# 臺灣二〇〇八年國際科學展覽會

科 別:環境科學

作品名稱:奈米複合材料與空氣分子的愛恨情仇-

探討奈米碳管對空氣滲透率之影響

得獎獎項:第二名

學校 / 作者 : 國立臺中女子高級中學 蔡佩芩

# 作者簡介



我叫蔡佩芩,就讀台中女子高級中學二年級,從小對於科學有著深厚的熱誠,喜歡觀看 與科學有關的電視節目及相關書籍,除此之外對於日本文化也有相當大的愛好,特別嚮往日 本人對科學的認真與執著,對日本的高科技產業也有許多憧憬,特別想學習日本人專業精緻 的研發態度。

對於科學,一開始是由考試成績認識它,在成就感的薰陶下愛上它,最後卻被它的博大精深,與生生不息的真理洪流感動,在學習科學的路上,最吸引人的是可以親自動手,不需假手他人,在實驗中親自感受自然的奧秘與美麗。

### 摘要

本實驗使用聚醚亞醯胺溶液製備基本薄膜,由於玻璃態高分子薄膜過於緻密,一直是高分子薄膜在應用上的一大限制,為了在薄膜上製造缺陷,又不會使薄膜之選擇性降低,因此選擇將酸化之奈米碳管(孔徑 10~20nm)加至聚醚亞醯胺薄膜中。

本實驗主要爲探討添加不同濃度的酸化奈米碳管對聚醚亞醯胺薄膜的滲透率與選擇率的影響,藉由添加 0.5 wt%、1 wt%、1.5 wt%、3 wt%、4 wt%等不同濃度的酸化奈米碳管至 15 wt%的聚醚亞醯胺溶液中,並製作薄膜,測試其基本性質與五種氣體( $H_2 \times CO_2 \times O_2 \times N_2 \times CH_4$ )的滲透率及不同空氣分子之間的選擇率。

我們總共測試了三種薄膜的性質,分別是表面特性、熱穩定性及結晶型與層間距,薄膜的表面性質,能觀察到奈米碳管在薄膜中製造奈米孔隙結構,增加氣體滲透的孔道,能有效增加氣體的滲透率。增加奈米碳管的量,能有效升高第一階段熱裂解的溫度,雖然熱裂解在本實驗中沒有很大的差異,但是還是可以從熱重分析圖中推測不同量的奈米碳管會影響熱穩定性。在 X 光繞射實驗中,添加奈米碳管的薄膜與純聚醚亞醯胺薄膜,在結晶相上都屬非結晶型薄膜,添加了奈米碳管的高分子複合薄膜的層間距明顯增大。

在氣體滲透實驗中,我們比較了不同氣體或濃度不同的奈米複合薄膜的氣體滲透率,在不同氣體時,氣體的滲透率會隨著奈米碳管濃度增加有明顯的提升,五種氣體滲透率大致依照  $H_2>CO_2>O_2>N_2>CH_4$  這個趨勢增減。奈米碳管對 1.5%增加到 3%或 4%的奈米複合薄膜滲透率的影響卻減小,由此可以推斷奈米碳管對空氣滲透率並非無限制的增加,在 1.5%以後就漸漸趨近最大值。 $H_2$  爲 14.89barrer, $CO_2$  爲 9.51barrer, $O_2$  爲 6.34barrer, $N_2$  爲 6.48barrer, $CH_4$  爲 3.75barrer。

本研究總共比較了三組氣體的選擇率,分別是  $CO_2/CH_4$ , $O_2/N_2$ , $H_2/CH_4$ ,分離率最高的是  $H_2/CH_4$ 的,兩分子的粒徑大小差對分離率有極大影響,差愈大,其分離率也愈高。奈米碳管的量改變並不會使薄膜的氣體選擇率明顯增加或減少,但是加入太多奈米碳管其選擇率會變低。在五片薄膜中,1.5%的薄膜有最好的選擇率,奈米碳管的添加量超過 1.5%選擇率就會開始下降。

綜合滲透率及選擇率可以分析出,添加 1.5% 奈米碳管的高分子奈米複合薄膜有較高的滲透率,又不會降低選擇率,在利用上比其他濃度的奈米複合薄膜在有害氣體過濾及空氣的分離回收方面產生更好的效果。

#### **Abstract**

This experiment uses Polyetherimide polymers solution to make basic membranes. Because glassy polymer membranes are too dense for gas permeations, it is one of the limitations in their applications. To increase gas permeability and maintain air selectivity, I made some nanogaps on the surface of the membranes by an acidification multi-wall carbon nanotubes (MWNTs, kinetic diameter 10~20nm) in the PEI membranes.

We mainly want to find if it has some influence between the consistency of acidification MWNTs and gas permeability or selectivity. We mixed  $0.5\text{wt}\% \cdot 1\text{wt}\% \cdot 1.5\text{wt}\% \cdot 3\text{wt}\% \cdot 4\text{wt}\%$  acidification Carbon nanotube in 15wt% PEI solution, made membranes and tested the character, five kinds of gas permeability ( $H_2 \cdot CO_2 \cdot O_2 \cdot N_2 \cdot CH_4$ ) and the selectivity between different gases.

We have tested the three nature of membranes, including surface characteristic, TGA and XRD. We can see some nanogapes made by carbon nanotube in the membranes. It could availably increase gas permeability.

Mixing more carbon nanotube in the membranes could increase the temperature of the first heat-decomposition. Though the heat-decomposition in this experiment didn't change a lot, we could say that different percent nanotube would affect the membranes' heat-decomposition.

By the experiment of XRD, the membranes with carbon nanotube and the pure PEI membranes attach to amorphous membranes. Nanocomposite's de-spacing is bigger than pure membranes.

In the experiment of air permeability, we compared different kinds of gas or different percent carbon nanotube of nanocomposite if they have some change of permeability. The conclusion is that air permeability increase as the quantity of nanotube increase. The five kinds of permeability the direction :  $H_2>CO_2>O_2>N_2>CH_4$ .

The influence of permeability will decrease when the quantity of carbon nanotube increase from 1.5% to 3% or 4%. We can get the conclusion that the increment of gas permeability isn't limitary. It drifts towards maximal about 1.5%.  $H_2$  is 14.89barrer.  $CO_2$  is 9.51barrer.  $O_2$  is 6.34barrer.  $N_2$  is 6.48barrer.  $CH_4$  is 3.75barrer.

This experiment totally compared three groups of air selectivity. They 're  $CO_2/CH_4$ ,  $O_2/N_2$  and  $H_2/CH_4$ . The maximum of selectivity is  $H_2/CH_4$ . The difference of kinetic diameter affects air selectivity a lot.

The quantity of nanotube doesn't associate with the air selectivity, but mixing too much nanotube will decrease air selectivity. The 1.5% nanocomposite has the highest selectivity. If the consistency of the membranes is higher than 1.5%, the air selectivity will decrease.

Depend on the gas permeability and the air selectivity, the 1.5% nanocomposite has higher permeability and constant air selectivity. That shows the 1.5% nanocomposite has a better effect on air selectivity and recycling.

### 壹、前言

### 一、研究動機

隨著科技文明的發展,對許多資源的需求也越來越多,但是地球上的資源卻是有限的,為了因應需求量的增加,資源的回收再利用就變得格外重要,資源再利用研究上由大尺度的固體廢棄物小之看不見的廢氣空氣污染,這些都是值得進一步處理並在利用,由於空氣分子很微小,想分離空氣分子進而達到回收的目的也變得更加困難。

因此想藉由高分子奈米複合薄膜,利用薄膜對氣體分子的直徑不同進行吸附、溶解、 擴散、滲透等作用,達到分離的目的,並藉由添加奈米碳管,增加奈米孔隙,以增加空 氣的滲透率等,以期應用在空氣分離回收或是有害氣體的分離上。

### 二、研究目的

目前大部分的氣體過濾膜都使用高分子薄膜,但高分子薄膜非常緻密,對氣體的渗透率產生極大的阻力,爲了改善氣體的滲透率,加入酸化的奈米碳管以期改變薄膜的滲透率和選擇率。

