

多孔性奈米碳纖維對二氧化碳的吸附效能研究

Adsorption of Carbon Dioxide on Porous Carbon Nanofibers

江右君¹、李岳融²、王挺翰³、楊家驊⁴、洪正倫⁵

Yu-Chun Chiang, Yueh-Jung Lee, Ting-Han Wang, Chia-Hua Yang and

Cheng-Lun Hung

元智大學機械工程學系

Department of Mechanical Engineering, Yuan Ze University, Taoyuan, Taiwan

摘要

本研究將 Polyacrylonitrile (PAN)和 poly (methyl methacrylate) (PMMA)混合，利用靜電紡絲技術開發多孔性奈米碳纖維，所添加的 PMMA 在高溫碳化後會熱解揮發，可作為造孔劑。經由靜電紡絲、穩定化、碳化和活化等階段，以合成多孔活化奈米碳纖維，探討其材料特性，並評估對 CO₂ 的吸附效能。研究發現，所合成的奈米碳纖維平均直徑介於 420~730 nm，纖維表面和斷面均可清楚觀察到孔洞結構。氮氣等溫吸附-脫附曲線中具有明顯的 hysteresis loop，型態與 PAN 和 PMMA 比值有關。將 PMMA 摻雜至 PAN 漿料中，不僅可產生中孔隙範圍之孔洞，還有助於超微孔的生成。當 PMMA 含量高時，因 PMMA 的熱解揮發，使碳化和活化過程纖維內部暴露的面積增加，可能間接導致 N 原子的額外損失。在 0 oC、101.3 kPa 下，樣本對 CO₂ 的平衡吸附量可達 4.14 mmole/g；與 SSA、Smi、Vt、Vmi、和 pyridonic N 有關。但在 0 oC、15 kPa 下，三樣本對 CO₂ 的平衡吸附量則與 median pore width 和 Smi/SSA 有較大的關連性。為了可同時滿足 Langmuir-type 和 Freundlich-type 的行為，本研究採用 Sips 方程式(即 Langmuir-Freundlich 方程式)針對吸附數據加以擬合，三參數的 Sips 方程式可用以描述 CO₂ 等溫吸附數據，所涉及之參數也能反應出吸附效能。

關鍵字：奈米碳纖維、靜電紡絲、多孔性、二氧化碳、吸附

Abstract

The objective of this study was to investigate the properties and the CO₂ adsorption performance of porous carbon nanofibers prepared by electrospinning, stabilization, carbonization, and activation processes using the mixture of polyacrylonitrile (PAN)

¹ 元智大學機械工程學系，副教授

E-mail:ycchiang@saturn.yzu.edu.tw

² 元智大學機械工程學系，學生

³ 元智大學機械工程學系，學生

⁴ 元智大學機械工程學系，學生

⁵ 元智大學機械工程學系，學生

and poly (methyl methacrylate) (PMMA), where PAN was used as the carbon precursor and PMMA was the pore generator. Results showed that the average fiber diameters ranged from 420 to 730 nm, and the pore features could be observed on the surface and the cross-sections. The hysteresis loop existed in the N₂ adsorption-desorption isotherm and its loop pattern was related to the ratio of PMMA to PAN. It believed that the introduction of PMMA into the PAN electrospun ink not only generated mesopores but also promoted the development of ultramicropores. The decomposition of PMMA would make much more interior surface areas of carbon nanofibers to expose during the carbonization and the activation processes, which could lead to the loss of nitrogen atoms. The CO₂ adsorption capacity achieved 4.14 mmole/g at 0 °C and 101.3 kPa, which was highly related to the value of SSA, S_{mi}, V_t, V_{mi} and pyridonic N. But the CO₂ adsorption capacity at 0 °C and 15 kPa was associated with the median pore width and the ratio of S_{mi}/SSA. The Sips model fitted the CO₂ adsorption data well, and the results showed that the parameters in the Sips equation were responsible for the CO₂ adsorption performance.

Keywords: Carbon nanofibers, electrospinning, porosity, carbon dioxide, adsorption

一、前言

由高分子合成奈米纖維的方法，包括抽絲(drawing)、模板合成、相分離、自組裝和靜電紡絲(Electrospinning)等。抽絲類似乾式紡絲，可合成非常長的單根奈米纖維，但只適合兼具黏著性與伸縮性的材料。模板合成是利用奈米多孔薄膜作為模板，以形成細纖狀或管狀的奈米纖維，但此方法無法製造連續的奈米纖維。相分層包含溶解、膠凝、不同的溶劑萃取、冷凍、乾燥等，將固體的高分子轉變為奈米多孔性的發泡物質，過程極費時。自組裝是由個別的、已合成好的單元，自行組合成所需要形態和功能。此方法在合成連續的高分子奈米纖維時，亦相當費時。而靜電紡絲是一個在外部電場作用下，可產生連續高分子纖維的過程。若要適用多種高分子、合成單根、連續、次微米至奈米直徑的纖維(通稱為奈米纖維)，或直接合成奈米纖維不織布，靜電紡絲似乎是唯一的可行量產技術，具有低成本、方法簡單、環境有利等優點。(Huang et al., 2003; Nasouri et al., 2012)相較於傳統活性碳纖維和顆粒狀活性碳的深長孔隙構造，超細碳纖維的淺孔可縮短氣體擴散距離，減輕氣體傳送的阻力，改善孔隙的利用率和吸附效能，特別是在低壓階段。

Polyacrylonitrile (PAN)是最廣泛被使用的超細電紡纖維前驅物，對於 PAN 纖維，若要具備高比表面積和孔隙率，活化是必要的程序。Song et al. (2009)將 PAN

