

國立交通大學  
材料科學與工程學系

碩士論文

中孔洞複合材料之合成、分析與對二氧化碳



Synthesis, Characterization and CO<sub>2</sub> Adsorption of  
Mesoporous Composite Materials

研究生：陳俞君

指導教授：陳三元 博士

中華民國九十九年七月

中孔洞複合材料之合成、分析與對二氣化碳  
吸附之研究

Synthesis, Characterization and CO<sub>2</sub> Adsorption of  
Mesoporous Composite Materials

研究生：陳俞君

Student : Yu-Chun Chen

指導教授：陳三元 博士

Advisor : Dr. San-Yuan Chen



Submitted to Department of Materials Science and Engineering

College of Engineering

National Chiao Tung University

In Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Science in

Materials Science and Engineering

July 2010

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十九年七

# 中孔洞複合材料之合成、分析與對二氧化碳吸附之研究

學生：陳俞君

指導教授：陳三元 博士

國立交通大學材料科學與工程學系碩士班

## 中文摘要

應用在中高溫吸附二氧化碳的材料上佔有日益重要的地位，本論文提供兩種金屬氧化物中孔洞複合材料之合成與二氧化碳吸附之研究。第一部分為利用含浸法和離子交換法合成含奈米氧化鈣之中孔洞氧化矽，接著以 XRD、BET 進行結構鑑定與結晶型態分析，並藉由 TEM 觀察微結構，再利用 TGA 測量二氧化碳之吸附量。經由含浸法合成的中孔洞複合材料 S15-CaO 在孔道中及外部皆有氧化鈣分佈，隨著含浸溶液濃度增加，氧化鈣的含量亦增加，相對的經由離子交換法合成的孔洞複合材料 S15COOH2-CaO 在孔道中含有較多的氧化鈣，也較不易有過多的氧化鈣團聚於孔道外。在二氧化碳吸附研究，可分為孔道外的氧化鈣所產生的快速化學吸附與孔洞內的氧化鈣所產生的緩慢擴散吸附。450~650°C 下，溫度越高二氧化碳吸附量越大，吸附速率也越快。

第二部分為利用尿素經水熱法合成中孔洞鈣-鋁氧化物，亦以 XRD、BET、TEM 進行組成與結構分析，再利用 TGA 測量二氧化碳之吸附量及吸附/脫附迴圈。在 150°C 下，鈣離子和尿素產生的 OH<sup>-</sup>沉澱形成氫氧化物於氧化鋁表面上，經過 600°C 鍛燒後，會導致鈣離子摻雜進入氧化鋁，形成一

個中孔洞鈣-鋁氧化物。在二氧化碳吸附研究，由於中孔洞鈣-鋁氧化物表面積相當高，且鈣-鋁氧化物的反應層相當薄，導致氣體可迅速與鈣-鋁氧化物反應，產生快速的化學吸附，無須藉由擴散吸附行為。在 300~700°C 下，隨著鈣/鋁比例越高，二氧化碳最佳吸附量之溫度越高，吸附速率也越快。當鹼濃度較高時，較易形成中孔洞鈣-鋁氧化物，也就是說有較多的鈣離子摻雜進入氧化鋁，故具有較好的二氧化碳吸附/脫附迴圈。



# **Synthesis, Characterization and CO<sub>2</sub> Adsorption of Mesoporous Composite Materials**

Student : Yu-Chun Chen

Advisor : Dr. San-Yuan Chen

Department of Materials Sciences and Engineering

National Chiao Tung University

## **Abstract**

This work focuses on developing a series of mesoporous CaO-based adsorbents for CO<sub>2</sub> capture at high temperature.

First, mesoporous CaO/SBA-15 composites have been successfully synthesized by wet impregnation using SBA-15 and ion-exchange method with the SBA-15-COOH as the support. The composites undergo calcination at 800°C.

These mesoporous CaO/SBA-15 composites have been characterized by XRD, N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms, TEM and CO<sub>2</sub> adsorption capacity by TGA at 450~650°C. The mesoporous CaO/SBA-15 by impregnation show CaO in the channels and aggregation on the external surface of SBA-15. The CaO/SBA-15 by ion-exchange method have more CaO in the channels. A CO<sub>2</sub> adsorption capacity as high as 16.32% of adsorbent was obtained for S15-CaO-3 adsorbent at 650 °C, equal to 100.74% of CaO, with a CaO/SBA-15 ratio of 1/5.

The CO<sub>2</sub> adsorption mechanism was investigated by adsorption kinetics.

