

行政院原子能委員會
委託研究計畫研究報告

中高溫捕碳劑再生與驗證技術開發研究

Reconstruction development of a novel sorbent for high-mid temperature
CO₂ capture via regeneration process

計畫編號：1012001INER042

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：101年11月30日

目 錄

目 錄.....	I
中文摘要.....	1
Abstract.....	2
壹、計畫緣起與目的	4
一、二氧化碳吸附材料的簡介	7
二、層狀水滑石(Layer Double Hydroxide)的簡介	11
三、水滑石的記憶效應	12
貳、研究方法與過程	13
一、CaFe-CO ₃ LDH之合成	13
二、再生程序.....	13
參、主要發現與結論	15
一、CaFe-NO ₃ 與CaFe-CO ₃ 層狀水滑石	15
(一) 不同Ca ²⁺ /Fe ³⁺ 莫耳比例對於層狀水滑石的結構影響.....	15
(二) 不同Ca/Fe比例以及陰離子根對於二氧化碳吸附之影響	18
(三) 不同吸附溫度對於二氧化碳吸附之影響	22
二、不同Ca/Fe莫耳比例對於CO ₂ 吸/脫附迴圈之影響.....	24
三、Ca/Fe LDH的再生程序與CO ₂ 捕獲效能	27
(一) 不同濃度水溶液對於LDH結構回復之影響.....	29
(二)不同Na ₂ CO ₃ 濃度對於LDH結構回復的影響.....	32

四、CaFe LD0再生後應用於二氧化碳吸/脫附迴圈	34
五、結論.....	35
肆、參考文獻	36

中文摘要

針對二氧化碳捕捉技術之中高溫吸附材料製備與再生程序的研究，首先合成不同 Ca/Fe-NO₃ 莫耳比例之層狀水滑石材料，以 XRD、SEM 進行結構鑑定及表面型態觀察，再利用 TGA 於不同溫度環境測量其二氧化碳吸附量，其中，CaFe-NO₃ 其吸附溫度介於 600-800°C 之間，並且經過多次吸脫附迴圈，二氧化碳之吸附量並無嚴重減少。除此之外，不同陰離子根之 CaFe-CO₃ 亦被成功的合成出來，其與 NO₃ 最大之差異為層間距的變化，以及擁有較快的吸附動力；並且同樣具有穩定之二氧化碳吸脫附迴圈。此外，再生程序中 CaFe-LDH 的再生條件因子的探討，其中當再生為 20 mL 純水室溫下反應 12 小時之條件，將有最佳之結構回復結果，然而；以 TGA 進行多次二氧化碳吸脫附迴圈測試，經過再生之樣品擁有穩定的吸脫附迴圈，而當再生條件為 0.5 mL 純水室溫下反應 12 小時的樣品，其吸附量將回復到與原始相似。同時本研究亦發現，結構再生的過程中，水溶液為結構重組之驅動力。

關鍵字：層狀水滑石、二氧化碳、吸附量、再生

Abstract

Calcium based layer double hydroxides (LDHs) are good adsorbent candidate for capturing carbon dioxide (CO_2) at high temperature. In this study, Calcium and iron containing layer double hydroxides (CaFe-LDHs) with different molar ratio were synthesized. The layer structure and the morphology of material have been characterized by XRD and SEM. TGA was used to test for the sorption of CO_2 at different temperature. We observed CaFe- NO_3 -LDH has high CO_2 sorption capacities in high temperature range from 600-800°C, and furthermore these materials have stable CO_2 capture capacity during carbonation/calcination cycles. Different kind of anion CaFe- CO_3 -LDHs has also been synthesized. The adsorption kinetic of CaFe- CO_3 -LDHs is faster than CaFe- NO_3 -LDHs, and same as CaFe- NO_3 -LDHs the capacity is stable during CO_2 capture carbonation/calcination cycles. In addition, many kinds of condition which effects regeneration of CaFe-LDH have been observed. While the regeneration solution is deionized water 20mL, and reaction at room temperature for 12 hours, the reconstruction of LDH structure would be better. After regeneration process, the stability of CO_2 capture capacity during carbonation/calcination cycles is quite stable. Moreover, when the

regeneration of solution is 5mL, the sorption capacity of CO₂ would be good as initial LDH. During the regeneration process, aqueous solution is the driving force for the structure reconstruction.

Key words: layered double hydroxide, carbon dioxide, adsorption, regeneration

計畫參與人員：陳三元、張博學、鍾睿旂

所屬單位：國立交通大學材料系

壹、計畫緣起與目的

近年來如何減少大氣中二氧化碳的含量，一直為備受矚目的議題。而鋼鐵廠、煉油廠以及火力發電廠主要為二氧化碳製造來源之一，若將減低其二氧化碳排放量，利用二氧化碳捕捉與封存技術，為目前國際公認技術可行性最高，並且能解決迫切的二氧化碳減量方法，故此技術為各國致力於研究的目標。目前經常在使用的 CaO 捕獲 CO₂ 即歸類在吸附技術中的化學吸附。而 CaO 為目前使用於高溫 (>500°C) 吸附劑系統中代表材料，較適合應用於煤發電廠之二氧化碳捕捉，並且擁有高捕獲效率，但經吸附多次循環卻會造成捕獲量劇烈下降。許多改善此問題的方法與研究，如利用水合效應(Hydration)提高循環捕獲量，以及添加惰性材料如 Ca₁₂Al₁₄O₃₃ 或 MgO 都曾被報導。本實驗室建立於層狀結構之高溫材料 CaAl-LDH 因此應運而生，其減緩 CaO 了多次二氧化碳吸/脫附循環後捕獲量劇烈下降的特性，由 Mg-M-CO₃(其中 M 為不同種類之三價陽離子)相關文獻中得知，三價陽離子在 LDH 中對於物理化學性質之影響，乃至於二氧化碳之吸附有所不同，因此本研究便是利用以往 CaAl-LDH 之二氧化碳吸附劑為基礎，將三價陽離子 Al³⁺ 之位置以 Fe³⁺ 置換，故利用共沉法合成出 CaFe-LDH，再針對其物理以及化學特性做相關研究，並且應用於二氧化碳的捕獲以及迴圈穩定性測試。同時本研究將利用水滑石的記憶

效應，將以產生劣化之 CaFe-LDH 吸附劑經過再生程序使材料結構重組後回復其優異效能，並探討影響結構重組之因素以及推測其結構重組機制，最後亦對回復層狀結構後的粉體進行二氧化碳吸/脫附迴圈之測試。

一、二氧化碳吸附材料的簡介

近年來已商業化的二氧化碳(CO₂)吸附材料大多為含鹼液態溶液如胺類(amine)，但此類之吸附材的應用被侷限在低溫(40-150°C)範圍，相較於液態吸附劑作用於低溫範圍，而固態吸附劑應用溫度較為廣泛可由室溫到 700°C，並且在使用過程中產生較少廢棄物以及處理時較無環境問題等優點^{錯誤! 找不到參照來源。}。其中，固態吸附劑因其作用範圍可分類為三大類(1)低溫固態吸附劑(<200°C)與 (2)中溫固態吸附劑(200-400°C)以及(3)高溫固態吸附劑(>400°C)。以下為這三大類中不同之固態吸附劑做簡介。

(1) 低溫固態吸附劑

此類別中依序為: (i)含碳基吸附劑、(ii)沸石、(iii)金屬-有機骨架材料、(iv)鹼金屬碳酸鹽以及(v)胺類固態吸附劑。

(i) 含碳基吸附劑具有高比表面積及成本低廉與孔洞結構與表面改質等優點。但含碳基吸附劑對二氧化碳的吸附效果為物理性且吸附力較弱，使得此類材料對於溫度敏感並且二氧化碳選擇率低。

(ii) 沸石為具有孔洞之含鋁矽酸鹽類礦物，被廣泛的使用在分離應用。Al 原子在 Si 基之分子篩上，使得整體骨架帶負電荷，再由孔洞中可交換之陽離子補償(通常為鹼金屬陽離子)，使電荷平衡。因這些結構特性，使得沸石可吸附許多氣體分子，包含二氧化碳這類酸

性氣體分子。

(iii) 金屬-有機骨架材料是由過渡金屬離子以及有機配位基組成之三維延伸網狀孔洞材料，孔洞大小範圍由 3 Å-20 Å，通常具有大表面積。因其巨大結構以及化學差異性，在氣體儲存、陰離子交換、分子分離與觸媒領域有極大的應用潛力。

(iv) 鹼金屬碳酸鹽類吸附劑適合使用在 200°C 以下之流動氣體。一般而言，50-100°C 為其有效吸附溫度範圍，120-200°C 為其脫附範圍。另外，當反應溫度增高時，吸附二氧化碳效率將減低，而不同之 CO₂ 以及 H₂O 濃度對於二氧化碳之吸附效率亦有些微影響。總而言之，Na₂CO₃/K₂CO₃ 常見之問題為吸附反應速率相對較慢。

(v) 胺類固態吸附劑為具有 NH_x 基團之有機或高分子，可於低溫環境下藉由化學與具酸性之二氧化碳鍵結，但因液態胺類二氧化碳吸附劑需要高能量才能使得材料能回復而重複使用以及長期使用下容易腐蝕管線，導致二氧化碳吸收設備損壞。

(2) 中溫固態吸附劑

層狀水滑石 (Layered double hydroxides, LDHs) 又稱為 hydrotalcite-like compounds (HITs) 為層狀結構固態材料，其化學式為 $[M(II)_{1-x}M(III)_x(OH)_2]^{x+} (A^{m-})_{x/m} \cdot (nH_2O)^{x-}$ ，M(II) 與 M(III) 分別為二價及三價陽離子，A^{m-} 為補償電荷陰離子根。此類陶瓷材料當中以

Mg-Al-CO₃-LDH 為中吸附溫區之代表。剛合成出之 LDH 不具有任何鹼基，經過溫度作用後 LDH 將開始失去層間水、層中 OH 基以及層間陰離子等構成之成分，而逐漸形成三維混和氧化物。圖 1 為層狀水滑石結構崩塌圖。在 Mg-Al-CO₃ LDH 系統中，鍛燒溫度對二氧化碳吸附量之影響得知，400°C 為 Mg-Al 系統二氧化碳吸附量最大之鍛燒溫度，其吸附作用式微下列化學式所示(1)。Mg-O 與二氧化碳之間的作用力大於二氧化碳與 Zeolite 之間的作用力但又比鹼性金屬氧化物之作用力弱，才使得此類別的吸附劑作用範圍落於中溫區。

