



(21)申請案號：101102014

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 01 月 18 日

(51)Int. Cl. : **B01J20/08 (2006.01)****B01J20/16 (2006.01)**

(71)申請人：國立交通大學(中華民國) NATIONAL CHIAO TUNG UNIVERSITY (TW)

新竹市大學路 1001 號

(72)發明人：陳三元 CHEN, SAN YUAN (TW)；張博學 CHANG, PO HSUEH (TW)；張彥博  
CHANG, YEN PO (TW)；陳俞君 CHEN, YU CHUN (TW)

(74)代理人：詹銘文；葉璟宗

(56)參考文獻：

CN 101678281A

< Kanchan B.Grover > , < UPTAKE OF ABSENATE BY LAYERED DOUBLE  
HYDROXIDES > , < Master of science > , < 2008/08 > .

審查人員：洪鈴雅

申請專利範圍項數：10 項 圖式數：13 共 0 頁

(54)名稱

多孔鈣鋁氧化物結構的製造方法

PREPARING METHOD FOR POROUS CA-AL OXIDES STRUCTURE

(57)摘要

本發明提供一種多孔鈣鋁氧化物結構的製造方法，包括：將多孔氧化鋁、含鈣溶液以及尿素溶液混合成混合溶液；對混合溶液進行第一加熱處理，於多孔氧化鋁的表面上形成含鈣氫氧化物；於第一加熱處理後，對混合溶液進行離心處理，使形成有含鈣氫氧化物的多孔氧化鋁轉變成多孔鈣鋁層狀水滑石結構；以及對多孔鈣鋁層狀水滑石結構進行第二加熱處理，使多孔鈣鋁層狀水滑石結構轉變成多孔鈣鋁氧化物結構。

A method for preparing porous Ca-Al oxides structure is provided. The method includes the steps of : mixing a porous alumina, a calcium-containing solution and a urea solution to prepare a mixing solution; performing a first heat treatment to the mixing solution so that a calcium-containing hydroxide is formed on the surface of the porous alumina; performing a centrifugal treatment to the mixing solution after the first heat treatment so that the porous alumina on which the calcium-containing hydroxide is formed is transferred to a porous Ca-Al layered double hydroxide structure; and performing a second heat treatment to the porous Ca-Al layered double hydroxide structure so that the porous Ca-Al layered double hydroxide structure is transferred to the porous Ca-Al oxides structure.

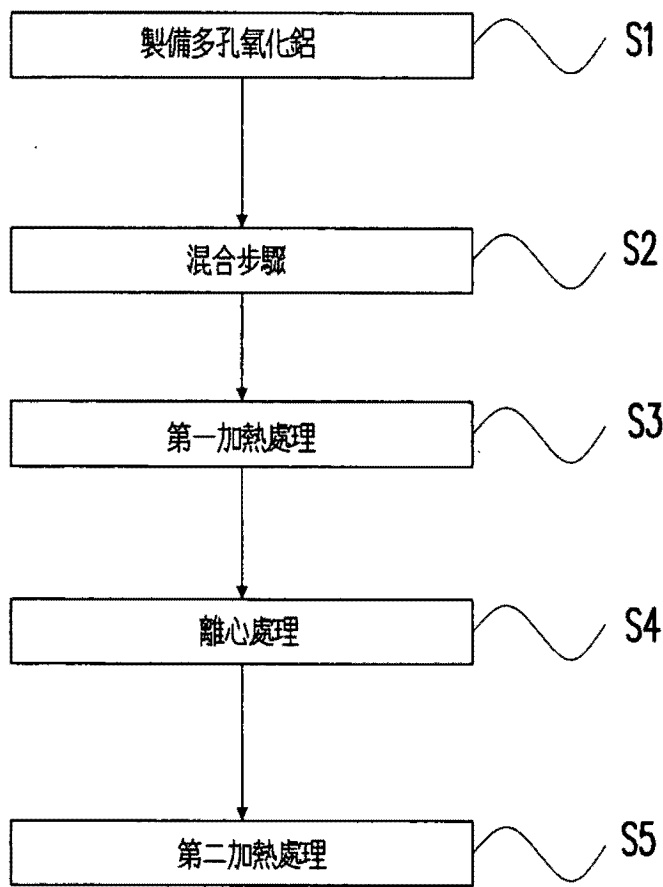


圖 1

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：101102014

B01J 23/08 (2006.01)

※申請日：101.1.18

※IPC 分類：

23/16 (2006.01)

**一、發明名稱：**

多孔鈣鋁氧化物結構的製造方法 / PREPARING  
METHOD FOR POROUS Ca-Al OXIDES  
STRUCTURE

**二、中文發明摘要：**

本發明提供一種多孔鈣鋁氧化物結構的製造方法，包括：將多孔氧化鋁、含鈣溶液以及尿素溶液混合成混合溶液；對混合溶液進行第一加熱處理，於多孔氧化鋁的表面上形成含鈣氫氧化物；於第一加熱處理後，對混合溶液進行離心處理，使形成有含鈣氫氧化物的多孔氧化鋁轉變成多孔鈣鋁層狀水滑石結構；以及對多孔鈣鋁層狀水滑石結構進行第二加熱處理，使多孔鈣鋁層狀水滑石結構轉變成多孔鈣鋁氧化物結構。

**三、英文發明摘要：**

A method for preparing porous Ca-Al oxides structure is provided. The method includes the steps of : mixing a porous alumina, a calcium-containing solution and a urea solution to prepare a mixing solution; performing a first heat treatment

to the mixing solution so that a calcium-containing hydroxide is formed on the surface of the porous alumina; performing a centrifugal treatment to the mixing solution after the first heat treatment so that the porous alumina on which the calcium-containing hydroxide is formed is transferred to a porous Ca-Al layered double hydroxide structure; and performing a second heat treatment to the porous Ca-Al layered double hydroxide structure so that the porous Ca-Al layered double hydroxide structure is transferred to the porous Ca-Al oxides structure.

#### 四、指定代表圖：

(一) 本案之指定代表圖：圖 1

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：

S1~S5：步驟

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無



to the mixing solution so that a calcium-containing hydroxide is formed on the surface of the porous alumina; performing a centrifugal treatment to the mixing solution after the first heat treatment so that the porous alumina on which the calcium-containing hydroxide is formed is transferred to a porous Ca-Al layered double hydroxide structure; and performing a second heat treatment to the porous Ca-Al layered double hydroxide structure so that the porous Ca-Al layered double hydroxide structure is transferred to the porous Ca-Al oxides structure.

