



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 201821158 A

(43)公開日：中華民國 107 (2018) 年 06 月 16 日

(21)申請案號：105141468

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 12 月 14 日

(51)Int. Cl. : **B01J20/22 (2006.01)****B01J20/28 (2006.01)****B01J20/30 (2006.01)****B01D53/02 (2006.01)****B01D53/72 (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)；徐華珮 HSU, HUA PEI (TW)；張博學 CHANG, PO HSUEH (TW)

(74)代理人：蔡清福；蔡馭理

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：12 項 圖式數：9 共 23 頁

(54)名稱

棒狀捕碳劑及其製造方法

ROD-LIKE CO₂ SORBENT AND MANUFACTURING METHOD THEREOF

(57)摘要

本發明提供一種捕碳劑，包括具多孔結構之棒狀本體以及形成於該棒狀本體中之金屬有機骨架，該金屬有機骨架以一鈣離子為構成核心。

A CO₂ sorbent is provided. The CO₂ sorbent includes a rod-like body having a porous structure and a metal-organic framework (MOF) formed in the rod-like body, the MOF is consisted of a calcium ion as a core.

指定代表圖：

符號簡單說明：

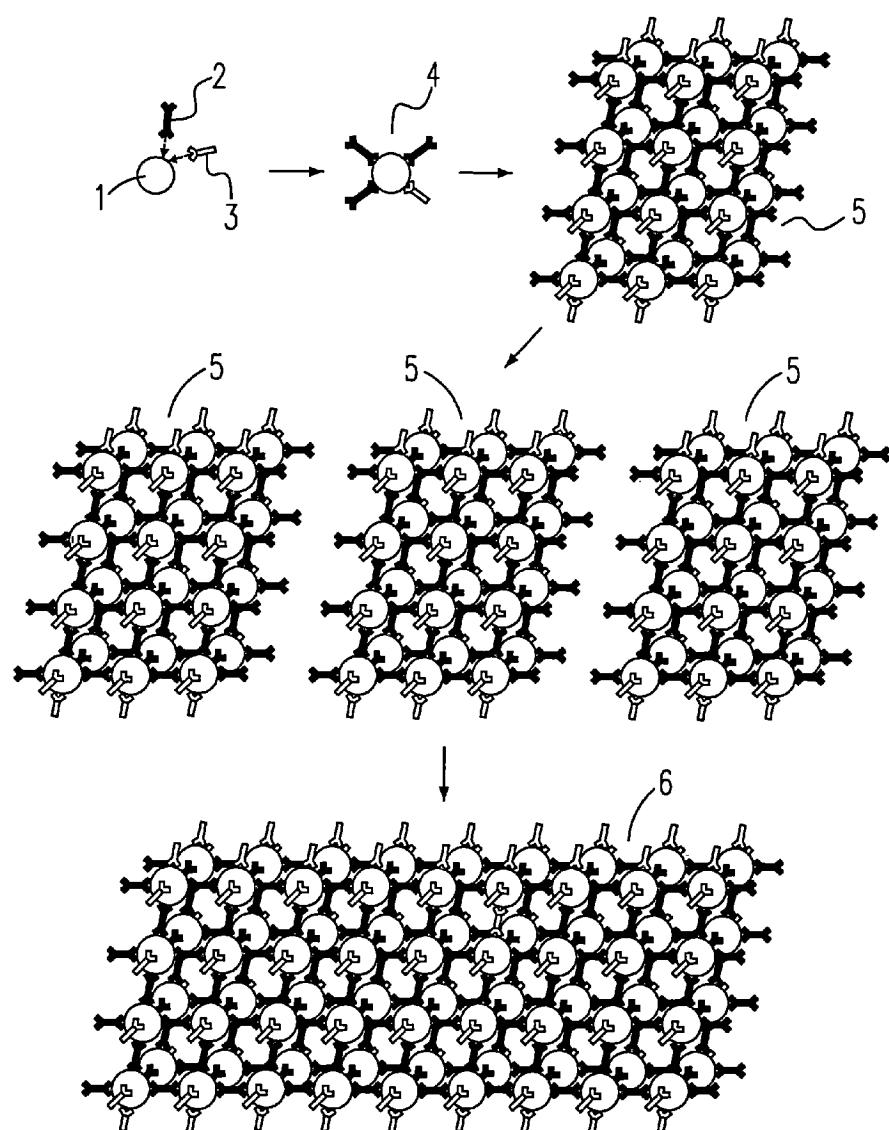
1 · · · 核心元素

2 · · · 配位基

3 · · · 調控劑

4 · · · 單體

5 · · · 晶核

6 · · · 棒狀金屬有機
骨架

第二圖

201821158

201821158

發明摘要

※ 申請案號：105141468

B01J 20/22 (2006.01)

B01J 20/28 (2006.01)

B01J 20/30 (2006.01)

B01D 53/02 (2006.01)

B01D 53/72 (2006.01)

※ 申請日： 105/12/14

※IPC 分類：

【發明名稱】(中文/英文)

棒狀捕碳劑及其製造方法 /

ROD-LIKE CO₂ SORBENT AND MANUFACTURING METHOD

THEREOF

【中文】

本發明提供一種捕碳劑，包括具多孔結構之棒狀本體以及形成於該棒狀本體中之金屬有機骨架，該金屬有機骨架以一鈣離子為構成核心。

【英文】

A CO₂ sorbent is provided. The CO₂ sorbent includes a rod-like body having a porous structure and a metal-organic framework (MOF) formed in the rod-like body, the MOF is consisted of a calcium ion as a core.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（二）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

- 1 核心元素
- 2 配位基
- 3 調控劑
- 4 單體

5 晶核

6 棒狀金屬有機骨架

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

棒狀捕碳劑及其製造方法 /

ROD-LIKE CO₂ SORBENT AND MANUFACTURING METHOD
THEREOF

【技術領域】

【0001】 本發明是關於一種棒狀捕碳劑及其製造方法，特別是關於一種以鈣金屬有機骨架為基礎之棒狀捕碳劑及其製造方法。

【先前技術】

【0002】 自工業革命以來，由於人類經濟活動的快速成長及經濟活動與發展等，對能源需求與日俱增，使過量的溫室氣體如二氧化碳被排放至地球大氣層中，特別是火力發電廠、石化廠、水泥廠及鋼鐵廠等，都會排放出高濃度之二氧化碳，這種人為的溫室效應使得全球暖化現象因而日趨嚴重。近年來，為了減緩溫室效應，捕獲、儲存二氧化碳的技術受到重視。最有潛力之技術乃是使用鹼性金屬氧化物作為固態捕獲劑，其中氧化鈣(CaO)材料最廣泛使用於碳減技術。

【0003】 氧化鈣基捕碳劑相較於氧化鎂基(MgO-based sorbents)、氧化鋯基(GdO-based sorbents)等捕碳劑，其優點為原料易取得、成本低、無毒性、及具備高理論捕碳量(0.786 g CO₂/g CaO)。然而，鈣金屬氧化物的缺點為穩定性不足、重複使用之效率不佳，經過多次二氧化碳捕獲迴圈後，產生捕獲效能劣化之現象。氧化鈣的捕碳轉化率高，主要是因為形成碳酸鈣(CaCO₃)速率快而且屬於熱力學上相當穩定之物質，另外碳酸鈣容易產

