

國立臺灣大學工學院環境工程學研究所

碩士論文

Graduate Institute of Environmental Engineering

College of Engineering

National Taiwan University

Master Thesis

以離子交換樹脂塗層/活性炭電極提升

薄膜電容去離子技術脫鹽效能之研究

Enhanced Desalination Efficiency of Activated Carbon

Electrode Coated with Ion-exchange Layer for

Membrane Capacitive Deionization

羅哲偉

Che-Wei Lo

指導教授：李公哲 博士

侯嘉洪 博士

Advisor: Kung-Cheh Li, Ph.D.

Chia-Hung Hou, Ph.D.

中華民國 105 年 7 月

July 2016



誌謝

碩士兩年的時光短暫且充實，感謝李公哲教授不僅在研究以及生活上的照顧，也很幸運的參與到李老師您的榮譽退休和壽宴，在這之中認真體會到老師在過去對於環境保護的真誠，值得後輩學習；感謝侯嘉洪老師在這兩年的教導與提拔，使學生可以各自發揮自己的強項，同時藉由每次階段性訓練提升自己的能力，並鼓勵學生多參與國際研討會，激發研究的創新性，老師您也時常關心我們的未來就業，讓學生對於未來就業市場有深刻的體會。

感謝在碩班剛進實驗室期間，振軒學長的細心指導和討論，碩班兩年在學長身上學習到很多寶貴的經驗；每次實驗不順都能幫忙解惑的乃陵學姊，接著謝謝實驗室志同道合的好夥伴們的互相包容，首先是講義氣的瑤萱，感謝在口試最後緊要關頭，一起順利完成口試，你的豁達與包容值得效仿；感謝機關槍小寶訓練我講話慢的個性，炒熱實驗室氣氛，你的積極態度值得學習；冒險王李儂，勇於挑戰自己，相信在未来的德國求學之旅也能順利完成；按部就班的公務員廷華，對自己的未來很有主見，規劃得宜，且幾乎是處理雜事的得意幫手，感謝有你們讓我的碩士班生活過得精采；還有謝謝中俊、得君、以安在論文衝刺期間處理實驗室大小事情，讓我可以安心地準備自己的研究，感謝新館實驗好夥伴，孟暉、依庭、俊諺，即使在寂靜夜晚也不孤單，還有一路以來在研究和生活方面協助的貴人，謝謝您們。

最後要感謝我的家人，自從大三加入教授的研究群到現在，回家的次數就變少了，同時也失去了學生寒暑假假期，回家就像住飯店，短暫的兩天一夜行程，又匆忙地趕回學校，但家人總會把我的行李裝滿滿，關心我有沒有吃飽，感謝他們在對於研究所的支持與鼓勵，可以讓我安心的在台北衣食無缺，順利完成碩班的學業。

羅哲偉 謹誌

2016 年 8 月 國立臺灣大學

中文摘要



電容去離子技術(capacitive deionization, CDI)，其原理係藉由施加外部電場，以電雙層原理將離子電吸附儲存於多孔電極材料表面，達到移除水溶液中離子之目的。若進一步於電極表面放置陰陽離子交換樹脂薄膜(ion-exchange membrane, IEM)，藉由 IEM 的電性選擇特性，阻擋同離子(co-ion)並允許反離子(counter-ion)穿越薄膜，於電吸附程序中減緩同離子效應的影響，進而提升 CDI 的充電效率(charge efficiency)與脫鹽能力，則為薄膜電容去離子技術(membrane capacitive deionization, MCDI)。然而，在 MCDI 技術中，電極與 IEM 間所存在之空隙和厚度將增加整體系統的阻抗，使得能量損耗增加，故有研究改善之必要性。本研究之目的在於降低電極與 IEM 間之阻抗，故嘗試將陰陽離子交換樹脂(ion-exchange resin, IER)緊密地直接塗佈於活性碳電極表面，形成離子交換樹脂塗層，以簡單快速的方法合成非均質離子交換膜/活性碳電極(RMCDI)，並以電化學分析、親水性測試與物化表面分析，探討 RMCDI 之特性。研究結果顯示，離子交換樹脂塗層可降低電極與 IEM 間之阻抗，並改善增進電極表面的親水性質，且在物化表面分析結果中可知，在薄膜製成工序中不會破壞官能基。且於低掃描速率的循環伏安法實驗中証實，電極的電容特性不會受到塗佈離子交換樹脂層的影響。此外，將 RMCDI 應用於電吸附程序上，於濃度 5 mM NaCl 溶液中施加 1.2 V 之電場進行電容去離子實驗，証實活性碳電極在塗佈離子交換樹脂塗層後，可提升 40%之電吸附量(6.21 mg/g-carbon)，且有良好的充電效率(71.4%)及低能源消耗(0.043 kWh/mole)。再者，將 RMCDI 於連續 5 次的電吸脫附程序中，其電吸附容量介於 6.23 至 5.91 mg/g-carbon 間，顯示能有良好的可逆性與電極再生性。綜上所述，本研究將 IER 直接塗佈於活性碳電極表面形成離子交換樹脂塗層，可降低電極與 IEM 間之阻抗，同時保有 IEM 的性質，提升整體系統脫鹽效能。

關鍵字：薄膜電容去離子技術、非均質離子交換樹脂膜、電吸附量、充電效率、能源消耗

英文摘要



Membrane capacitive deionization (MCDI) is an alternative desalination technology, which combined with the ion-exchange membrane (IEM) in front of electrodes. Based on the principle of capacitive deionization (CDI), the ions are removed by applying electric field and ions, which stored in the surface of porous carbon electrodes from aqueous solution. During the process of electrosorption, the IEM plays an important role to exclude the co-ion effect due to the characteristic of permselective. A membrane that completely blocks transport of co-ions while allowing transport of counter-ions simultaneously. However, the IEM is expensive, requires strong physical pressure between membrane and electrodes. In order to solve the problems of contact resistance and thickness of electrodes, the heterogeneous membrane/activated carbon electrode (RMCDI) was developed by adhering the powder of ion-exchange resin (IER) on the surface of electrodes directly. The electrodes were characterized by electrochemical analysis, contact angle and surface structure analysis. The results show IER layer can not only reduce the resistance between electrode and IEM but also improve the hydrophilic properties. In addition, the results also show the functional groups of IER will not be destroyed during product process. For the cyclic voltammetry, the specific capacitance still keeps up after coating IER layer. From the electrosorption experiments of 5 mM NaCl at applied potential of 1.2 V over 30 min period in RMCDI system, the electrosorption capacity (6.21 mg/g-carbon) is 40 % higher than the un-coating electrode and also have good performance of charge efficiency (71.4%) and lower energy consumption (0.0434 kWh/mole). Furthermore, a cyclic test was performance for continuous operation of RMCDI including electrosorption and desorption process for 5 cycles. The electrosorption capacity was measured between 5.91 and 6.23 mg/g-carbon over the repeat operations. This implies that the RMCDI system would have stable performance and good generation of electrodes over the repeated operation.

Keywords: membrane capacitive deionization, heterogeneous ion-exchange membrane, electrosorption capacity, charge efficiency, energy consumption

目錄



誌謝.....	II
中文摘要.....	III
英文摘要.....	IV
第一章 緒論.....	1
1-1 研究起緣.....	1
1-2 研究目的.....	2
第二章 理論說明與文獻回顧.....	3
2-1 電容去離子技術.....	3
2-1-1 電容去離子技術介紹.....	3
2-1-2 電雙層之基本原理.....	5
2-1-3 離子於孔洞內之傳輸效應.....	7
2-1-3-1 電雙層重疊效應.....	7
2-1-3-2 同離子效應.....	8
2-1-4 電容去離子技術之發展與應用.....	10
2-2 薄膜電容去離子技術.....	12
2-2-1 薄膜電容去離子技術介紹.....	12
2-2-2 薄膜去離子技術之發展與應用.....	13
2-2-3 合成膜應用於薄膜電容去離子技術.....	15
2-2-3-1 均質離子交換膜.....	17
2-2-3-2 非均質離子交換膜.....	19
2-2-3-3 離子交換樹脂.....	22
第三章 實驗材料與方法.....	25
3-1 實驗藥品與設備.....	25
3-2 實驗流程設計.....	26
3-3 活性碳電極製備.....	27

3-4 離子交換樹脂模塗佈.....	28
3-5 電極表面分析.....	30
3-5-1 比表面積表面分析儀.....	30
3-5-2 掃描式電子顯微鏡.....	30
3-5-3 表面性質與接觸角.....	31
3-5-4 傅立葉轉換紅外光譜.....	31
3-6 電化學特性分析.....	32
3-6-1 循環伏安法.....	33
3-6-2 定電流充放電實驗.....	34
3-6-3 電阻抗分析.....	36
3-7 電容去離子系統與應用.....	37
3-7-1 電容脫鹽效率.....	39
3-7-2 電吸附量.....	39
3-7-3 脫附效率.....	40
3-7-4 能源消耗.....	40
3-7-5 充電效率.....	41
第四章 實驗結果與討論.....	42
4-1 離子交換樹脂/活性碳電極表面特性分析	42
4-1-1 離子交換樹脂層之 SEM 分析	43
4-1-2 離子交換樹脂層之親水性分析.....	45
4-1-3 離子交換樹脂層之官能基分析鑑定.....	46
4-2 離子交換樹脂/活性碳電極之電化學特性分析	48
4-2-1 塗佈離子交換樹脂膜之電極電容特性.....	48
4-2-2 電極充放電分析.....	51
4-2-3 電阻抗分析.....	54

4-3 離子交換樹脂/碳電容去離子系統之電吸附程序條件建立	56
4-3-1 施加電壓之適用範圍.....	57
4-3-2 不同離子濃度的影響.....	59
4-3-3 批次式之多循環電吸附/脫附程序	68
第五章 結果與建議.....	70
5-1 結論.....	70
5-2 建議.....	71
參考文獻.....	72

圖目錄

Figure 2-1 Schematic of capacitive deionization process to remove ions from aqueous solutions.	4
Figure 2-2 Principle of CDI operational process (a) feed solution; (b) electrosorption; (c) saturated electrosorption; (d) regeneration process.	4
Figure 2-3 Simplified illustration of ions distribution on electrode model (a) Helmholtz model; (b) Gouy-Chapman model; (c) Stern model. (electrostatic potential near electrode, E_M and electrostatic potential in solution, E_s).	6
Figure 2-4 Schematic representation of the electric double layer with immobilized ions in the <i>Stern layer</i> and mobile ions in the <i>diffuse layer</i> ; including <i>inner Helmholtz plane</i> (IHP) and <i>outer Helmholtz plane</i> (OHP), the OHP marks the beginning of the <i>diffuse layer</i> , where the electric potential exponentially decays with surface distance.	6
Figure 2-5 Schematic of (a) double layer overlapping and (b) compression of electrical double layer (indicated by dash lines).	7
Figure 2-6 The counter-ion transport into the porous material as the co-ion released due to field-driven.	9
Figure 2-7 Ion transport through a perfectly permselective cation/anion exchange membrane placed between electrolyte solutions of high and low concentration occurs only via the counter-ions.	9
Figure 2-8 Electrical work to produce 1 m ³ of a solution containing 0.3 g/L of NaCl from solutions of different concentrations using capacitive deionization (CDI). The operating cell voltage = 1.2 V, round trip efficiencies 70–95%.	11
Figure 2-9 Schematic of MCDI process to remove ions from aqueous solutions.	12

Figure 2-10 Comparison of energy consumption between MCDI and reverse osmosis.

Triangles: energy consumption of MCDI to bring salt concentration to the level of 0.5 g/L TDS (~ upper limit for palatable drinking water).

Diamonds: energy consumption of MCDI to reduce salt concentration to 1 g/L TDS (~upper limit for drinking water) (Zhao *et al.*, 2013).14

Figure 2-11 Ion-exchange membrane in the form on the electrode surface: (a)

commercial; (b) direct coating of homogenous and (c) direct coating of heterogeneous ion-exchange membrane in MCDI cell.....15

Figure 2-12 Schematics of the CDI, MCDI and A-MCDI cell structures. (Lee *et al.*,

2011)18

Figure 2-13 Variations in the ion conductivity of the CDI, membrane-CDI (MCDI)

and advanced-MCDI (A-MCDI) during their operation. (Lee *et al.*, 2011) 18

Figure 2-14 SEM images of a composite carbon electrode coated with BHP55 resin

powder, (a) top view, (b) side view. (Kim and Choi, 2012).....20

Figure 2-15 Changes in ion concentrations during the adsorption period in NSCCE

system operation. (Kim and Choi, 2012)20

Figure 2-16 Structure of ion-exchange resin of (a) gel and (b) macropore22

Figure 2-17 Chemical reactions of ion exchange resin production (a) cation exchange

resin (b) anion exchange resin (Wheaton and Lefevre, 2000).24

Figure 3-1 Research process flowchart.....26

Figure 3-2 Flowchart of the experimental procedure of carbon electrode.....27

Figure 3-3 Flowchart of the experimental procedure for ion exchange resin coating on

the activated carbon electrode.....29

Figure 3-4 Illustration of contact angles formed by sessile liquid drops on a smooth

homogeneous solid surface.31

Figure 3-5 Schematic diagram of a three-electrode circuit for electrochemical characteristic analysis of (a) CV and GC ; (b) EIS.	32
Figure 3-6 Current-potential plots resulting from a cyclic linear potential sweep applied to a working electrode.....	34
Figure 3-7 Potential distribution in a cell with electrolyte resistance (Hack <i>et al.</i> , 1990)	35
Figure 3-8 (a) Impedance plot for an electrochemical system and (b) The equivalent circuit for partial mass transport limitation by diffusion. The Warburg impedance (Z_w) is in series with the charge transfer resistance (R_{ct}) and in parallel with the double layer capacitance (C_d).	36
Figure 3-9 Schematic diagram of the CDI system and the capacitive deionization experiment.....	37
Figure 3-10 Schematic diagram of the RMCDI system and the capacitive deionization experiment.....	38
Figure 4-1 BET analysis of activated carbon for nitrogen adsorption-desorption isotherms and pore area distribution	42
Figure 4-2 SEM images of AC electrode (a) 100X; (c) 2,000X and (d) 8,000X.....	43
Figure 4-3 SEM images of anion-exchange resin/AC electrode (a) 100X (b) 1,000X (c) 10,000X and (d) side view.....	44
Figure 4-4 SEM images of anion-exchange resin/ AC electrode (a) 100X (b) 1,000X (c) 10,000X and (d) side view.....	44
Figure 4-5 Photographic images of water droplets on the surface of (a) AC, (b) C-AC and (c) A-AC.....	45
Figure 4-6 FTIR spectra of (a) electrode of anion-exchange layer and (b) anion-exchange resin powder.....	47

Figure 4-7 FTIR spectra of (a) electrode of cation-exchange layer and (b) cation-exchange resin powder.....	47
Figure 4-8 CV curves of AC, A-AC, C-AC electrodes in 1 M NaCl solution at a scan rate of 1 mV/s.....	49
Figure 4-9 CV curve (a) AC (b) A-AC and (c) C-AC electrode; distribution of specific capacitance (d) AC (e) A-AC and (f) C-AC electrodes under various scan rate in the 1 M of NaCl electrolyte.	50
Figure 4-10 Galvanostatic charge/discharge curve of AC 、A-AC and C-AC electrodes for 1 M NaCl solution with a current density of 0.1 A/g.....	52
Figure 4-11 IR drop with current density of 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 and 0.5 A/g in 1 M of NaCl solution.	53
Figure 4-12 Nyquist plots from electrochemical impedance spectra recorded in the frequency range of 0.001 — 10 ⁵ Hz for activated carbon (AC), coating cation-ion exchange (C-AC) and the anion-ion exchange electrode.	55
Figure 4-13 The conductivity curve during the electrosorption process of initial 5 mM NaCl solution with various voltages applied in CDI (black) and RMCDI (red) system.....	58
Figure 4-14 The conductivity, current and voltage value of initial concentration of 2 mM NaCl solution.....	60
Figure 4-15 The conductivity, current and voltage value of initial concentration of 5 mM NaCl solution.....	61
Figure 4-16 The conductivity, current and voltage value of initial concentration of 10 mM NaCl solution.....	62
Figure 4-17 Electrosorption capacity of initial concentration of 2, 5 and 10 mM NaCl solution divided in CDI and RMCDI system.....	65

Figure 4-18 Distribution of current leakage under initial concentration of 2, 5, and 10 mM of NaCl at applied 1.2 V for 30 min.....	65
Figure 4-19 Distribution of charge efficiency after electrical work to charge ions of solution containing 2, 5 and 10 mM of NaCl by using CDI and RMCDI. The operating cell voltage = 1.2 V for 30 min operation.....	66
Figure 4-20 Multiple electrosorption/regeneration cycles of 5 mM NaCl solution with the applied voltage of 1.2 V and flow rate of 10 mL/min. Its (a) conductivity curve, current curve, voltage changing and (b) electrosorption capacity in the operations of 5 cycles.....	69

表目錄

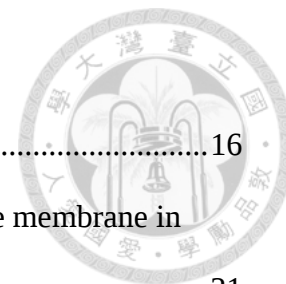


Table 2-1 Research on MCDI application.	16
Table 2-2 Caparison to commercial and direct coating ion-exchange membrane in MCDI system.	21
Table 2-3 Comparisons of gel and macroporous ion-exchange resins (Miller <i>et al.</i> , 2009).	24
Table 3-1 Manufacturers and model of experimental instrument.	25
Table 3-2 Manufacturers and purity of experimental medicines	26
Table 3-3 Typical physical and chemical characteristics.	28
Table 3-4 Dimension elements in unit CDI cell.....	38
Table 4-1 Surface and porosity characteristic of activated carbon.	42
Table 4-2 Photographic angles of water droplets on the surface of electrodes.....	45
Table 4-3 Specific capacitance of AC, A-AC and C-AC electrodes measured by cyclic voltammetry for various scan rate in 1 M of NaCl solution.	49
Table 4-4 IR drop value from galvanostatic charge-discharge test for C-AC, A-AC and AC electrodes in 1 M NaCl solution.....	53
Table 4-5 Electrochemical properties of the coating layers and capacitance of coated and uncoated electrode, measured using EIS.....	55
Table 4-6 Material information of electrodes in RMCDI cell.	56
Table 4-7 The results of CDI and RMCDI under various applied voltage in 5 mM of NaCl.	58
Table 4-8 The pH detected during the charge and discharge steps for CDI and RMCDI systems.	63
Table 4-9 CDI and RMCDI performance index.	67

第一章 緒論



1-1 研究起緣

根據統計二十一世紀世界人口數已達 63 億人，可用的淡水資源僅占不到 3%，再加上世界水資源嚴重分配不均，面對技術、社會經濟與環境永續之發展的多重挑戰，水資源短缺儼然成為一個未來重要的議題。台灣屬亞熱帶地，因四面環海的夏季低壓氣旋所影響，擁有相當豐沛的降雨資源，然而降雨強度過於集中加上地形陡峻，水土保持欠佳使得水資源無法有效地被儲存，使得台灣成為世界第 18 位的缺水國家。面對水資源的使用，仍有水庫淤積、水管老舊的問題(103 年度全國平均漏水率為 18.04 %)以及超抽地下水等，水資源流失問題氾濫。

水資源的再利用近年來逐漸受到重視，同時因應能源政策，開發低耗能之技術，電容去離子技術(Capacitive Deionization, CDI)，為一個以施加低電壓(流)於成對多孔電極，吸附溶液中的帶電離子(Farmer *et al.*, 1996)，CDI 具備良好能源效率、低耗能成本的發展優勢，因此 CDI 技術研究在近年來備受關注，且為了提升 CDI 在移除水中離子的效能，如以提升高比表面積之電吸附位置(Gryglewicz *et al.*, 2004)、於表面披覆氧化物(Ryoo *et al.*, 2003)或放置陰陽或離子交換樹脂膜於電極表面(Lee *et al.*, 2006)等方法，其中以離子交換膜置入 CDI 模組中，稱為薄膜電容去離子技術(membrane capacitive deionization, MCDI)，不僅可以增加離子的吸附量，並以帶電價數、化學交換作用與分子大小等三項機制進行離子篩選，達到選擇性傳輸性(Kshama *et al.*, 1997)，同時可以減緩 CDI 電吸附操作過程中之同離子效應(co-ion effect)，提升充電效率(charge efficiency)，並達到良好的能源回收(Dlugolecki and Van der Wal, 2013)。然而受限於離子交換膜和電極間的接觸阻抗，以及成本上的考量，將以直接塗佈的方式，藉由離子交換樹脂粉末以黏著劑混和溶劑，將離子交換樹脂披覆於活性碳電極表面，若能以此方式合成薄膜電容去離子裝置中的電極，藉此提升脫鹽效能。



1-2 研究目的

本研究將於建立於新穎之電容去離子技術基礎上，結合薄膜塗層的方法，以降低電極與薄膜間的空隙與控制薄膜厚度為標的，同時達到減緩同離子效應導致充電效率的影響，因此分別製備陰陽離子交換樹脂塗層於活性碳電極表面，以進行基本的物化分析(鑑定)之建立，若能成功建立此非均質離子交換膜之合成工序，可以使薄膜電容去離子技術在低成本上更具競爭優勢，並可彈性地運用離子交換樹脂對於水中離子的專一性做選擇，將有利於電容去離子技術在溶液中離子選擇性的突破，並進一步提升整體系統的脫鹽效能。

第二章 理論說明與文獻回顧



2-1 電容去離子技術

2-1-1 電容去離子技術介紹

電容去離子技術，被視為一種非法拉第反應(non-Faraday reaction)的化學電吸/脫附程序，即利用充放電原理將水體中離子移除，如 Figure 2-1。當進流水通過電極間，在施加穩定直流電壓於多孔平行電極上，溶液中離子受到庫倫作用力影響，而趨近相反向電性之電極移動，並在電極表面孔洞與溶液界面間形成電雙層，此時可稱為電雙層電容器(electrical double layer capacitor, EDLC)。於 Figure 2-2 CDI 的去離子程序簡單分為四個階段：

- (a) 顯示水溶液流進兩極板中間的水流道，離子穩定地分布於溶液中。
- (b) 當施加一穩定電壓(流)，離子電場影響而趨近兩側極板。
- (c) 離子逐漸儲存於多孔材料內，形成雙電層並能吸附並儲存大量的離子，此時可以獲得潔淨的水質，達到移除水中離子之效果，此時電雙層逐漸趨近飽和。
- (d) 將電場移除，使孔洞內電雙層離子釋出，可進行溶液中的離子濃縮同時達成電極再生之目的。

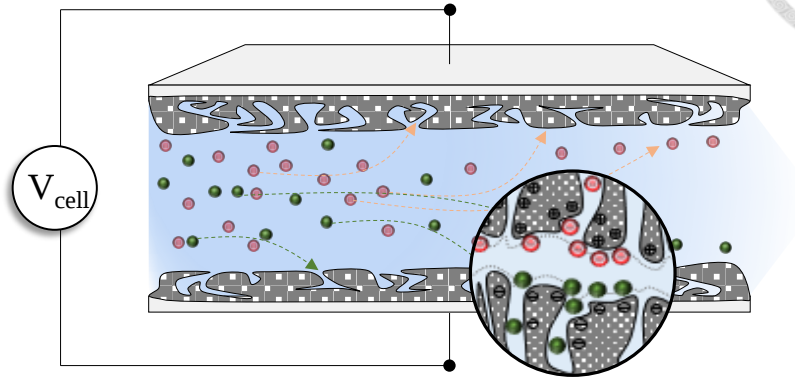


Figure 2-1 Schematic of capacitive deionization process to remove ions from aqueous solutions.

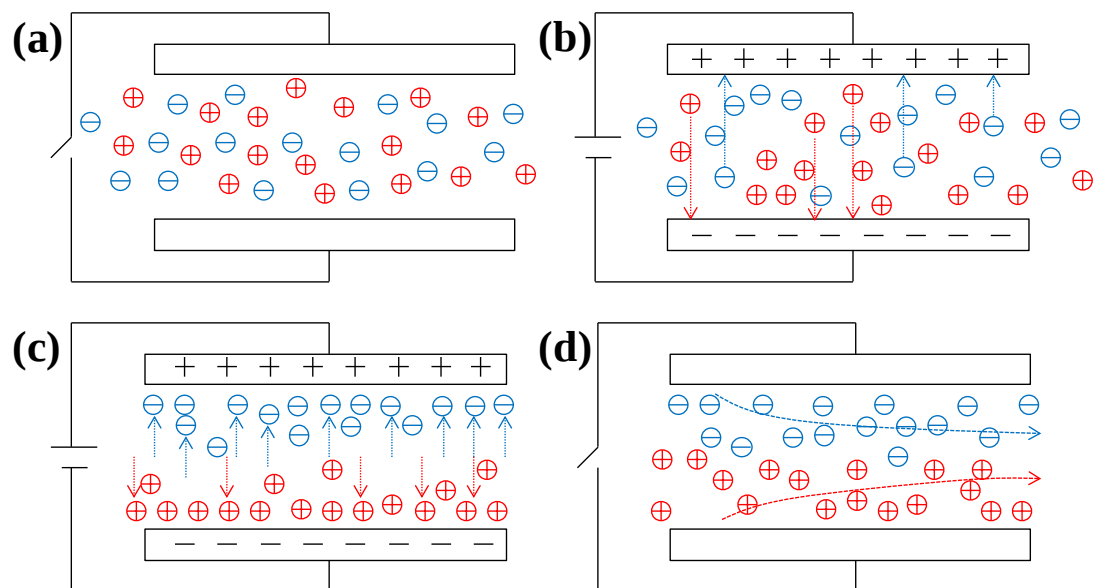


Figure 2-2 Principle of CDI operational process (a) feed solution; (b) electrosorption; (c) saturated electrosorption; (d) regeneration process.

