

國立臺灣大學工學院化學工程學系



碩士論文

Department of Chemical Engineering

College of Engineering

National Taiwan University

Master Thesis

非均相離子交換膜之製備及其電透析效能之評估

Preparation of Heterogeneous Ion Exchange Membranes

and Evaluation of Their Electrodialysis Performance

江得榮

Te-Jung Chiang

指導教授：王大銘博士

Advisor: Da-Ming Wang, Ph.D.

中華民國 103 年 7 月

July 2014



國立臺灣大學碩士學位論文
口試委員會審定書

非均相離子交換膜之製備及其電透析效能之評估
Preparation of Heterogeneous Ion Exchange Membranes
and Evaluation of Their Electrodialysis Performance

本論文係江得榮君 (R01524028) 在國立臺灣大學化學工程學系、
所完成之碩士學位論文，於民國 103 年 7 月 31 日承下列考試委員審
查通過及口試及格，特此證明

口試委員：

王大銘

(簽名)

(指導教授)

賴君美

陳銘文

刘文龍

李瑞宏

王大銘

(簽名)

系主任、所長

(是否須簽章依各院系所規定)




致謝



六年了，是啊，我在這如此熟悉的校園中一待就是六年，最後還是不免來到該道別的時候，回首過去這兩年雖短，卻真可謂我目前人生中最大的轉捩點。想當初從專題開始因跟隨張景凱的腳步進入了幾乎一無所知的薄膜世界—膜分離實驗室，在洪爺學長的指導下開始接觸成膜機制，讓我見識到嚴謹的研究與學以致用的境界，也同時發現原來實驗室的氣氛可以既嚴謹認真又如此快樂開懷，這種種因素如此吸引著我，因此最後決定做為 MSL 的一員，在這裡開啟非學生也非上班族的研究生活。

談起正式進入膜分離實驗室成為碩士生的生活，我真的很感謝能遇到王大銘老師這位貴人，老師對於研究的嚴謹態度、運用所學基礎的思考與推論，以及對學生們研究的不吝指導與做人處事的方式都對我的想法有著深遠的影響；另外特別感謝老師在我家逢變故時給予極大的援助，讓我可以不必受經濟因素勞心勞力，依然可以過著正常的學生生活，研究得以順利完成，於此謹致上由衷的敬意與感激。另外也要感謝賴君義教授、陳欽文董事長、李魁然教授、劉文龍博士各位口試委員的不吝指教與熱心提點，使得這份論文可以更完整豐富，於此同時表達謝意。

同時也要感謝陪伴我度過兩年碩士生活的實驗室夥伴們：洪爺學長、雄爺學長、順良學長、憲哥學長、培根學長、大毛學長、猩猩學長、小昱學長、詩晴學姐、郁評、千瑜、逸惟、佳耘。謝謝你們不論是在研究、課業的指導幫助，生活上的陪伴，閒聊時的搞笑話語，一同打球的歡笑，小正太小蘿莉們的分享，還有世界最好吃的蛋糕。感謝粉粒體實驗室的正妹學姐簡綉雲與陳俊吉先生在儀器原理上的指導，謝學真教授實驗室兩位同屆帥哥的協助紓壓與借用導電度計，吳乃立教授實驗室與何國川教授實驗室慷慨的借用電極，以及借給我們 ED 的呂幸江教授。



另外我一定要特別感謝以下的死黨朋友們，鄭凱文、劉宇騏、王宏偉、王哲祥與陳逸恬，多謝你們在我最後超苦悶心煩意亂壓力超大的時候可以陪我一起抱怨一起胡言亂語抒解壓力，以及陪伴一起喝酒、吃飯共度碩士生活的 Deron's family 的各位(篇幅問題不一一點名)，雖然大家接下來會走向各自不同的人生道路，但是我一定不會忘記你們的!!

最後的最後要感謝我的家人，謝謝你們每天晚上對於晚歸的我的關心，最後的幾個月也盡量將家中雜事一手包辦，讓我可以無後顧之憂的在研究上進行衝刺，謹以此論文獻給最親愛的家人與所有幫助過我的貴人們，因為有你們/妳們我才能順利的完成學業與這份論文，非常謝謝你們!!

摘要




目前台灣的工業用水仍有過半比率來自於企業自行取水的方式，由於對於低鹽度鹹水而言，逆滲透處理成本過高且水回收率較低，不符合工業用水的需求與經濟效益，而電透析技術對於大部分水中污染物的分離效果幾乎可達與逆滲透相同的水準，且離子交換膜的壽命與操作容忍度皆優於逆滲透膜，因此發展電透析製水的技術已逐漸受到業界的重視。目前市售的離子交換膜依然有均相膜價格較高與非均相膜電阻過大的缺點，因此發展出成本低且具低電阻的離子交換膜是目前的重要課題。

本研究使用聚氯乙稀(PVC)做為黏結劑，以四氫呋喃(THF)做為溶劑，混入市售的陽離子交換樹脂 Amberjet 1200H 或陰離子交換樹脂 Amberjet 4200Cl，再利用乾濕兩步驟綜合製程來製備非均相陰陽離子交換膜。為了改善非均相離子交換膜電阻過高、導電度不足的缺陷，本研究嘗試改變製膜配方的比例與製程中的溶劑揮發時間，並於自製陰離子交換膜中改變添加氯化十六烷基三甲基銨(CTAC)分子的比例。

實驗發現樹脂顆粒大小改變時，對於薄膜含水量與離子交換容量雖然沒有明顯影響，卻在導電度方面則有明顯效應，樹脂顆粒變小可將整體薄膜導電度提升至 2 倍甚至 3 倍以上。當樹脂比例增加時，薄膜的含水量、離子交換容量與導電度都會隨之提升；改變 CTAC 的比例時，則發現添加 CTAC 首先會使薄膜導電度、含水量與離子交換容量同時急遽下降，直到持續增加至 2wt% 後才開始有所回升，但整體仍略低於添加前的數值。若改變製程中的溶劑揮發時間，則可發現隨著溶劑揮發時間增加，薄膜表面與內部的孔洞與孔隙度會逐漸減少，使得整體薄膜呈現較為緻密的結構，同時導電度也逐漸降低，兩者間是否有直接關係仍須探討。

最後本研究使用自製的非均相膜進行電透析程序操作去除氯化鈉溶液中的離子以製備純水。選用樹脂比例 70wt%、攪拌時間 8 天(平均粒徑約 5 μ m)、揮發時間



15 分鐘的自製非均相陰陽膜與市售商業均相陰陽膜進行電透析實際操作比較。操作條件為進料濃度約 3wt%、固定電壓 10V、流速 1L/min、室溫下操作 4 小時。結果顯示自製非均相膜在電透析操作前期有較快的除鹽速度，120 分鐘時即達到了 99% 的除鹽率，淡水導電度降至 0.336mS/cm，已達到工業用水甚至自來水的標準，到操作後期則以商業均相膜的整體去鹽率略高 0.63%，自製非均相膜與商業均相膜之整體除鹽率皆可達 99% 以上。經由調整配方與製程變數，自製的非均相離子交換膜可提升導電度進而加快電透析操作的除鹽製水速度，並成功將鹽份幾乎移除。

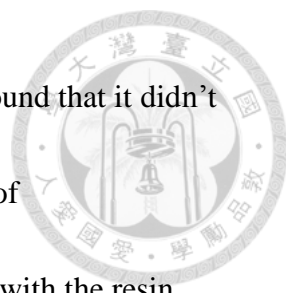
關鍵詞：電透析、非均相離子交換膜、聚氯乙炔、樹脂顆粒大小、氯化十六烷基三甲基銨、揮發時間

Abstract



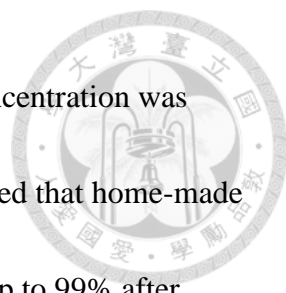
For industry in Taiwan, there is still over half of industrial water is obtained voluntarily. Because of the higher expense and lower water recovery of Reverse Osmosis (RO) technique, this treatment wouldn't be cost-effective for the demands of industry. Gradually, they put emphasis on the Electrodialysis(ED) technique, which has longer operating life, higher tolerance and that also almost has the same ability to remove pollutants in water. Nowadays, the commercial ion exchange membranes still have drawbacks in their high price of homogeneous membranes and low conductivity of heterogeneous ones. There's no doubt that research and development of improved ion exchange membranes is an important issue.

We used the polyvinylchloride (PVC) as binder, which can dissolve in tetrahydrofuran (THF), then blended the grinded resin into the solution. The pattern of commercial cation exchange resin is Amberjet 1200H, and for anion exchange resin is Amberjet 4200Cl. Subsequently, we used the dry-wet two-step process to prepare our heterogeneous membranes. In order to improve the low conductivity of our membranes, we try to change the weight ratio of resin in solid, the particle size of resin, the solvent evaporation time of process and the weight ratio of cetyltrimethylammonium chloride (CTAC) in anion exchange membranes.



By experiment, when we tried to change resin particle size, we found that it didn't make any difference to the water content and ion exchange capacity of membranes. However, the membrane conductivity changed intensely with the resin particle size. As the size of resin became smaller, the membrane conductivity can even increase by 2 to 3-folds. Furthermore, we also found that the water content, ion exchange capacity and conductivity of home-made membranes increased as the weight ratio of resin increased. As we increased the weight ratio of CTAC, the conductivity and water content of membranes decreased intensely until the ratio exceeded 2wt%. The conductivity, water content and ion exchange capacity started to increase when the CTAC was added more than 2wt%, these results, however, were still lower than that before adding CTAC. If we change the evaporation time of solvent, we can find that as the evaporation time became longer, the cavities and the gap between PVC and resins gradually became smaller. The longer evaporation time, the denser membrane structure, and therefore decreased the conductivity of membranes.

At last, we applied home-made heterogeneous ion exchange membranes to electro dialysis in order to remove the ion in sodium chloride solution and produce pure water. We chose the membranes that were made by blending 70wt% resin, stirred 8 days (mean diameter was about 5 μ m), evaporation time was 15 minutes to compare the efficiency of electro dialysis with commercial homogeneous ones. These experiments



were conducted under fixed voltage 10V, flow rate 1L/min, input concentration was about 3wt% for 4 hours under room temperature fixed. Results revealed that home-made membranes had faster desalting rate in the early stage of operation, up to 99% after operated 120 minutes; furthermore, the conductivity of diluate decrease to 0.366mS/cm, which reached the criteria of industrial water and running water. However, in the later stage, the rejection of commercial membranes showed 0.63% higher than home-made membranes. The rejection of home-made heterogeneous membranes and commercial homogeneous ones can both reach over 99%. By adjusting recipe and factors of preparation process, we successfully increased the conductivity of home-made ion exchange membranes, and therefore increase the speed of removing ions and water production; almost all the ions in solution were removed.

Keywords: electrodialysis, heterogeneous ion exchange membrane, polyvinylchloride, particle size of resin, cetyltrimethylammonium chloride, evaporation time

目錄



致謝	i
摘要	iii
Abstract	v
目錄	viii
圖目錄	x
表目錄	xiv
第一章 緒論	1
第二章 文獻回顧	7
2.1 離子交換膜簡介	7
2.2 離子交換膜分類	9
2.3 非均相離子交換膜製備	10
2.3.1 樹脂與高分子黏結劑的效應	11
2.3.2 溶劑效應【18】	13
2.3.3 添加物(Addtives)效應	13
2.3.4 製作程序的效應	15
2.4 薄膜性能測定	17
第三章 實驗方法	20
3.1 實驗藥品	20
3.2 設備與儀器	21
3.3 實驗步驟	23
3.3.1 薄膜製備	23
3.3.2 薄膜性能測定	25

3.3.3 電透析應用測試.....	33
第四章 結果與討論.....	37
4.1 樹脂顆粒大小的影響.....	37
4.2 樹脂比例的影響.....	52
4.3 界面活性劑(CTAC)比例的影響.....	60
4.4 製程—溶劑揮發時間的影響.....	65
4.5 自製非均相膜與商業均相膜比較.....	71
4.6 電透析測試.....	82
4.6.1 自製非均相陽膜加商業均相陰膜與商業均相陰陽膜操作結果比較與討論.....	82
4.6.2 自製非均相陰膜加商業均相陽膜與商業均相陰陽膜操作結果比較與討論.....	86
4.6.3 自製非均相陰陽膜與商業均相陰陽膜操作結果比較與討論.....	89
第五章 結論.....	96
參考文獻.....	98
附錄.....	104



圖目錄



第一章

Fig.1-1 Overview of water usage in Taiwan at 2012. 【1】 1

Fig.1-2 Schematic diagram showing the irreversible energy losses in electro dialysis and reverse osmosis as a function of feed solution salt concentration. 【4】 4

Fig.1-3 Water desalination costs as a function of the feed solution concentration for ion exchange, electro dialysis, reverse osmosis, and distillation. 【4】 4

第三章

Fig.3-1 Picture of LAB-scale electro dialysis system and DC power supply. 22

Fig.3-2 Procedures of preparing heterogeneous membranes. 24

Fig.3-3 Schematic drawing of the test cell cross-section used for the impedance measurements. 【9】 28

Fig.3-4 The Nyquist diagram of resistance and capacity units and their combination:(a)simple resistance; (b)simple capacity; (c)series connection; (d)parallel connection. 【34】 30

Fig.3-5 The Nyquist diagram of two equivalent circuits. 【34】 31

Fig.3-6 Schematic diagram illustrating the principle of an electro dialysis stack design. 【9】 34

Fig.3-7 Calibration curve of NaCl solution at 25°C 36



第四章

Fig.4-1 Schematic diagram of two types of ion exchange resin.....	37
Fig.4-2 Mean diameter of resin correspond with the stirring time.	39
Fig.4-3 Waxy riceflour particle size distribution of with dry-milling and wet-milling methods. 【46】	41
Fig.4-4 Resin size effect on membrane water content.....	44
Fig.4-5 Resin size effect on membrane ion exchange capacity.....	47
Fig.4-6 The Schematic diagram of charged tunnel in ion exchange membranes:	48
Fig.4-7 Resin size effect on membrane conductivity.....	51
Fig.4-8 Resin ratio effect on membrane water content and their linear fitting.	53
Fig.4-9 Resin effect on membrane ion exchange capacity and their linear fitting.	56
Fig.4-10 The Schematic diagram of charged tunnel in ion exchange membranes:	57
Fig.4-11 Resin ratio on membrane conductivity.....	59
Fig.4-12 Molecule diagram of CTAC.....	60
Fig.4-13 CTAC ratio effect on membrane water content.	62
Fig.4-14 CTAC ratio effect on membrane ion exchange capacity.	63
Fig.4-15 CTAC ratio effect on membrane conductivity.	64
Fig.4-16 Surface SEM pictures of different solvent evaporation time.	67
Fig.4-17 Cross-section SEM pictures of different solvent evaporation time.	68

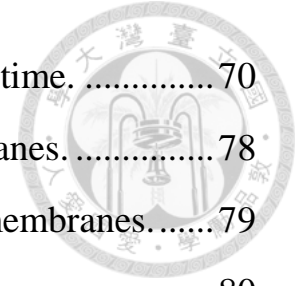


Fig.4-18 Pore distribution of different solvent evaporation time.	70
Fig.4-19 Surface SEM pictures of cation exchange membranes.	78
Fig.4-20 Cross section SEM pictures of cation exchange membranes.	79
Fig.4-21 Surface SEM pictures of anion exchange membranes.	80
Fig.4-22 Cross section SEM pictures of anion exchange membranes.	81
Fig.4-23 Concentration change in dilute cells.	84
Fig.4-24 Concentration change in brine cells.	85
Fig.4-25 Concentration change in dilute cells.	87
Fig.4-26 Concentration change in brine cells.	88
Fig.4-27 Concentration change in dilute cells.	91
Fig.4-28 Concentration change in brine cells.	91
Fig.4-29 Concentration change in dilute cells at later operation stage.	92

附錄

Fig.A1-1 Particle diameter distribution of Amberjet 1200H resin after after knife milling.	106
Fig.A1-2 Particle diameter distribution of Amberjet 1200H resin after after knife milling.	107
Fig.A2-1 Particle diameter distribution of Amberjet 1200H resin after stirring one day.	109
Fig.A2-2 Particle diameter distribution of Amberjet 1200H resin after stirring two days.	110
Fig.A2-3 Particle diameter distribution of Amberjet 1200H resin after stirring four days.	111
Fig.A2-4 Particle diameter distribution of Amberjet 1200H resin after stirring six days.	112

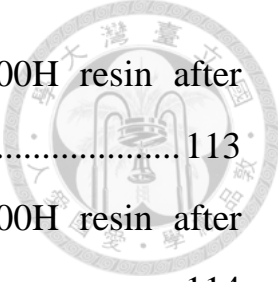


Fig.A2-5 Particle diameter distribution of Amberjet 1200H resin after stirring eight days.	113
Fig.A2-6 Particle diameter distribution of Amberjet 1200H resin after stirring ten days.	114
Fig.A2-7 Particle diameter distribution of Amberjet 1200H resin after stirring twelve days.	115
Fig.A2-8 Particle diameter distribution of Amberjet 1200H resin after stirring fourteen days.....	116
Fig.A3-1 Change of sample weight percent with different temperature. .	117
Fig.A3-2 Change of sample weight percent with different temperature. .	118
Fig.A5-1 Particle diameter distribution of PVC(Mw~62000).	120
Fig.A7-1 Intrusion and extrusion curves for membranes prepared with 2mins evaporation time.	122
Fig.A7-2 Intrusion and extrusion curves for membranes prepared with 5mins evaporation time.	123
Fig.A7-3 Intrusion and extrusion curves for membranes prepared with 10mins evaporation time.	124
Fig.A7-4 Intrusion and extrusion curves for membranes prepared with 15mins evaporation time.	125

表目錄



第一章

Table 1-1 Evaluation of pollutants removing efficiency of different water treatment units. 【3】	3
Table 1-2 Properties of commercial ion-exchange membranes 【5】	6

第四章

Table 4-1 Mean diameter of resin correspond with the stirring time	39
Table 4-2 Resin size effect on membrane water content	43
Table 4-3 Resin size effect on membrane ion exchange capacity	46
Table 4-4 Resin size effect on membrane conductivity	50
Table 4-5 Resin ratio effect on membrane water content	53
Table 4-6 Resin effect on membrane ion exchange capacity	56
Table 4-7 Resin ratio on membrane conductivity	59
Table 4-8 CTAC ratio effect on membrane water content	62
Table 4-9 CTAC ratio effect on membrane ion exchange capacity	63
Table 4-10 CTAC ratio effect on membrane conductivity	64
Table 4-11 Solvent evaporation time effect on membrane conductivity	66
Table 4-12 Membrane porosity of different solvent evaporation time	70
Table 4-13 Comparison of conductivity of cation exchange membrane	72
Table 4-14 Comparison of conductivity of anion exchange membrane	72
Table 4-15 Comparison of water content of cation exchange membrane	74
Table 4-16 Comparison of water content of anion exchange membrane	74

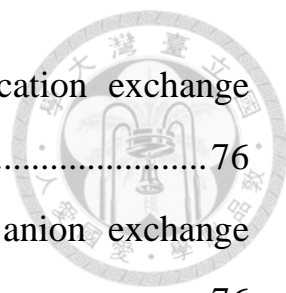


Table 4-17 Comparison of ion exchange capacity of cation exchange membrane.....	76
Table 4-18 Comparison of ion exchange capacity of anion exchange membrane.....	76
Table 4-19 Concentration change in dilute cells.....	83
Table 4-20 Concentration change in brine cells.....	84
Table 4-21 Concentration change in dilute cells.....	86
Table 4-22 Concentration change in brine cells.....	87
Table 4-23 Concentration change in dilute cells.....	90
Table 4-24 Concentration change in brine cells.....	90
Table 4-25 Membrane potential, transport number and permselectivity of cation exchange membranes.	93
Table 4-26 Membrane potential, transport number and permselectivity of anion exchange membranes.	94

附錄

Table A1-1 Diameter data of Amberjet 1200H resin after knife milling .	105
Table A1-2 Diameter data of Amberjet 1200H resin after knife milling .	107
Table A2-1 Diameter data of Amberjet 1200H resin after stirring one day	108
Table A2-2 Diameter data of Amberjet 1200H resin after stirring two days	110
Table A2-3 Diameter data of Amberjet 1200H resin after stirring four days	111
Table A2-4 Diameter data of Amberjet 1200H resin after stirring six days	112

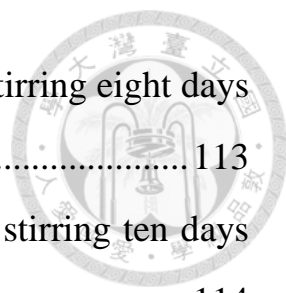


Table A2-5 Diameter data of Amberjet 1200H resin after stirring eight days	113
Table A2-6 Diameter data of Amberjet 1200H resin after stirring ten days	114
Table A2-7 Diameter data of Amberjet 1200H resin after stirring twelve days.....	115
Table A2-8 Diameter data of Amberjet 1200H resin after stirring fourteen days.....	116
Table A4-1 Polystyrene solvents and non-solvents solubility parameters δ 【47】	119
Table A5-1 Diameter data of PVC($M_w \sim 62000$)	120
Table A6-1 Density of Amberjet 1200H, Amberjet 4200Cl and PVC	121

第一章 緒論



台灣由於降雨分布不均以及地形地勢險峻的關係，可保留並加以使用的水資源並不豐沛，可利用水量僅占降雨量約 20% 左右。據經濟部水利署用水統計，民國 101 年的全國總用水量約 17300 百萬噸，其中農業用水占 72.3%、生活用水占 18.4%、工業用水占有約 9.3% 的使用量(見 Fig.1-1)。其中工業用水的主要水源又可分為自來水源以及自行取水，由於自來水源有限定配額，一般工業區在申請用水時往往必須自行找水源，故雖然工業用水總量有逐年增加的趨勢但自來水總供應比率卻沒有成長，由統計資料可知民國 101 年的工業用水量約有 51.0% 來自於自行取水的途徑，由自來水的供應量則為 49.0%，顯示仍有一半以上的工業用水來源必須自行解決【1】，工業自行取水的來源不外乎來自於河川地表水、撥用農業灌溉用水、地下水或是廢水回收等【2】，雖然這些水源的鹽度普遍較低，但做為工業用水仍需要進一步的處理程序，加上近年來環保議題與地下水超抽等相關難題不斷，為求供給足夠的工業用水，發展出廢水處理與回收再利用的技術有其急迫性與必要性。

用水量單位：億立方公尺

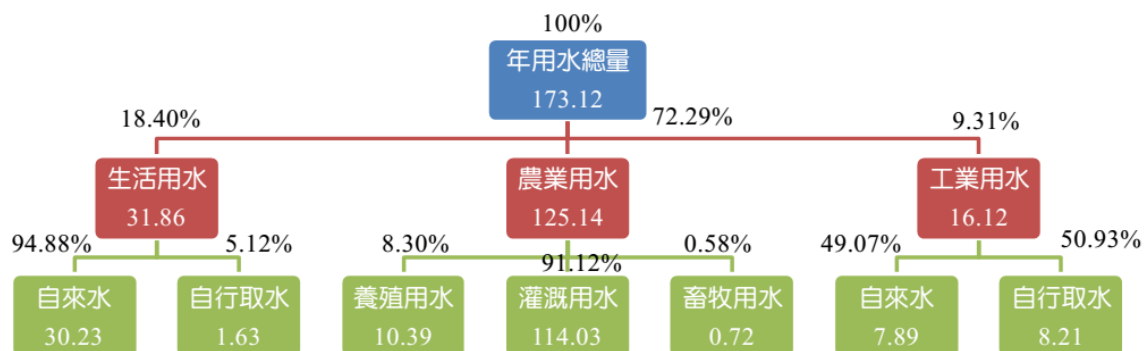
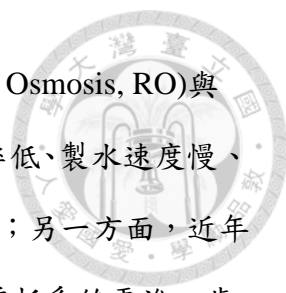


Fig.1-1 Overview of water usage in Taiwan at 2012. 【1】



目前應用於水處理除鹽的薄膜技術市佔率以逆滲透(Reverse Osmosis, RO)與電透析(Electrodialysis, ED)居前二名,然而 RO 技術仍有水回收率低、製水速度慢、薄膜成本高、易產生結垢(Scaling)而阻塞、前處理需求高等缺點;另一方面,近年來隨著電透析系統的改良,配合上自動化程序的控制,可讓電透析系統更進一步設計為倒極式電透析(Electro-Dialysis Reversal, EDR),由於 EDR 每隔一定時間將兩端電極互換,能自動清洗離子交換膜表面上的結垢,增加電透析系統的操作穩定性與壽命。而且離子交換膜比起 RO 膜有著較好的物理性及抗化性,也對雜質、膠質及細菌的容忍度較 RO 膜為高。Table 1-1 【3】列出各水處理單元移除不同污染物的效果比較,顯示 ED 對於大部分污染物的分離效果都可達到與 RO 幾乎同等的程度。

若以操作時能量的損耗做比較,因 RO 的能量損耗於水分子通過薄膜時所造成的摩擦力,故能量的損耗與進料鹽度沒有直接關係;ED 的能量損耗則主要是來自離子通過交換膜時的摩擦力,因此離子的濃度/進料的鹽度會幾乎與能量的損耗呈現線性正相關的關係。從示意圖 Fig.1-2 中可以看出來隨著進料鹽度的增加,ED 系統的能量損耗會線性成長;而 RO 系統則與進料鹽度無關;另外,從 Fig.1-3 中可見各種除鹽程序對進料鹽度的成本變化比較,其中 RO 與 ED 部分幾乎與其能耗呈現相同的趨勢。因此考慮能耗或操作成本,在低鹽度進料時,ED 相較於 RO 更為合適,而超過一定鹽度範圍後,則是以 RO 較為適合做為處理系統【4】。前部分所提及之工業自行取水來源多為低鹽度水源,因此使用 ED 做為工業用水的處理程序顯然較 RO 更具經濟效益。



Table 1-1 Evaluation of pollutants removing efficiency of different water treatment units. 【3】

單元 污染物	加藥 沉澱	砂 濾	超微細 篩機	表面 過濾	活性碳 吸附	浮 除	硝化 脫硝	加 氯	臭 氧	UV 殺菌	UV +雙氧水	芬頓 法	M F	U F	N F	R O	離子交 換樹脂	電透 析	加藥 軟化	奈米 活性碳電極
細菌	+	○	○	○	+	○	*	+	+	+	+	+	+	+	+	+	*	+	*	*
原蟲	+	+	+	+	+	+	*	○	+	+	+	*	+	+	+	+	*	+	*	*
病毒	*	*	*	*	○	*	*	+	+	+	+	○	○	+	+	+	*	+	*	*
大於 10µm 顆粒	+	+	+	+	+	+	*	*	*	*	*	*	+	+	+	+	+	+	○	*
小於 10µm 膠體	○	○	+	+	+	+	*	*	*	*	*	*	+	+	+	+	○	+	*	*
色度	+	*	*	*	+	*	*	○	+	○	+	+	○	○	+	+	*	○	*	*
BOD	+	○	○	○	+	*	○	○	○	○	+	○	○	○	+	+	*	○	*	*
COD	+	○	○	○	○	○	○	○	+	○	+	+	○	○	+	+	○	○	*	*
氮	*	*	*	*	○	○	+	○	○	*	*	○	*	*	+	+	+	○	*	*
磷	+	○	○	○	○	○	○	*	*	*	*	*	+	+	+	+	*	+	+	*
重金屬	+	*	*	*	*	○	*	*	*	*	*	*	*	*	+	+	+	+	+	*
鹼度	○	*	*	*	*	○	*	*	*	*	*	*	*	*	+	+	+	+	*	+
二價以上離子	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	+	+	+	+	+	+
一價離子	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	○	+	+	+	+	+
溶解性有機物	*	*	*	*	+	*	*	*	+	*	+	○	*	*	○	+	*	*	*	*
微量毒性物質	*	*	*	*	○	*	*	*	○	*	+	*	*	*	○	+	*	*	*	*

註：「+」：可有效去除；「○」：具移除效果但較不顯著；「*」：不具效果或缺乏研究資料

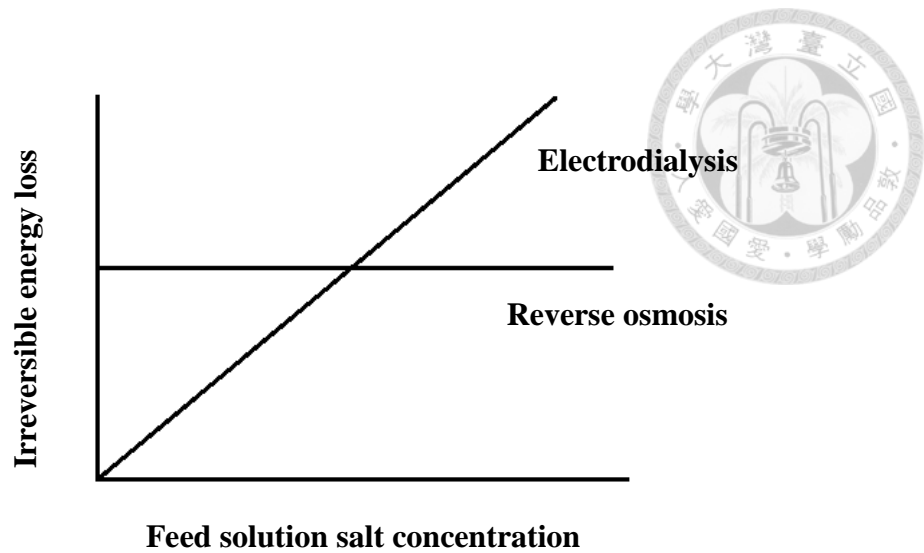


Fig.1-2 Schematic diagram showing the irreversible energy losses in electrolysis and reverse osmosis as a function of feed solution salt concentration. [4]

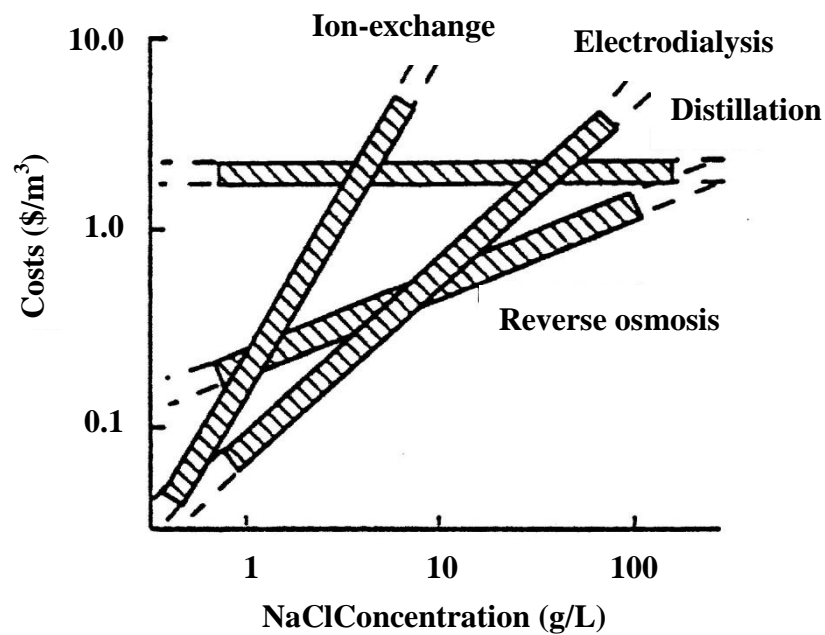



Fig.1-3 Water desalination costs as a function of the feed solution concentration for ion exchange, electrolysis, reverse osmosis, and distillation. [4]

目前 ED 系統已有成功商業化並運用於地下水、河川水與廢水的脫鹽處理的案例，因此利用高回收率及低能源消耗的 ED 系統，於回收處理工業廢水有著極高的



潛力，因此為尋求更具有經濟效益的水處理技術，工業界逐漸開始重視近年來逐漸成熟的電透析系統。目前商業化的均相離子交換膜(Homogeneous ion exchange membranes)中，仍以 Dupont 製造的均相薄膜 Nafion[®] 導電效果最佳，但是製備困難、生產成本過高；非均相離子交換膜(Heterogeneous ion exchange membranes)則是通常有電阻過大的缺點，所需整體電壓較高、耗能較大。至今依然有許多研究正嘗試利用成本較低的材料製備均相或非均相離子交換膜，試圖將生產成本部分降低，而非均相離子交換膜的製備程序相較於均相膜簡單許多，生產成本也較為低廉，且擁有較好的機械強度，若能改善電阻過大的主要缺點，即有機會取代目前商業化的產品，Table 1-2【5】中列舉近年常見的商業膜與其重要性質。

因此本研究嘗試改變非均相離子交換膜的製膜配方：使用不同混合比例(樹脂與黏結劑)、不同的樹脂顆粒大小，以及製程上成膜固化部份分為兩步驟製程，並改變溶劑之揮發時間。希望可以經由改變配方與製程找出最佳的變因組合，得以改善傳統上膜電阻過高的缺點，進而製出能與市面上商業膜效率匹敵的非均相膜。

Table 1-2 Properties of commercial ion-exchange membranes [5]

Membrane	Structure properties	Ion-exchange capacity (meq/g)	Thickness (mm)	Water content (%)	Area resistance* (Ω cm ²)	Permselectivity** (%)
<i>Tokuyama Soda Co. Ltd. Japan</i>						
Neosepta CMX	Cation, PS/DVB	1.5-1.8	0.14-0.20	25-30	1.8-3.8	97
Neosepta AMX	Anion, PS/DVB	1.4-1.7	0.12-0.18	25-30	2.0-3.5	95
Neosepta CMS	Cation PS/DVB	2.0	0.15	38	1.5-2.5	-
Neosepta ACM	Anion PS/DVB	1.5	0.12	15	4.0-5.0	-
<i>Asahi Glass Co. Ltd. Japan</i>						
CMV	Cation PS/DVB	2.4	0.15	25	2.9	95
AMV	Anion PS/butadiene	1.9	0.14	19	2.0-4.5	92
HJC	Cation heterogeneous	1.8	0.83	51	-	-
<i>Ionics Inc., USA</i>						
61CZL386	Cation heterogeneous	2.6	0.63	40	9	-
103PZL183	Anion heterogeneous	1.2	0.60	38	4.9	-
<i>Dupont Co., USA</i>						
Nafion 117	Cation fluorinated	0.90	0.20	16	1.5	97
Nafion 901	Cation fluorinated	1.1	0.4	5	3.8	96
<i>RAI Research Corp., USA</i>						
R-5010-H	Cation LDPE	0.9	0.24	20	8.0-12.0	95
R-5030-L	Anion LDPF	1.0	0.24	30	4.0-7.0	83
R-1010	Cation fluorinated	1.2	0.10	20	0.2-0.4	86
R-1030	Anion fluorinated	1.0	0.1	10	0.7-1.5	81
<i>Institute of Plastic Materials, Moscow</i>						
MA-40	Anion	0.6	0.15	17	5.0	95
<i>CSMCRI, Bhavnagar India</i>						
IPC	Cation LDPE/HDPE	1.4	0.14-0.16	25	1.5-2	97
IPA	Anion LDPE/HDPE	0.8-0.9	0.16-0.18	15	2.0-4.0	92
HGC	Cation, PVC Heterogeneous	0.67-0.77	0.22-0.25	14	4.0-6.0	87
HGA	Anion, PVC Heterogeneous	0.4-0.5	0.22-0.25	12	5.0-7.0	82

Measured : *0.5 M NaCl and **0.1/0.01 M NaCl at 25 °C.