Second, a series of mesoporous Ca-Al mixed oxide composites with Ca/Al ratios of 3 and 7 have been synthesized through homogenous decomposition of urea under hydrothermal conditions and subsequent calcination at 600°C. These mesoporous Ca-Al mixed oxides have been characterized by XRD, N<sub>2</sub> adsorption-desorptgion isotherms, TEM and CO<sub>2</sub> adsorption capacity and cycles by TGA at 300~700°C. At 150°C, Ca<sup>2+</sup> and OH<sup>-</sup> form Ca(OH)<sub>2</sub> and CaCO<sub>3</sub> on the  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> surface. The calcined samples showed that Ca<sup>2+</sup> was introduced into the mesoporous  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> support to form the mesoporous Ca-Al mixed oxides. The mesoporous Ca-Al oxides revealed a high CO<sub>2</sub> adsorption capacity and a fast CO<sub>2</sub> adsorption rate. The mesoporous Ca-Al oxides using high base concentration have a better reversibility of adsorption/desorption cycles. The Ca-Al oxides provides a stable framework inhibiting deactivation of Ca(OH)<sub>2</sub>.

## 謝誌

轉眼間兩年的碩士生活已畫下句點，雖然時光短暫，卻過得很充實。首先我要感謝我的指導教授陳三元老師，在實驗方面的耐心指導與鼓勵，讓我勇於嘗試與學習做研究的態度，除此之外，也感謝老師在生活上的關心和未來工作上的提攜。另外，感謝劉典謨老師在每次 meeting 上提出不同的方向、創新的點子，啟發我很多的想法。感謝核能所的余慶聰博士在實驗和論文方面提供了許多建議，也增添了論文的深度。感謝吳樸偉教授，於百忙之中抽空審閱論文，並給予寶貴的意見與指正，使本論文得以更臻完善。



在碩士班這段期間內，感謝實驗室許多人對我的幫助與陪伴。感謝繼聖學長和彥博學長幫忙拍 TEM；感謝博學學長在實驗和計畫報告上的幫忙；感謝又維學長幫我約 XRD 的時間和介紹工作機會；感謝偉銘學長在實驗上的幫忙、鼓勵，在生活上也給了我很多意見，和我聊些有的沒的；感謝同窗兩年的柏溶、信揚學長們和孟軒、純瑜、簪華同學們，相互扶持打氣、一起分享心情、瘋狂玩樂，讓我的研究生活添加了許多感動和歡樂笑聲。

最後，感謝永遠支持我的家人和朋友們，因為有你們的陪伴和精神上的鼓勵，讓我有源源不斷的勇氣、力量去面對的問題，感謝一路上有你們。

僅以本論文獻給我親愛的家人與朋友們，願和你們一起分享我的喜悅與榮耀。

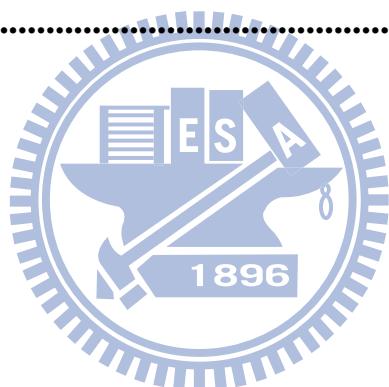
# 目錄

中文摘要 .....	i
Abstract .....	iii
謝誌 .....	v
目錄 .....	vi
圖目錄 .....	x
表目錄 .....	xv
第一章 緒論與研究動機 .....	1
第二章 文獻回顧與理論基礎 .....	3
2.1 溫室效應之簡介 .....	3
2.1.1 溫室效應 (Greenhouse effect) .....	3
2.1.2 溫室效應氣體 (Greenhouse Gas , GHG) .....	4
2.2 二氧化碳捕獲之簡介 .....	6
2.2.1 二氧化碳的捕獲 .....	6
2.2.2 二氧化碳吸附材料的簡介 .....	7
2.2.3 二氧化碳吸附材料 (吸附劑) 所需之特質 .....	11
2.3 中孔洞材料之簡介 .....	12

2.3.1 孔洞材料的簡介.....	12
2.3.2 中孔洞材料的形成機制.....	13
2.3.3 中孔洞氧化矽 (Mesoporous silica).....	13
2.3.4 中孔洞氧化鋁 (Mesoporous Aluminium Oxides) .....	16
2.3.5 複合中孔洞金屬氧化物之合成.....	18
<b>2.4 氣體物理吸附的簡介 .....</b>	<b>20</b>
<b>第三章 實驗方法 .....</b>	<b>23</b>
<b>3.1 實驗藥品 .....</b>	<b>23</b>
<b>3.2 實驗步驟與方法 .....</b>	<b>24</b>
3.2.1 中孔洞氧化矽的合成 (SBA-15) .....	24
3.2.2 中孔洞氧化矽表面改質的合成 (SBA-15-CN & SBA-15-COOH)	25
3.2.3 含氧化鈣的中孔洞氧化矽複合材料的合成 (CaO/SBA-15) .....	26
3.2.4 中孔洞氧化鋁的合成 (MA) .....	28
3.2.5 中孔洞鈣-鋁氧化物複合材料的合成 (M-CaAl oxide) .....	29
<b>3.3 實驗分析儀器 .....</b>	<b>30</b>
3.3.1 X 光繞射分析儀 (XRD).....	30
3.3.2 比表面積分析儀 (BET) .....	30
3.3.3 固態核磁共振光譜儀 (Solid-state NMR).....	32
3.3.4 傅立葉轉換紅外線光譜儀 (FTIR) .....	32