溶解在 N,N-dimethylformamide (DMF) 中，使 PAN 含量為 10 wt. %。利用電紡技術合成碳纖維，並經過穩定化、碳化和 KOH 活化處理。研究發現，KOH/fiber 重量比和 KOH 活化溫度是影響碳纖維之比表面積的重要參數。一般而言，在活化階段牽涉到兩種機制，分別為孔形成機制和擴孔機制。孔形成機制是由活化劑與碳纖維的反應所造成，而擴孔機制則是在內部之活化劑的作用所致。Song et al. (2009) 發現，KOH/fiber = 50 wt. % 時孔隙發展主要在微孔範圍；但在 50-70 wt. % 時，微孔則逐漸出現擴孔現象。

若要提高 PAN 碳纖維的孔隙率，除了利用上述的碳化和活化技術，亦可利用下列製造機制(Sabetzadeh et al., 2019)：(1)選擇性溶解機制、(2)選擇性熱解複合物、(3)相分離、(4) breath figure。Sabetzadeh et al. (2019) 在電紡漿料中添加水，利用相分離機制產生孔隙。將 poly(methyl methacrylate) (PMMA) 加入 PAN 漿料中，亦為常見的技術之一(Zhang et al., 2019)。以 PAN 作為碳的前驅物，PMMA 則作為孔的產生者。在 PAN 的高溫碳化過程，可直接移除 PMMA，產生多孔性奈米碳纖維，不需再使用其他化學處理。因此摻雜 PMMA 在 PAN 中，是製造多孔奈米碳纖維的一種簡單且快速的方法(Ji et al., 2011)。Li et al. (2018) 將不互溶的 PAN 和 PMMA 以 9:1、7:3、5:5 的重量比例摻混，溶解至 N,N-dimethylformamide (DMF) 中，使高分子總濃度為 8 wt. %。經過 12 h 攪拌、在空氣中以 250 °C 穩定化 2.5 h (5 °C/min)、在氮氣中以 800 °C 碳化 2 h (2 °C/min)，產生多孔碳纖維。研究發現，以 PAN: PMMA = 7: 3 的樣本具有最大的比表面積(385 m²/g)和總孔體積(0.153 cm³/g)，電導率則以 PAN: PMMA = 5: 5 的樣本最大(0.497 S/cm) ~ PAN: PMMA = 7: 3 的樣本(0.491 S/cm)。He et al. (2018) 也發現，PAN: PMMA = 7: 3 的樣本具有最佳的比電容(140.8 F/g)。與實心的中空碳纖維比較，在多孔中空 PAN 碳纖維之孔隙率約 19 % 時，機械模數和強度約減少 13.9 和 35.5 % (Chen et al., 2018)。

由於大氣中 CO₂ 濃度的增加，已對全球暖化、氣候變遷等造成嚴重的衝擊。因此，減緩 CO₂ 排放已成為全球最重要的環境議題之一。一般認為，化石燃料的使用是主要的人為 CO₂ 排放源；特別是燃煤發電廠所排放的煙道氣。為了減少大氣 CO₂ 排放，碳捕獲與封存(Carbon Capture and Storage, CCS)技術已逐漸受到重視，被視為是控制大氣 CO₂ 排放的可行方法。(Lee and Park, 2015; Rubin et al., 2012)。目前技術可行的 CO₂ 捕集方法，包含吸收、吸附、冷凝、薄膜、微生物/藻類系統等(Rubin et al., 2012)。一般而言，胺類水溶液通常用於高濃度 CO₂ 之工業廢氣的分離，而固態多孔性吸附劑則適合作為低濃度 CO₂ 之處理。多孔性固體材料的開發，具有相當多的優點。例如，可由含水氣、低 CO₂ 濃度的廢氣中選擇

性捕集 CO₂ 等。許多不同的 CO₂ 吸附劑已被廣泛的開發，包含多孔性碳材(Lu et al., 2008)、金屬有機框架(Metal organic framework, MOF)結構材料(An et al., 2010)、Zeolite molecular sieves (Konduru et al., 2007)、Lithium zirconate (Li₂ZrO₃) (Fauth et al., 2004)、矽基中孔性材料(如：SBA-15) (Chang et al., 2003)和其他金屬氧化物材料等。

Bai et al. (2011)利用電紡技術合成 PAN 碳纖維，發現氧氟化處理可增加表面氧含量，但比表面積和孔體積反而稍降。儘管如此，氧氟化處理之樣本對 CO₂ 的吸附效能可提升 16%，達到 162 mg/g @ 273 K、1 atm；可能是表面含氧官能基與 CO₂ 分子間的非離子交互作用(semi-ionic interaction)所致。Nan et al. (2015)利用靜電紡絲技術，以 resole-type 酚樹脂(phenolic resin)為前驅物，合成奈米碳纖維；纖維的平均直徑約 820 nm (碳化後)、比表面積約 650 m²/g；其對 CO₂ 的吸附效能在 25 °C 可達 2.92 mmole/g (at 1 bar)和 0.44 mmole/g (at 0.04 bar)。而 PAN 電紡纖維經蒸氣活化後，平均直徑約 195 nm、比表面積可達約 691 m²/g。與蒸氣活化後之 PAN 纖維相較，碳化後之酚樹脂纖維的石墨化程度和結晶性較佳、表面的氧含量也較低。碳化後之酚樹脂纖維的微孔體積約占總孔體積的 90 %且孔隙大小分佈非常窄，推測可能因合成過程僅有碳化而無活化(活化可能破壞石墨的結晶程度)，而碳化條件又適合微孔形成所致。同時產生的微孔也比較淺，CO₂ 分子較易也較快到達吸附位置，可加速擴散動力學，導致低壓下的吸附量較高。Wickramaratne and Jaroniec (2013)證實，大量的超微孔是酚樹脂活性碳球具有高 CO₂ 吸附量的關鍵，因為 CO₂ 分子與微孔壁間產生強烈的交互作用。