2-1-2 電雙層之基本原理

電雙層模型主要在描述固/液界面上的正負兩層離子，受到庫倫作用力影響離子於溶液中的分布情形，其中可分為固定層(fixed layer)及擴散層(diffusion layer)，固定層為離子濃度較高，擴散層因受到庫倫作用力影響較小，離子濃度隨距離增加而降低，兩者合稱為電雙層。

電雙層發展始於 1879 年，Helmholtz 考量正負電荷的規則提出以金屬平板的離子電容器，為一種正負離子以一比一的比例對應的電容器模型，說明在溶液接觸金屬表面上形成電荷離子中心的平面，將離子半徑定義為電雙層厚度，因系統須符合電中性之原則，所以金屬相與溶液中的過剩電荷密度總電荷相等符號相反。根據此模型靜電位 E_M 到 E_S 呈線性變化，電容不隨施加電壓而變化(Figure 2-3a)。但此模型只考慮到電極與吸附層的相互作用，而忽略溶液中離子間靜電吸引力；其次，亦未考量到電解質濃度的影響。因此，在 20 世紀初，Gouy 和 Chapman 提出另一種電雙層模型，考慮到電位和電解質濃度皆會影響電雙層電容值，並非緊密排列而是因為離子自由活動具有不同的電雙層厚度，稱為擴散電雙層，但仍然無法解釋離子吸附的特性(Figure 2-3b)。

直到 1924 年，Stern 將 Helmholtz 與 Gouy-Chapman 模型結合起來，提出形成電雙層緊靠電極邊緣為固定層，接下來是擴散層延伸到溶液。對實驗結果上的解釋，在遠離零電位電荷時施加電壓，使離子緊密地排列在電極表面，靠近零電位時，存在離子擴散層，分別表示兩個電容器串連的概念(Figure 2-3c)。1947 年 Grahame 學者提出了三塊區域的概念，異於 Stern 模型考慮特性吸附的存在，離子直接與電極表面產生鍵結反應，為一種特殊的吸附作用，並非庫倫作用力，分布於內 Helmholtz 面(inner Helmholtz plan, IHP)，另外在 Gouy-Chapman 模型的外 Helmholtz 面(outer Helmholtz plan, OHP)以內的電位呈線性變化，擴散層則是以指數分布(如示意圖 Figure 2-4)，同時提到電雙層內受到溶劑的偶極子影響，在帶電離子周圍產生水合作用分布於電雙層中，使得對於電容變化曲線的現象描述更加完整(Noked *et al.*, 2009)。

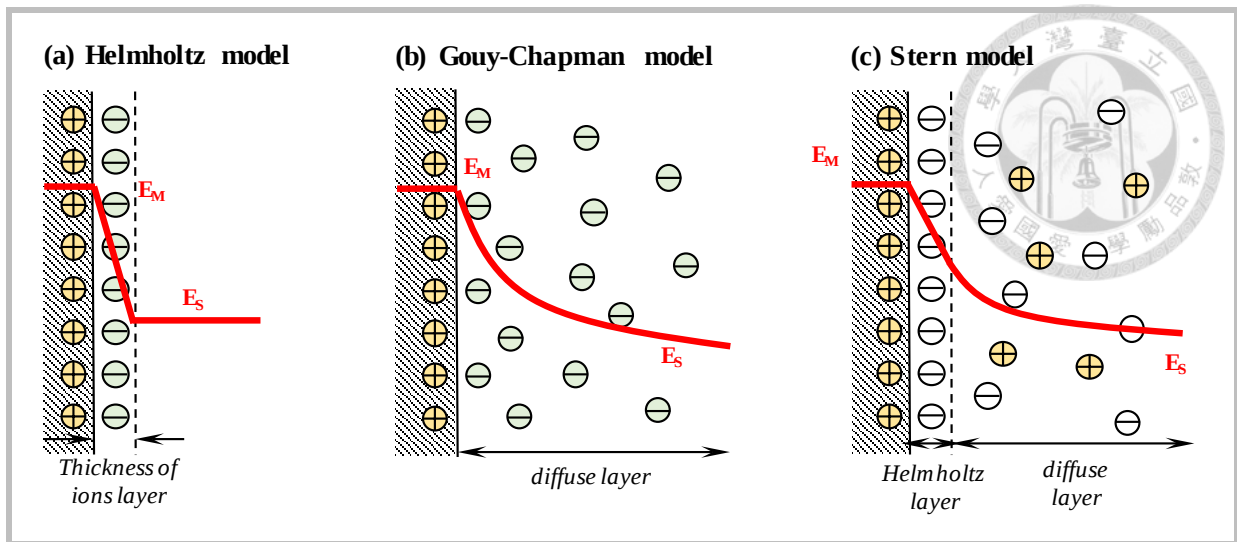


Figure 2-3 Simplified illustration of ions distribution on electrode model (a)

Helmholtz model; (b) Gouy-Chapman model; (c) Stern model. (electrostatic potential near electrode, E_M and electrostatic potential in solution, E_S)

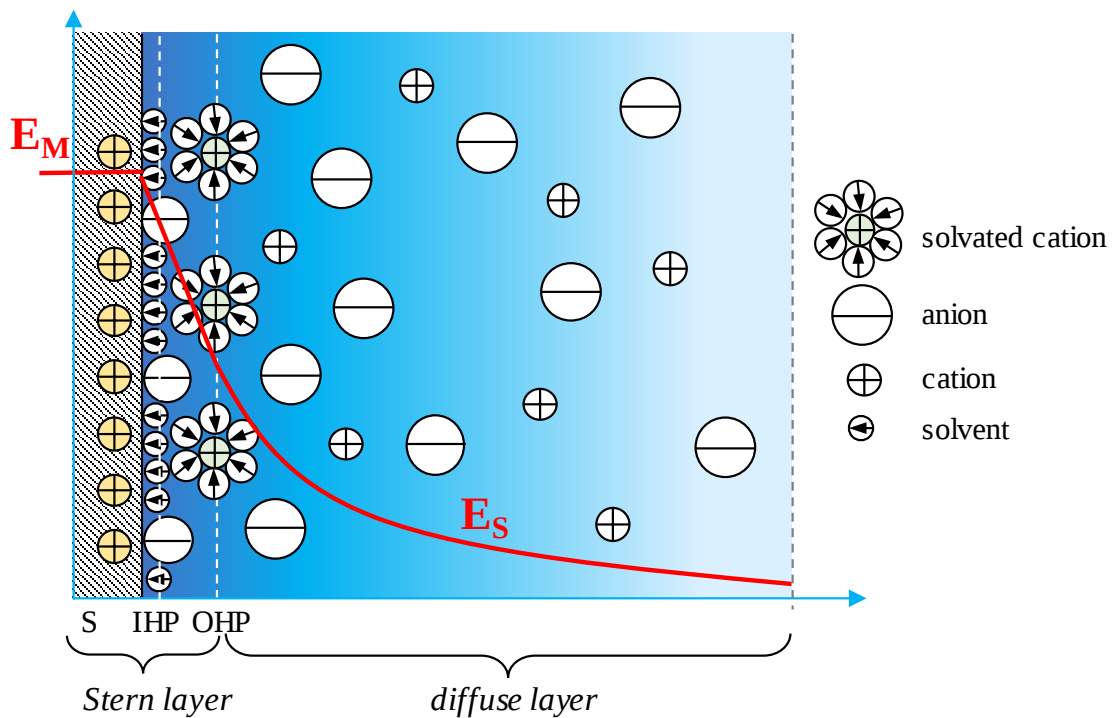


Figure 2-4 Schematic representation of the electric double layer with immobilized ions in the *Stern layer* and mobile ions in the *diffuse layer*; including *inner Helmholtz plane* (IHP) and *outer Helmholtz plane* (OHP), the OHP marks the beginning of the *diffuse layer*, where the electric potential exponentially decays with surface distance.

2-1-3 離子於孔洞內之傳輸效應

2-1-3-1 電雙層重疊效應

許多研究著重於提高電極材料表面積，進而增加其電容器之儲存容量(Zhang *et al.*, 2012; Hatzell *et al.*, 2013; Lumeng *et al.*, 2015)，然而在 Lin 等人研究指出，當孔洞尺寸(pore size, Φ)小於 0.8 nm 時，電雙層重疊(double layer overlapping)效應顯著，離子無法進入孔洞內，因此提高表面積之方法未能夠被有效利用，仍受限於孔徑分布的影響(Lin *et al.*, 1999)。同樣在 Ying 研究團隊實驗說明，利用兩種相異孔徑分布之碳氣凝膠，其組成主要由微孔($\Phi < 2$ nm)所構成，在孔徑狹小的結構中，受到施加外部電場而形成電雙層屏障效應或電雙層重疊現象(Figure 2-5a)，假使未能考量到電雙層重疊效應的影響，將導致在電吸附模擬之結果高估實驗的吸附容量(Ying *et al.*, 2002)。此外，若能提高操作電場或使用高濃度之溶液，受到電場驅動以及高濃度擴散作用，使得離子能夠擴散進入孔洞內，且由於電雙層壓縮(compression of electrical double layer)減緩電雙層重疊效應(Figure 2-5b)。因此，孔徑分布和操作電場或電解液濃度的變化之相關性，為 CDI 技術的操作重點。

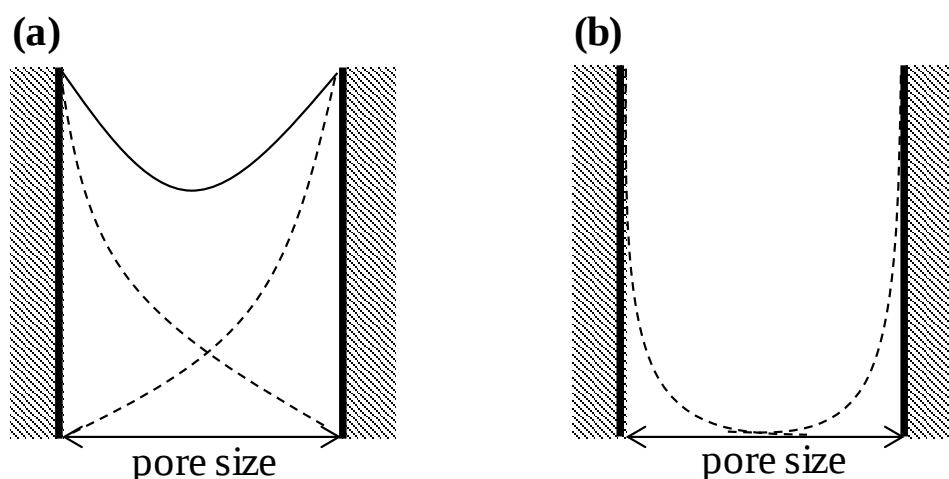


Figure 2-5 Schematic of (a) double layer overlapping and (b) compression of electrical double layer (indicated by dash lines).

2-1-3-2 同離子效應

在水溶液中，同時存在正負離子，維持電中性之關係，離子間作用力遵循同性電荷離子相吸異性相斥之基本原理。電雙層理論的描述中已提到反離子(counter-ion)分布於帶電之固體物質表面之情況，受到濃度梯度(concentration driven)及電場作用力(field driven)的影響，不僅反離子受到驅動力的影響，且同離子(co-ion)在溶液中的分布也因此進行傳輸遷移。在電場作用下同離子與反離子的遷移方向正好相反，同時受到濃度梯度的影響，離子傾向於由高濃度往低濃度移動，離子在複雜的移動軌跡中相互碰撞，最後達到穩定的系統平衡。

同樣地在對稱的電容去離子裝置中，電吸附的程序中係以施加電場的方式分別於陰(陽)極吸附水中正(負)電離子為最終目的，而材料孔洞內在未施加電場前離子均勻分布在溶液中，Figure 2-6 當給予電壓後，反離子往電極內部移動，同時存在於孔內的同離子受到外部電場之作用力，而遷移出孔洞外，部分離子因而相互抵消或以碰撞方式擾亂系統離子的遷移方向，降低 CDI 在電流效率的表現。因此藉由 Figure 2-7 離子交換膜的電性選擇性，於施加電場的操作中，離子交換膜同時阻擋濃度差擴散而往電極靠近的同性電荷離子以及受到電場作用而朝反方向遷移的同離子，只允許陽離子得以通過離子交換膜，在依電吸附的方式儲存於孔洞內的電雙層電容中，可以有效的防止離子間碰撞，達到減緩同離子效應影響之目的，並有較佳的充電利用效率表現(Geise *et al.*, 2014)。

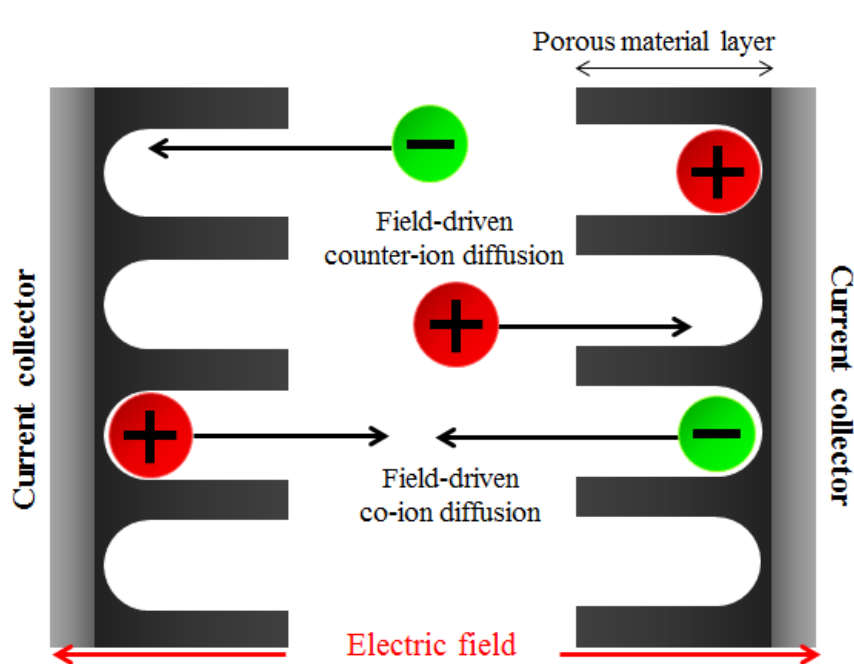


Figure 2-6 The counter-ion transport into the porous material as the co-ion released due to field-driven.

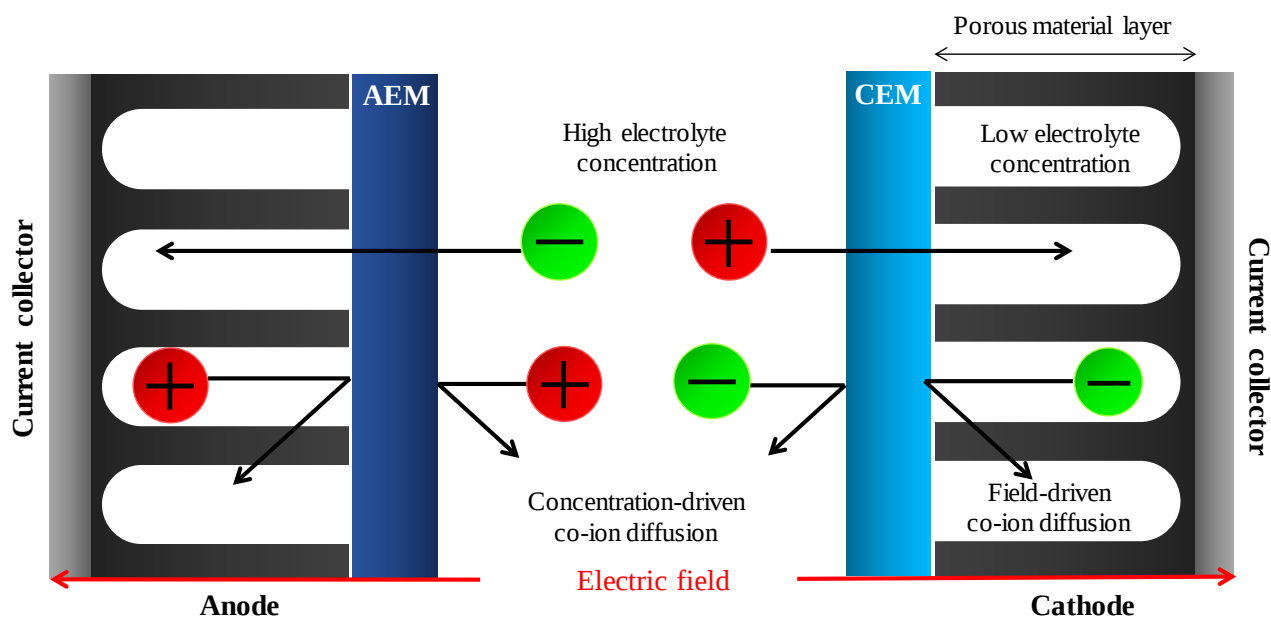


Figure 2-7 Ion transport through a perfectly permselective cation/anion exchange membrane placed between electrolyte solutions of high and low concentration occurs only via the counter-ions.

2-1-4 電容去離子技術之發展與應用

1996 年，美國奧克拉荷馬大學之相關學者提出以碳氣凝膠為基礎的電極材料，在 CDI 程序內以 0.6 至 1.2V 電壓處理電解溶液，以其中在施加 1.2V 電壓批次式實驗中，可以有效的吸附導電度為 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 的 NaNO_3 溶液中其去除率達 96%，且良好的電極再生(Farmer *et al.*, 1996)。後續學者提出以不同的電極材料應用在 CDI 技術的發展，在發展初期主要以增進 CDI 系統的脫鹽效能，利用表面修飾方式於電極表面鍍上一層 TiO_2 (Ryoo *et al.*, 2003)、或以多壁奈米碳管(Dai *et al.*, 2005)、中孔有序碳材(Zou *et al.*, 2008)以及石墨烯(Li *et al.*, 2009)作為電極以提升 CDI 的吸附量。而根據文獻指出 CDI 技術之電極材料的綜合考量如下(Oren, 2008)：

- (a) 高比表面積：較高的比表面積之電極材料有助於電吸附實驗離子儲存能力的增進。
- (b) 良好的導電性：同時電極與系統間的電阻較小。
- (c) 材料穩定性：能夠在施加電壓下，電極界面不容易產生化學反應。
- (d) 良好親水性：有助於水溶液在孔洞內擴散。
- (e) 高生物惰性：盡量避免生物於材料結構中孳生。

而 CDI 技術並非局限於除鹽應用，2008 年，以碳氣凝膠之實驗室規模的模組處理合成半鹽水，針對離子選擇性作探討和水軟化處理(Xu *et al.*, 2008)。此外在重金屬移除，Huang 等人針對銅離子於 CDI 電吸附的處理，證實在小於 0.8 V 的操作電壓能減緩銅離子於電極上的沉積反應，且利於處理較低濃度($\sim 13 \text{ mg/L}$)的銅離子有良好的電極再利用性(Huang *et al.*, 2014)。Fan 等人探討 CDI 應用於地下水砷之移除機制，指出五價砷因為帶有負電荷之形態(H_2AsO_4^- 或 HAsO_4^{2-})存在於溶液中，能夠在電場的作用下以電吸附方式被去除，而三價砷則於陽極產生氧化反應成五價砷，再經由電吸附移除，且能有良好的脫附再生性，並進一步處理砷廠址之地下水，在實驗室規模之 CDI 模組系種處理下，可使砷濃度從 0.138 mg/L 降至符合飲用水標準(0.05 mg/L)，去除率達 70.5% (Fan *et al.*, 2015)，由此

可知 CDI 的應用相當廣泛，也奠定 CDI 之新穎技術在未來發展的潛力。

CDI 具有低能耗與良好的能源回收潛力，面對能源短缺的情境下，低成本、低能源及高處理效率的技術逐漸受到國際學者關注。2010 年，Anderson 學者利用 Biesheuvel 之熱力學模擬 CDI 能耗計算公式(Biesheuvel, 2009)，Figure 2-8 推估 CDI 系統在充電效率影響下，針對不同 NaCl 濃度的進流水進行脫鹽處理至特定濃度(小於 300 mg/L)之情境下模擬所需消耗的能源，結果顯示 CDI 在處理鹽水時，隨著濃度的提升，其能源消耗逐漸上升，而若能進一步的增加系統的充電效率(charge efficiency, η)，能源消耗的基線之斜率將顯著地下降，同時在半鹽水的條件(5000 mg/L)，即使在電流效率較低的情況下(60~70 %)，電容去離子技術仍具有相當的競爭優勢(Anderson *et al.*, 2010)。

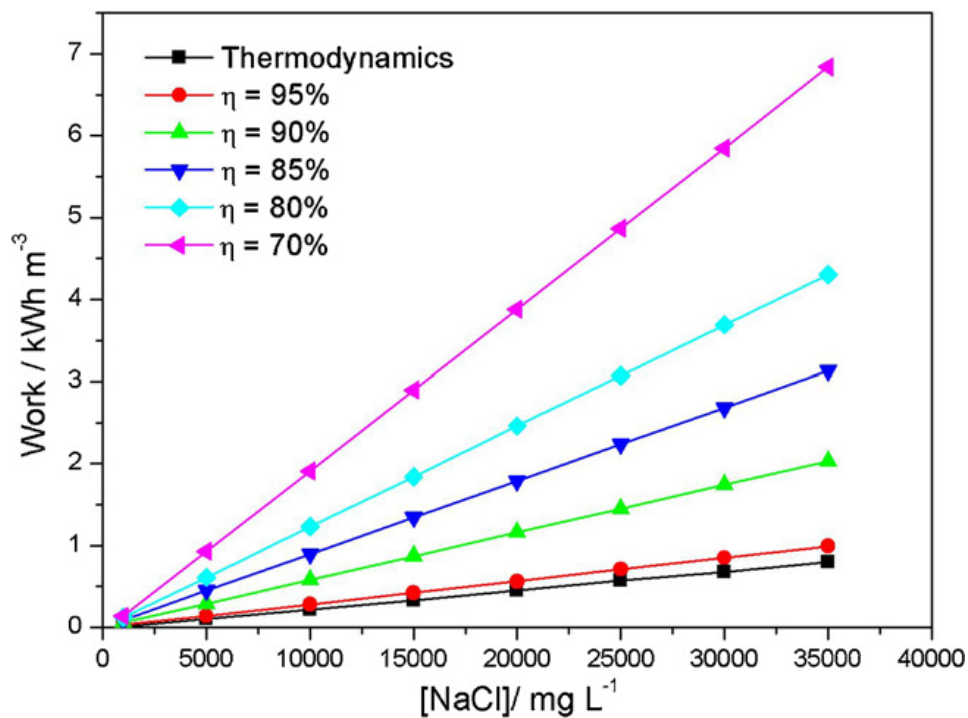


Figure 2-8 Electrical work to produce 1 m³ of a solution containing 0.3 g/L of NaCl from solutions of different concentrations using capacitive deionization (CDI). The operating cell voltage = 1.2 V, round trip efficiencies 70–95%.

2-2 薄膜電容去離子技術

2-2-1 薄膜電容去離子技術介紹

薄膜電容去離子技術(membrane capacitive deionization, MCDI)，於 CDI 系統中兩側電極上面分別置入陰陽離子交換膜，離子交換膜具有高的內部電荷，因為共價結合之基團，例如磺酸鹽或季胺，因此允許一種類型的離子(反電荷離子)和等量的電荷共離子(co-ion)的離子團容易通過。Figure 2-9 之 MCDI 裝置中於陽極電極表面放上陰離子交換膜，陰極表面放上陽離子交換膜，當離子通過成對電極間水溶液的通道，施加特定電壓，離子受到電場之庫倫靜電力的驅動，通過具相對電性的離子選擇離子交換膜儲存內部的多孔材料電雙層中，待充電飽和，施加反向電壓，加速電極的再生速度並將離子濃縮排放，同時受到離子交換膜對於電性的選擇性阻隔，可避免產生再吸附的現象發生(Biesheuvel *et al.*, 2011)。此外薄膜在電極上的方式又可分為商業用膜和直接塗佈於電極表面上的離子交換膜。在薄膜技術書籍(Tanaka, 2015)中提到離子交換樹脂膜需要遵循以下特點做選擇：

- (a) 低電極阻抗
- (b) 高離子傳輸係數
- (c) 具備同價數離子的專一選擇性
- (d) 耐生物孳生並有高化學穩定與耐用性
- (e) 良好的機械強度
- (f) 低成本

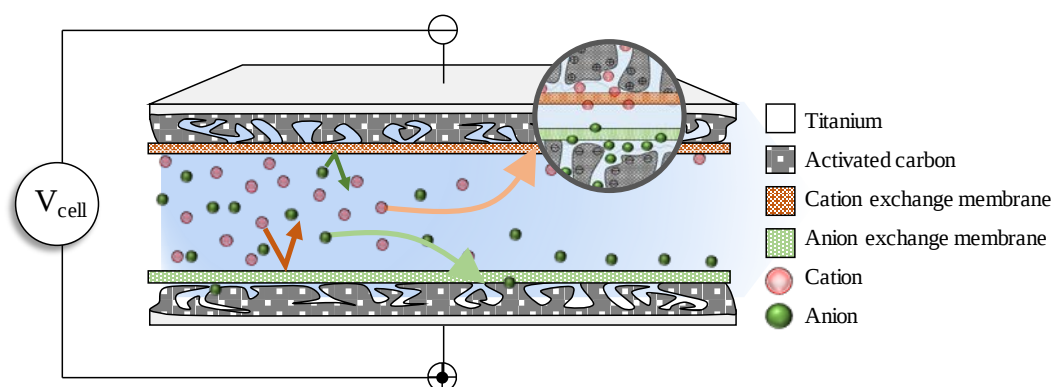


Figure 2-9 Schematic of MCDI process to remove ions from aqueous solutions.

2-2-2 薄膜去離子技術之發展與應用

此概念始於 2006 年，韓國學者 Lee 等人針對 MCDI 之新穎技術處理發電廠之廢水，並以 1,000 ppm 之 NaCl 溶液以 40 mL/min 之流速下，施加直流電壓 1.2V，可以達到 92% 之去除效率，同時 MCDI 脫鹽去除效率比 CDI 高 19% (Lee *et al.*, 2006)。直到 2011 年其理論基礎才由 Biesheuvel 等學者建立以模擬方式形容 MCDI 之電吸附曲線(Biesheuvel *et al.*, 2011)，此外在溶液中分子能藉由具化學特性的離子交換膜進行選擇性傳輸，主要利用帶電價數、化學交換作用與分子大小等三項機制進行離子篩選(Kshama *et al.*, 1997)，透過膜的機制原理，不僅可以降低同離子效應的影響(Li and Zou, 2011; Zhao *et al.*, 2012)，同時提高脫鹽的去除效率或電吸附量，因此在電流效率的表現 MCDI 通常優於 CDI。

Zhao 提到相較於 RO 處理技術 MCDI 之能源消耗小於 1 kWh/m³，同時能夠在離子脫附的程序中回收能源。Figure 2-10 在與眾多 RO 對於進流水濃度的能源消耗分布範圍顯示，即使在低濃度範圍內，RO 所許的能源消耗仍被侷限在 0.5 至 1 kWh/m³ 範圍內，而當進流鹽水濃度小於 2000 mg TDS/L，透過 MCDI 串聯 13 組的系統處理至 500 mg TDS/L 之水質，相較於 RO 有較好的高效率且節能的競爭優勢(Zhao *et al.*, 2013)。

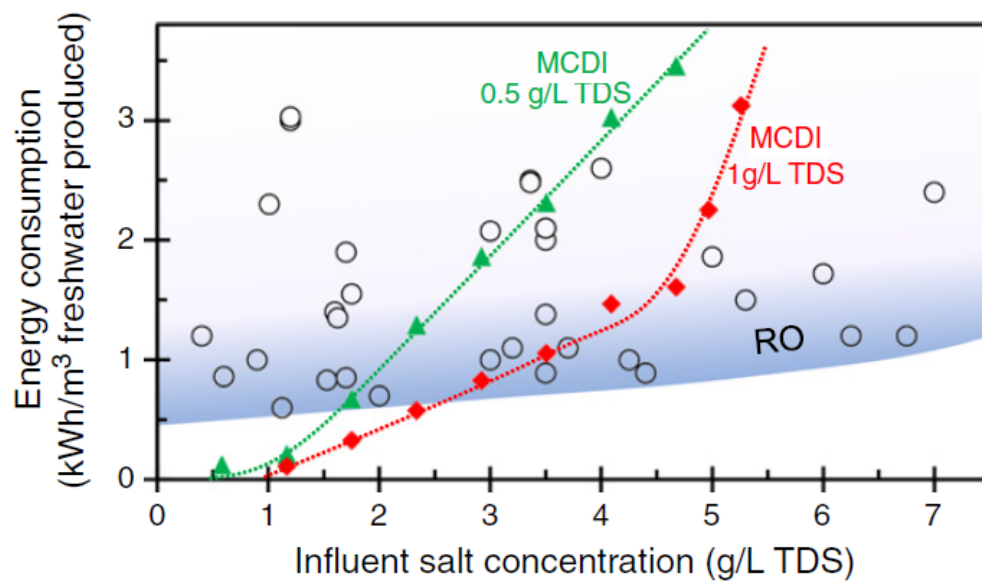


Figure 2-10 Comparison of energy consumption between MCDI and reverse osmosis. Triangles: energy consumption of MCDI to bring salt concentration to the level of 0.5 g/L TDS (~ upper limit for palatable drinking water). Diamonds: energy consumption of MCDI to reduce salt concentration to 1 g/L TDS (~upper limit for drinking water) (Zhao *et al.*, 2013).

2-2-3 合成膜應用於薄膜電容去離子技術

相較於商業用膜，為利用加工程序所製成的片狀離子交換膜，普遍厚度約介於 50~200 μm 間(Porada *et al.*, 2013)，在定義上屬於均質離子交換膜，而直接塗佈於電極表面的離子交換樹脂膜，又可藉由製成的方法區分為均質離子交換樹脂膜(homogeneous membrane)和非均質離子(heterogeneous membranes)交換樹脂膜(Tanaka, 2015)，如 Figure 2-11 示意圖所示。

而近期在合成膜於電極上研究，指出直接在電極表面合成離子交換樹脂層於脫鹽電吸附程序上能有良好的處理效果(Kim and Choi, 2010; Lee *et al.*, 2011; Liu *et al.*, 2014)，並可利用專一性的離子交換樹脂塗佈達到硝酸根離子移除的選擇性(Kim *et al.*, 2012)、離子價數之選擇性(Kim *et al.*, 2016)以及膜電極材料的改質與分析(Kwak *et al.*, 2012; Zhang *et al.*, 2015)等研究，彙整於 Table 2-1。

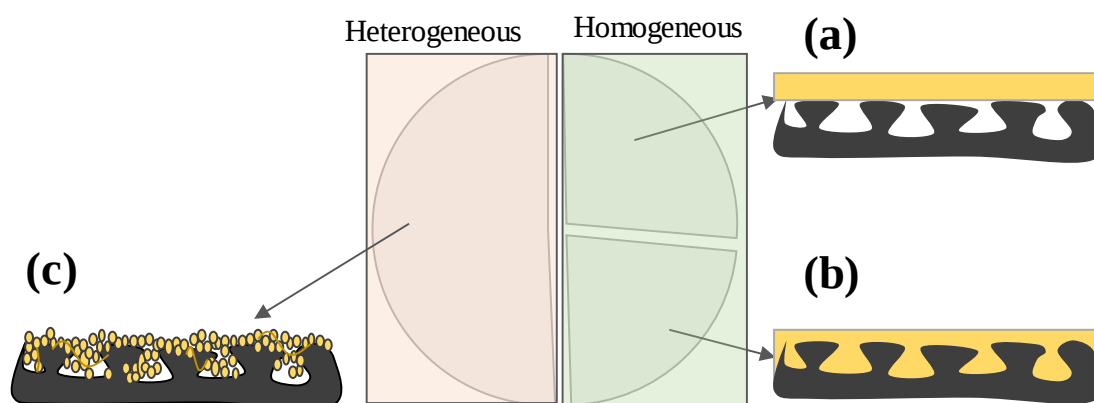


Figure 2-11 Ion-exchange membrane in the form on the electrode surface: (a) commercial; (b) direct coating of homogenous and (c) direct coating of heterogeneous ion-exchange membrane in MCDI cell.

