



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I747903 B

(45)公告日：中華民國 110 (2021) 年 12 月 01 日

(21)申請案號：106116932

(22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 05 月 22 日

(51)Int. Cl. : **B01D67/00 (2006.01)****B01D69/10 (2006.01)****B01D69/14 (2006.01)****B01D71/02 (2006.01)**

(30)優先權：2016/05/20 美國

62/339,716

2016/05/20 美國

62/339,721

2016/05/23 美國

62/340,292

2016/05/23 美國

62/340,298

2017/03/01 美國

62/465,635

(71)申請人：日商日東電工股份有限公司 (日本) NITTO DENKO CORPORATION (JP)
日本

(72)發明人：鄭世俊 ZHENG, SHI-JUN (CN)；北原勇 KITAHARA, ISAMU (JP)；史迪奇 歐澤爾 SIDDQUI, OZAIR (US)；山代祐司 YAMASHIRO, YUJI (JP)；林 偉平 LIN, WEI-PING (US)；埃里克森 約翰 ERICSON, JOHN (US)；羅梅羅 麗貝卡 ROMERO, REBECCA (US)；王鵬 WANG, PENG (CN)；能見俊祐 NOUMI, SHUNSUKE (JP)；巴特爾斯 克雷格羅傑 BARTELS, CRAIG ROGER (US)；謝宛芸 HSIEH, WAN-YUN (US)；廣瀨雅彥 HIROSE, MASAHIKO (JP)；小泓誠 KOBUE, MAKOTO (JP)

(74)代理人：楊長峯

(56)參考文獻：

US 2016/0038885A1

審查人員：蘇家弘

申請專利範圍項數：22 項 圖式數：11 共 88 頁

(54)名稱

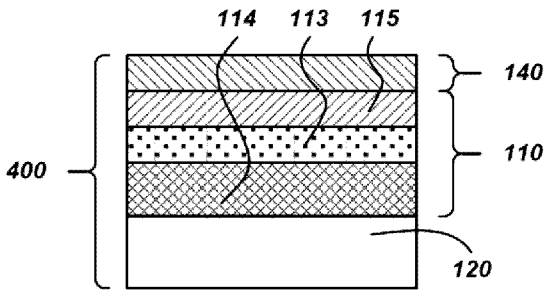
選擇性通透的氧化石墨烯膜

(57)摘要

本文所述為一種以交聯的石墨烯為基礎的複合物膜，其提供對流體溶質的選擇性阻力，且同時提供水通透性，例如包含交聯的石墨烯搭配聚乙烯醇及矽氧奈米粒子層的選擇性通透膜，其提供增強的水分離作用。本文亦描述了製作該些膜的方法及利用該些膜脫水或自水中移除溶質的方法。

Described herein is a crosslinked graphene based composite membrane that provides selective resistance to fluids solutes while providing water permeability, such as a selectively permeable membrane comprising a crosslinked graphene with a polyvinyl alcohol and silica-nanoparticle layer that can provide enhanced water separation. Also described herein are methods for making such membranes and methods of using the membranes for dehydrating or removing solutes from water.

指定代表圖：



第 8 圖

符號簡單說明：

- 110:過濾層
- 113:交聯的 GO 層(交聯 GO 層)
- 114:交聯的矽氧奈米粒子層
- 115:脫鹽層
- 120:支架
- 140:保護塗層
- 400:膜

I747903

申請案號：

無劃線本

申請日：

IPC 分類：

【發明摘要】

【中文發明名稱】選擇性通透的氧化石墨烯膜

【英文發明名稱】SELECTIVELY PERMEABLE GRAPHENE OXIDE
MEMBRANE

【中文】本文所述為一種以交聯的石墨烯為基礎的複合物膜，其提供對流體溶質的選擇性阻力，且同時提供水通透性，例如包含交聯的石墨烯搭配聚乙烯醇及矽氧奈米粒子層的選擇性通透膜，其提供增強的水分離作用。本文亦描述了製作該些膜的方法及利用該些膜脫水或自水中移除溶質的方法。

【英文】Described herein is a crosslinked graphene based composite membrane that provides selective resistance to fluids solutes while providing water permeability, such as a selectively permeable membrane comprising a crosslinked graphene with a polyvinyl alcohol and silica-nanoparticle layer that can provide enhanced water separation. Also described herein are methods for making such membranes and methods of using the membranes for dehydrating or removing solutes from water.

【指定代表圖】第 8 圖

【代表圖之符號簡單說明】

110：過濾層

113：交聯的 GO 層 (交聯 GO 層)

114：交聯的矽氧奈米粒子層

115：脫鹽層

120：支架

140：保護塗層

400：膜

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 選擇性通透的氧化石墨烯膜

【英文發明名稱】 SELECTIVELY PERMEABLE GRAPHENE OXIDE
MEMBRANE

【技術領域】

【0001】 本申請書的申請專利範圍主張於 2016 年 5 月 20 日提交之美國臨時申請案第 62/339,716 號、2016 年 5 月 20 日提交之美國臨時申請案 62/339,721 號、2016 年 5 月 23 日提交之美國臨時申請案 62/340,292、2016 年 5 月 23 日提交之美國臨時申請案第 62/340,298 號及 2017 年 3 月 1 日提交之美國臨時申請案第 62/465,635 號之效益，其各揭露之全部內容皆藉由參照而併入本文中。對於本申請案之揭露內容中與優先權文件揭露內容不一致的部分，係由本申請案之揭露內容所掌握。

【0002】 本實施例是關於多層聚合膜，包括用於如水處理、鹽水淡化或脫水等用途之包含氧化石墨烯 (graphene oxide, GO) 的膜。

【先前技術】

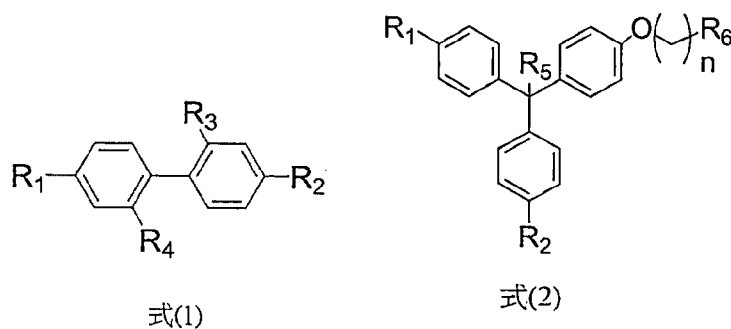
【0003】 由於人口增加及水消耗，又地球上的淡水資源有限，諸如海水淡化及水處理，例如水回收等用於提供安全淡水的技術對我們的社會而言漸趨重要。現今，使用逆滲透(RO)膜的淡化製程是從鹽水製造淡水的主要技術。目前市面上多數的 RO 膜採用薄膜複合材料 (thin-film

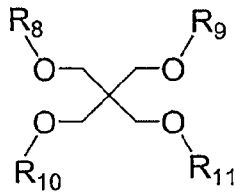
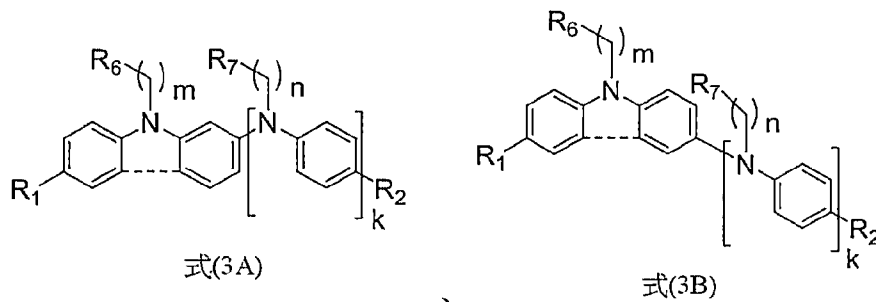
composite, TFC), 其由芳香族聚醯胺選擇性薄膜設於多微孔基材上所構成, 該多微孔基材是通常為聚砜 (polysulfone) 膜的非織造聚酯纖維。雖然該些 RO 膜可提供良好的脫鹽率及高水通量, 更薄且更親水性的膜仍被期望用以更進一步地提升 RO 製程的能量效率。因此, 新穎且更加優異的膜材料及合成方法實有高度需求, 以達到期望的特性。

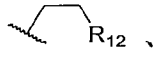
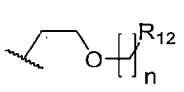
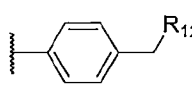
【發明內容】

【0004】 本揭露是關於適用於高水通量之應用, 且以氧化石墨烯 (GO) 為基礎的多層膜。該 GO 膜可係由一或多個水溶性交聯劑所交聯。亦有描述效率且經濟地製造該些 GO 膜組成物的方法。水可在製備該些 GO 膜組成物時作為溶劑, 其可使膜的製造過程更加地環保且具更高的成本效益。

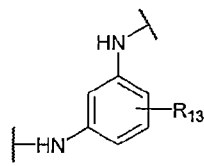
【0005】 部分實施例包括一種透水膜, 其包含多孔支架以及複合物, 該複合物與多孔支架 (support) 流體性連接 (fluid communication) 且包含交聯的氧化石墨烯 (GO) 複合物層。其中該 GO 複合物層係透過包含式(1)所示之化合物、式(2)所示之化合物、式(3A)所示之化合物、式(3B)所示之化合物、式(4)所示之化合物或其組合的交聯劑所交聯：





、或其鹽類，其中虛線表示共價鍵存在或不存在； R_1 及 R_2 係獨立地為 NH_2 、 NHR 或 OH ； R_5 是 H 或 R ； R_6 及 R_7 係獨立地為 H 、 CO_2H 或 SO_3H ； R_8 、 R_9 、 R_{10} 及 R_{11} 係獨立地為 、、、或其鹽類、 R_{12} 是 OH 、 NH_2 、 NHR 、 CO_2H 或 SO_3H ； R 是經任選取代的 C_{1-6} 烷基； k 是 0 或 1； m 是 0、1、2、3、4、5、6、7、8、9 或 10；以及 n 是 0、1、2、3、4、5、6、7、8、9 或 10。

【0006】 部分實施例包括一種透水膜，其包含一多孔支架；一中間層，該中間層係與該多孔支架物理性連接(physical communication)，且包含交聯的矽氧(silica)奈米粒子及聚乙醇醇的複合物；以及交聯的氧化石墨烯複合物層，其與該中間層物理性連接；其中該 GO 複合物層係藉由包含聚乙醇醇、式(2)所示之化合物、式(3A)所示之化合物、式(3B)所示之化合物、式(4)所示之化合物、式(5)所示之化合物或其組合的一交聯劑所交聯：



式(5) ;

或其鹽類；其中，R₁₃ 可為 H 或 CO₂H。

【0007】 部分實施例包括一種透水膜的製備方法，其包含以下步驟：

(1) 將經任選取代的氧化石墨烯及交聯劑的單一混合水溶液 (single mixed aqueous solution) 之一塗覆混合物靜置約 30 分鐘至約 12 小時，以製備塗覆混合物；(2) 塗覆該塗覆混合物於基材；(3) 根據需求重複步驟(2)直至達到期望厚度或期望層數；以及(4) 在約 50°C至約 150°C，固化塗覆完成的基材約 1 分鐘至約 5 小時。

【0008】 部分實施例包括一種脫水未處理流體的方法，其包含使未處理流體暴露於(expose to)及/或通過本文所述的透水膜。

【0009】 部分實施例包括一種自未處理溶液移除溶質的方法，其包含使未處理溶液暴露於及/或通過本文所述的透水膜。

【圖式簡單說明】

【0010】 第 1 圖是不具有脫鹽層、中間層或保護塗層的膜的一可行的實施例的示意圖。

【0011】 第 2 圖是具有保護塗層，但不具有脫鹽層或中間層的膜的一可行的實施例的示意圖。

【0012】 第 3 圖是具有中間層，但不具有脫鹽層或保護塗層的膜的

一可行的實施例的示意圖。

【0013】 第 4 圖是具有中間層及保護塗層，但不具有脫鹽層的膜的一可行的實施例的示意圖。

【0014】 第 5 圖是具有脫鹽層，但不具有中間層或保護塗層的膜的一可行的實施例的示意圖。

【0015】 第 6 圖是具有脫鹽層及保護塗層，但不具有中間層的膜的一可行的實施例的示意圖。

【0016】 第 7 圖是具有脫鹽層及中間層，但不具有保護塗層的膜的一可行的實施例的示意圖。

【0017】 第 8 圖是具有脫鹽層、中間層及保護層的膜的一可行的實施例的示意圖。

【0018】 第 9 圖是膜的製備方法的可行的實施例的示意圖。

【0019】 第 10 圖是機械強度測試及水通透性測試及/或脫鹽測試的實驗裝置示意圖。

【0020】 第 11 圖是水蒸氣通透性及氣體洩漏測試的實驗裝置示意圖。

【實施方式】

【0021】 I、總論

【0022】 選擇性通透膜包括對於一材料相對地具有通透性，而對於另一材料相對地不具通透性的膜。舉例而言，膜可對於水及水蒸氣相對

地具有通透性，而對於離子化合物或重金屬相對地不具有通透性。在部分實施例中，選擇性通透膜可透水且對於鹽類相對地不具通透性。在部分實施例中，選擇性通透膜可包含多個層，其中至少一層包含氧化石墨烯材料。

【0023】 除非另有指出，當化合物或化學結構，例如氧化石墨烯，被載為「經任選取代的 (optionally substituted)」，其包括不具取代基 (亦即，未經取代) 的化合物或化學結構，若否，則為具有一或多個取代基 (亦即，經取代) 的化合物或化學結構。「取代基 (substituent)」乙詞具有在本領域中的最廣義解釋，且包括取代連接至母化合物 (parent compound) 或結構的一或多個氫原子的部分。在部分實施例中，取代基可為任何可存在於結構或有機化合物上的基團類型，其分子量 (例如：取代基之原子的原子量總和) 可為 15~50 g/mol、15~100 g/mol、15~200 g/mol、15~300 g/mol 或 15~500 g/mol。在部分實施例中，取代基包含，或由以下所組成：0~30、0~20、0~10 或 0~5 個碳原子；以及 0~30、0~20、0~10 或 0~5 個雜原子 (heteroatoms)，各該雜原子獨立地可為：N、O、S、Si、F、Cl、Br 或 I；且該取代基包括一 C、N、O、S、Si、F、Cl、Br 或 I 原子。取代基的例子包括但不限於：烷基 (alkyl)、烯基 (alkenyl)、炔基 (alkynyl)、雜烷基 (heteroalkyl)、雜烯基 (heteroalkenyl)、雜炔基 (heteroalkynyl)、芳香基 (aryl)、雜芳基 (heteroaryl)、羥基 (hydroxyl)、烷氧基 (alkoxy)、芳氧基 (aryloxy)、醯基 (acyl)、醯氧基 (acyloxy)、烷基羧酸酯 (alkylcarboxylate)、硫醇基 (thiol)、烷硫基 (alkylthio)、氰基 (cyano)、鹵基 (halo)、硫羰基 (thiocarbonyl)、O-胺甲醯基 (O-carbamyl)、N-胺甲醯基 (N-carbamyl)、O-胺硫甲醯基 (O-thiocarbamyl)、

N-胺硫甲醯基 (N-thiocarbamyl)、C-醯胺基 (C-amido)、N-醯胺基 (N-amido)、S-磺醯胺基 (S-sulfonamido)、N-磺醯胺基 (N-sulfonamido)、異氰酸基 (isocyanato)、氰硫基 (thiocyanato)、異硫氰基 (isothiocyanato)、硝基 (nitro)、矽基 (silyl)、次磺醯基 (sulfenyl)、亞磺醯基 (sulfinyl)、磺醯基 (sulfonyl)，鹵烷基 (haloalkyl)、鹵烷氧基 (haloalkoxyl)、三鹵代甲烷磺醯 (trihalomethanesulfonyl)、三鹵甲烷磺醯胺基 (trihalomethanesulfonamido) 以及胺基 (amino) 等。

【0024】 為了方便起見，「分子量」乙詞係用於表達分子的一部份或部位的原子量總和，即便其並非一完整的分子。

【0025】 在本文中，「烷基」乙詞具有本領域通常理解的最廣義解釋，可包含由碳及氫組成且不含雙鍵或三鍵的部分。烷基可為直鏈型烷基、支鏈型烷基、環烷基或其組合，且在部分實施例中，可包含 1~35 個碳原子。舉例而言，C₁₋₆ 烷基可包含 C₁₋₆ 直鏈型烷基，例如甲基 (methyl) (-CH₃)、亞甲基 (methylene) (-CH₂-)、乙基 (ethyl) (-CH₂CH₃)、伸乙基 (ethylene) (-C₂H₄-)、丙基 (propyl) (-CH₂CH₂CH₃)、伸丙基 (propylene) (-CH₂CH₂CH₂-)、正丁基 (n-butyl) (-CH₂CH₂CH₂CH₃)、正戊基 (n-pentyl) (-CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃)、正己基 (n-hexyl) (-CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃)；C₃₋₆ 支鏈型烷基，例如 C₃H₇ (如異丙基 (isopropyl))、C₄H₉ (如支鏈型丁基異構物)、C₅H₁₁ (如支鏈型戊基異構物)、C₆H₁₃ (如支鏈型己基異構物)；C₃₋₆ 環烷，如 C₃H₅ (如環己基 (cyclopropyl))、C₄H₇ (如環丁烷異構物，例如環丁基 (cyclobutyl)、甲基環丙基 (methylcyclopropyl) 等)、C₅H₉ (如環戊基異構物，例如環戊基 (cyclopentyl)、甲基環丁基 (methylcyclobutyl)、二甲基環丙基

(dimethylcyclopropyl) 等)、 C_6H_{11} (如環己基異構物) 等。

【0026】 在本文中，「流體」乙詞包括在施予剪切應力時任何連續性變形、或流動的物質。非限定例的該流體包括牛頓流體(Newtonian) 及/或非牛頓流體。在部分實施例中，牛頓流體的例子可為氣體、液體及/或電漿。在部分實施例中，非牛頓流體的例子可為塑性固體(例如玉米澱粉水溶液、牙膏)。

【0027】 在本文中，「流體性連接」乙詞係代表流體可穿越第一構件且前往至第二構件或更多構件，其無關乎該等構件是否為物理性連接或其排列順序。

【0028】 II、膜

【0029】 本揭露係關於由親水性複合物材料所製，且具有低有機化合物通透性、高機械應力及高化學穩定性的水分離膜。此類型的膜可有效地用作 RO 膜以支撐脫鹽層。此類型的膜材料可適用於從未處理流體中移除溶質，如從鹽水中脫鹽、純化飲用水或污水處理。部分本文所述之選擇性通透膜係為以 GO 為基礎的膜 (以下稱 GO 基膜)，其具有高水通量，且可提升 RO 膜的能量效率並提升水回收/分離率。在部分實施例中，GO 基膜可包含一或多個過濾層，其中至少一個過濾層包含交聯的氧化石墨烯複合物(GO)。交聯的 GO 層被認為具有氧化石墨烯固有的親水性及選擇性通透，其可使 GO 基膜廣泛地應用於需要高透水性及高選擇性的領域。在部分實施例中，GO 基膜可進一步包含交聯的矽氧奈米粒子的過濾層。添加之交聯的矽氧奈米粒子層被認為可提升材料強度。此外，該些選擇性通透膜可以水為溶劑製備，其使製造過程更加的環保且具更高的

成本效益。

【0030】 在部分實施例中，選擇性通透膜進一步包含多孔基材或支架，如包含聚合物或中空纖維的多孔支架。對部分的膜而言，可在多孔支架上設置一或多個層。在部分實施例中，當存在複數層，該複數層可包含交聯的氧化石墨烯(GO)層以及交聯的矽氧奈米粒子層。該(些)層可與支架流體性連接。膜可進一步包含脫鹽層。此外，膜亦可包含保護層。在部分實施例中，保護層可包含親水性聚合物。在部分實施例中，流過膜的流體流經所有構件，且無關於該些構件的是否物理性連接及其排列順序。

【0031】 不具有脫鹽層或矽氧奈米粒子的膜 100 的部分非限定例可配置如第 1 圖及第 2 圖所示。膜 100 可包含至少一支架 120 及一或多個過濾層 110。該些過濾層可包含交聯的 GO 層(以下稱交聯 GO 層) 113。在部分實施例中，如第 2 圖所示，膜可進一步包含保護塗層 140。在部分實施例中，如第 1 圖所示，膜不具有保護塗層。膜 300 的部分非限定例中與膜 100 類似，但除了具有複數個過濾層 110 外，更包含如具有或不具有保護塗層的第 3 圖及第 4 圖所示之交聯 GO 層 113 及交聯的矽氧奈米粒子層 114。過濾層可包含複數個交聯 GO 層或複數個矽氧奈米粒子層。在部分實施例中，膜可使水及/或水蒸氣通過，但無法使溶質通過。被留置的溶質可包含離子化合物如鹽或重金屬。

【0032】 在部分實施例中膜可用於從一受控制的體積中移除水。膜可設置於第一流體槽及第二流體槽之間，且該等流體槽係透過膜流體性連接。第一流體槽可包含在上游及/或在膜的進料流體。

【0033】 在部分實施例中，膜的選擇性使液體水及水蒸氣通過並留

下溶質，或使其他液體材料無法通過。膜的流體上游可含有水及溶質的溶液，而膜的流體下游可含有純化後的水或處理後的流體。在部分實施例中，膜可提供持久性的脫鹽系統，其選擇性地通透水，且較少地通透鹽類。在部分實施例中，膜可提供持久性的逆滲透系統，其可有效地過濾鹽水、汗水或進料流體。

【0034】 膜 200 及膜 400 的部分非限定例可額外包含脫鹽層 115，其可配置如第 5 圖及第 6 圖中所示。在部分實施例中，膜 200 可包含至少一支架 120 及複數個過濾層 110。複數個過濾層可包含交聯 GO 層 113 及脫鹽層 115。脫鹽層 115 可設置於交聯 GO 層 113 的頂部。如第 6 圖所示，膜可進一步包含保護塗層 140，其中保護塗層可在惡劣的環境下保護膜的構件。在部分實施例中，如第 5 圖所示，膜不具有保護塗層。在膜的部分非限定例中，複數個過濾層可進一步包含如具有或不具有保護塗層的第 7 圖及第 8 圖所示之交聯的矽氧奈米粒子層 114。在部分實施例中，複數個過濾層可包含複數個交聯 GO 層或複數個矽氧奈米粒子層。

【0035】 在部分實施例中，膜表現出約 $10\sim1000\text{ gal}\cdot\text{ft}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ ；約 $20\sim750\text{ gal}\cdot\text{ft}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ ；約 $100\sim500\text{ gal}\cdot\text{ft}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ ；約 $500\sim1000\text{ gal}\cdot\text{ft}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ ；約 $200\sim400\text{ gal}\cdot\text{ft}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ ；約 $10\sim100\text{ gal}\cdot\text{ft}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ ；約 $100\sim200\text{ gal}\cdot\text{ft}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ ；至少約 $10\text{ gal}\cdot\text{ft}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ ；至少約 $20\text{ gal}\cdot\text{ft}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ ；約 $100\text{ gal}\cdot\text{ft}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ ；約 $200\text{ gal}\cdot\text{ft}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ ；或落在以上述數值的任何組合為界之範圍中的標準化體積水流率 (normalized volumetric water flow rate)。

【0036】 在部分實施例中，膜可為選擇性通透的。在部分實施例中，

膜可為滲透膜。在部分實施例中，膜可為水分離膜。在部分實施例中，膜可為逆滲透 (RO) 膜。在部分實施例中，選擇性通透膜可包含複數層，其中至少一層含有以 GO-PVA 為基礎的複合物。

【0037】 III、交聯 GO 層

【0038】 本文所描述的膜可包含交聯 GO 層。部分交聯 GO 層可包含以 GO 為基礎的複合物（以下稱 GO 基複合物）。GO 基複合物包含氧化石墨烯材料及交聯劑。GO 基複合物也可包含一或多種添加物。在部分實施例中，GO 基複合物是交聯的，其中複合物的成分（如氧化石墨烯化合物、交聯劑及/或添加物）係與任何彼此之間的組合化學鍵結，以形成材料基質 (matrix)。

【0039】 在部分實施例中，GO 基複合物可具有約 0.5~3 nm、約 0.6~2 nm、約 0.7~1.8 nm、約 0.8~1.7 nm、約 0.9~1.7 nm、約 1~2 nm、約 1.5~1.7 nm、約 1.61 nm、約 1.67 nm、約 1.55 nm 或落在任何上述以上述數值為界的範圍中的層間距離 (interlayer distance) 或晶體面距 (d-spacing)。晶體面距可經由 X-光粉末繞射 (XRD) 測定。

【0040】 層狀型態的 GO 基複合物可具有任何適當的厚度。舉例而言，部分 GO 基複合物層的厚度可為約 20~1000 nm、約 50~500 nm、約 500~1000 nm、約 500~700 nm、約 100~400 nm、約 10~30 nm、約 20~50 nm、約 40~70 nm、約 60~90 nm、約 90~110 nm、約 100~140 nm、約 20~100 nm、約 100~200 nm、約 200~500 nm、約 250 nm、約 200 nm、約 100 nm、約 20 nm、或落在任何以上述數值為界的範圍中。

【0041】 氧化石墨烯

【0042】 通常而言，以石墨烯為基礎的材料具有多種吸引人的特性，諸如具有非凡的高機械強度之二維類片狀結構以及奈米級的厚度。氧化石墨烯 (GO)，係為剝落之石墨的氧化態，可低成本地大量生產。藉其高氧化度，氧化石墨烯具有高水通透性，且表現出功能化以具有不同官能基團的多功能性，如膜結構中的胺類或醇類。和傳統的膜中水只藉由材料中的孔洞流通不同，在氧化石墨烯膜中，水亦可藉由層間空間通過。GO 的毛細作用可造成長的水滑移 (slip) 長度，其提供了快速的水傳輸速度。此外，可藉由調整石墨烯片體 (sheet) 的層間距離，或採用不同的交聯劑，或其組合以控制膜的選擇性及水流量。

