

行政院原子能委員會
委託研究計畫研究報告

奈米孔洞之層狀複合材料於高溫 CO₂ 捕捉與抗劣化
技術開發
CO₂ capture and Anti-degradation of Nanoporous
Composite Materials

計畫編號：1032001INER029

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：103 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.....	7
二、沸石咪唑骨架簡介.....	10
貳、研究方法與過程.....	12
一、實驗步驟.....	12
參、主要發現與結論.....	14
一、混合金屬 ZIF-8-67 粉體於不同反應時間下之晶體成長....	14
二、混合金屬 ZIF-8-67 粉體於不同配位基比例下之晶體成長.	21
三、混合金屬 ZIF-8-67 奈米孔洞粉體之生成機制推測.....	22
四、ZIF-Ca 奈米孔洞粉體之晶體成長.....	24
五、Mg-MOF 奈米孔洞粉體之晶體成長.....	26
六、Ca/Mg-MOF 奈米孔洞粉體之特性與 CO ₂ 捕獲效能.....	27
七、結論.....	32
肆、參考文獻.....	34

中文摘要

在本研究中，主要利用添加了第二種金屬元素進入沸石咪唑骨架中，形成混合金屬沸石咪唑骨架孔洞粉體 (zeolitic imidazolate framework, ZIF) 應用於 CO₂ 捕獲。首先合成出 ZIF-M- (M=Zn, Co) 奈米粉體及分析其相關特性與其 ZIF 晶體成長機制，尋求最佳化之參數以利後續將 Ca 及 Mg 進行陽離子置換。本研究利用調控溶液中鹼液之比例，接著以 XRD 和 FTIR 驗證其特徵結構及鍵結，再利用氮氣等溫吸脫附測量其比表面積、孔體積及孔洞大小，最後搭配 SEM 觀察表面形貌和微結構。由硝酸鋅和硝酸鈷並加入鹼液三乙胺(TEA)於室溫合成出混合金屬沸石咪唑骨架奈米孔洞粉體，隨著三乙胺莫耳濃度的增加，比表面積顯著的提高，並且從表面形貌可以觀察晶體顆粒隨之減小，達到晶體顆粒約為 100nm 左右之粉體。將朝向不同比例的 Ca 含量進行置換以合成出具有奈米孔洞之 ZIF-Ca 奈米粉體，進而探討這些奈米粉體在熱處理後之結構的穩定性以及 CO₂ 捕捉與抗劣化效果的分析。

關鍵字: 沸石咪唑骨架(ZIF)、奈米粉體、二氧化碳捕獲

Abstract

In this work, we proposed that the impregnation of two metal ions in the node of structure of zeolitic imidazolate framework (ZIF), formation of mixed metal ZIF-M (M=Zn, Co, Ca, Mg) are applied to CO₂ capture at high temperature. We tried to synthesize high specific surface area porous nanoparticles to investigate the CO₂ capture capacity and structure stability. The ZIF structures characterization by XRD and FTIR. The surface area was determined by N₂ adsorption-desorption isotherms and SEM was used to observe the surface morphology and microstructure. The ZIF-M containing that Zn, Co, Ca, and Mg are synthesized at room temperature under triethylamine (TEA) base aqueous conditions. With increasing mole concentration of triethylamine, the surface area increased significantly, and the particles size obviously decreased. The nanoparticles (100 nm) can be uniformly and densely coated on the substrate support for subsequent film growth. Followed by different ratios of Ca²⁺ content was replaced with synthesized ZIF-Ca- nano-powders with nanopores. The structure stability of these nano-powders and CO₂ capture will be discussed.

Keywords: ZIF, nano-powders, CO₂ capture.

計畫參與人員：陳三元、張博學、林杰燕

所屬單位：國立交通大學材料系

壹、計畫緣起與目的

根據 2013 年聯合國政府間氣候變化專門委員會 (The Intergovernment Panel on Climate Change, IPCC) 所公布之第五次氣候變遷評估報告顯示，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段累積所致。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，約佔總量的 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，使的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，使的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。溫室效應示意圖如圖 1 所示。

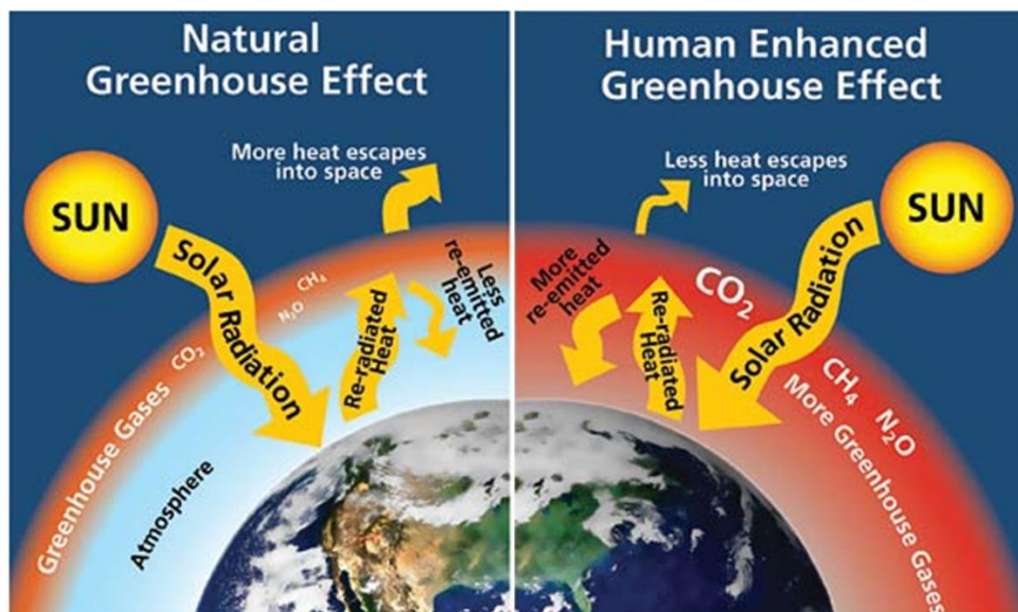


圖 1、自然與人為之溫室效應比較示意圖。

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 2 所示。

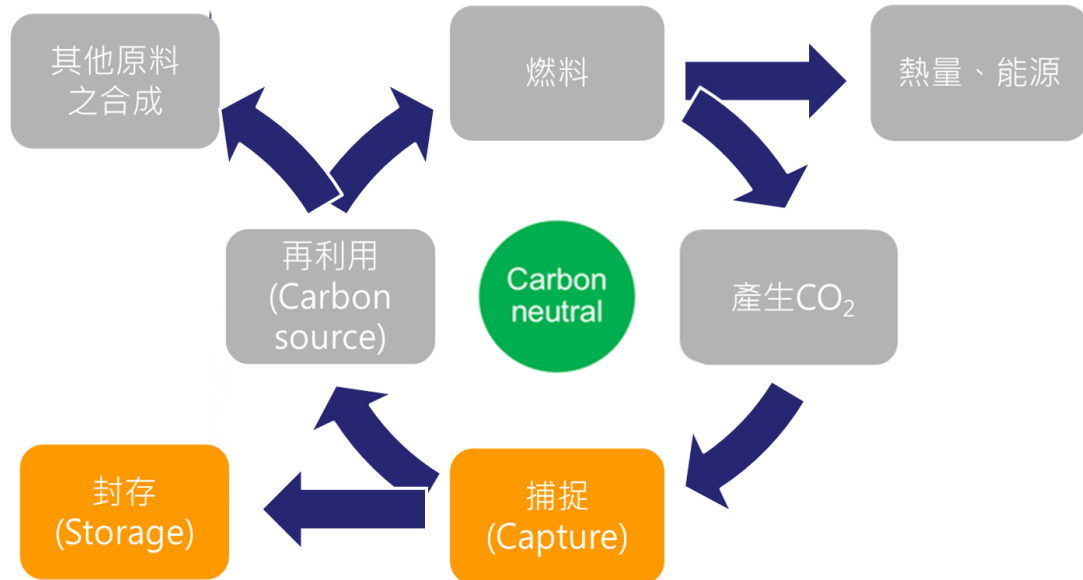


圖 2、CCS 二氧化碳封存技術概念簡圖。

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，首先將利用新興沸石咪唑結構孔洞材料 ZIF (Zeolitic Imidazolate Framework) 來製備含雙金屬之 ZIF-Zn-Co 粉體，再利用其最適化條件嘗試摻入金屬鈣離子，合成具有高比表面積、高孔隙率的 ZIF-Ca 粉體，並探討不同金屬莫耳比例之 ZIF-M-Co (M=Zn, Ca) 在不同應用溫度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 之結構及特性等，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，並以可放大量產至工業應用層面為目標。

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。其中，中心金屬可為單一金屬、或可以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 3 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 ~ 3000 m^2/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。

