

離子交換膜的製造及電滲析法溶液脫鹽與濃縮

朱 秀 昌

(中國科學院化學研究所)

原 理

在電解質水溶液中插入電極，通以直流電後，電解質的陽離子趨向負極並在負極附近富集起來，同時在負極表面進行電解。陰離子則趨向正極附近富集起來，在正極表面進行電解。如果正負極間距離達足夠的遠時，就能發現在兩極間中央部分的溶液濃度較原來為低。很早以前就有人在上述電解池中插入石棉薄膜和素燒瓷片，將電解池隔成三個部分^[1](圖 1)，用來淨水，並有正式商品淨水裝置出現。這種方法實際上就是電解淨水法，石棉膜和瓷片的作用是阻礙離子向中央部分擴散而使中央部分的溶液保持於低濃度，但是石棉膜和瓷片對於陰陽離子的透過能力完全相同，因此在通電流時，一方面有一些離子從中央部分穿過膜而被除去，而同時也有一些離子從正負電極部分穿過膜而進入中央部分，如圖 1 所示。從脫鹽效率來看，電流效率極低，通常不會超過 20%，也就是說 80% 以上的電流消耗於離子的移動，欲使兩膜間溶液中鹽分完全除去是不可能的，並且欲使濃度較高的溶液(例如海水——含 3.2% 氯化鈉)脫去鹽分也是極困難的。以後就有人改進膜的性質^[2]，把具有

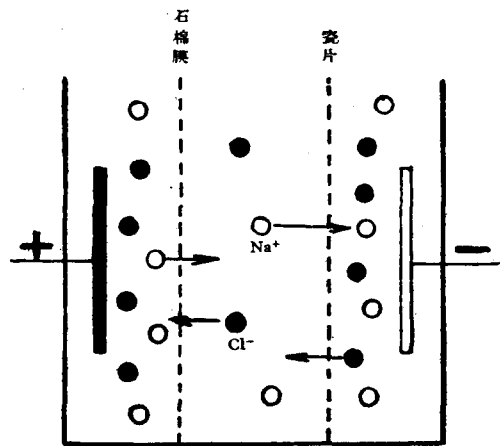


圖 1. 膜電解池

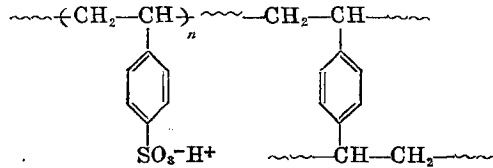
離子交換性能的天然物[例如：皮革、豬腸(含有碱性的氨基)，纖維素二甲酸，泡沸石(含酸基)等]和黏合劑(例如硝化棉膠)製成薄膜，這種膜由於其具有微弱的碱性和酸性因而其透過離子的性能稍具選擇性，就是碱性膜對於陽離子容易透過

而對於陰離子不易透過，碱性膜對於陰離子容易透過而對於陽離子不易透過。由於電流的通過有賴於離子的移動。離子負載電流多少是以該離子的電輸數(t_+ 及 t_-)來計量，酸性膜中陽離子的電輸數(t_+)較大，碱性膜中陰離子的電輸數(t_-)較大。一種理想的陰陽離子交換膜，離子在膜中的電輸數應該是：

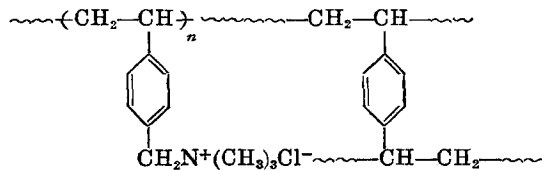
$$\begin{array}{lll} \text{在陽膜中} & t_+ = 1 & t_- = 0 \\ \text{在陰膜中} & t_+ = 0 & t_- = 1 \end{array}$$

