

科技部補助

大專學生研究計畫研究成果報告

* ***** ***** *
* 計畫 : 具光催化能力之 SrTiO₃-Cr/PVDF-HFP/PEG 高分子膜應 *
* 名稱 : 用於蛋白質分離與光降解積垢之可能性探討 *
* ***** ***** *

執行計畫學生： 劉靖圓
學生計畫編號： MOST 105-2815-C-040-002-E
研究期間： 105 年 07 月 01 日至 106 年 02 月 28 日止，計 8 個月
指導教授： 盧啟元

處理方式： 本計畫涉及專利或其他智慧財產權，2 年後可公開查詢

執行單位： 中山醫學大學公共衛生學系（所）

中華民國 106 年 03 月 29 日

摘要

隨著世界人口快速增長、水資源濫用以及水資源汙染等問題，工業廢汙水已成為新興水源之主要來源之一。薄膜過濾系統因具有操作簡單、去除效率高等優點，已被廣泛應用於各種產業之淨水處理程序上，然而，薄膜處理技術所遇最大的使用限制就是膜積垢問題，當積垢到達一定程度時，會造成濾模阻塞之問題，不僅會減少水通量，同時也會縮短薄膜壽命以及增加操作成本。因此，近年來各學者嘗試使用各種不同改質方法改善薄膜親水性以及抗積垢能力，以提升薄膜之操作性能。

為提升薄膜抗積垢能力，本研究將使用濕式相轉換法程序製備高分子複合薄膜，以聚偏氟乙烯 (PVDF) 與聚乙二醇 (PEG) 做為高分子前驅物，並添加 SrTiO₃-Cr 做為改質劑及光觸媒，探討添加 PEG 造孔劑與 SrTiO₃-Cr 光觸媒 (同時兼具親水性) 奈米材對 PVDF 疏水膜之孔洞結構、親水性及光催化降解積垢等特性的改質效果。研究將以蛋白質水溶液進行過濾，並評估過濾時照光及反洗時照光對蛋白質分離性能的影響，以評估 (1) 抗積垢及 (2) 光催化降解蛋白質積垢的可能性。並將所製備完成的薄膜進行場發射掃描式電子顯微鏡 (FESEM)、原子力顯微鏡 (AFM)、接觸角與膜孔徑等特性分析，以蛋白質滲透試驗作為評估添加 PEG 與 SrTiO₃-Cr 後對薄膜分離效能影響之依據。

研究結果顯示出，添加 SrTiO₃-Cr 於薄膜當中，隨著添加量的增加，不僅能夠有效提升薄膜親水性，使薄膜通量上升外；於滲透試驗中，在蛋白質過濾以及反洗時對薄膜進行照光試驗亦能夠有效降解薄膜積垢物，使薄膜回復率大幅提高並同時維持在 95% 以上之高阻絕效率，改善傳統疏水膜在長期操作下所造成的積垢問題。

關鍵字：PVDF、SrTiO₃-Cr、蛋白質、光催化降解、抗積垢

第一章 前言

1-1 研究緣起

近年來，隨著環保意識的抬頭與科技日新月異的進步，環境保護以及能源回收再利用都是各國所積極推動的項目。台灣地區水資源因分配不均而產生匱乏的現象，政府為求水資源的永續發展而推動廢汙水的回收再利用，然而傳統的淨水程序已無法滿足民眾對於高品質飲用水的需求，為了取得更好的水質可利用高級淨水處理程序來改善水資源的循環再利用。

一般廢汙水處理分為三個階段，即一級、二級與三級處理程序，三級處理就是高級淨水處理程序，被廣泛運用在飲用水處理、海水淡化及廢水處理再利用等各領域當中。常見的膜過濾技術主要是以壓力差做為驅動力，依操作壓力的增加或膜孔徑的減小，可依序分為微過濾（microfiltration，MF）、超過濾（ultrafiltration，UF）、奈米過濾（nanofiltration，NF）以及逆滲透（reverse osmosis，RO）[1]。

1-2 研究動機與目的

薄膜過濾技術因具有操作簡單、選擇性高、能源成本低、節省化學藥劑及有效去除水中污染物等優點，被認為是極具潛力與值得開發的廢水處理程序，也是一直被廣泛應用的技術之一。然而薄膜技術在淨水處理程序上，最大的使用限制就是膜積垢問題，當積垢到達一定程度時，必須增加化學清洗頻率，不僅會減少水通量，同時也會縮短薄膜壽命與增加操作成本[2,3]。因此，發展一個具有高通量、高阻絕濾以及良好抗積垢能力之高分子膜為近年來主要研究的項目。

常見的改善方式主要是透過調整薄膜表面的親疏水性與孔洞結構來提升膜的抗積垢能力，這是由於膜表層在薄膜分離程序中扮演了極重要的角色[3]。改質方法主要有在表面擔載、嫁接或是在高分子溶液中摻雜親水性或是超親水性材料[3,4]。一般而言，當膜表面親水性增加，膜積垢亦將隨之減少，這是由於膜表面的親水性分子會與水分子鍵結而在表面形成一層水薄層，則可防止蛋白質等污染物於表面吸附[3]；而添加親水材雖可減緩積垢的形成，但長期操作下卻無法避免污染物的堆積，因此本研究擬添加具親水特性之光觸媒以降解薄膜積垢，同時提升薄膜之回復率。

故本研究針對的目標：

1. 以濕式相轉換法製備薄膜，選用 PVDF 高分子與 PEG 造孔劑作為高分子前驅物，NMP 作為溶劑，去離子水與乙醇作為非溶劑，探討添加不同配比的 PEG 對於孔洞結構的影響與改善等。
2. 添加 SrTiO₃-Cr 作為親水性奈米材，藉以提升薄膜之親水特性，並探討是否可將其光降解特性應用於薄膜上，使薄膜具有光降解能力，藉以移除薄膜積垢，並觀察添加不同濃度的光觸媒對於抗積垢能力的影響。
3. 最後對薄膜進行蛋白質滲透過濾試驗，作為評估添加 PEG 與 SrTiO₃-Cr 後對薄膜分

離效能影響之依據。

1-3 研究內容及架構

本研究之架構流程如下圖 1 所示，主要包含文獻資料收集、薄膜和添加材之基本特性資料建立，並利用薄膜的滲透試驗和特性分析來探討薄膜改質後之成效，茲將研究流程說明如下：

1. 文獻資料收集

尋找國內外相關碩博士論文或期刊論文，並進行研讀、歸納與整理。經由文獻資料之彙整，擬定基本研究架構與實驗主題，進而設計研究參數，以達到預期結果。

2. 薄膜和 SrTiO₃-Cr 之最佳製備參數

- (1) 改變 PVDF 與 PEG 之濃度配比，以決定最佳的濃度配比
- (2) 改變 SrTiO₃-Cr 之添加量，以決定最佳的製備參數
- (3) 探討三種不同光降解時間並找出最佳降解效率之試程
- (4) 建立滲透試驗之過水設備系統並找出試驗時之壓力條件與時間

3. 薄膜之特性分析

- (1) 場發射掃描式電子顯微鏡 (FESEM)：觀察薄膜表面與斷面之結構型態。
- (2) 原子力顯微鏡 (AFM)：觀察薄膜表面之粗糙度。
- (3) 接觸角 (Contact Angle)：測量薄膜本身之親疏水特性。
- (4) 膜孔徑分析儀 (CFP)：測量薄膜之最大孔徑及平均孔徑。

4. 薄膜純水通量試驗

以去離子水作為飼水進行過濾滲透試驗，操作時間為 120 分鐘，觀察其滲透通量之變化及觀察薄膜在過濾其受到的膜本身阻抗之影響。

5. 薄膜分離效能試驗

將配置之蛋白質溶液，經由過濾、反洗重複數次循環，藉此了解薄膜本身通量、回復率及其對於蛋白質之阻絕率，判斷薄膜之親疏水性分離效能。

6. 光降解實驗

本研究所使用之過濾模組為掃流式設備，將燈源架設於滲透槽上方，進行過濾試驗同時照光，並於相同條件下製備三片薄膜，探討三種照光情形 (1) 不開燈、(2) 反洗時開燈以及 (3) 過濾與反洗時皆照光下，對薄膜所造成之影響。

7. 數據整理、效果評估及報告撰寫

將上述針對薄膜與 SrTiO₃-Cr 的製備條件、特性分析及滲透試驗後之結果相互印證做比較，並將分析後之數據統整，判斷薄膜改質後對其分離效能與去除汙染物質成效之影響。

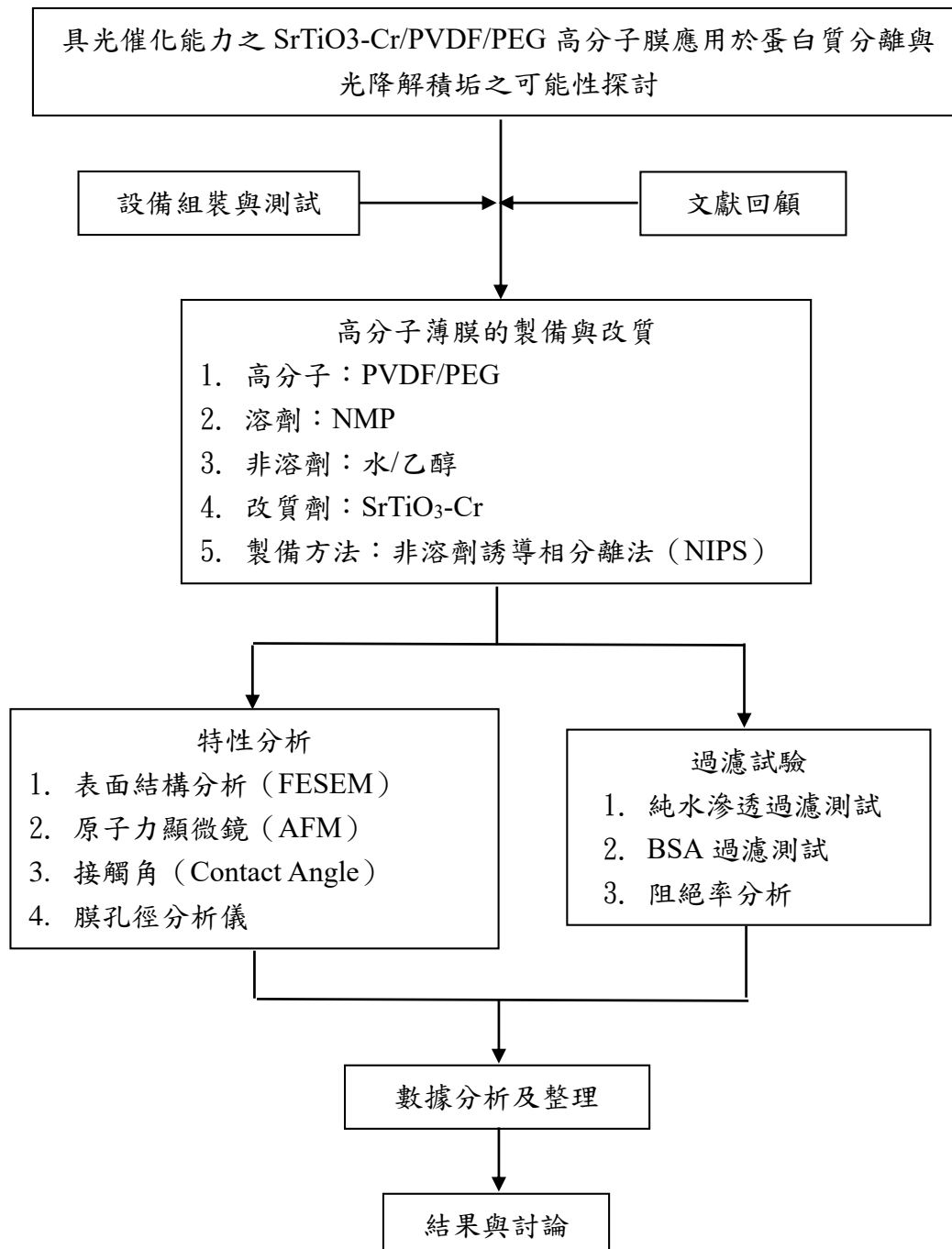


圖 1 研究架構

第二章 文獻回顧與探討

2-1 蛋白質簡介

為了提升薄膜純化蛋白質混合溶液之應用，首先需了解蛋白質的基本特性、蛋白質可能發生聚集的原因、蛋白質粒子之流動機制及蛋白質－蛋白質之間與蛋白質－膜之間的作用[5]。

2-1-1 蛋白質的基本特性

蛋白質基本單位為胺基酸，故蛋白質的結構就是由二十種不同胺基酸聚合而成的，而這二十種胺基酸依其不同的官能基可分為親水、疏水、解離後帶正電及解離後帶負電等四種特性。而胺基酸所聚合而成的蛋白質，在沒有失活的情況下，會受到蛋白質內部未互相作用或暴露在蛋白質表面的官能基所影響，故蛋白質的官能基容易受到外界環境的改變，而影響蛋白質－蛋白質與蛋白質－膜之間的作用[5]。

2-1-2 蛋白質的聚集現象

蛋白質依其表面結構安定性可分為軟性蛋白 (soft protein) 及硬性蛋白 (hard protein)，軟性蛋白如牛血清蛋白 (Bovine serum albumin, BSA)、免疫球蛋白及血紅素，在吸附過程中會發生結構的轉變，較不易受靜電作用力的影響，容易吸附在各種介面上；而硬性蛋白如溶菌酶，由於結構的安定性，不易吸附在親水的表面上，除非受到靜電作用力的影響而吸附在疏水界面上而有結構的改變，故當軟性蛋白吸附在疏水界面時，蛋白質構形改變的程度更為顯著。故 BSA 在其等電點時，在矽膠粒子上有最大的吸附量，此吸附量會隨著 pH 值的增加而減少[5, 6]。

Davis 等人[7]指出造成蛋白質聚集的主要原因有：(1) 暴露在蛋白質表面或由蛋白質內部外露出來的硫氫基 (-SH)，會相互鍵結成雙硫鍵，使蛋白質聚集；(2) 蛋白質所含的疏水性官能基，會互相作用而聚集；(3) 蛋白質表面的總帶電性所引起的靜電作用。若蛋白質在溶液的 pH 值等於其等電點時，蛋白質表面的正負電荷數相同，此時蛋白質無靜電排斥力的影響，容易形成聚集。