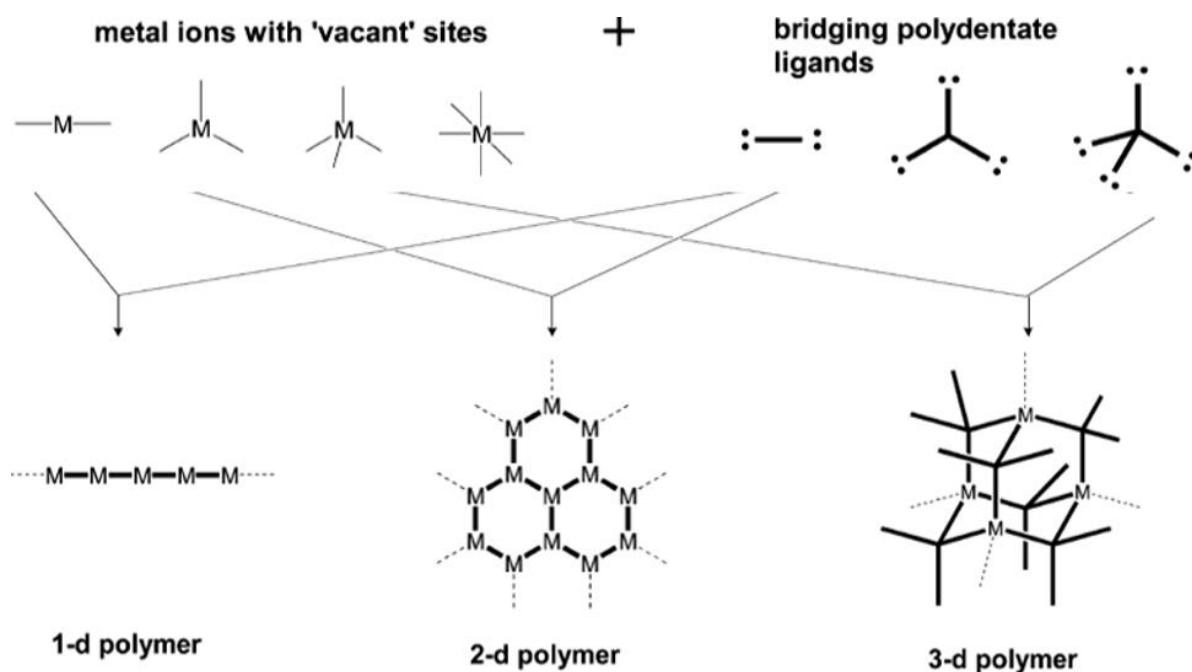


圖 3、有機金屬骨架中之中心金屬與配位基鍵結情形概念圖。

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。而本研究特別著重的部分為其在氣體分離與捕獲之方面，許多文獻研究都指出 MOF 有相當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、改善材料對氣體分子之親和力等目的，且無論是以粉體或薄膜之型態，都能達到氣體的有效分離。

二、沸石咪唑骨架簡介

在眾多的多孔性材料中，有另一大類與有機金屬骨架 MOF (MOF, Metal-Organic Framework) 相似之材料，為沸石咪唑結構 ZIF (Zeolitic Imidazolate Framework)，亦具有多孔性質，其分子結構與天然沸石相似故稱之，特色為多以過渡元素為中心金屬、通常以四配位形式與配位基產生鍵結，且有機配位基則特指咪唑系列 (Imidazole) 之化合物。ZIF 亦具有 MOF 之特性，且在較高溫條件下的熱穩定性顯著，故本研究將選用 ZIF 進行後續實驗之材料評估與探討。

評估各文獻於二氧化碳氣體捕獲或分離之應用後，本實驗針對 Janosch Cravillon 等學者及 Zhen Jiang 等學者分別研究的兩典型 ZIF，即，含金屬鋅的 ZIF-8 與含金屬鈷的 ZIF-67 作為研究對象，其原因乃是由於此兩者在結構上有相當的相似度，如圖 4 所示，其巨觀型態皆為菱形十二面體 (Rhombic Dodecahedron)、微觀型態則皆屬方鈉石 SOD 結構 (Sodalite)，具有極相似的 Powder-XRD 特徵峰，並且可藉由類似的方法如水熱法、及相同的金屬鹽類如硝酸鹽做為反應物合成而得。故若可將兩者結合而形成 ZIF-8-67 之結構，除了具有新

類的雙金屬結構，推測透過兩種金屬元素的混合，亦能保有 ZIF-8 及 ZIF-67 原本具有之特性，如熱穩定性、高比表面積特性、對二氧化碳氣體之親和力等，更可截長補短使彼此之不足能有所互補。

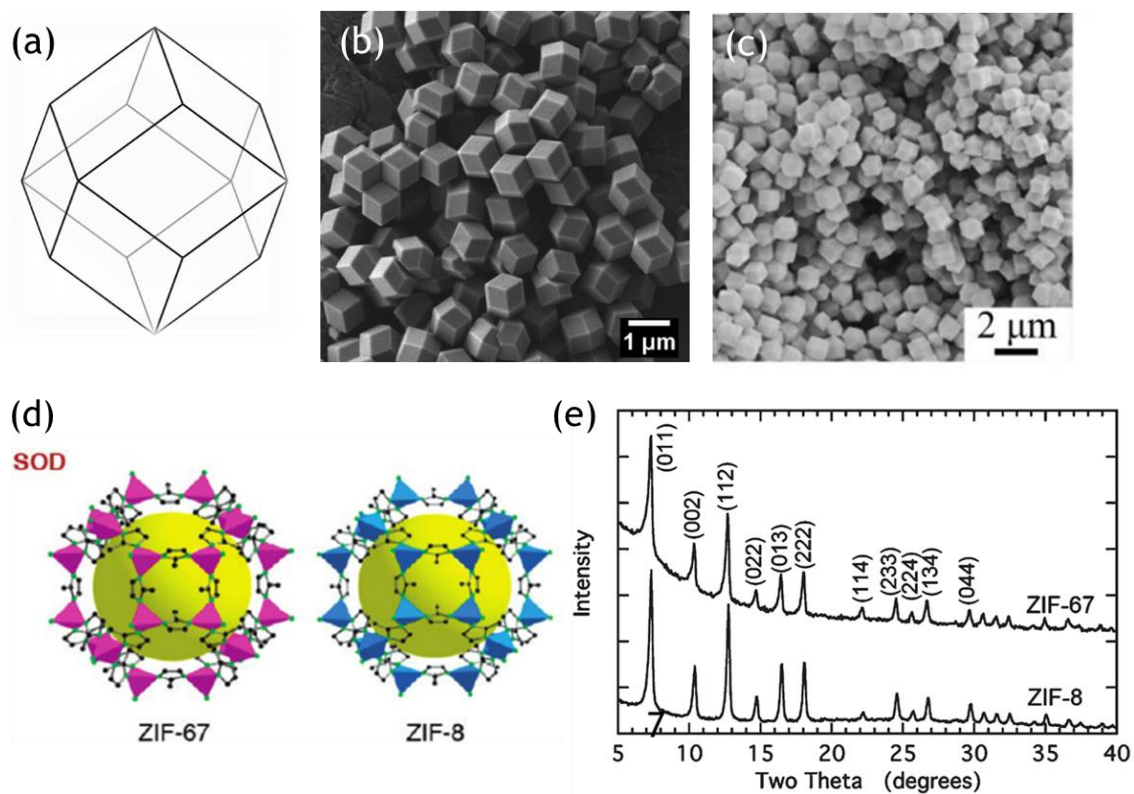


圖 4、ZIF-8 及 ZIF-67 之型態與 SEM 表面型態圖及 XRD，(a)巨觀型態；(b) ZIF-8 之 SEM；(c) ZIF-67 之 SEM；(d) 微觀型態；(e) XRD 特徵峰。

貳、研究方法與過程

一、實驗步驟

本實驗為研究新興奈米孔洞性材料在中高溫環境下，有效的捕捉二氧化碳氣體，以 ZIF 為基材並針對其特性及抗劣化等技術開發與探討。所使用之沸石咪唑結構材料 (ZIF , Zeolitic Imidazolate Framework) , 源自於有機金屬骨架 (MOF , Metal-Organic Framework) 結構。皆由中心金屬 (Metal center) 與有機配位基 (Organic ligand) 以共價鍵結形式所構成具有孔洞特性之結構。雙金屬 ZIF-8-67 之粉體合成步驟如圖 5，首先配置兩溶液，分別為金屬離子與有機配位基反應溶液，接著在室溫下混合兩者。在金屬離子之溶液中，硝酸鋅 ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) 為鋅離子來源，硝酸鈷 ($Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) 則提供鈷離子；而在另一含有有機配位基 mIM (2-methylimidazole) 及弱鹼三乙胺 TEA (Triethylamine) 之反應溶液中，TEA 可使 mIM 上的氫較完全的解離，故可促使反應的進行。後續以離心及烘乾處理，最後所得到之紫色粉體即為 ZIF-8-67。ZIF-Ca (Mg) 粉體的合成，以上述 ZIF-8-67 之步驟及其合成參數為基礎，將金屬的部分全數置換為鈣及鎂。