3.3.5 場發射掃描式電子顯微鏡 (FESEM) .....	32
3.3.6 穿透式電子顯微鏡 (TEM) .....	33
3.3.7 界面電位分析儀 (Zeta-potential) .....	33
3.3.8 感應耦合電漿-原子放射光譜儀 (ICP-AES) .....	33
3.3.9 热重分析儀 (TGA).....	34
<b>第四章 含氧化鈣之中孔洞氧化矽與二氧化碳吸附.....</b>	<b>35</b>
4.1 中孔洞氧化矽之合成與分析 .....	35
4.2 中孔洞氧化矽表面改質之合成與分析 .....	39
4.3 含氧化鈣之中孔洞氧化矽複合材料之鑑定 .....	49
4.3.1 含浸法 .....	49
4.3.2 離子交換法 .....	56
4.4 含氧化鈣之中孔洞氧化矽複合材料對二氧化碳吸附之研究 .....	62
4.4.1 含浸法 .....	62
4.4.2 離子交換法 .....	65
<b>第五章 中孔洞鈣-鋁氧化物合成與二氧化碳吸附 .....</b>	<b>69</b>
5.1 中孔洞氧化鋁之合成與分析 .....	69
5.2 中孔洞鈣-鋁氧化物複合材料之鑑定 .....	73
5.2.1 不同鈣/鋁比例對中孔洞鈣-鋁氧化物結構的影響 .....	79

5.2.2 不同鹼濃度對中孔洞鈣-鋁氧化物結構的影響 .....	81
<b>5.3 中孔洞鈣-鋁氧化物複合材料對二氧化碳吸附之研究 .....</b>	<b>84</b>
5.3.1 不同合成方法對二氧化碳吸附的影響 .....	84
5.3.2 不同溫度對二氧化碳吸附的影響 .....	85
5.3.3 不同鈣/鋁比例對二氧化碳吸附的影響 .....	86
5.3.4 不同鹼濃度合成對二氧化碳吸附的影響 .....	87
<b>第六章 結論 .....</b>	<b>91</b>
<b>參考文獻 .....</b>	<b>93</b>



## 圖目錄

圖 2-1 溫室效應示意圖 .....	4
圖 2-2 主要溫室氣體對全球升溫的貢獻百分比 .....	5
圖 2-3 二氧化碳捕獲技術流程圖 .....	6
圖 2-4 ZIF 結晶示意圖 .....	10
圖 2-5 吸附劑所需的特性 .....	11
圖 2-6 中孔洞材料的對稱性 (a)六角排列；(b)立方體排列；(c)層狀排列	12
圖 2-7 界面活性劑-水溶液的相圖 .....	13
圖 2-8 砂烷水解與聚合的機制 .....	14
圖 2-9 三種型態的矽氫氧基 .....	15
圖 2-10 接合 (grafting) 及塗佈 (coating) 兩種改質示意圖 .....	16
圖 2-11 共聚合 (co-condensation) 改質示意圖 .....	16
圖 2-12 $\gamma$ -氧化鋁之結構圖 .....	17
圖 2-13 (a)氮氣等溫吸/脫附曲線類型；(b)遲滯型態 .....	22
圖 4-1 SBA-15 之 Small-angle XRD 圖 .....	36
圖 4-2 SBA-15-c 之 (a)氮氣等溫吸附/脫附曲線圖；(b)孔徑大小分佈圖 ....	37