- 1.研究不同量的奈米碳管對空氣滲透率的影響
- 2.找出高分子奈米複合薄膜的最大氣體滲透率
- 3.研究酸化奈米碳管的基本性質對氣體滲透率及選擇率之影響

### 三、文獻回顧

# 1.奈米碳管發展史

1991年時,日本電子顯微鏡專家S.Iijima利用碳電弧放電法合成C-60分子時,偶然在碳電弧放電陰極處發現針狀物,經高解析度穿透式電子顯微鏡分析其結構,發現這些針狀物是碳原子所構成的中空管狀體,其型態分爲單層壁及多層壁的碳管,多層壁的奈米碳管是由二至數十層同心軸石墨層構成,其管壁的石墨間距爲0.34nm,而每層石墨管壁的結構都與一般片狀石墨的結構一樣。不論是單層壁或多層壁碳奈米管,其管的前後末端都是半圓形的碳結構,如果將碳奈米管的前後末端封閉,這半圓形的碳結構可視爲半個C-60結構,因此碳奈米管的前後端性質基本上與C-60相似;奈米碳管一般依組成結構分爲單層碳管和多層碳管,單層奈米碳管之直徑大約在0.8~3 nm,多層奈米碳管則是2~30 nm,長度可達數微米至數十微米之間。

奈米碳管具有獨特之機械、電子、光電、熱傳導和化學等特性。一般我們在肉眼所看到的奈米碳管呈黑色粉末狀;爲一質輕且強韌之物質,具有受到強烈彎曲且不斷裂的特性,其楊氏係數高達1.3TPa;並且爲一良好之熱導體,真空下可承受約2800℃的溫度,在一般大氣下亦可加熱至750℃仍不被裂解;其導電性質依其螺旋性及直徑大小而異,可呈導體或半導體。由於奈米碳管可看成由石墨平面捲曲而成,其結構可由捲曲重疊時兩個六角環(hexagon ring)的向量(m,n)來表示,可分爲三大類:椅狀(armchair)、鋸齒狀(zigzag)與對掌形(chiral)。當m=n時得到一椅狀之奈米碳管,n=0時得到一鋸齒狀奈米碳管,其餘則爲六角環螺旋狀排列的對掌形奈米碳管。而椅狀結構比鋸齒狀結構更爲穩定。

這些奇特的物理特性被預測出來後,引起學術界及高科技產業的高度重視,紛紛投入碳奈米管的製程及應用的研究。

#### 2.薄膜分離技術之發展

薄膜分離爲一種新興的技術,由於具備可連續操作、節省能源、設備放大容易、不需使用添加劑、薄膜性質可調整設計、薄膜程序易於與其他分離程序結合等優點,促成薄膜技術廣泛應用於食品、冶金、造紙、紡織、汽車、藥物、生物技術、電子、環境工程、化學工程等領域,就經濟觀點而言目前正處於第一代薄膜程序(如微過濾、超過濾、逆滲透、電透析等)至第二代薄膜程序(如氣體分離、滲透蒸發、薄膜蒸餾等)的中間發展階段。薄膜分離程序依透過物種通過薄膜所需之驅動力不同可分類爲:壓力差(逆滲透、微過濾、超過濾、薄膜氣體和蒸氣分離、滲透蒸發)、溫度差(薄膜蒸餾)、濃度差(透析、薄膜萃取)、電位差(電透析)等四種。

薄膜為薄膜分離程序必備之核心元件,薄膜可定義為介於兩不同相之間的選擇性障礙層或界面,薄膜藉由本身性質與驅動力作用可控制兩不同相之間的物質傳輸,薄膜現象之系統性研究可遠溯至十八世紀中葉,1748年 Abbe Nolet 為了描述水穿過隔膜的透過現象創造出渗透這個字,並由此開啓了薄膜的相關研究,十九世紀至二十世紀初期薄膜僅被作為實驗室中發展物理和化學定理的輔助工具,這段期間薄膜並沒有任何商業或工業的應用。1907年,Bechhold 發明製備不同孔洞 nitrocellulose(硝化纖維素)薄膜的技術,其他研究者改良 Bechhold 發明製備不同孔洞 nitrocellulose(硝化纖維素)薄膜的技術,其他研究者改良 Bechhold 的技術於 1930年代初期將膠棉微孔薄膜商業化,隨後的二十年間此種早期的微過濾薄膜技術被擴展到其他的高分子材料。第二次世界大戰後薄膜被用於飲用水的淨化,這是薄膜的第一項重要應用,飲用水淨化薄膜之開發促成美國第一家的微過濾薄膜製造商 Millipore 公司的誕生。薄膜分離由實驗室技術轉移至工業製程在1960年代初期有了突破性的發展,Loeb 和 Sourirajan 製造出無缺陷、高產率非等相性逆渗透薄膜,該薄膜的出現使逆渗透程序成爲最有潛力的海水淡化程序。

# 3.氣體分離薄膜之發展

觀察薄膜技術發展史可發現薄膜氣體分離程序僅經歷過去短暫 15 年便發展成爲薄膜技術在工業應用的主要項目,然而與薄膜氣體分離相關之研究卻已有很長的歷史,1829年薄膜科學之父 Thomas Graham 進行了人類史上第一次有記載的氣體和蒸氣透過高分子薄膜之實驗,由此開啓了薄膜氣體分離的科學觀察,同一時期 J. K. Mitchelly 在 1831年進行了第一次薄膜氣體分離的科學觀察,在此之後的 100 年間薄膜氣體分離之發展幾乎處於停滯狀態。1940 年至 1950 年之間 Barrer 等學者提出薄膜氣體透過現代化理論,氣體透過薄膜機制仍沿用 solution-diffusion 模型,然而此時期的薄膜製造技術無法製造出實用之氣體分離薄膜,1970 年代應用於逆滲透之高透過異方性薄膜極大表面積薄膜組之開發,提供現代化薄膜氣體分離技術發展的基礎,全球第一家將薄膜氣體商業化的公司Monsanto 也應運而生,其在 1980 年發展出 Prism 中空纖維膜技術用於製氨工廠清淨氣體的 H2/N2分離,該程序之經濟效益十分明顯,因此在隨後幾年許多製氨工廠均裝設有 Prism系統。

目前薄膜分離氣體所使用的薄膜大多數均爲有機高分子薄膜,緻密高分子薄膜氣體透過阻力非常高,即使是最薄的緻密高分子薄膜其氣體透過率仍遠低於實用標準,這是

早期高分子氣體分離薄膜無法發展出商業化程序的主要原因,欲達到具有經濟效益的氣體透過率,氣體分離薄膜必須非常薄,通常薄膜厚度小於 0.1 µm,Leob-Sourirajan 相分離程序可製備出皮層非常薄的異向性薄膜,此種薄膜的皮層有某些程度的缺陷,而氣體分子對薄膜缺陷非常敏感,即使只有一個微小缺陷亦會大幅降低氣體分離膜的選擇性,在Leob-Sourirajan 薄膜表面塗佈一層很薄的矽氧烷橡膠,巧妙的解決這個問題,也使得這種薄膜成爲目前商業化氣體分離程序主要使用的薄膜。

#### 4.吸附理論及氣體滲透理論

由於固體表面與周圍的分子或原子之間有作用力的存在,導致分子或原子被吸引而停留在表面,此種現象稱爲吸附現象(absorption)。即當固體與另一相(氣相或液相)接觸時,固體表面之氣液相濃度會大於整體氣液相濃度,產生過剩的分子聚集現象。因此吸附是一種兩相之間的表面現象,由兩相之間作用力不平衡而產生。

吸附現象可分為物理吸附與化學吸附兩種,其中物理吸附因為吸附力較弱,氣體分子較易吸附或脫附於表面,當表面上的吸附速率與脫附速率相等時,即為平衡。平衡吸量與吸附劑、吸附質性質及系統之溫度、壓力有關。

氣體於多孔介質中的傳送行爲包括氣相流動及固相流動。氣相流動主要分爲黏性流動及 Knudsen diffusion;而固相流動係指吸附、溶解及擴散。於氣象流動機制中,兩種氣體透過機制之相對重要性主要視 Kundsen 數之大小來決定。Kundsen 數定義爲:平均自由路徑 λ 與孔洞半徑 r 之比值

$$Kn = \frac{\lambda}{r}$$

當氣體密度低於介質或孔徑極小時,Kn>1,即氣體分子透過孔洞時,其互相碰撞的機率小於氣體分子撞擊孔壁的機率,此種流動方式為 Kundsen diffussion。此時由於分子碰撞孔壁常吸附其上,並停駐短暫片刻再以任意方向反射,因此氣體分子之運動速率會因與孔壁之摩擦而減少。當 Kn 遠小於一時,氣體傳送主要受黏性流動所控制,此時氣體分子間彼此之碰撞頻率遠大於分子與孔壁碰撞的頻率。