第二章 文獻回顧




2.1 離子交換膜簡介

隨著薄膜分離技術的研發與進步，薄膜分離程序已經漸漸可以與高耗能、高汙染、高成本的傳統分離程序競爭。應用的範疇有逆滲透、電透析、微濾(Microfiltration)、納濾(Nanofiltration)、超濾(Ultrafiltration)、滲透蒸發、燃料電池、人工腎臟等等，在工業以及人們的日常生活中已不可或缺。而在眾多薄膜種類中，離子交換膜更是廣泛的應用於各式除鹽、電解質分離與濃縮、電化學程序中，如：電透析、擴散透析(Diffusion dialysis)、作為固態電解質應用於電解(Electrolysis)及電池程序等等。

離子交換的現象最初是由 H.P. Thompson 以及 J.T. Way (1850)注意到了在土壤中硫酸銨具有的離子吸附作用，這項發現導致之後無機的離子交換物質的發展，在不久後有機的離子交換樹脂問世，也間接促成了之後非均相離子交換膜的產生【6】。

離子交換薄膜理論基礎可追溯至 Ostwald (1890)所提出因電解質濃度差而產生的”膜電位(Membrane potential)”假設。不久之後 Donan (1911)便證實了這項假設，同時發展出描述濃度平衡的數學模型，提出了”Donnan exclusion potential”奠定了離子交換膜的發展基礎。

離子交換膜的誕生，則是以 Michaelis 以及 Fujita (1925)所製出的均相的膠棉膜為首，陸續有 Sollner (1932)提出同時含有正負電荷的鑲嵌膜(Mosaic)與兩性膜(Amphoteric)、基於工業需求 (1940)發展的酚醛縮合型膜以及不久後由 Helfferich (1962)提出的主流聚苯乙烯交聯二乙烯基苯薄膜等等的產生，但由於這些當時的薄膜電阻仍然太高，無法發展於工業應用。



直到 1950 年代，Juda 和 McRae (1950)以及 Winger et al. (1953)才發展出高選擇性、低電阻的非均相薄陽離子交換膜與均相的陰離子交換膜，配合之前 Meyer 和 Strauss (1940)所提出的電透析程序基礎，自此時工業電解質溶液的除鹽與濃縮程序迅速發展，薄膜研發也有了長足的進步：1960 年代 Asahi 公司首先發展出海水除鹽程序、倒極式電透析(EDR)也在隨後不久被發明 (1969)、由杜邦公司發明，至今仍然為主流商業化膜的 Nafion[®] (1970)、Chlanda (1976)發展出的雙極膜(bipolar) 等等，發展至近期離子交換膜的應用已不侷限於水處理方面，甚至在食品、藥物處理與生技方面也有發展潛力【4】【7】。

理論上來說，一份成功且理想的離子交換膜應該要具有以下幾個性質【6】：

1. 低電阻：越低的電阻可以讓程序所需要的驅動力(如：電壓)以及能耗減少，能源可以有更好的使用效率。
2. 高選擇性：最理想的情況為帶有同性電的離子不能通過，只能通過帶有異性電荷的離子，達到純化或濃縮效果。
3. 良好的機械性質：良好機械強度可以穩定維持外型不受外界濃度差影響，並承受長時間操作，減少更換以及損壞的成本。
4. 穩定的化學性質：運作 pH 範圍廣(0~14)，可以承受強氧化劑的影響，避免薄膜本身產生化學變化而影響效能。

然而不幸地，這些性質彼此之間往往有著相反的趨勢，如擁有良好的機械性質往往就同時會有較高的電阻；想要較低的電阻，就要犧牲掉機械性質或是部分的選擇性，因此在製作離子交換膜時，必須考量其應用目標，在較為需要的性質中做折衷取捨。



2.2 離子交換膜分類

離子交換膜可以內含的電荷類型、基材種類或是膜結構上的不同進行區分。

大體來說，主要還是根據膜內的離子交換基團所帶電荷(Ion exchange groups)，分為陽離子交換膜與陰離子交換膜兩大類。陽離子交換膜內含帶有負電的基團，如： $R-SO_3^-$ ， $R-C_6H_4O^-$ ， $R-PO_3^{2-}$ ， $R-PO_3H^-$ ， $R-COO^-$ ，可以讓陽離子通過而阻隔陰離子；相反的，陰離子交換膜則是帶有正電的基團，如： $R-NH_3^+$ ， $R-NRH_2^+$ ， $R-NR_2H^+$ ， $R-NR_3^+$ ， $R-SR_2^+$ ， $R-PR_3^+$ ，可以使陰離子通過而阻隔陽離子【6】【7】。

更進一步討論膜內的結構，即可分成均相離子交換膜與非均相離子交換膜，其主要不同之處為薄膜的製程。均相膜以化學鍵結方式將帶電荷基團與膜基材做結合，擁有較為均勻的化學結構，而非均相膜則是利用物理混合的方式將帶電基團混入基材內，故有著不連續相的化學結構。

而 Molau (1981)則依據薄膜異質性的程度(Degree of heterogeneity)做了以下五種分類【4】【5】，由完全均相至完全非均相依序為：1.均相膜(Homogeneous)； 2.共聚膜(Interpolymer)； 3.微觀非均相接枝和嵌段聚合物膜(Microheterogeneous graft- and block-polymer)； 4.蛇籠型膜(Snake in the cage)； 5.非均相膜(Heterogeneous)。

一般而言，均相膜的電化學性質比非均相膜好，而機械性質與化學穩定性較非均相膜差；製程方面均相膜較為複雜繁瑣且成本較高，非均相膜則相對單純許多，成本較低。本研究就非均相離子交換膜的製程、描述其特性與應用為主，故接下來僅介紹非均相膜之製備方式。



2.3 非均相離子交換膜製備

非均相離子交換膜具有不連續相的結構特點，基本上由帶有離子交換基團的離子交換樹脂(Resin)粉末粒子嵌入(Embedded)作為黏結劑(Binder)不導電的惰性高分子構成。離子交換樹脂可為有機或是無機成分，帶有帶電的官能基團(Functional groups)如：磺酸根($-\text{HSO}_3^-$)、胺基($-\text{R}_3\text{N}^+$)等；為了製程上的便利性，黏結劑通常使用熱塑性的有機高分子，不過無機材料也可以取代，常用的有機高分子則有：聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚氯乙烯(PVC)、聚碳酸酯(PC)等工程塑膠【6】。

非均相離子交換膜的製備方法比起均相離子交換膜較為簡單，常見的製備方法有以下四種【8】：

1. 將離子交換樹脂和作為連結劑的熱塑性高分子混合，然後在適當的高溫高壓環境底下，將前述混合物以研光(Calendering)、擠出(Extruding)或壓縮(Compression moulding)的方式加工成型，業界製程上以此法為大宗。
2. 將離子交換樹脂懸浮於溶有惰性(Inert)高分子的溶液中，將此溶液刮(Casting)成薄膜，直接等待溶劑揮發固化成型。
3. 將離子交換樹脂懸浮於溶有惰性高分子的溶液中，將此溶液刮成薄膜，再將刮成之薄膜浸泡於非溶劑中使薄膜固化成型。
4. 分散離子交換樹脂於液態的高分子單體中或是未固化的液態高分子內，後來在模具內進行聚合與固化反應。

一般來說，非均相離子交換膜中的樹脂大小粒徑要介於200mesh至400mesh(約小於 $50\mu\text{m}$)，且所占比例(resin : binder)要高於65%以上才會呈現較低的電阻，較有工業應用價值【9】。然而在導電性較好的條件下，薄膜呈現的機械性質通常較差，尤其是當樹脂比例越高時，薄膜越容易澎潤，結果不只機械性質較差，連帶整體選擇滲透性(Permselectivity)也會變差。

為了改善這個問題，讓黏結劑進行交聯反應(Cross-linking)或是選擇有更好機



械性質的高分子【8】都可限制澎潤問題，此外也可以外加上強化機械性質用的纖維層(Woven fabric)，或是將高分子部分包含於離子交換樹脂中，造成樹脂中產生一些微晶(Microcrystalline)區域【9】。

基本上來說，非均相離子交換膜較差的電化學性質一直是此類離子交換膜的主要缺點，以下針對薄膜製備上各成分與製程的效應以及文獻上常用以提高薄膜效能的方法做一些整理。

2.3.1 樹脂與高分子黏結劑的效應

1. 樹脂比例與粒徑效應

樹脂的比例與其粒徑大小對於非均相膜的性質有著非常重要的影響。Punita V. Vyas et al.的研究與 R. K. Nagarale et al.的文獻整理中皆提到【5】【10】【11】，隨著樹脂所佔比例增加，造成樹脂相較為均勻(Homogeneous)而呈現接近均相膜的特性，且樹脂為連續相時因其機械強度較差，因此薄膜能夠承受的破裂強度(Bursting strength)與整體的機械強度漸趨下降。另外隨著樹脂粉粒徑變小變細，會使樹脂相分佈得更加均勻，使得膜的性質更加接近均相膜，故機械性質略差。

當樹脂的比例提高時，整體的面電阻(Areal resistance)會變低，離子交換容量(Ion exchange capacity)跟著提升。同時造成薄膜的結構較為鬆散，遇水澎潤時會產生些許的細微裂縫可以助於離子的傳輸，故導電性會提升，但過大的裂縫會造成離子選擇性(Selectivity)會變差【12】【13】。

當樹脂的粒徑越小時，可接觸的表面積會因此提升，可使用的基團數量也因此變較多，而且分布較均勻也會使得整體薄膜的性質較接近均相膜，導電性質比較好。值得一提的是，Punita V. Vyas et al.，R. K. Nagarale et al.與 G. S. Gohil et al.等人【5】【10】【11】【14】也發現當樹脂的粒徑較小時，可以稍微承受因提升比例而機械性質變差的負面效應，其詳細原因尚待深入探討。

總結來說，樹脂比例越高、粒徑越小則薄膜的導電性質較好，但機械性質相對較差，所以在製作非均相離子交換膜時，在機械性質以及導電性質之間的取捨，找出適合的比例與粒徑大小是個很重要的議題。



2. 高分子與混合效應

不同的高分子作為黏結劑/基材也會對於薄膜的效能造成影響，Karel Bouzek et al.的研究團隊【8】發現以不同彈性係數(Elasticity modulus)的高分子作為黏結劑時，具有較高彈性係數的高分子會限制樹脂的吸水量，故澎潤程度以及離子交換容量和導電度都會下降，另一方面高分子薄膜本身的內部結構也會因為其機械強度增加而較不易產生裂縫，這不利於離子的傳輸，故交換容量以及導電度也都跟著下降。

高分子與樹脂粒子之間的交互作用也對於離子的傳輸效果有著間接的影響：高分子緊密包圍樹脂會造成孤立的效應，減少有效接觸面積，粒子之間的傳導作用會受到限制；而適合的孔隙度可以對於離子的傳輸較有幫助。

文獻中常用來作為黏結劑的高分子材料有以下幾種：polyvinyl chloride(PVC)最常用為黏結劑，具有彈性、耐用以及不錯的化學與生物耐性；Polycarbonate(PC)則對於溫度與物理衝擊有一定程度的抵抗能力，且分子結構擁有不錯的吸附性質，因此可以有較好的靜電吸引力【15】；Styrene-butadiene-rubber(SBR)擁有良好的透過性且有抗磨損的能力【16】。由於高分子種類不同會伴隨著各自的性質與影響，有時單一高分子的系統並無法滿足需求，於是 A. R. Khodabakhshi et al.與 S. M. Hosseini et al.等研究中嘗試將高分子各自的優勢合併，產生了高分子混合如：PVC 混 SBR【16】、PVC 混 PC【15】、PC 混 SBR【17】等混合系統。

然而在 A. R. Khodabakhshi et al.的研究【15】中發現 PVC 與 PC 混參的系統會有所得失，可能因為高分子鏈段的熱運動程度有所差異，較硬(Rigid)難以旋轉的高分子如 PC，混參後會使得膜內自由空間(Free space)與孔洞減少；若進一步提升混

參比例時則會產生分子鏈的不連續性，反而使得膜內孔洞與裂縫增加，這些現象都間接影響了水含量、離子交換容量、電阻與透過選擇性等重要性質的變化。而且 PC 本身為較脆的材料，故隨著混入比例的增加，機械性質會明顯變差。



2.3.2 溶劑效應【18】


在溶劑揮發與相分離製程中，溶劑是一個很重要的角色，其種類與混合比例亦會影響薄膜的效能。S. M. Hosseini et al.在 Tetrahydrofuran(THF)與 Dimethylformamide(DMF)的混合溶劑系統中發現，當 DMF 的比例提升時，樹脂顆粒會聚集(Aggregation)而產生較多孔洞與裂縫，提升其澎潤程度而影響透過選擇性。他們認為這是因為 DMF 相較於 THF 的揮發度較低，故溶劑揮發時樹脂粒子有足夠的時間可以移動而聚集。

雖然孔洞多使離子容易進入膜內進行交換；但是樹脂的聚集又會造成部分的基團受到遮蔽或孤立，離子無法進行交換。在此二效應的相互競爭影響之下，造成離子交換容量的變化較為複雜。另外孔洞與裂縫的增加，也會造成整體比表面積(Specific surface area)提升，使得整體的表面交換基團密度(Surface charge density)下降。此額外效應使得薄膜先因為孔洞變多而降低阻力，而後因基團密度減少的影響而電阻上升、離子透過性則下降。

2.3.3 添加物(Additives)效應

1. 添加水溶性添加劑的效應【19】

離子交換膜的結構內的些許微小裂縫可以做為幫助離子傳導的通道，因此為了提升整體的導電度，Jan Schauer et al.的團隊嘗試加入水溶性的添加劑後，如



Poly(ethylene glycol-ran-propylene glycol)，再進一步浸泡於過量的水裡，結果發現也可以明顯提升導電度。研究認為由於添加劑比例的提升，表面孔隙度增加使得離子的通過比較容易，導電度也因此提升，不過添加劑的效果在薄膜的截面部分並不明顯。但當添加比例超過一定的比例(8wt%)之後，導電度會不增反減，他們推測可能是因為添加劑的比例過高，孔隙度太大，造成一些樹脂粒子被沖洗流失，故導電度降低。這同時很可能會犧牲了薄膜的選擇性，孔隙度變大代表的可能是在阻隔離子的效果變差，在應用方面是個嚴重的缺點，因此在導電度以及選擇性上面要做一個抉擇。

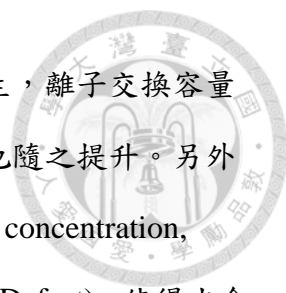
2. 添加塑化劑(Plasticizer)的效應

有時會在黏結劑內添加塑化劑，希望能夠提升其加工可塑性，也可同時達到限制澎潤程度的效果，不過塑化劑的含量比例以及本身的性質都會對薄膜的性質造成影響。Rakesh Kumar et al.的研究團隊就發現在三醋酸纖維素(Cellulose triacetate, CTA)作為基材的陰離子交換膜中，塑化劑的黏度上升會阻礙離子與水分子擴散的速率，而當電介質系數上升時整體擴散速率又會提升；另外隨著塑化劑含量的增加，薄膜表面的粗糙度也跟著提升。【20】

在機械性質方面，Shailaja Donempudi et al.則發現在PVC薄膜的系統中，拉伸強度(Tensile strength)與伸長量(Elongation)會在塑化劑添加比例達到特定含量範圍時(17.5-20wt%)達到最適應用的機械條件，之後急遽變差；而且隨著分子側鏈的長度越長，其拉伸強度會越差，可承受的伸長量則相對較長。【21】

3. 加入界面活性劑(surfactant)的效應【22】

A. R. Khodabakhshi et al.等人嘗試加入帶有相同交換基團的介面活性劑，如Sodium dodecyl sulphate(SDS)，發現加入SDS可以減少分子與粒子間的表面張力，使樹脂均勻的分布，提升導電面積、含水量、交換容量、透過選擇性與導電性質。



但同時也使得溶劑揮發的速度減慢，造成樹脂粒子聚集現象產生，離子交換容量與含水量明顯下降，造成薄膜電位與透過選擇性的下降，電阻也隨之提升。另外當介面活性劑的濃度進一步提高達臨界微胞濃度(Critical micelle concentration, CMC)時，其分子會自然聚集形成微胞，破壞薄膜結構造成缺陷(Defect)，使得含水量、透過率與導電度提升，透過選擇性下降。

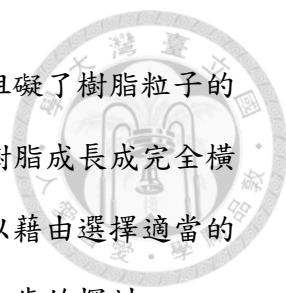
除了以上提及的幾種添加物外，也有研究嘗試過加入奈米碳管(Carbon nanotube ,CNT)【17】【23】、活性碳(Activated carbon)【24】【25】、氧化劑【26】或奈米粒子【16】【27】等，有些具有吸附性，有些本身具有容納水分子的空間，有些則是與樹脂粒子同樣具有親水的能力。雖然種類繁多，其結果卻有明顯的一致性：添加物的改善效果會在其特定濃度時達到最高點，超過後就會漸漸失去效果，甚至有害而無益。然而添加物濃度因其種類而各有不同，故需要多次嘗試才能找出最適配方。

2.3.4 製作程序的效應

1. 外加電場的效應【28】【29】

Y. Oren et al.使用外加交流電電場的製程，利用對於帶電粒子的作用力，可使樹脂粒子在鑄膜液(Casting solution)還未固化前順著電場的方向做長鏈狀排列，形成一個比較良好的離子傳導路徑。前者與 V. Shapiro et al.的研究結果皆發現經過電場處理後薄膜的導電度與離子交換容量會大幅提升，但此效應只在低樹脂比例時較明顯，隨著樹脂比例的上升，提升的效果逐漸消失。由於樹脂比例高會造成整體薄膜機械性質差的缺點，故可能利用電場改善低樹脂比例時的電化學性質，同時達到較好的機械強度。電場也並非越大效果越好，當電場超過 600 到 800V/cm 的大小之後，對於導電度的提升效果就漸漸趨緩。

作者認為之所以電場的效應沒辦法反應出理論計算值可能是因為樹脂粒子間



的接觸方式，或是接觸面積並非理想；或是整體鑄膜液的黏度阻礙了樹脂粒子的移動；也可能是固化的或是電場處理的時間不夠長，不足以讓樹脂成長成完全橫跨膜兩面的長鏈，而只是較沒效果的多條短鏈。雖然後兩點可以藉由選擇適當的高分子與樹脂粒子或是溶劑來克服，不過在文獻中並沒有做進一步的探討。

2. 凝膠法(Gelation)與溶劑揮發法(Solvent evaporation)的比較【30】

前面有提過非均相離子交換膜常見的四種製程，其中實驗室中較常用的是凝膠法與溶劑揮發法，不同製程的薄膜具有不同程度的性質。M. Y. Kariduraganavar et al.的研究指出，在凝膠法的程序中，樹脂粒子會因為浸泡而膨潤，因此造成膜內有較大的孔洞分佈以及多餘空間與縫隙，薄膜能吸附較多水分，而完全揮發法則會產生較小的孔洞分佈，較緻密的膜結構，故吸附的水分較少。在低樹脂比例時因為凝膠法具有較大孔洞與縫隙，使得整體離子傳輸阻力較小，故離子交換容量較大、電阻較小。隨著樹脂比例的增加，雖然可明顯看出揮發法的阻力隨之下降，而凝膠法卻因為過大的孔洞造成樹脂粒子逸出而未有明顯的改變。

在選擇性方面，凝膠法比起揮發法很明顯有著孔洞分佈過大的劣勢，造成膜電位、離子傳輸數目與透過選擇性都較揮發法低。特別值得注意的是：揮發法形成的孔洞分佈非常的小，幾乎僅靠孔洞大小就有一定程度的選擇性，故增加離子交換基團的效應不明顯，同時也會有電阻大的隱憂。



2.4 薄膜性能測定

離子交換膜與其他高分子薄膜最大的不同點就是其內部的帶電基團，而隨著不同薄膜製程與其成分比例等因素的影響，帶電基團的種類、數量、分布情況以及吸附水分子的能力都可能會有不同，進而對離子交換膜展現的性質造成顯著的差異。故為了對不同離子交換膜做比較，研究上常用以下幾個項目作為評價離子交換膜性質優劣的指標：1.水含量(Degree of swelling)； 2.離子交換容量(Ion exchange capacity, IEC)； 3.膜電位(Membrane potential)/離子傳輸數目(Ion transport number)/透過選擇性(Permselectivity)； 4.電阻(Membrane resistance)/導電度(Conductivity)；5.機械強度(Mechanical strength)等等。這些指標都直接或間接的影響了離子交換膜的應用效能，而且各項之間並非獨立的參數，往往會無法兼具各優點而需要取捨與妥協，接下來將簡單整理各指標間的意義、影響以及量測時應注意的條件。

離子交換膜的澎潤程度不只決定膜的機械強度與尺寸的穩定性(Dimensional stability)，同時也會影響膜對離子的透過選擇性，以及膜電阻與通透量。帶電基團的本質、數量，高分子的親疏水程度與樹脂間的交互作用，以及樹脂本身交聯的程度與薄膜整體的均一程度都會影響薄膜的澎潤程度。此外，澎潤的環境也會造成很顯著的影響，如溶液的濃度、電解質離子的種類【9】等等，因此在實驗上測定水含量時，一般都使用去離子水做為澎潤的溶液以避免離子的影響。

離子交換容量可直接反映膜內可使用的交換基團數量，以及不同種基團交換能力的強弱差異，幾乎所有離子交換膜的性質，如導電性或選擇與透過性都會受影響，是個非常重要的參考指標。一般以強酸鹼滴定的方式測定，並假設離子交換基團平均分布於膜內各處，因此以毫莫耳(milli-mole)/克表示之。由於離子交換的程序無法立即達到完全交換的平衡狀態，故測定的準確度與基團的離子交換平衡時間有很大的關聯，以商業化薄膜來說，平衡的時間通常在數分鐘內完成。其

中弱酸或弱鹼基團無法以單純強酸鹼滴定方式測定，須以其他類型溶液的滴定得之【4】【5】【9】。

在電化學的應用(如：電透析)方面，膜電阻幾乎是決定主要能源成本的關鍵因素。膜電阻主要由離子交換容量以及離子在膜內的移動能力決定，其中離子在膜內的移動能力則會受到離子的本質(如：電荷數、水合半徑)、薄膜水含量以及離子與交換基團間的親和力影響，因此測電阻時使用的溶液濃度與離子種類會重大影響所得到的測量結果【9】，文獻上的研究常以 0.5M NaCl 溶液或 KCl 溶液作為測量使用的電解質溶液【4】【5】【6】【31】。膜電阻通常以面電阻($\Omega\text{-cm}^2$ or $\Omega\text{-m}^2$)或以導電度(S/cm or S/m)來表示。一物體的電阻(R)與電阻率(ρ)、長度(L)成正比，與截面面積(A)成反比，其數學方程式如(2-1)式所示：

$$R = \rho \times \frac{L}{A} \quad (2-1)$$

又導電度(σ)為電阻率的倒數，故可將測得之電阻代入(2-2)式計算得物體導電度：

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{L}{A \times R} \quad (2-2)$$

薄膜之選擇性的定義是在一定的驅動力之下，特定物質的質量通量與總物質質量通量的比值，在離子交換膜的系統中，其透過選擇性即為反離子(Counter-ion)傳輸所形成電流量與總通過電流量的比值，可由下列選擇透過性的定義式計算而得【9】：

$$P^m = \frac{t_{\text{cou}}^m - t_{\text{cou}}}{t_{\text{co}}} \quad (2-3)$$

同時，離子傳輸數目也可做為表示離子交換膜選擇程度的指標。測量方式有兩種，一為直接計算出真實離子動態情況下傳輸的數量，經由定義式計算得真實的選擇性(True permselectivity)；另外是直接測量膜電位，經由簡化後的近似式計算得視選擇性(Apparent permselectivity)。因為後者較為簡易，故最常做為測量選擇性的方式，為避免陰陽離子移動能力差異的影響，故較常使用溶液 NaCl 溶液與 KCl

溶液【4】【31】。選擇性會影響電透析程序最後分離的效果，但極高的選擇性往往會也有極高的電阻，必須在應用方面做取捨。

根據不同的應用領域，會有其不同的重視指標，並非絕對性的相對優劣。如在電透析程序上：用在處理高鹽度濃滷水時，由於溶液電阻極低，因此低電阻薄膜就會較為適用；而如果處理低鹽度水淨化時，溶液電阻本身就很高，故薄膜之電阻變較為不重要，而需重視其選擇性。另外像在擴散透析(Diffusion dialysis)上，薄膜的離子通透量與分離係數便較受重視，另外在近年來發展的質子燃料電池的應用上，質子傳導的能力則會是其主要關心的性質【6】。考慮到實際應用的結果對於未來的改良與商業化潛力較有參考價值，因此本研究於最後部分使用電透析的測試結果作為不同膜之間的效能比較與參考。

第三章實驗方法



3.1 實驗藥品

1. 工業級強酸陽離子交換樹脂 (Industrial grade strong acid cation exchanger) 型號：Amberjet® 1200H，Rohm&Haas
2. 工業級強鹼陰離子交換樹脂 (Industrial grade strong base anion exchanger) 型號：Amberjet® 4200Cl，Rohm&Haas
3. 聚氯乙稀 (Poly(vinylchloride), PVC) $[\text{CH}_2\text{CHCl}]_n$ ：Ave. Mw~62000 ,Ave Mn~35000，Product No.：189588，Aldrich
4. 四氫呋喃 (Tetrahydrofuran ,THF) $(\text{CH}_2)_4\text{O}$ ：純度：ACS，Product No.：8498-08，Macron
5. 鄰苯二甲酸二異辛酯 (Bis(2-ethylhexyl) phthalate or Dioctyl phthalate ,DOP) $\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{COO})_2$ ：純度： $\geq 98\%$ ，Product No.：A10415，Alfa Aesar
6. 氯化鈉 (Sodium chloride) NaCl：純度： $\geq 99.8\%$ ，Product No.：31434，Sigma-Aldrich
7. 氫氧化鈉 (Sodium hydroxide) NaOH：純度： $\geq 98\%$ ，Product No.：30620，Sigma-Aldrich
8. 鹽酸 (Hydrochloric acid) HCl：純度： $\geq 37\%$ ，Product No.：30721，Sigma-Aldrich
9. 藻紅 B (Erythrosin B) $\text{C}_{20}\text{H}_6\text{I}_4\text{Na}_2\text{O}_5$ ：純度： $\geq 95\%$ ，Product No.：200964，Aldrich
10. 亞甲基藍水合物 (Methylene blue hydrate) $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{ClS} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ：純度：-，Product No.：M4159，Sigma
11. 氯化十六烷基三甲基銨 (Trimethylhexadecylammonium chloride or

Cetyltrimethylammonium chloride, CTAC) ($C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_3Cl$) : 純度 : 96% , Product No. : 41861 , Alfa Aesar

12. 聚(2,6-二甲基-1,4 苯醚) (Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) ,PPO)

【 $C_6H_2(CH_3)_2O$ 】_n : 純度 : - , Product No. : 181781 , Aldrich

13. 三氯甲烷 (Trichloromethane or chlorform) $CHCl_3$: 純度 : $\geq 99.8\%$, Product No. : 9180-03 , J.T.Backer

14. 商業陽離子均相膜 (Commercial homogeneous cation exchange membrane) :
from 徐銅文教授

15. 商業陰離子均相膜 (Commercial homogeneous anion exchange membrane) :
from 徐銅文教授

16. 商業陽離子非均相膜(Commercial heterogeneous cation exchange membrane) :
from 莊董事長

17. 商業陰離子非均相膜(Commercial heterogeneous anion exchange membrane) :
from 莊董事長

18. 商業陽離子非均相膜(Commercial heterogeneous cation exchange membrane) :
from 呂幸江教授

19. 商業陰離子非均相膜(Commercial heterogeneous anion exchange membrane) :
from 呂幸江教授

20. 去離子水

3.2 設備與儀器

1. 電透析薄膜分離系統 (LAB scale) (8cmx8cm each, 3pairs and the initial volume of ED tank is 2L) : BED1-4 , PCCell Gmbn, Heusweiler , Germany

2. 直流電源 (DC power supply) : GPR-3520HD , GW Instek , USA



Fig.3-1 Picture of LAB-scale electro dialysis system and DC power supply.

3. 流量計 (Flow meter) : 2L/min , 邁先生物科技顧問股份有限公司 , Taiwan
4. 電導度計 (Electrical conductivity meters) : COND 6+ , EUTECH , 全華精密股份有限公司代理
5. 膜厚計 (thickness gauge) : SM-1201 , TECLOCK , Japan
6. 恆電位儀 (Potentiostat) : SI 1287 , Solartron ,
7. 交流電阻抗分析儀 (AC impedance analyzer) : 1255B , Solartron ,
8. 電子天平 (Precision electronic balance) : HR120 , A&D , USA
9. 電子天平 (Precision electronic balance) : S-4002 , Denver Instrument (Sartorius) , Germany
10. 電磁加熱攪拌機 (Stirrer/Hot Plate) : PC-420 , CORNING , USA , 宏敦有限公司代理
11. 電磁加熱攪拌機 (Stirrer/Hot Plate) : C-MAG HS 7 , IKA , Germany , 宏敦有限公司代理



公司代理

12. 滴定管 (Buret) : model 50ml, class AS, PTFE stopcock , Witeg , Germany , 雲集

有限公司代理

13. 銀/氯化銀電極 (Ag/AgCl electrode) : MF-2020 , BASi , USA

14. 銀/氯化銀電極 (Ag/AgCl electrode) : 何國川教授實驗室自製 , Taiwan

Side by side cellx2 : 東光玻璃公司 , Taiwan

15. 三用電表 (Digital multimeter) : KILTER 249 , 連騰電錶廠 , Taiwan

16. 掃描式電子顯微鏡 (Scanning electron microscope ,SEM) : NovaTM NanoSEM 230 , FEI , USA

17. 水銀測孔儀 (Mercury Porosimeter) : Autopore 9520 , Micromeritics , USA

18. 雷射粒徑分析儀 (Laser Diffraction Particle Size Analyzer) : LS230 , Beckman Coulter , USA

3.3 實驗步驟

3.3.1 薄膜製備

製備步驟：

1. PVC 非均相陰陽離子交換膜

- (1) 將樹脂顆粒磨至平均粒徑小於 5 μ m(全部小於 20 μ m)。
- (2) 將各重量比例之磨好的樹脂粉與 PVC 加入適量(約 8 毫升)THF 內攪拌均勻直到 PVC 完全溶解，且樹脂粉均勻分散於溶液中。
- (3) 將 DOP 依 1ml:1g PVC 的比例加入上述溶液內並攪拌至均勻。
- (4) 將準備完成均勻狀態的鑄膜液立即倒於玻璃板上，以 300 μ m 的刮刀刮製成薄



膜。

(5) 薄膜置於室溫下空氣中待溶劑揮發 15 分鐘，再浸泡於去離子水中 24 小時。

(6) 將薄膜取出並浸泡於甲醇溶液中 24 小時。

(7) 將薄膜取出並浸泡於 0.5M NaCl 溶液中保存。

註：此處溶劑體積乃為適當溶液黏度而選擇，可依製程不同或需要黏度不同而改變其體積。

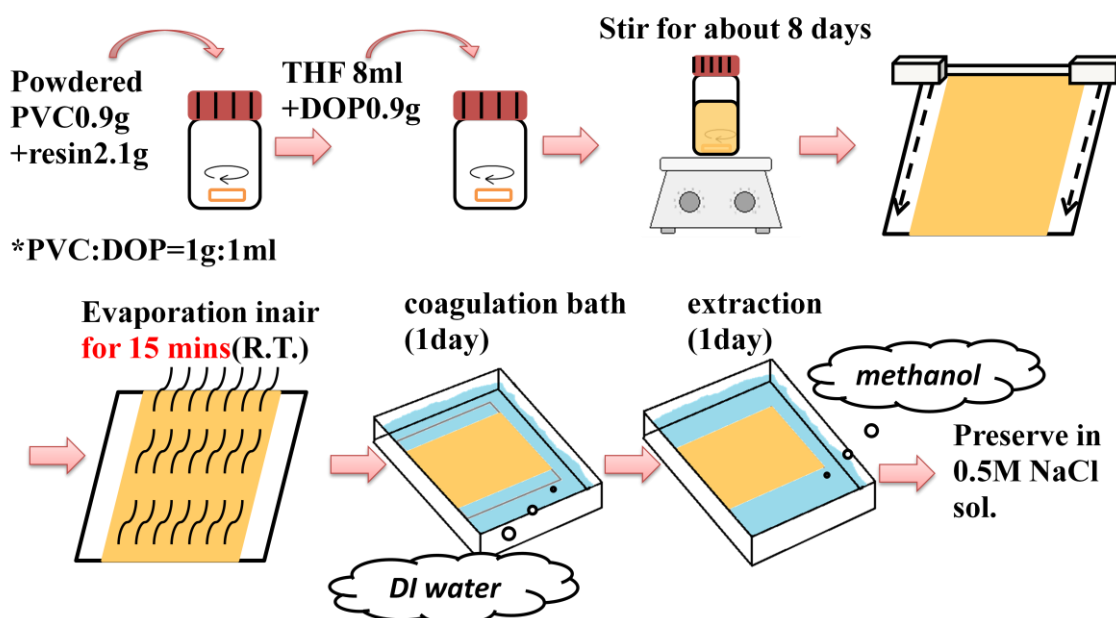


Fig.3-2 Procedures of preparing heterogeneous membranes.

2. 自製非均相陰離子交換膜添加 CTAC

與 PVC 膜製程大致上相同，僅將不同重量比例之 CTAC 加入上述步驟 4 完成之鑄膜液中再行攪拌均勻。

3. 改變樹脂粒徑大小、樹脂比例、揮發時間

分別改變第一部分的製程中 PVC 與樹脂混合的比例，或改變攪拌的時間，或改變溶劑揮發的時間，並刮置成膜後進行比較。



3.3.2 薄膜性能測定

在進行離子交換膜的性能指標測定之前，通常會優先檢測膜本身是否有明顯的缺陷(如：針孔(Pinhole))存在，若有缺陷則會使得接下來的性能測定結果失去可信度，應用方面也會產生與預期落差甚大的結果【4】。常見的缺陷簡易檢測方式是將潤濕的薄膜墊於易於潤濕的白紙上，再將有色染劑約 0.2%的 ErythrosinB 溶液(用於陽離子交換膜)或約 0.2%的 Methylene blue 溶液(用於陰離子交換膜)灑在膜面上，若最後無染料透過顯現於背後之白紙上，即表示沒有明顯的缺陷【4】【5】【9】，可繼續進行接下來的各指標測定。

1. 水含量

(1) 測量原理：

離子交換基團皆具親水性質，故浸泡於純水中時可以使用的基團將會吸附水分子，水分子會包圍基團並充滿膜內的孔洞與縫隙，故水含量會受到基團數量與膜內結構而影響，使得浸泡(澎潤)前後會因為水的進入而產生膜重量的改變。

(2) 測量步驟【4】【5】【9】：

- (i) 將待測膜浸泡於去離子水中 24 小時後取出。
- (ii) 迅速擦乾膜表面殘留的水滴後，以電子天平測得其澎潤重量 $W_{\text{wet}}(\text{g})$ 。
- (iii) 再將待測樣品置於 50°C 烘箱中乾燥 24 小時(直到重量不再改變)後取出，可測得其乾燥重量 $W_{\text{dry}}(\text{g})$ 。
- (iv) 經由測得的乾膜重以及濕膜重代入下式計算便可得離子交換膜之水含量：

$$\text{Water content (\%)} = \frac{W_{\text{wet}} - W_{\text{dry}}}{W_{\text{dry}}} \times 100\% \quad (3-1)$$



2. 離子交換容量

(1) 測量原理：

利用不同離子間的交換平衡，計算離子交換基團所吸附的離子數量，並假設所有基團皆已交換完成平衡，因此推得可使用之基團數量，對陽離子交換膜方式普遍以逆酸鹼滴定法(Back titration)為主，陰離子交換膜則通常使用沉澱滴定法/莫爾法(Mohr Titration)，並假設各離子交換基團平均分布於膜內各處，因此以平均毫莫耳(milli-mole)/克表示之。由於會受到基團交換能力強弱的影響，故針對強酸鹼與弱酸鹼基團各有不同的滴定溶液與方式。

(2) 測量步驟：

陽離子交換膜(逆酸鹼滴定法)【5】【31】【32】：

- (i) 將陽膜浸泡於 1M 至 2M 過量的 HCl 溶液中 24 小時，待其離子完全轉換為 H⁺ 型。
- (ii) 取出薄膜並以去離子水重複洗去多餘的酸，直到沖洗液經廣用試紙測試呈現中性為止。
- (iii) 將沖洗後的薄膜置入 50°C 烘箱中乾燥 24 小時(直到重量不再改變)後取出，可測得其乾燥重量 W_{dry}(g)。
- (iv) 接下來將膜浸泡於約 0.1M 50 毫升的 NaOH(in 5%wt NaCl)溶液中 24 小時，待其 H⁺離子完全與 Na⁺離子交換。
- (v) 將浸泡薄膜後的 NaOH 溶液取出 25 毫升，以約 0.1M 的 HCl 溶液進行酸鹼滴定(酚酞做為指示劑)測得酸鹼中和所需體積，進而推算浸泡前後之濃度變化量。
- (vi) 由滴定所得濃度變化量可推得膜內的基團數目 A(meq,毫莫爾當量)，經由(3-2)式即可計算出陽膜之離子交換容量：

$$\text{IEC}(\text{meq/g}) = \frac{A}{W_{\text{dry}}} \quad (3-2)$$



陰離子交換膜(沉澱滴定法)【4】【5】【6】【9】【32】【33】:

- (i) 將陰膜浸泡於 1M 至 2M 過量的 HCl 溶液中 24 小時,待其離子完全轉換為 Cl⁻ 型。
- (ii) 取出薄膜並以乙醇/去離子水溶液沖洗去多餘的酸,直到沖洗液經過廣用試紙測試呈現中性為止。
- (iii) 將沖洗後的薄膜置入 50°C 烘箱中乾燥 24 小時(直到重量不再改變)後取出,可測得其乾燥重量 $W_{\text{dry}}(\text{g})$ 。
- (iv) 接下來將膜浸泡於約 1M 50 毫升的 Na_2SO_4 溶液中 24 小時,待其 Cl⁻ 離子完全與 SO_4^{2-} 離子交換。
- (v) 將浸泡薄膜後的 Na_2SO_4 溶液取出 25 毫升,以約 0.1M 的 AgNO_3 溶液進行沉澱滴定(K_2CrO_4 做為指示劑)測得 AgCl 全數沉澱時所需的體積,進而推算 Cl⁻ 離子的濃度而推得膜內的基團數目 A,同樣代入(3-2)式即可計算出陰膜之離子交換容量。

3. 膜電阻/導電度

(1) 測量原理【9】:

一般來說,可以藉由通 DC 或著 AC 兩種方式來測量膜電阻,然而 DC 測量法中電流為單一方向,故無法避免膜表面產生濃度改變而極化的現象,而影響測定的準確度。為了避免此效應,便將 DC 電源改用 AC 電源取代,成為 AC 測量法。然而 AC 測量法可能會因為待測膜內部結構的影響,造成所得的電阻值通常較 DC 測量法為低,如非均相膜經由兩種方法所測得的電阻值差異就會比均相膜為大,且交流電源的頻率差異亦可能影響其測量結果。

近年來發展了更加穩定可靠的交流電阻抗譜法(Alternative current impedance),與 AC 測量法不同之處在於 AC 測量法的電流頻率是固定不變的,而交流電阻抗譜

可以改變其電流頻率並偵測不同電流頻率下所反映之阻抗值。其裝置是利用兩個鈍性電極夾住待測膜兩端，再外接至恆電位儀(Potentiostat)與交流阻抗分析儀(AC impedance analyzer)，經由分析儀所得之圖譜即可得知薄膜之電化學性質。

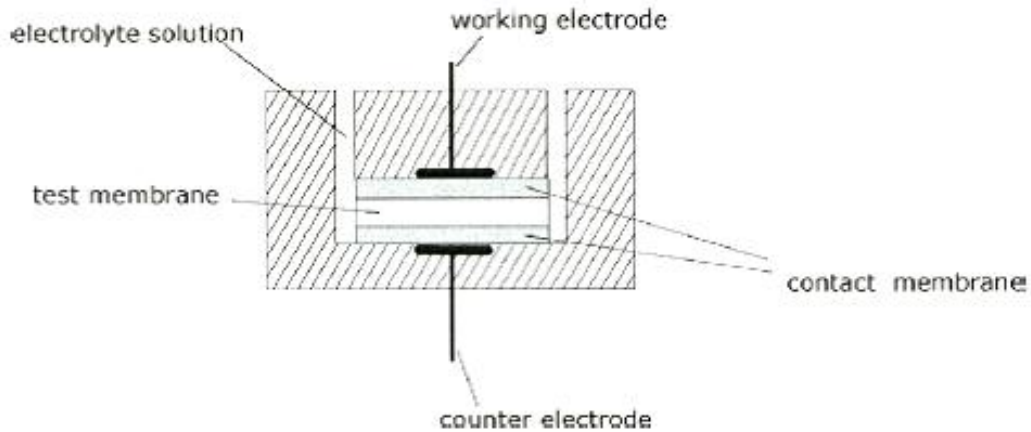


Fig.3-3 Schematic drawing of the test cell cross-section used for the impedance measurements. 【9】