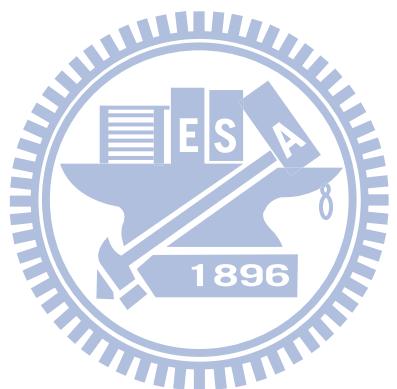
圖 4-3 MCM-41 和 SBA-15 經 900°C 热處理後之 Small-angle XRD 圖 .....	38
圖 4-4 不同濃度 (a) S15-CN ; (b) S15-COOH 之 Small-angle XRD 圖 .....	40
圖 4-5 (a)S15-CN1 ; (b)S15-COOH1 之 $^{13}\text{C}$ NMR 圖 .....	42
圖 4-6 (a)S15-CN2 ; (b)S15-COOH2 之 $^{29}\text{Si}$ NMR 圖 .....	43
圖 4-7 不同濃度(a)SBA-15-CN ; (b)SBA-15-COOH 之 FT-IR 圖 .....	44
圖 4-8 不同濃度 SBA-15-COOH 之 (a)氮氣等溫吸附/脫附曲線圖；(b)孔徑 大小分佈圖 .....	46
圖 4-9 SBA-15-COOH2 之 TEM 圖 (a) 方向為(100)；(b)方向為(110).....	47
圖 4-10 SBA-15 和不同濃度的 SBA-15-COOH 之 Zetal Potential 比較圖 ....	48
圖 4-11 鈣離子濃度對中孔洞氧化矽載量的影響 .....	50
圖 4-12 不同載量的 S15-CaO 之 Small-angle XRD 圖 .....	51
圖 4-13 (a)raw CaO ; (b) 不同載量的 S15-CaO 之 Large-angle XRD 圖 .....	52
圖 4-14 不同載量的 S15-CaO 之 (a)氮氣等溫吸附/脫附曲線圖；(b)孔徑大小 分佈圖 .....	54
圖 4-15 S15-CaO-1 之 TEM 圖(a)方向為(110)；(b)方向為(100) .....	55
圖 4-16 不同載量的 S15COOH2-CaO 之 Small-angle XRD 圖 .....	57
圖 4-17 不同載量的 S15COOH2-CaO 之 Large-angle XRD 圖 .....	58

圖 4-18 不同載量的 S15COOH <sub>2</sub> -CaO 之 (a) 氣等溫吸附/脫附曲線圖；(b) 孔徑大小分佈圖 .....	59
圖 4-19 (a)S15-CaO-2；(b)S15COOH <sub>2</sub> -CaO-1 之 SEM 圖 .....	61
圖 4-20 (a)S15-CaO-2；(b)S15COOH <sub>2</sub> -CaO-1 之 TEM 圖 .....	62
圖 4-21 不同載量的 S15-CaO 之二氧化碳吸附曲線圖 .....	63
圖 4-22 不同溫度下 S15-CaO-3 之二氧化碳吸附曲線圖 .....	64
圖 4-23 不同載量的 S15COOH <sub>2</sub> -CaO 之二氧化碳吸附曲線圖 .....	66
圖 4-24 不同合成方法的 CaO/SBA-15 的二氧化碳吸附分率對時間之曲線圖 .....	67
圖 4-25 不同合成方法的 CaO/SBA-15 二氧化碳吸附分率對時間平方根之曲線圖 .....	68
圖 4-26 S15-CaO-3 和 S15COOH <sub>2</sub> -CaO-2 之氧化鈣分佈示意圖 .....	68
圖 5-1 中孔洞氧化鋁之 Large-angle XRD 圖 .....	70
圖 5-2 中孔洞氧化鋁之 Small-angle XRD 圖 .....	71
圖 5-3 中孔洞氧化鋁之 (a) 氮氣等溫吸附/脫附曲線圖；(b) 孔徑大小分佈圖 .....	72
圖 5-4 M-CaAl-31-b1 鍛燒前後之 Large-angle XRD 圖 .....	73
圖 5-5 M-CaAl-31-b1 之 SEM 圖 .....	74

圖 5-6 M-CaAl-31-b1-c600 之 SEM 圖 .....	74
圖 5-7 M-CaAl-31-b1 之 TEM 圖 .....	76
圖 5-8 M-CaAl-31-b1-c600 之 TEM 圖 .....	77
圖 5-9 M-31-b1-c600 之 (a)TEM 圖 ; (b)Ca Mapping ; (c)Al Mapping .....	78
圖 5-10 不同鈣/鋁比例的中孔洞鈣-鋁氧化物之 Large-angle XRD 圖 .....	79
圖 5-11 不同鈣/鋁比例的中孔洞鈣-鋁氧化物(a)氮氣等溫吸附/脫附曲線圖 ; (b)孔徑大小分佈圖 .....	80
圖 5-12 M-CaAl-31-c600 之 Large-angle XRD 圖 .....	81
圖 5-13 不同合成鹼濃度的中孔洞鈣-鋁氧化物之 (a)氮氣等溫吸附/脫附曲 線圖 ; (b)孔徑大小分佈圖 .....	83
圖 5-14 鈣-鋁氧化物之二氧化碳吸附比較圖 .....	84
圖 5-15 中高溫下 M-CaAl-31-b1 之二氧化碳吸附 (A400 和 A500).....	85
圖 5-16 高溫下中 M-CaAl-31-b1 之二氧化碳吸附 (A600 和 A700).....	86
圖 5-17 不同鈣/鋁比例的中孔洞鈣-鋁氧化物在不同溫度對吸附量之曲線圖 .....	87
圖 5-18 M-CaAl-31-b1 與 M-CaAl-31-b2 之二氧化碳吸附(600°C) .....	88
圖 5-19 (a)M-CaAl-31-b1 ; (b)M-CaAl-31-b2 之二氧化碳吸附/脫附迴圈 ....	89