在 SomnukBoributh[8]等人的實驗結果中也得出，當蛋白質溶液的 pH 值等於 BSA 之等電點時，擁有最高的蛋白質吸附量，這是由於此時的薄膜表面與蛋白質之間的排斥力是最弱的，因此 BSA 可輕易的吸附於薄膜表面上，而透過調整溶液的 pH 值可以降低蛋白質的吸附量。

2-2 薄膜簡介

薄膜是介於兩流體間阻隔的界面，具有限制或調節某些物質通過的功能。在過濾蛋白質溶液的程序中，薄膜就像是多孔性的一面牆，只允許較小的水分子（稱為濾液）通過孔洞到達滲透端，而體積較大的蛋白質分子則被薄膜阻擋在原來的飼水端，進而達到分離純化的目的[9]。

2-2-1 薄膜過濾原理

薄膜分離技術是利用不同成分通過薄膜速率上的差異來進行分離，而分離的驅動力主要有：(1) 濃度差 (2) 電位差 (3) 溫度差 (4) 壓力差，圖 2 為薄膜分離技術以壓力差為驅動力之示意圖[10, 11]。

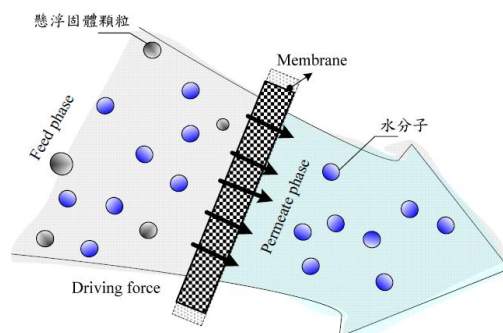


圖 2 薄膜過濾分離示意圖

常用於廢水處理的薄膜分離技術，其驅動力多屬於壓力差，其優點是處理過後的放流水無雜質，且可濃縮污泥濃度，此方式屬於單純的物理分離程序，故對於被分離的物質而言，其本身之化學及生物性質並不會改變。而以壓力差為驅動力的薄膜分離程序則有微過濾 (MF)、超過濾 (UF)、奈米過濾 (NF)、逆滲透 (RO)、氣體分離 (Gas Separation) 以及滲透蒸發 (Pervaporation)。

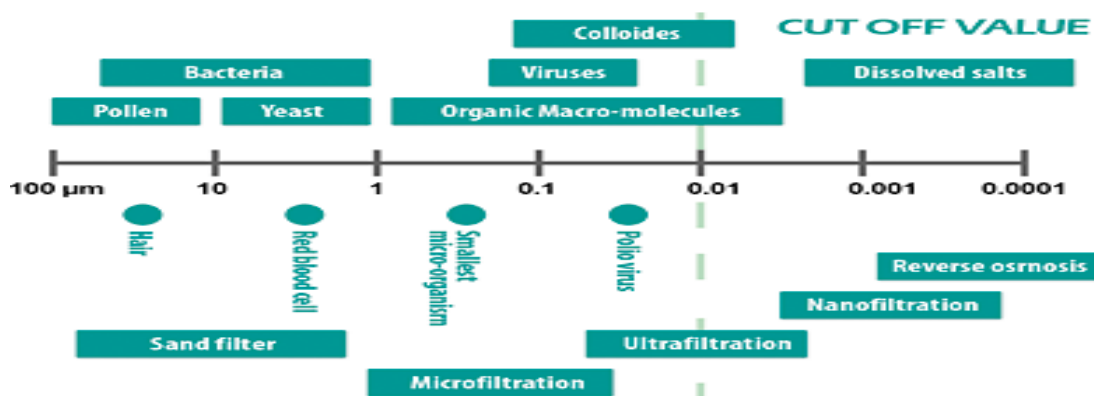


圖 3 各種過濾技術適用的粒子大小範圍

2-2-2 薄膜種類

薄膜的種類可依孔徑大小不同做分類，隨著操作壓力的增加或膜孔徑的減小，依序分為微過濾 (microfiltration, MF)、超過濾 (ultrafiltration, UF)、奈米過濾 (nanofiltration, NF) 以及逆滲透 (reverse osmosis, RO)。因 MF 及 UF 孔徑較大，能截留分子量較大之物質，主要是去除顆粒污染物、懸浮固體、細菌及病毒等，而 NF 及 RO 由於孔徑小，能去除大部分的溶解性鹽類及金屬離子，但所需成本較高，主要是用於海水淡化及家庭用淨水器較多。圖 3 為各種過濾技術適用的粒子大小範圍[1, 10]。

1. 微過濾 (MF)：孔徑大約在 $0.05 \sim 10 \mu\text{m}$ ，最大可到 $10 \mu\text{m}$ 。
2. 超過濾 (UF)：孔徑大約在 $1 \sim 100 \text{nm}$ 。
3. 奈米過濾 (NF)：孔徑大約在 1nm 。
4. 逆滲透 (RO)：孔徑大約為 $< 1 \text{nm}$ 。

圖 4 為各類物質能否通過薄膜示意圖[1, 12]。

此外，若由薄膜的結構來看，可分為多孔薄膜（MF、UF、NF）與緻密膜（RO），而多孔薄膜又分為三種形式：

1. 對稱膜（Symmetric）：由單一材料構成
2. 複合膜（Composite）：利用不同種材料組合而成
3. 非對稱膜（Asymmetric）：由單一或不同種材料構成[13]。

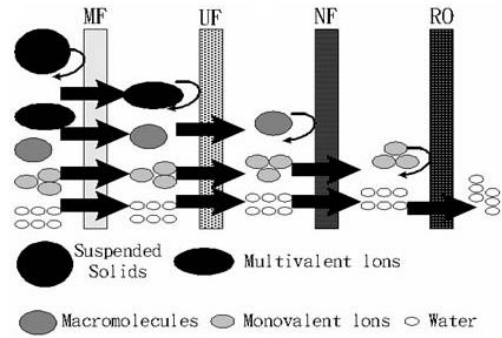


圖 4 各類物質通過薄膜示意圖

2-2-2 薄膜材質

薄膜可分為親水性（hydrophilic）與疏水性（hydrophobic），薄膜材質的選擇為一重要關鍵，不同材質特性會造成不同的過濾效果，進而影響薄膜操作效率。薄膜常見材質有纖維二醋酸酯（CA）、聚醯胺（PA）、聚矽（PS）、聚醚矽（PES）、及聚偏二氟乙烯（PVDF）等[10]。

表 1 各高分子材料種類及其特性

高分子種類	特性	
	優點	缺點
PES（聚醚矽）	高機械性能 高熱溫定性 良好的環境耐受性	疏水性
CAP（醋酸纖維素）	高親水性 高通量 低成本	較差的機械強度、化學及熱穩定性、抗積垢特性
PVDF（聚偏氟乙烯）	良好的熱穩定性 化學抵抗性佳 高機械強度 成膜性佳 抗氧化性	疏水性
PEG（聚乙二醇）	電中性 高親水性 良好的環境耐受性 優良的生物相容性	機械強度較低

其中 PVDF 具有良好的熱穩定性、化學抵抗性、機械強度、成膜性佳以及抗氧化等特色，綜合以上優點使 PVDF 被廣泛應用於各種產業當中，但 PVDF 最大的缺點就是其為疏水性材料且其表面張力約為一般薄膜的一半左右，容易造成薄膜積垢增加、滲透通量減少、過濾效率下降以及薄膜壽命縮短[2, 4, 8, 14]。

2-3 薄膜製備方法

相分離法為製備膜材中較普遍的方法，且製備之薄膜結構也最為多樣。相分離係利用改變溫度(thermally induced phaseseparation, TIPS)或加入非溶劑(nonsolvent induced phase separation,NIPS)，讓原本均勻的高分子溶液產生相分離，形成高分子富相及高分子貧相兩相區。高分子富相在固化後形成薄膜孔壁，高分子貧相移除後所留下的空間則是薄膜中的孔洞，藉由控制相分離過程可以達到控制孔洞大小及薄膜結構之目的。以非溶劑來誘導相分離 (NIPS)，由於不需加溫，製程調整容易，且可製備出多種結構的薄膜，是目前最常見也最具經濟競爭力的薄膜製程[15, 16]。

PVDF 膜通常使用熱誘導相分離法 (TIPS) 與非溶劑誘導相分離法 (NIPS) 製備。使用 TIPS 製備的膜通常具有高機械強度，而 NIPS 所製備的膜通常具有較低的機械強度，容易在操作過程中導致斷裂[17-19]。NIPS 是迄今為止最廣泛使用的膜製備技術，製備方法為將一均勻的聚合物溶液澆鑄於適當的支撐基底上，並隨後浸沒在含有非溶劑的凝固浴當中，溶劑與非溶劑之間的擴散交換而導致相分離，所製備出的薄膜類型通常取決於所使用的高分子溶液、非溶劑與溶劑的種類、濃度與凝固條件等參數[18, 19]。

2-4 成膜理論

在非溶劑誘導相分離成膜過程中包含了兩個重要的因素，一是成膜系統(高分子-溶劑-非溶劑)的熱力學性質(如 binodal curve、spinodalcurve、gelation line..等)所造成之相分離行為；另一則是溶劑-非溶劑間交換的質傳動力學行為[15]。

2-4-1 熱力學

高分子—溶劑—非溶劑三成份的熱力學研究，是探討成膜機制的基礎[20, 21]。在描述多成份混合時之熱力學狀態，最常使用的熱力學參數為吉布士混合自由能 (Gibbs free energy of mixing, ΔG_m)，如下所示： $\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$

其中 ΔH_m 為混合焓 (enthalpy of mixing)， ΔS_m 為混合熵 (entropy of mixing)。若 $m\Delta G_m < 0$ 時表示混合將會自發性地發生。對高分子系統而言，其 ΔS_m 很小 (因為分子量較大的緣故)，因此溶解與否主要受到 ΔH_m 正負值大小所影響。若在一固定溫度、固定壓力下的密閉系統中，平衡將會發生在 ΔG_m 為最小值處。

Tompa[22]以 Flory-Huggins 理論計算三成份成膜系統之熱力學性質，並藉由理論計算獲得等溫下的液-液相分離邊界 (liquid-liquid phase separation gap) 在相圖中的相對位置，即所謂的 binodal curve。之後對於相圖的製備可分為理論相圖與實驗相圖，而理論相圖則可從 Flory-Huggins theory 出發，配合各成分間之引力參數的求得，可得到吉布

士混合自由能對溫度與組成的關係，再藉由電腦解析曲線的特性，如一次微分（化學勢能的變化）可得 binodal curve 及 tie-line，二次微分可得 spinodal curve 及三次微分則可得臨界點（critical point）等值，文獻中有描述其詳細計算過程[22-24]，而其熱力學三成份等溫平衡相圖之相關位置如圖 5 所示，圖 5 中包含 binodal curve、spinodal curve、固化線（vitrification line）、膠化線（gelation line）及臨界點（critical point, CP）與 Berghmans point (B) 等相關位置[20, 25, 26]。成膜過程通常由勻相高分子溶液組成（V 區），藉由溶劑與非溶劑交換導致組成進入 I，II，III，IV，VI 區而發生相分離固化成膜，其各區域所對應可能發生的結構如圖 6 所示。因此，在成膜過程中若可了解系統組成成分，則可透過熱力學相圖初步判斷其可能形成的薄膜結構型態。

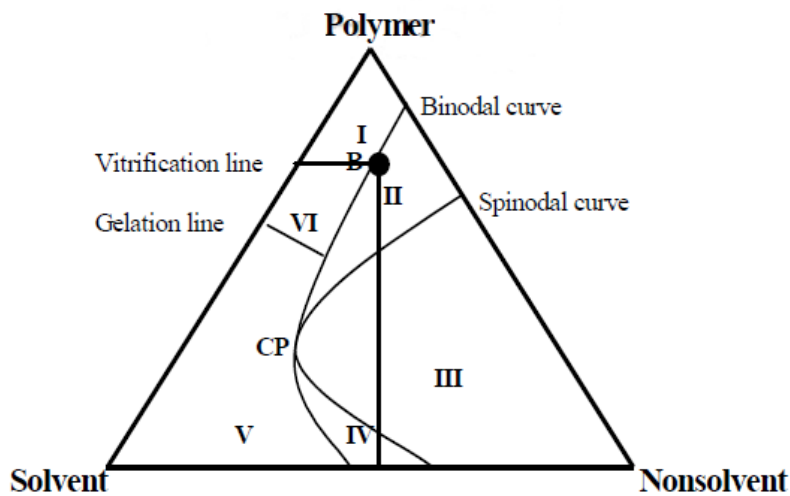


圖 5 高分子/溶劑/非溶劑之三元相圖

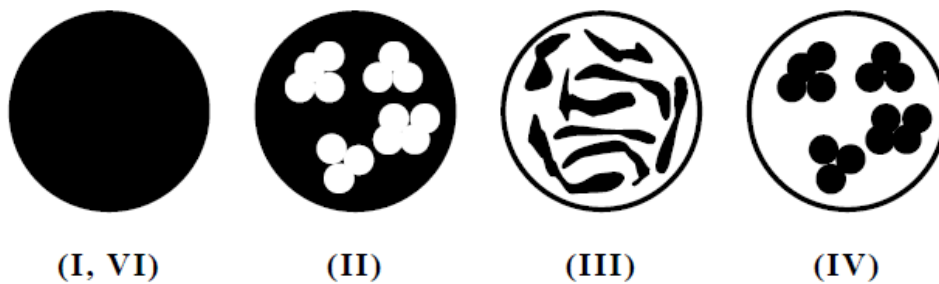


圖 6 高分子富相（黑）及高分子貧相（白）；
 (I, VI) 緻密結構、(II) 海綿結構、(III) 雙連續結構、(IV) 未成核

2-4-2 動力學

若要從動力學的觀點探討三成份系統之成膜行為，主要可從兩方面切入，一為溶劑與非溶劑間質傳交換的現象，另一為相分離後結構成長之合併現象，此兩項動力學行為均對薄膜型態有著重要影響。

有許多的證據顯示，熱力學行為並不足以完全解釋成膜過程，而必須加入質傳動力學的考量[21]。在許多成膜系統中，薄膜結構，例如巨形孔洞的生成等[27,28]，事實上取決於溶劑-非溶劑間的交換速率。以濕式製程為例，當高分子鑄膜溶液浸入凝聚劑中成膜，其成膜示意圖如圖 7 所示。