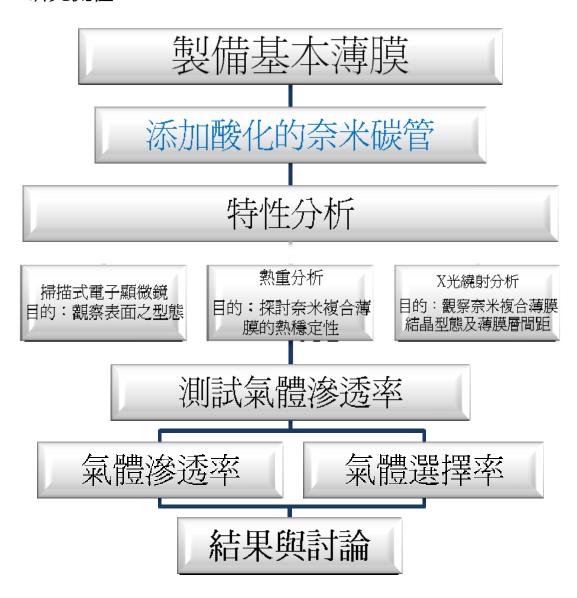
此外,黏性流動機制並無分離氣體的作用,而 Kundsen diffusion 所造成的分離效果可由兩純成分氣體透過係數的比值計算出,即與分子量的平方根成反比,由此可知,兩氣體的選擇率並不會受到黏性流動機制影響,欲使選擇率提高,須借助其他的分離機構,如毛細凝結現象或溶解-擴散機制等。

當氣體透過多孔性介質時,吸附性質與滲透性質之相對重要性常常受限於吸附物質的特性與氣體性質。因此當介質孔徑較大時,氣體分子在孔洞內之傳送以 Knudsen diffussion 為機制時,氣體在管壁之吸附作用較不重要。隨著孔徑減小,吸附性質之重要性相對提高,當孔洞縮小至分子層級時,由於氣體分子與孔洞介質之排斥力,故需克服一定能量之障蔽,方能進入孔洞內,此即爲活化進入或稱爲活化擴散。

由於高分子薄膜內並沒有人爲孔洞,本身的孔徑也很小,因此 Kundsen diffusion 對其空氣滲透率並沒有很大的影響,主要還是利用溶解、擴散及通過孔隙來滲透。

### 貳、研究方法與過程

# 一、研究流程



# 二、使用器材與儀器

# 1.儀器

1.   技工工厂	
PH 質測量儀	電磁加熱攪拌器
超音波震盪器	掃描式電子顯微鏡
IDITATIONAL INC. INC. INC. INC. INC. INC. INC. INC.	
數據擷取機	氣體滲透槽
TOTAL STATE OF THE PARTY OF THE	
熱重分析儀 TGA	X 光繞射儀 XRD

# 2.藥品

聚醚亞醯胺 PEI	奈米碳管 carbon nanotube(10-20)
NMP	硫酸 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
硝酸 HNO <sub>3</sub>	

# 3.器材

燒杯(100ml*5、250ml*1、500ml*1)	吸量管(5ml)	量筒(25ml*1、50ml*1)
攪拌磁石	安全吸球	吸濾瓶
玻璃片*4	電子天平	可調式微量吸管(5000)
薄膜刮刀	烘箱(60℃)	抽氣幫浦
10		

# 三、實驗原理

## 1.理想氣體方程式

- (1).理想氣體
  - A.氣體有一般的通性,即任何氣體無一定的形狀、大小,可擴散、可膨脹、可被壓縮
  - B.理想氣體(ideal gas)的條件
    - (a)分子爲一質點,分子僅具有質量但自身體積爲零,故理想氣體分子能自由運動 的體積等於容器的體積。
    - (b)分子間無作用力。
  - C.真實氣體接近理想氣體的條件
    - (a)低沸點。
    - (b)高溫低壓
    - :: 真實氣體本身佔有體積,分子間有作用力
    - ...高溫時,分子運動速率大,兩個分子靠近之時間極短暫,故分子間之引力可忽略低壓時,氣體體積膨脹,分子本身佔有之體積可忽略
- (2).氣體的體積和壓力的關係:波以耳定律

A.提出者:1660年英國的波以耳

B.内容:定溫時,定量氣體的壓力和其體積成反比=定  $T \cdot n$  時,PV=K

公式: P<sub>1</sub>V<sub>1</sub>=P<sub>2</sub>V<sub>2</sub>

(3).氣體體積和溫度的關係 : 查理・給呂薩克定律

A.提出者:1787年至1801年,法國的查理和給呂薩克經由實驗歸納結果而提出

B.內容:定壓,定量的氣體之體積和絕對溫度成正比

(a)在定壓時,定量氣體之溫度增減 1<sup>℃</sup>,其體積即增加(或減少) 0<sup>℃</sup>體積的  $\frac{1}{273}$ 

$$→ Vt = V_0 \left( 1 + \frac{t}{273} \right) t : 攝氏溫度℃$$

$$→ \frac{V_1}{V_2} = \frac{t_1 + 273}{t_2 + 273}$$

(b)定 
$$P \cdot n$$
 時,  $\frac{V}{T} = K$  T:絕對溫度(K)  $\rightarrow \frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$ 

(4).亞佛加厥定律及莫耳體積

A.亞佛加厥定律

內容:同溫同壓下,同體積的任何氣體含有相同數目的分子

定 T、P 時, 
$$\frac{V}{n} = K$$

B.莫耳體積

(a)標準狀況(S.T.P.);0℃,1 atm 稱為標準狀況,在 S.T.P 下 1 莫耳氣體體積均為 22.4 L

(b)常溫常壓(N.T.P): 25℃, 1atm 爲常溫常壓,在 N.T.P 下 1 莫耳氣體體積均爲 24.5 L (5).理想氣體方程式

#### A.導證

波以耳定律: $V \propto \frac{1}{P}$ 

查理・給呂薩克定律: V∝T

亞佛加厥定律: $V \propto n$ 

$$\therefore \mathbf{V} \propto \frac{1}{\mathbf{P}} \times \mathbf{T} \times \mathbf{n}$$

$$\rightarrow \frac{PV}{nT} = R$$

→理想氣體方程式:PV=nRT

當定 V、T 時,P 正比於 n,因此可以利用測量氣壓變化來求得氣體的滲透率。

#### 2.數據運算公式

滲透率 $Permeability = \frac{ \widehat{\mathbb{H}} \underline{\mathbb{H}} \operatorname{Flux}}{\mathbb{E} \underline{\mathbb{D}} \underline{\mathbb{E}} \underline{\mathbb{D}} P} L \rightarrow 1$ 式

$$Flux = J = \frac{莫耳數}{*** = 1} \left( \frac{mole}{\sec^* m^2} \right)$$

$$J = \frac{1}{A} \frac{dn}{dt}$$

PV=nRT 
$$\rightarrow \frac{n}{t} = \frac{P}{t} \left( \frac{V}{RT} \right) \rightarrow \frac{dn}{dt} = \left( \frac{V}{RT} \right) \frac{dP}{dt}$$

$$J = \frac{1}{A} \frac{dP}{dt} \left( \frac{V}{RT} \right) \text{ 代入 1 式}$$

滲透率Permeability=
$$\frac{dP}{dt} \left( \frac{VL}{A \triangle PRT} \right)$$

化成標準狀況

$$Pg = \frac{dP}{dt} \left( \frac{VL}{A \triangle PRT} \right) \frac{T_0 R}{P_0}$$

滲透率 Permeability (P) = 
$$\frac{dp}{dt} \left( \frac{VT_0L}{P_0T\Delta PA} \right)$$

$$\frac{dp}{dt} = Slope$$

V = 下游體積 downstream volume =area × length (Cm<sup>2</sup>×Cm)

L = 薄膜厚度 membrane thickness (Cm)