目前多孔性纖維的主要應用在鋰離子電池的隔離膜，高度的多孔性和孔隙的完全連通，可吸收較多的電解質，進一步改善離子的導電性。特別是以多孔 PAN 纖維為主的隔離膜，不但具有極佳的離子導電性，與其他高分子相較，還具有熱性/機械性質穩定和壽命長等優點(Sabetzadeh et al., 2019)。現有文獻中尚未看到多孔性奈米 PAN 碳纖維在氣相吸附的應用，因此，本研究擬利用 PMMA 為造孔劑，開發多孔性 PAN 碳纖維。利用靜電紡絲、穩定化、碳化和活化程序，提高微孔體積，研製多孔性碳纖維，應用在 CO₂ 的分離捕獲。

二、研究方法

2.1 靜電紡絲合成碳纖維

本研究利用以震動儀模擬各種震度下:(1)固定振幅，改變頻率。(2)固定頻率，改變振幅之情境，參數依簡諧運動公式 $a=(2\pi f)^2 \times r$ 計算(a 為加速度、f 為頻率、r 為振幅)設定如下表 1、2，探討其對火焰燃燒現象之影響，燃料使用 ISO 15779 之木框架[5]如圖 1，每層擺放四支木條，共 8 層，每支木條之長寬高為 30*5*5

cm，實驗開始將木框架以螺絲固定於燃料盤上。因地震所產生之震動可能改變環境大氣的流動模式，造成燃料及火焰周遭進氣量改變，因此為確定震動與一般狀況下進氣量之不同，實驗在無燃燒狀態下，木框架側邊中央高度 7.5 cm、17.5 cm、27.5 cm 及 37.5 cm 之孔隙開口處，設置風速計於距離 2.5 cm、5 cm、7.5 cm 及 10 cm 以量測風速，如圖 2。本研究選用 PAN 和 PMMA 作為奈米碳纖維的前驅物，其中 PAN 之分子重為 150000 g/mole、PMMA 之分子重為 120000 g/mole。雖然文獻中發現二甲基甲醯胺 (Dimethylformamide, DMF) 是較佳的溶劑，但因其為列管毒化物，因此本研究選用二甲基乙醯胺 (Dimethylacetamide, DMAc) 作為溶劑。靜電紡絲設備 (Falco Tech, FES-COS) 主要包含注射溶液用的噴絲頭，高電壓供應器、及作為另一電極用以收集固化纖維的收集板 (滾筒)。首先將適量的 PAN 和 PMMA 加入 DMAc 中，使總高分子濃度為 15 wt. %。將此混合液以 60 °C 加熱 24 h，使高分子完全溶解，置入注射針筒。在靜電紡絲階段，控制噴絲頭到收集板的距離為 15 cm、輸出電壓為 15 kV、注射速率為 1.0 ml/h 及滾筒轉速為 300 rpm。

紡好的纖維經 100 °C 烘箱乾燥後，需再經後續的穩定化 (或預氧化)、碳化和活化程序，始可產生多孔、具高比面積的特性。穩定化程序的主要目的，是使原始的 PAN 纖維形成環狀的結構 (Qin, 2010)。本階段實驗是將樣本置於坩堝中、放在高溫爐內、並通以空氣。升溫速率為 1 °C/min、穩定化溫度為 280 °C 和穩定化時間為 2 h。碳化反應是指有機物在隔絕空氣條件下，加熱分解的反應過程。主要是讓材料在缺氧的狀況下進行熱裂解，去除材料中之水份和可揮發性物質，進而增加碳成份，並使整個碳結構更為穩定。碳化程序是將樣本置於管狀高溫爐內，以 5 °C/min 的速率升至 900 °C，反應 1 h，以移除造孔高分子 (PMMA)，全程在氮氣環境。為了提高樣本的比表面積，進一步將碳化後的樣本予以活化。活化的目的是利用蒸汽或化學物質來清除碳化過程中，積蓄在孔隙結構中的焦油物質及裂解產物，以提高孔洞體積 (或比表面積) 及產生高吸附量的碳。本研究選用 CO₂ 作為活化劑。將碳化後的樣本置於管狀高溫爐內，在氮氣中以 10 °C/min 的速率升至活化溫度，接著關閉氮氣、通入 CO₂ 氣體，在 850 °C 下處理 1 h。本研究主要探討三種不同高分子重量比之漿料合成的活化碳纖維樣本，分別為 PAN: PMMA = 2: 1、1.5: 1 和 1: 1，所合成之樣本分別命名為 PNF-A、PNF-B 和 PNF-C。

2.2 樣本特性分析

本研究所合成之樣本的材料特性，分別利用比表面積及微孔隙度分析 (Accelerated surface area and porosimetry system, 簡稱 ASAP)、場發射掃描式電子

顯微技術(Field emission scanning electron microscopy, FESEM)和 X 射線光電子能譜(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)等進行分析。藉由氮氣在-196 °C 下、不同壓力時的等溫吸附-脫附數據，可以推估樣本的比表面積、孔體積，平均孔徑和孔徑大小分佈等，進而了解樣本的表面微結構特性；此分析係委託台灣大學粉粒體實驗室的比表面積及孔隙分析儀(Micromeritics, ASAP 2020)完成。FESEM 是利用電子束直接對樣品表面進行分析，藉以觀察碳纖維的表面形貌；此分析是委託台灣大學貴儀中心以場發射掃描式電子顯微鏡(Hitachi, S-4800)進行樣本觀測。XPS 分析可定性瞭解樣本表面的元素組成及其化態，本實驗委託清華大學貴重儀器中心，利用 X 射線光電子能譜儀(PHI 5000 VersaProbe II, ULVAC-PHI)分析，其中使用之光源為 Al K Alpha、動能為 1401 eV。

