

行政院原子能委員會
委託研究計畫研究報告

鈣沸石咪唑骨架孔洞粉體用於中高溫 CO₂ 捕獲技術
CO₂ Capture and Regeneration Process of Nanoporous Ca-based ZIF
Materials at High Temperature

計畫編號：1042001INER023

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：(03)5712121 ext 31818

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

核研所聯絡人員：余慶聰

報告日期：104 年 11 月 10 日

目錄

目錄	I
中文摘要.....	1
英文摘要.....	2
壹、計畫緣起與目的.....	4
一、有機金屬骨架結構簡介.....	8
貳、研究方法與過程.....	11
一、Ca/Mg ZIF 之合成.....	11
二、Ca/Mg MOF 之再生程序.....	12
參、主要發現與結論.....	13
一、Ca/Mg ZIF 於不同煅燒溫度下之特性與 CO ₂ 捕獲效能....	13
二、Ca-87.5 於不同配位基比例下之特性與 CO ₂ 捕獲效能.....	17
三、不同合成時間及溫度之特性與 CO ₂ 捕獲效能.....	22
四、Ca87.5-200°C-18hr 於不同溫度下進行再生之特性與 CO ₂ 捕獲效.....	30
五、不同二氧化碳濃度下 CO ₂ 捕獲效能.....	34
六、結論.....	35
肆、參考文獻.....	36

中文摘要

本研究中，主要合成適用於高溫環境(700°C)下之高捕獲效能及兼具效能再活化之奈米孔洞粉體為核心研究。首先利用添加 Ca 金屬元素藉由離子交換法將其元素置入沸石咪唑骨架，以設計適用於中高溫度二氧化碳捕獲之鈣金屬沸石咪唑骨架孔洞粉體(calcium zeolitic imidazolate framework, Ca-ZIF)。此部份的研究將利用調控金屬溶液濃度之比例，探討其製程優化，接著以 XRD 和 FTIR 驗證其粉體特徵結構及鍵結，利用氮氣等溫吸脫附測量其比表面積、孔體積及孔洞大小，再以 SEM 觀察表面形貌與微結構鑑定，最後搭配高溫處理將其粉體奈米孔洞化。二氧化碳捕捉測試將以 TGA 進一步探討 Ca-ZIF 奈米孔洞粉體之 CO₂ 捕捉與抗劣化效果的分析。第二部分將取經過長效捕獲迴圈後之劣化粉體，利用溶解-再結晶之水合作用法進行 Ca-ZIF 奈米孔洞粉體之再活化性能研究，以不同反應時間對應其粉體之成核與結晶速率進行建立活化程序之最佳化，更進一步評估其固態捕獲劑經活化結構重組後之長效 CO₂ 捕獲效能與其結構晶體成長特性，進而將此技術發展至最適化於高溫環境(700°C)。

關鍵字: 奈米孔洞、鈣沸石咪唑骨架、溶解-再結晶、水合作用

Abstract

In this study, we proposed to use the impregnation of two metal ions in the node of structure of zeolitic imidazolate framework (ZIF) to synthesize a mixed metal ZIF-Ca/Mg oxide for CO₂ capture at high-temperature environment (700°C), respectively. In the first part, we tried to synthesize high specific surface area porous nanoparticles to investigate the CO₂ capture capacity and structure stability through the ion exchange method by introducing the Ca ion into the zeolite framework. Subsequently, we characterized the ZIF-Ca/Mg structures by XRD and FTIR. SEM was used to observe the surface morphology and microstructure. The surface area was further determined by N₂ adsorption-desorption isotherms. The re-generable ZIF-Ca/Mg sorbent for CO₂ capture was applied at high temperature. In the second part, we will investigate the dissolution-recrystallization mechanism of the decay ZIF-Ca/Mg sorbent during regeneration process. The regeneration process will be also discussed. Different reaction times and the nucleation-crystallization rate of ZIF-Ca/Mg sorbent were established to

optimize the activation procedure and development of this technology
for high-temperature environments (700°C).

Keywords: Nano-pore, Ca-ZIF, dissolution-recrystallization, hydration

計畫參與人員：陳三元、張博學、林杰燕、徐華珮

所屬單位：國立交通大學材料系

壹、計畫緣起與目的

於西元 1880 至 2012 年之間，全球平均溫度已提升了 0.85°C ，而造成此氣溫上升的主要因素被廣泛的認定是由大氣中溫室氣體濃度的不斷累積所致。所謂的溫室氣體一般來說，即包含二氧化碳 (CO_2)，甲烷 (CH_4)、氧化亞氮 (N_2O)、氟氯碳化物 (CFCs) 及臭氧 (O_3)，其中又以二氧化碳為主要來源，約占總量的 72%。自工業革命以來，由於人類經濟活動的快速成長，以及對化石燃料等火力發電廠的能源需求，使得在化石燃料燃燒產生的能量後，將伴隨著大量的 CO_2 氣體被排放至地球大氣層中，而當溫室氣體吸收太陽照射至地表後反射的長波輻射 (如紅外線波段) 後，氣體分子的碰撞與振動將釋放出額外的能量再傳回地表，使得熱能持續存在於大氣層內無法排出而造成氣溫上升，人為增強的溫室效應因而愈趨嚴重，長久以來的累積已破壞了自然界原有的碳平衡，故近年來溫室效應、全球暖化等現象加劇。而為了大量減少人為二氧化碳等溫室氣體的排放，以減緩氣候異常、海平面上升、熱帶疾病擴張等現象，近年來各國除了透過京都議定書、哥本哈根協議等，對於排放量的控制等重大議題達到共識；在能源科技上亦有蓬勃的發展，不論是新興或傳統產業中，均希望能透過節能減碳技術來達到永續發展的目的。

其中，二氧化碳的捕捉與封存（Carbon Capture and Storage, CCS），乃為國際公認可行性最高，且具有經濟效益及相當發展潛力的技術。預估將能去除 90% 在能源生產上所製造出的二氧化碳，更可降低 CO₂ 減量所需成本的 30% 以上，因此此領域儼然成為各國致力於研究的目標，美國能源局亦針對 CCS 技術建立發展藍圖，並且預估本技術將在 2020~2025 年可逐漸邁向商業化。其概念簡圖如圖 1 所示。未來可將此技術搭配氣化複循環發電技術（Integrated Gasification Combined Cycles, IGCC），將為具有能源效率提昇潛力高及環保性能卓越之優勢。然而，目前運轉中的 IGCC 電廠淨熱效率已經達到 41% (HHV)，可結合高溫燃料電池及 IGCC，將可使整廠效率提昇至 60%。因此，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。

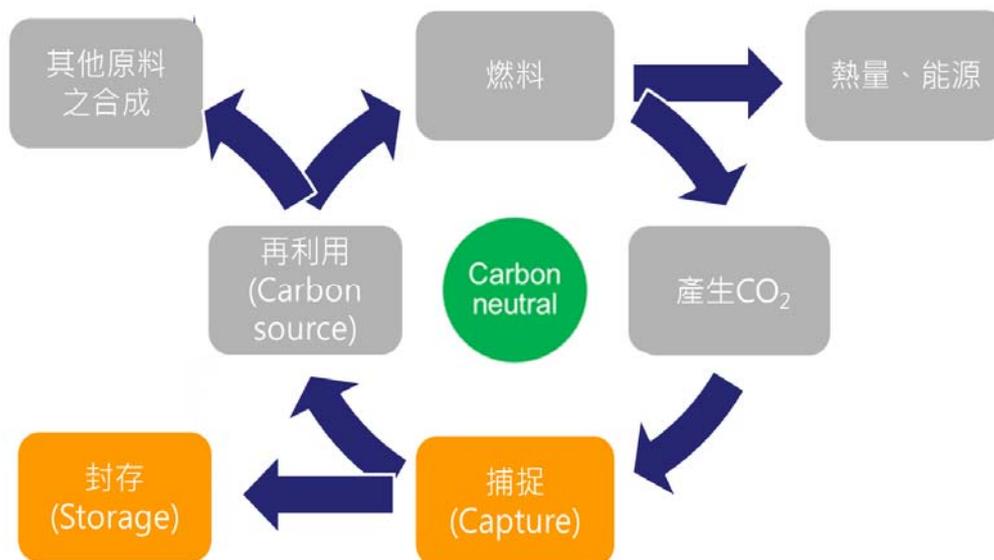


圖 1、CCS 二氧化碳封存技術概念簡圖。

為了將二氧化碳氣體有效地捕獲，本研究針對已有一定程度之發展的鹼性金屬氧化物捕獲劑（如，氧化鈣、氧化鎂、矽酸鋰...等）做為後續探討對象。固態捕獲劑粉體之最大缺陷乃為穩定性之不足，重複使用之效率不佳。因此，研究如何具有抗裂化效果功能之捕獲劑應運而生，根據目前文獻的研究結果顯示，可透過結合惰性材料、或經由高溫熱前處理等方式，亦或是利用如 Al_2O_3 或 $\text{Ca}_{11}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ 等，於捕獲劑中摻雜第二或第三元素等方法來達到捕獲抗劣化之目的。除此之外，固態捕獲劑亦須具備高捕獲量，而為達此目的採用的方法則如，在操作上調控有效應用之溫度區間、在成份方面以對二氧化碳氣體具有較強親和力之原料、粉體特性則為有高孔隙率之孔洞特性者為佳。

因此，本研究乃針對具有奈米尺度之層狀孔洞性複合材料的二氧化碳固態捕獲劑粉體做為探討對象。考量現有文獻之發展情況，及各方面成本效益，將利用混合金屬之有機金屬骨架概念（Mixed Metal MOF），來設計具有奈米高孔洞性之 Ca-based MOF 粉體，並藉由第二金屬的摻入，將可調整結構本身及其特性來製備混合金屬之 ZIF-Ca/Mg 粉體，並探討對於二氧化碳氣體捕捉特性及穩定性影響。後續將持續進行孔洞特性等改質、及參數之最適化調控，並探討此 ZIF 之結構及特性，以利捕獲劑在二氧化碳捕獲量以及循環迴圈穩定度之效能提升、抗劣化技術之開發。另一部份將以水合程序將其粉體結構再活化使之具再生再利用之效能，而整體再生程序之過程則必須考慮：(i) 捕獲劑與水合作用之表面反應作用速率、(ii) 捕獲劑需具備優良的機械性質、(iii) 整體再生程序後之產率、(iv) 捕獲劑內部孔洞之暢通，並以可放大量產至工業應用層面為目標。除了進行分離效能之整體評估外，並建立製程參數最佳化，且針對全世界相關的頂尖研究團隊進行篩選，找出最具有潛力以及最適發展的技術作為進一步的研究，搭配先前開發的中高溫 CO₂ 捕獲劑之相關技術及經驗來達成所需要的目標。