#### 四、指定代表圖：

(一) 本案之指定代表圖：圖 1

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：

S1~S5：步驟

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

## 六、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明是有關於一種多孔(porous)鈣鋁氧化物結構的製造方法，且特別是有關於一種利用多孔氧化鋁的多孔鈣鋁氧化物結構的製造方法。

### 【先前技術】

自工業革命以來，人類普遍使用石化燃料並且濫伐森林，使得二氧化碳、甲烷、氟氯碳化物等氣體大量排放進入大氣，導致溫室效應及臭氧層破損等，造成各地氣候異常日趨嚴重。特別的是造成溫室效應的氣體中，二氧化碳佔了大氣汙染量高達 55% 的比例。然而，工業上又以化石燃料及煤礦等作為目前發電主要的原料，在將上述原料高溫燃燒發電的過程中經常產生大量的二氧化碳，因此，如何捕捉在高溫燃燒時產生的二氧化碳成為目前的研究主題之一。

一般而言，在捕捉二氧化碳的技術方面，主要有利用碳基(carbon-based)、金屬氧化物(例如  $MgCO_3$ 、 $LiZrO_3$ 、 $CaO$ )、沸石以及層狀水滑石(Layered double hydroxide, LDH)等二氧化碳吸附劑來進行二氧化碳的吸附與分離。上述二氧化碳吸附劑中(例如沸石以及活性碳等)不適合用於高溫下二氧化碳的吸附與分離，因此在高溫下較佳的二氧化碳吸附劑以金屬氧化物以及層狀水滑石為主。其中就快速吸附與分離二氧化碳的觀點而言，金屬氧化物又以氧化

鈣作為主要的考量。氧化鈣可以藉由吸附與脫附處理循環地使用，不過在使用上容易產生循環劣化。因此，發展出可在高溫下使用，吸附與脫附速率高，且循環劣化低的二氧化碳吸附劑是刻不容緩。

### 【發明內容】

有鑑於此，本發明提供一種多孔鈣鋁氧化物結構的製造方法，可製造出在高溫下具有快速吸附與脫附二氧化碳能力，且循環劣化低、穩定性高的多孔鈣鋁氧化物結構。

本發明提供一種多孔鈣鋁氧化物結構的製造方法，包括：將多孔氧化鋁、含鈣溶液以及尿素溶液混合成混合溶液；對混合溶液進行第一加熱處理，於多孔氧化鋁的表面上形成含鈣氫氧化物；於第一加熱處理後，對混合溶液進行離心處理，使形成有含鈣氫氧化物的多孔氧化鋁轉變成多孔鈣鋁層狀水滑石結構；以及對多孔鈣鋁層狀水滑石結構進行第二加熱處理，使多孔鈣鋁層狀水滑石結構轉變成多孔鈣鋁氧化物結構。

在本發明之一實施例中，上述含鈣溶液包括氯化鈣溶液、硝酸鈣溶液、醋酸鈣溶液或葡萄糖酸鈣。

在本發明之一實施例中，上述含鈣氫氧化物包括氫氧化鈣或鈣鋁氧氧化物( $\text{Ca}_x\text{-Al}_y\text{-O}_z$ )。

在本發明之一實施例中，上述第一加熱處理為微波加熱處理。

在本發明之一實施例中，上述微波加熱處理的溫度為

50°C 至 150°C。

在本發明之一實施例中，上述第二加熱處理是煨燒處理。

在本發明之一實施例中，上述煨燒處理的溫度為 500°C 至 700°C。

在本發明之一實施例中，上述多孔鈣鋁層狀水滑石結構包括鈣鋁層狀水滑石、氧化鋁以及碳酸鈣。

在本發明之一實施例中，上述多孔鈣鋁氧化物結構包括殘留鈣鋁層狀水滑石、氧化鋁、氫氧化鈣以及鈣鋁氧化物。

在本發明之一實施例中，上述多孔鈣鋁氧化物結構的孔洞為六角對稱結構排列。

基於上述，根據本發明之多孔鈣鋁氧化物結構以及其製造方法，可製造出在高溫下具有快速吸附與脫附二氧化碳能力，且循環劣化低、穩定性高的多孔鈣鋁氧化物結構。

為讓本發明之上述特徵和優點能更明顯易懂，下文特舉實施例，並配合所附圖式作詳細說明如下。

### 【實施方式】

圖 1 是根據本發明之一實施例所繪示之多孔鈣鋁氧化物結構的製造方法的流程圖。以下將參照圖 1 對本發明進行詳細說明。

首先，進行製備多孔氧化鋁的步驟 S1。在步驟 S1 中，多孔氧化鋁可由習知化學合成的方法製備而成。本發明特

別適用於多孔氧化鋁的孔徑為 50 nm 以下的中孔洞 (mesoporous) 氧化鋁。

接著，進行混合步驟 S2。將在步驟 S1 中所製備的多孔氧化鋁、含鈣溶液以及尿素溶液進行混合而形成混合溶液。混合的方式並無限定，在一實施例中，可先將混合有含鈣溶液與尿素溶液的混合溶液進行混合，接著再與多孔氧化鋁混合。含鈣溶液例如是氯化鈣溶液、硝酸鈣溶液、醋酸鈣溶液或葡萄糖酸鈣。

然後，進行第一加熱處理步驟 S3。詳細而言，對在步驟 S2 中混合而成的混合溶液進行加熱處理時，尿素會進行水解反應而形成  $\text{NH}_4^+$  與  $\text{CO}_3^{2-}$ 。然後  $\text{CO}_3^{2-}$  進行水合反應而使混合溶液變成鹼性溶液，進而使鈣離子反應而於多孔氧化鋁表面上形成含鈣氫氧化物。加熱處理的方法並無限制，只要是能使尿素進行水解反應以及  $\text{CO}_3^{2-}$  進行水合反應皆適用於此。在一實施例中，使用微波加熱處理方法進行加熱。微波加熱處理可降低反應時間，並且所需要的反應溫度較低，因而較佳。微波加熱處理的溫度較佳為  $50^\circ\text{C}$  至  $150^\circ\text{C}$ 。含鈣氫氧化物例如是氫氧化鈣或碳酸鈣。

之後，進行離心處理步驟 S4。對經過步驟 S3 後的混合溶液進行離心處理，使形成有含鈣氫氧化物的多孔氧化鋁轉變成多孔鈣鋁層狀水滑石結構。多孔鈣鋁層狀水滑石結構包括多孔氧化鋁 pseudo-boehmite 相 ( $\text{AlOOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ )、鈣-鋁層狀水滑石以及碳酸鈣 ( $\text{CaCO}_3$ )。此鈣鋁層狀水滑石結構會隨離心處理的反應時間增加而增加，且亦與混合溶

液的濃度、溫度以及 PH 值有關。

然後，進行第二加熱處理步驟 S5。對多孔鈣鋁層狀水滑石結構進行第二加熱處理，使多孔鈣鋁層狀水滑石結構轉變成多孔鈣鋁氧化物結構。第二加熱處理的方法並無特別限定，只要是能將多孔鈣鋁層狀水滑石結構轉變成多孔鈣鋁氧化物結構皆適用於此。在一實施例中，第二加熱處理例如是煅燒處理。煅燒處理的溫度較佳為 500°C 至 700°C。多孔鈣鋁氧化物結構包括氧化鋁、殘留鈣鋁層狀水滑石、氫氧化鈣以及鈣鋁氧化物。此外，多孔鈣鋁氧化物結構的孔洞例如是六角對稱結構排列。