2.3 CO₂ 平衡吸附實驗

本研究擬探討以 PMMA 造孔之多孔性 PAN 奈米碳纖維對 CO₂ 之吸附效能，評估其作為 CO₂ 吸附劑之可行性。利用比表面積及孔隙分析儀(Micromeritics, ASAP 2020)，分別量測在 0、5、25 °C、不同 CO₂ 壓力(0~123.3 kPa)下，樣本對 CO₂ 氣體的平衡吸附量。吸附溫度由恆溫控制系統(Micromeritics, ISO Controller)控溫，高純度 CO₂ 由鋼瓶供給，純度為 5 N。使用 Sips (or Langmuir-Freundlich) 等溫吸附方程式(式 1)進行吸附數據的擬合，建立等溫吸附模式。其中， q 為吸附量(mmole/g)、 q_s 為飽和吸附量(mmole/g)、 P 為 CO₂ 壓力(kPa)、 K_s 為 Sips 平衡吸附常數(代表吸附質和吸附劑間之吸聚力)、 m 為係數(代表吸附劑之非均質性)。當 $m = 1$ 時，表示吸附劑表面為均質的；當 $m > 1$ 時，表示吸附劑表面為非均質的。此外，當 $m = 1$ 時，Sips model 會簡化為 Langmuir model；當 $P \ll 1$ 時，Sips model 將簡化為 Freundlich model。

$$q = (q_s K_s P^{1/m}) / (1 + K_s P^{1/m}) \quad (1)$$

三、結果與討論

3.1 樣品之表面結構分析

各樣本的氮氣等溫吸附-脫附曲線(-196 °C)如圖 1 所示，由實驗數據可發現所合成之纖維樣本的吸附-脫附等溫線與傳統奈米碳纖維有大的差異(Islam and Lu, 2019)。推論本研究合成之樣本的等溫吸附曲線屬於 BET 分類的 Type IV，代表具有中孔隙(2~50 nm)的多孔性碳纖維，與 Islam and Lu (2019)的結果類似。各樣本均出現明顯的 Hysteresis loop，其中 PNF-A 屬於 IUPAC 分類中的 H3，代表孔隙是楔形的孔洞；反之，PNF-B 和 PNF-C 屬於 IUPAC 分類中的 H4，代表孔隙是裂縫孔或是由類似片狀的結構所形成的孔隙。本研究利用 Non-local density

functional theory (NLDFT) 法分析樣本的孔隙大小分佈，發現三樣本主要的孔體積來自 0.6 nm 左右的孔隙，其中 PNF-B 另出現一個峰值在 0.45 nm 附近。

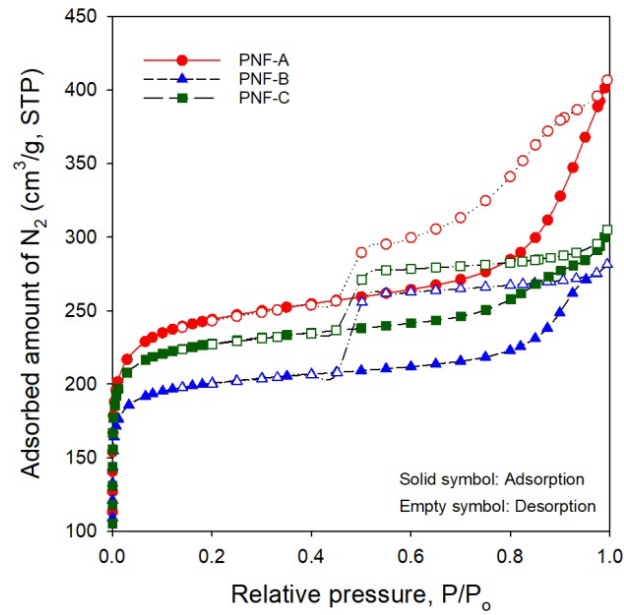


圖 1、各樣本的氮氣等溫吸附-脫附曲線(-196 °C)。

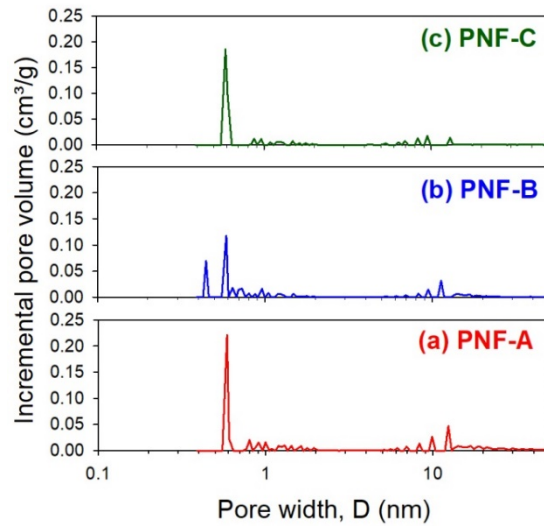


圖 2、各樣本之孔隙大小分佈。

由-196°C 氮氣等溫吸附-脫附數據可估算樣本表面微結構特性，示如表 1。PNF-A、PNF-B 和 PNF-C 的 BET 比表面積(SSA)分別為 825、674 和 765 m²/g；總孔體積(V_t)則依序為 0.6293、0.4354 和 0.4720 cm³/g，以 PAN: PMMA = 2: 1 之

