

中華民國第 65 屆中小學科學展覽會

作品說明書

高級中等學校組 環境學科

佳作

052604

「滲」機「薄膜」——探討鐵鈷鎳氧化物在滲透
蒸發薄膜上的效果

學校名稱： 國立中興大學附屬高級中學

作者：	指導老師：
高二 黃啟閎	施子方
高二 許恩睿	游宗憲
高二 陳治宏	

關鍵詞： 金屬氧化物、滲透蒸發薄膜

摘要

本研究利用合成三種金屬氧化物 Fe_3O_4 、 Co_3O_4 、 NiO ，藉由改變摻入海藻酸鈉薄膜的比例以提升四氫呋喃(THF)去除率。先改變海藻酸鈉比例進行實驗，得到 3 wt%的海藻酸鈉為最佳薄膜條件。再合成三種顆粒並鑑定顆粒特性。再將顆粒摻入海藻酸鈉薄膜，鑑定薄膜的親水性。又以 90 wt% 的 THF 為有機染料進行滲透蒸發實驗，改變時間後，選定 6 小時為實驗的控制時間。接著用摻入不同氧化物的薄膜進行滲透蒸發，探討何者除去 THF 的效果最佳。當中以 $\text{Alg}/1\%\text{Co}_3\text{O}_4$ 的效果最佳，可產出純度 99.96% 的水。另將 $\text{Alg}/1\%\text{Co}_3\text{O}_4$ 進行以異丙醇和乙酸乙酯為有機染料的實驗，同樣有不錯的效果。

壹、研究動機

四氫呋喃(THF)是一種重要的有機溶劑，它被廣泛應用於製藥、塗料、塑膠、電子與化工產業。然而，THF 廢水處理一直是一大挑戰，因為它具有高揮發性、難生物降解，且傳統的水處理技術(如沉澱、生物降解)對 THF 無效。此外，THF 容易與水形成共沸混合物，使得傳統蒸餾法的能耗較高，且分離效率不佳。為了解決這一問題，我們選擇利用滲透蒸發，它作為一種高效節能的分離技術，能夠選擇性地去除 THF，並且不受共沸影響，適合應用於 THF 廢水回收。透過滲透蒸發不僅可以幫助化工與製藥工業降低 THF 廢水污染，同時還能提高 THF 的回收率，減少溶劑浪費、降低生產成本，並符合綠色環保趨勢。這樣的技術發展不僅能減輕 THF 廢水對環境的衝擊，還能為企業提供經濟效益，使其成為未來產業升級的重要方向。

貳、研究目的

- 一、找出製作不同比例海藻酸鈉薄膜在滲透蒸發的最佳條件。
- 二、找出海藻酸鈉薄膜在操作不同時間下滲透蒸發的最佳條件。
- 三、將三種金屬氧化物顆粒和以不同比例摻入的薄膜進行儀器分析(SEM、BET、FTIR、DS、WCA、DLS)並探討金屬氧化物不同性質在滲透蒸發中對 THF 脫水的影響。
- 四、比較 Fe_3O_4 顆粒以不同濃度摻入薄膜在滲透蒸發中對 THF 脫水的影響。
- 五、比較 Co_3O_4 顆粒以不同濃度摻入薄膜在滲透蒸發中對 THF 脫水的影響。
- 六、比較 NiO 顆粒以不同濃度摻入薄膜在滲透蒸發中對 THF 脫水的影響。
- 七、比較不同三種金屬氧化物顆粒合成之薄膜在滲透蒸發中對 THF 脫水的影響。
- 八、探討 $\text{Alg}/1\%\text{Co}_3\text{O}_4$ 在滲透蒸發中對 EA、IPA 脫水的影響。

參、研究設備及器材

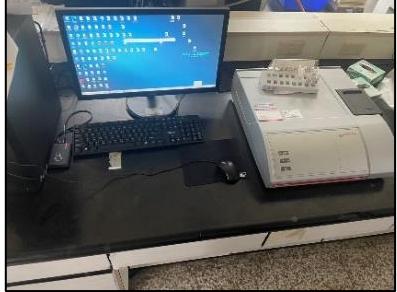
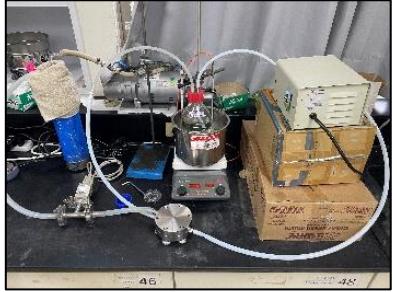
一、研究藥品

表 3-1

$(C_6H_7O_6Na)_n$	海藻酸鈉	$(CH_2)_4O$	四氫呋喃(THF)
$CaCl_2$	氯化鈣	$Fe_3O_4 \cdot 6H_2O$	六水四氧化三鐵
$K_3[Co(CN)_6]_2$	鈷氫化鉀	$NaC_{12}H_{25}SO_4$	十二烷基硫酸鈉
$(CH_3COO)_2Co \cdot 4H_2O$	四水合醋酸鈷	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	六水合氯化镍
PVP	聚乙稀吡咯烷酮	$(NH_2)_2CO$	尿素
$NaCH_3COOH$	乙酸鈉	HOC_2H_4OH	乙二醇

二、研究器材

燒杯、量筒、閃爍瓶、血清瓶、容量瓶、滴管、電子天平、刮勺、磁性攪拌子、磁力加熱攪拌器、秤量紙、烘箱、離心機、刮刀、玻璃板、冷凝管、PVDF、PET、液態氮、蠕動幫浦、抽真空幫浦、滲透蒸發裝置、傅立葉轉換紅外光譜 FTIR、掃描式電子顯微鏡 SEM、表面積與孔隙度分析儀 BET、動態光散射儀 DLS、接觸角測量儀 WCA

		
圖 3-1 傅立葉轉換紅外光譜 FTIR	圖 3-2 掃描式電子顯微鏡 SEM	圖 3-3 動態光散射儀 DLS
		
圖 3-4 接觸角測量 WCA	圖 3-5 表面積與孔隙度分析儀 BET	圖 3-6 滲透蒸發裝置

肆、研究過程與方法

一、研究架構圖

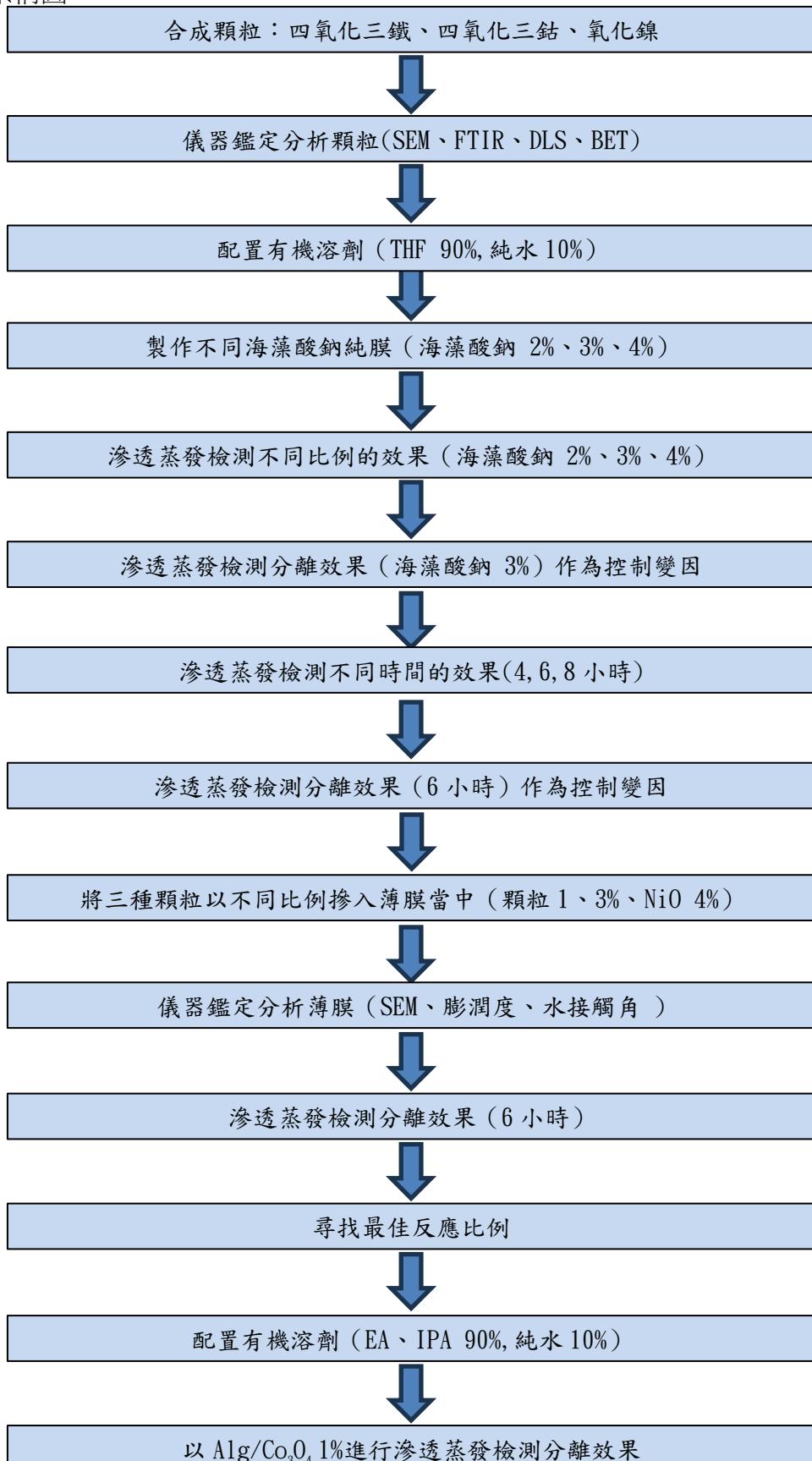
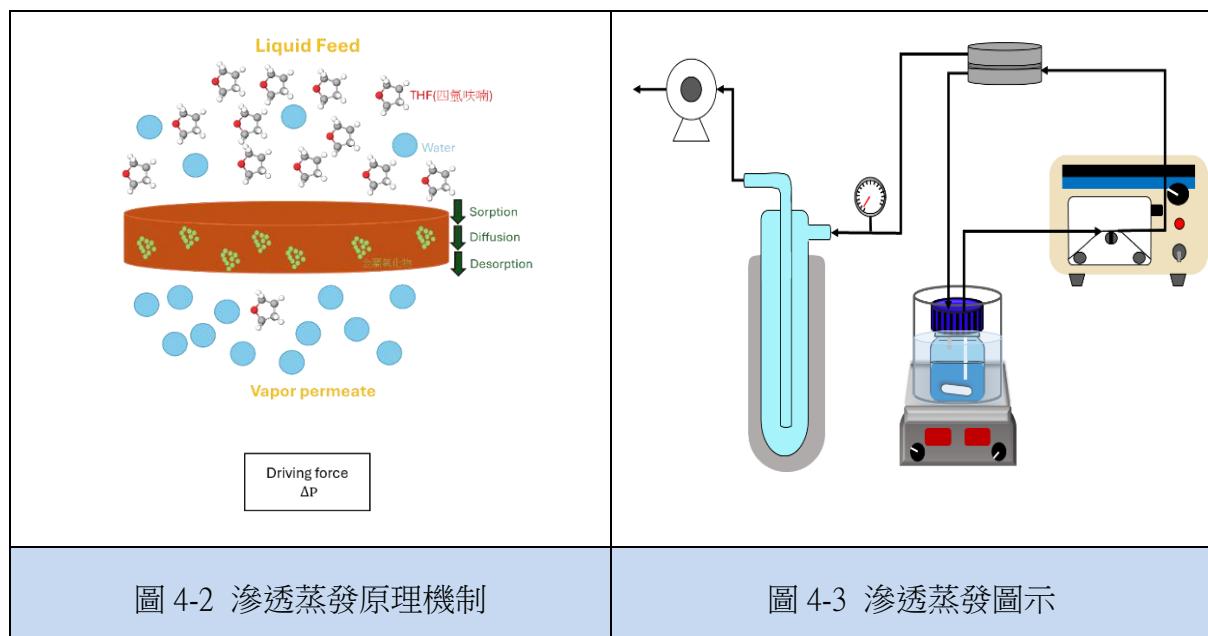


圖 4-1 研究架構圖

二、研究原理

(一)滲透蒸發原理

1. 進料溶液與薄膜的親和性差異，造成進料物種溶解速率的不同，使其有選擇性地進入薄膜內，此階段由吸附作為主導。
2. 薄膜內因不同物質對薄膜有不同親和性、或是形狀尺寸的差異，造成物質在薄膜內擴散速率不同，此階段由擴散作為主導。
3. 由於下游端維持高度真空狀態，促使透過物質汽化脫附薄膜，此階段由脫附作為主導。



滲透蒸發效能通常以通量(Flux, J)及分離因子(separation factor)來評斷

滲透通量計算方法：

$$J = \frac{W}{A \cdot t}$$

W：滲透端溶液重量 (kg)；A：模組之有效面積 (m^2)；t：實驗時間 (h)

因通量會因膜厚之質傳阻力造成影響，故需再正規化(我們正規化到 $1\ \mu m$)迴歸成正規化總滲透通量(J_N)以利比較。正規化計算如下式：

$$J_N = \frac{J}{1(\mu m)} * L$$

L_m ：薄膜厚度；J：滲透通量($kg\ m^{-2}\ h^{-1}$)

滲透蒸發分離因子(separation factor)計算如下：

$$\alpha_{PV} = \frac{Y_{Water}/Y_{Org}}{X_{Water}/X_{Org}}$$

滲透蒸發分離因子；X：進料端重量分率；Y：滲透端重量分率

(二)有機溶劑的性質

四氫呋喃(THF)是一種非質子溶劑，缺乏酸性質子並且為極性的溶劑，這種溶劑不含有羥基和氨基，不作為質子給體。對極性及非極性物質有良好溶解能力。THF 是廣泛用於有機合成的重要溶劑，其工業所生產出的為 THF-水混合物因此需要提純，並 THF-水混合物具共沸混合物。

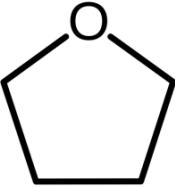
有機溶劑 性質	四氫呋喃
結構式	
分子式	$(CH_2)_4O$

圖 4-4

(三)混和基質薄膜

下表 4-1 統整出高分子材料以及無機材料在運用上的優缺點，若是將二者混合在一起，可以截長補短達到最佳效用。而我們的高分子材料使用海藻酸，無機材料則是使用沒有人用於滲透蒸發的 Co_3O_4 和 NiO ，不過因常將鐵鈷鎳三者放在一起做比較，故也將 Fe_3O_4 納入實驗。

表 4-1 混和基質薄膜優缺點

高分子材料	無機材料
成本低	通量大
製作方法簡單	使用壽命長
可塑性佳	耐化學腐蝕
壽命短	製作成本昂貴
不耐化學腐蝕	硬度太高難以加工

三、實驗步驟

(一)製作不同金屬氧化物

1. 四氧化三鐵(水熱法)

- (1) 準備 $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1.5 g、PVP 1 g、 NaCH_3COOH 2 g、乙二醇 30 mL
- (2) 將 $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、PVP、 NaCH_3COOH 加入乙二醇
- (3) 均勻攪拌溶液兩小時確保所有材料完全溶解
- (4) 將溶液倒入鐵氟龍，裝入高壓釜
- (5) 鎖緊螺絲後，放入高溫爐，反應 200°C 8 h，設定每小時升溫 100°C
- (6) 將產物取出，倒入離心管後加入乙醇，9000 rpm 10 min 反覆離心 4 次
- (7) 去除管內上層溶液，將離心管用鋁箔紙包覆後戳洞，放入烘箱 50°C 24 h
- (8) 收集粉末

2. 四氧化三鈷(沉澱法)

- (1) 將 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 18.7 mg 加入 DI-water 10 mL 配置成粉紅透明溶液(溶液 A)
- (2) 將 $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ 16.6 mg 和 PVP 10 g 溶解在 H_2O 10 mL 配置成溶液 B
- (3) 將溶液 A 用滴定管緩慢滴入溶液 B，過程中不斷攪拌，形成粉紅色膠體溶液
- (4) 滴完全部溶液 A 後繼續攪拌 10 min
- (5) 將混和物靜置室溫中反應 24 h
- (6) 將混和物倒入離心管後加入 DI-water，9000 rpm 10 min 反覆離心 4 次
- (7) 去除管內上層溶液，將離心管用鋁箔紙包覆後戳洞，放入烘箱 50°C 24 h
- (8) 收集粉末並放入坩堝，將坩堝放入高溫爐，反應 400°C 1 h，設定每小時升溫 100°C
- (9) 收集產物

3. 氧化鎳(自組裝法)

- (1) 將 2.5 g $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、6.0 g $\text{NaCl}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$ 、19 g $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ 和 11.25 g DI-water 加入血清瓶中
- (2) 在室溫下攪拌 2 h
- (3) 放入 80°C 烘箱反應 6 h
- (4) 反應完取出冷卻
- (5) 使用離心機離心 4 次每次 10 min (轉速 9000 rpm)
- (6) 離心完放入 50°C 烘箱 24 h 烘乾
- (7) 收集粉末並放入坩堝，將坩堝放入高溫爐，反應 350°C 5 h，設定每小時升溫

300°C

(8) 收集顆粒

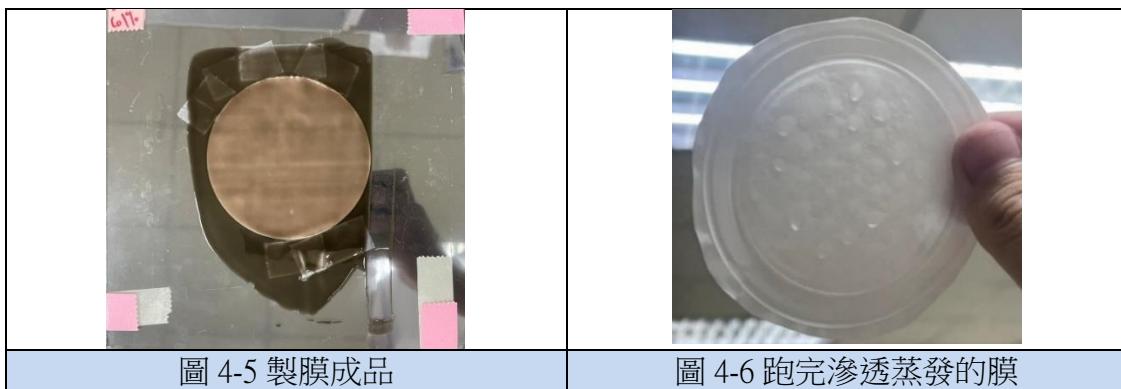
(二) 製作不同薄膜並操作不同滲透蒸發實驗

1. 海藻酸純膜 Alg (2%、3%、4%)

- (1) 準備 ((C₆H₇O₆Na)_n 0.2g、0.3 g、0.4g、DI-water 9.7 g)
- (2) 將海藻酸鈉加入水中，並且加入磁石
- (3) 磁石攪拌 24 h 確保完全溶解(45°C，80 rpm)
- (4) 將磁石取出，放入超音波震盪器讓氣泡消失
- (5) 將 PET 黏在玻璃板上，再將 PVDF(0.22 μm)黏在 PET 上
- (6) 將鑄膜液倒在 PET 上
- (7) 等速均勻用刮刀將鑄模液刮在 PVDF 上
- (8) 放至烘箱(50°C，24 h)
- (9) 配置氯化鈣溶液(CaCl₂ 27.7 g，500 mL，0.5 M)
- (10) 將薄膜連同 PVDF 一起割下，放入溶液當中交聯 30 分鐘
- (11) 每隔 15 min 換水一次，直到導電度小於 2 μs
- (12) 取出後保存收好

2. 測試不同比例海藻酸鈉的滲透蒸發(2%、3%、4%)

- (1) 準備不同比例海藻酸鈉薄膜並裁切成適當大小
- (2) 利用純水沖洗表面並薄膜放置在儀器當中
- (3) 將有機溶劑放入裝水鋼鍋中隔水加熱和攪拌(30°C，120 rpm)
- (4) 接通蠕動幫浦讓液體能通過薄膜
- (5) 準備冷凝管接上抽真空幫浦
- (6) 逐漸將冷凝管抽真空
- (7) 在放置冷凝管的保溫瓶中倒入液態氮
- (8) 實驗結束後將真空抽氣關閉
- (9) 配製 retentate(THF 溶液 0.3 g、H₂O 19.7 g)
- (10) 讓冷凝管退冰
- (11) 將冷凝管中液體倒入瓶中作為 permeate
- (12) 利用 HPLC 分析 retentate 將 THF 溶液補水校正至 90 wt%
- (13) 利用 HPLC 分析 permeate 實驗數據、成果
- (14) 找出最佳反應海藻酸鈉比例



3. 摻入 1%、3%金屬氧化物、4% NiO 海藻酸鈉薄膜
 - (1) 準備 $(C_6H_7O_6Na)_n$ 0.3 g、金屬氧化物 0.003 g、0.009 g
 - (2) 將金屬氧化物 0.003 g、0.009 g、NiO 0.012 g 放入閃爍瓶，加 DI-water 到 9.7 g
 - (3) 將閃爍瓶放入超音波震盪機直到金屬氧化物震開均勻分散於水中
 - (4) 海藻酸鈉加入閃爍瓶，並且加入磁石
 - (5) 磁石攪拌 24 h 確保完全溶解(45°C，80 rpm)
 - (6) 將磁石取出，放入超音波震盪器讓氣泡消失
 - (7) 將 PET 黏在玻璃板上，再將 PVDF(0.22 μm)黏在 PET 上
 - (8) 將鑄膜液倒在 PET 上
 - (9) 等速均勻用刮刀將鑄模液刮在 PVDF 上
 - (10) 放置烘箱(50°C，24 h)
 - (11) 配置氯化鈣溶液(CaCl₂ 27.7 g，500 mL，0.5 M)
 - (12) 將薄膜連同 PVDF 一起割下，放入溶液當中交聯 30 分鐘
 - (13) 每隔 15 min 換水一次，直到導電度小於 2 μs
 - (14) 取出後保存收好
4. 配製有機溶劑(90 wt%)
 - (1) 準備四氫呋喃 900 g(THF 90%)、DI-water 100 g(water 10%)
 - (2) 加入磁石並測量空重並紀錄
 - (3) 加入液體測量總重並記錄
5. 測試不同時間的滲透蒸發(4、6、8 h)

將 3 wt% 海藻酸鈉薄膜改變操作時間，步驟如上述 2.
6. 利用不同比例的薄膜進行實驗(金屬氧化物 1%、3%、NiO 4%)

將純膜(Alg)換成摻雜不同比例金屬氧化物的薄膜，步驟如上述 2.
7. 利用不同溶劑進行實驗(EA、IPA 90%)

將純膜(Alg)換成 Alg/3%Co₃O₄，並將有機溶劑替換成 EA、IPA 90%，步驟如上述 2

伍、研究結果與討論

一、儀器分析

(一) 顆粒鑑定

1. SEM-掃描式電子顯微鏡

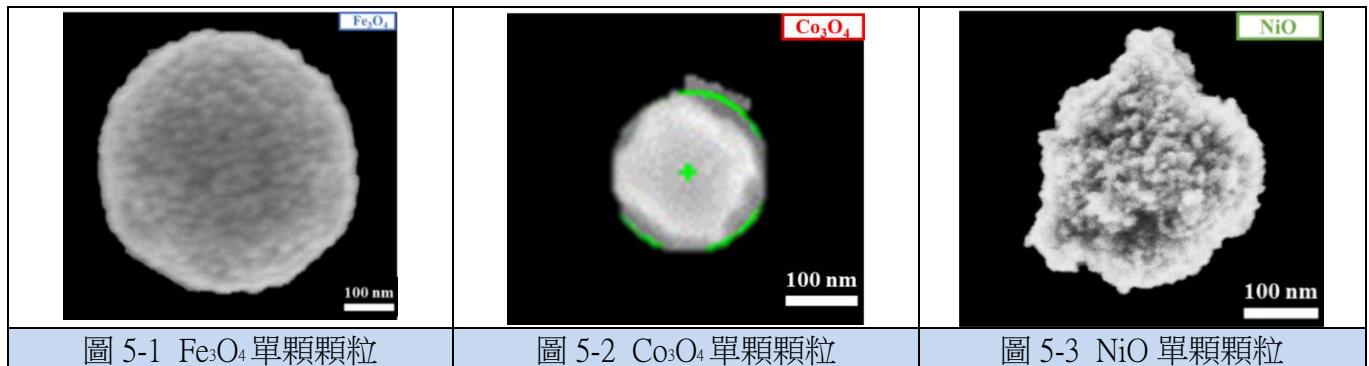
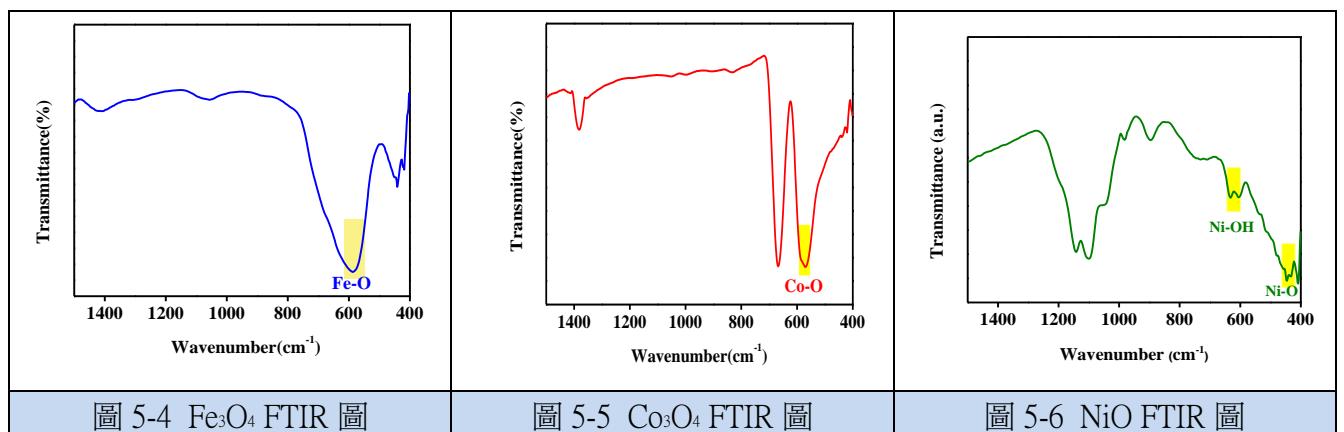