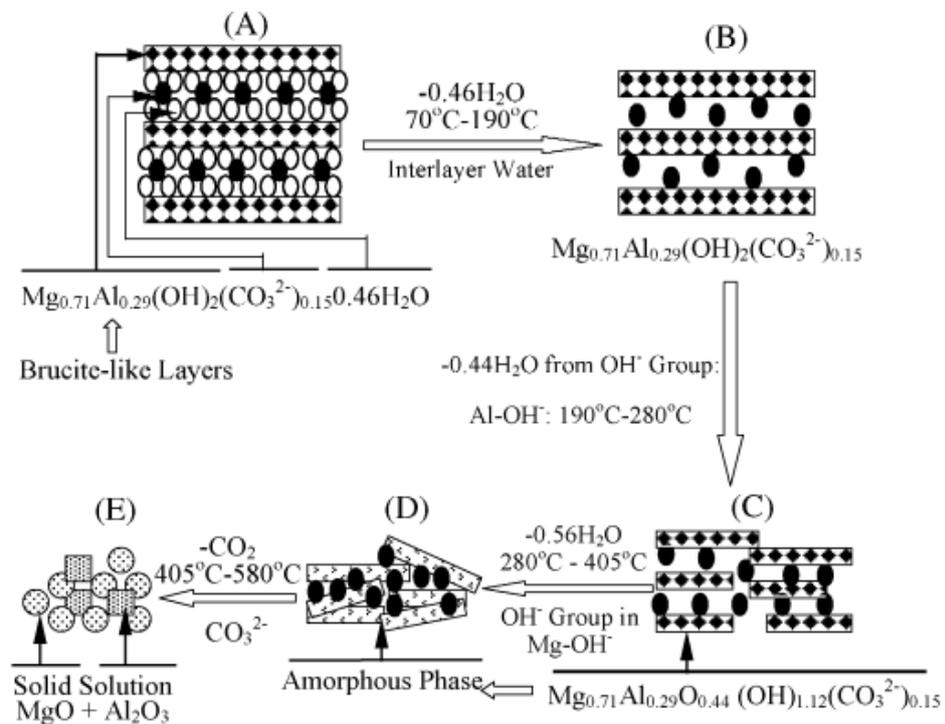


圖 1、MgAl-CO₃ LDH 在溫度作用下結構崩塌圖。

(3) 高溫固態吸附劑

高溫吸附材料包含了(i)鈣基吸附劑以及含(ii)鹼金屬陶瓷吸附劑。(i) 鈣基吸附劑因其與二氧化碳容易反應、可吸附大量之二氧化碳以及便宜等優點，使得鈣基吸附劑被廣泛作為二氧化碳吸附劑。CaO 以及二氧化碳之可逆反應如式(2)，吸附溫度範圍通常為600-700°C 之間，而脫附溫度通常高於 950°C。此外，此類材料的二氧化碳吸附特性通常初始是由動力學控制的快速吸附後緊接著較緩慢由擴散控制的吸附，而脫附特性通常在數分鐘之間即可完成。



儘管鈣基吸附劑具有上述優點，但因其在高溫作用下吸附劑粉體會因為 CaO 顆粒產生燒結現象導致顆粒將逐漸合併長成大顆粒如圖 2，故 CaO 可反應面積大幅減少(如(2)式所示)，使得吸附量會因吸附劑重複的使用而逐漸下降。

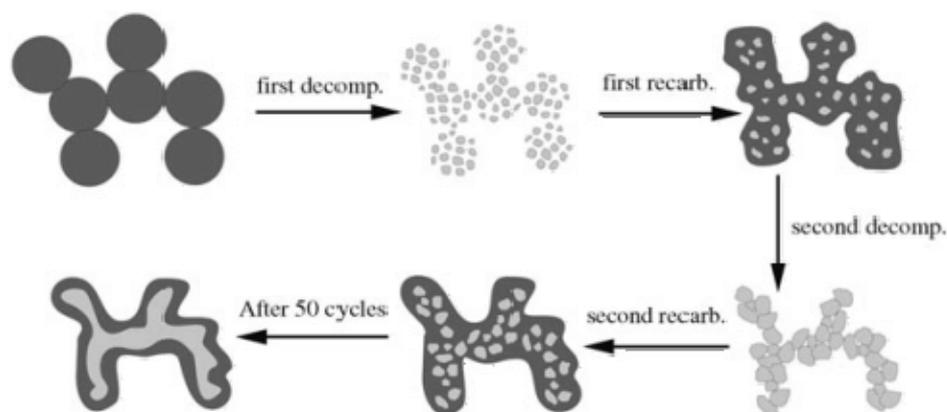


圖 2、CaO 在吸/脫附迴圈中，所產生之燒結效應，深灰色為 CaCO₃ 而淺灰色代表了 CaO。

(ii) 高溫吸附劑的另一類別為含鹼金屬(如 Li、Na、K)陶瓷吸附劑，此材料之優點具有高吸附量以及在二氧化碳吸/脫附迴圈中，體積只有些微改變。其他 Li_4SiO_4 、 Na_2SiO_3 以及 CaSiO_3 錯誤! 找不到參照來源。 等材料，皆為此類具有高溫吸附二氧化碳之潛力，而此範圍之吸附材尚未開發完整，還需投入研究人力開發。

二、層狀水滑石(Layer Double Hydroxide)的簡介

層狀水滑石或稱為 Hydrotalcite-like compounds (HTlcs)，其結構為 brucite-like $[\text{M}(\text{II})(\text{OH})_2]$ 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 3 所示)。化學式為 $[\text{M}(\text{II})_{1-x}\text{M}(\text{III})_x(\text{OH})_2]^{x+}[\text{A}^{n-}_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}]^{x-}$ 。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。

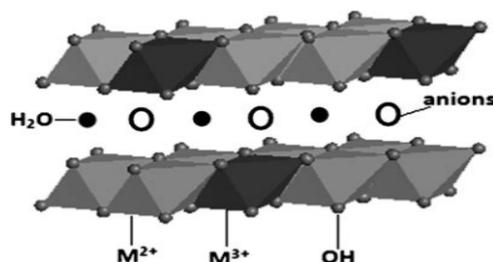


圖 3、LDH 之基本結構。

三、水滑石的記憶效應

記憶效應為層狀水滑石著名的特點。層狀水滑石在經過鍛燒步驟處理時，大約在攝氏 100°C 左右，首先會失去因物理性質吸附在表面的水分子，接著當溫度增高至攝氏 200°C 以上，層間水會逐漸消逝，最後，當溫度超過於攝氏 300°C 以上，層間的保持電荷平衡的陰離子根也會脫除，使得整個層狀結構崩塌，而形成混和的金屬氧化物。將層狀水滑石經過高溫鍛燒處理形成的混和金屬氧化物，置於水蒸氣、大氣環境，或是含有不同陰離子的水溶液之中，層狀水滑石將再度回復成原來的層狀形貌，此特性稱為記憶效應，其概念如圖 4 所示。

