201609532

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 201609532 A

(43)公開日： 中華民國 105 (2016) 年 03 月 16 日

(21)申請案號：104121074 (22)申請日： 中華民國 104 (2015) 年 06 月 30 日

(51)Int. Cl.： *C01B31/02 (2006.01)* *B01D69/10 (2006.01)*

B01D71/02 (2006.01) *B01D61/00 (2006.01)*

(30)優先權：2014/06/30 日本 2014-134449

(71)申請人：國立大學法人信州大學 (日本) SHINSHU UNIVERSITY (JP)

日本

壽通商股份有限公司 (日本) KOTOBUKI TSUSHOU CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：金子克美 KANEKO, KATSUMI (JP) ；高城壽雄 TAKAGI, TOSHIO (JP) ；村田克之 MURATA, KATSUYUKI (JP)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：4 項 圖式數：7 共 26 頁

(54)名稱

碳奈米材料的穿孔方法及過濾器成形體的製造方法

METHOD FOR PERFORATING CARBON NANO MATERIAL AND METHOD FOR PRODUCING FILTER COMPACT

(57)摘要

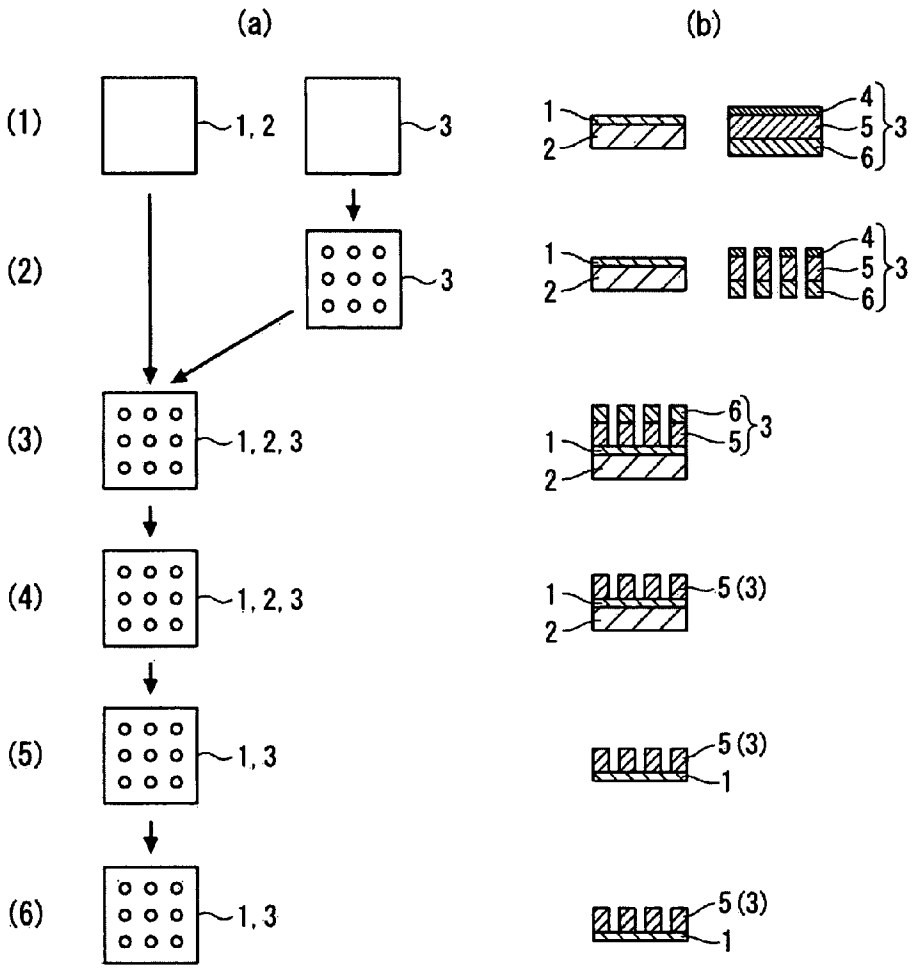
本發明之課題在於將期望大小的孔，精度佳且均一地形成於過濾器等所使用之石墨烯、碳奈米管、碳奈米錐及其他碳奈米材料。 本發明之解決手段為一種碳奈米材料的穿孔方法，其係將期望大小的孔形成於碳奈米材料之碳奈米材料的穿孔方法，其中：於 160 至 250℃的含有氧之空氣中，以既定時間低溫加熱保持上述碳奈米材料。

An objective of this invention is accurately and averagely forms holes with predetermined size into grapheme, carbon nanotube, carbon nanohorn and other carbon nano materials used for filter and the likes.

This invention provides a method for perforating carbon nano material for forming a hole with predetermined size into the carbon nano material, wherein, the carbon nano material is reserved under low-temperature heating for predetermined time under an oxygen-containing air at 160-250℃.

指定代表圖：

TW 201609532 A



符號簡單說明：

1・・・石墨烯

2・・・銅箔

3・・・薄膜阻劑

4・・・保護層

5・・・阻劑層

6・・・支撐層

第1圖

201609532

發明摘要

※申請案號：104121074

※申請日：104.6.30

※IPC分類：C01B31/02(2006.01)
B01D69/10(2006.01)
B01D71/02(2006.01)
B01D61/00(2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

碳奈米材料的穿孔方法及過濾器成形體的製造方法

METHOD FOR PERFORATING CARBON NANO MATERIAL AND METHOD FOR PRODUCING FILTER COMPACT

【中文】

本發明之課題在於將期望大小的孔，精度佳且均一地形成於過濾器等所使用之石墨烯、碳奈米管、碳奈米錐及其他碳奈米材料。

本發明之解決手段爲一種碳奈米材料的穿孔方法，其係將期望大小的孔形成於碳奈米材料之碳奈米材料的穿孔方法，其中：於 160 至 250℃的含有氧之空氣中，以既定時間低溫加熱保持上述碳奈米材料。

【英文】

An objective of this invention is accurately and averagely forms holes with predetermined size into grapheme, carbon nanotube, carbon nanohorn and other carbon nano materials used for filter and the likes.