用天然離子交換劑製成的膜遠遠不能滿足這種要求，在實驗室裏早已用這種稍具選擇性的膜去測定離子的活度。

最近幾年來，合成了多種性能優良的離子交換樹脂，用這些樹脂做成的離子交換膜的電化性能已接近了理想程度。目前認為最優良的強酸性陽離子交換樹脂是聚乙烯苯磺酸：



一種比較好的強碱性陰離子交換樹脂是聚乙烯苯季胺：



用這二種離子交換樹脂製成的薄膜，就具有極優良的離子選擇透過性。如圖 2 所示，在膜上的離子交換樹脂高分子的分子鏈間有足夠大的孔隙結構以容納離子的進出和透過。帶負電荷的磺酸根顯然在孔隙中構成了負電場，這電場完全可以容許帶正電荷的 Na^+ 進入和穿過孔隙，而由於同性相斥的原理，完全不容許帶負電荷的 Cl^- 進入和穿過孔隙。這就是陽離子膜對於陽離子的選擇透過性。陰離子膜對於陰離子的選擇透過性原因相同，在陰離子膜中季胺基在孔隙中構成正電場排斥 Na^+ 進入孔隙中去。在溶液中 Na^+ 和 Cl^- 的電輸數相差不太大，而在陽離子

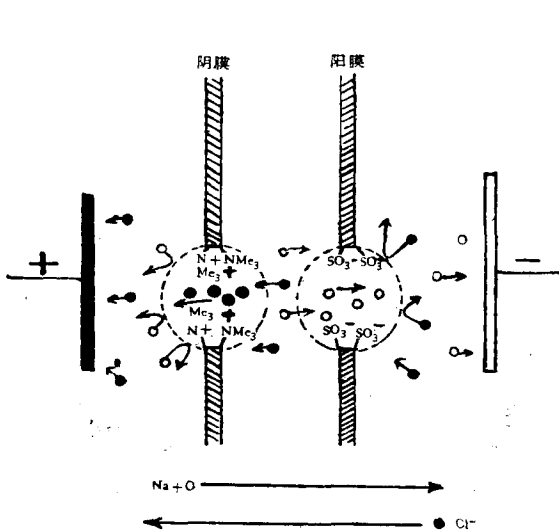


圖 2. 陽膜及陰膜的選擇離子透過性

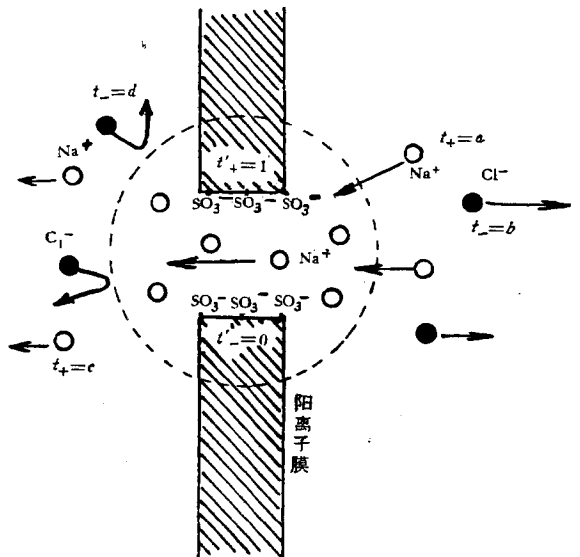


圖 3. 陽離子在陽膜及溶液中的電輸數

膜中通過的電流幾乎全部由 Na^+ 負載(t_+ 接近於 1)在陰離子膜中通過的電流幾乎全部由 Cl^- 負載(見圖 3), 用這樣高離子選擇透過性的膜做成電滲析池, 其脫鹽的電流效率接近 100%。

