

CARBONIZATION OF POLYMERIC COATINGS ON MESOPOROUS CERAMIC TUBES FOR THE PREPARATION OF GAS SEPARATION CARBON MEMBRANES

**Shapir B.L., Amirkhanov D.M. Alexeeva O.K.*, Alexeev S. Yu.,
Kotenko A.A., Chelyak M.M.**

Russian Research Centre "Kurchatov Institute",
Hydrogen Energy & Plasma Technology Institute,
Kurchatov sq. 1, Moscow, 123182 Russia

Introduction

Carbonization of organic polymeric compounds is one of the well known methods for carbon materials synthesis. When polymeric precursors on mesoporous high temperature supports are used various carbon nanostructures (active carbon, carbon molecular sieves, carbon nanotubes, carbon and graphite fibers etc.) can be formed during the process thus influencing the separation properties of these supports. Depending on the type of precursors (polymers), the coating method and the carbonization conditions selective high-temperature membranes characterized by the different gas separation mechanisms can be produced: molecular sieve membranes - from phenolic resins [1], polyetherimides [2, 3]; membranes with surface selective flow - from polyvinylidene chloride [4]; membranes with shape-selected transport - from poly(furfural alcohol) [5,6].

Koresch and Soffer [7] were the first to use pyrolytic carbonization of polymeric hollow fibers for the preparation of carbon molecular sieve membranes. Since then many attempts have been made to obtain carbon membranes with pores of order 0,5-1 nm. It has been shown that crystalline carbon nanostructures can be formed at temperatures less than 1000°C without any catalyst, for example, by carbonization of phenolic resin on ceramic substrates [8], polyacetylene films at 800°C [9], polyimides films [10]. It was supposed that transport rates of light gases in single-walled carbon nanotubes should be orders of magnitude higher than those in zeolite [11] used as barrier layers in inorganic gas separation membranes.

We have previously developed the gas phase method of carbon coating preparation on mesoporous α -Al₂O₃ - based ceramic tubular membranes [12]. In the present work we investigate the possibility to use carbon nanostructures formed at carbonization of available polymeric coatings on mesoporous ceramic tubular supports for the production of permselective gas

separation membranes applicable at high temperatures.

Results and discussion

Ceramic mesoporous α -Al₂O₃ - based tubes with the outer diameter of 8-10 mm and the length of 30-60 mm have been used as supports. External surfaces were coated with the following membrane polymers: seragel (polysulfone - polybutadiene block-copolymer), ipplone (rodlike chain heteroarylene polynaphtoeleimidobenzimidazol), polysulfone, poly(ether sulfone) and also ED-20 epoxy-based compounds and/or fluoroelastomers with functional groups cured by amines.

Supports were coated with polymers from solutions in organic solvents via multiple dipping (with and without pressure differential) with intermediate drying at room temperature. Pressure differential was reached by tube internal hollow outgassing. Siloxane solution in i-propanol was used as the curing agent.

The quality of coatings was estimated by means of the "bubble-point" method in water or ethyl alcohol. The detected defects were removed using special hermetic material with high adhesive properties.

Gas permselectivity of membranes was tested by nitrogen, helium, oxygen and carbon dioxide by volumetric method using a soap bubble rotameter or GSK-4 gasometer (Russia).

The samples were heat treated in the presence of flowing nitrogen at temperatures 250, 500 and 750°C according to the following scheme: fast heating during 30-35 min (to 100°C for polymers and 200°C for compounds) followed by heating at 1.5 K/min till the necessary temperature. Nitrogen flow rate was 180-300 ml/min.

Structural properties and morphology of the samples have been investigated by means of X-ray diffraction measurements using Cu K_α radiation and scanning electron microscopy (S-570 Hitachi).