圖 5-1~5-3 為 SEM 鑑定的電子顯微鏡圖可觀察到三種顆粒皆為多孔形狀，在滲透蒸發中可提升對水的選擇率，由於 Fe_3O_4 顆粒運用水熱法製成，導致 Fe_3O_4 顆粒較為圓整，且 Fe_3O_4 顆粒直徑大小約為 570 nm； Co_3O_4 顆粒運用沉澱法製成，所以 Co_3O_4 顆粒表面較不平整，顆粒直徑大小約為 200 nm 左右； NiO 顆粒運用自組成法合成，顆粒體積較為相近，但表面不平整，顆粒直徑大小大約為 350 nm。

2. FTIR-測定顆粒官能基



(1) 圖 5-4 可以發現，Fe-O鍵會在波數 $500\sim600\text{ cm}^{-1}$ 之間產生特徵峰，此數值可以對應文獻一所記載的當添加 Fe_3O_4 時，會比未添加 Fe_3O_4 時多出一個特徵峰值是

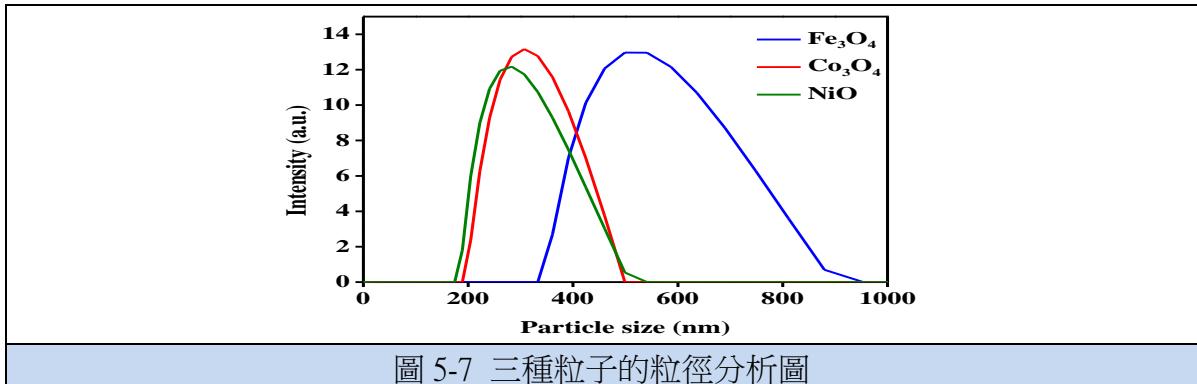
584.4 cm^{-1} ，對應到鑑定成果，可證實製備出的顆粒為 Fe_3O_4 。

(2) 圖 5-5 可以觀察到，Co-O鍵會在波數 $500\sim600\text{ cm}^{-1}$ 之間產生特徵峰，此數值可以對應文獻六所記載的當添加 Co_3O_4 時，會比未添加 Co_3O_4 時多出一個特徵峰值是 570 cm^{-1} ，對應到鑑定成果，可證實製備出的顆粒為 Co_3O_4 。

(3) 圖 5-6 可以發現，Ni-O鍵會在波數 $400\sim500\text{ cm}^{-1}$ 之間產生特徵峰， Ni-OH 會吸收

波數 $600\sim700\text{ cm}^{-1}$ 此數值可以對應文獻八所記載的當添加 NiO 時，會比未添加 NiO 時多出一個特徵峰值是 445.5 cm^{-1} ，還有多出 Ni-OH 的特徵峰值是 628.4 cm^{-1} ，對應到鑒定成果，可證實製備出的顆粒為 NiO。

3.DLS-測定顆粒粒徑大小



DLS 可以看出顆粒大小的分布情形，圖 5-7 可以觀察出 Fe_3O_4 顆粒大小分布於 $300\sim1000\text{ nm}$ ，主要集中在 550 nm ； Co_3O_4 顆粒大小分布於 $200\sim500\text{ nm}$ ，主要集中在 300 nm ；NiO 顆粒大小分布於 $200\sim550\text{ nm}$ ，主要集中在 280 nm ，因此可知三種顆粒的大小是： $\text{Fe}_3\text{O}_4 > \text{Co}_3\text{O}_4 > \text{NiO}$ 。並且可由分布範圍得知，可得出粒徑大小集中程度是： $\text{Co}_3\text{O}_4 > \text{NiO} > \text{Fe}_3\text{O}_4$ 。並且也可以和 SEM 圖所顯示的粒徑相符。

4.BET-測定顆粒表面積以及孔洞大小

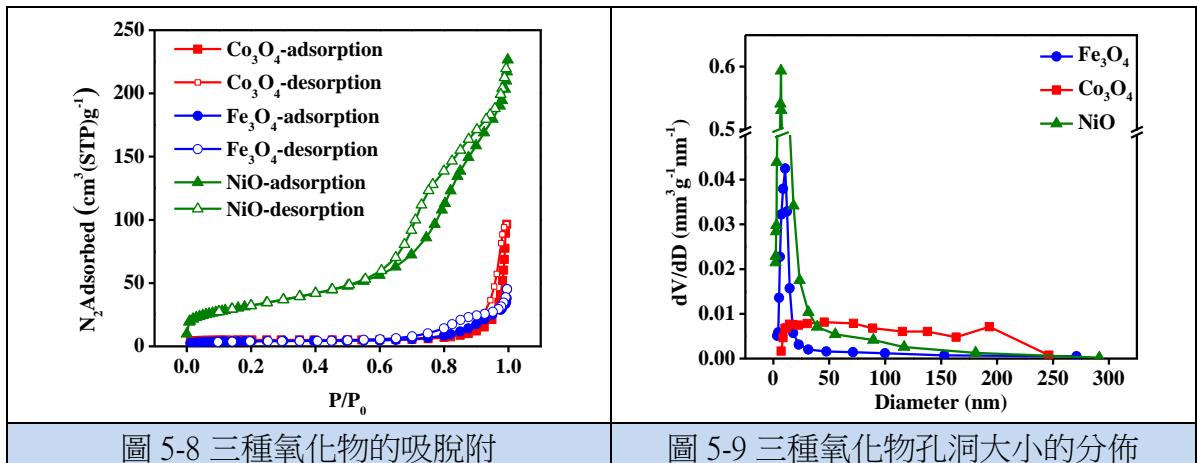


圖 5-8 三種氧化物的吸脫附

圖 5-9 三種氧化物孔洞大小的分佈

由於我們所採用的三種金屬氧化物均為多孔，因此我們想得知它對吸附、脫附的影響和孔徑大小，所以我們對金屬氧化物顆粒進行 BET 測量。它們的 N_2 吸附-脫附等溫線和孔體積圖如圖 5-8、圖 5-9 所示。BET 比表面積的順序為： $\text{NiO}(113.8\text{ m}^2\text{g}^{-1}) >> \text{Co}_3\text{O}_4(14.4\text{ m}^2\text{g}^{-1}) > \text{Fe}_3\text{O}_4(12.8\text{ m}^2\text{g}^{-1})$ 。由 BET 之吸附-脫附等溫線可以得知 NiO 的吸脫附效果最好。 Fe_3O_4 的孔徑範圍為 10 至 50 nm ，應為顆粒中的空隙；而 Co_3O_4 其孔徑範圍較寬，有中孔($2\text{--}50\text{ nm}$)和巨孔($>50\text{ nm}$)。根據 Co_3O_4 顆粒的推測，巨孔應該是由 Co_3O_4 顆粒間團聚形成的間隙空隙；NiO 的孔徑範圍為 10 至 200 nm ，但主要以 0 至 50 nm 的顆粒中的空隙為主，僅有少部分顆粒團聚形成的空隙。

(二) 薄膜鑑定

1. SEM-掃描式電子顯微鏡

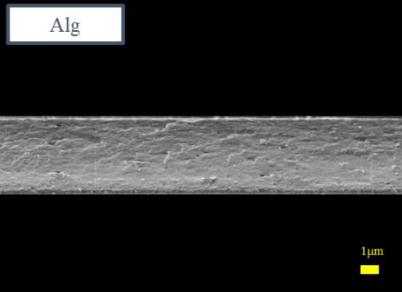
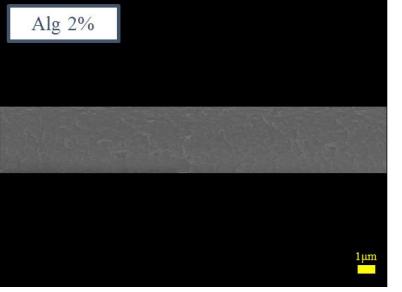
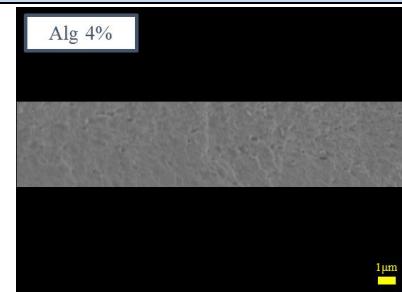
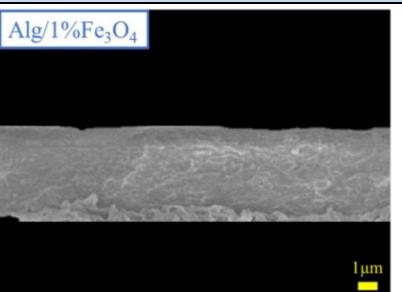
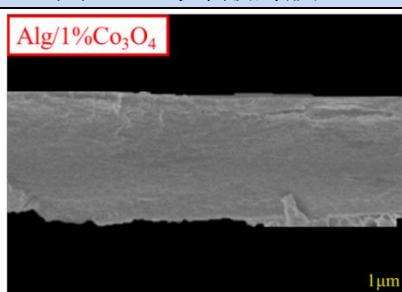
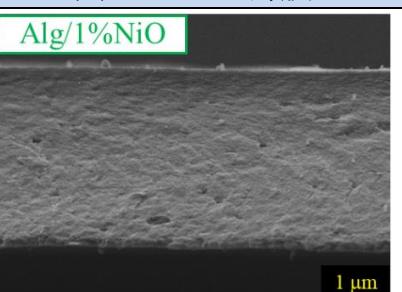
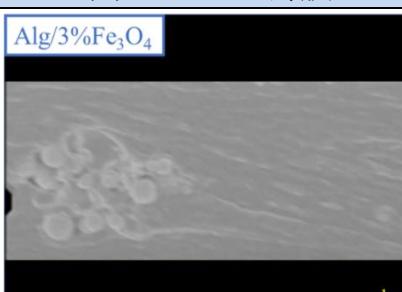
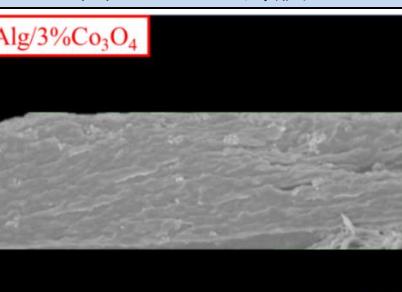
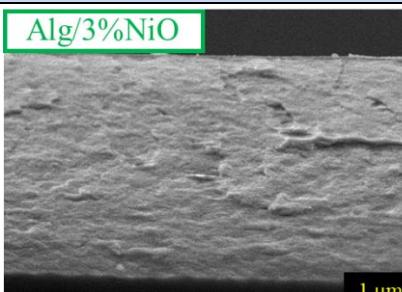
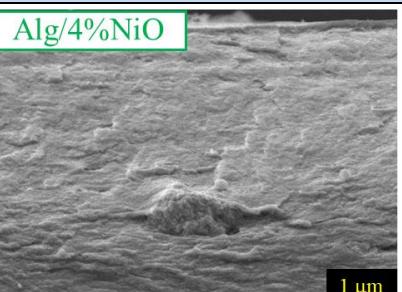
 圖 5-10 海藻酸薄膜 3%	 圖 5-11 海藻酸薄膜 2%
 圖 5-12 海藻酸薄膜 4%	 圖 5-13 Fe ₃ O ₄ 薄膜
 圖 5-14 Co ₃ O ₄ 薄膜	 圖 5-15 NiO 薄膜
 圖 5-16 Fe ₃ O ₄ 薄膜	 圖 5-17 Co ₃ O ₄ 薄膜
 圖 5-18 NiO 薄膜	 圖 5-19 NiO 薄膜

表 5-1 膜膜厚度整理'

薄膜	厚度(μm)
Alg 2%	3.68±0.01
Alg 3%	3.77±0.02
Alg 4%	4.55±0.04
Alg/1%Fe ₃ O ₄	5.37±0.01
Alg/1%Co ₃ O ₄	4.93±0.01
Alg/1%NiO	4.72±0.01
Alg/3%Fe ₃ O ₄	8.5±0.09
Alg/3%Co ₃ O ₄	6.12±0.03
Alg/3%NiO	6.49±0.07
Alg/4%NiO	7.40±0.01

圖 5-10~5-19 SEM 鑑定的電子顯微鏡圖可以看出顆粒在薄膜當中分布情形以及膜厚，並將膜厚整理成表 5-1。

2.DS-膨潤度

膨潤度是指膜在溶液中吸收溶液的比例，因此操作時會剪下 1 cm * 1 cm 的膜，並測量其初始質量，再把膜浸至溶液中，並靜置 24 小時，拿出膜後將表面擦乾並測量吸取溶液後膜的重量。計算公式為: DS (%) = $\frac{W_{wet} - W_{dry}}{W_{dry}} \times 100\%$

W_{wet}:薄膜濕重，W_{dry}:薄膜乾重

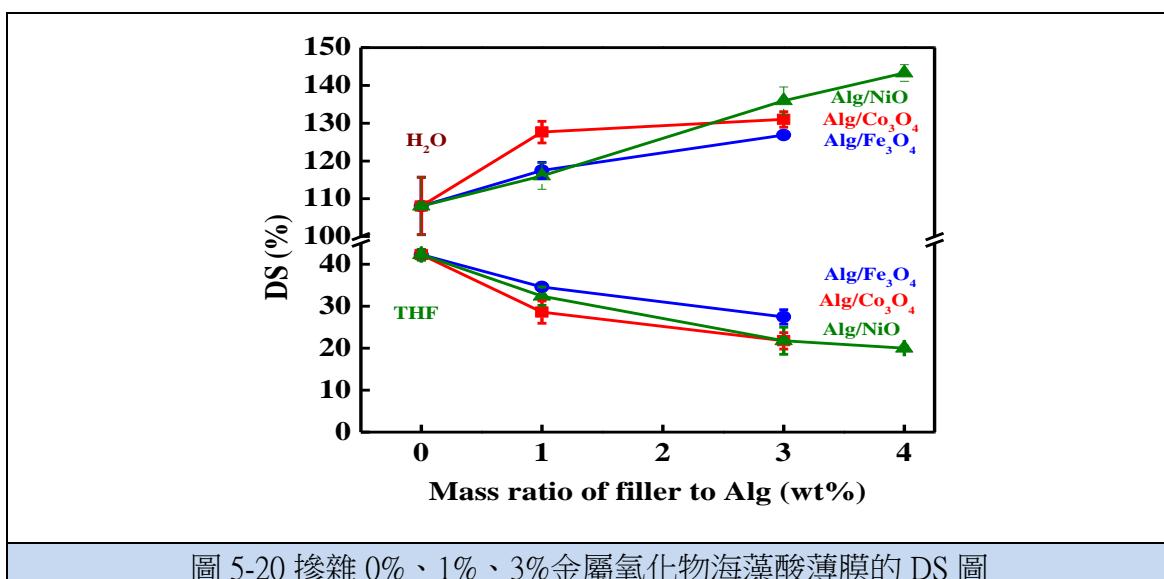


圖 5-20 摻雜 0%、1%、3%金屬氧化物海藻酸薄膜的 DS 圖

圖 5-20 中上方折線代表薄膜吸附水的膨潤度，可以發現不論是添加 Fe₃O₄、Co₃O₄ 或 NiO 進入海藻酸薄膜當中，當添加的比例越多，所吸附的水也會越多，可知當添加的比例越多，膜會越親水；反之不論是添加 Fe₃O₄、Co₃O₄ 或 NiO 進入海藻酸薄膜當中，當添加的比例越多，所吸附的 THF 會越少，可知當添加的比例越多，膜越不親溶劑。

在摻雜 1%的金屬氧化物進海藻酸薄膜當中時，水的膨潤度是 $\text{Alg}/1\%\text{Co}_3\text{O}_4 > \text{Alg}/1\%\text{Fe}_3\text{O}_4 \approx \text{Alg}/1\%\text{NiO}$ ，THF 的膨潤度是 $\text{Alg}/1\%\text{Fe}_3\text{O}_4 \approx \text{Alg}/1\%\text{NiO} > \text{Alg}/1\%\text{Co}_3\text{O}_4$ ，綜合可知在摻雜 1%的金屬氧化物進海藻酸薄膜當中 $\text{Alg}/1\%\text{Co}_3\text{O}_4$ 的親水性會高於 $\text{Alg}/1\%\text{Fe}_3\text{O}_4$ 和 $\text{Alg}/1\%\text{NiO}$ 。在摻雜 3%的金屬氧化物進海藻酸薄膜當中時，水的膨潤度是 $\text{Alg}/3\%\text{NiO} > \text{Alg}/3\%\text{Co}_3\text{O}_4 > \text{Alg}/3\%\text{Fe}_3\text{O}_4$ ，THF 的膨潤度是 $\text{Alg}/3\%\text{Fe}_3\text{O}_4 > \text{Alg}/3\%\text{Co}_3\text{O}_4 \approx \text{Alg}/3\%\text{NiO}$ ，綜合可知在摻雜 3%的金屬氧化物進海藻酸薄膜當中 $\text{Alg}/3\%\text{NiO}$ 的親水性在三者中最高，而 $\text{Alg}/3\%\text{Fe}_3\text{O}_4$ 最不親水。而 $\text{Alg}/4\%\text{NiO}$ 則是因在後續實驗未得出 Alg/NiO 反折故新增至 4%。

3.WCA-水接觸角

水接觸角是將 5 μL 水滴滴在 1 cm * 1 cm 薄膜上，利用相機拍攝再藉由軟體計算其圖片中水滴角度，每個變因拍攝三組數據並取其平均。藉由水接觸角可以了解混合基材薄膜中摻混入金屬氧化物後親疏水性之改變。其中當接觸角介於 0-90 度時被定為親水性材料。

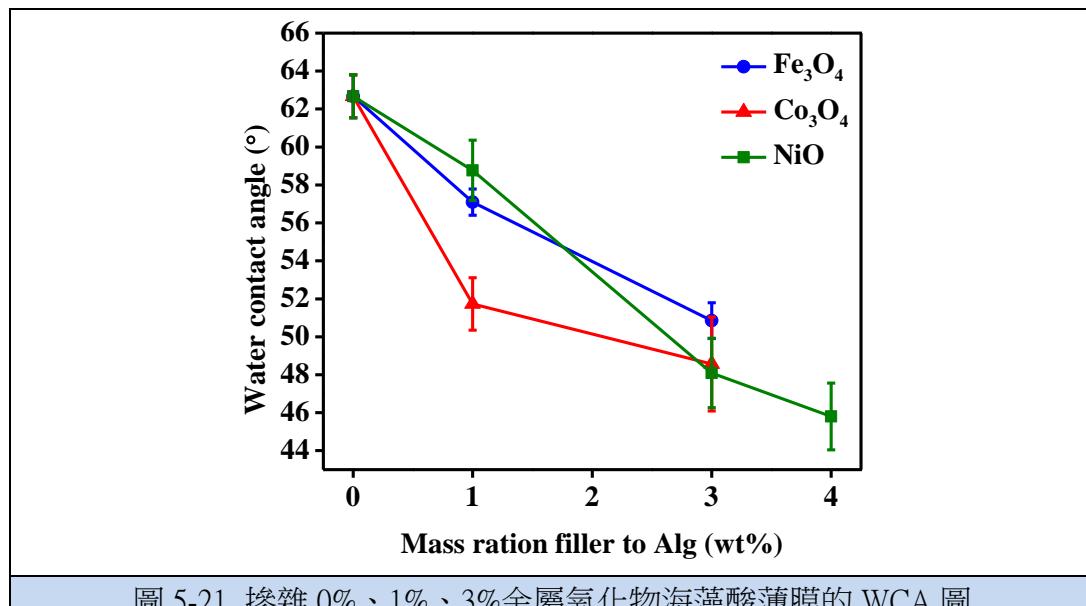


圖 5-21 摻雜 0%、1%、3%金屬氧化物海藻酸薄膜的 WCA 圖

圖 5-21 中可以發現，顆粒添加量和水接觸角成負相關，當添加越多顆粒時，水接觸角將會越小。可知添加的顆粒為親水性顆粒，且添加越多的顆粒將會讓膜有更佳的親水性。而在添加 1%金屬氧化物的海藻酸鈉薄膜中， $\text{Alg}/1\%\text{Co}_3\text{O}_4$ 的親水性優於 $\text{Alg}/1\%\text{Fe}_3\text{O}_4$ 優於 $\text{Alg}/1\%\text{NiO}$ ，添加 3%金屬氧化物時親水性 $\text{Alg}/3\%\text{NiO}$ 和 $\text{Alg}/3\%\text{Co}_3\text{O}_4$ 相近，而 $\text{Alg}/3\%\text{Fe}_3\text{O}_4$ 相較之下則較不親水。我們推測會有此效果差異除了顆粒本身特性以外，還有顆粒可能在表面凸起，使薄膜更容易接觸到水，使薄膜更加親水。而 $\text{Alg}/4\%\text{NiO}$ 則是因在後續實驗未得出 Alg/NiO 反折故新增至 4%。

二、不同比例海藻酸薄膜滲透蒸發比較

為了找出海藻酸薄膜運用於滲透蒸發最適合的比例，我們使用 2%、3%、4%海藻酸薄膜(Alg)，在 30°C 下分別進行 6 小時的滲透蒸發實驗，並測量和計算膜厚(Thickness)、通量(J)、正規化通量(J_N)、滲透端產物水含量(Mass% of water in permeate)以及分離因子(separation factor)並整理成表 5-2。再把表 5-2 中的 J_N 和 separation factor 繪製成折線圖分別為圖 5-22、5-24； $J_i(H_2O)$ 之 $J_i=J_N^*$ Mass% of water in permeate，THF 之 $J_i=J_N^*(1-Mass\% \text{ of water in permeate})$ 繪製成圖 5-23。

表 5-2 海藻酸鈉比例與滲透蒸發數據關係表

Membrane	Thickness (μm)	temp	J ($\text{kg m}^{-2}\text{h}^{-1}$)	J_N ($\text{kg m}^{-2}\text{h}^{-1}$)	Mass% of water in permeate	Separation factor
Alg 2%	3.68 ± 0.04	30	4.33 ± 0.28	15.93 ± 1.74	85.34 ± 0.01	52 ± 8
Alg 3%	3.77 ± 0.02	30	2.77 ± 0.32	10.45 ± 1.51	99.84 ± 0.02	5760 ± 389
Alg 4%	4.55 ± 0.02	30	2.20 ± 0.14	10.03 ± 1.44	99.85 ± 0.06	6234 ± 157