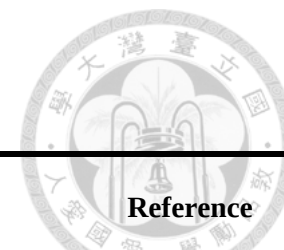


Table 2-1 Research on MCDI application.

Electrode material	Size (cm × cm)	Thickness (μm)		Voltage (V)	Application	Concentration	Results	Reference
		Electrode	IER layer					
Activated Carbon	10 × 10	140	10	1.5	desalination	NaCl solution (200 mg/L)	Performance MCDI > CDI	Kim and Choi, 2010
Carbon cloth	3 × 8.5	-	-	1.8	desalination	NaCl solution (100 mg/L)	Performance A-CDI > CDI > MCDI	Lee <i>et al.</i> , 2011
Carbon nanotubes	8 × 8	26	26	1.2	desalination	-	Enhance capacitance	Nie <i>et al.</i> , 2012
Activated Carbon	10 × 10	150	70	1.0	selectivity	5 mM of NaCl and 2 mM of nitrate	selectivity of nitrate	Kim <i>et al.</i> , 2012
Membrane	2 × 2	-	100	1.5	analysis	NaCl (100 mM)	0.7 Ωcm ² 0.014 S/cm 0.912	Kwak <i>et al.</i> , 2012
Carbon nanotubes	8 × 8	-	-	1.2 - 2.0	desalination	NaCl (50 μs/cm)	m-MCDI > MCDI > CDI	Liu <i>et al.</i> , 2014
Carbon nanotubes	10 × 10		4.89	1.0	desalination	NaCl solution (100 mg/L)	MCDI > CDI	Kim <i>et al.</i> , 2015
Membrane	-	-	170 - 470		analysis	-	Enhance the conductivity of membrane.	Zhang <i>et al.</i> , 2015
Carbon nanotubes	10 × 10	150	6.4/10.6	1.0	selectivity	NaCl solution (100, 200, 300 mg/L)	Removal efficiency NaCl > CaSO ₄ > MgCl ₂	Kim <i>et al.</i> , 2016

IER: ion exchange resin.

2-2-3-1 均質離子交換膜

如同商業用膜的製程工序，於乾燥的多孔電極塗佈一層均質離子交換樹膜，是以高分子聚合反應的方式，在高溫的狀態下產生交聯反應，最後再經由官能基化流程將官能基嫁接於高分子基質上。2010 年，Choi 等學者藉以陽離子聚合物與琥珀磺基琥珀酸(sulfosuccinic acid)產生交聯作用批覆於碳電極表面，利用陽離子交換膜對於溶液與電極界面間的選擇性傳輸，可將 CDI 脫鹽效率從原本的 50–67% 提升至 75–85%，充電效率也大幅提升至 69–95% (Choi *et al.*, 2010)。而 Kwak 等人以苯乙烯磺酸的鈉鹽水合物(4-styrenesulfonic acid sodium salt hydrate, NaSS)、甲基丙烯酸(methacrylic acid, MAA)和甲基丙烯酸甲酯(methyl methacrylate, MMA)三種化合物，以加熱的方式使聚合物與官能基產生交聯作用與脂化反應合成共聚物(copolymer)，結果顯示提高交聯反應時間會增加其電阻，然而增加 NaSS 比例，同時共聚物內的含水量(water uptake)增加，能夠提高材料的親水性質，即可有效降低離子膜的電阻，在 1 小時交聯反應且添加 60 % 的 NaSS、30 % 的 MAA 和 10 % MMA 作用下，可達到 $0.7 \Omega\text{cm}^2$ 的較佳電阻效能以及良好的導電特性 (0.014 S/cm) 和傳導係數(0.912)，且能有穩定的連續充放電電流表現(Kwak *et al.*, 2012)。另一方面 Lee 等學者則提出對稱系統的合成膜 CDI 系統(Figure 2-12)，利用聚合物(Bromomethylated poly, BPPO)以噴霧方式於碳衣(carbon cloth)表面，並分別合成含磺基與胺基官能基的陰陽離子交換膜均勻覆蓋在電極表面，視為 A-MCDI 系統，同時和一般商用離子交換膜所組成的 MCDI 系統做比較，結果顯示 A-MCDI 除鹽效能優於 CDI，且遠大於 MCDI 系統，是由於離子交換膜本身的阻抗以及膜與電極間接觸不完全所導致，如 Figure 2-13 所示。進一步將 A-MCDI 系統於 100mg/L 的 NaCl 溶液中以連續充放電循環操作，能有穩定的電化學吸/脫附再生表現(Lee *et al.*, 2011)。

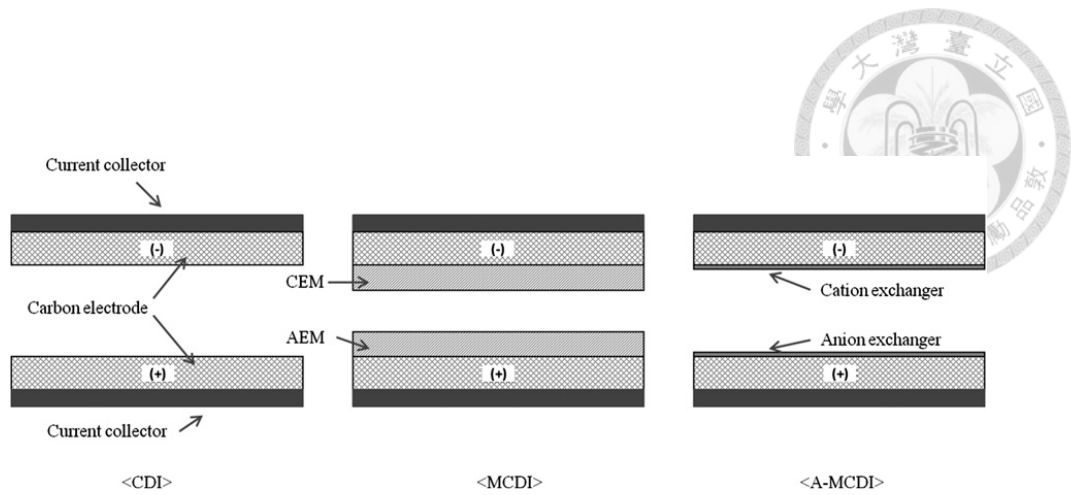


Figure 2-12 Schematics of the CDI, MCDI and A-MCDI cell structures. (Lee *et al.*, 2011)

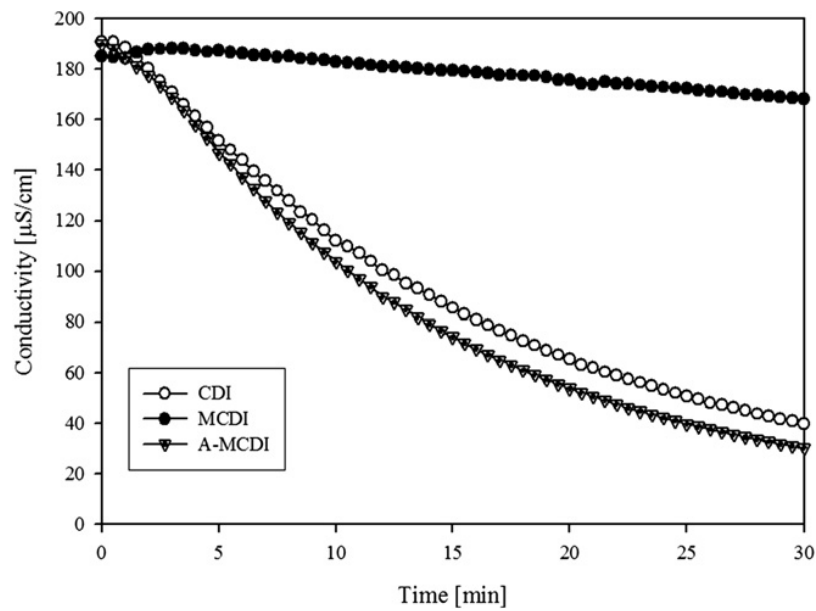


Figure 2-13 Variations in the ion conductivity of the CDI, membrane-CDI (MCDI) and advanced-MCDI (A-MCDI) during their operation. (Lee *et al.*, 2011)

2-2-3-2 非均質離子交換膜

在非均質的離子交換膜中，主要是將粉末狀的離子交換樹脂顆粒摻入一層類樹脂物質，如聚氯乙烯(polyvinylchloride, PVC)、丙烯腈(acrylonitrile)或其他可塑性基質，其具有良好的熱穩定性、耐酸鹼及氧化物質等優點，因此能使用強酸鹼之化合物清洗離子交換膜上的積垢物質(Kishi *et al.*, 1977)，再加上其成本低，在乾燥的情況下保存下仍有良好的離子傳輸效果。Vyas 等人研究結果指出，非均質離子交換樹脂其電阻大小受到離子交換樹脂粉末/黏著劑之比例及顆粒尺寸所影響，實驗結果顯示比例較高的黏著劑可增加膜的機械強度，但是缺乏電化學之特性，而在較高離子交換樹脂含量則具有較好的電化學特性(離子傳輸佳)，不過其結構較鬆散。且機械強度與電化學特性兩者因素受到樹脂粉末尺寸的影響(Vyas *et al.*, 2001)，樹脂粉末在平均尺寸約 39 μm ，含量 60%的配比中，其機械強度(bursting strength)為 1.9 kg/cm^2 、阻抗介於 8-9 $\Omega \text{ cm}^2$ 及傳輸係數 0.9 之最佳表現。

Kim 和 Choi 學者利用硝酸根離子之專一性的離子交換樹脂(BHP55)，依破碎過篩的方式獲得均勻粒徑分布範圍之離子交換樹脂粉末，在添加入黏著劑混和於溶劑中製備成漿狀物質，並塗布於 CDI 系統內的陰極碳電極表面，增加系統對於硝酸陰離子的選擇性(Figure 2-14)。在混和 5.0 mM NaCl 和 2.0 mM NaNO_3 ，的溶液中施加 1.0V 電壓後，可以移除 34 mmole/L 的總陰離子量，其中 19 mmole/L 為硝酸離子，相對於 MCDI 系統中的脫鹽效果(總陰離子 25 mmole/L，其中 8.3 mmole/L 為硝酸根離子)，有顯著提升陰離子的去除率(Figure 2-15)，同時增加陰極對於硝酸根離子的選擇性(Kim and Choi, 2012)。

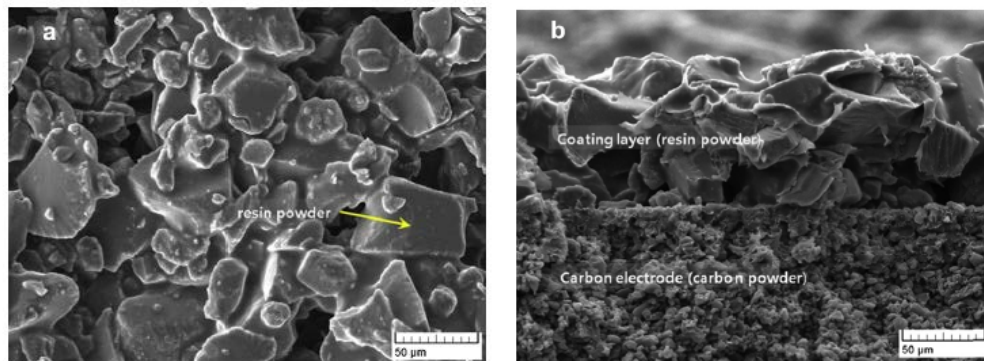


Figure 2-14 SEM images of a composite carbon electrode coated with BHP55 resin powder, (a) top view, (b) side view. (Kim and Choi, 2012)

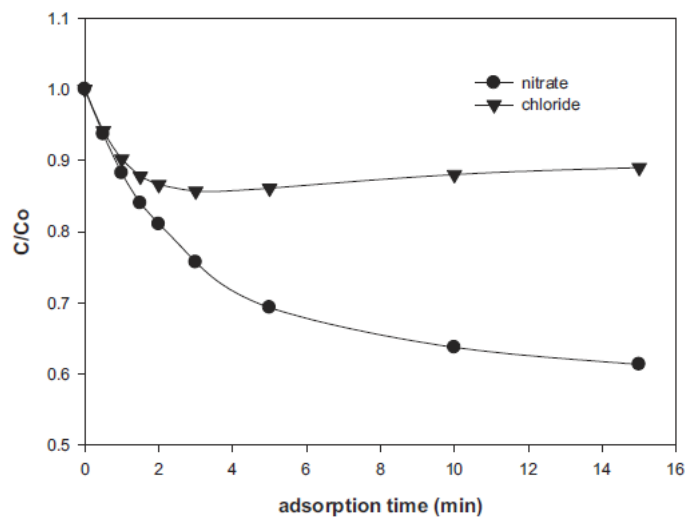


Figure 2-15 Changes in ion concentrations during the adsorption period in NSCCE system operation. (Kim and Choi, 2012)

因此由上述文獻統整出於 MCDI 系統中，三種不同形式的薄膜，(1) 商業用膜、(2) 均質離子交換膜以及(3) 非均質離子交換膜之特點，如 Table 2-2 所示。商業用膜雖然具有簡便且無須任何薄膜合成等步驟之優點，然而面對以低成本和低耗能為競爭優勢的電容去離子裝置，使用自行合成的方式能更符合預期的系統標的。而在自行合成薄膜的方法中又可區分為均質與非均質的離子交換膜，相較於均質離子交換膜，提供能量以共聚反應產生交聯作用，得以產生均勻且穩定的薄膜表面；非均質的製成則是以單純的黏著劑將離子交換樹脂披覆於電極表面，同時可以針對目標污染物選定特定的離子交換樹脂，提升 MCDI 系統對於特定離子的選擇性。

Table 2-2 Comparison to commercial and direct coating ion-exchange membrane in MCDI system.

離子交換膜之型態	優點	缺點
商業用膜	直接放置於電極表面	價格昂貴
	無須聚合物合成反應步驟	電極與膜間的空隙阻抗較大
均質離子交換膜	成本低	需要進行共聚反應
	容易控制離子層厚度	額外的熱處理反應
非均質離子交換膜	成本低	離子交換樹脂顆粒大小分佈
	快速合成	範圍廣
	可搭配專一性之離子交換樹脂	機械強度容易受到黏著劑比例影響

2-2-3-3 離子交換樹脂

離子交換樹脂(ion-exchange resin)，為一種表面具官能基的高分子聚合物。多數的離子交換樹脂基質(matrix)由聚苯乙烯(polystyrene)或丙烯酸(acrylic)的交聯結構組成，而產生許多交接的孔洞，聚合物上存在固定離子(fixed ion)，同時對應一個反向離子(counter ion)，以維持電中性，可分為強型和弱型的酸鹼樹脂以及螯合型樹脂。在合成方面，除了弱酸型離子交換樹脂只需單一步驟外，其它合成方法需要經過二至三個反應，包括聚合反應(polymerization)、中間體反應(intermediate reaction)、官能基化(functionalization)以合成各類的離子交換樹脂，於 Figure 2-17 顯示離子交換樹脂的合成化學反應。而產品型態又可分為大孔(macropore)與膠狀(gel)的離子交換樹脂，如 Figure 2-16 所示，兩者間差異於聚合反應決定，由巨觀的結構比較，大孔為一種不透光的離子交換樹脂，具有較高含量的交聯反應結構，具有較大的有效表面積；而膠狀的離子交換樹脂呈現半透明的球狀結構，此類離子交換樹脂需藉以極性分子將溶劑中離子依擴散行為進入樹脂內，假若於樹脂於非極性的介質當中，在不具孔洞特性情況下，無法達成擴散基本條件，導致其吸附容量趨近於零。另一方面，巨孔離子交換樹脂的交換容量又與其比表面積成正比，詳細的比較於 Table 2-3 所示(Miller *et al.*, 2009)。

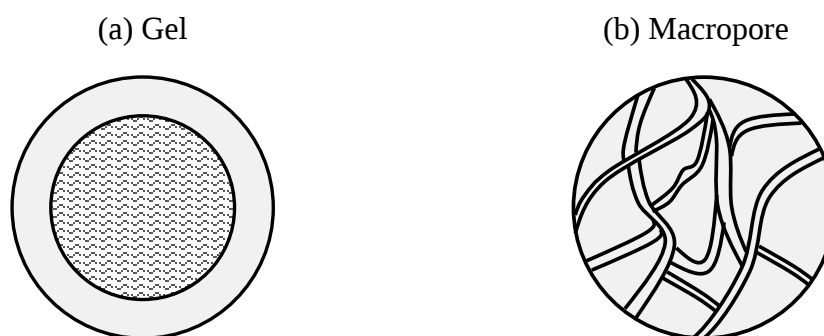


Figure 2-16 Structure of ion-exchange resin of (a) gel and (b) macropore

(a) 聚合反應(polymerization)

懸浮聚合物為最常見的合成方法，首先，將一單體(如苯乙烯)混和催化劑與交聯單體(如 DVB)，所有的有機相懸浮於溶液上，再依攪拌方式確保穩定的油相被包覆於水溶液中，透過加熱反應使懸浮於溶液中的油滴相停留於交聯的聚乙烯固體表面，促使聚合反應完全，同時移除水相，在尚未嫁接官能基狀態，此時共聚合物為疏水特性。

(b) 中間體反應(intermediate reaction)

甲基化過反應時，必要時需要改變共聚物結構，以控制最終產物的運作能力。其中強型與弱型的陽離子交換樹脂不需要此步驟，但以 styrene/DVB 為基質的陰離子交換樹脂則需要此程序。在此過程中共聚合物和氯甲基甲基醚(chloromethylmethyl ether, CME)在添加催化劑反應，以產生氯甲基化共聚物的中間體。雖然此程序還未能使交換樹脂具備離子交換特性，但此中間體為一個重要的活化反應物能與簡單的胺類反應生成陰離子交換樹脂。

(c) 官能基化(functionalization)

在強型陽離子交換樹脂的程序中，經由特定溫度(100°C)持續加熱方式將聚合物漿體乾燥，確保磺酸化反應完全，待冷卻後，把樹脂浸泡於酸溶液中，使氫離子形成離子鍵結於官能基上；而陰離子交換樹脂則藉由中間體和氯甲基化的共聚合物反應，胺基之類型決定最終產物為強型(strong base anion resins, SBA)或弱型(weak base anion resins, WBA)的陰離子交換樹脂，其中 WBA 是由甲基胺與氯甲基化的中間體反應製備，官能基上以游離鹼形式(free-base form)存在；SBA 由三甲基二胺或二甲基乙醇胺和中間體反應生成，並帶有氯離子形式(chloride form)。

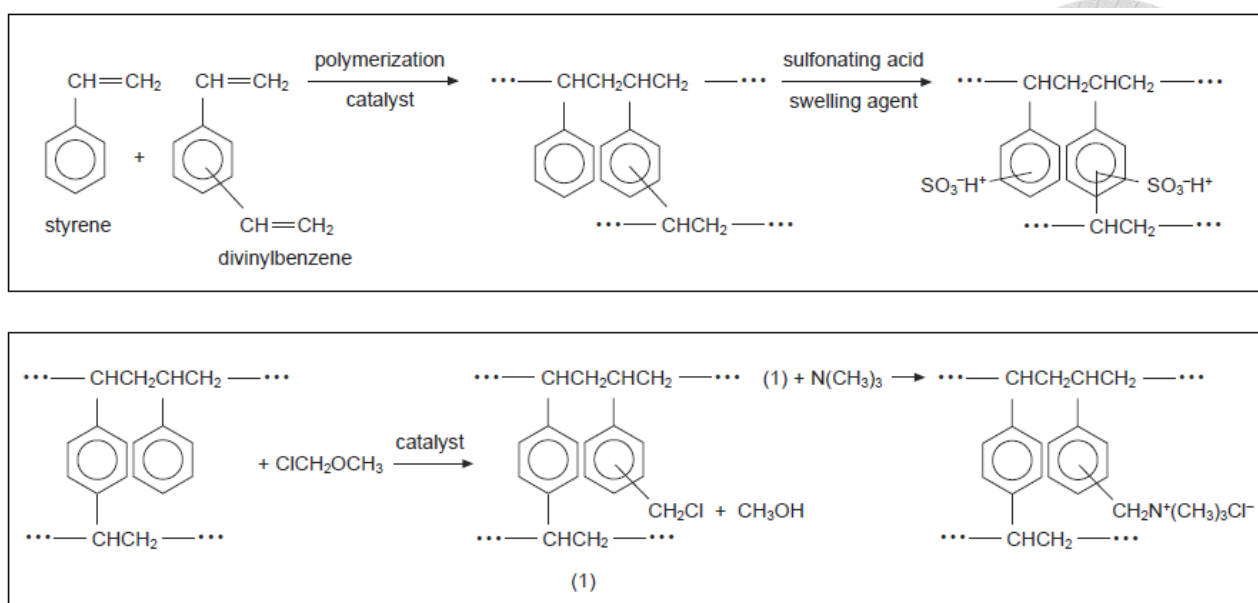


Figure 2-17 Chemical reactions of ion exchange resin production (a) cation exchange resin (b) anion exchange resin (Wheaton and Lefevre, 2000).

Table 2-3 Comparisons of gel and macroporous ion-exchange resins (Miller *et al.*, 2009).

	Gel	Macroporous
Uses	Standard resin for most water application.	Widely for special application
Appearance	Transparent	Opaque
Porosity	Function of degree of crosslinking	Function of cross-linking and number of discrete pores
Crosslinking Levels	Low	High
Volume Change	Considerable with high porosity (low cross-linked) resin	Less volume change than gel resin
Resistance	Susceptible to oxidizing agents and organic foulants	Good chemical resistance
Capacity and Kinetics	High capacity and fast elution kinetics	Reduced capacity and kinetics

第三章 實驗材料與方法



3-1 實驗藥品與設備

Table 3-1 Manufacturers and model of experimental instrument.

實驗器材名稱	型號	製造廠商
標準過篩器	60 mesh	Retsch
標準過篩器	120 mesh	Retsch
標準過篩器	230 mesh	Retsch
電子天秤	HR-200	AND
磁石攪拌器	Color Squid	IKA
塗佈機	PFA-2010-S	PROYES
真空烘箱	DOV30	Deng Yng
真空幫浦	Chemker 11	ROCKER
蠕動幫浦	BT100-2J	Longer
參考電極	MF-2060	Basi
導電度計	SC2300	Suntex
酸鹼度計	pH 510	Eutech/Oakton
CDI 反應槽	代工製造	集廣企業有限公司
電化學分析儀	CHI-6273D	CH-Instruments
接觸角儀	FTA125	Inc. American
掃描式電子顯微鏡	JSM-6330F	JEOL
氮氣吸脫附儀	ASAP 2020	Micromeritics
紅外線光譜分析儀	Bruker, Vertex 80v	Tensor 27

Table 3-2 Manufacturers and purity of experimental medicines

	化學藥劑	結構式	藥品純度	廠商
氯化鈉	Sodium chloride	NaCl	99.50%	Sigma-Aldrich
二甲基乙醯胺	N,Dimethylaceflurodie, DMAc		99%	Alfa Aesar
聚偏氟乙烯	Polyvinylidene fluoride, PVdF		-	Sigma-Aldrich
溴化鉀	Potassium bromide	KBr	99.92%	Sigma-Aldrich
陽離子交換樹脂	Cation-exchange resin	polymer	-	Purolite
陰離子交換樹脂	Anion-exchange resin	polymer	-	Purolite

3-2 實驗流程設計

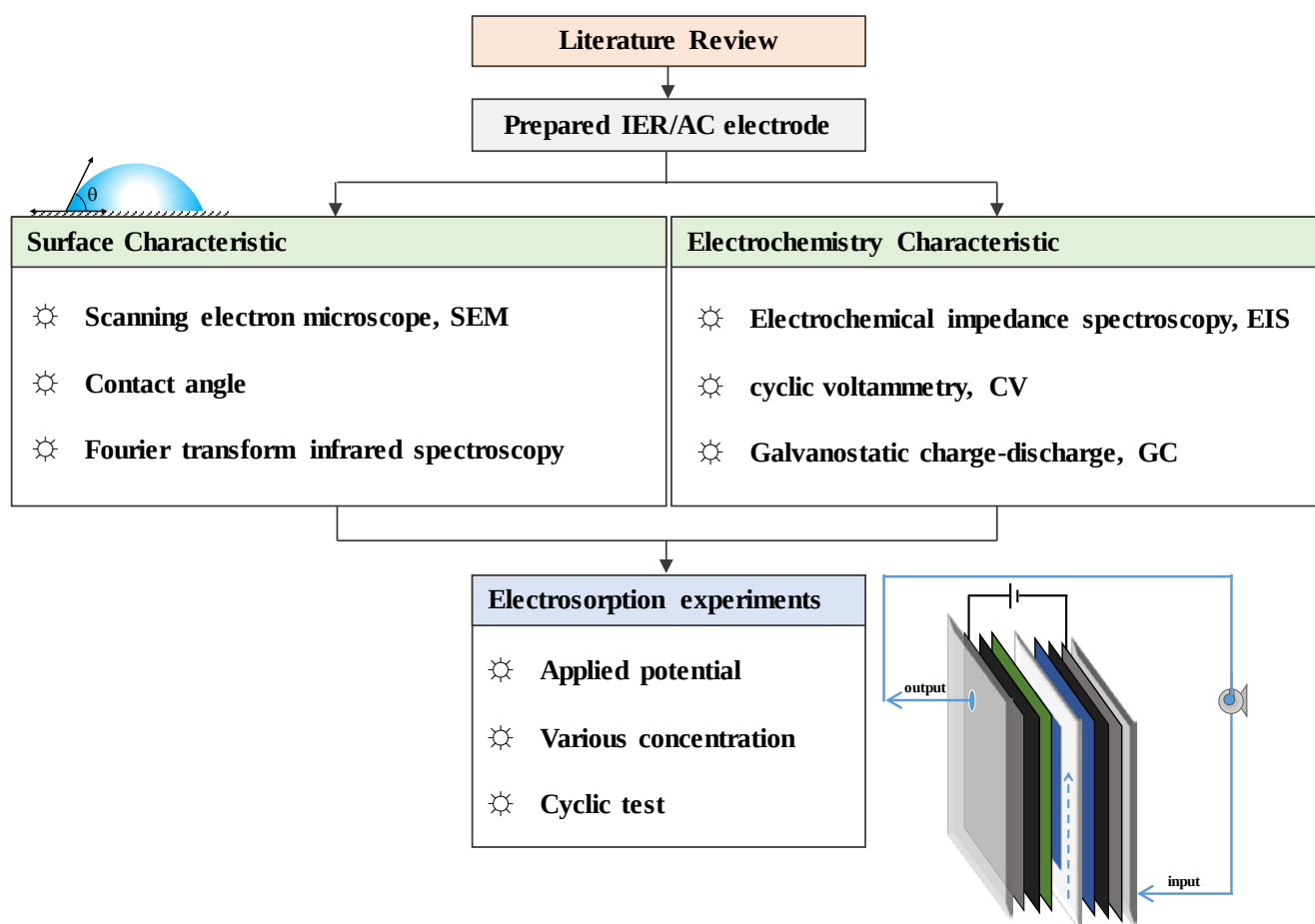


Figure 3-1 Research process flowchart.