生燒結(Sintering)使得顆粒聚集而導致孔結構被破壞，這些因素都係造成其長時間轉化率逐漸衰退的原因之一。因此，為了提昇捕碳劑的使用效能，彌補此種長時間產生之燒結所損耗之捕碳率，需要研發一種具有抗劣化效果的捕碳劑。

【0004】 本案申請人鑑於習知技術中的不足，經過悉心試驗與研究，並一本鍥而不捨之精神，終構思出本案「棒狀捕碳劑及其製造方法」，能夠克服先前技術的不足，以下為本案之簡要說明。

【發明內容】

【0005】 本發明為了克服先前技術中的缺陷，提出一種棒狀捕碳劑及其製造方法，以具有棒狀結構之鈣基金屬有機骨架，製作出具有奈米孔洞之網狀結構捕碳劑，提升捕碳劑在中溫環境下之二氣氧化碳捕獲量及多次二氣氧化碳捕獲循環迴圈之穩定度。

【0006】 根據上述構想，本發明提供一種捕碳劑，包括具多孔結構之棒狀本體以及形成於該棒狀本體中之金屬有機骨架，該金屬有機骨架以鈣離子為構成核心。

【0007】 本發明的另一構想是，提供一種捕碳劑，包括具多孔結構之棒狀本體以及形成於該棒狀本體中之金屬有機骨架，該金屬有機骨架以鈣離子及鎂離子為構成核心。在棒狀捕碳劑中，結合鎂元素提供的物理性區隔，改善氧化鈣因燒結而產生的燒結現象，不僅可以提升二氣氧化碳捕獲動力，同時改善經過多次捕碳/再生/捕碳循環後轉化率之低劣化特性。

【0008】 又依據上述構想，本發明提供一種製造捕碳劑之方法，其步驟包括：提供棒狀金屬有機骨架（Metal-organic Framework；MOF），其中

該棒狀金屬有機骨架係以鈣離子為構成核心；以及鍛燒該棒狀金屬有機骨架，使呈多孔結構。

【0009】 復依據上述構想，本發明提供一種捕碳金屬有機骨架，棒狀本體及至少一晶核，該晶核形成於棒狀本體中，且晶核包括核心元素、調控劑及配位基，其中核心元素係鈣離子，調控劑用以控制晶核之堆疊方向，配位基耦合於核心元素，用以構成晶核的單體。

【圖式簡單說明】

【0010】

第一圖是根據本發明的一較佳實施例製造棒狀捕碳劑的流程圖。

第二圖是本發明棒狀金屬有機骨架的形成機制。

第三圖顯示本發明棒狀金屬有機骨架的熱重量損失分析(TGA)結果。

第四圖(a)是在不同醋酸濃度下合成的鈣金屬有機骨架(Ca-MOF) 之X光繞射光譜分析圖，其中倒三角形代表Ca-MOF相之繞射峰；Ca-MOF-24h-1代表在1M醋酸環境下反應24小時所合成的Ca-MOF；Ca-MOF-24h-5代表在5M醋酸環境下反應24小時所合成的Ca-MOF；Ca-MOF-24h-10代表在10M醋酸環境下反應24小時所合成的Ca-MOF。

第四圖(b)是本發明另一實施形態的鈣鎂金屬有機骨架(Ca-Mg-MOF) 之X光繞射光譜分析圖，其中倒三角形代表Ca-MOF相之繞射峰；正三角形代表Mg-MOF相之繞射峰。

第五圖是本發明的鈣金屬有機骨架在不同反應時間下的X光繞射光譜分析圖。

第六圖(a)-(c)是以掃瞄式電子顯微鏡（SEM）觀察不同醋酸濃度下合成的

Ca-MOF之微觀形貌，其中Ca-MOF-24h-1代表在1M醋酸環境下反應24小時所合成的Ca-MOF；Ca-MOF-24h-5代表在5M醋酸環境下反應24小時所合成的Ca-MOF；Ca-MOF-24h-10代表在10M醋酸環境下反應24小時所合成的Ca-MOF。

第七圖(a)-(c)是以掃瞄式電子顯微鏡觀察不同醋酸濃度下合成的Ca-MOF經750°C鍛燒後之捕碳劑之微觀形貌，其中Ca-MOF-24h-1-O代表在1M醋酸環境下反應24小時所合成之氧化物；Ca-MOF-24h-5代表在5M醋酸環境下反應24小時所合成之氧化物；Ca-MOF-24h-10代表在10M醋酸環境下反應24小時所合成之氧化物。

第七圖(d)是以掃瞄式電子顯微鏡觀察本發明另一較佳實施例之Ca-Mg-MOF經750°C鍛燒後之捕碳劑之微觀形貌，其中Ca-Mg-MOF-O代表Ca-Mg-MOF經鍛燒後之氧化物。

第八圖是本發明在不同醋酸濃度下合成的捕碳劑之二氧化碳捕獲量之測試圖。

第九圖是本發明在不同醋酸濃度下合成的Ca-MOF-O、以及Ca-Mg-MOF-O組成之捕碳劑進行10次循環捕獲迴圈測試之曲線圖。

【實施方式】

【0011】 本案所提出之「棒狀捕碳劑及其製造方法」將可由以下的實施例說明而得到充分瞭解，使得熟習本技藝之人士可以據以完成之，然而本案之實施並非可由下列實施例而被限制其實施型態，熟習本技藝之人士仍可依據除既揭露之實施例的精神推演出其他實施例，該等實施例皆當屬於本發明之範圍。

【0012】 本發明結合酸化與水熱法，將低成本礦物石灰石(limestone)進行改質，製備出奈米至微米的棒狀有機金屬骨架Ca-MOF，透過不同成份及不同反應條件之調控來合成出具多孔性之氧化鈣基材料捕獲劑Ca-MOF-O。在中溫(400-550 °C)下具高捕獲量、高穩定性等優異二氧化碳捕獲效能之鈣基捕獲劑。

【0013】 第一圖是本發明的一實施形態的中高溫捕碳劑的製造方法的流程圖。首先，將石灰石溶於酸性溶液中，形成金屬離子溶液(步驟S1)，將配位基對苯二甲酸(H₂BDC)溶於二甲基乙醯胺(DMA)溶液，備製一配位基溶液(步驟S2)，再將配位基溶液與金屬離子溶液混合，獲得混合溶液(步驟S3)。將此混合溶液加入熱壓釜(autoclave)內，於100~180°C下反應1~18小時。將加熱的混合溶液降溫後，藉由酒精洗液離心數次並烘乾，即可得到棒狀的鈣金屬有機骨架(Ca-MOF)粉體(步驟S4)。最後，以500~750°C之溫度鍛燒該粉體，獲得具有棒狀多孔結構之捕碳劑(鈣金屬有機骨架氧化物(Ca-MOF-O))(步驟S5)。