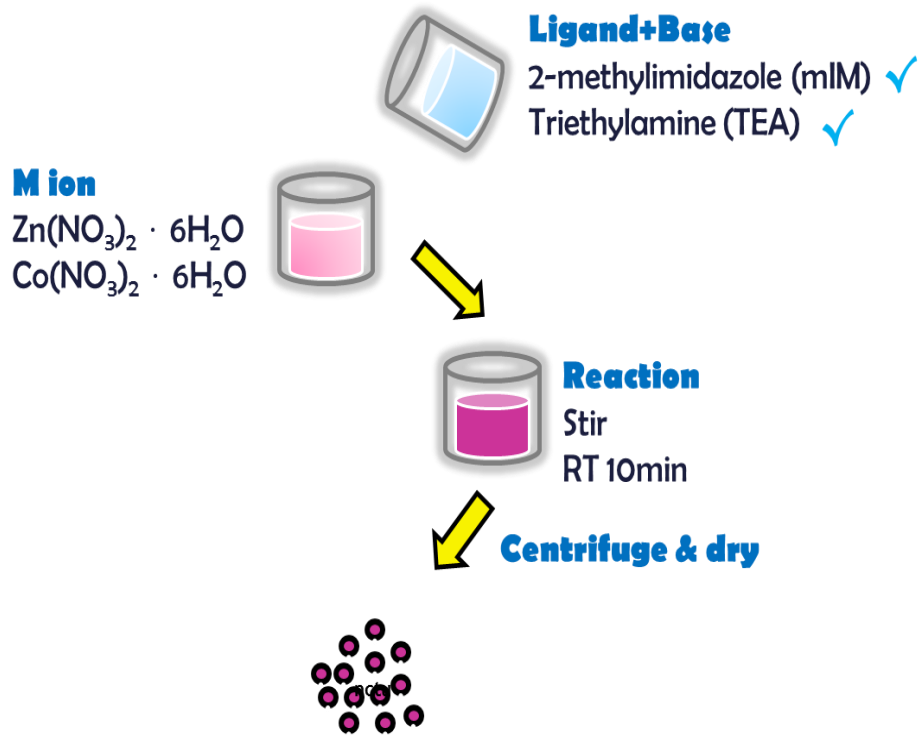


圖 5、ZIF-8-67 實驗合成流程圖。

參、主要發現與討論

一、混合金屬 ZIF-8-67 粉體於不同反應時間下之晶體成長

由先前研究成果，已成功合成出具有優異比表面積 ($1260 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) 之 ZIF-8-67 粉體，其 Powder-XRD 鑑定結果如圖 6 所示。粉體表面形態呈現均一分佈，尺寸大小皆約為 100 nm 左右。此外，本研究亦發現 ZIF-8-67 之晶粒大小與反應溶液酸鹼性有關，所加入的弱鹼量之多寡將影響成核點之數量及晶面成長之完整度。接著以最佳化之實驗參數，即配位基與鹼液比例為 16:4 及 16:16 為主，透過反應時間的探討研究 ZIF-8-67 之反應機制。

如前所述，圖 6 為 ZIF-8-67 粉體 Powder-XRD 結構鑑定結果。可觀察到 ZIF-8-67 之主要特徵峰大約位於 2 Theta 為 7.4° 、 10.5° 、及 12.8° 之位置。而藉由特徵峰的位移，可判定本結構中應確實為含有雙金屬鋅、鈷的 ZIF 結構。圖 7 與圖 8 則分別為不同 mIM:TEA 比例 ZIF-8-67 粉體之 SEM 形貌圖及 Powder-XRD 之結構鑑定圖。由圖 9 可看出皆有結構的生成，而其特徵峰亦為 2 theta 7.5° 、 11° 、 13° 處；由圖 8 觀察其形貌，可發現 16:4 與 16:16 之晶面形貌為較完整，呈現菱形十二面體之顆粒型態。

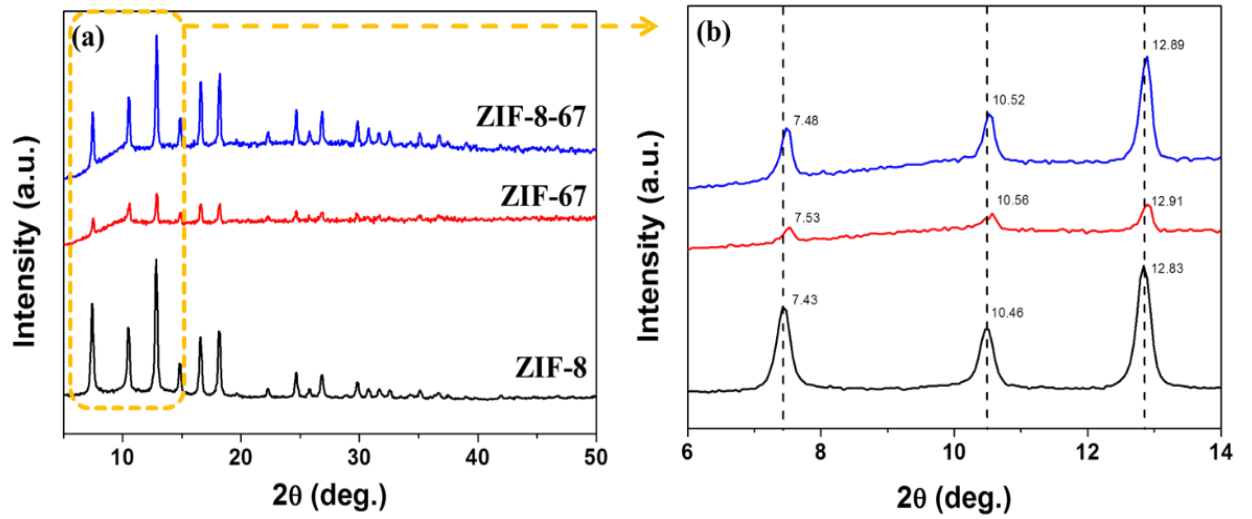


圖 6、ZIF-8、ZIF-67 與 ZIF-8-67 粉體之 Powder-XRD 結構鑑定圖。

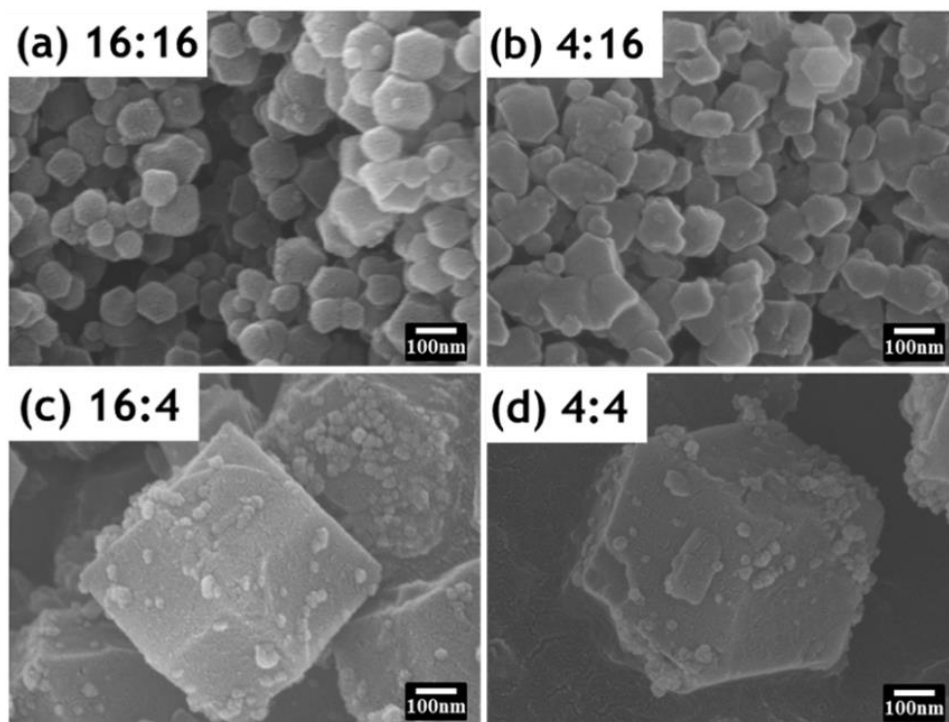


圖 7、不同 Metal : Base 比例 ZIF-8-67 粉體之 SEM 形貌圖。Metal : Base 為 (a) 16 : 16 (b) 4 : 16 (c) 16 : 4 (d) 4 : 4。

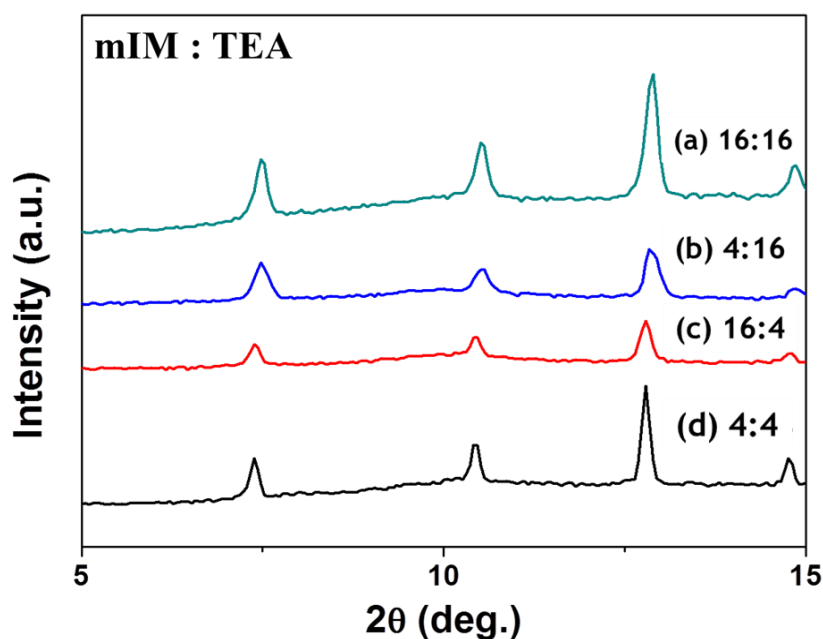


圖 8、不同 mIM : TEA 比例 ZIF-8-67 粉體之 XRD 結構鑑定圖:
mIM : TEA(a)16:16 (b)4:16 (c)16:4 (d)4:4。