【0043】 在本文所揭露的膜中，GO 材料可任選地被取代。經任選取代的氧化石墨烯可含有經化學修飾或者經功能化的石墨烯。經修飾的石墨烯可為任何經化學修飾或者經功能化的石墨烯材料。

【0044】 經功能化的石墨烯包括一或多個不存在於氧化石墨烯中的官能基團，例如不具有直接連接石墨烯基礎之 C 原子的 OH、COOH 或環氧基的官能基團。可存在於經功能化的石墨烯之官能基團的例子包括鹵素、烯烴 (alkene)、炔烴 (alkyne)、氰基、酯、鹽胺或胺。

【0045】 在部分實施例中，至少約 99%、至少約 95%、至少約 90%、至少約 80%、至少約 70%、至少約 60%、至少約 50%、至少約 40%、至少約 30%、至少約 20%、至少約 10%、或至少約 5% 的石墨烯分子可經氧化或經功能化。在部分實施例中，石墨烯材料係為氧化石墨烯，其可提供對於氣體、流體及/或蒸氣的選擇性通透。在部分實施例中，氧化石墨烯也可包括還原的氧化石墨烯。在部分實施例中，氧化石墨烯化合物可為氧化石墨烯、還原的氧化石墨烯、經功能化的氧化石墨烯、或經功能化

且還原的氧化石墨烯。

【0046】 GO 上被認為可具有大量 (~30%) 的環氧基團，其在溫和的條件下可易於與胺基反應，或在高溫下與羥基反應。相較於其他材料，GO 片體亦被認為具有高的縱橫比 (aspect ratio)，其提供大量氣體/水可擴散的表面，且其具有降低任何支撐材料的基材之有效孔徑，在維持通量的情形下使污染物最小化的能力。且環氧基或羥基亦被認為提升了材料的親水性，因而在提升水蒸氣通透率及膜的選擇性上有所作用。

【0047】 在部分實施例中，經任選取代的氧化石墨烯可為片體 (sheet) 型態、平面 (plane) 型態或薄片 (flake) 型態。在部分實施例中，石墨烯材料的表面積可為約 100~5000 m²/g、約 150~4000 m²/g、約 200~1000 m²/g、約 500~1000 m²/g、約 1000~2500 m²/g、約 2000~3000 m²/g、約 100~500 m²/g、約 400~500 m²/g、或落在任何以上述數值為界的範圍中。

【0048】 在部分實施例中，氧化石墨烯可為具有一、二或三個維度的薄層，其各維度的大小係獨立地落在奈米尺度或微米尺度。在部分實施例中，石墨烯的薄層大小可落在任一維度，或者可具有薄層的最大表面之面積的平方根，其為約 0.05~100 μm、約 0.05~50 μm、約 0.1~50 μm、約 1~5 μm、約 0.1~2 μm、約 1~3 μm、約 2~4 μm、約 3~5 μm、約 4~6 μm、約 5~7 μm、約 6~8 μm、約 7~10 μm、約 10~15 μm、約 15~20 μm、約 25~50 μm、約 20~30 μm、約 30~50 μm、或任何以上述數值為界的薄層大小。

【0049】 在部分實施例中，GO 材料可包含至少 70%、至少 75%、

至少 80%、至少 85%、至少 90%、至少 95%、至少 97%或至少 99%的石墨烯材料，其分子量約 5,000 道耳吞到約 200,000 道耳吞。

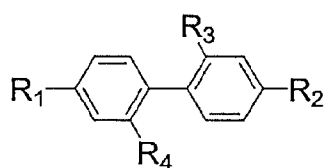
【0050】 交聯劑

【0051】 在部分實施例中，交聯 GO 層可包含 GO 基複合物。部分複合物可包含以交聯劑交聯的 GO 材料。GO 材料與交聯劑間可共價連結以形成交聯網路或材料基質。

【0052】 在部分實施例中，含親核基的交聯劑化合物 (crosslinker compound, CLC) 可為聚乙烯醇 (polyvinyl alcohol, PVA) (CLC-1)、經任選取代的間苯二胺 (meta-phenylene diamine)、經任選取代的聯苯 (biphenyl)、經任選取代的三苯甲烷 (triphenylmethane)、經任選取代的二苯胺 (diphenylamine)、經任選取代的 9H-咔唑 (9H-carbazole)、或經任選取代的 2,2-雙 (羥甲基) -1,3-丙二醇 (2,2-bis (hydroxymethyl) propane-1,3-diol)。

【0053】 GO 基複合物中的聚乙烯醇 (PVA) 的分子量可為約 100~1,000,000 道耳吞 (Da)、約 10,000~500,000 Da、約 10,000~50,000 Da、約 50,000~100,000 Da、約 70,000~120,000 Da、約 80,000~130,000 Da、約 90,000~140,000 Da、約 90,000~100,000 Da、約 95,000~100,000 Da、約 98,000 Da、或任何以上述數值為界的分子量。

【0054】 在部分實施例中，交聯劑是如式(1)所示之經任選取代的聯苯。



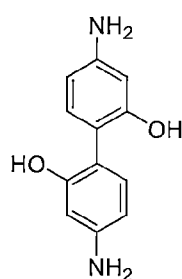
式(1)

;

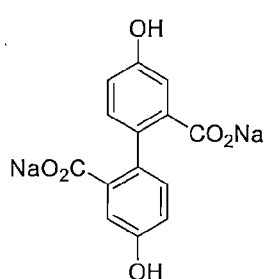
其中， R_1 及 R_2 係獨立地為 NH_2 或 OH ； R_3 及 R_4 係獨立地為 H 、 OH 、 NH_2 、 CH_3 、 $-CO_2H$ 、 $-CO_2Li$ 、 $-CO_2Na$ 、 $-CO_2K$ 、 $-SO_3H$ 、 $-SO_3Li$ 、 $-SO_3Na$ 、或 $-SO_3K$ 。

【0055】 在部分實施例中， R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 中的至少兩者可為親核基。部分該些親核基，例如胺基等，可和 GO 中的環氧基反應形成共價鍵，以產生交聯的 GO 複合物。在部分實施例中， R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 獨立地可為 NH_2 。在部分實施例中， R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 獨立地可為 OH 。在部分實施例中， R_1 及 R_2 皆為 NH_2 。在部分實施例中， R_1 及 R_2 皆為 OH 。在部分實施例中， R_3 及 R_4 獨立地為 H 、 CH_3 、或有機酸基團或其鹽類，如 $-CO_2H$ 、 $-CO_2Li$ 、 $-CO_2Na$ 、 $-CO_2K$ 、 $-SO_3H$ 、 $-SO_2Li$ 、 $-SO_3Na$ 、或 $-SO_3K$ 。在部分實施例中， R_3 及 R_4 皆為 OH 。在部分實施例中， R_3 及 R_4 皆為 $-CO_2Na$ 。

【0056】 在部分實施例中，經任選取代的聯苯係為：



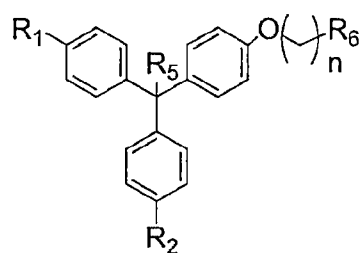
[CLC-3.1]或



[CLC-3.2]。

【0057】 在部分實施例中，交聯劑係為如式(2)所示之經任選取代的

三苯甲烷：



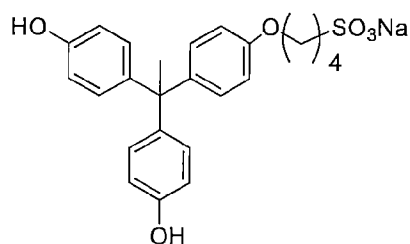
式(2)

；

其中 R_1 及 R_2 係獨立地為 NH_2 或 OH ； R_5 是 H 、 CH_3 或 C_2H_5 ； R_6 是 H 、 CH_3 、 $-\text{CO}_2\text{H}$ 、 $-\text{CO}_2\text{Li}$ 、 $-\text{CO}_2\text{Na}$ 、 $-\text{CO}_2\text{K}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $-\text{SO}_3\text{Na}$ 、或 $-\text{SO}_3\text{K}$ ；且 n 是 0、1、2、3、4、5、6、7、8、9 或 10。

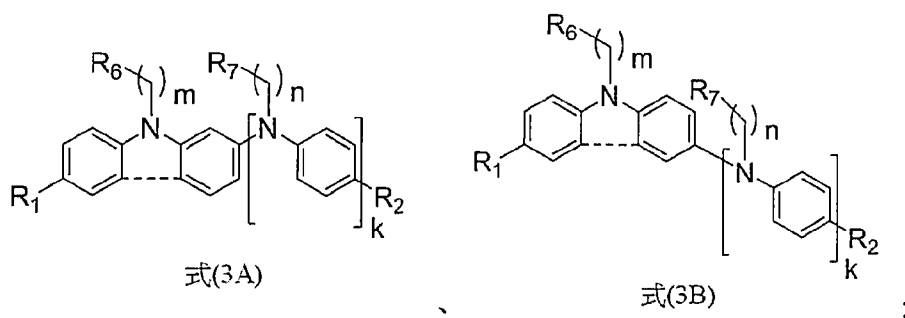
【0058】 在部分實施例中， R_1 、 R_2 、 R_5 及 R_6 中的至少兩者可為親核基。在部分實施例中，該些親核基，例如胺基等，可和 GO 中的環氧基反應形成共價鍵，以產生交聯的 GO 複合物。在部分實施例中， R_1 及 R_2 係獨立地為 NH_2 。在部分實施例中， R_1 及 R_2 係獨立地為 OH 。在部分實施例中， R_1 及 R_2 皆為 OH 。在部分實施例中， R_5 是 H 、 CH_3 或 C_2H_5 。在部分實施例中， R_5 是 CH_3 。在部分實施例中， R_6 獨立地可為 H 、 CH_3 、或有機酸基團或其鹽類，如 $-\text{CO}_2\text{H}$ 、 $-\text{CO}_2\text{Na}$ 、 $-\text{CO}_2\text{Li}$ 、 $-\text{CO}_2\text{K}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{SO}_3\text{Na}$ 、 $-\text{SO}_3\text{Li}$ 、或 $-\text{SO}_3\text{K}$ 。在部分實施例中， R_6 是 SO_3Na 。在部分實施例中， n 是 4。

【0059】 在部分實施例中，經任選取代的三苯甲烷可包含：



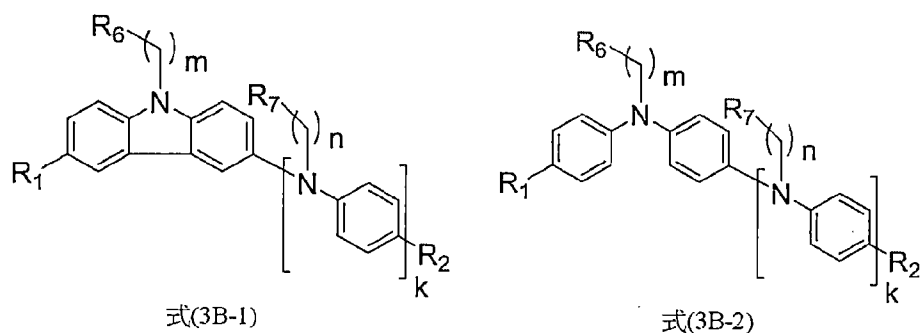
[CLC-4.1]。

【0060】 在部分實施例中，交聯劑是經任選取代的二苯胺或經任選取代的 9H-咔唑，如式(3A) 或式(3B)所示：



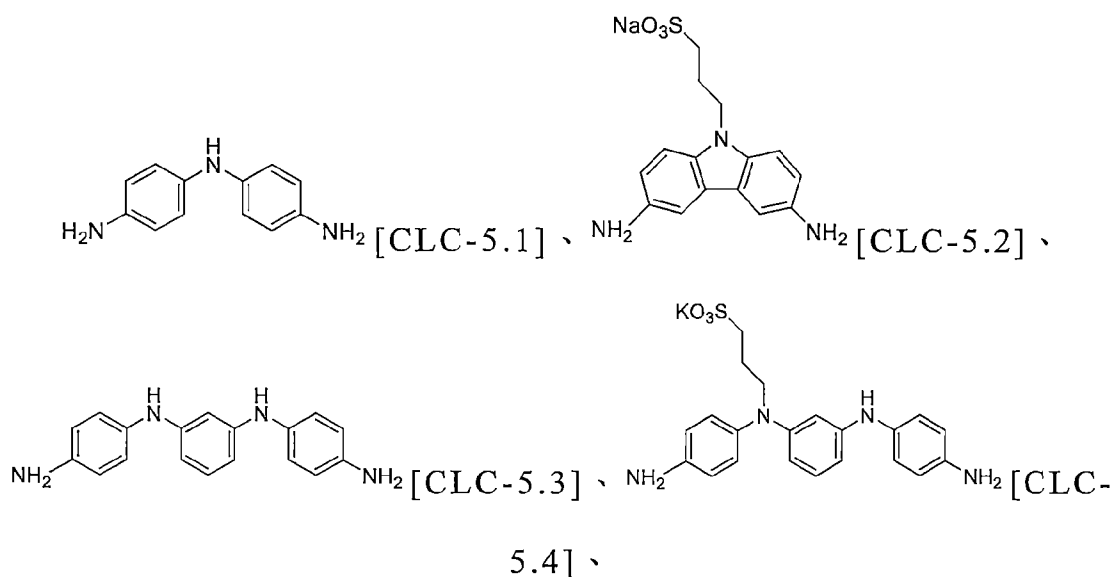
其中， R_1 及 R_2 係獨立地為 NH_2 或 OH ； R_6 及 R_7 係獨立地為 H 、 CH_3 、 CO_2H 、 CO_2Li 、 CO_2Na 、 CO_2K 、 SO_3H 、 SO_3Li 、 SO_3Na 、或 SO_3K ； k 是 0 或 1； m 是 0、1、2、3、4、5、6、7、8、9 或 10；且 n 是 0、1、2、3、4、5、6、7、8、9 或 10。

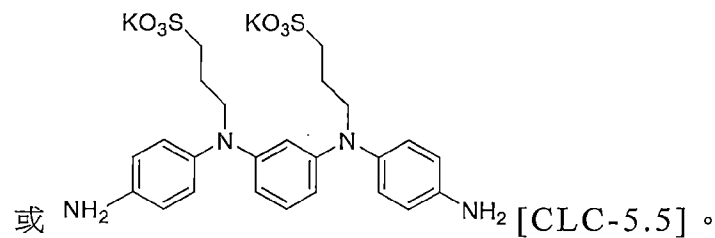
【0061】 關於任何與如式(3A) 或式(3B) 相關的結構表示，其中虛線代表鍵結的存在或不存在。例如，如以下式(3B-1) 及式(3B-2)所示之化合物皆包含在內。



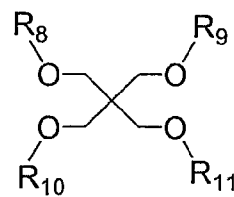
【0062】 在部分實施例中， R_1 、 R_2 、 R_6 及 R_7 中的至少兩者可為親核基。在部分實施例中，該些親核基，例如胺基等，可和 GO 中的環氧基反應形成共價鍵，以產生交聯的 GO 複合物。在部分實施例中， R_1 及 R_2 獨立地可為 NH_2 或 OH 。在部分實施例中， R_1 及 R_2 獨立地可為 NH_2 。在部分實施例中， R_1 及 R_2 皆為 NH_2 。在部分實施例中， R_6 及 R_7 獨立地可為 H 、 CH_3 、或有機酸基團或其鹽類，如 $-CO_2H$ 、 $-CO_2Na$ 、 $-CO_2Li$ 、 $-CO_2K$ 、 $-SO_3H$ 、 $-SO_3Na$ 、 $-SO_3Li$ 、或 $-SO_3K$ 。在部分實施例中， R_6 及 R_7 獨立地可為 $-SO_3K$ 。在部分實施例中， R_6 及 R_7 皆為 $-SO_3K$ 。在部分實施例中， k 是 0。在部分實施例中， k 是 1。在部分實施例中， m 是 0。在部分實施例中， m 是 3。在部分實施例中， n 是 0。在部分實施例中， n 是 3。在部分實施例中， m 及 n 皆是 0。在部分實施例中， m 及 n 皆是 3。

【0063】 在部分實施例中，經任選取代的二苯胺或經任選取代的 9H-呔啶為：



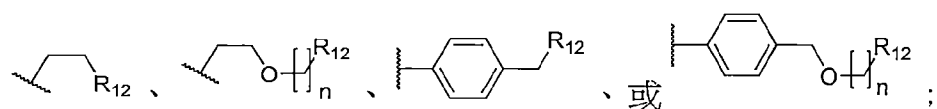


【0064】 在部分實施例中，交聯劑為如式(4)所示之經任選取代的 2,2-雙(羥甲基)-1,3-丙二醇：



式(4) ;

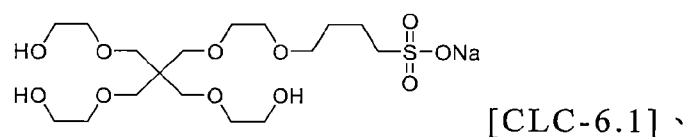
其中， R_8 、 R_9 、 R_{10} 及 R_{11} 獨立地可為：

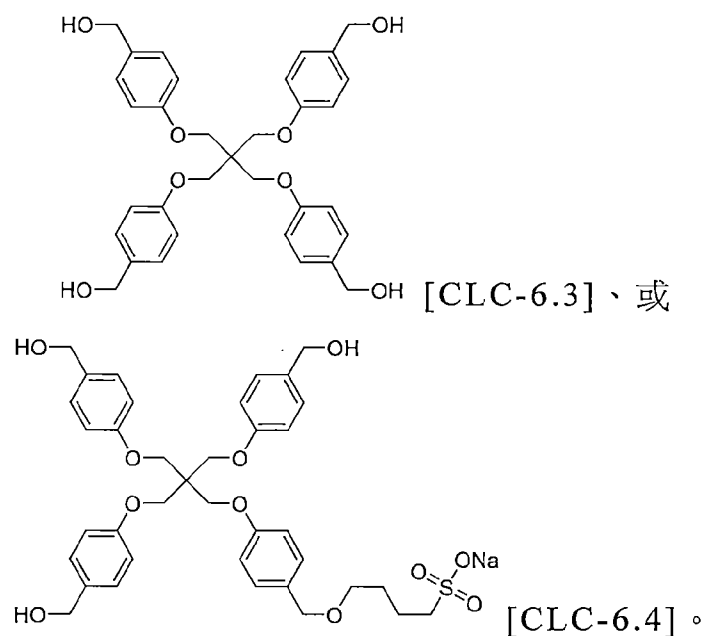


其中， R_{12} 是 OH 、 NH_2 、 $-\text{CO}_2\text{H}$ 、 $-\text{CO}_2\text{Li}$ 、 $-\text{CO}_2\text{Na}$ 、 $-\text{CO}_2\text{K}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $-\text{SO}_3\text{Na}$ 、或 $-\text{SO}_3\text{K}$ ；且 n 是 0、1、2、3、4、5、6、7、8、9 或 10。

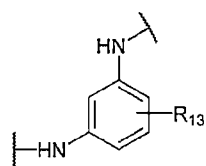
【0065】 在部分實施例中， R_{12} 是 NH_2 或 OH 。在部分實施例中， R_{12} 是 H 。在部分實施例中， R_{12} 是 $-\text{SO}_3\text{Na}$ 。此類型的膜具有高水通量，且可脫鹽。

【0066】 在部分實施例中，經任選取代的雙(羥甲基)-丙二醇 (bishydroxymethyl propanediol) 化合物可包含：



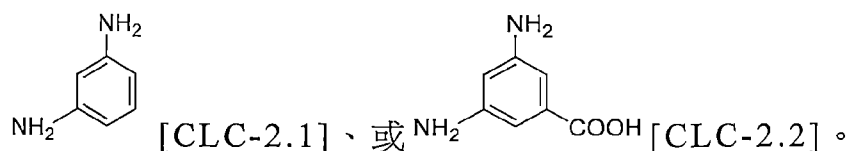


【0067】 在部分實施例中，交聯劑係如式(5)所示之經任選取代的間苯二胺：



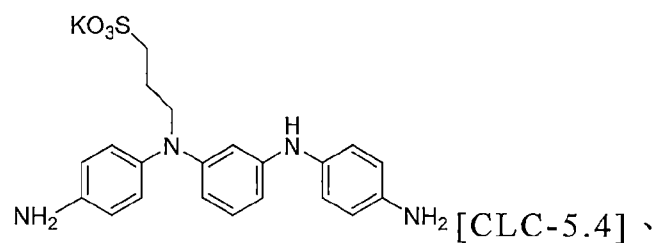
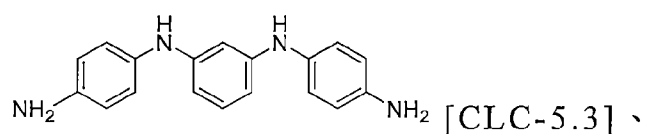
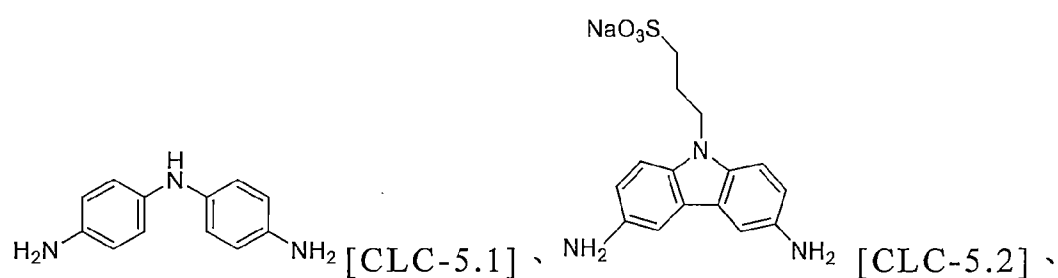
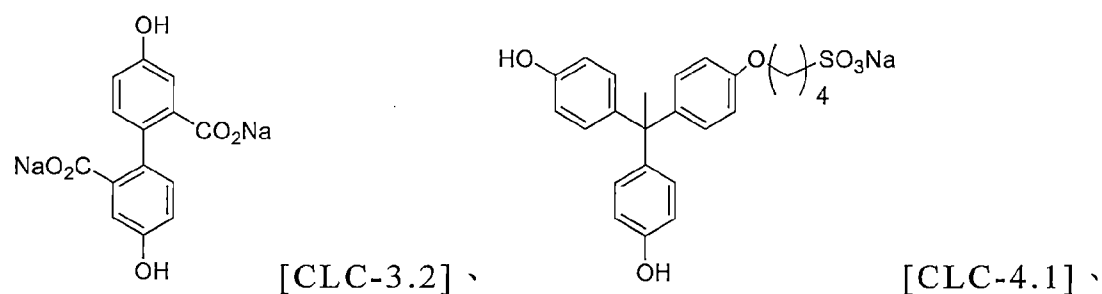
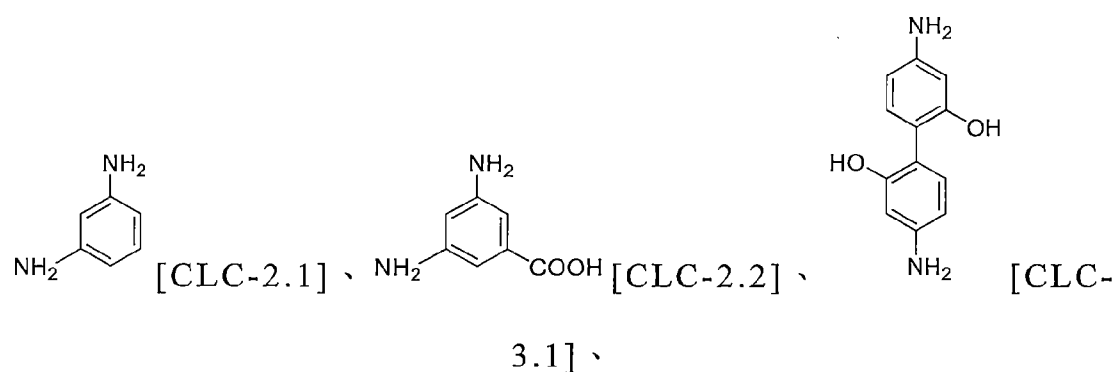
式(5) ；

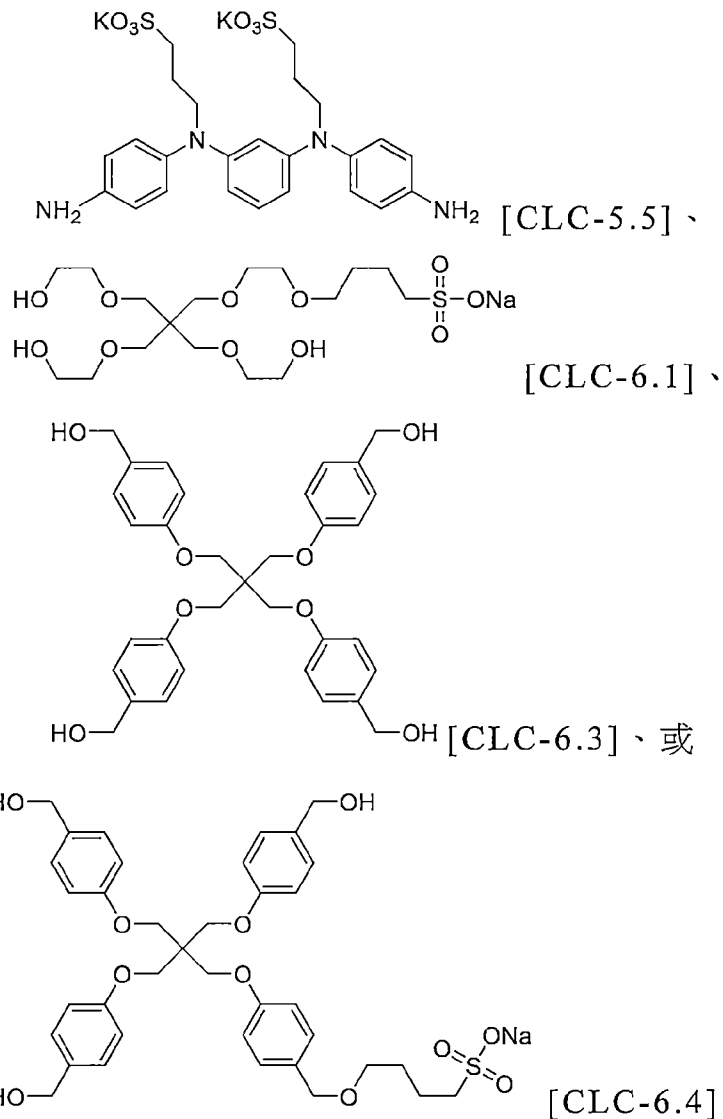
其中， R_{13} 可為 H、 CO_2H 、 CO_2Li 、 CO_2Na 、或 CO_2K 。在部分實施例中， R_{13} 是 H。在部分實施例中， R_{13} 是 $-\text{COOH}$ 。在部分實施例中，經任意取代的間苯二胺是：



