

金屬有機框架/碳分子篩膜對溫室氣體分離之研究

曾韋斌^{1*} 王麒維¹ 葉啟輝¹ 饒瑞擘¹ 姚志宏² 吳文傑

¹大葉大學環境工程學系

515006 彰化縣大村鄉學府路 168 號

²財團法人金屬工業研究發展中心

407273 台中市台中工業區三十七路 25 號

*tsengwb@mail.dyu.edu.tw

摘要

本文研究探討了溫室效應和全球暖化等環境問題，特別是氣體分離技術在解決溫室氣體排放問題中的潛力。薄膜分離技術是一種有效的氣體分離方法，其中碳膜作為無機薄膜材質之一，展現了優越的氣體分離性能。碳膜可分為分子篩選型和選擇性吸附型，分別適用於不同氣體分子的分離。此外研究表明，金屬有機骨架（MOFs）中的沸石咪唑骨架（ZIFs）也是潛在的多孔填料，對氣體分離等應用領域具有潛力。提出了將聚醯醯亞胺（PEI）、ZIFs 和碳分子篩膜（CMS）等材料結合，以提高薄膜性能的複合技術。對 ZIF-67-Membrane 進行不同堆積時間的實驗，並通過 PEI 修飾來改進其分離性能。經過修飾和碳化後的薄膜表現出增強的氣體吸附能力和選擇性。這些結果顯示，沉積 2 天的 ZIF-67/CMS-Membrane 氣體對氮氣具有良好的擴散選擇率， H_2/CH_4 、 N_2/CO_2 、 N_2/CO 、 N_2/CH_4 ，其值分別為 3.54、1.52、2.04、6.80，對氮氣具有一定的分離效果。使用 ZIF-67 作為無機表面修飾並配合後合成有利於形成薄、交聯良好且穩定的 ZIF-67-Membrane，具有潛在應用價值。

關鍵詞：薄膜分離技術，沸石咪唑骨架（ZIFs），碳分子篩膜（CMS），聚醯醯亞胺（PEI）

Investigation of Metal Organic Frame/Carbon Molecular Sieve Composite Membrane for Greenhouse Gas Separation

WEI-BIN TSENG^{1*}, CHI-WEI WANG¹, CHI-HUI YEH¹, JUI-YEH RAU¹, CHI-HONG YAO² and WEN-CHIEH WU²

¹ Department of Environmental Engineering, Da-Yeh University

No. 168, University Road, Dacun, Changhua 515006, Taiwan, R. O. C.

² Metal Industries Research & Development Centre

No. 25, Gongyequ 37th Road, Xitun Dist., Taichung 407273, Taiwan, R. O. C.

*tsengwb@mail.dyu.edu.tw

ABSTRACT

This study explores environmental issues such as greenhouse effects and global warming, focusing on the potential of gas separation technology in addressing greenhouse gas emissions. Membrane separation techniques have proven to be effective for gas separation, and among the

inorganic membrane materials, carbon membranes have demonstrated superior gas separation performance. Carbon membranes can be categorized into molecular sieve and selective adsorption types, each suitable for separating different gas molecules. Additionally, research indicates that zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs) within the metal-organic framework (MOFs) class hold promise as potential porous fillers for gas separation applications. A composite technique is proposed by combining materials such as polyetherimide (PEI), ZIFs, and carbon molecular sieve (CMS) to enhance the performance of membranes. The experimental investigation focuses on ZIF-67-Membrane with varying deposition times and subsequent PEI modification to improve its separation capabilities. The modified and carbonized membranes exhibit enhanced gas adsorption capacity and selectivity. The results show that the ZIF-67/CMS-Membrane with a deposition time of 2 days exhibits good diffusion selectivity for nitrogen gas, with H_2/CH_4 , N_2/CO_2 , N_2/CO , and N_2/CH_4 values of 3.54, 1.52, 2.04, and 6.80, respectively, indicating a certain level of nitrogen gas separation performance. Using ZIF-67 as an inorganic surface modifier and employing post-synthesis methods contribute to forming a thin, well-crosslinked, and stable ZIF-67-Membrane, suggesting its potential for practical gas separation applications.

Key Words: membrane separation technology, zeolite imidazole frameworks, carbon. molecular sieve membrane, polyetherimide

一、前言

近年來，溫室效應和全球暖化等環境問題受到關注，薄膜材料作為長期解決溫室氣體排放問題極具潛力。先前研究中，通過薄膜方法進行氣體分離取得了顯著進展，且薄膜分離技術在各個應用領域中受到廣泛關注，特別在石油化工、生物醫學和環境保護等領域得到了廣泛應用 [3]。薄膜分離技術是一種利用不同氣體通過薄膜速度差異而實現氣體分離的方法 [37]，氣體分離的無機薄膜材質涵蓋金屬、陶瓷（例如氧化鋁、氧化矽）、矽、沸石和碳膜等 [20]。碳膜為碳結構組成的材料，近幾年有重要的技術進展，碳膜可分為兩大類：分子篩選型碳膜和選擇性吸附型碳膜 [4]。分子篩選型碳膜的孔徑接近氣體分子的尺寸（ <4 埃米(Å)），因此能根據氣體的尺寸和形狀展現選擇性，有效地分離尺寸相近的氣體分子，例如 H_2/CO_2 、 H_2/CH_4 、 CO_2/N_2 、 CO_2/CH_4 、 O_2/N_2 等 [12]。而選擇性吸附型碳膜則能選擇性地吸附混合氣體中的某些成分於孔壁上，然後通過表面擴散在孔隙中傳輸 [26]。選擇性吸附碳膜的孔徑大小約在 $5-7$ Å 之間，能將非吸附性或弱吸附性氣體（如 H_2 、空氣、 N_2 ）從吸附性載體中分離出來（如碳氫、氟氮碳化物等） [26]。此外碳膜具有疏水性、耐熱性和耐腐蝕性等優點 [12]。因此，碳膜在氣體分離領域被視為擁有相當發展潛力的材料。先進國家紛紛積極投入碳膜的研發技術，以推動氣體分離技術的進步和應用。

