

分子筛碳膜的制备

魏微¹, 胡浩权², 秦国彤³, 尤隆渤²

(1. 北京联合大学应用文理学院环境科学系, 北京 100083; 2. 大连理工大学碳资源综合利用开放实验室, 辽宁 大连 116012;
3. 北京航空航天大学材料科学与工程学院环境工程系, 北京 100083)

摘要: 以含六次甲基四胺的热塑性酚醛树脂的乙醇溶液为涂膜液, 采用浸渍法在支撑体原膜上涂膜, 干燥后一步碳化制备了分子筛碳膜, 有效地解决了碳膜制备中分离层易产生针眼、裂纹的问题, 扫描电镜显示分离层与支撑体结合良好, 膜表面光滑无缺陷, 所制碳膜 H₂/CH₄ 的分离系数达到 171, H₂/N₂ 的分离系数达到 74. 实验发现, 涂膜液性质、支撑体的孔径以及表面粗糙度、浸渍时间对碳膜的性能有显著影响. 碳膜分离气体的机理主要为分子筛分.

关键词: 分子筛碳膜; 热塑性酚醛树脂; 碳化; 气体渗透

中图分类号: TQ028.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2007)03-0620-04

1 前言

碳膜是一种新型的无机分离膜, 它除了拥有一般无机膜的优点外, 还兼有孔径可调范围大、气体分离选择性高等优点, 因而引起了众多研究者的关注^[1], 目前碳膜研究的重点集中在气体分离膜领域^[2-4]. 然而, 气体分离碳膜的制备技术还不成熟, 研究还处于实验室阶段, 制备技术中存在许多问题有待研究, 其中的一个难点即是分离层易产生针眼、裂纹, 易脱落, 碳膜制备重现性差. 制备气体分离碳膜通常是利用浸渍的方法在多孔碳支撑体或多孔金属支撑体上涂覆一层热固性树脂溶液, 干燥后碳化, 经过多次涂覆-碳化过程制得气体分离碳膜. 在干燥和碳化过程中, 分离层易产生针眼、裂纹等缺陷. 为了解决这一问题, 研究者们采用了各种方法, Kita 等^[5]在支撑体表面涂覆一层基本没有分离效果但透气性较好的硅胶, 以减少针眼、缺陷的产生; Shiflett 等^[1]则改进涂膜方式, 利用超声沉积的方法在多孔不锈钢管上形成一层薄膜; 王树森等^[6]利用控制膜厚的方法减少裂纹的产生.

酚醛树脂含碳量高且较廉价, 是制备碳膜的理想原料. Centeno 等^[7]在石墨粉中加入粘结剂制成平均孔径为 0.5 μm 左右的碳支撑体, 在其上涂覆酚醛树脂溶液, 经多次涂覆-碳化后制出的碳膜具有分子筛分作用; Kita 等^[5,8]用平均孔径为 1 μm、孔隙率为 50% 的多孔铝作支撑体, 在其上涂覆热固性酚醛树脂溶液, 经 3 次涂覆-碳化后制得碳膜, 适合分离烷烃、烯烃混合气体; Zhou 等^[9]将酚醛树脂改性, 在平均孔径 0.14 μm 的多孔铝管上涂膜, 制出的碳膜在氧、氮分离中表现出较好的性能; 王树森等^[6,10]以陶瓷膜为支撑体, 在其上涂覆热固性酚

醛树脂, 考察 O₂, N₂ 渗透速率同碳膜孔径的关系, 后来又以热固性酚醛树脂作前驱体, 直接成型为平板原料膜, 经碳化-活化处理, 制出高选择性碳膜.

本工作利用含六次甲基四胺的热塑性酚醛树脂的乙醇溶液为涂膜液, 在热塑性酚醛树脂基支撑体原膜上利用浸渍法涂膜, 干燥后一步碳化制备了无缺陷气体分离碳膜. 支撑体同分离层同时碳化, 减少了一次碳化过程, 有效节约了能量, 而且由于支撑体同分离层具有相同的热膨胀系数, 在干燥、碳化过程中避免了裂纹的产生. 利用热塑性酚醛树脂的流动性, 可有效地减少分离层中针眼、大孔的产生, 制得具有高气体分离选择性的碳膜. 实验证明所制备的气体分离碳膜为分子筛碳膜.