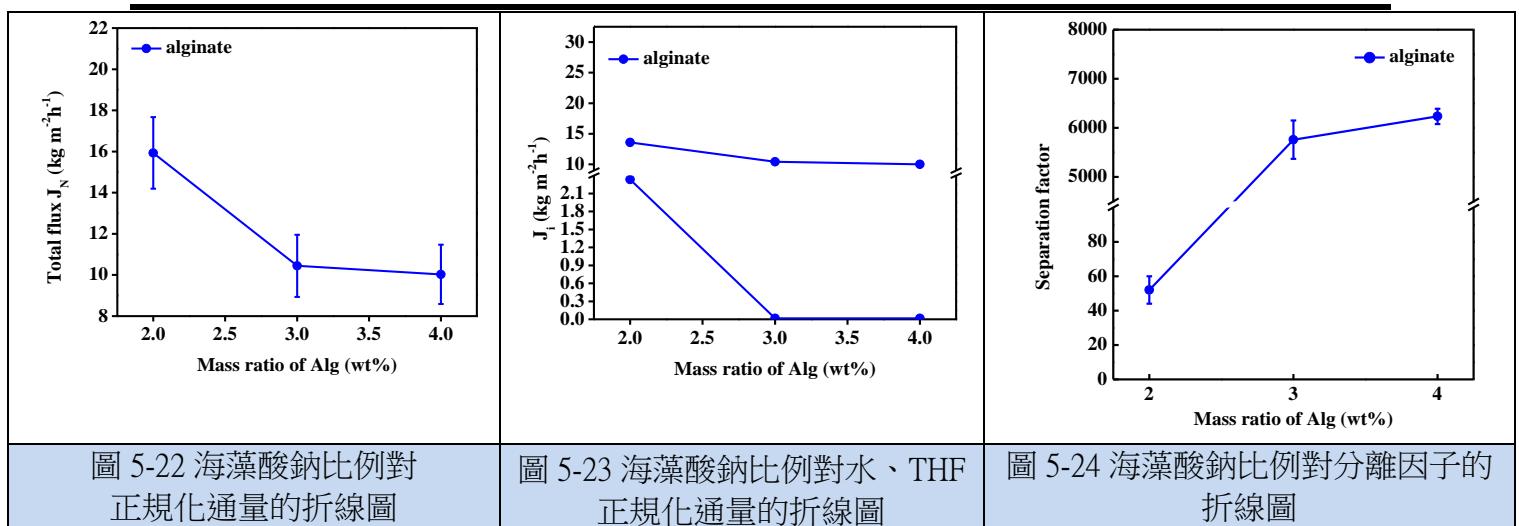


圖 5-22 海藻酸鈉比例對正規化通量的折線圖

圖 5-23 海藻酸鈉比例對水、THF 正規化通量的折線圖

圖 5-24 海藻酸鈉比例對分離因子的折線圖

由圖 5-22 可以觀察到，正規化的通量大小是：2%Alg>3%Alg≈4%Alg。由圖 5-23 中上方折線代表水之正規化通量，下方折線代表 THF 之正規化通量，水之正規化通量為： $2\% \text{Alg} \approx 3\% \text{Alg} \approx 4\% \text{Alg}$ ，THF 之正規化通量為： $2\% \text{Alg} >> 3\% \text{Alg} \approx 4\% \text{Alg}$ 。由圖 5-24 中，操作不同比例海藻酸鈉薄膜在滲透蒸發的滲透端產物，分離效果分別是： $4\% \text{Alg} \approx 3\% \text{Alg} >> 2\% \text{Alg}$ ，可知當海藻酸鈉比例越高，薄膜的通量越低，選擇率則是在 2% 到 3% 時大幅上升，3% 到 4% 些微增加。

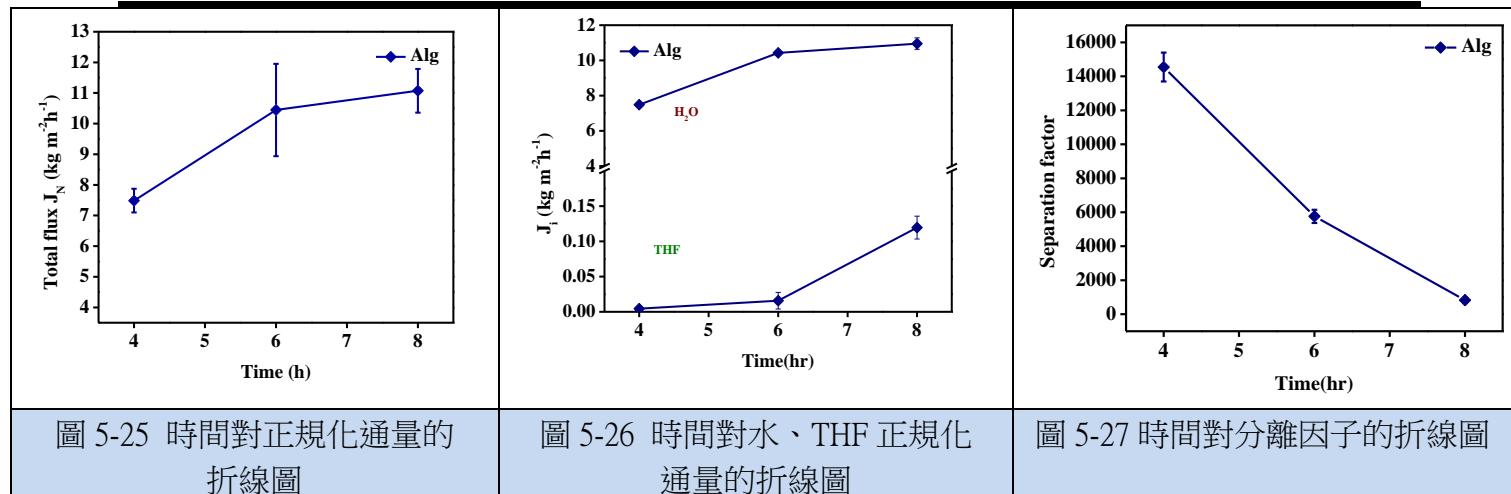
根據上述三點，推論在添加 2% 的海藻酸時薄膜不易形成，在鑄膜或實驗操作時容易產生破洞，故選擇率極低。而當添加越多海藻酸鈉時，薄膜內高分子的密度將會上升，因此就算薄膜經過正規化，依然會使通量下降，選擇率上升。綜上所述，我們最終根據製膜難易和成本考量，選擇使用 3%Alg 作為實驗的控制變因。

三、不同時間比例滲透蒸發比較

為了找出實驗操作最適合的時間，我們用同樣的海藻酸純膜(Alg)，在 30°C 下分別進行 4 h、6 h、8 h 的滲透蒸發實驗，並測量和計算膜厚(Thickness)、通量(J)、正規化通量(J_N)、滲透端產物水含量(Mass% of water in permeate)以及分離因子(separation factor)並整理成表 5-3。再把表 5-3 中的 J_N 和 separation factor 繪製成折線圖分別為圖 5-25、5-27； $J_i(H_2O)$ 之 $J_i=J_N \times \text{Mass\% of water in permeate}$ ，THF 之 $J_i=J_N \times (1-\text{Mass\% of water in permeate})$ 繪製成圖 5-26。

表 5-3 時間與滲透蒸發數據關係表

Membrane	Time(h)	Thickness (μm)	Temp(°C)	J ($\text{kg m}^{-2}\text{h}^{-1}$)	J_N ($\text{kg m}^{-2}\text{h}^{-1}$)	Mass% of water in permeate	Separation factor
Alg	4	3.77 ± 0.02	30	1.99 ± 0.08	7.49 ± 0.39	99.94 ± 0.12	14544 ± 849
	6			2.77 ± 0.32	10.45 ± 1.51	99.84 ± 0.02	5760 ± 389
	8			1.35 ± 0.21	10.95 ± 0.71	98.92 ± 0.08	826 ± 63



由圖 5-25 可以觀察到，正規化通量之大小分別是：8 h>6 h>4 h，且六小時通量為四小時之 1.4 倍，但六小時與八小時相差較不顯著。圖 5-26 中，上方折線代表水之正規化通量，下方折線代表 THF 之正規化通量。由上方折線可以得出水在操作不同時間的通量為：8 h>6 h>4 h；由下方折線可以得出 THF 在操作不同時間的通量為：

8 h>6 h>4 h。圖 5-27 中，操作不同時間滲透蒸發的滲透端產物，分離效果分別是：

4 h>6 h>8 h，可知滲透蒸發操作時間和分離因子成負相關，且當時間延長至 8 h，分離效果降至非常低。

綜合上述，以正規化通量來看四小時到六小時上升較為明顯，而六小時到八小時則變成平緩上升，推論是在四小時前尚未到達穩定狀態，而在六小時或八小時以後達到通量的穩定狀態，因此我們剔除將較不穩定的四小時作為控制變因，在六小時和八

小時間做比較。而將水和 THF 通量分開觀察時，會發現八小時的 THF 上升較多，反映在八小時的分離因子比六小時低，推斷是因為八小時的膜與溶液接觸過久，而產生過度的膨潤，本來極為細小的孔洞可能因此撐開，所以在六到八小時的時間選擇率已大幅下降，因此最終我們選擇使用通量穩定且維持選擇率的六小時作為控制變因。

四、含不同 Fe_3O_4 比例的薄膜進行滲透蒸發比較

了解到適合的控制變因後，我們為了知道摻入不同比例 Fe_3O_4 的海藻酸薄膜，哪種比例的薄膜效果能達到最佳。因此我們在 30°C 、6 h 的狀況下，進行 $\text{Alg}/1\%\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Alg}/3\%\text{Fe}_3\text{O}_4$ 薄膜的滲透蒸發實驗，並測量和計算膜厚(Thickness)、通量(J)、正規化通量(J_N)、滲透端產物水含量(Mass% of water in permeate)以及分離因子(separation factor)並整理成表 5-4。再把表 5-4 中的 J_N 和 separation factor 繪製成折線圖分別為圖 5-28、5-30； $J_i(\text{H}_2\text{O})$ 之 $J_i = J_N * \text{Mass\% of water in permeate}$ ，THF 之 $J_i = J_N * (1 - \text{Mass\% of water in permeate})$ 繪製成圖 5-29。

表 5-4 摻入不同 Fe_3O_4 的比例與滲透蒸發數據關係表

Membrane	Thickness (μm)	Temp($^\circ\text{C}$)	J ($\text{kg m}^{-2}\text{h}^{-1}$)	J_N ($\text{kg m}^{-2}\text{h}^{-1}$)	Mass% of water in permeate	Separation factor
Alg	3.77 ± 0.02	30	2.77 ± 0.32	10.45 ± 1.51	99.84 ± 0.02	5760 ± 389
$\text{Alg}/1\%\text{Fe}_3\text{O}_4$	5.37 ± 0.01	30	2.25 ± 0.05	12.06 ± 0.41	99.86 ± 0.15	6186 ± 82
$\text{Alg}/3\%\text{Fe}_3\text{O}_4$	8.5 ± 0.09	30	2.55 ± 0.06	21.69 ± 0.51	99.34 ± 0.04	1343 ± 94

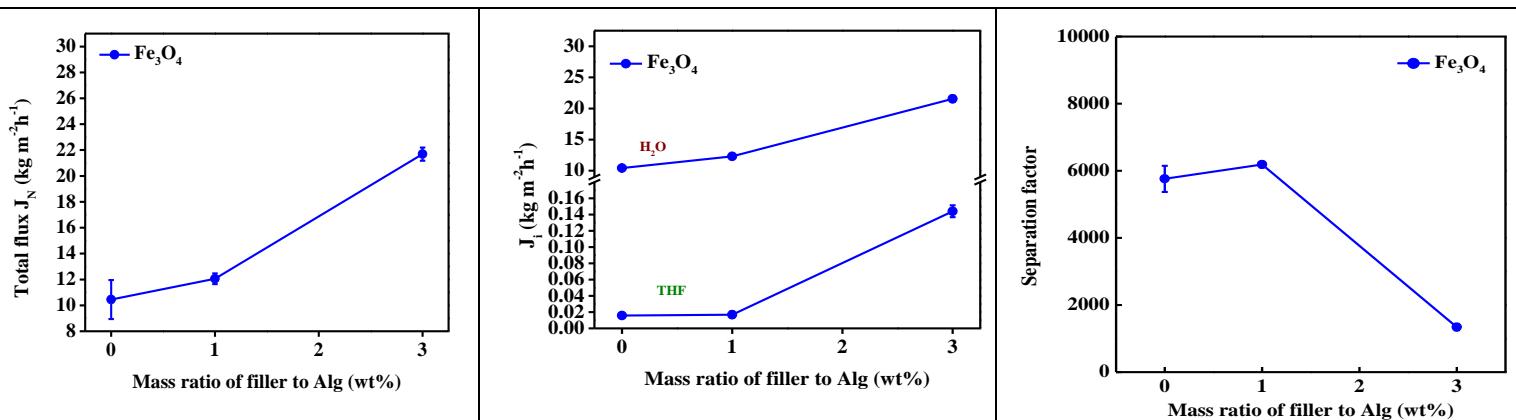


圖 5-28
 $\text{Alg}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 對正規化通量的折線圖

圖 5-29 $\text{Alg}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 對水、THF 正規化
通量的折線圖

圖 5-30
 $\text{Alg}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 對分離因子的折線圖

由圖 5-28 可以觀察到，正規化後的通量大小是： $\text{Alg}/3\%\text{Fe}_3\text{O}_4 > \text{Alg}/1\%\text{Fe}_3\text{O}_4 > \text{Alg}$ ，且 $\text{Alg}/3\%\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的正規化通量是 Alg 的 2.1 倍、 $\text{Alg}/1\%\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的 1.8 倍。由圖 5-29 中，上方折線代表水之正規化通量，下方折線代表 THF 之正規化通量。由上方折線可以得出

水在不同 Fe_3O_4 比例的通量為： $\text{Alg}/3\%\text{Fe}_3\text{O}_4 > \text{Alg}/1\%\text{Fe}_3\text{O}_4 > \text{Alg}$ ；由下方折線可以得出 THF 在操作不同時間的通量為： $\text{Alg}/3\%\text{Fe}_3\text{O}_4 >> \text{Alg}/1\%\text{Fe}_3\text{O}_4 \approx \text{Alg}$ 。由圖 5-30 中，操作不同 Fe_3O_4 比例海藻酸薄膜滲透蒸發的滲透端產物，分離效果分別是： $\text{Alg}/1\%\text{Fe}_3\text{O}_4 \approx \text{Alg} >> \text{Alg}/3\%\text{Fe}_3\text{O}_4$ ，可知添加 $\text{Alg}/1\%\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的薄膜對選擇率無明顯上升，添加 $\text{Alg}/3\%\text{Fe}_3\text{O}_4$ 則會明顯下降。

根據上述三點，以圖 5-28 的正規化通量，當添加越多的 Fe_3O_4 進入薄膜，膜的親水性將會增加，代表對水的通量也會增加，所以總產物的正規化通量將會越大，以上的結果也可以在圖 5-29 單獨出水的正規化通量中得出。不過當觀察到 THF 的正規化通量時可發現，添加 $1\%\text{Fe}_3\text{O}_4$ 時跟純膜比有些微上升，又當添加至 $3\%\text{Fe}_3\text{O}_4$ 時，THF 的正規化通量大幅上升，因此圖 5-30 呈現出 $\text{Alg}/1\%\text{Fe}_3\text{O}_4$ 和純膜之選擇率接近，因為水和 THF 的通量均上升，但 $\text{Alg}/3\%\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的 THF 正規化通量上升太多，導致選擇率大幅下降。推斷因為配製鑄膜液時需加入磁石攪拌溶液，此時將會產生磁力線，又因鐵的磁力較大，所以當磁力線產生時 Fe_3O_4 顆粒將會團聚，團聚將會導致原本緻密的海藻酸薄膜出現空洞，原本選擇性讓水通過的效果會減弱，所有物質的通量皆會上升，選擇性也因此減弱，且當添加越多顆粒，這種現象就越容易發生，故在添加 1% 的 Fe_3O_4 時，膜仍可增加親水性，但仍因磁力而產生團聚現象，因此僅通量上升，選擇率無明顯變化，不過添加至 3% 的 Fe_3O_4 時，團聚的現象更容易產生，所以選擇率才會大幅下降。

五、含不同 Co_3O_4 比例的薄膜進行滲透蒸發比較

我們為了知道摻入不同比例 Co_3O_4 的海藻酸薄膜，那種比例的薄膜效果能達到最佳。因此我們在 30°C 、 6 h 的狀況下，進行 $\text{Alg}/1\%\text{Co}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Alg}/3\%\text{Co}_3\text{O}_4$ 薄膜的滲透蒸發實驗，並測量和計算膜厚(Thickness)、通量(J)、正規化通量(J_N)、滲透端產物水含量(Mass% of water in permeate)以及分離因子(separation factor)並整理成表 5-5。再把表 5-5 中的 J_N 和 separation factor 繪製成折線圖分別為圖 5-31、5-33； $J_i(\text{H}_2\text{O})$ 之 $J_i=J_N^*(\text{Mass}\% \text{ of water in permeate}, \text{THF})$ 繪製成圖 5-32。

表 5-5 摻入不同 Co_3O_4 的比例與滲透蒸發數據關係表

Membrane	Thickness (μm)	Temp($^\circ\text{C}$)	J ($\text{kg m}^{-2}\text{h}^{-1}$)	J_N ($\text{kg m}^{-2}\text{h}^{-1}$)	Mass% of water in permeate	Separation factor
Alg	3.77 ± 0.02	30	2.77 ± 0.32	10.45 ± 1.51	99.84 ± 0.02	5760 ± 389
$\text{Alg}/1\%\text{Co}_3\text{O}_4$	4.93 ± 0.01	30	2.91 ± 0.24	14.34 ± 1.19	99.97 ± 0.01	26704.5 ± 623
$\text{Alg}/3\%\text{Co}_3\text{O}_4$	6.12 ± 0.03	30	3.21 ± 0.31	19.66 ± 2.53	99.9 ± 0.05	12090 ± 774

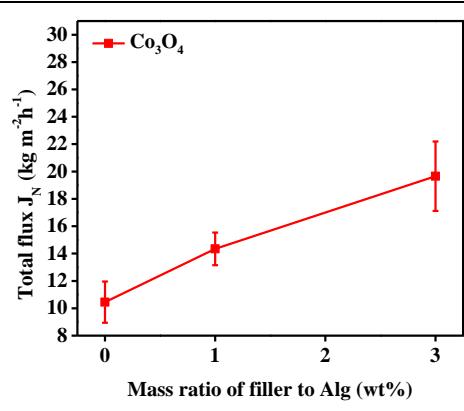


圖 5-31
Alg/ Co_3O_4 對正規化通量的折線圖

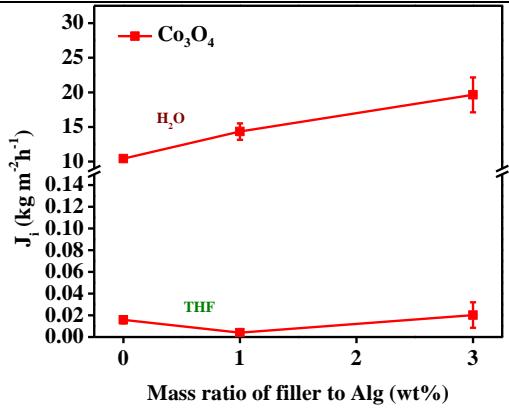


圖 5-32 Alg/ Co_3O_4 對水、THF 正規化
通量的折線圖

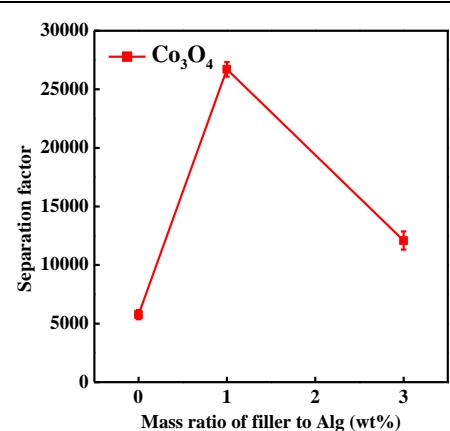


圖 5-33
Alg/ Co_3O_4 對分離因子的折線圖

由圖 5-31 可以觀察到，正規化後的通量大小是： $\text{Alg}/3\%\text{Co}_3\text{O}_4 > \text{Alg}/1\%\text{Co}_3\text{O}_4 > \text{Alg}$ ，且 $3\%\text{Co}_3\text{O}_4$ 的正規化通量是 Alg 的 1.9 倍、 $\text{Alg}/1\%\text{Co}_3\text{O}_4$ 的 1.4 倍。圖 5-32 中，上放折線代表水之正規化通量，下方折線代表 THF 之正規化通量。由上方折線可以得出水在不同 Co_3O_4 比例的通量為： $\text{Alg}/3\%\text{Co}_3\text{O}_4 > \text{Alg}/1\%\text{Co}_3\text{O}_4 > \text{Alg}$ ；由下方折線可以得出 THF 在操作不同時間的通量為： $\text{Alg}/3\%\text{Co}_3\text{O}_4 > \text{Alg} > \text{Alg}/1\%\text{Co}_3\text{O}_4$ 。圖 5-33 中，摻入不同 Co_3O_4 比例海藻酸薄膜滲透蒸發的滲透端產物，分離效果分別是： $\text{Alg}/1\%\text{Co}_3\text{O}_4 > \text{Alg}/3\%\text{Co}_3\text{O}_4 > \text{Alg}$ ，可知 $\text{Alg}/1\%\text{Co}_3\text{O}_4$ 的分離效果最好，而添加更多 Co_3O_4 時，分離效果會逐漸降低。

根據上述三點，以圖 5-31 的正規化通量來看，當添加越多的 Co_3O_4 進入薄膜，膜的親水性將會增加，代表對水的通量也會增加，所以總產物的正規化通量將會越大，以上的結果也可以在圖 5-32 單獨出水的正規化通量中得出。不過當觀察到 THF 的正規化通量時可發現，當添加 $1\%\text{Co}_3\text{O}_4$ 時，THF 的正規化通量反而下降，因為更親水的膜會跟 THF 更不互溶，所以水通量上升伴隨 THF 通量下降的情況下， $\text{Alg}/1\%\text{Co}_3\text{O}_4$ 薄膜會有很高的分離因子；摻雜 $3\%\text{Co}_3\text{O}_4$ 時，THF 的正規化通量回到與 Alg 近似，不過因水的正規化通量上升，分離因子依然會比 Alg 高，不過沒有比摻雜薄膜高，原因在於當添加越多顆粒在膜當中，顆粒會越容易發生團聚，團聚將會導致原本緻密的海藻酸薄膜出現空洞，原本選擇性讓水通過的效果會減弱，所有物質的通量皆會上升，選擇性也因此減弱。

六、含不同 NiO 比例的薄膜進行滲透蒸發比較

我們為了知道摻入不同比例 NiO 的海藻酸薄膜，那種比例的薄膜效果能達到最佳。因此我們在 30°C、6 h 的狀況下，進行 Alg/1%NiO、Alg/3%NiO 薄膜的滲透蒸發實驗，並測量和計算膜厚(Thickness)、通量(J)、正規化通量(J_N)、Mass% of in water permeate 以及 separation factor 並整理成表 5-6。再把表 5-6 中的正規化通量和 separation factor 繪製成折線圖分別為圖 5-34、5-36； $J_i(H_2O)$ 之 $J_i=J_N^*$ Mass% of water in permeate，THF 之 $J_i=J_N^*(1-Mass\% \text{ of water in permeate})$ 繪製成圖 5-35。

表 5-6 摻入不同 NiO 的比例與滲透蒸發數據關係表

Membrane	Thickness (μm)	Temp(°C)	J ($\text{kg m}^{-2}\text{h}^{-1}$)	J_N ($\text{kg m}^{-2}\text{h}^{-1}$)	Mass% of water in permeate	Separation factor
Alg	3.77 ± 0.02	30	2.77 ± 0.32	10.45 ± 1.51	99.84 ± 0.02	5760 ± 389
Alg/1%NiO	4.72 ± 0.01	30	4.29 ± 0.01	20.27 ± 0.24	99.91 ± 0.01	10380 ± 76
Alg/3%NiO	6.49 ± 0.07	30	4.49 ± 0.02	29.13 ± 0.26	99.96 ± 0.01	20718 ± 548
Alg/4%NiO	7.40 ± 0.01	30	4.50 ± 0.08	33.26 ± 0.17	99.92 ± 0.01	11409 ± 198