本發明之多孔鈣鋁氧化物結構由於具有六角對稱結構排列的孔洞，可使氧化鈣均一分散於每個孔洞結構內，以避免氧化鈣聚集造成可與二氧化碳反應的表面積減少，因而可降低循環劣化的產生。此外本發明之多孔鈣鋁氧化物結構具有相當大的比表面積與孔隙度，可快速吸附二氧化碳，在極短吸附時間下達到飽和狀態而適用於二氧化碳的吸附材料。但是本發明不限於此，本發明之多孔鈣鋁氧化物結構亦可作為例如催化劑。

以實驗例說明如下，但是本發明不限於此。

將界面活性劑 P123(ALDRICH、Mw:5800、EO<sub>20</sub>-PO<sub>70</sub>-EO<sub>20</sub>)溶解於無水酒精中而成第一溶液。接著將異丙醇鋁(aluminium isopropoxide)加入無水酒精，並且加入適量的硝酸(濃度為 70%)，之後攪拌至異丙醇鋁完全溶解而成第二溶液。將上述第一溶液與第二溶液於室溫下混

合且攪拌 5 小時後，放置於 60°C 的烘箱中 72 小時，以使混合溶液中的溶劑揮發完全而得到黃色粉末的產物。然後將上述產物以 5°C/min 升溫至 700°C，並且恆溫 4 小時後冷卻至室溫，而得到多孔氧化鋁(以下以 MA 表示)粉體。

接著，將 MA 粉體溶於去離子水中，並且與混合有氯化鈣溶液與尿素溶液的混合溶液進行混合。對所形成的混合溶液攪拌數分鐘，然後倒入具有微波反應的壓力釜內，在 150°C 下反應 10 小時，之後以去離子水進行數次離心處理，而得到多孔鈣鋁層狀水滑石結構(以下以 LDH/MA 表示)。最後在 600°C 下對上述多孔鈣鋁層狀水滑石結構進行煅燒處理，而得到多孔鈣鋁氧化物結構(以下以 M-CaAlO 表示)。

圖 2A 是 MA、LDH/MA 以及 M-CaAlO 的小角度 X 光繞射光譜。圖 2B 是 MA、LDH/MA 以及 M-CaAlO 的大角度 X 光繞射光譜。

由圖 2A 可知，MA 的繞射峰位置  $2\theta = 0.79$ ；LDH/MA 的繞射峰位置  $2\theta = 0.77$ ；M-CaAlO 的繞射峰位置  $2\theta = 0.81$ ，該些繞射峰的位置對應的繞射面為(100)。此表示 MA、LDH/MA 以及 M-CaAlO 皆具有多孔結構。由圖 2B 所示，LDH/MA 在大角度的 X 光繞射下，可得知 LDH/MA 包括多孔氧化鋁 pseudo-boehmite 相( $\text{AlOOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ )、鈣鋁層狀水滑石以及碳酸鈣。M-CaAlO 在大角度的 X 光繞射下，可得知 M-CaAlO 包括氧化鋁、殘留鈣鋁層狀水滑石、氫氧化鈣以及鈣鋁氧化物。

圖 3A 為 MA、LDH/MA 以及 M-CaAlO 的表面孔洞分析圖。圖 3B 為 MA、LDH/MA 以及 M-CaAlO 的孔洞大小及分布量圖。

由圖 3A 及圖 3B 可得到進一步證實 MA、LDH/MA 以及 M-CaAlO 皆為多孔的孔洞結構(平均孔徑大小在 5 nm ~10 nm)且經吸附與脫附反應後依然能夠維持多孔的結構。

圖 4A 及圖 4B 分別為 LDH/MA 以及 M-CaAlO 的掃描式電子顯微鏡影像。如圖 4A 所示，LDH/MA 的表面形貌為一種層狀結構。如圖 4B 所示，M-CaAlO 的表面形貌為一種粒狀結構。因而得知 LDH/MA 經煅燒處理後表面形貌會從層狀結構轉變成粒狀結構，進而提高表面積。

圖 5A 為 LDH/MA 的穿透式電子顯微鏡影像。圖 5B 以及圖 5C 為 M-CaAlO 的穿透式電子顯微鏡影像。圖 5D 為對 M-CaAlO 的孔壁的元素分析圖。

由圖 5A 得知，LDH/MA 為層狀結構。由圖 5B 以及圖 5C 得知，M-CaAlO 具有比 LDH/MA 更多的多孔，且多孔為六角對稱結構排列。由圖 5D 得知，M-CaAlO 主要有鈣、鋁、氧等元素的存在，而鋁的成分含量比鈣多，表示 M-CaAlO 為以氧化鋁為基礎，將鈣摻雜進入氧化鋁所形成的鈣鋁氧化物。

以下藉由熱重分析儀在 600°C 下測試 M-CaAlO 對二氧化碳的吸附能力。

圖 6 為 M-CaAlO 在 600°C 下利用 TGA 及固定床測試吸附二氧化碳後的重量變化量對時間的關係圖。由圖 6 可



知，M-CaAlO 之最大二氧化碳捕獲量可達 40 wt%，且具可快速的吸附二氧化碳，在極短的吸附時間內(小於 2 分鐘)便可達到飽和的狀態，經 TGA 與固定床之測試結果趨勢相符(一般的層狀水滑石捕獲量約 10~20wt%(600-700°C，pure CaO 約可達 60 wt%但吸附動力緩慢(120 min 後可達 60wt%)且經多次吸脫附循環後會有劣化問題產生。))。

圖 7 為對 M-CaAlO 以 5 分鐘吸附二氧化碳，8 分鐘脫附二氧化碳的條件下進行 30 次循環的重量變化量對時間的關係圖。由圖 7 可知，將 M-CaAlO 放在二氧化碳的環境下吸附 5 分鐘，然後放在氮氣的環境下脫附二氧化碳 8 分鐘，並經 30 次循環後依然可以維持第一次吸附時的吸附量的 85%。此外，在第 15 次後便可達到穩定的吸附量，即吸附量不會隨循環次數增加而有明顯的變化。

基於上述，根據本發明之多孔鈣鋁氧化物結構的製造方法，可製造出在高溫下具有快速吸附與脫附二氧化碳能力，且循環劣化低、穩定性高的多孔鈣鋁氧化物結構。

雖然本發明已以實施例揭露如上，然其並非用以限定本發明，任何所屬技術領域中具有通常知識者，在不脫離本發明之精神和範圍內，當可作些許之更動與潤飾，故本發明之保護範圍當視後附之申請專利範圍所界定者為準。

### 【圖式簡單說明】

圖 1 是根據本發明之一實施例所繪示之多孔鈣鋁氧化物結構的製造方法的流程圖。

圖 2A 是 MA、LDH/MA 以及 M-CaAlO 的小角度 X 光繞射光譜。圖 2B 是 MA、LDH/MA 以及 M-CaAlO 的大角度 X 光繞射光譜。