2 实验

2.1 分子筛碳膜的制备

将含六次甲基四胺的热塑性酚醛树脂溶于无水乙醇中, 充分混匀后即得涂膜液. 支撑体为自制的热塑性酚醛树脂基微滤原膜, 具体制备方法见文献[11]. 用浸渍法制备复合膜原膜, 复合膜原膜干燥后, 在碳化炉中以氩气作保护气碳化, 即得碳-碳复合膜, 制备流程见图 1. 选用的碳化条件为: 碳化终温 900 °C, 升温速率 0.5 °C/min, 恒温时间 1 h, 保护气流速 100 mL/min.

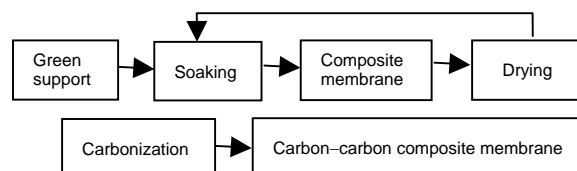


图1 碳膜制备流程图

Fig.1 Preparation procedure of carbon membrane

收稿日期: 2006-05-24, 修回日期: 2006-08-08

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: 50678023); 北京市教委科技发展计划基金资助项目(编号: KM200311417143)

作者简介: 魏微(1968-), 女, 山东省淄博市人, 博士, 副教授, 研究方向: 碳膜制备及应用, Tel: 010-62004523, E-mail: weiwei@ygi.edu.cn.

2.2 分子筛碳膜的表征

用 JEM-12EX 扫描电子显微镜观察碳膜的显微结构, 用纯气体 H_2 , CO_2 , O_2 , N_2 , CH_4 测定碳膜的气体渗透速率和分离系数, 理想分离系数 $\alpha_{ij}=F_i/F_j$, 其中 F_i , F_j 分别为 i, j 单组分气体的渗透速率。

3 结果与讨论

3.1 涂膜液和支撑体的选择

合适的涂膜液要有较高的含碳率, 最好与支撑体有相近的含碳率, 除此之外, 涂膜液须与支撑体相容, 不会在涂膜、碳化过程中破坏支撑体结构, 因此涂膜液一般均选用热固性树脂。热塑性酚醛树脂在加热时有一定的流动性(尤其在 $<150^\circ C$), 可以大大减少涂膜时形成的大孔, 但热塑性酚醛树脂在碳化过程中破坏支撑体结构, 无法保持膜形状, 因此选用含六次甲基四胺的热塑性酚醛树脂的乙醇溶液作涂膜液, 溶液中含有六次甲基四胺可以使热塑性酚醛树脂在加热时变成热固性酚醛树脂, 从而不会破坏支撑体结构。我们曾利用甲阶热固性酚醛树脂的乙醇溶液作涂膜液, 实验证明, 在分离系数相当的情况下, 热塑性酚醛树脂基碳膜的透量远大于热固性酚醛树脂基碳膜的透量, 这是由于甲阶热固性酚醛树脂加热时流动性较差, 由其涂膜制备的气体分离碳膜分离层存在某些较大的孔, 须用多次涂覆的方法消除这些大孔, 提高其分离系数, 但多次涂覆必然导致膜层变厚, 致使气体透量下降。

支撑体在气体分离碳膜制备中占有重要地位, 支撑体的好坏决定着气体分离碳膜的质量, 没有合适的支撑体就不可能制出性能良好的气体分离碳膜, 因为支撑体上的缺陷会传播到分离层上。合适的支撑体要求孔径合

适、表面光滑和具有较好的强度。使用未经碳化的热塑性酚醛树脂基原膜作支撑体, 涂覆后支撑体同分离层共碳化。因为支撑体和分离层为同一种材料, 具有相同的热膨胀系数, 因此在干燥、碳化时有效地避免了分离层裂纹的生成, 同时也节约了能量。

支撑体的孔径和表面粗糙度也是影响碳膜性能的重要因素, 通过在不同孔径的支撑体上涂膜发现, 在涂膜液浓度和涂膜次数相同的条件下, 用孔径较大的支撑体制备的碳膜气体分离系数较小。当支撑体平均孔径为 $1.4 \mu m$ 时, 制成的碳复合膜表面易起泡, 难以形成连续的分离膜层。这是由于在涂膜过程中, 涂膜液易渗入到孔径较大的支撑体内, 难以形成连续的膜层, 并且孔径较大的支撑体表面粗糙度较大, 膜层易产生针眼、缺陷。本研究以平均孔径较小 ($0.1 \mu m$) 的支撑体制备碳复合膜, 以减少膜层缺陷。