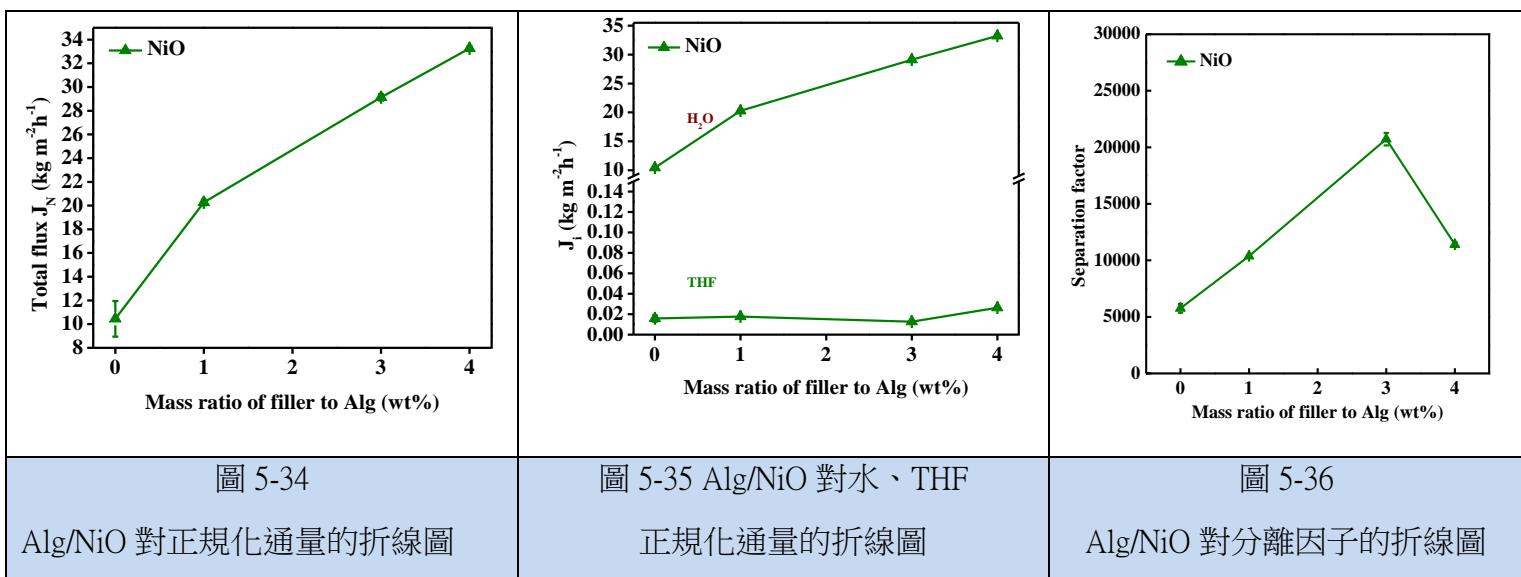


圖 5-34
Alg/NiO 對正規化通量的折線圖

圖 5-35 Alg/NiO 對水、THF
正規化通量的折線圖

圖 5-36
Alg/NiO 對分離因子的折線圖

由圖 5-34 可以觀察到，正規化後的通量大小是： $\text{Alg}/4\%\text{NiO} > \text{Alg}/3\%\text{NiO} > \text{Alg}/1\%\text{NiO} > \text{Alg}$ ，且 $\text{Alg}/4\%\text{NiO}$ 的正規化通量是 Alg 的 3.2 倍、 $\text{Alg}/1\%\text{NiO}$ 的 1.6 倍、 $\text{Alg}/3\%\text{NiO}$ 的 1.1 倍。圖 5-35 中，上方折線代表水之正規化通量，下方折線代表 THF 之正規化通量。由上方折線可以得出水在不同 NiO 比例的通透量為： $\text{Alg}/4\%\text{NiO} > \text{Alg}/3\%\text{NiO} > \text{Alg}/1\%\text{NiO} > \text{Alg}$ ；由下方折線可以得出 THF 在操作不同時間的通透量為： $\text{Alg}/4\%\text{NiO} > \text{Alg} \approx \text{Alg}/1\%\text{NiO} \approx \text{Alg}/3\%\text{NiO}$ 。圖 5-36 中，操作不同 NiO 比例海藻酸薄膜滲透蒸發的滲透端產物，分離效果分別是： $\text{Alg}/3\%\text{NiO} > \text{Alg}/4\%\text{NiO} > \text{Alg}/1\%\text{NiO} > \text{Alg}$ ，可

知 Alg/3%NiO 薄膜分離效果最好，而添加 1%~3%NiO 時，分離效果會逐漸上升，當添加更多顆粒時，分離效果反而會下降。

根據上述三點，以圖 5-34 的正規化通量來看，當添加越多的 NiO 進入薄膜，膜親水性將會增加，代表對水的通量也會增加，所以總產物的正規化通量將會越大，以上的結果也可以在圖 5-35 單獨出水的正規化通量中看出。不過當觀察到 THF 的正規化通量時可發現，Alg/1%NiO 跟純膜並無太大變化，而 Alg/3%NiO 的略為下降，因為更親水的膜會跟 THF 更不互溶，所以在以上水通量上升伴隨 THF 通量下降的情況下，分離因子會呈現正向遞增，不過將顆粒添加至 4%時 THF 通量有部分上升，推測是因 NiO 再添加至 4%時已經產生團聚，故導致分離因子的下降。

七、比較不同含金屬氧化物薄膜滲透蒸發效果

我們想討論摻雜 Fe_3O_4 、 Co_3O_4 、 NiO 各種比例的海藻酸薄膜，各個比例在滲透蒸發中效果最好的金屬氧化物。因此我們統整上述二、三、四點整理成表 5-7。再把表 5-7 中的 J_N 和 separation factor 繪製成折線圖分別為圖 5-37、5-39; $J_i(\text{H}_2\text{O})$ 之 $J_i=J_N^*$ Mass% of water in permeate， THF 之 $J_i=J_N^*$ (1-Mass% of water in permeate))繪製成圖 5-38。

表 5-7 摻入不同金屬氧化物的比例與滲透蒸發數據關係表

Membrane	Thickness (μm)	Temp($^\circ\text{C}$)	J ($\text{kg m}^{-2}\text{h}^{-1}$)	J_N ($\text{kg m}^{-2}\text{h}^{-1}$)	Mass% of water in permeate	Separation factor
Alg	3.77 ± 0.02	30	2.77 ± 0.32	10.45 ± 1.51	99.84 ± 0.02	5760 ± 389
Alg/1% Fe_3O_4	5.37 ± 0.01	30	2.25 ± 0.05	12.06 ± 0.41	99.86 ± 0.15	6186 ± 82
Alg/3% Fe_3O_4	8.5 ± 0.09	30	2.55 ± 0.06	21.69 ± 0.51	99.34 ± 0.04	1343 ± 94
Alg/1% Co_3O_4	4.93 ± 0.01	30	2.91 ± 0.24	14.34 ± 1.19	99.97 ± 0.01	26704.5 ± 623
Alg/3% Co_3O_4	6.12 ± 0.03	30	3.21 ± 0.31	19.66 ± 2.53	99.90 ± 0.05	12090 ± 774
Alg/1% NiO	4.72 ± 0.01	30	4.29 ± 0.01	20.27 ± 0.24	99.91 ± 0.01	10380 ± 76
Alg/3% NiO	6.49 ± 0.07	30	4.49 ± 0.02	29.13 ± 0.26	99.96 ± 0.01	20718 ± 548
Alg/4% NiO	7.40 ± 0.01	30	4.50 ± 0.08	33.26 ± 0.17	99.92 ± 0.01	11409 ± 198

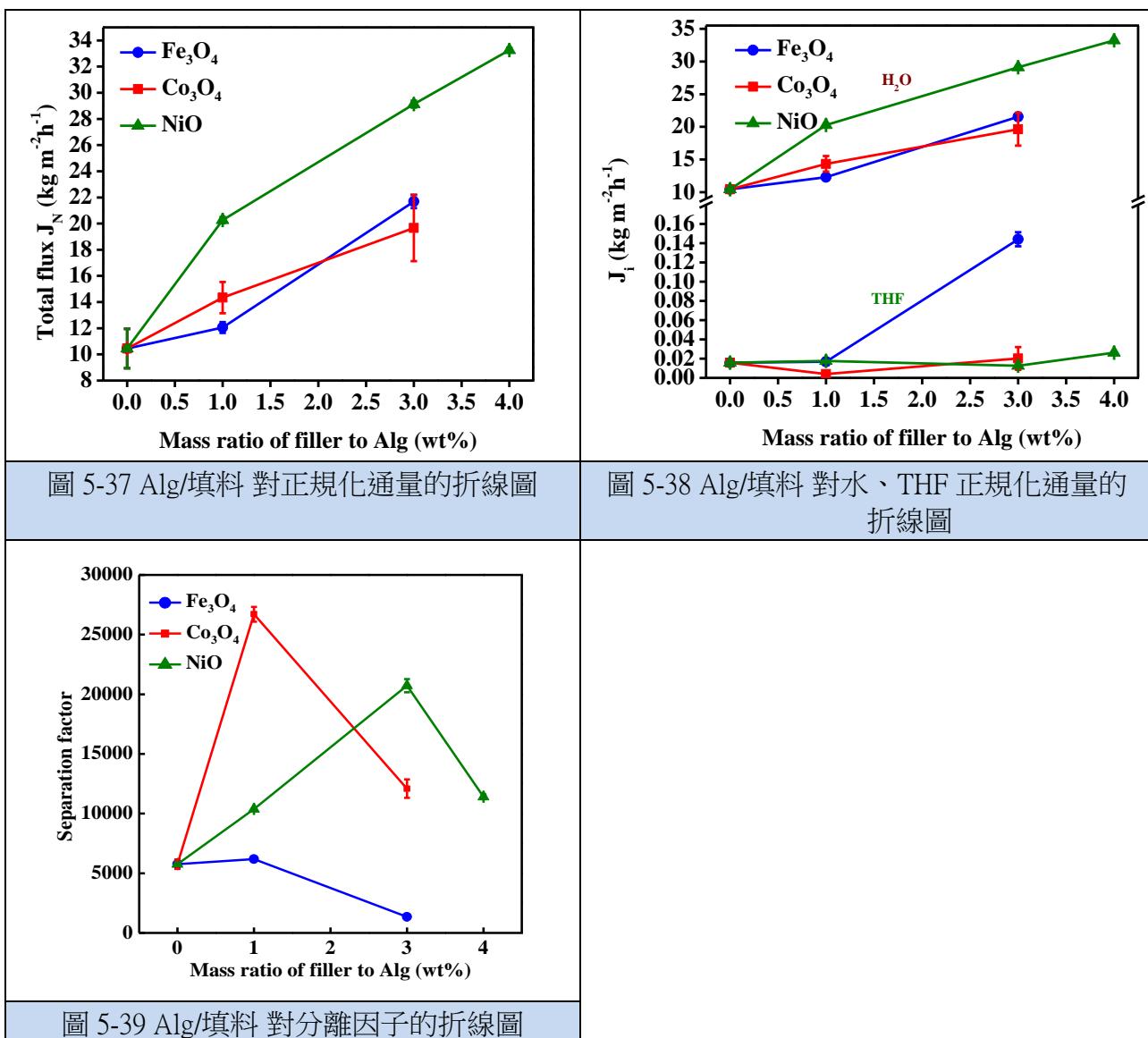


圖 5-37 Alg/填料 對正規化通量的折線圖

圖 5-38 Alg/填料 對水、THF 正規化通量的折線圖

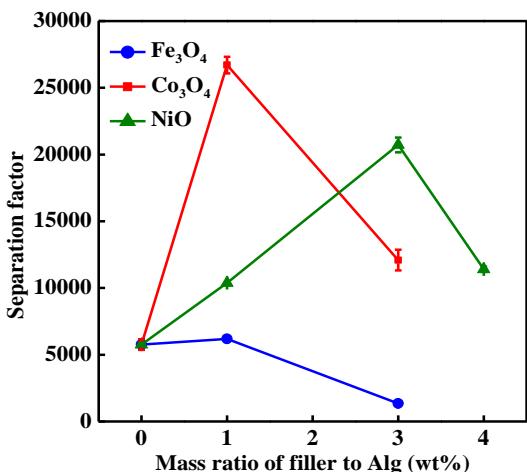


圖 5-39 Alg/填料 對分離因子的折線圖

圖 5-37 中可以看到，在海藻酸鈉薄膜中分別摻入三種 1%或 3%的金屬氧化物時，可以看出 Alg/NiO 的正規化通量皆為最好，我們根據 BET 的鑒定成果推測是因為 NiO 的吸脫附效果最佳， NiO 顆粒之中的孔洞可以增加水通過的孔洞以及產量，因此可以在滲透蒸發時使得 Alg/NiO 能夠吸附更多的水；也可以說明 $\text{Alg}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 以及 $\text{Alg}/\text{Co}_3\text{O}_4$ 正規化通量比較低原因也是如此，兩者的吸脫附效果比較差，因此沒有過多的通道可以進一步地讓水更容易通過。在 1%時摻入 Co_3O_4 的效果比摻入 Fe_3O_4 的效果還好，我們推測是由於 $\text{Alg}/1\%\text{Co}_3\text{O}_4$ 的膨潤度高於 $\text{Alg}/1\%\text{Fe}_3\text{O}_4$ ，可知 $\text{Alg}/1\%\text{Co}_3\text{O}_4$ 的親水性高於 $\text{Alg}/1\%\text{Fe}_3\text{O}_4$ ，所以 $\text{Alg}/1\%\text{Co}_3\text{O}_4$ 的通量比較大；在 3%時摻入 Fe_3O_4 的正規化通量比摻入 Co_3O_4 的正規化通量還大，是因為透過圖 5-39 可以看出 $\text{Alg}/3\%\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的 separation factor 已經比 Alg 還要低，我們推斷是因為 Fe_3O_4 已經團聚，團聚將會導致原本緻密的海藻酸薄膜出現空洞，原本選擇性讓水通過的效果會減弱，所有物質的通量皆會上升，選擇性也因此減弱，且當添加越多顆粒，這種現象就越容易發生，故在添加 1%的 Fe_3O_4 時，膜仍然可增加親水性，但

仍因磁力而產生團聚現象，因此僅通量上升，選擇率無明顯變化，不過添加至 3%的 Fe_3O_4 時，團聚的現象更容易產生，所以通量才會因此上升。

圖 5-38 中可以看出，上方水通量的折線與圖 5-37 的線趨勢相近是因我們的產物主要成分都是水；而下方的 THF 正規化通量可以看出與圖 5-39 的關係，因為 $\text{Alg}/1\%\text{Co}_3\text{O}_4$ 的 THF 正規化通量比較低，所以 $\text{Alg}/1\%\text{Co}_3\text{O}_4$ 的 separation factor 為最大，而 $\text{Alg}/3\%\text{Co}_3\text{O}_4$ 的 THF 正規化通量相較於 $\text{Alg}/1\%\text{Co}_3\text{O}_4$ 略為上升，所以 $\text{Alg}/3\%\text{Co}_3\text{O}_4$ 的 separation factor 因此下降。 $\text{Alg}/3\%\text{Fe}_3\text{O}_4$ 相較於 $\text{Alg}/1\%\text{Fe}_3\text{O}_4$ 有大幅度上升，separation factor 低於 Alg 。

延續上段所述，圖 5-39 中可以看到，在三種金屬氧化物同時摻雜 1%進海藻酸薄膜時，三者的分離效果分別是 $\text{Alg}/1\%\text{Co}_3\text{O}_4 > \text{Alg}/1\%\text{NiO} > \text{Alg}/1\%\text{Fe}_3\text{O}_4$ ，此結果與鑒定當中的膨潤度在海藻酸薄膜摻雜 1%金屬氧化物時所吸附水相同，同樣為

$\text{Alg}/1\%\text{Co}_3\text{O}_4 > \text{Alg}/1\%\text{NiO} > \text{Alg}/1\%\text{Fe}_3\text{O}_4$ ，所吸附 THF 則為

$\text{Alg}/1\%\text{Co}_3\text{O}_4 < \text{Alg}/1\%\text{NiO} < \text{Alg}/1\%\text{Fe}_3\text{O}_4$ ，而膨潤度的測定是與滲透蒸發當中三階段的吸附相關，所以可證明摻雜 1%進海藻酸薄膜時分離水和 THF 的效果大小。三種金屬氧化物同時摻雜 3%進海藻酸薄膜時，三者的分離效果分別是

$\text{Alg}/3\%\text{NiO} > \text{Alg}/3\%\text{Co}_3\text{O}_4 > \text{Alg}/3\%\text{Fe}_3\text{O}_4$ ，此結果與鑒定當中的膨潤度在海藻酸薄膜摻雜 3%金屬氧化物時所吸附水相同，同樣為 $\text{Alg}/3\%\text{NiO} > \text{Alg}/3\%\text{Co}_3\text{O}_4 > \text{Alg}/3\%\text{Fe}_3\text{O}_4$ ，所吸附 THF 則為 $\text{Alg}/3\%\text{NiO} < \text{Alg}/3\%\text{Co}_3\text{O}_4 < \text{Alg}/3\%\text{Fe}_3\text{O}_4$ 而膨潤度的測定是與滲透蒸發當中三階段的吸附相關，所以可證明摻雜 3%進海藻酸薄膜時分離水和 THF 的效果大小。因在 $\text{Alg}/1\%$ 、 $3\%\text{NiO}$ 未能得到反折點，因此嘗試 $\text{Alg}/4\%\text{NiO}$ 並且成功得到反折點。

但不論在摻雜 1%或 3%金屬氧化物， Fe_3O_4 的分離因子皆低於 Co_3O_4 和 NiO ，除膨潤度外第二原因推斷是因鐵在三者之中的磁力最大，在配製鑄膜液時用磁石攪拌產生的磁力線，會使 Fe_3O_4 相較其他兩種金屬氧化物更容易產生團聚，團聚會在緻密的海藻酸薄膜上會產生空洞，而嚴重影響選擇率，所以 Fe_3O_4 才會因此位居最後。

八、比較不同有機溶劑之滲透蒸發效果

我們已經得出 $\text{Alg}/1\%\text{Co}_3\text{O}_4$ 為最佳條件，為了知道我們的膜是否也能應用於其他溶劑中，因此我們選擇非質子溶劑的異丙醇(IPA)、以及酯類的乙酸乙酯(EA)作為有機染料並且在 30°C 、6 h 的狀況下，進行 Alg 、 $\text{Alg}/1\%\text{Co}_3\text{O}_4$ 薄膜的滲透蒸發實驗，並測量和計算膜厚(Thickness)、通量(J)、正規化通量(J_N)、Mass% of in water permeate 以及 separation factor 並整理成表 5-8。再把表 5-8 中的正規化通量和 separation factor 繪製成柱狀圖為圖 5-40。

表 5-8 不同有機溶劑進料與滲透蒸發數據關係表

Membrane	Thickness (μm)	solvent	temp	J ($\text{kg m}^{-2}\text{h}^{-1}$)	J_N ($\text{kg m}^{-2}\text{h}^{-1}$)	Mass% of water in permeate	Separation factor
Alg	3.77 ± 0.02	THF	30	2.77 ± 0.32	10.45 ± 1.51	99.84 ± 0.02	5760 ± 389
$\text{Alg}/1\%\text{Co}_3\text{O}_4$	4.93 ± 0.01	THF	30	2.91 ± 0.24	14.34 ± 1.19	99.965 ± 0.01	26704.5 ± 623
Alg	3.77 ± 0.02	IPA	30	1.48 ± 0.16	5.58 ± 0.36	99.80 ± 0.01	4491 ± 171
$\text{Alg}/1\%\text{Co}_3\text{O}_4$	4.93 ± 0.01	IPA	30	1.22 ± 0.13	5.99 ± 0.27	99.92 ± 0.04	10851 ± 619
Alg	3.77 ± 0.02	EA	30	7.05 ± 0.41	26.59 ± 1.13	99.79 ± 0.01	4198 ± 66.2
$\text{Alg}/1\%\text{Co}_3\text{O}_4$	4.93 ± 0.01	EA	30	6.13 ± 0.28	30.22 ± 2.18	99.96 ± 0.05	24847 ± 734

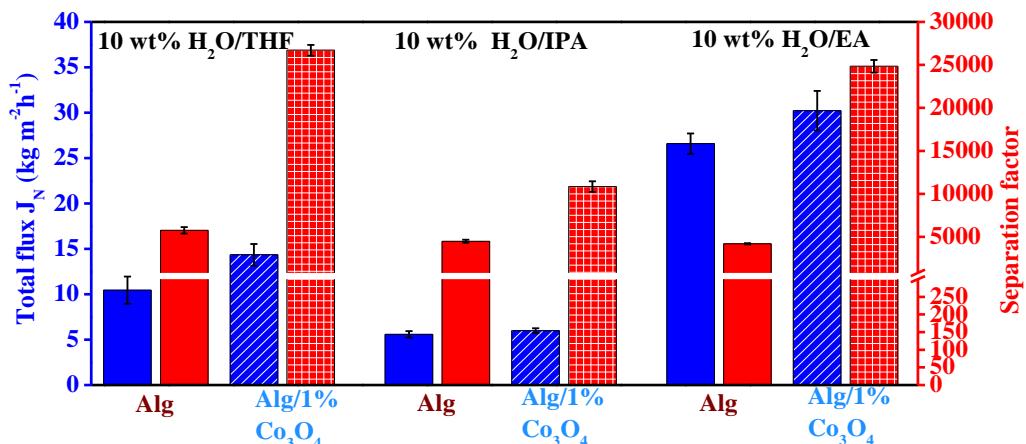


圖 5-40 對不同溶劑之正規化通量及分離因子

由圖 5-40 以及表 5-8 可以看出，我們的薄膜可以應用於其他有機溶劑，由正規化通量可以看出，不論是何種溶劑， $\text{Alg}/1\%\text{Co}_3\text{O}_4$ 的效果皆優於 Alg ，且 $\text{Alg}/1\%\text{Co}_3\text{O}_4$ 在有機溶劑為 IPA 當中可得到 99.92% 的水；而 $\text{Alg}/1\%\text{Co}_3\text{O}_4$ 在有機溶劑為 EA 當中也可得到 99.96% 的水，都具有良好的效果。由分離因子可以看出 $\text{Alg}/1\%\text{Co}_3\text{O}_4$ 的效果績優於 Alg ，因此可知我們的薄膜不僅只能單單處理 THF，也能處理其他不同種有機溶劑。

陸、結論

一、本實驗成功製作出 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NiO}$ 金屬氧化物各種不同形狀之顆粒並將顆粒摻入海藻酸鈉並製成薄膜。

二、將三種金屬氧化物進行儀器檢測(SEM、FTIR、DLS、BET)

(一)由 SEM 圖可看出我們所合成之金屬氧化物皆為多孔之顆粒，且皆為次微米級顆粒。

(二)由 FTIR 圖可知製備出 Fe_3O_4 、 Co_3O_4 、 NiO 皆為正確之顆粒。

(三)由 BET 分析，金屬氧化物比表面積大小排序為

$\text{NiO}(113.8 \text{ m}^2\text{g}^{-1}) >> \text{Co}_3\text{O}_4(14.4 \text{ m}^2\text{g}^{-1}) > \text{Fe}_3\text{O}_4(12.8 \text{ m}^2\text{g}^{-1})$ ，與吸脫附效果成正比。

(四)由 DLS 分析，可知金屬氧化物粒徑大小為 $\text{Fe}_3\text{O}_4 > \text{Co}_3\text{O}_4 > \text{NiO}$

三、改變海藻酸薄膜比例，使用 2%、3%、4%Alg 進行六小時實驗

(一)由實驗得知，操作不同時間後，不同海藻酸薄膜比例對 90 wt%/THF 脫水的正規化通量大小由高至低依序為: $2\% \text{Alg} > 3\% \text{Alg} \approx 4\% \text{Alg}$

(二)由實驗得知，操作不同時間後，不同海藻酸薄膜比例對 90wt%THF 脫水的 separation factor 大小由高至低依序為: $4\% \text{Alg} \approx 3\% \text{Alg} >> 2\% \text{Alg}$

(三)由前兩點得知， $3\% \text{Alg}$ 製作較易成本較低，故採用 $3\% \text{Alg}$ 作為控制變因。

四、將摻雜三種金屬氧化物的薄膜進行儀器檢測(SEM、DS、WCA)

(一)由 SEM 圖可看出我們所合成之金屬氧化物皆摻雜入海藻酸薄膜，且觀察出分布情形，並得出膜厚。

(二)由 DS 分析，添加三種金屬氧化物的薄膜在摻雜 1% 金屬氧化物時，薄膜親水性為 $\text{Alg}/1\% \text{Co}_3\text{O}_4 > \text{Alg}/1\% \text{Fe}_3\text{O}_4 > \text{Alg}/1\% \text{NiO}$; 摻雜 3% 金屬氧化物時，薄膜親水性為 $\text{Alg}/3\% \text{NiO} > \text{Alg}/3\% \text{Co}_3\text{O}_4 > \text{Alg}/3\% \text{Fe}_3\text{O}_4$

(三)由 WCA 分析，添加三種金屬氧化物的薄膜在摻雜 1% 金屬氧化物時，薄膜表面親水性為 $\text{Alg}/1\% \text{Co}_3\text{O}_4 > \text{Alg}/1\% \text{Fe}_3\text{O}_4 > \text{Alg}/1\% \text{NiO}$; 摻雜 3% 金屬氧化物時，薄膜表面親水性為 $\text{Alg}/3\% \text{NiO} \approx \text{Alg}/3\% \text{Co}_3\text{O}_4 > \text{Alg}/3\% \text{Fe}_3\text{O}_4$