【0068】 在部分實施例中，交聯的氧化石墨烯複合物層包含一或多種類型的交聯劑，其如式(1)、式(2)、式(3A)、式(3B)、式(3B-1)、式(3B-2)、式(4)、式(5)、或其任意組合。

【0069】 在部分實施例中，含親核基的交聯劑係為聚乙烯醇 (CLC-1)、





【0070】 當在交聯的 GO 複合物膜中的交聯劑包含有機鹽，例如鈉鹽、鉀鹽或鋰鹽，其結果所生成的 GO 膜的親水性被認為能夠因此提升，進而提升總水通量。

【0071】 將氧化石墨烯材料交聯亦被認為可藉由創造強大的化學鍵結及石墨烯薄片間的寬通道以使水更易於通過石墨烯薄片，進而提升 GO 基複合物的機械強度及水通透特性。在部分實施例中，在具有至少約 1%、約 5%、約 10%、約 20%、約 30%、約 40%、約 50%、約 60%、約 70%、約 80%、約 90%、約 95% 或全部的與 GO 基複合物中至少另一薄片交聯

的石墨烯基料 (graphene base)，石墨烯材料可包含交聯的石墨烯材料。在部分實施例中，大部分的石墨烯材料可為交聯的。交聯的量可根據交聯劑的重量相比於石墨烯材料的總量而進行估算。

【0072】 在部分實施例中，交聯劑對 GO 的重量比 (重量比=交聯劑的重量÷氧化石墨烯的重量) 可為約 0.25~15、約 0.2~13、約 0.3~12、約 0.5~10、約 3~9、約 5~8、約 6~8、約 6~7、約 6.25 (例如，6.25 mg 的間苯二胺交聯劑及 1 mg 的經任選取代的氧化石墨烯)、或任何上述以上述數值為界的範圍。

【0073】 在部分實施例中，石墨烯基料相對總 GO 基複合物之總組成的質量百分比可為約 5~40 wt%、約 5~10 wt%、約 10~15 wt%、約 15~20 wt%、約 20~30 wt%、約 30~40 wt%、約 4~80 wt%、約 4~75 wt%、約 5~70 wt%、約 7~65 wt%、約 7~60 wt%、約 7.5~55 wt%、約 8~50 wt%、約 8.5~50 wt%、約 15~50 wt%、或任何以上述數值為界的範圍。

【0074】 在部分實施例中，交聯的 GO 基於其內部總原子數量含有約 66~70 原子%、約 67~69 原子%、約 68~69 原子%、約 20~90 原子%、約 30~80 原子%、約 40~75 原子%、約 60~72 原子%、約 60~70 原子%、約 65~70 原子%、或任何以上述數值為界的範圍的碳。交聯的百分比可藉由 X 射線光電子光譜法 (XPS) 測定。

【0075】 在部分實施例中，藉由交聯劑交聯之經任選取代的氧化石墨烯可占約 5 原子%、約 7 原子%、約 10 原子%、約 12 原子%、約 14 原子%、約 15 原子%、約 16 原子%、約 17 原子%、約 18 原子%、約 19

原子%、約 20 原子%、約 30~35 原子%、約 25~34 原子%、約 26~31 原子%、約 29~31 原子%、約 30 原子%、約 35 原子%、約 40 原子%、約 50 原子%、或任何以上述數值為界的範圍的氧。交聯的百分比可藉由 X 射線光電子光譜法 (XPS) 測定。

【0076】 在部分實施例中，藉由交聯劑交聯之經任選取代的氧化石墨烯可具有約 1~5.5、約 1.5~2.5、約 2~5、約 3~4、約 3~3.5、約 3.2~3.3、或任何以上述數值為界的範圍之碳氧原子比 (碳原子/氧原子)。

【0077】 在部分實施例中，交聯的 GO 較於其內部總原子數量含有約 0.5~2 原子%、約 0.5~1.5 原子%、約 0.8~1.2 原子%、約 1 原子%、約 1.1 原子%、少於約 20 原子%、少於約 15 原子%、少於約 13 原子%、少於約 12 原子%、少於約 11 原子%、或任何以上述數值為界的範圍的氮。交聯的百分比可藉由 X 射線光電子光譜法 (XPS) 測定。

【0078】 在部分實施例中，交聯的 GO 相較於其內部總原子數量含有約 0.1~1.0 原子%、約 0.1~0.5 原子%、約 0.5~1.0 原子%、約 0.2 原子%、約 0.3 原子%、或約 0.8 原子%的硫。交聯的百分比可藉由 X 射線光電子光譜法 (XPS) 測定。

【0079】 在部分實施例中，藉由交聯劑交聯之經任選取代的氧化石墨烯的層間距離或晶體面距係約 0.5~3 nm、約 0.6~2 nm、約 0.7~1.7 nm、約 1.8~1.5 nm、約 1.9~1.4 nm、或任何以上述數值為界的範圍。晶體面距可經由 X-光粉末繞射 (XRD) 測定。

【0080】 IV、交聯的矽氧奈米粒子層

【0081】 對部分膜而言，其中當有複數個過濾層時，至少一層可為

交聯的矽氧奈米粒子層。在部分實施例中，交聯的矽氧奈米粒子層包含矽氧奈米粒子與聚乙醇複合物。在部分實施例中，聚乙醇及矽氧奈米粒子間係化學及/或共價鍵結，以形成材料基質。

【0082】 在部分實施例中，矽氧奈米粒子層中的 PVA 的分子量可為約 100~1,000,000 道爾吞 (Da)、約 10,000~500,000 Da、約 10,000~50,000 Da、約 50,000~100,000 Da、約 70,000~120,000 Da、約 80,000~130,000 Da、約 90,000~140,000 Da、約 90,000~100,000 Da、約 95,000~100,000 Da、約 98,000 Da、或任何以上述數值為界的範圍。

【0083】 在部分實施例中，矽氧奈米粒子層中的矽氧奈米粒子之平均大小可為約 5~1,000 nm、約 6~500 nm、約 7~100 nm、約 7~20 nm、約 500~1,000 nm、約 100~500 nm、約 100~200 nm、約 5~10 nm、約 10~20 nm、約 20~50 nm、約 50~100 nm、或任何以上述數值為界的範圍。一組奈米粒子的平均大小可藉由取一平均體積且測定具有相同體積之球體的直徑而定義。在部分實施例中，矽氧奈米粒子對 PVA 的重量百分比可為約 0.1%~90%。

【0084】 交聯的矽氧奈米粒子可進一步包含外加混合物。在部分實施例中，外加混合物可包含硼酸鹽 (borate salt)、氯化物鹽 (chloride salt)、經任選取代的對苯二甲酸 (terephthalic acid) 或其組合。

【0085】 在部分實施例中，外加混合物可包含硼酸鹽。在部分實施例中，硼酸鹽包含四硼酸鹽 (tetraborate salt)，如 $K_2B_4O_7$ 、 $Li_2B_4O_7$ 、及 $Na_2B_4O_7$ 。在部分實施例中，硼酸鹽可包含 $K_2B_4O_7$ 。在部分實施例中，硼酸鹽對矽奈米粒子 (silicon nanoparticle) 及 PVA 複合物的重量百分比

可為約 0.0~20 wt%、約 0.5~15 wt%、約 1.0~10 wt%、約 1~5 wt%、約 5~10 wt%、約 10~15 wt%、約 15~20 wt%、或任何以上述數值為界的範圍。在部分實施例中，聚乙烯醇、矽氧奈米粒子及硼酸鹽的任意組合可共價鍵結以形成材料基質。

【0086】 部分外加混合物可包含氯化物鹽，如氯化鋰 (lithium chloride) 或氯化鈣 (calcium chloride)。在部分實施例中，氯化物鹽可包含氯化鈣。在部分實施例中，氯化物鹽對於矽奈米粒子及 PVA 複合物的重量百分比可為約 0~1.5 wt%、0~1.0 wt%、1~1.5 wt%、0.5~1 wt%、或任何以上述數值為界的範圍。

【0087】 外加混合物可包含經任意取代的對苯二甲酸。在部分實施例中，經任選取代的對苯二甲酸可包含 2,5-二羥基對苯二甲酸 (2,5-dihydroxyterephthalic acid, DHTA)。在部分實施例中，經任意取代的對苯二甲酸對於矽奈米粒子及 PVA 複合物的重量百分比可為約 0~5 wt%、約 0~4 wt%、約 0~3 wt%、約 0~1 wt%、約 1~2 wt%、約 2~3 wt%、約 3~4 wt%、約 4~5 wt%、約 1~1.5 wt%、約 1.5~2 wt%、或任何以上述數值為界的範圍。

【0088】 V、多孔支架

【0089】 多孔支架可為任何適用的材料且為任何適合的型態，在其之上可沉積或設置層體，如 GO 基複合物層。在部分實施例中，多孔支架可包含中空纖維或多孔材料。在部分實施例中，多孔支架可包含多孔材料，如聚合物或中空纖維。部分多孔支架可包含非織造織物。在部分實施例中，聚合物可為聚醯胺 (polyamide) (尼龍 (Nylon))、聚醯亞胺

(polyimide, PI)、聚二氟亞乙烯 (polyvinylidene fluoride, PVDF)、聚乙烯 (polyethylene, PE)、聚對苯二甲酸乙二酯 (polyethylene terephthalate, PET)、聚砜 (polysulfone, PSF)、聚醚砜 (polyether sulfone, PES)、及/或其任何混合物。在部分實施例中，聚合物可包含 PET。在部分實施例中，聚合物可包含聚醯胺。

【0090】 VI、脫鹽層

【0091】 部分膜進一步包含脫鹽層，例如，設置於 GO 基複合物上。脫鹽層可使膜具有低鹽通透性。脫鹽層可包含適於防止如鹽類等離子化合物通過的任何材料。在部分實施例中，脫鹽層可包含 KCl、MgCl₂、CaCl₂、NaCl、K₂SO₄、Mg₂SO₄、CaSO₂、或 Na₂SO₄。在部分實施例中，脫鹽層可包含 NaCl。部分脫鹽層包含聚合物，如聚醯胺或多種聚醯胺的混合物。在部分實施例中，聚醯胺可為從胺類（如間苯二胺(meta-phenylenediamine)、對苯二胺(para-phenylenediamine)、鄰苯二胺(ortho-phenylenediamine)、哌[口井] (piperazine)、聚乙烯亞胺(polyethylenimine)、聚乙烯胺(polyvinylamine)或其類似物)製成的聚醯胺，以及醯基氯化物(acyl chloride)（如均苯三甲醯氯(trimesoyl chloride)、間苯二甲醯氯(isophthaloyl chloride)或其類似物)。在部分實施例中，胺可為間苯二胺。在部分實施例中，醯基氯化物可為均苯三甲醯氯。在部分實施例中，聚醯胺可為從間苯二胺及均苯三甲醯氯（如藉由間苯二胺與均苯三甲醯氯在鹼和有機溶劑的存在下的進行的聚合反應）製得。

【0092】 在部分實施例中，膜可脫去至少約 10%、至少約 30%、至少約 50%、至少約 70%、至少約 80%、至少約 90%或至少約 97%的氯

化鈉。例如，當在 225 psi 的壓力及 $5 \text{ gal}\cdot\text{ft}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ (GFD) 的水通量下使其暴露於 1500 ppm 的氯化鈉溶液。

【0093】 VII、保護塗層

【0094】 部分膜可進一步包含保護塗層。舉例而言，保護塗層可設置於膜的頂部以從環境下保護膜。保護塗層可具有適於從環境下保護膜的任何成分。多種聚合物適於用作保護塗層，如親水性聚合物，例如聚乙烯醇 (PVA)、聚乙烯吡咯酮 (polyvinyl pyrrolidone, PVP)、聚乙二醇 (polyethylene glycol, PEG)、聚氧化乙烯 (polyethylene oxide, PEO)、聚氧乙烯 (polyoxyethylene, POE)、聚丙烯酸 (polyacrylic acid, PAA)、聚甲基丙烯酸 (polymethacrylic acid, PMMA)、聚丙烯醯胺 (polyacrylamide, PAM)、聚乙烯亞胺 (PEI)、聚 (2-噁唑啉) (poly (2-oxazoline))、聚醚砜 (PES)、甲基纖維素 (methyl cellulose, MC)、幾丁聚醣 (chitosan)、聚丙烯胺鹽酸鹽 (poly (allylamine hydrochloride, PAH)、聚 (4-苯乙烯磺酸鈉) (poly (sodium 4-styrene sulfonate), PSS)、或其任意組合。在部分實施例中，保護塗層可包含 PVA。

【0095】 VIII、膜的製備方法

【0096】 部分實施例包括製造前述之膜的製備方法。部分方法包括以交聯 GO 層披覆多孔支架。部分方法包含以交聯的矽氧奈米粒子層塗覆多孔支架的額外步驟。部分方法包含在以交聯 GO 層塗覆支架前以矽氧奈米粒子層塗覆支架。在部分實施例中，方法包含任選地前處理該支架。在部分實施例中，方法可進一步包含運用脫鹽層。部分方法亦將脫鹽層運用於經塗覆的膜，並將完成的組件進一步固化。在部分實施例中，保

護層亦可設置於組合上。製作前述之膜的可行實施例的例子如第 9 圖所示。

【0097】 任選的預處理

【0098】 在部分實施例中，可任選地預處理多孔支架以有助於複合層與多孔支架的黏附。在部分實施例中，可預處理多孔支架並乾燥。對部分預處理而言，可使用多巴胺 (dopamine) 及聚乙烯醇。對部分預處理而言，水溶液可包含約 0.01~0.1 wt%、約 0.01 wt%、約 0.02 wt%、約 0.05 wt%、或約 0.1 wt% 的 PVA。在部分實施例中，經預處理的支架可在約 25~90°C、約 25°C、約 50°C、約 65°C、約 75°C、或約 90°C 下乾燥約 2 分鐘到 1 小時、約 2 分鐘、約 5 分鐘、約 10 分鐘、約 30 分鐘、約 1 小時、或直到支架確實乾燥。

【0099】 交聯的矽氧奈米粒子之塗覆

【0100】 在部分實施例中，以交聯的矽氧奈米粒子層塗覆多孔支架包含：(a) 混合矽氧奈米粒子及聚乙烯醇以得到水性塗覆混合物；(b) 塗覆該塗覆混合物至多孔支架以形成一經塗覆基材；(c) 根據需求重複步驟 b 直至達到期望厚度；及 (d) 固化經塗覆的支架。

【0101】 在部分實施例中，混合矽氧奈米粒子及聚乙烯醇以得到水性塗覆混合物可藉由將適量的矽氧奈米粒子及聚乙烯醇溶解於水中而完成。部分實施例包含混合至少兩種分離的水性混合物，例如，分別製備以矽氧奈米粒子為主的水性混合物、及以聚乙烯醇為主的水性混合物，並將兩者以適當比例混合以達到預想的塗覆混合物。其他方法包含加入適量的矽氧奈米粒子及聚乙烯醇至水中，以形成單一水性混合物。在部分

實施例中，可在一溫度下攪拌混合物一段足以確保溶質均勻溶解的時間，以得到矽氧奈米粒子塗覆混合物。

【0102】 在部分實施例中，混合矽氧奈米粒子及聚乙烯醇可進一步包含加入混合添加物至溶解的矽氧奈米粒子及聚乙烯醇中。在部分實施例中，混合添加物亦可溶於水溶液。在部分實施例中，混合添加物可包含氯化物鹽、硼酸鹽、2,5-二羥基對苯二甲酸或其組合。

【0103】 在部分實施例中，可藉由習知技術中的方法塗覆矽氧奈米粒子混合物至多孔支架以創造具有期望厚度的層。在部分實施例中，可藉由將基材浸入塗覆混合物並藉由施加跨越該基材之一負壓梯度將該塗覆混合物吸入基材直至可達到期望厚度，以將塗覆混合物塗覆至基材。在部分實施例中，可藉由刮刀塗覆 (blade coating)、噴霧塗覆 (spray coating)、浸泡塗覆 (dip coating)、模具塗覆 (die coating)、或旋轉塗覆 (spin coating) 以塗覆該塗覆混合物至基材。在部分實施例中，方法可進一步包含在每次塗覆該塗覆混合物後，以去離子水和緩地潤洗基材，以除去多餘的鬆散材料。在部分實施例中，塗覆係在製造出具有期望厚度複合物層時完成。膜的期望厚度可為約 5~2000 nm、約 5~1000 nm、約 1000~2000 nm、約 10~500 nm、約 500~1000 nm、約 50~300 nm、約 10~200 nm、約 10~100 nm、約 10~50 nm、約 20~50 nm、約 50~500 nm、或任何以上述數值為界的範圍。在部分實施例中，層數可為 1~250、1~100、1~50、1~20、1~15、1~10、1~5、5~10、10~20、20~50、50~100、100~200、200~300、100~150、20、100、200、150 或任何以上述數值為界的範圍。此製程結果將成為經完全塗覆的基材，作為經矽氧奈米粒子塗覆的支架。

【0104】 對於部分方法而言，固化經矽氧奈米粒子塗覆的支架可在一溫度下持續一段足以促使在多孔支架上沉積的水性塗覆混合物的部分間進行交聯的時間而達成。在部分實施例中，可加熱經塗覆的支架至約 80~200°C、約 90~170°C、約 90~150°C、約 80~90°C、約 100~150°C、或任何以上述數值為界的範圍。在部分實施例中，經塗覆的基材可暴露以加熱約 1 分鐘~約 5 小時、約 15 分鐘~約 3 小時、或約 30 分鐘；其時間隨溫度提高而減少。在部分實施例中，可在約 90~150°C 加熱基材約 1 分鐘~約 5 小時。此製程的結果將得到固化的膜。

【0105】 交聯 GO 層之塗覆

【0106】 對部分方法而言，以交聯 GO 層塗覆多孔支架可包含 (a) 在水溶液中混合氧化石墨烯材料、交聯劑及可選的混合添加物以得到水性塗覆混合物；(b) 塗覆該塗覆混合物至多孔支架，以得到經塗覆基材；(c) 根據需求重複步驟 b 直至達到期望厚度；以及 (d) 固化經塗覆的支架。

【0107】 在部分實施例中，混合氧化石墨烯材料、聚乙二醇及可選的混合添加物的水性混合物可藉由將適量的氧化石墨烯材料、聚乙二醇及添加物 (如硼酸鹽、氯化鈣、經任選取代的對苯二甲酸或矽氧奈米粒子) 溶於水中而達成。部分方法包含混合至少兩個分離的水性混合物，例如，以氧化石墨烯為主的水性混合物、以及以聚乙二醇及添加物為主的水性混合物，並以適當質量比混合兩者以得到期望的塗覆混合物。其他方法包含將適量的氧化石墨烯材料、聚乙二醇及添加物溶解於單一溶液中以得到單一水性混合物。在部分實施例中，可在一溫度下攪拌混合物一段足以確保溶質均勻溶解的時間。此製程結果為交聯的 GO 塗覆混合物。

【0108】 對部分方法而言，可具有一額外步驟，係將 GO 塗覆混合物在室溫下靜置約 30 分鐘~約 12 小時。在部分實施例中，靜置塗覆混合物可達約 1 小時~約 6 小時。在部分實施例中，靜置塗覆混合物可達約 3 小時。靜置塗覆混合物被認為可使氧化石墨烯及交聯劑開始共價地鍵結，以促成一最終的交聯 GO 層。此製程的結果將得到交聯 GO 塗覆混合物。

【0109】 在部分實施例中，可藉由習知技術中的方法塗覆該塗覆混合物至多孔支架以創造具有期望厚度的層。在部分實施例中，塗覆該塗覆混合物至基材可藉由先真空浸泡基材於塗覆混合物，再藉由施加跨越該基材之一負壓梯度將溶液吸至基材上直至達到該期望厚度而達成。在部分實施例中，塗覆該塗覆混合物至基材上可藉由刮刀塗覆、噴霧塗覆、浸泡塗覆、模具塗覆、或旋轉塗覆而達成。在部分實施例中，方法可進一步包含在每次塗覆該塗覆混合物後以去離子水和緩地潤洗基材，以移除多餘的鬆散材料。在部分實施例中，塗覆係在製造出具有期望厚度複合物層時完成。膜的期望厚度可為約 5~2000 nm、約 5~1000 nm、約 1000~2000 nm、約 10~500 nm、約 500~10000 nm、約 50~300 nm、約 10~200 nm、約 10~100 nm、約 10~50 nm、約 20~50 nm、約 50~500 nm、或任何以上述數值為界的範圍。在部分實施例中，層數可為 1~250、1~100、1~50、1~20、1~15、1~10、1~5、5~10、10~20、20~50、50~100、100~200、200~300、100~150、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28、29、30、31、32、33、34、35、36、37、38、39、40、20、100、200、150、或任何以上述數值為界的範圍。此製程的結果將得到經完全塗覆的基材，以作為經塗覆的支架。

【0110】 對部分方法而言，固化經塗覆的支架可在一溫度下持續一段足以促使在多孔支架上沉積的水性塗覆混合物的部分間進行交聯的時間而達成。在部分實施例中，可加熱經塗覆的支架至約 50~200 °C、約 90~170 °C、約 70~150 °C、約 80~90 °C、約 100~150 °C、約 80 °C、約 90 °C、或任何以上述數值為界的範圍。在部分實施例中，可暴露基材以加熱約 1 分鐘~約 5 小時、約 15 分鐘~約 3 小時、或約 30 分鐘；其時間隨溫度增加而減少。在部分實施例中，可在約 70~150 °C加熱基材約 30 分鐘。在部分實施例中，可在約 80 °C加熱基材約 30 分鐘。此製程的結果將得到固化的 GO 複合物膜。

【0111】 脫鹽層的應用

【0112】 在部分實施例中，製造膜的方法進一步包含塗覆脫鹽層至膜或經固化的膜以得到具有脫鹽層的膜。在部分實施例中，可透過將經固化的膜浸泡至溶於混合溶劑的前驅物溶液中以塗覆脫鹽層。在部分實施例中，前驅物可包含胺類及醯基氯化物。在部分實施例中，前驅物可包含間苯二胺及均苯三甲醯氯。在部分實施例中，間苯二胺的濃度可為約 0.01~10 wt%、約 0.1~5 wt%、約 5~10 wt%、約 1~5 wt%、約 2~4 wt%、約 4 wt%、約 2 wt%、或約 3 wt%。在部分實施例中，均苯三甲醯氯的濃度可為約 0.001~1 vol%、約 0.01~1 vol%、約 0.1~5 vol%、約 0.1~0.3 vol%、約 0.2~0.3 vol%、約 0.1~0.2 vol%、或約 0.14 vol%。在部分實施例中，可使間苯二胺及均苯三甲醯氯的塗覆混合物靜置一段足夠的時間，以使浸泡發生前就開始聚合。在部分實施例中，方法包含在室溫下靜置混合物約 1~6 小時、約 5 小時、約 2 小時、或約 3 小時。在部分實施例中，方法包含將經固化的膜浸泡在塗覆混合物中約 15 秒~約 15 分鐘、

約 5 秒~約 5 分鐘、約 10 秒~約 10 分鐘、約 5~15 分鐘、約 10~15 分鐘、約 5~10 分鐘或約 10~15 秒。

【0113】 在部分實施例中，可透過以分開的間苯二胺水溶液及溶於有機溶劑的均苯三甲醯氯溶液塗覆經固化的膜，以塗覆脫鹽層。在部分實施例中，間苯二胺溶液的濃度可為約 0.01~10 wt%、約 0.1~5 wt%、約 5~10 wt%、約 1~5 wt%、約 2~4 wt%、約 4 wt%、約 2 wt%、或約 3 wt%。在部分實施例中，均苯三甲醯氯的濃度可為約 0.001~1 vol%、約 0.01~1 vol%、約 0.1~0.5 vol%、約 0.1~0.3 vol%、約 0.2~0.3 vol%、約 0.1~0.2 vol%、或約 0.14 vol%。在部分實施例中，方法包含將經固化的膜浸泡於間苯二胺水溶液中約 1 秒~約 30 分鐘、約 15 秒~約 15 分鐘、或約 10 秒~約 10 分鐘。在部分實施例中，方法進一步包含自經固化的膜上移除多餘的間苯二胺。接著，方法進一步包含將經固化的膜浸泡於均苯三甲醯氯溶液中約 30 秒~約 10 分鐘、約 45 秒~約 2.5 分鐘、或約 1 分鐘。最後，方法包含接著在烘箱中乾燥完成的組件，以得到具有由間苯二胺及均苯三甲醯氯溶液所製得的聚醯胺脫鹽層的膜。在部分實施例中，經固化的膜可於約 45~約 200°C 乾燥約 5~20 分鐘、於約 75~約 120°C 乾燥約 5~約 15 分鐘、或於約 90°C 乾燥約 10 分鐘。此製程的結果將得到具有脫鹽層的膜。

【0114】 保護塗層的應用

【0115】 在部分實施例中，製造膜的方法可進一步包含接著在 GO 複合物膜上塗覆保護塗層。在部分實施例中，塗覆保護塗層包含增添親水性聚合物層。在部分實施例中，塗覆保護塗層包含以 PVA 水溶液塗覆膜。塗覆保護塗層可藉由習知技術中的方法達成，如刮刀塗覆、噴霧塗