选用 2 种不同的支撑体, 表面平整但未经打磨的支撑体和经过打磨的支撑体, 分别用浓度为 $50\%(\omega)$ 的涂膜液涂膜 2 次, 结果如表 1 所示。从表可以看出, 经打磨的支撑体涂膜后 H_2/N_2 分离系数为 74, H_2/CH_4 分离系数为 171, O_2/N_2 分离系数为 5.24, CO_2/CH_4 分离系数为 20; 而未经打磨的支撑体涂膜后 H_2/N_2 分离系数为 25.2, H_2/CH_4 的分离系数为 39.7, O_2/N_2 和 CO_2/CH_4 分离系数也分别仅为 4.5 和 7.3。未经打磨的支撑体表面凹凸不平, 涂膜后有部分涂膜液渗入支撑体内, 而经打磨的支撑体没有这种现象, 这可能是经过打磨后的支撑体涂膜后分离效果较好的原因。图 2 为打磨后的支撑体涂膜后的电镜图, 从图可以看出, 支撑体经涂膜后有效消除了大孔, 已不存在微米级孔, 膜表面光滑, 支撑体与分离层结合良好。

表 1 支撑体表面状况对碳膜性能的影响
Table 1 Effect of support surface on carbon membrane property

Treatment	Gas permeance ($\times 10^{-7}$ GPU) ¹⁾					Selectivity			
	H_2	CO_2	O_2	N_2	CH_4	α_{H_2/CH_4}	α_{H_2/N_2}	α_{O_2/N_2}	α_{CO_2/CH_4}
Ungrinding	131	24.1	23.4	5.2	3.3	39.7	25.2	4.5	7.3
Grinding	49.5	5.79	3.51	0.67	0.29	171	74	5.24	20

Note: 1) 1 GPU = $1 \text{ cm}^3/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg})$.

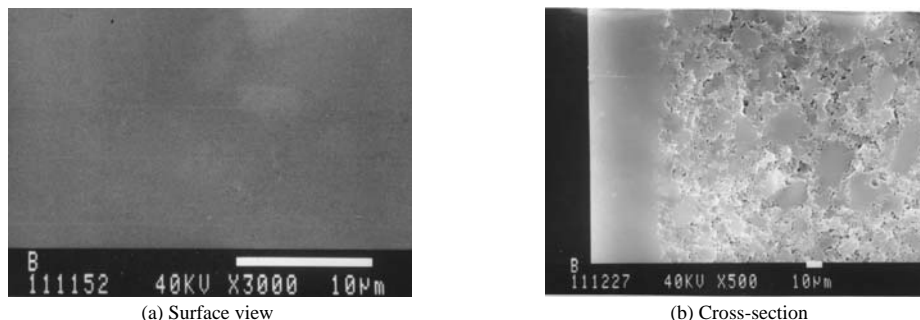


图 2 经打磨的支撑体涂膜后的电镜图

Fig.2 SEM photographs of carbon composite membrane formed by grinded support

3.2 浸渍时间的影响

气体分离碳膜的分离层厚度是影响碳膜性能的重要因素之一,而膜厚与浸渍时间密切相关.图3和4为浸渍时间对碳膜性能的影响,从图可以看出,随着浸渍时间的延长, H_2 、 O_2 、 CO_2 三种气体的渗透速率略有下降, N_2 、 CH_4 的渗透速率则增加,分离系数均下降.这可能是由于浸渍时间的延长导致分离膜膜层变厚,各种气

体渗透速率减小;但较厚的膜层在干燥、碳化过程中易形成大孔,导致气体,特别是动力学直径较大的气体分子,如 N_2 、 CH_4 的渗透速率上升,分离系数下降.因此较短的浸渍时间有助于提高碳膜的分离性能.图5为浸渍不同时间的碳膜的断面电镜图,从图可以看出,浸渍时间从10 s增加到4 min,分离层厚度从45 μm 左右增加到60 μm 左右.

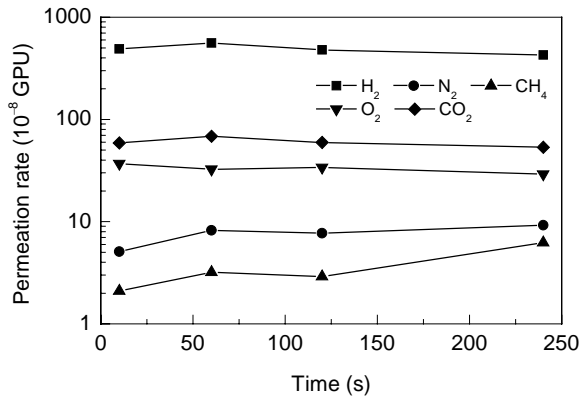


图3 浸渍时间对碳膜气体渗透速率的影响
Fig.3 Effect of soaking time on permeation rate of carbon membrane