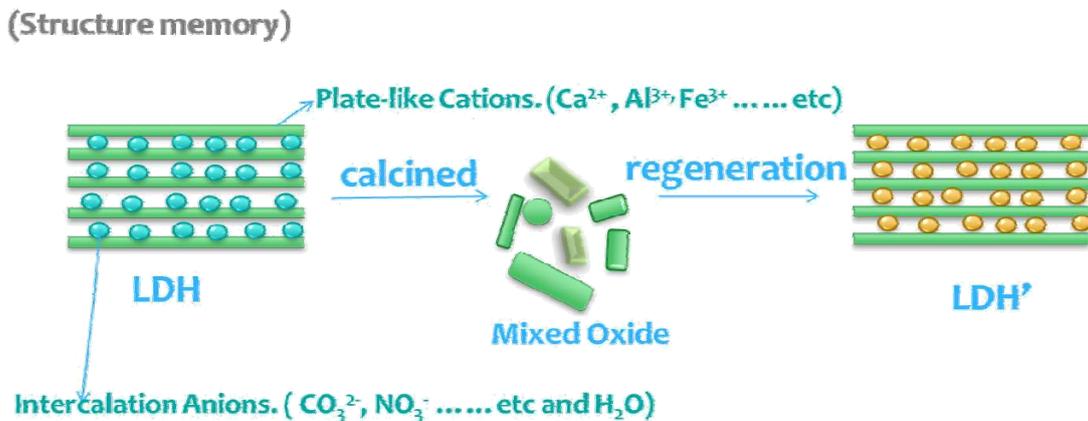


圖 4、LDH 的記憶效應。

貳、研究方法與過程

一、CaFe-CO₃ LDH 之合成

其粉體合成步驟如圖五所示。

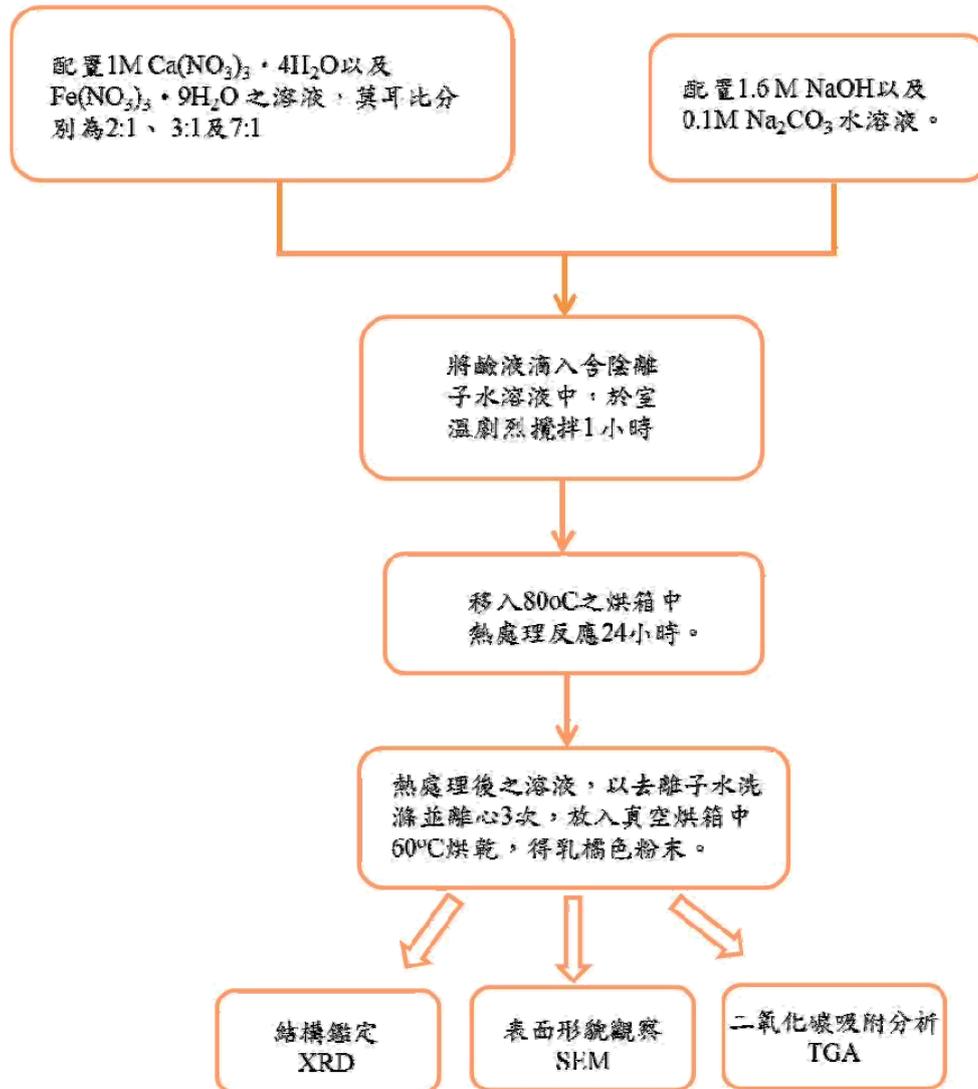


圖 5、CaFe-CO₃-LDH 合成示意圖。

二、再生程序

首先將 CaFe LDH 粉體經高溫鍛燒處理，形成混合氧化物 LDO 後，置入純水及不同陰離子溶液中，先以超音波震盪機震盪 10 分鐘

使粉體均勻分散後，再置於不同反應時間或者是不同反應溫度的環境下進行再生程序(如圖 6 所示)，之後乾燥粉體得到 LDH'粉體，再分別以 XRD、SEM 以及 TGA 儀器分別分析粉體之相變、表面型態以及二氧化碳吸/脫附迴圈之穩定性。

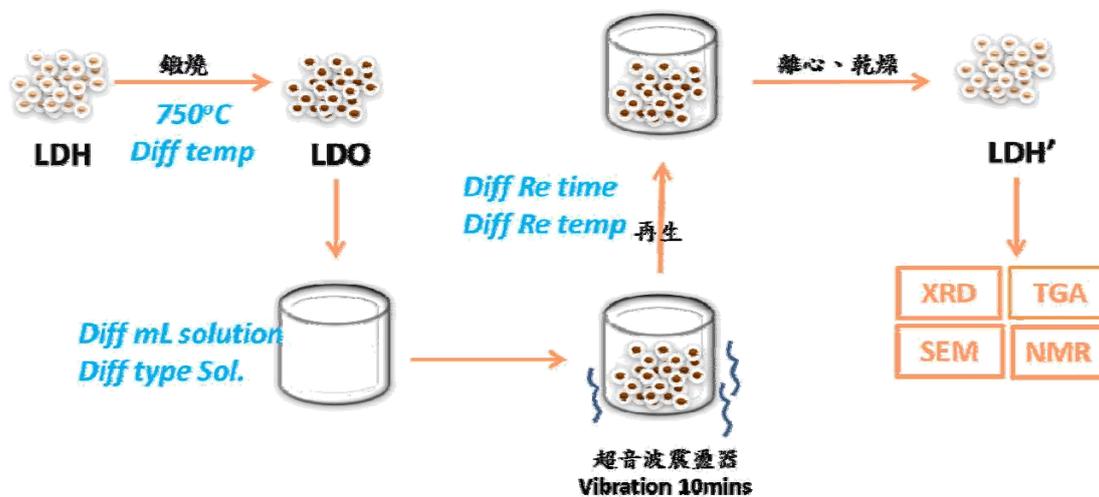


圖 6、再生程序示意圖。

參、主要發現與結論

一、CaFe-NO₃ 與 CaFe-CO₃ 層狀水滑石

(一) 不同 Ca²⁺/Fe³⁺ 莫耳比例對於層狀水滑石的結構影響

以不同的 Ca/Fe 莫耳比 2:1、3:1 與 7:1 之比例合成 CaFe-NO₃-LDH 其 X 光繞射圖譜如圖 7 所示。觀察 X 光繞射圖譜得知，在 $2\theta=10.4^\circ$ 、 20.7° 、 30.6° 、 32.3° 、 37.0° 、 44.2° 、 54.2° 及 55.3° 的位置，皆具有(003)、(006)、(110)、(113)、(116)、(119)、(330)及(303)LDH 繞射特徵峰，此顯示成功的合成出 CaFe-NO₃-LDH。觀察其趨勢發現，隨著 Ca 的含量增加時，多餘的 Ca²⁺ 離子在共沉法合成方法中將與鹼液反應，鹼液將提供 OH 基，以 Ca(OH)₂ 型態沉析出，而少部分 Ca 會與空氣中的二氧化碳反應形成 CaCO₃ 因而在於 X 光繞射圖譜中 $2\theta=29^\circ$ 左右的位置，將出現 CaCO₃ 之特徵峰。

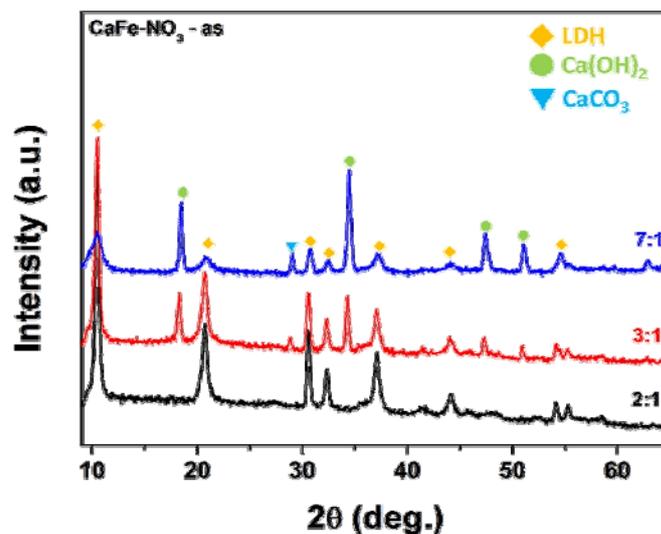


圖 7、CaFe-NO₃-LDH 不同莫耳比之 XRD 圖。

表 1 為不同不同莫耳比例之 Ca/Fe NO₃- LDH 經由感應耦合電漿原子發射光譜分析儀(ICP-AES)分析 Ca 以及 Fe 之重量百分比，以及經計算後實際之莫耳比。由分析結果得知，理論值皆與實驗值相似，隨著 Ca(NO₃)₃ · 4H₂O 前驅物的含量增加，所合成出之樣品含 Ca 重量百分比亦會增加，表示成功合成出預期之樣品粉體。

表 1、CaFe-NO₃-LDH-as 不同莫耳比重量百分比之分析

sample	Ca/Fe Molar Ratio	Ca (wt%)	Fe (wt%)	Actual MR
CaFe-21-NO ₃ -as	2	22.1	14.9	2.07
CaFe-31-NO ₃ -as	3	27	12.6	2.99
CaFe-71-NO ₃ -as	7	36	7.37	6.84

圖 8 為掃描式電子顯微鏡(SEM)觀察不同莫耳比例之 CaFe-NO₃-LDH 樣品粉體表面形貌圖，觀察影像得知，CaFe-NO₃-LDH 樣品粉體為片狀結構，但相較於文獻中典型 CaAl-LDH 六角形形貌，CaFe-LDH 為較不規則之片狀結構。比較不同莫耳比例之粉體 SEM 圖可得知，Ca/Fe=2:1 之粉體全部為片狀結構，層層堆疊，當莫耳比例增加時，除了片狀結構以外，將多出其他有別於片狀的形貌，對照圖 4-1 不同莫耳比之 X 光繞射圖譜，研判非片狀之形貌應為 Ca(OH)₂ 或是 CaCO₃。

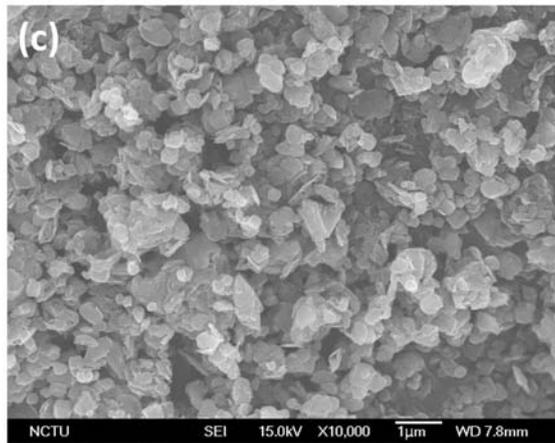
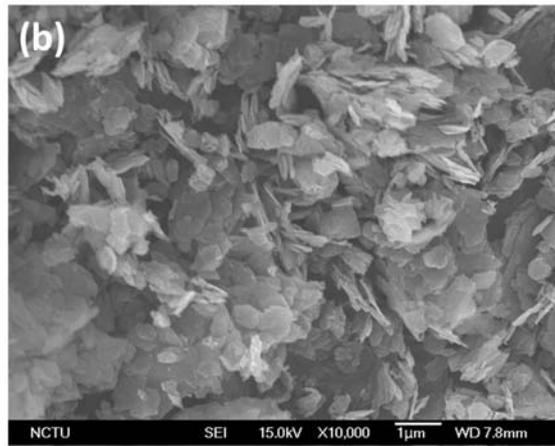
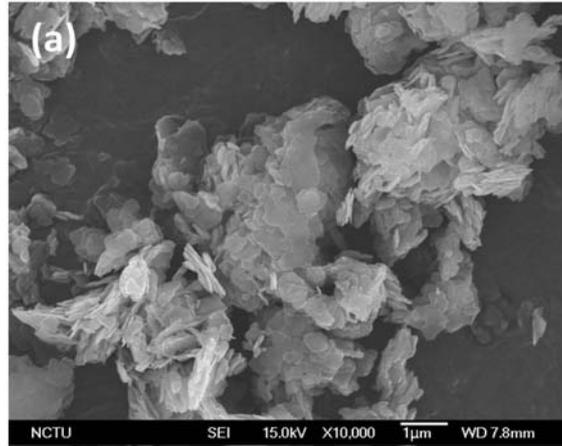