在交流電系統(頻率 $f \neq 0$)中，同樣可以歐姆定律的定義方式將電流與電壓之間的關係定義阻抗函數 $Z(\omega)$ 如(3-3)式：

$$Z(\omega) = \frac{V(\omega)}{I(\omega)} \quad (3-3)$$

其中 $V(\omega)$ 與 $I(\omega)$ 的定義式如(3-4)與(3-5)式所示：

$$V(\omega) = V_0 \cos(\omega t) = V_0 e^{-i\omega t} \quad (3-4)$$

$$I(\omega) = I_0 \sin(\omega t + \varphi) = I_0 e^{-i(\omega t + \varphi)} \quad (3-5)$$

其中 φ 代表恆電位儀輸入電壓與回應電流之間的相位差， $\omega = 2\pi f$ (f 為頻率)，經過轉換整理後可得(3-6)式：

$$Z(\omega) = Z e^{-i\varphi} = Z \cos \varphi - i Z \sin \varphi \quad (3-6)$$

阻抗 Z 是由實部 $Z \cos \varphi$ 與虛部 $Z \sin \varphi$ 兩部分所組成的複數函數，實部代表電阻(R)元件，虛部代表了電容(C)、電感(L)元件，因此不同的相位差下阻抗會代表

不同的物理意義：當 $\varphi=0$ ，電阻本身即為阻抗值($Z=V_0/I_0=R$)，且與頻率無關，故於交流阻抗圖譜(Nyquist diagram)中為一實數軸上的點，如 Fig.3-4 (a)【34】。當 $\varphi=\pi/2$ ，此時阻抗為頻率與電容值的函數($Z=1/i\omega C$)，於阻抗圖譜上為虛數軸上的一條直線，如 Fig.3-4 (b)【34】。而在 $\varphi=-\pi/2$ 時，阻抗為頻率與電感值的函數($Z=i\omega L$)。

改變頻率時，由交流阻抗圖譜中的變化趨勢即可看出待測膜所表現的等效電路，因此可推得其帶電基團在膜內的分布情況。而離子交換膜並非僅存在電阻的效應，其表面的帶電基團亦會隨著電壓改變而使液膜界面上離子重新分佈，此效應與電容的行為極為相似，因此可以將離子交換膜考慮為電阻與電容組合的等效電路。如 Fig.3-4 (c)【34】所示，若交流阻抗圖譜顯示實部(電阻)與頻率變化無關，而虛部會隨著頻率的上升而減小，並在頻率極高時僅剩電阻的效應，則代表為電阻與電容串連的等效電路，可以(3-7)式表示之：

$$Z_{\text{total}}(\omega) = Z_1 + Z_2 = R + \frac{1}{i\omega C} \quad (3-7)$$

若是圖譜顯示 Fig.3-4 (d)【34】，在極低頻率時僅表現出電阻的效應，而隨著電流頻率逐漸提升至極高時，實部與虛部皆趨近於零，故整體阻抗漸趨為零，代表為電阻與電容並連的等效電路，可以(3-8)式表示之：

$$Z_{\text{total}}(\omega) = \frac{1}{Z_1} + \frac{1}{Z_2} = \frac{R}{(1 + \omega^2 R^2 C^2)} - i \frac{\omega R^2 C}{(1 + \omega^2 R^2 C^2)} \quad (3-8)$$

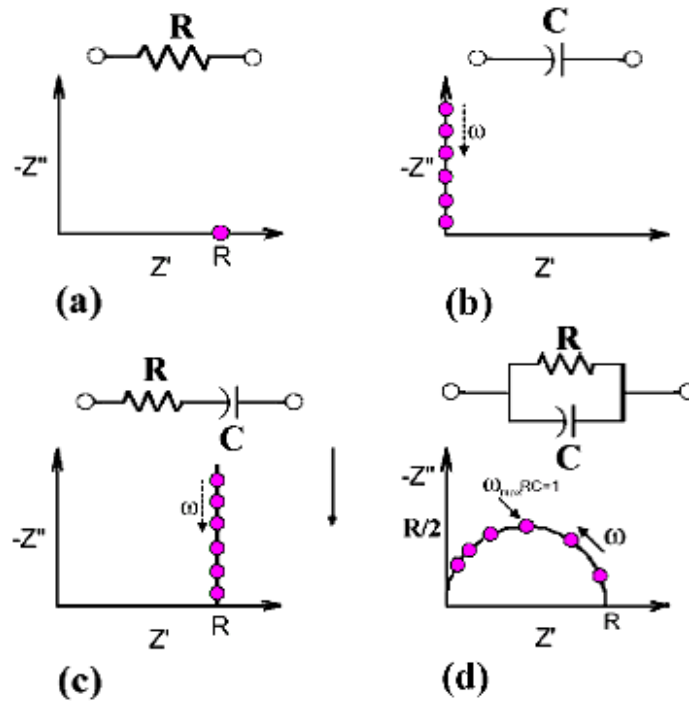


Fig.3-4 The Nyquist diagram of resistance and capacity units and their combination:(a)simple resistance; (b)simple capacity; (c)series connection; (d)parallel connection. 【34】

實際上測量時，薄膜對於離子移動的阻抗與電容效應，可用總體阻抗(Bulk resistance, R_b)與總體電容(Bulk capacity, C_b)來代表；而電荷轉移阻抗(Charge transfer resistance, R_{ct})則為電化學反應中電荷轉移所需的反應活化能；至於電極介面上的電雙層性質，可用電雙層電容(Double layer capacitance, C_d)來模擬之。以下 Fig.3-5 二圖為實際測量離子交換膜時常見的阻抗圖譜與其對應之等效電路【34】。

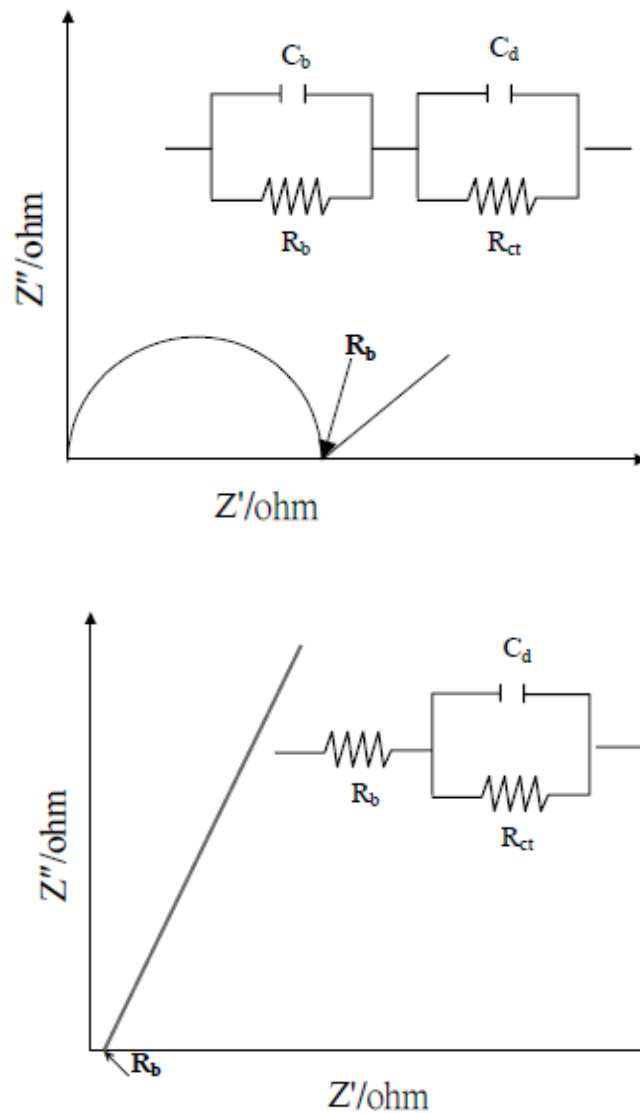



Fig.3-5 The Nyquist diagram of two equivalent circuits. 【34】

(2) 測量步驟：

本實驗使用之恆電位儀的型號為 Solartron SI 1287，交流阻抗分析儀為 Solartron 1255B。兩端電極為不銹鋼材質，直徑=1cm，截面積(A)=0.7854cm²。

- (i) 將恆電位儀與交流阻抗分析儀開機 10 分鐘後暖機完成。
- (ii) 開啟 ZPlot 與 ZView 軟體後，先將恆電位儀的四條電線依代碼依序連接至測試器測試，如有誤差則應檢查金屬接頭與電線是否有接觸問題，確認無明顯誤差後開始測試薄膜電阻。

- 
- (iii) 待測膜應先浸泡於 0.5M NaCl 溶液內 24 小時以上直至平衡【4】【5】【6】【31】。
- (iv) 取出平衡後的薄膜並測量其厚度(L)。
- (v) 以二電擊夾住開始測試，測量模式為定電壓模式(V=10mV)，電流頻率掃描範圍為 1~10⁵Hz。
- (vi) 將所得之交流阻抗圖譜分類並依其類型以線性或半圓趨近得其膜電阻(R)。
- (vii) 若需換算成導電度，則將厚度(L)、有效接觸面積(A)、膜電阻(R)代入(2-2)式，即可換算薄膜之導電度。

4. 透過選擇性/離子傳輸數目/膜電位

(1) 測量原理【4】【9】：

當離子交換膜的兩側接觸不同濃度的溶液時，會因為陰陽離子在膜中移動速度的差異與兩側離子濃度分布的差異而形成橫跨薄膜的電位差，此電位差是為由 Donnan exclusion 所造成的 Donnan potential 與離子的傳輸速度所造成的 Diffusion potential 總和。藉由測量此電位，代入 Nerst 方程式【35】中，即可求得視離子傳輸數目(Apparent transport number)：

$$E_{\text{measure}} = (2t_{\text{cou}}^m - 1) \left(\frac{RT}{nF} \right) \ln \left(\frac{C_1 \gamma_1}{C_2 \gamma_2} \right) \quad (3-9)$$

對於理論上理想的離子交換膜而言，其離子傳輸數目應等於 1，即可以完美的阻擋所有同電荷離子，其膜電位可將 $t_{\text{cou}}^m = 1$ 代入上式而得：

$$E_{\text{theory}} = \left(\frac{RT}{nF} \right) \ln \left(\frac{C_1 \gamma_1}{C_2 \gamma_2} \right) \quad (3-10)$$

其中， γ_1 與 γ_2 的值以 Debye-Huckel 方程式【36】求得後，將上述二式相除整理後可得下式：

$$t_{\text{cou}}^m = \frac{\frac{E_{\text{measure}}}{E_{\text{theory}}} + 1}{2} \quad (3-11)$$



再將上式代入選擇透過性的定義式中，即可得離子交換膜的視透過選擇性

(Apparent permselectivity)：

$$P^m = \frac{\frac{E_{\text{measure}}}{E_{\text{theory}}} + 1 - 2t_{\text{cou}}}{2t_{\text{co}}} \quad (3-12)$$

為了測量上的便利，測量透過選擇性的電解質溶液幾乎選用單一電荷的電解質，如 NaCl、KCl 等，其陰陽離子在溶液中的傳輸數目近乎相同，故可以將 t_{cou} 與 t_{co} 以近似值 0.5 代入，即可簡化上式如(3-13)式：

$$P^m \approx \frac{E_{\text{measure}}}{E_{\text{theory}}} \quad (3-13)$$

(2) 測量步驟【4】【5】：

- (i) 待測膜應先浸泡於 0.5M NaCl 溶液內 24 小時以上直至平衡。
- (ii) 測量膜電位，使用 side-by-side cell 夾住已平衡後的待測膜，並於兩室分別注入 0.1M(C_1) 與 0.01M NaCl(C_2)溶液，為避免邊界濃度的效應，使用攪拌子使溶液攪拌均勻。
- (iii) 將三用電表接上 Ag/AgCl 參考電極測得兩邊平衡(約 2 小時以後)時之電位差 (mV)，代入(3-13)式，再將 $\gamma_1=0.778$ 與 $\gamma_2=0.902$ 【36】代入(3-9)與(3-10)式可求得 t_{cou}^m 與 E_{theory} ，即可得視透過選擇性 P^m 。

3.3.3 電透析應用測試

1. 電透析原理：

電透析是在正負兩電極中間交錯置入陰陽離子交換膜形成數個隔間(Cell)，而後將欲處理溶液注入隔間中，並通過兩端電極施加電壓作為驅動力的水處理系統，如 Fig.3-6【9】所示。通電後溶液中的離子因電壓而驅動，陽離子開始會朝負極方向移動，陰離子會朝正極方向移動。然而在移動的過程中會經過離子交換膜，陽

離子可以輕鬆通過帶有負電的陽離子交換膜，卻會被帶有同樣正電荷的陰離子交換膜阻擋；同樣的，陰離子可以通過帶有正電的陰離子交換膜，會被帶有負電的陽離子交換膜阻擋。如下圖所示，隨著處理的時間增長，一半相間的(Alternate)隔間內會累積較多的離子，即為濃水室(Concentrate)，同時間一半隔間內的溶液則會剩下極少的離子，即為淡水室(Diluate)，因此而達到將離子分離並生產純水的目的。

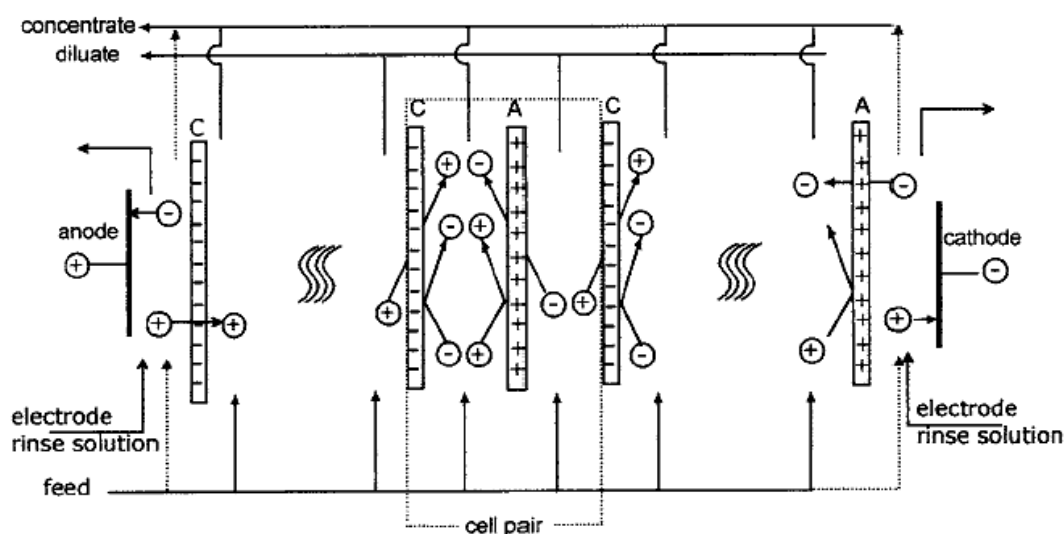


Fig.3-6 Schematic diagram illustrating the principle of an electro dialysis stack design. 【9】

通常我們會將一個膜組單元(Cell pair unit)定義為由陽離子交換膜加上淡水室以及陰離子交換膜加上淡水室，實際上應用的電透析系統膜組單元數量常常高達數十個甚至數百個。有時電極沖洗液(Electrode rinse solution)會為了避免產生氯氣而更換為其餘沒有氯離子的電解質溶液，而商業化膜組在大量處理濃滷水時則會將進料溶液取代微電極沖洗液，並隨著濃水室產物排放出系統【9】。

2. 參數影響：

電透析操作時會受到許多變因的影響，以下簡單列舉與簡介幾項與操作相關



的常見變因【37】【38】：

- (i) 操作電壓的影響【39】【40】【41】：一般而言，操作電壓較高時有較高的驅動力，離子移動速率較快，因此可以得到較好的分離效果，並明顯縮短除鹽時間。
- (ii) 進料濃度的影響【39】【40】【42】：濃度越低，經由電透析處理最後的極限濃度較低，整體去鹽率較高；濃度漸高時，會提升初期去鹽的速率，然而所需的分離電壓較大，且極限濃度較高，又因為高濃度引起的濃度極化現象，使得整體去鹽率較低。
- (iii) 進料流速的影響【39】【40】【43】【44】【45】：流速較大時，由於停留在隔間的時間較短，離子沒有足夠的時間可以受到電壓的驅動，故分離效率較低，甚至會很快達到處理的極限；流速較慢時，離子停留的時間較長，可以有足夠的時間移動與分離。不過整體而言，流速對於分離速度的影響非常不明顯，對於極限電流(Limiting current)則有較大的影響。
- (iv) 操作溫度的影響【39】【40】：基本上溫度越高，離子的移動速率越快，故會使分離的效率提升。

3. 測試步驟：

- (1) 配製約 3wt% NaCl 溶液 8 公升(2L/tank)，倒入電透析 tank 內。
- (2) 將已置於 0.5M NaCl 溶液中平衡 24 小時以上的陰/陽離子交換膜依膜組大小裁切(12cmx12cm，有效面積 8cmx8cm)，並依濃水/淡水流通路線打上適當的孔洞後，依序配置上電透析 cell。
- (3) 確認電透析 cell 與管路無漏水之虞，開啟各 tank 的幫浦(共四個)，使鹽水溶液於系統內流通平衡約 1 小時。
- (4) 將直流電源供應器的電流與電壓上限調整至適當範圍後，開啟電源供應並開始計時，隨著時間於濃水/淡水 tank 取樣(前 30 分鐘每 5 分鐘一次取樣，30 分鐘後每 30 分鐘一次取樣，共測試 4 小時)。

- (5) 將電導度計校正後，測量各樣品之導電度，並將導電度經由 25°C 下的較準線 Fig.3-7 換算為濃度，對時間軸做圖。
- (6) 重複步驟(1)至(5)，將不同組的陰/陽離子交換膜替換後，進行濃度改變的結果比較。

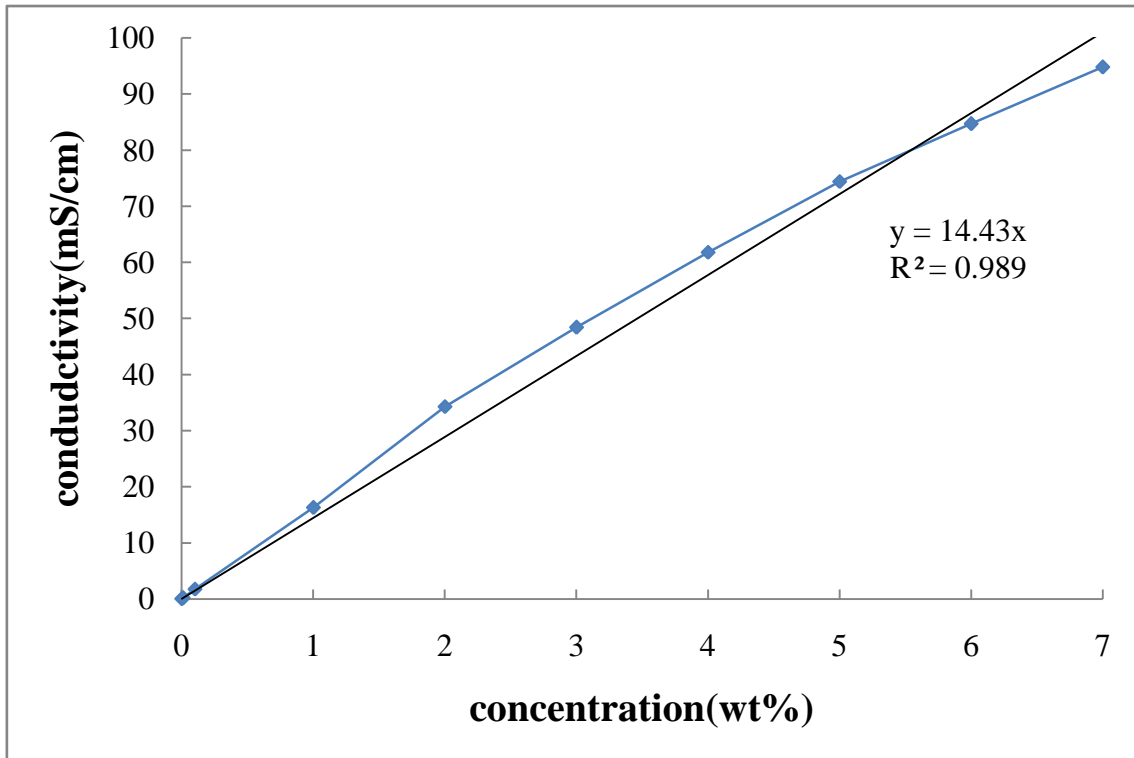


Fig.3-7 Calibration curve of NaCl solution at 25°C.

第四章 結果與討論



4.1 樹脂顆粒大小的影響

針對樹脂粉粒徑大小的影響部分，首先說明磨碎樹脂顆粒的主要目的有二：

第一，目前常見的離子交換樹脂有兩種類型，如 Fig.4-1 所示(紅點代表離子交換基團)：一種為內部有較大孔隙的類型，第二種則是經過緊密交聯形成的緻密類型。不論上述哪一種類型，交換基團都會分布於樹脂顆粒內部與表面上，但是內部的交換基團需要澎潤後離子才比較有機會接觸而進行交換，如澎潤或平衡的時間不夠長，甚至可能會有基團無法使用的現象產生，外部則相較於內部非常容易進行離子交換。我們認為可以藉由將樹脂粒子磨碎使之粒徑變小，如此便可以將內部的基團裸露於外表面，使離子交換的速度提升，應可以提升單位樹脂重量中交換基團的可利用數量且使得交換基團整體分布情況更加均勻，進而更接近均相膜的性质，因此本研究首先使用刀磨機進行磨碎前處理，其粒徑分佈情況與量測參數詳見附錄一。

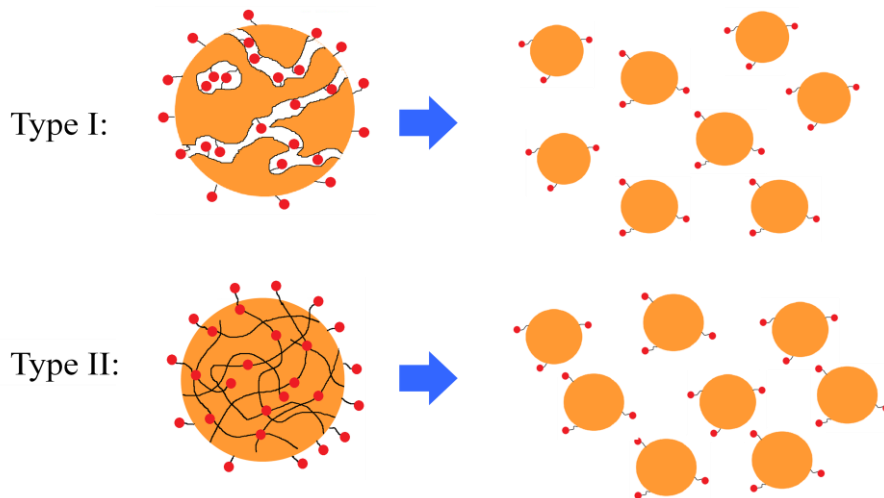



Fig.4-1 Schematic diagram of two types of ion exchange resin.



第二，為了製出較為平整均勻的薄膜，必須對於市售的樹脂顆粒進行磨碎的處理程序，且所有文獻中的樹脂皆有經過篩分的程序，大部分為 300mesh 至 400mesh(約 38 μ m)的粒徑大小。本研究首先使用刀磨機進行磨碎的前處理，然而受限於機台與內部篩網的極限，僅能將樹脂磨碎至約 290 至 246 μ m(網目大小)以下的大小，即使重覆磨碎兩次也僅能勉強達到 90 μ m 的平均粒徑，因此剛開始所刮出的薄膜表面仍有許多明顯凹凸不平整，需要進一步磨細樹脂粉顆粒來改善。不過接下來意外發現樹脂粉隨著攪拌時間的增加粒徑大小有持續變化：經由靜置觀察可觀察得知經過較久的攪拌時間後，樹脂粉在 THF 溶劑中懸浮的時間逐漸變長，即使靜置一段時間，樹脂也比較不會沉澱於底部(樹脂粒子不溶於 THF)，由此可推測應該是樹脂粒徑有變小的緣故。為求實際驗證，因而使用光散射法，以 THF 作為載體量測實際的平均粒徑大小如 Table 4-1 所列，結果顯示樹脂顆粒的平均粒徑確實隨著拉長攪拌時間而變小，雖然其效果有限，從 Fig.4-2 中可以看出當攪拌時間超過約一個禮拜後(8days)就不再有明顯變化，其平均粒徑維持在 4 至 6 μ m 之間，但整體的粒徑大小已全部達到 20 μ m 以下，足以刮出表面較平整均勻的非均相膜。隨著攪拌時間粒徑分佈的變化情況與量測參數詳見附錄二。

Table 4-1 Mean diameter of resin correspond with the stirring time

Stirring time (day)	Mean diameter (μm)
1	13.80
2	10.88
4	8.893
6	6.292
8	4.408
10	4.674
12	5.231
14	5.096

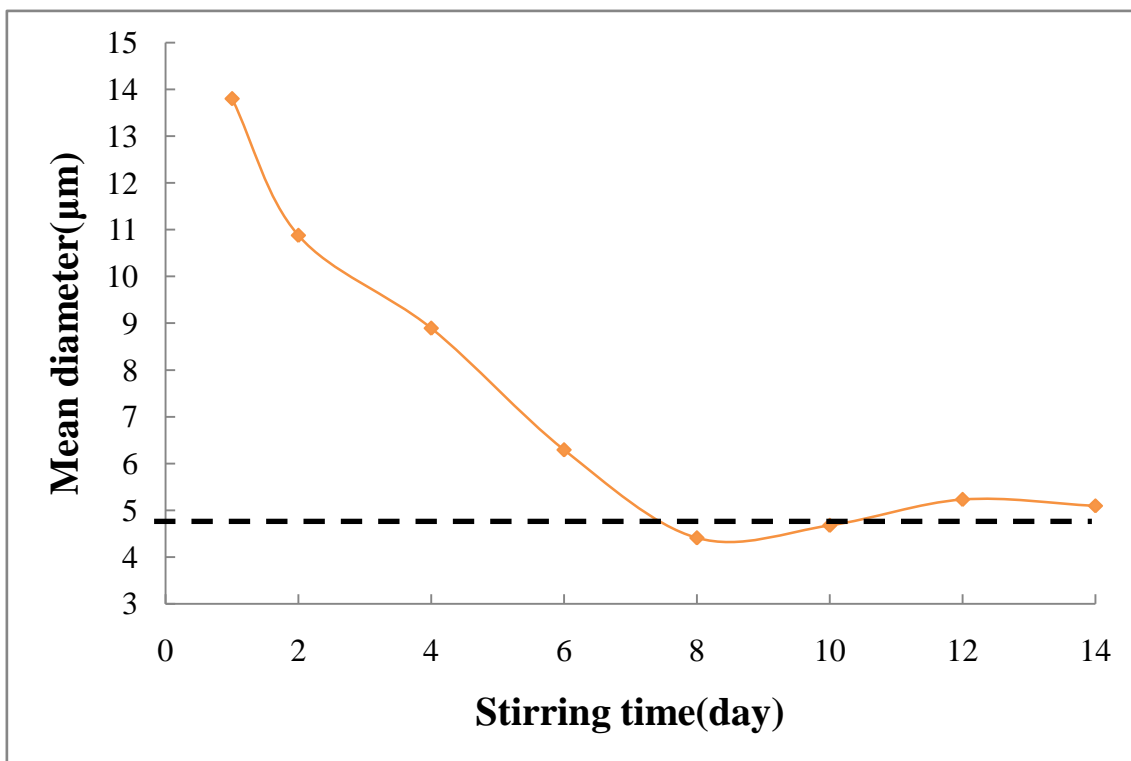



Fig.4-2 Mean diameter of resin correspond with the stirring time.



至於樹脂粉粒徑會隨著攪拌時間而變小的原因，很可能是類似球磨機的基本研磨原理：在攪拌的過程中，樹脂粉之間、樹脂粉與瓶壁之間以及攪拌子(stir bar)與樹脂顆粒之間都會產生撞擊與磨擦的現象，很類似球磨機的濕磨狀態，因此可以預期粒徑會隨著攪拌時間的增加而變小。並且濕磨的方式比起乾磨可以得到比例上較高的小粒徑產物，如 Fig.4-3 所示分別為糯米穀粉經過乾式與濕式球磨後的粒徑分佈情況【46】，因此相較於一般使用刀磨機或是球磨機的乾磨方式，在 THF 溶劑存在的瓶中濕磨可以得到更細小的樹脂粉末。為另外驗證在進行刀磨處理程序時產生的升溫現象沒有對於樹脂造成影響，我們使用 TGA 針對二陰陽離子交換樹脂進行熱分析，結果如附錄三所示，其裂解溫度約 200~300°C，因此刀膜產生的升溫現象應不會明顯影響樹脂結構。

值得注意的是，從 Table 4-1 與附錄一、二中的粒徑分布情形我們也可以發現攪拌一天後，顆粒整體的粒徑明顯下降非常多，可能是因為對於樹脂而言 THF 為良好溶劑(good solvent)(詳見附錄四)【47】，可將經交聯的樹脂顆粒充分澎潤，使得顆粒整體呈現較為軟化的狀態較容易打碎，故在 THF 中的攪拌僅經過一天就有顯著效果。

於此須注意 PVC 本身即為粉末狀，顆粒大小分佈如附錄五所示，從 Table A1-2 與 Table A5-1 的比較可看出 PVC 與經刀磨處理後的樹脂粒徑相差不大，但 PVC 可溶於 THF 呈現均勻(homogeneous)的透明溶液狀態，因此我們認為不需要進行磨碎前處理。另外，由於 PVC 粉末與樹脂顆粒的密度有些許差距(詳見附錄六)，且樹脂顆粒尚且無法完全懸浮在溶液中，故混合溶液(PVC+樹脂)會在約 2 小時後產生分層現象，須持續維持攪拌均勻的狀態下，立即將攪拌均勻的鑄模液倒於玻璃平板上刮製成膜。建議以後先以篩網進行樹脂粒徑的篩分，將樹脂顆粒的分佈範圍盡量縮小，相信如此便可以提高實驗整體的重現性。

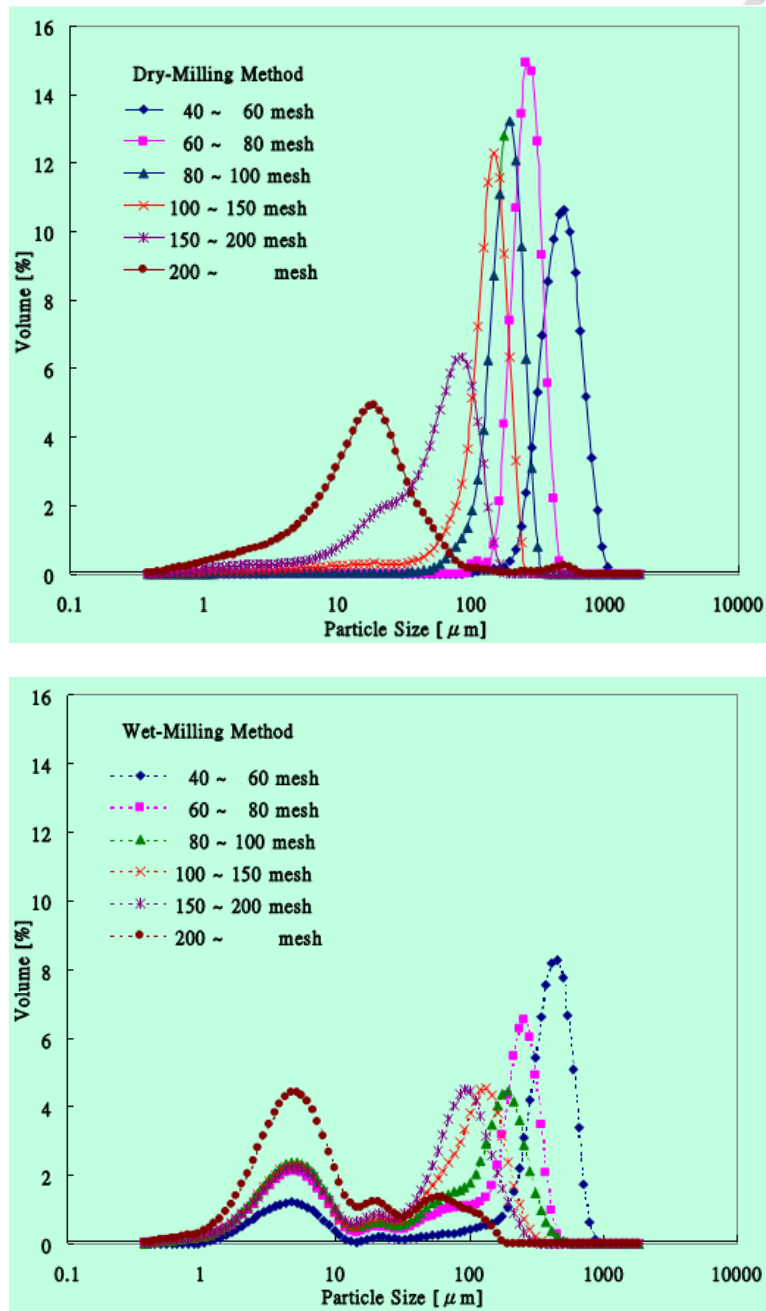
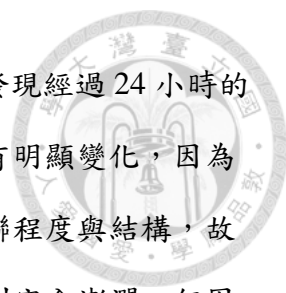


Fig.4-3 Waxy riceflour particle size distribution of with dry-milling and wet-milling methods. 【46】



首先對於薄膜含水量的實驗結果中，從 Table 4-2 中我們可發現經過 24 小時的平衡時間後，薄膜的水含量並不會隨著樹脂顆粒大小的改變而有明顯變化，因為在樹脂顆粒澎潤時，澎潤的程度主要取決於樹脂顆粒本身的交聯程度與結構，故在使用同種樹脂時，雖然小粒徑的樹脂顆粒會澎潤速度較快達到完全澎潤，但因為整體樹脂粉重量差異不大、密度相同時，其總體積亦可視為幾乎相同，且薄膜內的縫隙、黏結劑與樹脂顆粒間的交互作用並不會隨樹脂顆粒大小有明顯變化，因此達到平衡時間後，大小顆粒的樹脂顆粒皆為完全澎潤的狀態，故不論陰陽離子交換樹脂，其顆粒的大小並沒有顯現出對於薄膜整體含水量的影響，見 Fig.4-4。



Table 4-2 Resin size effect on membrane water content

Stirring time	Cation						Anion					
	1 day			8 days			1 day			8 days		
Resin/total solid weight	Wwet (g)	Wdry (g)	DS (%)	Wwet (g)	Wdry (g)	DS (%)	Wwet (g)	Wdry (g)	DS (%)	Wwet (g)	Wdry (g)	DS (%)
40%	0.7850	0.6261	25.38	0.7423	0.5855	26.78	0.8405	0.6755	24.43	0.6629	0.5360	23.68
50%	0.6855	0.5092	34.62	0.8907	0.6438	38.35	0.8396	0.6069	38.34	0.8138	0.6019	35.21
60%	0.8296	0.5635	47.22	1.0117	0.6723	50.48	0.8797	0.5931	48.32	1.0172	0.6923	46.93
70%	0.7100	0.4192	69.37	1.0324	0.6116	68.80	0.9995	0.6114	63.48	1.0274	0.6219	65.20

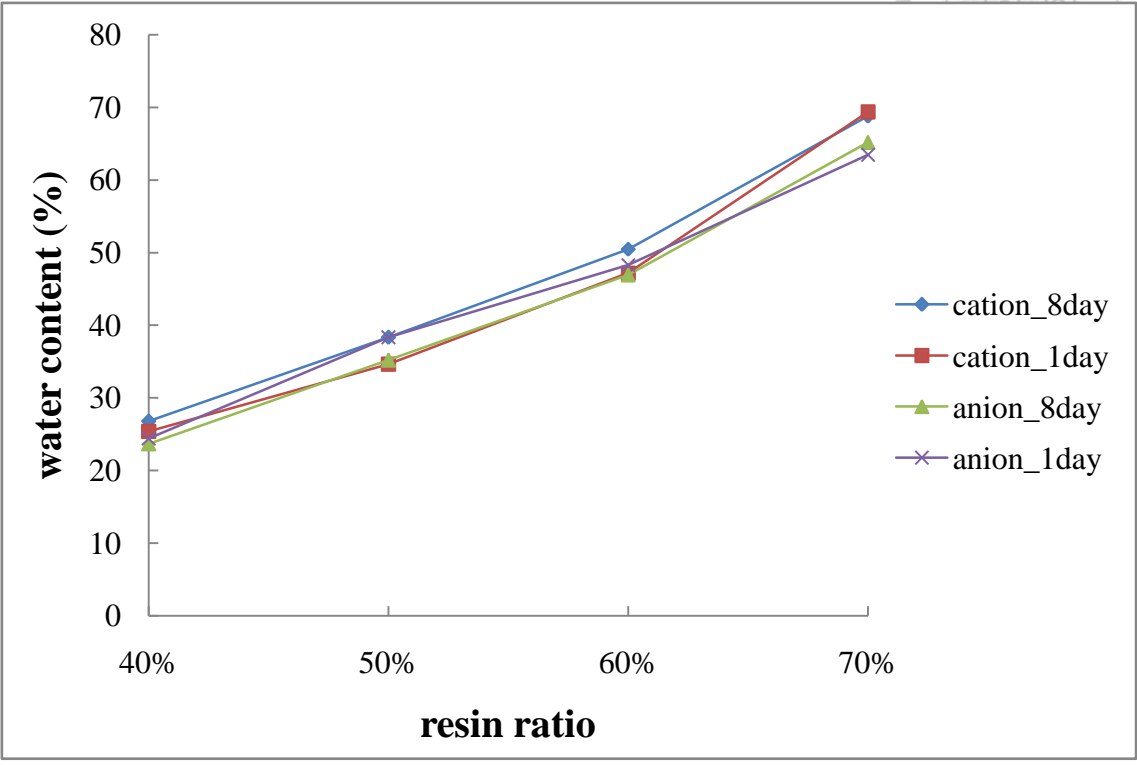
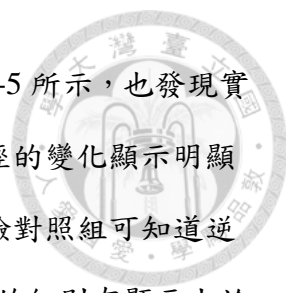


Fig.4-4 Resin size effect on membrane water content.