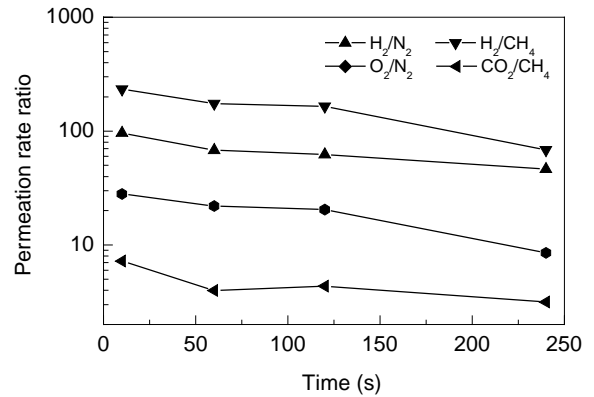
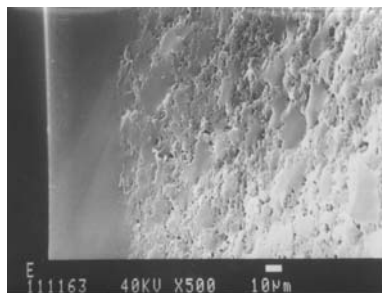
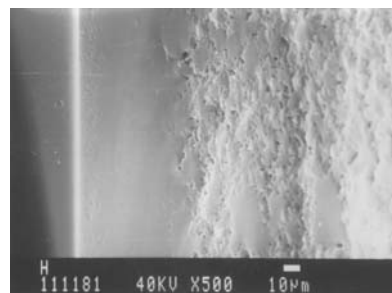


图4 浸渍时间对碳膜分离系数的影响
Fig.4 Effect of soaking time on permeation rate ratio of carbon membrane



(a) 10 s



(b) 4 min

图5 浸渍不同时间的碳膜的 SEM 断面电镜图

Fig.5 SEM photographs of carbon composite membrane soaked in different periods of time

3.3 气体渗透机理

气体透过多孔介质有5种方式,即粘性流、努森扩散、表面扩散、毛细凝聚和分子筛分.图6为碳膜两侧平均压力与气体渗透速率的关系,从图可以看出气体渗透速率与平均压力无关,因此可以判定气体透过碳膜时不存在粘性流.

在本实验中,相对分子量较小的气体,如 CH_4 ,在碳膜中的渗透速率小于相对分子量较大的气体,如 N_2 ,显然,在本实验中气体透过碳膜不是通过努森扩散方式.

当存在表面扩散时,吸附性较强的气体,如 CO_2 的渗透速率快于吸附性较弱的气体,如 H_2 ,显然此机理也不适用于所制备的碳膜.

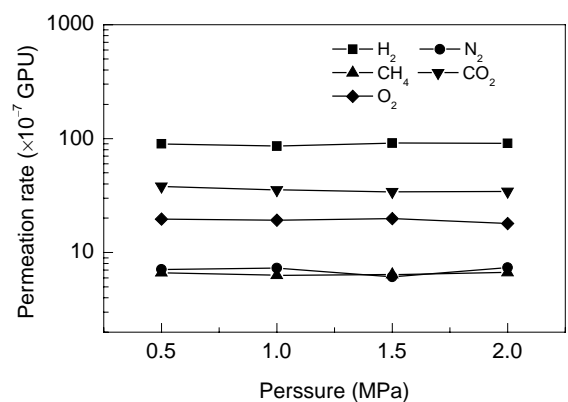


图6 碳膜气体渗透速率与平均压力的关系

Fig.6 Permeance as a function of pressure for carbon membrane

本实验中的几种气体在常温、常压下均不易凝聚,因此不存在毛细凝聚分离机理。

分子筛是根据气体分子的大小和形状筛分分子,气体渗透速率与气体分子的动力学直径成反比。图7为本实验所制碳膜的气体透过速率与其分子直径的关系,从图可以看出,随着气体分子动力学直径的增加,气体渗透速率下降,因此气体在碳膜中的分离机理主要为分子筛分。