This invention provides a method for perforating carbon nano material for forming a hole with predetermined size into the carbon nano material, wherein, the carbon nano material is reserved under low-temperature heating for predetermined time under an oxygen-containing air at 160-250℃.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 1 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

1 石墨烯

2 銅箔

3 薄膜阻劑

4 保護層

5 阻劑層

6 支撐層

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無。

發明專利說明書

（本說明書格式、順序，請勿任意更動）

【發明名稱】（中文/英文）

碳奈米材料的穿孔方法及過濾器成形體的製造方法

METHOD FOR PERFORATING CARBON NANO MATERIAL AND METHOD FOR PRODUCING FILTER COMPACT

【技術領域】

【0001】本發明係關於一種將期望大小的孔形成於膜狀的石墨烯(Graphene)、圓筒形狀的碳奈米管、圓錐形狀的碳奈米錐及其他碳奈米材料之穿孔方法。

此外，本發明係關於過濾器成形體的製造方法，尤其關於具有使用石墨烯之過濾器之過濾器成形體的製造方法。

【先前技術】

【0002】近年來，用以從水或其他溶液或是氣體中去除離子等的細微粒子之過濾器，係已逐漸使用採用形成有細微的通水孔之石墨烯之過濾器成形體(專利文獻 1)。

【0003】一般而言，由於石墨烯係藉由化學氣相沉積(CVD：Chemical Vapor Deposition)法形成於銅箔等的表面上(專利文獻 2)，故以往在將石墨烯用作爲過濾器成形體時，需進行將石墨烯移往較佳的支撐體之被稱爲轉貼之步驟(專利文獻 3)。

轉貼步驟中，係將 PMMA 旋轉塗布於在銅箔上所形成之石墨烯的暴露面來形成薄保護膜並進行乾燥後，使銅箔

朝下並漂浮於加熱至 50℃的 Cu 蝕刻液，以去除銅箔。

接著以超純水洗淨 PMMA 與石墨烯之薄膜，並以載置於表面形成親水化之矽基板之方式撈起。

然後以由樹脂等所構成之期望的支撐體撈起上述薄膜並進行乾燥，交互地重複進行數次丙酮浸漬與 IPA 浸漬，以去除 PMMA 的保護膜。

最後將支撐體及石墨烯乾燥，藉此可將石墨烯轉貼至支撐體。

【0004】於該以往的轉貼步驟中，會消耗藥品等且耗費時間精力，使生產性降低。

此外，於石墨烯的層表面形成或去除塗膜，或是以矽基板等來撈起或脫離之過程中，有時會使極薄的石墨烯破損。

【0005】此外，以往爲了於石墨烯形成通水孔，係已逐漸採用於約 300 至 500℃的高溫空氣中或是氧與惰性氣體(氮、氬、氦等)之混合氣體中進行加熱之方法(專利文獻 1)。

然而，此方法中，不僅支撐石墨烯之薄膜阻劑因熱而產生破損，並且因石墨的燃燒反應而導致開孔，難以控制反應，且於石墨烯所開孔之通水孔的大小亦變得不均一，故不適合使用在需具有均一的通水孔之過濾器成形體。

此外，燃燒中所產生之樹脂等之支撐體的燃燒氣體會污染石墨烯，有時會導致過濾器成形體之性能的降低。

【0006】此外，除了石墨烯之外，亦有使用碳奈米管(專

利文獻 4)或碳奈米錐(專利文獻 5)之離子選擇過濾器。

於碳奈米材料形成通水孔之其他方法，係有使硝酸鹽作爲氧供給手段附著於碳奈米材料，並於 300℃的真空中或惰性氣體中加熱而形成孔之手法(專利文獻 6)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0007】

[專利文獻 1] 日本特表 2013-536077 號公報

[專利文獻 2] 日本特開 2013-144621 號公報

[專利文獻 3] 日本特開 2013-107789 號公報

[專利文獻 4] 日本特表 2011-526834 號公報

[專利文獻 5] 日本國際公開號碼 WO2003/099717 號公報(再公表專利)

[專利文獻 6] 日本特開 2009-073727 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0008】本發明係爲了解決上述問題點而創作出，其課題在於將期望大小的孔均一地形成於碳奈米材料。

此外，本發明的課題在於能夠以容易的步驟，製造出使用具有期望大小的通水孔之石墨烯之過濾器成形體。

[用以解決課題之手段]

【0009】本發明中，解決上述課題之手段係如下所述。

第 1 發明爲一種將期望大小的孔形成於碳奈米材料之碳奈米材料的穿孔方法，其中：於 160 至 250℃的含有氧

之空氣中，以既定時間低溫加熱保持上述碳奈米材料。

【0010】第 2 發明爲一種具有石墨烯的層作爲過濾材料之過濾器成形體的製造方法，其中具有：將預先穿設有通水孔之支撐體的層，貼合於石墨烯用初期基板上所形成之石墨烯的層之步驟；以及於 160 至 250℃的含有氧之空氣中，以既定時間低溫加熱保持上述石墨烯的層，以形成通水孔之步驟。

【0011】第 3 發明的中：上述支撐體爲薄膜阻劑，並且包含：使上述薄膜阻劑曝光而使其穩定之步驟。

【0012】第 4 發明的中：上述將石墨烯的層低溫加熱保持以形成通水孔之步驟，係於 200 至 250℃的含有氧之空氣中進行。

[發明之效果]

【0013】根據第 1 發明及第 2 發明，於 160 至 250℃的含有氧之空氣中，以既定時間低溫加熱保持石墨烯等之碳奈米材料的層而形成孔，藉此使反應變得穩定且容易控制，並可藉由控制加熱時間的長短，將期望大小的孔均一地形成於碳奈米材料。此外，藉由在低溫下加熱碳奈米材料，可防止支撐體的破損，故亦可防止碳奈米材料的污損。

【0014】根據第 2 發明，藉由使用預先穿設有通水孔之支撐體，可不經由會成爲石墨烯的破損原因之轉貼步驟來形成過濾器成形體。

此外，實際上使用作爲過濾器者，是於石墨烯中支撐體之形成有通水孔之處，由於藉由在支撐體預先穿設通水

孔，石墨烯的層於該處不會接觸於支撐體，所以不會有石墨烯被支撐體的殘渣所污損之疑慮。

【0015】根據第 3 發明，上述支撐體爲薄膜阻劑，並且包含：使上述薄膜阻劑曝光而使其穩定之步驟，藉此，可將用以保護石墨烯而貼合之薄膜阻劑直接用作爲支撐體，故可容易地形成過濾器成形體。

【0016】根據第 4 發明，上述將石墨烯的層低溫加熱保持以形成通水孔之步驟，係於 200 至 250℃的含有氧之空氣中進行，所以可在相對較短的時間內確實地於石墨烯形成通水孔。