接下來在離子交換容量的測量結果中，如 Table 4-3 與 Fig.4-5 所示，也發現實際上使用滴定法量測的薄膜離子交換容量並沒有隨著樹脂粉粒徑的變化顯示明顯的上升趨勢，雖然整體呈現些許的上升，不過由之前的空白實驗對照組可知道逆滴定法的誤差大小範圍約 0.12meq/g 左右，除了 40wt% 與 70wt% 的組別有顯示大於誤差大小的改變，另外兩組的變化皆小於誤差範圍，因此我們認為無法從薄膜交換容量的結果中呈現樹脂粉粒徑變化的效應。其原因應是進行離子交換容量測量時，是利用熱力學觀點上交換平衡後的離子變化量推得膜內交換基團數量，故理論上的離子交換基團都已經交換並已達熱力學平衡，而同樣重量下樹脂的總交換基團數目理應相同，僅會有交換速度上的差異，這也同時符合離子交換容量的定義，故若是完全達平衡則粒徑大小並不會影響膜交換容量。對於同樣種類的樹脂而言，其顆粒大小僅會影響離子交換與反應的速度，粒子越小其擴散進行交換的速度越快，通常與樹脂半徑成一次或二次方倒數的關係【32】【48】



Table 4-3 Resin size effect on membrane ion exchange capacity

Stirring time	Cation				Anion			
	1 day		8 days		1 day		8 days	
Resin/total solid weight	Weight (g)	IEC (meq/g)	Weight (g)	IEC (meq/g)	Weight (g)	IEC (meq/g)	Weight (g)	IEC (meq/g)
40%	0.6261	1.36	0.5855	1.51	0.6755	0.63	0.5360	0.69
50%	0.5092	1.81	0.6438	1.85	0.6069	0.85	0.6019	0.87
60%	0.5635	2.20	0.6723	2.28	0.5931	0.99	0.6923	0.99
70%	0.4672	2.68	0.6116	2.76	0.6114	1.13	0.6219	1.14

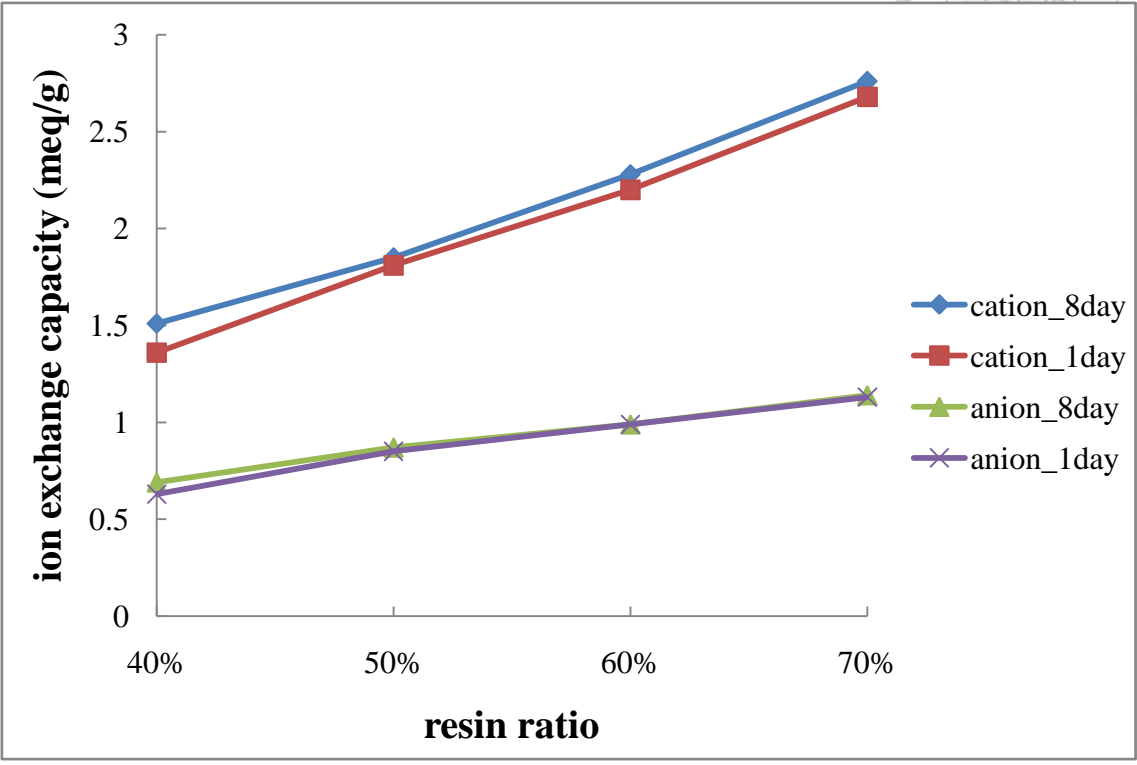


Fig.4-5 Resin size effect on membrane ion exchange capacity.

另外在交流電阻抗求導電度的結果 Table 4-4 中，我們則發現了樹脂顆粒大小的改變有著重大的影響，隨著膜內樹脂顆粒變小，薄膜導電度展現極為明顯的提升，而且隨著樹脂所佔比例增加，顆粒變小的正效應更加明顯，詳見 Fig.4-7。我們認為導電度的變化與薄膜交換容量不同的原因是：測量薄膜交換容量時，是達到熱力學平衡的情況下，在總交換基團數量固定且樹脂結構沒有變化的情況下，故不會產生樹脂顆粒大小的效應；不過在測量交流電阻抗時，其測量的時間極短(小於 1 分鐘)，因此並非熱力學平衡的情況，而是處於動力學主導的環境，由恆電位儀驅動的電子在短時間內經由樹脂排列所形成的通道而穿過薄膜，因此沒有足夠的時間利用樹脂內部的交換基團，主要還是利用裸露於外表面較易接觸的交換基團來進行傳輸。此時由於經過磨碎後較小的樹脂顆粒表面裸露出的交換基團較磨碎前多，且整體表面積較高，構成傳導的路徑上交換基團的密度較高，電子傳輸較為容易而因此提升速率(見 Fig.4-6)。另外，將樹脂顆粒磨碎可以讓原本較為集中的交換基團更加均勻的分佈，可以讓非均相膜更加接近均相膜的基團分佈情況，因此可得到較低的膜電阻，較高的薄膜導電度。

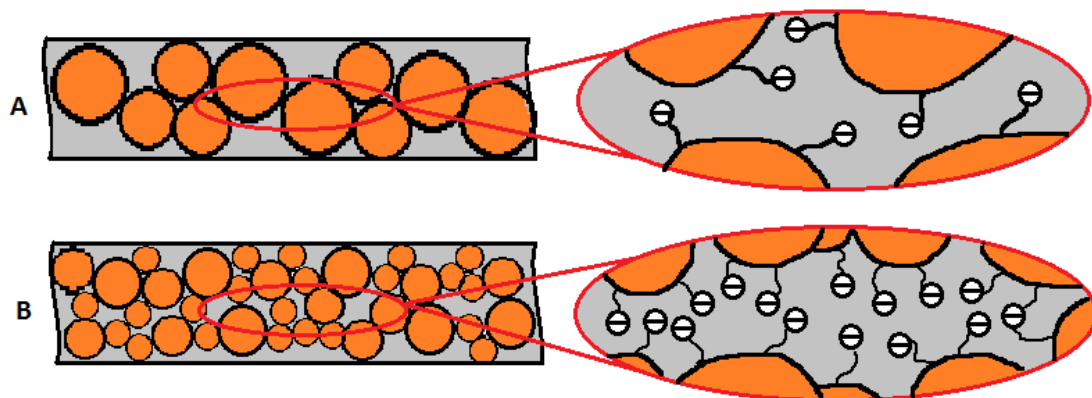


Fig.4-6 The Schematic diagram of charged tunnel in ion exchange membranes:

A: larger particle size; B: smaller particle size.

總結來說，將樹脂顆粒磨碎變小，不僅可以製出表面較為平滑均勻的非均相膜，也可以使基團在膜內的分布更加均勻，進而大幅提升整體膜的導電度，不過對於經過熱力學平衡的測量結果如薄膜含水量與離子交換容量等數值則沒有明顯影響。





Table 4-4 Resin size effect on membrane conductivity

Stirring time	Cation				Anion			
	1 day		about 8 days		1 day		about 8 days	
Resin/total solid weight	Thickness (cm)	σ (S/cm)	Thickness (cm)	σ (S/cm)	Thickness (cm)	σ (S/cm)	Thickness (cm)	σ (S/cm)
40%	0.0063	0.000386	0.0052	0.00118	0.0115	0.000468	0.0055	0.00134
50%	0.0069	0.00134	0.0058	0.00339	0.0108	0.000881	0.0062	0.00226
60%	0.0074	0.00276	0.0050	0.00709	0.0108	0.00211	0.0063	0.00555
70%	0.0069	0.00613	0.0055	0.0123	0.0119	0.00400	0.0074	0.0107

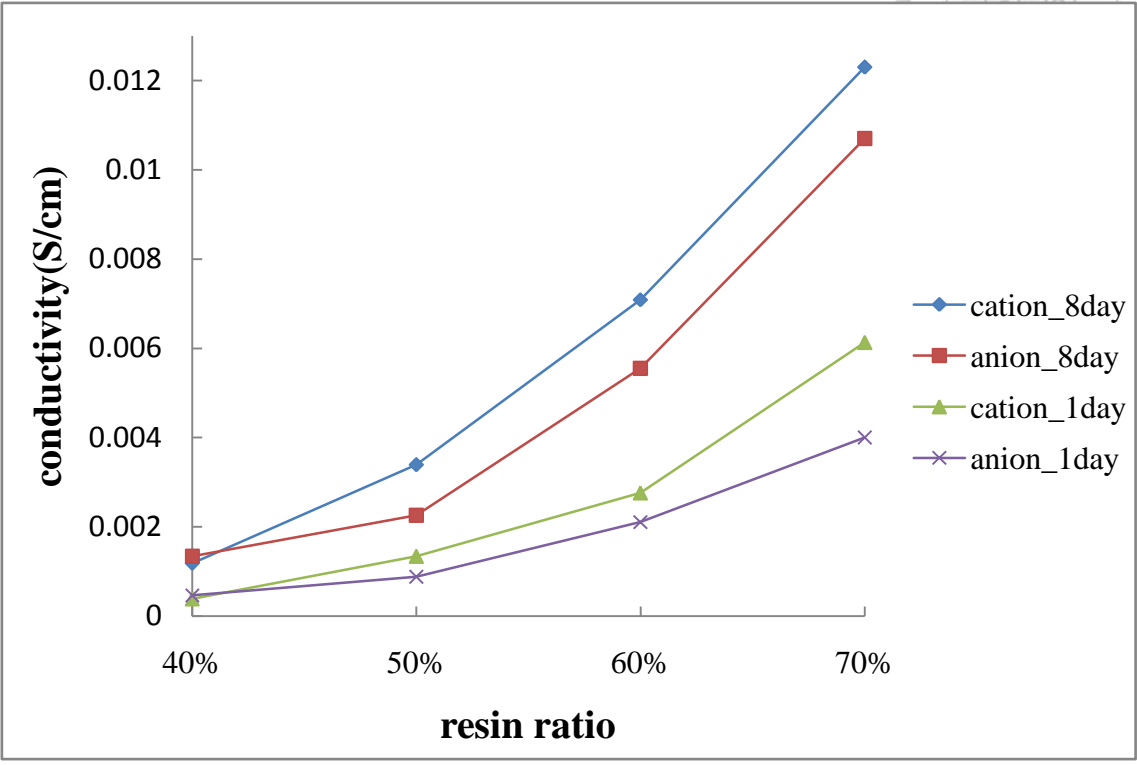


Fig.4-7 Resin size effect on membrane conductivity.



4.2 樹脂比例的影響

離子交換樹脂本身即為帶有正負電基團的顆粒，且基團的多寡會直接影響離子交換膜的各種性質，因此在製作非均相離子交換膜時，樹脂顆粒所佔的固體比例對於非均相膜的性質扮演了很重要的角色。

從測量薄膜水含量/澎潤程度的實驗中，我們發現隨著薄膜內所含的樹脂比例提升時，所測得整體的水含量呈現隨之提升的趨勢，詳見 Table 4-5。會產生如此現象應為樹脂具有的離子交換基團皆帶有電荷，因此可以展現如同一般離子所具有的親水性質，會吸引水分子使之殘留於樹脂顆粒內以及黏結劑與樹脂顆粒間的縫隙中。提升樹脂比例同時也代表了薄膜內親水基團數量的增加，因此可幫助提升薄膜的含水量與親水程度，且樹脂澎潤後會變大而撐開薄膜使得膜內縫隙變大，造成薄膜整體澎潤的現象更加明顯。而且由於陰陽離子交換樹脂的交換基團種類不同，有著不同的解離能力，會顯示出不同程度的親水程度，本研究使用的陰離子交換樹脂的帶電基團主要為四級銨鹽(—NR_3^+)，比起陽離子交換樹脂所帶的磺酸根基團(—SO_3^-)銨根的解離度較低，因此會得到陰膜的含水量略低的結果。

如將所測得的薄膜水含量對薄膜內樹脂所佔比例做圖如 Fig.4-8 所示，可以從圖中明顯看出在樹脂比例 40wt% 至 70wt% 的範圍內，薄膜水含量與樹脂比例呈現幾乎正相關的直線趨勢，代表此區間內水含量幾乎完全由樹脂所占比例決定，並且於同種樹脂同種基團的前提下，每單位重量樹脂顆粒在薄膜內所能吸附的水分子數目為定量，故會呈現線性趨勢。在相同的製程下(樹脂顆粒所處環境相似時)，可以利用此一線性趨勢來對薄膜水含量作內插的預測，事先調控樹脂的比例對薄膜的水含量做相對應的調整。

Table 4-5 Resin ratio effect on membrane water content

Resin/total solid weight	Cation			Anion		
	Wwet (g)	Wdry (g)	DS (%)	Wwet (g)	Wdry (g)	DS (%)
40%	0.7423	0.5855	26.78	0.6629	0.5360	23.68
50%	0.8907	0.6438	38.35	0.8138	0.6019	35.21
60%	1.0117	0.6723	50.48	1.0172	0.6923	46.93
70%	1.0324	0.6116	68.80	1.0274	0.6219	65.20

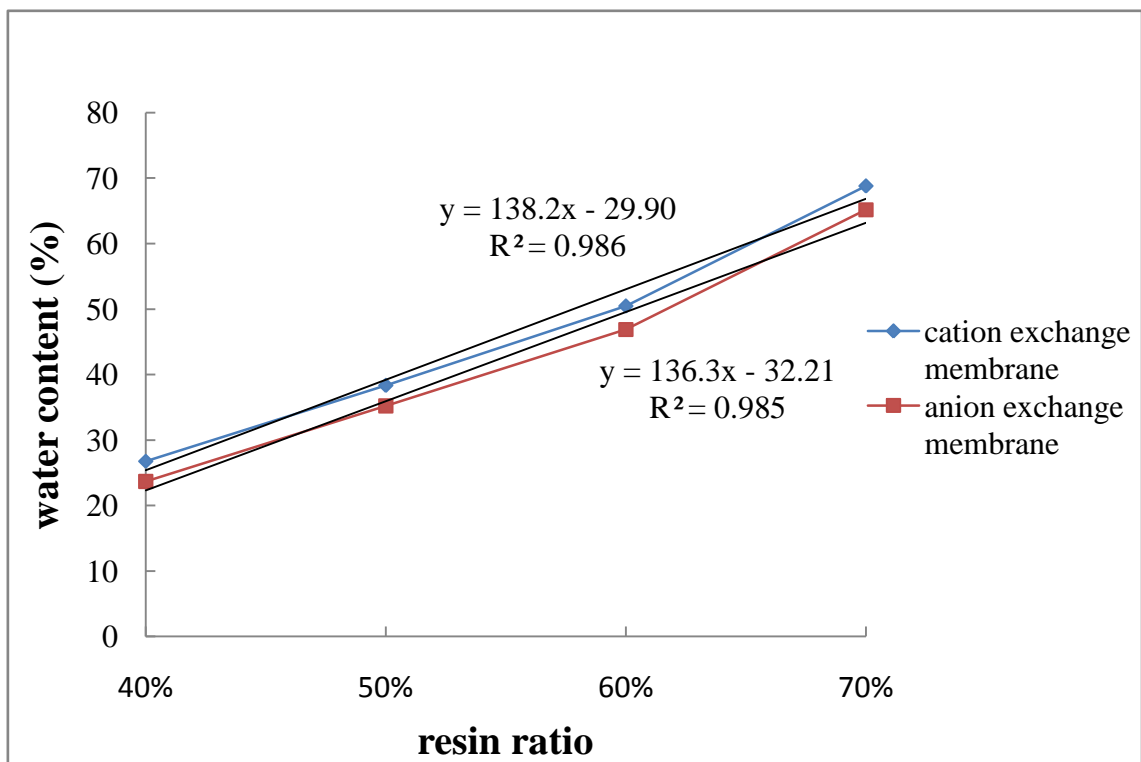



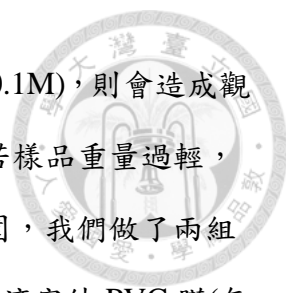
Fig.4-8 Resin ratio effect on membrane water content and their linear fitting.



另外，從離子交換容量的測量實驗裡，我們同樣可以發現隨著薄膜內樹脂比例增加，所測得的薄膜交換容量會隨之提升，如 Table 4-6 所示。這樣的趨勢是因為添加更多的樹脂顆粒時，同時也在膜內增加了更多的離子交換基團，故經過平衡後所能交換的離子較多，造成濃度變化較為明顯，測得離子交換容量較大，結果的整體趨勢與【12】【13】的研究結果相符合，同時也驗證了水含量部分，隨著樹脂比例增加的確會提升交換基團的說法。為確認利用滴定方式測得的離子交換容量大小是否有可信度，本研究更另外測量了單純樹脂顆粒的交換容量，發現比起各比例的薄膜交換容量要高上許多(4.42meq/g)。這是因為樹脂顆粒完全裸漏時，離子交換的過程不會受到阻礙或遮蔽的效應，幾乎所有交換基團都可以進行交換。相對的，當樹脂顆粒是嵌入黏結劑成膜的情況下，由於樹脂被黏結劑包圍，且彼此間也可能聚集而會造成部分離子交換基團受到屏蔽甚至孤立的影響，使得實際上可以使用的交換基團大量減少，因此測得的薄膜交換容量都會遠小於單純樹脂顆粒的交換容量。與陰離子交換膜的交換容量作比較時，由於上述兩種基團解離能力的差異，在離子交換容量的測量結果上造成更為明顯的差距，其中單純陰離子交換樹脂的交換容量約為 2.11meq/g，僅約為陽離子交換樹脂交換容量的一半，製成陰膜後更明顯遠低於陽膜的交換容量。

同樣將所測得的薄膜的離子交換容量對薄膜內樹脂所佔比例做圖如 Fig.4-9，也可以發現在樹脂比例 40wt% 至 70wt% 的範圍內，薄膜交換容量與樹脂比例呈現正相關的線性關係，可以認為在此區間薄膜的離子交換容量完全由樹脂比例的多寡決定。而在同種樹脂同種基團的前提下，每單位重量樹脂顆粒在膜內所能利用的交換基團數量為固定值。其實這同時也符合離子交換容量的定義：單位重量所含的基團數量。雖然處於被嵌入薄膜內的狀態下，依然展現出隨著重量增加而正比成長的交換容量。同樣可以利用此直線來預測在同樣製程下，對薄膜離子交換容量大小進行內插的預測。

然而使用滴定法測量離子交換容量必定會有誤差產生，其誤差可能來自於滴



定時使用的滴定液濃度與樣品乾重。若滴定液的濃度過大(如 $\gg 0.1\text{M}$)，則會造成觀測體積變化量較少，易產生人為誤差，測得較高的交換容量；若樣品重量過輕，亦可能造成計算時誤差放大的後果。為估計滴定法誤差大小範圍，我們做了兩組滴定液與薄膜實驗組濃度相同的對照組：在陽離子交換膜部分，滴定純 PVC 膜(無添加樹脂)理論上應該測得交換容量值為零，故所得到的結果可以大略估計逆滴定法的誤差範圍，約為 0.12meq/g 上下；在陰離子交換膜部分，同樣進行空白滴定的對照組，可測得沉澱滴定法的誤差範圍約為 0.031meq/g ，較為準確。

Table 4-6 Resin effect on membrane ion exchange capacity

Resin/total solid weight	Cation		Anion	
	Weight (g)	IEC (meq/g)	Weight (g)	IEC (meq/g)
40%	0.5855	1.51	0.5360	0.69
50%	0.6438	1.85	0.6019	0.87
60%	0.6723	2.28	0.6923	0.99
70%	0.6116	2.76	0.6219	1.14
Pure resin(100%)	0.1605	4.42	0.2961	2.11
Pure PVC(0%)	0.2645	0.12	0.3835	0.031

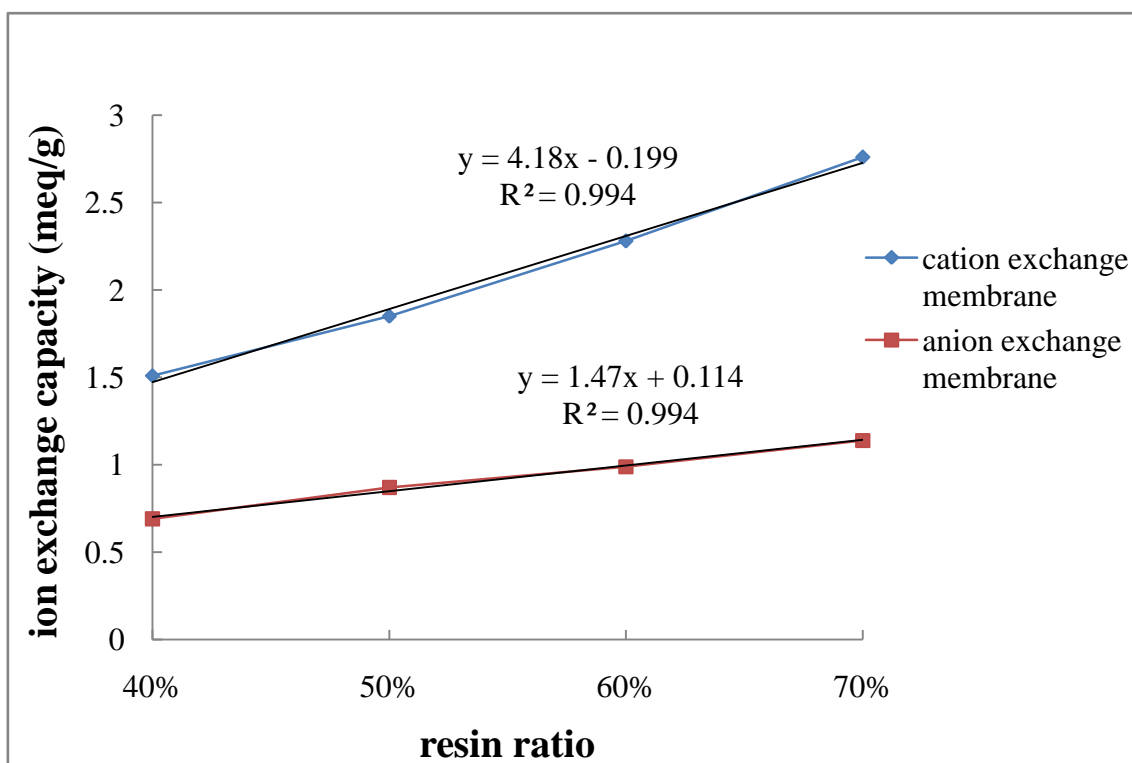


Fig.4-9 Resin effect on membrane ion exchange capacity and their linear fitting.

接下來在交流電阻抗測試的實驗中，我們發現由於帶電的交換基團數量隨著樹脂所佔比例的增加而有所提升，且樹脂顆粒變多的情況下，顆粒在膜內排列形成較連續帶電通道(如 Fig.4-10 所示)的機會也隨之變高，因此進行電阻測量時，離子或帶電的粒子(如:電子)經由這些帶電的傳輸通道，可以加快其傳輸穿越薄膜的速度，使得薄膜整體呈現較低的電阻值，帶入計算式後即可得知薄膜導電度會隨著樹脂比例增加而呈現上升的趨勢，詳見 Table 4-7。

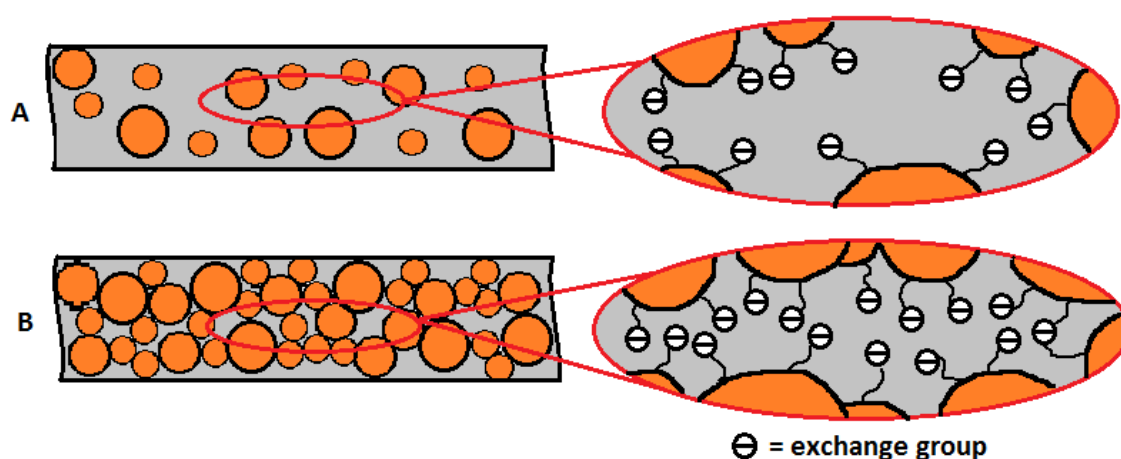


Fig.4-10 The Schematic diagram of charged tunnel in ion exchange membranes:

A: lower resin ratio; B: higher resin ratio.

將薄膜導電度對薄膜內樹脂所佔比例做圖如 Fig.4-11，可以發現雖然薄膜導電度是隨著樹脂比例增加而提升，卻並非如同前兩個實驗呈現的線性趨勢，而是當樹脂添加比例超過一定量的“閾值(threshold value)”之後，薄膜導電度會產生較為明顯的提升。V. Sumberova et al.的文獻中也有提及相關的論述，當樹脂超過臨界比例(Critical fraction)後，會使得樹脂顆粒間鄰連線的機率大幅提升，進而大幅提升導電度【49】。實驗結果顯示，不論陰陽離子交換樹脂，當其比例達 50wt% 之後，即超過系統閾值，在陽離子交換膜的部份，導電度提升的幅度從 0.022S/cm-wt% 增加至 0.044S/cm-wt%，成長幅度達到兩倍之多；陰離子交換膜的部份，導電度提升的

幅度從 0.009S/cm-wt% 提升到 0.042S/cm-wt%，提升的幅度比陽膜更多。

當樹脂比例提升到 70wt% 之後，薄膜導電度躍升至 0.01S/cm 左右的範圍，欲滿足應用需求，樹脂比例應超過 60% 以上才較有發展潛力，文獻中也有提及當樹脂添加比例超過 65wt% 時，才可以得到有應用價值，電阻夠低的非均相膜【9】。若以本研究 70wt% 比例的樣品與文獻數據作比較，比起大部分文獻中非均相膜電阻值換算成的導電度(約 0.002-0.004S/cm)【10】【12】並不遜色甚至更高，而比起文獻中 Nafion 均相膜的導電度(0.15S/cm)低約 14 倍上下【28】。另外陰離子薄膜的導電度普遍比起陽離子薄膜稍低的原因，依然與離子交換基團的解離程度高低有關，陰離子交換的基團主要為四級銨基，比起磺酸根交換能力/解離能力較差，因此幫助離子傳輸的能力沒有磺酸根好，故呈現較低的導電度值。

總結來說，非均相膜的含水量、離子交換容量以及導電度都會隨著膜內樹脂所佔比例造成膜內可用交換基團數量上升而有所提升。

Table 4-7 Resin ratio on membrane conductivity

Resin/total solid weight	Cation		Anion	
	Thickness (cm)	σ (S/cm)	Thickness (cm)	σ (S/cm)
40%	0.0052	0.00118	0.0055	0.00134
50%	0.0058	0.00339	0.0062	0.00226
60%	0.0050	0.00709	0.0063	0.00555
70%	0.0055	0.0123	0.0074	0.0107

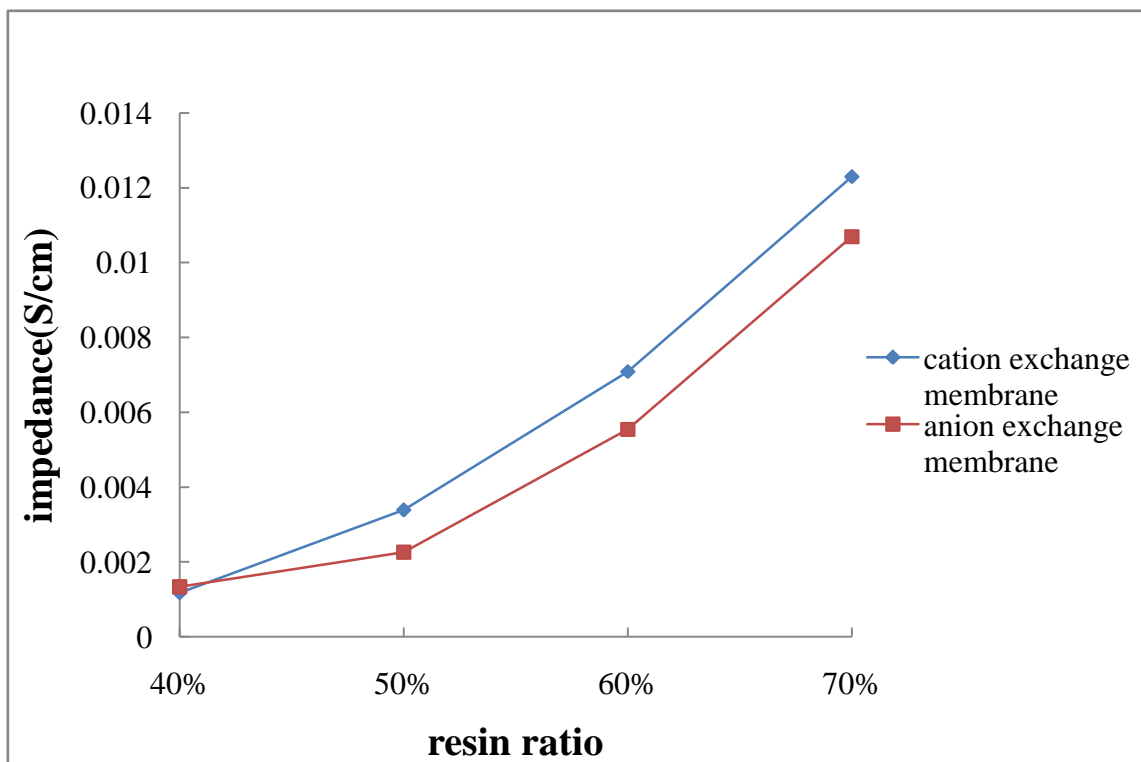


Fig.4-11 Resin ratio on membrane conductivity.



4.3 界面活性劑(CTAC)比例的影響

由前部分陰離子薄膜測試的結果比較我們已經知道，因為在樹脂上各處胺化反應的程度不均，在陰離子樹脂上同時可能有四級銨、三級胺甚或二級胺基團存在，而其中僅有四級銨鹽基團為強鹼且具有較明顯的離子交換能力，其餘都只有些微的親合性與極性為主，無法進行正常的離子交換，故陰離子交換膜的離子交換容量、導電度等薄膜性質無法達到與陽離子交換膜一樣高的測量值。我們為了進一步改善陰膜的導電性質，故嘗試添加入同樣帶有四級銨鹽交換基團的分子，氯化十六烷基三甲銨(Cetyltrimethylammoniumchloride, CTAC)，希望可以藉由直接增加交換基團的數量進而改善薄膜整體的導電性質。

在測量交流電阻抗計算薄膜導電度的部份，原本我們預期薄膜導電度可以隨著 CTAC 的添加量增加使得膜內基團數量有所提升，進而提升整體的導電度，然而實際上實驗結果所顯現的趨勢並非如此，而是添加 CTAC 後薄膜導電度明顯下降，直到添加量超過 1wt% 之後導電度才逐漸回升，不過依然略低於添加 CTAC 之前的薄膜導電度(詳見下表)。參考 A.R. Khodabakhshiet. al 的研究結果【22】，發現是因為 CTAC 分子上同時帶有疏水的長碳鏈與尾端親水的四級胺基團，造成其分子具有界面活性劑的性質(見下 CTAC 分子結構圖 Fig.4-12)。

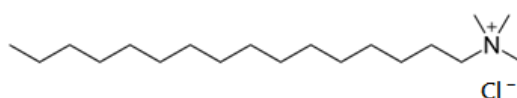



Fig.4-12 Molecule diagram of CTAC.

因此在成膜過程中 CTAC 很可能會吸引同樣親水且具極性的 THF 分子，造成溶劑揮發的速度變慢，因而使樹脂顆粒仍然有足夠的時間移動而聚集，部分的交換基團因此被孤立屏蔽而無法有效使用，因此離子交換容量與水含量都有所下降，



進而使得膜內電阻明顯提升。不過繼續提升 CTAC 的濃度的同時，交換基團的數量也會持續增加，因而使得整體水含量、離子交換容量與導電度會開始逐漸回升，是因為提升基團數量間接降低電阻的正向效果蓋過了樹脂聚集的負效應，不過各指標數值仍然比起未添加 CTAC 前的對照組為低，詳見 Table 4-8 至 Table 4-10 與 Fig.4-13 至 Fig.4-15。不過文獻中也有提到當濃度持續增加至超越 CMC 後，分子則可能會自然聚集成為微胞，這些微胞可能會因此破壞薄膜結構造成較大的孔洞而提升水含量與導電度，這部分尚需要進一步的深入的證據與探討。

Table 4-8 CTAC ratio effect on membrane water content

Anion			
CTAC loading (wt%)	Wwet (g)	Wdry (g)	DS (%)
0	1.0274	0.6219	65.20
1	0.8521	0.5751	48.17
2	1.072	0.6895	55.47
4	1.0947	0.6945	57.62

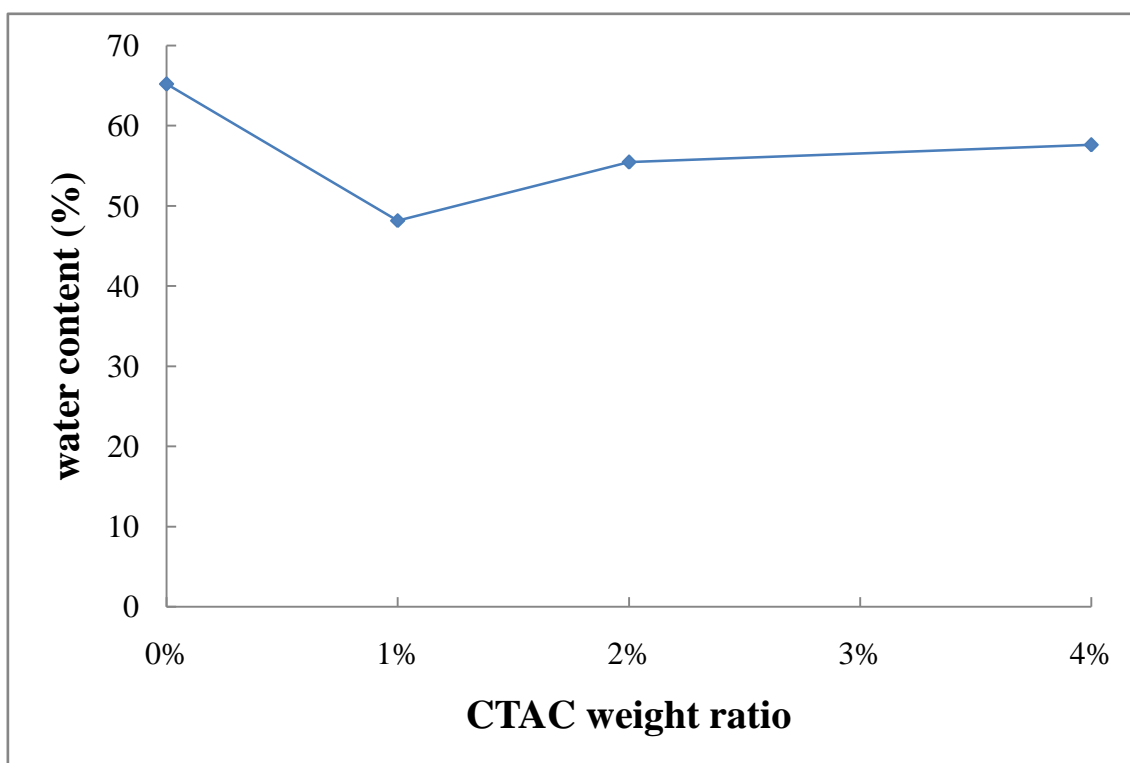


Fig.4-13 CTAC ratio effect on membrane water content.