覆、浸泡塗覆、旋轉塗覆等。在部分實施例中，可藉由浸泡塗覆將膜浸泡於保護塗層溶液中約 1~10 分鐘、約 1~5 分鐘、約 5 分鐘或約 2 分鐘，以塗覆保護塗層。在部分實施例中，方法進一步包含將膜在約 75~120°C 乾燥約 5~15 分鐘、或在約 90°C 乾燥約 10 分鐘。此製程的結果將得到具有保護塗層的膜。

【0116】 IX、脫水方法

【0117】 在部分實施例中，描述將未處理流體脫水的方法，其包含使未處理流體暴露於一或多個前述的膜。在部分方法中，使用的膜可為不具脫鹽層的膜。在部分實施例中，使未處理流體暴露於膜可使水流過膜並至第二流體或流出物。在部分實施例中，使未處理流體暴露於膜可進一步讓水有足夠時間流過膜，以使未處理流體達到期望的水濃度。在部分實施例中，方法可容許未處理流體為氣體相，其中將被移除的水為水蒸氣。在部分實施例中，方法可容許未處理流體為液體相，其中將被移除的水為液態水。

【0118】 在部分實施例中，方法可包含容許水蒸氣通過膜。在部分實施例中，方法可包含容許水通過膜。在部分實施例中，方法可包含容許水蒸氣及水的組合通過膜。

【0119】 在部分實施例中，方法可用於使未處理流體達到期望的尾濃度，其中期望的水濃度係指所含的水蒸氣件少到期望程度，以防止在封閉空間中冷凝、黴菌生長、及/或食物腐壞。

【0120】 X、控制水或溶質成分的方法

【0121】 在部分實施例中，描述由含有溶解之溶質的未處理水溶液

中萃取液態水，以應用於移除污染物及脫鹽的方法。在部分實施例中，由未處理融業中移除溶質的方法可包含使該未處理溶液暴露於一或多個前述的膜。在部分實施例中，方法進一步包含使未處理溶液通過膜，其中水被允許通過膜而溶質被留置，導致結果得到的水中的溶質成分減少。在部分實施例中，使含有溶質的未處理水通過膜可藉由供應產生跨越膜的進口壓力 (head pressure) 的手段達成。在部分實施例中，進口壓力可為足以克服反向滲透的壓力。

【0122】 在部分實施例中，提供跨越膜的壓力梯度可藉由在第一流體槽產生正壓以及在第二流體槽產生負壓、或在膜的第一側產生正壓以及在膜的第二側產生負壓而達成。在部分實施例中，在第一流體槽產生正壓的手段可藉由使用活塞、幫浦、重力落下 (gravity drop)、及/或液壓撞柱 (hydraulic ram) 達成。在部分實施例中產生負壓的手段可藉由施加真空或由第二液體槽中移出液體而達成。

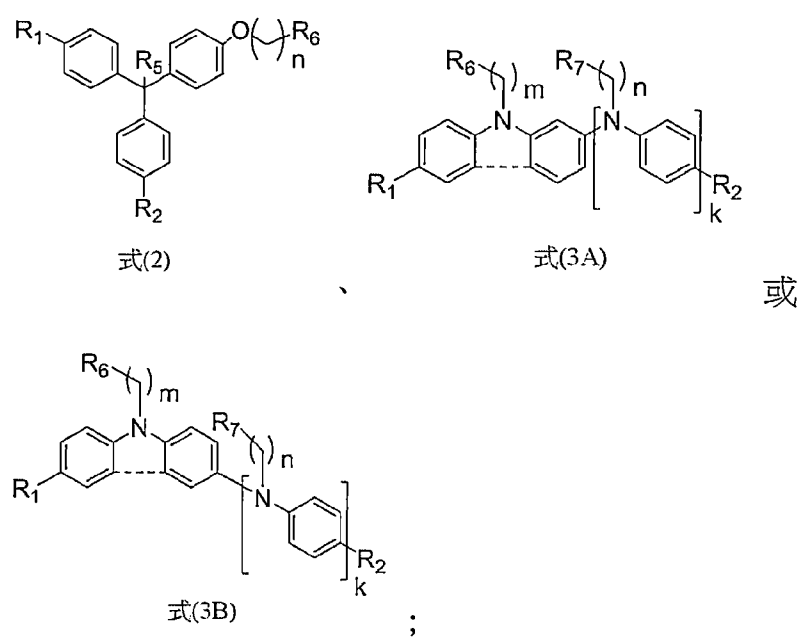
【0123】 實施例

【0124】 以下為設想的實施方案：

實施例 1、一種透水膜，其包含：

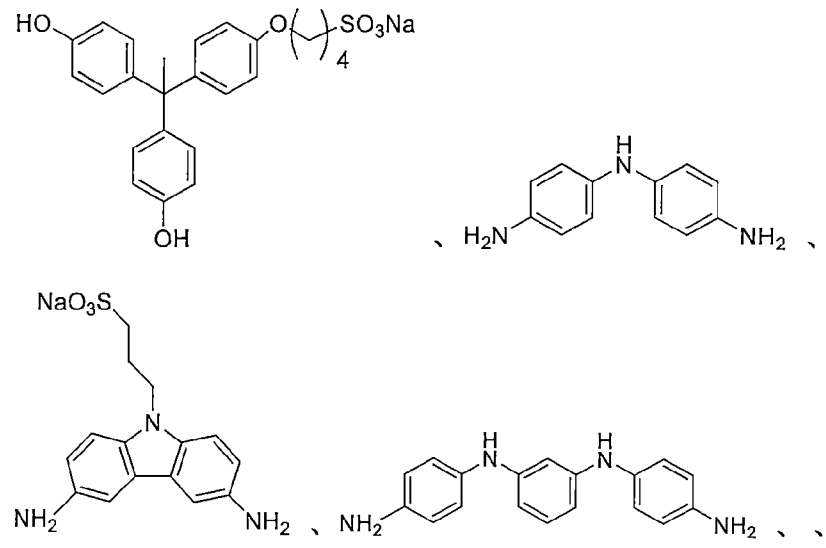
多孔支架；以及

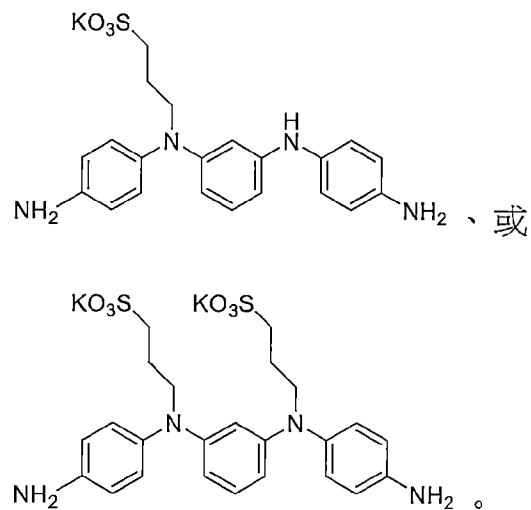
複合物，其與該多孔支架流體性連接，包含交聯的氧化石墨烯 (GO) 複合物層，其中該 GO 複合物層係透過包含式(2)所示之化合物、式(3A)所示之化合物、式(3B)所示之化合物、或其鹽類或其組合的一交聯劑所交聯：



其中，虛線表示一共價鍵存在或不存在； R_1 及 R_2 係獨立地為 NH_2 或 OH ； R_5 是 H 、 CH_3 或 C_2H_5 ； R_6 及 R_7 係獨立地為 H 、 CO_2H 或 SO_3H ； k 是 0 或 1； m 是 0、1、2、3、4、5、6、7、8、9 或 10；以及 n 是 0、1、2、3、4、5、6、7、8、9 或 10。

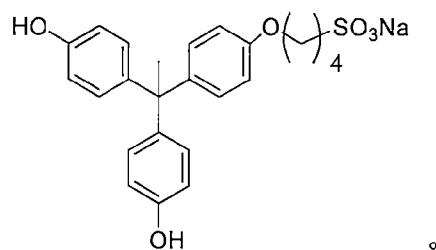
實施例 2、如實施例 1 中所示之膜，其中該交聯劑為：





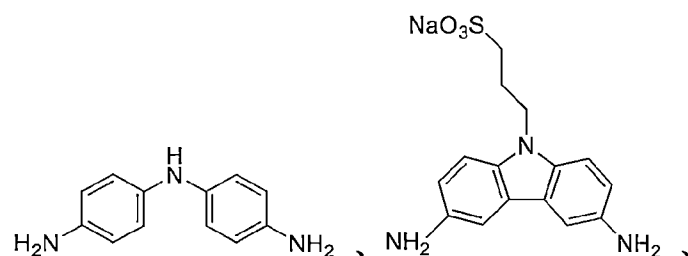
實施例 3、如實施例 1 中所述之膜，其中該交聯劑係如式(2)所示。

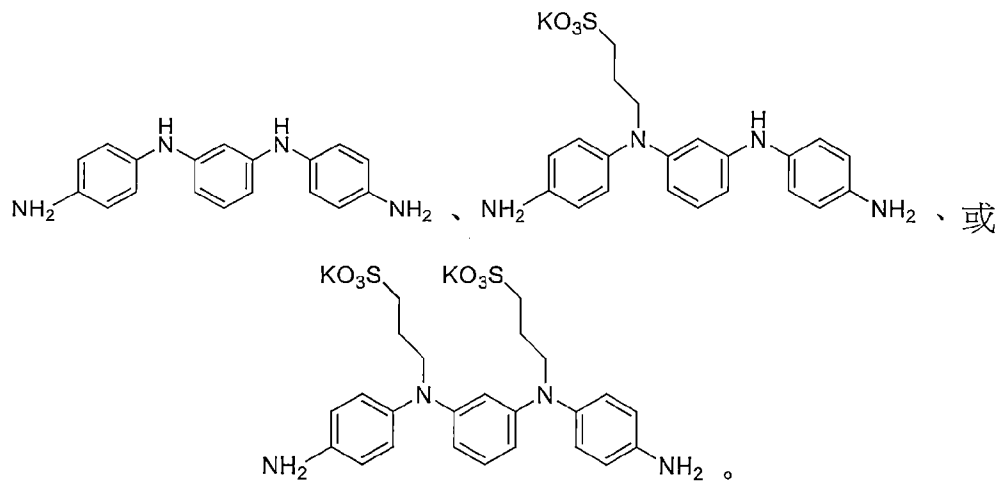
實施例 4、如實施例 3 中所述之膜，其中該交聯劑係為：



實施例 5、如實施例 1 所述之膜，其中該交聯劑係如式(3A) 或式(3B)所示。

實施例 6、如實施例 5 所述之膜，其中該交聯劑為：





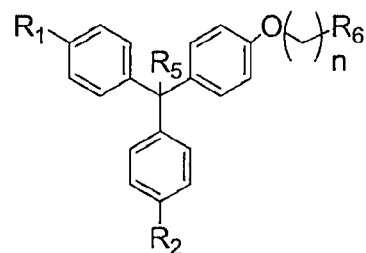
實施例 7、一種透水膜，其包含：

多孔支架；

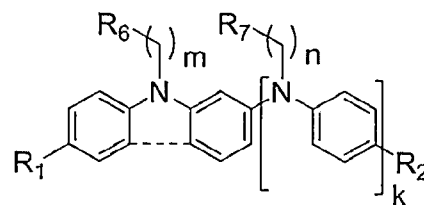
中間層，其係與該多孔支架物理性連接，包含交聯的矽氧奈米粒子及聚乙醇醇複合物；以及

交聯的氧化石墨烯 (GO) 複合物層，其係與該中間層物理性連接；

其中，該 GO 複合物層係藉由包含聚乙醇醇、式(2)所示之化合物、式(3A)所示之化合物、式(3B)所示之化合物、式(5)所示之化合物、其鹽類或其組合的一交聯劑所交聯：



式(2)

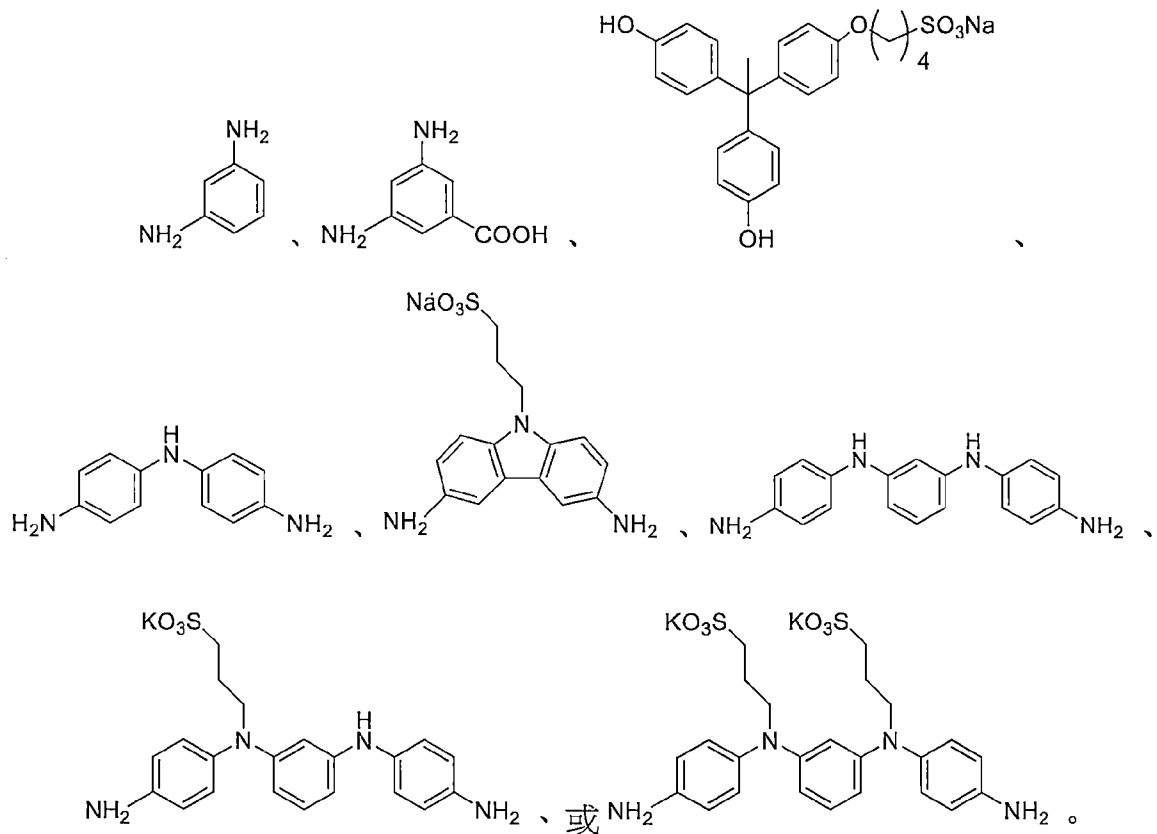


式(3A)



、或 式(5) ；

實施例 8、如實施例 7 中所述之膜，其中該交聯劑係為聚乙稀醇 (CLC-1)、



實施例 9、如實施例 7 中所述的膜，其中該交聯劑包含聚乙烯醇。

實施例 10、如實施例 7 中所述的膜，其中該交聯劑包含如式(5)所示之化合物。

實施例 11、如實施例 7 中所述的膜，其中該交聯劑包含如式(2)所示之化合物。

實施例 12、如實施例 7 中所述的膜，其中該交聯劑包含如式(3A) 或式(3B)所示之化合物。

實施例 13、如實施例 7 中所述的膜，其中在中間層中，交聯的該矽氧奈米粒子及聚乙烯醇複合物中的矽氧奈米粒子具有相較於該複合物重量的約 0.1 wt%至約 90 wt%。

實施例 14、如實施例 7 中所述的膜，其中矽氧奈米粒子的平均大小約為 5 nm~1,000 nm。

實施例 15、如實施例 7 中所述的膜，其中該中間層進一步包含添加物，其中添加物包含氯化物鹽、硼酸鹽或對苯二甲酸。

實施例 16、如實施例 15 中所述的膜，其中該氯化物鹽包含 LiCl 或 CaCl_2 。

實施例 17、如實施例 16 中所述的膜，其中在中間層中，具有相對於複合物重量為 0.0 wt%~約 1.5 wt%的氯化物鹽。

實施例 18、如實施例 15 中所述的膜，其中該硼酸鹽包含 $K_2B_4O_7$ 、 $Li_2B_4O_7$ 、或 $Na_2B_4O_7$ 。

實施例 19、如實施例 18 中所述的膜，其中在中間層中，具有相對於複合物重量為 0.0 wt%~約 20 wt%的硼酸鹽。

實施例 20、如實施例 15 中所述的膜，其中經任選取代的對苯二甲酸包含 2,5-二羥基對苯二甲酸。

實施例 21、如實施例 20 中所述的膜，其中在中間層中，具有相對於複合物重量為 0.0~約 5.0 wt%的 2,5-二羥基對苯二甲酸。

實施例 22、如實施例 1 或 7 中所述的膜，其中支架為非織造纖維。

實施例 23、如實施例 22 中所述的膜，其中支架包含聚醯胺、聚醯亞胺、聚二氟亞乙烯、聚乙烯、聚對苯二甲酸乙二酯、聚砜、或聚醚砜。

實施例 24、如實施例 1 或 7 中所述的膜，其中 GO 的交聯劑與氧化石墨烯化合物的重量比為約 0.25~約 15。

實施例 25、如實施例 1 或 7 中所述的膜，其中該氧化石墨烯化合物包含氧化石墨烯、還原的氧化石墨烯、功能化的氧化石墨烯、以及功能化且還原的氧化石墨烯。

實施例 26、如實施例 25 中所述的膜，其中氧化石墨烯化合物係為氧化石墨烯。

實施例 27、如實施例 1 或 7 中所述的膜，其進一步包含脫鹽層。

實施例 28、如實施例 27 中所述的膜，其中脫鹽層包含 NaCl。

實施例 29、如實施例 27 或 28 中所述的膜，其中脫鹽層是設置在複合物的頂部。

實施例 30、如實施例 27、28 或 29 中所述的膜，其中脫鹽層包含由間苯二胺和均苯三甲醯氯所製備的聚醯胺。

實施例 31、如實施例 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28、29 或 30 所述的膜，其中膜的厚度為約 50 nm~約 500 nm。

實施例 32、如實施例 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28、29、30 或 31 所述的膜，基材上的膜的塗覆厚度為約 20 nm~約 300 nm。

實施例 33、如實施例 32 所述的膜，塗覆厚度為約 100 nm~約 250 nm。

實施例 34、如實施例 32 所述的膜，塗覆厚度為約 200 nm。

實施例 35、如實施例 32 所述的膜，塗覆厚度為約 20 nm。

實施例 36、如實施例 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28、29、30、32、34、35 或 36 所述的膜，其中在交聯 GO 膜中，N 原子的相對原子分布為約 1%~約 2%。

實施例 37、如實施例 36 所述的膜，其中在交聯 GO 膜中，N 原子的相對原子分布為約 1%。

實施例 38、一種透水膜的製備方法，其包含：(1) 將經任選取代的氧化石墨烯及交聯劑的單一混合水溶液的一塗覆混合物靜置約 30 分鐘至約 12 小時，以製備塗覆混合物；(2) 塗覆該塗覆混合物於一基材；(3) 根據需求重複步驟 (2) 直至達到一期望厚度或一期望層數；(4) 在約 50°C~約 150°C，固化完成之經塗覆的基材約 1 分鐘~約 5 小時。

實施例 39、如實施例 38 所述的製備方法，其中在約 50°C~約 120°C 固化經塗覆的基材約 15 分鐘~約 2 小時。

實施例 40、如實施例 38 所述的製備方法，其中在約 80°C 固化經塗覆的基材。

實施例 41、如實施例 38 所述的製備方法，其中固化經塗覆的基材約 30 分鐘。

實施例 42、如實施例 38 所述的製備方法，其中在約 80°C 固化經塗覆的基材約 30 分鐘。

實施例 43、如實施例 38、39、40、41 或 42 所述的製備方法，其中塗覆混合物係透過將基材浸入該塗覆混合物並藉由施加跨越該基材之一負壓梯度將該塗覆混合物吸入該基材直至達到該期望的塗覆厚度。

實施例 44、如實施例 38、39、40、41、42 或 43 所述的製備方法，其中塗覆混合物係透過刮刀塗覆、噴霧塗覆、浸泡塗覆、旋轉塗覆的製程塗覆至基材。

實施例 45、如實施例 38、33、34 或 35 所述的製備方法，其中在塗覆含有 GO 複合物的塗覆混合物前，基材係事先以交聯的 SiO_2 奈米粒子複合物透過包含以下的製程塗覆：(1) 塗覆聚乙烯醇及矽氧奈米粒子的單一混合水溶液的塗覆混合物至基材；(2) 根據需求重複步驟 (1) 直至達到期望厚度或期望層數；以及 (3) 在約 90°C 至約 150°C ，將經塗覆的基材固化約 1 分鐘至約 5 小時。

實施例 46、如實施例 45 所述的製備方法，其中塗覆混合物進一步包含添加物，其中添加物包含 LiCl 、 CaCl_2 、硼酸鹽、經任選取代的 2,5-二羥基對苯二甲酸或其組合。

實施例 47、如實施例 38、39、40、41、42、43、44、45 或 46 所述的製備方法，其進一步包含以脫鹽層塗覆膜，以及將完成的組件在約 45°C 至約 200°C 固化約 5 分鐘到約 20 分鐘。

實施例 48、一種脫水未處理流體的方法，其包含使該未處理溶液暴露於如實施例 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、32、33、34、35、36、37、38、39、40、41、42、43、44、45、46 或 47 中所述的透水膜。

實施例 49、一種自未處理溶液移除溶質的方法，其包含使該未處理溶液暴露於如實施例 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28、29、30、31、32、33、34、35、36、37、38、39、40、41、42、43、44、45、46 或 47 中所述的膜。

實施例 50、如實施例 49 所述的方法，其進一步包含使未處理溶液通過膜。

實施例 51、如實施例 41 所述的分法，未處理溶液係藉由施加跨越膜的負壓梯度以通過膜。

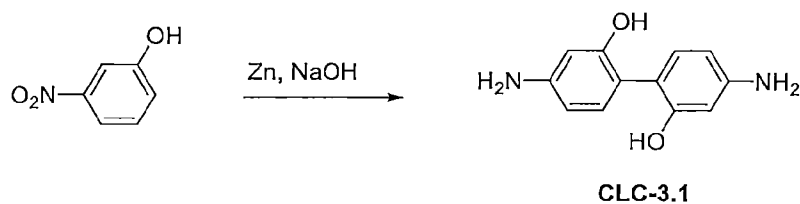
【0125】 實例

【0126】 本文所述之選擇性通透膜的實施例已被發現具有相較於其他選擇性通透膜更好的效能。該些效益係進一步藉由以下實例所顯示，其僅用於示例本揭露，而非用於以任何形式限制其範圍或基本原則。

【0127】 實例 1.1.1：氧化石墨烯分散體的製備 (GO-1)

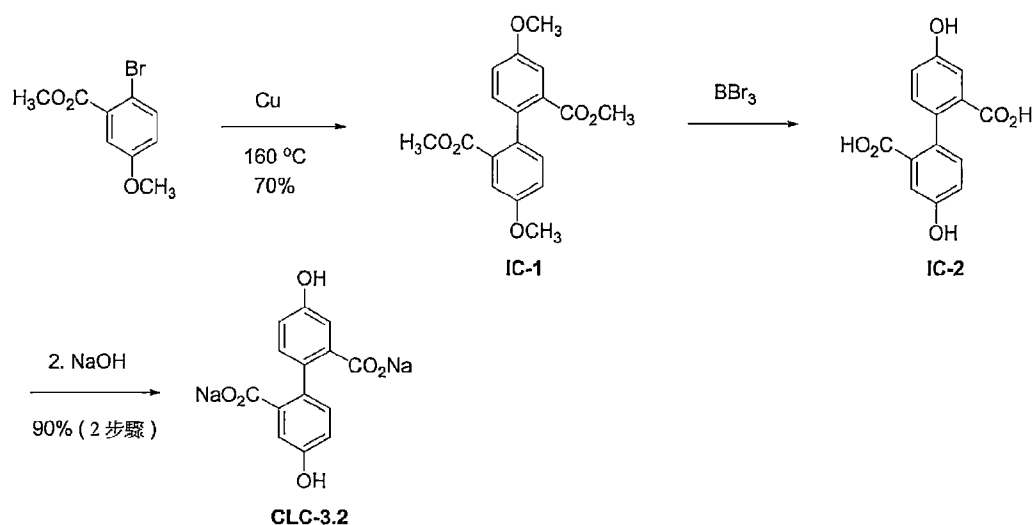
【0128】 GO 係透過 Hummers 法由石墨製成。石墨薄片 (2.0 g，Sigma Aldrich，St. Louis，MO，美國，100 篩孔) 係在 NaNO_3 (2.0 g，Aldrich)、 KMnO_4 (10 g，Aldrich) 及濃 H_2SO_4 (96 mL，98%，Aldrich) 的混合物中，在 50°C 氧化 15 小時。將得到的糊狀混合物倒在 400 g 的冰上，並加入 30 mL 的過氧化氫 (hydrogen peroxide) (30%，Aldrich)。接著將得到的溶液於室溫下攪拌 2 小時，透過濾紙過濾並用 DI 水清洗。蒐集固體並將其攪拌分散於 DI 水中，以 6300 rpm 離心 40 分鐘，並倒出水層。將餘下的固體再次溶於 DI 水，並重複清洗製程 4 次。接著，將純化的 GO 在 2.5 小時的超音波 (功率 10W) 下溶於 DI 水，以得到期望之含有 0.4 wt% 的 GO 分散體，作為 GO-1。