五、改變操作滲透蒸發實驗時間，使用純膜(Alg)進行四小時、六小時、八小時之實驗

(一)由實驗得知，操作不同時間後，純膜對 10 wt% $\text{H}_2\text{O}/\text{THF}$ 脫水的正規化通量大小由高至低依序為: 八小時>六小時>四小時

(二)由實驗得知，操作不同時間後，純膜對 90wt%THF 脫水的 separation factor 大小由高至低依序為: 四小時>六小時>八小時

(三)由前兩點得知，六小時為較穩定之操作時間，故採用六小時為控制變因。

六、改變海藻酸薄膜摻雜金屬氧化物比例，用摻雜 Alg、1%、3%Fe₃O₄的薄膜進行滲透蒸發實驗

(一)由實驗得知，操作摻雜不同 Fe₃O₄ 比例後，薄膜對 90wt%THF 脫水的正規化通量大小由高至低依序為: Alg/3%Fe₃O₄>Alg/1%Fe₃O₄>Alg

(二)由實驗得知，操作摻雜不同 Fe₃O₄ 比例後，薄膜對 90wt%THF 脫水的 separation factor 大小由高至低依序為: Alg/1%Fe₃O₄≈Alg>>Alg/3%Fe₃O₄

(三)由前兩點得知，摻雜 Alg/1%Fe₃O₄ 為三者當中效果最佳。

七、改變海藻酸薄膜摻雜金屬氧化物比例，用摻雜 Alg、1%、3%Co₃O₄的薄膜進行滲透蒸發實驗

(一)由實驗得知，操作摻雜不同 Co₃O₄ 比例後，薄膜對 90wt%THF 脫水的正規化通量大小由高至低依序為: Alg/3%Co₃O₄>Alg/1%Co₃O₄>Alg

(二)由實驗得知，操作摻雜不同 Co₃O₄ 比例後，薄膜對 90wt%THF 脫水的 separation factor 大小由高至低依序為: Alg/1%Co₃O₄>Alg/3%Co₃O₄≈Alg

(三)由前兩點得知，摻雜 Alg/1%Co₃O₄ 為三者當中效果最佳。

八、改變海藻酸薄膜摻雜金屬氧化物比例，用摻雜 Alg、1%、3%NiO 的薄膜進行滲透蒸發實驗

(一)由實驗得知，操作摻雜不同 NiO 比例後，薄膜對 90wt%THF 脫水的正規化通量大小由高至低依序為: Alg/4%NiO>Alg/3%NiO>Alg/1%NiO>Alg

(二)由實驗得知，操作摻雜不同 NiO 比例後，薄膜對 90wt%THF 脫水的 separation factor 大小由高至低依序為: Alg/3%NiO>Alg/4%NiO >Alg/1%NiO>Alg

(三)由前兩點得知，摻雜 Alg/3%NiO 為三者當中效果最佳。

九、改變海藻酸薄膜摻雜金屬氧化物種類，用分別摻雜 1%、3%金屬氧化物的薄膜進行滲透蒸發實驗

(一)摻雜 1%的三種金屬氧化物海藻酸薄膜

1. 由實驗得知，操作摻雜 1%的三種金屬氧化物海藻酸薄膜 90wt%THF 脫水的正規化通量大小由高至低依序為: Alg/1%NiO>Alg/1%Co₃O₄>Alg/1%Fe₃O₄
2. 由實驗得知，操作摻雜 1%的三種金屬氧化物海藻酸薄膜 90 wt%THF 脫水的 separation factor 由高至低依序為: Alg/1%Co₃O₄>Alg/1%NiO>Alg/1%Fe₃O₄
3. 由前 1.、2. 得知，摻雜 1%的金屬氧化物海藻酸薄膜當中以 Alg/1%Co₃O₄ 為三者分離效果最佳

(二)摻雜 3%的三種金屬氧化物海藻酸薄膜

1. 由實驗得知，操作摻雜 3%的三種金屬氧化物海藻酸薄膜 90 wt%THF 脫水的正規化通量大小由高至低依序為: $\text{Alg}/3\%\text{NiO} > \text{Alg}/3\%\text{Fe}_3\text{O}_4 > \text{Alg}/3\%\text{Co}_3\text{O}_4$
2. 由實驗得知，操作摻雜 3%的三種金屬氧化物海藻酸薄膜 90 wt%THF 脫水的 separaton factor 由高至低依序為: $\text{Alg}/3\%\text{NiO} > \text{Alg}/3\%\text{Co}_3\text{O}_4 > \text{Alg}/3\%\text{Fe}_3\text{O}_4$
3. 由前 1.、2. 得知，摻雜 3%的金屬氧化物海藻酸薄膜當中以 $\text{Alg}/3\%\text{NiO}$ 為三者分離效果最佳

十、未來展望

未來我們想進一步研究摻雜更多不同比例三種金屬氧化物的海藻酸薄膜，以得出最佳摻混比的薄膜，並且嘗試用通量較 $\text{Alg}/\text{Co}_3\text{O}_4$ 好的 Alg/NiO 進行不同有機溶劑的實驗，而且因為鐵、鈷、鎳三者皆具有磁性，故想嘗試觀察磁力對滲透蒸發的效果是否有影響，並且嘗試改善攪拌時產生磁力線導致團聚的問題。

柒、參考資料及其他

- 一、Zhu M., Diao G. (2011). Synthesis of Porous Fe₃O₄ Nanospheres and Its Application for the Catalytic Degradation of Xylenol Orange. *Chemistry – A European Journal*, 18(29), 18923-18934.
<https://doi.org/10.1002/chem.201200770>
- 二、Hu L., Yan N., Chen Q., Zhang P., Zhong H., Zheng X., Li Y., and Hu X. (2012).Fabrication Based on the Kirkendall Effect of Co₃O₄ Porous Nanocages with Extraordinarily High Capacity for Lithium Storage. <https://doi.org/10.1002/chem.201200770>
- 三、Lu P.H. (2025).Highly Selective Alginate/CuO Mixed Matrix Membranes for Efficient Dehydration Pervaporation of Various Organic Solvents. *Separation and Purification Technology*,356(A). <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.129865>
- 四、Urtiaga A., Gómez P., Arruti A., Ortiz I. (2014).Electrochemical removal of tetrahydrofuran from industrial wastewaters: anode selection and process scale-up. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*,89(8), 1243-1250. <https://doi.org/10.1002/jctb.4384>
- 五、Hu D.X., Li X.L., Chen Z.B., Cui Y.B., Gu F.G., Jia F.Q., Xiao T.T., Su H.Y., Xu J., Wang H.X., Wu P., Zhang Y. (2018). Performance and extracellular polymers substance analysis of a pilot scale anaerobic membrane bioreactor for treating tetrahydrofuran pharmaceutical wastewater at different HRTs. *Journal of Hazardous Materials*,342(383-391).
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389417306209>
- 六、Abdallah I.M. Rabee, Christin B.A. Gaid, Gamal A.H. Mekhemer, Mohamed I. Zaki(2022). *Materials Chemistry and Physics*,289.Combined TPR, XRD, and FTIR studies on the reduction behavior of Co₃O₄
- 七、W. Xing, F. Li, Z.F. Yan, H. Cheng, G.Q. Lu, Synthesis of wormlike nanoporous nickel oxide with nanocrystalline framework for electrochemical energy storage, *International Journal of Nanoscience* 3(03) (2004) 321-329. <https://doi.org/10.1142/S0219581X04002140>
- 八、W.M. Aframehr, B. Molki, R. Bagheri, P. Heidarian, S.M. Davodi, Characterization and enhancement of the gas separation properties of mixed matrix membranes: Polyimide with nickel oxide nanoparticles, *Chemical Engineering Research and Design* 153 (2020) 789-805.
<https://doi.org/10.1016/j.cherd.2019.11.006>
- 九、Hsu C.C. (2024). Incorporating ZnO Particles into Alginate Membranes for Enhanced Dehydration Pervaporation of Water/Organic Solvent Mixtures. <https://hdl.handle.net/11296/39sgt4>

十、圖片出處總表

編號	出處	編號	出處	編號	出處
圖 3-1	第二作者自行拍攝	圖 5-16	SEM 儀器分析	表 5-2	第二作者自行繪製
圖 3-2	第二作者自行拍攝	圖 5-17	SEM 儀器分析	表 5-3	第二作者自行繪製
圖 3-3	第二作者自行拍攝	圖 5-18	SEM 儀器分析	表 5-4	第二作者自行繪製
圖 3-4	第二作者自行拍攝	圖 5-19	SEM 儀器分析	表 5-5	第二作者自行繪製
圖 3-5	第二作者自行拍攝	圖 5-20	第二作者自行繪製	表 5-6	第二作者自行繪製
圖 3-6	第二作者自行拍攝	圖 5-21	第二作者自行繪製	表 5-7	第二作者自行繪製
圖 4-1	第二作者自行繪製	圖 5-22	第二作者自行繪製	表 5-8	第二作者自行繪製
圖 4-2	第一作者自行繪製	圖 5-23	第二作者自行繪製		
圖 4-3	第一作者自行繪製	圖 5-24	第二作者自行繪製		
圖 4-4	下載於維基百科	圖 5-25	第二作者自行繪製		
圖 4-5	第一作者自行拍攝	圖 5-26	第二作者自行繪製		
圖 4-6	第二作者自行拍攝	圖 5-27	第二作者自行繪製		
圖 5-1	SEM 儀器分析	圖 5-28	第二作者自行繪製		
圖 5-2	SEM 儀器分析	圖 5-29	第二作者自行繪製		
圖 5-3	SEM 儀器分析	圖 5-30	第二作者自行繪製		
圖 5-4	第二作者自行繪製	圖 5-31	第二作者自行繪製		
圖 5-5	第二作者自行繪製	圖 5-32	第二作者自行繪製		
圖 5-6	第二作者自行繪製	圖 5-33	第二作者自行繪製		
圖 5-7	第二作者自行繪製	圖 5-34	第二作者自行繪製		
圖 5-8	第二作者自行繪製	圖 5-35	第二作者自行繪製		
圖 5-9	第二作者自行繪製	圖 5-36	第二作者自行繪製		
圖 5-10	SEM 儀器分析	圖 5-37	第二作者自行繪製		
圖 5-11	SEM 儀器分析	圖 5-38	第二作者自行繪製		
圖 5-12	SEM 儀器分析	圖 5-39	第二作者自行繪製		
圖 5-13	SEM 儀器分析	圖 5-40	第二作者自行繪製		
圖 5-14	SEM 儀器分析	表 4-1	第二作者自行繪製		
圖 5-15	SEM 儀器分析	表 5-1	第二作者自行繪製		

【評語】052604

本研究製作金屬氧化物顆粒，並與海藻酸鈉混合以製備可應用於滲透蒸發之改質薄膜。研究中使用掃描式電子顯微鏡、水接觸角測、溶劑膨潤度等參數來探討薄膜性質。其所開發之海藻酸膜/ $1\%Co_3O_4$ 高選擇性混合基質薄膜可應用於四氫呋喃、異丙醇、以及乙酸乙酯等工業溶劑之滲透蒸發分離。研究建議可加強對研究缺口與研究假設基礎的說明，例如說明為何著重在海藻酸鈉的材料為滲透蒸發主材料，而又為何選擇 Fe、Co、Ni 氧化物作為添加劑的原因。研究資料處理與詮釋方面，可增加數據量，目前滲透蒸發數據多為三點數據繪一折線圖，不易細緻地呈現其趨勢走向，此外，有些矛盾處地方也未能澄清，例如「改變操作滲透蒸散時間、使用純膜(Alg)對不同濃度之 THF 脫水的通量大小就完全不同」，另，對能源的使用也未考量。其他建議與問題如下：

1. 專有名詞要先寫英文全名佐以簡寫，後面內文才能以簡寫貫穿全文。
2. 為何膜膨潤度會在金屬氧化物添加量達一定程度時達飽和？
3. 為何薄膜表面突起會更親水？
4. 圖中有 2 個以上曲線時，需標明哪條線是哪個數據。
5. 結果看起來 NiO 比 Co_3O_4 好？

作品海報

「滲」機「薄膜」

——探討鐵鈷鎳氧化物在滲透蒸發薄膜上的效果

壹、摘要

本研究利用合成三種金屬氧化物 Fe_3O_4 、 Co_3O_4 、 NiO ，藉由改變摻入海藻酸鈉薄膜的比例以提升四氫呋喃(THF)去除率。先改變海藻酸鈉比例進行實驗，得到3 wt%的海藻酸鈉為最佳薄膜條件。再合成三種顆粒並鑑定顆粒特性。再將顆粒摻入海藻酸鈉薄膜，鑑定薄膜的親水性。又以90 wt%的 THF 為有機染料進行滲透蒸發實驗，改變時間後，選定 6 小時為實驗的控制時間。接著用摻入不同氧化物的薄膜進行滲透蒸發，探討何者除去THF的效果最佳。當中以 $\text{Alg}/1\%\text{Co}_3\text{O}_4$ 的效果最佳，可產出純度 99.96%的水。另將 $\text{Alg}/1\%\text{Co}_3\text{O}_4$ 進行以異丙醇和乙酸乙酯為有機染料的實驗，同樣有不錯的效果。

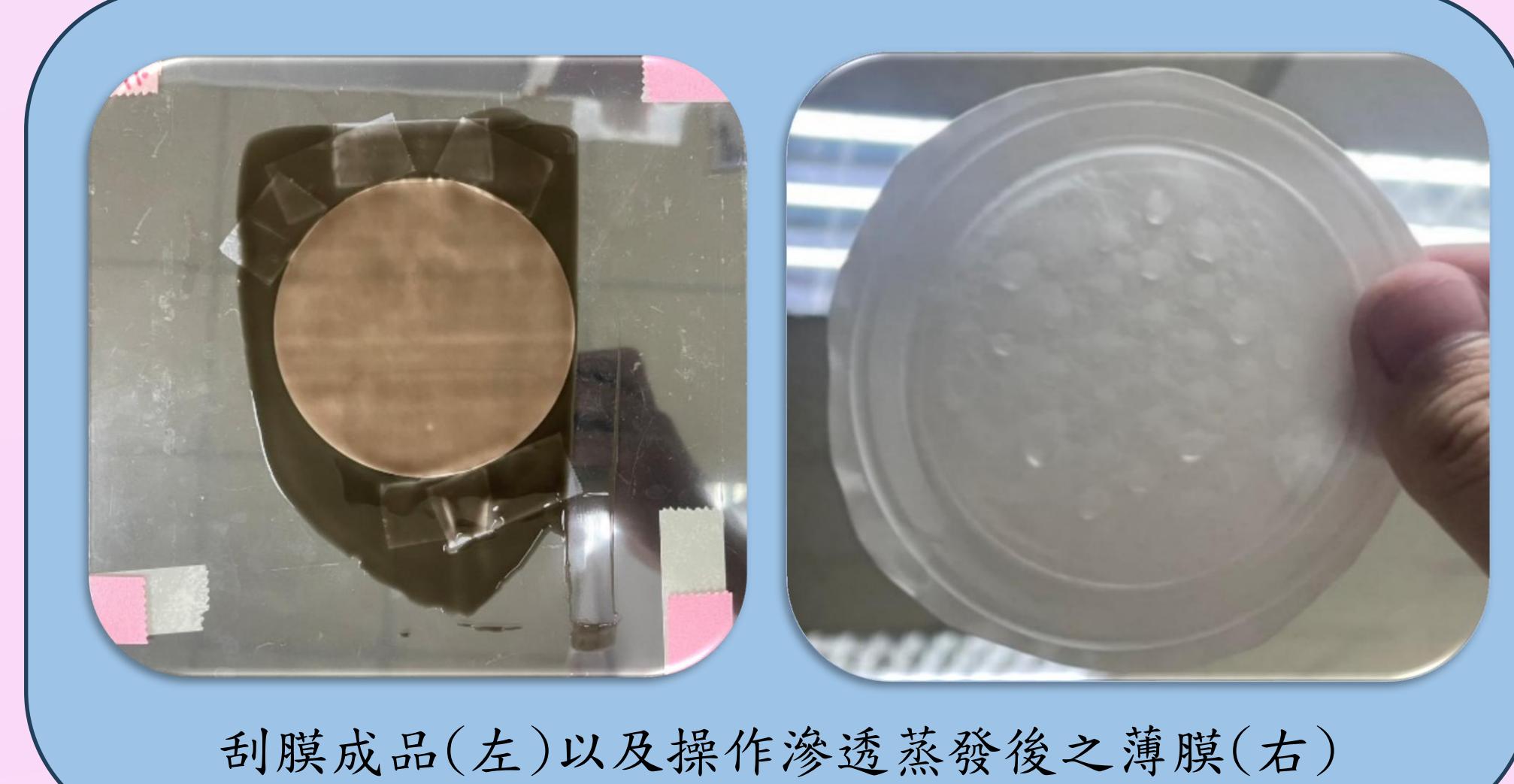
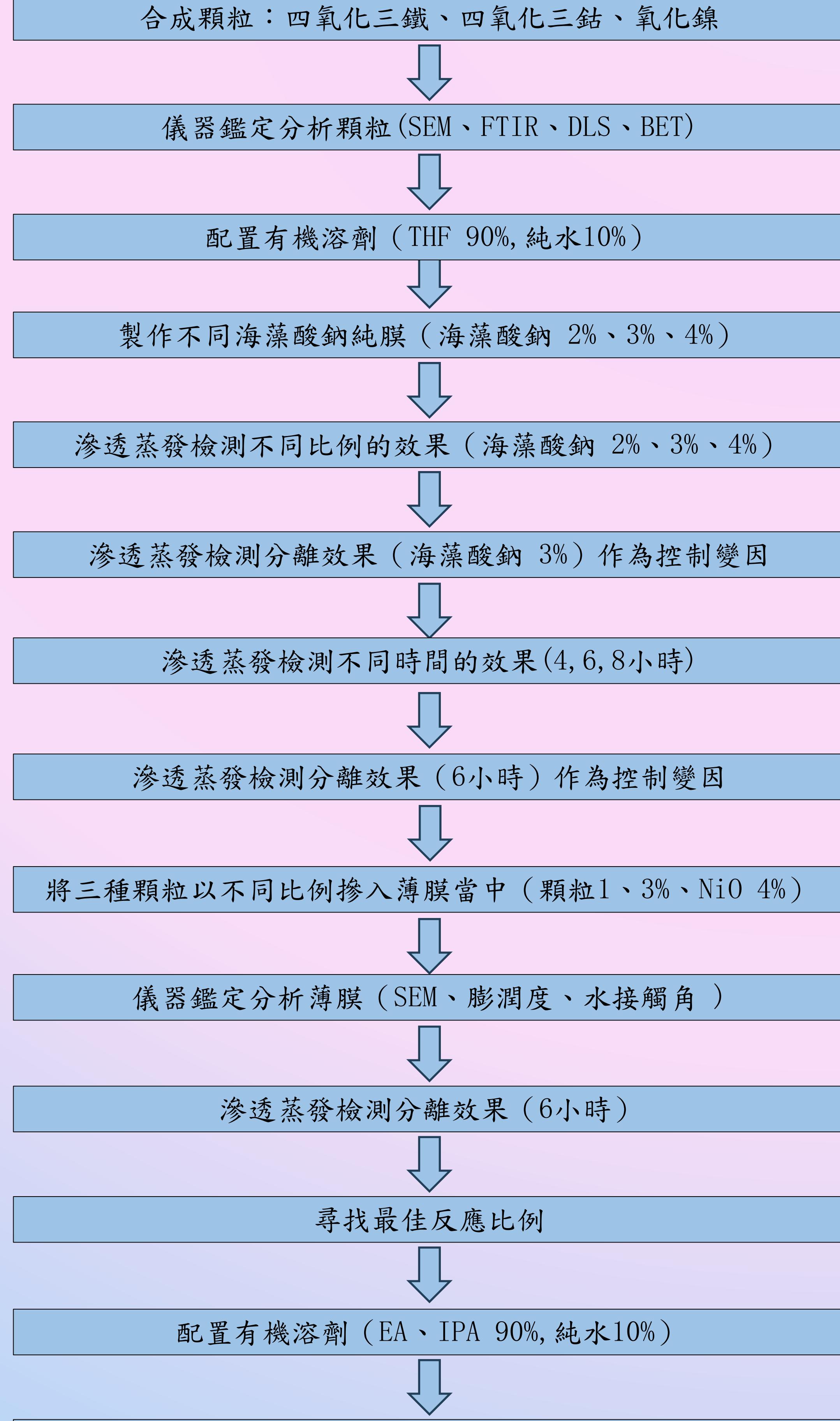
貳、實驗動機

四氫呋喃(THF)是一種重要的有機溶劑，它被廣泛應用於製藥、塗料、塑膠、電子與化工產業。然而，THF廢水處理一直是一大挑戰，因為它具有高揮發性、難生物降解，且傳統的水處理技術(如沉澱、生物降解)對THF無效。此外，THF 容易與水形成共沸混合物，使得傳統蒸餾法的能耗較高，且分離效率不佳。為了解決這一問題，我們選擇利用滲透蒸發，它作為一種高效節能的分離技術，能夠選擇性地去除 THF，並且不受共沸影響，適合應用於 THF 廢水回收。透過滲透蒸發不僅可以幫助化工與製藥工業降低 THF 廢水污染，同時還能提高 THF 的回收率，減少溶劑浪費、降低生產成本，並符合綠色環保趨勢。這樣的技術發展不僅能減輕 THF 廢水對環境的衝擊，還能為企業提供經濟效益，使其成為未來產業升級的重要方向。

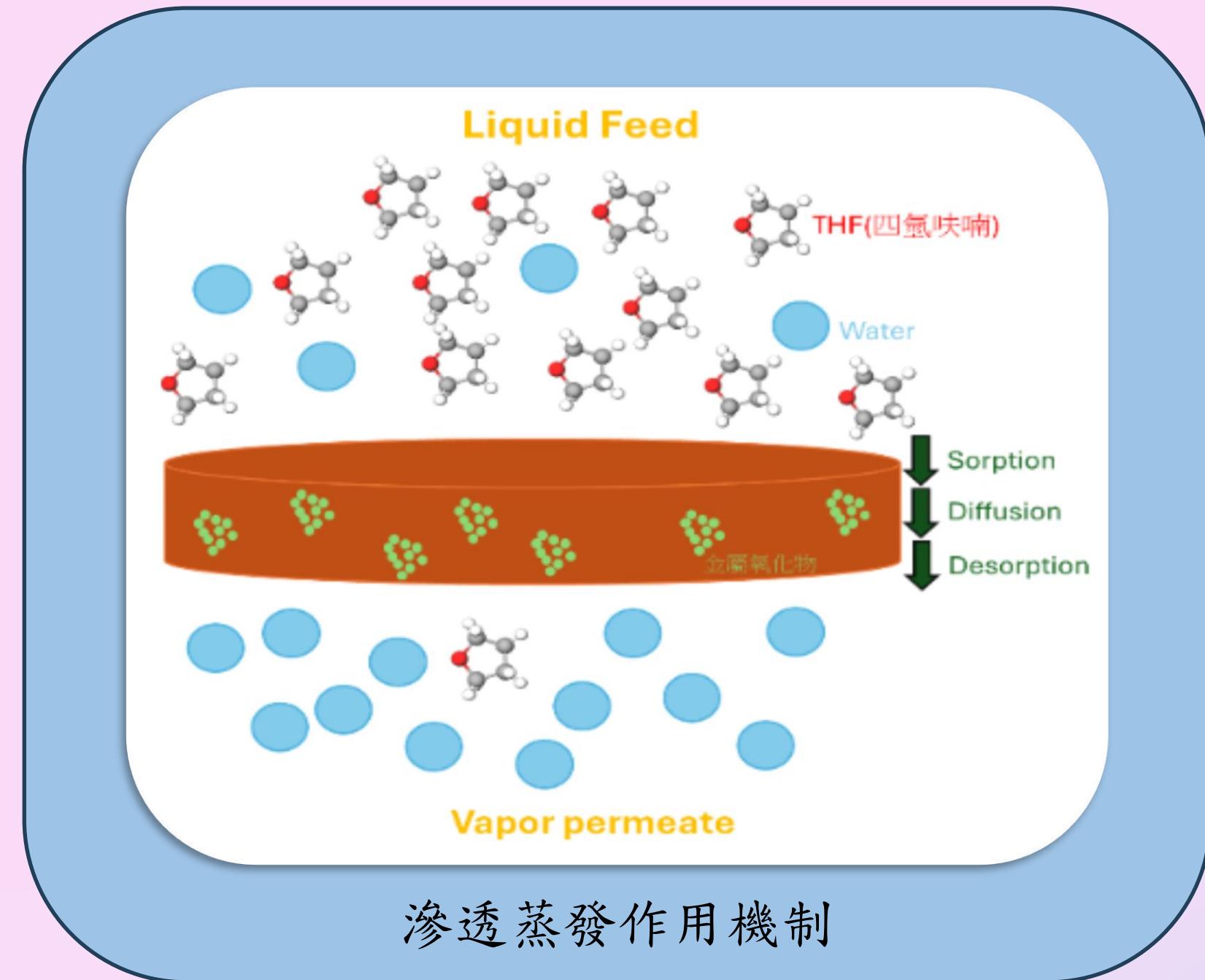
參、實驗目的

- 一、找出製作不同比例海藻酸鈉薄膜在滲透蒸發的最佳條件。
- 二、找出海藻酸鈉薄膜在操作不同時間下滲透蒸發的最佳條件。
- 三、將三種金屬氧化物顆粒和以不同比例摻入的薄膜進行儀器分析(SEM、BET、FTIR、DS、WCA、DLS)並探討金屬氧化物不同性質在滲透蒸發中對THF脫水的影響。
- 四、比較 Fe_3O_4 顆粒以不同濃度摻入薄膜在滲透蒸發中對THF脫水的影響。
- 五、比較 Co_3O_4 顆粒以不同濃度摻入薄膜在滲透蒸發中對THF脫水的影響。
- 六、比較 NiO 顆粒以不同濃度摻入薄膜在滲透蒸發中對THF脫水的影響。
- 七、比較不同三種金屬氧化物顆粒合成之薄膜在滲透蒸發中對THF脫水的影響。
- 八、探討 $\text{Alg}/1\%\text{Co}_3\text{O}_4$ 在滲透蒸發中對EA、IPA脫水的影響。