Table 4-9 CTAC ratio effect on membrane ion exchange capacity

Anion		
CTAC loading (wt%)	Wdry (g)	IEC (meq/g)
0	0.6219	1.14
1	0.5751	1.09
2	0.6895	1.10
4	0.6945	1.11

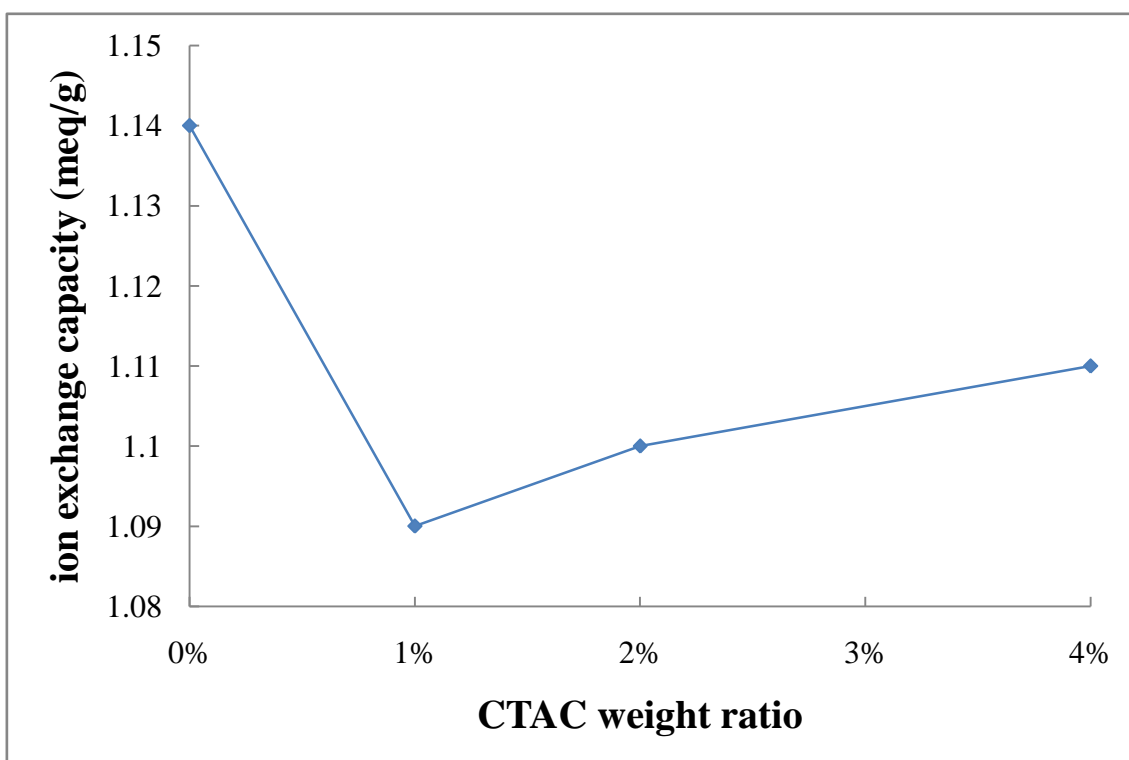


Fig.4-14 CTAC ratio effect on membrane ion exchange capacity.

Table 4-10 CTAC ratio effect on membrane conductivity

Anion		
CTAC loading (wt%)	Thickness (cm)	σ (S/cm)
0	0.0074	0.0107
1	0.0066	0.00584
2	0.0062	0.00815
4	0.0066	0.00904

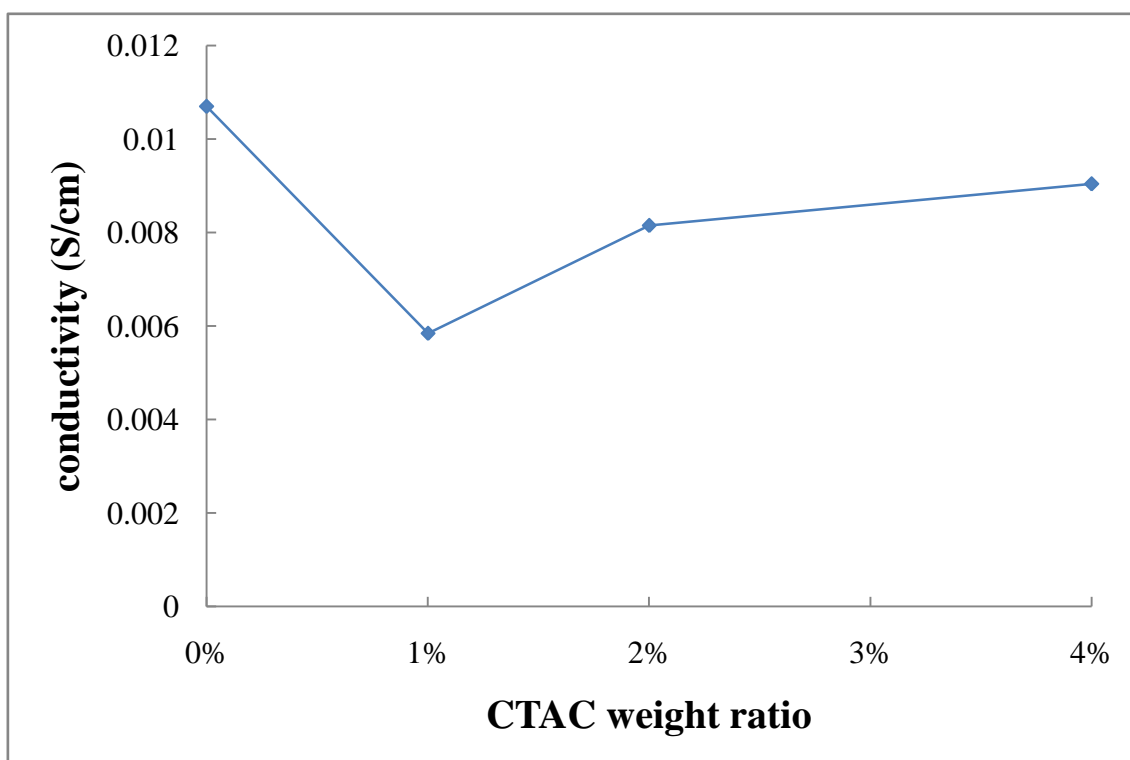


Fig.4-15 CTAC ratio effect on membrane conductivity.



4.4 製程—溶劑揮發時間的影響

前部份提到的文獻中已有探討過使用不同的系統，在製程上利用濕室法/凝膠法(直接將薄膜浸泡於非溶劑中趕走溶劑)與揮發法(直接讓溶劑完全揮發)會產生非常兩極化的結果：濕式法會產生較大的孔洞分佈，因此降低整體膜電阻，但是孔洞過大的選擇性低，甚至可能產生樹脂粉洩漏的現象；另一方面揮發法則因產生較小的孔洞分佈而有較好的選擇性，不過同時也可能造成電阻過大的缺點【30】。本研究為了能兼具選擇性又不會有過大的電阻，故嘗試綜合兩種製程方法成為兩步驟製程：首先將刮好的薄膜靜置於室溫下揮發溶劑一段時間後，再浸泡於去離子水中使薄膜完全固化。以下實驗將陽離子交換膜固定樹脂粉比例(70wt%)與粒徑大小(平均粒徑約 5 μm)，僅改變製程上溶劑 THF 在室溫下空氣中的揮發時間，進行以下各實驗測試。

首先在測量揮發時間對導電度的影響部分如 Table 4-11 所示，可以發現隨著揮發時間拉長，薄膜導電度似乎有呈現微幅的下降，當揮發時間超過 2 小時後，溶劑幾乎已完全揮發，薄膜的導電度下降的情況更加明顯。我們猜測可能是因為隨著揮發時間拉長，薄膜結構有所改變，變為較緻密的結構，會使得膜內通道變小造成帶電粒子通過的阻力上升，因而產生導電度下降的情況。

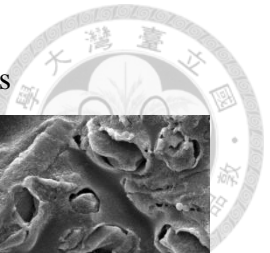
Table 4-11 Solvent evaporation time effect on membrane conductivity

Evaporation time	Cation	
	Thickness (cm)	σ (S/cm)
2mins	0.0079	0.0131
5mins	0.0075	0.0121
10mins	0.0076	0.0113
15mins	0.0078	0.0109
2hrs	0.0083	0.00520

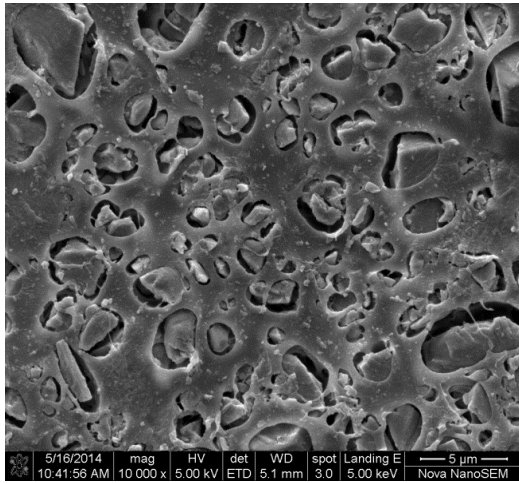
為更進一步確認薄膜的結構孔隙度與表面孔徑是否受到揮發時間長短影響，接下來拍攝薄膜表面與截面的 SEM 照片進行觀測並利用壓汞測孔儀測量薄膜孔徑的分佈與整體孔隙度。

從 SEM 表面圖 Fig.4-16 中可以觀察得知膜表面孔洞的分布狀況頗均勻，且幾乎都有樹脂粉粒嵌於孔洞內，顯示綜合製程的確會使表面產生孔洞。隨著揮發時間拉長，表面的孔洞數量有明顯減少的趨勢，且較大的孔洞也逐漸減少，2 小時以後表面就幾乎沒有孔隙存在，僅剩下樹脂粒子所造成的凹凸起伏表面。從截面圖 Fig.4-17 則可以發現黏結劑 PVC 在薄膜內部呈現類似封閉式的細胞狀(Closed cellular)結構，而經磨碎後呈現不規則形狀的樹脂顆粒填充於其中，形成緊密堆疊的結構。隨著揮發時間的增加，可以發現內部孔隙逐漸縮小，PVC 與樹脂顆粒間逐漸變化為較密合的情況，內部孔洞的數量也有減少的趨勢。

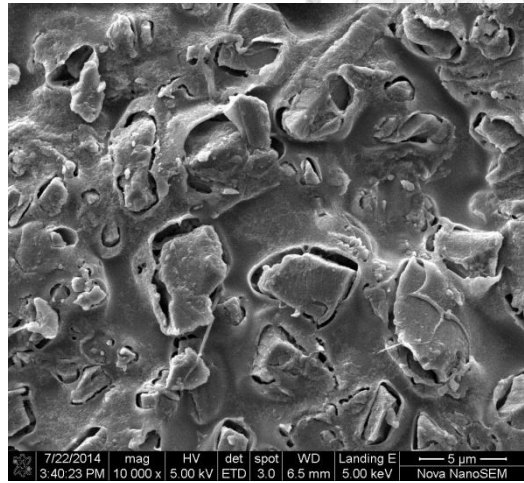
從 SEM 的觀測結果我們可以發現的確薄膜表面的孔洞數量、內部的孔隙與製程上的揮發時間有關連性，隨著揮發時間的增長薄膜整體的結構漸趨緻密，但是薄膜結構是否對於導電度有直接影響，這方面尚需要進一步深入的探討與證據。



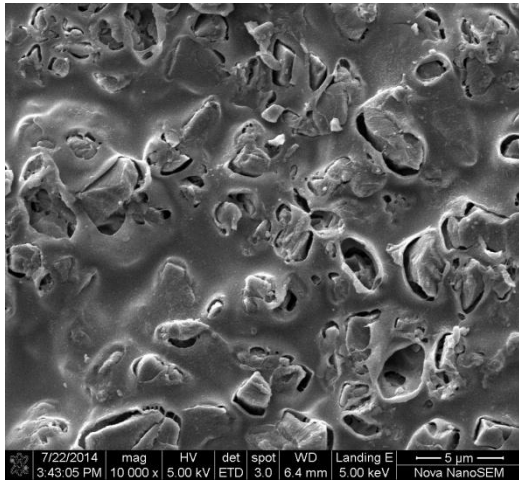
(a) 2mins



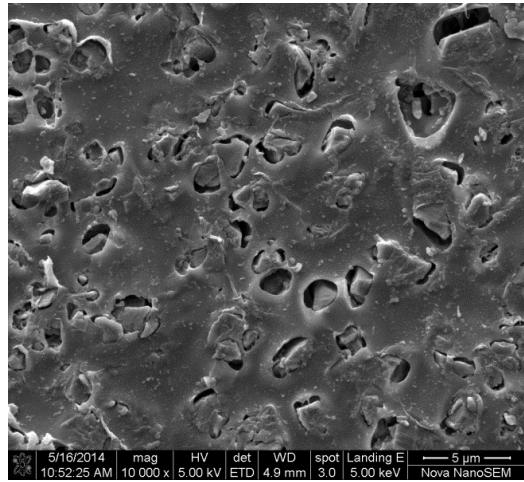
(b) 5mins



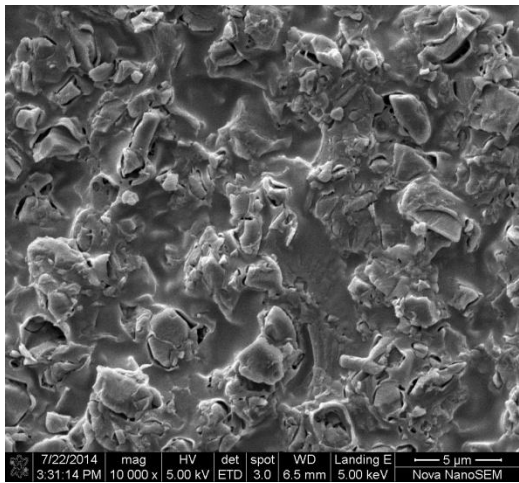
(c) 10mins



(d) 15mins



(d) 2hrs



(e) 1day

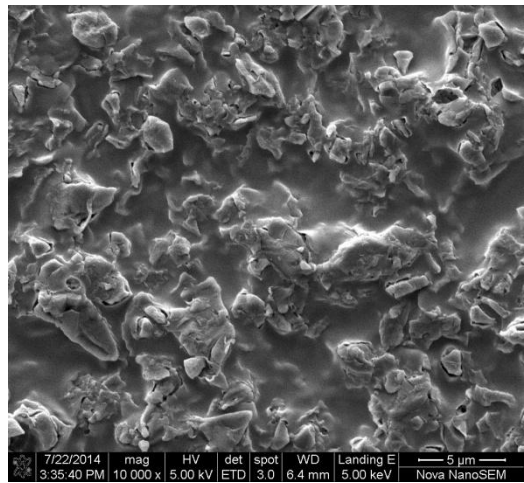
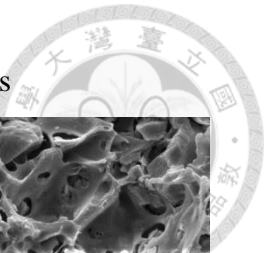
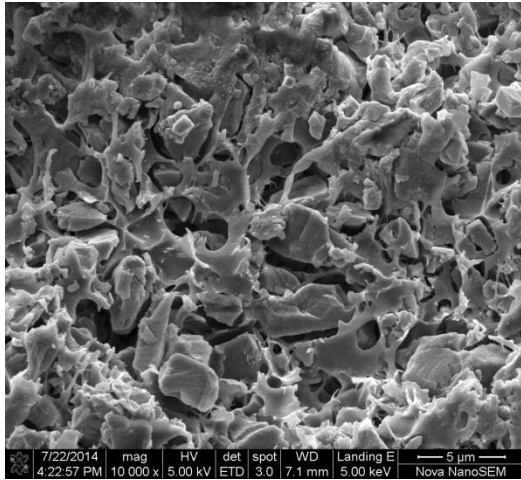


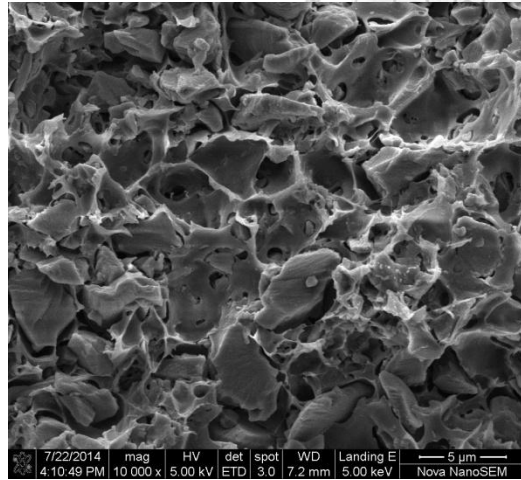
Fig.4-16 Surface SEM pictures of different solvent evaporation time.



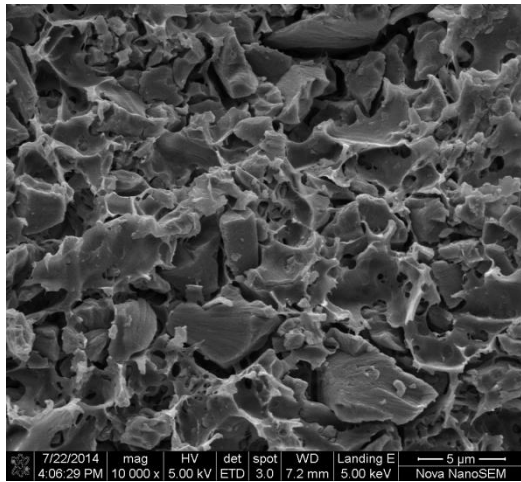
(a) 2mins



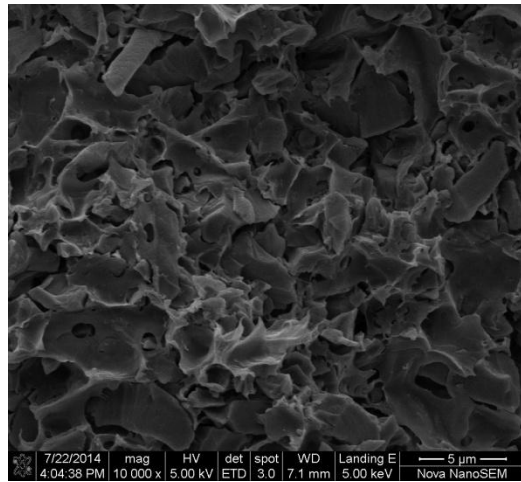
(b) 5mins



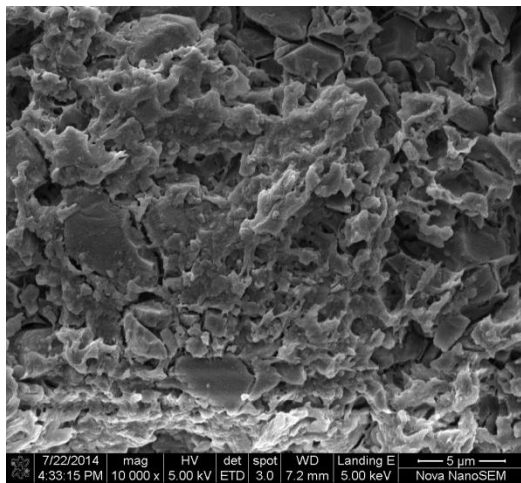
(c) 10mins



(d) 15mins



(d) 2hrs



(e) 1day

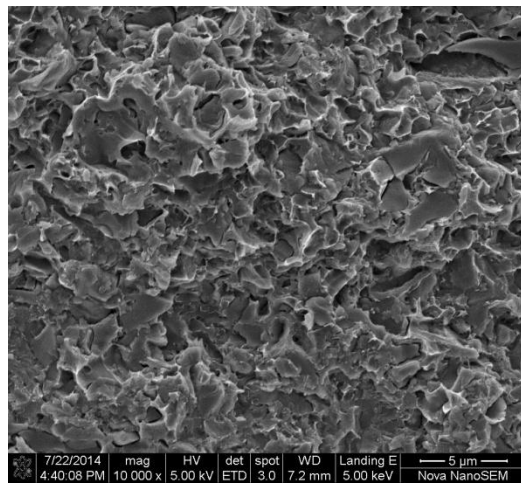
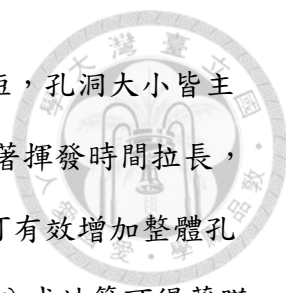


Fig.4-17 Cross-section SEM pictures of different solvent evaporation time.



最後經過壓汞測孔儀測量的結果則顯示不論揮發時間的長短，孔洞大小皆主要分布在約 200~600nm 的範圍內，孔洞所佔的體積比率則是隨著揮發時間拉長，孔洞體積比率有變小的趨勢，證實的確提早浸入去離子水中，可有效增加整體孔洞數目，使得孔洞體積比率提升，見 Fig.4-18。另外利用軟體內公式計算可得薄膜整體之孔隙度，計算結果亦顯示隨著揮發時間的增加，薄膜整體的孔隙度會逐漸減少，逐漸形成較為緻密的結構，如 Table 4-12 所示。從熱力學的觀點來看，當我們將溶有 PVC 的 THF 鑄膜溶液刮成薄膜之後，泡入水中時由於水分子和 THF 分子親合性相當好，因此水會進入膜中，在相分離時形成高分子貧相，造成孔洞的產生，而越早浸泡於水中則會因為 THF 殘留的量越多，造成水分進入的量較多而產生較多較大的孔洞；相反的，如果揮發時間較長，越晚浸泡於水中則因為 THF 殘留於膜內的量較少，故產生較少孔洞，孔隙度較低。

為了確認樣品在壓汞測孔徑時有沒有因為壓力造成孔洞的崩塌或變形，本研究也檢查了樣品的進退汞曲線，若有壓力使孔洞崩塌的現象產生，則進退汞曲線應會於壓力較高時呈現進汞體積與壓力成正比的趨勢，且退汞時會因高壓力卸除內部汞因此迅速退出的情況。結果如附錄七所示，所有樣品的進退汞曲線皆顯示正常似磁滯曲線的形狀，故應無孔洞崩塌的情況發生，不過仍可能因為樣品在高壓下產生變形而擴大，使得整體測得孔徑變大，與孔徑尺度大致上成三次方正比的孔隙度更明顯超過合理範圍，因此僅能供相對上的大小比較關係，而無法如實呈現絕對值真正的孔隙度與孔徑大小。

總而言之，製程上溶劑揮發時間的部分目前可以確定對於薄膜內部結構的緻密程度有所影響，也對薄膜整體的導電度有些微影響，雖然有相關文獻發現同樣現象【19】【30】，但是內部結構、表面孔洞對於導電度影響的機制尚不清楚，仍需要其他證據與探討。

Table 4-12 Membrane porosity of different solvent evaporation time

Evaporation time	porosity
2mins	50.04%
5mins	45.62%
10mins	42.50%
15mins	41.63%

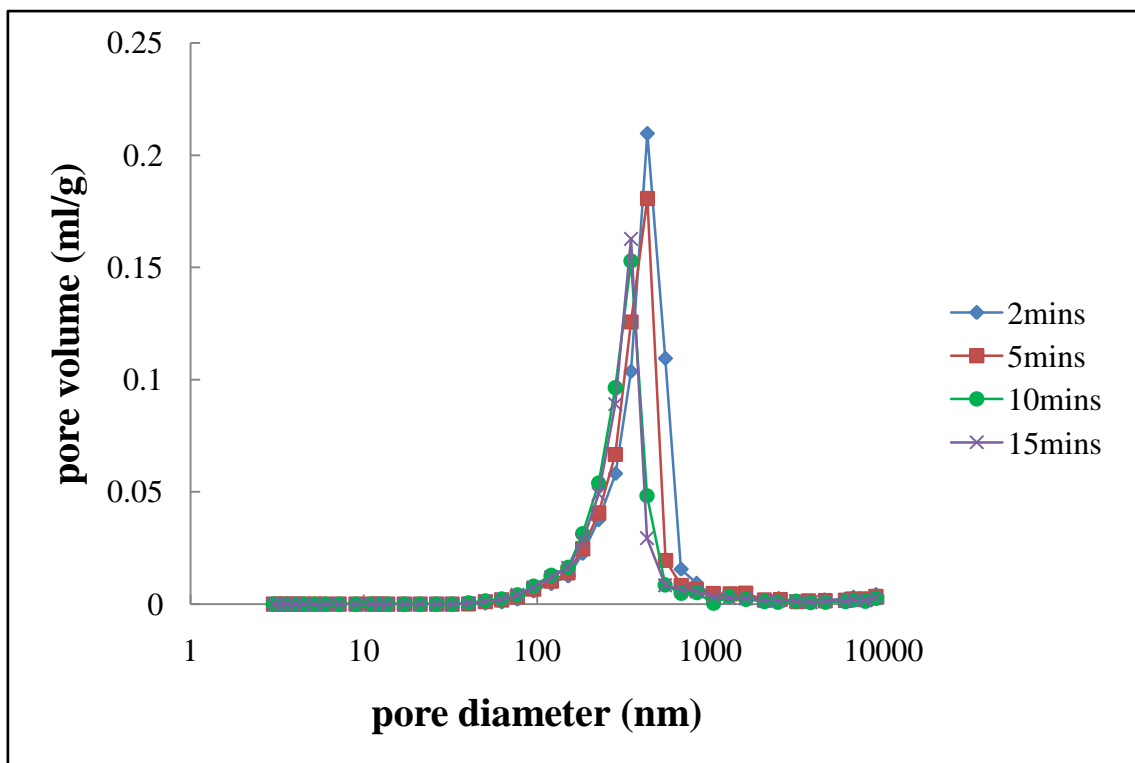


Fig.4-18 Pore distribution of different solvent evaporation time.



4.5 自製非均相膜與商業均相膜比較

本研究最後選擇各組實驗中導電度最佳的自製膜與已商業化市售的商業離子交換膜作各重要指標上的比較，做為之後實際電透析測試前的參考。自製陽離子交換膜的部分，我們採用 PVC 作為黏結劑、樹脂比例 70wt%、攪拌時間 8 天(樹脂平均粒徑約 5 μ m)、溶劑揮發時間 15 分鐘的配方與製程；自製陰離子交換膜採用相同的樹脂比例、攪拌時間與溶劑揮發時間，黏結劑同樣使用 PVC，不過陰膜部分是一組沒加入任何添加物，另一組則加入了 4wt% 具有四級銨鹽基團的介面活性劑。


首先在薄膜導電度方面，目前自製的陽離子非均相膜成功的達到 0.01S/cm 以上，與商業均相膜比起來僅差 0.002S/cm 的差距，比起商業非均相膜則是 0.001S/cm 的差距或更好。自製的陰離子膜則在導電度方面超越了所有的市售商業膜，達到幾乎與陽離子交換膜同水準約 0.01S/cm 的範圍；另一方面，有添加 CTAC 的陰離子膜雖略低於未添加的組別，其導電度仍高於所有的商業陰膜，詳見 Table 4-13 和 Table 4-14。因此從整體導電度方面來看，自製陰陽膜都已經具備與目前市售商業膜不相上下的導電度，在電透析應用的方面，固定電壓的情況下可以期待能有差不多的電流，除鹽速度可跟商業膜匹敵。不過由於自製膜是使用溶液刮膜成型的方法製膜，因此固化後薄膜厚度皆遠小於商業膜的厚度，雖然整體減少了阻抗，但是在機械強度方面明顯較商業膜差。這方面可以利用加入適當的網狀基材 (Substrate) 強化，選擇絲線足夠細、網目大小適當的尼龍網，搭配調整溶液黏度，即可經由溶液製膜的方式得到同時具有足夠機械強度，也有不錯導電度的非均相離子交換膜。

Table 4-13 Comparison of conductivity of cation exchange membrane

Species of membrane	Cation	
	Thickness (cm)	σ (S/cm)
PVC+Resin	0.0055	0.0123
Commercial homogenous membrane 1 (from Prof. 徐)	0.0163	0.0140
Commercial heterogeneous membrane 2 (from 莊董事長)	0.0764	0.0133
Commercial heterogeneous membrane 3 (from Prof. 呂)	0.0591	0.00332

Table 4-14 Comparison of conductivity of anion exchange membrane

Species of membrane	Anion	
	Thickness (cm)	σ (S/cm)
PVC+Resin	0.0074	0.0107
PVC+Resin +surfactant(4wt%)	0.0066	0.00904
Commercial homogenous membrane 1 (from Prof. 徐)	0.0221	0.0060
Commercial heterogeneous membrane 2 (from 莊董事長)	0.0547	0.00810
Commercial heterogeneous membrane 3 (from Prof. 呂)	0.0522	0.00230



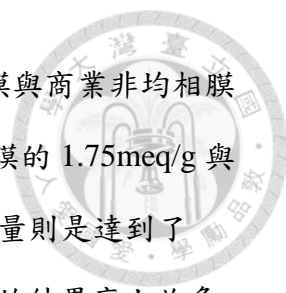
在含水量部份，自製的陽離子非均相膜有接近 70% 的含水量，比起商業均相膜 1 的 90% 與商業非均相膜 2 的 87% 皆較低，僅高於商業非均相膜 3 的 28%。雖然自製膜的親水性較低，但也因此可以預期在應用時其尺寸的穩定度較高，應可克服部分非均相商業膜因高度膨潤而過度變形的缺陷，且避免過高的含水量也能具有較高的選擇性。自製的陰離子非均相膜的含水量雖與自製陽離子非均相膜差不多，卻比商業均相膜的 35%、商業非均相膜的 54% 與 23% 要高上許多；而添加 CTAC 的薄膜水含量則下降至 58%，可能因此有效提升陰離子交換膜的選擇性與尺寸穩定性，詳見 Table 4-15 和 Table 4-16。如上部分所提及，配合加入網狀基材強化機械性質，本研究的自製陰陽非均相膜應可避免高度膨潤而變形。

Table 4-15 Comparison of water content of cation exchange membrane

Species of membrane	Cation		
	Wwet (g)	Wdry (g)	DS (%)
PVC+Resin	1.0324	0.6116	68.80
Commercial homogenous membrane 1 (from Prof. 徐)	1.2790	0.6723	90.24
Commercial heterogeneous membrane 2 (from 莊董事長)	2.0891	1.1191	86.68
Commercial heterogeneous membrane 3 (from Prof. 呂)	1.1000	0.8609	27.77

Table 4-16 Comparison of water content of anion exchange membrane

Species of membrane	Anion		
	Wwet (g)	Wdry (g)	DS (%)
PVC+Resin	1.0274	0.6219	65.20
PVC+Resin +surfactant(4wt%)	1.0947	0.6945	57.62
Commercial homogenous membrane 1 (from Prof. 徐)	1.1940	0.8839	35.08
Commercial heterogeneous membrane 2 (from 莊董事長)	1.8805	1.2220	53.89
Commercial heterogeneous membrane 3 (from Prof. 呂)	1.4242	1.1610	22.67



薄膜離子交換容量的實驗上，則是以自製的陽離子非均相膜與商業非均相膜不分上下，達到了 2.7meq/g 左右的結果，並且遠大於商業均相膜的 1.75meq/g 與另一商業非均相膜的 1.59meq/g。陰離子非均相膜的離子交換容量則是達到了 1.14meq/g 與 1.11meq/g，比商業均相膜與非均相膜皆小於 1meq/g 的結果高上許多，因此在此方面自製膜已達到了商業水準，見 Table 4-17 和 Table 4-18。


比較前部份 Table 4-14 和 Table 4-15 導電度的測量結果可以發現，若想提升非均相膜的導電度達到與均相膜同等水準，必須提高其內部的交換基團數量，方能在膜內形成較為完整的帶電傳輸通道、降低電阻。且由於自製陰離子非均相膜的含水量、離子交換容量皆高於商業膜的測量值，因此才能在導電度方面大幅提升至超越商業膜的數值。

Table 4-17 Comparison of ion exchange capacity of cation exchange membrane

Species of membrane	Cation	
	Wdry (g)	IEC (meq/g)
PVC+Resin	0.6116	2.76
Commercial homogenous membrane 1 (from Prof. 徐)	0.7476	1.75
Commercial heterogeneous membrane 2 (from 莊董事長)	1.1191	2.70
Commercial heterogeneous membrane 3 (from Prof. 呂)	0.8609	1.59

Table 4-18 Comparison of ion exchange capacity of anion exchange membrane

Species of membrane	Cation	
	Wdry (g)	IEC (meq/g)
PVC+Resin	0.6219	1.14
PVC+Resin +surfactant(4wt%)	0.6945	1.11
Commercial homogenous membrane 1 (from Prof. 徐)	0.8839	0.73
Commercial heterogeneous membrane 2 (from 莊董事長)	1.222	0.88
Commercial heterogeneous membrane 3 (from Prof. 呂)	1.161	0.61



從 Fig.4-19 的 SEM 表面圖比較可以很明顯看出來自製的陽離子非均相膜表面孔洞較均相膜大，可能是選擇性較低的主要原因，而比起其他商業非均相膜的表面孔洞則是顯得比較小，數量較多。Fig.4-20 的截面部分可以看出商業的均相陽膜也有許多的細微孔洞充斥其中，自製陽膜則是主要由樹脂顆粒與 PVC 堆疊而成，中間有些微的細縫存在。比起另外兩種商業非均相陽膜，可以明顯看出自製的樹脂粒徑較小，因此內部的孔隙也較為細小。

陰膜部分，Fig.4-21 可看出商業均相陰膜比起陽膜更為緻密，在該倍率下沒有肉眼可觀察到的孔洞，而自製的陰膜表面孔洞比起陽膜略大，可能是樹脂顆粒較大的關係，孔洞的數目較陽膜少。比起其他商業非均相陰膜，則一樣相對孔洞較小、數量較少。從 Fig.4-22 則更可以明顯看出自製陰膜的樹脂粒徑較陽樹脂為大，內部略大於自製陽膜。對商業非均相陰膜而言內部孔隙仍以自製為較細小，樹脂顆粒也較商業為小。由此可以猜測，以商業均相陰陽膜為例，如需要高導電度與不錯的選擇性，可使表面產生適當大小的孔洞減少離子進入膜內的阻力，而膜內則盡量緻密的情況以兼顧其選擇性。因此可朝向樹脂顆粒較小使之內部堆疊較為緊密，並利用製程手法使表面產生些微小孔洞以幫助離子傳導，降低表面阻力。

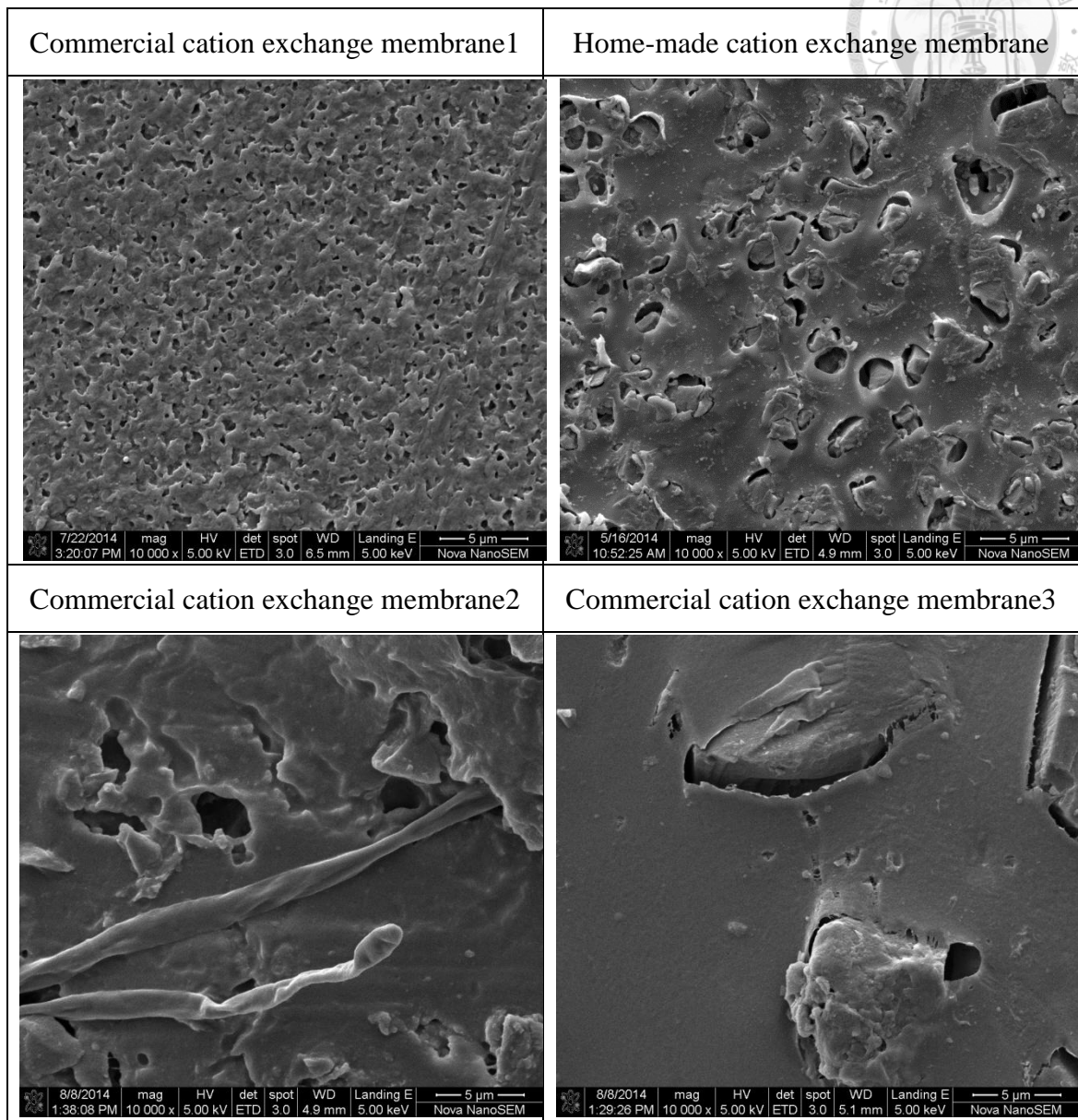


Fig.4-19 Surface SEM pictures of cation exchange membranes.