為了探討雙金屬粉體 ZIF-8-67 之生長機制，針對結晶性較好的 Metal : Ligand : Base (以下簡稱 M : L : B) 為 1 : 16 : 4、 1 : 16 : 16 兩比例做時間參數變化，反應時間由 1、3、5 分鐘漸增至 10 分鐘。圖 9 為 M : L : B 為 1 : 16 : 4 之 ZIF-8-67 粉體 Powder-XRD 結構鑑定結果。除了可看出皆具有 ZIF-8-67 特徵峰之外，亦可發現隨著時間增加，特徵峰有越來越顯著並且稍向右移之趨勢，此即代表結構中金屬的置換已愈趨完整。接著，對照圖 10 之粉體 SEM 表面形貌圖，可發現 ZIF-8-67 晶體確實隨著時間的增加而擁有較好的結晶性，而晶粒由原本較小球狀顆粒的型態，漸漸轉變為較大多面體顆粒，亦與 Powder-XRD 結果相符合。

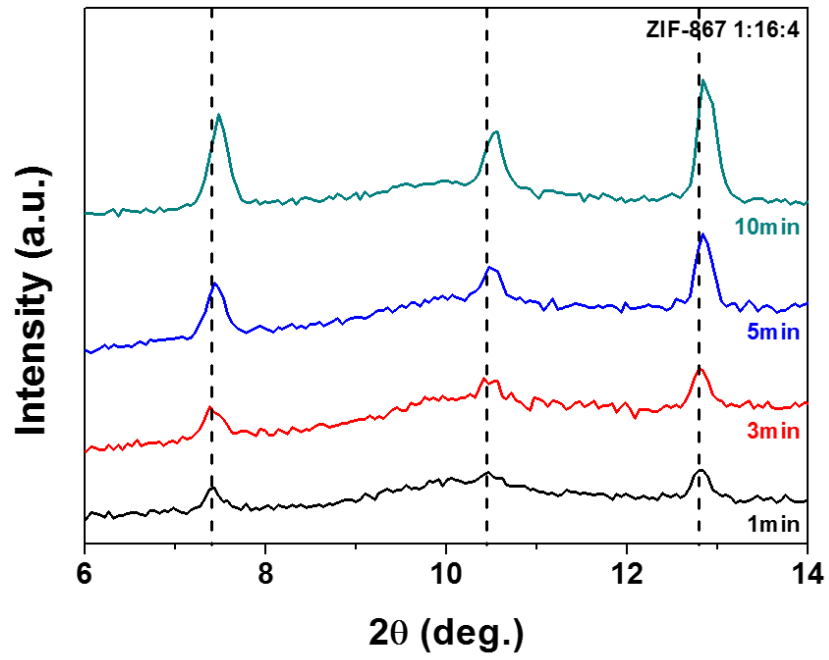


圖 9、不同合成時間之 M:L:B = 1:16:4 ZIF-8-67 粉體之 XRD 圖。

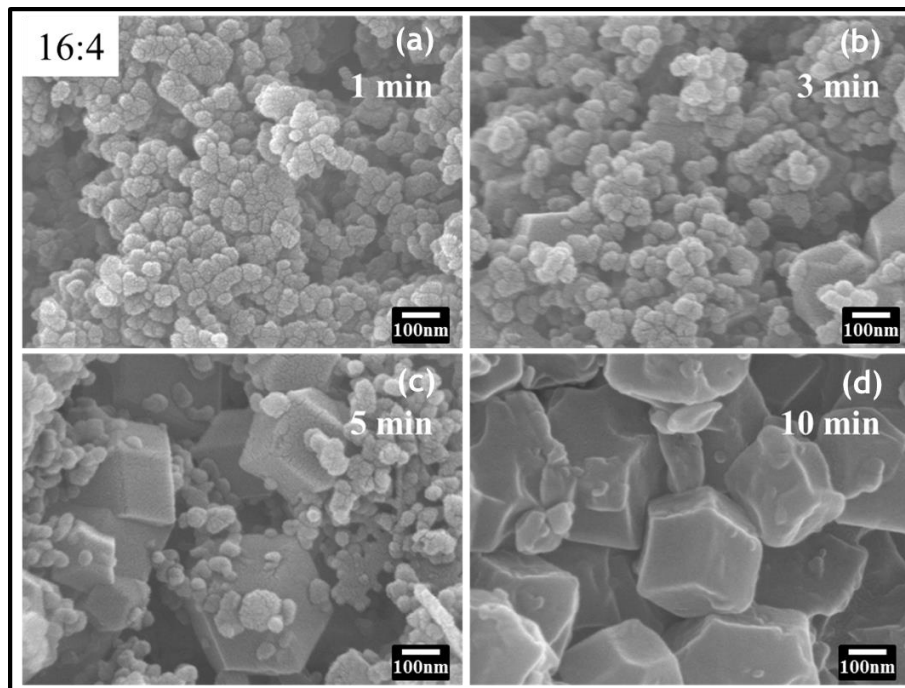


圖 10、M:L:B = 1:16:4 ZIF-8-67 粉體之不同合成時間 SEM 表面形貌圖 (a) 1 min (b) 3 min (c) 5 min (d) 10min。

圖 11 為 M:L:B 為 1:16:16 之 ZIF-8-67 粉體 Powder-XRD 結構鑑定結果。改變比例為 1:16:16 之結果，亦與上述之 1:16:4 趨勢相符合，當時間為較短的 1、3 分鐘時，雖有生成 ZIF-8-67 晶體之結構，然由於其結構不完整，導致特徵峰值有較微弱、較寬的現象；當反應時間拉長至十分鐘時，可發現其強度增強的情形相當顯著，即表示晶體之成長愈來愈完整。對照圖 12 的 SEM 表面形貌圖結果，雖然在顆粒大小的部分變化並不明顯，但隨著時間拉長時可發現，ZIF-8-67 之顆粒大小有愈來愈均一、晶粒型態愈來愈明顯之趨勢。

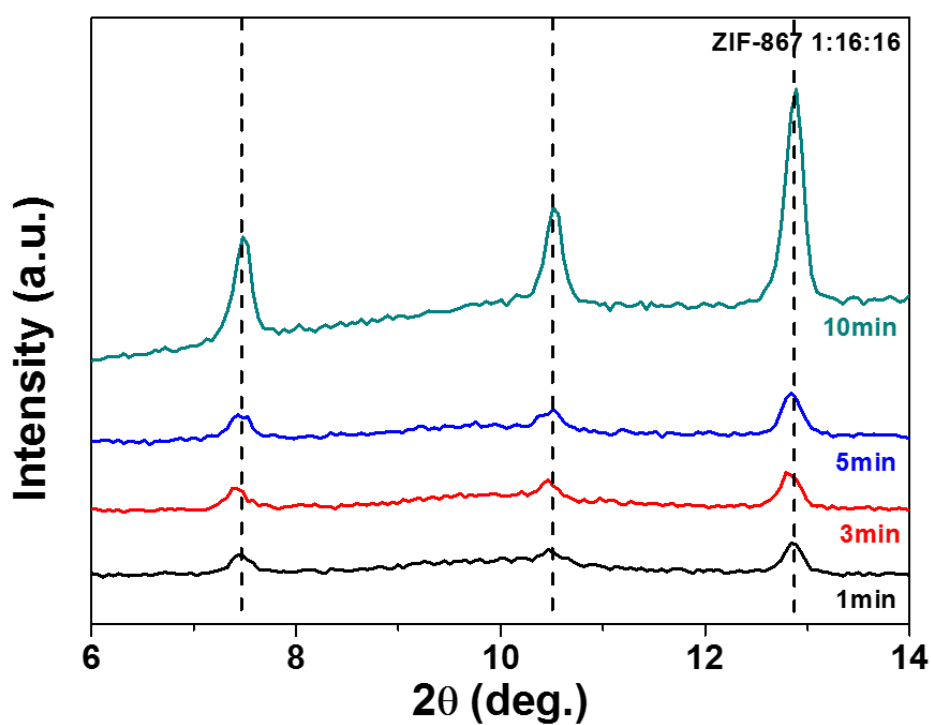


圖 11、M:L:B = 1:16:16 ZIF-8-67 粉體之不同合成時間 XRD 結構鑑定圖。

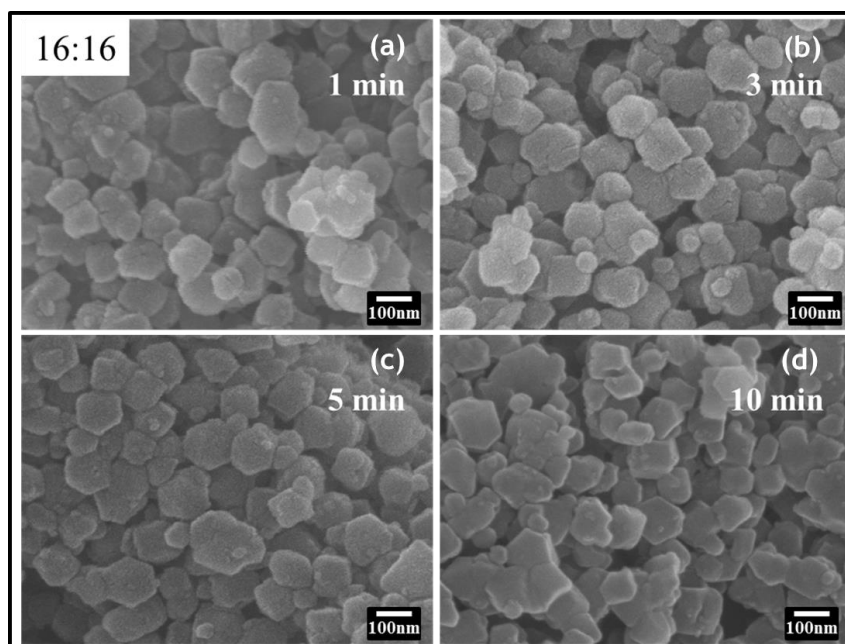


圖 12、M : L : B = 1 : 16 : 16 ZIF-8-67 粉體之不同合成時間表面形貌圖 (a) 1 min (b) 3 min (c) 5 min (d) 10min。