【0014】 依據本發明，酸性溶液為可解離產生羧基基團(COOH)的溶液，例如醋酸溶液。當本發明使用的酸性溶液為醋酸溶液時，其較佳濃度為1M-10M，石灰石溶於醋酸溶液中形成金屬離子溶液的時間為24小時。當配位基溶液與金屬離子溶液混合時，配位基與金屬鹽類的劑量比為1：1。依據本發明，混合溶液的加熱方式可為水熱法或微波加熱法。依據本發明，鍛燒處理溫度為500~750°C，較佳為600~750°C，鍛燒處理時間較佳為0.5~5小時。

【0015】 由以上說明可知，本發明經由低成本礦物石灰石之改質，得

出新穎的棒狀的鈣金屬有機骨架 (Ca-MOF) 粉體，進而得到具有棒狀多孔結構之捕碳劑。因此，以此棒狀鈣金屬有機骨架為基礎，本發明的另一技術面向，在於提供一種製造一捕碳劑之方法，其步驟包括提供一棒狀金屬有機骨架，其中該棒狀金屬有機骨架係以一鈣離子為構成核心，以及鍛燒該棒狀金屬有機骨架，使呈一多孔結構。雖然本發明的較佳實施例是以石灰石作為鈣離子來源，然而亦可使用主要成分為碳酸鈣的其他物質。

【0016】 本發明的另一實施形態，是製造鈣鎂金屬有機骨架 (Ca-Mg-MOF) 的方法。此實施例中的製備流程，大致上與第一圖相同，差異之處在於步驟S1中將石灰石及鎂鹽(例如：硝酸鎂)溶於酸性溶液中，形成具有鈣離子及鎂離子的金屬離子溶液；步驟S4中得到棒狀的鈣金屬有機骨架 (Ca-MOF) 粉體及鈣鎂金屬有機骨架 (Ca-Mg-MOF) 粉體；步驟S5 獲得具有棒狀多孔結構之捕碳劑 (鈣金屬有機骨架氧化物 (Ca-MOF-O) 及鈣鎂金屬有機骨架氧化物 (Ca-Mg-MOF-O))。

【0017】 以下藉由第二圖來說明本發明棒狀金屬有機骨架的形成機制。本發明的棒狀金屬有機骨架6具有棒狀本體，再微觀之，棒狀金屬有機骨架6具有多個晶核5形成於其中，由多個晶核5堆疊而成。依據第一圖中的製備方法將石灰石加入酸性溶液中，獲得金屬離子溶液，並將有機溶液與金屬離子溶液混合後，石灰石釋放於酸性溶液中的鈣離子構成了晶核5的核心元素1，混和溶液中具有來自有機溶液的配位基2 (如H₂BDC) 以及來自酸性溶液的調控劑3 (如醋酸根離子)。一個核心元素1需與四個配位基2產生配位才能形成一個單體4，在成核的過程中，調控劑3及配位基2皆因為帶有相同的基團(如羧基基團)，使調控劑3及配位基2處於競爭狀態而與核心元素1

產生配位。第二圖顯示的單體4中，核心元素1的配位處被三個配位基2和一個調控劑3所佔據，除此情況外，核心元素1的配位處也可以被四個配位基所佔據，或者被二個配位基2和二個調控劑3所佔據。

【0018】 形成單體4之後，配位基2可連接不同單體4，而調控劑3使核心元素1及配位基2形成的單體4朝同一方向生長，進一步形成晶核5。由於調控劑3的存在加快了晶體4生長的速度，也影響了晶核5的堆疊方向，最終構成棒狀金屬有機骨架6。

【0019】 第三圖顯示本發明棒狀金屬有機骨架的熱重量損失分析結果。以熱重量損失分析(TGA)進行本發明鈣金屬有機骨架(Ca-MOF)之熱性質分析，其結果顯示，在90~120 °C之溫度區間有明顯的熱重量損失，推估為結構中之水分子及溶劑逸散所造成，當溫度高於500°C，Ca-MOF的結構則會因為配位基的逸散逐漸不穩定，形成孔洞結構材料。若溫度超過600 °C以上，則會以碳酸鈣(Ca(CO)₃)和氧化鈣(CaO)為主要相態，即可得到具有抗燒結效果之高效能氧化鈣基捕獲劑Ca-MOF-O。

【0020】 根據前述製備方法，調整醋酸溶液之濃度，在1M、5M及10M醋酸溶液的環境下分別合成不同的Ca-MOF粉體(命名為Ca-MOF-1、Ca-MOF-5及Ca-MOF-10)。請參閱第四圖(a)，第四圖(a)是在不同醋酸濃度下合成的鈣金屬有機骨架(Ca-MOF)之X光繞射光譜分析圖。第四圖(a)的橫軸是繞射角度，縱軸是強度。根據JCPDF資料庫，Ca-MOF 相之主要繞射峰位置位於2 theta 8.5、12.8、13.4、14.4、15.2、17.8、18.6。由第四圖(a)的繞射峰位置可知，本發明在不同醋酸濃度下已成功合成Ca-MOF粉體。如第四圖(a)所示，繞射峰具有銳利、對稱形狀，及具有相當強度，故粉體具

備良好之結晶性與品質，有利於後續應用。

【0021】 第四圖(b)是本發明另一實施形態的鈣鎂金屬有機骨架(Ca-Mg-MOF)之X光繞射光譜分析圖。由圖四(b)可看出，除了Ca-MOF結構之外，亦可以看出Mg-MOF相之繞射峰(以正三角形表示)，由此可知本發明成功合成出雙金屬Ca-Mg-MOF粉體。經不同實驗之結果計算鈣離子與鎂離子的比例，得出鈣離子與該鎂離子的莫耳數比介於8:1至1:1之間。根據本發明較佳實施例，鈣離子與該鎂離子的莫耳數比介於6:1至1:1之間，更佳地為介於4:1至1:1之間。

【0022】 請參閱第五圖，第五圖是本發明的金屬有機骨架在不同反應時間下的X光繞射光譜分析圖。在本文中，術語“反應時間”意指前述製備流程中配位基溶液與金屬離子溶液混合後的反應時間。第五圖中的金屬有機骨架是在醋酸濃度為1M的環境下合成之鈣金屬有機骨架，雖然本實驗以鈣金屬有機骨架進行反應時間之測試，但由第四圖(b)中鈣鎂金屬有機骨架與鈣金屬有機骨架之X光繞射光譜相似的結果判斷，本領域具通常知識者應可了解，本發明鈣鎂金屬有機骨架的合適反應時間也應與鈣金屬有機骨架類似。當反應溫度為120°C時，反應時間為1h、3h、6h、12h及18h的結果顯示皆可生成具相同晶相、良好結構之粉體，表示本發明金屬有機骨架的較佳合成反應時間介於1-18 hr。

【0023】 請參閱第六圖(a)-(c)。第六圖(a)-(c)分別是以掃瞄式電子顯微鏡(SEM)觀察10M、5M及1M醋酸濃度下合成的Ca-MOF之微觀形貌。從第六圖(a)-(c)可發現，不同醋酸濃度下合成之Ca-MOF粉體均由具有明顯輪廓及平滑表面之棒狀組成，且隨著醋酸濃度的增加，可縮小其棒狀尺寸。