It has been stated that the permeances of the carbonized membranes are higher than those with polymeric coatings. The possibility of the

preparation of carbonized coatings from polysulfone and seragel as precursors has been confirmed while at ippone using its evaporation from tube surface has been observed. The carbonization of all types of coatings from compounds cured with aromatic xylylenediamine is effective at temperatures as low as 500⁰C. The coatings of the higher quality are obtained using epoxy resin - fluoroelastomer blends. Details of the crystalline structures in the obtained carbon coatings are under investigation.

Uniformity of the porous structure of the obtained carbon coatings has been confirmed by the "bubble-point" method. Few point defects deteriorating membrane selectivity have been also found. The final decision of expediency of polymer materials used in this work for the preparation of gas separation membranes can be made after using special method of defect curing developed by the authors.

Conclusions

The possibility of production of carbon coatings with high adhesive properties and stability on the surfaces of mesoporous ceramic α -Al₂O₃ -based tubes by the carbonization of the xylylenediamine cured ED-20 epoxy resin based compounds has been shown. As a whole the obtained coatings are characterized by high uniformity of the porous structure. Further investigations with the aim to improve the permselectivity of the obtained membranes are currently in progress.

References

1. A.B. Fuertes, T.A. Centeno. Carbon molecular sieve membranes derived from a phenolic resin supported on porous ceramic tubes. 6 Intern. Conference on Inorganic Membranes, Montpellier, France. June 26-30, 2000. Book of Abstracts, p.89.
2. M.G. Sedigh, L. Xu, T. Tsotsis, M. Sahimi. Transport and morphological characteristics of polyetherimide-based carbon molecular sieve

membranes. *Ind. and Eng. Chem. Res.* 1999; 38: 3367-3380.

3. M.G. Sedigh, W.J. Onstot, L. Xu et al. Experiments and simulation of transport and separation of gas mixtures in carbon molecular sieve membranes. *J. Phys. Chem.* 1998; 102 (44): 8580-8589.

4. M.B. Rao, S. Sircar. Performance and pore characterization of nanoporous carbon membranes for gas separation. *J. Membr.Sci.* 1996; 110: 109-118.

5. M. Acharya, H.C. Foley. Spray-coating of nanoporous carbon membranes for air separation. *J. Membr.Sci.* 1999; 161: 1-5.

6. M. Acharya, H.C. Foley. Transport in nanoporous carbon membranes: experiments and analysis. *AIChE Journal.* 2000; 46 (5): 911-922.

7. J.E. Koresch, A.Soffer. Molecular sieve carbon permselective membrane part I. Preparation of a new device for gas mixture separation. *Sep. Sci. Technol.* 1983;18: 723.

8. K.P. Gadkaree. Growth of unique carbon nanostructures on ceramic substrates. *J. Mater. Sci. Lett.* 2002; 21:1081-1084.

9. A. Goto, M. Kyotani, K. Tsugawa et al. Nanostructures of pyrolytic carbon from a polyacetylene thin films. *Carbon.* 2003;41:131-138.

10. H. Konno, K. Shiba, H. Tachikawa et al. Nanospace due to the presence of boron and nitrogen in carbon films prepared from polyimide. *Synth.Metals.* 2002; 125:189-196.

11. A.I. Skoulidas, D.M. Ackerman, J.K. Johnson, D.S. SHoll. Rapid transport of gases in carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* 2002; 89: 5901-5904.

12. B.L. Shapir, O.K. Alexeeva, S.Yu. Alexeev, D.M. Amirkhanov, M.N. Tulskaa. Possibility of carbon coating formation on mesoporous ceramic membranes. Extended Abstract Book of VII ICHMS'01. Alushta,Ukraine, 16-22.09.2001, pp. 744-745.

КАРБОНИЗАЦИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ НА МЕЗОПОРИСТЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ТРУБКАХ С ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ ГАЗОРАЗДЕЛИТЕЛЬНЫХ МЕМБРАН

Шапир Б.Л., Амирханов Д.М., Алексеева О.К.* , Алексеев С.Ю. ,
Котенко А.А., Челяк М.М.