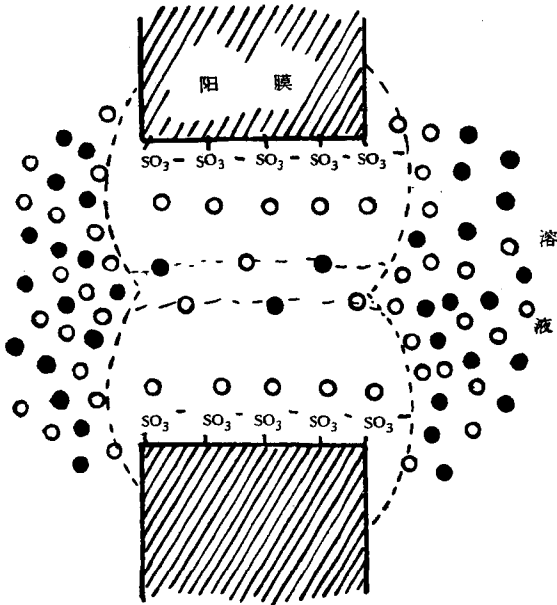


圖 4. 陽膜的 Donnan 吸着

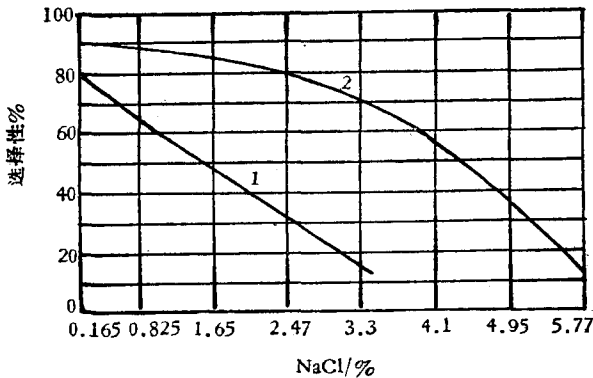


圖 5. 膜的選擇透過性和溶液濃度關係

住, 在右邊是陽膜的那一層, Na^+ 就穿過膜而出去, 因此在多層式的電滲析池中有一半層數是溶

但是實際上, 陽離子膜和陰離子膜由於要達到 Donnan 平衡, 多少也吸了一些陰離子和陽離子進去(圖 4)。當溶液的濃度很高時, 吸進去的與固定極性基同電荷的離子(即陽膜吸陰離子)就增加起來。於是陽離子在陽膜中的電輸數就降低, 電輸數表示膜的選擇透過性而同時衡量電流效率。圖 5 表示兩種不同的膜 (1 和 2) 在不同溶液濃度中的選擇透過性^[3], 曲線表明在高濃度時, 電流效率迅速下降, 膜 1 較膜 2 下降更快一些。欲消除膜的 Donnan 吸着, 從圖 4 的示意可以瞭解到, 增加膜中交換基團的密度能構成強大的電場足以排斥同電荷的離子闖入進來, 要滿足這一點要求就不僅需要在製造離子交換膜時所加入的離子交換樹脂的量達到最大的可能量而且還要求樹脂在膜內的分佈均勻。現在已有人製出一種可以使 10—15% NaCl 溶液脫鹽的離子交換膜。用聚乙烯苯磺酸和聚乙烯苯季胺製成膜在 3—3.5% NaCl 溶液濃度中 $t_+ + t_-$ 總在 1.8 左右, 已認為有實用的價值了。

用上述高選擇透過離子性的膜可以構成像圖 6 的多層式電滲析裝置, Cl^- 總是向左方的陽極移動, 在左邊是陽膜的那一層, 其中 Cl^- 就被擋住, 在左邊是陰膜的那一層中 Cl^- 就穿過膜而出去, Na^+ 總是向右方的負極移動。在右邊是陰膜的那一層, Na^+ 就被擋住,

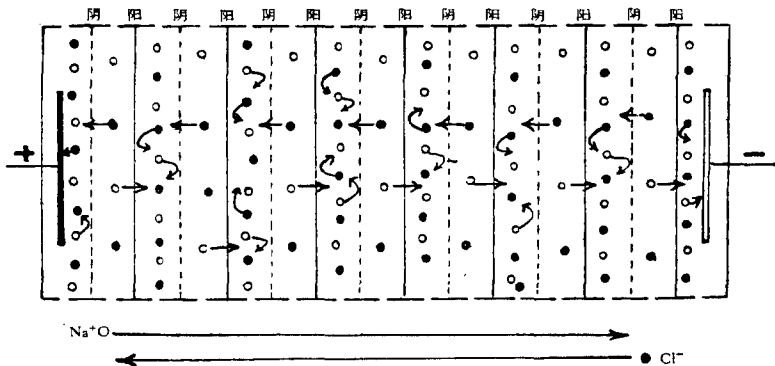


圖 6. 陰陽膜多層裝置的電滲析池

液脫鹽(陰陽離子向左右兩邊膜滲透出去)而另一半層數的溶液變濃了(陰陽離子從左右兩邊滲透進來)。在多層式的電滲析池中單位容積溶液脫鹽所消耗的電能大為降低,因為每層的脫鹽液(淡水)的單位時間內出水量是一定的,層數增加,出水量按比例增加,而電能的消耗,除了兩端電極上所進行的電解外,還有中間膜和溶液的電阻所耗的能,電解消耗的能不論層數多少總是定值:

$$\text{總電能消耗} = \text{電解耗能} + I^2 R$$

I = 通過的電流 R = 膜及溶液的總電阻

當層數增加足夠多時(有人做到 300 層), R 值甚大,於是電解耗能比較之下就佔了極少部分,主要是克服電阻所需的電能,這是多層式電滲析池的主要優點。多層裝置既有賴於離子交換膜的選擇透過性得以實現,因此選擇透過性是膜的極重要的性能。它決定了電滲析池的消耗電能的多少和使用於溶液濃度的限度。