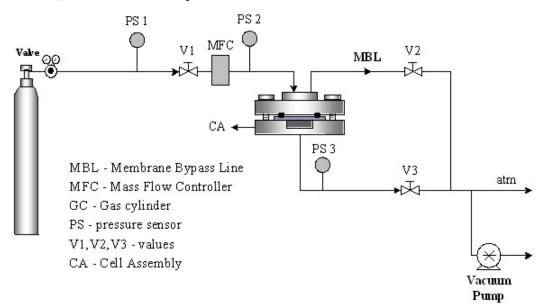
A= 薄膜面積 membrane area (Cm²)

 $\Delta P$  =壓力差 pressure difference = P1-P2

#### T=溫度 Temperature

P<sub>0</sub>= 標準壓力 standard pressure

T<sub>0</sub>= 標準溫度 standard temperature



#### <圖一>氣體滲透槽結構圖

$$1cm = 10^2 cm$$

$$1cm = 10^{-2} cm$$

$$1cm^2 = 10^{-4}cm^2$$

單位換算: 
$$1\frac{kg}{cm^2} = 98070 pa$$

$$1Barrer = 7.5 \times 10 - 18m^2 s^{-1} pa^{-1}$$

$$1m^2s^{-1}pa^{-1} = \frac{1}{7.5 \times 10^{-18}} Barrer$$

### 四、實驗步驟與過程

#### 1.酸化奈米碳管

藥品: 奈米碳管(10~20nm) 2g、HNO<sub>3</sub> 2ml、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 6ml、H<sub>2</sub>O 92ml

器材:電磁加熱攪拌器、PH 値測量儀、燒杯(500ml)、吸濾瓶、抽氣幫浦、攪拌磁石 吸量管(5ml)、安全吸球、量筒(50ml)、電子天平、烘箱

步驟:(1).全部混合後以電磁加熱攪拌器加熱約80℃攪拌3~4小時

- (2).使用一次水水洗至奈米碳管達成中性,至約 PH 5
- (3).過濾
- (4).烘乾

#### 2.配置所需溶液

藥品:(1).聚醚亞醯胺 PEI 15g、NMP 85ml

(2).已酸化之奈米碳管 0.05g、 0.1g、 0.15g、 0.3g、 0.2g NMP 9.95ml、9.9ml、9.85ml、9.7ml、4.8ml

器材:電磁加熱攪拌器、攪拌磁石、燒杯(250ml\*1、100ml\*5)、可調式微量吸管(5000) 電子天平、量筒(50ml、25ml)

步驟:(1).將固體顆粒 PEI 及奈米碳管分別與 NMP 溶劑混合後用電磁加熱攪拌器加熱 攪拌直到 PEI 完全溶解,奈米碳管完全分散均匀。

#### 3.製作 PEI 薄膜

藥品:15% PEI+NMP溶液 25ml、奈米碳管溶液 1ml

器材:電磁加熱攪拌器、攪拌磁石、燒杯(100ml)、量筒(25ml)、吸量管(5ml)、安全 吸球、烘箱、超音波震盪器、玻璃片\*4、薄膜刮刀、水浴槽、烘箱

步驟:(1).各自以電磁加熱攪拌器加熱攪拌均匀1小時

- (2).混合後放入超音波震盪器 3~4 小時
- (3).使用薄膜刮刀刮膜
- (4).烘乾(常溫 24 小時, 烘箱 24 小時)
- (5).脫膜

# 4.測量氣體滲透率

器材:氣體滲透槽、數據擷取機、真空幫浦

步驟:(1).將之前製備完成之薄膜裁成適當大小,夾在氣體滲透槽中

- (2).開抽氣幫浦 10 小時
- (3).使用數據擷取機,一秒擷取一個數據,約12小時

## 5.測量薄膜的基本性質

器材:SEM,TGA,XRD,FTIR

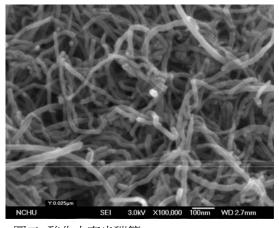
步驟:使用貴重儀器測量高分子薄膜基本特性分析

### 參、研究結果與討論

## 一、薄膜之基本性質

#### 1.FESEM 觀察薄膜之表面

本實驗藉由添加了酸化之奈米碳管,以期在薄膜上增加一些孔隙,使氣體分子於薄膜分離過程中,能因添加了奈米碳管比表面積增加得到更快滲透率,由<圖二>可以看出奈米碳管的形狀爲細長條狀,孔洞直徑約20 nm,在<圖三>中明顯看到奈米碳管分佈於薄膜中製造出奈米孔洞結構,增加氣體通過的孔道,使氣體有更好的滲透率。



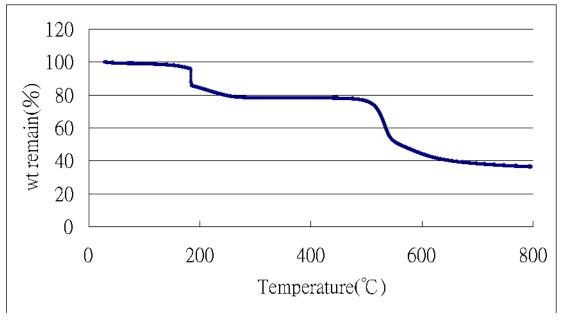
NCHU SEI 3.0kV X10,000 1/m WD 3.3mm

<圖二>酸化之奈米碳管

<圖三>奈米複合薄膜的側面

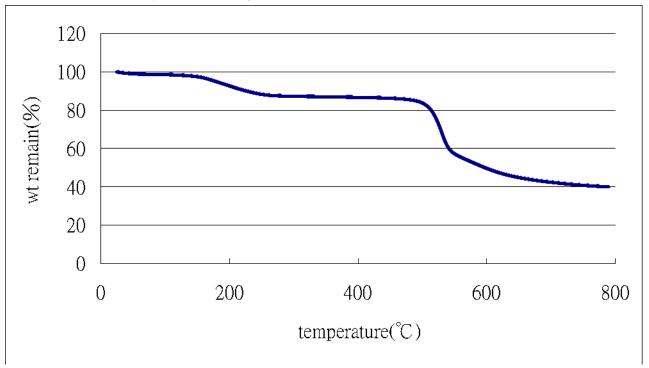
# 2.薄膜之熱重性質

進行熱重分析時,將奈米複合薄膜緩慢加熱,藉高溫作用讓薄膜中的碳等物質 氧化成氣態氧化物,在高溫時會有一段重量急速損失之溫度爲試片的熱裂解溫度, 愈高表示其在高溫下較穩定,有較好的熱穩定性。以下爲不同濃度奈米碳管複合薄 膜熱穩定性比較。



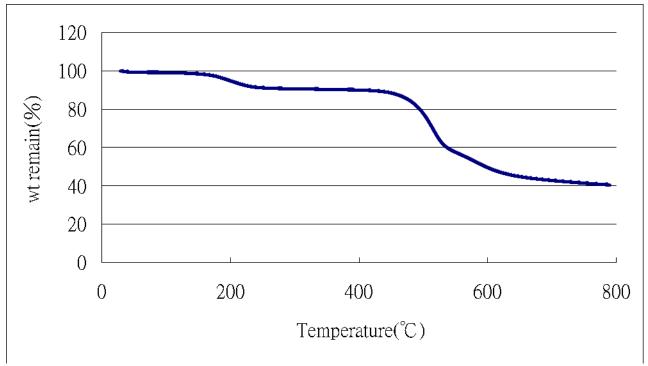
#### <圖四>0.5%奈米複合薄膜之熱重分析圖

由<圖四>可以看出 0.5%奈米複合薄膜在 500  $^{\circ}$   $^{\circ}$   $^{\circ}$   $^{\circ}$  之間產生熱裂解,可以知道 0.5%的奈米複合薄膜在 500 多  $^{\circ}$  以下呈熱穩定狀態。