Российский научный центр "Курчатовский институт",
Институт Водородной Энергетики и Плазменных Технологий,
пл. Курчатова 1, Москва, 123182 Россия

Введение

Карбонизация органических полимерных соединений - один из известных методов синтеза углеродных материалов. При проведении этого процесса на мезопористых высокотемпературных носителях образуются различные нанопористые углеродные структуры (активированный уголь, угольные молекулярные сита, углеродные нанотрубки, углеродные и графитизированные волокна), которые влияют на газоразделительные свойства подложки. В зависимости от типа использованного полимера (прекурсора), способа его нанесения, условий проведения карбонизации могут образовываться высокотемпературные селективные мембраны с различными механизмами разделения газовых смесей: молекулярно-ситовым - из фенольных смол [1], полиэфиримидов [2, 3]; с селективным поверхностным потоком - из поливинилиденхлорида [4]; смешанным - из полифурфурилового спирта [5,6].

Впервые пиролитическую карбонизацию органических полимеров в виде полых волокон для получения углеродных молекулярно-ситовых мембран использовали Koresch и Soffer [7]. С этого времени было предпринято много попыток создания углеродных мембран с порами порядка 0,5-1 нм. Доказано, что карбонизация при температурах до 1000°C позволяет без применения катализатора получить углеродные кристаллические наноструктуры, например, на керамическом носителе с прекурсором из фенольной смолы [8], из полиацетилена при 800°C [9], из полиимидов [10]. Предполагают, что транспорт легких газов внутри одностенных нанотрубок должен быть на порядки величин выше, чем для цеолитов [11], используемых в качестве барьерного слоя в неорганических газоразделительных мембранах.

Ранее нами была разработана газофазная методика получения углеродных покрытий на мезопористых керамических трубчатых мембранах на основе $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [12]. В настоящей работе предпринята попытка использовать углеродные структуры, образующиеся при карбонизации доступных полимерных покрытий на керамическом трубчатом мезопористом носителе, для изготовления селективных газоразделительных мембран, способных эксплуатироваться при высоких температурах.

Результаты и обсуждение

В качестве носителя использовали керамические мезопористые трубки из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с наружным диаметром от 8 до 10 мм длиной 30-60 мм. На их наружную поверхность наносили мембранные полимеры серагель (полисульфон-полибутадиеновый блок-сополимер), иплон (жесткоцепной гетероарилен полинафтоиленимидобензимидазол), полисульфон, полиэфирсульфон, а также композиции на основе эпоксидной смолы ЭД-20 и (или) фторэластомеров с функциональными группами, отвержденными аминными отвердителями. Полимеры наносились на подложку из растворов в органических растворителях методом многократного окунания (с и без перепадом давления) с промежуточной сушкой нанесенного слоя при комнатной температуре. Перепад давления создавался вакуумированием внутренней полости трубки. В качестве залечивающего раствора использовали раствор силиксана в изопропанол.

Качество покрытий оценивали методом "точки пузырька" в воде или этиловом спирте. Обнаруженные дефекты устранялись с использованием специального герметика с высокими адгезионными свойствами.

* Факс: (095)196-7314 E-mail: alex@hepti.kiae.ru

Газоразделительные свойства мембран определяли объемным методом с использованием пенномыльного расходомера или газосчетчика ГСК-4 (Россия) по азоту, гелию, кислороду и углекислому газу.

Термообработку образцов проводили при постоянной продувке азота при температурах 250, 500 и 750°C по режиму: быстрый нагрев в течение 30-35 мин (до 100°C для полимеров или 200 °C для композиций) с последующим нагревом со скоростью 1,5 °C/мин, до заданной температуры. Расход азота поддерживали в пределах 180-300 мл/мин.

Структура образцов охарактеризована с помощью метода рентгеновской дифракции с использованием CuK_α -излучения и сканирующей электронной микроскопии на приборе S-570 (Hitachi).

