

中華民國第 57 屆中小學科學展覽會

作品說明書

高級中等學校組 化學科

佳作

050203

走「磺」入「膜」

學校名稱：國立武陵高級中學

作者： 高二 吳士璿 高二 李孟霖 高二 陳柏翰	指導老師： 林勝立
---	------------------

關鍵詞：聚醚磺樹脂（PES）、

磺酸化聚醚醚酮（sPEEK）、

質子交換膜

摘要

市面上中小型風力發電機的蓄電池使用鉛酸電池，此電池兩極浸在同一電解液中，不斷充放電之後會有再結晶問題，使電池壽命縮短而不環保。為求「環保」，我們發現了可以改善此問題的電池——逆鈇流電池。

此電池現用的質子交換膜多由 Nafion® 公司製作，雖廣為使用，卻因鈇離子滲透率高而效率不佳，而萌生一種想法：可否找到更好的膜呢？

參閱文獻後，發現以聚醚砜樹脂（PES）、磺酸化聚醚醚酮（sPEEK）為材料的膜很有潛力。前人研究兩種材料比例差異，未以其他因素進行實驗。此報告主要以不同帶電程度——磺酸化程度的 sPEEK 製膜改良並探討。

在製作並測量各膜的物理性質後，因為膜的帶電性，配合其差異穿透的特性，進而提出將此膜用於更環保的電池——海水濃差電池。

壹、研究動機

工業革命之後，對自然環境的汙染日漸嚴重。不只是汽車、電燈，各種用品基本上都對環境造成負擔。我們現行市售的鉛酸電池，此電池兩極浸在同一電解液中，不斷充放電之後會有再結晶問題，使電池壽命縮短而不環保。

而當我們在國家圖書館中找尋靈感時，原本是想翻閱一些與有機化學相關的書籍，當看到其中一本時，裡面介紹了最近幾年各式各樣為「環保」應運而生的新型電池，其中當然包括了鋰電池，但當我們看見有一種電池，是利用其四種氧化數，不斷氧化還原，重複利用——逆鈇流電池。

當化學課講述到滲透壓時，有說到滲透壓主要是由於濃度梯度，造成在半透膜兩側溶質與溶液的差異性穿透。老師也提到了半透膜的應用性——液態電池的氧化還原之中，對於帶電粒子的選擇性。正好與我們的興趣相符合，因而朝半透膜的方向研究。

我們也查到了這個電池的發展史，看到現行使用的膜有十分嚴重的離子穿透與選擇的問題，這便使我們著手進行這項研究——如何利用新一代材料去改進這個問題。

貳、研究目的

- 一、了解不同 sPEEK-PES 比例下，同一磺酸化程度薄膜的物理性質的差異性。
- 二、研究不同磺酸化程度（DS）對 sPEEK-PES 薄膜物、化性的影響，以期使膜更加地穩定。
- 三、以不同 DS 之 sPEEK 改變膜的親疏水端的比例，改變其中的離子穿透通道大小，進而改善鈇離子以及氫質子的穿透能力。
- 四、以不同 DS 之 sPEEK 改變膜帶電基團的比例，影響膜對離子的作用力，進而改良鈇離子以及氫質子的穿透能力——電阻大小。
- 五、利用所成薄膜模擬鈇電池相關實驗，探討膜親疏水端的比例、滲透率的差異，以及帶電基團的比例——電阻差異，並找出適當的膜，探討膜的其餘用途。

參、研究設備及器材

- 一、實驗器材：磁石加熱攪拌器、電子天秤、薄膜滲透裝置、
示差掃描量熱卡計（DSC）樣品封裝壓機、
熱重分析儀（TGA）白金盤、烘箱、游標卡尺、
逆鈇流電池組
- 二、實驗藥品：聚醚砜樹脂（PES）、N-甲基吡咯烷酮（NMP）、
磺酸化聚醚醚酮（sPEEK）、氯化鈉、硫酸鎂、氫氧化鈉、
硫酸氧鈇（ $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ）、98%濃硫酸、氧化鈇（ V_2O_5 ）
- 三、實驗儀器：熱重分析儀（TGA）、示差掃描量熱卡計（DSC-Q200）、
桌上型酸鹼檢測儀（PH 500）、分光光譜儀（UV）、
pH 計、恆電位儀（型號：PGSTAT204）

肆、研究過程或方法

一、實驗儀器說明：

（一）、示差掃描量熱卡計（Differential Scanning Calorimeter, DSC）

1. 原理：材料於相變化時，與外界的熱量轉換會產生變化，示差掃描熱卡計（DSC）可偵測其熱流變化來分析物質熔點、再結晶及玻璃轉化點等相變化，此方法可幫助了解物質的相容性與結晶性等熱性質，亦可作為熱穩定性之依據。
2. 操作程序：秤取待測之樣品約 3.0 ~ 5.0 mg，將其置於鋁盤上以鋁製上蓋蓋住利用壓盤機密封。接著設定掃描的程序，如升溫、降溫速率等並同時以氮氣吹送，氮氣流量為 50 ml/min。溫度測量範圍為 -60°C ~ 300°C，

首先於 30°C 下等溫平衡後以 -10°C/min 的速率降溫至 -60°C 後平衡，再以 +10°C/min 的速率升溫至 300°C 為一個循環。

(二)、熱重分析儀 (Thermal Gravimetric Analysis, TGA)

1. 原理：質子交換膜應用於燃料電池上，薄膜的熱穩定性決定了操作溫度及熱壓條件等因素，利用熱重分析可以藉由加熱後的重量損失來了解物質的熱裂解程度，藉以作為薄膜熱穩定性之依據。
2. 操作程序：帶測樣品先經過乾燥後，取樣品 (2 ~ 3 mg) 於白金坩堝內進行 TGA 升溫測定，測定前坩堝做天秤歸零的動作再放入樣品。
3. 相關設定：溫度：室溫 ~ 600 °C；升溫速率：10°C/min；
氣體流量：40 mL/min (N₂)

(三)、薄膜保水度 (Water Uptake) 與膨潤率 (Swelling Ratio)

1. 原理：薄膜吸水的多寡會直接影響膜的機械性質，同時含水量及尺寸變化也可以幫助了解薄膜內部的物質擴散及內部結構變化。研究中探討膨潤性質所用到的相關定義、名詞與簡稱如下：

$$\text{W.U. (Water Uptake)} = \frac{W_{\text{wet}} - W_{\text{dry}}}{W_{\text{dry}}} \times 100\%$$

其中 W_{wet} 為膜材於水中膨潤後之重量、 W_{dry} 為膜材乾燥時之重量。同理，薄膜吸水後造成尺寸膨潤的現象也可以用相同公式做計算：

$$\text{S.R. (Swelling Ratio)} = \frac{S_{\text{wet}} - S_{\text{dry}}}{S_{\text{dry}}} \times 100\%$$

其中 S_{wet} 為膜材於水中膨潤後之體積、 S_{dry} 為膜材乾燥時之體積，由於厚度在測量上誤差較大，因此測量薄膜的長與寬作相乘，計算水平面面積帶入公式後求得為水平面上的尺寸變化。

2. 操作程序：實驗前薄膜先剪裁成 2 cm x 2 cm 大小再置於真空烘箱內以 80°C 抽真空 12 小時，接著再測此乾膜之尺寸與重量，最後將其浸於溫度 60°C 之去離子水中 12 小時後，對前後的變化作紀錄，須注意的是於進行濕膜之量測前通常會以拭鏡紙在其表面上吸去多餘的水分以確保測量結果之準確性。

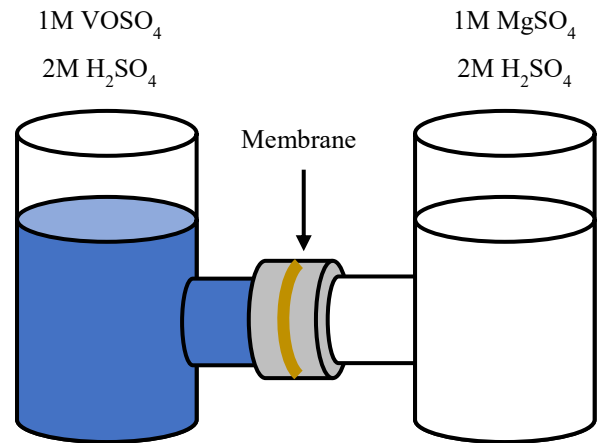
（四）、釩離子滲透率（Vanadium permeability）

1. 原理：在逆釩流電池（VRB）的應用中，高分子薄膜抗釩離子的滲透能力是相當重要的，若質子交換膜阻擋釩離子滲透能力差，釩離子則由正極經過質子交換膜穿透至負極，進而降低電池的效能。因此利用釩離子滲透率來評估薄膜是否具有阻擋釩離子滲透的能力，以作為可否用做 VRB 中的質子交換膜的評估。
2. 操作程序：取適當的薄膜，大小約 2.5 cm x 2.5 cm，再置於夾具中，在夾具兩側分別裝入 40 mL 的 1M $VOSO_4$ 和 2M H_2SO_4 的水溶液以及 40 mL 的 1M $MgSO_4$ 和 2M H_2SO_4 的水溶液，這裡的 $MgSO_4$ 是為了平衡兩邊溶液的滲透壓，接著以 parafilm 密封好，平衡一晚。隔天重新注入新的水溶液，將 UV 校正後，每隔固定時間量測 $MgSO_4$ 那一側的溶液隨時間而產

生的吸收度變化，測量已知濃度的 VOSO_4 吸收度，並將吸收度和 VOSO_4 濃度做成檢量線，換算出 MgSO_4 那端含有釩離子的濃度，帶入公式以求得 P 值即為釩離子滲透率。

$$V_R \frac{dC_R(t)}{dt} = A \frac{P}{L} [C_L - C_R(t)]$$

- P is the vanadium ion permeability
- L is the thickness of the membrane
- A is the area of the membrane
- V is the cell volume
- C is the vanadium ion concentration
- “R” is the right reservoir
- “L” is the left reservoir



圖（一）釩離子滲透率實驗裝置圖

（五）、離子交換容量（Ion Exchange Capability, IEC）

1. 操作步驟：將膜浸泡於 $1\text{M NaCl}_{(\text{aq})}$ 約一個禮拜後，待膜上的磺酸根離子解離出 H^+ 後，以 0.001M 的 $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ 進行滴定，最後進行計算。IEC 的簡易計算式子為：

$$\text{IEC} \left(\frac{\text{mmol}}{\text{g}} \right) = \frac{V_{\text{NaOH}} (\text{ml})}{\text{membrane weight} (\text{mg})}$$