圖 5-20 (a)M-CaAl-71-b1 ; (b)M-CaAl-71-b2 之二氣碳吸附/脫附迴圈 .... 89

圖 5-21 M-CaAl-31-b1 經過 10 次二氣碳吸附/脫附迴圈後之 SEM 圖 ..... 90



## 表目錄

表 2-1 多孔性材料孔洞大小分類 .....	12
表 4-1 不同濃度 SBA-15-COOH 之孔洞性質分析 .....	47
表 4-2 S15-CaO 的氧化鈣總重量百分比之分析 .....	50
表 4-3 不同載量的 S15-CaO 之孔洞性質分析 .....	55
表 4-4 S15COOH2-CaO 的氧化鈣總重量百分比之分析 .....	57
表 4-5 不同載量的 S15COOH2-CaO 之孔洞性質分析 .....	60
表 4-6 含氧化鈣的中孔洞氧化矽之二氣化碳擴散時間常數 .....	68
表 5-1 不同鈣/鋁比例的中孔洞鈣-鋁氧化物之孔洞性質分析表 .....	81
表 5-2 不同鹼液濃度合成的中孔洞鈣-鋁氧化物之孔洞性質分析表 .....	83
表 5-3 不同合成方法的中孔洞鈣-鋁氧化物之孔洞性質分析表 .....	85

## 第一章 緒論與研究動機

近年來全球暖化日益嚴重，主要是由於人類使用化石燃料，排放大量二氧化  
化碳等溫室氣體所產生的增溫效應。為解決日益嚴重的地球暖化問題，於 1997  
年聯合國制定京都議定書，嚴格要求各國家溫室氣體的排放及減量，其中二氧  
化碳的影響更為重要，限制二氧化碳等溫室氣體排放，是當前國際社會共同努  
力的目標，相關的研究工作如二氧化碳儲存、分離與捕集技術、生物轉換、發  
電廠富氧燃燒與薄膜分離技術也日益重要。

在二氧化碳的捕集技術方面，文獻上的研究主要有吸附、低溫、薄膜分離  
等。吸附所利用的是氣體和固體材料(即吸附劑)分子間作用力。依照分子間作用  
力，可將吸附劑分微量大類—物理吸附劑和化學吸附劑。最常見的物理吸附劑為  
活性碳<sup>[1]</sup>和沸石<sup>[2]</sup>，此種吸附劑有相當高的吸收量，但在高溫操作時，吸收量會  
急速下降。目前商業化捕獲二氧化碳的化學吸附劑為胺類吸附劑<sup>[3,4]</sup>，其適用溫  
度約在 50~140°C，但在燃燒過程中產生的氣體溫度相當高，須先將高溫的氣體  
冷卻後再進行吸附反應，限制了此方法的應用。另外一種常見的化學吸附劑—金  
屬氧化物(如氧化鈣、氧化鎂)，在二氧化碳吸附方面的應用尤其重要，乃因為其  
對於二氧化碳吸附具有高選擇性，可以提供在高溫下(500~900°C)二氧化碳的吸  
附，形成的碳酸鹽類則可經由外加能源使吸附劑再生<sup>[5-9]</sup>。

目前在金屬氧化物的文獻已經提出許多的研究，如二氧化碳吸附機制<sup>[10,11]</sup>、

孔隙度與比表面積的研究、燒結溫度對於氧化物結構上的影響等，其中已經有許多以氧化鈣類吸附劑來捕獲二氧化碳的相關研究，如何增加碳酸鈣轉換率(二氧化碳吸收量)、快速吸收/脫附二氧化碳、延長其使用次數等。Aihara等人利用硝酸鈣、Gupta等人則利用沉積碳酸鈣合成氧化鈣，增加其效能<sup>[6,7]</sup>。另外有研究指出在二氧化碳多次吸附迴圈中利用水合反應可改善氧化鈣的反應性和可逆性<sup>[12,13]</sup>。Reddy等人利用添加鹼金屬Cs提升氧化鈣表面鹼性基<sup>[8]</sup>，Li等人報導了一個新的金屬氧化吸附劑Ca<sub>12</sub>A<sub>14</sub>O<sub>33</sub>，其可避免高溫下氧化鈣的衰減<sup>[14]</sup>。也有學者研究吸附劑燒結條件和表面形貌、表面積的關係<sup>[15]</sup>。