過去有些研究者從膜電位勢的測定值與理論值的比數來衡量膜的選擇性大小,根據 Nernst 公式,擴散電位應該是:

$$\begin{aligned} E &= (t_+ - t_-) \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_1}{a_2} \quad a_1 > a_2 \\ &= (2t_+ - 1) \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_1}{a_2} \end{aligned}$$

如果陽膜僅能透過陽離子,而完全不能透過陰離子,因此 $t_+ = 1$,於是:

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_1}{a_2} = E_{\max.}$$

此時膜電位應是最大值 $E_{\max.}$,它可從溶液濃度計算而得。實際測得的膜電位小於此最大電位值乃是由於陽膜透過陰離子之故。於是測定值與最大值 $E_{\max}$ 的比數表示膜的選擇性。但是後來發現在淡溶液情況下,測定值反較計算理論最大值為高^[4],實際上目前對於膜電位勢產生的機理還沒有十分瞭解清楚。用簡單的 Nernst 公式不能表示膜的電位勢。T. R. E. Kressman 指出^[5]用膜電位勢的測定值來衡量膜的選擇性毫無實際意義。因為上述膜電位勢值是在沒有電流通過膜的情況下測定的。而具有實際意義的膜選擇透過性(以 t_+ 及 t_- 表示)是指電流通過的情況下的性能。 t_+ 和 t_- 受着許多因素影響,必須在實際應用的條件下所直接測得的 t_+ 和 t_- 才能用以表示膜的有實際意義的選擇透過性。在實際應用時,在一定的電流密度下,離子從淡溶液向濃溶液中泳動,在這樣情況下所測得離子在膜中的電輸數却與電流密度有關係,見圖 7^[5]。膜的理想選擇性應該是 $t_+ + t_- = 2$ 。而實際上 $t_+ + t_-$ 隨着電流密度而變,在 7 毫安/厘米² 電流密度時 $t_+ + t_-$ 有一最大值(1.9),電滲析池在這樣情況下的脫鹽電效率可接近 100%,如果希望膜的單位面積脫鹽量增加,就要增加電流密度,但在高電流密度時 $t_+ + t_-$ 却迅速下降,於是電效率降低。同時發現如果溶液處於劇烈攪拌情況下,(原來的溶液是靜止狀態)即使在很高的電流密度下例如 35 毫安/厘米², $t_+ + t_-$ 仍保持在很高的數值(圖 7a 點),這在實用上有重要的意義,因為可以使用較小的膜面積和高電效率下使溶液脫鹽。

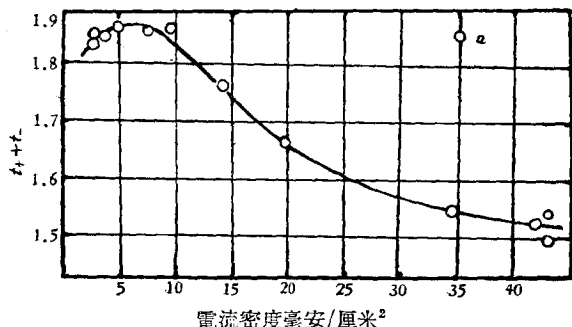


圖 7. 離子在膜中的電輸與電流密度的關係

進一步研究溶液在靜止狀態和在攪拌狀態下膜中 $t_+ + t_-$ 值的差別,可以確定在膜的表面存在着可以直接發生離子電滲析作用的薄層(圖 8a)。在這區域內的離子由於膜中的 t_+ 或 t_-

(接近 1) 大於溶液中的 t_+ 或 t_- 而迅速進入膜中去, 在這區域以外的溶液中離子由於 t_+ 或 t_- 較小 (在 0.4~0.6 左右) 不能及時滲入進來補充, 使這區域中的離子濃度大大降低, 於是溶液電阻增