一、有機金屬骨架結構簡介

近年來蓬勃發展的有機金屬骨架結構 (MOF, Metal-Organic Framework)，在無機領域中屬於配位化學的範疇，主要乃是由中心金屬 (Metal center) 與外圍之有機配位基 (Organic ligand) 以共價鍵之形式鍵結形成的具有重複性且無限延伸之骨架結構。而 ZIF (Zeolitic Imidazolate Framework) 乃為 MOF 的一種材料。其中心金屬可為單一金屬、或可以為金屬團簇的方式與配位基產生鍵結。而兩者的關係可由路易士酸鹼對 (Lewis acids and bases) 的概念解釋如下，無機金屬為具有空軌域 (Vacant sites)，可接受電子對的路易士酸，而有機配位基則需具有一或多對孤電子對 (Lone pairs) 可提供故為路易士鹼，由此使得兩者有自組裝形成結構的趨向。其鍵結之概念如圖 2 所示，可發現若改變中心金屬及有機配基的配位數時，將可組合出相當多樣化的結構，因此除了可形成直線鏈狀的一維結構、二維平面的網狀結構外，亦可形成具有較強機械性質的三維骨架結構。由於其多樣化的構型，使得有機金屬骨架 MOF 具備許多特性，一般來說最廣為人知的特色為其具有相當高的比表面積，約在 $1000 \sim 3000 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上或更高；而其孔洞之表面可具有功能性 (Chemically functionalized)，此功能性根據所需可透過改變中心金屬或配基種類

及性質來自行調控，諸如對目標分子的親和力、對氣體的通透性等，亦可調整孔洞大小。而透過孔洞內修飾等方式，同樣的 MOF 基材將可具備不同的性質，進而有不同的應用層面。另外，有機金屬骨架之孔洞亦可具有彈性，可容納比孔體積稍大的分子；而其他光、電、磁等性質也將隨結構而異。在合成方法的部分，由於 MOF 乃是透過分子自組裝而生成，故通常其反應所需之條件相當簡單、反應快速而容易合成 (Click chemistry)，屬於較不耗能且省成本之綠色化學範疇。

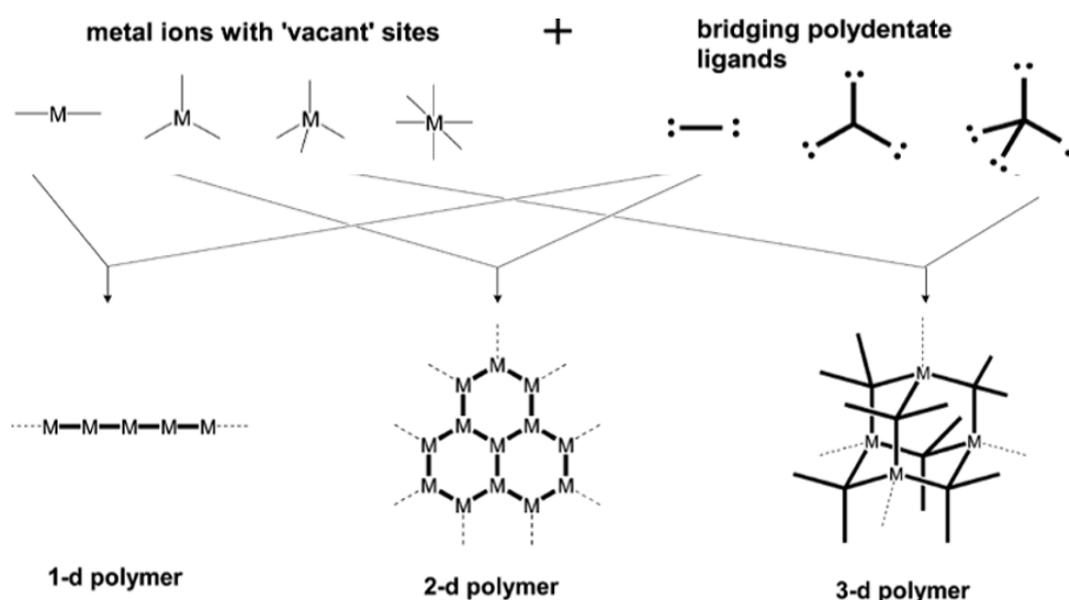


圖 2、有機金屬骨架中之中心金屬與配位基鍵結情形概念圖。

由上述，結構特徵在其特性及應用方面相當重要，而結構能否準確預測則與其穩定性有關，眾多影響因素之一為 M-L 鍵的穩定度。在一般情況下，可參考 Pearson's 之軟硬酸鹼理論，同性質之路易斯

酸與鹼，意即中心金屬與配基，由於特性的相似性，將能形成較好、較強的鍵結，故相對而言其穩定度較高。基於以上之特性，MOF 的應用層面相當廣泛，在儲存氣體 (Gas storage)、催化劑 (Catalyst)、低溫吸附劑 (Adsorbent)、及氣體分離與捕獲 (Gas separation & capture)等領域皆有發展性。

沸石咪唑骨架材料(ZIF)是結構複雜的金屬有機骨架材料之一。與金屬有機骨架材料相比，ZIF 材料具有較大的孔徑及較好的熱穩定性和化學穩定性。ZIF 對於二氧化碳的選擇性較其他多孔碳材料高。此外，ZIF 的內部能儲存氣體分子，可使氣體通入內部於細孔內被捕捉儲存，且同時可阻擋其他較大或不同形狀的分子進入內部，可控制篩選所要捕捉的某些型分子。因此，若能成功地製備了混合金屬有機骨架材料，將提供一個有效的方法來進行有機金屬骨架材料性質的微調。混合金屬有機骨架合成所需的配位鍵必須可以自由的與兩個金屬鍵結，以這種方式合成，雖然第二金屬對於金屬有機骨架材料的結構沒有影響，但可以利用其金屬特性選擇性的引進第二金屬進入框架的節點，更重要的是高孔隙率的 Ca-based ZIF 至今尚未被研究，同時CaO 又是一個具有高效率高溫 CO₂ 捕獲的效果。此外，ZIF 亦可藉由多種方式可以改變氣體分離的機制，如：利用金屬的配位不飽和、

孔洞內修飾具電子對之配位基、或利用置換金屬種類等方法，來達到提高氣體捕獲量。因此在本研究中，將延續之前之計畫提出了利用金屬沸石咪唑骨架結構來製備混合金屬沸石咪唑骨架 ZIF-Ca/Mg 之固態捕獲劑。預期將利用其高比表面積特性來大幅提升 CO₂ 的捕獲動力與整體捕獲效能，且更具備粉體再生再利用之特性。

貳、研究方法與過程

一、Ca/Mg ZIF 之合成

本實驗為研究新興奈米孔洞性材料在高溫環境下，有效捕捉二氧化碳氣體及抗劣化等技術開發與探討，其合成步驟如圖 3。以 DMA (N,N-dimethylamine) 為溶劑，配置兩溶液，一為含有對苯二甲酸 H₂BDC (1,4-dicarboxylic acid) 之配位基溶液，另一為含有硝酸鈣 (Ca(NO₃)₂ · 4H₂O) 及硝酸鎂 (Mg(NO₃)₂ · 6H₂O) 之金屬鹽類溶液。配置完畢後混合兩者並於室溫下攪拌，使溶液中粒子溶解並分散均勻。以不同比例 Ca 含量分別重量比為 100、93、87.5、75、62.5、50、16.7 合成出奈米孔洞之 ZIF-Ca/Mg 粉體。接著再將溶液加入 Autoclave 高溫高壓反應釜裝置中。反應完畢後將裝置取出降溫，而後以酒精清洗粉末並離心、烘乾，即可得到產物。

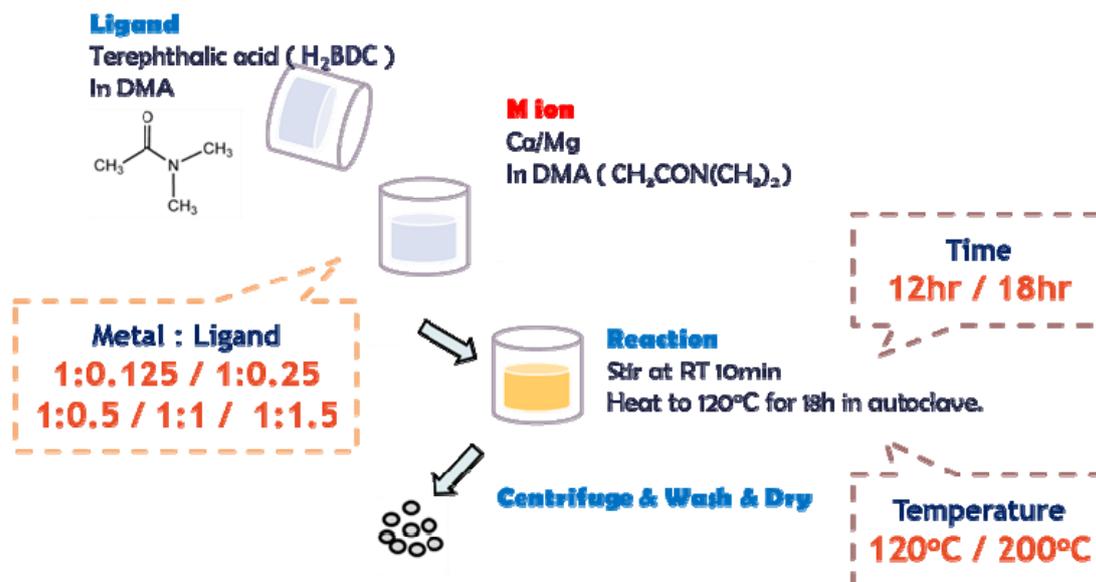


圖 3、實驗合成流程圖。

二、Ca/Mg ZIF 之再生程序

將已失去活性而產生二氧化碳捕獲維持率劣化之 Ca/Mg ZIF，進行活化以達到再生之目的，使二氧化碳捕獲效能回復至捕獲前之狀態，其實驗步驟如圖 4，首先將失去活性之粉體在大氣環境中煅燒 700°C、2 小時，使粉體全變為金屬氧化物，爾後將粉體泡在水中分別在室溫及 80°C 的溫度下反應 24 小時，反應完後直接送進烘箱乾燥 1 天，乾燥完後即可得到經再生程序後之產物。