3-3 活性碳電極製備

本實驗中使用活性碳(AC, F-400, calgon carbon corporation)作為電極之基材。首先，利用去離子水清洗粒狀活性碳，並將其破碎、過篩，使粒徑小於 240 μm ，接著量取粉狀活性碳與聚偏氟乙烯(PVDF)以 9:1 之比例加入二甲基乙醯胺(DMAC)溶劑均勻混和 2 小時後，活性碳材呈現漿狀，並可使用塗佈機控制碳電極的厚度，將其均勻地塗佈於鈦板，置入真空烘箱內，於常壓 120 $^{\circ}\text{C}$ 狀態下 2 小時；接著改以 80 $^{\circ}\text{C}$ 真空狀態下 2 小時，充分地將孔洞內之多餘的 DMAC 溶劑揮發，同時使活性碳穩定的固定於鈦板上，完整的步驟說明如 Figure 3-2 所示。

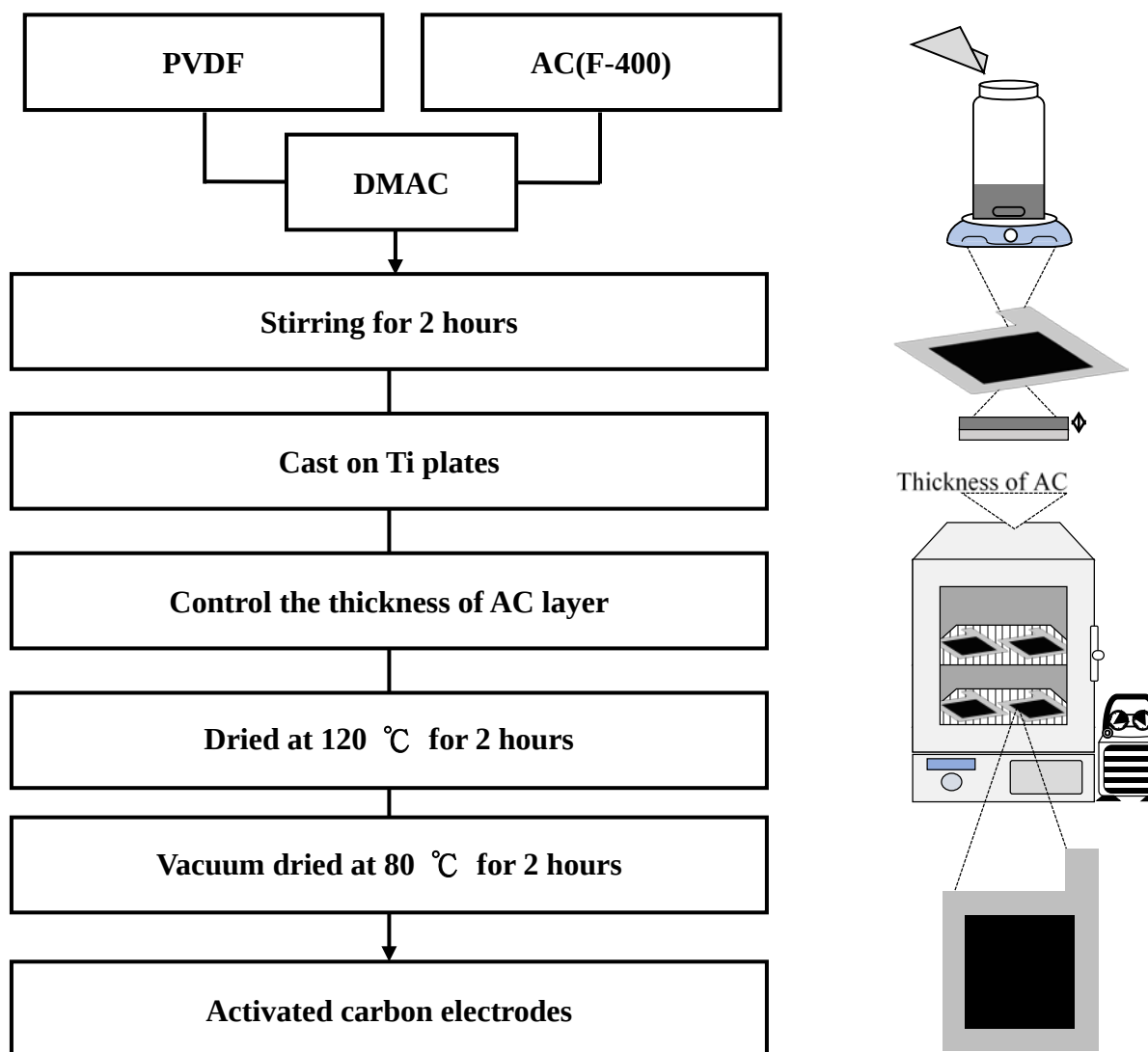


Figure 3-2 Flowchart of the experimental procedure of carbon electrode.

3-4 離子交換樹脂模塗佈

本研究採用陰陽離子交換樹脂製備非均質的離子交換膜製備程序，巨孔離子交換樹脂基本特性如 Table 3-3 所示。為了在活性碳表面塗佈一層性質穩定之離子交換膜，分別將離子交換樹脂乾燥後，研磨過篩，使粒徑控制在 65 μm 以下，加入重量比 15% 的 PVDF 作為黏著劑，均勻混和於 DMAC 溶劑中，再以磁石攪拌 24 小時，即可得到濃稠的離子交換樹脂漿，藉由塗佈機控制每片碳電極上的離子交換樹脂膜厚度，最後置入烘箱內，以 40°C 溫度烘乾至完全乾燥，使溶劑揮發完全，放入去離子水中保存，如 Figure 3-3。

Table 3-3 Typical physical and chemical characteristics.

Ion exchange resin	Anion	Cation
Polymer Structure	Macroporous polystyrene crosslinked with divinylbenzene	
Appearance	Spherical beads	Spherical beads
Functional Group	Type I Quaternary Ammonium	Sulfonic Acid
Ionic Form as Shipped	Cl^-	Na^+
Capacity (min.)	1.15 eq/l (25.1 Kgr/ft ³)	2.3 eq/l (50.2 Kgr/ft ³)
Moisture Retention	57 - 63 %	35 - 40 %
Particle Size Range	300 - 1200 μm	300 - 1200 μm
Uniformity Coefficient	1.7	1.7
Reversible Swelling	20 %	4 %
Specific Gravity	1.08	1.3
Temp Limit, Cl- Form	100°C (212°F)	120°C (250°F)
Temp Limit, OH- Form	65°C (150°F)	140°C (285°F)

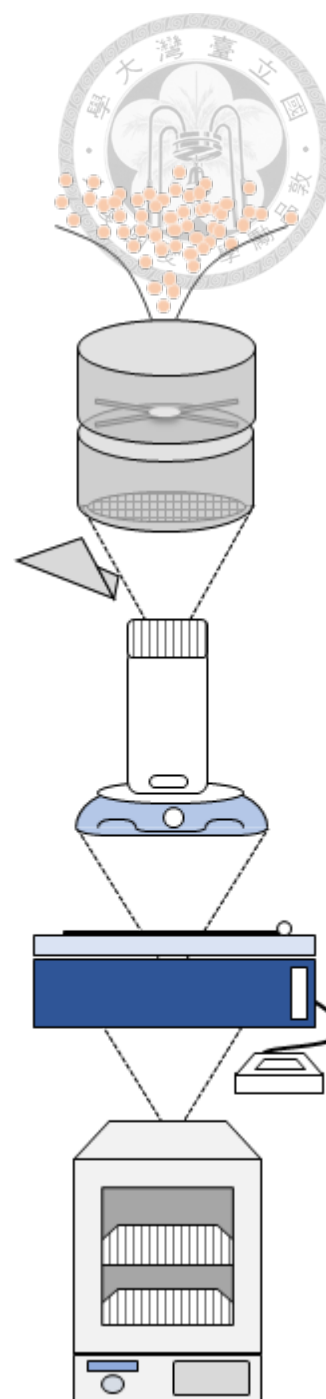
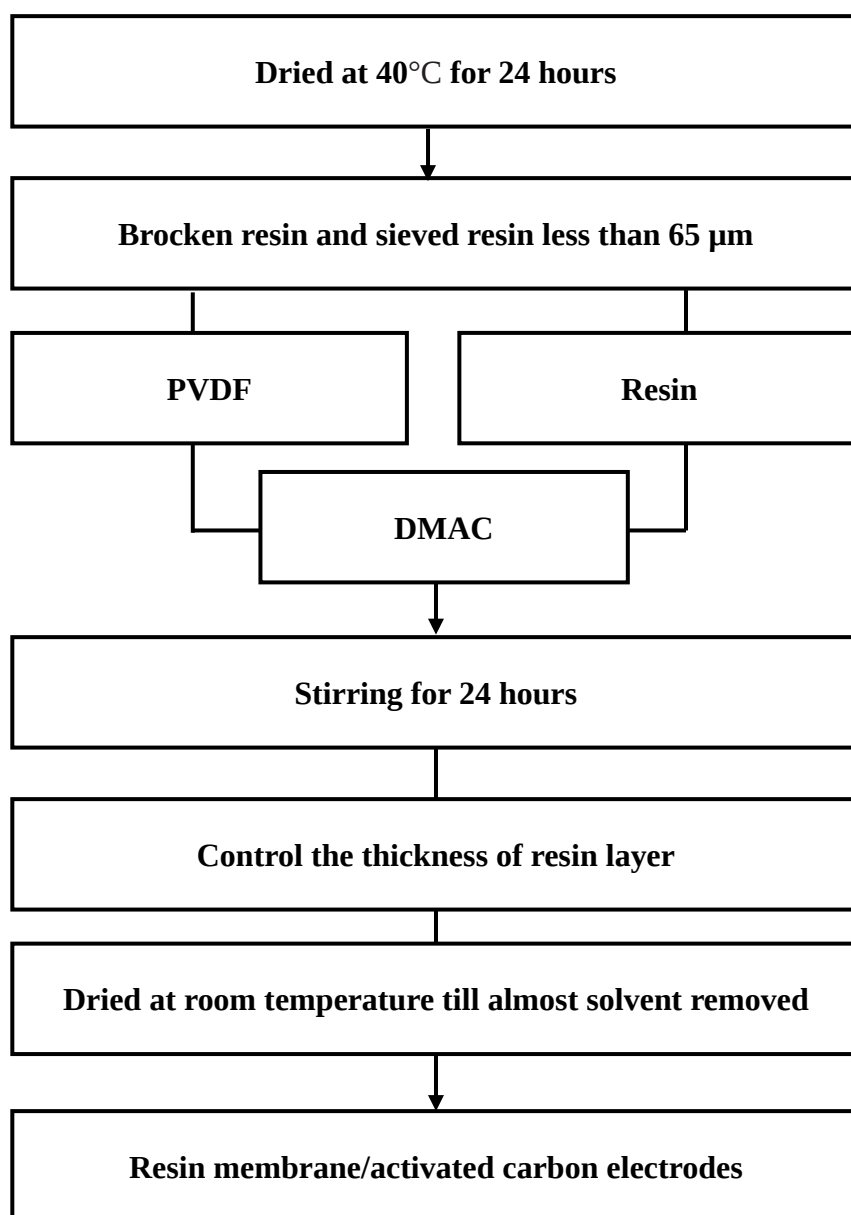


Figure 3-3 Flowchart of the experimental procedure for ion exchange resin coating on the activated carbon electrode.



3-5 電極表面分析

3-5-1 比表面積表面分析儀

利用氣體吸附法測定比表面積的原理，依據固體表面吸附特性，在一定的壓力下，通入氣體進行樣品分析。氮氣為一種廣泛且具良好的穩定性，在超低溫度下(77 K, -195 °C)對氣體分子具有可逆的物理吸附作用，對於壓力變化測定平衡吸附量，透過此平衡吸附量，利用 BET 吸附理論(Brunauerr-Emmett-Teller Theory)模型 公式計算出待測物之比表面積。此外，套用 BJH 理論(Barrett-Joyner-Halenda Theory)使用 Kelvin 孔洞填充模式計算等溫實驗的孔徑分布(中孔與巨孔)。

BET model:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C - 1}{V_m \cdot C} \cdot \left(\frac{P}{P_0}\right)$$

P：吸附質分壓

P₀：吸附劑飽和蒸汽壓

V：樣品實際吸附量

V_m：單層飽和吸附量

C：與樣品吸附能力相關的常數

3-5-2 掃描式電子顯微鏡

掃描式電子顯微鏡(Scanning electron microscope, SEM)為利用高能量之電子光束(electron beam)激發樣品表面，接收來自原子激發的訊號，以圖像的方式呈現，可用來分析材料、顆粒、纖維、表面結構等。因此，為觀察電極表面上活性碳與聚合物結合的孔洞結構分布，以及塗佈於活性碳電極表面的離子交換樹脂和黏著劑產生交聯的孔隙構造、顆粒大小、膜的厚度等，SEM 圖將有利於我們在材料表面上觀察細微的物化反應。

3-5-3 表面性質與接觸角

在材料表面的親水、疏水性分析，物質的疏水性通常是指對於水的排斥物理特性，當水滴於材料表面上，其附著或分散的能力，即可用來形容物質親、疏水性質。接觸角為最常見的分析方式，在平面的固體表面滴上一定量的超純水溶液，可稱為座滴法(Sessile drop)，水滴附著於固體表面，分別受到固、液、氣三相間的表面張力作用影響，如 Figure 3-4 說明，沿水滴與固體物質接觸點之切線與水平表面形成接觸角度(θ)，便可藉由光學顯微鏡由側面觀察得到。

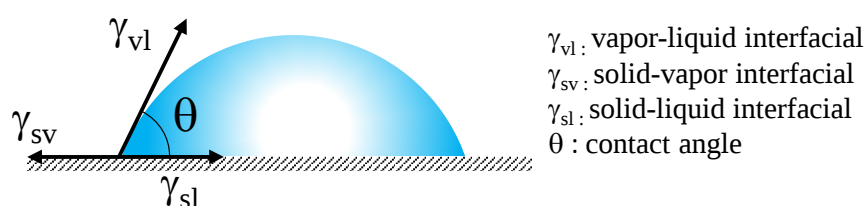


Figure 3-4 Illustration of contact angles formed by sessile liquid drops on a smooth homogeneous solid surface.

3-5-4 傅立葉轉換紅外光譜

傅立葉轉換紅外光譜 (Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)為驗證陰陽離子官能基種類，使用紅外光光譜儀來進行材料的表面官能基鑑定。所應用的原理即為利用分子鍵結結構的不同產生分子間伸縮(stretching)、轉動(bending)，在吸收紅外線干涉光譜做傅立葉轉換，以化合物振動光譜呈現，藉助此紅外線光譜的分析，可以了解材料分子的結構和原子間的鍵結，同時分析特定化合物的存在與含量。

固體樣品的配置方法，將粉末狀樣品與溴化鉀以 1:99 比例混合研磨，並利用壓錠機，壓成片狀之樣品以進行掃描光譜。其測量範圍為 $400\sim 4,000\text{ cm}^{-1}$ ，在氮氣且乾燥的環境下操作，以避免錠片吸收空氣中的水分與二氧化碳，造成分析上的誤差。

3-6 電化學特性分析

為了瞭解活性碳材在電解質溶液中的電化學特性表現，可經由電化學分析儀，連接三極式之電化學反應槽，使用鈦絲連接工作電極(working electrode)、對相電極(counter electrode)，參考電極(reference electrode)為銀-氯化銀電極(Silver-Silver chloride electrode, Ag/AgCl)，如 Figure 3-5，進行循環伏安法(cyclic voltammetry, CV)、定電流充放電(galvanostatic charge-discharge)與電阻抗分析(electrochemical impedance spectroscopy)，以描述在活性碳表面塗佈陰陽離子交換樹脂膜的電化學特性變化。

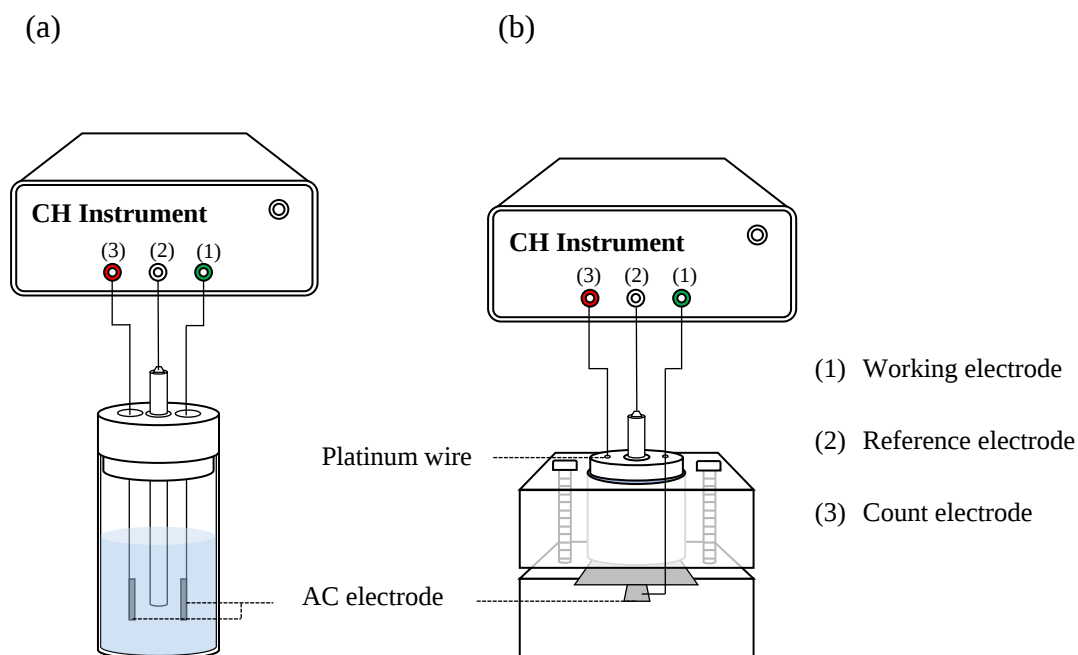


Figure 3-5 Schematic diagram of a three-electrode circuit for electrochemical characteristic analysis of (a) CV and GC ; (b) EIS.

3-6-1 循環伏安法

利用改變電位偵測電化學的反應之電流，施加一循環電位於工作電極上，並以固定的掃描速率，觀察電極表面的電化學反應，可分為三極式與二極式的分析裝置。本實驗採用三極式的化學反應槽，其中參考電極為銀-氯化銀電極(silver-silver chloride electrode, Ag/AgCl)，工作電極為欲偵測之電極，以 $1 \times 1 \text{ cm}^2$ 的鈦片作為電流收集器(current collector)，對向電極使用多孔的活性碳材當作接收離子的載體；並置入電解質溶液(NaCl)中，進行不同掃描速度的分析，可得到不同電壓對於電流的變化的封閉迴圈圖形，在 Figure 3-6 理想的電雙層電容裝置中，離子在孔道間傳輸不受限於溶液、電壓、材料結構特性所影響，循環伏安圖形呈現矩形。因此，實驗設計將以不同的掃描速率，1 m/s、2 m/s、5 mV/s、10 mV/s、20 mV/s、50 mV/s，在特定電位視窗內(−0.4~0.6V)進行分析，最後利用公式 Eq. 3-1 換算材料的電容值(F/g)。

$$C = \frac{\Delta I}{2mv_I} \quad \text{Eq. 3-1}$$

C：比電容值(F/g)

I：電流(A)

m：電極重量(g-carbon)

V_I ：掃描速率(V/s)

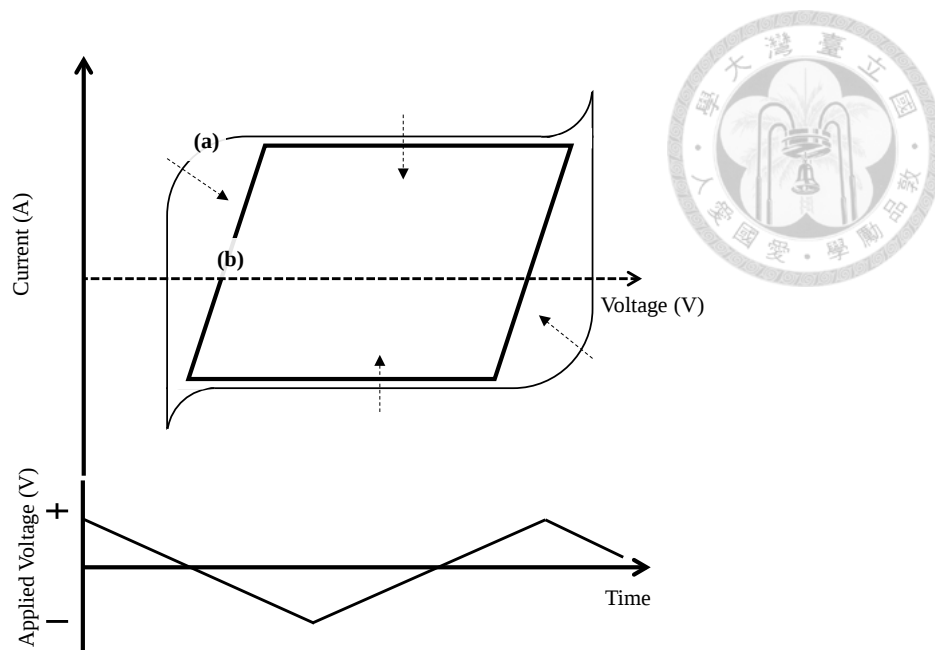


Figure 3-6 Current-potential plots resulting from a cyclic linear potential sweep applied to a working electrode.

3-6-2 定電流充放電實驗

定電流充放電(Galvanostatic charge-discharge, GC)實驗可評估電極材料的連續充放電的穩定性分析，同時說明材料的在操作過程中電吸附的可逆行為。實驗以三極式電化學槽進行分析，施加定電流方式，觀察電壓隨時間的變化；在 Hack *et al.*文獻中提到，理想的電容裝置中，當一對電極上受到直流電壓差的驅動，產生電壓變化(potential difference, E_A)，同時電極表面產極化現象，在溶液電阻(electrolyte resistance, R_s)等於零的時候，兩電極間的電壓變化平穩。然而，在實驗分析中，受到顯著電解質溶液電阻的影響，當電流通過溶液電阻生成電壓突降(potential drop)，稱為 IR drop，兩電極間形成一個線性的電壓梯度(potential gradient)，因此，IR drop 的大小受限於施加的電流密度(current density)和電解質溶液的濃度有關，完整的示意圖與直流電等校電路(DC equivalent circuits)圖如 Figure 3-7 所示(Hack *et al.*, 1990)。實驗將改變電流密度 0.1、0.2、0.3、0.4、0.5 A/g 設定，分析活性碳電極連續充放電之效果。

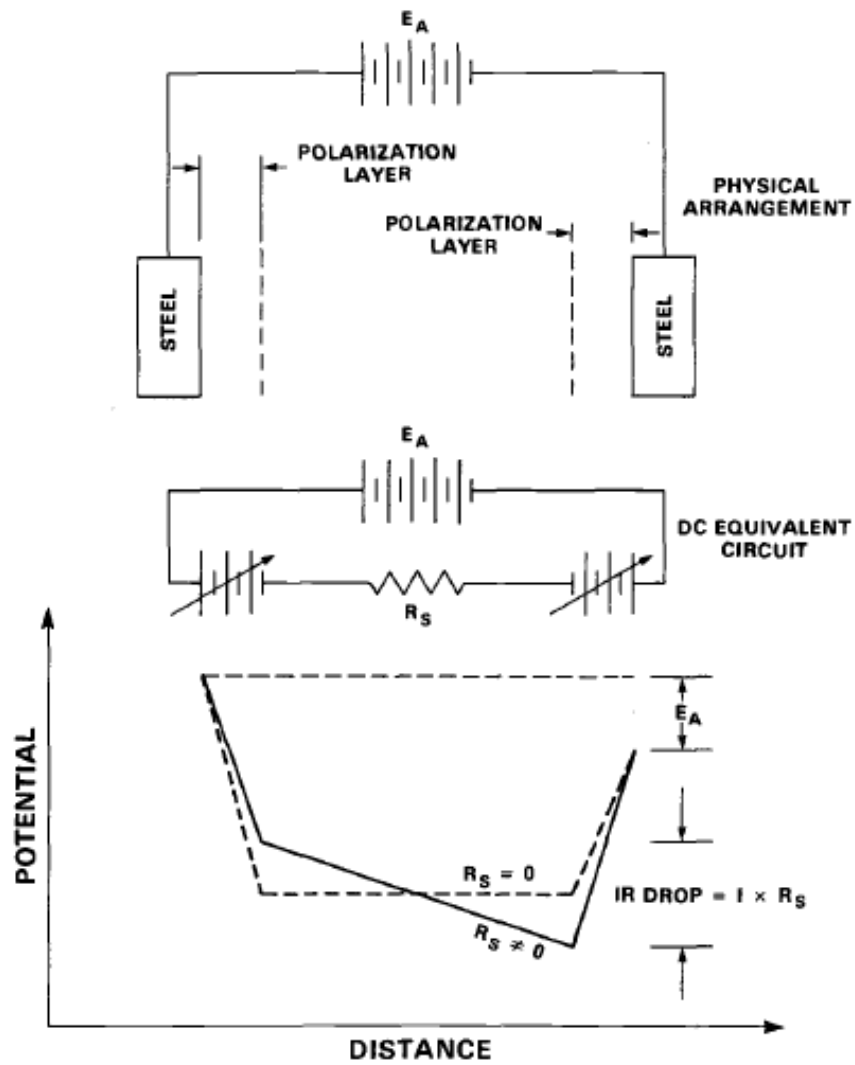


Figure 3-7 Potential distribution in a cell with electrolyte resistance (Hack *et al.*, 1990)

3-6-3 電阻抗分析

電化學阻抗分析(Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS)，係為探討電極反應動力學與電極界面現象之常用電化學技術。其原理為對電極通以交流電壓，經由頻率的變化，將電壓和電流作為旋轉矢量或向量，並同時監測其反應之電流與電壓之相位角變化，以一複數轉換而所獲得交流阻抗圖譜(Nyquist plot)，可求得各元件之阻抗之數值(Figure 3-8 a)，並根據圖形進行等效電路(equivalent circuit)之設計(Figure 3-8 b)，輔助說明工作電極在法拉第程序中的電阻抗貢獻。

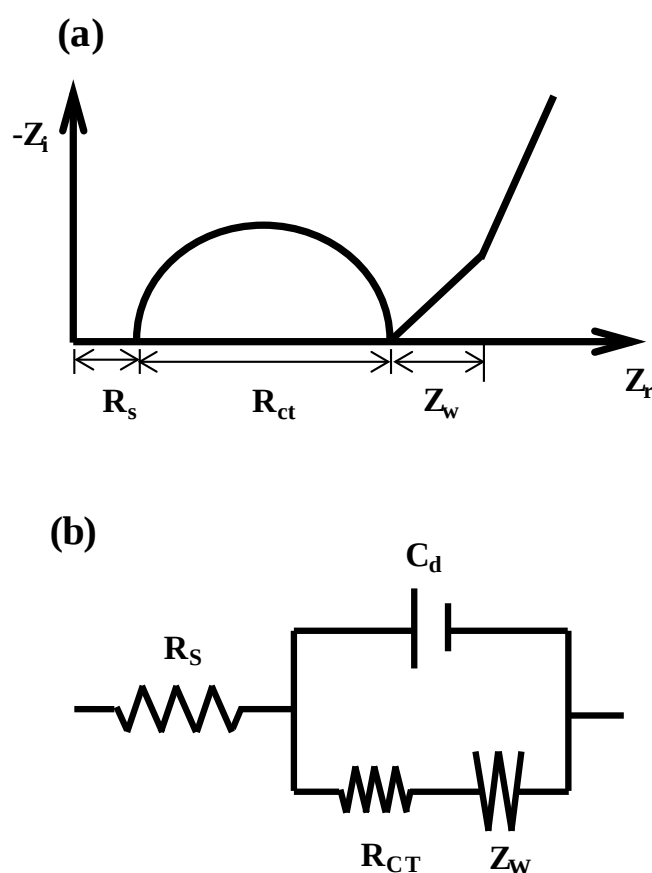


Figure 3-8 (a) Impedance plot for an electrochemical system and (b) The equivalent circuit for partial mass transport limitation by diffusion. The Warburg impedance (Z_w) is in series with the charge transfer resistance (R_{ct}) and in parallel with the double layer capacitance (C_d).

3-7 電容去離子系統與應用

電容去離子系統中，包含電容去離子裝置、電化學分析儀、蠕動幫浦、導電度計與酸鹼度計，如 Figure 3-9，利用蠕動幫浦驅動水溶液同時控制流速，將溶液導入 CDI 模組內，通過以活性碳所組成之 $4\text{ cm} \times 4\text{ cm}$ 電極，兩片電極間使用 2 mm 厚度的矽膠墊片做為水溶液通道(Table 3-4)，最後於 CDI 模組出口端以導電度計與 pH 計監測水質變化，搭配 CHI 之電流充放電(chronocoulometry, CC)功能作為電源供應器，並採用四級式的連接方式進行電容去離子實驗操作。此外，一般的電容去離子技術操作可分為定電壓和定電流，實驗主要以施加定電壓進行充電(charging)，吸附水體中的帶電離子；移除電場(discharging)後，釋放離子同時產生相反電流。而 Figure 3-10 中進一步在活性碳電極上批覆樹脂塗層之系統，在本研究中以 RMCDI 作為代稱，其實驗設備和 CDI 相同，同樣是以相同大小的模組進行電化學吸脫附實驗。

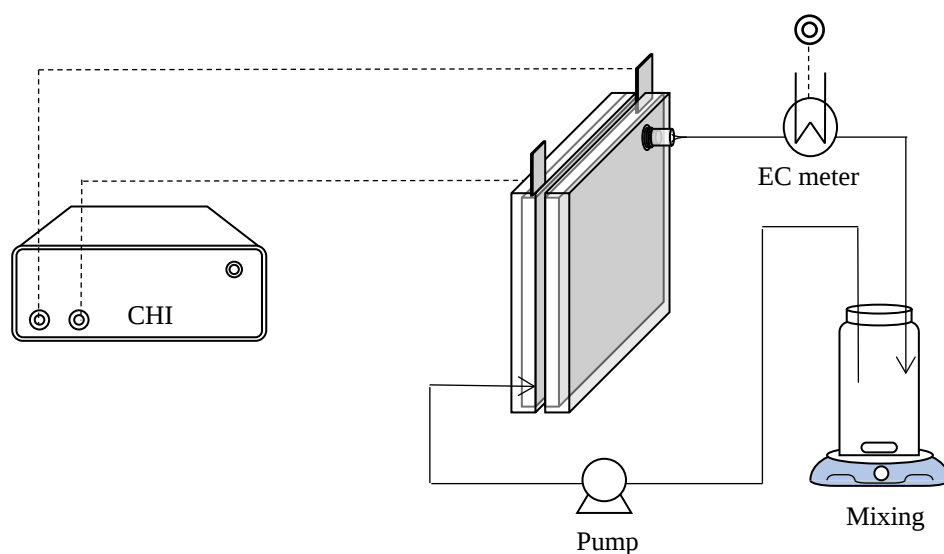


Figure 3-9 Schematic diagram of the CDI system and the capacitive deionization experiment.

