

# 行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

## 新穎奈米複合碳分子篩選薄膜之合成及其於催化型薄膜反應器之應用開發(第3年) 研究成果報告(完整版)

計畫類別：個別型  
計畫編號：NSC 97-2221-E-040-002-MY3  
執行期間：99年08月01日至100年07月31日  
執行單位：中山醫學大學職業安全衛生學系暨碩士班

計畫主持人：曾惠馨

計畫參與人員：碩士班研究生-兼任助理人員：徐珮庭  
碩士班研究生-兼任助理人員：江建楷  
博士班研究生-兼任助理人員：itta arun

報告附件：出席國際會議研究心得報告及發表論文

公開資訊：本計畫涉及專利或其他智慧財產權，2年後可公開查詢

中華民國 100 年 11 月 01 日

中文摘要：近年來，由於二氧化碳、甲烷、氟氯碳化物等所謂的' 溫室效應' 氣體大量排放，已嚴重地影響全球氣候型態。各國為因應溫室效應亦訂定了數點關於二氧化碳排放減量之政策，如(1)新能源開發以替代非清潔能源；(2)節約能源、提昇能源使用效率；(3)改變製程；(4)產業轉型及(5)二氧化碳的分離與捕捉等。其中，(1)~(4)項由於有經濟效益、技術可行性或社會發展等限制而無法於短時間內達到排放減量目的，因此就' 分離技術' 的角度來管制二氧化碳的排放將是短時程內較為可行的方法。

常用於氣體分離的無機薄膜由於一般具有耐高壓、高溫及化學安定性等優點，因此較有機薄膜更適用於複雜環境且生命週期長，常見的無機膜材質有：金屬、陶瓷（氧化鋁、氧化矽）、矽、沸石和碳分子篩選薄膜等。其中，沸石具有微孔結構，可分離同分異構物，但沸石晶體要製備成連續的薄膜較困難，且價格昂貴也較不耐酸鹼及高溫環境。以矽所製備出的薄膜可有效分離氫氣，但沒法分離尺寸相似的氣體分子（如 O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 氣體分子對）。而以碳結構所製備出來的碳分子篩選薄膜之發展雖始於近十幾年，然其擁有接近氣體分子維度之尺寸（ $< 4 \text{ \AA}$ ；Aring；），故與矽和沸石材質所製備出的薄膜相比時，則對氣體分子展現出極佳的選擇性，而可有效分離尺寸相當接近之氣體分子，如 O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>，CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>，CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 等。

自 Soffer 與 Koresh 於 1983 年由裂解高分子前驅物合成對氣體分離具良好性質的碳分子篩選薄膜至今，多數的研究皆著重於探討前驅物的選擇、高分子膜製備條件、前驅物的前處理、熱裂解條件、裂解後薄膜的後處理及膜組的建構等因子對碳分子篩選薄膜特性的影響，使得碳膜的製備技術已漸臻於成熟。故未來的發展趨勢，將是著重於如何更有效的同時提升碳分子篩選薄膜對氣體的滲透率與選擇率。

本計劃共訂定三年研究主題，第一年之研究著重於添加奈米多孔隙材料至碳分子篩選薄膜中，藉由碳膜與多孔材間微孔結構的生成，增加氣體的滲透率；本計劃第二年之研究重點，即在添加奈米金屬粉末作為碳膜的功能性改質劑，藉由(1)金屬粒子與氣體分子間不同的吸附能力、(2)熱裂解後於金屬粒子與碳膜基質間所形成的 gap 以改善碳分子篩選薄膜的滲透選擇率；在本計劃第三年，將評估奈米複合碳分子篩選薄膜結合催化反應層，應用於催化型薄膜反應器之可行性。

英文摘要：More recently, it was recognized that the release of the so-called 'greenhouse' gases, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and chlorofluorocarbons, may adversely influence global weather patterns. The primary sources of greenhouse gas emissions are the combustion of fossil fuels such as coal or natural gas for the production of electricity, and liquid fossil

fuels for transportation purposes. Several options exist to reduce these CO<sub>2</sub> emissions, including the substitution of nuclear power for fossil fuels, increasing the efficiency of fossil plants, the substitution of natural gas for coal, and separating and capturing the CO<sub>2</sub> prior to emission into the atmosphere, but each has economic, technical or societal limitations. It is inevitable, therefore, that separation technologies will become increasingly important in the field of environmentally acceptable energy production and conversion.

Several gas separation techniques exist which could be considered for energy-related applications. Significant amongst these techniques are: cryogenic separation, absorption processes, adsorption processes and membrane separations. The last one decade has seen a tremendous growth in research activities and commercial applications of molecular sieving based gas separation processes.

Different studies on carbon membranes have shown that these materials successfully compete with polymeric membranes and other porous organic membranes, such as silica- and zeolites-based membranes, in separation processes of industrial interest. The carbon molecular sieve membranes (CMS membranes) contain pores that approach the molecular dimensions of the gases (< 4 Å) and exhibit selectivity according to the size and shape of the molecules. The CMS membranes separate effectively gas molecules with similar size (O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, etc.) In the present work, we report on a new approach to the preparation of CMS membrane containing (1) nanoporous material, and (2) nano-sized metal powder, which are considered to cause a spacer effect and a steric hindrance into the carbon matrix, and increased the gas permselectivity. Finally, (3) the carbon nanocomposite thin films are employed in the catalytic membrane for VOC oxidation.

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫  成果報告  
 期中進度報告

新穎奈米複合碳分子篩選薄膜之合成及其於催化型薄膜反應器之應用開發

計畫類別： 個別型計畫  整合型計畫

計畫編號：NSC 97-2221-E-040-002-MY3

執行期間：2008年08月01日至2011年07月31日

執行機構及系所：中山醫學大學/職業安全衛生學系

計畫主持人：曾惠馨

共同主持人：

計畫參與人員：徐珮庭、Itta Arun Kummar、江建楷

成果報告類型(依經費核定清單規定繳交)： 精簡報告  完整報告

本計畫除繳交成果報告外，另須繳交以下出國心得報告：

赴國外出差或研習心得報告

赴大陸地區出差或研習心得報告

出席國際學術會議心得報告

國際合作研究計畫國外研究報告

處理方式：除列管計畫及下列情形者外，得立即公開查詢

涉及專利或其他智慧財產權， 一年  二年後可公開查詢

中華民國 100 年 10 月 03 日

## 摘要

近年來，由於二氧化碳、甲烷、氟氯碳化物等所謂的“溫室效應”氣體大量排放，已嚴重地影響全球氣候型態。各國為因應溫室效應亦訂定了數點關於二氧化碳排放減量之政策，如(1)新能源開發以替代非清潔能源；(2)節約能源、提昇能源使用效率；(3)改變製程；(4)產業轉型及(5)二氧化碳的分離與捕捉等。其中，(1)~(4)項由於有經濟效益、技術可行性或社會發展等限制而無法於短時間內達到排放減量目的，因此就“分離技術”的角度來管制二氧化碳的排放將是短時程內較為可行的方法。

常用於氣體分離的無機薄膜由於一般具有耐高壓、高溫及化學安定性等優點，因此較有機薄膜更適用於複雜環境且生命週期長，常見的無機膜材質有：金屬、陶瓷（氧化鋁、氧化矽）、矽、沸石和碳分子篩選薄膜等。其中，沸石具有微孔結構，可分離同分異構物，但沸石晶體要製備成連續的薄膜較困難，且價格昂貴也較不耐酸鹼及高溫環境。以矽所製備出的薄膜可有效分離氫氣，但沒法分離尺寸相似的氣體分子（如  $O_2/N_2$  氣體分子對）。而以碳結構所製備出來的碳分子篩選薄膜之發展雖始於近十幾年，然其擁有接近氣體分子維度之尺寸（ $< 4 \text{ \AA}$ ），故與矽和沸石材質所製備出的薄膜相比時，則對氣體分子展現出極佳的選擇性，而可有效分離尺寸相當接近之氣體分子，如  $O_2/N_2$ ， $CO_2/N_2$ ， $CO_2/CH_4$  等。

自 Soffer 與 Koresh 於 1983 年由裂解高分子前驅物合成對氣體分離具良好性質的碳分子篩選薄膜至今，多數的研究皆著重於探討前驅物的選擇、高分子膜製備條件、前驅物的前處理、熱裂解條件、裂解後薄膜的後處理及膜組的建構等因子對碳分子篩選薄膜特性的影響，使得碳膜的製備技術已漸臻於成熟。故未來的發展趨勢，將是著重於如何更有效的同時提升碳分子篩選薄膜對氣體的滲透率與選擇率。

本計劃共訂定三年研究主題，第一年之研究著重於添加奈米多孔材料至碳分子篩選薄膜中，藉由碳膜與多孔材間微孔結構的生成，增加氣體的滲透率；本計劃第二年之研究重點，即在添加奈米金屬粉末作為碳膜的功能性改質劑，藉由(1)金屬粒子與氣體分子間不同的吸附能力、(2)熱裂解後於金屬粒子與碳膜基質間所形成的 gap 以改善碳分子篩選薄膜的滲透選擇率；在本計劃第三年，將評估奈米複合碳分子篩選薄膜結合催化反應層，應用於催化型薄膜反應器之可行性。

**關鍵詞：**奈米多孔材料；奈米金屬粉末；分子篩選；奈米複合薄膜；氣體分離

## ABSTRACT

More recently, it was recognized that the release of the so-called “greenhouse” gases, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and chlorofluorocarbons, may adversely influence global weather patterns. The primary sources of greenhouse gas emissions are the combustion of fossil fuels such as coal or natural gas for the production of electricity, and liquid fossil fuels for transportation purposes. Several options exist to reduce these CO<sub>2</sub> emissions, including the substitution of nuclear power for fossil fuels, increasing the efficiency of fossil plants, the substitution of natural gas for coal, and separating and capturing the CO<sub>2</sub> prior to emission into the atmosphere, but each has economic, technical or societal limitations. It is inevitable, therefore, that separation technologies will become increasingly important in the field of environmentally acceptable energy production and conversion.

Several gas separation techniques exist which could be considered for energy-related applications. Significant amongst these techniques are: cryogenic separation, absorption processes, adsorption processes and membrane separations. The last one decade has seen a tremendous growth in research activities and commercial applications of molecular sieving based gas separation processes.

Recent efforts to achieve economical and efficient membranes for various uses have resulted in a selection of new materials, in improvement in membrane preparation techniques to produce thinner, defect-free membranes. At present, the interest is derived toward inorganic membranes due to their superior permeability-selectivity combination than polymeric membranes and suitable performance for high temperature or corrosive environment.

Different studies on carbon membranes have shown that these materials successfully compete with polymeric membranes and other porous organic membranes, such as silica- and zeolites-based membranes, in separation processes of industrial interest. The carbon molecular sieve membranes (CMS membranes) contain pores that approach the molecular dimensions of the gases ( $< 4 \text{ \AA}$ ) and exhibit selectivity according to the size and shape of the molecules. The CMS membranes separate effectively gas molecules with similar size ( $\text{O}_2/\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2/\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ , etc.)

Soffer and Kolesch first synthesized a MS membrane by the pyrolysis of organic precursors that gave good separation of gases. Since then various researchers have studied the effect of precursor selection, polymeric membrane preparation conditions, pretreatment of the precursor, pyrolysis conditions, post-treatment of pyrolysed membranes and module construction on CMS separation properties. Recently, the researches are paying attention to synthesized nanoporous synthesis carbon film.

In the present work, we report on a new approach to the preparation of CMS membrane containing (1) nanoporous material, and (2) nano-sized metal powder, which are considered to cause a spacer effect and a steric hindrance into the carbon matrix, and increased the gas permselectivity. Finally, (3) the carbon nanocomposite thin films are employed in the catalytic membrane for VOC oxidation.

**Keywords:** Nanoporous material; Nano-metal powder; Molecular sieving; Nanocomposite membrane; Gas separation

## 目錄

摘要 .....	1
ABSTRACT.....	3
目錄 .....	5
圖目錄 .....	7
表目錄 .....	9
第一章 前言.....	10
1.1. 計畫目的與重要性.....	10
1.2. 計畫預期效益 .....	14
第二章 文獻探討.....	17
2.1. 薄膜簡介.....	17
2.2. 薄膜的氣體分離機制.....	18
2.3. 薄膜種類.....	25
2.4. 碳分子篩薄膜的製備與改質技術.....	27
2.4.1. 碳分子篩薄膜的製備方法.....	30
2.4.2. 碳分子篩薄膜改質技術.....	34
2.5. 活性碳.....	38
2.6. 奈米碳管.....	39
2.7. 沸石 .....	40
2.8. 催化型薄膜反應器之概念.....	41
2.9. 文獻總結.....	44
第三章 研究方法.....	45
3.1. 第一年研究方法與執行步驟.....	45
3.2. 第二年研究方法與執行步驟.....	50
3.3. 第三年研究方法與執行步驟.....	54

3.4. 貴重儀器配合使用情形.....	57
第四章 結果與討論.....	60
4.1. MWCNTs/PI 衍生性碳膜的製備、特性分析與氣體分選效能 .....	60
4.1.1. 熱重分析(TGA).....	60
4.1.2. 表面顯微型態(FE-SEM).....	63
4.1.3. 孔洞結構分析(Nitrogen adsorption).....	66
4.1.4. 表面官能基 (FTIR spectra).....	68
4.1.5. PI 與 MWCNT/PI 衍生性碳膜之氣體滲透分選性能的比較 .....	69
4.1.6. 奈米碳管添加量的影響.....	73
4.2. Cu/PI 衍生性碳膜的製備、特性分析與氣體分選效能 .....	77
4.2.1. 表面顯微型態 (FE-SEM).....	77
4.2.2. 熱穩定性.....	80
4.2.3. 表面官能基 (FTIR).....	81
4.2.4. 碳膜的層間距(WXRD).....	83
4.2.5. 改質 CMS 薄膜之氣體滲透特性 .....	86
4.3. 碳分子篩選薄膜於催化型薄膜反應器之應用-混合氣試驗.....	91
4.3.1. 薄膜表面粗糙度分析 (AFM).....	91
4.3.2. 薄膜表面形態分析 (SEM).....	92
4.3.3. 單一氣體滲透實驗結果.....	93
4.3.4. 混合氣體滲透實驗結果.....	93
第五章 結論與建議.....	96
附錄一 國科會補助專題研究計畫成果報告自評表.....	104
附錄二 國科會補助計畫衍生研發成果推廣資料表.....	106
附錄三 國科會補助專題研究計畫項下出席國際學術會議心得報告.....	108

## 圖目錄

圖 1-1 薄膜氣體篩選分離傳輸行為示意圖.....	11
圖 1-2 本研究室自製的奈米多孔結構材料及奈米金屬粉末。(a)碳分子篩選 薄膜側視圖；(b)碳分子篩選薄膜之緻密選擇性薄膜層側視圖；(c)中孔洞稻殼 製活性碳；(d)奈米碳管；(e)沸石；(e)銅金屬粉末。.....	13
圖 2-1 常見氣體傳輸機制示意圖 .....	19
圖 2-2 氣體於薄膜中之傳輸現象.....	22
圖 2-3 下游端壓力變化圖.....	25
圖 2-4 薄膜結構示意圖 a 為對稱式薄膜 b 為非對稱式薄膜.....	27
圖 2-5 聚苯乙烯(polystyrene)經高溫碳化過程結構示意圖 .....	28
圖 2-6 碳分子篩薄膜內部孔洞結構示意圖.....	29
圖 2-7 碳分子篩薄膜微結構排列示意圖(a)石墨化(b)未石墨化 .....	29
圖 2-8 碳分子篩薄膜製備過程.....	30
圖 2-9 碳分子篩薄膜依結構分類.....	32
圖 2-10 複合膜中有機-無機界面之奈米級型態示意圖 .....	35
圖 2-11 以彈性高分子形成有機-無機複合膜之假設機制示意圖 .....	36
圖 2-12 碳膜微孔結構修正機制示意圖.....	37
圖 2-13 (a) 活性碳結構圖；(b)活性碳顆粒內部構造圖 .....	39
圖 2-14 CVD 法製備奈米碳管示意圖 .....	40
圖 2-15 沸石之結構示意圖。由左至右分別為：球狀立方堆積、六角堆積、 立方堆積及層狀結構。.....	41
圖 2-16 薄膜反應器中薄膜的主要的功能.....	42
圖 2-17 催化型薄膜模組.....	43
圖 3-1 M41S 沸石製備流程圖.....	46
圖 3-2 反應系統的示意圖：(1) 氣瓶 (2) 冷卻水箱，飽和器，甲苯 (3) 氣 體混合室；(4) 質量流量器 (5) 管式反應器 (6) 熱電偶 (7) 溫度控制 (8) 觸媒 (9) GC (10) 非分散紅外分析 (11) 數據記錄 .....	47
圖 3-3 奈米碳分子篩複合薄膜製備流程與相關設備示.....	48
圖 3-4 氣體分離設備圖.....	49
圖 3-5 多元醇法製備觸媒之流程示意圖.....	51
圖 3-6 本研究之催化型薄膜之模組示意圖.....	54
圖 3-7 薄膜催化反應設備示意圖。(1)薄膜反應器；(2)電加熱器；(3)(4)冷卻 器；(5)氣相層析儀；(6)(12)逆止閥；(7)(8)(9)(10)(11)(13)三向閥；(I)進氣端； (II)滲透端；(III)濃縮端。.....	56
圖 4-1 PI 與 PI/MWCNTs 的 DTA 曲線.....	61
圖 4-2a 以升溫速率 $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ 裂解之 MWCNTs/PI 碳分子篩薄膜之	

FE-SEM 圖(a) C1 整體表面; (a1) C1 放大倍率下 (b) C3 整體表面; (b1) C3 放大倍率下; (b2) b1 放大倍率.....	64
圖 4-2b 以升溫速率 $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ 裂解之 MWCNTs/PI 碳分子篩薄膜之 FE-SEM 圖(a) C1 整體表面; (a1) C1 放大倍率下 (b) C3 整體表面; (b1) C3 放大倍率下; (b2) b1 放大倍率 .....	64
圖 4-3a PI/MWCNTs 碳分子篩薄膜之碳氣吸附脫附等溫曲線圖.....	67
圖 4-3b PI/MWCNTs 碳分子篩薄膜之孔洞分布曲線圖 .....	67
圖 4-4 (a) PI、(b) MWCNTs/PI 高分子薄膜、(c) A3-PI、(d) A2-PI、(e) A1-PI、(f) B3-MWCNTs/PI、(g) B2-MWCNTs/PI 和 (h) B1-MWCNTs/PI CMSM. 之 FTIR 分析結果 .....	69
圖 4-5 不同奈米碳管添加量 PI/MWCNTs 碳分子篩薄膜對氣體滲透表現之影響 .....	74
圖 4-6 C1、C2 和 C3 薄膜對於不同氣體動粒直徑與氣體滲透性能之相關性 .....	75
圖 4-7 在 $25^{\circ}\text{C}$ 下，碳分子篩薄膜在不同奈米碳管附載量之分離現象。 ..	76
圖 4-8 熱裂解 $500^{\circ}\text{C}$ 下碳化之 PI 混合 Cu 奈米顆粒的 CMS 薄膜 FESEM 圖。(a)頂層型態(b)頂層孔隙及 Cu 奈米顆粒(c)側面型態(d)側面孔隙型態 .....	78
圖 4-9 熱裂解 $500^{\circ}\text{C}$ 之 PI 高分子混合 MWCNT 之 CMS 膜 FESEM 圖 (a) 頂層型態(b) 側面型態(c) PI 高分子混合 MWCNT (d) PI 混合 MWCNT 之側面孔隙型態圖 .....	79
圖 4-10 TGA 曲線 (a) PI (b) PI 混合 Cu (c) PI 混合 MWCNTs.....	81
圖 4-11 高分子薄膜 FTIR (a)PI (b)PI 混合 MWCNTs (c) PI 混合 Cu 及 CMS 薄膜 (d) 0.5-PI (e) 3-PI (f) 5-PI (g) 10-PI ,(h) 0.5-PI 混合 MWCNTs (i) 3-PI 混合 MWCNTs (j) 5-PI 混合 MWCNT (k) 10-PI 混合 MWCNTs (l) 0.5-PI 混合 Cu (m) 3-PI 混合 Cu (n) 5-PI 混合 Cu (o) 10-PI 混合 Cu.....	82
圖 4-12 熱裂解 $500^{\circ}\text{C}$ 之 WXR 光譜 (a) 0.5-PI 混合 MWCNTs (b) 3-PI 混合 MWCNTs (c) 5-PI 混合 MWCNTs (d) 10-PI 混合 MWCNTs (e) 0.5-PI 混合 Cu (f) 3-PI 混合 Cu (g) 5-PI 混合 Cu (h) 10-PI 混合 Cu .....	84
圖 4-13 在 $25^{\circ}\text{C}$ 下，不同升溫速率於之 PI 混合 MWCNT 及 PI 混合 Cu 製備之 CMS 薄膜 $\text{O}_2/\text{N}_2$ 氣體分離效能 .....	89
圖 4-14 在 $25^{\circ}\text{C}$ 下，不同升溫速率於之 PI 混合 MWCNT 及 PI 混合 Cu 製備之 CMS 薄膜 $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ 氣體分離效能.....	90
圖 4-15 在 $25^{\circ}\text{C}$ 下，不同升溫速率於之 PI 混合 MWCNT 及 PI 混合 Cu 製備之 CMS 薄膜 $\text{H}_2/\text{CH}_4$ 氣體分離效能 .....	91
圖 4-16 CMS 薄膜 AFM 3D 圖(a) $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、(b)CMS/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ .....	92
圖 4-17(a)CMS 薄膜表面形態(b)CMS 薄膜側面形態.....	92

## 表目錄

表 2-1 薄膜於氣體分離上之應用.....	18
表 2-2 薄膜優缺點 .....	26
表 4-1 在 26°C 下，不同升溫速率下裂解的 CMSM 對純氣體的滲透與氣體分選結果。.....	62
表 4-2 利用 PI/MWCNTs 組成之 CMSM 之特性與其他相關文獻比較.....	72
表 4-3 不同升溫速率 PI, MWCNTs/PI, and Cu/PI 之 CMS 膜薄 d-spacing 值 .....	85
表 4-4 在 26°C 下，不同升溫速率下裂解的 CMSM 對純氣體的滲透與氣體分選結果.....	88
表 4-5 CMS 薄膜單一氣體滲透.....	93
表 4-6 不同進氣流量滲透測試結果 .....	94
表 4-7 不同進氣比例滲透測試結果 .....	94

# 第一章 前言

## 1.1. 計畫目的與重要性

自工業革命以來，人類因經濟活動而大量使用石化燃料，造成大氣中溫室氣體濃度的急速增加，使得全球增溫、海平面上升及全球氣候變遷等現象加劇，亦對其它層面造成日益顯著的負面衝擊。因此，為了抑制人為溫室效應氣體的排放及防止氣候變遷，聯合國於 1992 年通過「聯合國氣候變化綱要公約」，對人為溫室氣體排放做出全球性管制的宣示，且為落實管制工作，更進一步於 1997 年 12 月通過具有約束效力的京都議定書，以規範工業國家未來之溫室氣體減量責任，並明訂管制 CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>O、HFCs、PFC 及 SF<sub>6</sub> 等為溫室效應氣體[1]。因此，我國不論以基於「一個貿易出口為導向的開放經濟體系」或就「環境保護」等觀點，皆必須正視全球性溫室效應問題，尤其是二氧化碳與甲烷氣的排放管制。

以我國的溫室效應氣體排放現況而言，二氧化碳的排放源多來自於發電業、工業與運輸業等三大類別，而甲烷氣則大多來自於有機體發酵與物質的不完全燃燒[2]；其控制方法及再利用技術有：(1) 將甲烷氧化，轉換成具經濟價值的甲醇或碳氫化合物，此氧化技術包含有部份氧化、直接氧化或氧化偶合反應；(2) 利用直接處理或分離捕集，其中直接處理方式如化學沉澱、Ca(OH)<sub>2</sub> 吸收、再生離子交換樹脂、微藻類處理；而分離捕集則包含冷凍分離（低溫蒸餾）、薄膜分離、物理吸收、化學吸收等[3-4]。然因排放源的性質差異，各方法皆有其優、缺點，及存在之必要性。

其中，就薄膜分離技術而言，由於具有：(1) 不經相轉變進行分離，為一節省能源之程序（此為薄膜分離技術與傳統分離技術最大之區別）；(2) 在分離過程中無須加熱，適合對熱敏感物質進行分離；(3) 具有半透性、可產生良

好的選擇性；（4）裝置簡單、操作容易；（5）成本低、無公害等特性[5-7]，因此近年來該技術已引起廣泛的研究，並逐漸用於傳統程序所無法達到的高度精密分離程序中。

薄膜分離技術，顧名思義，就是利用一層特殊製造的、具有滲透選擇性能的薄膜，在存有驅動力作用的情況下，對混合物進行分離、純化、濃縮的一種分離技術。此種薄膜必須具有使物質可以通過或不能通過的特性。圖 1-1 所示為薄膜篩選分離氣體的傳輸行為示意圖[8]。薄膜材料的性質是決定氣體分離特性的主要因素，不同的材料對不同的氣體均有其特定的穿透率（permeability (P)，係指每單位面積、時間、壓力差下，氣體通過薄膜的體積量）與選擇率（selectivity (S)，係指兩氣之穿透係數的比值）。一般而言，氣體分離薄膜若以材料性質分類，大致可分為有機薄膜與無機薄膜兩大類；其中有機薄膜因具有價格便宜、容易製備、於單位模組體積中可建構高比值的薄膜面積等優點，而在應用層面上佔有相當高之比重，目前已商業化之實例包含有污水過濾、氣體感應器、氧化純化等領域；然而，有機薄膜亦有其本質上的缺陷，如：不耐高溫、高壓、低抗腐蝕性、僅能於低傳送流動率的情況下達成氣體分離（即高選擇率、低滲透率）及容易老化等缺點，故在應用方面受到限制[4, 7, 9]。

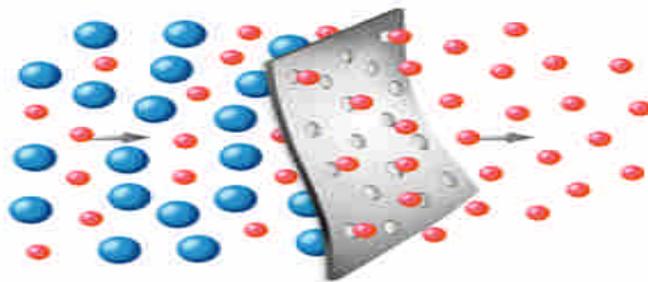


圖 一-1 薄膜氣體篩選分離傳輸行為示意圖[8]

反之，無機薄膜，因種類繁多而有多種傳送機制，可適於很多不同種類的氣體分離（詳細機制請見下節文獻回顧）。研究指出，無機薄膜較有機薄膜的滲透率高 100 至 10,000 倍，且亦可維持高選擇率（即不會遭遇 tradeoff 的問題），不過其價格高、製造及加工過程困難且單位模組體積中的薄膜面積較高分子薄膜低。但是由於無機薄膜一般具有耐高壓、高溫及化學安定性等優點，因此較有機薄膜更適於複雜環境之應用且生命週期長 [4]。

常用於氣體分離的無機薄膜材質有：金屬、陶瓷（氧化鋁、氧化矽）、矽、沸石和碳薄膜等。其中，沸石具有微孔結構，可分離同分異構物，但沸石晶體要製備成連續的薄膜較困難，且價格昂貴、較不耐酸鹼及高溫環境 [10-12]；以矽所製備出的薄膜雖可有效分離氫氣，但無法分離尺寸相似的氣體分子（如 O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 氣體分子對） [13-14]；而以碳結構所製備出來的碳膜，其技術發展雖始於近十幾年，但將其與矽或沸石薄膜相比時，則對氣體分子展現出極佳的選擇性，且具有疏水性、耐熱性、耐腐蝕性佳及價格便宜等優點 [15-21]，因此，在氣體分離的領域中，碳膜被認為是相當具有發展潛力之材質而備受矚目；目前，包括美國、法國、日本等先進國家皆積極投入碳薄膜的開發技術。

碳薄膜可因其孔徑與氣體分子大小間之關係而具有兩種不同分離機制，一般普遍認為：當孔徑介於 3~5 Å 時，碳膜將具有分子篩選特性，此時稱之為碳分子篩選薄膜（carbon molecular sieve membrane, CMS membrane），可對分子尺寸較接近之無機氣體（如 O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>）予以分離；然當尺寸增加至 6~8 Å 時，碳膜將具有吸附選擇性，此時稱之為吸附選擇性碳膜（adsorption-selective carbon membrane, ASC membrane），可將不具吸附性（如 CO<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>）或弱吸附性（如 CH<sub>4</sub>）的氣體分子，自吸附性強的氣體分子（如碳氫化合物(CH)、NH<sub>3</sub>、SO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S、CFCs）中予以分離。基於此，就碳分子篩選薄膜的良好環境應用性及對氣體分子的特殊篩選機制而言，其應用於溫室氣體分離將相當具有發展潛力。

自 Soffer 與 Koresh [22]於 1983 年由裂解高分子前驅物合成對氣體分離具良好性質的碳分子篩選薄膜至今，多數的研究皆著重於探討前驅物的選擇[23-30]、高分子膜製備條件[31-33]、前驅物的前處理[23-27, 34]、熱裂解條件[28, 31-43]、裂解後薄膜的後處理[23, 44]及膜組的建構等因子對碳分子篩選薄膜特性的影響，使得碳膜的製備技術已漸臻於成熟。故未來的發展趨勢，將是著重於如何更有效的同時提升碳分子篩選薄膜對氣體的滲透率與選擇率。

因此，於本計劃中，擬將 (1) 多孔性奈米材料 (如活性碳、沸石或奈米碳管等)，(2) 奈米金屬粉末 (如銅、鈷、鐵、鎳等單金屬或銅/鈷、銅/錫等雙金屬) 作為碳分子篩選薄膜的功能性改質劑，將其添加至高分子前驅物的溶液中，以獲得奈米複合碳分子篩選薄膜，期能有效地提升分離氣體的滲透選擇率。

目前本研究室已發展出可供氣體分離用之碳分子篩選薄膜，多孔性吸附材 (如活性碳、奈米碳管、沸石等)，及奈米金屬粉末 (見圖 1-2)，並利用不同的程序，如(1)藉由改變碳化程序及化學活化劑的添加以增加中孔孔洞的發展；(2) 使用鎳、鈷、鐵等觸媒以化學氣相沉積法將乙炔、甲烷、CO 等有機氣體裂解以長成不同孔徑的奈米碳管；已成功由活性碳、奈米碳管、分子篩等材料，獲得均一且分佈範圍狹窄的微孔或中孔孔徑之多孔性材料，及 (3) 使用多元醇法製備 Cu、Fe、TiO<sub>2</sub>、Cu-Zn、Cu-Zn-Ce 等單一金屬及雙金屬粉末[45-61]。

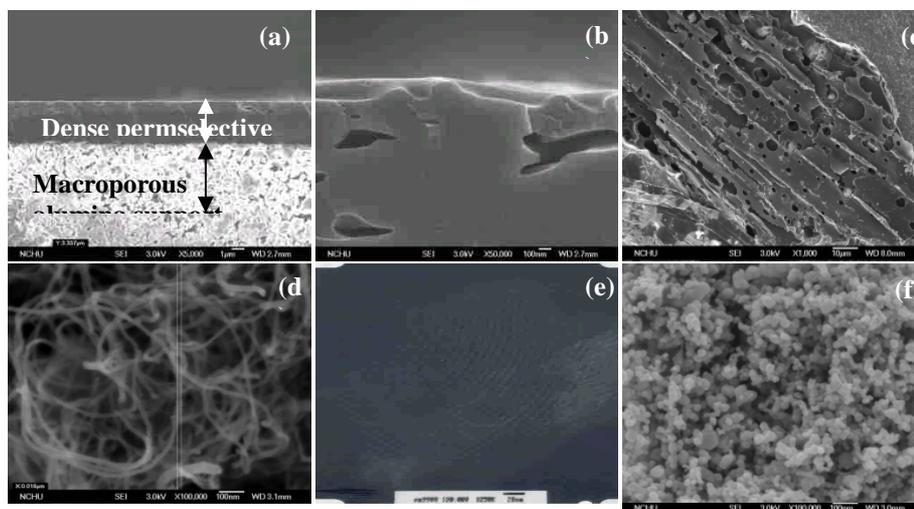


圖 1-2 本研究室自製的奈米多孔結構材料及奈米金屬粉末。(a)碳分子篩選薄膜側視圖；(b)碳分子篩選薄膜之緻密選擇性薄膜層側視圖；(c)中孔洞稻殼製活性碳；(d)奈米碳管；(e)沸石；(f)銅金屬粉末。

因此，本研究計畫將以過往的研究為基礎，基於對多孔性材料及奈米金屬粉末等物化特性的了解，選擇適合添加於碳分子篩選薄膜之功能性改質劑以獲得同時兼具高滲透率與高選擇率的碳分子篩選薄膜。研究中將利用氣體吸附與滲透分離實驗，搭配多孔性介質及薄膜材料的特性分析結果，以了解多孔性介質於碳分子篩選薄膜中所扮演的角色，探討其增進氣體分離表現的機製，期能製備對 H<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> 等氣體，具有高滲透性及高選擇性之氣體分離篩選薄膜。

## 1.2. 計畫預期效益

本計畫的重點在於製備適用於分離 H<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> 等氣體的奈米複合碳分子篩選薄膜，藉由添加多孔奈米結構材料或奈米金屬粉末，以改善碳分子篩選薄膜之氣體滲透性與選擇性，並進一步地將其應用於催化型薄膜反應器，評估其同時催化氧化 VOC 並將產物 CO<sub>2</sub> 及 H<sub>2</sub>O 予以分離之可行性。茲將本計畫研究主題及預期效益說明如下：

### 第一年之研究主題與預期效益

- (1) 研究主題：評估不同奈米多孔結構材料及其所衍生之奈米複合碳膜對氣體的分離表現
- (2) 說明：碳分子篩選薄膜對氣體分子的分離表現，主要由(1)氣體分子與碳膜孔徑之相對尺寸、(2)氣體分子與碳膜表面的交互作用等兩種機制所支配。一般而言，當碳膜孔徑小於 5 Å 時，氣體的分離表現將由相對尺寸大小為主要的作用機制。為達此目的，於熱裂解以獲得碳膜的過程中，常因縮小孔徑，而使微孔隙率因而損失。因此在本計畫第一年中，將添加奈米多孔性材料作為碳分子篩選薄膜的功能性改質劑，利用均一及多孔性孔隙率的特性，改善碳分子篩選薄膜的孔隙結構；並針對不同孔徑、但分佈均一的(1)奈米結構材料進行氣體吸附量測試，及(2)其所衍生之奈米複合薄膜進行氣體滲透選擇率試

驗。

- (2) 預期成果：該複合材料將擁有均一的奈米孔徑，預期將因高分子與多孔介質的結合，在熱裂解後於兩相界面間形成 gap 而增加碳分子篩選薄膜內微奈米級孔隙率，進而同時提升氣體的滲透率與選擇率。

### 第二年之研究主題與預期效益

- (1) 研究主題：評估不同奈米金屬粉末及其所衍生之奈米複合碳膜對氣體的分離表現

- (2) 說明：一些常見的氣體分子，其在金屬上的化學吸附強度可以下列次序排列： $O_2 > C_2H_2 > C_2H_4 > CO > H_2 > CO_2 > N_2$ ，此吸附強度取決於金屬與氣體分子間的交互作用；其中就過渡金屬而言，由於在 d 軌域上擁有未配對電子或電子對，故其對氣體分子的化學吸附能力往往優於非過渡金屬元素。因此，本計劃第二年之研究重點，即在添加奈米金屬粉末作為碳膜的功能性改質劑，藉由(1)金屬粒子與氣體分子間不同的吸附能力、(2)熱裂解後於金屬粒子與碳膜基質間所形成的 gap 以改善碳分子篩選薄膜的滲透選擇率。

- (3) 預期成果：藉由(1)熱裂解後於金屬粒子與碳膜基質間所形成的 gap 將可增加碳膜結構中的微孔隙率、提升氣體的滲透率；(2)金屬粒子與氣體分子間不同的吸附能力以改善氣體分子選擇率。