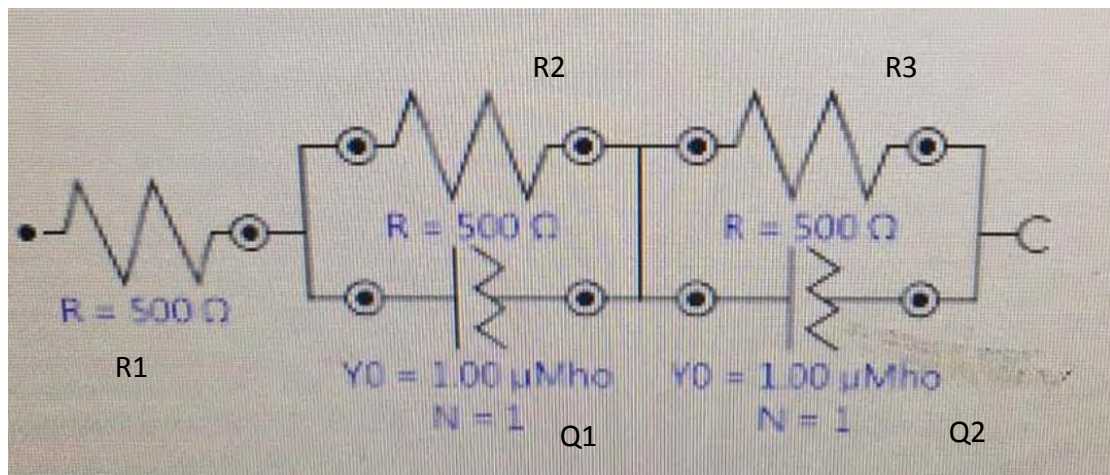
（六）、質子導電度測量（Proton Conductivity）

1. 原理：質子導電度是影響薄膜效能的一個重要的指標，測量前先將薄膜裝入導電度模具中，透過外接濕度控制模組來控制模具內部的溫度與濕度環境。利用交流阻抗儀

(AC-impedance) 對薄膜在該溫度與溼度的環境下進行阻抗值的量測，並藉由 FRA 軟體程式測得阻抗圖譜 (Nyquist plot)，再利用適當的等效電路模擬 (R1(R2Q1)(R3Q2)) 即可得到電阻值 R1，最後利用公式求出導電度值：

$$\text{質子導電度 } (\sigma) = \frac{\text{膜厚}(L)}{\text{面積}(A) \times \text{阻抗}(R)}$$

其中 L 及 A 分別代表電解質薄膜厚度及電極的截面積。數據比較上須注意的是，測量導電度時其電解質薄膜厚度應盡量一致，否則厚度變化太大對比較數據上較容易有誤差。



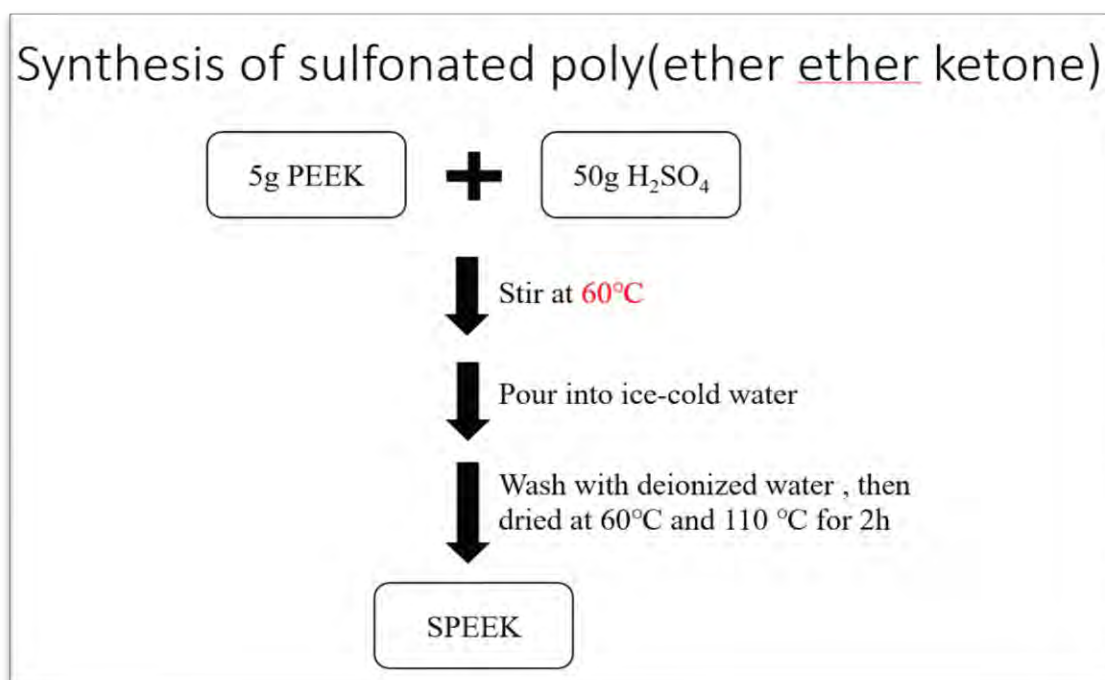
圖（二）等效電路模擬示意圖

二、實驗步驟

(一)、固定磺酸化程度分析不同比例下選取最佳比例的 PES-sPEEK：

1. 參考先前實驗數據。
2. 製備不同濃度的 PES-sPEEK 薄膜：
先取共 0.2g 的 PES、sPEEK 配置，再取 1.8 克的 NMP，在 60°C 中攪拌約 2~3 小時後取出，再滴於玻璃板上放置於烘箱中在 110°C 中烘 18hr 後，於 140°C 中烘 2hr。
3. 剪取薄膜後裝設薄膜穿透裝置並測量薄膜滲透率及薄膜的 W.U.、S.R.、DSC、TGA。
4. 利用繪圖軟體 (OriginPro 8) 製圖後比較不同 PES-sPEEK 膜的滲透率後選擇最佳比例。

(二)、製備不同磺酸化程度 (DS) 的 sPEEK：



控制在 60°C 時 PEEK 與 H₂SO₄ 的作用時間，使磺酸根接上 PEEK，再利用 NMR 計算出不同作用時間下的磺酸化程度 (DS)。

(三)、比較不同 sPEEK 的磺酸化程度對薄膜的影響：

1. 製備不同 DS 的 PES-sPEEK 薄膜：

先取共 0.2g 的 PES、sPEEK，再取 1.8 克的 NMP，在 60°C 中攪拌約 2~3 小時後取出，再滴於玻璃板上放置於烘箱中，在 110°C 中烘 18hr 後，於 140°C 中烘 2hr。

2. 實驗數據：剪取薄膜後測量其 W.U.、S.R.、TGA、DSC、IEC、導電度、氧化穩定度、質子選擇度。

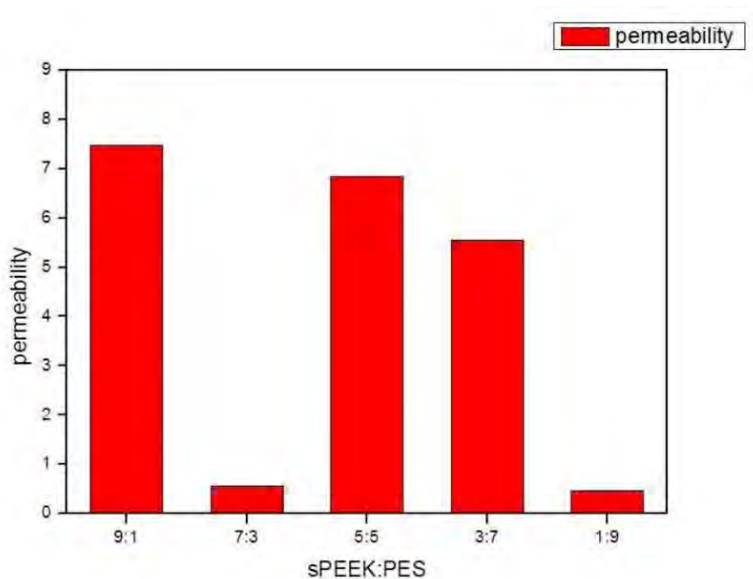
3. 討論：利用 OriginPro 8 繪製圖表後分析比較不同磺酸化程度之下各物理性質之差別。

伍、研究結果

一、選取最佳比例的 sPEEK-PES：

(一) 滲透率 (Permeability)：

藉由滲透率 (Permeability) 來篩選出適合的膜；越大的滲透率代表鈣離子的越容易通過，溶液容易混和導致溶液的汙染，也較無法達到篩選的效果。



sPEEK:PES	滲透率
9 : 1	7.48
7 : 3	0.57
5 : 5	6.84
3 : 7	5.55
1 : 9	0.46

圖 (三)：不同比例 sPEEK-PES 的滲透率

(二) 保水度 (W.U.) 與澎潤率 (S.R.):

保水度的高低代表膜容不容易因為溫度提高而失去水分，即保水度越高，則比較穩定；而澎潤率的大小則是表示膜在得失水分時下的面積變化率，故澎潤率越小的膜代表面積越不易變化，所以比較穩定。