【圖式簡單說明】

【0017】

第 1 圖係顯示本發明的實施形態之過濾器成形體的製造方法之圖，(a)爲俯視圖，(b)爲剖面圖。此外，(1)顯示開始時，(2)顯示薄膜阻劑的開孔時，(3)顯示石墨烯與薄膜阻劑之貼合時，(4)顯示從藉由加熱所進行之接著時至曝光時爲止，(5)顯示銅箔的去除時，(6)顯示石墨烯的開孔時。

第 2 圖係顯示測定 SWNH 的氮吸附量之試驗結果之圖表，(a)爲使用於 250℃進行處理之 SWNH 者，(b)爲使用於 200℃進行處理之 SWNH 者。

第 3 圖係顯示於 180℃進行處理之 SWNH 的氮吸附量之試驗結果之圖表。

第 4 圖係顯示測定出穿透在 SWNH 所形成之孔之各離子的量之試驗結果之圖表，(a)爲使用於 250℃進行處理之

SWNH 者，(b)爲使用於 200℃ 進行處理之 SWNH 者。

第 5 圖係顯示對於加熱 SWNH 之每個溫度，對測定出穿透 SWNH 上所形成之孔之各離子的量之試驗結果進行比較之圖表。

第 6 圖係顯示本發明的實施形態之過濾器成形體的使用方法之說明圖。

第 7 圖係顯示對於加熱石墨烯之每個溫度，對測定出穿透在石墨烯上所形成之孔之各離子的量之試驗結果進行比較而顯示之圖表。

【實施方式】

【0018】以下說明本發明的實施形態之過濾器成形體的製造方法。

該過濾器成形體係使用石墨烯作爲過濾器。

如第 1 圖(1)所示，石墨烯係使用成長於作爲基板的銅箔 2 上之石墨烯 1。

石墨烯 1 較佳係使用單層石墨烯，但亦可爲多層。此外，銅箔 2 的下方可爲 Si 基板，此時可藉由試藥來去除 Si 基板。再者，石墨烯亦可保持在由銅箔 2 以外的材料所構成之石墨烯用初期基板上。

石墨烯 1，爲單結晶的石墨烯且結晶大小較大者，較佳爲單層。

本實施形態中，係使用 Graphene Platform 股份有限公司製之形成於銅箔上之單層石墨烯。

【0019】如第 1 圖(1)所示，過濾器成形體中用以保持

石墨烯 1 之支撐體，係使用由光阻所構成之薄膜阻劑 3。

在此所使用之光阻的所需性能，爲具有可用作爲支撐體之堅固性、爲可藉由曝光使對顯影液的溶解性降低之負光阻、以及爲如聚醯亞胺或環氧樹脂般之具有高耐熱性之樹脂。

本實施形態中，係使用：作爲環氧樹脂製的防焊膜而使用在印刷電路板的絕緣膜等之日立化成股份有限公司製的薄膜阻劑「Raytech」。

Raytech，爲具有保護層 4、阻劑層 5、支撐層 6 的 3 層構造之薄膜阻劑。阻劑層 5 由環氧樹脂製的防焊膜所構成之層。支撐層 6 形成於阻劑層 5 的一面上，並保護阻劑層 5。保護層 4 貼合於阻劑層 5 的相反面，並具有至貼合於石墨烯 1 爲止之間保護阻劑層 5 之功能。保護層 4 及支撐層 6，可分別由手抓取並從阻劑層 5 中剝離。

薄膜阻劑 3 較厚者，容易用作爲過濾器，故較佳盡可能使用較厚的薄膜阻劑。本實施形態中，係使用膜厚 30μm 的 Raytech(型號 FZ-2730GA)。

【0020】如第 1 圖(2)所示，於薄膜阻劑 3 上，在貼合於石墨烯 1 之前，係預先將用以讓水通過之通水孔開孔。

開孔，係使用生檢鑽孔器作爲穿孔器。

例子之一，係使用直徑 1mm 的生檢鑽孔器，於薄膜阻劑 3 上形成通水孔。間隔例如可形成爲 3mm 的格子狀等。

該作業，爲了防止薄膜阻劑 3 的感光，係於黃光室進行。

【0021】如第 1 圖(3)所示，爲了形成由石墨烯 1 與薄膜阻劑 3 所構成之過濾器成形體，首先將薄膜阻劑 3 貼合於石墨烯 1。

爲了排出薄膜阻劑 3 與石墨烯 1 之間的空氣以確實地壓合，貼合係使用真空層合機。例如，名機製作所股份有限公司製的 MVLP-600 等之半導體製程用的層合機最適合，但亦可使用家庭用的層合機或簡易型的層合機。

以手剝離薄膜阻劑 3 的保護層 4，並以使阻劑層 5 密合於銅箔 2 上所形成之石墨烯 1 的層之方式載置，放入於層合薄膜中，藉由真空層合機以 50kPa 真空壓合 20 秒。

此步驟，爲了防止薄膜阻劑 3 的感光，亦於黃光室進行。

【0022】接著如第 1 圖(4)所示，從層合薄膜中取出石墨烯 1 及薄膜阻劑 3，於加熱至 80℃之加熱板上加熱 60 秒，然後自然冷卻至室溫。該步驟中，阻劑層 5 接著於石墨烯 1。

然後於 25℃靜置 15 分鐘。在此，藉由使薄膜阻劑 3(阻劑層 5)沉積，可均一地進行後述曝光。

接著以手剝離薄膜阻劑 3 的支撐層，使阻劑層 5 暴露出。

此等步驟，爲了防止薄膜阻劑 3 的感光，亦於黃光室進行。

【0023】接著，藉由使薄膜阻劑 3 曝光，使薄膜阻劑 3 的阻劑層 5 達到穩定而不會溶解於溶劑。

曝光的步驟中，使用高壓汞燈來照射 180mJ/cm^2 的 i 射線。

例如，可在未設置光罩下照射至光罩對準器，或是設置石英板作爲虛擬光罩來照射。

曝光後，於 25℃靜置約 30 分鐘。

【0024】接著如第 1 圖(5)所示，去除石墨烯 1 上的銅箔 2。

由於機械地剝離時，石墨烯 1 會被破壞，故藉由蝕刻將銅箔 2 溶解去除。

以銅箔 2 的面朝下，使石墨烯 1 及薄膜阻劑 3 漂浮於 0.5mol/l 鹽酸/0.5mol/l 氯化鐵混合水溶液，50℃的 Cu 蝕刻液。靜置 1 小時，以目視來確認是否未殘留銅箔 2，若未充分蝕刻時，再進行 10 分鐘的蝕刻並以目視來確認，並重複進行此操作直至未殘留銅箔 2。