### 第三年之研究主題與預期效益

- (1) 研究主題：應用奈米複合碳膜於催化型薄膜反應器中，評估其催化 VOC 及分離產物之能力

- (2) 說明與預期成果：燃料製程尾氣或燃燒煙道氣的排放控制所面臨的問題之一即在於  $CH_4$ 、 $H_2O$ 、 $CO_2$ 、 $O_2$  及  $N_2$  等氣體對環境所造成的溫室效應問題；因此，在本計劃中，亦將同時評估將奈米複合碳分子篩選薄膜結合催化反應層，

並將其應用於催化型薄膜反應器之可行性。研究之目的即在於利用催化型薄膜反應器中的催化層來進行有機物的催化氧化反應，並同時利用反應器中的分離層（即碳分子篩選薄膜）將產物予以分離，如此在未來對於溫室氣體的控制應當會有顯著的貢獻。

## 第二章 文獻探討

### 2.1. 薄膜簡介

薄膜係指於兩相之間存在一層選擇性屏障，為一具有滲透能力的分離介質，藉由控制物質通過薄膜的作用及利用薄膜材料之特性，例如：孔洞大小、親疏水性、官能基型態以及兩相中不同分子之形狀、大小、化性等，以控制不同成份間的傳輸機制，對物質進行分離並進而達到純化之目的。薄膜技術具有降低生產成本、減低能源使用及廢棄物產生、分離過程不需經由相轉換、操作程序簡單、產生能源效益高等[65-68]優點，且易與其他分離程序結合。因此促成薄膜技術廣泛運用於食品、電子、生物科技、化學工程、環境工程等領域。常見薄膜驅動力為溫度差、濃度差、壓力差或電位差，以濃度差為驅動力的薄膜分離程序稱為透析，以電位差為驅動力的薄膜分離程序稱為電透析，以溫度差為驅動力的程序則稱為薄膜蒸餾。而常見以壓力差為驅動力的薄膜分離程序則有微過濾 (Microfiltration, MF)、超過濾 (Ultrafiltration, UF)、逆滲透 (Reverse Osmosis, RO)、奈米過濾 (Nanofiltration, NF)、氣體分離 (Gas Separation)、及滲透蒸發 (Pervaporation)，藉由壓力差的方式進行分離常見應用於工業廢水處理、飲用水的製備等。近年來薄膜分離技術應用於氣體分離於工業上常見應用於氫氣回收、空氣分離(氧氣及氮氣)及二氧化碳分離等如表 2.1 所示。

表 二-1 薄膜於氣體分離上之應用

Separation	process
H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	Ammonia purge gas
H <sub>2</sub> /CO	Syngas ratio adjustment
H <sub>2</sub> /hydrocarbons	Hydrogen recovery in refineries
O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	Nitrogen generation, oxygen-enriched air production
CO <sub>2</sub> /hydrocarbons(CH <sub>4</sub> )	Natural gas sweetening, landfill gas upgrading
H <sub>2</sub> O/ hydrocarbons(CH <sub>4</sub> )	Natural gas dehydration
H <sub>2</sub> S/ hydrocarbons	Sour gas treating
He/ hydrocarbons	Helium separation
He/N <sub>2</sub>	Helium recovery
Hydrocarbons/air	Hydrocarbons recovery, pollution control air dehumidification
H <sub>2</sub> O/air	air dehumidification
Volatile organic species (e.g.,ethylene or propylene)/light gas(e.g., nitrogen)	Polyolefin purge gas purification

## 2.2. 薄膜的氣體分離機制

一般常見薄膜型態以孔洞大小可分為巨孔、微孔或緻密等三種型態，而具有選擇能力（permselectivity）僅微孔或緻密型薄膜，巨孔型薄膜則較常被用來作為擔體層，用於擔持微孔或緻密型的薄膜，主要以提升其於高壓環境下之應用，增加薄膜整體的機械強度[63]。微孔型薄膜主要是利用薄膜本身孔性相對於分離物質的分子大小達到分離的目的，正常情況下只有小於或相近於薄膜孔徑之物質可較快速傳輸通過薄膜，因此大部分為利用分子篩選的方式，使物質穿透薄膜速率不同，而達到分離效果，此類常見薄膜如碳分子篩薄膜，此種薄膜分離效率佳，但仍須克服於製備上得到分布均勻之微孔洞的問題。緻密型薄膜則是利用薄膜與穿透物質分子間的溶解與擴散性能，進而造成物質分子於薄膜中運動行為快慢差異來分離物質，此類緻密型薄膜常見如高分子薄膜。

薄膜應用於氣體分離程序上常見機制為(1) Poiseuille flow (2) 紐森擴散 (Knudsen diffusion) (3) 毛細管冷凝(capillary condensation) (4) 分子篩(molecular sieving) (5) 表面擴散(surface diffusion) (6) 溶解擴散(solution-diffusion)等六種，其主要的物理特性可由圖 2-1[64]了解氣體與薄膜間的傳輸作用機制。

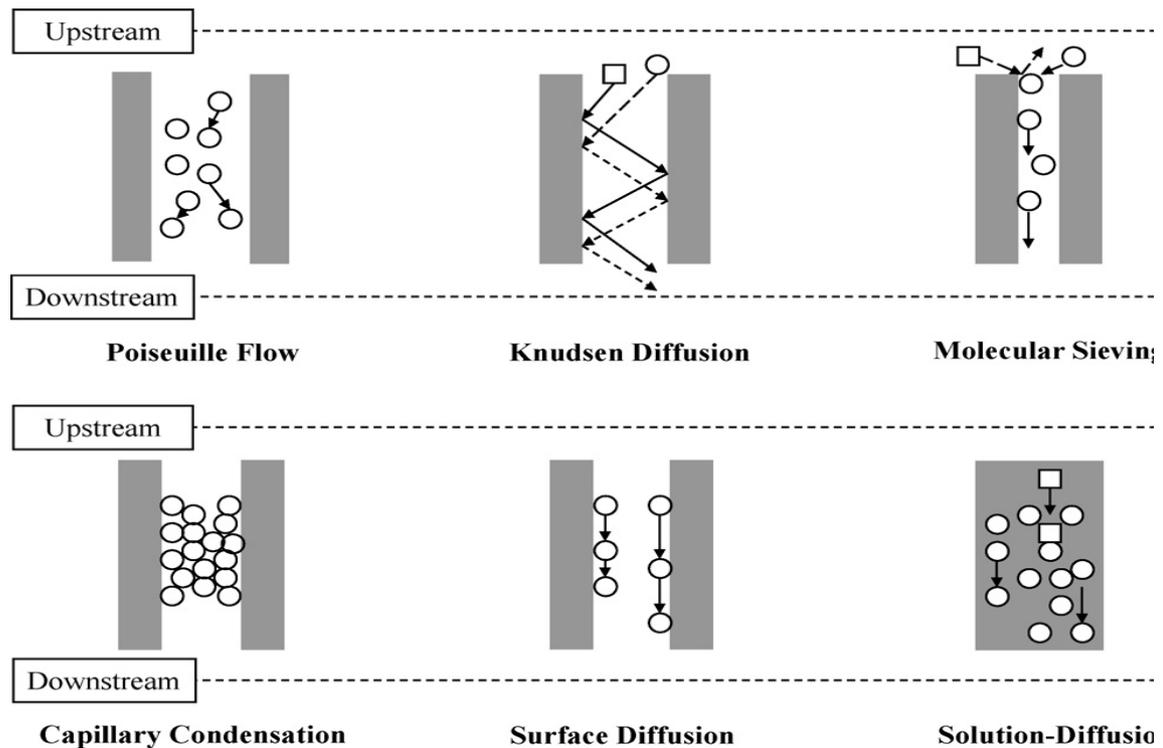


圖 二-1 常見氣體傳輸機制示意圖 [69]

一般中孔洞薄膜大多由 poiseulle flow 及紐森擴散含概了所有氣體傳輸機制，上述兩種機制氣體滲透行為主要受到薄膜本身孔洞半徑(pore radius,  $r$ )及氣體分子本身的均自由路徑(mean free path,  $\lambda$ )影響，其平均自由路徑( $\lambda$ )可由下列計算公式得到：

$$\lambda = \frac{\eta}{P} \frac{\pi}{T} \quad (2.1)$$

$\eta$ ：氣體黏性

$P$ ：壓力

$T$ ：溫度(K)

M：氣體分子量

R：理想氣體常數

(1) poiseulle flow：主要發生在薄膜孔洞半徑(r)大於氣體分子平均自由路徑( $\lambda$ )(即  $r/\lambda > 1$ )時，此種機制氣體與氣體間的碰撞會大於氣體與孔壁間的碰撞。當薄膜兩側存在壓力差，氣體分子即藉由彼此互相碰撞前進所產生的一種傳輸現象，但此種傳輸機制不具有選擇能力，因此無法於進氣組成中產生分離的現象，故於薄膜分離行為中一般不期望發生。

(2) 紐森擴散 (Knuden diffusion)：與 poiseulle flow 相反為分子的平均自由路徑( $\lambda$ )大於孔洞半徑(r) (即  $r/\lambda < 1$ )時，發生紐森擴散 (Knuden diffusion) 機制，則氣體分子與孔壁之間的碰撞頻率會大於氣體分子間的碰撞，相較於上述機制，其薄膜孔洞半徑降低而氣體分子滲透皆為獨立進行，藉由碰撞孔壁的方式進行傳輸，其擴散係數計算公式如下[70]：

$$D = \frac{1}{3} \bar{v} \lambda \quad (2.2)$$

其中  $d_p$  為孔隙半徑，R 為氣體常數，T 為溫度，M 為氣體分子量， $\bar{v}$  為平均分子速度；分離係數為分子量倒數比質的開根號，由下列公式所示[62]：

$$\alpha = \frac{1}{\sqrt{M}} \quad (2.3)$$

因此，Knudson diffusion 機制薄膜選擇性主要與氣體分子量大小有關[71]，所以一般得到的選擇效果較差，必須經由連續流串聯模組的方式來達到較佳之氣體分離效果[72]。

(3) 毛細管冷凝(capillary condensation)：當薄膜孔洞範圍介於 20~30 Å 之間則會發生毛細管冷凝(capillary condensation)機制，主要利用氣體的穿透型態與薄膜孔壁間存在一相互影響的作用，以致氣體冷凝壓縮在薄膜孔洞內部。此種機制可藉由氣流及控制壓力的方式得到冷凝於孔壁中的氣體，因此具有相當高的選擇率。但為了使其保持一連續的程序，以碳分子篩薄膜為例，為了保持一驅動力存在使機制持續進行，必須以保持孔洞為淨空狀態或是藉由改變

壓力及溫度的方式進行再生，因此若利用此機制來達到好分離率相當耗能且耗時[73]。

- (4) 分子篩選(molecular sieving)：常發生於次微孔型薄膜，主要是利用薄膜本身孔徑相對於分離物質的動力直徑(kinetic diameter)大小達到分離的目的。意即分子動力直徑較小的氣體可快速滲透通過薄膜；反之，動力直徑較大的氣體分子則會被阻擋而擴散行為受到限制，使物質穿透薄膜速率不同，藉此達到氣體分離效果。但分子篩選機制對於大小相似的氣體較無法有效的分離，主要原因為分子大小相似的氣體會於薄膜中產生競爭性吸附及擴散的行為，而降低分離效果；另外於薄膜製備過程中較難精確的控制薄膜本身孔洞大小及孔洞分布，因此現今許多學者利用添加無機材料例如沸石[74-76]、奈米碳管[77, 78]及氧化鋁[79]等多孔性材料來控制薄膜本身孔洞，以達到薄膜改質目的。
- (5) 表面擴散(surface diffusion)：此種機制則是當氣體分子產生一特定吸附於孔洞表面上之行為所產生之氣體傳輸機制即稱為表面擴散機制。而在一具有壓力梯度的環境下，優先吸附於孔洞表面的物質將會快速於孔洞表面遷移並擴散出薄膜[69]。
- (6) 溶解擴散(solution-diffusion)：氣體於一緻密型薄膜中進行傳輸即主要利用溶解擴散機制進行氣體分離，此機制主要包括三個步驟：(1)於上游端吸附氣體(2)氣體穿透薄膜時利用活化擴散的方式通過(3)最後薄膜於下游端脫附[69]。此種機制利用氣體與不同薄膜材料的溶解度即氣體分子於薄膜中擴散速率不同來達到分離的目的。

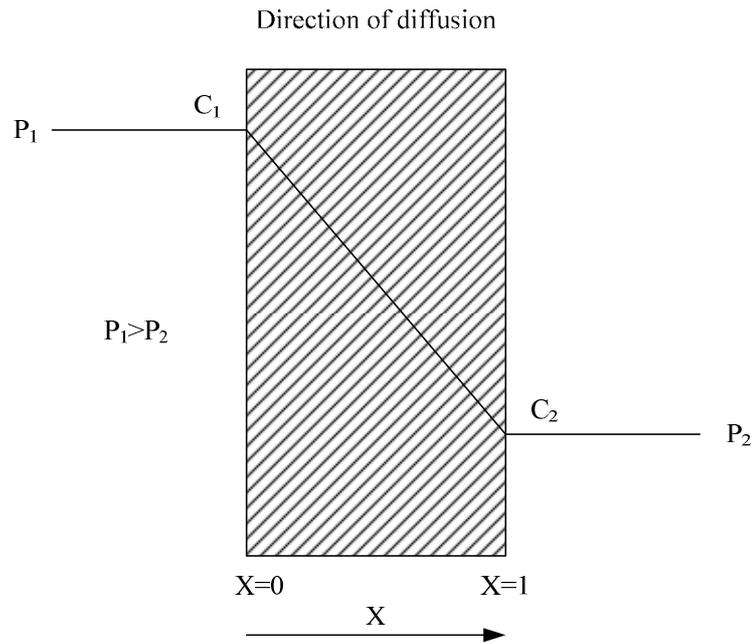


圖 二-2 氣體於薄膜中之傳輸現象

氣體於薄膜內部之傳輸現象由圖 2-2 所示，於薄膜上由端濃度與壓力值以  $P_1$  及  $C_1$  表示，下游端以  $P_2$  及  $C_2$  表示，由  $P_1 > P_2$  提供一壓力梯度形成驅動力，使物質由上游端至下游端進行擴散，其內部濃度分佈現象，可由 Fick 的第二擴散定律 (Fick's second law of diffusion) 表示，如式(2.4)：

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_g \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2.4)$$

起始條件式(I.C)，式(2.5)，與邊界條件(B.C)，式(2.6)

$$\text{I.C : } t=0, C=0 \quad (2.5)$$

$$\text{B.C : } x=0, C=C_1; x=1, C=C_2 \quad (2.6)$$

當系統處於擬穩定狀態(Pseudo-steady-state)，即  $\left(\frac{\partial C}{\partial t} = 0\right)$ ，假設  $D_g$  為一常數，則式(2.4)成為式(2.7)

$$\frac{d^2C}{dx^2} = 0 \quad (2.7)$$

利用邊界條件可解出氣體分子在薄膜中的濃度分佈現象，結果如式(2.8)所示。

$$\frac{C - C_1}{C_2 - C_1} = \frac{x}{\ell} \quad (2.8)$$

由Fick的第一擴散定律(Fick's first law of diffusion)知，氣體的傳送量如式(2.9)所示。

$$J = -D_g \left[ \frac{\partial C}{\partial x} \right]_{x=0} = D_g \frac{(C_1 - C_2)}{\ell} \quad (2.9)$$

隨著時間的變化，氣體分子的擴散量在薄膜中與下游區介面，為相同的傳送量(J)，以式(2.10)表示

$$J = \frac{1}{A} \frac{dn}{dt} \quad (2.10)$$

其中

n：氣體分子擴散的莫耳數

A：薄膜面積

由於在擬穩定狀態下，薄膜中各處氣體的傳送量(J)都相同，因此由式(2.9)與式(2.10)可得式(2.11)

$$\frac{1}{A} \frac{dn}{dt} = D_g \frac{(C_1 - C_2)}{\ell} \quad (2.11)$$

再經由亨利定律(Henry's law)， $C = Sp$  (2.12)

及在定溫下 $S_1 = S_2 = S_g$  (2.13)

可得式(2.14)

$$\frac{1}{A} \frac{dn}{dt} = D_g \frac{(S_1 p_1 - S_2 p_2)}{\ell} = D_g S_g \frac{(p_1 - p_2)}{\ell} = \frac{P_g \Delta p}{\ell} \quad (2.14)$$

另外，假設薄膜下游區的氣體，為理想氣體狀態( $pV = nRT$ )，則經移

項後得式(2.15)及式(2.16)

$$n = \frac{pV}{RT} \quad (2.15)$$

$$dn = \left[ \frac{V}{RT} \right] dp \quad (2.16)$$

將式(2.16)代入式(2.14)得式(2.17)

$$\frac{1}{A} \left[ \frac{V}{RT} \right] \frac{dp}{dt} = \frac{P_g \Delta p}{l} \quad (2.17)$$

經移項整理後可表示為式(2.18)

$$P_g = \left[ \frac{dp}{dt} \right] \frac{l}{A \Delta p} \frac{V}{RT} \quad (2.18)$$

在整理為(2.19)

$$P_g = \left[ \frac{dp}{dt} \right] \frac{l \cdot T_0 \cdot V}{A \cdot \Delta p \cdot T \cdot p_0} \quad (2.19)$$

$\frac{dp}{dt}$

其中(  $\frac{dp}{dt}$  )：為薄膜下游壓力隨著時間的變化。

$\Delta p$ ：為薄膜兩端上游區與下游區的壓力差(cm-Hg)。

l：為薄膜的厚度(cm)。

A：為薄膜的面積( $\text{cm}^2$ )。

V：滲透端體積( $\text{cm}^3$ )。

T：操作溫度(K)。

因此，我們可經由實驗獲得壓力隨時間的變化曲線，將直線部分的斜率代入式(2.16)，可求得穩定狀態時氣體的穿透係數( $P_g$ )，其單位為Barrer

( $1 \times 10^{-10} \frac{\text{cm}^3 (\text{STP}) \text{cm}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}}$ )，若無膜厚度其單位為Gas Permeation Unite, GPU

( $1 \times 10^{-6} \frac{\text{cm}^3 (\text{STP})}{\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}}$ )，由圖2.3可判讀擬穩態之斜率並代入公式[80]。

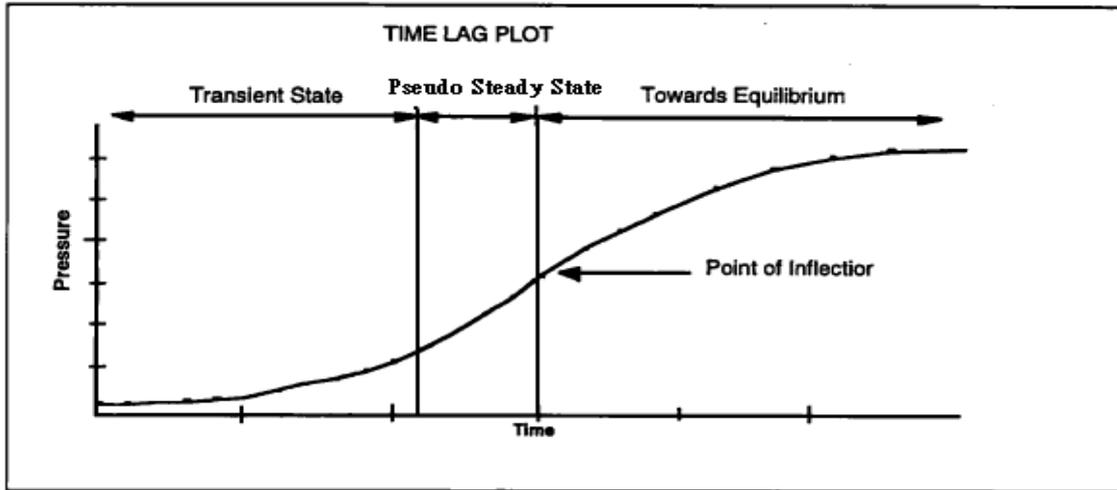


圖 二-3 下游端壓力變化圖[81]

### 2.3. 薄膜種類

薄膜分離技術近年來已逐漸應用於傳統程序所無法達到的精密分離程序中。依組成材料主要可分為有機、無機薄膜兩種。有機膜為以一般高分子做為前驅物，經由相轉換程序製備成高分子薄膜，目前常見應用於工業上的橡膠態高分子如聚二甲基矽氧烷，玻璃態高分子如聚矽、纖維二醋酸酯及聚醯亞胺等高分子薄膜運用於氣體分離上[65]；高分子薄膜通常具有易製備及較便宜等優點，目前已成功地應用在富氧氣體的製造、氫氣生產與純化[62, 69]、二氧化碳分離[82]等領域，並佔有相當高的比重；然而，高分子薄膜應用於商業化系統上仍有許多缺點，如機械強度不佳、塑化行為的產生、化學和熱穩定性較低以及無法同時兼具高滲透率及高選擇率等本質上的缺陷，亦使得高分子膜的發展受到限制[83]。相反地，無機膜如金屬、陶瓷（氧化鋁、氧化矽）、沸石和碳分子篩薄膜等皆具有耐高壓、高溫及化學安定性[65, 84]等優點，且較能同時兼具高滲透率及高選擇率，故近年於薄膜分離材料之發展領域中漸受重視。

表 二-2 薄膜優缺點[62]

薄膜種類	優點	缺點
無機(Inorganic)	生命週期較長 熱穩定性高(<200°C) 化學穩定性高 結構不易被破壞	易脆(如鈀膜) 成本高
有機(Organic)	成本低 單位產量較高(易製備) 品質易控制	結構不穩定且熱穩定性不高 易變質、生命週期較短

無機薄膜最早發展於西元1945年，而最早的無機薄膜用於鈾同位素的分離，主要應用在軍事或發展核能。無機薄膜於非核能上的應用約發展於1980年間，但其應用範圍受到限制，直到發展出高效能多孔性陶瓷薄膜，因而大規模應用於工業方面[83]。無機薄膜因種類繁多而有多種傳送機制，適用於不同種類的氣體分離。研究發現，無機薄膜較有機薄膜的滲透率高100至10,000倍，且亦可同時維持高選擇率，克服trade-off的問題。不過製備成本較高、製造及加工過程困難且單位模組體積中的薄膜可做為物質滲透的面積較高分子薄膜低等為無機薄膜目前所面臨的問題。但是由於無機薄膜一般具有耐高壓、高溫及化學穩定性等優點，因此較有機薄膜更適於複雜環境之應用且生命週期長。

Hsueh學者依薄膜結構將無機薄膜分為多孔性及緻密性無機薄膜，多孔性無機薄膜又可分為對稱及非對稱型兩種如圖2-4所示。

對稱膜在橫斷面（cross-section）其密度或孔洞的構造是一致的，而非對稱膜其交叉區域的材料密度會改變。

#### (1) 對稱性薄膜(Symmetric membrane)

對稱性薄膜係由同一種分子組成及結構上完整一致，如圖 2-4 所示。例如微孔薄膜於結構上非常相似，是一種常見的對稱性薄膜種類。微孔薄膜具有堅固的空間結構，這類孔洞結構大小直徑約為 0.01-10 nm，於物質分離上

主要利用分子大小及薄膜本身孔徑的分布情形來達到分離的效果。而若本身所含的孔洞孔徑太大之薄膜則不適合於氣體分離上。在製備微孔薄膜主要會採用單一高分子溶液利用沉澱技術及蒸發技術來成膜。

## (2) 非對稱薄膜(Asymmetric membrane)

此型態薄膜，含有兩種以上組成成分，內部的孔洞分不及孔徑大小並不一致，如圖 2-4b 所示。以具選擇效果的薄膜層及高孔隙度的擔體層所組成的。表面的選擇層為一薄且較緻密的結構，主要扮演氣體分離的角色，擔體層則有效防止高壓氣體分離時使高分子薄膜因壓力而造成破裂，此種結構可具有高選擇率並同時維持有高氣體滲透率[26]。另外此種非對稱之結構也可應用碳分子篩薄膜，使用高分子前驅物塗布於一擔體層結構上，經碳化後即可得到一非對稱薄膜[85, 86]。

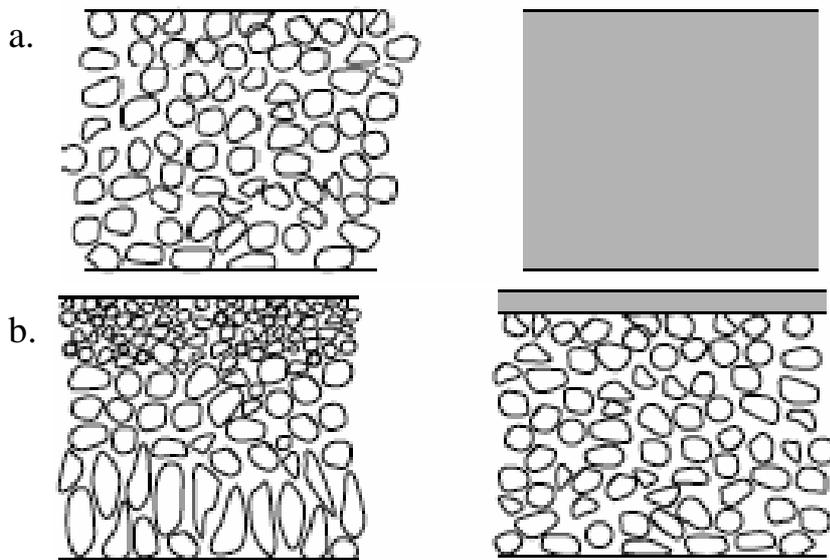


圖 二-4 薄膜結構示意圖 a 為對稱式薄膜 b 為非對稱式薄膜

## 2.4. 碳分子篩薄膜的製備與改質技術

近年來無機薄膜應用於氣體分離上為許多學者研究重點之一，尤其具有分子篩結構之材料如二氧化矽(silica)、沸石(zeolite)及碳等，認為可改善滲透率及選擇

率互相抗衡的現象，同時提升氣體滲透率及選擇率，其中以碳分子篩具有許多優於其他分子篩材料之特性：對於平面分子(planar molecule)如：乙烯、甲醛及苯等具有相當好的選擇性，另外具高疏水性、耐高溫及抗腐蝕等特性，且相較於僅具有單一孔徑的沸石，碳分子篩可藉由控制製備參數得到所需的孔徑分布[87]。

碳分子篩材料通常為非晶相結構(amorphous structure)，主要是經由高溫於惰性或真空環境下裂解高分子前驅物的方式產生微米到奈米級的孔洞，而高分子前驅物通常含有許多芳香族結構，以聚苯乙烯(polystyrene)為例，經熱裂解後其組成碳結構即近似被壓縮後的六角形環結構平行堆疊而成(如圖2-5)。由圖可看出，所得到的碳層由不規則塊狀所組成之非晶相結構(amorphous)，而塊狀與塊狀間的所含的孔隙空間約小於 $10 \text{ \AA}$ ，此空間即為提供碳分子篩薄膜之孔洞，因此於碳分子篩形成過程往往為影響碳薄膜滲透行為的主要因素。

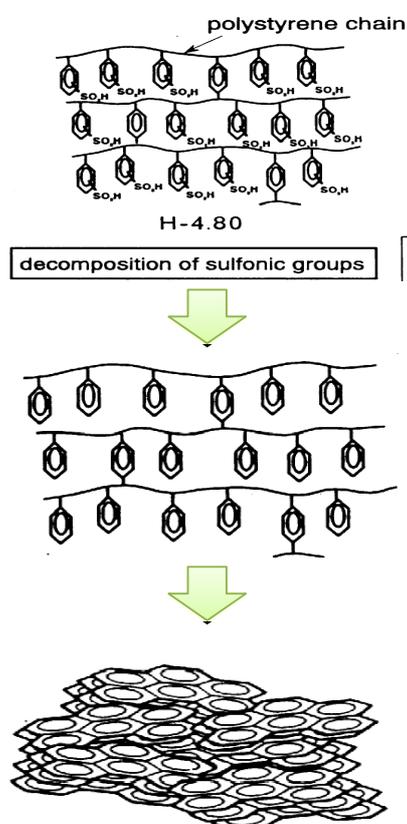


圖 二-5 聚苯乙烯(polystyrene)經高溫碳化過程結構示意圖[87]

Kiyono 等學者將碳分子篩薄膜孔洞形容為狹縫型且為一個理想化的結構，因此認為碳分子篩薄膜孔洞主要呈現雙峰分布(如圖 2-6c 所示)，包括 6-20 Å 之孔洞由較小的超微孔(ultramicropores)連接形成連續孔道如圖 2-6b 所示，較大的孔洞用以提升氣體於薄膜中擴散的能力，超微孔則提供薄膜之高選擇性[88]。上述碳膜結構亦可由 Foley 等學者[89]將其結構分為兩種(如圖 2-7 所示):石墨化碳及非石墨化碳，石墨化碳需於碳化溫度較高(約 800 °C)的情況下會大量生成，由結構示意圖可看出其碳材經高溫碳化後會形成一層一層之結構，內部孔隙由大孔洞與小孔洞串聯而成之孔洞結構。碳分子篩薄膜之有效孔洞半徑主要約 3-5 Å 之間[65]，對於氣體篩選具有較佳的效果。

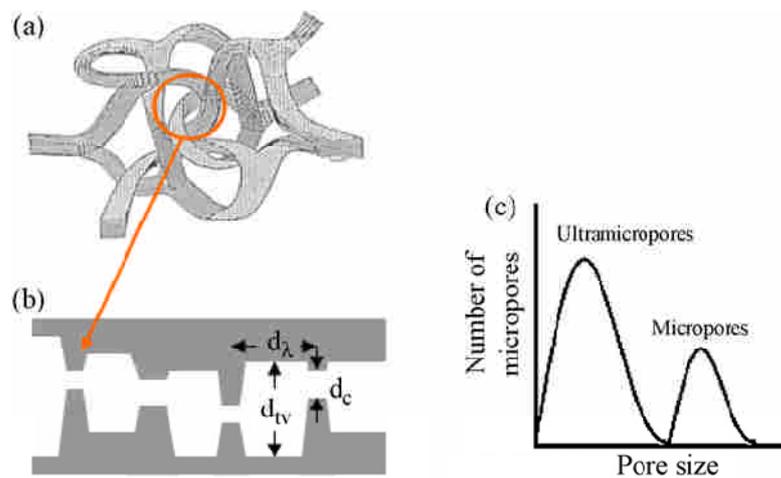


圖 二-6 碳分子篩薄膜內部孔洞結構示意圖[88]

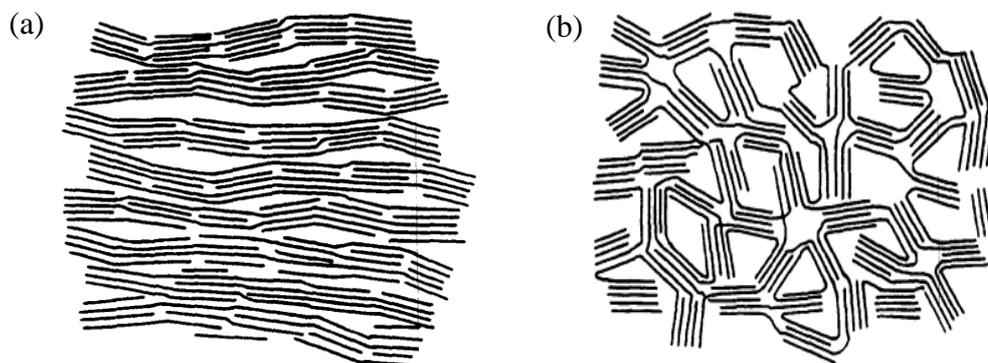


圖 二-7 碳分子篩薄膜微結構排列示意圖(a)石墨化(b)未石墨化

### 2.4.1. 碳分子篩薄膜的製備方法

碳分子篩薄膜之滲透選擇效能主要受到其製備過程中不同操作參數所影響，碳分子篩薄膜製備流程主要可分為五個重要的步驟：前驅物選擇、高分子薄膜之製備、薄膜前處理、前驅物裂解/碳化、薄膜後處理及模組結構等[90, 91]。

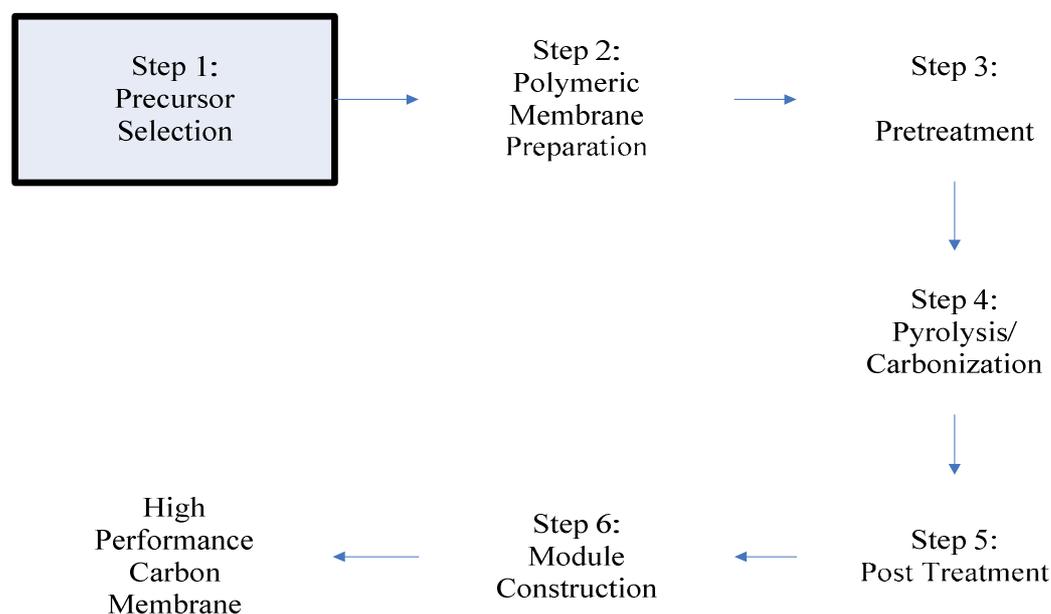


圖 二-8 碳分子篩薄膜製備過程[91]

#### (1) 前驅物選擇

使用不同前驅物來製備碳分子篩薄膜為決定薄膜成效的因素之一。因次可藉由選擇不同薄膜前趨勢來改變薄膜之微孔結構和氣體滲透效果以及薄膜的組成方式與碳化條件[92]。前驅物選擇包括天然產物或高分子聚合物，大致可分為三類，煤及其衍生物(例如焦油或瀝青)[93]、有機高分子聚合物[84, 94]、植物的堅果殼或核等，一般以低灰分產率、高碳含量以及低揮發最佳。近年來多以合成有機高分子作為碳分子篩薄膜之前驅物，常見如：聚亞醯胺及其衍生物(polyimide

and derivatives)[95, 96]、聚丙烯腈(poly(acrylonitrile), PAN)[97]、酚醛樹脂(phenolic resin)[98, 99]、poly(furfuryl alcohol)(PFA)[100] poly(phenylene oxide)(PPO)[63, 101] cellophane paper[102]等。選擇之高分子前驅物大多以熱固性材料為主，其較可操作在高溫下且於熱裂解過程中不會產生液化(liquefy)或軟化(soften)的現象。不同高分子前驅物因本身化學結構及裂解形式不同，明顯改變碳膜的結構進而影響氣體分選效果。有鑑於此，有學者針對不同前驅物，探討其所製備成之碳分子篩薄膜氣體滲透效果的差異[103, 104]。因此選擇適當的前驅物材料可避免熱裂化後產生缺陷及裂縫[83]。

## (2) 高分子薄膜之製備

為了製備出高品質的碳分子篩薄膜，其高分子膜之製備需在一個適當的條件下進行，若高分子膜品質不佳，經高溫熱裂解程序後進而影響到碳分子篩薄膜之特性，因此選擇一最佳製備高分子薄膜的方法亦為一項重要的參數。高分子薄膜型式依結構可分為(1)支撐型如平板(falt)及管狀(tube)，(2)非支撐型如flat、capillary、hollow fibers等兩種型態(如圖2-9)。另外，於製備非對稱式薄膜時，主要針對不同薄膜型式選擇適當沉積方式將高分子薄膜完整沉積於擔體上，包括含浸法(dip coating)、旋轉塗佈(spin coating)及vapor deposition 等，Acharay提出於沉積方法選用時，必需注意下列幾點：(1)高分子前驅物是否可完整且均勻沉積於擔體上(2)沉積過程中不會破壞或改變擔體之特性(3)方便控制前驅物沉積於擔體上的量等[91]。