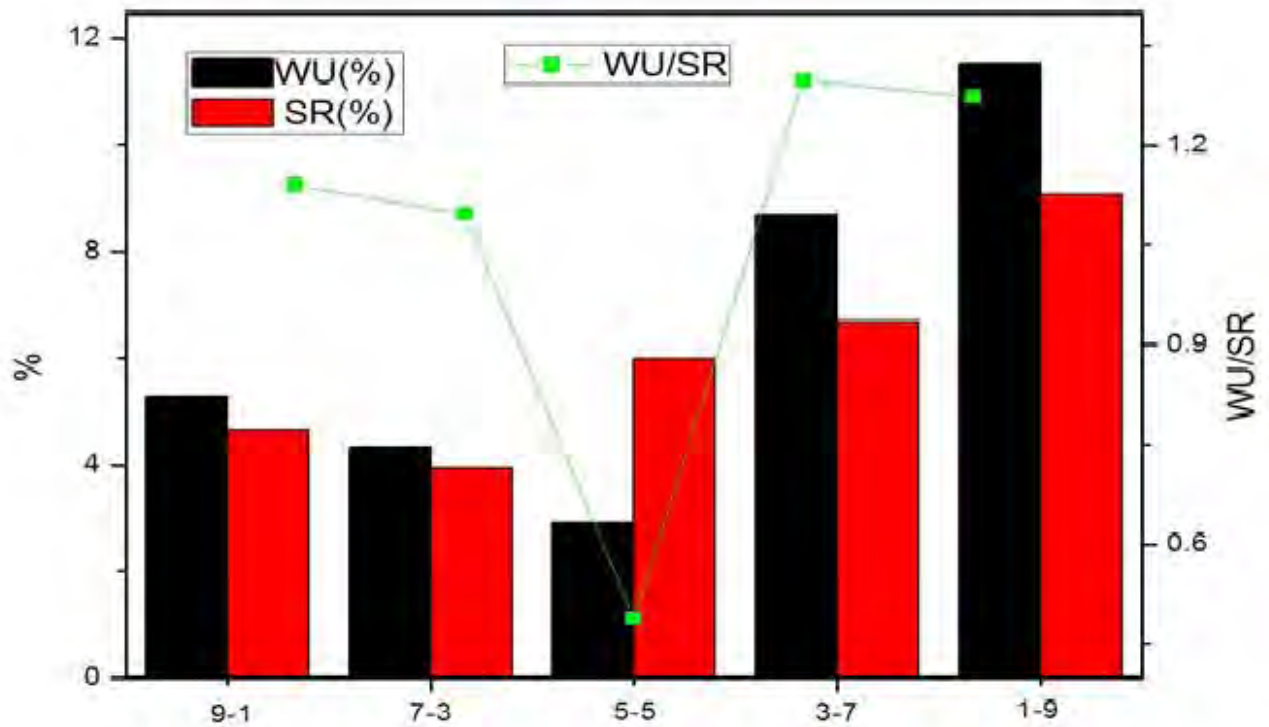
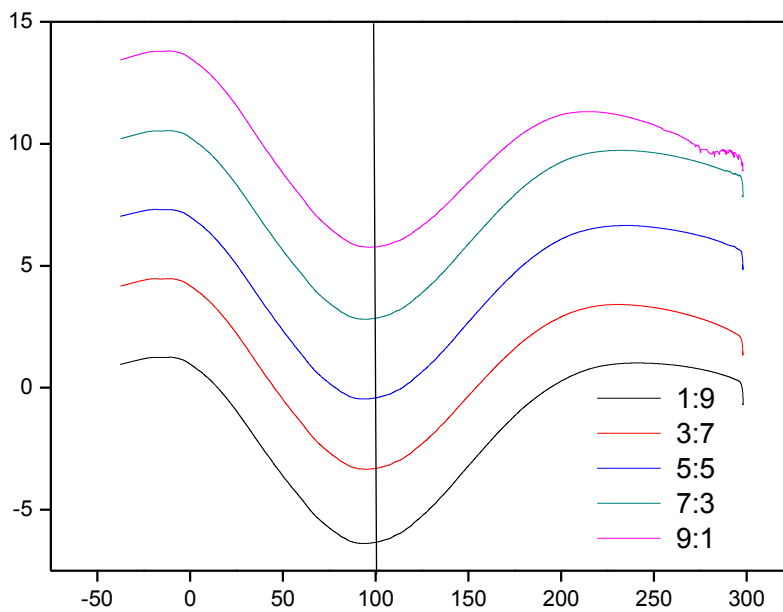


圖 (四) W.U. & S.R.比較

（三）DSC：

DSC 主要是用於觀測膜對於水的親和力，亦即我們前述的物質相容性，由我們的圖中來看，我們的曲線一條線由攝氏 100 度切下去，我們可以得知我們的膜對於水的親和力是隨著 sPEEK 的比例增加而隨之遞增。



圖（五）DSC 曲線

sPEEK: PES	最低點溫 度(°C)
9 : 1	96.62
7 : 3	95.96
5 : 5	95.73
3 : 7	95.42
1 : 9	94.84

表（二）

（四）TGA：

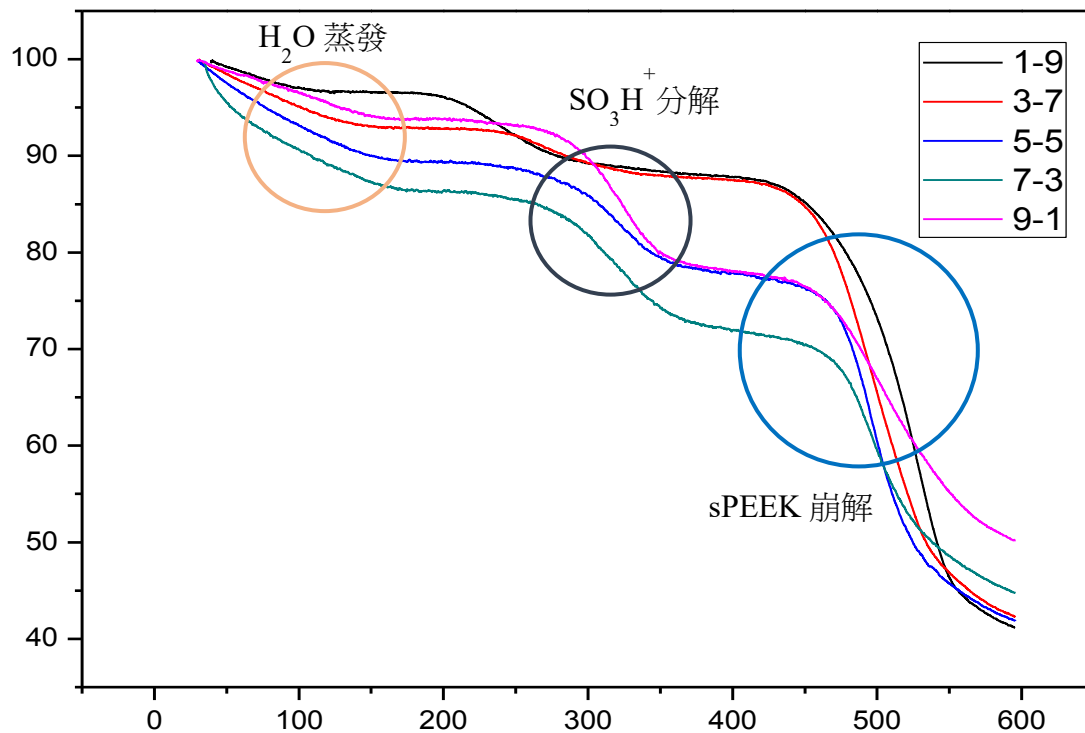
TGA 曲線有三段斜率變化大的地方，代表膜隨著溫度增加所發生的物理變化，分別是（由左至右）：

第一段： H_2O 的蒸發

第二段： SO_3H^+ 的分解

第三段：sPEEK 的分解

同樣的重量百分比之下，能到達較高溫的膜表示其保護、保持水分的能力越強，也代表其對於熱的穩定度較高。



圖（六）TGA 曲線

（五）膜的選擇：

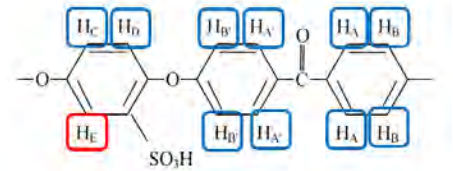
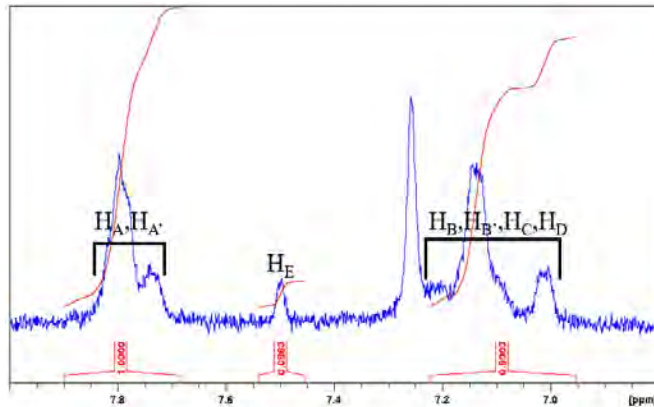
觀察圖〔四〕以及圖〔六〕因為 TGA 曲線的第一段下降與水分有關，所以保水度越高，第一階段剩餘的重量百分比越高。而曲線的第二、三段下降之中，下降的百分比相差不大，推測是因為在此部分實驗之中，我們先固定磺酸化程度（DS）。

鑒於上述實驗的結果以及參考前人研究資料做出推論：雖然 sPEEK-PES 為 7：3 的薄膜在保水度及膨潤率的表現並不是最佳，但是在實際應用上，鈣離子滲透率是較具影響力的指標。

所以我們最終選擇 sPEEK：PES=7：3 的膜，並以不同磺酸化程度之 sPEEK 進行接下來的實驗。

二、製備不同磺酸化程度 (DS) 的 sPEEK :

Determination of the degree of sulfonation (2hr)



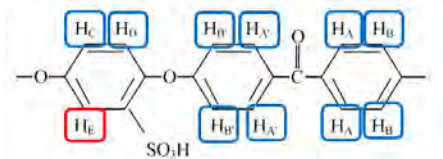
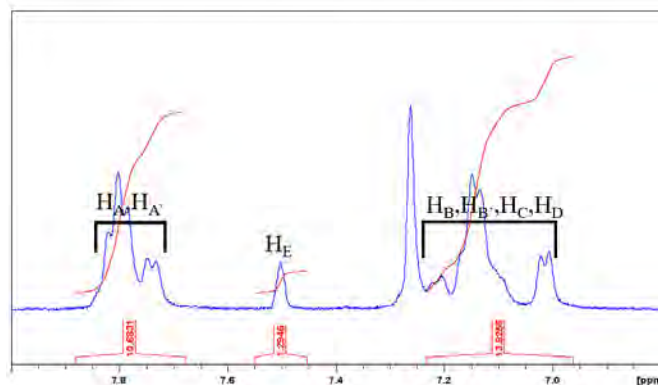
$$\frac{n}{(12-2n)} = \frac{A_{H_E}}{\sum A_{A,A',B,B',C,D}} \quad (0 \leq n \leq 1)$$

$$\frac{n}{(12-2n)} = \frac{0.0863}{1.0000 + 0.9003}$$

$$\Rightarrow n = 0.4996$$

$$DS = n \times 100\% = 49.96\% \doteq 50\%$$

Determination of the degree of sulfonation (2.5hr)