【0025】確認完全去除銅箔 2 時，以石墨烯 1 的面朝下，使石墨烯 1 及薄膜阻劑 3 漂浮於超純水。

然後，更換超純水並進行 2 次相同的洗淨，以去除蝕刻液。

接著以 IPA 沖洗石墨烯 1 及薄膜阻劑 3，放入於預先加熱至 160℃之潔淨烤爐內，加熱 1 小時。藉由加熱步驟，使阻劑層 5 的聚合進行，並使薄膜阻劑 3 硬化。

【0026】接著如第 1 圖(6)所示，於石墨烯 1 形成用以讓水通過之通水孔。該通水孔必須爲可讓水通過，但不可讓雜質或離子之大小。

去除銅箔 2 後進行石墨烯 1 的開孔者，是由於當殘留銅箔 2 時會成爲觸媒，加熱時會使石墨烯 1 燃燒之故。

【0027】開孔，係於 160 至 250℃的空氣中加熱既定時間來進行。

本說明書中所謂的空氣中，並不限於 O_2 約 20%，N_2 約 80%之混合氣體，只要包含 1%以上的 O_2 即可，其他含有氣體並無限定，可廣泛地容許包含稀有氣體或其他氣體之混合氣體。

【0028】以往，在未達 300℃的低溫中，係認爲不會產生石墨烯的穿孔。

然而，於 160 至 250℃的低溫中，薄膜阻劑 3 不會破損，且於石墨烯 1 可逐漸且緩慢地開孔而擴張，故可藉由加熱時間的長短來控制通水孔的大小。此外，於 200 至 250℃的空氣中形成通水孔時，不會產生燃燒氣體，所以可在保持整齊的表面下形成通水孔。

未達 160℃時，即使長時間加熱，於石墨烯上亦幾乎無法形成孔。此外，250℃以上時，反應變得激烈，難以將孔控制在期望的大小，此外，孔的大小變得不均一。

此外，低溫加熱的溫度，特佳係設定於 200 至 250℃。

例如於 200℃的空氣中放置 20 小時來形成通水孔時，如此製得之過濾器成形體，可從海水中將鹽分去除而成爲淡水。

【0029】此外，所謂既定時間，意指在保持 160 至 250℃的環境氣體之狀態下，帶來於石墨烯形成孔之效果之時

間。

【0030】上述實施例中，係使用薄膜阻劑作爲支撐體，但支撐體只要是不影響上述石墨烯 1 的低溫加熱處理，且可支撐石墨烯作爲過濾器之材料即可，例如，可使用相對於石墨烯 1 具有黏著性之樹脂等的其他材料作爲支撐體，或是併用樹脂等的其他支撐體與耐熱性的黏著劑等。

【0031】如此製得之過濾器成形體，如第 6 圖所示，可用作爲使用薄膜過濾器之淨水裝置的過濾器。

例如，使用打洞器(Carl 事務器股份有限公司製等)將過濾器成形體裁切爲 1/2 吋的圓形。使該過濾器成形體的阻劑層 5 朝向上游，使石墨烯 1 的層朝向下游，安裝於 1/2 吋之薄膜過濾器的下游，並裝設在薄膜過濾器固定具 7。

薄膜過濾器，例如可使用聚碳酸酯製的薄膜過濾器之 Merck 股份有限公司製的「Isopore GTTP」(孔徑 0.2μm)。

薄膜過濾器固定具 7，例如可使用 Merck 股份有限公司製的「Swinnex」。

使用該淨水裝置來進行溶液的過濾時，係將過濾的溶液(例如海水等)裝入於注射器 8，並連接於過濾器固定具，按壓注射器 8 將溶液過濾，藉此可得到去除雜質或離子後之水。

【0032】

〈試驗〉

進行用以測定本發明的效果之試驗。

爲了進行測定試驗，係使用單層奈米錐(SWNH：Single

Walled Nanohorn)。SWNH 的基本構造與石墨烯相同，但形成爲圓錐形狀。

該試驗中，係使用 Quantachrome Instruments Japan 有限公司的吸附測定裝置 Autosorb-iQ，來測定於 77K 時之氮的吸附量。將氮氣供給至 SWNH 的外側，於既定時間後測定氮氣量。當 SWNH 的周面存在有可讓氮通過之孔時，氮進入於 SWNH 的內部並吸附於內壁，故可藉由所供給之氮的量與試驗後之 SWNH 外部之氮的量之差，得知氮吸附量，因此可掌握孔之直徑與數量的大小。

【0033】第 2 圖(a)中，係製備未經處理之 SWNH、於 250℃的空氣中將 SWNH 處理 20 小時者、以及於 250℃的空氣中將 SWNH 處理 70 小時者，並且對各 SWNH，改變相對氣壓來供給氮，並測定氮吸附量。

經 20 小時處理後之 SWNH，與未經處理之 SWNH 相比，從低壓往高壓，氮吸附量大幅增加，可得知形成有讓氮通過之孔。

此外，經 70 小時處理後之 SWNH，與經 20 小時處理後之 SWNH 相比，吸附量增加，此係意味著開孔之 SWNH 的數目增加。亦即，所形成之孔的數目，結果使開孔之 SWNH 的比率增加，因此使吸附量增大。因此，可得知孔的數目增加。

【0034】第 2 圖(b)中，係製備未經處理之 SWNH、於 200℃的空氣中將 SWNH 處理 20 小時者、於 200℃的空氣中將 SWNH 處理 70 小時者、於 200℃的空氣中將 SWNH 處

理 100 小時者、於 200℃的空氣中將 SWNH 處理 150 小時者，並且對各 SWNH，改變相對氣壓來供給氮，並測定氮吸附量。

於 200℃處理 SWNH 時，雖比不上於 250℃進行處理之情形，但隨著處理時間增長，氮吸附量增大。亦即，可得知處理時間愈增長，孔的數目愈增加。

【0035】第 3 圖中，係製備未經處理之 SWNH、於 180℃的空氣中將 SWNH 處理 50 小時者、於 180℃的空氣中將 SWNH 處理 70 小時者，並且對各 SWNH，改變相對氣壓來供給氮，並測定氮吸附量。