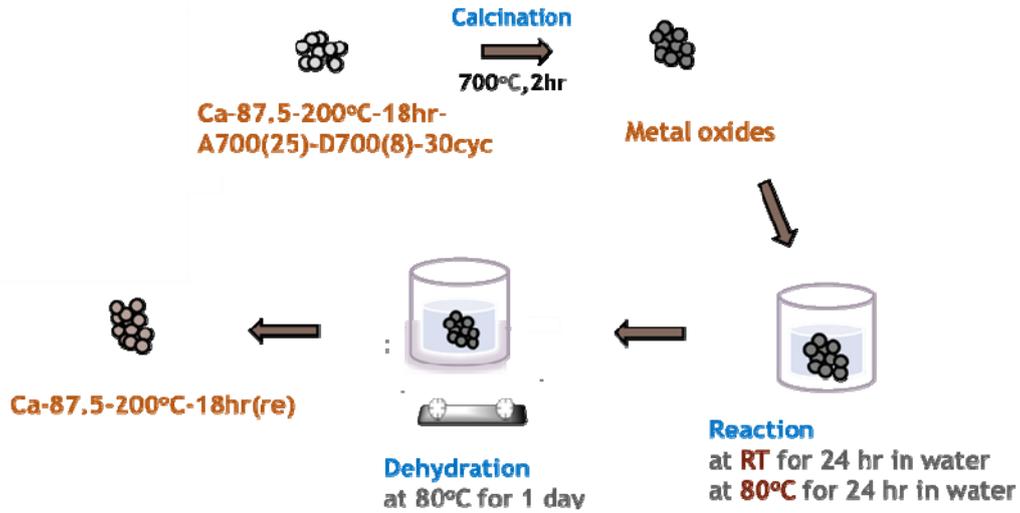


圖 4、Ca/Mg-MOF 之再生步驟流程圖。

參、主要發現與討論

一、Ca/Mg ZIF 於不同煅燒溫度下之特性與 CO₂ 捕獲效能

由先前研究成果，將最佳比例 Ca-87.5 在大氣環境中，分別於 200°C、400°C 及 600°C 下煅燒後之結構結果如圖 5 所示。由圖 5 之 XRD 鑑定圖可看出其結構的變化，當溫度較低時，意即於 200°C 及 400°C 下煅燒後，在 2 theta 約為 10° 及 22° 處之特徵峰可發現此時仍保有 MOF 之結構，僅其中的鍵結模式與尚未煅燒之相態較稍改變為另一中間相，且煅燒 400°C 時之特徵峰強度較煅燒 200°C 強。而當煅燒溫度提高為 600°C 時，由 XRD 結構鑑定可看出，在此條件下，MOF 之結構已完全瓦解，使結構中的鈣及鎂金屬完全轉變成碳氧化物，即為碳酸鈣(CaCO₃)及氧化鎂(MgO)。

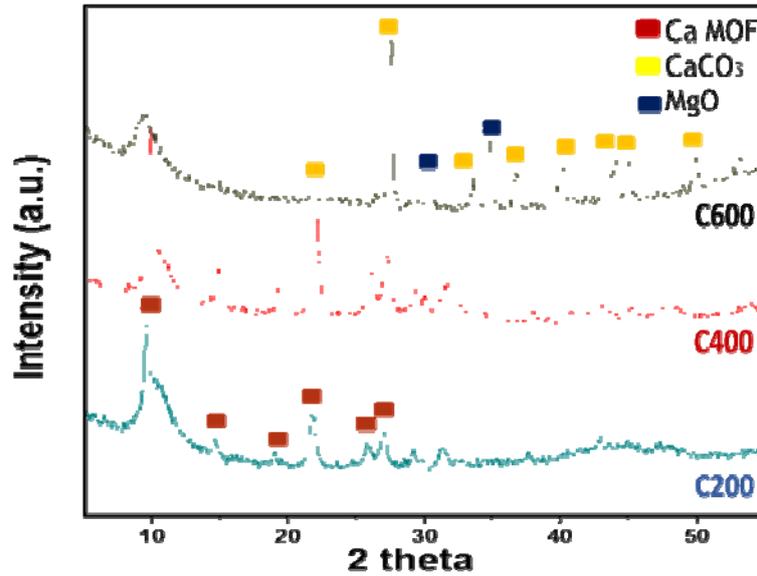


圖 5、Ca-87.5 ZIF 煅燒 200°C、400°C 及 600°C 之 XRD 結構鑑定圖。

將 Ca-87.5 分別於 200°C 及 400°C 下以高溫爐煅燒後之結構鍵結鑑定結果則如圖 6 所示。由 FT-IR 紅外吸收光譜可看到高波數部分為 OH 官能基，而低波數約 1680 cm^{-1} 處為鍵結配位基的吸收值位置。觀察此結果可發現當煅燒溫度提高時其配位基之比例較低溫時低，且鍵產生金屬與氧原子的鍵結，可由低頻區之相對強度做驗證。

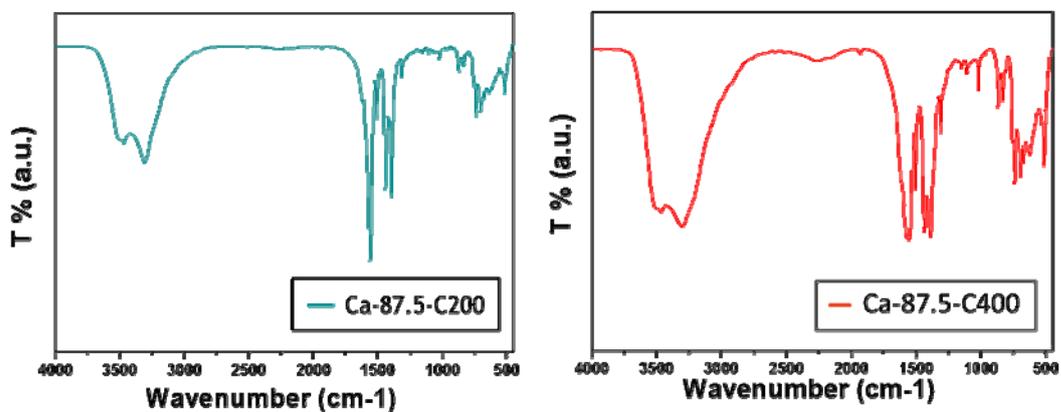


圖 6、Ca-87.5 煅燒 200°C 及 400°C 之 FT-IR 紅外吸收光譜圖。

將 Ca-87.5-C200、Ca-87.5-C400、Ca-87.5-C600 之分體藉由熱重損失分析儀 (TGA) 做二氧化碳循環捕獲迴圈測試，其結果如圖 7 以各迴圈所對應的捕獲量做表示。其吸脫附條件為：先在 700°C 下於氮氣環境活化後保持在此高溫下，於二氧化碳環境下吸附 25 分鐘、氮氣環境下脫附 8 分鐘，並重複十次吸脫附之迴圈。由圖可看出，Ca-87.5-C200 之樣品其整體捕獲量將呈上升之趨勢，由 29 wt% 漸漸上升至 41 wt% 左右；而 Ca-87.5-C400 之樣品捕獲趨勢則是在第一個捕獲迴圈即達最高捕獲量，約為 61.2 wt% 左右，其前後維持率為 91.3 %；Ca-87.5-C600 之樣品與前兩者相較，乃是在結構較穩定的情形下做高溫吸脫附測試，結果為有最佳二氧化碳捕獲量及維持率，分別約為 61.2 wt% 及 95 %。

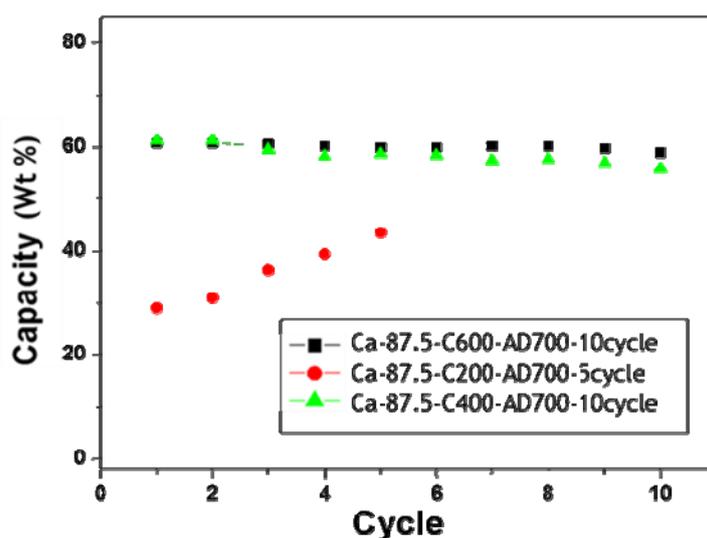


圖 7、Ca-87.5 煅燒 200°C、400°C 及 600°C 後之二氧化碳捕獲迴圈曲線。

進一步將鈣含量提高至 93%，命名為 Ca-93，在大氣環境中煅燒 600°C，並以相同條件測試其經過 20 次二氧化碳吸脫附循環捕獲迴圈效能，其結果如下圖 8 所示。由圖 8(a)可看出，首先 Ca-93-C600 之樣品於初始達到最高之捕獲量，約為 71.5 wt%，再來當此粉體經過 20 次二氧化碳吸脫附循環捕獲迴圈後，其捕獲量明顯下降至約 61.5 wt%，整體具備之維持率約為 86.1 %。若分兩階段探討，可發現前 14 次迴圈之維持率仍可與十個迴圈時相同，高達約 98 %，顯示此時粉體之劣化現象不明顯，氣體分子仍可於粉體之結構轉換時達到有效的吸脫附。當繼續增加捕獲迴圈時，15 至 20 之區段捕獲量才下降至最後的 61.5 wt%，對照其 XRD 結構鑑定(b)可發現結構中存有脫附不全之碳酸鈣，推測為其聚集於內部進而導致捕獲效能之下降。故後續將以結構部分作為改善之方法探討。