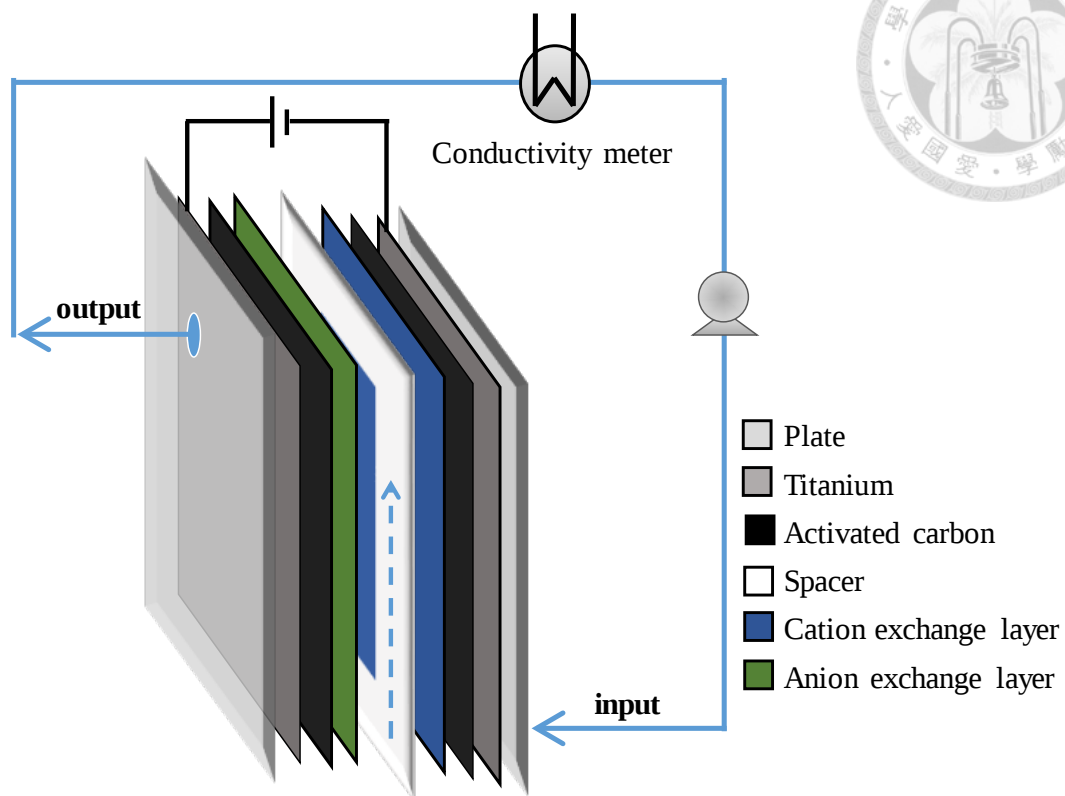


Figure 3-10 Schematic diagram of the RMCDI system and the capacitive deionization experiment.

Table 3-4 Dimension elements in unit CDI cell.

Element		Dimension (cm)
Current collector	area	6×6
	thickness	0.06
Activated carbon electrode	area	4×4
Spacer	outer	6×6
	inner	4×4
	thickness	0.2

3-7-1 電容脫鹽效率

在批次式的實驗中，脫鹽效率被定義為電容去離子技術在施加定電壓或電流過程中，達平衡時所去除鹽類濃度百分比。式(3-2)常用於表達該系統在特定濃度下之處理效果，然而在相同條件隨原始濃度提高，其電容脫鹽效率大幅降低，因此需要其餘計算公式來輔助說明 CDI 的效能。

$$R = \frac{C_i - C_e}{C_i} \times 100\% \quad 3-2$$

R：電容脫鹽效率(%)

C_i ：初始濃度(mole/L)

C_e ：平衡濃度(mole/L)

3-7-2 電吸附量

如同一般物理吸附量的計算原理，電吸附量為施加電場下，藉由電荷庫倫力將水溶液中的離子儲存於多孔碳材孔洞內，即每單位重量的碳材所能儲存的鹽類重量，因此，在施加定電壓/電流一段時間，隨時間觀察導電度值變化，直到導電度值逐漸趨近於平衡，即平衡濃度(C_e)，並以式(3-3)計算之。

$$q_E = \frac{M \times v \times (C_i - C_e)}{m} \quad 3-3$$

q_E ：電吸附量(mg/g-carbon)

M：分子量(g/mole)

v ：溶液體積(L)

C_i ：初始濃度(mole/L)

C_e ：平衡濃度(mole/L)

m：活性碳電極重量(g)

3-7-3 脫附效率

在電容去離子系統中，電極材料的脫附效率為在充電和放電的過程中的再生能力。良好的電極材料，具有較高的脫附效率，理想的狀態下，離子在充電的步驟，不會在電極表面生成非可逆之電化學氧化還原反應，可在放電的步驟將離子釋放；而在較低脫附效率的材料上，則可能發生特別吸附反應，導致孔洞內離子脫附不完全，隨著充放電次數增加，吸附量及效能下降，同時降低了電極的使用壽命，其計算公式如式(3-4)。

$$D_R = \frac{(C_d - C_e)}{(C_i - C_e)} \times 100\% \quad 3-4$$

D_R ：脫附效率(%)

C_d ：脫附濃度(mole/L)

C_i ：初始濃度(mole/L)

C_e ：平衡濃度(mole/L)

3-7-4 能源消耗

能源消耗定義為每處理每立方公尺體積之水量所消耗的能量，以計算在 CDI 系統中，電源供應器在脫鹽程序時間內所提供的能量換算，如式(3-5)；或是以另一方式表達方吸附每單位莫爾離子所需要消耗的能源，如式(3-6)所示。

$$E_m = \frac{V \times \int_0^{t_c} Idt}{v/10^3} \times (3.6 \times 10^{-6}) \quad 3-5$$

$$E_{m1} = \frac{V \times \int_0^{t_c} Idt}{(C_i - C_e) \times v} \quad 3-6$$

E_m ：能源消耗(kWh/m³)

V ：操作電壓(V)

I ：電流(A)

t_c ：充電時間(min)

v ：溶液體積(L)

C_i ：初始濃度(mole/L)

C_e ：平衡濃度(mole/L)



3-7-5 充電效率

在 CDI 充電系統中含有帶電荷的粒子，如電子和離子，當施加一電壓(或電流)，電荷粒子與溶液中離子趨近於兩相的界面，在材料表面形成電雙層和界面電位差。因此，為計算每一個電子吸引水中離子的效率，即充電效率百分比，以描述電子(電流)在 CDI 系統中吸附溶液中離子的效能(Kinoshita, 1998)，如式(3-7)。

$$\eta = \frac{F \times v \times (C_i - C_e)}{\int_0^{t_c} I dt} \quad 3-7$$

η ：充電效率(%)

F ：法拉第常數($F = 96485.33$ A/mole)

C_i ：初始濃度(mole/L)

C_e ：平衡濃度(mole/L)

t_c ：充電時間(min)

v ：溶液體積(L)

第四章 實驗結果與討論



4-1 離子交換樹脂/活性碳電極表面特性分析

在電容去離子技術中，電極材料的比表面積為一個判斷脫鹽效能的重要指標之一，通常高比表面積材料其吸附位置較多，能有較好的電吸附特性(Oren, 2008)。為得知實驗中所使用的活性碳，利用氮氣吸脫附曲線呈現(Figure 4-1)，並套用 BET 公式得知活性碳之比表面積約 $993.3 \text{ m}^2/\text{g}$ ，孔洞體積 $0.549 \text{ cm}^3/\text{g}$ ，平均的孔洞大小約在 2.21 nm 的中孔分布範圍，結果如 Table 4-1 所示。

Table 4-1 Surface and porosity characteristic of activated carbon.

Material	S_{BET} (m^2/g)	Pore Volume (cm^3/g)	Average pore diameter (nm)
Activated carbon	993.3	0.549	2.21

S_{BET} ：經由 BET 模式計算之比表面積。

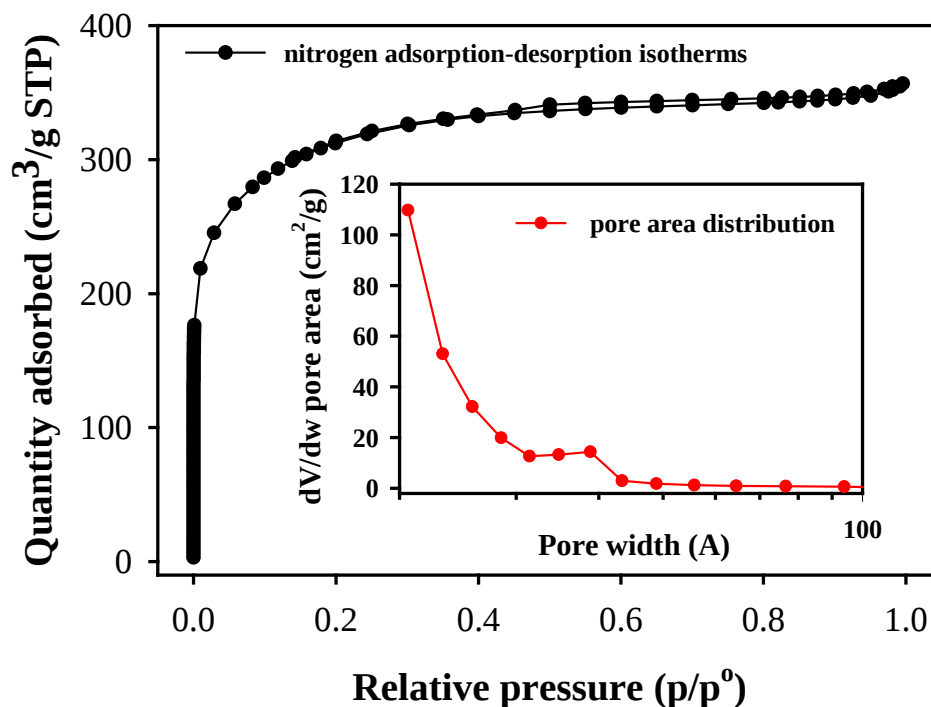


Figure 4-1 BET analysis of activated carbon for nitrogen adsorption-desorption isotherms and pore area distribution.

4-1-1 離子交換樹脂層之 SEM 分析

本研究之電極利用活性碳顆粒作為基材，添加 PVdF 作為黏著劑，藉由 DMAc 溶劑混合均勻，烘乾蒸散溶劑而成，為了觀察電極表面顆粒間與黏著劑的接著狀態，因此利用掃描式顯微鏡之圖像觀察碳材表面結構。以 PVdF 作為黏著劑的電極製備結果，如 Figure 4-2 所示，活性碳顆粒間穩定的接合，因 PVdF 具有良好的穩定性，廣泛被應用於燃料電池的電極製備上(Choi, 2010)。因此藉由相同的黏著劑混和離子交換樹脂製備離子交換層於活性碳電極上，可由 Figure 4-3 陰離子交換樹脂粉末披覆於活性碳電極上的分布，受到非均質的製備程序所限，離子交換樹脂層表面之顆粒大小分布較不均勻，從更大的放大倍率(Figure 4-2c)影像中顯示顆粒狀聚合物以 PVdF 黏著之非均相膜表面，而藉由側面影像呈現陰離子交換樹脂層之厚度約 87 μm ；Figure 4-4 同樣的在陽離子交換樹脂 SEM 圖像中可觀察到陽離子交換樹脂和絲狀物之 PVdF 黏著劑交聯在一起使得塗層可以穩定的披覆於活性碳表面，同時可以明顯地觀察到其側面影像，塗層的厚度約 95 μm 。

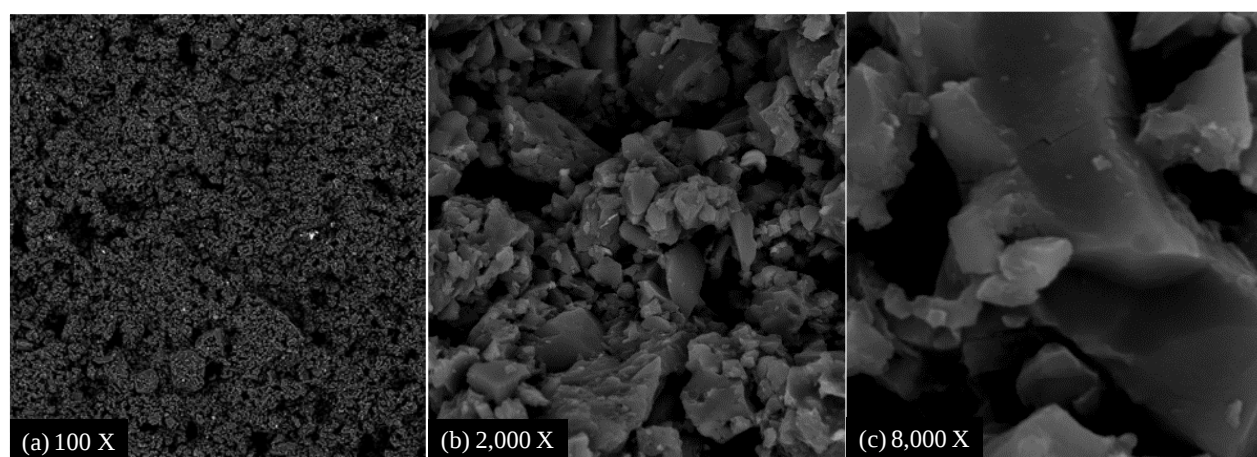


Figure 4-2 SEM images of AC electrode (a) 100X; (c) 2,000X and (d) 8,000X.

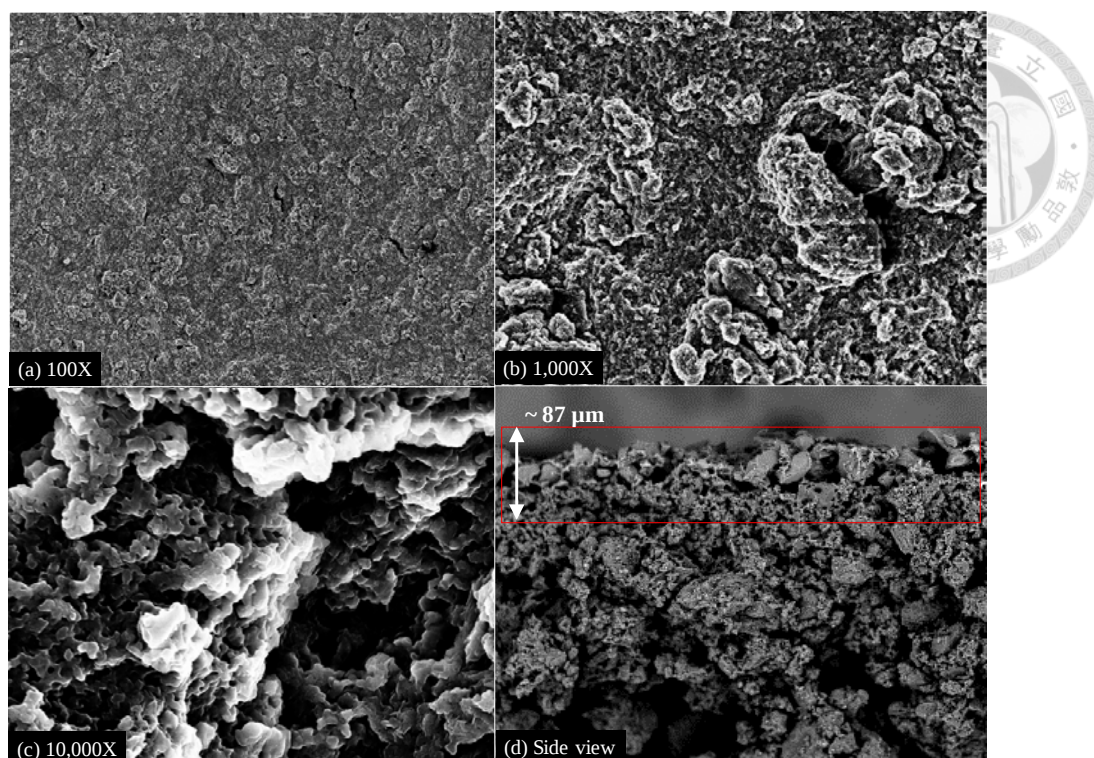


Figure 4-3 SEM images of anion-exchange resin/AC electrode (a) 100X (b) 1,000X (c) 10,000X and (d) side view.

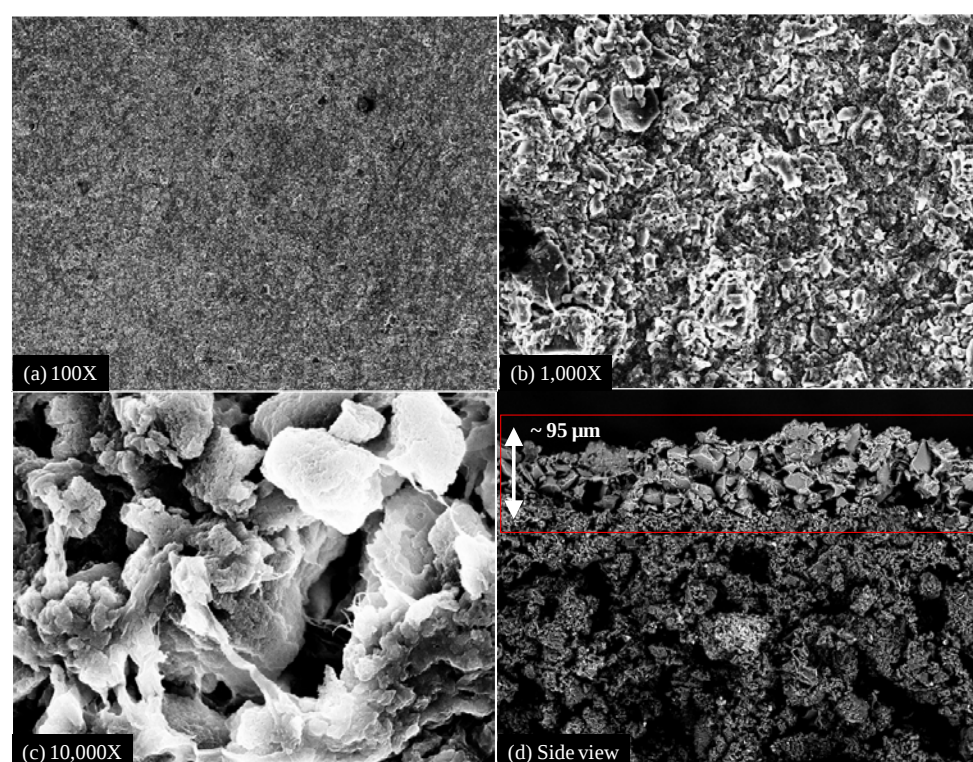


Figure 4-4 SEM images of anion-exchange resin/ AC electrode (a) 100X (b) 1,000X (c) 10,000X and (d) side view.

4-1-2 離子交換樹脂層之親水性分析

在電容去離子系統中增加電極表面的濕潤程度(親水性)，將能有效提升 CDI 的效能(Park and Choi, 2010)。為了瞭解在添加高分子黏著劑 PVdF 和活性碳混和所製備的電極表面，在塗布離子交換樹脂層表面之親水性質的變化，使用接觸角儀，以定量水滴(drop)於材料表面，並測量水滴在接觸固體表面之角度，角度越小，其親水性越好。從 Table 4-2 結果顯示，活性碳電極接觸角度約為 138° ，再塗布完陰陽離子交換樹脂層後，明顯降低接觸角的角度分別為 111.8° 和 96.37° ，受到離子交換樹脂之良好親水性特性，降低接觸角的角度，在交換樹脂層的塗佈將有助於在 CDI 電吸附程序中，增進水溶液在電極表面結構上接觸和滲入現象(圖像結果如 Figure 4-5)。

Table 4-2 Photographic angles of water droplets on the surface of electrodes.

Electrode	Angle
AC	$138.3 \pm 2.64^\circ$
C-AC	$111.8 \pm 6.49^\circ$
A-AC	$96.37 \pm 4.54^\circ$

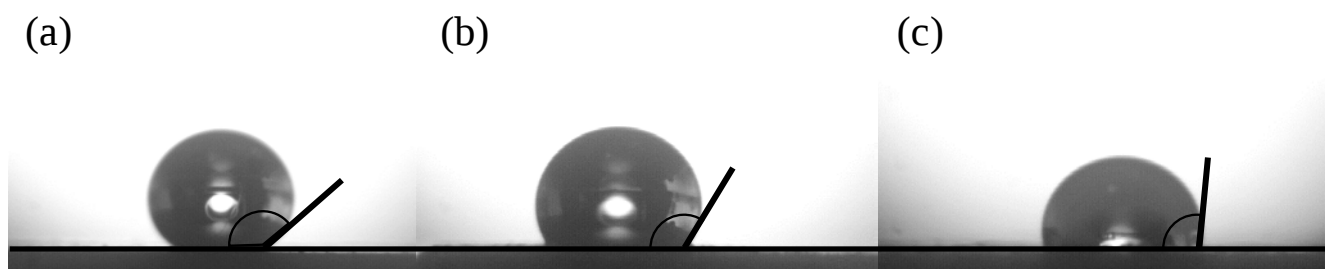


Figure 4-5 Photographic images of water droplets on the surface of (a) AC, (b) C-AC and (c) A-AC.

4-1-3 離子交換樹脂層之官能基分析鑑定

為了瞭解在製備離子交換膜之活性碳電極過程中，從最原始的顆粒狀離子交換樹脂研磨成粉末狀($< 65\ \mu\text{m}$)，再添加 PVdF 黏著劑混入 DMAc 攪拌，最後以乾燥的方式蒸散溶劑，因此利用 FTIR 分析陰陽離子聚合物上的官能基之鑑定，以確保官能基未受到製程工序破壞。

在 FTIR 析中(Figure 4-6)，陰離子交換樹脂，其粉末之巨觀顏色呈現白色，主要的基質為聚苯乙烯(Polystyrene)與二乙烯基苯(Divinylbenzene, DVB)交聯反應而成，並帶有第四銨(quaternary ammonium)官能基與氯離子(ion form)鍵結，根據文獻指出在波數 $1222.5\ \text{cm}^{-1}$ 位置有 C-N 鍵結(Silverstein *et al.*, 1981)，在氮周圍的甲基鍵結的置換連接苯環，出現在 1489 和 $1475\ \text{cm}^{-1}$ 兩個頻段，歸功於 CH_3 和 CH_2 兩者彎曲所造成振動波峰(Kozak and Domka, 2004)，可證實陽離子交換樹脂在合成過程當中尚未影響其官能基的排列；而在陽離子交換樹脂部分，其粉末顏色呈現咖啡色，同樣由聚苯乙烯與 DVB 交聯反應而成，可從 Figure 4-7 中觀察到苯環 C-H 在 $1634\ \text{cm}^{-1}$ 處，受到磺酸化使吸收峰增強擴大為寬的圖譜(Li *et al.*, 1999)，且 $1177\ \text{cm}^{-1}$ 位置存在 S=O 反對稱伸縮震動峰(antisymmetric stretching vibration)之鍵結，聚苯乙烯在約 $1067\ \text{cm}^{-1}$ 處的波峰分裂為附近的雙重波峰(1009 和 $1038\ \text{cm}^{-1}$)，這是由於苯環 C-H 面內灣折振動受 S=O 對稱伸縮振動的影響產生，磺酸度越高，分裂的程度越大，說明在聚苯乙烯上的苯環已被磺酸基取代(Zhou *et al.*, 2010)。

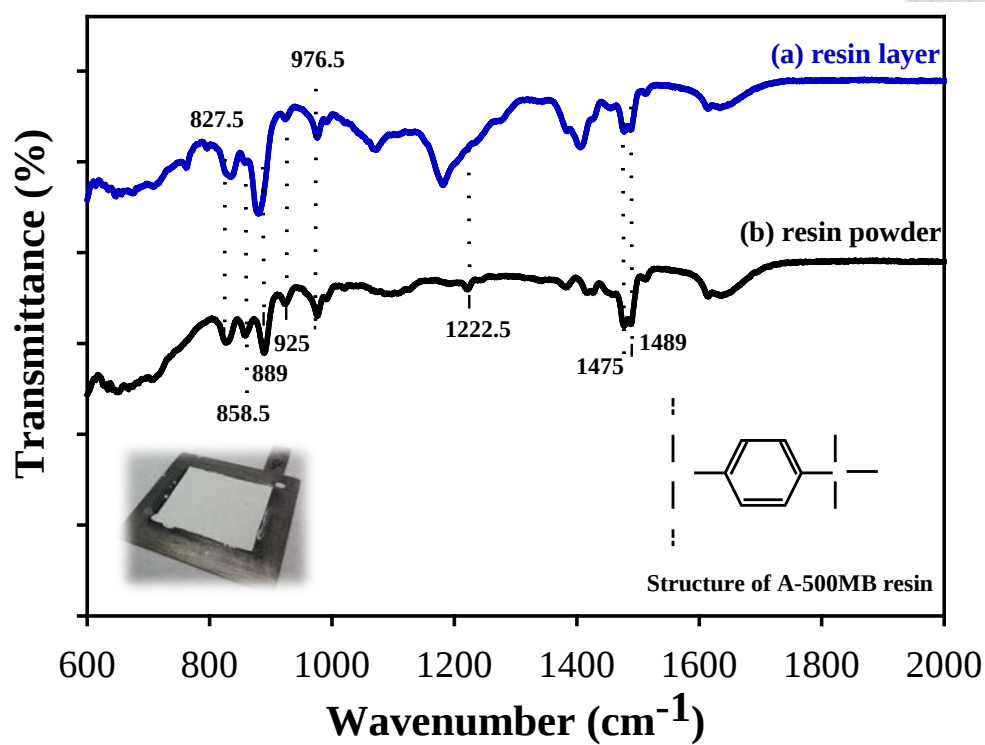


Figure 4-6 FTIR spectra of (a) electrode of anion-exchange layer and (b) anion-exchange resin powder.

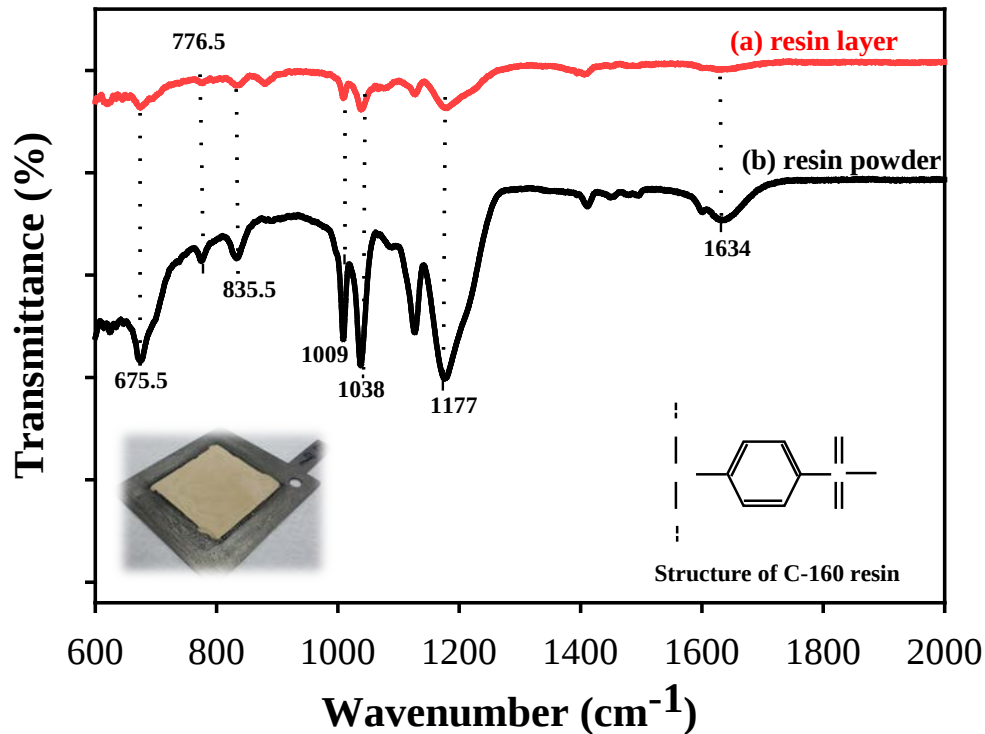


Figure 4-7 FTIR spectra of (a) electrode of cation-exchange layer and (b) cation-exchange resin powder.