## Carbon membranes

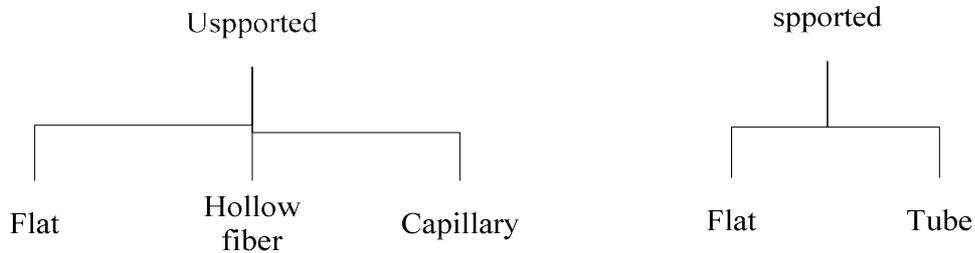


圖 二-9 碳分子篩薄膜依結構分類[48]

### (3) 薄膜前處理(pretreatment)

前處理步驟主要目的為於碳分子篩薄膜碳化裂解時，確保前驅物之穩定性及保有前驅物之結構特性以提升最終碳膜之穩定性與分離特性。Kisuki等學者[46]提到某些特定前驅物若沒經過前處理步驟則於熱解/碳化時會造成軟化現象，進而影響薄膜氣體分離效率。安定化或氧化步驟皆屬前處理方式，可防止於高溫熱解/碳化時造成前驅物熔化或溶解，亦可避免進行熱解/碳化時造成元素碳過度揮發的現象。前驅物處理方式又可分為物理及化學法，所謂物理法：包括stretching，通常使用於中空纖維式薄膜之前驅物上。化學法：主要於熱裂化過程中增加微孔之均勻性。

### (4) 前驅物熱解/碳化(Carbonization)

熱解/碳化為形成碳分子篩薄膜之關鍵步驟，為將前驅物於真空或惰性環境下進行熱解/碳化之行為。不同熱解/碳化的條件為決定碳分子篩薄膜的氣體分離特性之關鍵因素以及碳膜孔徑和孔隙分佈。上述特性受各種不同的條件所影響，例如：所使用之高分子前驅物，熱解/碳化溫度、恆溫時間、升溫速率以及所熱解/

碳化之環境[88]。

高分子薄膜前驅物加熱時，分子鏈中較低分子量之化合物及未揮發溶劑約在100 °C開始反應，於400 °C後(通常因高分子種類而異)熱分解反應使得C-C結合裂解，氣相或固相之碳化反應經由熱裂解生成自由基之縮合反應，進行芳香族化、聚縮合、最終形成碳材料。生成碳材料主要反應為熱聚合反應，自由基的傳遞包括氫原子的移動、置換與附加等反應所致之移動、自由基生成反應的難易取決於有機化合物的解離能。高分子前驅物在熱裂化的過程中會揮發掉許多副產物，如NH<sub>3</sub>、HCN、CH<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>、CO、CO<sub>2</sub>等造成重量損失，經由分子裂解揮發的過程形成孔徑為數埃(Å)至數十埃(Å)。另外，高分子前趨物在熱裂化過程中initially cross-linked 或become cross-linked是為了避免形成類石墨的晶相和因熱裂化驅使高分子前驅物形成混亂的晶相結構(非石墨化的碳)，形成非常狹隘的微孔洞；由於此法可以藉由熱裂解溫度與時間來控制碳分子篩膜之特性也較簡單且成本低廉具商業化競爭潛力，缺點則是膜厚及薄膜內部結構控制不易。另外，各種有機化合物原料不論氣相、液相或固相皆可轉變成固相的碳材料，生成碳料之特色大致取決於碳化反應的相態，因此必須慎選前驅物。

#### (5) 薄膜後處理

高分子薄膜經由高溫碳化/熱解程序得到之碳分子篩薄膜過程中伴隨產生不同孔隙結構及氣體分離特性，其特性皆取決於提供不同碳化/熱解環境及條件等。於此階段雖已得到碳分子篩薄膜之結構，但亦可藉由其高溫處理程序進一步利用熱化學的方式針對不同分離應用之需求修飾薄膜孔洞大小及分布。常見用於薄膜後處理方法包括：後氧化(post-oxidation)、化學氣相沉積(Chemical vapor deposition)、Post-pyrolysis及coating等方式，這些後處理方式可修補碳膜中的缺陷，進一步提升碳膜的應用效益。

## 2.4.2. 碳分子篩薄膜改質技術

由惰性環境下，以高分子作為前驅物於高溫下進行裂解所形成之碳分子篩薄膜已具有良好的氣體分選能力。碳分子篩薄膜除了著重於製備條件如：前驅物的選擇、高分子薄膜製備方式、薄膜前處理及熱裂解條件等對碳分子篩薄膜氣體分選特性之探討外，學者亦致力於探討添加奈米材料對碳分子篩薄膜孔洞結構及氣體分離效能之影響。多數研究結果指出，利用奈米材料與薄膜間之相互作用及奈米材料本身之特性來改質碳分子篩薄膜，往往可使薄膜於氣體滲透及選擇上具有更佳的效果。奈米複合薄膜製備過程當中，多孔性奈米材料與高分子前驅物溶液間的附著性即為影響氣體滲透相當重要的參數之一。Tai-Shung Chung 等學者[67]曾在高分子-多孔無機材料複合膜中提到，有機-無機混合基材的主要傳輸特性受到薄膜內部中，有機-無機界面型態之影響。如圖 2-10 所示，高分子與多孔無機材料兩相間界面的接合結構(意即結合方式)，可分為四種，第一種為高分子與多孔微粒間理想的結合型態；第二種接合方式則顯示在多孔微粒與高分子鏈間有孔隙存在於兩界面間，因而產生內部界面空隙。第三種接合方式主要為高分子鏈直接與多孔微粒表面接觸，相較於薄膜中大量的高分子鏈，此處形成較堅硬的分子鏈結構。第四種為高分子鏈滲入奈米材料之表面孔洞，因此降低多孔微粒表面孔洞之滲透率，其損失程序決定於滲入孔洞之高分子鏈的硬化程度。已有學者使用不同高分子做為前驅物，其高分子型態不同亦會影響到與多孔奈米微粒之接合情形。其中 P. Bernardo 等學者[65]文中提到橡膠態(rubbery)高分子如：聚二甲基矽氧烷 (polydimethylsiloxane, PDMS)具有較佳的延展性與多孔奈米微粒間的結合較好，但橡膠態高分子本身氣體滲透效果不佳，因此另外有一些學者以玻璃態(glass)高分子做為前驅物，藉由添加多孔奈米微粒(如沸石[74, 106, 107]、奈米碳管[108-110]等)改質，希望可於提升薄膜氣體通透性外可保有高分子原有氣體分選能力。

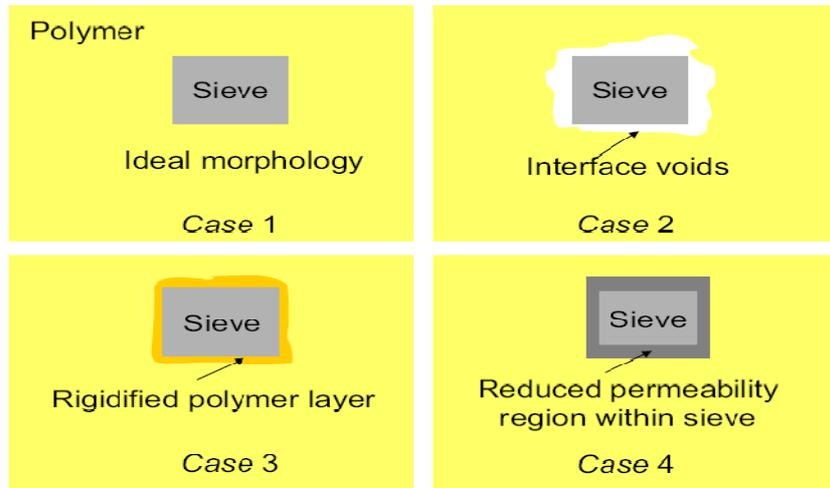


圖 二-10 複合膜中有機-無機界面之奈米級型態示意圖[67]

考量上述四種高分子與多孔性微粒間之接合情形，碳膜及鋁擔體經塗佈及碳化等程序形成碳/鋁複合分子篩選薄膜時，由於兩材料的性質不同，將難以產生理想的結合。這是由於當高分子塗佈於鋁擔體上時，因有機-無機材料的性質不同，而在兩材料間會有界面的產生，即應力集中的地方，也就是不連續相處；經熱裂解後，此一應力集中的地方可能因斷裂而形成裂縫進而產生相分離，而影響之後經熱裂解製成碳膜後之氣體通透行為。

由上述可知，添加多孔奈米材料雖可明顯改善薄膜通透性，但多孔材料與高分子之間接合方式則會明顯影響其氣體分離效能，因此提升高分子與多孔奈米材料間的黏著性為一項改善薄膜氣體選擇性的方法。R. Mahajan 等學者[111]於2002年研究利用 Matrimid 做為高分子前驅物以沸石(zeolite 4A)做為添加劑，添加塑化劑(plasticizer)以降低高分子之玻璃轉化溫度(Tg)，並於製備薄膜時溫度操作於接近高分子 Tg 點，以維持高分子的延展性(flexibility)，進而提升高分子與沸石間的黏著性，薄膜成形後與多孔奈米材料之間的附著性受高分子延展性影響如圖 2-11 所示，薄膜成型時會先受溶劑影響而膨脹，而將溶劑移除後，具有延展性之

高分子可與沸石間有良好的附著性。實驗結果顯示，除添加塑化劑可明顯降低高分子之玻璃轉化溫度外，利用製備薄膜過程中操作於接近玻璃轉化溫度的條件以提升高分子延展性來增加與沸石間的附著性，顯示具有良好的附著效果。Duval等學者[112]研究提到製備以玻璃態高分子做為前驅物之複合薄膜，其高分子相與添加微粒表面的黏著性，利用不同方式如：沸石表面修飾、在高於高分子前驅物之玻璃轉化溫度下進行薄膜製備及熱處理三種方法改善薄膜內部結構。

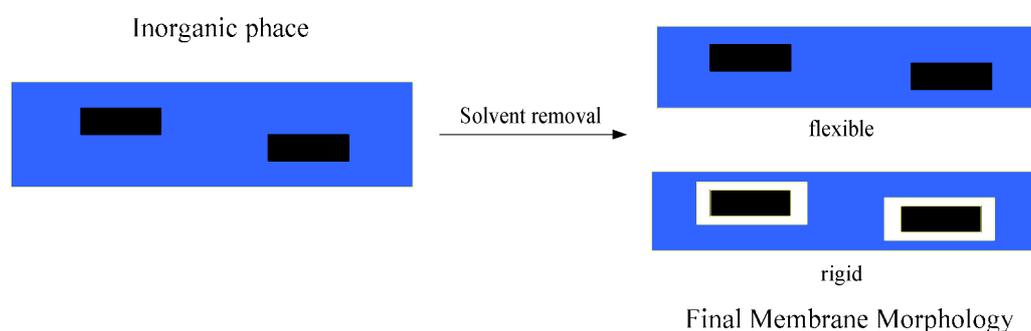


圖 二-11 以彈性高分子形成有機-無機複合膜之假設機制示意圖[111]

### 2.4.3. 碳分子篩選薄膜的改質機制

自 Soffer 與 Koresh [22]於 1983 年由裂解高分子前驅物合成對氣體分離具良好性質的分子篩選薄膜至今，多數的研究皆著重於探討前驅物的選擇、高分子膜製備條件、前驅物的前處理、熱裂解條件、裂解後薄膜的後處理及膜組的建構等因子，對碳分子篩選薄膜特性的影響；故碳膜的製備技術已漸臻於成熟。近年來，為能更有效的提升碳分子篩選薄膜對氣體的滲透率與選擇率，碳膜的製備技術，已逐漸朝向經由添加製孔劑以改善碳膜孔洞結構之趨勢。製孔劑的功能性大致可區分為兩大類（示意圖如圖 2-12 所示），（1）首先是模板型製孔劑：首先是添加的化合物可於碳化後燒掉，留下高微孔體積，進而增進薄膜的分離表現。此類製孔劑又可稱之為模板，而模板的尺寸，亦會同時影響孔徑分佈及微孔體積（即選擇率為滲透率）。常見的例子如矽氧烷基單元 $[-Si(CH_3)_2-O-]$ 與硫亞氨基單元 $[-N(CO)_2-C_6H_2-(CO)_2-N-R-]$ 的共聚合物[52-54]，其在碳化過程中，大量的矽氧烷

基單元將會斷鍵而獲得大量的微孔體積，而硫亞氨基單元將會形成含碳量高之結構而聚有分子篩選的能力（高選擇力）；矽氧烷基的鏈愈長，氣體的滲透率亦會增加，但選擇率則會相對的減少。

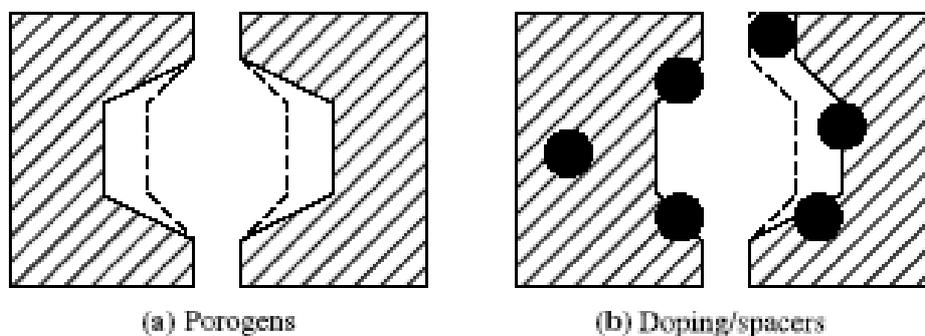


圖 二-12 碳膜微孔結構修正機制示意圖[51]

(2) 第二種則是墊片/電子效應型製孔劑，該方法是混合可與碳共存、熱穩定性佳的化合物至前驅物溶液中（doping），利用氣體分子與添加劑間的交互作用，以提升氣體分子在碳膜中的傳輸速率。如添加金屬[55-57]或沸石[58-60]至前驅物溶液中，可增加碳膜的微孔體積（墊片效應，spacer effect）並引起電子的交互作用，如表面擴散。Lie 與 Hägg 等兩位學者(2005)[51]曾添加金屬氧化物及金屬硝酸鹽前驅物至纖維素中以製備碳分子篩選薄膜，實驗結果發現，添加硝酸鐵可促進  $O_2/N_2$  與  $CO_2/CH_4$  的選擇率、而硝酸銅、硝酸銀雖可增加選擇率，但會導致滲透率下降；此現象由元素分析結果指出：銅會遷移至碳膜表面，形成一薄層而對氣體傳輸產生阻力；此外，含銅、銀之薄膜則對  $H_2$  顯示了高滲透率。至於添加金屬氧化物，則阻礙了易冷凝性氣體的傳輸，如  $CO_2$ 。2006 年，Suda 等人[56]以超臨界  $CO_2$  含浸法，將鈇金屬前驅物分散於高分子薄膜中，研究結果指出，近滲透路徑之鈇奈米顆粒會形成似狹縫形狀的微孔孔徑，其主要功能是作為選擇性的氣體滲透障礙，因此對  $H_2/N_2$  氣體分子對可產生很好的滲透選擇率。

多孔性材料可以無定形及晶體存在，它們被廣泛使用在吸附劑、非均相催化劑、觸媒擔體等領域，由於自身所具有的空曠結構和大的比表積，因而加強了在

催化及吸附上的能力。常見的無定形、無序孔結構材料有活性碳等；有序孔結構的晶體材料則有沸石、分子篩、類沸石、氧化矽等介孔材料。無定形和晶體的區別，主要是孔道規則、孔徑大小分布不同。結晶材料的孔道是由它們的晶體結構決定的。以下將針對比表面積大、多孔隙材質的結構特性及其對  $H_2$ 、 $CO_2$ 、 $O_2$ 、 $N_2$ 、 $CH_4$  的吸附特性進行介紹。

## 2.5. 活性碳

活性碳為一孔隙構造及比表面積較大之碳素材料，一般為多孔性的構造，通常具有少量化學性鍵結的異相原子，主要為氧及氫。為大家最可接受的結構（如圖 2-13 (a) 所示）[61]是由芳香族所構成的薄片狀及細長片狀所構成，呈現彎曲不平整狀，類似木屑刨下的薄片與紙張弄皺後的混合物，且於片與片間存在著不同的缺口，此即所謂的微孔洞。而這複雜的結構狀態由前驅物質的種類及活化處理方法而有所改變。微孔洞通常被認為是狹長形狀，活化過程的改變將調整原焦碳中芳香族片狀的數目，造成單一且非平面的層狀結構。當在熱解前驅物過程中，異相原子如氮、氫、氧會因揮發成氣相產物而減少，殘留的元素碳則聚集、堆積而形成平面的芳香族片狀，並且以交叉方式任意排列。由於不規則的片狀排列，其間留下空隙而充填（或堆積）焦油或其它分解性產物，再經由活化程序與其中的氣體分子產生反應而淨化成為多孔性的碳，使得活性碳為具有高性能的吸附劑。活化過程中參數的改變將決定活性碳最終的孔隙度和比表面積。一般而言，活性碳之比表面積通常介於  $500\sim 1400\text{ m}^2/\text{g}$  之間，也有高到  $2500\text{ m}^2/\text{g}$  者。其孔隙度通常可分為數個範圍：微孔， $< 2\text{ nm}$ ；中孔， $2\text{-}50\text{ nm}$ ；巨孔， $> 50\text{ nm}$ （如圖 2-13 (b)）[113]。

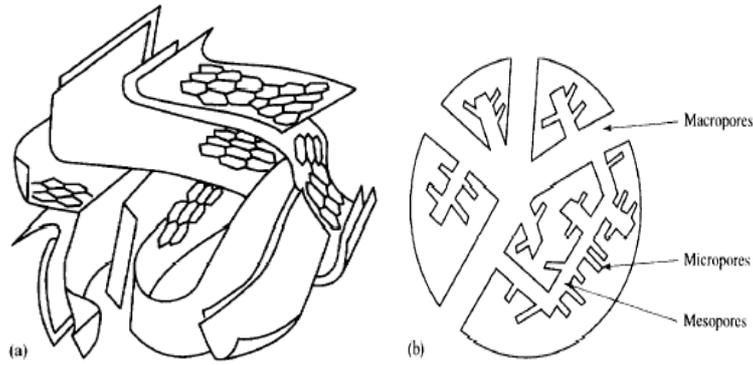


圖 二-13 (a) 活性碳結構圖；(b)活性碳顆粒內部構造圖

## 2.6. 奈米碳管

奈米碳管無論就結構、外貌、物性或化性而言，均具有許多優異的特性，例如，碳管除了具有高比表面積，均一的孔徑外，尚可藉由管壁表面官能的修飾而使其具有極佳的吸附效率。目前已有相當多的研究利用此特性進行相關探討，除了其高儲氫能力而應用於燃料電池外，亦有對 CO、CO<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、Ar 等氣體進行相關研究外[114-116]。

目前奈米碳管可分為單壁奈米碳管、雙壁奈米碳管及多壁奈米碳管等，依據製備時所需的條件不一而有不同的製備方法。其中化學氣相沈積法則屬較常使用之方法（如圖 2-14 所示）。此法以乙炔（或甲烷）為主之碳氫化合物氣體通入高溫石英爐管中，將碳催化分解，氣化後的碳源不斷的往催化劑底部沉積且慢慢將金屬微粒往上推。直到碳源中斷或催化劑失去活性後即停止生長。所獲得的奈米碳管直徑通常約在 25~130 nm 之間、而長度可提升到 60 μm 以上。一般而言，碳管成長影響因子包含：(1) 由製備時間控制奈米碳管成長的長度；(2) 由催化劑粒徑大小控制碳管管徑；(3) 外加電場則可控制奈米碳管生長的方向。

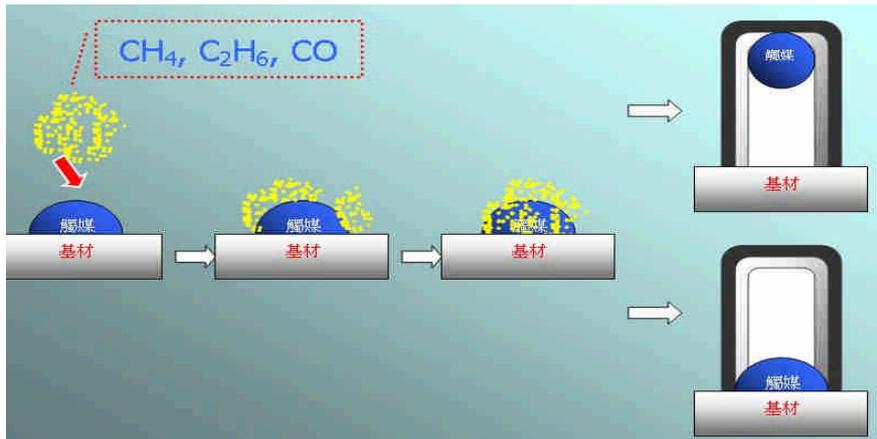


圖 二-14 CVD 法製備奈米碳管示意圖

## 2.7. 沸石

沸石 (zeolite) 為一種多孔性結晶型的矽鋁酸鹽，由矽和鋁的四面體在三度空間共用氧原子結合而成，因其具有獨特大小的微孔洞結構和極佳的吸水性，所以也稱為分子篩 (molecular sieve)。沸石因為組裝完成的孔隙大小或結構形狀會影響分子的吸附或脫附範圍，所以不同矽鋁比組成、不同孔徑大小及一維、二維、三維等不同孔道結構的沸石將會影響其後續的可利用性發展[117-119]，較常見的有 (1) 球狀立方堆積結構( $nPm3$ )、(2) 六角堆積結構( $p6mm$ )、(3) 立方堆積結構( $dIa3$ )、(4) 層狀結構等，見圖 2-15。整體而言主要是以 MCM-48 最具發展性，乃因其所具有特殊的 3-D 孔洞結構其通透性都比 1-D、2-D 來的好，無疑的在選擇性吸附或是催化反應最具有潛力[120-121]。使得在吸附過程中或是催化反應時孔洞不會像 MCM-41 的 2-D 孔道容易被阻塞，在熱穩定性的表現上則和 MCM-41 類似，且遠勝過 MCM-50。並經過表面修飾或後處理可以增加其吸附量或催化效應。

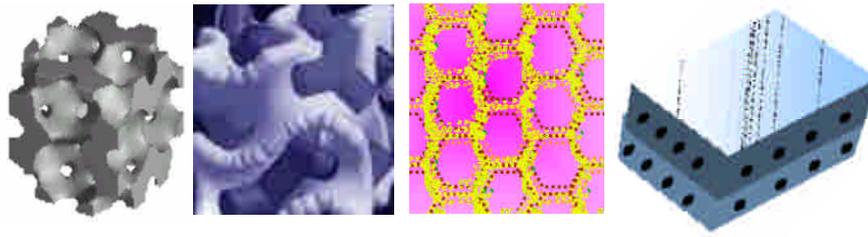


圖 二-15 沸石之結構示意圖。由左至右分別為：球狀立方堆積、六角堆積、立方堆積及層狀結構。

## 2.8. 催化型薄膜反應器之概念

催化型薄膜(Catalytic membrane)乃是在薄膜上添加或摻雜觸媒使薄膜不僅具有分離的功能也同時具有催化反應的性質[122-123]。此類似的概念可追溯到1960年有關於薄膜反應器(Membrane reactors)的研究，然當時催化型薄膜反應器本身構造僅是將傳統的反应器設計，再串聯薄膜，使反應器能同時整合催化反應與分離等兩種功能；並非如現今所謂之催化型薄膜反應器，可在同一薄膜結構中同時兼具催化反應與分離等兩種功能。

然而近年來由於無機材料(如金屬、陶瓷和碳分子篩)在薄膜的製備技術上有進一步的發展，使得薄膜在耐熱性質與機械性質也得到了提升，因此許多高溫才能進行的反應，如：熱裂解、脫氫...等，在今日也已經可以在無機薄膜反應器(Inorganic membrane reactor)內進行[124]。

在再結合了分離與反應的概念後，不同結構的薄膜反應器，其薄膜主要扮演的功能有三(圖 2-16)：(a) Extractor：移除生成物，藉由轉換反應平衡來提升反應的轉化率，(b) Distributor：控制反應物的進入，限制額外的反應的發生，來提升選擇率，(c) Active contactor：控制反應物的擴散，藉由觸媒形成催化的反應區域，來達到提高反應轉化率與生成物的選擇率[122]。

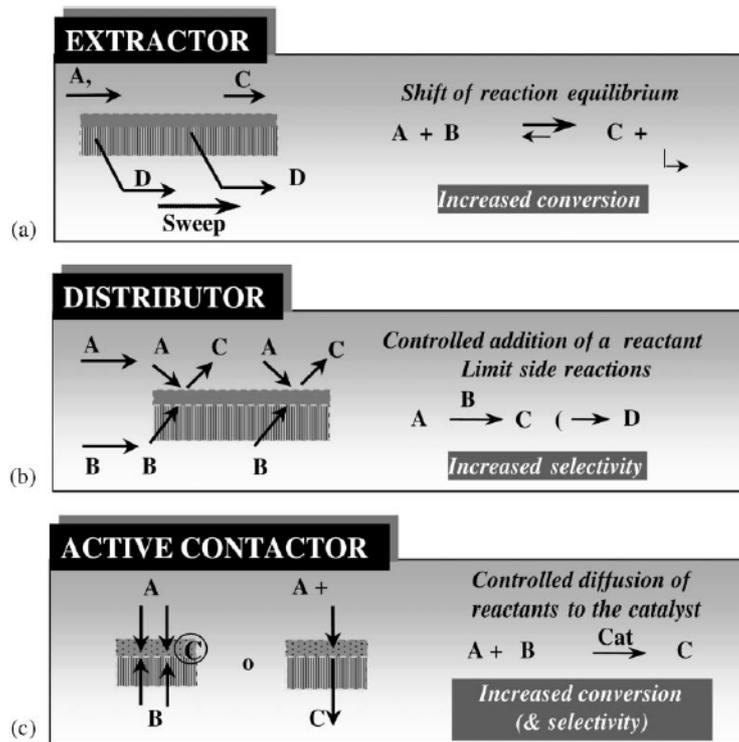


圖 二-16 薄膜反應器中薄膜的主要的功能[60]

催化型薄膜其在模組結構的組成上(圖 2-17) 還可以分為以下五種：(a) 擔體+選擇層+觸媒層；(b) 觸媒層+擔體+選擇層；(c) 擔體-觸媒+選擇層；(d) 擔體+選擇層-觸媒；(e) 擔體+膜含浸觸媒[74]，可以依據各種不同的操作條件或是薄膜的材質特性來進行選擇。

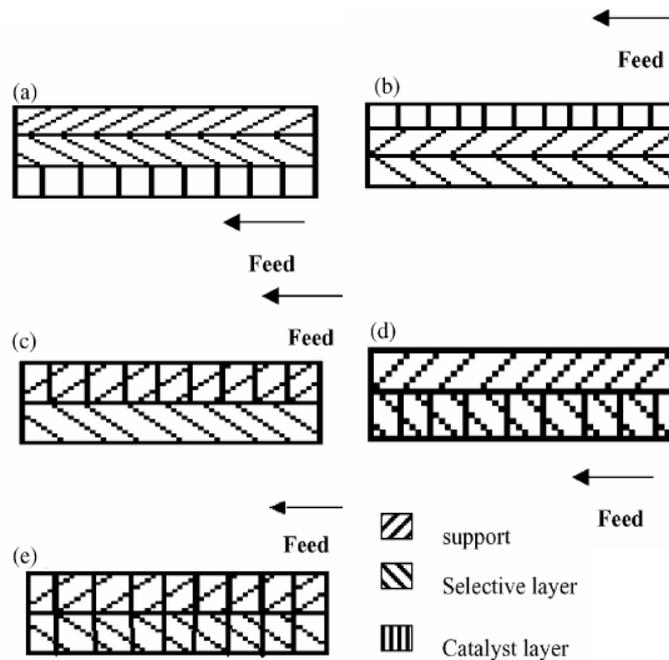


圖 二-17 催化型薄膜模組[114]

薄膜反應器若以無機薄膜在氣相反應之應用而言，目前研究最成功的則屬脫氫反應[125-127]，由於大部分的脫氫反應受熱力學平衡的限制，因此在現有的填充床反應器所獲得的轉化率大多無法再提高，故藉由催化型薄膜在反應的過程中，同時移走氫氣來提高轉化率，以達降低純化氫氣成本之目的[128]。此類反應常見的有：Water gas shift 反應( $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{CO}_2$ )、脫氫反應或是甲醇蒸氣的重組反應等。於 1989 年，Kikuchi 等人[129]將鈦鍍在微孔性玻璃薄膜上，進行 Water gas shift 反應，使得 CO 的轉化率由 60 % 提升到將近 100 %，Brunetti 等人[130]利用  $\text{CuO}/\text{CeO}_2$  做為觸媒，並將其鍍在微孔性的不銹鋼上製成薄膜反應器，發現在 280 °C、400 kPa 下對於 Water gas shift 反應中 CO 的轉化率高達 95 %，較傳統反應器增加了 8 % 的效能。在脫氫的反應上，Bobrov 等人[74] 利用化學氣相沉積法將 Mo 鍍於陶瓷擔體與碳膜擔體上，發現在溫度 853 K 的條件下，丙烷的轉化率分別為 17 % 與 28 %，而丙烯的最大選擇率則為 63 % 與 84 %。Itoh 等人[131]也是利用鈦製成管狀薄膜，並在內部填充  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ，進行環己烷的脫氫

實驗，發現氫氣滲透過薄膜的速度正比與進料層與滲透層氣體壓力的平方根之差，因此氫氣的分壓要很大，氫氣的滲透率才能達到要求，也因此在這來的許多研究都傾向發展在多孔性的催化型薄膜反應器。

## 2.9. 文獻總結

綜上所述，碳分子篩選薄膜的應用將頗具潛力而備受注目，因此目前歐洲、美國及日本等國的公司正競相研發生產無機薄膜 (Ismail and David, 2001)；但由於目前之研究大多處於改善前述六大製程之條件、且添加多孔奈米材料或奈米金屬粉末至碳分子篩選薄膜中作為改質劑之研究並不多見，且對於其在碳膜中所扮演之角色亦仍有待進一步釐清；然不論機制如何，其在提升氣體滲透選擇率之角色上，著實發揮了功能。

後學希望能基於近年來對多孔性奈米材料、奈米金屬粉末、觸媒、碳分子篩選薄膜等研究所奠立的基礎，將多孔性奈米材料、奈米金屬添加至碳分子篩選薄膜中，藉由增進對氣體分子的吸附能力及碳分子篩選薄膜中之微孔隙率，以期能同時提升碳分子篩選薄膜的滲透率與選擇率；此外，在本計劃中，亦將同時評估將奈米複合碳分子篩選薄膜結合催化反應層，並將其應用於催化型薄膜反應器之可行性。

燃料製程尾氣或燃燒煙道氣的排放控制所面臨的問題之一即在於  $\text{CH}_4$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{O}_2$  及  $\text{N}_2$  等氣體對環境所造成的溫室效應問題；因此，若能應用催化型薄膜反應器中的催化層來進行有機物的催化氧化反應，並同時利用反應器中的分離層（即碳分子篩選薄膜）將產物予以分離，如此在未來對於溫室氣體的控制應當會有顯著的貢獻。

## 第三章 研究方法

### 3.1. 第一年研究方法與執行步驟

第一年研究主題：評估不同奈米多孔結構材料及其所衍生之奈米複合碳膜對氣體的分離表現。故在本計劃第一年中，將添加奈米多孔性材料作為碳分子篩選薄膜的功能性改質劑，利用均一及多孔隙率的特性，改善碳分子篩選薄膜的孔隙結構；並針對不同孔徑、但分佈均一的(1)奈米結構材料進行氣體吸附量測試，及(2)其所衍生之奈米複合薄膜進行氣體滲透選擇率試驗。該複合材料將擁有均一的奈米孔徑，預期將因高分子與多孔介質的結合，在熱裂解後於兩相界面間形成 gap 而增加碳分子篩選薄膜內微奈米級孔隙率，進而同時提升氣體的滲透率與選擇率。

#### (1) 文獻資料收集與實驗設備之組裝測試

由國內、外各大期刊論文、圖書資料庫搜尋相關文獻，以利實驗之規畫、設計及進行。內容包含：多孔性材料、碳分子篩選薄膜及奈米複合碳膜的製備方法與物化特性分析項目、氣體等溫吸附試驗之實驗設計、氣體滲透實驗之設計及參數分析等。並籌組實驗用反應器及相關設備。

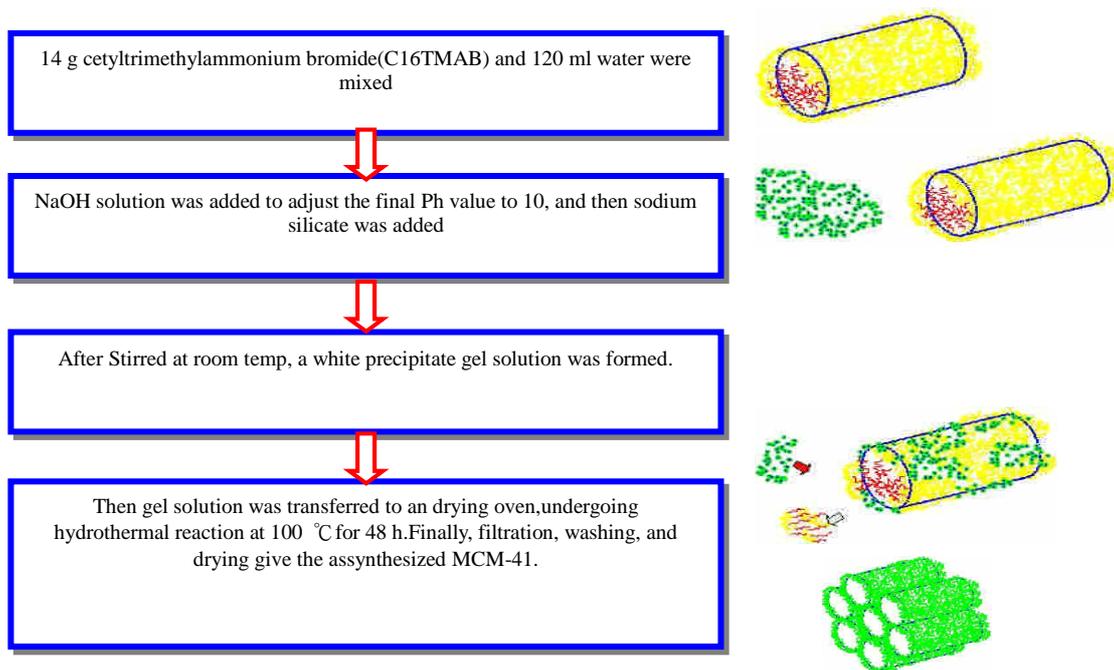


圖 三-1 M41S 沸石製備流程圖

(2) 多孔性吸附劑材料的評選及其物/化特性分析了解不同製備參數對不同多孔吸附劑，如活性碳、奈米碳管或沸石等奈米結構材料之物化特性的影響。以 M41S 沸石製備參數而言（見圖 3-1），由於製備沸石的過程中，共界面活性劑、pH 值、含水量、無機物添加量、水熱反應溫度及時間，皆會於水熱反應過程影響沸石之孔洞結構與孔徑尺寸。因此，在評選合適之多孔奈米結構吸附劑前，將先行了解各參數於製備過程中所扮演的角色，以建立多孔性吸附劑的評選技術。多孔性介質特性分析，如: BET、XRD、NMR、IR、TEM 或 FESEM。