由SEM形貌圖所呈現的棒狀尺寸約略判斷，金屬有機骨架的平均長度大約介於0.1至15微米、0.5至10微米或1至5微米之間，平均寬度大約介於50奈米至5微米、80奈米至3微米或100奈米至1微米之間。

【0024】 請參閱第七圖(a)-(d)。第七圖(a)-(c)分別是以掃瞄式電子顯微鏡（SEM）觀察10M、5M及1M醋酸濃度下合成的Ca-MOF經750°C 鍛燒後之捕碳劑之微觀形貌；第七圖(d)是以掃瞄式電子顯微鏡觀察Ca-Mg-MOF經750°C 鍛燒後之捕碳劑之微觀形貌。與第六圖(a)-(c)的Ca-MOF粉體類似，第七圖(a)-(c)中鍛燒後之粉體的尺寸隨著醋酸濃度的增加而縮小，但卻與第六圖(a)-(c)的Ca-MOF粉體呈現不同的相貌。如第七圖(c)，經750°C 热處理後的Ca-MOF-1-O粉體具有相當穩定的孔洞網狀結構，不僅提供了相當大的活性反應面積，且有利於二氣化碳進入捕碳劑材料內部反應，有利於後續二氣化碳吸脫附反應。另外，750°C 热處理後的Ca-Mg-MOF-O粉體亦可維持棒狀孔洞穩定結構(第七圖(d))，此孔洞結構有助於二氣化碳進入內部反應，且Mg元素提供了物理性阻礙因子，減少了氧化鈣的燒結現象發生。

【0025】 由第七圖(a)-(d)所顯示的SEM形貌圖可知，本發明合成之捕碳劑之本體具有棒狀多孔結構，再微觀之，有一金屬有機骨架形成於其中，該金屬有機骨架是以鈣離子為構成核心，或者以鈣離子及鎂離子為構成核心。

【0026】 第八圖是本發明在不同醋酸濃度下合成的捕碳劑之二氣化碳捕獲量之測試圖。第八圖的橫軸是時間（分），縱軸是吸附的二氣化碳/捕碳劑的重量百分比，即二氣化碳捕獲量（wt%）。將不同醋酸濃度下(1M、5M、10M)所合成出的Ca-MOF-O經由熱重量分析（TGA）進行二氣化碳捕

獲測試300分鐘，由第八圖結果可得知，與經鍛燒的石灰石相比，具有孔洞網狀結構的Ca-MOF-O具有快速捕獲二氧化碳的動力。

【0027】 本發明利用MOF前驅物製備具高反應性孔洞網狀結構之二氧化碳捕獲劑，並利用其孔洞網狀結構之特性，經多次重複使用後依然保有孔洞結構，使二氧化碳依然可藉由此孔洞進入材料內部與之反應，進而減緩材料捕獲二氧化碳效能劣化的發生。為了進一步驗證此特性，需測試本發明之捕碳劑之碳捕獲穩定度。第九圖是本發明在不同醋酸濃度下合成的Ca-MOF-O、以及Ca-Mg-MOF-O組成之捕碳劑進行10次循環捕獲迴圈測試之曲線圖。第九圖的橫軸是循環次數，縱軸是二氧化碳捕獲量 (wt%)。當以Ca-MOF-O在中溫450 °C、二氧化碳環境氣氛吸附，然後在550 °C氮氣環境氣氛下脫附，進行10次循環捕獲迴圈測試，此類捕碳劑粉體不僅擁有高CO₂的捕獲量(50wt%)，同時亦有相當優異之捕獲維持率表現，在經過長時間使用後仍能維持在40wt%之捕獲量。以Ca-MOF-24h-1-O為例，其二氧化碳起始捕獲量可達到52 wt%，在經過10次之二氧化碳捕獲循環迴圈後，其穩定度更高達80%。另外，Ca-Mg-MOF-O中存在了抗劣化因子鎂元素，使二氧化碳捕獲維持率可達到70%。具體而言，本發明之捕碳劑的二氧化碳捕獲量，在經過10次之二氧化碳捕獲循環迴圈後，其穩定度可達到至少60%、至少70%、至少80%或至少90%，達到減緩劣化的目標。這可進一步證實本發明之Ca-MOF-O和Ca-Mg-MOF-O在中溫下可達到高捕獲量、高維持率之捕獲能力。

【0028】 雖然在第九圖中，本發明之捕碳劑是在中溫450 °C二氧化碳環境氣氛吸附，然後在550 °C氮氣環境氣氛下脫附，事實上，依據實驗結果，

本發明合成的捕碳劑可在300~700°C中高溫範圍內捕捉二氣化碳，因此本發明捕碳劑捕捉二氣化碳的溫度範圍不僅限於上述實施例描述的溫度範圍。由於本發明捕碳劑中除了鈣元素外還存在鎂元素，鎂元素提供的物理性區隔改善了氧化鈣因燒結而產生的燒結現象，使得本發明捕碳劑不僅在高溫下的二氣化碳捕獲量與傳統方式合成的氧化鈣基捕獲劑相當，在中溫下(300~550°C)更具有高捕獲量、高穩定度的優異效果，改善了傳統氧化鈣基捕獲劑的缺點。