經 50 小時處理後之 SWNH，與未經處理之 SWNH 相比，從低壓往高壓，氮吸附量增加，可得知形成有讓氮通過之孔。

另一方面，經 70 小時處理後之 SWNH，與經 50 小時處理後之 SWNH 相比，氮吸附量幾乎不增加。因此可得知於 180℃中，即使增加處理時間，孔的數目亦幾乎不增大。

【0036】接著對形成有孔之石墨烯，測定離子選擇性。

由於陽離子的水合離子半徑爲 $Li^+ > Na^+ > K^+ > Rb^+ > Cs^+$，所以可藉由各離子的穿透度來測定使用石墨烯之過濾器的離子選擇性。

試驗係將 24mg 的 SWNH 裝入於 20μmol/L 的 Li、Na、K、Rb、Cs 混合溶液 6mL，於 30℃靜置 24 小時後，藉由離子層析法來測定溶液的離子濃度。若陽離子通過 SWNH 上所開之孔並附著於 SWNH 的內部，則所測定之離子濃度

變小。第 4 圖(a)、(b)係從其濃度變化來測定穿透孔之離子的量。

【0037】第 4 圖(a)中，係製備於 250℃的空氣中將 SWNH 處理 20 小時者、於 250℃的空氣中將 SWNH 處理 70 小時者、於 250℃的空氣中將 SWNH 處理 100 小時者，並裝入於混合溶液。

從該結果中，可得知所有的陽離子均穿透，與處理時間的長短無關。因此，於 250℃的空氣中處理 20 小時以上時，形成於 SWNH 之孔變大而不具有離子選擇性。

【0038】第 4 圖(b)中，係製備於 200℃的空氣中將 SWNH 處理 20 小時者、於 200℃的空氣中將 SWNH 處理 50 小時者、於 200℃的空氣中將 SWNH 處理 70 小時者、於 200℃的空氣中將 SWNH 處理 100 小時者、於 200℃的空氣中將 SWNH 處理 150 小時者，並裝入於混合溶液。

從該結果中，可得知經 20 小時處理後之 SWNH 中，如 Li 或 Na 般之水合離子半徑大的離子幾乎無法穿透，如 K、Rb、Cs 般之水合離子半徑小的離子可穿透。

另一方面，經 50 小時以上的處理後之 SWNH 中，孔變大而使所有離子均可穿透。

【0039】第 5 圖係將處理時間統一爲 20 小時，並比較每個加熱溫度下的離子選擇性。

製備於 140℃的空氣中將 SWNH 處理 20 小時者、於 160℃的空氣中將 SWNH 處理 20 小時者、於 180℃的空氣中將 SWNH 處理 20 小時者、於 200℃的空氣中將 SWNH 處理 20

小時者、於 250℃的空氣中將 SWNH 處理 20 小時者，並裝入於混合溶液。

於 140℃進行處理之 SWNH 中，可得知幾乎未開孔，離子幾乎無法穿透。

於 160℃進行處理之 SWNH 及於 180℃進行處理之 SWNH 中，可得知孔較小，僅能使少量的離子通過。此外，K、Rb、Cs 的穿透量亦小，可得知不具有離子選擇性。

於 200℃進行處理之 SWNH，由於 Li、Na 的穿透量小，K、Rb、Cs 的穿透量大，可得知具有離子選擇性。

於 250℃進行處理之 SWNH，可得知所有離子的穿透量均大。

【0040】此外，第 7 圖中，如第 6 圖所示，如上述般將石墨烯 1 設置在薄膜過濾器固定具 7，並從注射器 8 使 20 μ mol/L 的 Li、Na、K、Rb、Cs 混合溶液穿透，並測定穿透液的離子濃度。