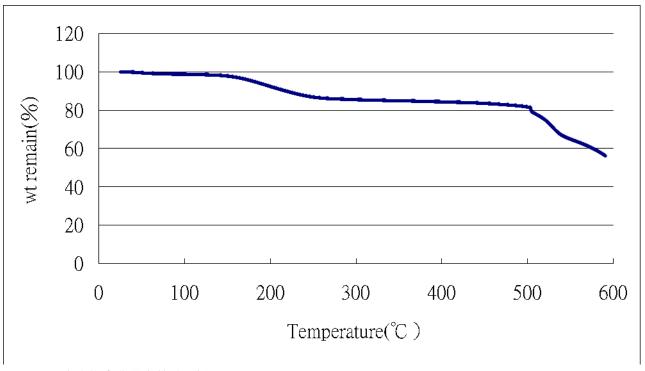
<圖五>1%奈米複合薄膜之熱重分析圖

由<圖五>可以看出,1%的奈米複合薄膜在550℃左右產生熱裂解,顯示1%奈米複合薄膜最終裂解溫度在550℃,明顯比0.5%的高,提升薄膜熱穩定性。



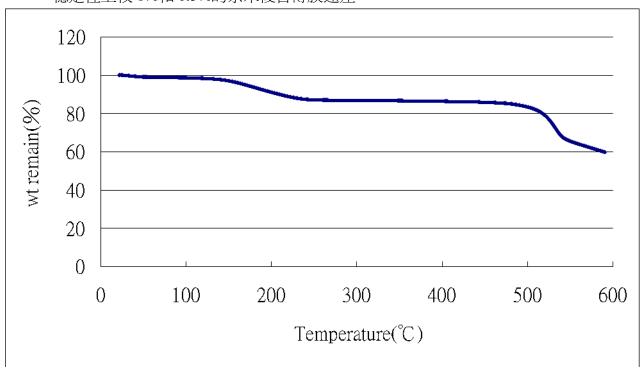
<圖六>1.5%奈米複合薄膜之熱重分析圖

由<圖六>可以看的出來,1.5%在 500°C 左右就產生重量級速損失的波段,可以知道 1.5%的奈米複合薄膜在 500°C 上下就會快速裂解,跟 0.5%和 1%相比,熱穩定性不佳。



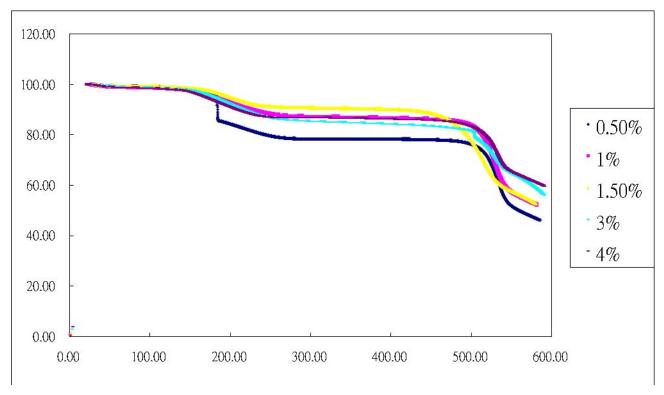
<圖七>3%奈米複合薄膜之熱重分析圖

由<圖七>可以知道,3%的奈米複合薄膜在500℃就產生一快速裂解的波段,在熱穩定性上較1%和0.5%的奈米複合薄膜還差。



<圖八>4%奈米複合薄膜熱重分析圖

由<圖八>可以看出,4%的奈米複合薄膜在約550℃上下有一快速裂解的波段,推 知4%的奈米複合薄膜其熱穩定性應該是五種不同濃度的奈米複合薄膜中最高的。

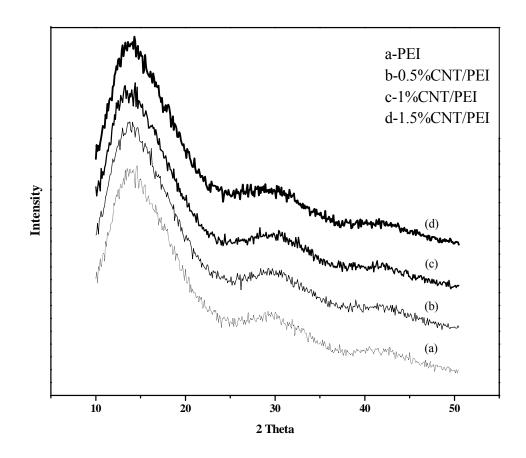


<圖九>不同濃度的熱重分析比較

< 圖九>綜合了 5 種奈米複合薄膜的 TGA 曲線,可以看出 4%有最高的熱裂解溫度,從圖可以推論熱穩定性由高到低依序是 4%、1%、3%、0.5%、1.5%,與預期結果不盡相同,原因可能是在測量時選取的試片上,奈米碳管並沒有很均勻的分散,使試片上奈米碳管的量不是依照濃度增減。

另外由<圖九>指出,雖然本次實驗增加奈米碳管的量並沒有很顯著的增加薄膜的熱穩定性,但 0.5%的 TGA 曲線於第一階段有較快裂解形情發生,其他濃度並沒有發生,推測奈米碳管添加量的增加會提升薄膜的第一階段熱裂解溫度,雖然最終熱裂解溫度於本次研究中沒有明顯的差異,但是 TGA 曲線中還是可以發現加入不同量的奈米碳管會影響高分子薄膜的熱穩定性。

# 3.X 光繞射分析

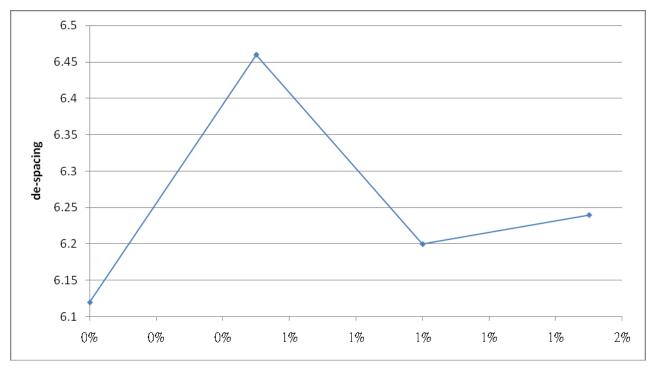


<圖十>XRD 圖

利用X光射線繞射儀(XRD)分析樣品的繞射強度,並由特徵峰的大小判斷結晶的晶格單元及晶型。XRD亦可用來量測樣品結晶顆粒的大小,從<圖十> XRD的光譜線中看出在2 Theta約為15的地方有一寬的波峰,顯示奈米碳管複合薄膜是屬於非結晶型態的薄膜。

<表一>

Polymer	Polymer membrane	
Carbon nanotube: pol	Carbon nanotube: polymer membrane(1:25)	
Nanotube 10-20nm	Polymer membrane	
0%	15%	6.12
0.5%	15%	6.46
1%	15%	6.20
1.5%	15%	6.24



<圖十一>層間距

依布拉格公式可以求奈米複合薄膜之間的層間距,從<表一>和<圖十一>可以看出,純聚醚亞醯胺薄膜的層間距只有6.12,加了奈米碳管後,高分子薄膜的層間距 有很明顯的上升,並推論層間距的加大能增加奈米複合薄膜的空氣滲透率。

布拉格公式=
$$\frac{\lambda}{2\sin\theta}$$
:  $\lambda$ 為x-ray的波長,是一定値( $\lambda$ =1.5406Å)   
  $\theta$ 為x-ray的入射角

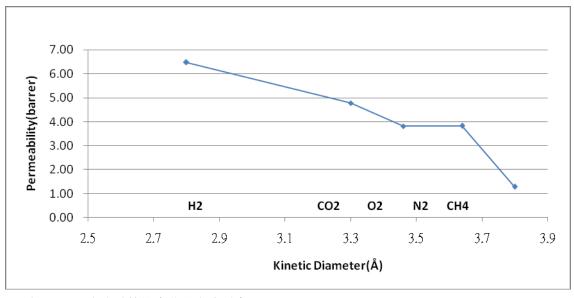
### 二、薄膜之氣體滲透率

由<表一>可以看出,氣體的滲透率會依照氣體分子的粒徑大小( $H_2$ : 2.8 Å,  $CO_2$ : 3.3 Å,  $O_2$ : 3.46 Å,  $N_2$ : 3.64 Å,  $CH_4$ : 2.63 Å)增減,在 0.5%的奈米碳管複合薄膜中, $H_2$  有最高的滲透率 6.48barrer, $CH_4$ 的滲透率最低,只有 1.29barrer, $CO_2$ 、 $O_2$ 、 $O_2$  、 $O_2$  、 $O_2$  分別有 4.79barrer、 $O_2$  3.82barrer, $O_2$  3.82barrer 3.8

polymer membrane		permeability (barrer)				
mixed matrix membrane		$H_2$ $CO_2$ $O_2$ $N_2$ $C$		CH <sub>4</sub>		
carbon nano tube: poly	mer membrane (1:25)					
nano tube 10-20nm	polymer membrane					
0.5%	PEI 15%	6.48	4.79	3.82	3.82	1.29
1%	PEI 15%	11.52	7.71	5.44	4.66	2.21
1.5%	PEI 15%	14.72	9.51	5.99	6.48	2.63
3%	PEI 15%	14.89	8.80	6.34	5.16	3.75
4%	PEI 15%		8.99			3.35