樣本(PNF-A)的 SSA 和 V_t 最高。微孔體積(V_{mi})和微孔面積(S_{mi})的值也類似；但超微孔體積($V_{<0.7nm}$)則出現不同的特性。微孔面積比例(S_{mi}/SSA)以 PNF-B 最高，依序為 PNF-C、PNF-A。微孔(V_{mi})中超微孔($V_{<0.7nm}$)的比例，則依序為 PNF-C (0.81)、PNF-B (0.73)和 PNF-A (0.67)。此結果顯示，在 PMMA 的含量為 PAN 的 50% 時，所產的活化碳纖維的表面積和總孔體積最大。當 PMMA 的比例增加時，微孔體積和超微孔體積則會顯著提高。雖然氮氣等溫吸附-脫附曲線推測樣本具中孔性之特質，但由表 1 可發現，此三樣本微孔比例介於 0.58~0.74，甚至超微孔比例都可達 0.39~0.60。反而是中孔的比例僅 22~39%。因此，將 PMMA 摻雜至 PAN 漿料中，不僅可產生 2-50 nm 之孔隙，還有助於超微孔的生成。

表 1、各樣本之表面微結構特性

| Sample | SSA ^α (m ² /g) | S _{mi} ^β (m ² /g) | V _t ^γ (cm ³ /g) | V _{mi} ^η (cm ³ /g) | V _{<0.7nm} ^η (cm ³ /g) | S _{mi} /SSA | V _{mi} /V _t | V _{<0.7nm} /V _t | V _{<0.7nm} /V _{mi} |
|--------|---|---|---|--|---|----------------------|---------------------------------|--|---|
| PNF-A | 825 | 624 | 0.6293 | 0.3622 | 0.2429 | 0.76 | 0.58 | 0.39 | 0.67 |
| PNF-B | 674 | 555 | 0.4354 | 0.3037 | 0.2221 | 0.82 | 0.70 | 0.51 | 0.73 |
| PNF-C | 765 | 618 | 0.4720 | 0.3488 | 0.2830 | 0.81 | 0.74 | 0.60 | 0.81 |

^α Specific surface area (SSA) was determined by Brunauer-Emmett-Teller (BET) method. ^β Micropore area (S_{mi}) was obtained using t-plot method. ^γ Total pore volume (V_t) represents the single point total pore volume at P/P₀ ≈ 0.99. ^η Micropore volume (V_{mi}) and ultramicropore volume (V_{<0.7nm}) were determined by non-local density functional theory (NLDFIT) method, where ultramicropore was defined as the pore size less than 0.7 nm.

3.2 樣本之表面影像分析

圖 3(a)(c)(e)為多孔奈米碳纖維表面的 FESEM 影像，可估計樣本的平均直徑約為 730 (PNF-A)、510 (PNF-B)和 420 (PNF-C) nm。由於本實驗控制高分子之總濃度為 15 wt. %，當 PMMA 比例提高時，PAN 含量將減少；導致電紡產物在 PMMA 因熱處理揮發後，殘留的 PAN 碳纖維較細。樣本斷面的 FESEM 影像示如圖 3(b)(d)(f)，可發現 PNF-A (圖 3(b))的纖維較粗、斷面孔隙較大、孔外型不規則；且纖維表面可觀察到明顯的孔隙，甚至出現長條狀凹槽，此乃因 PMMA 熱解揮發所致。在 PMMA 含量較多時，斷面的孔洞反而變得不明顯；此反應出殘留的 PAN 碳纖維可能在 PMMA 揮發後，在內部表面又發展出微小孔隙，且在高溫下碳纖維產生收縮的現象，導致 PNF-B 和 PNF-C 的纖維較細、中孔體積減少、且超微孔體積顯著增多的情形。

3.3 樣本之表面化態分析

三樣本之 XPS 全能譜分析結果顯示，所有樣本表面均含有 C_{1s}、O_{1s} 和 N_{1s}

peaks。進一步分析各樣本表面之 C_{1s} 、 O_{1s} 、 N_{1s} 的原子百分比可發現， C_{1s} 的比例均為 90 at.%；表面的 O 含量也接近，介於 3.2~4.1 at.%；但表面 N 含量隨著漿料中 PMMA 比例的增加而減少，依次為 6.71 at.% (PNF-A) > 6.34 at.% (PNF-B) > 5.69 at.% (PNF-C)。推測當 PMMA 含量高時，因 PMMA 的熱解揮發，使內部暴露的面積增加，可能間接導致 N 原子在高溫碳化和活化階段的額外損失。表 2 為 XPS O_{1s} peak 之高解析分析結果，可解析出 5 種含氧官能基團。三樣本主要的含氧官能基團均為 C=O；當 PMMA 含量增加時，ether oxygen atoms 和 carboxyl groups 均有明顯的增加，可能為 PMMA 結構中之 -CO-O- 基團的貢獻。XPS N_{1s} peak 之高解析分析結果，如表 3 所示，至多可解析出 7 種含氮官能基團。三樣本的主要含氮官能基團均為 pyridine-type N，其次為 Quaternary N；與文獻中的 PAN-based 碳纖維的分析結果接近。當 PMMA 含量增加時，含氮官能基團在低束縛能的分佈會減少，轉移至高束縛能的官能基團；可能係 PAN 碳纖維在 PMMA 熱解後的縮合和 CO_2 活化所致。

