的氨氮與硝酸氮轉變為液態氮肥之潛力，除可避免農業過度施用肥料，且能更有效利用地下水資源；此外，此系統可針對特定污染物選擇性移除，故對特定污染物之整治效率可望提升。