【0129】 實例 1.1.2：交聯劑化合物 CLC-3.1 的合成



【0130】 在氮氣 (Airgas, San Marcos, CA, 美國) 環境下加入 NaOH 水溶液 (25 mL, 12 M, Aldrich)、鋅粉 (13 g, 0.2 mol, Aldrich) 至 3-硝基苯酚 (3-nitrophenol) (6.95 g, 0.05 mol, Aldrich) 與乙醇 (50 mL, Aldrich) 的混合物中。攪拌得到的混合物 10 小時並過濾。濾液藉由乙酸 (Aldrich) 酸化至 pH 4, 並形成沉澱。藉由過濾蒐集固體, 以水清洗直至中性, 並利用真空烘箱 (Thermo Scientific Precision 6500, Thermo Fisher Scientific Waltham, MA, 美國) 在 60°C/2 torr 下真空乾燥, 以得到期望的 CLC-3.1 產物 (3.8 g, 產率 70%)。化合物係藉由 LC-MS 確認: 217 [M+1]⁺, ¹H NMR (DMSO-d₆, ppm): δ 8.9 (bs, 4H), 6.77 (bs, 2H), 6.15 (bs, 4H)。

【0131】 實例 1.1.3: 交聯劑化合物 CLC-3.2 的合成



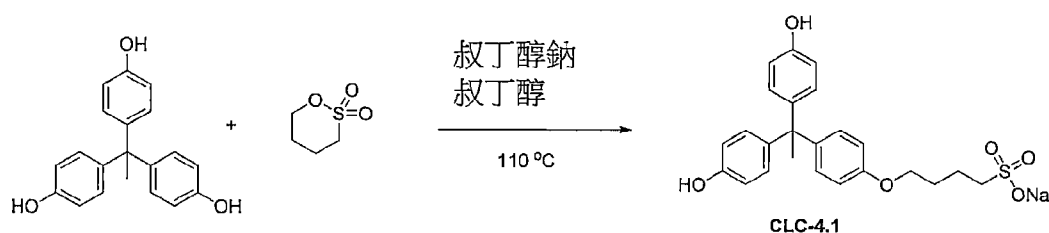
【0132】 2-溴-5-甲氧基苯甲酸甲酯 (methyl 2-bromo-5-methoxybenzoate) (10 g, 46.8 mmol, Aldrich) 和活化的銅粉 (12 g, 189 mmol, Aldrich) 的混合物在無水二甲基甲醯胺 (dimethylformamide, DMF) 中在 160°C、氬氣環境 (Airgas) 下加熱 16 小時。接著，冷卻反應混合物至室溫並倒入乙酸乙酯 (ethyl acetate) (300 mL, Aldrich)。過濾後，以水及鹽水清洗，用 Na₂SO₄ (Aldrich) 乾燥，接著利用使用正己烷 (hexane) / 二氯甲烷 (dichloromethane) (100% ~ 50% 正己烷, Aldrich) 沖提液的矽膠之快速管柱層析 (flash column chromatography) 純化，以得到淡黃色的油 (4.7 g, 產率 70%)，作為期望的中間物 IC-1。¹H NMR (CDCl₃): δ 7.50 (d, J = 2.4 Hz, 2H), 7.13 (d, J = 8.3 Hz, 2H), 7.07 (dd, J = 2.4 及 8.3 Hz, 2H), 3.89 (s, 6H), 3.64 (s, 6H)。

【0133】 在二氯甲烷 (60 mL, 1M, 60 mmol) (Aldrich) 中的 BBr₃ 在 -78°C 下加入至無水二氯甲烷 (60 mL, Aldrich) 中的 IC-1 溶液。接著溶液整體持續於 -78°C 攪拌，並使其整夜緩慢回溫至室溫。接著，將得到的混合物倒入冰水混合物 (200 mL)，並以乙酸乙酯 (3 x 300 mL, Aldrich) 萃取三次。利用鹽水清洗有機相，並以 Na₂SO₄ (Aldrich) 乾燥，過濾、濃縮、並再沉澱於乙酸乙酯/正己烷 (Aldrich)，以得到白色固體 (3.8 g, 產率 98%)，作為期望的中間物 IC-2。¹H NMR (DMSO-d₆): δ 12.20 (s, 2H), 9.56 (s, 2H), 7.20 (d, J = 2.0 Hz, 2H), 6.90 (d, J = 8.3 Hz, 2H), 6.86 (dd, J = 2.0 及 8.3 Hz, 2H)。LC-MS: 273 [M-H]。

【0134】 加入 NaOH 水溶液 (1.12 g, 28 mmol 於 10 mL 水中, Aldrich) 至溶於 30 mL 甲醇中的 IC-2 溶液。攪拌混合物 30 分鐘，並利

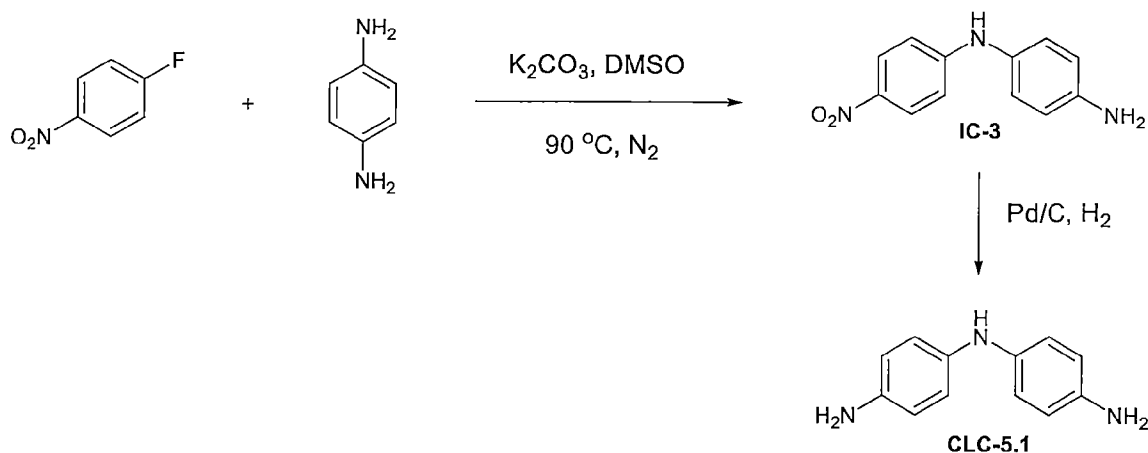
用真空烘箱 (Thermo Scientific Precision 6500, Thermo Fisher) 在 60°C/2 torr 下真空乾燥，以得到白色固體 (4.45 g, 產率 100%)，作為產物 CLC-3.2。¹H NMR (D₂O): δ 7.14 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 6.91 (d, J = 2.6 Hz, 2H), 6.82 (dd, J = 2.6 Hz 及 8.4 Hz, 2H)。

【0135】 實例 1.1.4：交聯劑化合物 CLC-4.1 的合成



【0136】 於室溫下加入 1,1,1-三 (4-羥基苯基) 乙烷 (5 g, 16 mmol, Aldrich)，並接著加入叔丁醇鈉 (sodium tert-butoxide) (1.57 g, 16 mmol, Aldrich) 至叔丁醇 (tert-butanol) (90 mL, Aldrich) 並攪拌。接著，在 110°C 攪拌混合物 15 分鐘。隨後，加入 1,4-丁磺酸內酯 (1.67 mL, 16 mmol, Aldrich) 至混合物，並持續反應至隔天。約 16 小時候，冷卻反應混合物。加入正己烷 (200 mL, Aldrich) 至反應混合物，並攪拌得到的溶液 30 分鐘。蒐集沉澱物，並以新鮮正己烷清洗 (約 500 mL, Aldrich)。接著將蒐集的沉澱物加入異丙醇 (isopropanol) (400 mL, Aldrich) 並攪拌 2 小時。加入正己烷 (400 mL, Aldrich) 至得到的混合物中。在攪拌 5 小時候，蒐集沉澱物。將產物利用真空烘箱 (Thermo Scientific Precision 6500, Thermo Fisher Scientific Waltham, MA USA) 在 60°C/2 torr 下乾燥至隔天，以得到白色粉末 (6.25 g, 產率 82.4%)，作為期望的產物 CLC-4.1。¹H-NMR (D₂O): δ 1.63 (m, 4H), 1.77 (s, 3H), 2.72 (t, 2H), 3.65 (t, 2H), 6.51 (t, 6H), 6.76 (t, 6H)。

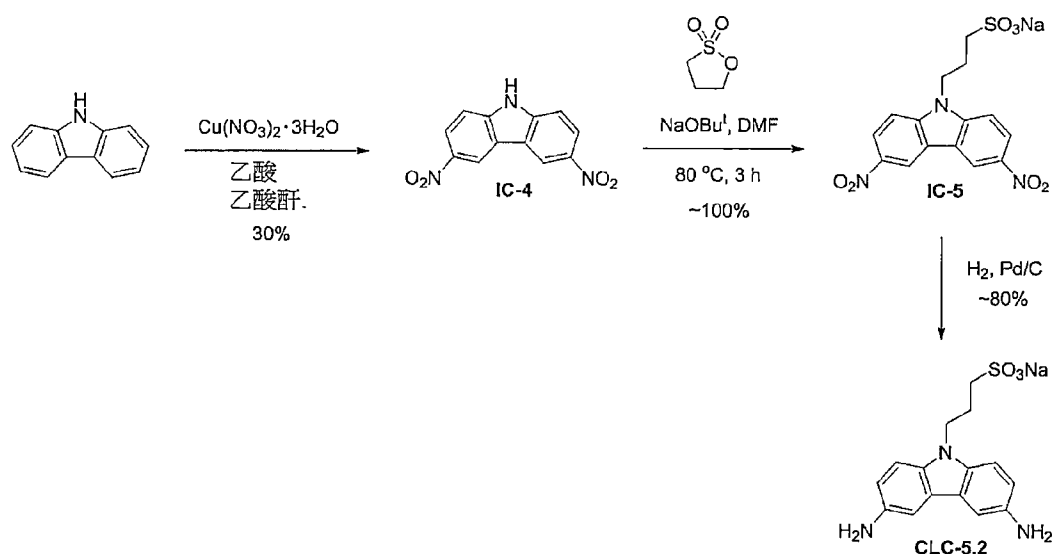
【0137】 實例 1.1.5：交聯劑化合物 CLC-5.1 的合成



【0138】 將對苯二胺 (5.4 g, 50 mmol) (Aldrich) 及對氟硝基苯 (1-fluoro-4-nitrobenzene) (5.3 mL, 50 mmol) (Aldrich) 溶於二甲基亞砜 (dimethylsulfoxide) (75 mL, Aldrich), 並加入碳酸鉀 (potassium carbonate) (13.8 g, 100 mmol, Aldrich)。接著, 在氮氣環境下 (Airgas) 以 90 °C 油浴加熱反應混合物並攪拌至隔天。冷卻反應混合物至室溫, 並將其緩慢地流入 DI 水 (250 mL) 中, 並同時進行攪拌, 攪拌直到固體沉澱物析出。接著, 過濾反應混合物, 以大量的 DI 水清洗得到的黑棕色固體。將粗製的產物藉由使用 20%~40% 溶於正己烷 (Aldrich) 中的乙酸乙酯沖提液的矽膠之快速管柱層析 (flash column chromatography) 純化, 以得到期望的中間化合物 (6.1 g, 53%), 作為 IC-3。

【0139】 IC-3 混合物, 在 30 psi 下於乙醇 (200 mL, Aldrich) 中的鈀碳催化劑 (palladium on carbon) (0.5 g, 5%, Aldrich) 氫化至隔天。在過濾掉催化劑後, 濃縮濾液, 並在二氯甲烷/正己烷中再沉澱, 以得到固體 (1.15g, 產率 66%), 作為期望的產物 CLC-5.1。以 LC-MS 確認產物: 200 [M+1]⁺。

【0140】 實例 1.1.6：交聯劑化合物 CLC-5.2 的合成



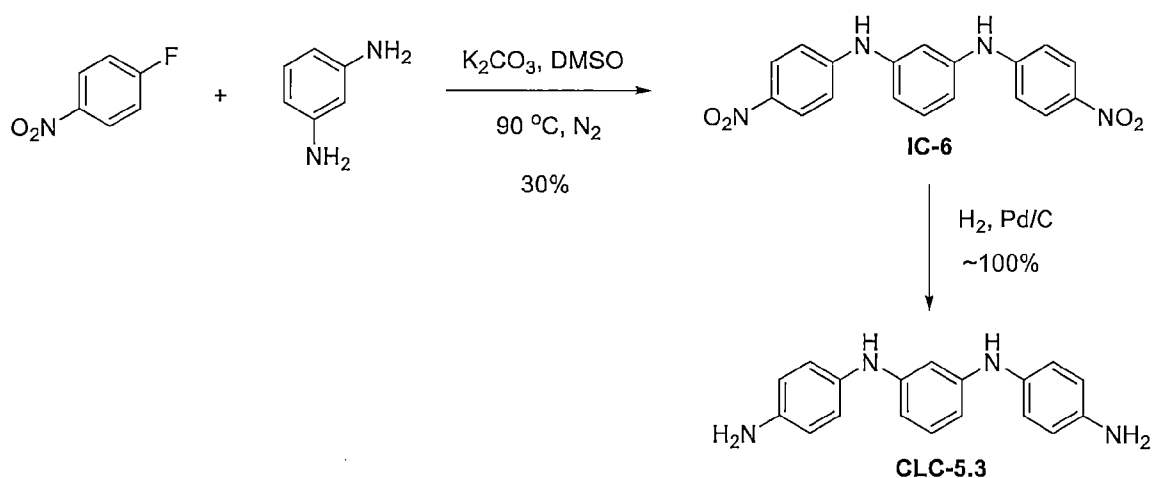
【0141】 在室溫下攪拌於乙酸/乙酸酐 (20 mL/30 mL, Aldrich) 中的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich) 懸浮液 1.5 小時。搭配冷水浴下在 15°C 下加入少部分的 9H-吡啶 (4.18 g, 25 mmol, Aldrich)。當持續攪拌時，混合物以 30 分鐘以上的時間回溫至室溫，並隨後在 90°C 加熱 30 分鐘。在冷卻至室溫後，將混合物倒入水 (250 mL) 中，過濾得到的沉澱物，以水清洗，並以真空烘箱 (Thermo Scientific Precision 6500, Thermo Fisher Scientific Waltham, MA USA) 在 $60^\circ\text{C}/2$ torr 乾燥。在丙酮 (Aldrich) 中回溶固體並載入矽膠 (Aldrich)，接著以使用正己烷/二氯甲烷 (3:2~1:3, Aldrich) 沖提液的快速管柱層析純化，以得到黃色固體 (1.9 g, 產率 30%)，作為期望的中間化合物 IC-4，其利用 LCMS 確認：256 [M-H]。

【0142】 在於無水 DMF (20 mL, Aldrich) 中的 IC-4 懸浮液加入叔丁醇鈉 (0.285 g, 3 mmol, Aldrich)，溶液立即轉為紅色。加入 1,3-丙烷磺內酯 (1,3-propanesultone) (0.44 g, 3.6 mmol，

Aldrich) 至得到的溶液中，並在 80°C 加熱溶液 2.5 小時。在冷卻至室溫後，將混合物倒入異丙醇 (300 mL, Aldrich) 以得到黃色沉澱物，將其過濾並乾燥，以得到期望的中間物 (1.05 g, 產率 90%)，作為 IC-5。以 LC-MS 確認 IC-5：401 $[M+1]^+$ 。

【0143】 IC-5 的混合物，在 30 psi 下於水/乙醇 (20 mL/100 mL, Aldrich) 中的鈀碳催化劑 (5%, 0.5 g, Aldrich) 氫化 5 小時。在過濾掉催化劑後，濃縮濾液至 5 mL，並倒入異丙醇 (50 mL, Aldrich)。倒入得到的懸浮液至乙醚 (diethyl ether) (200 mL, Aldrich)，以得到白色沉澱，其藉由過濾蒐集，並在空氣中乾燥，以得到產物 (0.8 g, 產率 92%)，作為 CLC-5.2。利用 LCMS 確認 CLC-5.2：318 $[M-H]$ 。

【0144】 實例 1.1.6：交聯劑化合物 CLC-5.3 的合成

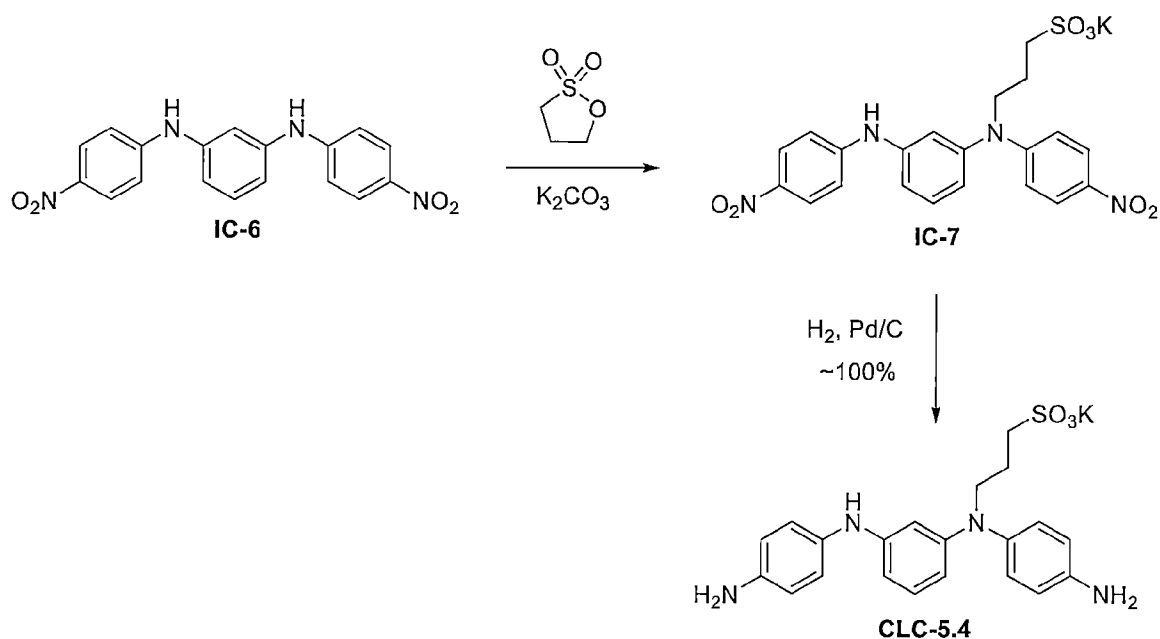


【0145】 加熱於無水二甲基亞砜 (DMSO) (80 mL, Aldrich) 中的對氟硝基苯 (10.6 mL, 100 mmol, Aldrich)、間苯二胺 (5.4 g, 50 mmol, Aldrich) 及碳酸鉀 (16.6 g, 120 mmol, Aldrich) 混合物至 105°C 持續 20 小時。將得到的混合物緩慢地倒入水 (250 mL) 中，並以二氯甲烷 (500 mL, Aldrich) 萃取。分離有機層，以鹽水清洗，以 Na_2SO_4 乾燥，過濾，

濃縮，並以使用二氯甲烷/正己烷 (1 : 10~3 : 2, Aldrich) 沖提液的快速管柱層析純化，以得到橘色固體 (4.8 g, 產率 27%)，作為期望的中間物 IC-6。

【0146】 IC-6 的懸浮液，在 30 psi 下於水/乙醇 (40 mL/80 mL, Aldrich) 中的鈀碳催化劑 (0.75g, 5%, Aldrich) 氫化 16 小時。在過濾掉催化劑後，濃縮濾液，倒入異丙醇 (100 mL, Aldrich) 中。藉由過濾蒐集形成的固體，並利用真空烘箱 (Thermo Scientific Precision 6500, Thermo Fisher) 在 60 °C/2 torr 真空乾燥，以得到產率 60% 的 1.0 g 的期望產物，作為 CLC-5.3。利用 LC-MS 確認 CLC-5.3 : 291 [M+1]⁺。

【0147】 實例 1.1.7：交聯劑化合物 CLC-5.4 的合成

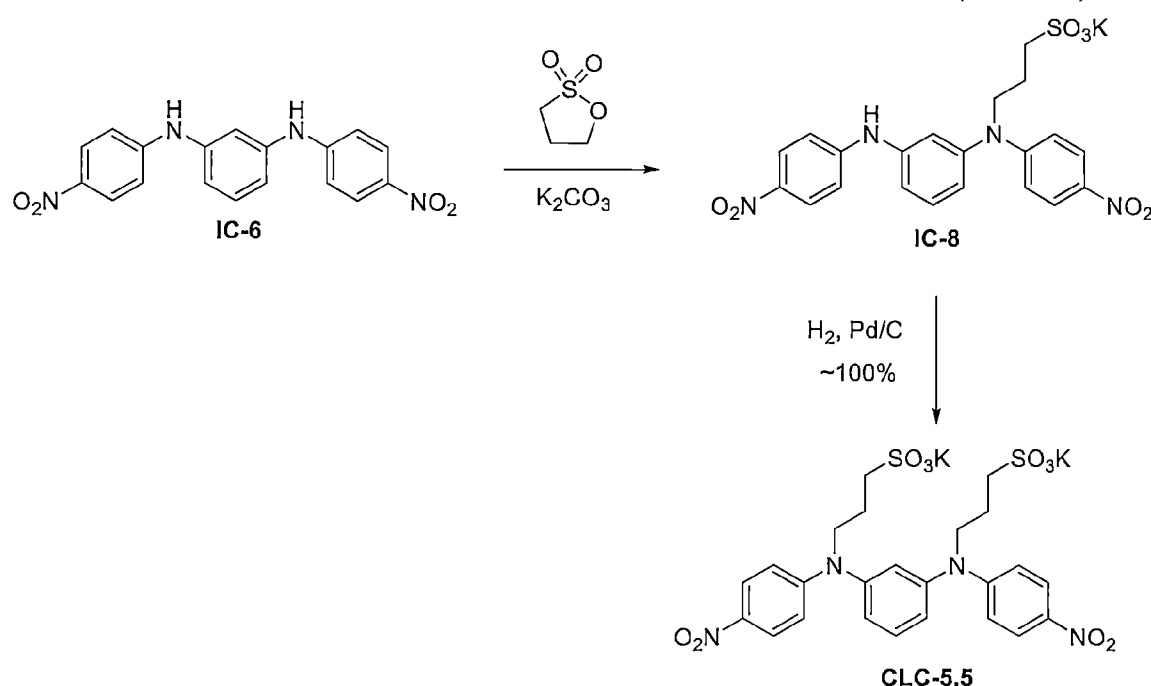


【0148】 加入 1,3-丙烷磺內酯 (0.732g, 6 mmol) (Aldrich) 至無水二甲基亞砜 (DMSO) (10 mL) (Aldrich) 中的 IC-6、K₂CO₃ (0.414 g, 3 mmol) (Aldrich) 混合物。接著，在 80°C 加熱混合物 2 天。在冷卻至室溫後，將混合物倒入異丙醇 (200 mL) (Aldrich) 中。過濾得到的橘色

沉澱物，並利用真空烘箱 (Thermo Scientific Precision 6500, Thermo Fisher) 在 60 °C/2 torr 乾燥 3 小時，以得到固體 (1.4 g, 96% yield)，作為期望的中間物 IC-7。

【0149】 IC-7 懸浮液，在 30 psi 下於水/乙醇 (40 mL/80 mL) (Aldrich) 中的鈀碳催化劑 (5%, 0.75g) (Aldrich) 氫化 16 小時。在過濾掉催化劑後，濃縮濾液，倒入異丙醇 (100 mL) (Aldrich) 中。藉由過濾蒐集形成的固體，並利用真空烘箱 (Thermo Scientific Precision 6500, Thermo Fisher) 在 60 °C/2 torr 真空乾燥，以得到產率 41% 的 0.5 g 期望產物，作為 CLC-5.4。利用 LC-MS 確認 CLC-5.4: 413 [M+1]⁺。

【0150】 實例 1.1.8: 交聯劑化合物 CLC-5.5 的合成 (預想的)

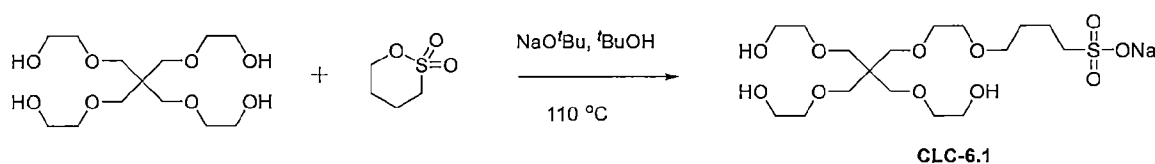


【0151】 加入 1,3-丙烷磺內酯 (1.464 g, 12 mmol, Aldrich) 至無水二甲基亞砜 (DMSO) (10 mL) (Aldrich) 中的 IC-6、K₂CO₃ (0.414 g, 3 mmol) (Aldrich) 混合物。接著，在 80°C 加熱混合物整體 2 天。在冷

卻至室溫後，將混合物倒入異丙醇 (200 mL) (Aldrich) 中。過濾得到的沉澱物，並利用真空烘箱 (Thermo Scientific Precision 6500, Thermo Fisher) 在 60 °C/2 torr 乾燥 3 小時，以得到固體作為期望的中間物 IC-8。

【0152】 IC-8 的懸浮液 (1.83 g)，在 30 psi 下於水/乙醇 (40 mL/80 mL, Aldrich) 中的鈀碳催化劑 (0.75g, 5%, Aldrich) 氫化 16 小時。在過濾掉催化劑後，濃縮濾液，倒入異丙醇 (100 mL, Aldrich) 中。藉由過濾蒐集形成的固體，並利用真空烘箱 (Thermo Scientific Precision 6500, Thermo Fisher) 在 60 °C/2 torr 真空乾燥，以得到期望的產物 CLC-5.5。