進一步以 FT-IR 紅外吸收光譜來鑑定 M : L : B = 1 : 16 : 4 及 M : L : B = 1 : 16 : 16 結構之鍵結，結果局部如圖 13 所示。在波數為 1600 cm^{-1} 左右之吸收峰為 C=N 官能基之吸收，以此作為 ZIF-8-67 生成完全與否之指標，可發現此 C=N 吸收峰隨著時間上升而漸漸往右紅移的現象相當顯著，即表示當 ZIF-8-67 結構生成時，原先在配位基 mIM 上之 C=N 鍵有鍵級改變的情形產生，推測應是由於其上的 N 原子與溶液中之金屬離子反應後產生鍵結所導致。故隨著時間的增加，ZIF-8-67 結構逐漸形成並且愈來愈完整，並與上述之 Powder-XRD 及 SEM 結果相呼應。

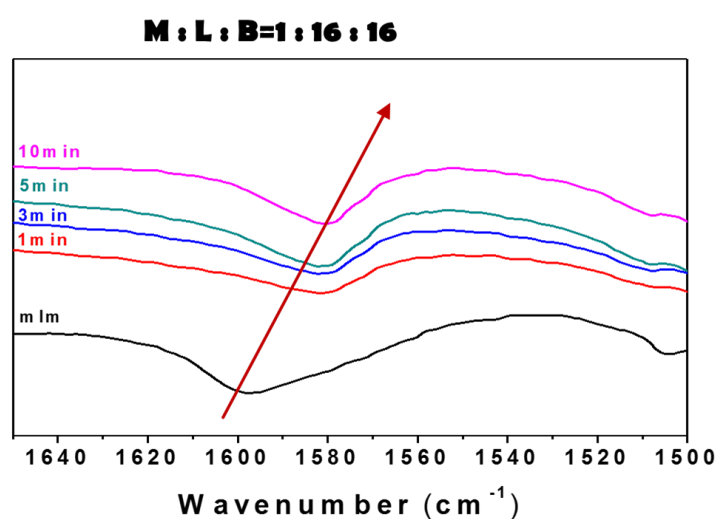
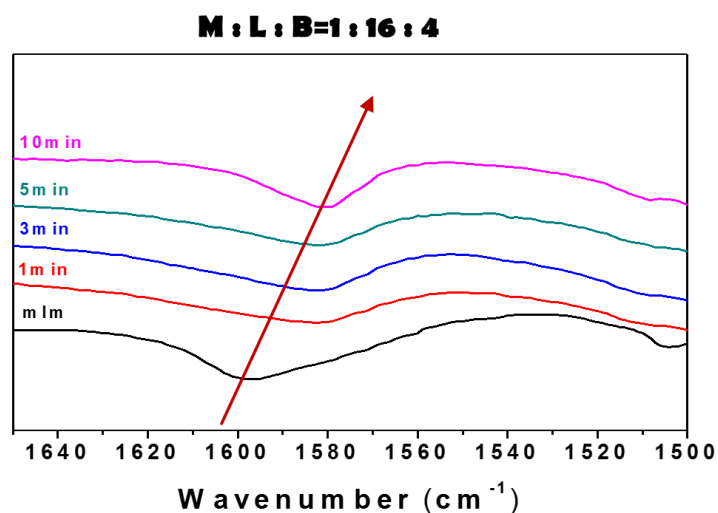


圖 13、不同合成時間之 ZIF-8-67 粉體 FT-IR 吸收光譜圖。(上) M : L : B = 1 : 16 : 4 (下) M : L : B = 1 : 16 : 16。

由以上晶粒形成與反應時間參數的探討，ZIF-8-67 粉體於極短之時間內即可生成，然此時晶體成長尚不完全，型態為小顆粒球狀結構；當時間繼續拉長時則可發現 M : L : B = 1 : 16 : 16 及 1 : 16 : 4 之晶體顆粒大小有愈來愈均一、晶體之晶面也愈來愈明顯的趨勢，而在 M :

L : B = 1 : 16 : 4 的粉體中，顆粒大小有明顯的變化，由 20 nm 增至 300 nm，而 1:16:16 則無，其顆粒大小皆約為 100 nm。

二、混合金屬 ZIF-8-67 粉體於不同配位基比例下之晶體成長

改變 Metal : Ligand 比例（以下簡稱 M : L）為 1 : 4、1 : 8、及 1 : 16，以探討雙金屬粉體 ZIF-8-67 之生長機制。其 Powder-XRD 結構鑑定結果如圖 14 所示，皆可生成 ZIF-8-67 之結構，然其特徵峰在 M : L = 1 : 4 時有較好的銳利度；當 M : L = 1 : 16 時特徵峰較弱，顯示當配位基比例過高時，將阻礙此結構的生成。而粉體之 SEM 表面形貌圖如圖 15 所示，由圖可發現三種不同配位基含量的比例皆有晶面產生，其顆粒大小在 M : L = 1 : 4 時約為 0.5 μ m、M : L = 1 : 8 時約為 0.3 μ m，而 M : L = 1 : 16 時則約為 0.15 μ m。粉體之型態則隨著配位基比例提高，由原先具備明顯晶面的多面體大顆粒，漸漸轉變為晶面不明顯的圓球狀小顆粒。

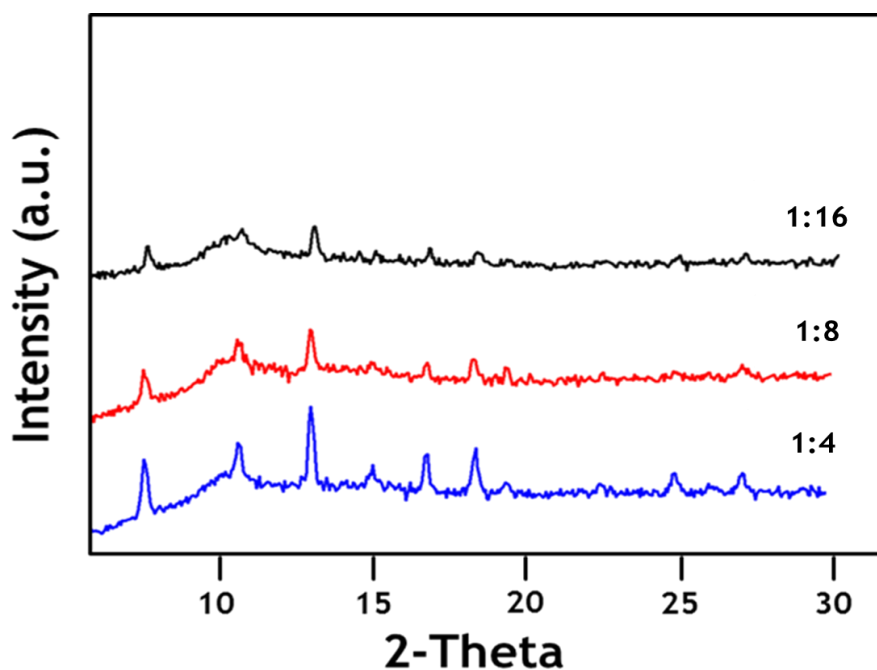


圖 14、不同 M:L 比例之 Powder-XRD 結構鑑定圖。

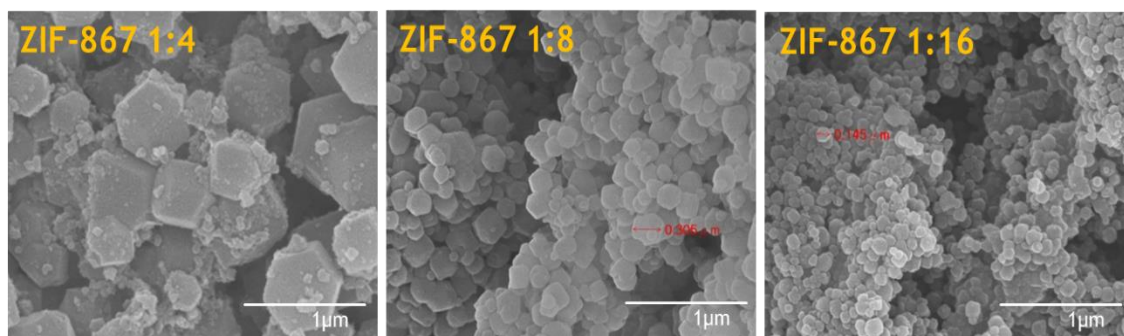


圖 15、不同 M:L 比例 ZIF-8-67 粉體 SEM 表面形貌圖。

三、混合金屬 ZIF-8-67 奈米孔洞粉體之生成機制推測

由晶粒大小與反應環境及反應物比例之變化關係，推測晶體之生成機制，主導因素乃為晶體之成核階段及生長階段之時間與速率差異。反應溶液之酸鹼度變化與機制之示意圖如圖 16，當弱鹼 TEA 之比例