碳分子篩膜（Carbon Molecular Sieve Membrane, CMS-Membrane）和聚二甲基矽氧烷（Polydimethylsiloxane: PDMS）膜是兩種廣泛應用於氣體分離的重要材料 [28, 31]。PDMS 材料擁有優異的拉伸性、柔韌性和穿透性，且製備過程簡單、成本低廉，因此成為理想的氣體分離膜材料，其透過性能優越，能夠有效分離不同氣體分子 [21]。此外通過調整 PDMS 膜的厚度和孔隙結構等因素，可以進一步優化其分離性能，以滿足不同應用場景的需求。而 CMS-Membrane 相對於傳統聚合物膜具有抗塑化性高、選擇性好、低於室溫的低滲透損失等優勢，因此在具有挑戰性的氣體分離方面顯示出吸引力，特別對於混合後燃燒 CO_2 捕獲技術具有潛在應用價值 [22]。研究還顯示 CMS-Membrane 在催化反應器、生物反應器、中空纖維膜反應器以及無機-有機複合膜等領域有著廣泛的應用 [23, 29]。而聚醚醯亞胺（Polyetherimide: PEI）作為 CMS-Membrane 的優良載體，其室溫及高溫下的力學性能、長期耐熱性、尺寸穩定性及化學穩定性等優勢，使其在分子篩膜製備和氣體滲透性能方面發揮著重要作用 [11]。總體而言，CMS-Membrane 是具有潛在應用價值的材料，對於氣體分離技術的發展和應用具有重要意義。

金屬有機骨架（Metal-Organic Frameworks, MOFs）是一種新型多孔材料，被視為優秀的多孔填料。其由有機連接劑與過渡金屬離子之間的協同配位組成，並與聚合物基體形

成良好的界面結合。其中，沸石咪唑骨架 (Zeolitic Imidazolate Frameworks, ZIFs) 是 MOFs 的一個亞類，展現出卓越的熱穩定性和化學穩定性，在氣體分離、催化、藥物傳遞、傳感和電子設備等領域具有潛在應用價值 [32]。以往的研究中，一些 MOFs，例如 ZIF-8、ZIF-71 和 MIL-53，已經應用於提高 PDMS 基質的生物醇回收率 [1, 43]，但這些粒子的缺點在於其分離性能會損害通量或分離因子。因此，為了降低這些影響因素，已開展了大量研究，旨在通過增加粒子的疏水性來增強這些滲透汽化膜的分離性能。然而，嘗試提高疏水性的結果在性能參數(通量和分離因子)方面並不滿意。

ZIFs 是 MOFs 的子類，具有多孔性質的奈米材料，其分子結構與天然沸石相似故稱之沸石咪唑骨架，特色為多以過渡元素為中心金屬、通常為四配位，並由過渡金屬離子(鋅/鈷)和咪唑鹽/咪唑鹽型連接體組成 [2, 7, 38]。ZIFs 主要可以分為兩種典型型態，分別為金屬鋅的 ZIF-8 [5]與含金屬鈷的 ZIF-67 [33]，此兩者在結構上相似，巨觀型態皆為菱形十二面體、微觀型態則皆屬方鈉石結構。由於其氣體吸附性能高、可獲得的內表面積大、化學和熱穩定性結構以及快速廉價的合成可獲得純相奈米材料，並且 ZIFs 奈米多孔結構的孔徑約為 3-5 Å，是理想的分子篩膜分離氣體分子動力學的直徑。此外 ZIFs 中的咪唑類作為連接劑具有較強的疏水性，提升 ZIFs 與聚合物之間的界面相容性。因此已被廣泛研究與應用於混和基質膜或 MOF 薄膜之氣體分離，包括沸石 [10]、聚合物微孔、共價有機框架 [45]、MOFs [47]、CMS-Membrane [22]等。研究報導藉由使用 ZIF-67 作為模板合成了空心 ZIF-8 奈米晶體，並將其分散在聚合物中，製備成混合基質膜，其研究結果，當加入材料後，氣體擴散阻力大大降低，CO₂ 滲透率提高了五倍，而 CO₂/CH₄ 選擇性保持不變 [14]。對於高滲透性聚合物，PIM-1/ZIF-67 混和基質膜進行了深入研究，結果表明 ZIF-67 在 PIM-1 中具有良好的粘附性和分散性，同時由於 ZIF-67 的孔隙較小，與 ZIF-8 相比對 CO₂ 的分子篩效果更為明顯，其 CO₂ 滲透率為 6700 Barrer，CO₂/N₂ 具有良好的選擇性，其值為 24 [40]。

此前的研究表明，CMS-Membrane 是另一種具有潛在優勢的材料 [34]，可應用於具有挑戰性的氣體分離。CMS-Membrane 具有優異的抗塑化性、高選擇性等特點 [27]，特別適合用於氣體分離領域。目前，國際上的研究機構和科學家已積極投入 CMS-Membrane 的開發技術[18]。複合技術的應用將 PEI、PDMS、ZIF 以及 CMS 結合起來，以

進一步提高薄膜的性能。ZIFs 以及 CMS-Membrane 等材料作為薄膜的主要組成部分，分別展現出優異的分離性能。通過不斷優化這些薄膜材料的製備方法和結構，將有望取得更大的突破，為氣體分離技術的發展提供更多可能性。本文的研究旨在探究不同堆積時間的 ZIF-67-Membrane 對氣體滲透性能的影響，並通過改質製備複合膜以提高薄膜的分離性能，進一步拓展氣體分離技術的應用範圍。這將對環境保護和能源節約等領域產生積極的影響。

本研究主要是針對金屬製程中砂芯鑄造澆灌所產生之廢氣，欲進行 ZIF-67 奈米結構的沉積實驗，以在多孔 α -Al₂O₃ 載體上獲得均勻且平坦的表面結構，可以通過自轉化策略誘導緻密且均質的 ZIF-67-Membrane 的形成。受 ZIF-8 修飾後 [8]，顯著增強對 CO₂ 吸附能力和選擇性的啟發，所製備的 ZIF-67 膜將進一步修飾，以實現氣體分離的效率增強。

二、實驗材料及研究方法

(一) 實驗藥品

聚苯胺 (Polyaniline, PANI) (Sigma-Aldrich)、二甲基甲醯胺 (N,N-Dimethyl formamide, DMF) (Sigma-Aldrich)、聚醚醯亞胺 (Polyetherimide, PEI) (Sigma-Aldrich)、N-甲基吡咯烷酮 (N-Methylpyrrolidinone, NMP) (Sigma-Aldrich)、六水合硝酸鈷 (Cobalt(II) nitrate hexahydrate, Co(NO₃)₂·6H₂O) (Sigma-Aldrich)、2-甲基咪唑 (2-methyl Imidazole, CH₃C₃H₂N₂H) (Sigma-Aldrich)、甲酸钠 (Sodium formate, HCOONa) (Sigma-Aldrich)、甲醇 (Methanol, CH₃OH) (Sigma-Aldrich)。

