

# 行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

## 次奈米孔洞分子篩選碳之製備及其特性研究

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC94-2211-E-040-006-

執行期間：94年08月01日至95年07月31日

執行單位：中山醫學大學職業安全衛生學系

計畫主持人：曾惠馨

計畫參與人員：呂玲儀

報告類型：精簡報告

處理方式：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 95 年 11 月 2 日

# 次奈米孔容洞分子篩選碳之製備及其特性研究

計畫編號：94-2211-E-040-006-

曾惠馨<sup>a,\*</sup>、呂玲儀<sup>b</sup>

<sup>a</sup> 中山醫學大學職業安全衛生學系

<sup>b</sup> 中興大學環境工程研究所

## 摘要

本研究係選用商業化熱固性含碳物質（如酚醛樹脂、聚醯亞胺等），探討其最適碳化/裂解條件以製備對 CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 等氣體具高選擇性之碳分子篩薄膜。熱解參數包含有：熱處理溫度、升溫速率、持溫時間及熱解環境等。研究結果顯示，可透過碳化擔持於氧化鋁擔體之酚醛樹脂薄膜而獲得碳膜。

關鍵詞：溫室效應、二氧化碳、碳分子篩薄膜、氣體分離

## Abstract

In the present work, we focus on the method for preparation of gas separation carbon membranes from commercial polymer, such as phenolic resin, supported on ceramic substrates. The pyrolysis processing variables includes: heat treatment temperature, heating rate, soaking time and atmosphere. A large variety of carbon membranes for gas separation have been developed by simple carbonization of a phenolic resin film deposited on an alumina oxide support.

*Keywords:* greenhouse; carbon dioxide; carbon molecular sieve membranes; gas separation.

## 1、前言

近年來，由於所謂的“溫室效應”氣體的大量排放，如二氧化碳、甲烷、氟氯碳化物等，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[1-7]，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集等。其中，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[8-9]。氣體分離技術包含有：低溫分離、吸收程序、吸附程序及薄膜

分離等；就薄膜分離而言，近年來於研究領域因顯得相當活躍而引起廣泛注意，且基於分子篩選基礎之氣體分離程序更被視為具有商業化發展潛力之薄膜。

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於複雜環境之應用且生命週期長，其材質有：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[10-12]。以矽所製備出的薄膜可有

效分離氫氣，但尺寸相似的氣體分子，如  $O_2/N_2$  氣體分子對，則效果不佳[13-14]。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 [15-21]。

碳分子篩選薄膜的製備流程可分為 6 大步驟，依序為前趨物之選擇、聚合膜之製備、聚合膜之預先處理、裂解/碳化、碳分子篩膜製備後處理、膜組的建造等。依分離效果及分離因素的不同，碳分子篩選膜的孔徑可小至數  $\text{\AA}$  或大至需要的程度，其決定關鍵在於聚合膜經裂解/碳化後之層與層間的距離；因此，前趨物的選擇及裂解條件可謂決定氣體滲透率與選擇率的支配性步驟 [18, 23-25]。

「前驅物之選擇」為製備碳分子篩膜首要的關鍵。因為不同的聚合前驅物經過裂解碳化之後，會形成不同的碳分子篩膜 [26]。近年來數種合成的前驅物已被用來形成碳分子篩膜；其中，熱固性聚合物由於可抗高溫 [27] 且在裂解過程不會液化 (liquefy) 或軟化 (soften)，故以熱固性的聚合物為較常用之前驅物質，例如：聚亞醯胺和其衍生物 (polyimide and derivatives) [21, 28-31]、聚丙烯晴 (PAN) [32-33]、酚醛樹脂 (phenolic resin) [22, 34-36]、polyfurfuryl alcohol (PFA) [37]、polyvinylidene chloride-acrylate terpolymer (PVDC-AC)、phenol formaldehyde、cellulose 等等。其中，聚亞醯胺的商業價格昂貴且多只能於