提高時，晶粒皆較為小顆、且無明顯之晶面產生，推測原因為當溶液之鹼性提高時，將使配位基 mIM 能更完全的解離，進而使的金屬離子與 mIM 更易產生鍵結，在此條件下即成核容易。因此在相同的時間下，其成核速度快而生長期較短，故最終粉體之晶粒較小。反之，減少弱鹼含量時，由於 mIM 解離速度較慢，成核亦慢，故此時晶粒能有較長的時間生長而形成較大之顆粒。改變金屬與配位基之比例時，亦有相同的現象產生，即當配位基比例增加時，成核速度較晶粒成長速度快，故此時所得到的 ZIF-8-67 粉體其晶粒大小較小，而當配位基比例降低時則反之。另外，由以上探討可知粉體之表面形貌亦受成核及成長速率影響而呈現晶面完整度不一的情形。

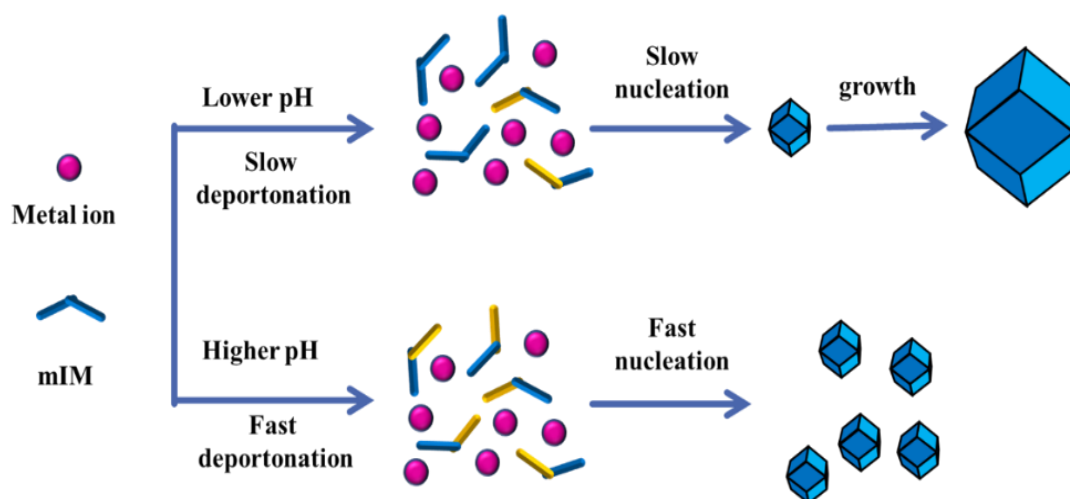


圖 16、改變酸鹼性所對應之晶體成長機制示意圖。

四、ZIF-Ca 奈米孔洞粉體之晶體成長

由先前的 ZIF-8-67 結果，接著將藉由 Ca 進行離子置換，以合成出 ZIF-Ca 的奈米孔洞粉體，其合成步驟如前所示。將合成好的 ZIF-Ca 粉體以 Powder-XRD 做結構鑑定，結果如圖 17 所示，可發現粉體在 2 theta 為 5~15 度處並未出現 ZIF 之特徵峰，僅形成氫氧化鈣及碳酸鈣，而其特徵峰分別位於 2 theta 18° 、 29° 、 34° 、 47° 、 52° 、 55° 、 63° (氫氧化鈣)；及 2 theta 29.8° 、 39° (碳酸鈣)。

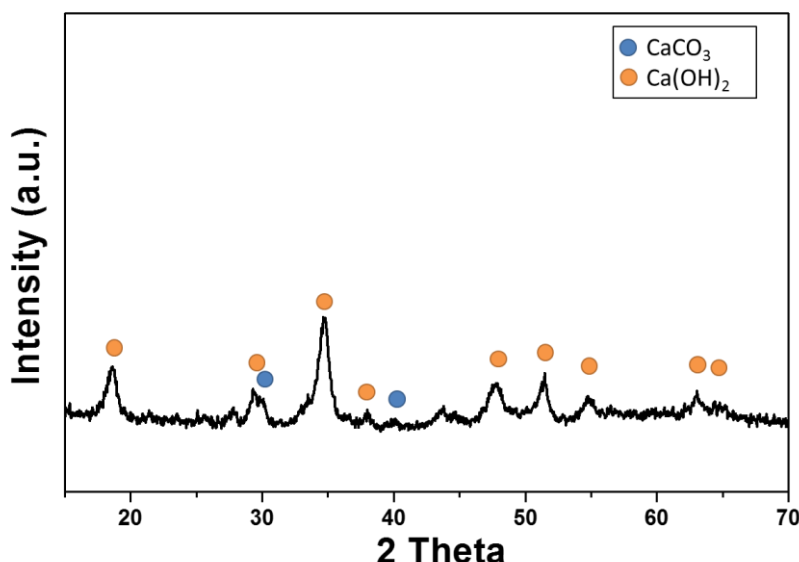


圖 17、ZIF-Ca 粉體之 Powder-XRD 結構鑑定圖。

由以上之結構鑑定可知，採用 ZIF-8-67 之合成方法並未成功合成出 ZIF-Ca 粉體，而以 SEM 觀察所合成出 ZIF-Ca 粉體之表面形貌情形如下圖 18 所示，ZIF-Ca 粉體不如 ZIF-8-67 具有多面體形態之特徵，即不具備特定晶面、亦無稜角、完整之顆粒型態等，粉體主要由

大小不均一之顆粒以些微聚集的塊狀形式組成，而此粉體之顆粒尺寸大約介於 200 nm 至 500 nm 不等。

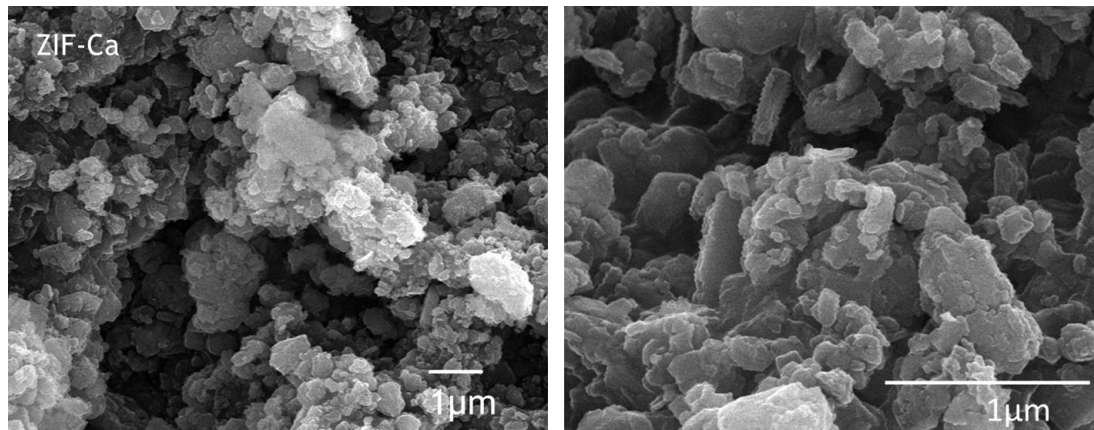


圖 18、ZIF-Ca 粉體之 SEM 表面形貌圖。

推測無法產生 ZIF 結構之原因，乃歸結為兩大項。其一，為金屬與配位基之鍵結特性。鈣金屬離子屬於主族元素，與屬於過渡元素的鋅、鈷離子不同，故其所需的配位數等應略有差異，進而導致在本研究所使用之反應條件下無法成功產生鍵結。其二，為反應環境之影響，即溶液酸鹼值。在 ZIF-Ca 反應溶液中，亦將含有配位基 2-mIM 的溶液加入弱鹼 TEA 促使其解離，但在與金屬離子之溶液混和後，鈣離子在此環境下易與溶液中所含之 OH⁻ 結合，因此最後產生氫氧化鈣粉體。後續參考與主族元素相關之有機金屬骨架 (MOF, Metal-Organic Framework) 文獻，並特別針對以與鈣同屬第二族的鎂為金屬中心的

MOF 結構，研究其合成概念及實驗步驟，先進行 MOF-Mg 的合成，再置換鈣離子以形成 MOF-Ca/Mg 結構。

五、Mg-MOF 奈米孔洞粉體之晶體成長

本研究探討之 Mg-MOF 為以對苯二甲酸為配位基、以硝酸鎂為金屬中心之有機金屬骨架結構，依上述合成步驟合成得到粉體後，以 Powder-XRD 鑑定其結構，如圖 19 所示，已成功合成出此 MOF-Mg 結構。其特徵峰與參考文獻之資料相符，主要位在 2θ 為 10° 、 15° 及 20° 處。而其 SEM 表面形貌則如圖 20 所示，呈現大塊狀類似繡球花之型態，而在每一大塊狀組成的結構中，又包含許多小塊柱狀顆粒。而此塊狀顆粒雖無明顯多面體形貌，亦不具備明顯之生長方向性；然可發現其切面頗為完整。顆粒之直徑大約為 100 nm 至 300 nm 不等。