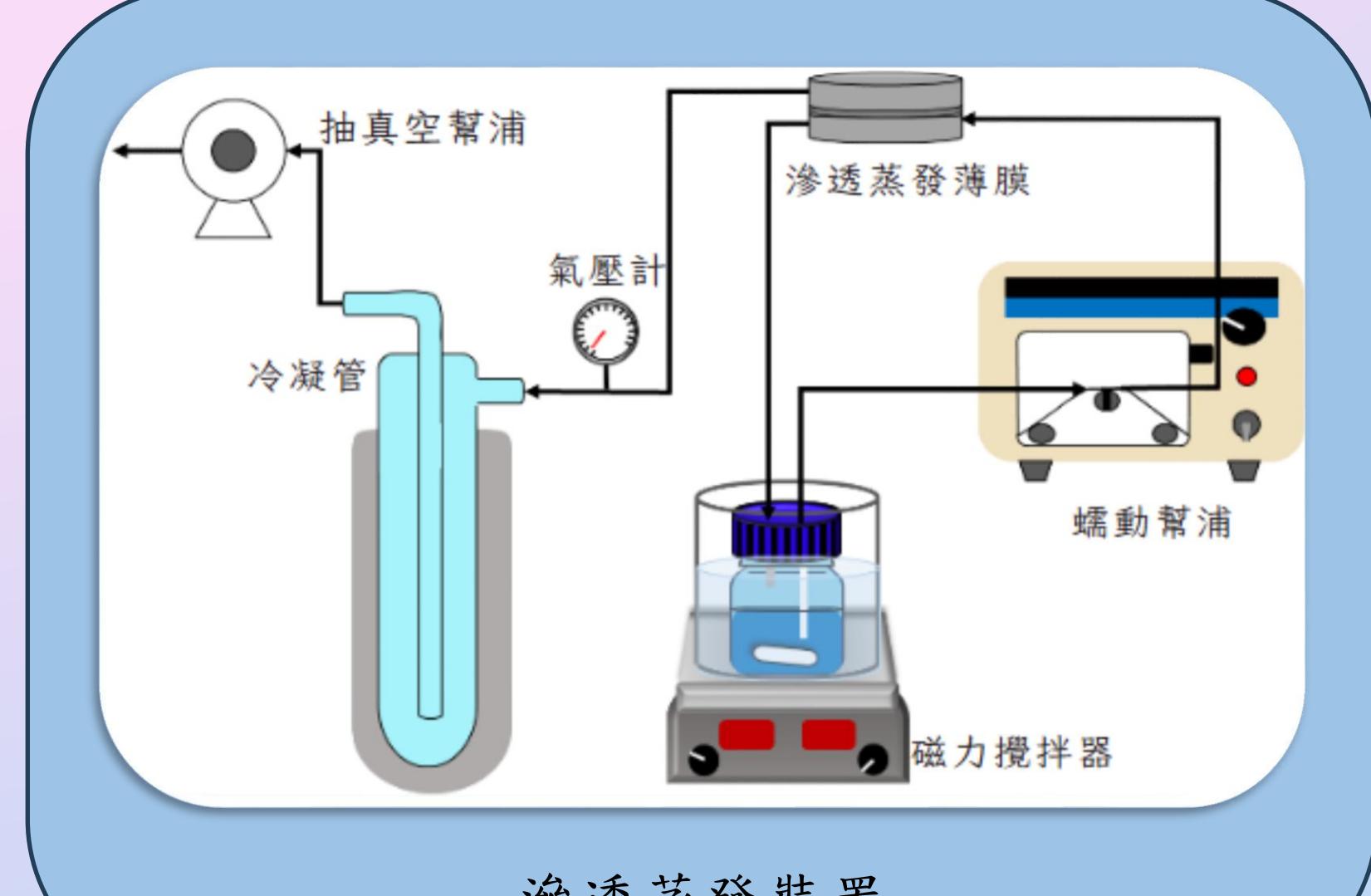
肆、研究過程



刮膜成品(左)以及操作滲透蒸發後之薄膜(右)