石墨烯係準備於 160℃處理 20 小時者、於 200℃處理 20 小時者、於 250℃處理 20 小時者。

【0041】從該結果中，如第 7 圖所示，可得知於 160℃進行處理之石墨烯之孔較小，幾乎無法使各離子穿透。

於 200℃進行處理之石墨烯，可得知 Li、Na 幾乎無法穿透，且可使 K、Rb、Cs 穿透。

於 250℃進行處理之石墨烯，可得知該孔較大，可使所有離子穿透。

【符號說明】

【0042】

1 石墨烯

2 銅箔

3 薄膜阻劑

4 保護層

5 阻劑層

6 支撐層

7 薄膜過濾器固定具

8 注射器

申請專利範圍

1. 一種碳奈米材料的穿孔方法，其係將期望大小的孔形成於碳奈米材料之碳奈米材料的穿孔方法，其係

於 160 至 250℃的含有氧之空氣中，以既定時間低溫加熱保持上述碳奈米材料。

2. 一種過濾器成形體的製造方法，其係具有石墨烯的層作爲過濾材料之過濾器成形體的製造方法，該製造方法係具有：

將預先穿設有通水孔之支撐體的層，貼合於石墨烯用初期基板上所形成之石墨烯的層之步驟；以及

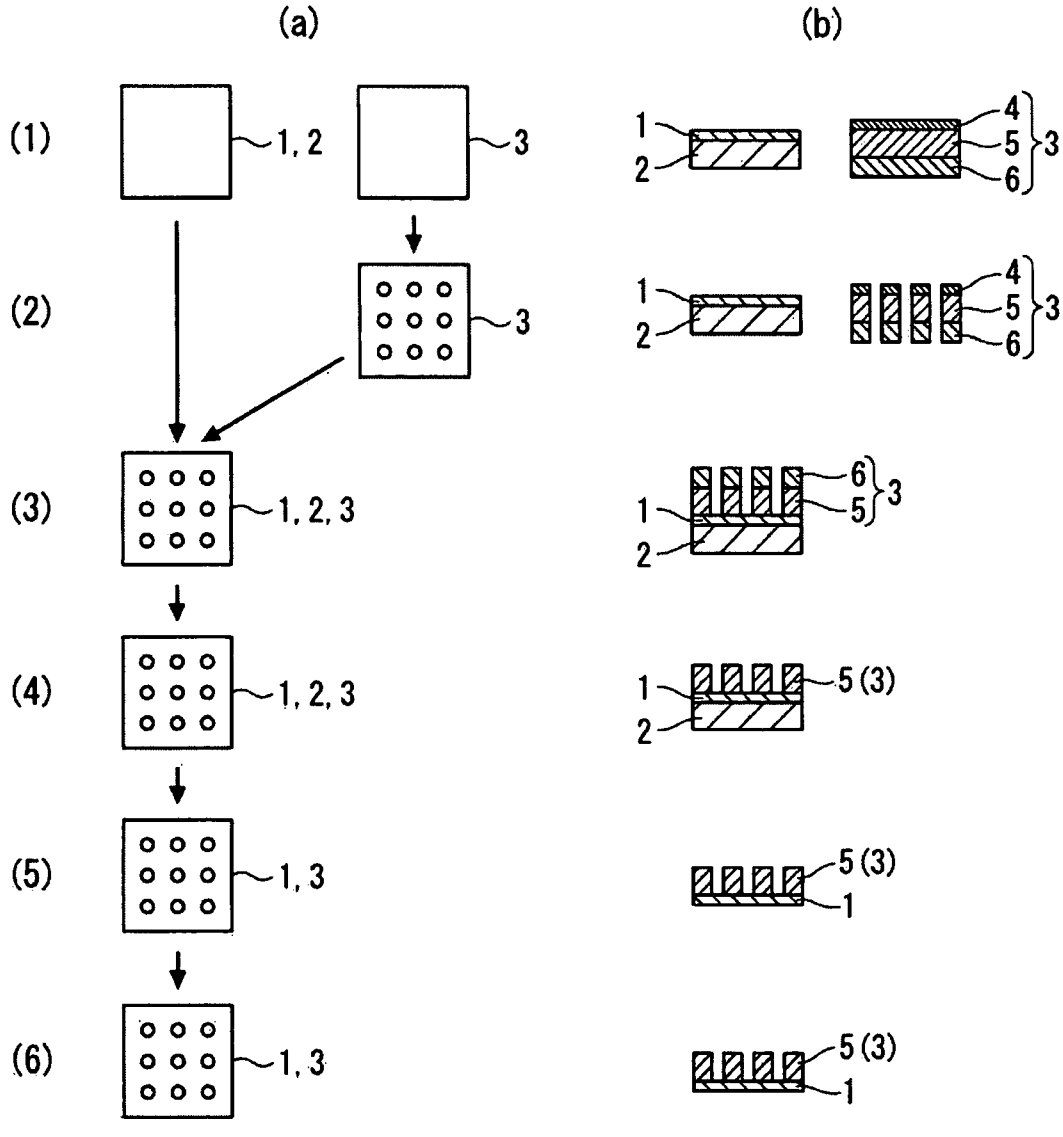
於 160 至 250℃的含有氧之空氣中，以既定時間低溫加熱保持上述石墨烯的層，以形成通水孔之步驟。

3. 如申請專利範圍第 2 項所述之過濾器成形體的製造方法，其中上述支撐體爲薄膜阻劑，

並且該製造方法包含：使上述薄膜阻劑曝光而使其穩定之步驟。

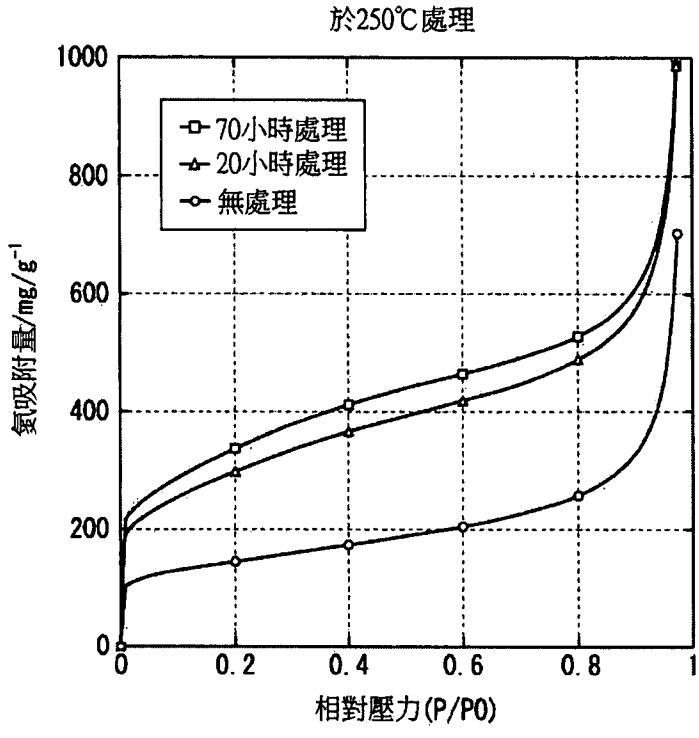
4. 如申請專利範圍第 2 項所述之過濾器成形體的製造方法，其中上述將石墨烯的層低溫加熱保持以形成通水孔之步驟，係於 200 至 250℃的含有氧之空氣中進行。