圖 3A 為 MA、LDH/MA 以及 M-CaAlO 的表面孔洞分析圖。圖 3B 為 MA、LDH/MA 以及 M-CaAlO 的孔洞大小及分布量圖。

圖 4A 為 LDH/MA 的掃描式電子顯微鏡影像。圖 4B 為 M-CaAlO 的掃描式電子顯微鏡影像。

圖 5A 為 LDH/MA 的穿透式電子顯微鏡影像。圖 5B 以及圖 5C 為 M-CaAlO 的穿透式電子顯微鏡影像。圖 5D 為對 M-CaAlO 的孔壁的元素分析圖。

圖 6 為 M-CaAlO 在 600°C 下吸附二氧化碳後的重量變化量對時間的關係圖。

圖 7 為對 M-CaAlO 以 5 分鐘吸附二氧化碳，8 分鐘脫附二氧化碳的條件下進行 30 次循環的重量變化量對時間的關係圖。

#### 【主要元件符號說明】

S1~S5：步驟

## 七、申請專利範圍：

1. 一種多孔鈣鋁氧化物結構的製造方法，包括：

將一多孔氧化鋁、一含鈣溶液以及一尿素溶液混合成一混合溶液；

對該混合溶液進行一第一加熱處理，於該多孔氧化鋁的表面上形成一含鈣氫氧化物；

於該第一加熱處理後，對該混合溶液進行離心處理，使形成有該含鈣氫氧化物的該多孔氧化鋁轉變成一多孔鈣鋁層狀水滑石結構；以及

對該多孔鈣鋁層狀水滑石結構進行一第二加熱處理，使該多孔鈣鋁層狀水滑石結構轉變成一多孔鈣鋁氧化物結構。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之多孔鈣鋁氧化物結構的製造方法，其中該含鈣溶液包括氯化鈣溶液、硝酸鈣溶液、醋酸鈣溶液或葡萄糖酸鈣。

3. 如申請專利範圍第 1 項所述之多孔鈣鋁氧化物結構的製造方法，其中該含鈣氫氧化物包括氫氧化鈣或鈣鋁氧氧化物( $\text{Ca}_x\text{-Al}_y\text{-O}_z$ )。

4. 如申請專利範圍第 1 項所述之多孔鈣鋁氧化物結構的製造方法，其中該第一加熱處理為一微波加熱處理。

5. 如申請專利範圍第 4 項所述之多孔鈣鋁氧化物結構的製造方法，其中該微波加熱處理的溫度為  $50^\circ\text{C}$  至  $150^\circ\text{C}$ 。