註：commercial membrane1：商業均相膜 from 徐銅文教授

commercial membrane2：商業非均相膜 from 莊董事長

commercial membrane3：商業非均相膜 from 呂幸江教授

註：顆粒大小相差過大，上二圖放大倍率為 10000x，下二圖放大倍率為 5000x。

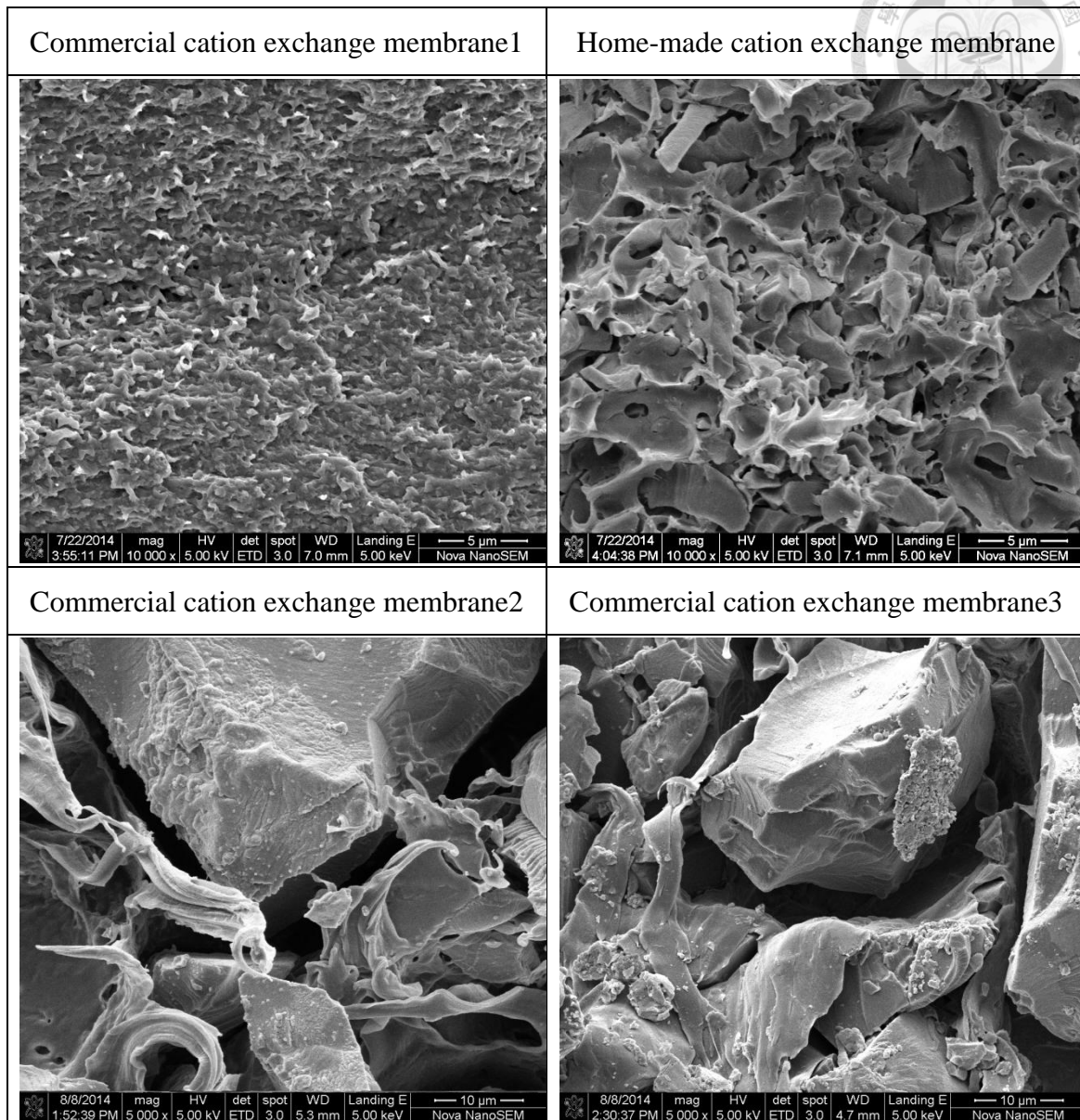


Fig.4-20 Cross section SEM pictures of cation exchange membranes.

註：commercial membrane1：商業均相膜 from 徐銅文教授

commercial membrane2：商業非均相膜 from 莊董事長

commercial membrane3：商業非均相膜 from 呂幸江教授

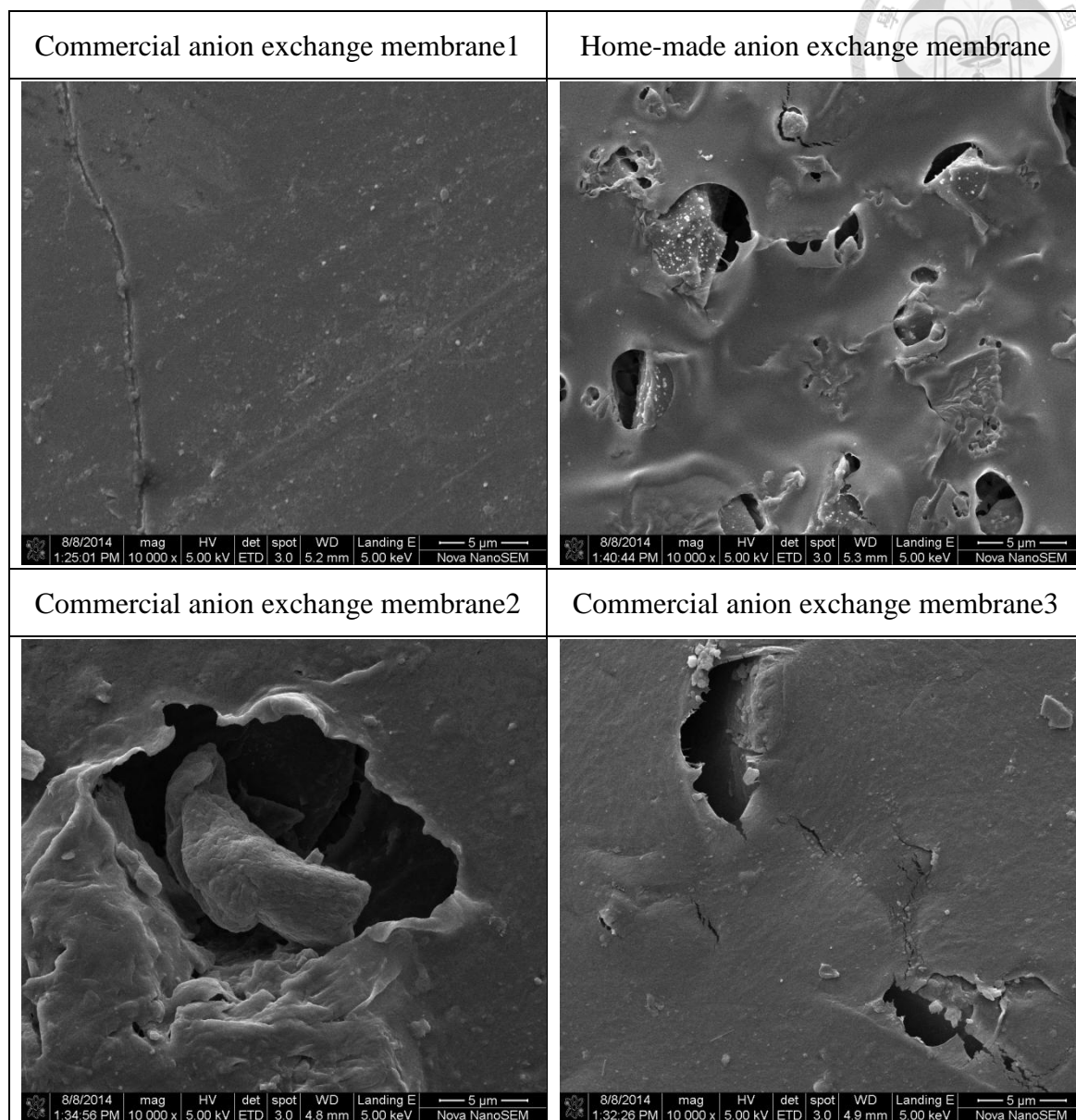


Fig.4-21 Surface SEM pictures of anion exchange membranes.

註：commercial membrane1：商業均相膜 from 徐銅文教授

commercial membrane2：商業非均相膜 from 莊董事長

commercial membrane3：商業非均相膜 from 呂幸江教授

註：顆粒大小相差過大，上二圖放大倍率為 10000x，下二圖放大倍率為 5000x。

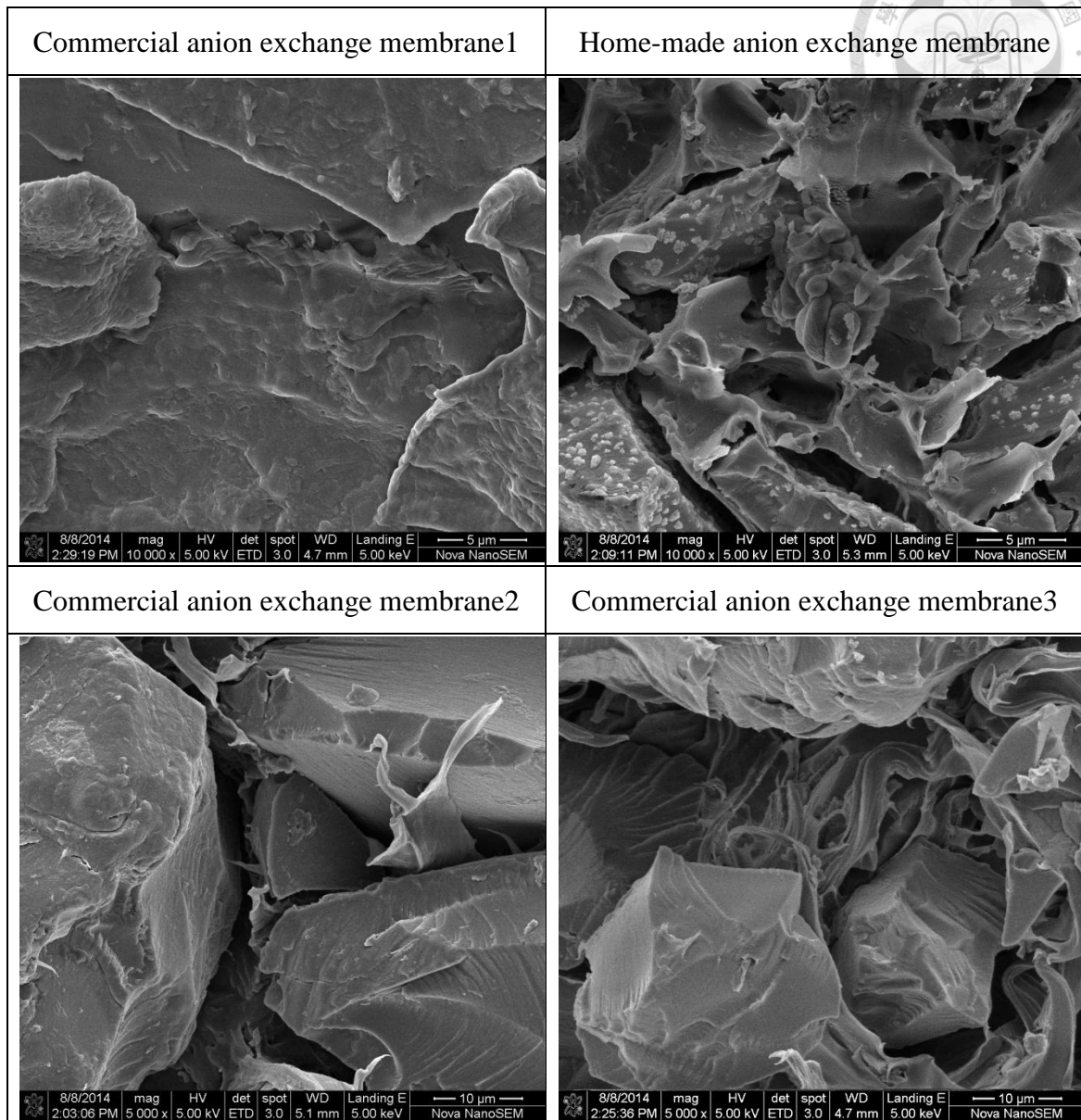


Fig.4-22 Cross section SEM pictures of anion exchange membranes.

註：commercial membrane1：商業均相膜 from 徐銅文教授

commercial membrane2：商業非均相膜 from 莊董事長

commercial membrane3：商業非均相膜 from 呂幸江教授



4.6 電透析測試

為得知自製的離子交換膜在商業上是否具有其競爭力，故將自製膜與商業膜在電透析實際操作下的效能做比較。使用的自製非均相膜黏結劑為 PVC，採用樹脂比例 70%，平均粒徑約 $5\mu\text{m}$ ，揮發時間 15 分鐘，商業膜則是使用徐銅文教授發售的均相離子交換膜。

首先將自製陰陽離子交換膜分開比較，以便於分析自製陰陽膜分別與商業膜的效能差距與各自的優缺點，並針對問題做改善。最後則將自製陰陽膜一起進行操作，比較整體的效率差異。電透析的操作條件選為固定電壓為 10V，進料為約 3wt% 的 NaCl 水溶液，流速為 1L/min，溫度為室溫，操作時間為 4 小時。之所以選用固定電壓 10V 是因為以商業膜作為標準時，淡水室中的鹽水濃度可以剛好在操作 4 小時後淡化至濃度約 0.01wt% 以下，去鹽率則達約 99% 左右，使用 20V 則會太快且產生過多氣氣；使用 5V 則除鹽速度太慢，且 4 小時僅達到 60% 的除鹽率。

4.6.1 自製非均相陽膜加商業均相陰膜與商業均相陰陽膜操作結果比較與討論

將商業均相陽膜替換為自製的非均相陽膜後進行相同條件的測試後，結果發現使用自製非均相陽膜的除鹽速度明顯較商業均相膜組合更快，操作時間到 30 分鐘時淡水端的濃度已低於商業膜的結果，當操作時間達 120 分鐘時則達到了近乎 99% 的除鹽率，淡水端的導電度已經達到 0.512mS/cm ，已達到一般自來水導電度範圍 ($0.5\sim 0.2\text{mS/cm}$) 【50】，比起商業膜組合達到相同純化水準 (約 0.5mS/cm) 的操作時間縮短了約 1 小時左右，詳見 Fig.4-20、Fig.4-21；最終除鹽率方面，在 240 分鐘後與商業膜的組合同樣達到了 99% 以上的除鹽率，淡水的導電度已下降至 0.2 以下，甚至比起自來水更加純化。濃縮端自製非均相陽膜組所濃縮提升的濃度較

高，操作前後的濃度變化約為 1.66wt%，商業組別則是 1.44wt%，因此配合自製非均相陽膜的濃縮效果也較佳，詳見 Table 4-19、Table 4-20。

自製非均相陽膜組之所以除鹽速度較快的原因是因為在同樣的電壓下，由於整體電阻較低，故該組別可通過的電流(約 10A)較商業膜的組別(約 7.7A)為大，電流大則代表溶液中不論陰陽離子的移動速度皆較快，因此在操作前期會擁有較快的分離速度。整體的除鹽率差不多則是取決整體的選擇性，然而在兩組幾乎相同程度的選擇性之下，假設沒有過多離子擴散至電極槽中，則自製非均相陽膜組的濃縮端會因為前期分離效率較高而能獲得濃縮濃度較高的溶液，不過為了提升導電度而會些許犧牲了選擇性，故在操作後期又會有離子擴散流失，造成濃度些許下降的現象產生。

Table 4-19 Concentration change in dilute cells

Dilute	σ_0 (mS/cm)	σ_f (mS/cm)	C_0 (wt%)	C_f (wt%)	Rejection (%)
Commercial membranes 1	47.1	0.1581	3.26	0.011	99.66
Home-made cation exchange membrane	50.3	0.1722	3.49	0.012	99.66

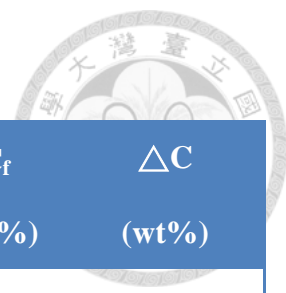


Table 4-20 Concentration change in brine cells

Brine	σ_0 (mS/cm)	σ_f (mS/cm)	C_0 (wt%)	C_f (wt%)	ΔC (wt%)
Commercial membranes 1	47.1	67.9	3.26	4.71	1.45
Home-made cation exchange membrane	50.8	74.7	3.52	5.18	1.66

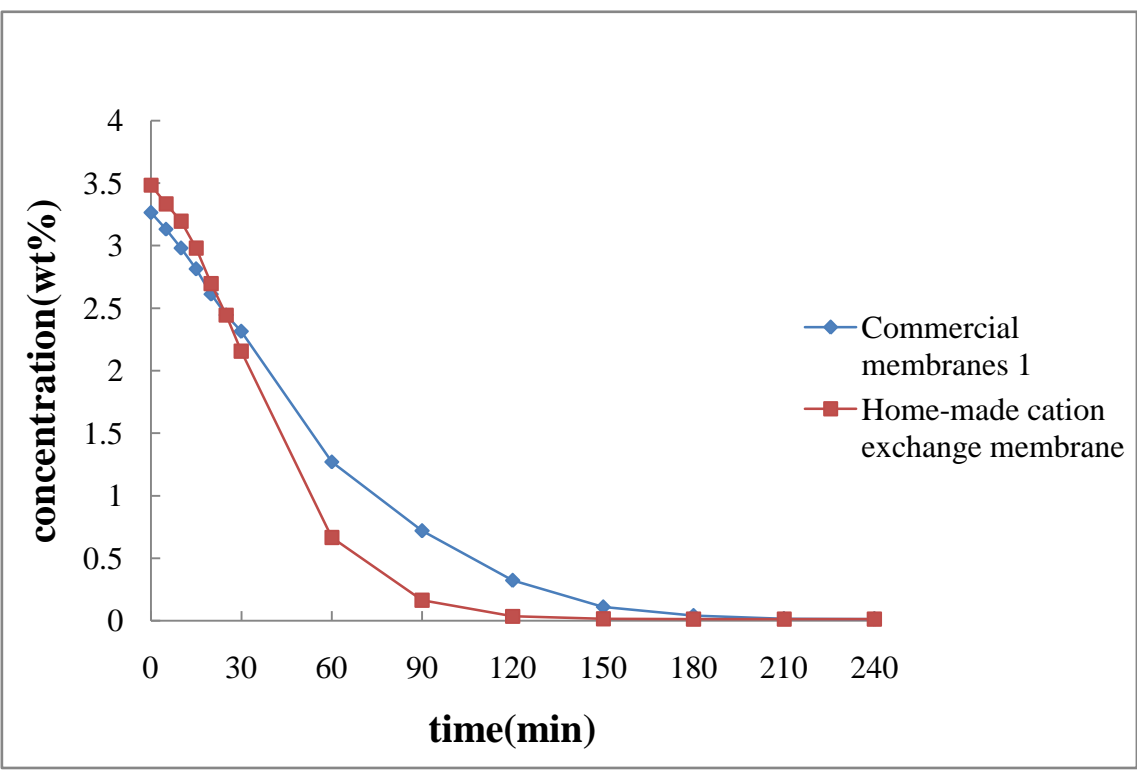


Fig.4-23 Concentration change in dilute cells.

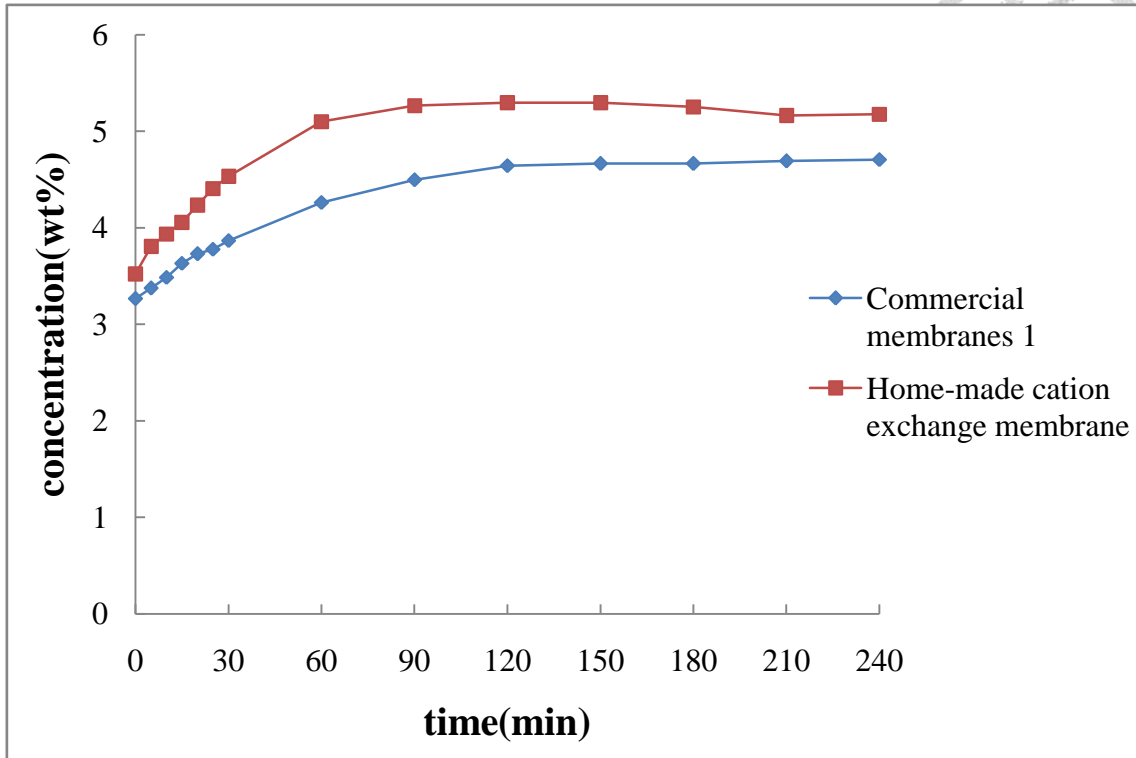


Fig.4-24 Concentration change in brine cells.



4.6.2 自製非均相陰膜加商業均相陽膜與商業均相陰陽膜操作結果比較與討論

較與討論

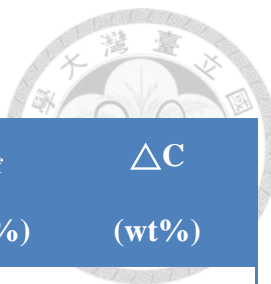
接下來將商業均相陰膜替換為自製的非均相陰膜後進行相同條件的測試，結果顯示自製非均相陰膜組與商業均相膜組在前期的除鹽速度在前 90 分鐘幾乎相同，超過 120 分鐘後有些微落後，詳見 Fig.4-22、Fig.4-23；最終除鹽率方面則是在 240 分鐘後同樣達到了 99% 以上的除鹽率，不過自製膜組略差約 0.3%，淡水端同樣都達到 0.5mS/cm 以下的純度。在濃縮端自製非均相陰膜組的濃度變化則是與商業均相膜的 1.44wt% 相差不遠，其濃度變化約為 1.49wt%，詳見 Table 4-21、Table 4-22。

同理，自製非均相陰膜組之所以在前期除鹽速度較慢的主因是整體電阻較高，所能流通過的電流大小(約 7.2A)略小於商業均相膜組的 7.7A，故在操作前期的分離速度略緩。另外因為整體選擇性差異不大，故濃縮端的濃度變化差異極小，而除鹽率部份則會受前期分離速度影響而造成略低於商業均相膜組的結果。

Table 4-21 Concentration change in dilute cells

Dilute	σ_0 (mS/cm)	σ_f (mS/cm)	C_0 (wt%)	C_f (wt%)	Rejection (%)
Commercial membranes 1	47.1	0.1581	3.26	0.011	99.66
Home-made anion exchange membrane	47.6	0.33	3.30	0.023	99.31

Table 4-22 Concentration change in brine cells



Brine	σ_0 (mS/cm)	σ_f (mS/cm)	C_0 (wt%)	C_f (wt%)	ΔC (wt%)
Commercial membranes 1	47.1	67.9	3.26	4.71	1.45
Home-made anion exchange membrane	47.6	69.2	3.30	4.80	1.50

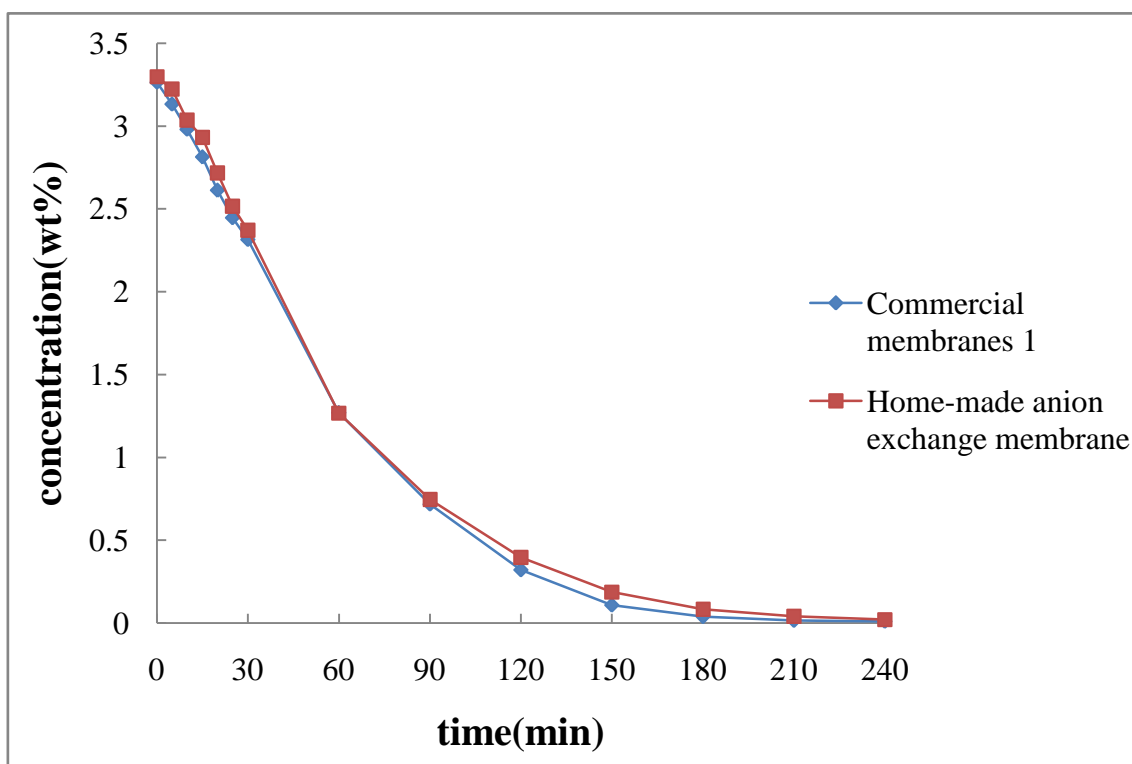


Fig.4-25 Concentration change in dilute cells.

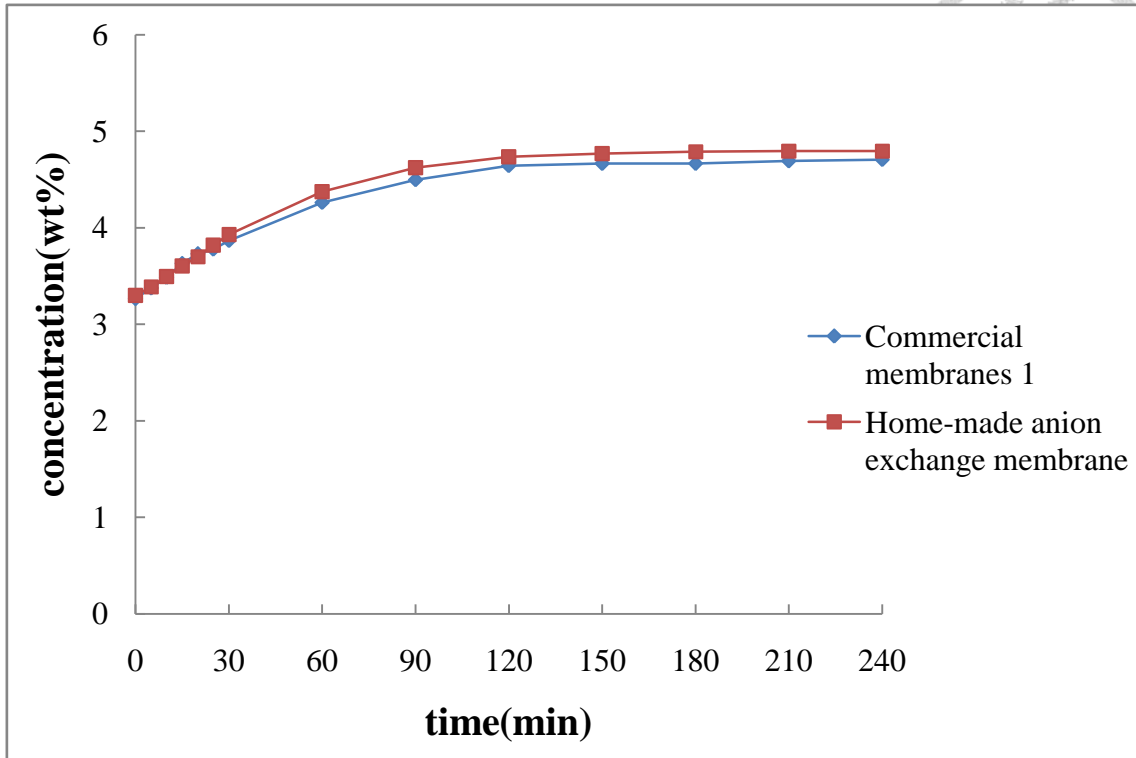


Fig.4-26 Concentration change in brine cells.



4.6.3 自製非均相陰陽膜與商業均相陰陽膜操作結果比較與討論

最後完全將自製的非均相陰陽膜進行與商業均相膜的測試比較，在淡水端可以發現與第一部份陽離子非均相膜類似的現象，初期的除鹽速度比起商業均相膜快很多，操作時間達 20 分鐘時自製非均相膜的淡水端濃度已經低於商業膜的濃度約 0.2wt%，120 分鐘時除鹽率即達到了 99% 以上，淡水端的導電度已經降至 0.366mS/cm，已到達自來水的純度水準，而同操作時間 120 分鐘下，商業膜僅淡化至 10.36mS/cm。比起商業膜的除鹽速度，本研究的自製非均相膜達到 99% 去鹽率及達到自來水標準的時間皆提早約 90 分鐘左右，詳見 Fig.4-24、Fig.4-25；最終除鹽率部份較商業膜略差，維持在 99.1% 上下。自製非均相膜的濃縮端則在操作時間達到 60 分鐘時明顯有濃度下滑的現象產生，濃縮的濃度變化值最大可達 1.14wt%，最後下降為 0.98wt%，詳見 Table 4-23、Table 4-24。

由前面兩部份的測試結果我們可以歸納出前期的除鹽速度主要由電流大小決定，又自製非均相陰與陽離子交換膜搭配操作時整體的電阻比起商業膜低很多，自製非均相膜的初期操作電流可達到 9.7A，而商業膜僅達 7.7A，故於前期會有較快的除鹽速度。而超過 150 分鐘達到操作後期時，淡水端的濃度開始產生上下疑似動態平衡的波動情況(詳見 Fig.4-26)。主因應該是在操作後期電流極小時，此時濃度差所造成的滲透壓差非常大，造成部分離子可能會產生擴散現象從濃縮端洩漏至淡水端，且此時稀薄的溶液為電透析系統的主要電阻來源，故當離子濃度回升時也使得整體電阻下降反而提升電流，因此電的驅動力又足以驅趕離子進入濃縮端，隨著淡水端的濃度下降而又降低電流，如此形成循環造成觀察到的動態波動現象。濃縮端的部份也因為自製的非均相膜無法完全阻擋滲透壓差造成的水分子流擴散，故會逐漸使得濃縮的濃度下降。

整體而言，本研究的自製非均相膜除鹽速度明顯較快，比起商業膜達到自來水純度的操作時間縮短 90 分鐘，整體去鹽率達 99% 以上也已達到行政院環保署的工業用水普遍標準，但更進一部純化至比自來水稀釋的水準是有困難的。

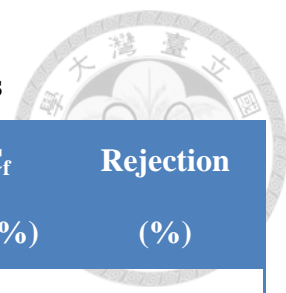


Table 4-23 Concentration change in dilute cells

Dilute	σ_0 (mS/cm)	σ_f (mS/cm)	C_0 (wt%)	C_f (wt%)	Rejection (%)
Commercial membranes 1	47.1	0.1581	3.26	0.011	99.66
Home-made membranes	46.4	0.449	3.22	0.031	99.03

Table 4-24 Concentration change in brine cells

Brine	σ_0 (mS/cm)	σ_f (mS/cm)	C_0 (wt%)	C_f (wt%)	ΔC (wt%)
Commercial membranes 1	47.1	67.9	3.26	4.71	1.45
Home-made membranes	46.4	60.6	3.22	4.20	0.98

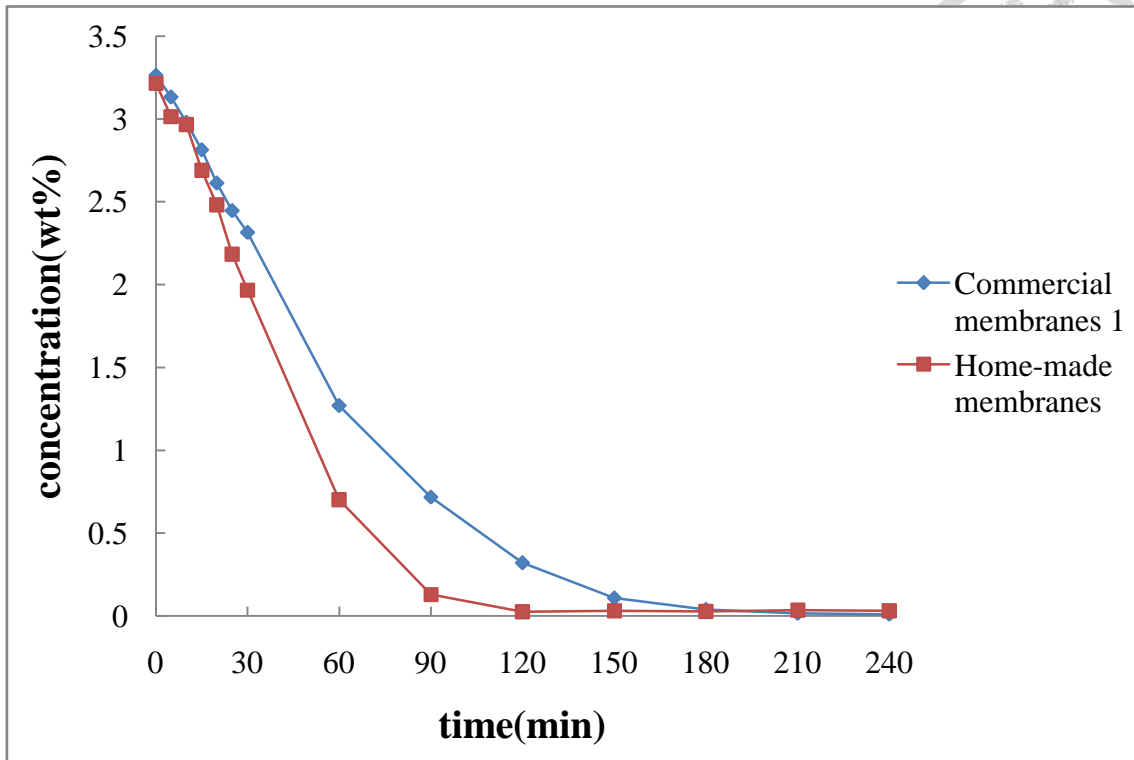


Fig.4-27 Concentration change in dilute cells.

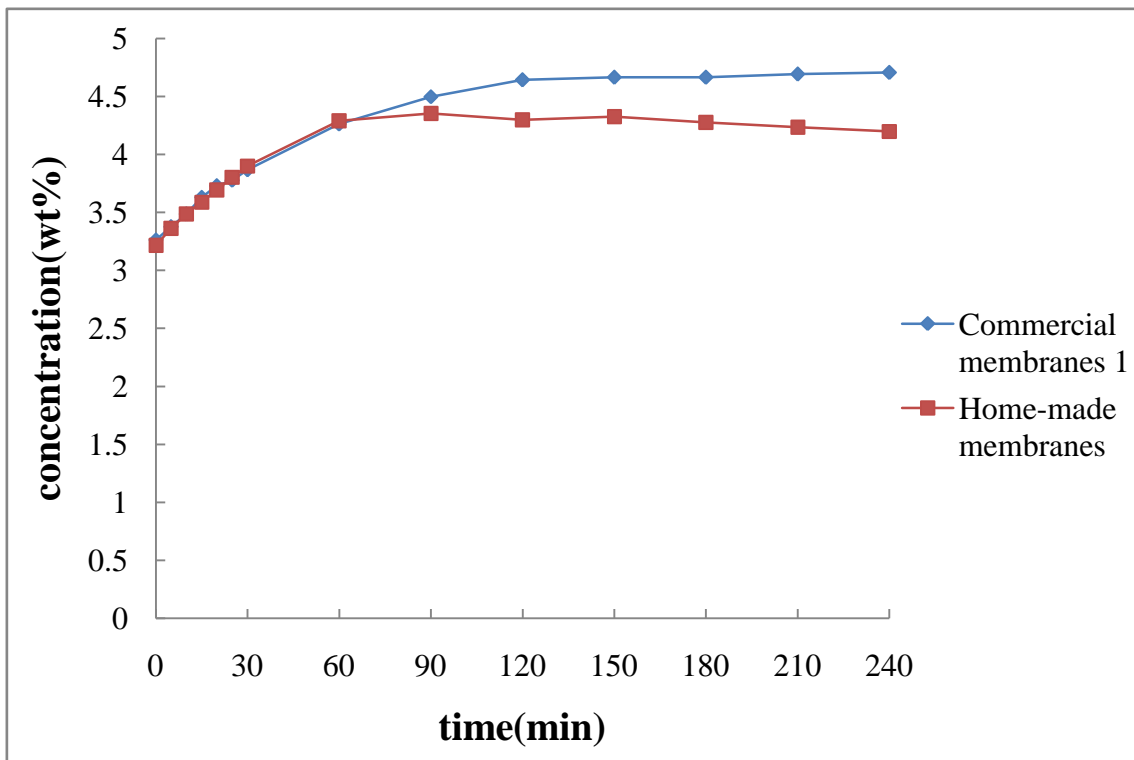


Fig.4-28 Concentration change in brine cells.