實驗室規模之程序中取得 [22]。至於碳分子篩膜之製備則可在惰性或真空環境下 [27]，透過碳化或裂解適當的含碳物質 (如：熱固性樹脂、石墨、瀝青和植物) 而得。

因此，本研究係選用商業化熱固性含碳物質 (如酚醛樹脂、聚醯亞胺等)，探討其最適碳化/裂解條件以製備對  $CO_2/O_2$ 、 $CO_2/N_2$  等氣體具高選擇性之碳分子篩薄膜。

## 2. 研究方法

### 2.1. 碳分子篩選薄膜的製備

製備流程圖如圖 3-1。將自製的聚合膜放入管狀爐中進行碳化反應，改變不同碳化條件可得具有不同選擇性之碳分子篩膜。其操作步驟如下：

- (1) 將前驅物以旋轉塗佈的方式塗佈在氧化鋁載體上。
- (2) 旋轉塗佈結束後，在64度烘箱中烘乾。接著放入管狀爐中，進行curing及碳化步驟。
- (3) 碳化結束後，取出樣品，即為碳分子篩膜。

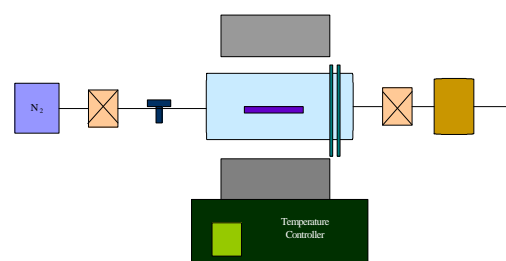


Fig. 1. Diagram of system to pyrolysis the precursor of carbon molecular sieve membrane.

本實驗中，curing條件設定為：通入150ml/min空氣，溫度設定為150°C，升

溫速率以每分鐘 $1^{\circ}\text{C}$ ，持溫1小時。碳化條件為：在真空的情況下，設定不同溫度 $600$ 、 $700$ 、 $800^{\circ}\text{C}$ ，不同升溫速率以每分鐘 $1$ 、 $5^{\circ}\text{C}$ ，持溫時間為1小時。

## 2.2. 氣體滲透實驗

本研究選定氮氣及二氧化碳、氧氣及二氧化碳來進行恆溫滲透實驗。其步驟如下：

- (1) 將樣品置於烘箱 $100^{\circ}\text{C}$ 下持溫3小時，先行除去大部分的水氣。
- (2) 將氣體滲透裝置安裝好後，先以幫浦抽氣約20min使整個系統壓力抽至真空，待穩定後通入所欲透過之氣體。
- (3) 將上下游間之閥門關閉，上游側調整至所欲之壓力，再將上下游間的閥門打開，並抽真空20min後，停止抽氣。
- (4) 關閉上下游間的閥門，上游通入氣體，並開始量測氣體透過量。

## 2.3. 碳分子篩選薄膜的特性分析

研究所得之碳分子篩選薄膜將以場發射掃描式電子顯微鏡(Field-Emission scanning electron microscope, FE-SEM)進行表面型態鑑定，傅立葉式紅外線光譜儀(Fourier transform infrared spectrometer)、熱重分析儀(thermogravimetric analyzer)、元素分析儀列計碳、氫、氮之重量百分比、X光粉末繞射儀(X-ray power diffractometer, XRPD)進行結晶相態測定等特性分析鑑定。

## 3. 結果與討論

### 3.1. 含碳前驅物之熱重分析

本研究係選用商業化之酚醛樹脂為製備碳分子篩選薄膜所需之前驅物質，由於不同的商業製程將產生具有不同性質之產品，故本研究於碳化裂解前，先將該兩種商業化產品進行熱重分析，以透過熱解過程(氮氣環境中升溫至 $850^{\circ}\text{C}$ ， $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )中的重量損失情形，了解此兩種不同產品於高溫情況下的含碳量。

