

行政院原子能委員會
委託研究計畫研究報告

中高溫碳分離材料與固定技術開發研究

Development of a novel hybrid material for CO₂ separation and fixation

計畫編號：1002001INER061

受委託機關(構)：國立交通大學材料系

計畫主持人：陳三元

聯絡電話：(035)712121ext31818

E-mail address：sanyuanchen@mail.nctu.edu.tw

核研所聯絡人員：余慶聰

報告日期：100年11月30日

目 錄

目 錄.....	I
中文摘要.....	1
Abstract.....	2
第一章 前言.....	3
第二章 文獻研究與理論基礎	5
2.1 二氧化碳吸附材料的簡介	5
2.2 中孔洞材料之簡介	7
2.3 中孔洞材料的形成機制	8
2.4 醇類重組器簡介	9
第三章 實驗步驟與方法	12
3.1 中孔洞鈣-鋁氧化物複合材料的合成 (M-CAAL OXIDE)(PART-1)	12
3.2 多孔洞之捕獲/催化複合粉體製備(PART-2).....	13
第四章 結果與討論	14
4.1 孔洞型Ca/AL LDH吸附劑之結構鑑定 (PART-1).....	14
4.2 不同Ca/AL LDH比例對於CO ₂ 吸附影響.....	16
4.3 不同Ca/AL LDH比例對於CO ₂ 長效吸/脫附循環迴圈測試	17
4.4 NiO-Ca/AL-BASED LDH (NCL) 多孔性複合材料結構(PART-2)	19

4.5 NiO-Ca/Al-BASED LDH (NCL)之二氧化碳捕獲.....	21
4.6 NiO-Ca/Al-BASED LDH (NCL)之醇類催化.....	24
第五章 結論.....	26
第一部分(Part-1):.....	26
第二部分(Part-2):.....	26

中文摘要

本研究主要合成鈣/鋁離子比例之層狀水滑石(LDH)應用於中高溫之CO₂氣體捕捉及固定。研究中乃利用將先行合成的均勻中孔洞氧化鋁以微波加熱的含浸法方式形成含奈米氧化鈣的中孔洞鈣鋁氧化物，作為二氧化碳吸附材料。並以XRD、BET 進行結構鑑定與結晶型態分析，並藉由TEM 觀察微結構，再利用TGA 測量二氧化碳之吸附量。由含浸法合成出的鈣鋁複合材料在低溫600°C燒結就可形成Ca₁₂Al₁₄O₃₃的鈣鋁氧相，隨著含浸的鈣量增加，二氧化碳的吸附量也增加，但相對的擴散造成的吸附效應就比較少。在多次吸脫附迴圈中，二氧化碳吸附量有顯著的自活化效應，其吸附量會隨著迴圈次數增加而增加。

關鍵字：層狀水滑石、二氧化碳、吸附量

Abstract

In this study, porous-structured carbon dioxide sorbents were synthesized by wet impregnation method, using a pre-synthesized ordered mesoporous alumina as a porous matrix with calcium acetate via microwave-assisted hydrothermal process to obtain the mesoporous Ca-Al-O composite sorbents. The mesoporous structures have been characterized by small-angle XRD, N₂ adsorption-desorption isotherms, SEM, and TEM. This study discloses the design and synthesis of Ca-based layered double hydroxide (LDH) for CO₂ adsorption at a high-temperature region of 600~700 °C. The mesoporous structures have been characterized by small-angle XRD, N₂ adsorption-desorption isotherms, SEM, and TEM. The crystallinity was determined by HRTEM and large-angle XRD. Since the microwave energy might highly enhance the activity of alumina, the phase of Ca₁₂Al₁₄O₃₃ can be obtained at 600 °C calcination. With more CaO-loaded, the CO₂ uptake-capacity can also increase; which makes the adsorption kinetics becomes majorly chemisorption domain. Sorbents produced by wet impregnation have the unique characterization, the self-reactivation that induces CO₂ capture capacity increasing during carbonation/calcination cycles.

Key words: layered double hydroxide, carbon dioxide, adsorption

第一章 前言

因應近年氣候嚴重異常，全球已開發國家紛紛致力於減少溫室氣體排放、節能科技與減碳技術的相關研究。能源科技與碳捕獲、封存技術(Carbon Capture and Storage, CCS)，是目前世界各先進國家面對未來永續發展的目標而積極進行的研究領域，主要為 CCS 可以減少火力發電廠 90%以上的二氧化碳排放且國際能源總署(IEA)也將 CCS 技術列為 2050 年全球最有效的減碳技術之一，對於能源始終仰賴進口且大量使用化石能源的台灣而言，無疑是最迫切需要的減碳技術。另外，全世界對於能源的需求仍然在持續升高，每年大約四千兩百萬噸的氫氣僅能提供 1.5%的世界總能源需求量，而目前最主要的產氫來源仍是天然氣。此外，近年來燃料電池逐漸地成為潔淨新能源的代名詞，而其中所使用的燃料為氫氣和氧氣，氧氣可取自於大氣，氫氣可由儲氫材料或重組製氫來供應。使用儲氫材料，其填充上不方便，而且儲氫的密度低。因此利用各種不同原料來進行重組反應來製氫，則顯得更重要。其中以醇類的重組反應溫度為最重要，其反應溫度約 250~600°C、轉換效率達 95%以上、易於貯存、運輸等優點，室溫為液體，但副產物一氧化碳的儲存則變成另一重大問題。因此各種針對能夠同時符合能源發展需求並封存二氧化碳的研究也正在進行中。本研究主要開發新型孔洞複合材料且具備捕獲及催化之多功能

粉體。首先合成鈣/鋁離子比例之層狀水滑石(LDH)應用於中高溫之 CO₂ 氣體捕捉及固定。研究中第一部分乃利用將先行合成的均勻中孔洞氧化鋁以微波加熱的含浸法方式形成含奈米氧化鈣的中孔洞鈣鋁氧化物，作為二氧化碳吸附材料。此外，在第二部分，本研究再設計以 NiO-Ca/Al-based LDH (NCL) 多孔性複合材料為主，利用水熱均質析出製程來開發具有催化及吸附 CO₂ 之多功能粉體，來進行醇類催化及二氧化碳捕捉的研究。本研究利用 XRD、TGA 和 BET 量測探討合成的適當條件及中低溫下奈米孔洞複合材料分離氣體之熱力學/動力學及再生試驗，利用氧氣對醇類莫耳比(O/C)、反應溫度及進料率、酸鹼值的改變，來當實驗參數，觀察甲醇重組器的性能表現，如氫氣濃度、一氧化碳濃度、氫氣莫耳產生率及醇類轉化率等。最後希望能透過 NCL 粉體對於 CO₂ 的補捉來強化甲醇重組反應製氫的功能，並搭配水合氣反應(WGS)，發展一個可在 250-600°C 下催化/捕獲二氧化碳的新型複合材料。

第二章 文獻研究與理論基礎

2.1 二氧化碳吸附材料的簡介

(1) 碳基吸附劑 (Carbon-based adsorbents)

碳基吸附劑通常在一般環境溫度與大氣壓之下具有良好的二氧化碳吸附。碳基吸附劑對二氧化碳吸附具有以下幾個特性：

- 碳基吸附劑在低壓與室溫下具有不錯的二氧化碳吸附能力，但其吸附能力隨溫度升高而降低。
- 碳基吸附劑在高溫下的二氧化碳吸附能力可以藉由化學改質來提升，提供孔隙表面的 base sites，base sites 間接提供了親和性，所以比純碳基吸附劑來的好。
- 碳基吸附劑在提升二氧化碳吸附溫度之時，表面積與吸附能力的影響反而顯的不重要，此結果指出二氧化碳高溫的吸附機制並非完全的物理吸附。