圖 8 、不同 Ca/Fe 莫耳比 $\text{CaFe-NO}_3\text{-LDH}$ 之 SEM 圖，(a) 2:1，(b) 3:1，(c) 7:1。

本實驗亦將 CaFe-NO₃-LDH 中間層陰離子根置換為 CO₃²⁻以探討其結構變化。圖 9 為 2:1、3:1 與 7:1 不同莫耳比例之 CaFe-CO₃-LDH X 光繞射圖譜，相較於 CaFe-NO₃ 之樣品粉體，CO₃²⁻的(003)繞射特徵峰將由 NO₃⁻之 2θ= 10.4° 偏移至 2θ= 11.1° 之位置，此乃因不同層間陰離子根造成不同層間距。另外，若將 Ca 含量增加至 3:1 與 7:1 其過多的 Ca 將與簡易反應沉澱出 Ca(OH)₂，而少部分形成 CaCO₃。

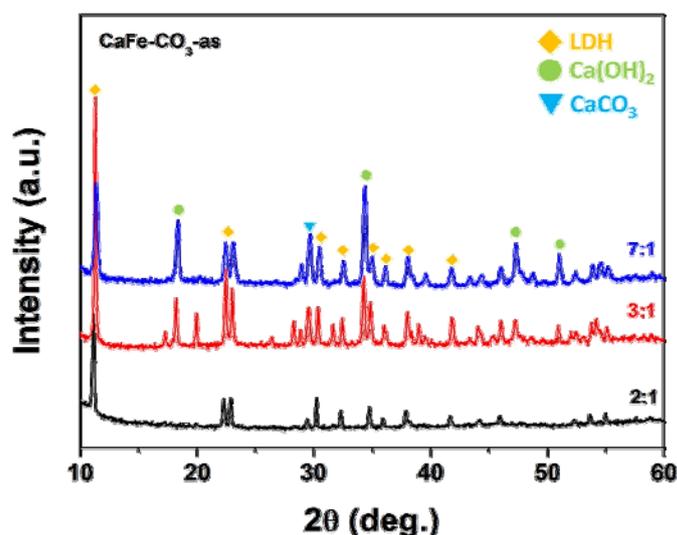


圖 9、CaFe-CO₃-LDH 不同莫耳比之 XRD 圖。

(二) 不同 Ca/Fe 比例以及陰離子根對於二氧化碳吸附之影響

將 CaFe-NO₃-LDH 以高溫 600°C 鍛燒其 X 光繞射圖譜如圖 10 所示。Ca/Fe 莫耳比為 2:1 時，主要繞射峰為 Ca₂Fe₂O₅ 伴隨部分之 CaO 特徵峰，隨著 Ca 的莫耳比例增加，CaO 的繞射峰將越來越強，當 Ca/Fe 莫耳比例增加至 7:1 時，此時結構主要繞射峰將轉變為 CaO。將鍛燒後的樣品粉體放置在通以二氧化碳氣體之熱重分析儀，於 600°C 進行

二氧化碳吸附。圖 11 為不同莫耳比之 $\text{CaFe-NO}_3\text{-LDH}$ 二氧化碳吸附圖。隨著 Ca 含量由 2:1 的增加至 7:1，二氧化碳在 600°C 的吸附量呈現上升趨勢，其吸附量分別為 $\text{Ca/Fe}=2:1$ 為 23 wt%、34 wt%及 50 wt%；意即 $\text{Ca/Fe} = 2:1$ 時，每克之樣品粉體可吸附 5.23 mmol CO_2 ， $\text{Ca/Fe} = 3:1$ 時，每克之樣品粉體可吸附 7.73 mmol CO_2 ， $\text{Ca/Fe} = 7:1$ ，每克之樣品粉體提高吸附量至 11.36 mmol CO_2 。

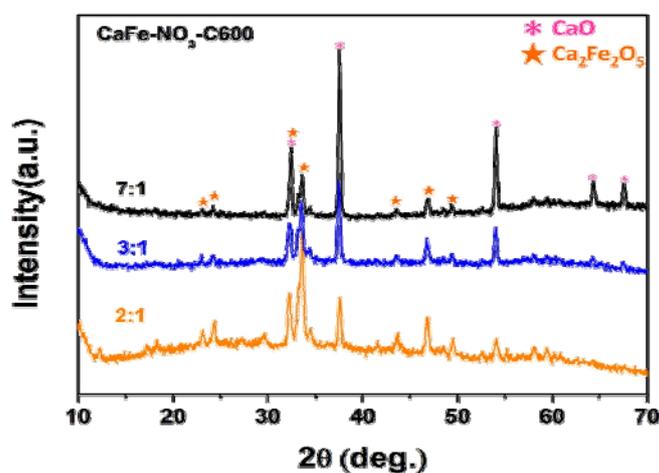


圖 10、不同莫耳比之 $\text{CaFe-NO}_3\text{-LDH}$ 於鍛燒 600°C 之 XRD 圖。

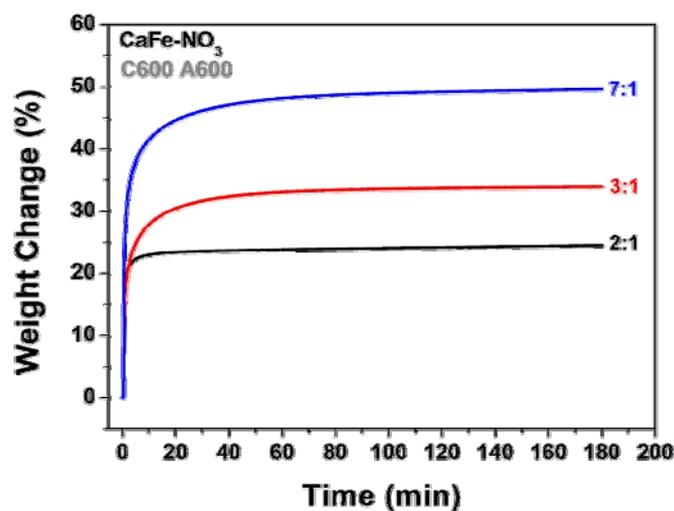


圖 11、不同莫耳比 $\text{CaFe-NO}_3\text{-LDH}$ 之二氧化碳吸附圖。

圖 12 為不同莫耳比例之 CaFe-CO₃-LDH 於鍛燒 600°C 後 X 光繞射圖譜，其結果趨勢與 CaFe-NO₃-LDH 相似，經過高溫 600°C 處理後，CaFe-CO₃-LDH 已失去層狀結構，轉為混合氧化物 Ca₂Fe₂O₅ 以及 CaO 之形態存在，並且隨著 Ca 的莫耳比增加，CaO 之繞射峰將相對增加。圖 13 為鍛燒 600°C 不同莫耳比例之 Ca/Fe-CO₃-LDH 二氧化碳吸附圖。其最大吸附量依序是 Ca/Fe=2:1 為 23.5 wt%、Ca/Fe=3:1 為 34.5wt%以及 Ca/Fe=7:1 為 53 wt%。意即 Ca/Fe = 2:1 時，每克之樣品粉體可吸附 5.34 mmol CO₂，Ca/Fe = 3:1 時，每克之樣品粉體可吸附 7.84 mmol CO₂，Ca/Fe = 7:1，每克之樣品粉體提高吸附量至 12.04 mmol CO₂。綜合而言，Ca/Fe-CO₃-LDH 以及 CaFe-NO₃-LDH 之二氧化碳吸附量相當，對於含 Ca 之 LDH，此兩種 CO₃²⁻以及 NO₃⁻陰離子根並不會造成吸附量有太大之差異。

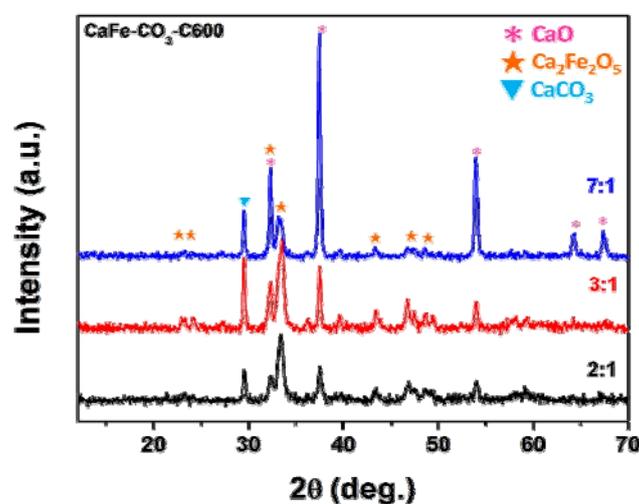


圖 12、不同莫耳比 CaFe-CO₃-LDH 鍛燒 600°C 之 XRD 圖。

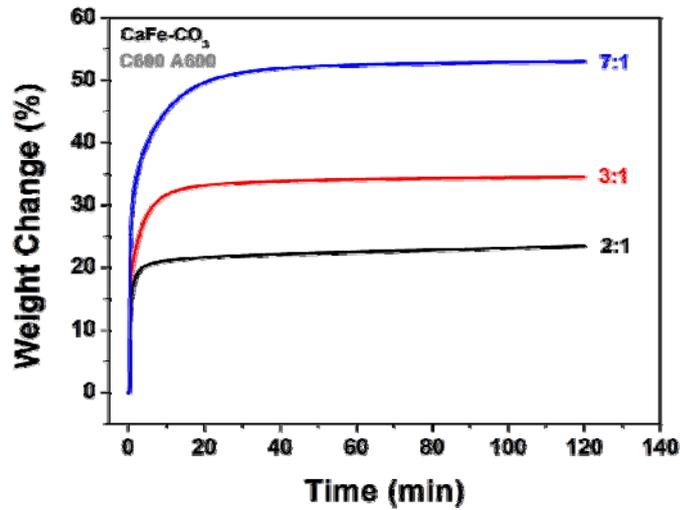


圖 13、不同莫耳比 CaFe-CO₃-LDH 之二氧化碳吸附圖。

比較 CaFe-NO₃ 以及 CaFe-CO₃ 於 600°C 之二氧化碳吸附曲線，以及吸附微分曲線，如圖 14 與圖 15，由兩圖觀察得知，陰離子層為 CO₃²⁻之樣品粉體，除了在 Ca/Fe 為低比例之 2:1 以及 3:1 短時間內可到達目標吸附量，當比例升高至 7:1，將有些不同之表現。