4-2 離子交換樹脂/活性碳電極之電化學特性分析

4-2-1 塗佈離子交換樹脂膜之電極電容特性

本研究中，使用循環伏安法實驗，在三極式電化學分析裝置中分析，得到電壓與電容值圖形，以描述在被批覆離子交換層前後活性碳孔洞內電吸附過程中之電容圖形變化。活性碳材批覆陰陽離子交換樹脂在 1 M 之 NaCl 電解質溶液中，以掃描速度 1 mV/s 所得循環伏安圖(Figure 4-8)，在較低掃描速度下，離子能有足夠的時間在特定的施加電位內擴散入活性碳孔洞內，同時受到高濃度的電解質溶液影響，離子產生的濃度梯度(concentration gradient)，提供離子較大的離子驅動力(driving force)，使其循環伏安圖較接近矩形，趨近理想的電雙層電容器。在電位視窗(-0.4~0.6)V範圍內，比電容值在電位反轉中快速地達到穩定值，表示離子能夠在活性碳孔洞表面的電雙層中(EDL)有效地產生電吸附與電脫附行為(Hsieh and Teng, 2004)。從 Table 4-3 結果指出在塗佈陰離子交換樹脂的活性碳電極(A-AC)和陽子交換樹脂的活性碳電極(C-AC)電容表現無顯著差異，然而在比電容圖形中可觀察到只有活性碳電極(AC)在 0.4 至 0.6 V 電位範圍內 CV 圖形之比電容值有下降趨勢，由於孔洞大小接近電雙層尺度，會發生電雙層重疊效應，導致孔洞內表面積無法被有效的吸附離子，電容數值因而下降。相反地，在披覆離子交換樹脂層後的電極，克服電雙層重疊的影響，使得 CV 圖形較接近理想的矩形。

而隨著掃描速度變化，影響偵測離子進出電極孔洞/溶液界面的電吸附表現，當給予的電壓變化速度較快，微孔電容無法有效被利用，而忽略電極材料內部的電容特性，因此在相同的電位視窗內，隨著掃描速度增加，電極比電容逐漸下降(Yang *et al.*, 2003)。由 Figure 4-9 可觀察到在低掃描速度 AC、A-AC 和 C-AC 之電容值沒有顯著差異，但較快的掃描速度下，離子傳輸的能力受到塗佈的離子交換層產生的阻力影響，使得溶液中離子需要較長的時間穿透進入電極表面，舉例而言在 20 mV/s 的掃描速率下，更能夠觀察到 AC 的電容值從 25.83 F/g 分別降低至 16.94 F/g(A-AC)和 21.42 F/g(C-AC)。

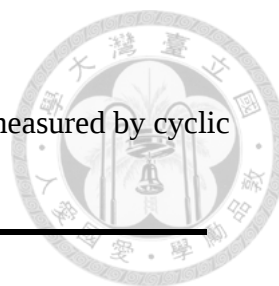


Table 4-3 Specific capacitance of AC, A-AC and C-AC electrodes measured by cyclic voltammetry for various scan rate in 1 M of NaCl solution.

Scan rate (mV/s)	Specific capacitance (F/g)		
	AC	A-AC	C-AC
1	56.62±1.51	57.00±2.25	54.81±1.17
2	53.12±0.683	52.12±1.60	51.71±0.758
5	47.35±2.52	41.42±3.08	42.94±1.72
10	38.92±3.48	31.70±1.59	32.34±4.08
20	25.83±5.14	16.94±2.27	17.33±4.25
50	12.88±2.33	6.87±1.41	6.357±2.49

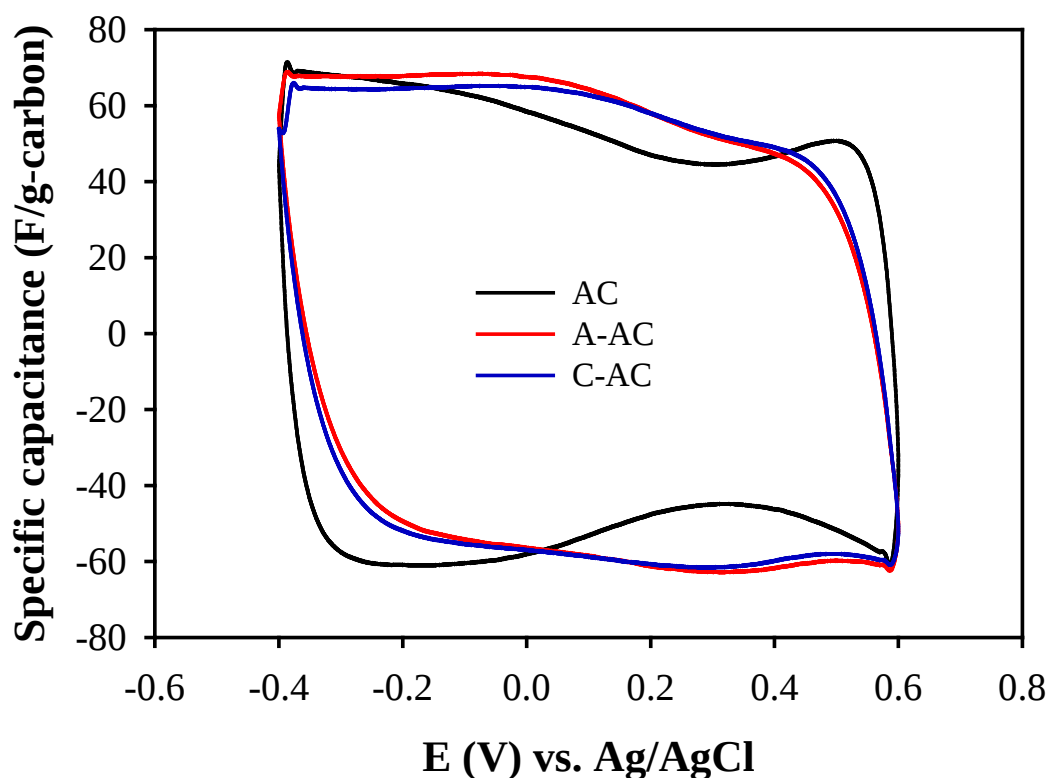


Figure 4-8 CV curves of AC, A-AC, C-AC electrodes in 1 M NaCl solution at a scan rate of 1 mV/s.

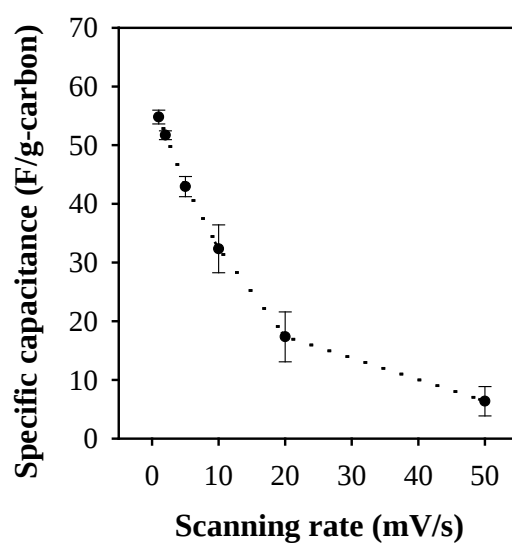
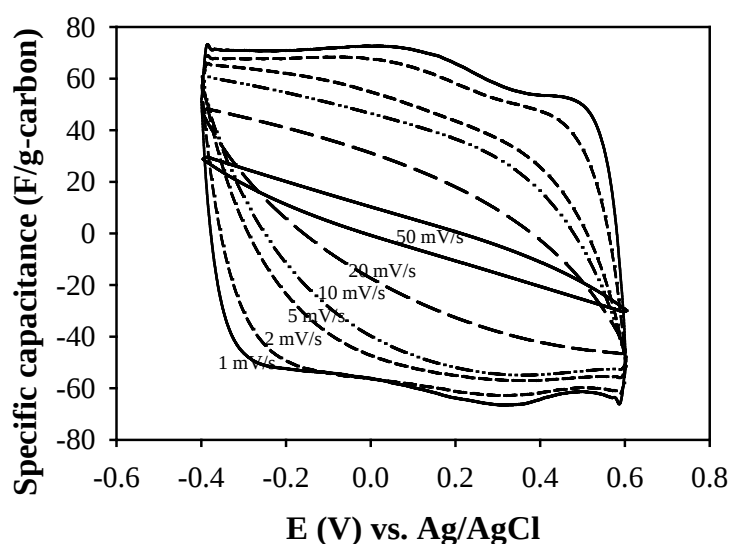
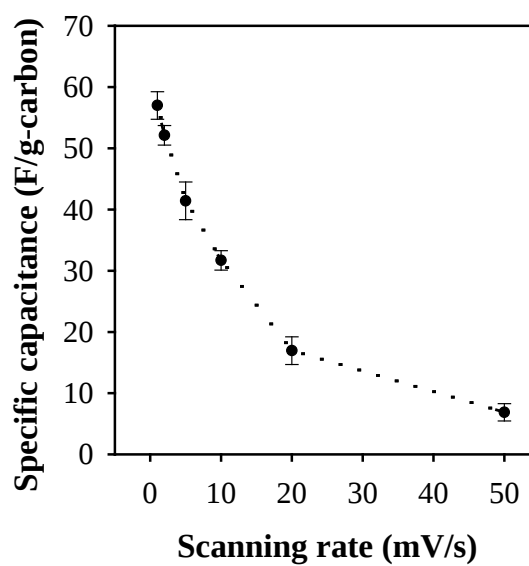
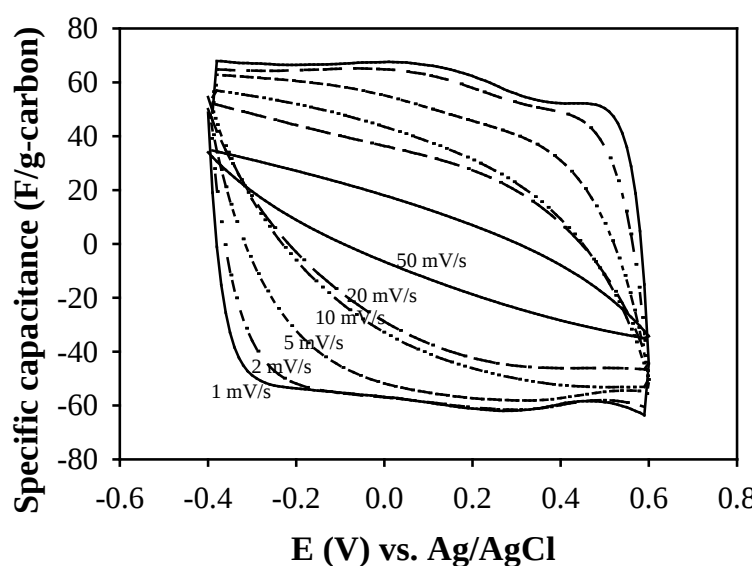
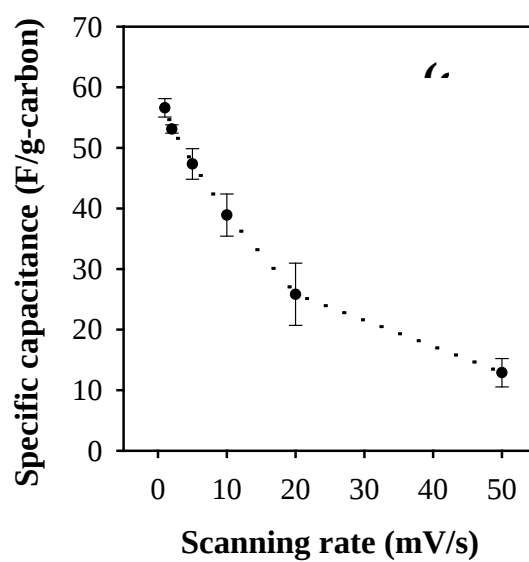
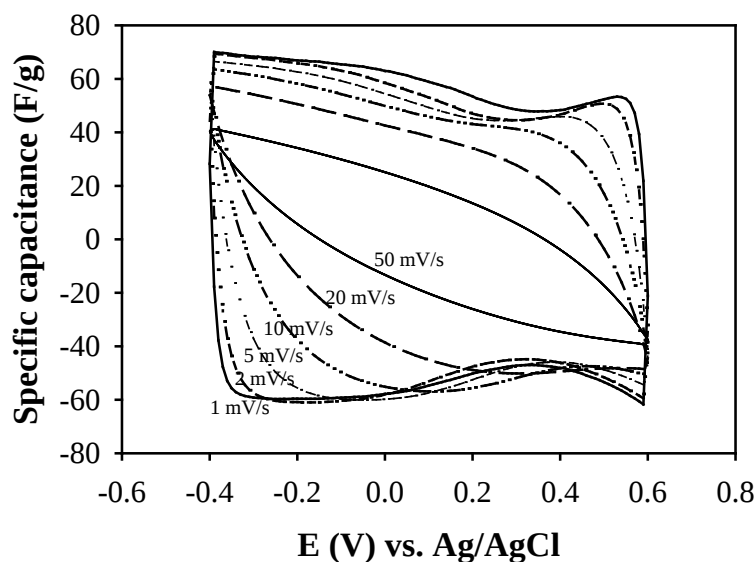


Figure 4-9 CV curve (a) AC (b) A-AC and (c) C-AC electrode; distribution of specific capacitance (d) AC (e) A-AC and (f) C-AC electrodes under various scan rate in the 1 M of NaCl electrolyte.

4-2-2 電極充放電分析

在電流密度為 0.1 A/g 進行 5 個 循環之定電流密度連續充放電實驗，以 1 M NaCl 溶液作為電解質，因此隨時間施加定電流，系統電壓從 0.0 V 逐漸上升至 0.8 V 後，再進行放電程序而得到一充放電循環曲線。理想的充放電波形呈現一等腰三角形，然而在系統電流的轉換過程中，受到溶液電阻的影響，產生電壓的突降(IR drop)現象，可從 Figure 4-10 觀察到在充放電的起初，三種不同電極(AC、C-AC、A-AC)皆有電壓瞬間驟降現象，並可從單一循環的充放電時間推論出電極的電容效能，三種型態的活性碳電極充放電時間分別為 848 sec(AC)、839 sec(C-AC)及 839 sec(A-AC)，時間越長，儲存離子能力越好，需要較長時間儲存離子，反之亦然。並可由此得知電極材料的充放電比電容值分別為 56.88 F/g (C-AC)和 53.19 F/g (A-AC)。

接著給予電極不同的電流密度，分別為 0.1、0.2、0.3、0.4、0.5 A/g，並計算其 IR drop。Figure 4-11 結果顯示隨著電流密度提升，產生的電壓突降越明顯，且 IR drop 受到電解質濃度與施加的電流密度所影響，可藉由 $IR\ drop = I \times R_s$ 之公式來描述電及阻抗在溶液界面間的大小，Table 4-4 之結果顯示線性的斜率分別為 0.323 (AC)、0.437 (A-AC)、0.626 (C-AC)，可藉由此方法初步推估受到非導電性的離子交換層影響，使電極界面間的溶液電阻產生變化更加明顯，斜率也因此提升，但為了進一步了解電極本身的阻抗大小，可藉由更穩定的電阻抗分析方法進行測量。

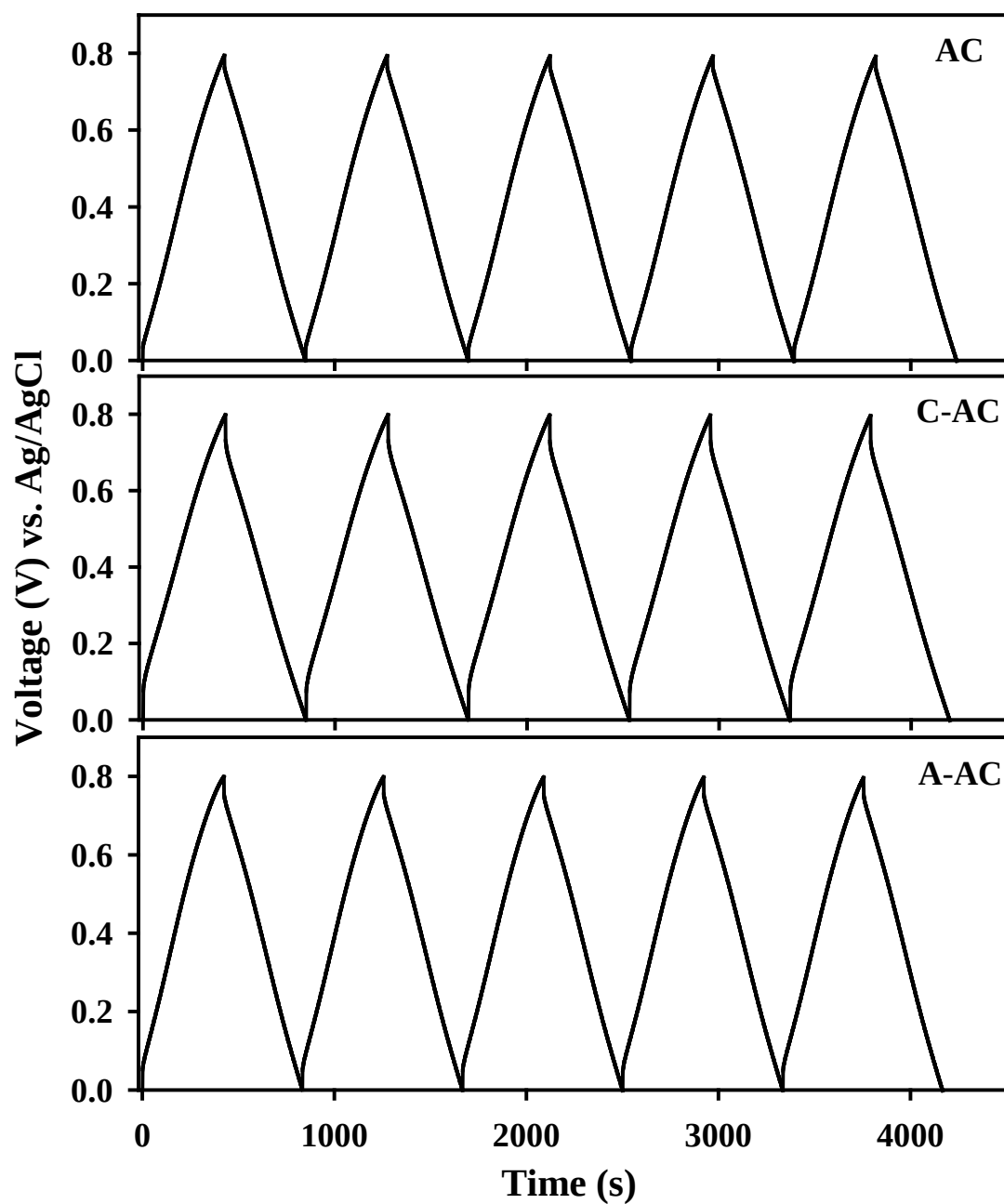


Figure 4-10 Galvanostatic charge/discharge curve of AC 、A-AC and C-AC electrodes for 1 M NaCl solution with a current density of 0.1 A/g.

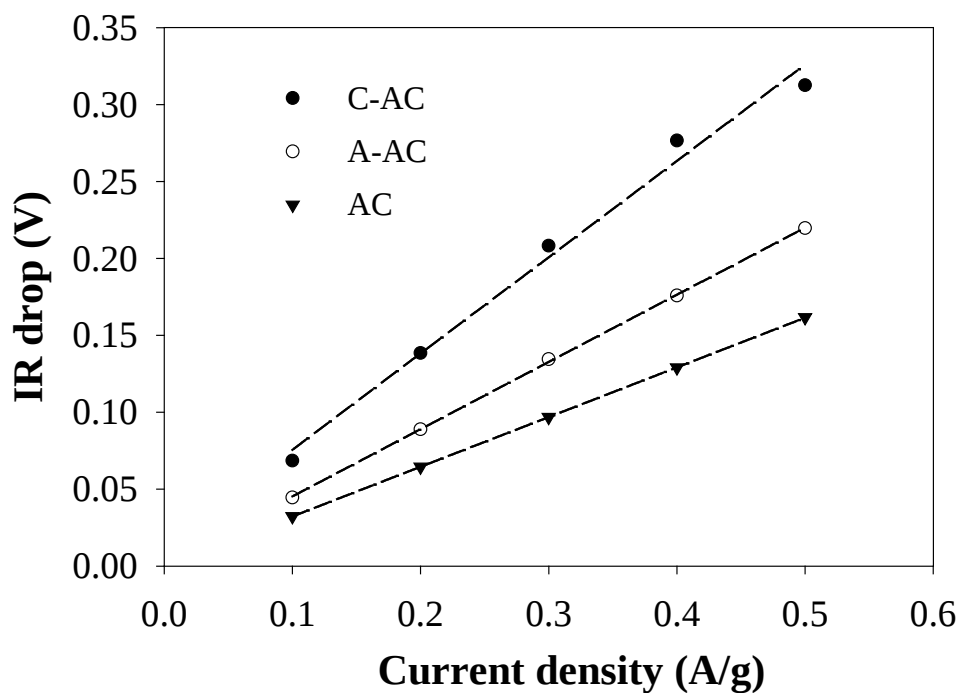


Figure 4-11 IR drop with current density of 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 and 0.5 A/g in 1 M of NaCl solution.

Table 4-4 IR drop value from galvanostatic charge-discharge test for C-AC, A-AC and AC electrodes in 1 M NaCl solution.

Current density (A/g)	work electrode		
	C-AC	A-AC	AC
0.1	0.0685	0.0446	0.0324
0.2	0.1384	0.0889	0.0645
0.3	0.2082	0.1345	0.0968
0.4	0.2766	0.1758	0.129
0.5	0.3125	0.2197	0.1616
*Discharge capacitance(F/g)	56.88	53.19	53.76
Slope	0.626	0.437	0.323
R ²	0.9884	0.9998	0.9999

*the discharge specific capacitance at 0.1 A/g of GC analysis.

4-2-3 電阻抗分析

為了瞭解活性碳電極在塗布離子交換層後，其結構的改變對於電極界面間離子傳輸的導電度影響，用以透過電阻抗分析來說明。由 Figure 4-12 顯示 Nyquist plot 在高頻率的半圓形區塊和後端直線所屬的低頻率範圍，其中直線範圍稱為擴散阻抗(Z_w)，依據頻率變化說明離子於電解質溶液傳輸和擴散進入電極表面的能力，而在高頻區塊之半圓形直徑大小，相當於電荷轉移在平行電雙層電容器中產生的電荷轉移阻抗(R_{ct})，顯示電解質溶液和電極界面接觸的電阻。顯示離子交換樹脂/碳電極於 1M 氯化鈉溶液中以頻率 0.001 至 10^5 Hz 進行交流阻抗分析之圖形，活性碳電極之溶液阻抗(R_s)為 $1.696\ \Omega$ ，電荷轉移阻抗(R_{ct})為 $8.654\ \Omega$ ，而陰陽離子交換樹脂塗層之電極溶液阻抗分別為 1.414 和 $2.44\ \Omega$ ，電荷轉移阻抗分別為 18.38 和 $30.81\ \Omega$ 。在使用相同溶液作分析時，溶液阻抗差異不大，而在電荷轉移阻抗則顯著了提升，顯示受到離子交換樹脂膜的非導電特性，電荷需要克服離子交換層間阻抗，可從低頻之區塊，即擴散阻抗斜線的長度觀察到，離子擴散的時間隨直線越長而增加，因此在塗佈後的活性碳電極，需要更長的時間擴散進入活性碳電極內部的表面。可推估雖然離子交換樹脂塗層會增加電極之阻抗，且離子塗層覆蓋於活性碳表面，而降低其表面積利用，然而在在先前的電容分析當中以鑑定在較低掃描速度下已能克服離子傳輸的差距，不受到離子塗層的影響，同樣能夠達到與活性碳電極之良好的電容特性表現(如 Table 4-5)。

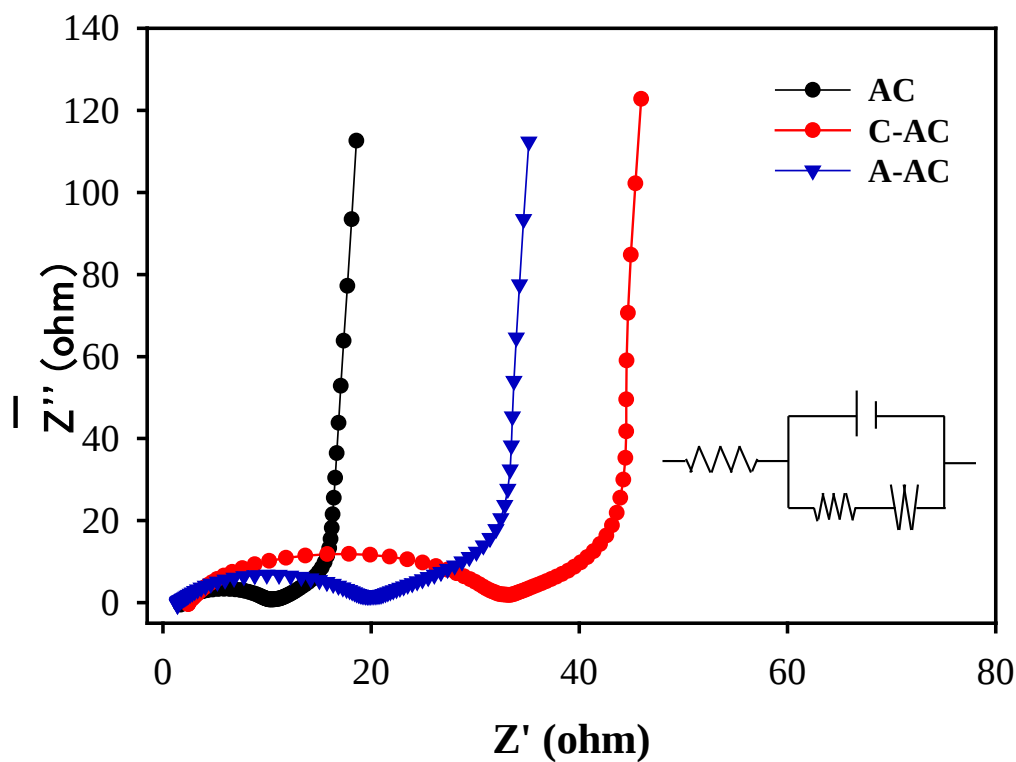


Figure 4-12 Nyquist plots from electrochemical impedance spectra recorded in the frequency range of $0.001 - 10^5$ Hz for activated carbon (AC), coating cation-ion exchange (C-AC) and the anion-ion exchange electrode.

Table 4-5 Electrochemical properties of the coating layers and capacitance of coated and uncoated electrode, measured using EIS.

	Thickness (μm)	R_s (Ω)	R_{ct} (Ω)	Capacitance* (F/g-carboon)
A-AC	~ 87	1.414	18.38	57.00 ± 2.25
C-AC	~ 95	2.44	30.81	54.81 ± 1.17
AC	~ 450	1.696	8.654	56.62 ± 1.51

* in 1 M NaCl electrolyte at a scan rate of 1 mV/s.

4-3 離子交換樹脂/碳電容去離子系統之電吸附程序條件建立

在完整的電極表面分析及電化學特性鑑定，證實離子交換樹脂以穩定的披覆於活性碳電極表面，不僅能提升其親水性質，同時在不影響活性碳電極之電容表現下，能有效減緩微孔結構所造成的電雙層重疊現象。因此為進一步瞭解在單元電容去離子裝置下，塗佈離子交換層對於 CDI 系統的效能表現以及在電吸附操作過程中穩定電吸/脫行為，本節將針對操作電壓和離子濃度的影響，利用第三章節所提到 CDI 指標做探討。

在 CDI 系統中為單對 AC 的電極，活性碳量厚度約 450 μm ，而為了確保電極在塗佈過程中之均勻度，利用定量方式於碳電極表面上，因此可得到每單位面積下陰陽離子交換樹脂層之乾基重量和厚度，方可進行 RMCDI 單元批次式實驗，詳細資訊顯示於 Table 4-6 中。

Table 4-6 Material information of electrodes in RMCDI cell.