6. 如申請專利範圍第 1 項所述之多孔鈣鋁氧化物結

構的製造方法，其中該第二加熱處理為一煅燒處理。

7. 如申請專利範圍第 6 項所述之多孔鈣鋁氧化物結構的製造方法，其中該煅燒處理的溫度為 500°C 至 700°C。

8. 如申請專利範圍第 1 項所述之多孔鈣鋁氧化物結構的製造方法，其中該多孔鈣鋁層狀水滑石結構包括鈣鋁層狀水滑石、氧化鋁以及碳酸鈣。

9. 如申請專利範圍第 1 項所述之多孔鈣鋁氧化物結構的製造方法，其中該多孔鈣鋁氧化物結構包括殘留鈣鋁層狀水滑石、氧化鋁、氫氧化鈣以及鈣鋁氧化物。

10. 如申請專利範圍第 1 項所述之多孔鈣鋁氧化物結構的製造方法，其中該多孔鈣鋁氧化物結構的孔洞為六角對稱結構排列。

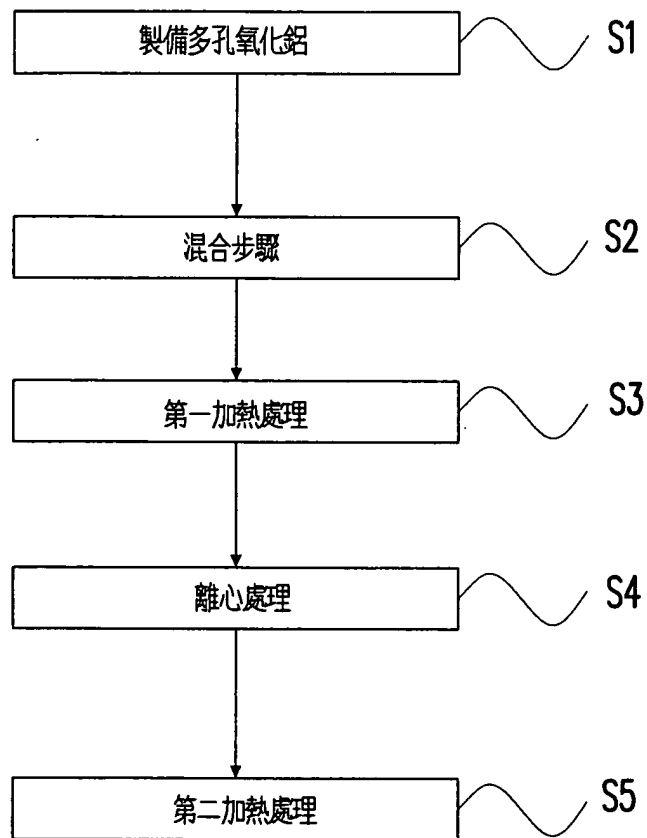


圖 1

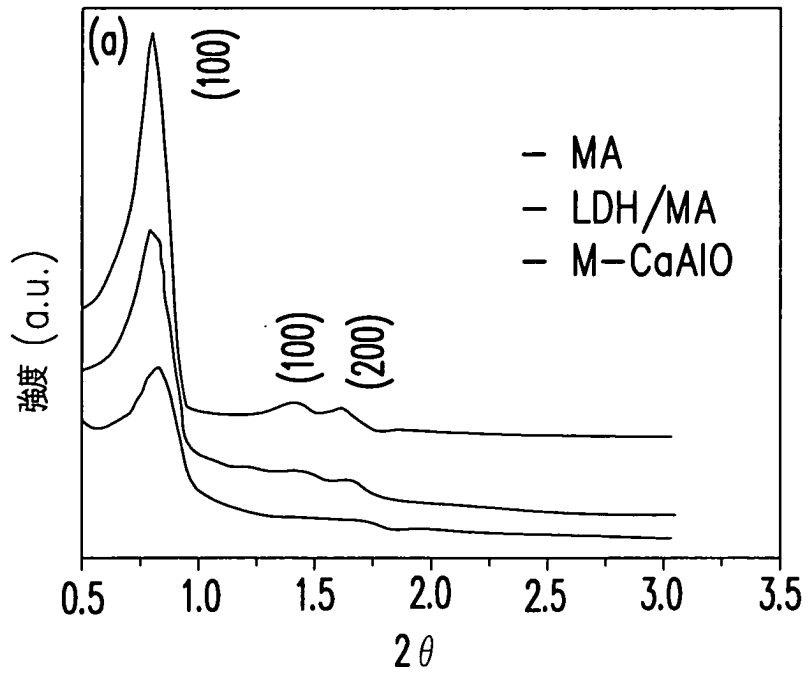


圖 2A

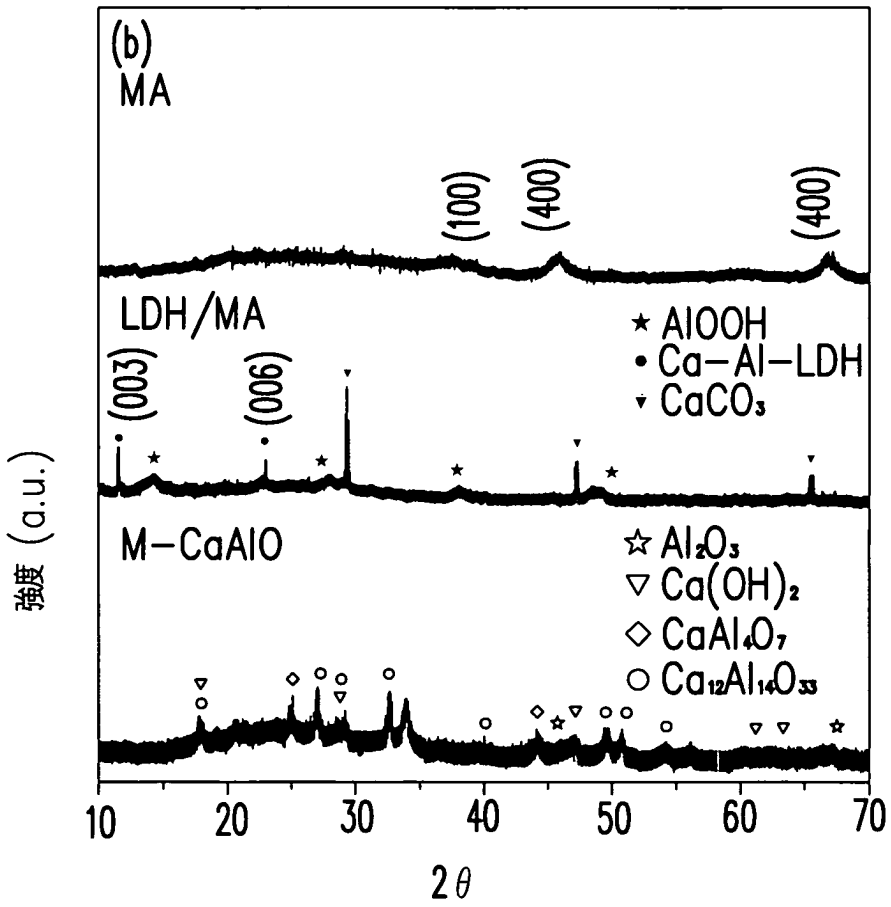


圖 2B