(2) 金屬氧化物吸附劑 (Metal oxides sorbents)

Auronx 等人提出二氧化碳是一個酸性氣體 (acidic gas)，所以與鹼性基 (basic sites) 有強的吸附效果。二氧化碳分子可以被吸附在具有正或負電荷的金屬氧化物表面，當二氧化碳被吸附在一些特別的金屬氧化物時 (如 CaO 、 MgO)，其二氧化碳吸附具有可逆的特性，也就是可以進行吸附/脫附迴圈。最近幾年在鋁系統也已被研究，其具

有低成本、高吸附、抗水氣、機械性質佳與良好的熱穩定性等特點，亦有利用兩種鋁基礎吸附劑來測量二氧化碳吸附能力。

(3) 沸石 (Zeolites)

沸石是一種含水的鋁矽酸鹽類礦物，具有微孔洞結構 (microporous structure)。沸石又被稱為分子篩 (molecular sieves)，其對於分子大小篩選具有選擇能力，這是因為其分子排列具有非常規律的孔隙結構。沸石因為其開放的結構，所以可以容納多種的陽離子，如 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等，這些帶正電的離子因鬆散的附著於結構上，所以可在溶液中快速地進行交換。

(4) 層狀水滑石 (Layered double hydroxide, LDH)

層狀水滑石或稱為 Hydrotalcite-like compounds (HTlcs)，其結構為 brucite-like $[\text{M(II)(OH)}_2]$ 其二價金屬陽離子被三價陽離子所取代後，M(II)、M(III) 佔據層內八面體中心位置，其頂點由 OH 基所構成，而多餘的正電荷則由層間陰離子所補償(如圖 1 所示)。化學式為 $[\text{M(II)}_{1-x}\text{M(III)}_x(\text{OH})_2]^{x+}[\text{A}^{n-}_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}]^{x-}$ 。Yong 等人研究了 Mg-Al LDH 在二氧化碳吸附的應用，許多文獻也提出如二氧化碳吸附機制、顆粒分佈的控制、孔隙度與比表面積的研究、燒結溫度對於層狀水滑石結構上的影響等，但由於 Mg-Al 系統所合成的層狀水滑石在二氧化碳吸附應用上有所限制，需要以較低溫如 $80^\circ\text{C}\sim 300^\circ\text{C}$ 的溫度進行二氧

化碳吸附。

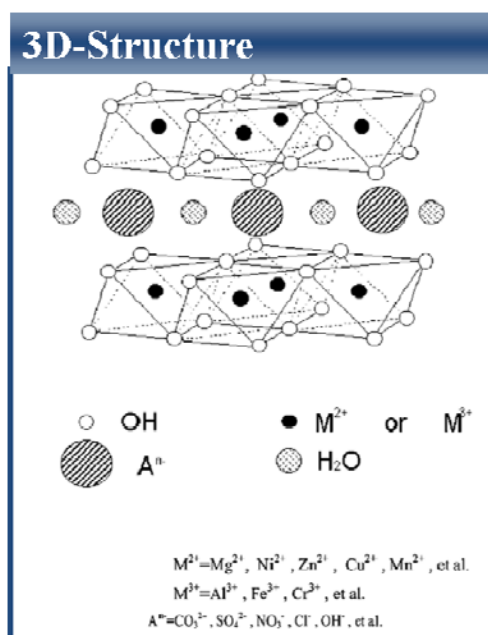


圖 1、LDH 結構示意圖

2.2 中孔洞材料之簡介

根據 IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry)

將多孔性材料依照孔洞直徑大小分成三類，如表 2-1：

表2-1 多孔性材料孔洞大小分類

孔洞材料分類	孔洞直徑 (d)
微孔洞 (microporous)	< 2 nm
中孔洞 (mesoporous)	2~50 nm
巨孔洞 (macroporous)	> 50 nm

中孔洞材料結構大致分為二維排列對稱與三維排列對稱，其中二維排列對稱中常見的有層狀結構 (lamellar structure) 和六角堆積結構 (hexagonal structure) ，三維排列對稱中常見的有許多，例如：雙連接立方體結構 (bicontinuous cubic structure) ，如圖2。

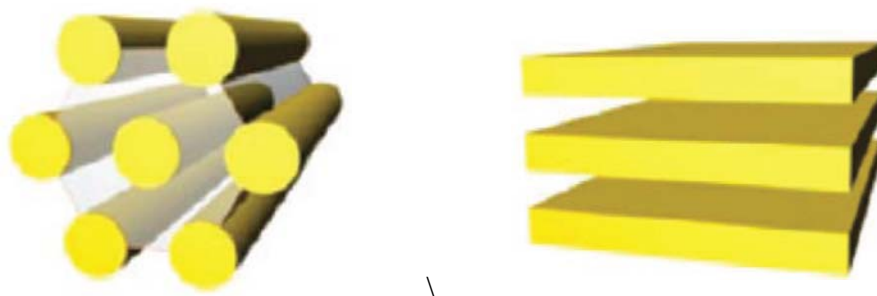


圖 2、中孔洞材料的對稱性 (a)六角排列；(b)立方體排列；(c)層狀排列

2.3 中孔洞材料的形成機制

中孔洞材料的合成機制以在溶液中自我組合 (self-assembly) 成液晶相的界面活性劑 (surfactant) 或兩性的共聚高分子做為模板。此模板分子在溶液中的濃度達到臨界微胞濃度 (critical micelle concentration, CMC) 時，會自我組合成球狀或圓柱狀的微胞 (micelle) ，隨著溶液濃度的增加會進一步組合成六角、立方或層狀等液晶相(圖 3 所示)。

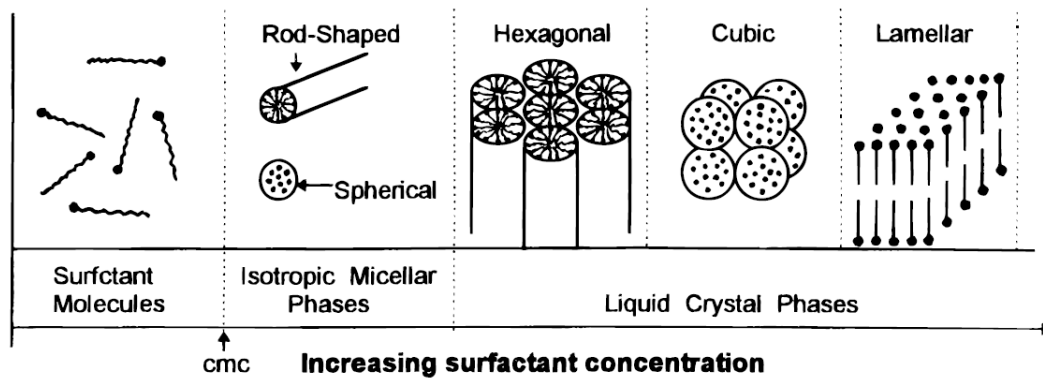


圖 3、界面活性劑-水溶液的相圖

2.4 醇類重組器簡介

新能源的選擇與使用必須是潔淨、極低污染、高效率且可再生的，燃料電池 (fuel cells) 可視為一種綠色環保發電機，它可以將化學能連續的直接的轉換成電能。其發電效率較一般傳統發電方式高且具備污染低、噪音小、機動性高等優點，所以在未來的能源供應角色上相當重要。其中質子交換膜型在燃料電池中所使用的燃料為氫氣和氧氣，氧氣可取自大氣，而氫氣可取自碳氫化合物，故此種燃料電池可說是完全零污染。但氫氣的供應都會出現儲存不易、填充不易和安全性等問題，因此利用碳氫化合物 (hydrocarbon) 藉由重組 (reforming) 反應產生高濃度氫氣的特點作為燃料電池氫氣的來源，為解決這些問題的最佳方法。要製作一個高效率的微型重組器的技術，則必須要使用三維的結構和適當的材料，其材料必須是有化學穩定性、適當的熱性質和結構強度，表1所列是一些常用於製作重組器