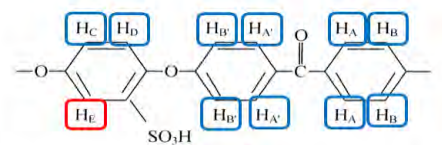
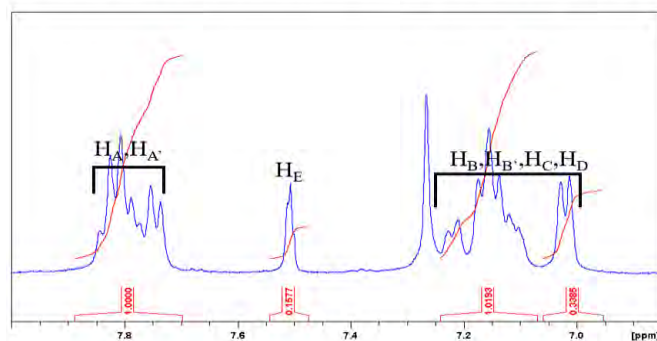
$$\frac{n}{(12-2n)} = \frac{A_{H_E}}{\sum A_{A,A',B,B',C,D}} \quad (0 \leq n \leq 1)$$

$$\frac{n}{(12-2n)} = \frac{1.2946}{10.6831 + 13.9256}$$

$$\Rightarrow n = 0.5712$$

$$DS = n \times 100\% = 57.12\% \doteq 57\%$$

Determination of the degree of sulfonation (3hr)



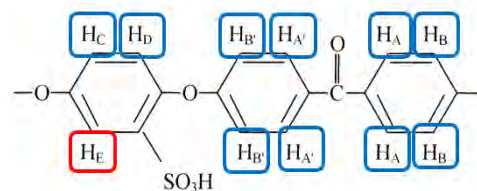
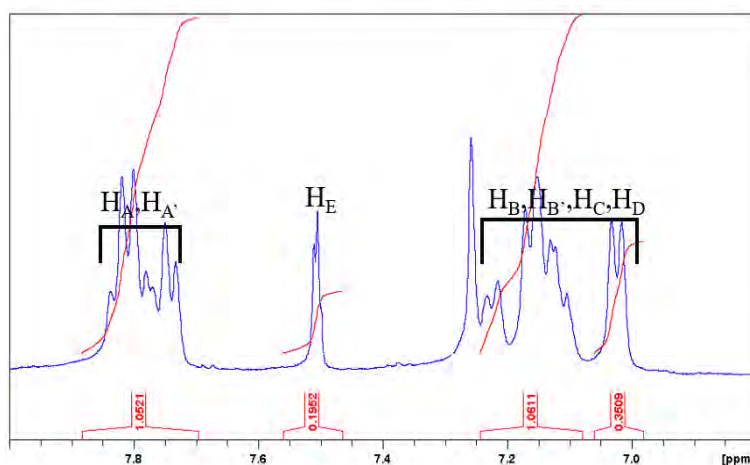
$$\frac{n}{(12-2n)} = \frac{A_{H_E}}{\sum A_{A,A',B,B',C,D}} \quad (0 \leq n \leq 1)$$

$$\frac{n}{(12-2n)} = \frac{0.1577}{1 + 1.0193 + 0.3385}$$

$$\Rightarrow n = 0.7079$$

$$DS = n \times 100\% = 70.79\% \doteq 70.8\%$$

Determination of the degree of sulfonation (3.5hr)



$$\frac{n}{(12 - 2n)} = \frac{A_{H_E}}{\sum A_{A,A',B,B',C,D}} \quad (0 \leq n \leq 1)$$

$$\frac{n}{(12 - 2n)} = \frac{0.1952}{1.0521 + 1.412}$$

$$\Rightarrow n = 0.8206$$

$$DS = n \times 100\% = 82.06\% \div 82\%$$

Synthesis of sulfonated poly(ether ether ketone)



↓ Stir at 60°C for X h

↓ Pour into ice-cold water

↓ Wash with deionized water, dried at 60°C and 110 °C for 2h

SPEEK

X h	Degree of <u>sulfonation</u>
3.5	82%
3	71%
2.5	57%
2	50%

圖（七）製作不同 DS 之 sPEEK 過程

三、比較不同 sPEEK 的磺酸化程度對薄膜的影響：

(一) 滲透率 (Permeability)：

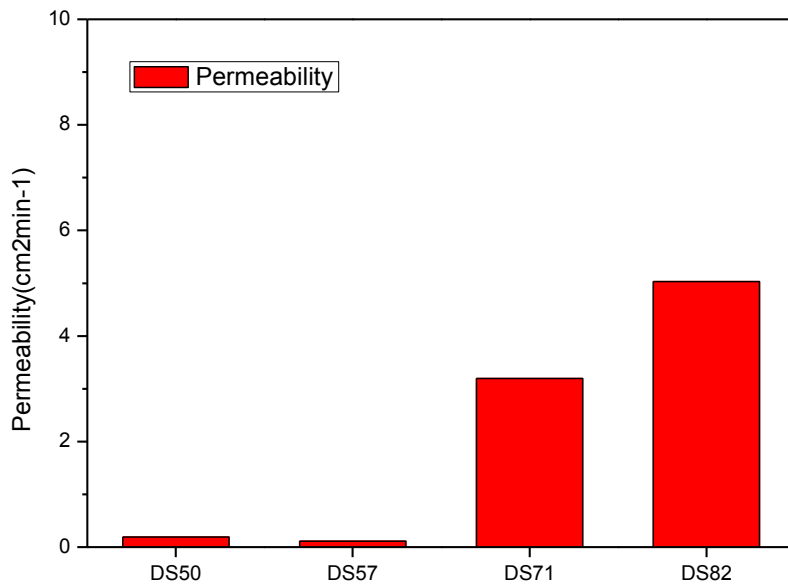


圖 (八) 不同 DS 薄膜的滲透率

DS	滲透率
50	0.19
57	0.11
71	3.15
82	5.03

表 (三)

(二)、保水度 (W.U.) 與膨潤率 (S.R.)：

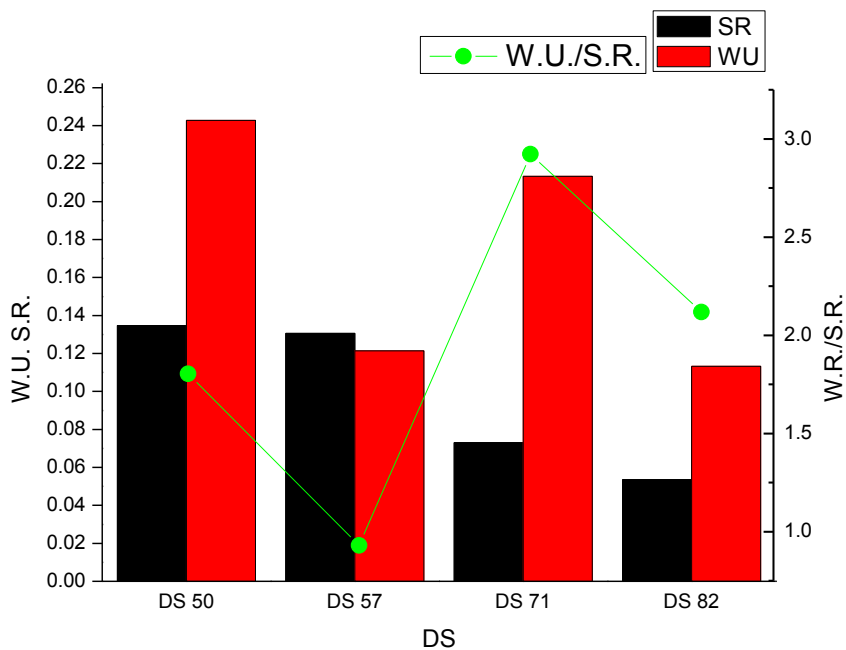


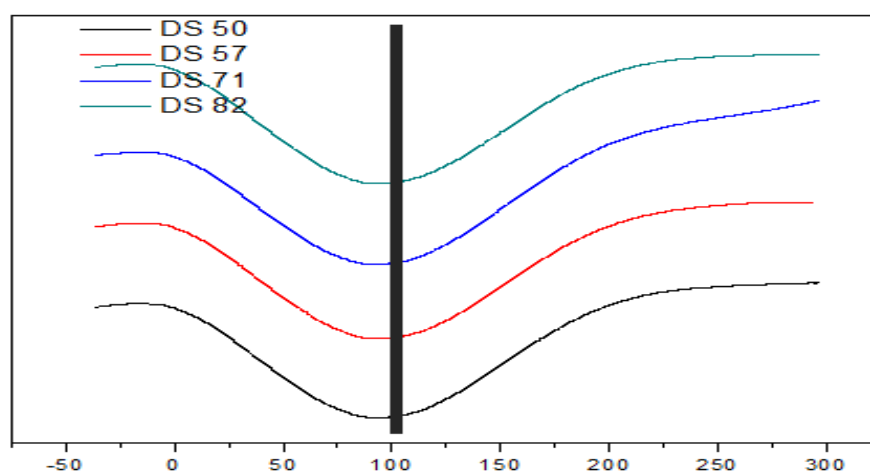
圖 (九) 不同 DS 薄膜 W.U. & S.R.比較

DS	W.U./S.R.
50	1.80
57	0.93
71	2.92
82	2.12

表 (四)