(二) 實驗儀器

恆溫磁力攪拌器、真空管式爐、恆溫水浴震盪器、旋轉塗覆機、掃描電子顯微鏡、X 射綫衍射儀。

(三) 實驗過程

1. α -Al₂O₃ support 預處理

實驗中氧化鋁板作為製備 CMS Membrane 的支撐層，於未鍛燒過的氧化鋁孔隙狀態是緻密型態，並不能作為 CMS Membrane 的滲透層，需先進行預處理，首先將氧化鋁片放在高溫爐中進行鍛燒，溫度設置為 1500 °C，停留 3 小時，待室溫後得到均勻孔徑氧化鋁板

2. α -Al₂O₃ support 修飾

稱取 1.3 g 聚苯胺 (PANI) 溶解於 30ml DMF 溶劑中並

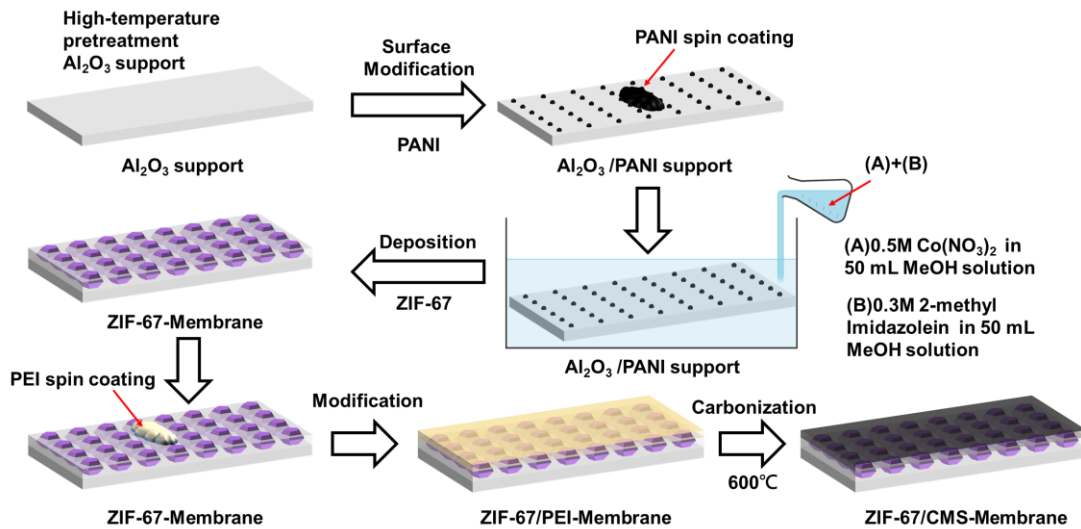


圖 1. ZIF-67/ CMS-Membrane 薄膜製備合成修飾示意圖

充分攪拌均勻，利用超音波震盪器使其形成過飽和的溶液為修飾前驅液，接著將高溫處理過 α - Al_2O_3 support 放置於旋轉塗覆機抽真空，轉速 2300 rpm，控制時間，吸取修飾前驅液的上層溶液均勻快速塗覆在 α - Al_2O_3 support 上。將修飾後的 α - Al_2O_3 support 放入 70°C 烘箱乾燥 10 分鐘，重複以上步驟三次。最後將修飾後的 α - Al_2O_3 support 放入乾燥箱保存 [45]。

3. ZIF-67-Membrane 製備

配置含有 $0.5\text{M Co}(\text{NO}_3)_2$ 於 50 mL 甲醇溶液中並充分攪拌使其完全溶解為薄膜前驅溶液 A。再配置含有 $0.3\text{M 2-methyl Imidazole}$ 於 50 mL 甲醇溶液中並充分攪拌使其完全溶解為薄膜前驅溶液 B 於燒杯中 [40]。將薄膜前驅溶液 A 與 B 中的溶液快速混合並劇烈攪拌一分鐘，最後加入 0.5 g 甲酸钠至混合溶液中，充分攪拌溶解。然後用量筒分別量取 50 mL 混合溶液倒入三角錐形瓶中密封，並放入超音波震盪器中，震盪 5 分鐘。接著將原來修飾的 α - Al_2O_3 support 用取一片放入三角錐形瓶中再密封。最後溫度維持 25°C 均勻搖晃兩天。兩天後，將膜取出，放入 60°C 烘箱中烘乾 1 小時，為 ZIF-67-Membrane。

4. ZIF-67/PEI-Membrane 製備：

將 1.7 mL 的 PEI 聚合物與 8.3 mL 的 N-甲基-2-吡咯烷酮溶液兩者混合，並以 60°C 攪拌 2 小時，為完全溶解成透明均勻的混合溶液。將製備好的 ZIF-67-Membrane 放入旋轉塗覆機抽真空，轉速 2300 rpm，控制時間，將混合溶液均勻塗覆在 ZIF-67-Membrane 上。最後將複合膜放入烘乾箱中

12 小時。

5. ZIF-67/ CMS-Membrane 製備：

將乾燥後 ZIF-67/PEI-Membrane 放入真空管式爐中，以 110°C ，停留 1 小時，使水分完全蒸發，接著升溫至 220°C ，鍛燒 2 小時，最後再升溫至 600°C ， 2 小時，使其完全碳化，待降至室溫，即為 ZIF-67/ CMS-Membrane，放入乾燥箱保存。以上薄膜製備過程由 ZIF-67/ CMS-Membrane 薄膜製備合成修飾示意圖，由圖 1 表示。一般來說，由聚合物前體形成緻密碳膜的過程包括解聚步驟，然後是開環聚合和石墨化 [9, 35]。碳膜的最終孔徑分佈取決於熱解過程中碳基質的重排。為了獲得 3 至 7 \AA 範圍內的臨界尺寸 [13]，碳化熱解方案以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的加熱速率從 30°C 啟動至 600°C ，並維持 2 小時以製造 CMS 膜。

6. 疏水性測試

疏水性測試將以水接觸角測試儀器用來分析薄膜材料的親疏水性能，實驗使用自動接觸角分析儀分析於不同堆積時間之 ZIF-67-Membrane、ZIF-67/ PEI-Membrane 以及 ZIF-67/ CMS-Membrane 的接觸角。首先將載物試片放在測試平臺上，接著把薄膜材料放置於載物試片上並調整平臺高度，使用針頭以微液滴的方式緩緩下降至試片表面，當液珠附著於表面時，立即將針頭上升至畫面範圍之外，進行液珠畫面擷取並記錄測試數據。