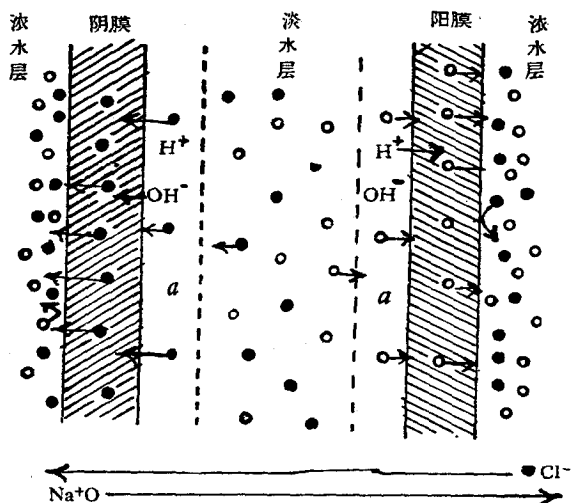


圖 8. 陰陽膜的極化作用

大而產生極化作用。當溶液被劇烈攪拌時, 離子迅速擴散, 隨時補充膜表面被電滲析出去的離子空缺而不發生極化作用。極化作用的產生可以由表面的 pH 值來證明, 當極化作用發生後, 在陰膜的脫鹽表面的 pH 值迅速降低到 2, 變為酸性; 這是由於在電解質陰離子異常稀少下, 水中的 OH^- 代而進行電滲析, 留下 H^+ 呈現酸性。在陽膜的表面由 H^+ 進行電滲析而呈現鹼性, pH 值達 10 以上。欲避免極化作用, 在陰陽膜中間溶液必須保持在流動而攪和的狀態, 這就需要一種稱為隔極的特殊設計的裝置用以使溶液發生渦流而自動進行攪拌作用, 這是電滲析池中極其重要的結構部分。

離子交換膜的製造

根據以上所討論的情形, 作為可以供實用的離子交換膜應該具備下列的性能:

1. 選擇透過性要大, $t_+ + t_-$ 在 1.8—1.9 之間, 在高濃度的 NaCl 溶液中, 例如海水含 NaCl 3.2%, $t_+ + t_-$ 不能低於 1.8。

2. 離子在膜中的擴散速度要大, 就是電阻要小, 各種離子在膜中的擴散速度並不相同, 膜的電阻隨着膜中交換基團含量增加而降低, 陽離子膜的交換容量約在 2—3 毫克當量/克濕膜, 其比電阻 (H 式) 在 2×10^3 — $0.12 \times 10^3 \Omega\text{cm}$ 之間。陰離子膜的交換容量在 1—1.5 毫克當量/克濕膜之間, 其比電阻 (Cl^- 式) 在 2×10^3 — $0.28 \times 10^3 \Omega\text{cm}$ 之間。

3. 對於水的電滲析移動要小。水能解離成 OH^- 和 H^+ , 在電滲析中除了分子態的水由於滲透壓作用而移動外, 還有 OH^- 和 H^+ 的離子電滲析而耗費電能。膜必須具有親水性, 但同時要降低透水性。每厘米²的膜面積每小時透水約 0.01—0.05 毫升。

4. 化學穩定性要大, 對於酸和鹼應該不易被侵蝕。就所用的聚乙烯苯磺酸樹脂而論, 壽命極長, 用酸鹼處理 8000 次尚未破損。耐溫可達 120—150°C, 聚乙烯苯季胺樹脂較不穩定, 尤其成為 OH^- 式時在室溫下亦進行分解, 耐溫不能超過 50°C, 製成膜後在 50°C 下在 2N HCl 中放置 6 個月可不起變化, 在 H_2SO_4 , NH_4OH , KCl 中均安定。對於強還元劑例如 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, 在低濃度時亦安定。在 50°C 時, 在 2N NaOH 中逐漸分解。對於氧化劑如 NaOCl 即使在室溫亦易被破壞。在實際應用於溶液脫鹽時 (NaCl 液), 在常溫正常情況下可使用一年以上未損壞。亦曾有人使用到十八個月之久。

5. 膜的厚度, $t_+ + t_-$ 值和密度應該均一, 不應有漏孔或龜裂紋。這樣在應用時, 電流分佈均勻, 使用壽命可延長。

6. 膜應該具有一定的機械強度, 強韌而稍具彈性。膜本身強度不大, 不足以支持流動水的冲刷力作用, 這就需要一種網狀骨架用以支撐薄膜。這種網狀骨架可以是合成纖維 (如氯乙烯和偏氯乙烯的共聚物) 的網紗布, 這種有骨架的膜強度很大, 例如有一種膜的抗張強度是 2.5—3 公斤/厘米², 爆破強度是 1—1.8 公斤/厘米², 延伸度 15—30%, 不能屈折重疊, 不能在空氣中乾燥,