材料的優劣，這些材料包包括金屬、矽晶片、低溫共燒陶瓷(LTCC)和塑膠材料。

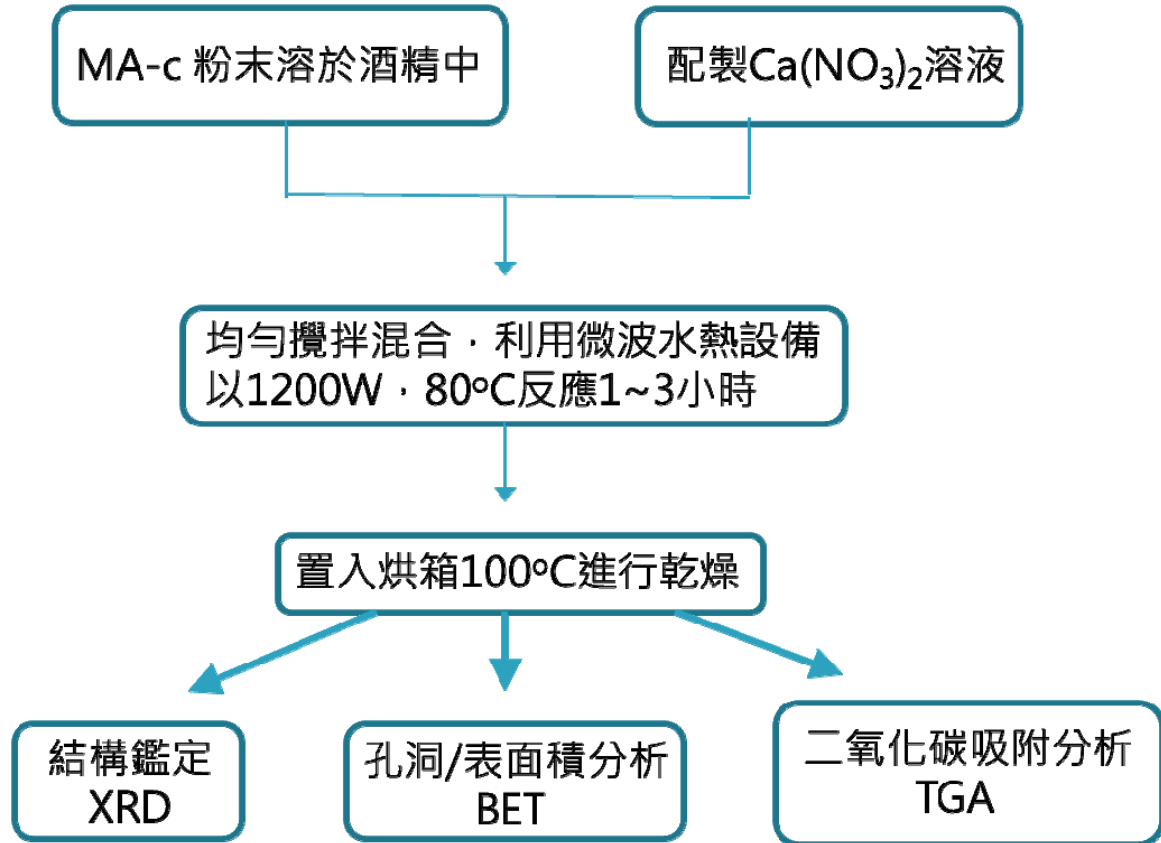
使用於微型重組器的氫氣來源可為碳氫化合物、ammonia和chemical hydrides，但以碳氫化合物的重組為主，其中三種重要的技術分別為蒸氣重組法 (steam reforming)、部分氧化重組法 (partial reforming) 和自發熱重組法 (autothermal reforming)。碳氫化合物在高溫操作的吸熱蒸氣重組最常為工業界所採用，但是其缺點是需要一個外加的熱源，部分氧化法亦可說是蒸氣重組的另一種選擇，其反應所需的熱是由碳氫化合物加上氧的燃燒所產生，而自發熱重組法是蒸氣重組法加上部分氧化法的一種熱中性 (thermal neutral) 的組合，這三種製程操作的溫度可以在低於350 °C (鐵催化劑) 或是210-330 °C (銅催化劑)，就有很高的氫氣產率。對蒸氣重組反應而言，由於反應需要預熱才能順利進行，而熱量的提供又是經由間接加熱，其熱效率難以提升；若要提升熱效率，熱傳面積相對地也要增加，如此衍生出預熱、系統熱值控制、體積過大、啟動時間及能量密度等問題。為了改善其缺點，在蒸氣重組反應的同時，通入少量氧氣參與整體反應，可降低經由間接加熱反應觸媒所造成能源的消耗。表一為各類重組器材料之優缺點。

表 1、微型重組器材料的優缺點

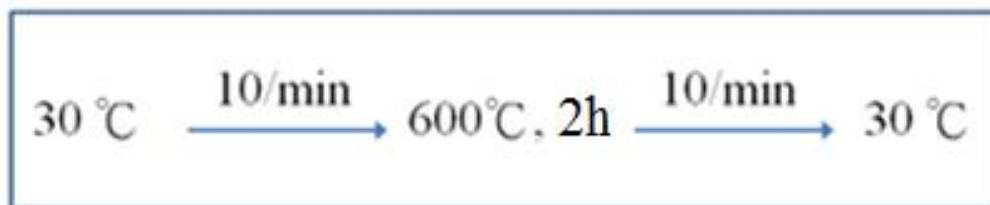
基材	優點	缺點
金屬	標準機械製程 可靠度高 中低價 不需無塵室	無法與玻璃及陶瓷材料匹配
矽晶片	可以使用標準半導體製程 適用高準確度及精細製程 低價	脆而易碎
低溫共燒陶瓷 (LTCC)	多樣性製程 可靠度高 低價 不需無塵室	缺乏標準封裝
高分子	多樣性製程 低價	化學穩定度差 熱穩定度差 不易封裝