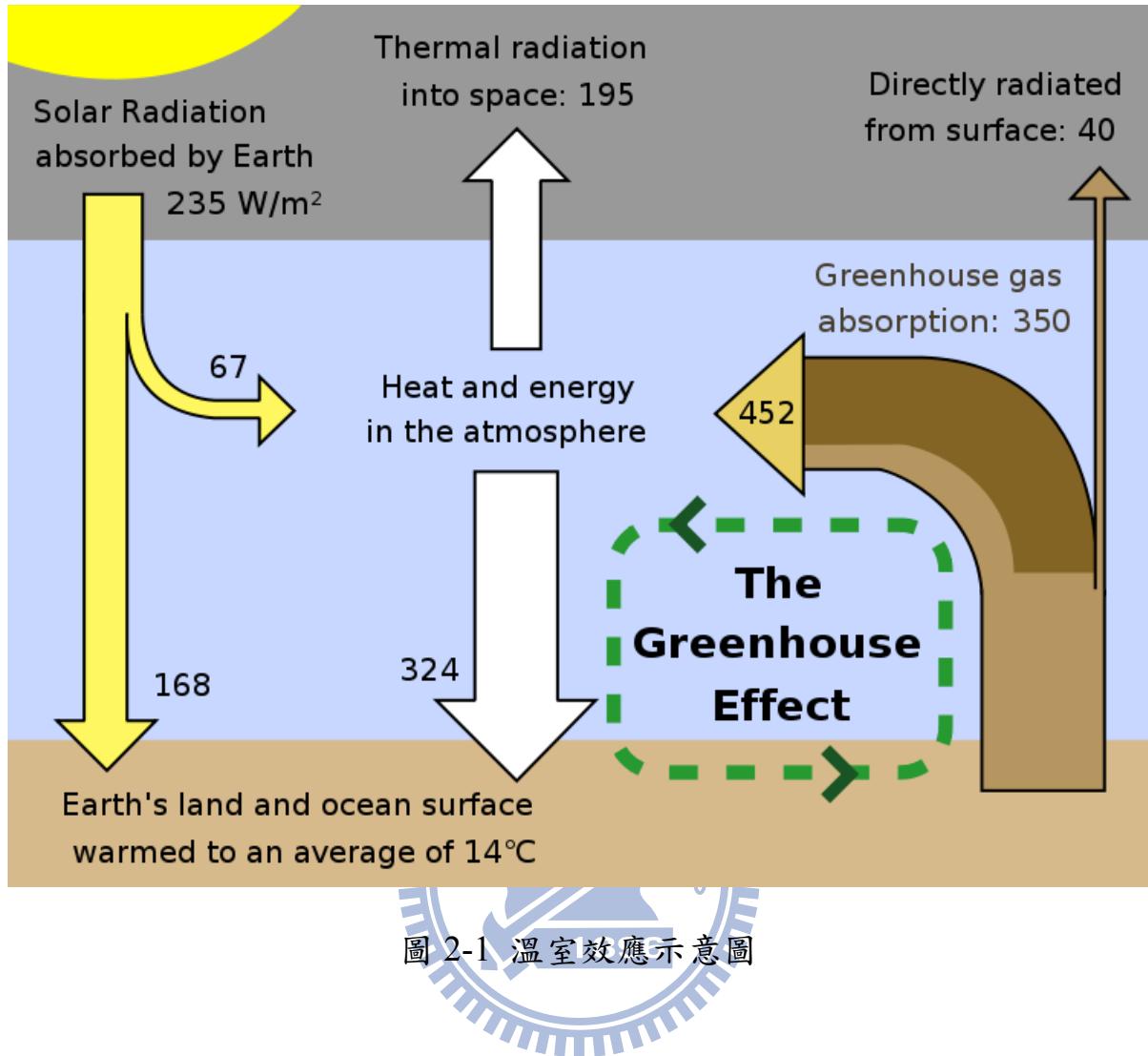
為了應用在中高溫二氧化碳氣體捕獲與分離，本研究將合成中孔洞氧化鈣類吸附劑。第一部分利用含浸法和離子交換法合成含氧化鈣之中孔洞氧化矽，第二部分則利用尿素合成中孔洞鈣-鋁氧化物，以上述合成出來的複合材料進行結構上的鑑定與二氧化碳的吸附，此外改變鈣離子濃度、鹼液(尿素)濃度可獲得不同的結構，進而影響到二氧化碳吸附量，因此二氧化碳的吸附特性與機制也在此被討論。

## 第二章 文獻回顧與理論基礎

### 2.1 溫室效應之簡介

#### 2.1.1 溫室效應 (Greenhouse effect)

近幾年，全球暖化問題日益嚴重，其中最主要的原因歸咎於溫室效應。溫室效應的成因主要是溫室氣體吸收長波輻射的能力強，而對短波輻射的吸收能力較弱，其中地面輻射和大氣輻射是長波輻射，而太陽輻射主要則是短波輻射。白天太陽光射到地球上，部分能量被大氣吸收，部分被反射回宇宙，大約 47% 左右的能量被地球表面吸收。晚上地球表面以紅外線的方式向宇宙散發白天吸收的熱量，其中也有部分被大氣吸收。大氣層如同覆蓋溫室的玻璃一樣，保存了一定的熱量，使得地球不至於像沒有大氣層的月球一樣，被太陽照射時溫度急劇升高，不受太陽照射時溫度急劇下降。但由於溫室氣體的增加，加強了溫室效應，地球整體所保留的熱能增加，導致全球暖化。全球暖化會牽動地球不正常之氣候變遷，對地球環境產極大的衝擊：極地冰原融化，海平面上升，淹沒較低窪之沿海陸地，衝擊低地國及多數國家沿海精華區。全球氣候變遷，導致不正常暴雨及乾旱現象，衝擊水土資源環境衛生及人類生命等。沙漠化現象擴大，生態體系改變，衝擊農林漁牧之經濟活動及全球生存環境等。