7. 氣體分離性能測試

在室內溫度為 25°C 的條件下，藉由氣體透過測試儀測試薄膜 (ZIF-67-Membrane、ZIF-67/ PEI-Membrane 以及

ZIF-67/ CMS-Membrane) 對單一氣體 (CO₂、CO、N₂、H₂ 和 CH₄) 的滲透率、擴散係數和溶解係數，其測試的壓力為 0.2 ± 0.01MPa。其氣體分離性能使用自行組裝裝置測試，將 21cm² 的圓形扁平緻密膜安裝在夾具中密封。每次試驗需將夾具抽真空並保持 25 °C。試驗時將測試氣體以 0.2MPa 的壓力通至滲透膜的前端，同時將滲透膜後端保持真空狀態。並記錄滲透膜後端壓力隨時間的變化至穩定狀態，壓力差維持 0.2±0.01MPa。試驗所用氣體為 H₂、CO、CO₂、N₂、CH₄。氣體的滲透率單位 Barrer(10⁻¹⁰ cm³ (STP) cm/(cm² s cm Hg))。根據公式(1)可以計算出氣體的分離係數。公式如下：

$$P = (dp/dt \times V \times T_0 \times L) / (P_0 \times T \times \Delta P \times A) \quad (1)$$

式中：P：氣體滲透率(barrer)；dP/dt：薄膜下游壓力隨時間的變化；Δp：薄膜兩端上游與下游的壓力差(cm-Hg)；L：薄膜厚度(cm)；A：薄膜面積(cm²)；V：滲透端體積(cm³)；T：操作溫度(K)

三、結果與討論

(一) ZIF-67-Membrane 重量與堆積時間的關係

進行不同時間下之沉積實驗，於 α-Al₂O₃ support 上製備鈷奈米層。通過改變反應時間，合成了具有的氫氧化碳酸鈷奈米結構。結果表明，反應 0.5 天後，具有 ZIF-67 的薄膜就形成，負載量為 1 mg (表 1)。隨著反應時間延長至 2 天，負載量為 3 mg，且第 3 天時有最高負載量為 4 mg，第四天時就開始明顯下降，然後可以明顯看出 3-5 天時 ZIF-67-Membrane 出現裂痕，這說明隨著時間的變化到達一定程度時候重量上限導致 ZIF-67-Membrane 出現裂痕。







再由圖 2 於不同沉積時間下之薄膜 SEM 表面沉積型態分析，從圖 2(a)~圖 2(c) ZIF-67-Membrane 表面奈米粒子晶格形態為典型的菱形十二面體，具有良好的分布，但也有觀察到部分奈米粒子的團聚，這可能導致顆粒與聚合物基體的相容性較差，進而降低選擇性；圖 2(c)奈米粒子團聚的數量增加；圖 2(d)表示表明 ZIF-67-Membrane 奈米粒子分布良好。可以觀察到圖 2(e)中顆粒隨著時間的增加出現團聚現象的區域變大，導致孔隙密集。由圖 2(a)~圖 2(f)所觀察到的，奈米粒子在基體上的具有良好分散效果，僅在部分小區域出現奈米粒子團聚現象。而在聚合物基體上加入奈米粒子產生的影響是於奈米粒子和聚合物的界面上產生的自由空間。孔

隙大小的增大將導致混合氣體時氣體的選擇性，導致選擇率減小。

(二) ZIF-67-Membrane 與合成後修飾

將 ZIF-67-Membrane 浸入含有 PEI 聚合物分子的修飾溶液中，得到 PEI 修飾的 ZIF-67/PEI-Membrane，再經由 5 小時的碳化過程獲得 ZIF-67/CMS-Membrane。圖 3(a)~圖 3(i) 提供不同修飾的原始的薄膜 ZIF-67-Membrane 和經 PEI 修飾的 ZIF-67/PEI-Membrane 與碳化後 ZIF-67/CMS-Membrane 的大範圍表面型態和橫截面的剖面 SEM 圖像表明，圖 3(a) 可以看出 ZIF-67-Membrane 表面不平整，在 SEM 下可以觀察到表面有較大的聚集現象與缺陷產生，薄膜厚度約為 3.92μm。則圖 3(b)和圖 3(c)圖中可以觀察到 ZIF-67-Membrane 的分散較均勻一致，但仍出現許多小孔，表示表面不够緻密且薄膜表面孔隙大小將會影響到氣

表 1. 於不同沉積時間下之負載量與薄膜表面型態

Deposition time	Membrane weight	Membrane surface
0.5 day	1.0 mg	
1 day	3.0 mg	
2 day	3.0 mg	
3 day	4.0 mg	
4 day	2.9 mg	
5 day	0.9 mg	

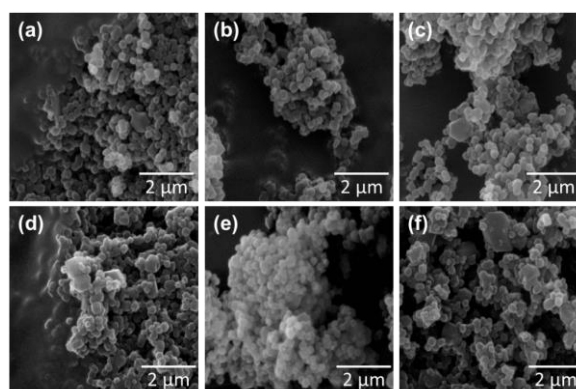


圖 2. 於不同沉積時間下之薄膜 SEM 表面沉積型態，(a) 0.5 天；(b) 1 天；(c) 2 天；(d) 3 天；(e) 4 天；(f) 5 天的沉積時間之薄膜 SEM 圖

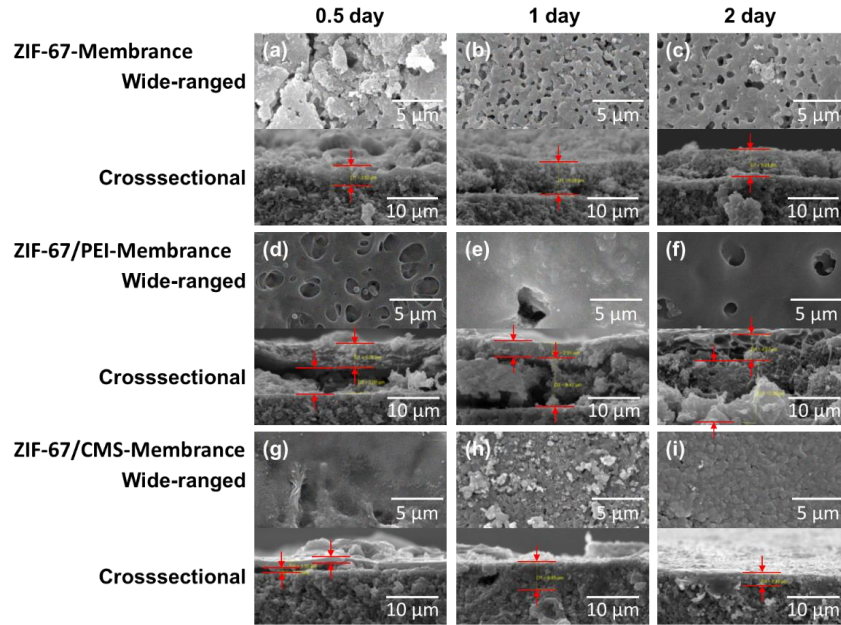


圖 3. ZIF 沉積 0.5 天、1 天、2 天後再分別經過 PEI 修飾與碳化之三種薄膜 (ZIF-67-Membrance、ZIF-67/PEI-Membrance、ZIF-67/CMS-Membrance) SEM 大範圍表面型態與剖面圖