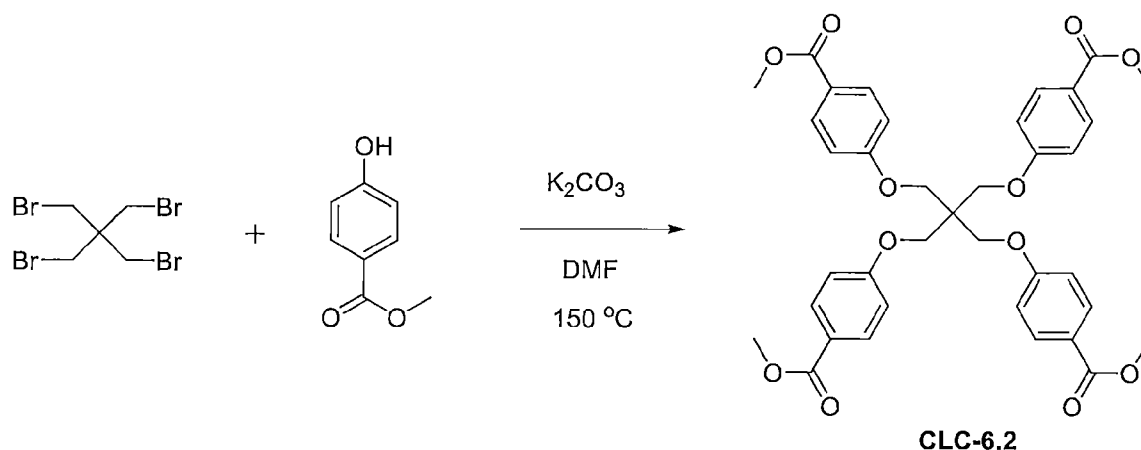
【0153】 實例 1.1.9：交聯劑化合物 CLC-6.1 的合成



【0154】 於攪拌下在室溫下加入乙氧化季戊四醇 (pentaerythritol ethoxylate) (7 g, 22.4 mmol, Aldrich 416150, $M_n = 270$ avg, $\frac{3}{4}$ EO/OH, Aldrich)、隨後加入叔丁醇鈉 (2.15 g, 22.4 mmol, Aldrich) 於叔丁醇中 (100mL, Aldrich)。在 110°C 加熱並攪拌混合物 70 分鐘。隨後，加入 1,4-丁磺酸內酯 (1,4-butanedisulfone) 至反應混合物，並攪拌得到的混合物至隔天。在 17 小時後，倒掉多餘的溶液。以正己烷 (Aldrich) 沉澱清洗沉澱物。將沉澱溶於甲醇 (125 mL, Aldrich)，並在 50°C 真空乾燥，得到黏稠且透明的蠟狀物，作為中間物 CLC-6.1 (8.77 g, 產率 73%)。
 $^1\text{H-NMR}$ (D_2O) : δ 1.7-1.8 (m, 4H), 2.90 (t, 2H), 3.3 (s, 8H), 及

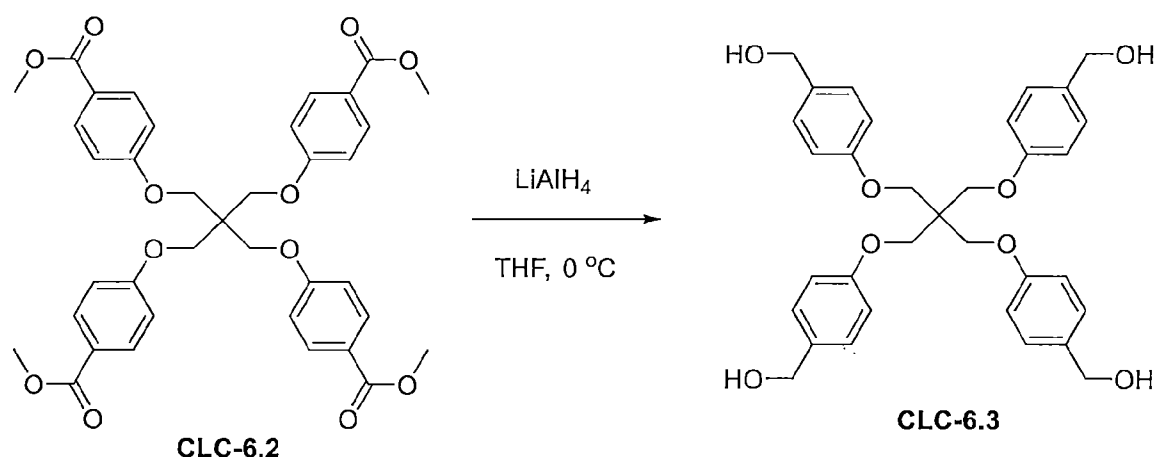
3.4-3.7 (m, 21H)。

【0155】 實例 1.1.10：交聯劑化合物 CLC-6.2 的合成



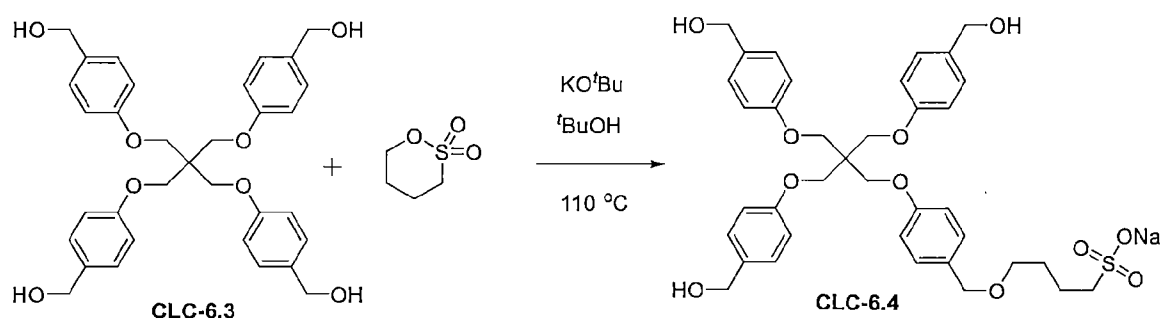
【0156】 於攪拌下在室溫加入乙醇-2-氯碳酸酯 (pentaerythritol tetrabromide) (6 g, 15.5 mmol, Aldrich)，隨後加入對羥基苯甲酸甲酯 (methyl 4-hydroxybenzoate) (9.42 g, 61.9 mmol, Aldrich)、其後加入碳酸鉀 (27.80 g, 201.5 mmol, Aldrich) 至二甲基甲醯胺 (N,N-dimethylformamide) (100 mL) (Aldrich) 中。加熱得到的混合物至 150°C 持續到隔天。在約 22 小時後，將反應冷卻至室溫，並將反應混合物倒入 DI 水 (1000 mL) 中，以乙酸乙酯 (800 mL, Aldrich) 萃取。分離有機層並藉由旋轉蒸發器在真空下濃縮。透過以正己烷及乙酸乙酯的梯度沖提液管柱層析純化得到的殘留物，得到白色粉末，作為期望的產物 CLC-6.2 (7.19 g, 69% yield)。¹H-NMR (TCE ???): δ 3.8 (s, 12H), 4.4 (s, 8H), 6.9 (d, 8H), 及 7.9 (d, 8H)。

【0157】 實例 1.1.11：交聯劑化合物 CLC-6.3 的合成



【0158】 加入 CLC-6.3 (6.5 g, 9.7 mmol) 至在 0 °C 冰浴中冷卻的 50 mL 無水四氫呋喃 (tetrahydrofuran)。滴入冷卻至 0 °C 的 LiAlH_4 (1M 於乙醚中, 58 mL, 58.2 mmol, Aldrich)。接著, 使反應溶液回溫至室溫並攪拌 4 小時。倒入反應混合物至冷水 (1000 mL) 中並以 HCl (1M, Aldrich) 中和。隨後, 以乙酸乙酯 (800 mL, Aldrich) 萃取溶液, 將複數層分離, 並濃縮有機層。利用以乙酸乙酯及甲醇作為沖提液的管柱層析純化粗產物, 得到白色粉末, 作為期望的產物 CLC-6.3 (3.44 g, 63.5% yield)。 $^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6): δ 4.25 (s, 8H), 4.39 (s, 8H), 5.04 (s, 4H), 6.91 (d, 8H), 7.21 (d, 8H)。

【0159】 實例 1.1.11：交聯劑化合物 CLC-6.4 的合成



【0160】 於攪拌下加入 CLC-6.3, 隨後加入叔丁醇鈉 (566 mg, 5.89 mmol, Aldrich) 至叔丁醇 (60 mL, Aldrich) 中。在 110 °C 加入混合物

40 分鐘。接著，1,4-丁磺酸內酯 (0.60 mL, 5.89 mmol, Aldrich)，加入額外的叔丁醇 (75 mL, Aldrich) 及二甲基甲醯胺 (20 mL, Aldrich) 至反應混合物。在攪拌 24 小時後，藉由加入正己烷 (400 mL, Aldrich) 沉澱出產物。攪拌得到的混合物 15 分鐘並過濾。將蒐集的固體加入正己烷 (100 mL, Aldrich)。再攪拌 15 分，再一次藉由過濾蒐集沉澱物。接著，加入蒐集的固體至正己烷 (100 mL, Aldrich) 及異丙醇 (30 mL, Aldrich) 的混合物。攪拌 15 分鐘後，過濾沉澱物並利用真空烘箱 (Thermo Scientific Precision 6500, Thermo Fisher Scientific Waltham, MA USA) 在 60°C、2 torr 下乾燥 4 小時，得到白色粉末，作為期望的產物 CLC-6.4 (3.25 g, 產率 76.8%)。¹H-NMR (DMSO-d₆): δ 1.56 (m, 4H), 2.50 (m, 2H), 4.25-4.38 (m, 16H), 5.06 (s, 2H), 6.93 (d, 8H), 及 7.20 (d, 8H)。

【0161】 實例 2.1.1：膜的製備-支架的預處理

【0162】 製備支架：購入多孔基材以作為多種來源及材料的多孔支架，如 PET (Hydranautics, San Diego, CA, USA)、PET2 (Hydranautics)、及聚醯胺 (尼龍) (0.1 μm 孔, Aldrich)。對應表 1 及表 2 所示的實施例，將選定的基材裁至直徑 7.6 cm。在該些實施例中，基材與含有 PVA 的層物理性連接，基材係以 PVA 預處理。除非另有表示，否則其他所有實施例中的基材皆以多巴胺預處理。

【0163】 PVA 基材的預處理：將直徑 7.6 cm 的基材浸入 0.05 wt% 的 PVA (Aldrich) 之 DI 水溶液。接著，於烘箱 (DX400, Yamato Scientific Co.Ltd., Tokyo, Japan) 內在 65°C 乾燥基材，以得到經預處理的基材。

【0164】多巴胺基材的預處理：將直徑 7.6 cm 的基材浸入多巴胺水溶液 (pH 8.5 的 2 g/L 多巴胺 (Aldrich) 及 1.3 g/L 三羥甲基氨基甲烷鹼緩衝液 (Trizma base buffer) (Aldrich))。多巴胺在基材上聚合以形成聚多巴胺 (polydopamine)。接著，於烘箱 (DX400, Yamato Scientific Co.Ltd., Tokyo, Japan) 內在 65°C 乾燥經聚多巴胺塗覆的基材，以得到經預處理的基材。

表 1：不具 SiO₂ 奈米粒子層或脫鹽層的膜之實施例

實施例	交聯劑	交聯劑對 GO 的質量比	基材材料	施行方法/預處理	塗覆厚度 (nm 或 μm)	固化	
						溫度 (°C)	時間 (min)
MD-1.2.11.1.1	CLC-1	83:16	PET	過濾/ PT:PVA	200	90	30
MD-1.1.21.1.1	CLC-2.1	1:1	尼龍 0.1 μm 孔	過濾/ PT:多巴胺	20	80	30
MD-1.1.21.1.2	CLC-2.1	3:1	尼龍 0.1 μm 孔	過濾/ PT:多巴胺	20	80	30
MD-1.1.21.1.3	CLC-2.1	7:1	尼龍 0.1 μm 孔	過濾/ PT:多巴胺	20	80	30
MD-1.1.22.1.1	CLC-2.2	3:1	尼龍 0.1 μm 孔	過濾/ PT:多巴胺	20	80	30
MD-1.1.22.1.2	CLC-2.2	7:1	尼龍 0.1 μm 孔	過濾/ PT:多巴胺	20	80	30
MD-1.1.31.1.1	CLC-3.1	3:1	尼龍 0.1 μm 孔	過濾/ PT:多巴胺	20	80	30
MD-1.1.31.1.2	CLC-3.1	7:1	尼龍 0.1 μm 孔	過濾/ PT:多巴胺	20	80	30
MD-1.1.31.1.3	CLC-3.1	15:1	尼龍 0.1 μm 孔	過濾/ PT:多巴胺	20	80	30
MD-1.2.31.1.1 (Prop.)	CLC-3.1	3:1	尼龍 0.1 μm 孔	浸泡塗覆/ PT:多巴胺	20	80	30
MD-1.1.32.1.1 (Prop.)	CLC-3.2	3:1	尼龍 0.1 μm 孔	過濾/ PT:多巴胺	20	80	30
MD-1.1.32.1.2 (Prop.)	CLC-3.2	7:1	尼龍 0.1 μm 孔	過濾/ PT:多巴胺	20	80	30
MD-1.1.32.1.3 (Prop.)	CLC-3.2	15:1	尼龍 0.1 μm 孔	過濾/ PT:多巴胺	20	80	30
MD-1.2.32.1.4 (Prop.)	CLC-3.2	3:1	尼龍 0.1 μm 孔	浸泡塗覆/ PT:多巴胺	20	80	30
MD-1.1.41.1.1	CLC-4.1	3:1	尼龍 0.1 μm 孔	過濾/ PT:多巴胺	20	80	30

實施例	交聯劑	交聯劑對 GO 的質 量比	基材材料	施行方法/預處理	塗覆厚度 (nm 或 μm)	固化	
						溫度 ($^{\circ}\text{C}$)	時間 (min)
MD-1.1.41.1.2	CLC-4.1	7:1	尼龍 0.1 μm 孔	過濾/ PT:多巴胺	20	80	30
MD-1.1.41.1.3	CLC-4.1	15:1	尼龍 0.1 μm 孔	過濾/ PT:多巴胺	20	80	30
MD-1.2.41.1.1 (Prop.)	CLC-4.1	3:1	尼龍 0.1 μm 孔	浸泡塗覆/ PT:多巴胺	20	80	30
MD-1.1.51.1.1	CLC-5.1	1:1	尼龍 0.1 μm 孔	過濾/ PT:多巴胺	20	80	30
MD-1.1.51.1.2	CLC-5.1	3:1	尼龍 0.1 μm 孔	過濾/ PT:多巴胺	20	80	30
MD-1.1.51.1.3	CLC-5.1	5:1	尼龍 0.1 μm 孔	過濾/ PT:多巴胺	20	80	30
MD-1.2.51.1.1 (Prop.)	CLC-5.1	3:1	尼龍 0.1 μm 孔	浸泡塗覆/ PT:多巴胺	20	80	30
MD-1.1.52.1.1 (Prop.)	CLC-5.2	3:1	尼龍 0.1 μm 孔	過濾/ PT:多巴胺	20	80	30
MD-1.1.53.1.1 (Prop.)	CLC-5.3	3:1	尼龍 0.1 μm 孔	過濾/ PT:多巴胺	20	80	30
MD-1.1.54.1.1 (Prop.)	CLC-5.4	3:1	尼龍 0.1 μm 孔	過濾/ PT:多巴胺	20	80	30
MD-1.1.61.1.1 (Prop.)	CLC-6.1	3:1	尼龍 0.1 μm 孔	過濾/ PT:多巴胺	20	80	30
MD-1.1.63.1.1 (Prop.)	CLC-6.3	3:1	尼龍 0.1 μm 孔	過濾/ PT:多巴胺	20	80	30
MD-1.1.64.1.1 (Prop.)	CLC-6.4	3:1	尼龍 0.1 μm 孔	過濾/ PT:多巴胺	20	80	30
備註： [1] 編號表示如下：MD-J、K、LL、M、N J = 1 – 無脫鹽層/無 SiO₂ 奈米粒子層、2 – 無脫鹽層/具 SiO₂ 奈米粒子層、3 – 具脫鹽層/無 SiO₂ 奈米粒子層、4 – 具脫鹽層/具 SiO₂ 奈米粒子層； K = 1 – 混合物過濾方法、2 – 混合物薄膜/浸泡方法、3 – 逐層堆疊 (layer by layer) 方法； LL = 11 – CLC-1 (PVA)、21 – CLC-2.1、22 – CLC-2.2、31 – CLC-3.1、32 – CLC-3.2、41 – CLC-4.1、51 – CLC-5.1、52 – CLC-5.2、53 – CLC-5.3、54 – CLC-5.4、55 – CLC-5.5、61 – CLC-6.1、62 – CLC-6.2、63 – CLC-6.3、64 – CLC-6.4； M = 1 – 無保護塗層、2 – 具保護塗層； N = 目錄中之裝置#。 [2] 所有的 PP 及 PVA/PP 基材皆大約 30 μm 厚；而尼龍基材可為約 65~125 μm 厚。 [3] (Prop.) – 代表預想的實例。 [4] 無添加物。							

表 2：具 SiO₂ 奈米粒子層或但不具脫鹽層的膜之實施例

實施例	交聯劑	交聯劑 對 GO 的 質量比	基材材 料	PVA 對 Si- 奈米粒子的 質量比	施行方法/ 預處理	塗覆厚度 (nm 或 μm)	固化	
							溫度 ($^{\circ}\text{C}$)	時間 (min)
MD-2.2.11.1.1 (Prop.)	CLC-1	83:16	PET	3:1	薄膜塗覆/ PT:PVA	200	90	30
MD-2.1.21.1.1 (Prop.)	CLC-2.1	3:1	PET	3:1	過濾/ PT:多巴胺	200	80	30
MD-2.1.22.1.1 (Prop.)	CLC-2.2	3:1	PET	3:1	過濾/ PT:多巴胺	200	80	30
MD-2.1.31.1.1 (Prop.)	CLC-3.1	3:1	PET	3:1	過濾/ PT:多巴胺	200	80	30
MD-2.1.32.1.1 (Prop.)	CLC-3.2	3:1	PET	3:1	過濾/ PT:多巴胺	200	80	30
MD-2.1.41.1.1	CLC-4.1	3:1	PET	3:1	過濾/ PT:多巴胺	150	80	30
MD-2.1.41.1.2	CLC-4.1	3:1	PET	3:1	過濾/ PT:多巴胺	200	80	30
MD-2.1.41.1.3	CLC-4.1	3:1	PET	3:1	過濾/ PT:多巴胺	250	80	30
MD-2.1.51.1.1 (Prop.)	CLC-5.1	3:1	PET	3:1	過濾/ PT:多巴胺	200	80	30
MD-2.1.52.1.1 (Prop.)	CLC-5.2	3:1	PET	3:1	過濾/ PT:多巴胺	200	80	30
MD-2.1.53.1.1 (Prop.)	CLC-5.3	3:1	PET	3:1	過濾/ PT:多巴胺	200	80	30
MD-2.1.54.1.1 (Prop.)	CLC-5.4	3:1	PET	3:1	過濾/ PT:多巴胺	200	80	30
MD-2.1.61.1.1 (Prop.)	CLC-6.1	3:1	PET	3:1	過濾/ PT:多巴胺	200	80	30
MD-2.1.63.1.1 (Prop.)	CLC-6.3	3:1	PET	3:1	過濾/ PT:多巴胺	200	80	30
MD-2.1.64.1.1 (Prop.)	CLC-6.4	3:1	PET	3:1	過濾/ PT:多巴胺	200	80	30

備註：

[1] 編號表示如下：MD-J、K、LL、M、N；

J = 1 – 無脫鹽層/無 Si-奈米粒子層、2 – 無脫鹽層/具 Si-奈米粒子層、3 – 具脫鹽層/無 Si-奈米粒子層、4 – 具脫鹽層/具 Si-奈米粒子層

K = 1 – 混合物過濾方法、2 – 混合物薄膜塗覆方法、3 – 逐層堆疊方法；

LL = 11 – CLC-1 (PVA)、21 – CLC-2.1、22 – CLC-2.2、31 – CLC-3.1、32 – CLC-3.2、41 – CLC-4.1、51 – CLC-5.1、52 – CLC-5.2、53 – CLC-5.3、54 – CLC-5.4、55 – CLC-5.5、61 – CLC-6.1、62 – CLC-6.2、63 – CLC-6.3、64 – CLC-6.4；

M = 1 – 無保護塗層、2 – 具保護塗層；

N = 目錄中之裝置#。

[2] 所有的 PP 及 PVA/PP 基材皆大約 30 μm 厚；而尼龍基材可為約 65~125 μm 厚。

[3] (Prop.) – 代表預想的實例。

【0165】 實例 2.1.2：膜的製備-交聯的 GO 塗覆混合物之製備

【0166】 製作交聯的 GO 塗覆混合物的步驟係依使用的交聯劑而定。除 PVA 以外的所有的交聯劑在固化前皆有靜置的步驟。

【0167】 GO-PVA 塗覆混合物的製備：藉由將適量的 PVA (Aldrich) 溶於 DI 水中以製備 10 mL 的 PVA 溶液 (2.5 wt%) (CLC-1)。接著，將適以達到表 1 中的質量比的量之 GO-1 (1 mL) 的溶液及 PVA-1 於 10 mL 的 DI 水中結合並超音波震盪 6 分鐘，以確保其均勻混合，以得到交聯的 GO 塗覆溶液。

【0168】 非 PVA 交聯劑之 GO 塗覆混合物的製備：首先，以 DI 水稀釋 GO 分散體 GC-1 以得到 0.1 wt% 的 GO 水溶液。第二，藉由將適量的交聯劑 (如 CLC-2.1、CLC-2.2 等) 溶於 DI 水中，以得到 0.1 wt% 的交聯劑水溶液。對 CLC-2.1 及 CLC2.2 而言，購入間苯二胺 (MPD) (Aldrich) 及 3,5-二氨基苯甲酸 (3,5-diaminobenzoic acid) (DABA) (Aldrich) 兩者。接著藉由混合適以達到表 1 中所示的 1：1 的重量比之量的 0.1 wt% CLC-2.1 及 0.1 wt% GO，以得到用於實施例的塗覆混合物。接著靜置得到的溶液 3 小時，或通常直到 GO 及胺預反應。此過程提供了交聯的 GO 塗覆溶液。其他表 1 中非 PVA 交聯劑的 GO 塗覆混合物係藉由類似的方法製備。

【0169】 實例 2.1.3：膜的製備-交聯的矽氧奈米粒子塗覆混合物之製備

【0170】 藉由將適量的 PVA (CLC-1) (Aldrich) 溶於 DI 水，以製備 10 mL 的 PVA 溶液 (2.5 wt%) PVA-1。類似地，藉由將適量的 SiO₂

(5~15 nm, Aldrich) 溶於 DI 水中，以製備 10 mL 的矽奈米粒子溶液 (2.5 wt%)。接著，結合適量的 GO-1 (1 mL) 及 PVA-1 的溶液以達到如表 2 所示的質量比 16 : 83，且進一步與 10 mL 的 DI 水結合，並以超音波震盪 6 分鐘以確保其均勻混合，以得到交聯的 SiO_2 奈米粒子塗覆溶液。表 2 所示的其他交聯的矽奈米粒子塗覆混合物矽藉由類似的方法製備。

【0171】 實例 2.1.1：膜的製備流程 1 – 不具交聯的 SiO_2 奈米粒子層或脫鹽層的膜

【0172】 透過過濾之交聯的 GO 混合物的塗覆：對於表 1 中所示塗覆方法為過濾的實施例，交聯的 GO 塗覆溶液係透過經預處理的基材在重力下過濾，以此透過基材將溶液吸取，以於支架上沉積期望厚度的塗覆層。接著將得到的膜置於如表 1 所述的特定溫度的烘箱 (DX400, Yamato Scientific) 中持續如表 1 所述的特定時間，以促進交聯。此過程產生不具交聯的 SiO_2 奈米粒子層的膜，若否，則產生不具脫鹽層的膜。

【0173】 透過浸泡塗覆之交聯的 GO 混合物的塗覆：對於表 1 所示塗覆方法為浸泡塗覆的實施例，經預處理的基材可藉由於塗覆混合物中浸泡塗覆基材以被包覆於交聯的 GO 塗覆混合物中。下一步，基材可在 DI 水中完全地潤洗以移除任何多餘的粒子。可重複預定循環次數的此浸泡基材於塗覆混合物且接續以 DI 水潤洗的過程，以製備期望層數或厚度的塗覆層。接著可將得到的膜置於如表 2 所述的特定溫度烘箱 (DX400, Yamato Scientific) 中持續如表 2 所述的特定時間，以促進交聯。此過程可得到不具交聯的 SiO_2 奈米粒子層的膜，若否，則得到不具脫鹽層的膜。

實例 2.1.2：膜的製備流程 2 – 具交聯的 SiO_2 奈米粒子層但不具脫鹽層的膜

【0174】 透過過濾之交聯的 SiO_2 混合物的塗覆：對於表 2 所示的實施例，交聯的 SiO_2 奈米粒子塗覆溶液係透過經預處理的基材在重力下過濾，以此透過基材將溶液吸取，以於支架上沉積期望厚度的塗覆層。接著將得到的膜置於烘箱 (DX400, Yamato Scientific) 中在 90°C 持續 30 分鐘，以促進交聯。此過程產生經交聯的 SiO_2 奈米粒子層塗覆的基材。

【0175】 透過過濾之交聯的 GO 混合物的塗覆：對於表 2 所示的實施例，交聯的 GO 塗覆混合物係透過上述經塗覆的基材在重力下過濾，以此透過基材將溶液吸取，以於支架上沉積期望厚度的塗覆層。接著可將得到的膜置於如表 2 所述的特定溫度烘箱 (DX400, Yamato Scientific) 中持續如表 2 所述的特定時間，以促進交聯。此過程可得到經 GO 塗覆的交聯的 SiO_2 奈米粒子層的膜，但不具脫鹽層。

【0176】 實例 2.2.1：對膜的脫鹽層附加

【0177】 為提升膜的脫鹽能力，選定的實施例如表 3 中該些不具 SiO_2 奈米粒子層或表 4 中該些具有 SiO_2 奈米粒子層者，係額外地以聚醯胺脫鹽層塗覆。藉由以水稀釋適量的 MPD (Aldrich) 以製備 3.0 wt% MPD 溶液。透過異構烷烴 (isoparaffin) 溶劑 (Isopar E & G, Exxon Mobil Chemical, Houston TX, USA) 稀釋適量的均苯三甲醯氯 (Aldrich) 以製備 0.14 vol% 的均苯三甲醯氯溶液。接著將經 GO-MPD 塗覆的膜依基材的種類浸泡至 3.0 wt% MPD (Aldrich) 水溶液約 10 秒~約 10 分鐘，並移除。殘留於膜上的多餘溶液藉由風乾移除。接著，將膜浸泡於 0.14

vol%均苯三甲醯氯溶液約 10 秒並移除。將得到的組件於 120°C在烘箱 (DX400, Yamato Scientific) 乾燥 3 分鐘。此過程得到具有脫鹽層的膜。