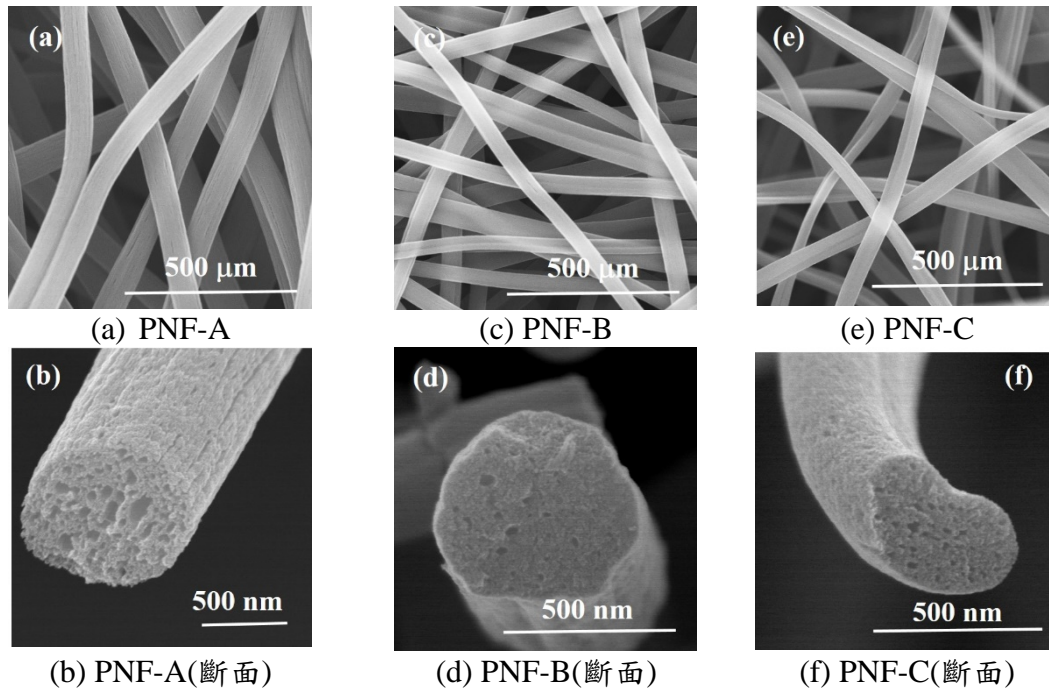


圖 3、多孔奈米碳纖維的 FESEM 影像。

表 2. XPS O_{1s} peak 之高解析分析結果(at. %)

| Sample | Binding energy (eV) | | | | |
|--------|---------------------|---|------------------------|-------|------------------|
| | 531.1 | 532.3 | 533.3 | 534.2 | 536.1 |
| | C=O | R-O-C=O, O=C-NH ₂ , O=C-O-C=O, C-OH, R-O- | R-O-C=O, O=C- O-C=O | -COOH | H ₂ O |
| PNF-A | 55.7 | 0.5 | 7.7 | 7.4 | 28.8 |

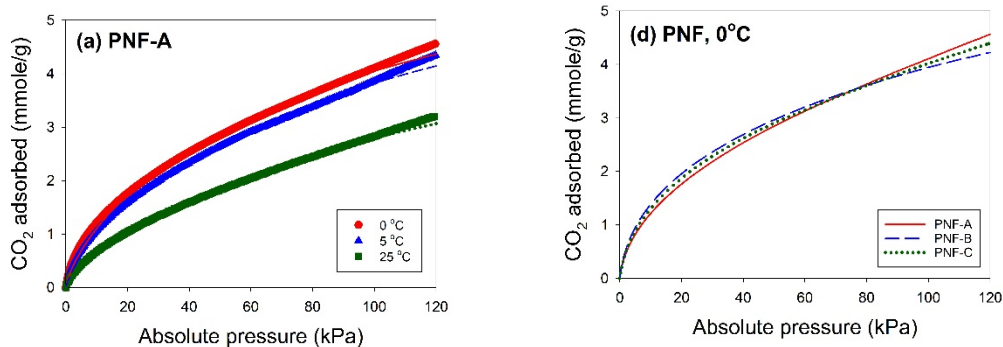
| | | | | | |
|-------|------|------|------|------|------|
| PNF-B | 52.9 | 1.9 | 11.2 | 9.3 | 24.7 |
| PNF-C | 58.6 | 11.7 | 11.5 | 11.6 | 6.6 |

表 3. XPS N_{1s} peak 之高解析分析結果(at. %)

| Sample | Binding energy (eV) | | | | | | |
|--------|---------------------|------------------|-------------------------|---------------|-------------------|---------------------|-----------------|
| | 395.7 | 398.4 | 400.1 | 401.2 | 402.4 | 404 | 405 |
| | Aromatic N-imines | Pyridine -type N | Pyrrolic or pyridonic N | Quarternary N | Pyridine-N oxides | Shake-up satellites | NO ₂ |
| PNF-A | 6.2 | 32.2 | 15.3 | 19.5 | 9.4 | 2.8 | 14.7 |
| PNF-B | 1.8 | 31.0 | 9.0 | 23.7 | 10.3 | 0.0 | 24.2 |
| PNF-C | 3.4 | 27.9 | 11.2 | 26.5 | 12.1 | 3.4 | 15.5 |