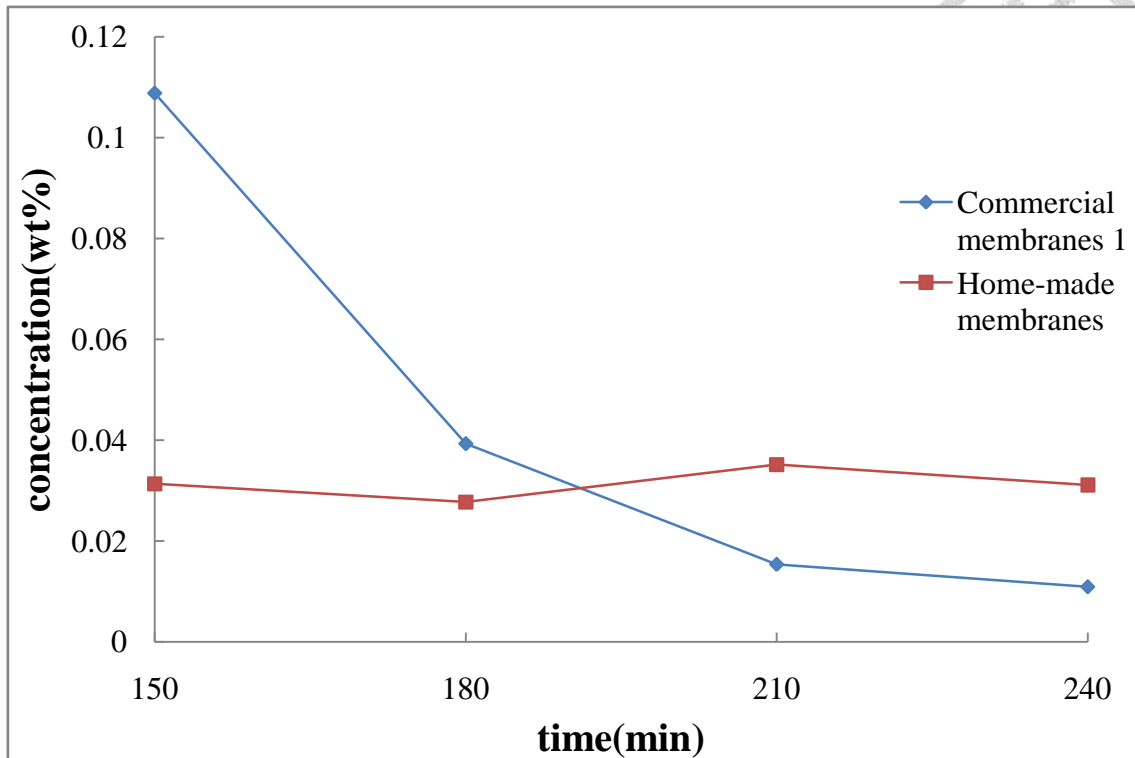
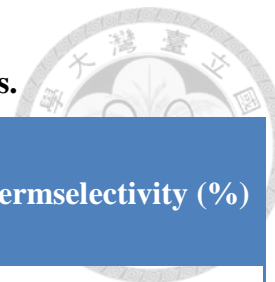


Fig.4-29 Concentration change in dilute cellsat later operation stage.

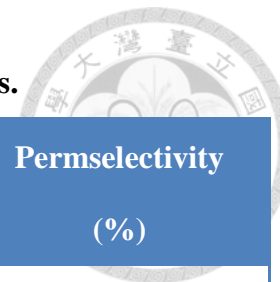
為了確認並比較自製非均相膜與商業均相膜的選擇性，於是我們進一步測量膜電位並以(3-13)式與(3-9)式求得視滲透選擇性與視離子傳輸數目。由 Table 4-25 的比較可以發現，當時間達到 120 分鐘的平衡時間雖然自製非均相陽膜比起商業均相陽膜的選擇性略低，尚相差不大；當過了電透析的最終操作時間 240 分鐘後，雖然兩者之選擇性皆因部分同電荷離子的擴散洩漏而下降，卻明顯可看出來自製非均相陽膜的離子傳輸數目與滲透選擇性數值下降變化量比商業均相陽膜為多。由 Table 4-26 的比較則同樣可見自製非均相陰膜的選擇性比商業均相陰膜低，很明顯為了提升整體薄膜的導電度的同時，我們也犧牲了部份的選擇性。因此也可印證當電透析操作時間達 240 分鐘後，自製的非均相陽膜會因選擇性較差而無法進一步純化，並形成濃度動態平衡的現象。

Table 4-25 Membrane potential, transport number and permselectivity of cation exchange membranes.

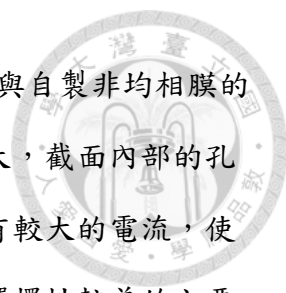


	Cation	Membrane potential (mV)	Transport number	Permselectivity (%)
Time = 120min	Commercial homogenous membrane (from Prof. 徐)	52	0.97	94.0
	PVC+Resin	51	0.96	92.2
Time = 240min	Commercial homogenous membrane (from Prof. 徐)	51	0.96	92.2
	PVC+Resin	48	0.93	86.8

Table 4-26 Membrane potential, transport number and permselectivity of anion exchange membranes.



Anion		Membrane potential (mV)	Transport number	Permselectivity (%)
Time = 120min	Commercial homogenous membrane (from Prof. 徐)	55	>0.99	99.5
	PVC+Resin	50	0.95	90.4
Time = 240min	Commercial homogenous membrane (from Prof. 徐)	55	>0.99	99.5
	PVC+Resin	46	0.92	83.2



另外亦可從 SEM 圖進行比較(詳見 Fig.4-19),從商業均相膜與自製非均相膜的表面與截面圖可以很明顯觀察出自製的非均相陽膜表面孔洞較大,截面內部的孔隙與孔洞較商業均相陽膜大,因此在電透析應用時前期可以具有較大的電流,使得前期的去鹽速度增快許多。不過這同時也是自製非均相膜會選擇性較差的主要原因,由於操作後期電流都極小時會由薄膜的選擇性主導,表面孔洞與內部孔隙過大就會造成整體去鹽率無法與商業均相膜相同,濃縮端也會有離子洩漏而濃度下降。

至於為何單一以自製非均相陽膜或非均相陰膜替代商業膜的組別看不出選擇性上的差異?我們認為原因應該是在搭配一半商業膜進行操作時,整體選擇性會被商業膜較為高的部份給掩護,因此離子洩漏的情況會被減少而不明顯。總結來說,在電透析測試方面自製的非均相陰膜的電阻與商業均相陰膜差不多,對整體導電度貢獻較高的是自製的非均相陽膜。整體導電度高可以使操作前期的去鹽速度提升許多,故非均相薄膜的去鹽速度較快;不過操作後期的電流較小,故由薄膜的選擇性主導分離效率,故以商業均相膜較優。

第五章 結論



本研究成功製備出可與市售均相膜性能匹敵的非均相離子交換膜，並利用自製非均相膜通過電透析程序除去溶液中的離子製備達自來水純度的純水。自製膜乃利用聚氯乙稀高分子做為黏結劑，以 THF 做為溶劑，並在其中分別混入市售的陽離子交換樹脂 Amberjet 1200H 與陰離子交換樹脂 Amberjet 4200Cl 製成鑄膜液。將鑄膜液刮膜成型後，再使用乾濕兩步驟綜合製程固化製備而成。為了改善非均相離子交換膜導電度不足的缺陷，本研究嘗試改變並探討製膜配方中樹脂與高分子黏結劑的比例效應、樹脂的顆粒大小效應、製程中固化步驟的溶劑揮發時間效應，以及自製陰離子交換膜中添加同樣具有四級銨鹽基團的分子 CTAC 並改變其添加比例的效應。

藉由雷射光散射測量粒徑的方式，本研究發現樹脂顆粒會隨著攪拌的時間增加而有變小的趨勢。若以攪拌時間 8 天與 1 天的鑄膜液刮膜並比較，則會發現經過 8 天攪拌時間(樹脂顆粒較小)比起經過 1 天攪拌時間(樹脂顆粒較大)薄膜導電度明顯提升至少 2 倍以上。在含水量與離子交換容量方面則是沒有顯示出粒徑變化的效應。

本研究改變的樹脂比例範圍從 40wt% 至 70wt%，發現在此比例範圍內，非均相薄膜的含水量、離子交換容量會隨著樹脂所占比例提升而呈現直線正相關的上升結果，而薄膜導電度也會隨著樹脂比例增加而提升，不過其上升情況並非同前二者呈現線性關係，而是當比例超過 50wt% 後導電度變化量有著非常顯著的提升，疑似達到閾值後突然增加的情況，陽膜最高可達到約 0.0123S/cm，陰膜最高達到約 0.0107S/cm。

為了提升陰膜導電度至同陽膜水準，本研究添加並改變 CTAC 的比例，發現開始添加 CTAC 首先會使薄膜導電度、含水量與離子交換容量同時急遽下降，直到持續增加至 2wt% 後才開始有所回升，但整體仍略低於添加前的數值。

改變製程揮發時間則可發現隨著溶劑揮發時間拉長，薄膜表面與內部的孔洞與孔隙度會逐漸減少，使得整體薄膜呈現較為緻密的結構，而且同時導電度也逐漸減少，但兩者間是否有直接相關的詳細機制仍尚待商榷。

綜合比較以上各實驗的結果，本研究選擇使用樹脂比例 70wt%、攪拌時間 8 天(平均粒徑約 5 μ m)、揮發時間 15 分鐘的自製非均相陰陽膜與徐銅文教授的商業均相陰陽膜進行電透析實際操作比較:進料濃度 3wt%、固定電壓 10V、流速 1L/min、室溫下操作 4 小時。結果顯示自製非均相膜在電透析操作前期有較快的除鹽速度，操作時間達 120 分鐘時已淡化至符合工業用水標準甚至到達自來水的純度，比起商業均相膜減少約 90 分鐘的操作時間，到操作後期則以商業均相膜的分離略佳。自製非均相膜與商業均相膜之最終整體除鹽率皆可達 99% 以上。

參考文獻



- 【1】經濟部水利署. 各項用水統計資料庫(<http://wuss.wra.gov.tw/>)
- 【2】李晉豪. 國內工業用水現況及工業節水推動展望. 財團法人中興工程顧問社. 2014, 112, 88-95.
- 【3】黃欣栩. 廢污水處理廠放流水再生推動現況. 財團法人中興工程顧問社環境工程研究中心. 2012.
- 【4】Winston Ho, W. S.; Sirkar, K. K., *Membrane Handbook* Strathmann, H., Springer, New York, 1992.
- 【5】Nagarale, R. K.; Gohil, G. S.; Shahi, V. K., Recent developments on ion-exchange membranes and electro-membrane processes. *Advances in colloid and interface science* 2006, 119 (2-3), 97-130.
- 【6】Sata, T., *Ion Exchange Membranes Preparation, Characterization, Modification and Application* Royal Society of Chemistry, London, 2002.
- 【7】Xu, T. W., Ion exchange membranes: State of their development and perspective. *Journal of Membrane Science* 2005, 263 (1-2), 1-29.
- 【8】Bouzek, K.; Moravcová, S.; Schauer, J.; Brožová, L.; Pientka, Z., Heterogeneous ion-selective membranes: the influence of the inert matrix polymer on the membrane properties. *Journal of Applied Electrochemistry* 2009, 40 (5), 1005-1018.
- 【9】Strathmann, H., *Ion-Exchange Membrane Separation Processes* Elsevier, Amsterdam, 2004.
- 【10】Vyas, P. V.; Shah, B. G.; Trivedi, G. S.; Ray, P.; Adhikary, S. K.; Rangarajan, R., Studies on heterogeneous cation-exchange membranes. *React Funct Polym* 2000, 44 (2), 101-110.
- 【11】Vyas, P. V.; Shah, B. G.; Trivedi, G. S.; Ray, P.; Adhikary, S. K.; Rangarajan, R.,

Characterization of heterogeneous anion-exchange membrane. *Journal of Membrane Science* 2001, 187 (1-2), 39-46.

【12】 Hosseini, S. M.; Madaeni, S. S.; Khodabakhshi, A. R., Heterogeneous Cation Exchange Membrane: Preparation, Characterization and Comparison of Transport Properties of Mono and Bivalent Cations. *Separation Science and Technology* 2010, 45 (16), 2308-2321.

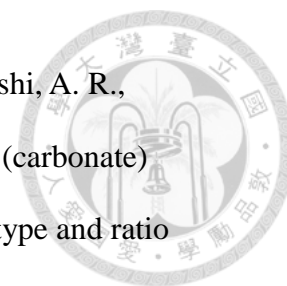
【13】 Khodabakhshi, A. R.; Madaeni, S. S.; Hosseini, S. M., Comparative Studies on Morphological, Electrochemical, and Mechanical Properties of S-Polyvinyl Chloride Based Heterogeneous Cation-Exchange Membranes with Different Resin Ratio Loading. *Ind Eng Chem Res* 2010, 49 (18), 8477-8487.

【14】 Gohil, G. S.; Shahi, V. K.; Rangarajan, R., Comparative studies on electrochemical characterization of homogeneous and heterogeneous type of ion-exchange membranes. *Journal of Membrane Science* 2004, 240 (1-2), 211-219.

【15】 Khodabakhshi, A. R.; Madaeni, S. S.; Hosseini, S. M., Effect of polymers blend ratio binder on electrochemical and morphological properties of PC/S-PVC-based heterogeneous cation-exchange membranes. *Journal of Applied Polymer Science* 2011, 120 (2), 644-656.

【16】 Hosseini, S. M.; Madaeni, S. S.; Zendehnam, A.; Moghadassi, A. R.; Khodabakhshi, A. R.; Sanaeepur, H., Preparation and characterization of PVC based heterogeneous ion exchange membrane coated with Ag nanoparticles by (thermal-plasma) treatment assisted surface modification. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 2013, 19 (3), 854-862.

【17】 Hosseini, S. M.; Madaeni, S. S.; Khodabakhshi, A. R., Preparation and characterization of PC/SBR heterogeneous cation exchange membrane filled with carbon nano-tubes. *Journal of Membrane Science* 2010, 362 (1-2), 550-559.



- 【18】 Hosseini, S. M.; Madaeni, S. S.; Heidari, A. R.; Khodabakhshi, A. R., Preparation and characterization of poly (vinyl chloride)-blend-poly (carbonate) heterogeneous cation exchange membrane: Investigation of solvent type and ratio effects. *Desalination* 2012, 285, 253-262.
- 【19】 Schauer, J.; Hnát, J.; Brožová, L.; Žitka, J.; Bouzek, K., Heterogeneous anion-selective membranes: Influence of a water-soluble component in the membrane on the morphology and ionic conductivity. *Journal of Membrane Science* 2012, 401-402, 83-88.
- 【20】 Kumar, R.; Pandey, A. K.; Sharma, M. K.; Panicker, L. V.; Sodaye, S.; Suresh, G.; Ramagiri, S. V.; Bellare, J. R.; Goswami, A., Diffusional transport of ions in plasticized anion-exchange membranes. *The journal of physical chemistry B* 2011, 115 (19), 5856-67.
- 【21】 Donempudi, S.; Yaseen, M., Controlled release PVC membranes: Influence of phthalate plasticizers on their tensile properties and performance. *Polym Eng Sci* 1999, 39 (3), 399-405.
- 【22】 Khodabakhshi, A. R.; Madaeni, S. S.; Hosseini, S. M., Investigation of electrochemical and morphological properties of S-PVC based heterogeneous cation-exchange membranes modified by sodium dodecyl sulphate. *Separation and Purification Technology* 2011, 77 (2), 220-229.
- 【23】 Hosseini, S. M.; Koranian, P.; Gholami, A.; Madaeni, S. S.; Moghadassi, A. R.; Sakinejad, P.; Khodabakhshi, A. R., Fabrication of mixed matrix heterogeneous ion exchange membrane by multiwalled carbon nanotubes: Electrochemical characterization and transport properties of mono and bivalent cations. *Desalination* 2013, 329, 62-67.
- 【24】 Khodabakhshi, A. R.; Madaeni, S. S.; Hosseini, S. M., Preparation and



characterization of monovalent ion-selective poly(vinyl chloride)-blend-poly(styrene-co-butadiene) heterogeneous anion-exchange membranes.

Polymer International 2011, 60 (3), 466-474.

【25】 Hosseini, S. M. Madaeni, S. S.; Khodabakhshi, A. R., Preparation and characterization of ABS/HIPS heterogeneous anion exchange membrane filled with activated carbon. *Journal of Applied Polymer Science* 2010, 118 (6), 3371-3383.

【26】 Hosseini, S. M.; Madaeni, S. S.; Heidari, A. R.; Moghadassi, A. R., Preparation and characterization of polyvinyl chloride/styrene butadiene rubber blend heterogeneous cation exchange membrane modified by potassium perchlorate. *Desalination* 2011, 279 (1-3), 306-314.


【27】 Hosseini, S. M.; Madaeni, S. S.; Heidari, A. R.; Amirimehr, A., Preparation and characterization of ion-selective polyvinyl chloride based heterogeneous cation exchange membrane modified by magnetic iron–nickel oxide nanoparticles. *Desalination* 2012, 284, 191-199.

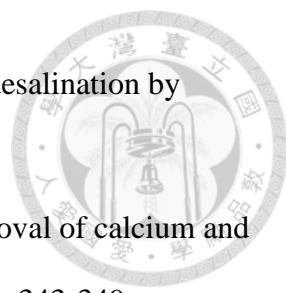
【28】 Oren, Y.; Freger, V.; Linder, C., Highly conductive ordered heterogeneous ion-exchange membranes. *Journal of Membrane Science* 2004, 239 (1), 17-26.

【29】 Shapiro, V.; Freger, V.; Linder, C.; Oren, Y., Transport properties of highly ordered heterogeneous ion-exchange membranes. *Journal of Physical Chemistry B* 2008, 112 (31), 9389-9399.

【30】 Kariduraganavar, M. Y.; Nagarale, R. K.; Kulkarni, S. S., Electrolytic transport properties of heterogeneous cation-exchange membranes prepared by gelation and solvent evaporation methods. *Journal of Applied Polymer Science* 2006, 100 (1), 198-207.

【31】 Tanaka, Y., *Ion Exchange Membranes Fundamentals and Applications* Elsevier, Amsterdam, 2007.

- 
- 【32】 Helfferich, F., *Ion exchange* McGraw-Hill, New York, 1962.
- 【33】 Xu, T. W.; Liu, Z. M.; Yang, W. H., Fundamental studies of a new series of anion exchange membranes: membrane prepared from poly (2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) (PPO) and triethylamine. *Journal of Membrane Science* 2005, 249 (1-2), 183-191.
- 【34】 吳千舜. 新穎質子交換膜. 國立中央大學化學研究所. 2004.
- 【35】 Ibanez, J. A.; Tejerina, A. F., Transport Numbers in Ion-Exchange Membranes from Membrane-Potential. *Lett Nuovo Cimento* 1983, 38 (5), 145-150.
- 【36】 Prausnitz, J. M.; Lichtenthaler, R. N.; Azevedo E. G., *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria* Prentice Hall, New Jersey, 1998.
- 【37】 郭俊宏. 以電透析/逆滲透混合系統從高鹽度廢水中回收水之研究. 長庚大學化工與材料工程研究所. 2009.
- 【38】 游絮婷. 利用電透析處理高鹽度廢水之薄膜穩定性評估與水分子傳輸行為研究. 長庚大學化工與材料工程研究所. 2010.
- 【39】 Sadrzadeh, M.; Mohammadi, T., Sea water desalination using electro dialysis. *Desalination* 2008, 221 (1-3), 440-447.
- 【40】 Sadrzadeh, M.; Rami, A.; Mohammadi, T., Separation of monovalent, divalent and trivalent ions from wastewater at various operating conditions using electro dialysis. *Desalination* 2007, 205 (1-3), 53-61.
- 【41】 Demircioglu, M.; Kabay, N.; Ersoz, E.; Kurucaovali, I.; Safak, C.; Gizli, N., Cost comparison and efficiency modeling in the electro dialysis of brine. *Desalination* 2001, 136 (1-3), 317-323.
- 【42】 Banasiak, L. J.; Kruttschnitt, T. W.; Schafer, A. I., Desalination using electro dialysis as a function of voltage and salt concentration. *Desalination* 2007, 205 (1-3), 38-46.

- 
- 【43】 Mohammadi, T.; Kaviani, A., Water shortage and seawater desalination by electro dialysis. *Desalination* 2003, 158 (1-3), 267-270.
- 【44】 Kabay, N.; Demircioglu, M.; Ersoz, E.; Kurucaovali, I., Removal of calcium and magnesium hardness by electro dialysis. *Desalination* 2002, 149 (1-3), 343-349.
- 【45】 Lee, H. J.; Strathmann, H.; Moon, S. H., Determination of the limiting current density in electro dialysis desalination as an empirical function of linear velocity. *Desalination* 2006, 190 (1-3), 43-50.
- 【46】 葉安義. 乾、濕磨及粒徑分佈對糯米穀粉擠出物物性之影響. 台灣大學食品科技研究所. 2000.
- 【47】 Sherrington, D. C., Preparation, structure and morphology of polymer supports. *Chem Commun* 1998, (21), 2275-2286.
- 【48】 Kunin, R., *Ion exchange resins* Wiley, New York, 1958.
- 【49】 Sumberova, V.; Bleha, M.; Wodzki, R., Percolation Transition in Heterogeneous Ion-Exchange Membranes. *J Appl Polym Sci* 1992, 46 (4), 611-617.
- 【50】 蔡明谷. 研究電透析技術處理重金屬廢水之效率及其物化機制—以含銅廢水為例. 朝陽科技大學環境工程與管理系. 2006.

附錄



- 附錄一 Amberjet 1200H 經刀磨處理後不同載體下粒徑分佈之量測
- 附錄二 Amberjet 1200H 陽離子交換樹脂隨攪拌時間之粒徑分佈改變
- 附錄三 Amberjet 1200H 陽離子交換樹脂與 Amberjet 4200Cl 陰離子交換樹脂 TGA 量測結果圖
- 附錄四 PVC(Mw~62000)粒徑分佈圖
- 附錄五 聚苯乙烯之常見溶劑與非溶劑(Non-solvents)溶解度參數表(Solubility parameters)
- 附錄六 Amberjet 1200H、Amberjet 4200Cl、PVC(Mw~62000)密度比較表
- 附錄七 壓汞測孔儀進退汞曲線

附錄一 Amberjet 1200H 經刀磨處理後不同載體下粒徑分佈之量測



Range: from 0.375 μ m to 2000 μ m

Fluid: THF (R.I.: 1.406)

Sample: Amberjet 1200H cation exchange resin (R.I.: set as 0.1, Absorbance: set as 0)

Table A1-1 Diameter data of Amberjet 1200H resin after knife milling

Mean diameter		90.22 μ m		
Median diameter		87.01 μ m		
Mode diameter		140.1 μ m		
Standard deviation		56.99 μ m		
<10%	<25%	<50%	<75%	<90%
11.51 μ m	44.04 μ m	87.01 μ m	133.7 μ m	169.5 μ m

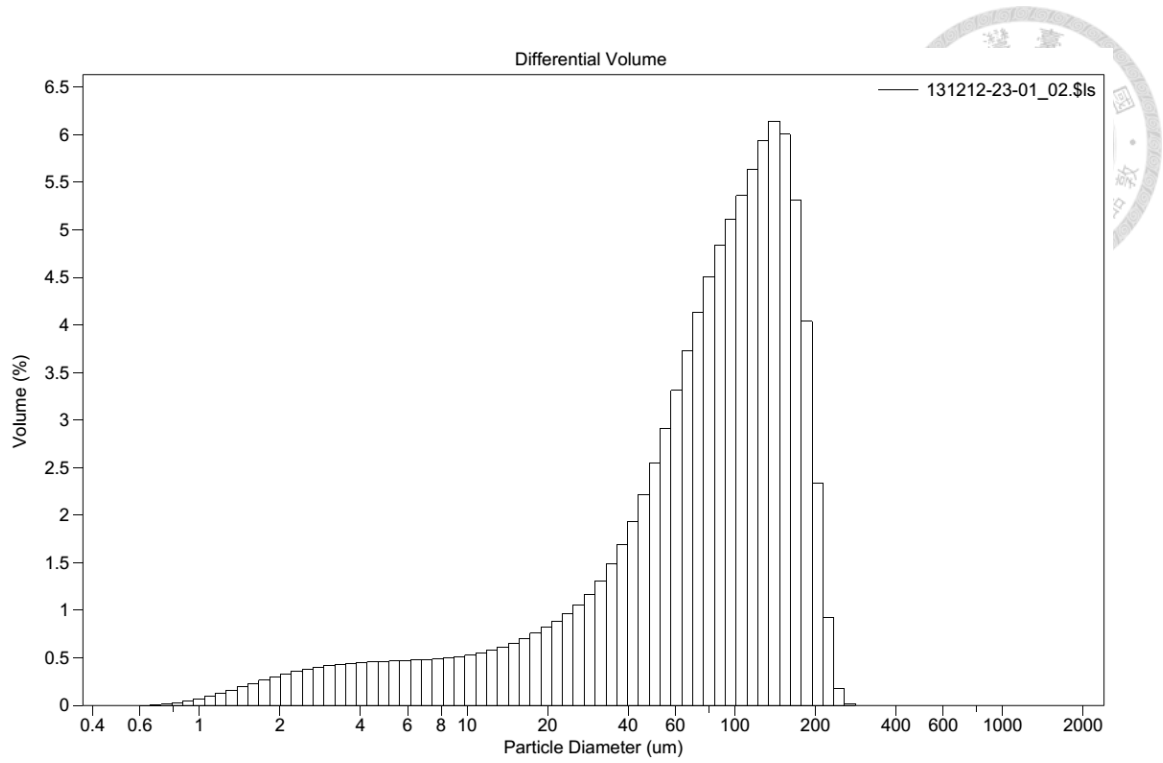


Fig.A1-1 Particle diameter distribution of Amberjet 1200H resin after after knife milling.

Range: from 0.375 μ m to 2000 μ m

Fluid: Methanol (R.I.: 1.326)

Sample: Amberjet 1200H cation exchange resin (R.I.: set as 0.1, Absorbance: set as 0)



Table A1-2 Diameter data of Amberjet 1200H resin after knife milling

Mean diameter		215.2 μ m		
Median diameter		221.4 μ m		
Mode diameter		245.2 μ m		
Standard deviation		94.19 μ m		
<10%	<25%	<50%	<75%	<90%
79.10 μ m	158.1 μ m	221.4 μ m	280.9 μ m	333.8 μ m

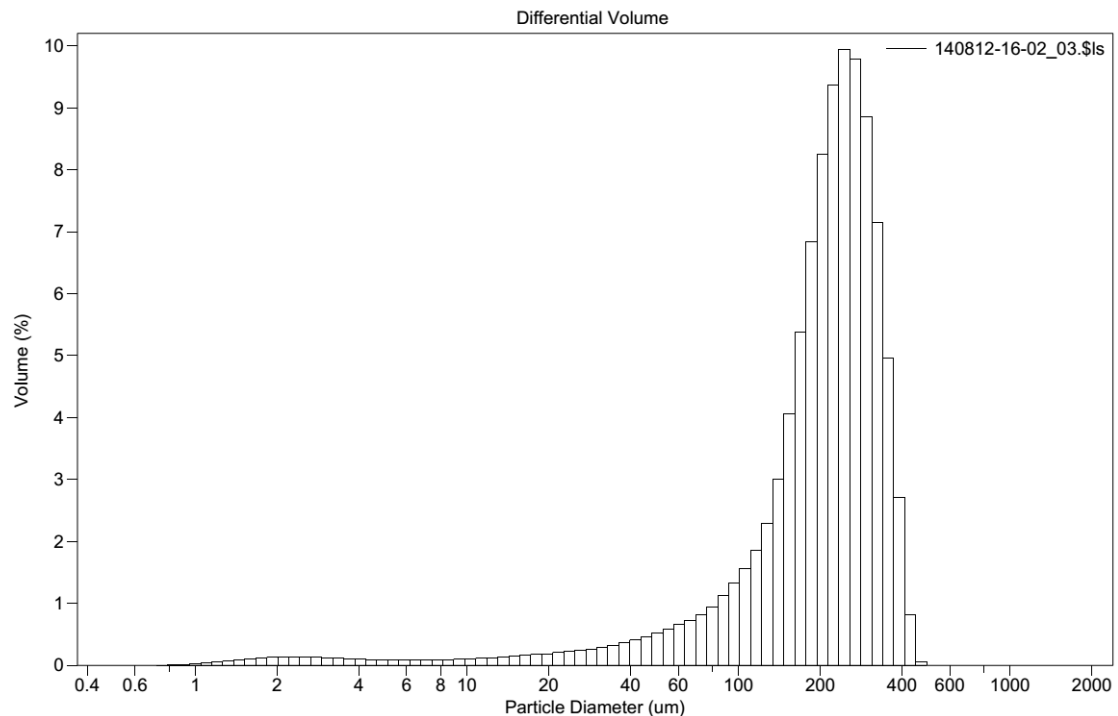


Fig.A1-2 Particle diameter distribution of Amberjet 1200H resin after after knife milling.



附錄二 Amberjet 1200H 隨攪拌時間之粒徑分佈改變

Stirring time: 1day

Range: from 0.375 μm to 2000 μm

Fluid: THF (R.I.: 1.406)

Sample: Amberjet 1200H cation exchange resin (R.I.: set as 0.1, Absorbance: set as 0)

Table A2-1 Diameter data of Amberjet 1200H resin after stirring one day

Mean diameter		13.80 μm		
Median diameter		12.75 μm		
Mode diameter		16.40 μm		
Standard deviation		8.924 μm		
<10%	<25%	<50%	<75%	<90%
3.200 μm	7.362 μm	12.75 μm	18.46 μm	24.57 μm

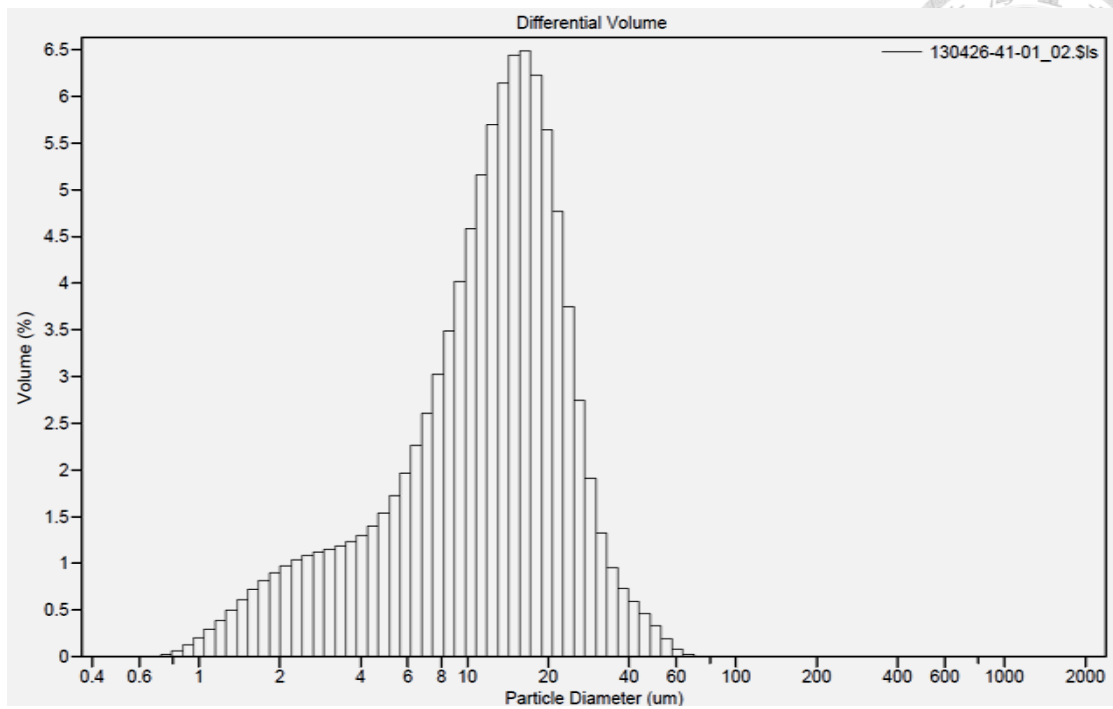


Fig.A2-1 Particle diameter distribution of Amberjet 1200H resin after stirring one day.



Stirring time: 2day

Range: from 0.375 μ m to 2000 μ m

Fluid: THF (R.I.: 1.406)

Sample: Amberjet 1200H cation exchange resin (R.I.: set as 0.1, Absorbance: set as 0)

Table A2-2 Diameter data of Amberjet 1200H resin after stirring two days

Mean diameter		10.88 μ m		
Median diameter		10.73 μ m		
Mode diameter		13.61 μ m		
Standard deviation		5.657 μ m		
<10%	<25%	<50%	<75%	<90%
2.981 μ m	6.540 μ m	10.73 μ m	14.87 μ m	18.57 μ m

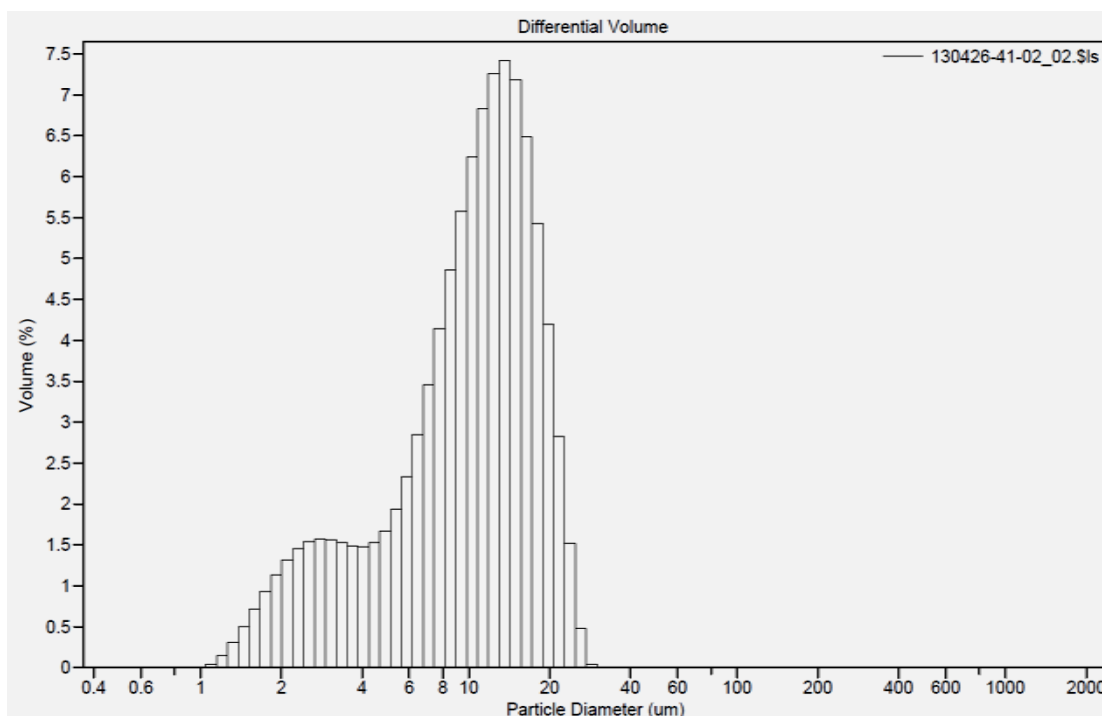


Fig.A2-2 Particle diameter distribution of Amberjet 1200H resin after stirring two days.



Stirring time: 4day

Range: from 0.375 μm to 2000 μm

Fluid: THF (R.I.: 1.406)

Sample: Amberjet 1200H cation exchange resin (R.I.: set as 0.1, Absorbance: set as 0)

Table A2-3 Diameter data of Amberjet 1200H resin after stirring four days

Mean diameter		8.893 μm		
Median diameter		8.503 μm		
Mode diameter		11.29 μm		
Standard deviation		4.881 μm		
<10%	<25%	<50%	<75%	<90%
2.563 μm	4.949 μm	8.503 μm	12.34 μm	15.65 μm

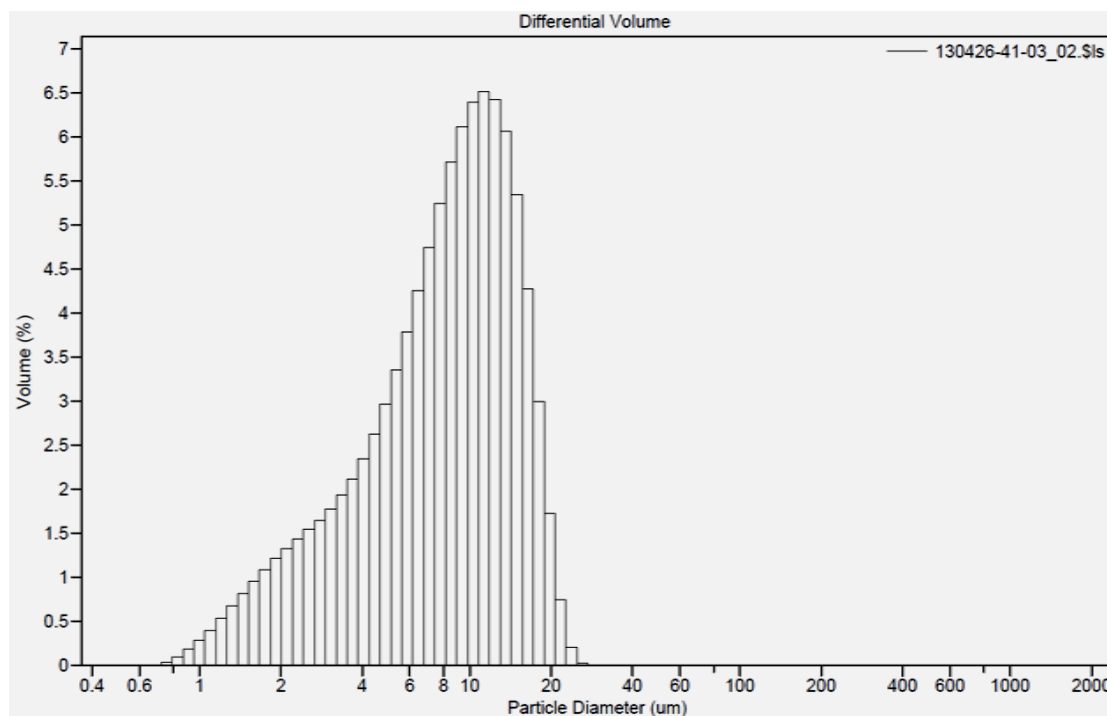


Fig.A2-3 Particle diameter distribution of Amberjet 1200H resin after stirring four days.