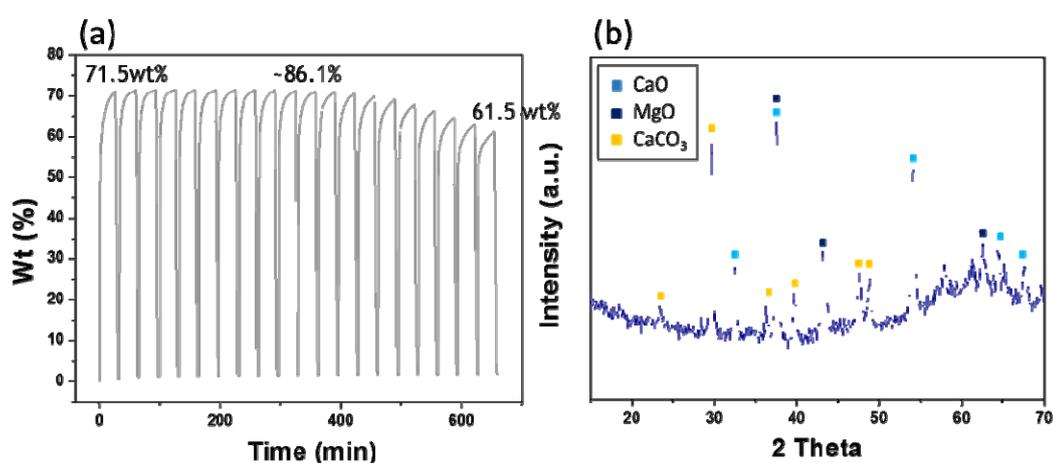


圖 8、(a) Ca-93 煅燒 600°C 後之二氧化碳捕獲迴圈曲線與(b) Ca-93 煅燒 600°C 後、經二氧化碳捕獲迴圈之 XRD 結構鑑定圖。

二、 Ca-87.5 於不同配位基比例下之特性與 CO₂ 捕獲效能

為了尋求混合金屬 Ca-87.5 之最適化合成參數，在固定金屬含量下，調控配位基含量，使金屬與配位基比例(Metal/Ligand)由 1/0.125、1/0.25、1/0.5、1/1 漸增至 1/1.5，其 XRD 之結構鑑定結果如下圖 9 所示，由上而下為由低配位基含量(Metal/Ligand = 1/0.125)漸增加至高配位基含量 (Metal/Ligand = 1/1.5)，可發現在此不同配位基比例之下，皆可有結構之生成，Ca MOF 之特徵峰分別位於 2 theta 約為 8°、13° 及 14° 之位置上，Mg MOF 之特徵峰則位在 2 theta 約為 9° 及 15° 之位置。觀察其特徵峰之強度、寬度及對稱性，可發現在配位基之含量較多或較少時，呈現較不對稱之特徵峰，及代表其結構雖能生成但是狀態可能並不理想，推測是由於濃度所造成與金屬離子間的生成動力改變有關，在濃度高而易飽和而成核的狀態下得到的為品質較不好之產物，故需在適中之範圍(M/L=1.5~1)，才能產生較好之晶相。

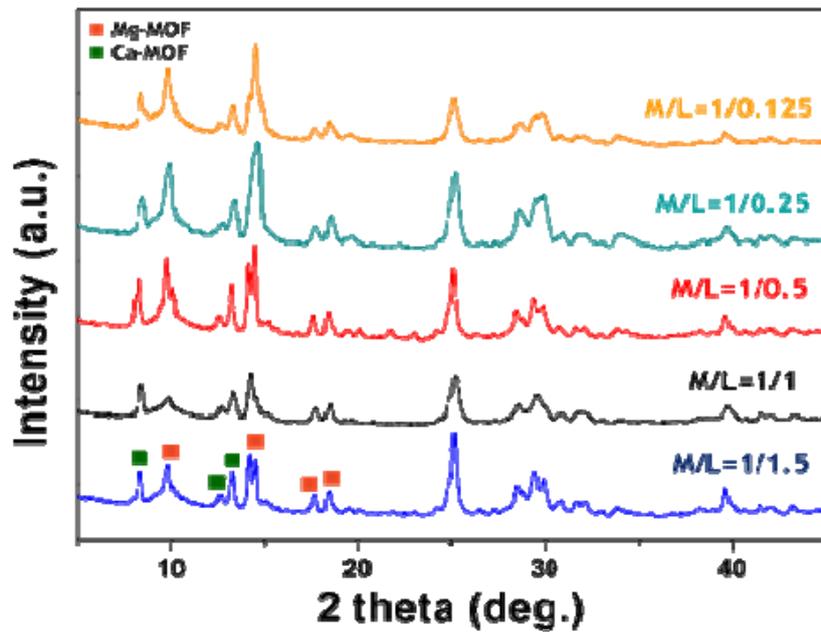


圖 9、Ca-87.5 於不同配位基比例下之之 XRD 結構鑑定圖。

進一步觀察 Ca 87.5 煅燒前後表面形貌，如下圖 10 所示。由下圖可看出當 M/L 為 1/0.125 時，顆粒大小分布並不均一，小至數奈米大數微米，並且不具有規則之晶體型態。而將粉體經過 600°C 煅燒後，其轉變為碳酸鈣及氧化鎂，顆粒大小較其他兩者大，約為 0.5 微米左右而其上有較細碎之小顆粒分布，約為 200~300 奈米之大小。提高配位基含量至 M/L 為 1/1 時，可發現顆粒為大小約 200 奈米左右所聚集而成之塊狀粉體，其顆粒大小分布較均勻。而再經過煅燒後，亦呈現大小均一的結構，表面覆蓋許多細碎之顆粒約為 50~100 奈米左右。最後為 M/L 調整至 1/1.5 之結果，其形貌與 M/L 為 1/1 時類似，由較小之 100 奈米顆粒聚集成不規則之塊狀型態，煅燒後則有較大的差異，

由下圖可看出其顆粒大小分布自 100~300 奈米不等且亦有更小顆之顆粒分散其中。

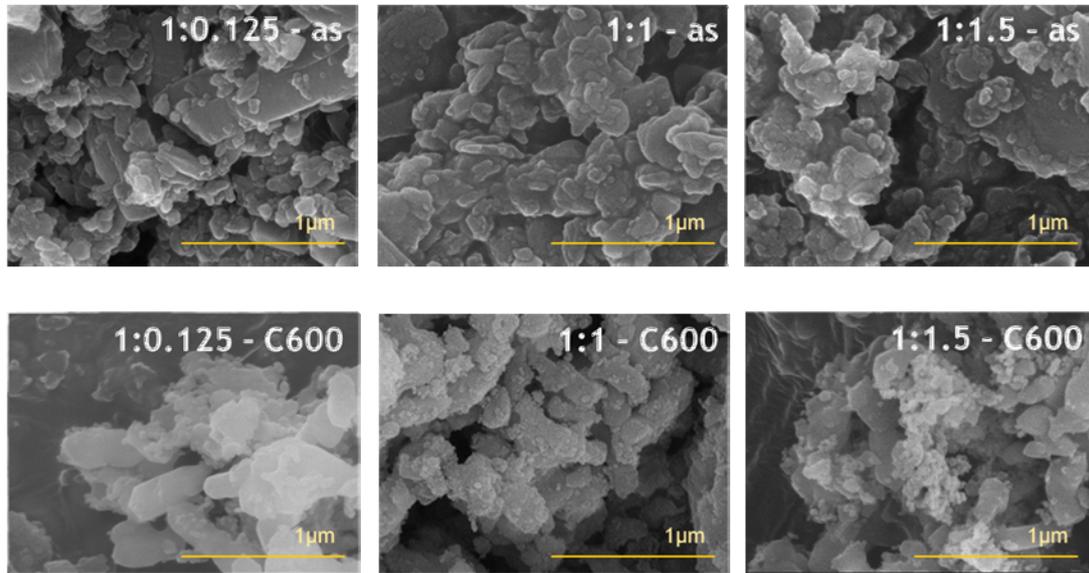


圖 10、Ca-87.5 於不同配位基比例下煅燒前後之 SEM 表面形貌圖。

取 M/L 比為 1/0.125、1/0.5、1/1 及 1/1.5 之 Ca-87.5 測試其二氧化碳於吸脫附迴圈捕獲之效果，其吸脫附條件為：先在 700°C 下於氮氣環境活化後保持在此高溫下，於二氧化碳環境下吸附 25 分鐘、氮氣環境下脫附 8 分鐘，並重複 5 次吸脫附之迴圈，結果如下圖 11 所示。M/L 為 1/1.5 之 Ca-87.5 於第一個捕獲迴圈達到最高捕獲量約為 57.22 wt%，M/L 為 1/1 之 Ca-87.5 捕獲量為 60.89 wt%，M/L 為 1/0.5 之 Ca-87.5 捕獲量為 51.25 wt%，M/L 為 1/0.125 之捕獲量則為 41.35 wt%。

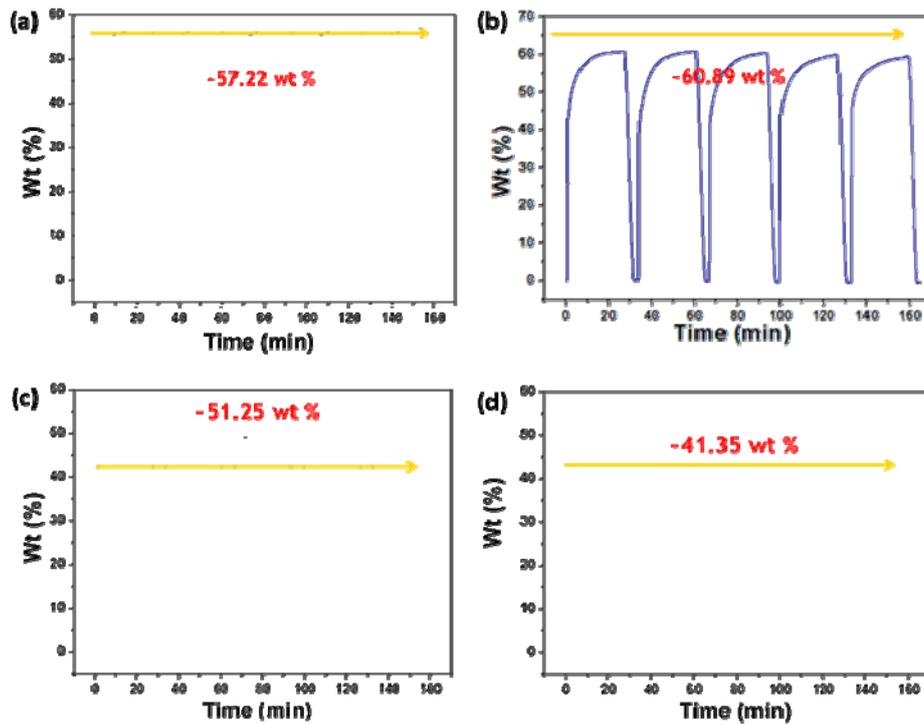


圖 11、Ca-87.5 於(a)M/L=1/1.5(b) M/L=1/1(c) M/L=1/0.5 及(d) M/L=1/0.125 之二氧化碳捕獲迴圈曲線。

分析此測試結果，推測乃是由於所使用之前驅物 Ca/Mg-ZIF 結構成分差異等原因所導致，由先前 XRD 結構鑑定之結果可看出，當配位基比例低於金屬總含量約 1/8 時，其結構為鎂相較強，然而兩者之特徵峰均呈現非對稱且較弱的情形，代表在此條件下所生成的晶相並不好，故對應其動力分析可發現為較慢達到最大吸附量者。反之，結構較佳之比例 (M/L = 1/1) 其晶相相對而言較為完整，故其在二氧化碳捕獲量能有較佳的表現，且其捕獲動力亦是較快速即可達到，如圖 12 所示。