(3) 中孔洞多孔性材料之氣體等溫吸附試驗

氣體的等溫吸附試驗以積分反應器進行(如圖 3-2 所示)，經由質量流量控制器配製反應所需之氣體濃度及流量，並以氣相層析儀量測反應器出口之氣體成份與濃度，以計算吸附行為之表現。實驗操作條件及參數之決定經由各文獻所匯整出之資料。實驗所採得之樣品於最短時間內進行各項分析如，BET、TEM、XRD、IR、FESEM 或 ESCA 等。

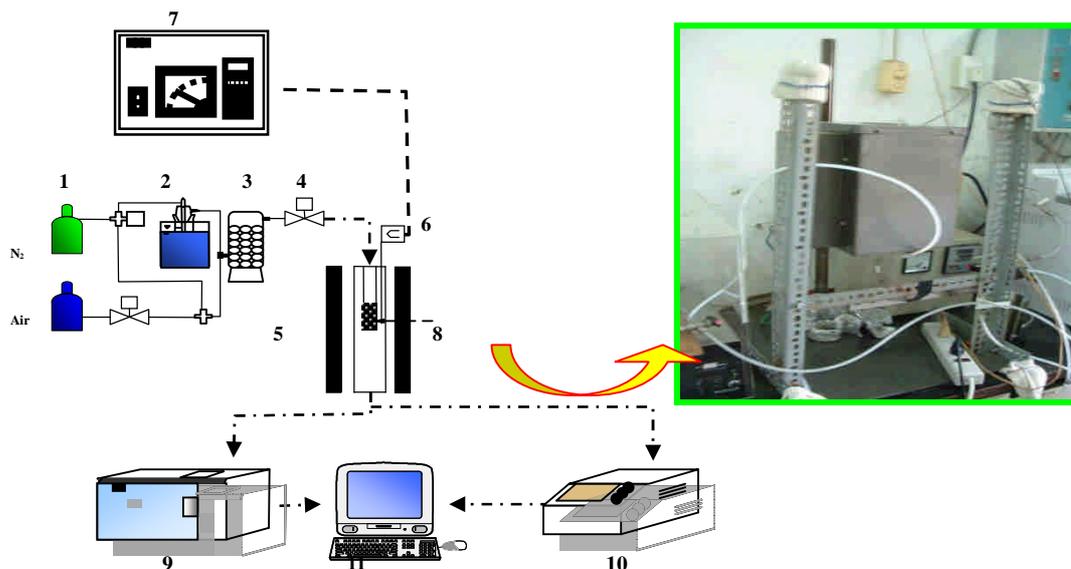


圖 三-2 反應系統的示意圖：(1) 氣瓶 (2) 冷卻水箱，飽和器，甲苯 (3) 氣體混合室；(4) 質量流量器 (5) 管式反應器 (6) 熱電偶 (7) 溫度控制 (8) 觸媒 (9) GC (10) 非分散紅外分析 (11) 數據記錄

#### (4) 奈米複合碳分子篩選薄膜的製備

奈米多孔材料將先以超音波振盪法均勻的懸浮於有機溶劑中，並與高分子前驅物溶液依適當比例進行混合以獲得製備碳膜所需之奈米高分子複合懸浮液。隨後以“旋轉塗布技術”將此懸浮液塗布於多孔性擔體之表面，經由相轉換法獲得高分子薄膜。此高分子薄膜將先經由 TGA 試驗求得熱解條件，以進行碳化/熱解該含碳熱固性高分子以製備奈米複合碳分子篩選薄膜。研究之參數包含有：(A) 奈米多孔材料的種類、添加濃度等；(B) 旋轉塗布條件，如旋轉速度、塗布時間…等；(C) 碳化/熱解條件：前處理方式與步驟、升溫速率、碳化溫度、持溫時間、後處理方式與步驟…等，以獲得不同條件所製備而得之奈米複合碳分子篩選薄膜。圖 3-3 所示為碳薄膜的製備流程示意圖。

#### (5) 奈米複合碳分子篩選薄膜的結構觀察分析

透過 SEM、TEM、EA、FTIR 及 XRD 等分析，觀察碳分子篩選薄膜經奈米多孔材料改質前後之孔洞結構變化形，以了解氣體分子滲透選擇性表現與奈米多孔材料結構之關係。

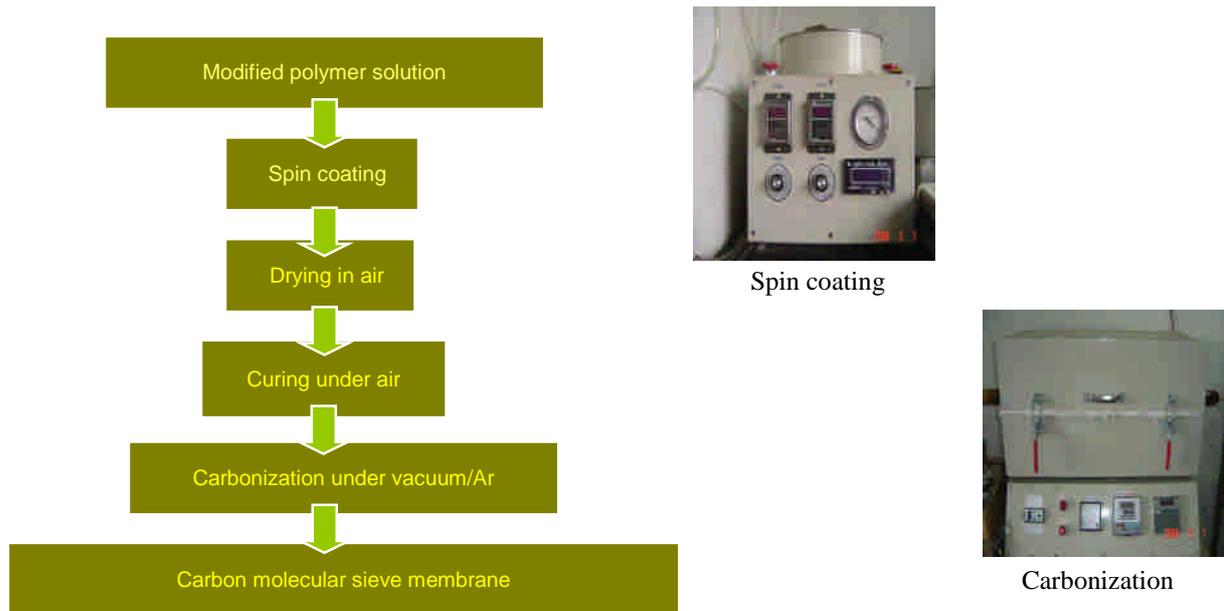


圖 三-3 奈米碳分子篩複合薄膜製備流程與相關設備

#### (6) 奈米複合碳分子篩選薄膜的氣體分離性質測試

圖 3-4 所示，為本研究所使用之氣體分離設備圖。氣體滲透分離試驗係採用標準真空時間遲滯法 (standard vacuum time-lag)，於設定的進氣壓及溫度下進行量測。待分離之氣體包含有  $H_2$  (3.3 Å)、 $CO_2$  (3.3 Å),  $O_2$  (3.46 Å) and  $N_2$  (3.64 Å) 及  $CH_4$  (3.8 Å) 等。實驗進行前，薄膜將被置入滲透槽中 (Millipore 47 mm disc) 並進行氣體洩漏偵測，待檢查無誤後，此系統將抽真空 12 小時，使薄膜上、下游測之壓力處於真空狀態下 ( $< 10^{-5}$  Torr)。待達設定狀態下，高純度之氣體將由薄膜上游端進入滲透槽內，並將實驗過程中之壓力隨時間之變化以壓力感測器加以量測，並即時將訊號進行轉換記錄於電腦中。氣體之滲透率 (P) 以 Barrer 表示 ( $1 \text{ Barrer} = 1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 (\text{STP}) \text{ cm cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ cmHg}^{-1}$ )，其計算方程式如下：

$$P = \left( \frac{dp}{dt} \right) \frac{V T_0}{A \Delta P} \times \frac{L}{T P_0} ;$$

其中：V 為薄膜下游之體積 ( $\text{cm}^3$ )、 $dp/dt$  為達穩定狀態時，壓力隨時間變化曲線之斜率 ( $\text{cmHg/sec}$ )； $\Delta P$  為薄膜上、下游端之壓力差 ( $\text{cmHg}$ )；A 為薄膜有效面積 ( $\text{cm}^2$ )、L 為薄膜厚度 ( $\text{cm}$ )、 $P_0$  與  $T_0$  分別為標狀態下之壓力及溫度 (76  $\text{cmHg}$ 、273 K)、T 為量測時之溫度 (K)。於此條件下，氣體的理想分離係數則為純氣體滲透率之比值，以下式表示之： $\alpha_{A/B} = P_A/P_B$ 。

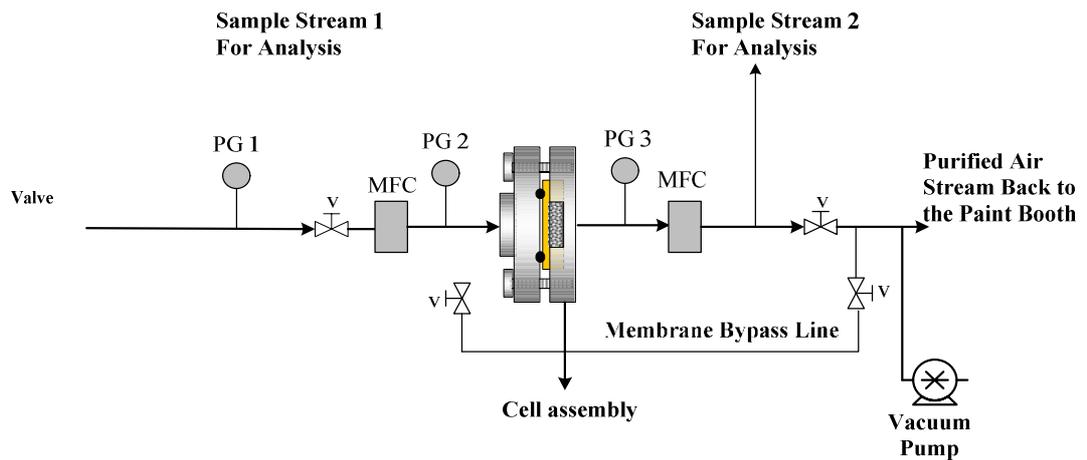


圖 三-4 氣體分離設備圖

(7) 數據分析與控制效果評估及報告撰寫

將碳分子篩選薄膜、奈米複合碳分子篩選薄膜之氣體分離實驗及多孔性吸附劑的氣體等溫吸附試驗所測得之數據進行分析以了解各研究參數之效應，並進而評估添加奈米多孔材料對碳分子篩選薄膜於氣體滲透分離表現上之影響，及其機制，以獲得最簡單、便宜有效率之碳分子篩選薄膜之改質方法。最後將所得之數據進行總匯整和報告撰寫。

### 3.2. 第二年研究方法與執行步驟

第二年研究主題為評估不同奈米金屬粉末及其所衍生之奈米複合碳膜對氣體的分離表現。一般而言，一些常見的氣體分子，其在金屬上的化學吸附強度可以下列次序排列： $O_2 > C_2H_2 > C_2H_4 > CO > H_2 > CO_2 > N_2$ ，此吸附強度取決於金屬與氣體分子間的交互作用；其中就過渡金屬而言，由於在 d 軌域上擁有未配對電子或電子對，故其對氣體分子的化學吸附能力往往優於非過渡金屬元素。因此，本計劃第二年之研究重點，即在添加奈米金屬粉末作為碳膜的功能性改質劑，藉由(1)金屬粒子與氣體分子間不同的吸附能力、(2)熱裂解後於金屬粒子與碳膜基質間所形成的 gap 以改善碳分子篩選薄膜的滲透選擇率。研究方法將以自製的單一金屬或雙金屬粉末進添加，並將同時探討不同滲透環境對碳膜進行氣體分離試驗之影響，以做為第三年進行薄膜反應器實驗之設計參考。

#### (1) 持續文獻資料收集與實驗設備之組裝測試

由國內、外各大期刊論文、圖書資料庫搜尋相關文獻，以利實驗之規畫、設計及進行。內容包含：熱解法製備參數與流程、含碳熱固性高分子的物化性質及其熱解條件；分子篩選碳的物/化特性分析項目與技術、氣體滲透實驗之設計及參數分析等。並籌組實驗用反應器及相關設備。

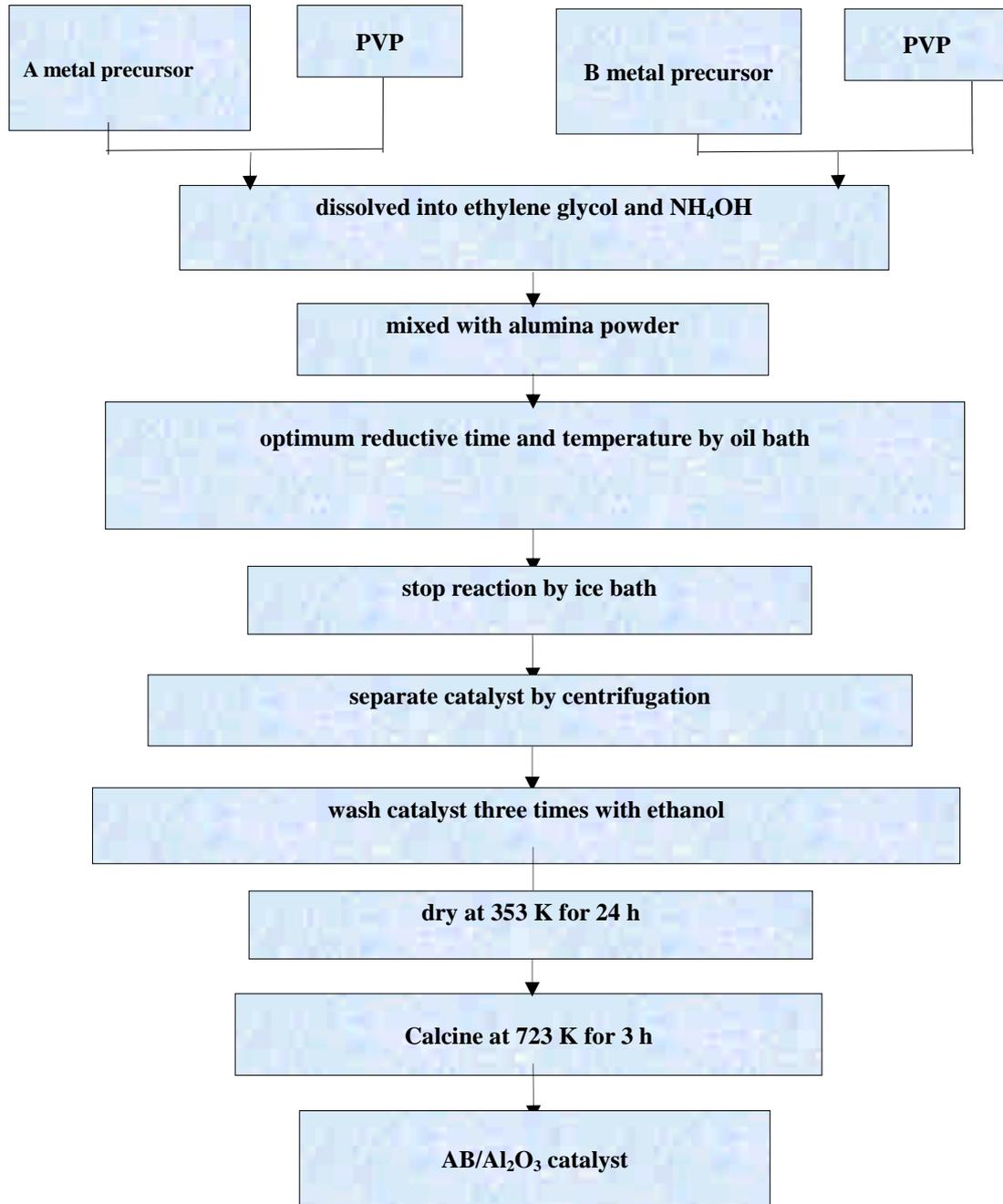


圖 三-5 多元醇法製備觸媒之流程示意圖

(2) 奈米金屬粉末的製備及其物/化特性分析

本研究將以多元醇法製備單一金屬或雙金屬粉末。該法係以多元醇（如乙二醇）為介質，以同時扮演溶劑與還原劑之角色。製備流程係將金屬前驅物質先行溶解至多元醇溶劑中，並添加適量之保護劑，隨後即升溫至合適之溫度，將金屬予以還原，並藉由改變不同的持溫時間以獲得顆粒尺小之單一金屬。待反應完成後，將此含有奈米金屬粉末之溶液予以離心分離、清洗數次，並至於烘箱中乾燥。至於雙金屬粉末之製備，可以連續還原法或共還原法進行，圖 3-5 所示，為共還原法之製備流程圖；而連續還原法則是待 A 金屬還原後，將該溶液降至室溫再添加金屬 B 的前驅物進行第二次還原。奈米金屬粉末的特性分析有 BET、XRD、NMR、IR、TEM 或 FESEM。

### (3) 奈米金屬粉末之氣體等溫吸附試驗

氣體的等溫吸附試驗以積分反應器進行，經由質量流量控制器配製反應所需之氣體濃度及流量，並以氣相層析儀量測反應器出口之氣體成份與濃度，以計算吸附行為之表現。實驗操作條件及參數之決定經由各文獻所匯整出之資料。實驗所採得之樣品於最短時間內進行各項分析如，BET、TEM、XRD、IR、FESEM 或 ESCA 等。

### (4) 奈米複合碳分子篩選薄膜的製備

奈米金屬粉末將先以超音波振盪法均勻的懸浮於有機溶劑中，並與高分子前驅物溶液依適當比例進行混合以獲得製備碳膜所需之奈米高分子複合懸浮液。隨後以“旋轉塗布技術”將此懸浮液塗布於多孔性擔體之表面，經由相轉換法獲得高分子薄膜。此高分子薄膜將先經由 TGA 試驗求得熱解條件，以進行碳化/熱解該含碳熱固性高分子以製備奈米複合碳分子篩選薄膜。研究之參數包含有：(A) 奈米金屬粉末的種類、添加濃度等；(B) 旋轉塗布條件，如旋轉速度、塗布時間…等；(C) 碳化/熱解條件：前處理方式與步驟、升溫速率、碳化溫度、持溫時間、後處理方式與步驟…等，以獲得不同條件所製備而得之奈米複合碳分子篩選薄膜。

### (5) 奈米複合碳分子篩選薄膜的結構觀察分析

透過 SEM、TEM、EA、FTIR 及 XRD 等分析，觀察碳分子篩選薄膜經奈米金屬粉末改質前後之孔洞結構變化形，以了解氣體分子滲透選擇性表現與奈米金屬粉末之關係。

#### (6) 奈米複合碳分子篩選薄膜的氣體分離性質測試

氣體滲透分離試驗係採用標準真空時間遲滯法 (standard vacuum time-lag)，於設定的進氣壓及溫度下進行量測。待分離之氣體包含有  $H_2$  (3.3 Å)、 $CO_2$  (3.3 Å)、 $O_2$  (3.46 Å) and  $N_2$  (3.64 Å) 及  $CH_4$  (3.8 Å) 等。實驗進行前，薄膜將被置入滲透槽中 (Millipore 47 mm disc) 並進行氣體洩漏偵測，待檢查無誤後，此系統將抽真空 12 小時，使薄膜上、下游測之壓力處於真空狀態下 ( $< 10^{-5}$  Torr)。待達設定狀態下，高純度之氣體將由薄膜上游端進入滲透槽內，並將實驗過程中之壓力隨時間之變化以壓力感測器加以量測，並即時將訊號進行轉換記錄於電腦中。氣體之滲透率 (P) 以 Barrer 表示 ( $1 \text{ Barrer} = 1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ (STP) cm cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ cmHg}^{-1}$ )，其計算方程式如下：
$$P = \left( \frac{dp}{dt} \right) \frac{V \cdot T_0}{A \cdot \Delta P} \times \frac{L}{T \cdot P_0}$$
；其中：V 為薄膜下游之體積 ( $\text{cm}^3$ )、 $dp/dt$  為達穩定狀態時，壓力隨時間變化曲線之斜率 ( $\text{cmHg/sec}$ )； $\Delta P$  為薄膜上、下游端之壓力差 ( $\text{cmHg}$ )；A 為薄膜有效面積 ( $\text{cm}^2$ )、L 為薄膜厚度 ( $\text{cm}$ )、 $P_0$  與  $T_0$  分別為標狀態下之壓力及溫度 ( $76 \text{ cmHg}$ 、 $273 \text{ K}$ )、T 為量測時之溫度 ( $\text{K}$ )。於此條件下，氣體的理想分離係數則為純氣體滲透率之比值，以下式表示之： $\alpha_{A/B} = P_A/P_B$ 。

#### (7) 數據分析與控制效果評估及報告撰寫

將碳分子篩選薄膜、奈米複合碳分子篩選薄膜之氣體分離實驗及多孔性吸附劑的氣體等溫吸附試驗所測得之數據進行分析以了解各研究參數之效應，並進而評估添加奈米多孔材料對碳分子篩選薄膜於氣體滲透分離表現上之影響，及其機制，以獲得最簡單、便宜有效率之碳分子篩選薄膜之改質方法。最後將所得之數據進行總匯整和報告撰寫。

#### (8) 不同分離環境對吸附選擇性複合碳膜分離有機氣體的影響探討

碳化處理促使有機薄膜轉變為無機的多孔性吸附選擇性複合碳膜，經由此碳化步驟可提升薄膜的耐高溫性及耐高壓性，將可擴大薄膜分離氣體的應用領域。為此，將進行不同溫度、不同溼度、不同壓力或不同有機氣體等不同環境下對有機氣體的分離測試，評估其可進行模組化的環境、作業場所。

#### (9) 氣體滲透機制評估

將碳分子篩選薄膜、奈米複合碳分子篩選薄膜之氣體分離實驗及奈米金屬粉

末的氣體等溫吸附試驗所測得之數據進行分析以了解各研究參數之效應，並進而評估添加奈米金屬粉末對碳分子篩選薄膜於氣體滲透分離表現上之影響，及其機制，以獲得最簡單、便宜有效率之碳分子篩選薄膜之改質方法。最後將所得之數據進行總匯整和報告撰寫。

### 3.3. 第三年研究方法與執行步驟

第三年研究主題為應用奈米複合碳膜於催化型薄膜反應器中，評估其催化 VOC 及分離產物之能力。

一般而言，燃料製程尾氣或燃燒煙道氣的排放控制所面臨的問題之一即在於  $\text{CH}_4$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{O}_2$  及  $\text{N}_2$  等氣體對環境所造成的溫室效應問題；因此，在本計劃第三年，將評估奈米複合碳分子篩選薄膜結合催化反應層，應用於催化型薄膜反應器之可行性。研究之目的即在於利用催化型薄膜反應器中的催化層來進行有機物的催化氧化反應，並同時利用反應器中的分離層（即碳分子篩選薄膜）將產物（包含有  $\text{CO}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ ）中的  $\text{CO}_2$  予以分離，以期未來對於溫室氣體的控制能有顯著的貢獻。

本研究催化型薄膜之膜組示意圖如圖 3-6 所示，以甲烷氧化為例，甲烷及空氣自進流端進入，於催化層進行催化氧化後，反應後之產物如  $\text{CO}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  等氣體分子將由選擇性層予以分離，以補集產物中的  $\text{CO}_2$  氣體分子。

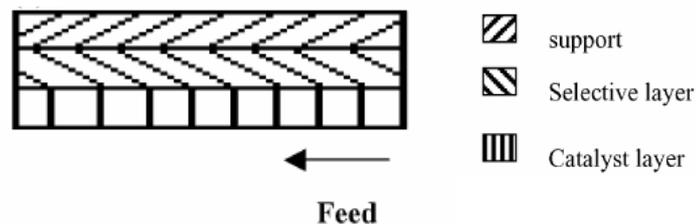


圖 三-6 本研究之催化型薄膜之模組示意圖

茲將研究方法與進行步驟說明如下：

### (1) 文獻資料收集與實驗設備之組裝測試

由國內、外各大期刊論文、圖書資料庫搜尋相關文獻，以利實驗之規畫、設計及進行。內容包含：催化型薄膜的製備方法、催化型薄膜反應器之模組設計、催化型薄膜反應器之催化滲透分離實驗之設計與量測分析方法，並籌組實驗用反應器及相關設備。

### (2) 奈米複合碳分子篩選薄膜的製備與特性分析

由於本年度之研究重點係希望能自含有 CO<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O 等氣體分子組成中，將 CO<sub>2</sub> 予以分離回收，因此本年度之奈米複合薄膜將針對第一年及第二年之研究成果，篩選適合此分離目標之奈米複合薄膜予以製備；並透過 SEM、TEM、EA、FTIR 及 XRD 等分析，觀察碳分子篩選薄膜經奈米金屬粉末改質前後之孔洞結構變化形，以了解氣體分子滲透選擇性表現與奈米金屬粉末之關係。

### (3) 奈米複合碳分子篩選薄膜的混合氣體分離性質測試

氣體滲透分離試驗係採用標準真空時間遲滯法 (standard vacuum time-lag)，於設定的進氣壓及溫度下進行量測。待分離之氣體包含有 H<sub>2</sub>( 3.3 Å)、CO<sub>2</sub> (3.3 Å)、O<sub>2</sub> (3.46 Å) and N<sub>2</sub> (3.64 Å) 及 CH<sub>4</sub>(Å) 等。實驗進行前，薄膜將被置入滲透槽中 (Millipore 47 mm disc) 並進行氣體洩漏偵測，待檢查無誤後，此系統將抽真空 12 小時，使薄膜上、下游測之壓力處於真空狀態下 (< 10<sup>-5</sup> Torr)。待達設定狀態下，高純度之氣體將由薄膜上游端進入滲透槽內，並將實驗過程中之壓力隨時間之變化以壓力感測器加以量測，並即時將訊號進行轉換記錄於電腦中。氣體之滲透率 (P) 以 Barrer 表示 (1 Barrer = 1×10<sup>-10</sup> cm<sup>3</sup> (STP) cm

$$\text{cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ cmHg}^{-1})，其計算方程式如下：. P = \left( \frac{dp}{dt} \right) \frac{V \cdot T_0}{A \cdot \Delta P} \times \frac{L}{T \cdot P_0}；$$

其中：V 為薄膜下游之體積 (cm<sup>3</sup>)、dp/dt 為達穩定狀態時，壓力隨時間變化曲線之斜率 (cmHg/sec)；ΔP 為薄膜上、下游端之壓力差 (cmHg)；A 為薄膜有效面積 (cm<sup>2</sup>)、L 為薄膜厚度 (cm)、P<sub>0</sub> 與 T<sub>0</sub> 分別為標狀態下之壓力及溫度 (76 cmHg、273 K)、T 為量測時之溫度 (K)。於此條件下，氣體的理想分離係數

則為純氣體滲透率之比值，以下式表示之： $\alpha_{A/B} = P_A/P_B$ 。

### (3) 催化型奈米複合碳分子篩選薄膜的製備與特性分析

經進行完混合氣體滲透分離性質測試後，將可決定適合之選擇層。本研究中，對於催化型薄膜之催化層的附載方法，預計將以化學氣相沉積法 (CVD) 進行。該方法可由於不同的化合物，成功地將薄層結構附載於基材上 (此處為奈米複合碳分子篩選薄膜)，因此在製備過程中，將選擇適合於進行催化氧化有機物之金屬前驅物 (如鈮金屬的前驅物，以蒸氣壓較高、反應性好的金屬氯化物、羰基化合物、金屬醇鹽)，利用揮發性金屬化合物的蒸氣經由化學反應形成奈米微粒，並將其沉積於奈米複合碳分子篩選薄膜的表面上。進

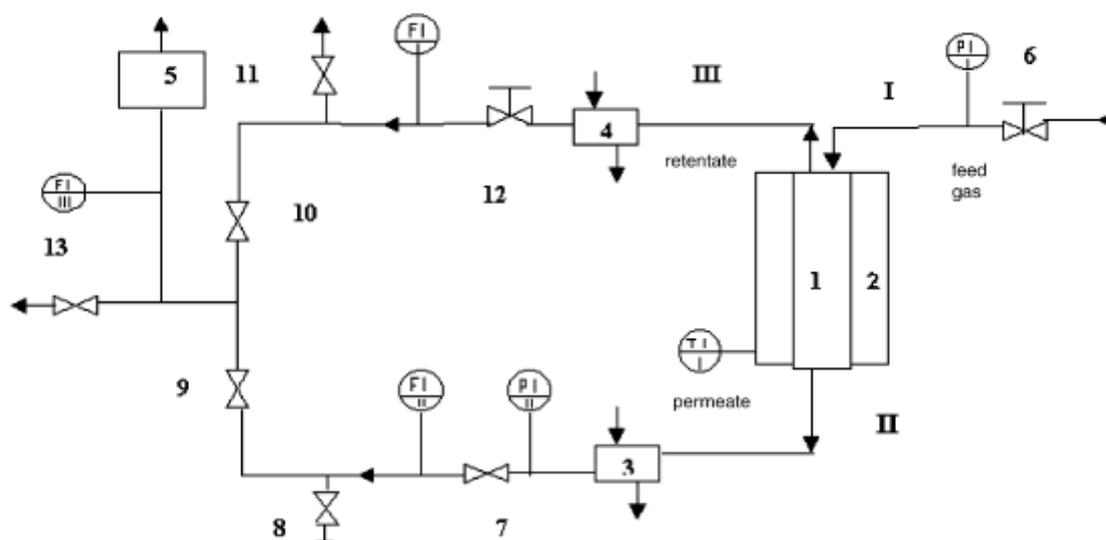


圖 三-7 薄膜催化反應設備示意圖。(1)薄膜反應器；(2)電加熱器；(3)(4)冷卻器；(5)氣相層析儀；(6)(12)逆止閥；(7)(8)(9)(10)(11)(13)三向閥；(I)進氣端；(II)滲透端；(III)濃縮端。

行之特性分析有：FESEM、TEM、XRD、AFM…等

### (4) 奈米複合碳分子篩選薄膜的氣體分離性質測試

實驗設備示意圖如圖 3-7 所示，該設備含有進氣系統、高溫薄膜反應器及氣相層析儀。反應之溫度，由監測空氣預熱室及反應器之溫度計進行溫度回饋，而加以控制。RETENTATE 及滲透端之氣體組成分別由氣相層析儀(編號 5)予以分析，並計算氣體的滲透與分離性質。所有催化表現的偵測，皆於系統達等溫條件下量測反應物濃度加以計算。以丙烷為例，其轉換率(X)與選擇率(S)之計算式如下：

$$X_{\text{propane}} = \frac{q_f y_f^{\text{propane}} - q_r y_r^{\text{propane}} - q_p y_p^{\text{propane}}}{q_f y_f^{\text{propane}}}$$


---


$$S_{\text{propylene}} = \frac{q_r y_r^{\text{propylene}} + q_p y_p^{\text{propylene}}}{q_f y_f^{\text{propylene}} X_{\text{propane}}}$$


---

#### (5) 數據分析與控制效果評估及報告撰寫

將催化試驗所測得之數據進行分析以了解各研究參數之效應，並進而評估此催化型薄膜於氣體催化滲透分離之表現，及其機制，最後將所得之數據進行總匯整和報告撰寫。

### 3.4. 貴重儀器配合使用情形

#### (1) 穿透式電子顯微鏡 (Transmission Electron Microscope, TEM) : (貴重儀器中心)

使用中興大學貴重儀器中心之 JEOL JEM-200CX 進行物種分析。TEM 在材料科學研究領域中，已經被廣泛而充分地發揮其多功能特性，舉凡金屬材料、陶瓷材料、電磁材料、複合材料及高溫超導材料等，皆有利用的實例，以下將歸類穿透式電子顯微鏡的主要功用：(1) 在形象 (Morphology) 觀察方面，對材料結構有敏銳的分辨力；(2) 微細結構的觀察 (晶格影像)；(3) 藉著電子繞射圖樣分析，在試片觀察時擁有方向感；(4) 搭配試片基座的傾斜功能，可以進行結構性缺陷的特性分析；(5) 配備冷卻/加熱/可變電性的試片基座，可在顯微鏡內同步觀察材料結構的變化。

#### (2) 高解析度場發射電子顯微鏡 (FE-SEM) : (貴重儀器中心)

使用中興大學貴重儀器中心之 JEOL JSM-6700F 的機型場發射掃描式電子顯微鏡除了跟傳統掃描式電子顯微鏡相同地可觀察物體之微結構外，它由於高電場所發射之電子束徑小，亮度高，具有傳統掃描式電子顯微鏡所明顯不及之高解析度，其解析度可高達 1.0 nm(15 Kv)、2.2 nm(1 Kv)，另可在低電壓 (可低至 0.5 Kv) 下操作，具直接觀察非導體之功能。另可加裝 X 光能量散譜儀 (X-ray energy dispersive spectrometer, EDS)，對材料做進一步微區元素定性與定量分析。由於電子槍須在超高真空下操作，為防止試片上吸附水氣

及雜物影響觀察，試片最好加熱烘烤後，再置入試片室中，以提高解析影像。

(3) X 射線繞射儀 (X-ray diffractometer, XRD) : (貴重儀器中心)

使用清華大學貴重儀器中心之 SHIMADZU XD-5 的機型進行物種分析。從電磁學原理知道，帶電粒子在加速或減速的過程中會釋放出電磁波，而在巨大加速過程中所放出之電磁波具有高能量，當其波長在  $10^{-12} \sim 10^{-8}$  m 則為 X 光。因此當以高電壓加速之電子束撞擊陽極標靶，高速電子受到標靶原子的阻擋急劇停止下來，電子在這種非彈性碰撞過程中的能量損失部分轉變成 X 光子的能量，由於這些碰撞能以許多不同的方式發生，故會形成連續 X 光帶，亦稱為白光光譜。當 X 射線被晶體內有規則的環境散射時，散射的光線間會產生干涉現象，同時發生建設性干涉以及破壞性干涉，進而產生繞射。當有建設性干涉發生，可藉此偵測出物質表面的特殊晶格，判定物種及晶型結構。分析時取適當量的粉末樣品於樣品槽上，再將樣品槽置於樣品台上。

(4) 傅立葉紅外線吸收光譜儀 (FTIR) : (自有)

紅外線光譜學的原理是分子中的原子產生振動和轉動模式時吸收了適當的能量而產生的光譜，為鑑定有機物官能基的一項利器，特定官能基有特定的吸收譜帶，一般分子振動所吸收的能量較小，大致是紅外光區的範圍，依波數大小不同可分為三個部分： $12800 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$  為遠紅外光區， $4000 \sim 200 \text{ cm}^{-1}$  為中紅外光區， $200 \sim 10 \text{ cm}^{-1}$  為近紅外光區，其中近紅外光區看的是分子間的倍頻 (overtone) 及合頻的吸收；遠紅光區看的是分子轉動、金屬鍵結的吸收，而一般最常用的範圍是泛指中紅外光區的部分，專門提供有關分子振動的訊息，而有機物的重要吸收區均位於此區。分析時取適量之樣品與 KBr 粉末混合研磨，壓成 KBr 鹽片，掃描次數為 64 次，掃描範圍  $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 。

(5) 自動氣象物理吸附儀 (BET) : (自有)

使用 Micromeritics 公司 ASAP2010 型。以  $\text{N}_2$  在 77 K 下進行物理吸附實驗所得到之等溫物理吸附曲線為基礎，可求得表面積大小，也可以估計其孔徑分佈情形。

(6) 原子力顯微鏡 (Atomic Force Microscope, AFM) : (貴儀中心)

AFM 係以量測原子間凡得瓦力為來得到表面原子排列的圖像，由於可適用於各種樣品，不論導體或非導體，因此適用性極廣。原子力顯微鏡工作時係利用探針來偵測探針與樣品表面間的原子力，其需設定探針與樣品間的交互作用在掃瞄過程中保持一定距離（約 0.1 nm），利用回饋電路，紀錄樣品表面每一點的垂直距離，獲得樣品表面圖像，進而推導樣品的表面特性。因此利用其探針以等力模式掃瞄樣品表面，可直接觀察分子篩選碳的 3D 表面型態。

(7) 核磁共振儀(Nuclear Magnetic Resonance, NMR)：(貴重儀器中心)