體分離的性能。膜的厚度分別約為 $6.38\mu\text{m}$ 和 $5.24\mu\text{m}$ 。圖 3(d) 中可以觀察到 ZIF-67/PEI-Membrance 分布均勻，剖面圖可以觀察到部分的液體會流入到 ZIF-67 層中，薄膜厚度約為 $9.78\mu\text{m}$ 。圖 3(e) 與圖 3(f) 中可以發現隨時間的增加奈米粒子分布越均勻，表面孔隙緻密光滑，且孔洞中可以觀察部分晶體，此現象將使滲透率有所提升。其薄膜厚度分別約為 $12.38\mu\text{m}$ 和 $17.25\mu\text{m}$ 。圖 3(g) 中可以觀察到 ZIF-67/CMS-Membrance 表面光滑，但表面仍不平整，其薄膜厚度約為 $2.46\mu\text{m}$ 。由 SEM 可以觀察到圖 3(i) 比圖 3(h) 孔隙更緻密且經碳化處理之薄膜與支撐物緊密結合，沒有任何缺陷，黏附力強，這可以為後續在其製備高品質薄膜的證明，且合成碳化後的膜緻密且共生，沒有觀察到可見的裂紋、針孔或其他缺陷。其薄膜厚度分別約為 $9.05\mu\text{m}$ 和 $2.49\mu\text{m}$ 。

圖 4 顯示的接觸角越大表示疏水性是越好，其潤濕性愈弱。在 0.2 mm 薄膜的接觸角觀察到，於沉積時間 1 天時的接觸角為最大。有趣的是，隨著薄膜的修飾與碳化，接觸角越來越高，其 ZIF-67/CMS Membrane 為 81.2° 。總體而言，在相同的沉積時間下，較緻密的薄膜的接觸角高於孔洞較多薄膜的接觸角。PEI 可能更完全地塗覆在較大孔徑膜內的微纖維周圍，因為它們更容易接觸蒸氣反應物，使水滴更容易懸浮在微纖維之間的氣穴上方增加其疏水效果 [15, 42]。

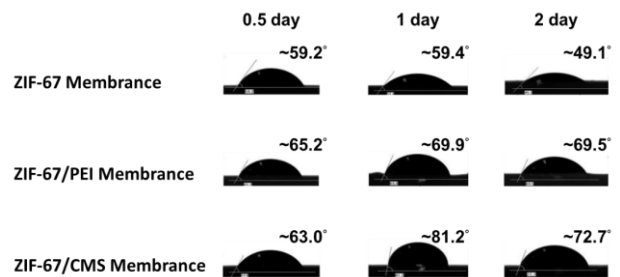


圖 4. 不同沉積時間下水滴在 0.2 mm 之三種薄膜 (ZIF-67-Membrance、ZIF-67/PEI-Membrance、ZIF-67/CMS-Membrance) 接觸角光學圖像。

且碳化後的表面具有許多微米與奈米尺度結構的凸出物，使水滴於薄膜表面上有比較小的接觸面積，使薄膜整體更具疏水性，但接觸角尚未達到 Wenzel 與 Cassie-Baxter 的狀態。因此，儘管碳表面通常是疏水性的，但表面含氧基團也充當水分子吸附位點。額外的水分子依次被吸收，通過氫鍵填充碳基質的孔隙度，並減少其他滲透物種可用的擴散途徑 [36]。

但由於不同沉積時間的薄膜表面數值跳動不一，有可能來自薄膜表面的不均勻與水滴落點位置，因薄膜氣穴所產生的差異，但還是能明顯觀察到經過 PEI 修飾與表面碳化使疏水效果能有效的提升。

根據圖 5 中測量的 XRD 圖，ZIF-67/CMS-Membrane 的 XRD 圖譜中的衍射峰和 α -Al₂O₃ 模擬的衍射峰相似分別為 (011)、(002)、(112)、(022)、(222)、(114)、(233)、(134) [41]，以及依據小圖中經 ZIF-67 沉積後碳化前的衍射峰，分別為(110)、(200)、(211)、(220)、(310)、(222)，顯示出 ZIF-67 的主要典型特徵峰以及一些次要峰，證實 ZIF-67 已成功負載到 α -Al₂O₃ 中，且合成的 ZIF-67 的尖銳且強的衍射峰均與模擬的一致，並且於圖 2(a)~圖 2(c)所示顯示出約 200 nm 的清晰菱形十二面體形狀顆粒，證明了其具有高結晶度的 ZIF-67 結構[16, 19, 24, 30]，但由於所製備的 ZIF-67 尺寸相對較小，其具體結構很難通過 SEM 表徵。此外圖 5 也顯示出碳化前觀察到的 ZIF-67 的大部分特徵峰在碳化後消失，表示在薄膜碳化後失去了 ZIF-67 獨特的多面體結構，在