圖式

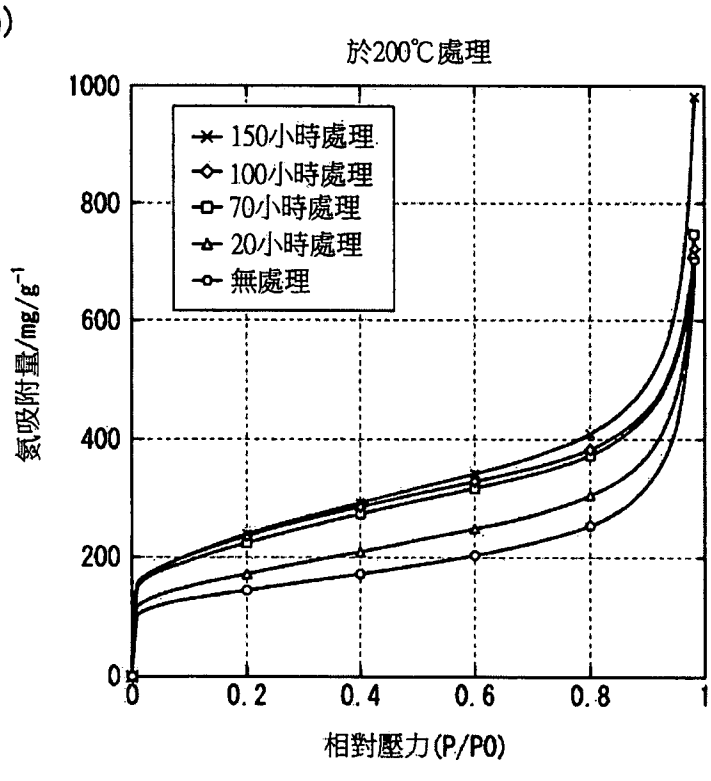


第1圖

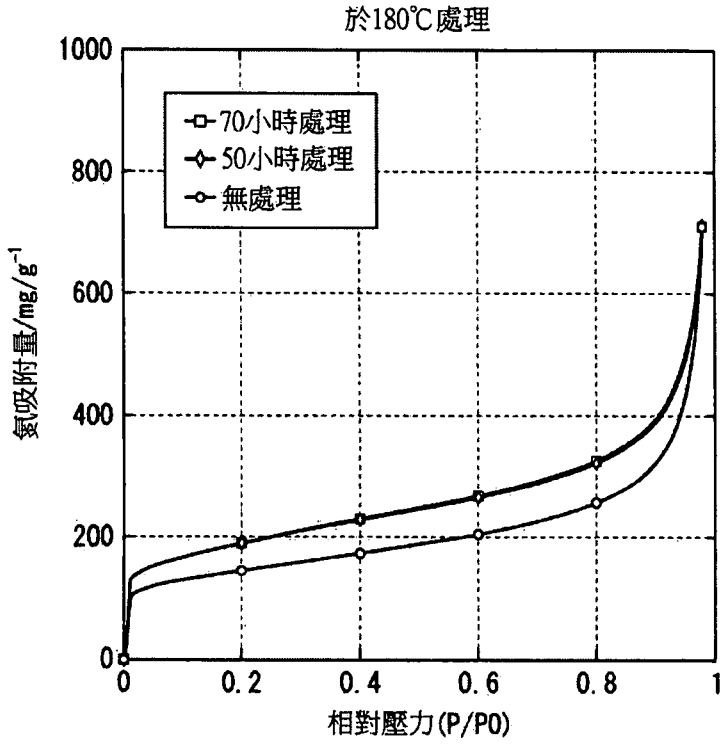
(a)


於250℃處理
70小時處理
20小時處理
無處理
氮吸附量/mg/g-1
相對壓力(P/P0)
0
200
400
600
800
1000
0
0.2
0.4
0.6
0.8
1

(b)

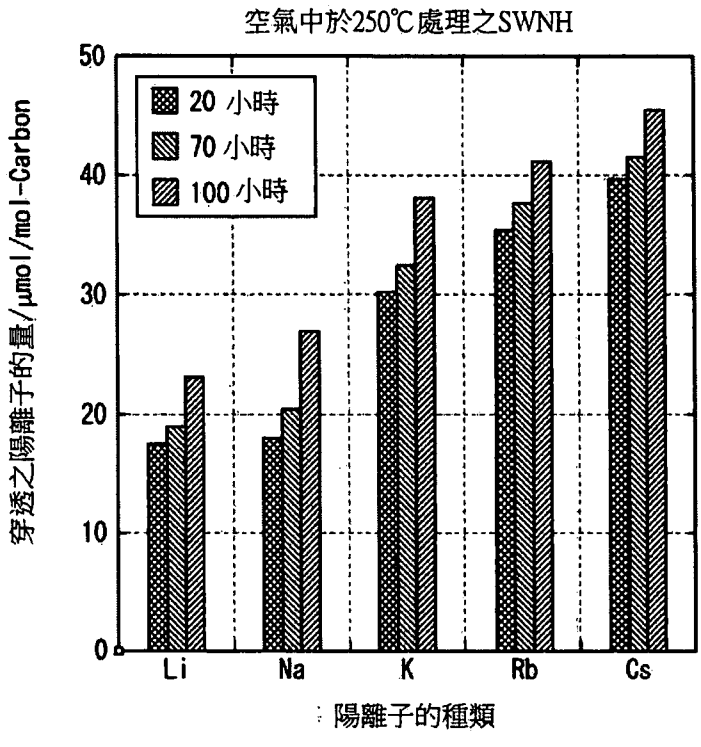

於200℃處理
150小時處理
100小時處理
70小時處理
20小時處理
無處理
氮吸附量/mg/g-1
相對壓力(P/P0)
0
200
400
600
800
1000
0
0.2
0.4
0.6
0.8
1

第2圖

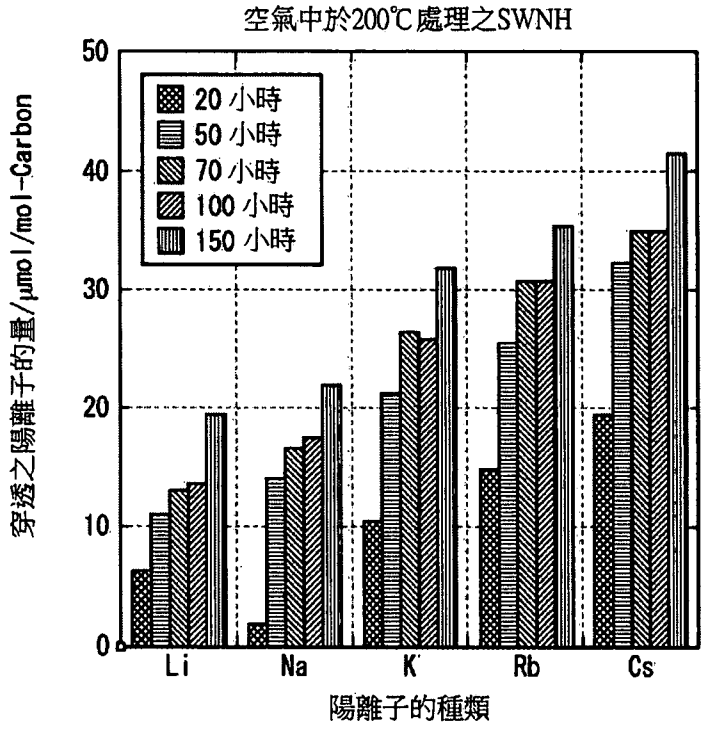

於180℃處理
1000
800
600
400
200
0
氮吸附量/mg/g-1
70小時處理
50小時處理
無處理
0
0.2
0.4
0.6
0.8
1
相對壓力(P/P0)