表 3：不具 SiO₂ 奈米粒子層但具脫鹽層的膜之實施例

實施例	交聯劑	交聯劑對 GO 的質 量比	基材材料	添加物	塗覆方法/ 預處理	塗覆厚度 (nm 或 μm)	固化	
							溫度 (°C)	時間 (min)
MD-3.1.31.1.1	CLC-3.1	3:1	尼龍 0.1 μm 孔	N/A	過濾/ PT:多巴胺	20	80	30
MD-3.1.31.1.2	CLC-3.1	7:1	尼龍 0.1 μm 孔	N/A	過濾/ PT:多巴胺	20	80	30
MD-3.1.32.1.1 (Prop.)	CLC-3.2	3:1	尼龍 0.1 μm 孔	N/A	過濾/ PT:多巴胺	20	80	30
MD-3.1.32.1.2 (Prop.)	CLC-3.2	7:1	尼龍 0.1 μm 孔	N/A	過濾/ PT:多巴胺	20	80	30
MD-3.1.41.1.1	CLC-4.1	3:1	尼龍 0.1 μm 孔	N/A	過濾/ PT:多巴胺	20	80	30
MD-3.1.41.1.2	CLC-4.1	7:1	尼龍 0.1 μm 孔	N/A	過濾/ PT:多巴胺	20	80	30
MD-3.1.51.1.1 (Prop.)	CLC-5.1	3:1	尼龍 0.1 μm 孔	N/A	過濾/ PT:多巴胺	20	80	30
MD-3.1.52.1.1 (Prop.)	CLC-5.2	3:1	尼龍 0.1 μm 孔	N/A	過濾/ PT:多巴胺	20	80	30
MD-3.1.53.1.1 (Prop.)	CLC-5.3	3:1	尼龍 0.1 μm 孔	N/A	過濾/ PT:多巴胺	20	80	30
MD-3.1.54.1.1 (Prop.)	CLC-5.4	3:1	尼龍 0.1 μm 孔	N/A	過濾/ PT:多巴胺	20	80	30
MD-3.1.61.1.1 (Prop.)	CLC-6.1	3:1	尼龍 0.1 μm 孔	N/A	過濾/ PT:多巴胺	20	80	30
MD-3.1.63.1.1 (Prop.)	CLC-6.3	3:1	尼龍 0.1 μm 孔	N/A	過濾/ PT:多巴胺	20	80	30
MD-3.1.64.1.1 (Prop.)	CLC-6.4	3:1	尼龍 0.1 μm 孔	N/A	過濾/ PT:多巴胺	20	80	30

備註：

[1] 編號表示如下：MD-J、K、LL、M、N；

J = 1 – 無脫鹽層/無 SiO₂-奈米粒子層、2 – 無脫鹽層/具 SiO₂-奈米粒子層、3 – 具脫鹽層/無 SiO₂-奈米粒子層、4 – 具脫鹽層/具 SiO₂-奈米粒子層；

實施例	交聯劑	交聯劑對 GO 的質 量比	基材材料	添加物	塗覆方法/ 預處理	塗覆厚度 (nm 或 μm)	固化	
							溫度 ($^{\circ}\text{C}$)	時間 (min)
K = 1 – 混合物過濾方法、2 – 混合物薄膜/浸泡塗覆方法、3 – 逐層堆疊方法； LL = 31 – CLC-3.1、32 – CLC-3.2、41 – CLC-4.1、51 – CLC-5.1、52 – CLC-5.2、53 – CLC-5.3、54 – CLC-5.4、55 – CLC-5.5、61 – CLC-6.1、62 – CLC-6.2、63 – CLC-6.3、 64 – CLC-6.4； M = 1 – 無保護塗層、2 – 具保護塗層； N = 目錄中之裝置#。								
[2] 所有的 PP 及 PVA/PP 基材皆大約 30 μm 厚；而尼龍基材可為約 65~125 μm 厚。								
[3] (Prop.) – 代表預想的實例。								

表 4：具 SiO₂ 奈米粒子層且具脫鹽層的膜之實施例

實施例	交聯劑	交聯劑 對 GO 的質量 比	基材材料	PVA 對 SiO ₂ -奈米 粒子的質 量比	保護層中的 水溶液質量 百分比	塗覆方法/ 預處理	塗覆厚度 (nm 或 μm)	固化	
								溫度 ($^{\circ}\text{C}$)	時間 (min)
MD- 2.2.11.1.1 (Prop.)	CLC-1	83:16	PET	3:1	—	薄膜塗覆/ PT:PVA	200	90	30
MD- 2.1.21.1.1 (Prop.)	CLC-2.1	3:1	尼龍 0.1 μm 孔	3:1	—	過濾/ PT:多巴胺	200	80	30
MD- 2.1.22.1.1 (Prop.)	CLC-2.2	3:1	尼龍 0.1 μm 孔	3:1	—	過濾/ PT:多巴胺	200	80	30
MD- 2.1.31.1.1 (Prop.)	CLC-3.1	3:1	尼龍 0.1 μm 孔	3:1	—	過濾/ PT:多巴胺	200	80	30
MD- 4.1.32.1.1 (Prop.)	CLC-3.2	3:1	Nylon 0.1 μm 孔	3:1	—	過濾/ PT:多巴胺	200	80	30
MD- 4.1.41.1.1	CLC-4.1	3:1	尼龍 0.1 μm 孔	3:1	—	過濾/ PT:多巴胺	200	80	30
MD- 4.1.41.2.1	CLC-4.1	3:1	尼龍 0.1 μm 孔	3:1	1.5 wt% PVA	過濾/ PT:多巴胺	150	80	30
MD- 4.1.41.2.2	CLC-4.1	3:1	尼龍 0.1 μm 孔	3:1	2.5 wt% PVA	過濾/ PT:多巴胺	250	80	30
MD- 4.1.41.2.3	CLC-4.1	3:1	尼龍 0.1 μm 孔	3:1	5 wt% PVA	過濾/ PT:多巴胺	150	80	30
MD- 4.1.41.2.4	CLC-4.1	3:1	尼龍 0.1 μm 孔	3:1	5 wt% PVA	過濾/ PT:多巴胺	200	80	30
MD- 4.1.41.2.5	CLC-4.1	3:1	尼龍 0.1 μm 孔	3:1	5 wt% PVA	過濾/ PT:多巴胺	250	80	30
MD- 4.1.51.1.1 (Prop.)	CLC-5.1	3:1	尼龍 0.1 μm 孔	3:1	—	過濾/ PT:多巴胺	200	80	30

實施例	交聯劑	交聯劑對 GO 的質量比	基材材料	PVA 對 SiO ₂ -奈米粒子的質量比	保護層中的水溶液質量百分比	塗覆方法/預處理	塗覆厚度 (nm 或 μm)	固化	
								溫度 (°C)	時間 (min)
MD-4.1.52.1.1 (Prop.)	CLC-5.2	3:1	尼龍 0.1 μm 孔	3:1	—	過濾/ PT:多巴胺	200	80	30
MD-4.1.53.1.1 (Prop.)	CLC-5.3	3:1	尼龍 0.1 μm 孔	3:1	—	過濾/ PT:多巴胺	200	80	30
MD-4.1.54.1.1 (Prop.)	CLC-5.4	3:1	尼龍 0.1 μm 孔	3:1	—	過濾/ PT:多巴胺	200	80	30
MD-4.1.61.1.1 (Prop.)	CLC-6.1	3:1	尼龍 0.1 μm 孔	3:1	—	過濾/ PT:多巴胺	200	80	30
MD-4.1.63.1.1 (Prop.)	CLC-6.3	3:1	尼龍 0.1 μm 孔	3:1	—	過濾/ PT:多巴胺	200	80	30
MD-4.1.64.1.1 (Prop.)	CLC-6.4	3:1	尼龍 0.1 μm 孔	3:1	—	過濾/ PT:多巴胺	200	80	30
備註：									
[1] 編號表示如下：MD-J、K、LL、M、N； J = 1 – 無脫鹽層/無 SiO ₂ -奈米粒子層、2 – 無脫鹽層/具 SiO ₂ -奈米粒子層、3 – 脫鹽層/無 SiO ₂ -奈米粒子層、4 – 具脫鹽層/具 SiO ₂ -奈米粒子層； K = 1 – 混合物過濾方法、2 – 混合物薄膜/浸泡塗覆方法、3 – 逐層堆疊方法； LL = 11 – CLC-1 (PVA)、21 – CLC-2.1、22 – CLC-2.2、31 – CLC-3.1、32 – CLC-3.2、41 – CLC-4.1、51 – CLC-5.1、52 – CLC-5.2、53 – CLC-5.3、54 – CLC-5.4、55 – CLC-5.5、61 – CLC-6.1、62 – CLC-6.2、63 – CLC-6.3、64 – CLC-6.4； M = 1 – 無保護塗層、2 – 具保護塗層； N = 目錄中之裝置#。									
[2] 所有的 PP 及 PVA/PP 基材皆大約 30 μm 厚；而尼龍基材可為約 65~125 μm 厚。									
[3] (Prop.) – 代表預想的實例。									

【0178】 實例 2.2.2：具有保護塗層的膜的製備

【0179】 選定的膜係藉以如表 4 所示的保護塗層塗覆。對 MD-4.1.41.2.1 而言，藉由於 90°C 下在 1 L 的 DI 水中攪拌 15 g 的 PVA (Aldrich) 20 分鐘直至所有顆粒溶解，以製備 1.5 wt% 的 PVA 溶液。接著冷卻溶液至室溫。將基材浸泡於溶液中 10 分鐘並移除。殘留在膜上的多餘溶液藉由拭紙移除。將得到的組件於 90°C 在烘箱 (DX400, Yamato

Scientific) 乾燥 30 分鐘。藉此，得到具有保護塗層的膜。表 4 中其他選定的膜係藉由類似的方法搭配不同濃度的 PVA 塗覆。

【0180】 比較例 2.1.1：比較用膜 (CMDs) 的製備

【0181】 比較用膜 (CMDs) 如表 5 所示的 CMD-1.1 及 CMD-1.2 係分別藉由聚砜膜 (PSF) (Sterlitech Corporation, Kent, WA, USA) 及聚丙烯 (polypropylene) (PP) 過濾膜 (Celgard LLC, Charlotte, North Carolina, USA) 的標準基材成分製備。對 CMD-1.3 而言，藉由將 PP 過濾膜浸泡於 PVA/水溶液 (Aldrich) 10 分鐘並於 90°C 在烘箱 (DX400, Yamato Scientific) 乾燥約 30 分鐘以製備 PVA/PP 膜。

【0182】 如表 5 所示之比較用膜 CMD-2.1.1 至 CMD-2.2.2 亦皆使用類似前述用於不具 SiO₂ 奈米粒子層的實例 2.1.1 至實例 2.2.1 的方法製備，其差異於表 5 中概述。

表 5：比較用膜

膜	方法	交聯劑	交聯劑對 GO 的質量比	基材材料	塗覆厚度 (nm 或 μm)
CMD-1.1	n/a	—	—	PSF	—
CMD-1.2	n/a	—	—	拉伸的 PP	—
CMD-1.3	n/a	—	—	拉伸的 PP/PVA	n/a
CMD-2.1.1	過濾	EDA	1:1	尼龍 0.1 μm 孔	20
CMD-2.1.2	過濾	EDA	3:1	尼龍 0.1 μm 孔	20
CMD-2.1.3	過濾	EDA	7:1	尼龍 0.1 μm 孔	20
CMD-2.2.1	過濾	PPD	3:1	尼龍 0.1 μm 孔	20
CMD-2.2.2	過濾	PPD	7:1	尼龍 0.1 μm 孔	20
Notes: [1] 所有的 PP 及 PVA/PP 基材皆大約 30 μm 厚；而尼龍基材可為約 65~125 μm 厚。 [2] 所有比較例皆具有 GO 及一比較用交聯劑(例如，乙二胺[ethylenediamine [EDA]] 或對苯二胺[PPD])，其中複合物係於 80°C 在烘箱(DX400, Yamato Scientific) 乾燥 30 分鐘，以促進進一步交聯。					

【0183】 比較例 3.1：膜的定性

【0184】 XPS 分析：膜 MD-1.1.31.1.1 及 MD-1.1.41.1.1 係藉由 X 射線光電子光譜法(XPS)分析以測定原子含量(%)的相對分布。XPS 的操作流程與習知方法類似。XPS 分析係呈現於表 6，其顯示 GO-MPD 膜中的氮原子相對於 GO 膜(作為參考例)是增加的，其係由 GO-MPD 膜中的 MPD 交聯劑中的胺基團的交聯所造成。

表 6：GO 及經交聯的 GO 膜的分析結果

實例	Na	C	N	O	S	Cl
GO (參考)	—	65.2	—	34.0	0.8	—
GO-CLC-3.1	—	68.8	1.1	29.9	0.2	—
GO-CLC 4.1	0.5	68.4	1.0	29.8	0.3	—

【0185】 比較例 4.1：選定的膜的效能測試

【0186】 機械強度測試：塗覆於各種多孔基材上的 GO 基膜是被期望具有非常高的水通量的，或者至少比的上廣泛應用於現有的逆滲透膜的多孔聚砒基材。

【0187】 為測試機械強度，可藉由將膜置入與圖 10 所示之實驗室用設備類似者以進行測試。當被固定於測試設備中，可在 50 psi 的表壓力(gauge pressure)下使膜暴露於未處理流體。可在不同時間區間紀錄流過膜的水通量。例如，在可能的情形下，水通量可在 15 分鐘、60 分鐘、120 分鐘、180 分鐘等時間紀錄。

【0188】 由蒐集的數據得知，GO-PVA 基膜可在提供足夠的通量時承受逆滲透壓。

【0189】 脫水特性 – 水蒸氣通透性測試：測試膜的水蒸氣通透性。對於氣體洩漏，選用氮氣以模擬空氣，。

【0190】 測試裝置範例的剖面圖係於表 11 中所示。測試裝置包含橫流測試槽(cross-flow test cell)(CF016A, Sterlitech), 當加上膜時, 在膜的兩邊形成兩個氣室(plenum), 其具有各自的入口和出口。將膜置於 45 mm x 45 mm 的測試室中, 其夾在測試槽的兩半間, 以在殼體配合時形成兩個封閉的氣室, 各氣室僅透過膜流體性連接。接著, 選定入口和出口, 以使各氣室的流體流動處於逆流設置。在膜的第一側, 亦即潮濕側, 送入潮濕 N₂ 氣體至裝置中並離開, 伴隨有部分水蒸氣穿透膜的樣本。在第二側, 亦即乾燥側, 送入拂掠 (sweep) 或乾燥 N₂ 氣體至裝置中並排氣, 同時夾帶著來自膜的潮濕氣體。以濕度/溫度傳輸器(RHXL3SD, Omega Engineering, Inc., Stamford, CT, USA) 在三個位置測量濕度及溫度: 潮濕 N₂ 氣體側之輸入及輸出上、以及乾燥 N₂ 氣體側的輸出上。亦藉由兩個氣流感應器(FLR1204-D, Omega)測量潮濕側與乾燥側兩者的流速。此外, 藉由兩個數位壓力計(Media Gauge MGA-30-A-9V-R, SSI Technologies, Inc., Janesville, WI, USA)測量潮濕側與乾燥側兩者的氣壓。

【0191】 對於測量, 將選定的膜置於裝置中, 且潮濕側入口設定為約 80%~約 90%的相對溼度。乾燥側入口具有初始相對濕度 0%。潮濕氣體流的上游壓力係設定為 0.13 psi。乾燥氣體流上游壓力係設定為 0.03 psi。藉由儀器, 根據測量的溫度及濕度計算三個測量站(潮濕 N₂ 氣體側之輸入及輸出、以及乾燥 N₂ 氣體側的輸出)的水蒸氣壓及絕對溼度。接著, 藉由絕對溼度差異、流速、膜的暴露面積計算水蒸氣壓的傳輸率。最後, 藉由兩個氣室間的水蒸氣傳輸率及水蒸氣壓差異計算水蒸氣通透性。氮氣流速係衍生自乾燥 N₂ 輸出、潮濕 N₂ 輸入及水蒸氣傳輸率。

【0192】 脫水特性－氮氣氣體洩漏測試：測試膜的氣體洩漏。對於氣體洩漏，選用氮氣以模擬空氣。對於這些測試，使用與上述水蒸氣通透性測試相同的測試裝置，除了乾燥 N₂ 入口為關閉的，且乾燥 N₂ 出口係排氣至具有標準測試槽(20 cc to 6 LPM，Sensidyne)或低流量測試槽(1 cc/min to 250 cc/min，Sensidyne)的流量測量儀器(D800286 Gilibrator-2 Standard Air Flow Calibrator，Sensidyne，St. Petersburg，FL，USA)以測量流經膜的氣體洩漏，而非排至大氣中。對於 N₂ 流速為大約或小於 1 cc/min 者，使用具有範圍約 0.03 cc/min~約 5 cc/min 的 0.5 mL 手動氣泡流量計(#23771，Aldrich)，以測定洩漏率。

【0193】 對於測量，將選定的膜置於裝置內，且潮濕側入口係設定為約 80%~約 90%的相對濕度。乾燥側入口為關閉的，以使僅有洩漏過膜的氣體可前往流量測量儀器。潮濕氣體流的上游壓力係設定為 0.13 psi，且測量通過膜之 N₂ 洩漏情形。

表 7：各種膜的水蒸氣通透率測量

膜	塗覆厚度 (nm)	H ₂ O 蒸氣通 透率 (μg/m ² ·s·Pa)	N ₂ 氣體流速 (cc/min)
20 nm GO-CLC-3.1 @ 1:3 於尼龍 0.1 μm 孔 (MD-1.1.31.1.1)上	20 nm	46.2	—
20 nm GO-CLC-3.1 @ 1:7 於尼龍 0.1 μm 孔 (MD-1.1.31.1.2)上	20 nm	45.4	—
20 nm GO-CLC-3.1 @ 1:15 於尼龍 0.1 μm 孔 (MD-1.1.31.1.3)上	20 nm	43.3	—
20 nm GO-CLC-4.1 @ 1:3 於尼龍 0.1 μm 孔 (MD-1.1.41.1.1)上	20 nm	43.0	—
20 nm GO-CLC-4.1 @ 1:7 於尼龍 0.1 μm 孔 (MD-1.1.41.1.2)上	20 nm	42.3	—
20 nm GO-CLC-4.1 @ 1:15 於尼龍 0.1 μm 孔 (MD-1.1.41.1.3)上	20 nm	45.5	—

膜	塗覆厚度 (nm)	H ₂ O 蒸氣通 透率 (μg/m ² ·s·Pa)	N ₂ 氣體流速 (cc/min)
20 nm GO-CLC-5.1 @ 1:1 於尼龍 0.1 μm 孔 (MD-1.1.1.1.1)上	20 nm	37.5	—
20 nm GO-CLC-5.1 @ 1:3 於尼龍 0.1 μm 孔 (MD-1.1.1.1.2)上	20 nm	35.6	—
20 nm GO-CLC-5.1 @ 1:5 於尼龍 0.1 μm 孔 (MD-1.1.1.1.3)上	20 nm	38.3	—
拉伸的 PP (CMD-1.2)	n/a	55.1	75.29
拉伸的 PP/PVA (CMD-1.3)	n/a	51.8	90.00

【0194】 水通量及脫鹽測試：可觀察到，披覆於多孔基材的 GO 基膜的水通量非常高，可比的上廣泛應用於現有的逆滲透膜的多孔聚砜基材。

【0195】 為測試脫鹽能力，在與第 10 圖所示者類似之測試槽內測試逆滲透膜。為測試膜的脫鹽及保持足夠水通量的能力，使膜在 225 psi 下暴露於 1500 ppm 的 NaCl 溶液。在約 120 分鐘後，當膜達到穩定態，紀錄脫鹽作用及水通量。如表 8 所示，具有 20 nm 塗層厚度的膜相較於其比較用膜(CMD-2.2.1、CMD-2.1.3 及 CMD-2.2.2)分別顯示高 NaCl 脫鹽作用及良好的水通量，然而，具有 150 nm 或以上塗層厚度的膜具有低脫鹽作用，即便其大多維持良好的水通量，甚至部份具有更高的水通量，如 MD-4.1.41.1.1 及 MD-4.1.41.2.1。

表 8：選定的經聚醯胺塗覆的膜的效能

膜	1500 ppm NaCl 脫除 (%)	水通量 (GFD)
PA + 20 nm 經過濾的 3:1 GO-CLC-3.1 (MD-2.1.31.1.1)	96	9.0
PA + 20 nm 經過濾的 7:1 GO-CLC-3.1 (MD-2.1.31.1.2)	93	8.9
PA + 20 nm 經過濾的 3:1 GO-CLC-4.1 (MD-2.1.41.1.1)	97	8.0
PA + 20 nm 經過濾的 7:1 GO-CLC-4.1 (MD-2.1.41.1.2)	95	6.6

膜	1500 ppm NaCl 脫除 (%)	水通量 (GFD)
PA + 200 nm 經過濾的 3:1 GO-CLC-4.1 (MD-4.1.41.1.1)	11.2	63.0
PA + 150 nm 經過濾的 3:1 GO-CLC-4.1 w/ PVA/SiO ₂ 中間層 w/1.5 wt% PVA (MD-4.1.41.2.1)	9.5	129.0
PA + 250 nm 經過濾的 3:1 GO-CLC-4.1 w/ PVA/SiO ₂ 中間層 w/2.5 wt% PVA (MD-4.1.41.2.2)	13.9	3.4
PA + 150 nm 經過濾的 3:1 GO-CLC-4.1 w/ PVA/SiO ₂ 中間層 w/ 5 wt% PVA (MD-4.1.41.2.3)	11.5	13.0
PA + 200 nm 經過濾的 3:1 GO-CLC-4.1 w/ PVA/SiO ₂ 中間層 w/ 5 wt% PVA (MD-4.1.41.2.4)	14.9	9.6
PA + 250 nm 經過濾的 3:1 GO-CLC-4.1 w/ PVA/SiO ₂ 中間層 w/ 5 wt% PVA (MD-4.1.41.2.5)	40.2	0.6
PA + 20 nm 經過濾的 3:1 GO-PPD (CMD-2.2.1)	59	5.7
PA + 20 nm 經過濾的 7:1 GO-EDA (CMD-2.1.3)	81	2.5
PA + 20 nm 經過濾的 7:1 GO-PPD (CMD-2.2.2)	35	10.7
備註： [1] PA：聚醯胺塗層(脫鹽層)。 [2]槽測試條件：壓力：225 psi、溫度 25 °C、pH： 6.5 – 7.0、運行流量：1.5 L/min		

【0196】 除非另有指出，用於本文中表達原料量、特性的所有數字如分子量、反應條件等應被理解在所有情形下皆被修飾為「大約」。各數字參數至少應該根據報告的有效數字和通過應用普通舍入技巧進行解釋。據此，除非有相反指示，數字參數可根據期望特性進行修改以試圖達成，且因此其皆被認為是本揭露的一部分。最後，本文所示的實例僅用於示範，而非試圖用於限定本揭露的範圍。

【0197】 除非另有指示或內容明顯矛盾，本揭露中用於描述實施例的「一 (a)」、「一 (an)」、「該 (the)」等詞 (特別是以下請求項中的內

容)係被理解為涵蓋單數及複數。除非本文中另有指出或內容明顯矛盾，本文中描述的所有方法可以任何適合的順序進行。本文中提供的任何及所有的實例或示例性語言(例如「如(such as)」)係僅用於更佳地示例本揭露的實施例，而非試圖用於限制任何請求項的範圍。說明書內的任何語言不應被理解為本揭露實施例中的未載於請求項之必要元素。

【0198】 本文中揭露的可選元件或實施例的群組不應被理解為限制。各群組的成員可與本文中任何其他群組的成員或其他元素分別被引用、載於請求項或其組合。為了便利性和/或可專利性，一群組中的一個或多個成員可預期被包括在群組中或從群組中刪除。

【0199】 本文中描述了某些實施例，包括發明人已知用於實現實施例的最佳模式。當然地，該些被描述的實施例的變化將對閱讀過上述敘述之本領域具有通常知識者而言為顯而易見的。發明人期望本領域具有通常知識者可適當地運用該些變化，且發明人預期本揭露的實施例將透過本文中所描述以外之方法實施。據此，請求項包括適用法律允許的請求項中的所載標的所有修改和等效物。此外，除非本文中另有指示或內容明顯矛盾，任何上述元素的組合及任何其可能的變化皆被考慮。

【0200】 最後，本文中所揭露的實施例應被理解為請求項原理的示例說明。其他可被採用的修改係於請求項的範圍中。因此，作為示例而非限制，可選的實施例可根據本文的教示而採用。據此，請求項非精確地限制如圖所示及如文中所述的實施例。

【符號說明】

【0201】 100、200、300、400：膜

110：過濾層

113：交聯的 GO 層 (交聯 GO 層)

114：交聯的矽氧奈米粒子層

115：脫鹽層

120：支架

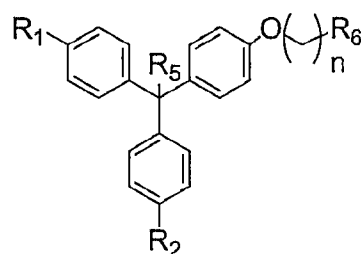
140：保護塗層

【發明申請專利範圍】

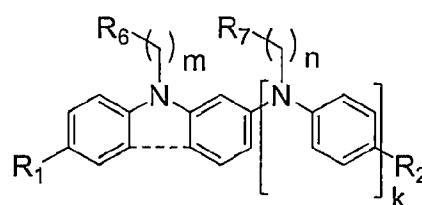
【請求項1】 一種透水膜，其包含：

一多孔支架；以及

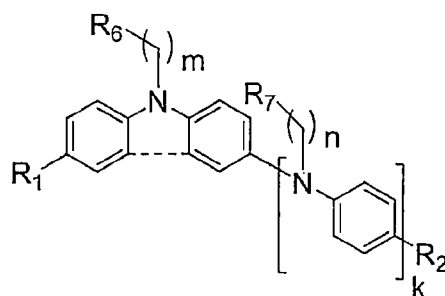
一複合物，其與該多孔支架流體性連接，包含交聯的一氧化石墨烯 (graphene oxide, GO) 複合物層，其中該 GO 複合物層係透過包含式 (2) 所示之化合物、式 (3A) 所示之化合物、式 (3B) 所示之化合物或其組合的一交聯劑所交聯：