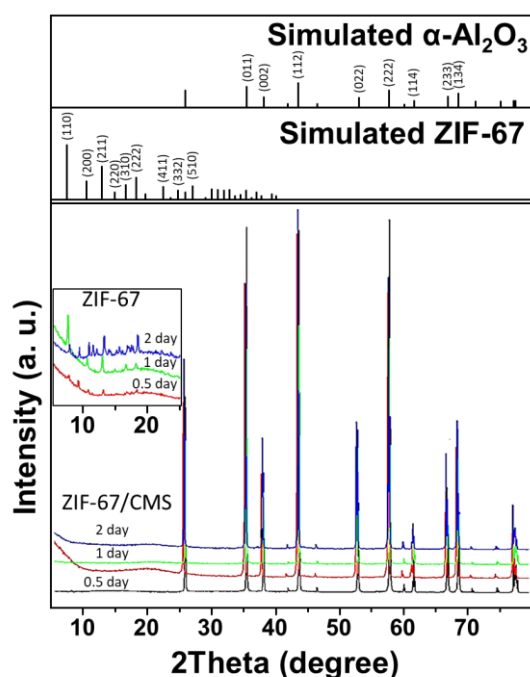


圖 5. α -Al₂O₃ support、與不同沉積時間之 ZIF-67/CMS-Membrane 的 XRD 圖 (黑線- α -Al₂O₃ support、紅線-ZIF 沉積 0.5 天的 ZIF-67/CMS-Membrane、綠線-ZIF 沉積 1 天的 ZIF-67/CMS-Membrane、藍線-ZIF 沉積 2 天的 ZIF-67/CMS-Membrane) (Simulated α -Al₂O₃ 與 Simulated ZIF-67, 為 XRD 模擬衍射峰) (小圖: 紅線-ZIF 沉積 0.5 天的 ZIF-67-Membrane、綠線-ZIF 沉積 1 天的 ZIF-67 -Membrane、藍線-ZIF 沉積 2 天的 ZIF-67 -Membrane)

15-22°範圍內呈現出寬峰，表明這種碳質膜是非晶相 [44]，之前已有報導 MOF 在碳化過程中的也有這種形態轉變 [6, 17, 39]。由於 ZIF 由金屬中心和有機配體組成，有機配體的分解和溶劑分子在高溫下的蒸發，發生從晶體結構到非晶相的轉變。將導致其晶格結構塌陷成緻密狀態，使碳化後 ZIF 的比表面積顯著下降 [25]。

(三) ZIF-67/CMS-Membrane 薄膜氣體分離性能比較

表 2 為不同堆積時間 ZIF-67/CMS-Membrane 的氣體分離性質。氣體滲透率由滲透物質的分子大小決定，由表可知，沉積 2 天的 ZIF-67/CMS-Membrane 滲透率，CH₄ 滲透率是五個氣體中最高，其值為 992.2 barrer，並且根據實驗得出它對於氫氣中分離 CO₂、CH₄ 的效果好於氮氣的分離。而由表可知，擴散係數和溶解係數。沉積 2 天的 ZIF-67/CMS-Membrane 對 H₂、N₂、CO、CO₂ 和 CH₄ 的溶解係數分別為：12083.8、11212.8、14079.1、10761.6、9794.7cm²s⁻¹，ZIF-67/CMS-Membrane 溶解係數會隨氣體的分子體積增加而減少。CO₂ 分子可以與一些鹼性基團相互作用，例如-NH₂[46]。經由胺修飾的 ZIF-67-Membrane 通過物理和化學吸附 CO₂ 的結合而表現出增強的吸收能力。

四、結論

本研究以金屬有機框架 ZIFs 系列中的 ZIF-67 為前驅物質製備 ZIF-67/CMS-Membrane，並利用 PEI 對 ZIF-67-Membrane 進行修飾。其研究結果表明，ZIF-67-Membrane 經由策略合成沉積 2 天的時間，薄膜厚度為 6.38 μ m，再藉由 PEI 修飾薄膜表面，使表面產生-NH₂官能基，可以通過物理和化學吸附 CO₂ 的結合而表現出增強的吸收能力，其薄膜厚度增加至 17.25 μ m，最後將 ZIF-67/PEI-Membrane 進行碳化，碳化後的薄膜緻密且共生，沒有觀察到可見的裂紋、針孔或其他缺陷。當沉積 1 天與沉積 2 天的薄膜碳化層厚度分別為 4.52 μ m 和 2.49 μ m，且碳化後的表面具有更多的 OH 官能基，使薄膜整體更具疏水性，接觸角分別為 81.2° 和 72.7°，碳表面通常為疏水性，但由於表面含氧基團可做為水分子吸附位點。使水分子部分被吸收，並通過氫鍵填充碳分子篩，減少氣體的擴散效果。ZIF-67/CMS-Membrane 令人滿意的滲透率，當沉積 0.5 天理想分離因子，H₂ 超過 CO₂ 與 CH₄，沉積 2 天的 ZIF-67/CMS-Membrane 氣體對氮氣具有良好的擴散選擇率，H₂/CH₄、N₂/CO₂、N₂/CO、N₂/CH₄，其值分別為 3.54、1.52、2.04、6.80，對氮氣具有

表 2. 不同堆積時間 ZIF-67/CMS-Membrane 氣體分離性質

Permeance (barrer)	H ₂	N ₂	CO	CO ₂	CH ₄	-
0.5day	715.2	365.5	413.6	704.5	710.8	-
1day	735.3	156.8	611.4	131.1	133.0	-
2day	433.5	772.4	475.4	487.7	992.2	-
Selectivity	H ₂ /N ₂	H ₂ /CO	H ₂ /CH ₄	N ₂ /CO ₂	N ₂ /CO	N ₂ /CH ₄
0.5day	1.95	1.72	1.00	0.51	0.88	0.51
1day	4.68	1.20	5.52	1.19	0.25	1.17
2day	0.56	0.91	0.43	1.58	1.62	0.77
Diffusion coefficient ($\times 10^{-13}$ cm ² s ⁻¹)	H ₂	N ₂	CO	CO ₂	CH ₄	-
0.5day	420.2	323.2	420.2	600.3	112	-
1day	162.5	126.3	947.9	151.6	126.3	-
2day	358.8	688.9	337.6	453.2	101.3	-
Diffusion selectivity	H ₂ /N ₂	H ₂ /CO	H ₂ /CH ₄	N ₂ /CO ₂	N ₂ /CO	N ₂ /CH ₄
0.5day	1.30	1	3.75	0.53	0.76	2.88
1day	1.28	0.17	1.28	0.83	0.13	1
2day	0.52	1.06	3.54	1.52	2.04	6.80
Solubility coefficient (cm ³ (STP) cm ⁻³ cmHg ⁻¹)	H ₂	N ₂	CO	CO ₂	CH ₄	-
0.5 day	1701.9	11308.3	9843.9	11735.3	6342.8	-
1 day	452.4	1241.1	644.9	864.9	1052.7	-
2 day	12083.8	11212.8	14079.1	10761.6	9794.7	-
Solubility selectivity	H ₂ /N ₂	H ₂ /CO	H ₂ /CH ₄	N ₂ /CO ₂	N ₂ /CO	N ₂ /CH ₄
0.5 day	0.15	0.17	0.26	0.96	1.14	1.78
1 day	0.36	0.70	0.42	1.43	1.92	1.17
2 day	1.07	0.85	1.23	1.04	0.79	1.14