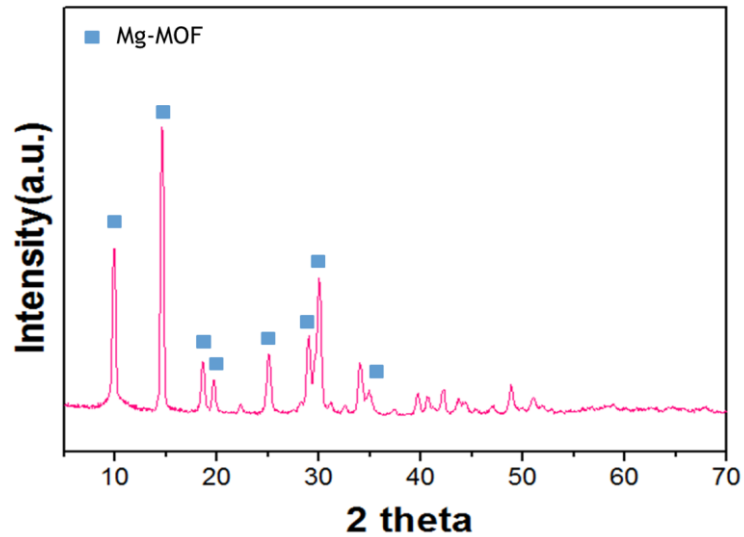


圖 19、Mg-MOF 之 Powder-XRD 結構鑑定圖。

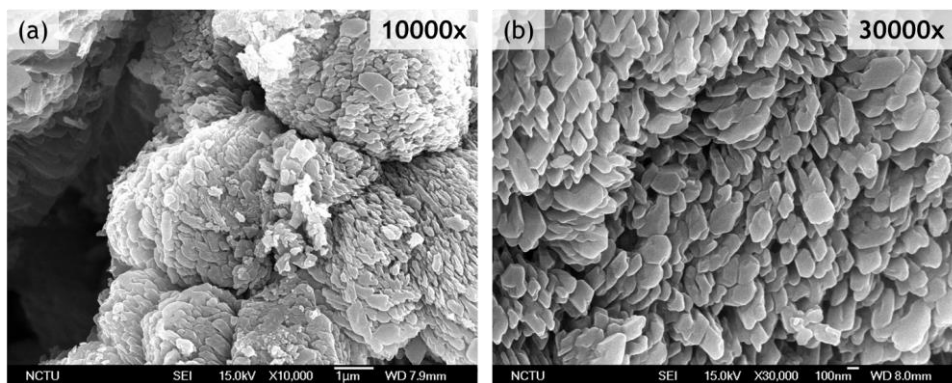


圖 20、Mg-MOF 之 SEM 表面形貌圖。

六、Ca/Mg-MOF 奈米孔洞粉體之特性與 CO₂ 捕獲效能

以 XRD 鑑定剛合成好之不同比例粉體結構，如圖 21(a)所示，粉體之鈣含量由上而下遞減。當鈣量為零時 (Ca-0)，主要之產物為由鎂所形成的 MOF 的特徵結構，其特徵峰大約位於 2 theta 為 10°、15° 的位置。隨著鈣量增加，可觀察到鎂的特徵峰之強度有漸漸下降的趨

勢，且此時亦有另一由鈣相所造成之特徵峰產生，約位於 2 theta 為 7°、13° 之位置。此現象可明顯自 Ca-50 粉體結構中多出的特徵峰發現，亦可由對照 Ca-100 的情形推得是由鈣相 MOF 的生成所導致，故隨鈣量增加，結構特徵將由全鎂慢慢往全鈣的型態偏移。將上述粉體於 600°C 條件下鍛燒，並以 XRD 鑑定粉體結構，其結果如下圖 21(b) 所示，由上而下亦為鈣含量遞減。由圖可看出，當 Ca-0 時主要形成之成份為氧化鎂 (MgO)，其特徵峰約位於 2 theta 為 38°、43°，及 63° 之位置；而當 Ca-100 時則全數轉變為碳酸鈣 (CaCO₃)，其特徵峰則主要約位於 2 theta 為 29°、37° 等位置。當金屬離子成份為不同比例之 Ca/Mg 時，將同時生成包含氧化鎂及碳酸鈣兩者之結構，當鈣含量大於 62.5 % 時氧化鎂之峰值有明顯下降，而碳酸鈣峰值則增強之趨勢產生。

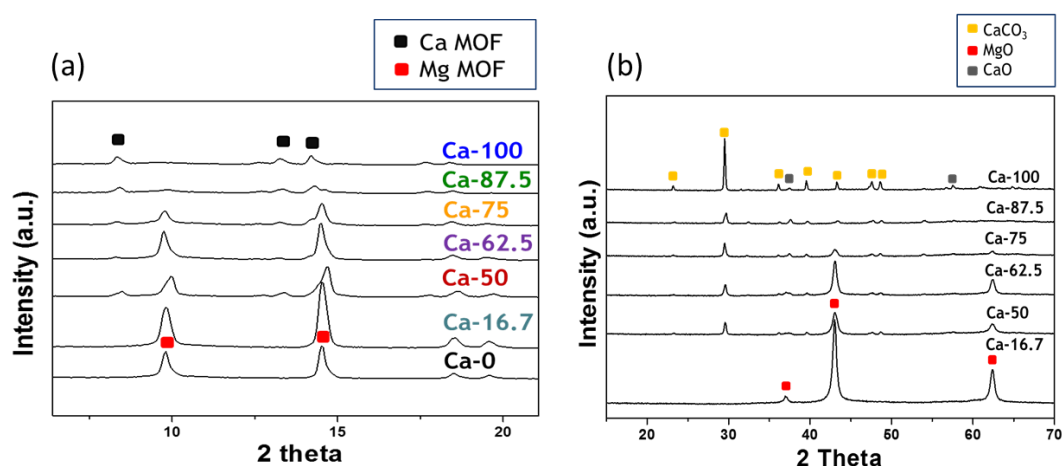


圖 21、不同 Ca/Mg 金屬比例(a)合成態粉體與(b)經 600°C 鍛燒後 XRD 結構鑑定圖。

接下來為熱性質之探討，將剛合成好之粉體於氮氣環境下由室溫漸升溫至 800°C，觀察其重量損失情形之結果。圖中位於最上方者為 Ca-0，而最下方為 Ca-100，介於其間則為不同 Ca/Mg 比例之熱性質曲線。由圖 22 可看出成份上雖改變了金屬離子的含量，然其熱性質卻是相似的，第一階段之重量變化約發生於 100°C 至 200°C 之前，推測為水分子及溶劑分子蒸發所導致。而第二階段約是在 200°C~500°C 之區間，當溫度高於 500°C 產生劇烈重量變化，乃為配位基消失造成之結構崩塌。最後一段位於 500°C ~600°C 之後，MOF 結構已不復存在，皆轉變為金屬氧化物。

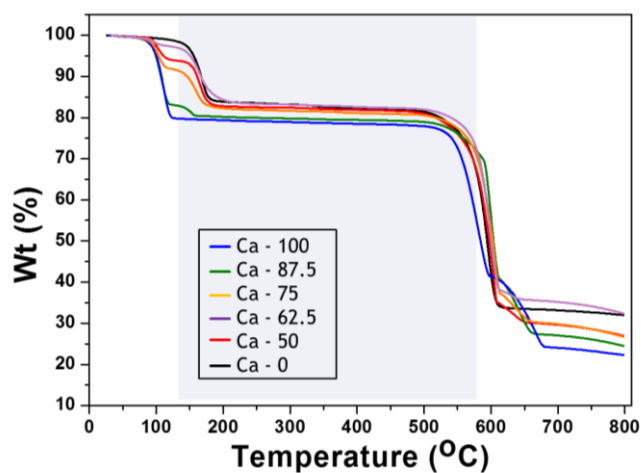


圖 22、不同 Ca/Mg 比例之 TGA 熱性質曲線。

將剛合成好的粉體於高溫爐 600°C 下進行煅燒後，以 TGA 於 700°C 環境下通入氣體做二氧化碳一次吸附測試，其結果如下圖 23

所示，為粉體的重量隨時間變化的吸附曲線。由圖可看出，隨著鈣量的提升，捕獲量亦有明顯上升之趨勢，當鈣量為 50% ，即 Ca -50 時之最高捕獲量約為 9.5 wt% ，Ca-62.5 約為 11 wt% ，繼續提升鈣量至 Ca-75 時為 32.4 wt% 、Ca-87.5 為 62 wt% ，一直到全為鈣的 Ca-100 時達到最高捕獲量 75 wt% 。其中，全鈣最後持平的最高捕獲量幾乎到達理論值，推測由於結構的關係，使得可反應的活性面積上升，故幾乎所有鈣皆可參與二氧化碳氣體捕獲，因此可得到相當高的捕獲量。另外，將捕獲完的粉體其結構皆為碳酸鈣相。