【0029】 本發明實屬難能的創新發明，深具產業價值，援依法提出申請。此外，本發明可以由本領域技術人員做任何修改，但不脫離如所附申請專利範圍所要保護的範圍。

【符號說明】

- 1 核心元素
- 2 配位基
- 3 調控劑
- 4 單體
- 5 晶核
- 6 棒狀金屬有機骨架

申請專利範圍

1. 一種捕碳劑，包括：

一棒狀本體，係呈一多孔結構；以及

一金屬有機骨架 (Metal-organic Framework ; MOF)，形成於該棒狀本體中，並以一鈣離子為構成核心。

2. 如申請專利範圍第1項所述之捕碳劑，其中該金屬有機骨架的長度介於1至5微米之間，寬度介於100奈米至1微米之間。

3. 一種捕碳劑，包括：

一棒狀本體，係呈一多孔結構；以及

一金屬有機骨架 (Metal-organic Framework ; MOF)，形成於該棒狀本體中，並以一鈣離子及一鎂離子為構成核心。

4. 如申請專利範圍第3項所述之捕碳劑，其中該鈣離子與該鎂離子的摩耳數比介於4:1至1:1之間。

5. 一種製造一捕碳劑之方法，包括：

提供一棒狀金屬有機骨架 (Metal-organic Framework ; MOF)，其中該棒狀金屬有機骨架係以一鈣離子為構成核心；以及

鍛燒該棒狀金屬有機骨架，使呈一多孔結構。

6. 如申請專利範圍第5項所述之方法，更包括：

將一石灰石加入一酸性溶液中，獲得一金屬離子溶液；

將一有機溶液與該金屬離子溶液混合，獲得一混合溶液；以及