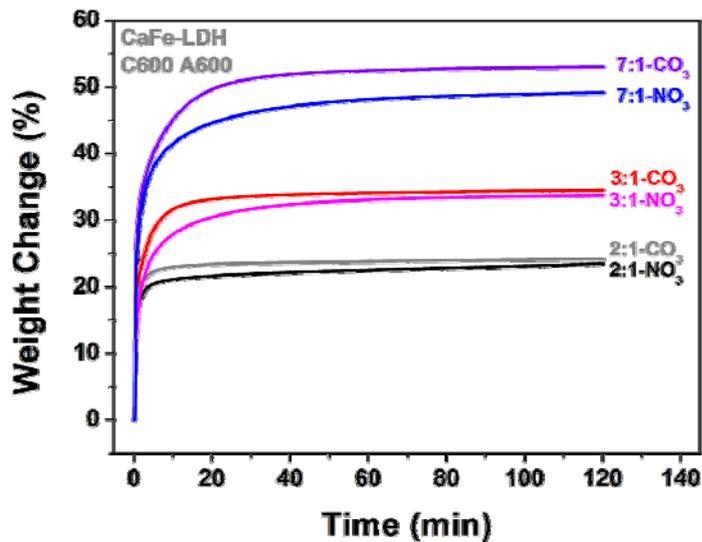


圖 14、CaFe-CO₃-LDH 不同莫耳比之二氧化碳吸附圖。

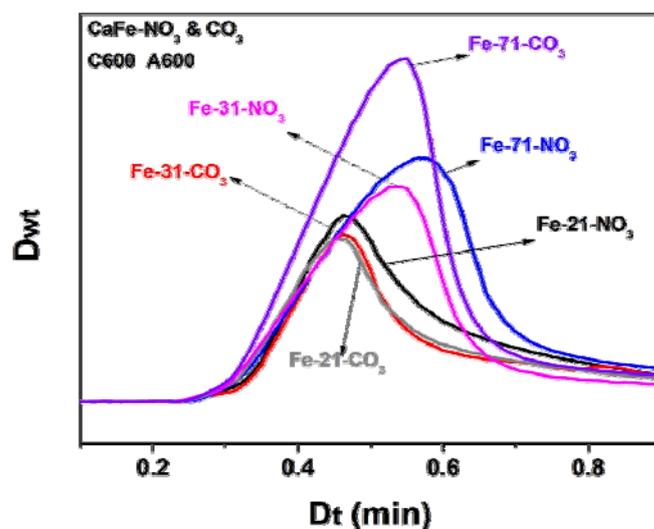


圖 15、CaFe-CO₃-LDH 不同莫耳比之二氧化碳吸附微分圖。

(三) 不同吸附溫度對於二氧化碳吸附之影響

為探討 Fe 的添加，對於吸附二氧化碳之化學特性，將 Ca/Fe 莫耳比為 2:1 之樣品於高溫爐中在大氣環境 1 atm 下鍛燒不同溫度，圖 16 為其 X 光繞射圖譜。CaFe-21-NO₃-LDH 鍛燒溫度於 200°C 時，因溫度作用而使其層狀結構崩塌，在 X 光繞射圖譜反映出 LDH 的(003) 與(006)主要特徵繞射峰已消失，證明 LDH 結構乃不存在。當鍛燒溫度提高至 400°C 時，Ca₂Fe₂O₅ 的混合氧化物之特徵峰已在 X 光繞射圖譜中出現，主要繞射特徵峰角度約在 $2\theta=33.5^\circ$ ，隨著鍛燒溫度提高如 600°C、750°C 及 800°C，Ca₂Fe₂O₅ 的特徵峰越明顯表結晶度越佳，除此之外，CaCO₃ 的特徵峰在 600°C 已消失，而逐漸轉變成 CaO。

圖 17 為 CaFe-21-NO₃ LDH 經各種不同鍛燒溫度以及不同環境溫度之二氧化碳吸附圖。由圖觀察得知，在 200°C、400°C 及 500°C 之較低

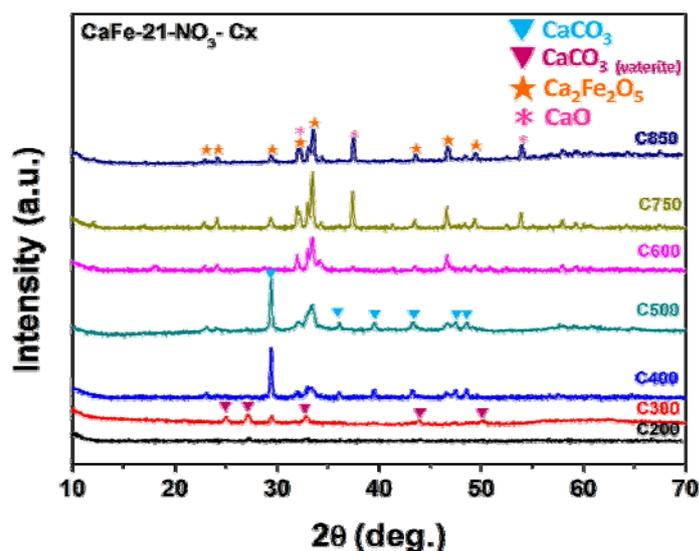


圖 16、CaFe-21-NO₃-LDH 在大氣環境下不同溫度鍛燒之 XRD 圖。

溫吸附環境，由圖之斜率較平緩可知此時吸附二氧化碳的動力較慢，吸附行為較為緩慢；當溫度到達 600°C，因高溫作用加速了 $\text{CaO} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3$ 形成動力，化學作用在此溫度反應迅速，約在 25 分鐘時吸附量即達飽和(約 25 wt%)。反應溫度若高於 600°C，二氧化碳的吸附動力更劇烈快速，當溫度為 700°C，反應達飽和(約 25 wt%)的時間縮短為 10 分鐘，而吸附溫度高達 750°C 時，反應時間更是縮短至 5 分鐘內即達飽和(約 25 wt%)，在此 750°C 的溫度作用下可達到二氧化碳快速吸附效果。此種高溫可吸附二氧化碳之化學特性，當反應溫度高達 800°C 也仍有吸附效果，此時相較於 750°C 吸附動力逐漸減緩，其原因為在高溫時 $\text{CaO} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3$ 以及 $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ 吸脫附同時進行，造成吸附動力減慢主要原因。另外，CaFe-NO₃-LDH 於高溫依舊有吸附作用，當吸附時間為 60 分鐘時，吸附量可高達

20%，此一高溫吸附特性有別於先前研究 CaAl-LDH 吸附材料，含 Al 之 LDH 在高於 800°C 後，吸附作用便很難進行，即使將時間延長至 60 分鐘，CaAl-LDH 的吸附量僅有 4.8 wt%。代表 Fe 離子的置換將具有助於吸附溫度的提升。

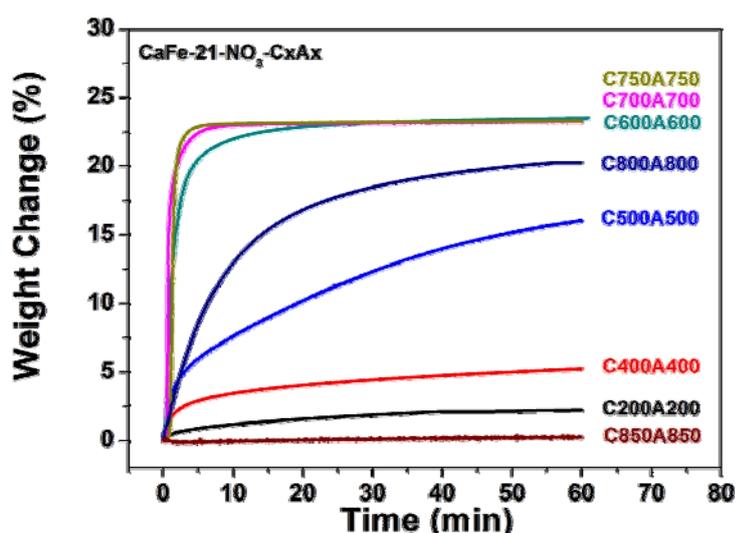


圖 17、CaFe-21-NO₃-LDH 在大氣環境下不同溫度煅燒以及不同溫度吸附 CO₂ 之圖譜。

二、不同 Ca/Fe 莫耳比例對於 CO₂ 吸/脫附迴圈之影響

將不同 Ca /Fe 莫耳比例之樣品粉體以熱重分析儀於 600°C 溫度吸附二氧化碳 25 分鐘，750°C 氮氣氛圍脫附二氧化碳 3 分鐘，連續 20 次迴圈，以探討二氧化碳長效吸/脫附迴圈之穩定性，如圖 18 所示。由圖觀察得知，Ca /Fe 莫耳比 2:1 與 7:1 進行 20 次二氧化碳吸/脫附迴圈後，並無嚴重劣化產生，仍保持與首次吸脫附相近之吸附量，其中，Ca/Fe 莫耳比為 2 時，經 20 次吸/脫附迴圈後其二氧化碳吸附量為 20 wt%，其具備 97 wt% 之優異吸/脫附穩定性；Ca/Fe 莫耳比為 7