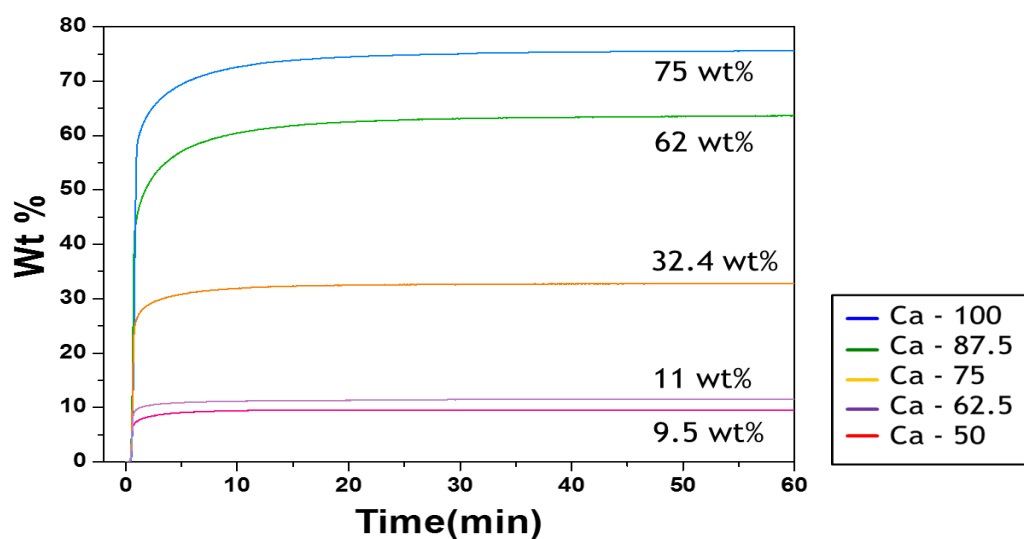


圖 23、不同 Ca/Mg 金屬比例經 600°C 煅燒後進行之二氧化碳一次吸附量測試圖。

將 Ca-100 MOF 與 Ca-87.5 MOF 粉體分別以經 600°C 煅燒後，進行二氧化碳捕獲迴圈之測試，其測試條件乃為捕獲溫度為 700°C(25

分鐘)，脫附溫度為 700 °C(8 分鐘)，如圖 24 所示。觀察圖(a)顯示，二氧化碳最大捕獲量約為 75wt%，其捕獲動力乃隨著捕獲迴圈增加而產生緩慢之趨勢，於第十個迴圈時其二氧化碳捕獲量約為 47wt%，整體的捕獲量在經十個迴圈後，捕獲維持率約為 63%。另外，Ca-87.5 MOF 粉體進行測試其二氧化碳多重捕獲迴圈效能，如圖(b)所示。由圖觀察得知，最大二氧化碳捕獲量為 61wt%，且經過 10 次的捕獲迴圈測試，其 CO₂ 的捕獲維持率仍具有優異的 95%，現階段本研究之中高溫 CO₂ 捕獲劑不僅具備優異之捕獲量且具有非常穩定之捕獲維持率。更進一步分析其經過 10 次捕獲迴圈後的粉體表面形態，如圖 25 所示。觀察其圖得知，經 10 個 CO₂ 捕獲迴圈後，所呈現的 CaO 有團塊聚集的現象產生，其粉體大小約為數微米，此結構型態即可能為導致捕獲量下降之原因。而 Ca-87.5 的粉體則呈現數百奈米的尺寸，且較為分散，由此結果結合上述二氧化碳捕獲迴圈之測試結果乃相互佐證，研判此為優益捕獲迴圈效能之緣故。

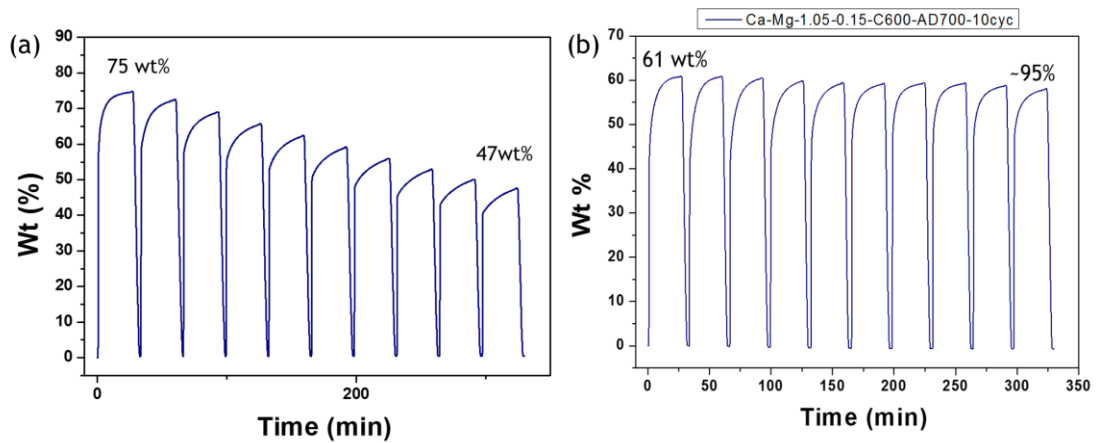


圖 24、(a) Ca-100 MOF 與(b) Ca-87.5 MOF 經煅燒 600°C 後之二氧化碳捕獲迴圈曲線。

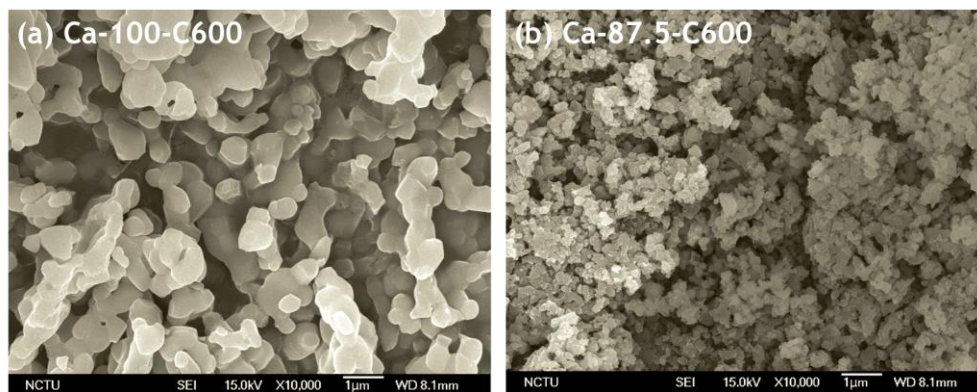


圖 25、(a) Ca-100 MOF 與(b) Ca-87.5 MOF 經煅燒 600°C 後之 SEM 表面形態。

七、結論

1. 成功合成出具有高比表面積($1260 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$)之雙金屬結構的 ZIF-8-67 粉體。

2. 改變 ZIF-8-67 之金屬與配位基比例，可發現當配位基比例提升時其晶粒尺寸越小。
3. 採用 ZIF-8-67 之合成條件無法成功合成得到 ZIF-Ca 粉體，推測原因為主族及過渡金屬鍵結型態差異及溶液酸鹼值所導致。
4. 成功合成以對苯二甲酸為配位基、以硝酸鎂為金屬來源的 MOF-Mg 結構。嘗試置入鈣離子亦有 MOF-Ca、MOF-Ca/Mg 之結構生成。
5. 在二氧化碳一次吸附曲線中，Ca-100 有最高吸附量 75wt%。
6. 在捕獲動力的部分，綜合捕獲之快慢及捕獲之二氧化碳量，Ca-87.5 為目前之最適化比例，其二氧化碳捕獲維持率高達 95%。

肆、參考文獻

1. Dalton Trans., 2007, 2528.
2. Cryst. Growth Des., 2008, 8 (3), pp 911.
3. M. Shah, M. C. McCarthy, S. Sachdeva, A. K. Lee, H. K. Jeong, Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51, 2179.
4. N. R. Council, Separation Technologies for the Industries of the Future. National Academy Press: Washington, DC, 1998.
5. R. G. Pearson, Hard and soft acids and bases, HSAB, Journal of Chemical Education 1968, 45, 581.
6. A. A. Lacis, G. A. Schmidt, D. Rind, R. A. Ruedy, Science, 2010, 330, 356.
7. R. Ranjan, and M. Tsapatsis, Chem. Mater., 2009, 21, 4920.
8. Robeson, L. M., The upper bound revisited. Journal of Membrane Science, 2008, 320, 390.
9. 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.

10. Jiang, H.-L.; Liu, B.; Akita, T.; Haruta, M.; Sakurai, H.; Xu, Q.,
Journal of the American Chemical Society 2009, 131, 11302.
11. McCarthy, M. C.; Varela-Guerrero, V.; Barnett, G. V.; Jeong, H.-K.,
Langmuir 2010, 26, 14636.
12. J. Cravillon, S. Münzer, S. J. Lohmeier, A. Feldhoff, K. Huber, M.
Wiebcke, Chemistry of Materials, 2009, 21, 1410.
13. 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.
14. Caro, J.; Noack, M., Advances in Nanoporous Materials, 2010, 1, 1.
15. Ranjan, R.; Tsapatsis, M., Chemistry of Materials 2009, 21, 4920.
16. Li, Y. S.; Liang, F. Y.; Bux, H.; Feldhoff, A.; Yang, W. S.; Caro, J,
Angewandte Chemie, 2010, 122, 558.
17. O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi,
J. Kim, Nature, 2003, 423, 705.
18. J. S. Seo, D. Whang, H. Lee, S. Im Jun, J. Oh, Y. J. Jeon, K. Kim,
Nature, 2000, 404, 982.