使用中興大學貴重儀器中心之 Varian Unity Inova-600 進行物種分析。沸石結構中的  $^{29}\text{Si}$ 、 $^{27}\text{Al}$ 、 $^{31}\text{P}$  及  $^{17}\text{O}$ ，以及沸石孔洞中的陽離子(如  $^{23}\text{Na}$ )和沸石孔洞中吸附物如  $^{13}\text{C}$ 、 $^{129}\text{Xe}$  及  $^{15}\text{N}$  等的核種，皆能以 NMR 加以偵測。由於分子的結構不同，矽化合物與矽酸鋁化合物的  $^{29}\text{Si}$  NMR 化學位移通常介於 -60 ppm 至 -120 ppm 之間(以 TMS 為參考點)。對於矽酸鋁沸石而言，所有矽原子都是藉著氧原子和四個矽或鋁相連，因此在沸石骨架上的矽可能會有五種不同環境，可表示為： $\text{Si}[\text{}^4\text{Al}]$ ， $\text{Si}[\text{}^3\text{Al}, \text{}^1\text{Si}]$ ， $\text{Si}[\text{}^2\text{Al}, \text{}^2\text{Si}]$ ， $\text{Si}[\text{}^1\text{Al}, \text{}^3\text{Si}]$  及  $\text{Si}[\text{}^4\text{Si}]$ ，由於 Si 和 Al 的陰電性不同，對應的這五種  $^{29}\text{Si}$  NMR 譜峰位置均不同，當鍵結的 Al 數目愈少時， $^{29}\text{Si}$  NMR 的化學位移會往高磁場的方向移動。一般而言，每少一個 Al，化學位移約移動 5 ppm。

(8) 熱重分析儀 (Thermogravimetric Analyzer, TGA)：(貴儀中心)

用於量測熱解、碳化過程中，聚合物之重量變化；以做為判斷碳化機制之依據。亦可進行分子篩選碳之熱穩定性測試。

(9) 單一氣體滲透裝置：(自組設備)

包括有：氣體質量流量（壓力）控制器、高真空幫浦、管路壓力測定儀、壓力轉換器、訊號記錄器、滲透槽等（單一成份氣體用，僅含 feed 與 permeate 端）。

## 第四章 結果與討論

### 第一節4.1. MWCNTs/PI 衍生性碳膜的製備、特性分析與氣體分選效能

本計畫第一年選擇以多壁奈米碳管為奈米無機添加材，探討其對 PI 衍生性碳分子篩選複合薄膜之特性及氣體分選效能之影響。

#### 第一項4.1.1. 熱重分析(TGA)

圖 4-1 中的 PI 和 PI/MWCNTs 的微分熱重(DTG)曲線是在說明，樣本在氮氣環境下，樣本之重量隨著溫度的變化情形。可以觀察到溫度 450~590 °C 之間發生最大的重量損失率。故從圖 4-1 也表示了在較高溫度時，PI/MWCNTs 是較 PI 更具有熱穩定性。此外，PI 的微分重量損失曲線中，最大值約為 575 °C。而 PI/MWCNTs 薄膜裂解緩慢，發生最大微分重量損失則約為 612 °C。關於 Kashiwagi 等人(2002)[132]、Yang 等人(2005)[133]以及 Li 等人(2006)[134]探討在 高分子複合中，MWCNTs 能夠增加其熱穩定性。高分子基體結構及其與 CNTs 的相互作用，可能是 CNTs 結合在 高分子複合材時，其熱裂解行為可能是主要關鍵因子。此外，Pang 等人(1993)[135]曾發表，在 550 °C 一般大氣環境下，CNTs 具有非常高的熱穩定性，同時根據 Jones and Koros(1994)[136]，在較高溫度的熱處理下，可導致較高的結晶度、高密度和窄化熱裂解碳的晶面間距。因此在高溫下裂解並配合較低的升溫速率與延長熱沉浸時間，能夠達到氣體滲透所需要的為小孔洞。另外，碳膜很有可能出現裂縫的形成，因此，特別是必須要減少較高的終點溫度。

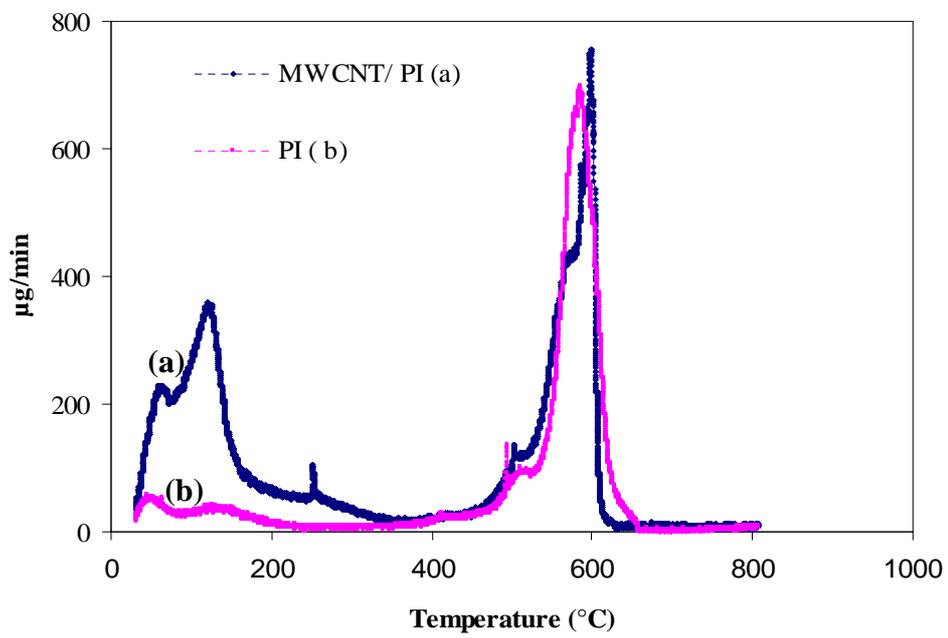


圖 四-1 PI 與 PI/MWCNTs 的 DTA 曲線

表 四-1 在 26°C 下，不同升溫速率下裂解的 CMSM 對純氣體的滲透與氣體分選結果。

Sample code	Pyrolysis heating rate (°C min <sup>-1</sup> )	Permeability (Barrer)					Ideal separation factor				
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>
A1	0.5	-	109.8	82.6	40.2	-	2.7	2.1	-	-	-
A2	5	-	135.5	117.5	43.9	-	3.1	2.7	-	-	-
A3	10	-	174.5	169.1	26.9	-	6.5	6.3	-	-	-
B1	0.5	-	617.7	517.3	96.8	-	6.4	5.3	-	-	-
B2	5	-	883.6	751.3	107.2	-	8.2	7.0	-	-	-
B3	10	-	1134.4	1191.0	87.4	-	13.0	13.6	-	-	-
C1	10	2569.5	1559.2	1013.1	32.0	41.1	48.7	31.6	37.9	80.2	62.6
C2	10	3440.7	1888.7	1060.0	21.2	21.9	89.0	50.0	86.2	162.3	151.1
C3	10	3388.3	3187.6	2251.0	29.1	38.3	109.5	77.3	83.2	116.4	88.0

### 第二項4.1.2. 表面顯微型態(FE-SEM)

藉由旋轉塗佈和 500 °C 裂解後之碳膜，其表面與截面的 FE-SEM 圖如圖 4-2a(a)和圖 4-2a(b)所示。進一步說明，圖 4-2a(a)為添加 MWCNTs(0.1 wt.%)且升溫速率 10 °C/min 至 500 °C 之 C1 碳膜的上層表面圖。而圖 4-2a(a<sub>1</sub>)則是 C1 薄膜(a)的放大圖。可以觀察到表層是非常平滑，且均勻的分佈在 CMS 膜表面上。同樣，圖 4-2(b)為添加 MWCNTs(1 wt.%)且升溫速率 10 °C/min 至 500 °C 的 C3 碳分子篩膜的表面圖，而圖 4-2 (b<sub>1</sub>)則為 C3(b)的放大圖，可以看到表面非常光滑，且 MWCNTs 與碳基質是均勻分佈的。此外，圖 4-2 (b<sub>2</sub>)為 C3 (b<sub>1</sub>)之部分放大圖，可以看到其孔洞是均勻分佈在 CMS 膜的表面上。

另一方面，圖 4-2(b)為觀察 PI/MWCNTs 基材碳化後所得之 CMS 膜的側面結構型態。區分成兩種不同的部分：碳複合膜層和大孔的碳支持層。碳膜是一緻密皮層，其厚度約 5-9 μm。在進一步觀察圖 4-2b(a)，為為添加 MWCNTs (0.1 wt.%) 且升溫速率 10 °C/min 至 500 °C 的 C1 碳膜之橫截面圖，而圖 4-2b(a<sub>1</sub>)則為其高放大圖，發現其表面含有很微小的奈米毛孔洞。

同樣地，圖 4-2b(b) 為添加 MWCNTs(0.5 wt.%)且升溫速率 10 °C/min 至 500 °C 的 C2 碳分子篩膜，而其放大圖 4-2b(b<sub>1</sub>)中，呈現其上層有一良好的分布情況，表示與碳材能有良好的結合，能在 CMS 膜上有好的均勻分佈。

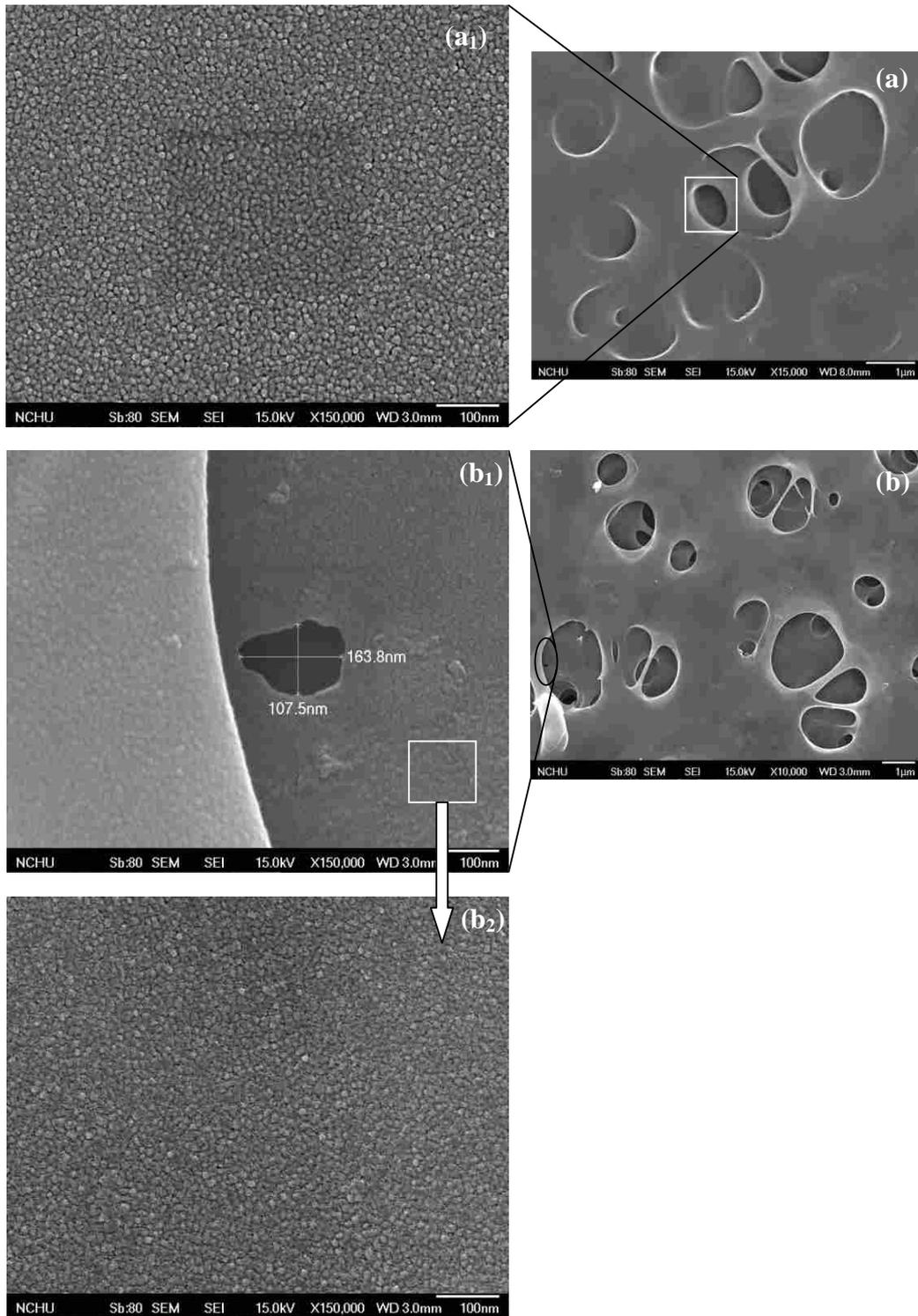


圖 四-2a 以升溫速率  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$  裂解之 MWCNTs/PI 碳分子篩薄膜之 FE-SEM 圖(a) C1 整體表面; (a1) C1 放大倍率下 (b) C3 整體表面; (b1) C3 放大倍率下; (b2) b1 放大倍率。

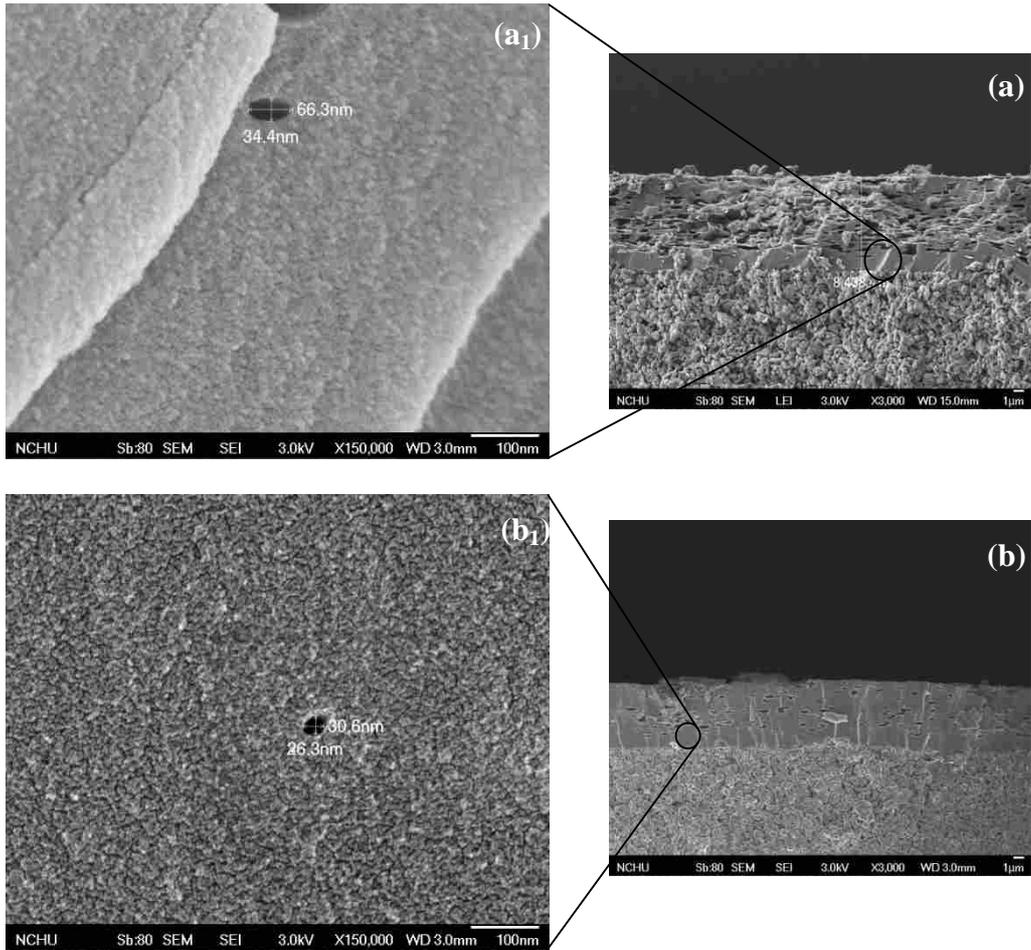


圖 四-2b 以升溫速率  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  裂解之 MWCNTs/PI 碳分子篩薄膜之 FE-SEM 圖(a) C1 整體表面; (a<sub>1</sub>) C1 放大倍率下 (b) C3 整體表面; (b<sub>1</sub>) C3 放大倍率下; (b<sub>2</sub>) b<sub>1</sub> 放大倍率

### 4.1.3. 孔洞結構分析(Nitrogen adsorption)

吸附等溫線的測量和孔徑分佈測定是用以探討薄膜的製備、特性與氣體滲透性能是有相當的重要性。其中氮氣吸附試驗 [BET (Brunauer - Emmett - Teller) 方法]，是用以觀察 CMS 膜之改質影響以及對於氣體滲透結果之相關性，結果顯示在圖 4-3a 和圖 4-3b。根據 IUPAC 分類(Gregg 和 Sing,1982)[136]吸附等溫線可以被定義為 Type I 或 Type II 之型式。一般來說，多層吸附包含了藉由脫附之方法來達到毛孔的填補。在 CMS 膜中，此種類型的吸附等溫線可能會在低壓區域突然增加，然後高起處伴隨著相對壓力之增加，這是表示其具有較低的孔洞體積。這正好應證圖 4-3a 之結果，藉由 H-K (Horvath and Kawazoe) 方法氮氣吸附等溫線確認其存在有超微孔的碳結構。圖 4-3b 同樣證明了奈米複合膜有較窄的孔徑分佈，孔徑分佈曲線中最大的孔徑為 28 Å。對於 C1 複合膜(0.1 wt.%) BET 表面積為 51.78 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> 和孔體積為 0.0907 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>，而 C3(1 wt.%)的 BET 比表面積 33.08 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> 和孔體積為 0.0829 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>，當 MWCNTs 附載量增加時，其孔徑之中央分佈約在 29 Å。另外在純碳薄膜的孔徑則為 12 Å。此外，已被確認，碳膜的氣體分離機制是在於其分子篩效應，即膜在碳基體中含有壓縮的情況，以允許小分子通過毛孔而較大的分子被阻擋下來。在奈米複合碳膜中，具有狹窄的孔徑分佈，表示其主要傳輸機制，即是符合分子大小之設計。在上述的討論中，已清楚地說明，該 CMS 膜的結構型態主要是由於 MWCNTs 添加在聚合物溶液中而受到影響，因此進而影響了滲透效率。

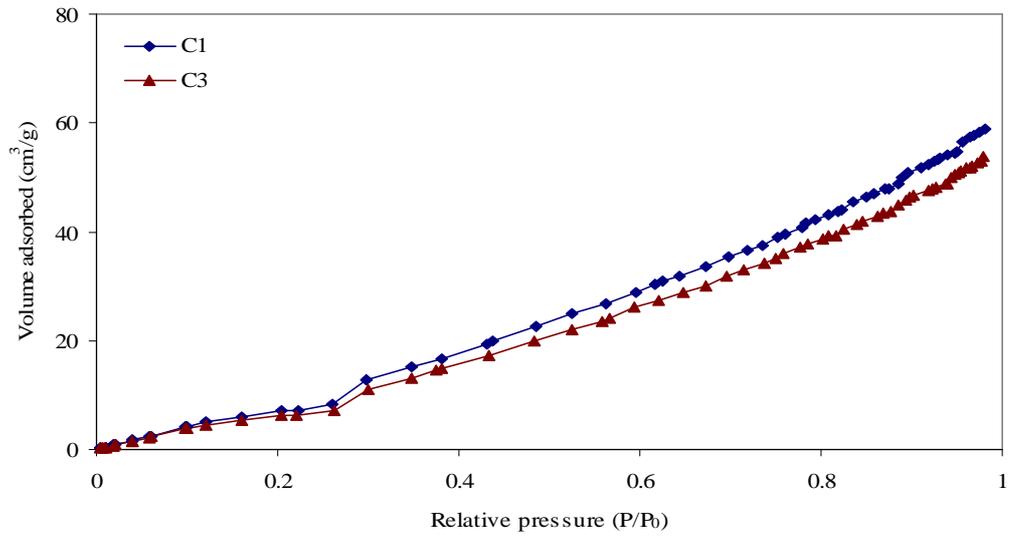


圖 四-3a PI/MWCNTs 碳分子篩薄膜之碳氣吸附脫附等溫曲線圖

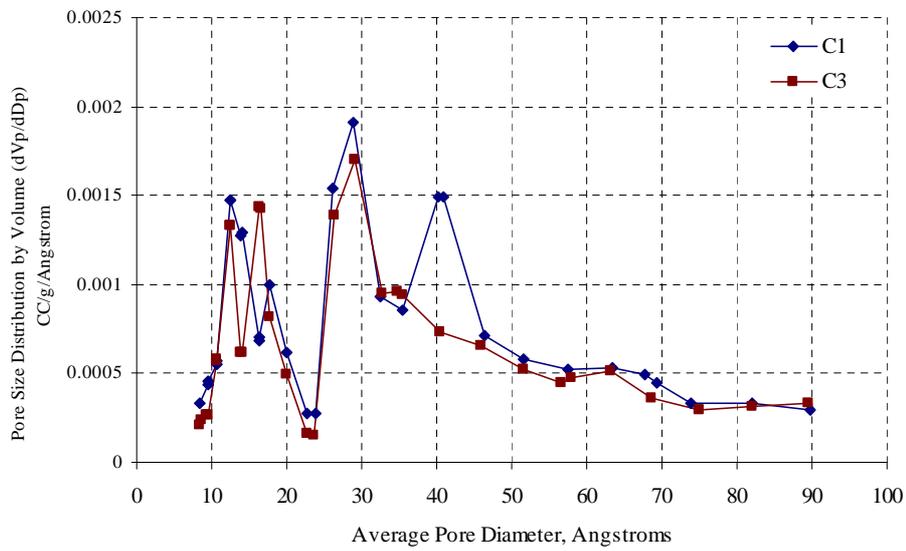


圖 四-3b PI/MWCNTs 碳分子篩薄膜之孔洞分布曲線圖

### 第三項4.1.4. 表面官能基 (FTIR spectra)

圖 4-4 為 PI 和 MWNVs/PI 以不同升溫速率(0.5、5、10 °C /min)下碳化所製得的 CMS 碳膜之紅外光譜分析。如圖 4-4(b)所示，在經過 MWCNTs 的添加後，觀察到除了原本聚酰亞胺的羰基頻帶(在 1785~1742  $\text{cm}^{-1}$ )，也發生了最強的頻帶(17 $\text{cm}^{-1}$ )，而對於芳香碳(C-O)伸縮振動頻率(1256 至 1244  $\text{cm}^{-1}$ )觀察到次位移(10  $\text{cm}^{-1}$ )。在酰亞胺中的 C-N 伸縮官能機位移也從 1358 到 1362.5  $\text{cm}^{-1}$ 。在酚基(伸縮振動為 115  $\text{cm}^{-1}$ )與芳香烴基(伸縮振動為 1435  $\text{cm}^{-1}$ )中的 C-OH 也觀察到類似吸收強度的變化。值得注意的是醛、酮和酯類官能基的 C=O 伸縮吸收特徵頻帶(由 1818 至 1802  $\text{cm}^{-1}$ )，也就表示 MWCNT 結合在前驅物後之結果指標。在光譜的位移和吸收強度的改變確實表示了 PI 和 MWCNTs 的分子之間有互動的關係。因此，這些結果進一步支說明了 PI/MWCNTs 之間的特性。以 500 °C 下裂解後，CMS 膜所有特徵峰都消失(圖 4-4(c)至圖 4-4(h))。

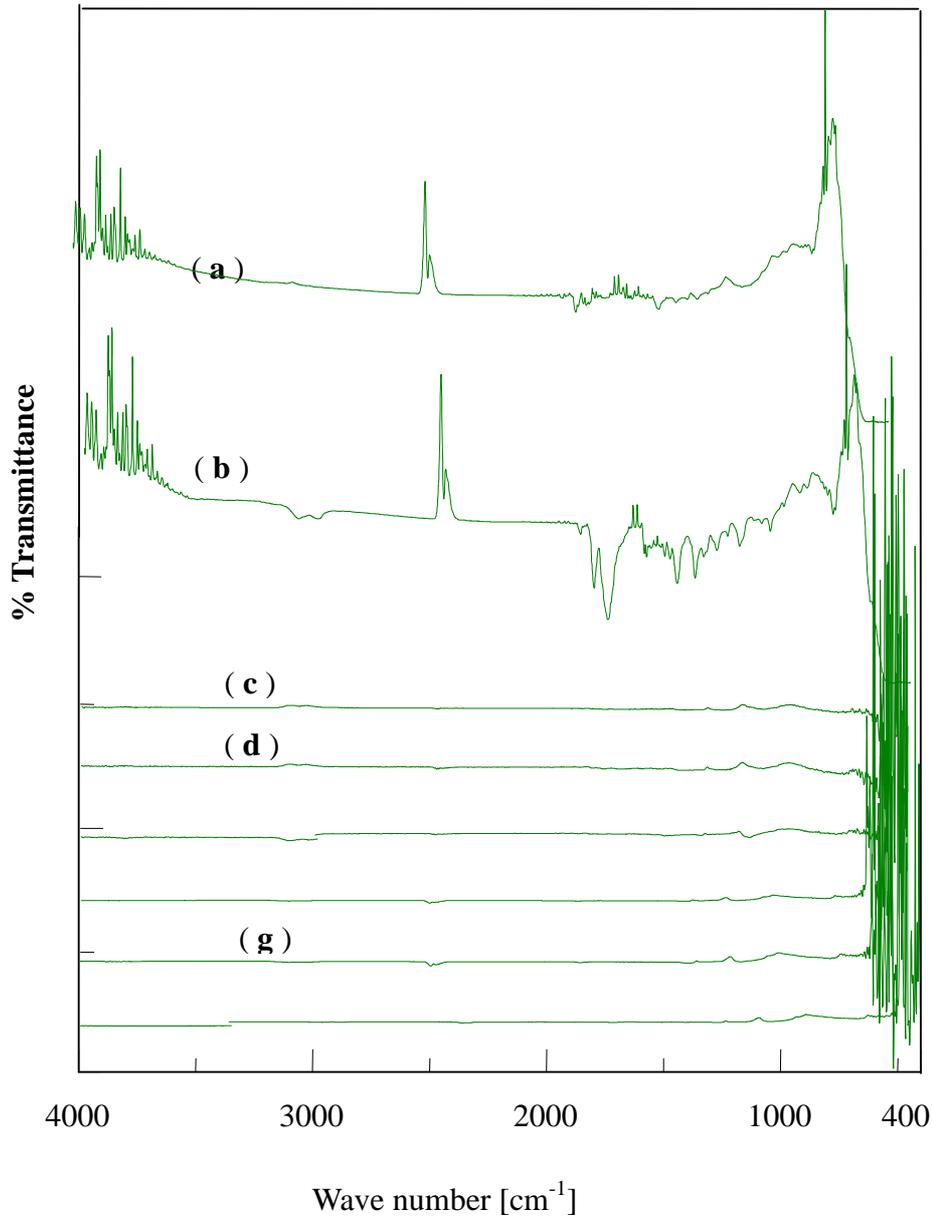


圖 四-3 (a) PI、(b) MWCNTs/PI 高分子薄膜、(c) A3-PI、(d) A2-PI、(e) A1-PI、(f) B3-MWCNTs/PI、(g) B2-MWCNTs/PI 和 (h) B1-MWCNTs/PI CMSM 之 FTIR 分析結果

#### 第四項4.1.5. PI 與 MWCNT/PI 衍生性碳膜之氣體滲透分選性能的比較

進行氣體滲透效能的測定是為了研究在不同的升溫速率下(0.5、5 和 10 °C/min)下，PI 和 PI/MWCNT 的碳分子篩膜之分子篩能力。這是利用 CO<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>

和 N<sub>2</sub> 等氣體，進行單一純氣體滲透來測量薄膜的滲透效能。這也是此研究主要目的，希望能夠透過 MWCNT 的結合來改質碳膜的可能性，做一個初步的調查結果。如此，發現不僅是懸浮液的塗佈或是裂解的裂溫速率都影響了薄膜的滲透效能和選擇率。此結果如表 4-2 所示，為氣體滲透效能與在環境溫度，以探討碳分子篩膜不同的 MWCNT (wt.%) 附載和不同裂解升溫速率下，對碳分子篩效能的影響。對於 PI 基體的碳分子篩膜，CO<sub>2</sub>、O<sub>2</sub> 的滲透效能很明顯隨著升溫速率增加而提高，而 N<sub>2</sub> 則下降。相應地，也能得到理想的分離效果，例如 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 也能隨者升溫速率的增加而提升。這些結果的原因可能是裂解的升溫速率改變，由 0.5 提升到 10 °C/min 會逐步增加碳膜的孔隙率。相反的，採用相對較高的升溫速率進行聚酰亞胺層的熱解，不僅能夠改變孔徑分佈趨向微小孔洞，也增加了孔隙率的大小，皆是有利於改善滲透效能的特性。此外，隨則氣體分子量的大小增加，碳分子篩薄膜的滲透膜通量會下降，但選擇率卻會增加。所有氣體的滲透效能則顯示出薄膜與氣體分子的動力直徑(而不是其分子量)之間對於滲透率的相關性，所以當氣體分子大小增加會使之降低。如此這種情況下，在氣體穿透薄膜時，分子篩選機制的行為扮演了關鍵的作用，導致滲透選擇率的增強。事實上，透過表 4-2 進一步說明，在 10 °C/min 下，PI 分子篩薄膜的熱處理(A3) 結果，導致在兩種氣體下的滲透時，能夠形成更具有選擇性的碳膜，如(選擇率(CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>) = 6.5，選擇率(O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>) = 6.3 相對於使用較低升溫速率所製備的膜(A1 和 A2)。對於聚合物上需要被注意的是，在永久氣體透過微孔渠道的滲透被稱為自由體積。在聚合物上隨者這些微小的微孔渠道，借由熱產生的波動會引起振動，還顯著影響了平均微孔尺寸與選擇性。這些波動的頻率和振幅會受到高分子鏈的剛性而有影響。雖然從另一個角度來看，透過碳聚合物基層材料，CMS 膜不僅具有分子篩選機制的功能，而且有相當高的滲透率。

如表 4-2 所示，使用 MWCNTs 納入 PI 基體的碳分子篩膜上並以 0.5、5、10 °C/min 的升溫速率下進行裂解，其也能獲得類似的趨勢，也就是說，CO<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub>

的滲透率會因為裂解升溫速率增加而增加，而  $N_2$  的滲透率下降。而比較 PI 基材的 CMS 膜和 MWCNTs 納入後的 PI 基體 CMS 膜，可以看出 MWCNTs 加入在塗佈溶液後， $CO_2$ 、 $O_2$  和  $N_2$  的滲透率皆提高。相對的， $O_2/N_2$  的理想分離係數能由 6.3(A3) 提升至 13.6(B3) 獲得增強，也就是兩倍的增加。而在 MWCNTs 加入 PI 結合後， $CO_2/N_2$  的選擇率也獲至同樣的增強。MWCNTs 納入在碳膜中，是被認為對膜的滲透率和選擇率有顯著影響的。根據 Lim 等人(2007)[137] 對氣體擴散的分子動力學模擬研究中，利用簡單的方式將奈米碳管置入到聚合物之混合材料，能夠改善氣體的在此材料上運動性質。這可能是由於氣體分子平穩的位勢能表面(他們的管壁是或多或少的剛性)，導致其快速通過奈米管柱。正因如此，透過顆粒的加入和使用混合或摻雜的方式，加入精細的無機粒子在聚合物膜的想法已被實現並且能進行後續的改質，找出適合的高分子膜。Merkel 等人(2002)[138] 隨著在玻璃態非晶相的聚(4-甲基-2-戊炔)中發現了物理性無孔的分散、奈米尺寸和裂解二氧化矽粒子，而進一步改善這個想法，並意外增強微小的永久氣體穿過薄膜時的滲透率和選擇率。Sokhan 等人(2002)和 Skoulidas 等人(2002)[139-140] 對於這個觀念的討論，他們對於氣運輸率的分子動力學模擬研究，是建議使用單壁奈米碳管(SWCNTs)運用在氣體分離技術上，並進一步推測，由於 MWCNT 比任何其他奈米材料來得光滑，在奈米碳管中的氣體運輸率也快於任何的奈米材料。同樣，Rao 等人(2008)研究和 Tseng 等人(2009)[77,142] 在 CMS 膜製備上，也提出使用 MWCNT 納入在共混聚合物和聚合物的基質中，可能可以達到合理滲透選擇率。相對於 PI 為基體的碳分子篩膜，透過 MWCNT 混合的碳分篩膜在氣體分子的滲透率上，可以發現其會隨著升溫速率增加而獲得提升。

表 四-2 利用 PI/MWCNTs 組成之 CMSM 之特性與其他相關文獻比較

Membrane	CT (°C) <sup>1</sup>	Permeability (Barrer)			Selectivity		Reference
		CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	
P84 <sup>14</sup>	600	619.0	170.0	19.9	-	-	Barsema et al, 2003.[55]
Matrimid <sup>7</sup>	650	12.0	7.0	2.0	-	5.9	Fuertes et al, 1999.[144]
PFFA <sup>2</sup>	600	34.9	4.7	3.3	10.6	10.6	Wang et al, 2000.[145]
PR <sup>16</sup>	700	1355.0	-	-	8.6	1.8	Centeno et al, 2004.[146]
PR <sup>3</sup>	700	46.1	13.4	1.3	36.9	10.7	Centeno et al, 2001.[147]
PR <sup>4</sup>	700	127.2	22.2	6.7	17.0	3.3	Menendez et al, 2001.[148]
PI <sup>5</sup>	550	-	239.0	24.1	-	9.9	Anshu et al, 2000.[149]
Kapton <sup>6</sup>	800	128.0	34.8	11.1	42.2	11.5	Suda et al, 1997.[50]
PF <sup>8</sup>	800	5.3	3.5	-	3.1	2.8	Wei et al, 2007.[86]
PPESK <sup>9</sup>	650	356.8	124.9	29.7	12.0	4.2	Zhang et al, 2008.[151]
PPO <sup>10</sup>	750	218.0	54.7	4.8	-	11.4	Yoshimune et al, 2007.[155]
PFNR <sup>11</sup>	800	68.2	71.5	82.4	0.8	0.9	Zhang et al, 2006.[153]
Kapton <sup>12</sup>	900	2.0	0.5	0.2	8.7	2.4	Lua et al, 2006.[154]
BTDA <sup>13</sup>	700	829.0	256.0	24.0	35.0	11.0	Kim et al, 2004.[155]
Tamanol 758 <sup>15</sup>	600	21.0	3.6	0.3	-	12.0	Zhang et al, 2006.[156]
PI <sup>17</sup>	800	6.5	1.7	0.3	26.0	6.7	Tin et al, 2004. [157]
PI/MWCNT	500	3187.6	2251.0	29.1	109.5	77.3	Present work

#### 4.1.6. 奈米碳管添加量的影響

由圖 4-5 所示，是以升溫速率  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  裂解至  $500^{\circ}\text{C}$  所製備之含奈米碳管附載之功能性碳分子篩膜對於  $\text{O}_2$ 、 $\text{N}_2$  的滲透率和  $\text{O}_2/\text{N}_2$  的選擇率測試結果。在低附載量時，由於鑄造溶液黏滯度較低，而造成奈米碳管(CNTs)無法均勻一致的分散在鑄造膜上。同時， $\text{O}_2$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{CH}_4$  的滲透率會隨著高分子基材中開放式的 CNTs 數量增加而提升。(Kim 等人，2006)[158]。奈米碳管(CNT)，是一個具有潛能的填料，在使用混合基材薄膜(MMM)在氣體分離的形式上，尚未受到重視。然而，這類材料型式也有被深入探討這可應用之處(Popov，2004)[160]。一般來說，在高分子基體中含低濃度的 CNTs 時，可以提升高分子材料的機械強度(Coleman et al, 2003; Santos et al, 2003; Zeng et al, 2004)[161-163]。同樣值得注意的是，在奈米碳管附載(wt.%)較高時，可能會導致在成型的薄膜上，有較多產生孔隙的機會。當存在有大量的空隙時，則可以進一步由  $\text{O}_2/\text{N}_2$  的選擇率來證明，故在整體之下，如圖 4-5 所示。這種能夠增加滲透率與選擇率類型的複合膜，是具有在商業應用的潛能。奈米管柱負載後的優化改善，對於實現良好的氣體分離性能是很重要的。