高分子溶液中之溶劑與凝聚劑彼此會擴散交換，非溶劑進入高分子溶液之通量定為 J_1 ，溶劑離開高分子溶液之通量訂為 J_2 ，定性而言， J_2/J_1 值的大小可初步地判定相分離路徑，如圖 7 所示，當 J_2/J_1 值較小時（如路徑 B），意即非溶劑進入高分子溶液之速率大於溶劑離開高分子溶液之速率，此時成膜路徑會較易進入相分離區域，高分子溶液之相分離程度也較顯著，因此所得之薄膜孔隙度會較大，常見的例子如蒸氣誘導式相分離法；反之，若 J_2/J_1 值較大（如路徑 A），意即溶劑離開高分子溶液之速率大於非溶劑進入高分子溶液之速率，此時由於成膜路徑較不易進入相分離區，製備而得之薄膜孔隙度亦較小，常見的例子如濕式相轉換法。

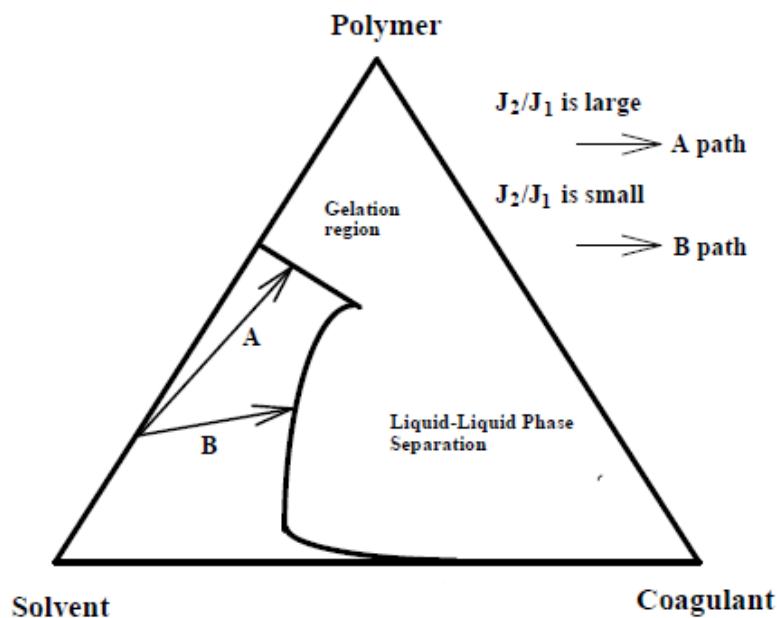


圖 7 成膜系統中的質傳動力學示意圖

2-5 薄膜過濾方式

膜過濾操作可分為垂直式（dead-end）與掃流式（crossflow）兩種。前者操作時，施加壓力於進料端，流體及伴隨粒子的運動方向與膜面垂直，被阻擋的粒子滯留於膜面，其餘通過濾膜成為濾液。隨著膜面濾餅層的成長，流體流動阻力會增加，導致固定壓力下操作濾速明顯下降。

而在掃流過濾中，進料流動方向平行於膜面，部分通過濾膜成為濾液，另一部分則流出膜組而使濃度提高，因此稱為濃縮液。由於掃流所誘發的濾面切線剪應力會掃除部分膜面的粒子，因此當濾餅層成長至一定厚度時，就停止再成長，濾速也就不再明顯降

低，可維持在高濾速下連續長時間的操作。在 MF 及 UF 程序中，若是大規模的操作，大部分採用掃流過濾方式，但當濾速不是主要考量因素或濾餅層不嚴重時，可使用簡單的垂直式過濾[5, 12]。圖 8(a)、(b)分別為垂直式過濾與掃流式過濾之示意圖。

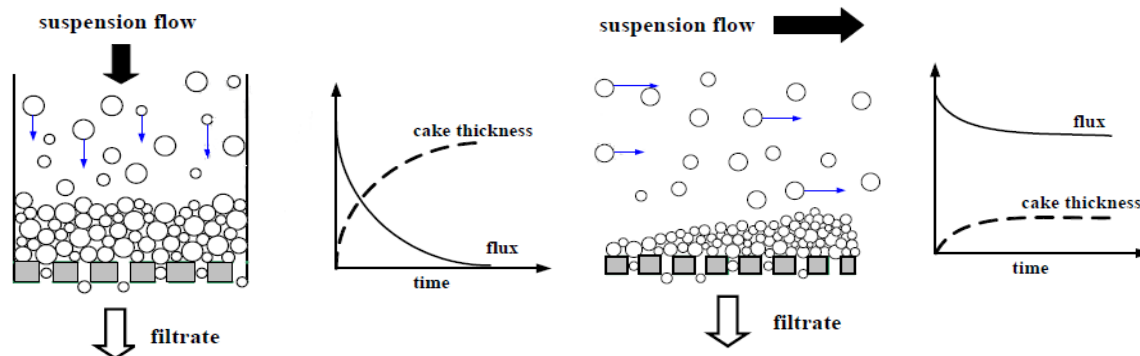


圖 8 (a)垂直式、(b)掃流式過濾與濾餅層隨時間變化之關係圖

2-6 薄膜積垢

薄膜積垢會使過濾過程產生阻抗而造成滲透通量降低，膜積垢主要分成兩種：(1) 可逆積垢—可用水反洗去除 (2) 不可逆積垢—需用化學藥劑清洗或是酵素降解去除。而濃度極化 (concentration polarization) 所造成的積垢主要是因過濾進行當中，會將溶質或粒子帶向濾膜表面而形成一高濃度的邊界層，固體微粒亦可能在濾膜上累積成濾餅層而形成阻力[8, 14]。

根據 Hermia 的薄膜阻塞機制如圖 9 所示可將膜積垢分為四種模式：(a) 完全阻塞 (b) 中度阻塞 (c) 標準阻塞 (d) 濾餅層阻塞[29]。

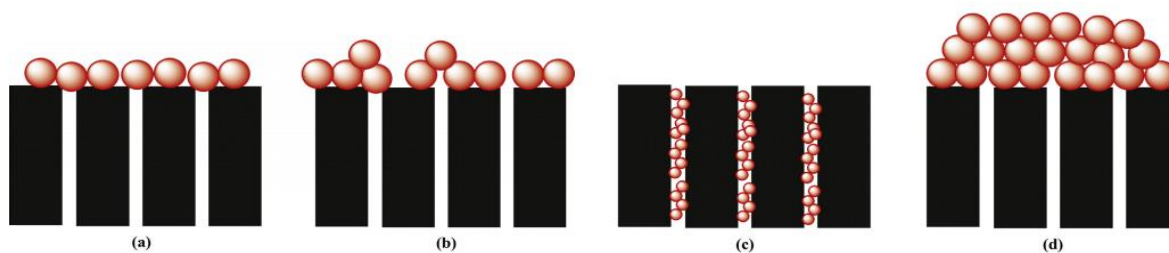
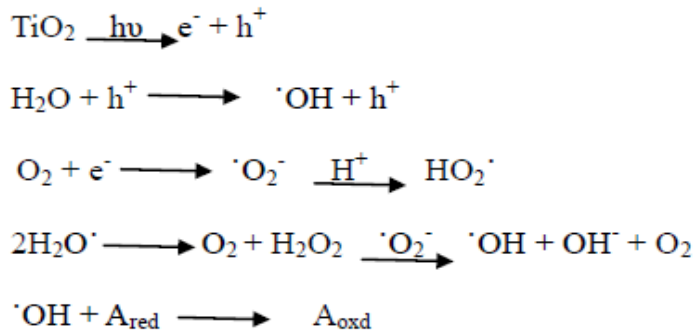


圖 9 薄膜阻塞機制

2-7 光降解原理

光觸媒在適當的光源照射下，受光激發產生電子電洞對，電子由共價帶被激發躍遷到傳導帶；而電洞則留在共價帶。電子電洞再移動到光觸媒表面與水分子及氧分子反應產生具有強氧化力的氫氧自由基($\cdot\text{OH}$)與具有強還原力的過氧自由基(O_2^-)，進而達到氧化化污染物而去除污染物的功能，圖 10 為光催化作用原理示意圖[30]。光催化反應機制可以下列反應式表示之：



(A_{red}：汙染物 A_{oxd}：被氧化之汙染物)

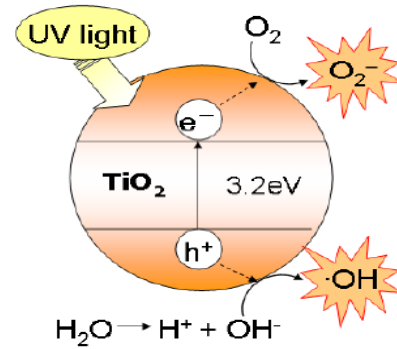


圖 10 光催化作用原理示意圖

激發產生的電子電洞對並非一定和水分子或氧分子進行反應，電子電洞也會因再結合而放出熱或光，因而喪失光催化的功能。圖 11 為光激發電子電洞對後電子電洞可能的反應路徑示意圖，其中(a)、(b)為電子電洞再結合路徑，(c)路徑為電子還原A物質，(d)路徑為電洞氧化D物質[30]。

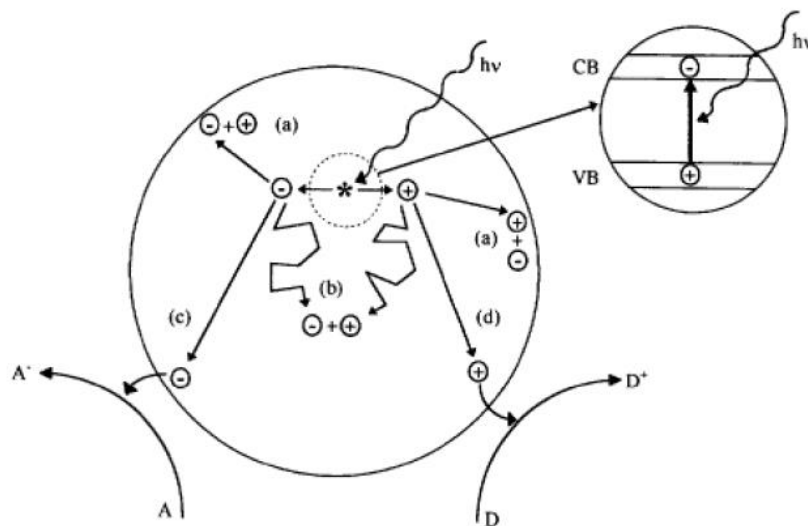


圖 11 光激發產生電子電洞對後，可能的反應路徑示意圖

2-8 SrTiO₃-Cr 簡介

鈦酸鋇為具有光催化特性的立方結構物質，因其具有良好的熱穩定性與抗光化學腐蝕性而被廣泛運用在水和有機汙染物的光降解領域中；在摻雜方面，Cr被廣泛用於以可見光為驅動力的二氧化鈦中。因鈦酸鋇與二氧化鈦的VB和CB組成部分非常相似，計算結果也得出鈦酸鋇相較於二氧化鈦具有較高的可見光效應以及光催化活性，因此Yiqing Bi等人[31]將Cr摻雜於鈦酸鋇上並研究其光催化特性之表現，實驗結果顯示出摻雜Cr的鈦酸鋇相較於二氧化鈦具有良好的光化學穩定性以及光催化活性。

因此本研究將選用摻雜 Cr 的鈦酸鋇 ($\text{SrTiO}_3\text{-Cr}$) 作為光觸媒，期望透過光催化原理降解薄膜之蛋白質積垢。圖 12 為(a)鈦酸鋇與(b)摻雜 Cr 之鈦酸鋇示意圖[32]。

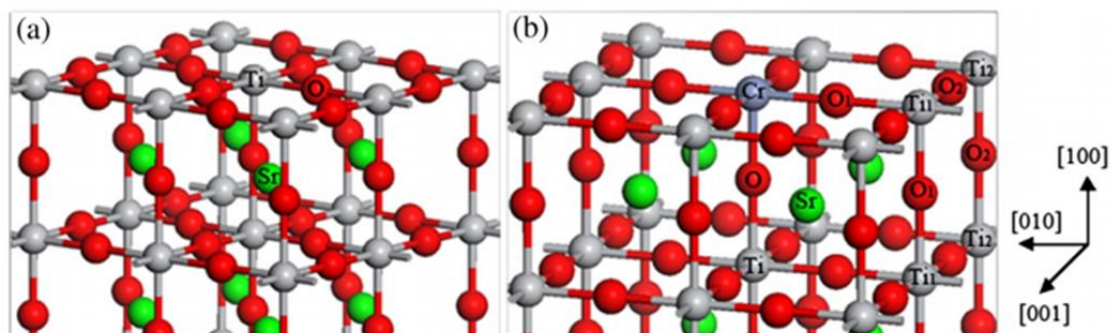


圖 12 (a)鈦酸鋇 (b)摻雜 Cr 之鈦酸鋇

2-9 文獻總結

在前述文獻中，提及了薄膜的親疏水性、表面型態及內部孔洞結構等會影響薄膜的分離效能，因此可藉由薄膜的改質來提升過濾成效。其中，選擇添加常見且改質效果佳的親水材對於薄膜親水性之提升有顯著改善，此外，薄膜高分子基材的選用亦是影響薄膜分離效能的重要元素。

此外，文獻中對於使用光觸媒進行光催化降解蛋白質之研究仍相當鮮少，多以對人體皮膚之傷害為主[33, 34]，故本研究將同時探討以 $\text{SrTiO}_3\text{-Cr}$ 光觸媒分解蛋白質積垢的可能性。

因此本實驗將以 $\text{SrTiO}_3\text{-Cr}$ 添加至 PVDF/PEG 的高分子膜中，提升薄膜的親水性，並透過光催化原理降解薄膜之積垢，探討此改質方式對於過濾蛋白質應用之效果及製備一具有抗積垢能力之薄膜。

第三章 研究方法及步驟

本研究會使用疏水性的 PVDF 以及親水性的 PEG 作為高分子前驅物，並添加親水性的 SrTiO₃-Cr 奈米材，以 NMP 作為溶劑、純水/乙醇作為非溶劑，使用非溶劑誘導相分離法 (NIPS) 製備薄膜，探討添加親水性材料後對 PVDF 的親水性、孔洞結構、表面特性以及積垢的形成等影響，並使用垂直流過濾設備，進行蛋白質滲透試驗作為評估改質後對薄膜分離效能影響之依據。