如圖2所示，樣品一與樣品二分別具有兩裂解階段：第一階段同為 $100\sim 150^{\circ}\text{C}$ 間；第二階段則為 $400\sim 850^{\circ}\text{C}$ 間。依據此兩種商業產品之物化特性分析資料顯示，由於其所使用之溶劑為甲醇，且酚醛樹脂於 $150^{\circ}\text{C}$ 時將產生交聯作用以增加分子鍵結的強度，故當裂解溫度升溫至 $100\sim 150^{\circ}\text{C}$ 間，將因溶劑揮發及交聯作用而產生部分重量損失。

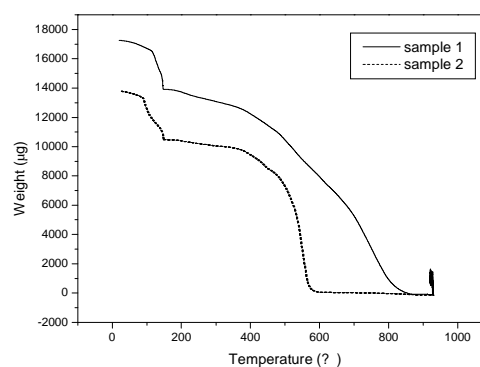


Fig. 2. Weight loss of phenolic resin during pyrolysis.

至於當溫度逐漸升溫至 $400^{\circ}\text{C}$ 以上時，則可明顯觀察到重量損失的情形。推測此現象應是由於鍵結強度較弱的官能基脫附，導致芳香族堆疊所產生的重量損失。此結果亦意謂著，含碳前驅物質的裂解溫度需在 $400^{\circ}\text{C}$ 以上，此時將因官能基的脫附而逐漸

留下孔洞。

此外，就樣品 2 而言，當其裂解溫度達 500°C 以上時，可明顯發現嚴重的重量損失。可見當溫度達 600°C 時，該物質以完全熱裂解，致使其所測量之重量為零。故，若使用商業化之樣品時，可能無法於碳化後得到本計畫所研究之碳分子篩薄膜。該假設亦於日後實驗中獲得證實。故本研究將就樣品一之結果予以彙整。

### 3. 2. 碳膜表面型態分析

圖 3 所示，分別為擔體、塗覆一層、五層及十層酚醛樹脂於氧化鋁擔體上，並經 150°C 交聯前處理及 700°C 碳化(升溫速率 5°C/min；持溫時間 1 hr；真空環境中)後所進行之表面顯微型態分析結果。由圖所示，當塗覆次數僅一層時，由於擔體孔洞約在 300nm 左右，因此前驅物質(酚醛樹脂)將滲透至擔體孔洞中，導致無法形成緻密之薄膜層；但隨著塗覆次數增加，可顯見該緻密薄膜層已形成，然而，塗覆次數過多，亦將導致裂縫的產生。