Electrodes	Weight of AC	Weight of resin layer	Thickness of resin layer
A-AC	~ 0.5 g	~ 8.87 mg/cm^2	87 μm
C-AC		~ 10.1 mg/cm^2	95 μm

4-3-1 施加電壓之適用範圍

在電化學中描述施加電壓過程中，由於電流通過電極/溶液界面的通道，產生電解液濃度變化，即為濃度極化現象(concentration polarization)，且 CDI 技術是以施加外部電能之方式移除溶液中的離子，為了探討電場強度對於系統內電吸附之影響，因此，在施予不同的電壓，探討在塗佈離子交換對於 CDI 系統之效能提升，即離子在非導電離子交換樹脂層的傳輸並儲存於碳電極孔洞內的吸附能力。

Figure 4-13 以 5 mM 的 NaCl 溶液為例，於 10 mL/min 流速下施加 0.4 V 至 1.2 V，實驗之溶液體積固定為 50 mL，Figure 4-12 隨時間的導電度變化逐漸下降，並持續充電 30 分鐘進行電吸附程序，結果顯示隨系統內電位差逐漸增大，固體電極與電解液界面之間電雙層逐漸壓縮，電雙層重疊效應影響減弱，使內部的孔洞表面能夠有效被利用，因此在電壓 1.2 V 時，可將溶液導電度由 642 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 下降至 443 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ，藉由式(3-2)計算其去除效率達 30.1%，而其電壓仍受限於 1.23 V 之水解電壓，若再提升操作電壓則容易造成電極表面產生水解現象(water electrolysis)，如電極內生成氣泡將導致孔洞表面積無法利用(Lee *et al.*, 2010)。而經由陰陽離子交換樹脂塗層之電極 RMCDI 的系統中，同樣有隨電壓上升進而提高去除效率之趨勢，在 1.2 V 操作條件下，可從導電度 635 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 下降至 372 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ，去除率達 41.4%，且相較於 CDI 系統於相同的操作電壓條件下，有較好的去除效率和電吸附量表現，顯示在離子交換樹脂層的添加下可以提升活性碳電極在電吸附過程中的去除效果，雖然離子交換樹脂會使得活性碳電極的阻抗提升，但共聚合物層之親水性特性，使離子能夠滲入離子交換層之空隙儲存於活性碳材料孔洞內，進而降低電吸附程序中的阻抗(Asquith *et al.*, 2014)，完整之結果如 Table 4-7 所示。

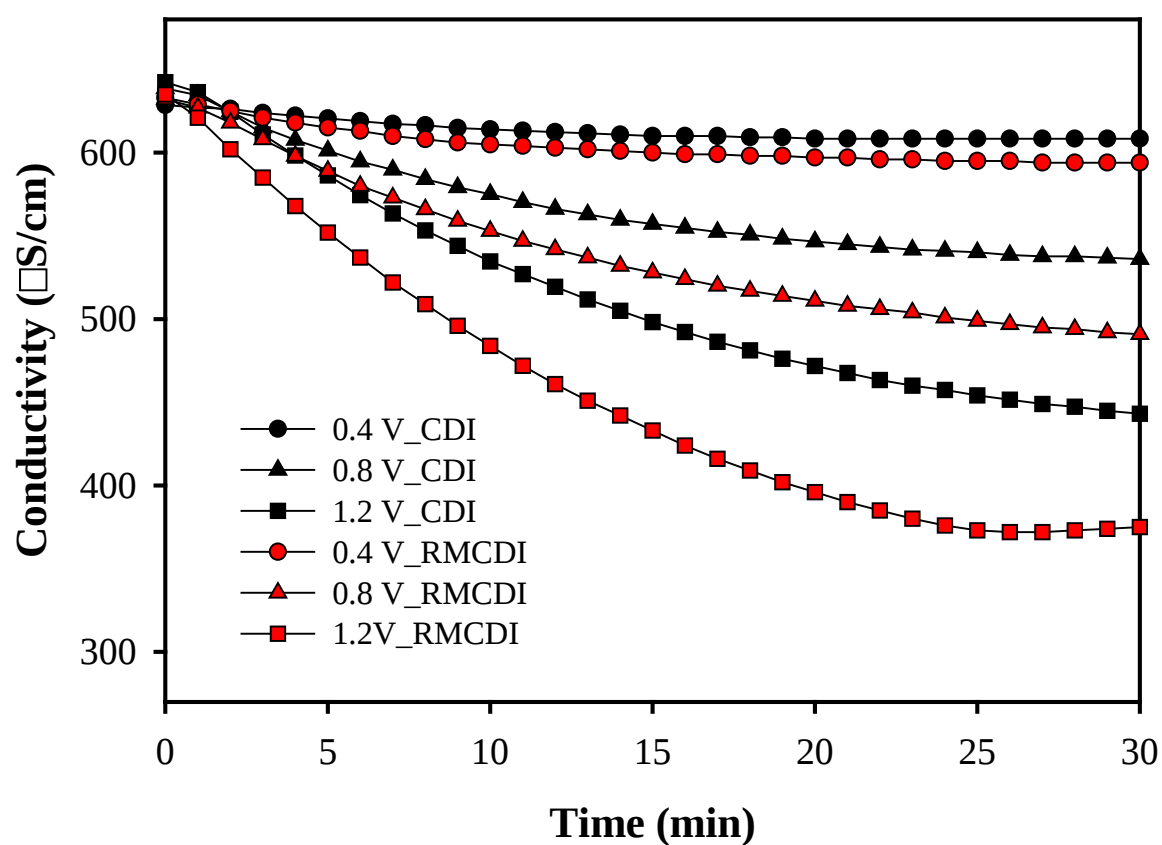


Figure 4-13 The conductivity curve during the electrosorption process of initial 5 mM NaCl solution with various voltages applied in CDI (black) and RMCDI (red) system.

Table 4-7 The results of CDI and RMCDI under various applied voltage in 5 mM of NaCl.

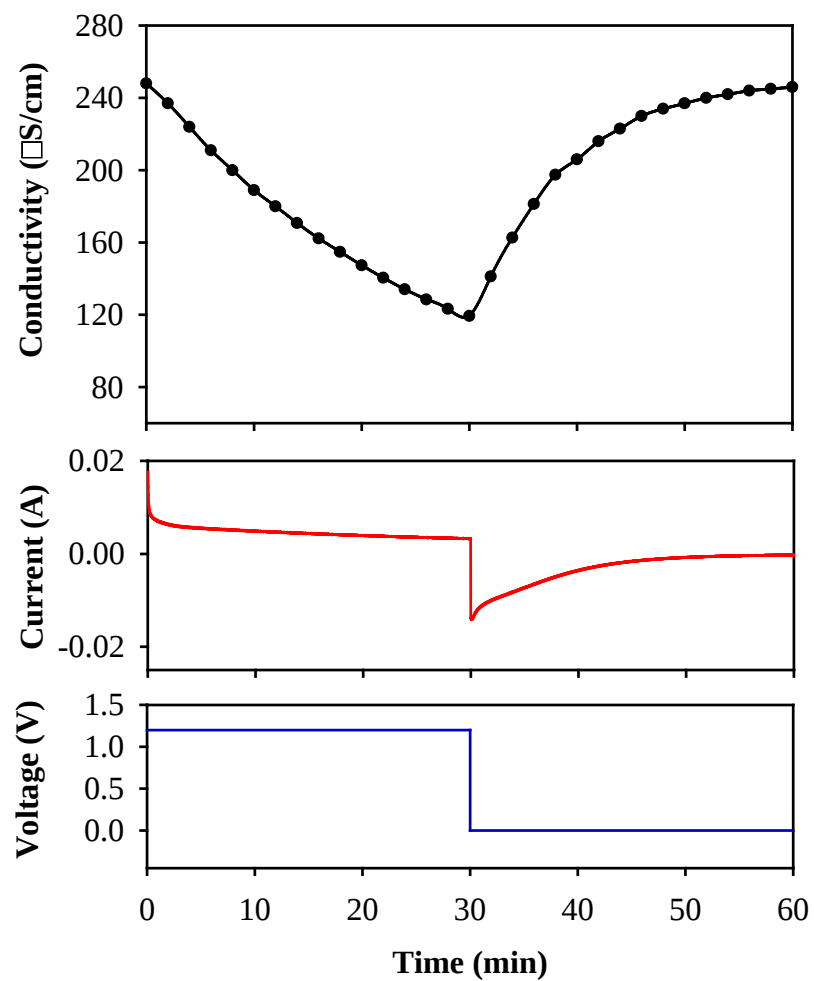
	Voltage (V)	Removal efficiency (%)	Electrosorption capacity
			(mg/g-carbon)
CDI	0.4	3.98	0.479
	0.8	20.3	2.37
	1.2	36.7	4.61
RMCDI	0.4	6.16	0.909
	0.8	22.6	3.33
	1.2	41.4	6.13

4-3-2 不同離子濃度的影響

經過不同電壓實驗證實在 1.2 V 的狀態下能有較佳的去除效率，且不會有水解現象產生，因此將以 1.2 V 作為操作電壓，分別進行 2、5、10 mM 之不同濃度之 NaCl 溶液的電吸附實驗，評估 CDI 與 RMCDI 系統的脫鹽效果。一個完整的 CDI 程序，包含電吸附與脫附，實驗是以施加電壓持續 30 分鐘偵測其 pH 值，在移除電壓使電極材料內離子釋出，再於 60 分鐘處偵測其 pH 值變化，如 Table 4-8 且實驗過程中則以連續監測系統之導電度值。

Figure 4-14a 可以看到隨著時間顯著的導電度下降，顯示在 2 mM 的 NaCl 溶液中，從導電度 242 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ，可下降至 119.4 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ，去除效率達 51%，且在加上離子交換樹脂塗層的 RMCDI 中，建立在活性碳電容去離子之電吸附技術上能有更佳的去除效果，去除率可提升至 65.7%，同時吸附量也提高約 50%，此外從電吸附下降曲線結果顯示在 30 分鐘的操作內，導電度下降趨勢尚未達到平衡，推估活性碳電極之電吸附尚未達飽和。Figure 4-15b 則為 5 mM 之 NaCl 實驗結果，於 RMCDI 中顯示在導電度 637 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 下降至 390 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ，由此可知在濃度提升的情況下，去除效率雖然降低至 38.7%，但是在 30 分鐘的電吸附程序中，活性碳的吸附量得以提升至 6.201 mg/g，受到孔洞內與外部溶液間濃度梯度的影響，以至於在施加電壓的初期，電極間通道內的離子可以快速往孔洞內擴散，因此在相同的時間操作下，濃度越高的鹽溶液，能在較短的時間內達到電吸附平衡，即活性碳電極的電吸附飽和狀態。Figure 4-16 進一步將濃度提升至 10 mM 之 NaCl，結果顯示 CDI 經由電吸附程序過程中導電度逐漸下降至 1234 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ，但於 18 分鐘左右導電度又開始有導電度上升情形，可能受到離子強度提升導致濃度梯度的影響顯著，使得 CDI 在較短的時間內就達到電吸附飽和，但持續施加電壓的結果，多餘的電流提供，無法有額外的離子吸附，導致系統能源消耗的損失，同時 pH 產生酸化現象。此外在添加離子交換樹脂層，可避免系統在電吸附的過程中產生導電度再上升的現象，在離子濃度 10 mM 下能有較好的去除效果。

(a) CDI



(b) RMCDI

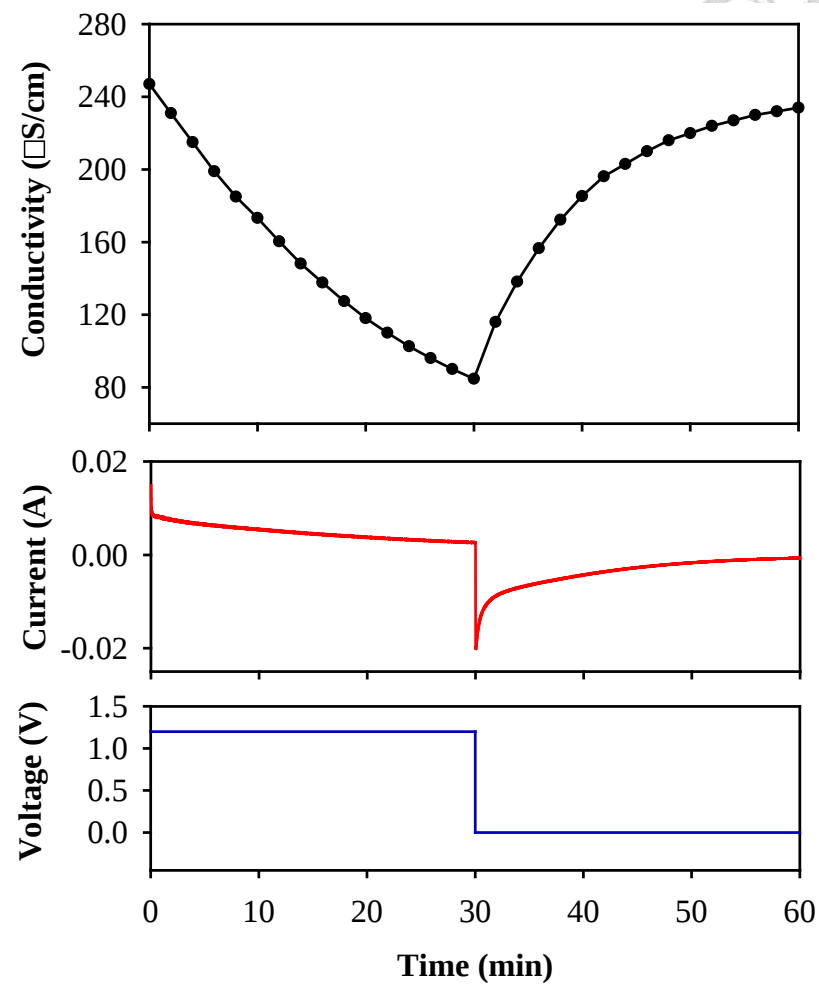
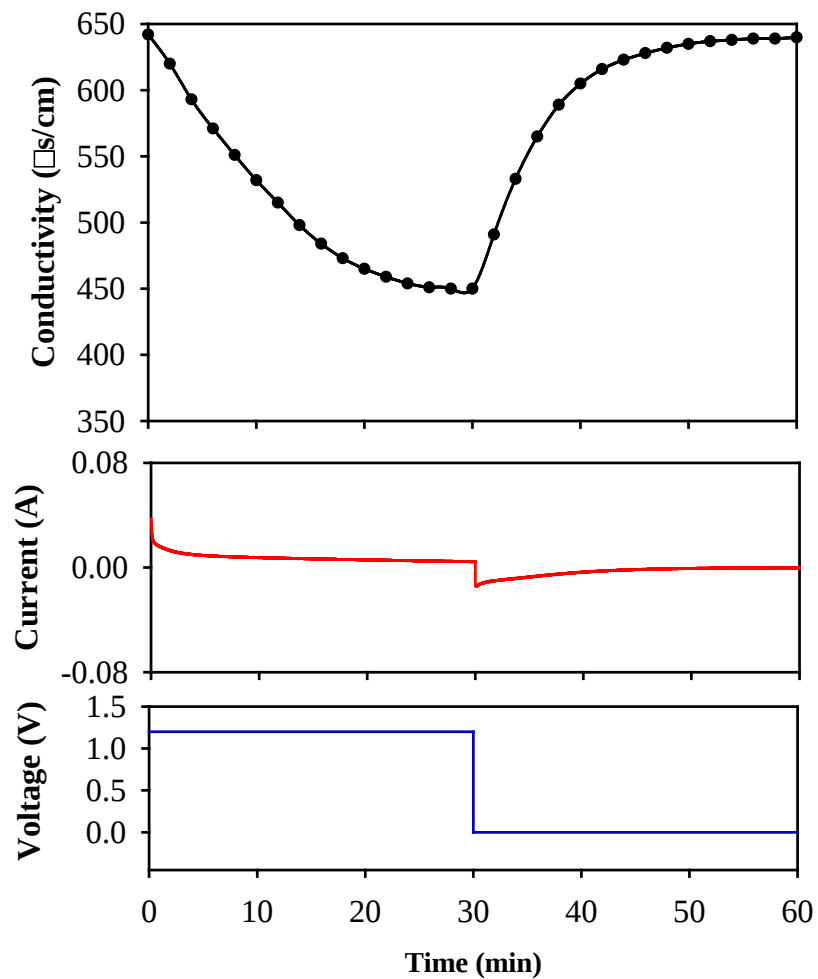


Figure 4-14 The conductivity, current and voltage value of initial concentration of 2 mM NaCl solution.

(a) CDI



(b) RMCDI

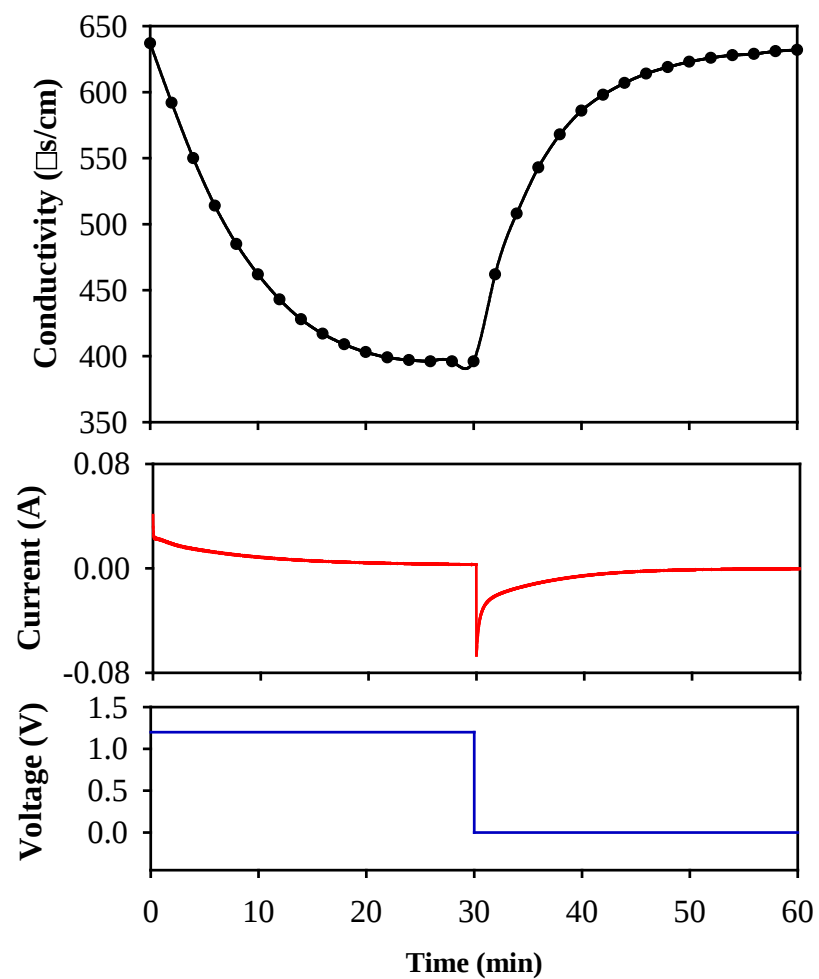
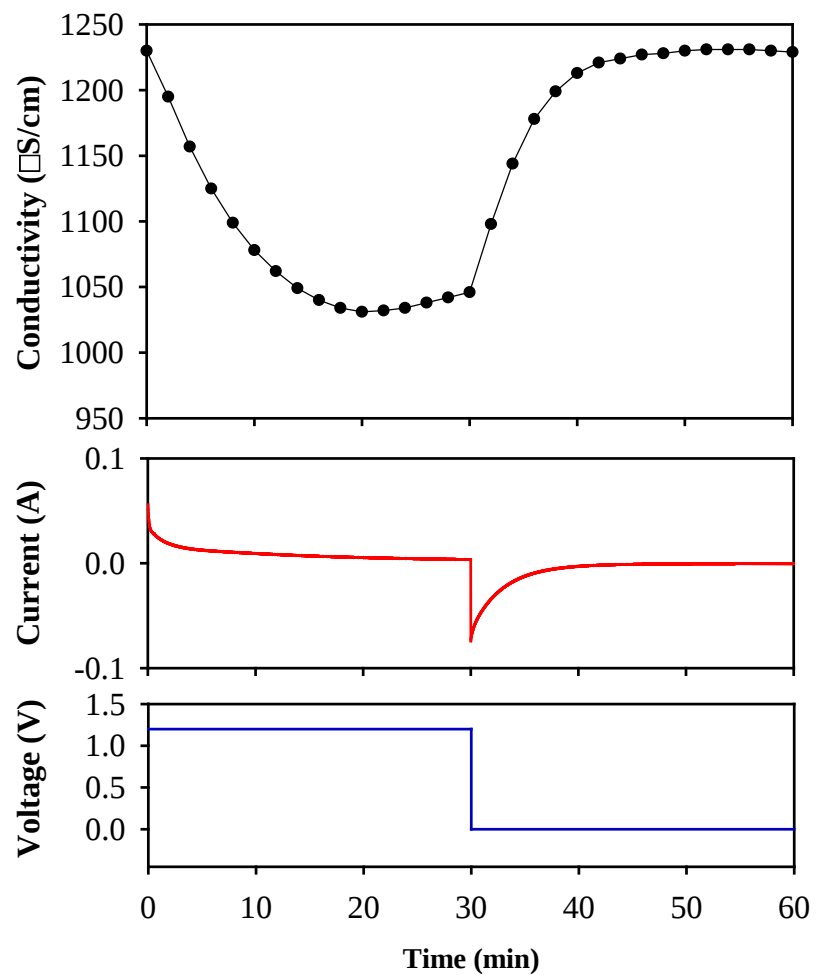


Figure 4-15 The conductivity, current and voltage value of initial concentration of 5 mM NaCl solution.

(a) CDI



(b) RMCDI

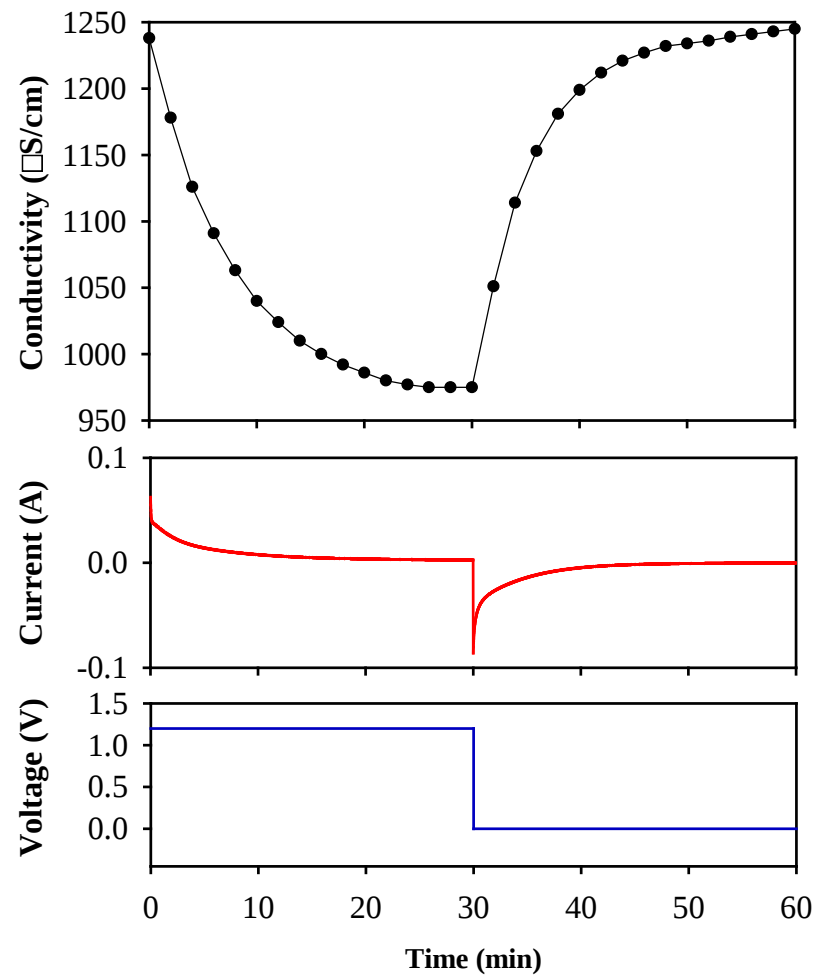


Figure 4-16 The conductivity, current and voltage value of initial concentration of 10 mM NaCl solution.

Table 4-8 The pH detected during the charge and discharge steps for CDI and RMCDI systems.

Concentration (mM)	CDI			RMCDI		
	2	5	10	2	5	10
0 min	6.98	7.21	6.86	7.23	7.22	6.92
30 min	6.59	4.97	3.27	6.9	5.47	5.06
60 min	7.05	6.91	6.34	7.2	6.86	6.76

(a) 電吸附量 (electrosorption capacity)

由 Figure 4-17 之結果顯示經由塗佈離子交換樹脂層之電極的 RMCDI 系統分別在 2、5、10 mM 的 NaCl 中皆優於未塗佈的 CDI 系統，在特定的電吸附時間條件下，係以式(3-3)計算電吸附量，2 mM 的 NaCl 其電吸附量較低，是因為在較低濃度的氯化鈉溶液中材料表面電雙層重疊現象影響顯著(Yang *et al.*, 2003; Zou *et al.*, 2008)，而隨著濃度的提高電吸附量之數值呈現上升的趨勢，顯示其在較高離子濃度減低了溶液的阻抗，因此電吸附速率提升，然而過高的鹽類濃度，電極表面容易達到電吸附飽和，而影響其脫鹽效率。

(b) 充電效率 (charge efficiency)

此參數被定義為所提供的電流電荷以去除每單位的電吸附量之離子電荷之比值，且被視為一個重要參數以評估 CDI 之效能(Biesheuvel *et al.*, 2011; Li *et al.*, 2014)。從 Figure 4-19 結果顯示 CDI 在三個濃度的試驗中(2、5、10 mM)，藉由式(3-7)計算公式得知電流效率從 2 mM 之離子濃度環境下能有較好的充電效率表現達到 66.1%，而當溶液濃度進一步增加時，受到孔洞內存在的同離子濃度增加的影響，抑制電流電荷在 CDI 系統內吸附溶液中的移除離子表現，10 mM 的離子濃度下其充電效率降至 53.5%。接著以塗佈離子交換樹脂層之數據結果顯示，整體的充電效率分布區塊往上平移 10–15%，其中在 2 mM 的 NaCl，RMCDI 之充電效率可達到最高 86.1%，且同樣地隨濃度上升至 10 mM 而其充電效率下降至 65%，由此可知在離子交換樹脂塗層的作用下可減低電吸附程序過程中的同離子效應之影響，且在三種濃度中能有良好的充電效率性能(大於 65%)。

(c) 電流洩漏 (current leakage)

在電容器的角度上，電流洩漏是指一個充電的電容在能量的逐漸損失。在電吸附過程中，電容器與電流收集器(鈦板)間分隔內部所使用的介質為非導電，當施加定電壓時，電流隨充電時間驟降至平穩，在一段時間於電極上累積電荷而產生強大的電場，同時系統內部電阻導致電流消耗仍維持一定值，此被視為 CDI 操作的能源損失，可從充電過程中電流曲線末端得到。Figure 4-18 顯示不同濃度下經由操作 1.2 V 電壓 30 分鐘的電流值，隨著初始濃度的增加，其電流洩漏愈嚴重，而在此濃度範圍內 RMCI 的電流洩漏情況小於 CDI 的結果，且由 Table 4-9 之彙整結果可觀察到在經過離子交換樹脂塗層之成對電極於電吸附程序中所累積的電流洩漏約介於 2.66 至 3.27 mA，而未塗佈的活性碳電極系統則大於 3.28 mA。可推估在 RMCDI 的系統內可以降低電流的損耗，換言之即能達到節省能源消耗的效果。

(d) 能源消耗 (energy consumption)

能源消耗隨著操作電壓的和溶液濃度提升而增加(Zhao *et al.*, 2012)。在時間對電流的曲線所示，RMCDI 於一開始施加電壓之同時，相較於 CDI 產生較大的電流數據，根據歐姆定律在相同的溶液電阻條件下，具離子交換樹脂層電極之阻抗，相同電壓下會產生較大的電流，但隨著電吸附操作時間的累進，RMCDI 能以較低的電流損耗進行電吸附實驗。經由式(3-6)為建立在處理每單位體積之溶液所需消耗的能源，Table 4-8 結果顯示 CDI 和 RMCD 系統於 2 mM 之 NaCl 電吸附操作中能源消耗分別為 0.0586 和 0.0532 kWh/m³，隨濃度提升(10 mM)其能源消耗也上升至約 0.102 kWh/m³，難以觀察到明顯的差異性。因此利用另外一種方式來說明電容去離子系統的能源需求，由式(3-7)描述移除每單位鹽類離子濃度所需的能耗(energy per ions removal)角度，顯示在 RMCDI 系統中能以較低的能源消耗移除每單位的離子，以氯化鈉濃度 5 mM 為例，在 CDI 系統中其能源消耗為 0.00453 kWh/mole，經由離子交換樹脂塗層之離子選擇性膜的效果，可降低其在移除單位鹽類離子的能量，降低至 0.0031 kWh/mole，說明 RMCDI 能以較低的能源消耗去除水溶液中的離子。

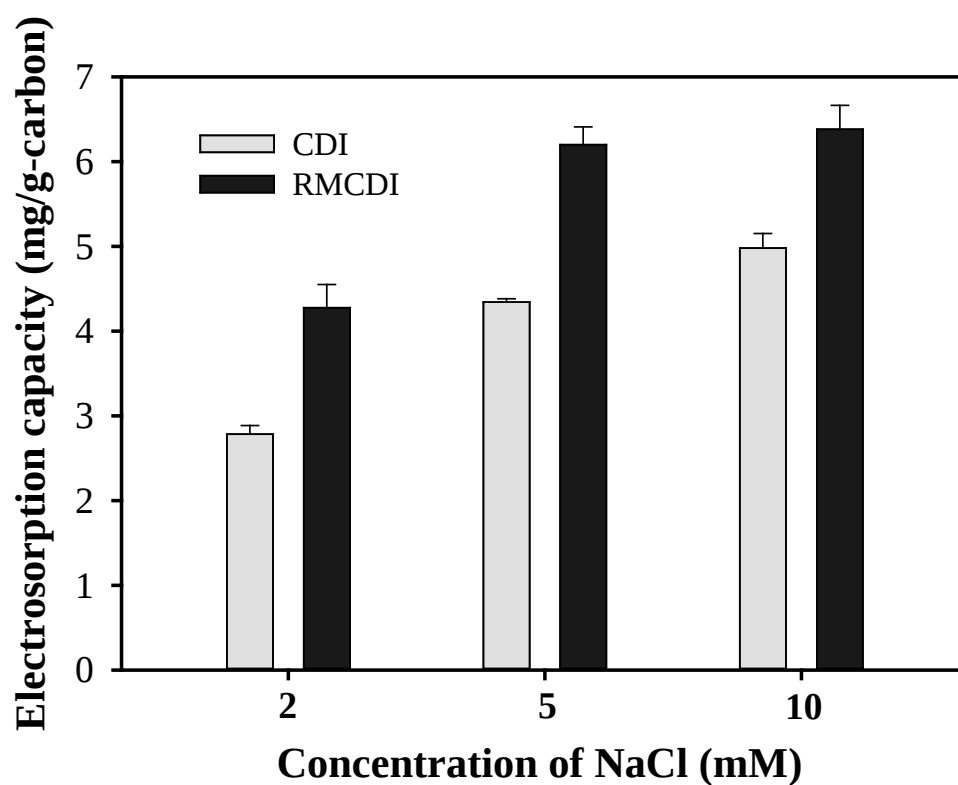


Figure 4-17 Electro sorption capacity of initial concentration of 2, 5 and 10 mM NaCl solution divided in CDI and RMCDI system.