時，經 20 吸/脫附迴圈後經後不僅具有 44.6 wt%之優異吸附量，且具備 98 wt%之優異吸/脫附穩定性；含 Fe 之 LDH 具備二氧化碳吸/脫附迴圈穩定之特性其原因為 CaFe-LDH 經過高溫作用後將產生 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 化合物，而此化合物有助於二氧化碳吸/脫附迴圈穩定之角色。圖 19 為 CaFe-21- NO_3 -LDH 經 600°C 高溫鍛燒之掃描式電子顯微鏡觀察表面形貌，經鍛燒 600°C 之樣品粉體已失去片狀結構，而此時由 X 光繞射得知主要化合物為 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ ，形貌如(a)圖所示，其中(b)圖為(a)圖紅圈內之放大圖，由圖得知， $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 為 100 nm 左右之顆粒粉體，當 LDH 鍛燒後 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 與 CaO 將均勻混合由樣品粉體經過吸附二氧化碳以及脫附二氧化碳步驟後，分別由圖 19(c)(d)觀察， $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 均勻的散佈於 CaO 之間，有效隔開 CaO 而使得 CaO 不易團聚，因而達到迴圈抗劣化效果。以熱重分析儀測試測試不同 CaFe- CO_3 -LDH 莫耳比例之多重二氧化碳吸/脫附迴圈，其結果如圖 20 所示。由圖得知，Ca/Fe 莫耳比 2:1 與 7:1 進行 10 次與 20 次二氧化碳吸/脫附迴圈後，並無嚴重劣化產生，仍保持與首次吸脫附相近之吸附量，其中，Ca/Fe 莫耳比為 2 時，經 10 次吸/脫附迴圈後其二氧化碳吸附量為 23 wt%，其具備 100 wt%之優異吸/脫附穩定性；Ca/Fe 莫耳比為 7 時，經 20 吸/脫附迴圈後經不僅具有 44.7 wt%之優異吸附量，且具備 98.8 wt%之優異吸/脫附穩定性。小結 4.2，CaFe-LDH 高

溫二氧化碳吸附迴圈與原始未改質之 CaO 比較，具有吸/脫附迴圈穩定之優點。

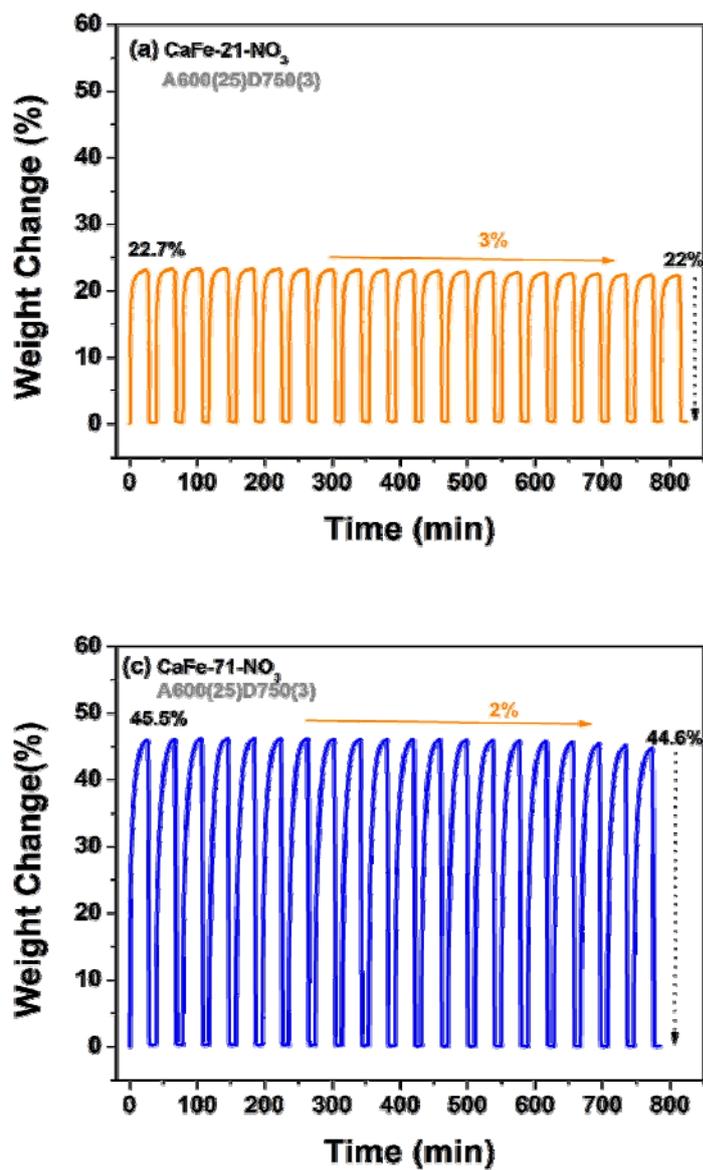


圖 18、不同 Ca/Fe 莫耳比 NO_3 樣品粉體 TGA 二氧化碳吸脫附圖，(a) 2:1，(b) 7:1。

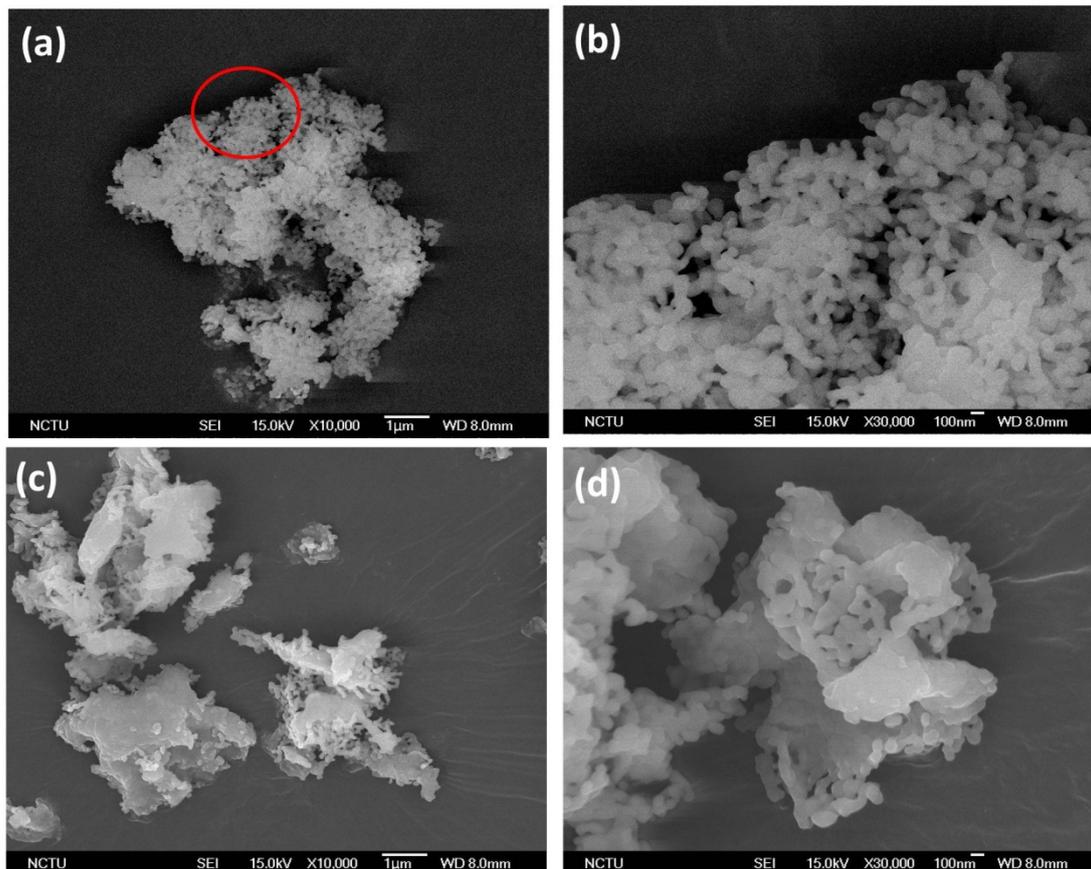


圖 19、CaFe-21-NO₃ (a)(b)C600，(c)吸附 CO₂，以及(d)脫附 CO₂ 之 SEM 圖。

三、Ca/Fe LDH 的再生程序與 CO₂ 捕獲效能

利用層狀水滑石粉體經鍛燒後所形成的 Ca-Fe 均勻混合氧化物作為二氧化碳之吸附材料，經過多次二氧化碳吸/脫附迴圈後(稱之為 LDO*)，粉體因高溫作用而造成燒結效應，使得二氧化碳吸附效能及穩定性大幅降低；故本研究乃利用不同莫耳比例之 Ca-Fe 層狀水滑石經過高溫鍛燒處理後轉變為氧化物(LDO)，將此氧化物分別置於不同濃度水溶液與 Na₂CO₃ 溶液之中，利用“記憶效應”使已崩塌結構回復至層狀結構，藉此探討其層狀結構回復對於 CO₂ 捕獲之影響。因此本