3-1 實驗藥品

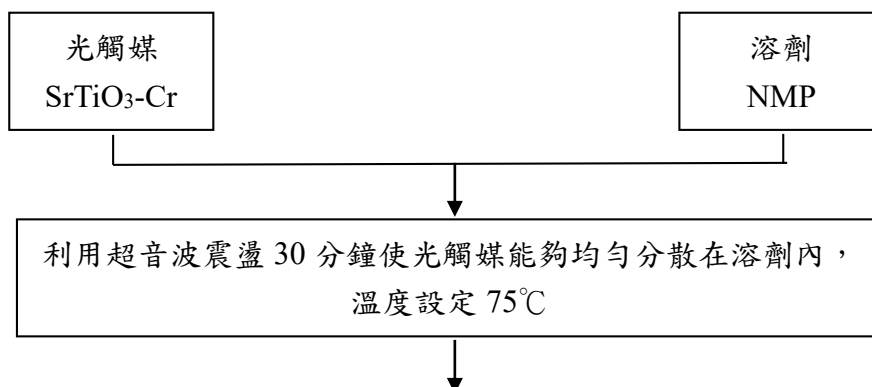
聚偏氟乙烯 (PVDF)、聚乙二醇 (PEG)、摻雜鉻之鈦酸鋇 (SrTiO₃-Cr)、N-甲基吡啶酮 (NMP)、去離子水 (deionized water)、乙醇 (ethanol)、牛血清蛋白 (BSA)、甲醇 (methanol)、正己烷 (hexane)。

3-2 實驗器材與設備

電子天平、加熱磁力攪拌器、超音波震盪機、烘箱、玻璃板、玻璃水槽、鑄膜刮刀、垂直流過濾模組、場發射掃描式電子顯微鏡 (FESEM)、原子力顯微鏡 (AFM)、接觸角測定儀 (Contact Angle)、膜孔徑分析儀 (CFP)。

3-3 實驗流程

將 SrTiO₃-Cr 光觸媒加入溶劑 NMP 後進行超音波震盪 30 分鐘，溫度設定在 75°C，目的是使 SrTiO₃-Cr 能夠均勻地散布在溶劑內，震盪完後將 PVDF 與 PEG 粉末加入 SrTiO₃-Cr/NMP 之混合溶液內配置鑄膜液，於溫度 75°C 下加熱攪拌 24 小時，再進行超音波震盪 30 分鐘，震盪水浴溫度保持於 75°C 下。將刮刀厚度設定為 120 μm，刮刀刮膜後，利用濕式相轉換程序進行相分離，將相轉換完成後的薄膜後保存於新鮮的二次水/乙醇 (50/50) 混合溶液中 24 小時，此目的是為了確保溶劑與非溶劑置換完全。浸泡在 24 小時後的薄膜會再進行溶劑置換 (solvent exchange)，溶劑為甲醇及正己烷，此目的是為了使薄膜結構更加穩定，置換完成後將其存放於二次水/乙醇 (50/50) 混合溶液中直到進行純水通量試驗，並將欲進行特性分析之薄膜置於室溫下乾燥。



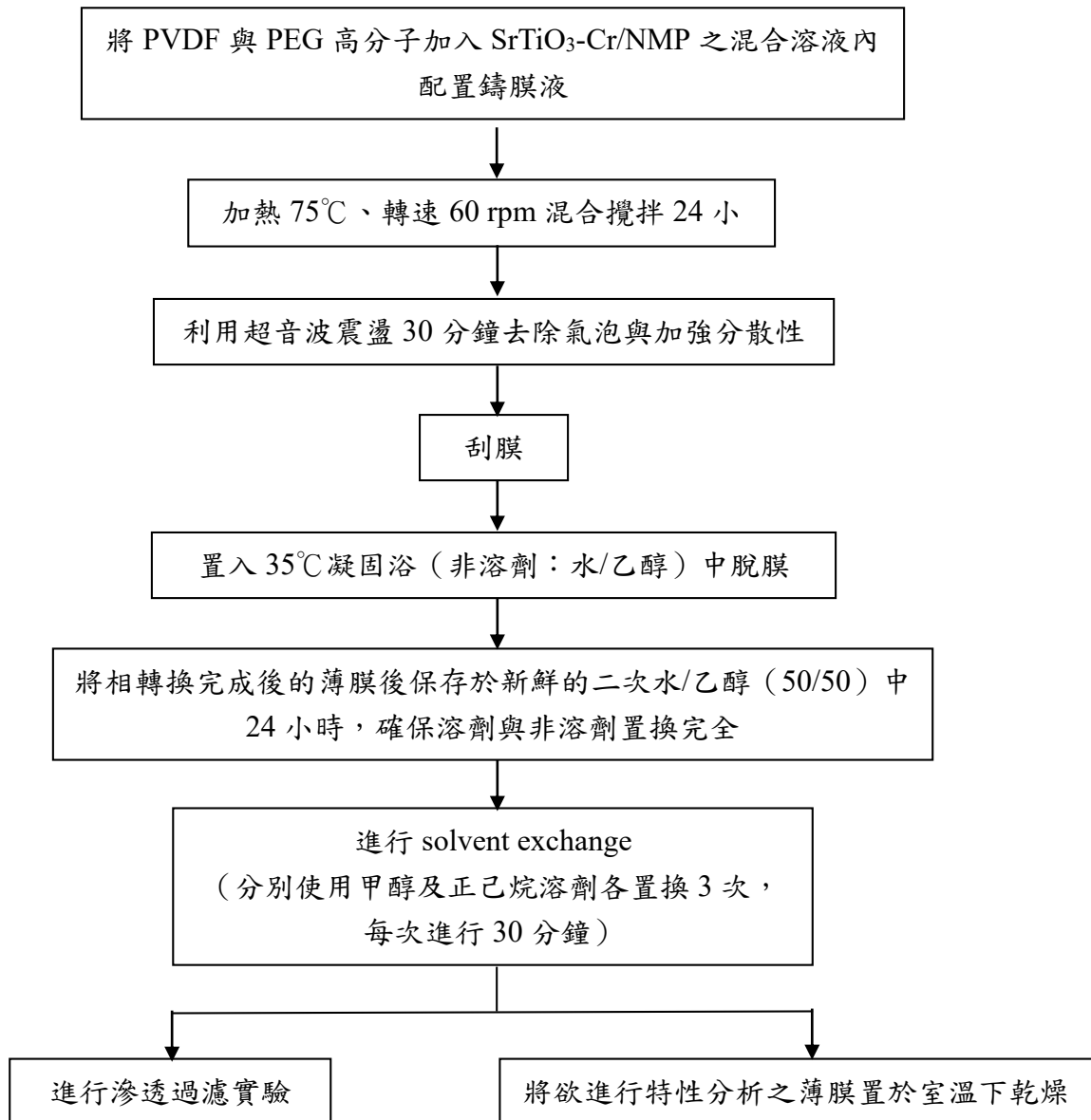


圖 13 研究方法

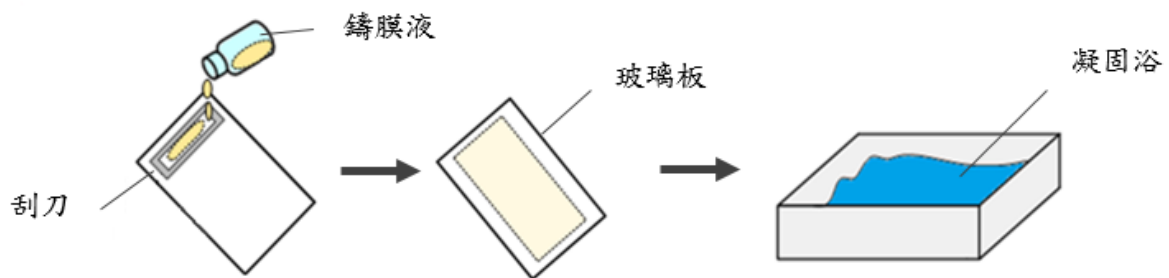


圖 14 薄膜製備示意圖

3-4 建立溶液中蛋白質濃度與紫外光譜儀吸收度之標準關係線

圖 15 為配置蛋白質檢量線流程（檢量線配置結果於附錄），分別配置不同 pH 值之 BSA 溶液濃度分別為 1000、700、500、300、100 ppm，並經由紫外光/可見光吸收光譜儀進行量測，其結果如圖 16。

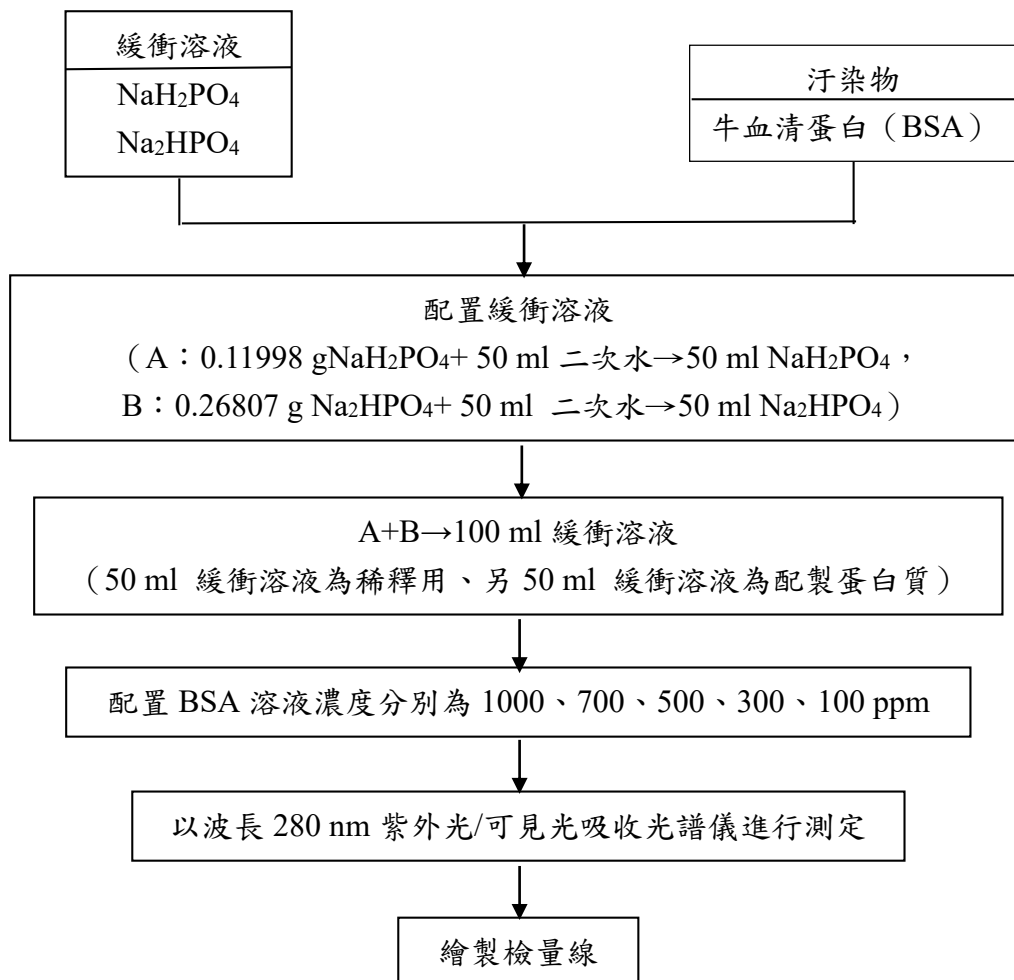


圖 15 配置蛋白質檢量線流程

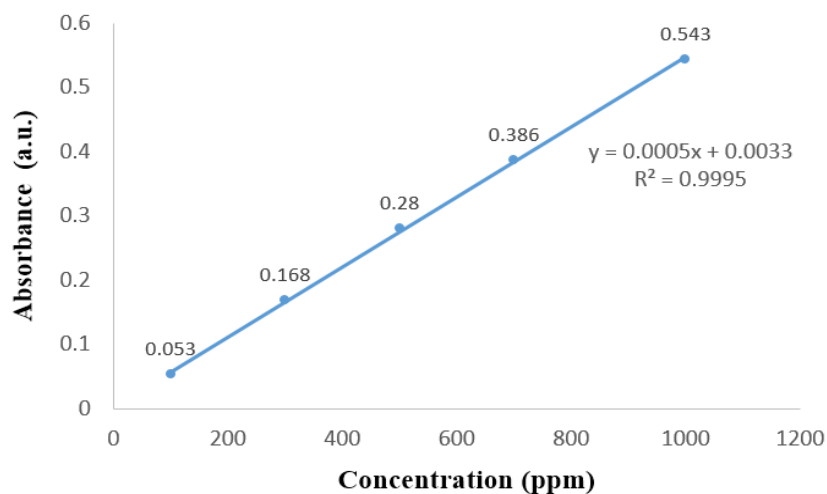
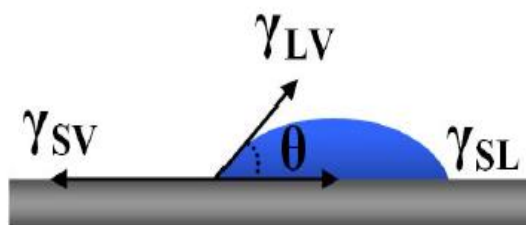