## 1. 奈米碳管複合薄膜氣體滲透率之比較

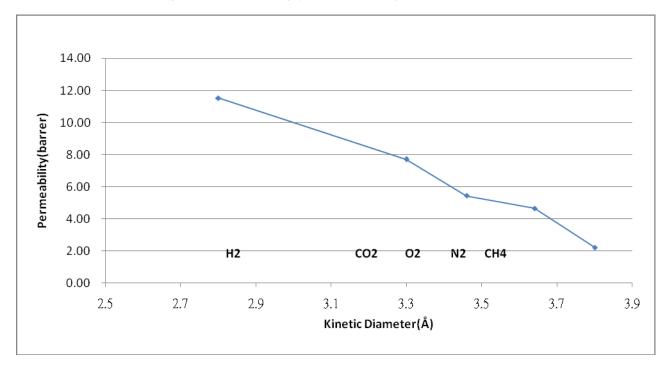
由<圖十二>到<圖十五>分別爲不同濃度的奈米碳管複合薄膜氣體滲透曲線圖



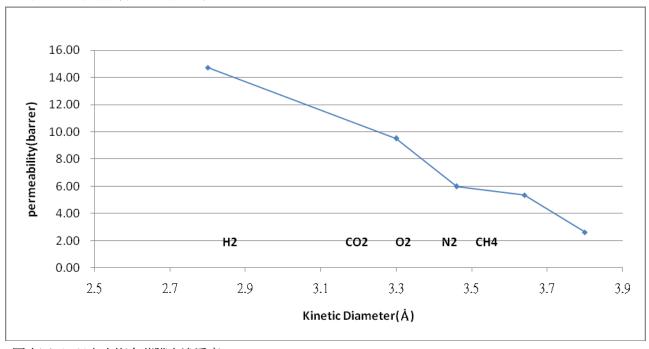
<圖十二>0.5%奈米碳管複合薄膜之滲透率

<圖十二>渗透曲線中  $H_2$ 是 6.48barrer, $CO_2$ 是 4.79barrer, $O_2$ 是 3.82barre, $N_2$ 是 3.82barrer, $CH_4$ 是 1.29barrer,造成  $O_2$ 和  $O_2$ 0  $O_2$ 和  $O_2$ 0  $O_2$ 

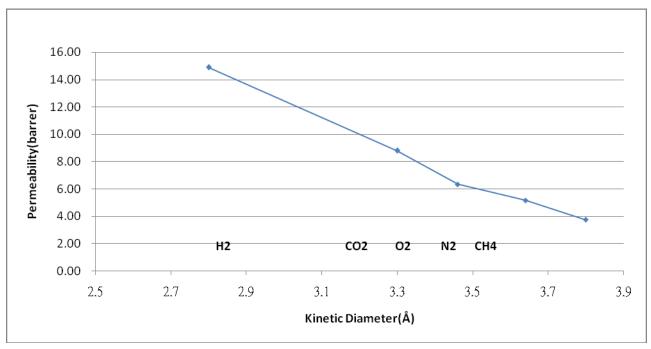
由<圖十三>到<圖十五>可以明顯看出,氣體滲透率依照分子粒徑大小增減,尤其是 3%的奈米複合薄膜,其滲透率作圖幾乎呈線性。



<圖十三>1%奈米複合薄膜之滲透率



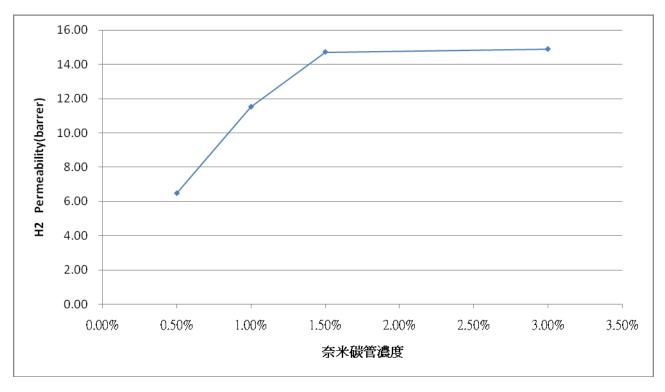
<圖十四>1.5%奈米複合薄膜之滲透率



<圖十五>3%奈米複合薄膜之滲透率

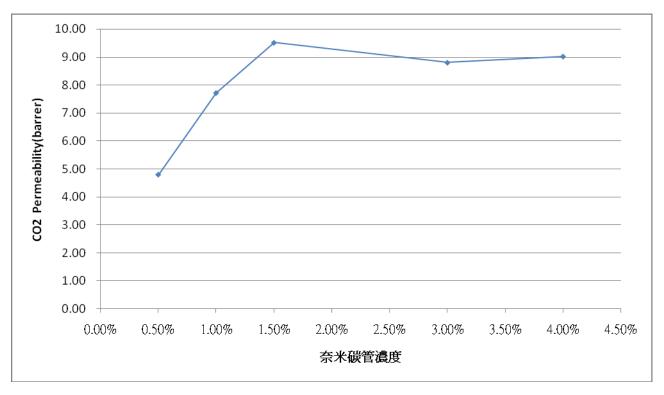
# 2.不同濃度奈米碳管添加於高分子薄膜中對氣體滲透率之影響

由<圖十六>到<圖二十>可以看出,隨著奈米碳管的濃度愈來愈高,空氣的滲透率也愈來愈高,證明了添加奈米碳管可以有效增加氣體的滲透率。



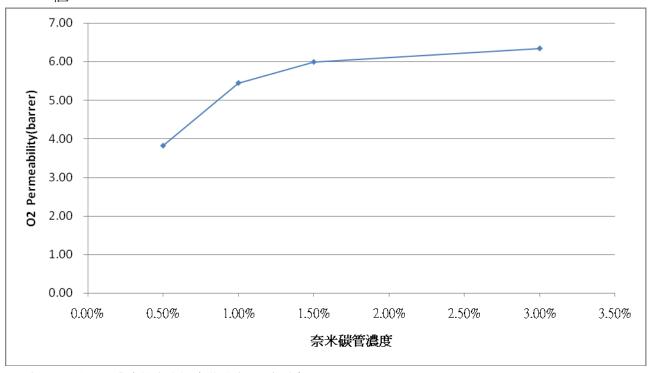
<圖十六>比較不同濃度的奈米複合薄膜之 H, 滲透率

由<圖十三>可以看出添加 0.5%、1%及 1.5%的奈米複合薄膜,對 H<sub>2</sub>的滲透率都有很明顯的影響,但由 1.5%增加到 3%的影響卻減小,由此可以推斷奈米碳管對空氣滲透率並非無限制的增加,而 H<sub>2</sub>的滲透率在 3%左右會達到一最大值。



<圖十七>比較不同濃度的奈米複合薄膜之 CO₂滲透率

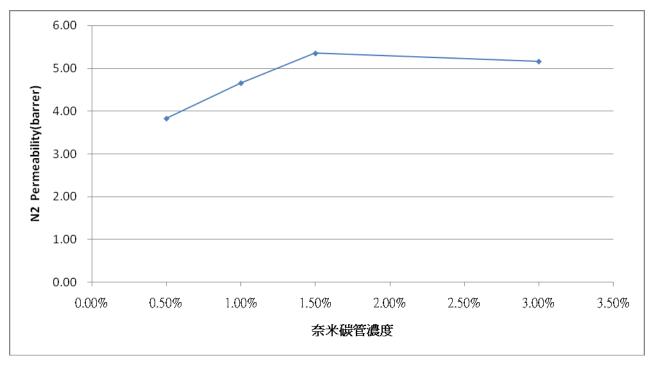
<圖十七>是 CO<sub>2</sub> 的滲透率之比較,反常的是奈米複合薄膜的滲透率在 1.5%和 3% 之間沒有增加反而減少,推論起因爲 1.5%與 3%的奈米複合薄膜之厚度不一樣,而空氣渗透除了通過孔隙之外也會藉由薄膜的微溶解作滲透,由於 1.5%的薄膜較厚,微溶解的程度較高,使得 1.5%的薄模有較高的滲透率,但在 3%及 4%又可以看出滲透率隨濃度上升,但上升的程度並不大,因此可以推論 CO<sub>2</sub> 的滲透率在 3%、4%左右有最大值。