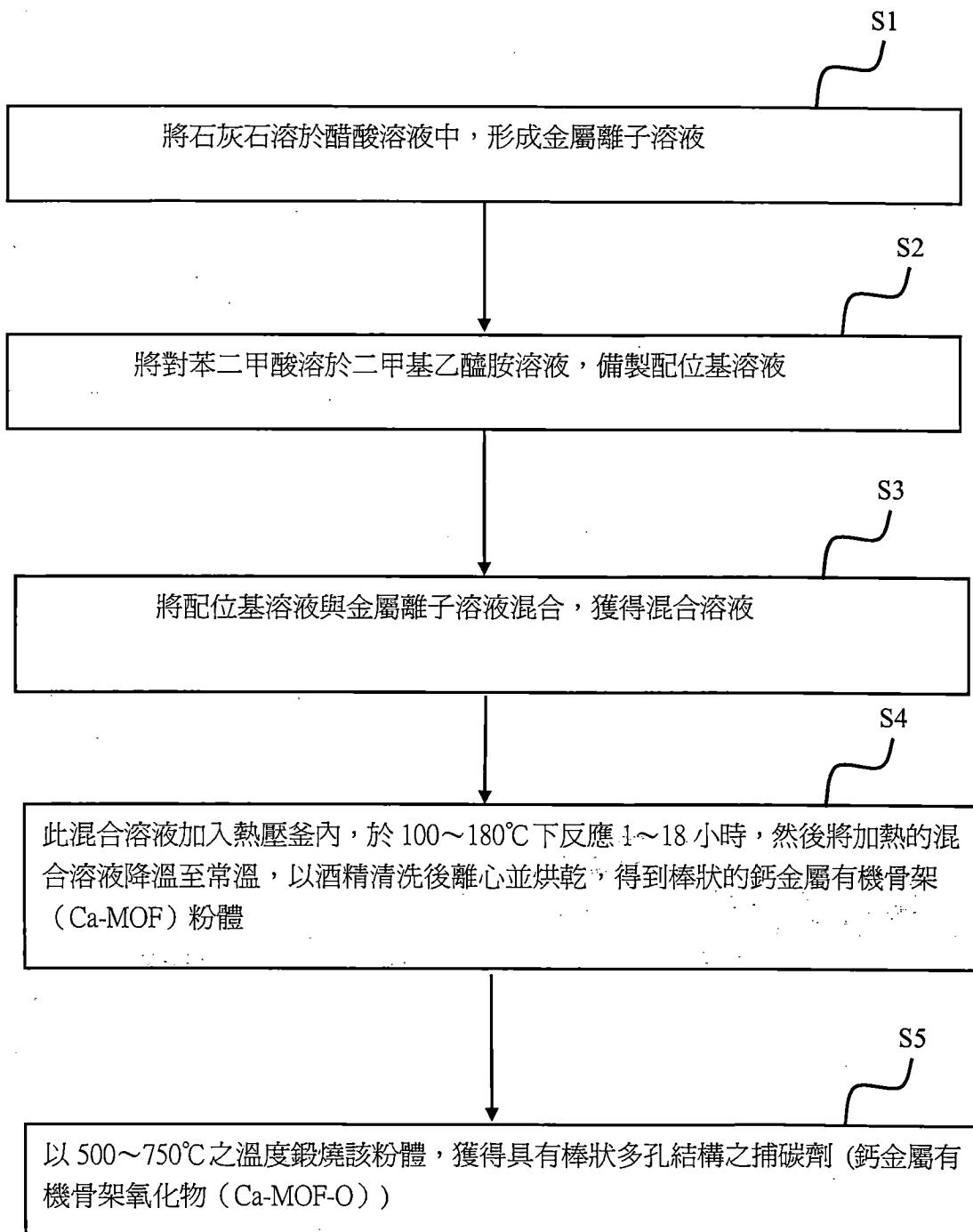
加熱該混合溶液，獲得該棒狀金屬有機骨架。

7. 如申請專利範圍第5項所述之方法，其中該酸性溶液為1M~10M醋酸溶

液，該金屬離子溶液包括鈣離子，且該有機溶液是將對苯二甲酸(H_2BDC)溶於二甲基乙醯胺(DMA)溶液而成的一配位基溶液。

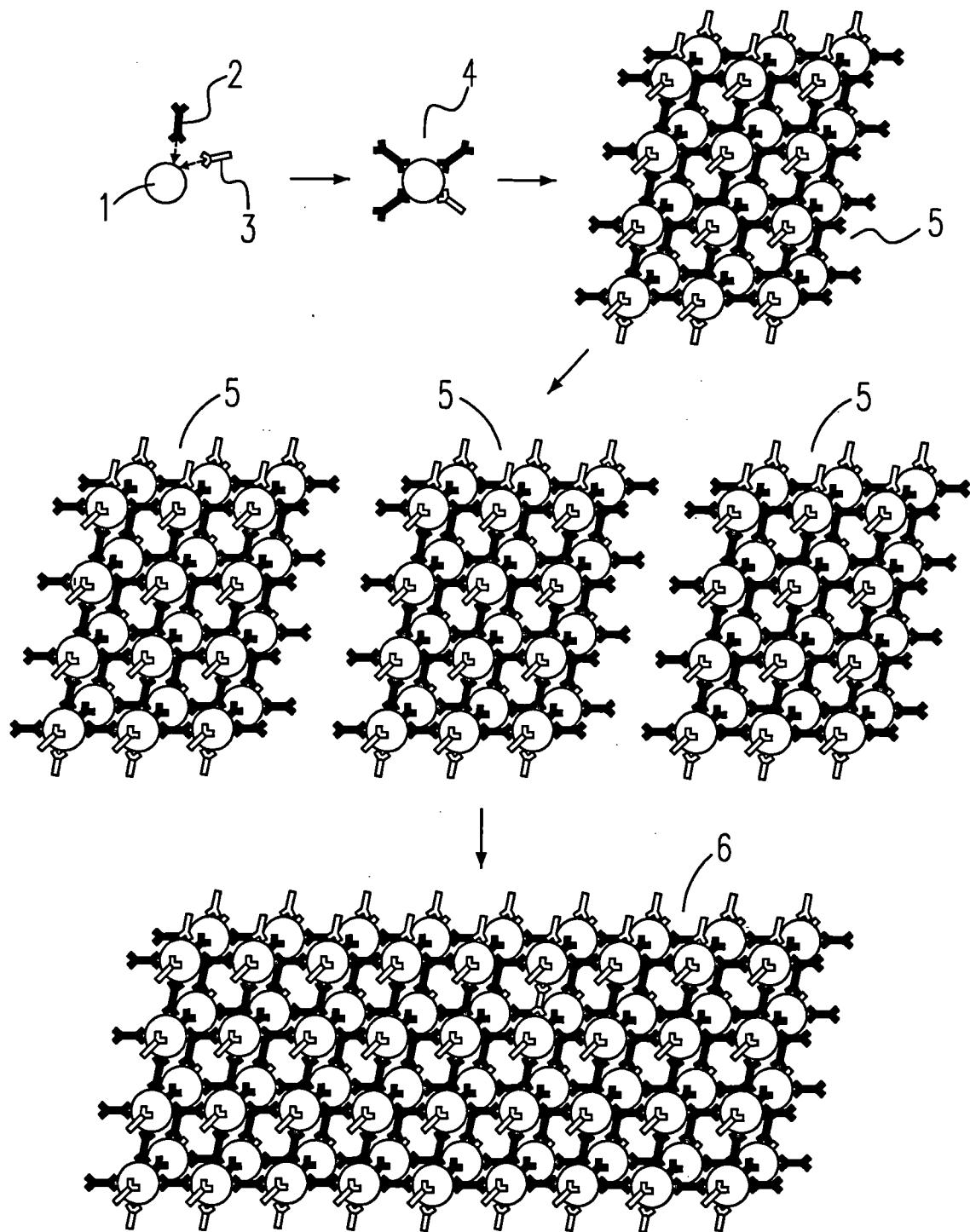
8. 如申請專利範圍第6項所述之方法，其中前述加熱步驟更包括加熱該混合溶液至 $100\sim180^\circ C$ 進行反應 $1\sim18$ 小時，以及加熱後進行清洗及乾燥之步驟。
9. 如申請專利範圍第5項所述之捕碳劑製造方法，其中鍛燒該棒狀金屬有機骨架的一鍛燒溫度為 $500\sim750^\circ C$ 。
10. 如申請專利範圍第6項所述之捕碳劑製造方法，更包括：
將一鎂鹽加入該酸性溶液中，使得該金屬離子溶液包括該鈣離子及一鎂離子，藉以獲得包括一鈣金屬有機骨架(Ca-MOF)以及一鈣鎂金屬有機骨架(Ca-Mg-MOF)之該棒狀金屬有機骨架。
11. 一種捕碳金屬有機骨架，包括：
一棒狀本體；以及
至少一晶核，形成於該棒狀本體中，且各該晶核包括：
一核心元素，其係一鈣離子；
一調控劑，用以控制該晶核之堆疊方向；以及
一配位基，耦合於該核心元素，用以構成該晶核的一單體。
12. 如申請專利範圍第11項所述之捕碳金屬有機骨架，其中該調控劑為醋酸根離子，該配位基為對苯二甲酸。