圖 16 蛋白質檢量線

3-5 特性分析與貴重儀器使用

1. 場發射掃描式電子顯微鏡 (FE-SEM)：以 FE-SEM 觀測薄膜的表面型態及孔洞結構。
2. 原子力顯微鏡 (AFM)：以 AFM 觀察薄膜表面結構及表面之粗糙度。
3. 接觸角 (Contact angle)：接觸角的量測可用以鑑定薄膜表面的親水性。其量測角度 (θ) 即為薄膜表面和液體表面張力向量間所形成的夾角，如圖 17 所示[15]。
4. 膜孔徑分析儀 (CFP)：使用泡點法 (氣液排出法) 測量薄膜之最大孔徑 (bubble point) 及平均孔徑 (mean point)。其測量方法為透過對比多孔材料在乾燥與濕潤狀態下壓力與氣體流量之間的關係曲線，進而獲得薄膜的孔徑分佈。
5. 紫外光/可見光光譜儀 (UV-vis spectrophotometer)：分析蛋白質濃度，用以計算薄膜之阻絕效率。



$$\gamma_{SV} = \gamma_{LV} \cos \theta + \gamma_{SL}$$

圖 17 接觸角測量角度示意圖

3-6 過濾模組測試

本研究實驗設備採用掃流式 (cross-flow) 過濾系統進行測試，包含有板框式過濾模組、抽水馬達、電磁閥、壓力錶、不鏽鋼管線等。

3-6-1 薄膜的預處理與保存

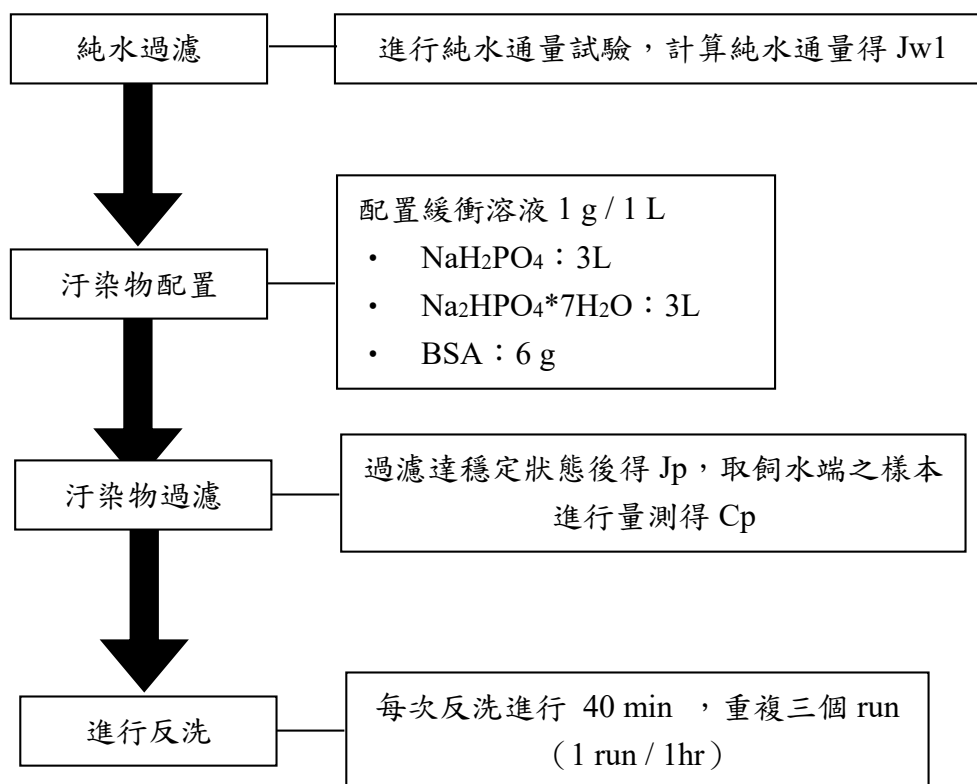
薄膜在進行滲透試驗前會先將所製備之薄膜浸泡於稀釋酒精溶液(50%)中潤濕，目的為避免未潤濕的薄膜受到瞬間水壓的衝擊而破壞，並進一步使薄膜內部充滿水分，以便於進行接下來的過濾試驗。

3-6-2 純水過濾試驗

將薄膜放至模組後，開啟抽水幫浦，將壓力調整在 3 kg 下進行 40 min，此為薄膜之壓密試驗 (compact test)，目的為確保管線與薄膜內部皆充滿試驗水樣，並使薄膜結構達到穩定狀態；之後再將壓力調整至 2.5 kg 做為過濾操作壓力，每次純水通量試驗進行 120min 使薄膜達穩定狀態，再利用下列公式計算得到通量 J_w 即為純水通量 (pure water flux)： $J_w = \Delta Q / A \times \Delta t$

其中 ΔQ 為水通量 (L)， A 為薄膜面積 (m^2)， Δt 為過濾時間 (hr)。

3-6-3 污染物過濾試驗



計算薄膜之去除率 (%SR) 以及回復率 (%FRR):

$\%SR = [1 - Cp/Cf] \times 100$ ，其中 Cp 與 Cf 分別為滲透端與飼水端之濃度。

$\%FRR = Jw2/Jw1 \times 100$ ，其中 $Jw2$ 與 $Jw1$ 分別 2ndrun 與 1st run 之純水通量。

第四章 結果與討論

本研究將探討薄膜製備參數對薄膜通量之影響以求得薄膜之最適製備條件。此外，本實驗也將添加具親水性、光催化降解能力之 $\text{SrTiO}_3\text{-Cr}$ 材料對薄膜進行改質，探討其對於薄膜之表面親水性及孔洞結構之影響，最後將進行蛋白質過濾試驗，並輔以 FESEM、AFM、Contact angle、膜孔徑等特性分析評估光觸媒降解積垢或抗積垢阻力能力及薄膜之過濾成效。

4-1 高分子濃度差異

本實驗分別以 15wt%、18wt% 不同高分子濃度製備薄膜，並將其進行特性分析以及滲透試驗。

4-1-1 SEM

如圖 18 所示，以水/乙醇做為非溶劑所製備出的薄膜，其表面型態皆為撞擊的多角形結晶結構，每一個核中心向外成長直到撞擊到鄰近的晶粒，因而形成散發狀之線性邊界晶體，此為典型的結晶膜表面[35]。又 15wt% 相較於 18wt% 具有較大面積之多角形結晶結構，這是由於 18wt% 為較高濃度之 PVDF 含量，具有較多晶核而容易撞擊到鄰近晶粒。圖 19 為兩者之斷面結構圖，從 SEM 圖可得知，兩者皆屬於完整細胞型態之結構 [35]。

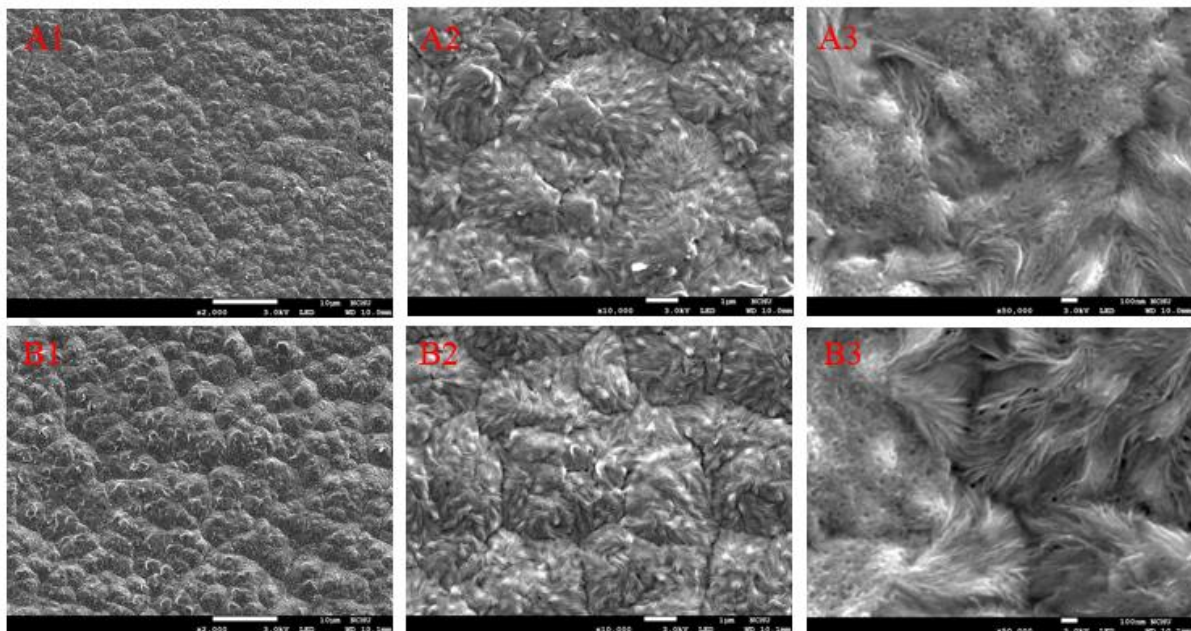


圖 18 高分子濃度為 18wt% 與 15wt% 之表面 SEM 圖
18wt% - (A1) 倍率 2000 (A2) 倍率 10000 (A3) 倍率 50000
15wt% - (B1) 倍率 2000 (B2) 倍率 10000 (B3) 倍率 50000

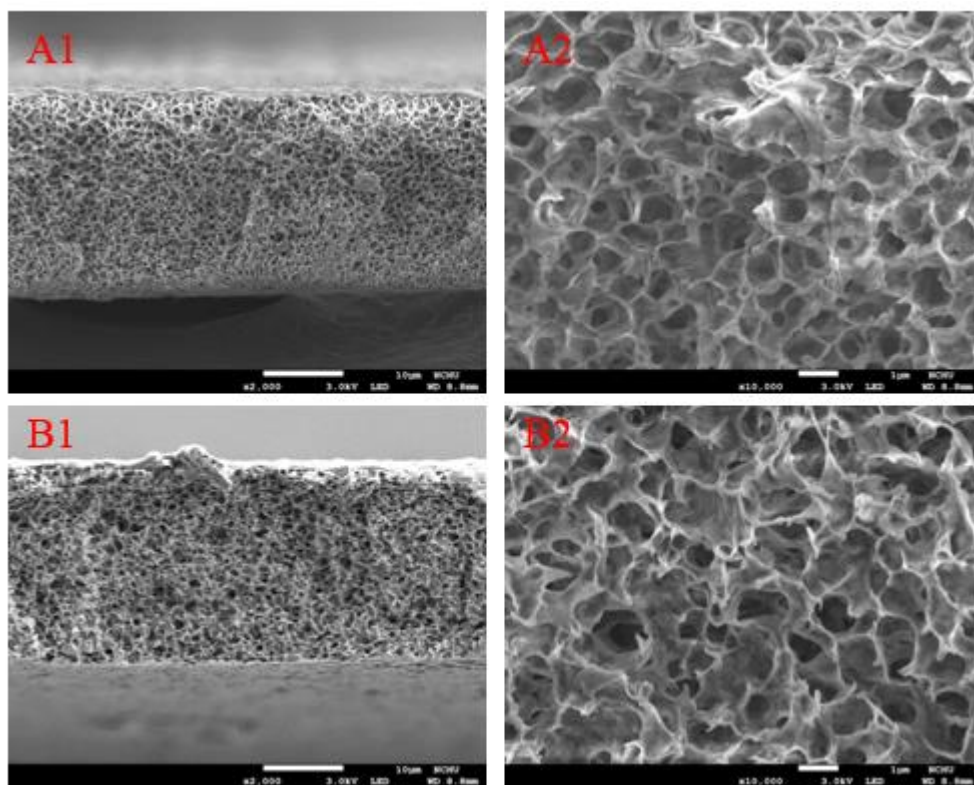


圖 19 高分子濃度為 18wt% 與 15wt% 之斷面 SEM 圖
 18wt% - (A1) 倍率 2000 (A2) 倍率 10000
 15wt% - (B1) 倍率 2000 (B2)倍率 10000

4-1-2 滲透試驗、阻絕率分析

如圖 20 所示，不論是在純水通量或是蛋白質之通量上，15wt%相較於 18wt%皆有較高之滲透通量，這是由於當高分子濃度越高，薄膜易形成越緻密之結構，使分子不易通過而使通量降低。而添加分子量為 600 之 PEG 於薄膜後，純水通量與蛋白質之通量皆有大幅提升的現象，這是由於 PEG 屬於親水性材料，添加至高分子膜當中有助於孔洞之形成。

由表 2 可得知，在阻絕率方面 15wt% 與 18wt% 皆達到 96%以上之阻絕效果，而在添加 PEG 後之阻絕率在經過長時過濾反洗後，也達到 94%以上。通量回復率上則以添加親水性的 PEG 展現最好之回復效能。

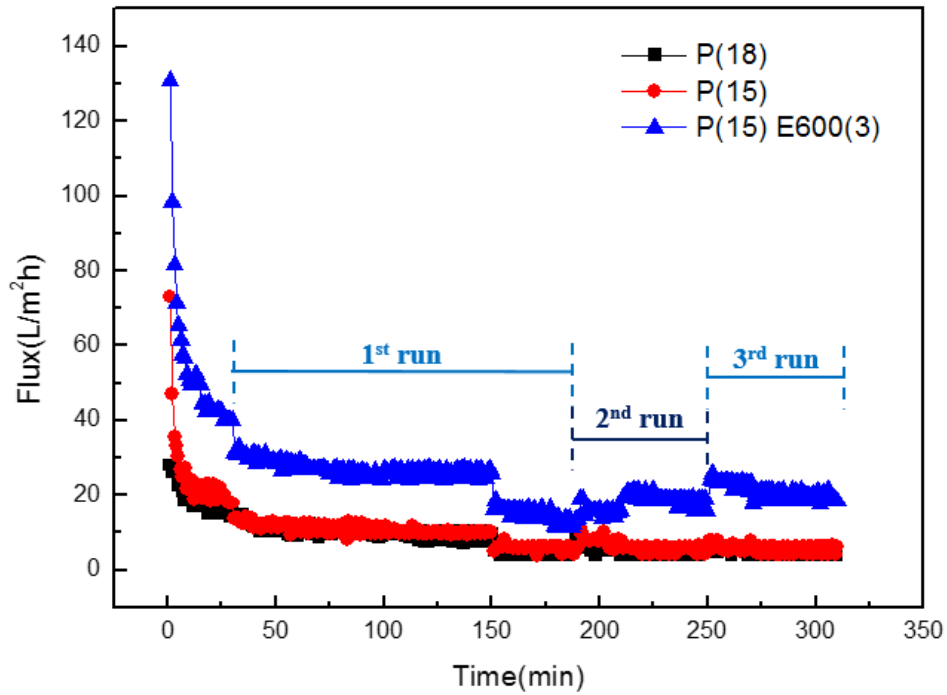


圖 20 高分子濃度為 18wt% 與 15wt% 及添加分子量為 600 之 PEG 所得之蛋白質過濾滲透通量圖

表 2 高分子濃度為 18wt% 與 15wt% 之純水通量、水通量及阻絕率與回復率分析

		純水通量 (L/m ² h)	水通量 (L/m ² h)	阻絕率 (%)	回復率 (%)
P(18)	1 st run	10.2	5.9	98.5	-
	2 nd run	5.1	5.0	98.7	50.0
	3 rd run	5.1	4.9	99.9	50.0
P(15)	1 st run	10.8	5.9	96.5	-
	2 nd run	8.1	5.6	97.2	75.0
	3 rd run	6.1	5.1	98.6	56.5
P(15) E600(3)	1 st run	27.0	14.7	77.3	-
	2 nd run	26.0	19.0	81.9	96.3
	3 rd run	23.3	19.8	94.4	86.3