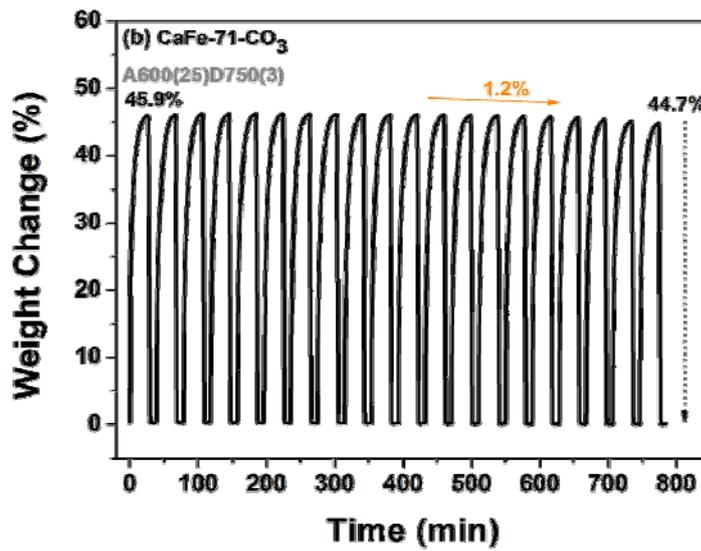
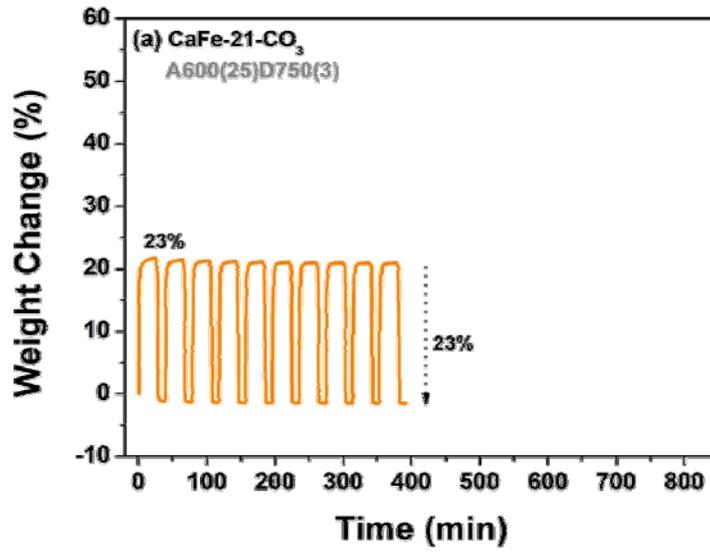


圖 20、不同 Ca/Fe 莫耳比 CO₃ 樣品粉體 TGA 二氧化碳吸脫附圖，(a) 2:1，
(b) 7:1。

章節將燒結效應之粉體，透過與水溶液的作用，使混合氧化物恢復為原始層狀結構，且經過再次鍛燒後，應用在二氧化碳吸附，亦具備優異捕捉二氧化碳的效能，以達到永續利用。圖 21 為粉體再生程序循環利用圖。

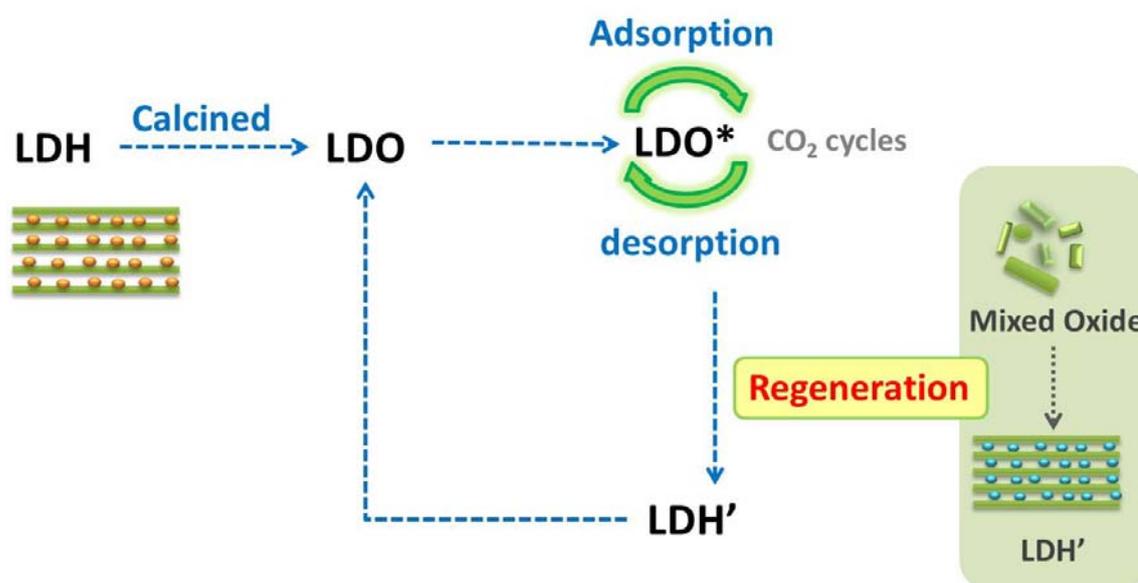


圖 21、Ca-Fe 混合氧化物再生程序之示意圖。

(一) 不同濃度水溶液對於 LDH 結構回復之影響

將經過高溫爐 750°C 鍛燒後的 CaFe-X-CO₃ 樣品(X 為 21 及 71，分別代表 Ca/Fe 莫耳比為 2:1 以及 7:1)，生成之混合氧化物，放置在不同含量的純水中進行 LDO 粉體結構重組 12 小時之後，以 X 光繞射儀檢測結構。圖 22 (a) 為 CaAl-21-CO₃ 經過鍛燒 750°C，(b) CaAl-71-CO₃ 經過鍛燒 750°C 產生之 LDO 分別為 0.1 wt% 與 0.4 wt% 以及 4wt% 之不同濃度純水中常溫反應 12 小時，其結構重組後的 X 光繞射圖譜。由圖 22 觀察得知，0.4 wt% 以及 4wt%濃度之反應其

LDH 的重組過程將會伴隨著 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的產生，其原因乃為：LDO 其主要成分為 CaO ，而 CaO 與水反應立即形成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ，其化學式為： $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2$ 。除此之外， $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 為一鹼性物質，其溶解度為 $0.185 \text{ g}/100\text{cm}^3$ ，當純水量越少時， $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶解在水中的量越少，形成 LDH 結構的特徵峰越弱。此外，除了水合物的產生亦有少量之 CaCO_3 存在，此 CaCO_3 的來源可能為再生的過程中，空氣中部份的 CO_2 溶解於水中而形成，亦是在粉末烘乾處理時，含 Ca 的粉末與空氣中的 CO_2 在表面反應而來。另外，對於高莫耳比例的 CaFe-71-CO_3 而言， $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的特徵峰較為明顯，此原因乃為 CaFe-71-CO_3 之樣品中 Ca 之莫耳比例含量大於 CaFe-21-CO_3 之樣品。此外，多餘的 Ca 將形成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 之結果與初始共沉法形成之 LDH 相似，當 Ca 的比例增加時，多餘的 Ca 會形成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 沉澱出來。如圖 22(a)及(b)所示，CaFe 系列的重組結構結晶性不佳，LDH 繞射特徵峰較不明顯，特別是 2:1 系列的樣品，再生後 LDH 的特徵峰強度訊號呈現較弱趨勢，原因為 Fe 離子(0.64 pm)較 Al 離子(0.56 pm)大，因此在結構重組時，較不易回復成為 LDH 之三價位置，因此再生後 LDH 之繞射訊號較微弱。

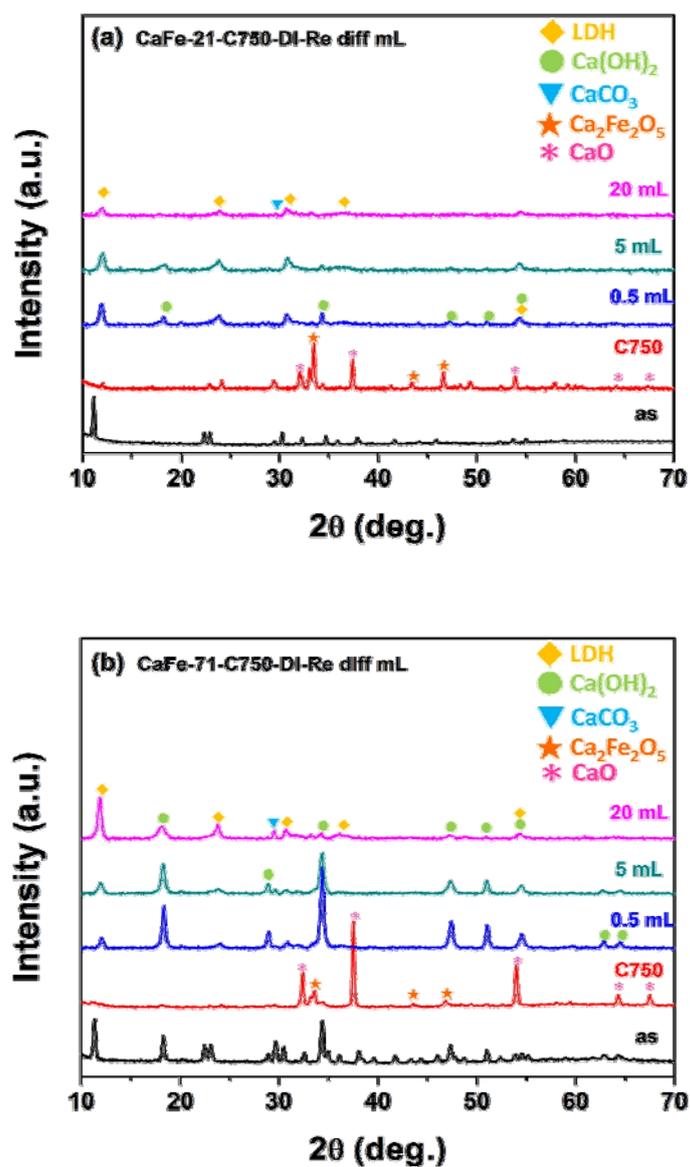


圖 22、鍛燒 750°C 之 LDO 經室溫再生 12 小時後 XRD 圖，(a) CaFe-21-CO₃ (b)CaFe-71-CO₃ 之 XRD 圖。

(二)不同 Na_2CO_3 濃度對於 LDH 結構回復的影響

為探討結構重組中，LDH 層間置入不同之陰離子根對再生之結構影響，將純水中加入不同重量的 Na_2CO_3 ，觀察溶液中 Na_2CO_3 的濃度，對於結構回復的情況。 Na_2CO_3 的濃度控制在 0.01M 到 0.001M 之間，其中又細分三種濃度分別為 0.01M、0.005M、0.001M 以及 0.0001M。圖 23(a)及(b)為 Ca/Al 不同莫耳比例經高溫處理鍛燒後的 LDO 粉體在不同 Na_2CO_3 濃度之水溶液中經過室溫 12 小時後結構重組 X 光繞射圖譜。觀察其圖譜得知，0.01M 的 Na_2CO_3 濃度，X 光繞射圖譜在 $2\theta = 11.9^\circ$ 為(003)之 LDH 特徵峰，亦即在此濃度下，已可以使 LDO 回復成 LDH 的層狀結構。但因 Na_2CO_3 的濃度過高，水中的大部分 CO_3^{2-} 離子會先與 Ca 作用形成 CaCO_3 ，因此在 X 光繞射圖譜中， CaCO_3 為再生後主要繞射特徵峰。當 Na_2CO_3 的濃度逐漸降低，LDH 會逐漸取代 CaCO_3 成為再生後結構的主要繞射峰。