第三章 實驗步驟與方法

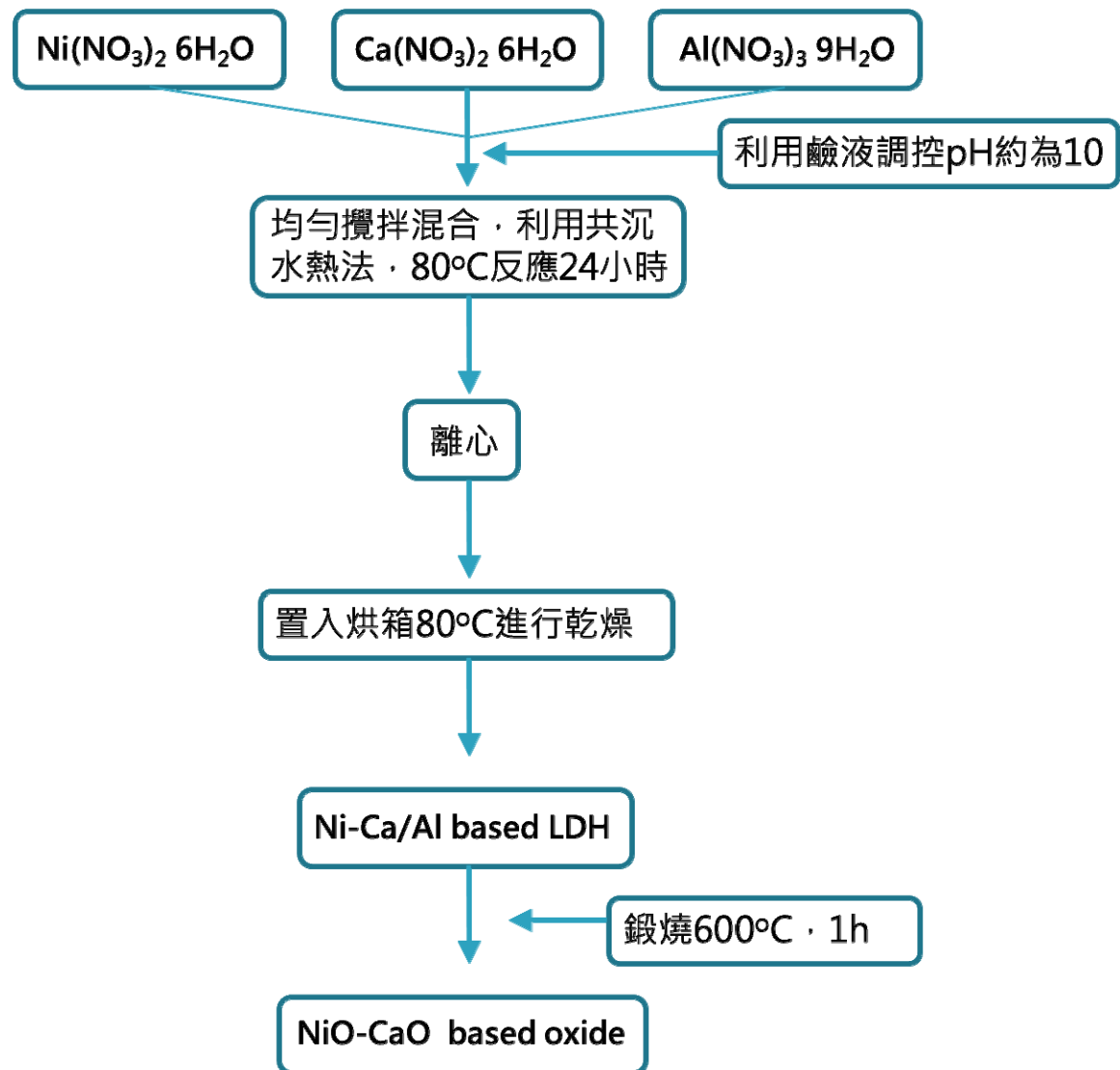
3.1 中孔洞鈣-鋁氧化物複合材料的合成 (M-CaAl oxide)(Part-1)



中孔洞鈣-鋁氧化物 (M-CaAl) 鍛燒過程之升溫條件：



3.2 多孔洞之捕獲/催化複合粉體製備(Part-2)



第四章 結果與討論

4.1 孔洞型 Ca/Al LDH 吸附劑之結構鑑定 (Part-1)

鍛燒前後中孔洞氧化鋁(MA)之結構鑑定如圖 1 所示，由圖中觀察得知合成後的中孔洞氧化鋁為 bohemite 結構，其繞射峰 $2\theta = 13.9^\circ, 28.3^\circ, 38.6^\circ, 49.4^\circ$ and 65.1° ，而鍛燒 700°C 後則呈現 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 結構，其繞射峰 $2\theta = 37.4^\circ, 46.1^\circ$ and 66.9° 。利用氮氣吸附/脫附曲線圖和孔徑大小分佈可獲得中孔洞材料的孔道訊息。圖 1(b)為不同鍛燒溫度之中孔洞氧化鋁(MA-c)的氮氣吸附/脫附等溫曲線圖，圖中在 $P/P_0=0.5\sim 0.9$ 間，氮氣分子在中孔洞內發生因毛細凝結現象而凝結使吸附量大增，當氣體脫附時有遲滯現象，可知其為典型的 Type IV 中孔洞吸附圖形，其遲滯型態為 H2，代表材料具有通孔圓柱型的孔洞結構，其表面積為 $201.5\text{ m}^2/\text{g}$ ，孔徑分部為 5.77 nm 。