一定的分離效果。結果表明，使用 ZIF-67 作為無機表面修飾方法並配合後合成有利於形成薄、交聯良好且穩定的 ZIF-67-Membrane，這將是實際分離應用中潛在有前途的候選者。總的來說，本研究展示了不同材料結合的複合技術對氣體分離領域的重要意義。通過不斷優化薄膜製備方法和結構，將有望為氣體分離技術的發展提供更多可能性，對環境保護和能源節約等領域產生積極的影響。

參考文獻

- Bai, Y., L. Dong, C. Zhang, J. Gu, Y. Sun, L. Zhang and H. Chen (2013) ZIF-8 filled polydimethylsiloxane membranes for pervaporative separation of n-butanol from aqueous solution. *Separation Science and Technology*, 48(17), 2531-2539.
- Banerjee, R., A. Phan, B. Wang, C. Knobler, H. Furukawa, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi (2008) High-throughput synthesis of zeolitic imidazolate frameworks and application to CO₂ capture. *Science*, 319, 939-943.
- Bogdanov, B., D. Georgiev, K. Angelova and K. Yaneva (2009) Natural zeolites: clinoptilolite. *Review, Natural&Mathematical science*, 4, 6-11.
- Centeno, T. A. and A. B. Fuentres (1999) Supported carbon molecular sieve membranes based on a phenolic resin. *Journal of membrane science*, 160(2), 201-211.
- Cravillon, J., S. Münzer, S. J. Lohmeier, A. Feldhoff, K. Huber and M. Wiebcke (2009) Rapid room-temperature synthesis and characterization of nanocrystals of a prototypical zeolitic imidazolate framework. *Chemistry of Materials*, 21(8), 1410-1412.
- Fonseca, J., T. Gong, L. Jiao and H. L. Jiang (2021) Metal-organic frameworks (MOFs) beyond crystallinity: amorphous MOFs, MOF liquids and MOF glasses. *Journal of Materials Chemistry A*, 9, 10562-10611.
- Hayashi, H., A. P. Côté, H. Furukawa, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi (2007) Zeolite A imidazolate frameworks. *Nature materials*, 6(7), 501-506.
- Hu, C., Y. C. Huang, A. L. Chang and M. Nomura (2019) Amine functionalized ZIF-8 as a visible-light-driven photocatalyst for Cr (VI) reduction. *Journal of colloid and interface science*, 553, 372-381.
- Itta, A. K. and H. H. Tseng (2011) Hydrogen separation performance of CMS membranes derived from the imide-functional group of two similar types of precursors. *international journal of hydrogen energy*, 36(14), 8645-8657.
- Jeon, M. Y., D. Kim, P. Kumar, P. S. Lee, N. Rangnekar, P. Bai, M. Shete, B. Elyassi, H. S. Lee and K. Narasimharao (2017) Ultra-selective high-flux membranes from directly synthesized zeolite nanosheets. *Nature*, 543(7647),

- 690-694.
11. Khan, M. Y., A. Khan, J. K. Adewole, M. Naim, S. I. Basha and M. A. Aziz (2020) Biomass derived carboxylated carbon nanosheets blended polyetherimide membranes for enhanced CO₂/CH₄ separation. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 75, 103156.
 12. Kim, Y. K., H. B. Park and Y. M. Lee (2005) Preparation and characterization of carbon molecular sieve membranes derived from BTDA–ODA polyimide and their gas separation properties. *Journal of membrane science*, 255(1-2), 265-273.
 13. Lagorsse, S., F. Magalhães and A. Mendes (2008) Aging study of carbon molecular sieve membranes. *Journal of Membrane Science*, 310(1-2), 494-502.
 14. Lee, J. H., H. T. Kwon, S. Bae, J. Kim and J. H. Kim (2018) Mixed-matrix membranes containing nanocage-like hollow ZIF-8 polyhedral nanocrystals in graft copolymers for carbon dioxide/methane separation. *Separation and Purification Technology*, 207, 427-434.
 15. Li, J., S. Guo, Z. Xu, J. Li, Z. Pan, Z. Du and F. Cheng (2019) Preparation of omniphobic PVDF membranes with silica nanoparticles for treating coking wastewater using direct contact membrane distillation: Electrostatic adsorption vs. chemical bonding. *Journal of membrane science*, 574, 349-357.
 16. Li, R., R. Che, Q. Liu, S. Su, Z. Li, H. Zhang, J. Liu, L. Liu and J. Wang (2017) Hierarchically structured layered-double-hydroxides derived by ZIF-67 for uranium recovery from simulated seawater. *Journal of hazardous materials*, 338, 167-176.
 17. Li, Y., Y. Fu, W. Liu, Y. Song and L. Wang (2019) Hollow Co-Co₃O₄@ CNTs derived from ZIF-67 for lithium ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, 784, 439-446.
 18. Liu, S., Z. Kang, L. Fan, X. Li, B. Zhang, Y. Feng, H. Liu, W. Fan, R. Wang and D. Sun (2023) Carbon molecular sieve membranes derived from hydrogen-bonded organic frameworks for CO₂/CH₄ separation. *Journal of Membrane Science*, 678, 121674.
 19. Liu, X. Y., M. Huang, H. L. Ma, Z. Q. Zhang, J. M. Gao, Y. L. Zhu, X. J. Han and X. Y. Guo (2010) Preparation of a carbon-based solid acid catalyst by sulfonating activated carbon in a chemical reduction process. *Molecules*, 15(10), 7188-7196.
 20. Meng, J., X. Liu, C. Niu, Q. Pang, J. Li, F. Liu, Z. Liu and L. Mai (2020) Advances in metal–organic framework coatings: versatile synthesis and broad applications. *Chemical Society Reviews*, 49, 3142-3186.
 21. Nakagawa, T., T. Nishimura and A. Higuchi (2002) Morphology and gas permeability in copolyimides containing polydimethylsiloxane block. *Journal of Membrane Science*, 206(1-2), 149-163.
 22. Ogieglo, W., T. Puspasari, M. K. Hota, N. Wehbe, H. N. Alshareef and I. Pinnau (2020) Nanohybrid thin-film composite carbon molecular sieve membranes. *Materials Today Nano*, 9, 100065.
 23. Pan, Z., C. Song, L. Li, H. Wang, Y. Pan, C. Wang, J. Li, T. Wang and X. Feng (2019) Membrane technology coupled with electrochemical advanced oxidation processes for organic wastewater treatment: Recent advances and future prospects. *Chemical Engineering Journal*, 376, 120909.
 24. Phuoc, N. M., E. Jung, N. A. T. Tran, Y. W. Lee, C. Y. Yoo, B.-G. Kang and Y. Cho (2020) Enhanced desalination performance of capacitive deionization using nanoporous carbon derived from ZIF-67 metal organic frameworks and CNTs. *Nanomaterials*, 10(11), 2091.
 25. Phuoc, N. M., N. A. T. Tran, T. M. Khoi, H. B. Jung, W. Ahn, E. Jung, C. Y. Yoo, H. S. Kang and Y. Cho (2021) ZIF-67 metal-organic frameworks and CNTs-derived nanoporous carbon structures as novel electrodes for flow-electrode capacitive deionization. *Separation and Purification Technology*, 277, 119466.
 26. Pickel, T. (2019) Synthesis of bulky 1, 4, 7-triazacylcononanes, including asymmetric derivatives; esterification by aryl-diselenide catalyzed redox condensation; 1-amino-3, 4-difluorocyclopentane-1-carboxylic acids as pet imaging agents, Emory University.
 27. Qiu, W., K. Zhang, F.S. Li, K. Zhang and W.J. Koros (2014) Gas separation performance of carbon molecular sieve membranes based on 6FDA-mPDA/DABA (3: 2) polyimide. *ChemSusChem*, 7(4), 1186-1194.
 28. Shin, J.H., H.J. Yu, H. An, A.S. Lee, S.S. Hwang, S.Y. Lee and J.S. Lee (2019) Rigid double-stranded siloxane-induced high-flux carbon molecular sieve hollow fiber membranes for CO₂/CH₄ separation. *Journal of Membrane Science*, 570, 504-512.
 29. Sirkar, K. K., P. V. Shanbhag and A. S. Kovvali (1999) Membrane in a reactor: a functional perspective. *Industrial*