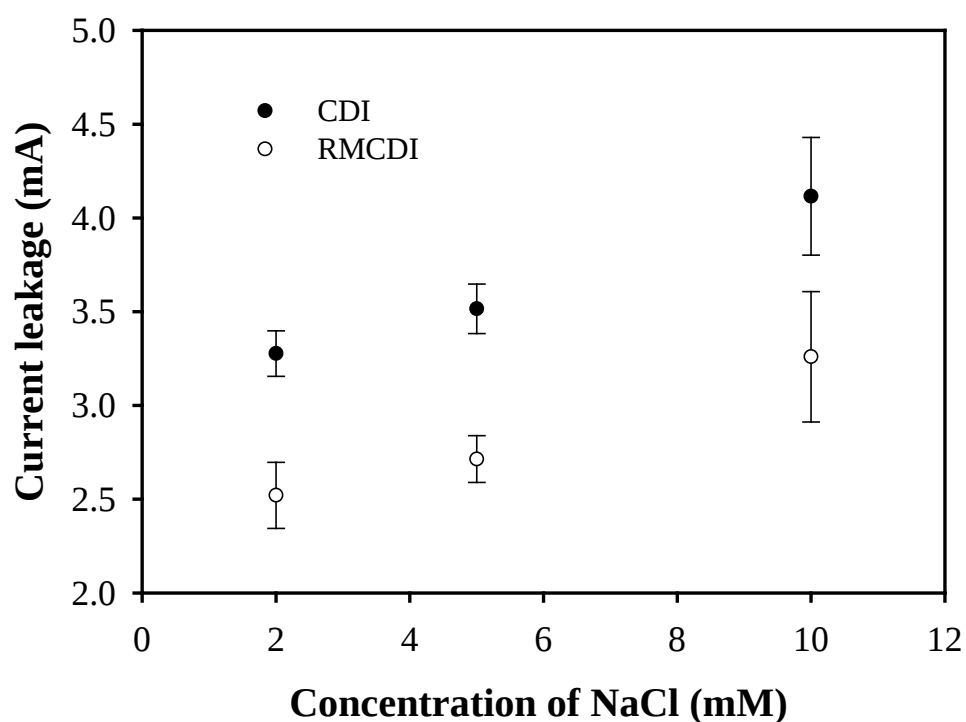


Figure 4-18 Distribution of current leakage under initial concentration of 2, 5, and 10 mM of NaCl at applied 1.2 V for 30 min.

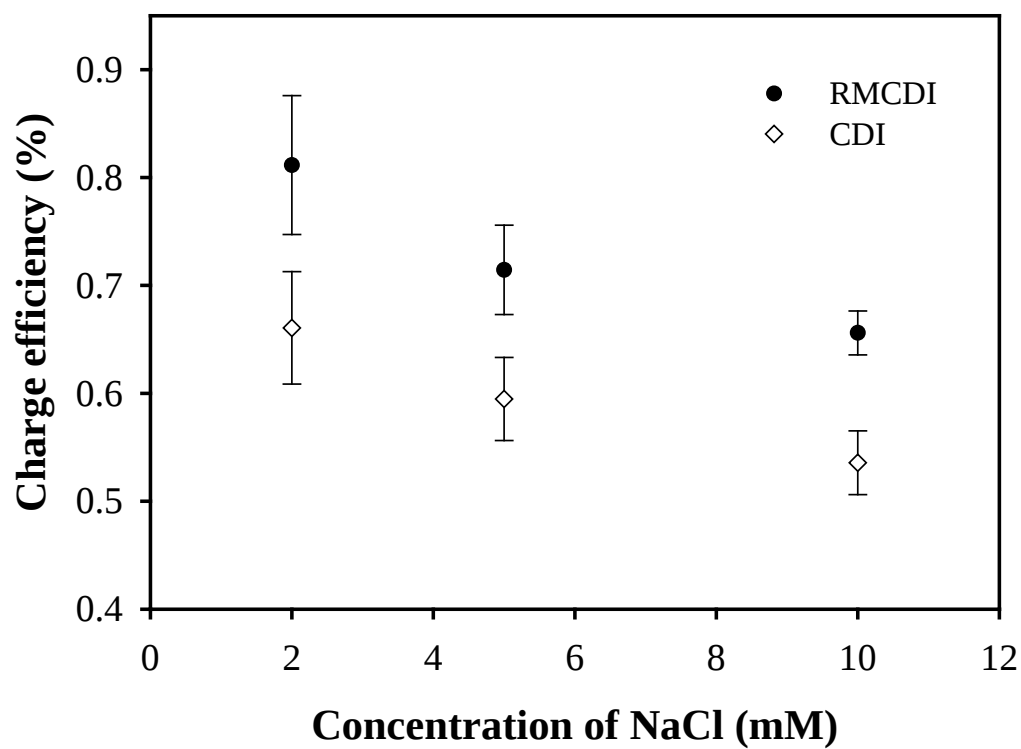


Figure 4-19 Distribution of charge efficiency after electrical work to charge ions of solution containing 2, 5 and 10 mM of NaCl by using CDI and RMCDI. The operating cell voltage = 1.2 V for 30 min operation.



Table 4-9 CDI and RMCDI performance index.

Batch system	CDI			RMCDI		
	2	5	10	2	5	10
Concentration (mM)						
Electrosorption capacity (mg/g-carbon)	2.782 ± 0.102	4.34 ± 0.041	4.98 ± 0.172	4.28 ± 0.27	6.21 ± 0.21	6.38 ± 0.28
Charge efficiency (%)	66.1 ± 5.2	59.5 ± 3.85	53.5 ± 2.95	81.1 ± 6.44	71.4 ± 4.13	65.6 ± 2.03
Removal efficiency (%)	59.5 ± 11.1	30.5 ± 2.01	16.8 ± 0.83	69.0 ± 6	38.2 ± 1.3	20.3 ± 1.3
Energy consumption (kWh/m ³)	0.0586	0.0906	0.102	0.0532	0.0915	0.102
Energy consumption (kWh/mole)	0.0534	0.0543	0.0593	0.0405	0.0434	0.0510
Current leakage (A)	0.00328	0.00351	0.00411	0.00266	0.0031	0.00326

4-3-3 批次式之多循環電吸附/脫附程序

Figure 4-20 為連續批次式電吸附/脫附實驗，將披覆陰陽離子交換樹脂/碳電極於 5 mM 之 NaCl 環境下，施加 1.2 V 進行 30 分鐘的電吸附實驗，再以 0.0 V 進行 30 分鐘的脫附實驗，連續操作五次之結果。

在第一次電吸附循環實驗中，導電度可從 635 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 降至 378 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ，且於約 30 分鐘處就可達到吸附平衡。最後在脫附程序中可達 619 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ，離子無法完全脫附現象，是因為一般於薄膜去電容去離子技術需要施予反向電壓，使反離子可以快速地穿透離子交換層，而此脫附程序則未施加反向電壓進行脫附，受到離子交換樹脂層阻隔，使得 RMCDI 系統在五次的連續電吸附/脫附之導電度略為下降的趨勢。經過多次電吸脫附之結果，當系統達到吸附平衡，溶液導電度呈穩定狀態一段時間後，即可進行脫附程序，整體而言，從第一次週期 6.13 mg/g 的吸附量效果至第五個週期之電吸附量 5.87 mg/g，可以觀察到在五次的電吸附脫附能有穩定的電吸附表現以及良好的電吸脫附，並保持穩定的去除效率，可知在塗佈離子交換樹脂層後的活性碳電極應用於電容去離子裝置上並於電吸附(脫附)過程中具有可逆性之電極。

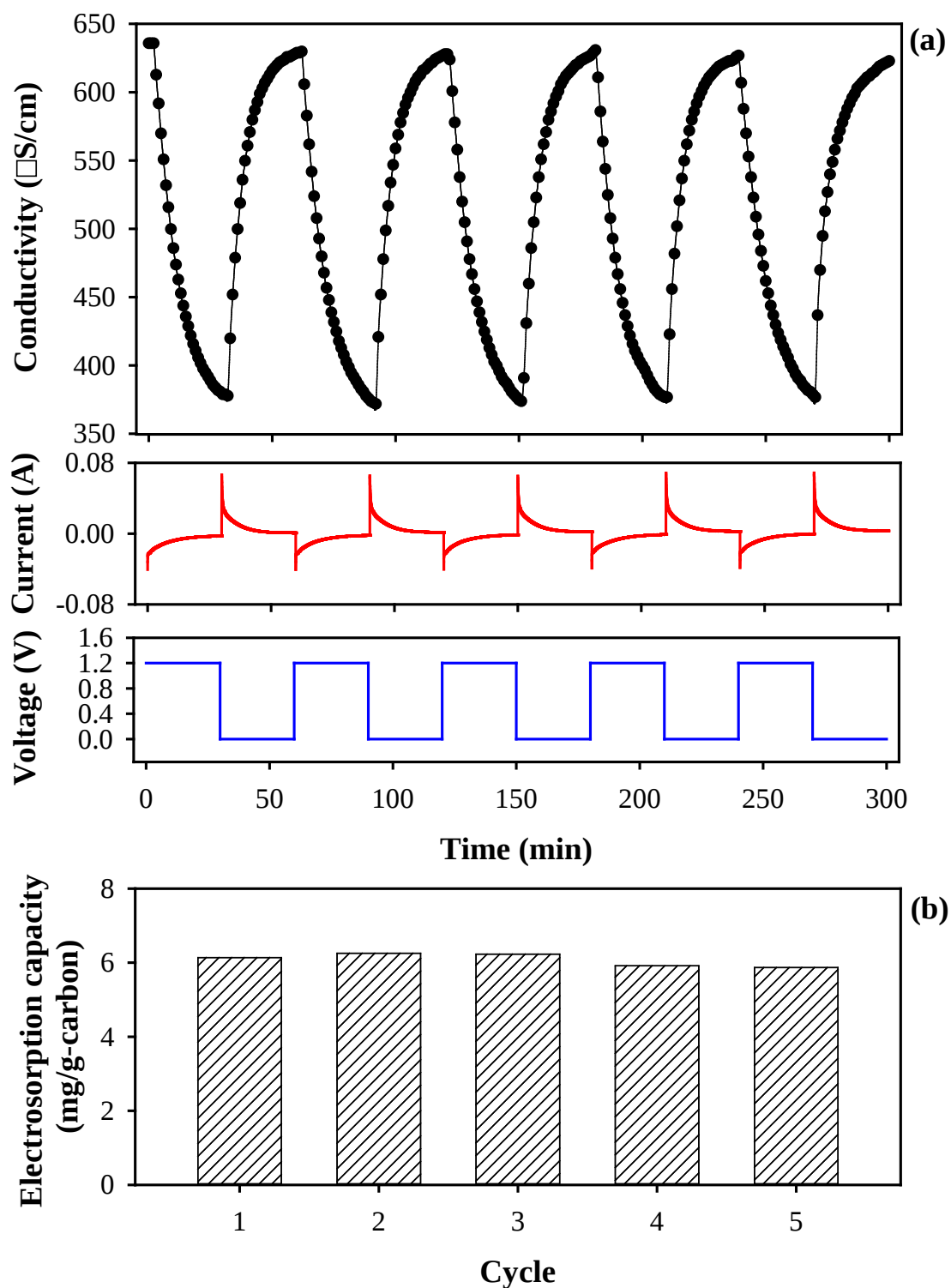


Figure 4-20 Multiple electro-sorption/regeneration cycles of 5 mM NaCl solution with the applied voltage of 1.2 V and flow rate of 10 mL/min. Its (a) conductivity curve, current curve, voltage changing and (b) electro-sorption capacity in the operations of 5 cycles.

第五章 結果與建議



5-1 結論

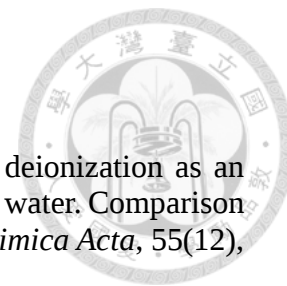
本研究使用非均相離子交換樹脂膜製成離子交換樹脂/活性碳電極，建立電極之物化分析結果，並且於不同操作電壓、離子濃度的氯化鈉溶液中探討電容去離子裝置之脫鹽效能，並分析在多次循環的電吸/脫附程序中電容去離子系統的穩定性，獲得結果如下列所示。

1. 成功利用離子交換樹脂粉末以添加黏著劑(PVdF)之漿狀混和物塗佈於活性碳電極上，且陰極和陽極之樹脂塗層厚度約為 90 μm ，並藉由接觸角分析結果得知，離子交換樹脂塗層可提升電極表面的親水性質。
2. 利用直接塗佈於活性碳電極的方式可以減少電極與薄膜之間的阻抗。雖然離子交換樹脂層為非導電之特性會使活性碳電極導電度下降，但在電容分析當中以鑑定在較低掃描速度下已能克服離子傳輸的差距，於掃描速度 1 mV/s 下，比電容值分別為 56.62(AC)、57.0 (A-AC)和 54.81(C-AC) F/g。
3. 隨電壓提升(0.4 至 1.2 V)，可增加其去除效率，而受限於水解電壓(1.23 V)的影響，因此選擇 1.2 V 作為操作電壓；此外氯化鈉濃度提高，在 30 分鐘的電吸附操作程序中，受到濃度梯度的影響顯著，能有較好的電吸附速率，其電吸附量也逐漸趨近電吸附飽和。
4. 以塗佈離子交換樹脂層系統之整體的充電效率分布區塊往上增加 10–15%，其中在 2 mM 的 NaCl，RMCDI 之充電效率可達到最高 86.1%，由此可知在離子交換樹脂塗層的作用下可減低電吸附程序過程中的同離子效應之影響，且在 2、5、10 mM 濃度中能有良好的充電效率性能(大於 65%)。
5. 以 5 mM 的 NaCl 溶液為例，在 RMCDI 電吸附過程中所累積的電流洩漏約介於 2.66 至 3.27 mA，而未塗佈的活性碳電極系統則大於 3.28 mA。可推估在 RMCDI 的系統內可以降低電流的損耗，其每單位莫爾鹽類所消耗的能量為 0.0434 kWh/mol (相較於 CDI 的 0.0593 kWh/mol)。
6. 於 5 mM 氯化鈉溶液，施加 1.2 V 進行 30 分鐘的電吸附實驗，再以 0.0 V 進行 30 分鐘的脫附實驗，連續操作五次之結果顯示塗佈離子交換樹脂層的電極之電吸附量穩定，且有良好的脫附表現與再生性。

5-2 建議

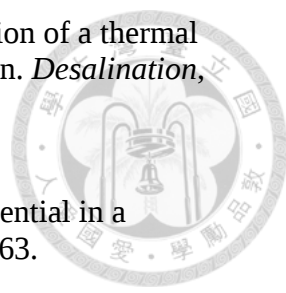
1. 本研究所選用的黏著劑與溶劑和活性碳電極一致，雖然可以避免電極層與離子交換層相容性的問題，但是 DMAc 仍屬於對環境與人體有害之物質，因此如果可以利用其他替代物質或製成方法，減少有害化學物質的使用。
2. 雖然非均質離子交換樹脂膜可以快速合成，但其顆粒的大小分布容易影響到離子交換膜的機械強度，直接塗佈於活性碳電極上較難以觀察，因此仍需要對於顆粒大小與黏著劑比例有更進一步的探討。
3. 可針對水質軟化的實驗去除二價鈣、鎂離子之選擇性實驗。
4. 此型號之陽離子交換樹脂對於重金屬的置換具有良好的移除效果，因此在重金屬方面的應用也可以做實驗加以驗證。

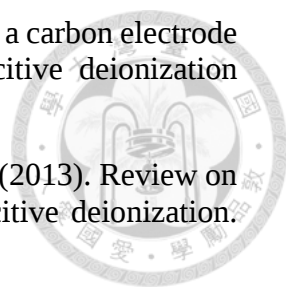
參考文獻



- Anderson, M. A., Cudero, A. L., & Palma, J. (2010). Capacitive deionization as an electrochemical means of saving energy and delivering clean water. Comparison to present desalination practices: Will it compete? *Electrochimica Acta*, 55(12), 3845-3856.
- Asquith, B. M., Jochen, M. H., & Ladewig, B. P. (2014). Cation exchange copolymer enhanced electrosorption. *Desalination*, 345, 94-100.
- Biesheuvel, P. (2009). Thermodynamic cycle analysis for capacitive deionization. *Journal of colloid and interface science*, 332(1), 258-264.
- Biesheuvel, P., Zhao, R., Porada, S., & Van der Wal, A. (2011). Theory of membrane capacitive deionization including the effect of the electrode pore space. *Journal of colloid and interface science*, 360(1), 239-248.
- Chao, L., Liu, Z., Zhang, G., Song, X., Lei, X., Noyong, M., Simon, U., Chang, Z., & Sun, X. (2015). Enhancement of capacitive deionization capacity of hierarchical porous carbon. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(24), 12730-12737.
- Choi, J. H. (2010). Fabrication of a carbon electrode using activated carbon powder and application to the capacitive deionization process. *Separation and Purification Technology*, 70(3), 362-366.
- Dai, K., Shi, L., Fang, J., Zhang, D., & Yu, B. (2005). NaCl adsorption in multi-walled carbon nanotubes. *Materials Letters*, 59(16), 1989-1992.
- Długolecki P. & van der Wal A. (2013). Energy recovery in membrane capacitive deionization. *Environmental science & Technology*, 47, 4904-4910.
- Fan, C. S., Tseng, S. C., Li, K. C., & Hou, C. H. (2016). Electro-removal of arsenic (III) and arsenic (V) from aqueous solutions by capacitive deionization. *Journal of hazardous materials*, 312, 208-215.
- Farmer, J. C., Fix, D. V., Mack, G. V., Pekala, R. W., & Poco, J. F. (1996). Capacitive deionization of NaCl and NaNO₃ solutions with carbon aerogel electrodes. *Journal of the Electrochemical Society*, 143(1), 159-169.
- Gadkaree, K. P., Tao, T., & Cutler, W.A. (2004). High surface area carbon substrates for environmental applications. in W.M. Kriven, ed., Proc. 64th Conference on Glass Problems: Ceramic Engineering and Science, ACS, 25(3), 523-528.
- Geise, G. M., Cassady, H. J., Paul, D. R., Logan, B. E., & Hickner, M. A. (2014). Specific ion effects on membrane potential and the permselectivity of ion exchange membranes. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(39), 21673-21681.
- Hack, H. P., Moran, P. J., & Scully, J. R. (1990). The measurement and correction of electrolyte resistance in electrochemical tests: ASTM International.

- Hatzell, K. B., Iwama, E., Daffos, B., Taberna, P. L., Tzedakis, T., Gogotsi, A., Simon, P., & Gogotsi, Y. (2013). High Electrosorption Capacity Electrodes for Capacitive Deionization. Paper presented at the 224th ECS Meeting (October 27–November 1, 2013), Meeting Abstracts.
- Hsieh, C. T., & Teng, H. (2002). Influence of oxygen treatment on electric double-layer capacitance of activated carbon fabrics. *Carbon*, 40(5), 667-674.
- Huang, S. Y., Fan, C. S., & Hou, C. H. (2014). Electro-enhanced removal of copper ions from aqueous solutions by capacitive deionization. *Journal of hazardous materials*, 278, 8-15.
- Jirage, K. B., Hulteen, J. C., & Martin, C. R. (1997). Nanotubule-based molecular-filtration membranes. *Science*, 278(5338), 655-658.
- Kim, J. S., & Choi, J. H. (2010). Fabrication and characterization of a carbon electrode coated with cation-exchange polymer for the membrane capacitive deionization applications. *Journal of membrane science*, 355(1), 85-90.
- Kim, J. S., Jeon, Y. S., & Rhim, J. W. (2016). Application of poly (vinyl alcohol) and polysulfone based ionic exchange polymers to membrane capacitive deionization for the removal of mono-and divalent salts. *Separation and Purification Technology*, 157, 45-52.
- Kim, J. S., Kim, C. S., Shin, H. S., & Rhim, J. W. (2015). Application of synthesized anion and cation exchange polymers to membrane capacitive deionization (MCDI). *Macromolecular Research*, 23(4), 360-366.
- Kim, Y. J., & Choi, J. H. (2010). Improvement of desalination efficiency in capacitive deionization using a carbon electrode coated with an ion-exchange polymer. *Water research*, 44(3), 990-996.
- Kim, Y. J., & Choi, J. H. (2012). Selective removal of nitrate ion using a novel composite carbon electrode in capacitive deionization. *Water research*, 46(18), 6033-6039.
- Kishi, M., Serizawa, S., & Nakano, M. (1977). New electrodialyser system with automatic chemical cleaning. *Desalination*, 23(1), 203-212.
- Kloosterboer, J. G., (1988). Network formation by chain crosslinking photopolymerization and its applications in electronics electronic applications (pp. 1-61): Springer.
- Kozak, M., & Domka, L. (2004). Adsorption of the quaternary ammonium salts on montmorillonite. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 65(2), 441-445.
- Kwak, N. S., Koo, J. S., Hwang, T. S., & Choi, E. M. (2012). Synthesis and electrical properties of NaSS–MAA–MMA cation exchange membranes for membrane capacitive deionization (MCDI). *Desalination*, 285, 138-146.

- 
- Lee, J. B., Park, K. K., Eum, H. M., & Lee, C. W. (2006). Desalination of a thermal power plant wastewater by membrane capacitive deionization. *Desalination*, 196(1), 125-134.
- Lee, J. H., Bae, W. S., & Choi, J. H. (2010). Electrode reactions and adsorption/desorption performance related to the applied potential in a capacitive deionization process. *Desalination*, 258(1), 159-163.
- Lee, J. Y., Seo, S. J., Yun, S. H., & Moon, S. H. (2011). Preparation of ion exchanger layered electrodes for advanced membrane capacitive deionization (MCDI). *Water research*, 45(17), 5375-5380.
- Li, G., Xi, S., Liu, Z., & Huang, Y. (1999). FTIR and fluorescence emission spectra of sulfonated PS and its ionomers. Department of Polymer and Material Science, Zhongshan University, Guangzhou. 19(3), 289-292.
- Li, H., & Zou, L. (2011). Ion-exchange membrane capacitive deionization: a new strategy for brackish water desalination. *Desalination*, 275(1), 62-66.
- Li, H., Lu, T., Pan, L., Zhang, Y., & Sun, Z. (2009). Electrosorption behavior of graphene in NaCl solutions. *Journal of Materials Chemistry*, 19(37), 6773-6779.
- Li, H., Zaviska, F., Liang, S., Li, J., He, L., & Yang, H. Y. (2014). A high charge efficiency electrode by self-assembling sulphonated reduced graphene oxide onto carbon fibre: towards enhanced capacitive deionization. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(10), 3484-3491.
- Li, H., Zou, L., Pan, L., & Sun, Z. (2010). Novel graphene-like electrodes for capacitive deionization. *Environmental science & technology*, 44(22), 8692-8697.
- Lin, C., Ritter, J. A., & Popov, B. N. (1999). Correlation of Double-Layer Capacitance with the Pore Structure of Sol-Gel Derived Carbon Xerogels. *Journal of the Electrochemical Society*, 146(10), 3639-3643.
- Liu, Y., Pan, L., Xu, X., Lu, T., Sun, Z., & Chua, H. C. (2014). Enhanced desalination efficiency in modified membrane capacitive deionization by introducing ion-exchange polymers in carbon nanotubes electrodes. *Electrochimica Acta*, 130, 619-624.
- Miller, W. S., Castagna, C. J., & Pieper, A. W. (2009). Understanding ion-exchange resins for water treatment systems. *GE Water Process Technol.*, 1-13.
- Nie, C., Pan, L., Liu, Y., Li, H., Chen, T., Lu, T., & Sun, Z. (2012). Electrophoretic deposition of carbon nanotubes-polyacrylic acid composite film electrode for capacitive deionization. *Electrochimica Acta*, 66, 106-109.
- Oren, Y. (2008). Capacitive deionization (CDI) for desalination and water treatment past, present and future (a review). *Desalination*, 228(1), 10-29.

- 
- Park, B. H., & Choi, J. H. (2010). Improvement in the capacitance of a carbon electrode prepared using water-soluble polymer binder for a capacitive deionization application. *Electrochimica Acta*, 55(8), 2888-2893.
- Porada, S., Zhao, R., Van Der Wal, A., Presser, V., & Biesheuvel, P. (2013). Review on the science and technology of water desalination by capacitive deionization. *Progress in Materials Science*, 58(8), 1388-1442.
- Rubinstein, I. (1995). *Physical Electrochemistry: Science and Technology* (Vol.7). Marcel Dekker: New York.
- Ryoo, M. W., Kim, J. H., & Seo, G. (2003). Role of titania incorporated on activated carbon cloth for capacitive deionization of NaCl solution. *Journal of colloid and interface science*, 264(2), 414-419.
- Scribner, L. L. (1990). The measurement and correction of electrolyte resistance in electrochemical tests (Vol. 1056). ASTM International: Philadelphia.
- Silverstein, R. M., Webster, F. X., Kiemle, D. J., & Bryce, D. L. (2014). *Spectrometric identification of organic compounds*. John Wiley & Sons: Hoboken.
- Tanaka, Y. (2015). *Ion exchange membranes: fundamentals and applications*: Elsevier.
- Vyas, P. V., Shah, B., Trivedi, G., Ray, P., Adhikary, S., & Rangarajan, R. (2001). Characterization of heterogeneous anion-exchange membrane. *Journal of membrane science*, 187(1), 39-46.
- Wheaton R. M. and Lefevre L. J. (2000). *Fundamentals of Ion Exchange*, Dow Chemical U.S.A.
- Xu, P., Drewes, J. E., Heil, D., & Wang, G. (2008). Treatment of brackish produced water using carbon aerogel-based capacitive deionization technology. *Water research*, 42(10), 2605-2617.
- Yang, K. L., Yiacoumi, S., & Tsouris, C. (2003). Electrosorption capacitance of nanostructured carbon aerogel obtained by cyclic voltammetry. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 540, 159-167.
- Ying, T. Y., Yang, K. L., Yiacoumi, S., & Tsouris, C. (2002). Electrosorption of ions from aqueous solutions by nanostructured carbon aerogel. *Journal of colloid and interface science*, 250(1), 18-27.
- Zhang, D., Yan, T., Shi, L., Peng, Z., Wen, X., & Zhang, J. (2012). Enhanced capacitive deionization performance of graphene/carbon nanotube composites. *Journal of Materials Chemistry*, 22(29), 14696-14704.
- Zhang, Y., Zou, L., Wimalasiri, Y., Lee, J.-Y., & Chun, Y. (2015). Reduced graphene oxide/polyaniline conductive anion exchange membranes in capacitive deionisation process. *Electrochimica Acta*, 182, 383-390.
- Zhou, R., Wei, R., Liu, X., & Lin, X. (2010). Poly (styrene-co-divinylbenzene) resins sulfonated by chlorosulfonic acid. *CIESC Journal*, 4, 037.

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