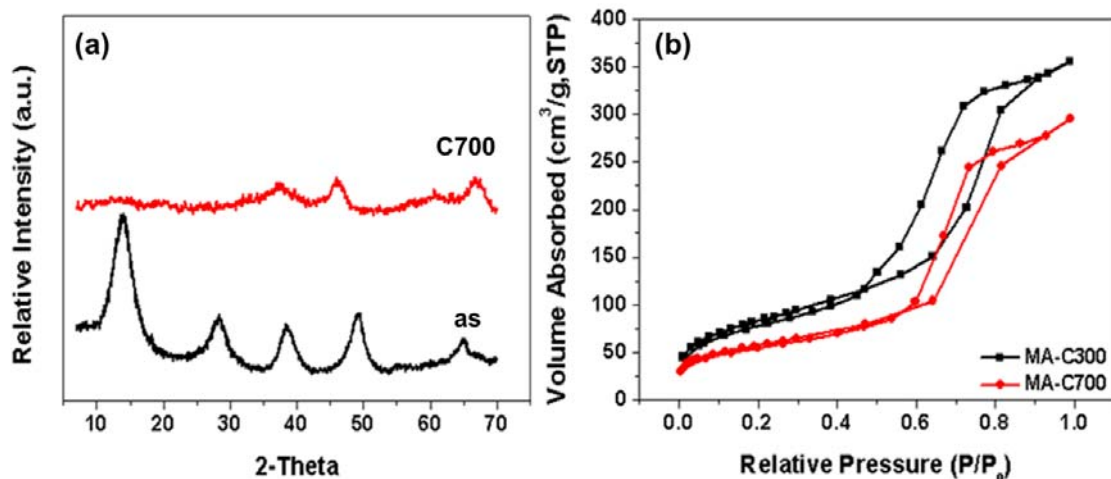


圖 1、(a) MA 之 large-angle XRD 圖 (b) MA 之氮氣等溫吸附/脫附曲線圖。

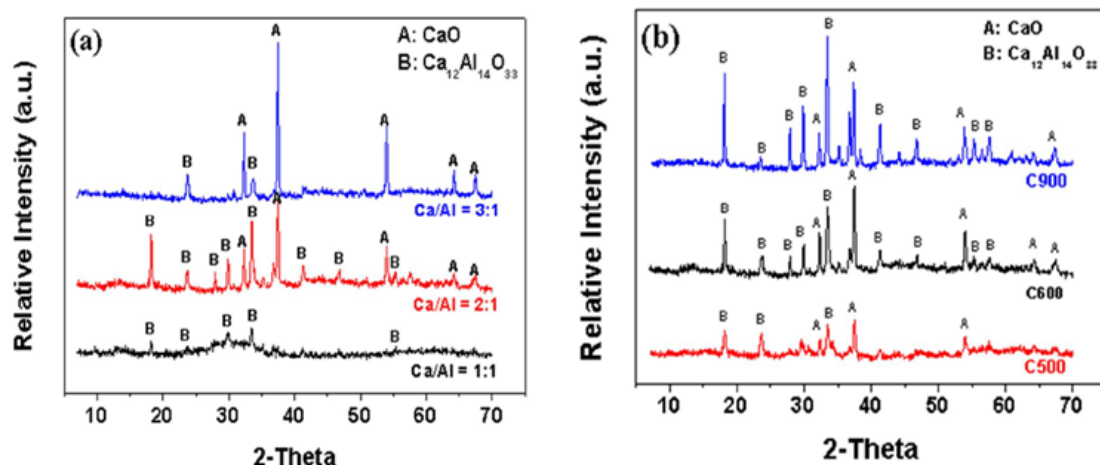


圖 2-孔洞型 Ca/Al LDH 之 large-angle XRD 圖 (a) 不同 Ca/Al 比例 (b) Ca/Al=2:1 之不同鍛燒溫度。

圖 2(a)為不同比例之孔洞型 Ca/Al LDH XRD 圖，圖中觀察得知，任一比例皆呈現 CaO 與 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ 相，且 CaO 隨 Ca/Al 含量增加而增加。一般而言， $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ 相應於鍛燒 800°C 時形成，但於本研究此相則在鍛燒 500°C 時形成，當鍛燒溫度增加至 900°C 時，其 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ 相呈現增加趨勢，如圖 2(b)所示。主要因為微波加熱時，其熱能直接與分子偶極相互作用造成受熱反應更為均勻與反應動能增加使得 Ca^{2+} 離子均勻的分佈於中孔洞氧化鋁結構故於較低鍛燒溫度時則有部分 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ 相形成。另外，圖 3 分別為中孔洞氧化鋁 (MA)·Ca/Al=1:1 與 Ca/Al=3:1 之 small-angle XRD 圖。圖中明顯得知，bohemite 之氧化鋁呈現較完整的中孔洞結構，當 Ca/Al 比例增加時，其 CaO 亦增加覆蓋於孔洞內而造成孔體積與比表面積的減少(如表 2 所示)，雖然 d-spacing 亦由 8nm 降至 6.7nm，依然具備中孔洞之結構。

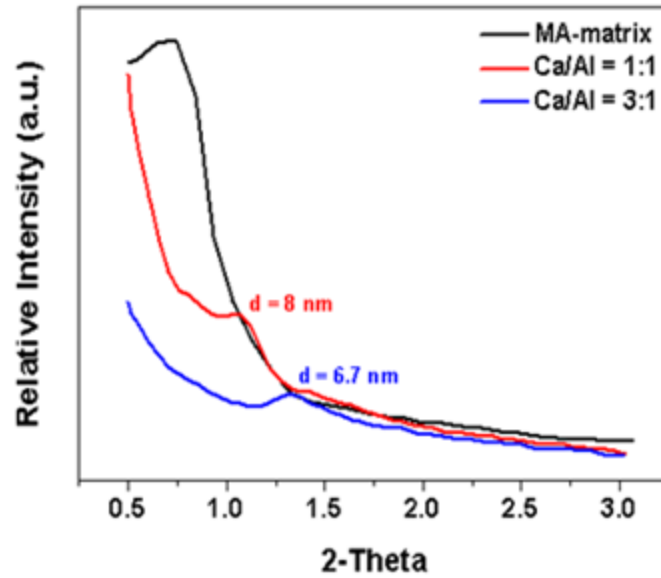


圖 3、不同 Ca/Al 比例 Ca/Al LDH，鍛燒 600°C 之 small-angle XRD 圖。

表 2、不同 Ca/Al LDH 之表面特性與成分分析

Ca/Al Ratio (ICP-AES)	Surface Area ^a (m ² /g)	Pore Volume (cm ³ /g)	Pore Size (nm)
Ca/Al= 2:1 (0.66/0.34)	30.67	0.086	11.8
Ca/Al= 3:1 (0.75/0.28)	16.06	0.037	3.85
Ca/Al= 5:1 (0.87/0.13)	7.78	0.015	3.54

4.2 不同 Ca/Al LDH 比例對於 CO₂ 吸附影響

圖 4 為不同鈣/鋁比例於 700°C 環境進行二氧化碳吸附量比較，可以看到鈣/鋁的比例提高時，二氧化碳吸附量也會增加依序為 2.65%、15.12%、24.75%、34.0% 及 47.67%)，Ca/Al=8:1 有最佳吸

附量 47.67%。因為中孔洞鈣-鋁氧化物的二氧化碳吸附行為，主要是表面擴散的化學吸附模式，當鈣含量增加時，在高溫時會導致氫氧化鈣與二氧化碳結合的化學反應之化學平衡常數變大，故有利於其化學吸附，且高溫下氣體運度速率加快，使二氧化碳吸附呈現快速吸附達飽和之現象。

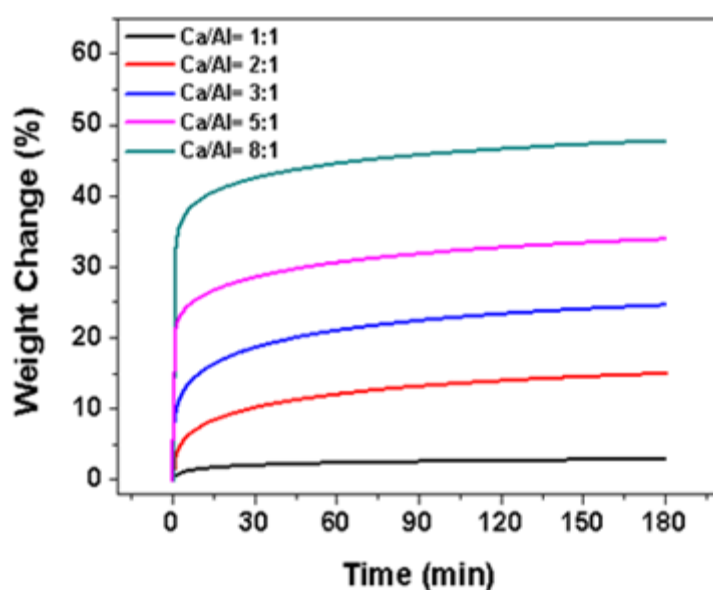


圖 4、(a) 鍛燒 600°C 之不同 Ca/Al 比例 TGA 曲線圖。

4.3 不同 Ca/Al LDH 比例對於 CO₂ 長效吸/脫附循環迴圈測試

圖 5(a)-(e)為不同 Ca/Al LDH 比例之二氧化碳吸附/脫附迴圈，圖中觀察得知，Ca/Al=1:1、Ca/Al=2:1、Ca/Al=3:1 及 Ca/Al=5:1 皆呈現穩定且上升趨勢，此乃由於自我活化反應所造成之現象。另外，當 Ca/Al 比例增加至 8:1 時，可以看到二氧化碳吸/脫附之迴圈穩定性呈現劣化的趨勢，由於經過高溫多次的吸附/脫附後，氫氧化鈣會聚集