第3圖

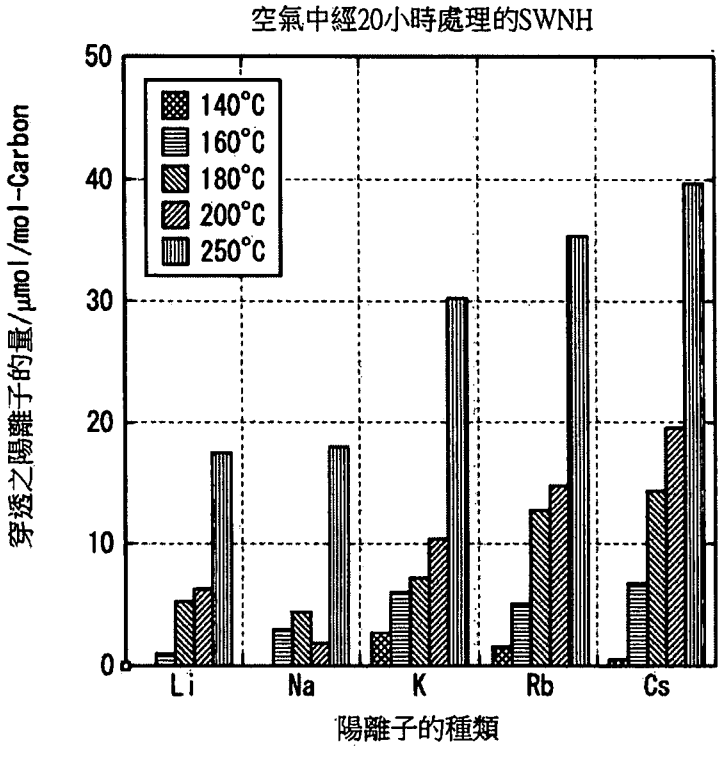
(a)


空氣中於250℃處理之SWNH
穿透之陽離子的量/μmol/mol-Carbon
20 小時
70 小時
100 小時
50
40
30
20
10
0
Li
Na
K
Rb
Cs
陽離子的種類

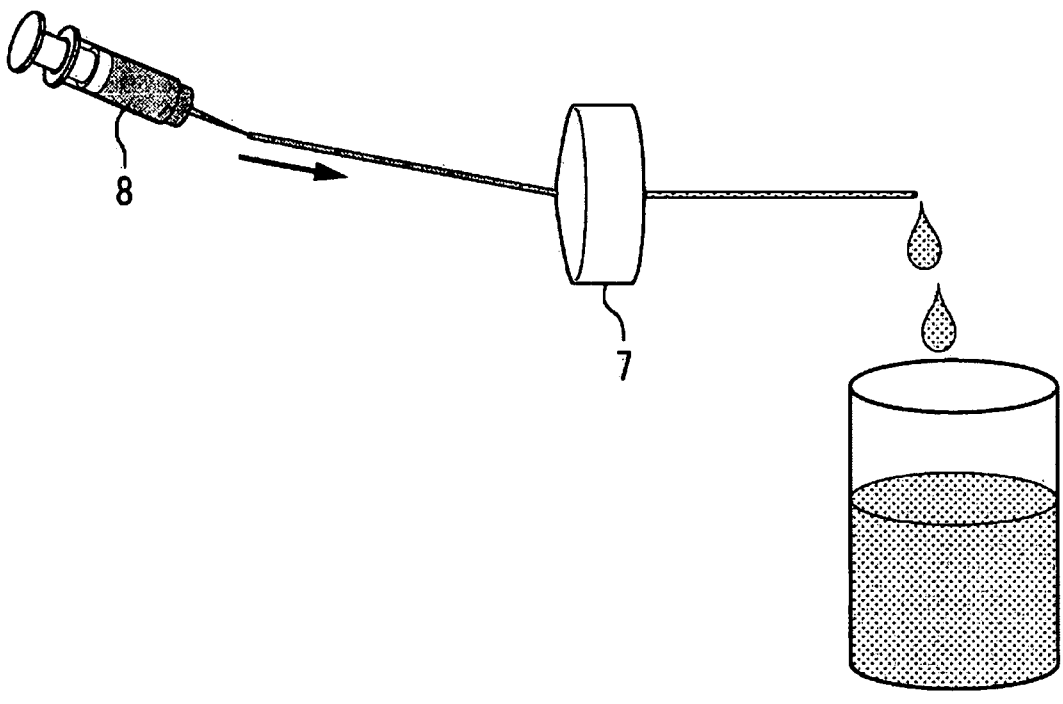
(b)


空氣中於200℃處理之SWNH
穿透之陽離子的量/μmol/mol-Carbon
20 小時
50 小時
70 小時
100 小時
150 小時
50
40
30
20
10
0
Li
Na
K
Rb
Cs
陽離子的種類

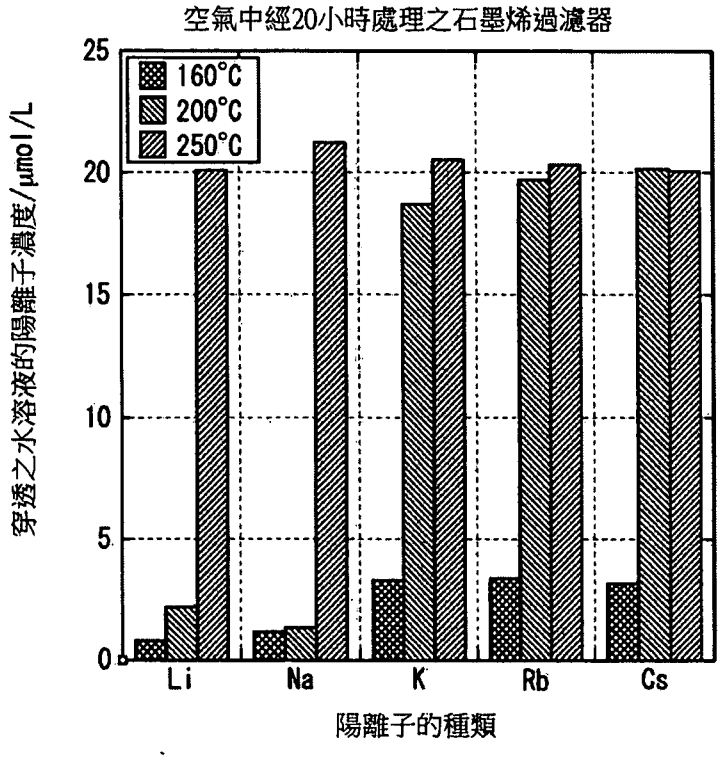
第4圖


空氣中經20小時處理的SWNH
穿透之陽離子的量/μmol/mol-Carbon
50
40
30
20
10
0
140°C
160°C
180°C
200°C
250°C
Li
Na
K
Rb
Cs
陽離子的種類

第5圖


8
7

第6圖


空氣中經20小時處理之石墨烯過濾器
160°C
200°C
250°C
穿透之水溶液的陽離子濃度/μmol/L
25
20
15
10
5
0
Li
Na
K
Rb
Cs
陽離子的種類

第7圖