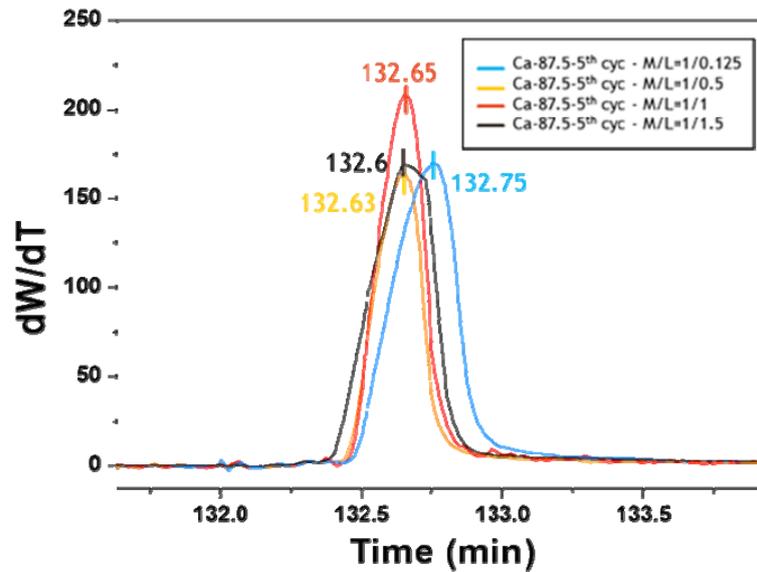


圖 12、不同 M/L 比之 Ca-87.5 於第一次捕獲迴圈之動力分析圖。

藉由 EDS 元素分析結果觀察煅燒後的鈣及鎂金屬之分布情形，其結果如圖 13 所示，當 M/L 比例為 1/0.125 時，可發現鎂分布雖屬均勻但較少，再由其較大的顆粒大小可推測在捕獲效果的部分即是因此而捕獲量較低，而短時間之測試尚無法看出穩定性之差異。當 M/L 為 1/1 及 1/1.5 時，可發現較細碎之顆粒可能為鎂金屬造成之影響，此部分與先前研究之結果相符，然而 M/L 為 1/1.5 雖與 M/L 為 1/1 之型態差異不大，但當煅燒後之分布卻較為不好，故此可能為捕獲量稍低之原因。而 M/L 為 1/1.5 並非極端比例，故在結構上還是可生成而其捕獲效果之結果亦與原本相似。然而前驅物之結構可調控其捕獲效能結果明顯，故後續將針對不同反應溫度及反應時間做改變並調控至一最佳製成結果。

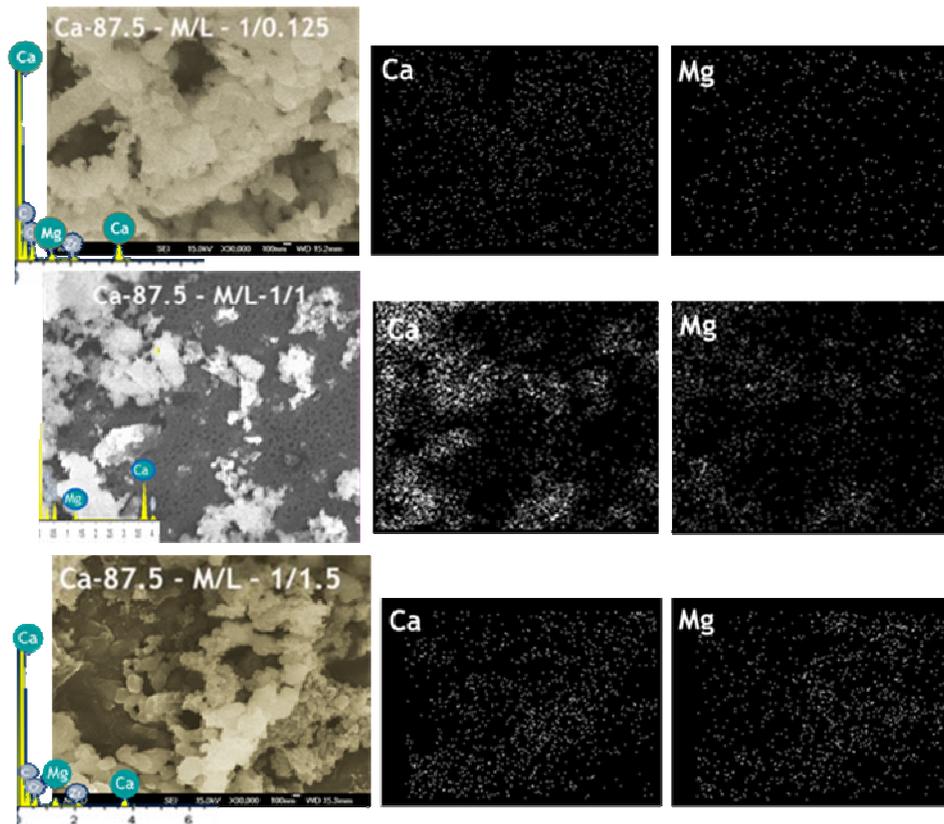


圖 13、Ca-87.5 於不同配位基比例下煅燒後之 EDS 元素分析結果。

三、不同合成時間及溫度之特性與 CO₂ 捕獲效能

為了尋求混合金屬 Ca-87.5 之最適化合成參數，固定金屬含量，將金屬與配位基之比例維持在 1/1、合成溫度為 120° C，改變其合成時間，由原本之 18 小時改為 15 及 12 小時，其 XRD 結構鑑定之結果如圖 14(a)所示。不同合成時間之 Ca-87.5 中均含有 Ca MOF 及 Mg MOF 結構，其特徵峰隨合成時間之變化，在 2 theta 為 7° 位置產生明顯之 Ca MOF 特徵峰及 2 theta 為 7° 位置處產生較強之特徵峰，當合成時間較短時，兩者結構晶相皆較強，而反應時間漸增加時，寬度

則呈現上升的趨勢。由圖 14(b)之 FT-IR 紅外吸收光譜可看出粉體之官能基成分，在波長為 $3600-3000\text{ cm}^{-1}$ 處，為 OH 官能基，分別為鍵結於粉體表面之水氣及其內部與金屬之配位鍵；而 1610 cm^{-1} 來自配位基中的對苯二甲酸，由原本的 COOH 解離為 COO^- 並與金屬鍵結產生 O-M 鍵之後，原本位於 1710 cm^{-1} 之 CO 雙鍵消失繼而產生的 CO 單鍵之吸收位置。而 $1350-1510\text{ cm}^{-1}$ 之吸收峰則為 COO^- 鍵之對稱即非對稱伸縮鍵之特徵峰。

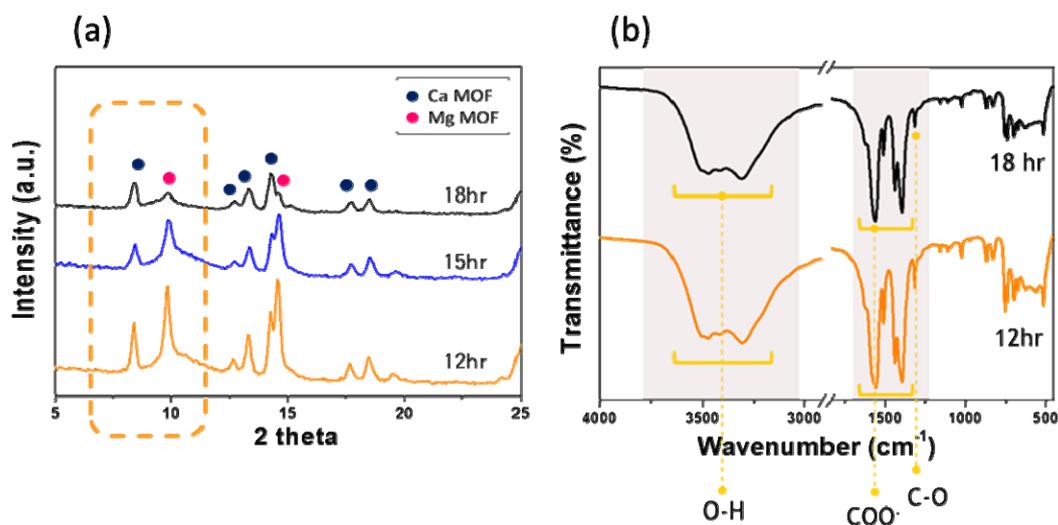


圖 14、Ca-87.5 於不同合成時間下之(a)XRD 結構鑑定圖及(b) FT-IR 紅外吸收光譜圖。

另外，固定金屬含量，將金屬與配位基之比例維持在 1/1、合成時間固定為 18 小時，改變其合成溫度，由 100°C 、 120°C 漸增至 200°C ，XRD 結構鑑定結果如圖 15(a)所示。隨著溫度的升高，位於 2 theta 等於 7° 之 Ca MOF 徵峰愈趨尖銳及對稱，而位於 10° 之 Mg MOF 特