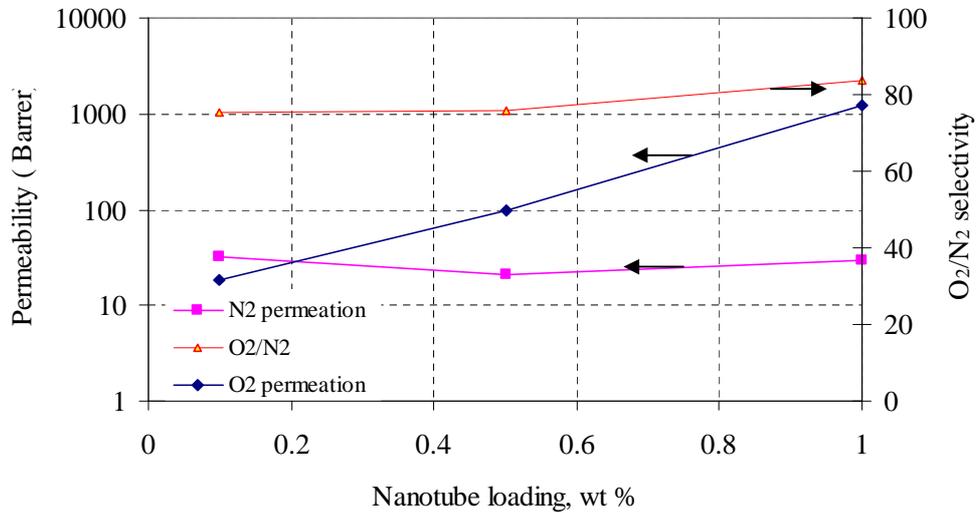


圖 四-4 不同奈米碳管添加量 PI/MWCNTs 碳分子篩薄膜對氣體滲透表現之影響

在所有的氣體滲透中也表示，他們在傳透薄膜的滲透率都跟動力直徑有關(而不是氣體分子的分子量)，所以會因為氣體分子大小的增加而降低(圖 4-6)。事實上，透過努森擴散(Knudsen diffusion)驗證出比預期中更高的分離效果，且已證實，分子粒徑與所製備的探膜孔洞之關係。上述結果也表示了，在 MWCNT 的加入後，CMSM 滲透率獲得改善；這意味著碳結構中含有更多的孔洞，也就是說，它是一個不太緊湊的碳基材結構。

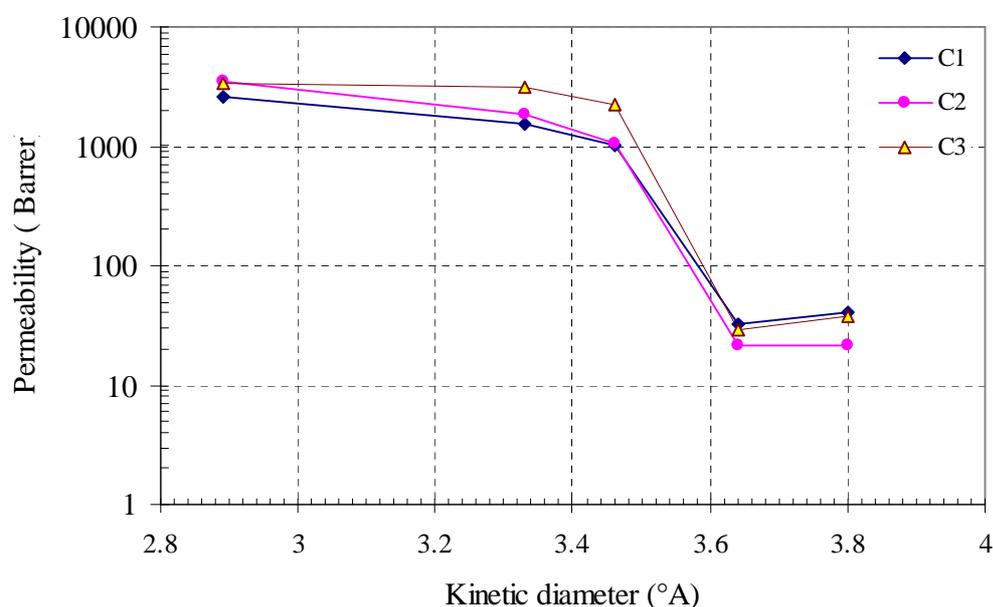


圖 四-5 C1、C2 和 C3 薄膜對於不同氣體動粒直徑與氣體滲透性能之相關性

最後，不同奈米碳管裝負載量的 CMS 膜對於  $O_2/N_2$  的分離性能，對比於聚合物的權衡線來比較(Suda and Haraya, 1997; Robenson, 1991; Yoshimune et al, 2007; Zhang and Hou, 1994)[50,91,105,141,153]

如圖 4-7 所示。由含有熱不穩定的 PI 基材的 CMS 膜，表現出微相分離的行為，被證明是一種能夠改善氣體滲透效能方式的良好材料。此外，在 PI 基材薄膜的負載 MWCNTs 的性能是能夠媲美商業化的聚酰亞胺聚酰亞胺 (Kapton polyimide) 膜(Suda and Haraya, 1997)[50]。值得注意的是，1 wt.%的奈米碳管附載至 PI 複合材料中，相較於其他附載量，是表現出更好的滲透選擇率結果。此外，CMS 膜的性能研究，也已超越了傳統的高分子膜。在這項研究中，藉由 BET(H-K 方法)和它的特性分析，確實觀察到 MWCNTs 碳基材能夠對於較小的氣體分子提供一個較好的分離效果。有此推論，隨著奈米管柱的附載量增加，確實能夠提升改善薄膜的氣體滲透率與選擇率。在表 4-1 和表 4-2 的結果上表示，是能夠藉不同研究學者在各領域的膜技術所提出的薄膜與傳統碳膜對於滲透率和選擇率之結果進行比較。

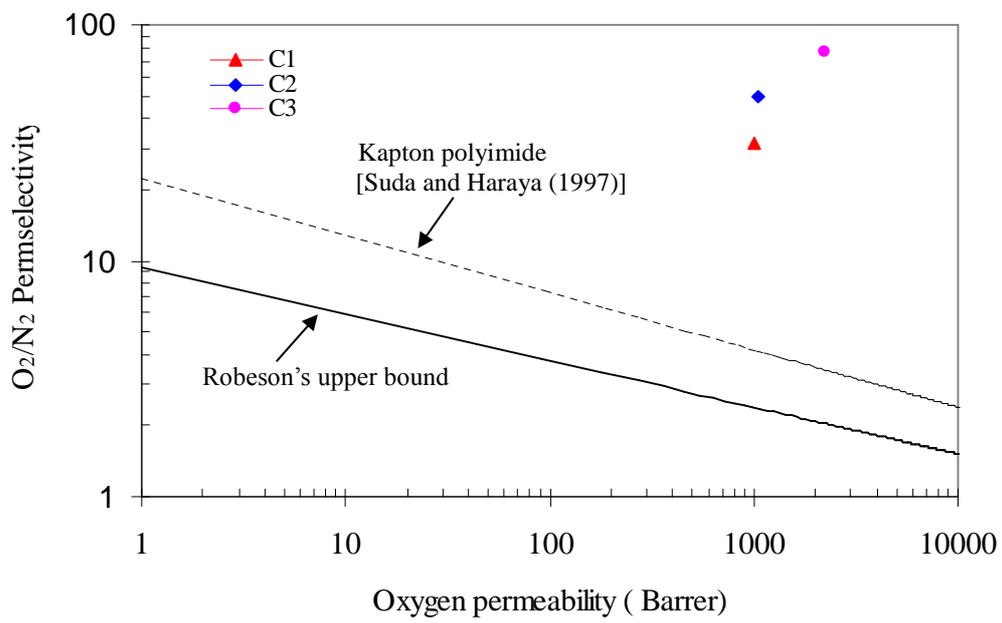


圖 四-6 在 25 °C 下，碳分子篩薄膜在不同奈米碳管附載量之分離現象。

## 4.2. Cu/PI 衍生性碳膜的製備、特性分析與氣體分選效能

本計畫第二年選擇以銅奈米粉末為無機添加材，探討其對 PI 衍生性碳分子篩選複合薄膜之特性及氣體分選效能之影響。

### 4.2.1. 表面顯微型態 (FE-SEM)

圖 4-8 顯示了於 500 °C 下碳化之 PI 高分子混合 Cu 奈米顆粒的 CMS 薄膜型態。如圖 4-8 (a)所示，CMS 薄膜頂層有著平滑表面和微小的裂縫。圖 4 (b)顯示 CMS 薄膜之孔洞以被 Cu 奈米顆粒佔據之情況圖 4-8(c)及 4-8(d)顯現了膜厚約為 10 μm 的 CMS 膜薄之側面型態。在真空下進行熱處理，會使得部份之基材熔化，而巨孔氧化鋁擔體是利用金屬粉末壓錠而成。而固態之基質熱裂解時緻密層之微孔結構會轉變為微孔結構，因這些微孔結構為較小之揮發性氣體之分子路徑。

圖 4-9 顯示了使用旋轉塗佈法並於 500 °C 熱裂解之 PI 高分子混合 MWCNT 之 CMS 薄膜 FE-SEM 圖。圖 4-9(a)顯示了 CMS 薄膜表面圖像，由圖可觀察出表面非常光滑。而由圖也可觀察到在分離層及巨孔碳擔體間是具有較好的附著性。白色部份則為奈米碳管，其中黑色部份則為碳。而此圖也明確的顯示了在 CMS 薄膜基質中之 CNT 圖像。圖 4-9 (b)顯示了非對稱 CMS 薄膜結構之側面型態圖，其中包括了膜厚約 12 μm 之分離層及形成具有一致性之巨孔基質。圖 4-9 (c,d) 為 PI 高分子結合 MWCNT 及 PI 結合 MWCNT 之側面孔隙型態圖。我們主要之目的為將 CNT 置入薄膜中，藉由此方法於不損失選擇率之情況下來改善薄膜之氣體通量。且 CNT 在化學上也已被廣泛應用，包括於氣體分離、淨化及儲存等領域。

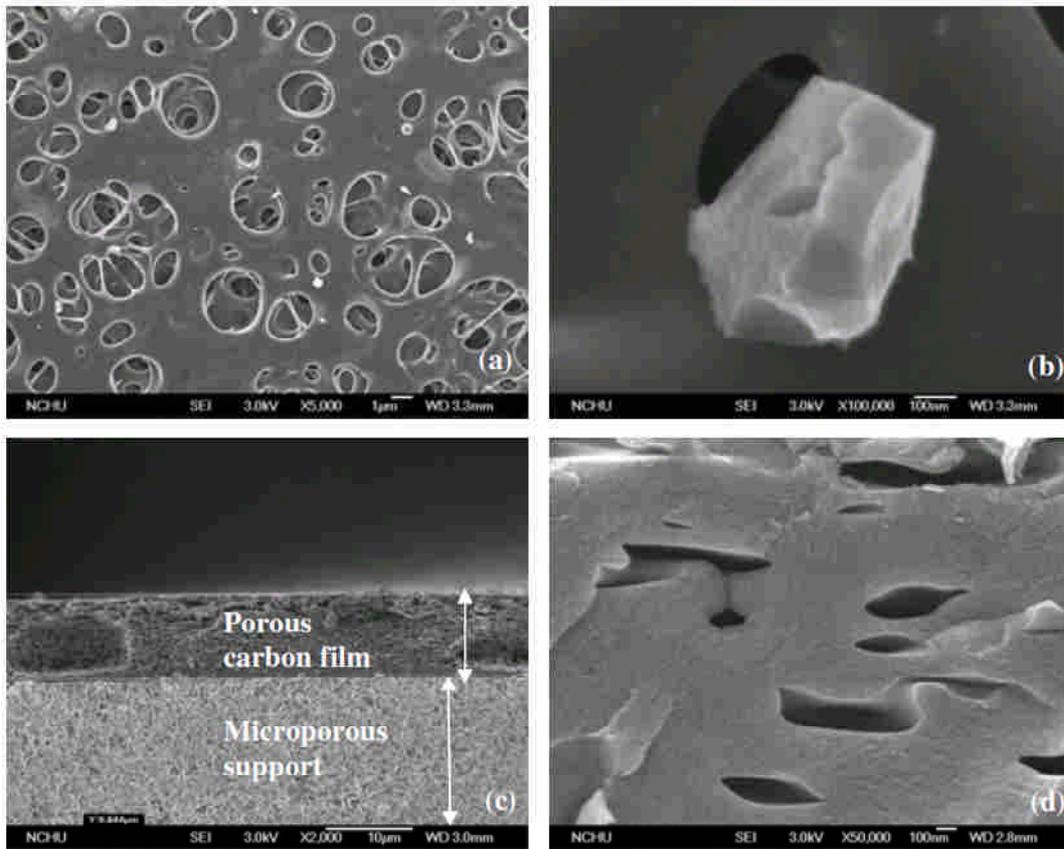


圖 四-7 熱裂解 500 °C 下碳化之 PI 混合 Cu 奈米顆粒的 CMS 薄膜 FESEM 圖。(a)頂層型態(b)頂層孔隙及 Cu 奈米顆粒(c)側面型態(d)側面孔隙型態

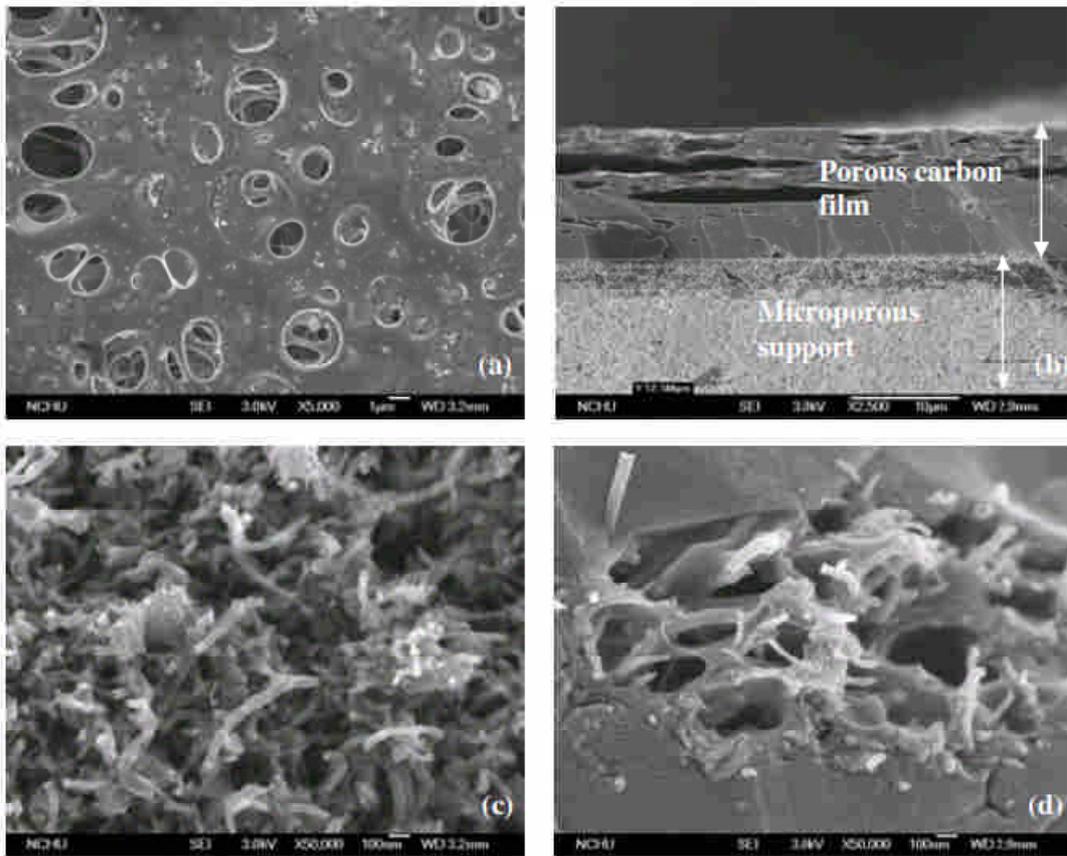


圖 四-8 熱裂解 500 °C 之 PI 高分子混合 MWCNT 之 CMS 膜 FESEM 圖 (a)頂層型態(b) 側面型態(c) PI 高分子混合 MWCNT (d) PI 混合 MWCNT 之側面孔隙型態圖

#### 4.2.2. 熱穩定性

PI 重量損失變化,於圖 4-10 說明了在 N<sub>2</sub> 環境下使用 TGA 加熱程序對 PI 結合 MWCNT 及 PI 前驅物混合 Cu 奈米顆粒之變化。並以升溫速率 10 °C min<sup>-1</sup> 由 50 °C 上升至 800 °C, 觀察其重量損失曲線。當溫度於 100-200 °C 約有 10 % 重量損失此為典型之 TGA 曲線, 此範圍為 NMP 之去除。然而, 在 50-250 °C 看觀察出 MWCNT 結合 PI 薄膜為開始去除溶劑及官能基。這為已經過處理之表面所形成的含氧官能基, 如: 具有強烈氧化媒介之硝酸[141]。同時, 含氧基的數量和類型會依賴處理方法和製程參數變化。此研究中之硝酸, 依據文獻研究所說明 MWCNT 的表面需使用硝酸處理, 主要是為了產生含氧官能基, 如: 羧基(COOR) 及酚基(C-OR)等。PI 高分子主要之重量損失為 480-530 °C, 而此區域主要損失為 PI 結合 MWCNT 及 PI 混合 Cu 奈米顆粒之前驅物分解, 當溫度增加後重量損失也會急劇的增加。

由上文提到 500-700 °C 為前驅物之分解且是重要的樣品損失及 CO 及 CO<sub>2</sub> 之生成。超過此溫度後, 重量之變化較緩和。且當溫度隨之升高導致的損失是由於 CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> 的轉化。升溫速率上升時 TGA 之曲線轉變至右側, 是因需在較短之時間內達到所需之溫度, 因而導致轉之氣體持續的減少。這在已發表之報告中已說明了差異性。

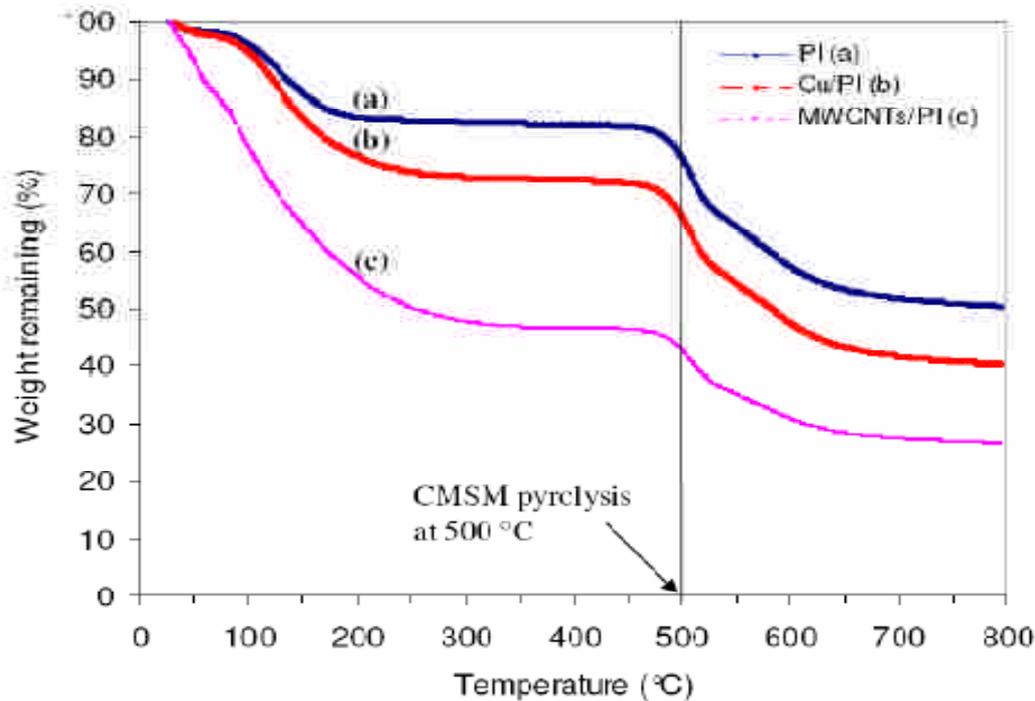


圖 四-9 TGA 曲線 (a) PI (b) PI 混合 Cu (c) PI 混合 MWCNTs.

#### 4.2.3. 表面官能基 (FTIR)

圖 4-11(a), (b)及(c)說明了 PI, PI 結合 MWCNT 及 PI 混合 Cu 碳化之 FTIR 特性曲線圖, Fig. 7(d)-Fig. 7(o)分別為於不同升溫速率( $0.5$ 、 $3$ 、 $5$ 、 $10$  °C  $\text{min}^{-1}$ )碳化後之 FTIR 光譜, 且評估裂解時所產生之特徵峰。而由圖 4-11 (a)可觀察出二酰亞胺族 C=O 之延展特性, 並在吸收光譜  $1780 \text{ cm}^{-1}$  顯示。PI 結合 MWCNT 之薄膜, 由 Fig.7 (b)可觀察出許多吸收光譜, 分別在  $1010$ 、 $1167$ 、 $1354$ 、 $1530 \text{ cm}^{-1}$ , 這可能為 C=O 的醚族、酚族 C-OH、醚對 C=O 之延伸頻率。在圖 4-11(c)於  $1090$ ,  $1186$ ,  $1249$ ,  $1383$  及  $1658 \text{ cm}^{-1}$ , 觀察到 PI 混合 Cu 奈米顆粒之吸收波峰, 這可能為 C=O 醚族, C-OH 酚醛族, C-H 族的烷烴, 芳香環族, 烯烴族, 羧基的聯合延展。其他 O-H 伸族 COOH 族分別在  $2865$  及  $2924 \text{ cm}^{-1}$  顯示出特徵峰。而在 PI 結合 MWCNT 及 PI 混合 Cu, 大多具有相似之延展波峰。然而相較其他於不同升溫速率 ( $0.5$ 、 $3$ 、 $5$ 、 $10$  °C  $\text{min}^{-1}$ ), 於  $500$  °C 碳化之所有 CMS 薄膜之波峰則隨之消失。

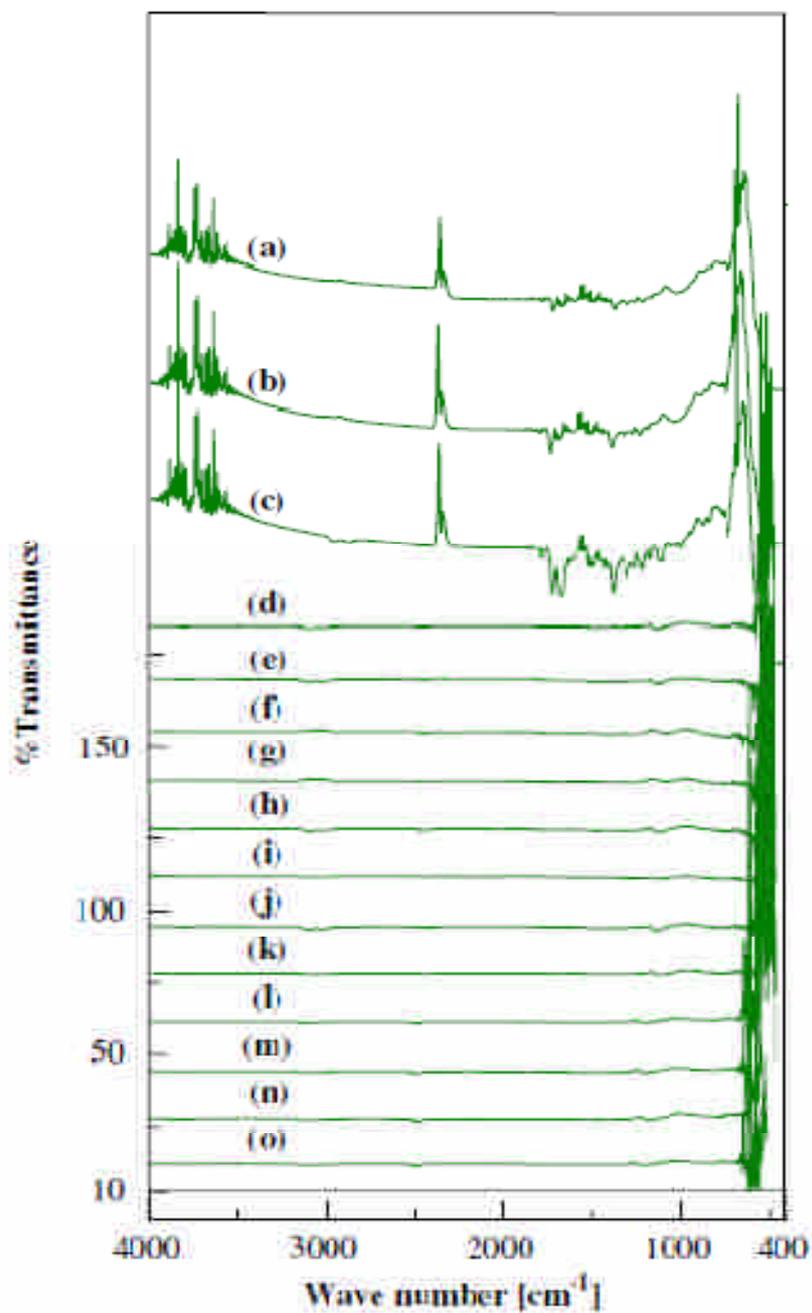


圖 四-10 高分子薄膜 FTIR (a)PI (b)PI 混合 MWCNTs (c) PI 混合 Cu 及 CMS 薄膜 (d) 0.5-PI (e) 3-PI (f) 5-PI (g) 10-PI (h) 0.5-PI 混合 MWCNTs (i) 3-PI 混合 MWCNTs (j) 5-PI 混合 MWCNT (k) 10-PI 混合 MWCNTs (l) 0.5-PI 混合 Cu (m) 3-PI 混合 Cu (n) 5-PI 混合 Cu (o) 10-PI 混合 Cu

#### 4.2.4. 碳膜的層間距(WXRD)

WXRD 數據提供了有關結晶度之資訊，如晶粒尺寸、晶粒方位及半結晶高分子組成相 [167]。在圖 4-12(a), 圖 4-12 (b) 及圖 4-12 (c).顯示了使用 0.5、3、5、10 min<sup>-1</sup> 不同升溫速率升溫至 500 °C 製備之 CMS 薄膜 WXRD 形態圖。由 WXRD 數據可提供一些資訊，以確定微孔碳膜非晶相最大強度時之晶相間的距離，這些數據都可提供 D-間距之分佈。而由碳化溫度觀察出(002)波峰的轉變及估算平面間距(d002)之平均值。d002-間距是在鏈鎖分子基質中心之間所顯現之平均間距並使用 Bragg 公式  $n\lambda = 2d \sin \theta$ ， $\lambda$  為 X-光之波長(1.5418) Å, d 則為 002 間之平面間距， $\theta$  衍射角，在圖 4-12 (a), (b), (c)所有碳膜皆為非晶相之結構。由圖可見  $2\theta$  於 26.19° (d-spacing 3.40 Å)所顯示之波峰為 PI 基質混合 Cu 並以 0.5 °C min<sup>-1</sup> 裂解所製備之 CMSM(碳分子篩薄膜)，而在  $2\theta$  為 25.87° (d-spacing3.44 Å) 則為 3 °C min<sup>-1</sup> 裂解所製備之 CMSM，相較於 0.5 及 3 °C min<sup>-1</sup>，5 及 10 °C min<sup>-1</sup> 裂解製備 PI 基質混合 Cu 之 CMSM 所顯示之波峰較為分散。波峰分別為  $2\theta$  為 25.43° (d-spacing 3.50 Å) 及  $2\theta$  為 24.44° (d-spacing3.64 Å)。

對於以不同升溫速率裂解之 PI 結合 MWCNT 可觀察出具有相似之結果。而升溫速率 0.5, 3, 5 及 10 °C min<sup>-1</sup> 之 PI 結合 MWCNT， $2\theta$  分別為 27.18° (d-spacing 3.28 Å), 25.97° (d-spacing 3.43 Å), 25.46° (d-spacing b 3.49 Å) 及 24.35° (d-spacing 3.65 Å)。

至於不同裂解溫度之 PI CMSM 也觀察出相似之結果。升溫速率 0.5, 3, 5 PI CMSM， $2\theta$  分別為 28.77° (d-spacing 3.10 Å), 28.21° (d-spacing 3.16 Å), 27.98° (d-spacing 3.18 Å) 及 27.53° (d-spacing 3.23 Å)。於不同升溫製備之 PI 結合 MWCNT 及 PI 混合 Cu 的 WXRD d-spacing 數值以列在表 4-3。

此物質具有有順序之剛性芳香石墨方位，且存在在碳-碳石墨方位之間距及較好的壓縮結構。內層之距離無法使用 d-spacing 數值來表示。相反的對於小氣體分子之滲透，間隔的有效數量是取決於面積之 d-spacing。因此，基於以上討論中，所得出結論為，因鑄造液 Cu 奈米顆粒及 MWCNT 結合及高升溫速率之 PI 混合 Cu 及 PI 結合 MWCNT 薄膜顯示出平均 d-spacing 有增加之情形。

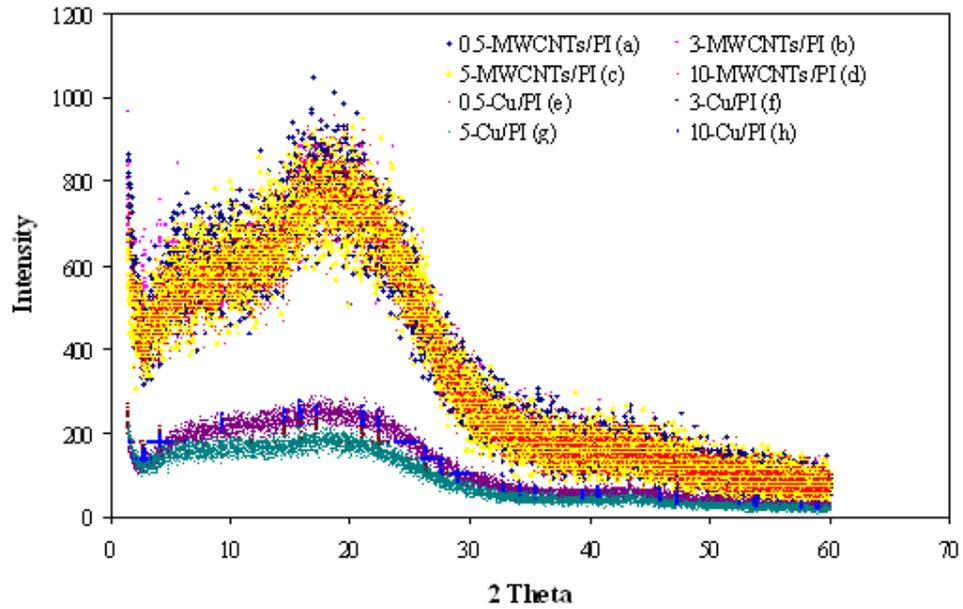


圖 四-11 熱裂解 500 °C 之 WXR D 光譜 (a) 0.5- PI 混合 MWCNTs (b) 3-PI 混合 MWCNTs (c) 5-PI 混合 MWCNTs (d) 10-PI 混合 MWCNTs (e) 0.5-PI 混合 Cu (f) 3-PI 混合 Cu (g) 5- PI 混合 Cu (h) 10-PI 混合 Cu

表 四-3 不同升溫速率 PI, MWCNTs/PI, and Cu/PI 之 CMS 膜薄 d-spacing 值

Sample Code	2 $\theta$	d-spacing (Å)
0.5-PI	28.77	3.10
3-PI	28.21	3.16
5-PI	27.98	3.18
10-PI	27.53	3.23
0.5-MWCNTs/PI	27.18	3.28
3-MWCNTs/PI	25.97	3.43
5-MWCNTs/PI	25.46	3.49
10-MWCNTs/PI	24.35	3.65
0.5-Cu/PI	26.19	3.40
3-Cu/PI	25.87	3.44
5-Cu/PI	25.43	3.50
10-Cu/PI	24.44	3.64

#### 4.2.5. 改質 CMS 薄膜之氣體滲透特性

氣體滲透特性進行 PI 分子篩選能力之探討，而於不同升溫速率(0.5, 3, 5, 及 10 °C min<sup>-1</sup>)PI 混合 Cu 及 PI 混合 MWCNT 之 CMS 薄膜分別進行 H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub> 之純氣體測試。

表 4-4 概述了單一氣體滲透及選擇率之氣體傳輸特性。由此可以清楚的看到隨著升溫速率增加及 MWCNT 和 Cu 後混合到 PI 基質後 H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub> 滲透速率有增加之情況。相對應的隨著升溫速率增加 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 和 H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 也隨之上升。

PI 之滲透率, PI 結合 MWCNT 及 PI 摻雜 Cu 氣體滲透排序 為 H<sub>2</sub> > CO<sub>2</sub> > O<sub>2</sub> > N<sub>2</sub> > CH<sub>4</sub>。當分子尺寸增加及選擇率上升時 CMS 薄膜之滲透通量則隨之減少。所有氣體滲通過薄膜之滲透速率與氣體分子重之動力直徑有著相互關係，當動力直徑增加時滲道會隨之減少。在此狀況下，氣體通過薄膜時分子篩選作用發揮了更重要之作用，這也導致滲透選擇率之增加，由實驗結果顯示將 Cu 奈米顆粒及 MWCNT 結合進高分子前驅物的滲透率，所顯示最後形成之碳結構是由多孔結構所構成或是碳質間之非緻密結構。對於高分子而言，通過薄膜微孔通道之氣體為自由體積所造成，由於在分子之小尺寸之微孔，會受到熱感振動導致波動可能會影響平均微孔尺寸及選擇率。而高子鏈之剛性可能會影響波動之頻率及振幅。由於事實上 CMS 薄膜有著大孔分布之結構，CMS 薄膜不僅有分子篩選機制，也具有通過材料之高通量特性。

Zhang et al. [138] 學者使用 Ni 金屬製備 CMS 薄膜及使用氧化金屬和金屬硝酸鹽來製備 CMS 薄膜。發現 Cu 有移動至表面的情況，對於氣體傳輸產生了額外的阻力。此概念是將已完成之高分子薄膜添加細小的無機顆粒並於添加無機顆粒至高分子薄膜後進行改良，以及利用奈米級無機微粒之添加可對製備混合基質及混合薄膜給予一些優點。Merkel et al. [170] 學者研究發現奈米孔洞是有著物理散佈、奈米等級、在玻璃非晶相 poly(4-methyl-2-pentyne) 同時發生氣相二氧化矽之顆粒及對於大過於小分子之永久氣體外的提高的薄膜的滲透及選擇率。文獻中使用分子動力學模擬單壁奈米碳管氣體傳輸，也建議可使用於氣體離上。此模擬發現比起其他已知的奈米物質 CNT 之氣體內部傳輸是較快的。快速運輸率的存在，是因為 CNT 壁比其他材料是比較平整的。比較 PI CMS 薄膜，由結果中

也顯示了在 MWCNT 及 Cu 奈米顆粒混合 CMS 薄膜和升溫速率增加氣體分子之滲透率有迅速增加的情況。

目前的工作為保留碳基夾層間 MWCNT 和 Cu 替代物，前提為對於相似尺寸之氣體分子分離可提高內層之間距。相較於 PI CMS 薄膜增加了升溫速率改善了氣體之滲透選擇現象。