乾燥後會發生龜裂紋，如果採用富有收縮性的材料可用蚊帳紗布來做骨架，則即使乾燥後也不致破裂。

製造膜的二種方法

(1) 均一膜——直接把離子交換樹脂做成薄膜狀，使其結構中的交換基團分佈均勻。它的選擇透過性比較高，但強度不大，製造困難。不宜於大規模的製造。這種類型的離子交換膜已有幾種合成方法報導：

1. 從酚醛磺酸製膜

例 1^[6]。苯酚 1 克分子量與濃硫酸 1.1 克分子量先製成苯酚磺酸，將此苯酚磺酸 1 克分子量與聚乙烯醇 (4% 水溶液) 1 克分子量，甲醛 (35%) 3.4 克分子量在 50°C 進行縮合成黏稠的漿，然後塗在玻璃纖維紗布上成薄膜，在 75°C 加熱 185 分鐘硬化。膜的性能如下：

含水量 37.6% 比電導 (Na 式) $0.0097 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$

濕膜交換容量 1.45 毫克當量/1 克

乾膜交換容量 2.32 毫克當量/1 克

膜電位 (0.1N/0.01N NaCl) 44.5 毫伏

例 2^[7]。苯酚 1000 克 硫酸 (98%) 830 克

在 100—110°C 加熱 6—8 小時即得對苯酚磺酸，加入水 160 克及多聚甲醛 450 克，保持在 30—40°C 便得透明的流動體，塗於玻璃纖維紗布上於 90°C 加熱 9 小時即硬化成膜。

為改進苯酚基對於 NaOH 的抵抗力，可以將酚基進行氫基化。

例 3^[8]。苯酚 94 克，硫酸 (96.5%) 60 毫升在 80°C 加熱而成苯酚磺酸，然後冷卻到 40°C 加水 10 毫升、苯甲醚 108 毫升、硫酸 60 毫升，在 100°C 加熱成苯甲醚磺酸，冷卻到 40°C，加水 40 毫升，二者相混和，加甲醛 (37%) 230 毫升，注入二塊玻璃板中，中間夾一塊合成纖維網，在 85°C 加熱 21 小時即成膜。在這個方法中主要之點就是在縮合過程中水分不能逸失，因此必須在水蒸氣中加熱。

例 4^[9]。苯酚 1 克分子量，硫酸 1.2 克分子量，在沸水浴上加熱 2 小時，成為苯酚磺酸，冷卻後即成結晶體，每 5 毫升加入甲醛 (40%) 5 毫升，在 60°C 加熱一小時溫度切勿超過 60°C 否則將膠化。此時為粉紅色清液注入培養皿中成薄層，在 90°C 中加熱一小時，使之膠化即成膜。

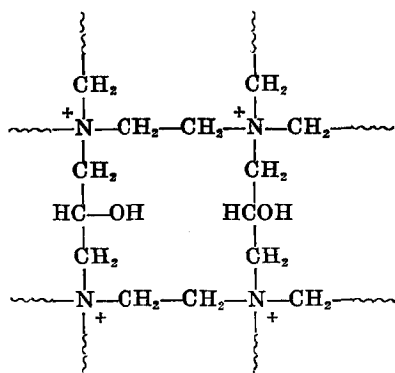
2. 從乙烯苯磺酸製膜

例 5^[10]。苯乙烯 13—23 毫升，對乙烯苯磺酸丙酯 6—14 毫升和二乙烯苯 (50% 純度) 1.2—3 毫升混和後，每 3 毫升加過氧化苯甲酰 40 毫克，放在培養皿中於 110°C 加熱 30 分鐘 (在密閉系統中) 使之聚合，取出，放入 5% NaOH 溶液中加熱水解，可得厚度 0.343—0.571 毫米的薄膜，交換容量 1.13—2.94 毫克當量/克。