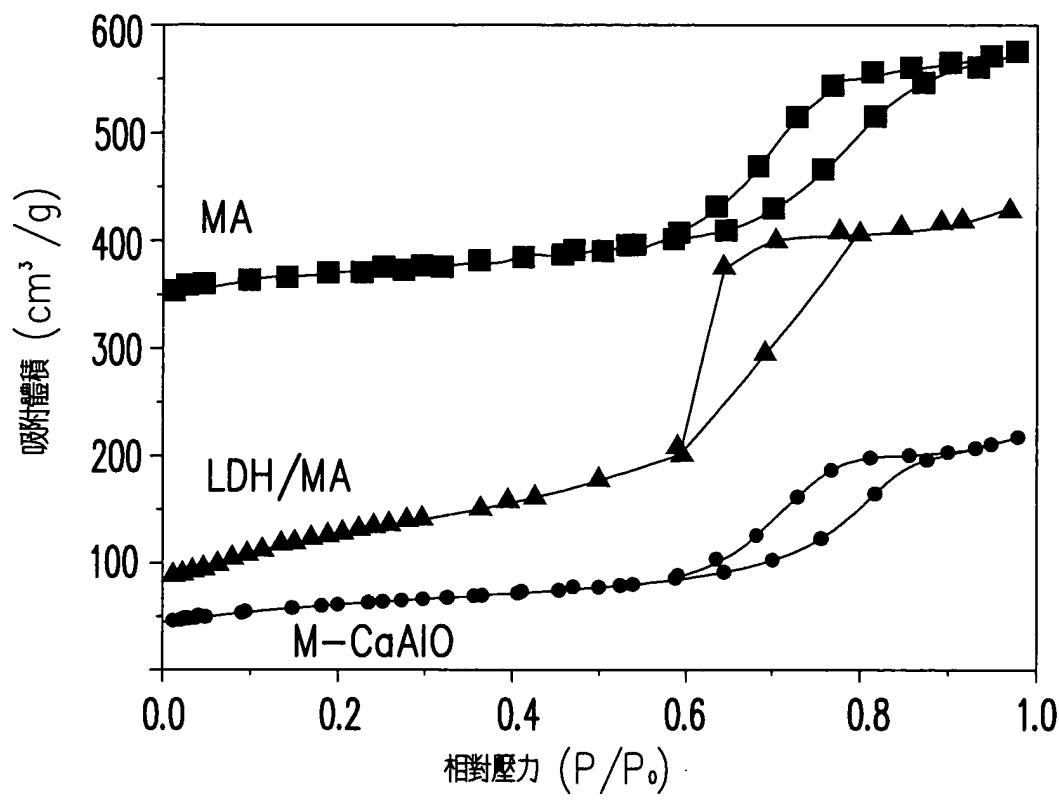


圖 3A

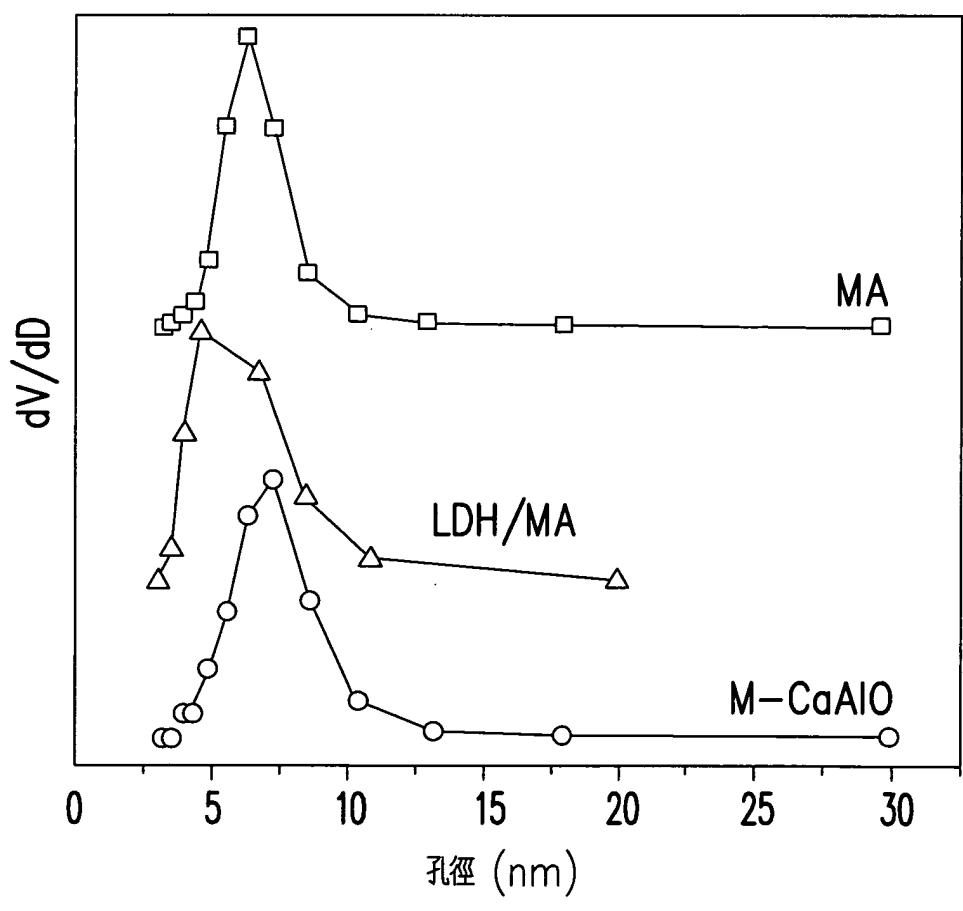


圖 3B

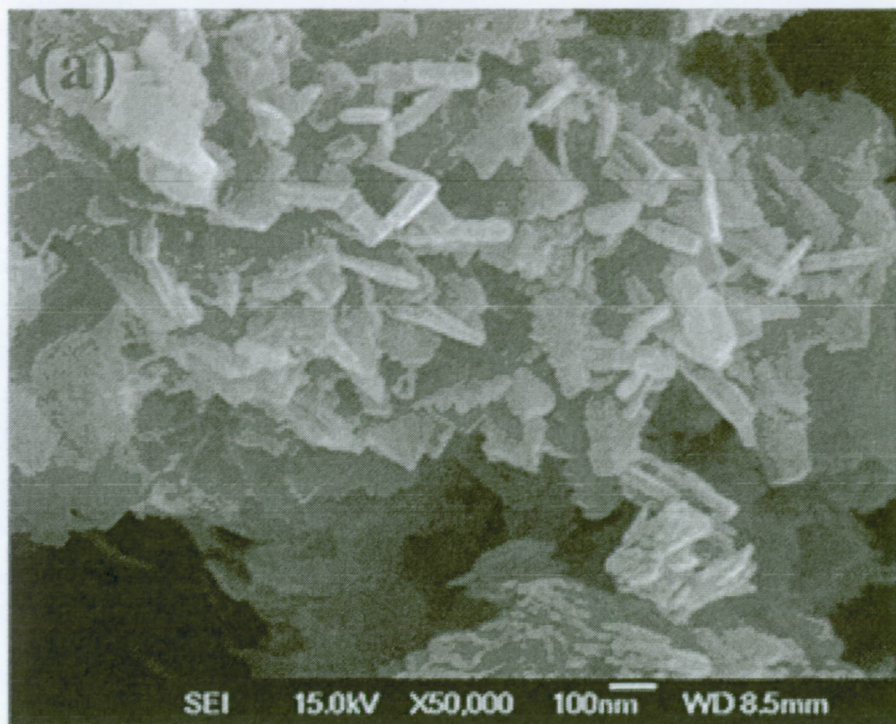


圖 4A

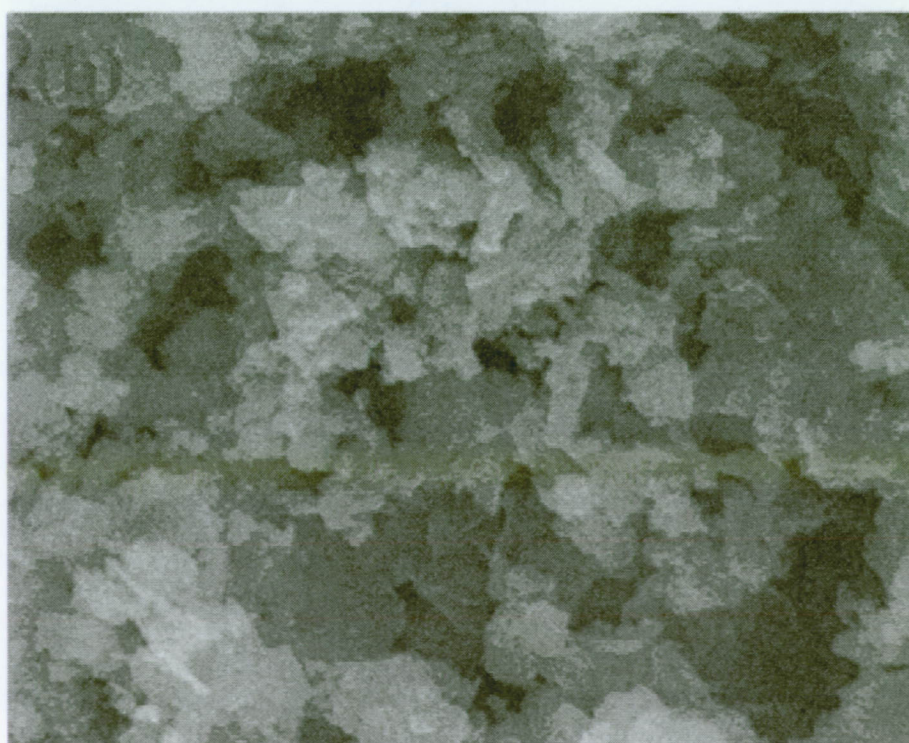


圖 4B



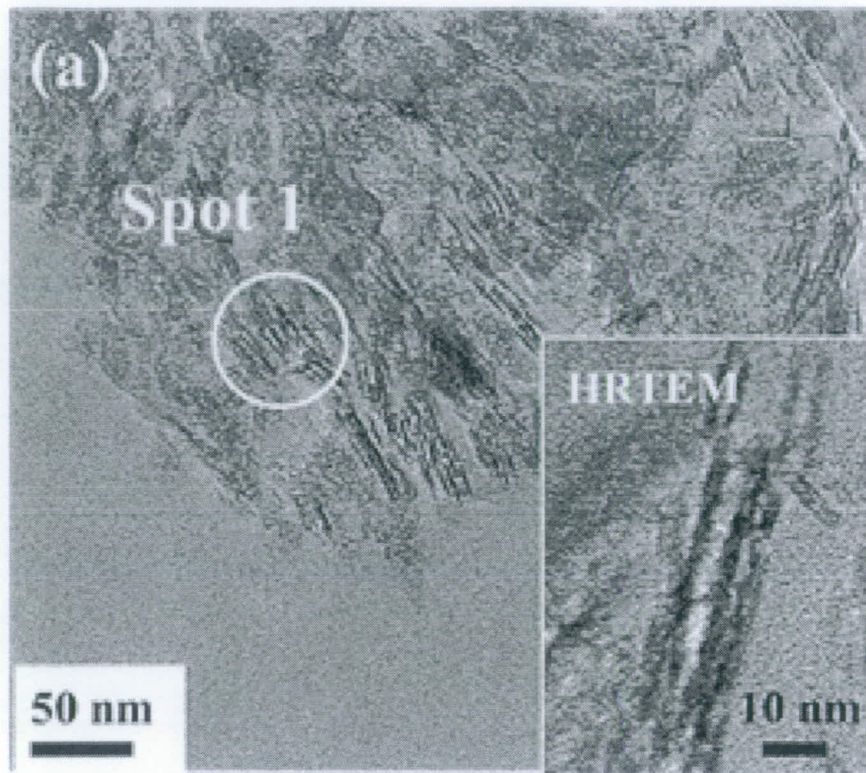


圖 5A