圖式



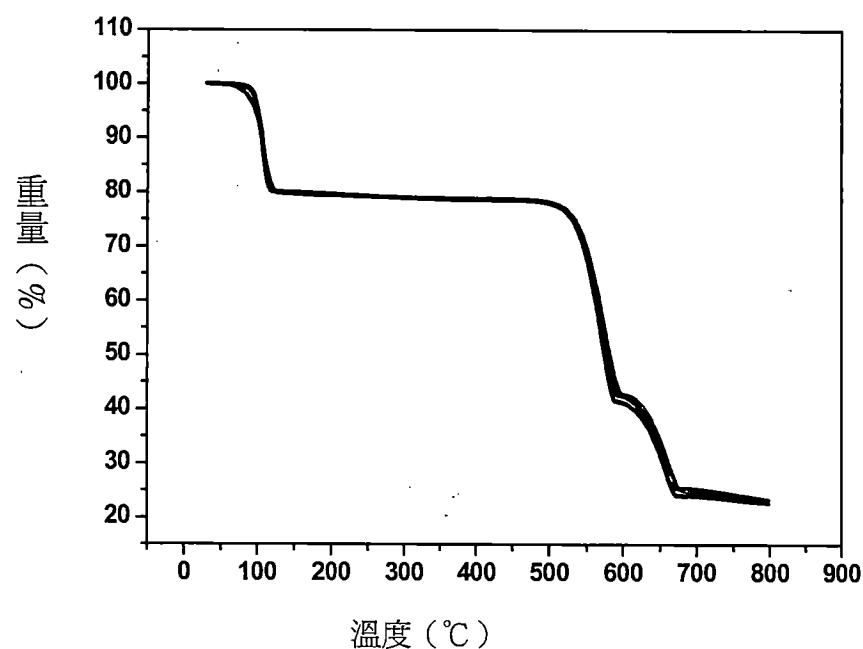
第一圖

201821158

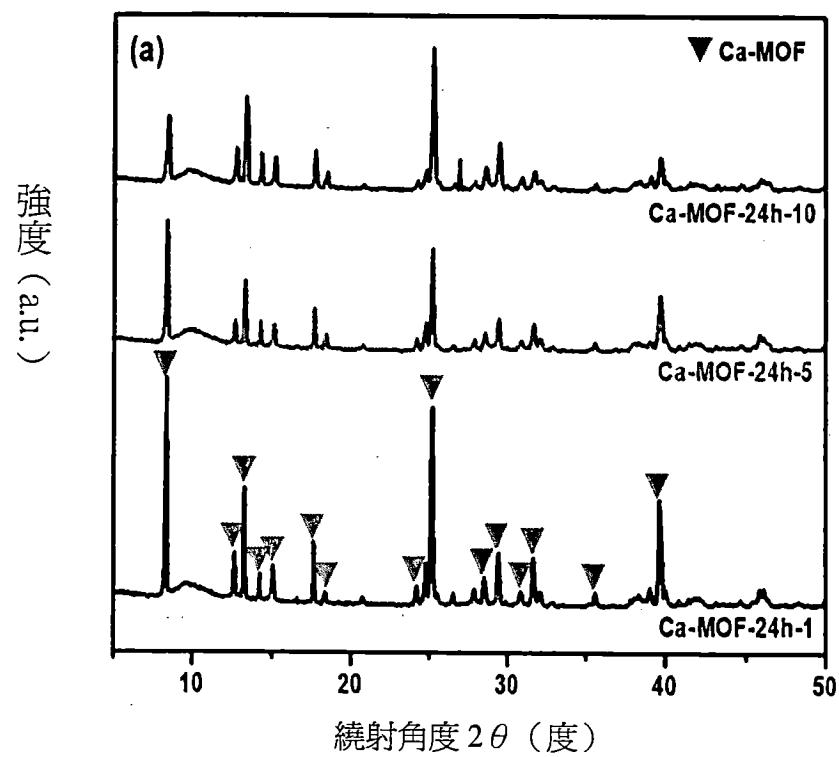


第二圖

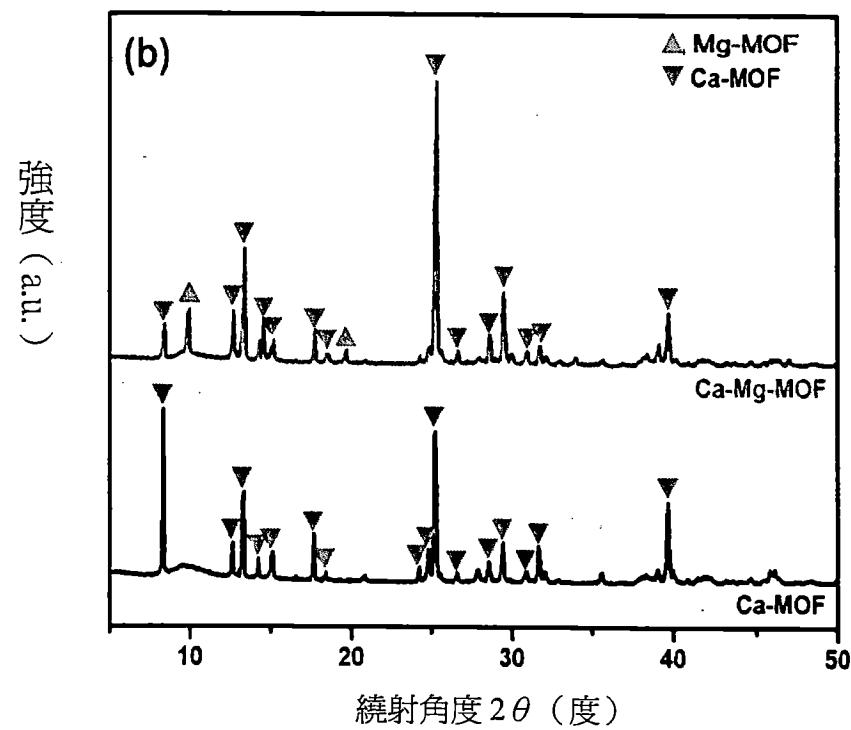
201821158



第三圖

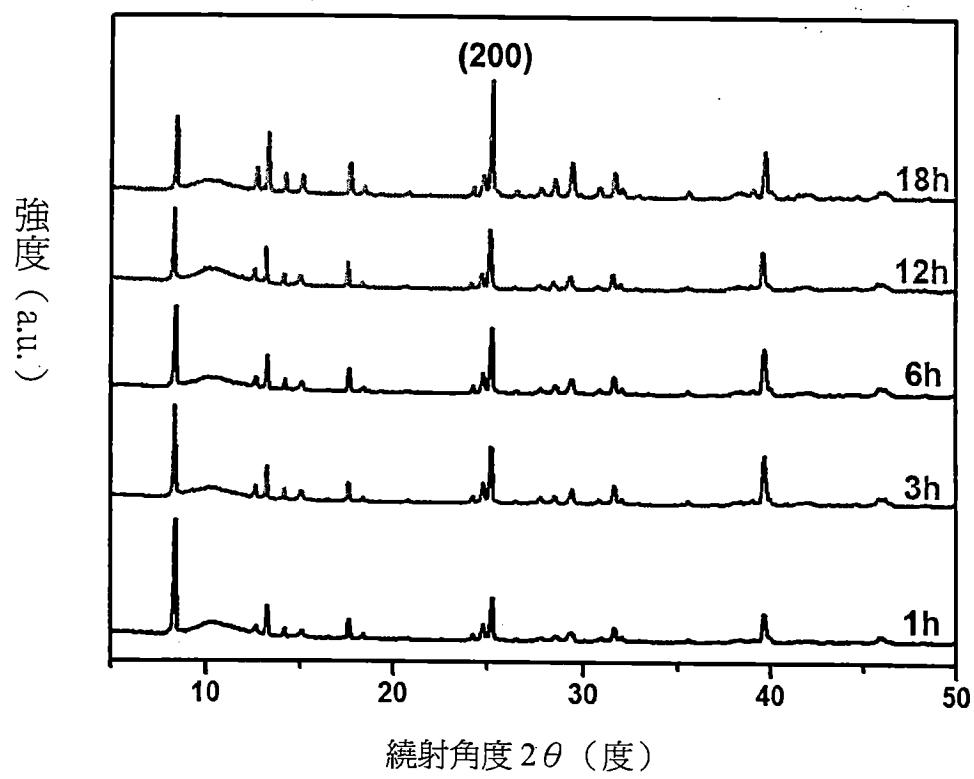


第四圖(a)



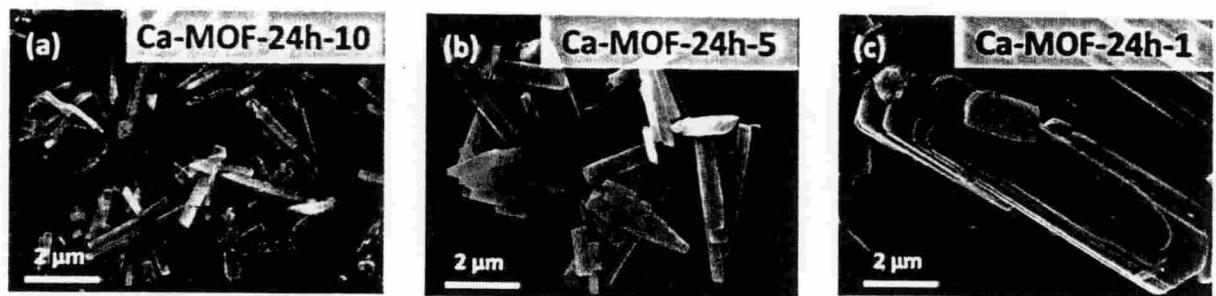
第四圖(b)