滲透蒸發作用機制

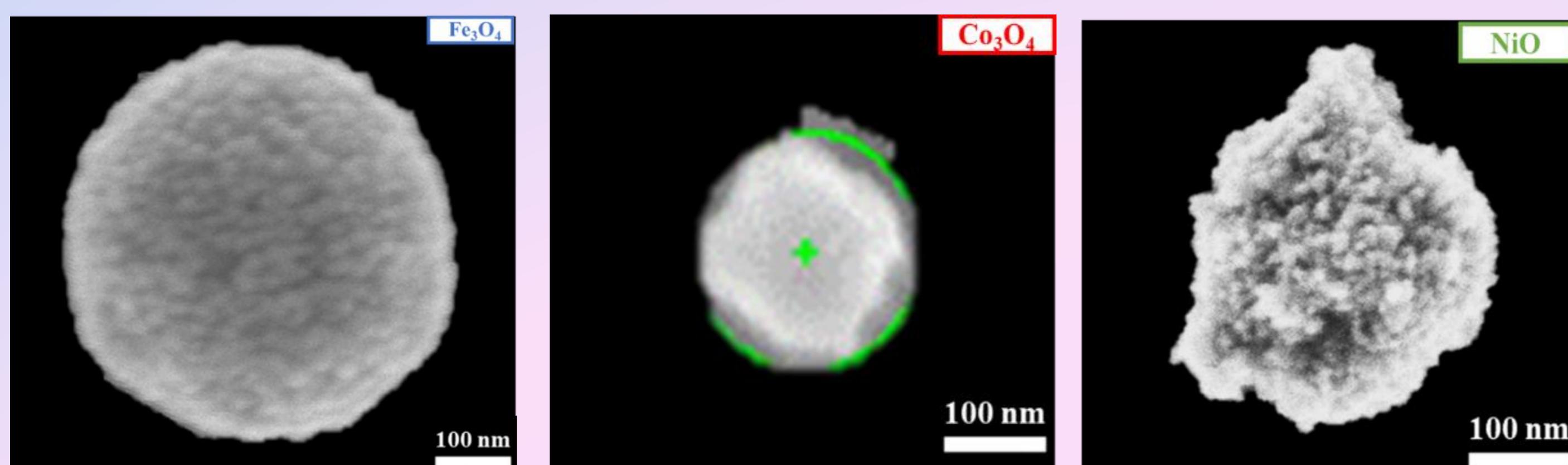


滲透蒸發裝置

伍、研究結果

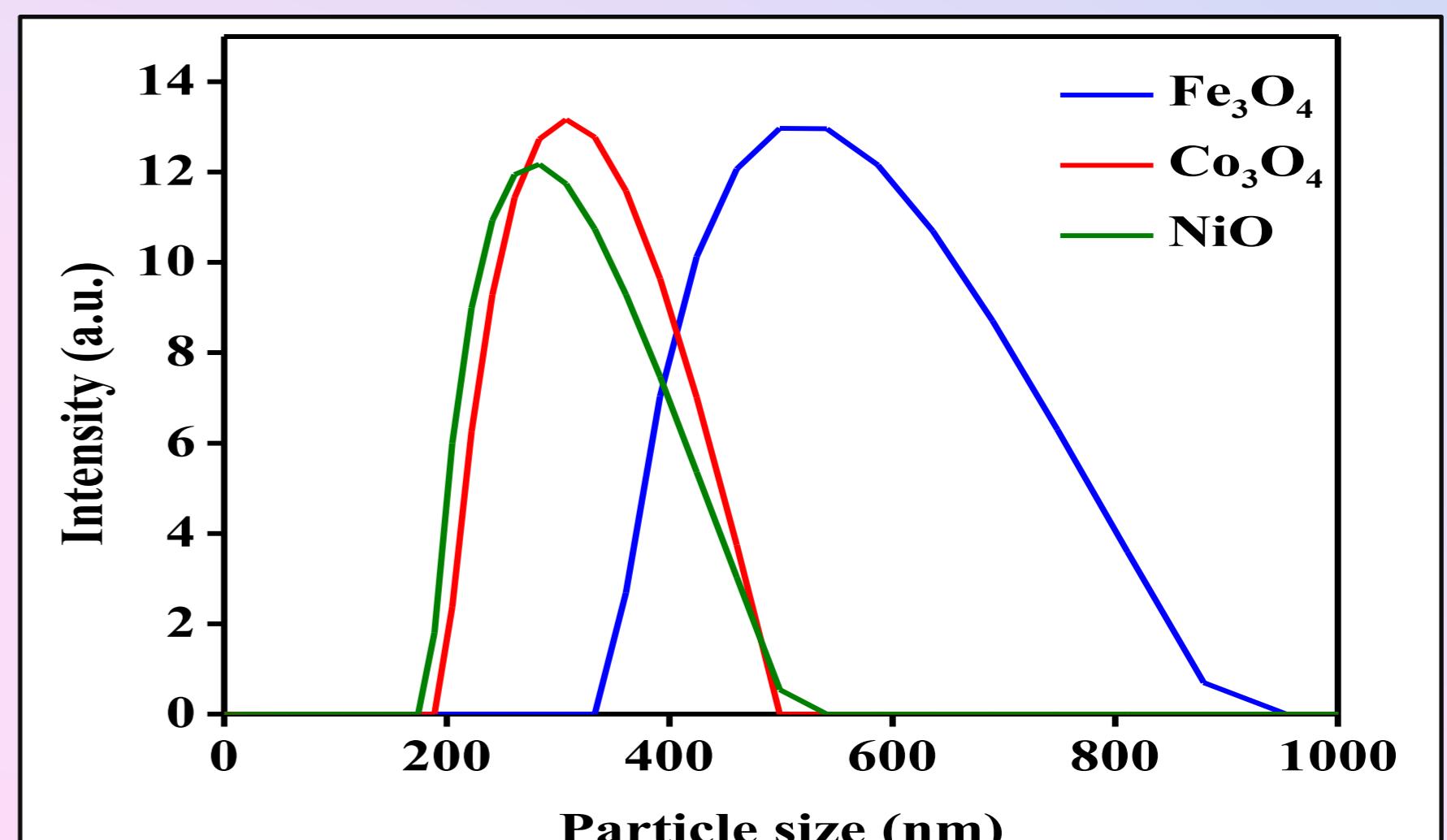
一、顆粒鑑定

(一) SEM-掃描式電子顯微鏡



電子顯微鏡圖可觀察到三種顆粒皆為多孔形狀

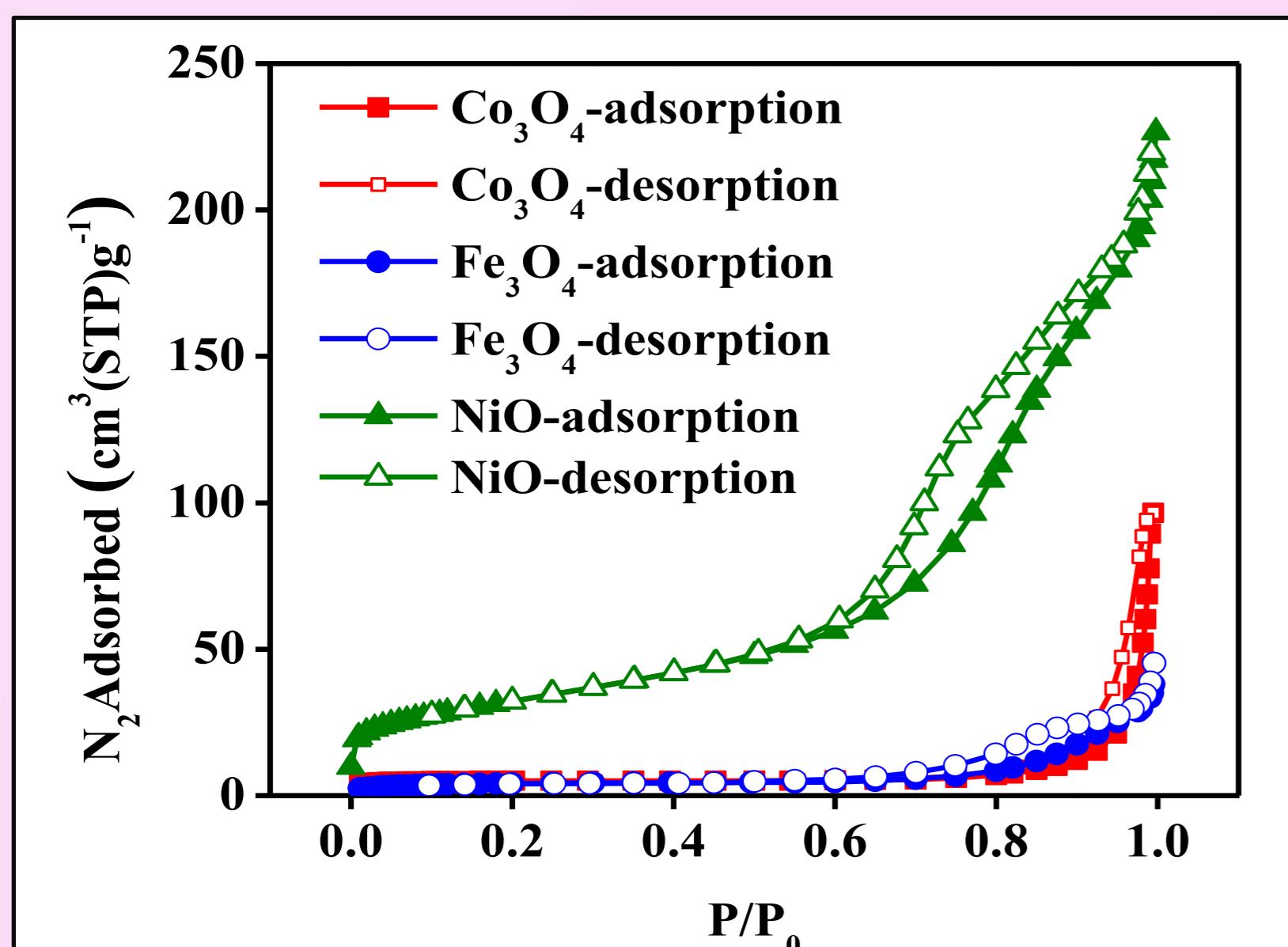
(二) DLS-測定顆粒粒徑大小



金屬氧化物粒徑大小為 $\text{Fe}_3\text{O}_4 > \text{Co}_3\text{O}_4 > \text{NiO}$

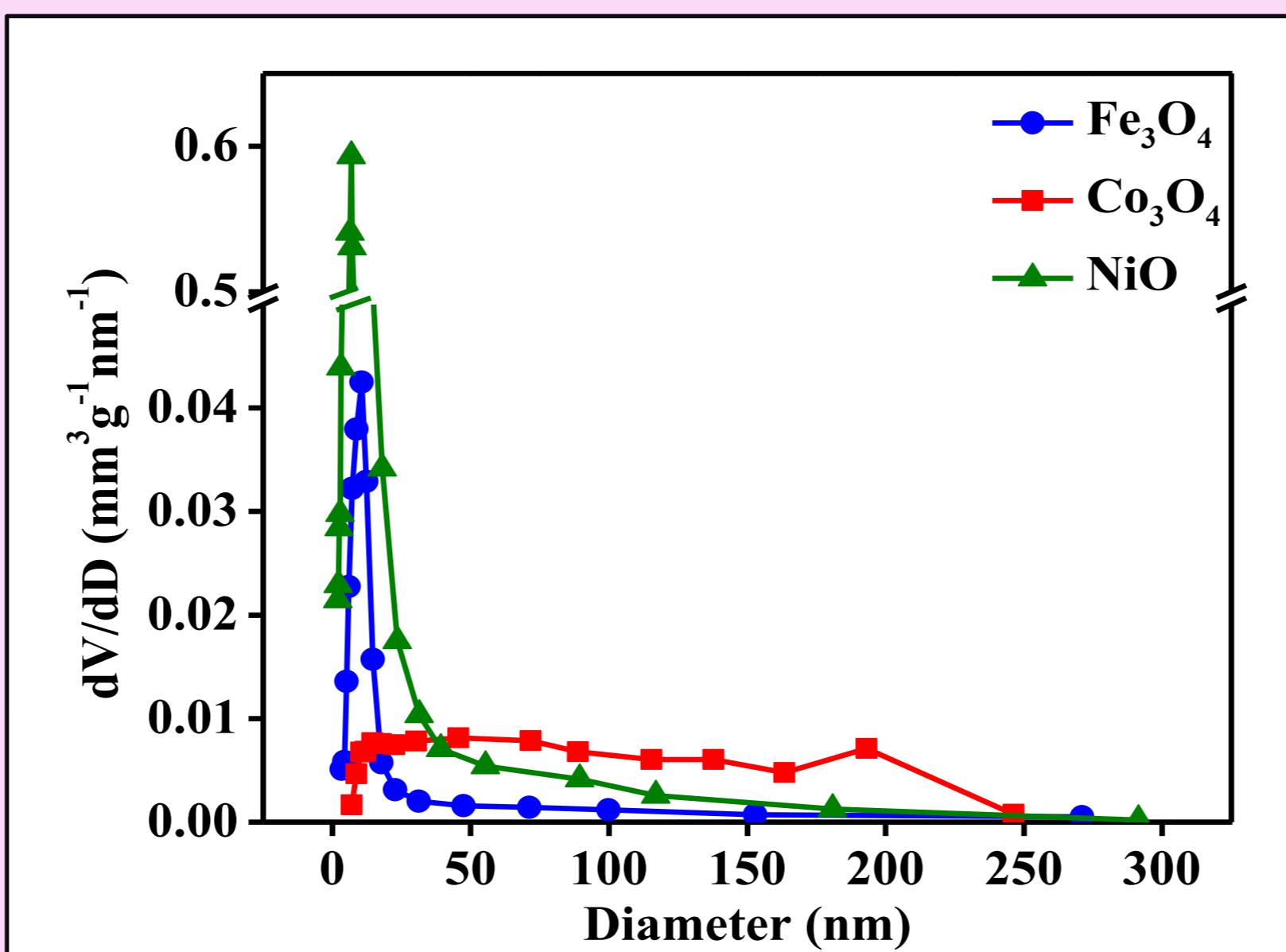
(三) BET-測定顆粒表面積以及孔洞大小

1. 不同金屬顆粒的吸脫附效果



由BET之吸附-脫附等溫線可以得知
NiO吸脫附效果最好

2. 金屬顆粒孔洞粒徑大小

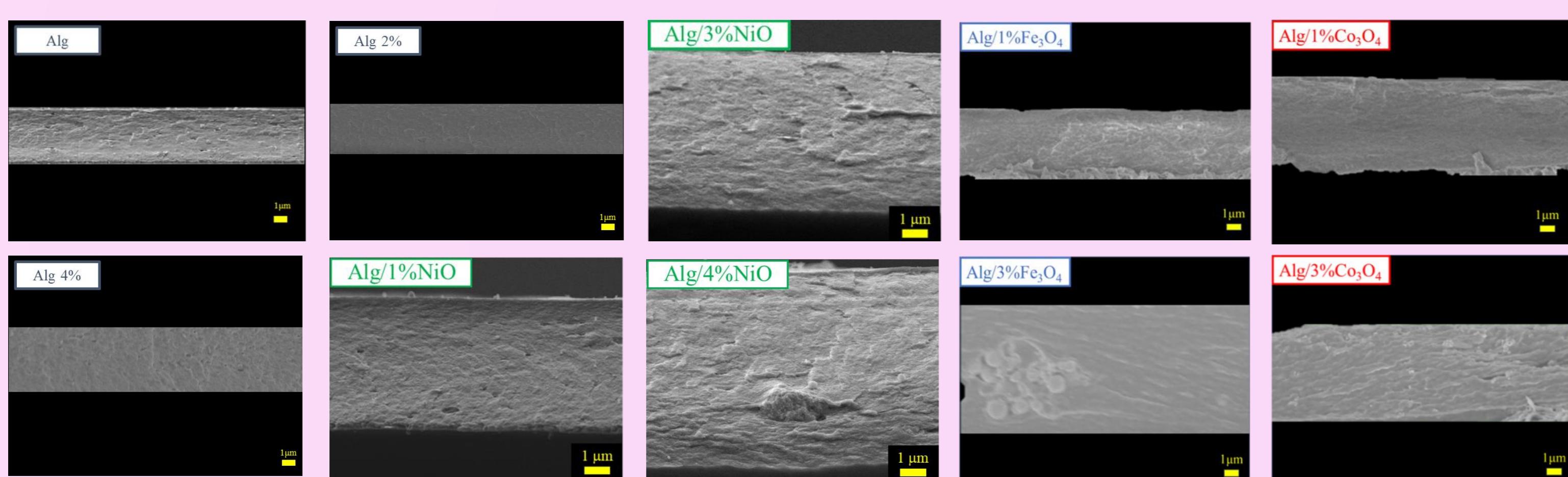


顆粒孔洞粒徑主要皆為2-50 nm

金屬氧化物	比表面積 (m²/g)	孔洞粒徑平均 (nm)
Fe_3O_4	12.8	19.9
Co_3O_4	14.4	41.5
NiO	113.8	6.9

二、薄膜鑑定

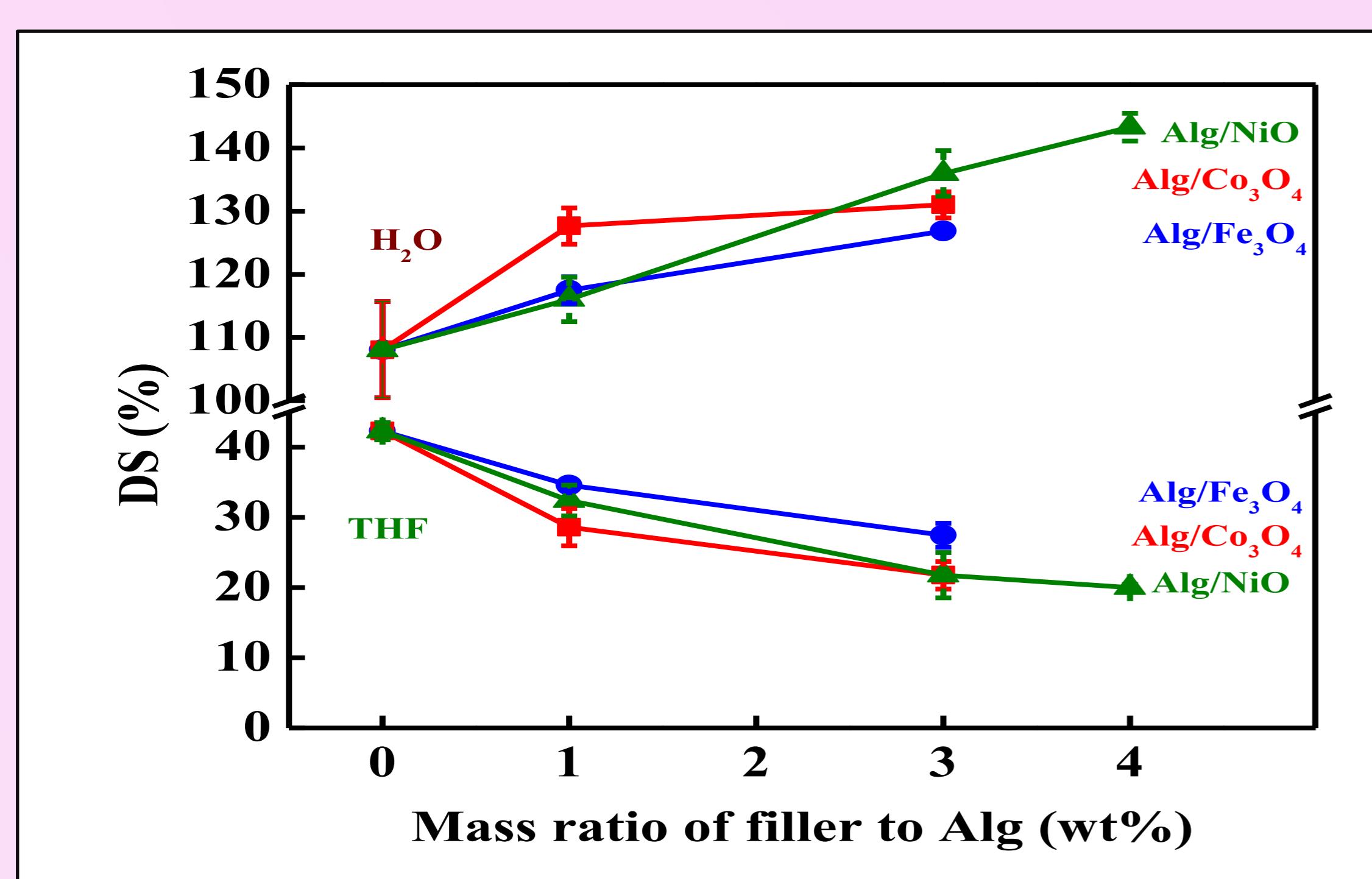
(一) SEM-掃描式電子顯微鏡



薄膜厚度為同顆粒下填加越多薄膜越厚

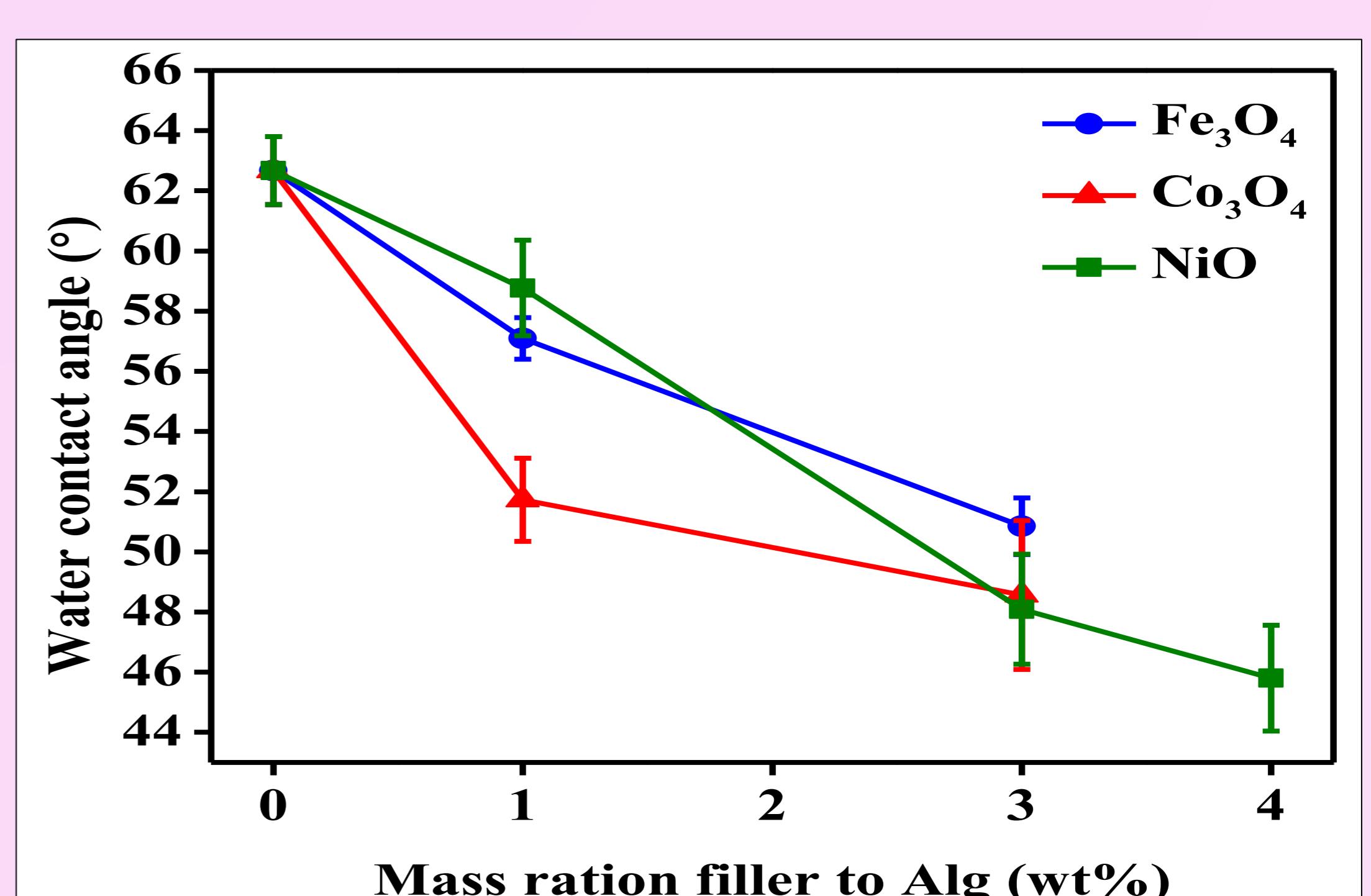
薄膜	厚度 (μm)
2%Alg	3.68 ± 0.01
3%Alg	3.77 ± 0.02
4%Alg	4.55 ± 0.04
Alg/1% Fe_3O_4	5.37 ± 0.01
Alg/1% Co_3O_4	4.93 ± 0.01
Alg/1%NiO	4.72 ± 0.01
Alg/3% Fe_3O_4	8.5 ± 0.09
Alg/3% Co_3O_4	6.12 ± 0.03
Alg/3%NiO	6.49 ± 0.07
Alg/4%NiO	7.40 ± 0.01