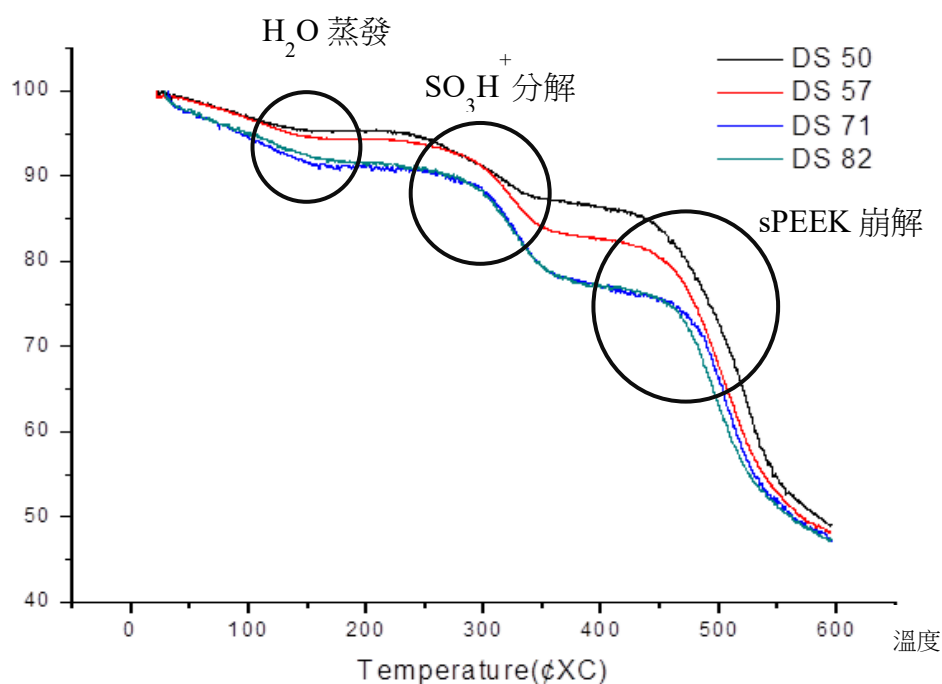
(三) DSC：

DSC 主要是用於觀測膜對於水的親和力，亦即我們前述的物質相容性，由我們的圖中來看，雖然我們的曲線有高有低，但是用一條線由攝氏 100 度切下去，我們可以得知我們的膜對於水的親和力並沒有改變，這是由於我們選擇的膜的比例都相同，所以沒有差別。



圖（十）不同 DS 薄膜的 DSC 曲線

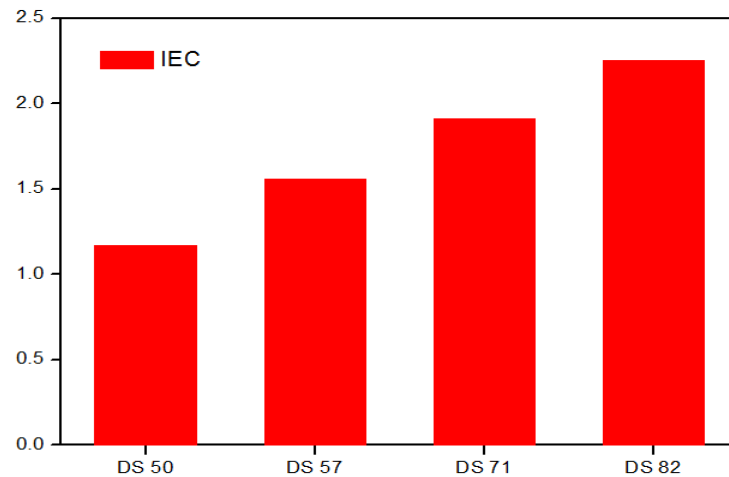
(四) TGA：



圖（十一）不同 DS 薄膜的 TGA 曲線

(五) Ion Exchange Capability (IEC) :

IEC 就是離子交換容量，IEC 的高低是取決於自由離子交換基團的多寡，在這裡就是指磺酸根基團，所以磺酸化程度與預期相同，和 IEC 成正比。



(圖 (十二) 不同 DS 薄膜的 IEC 值的比較

(六) 質子導電度測量 (Proton Conductivity) :

經過儀器測量後得到下圖：圖中顯示出導電度與 DS 成正相關，意即導電度與膜上所帶有的自由離子交換團或是帶電粒子的多寡有關，也就是說應該會與 IEC 有相同趨勢。

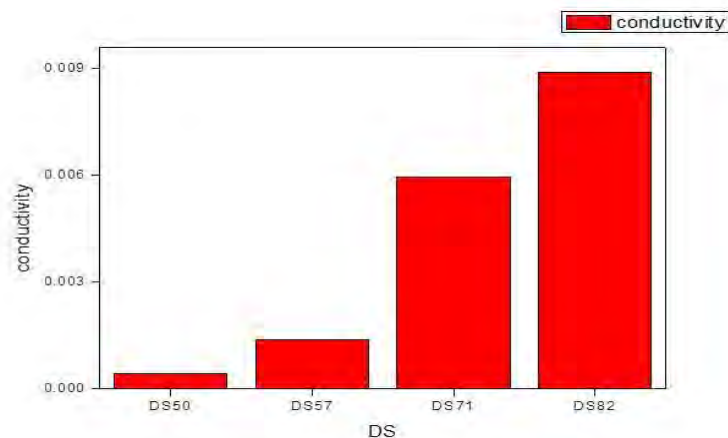
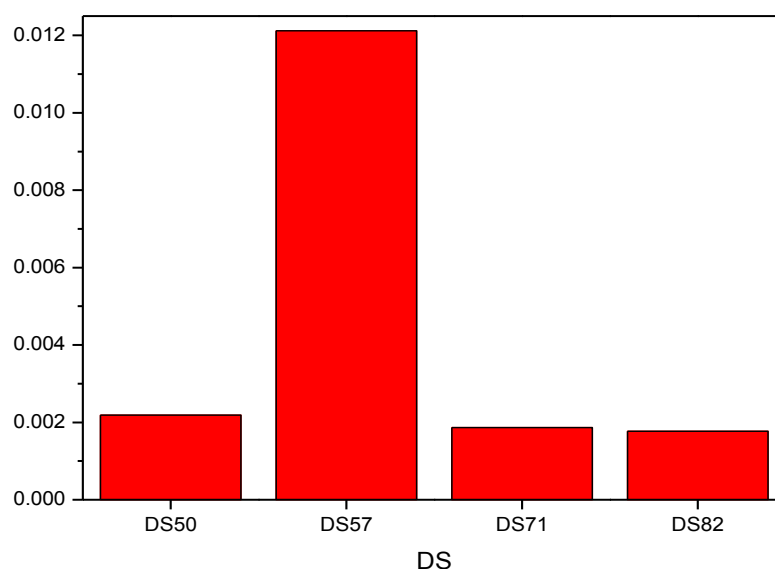


圖 (十三) 不同 DS 程度薄膜的導電度

（七）質子選擇度（Proton Selectivity）：

此數據是將導電度除以滲透率，以其數值大小輔助判斷此膜對質子的選擇程度，做出更精準的判斷。



圖（十四）不同 DS 程度薄膜的質子選擇度

（八）氧化穩定度（Oxide Reliability）：

氧化穩定度測驗主要是將不同磺酸化程度的薄膜浸泡在已知濃度的釩五價溶液之中，浸泡一段時間之後，利用 UV 觀察五價離子還原成四價離子的百分比。百分比越高代表著薄膜容易與五價離子產生氧化還原反應，說明著薄膜的不穩定性。同時我們也測量其重量損失——主要是看膜上基團的損失情形。並探討兩項數據間的關係。

DS	V ⁵⁺ 變成 V ⁴⁺ 的百分比(%)	重量損失(mg)
50	4.584	24.3
57	4.490	29.4
71	5.425	28.8
82	4.724	21.1

表（五）不同 DS 薄膜的氧化穩定度

陸、討論

- 一、根據圖（十）所有相同 sPEEK-PES 比例的膜，DSC 曲線並不會因為 DS 程度的差異而改變其對水的親和力。
- 二、根據圖（十一），可以看出熱穩定性跟 DS 程度似乎成負相關。這是因為磺酸化程度越高，磺酸根基團越多，而磺酸根基團在 250°C 時分解，所以超過 250°C 後重量會大幅下降屬於正常現象。
- 三、根據圖（十二），IEC 值與 DS 程度為正相關，意即可游離的氫離子越多、磺酸根基團的數目越多，導電度上升。
- 四、根據圖（十三），IEC 值與質子導電度呈現正相關一帶電度越高。
- 五、膜的電阻與 DS 呈現負相關。

柒、結論

- 一、sPEEK：PES=7：3 與 DS57 的滲透率最低，適合應用於電池中。
- 二、DS71 的膜之物理性質表現得最穩定、最佳。
- 三、所有相同 sPEEK-PES 比例的膜，DSC 曲線並不會因為 DS 程度的差異而改變其對水的親和力。
- 四、從 TGA 曲線可以看出熱穩定性跟 DS 程度似乎成負相關，DS 50 的膜，其因為熱而分解的溫度較高，可見 DS 50 對於水的穩定度最好。
- 五、IEC 值與 DS 程度為正相關，意即可游離的氫離子越多、磺酸根基團的數目越多，導電度上升，所以導電能力與磺酸根基團的數目確實有相當大的關聯。
- 六、膜的電阻與 DS 呈現負相關，DS 值愈高的膜越不容易影響電池的內電阻。
- 七、觀察 IEC 與質子導電度呈現正相關實驗數值，推測質子以及鈣離子之所以難以穿透的原因可能是因為膜上基團帶有正電荷。

- 八、根據表（五），DS 71 的膜氧化穩定度比較不佳。
- 九、根據圖（十四），DS 50 的膜雖然鈳離子滲透率低，但是因為其導電度低，電阻高而會進而降低質子的穿透，因而不選擇此膜。
- 十、DS57 與 DS 71 的膜，前者有較低的鈳離子滲透率，不易使電解液混和；後者則有較佳的物性，較不易因外在環境的變化而有所改變。但考慮到實際應用以及氧化穩定度，我們選擇 DS 57 的膜為我們最好的膜。不過未來還是要實際應用在電池上面才能做出更進一步的推論。

捌、未來展望

- 一、使用其他種類的高分子材料以及不同 DS 的 sPEEK 製膜進行實驗，以期找出更佳的質子穿透膜。
- 二、將膜外加電場後使帶電粒子排列增進膜的效能。
- 三、實際應用於電池中並量測功率輸出，確實比較出 DS57 與 DS71 的高下。
- 四、未來可以轉向海水濃差電池的模擬實驗—以 $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$ 為電解液分析不同異性電荷離子的穿透程度。

玖、參考文獻

- 一、黃淑玲、李珍燕、薛康琳、游鑫福、彭鈺中、沈郁翔（2012）。陽離子交換型隔離膜之製備與對全鈇液流氧化還原儲能電池之應用。行政院國家科學委員會專題研究計畫（編號：NSC 99-2623-E-239-001-ET），未出版。
- 二、黃柏叡、葉丞竣（2016）。「質道」而行－全鈇液流電池質子交換膜通道改良。中華民國第 56 屆中小學科學展覽會北二區。
- 三、吳漢朗（2006）。燃料電池質子交換膜用磺酸化聚醚醚酮之製備與性質研究。取自 <http://nthur.lib.nthu.edu.tw/handle/987654321/34728>。
- 三、Kyle C.Smith & Rylan Dmello(2016), Na-Ion Desalination(NID)Enabled by Na-Blocking Membranes and Symmetric Na-Intercalation: Porous-Electrode Modeling, USA, Journal of The Electrochemical Society, 163 （3） A530-A539.
- 五、Jinchao Li & Yaping Zhang & Lei Wang （2013）, Preparation and characterization of sulfonated polyimide/TiO₂ composite membrane for vanadium redox flow battery, People's Republic Of China, Springer.
- 六、HL Lin, TL Yu, FH Han （2006） 。 A method for improving ionic conductivity of Nafion membranes and its application to PEMFC 。