徵峰則是漸弱。由圖 15(b) FT-IR 紅外吸收光譜亦可看出官能基成分，OH 官能基位在波長為 $3600-3000\text{ cm}^{-1}$ ，為鍵結於粉體表面之水氣及其內部與金屬之配位鍵；而 $1610-1620\text{ cm}^{-1}$ 來自配位基中的對苯二甲酸，在反應過程中，亦可由原本的 COOH 解離為 COO^- 並與金屬反應產生 O-M 鍵結，此部分可由未出現的位於 1710 cm^{-1} 之 CO 雙鍵與強度相當強的 CO 單鍵之吸收來佐證。而 $1350-1510\text{ cm}^{-1}$ 之吸收峰亦為 COO^- 鍵當中之對稱即非對稱伸縮鍵之特徵峰。

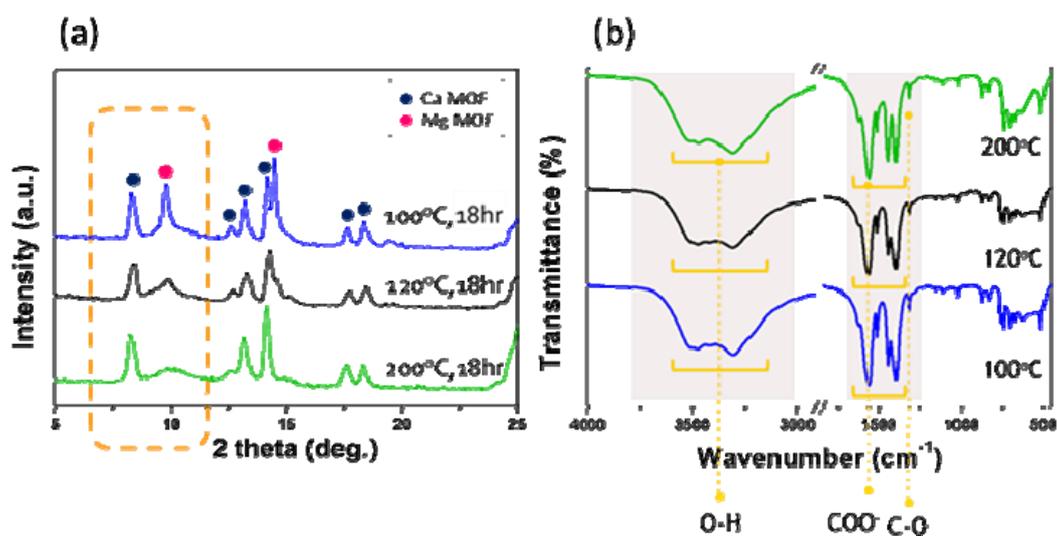


圖 15、Ca-87.5 於不同合成溫度下之(a)XRD 結構鑑定圖及(b) FT-IR 紅外吸收光譜圖。

進一步觀察 Ca 87.5 於不同合成時間及合成溫度下之表面形貌，其結果如下圖 16 所示，由左至右之合成條件分別為 $120^{\circ}\text{C}-12\text{hr}$ 、 $120^{\circ}\text{C}-18\text{hr}$ 及 $200^{\circ}\text{C}-18\text{hr}$ ，由此結果可看出其顆粒大小之變化。當反應時間由 12 小時增加至 18 小時，例子的顆粒大小由於生成時間的拉

長而由 150 nm 左右漸增至 300 nm；而當溫度由 120°C 增加至 200°C 時，顆粒大小則又稍微變小，推測乃是因為高溫時成核較為快速而晶體成長時間較短，故其平均顆粒較低溫時為小。

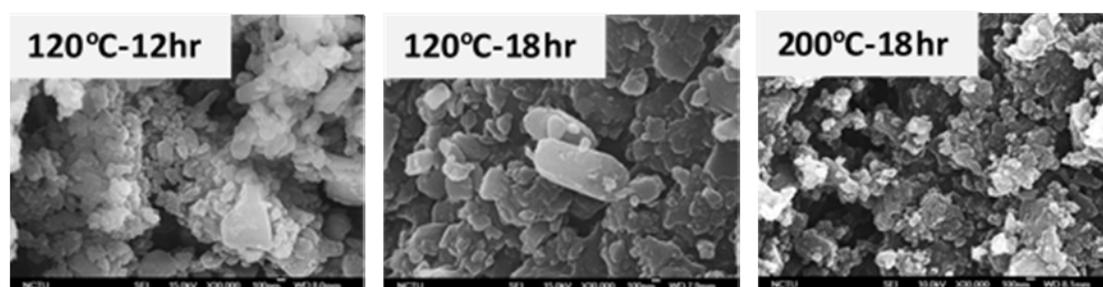


圖 16、Ca-87.5 於不同合成溫度及合成時間下之 SEM 表面形貌圖。

將 Ca-87.5-120°C-12hr、Ca-87.5-120°C-18hr 及 Ca-87.5-200°C-18hr 做熱性質測試，其結果如圖 17 所示。於氮氣環境下，以每分鐘 20°C 之升溫速率漸升至 800°C 並測量其重量百分比變化。在溫度區間為 0~200°C 時有第一個下降波段，乃是由於水分子或是溶劑分子的蒸發所造成，而此處可以與成分對應，在橘色及黑色線的部分位於 100°C 處會再有一小段重量變化，推測可能為中心金屬種類不同所造成，即可能為 Mg 的效應。而在第二大區間則是 100°C 至 500°C 或 600°C，可發現若成分中含有 Mg 的時候其溫度區間更廣，約至 600°C 才有結構瓦解的現象產生，故後續之捕獲以此溫度作為煅燒之參數。

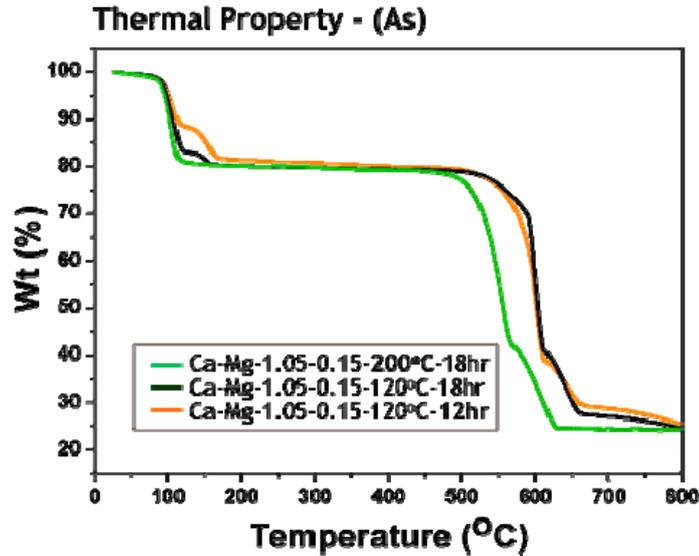


圖 17、Ca-87.5 於不同合成溫度及合成時間下之 TGA 熱性質曲線。

將 Ca-87.5-120°C-12hr、Ca-87.5-120°C-18hr 及 Ca-87.5-200°C-18hr

於大氣的環境中煅燒 600°C、1 個小時，使其結構瓦解變為氧化物，將此三種樣品置於 TGA 中進行二氧化碳捕獲量測試，其測試果如圖 18 所示。三種粉體之二氧化碳的捕獲條件均為，在溫度 700 °C、濃度 100%之二氧化碳環境中進行二氧化碳捕獲 25 分鐘。由圖 18 可得知，在經過 25 分鐘的二氧化碳吸附後，Ca-87.5-120°C-12hr 之二氧化碳捕獲量可達到 45.1wt%，Ca-87.5-120°C-18hr 之的二氧化碳捕獲量則為 60.6wt%，Ca-87.5-200°C-18hr 之二氧化碳捕獲量則高達 72.7wt%，因此，Ca-87.5-200°C-18hr 具有最高的二氧化碳捕獲量。接著，比較在相同反應溫度、不同反應時間之樣品，發現 Ca-87.5-120°C-18hr 之二

二氧化碳捕獲量高於 Ca-87.5-120°C-12hr；另外，再比較相同反應時間、不同反應溫度之兩種樣品，發現 Ca-87.5-200°C-18hr 之二氧化碳捕獲量高於 Ca-87.5-120°C-18hr。

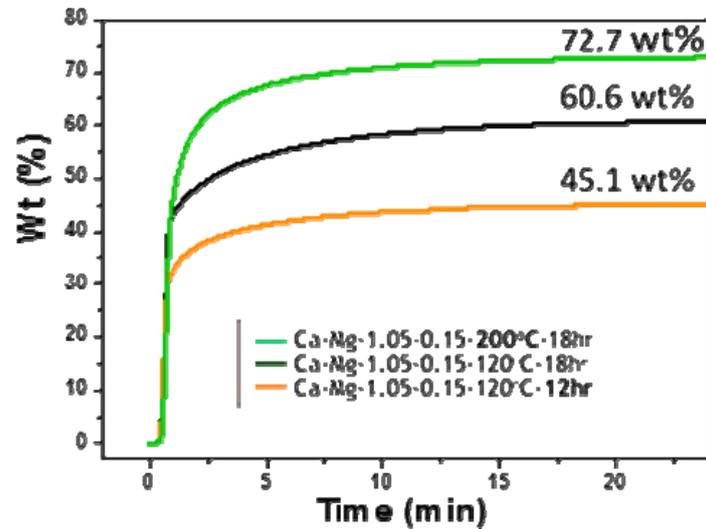


圖 18、不同合成溫度及合成時間之 Ca-87.5 經 600°C 煅燒後進行二氧化碳一次吸附量之測試圖。

分別將 Ca-87.5-120°C-12hr、Ca-87.5-120°C-18hr 及 Ca-87.5-200°C-18hr 三種樣品進行 30 次吸脫附迴圈測試，其結果如圖 19 所示。由圖 19 可得知，在 1 次的二氧化碳吸附後，Ca-87.5-120°C-12hr 之二氧化碳捕獲量可達到 45.17 wt%，而在經過 30 個吸脫附迴圈後，二氧化碳捕獲量仍有 45.10 wt%，整體之二氧化碳捕獲維持率則為 96%。再以 Ca-87.5-120°C-18hr 進行二氧化碳捕獲，在經過 1 次吸附後，其捕獲量為 60.07 wt%，而經過 30 次之吸脫附迴圈後，捕獲量仍可高達 60.03 wt%，整體捕獲維持率亦為 97%。改以