式(2)



式(3A)

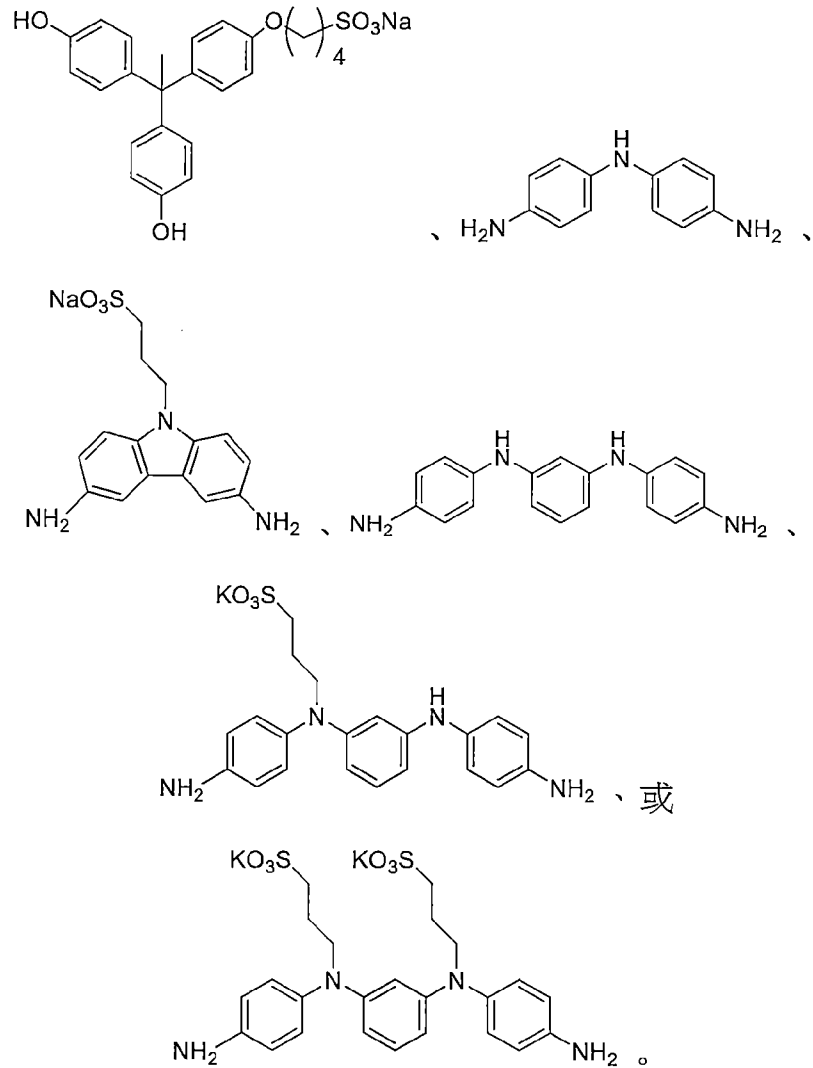


式(3B)

、或其鹽類；

其中，虛線表示一共價鍵存在或不存在； R_1 及 R_2 係獨立地為 NH_2 或 OH ； R_5 是 H 、 CH_3 或 C_2H_5 ； R_6 及 R_7 係獨立地為 H 、 CO_2H 或 SO_3H ； k 是 0 或 1； m 是 0、1、2、3、4、5、6、7、8、9 或 10；以及 n 是 0、1、2、3、4、5、6、7、8、9 或 10。

【請求項2】 如申請專利範圍第 1 項所述的膜，其中該交聯劑係為：



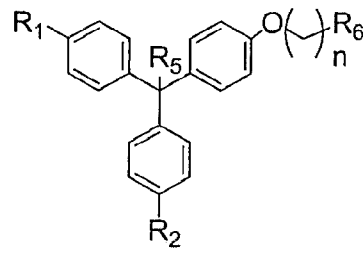
【請求項3】 一種透水膜，其包含：

一多孔支架；

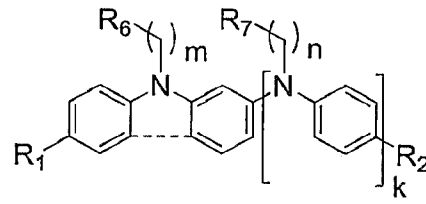
一中間層，其係與該多孔支架物理性連接，包含交聯的一矽氧(silica)奈米粒子及聚乙烯醇複合物；以及

交聯的一氧化石墨烯 (GO) 複合物層，其係與該中間層物理性連接；

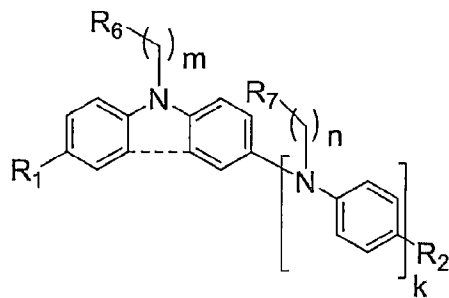
其中，該 GO 複合物層係藉由包含聚乙烯醇、式(2)所示之化合物、式(3A)所示之化合物、式(3B)所示之化合物、式(5)所示之化合物或其組合的一交聯劑所交聯：



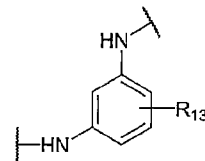
式(2)



式(3A)



式(3B)

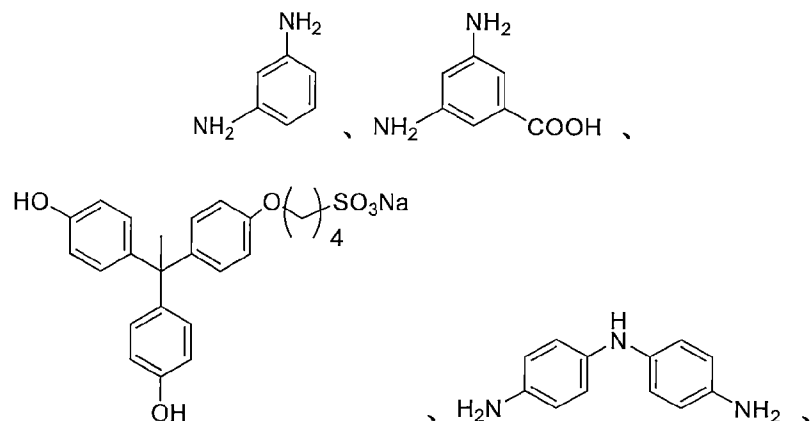


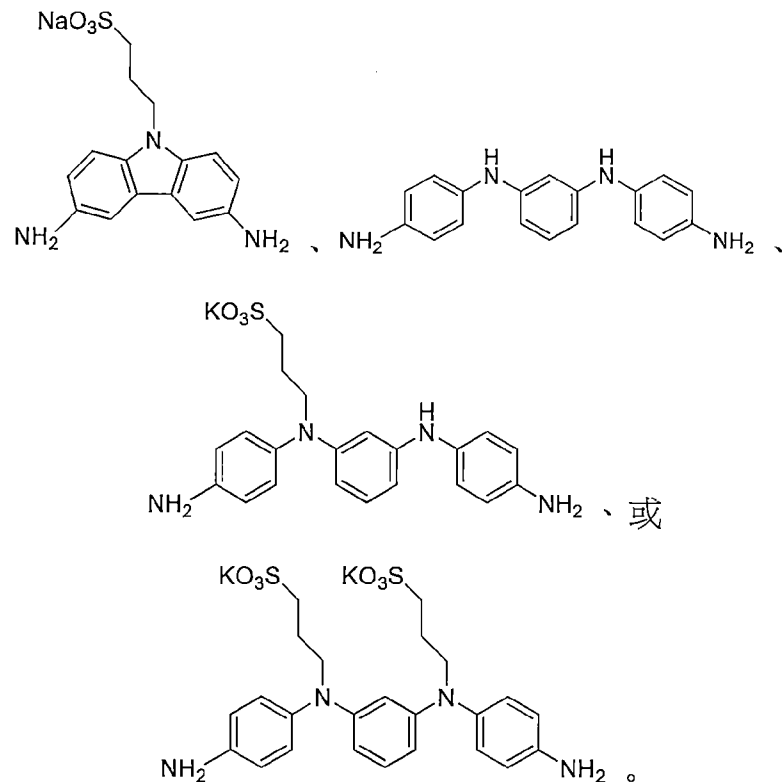
式(5)

、或其鹽類；

其中， R_1 及 R_2 係獨立地為 NH_2 或 OH ； R_5 是 H 、 CH_3 或 C_2H_5 ； R_6 及 R_7 係獨立地為 H 、 CO_2H 或 SO_3H ； R_{13} 是 H 或 CO_2H ； k 是 0 或 1； m 是 0、1、2、3、4、5、6、7、8、9 或 10；以及 n 是 0、1、2、3、4、5、6、7、8、9 或 10。

【請求項4】 如申請專利範圍第 3 項所述之透水膜，其中該交聯劑係為聚乙二醇 (CLC-1)、





【請求項5】 如申請專利範圍第 3 項所述之透水膜，其中該交聯劑包含聚乙二醇。

【請求項6】 如申請專利範圍第 3 項所述之透水膜，其中該交聯劑包含如式(5)所示之化合物。

【請求項7】 如申請專利範圍第 1 或 3 項所述之透水膜，其中該交聯劑包含如式(2)所示之化合物。

【請求項8】 如申請專利範圍第 1 或 3 項所述之透水膜，其中該交聯劑包含如式(3A) 或式(3B)所示之化合物。

【請求項9】 如申請專利範圍第 3 項所述之透水膜，其中在該中間層中，交聯的該矽氧奈米粒子及聚乙二醇複合物中的矽氧奈米粒子具有相較於該複合物重量的約 0.1 wt%至約 90 wt%；以及該矽氧奈米粒子的平均大小為約 5 奈米至約 1000 奈米。

【請求項10】 如申請專利範圍第 3 項所述之透水膜，其中該中間層進一步包含一添加物，其中該添加物包含一氯化物鹽、一硼酸鹽、或一經任選取代的對苯二甲酸 (terephthalic acid)。

【請求項11】 如申請專利範圍第 10 項所述之透水膜，其中該中間層中該氯化物鹽具有相較於該複合物重量的 0.0 wt%至約 1.5 wt%，且該氯化物鹽包含 LiCl 或 CaCl₂。

【請求項12】 如申請專利範圍第 10 項所述之透水膜，其中該中間層該硼酸鹽具有相較於該複合物重量的 0.0 wt%至約 20 wt%，且該硼酸鹽包含 K₂B₄O₇、Li₂B₄O₇或 Na₂B₄O₇。

【請求項13】 如申請專利範圍第 10 項所述之透水膜，其中該中間層中該經任選取代的對苯二甲酸具有相較於該複合物重量的 0.0 wt%至約 5.0 wt%，且該經任選取代的對苯二甲酸包含 2,5-二羥基對苯二甲酸(2,5-dihydroxyterephthalic acid)。

【請求項14】 如申請專利範圍第 1 或 3 項所述之透水膜，其中該多孔支架包含聚醯亞胺 (polyimide)、聚二氟亞乙烯 (polyvinylidene fluoride)、聚乙烯 (polyethylene)、聚對苯二甲酸乙二酯 (polyethylene terephthalate)、聚砜、或聚醚砜 (polyether sulfone)。

【請求項15】 如申請專利範圍第 1 或 3 項所述之透水膜，其進一步包含一脫鹽 (salt rejection) 層，其中該脫鹽層包含間苯二胺 (metaphenylenediamine) 與均苯三甲醯氯 (trimesoyl chloride) 反應製備而得的一聚醯胺。

【請求項16】 一種製備一透水膜的方法，其包含以下步驟：

(1) 將一經任選取代的氧化石墨烯及一交聯劑的一單一混合水溶液的一塗覆混合物靜置約 30 分鐘至約 12 小時，以製備塗覆混合物；

- (2) 塗覆該塗覆混合物於一基材；
- (3) 根據需求重複步驟(2)直至達到一期望厚度或一期望層數；
- (4) 在約 50°C至約 150°C，固化完成的該基材約 1 分鐘至約 5 小時。

【請求項17】 如申請專利範圍第 16 項所述之方法，其中，該塗覆混合物係透過刮刀塗覆、噴霧塗覆、浸泡塗覆、旋轉塗覆塗覆至該基材，或透過將該基材浸入該塗覆混合物並藉由施加跨越該基材之一負壓梯度將該塗覆混合物吸(drawing)入該基材，直至達到該期望厚度。

【請求項18】 如申請專利範圍第 16 或 17 項所述之方法，其中，在塗覆包含 GO 複合物的該塗覆混合物之前，該基材係事先以透過包含以下步驟之製程塗覆交聯的二氧化矽(SiO_2)奈米粒子複合物：

- (1) 塗覆聚乙烯醇及矽氧奈米粒子的一單一混合水溶液之塗覆混合物至該基材；
- (2) 根據需求重複步驟 (1) 直至達到一期望厚度或一期望層數；以及
- (3) 在約 90°C至約 150°C，將完成的該基材固化約 1 分鐘至約 5 小時。

【請求項19】 如申請專利範圍第 18 項所述之方法，其中該塗覆混合物進一步包含一添加物，其中該添加物包含 LiCl 、 CaCl_2 、硼酸鹽、一經任選取代的 2,5-二羥基對苯二甲酸或其組合。

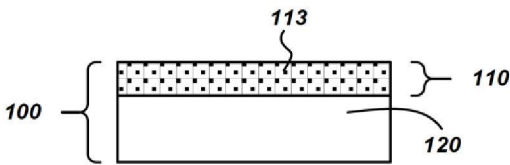
【請求項20】 如申請專利範圍第 16 項所述之方法，其進一步包含以一脫鹽層塗覆該透水膜，以及將完成的組件(assembly)在約 45°C至約 200°C固化約 5 分鐘到約 20 分鐘。

【請求項21】 一種脫水一未處理流體的方法，其包含使該未處理

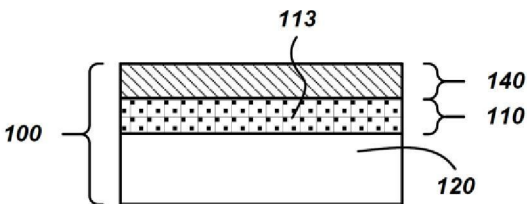
流體暴露於如申請專利範圍第 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14 或 15 項所述之透水膜。

【請求項22】 一種自未處理溶液移除溶質的方法，其包含使該未處理溶液暴露於如申請專利範圍第 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14 或 15 項所述之透水膜，以及使該未處理溶液通過該透水膜，其中使該未處理溶液通過該透水膜是藉由施加跨越該透水膜的一壓力梯度來達成。

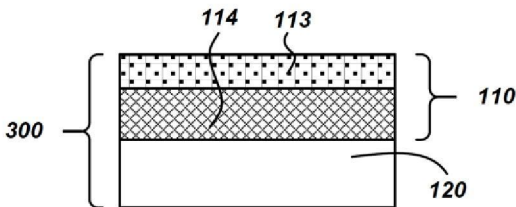
【發明圖式】



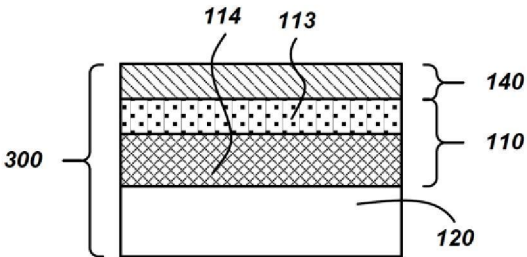
第 1 圖



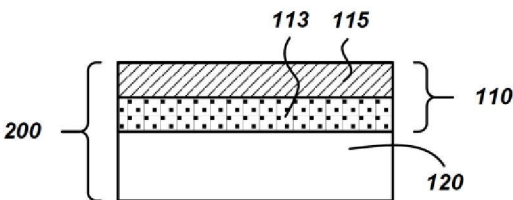
第 2 圖



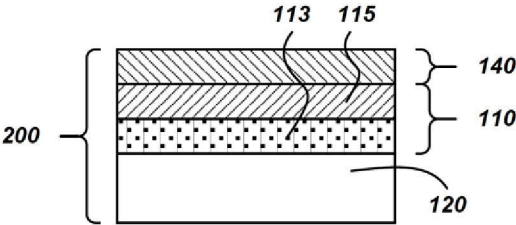
第 3 圖



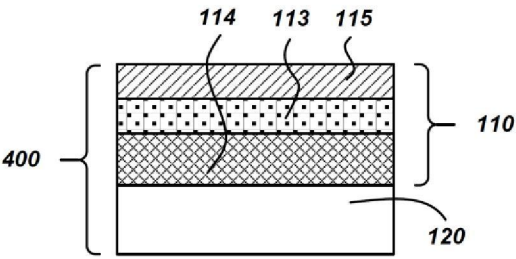
第 4 圖



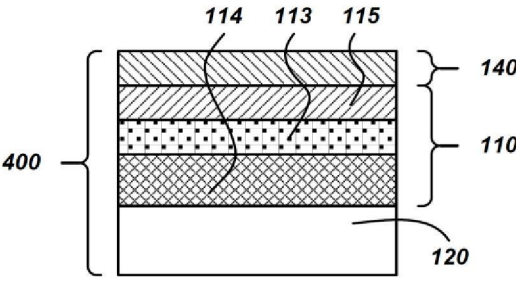
第 5 圖



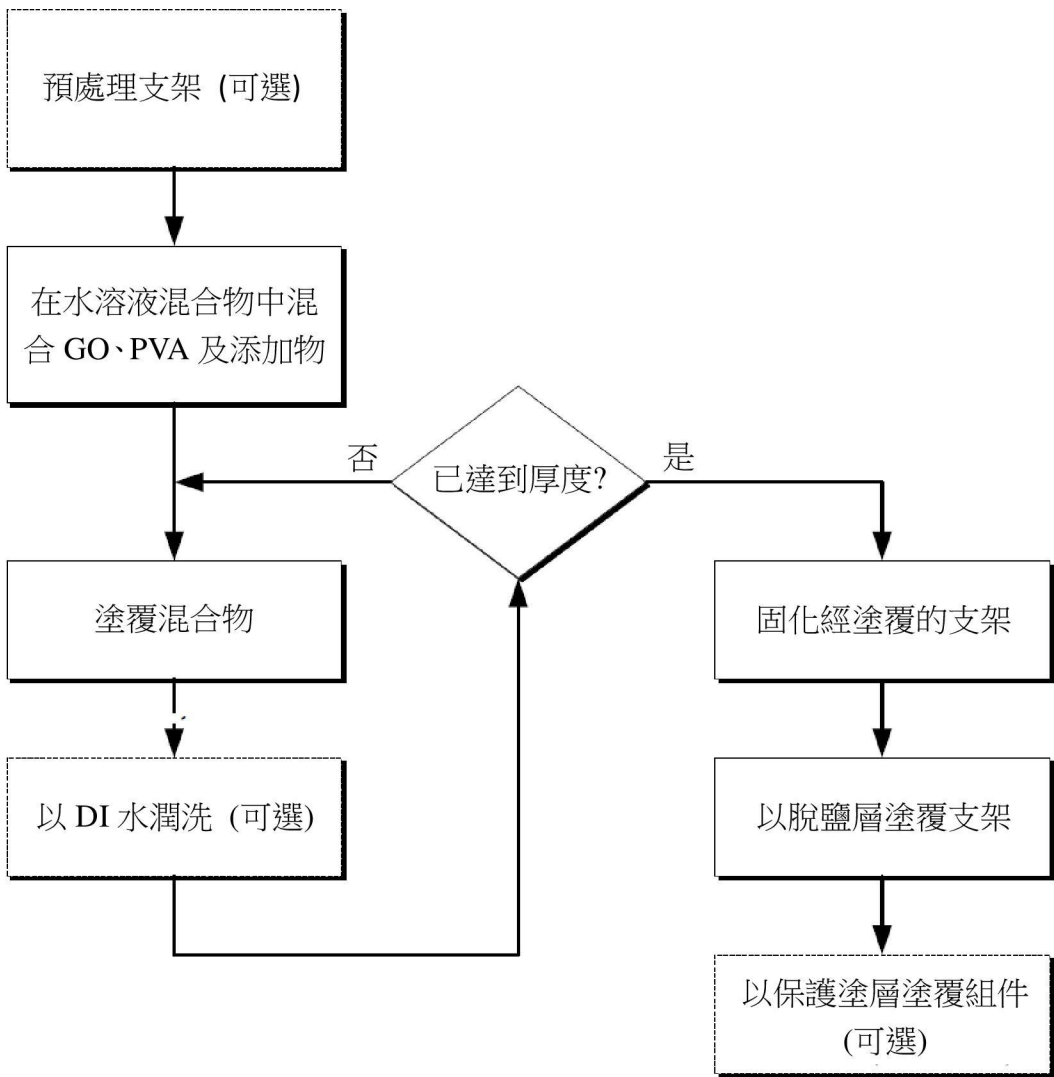
第 6 圖



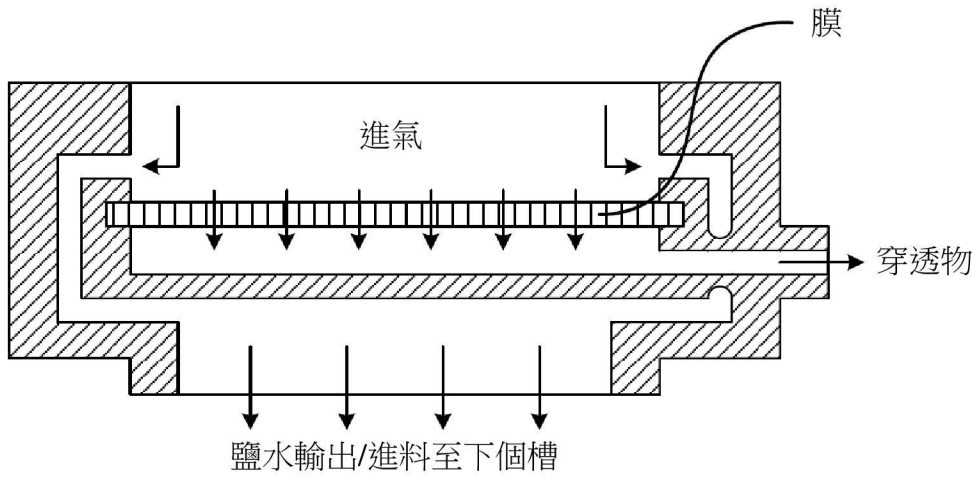
第 7 圖



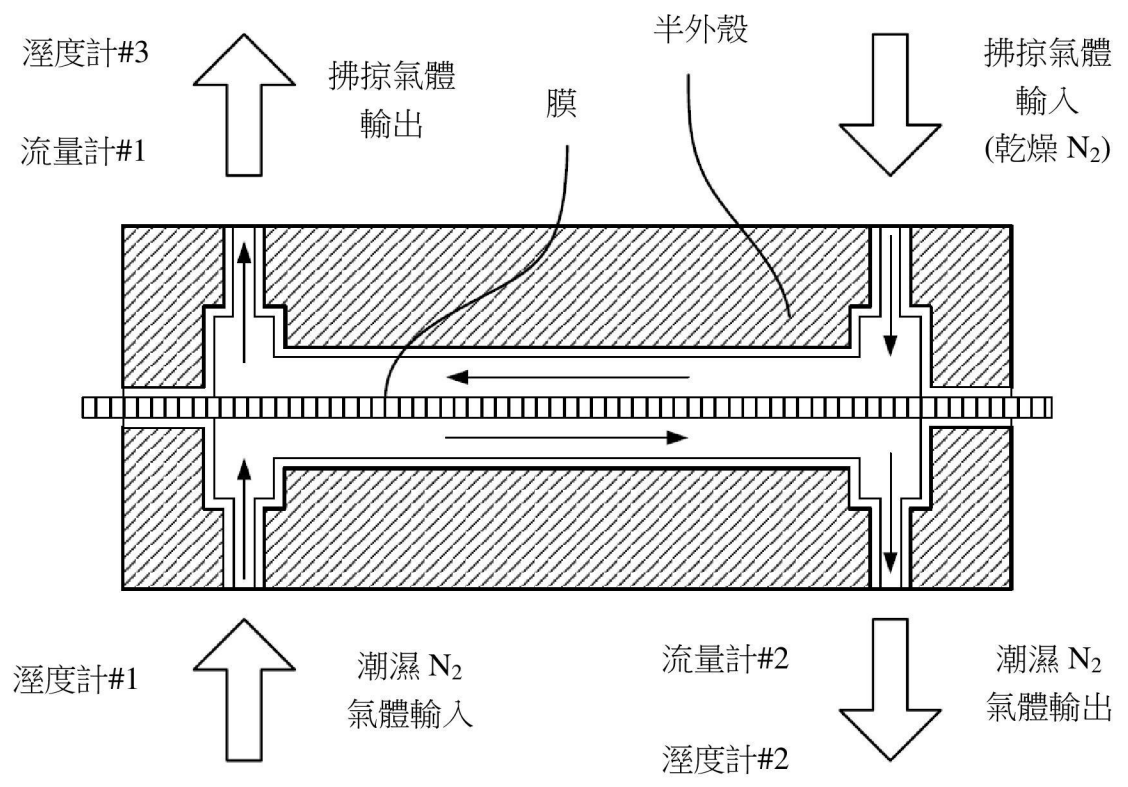
第 8 圖



第 9 圖



第 10 圖



第 11 圖