<圖十八>比較不同濃度的奈米複合薄膜之 O₂ 滲透率

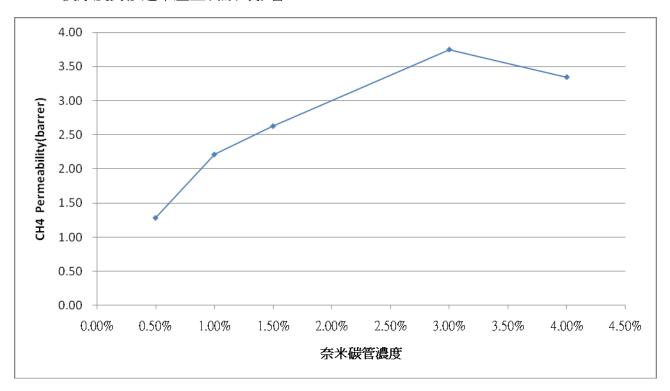
由<圖十八>可以看出奈米複合薄膜的 O2 滲透率以 3%最大,但可以看出趨勢已經

趨緩,推知在3%或4%有最大值。



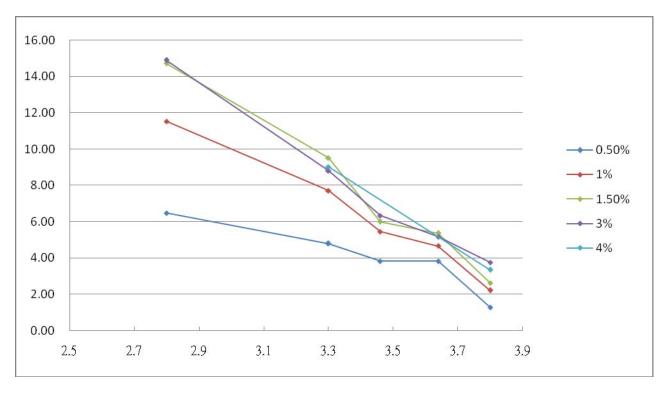
<圖十九>比較不同濃度的奈米複合薄膜之 N₂滲透率

<圖十九>的氣體滲透率,1.5%的奈米複合薄膜也較3%的薄膜來的高,除了厚度的影響外,推測應在1.5%到3%之間有奈米碳管對聚醚亞醯胺薄膜之影響的最大値,使厚度對滲透率產生明顯的影響。



<圖二十>比較不同濃度的奈米複合薄膜之 CH4 滲透率

<圖二十>中3%的奈米複合薄膜比4%的奈米複合薄膜有更好的滲透率,推測應該是在3%到4%左右有奈米複合薄膜對CH4的最大滲透率使實驗中的微小變因(例:溫度、厚度、氣壓等)對滲透率造成較明顯的影響。



<圖二十一>不同濃度的奈米複合薄膜之氣體滲透率的比較

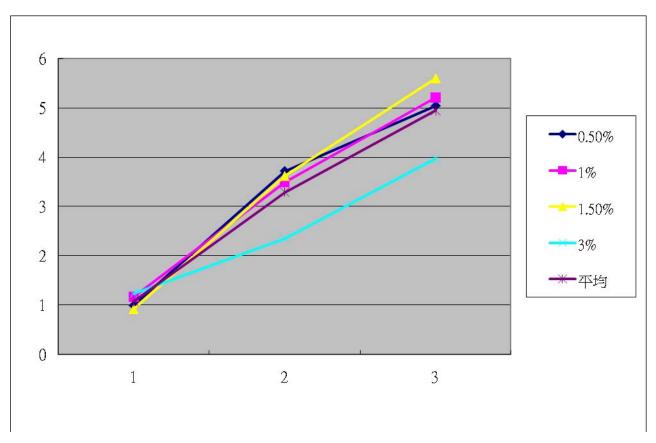
由<圖二十一>可以很明顯的看出,添加 0.5%、1%、1.5%奈米碳管的奈米複合薄膜在每種氣體的滲透上都顯著增加,而 1.5%、3%、4%的曲線卻幾乎重疊,沒有什麼 差異,由此可知奈米碳管對聚醚亞醯胺薄膜的滲透率在 1.5%就達到最大值。

## 三.薄膜之氣體選擇率

本實驗總共比較了三組氣體的選擇率,分別是  $CO_2/CH_4$ , $O_2/N_2$ , $H_2/CH_4$ ,由<表三> 得知,最高的是  $H_2/CH_4$ 的,由表可知,兩分子的粒徑大小差對分離率有極大影響,差愈大,其分離率也愈高。

<表三>

polymer membrane		permselectivity			
mixed matrix membrane	xed matrix membrane		O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> /O		
carbon nano tube: polymer membrane (1:25)					
nano tube 10-20nm	polymer membrane				
0.5%	PEI 15%	1.00	3.72	5.04	
1%	PEI 15%	1.17	3.49	5.21	
1.5%	PEI 15%	0.92	3.62	5.60	
3%	PEI 15%	1.23	2.35	3.97	
4%	PEI 15%	_	2.70	_	
	均	1.08	3.18	4.96	



<圖十九>選擇率

由<圖十九>可以很明顯看出,奈米碳管的量改變並不會使薄膜的 O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 選擇率明顯增加或減少,CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 的選擇率則可以看出添加過多奈米碳管反而會使選擇率降低,3%和 4%的薄膜分別只有 2.35 和 2.7 的選擇率,0.5%的薄膜有最高的選擇率 3.72,但 1.5%和 1%的薄膜其選擇率並沒有遠低於 0.5%薄膜的選擇率,在 H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 的選擇率上,我們也可以觀察到一樣的情形,最大值出現在 1.5%的薄膜上,有 5.6,而 1%和 0.5%的薄膜也都有 5 以上的選擇率,不過 3%的薄膜選擇率就很明顯的低於其他薄膜,顯示添加奈米碳管並不會對氣體的選擇率產生很大的影響,但是加入太多奈米碳管超過最大值其選擇率會變低。

在五片薄膜中,1.5%的薄膜有最好的選擇率,奈米碳管的添加量超過1.5%就會開始下降。

#### 肆、結論與應用

藉著添加酸化的奈米碳管,研究添加碳管後聚醚亞醯胺薄膜的性質變化,與奈米碳管對 滲透率和選擇率的影響,進而找出奈米碳管能增加的最大滲透率。

本研究先酸化奈米碳管,藉由硝酸及硫酸酸化,再加入聚醚亞醯胺薄膜中,先測試告種 薄膜的基本性質,再利用理想氣體方程式中壓力與莫耳數成正比,藉測量氣體滲透的壓力來 推算滲透的分子數量,經過數據的整理計算後,比較其氣體滲透率及選擇率。

我們總共測試了三種薄膜的性質,分別是表面特性、熱穩定性及結晶型與層間距,利用 掃描式電子顯微鏡觀察薄膜表面性質,能觀察到奈米碳管在薄膜中製造奈米孔隙結構,增加 氣體滲透的孔道,因此推斷增加奈米碳管的量,能有效增加氣體的滲透率。

經熱重分析實驗發現,從 0.5%的薄膜到 4%的薄膜,其熱裂解溫度皆介於 500℃~550℃ 之間,由於 0.5%的薄膜不只在 500 多℃產生裂解,在約 200℃時有第一階段的快速裂解產生,因此推論增加奈米碳管的量,能有效升高第一階段熱裂解的溫度,另外,在預期結果中,添加越多奈米碳管,應該會使薄膜的熱穩定性越好,但在本研究中無法看出此一趨勢,原因可能出在選取試片不當,奈米碳管的量並非依照濃度增減,雖然熱裂解在本實驗中沒有很大的差異,但是還是可以從熱重分析圖中得到不同量的奈米碳管會影響熱穩定性的結論,只是無法得知是否與奈米碳管量的多寡成比例的關係。