4-2 光觸媒濃度差異

本實驗將添加不同含量之光觸媒，將其進行特性分析以及滲透試驗，並測試在過濾過程中 (1)不照光、(2)反洗照光以及 (3)蛋白質過濾與反洗時皆照光之通量與阻絕率分析。

4-2-1 SEM

如圖 21 可得知，添加光觸媒後之薄膜表面同樣為撞擊的多角形結晶結構，但添加光觸媒後之表面晶核不再那麼明顯，且當添加至 1.5wt% 的光觸媒後薄膜表面有開孔之現象，這是由於光觸媒屬親水性材料，於相轉換過程中容易形成瞬時相分離，因而達到開孔之目的。在斷面結構上，如圖 22 所示，三者皆仍為完整細胞型態之結構[35]。

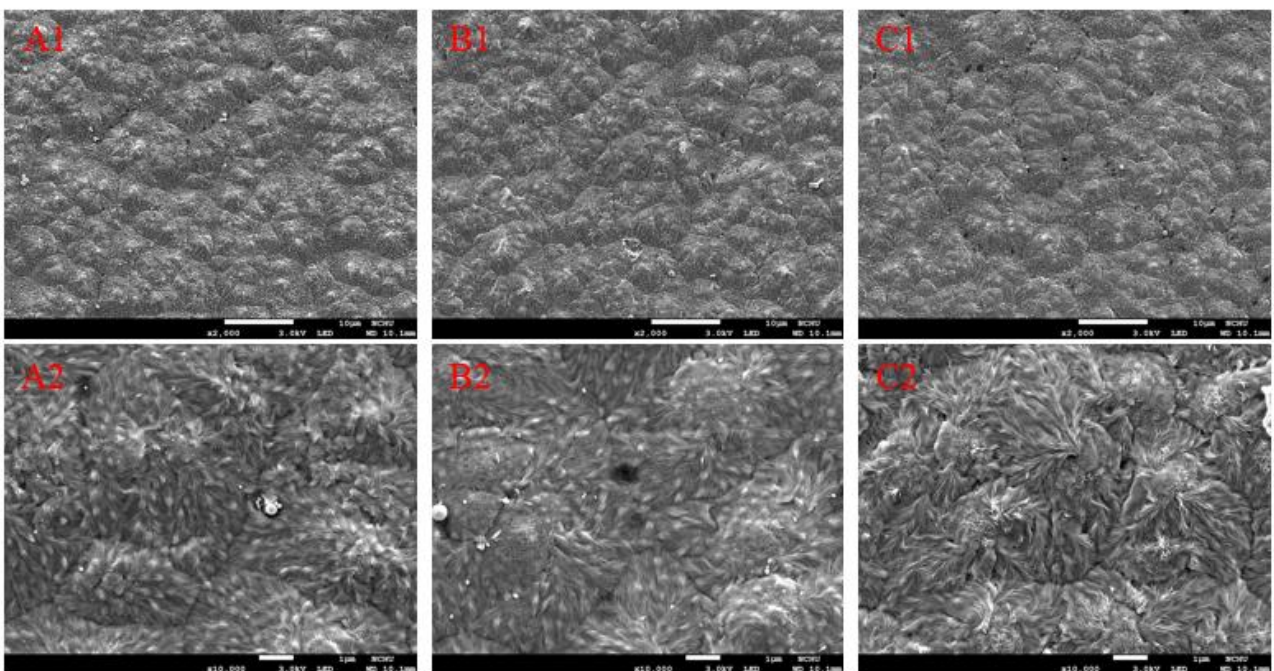


圖 21 高分子濃度為 15wt%、PEG 濃度為 3wt% 與添加不同濃度 SrTiO₃-Cr 之表面 SEM 圖

0.5wt% - (A1) 表面倍率 2000 (A2) 表面倍率 10000

1wt% - (B1) 表面倍率 2000 (B2) 表面倍率 10000

1.5wt% - (C1) 表面倍率 2000 (C2) 表面倍率 10000

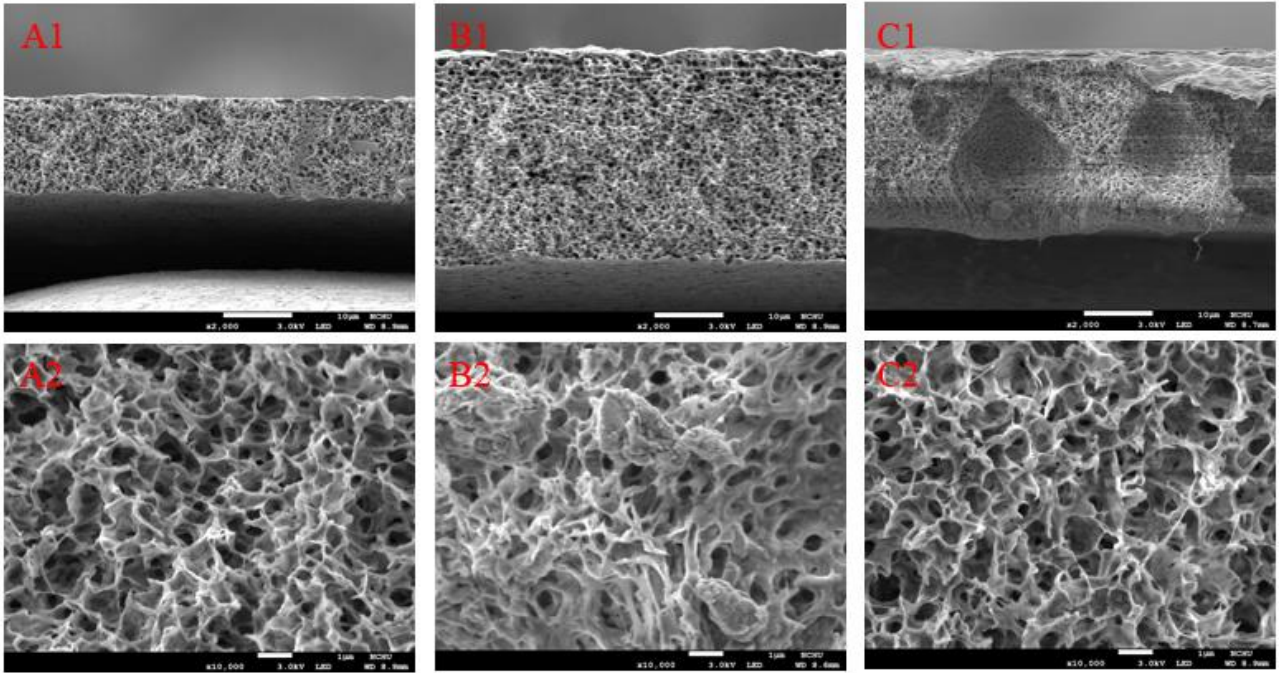


圖 22 高分子濃度為 15wt%、PEG 濃度為 3wt% 與添加不同濃度 SrTiO₃-Cr 之斷面 SEM 圖

0.5wt% - (A1) 斷面倍率 2000 (A2) 斷面倍率 10000
 1wt% - (B1) 斷面倍率 2000 (B2) 斷面倍率 10000
 1.5wt% - (C1) 斷面倍率 2000 (C2) 斷面倍率 10000

4-2-2 AFM 分析

透過 AFM 分析能夠更精確的觀察薄膜表面型態及表面粗糙度，而薄膜表面之粗糙度也影響著薄膜之分離效率及積垢特性，當薄膜表面越粗糙則污染物越易阻塞在膜表面，使積垢現象越顯著，進而造成通量下降。

由圖 23 可得知，添加光觸媒後表面粗糙度 (Ra) 有明顯上升的現象，且隨著添加量的增加，粗糙度也隨之上升，在過去的研究中顯示出，添加奈米顆粒至高分子膜中會提升鑄膜液之黏滯度，鑄膜液之黏滯度上升則會使薄膜表面粗糙度顯著增加[2]。

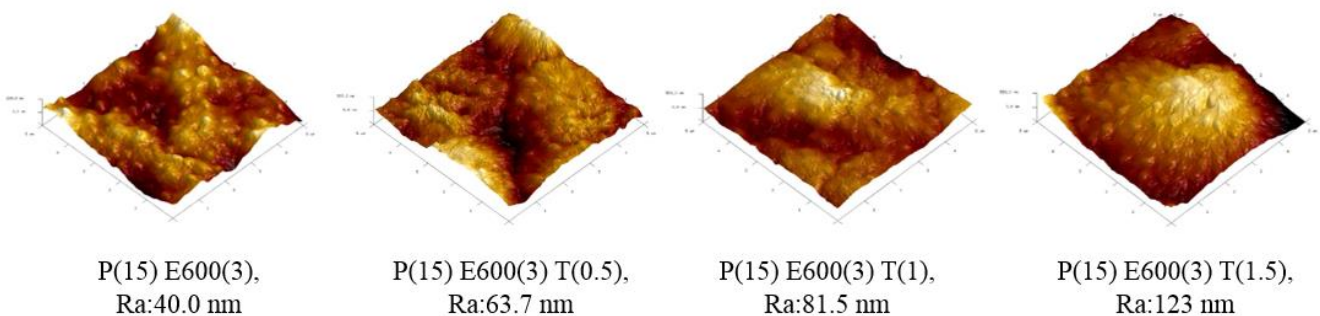


圖 23 PVDF 15wt%、PEG 3wt%與添加不同濃度光觸媒之 AFM 分析結果
 (3D, 5×5 μm²)

4-2-3 接觸角測量

透過接觸角量測，可評估薄膜表面之親疏水性質，當測量角度越小，表示其表面越親水，反之則越偏向疏水特性，並藉此判定其與滲透通量之關係，同時也可得知其對污染物吸附和積垢的效應。

如圖 24 所示，高分子濃度 18wt% 與 15wt% 之接觸角分別為 103.9°與 102.9°，這是由於 PVDF 本身為疏水性材料，當含量越高，其疏水性質也就越明顯。當添加不同濃度之光觸媒後，其親疏水性皆有微幅的變化，當添加到 1wt%時，接觸角約下降 14-17°左右，這顯示出本研究所使用之摻雜 Cr 之 SrTiO₃-Cr 光觸媒為一親水性材料，添加至薄膜後可使薄膜呈較親水之特性。

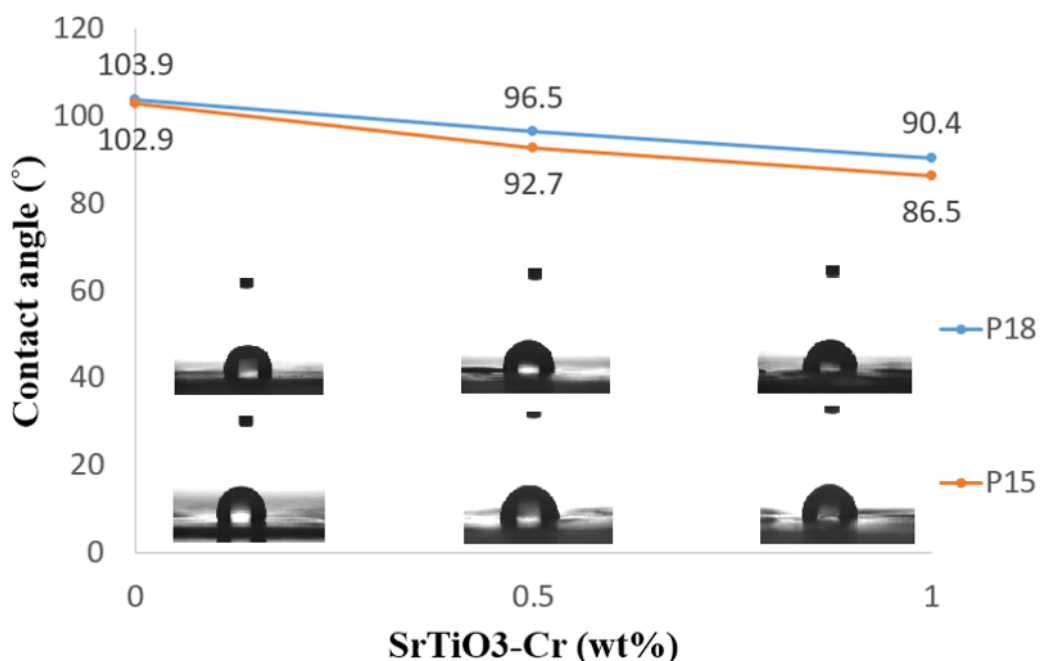


圖 24 於 PVDF 中添加不同含量之 SrTiO₃-Cr 所測得之接觸角結果

4-2-4 膜孔徑分析

膜孔徑分析儀為使用泡點法（氣液排出法）對薄膜進行樣品分析，分析原理為將潤濕劑滴入多孔材料樣品中，潤濕劑會在毛細力之作用下進入樣品孔道，當孔道被液體填滿後，需透過吹氣加壓下才可開孔，而孔徑越小所對應的開孔壓力越大，隨著氣體壓力的增加，最先打開的孔為樣品的最大孔（bubble point）；最後則為最小孔。因孔徑與開孔壓力為相對應，透過對比多孔材料在乾燥與濕潤狀態下壓力與氣體流量之間的關係曲線，進而獲得薄膜的孔徑分佈。

圖 25 為 PVDF 15wt%與 PVDF 15wt%添加 3wt% PEG-600 之孔徑分佈圖，由圖中可

看出 PVDF 15wt%之孔徑大部分集中在 0.02~0.04 μm 間，最大孔徑為 0.2783 μm ，但添加 3wt% PEG-600 後，孔徑分佈往右偏移，且集中於 0.10~0.20 μm 分佈範圍內，且最大孔徑為 0.4076 μm ，顯示出添加 PEG 至 PVDF 膜中確實可達到開孔之效果，原因為 PEG 屬於親水性材料，於相轉換過程中容易形成瞬時相分離，進而達到開孔之目的。