此外，觀察比較不同 Ca/Al 莫耳比之樣品粉體在 0.001M 的 Na_2CO_3 水溶液中進行再生反應後 12 小時之結果，得知 Ca 的莫耳比例越高時，再生完的樣品中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的產物會越容易生成，此乃因當 Ca 含量過多時，Ca 會以 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的形式先沉澱出來。

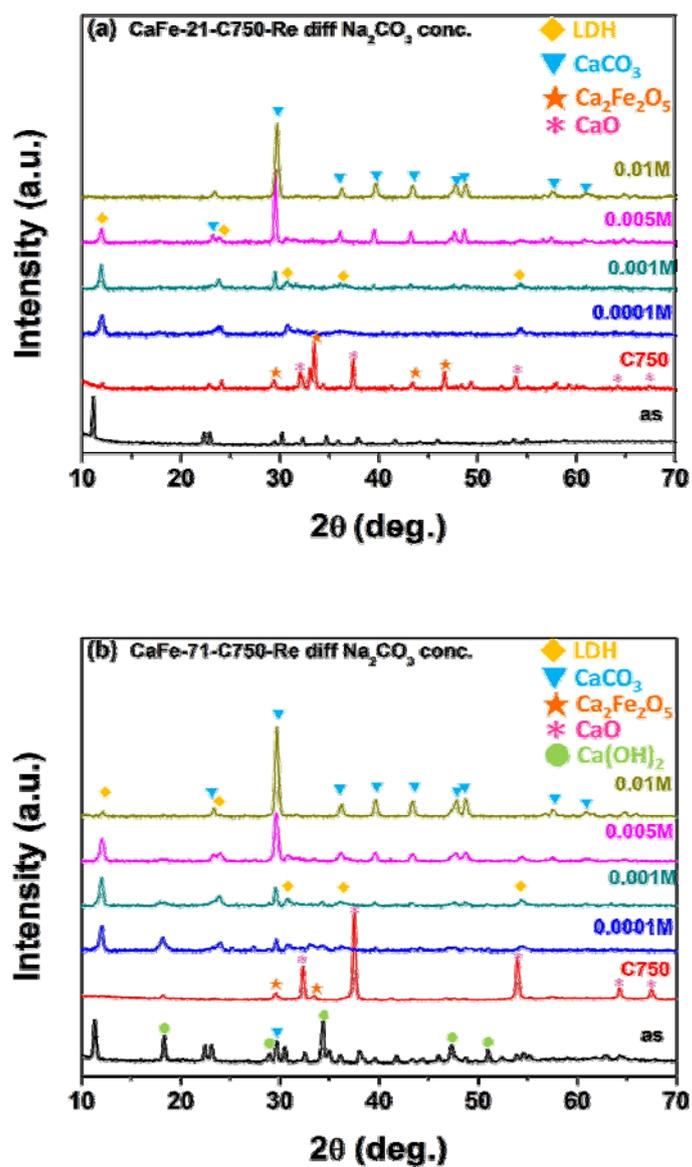


圖 23、不同 Ca/Fe 莫耳比例(a)Ca/Fe=2:1，(b) Ca/Fe=7:1 於不同 Na_2CO_3 溶液濃度經再生程序之 XRD 圖。

四、CaFe LDO 再生後應用於二氧化碳吸/脫附迴圈

將經過不同水容量再生程序後之樣品以熱種分析儀進行二氧化碳吸脫附之實驗。圖 24 為 CaFe-71-CO₃ 未經再生步驟，以及經過再生步驟後二氧化碳吸脫附 20 迴圈結果。與 CaAl-71-CO₃ 有相似結果，當再生程序為經 0.4 wt% 純水濃度中再生 12 小時，其樣品粉體所進行之二氧化碳吸/脫附迴圈亦有良好的迴圈穩定效果，經過 20 次迴圈後總吸附量也仍然保持如原始(fresh)之樣品約 45 wt%。

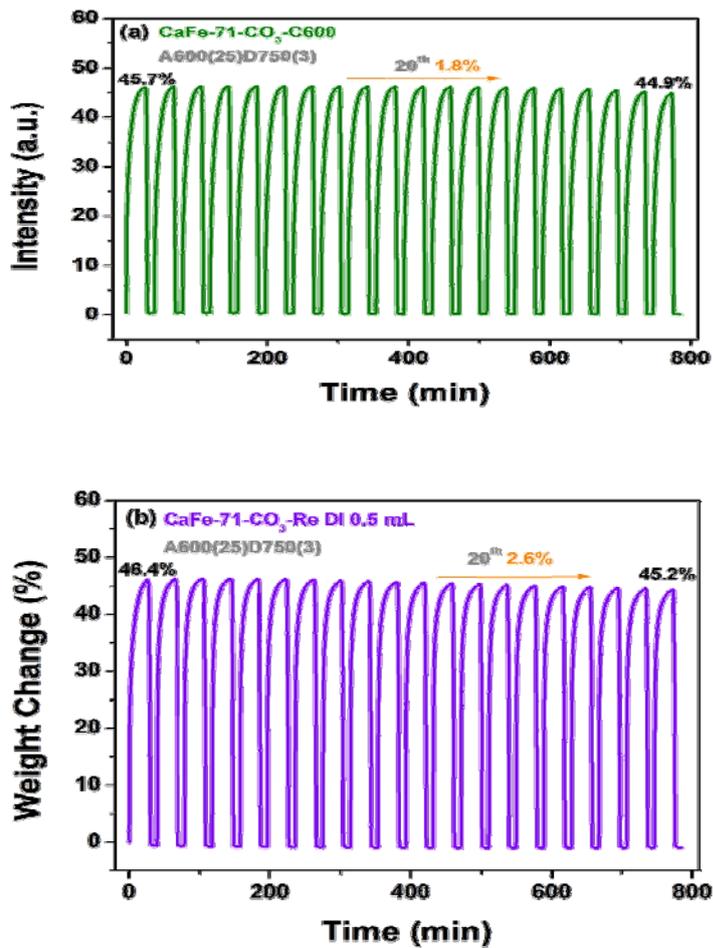


圖 24、不同樣品粉體之二氧化碳吸/脫附迴圈圖，(a)CaFe-71-CO₃ 鍛燒 600°C，(b) 經 0.5 mL 純水中再生。

五、結論

1. 本研究合成出 CaFe-NO_3 以及 CaFe-CO_3 之 LDH，以 XRD 鑑定其具有(003)與(006)之水滑石層狀繞射特徵峰。
2. 利用共沉法合成出不同比例之 CaFe-NO_3 之 LDH，以 TGA 測量其吸附量，其中 7:1 有最佳之二氧化碳吸附量為 11.4 mmol/g。
3. CaFe-NO_3 LDH 以 TGA 做吸附溫度與動力學研究，證明 CaFe 系統在 600-800°C 之間具有較佳之吸附能力，屬高溫吸附材料。其中溫度為 750°，此時 CaFe-LDH 具有最佳吸附動力。
4. CaFe-CO_3 與 CaFe-NO_3 做比較，高比例如 3:1 以 7:1 之 CaFe-CO_3 具有較快的吸附動力學。
5. CaFe 系統之各種比例樣品粉體在進行 20 次吸/脫附迴圈後，仍保持高的吸附量，此乃鍛燒處理中所產生之 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 有效的扮演著抗燒結的角色。
6. 鍛燒後的 CaFe LDO 經再生程序可回復原始層狀結構，其中最有效使結構回復之條件為 0.1 wt%室溫反應 12 小時。隨著水含量之減少， Ca(OH)_2 相會逐漸形成。
7. 再生程序後粉體具有迴圈穩定特性，0.1 wt%室溫反應 12 小時具有最佳之結構回復，但再生後的粉體經 TGA 測試，較原始吸附量低。減少純水含量或使再生溶液中添加 Na_2CO_3 ，將有效提升吸附總量。

肆、參考文獻

1. Yong, Z., Mata, V., & Rodrigues, A. E. Separation and Purification Technology, 2002, 26(2-3), 195.
2. M. Cinke, J. Li, C. W. Bauschlicher Jr., A. Ricca, and M. Meyyappan, Chem. Phys. Lett., 2003, 376, 761.
3. C. Lu, H. Bai, B. Wu, F. Su, and J. F. Hwang, Energy Fuels, 2008, 22, 3050.
4. F. Su, C. Lu, W. Cnen, H. Bai, and J. F. Hwang, Sci. Total Environ., 2009, 407, 3017.
5. R. V. Siriwardane, M. S. Shen, E. P. Fisher and J. A. Poston, Energy Fuels, 2001, 15, 279.
6. K. S. Walton, M. B. Abney, and M. D. LeVan, Microporous Mesoporous Mater., 2006, 91, 78.
7. Y. Liang, D. P. Harrison, R. P. Gupta, D. A. Green, and W. J. McMichael, Energy Fuels, 2004, 18, 569.
8. A. G. Okunev, V. E. Sharonov, Y. I. Aistov, and V. N. Parmon, React. Kinet. Catal. Lett., 2000, 71(2), 355.
9. Z. Liang, B. Fadhel, C. J. Schneidar, and A. L. Chaffee, Microporous Mesoporous Mater., 2008, 111, 536
10. G. R. Williams, and D. O'Hare, J. Mater. Chem., 2006, 16, 3065.
11. V. Rives, and S. Kannan, J. Mater. Chem., 2000, 10, 489.