3.4 樣本對 CO₂ 之吸附效能

圖 4(a)-(c)顯示本研究所合成之多孔性奈米碳纖維在 0、5、25°C 下，對於 CO₂ 的吸附效能，其中 CO₂ 的壓力設定在 0~123.3 kPa。由實驗結果可發現，隨著 CO₂ 壓力的增加，各樣本對 CO₂ 吸附量亦隨之提高。在 0 °C、101.3 kPa 下，各樣本對 CO₂ 的平衡吸附量分別為 4.14 (PNF-A)、3.97 (PNF-B)、和 4.04 (PNF-C) mmole/g；與 SSA、S_{mi}、V_t、V_{mi}、和 pyridonic N 有關。但在 0 °C、15 kPa 下，三樣本對 CO₂ 的平衡吸附量則出現相反趨勢：PNF-B (1.71 mmole/g) > PNF-C (1.63 mmole/g) > PNF-A (1.52 mmole/g)，可能與 median pore width 和 S_{mi}/SSA 有關。4(d)-(f)比較了相同吸附溫度下，三種不同樣本的 CO₂ 等溫吸附曲線(實驗值)，三圖的趨勢類似，也符合先前的討論。為了可同時滿足 Langmuir-type 和 Freundlich-type 的行為，本研究採用 Sips 方程式(即 Langmuir-Freundlich 方程式)針對吸附數據加以擬合，擬合結果示如圖 4(a)-(c)和表 4。R² 均可超過 0.99；並可發現，當 K_s 和 m 的值較大時，低壓下的 CO₂ 吸附量較高。



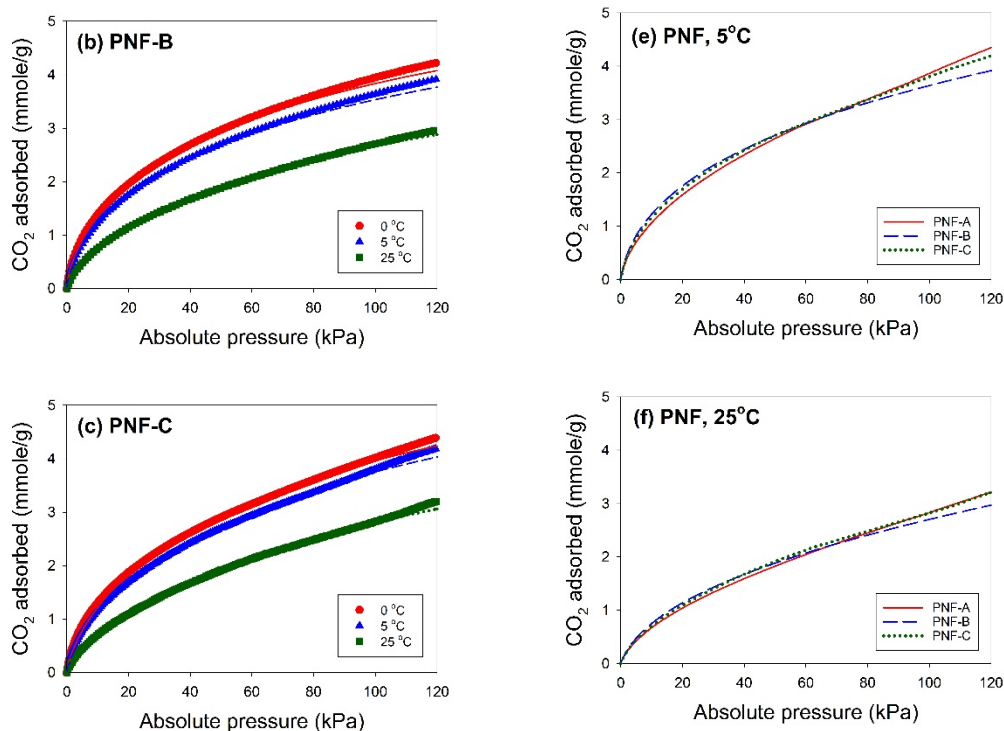


圖 4、各樣本對 CO₂ 之等溫吸附曲線和 Sips model 擬合曲線(a-c)以及三樣本在不同溫度的實驗數據比較(d-f)。

表 4. 各樣本之 CO₂ 吸附量以 Sips model 的擬合結果

| Adsorbent | Temp. (°C) | q _s (mmole/g) | K _s | m | R ² |
|-----------|------------|--------------------------|----------------|------|----------------|
| PNF-A | 0 | 9.20 | 0.024 | 1.32 | 0.9948 |
| | 5 | 9.12 | 0.020 | 1.28 | 0.9946 |
| | 25 | 7.41 | 0.013 | 1.19 | 0.9954 |
| PNF-B | 0 | 8.15 | 0.044 | 1.53 | 0.9963 |
| | 5 | 7.72 | 0.039 | 1.49 | 0.9957 |
| | 25 | 5.81 | 0.022 | 1.27 | 0.9978 |
| PNF-C | 0 | 8.10 | 0.033 | 1.36 | 0.9961 |
| | 5 | 8.06 | 0.027 | 1.33 | 0.9957 |
| | 25 | 6.79 | 0.016 | 1.22 | 0.9968 |

四、結論

本文在 PAN 電紡漿料中添加 PMMA 作為造孔劑，研究結果發現，所合成的奈米碳纖維平均直徑介於 420 ~ 730 nm、具中孔性。大面積的 hysteresis loop 顯示，隨著 PMMA 添加量的增加，孔洞由楔形轉變成裂縫孔或是由類似片狀的結構所形成的孔隙。主要的孔體積來自 0.6 nm 左右的孔隙，或在 0.45 nm 附近。此

外，將 PMMA 摻雜至 PAN 漿料中，不僅可產生 2-50 nm 之孔隙，還有助於超微孔的生成。在 PMMA 含量較多時，斷面的孔洞反而變得不明顯；此反應出殘留的 PAN 碳纖維可能在 PMMA 揮發後，在內部表面又發展出微小孔隙，且在高溫下碳纖維產生縮合的現象，導致纖維較細、中孔體積減少、且超微孔體積顯著增多的情形。當 PMMA 含量高時，因 PMMA 的熱解揮發，使碳化和活化過程纖維內部暴露的面積增加，可能間接導致 N 原子的額外損失。三參數的 Sips 方程式可用以描述 CO₂ 等溫吸附數據，所涉及之參數也能反應出吸附特性。本研究發現添加造孔劑之靜電紡絲 PAN 碳纖維與傳統奈米碳纖維的結構有顯著差異，對 CO₂ 的吸附效能也展現不同特性。