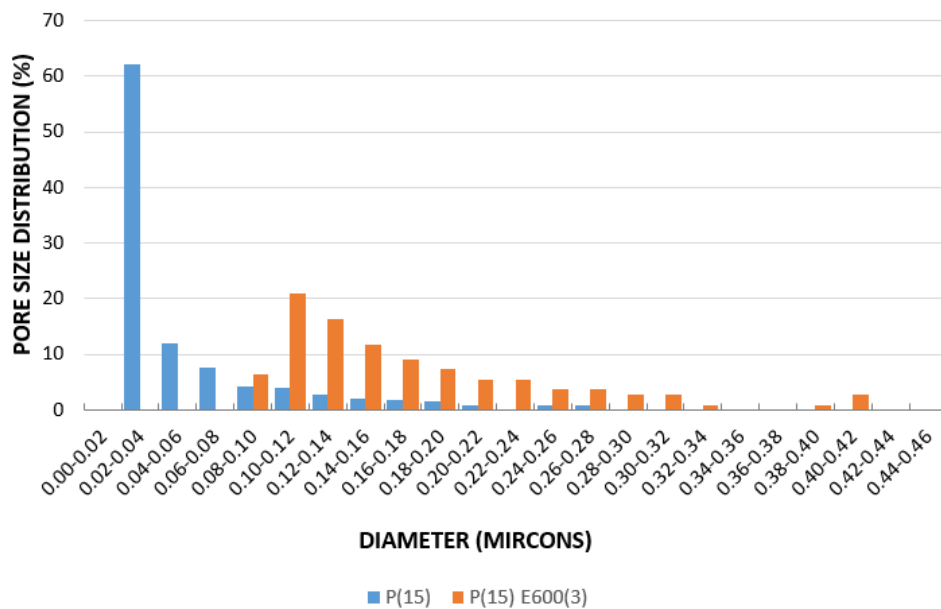


圖 25 高分子濃度為 15wt%未添加 PEG 與添加 3wt% PEG-600 之膜孔徑分佈圖

圖 26 為 PVDF 15wt%、PEG600 3wt%並添加 0.5、1.0 及 1.5 wt% SrTiO₃-Cr 之膜孔徑分佈圖，由表 3 可得知，隨著添加光觸媒含量的增加，薄膜之平均孔徑與最大孔徑也隨之上升，並同時保持在超濾膜之孔徑分佈範圍內。且由圖 26 可看出，當添加光觸媒之含量上升時，薄膜之大孔徑數量也有明顯增多，而此現象與 SEM 之結果相符，當添加至 1.5wt%光觸媒後，薄膜有明顯開孔之現象，且大孔徑之孔洞數量增加。

表 3 高分子濃度為 15wt%、PEG 3wt%與添加不同濃度 SrTiO₃-Cr 所測得之平均孔徑與最大孔徑

	Mean Flow Pore Diameter (μm)	Bubble Point Pore Diameter (μm)
P(15)_E600(3)_T(0.5)	0.0188 (UF)	0.3898
P(15)_E600(3)_T(1.0)	0.0211 (UF)	0.4444
P(15)_E600(3)_T(1.5)	0.0240 (UF)	1.5599

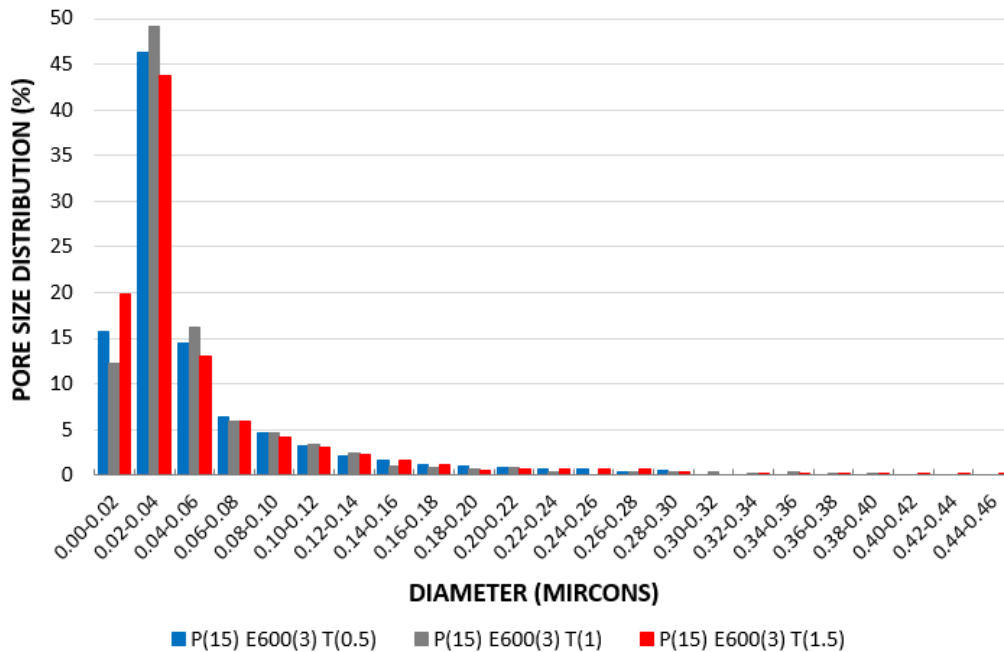


圖 26 高分子濃度為 15wt%、PEG 3wt%與添加不同濃度 SrTiO₃-Cr 所測得之平均孔徑與最大孔徑

4-2-5 滲透通量、阻絕率分析

圖 27 為全程不照光 (N) 之滲透通量圖，如圖 27 所示，添加 SrTiO₃-Cr 光觸媒後之水通量、蛋白質滲透通量，皆有明顯上升的現象，且隨著光觸媒添加量的增多，通量亦隨之增加，這是由於光觸媒提升了薄膜本身之親水特性，使薄膜在尚未進行照光前已大幅提升水通量，由表 4 亦可得知，添加光觸媒後不僅使薄膜水通量上升，阻絕率也同時維持在 98%左右之阻絕效率。

而在薄膜分離污染物之效能中，其積垢行為往往與污染物及薄膜本身之特性與兩者之間的相互作用有關，其影響因子包括：薄膜本身親疏水性、帶電性、孔洞結構及粗糙度等；而對於溶質則包括其本身的濃度、pH 值等，因此，當薄膜越疏水則積垢現象也越嚴重，進而造成回復率降低的現象。

本篇研究為改善傳統 PVDF 疏水膜所造成回復率低的現象，添加 SrTiO₃-Cr 光觸媒除了提升薄膜之親水特性外，同時期望將其光降解特性應用於薄膜積垢上。圖 28、29 分別為反洗時照光 (B)、蛋白質過濾與反洗時皆照光 (P&B) 之滲透通量圖，從圖 28、29 及表 5、6 所示，薄膜在經過反洗照光後之通量回復率相較於無照光時提升了 6.5-37%之效率；而薄膜在經過蛋白質過濾與反洗時皆照光後之通量回復率相較於無照光則提升了約 2.8-25.4%之效率，其中又以添加 0.5wt% SrTiO₃-Cr 之效果最為顯著，所造成的原因可能為，添加過多之光觸媒導致其產生團聚現象，無法均勻分散在膜面及膜孔當中，因此當添加量越多，效率越低。而在阻絕率方面，添加三種不同濃度之光觸媒在兩種不同

照光情形下皆維持在 95%以上之阻絕效率。

由上述結果及圖 30 可得知，不論為僅於反洗時照光或是於蛋白質過濾與反洗時皆照光後的薄膜，相較於無照光的薄膜在回復率皆有大幅提升的現象，且在水通量方面也無明顯之通量下降，同時保持良好的阻絕效果，顯示出照光確實可降解薄膜積垢物，有效改善長期操作下所造成的積垢問題，進而使薄膜回復率明顯上升，同時也提高了薄膜之使用壽命。

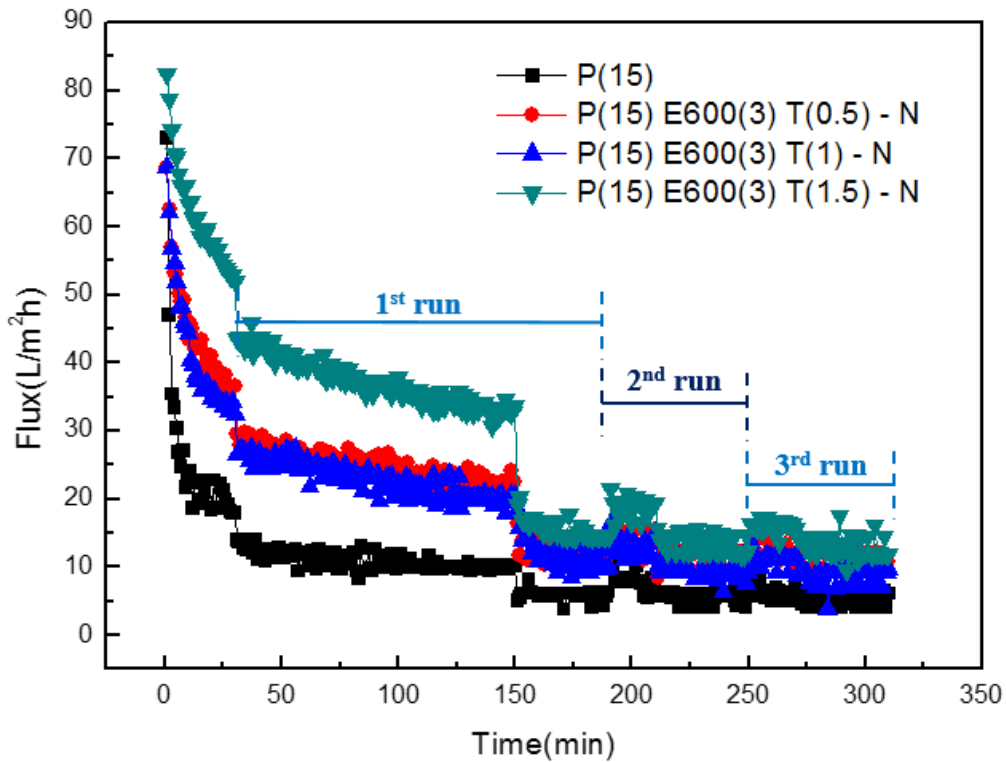


圖 27 高分子濃度為 15wt%、PEG 3wt%與添加不同濃度 SrTiO₃-Cr 之蛋白質過濾滲透通量圖 (N 表示無照光)

表 4 高分子濃度為 15wt%、PEG 3wt%與添加不同濃度 SrTiO₃-Cr 之純水通量、水通量及阻絕率與回復率分析

		純水通量 (L/m ² h)	水通量 (L/m ² h)	阻絕率 (%)	回復率 (%)
無照光	P(15) E600(3) T(0.5)-N 1 st run	24.7	11.9	93.2	-
	2 nd run	14.3	10.9	92.2	57.9
	3 rd run	12.4	10.7	98.3	50.2
無照光	P(15) E600(3) T(1.0)-N 1 st run	22.8	11.7	96.5	-
	2 nd run	13.2	9.3	98.0	57.9
	3 rd run	11.2	8.5	98.8	49.1
無照光	P(15) E600(3) T(1.5)-N 1 st run	37.2	15.7	85.1	-
	2 nd run	18.8	13.6	96.0	50.5
	3 rd run	16.2	13.1	98.1	43.5

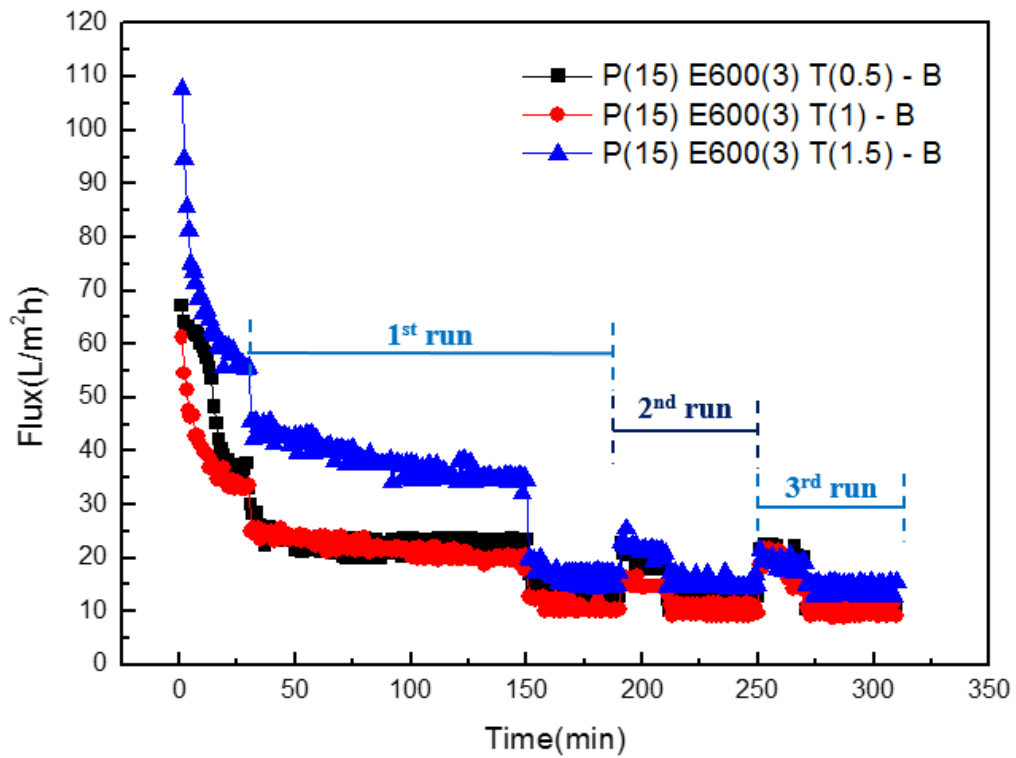


圖 28 高分子濃度為 15wt%、PEG 3wt%與添加不同濃度 SrTiO₃-Cr 之蛋白質過濾滲透通量圖 (B 表示於反洗時照光)