Stirring time: 6day

Range: from 0.375 μ m to 2000 μ m

Fluid: THF (R.I.: 1.406)

Sample: Amberjet 1200H cation exchange resin (R.I.: set as 0.1, Absorbance: set as 0)

Table A2-4 Diameter data of Amberjet 1200H resin after stirring six days

Mean diameter		6.292 μ m		
Median diameter		5.565 μ m		
Mode diameter		6.452 μ m		
Standard deviation		3.502 μ m		
<10%	<25%	<50%	<75%	<90%
2.458 μ m	3.611 μ m	5.565 μ m	8.257 μ m	11.17 μ m

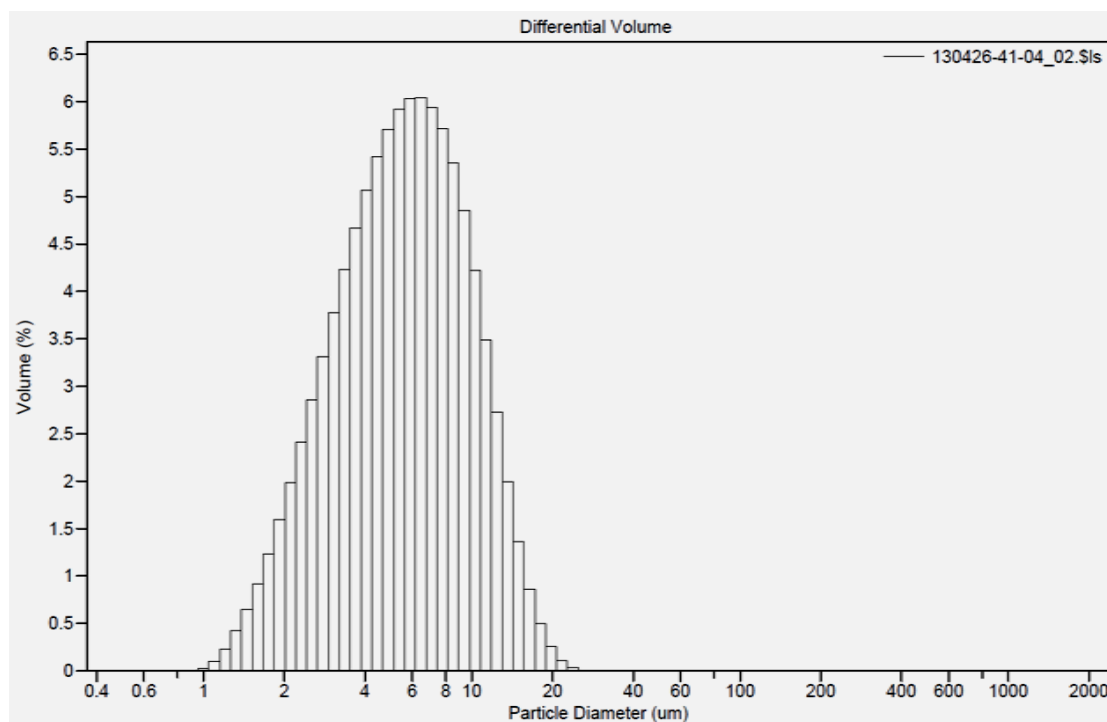


Fig.A2-4 Particle diameter distribution of Amberjet 1200H resin after stirring six days.



Stirring time: 8day

Range: from 0.375 μm to 2000 μm

Fluid: THF (R.I.: 1.406)

Sample: Amberjet 1200H cation exchange resin (R.I.: set as 0.1, Absorbance: set as 0)

Table A2-5 Diameter data of Amberjet 1200H resin after stirring eight days

Mean diameter		4.408 μm		
Median diameter		3.947 μm		
Mode diameter		4.047 μm		
Standard deviation		2.161 μm		
<10%	<25%	<50%	<75%	<90%
2.017 μm	2.732 μm	3.947 μm	5.669 μm	7.548 μm

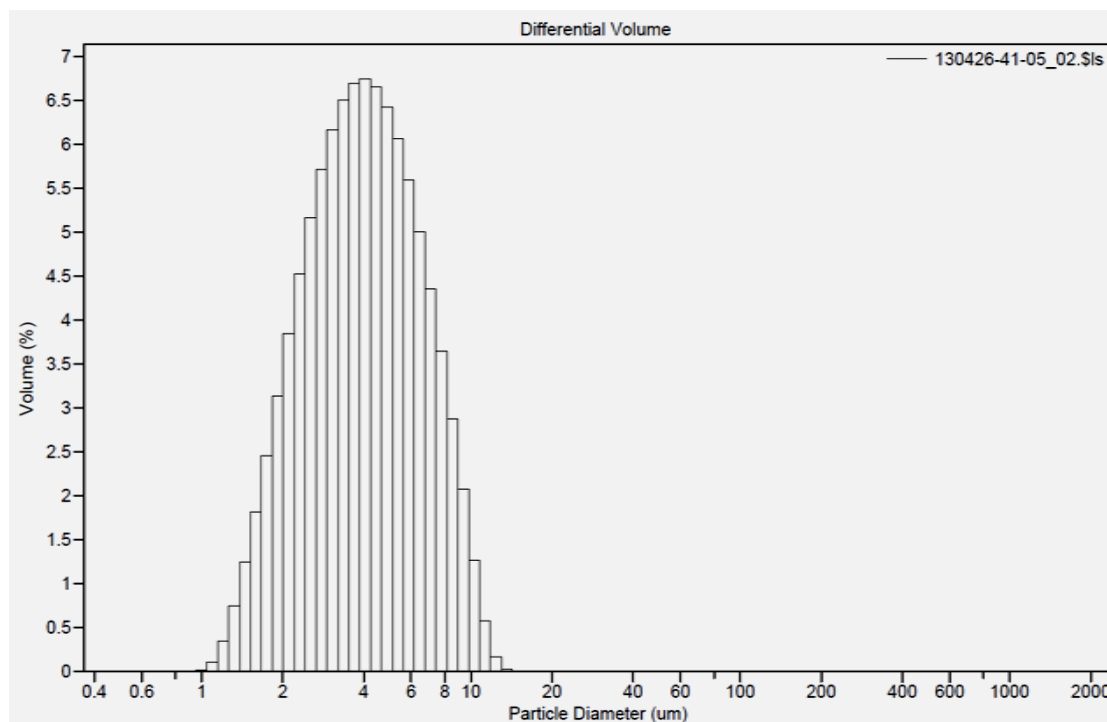


Fig.A2-5 Particle diameter distribution of Amberjet 1200H resin after stirring eight days.



Stirring time: 10day

Range: from 0.375 μ m to 2000 μ m

Fluid: THF (R.I.: 1.406)

Sample: Amberjet 1200H cation exchange resin (R.I.: set as 0.1, Absorbance: set as 0)

Table A2-6 Diameter data of Amberjet 1200H resin after stirring ten days

Mean diameter		4.674 μ m		
Median diameter		4.027 μ m		
Mode diameter		4.047 μ m		
Standard deviation		2.733 μ m		
<10%	<25%	<50%	<75%	<90%
2.030 μ m	2.763 μ m	4.027 μ m	5.873 μ m	8.000 μ m

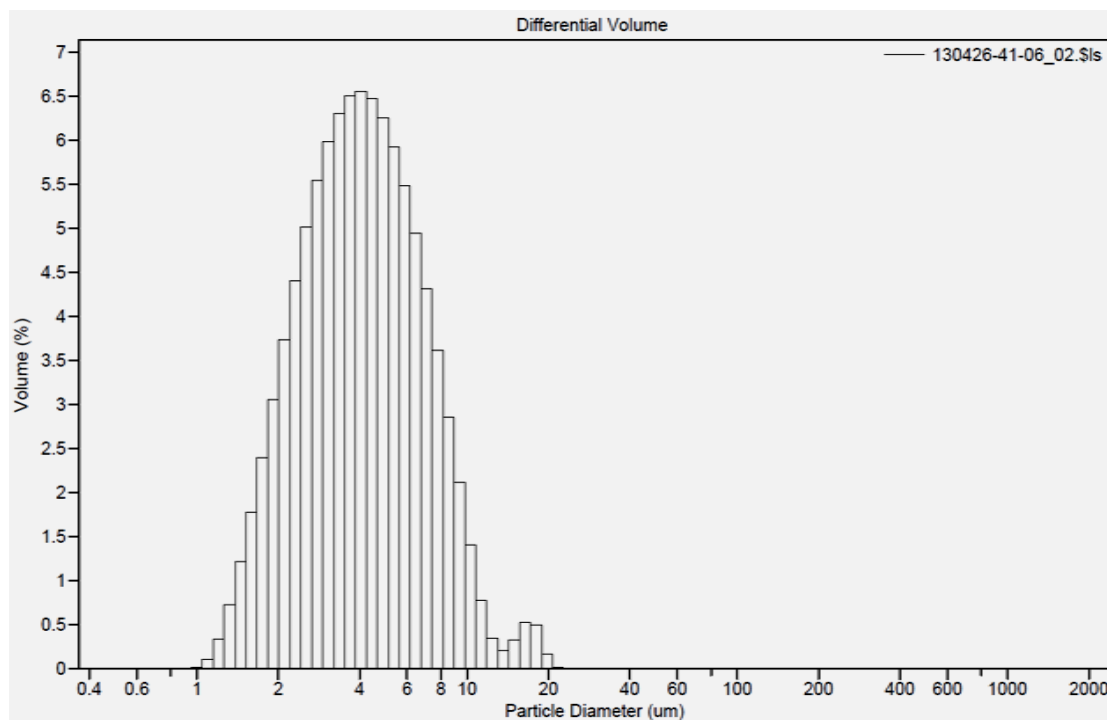


Fig.A2-6 Particle diameter distribution of Amberjet 1200H resin after stirring ten

days.



Stirring time: 12day

Range: from 0.375 μ m to 2000 μ m

Fluid: THF (R.I.: 1.406)

Sample: Amberjet 1200H cation exchange resin (R.I.: set as 0.1, Absorbance: set as 0)

Table A2-7 Diameter data of Amberjet 1200H resin after stirring twelve days

Mean diameter		5.231 μ m		
Median diameter		4.584 μ m		
Mode diameter		4.877 μ m		
Standard deviation		2.885 μ m		
<10%	<25%	<50%	<75%	<90%
2.251 μ m	3.114 μ m	4.584 μ m	6.681 μ m	9.030 μ m

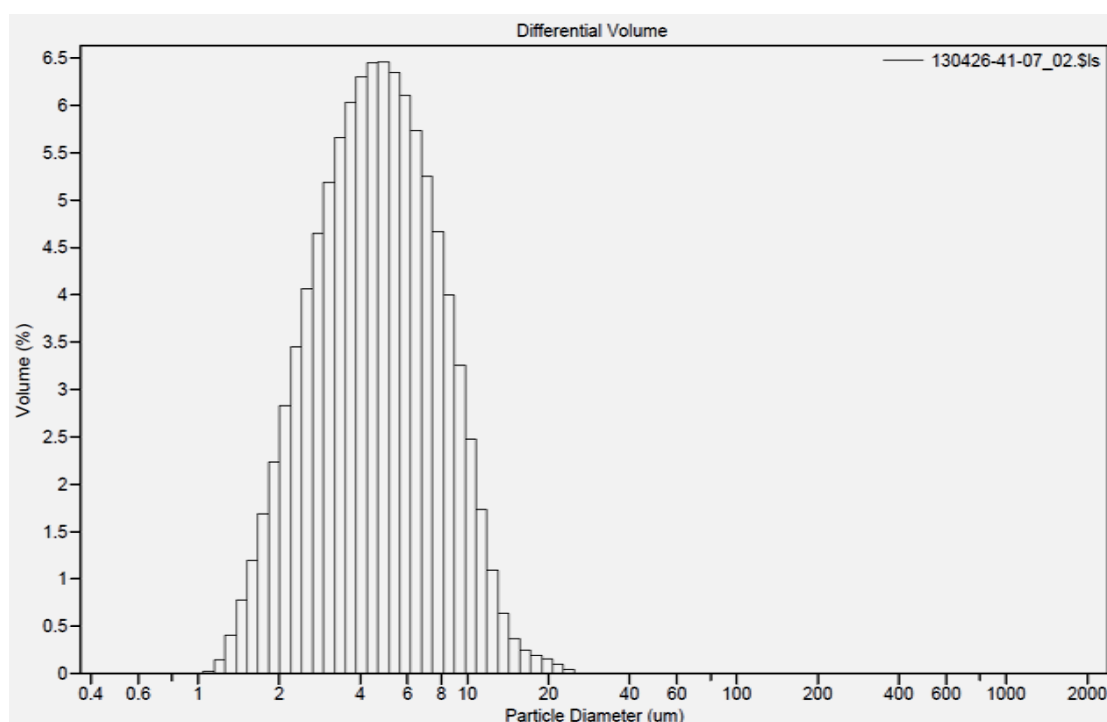


Fig.A2-7 Particle diameter distribution of Amberjet 1200H resin after stirring twelve days.



Stirring time: 14day

Range: from 0.375 μ m to 2000 μ m

Fluid: THF (R.I.: 1.406)

Sample: Amberjet 1200H cation exchange resin (R.I.: set as 0.1, Absorbance: set as 0)

Table A2-8 Diameter data of Amberjet 1200H resin after stirring fourteen days

Mean diameter		5.096 μ m		
Median diameter		4.477 μ m		
Mode diameter		4.443 μ m		
Standard deviation		2.797 μ m		
<10%	<25%	<50%	<75%	<90%
2.190 μ m	3.038 μ m	4.477 μ m	6.524 μ m	8.806 μ m

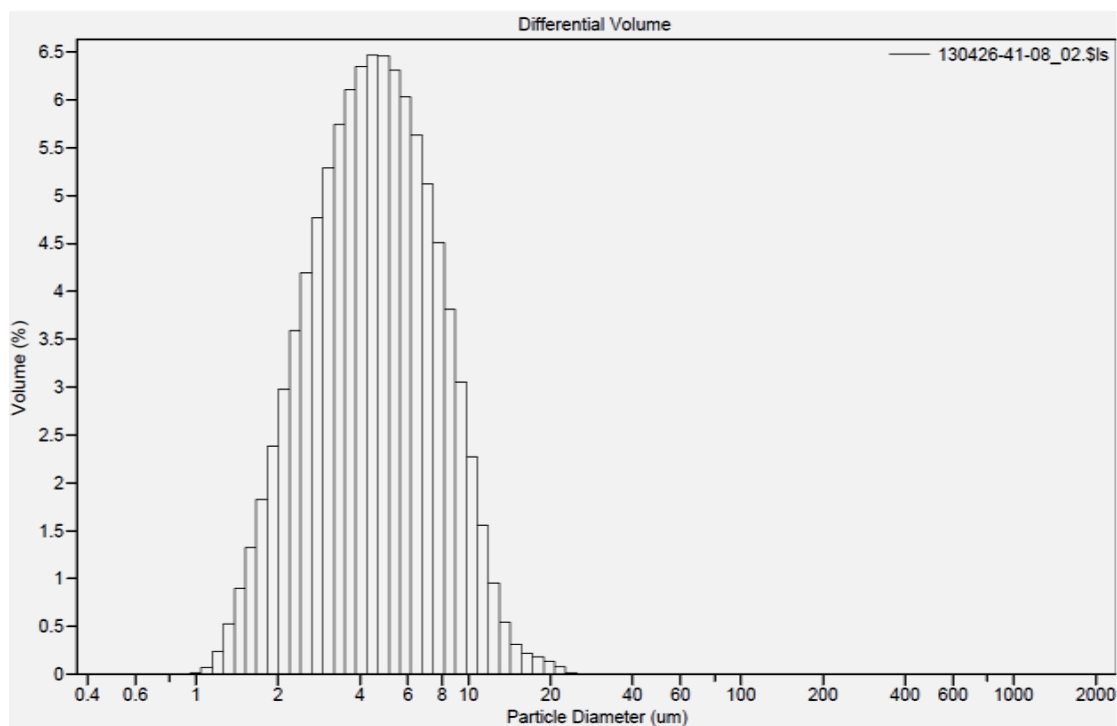


Fig.A2-8 Particle diameter distribution of Amberjet 1200H resin after stirring fourteen days.



Sample: Amberjet 1200H

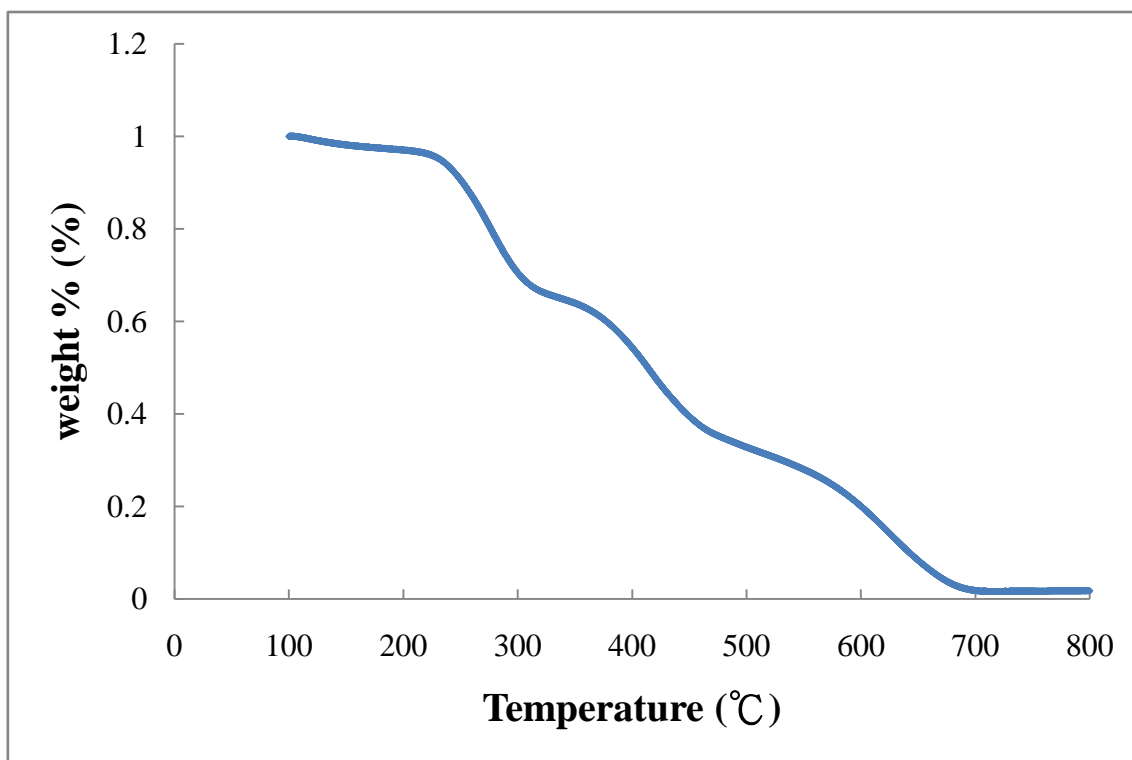


Fig.A3-1 Change of sample weight percent with different temperature.

Sample: Amberjet 4200Cl

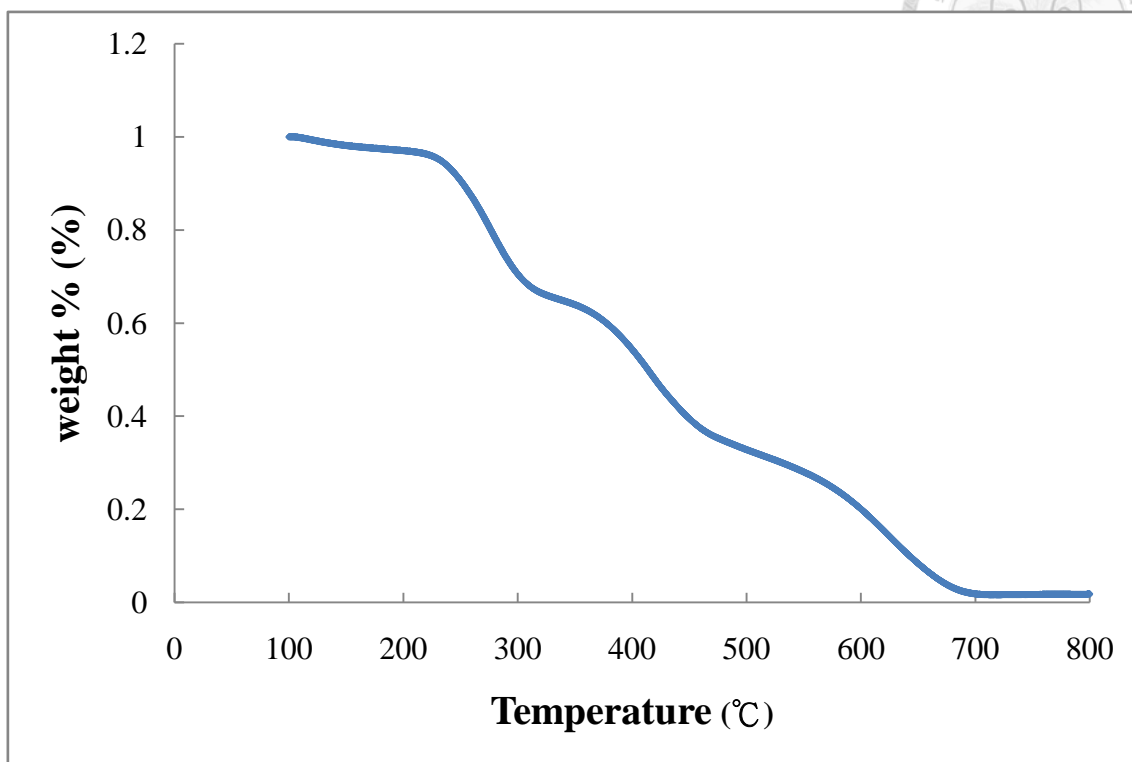
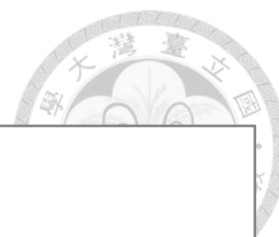


Fig.A3-2 Change of sample weight percent with different temperature.

附錄四 聚苯乙烯之常見溶劑與非溶劑(Non-solvents)溶解度參數表(Solubility parameters)



Table A4-1 Polystyrene solvents and non-solvents solubility parameters δ 【47】

Good solvents	δ (MPa) ^{0.5}	Bad solvents	δ (MPa) ^{0.5}
<i>Aromatic hydrocarbons</i>		Water	47.9
Benzene	18.8	<i>Aliphatic alcohols</i>	
Toluene	18.2	Methanol	29.7
Xylenes	18.0	Ethanol	26.0
<i>Chlorocarbons</i>		2-Ethylhexanol	19.4
1,2-Dichloroethane	20.1	<i>Aliphatic hydrocarbons</i>	
Chloroform	19.0	Hexane	14.9
<i>Cyclic ethers</i>		Dodecane	16.2
Tetrahydrofuran	18.6	<i>Others</i>	
Dioxane	20.5	Diethyl ether	15.1
		Acetic acid	20.7

* δ for polystyrene-divinylbenzene copolymers is ~17-18 (MPa)^{0.5}

附錄五 PVC(Mw~62000)粒徑分佈圖



Range: from 0.375 μ m to 2000 μ m

Fluid: Methanol (R.I.: 1.326)

Sample: PVC(Mw~62000) (R.I.: set as 0.1, Absorbance: set as 0)

Table A5-1 Diameter data of PVC(Mw~62000)

Mean diameter		123.6 μ m		
Median diameter		123.5 μ m		
Mode diameter		127.6 μ m		
Standard deviation		29.22 μ m		
<10%	<25%	<50%	<75%	<90%
87.62 μ m	103.9 μ m	123.5 μ m	144.1 μ m	161.5 μ m

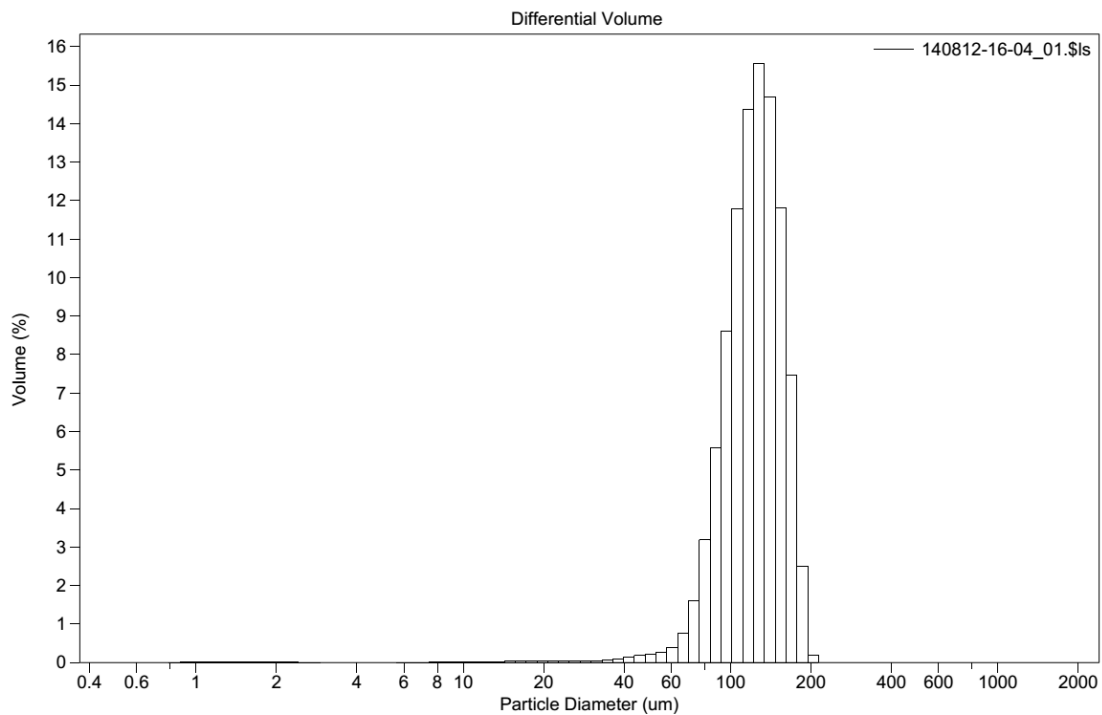


Fig.A5-1 Particle diameter distribution of PVC(Mw~62000).

附錄六 Amberjet 1200H、Amberjet 4200Cl、PVC(Mw~62000)密度比較表



Table A6-1 Density of Amberjet 1200H, Amberjet 4200Cl and PVC

Solids	Density (g/cm³)
Amberjet 1200H	1.18-1.22
Amberjet 4200Cl	1.06-1.08
PVC(Mw~62000)	1.4147

*density of PVC is apparent density, the others are from their product data sheets.



Evaporation time: 2mins

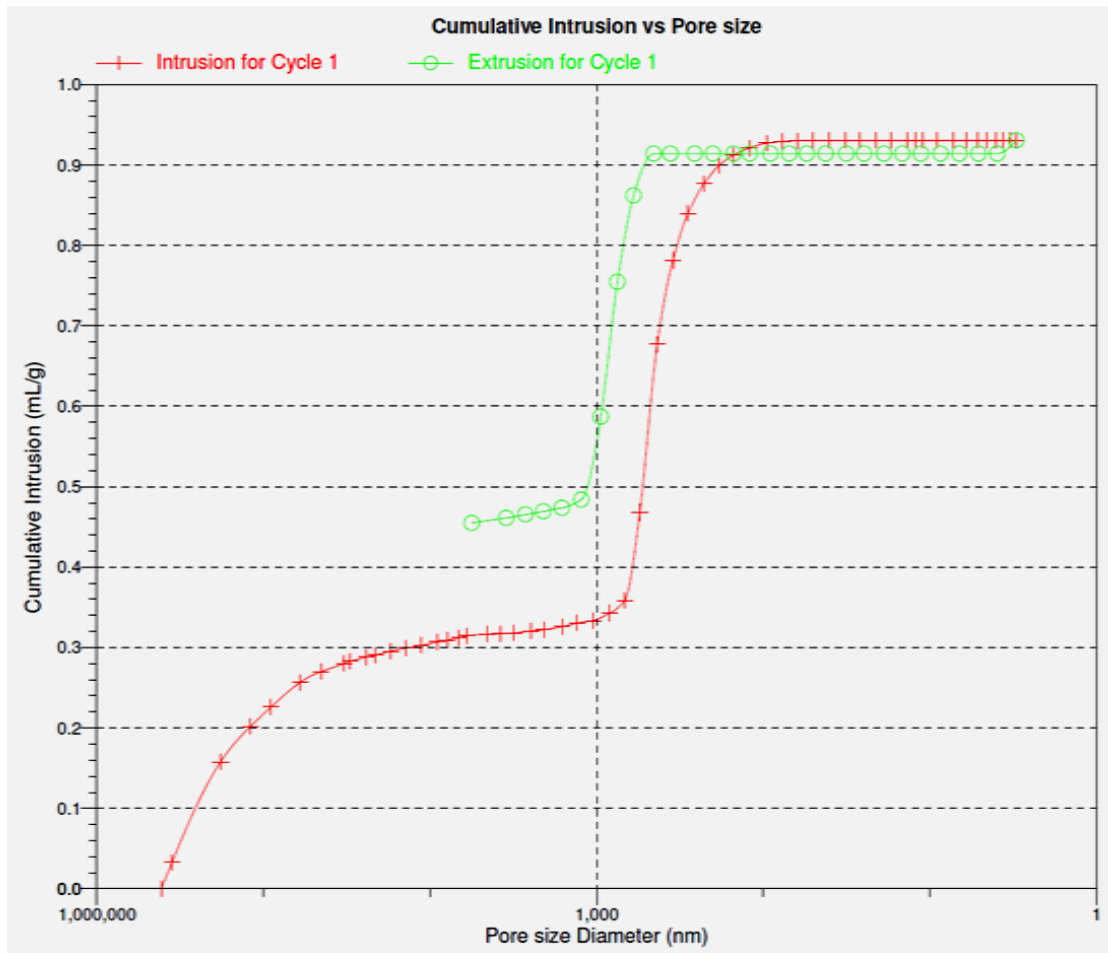


Fig.A7-1 Intrusion and extrusion curves for membranes prepared with 2mins evaporation time.

Evaporation time: 10mins

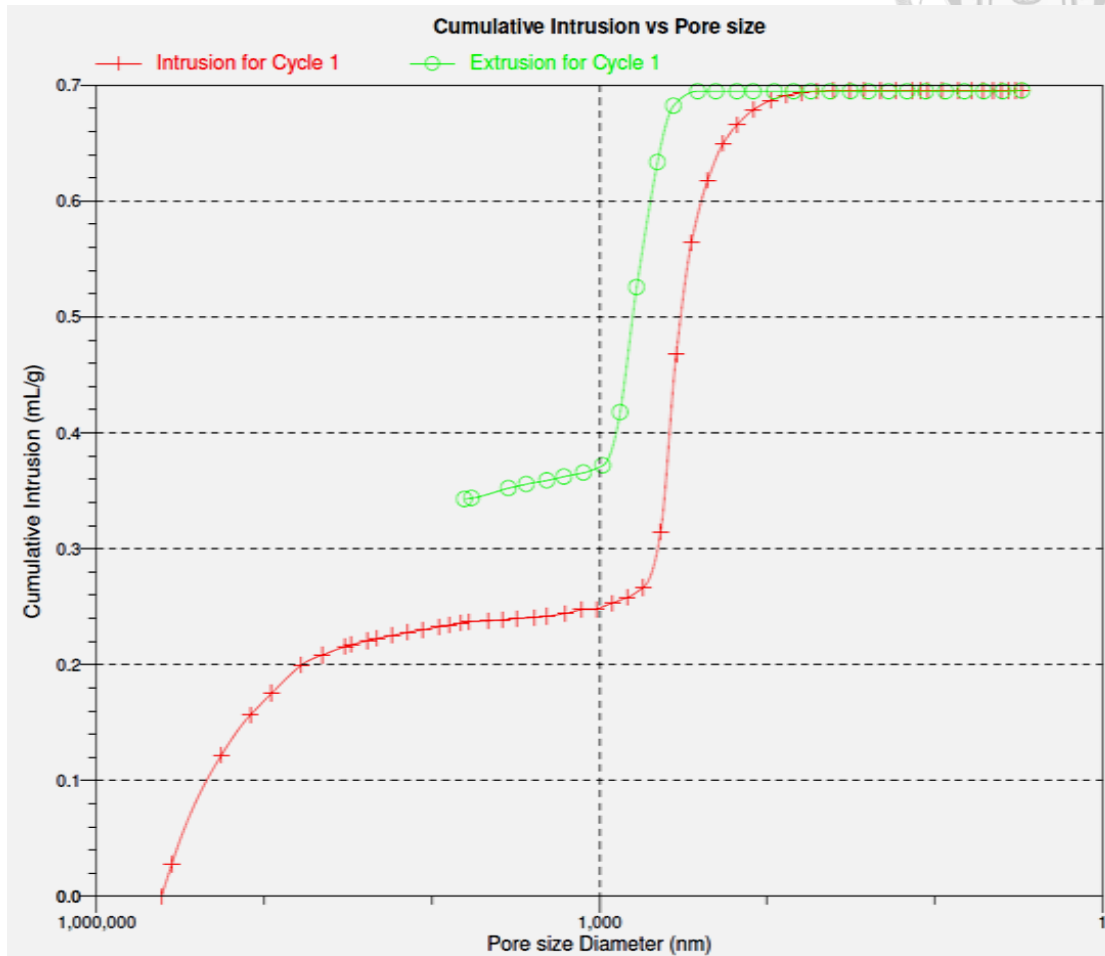


Fig.A7-3 Intrusion and extrusion curves for membranes prepared with 10mins evaporation time.

Evaporation time: 15mins

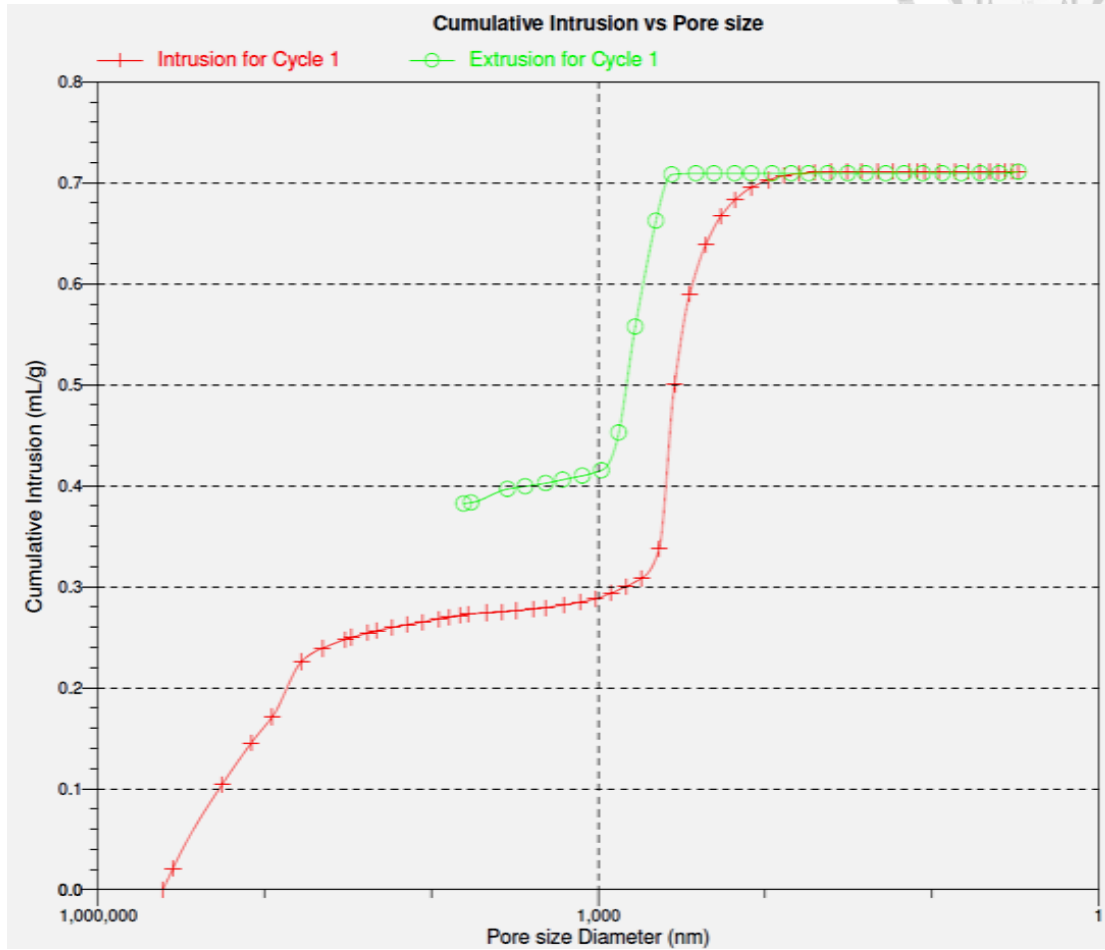


Fig.A7-4 Intrusion and extrusion curves for membranes prepared with 15mins evaporation time.