(二) DS-膨潤度-不同比例金屬氧化物薄膜吸收水及THF的比例



當添加顆粒的比例越多，膜會越親水

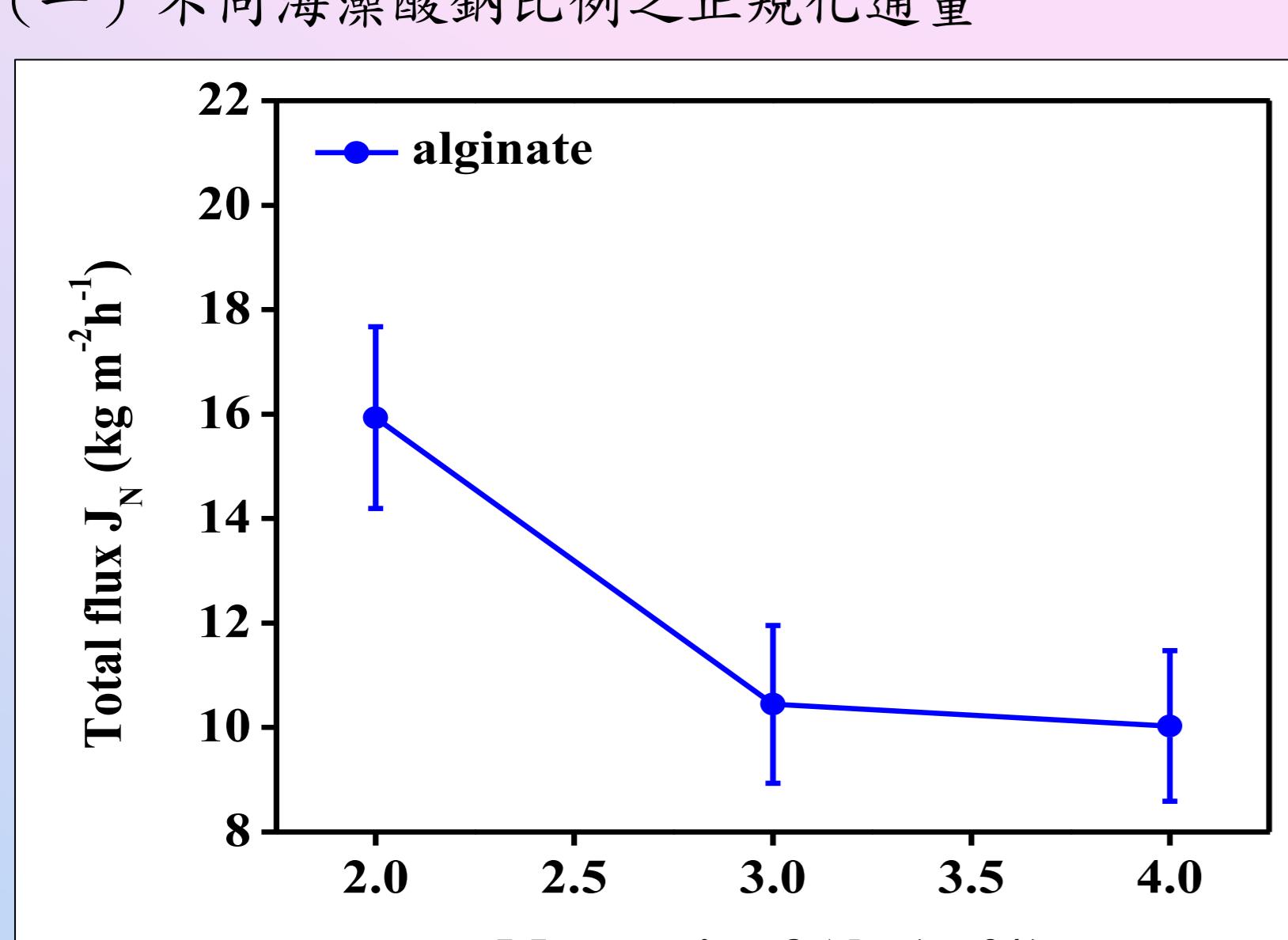
(三) WCA-水接觸角-測量摻雜不同比例金屬氧化物薄膜水接觸角



當添加顆粒的比例越多，水接觸角越小、越親水

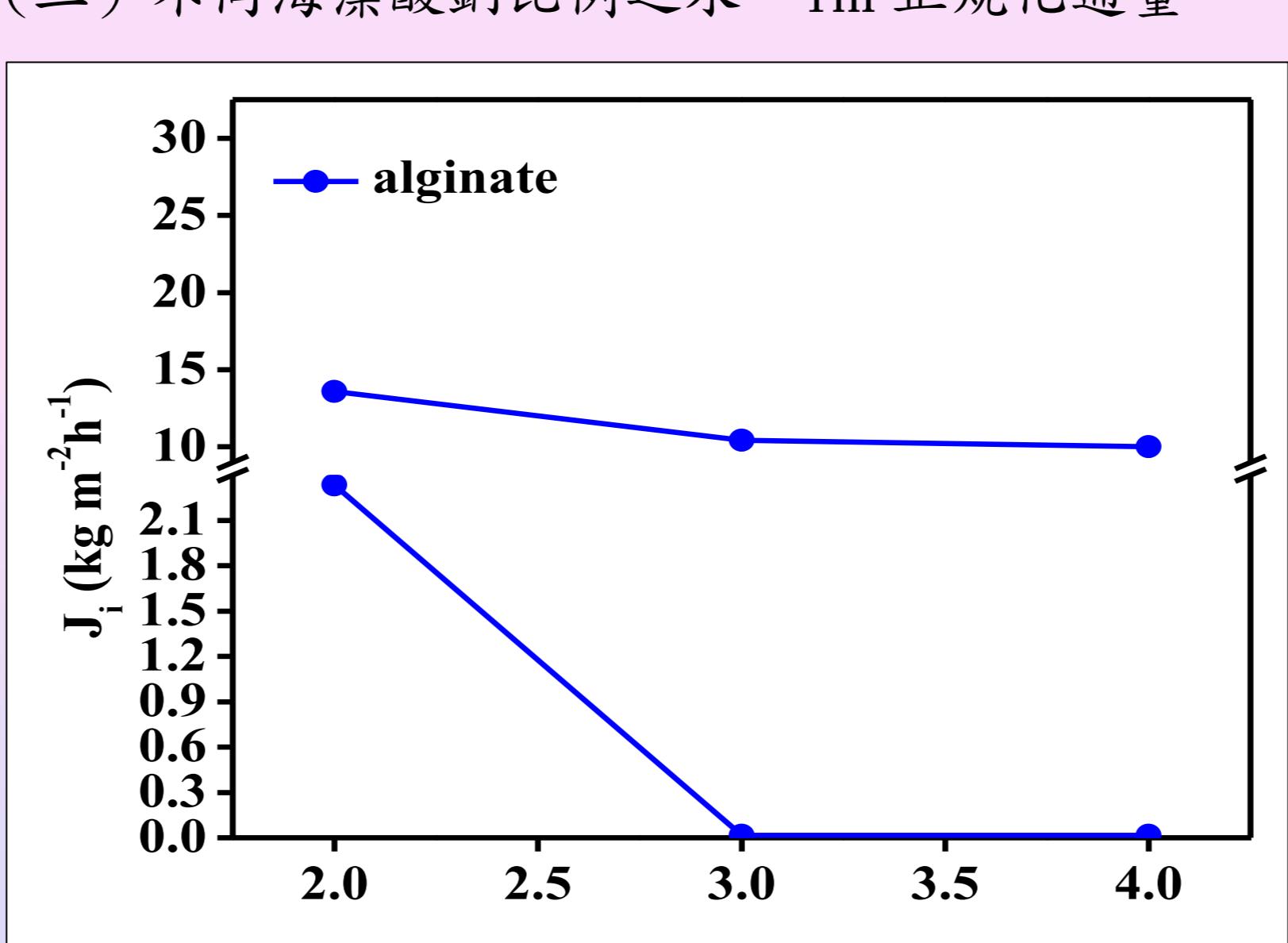
三、不同海藻酸鈉比例薄膜比較

(一) 不同海藻酸鈉比例之正規化通量



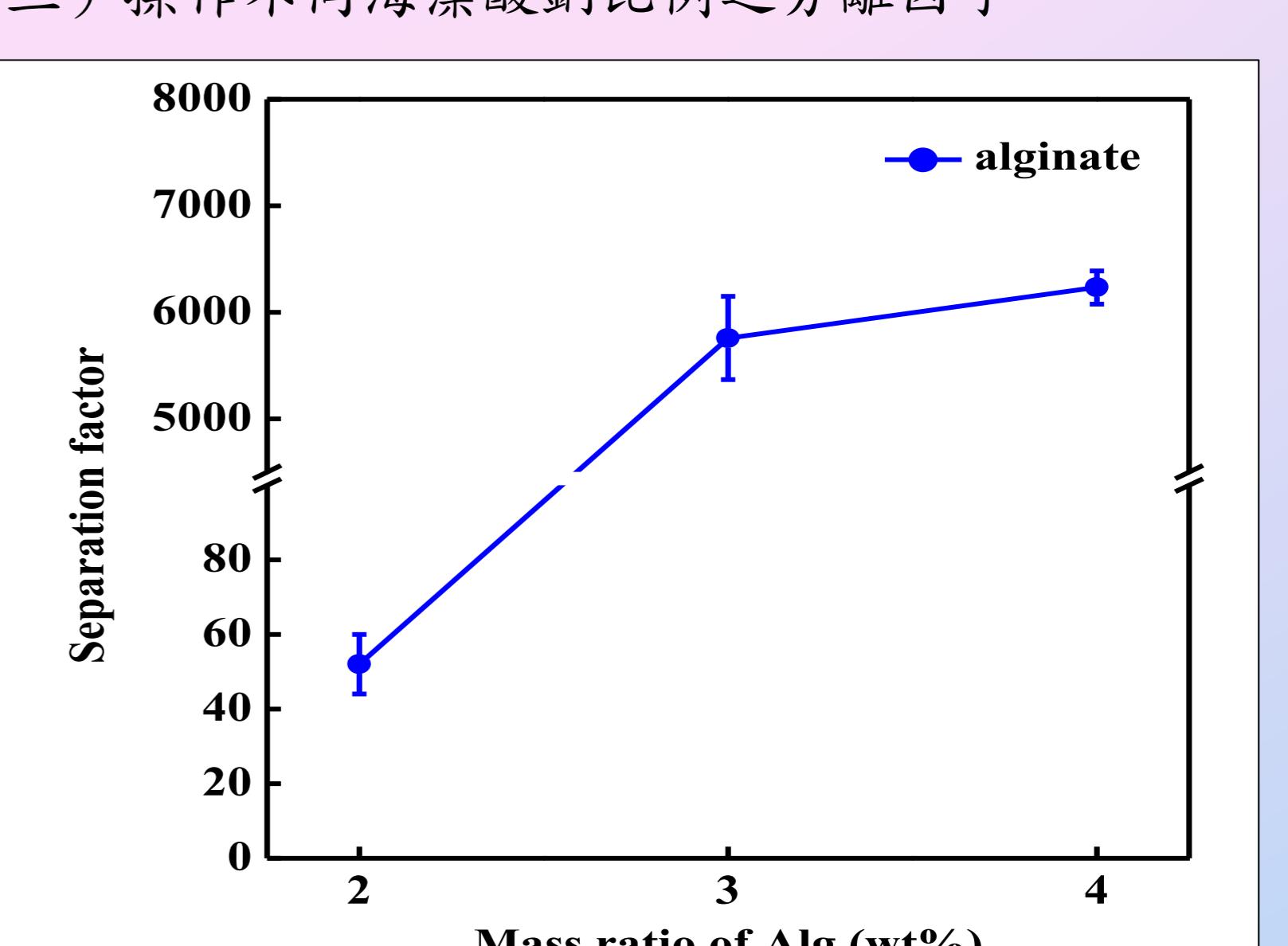
2%Alg>3%Alg≈4%Alg

(二) 不同海藻酸鈉比例之水、THF正規化通量



水: 2%Alg ≈ 3%Alg ≈ 4%Alg
THF: 2%Alg >> 3%Alg ≈ 4%Alg

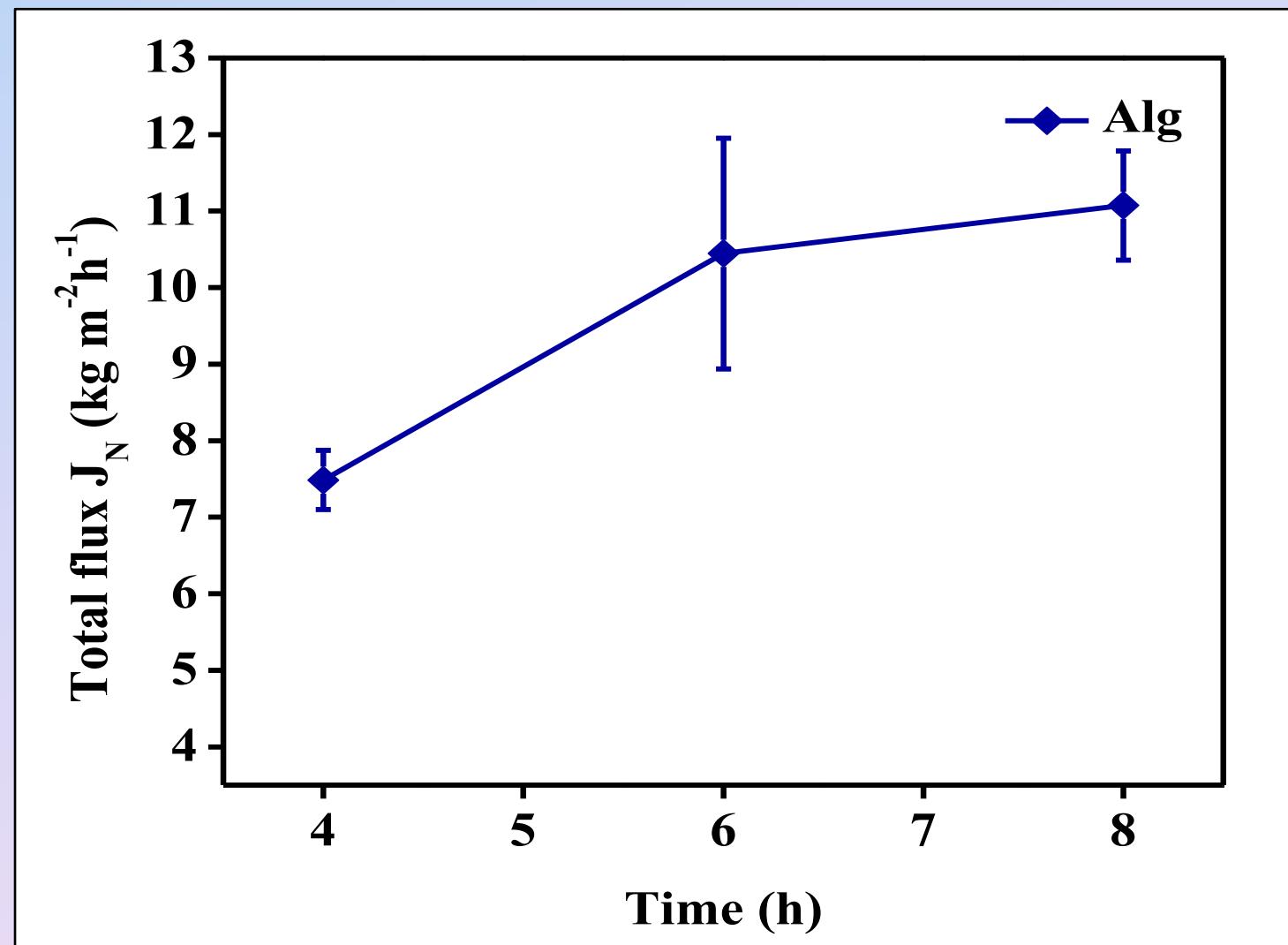
(三) 操作不同海藻酸鈉比例之分離因子



4%Alg ≈ 3%Alg>>2%Alg

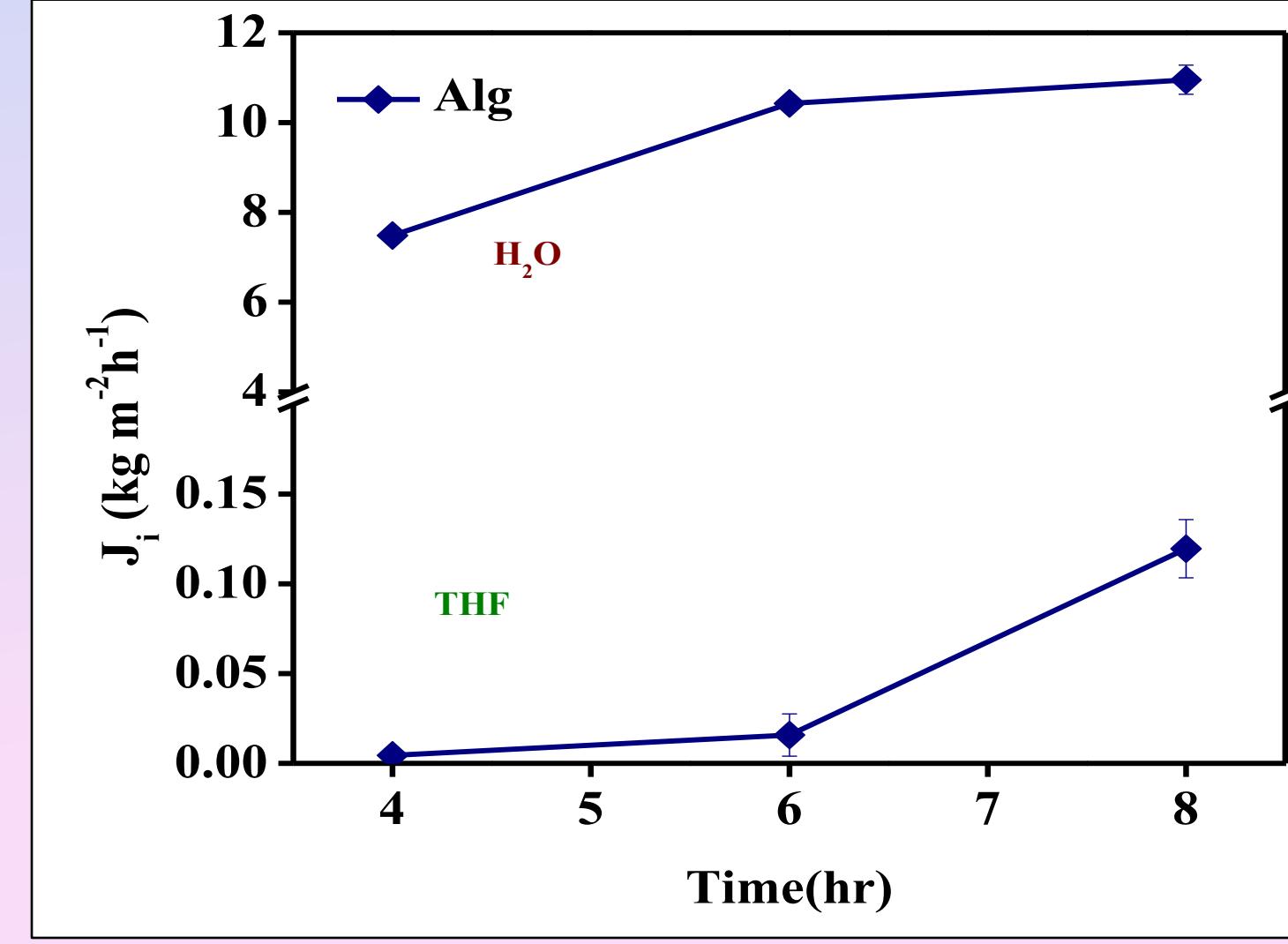
四、不同操作時間滲透蒸發成果比較

(一) 操作不同時間之正規化通量



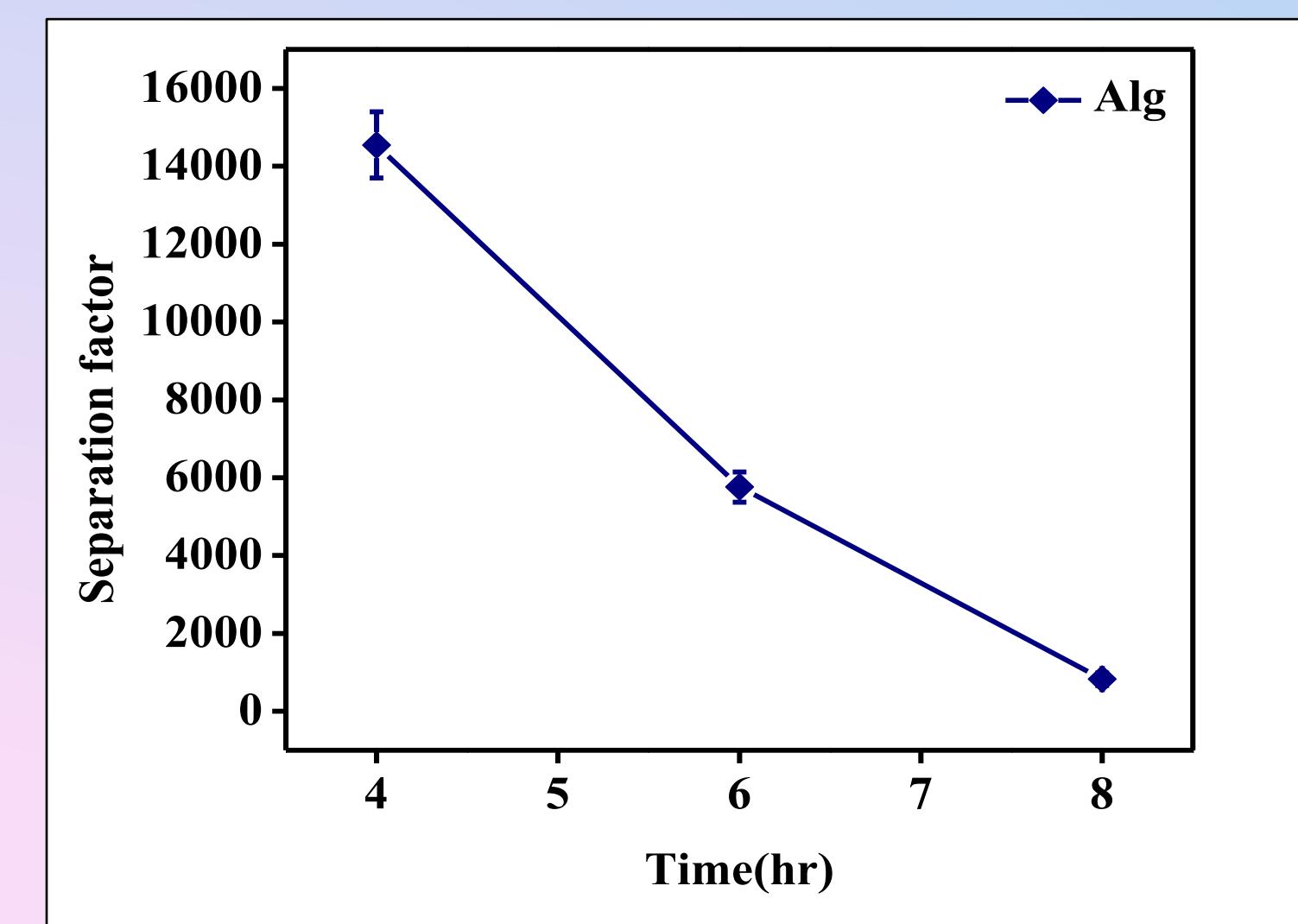
8 h > 6 h > 4 h

(二) 操作不同時間之水、THF正規化通量



水: 8 h > 6 h > 4 h
THF: 8 h > 6 h > 4 h

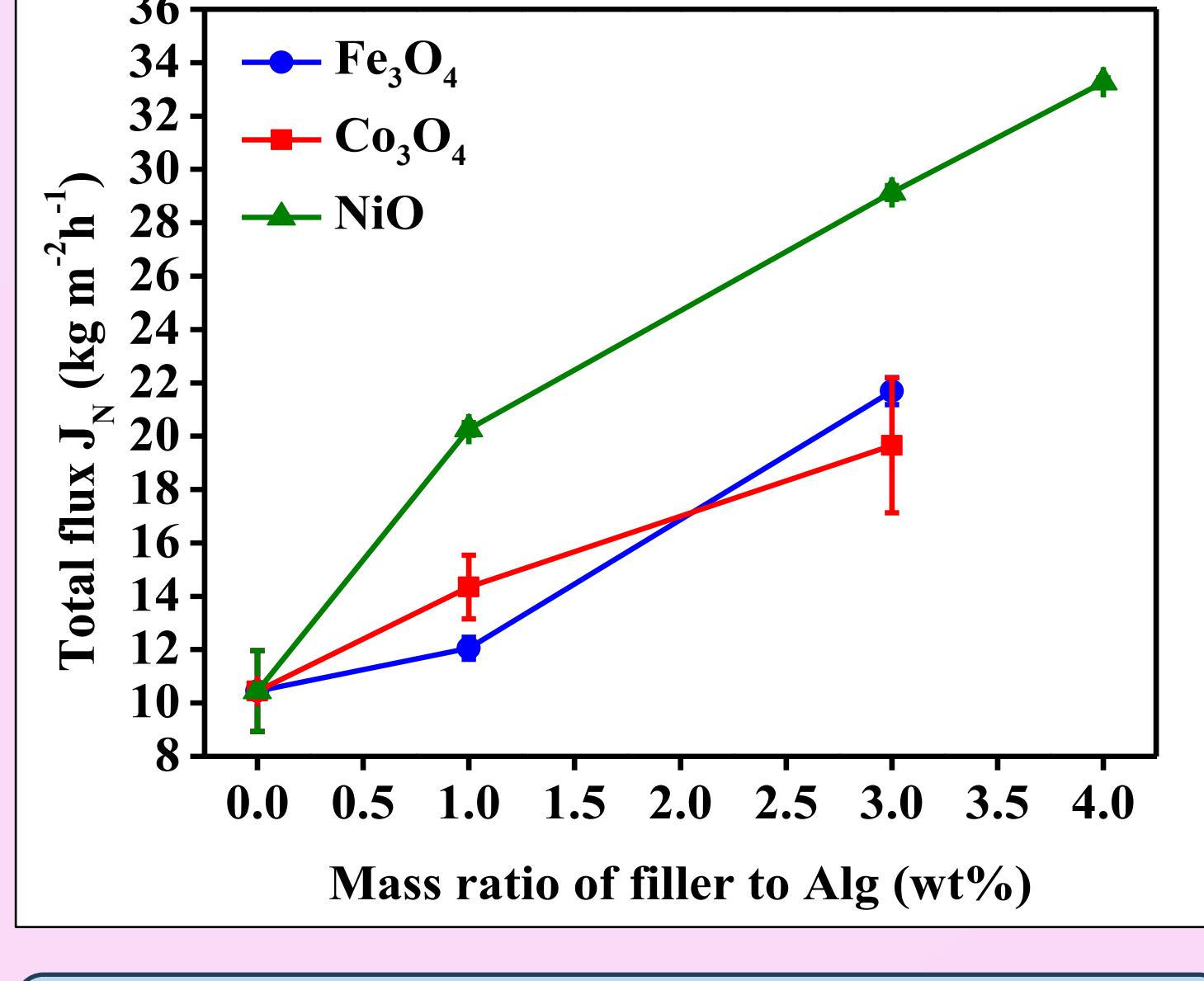
(三) 操作不同時間之分離因子



4 h > 6 h > 8 h

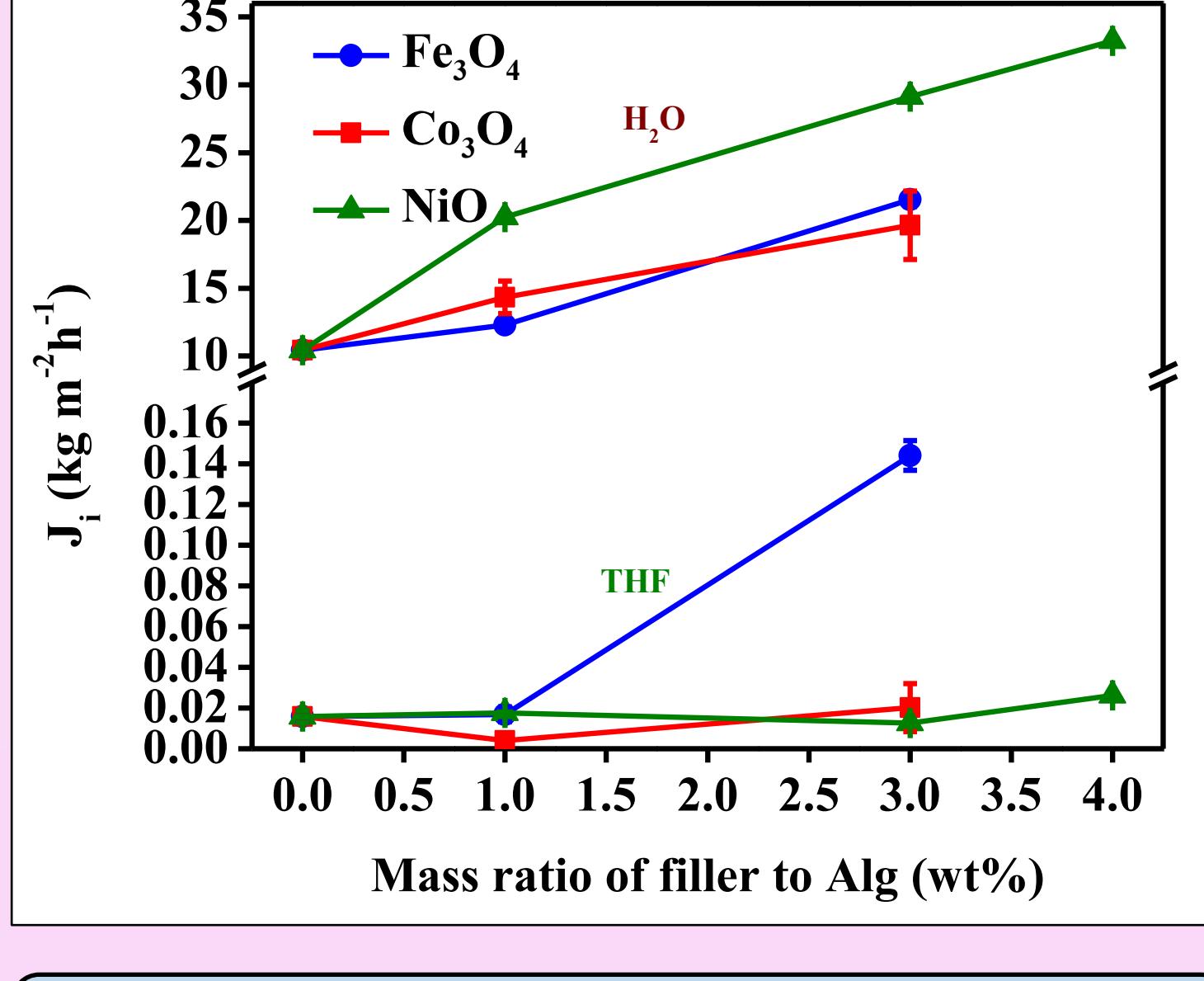
五、摻雜不同比例三種金屬氧化物之薄膜滲透蒸發成果比較

(一) 三種金屬氧化物不同比例摻入薄膜之正規化通量



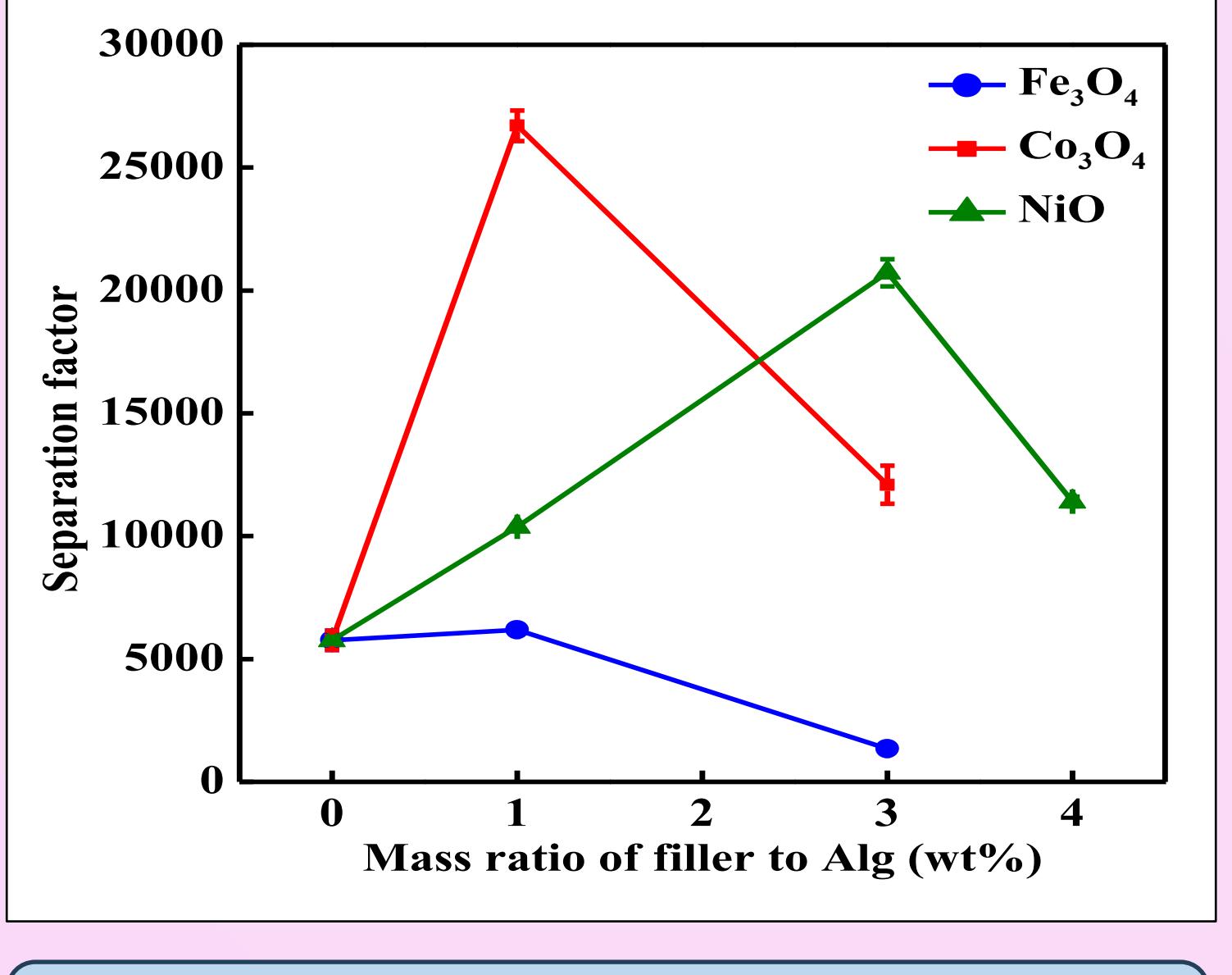
添加越多金屬氧化物通量越高
NiO在不同濃度時通量均最佳

(二) 三種金屬氧化物不同比例摻入薄膜之水、THF正規化通量



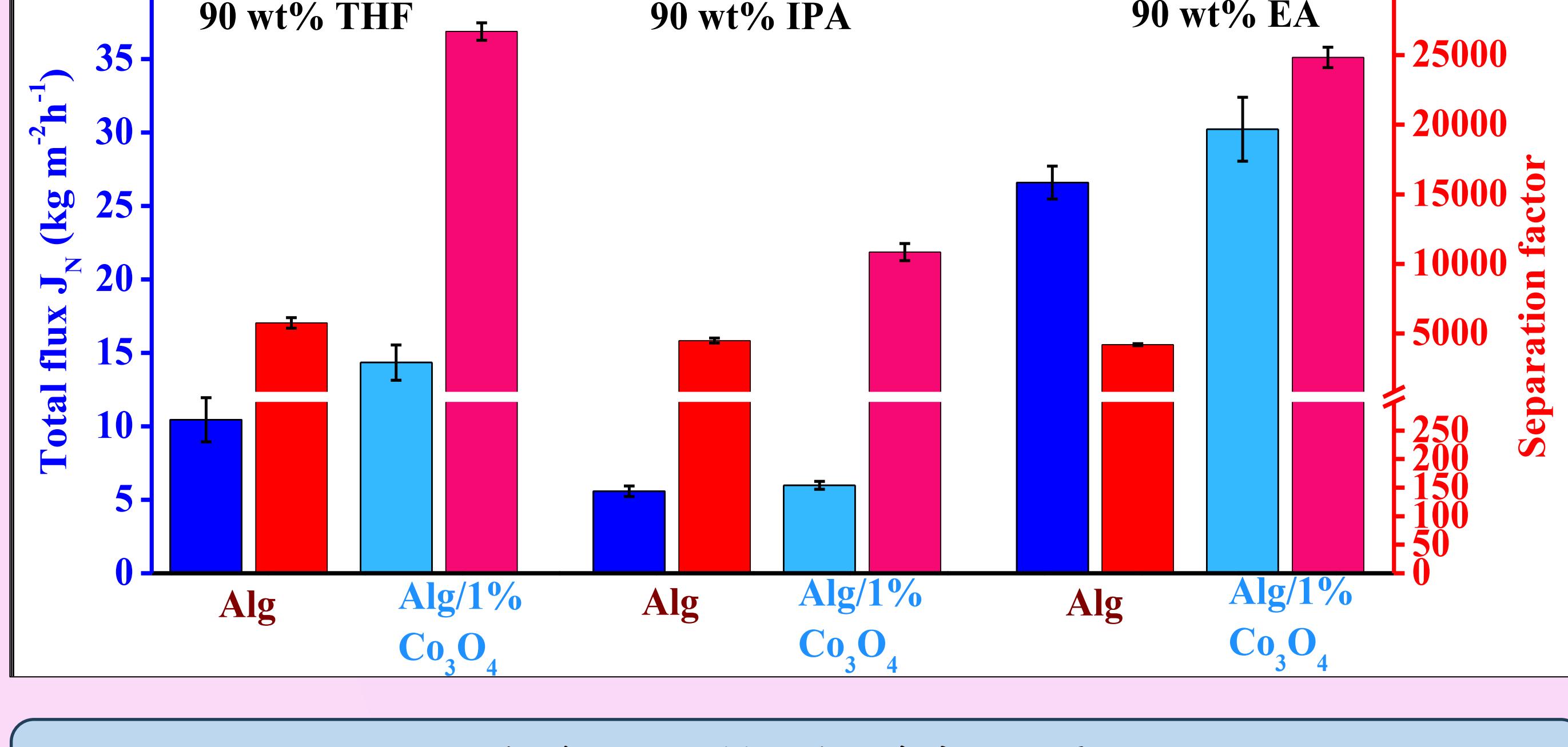
Alg/1%: Co_3O_4 分離率最佳
Alg/3%: NiO 分離率最佳

(三) 三種金屬氧化物不同比例摻入薄膜之分離因子



Alg/1%: Co_3O_4 分離效果最佳
Alg/3%: NiO 分離效果最佳

六、不同有機溶劑滲透蒸發成果比較



操作不同溶劑下均具有良好效果
將顆粒摻入薄膜可讓通量和分離效果顯著提升

薄膜種類	Mass% of water
Alg	99.84±0.02
Alg/1% Fe_3O_4	99.86±0.05
Alg/3% Fe_3O_4	99.34±0.04
Alg/1% Co_3O_4	99.97±0.01
Alg/3% Co_3O_4	99.90±0.05
Alg/1% NiO	99.91±0.01
Alg/3% NiO	99.96±0.01
Alg/4% NiO	99.92±0.01

七、結論

一、將三種金屬氧化物進行儀器檢測(SEM、FTIR、DLS、BET)

- (一) 由SEM圖可看出我們所合成之金屬氧化物皆為次微米級多孔顆粒
- (二) 由FTIR圖可知製備出 Fe_3O_4 、 Co_3O_4 、 NiO 皆為正確之顆粒
- (三) 由BET分析，金屬氧化物比表面積大小排序為 $\text{NiO} >> \text{Co}_3\text{O}_4 > \text{Fe}_3\text{O}_4$
- (四) 由DLS分析，可知金屬氧化物粒徑大小為 $\text{Fe}_3\text{O}_4 > \text{Co}_3\text{O}_4 > \text{NiO}$

二、將摻雜三種金屬氧化物的薄膜進行儀器檢測(SEM、DS、WCA)

- (一) 由SEM圖可看出我們所合成之金屬氧化物皆摻雜入海藻酸薄膜，並得出膜厚。

- (二) 由DS、WCA分析，添加三種金屬氧化物的薄膜在摻雜1%金屬氧化物時，薄膜親水性為Alg/1%: $\text{Co}_3\text{O}_4 > \text{Fe}_3\text{O}_4 > \text{NiO}$

摻雜3%金屬氧化物時，薄膜親水性為Alg/3%: $\text{NiO} > \text{Co}_3\text{O}_4 > \text{Fe}_3\text{O}_4$

三、改變海藻酸薄膜比例，使用2%、3%、4%Alg進行六小時實驗

- (一) 薄膜對90%THF脫水的正規化通量大小為: $2\% \text{Alg} > 3\% \text{Alg} \approx 4\% \text{Alg}$
- (二) 薄膜對90%THF脫水的分離因子大小為: $4\% \text{Alg} \approx 3\% \text{Alg} >> 2\% \text{Alg}$

四、改變操作滲透蒸發實驗時間，使用純膜(Alg)進行四小時、六小時、八小時之實驗

- (一) 不同時間下純膜對90%THF脫水的正規化通量大小為: $8\text{h} > 6\text{h} > 4\text{h}$
- (二) 不同時間下純膜對90%THF脫水的分離因子大小為: $4\text{h} > 6\text{h} > 8\text{h}$

五、改變海藻酸薄膜摻雜金屬氧化物種類，用分別摻雜1%、3%金屬氧化物的薄膜進行滲透蒸發實驗

- (一) 摻雜1%、3%的三種金屬氧化物海藻酸薄膜對90%THF脫水的正規化通量大小分別為:

Alg/1%: $\text{NiO} > \text{Co}_3\text{O}_4 > \text{Fe}_3\text{O}_4$ Alg/3%: $\text{NiO} > \text{Fe}_3\text{O}_4 > \text{Co}_3\text{O}_4$

- (二) 摻雜1%、3%的三種金屬氧化物海藻酸薄膜對90%THF脫水的分離因子分別為:

Alg/1%: $\text{Co}_3\text{O}_4 > \text{NiO} > \text{Fe}_3\text{O}_4$ Alg/3%: $\text{NiO} > \text{Co}_3\text{O}_4 > \text{Fe}_3\text{O}_4$

六、使用Alg、Alg/3% Co_3O_4 操作不同有機溶劑進行滲透蒸發實驗，得出在使用THF、EA、IPA下添加顆粒後薄膜具有更佳的通量和分離效果

七、參考資料

- 一、Zhu M., Diao G. (2011). Synthesis of Porous Fe_3O_4 Nanospheres and Its Application for the Catalytic Degradation of Xylenol Orange. *Chemistry - A European Journal*, 18(29), 18923–18934.
- 二、Hu L., Yan N., Chen Q., Zhang P., Zhong H., Zheng X., Li Y., and Hu X. (2012). Fabrication Based on the Kirkendall Effect of Co_3O_4 Porous Nanocages with Extraordinarily High Capacity for Lithium Storage.
- 三、W. Xing, F. Li, Z.F. Yan, H. Cheng, G.Q. Lu, Synthesis of wormlike nanoporous nickel oxide with nanocrystalline framework for electrochemical energy storage, *International Journal of Nanoscience* 3(03) (2004) 321–329.

註:本海報照片及圖表皆由所有作者拍攝與繪製

註:因空間有限，參考資料僅擷取部分，完整請見作品說明書