例 6^[11]。含 50% 乙烯苯 50% 丁二烯的共聚物，90 克；硫黃，1 克；間硫氮茛萘醇-[2]，1 克；硬脂酸，3 克；氧化鋅，5 克。在加熱滾筒上充分混和，並輾壓成 0.3 毫米的薄膜。在 130—140°C 加熱 30 分鐘進行加硫反應。然後在一密閉器中於 18—20°C 溫度下在 100% 之 H_2SO_4 中浸 46 小時，進行磺化後取出依次投入 60%，30% H_2SO_4 中各 15 分鐘，最後水洗，在 1N NaOH 中浸 30 分即成陽膜。在 0.5N NaCl 中的比電阻為 20% Ωcm ，此種膜強度不大。

3. 從聚乙烯亞胺製膜

例 7^[12]。聚乙烯亞胺 (先於 90°C 5 毫米真空度烘箱中除去水分) 22.3 克溶於甲醇 78 毫升中，加環氧氯丙烷 20.3 毫升，在培養皿的水銀面上注成 13 毫米厚的液層，在 60°C 加熱 90 分鐘。在 20°C 放置 16 小時待其硬化，然後在 1N NaCl 中溶脹，浸入 0.10N NaOH 中轉變為 OH^- 式，最後放在 0.10N NaOH 中成 Cl^- 式。此種膜具有下列結構：



是強碱性的陰離子交換膜，交換容量 4 毫克當量/毫升。

(2) 不均膜——就是把離子交換樹脂的粉末和一種黏合劑（各種高分子化合物都可用）拌和，塗在合成纖維網或玻璃纖維紗布上經過壓榨均勻平坦後即成為膜。

例 8. 聚乙烯苯磺酸與聚乙烯製膜^[13]。聚乙烯苯磺酸離子交換樹脂(325 網眼的粒度) 60 克與聚乙烯苯(325 網眼) 40 克充分拌和在 120°C 時加壓 370 公斤/厘米²製成為膜。

例 9. 聚乙烯苯磺酸與聚氯乙稀製膜^[14]。聚乙烯苯磺酸離子交換樹脂(200 網眼) 8 克與聚氯乙稀(200 網眼) 1 克加增塑劑苯二甲酸二辛酯 4 毫升研成漿狀。塗在合成纖維網上，在 140°C 時加熱 15 分鐘，然後浸在乙醇中 15 分鐘以除去部分增塑劑。這種膜的比電阻為 3052 cm²/0.5 毫米厚，交換容量是 1.64 毫克當量/克。

陰離子交換膜製法完全與上述方法相同，祇需用聚乙烯苯季胺離子交換樹脂代聚乙烯苯磺酸樹脂。

除了上述的聚氯乙稀和聚苯乙烯外還有用聚甲基丙烯酸甲酯^[13]，聚乙烯^[15]，合成橡膠，天然橡膠^[15]，酚醛樹脂^[7]等做黏合劑，為了保持薄膜的彈性，還要添加少許增塑劑，但增塑劑含量增加後，膜電阻也隨着增加，所以應該降低增塑劑含量到最低程度。黏合劑和離子交換樹脂的用量比可以自 50—90%，樹脂含量愈大，電阻愈小，但是膜的機械強度同時降低。通常以含樹脂 70—80% 合宜。為了使膜的厚度和密度均勻，在製膜過程中當把漿狀物塗在網紗上後必須經過加壓手續。

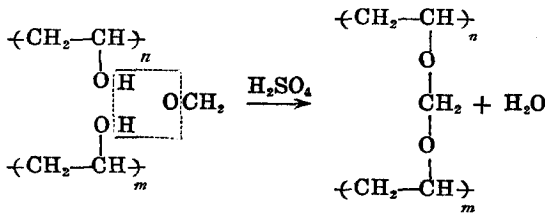
下列一種類型是經過我們試驗而獲得十分成功的膜：

陽膜：聚乙烯苯磺酸(230 網眼以上)	85%
聚乙烯醇	15%
陰膜：聚乙烯季胺(230 網眼以上)	80%
聚乙烯醇	20%

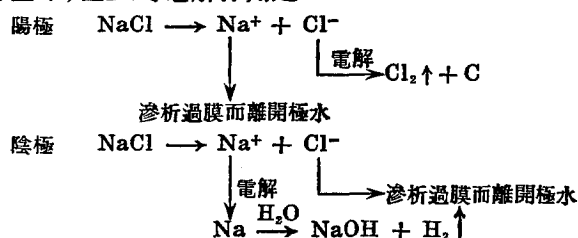
將聚乙烯醇每 10 克溶於水 60 克中，然後和樹脂充分拌和成為稠厚的漿，塗布在氯乙稀和偏氯乙稀共聚物纖維織成的網上或塗有油漆的蚊帳紗布上，厚度約 0.8—1 毫米，然後在壓力機上加壓力 120 公斤/厘米²。將膜浸在下列兩種液中進行硬化：