201821158

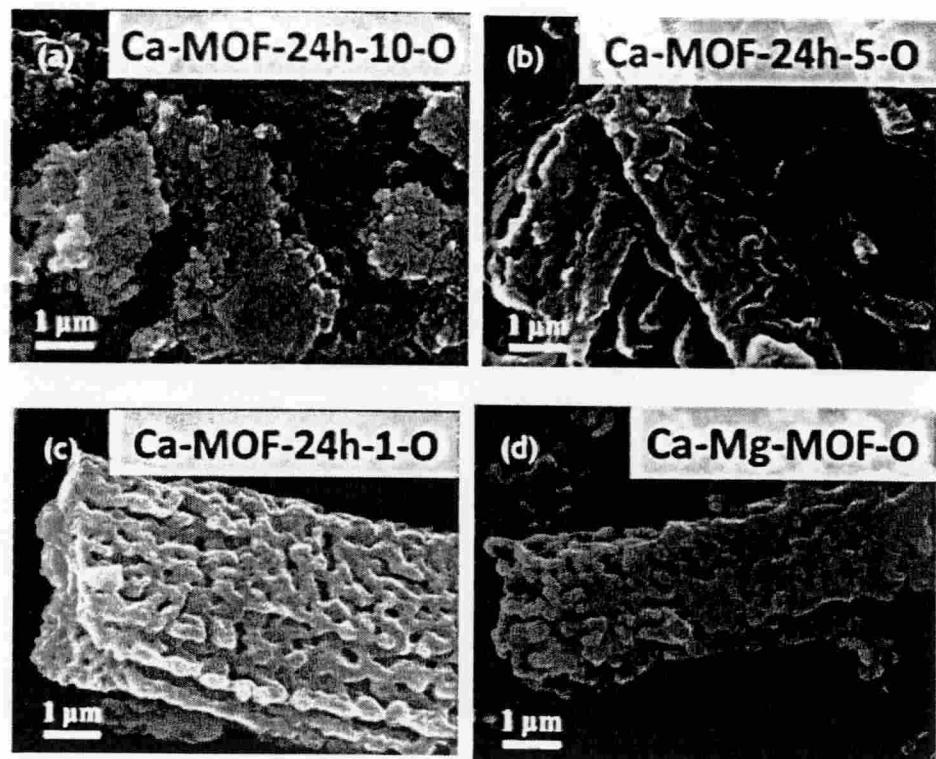


第五圖

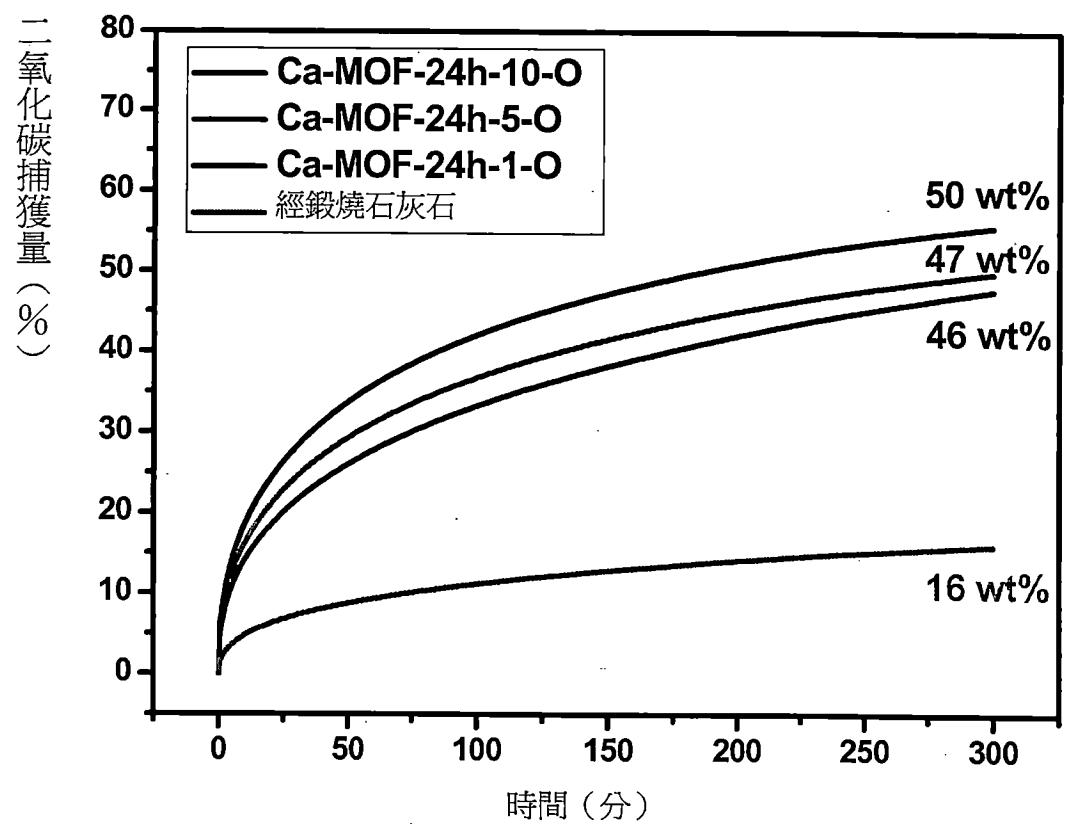
201821158



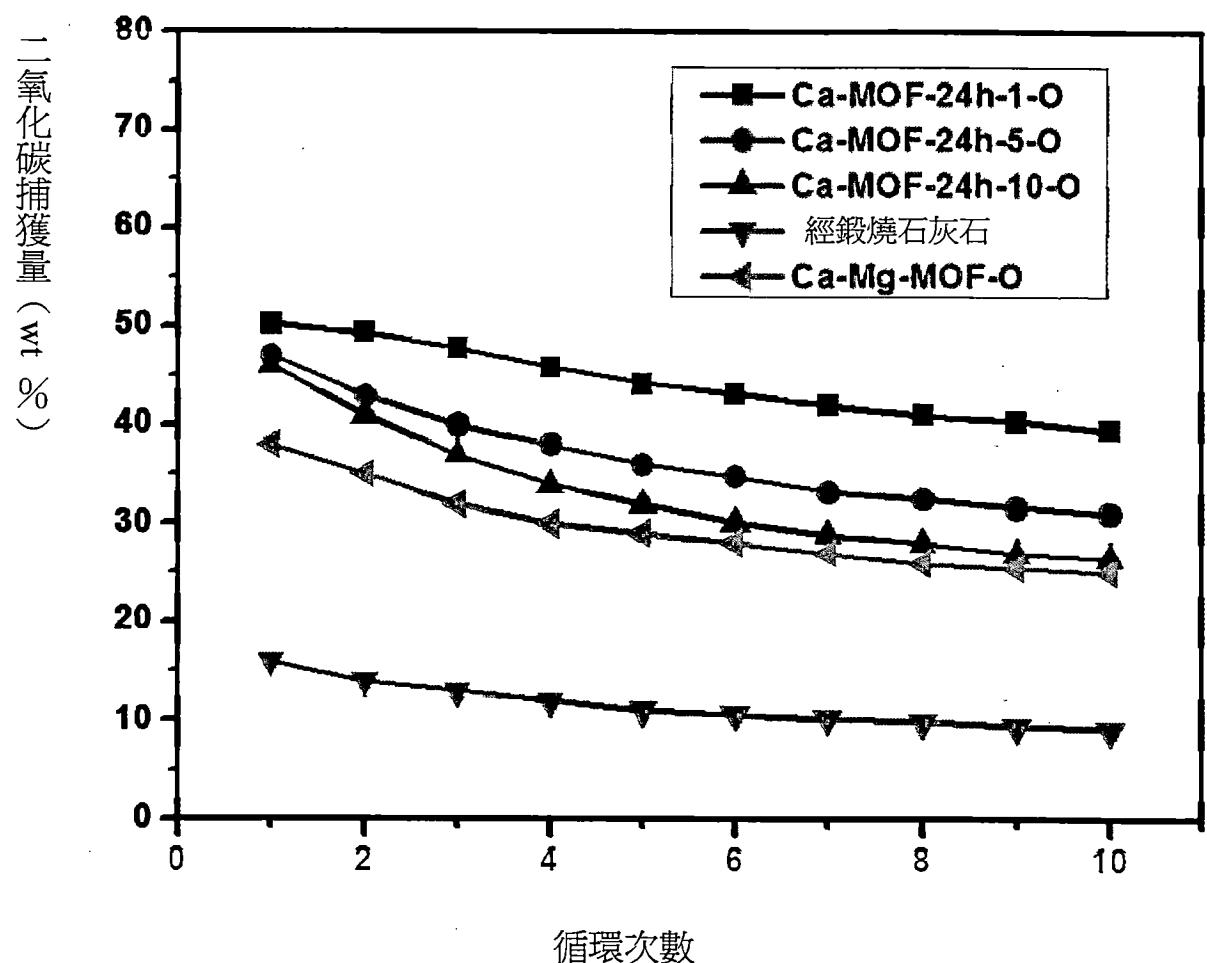
第六圖



第七圖



第八圖



第九圖