在一起形成較大顆粒，致使可反應之活性面積降低，使得吸/脫附呈現劣化，其經由 20 次吸/脫附 cycle 之後其二氧化碳吸附量仍維持原本的 79 wt%

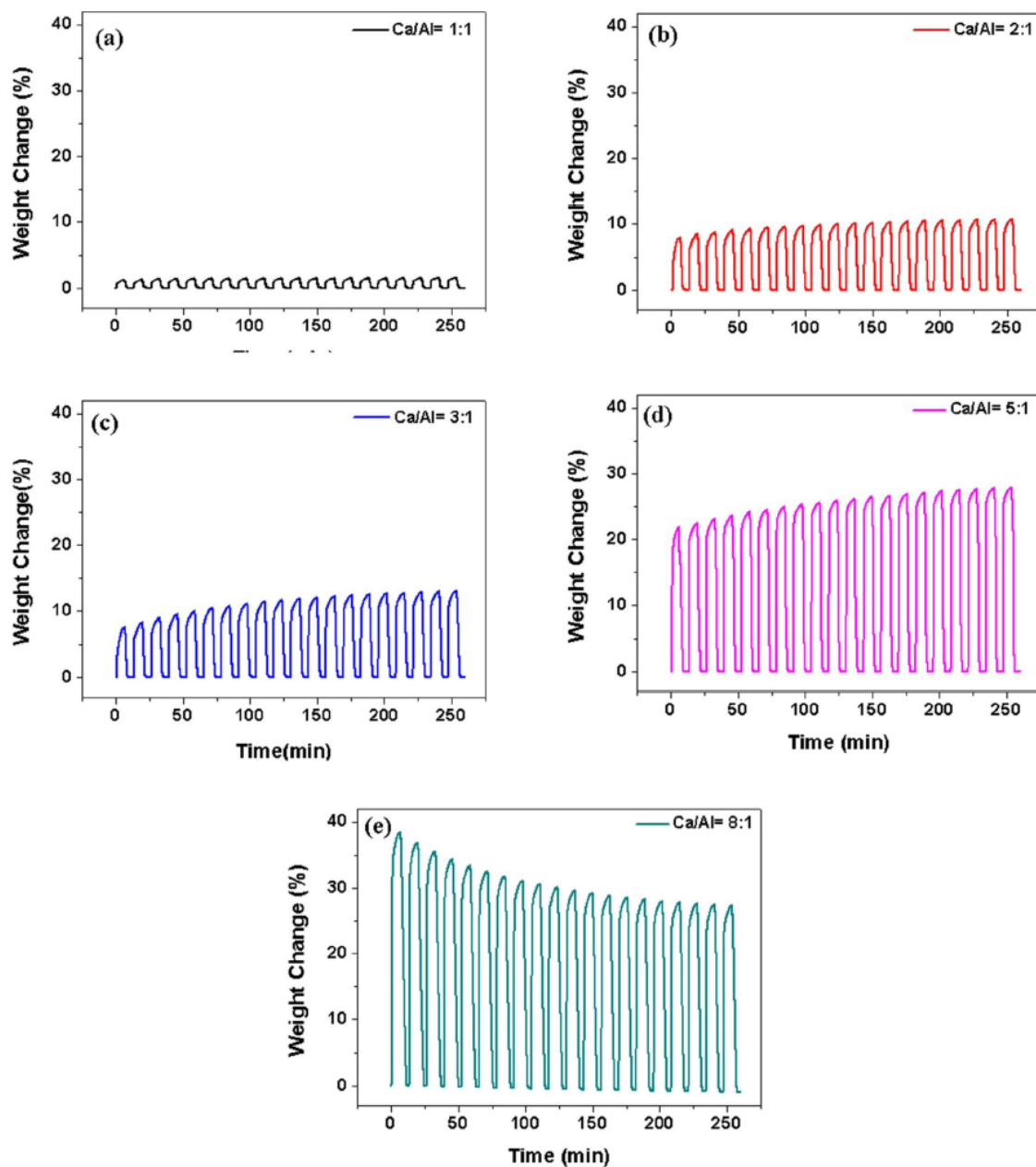


圖 5、鍛燒 600°C，於 700°C 以不同 Ca/Al 比例進行二氧化碳吸/脫附迴圈測試，吸/脫附時間分別為 5/8 分鐘

4.4 NiO-Ca/Al-based LDH (NCL)多孔性複合材料結構(Part-2)

本研究將合成具催化與吸附多功能之複合粉體 (Ni-Ca/Al LDH)。首先將不同莫耳比例的 Ni、Ca 及 Al 的前驅物加入於 15ml DI water 中攪拌使之充分溶解(其表示法為 $\text{Ca}_{1-x}\text{Ni}_x/\text{Al}$ LDH)，再將含有 NaOH 與 Na_2CO_3 成分之鹼液加入後以進行共沉反應，再將此溶液靜置於烘箱以 80°C 進行反應後再進行離心與乾燥等程序，最後得 Ni-Ca/Al LDH 粉體。為了瞭解 $\text{Ca}_{1-x}\text{Ni}_x/\text{Al}$ LDH 之結構變化，本研究將粉體依不同比例進行 XRD 鑑定，結果如圖二所示。由圖二(a)發現當 Ca 含量越多時，結構轉變為 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 乃越明顯，將其粉體鍛燒 600°C 發現 $x=0.33$ 時幾乎都為 CaO， $X=1$ 與 $X=0.67$ 皆為 NiO 訊號，由繞射峰 $2\theta=37.5^\circ$ 、 43.5° 、 63.5° 及 75.5° 可證明本研究之合成 NiO 與 CaO 確實有進行反應。 $X=1$ 時 peak 較不明顯乃為相對強度較弱所影響導致，因與 $x=0.67$ 差距太大故本研究乃合成 $x=0.85$ 來進行了解其結構轉變行為，由圖二(c)觀察得知，當 $x=0.85$ 時具有 LDH 之特徵結構，鍛燒至 200°C 時，其 LDH 結構崩塌，繼續加熱至 600°C 幾乎都為 NiO。