Установлено, что проницаемость карбонизованных композиционных мембран выше, чем с полимерными покрытиями. Подтверждена возможность получения карбонизованных покрытий из полисульфона и серагеля, в то время как при использовании ипллона наблюдается его испарение с поверхности трубок. Карбонизация всех типов покрытий из композиций, вулканизованных ароматическим ксилилендиамином, эффективно протекает уже при температуре 500°C, причем более качественные покрытия образуются при использовании смесей эпоксидной смолы с фторэластомерами. Наличие кристаллических структур в полученных углеродных покрытиях уточняется.

Методом "точки пузырька" подтверждена однородность пористой структуры полученных углеродных покрытий и обнаружено наличие небольшого количества точечных дефектов, которые негативно влияют на селективные свойства мембран. Окончательный ответ о целесообразности применения использованных в работе полимерных материалов для создания газоразделительных мембран позволит дать разработанная авторами специальная методика залечивания дефектов.

Выводы

Показана возможность получения покрытий из стабильных углеродных структур с хорошими адгезионными свойствами на поверхности мезопористых керамических трубок из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ карбонизацией композиций на основе эпоксидной смолы ЭД-20, отвержденных ксилилендиамином. Полученные покрытия, в целом, характеризуются высокой степенью однородности пористой структуры.

Продолжаются исследования по улучшению газоселективных свойств полученных мембран.

Литература

1. A.B. Fuertes, T.A. Centeno. Carbon molecular sieve membranes derived from a phenolic resin supported on porous ceramic tubes. 6 Intern. Conference on Inorganic Membranes, Montpellier, France. June 26-30, 2000. Book of Abstracts, p.89.
2. M.G. Sedigh, L. Xu, T. Tsotsis, M. Sahimi. Transport and morphological characteristics of polyetherimide-based carbon molecular sieve membranes. *Ind. and Eng. Chem. Res.* 1999; 38: 3367-3380.
3. M.G. Sedigh, W.J. Onstot, L. Xu et al. Experiments and simulation of transport and separation of gas mixtures in carbon molecular sieve membranes. *J. Phys. Chem.* 1998; 102 (44): 8580-8589.
4. M.B. Rao, S. Sircar. Performance and pore characterization of nanoporous carbon membranes for gas separation. *J. Membr.Sci.* 1996; 110: 109-118.
5. M. Acharya, H.C. Foley. Spray-coating of nanoporous carbon membranes for air separation. *J. Membr.Sci.* 1999; 161: 1-5.
6. M. Acharya, H.C. Foley. Transport in nanoporous carbon membranes: experiments and analysis. *AIChE Journal.* 2000; 46 (5): 911-922.
7. J.E. Koresch, A.Soffer. Molecular sieve carbon permselective membrane part I. Preparation of a new device for gas mixture separation. *Sep. Sci. Technol.* 1983;18: 723.
8. K.P. Gadkaree. Growth of unique carbon nanostructures on ceramic substrates. *J. Mater. Sci. Lett.* 2002; 21:1081-1084.
9. A. Goto, M. Kyotani, K. Tsugawa et al. Nanostructures of pyrolytic carbon from a polyacetylene thin films. *Carbon.* 2003;41:131-138.
10. H. Konno, K. Shiba, H. Tachikawa et al. Nanospace due to the presence of boron and nitrogen in carbon films prepared from polyimide. *Synth.Metals.* 2002; 125:189-196.
11. A.I. Skoulidas, D.M. Ackerman, J.K. Johnson, D.S. SHoll. Rapid transport of gases in carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* 2002; 89: 5901-5904.
12. B.L. Shapir, O.K. Alexeeva, S.Yu. Alexeev, D.M. Amirkhanov, M.N. Tulsii. Possibility of carbon coating formation on mesoporous ceramic membranes. Extended Abstract Book of VII ICHMS'01. Alushta, Ukraine, 16-22.09.2001, pp. 744-745.