(1) H ₂ SO ₄	10%	(2) H ₂ SO ₄	5%
Na ₂ SO ₄ ·10 H ₂ O	23%	—	—
ZnSO ₄	6.5%	—	—
CH ₂ O	3.5%	CH ₂ O	16.5%
H ₂ O	60%	H ₂ O	78.5%

在室溫(25—30°C)下先在(1)液中放置 10 小時，然後移入(2)液中放置 20 小時，取出，在水中浸漬除去吸入之酸及鹽分，甲醛苯、聚乙烯醇的硬化作用如下式所示：



例如用 NaCl 做兩極水,極上的電解作用是:



用聚乙烯醇陰陽膜各 24 張及隔板 23 張依圖 14a 組成 47 層的電滲析池,其中有 24 層脫鹽,有 23 層是濃縮。試用結果如下表所示(進水含 3% NaCl,電導 $10.8 \times 10^{-2} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)。

時間(分)	出水量(毫升)	電壓(伏)	電流(毫安)	淡水電導 $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	鹽分
20	70(脫鹽層)	20	120	5.5×10^{-3}	0.1%
20	32(濃縮層)	20	120	12×10^{-2}	5.5%

依下式計算得電流效率:

$$\text{電流效率}\% = 100 \left(\frac{RF(C_1 - C_2)}{IN \times 58.5} \right)$$

R = 流速(毫升/秒); F = 96500; C_1 = 進水濃度(重量%克); C_2 = 出水濃度(重量%克); I = 安培值; N = 電滲析池脫鹽層數。

上述 24 層電滲析池的電流效率是:

$$\text{電流效率}\% = 100 \left(\frac{\frac{70}{20 \times 60} \times 96500(0.03 - 0.001)}{0.12 \times 24 \times 58.5} \right) = 97\%$$

每公尺³水所耗電能依下式計算:

$$\text{電能(度)} = 1000 \times \frac{IV}{R} = 10^3 \times \frac{0.12 \times 20}{\frac{70}{20} \times 60} = 11.4$$

I = 電流(安培); V = 電壓(伏); R = 流速(毫升/小時)。

層數增加,每公尺³水所耗的電能還會下降。

參 考 文 獻

- [1] J. Billiter, Trans. Electrochem. Soc., 60, (1931) 217.
A. S. Behrman: I. E. C. **19**, 1229 (1957).
E. Bartow and R. H. Jebens: I. E. C. **22**, 1020 (1930).
- [2] K. H. Meyer et J. F. Sievers, Helv. Chim. Acta, **19**, 665 (1936).
Marshall, J. Phys. Chem., **43**, 1155 (1939); **46**, 52 (1942); **48**, 67 (1944).
JACS, **63**, 1911 (1941); **64**, 1814 (1942); **70**, 1297 (1948).
- [3] E. Wegelin, "Ion exchange and its applications", 1955, p. 127.
- [4] 永松、佐藤、田島, 工化(日), **56**, 279 (1953).
- [5] T.R.E. Kressman and F. L. Tye, Disce. Faraday Soc., **21** (1956).
- [6] 石橋、清山、坂井, 電氣化學(日), **22**, 684 (1954).
- [7] 厚木、重川、山田, 日本專利 8127 (1956).
- [8] J. T. Clarke, 美國專利 2756202 (1956).
- [9] G. Manecke, Z. Phys. Chem., **201**, 193 (1952).
N. Krishnaswamy, J. Sci. Ind. Research, **13B**, 722 (1954).
- [10] Graydon and Stewart, J. Phys. Chem., **59**, 86 (1955).
- [11] 桑田、吉川, 日本專利 4142 (1957); 4590 (1957); 4591 (1957).
- [12] K. F. Bonhoeffer, Z. Elektrochem., **56**, 947 (1952).
- [13] M.R.J. Wyllie and S. L. Kanaan, J. Phys. Chem., **58**, 73 (1954).
- [14] 小坂、佐藤、田島: 工化(日), **56**, 279 (1953).
- [15] G. W. Bodamer, 美國專利 2681320.