【評語】 050203

本作品旨在尋找最佳 sPEEK 混合 PES 比例的薄膜以改善鈳離子與氫離子的滲透能力，進而提高鈳電池效率。此作品在文字撰寫以及語意表達上均佳，若能在相關化學結構與重要官能基上多加說明，則會使該作品更加出色。

作品海報

壹、研究動機

近年來，環境污染日益擴張，使得環保意識日漸成長。不僅如此，在石化能源日漸枯竭的今天，能否找到一個「高效率」卻又「低汙染」的新一代能源，成為了不可避免的議題。現在市面上的蓄電池為鉛酸電池為主，因而有再結晶問題而壽命短，十分不環保，於是我們發現了另一種蓄電池——逆鈳流電池。市面鈳電池的膜多為美國杜邦公司的Nafion®膜，雖然膜穩定度很高、導電度良好，但是其鈳離子滲透的情形也十分嚴重。這促使我們投身研究鈳電池隔膜的改善。

貳、研究目的

- 一、比較不同sPEEK-PES比例下，同一磺酸化程度薄膜物理性質的差異。
- 二、研究不同磺酸化程度（DS）對sPEEK-PES薄膜物、化性的影響，以期使膜更加地穩定。
- 三、以不同DS之sPEEK改變膜之親疏水端的比例，改變其中的離子穿透通道大小，進而降低鈳離子、提升氫質子的穿透能力。
- 四、以不同DS之sPEEK改變膜帶電基團的比例，影響膜對離子的作用力，進而改良鈳離子以及氫質子的穿透能力——電阻大小。
- 五、利用所成薄膜模擬鈳電池相關實驗，綜合探討膜親疏水端的比例、滲透率的差異，以及帶電基團的比例——電阻的差異，並找出適當的膜，探討膜的其餘用途。

參、研究設備與器材

- 一、實驗器材：磁石加熱攪拌器、電子天秤、薄膜滲透裝置、示差掃描量熱卡計（DSC）樣品封裝壓機、烘箱、熱重分析儀（TGA）白金盤、游標卡尺、逆鈳流電池組
- 二、實驗藥品：聚醚砜樹脂（PES）、N-甲基吡咯烷酮（NMP）、聚醚醚酮（PEEK）、磺酸化聚醚醚酮（sPEEK）、氯化鈉、硫酸鎂、氫氧化鈉、98%濃硫酸、硫酸氧鈳（ $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ）
- 三、實驗儀器：熱重分析儀（TGA）、示差掃描量熱卡計（DSC-Q200）、桌上型酸鹼檢測儀（PH 500）、分光光譜儀（UV）、pH計、恆電位儀（型號：PGSTAT204）

肆、研究過程與方法

一、研究過程：(如右所示)

二、方法：

(一) 膨潤率(W.U.)及保水度(S.R.)

算法：

$$\text{S.R.} = \frac{S_{\text{wet}} - S_{\text{dry}}}{S_{\text{dry}}} \times 100\%$$

$$\text{W.U.} = \frac{W_{\text{wet}} - W_{\text{dry}}}{W_{\text{dry}}} \times 100\%$$

(二) 導電度算法：

$$\text{質子導電度}(\sigma) = \frac{\text{膜厚}(L)}{\text{面積}(A) \times \text{阻抗}(R)}$$

(三) TGA、DSC、IEC：由儀器測得

(四) 滲透率(P)∝斜率×膜厚

(五) 質子選擇度算法：

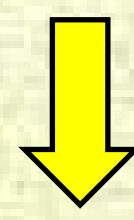
$$\text{質子選擇度} = \frac{\text{質子導電度}(\sigma)}{\text{滲透率}(P)}$$

(六) 庫倫效率(C.E.)