五、參考文獻

1. An, J., Geib, S.J. and Rosi, N.L., High and Selective CO₂ Uptake in a Cobalt Adeninate Metal-Organic Framework Exhibiting Pyrimidine- and Amino-Decorated Pores, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 132, pp.38-39, 2010.
2. Bai, B.C., Kim, J.G., Im, J.S., Jung, S.C. and Lee, Y.S., Influence of oxyfluorination on activated carbon nanofibers for CO₂ storage, *Carbon Letters*, Vol. 12, pp.236-242, 2011.
3. Chang, A.C.C., Chuang, S.S.C., Gray, M. and Soong, Y., In-Situ Infrared Study of CO₂ Adsorption on SBA-15 Grafted with γ -(Aminopropyl) triethoxysilane, *Energy and Fuels*, Vol. 17, pp.468-473, 2003.
4. Chen, Y., Cai, J., Boyd, J.G., Kennedy, W.J., and Naraghi, M., Mechanics of Emulsion Electrospun Porous Carbon Fibers as Building Blocks of Multifunctional Materials, *ACS Applied Materials and Interfaces*, Vol. 10, pp.38310-38318, 2018.
5. Fauth, D.J., Hoffman, J.S., Reasbeck, R.P. and Pennline, H.W., CO₂ Scrubbing with Novel Lithium Zirconate Sorbents, *ACS Division of Fuel Chemistry*, Vol. 49, pp.310-311, 2004.
6. He, G., Song, Y., Chen, S., and Wang, L., Porous carbon nanofiber mats from electrospun polyacrylonitrile/polymethylmethacrylate composite nanofibers for supercapacitor electrode materials, *Journal of Materials Science*, Vol. 53, pp.9721-9730, 2018.
7. Huang, Z.M., Zhang, Y.Z., Kotaki, M. and Ramakrishna, S., A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites, *Composites Science and Technology*, Vol. 63, pp.2223-2253, 2003.
8. Islam, M. and Lu, X., Activated Porous Carbon Nanofibers for High-Performance

- Supercapacitors, *International Journal of Electrochemical Science*, Vol. 14, pp.3856-3870, 2019.
9. Ji, L., Rao, M., Aloni, S., Wang, L., Cairns, E. J. and Zhang, Y., Porous carbon nanofiber–sulfur composite electrodes for lithium/sulfur cells, *Energy and Environmental Science*, Vol. 4, pp.5053-5059, 2011.
 10. Konduru, N., Lindner, P. and Assaf-Anid, N.M., Curbing the Greenhouse Effect by Carbon Dioxide Adsorption with Zeolite 13X, *AIChE Journal*, Vol. 53, pp.3137-3143, 2007.
 11. Lee, S.Y. and Park, S.J., A review on solid adsorbents for carbon dioxide capture, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 23, pp.1-11, 2015.
 12. Li, Y., Zhu, J., Zhu, P., Yan, C., Jia, H., Kiyak, Y., Jun Zang, J., He, J., Dirican, M., and Zhang, X., Glass fiber separator coated by porous carbon nanofiber derived from immiscible PAN/PMMA for high-performance lithium-sulfur batteries, *Journal of Membrane Science*, Vol. 552, pp.31-42, 2018.
 13. Lu, C., Bai, H., Wu, B., Su, F. and Hwang, J.F., Comparative Study of CO₂ Capture by Carbon Nanotubes, Activated Carbons, and Zeolites, *Energy and Fuels*, Vol.22, pp.3050-3056, 2008.
 14. Nan, D., Liu, J. and Ma, W., Electrospun phenolic resin-based carbon ultrafine fibers with abundant ultra-small micropores for CO₂ adsorption, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 276, pp.44-50, 2015.
 15. Nasouri, K., Shoushtari, A.M. and Kafrou, A., Investigation of polyacrylonitrile electrospun nanofibres morphology as a function of polymer concentration, viscosity and Berry number, *Micro & Nano Letters*, Vol. 7, pp.423-426, 2012.
 16. Qin, X.H., Structure and property of electrospinning PAN nanofibers by different preoxidation temperature, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 99, pp.571-575, 2010.
 17. Rubin, E.S., Mantripragada, H., Marks, A., Versteeg, P. and Kitchin, J., The outlook for improved carbon capture technology, *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 38, pp. 630-671, 2012.
 18. Sabetzadeh, N., Gharehaghaji, A.A. and Javanbakht, M., Porous PAN micro/nanofiber membranes with potential application as Lithium-ion battery separators: physical, morphological and thermal properties, *Journal of Polymer Research*, Vol. 26, ,2019.
 19. Song, X., Wang, C. and Zhang, D., Surface structure and adsorption properties of ultrafine porous carbon fibers, *Applied Surface Science*, Vol. 255, pp.4159-4163, 2009.

20. Wickramaratne, N. P. and Jaroniec, M., Importance of small micropores in CO₂ capture by phenolic resin-based activated carbon spheres, *Journal of Materials Chemistry A*, Vol. 1, pp.112-116, 2013.
21. Zhang, T., Qu, H. and Sun, K., Development of polydopamine coated electrospun PAN/PMMA nanofibrous membrane as composite separator for Lithium-ion batteries, *Materials Letters*, Vol. 245, pp.10-13, 2019.