- & engineering chemistry research, 38(10), 3715-3737.
30. Soleimani, H., M. K. Baig, N. Yahya, L. Khodapanah, M. Sabet, B. M. Demiral and M. Burda (2018) Impact of carbon nanotubes based nanofluid on oil recovery efficiency using core flooding. *Results in Physics*, 9, 39-48.
 31. Soleimani, R. and A. H. Saeedi Dehaghani (2023) A theoretical probe into the separation of CO₂/CH₄/N₂ mixtures with polysulfone/polydimethylsiloxane-nano zinc oxide MMM. *Scientific Reports*, 13, 9543.
 32. Tew, G. N., R. W. Scott, M. L. Klein and W. F. DeGrado (2010) De novo design of antimicrobial polymers, foldamers, and small molecules: from discovery to practical applications. *Accounts of chemical research*, 43(1), 30-39.
 33. Tian, Y. Q., C. X. Cai, Y. Ji, X. Z. You, S. M. Peng and G. H. Lee (2002) [Co₅ (im)₁₀·2 MB]_n: A metal-organic open-framework with zeolite-like topology. *Angewandte Chemie*, 114(8), 1442-1444.
 34. Tin, P. S., T. S. Chung, Y. Liu and R. Wang (2004) Separation of CO₂/CH₄ through carbon molecular sieve membranes derived from P84 polyimide. *Carbon*, 42(15), 3123-3131.
 35. Tseng, H. H. and A. K. Itta (2012) Modification of carbon molecular sieve membrane structure by self-assisted deposition carbon segment for gas separation. *Journal of membrane science*, 389, 223-233.
 36. Tseng, H. H., G. L. Zhuang, M. D. Lin, S. H. Chang and M. Y. Wey (2015) The influence of matrix structure and thermal annealing-hydrophobic layer on the performance and durability of carbon molecular sieving membrane during physical aging. *Journal of Membrane Science*, 495, 294-304.
 37. Valappil, R. S. K., N. Ghasem and M. Al-Marzouqi (2021) Current and future trends in polymer membrane-based gas separation technology: A comprehensive review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 98, 103-129.
 38. Wang, B., A. P. Côté, H. Furukawa, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi (2008) Colossal cages in zeolitic imidazolate frameworks as selective carbon dioxide reservoirs. *Nature*, 453, 207-211.
 39. Wang, Y., M. Qiao and X. Mamat (2021) Nitrogen-doped macro-meso-micro hierarchical ordered porous carbon derived from ZIF-8 for boosting supercapacitor performance. *Applied Surface Science*, 540(par1), 148352.
 40. Wu, X., W. Liu, H. Wu, X. Zong, L. Yang, Y. Wu, Y. Ren, C. Shi, S. Wang and Z. Jiang (2018) Nanoporous ZIF-67 embedded polymers of intrinsic microporosity membranes with enhanced gas separation performance. *Journal of Membrane Science*, 548, 309-318.
 41. Xue, F., X. Zhang, Y. Niu, C. Yi, S. Ju and W. Xing (2020) Preparation and evaluation of α -Al₂O₃ supported lithium ion sieve membranes for Li⁺ extraction. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 28(9), 2312-2318.
 42. Yang, C., X. M. Li, J. Gilron, D. f. Kong, Y. Yin, Y. Oren, C. Linder and T. He (2014) CF₄ plasma-modified superhydrophobic PVDF membranes for direct contact membrane distillation. *Journal of Membrane Science*, 456, 155-161.
 43. Yin, H., A. Khosravi, L. O'Connor, A. Q. Tagaban, L. Wilson, B. Houck, Q. Liu and M. L. Lind (2017) Effect of ZIF-71 particle size on free-standing ZIF-71/PDMS composite membrane performances for ethanol and 1-butanol removal from water through pervaporation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56(32), 9167-9176.
 44. Yin, L., D. Li, H. Guo, S. Wang, T. Zhang, Y. Liu, F. Gai and X. Zhao (2022) High-performance carbonized ZIF-8-doped hybrid carbon molecular sieve membrane for CO₂/N₂ separation. *Journal of Membrane Science*, 655(6), 120610.
 45. Zeng, Y., R. Zou and Y. Zhao (2016) Covalent organic frameworks for CO₂ capture. *Advanced Materials*, 28(15), 2855-2873.
 46. Zhang, Z., S. Xian, Q. Xia, H. Wang, Z. Li and J. Li (2013) Enhancement of CO₂ adsorption and CO₂/N₂ selectivity on ZIF-8 via postsynthetic modification. *AIChE Journal*, 59(6), 2195-2206.
 47. Zhou, Z., C. Wu and B. Zhang (2020) ZIF-67 membranes synthesized on α -Al₂O₃-plate-supported cobalt nanosheets with amine modification for enhanced H₂/CO₂ permselectivity. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 59, 3182-3188.

收件：112.07.24 修正：112.08.02 接受：112.09.07