算法：

$$\text{庫倫效率(C.E.)} = \frac{\text{放電電容值}}{\text{充電電容值}}$$

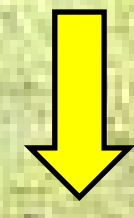
製備不同濃度的
PES-sPEEK薄膜



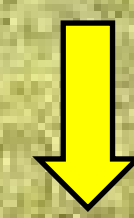
剪取薄膜，測其滲透率、
S.R.、W.U.、TGA、DSC



分析並選取
最佳比例的膜



製備不同磺酸化程度
的PES-sPEEK薄膜



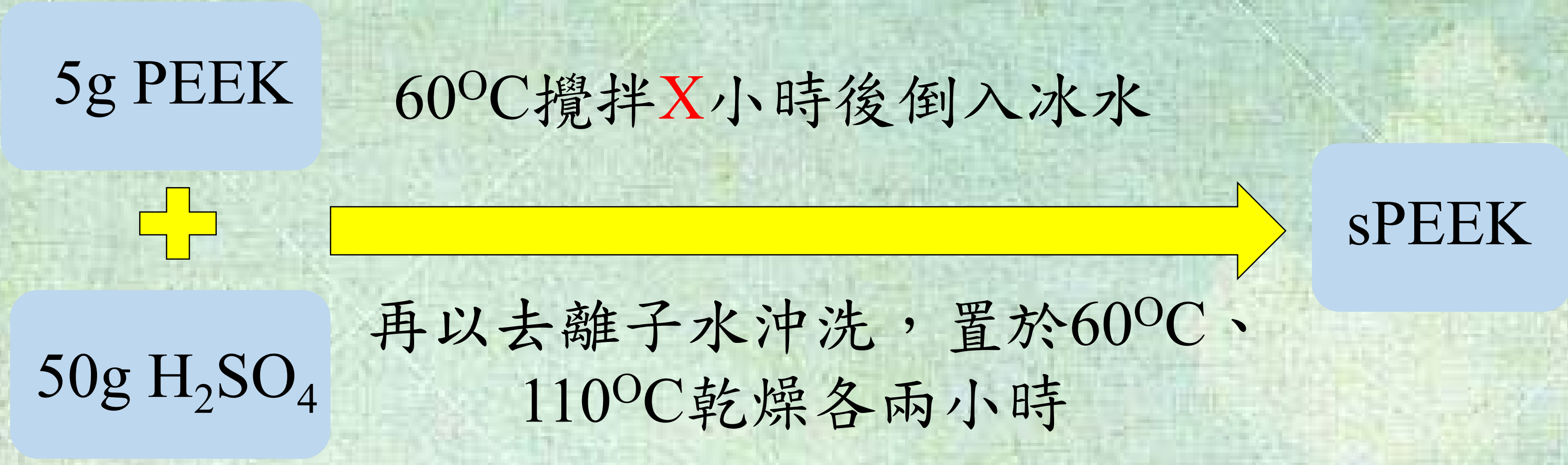
分析並找出不同磺酸化
程度下最符合需求的膜

伍、研究結果

一、分析並選取最佳比例的膜：

根據實驗結果（附於作品說明書內）及參考前人研究資料後，我們最終選擇 sPEEK：PES＝7：3 這個比例來進行後續的實驗。

二、製備不同磺酸化程度（DS）的sPEEK：

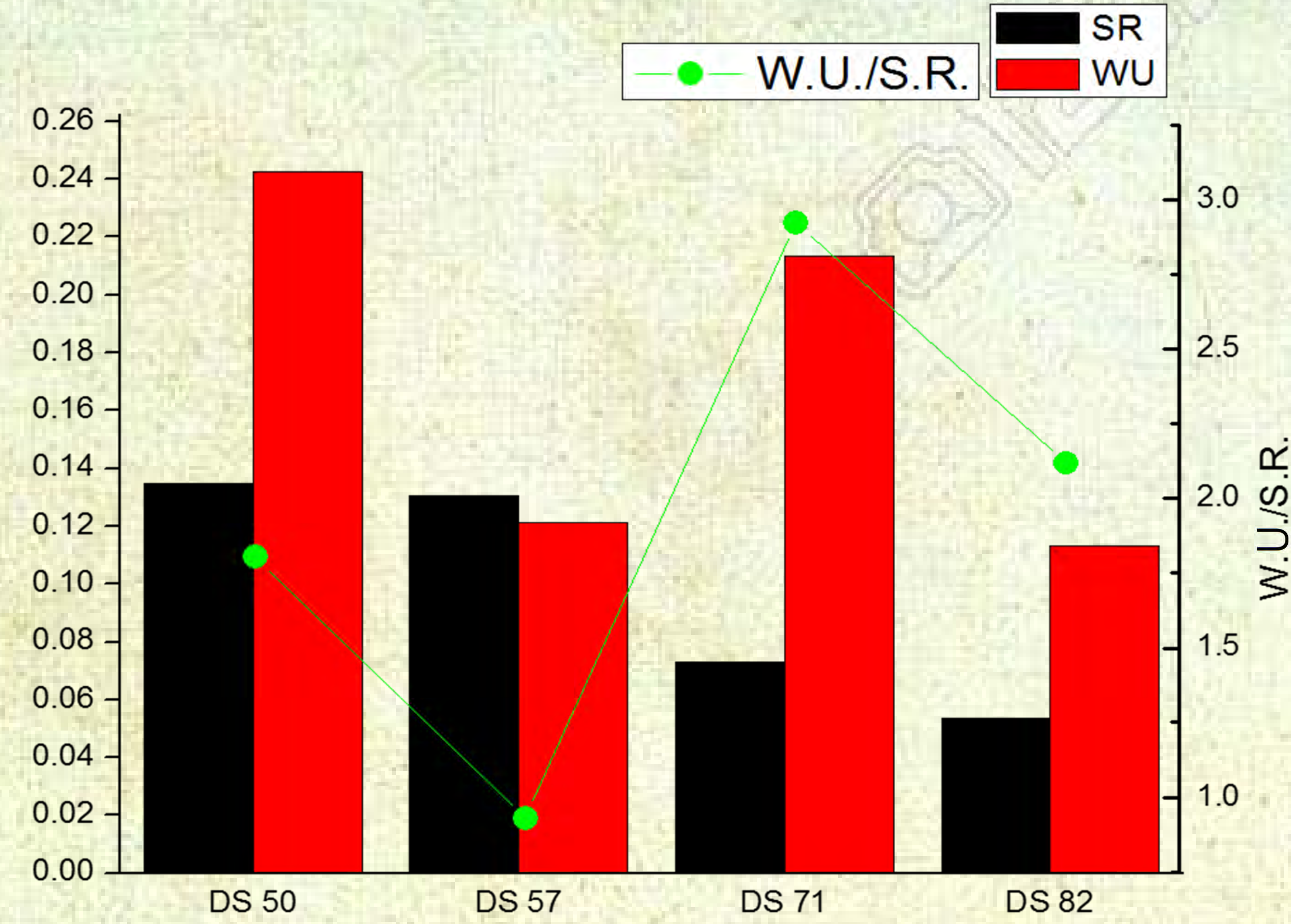


X (h)	Degree of Sulfonation (DS)
3.5	82%
3	71%
2.5	57%
2	50%

三、測量不同磺酸化程度（DS）的PES-sPEEK薄膜性質：

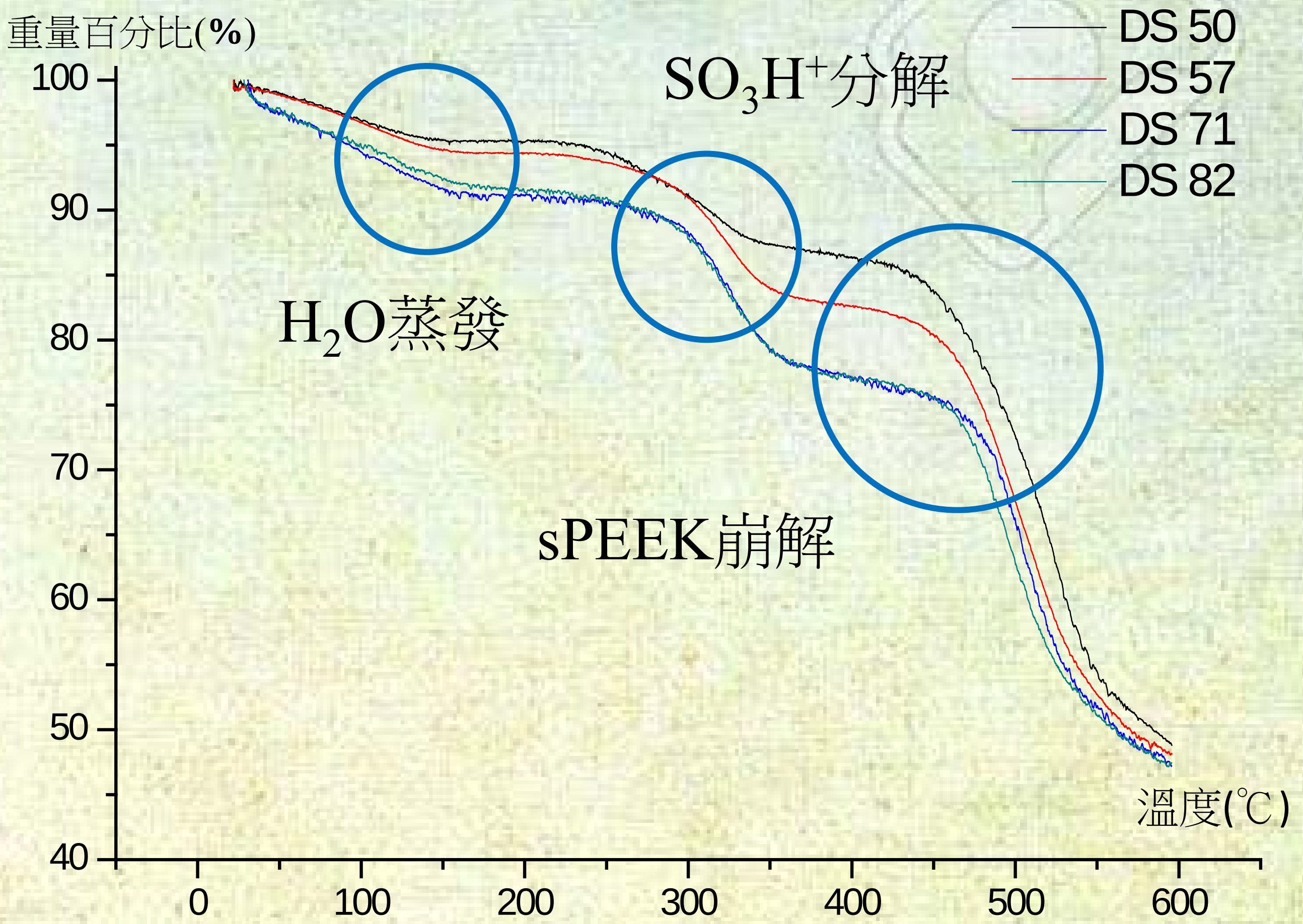
（一）保水度（W.U.） & 澎潤率（S.R.）：

- (1) S.R.隨DS上升而下降
- (2) W.U./S.R.以DS 71最大

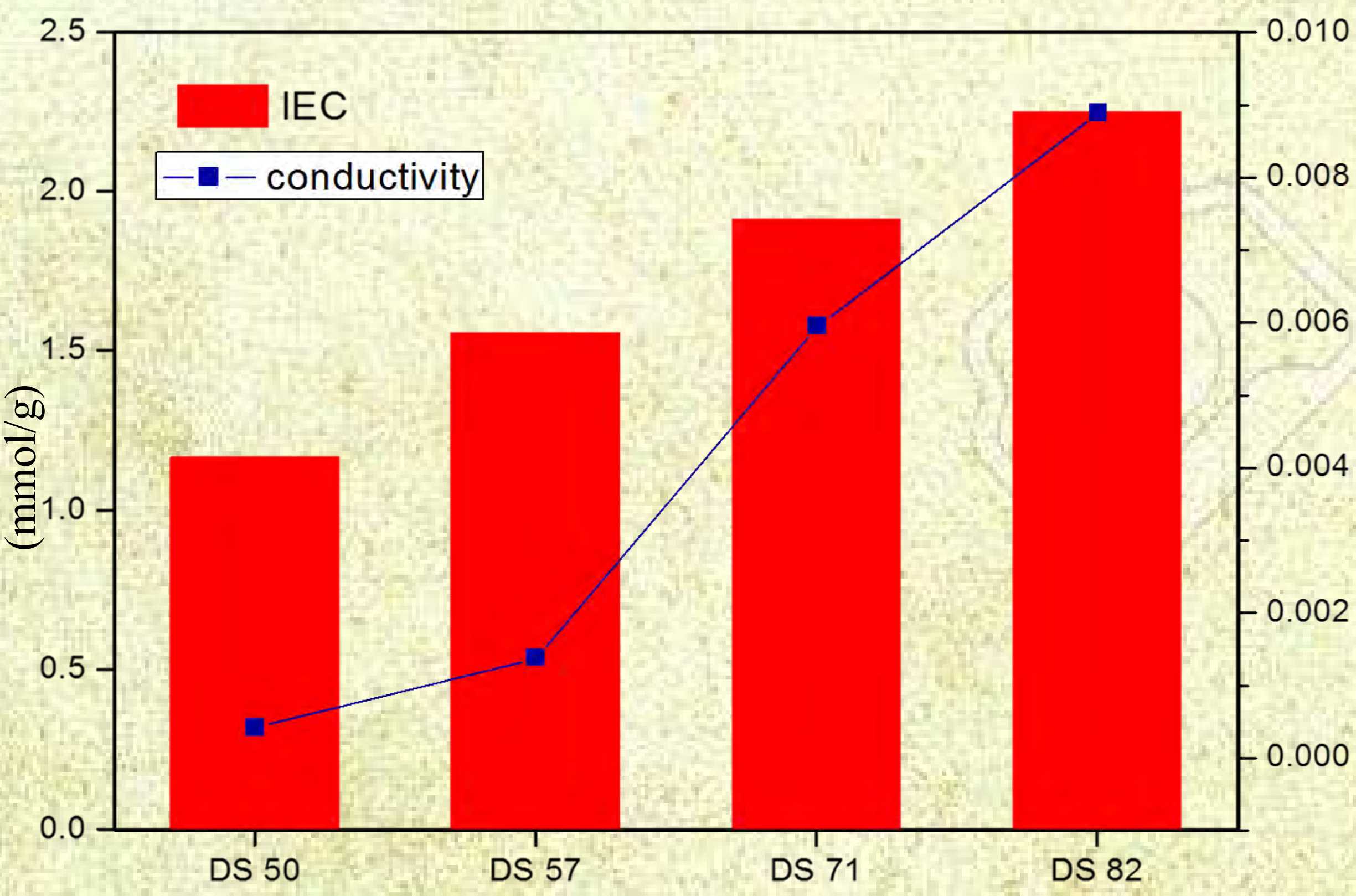


（二）TGA曲線：

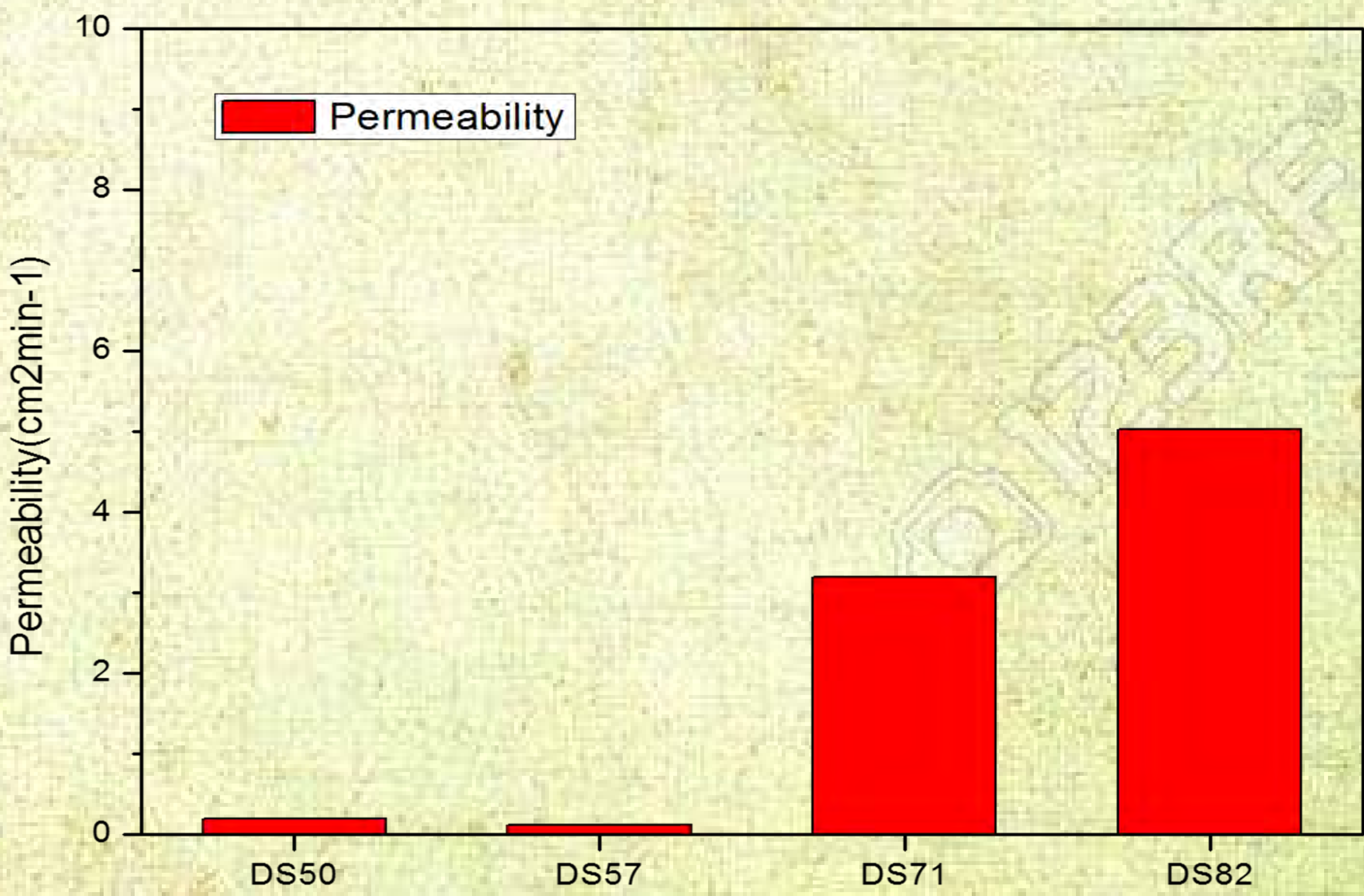
- (1) TGA主要是看膜對於熱的穩定性
- (2) 同溫下重量百分比越高，膜越穩定



（三）離子交換容量（IEC）、質子導電度：



（四）鈣離子滲透率（Permeability）：



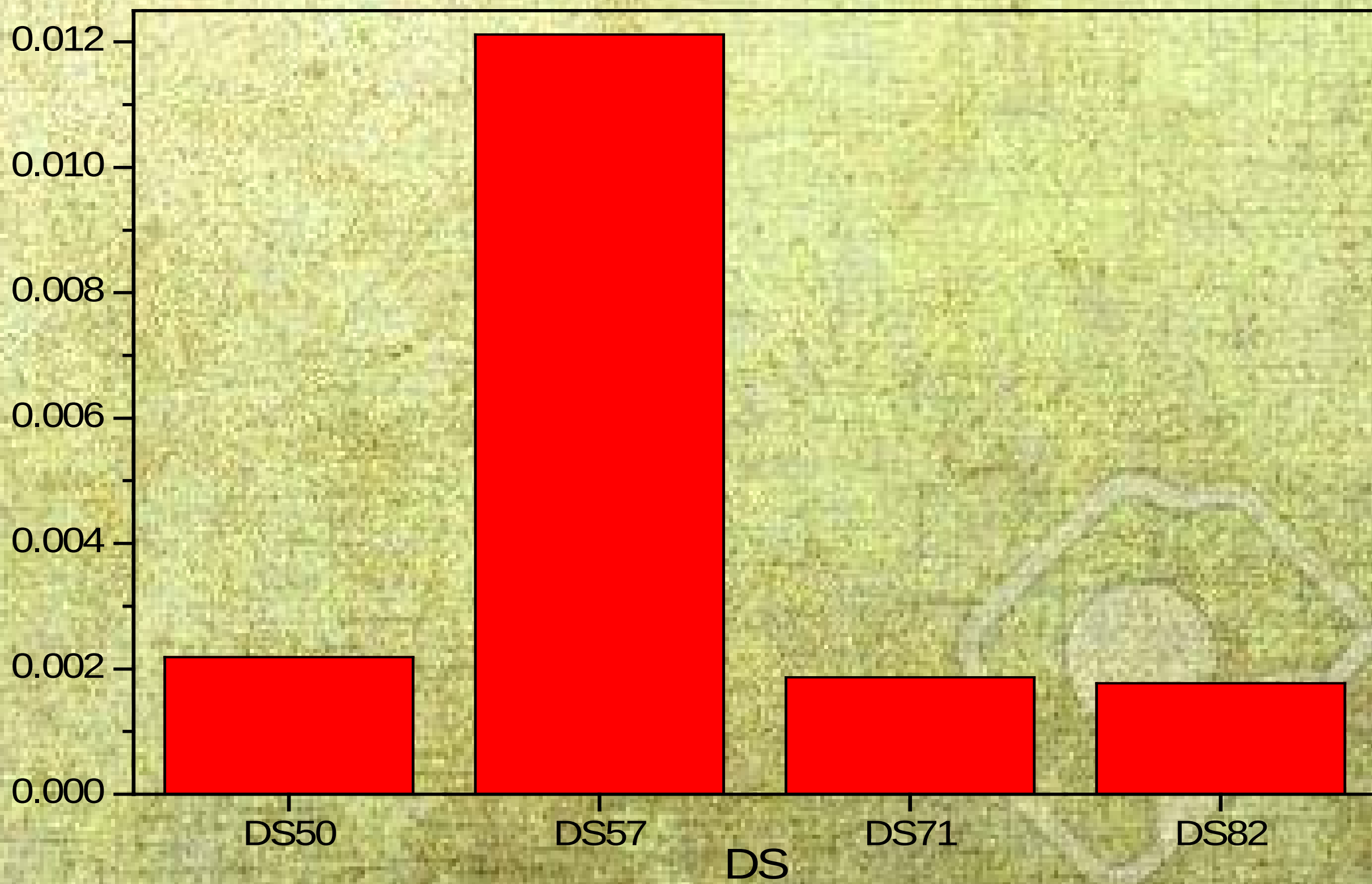
• 「IEC」及「質子導電度」和「DS」成正相關

（五）氧化穩定度：

DS	V ⁵⁺ 變成V ⁴⁺ 的比例 (%)	重量損失 (mg)
50	4.584	24.3
57	4.490	29.4
71	5.425	28.8
82	4.724	21.1

• DS71之氧化穩定度最差，但差異不大

（六）質子選擇度：



• DS57之質子選擇度最佳

四、電池實際應用：計算庫倫效率、伏特效率、能量效率

◀ / %	庫倫效率 C.E.	伏特效率 V.E.	能量效率 E.E.
N117	64.07	63.15	40.46
DS57	61.46	50.52	31.05
DS71	68.34	50.59	34.57

- 市售Nafion®、DS57、DS71的比較：
- 與預期的結果不同，DS57的C.E.較低，推測是氫離子也不易穿透。
 - 能量效率仍無法匹敵市售的Nafion®，有改良的空間。
 - 在測試的過程中發現電池壽命不長，未來也可往此方向發展。

陸、討論

- 一、所有相同sPEEK-PES比例的膜，DSC曲線相同，對水的親和力不變。