在 X 光繞射實驗中,添加奈米碳管的薄膜與純聚醚亞醯胺薄膜,在結晶相上都屬非結晶型薄膜,另外從繞射實驗中,利用布拉格公式推算奈米複合薄膜之間的層間距,由實驗結果能明顯看出,添加了奈米碳管的高分子複合薄膜的層間距,較沒有添加的層間距爲大。

在氣體滲透實驗中,比較不同氣體或濃度不同的奈米複合薄膜的氣體滲透率,在不同氣體時,氣體的滲透率會依照氣體分子的粒徑大小 $(H_2\colon 2.8 \text{Å} \cdot \text{CO}_2\colon 3.3 \text{Å} \cdot \text{O}_2\colon 3.46 \text{Å} \cdot \text{N}_2\colon 3.64 \text{Å} \cdot \text{CH}_4\colon 2.63 \text{Å})增減,在 0.5%的奈米碳管複合薄膜中,<math>H_2$ 有最高的滲透率 6.48barrer, $CH_4$ 的滲透率最低,只有 1.29barrer, $CO_2 \cdot O_2 \cdot N_2$ 分別有 4.79barrer 、3.82barrer 、3.82barrer,1%的奈米複合薄膜也是  $H_2$ 最高,有 11.52barrer, $CH_4$ 最小,有 2.21barrer,而  $CO_2 \cdot O_2 \cdot N_2$ 各自有 7.71barrer 、5.44barrer 、4.66barrer 的選擇率,1.5%的奈米複合薄膜  $H_2$ 有 14.72barrer, $CO_2$ 有 9.51barrer, $CO_2$ 有 6.48barrer, $CH_4$ 有 2.63barrer,至於 3%的奈米複合薄膜  $CO_2$ 有 9.51barrer, $CO_2$ 有 9.51barrer, $CO_2$ 有 6.48barrer, $CO_2$ 有 9.51barrer 的沒有 5.99barrer, $CO_2$ 有 6.48barrer, $CO_2$ 有 9.51barrer 的沒有 5.99barrer , $CO_2$ 有 8.99barrer 和 3.35barrer 的瓷态率,4%只有測試兩種氣體,分別是  $CO_2$ 和  $CO_2$ 0  $CO_$ 

由實驗結果可以得知,隨著奈米碳管的濃度愈來愈高,空氣的滲透率也愈來愈高,證明添加奈米碳管可以有效增加氣體的滲透率。更可以看出添加 0.5%、1%及 1.5%的奈米複合薄膜,對氣體的滲透率都有很明顯的影響,但由 1.5%增加到 3%或 4%的奈米複合薄膜影響卻減小,由此可以推斷奈米碳管對空氣滲透率並非無限制的增加,在 1.5%以後就漸漸去趨近最大值。

實驗結果反常的許多種氣體都在 1.5%的奈米複合薄膜有滲透率的最大值,推論起因為 1.5%與 3%的奈米複合薄膜之厚度不一樣,而空氣滲透除了通過孔隙之外也會藉由薄膜的微溶解作滲透,由於 1.5%的薄膜較厚,微溶解的程度較高,使得 1.5%的薄膜有較高的滲透率。

綜合來看,添加奈米碳管能明顯增加氣體的滲透率,但隨著奈米碳管的量越加越多,氣體滲透率會趨於一最大值,在聚醚亞醯胺奈米複合薄膜中,添加 1.5%的奈米碳管就使高分子奈米複合薄膜的滲透率接近最大值。 $H_2$  爲 14.89barrer, $CO_2$  爲 9.51barrer, $O_2$  爲 6.34barrer, $N_2$  爲 6.48barrer, $CH_4$  爲 3.75barrer。

本研究總共比較了三組氣體的選擇率,分別是  $CO_2/CH_4$ , $O_2/N_2$ , $H_2/CH_4$ ,其分離率最高的是  $H_2/CH_4$ 的,兩分子的粒徑大小差對分離率有極大影響,差愈大,其分離率也愈高。

奈米碳管的量改變並不會使薄膜的氣體選擇率明顯增加或減少,相反的添加過多奈米碳管反而會使選擇率降低,3%和4%的薄膜對CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>的選擇率分別只有2.35和2.7,顯示添加奈米碳管並不會對氣體的選擇率產生很大的影響,但是加入太多奈米碳管超過最大值其選擇率會變低。在五片薄膜中,1.5%的薄膜有最好的選擇率,奈米碳管的添加量超過1.5%就會開始下降。

總和滲透率及選擇率可以分析出,添加 1.5%奈米碳管的高分子奈米複合薄膜有較高的滲透率,又不會降低選擇率,在利用上比其他濃度的奈米複合薄膜更有效益。

# 五.致謝

本研究得以完成,要感謝許多在背後默默努力支持、鼓勵我的人,在此特別感謝中興大學環境工程系魏銘彥教授及博士研究生翁子翔,提供相關的研究設備及在研究技術上的指導,並在我遇到瓶頸時給予協助與建議,在撰寫報告時提供許多寶貴的意見。

再來要感謝陳鴻仁老師,他在研究方法與方向上給了我許多建議,讓我在找題目的過程 有更明確的目標,在有問題時,跟我一起討論,苦思解決的辦法。還有要感謝一起做科展的 同學們,雖然各自有不同的目標,但在辛苦時互相鼓勵,提供我許多意見,在做報告及海報 時,給了我很多格式上的建言,讓我的作品更臻完美。

另外我還要感謝我的父母,都是有他們在背後默默的支持,我才能無後顧之憂的盡心投入整個研究與實驗,在我遇到挫折時鼓勵我,是讓我能堅持下去的最大功臣。

最後,我要感謝所有在這一段時間陪我走過的人,有你們的支持,是我這一路走來的動力,對於你們,再多的感謝都顯得矯情,我能完成這篇作品,是靠許多的幕後推手共同努力所完成的,謝謝大家的幫忙與鼓勵,我愛你們。

# 伍、參考文獻

- 1.馬振基等,奈米材料科技原理與應用,全華科技圖書股份有限公司,民 92
- 2.廖婉茹, 奈米科技與生活, 五南圖書出版公司, 民 95
- 3.施周 張文輝,環境奈米技術,五南出版有限公司,民95
- 4.胡蒨傑,民93,自由體積及氣體-高分子交互作用對高分子薄膜氣體吸附與傳輸性質之影響
- 5.石立節,民94,奈米碳管酸純化前後表面特性之變化
- 6.黃盟欽,民 93,碳分子篩/氧化鋁化複合膜之製備及特性之研究 Studies on Preparation and Characterization of Carbon Molecular Sieve/Alumina Composite Membranes
- 7. 黄雅鈴,民90,奈米二氧化鈦-固熊複合高分子電解質
- 8.Hailin Cong, Jianmin Zhang, Maciej Radosz, Youqing Shen , 2007 , Carbon nanotube composite membranes of brominated poly(2,6-dipheny-1,4-phenylene oxide) for gas separation , Journal of Membrane Science , 294 ,  $178 \sim 185$
- 9.E.P. Favvas, G.C. Kapantaidakis, J.W. Nolan, A.Ch. Mitropoulos, N.K. Kanellopoulos  $^{,}$  2006  $^{,}$  Preparation, characterization and gas permeation properties of carbon hollow fiber membranes based on Matrimid 5218 precursor  $^{,}$  Journal of Materials Processing Technology  $^{,}$  186  $^{,}$  102  $\sim$  110 10.Renate M. de Vos, Henk Verweij  $^{,}$  1998  $^{,}$  High-selectivity, high-flux silica membranes for gas separation  $^{,}$  Science  $^{,}$  279  $^{,}$  1710-1711

# 評語

本作品使用 15%濃度的 poly etherimide(PEI)溶液製備基本薄膜,以 1:25 之比例添加 0.5~1.5%不同濃度的酸化奈米碳管至 PEI 薄膜中,探討此複合薄膜之氣體滲透率,對氣體之選擇率,物理特性等,試驗發現此複合薄膜的氣體滲透率提昇且對溫度之穩定度強化了。本作品雖爲對各氣體分離效果之初步探討,且複合薄膜之材質也未能均質化,但對複合薄膜之研發及未來運用於氣體之過濾上,提供一嶄新的研究方向。