Ca-87.5-200°C-18hr 進行二氧化碳捕獲，在經過 1 次二氧化碳吸附後，其捕獲量則高達 72.82 wt%，然而在經過 30 次吸脫附迴圈後，捕獲量則下降至 46.13 wt%，整體維持率則為 63%。綜合比較後可發現，Ca-87.5-120°C-12hr 及 Ca-87.5-120°C-18hr 之樣品粉體在第 1 次的二氧化碳吸附量均不及 Ca-87.5-200°C-18hr 之樣品粉體，但是，在經過 30 次二氧化碳吸脫附迴圈後，兩者之二氧化碳捕獲維持率皆可維持在 96 % 以上；另一方面，Ca-87.5-200°C-18hr 之樣品粉體在一開始有相對較高之二氧化碳捕獲量，然而在經過 30 次二氧化碳吸脫附迴圈後，其捕獲效能則有嚴重劣化的現象發生。三種不同條件下合成之樣品，以 Ca-87.5-120°C-18hr 的粉體具有最好的二氧化碳捕獲效果，因其具有 60 wt% 的二氧化碳捕獲量及 97% 的二氧化碳捕獲維持率。

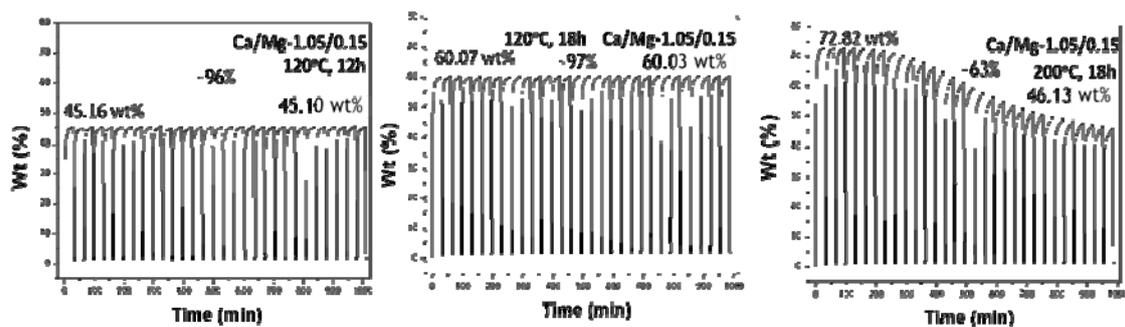


圖 19、不同合成溫度及合成時間之 Ca-87.5 的二氧化碳捕獲迴圈曲線。

接著，探討不同合成條件對二氧化碳捕獲量的影響，由圖 20 之

SEM 表面形貌圖可知三種樣品粉體在捕獲二氧化碳前均可以看到單一且分散的晶體顆粒，這也是造成三種樣品粉體在一開始的二氧化碳捕獲量皆能維持在 45 wt% 之上的因素。再者，比較在相同合成溫度、不同合成時間之兩種樣品，由圖二可以看出，Ca-87.5-120°C-18hr 比 Ca-87.5-120°C-12hr 具有更好的二氧化碳捕獲量，推測是由於 Ca-87.5-120°C-18hr 粉體中鈣的相對含較高所造成捕獲量的差異，可由兩種粉體的 XRD 特徵峰強弱得到印證，另外，由於兩者皆明顯的有抗劣化相存在，故可維持很好的二氧化碳捕獲穩定度。再來，比較相同合成時間、不同合成溫度之兩種樣品，Ca-87.5-200°C-18hr 能達到最高的二氧化碳捕獲量，推測造成這樣的現象與其晶體顆粒大小有關，由於較小的顆粒其反應面積大，故能有較好的捕獲效果。綜合比較後可得知，Ca-87.5-120°C-18hr 具有最好的二氧化碳捕獲效能。

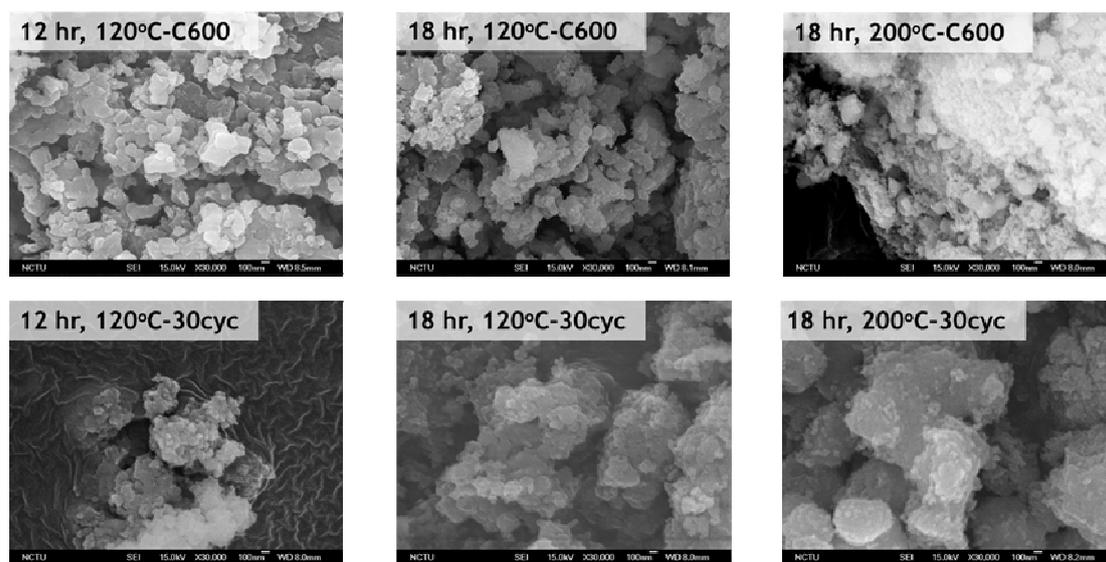


圖 20、不同合成溫度及合成時間之 Ca-87.5 經 30 次二氧化碳循環迴圈前後之 SEM 表面形貌圖。

四、 Ca87.5-200°C-18hr 於不同溫度下進行再生之特性與 CO₂ 捕獲效能

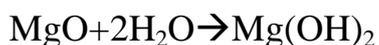
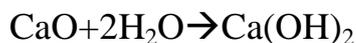
將失去活性之 Ca87.5-200°C-18hr 經再生程序後做 XRD 結構鑑定，結果如圖 21 所示，發現在室溫及 80°C 的溫度下進行再生的粉體皆產生了主相為 Ca(OH)₂、CaCO₃ 及 Mg(OH)₂ 的相態，由 XRD 圖中可以看出，Ca(OH)₂ 的特徵峰位置主要出現在 2 theta 為 18°、29° 及 34° 位置上，CaCO₃ 則在 2 theta 為 23°、29° 及 31° 之位置，而 Mg(OH)₂ 則出現在 2 theta 為 38° 位置上。接著比較以下的反應條件，在相同反應時間條件下，反應溫度較高時，Ca(OH)₂ 特徵峰較強，推測是因為溫度較高時可以長出較完整的晶相而得到較好的晶體。除此之外，可根據以下之化學反應式推測，經再生程序後的粉體所產生之晶相。

反應式

(1) 經過 30 次二氧化碳吸脫附迴圈的粉體主相為氧化物，但為了去除樣品中的水氣及其他化合物，因此又在 700°C 煅燒 2 小時，確保粉體中的相態皆為氧化物。



(2) 煅燒完後之金屬氧化物加入水中會與水反應生成氫氧化物，因此產生了 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 。



(3) 部分 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 在反應 24 小時的時間中，又會吸收大氣中的二氧化碳，因此生成了 CaCO_3 。

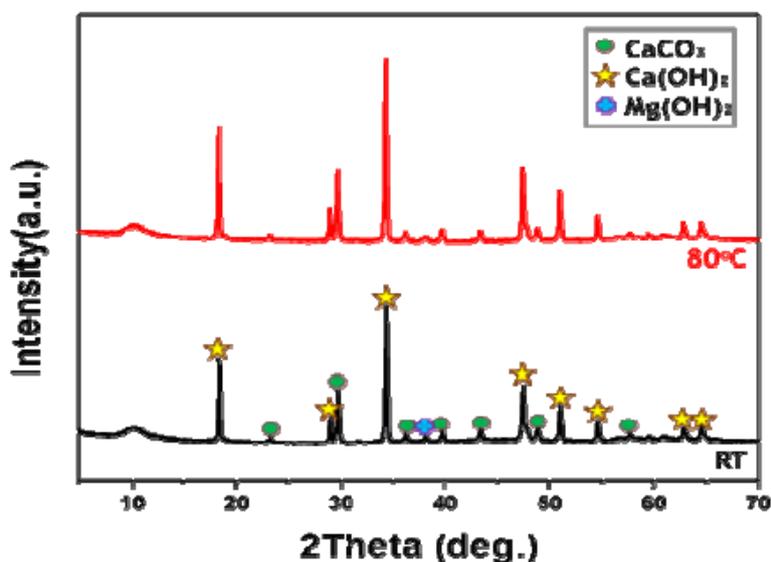


圖 21、Ca87.5-200°C-18hr 於不同再生溫度下之 XRD 結構鑑定圖。

接著，將經過再生之 Ca87.5-200°C-18hr 進行 30 次二氧化碳吸脫迴圈測試，其結果如圖 22 所示。首先將 Ca87.5-200°C-18hr 在空氣中、600°C 高溫煅燒 1 小時後，可得到主相為氧化鈣和氧化鎂的粉體，再將煅燒後的粉體拿來做二氧化碳吸脫附迴圈的測試。吸脫附參數則是

在高溫 700 °C 的不同二氧化碳條件下吸附 25 分鐘，氮氣條件下脫附 8 分鐘，並重複此步驟 30 次。首先，在室溫下進行再生的粉體，在第一個吸附迴圈可以達到最高吸附 65.24 wt%，而在 30 個吸脫附迴圈後仍有 58.59 wt%，整體維持率為 86%；而在 80 °C 下進行再生之樣品，在第 1 個吸附迴圈可以達到最高吸附量 68.24 wt%，而在 30 個吸脫附迴圈後仍有 60.82 wt%，整體維持率為 89%。綜合比較後可看出，在不同溫度下進行再生的粉體，經過 30 次二氧化碳吸脫附迴圈後之維持率皆可以維持在 86% 以上，且皆優於最初未經再生粉體之 63% 維持率。