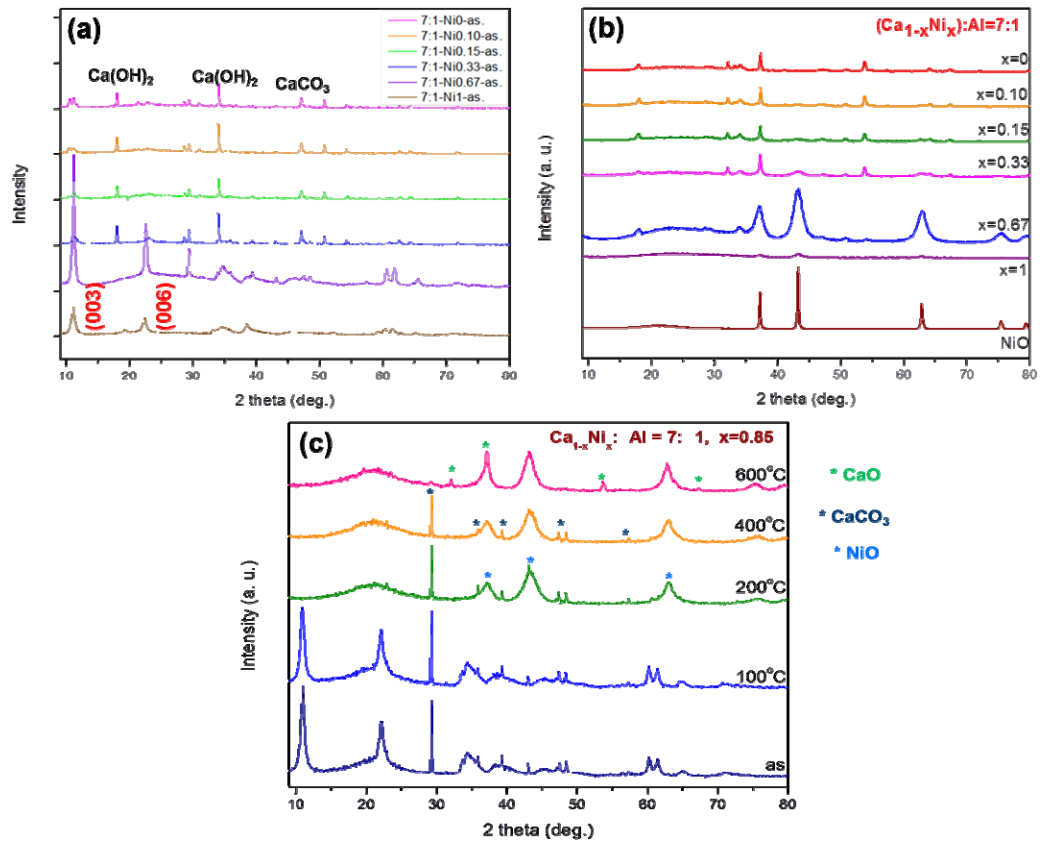


圖 6、不同比例 NiO-Ca/Al-based LDH 之 XRD(a)合成態、(b)鍛燒 600°C、(c)x=0.85 不同鍛燒溫度。

為了瞭解本研究 $\text{Ca}_{1-x}\text{Ni}_x/\text{Al}$ LDH 之結構變化，因此再利用 EXAFS 看吸收原子周圍的局部幾何結構 (圖 7) 如：周圍原子種類、配位數、原子間距離、排列的雜亂度等。由圖三觀察得知 x 光吸收，NiO 是 FCC 結構 Ni-O 的鍵長 2.092Å 而 Ni-Ni 鍵長 2.956Å，以深綠色的 NiO 來看，2Å 前那根 1.7Å 的 peak 不會考慮 但最高的那根約在 2.6Å，推測是因為 phase shift 往左大概 0.3Å 所以 1.7Å 那根應該是 Ni-O 的鍵結 2.6Å 那根應該在 2.9Å 是 Ni-Ni 鍵結。另外，從基本的波形來看 as~170°C 是一個區間 200 和 400°C 是類似的結構，600°C

又稍改變，到了 900°C 結構與 NiO 越相近。如果取 900°C 和 NiO 來做對照 兩個的波形相似基本上鍵結差不多。到了高 K 的地方也有 peak 表示這兩個參數的結構完整可以鍵結很多層，再來 900°C 的 peak 積分面積比 NiO 的大。此乃 900°C 的配位數比 NiO 多。

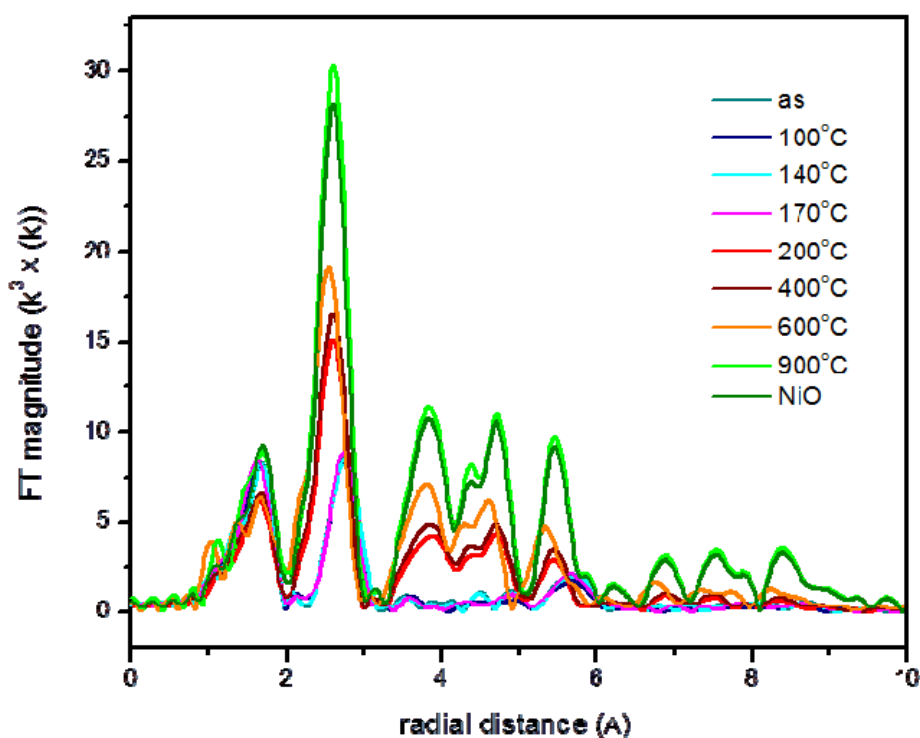


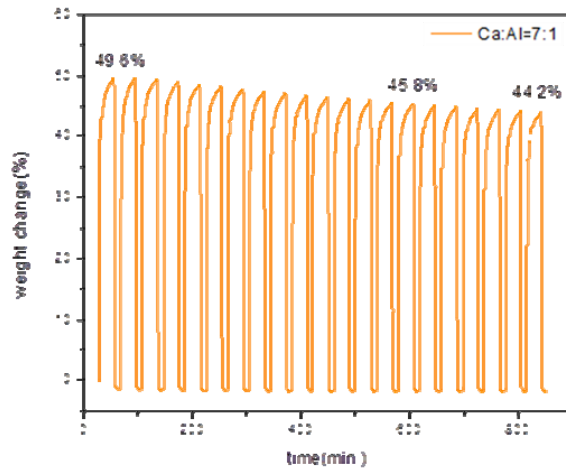
圖 7、Ni-Ca/Al(X=0.85)LDH 之 EXAFS

4.5 NiO-Ca/Al-based LDH (NCL)之二氧化碳捕獲

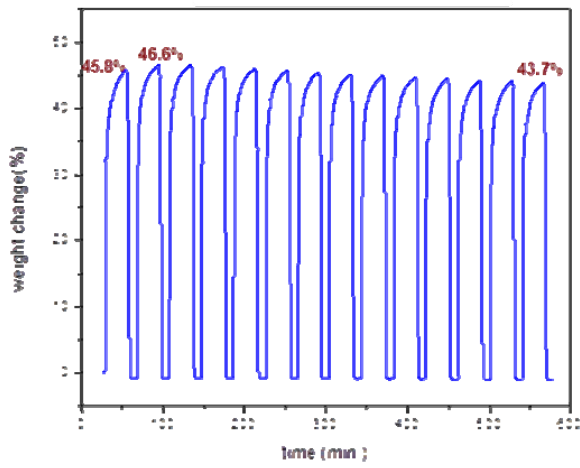
目前已成功合成出不同莫爾比例的 $\text{Ni}_x\text{-Ca}_{1-x}/\text{Al}$ LDH，將其不同的 x 值之粉體進行二氧化碳吸/脫附迴圈測試，其測試條件為鍛燒 600°C 粉體置於 700°C 以 25 分鐘吸附，8 分鐘脫附進行。圖 8 顯示，

Ca/Al LDH，吸附最大量為 49.6 wt%，21 次迴圈後其二氧化碳捕獲維持率為 89 %， $x=0.1$ ，吸附最大量為 46 wt%，15 次迴圈後其二氧化碳捕獲維持率為 95 %以上， $x=0.15$ 吸附最大量為 41.2 wt%，21 次迴圈後其二氧化碳捕獲維持率為 90 %以上，比較後得知 $x=0.1$ 與 $x=0.15$ 皆呈現優異的吸/脫迴圈穩定性。此乃因添加 Ni 有助於合成過程中，置入於 Ca/Al 結構中以防止 Ca 因高溫燒結效應產生聚集現象，故抑制劣化情況。