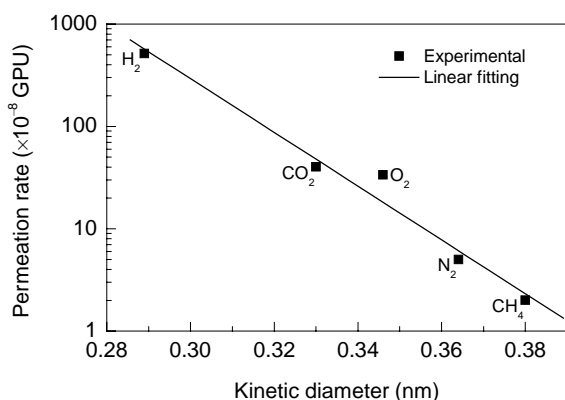


图7 气体渗透速率与其分子直径的关系

Fig.7 Gas permeation rate vs. molecular size

4 结论

在热塑性酚醛树脂基微滤原膜上直接涂覆含少量六次甲基四胺的热塑性酚醛树脂的乙醇溶液,干燥后一步碳化制备了分子筛碳膜,其对 H_2/N_2 , H_2/CH_4 有较好的分离效果。较小的支撑体孔径和光滑的支撑体表面是制备气体分离碳膜的基础。较短的浸渍时间形成的膜较

薄,有利于提高气体分离碳膜的性能,随着浸渍时间的增加,碳膜的分离性能变差。气体的渗透速率同其动力学直径成反比,说明碳膜分离气体主要通过分子筛分的方式。

参考文献:

- [1] Shiflett M B, Foley H C. Ultrasonic Deposition of High-selectivity Nanoporous Carbon Membranes [J]. *Science*, 1999, 285: 1902-1904.
- [2] Damle A S, Gangwal S K, Venkataraman V K. Carbon Membrane for Gas Separation: Developmental Studies [J]. *Gas Sep. Purif.*, 1994, 8(3): 137-147.
- [3] Ismail A F, David L I B. A Review on the Latest Development of Carbon Membranes for Gas Separation [J]. *J. Membr. Sci.*, 2001, 193: 1-18.
- [4] Saufi S M, Ismail A F. Fabrication of Carbon Membranes for Gas Separation—A Review [J]. *Carbon*, 2004, 42: 241-259.
- [5] Kita H, Maeda H, Tanaka K, et al. Carbon Molecular Sieve Membrane Prepared from Phenolic Resin [J]. *Chem. Lett.*, 1997, 26: 179-180.
- [6] 王树森, 曾美云. 分子筛碳膜的孔径分布和气体的临界尺寸 [J]. *北京工业大学学报*, 1995, 21(4): 56-62.
- [7] Centeno T A, Fuertes A B. Supported Carbon Molecular Sieve Membranes Based on a Phenolic Resin [J]. *J. Membr. Sci.*, 1999, 160: 201-211.
- [8] Kita H, Maeda H, Tanaka K, et al. Carbon Molecular Sieve Membrane Prepared from Phenolic Resin [J]. *Polym. Mater. Sci. Eng.*, 1997, 77: 323-324.
- [9] Zhou W L, Yoshino M, Kina H, et al. Preparation and Gas Permeation Properties of Carbon Molecular Sieve Membrane Based on Sulfonated Phenolic Resin [J]. *J. Membr. Sci.*, 2003, 217: 55-67.
- [10] Wang S S, Zeng M Y. Carbon Membrane for Gas Separation [J]. *Sep. Sci. Technol.*, 1996, 31(16): 2299-2306.
- [11] Wei W, Hu H Q, Qin G T, et al. Pore Structure Control of Phenol-Formaldehyde Based Carbon Microfiltration Membranes [J]. *Carbon*, 2004, 42(3): 679-681.

Preparation of Carbon Molecular Sieve Membrane

WEI Wei¹, HU Hao-quan², QIN Guo-tong³, YOU Long-bo²

(1. Department of Environmental Science, College of Arts and Science of Beijing Union University, Beijing 100083, China;

2. Open Lab. Comprehensive Utilization for Carbonaceous Resources, Dalian Univ. Technol., Dalian, Liaoning 116012, China;

3. Department of Environmental Engineering, School of Material Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100083, China)

Abstract: The carbon molecule sieve membrane was prepared with coating solution of novolac phenol formaldehyde (PF) resin containing hexamine on the outer of green support from the same material. The top layer and green support were carbonized at one time. In this way, the cracks and pinholes of top layer can be eliminated effectively. The ideal selectivity of H_2/CH_4 and H_2/N_2 were 171 and 74 respectively. The obtained carbon membrane has smooth surface without pinholes judged by a scanning electron microscope. The coating solution, properties of support and soaking time have obvious effects on the properties of membrane. Molecular sieving appears to contribute to the gas permeation.

Key words: carbon molecule sieve membrane; novolac phenol formaldehyde resin; carbonization; gas permeation