由文獻資料顯示，前驅物的黏度、旋轉塗覆次數、旋轉轉數及時間皆是影響最終碳膜厚度及碳膜有無缺陷的重要因素，而在本研究經試驗多種參數，目前仍難以獲得無缺陷之薄膜。

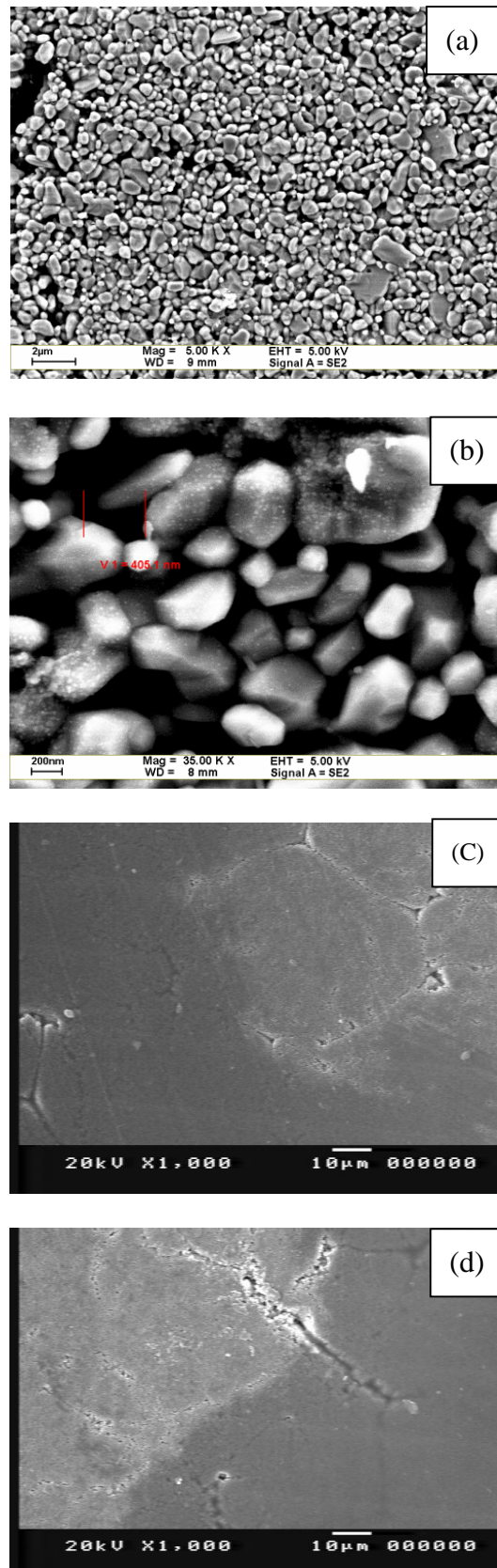


Fig. 3. SEM microphotographs of membranes after carbonization at 700°C with heating rate 5/min under

vacuum for 1hr : (a) supported material; (b) one time coating; (c) five times coating; (d) ten times coating.

### 3.3. 氣體滲透分離試驗

表一所示，為各碳膜進行氣體滲透分離試驗所得之 CO<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> 等三種氣體於單一成份下之氣體滲透率。如表所示，當碳化溫度分別為 500、700 及 900°C 時，三種氣體皆於 700°C 時可獲得最大的滲透率。配合圖 1 之結果，可推測其原因為：當碳化溫度為 500°C 時，部份熱穩定性較差之官能基始自酚醛樹脂的主結構中脫附，因此所留下的孔洞較少；然隨著碳化溫度升高至 700°C 時，由於熱解所提供之能量足以使更多官能基脫附而產生更多的孔隙，故其滲透率較高；然隨著溫度再升高至 900°C 時，由於層狀堆疊的酚醛樹脂因高溫而使得立體結構崩離，縮短層與層間的距離，因而導致氣體滲透率亦隨之減少。

此外不同塗覆次數亦將影響滲透率。如表一所示，隨著塗覆次數增加，氣體滲透率亦隨之減少，此結果與圖 2 所示之緻密層形成有關；此外，在塗覆多次的情況下，亦較易觀察到氣體滲透率隨氣體分子動力直徑的增加而有減少之趨勢。

Table 1  
Effect of carbonization temperature and coating times on the gas permeation rate for phenolic-resin based-carbon membranes prepared at 5°C/min under vacuum

CTemp <sup>a</sup> (°C)	CTimes <sup>b</sup>	Gas permeation rate (mol/m <sup>2</sup> sPa)×10 <sup>-10</sup>		
		CO <sub>2</sub> (3.3Å)	O <sub>2</sub> (3.46Å)	N <sub>2</sub> (3.64Å)
500	1	18.68	21.13	20.2

700	1	30.55	40.89	44.25
900	1	10.98	7.3	8.29
700	5	17.59	-	14.9
700	10	13.05	-	7.49