(a) Ca:Al = 7:1



(b) $\text{Ca}_{1-x}\text{Ni}_x:\text{Al} = 7:1, x=0.10$



(c) $\text{Ca}_{1-x}\text{Ni}_x:\text{Al} = 7:1, x=0.15$

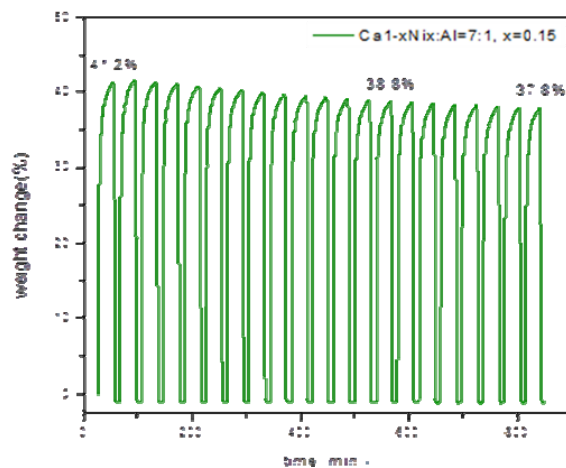


圖 8、不同 $\text{Ni}_x\text{-Ca}_{1-x}/\text{Al}$ LDH 比例之二氧化碳吸/脫附循環迴圈(a) Ca/AL=7:1、(b) $x=0.1$ 、(c) $x=0.15$ 。

4.6 NiO-Ca/Al-based LDH (NCL)之醇類催化

為了瞭解其粉體之催化效能，因此先行將粉體以物理吸附方式沉積於多孔洞之氧化鋁基材，催化設備如圖 9 所示。醇類氣化溫度為 220°C、催化溫度則為 550°C、乙醇/水比為 3:1、carrier gas 為 N₂-79% O₂-21%(流率為 0.5L/min)及不同 C/O 比如下所示：

C/O =0.4, 0.263mL/min

0.5, 0.351mL/min

0.6, 0.451mL/min

0.7, 0.567mL/min

取 $x=1$ 、 $x=0.85$ 、 $x=0.67$ 的 Ca_{1-x}-Ni_x/Al LDH 粉體進行測試，結果如圖 10 所示。當 $x=0.67$ ，C/O 比為 0.6 時，H₂ 選擇比為 72%。因此設備具有 carrier gas 加上本身粉體反應動力不足所造成的選擇比偏低。
 $x=0.1$ ，C/O 比為 0.7 時，為最佳催化，其 H₂ 選擇比為 99 %，而當 $x=0.85$ ，C/O 比為 0.7 時，其具備 H₂ 最佳選擇比為 104 %。C/O 比越大表示單位時間內通進來的乙醇量多，以 C/O 比 0.4 和 0.8 轉換效率 100 為例 0.8 表示大量乙醇進來的時候 sample 可以快速完全催化是用於工業用，0.4 則以小流量的乙醇做探討適合學術研究理論上鎳為主要催化材料氫氣產量應隨鎳含量增加而上升，在這裡 0.67 的氫氣產量明顯低於 0.85 和 1 而 $x=0.85$ 催化出來比 1 好表示材料內含的 CaO 能有效捕捉反應過程中產生 CO₂ 使乙醇+水→二氧化碳+氫氣這個反應不平衡而往右進行

steam reforming



圖 9、 $\text{Ni}_x\text{-Ca}_{1-x}/\text{Al LDH}$ 之醇類催化設備。

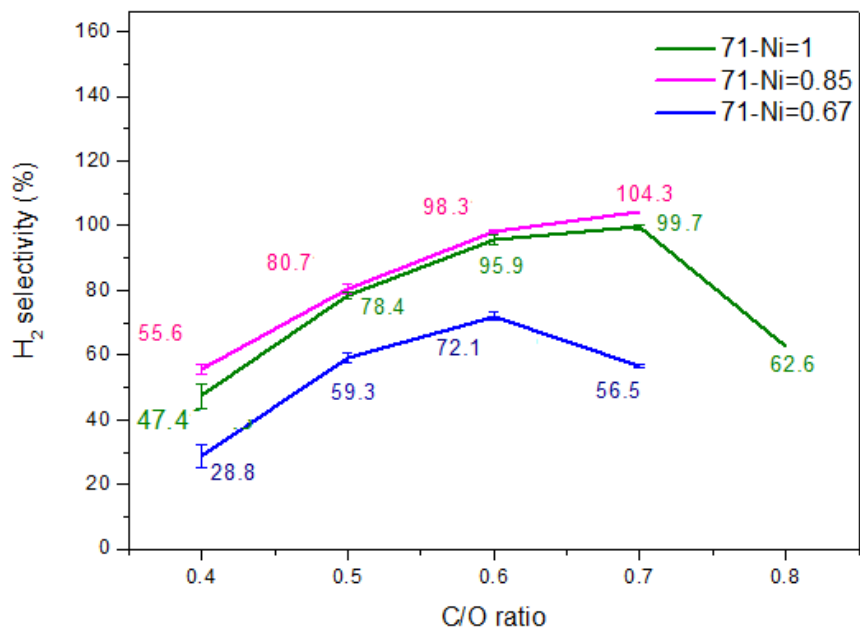


圖 10、 $\text{Ni}_x\text{-Ca}_{1-x}/\text{Al LDH}$ 之醇類催化。

第五章 結論

第一部分(Part-1):

1. 成功製備中孔洞之氧化鋁(MA)其表面積為 $201.5 \text{ m}^2/\text{g}$ ，孔徑分部為 5.77 nm 。
2. 成功以微波水熱設備合成具有高比表面積之 Ca/Al LDH 孔洞粉體。
3. 於鍛燒 500°C 時，生成 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ 相，有助於穩定結構，使粉體於高溫進行吸/脫附迴圈時具備抑制劣化之特性。
4. 進行二氧化碳吸附/脫附穩定性之測試，Ca/Al=2:1~5:1 皆呈現自我活化現象，促使進行迴圈時，其吸附量呈現上升趨勢。

第二部分(Part-2):

5. 成功利用共沉水熱法合成不同 Ni 莫耳比例之 $\text{Ni}_x\text{-Ca}_{1-x}/\text{Al}$ 7:1 LDH。
6. $\text{Ni}_x\text{-Ca}_{1-x}/\text{Al}$ LDH 系列，XRD 吸收光譜顯示在 170°C 是一個區間 200 和 400°C 是類似的結構， 600°C 又稍改變，到了 900°C 結構與 NiO 越相近。
7. 雖然 Ca/Al LDH，具備吸附最大量為 $49.6 \text{ wt}\%$ ，但 21 次迴圈後其二氧化碳捕獲維持率為 89% ，而 $x=0.1$ ，吸附最大量為 $46 \text{ wt}\%$ ，15 次迴圈後其二氧化碳捕獲維持率為優益的 95% 以上，

比較後得知 $x=0.1$ 呈現優異的吸/脫迴圈穩定性。

8. 當 $x=0.67$ ，C/O 比為 0.6 時， H_2 選擇比為 72%。 $x=0.1$ ，C/O 比為 0.7 時，其 H_2 選擇比為 99 %，而當 $x=0.85$ ，C/O 比為 0.7 時，具備 H_2 最佳選擇比為 104 %。