### 2.1.2 溫室效應氣體 (Greenhouse Gas, GHG)

溫室效應氣體是指大氣中促成溫室效應的氣體成分。可分為自然溫室氣體：

水氣 ( $\text{H}_2\text{O}$ )、二氧化碳 ( $\text{CO}_2$ )、臭氧 ( $\text{O}_3$ )、甲烷 ( $\text{CH}_4$ )、氧化亞氮 ( $\text{N}_2\text{O}$ )，及人造溫室氣體：氯氟碳化物 (CFCs)、全氟碳化物 (PFCs)、氫氟碳化物 (HFCs)、含氯氟烴 (HCFCs) 及六氟化硫 ( $\text{SF}_6$ ) 等。例如，二氧化碳是一線性分子，具有兩個振動方式 (vibrational modes)，其一可以形成些許電荷分離 (charge separation) 而造成偶極矩 (dipole moment)，因此二氧化碳可以吸收紅外光輻射，皆如此類的溫室效應氣體便吸收熱量之後將熱能保留於地球表面。近年來最引

人注意的反常全球氣溫快速上升，主要是由於人為作用，使大氣中溫室氣體的濃度急劇上升所導致的。

目前溫室氣體仍持續增加中，至 2000 年全球大約每年排放二氧化碳 23,910 百萬噸二氧化碳當量（以下簡稱百萬噸）排放至大氣中，甲烷排放量約為 5,951 百萬噸，氧化亞氮排放量約為 3,406 百萬噸，PFCs 排放量為 97.5 百萬噸、SF<sub>6</sub> 約為 48.8 百萬噸、HFCs 約為 228 百萬噸。其中對全球升溫的貢獻百分比則以二氧化碳為造成升溫之主要氣體，約占 55%。大氣中二氧化碳濃度的增加，最主要的兩個來源為化石燃料燃燒及森林砍伐，其中化石燃料使用對二氧化碳排放占較高比重。為遏止全球氣候繼續惡化，世界各國已達成削減溫室效應氣體的共識，並採取因應對策。

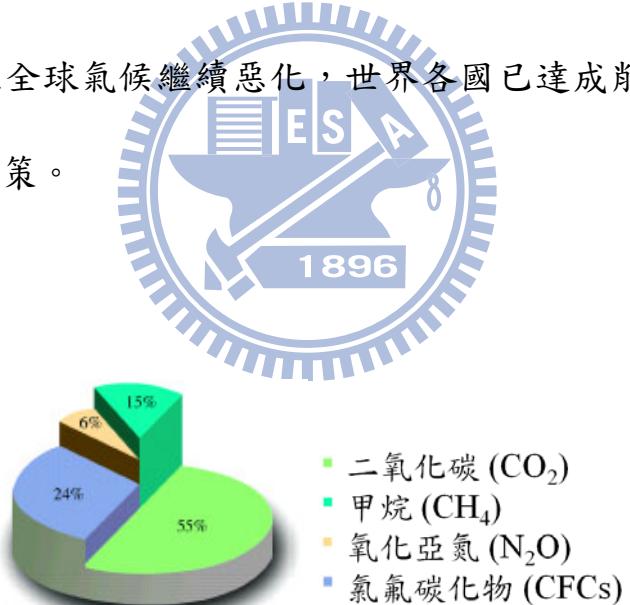


圖 2-2 主要溫室氣體對全球升溫的貢獻百分比

## 2.2 二氧化碳捕獲之簡介

### 2.2.1 二氧化碳的捕獲

二氧化碳幾乎已成為當今溫室氣體的代名詞，因此必須想辦法抓住二氧化碳，不讓它逸散到大氣中，才能夠完全減緩地球暖化現象。

依照燃燒方式可分為三種捕獲路徑：燃燒前捕獲 (pre-combustion capture)、燃燒後捕獲 (post-combustion capture)、富氧燃燒 (oxy-fuel combustion)。<sup>[16]</sup>