- 二、熱穩定性跟DS成負相關。磺酸化程度越高，磺酸根越多，而磺酸根會在250℃時分解。所以超過250℃後重量會大幅下降。
- 三、IEC值與DS為正相關。即磺酸根基團的數目、可游離的氫離子越多，故導電度上升。
- 四、膜的電阻與DS呈現負相關。

柒、結論

- 一、相同sPEEK-PES比例的膜，DSC曲線無變化，對水的親和力不變。
- 二、DS 50 的膜雖然鈳離子滲透率低，但是因為其導電度低、電阻高而進一步降低質子的穿透，因而不選擇此膜。
- 三、從TGA曲線可以看出熱穩定性跟DS成負相關，DS 50的膜，因其熱分解的溫度較高，可見DS 50對於水的穩定度最好。
- 四、DS愈高，磺酸根基團的數目、可游離的氫離子越多，故與導電度、IEC呈正相關，所以導電能力與磺酸根基團的數目有相當大的關聯。
- 五、膜的電阻與DS呈負相關，故使用DS愈高的膜，電池的內電阻愈低。
- 六、觀察IEC與質子導電度呈現正相關實驗數值，推測質子以及鈳離子之所以難以穿透的原因可能是因為膜上基團帶有正電荷。
- 七、綜合而言，DS 71的膜之物理性質表現得最穩定、最佳。
- 八、sPEEK：PES＝7：3且DS 71的膜最適合應用於電池中，但仍需改良。

捌、未來展望

- 一、使用其他種類的高分子材料以及不同DS的sPEEK製膜進行實驗，找出更佳的質子穿透膜。
- 二、將膜外加電場後使帶電粒子排列增進膜的效能。
- 三、未來可以轉向海水濃差電池的模擬實驗—以NaCl（aq）為電解液，分析不同異性電荷離子的穿透程度。

玖、參考文獻

一、黃淑玲、李珍燕、薛康琳、游鑫福、彭鈺中、沈郁翔（2012）。陽離子交換型隔離膜之製備與對全鈳液流氧化還原儲能電池之應用。行政院國家科學委員會專題研究計畫（編號：NSC 99-2623-E-239-001-ET），未出版。

二、黃柏叡、葉丞竣（2016）。「質道」而行—全鈳液流電池質子交換膜 通道改良。中華民國第56屆中小學科學展覽會北二區。

三、吳漢朗（2006）。燃料電池質子交換膜用磺酸化聚醚醚酮之製備與性質研究。

四、Kyle C.Smith & Rylan Dmello（2016），Na-Ion Desalination（NID）Enabled by Na-Blocking Membranes and Symmetric Na-Intercalation: Porous-Electrode Modeling,USA, Journal of The Electrochemical Society, 163（3）A530-A539.

五、Jinchao Li & Yaping Zhang & Lei Wang（2013），Preparation and characterization of sulfonated polyimide/TiO₂ composite membrane for vanadium redox flow battery, People's Republic Of China, Springer.

六、HL Lin, TL Yu, FH Han（2006）。A method for improving ionic conductivity of Nafion membranes and its application to PEMFC。