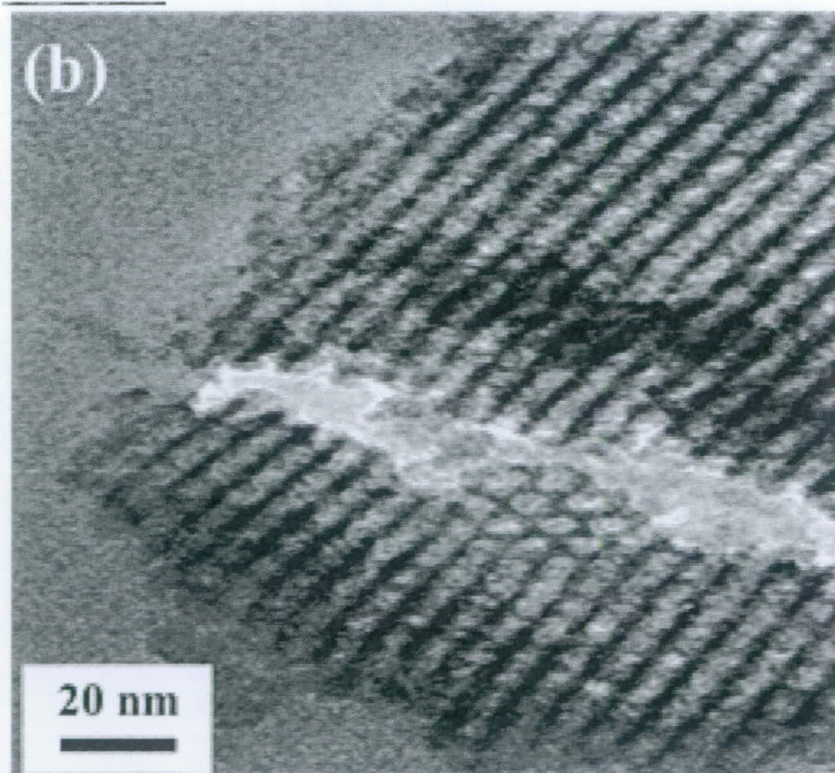


圖 5B



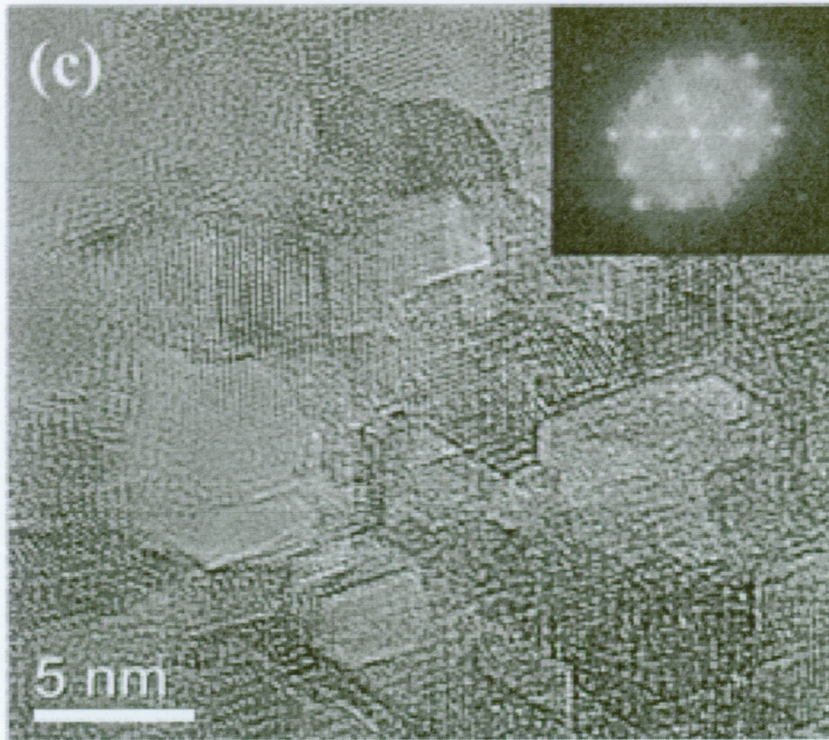


圖 5C

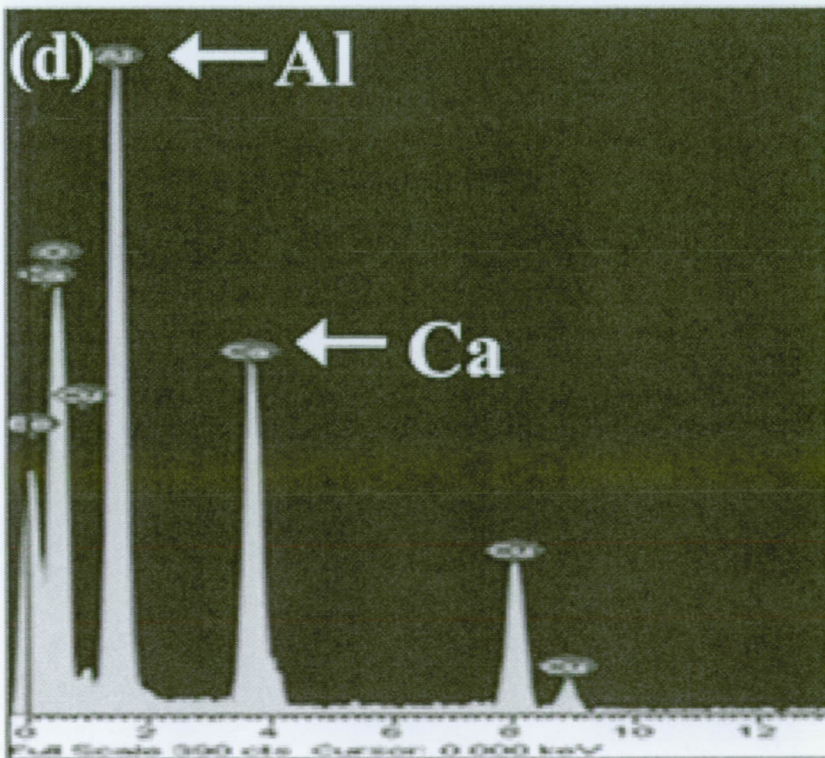


圖 5D

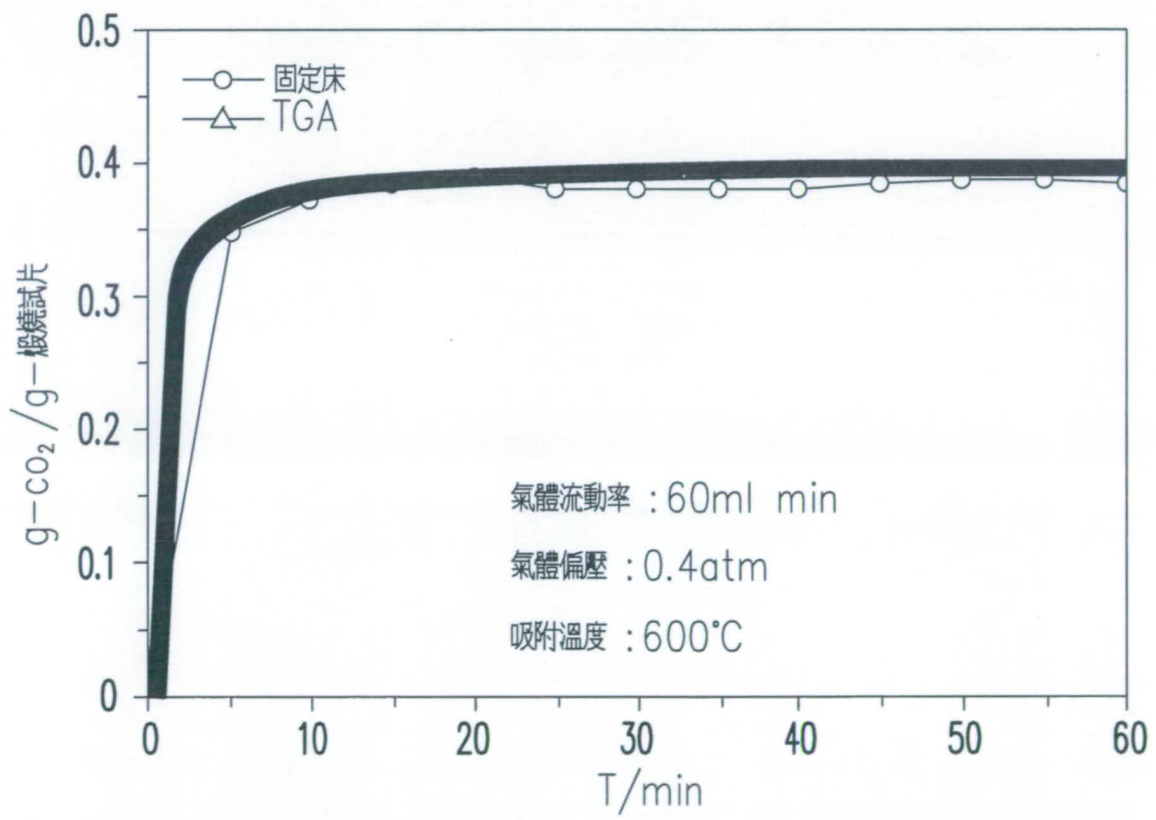


圖 6



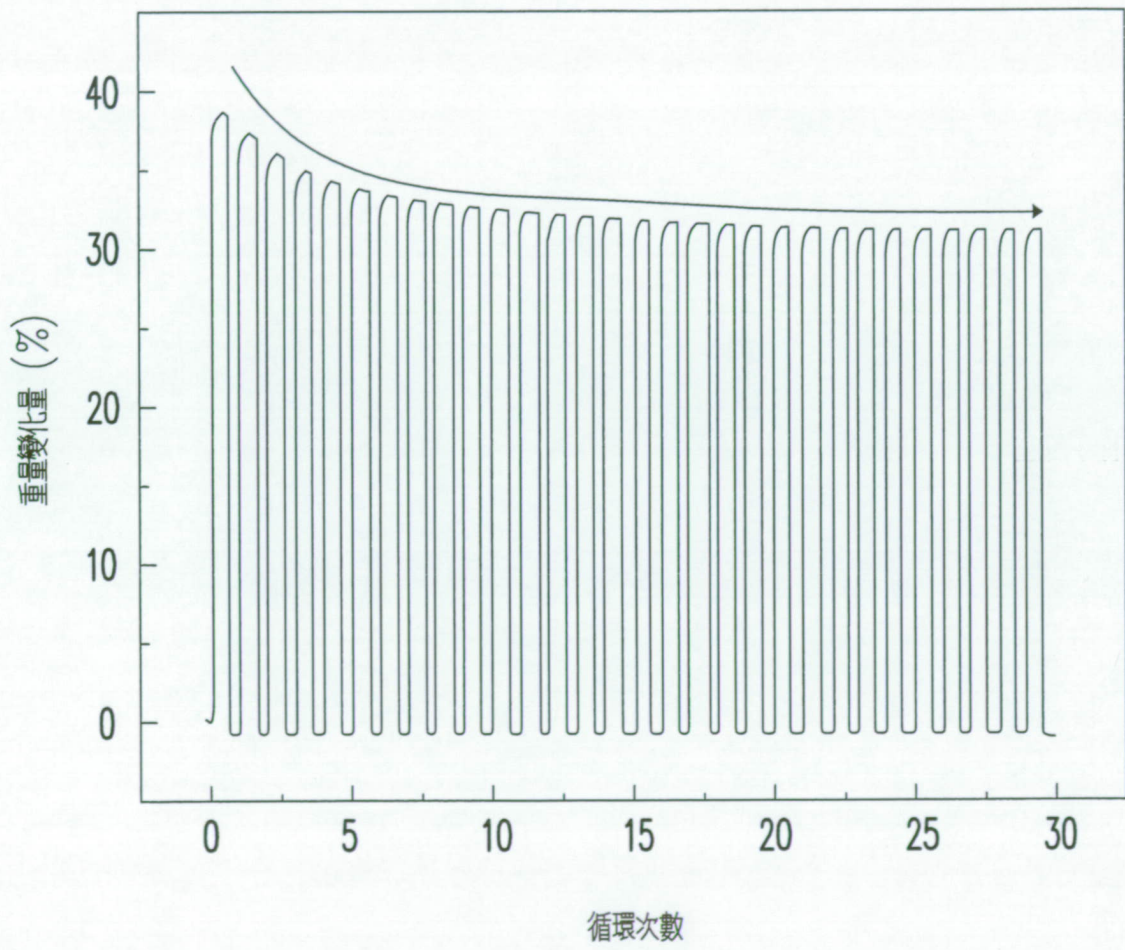


圖 7