表 四-4 在 26°C 下，不同升溫速率下裂解的 CMSM 對純氣體的滲透與氣體分選結果

Sample code	Permeability (Barrer)					Ideal separation factor				
	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>
0.5-PI	149	118	67	38	43	3.10	1.76	2.74	1.13	3.46
3-PI	246	164	124	55	51	2.98	2.25	3.21	0.92	4.82
5-PI	209	173	144	44	58	3.93	3.27	2.98	1.31	3.60
10-PI	284	217	212	56	48	3.87	3.78	4.52	0.85	5.91
0.5-MWCNTs/PI	550	618	533	123	123	5.02	4.33	5.02	1.00	4.47
3-MWCNTs/PI	1224	930	705	145	148	6.41	4.86	6.28	1.02	8.21
5-MWCNTs/PI	1133	1060	871	113	120	9.38	7.70	8.83	1.06	9.44
10-MWCNTs/PI	1219	1153	958	137	105	8.41	6.93	10.98	0.76	11.6
0.5-Cu/PI	880	843	557	86	55	9.80	6.47	15.32	0.63	16.0
3-Cu/PI	859	878	754	81	48	10.83	9.30	18.23	0.59	17.8
5-Cu/PI	840	991	834	91	86	10.83	9.16	11.52	0.94	9.7
10-Cu/PI	1185	1083	823	55	74	19.63	14.9	14.63	1.34	16.01

#### 4.2.5.1. O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 分離

圖 4-13 顯示了對於不同升溫速率之 CMS 薄膜對 O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 之分離效果，及比照高分子之權恆限制，由圖可非常清楚觀察出碳化有著確定的影響；由低到高升溫速率並混合 MWCNT 及 Cu 之 CMS 薄膜顯示了出色的選擇率及滲透率。由非熱穩定性高分子 PI 製備 CMS 薄膜，顯非了微相分離行為，較優等之材料可改善氣體滲透之效果。比較其他文獻之 CMS 薄膜，目前之工作為 PI 結合 MWCNT 及 PI 基質混合 Cu 製備之 CMS 薄膜顯示出色的效果。此外，我們製備之 CMS 薄膜之效果也超越的傳統高分子薄膜之上限。

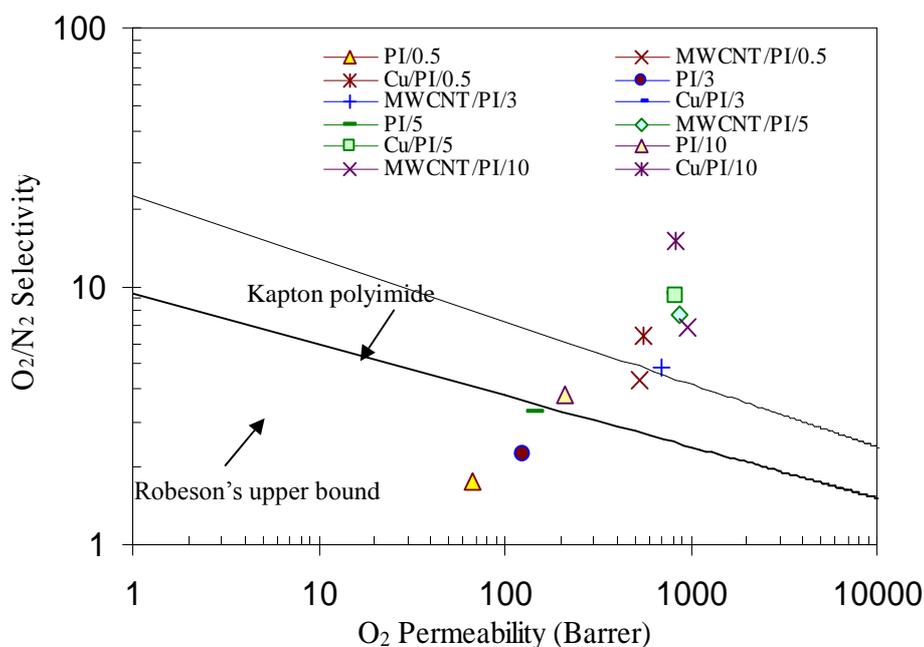


圖 四-12 在 25 °C 下，不同升溫速率於之 PI 混合 MWCNT 及 PI 混合 Cu 製備之 CMS 薄膜 O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 氣體分離效能

#### 4.2.5.2. CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 分離

圖 4-14 顯示了不同薄膜對於 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 之分離效果，及比較於高分子之權恆線。於此研

究中所有 CMS 薄膜之探討，從 PI 基質混合 PI 之 CMS 薄膜有著高分離係數之效果，由於它具有高硝酸鹽及對於 CO<sub>2</sub> 薄膜滲透最佳。金屬氧化物之添加可增加碳質之間之微孔體積(擾亂石默之堆疊)及促進 CO<sub>2</sub> 電子間之交互作用。對於 CO<sub>2</sub> 傳輸表面擴散的提高是利用添加了金屬氧化物之基本原理。所有金屬氧化物會延遲 CO<sub>2</sub> 傳輸，並因此使薄膜對於 CO<sub>2</sub> 有著更多的吸附。

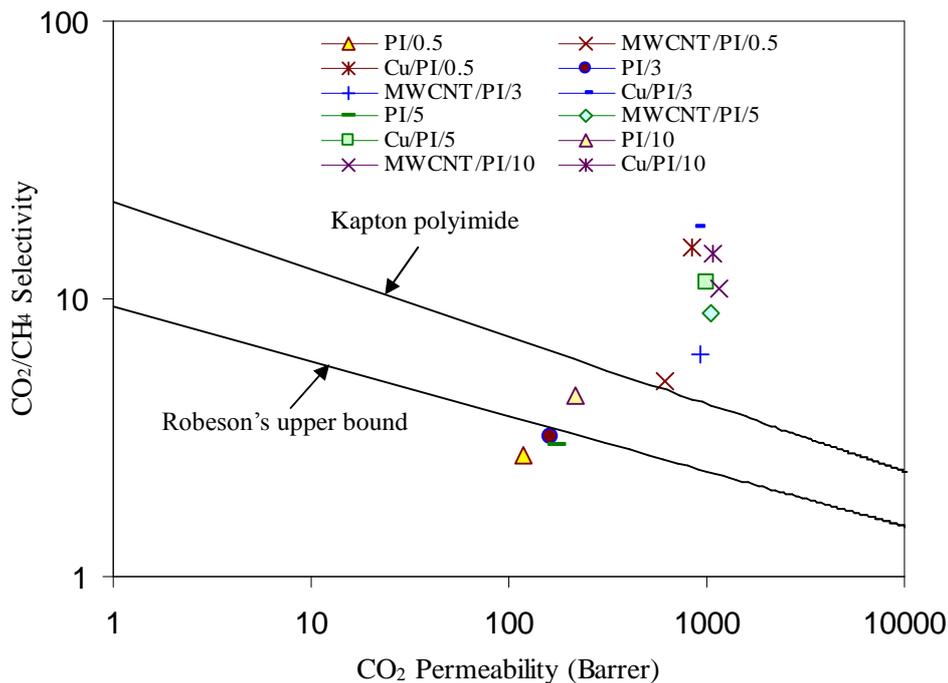


圖 四-13 在 25 °C 下，不同升溫速率於之 PI 混合 MWCNT 及 PI 混合 Cu 製備之 CMS 薄膜 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 氣體分離效能

#### 4.2.5.3. H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 分離

圖 4-15 圖解了添加了金屬氧化物及 MWCNT 至 PI 前驅物中，以達到了有效的改善。這可能是因間隔組合的影響(增加了氫氣的滲透)及甲烷分子的阻塞。PI 混合 Cu 製備之 CMS 薄膜可促進氫氣之傳輸，在大多金屬薄膜相似之金屬氧化物因為質子 (H<sup>+</sup>) 可以滲透通過聚類。如從天然氣體分離氫氣這是有用指引。此研究中 PI 高分子混合 MWCNT 及 Cu 所製備之 CMS 複合薄膜給予了較好的選擇率，也因升溫速率之增加使得滲透率隨之增加。

這種圓盤型之 CMS 薄膜是非常容易製備，且更為節能。另一方面，PI 混合 Cu 及 PI 結合 MWCNT 有著非常優良之機械特性因使用類似 PI 這種獨特之高分子前驅物。

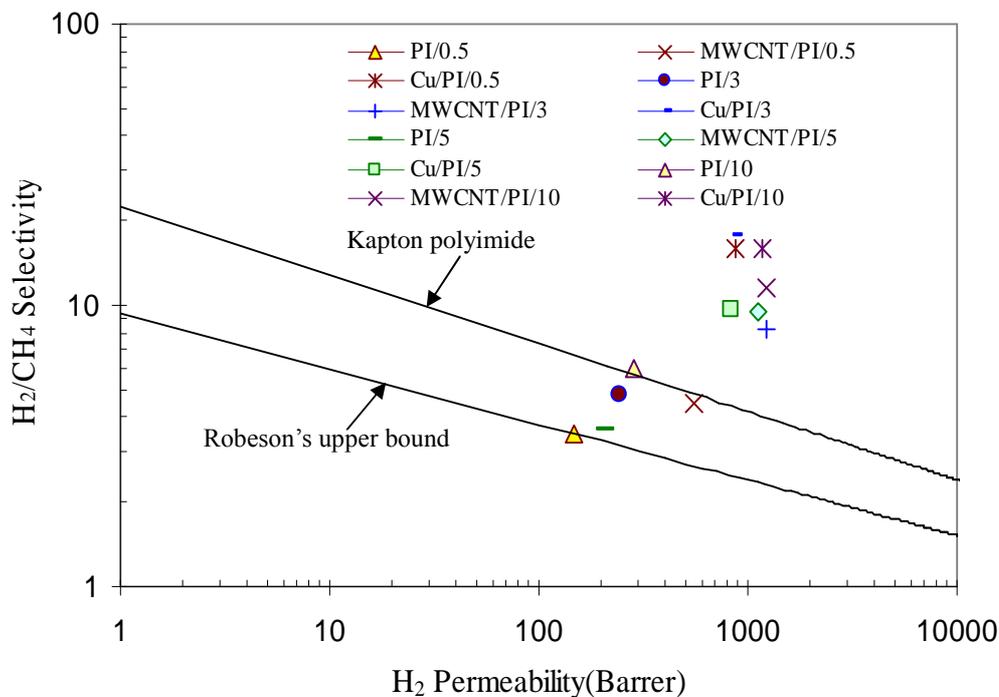


圖 4-14 在 25 °C 下，不同升溫速率於之 PI 混合 MWCNT 及 PI 混合 Cu 製備之 CMS 薄膜 H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 氣體分離效能

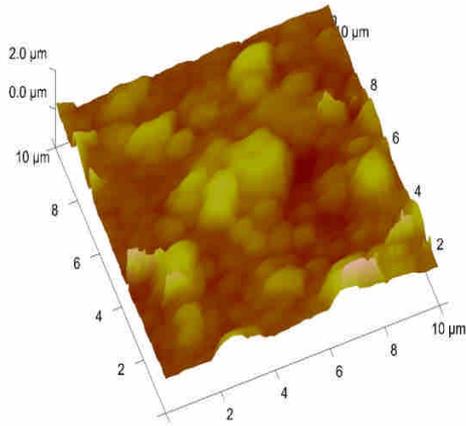
### 4.3. 碳分子篩選薄膜於催化型薄膜反應器之應用-混合氣試驗

#### 4.3.1. 薄膜表面粗糙度分析 (AFM)

本研究利用原子力顯微鏡(AFM)，得出擔體 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的表面粗糙(Ra)係數為 235 nm，如圖 4-16(a)所示。由文獻可得知碳膜係由沉積於基材表層之高分子薄膜層經熱裂解後而得，故當基材表面粗糙度大時，往往會導致高粗糙度之高分子膜及碳膜生成。因此，本研究再經過 coating 五層 PEI 製備出 CMS 薄膜，以原子力顯微鏡(AFM)得出其薄膜表面粗糙係數為 115 nm，如圖 4-16(b)所示。得出較擔體 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面平滑的非對稱型薄膜，明顯降低其表

面粗糙度，形成較為平滑的表面，有助於氣體滲透與分離的效果。

(a) Ra=235 nm



(b) Ra=115 nm

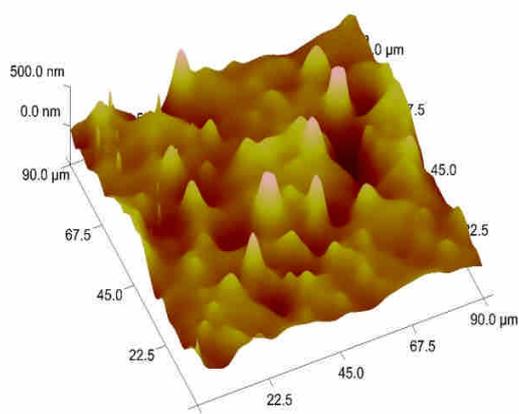
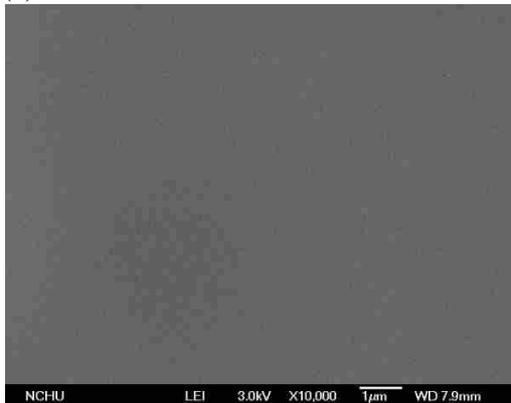


圖 四-15 CMS 薄膜 AFM 3D 圖 (a)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、(b)  $\text{CMS}/\text{Al}_2\text{O}_3$

#### 4.3.2. 薄膜表面形態分析 (SEM)

本研究利用 FESEM 觀察薄膜，得出 CMS 薄膜的表面形態，如圖 4-17(a)所示，由該圖可以看出此 CMS 薄膜表面相當平滑並無缺陷。圖 4-17(b)為其側面形態，由該圖可以看出此 CMS 薄膜相當緻密，並與擔體  $\text{Al}_2\text{O}_3$  有明顯的分界層，顯示此種薄膜為非對稱型的碳分子篩選薄膜，CMS 薄膜的厚度為  $1.5 \mu\text{m}$ 。

(a)



(b)

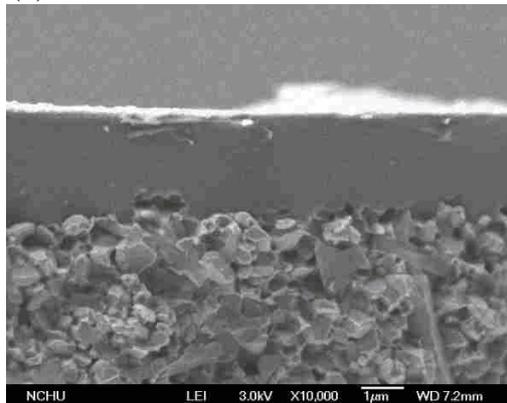


圖 四-16(a)CMS 薄膜表面形態(b)CMS 薄膜側面形態

### 4.3.3. 單一氣體滲透實驗結果

本研究利用薄膜氣體滲透測試，評估薄膜對於氣體分離效果，固定進流端壓力為 2 kgf/cm<sup>2</sup>，滲透端固定體積抽真空為負壓，進行滲透。下表 4-5 為同一種製備方式所製備出的 CMS 薄膜，經過單一氣體滲透分別得出氫氣與甲烷的滲透率，再經過計算得出其選擇率，經過計算，此種比例的 CMS 薄膜對於氫氣與甲烷之平均滲透率分別為 236.58 GPU、1.54 GPU，其平均選擇率  $\alpha_{H_2/CH_4}$  則為 155.60。

表 四-5 CMS 薄膜單一氣體滲透

CMS	permeability(GPU)		$\alpha_{H_2/CH_4}$
	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	
1	193.84	1.59	121.79
2	229.16	1.69	135.48
3	366.10	2.36	155.02
4	121.71	0.83	146.81
5	272.66	1.25	218.88
AVE+STD	236.58±81.43	1.54±0.51	155.60±37.52

### 4.3.4. 混合氣體滲透實驗結果

#### 4.3.4.1 不同進氣流量對氫氣選擇率之影響

在固定進流端壓力為 2 kgf/cm<sup>2</sup>，濃縮端固定體積抽真空為負壓，並且以連續流的方式進行氫氣與甲烷的雙成分滲透實驗，調整參數分別以 40、60 與 80 ml/min 不同進氣流量進行實驗得出表 4-6 數據。

由表 4-6 可以得知，當進氣比例相同時，提升進氣流量，即表示單位時間通過薄膜的動力較大，由流量為 40 和 60 ml/min 所得出的選擇率明顯低於單一氣體計算的選擇率，可以推估其可能的原因是因系統流量不夠大，動力不足，因此系統尚未穩定，當流量為 80 ml/min 其滲透率與選擇率皆與單一氣體滲透結果相符合，並與(Battersby, Tasaki et al. 2009) 結果相呼應。

表 四-6 不同進氣流量滲透測試結果

Feed flow ml/min	Feed ratio (Molar ratio) H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	permeability(GPU)		$\alpha_{H_2,CH_4}$
		H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	
40	1	135.74±0.76	2.21±0.76	65.89±19.77
60	1	119.98±0.05	2.24±0.05	53.62±1.11
80	1	294.35±0.25	1.74±0.25	171.69±23.44

#### 4.3.4.2 不同進氣比例對氫氣選擇率之影響

在固定進流端壓力為 2 kgf/cm<sup>2</sup>，濃縮端固定體積抽真空為負壓，並且以連續流的方式進行氫氣與甲烷的雙成分滲透實驗，調整參數使 H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 分別以 1、0.5 與 0.33 Molar ratio 不同比例之氫氣與甲烷進氣流量進行實驗得出表 3-3 數據。

由表4-7可以得知甲烷進氣比例愈大，該薄膜對於氫氣滲透率有下降的趨勢，由294.35 GPU 下降至223.43 GPU，然而甲烷卻有上升的趨勢，由1.74 GPU提升至4.18 GPU，推估其可能原因是CMS薄膜的孔洞被比例較多且平均動力直徑較大的甲烷分子占據孔洞，使得氫氣已無多餘的孔洞進行滲透因此滲透率降低，甲烷滲透率反倒上升，由此可以得出混合氣體的比例對於該薄膜的滲透率有正向的影響(Battersby, Tasaki et al. 2009)，因此，提升甲烷的比例對於氫氣的選擇能力會有明顯的下降，導致濃縮端氫氣分離的效果也會隨著下降。

表 四-7 不同進氣比例滲透測試結果

Feed flow ml/min	Feed ratio (Molar ratio) H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	permeability(GPU)		$\alpha_{H_2,CH_4}$
		H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	
80	1	294.35±0.25	1.74±0.25	171.69±23.44
80	0.5	287.94±0.29	2.70±0.14	107.00±5.89
80	0.33	223.43±1.07	4.18±0.36	53.79±4.90

本研究利用雙成份氣體滲透模組，以 CMS 碳分子篩選薄膜進行氣體滲透實驗，並且探討單一氣體滲透測試與混合氣體滲透測試對於薄膜氫氣分離的效果。其中又以不同進氣流量與不同進氣比例來探討混和氣的滲透特性。藉由 AFM 與 SEM 特性分析，可以得知此 CMS 薄膜表面較擔體表面平滑並且較無缺陷，並與擔體 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 有明顯的分界層，顯示其為

非對稱型的薄膜，薄膜的厚度為 1.5  $\mu\text{m}$ 。而在單一氣體滲透實驗可以得知該薄膜對於氫氣與甲烷之平均滲透率分別為 236.58 GPU、1.54 GPU，其平均選擇率  $\alpha_{\text{H}_2/\text{CH}_4}$  則為 155.60。

但在混合氣體滲透實驗，可以得知不同的進氣流量與不同的進氣比例也會影響薄膜在氣體分離上的效果。當進氣比例相同時，提升進氣流量，即表示單位時間通過薄膜的動力較大，流量為 80 ml/min 時的動力使系統達到穩定，其滲透率與選擇率皆與單一氣體滲透結果相符合；在進氣流量相同時，甲烷與氫氣以不同比例下進行滲透測試，結果顯示，當甲烷的比例提升其薄膜對於甲烷的滲透力也會隨之上升，進而使薄膜對這兩種氣體的選擇率下降。

因此在混合氣體中以薄膜進行分離，其氣體的進氣比例會影響到薄膜的滲透率進而改變其選擇率；而進氣流量使系統達到穩定後即會得出與單一氣體結果相同的滲透率與選擇率。

## 第五章結論與建議

PI – MWCNT CMS 膜成功以不同奈米碳管附載量(wt.%)以及不同的升溫速率來製備，並探討對氣體分離效能進行了分析探討。根據實驗的分析結果，可得出以下結論：

1. 以 PI 為基體的複合材料可用於製備氣體分離的 CMS 膜。所開發的膜是具有典型滲透選擇率上的改善，這是在 PI/MWCNTs 基體的碳分子篩膜於較高的升溫速率上被觀察到的。
2. 碳分子篩膜上，隨著奈米碳管的負載量提升至 1 wt.%，可以發現其相對於純的 PI 聚合膜，在 O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 的選擇率上有提升的趨勢。這是由於在氣體分離時，分子篩會受到奈米碳管的影響。而超出這數目，其孔細的存在超越了具選擇性的分子篩對 CMS 膜的影響。
3. 與純的 PI 聚合膜相比，隨著奈米碳管負載量的增加，所有的氣體滲透率也隨之增加，在負載量為 1 wt.% 時即能夠獲得較高的滲透率。
4. CMS 膜的製備中，在裂解過程中的升溫速率是很重要的參數，他決定了高分子鏈在 CMS 膜形成時的靈活程度，從而影響了高分子基體和奈米碳管間的結合情況。
5. 在高分子基體中，奈米碳管的附載量對於碳分子篩在高的升溫速率上，扮演了很重要角色。
6. 本研究以成功使用旋轉塗佈法製備出可應用於工業氣體分離之 PI 複合薄膜，且相似 MWCNT 結合 PI 及 Cu 摻雜 PI 型態之 CMS 薄膜。MWCNT 結合 PI 及 Cu 摻雜 PI 之 CMS 薄膜相較於 PI 之 CMS 薄膜在相似氣體分離時，如：O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>，可達到較好之效能。PI 混合 MWCNT 於改質時，氣體滲透率激烈的增加是因將 CNT 添加至前驅物中得使得 CNT 產生了豐富的微孔路徑
7. 巨孔碳結構支撐著巨孔碳薄，這提供系統必要之機械強度。且使用升溫率 0.5、3、5 及 10 °C min<sup>-1</sup> 升溫至 500 °C 進行碳化獲得 CMS 薄膜，相較於低升溫速率之 CMS 薄膜高升溫速率之 CMS 薄膜顯現出較好的效果。於此研究中 PI 混合 Cu 奈米顆粒，由低溫至高溫之趕裂解停條件製備之 CMS 薄膜顯現出當升溫速率增加時氣體之滲透選擇率也隨

之增加，由於甲基氧可增加碳基的微孔體積以及可促進 CO<sub>2</sub> 電子的交互作用。甲基氧可延遲可凝結之傳輸，如 CO<sub>2</sub> 及 O<sub>2</sub>。當從 CO<sub>2</sub> 分離出 H<sub>2</sub> 時這可應用於改善選擇率，但在沼氣分離及空氣分離技術中是處於劣勢。由於在 CMS 薄膜之基質有強烈的吸附，對於碳氧化物會有強烈的老化影響。於 MeO-CMS 可利用減少吸附熱來除去不被期望的強烈吸附，且在高溫執行薄膜程序時將會增加平均孔隙大小。

8. 此研究主要為證明 PI 添加 Cu 顆粒及 PI 混合 MWCNT，且由結果顯現出二種型態之 CMS 薄膜在氣體滲透及選擇率是具有相似之趨勢，對於應用於氣體分離上是具有較好之潛能。

## 參考文獻

- [1] 京都議定書<http://gis2.sinica.edu.tw/epa/kyoto.html>。
- [2] 環保署<http://www.epa.gov.tw>。
- [3] CO<sub>2</sub> 管末控制技術簡介，<http://www.bcsd.org.tw>。
- [4] 楊斐喬，二氧化碳的分離與捕集，<http://www.itri.org.tw>。
- [5] Meares, P., ed., Membrane Separation Processes, Elsevier, Amsterdam, p.259 (1976).
- [6] Matson, S. L., Lopez, J. and Quinn, J. A., Chemical Engineering Science, 38(4), 503-11 (1983).
- [7] Anderson, M. A., Gieselmann, M. J. and Xu, Q., J MembrSci, 1998, 39, 243.
- [8] <http://www.fuelcellsworks.com/suppage2095.html>.
- [9] Hsieh, H.P., AIChESymp. Ser., 1988, 34(1), 116.
- [10] Kusakabe, K., Kuroda, T., Murata, A. and Morooka, S., IndEngChem Res, 1997, 36, 649.
- [11] Kusakabe, K., Kuroda, T. and Morooka, S., J MembrSci, 1998, 148, 13.
- [12] Kusakabe, K., Yamamoto, M. and Morooka, S., J MembrSci, 1998, 149, 59.
- [13] Morooka, S., Yan, S., Kusakabe, K. and Akiyama, Y., J MembrSci, 1995, 101, 89.
- [14] Hayashi, J., Mizuta, H., Yamamoto, M., Kusakabe, K. and Morooka, S., IndEngChemSci, 1997, 36,2134.
- [15] Hayashi, J., Mizuta, H., Yamamoto, M., Kusakabe, K. and Morooka, S., J MembrSci, 1997, 124, 243.
- [16] Petersen, J., Matsuda, M. and Haraya, K., J MembrSci, 1997, 131, 85.
- [17] Tanihaara, N., Shimazaki, H., Hirayama, Y., Nakanishi, S., Yoshinaga, T. and Kusuki, Y., J Membr Sci,1999, 160, 179.
- [18] Kyotani, T., Carbon, 2000, 38, 269.
- [19] Horikawa, T., Hayashi, J. and Muroyama, K., Carbon, 2002, 40, 709.
- [20] Hatori H., Takagi H. and Yamada Y., Carbon, 2004, 42, 1169.
- [21] Kim Y. K., Park H. B. and Lee Y. M., J MembrSci, 2005, 255, 256.
- [22] J.E. Koresh, A. Sofer, Sep. Sci. Technol. 18 (1983) 723..
- [23] J. Hayashi, H. Mizuta, M. Yamamoto, K. Kusakabe, S. Morooka, Ind. Eng. Chem. Sci. 36 (1997) 2134.
- [24] A.B. Fuertes, T.A. Centeno, MicroporousMesoporous Mater 26 (1998) 23.
- [25] A.S. Ghosal, W.J. Koros, J. Membr. Sci. 174 (2000) 177.
- [26] Kawabuchi Y, Kishino M, Kawano S, Whitehurst DD, Mochida I. Langmuir 1996b;12:4281-5.
- [27] Kim Y. K., Park H. B., Lee Y. M, J. Membr. Sci. 255 (2005) 256-273
- [28] V.M. Linkov, R.D. Sanderson, E.P. Jacobs, J. Membr. Sci. 95 (1994) 93.
- [29] L.I.B. David, A.F. Ismail, J. Membr. Sci. 213 (2003) 285.
- [30] T.A. Centeno, A.B. Fuertes, J. Membr. Sci. 160 (1999) 201.
- [31] Fuertes, A. B. and Centeno T. A., J MembrSci, 1998, 144, 105.
- [32] Fuertes, A. B. and Centeno, T.A., MicroporousMesoporous Mater, 1998, 26, 23.
- [33] Shiflett, M. B. and Foley, H.C., J MembrSci, 2000, 179, 275.
- [34] Kusuki, Y., Shimazaki, H., Tanihara, N., Nakanishi, S. and Yoshinaga, T., J MembrSci, 1997, 134, 245.
- [35] Liang, C., Sha, G. and Guo, S., Carbon, 1999, 37, 1391.
- [36] Morthon-Jones, D. H., Polymer processing, London: Chapman and Hall, Chapter 12, (1984).

- [37] Schindler, E. and Maier, F., Manufacture of porous carbon membranes., US patent 4919860, 1990.
- [38] Jones, C. W. and Koros, W. J., *IndEngChem Res*, 1995, 34, 158.
- [39] Centeno, T.A. and Fuertes, A.B., *J MembrSci*, 1999, 160, 201.
- [40] Geiszler, V. C. and Koros, W. J., *IndEngChem Res*, 1996, 35, 2999.
- [41] Soffer, A., Rosen, D., Saguee S. and Koresh, J., Carbon membranes. GB patent 2207666, 1989.
- [42] Vu, D. Q., Koros, W. J. and Miller, S.J., *IndEngChem Res*, 2002, 41, 367.
- [43] Ghosal, A.S., Koros, W. J., *J MembrSci*, 2000, 174, 177.
- [44] Fuertes, A. B. and Centeno, T. A., *Carbon*, 1999, 37, 679.
- [45] Seader, J.D. and Henley, E.J., ed., *Separation Process Principles*, John Wiley & Sons, Inc., p. 761 (1998).
- [46] Kusakabe, T. Kuroda, A. Murata, S. Morooka, *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 649.
- [47] Ismail, A. F. and David, L. I. B., *J MembrSci*, 2001, 193, 1.
- [48] Saufi, S. M. and Ismail, A. F., *Carbon*, 2004, 42, 241.
- [49] Park, H. B., Kim, Y. K., Lee, J. M., Lee, S. Y. and Lee, Y. M., *J Member Sci*, 2004, 229, 117-127.
- [50] Suda, H. and Haraya, K., *J ChemPhys B.*, 1997, 101, 3988.
- [51] J.A. Lie and M.B. Hagg, *Carbon* 43 (2005) 2600.
- [52] A.F. Ismail, L.I.B. David, *J. Membr. Sci.* 193 (2001) 1.
- [53] Y.K. Kim, H.B. Park, Y.M. Lee, *J. Membr. Sci.* 243 (2004) 9.
- [54] Y.K. Kim, J.M. Lee, H.B. Park, Y.M. Lee, *J. Membr. Sci.* 235 (2004) 139.
- [55] J.N. Barsema, J. Balster, V. Jordan, N.F.A. van der Vegt, M. Wessling, *J. Membr. Sci.* 219 (2003), 47.
- [56] H. Suda, S. Yoda, A. Hasegawa, T. Tsuji, K. Otake, K. Haraya, *Desalination* 193 (2006) 211-214.
- [57] M. Yoshimune, I. Fujiwara, H. Suda, K. Haraya, *Desalination* 193 (2006) 66-72.
- [58] Z.H. Zhou, J.H. Yang, L.F. Chang, Y. Zhang, W.G. Sun, J.Q. Wang, *Chinese Chem. Letters* 18 (2007)455-457.
- [59] Z. Zhou, J. Yang, Y. Zhang, L. Chang, W. Sun, J. Wang, *Sep. Purif. Technol.* 55 (2007) 392-395.
- [60] X. Zhang, W. Zhu, H. Liu, T. Wang, *Materials Letters* 58 (2004) 2223-2226.
- [61] A. Julbe, D. Farrusseng and C. Guizard, *Journal of Membrane Science*, 181 (2001) 3.
- [62] Lu, G.Q., J.C. Diniz da Costa, M. Duke, S. Giessler, R. Socolow, R.H. Williams, and T. Kreutz, *Journal of Colloid and Interface Science*, 314(2)(2007) 589-603.
- [63] Hamad, F., K.C. Khulbe, and T. Matsuura, *Journal of Membrane Science*, 256(1-2)(2005)29-37.
- [64] Rezac, M.E. and W.J. Koros, *Journal of Applied Polymer Science*, 46(11) (1992)1927-1938.
- [65] Bernardo, P., E. Drioli, and G. Golemme, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48(10)(2009) 4638-4663.
- [66] Dautzenberg, F.M. and M. Mukherjee, *Chemical Engineering Science*, 56(2)(2001)251-267.
- [67] Chung, T.-S., L.Y. Jiang, Y. Li, and S. Kulprathipanja, *Progress in Polymer Science.*,32(4)(2007)483-507.
- [68] Ulbricht, M., *Advanced functional polymer membranes. Polymer*, 47(7) (2006)2217-2262.
- [69] Shao, L., B.T. Low, T.-S. Chung, and A.R. Greenberg, *Journal of Membrane Science*, 327(1-2)(2009)18-31.