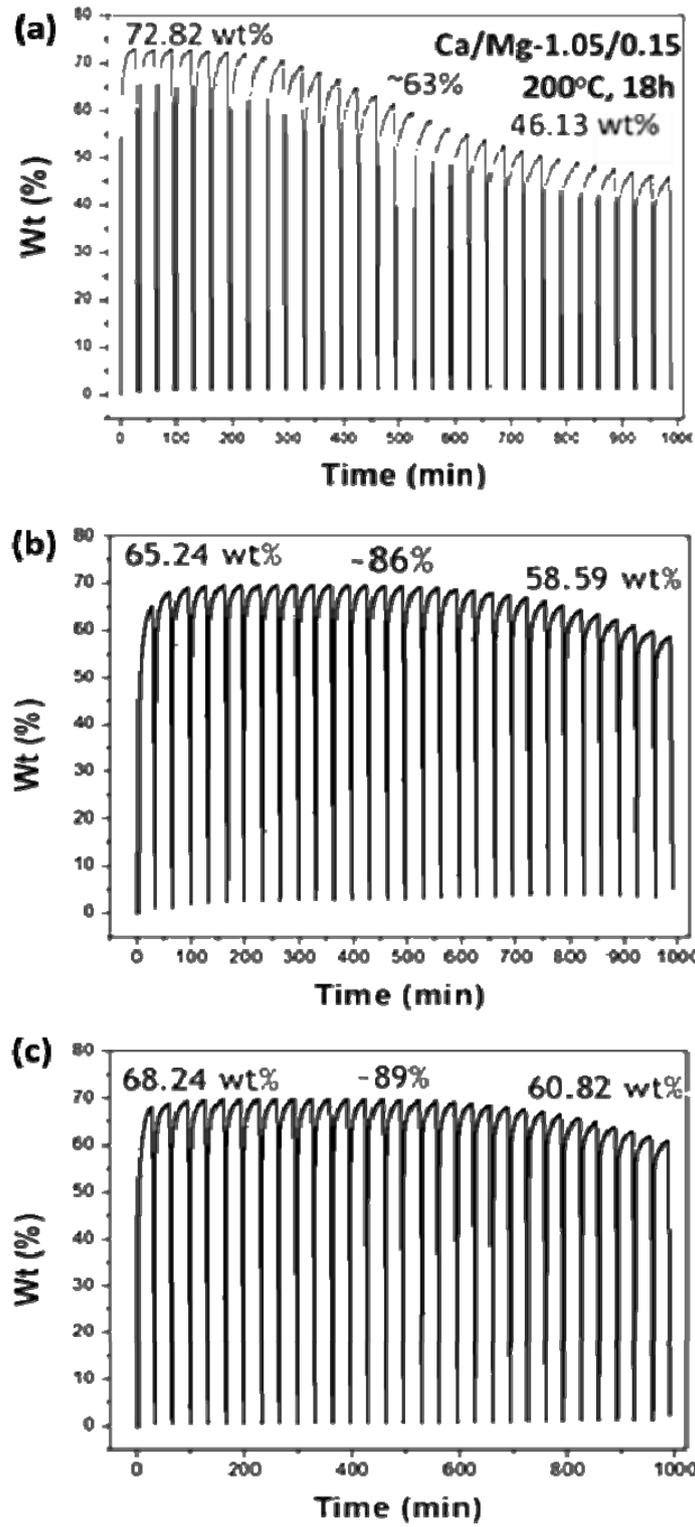


圖 22、不同再生溫度下 Ca-87.5-200°C-18hr 之(a)再生程序前與(b)室溫再生程序後及(c)80°C 再生程序後二氧化碳捕獲迴圈曲線。

五、不同二氧化碳濃度下 CO₂ 捕獲效能

繼先前測試結果可得知 Ca87.5-120°C-18hr 具有最好之二氧化碳捕獲效能，故將以此樣品測試於不同二氧化碳濃度下之二氧化碳捕獲效果，其結果如圖 23 所示。將 Ca87.5-120°C-18hr 以相同的條件在大氣的環境中煅燒 600°C、1 個小時，使剛合成好的粉體結構瓦解變為氧化物，以進行之後的二氧化碳捕獲。將煅燒完後的粉體置於 TGA 中進行 30 次二氧化碳捕循環迴圈測試，粉體之二氧化碳的捕獲條件為，在溫度 700°C 環境中進行二氧化碳捕獲 25 分鐘，接著進行二氧化碳脫附 8 分鐘，重複此兩步驟 30 次，以達到於不同二氧化碳濃度中進行 30 次二氧化碳捕循環迴圈測試之目的。此樣品在 30% 二氧化碳-70% 氮氣環境下，第 1 個吸附迴圈可以達到 47.55%，而在 30 個吸脫附迴圈後仍有 46.23 wt%，整體維持率為 97%，而此樣品於 10% 二氧化碳-90% 氮氣環境下，第 1 個吸附迴圈可以達到 48.11 wt%，而在 30 個吸脫附迴圈後仍有 36.91 wt%，整體維持率為 97%，然而此樣品由第 3 個迴圈至第 30 個迴圈之維持率卻可以高達 98%。綜合比較此樣品在二氧化碳捕獲環境分別為 100% 二氧化碳、30% 二氧化碳-70% 氮氣及 10% 二氧化碳-90% 氮氣之循環迴圈圖可發現，隨這二氧化碳濃度的減少，二氧化碳捕獲量也隨之下降，且在三種不同濃度的二氧

化碳環境下進行捕獲，皆有很高的維持率，再次證明，此合成條件下之樣品具有優異的二氧化碳捕獲效能。

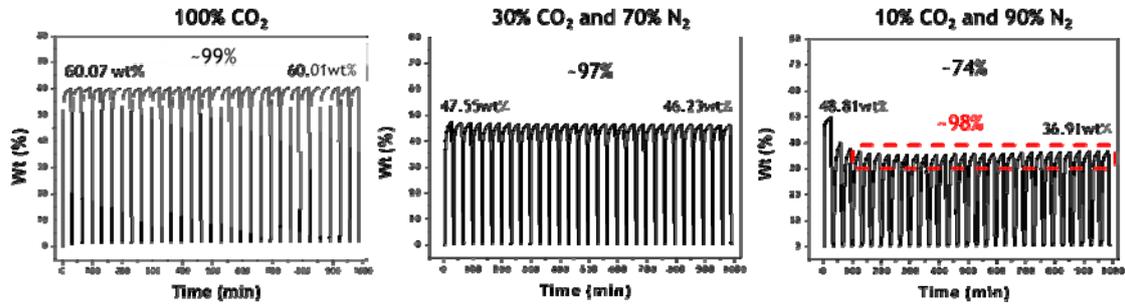


圖 23、Ca87.5-120°C-18hr 於不同二氧化碳濃度下之二氧化碳捕獲迴圈曲線。

六、結論

1. Ca-87.5 MOF 於 600 °C 的煅燒溫度下可以產生穩定的結構，且經過 10 次的二氧化碳吸脫附循環迴圈後，有最佳的二氧化碳捕獲量 (61.2 wt%) 及維持率 (95%)。
2. Ca-87.5 ZIF 在金屬與配位基比為 1:1 的合成條件下，可形成較完整的晶相，因此具有良好的二氧化碳捕獲動力及最佳的二氧化碳捕獲量 (60.89 wt%)。
3. Ca-87.5 ZIF 在反應溫度為 120°C、反應時間為 18 小時的合成條件下，且經過 30 次的二氧化碳吸脫附循環迴圈後，有最佳的二氧化碳捕獲量 (60 wt%) 及維持率 (97%)。

4. 失去活性之 Ca-87.5-200 °C -18hr ZIF 經再生程序活化後，成功將二氧化碳捕獲量由 46wt% 提升至 68 wt%，且經過 30 次的二氧化碳吸脫附循環迴圈後，將維持率由再生前的 63% 提升至 89%。
5. Ca-87.5-120 °C -18hr ZIF 在 10%CO₂ 下進行二氧化碳捕獲，二氧化碳捕獲量可高達 36wt%，且再經過 30 次的二氧化碳吸脫附循環迴圈後，第 3 個至第 30 個吸脫附迴圈之捕獲維持率可高達 98%。

肆、參考文獻

1. Ranjan, R.; Tsapatsis, M., Chemistry of Materials 2009, 21, 4920
2. J. Prince, A. Montoya, G. Ferrat and J. S. Valente, Chem. Mater. 2009, 21, 5826.
3. D. Tichit, O. Lorret, B. Coq, F. Prinetto and G. Ghiotti, Microporous and Mesoporous Materials. 2005, 80, 213.
4. S. F. Wu, Q. H. Li, J. N. Kim and K. B. Yi, Ind. Eng. Chem. Res, 2008, 47, 180.
5. R. G. Pearson, Hard and soft acids and bases, HSAB, Journal of Chemical Education 1968, 45, 581.
6. Caro, J.; Noack, M., Advances in Nanoporous Materials, 2010, 1, 1.

7. J. S. Seo, D. Whang, H. Lee, S. Im Jun, J. Oh, Y. J. Jeon, K. Kim, Nature, 2000, 404, 982.
8. Y. Hu, X. L. Dong, J. P. Nan, W. Q. Jin, X. M. Ren, N. P. Xu, and Y. M. Lee, Chem. Commun, 2011, 47, 737
9. Robeson, L. M., The upper bound revisited. Journal of Membrane Science, 2008, 320, 390.
10. Li, Y. S.; Liang, F. Y.; Bux, H.; Feldhoff, A.; Yang, W. S.; Caro, J, Angewandte Chemie, 2010, 122, 558.
11. M. Shah, M. C. McCarthy, S. Sachdeva, A. K. Lee, H. K. Jeong, Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51, 2179.
12. K. Li, D. H. Olson, J. Seidel, T. J. Emge, H. Gong, H. Zeng, J. Li, Journal of the American Chemical Society, 2009, 131, 10368.
13. Moore, T. T.; Koros, W. J., Journal of Molecular Structure 2005, 739 (1), 87.
14. Pearson, R. G., Journal of Chemical Education 1968, 45 (9), 581.
15. Huang, A.; Bux, H.; Steinbach, F.; Caro, J., Angewandte Chemie 2010, 122 (29), 5078.

16. C.L. Carnes, P.N. Kapoor, K.J. Klabunde, Chem. Mater. 2002, 14, 2922.
17. Fei, H.; Cahill, J. F.; Prather, K. A.; Cohen, S. M., Inorganic chemistry 2013, 52 (7), 4011.