表 5 高分子濃度為 15wt%、PEG 3wt%與添加不同濃度 SrTiO₃-Cr 之純水通量、水通量及阻絕率與回復率分析

		純水通量 (L/m ² h)	水通量 (L/m ² h)	阻絕率 (%)	回復率 (%)
P(15) E600(3) T(0.5)-B 反洗照光	1 st run	22.6	13.5	96.5	-
	2 nd run	20.6	11.9	97.6	91.2
	3 rd run	19.7	11.0	98.1	87.2
P(15) E600(3) T(1.0)-B 反洗照光	1 st run	21.8	10.9	97.6	-
	2 nd run	15.0	10.5	98.8	68.8
	3 rd run	18.3	10.0	99.9	84.0
P(15) E600(3) T(1.5)-B 反洗照光	1 st run	38.1	16.8	97.5	-
	2 nd run	21.7	15.1	98.1	57.0
	3 rd run	19.1	14.1	98.1	50.1

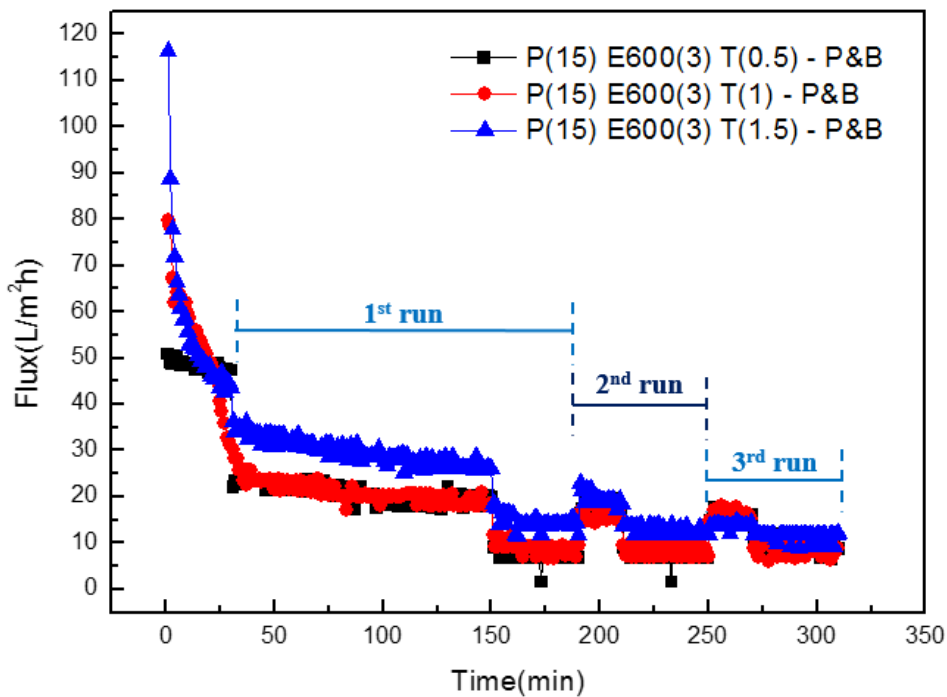


圖 29 高分子濃度為 15wt%、PEG 3wt%與添加不同濃度 SrTiO₃-Cr 之蛋白質過濾滲透通量圖 (P&B 表示於蛋白質過濾與反洗時皆照光)

表 6 高分子濃度為 15wt%、PEG 3wt%與添加不同濃度 SrTiO₃-Cr 之純水通量、水通量及阻絕率與回復率分析

		純水通量 (L/m ² h)	水通量 (L/m ² h)	阻絕率 (%)	回復率 (%)
P(15) E600(3) T(0.5)-P&B 過濾與反洗照光	1 st run	20.9	7.3	98.6	-
	2 nd run	17.4	7.3	97.8	83.3
	3 rd run	15.3	9.8	99.5	73.2
P(15) E600(3) T(1.0)-P&B 過濾與反洗照光	1 st run	20.9	8.9	99.0	-
	2 nd run	16.0	8.2	99.5	76.6
	3 rd run	15.9	8.4	99.9	76.1
P(15) E600(3) T(1.5)-P&B 過濾與反洗照光	1 st run	30.0	14.6	98.1	-
	2 nd run	19.5	12.6	97.6	65.0
	3 rd run	13.9	11.2	98.8	46.3

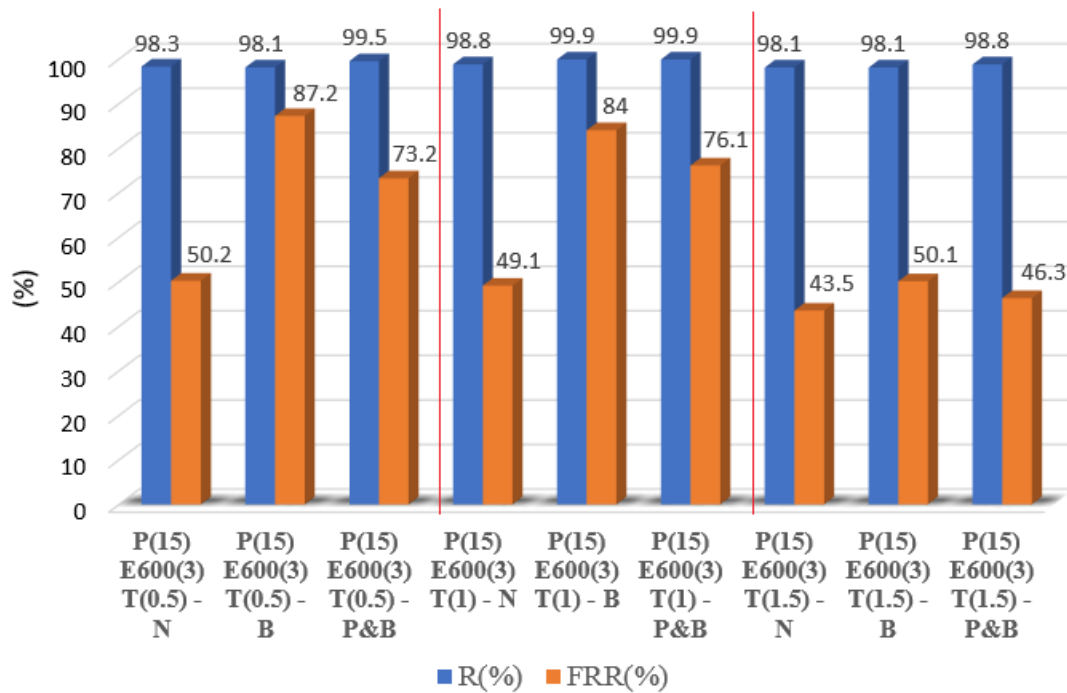


圖 30 高分子濃度為 15wt%、PEG 3wt%與添加不同濃度 SrTiO₃-Cr 之阻絕率及通量回復率

第五章 結論

1. 使用 PVDF 高分子、溶劑 NMP 與非溶劑水/乙醇 (50/50) 所製備之薄膜，表面易形成撞擊之多角形結晶結構，為典型之結晶膜表面，而斷面則形成完整細胞之結構。
2. 蛋白質過濾實驗結果為 15wt% 大於 18wt% 之通量，這是由於當高分子濃度越高，薄膜易形成越緻密之結構，使分子不易通過。
3. 由 AFM 測量結果可發現，添加光觸媒後薄膜表面粗糙度 (Ra) 有明顯上升之現象，且隨著添加量的增加，粗糙度也隨之上升，而此結果與滲透實驗結果相符，當添加 1.5wt% SrTiO₃-Cr 時薄膜回復率為最低。
4. 從接觸角測量與滲透試驗之結果可看出，添加 SrTiO₃-Cr 光觸媒確實可提升薄膜之親水性，而在經過照光後之回復率以及蛋白質滲透通量皆有改善的現象，且同時達到 90% 以上之阻絕率。
5. 由膜孔徑分析結果可得知，隨著 SrTiO₃-Cr 光觸媒添加量的增加，薄膜之平均孔徑與最大孔徑也隨之上升，而此現象與 SEM 之結果相符。
6. 經過紫外光照光後相較於無照光之薄膜在回復率皆有大幅提升的現象，並同時保持良好的阻絕效果，顯示出照光確實可降解薄膜積垢物，有效改善長期操作下所造成的積垢問題，同時提升薄膜之使用壽命。

第六章 參考文獻

1. 童國倫，阮若屈，*最小心眼的薄膜—逆滲透膜與奈米濾膜*.科學發展, 2008.
2. Alpatova, A., et al., *Composite polyvinylidene fluoride (PVDF) membrane impregnated with Fe₂O₃ nanoparticles and multiwalled carbon nanotubes for catalytic degradation of organic contaminants*. Journal of Membrane Science, 2015. **490**: p. 227-235.
3. Zhao, X., et al., *Preparation and characterization of superior antifouling PVDF membrane with extremely ordered and hydrophilic surface layer*. Journal of Membrane Science, 2015. **494**: p. 48-56.
4. Hu, M.X., et al., *Hydrophilic modification of PVDF microfiltration membranes by adsorption of facial amphiphile cholic acid*. Colloids Surf B Biointerfaces, 2014. **123**: p. 809-13.
5. 童國倫，李佳玲，*蛋白質混合溶液膜過濾之界面現象研究*.中原大學碩士論文，桃園市, 2004.
6. KAZUHIRO NAKANISHI, T.S., AND KOREYOSHI IMAMURA *On the Adsorption of Proteins on Solid Surfaces, a Common but Very Complicated Phenomenon*. 2001.
7. Carme Giiell , R.H.D., *Membrane fouling during microfiltration of protein mixtures*. 1996.
8. Boributh, S., A. Chanachai, and R. Jiratananon, *Modification of PVDF membrane by chitosan solution for reducing protein fouling*. Journal of Membrane Science, 2009. **342**(1-2): p. 97-104.
9. 鄭東文、林智偉，*薄膜過濾家族*.科學發展, 2014.
10. 吳志超，徐嘉婉，*薄膜分離技術應用於水處理之案例探討*.逢甲大學專題生報告，台中市, 2007.
11. 曾惠馨，莊國良，李靜怡，*高分子基奈米複合薄膜於水處理之發展現況*.環保資訊月刊, 2015.
12. 莊清榮，游勝背，*流體中的最佳守門員—微過濾與超過濾*.科學發展, 2008.
13. 莊清榮，*薄膜蒸餾在純水製備及廢水回收處理之應用*.桃園環保技術講習會報告，桃園市, 2010.
14. Sinha, M.K. and M.K. Purkait, *Enhancement of hydrophilicity of poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) (PVDF-HFP) membrane using various alcohols as nonsolvent additives*. Desalination, 2014. **338**: p. 106-114.
15. 賴君義，王大銘，郭純因，*非溶劑誘導相分離製備具雙連續結構微孔膜及其成膜機制之研究*.中原大學博士論文，桃園市.
16. Riyasudheen, N. and A. Sujith, *Formation behavior and performance studies of poly(ethylene-co-vinyl alcohol)/poly(vinyl pyrrolidone) blend membranes prepared by non-solvent induced phase inversion method*. Desalination, 2012. **294**: p. 17-24.

17. Wu, L. and J. Sun, *An improved process for polyvinylidene fluoride membrane preparation by using a water soluble diluent via thermally induced phase separation technique*. *Materials & Design*, 2015. **86**: p. 204-214.
18. Xu, H.-P., et al., *Preparation and characterizations of charged PVDF membranes via composite thermally induced phase separation (C-TIPS) method*. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015. **21**: p. 1005-1013.
19. Cardoso, V.F., G. Botelho, and S. Lanceros-Méndez, *Nonsolvent induced phase separation preparation of poly(vinylidene fluoride-co-chlorotrifluoroethylene) membranes with tailored morphology, piezoelectric phase content and mechanical properties*. *Materials & Design*, 2015. **88**: p. 390-397.
20. Mulder, M., *Basic Principles of Membrane Technology*. Kluwer Academic Publishers, 1996.
21. R. M. Boom, T.V.D.B., C. A. Smolders, *Mass transfer and thermodynamics during immersion precipitation for a two-polymer system: Evaluation with the system PES—PVP—NMP—water*. *Journal of Membrane Science*, 1994. **90**(3, 4): p. 231-249.
22. Tompa, H., *Polymer solutions*. Butterworths, London, 1956.
23. Kamide, K., *Thermodynamics of polymer solutions*. Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, The Netherlands, 1990.
24. Tkacik, L.Z.a.G., *Thermodynamic analysis of a membrane-forming system water/n-methyl-2-pyrrolidone/polysulfone*. *J. Membr. Sci*, 1988: p. 119-140.
25. G.E. Gaides, A.J.M., *Gelation in an amorphous polymer: a discussion of its relation to membrane formation*. *Polymer*, 1989. **30**(11): p. 2118-2123.
26. J. Y. Kim, Y.D.K., T. Kanamori, H. K. Lee, K. J. Balk, S. C. Kim, *Vitrification phenomena in polysulfone/NMP/water system*. *Polymer*, 1999. **71**: p. 431-438.
27. C. A. Smolders, A.J.R., R. M. Boom, L. M. Wienk, *Microstructures in phase-inversion membranes Part 1. Formation of macrovoids*. *J. Membr. Sci*, 1992. **73**: p. 259-275.
28. R. J. Ray, W.B.K.a.R.L.S., *Linear stability theory model for finger formation in asymmetric membranes*. *J. Membr. Sci*, 1985. **23**: p. 155-182.
29. Ng, C.Y., et al., *Membrane fouling mechanisms during ultrafiltration of skimmed coconut milk*. *Journal of Food Engineering*, 2014. **142**: p. 190-200.
30. 王奕凱，黃竣鴻，以鉑、碳對二氧化鈦改質之可見光降解氮氧化合物研究與鑑定分析. 清華大學博士論文，新竹市，2010.
31. Bi, Y., et al., *Synthesis of Cr-doped SrTiO₃ photocatalyst and its application in visible-light-driven transformation of CO₂ into CH₄*. *Journal of CO₂ Utilization*, 2015. **12**: p. 43-48.
32. Shi, W.-J. and S.-J. Xiong, *Ab initio study of water adsorption on TiO₂-terminated (100) surface of SrTiO₃ with and without Cr doping*. *Surface Science*, 2010. **604**(21-22): p. 1987-1995.

33. J. Wang, J.W., Z. Zhang, X. Zhang, Z. Pan, L. Wang, L. Xu, *Ultrasound in Med. & Biol.* 2006. **32**: p. 147-152.
34. S. Hirakura, T.K., S. Ono, Y. Oaki, H. Imai, *Colloids Surf.* 2010. **79**: p. 131-135.
35. Wang, L., et al., *Preparation of PVDF membranes via the low-temperature TIPS method with diluent mixtures: The role of coagulation conditions and cooling rate.* *Desalination*, 2015. **361**: p. 25-37.