- [70] Gilron, J. and A. Soffer, *Journal of Membrane Science*, 209(2)(2002)339-352.
- [71] Hagg, M.B., J.A. Lie, and A. Lindbrathen, *Advanced Membrane Technology*, 984(2003)329-345.
- [72] Mulder, M., *Basic Principles of Membrane Technology*. Kluwer Academic Publishers.(1996)
- [73] HÄGg, M.-B., J.A. Lie, and A. LindbrÅThen, *Annals of the New York Academy of Sciences*, 984(1)(2003) 329-345.
- [74] Domínguez-Domínguez, S., A. Berenguer-Murcia, E. Morallón, A. Linares-Solano, and D. Cazorla-Amorós, *Microporous and Mesoporous Materials*, 115(1-2)(2008) 51-60.
- [75] Yin, X., J. Wang, N. Chu, J. Yang, J. Lu, Y. Zhang, and D. Yin, *Journal of Membrane Science*, 348(1-2)(2010) 181-189.
- [76] Zeng, C., L. Zhang, X. Cheng, H. Wang, and N. Xu, *Separation and Purification Technology*. 63(3)(2008)628-633.
- [77] Rao, P.S., M.-Y. Wey, H.-H. Tseng, I.A. Kumar, and T.-H. Weng, *Microporous and Mesoporous Materials*, 113(1-3)(2008) 499-510.
- [78] Tseng, H.-H., I.A. Kumar, T.-H. Weng, C.-Y. Lu, and M.-Y. Wey, *Desalination*, 240(1-3)(2009)40-45.
- [79] Han, S.H., G.W. Kim, C.H. Jung, and Y.M. Lee, *Desalination*, 233(1-3)(2008) 88-95.
- [80] R.E. Kesting, A.K.F., *POLYMERIC GAS SEPARATION MEMBRANES: JOHN WILLY & SONS, INC.*
- [81] Rutherford, S.W. and D.D. Do, *Adsorption*, 3(4)(1997)283-312.
- [82] Duan, S., F.A. Chowdhury, T. Kai, S. Kazama, and Y. Fujioka, *Desalination*, 234(1-3)(2008)278-285.
- [83] Ismail, A.F. and L.I.B. David, *Journal of Membrane Science*, 193(1)(2001) 1-18.
- [84] Zhang, K. and J.D. Way, *Journal of Membrane Science*, 369(1-2)(2011)243-249.
- [85] Fuertes, A.B. and T.A. Centeno, *Journal of Membrane Science*, 144(1-2)(1998) 105-111.
- [86] Wei, W., G. Qin, H. Hu, L. You, and G. Chen, *Journal of Membrane Science*, 303(1-2)(2007)80-85.
- [87] Kyotani, T., Control of pore structure in carbon. *Carbon*, 38(2) (2000)269-286.
- [88] Kiyono, M., P.J. Williams, and W.J. Koros, *Journal of Membrane Science*, 359(1-2)(2010)2-10.
- [89] Foley, H.C., properties and applications. *Microporous Materials*, 4(6)(1995) 407-433.
- [90] Ismail, A.F., K. Li, M. Reyes, and M. Miguel, in *Membrane Science and Technology*. Elsevier. (2008)81-119.
- [91] Lakshminarayana PV, Toghiani H, Pittman Jr. CU. Nitric acid oxidation of vapor grown carbon nanofibers. *Carbon*;42:(2004)2433-42.
- [92] Yang, H., Z. Xu, M. Fan, R. Gupta, R.B. Slimane, A.E. Bland, and I. Wright, *Journal of Environmental Sciences*, 20(1)(2008)14-27.
- [93] Liang, C., G. Sha, and S. Guo, *Carbon*, 37(9)(1999)1391-1397.
- [94] Liu, S., T. Wang, Q. Liu, S. Zhang, Z. Zhao, and C. Liang, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47(3)(2008) 876-880.
- [95] Tin, P., T. Chung, Y. Liu, and R. Wang, *Carbon*, 42(15)(2004)3123-3131.
- [96] Sedigh, M.G., M. Jahangiri, P.K.T. Liu, M. Sahimi, and T.T. Tsotsis, *Aiche Journal*, 46(11)(2000)2245-2255.
- [97] Saufi, S.M.a.I., A.F., *Membrane Science & Technique*, 2002. 24: p. 843-854.
- [98] Centeno, T.A., J.L. Vilas, and A.B. Fuertes, *Journal of Membrane Science*,

- 228(1)(2004)45-54.
- [99] Zhou, W., M. Yoshino, H. Kita, and K.-i. Okamoto, *Journal of Membrane Science*, 217(1-2)(2003)55-67.
- [100] Song, C., T. Wang, H. Jiang, X. Wang, Y. Cao, and J. Qiu, *Journal of Membrane Science*, 361(1-2)(2010) 22-27.
- [101] Lee, H., H. Suda, and K. Haraya, *Separation and Purification Technology*, 59(2)(2008)190-196.
- [102] Campo, M.C., F.D. Magalhães, and A. Mendes, *Journal of Membrane Science*, 350(1-2)(2010)180-188.
- [103] Jung C. H. , K.G.W., Han S. H., Lee Y. M. , *Macromolecular Research*, 15(6): (2007) 565-574.
- [104] Kiyono, M., P.J. Williams, and W.J. Koros, Effect of polymer precursors on carbon molecular sieve structure and separation performance properties. *Carbon*, 48(15)(2010)4432-4441.
- [105] Barbari TA, Pellegrino JJ. Membrane characterization. North American Membrane Society(1995).
- [106] Jiang, L.Y., T.S. Chung, and S. Kulprathipanja, *Journal of Membrane Science*, 276(1-2)(2006) 113-125.
- [107] Birg Tantekin-Ersolmaz, S., L. Senorkyan, N. Kalaonra, M. Tatlier, and A. Erdem-Senatarlar, *Journal of Membrane Science*, 2001. 189(1): p. 59-67.
- [108] Kim, S., L. Chen, J.K. Johnson, and E. Marand, *Journal of Membrane Science*, 294(1-2)(2007)147-158.
- [109] Hinds, B.J., N. Chopra, T. Rantell, R. Andrews, V. Gavalas, and L.G. Bachas, *Science*, 303(5654)(2004)62-65.
- [110] Qiu, S., L. Wu, X. Pan, L. Zhang, H. Chen, and C. Gao, *Journal of Membrane Science*, 342(1-2)(2009) 165-172.
- [111] Mahajan, R., R. Burns, M. Schaeffer, and W.J. Koros, Wiley Subscription Services, Inc., A Wiley Company. (2002)881-890.
- [112] Duval, J.M., A.J.B. Kemperman, B. Folkers, M.H.V. Mulder, G. Desgrandchamps, and C.A. Smolders, Wiley Subscription Services, Inc., A Wiley Company. (1994)409-418.
- [113] L.R. Radovic, F. Rodríguez-Reinoso, In: Thrower, P.A., editor, *Chemistry and Physics of Carbon*, New York: Marcel Dekker, 25, (1997)243-359.
- [114] F. Rodríguez-Reinoso, J. Lahaye, P. Ehrburger. Kluwer Academic, 1991.
- [115] C. Liu, Y.Y. Fan, M. Liu, H.T. Cong, H.M. Cheng, M.S. Dresselhaus, *Science* 286 (1999) 1127.
- [116] H. Takagi, H. Hatori, Y. Yamada, S. Matsuo, M. Shiraishi, J. *Alloys Compd.* 385 (2004) 257.
- [117] Y. Kojima, Y. Kawai, A. Koiwai, N. Suzuki, T. Haga, T. Hioki, K. Tange, J. *Alloys Compd.* (2005), inpress.
- [118] D.M. Ruthven, B.K. Kaul, *Ind. Eng. Chem. Res.* 32 (1993) 2053.
- [119] S.H. Yen, F.T. Jeng, J.H.J. Tasi, *Environ. Sci. Heal. A* 32 (1997) 2087.
- [120] F.T. Chang, Y.C. Lin, H.L. Bai, B.S.J. Pei, *J. Air Waste Manage.* 53 (2003) 1384.
- [121] M. Paulis, L.M. Gandia, A. Gil, J. Sambeth, J.A. Odriozola, M. Montes, *Appl. Catal. B* 26 (2000) 26.
- [122] X.S. Zhao, G.Q. Lu, *Colloids Surf. A* 179 (2001) 261.
- [123] H.P. Hsieh, *Catalysis Reviews*, 33 (1991) 1

- [124] 張孝煒, 甲醇製備氫氣在薄膜反應器之模擬, (2004)
- [125] V.S. Bobrov, N.G. Digurov and V.V. Skudin, *Journal of Membrane Science*, 253 (2005) 233.
- [126] F. Gallucci, S. Tosti and A. Basile, *Journal of Membrane Science*, In Press, Corrected Proof.
- [127] E. Gobina, K. Hou and R. Hughes, *Catalysis Today*, 25 (1995) 365.
- [128] I.S. Wieland, I.T. Melin and I.A. Lamm, *Chemical Engineering Science*, 57 (2002) 1571.
- [129] A. Brunetti, G. Barbieri, E. Drioli, T. Granato and K.H. Lee, *Chemical Engineering Science*, 62 (2007)5621.
- [130] E. Kikuchi, S. Uemiya, N. Sato and H. Inoue, *The Chemical Society of Japan* (1989) 489.
- [131] N. Itoh, *AIChE*, 33 (1987) 1576.
- [132] Kashiwagi, T., Grulke, E., Hilding, J., Harris, R., Awad, W., Douglas, J., *Macromolecular Rapid Communications*, 23(2002) 751-765
- [133] Yang, J., Lin, Y.H., Wang, J.F., Lai, M.F., Li, J., Liu, J.J., Tong, X., Cheng, H. *Journal of Applied Polymer Science*, 98, (2005)1087-1091.
- [134] Li, J., Tong, L., Fang, Z., Gu, A., Xu, Z., *Polymer Degradation and Stability*, 91 (2006)2046-2052.
- [135] Pang, L.S.K., Saxby, J.D., Chatfield, S.P., *Journal of Physical Chemistry*, 97, (1993).6941-6942.
- [136] C.W. Jones, W.J. Koros, *Carbon* 32 (1994) 1419.
- [137] Lim, S.Y., Sahimi, M., Tsotsis, T.T., Kim, N., *Physical Review E*, 76, (2007). 011810-1-15.
- [138] Merkel, T.C., Freeman, B.D., Spontak, R.J., He, Z., Pinnau, I., Meakin, P., Hill, A.J., *Science*, 296(2002)519-522.
- [139] Skoulidas, A.I., Ackerman, D.M., Johnson, J.K., Sholl, D.S., *Physical Review Letters*, 89, (2002).185901-1-5.
- [140] Sokhan, V.P., Nicholson, D., Quirke, N., *Journal of Chemical Physics*, 117, (2002)8531-8539.
- [141] Zhang L, Chen X, Zeng C, Xu N. Preparation and gas separation of nano-sized nickel particle-filled carbon membranes. *J Membr Sci*;281: (2006)29-34
- [142] Tseng, H. H., Kumar, I.A., Weng, T.H., Lu, C.Y., Wey, M.Y., *Desalination*, doi:10.1016/j.desal. 01. (2009)002.
- [144] Fuertes, A.B., Nevskaya, D.M., Centeno, T.A., *Microporous and Mesoporous Materials*, 33, (1999).115-125.
- [145] Wang, H., Zhang, L., Gavalas, G., *Journal of Membrane Science*, 177, (2000).25-31.
- [146] Centeno, T.A., Vilas, J.L., Fuertes, A.B., *Journal of Membrane Science*, 228, (2004).45-54.
- [147] Centeno, T.A., Fuertes, A.B., *Separation and purification Technology*, 25, (2001).379-384.
- [148] Menendez, I., Fuertes, A.B., *Carbon*, 39, (2001).733-740.
- [149] Anshu, S.G., Koros, W.J., *Journal of Membrane Science*, 174, (2000)177-188.
- [151] Zhang, B., Wang, T., Wu, Y., Liu, Q., Liu, S., Zhang, S., Qiu, J., *Separation and Purification Technology*, 60, (2008).259-263.
- [152] Yoshimune, M., Fujiwara, I., Haraya, K., *Carbon*, 45, (2007).553-560.
- [153] Zhang, L., Chen, X., Zeng, C., Xu, N., *Journal of Membrane Science*, 281, (2006)429-434.
- [154] Lua, A.C., Su, J., *Carbon*, 44, (2006) 2964-2972.
- [155] Kim, Y.K., Lee, J.M., Park, H.B., Lee, Y.M., *Journal of Membrane Science*, 235, (2004).139-146.

- [156]Zhang, X., Hu, H., Zhu, Y., Zhu, S., Separation and Purification Technology, 52, (2006).261-265.
- [157]Tin, P.S., Chung, T.S., Kawi, S., Guiver, M.D., Microporous and Mesoporous Materials, 73, (2004).151-160.
- [158]Kim, S., Pechar, T.W., Marand E., Desalination, 192, (2006).330-339.
- [159]Coleman, J.N., Blau, W.J., Dalton, A.B., Munoz, E., Collins, S., Kim, B.G., Razal, J.M.,Selvidge, M., Vierio, G., Baughman, R.H., Applied Physics Letters, 82, (2003)1682-1684.
- [160]Santos, C.V., Hernandex, A.L.M., Fisher, F.T., Ruoff, R.S., Castano, V.M., Journal of Physics D: Applied Physics, 36, (2003)1423-1428.
- [161] Zeng, J., Saltysiak, B., Johnson, W.S., Schiraldi, D.A., Kumar, S., Engineering, 35, (2004).173-178.
- [162]Robenson, L.M., Journal of Membrane Science, 62, (1991).165-185.
- [163] Zhang, J., Hou, X., (1994). Journal of Membrane Science, 97, 275-282.

## 附錄一 國科會補助專題研究計畫成果報告自評表

請就研究內容與原計畫相符程度、達成預期目標情況、研究成果之學術或應用價值(簡要敘述成果所代表之意義、價值、影響或進一步發展之可能性)、是否適合在學術期刊發表或申請專利、主要發現或其他有關價值等，作一綜合評估。

### 1. 請就研究內容與原計畫相符程度、達成預期目標情況作一綜合評估

達成目標

未達成目標 (請說明，以 100 字為限)

實驗失敗

因故實驗中斷

其他原因

說明：

### 2. 研究成果在學術期刊發表或申請專利等情形：

論文：已發表 未發表之文稿 撰寫中 無，共發表相關論文合計 8 篇

專利：已獲得 申請中 無

技轉：已技轉 洽談中 無

其他：

3. 請依學術成就、技術創新、社會影響等方面，評估研究成果之學術或應用價值（簡要敘述成果所代表之意義、價值、影響或進一步發展之可能性）（以 500 字為限）

碳分子篩選薄膜(carbon molecular sieving membrane) 因具有耐高壓、高溫及化學安定性等特點，且能同時兼具高滲透率及高選擇率，故近年於薄膜分離材料中發展領域中備受重視，被在侷限空間富氧化、產氫、二氧化碳捕捉與分離等領域中相當具有發展與應用之潛力。

碳分子篩選薄膜係由非晶相之碳結構所組成，當碳層與碳層間的距離縮小至 3~5 Å時，即可對動力尺寸相接近之氣體分子，如H<sub>2</sub> (2.8 Å)、CO<sub>2</sub> (3.2 Å)、O<sub>2</sub> (3.46 Å)、N<sub>2</sub> (3.64 Å) 及CH<sub>4</sub> (3.8 Å) 產生篩選能力，而主要支配機制亦將由紐森擴散，轉變為分子篩選、或選擇性吸附等。唯機械強度與價格高等問題延緩了碳分子篩膜的商業化時程。

在本研究計畫中，後學地利用旋轉塗佈法將含碳物質(即高分子前趨物)塗佈於鋁基材之表面，經由相轉換程序、高溫碳化程序，成功地製備了支撐型碳分子篩選薄膜。茲將研究成果之所代表之意義、價值、影響或進一步發展之可能性簡述如下：

(1) 以分子工程角度，探討碳膜結構中的分子堆砌情形

後學首先選用兩種熱解溫度相近，但官能基結構相異的高分子，PI(polyimide，聚醯亞胺)及PEI(polyetherimide，聚醚亞醯胺)做為製備碳分子篩選薄膜的前驅物，以探討前驅物官能基的化學結構對碳分子篩選薄膜孔洞結構之影響，藉由熱重分析及紅外線光譜分析，清楚地定量高分子前驅物官能基隨熱裂解溫度變化之情形，利用分子工程的角度，成功地探討有機高分子結構，對無機碳分子篩膜結構中的分子堆砌排列情形之影響(論文已發表)。

(2) 摻雜奈米碳管、銅奈米粉末、SBA-15沸石等奈米材料，提供擴散通道、並限制高分子鏈的移動性

而在代表著作二中，後學首先於碳分子篩膜中摻雜奈米碳管、中孔純矽沸石 SBA-15，提供擴散通道、且利用高分子鏈與矽元素間的親和力，限制了高分子鏈的移動性，有效地同時提升了碳化後薄膜的滲透率與選擇率。

(3) 自組沉積碳分子片斷修飾技術

曾副教授亦為該領域中首次提出自組沉積碳分子片斷技術的學者，此方法有效地克服以往CVD法僅能提高選擇率但卻損失滲透率的缺點，製備了具有極高滲透率與高選擇率的碳分子篩選薄膜。

在此一系列研究中，支撐型薄膜結構成功地製備，經由了解碳膜成長機制，結合奈米複合技術及自組沉積碳分子片斷技術，有效地改善碳分子篩選薄膜的機械強度、同時提升單位面積的滲透率與選擇率，製備了同時兼具極高滲透率與選擇率的碳分子篩選薄膜，目前該分選效率已可達高分子膜的數十至數百倍，有效地提升其價格競爭力。合計已發表相關SCI期刊論文共8篇，研討會論文11篇，其中四篇為國際研討會論文；並培育1名博士班、3名碩士班、1名大專生，目前除一名碩士班尚在就學中，其餘皆已順利畢業，投入相關產業。預期未來可促進碳分子篩選薄膜於氣體分離、純化、薄膜反應器產氫及二氧化碳捕捉等能源領域中作更多重要的應用。目前此一系列研究成果已獲國際肯定。

## 附錄二 國科會補助計畫衍生研發成果推廣資料表

日期：100 年 10 月 20 日

<b>國科會補助計畫</b>	計畫名稱：新穎奈米複合碳分子篩選薄膜之合成及其於催化型薄膜反應器之應用開發 計畫主持人：曾惠馨 計畫編號：NSC 97-2221-E-040-002-MY3                      領域：環境工程		
<b>研發成果名稱</b>	奈米複合碳分子篩選薄膜於催化型薄膜反應器之應用 Application of nano-composed carbon molecular sieve membrane in catalytic membrane reactor		
<b>成果歸屬機構</b>	中山醫學大學	<b>發明人 (創作人)</b>	曾惠馨
<b>技術說明</b>	<p>碳分子篩選薄膜之發展雖始於近十幾年，然其擁有接近氣體分子維度之尺寸 (&lt;4 Å)，故與矽和沸石材質所製備出的薄膜相比時，則對氣體分子展現出極佳的選擇性，而可有效分離尺寸相當接近之氣體分子，如 O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>，CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>，CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 等。</p> <p>本計劃共訂定三年研究主題，第一年之研究著重於添加奈米多孔隙材料至碳分子篩選薄膜中，藉由碳膜與多孔材間微孔結構的生成，增加氣體的滲透率；本計劃第二年之研究重點，即在添加奈米金屬粉末作為碳膜的功能性改質劑，藉由(1)金屬粒子與氣體分子間不同的吸附能力、(2)熱裂解後於金屬粒子與碳膜基質間所形成的 gap 以改善碳分子篩選薄膜的滲透選擇率；在本計劃第三年，將評估奈米複合碳分子篩選薄膜結合催化反應層，應用於催化型薄膜反應器之可行性。</p> <p>The carbon molecular sieve membranes (CMS membranes) contain pores that approach the molecular dimensions of the gases (&lt;4 Å) and exhibit selectivity according to the size and shape of the molecules. The CMS membranes separate effectively gas molecules with similar size (O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, etc.)</p> <p>In the present work, we report on a new approach to the preparation of CMS membrane containing (1) nanoporous material, and (2) nano-sized metal powder, which are considered to cause a spacer effect and a steric hindrance into the carbon matrix, and increased the gas permselectivity. Finally, (3) the carbon nanocomposite thin films are employed in the catalytic membrane for VOC oxidation.</p>		

產業別	化學相關工業、環保產業、醫療產業、能源產業
技術/產品應用範圍	O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> 、CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> 、H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> 等氣體分離、純化 空氣品質淨化 蒸氣重組 生質燃料之膜反應器 產氫 碳捕捉
技術移轉可行性及預期效益	技術移轉可行性高，預期可大幅提升單位膜面積的氣體滲透/選擇率，而衍生高應用價值。

註：本項研發成果若尚未申請專利，請勿揭露可申請專利之主要內容。

### 附錄三 國科會補助專題研究計畫項下出席國際學術會議心得報告

日期：100 年 08 月 15 日

計畫編號	NSC 97-2221-E-040-002-MY3		
計畫名稱	新穎奈米複合碳分子篩選薄膜之合成及其於催化型薄膜反應器之應用開發		
出國人員姓名	曾惠馨	服務機構及職稱	中山醫學大學/職業安全衛生學系
會議時間	2011 年 07 月 23 日至 2011 年 07 月 29 日	會議地點	Amsterdam, Netherlands
會議名稱	2011 International Congress on Membranes and Membrane Processes (ICOM 2011), July 23-29, 2011.		
發表論文題目	自組式碳沉積法修正碳膜的孔洞結構及其應用 Modification of pore structure of carbon membrane with self-assisted carbon segment deposition method for gas separation		

#### 參加會議經過與心得：

今年 ICOM2011 由荷蘭、阿姆斯特丹的 Twente 大學的薄膜技術中心所主辦，會議日期自 07 月 23 日起至 07 月 29 日止，合計共 7 天。ICOM，係國際性有關薄膜及薄膜程序之會議，為世界上薄膜科學技術之基礎與應用的最大型研討會。他提供了一個平台，供該領域的專家、研究學者或工程人員進行計畫、想法與討論交流管道。

為決定 ICOM2011 研討會中的薄膜技術議程，該舉辦單位事先邀請了四組國際薄膜研究團隊進行議先協商，此四組團隊如下：

- Hydrodynamics and module design/Prof. Thomas Melin, RWTH Aachen, Germany
  - Membrane bioreactors/Prof. TorOve Leiknes, NTNU, Trondheim, Norway
  - Desalination/Dr. Pierre Aimar, Université de Toulouse, Toulouse, France
  - Membrane gas separation for industrial flue gases/Ir. Paul Raats, KEMA Nederland B.V., Arnhem, The Netherlands
- 此四組團隊皆為國際頂尖的薄膜研究團隊。

在此四組團隊的協商下，研討會共包舉辦了：三場集體演講、78 場口頭報告主題，每一主題再細分數個子題。其中有：306 位口頭報告者、2 場海報展示區，677 位海報展覽者、137 位主持人，合計有 1051 位與會人員。在此 1051 位與會人員中，亞洲人士佔 22%、美洲人士佔 13%、歐洲人士佔 65%；若以國別區分，則以德國學者出席人數最多佔 14.4%、其次為荷蘭學學者佔 11.6%、美國學者佔 10.0%、法國學者佔 8.3%、日本學者佔 7.1%、南韓學者佔 5.1%、英國學者佔 4.0%、中國大陸學者佔 3.3%、澳洲學者佔 2.4%，其它國籍之學者則佔 33.8%。為近年內最大型的國際薄膜研討會。

後學於 23 日即抵達會場，並參加開幕晚宴。於會議進行中，針對與後學研究領域之議題進行聆聽，合計約三十多場，收獲相當豐富。由於薄膜為後學從事教職後最主要也是最重要的研究領域，然而，研究知識多來自於期刊論文或書籍。此次能有機會，聽取眾多國際學者的研究成果，並由討論中學習更多寶貴的經驗、觀念與知識，自是感覺收獲相當豐富，且從中亦衍生許多後續的研究靈感。相當感謝能有此次機會參與該研討會。日後將會更努力地朝設定目標邁進。

近期內國際間將舉辦的大型薄膜研討會如下：

1. NAMS 2012/June 9-13, 2012; New Orleans, Louisiana/[www.membranes.org](http://www.membranes.org)
2. Euromembrane 2012/September 23-27, 2012; London, UK/[www.euromembrane2012.com](http://www.euromembrane2012.com)
3. Aachener Membrane Kolloquium (AMK)/November 7-8, 2012; Aachen, Germany/[www.amk.rwth-aachen.de](http://www.amk.rwth-aachen.de)
4. IMSTEC 2013/November 25-29, 2013; Melbourne, Australia
5. ICOM 2014/July 20-25, 2014; Suzhou, China

攜回資料包括：研討會論文隨身碟、議程資訊、廠商型錄、產品簡介、資料袋

### 附錄三 國科會補助專題研究計畫項下出席國際學術會議心得報告

日期：100 年 08 月 15 日

計畫編號	NSC 97-2221-E-040-002-MY3		
計畫名稱	新穎奈米複合碳分子篩選薄膜之合成及其於催化型薄膜反應器之應用開發		
出國人員姓名	曾惠馨	服務機構及職稱	中山醫學大學/職業安全衛生學系
會議時間	2011 年 07 月 23 日至 2011 年 07 月 29 日	會議地點	Amsterdam, Netherlands
會議名稱	2011 International Congress on Membranes and Membrane Processes (ICOM 2011), July 23-29, 2011.		
發表論文題目	自組式碳沉積法修正碳膜的孔洞結構及其應用 Modification of pore structure of carbon membrane with self-assisted carbon segment deposition method for gas separation		

參加會議經過與心得：

今年 ICOM2011 由荷蘭、阿姆斯特丹的 Twente 大學的薄膜技術中心所主辦，會議日期自 07 月 23 日起至 07 月 29 日止，合計共 7 天。ICOM，係國際性有關薄膜及薄膜程序之會議，為世界上薄膜科學技術之基礎與應用的最大型研討會。他提供了一個平台，供該領域的專家、研究學者或工程人員進行計畫、想法與討論交流管道。

為決定 ICOM2011 研討會中的薄膜技術議程，該舉辦單位事先邀請了四組國際薄膜研究團隊進行議先協商，此四組團隊如下：

- Hydrodynamics and module design/Prof. Thomas Melin, RWTH Aachen, Germany
- Membrane bioreactors/Prof. TorOve Leiknes, NTNU, Trondheim, Norway
- Desalination/Dr. Pierre Aimar, Université de Toulouse, Toulouse, France
- Membrane gas separation for industrial flue gases/Ir. Paul Raats, KEMA Nederland B.V., Arnhem, The Netherlands

此四組團隊皆為國際頂尖的薄膜研究團隊。

在此四組團隊的協商下，研討會共包舉辦了：三場集體演講、78 場口頭報告主題，每一主題再細分數個子題。其中有：306 位口頭報告者、2 場海報展示區，677 位海報展覽者、137 位主持人，合計有 1051 位與會人員。在此 1051 位與會人員中，亞洲人士佔 22%、美洲人士佔 13%、歐洲人士佔 65%；若以國別區分，則以德國學者出席人數最多佔 14.4%、其次為荷蘭學學者佔 11.6%、美國學者佔 10.0%、法國學者佔 8.3%、日本學者

佔 7.1%、南韓學者佔 5.1%、英國學者佔 4.0%、中國大陸學者佔 3.3%、澳洲學者佔 2.4%，其它國籍之學者則佔 33.8%。為近年內最大型的國際薄膜研討會。

後學於 23 日即抵達會場，並參加開幕晚宴。於會議進行中，針對與後學研究領域之議題進行聆聽，合計約三十多場，收獲相當豐富。由於薄膜為後學從事教職後最主要也是最重要的研究領域，然而，研究知識多來自於期刊論文或書籍。此次能有機會，聽取眾多國際學者的研究成果，並由討論中學習更多寶貴的經驗、觀念與知識，自是感覺收獲相當豐富，且從中亦衍生許多後續的研究靈感。相當感謝能有此次機會參與該研討會。日後將會更努力地朝設定目標邁進。

近期內國際間將舉辦的大型薄膜研討會如下：

1. NAMS 2012/June 9-13, 2012; New Orleans, Louisiana/[www.membranes.org](http://www.membranes.org)
2. Euromembrane 2012/September 23-27, 2012; London, UK/[www.euromembrane2012.com](http://www.euromembrane2012.com)
3. Aachener Membrane Kolloquium (AMK)/November 7-8, 2012; Aachen, Germany/[www.amk.rwth-aachen.de](http://www.amk.rwth-aachen.de)
4. IMSTEC 2013/November 25-29, 2013; Melbourne, Australia
5. ICOM 2014/July 20-25, 2014; Suzhou, China

攜回資料包括：研討會論文隨身碟、議程資訊、廠商型錄、產品簡介、資料袋

# 國科會補助計畫衍生研發成果推廣資料表

日期:2011/11/01

國科會補助計畫	計畫名稱: 新穎奈米複合碳分子篩選薄膜之合成及其於催化型薄膜反應器之應用開發		
	計畫主持人: 曾惠馨		
	計畫編號: 97-2221-E-040-002-MY3		學門領域: 環境工程
研發成果名稱	(中文) 奈米複合碳分子篩選薄膜於催化型薄膜反應器之應用		
	(英文) Application of nano-composed carbon molecular sieve membrane in catalytic membrane reactor		
成果歸屬機構	中山醫學大學	發明人 (創作人)	曾惠馨, itta arun kuman, 江建楷, 徐珮庭
	<p>(中文) 碳分子篩選薄膜之發展雖始於近十幾年, 然其擁有接近氣體分子維度之尺寸 (&lt; 4 Å), 故與矽和沸石材質所製備出的薄膜相比時, 則對氣體分子展現出極佳的選擇性, 而可有效分離尺寸相當接近之氣體分子, 如O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>等。</p> <p>本計劃共訂定三年研究主題, 第一年之研究著重於添加奈米多孔隙材料至碳分子篩選薄膜中, 藉由碳膜與多孔材間微孔結構的生成, 增加氣體的滲透率; 本計劃第二年之研究重點, 即在添加奈米金屬粉末作為碳膜的功能性改質劑, 藉由(1)金屬粒子與氣體分子間不同的吸附能力、(2)熱裂解後於金屬粒子與碳膜基質間所形成的gap以改善碳分子篩選薄膜的滲透選擇率; 在本計劃第三年, 將評估奈米複合碳分子篩選薄膜結合催化反應層, 應用於催化型薄膜反應器之可行性。</p> <p>(英文) The carbon molecular sieve membranes (CMS membranes) contain pores that approach the molecular dimensions of the gases (&lt;4 Å) and exhibit selectivity according to the size and shape of the molecules. The CMS membranes separate effectively gas molecules with similar size (O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, etc.)</p> <p>In the present work, we report on a new approach to the preparation of CMS membrane containing (1) nanoporous material, and (2) nano-sized metal powder, which are considered to cause a spacer effect and a steric hindrance into the carbon matrix, and increased the gas permselectivity. Finally, (3) the carbon nanocomposite thin films are employed in the catalytic membrane for VOC oxidation.</p>		
技術說明			
產業別	研究發展服務業; 電力供應業; 環保服務業		
技術/產品應用範圍	O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> 、CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> 、H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> 等氣體分離、純化 空氣品質淨化 蒸氣重組 生質燃料之膜反應器 產氫 碳捕捉		
技術移轉可行性及預期效益	技術移轉可行性高, 預期可大幅提升單位膜面積的氣體滲透/選擇率, 而衍生高應用價值。		

註: 本項研發成果若尚未申請專利, 請勿揭露可申請專利之主要內容。

97 年度專題研究計畫研究成果彙整表

計畫主持人：曾惠馨		計畫編號：97-2221-E-040-002-MY3				計畫名稱：新穎奈米複合碳分子篩選薄膜之合成及其於催化型薄膜反應器之應用開發	
成果項目		量化			單位	備註（質化說明：如數個計畫共同成果、成果列為該期刊之封面故事...等）	
		實際已達成數（被接受或已發表）	預期總達成數（含實際已達成數）	本計畫實際貢獻百分比			
國內	論文著作	期刊論文	0	0	100%	篇	
		研究報告/技術報告	3	3	100%		
		研討會論文	7	3	233%		
		專書	0	0	100%		
	專利	申請中件數	1	1	100%	件	
		已獲得件數	0	0	100%		
	技術移轉	件數	0	0	100%	件	
		權利金	0	0	100%	千元	
	參與計畫人力（本國籍）	碩士生	3	3	100%	人次	
		博士生	0	0	100%		
		博士後研究員	0	0	100%		
		專任助理	0	0	100%		
國外	論文著作	期刊論文	8	3	266%	篇	
		研究報告/技術報告	0	0	100%		
		研討會論文	4	3	133%		
		專書	0	0	100%	章/本	
	專利	申請中件數	0	0	100%	件	
		已獲得件數	0	0	100%		
	技術移轉	件數	0	0	100%	件	
		權利金	0	0	100%	千元	
	參與計畫人力（外國籍）	碩士生	0	0	100%	人次	
		博士生	1	1	100%		
		博士後研究員	0	0	100%		
		專任助理	0	0	100%		

<p>其他成果 (無法以量化表達之成果如辦理學術活動、獲得獎項、重要國際合作、研究成果國際影響力及其他協助產業技術發展之具體效益事項等，請以文字敘述填列。)</p>	<p>在本研究計畫中，後學地利用旋轉塗佈法將含碳物質(即高分子前驅物)塗佈於鋁基材之表面，經由相轉換程序、高溫碳化程序，成功地製備了支撐型碳分子篩選薄膜。茲將研究成果之所代表之意義、價值、影響或進一步發展之可能性簡述如下：</p> <p>(1) 以分子工程角度，探討碳膜結構中的分子堆砌情形 後學首先選用兩種熱解溫度相近，但官能基結構相異的高分子，PI(polyimide，聚醯亞胺)及PEI(polyetherimide，聚醚亞醯胺)做為製備碳分子篩選薄膜的前驅物，以探討前驅物官能基的化學結構對碳分子篩選薄膜孔洞結構之影響，藉由熱重分析及紅外線光譜分析，清楚地定量高分子前驅物官能基隨熱裂解溫度變化之情形，利用分子工程的角度，成功地探討有機高分子結構，對無機碳分子篩膜結構中的分子堆砌排列情形之影響(論文已發表)。</p> <p>(2) 摻雜奈米碳管、銅奈米粉末、SBA-15 沸石等奈米材料，提供擴散通道、並限制高分子鏈的移動性 而在代表著作二中，後學首先於碳分子篩膜中摻雜奈米碳管、中孔純矽沸石SBA-15，提供擴散通道、且利用高分子鏈與矽元素間的親和力，限制了高分子鏈的移動性，有效地同時提升了碳化後薄膜的滲透率與選擇率。</p> <p>(3) 自組沉積碳分子片斷修飾技術 曾副教授亦為該領域中首次提出自組沉積碳分子片斷技術的學者，此方法有效地克服以往 CVD 法僅能提高選擇率但卻損失滲透率的缺點，製備了具有極高滲透率與高選擇率的碳分子篩選薄膜。 在此一系列研究中，支撐型薄膜結構成功地製備，經由了解碳膜成長機制，結合奈米複合技術及自組沉積碳分子片斷技術，有效地改善碳分子篩選薄膜的機械強度、同時提升單位面積的滲透率與選擇率，製備了同時兼具極高滲透率與選擇率的碳分子篩選薄膜，目前該分選效率已可達高分子膜的數十至數百倍，有效地提升其價格競爭力。</p>
--	--

	成果項目	量化	名稱或內容性質簡述
科教處計畫加填項目	測驗工具(含質性與量性)	0	
	課程/模組	0	
	電腦及網路系統或工具	0	
	教材	0	
	舉辦之活動/競賽	0	
	研討會/工作坊	0	
	電子報、網站	0	
	計畫成果推廣之參與(閱聽)人數	0	

# 國科會補助專題研究計畫成果報告自評表

請就研究內容與原計畫相符程度、達成預期目標情況、研究成果之學術或應用價值（簡要敘述成果所代表之意義、價值、影響或進一步發展之可能性）、是否適合在學術期刊發表或申請專利、主要發現或其他有關價值等，作一綜合評估。

## 1. 請就研究內容與原計畫相符程度、達成預期目標情況作一綜合評估

達成目標

未達成目標（請說明，以 100 字為限）

實驗失敗

因故實驗中斷

其他原因

說明：

## 2. 研究成果在學術期刊發表或申請專利等情形：

論文： 已發表  未發表之文稿  撰寫中  無

專利： 已獲得  申請中  無

技轉： 已技轉  洽談中  無

其他：（以 100 字為限）

## 3. 請依學術成就、技術創新、社會影響等方面，評估研究成果之學術或應用價值（簡要敘述成果所代表之意義、價值、影響或進一步發展之可能性）（以 500 字為限）

碳分子篩選薄膜(carbon molecular sieving membrane) 因具有耐高壓、高溫及化學安定性等特點，且能同時兼具高滲透率及高選擇率，故近年於薄膜分離材料中發展領域中備受重視，被在侷限空間富氧化、產氫、二氧化碳捕捉與分離等領域中相當具有發展與應用之潛力。

碳分子篩選薄膜係由非晶相之碳結構所組成，當碳層與碳層間的距離縮小至  $3\sim 5 \text{ \AA}$ ；Aring；時，即可對動力尺寸相接近之氣體分子，如  $\text{H}_2(2.8 \text{ \AA}；\text{Aring}；)$ 、 $\text{CO}_2(3.2 \text{ \AA}；\text{Aring}；)$ 、 $\text{O}_2(3.46 \text{ \AA}；\text{Aring}；)$ 、 $\text{N}_2(3.64 \text{ \AA}；\text{Aring}；)$  及  $\text{CH}_4(3.8 \text{ \AA}；\text{Aring}；)$  產生篩選能力，而主要支配機制亦將由紐森擴散，轉變為分子篩選、或選擇性吸附等。唯機械強度與價格高等問題延緩了碳分子篩膜的商業化時程。

在本研究計畫中，後學地利用旋轉塗佈法將含碳物質(即高分子前驅物)塗佈於鋁基材之表面，經由相轉換程序、高溫碳化程序，成功地製備了支撐型碳分子篩選薄膜。茲將研究成果之所代表之意義、價值、影響或進一步發展之可能性簡述如下：

(1) 以分子工程角度，探討碳膜結構中的分子堆砌情形

後學首先選用兩種熱解溫度相近，但官能基結構相異的高分子，PI(polyimide, 聚醯亞胺) 及 PEI(polyetherimide, 聚醚亞醯胺) 做為製備碳分子篩選薄膜的前驅物，以探討前驅物官能基的化學結構對碳分子篩選薄膜孔洞結構之影響，藉由熱重分析及紅外線光譜分析，清楚地定量高分子前驅物官能基隨熱裂解溫度變化之情形，利用分子工程的角度，成功地探討有機高分子結構，對無機碳分子篩膜結構中的分子堆砌排列情形之影響(論文已發

表)。

(2) 摻雜奈米碳管、銅奈米粉末、SBA-15 沸石等奈米材料，提供擴散通道、並限制高分子鏈的移動性

而在代表著作二中，後學首先於碳分子篩膜中摻雜奈米碳管、中孔純矽沸石 SBA-15，提供擴散通道、且利用高分子鏈與矽元素間的親和力，限制了高分子鏈的移動性，有效地同時提升了碳化後薄膜的滲透率與選擇率。

(3) 自組沉積碳分子片斷修飾技術

曾副教授亦為該領域中首次提出自組沉積碳分子片斷技術的學者，此方法有效地克服以往 CVD 法僅能提高選擇率但卻損失滲透率的缺點，製備了具有極高滲透率與高選擇率的碳分子篩選薄膜。

在此一系列研究中，支撐型薄膜結構成功地製備，經由了解碳膜成長機制，結合奈米複合技術及自組沉積碳分子片斷技術，有效地改善碳分子篩選薄膜的機械強度、同時提升單位面積的滲透率與選擇率，製備了同時兼具極高滲透率與選擇率的碳分子篩選薄膜，目前該分選效率已可達高分子膜的數十至數百倍，有效地提升其價格競爭力。合計已發表相關 SCI 期刊論文共 8 篇，研討會論文 11 篇，其中四篇為國際研討會論文；並培育 1 名博士班、3 名碩士班、1 名大專生，目前除一名碩士班尚就在學中，其餘皆已順利畢業，投入相關產業。預期未來可促進碳分子篩選薄膜於氣體分離、純化、薄膜反應器產氫及二氧化碳捕捉等能源領域中作更多重要的應用。目前此一系列研究成果已獲國際肯定。