CTemp: carbonization temperature

CTimes: coating times

### 4 結論

本研究初步已可由不同裂解條件獲得不同型態之碳膜，但因部分條件尚未成熟，致使氣體滲透率與選擇率不佳，實有改善之空間。

### 參考文獻

- [1] 許志義，論全球溫室效應議題與因應對策，<http://www.moea.gov.tw>。
- [2] 郭博堯，美國溫室氣體管制政策走向，國家政策研究基金會，94 年 3 月 10 日，<http://www.npf.org.tw>。
- [3] U.S. Energy Information Administration, United states of america-country analysis briefs, January 2005.
- [4] Nigel Purvis, "The real importance of the kyoto treaty," International Herald Tribune, December 15, 2004.
- [5] U.S. Energy Information Administration, "Emissions of greenhouse gases in the united states 2003," December 13, 2004.
- [6] 洪正中、陳凌援、沈世宏、林素貞、柳中明、黃宗煌，“氣候變化綱要公約資訊速報”，行政院環境保護署，90 年 4 月，第二十七期，<http://sd.erl.itri.org.tw>。
- [7] 黃啟峰、楊靖民，“日本因應全球暖化策略之分析”，<http://sd.erl.itri.org.tw>。
- [8] CO<sub>2</sub> 管末控制技術簡介，<http://www.bcsd.org.tw>。
- [9] 楊斐喬，二氧化碳的分離與捕集，<http://www.itri.org.tw>。
- [10] Kusakabe, K., Kuroda, T., Murata,

- A. and Morooka, S., *Ind Eng Chem Res*, 1997, 36, 649.
- [11] Kusakabe, K., Kuroda, T. and Morooka, S., *J Membr Sci*, 1998, 148, 13.
- [12] Kusakabe, K., Yamamoto, M. and Morooka, S., *J Membr Sci*, 1998, 149, 59.
- [13] Morooka, S., Yan, S., Kusakabe, K. and Akiyama, Y., *J Membr Sci*, 1995, 101, 89.
- [14] Hayashi, J., Mizuta, H., Yamamoto, M., Kusakabe, K. and Morooka, S., *Ind Eng Chem Sci*, 1997, 36, 2134.
- [15] Hayashi, J., Mizuta, H., Yamamoto, M., Kusakabe, K. and Morooka, S., *J Membr Sci*, 1997, 124, 243.
- [16] Petersen, J., Matsuda, M. and Haraya, K., *J Membr Sci*, 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 Membr Sci*, 2005, 255, 256.
- [22] Centeno, T.A. and Fuertes, A.B., *J Membr Sci*, 1999, 160, 201.
- [23] Ismail, A. F. and David, L. I. B., *J Membr Sci*, 2001, 193, 1.
- [24] Saufi, S. M. and Ismail, A. F., *Carbon*, 2004, 42, 241.
- [25] Park, H. B., Kim, Y. K., Lee, J. M., Lee, S. Y. and Lee, Y. M., *J Member Sci*, 2004, 229, 117-127.
- [26] Suda, H. and Haraya, K., *J Chem Phys B.*, 1997, 101, 3988.
- [27] Liang, C., Sha, G. and Guo, S., *Carbon*, 1999, 37, 1391.
- [28] Fuertes, A. B. and Centeno, T.A., *Microporous Mesoporous Mater*, 1998, 26, 23.
- [29] Fuertes, A. B. and Centeno T. A., *J Membr Sci*, 1998, 144, 105.
- [30] Ghosal, A.S., Koros, W. J., *J Membr Sci*, 2000, 174, 177.
- [31] Barsema, J. N., van der Vegt, N. F. A., Koops, G. H. and Wessling, M., *J Membr Sci*, 2002, 205, 239.
- [32] Linkov, V. M., Sanderson, R. D. and Jacobs, E. P., *J Membr Sci*, 1994, 95, 93.
- [33] David, L. I. B. and Ismail, A. F., *J Membr Sci*, 2003, 213, 285.
- [34] Katsaros, F. K., Steriotis, T. A., Stubos, A. K., Mitropoulos, A., Kanellopoulos, N. K. and Tennison, S., *Micropor Mater*, 1997, 8, 171.
- [35] Fuertes, A. B., Menendez, I., *Sep Purif Tech*, 2002, 28, 29.
- [36] Zhou, W., Yoshino, M., Kita, H. and Okamoto, K., *J Membr Sci*, 2003, 217, 55.
- [37] Cheng, Y. D. and Yang, R. T., *Ind Eng Chem Res*, 1994, 33, 3146.