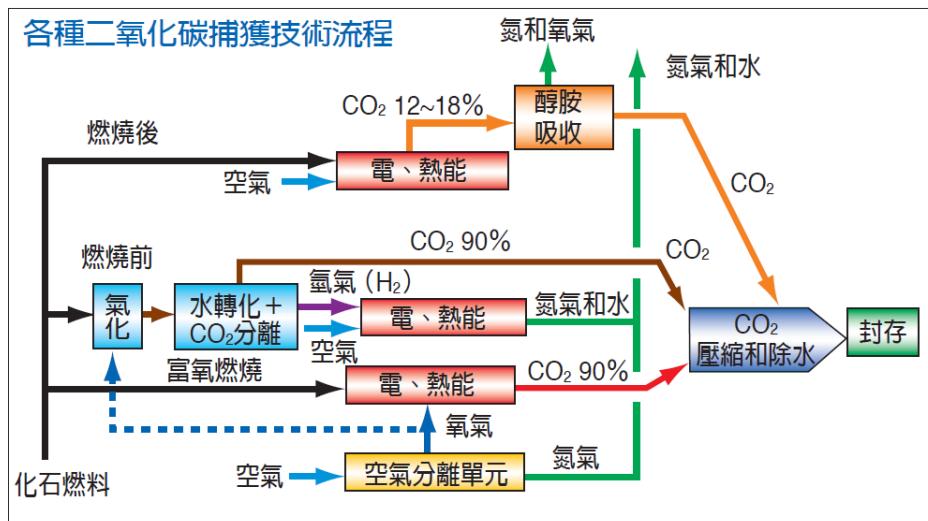


圖 2-3 二氧化碳捕獲技術流程圖<sup>[16]</sup>

每種路徑其條件不盡相同，在選擇捕集技術前，需考慮二氧化碳的物理及化學環境(如二氧化碳濃度、溫度、壓力、其他化學成分等)，二氧化碳的捕獲技術大致可分為：化學/物理吸收、吸附、低溫、薄膜分離等。

各種二氧化碳捕獲技術中最有效率地為化學吸收，主要是利用鹼性的吸收劑與二氧化碳反應形成化合物，如胺、金屬氧化物，由於化學吸收後分子的鍵

結較強，通常必須再利用高溫使二氧化碳釋出，以回收吸收劑再利用。若二氧化碳被吸收劑藉由分子間引力（凡得瓦力或靜電）吸收而無化學反應發生，稱為物理吸收，物理吸收程序最常利用冷的甲醇與甘油做為吸收劑。物理吸收一般用於二氧化碳分壓高於 0.5 MPa 時，其吸收劑的回收再利用僅需減壓，不同於化學吸收劑的加熱。

另外，吸附主要使用表面積大的固體物質，如沸石，活性碳等。低溫是將二氧化碳壓縮冷凝形成液態或固態乾冰，須高濃度的二氧化碳。利用薄膜分離氫氣與二氧化碳，也是大家研究的重點之一，其原理為各種氣體和薄膜之間不同的化學及物理反應，使得某一種氣體能較快通過薄膜，達到分離的目的，薄膜種類主要有多孔陶瓷薄膜、金屬薄膜及高分子薄膜等。



### 2.2.2 二氧化碳吸附材料的簡介

雖然已有廣泛的研究於室溫、常壓下的二氧化碳吸附材料，但只有少數報導高溫下吸附二氧化碳的材料。以下為對於高溫下吸附二氧化碳材料的回顧：

#### (1) 碳基吸附劑 (Carbon-based adsorbents)

碳基吸附劑通常在一般環境溫度與大氣壓之下具有良好的二氧化吸附<sup>[17,18]</sup>。Song 等人與 Yong 等人研究了幾種碳基吸附劑在高溫下二氧化吸附的能力，並發展化學改質之碳基吸附劑<sup>[19,20]</sup>。Burchell 等人利用碳纖維複合分子篩 (Carbon fiber composite molecular sieves, CFCMS) 在高溫下吸附二氧化碳<sup>[21]</sup>。

碳基吸附劑對二氧化碳吸附具有以下幾個特性：

- 碳基吸附劑在低壓與室溫下具有不錯的二氧化碳吸附能力，但其吸附能力隨溫度升高而降低。
- 碳基吸附劑在高溫下的二氧化碳吸附能力可以藉由化學改質來提升，提供孔隙表面的 base sites，base sites 間接提供了親和性，所以比純碳基吸附劑來的好。
- 碳基吸附劑在提升二氧化碳吸附溫度之時，表面積與吸附能力的影響反而顯的不重要，此結果指出二氧化碳高溫的吸附機制並非完全的物理吸附。

## (2) 金屬氧化物吸附劑 (Metal oxides adsorbents)



Auronx 等人提出二氧化碳是一個酸性氣體 (acidic gas)，所以與鹼性基 (basic sites) 有強的吸附效果<sup>[22]</sup>。金屬氧化物具有較低的電荷/半徑比例會呈現較多的鹼性基。二氧化碳分子可以被吸附在具有正或負電荷的金屬氧化物表面，當二氧化碳被吸附在一些特別的金屬氧化物時 (如 CaO、MgO)，其二氧化碳吸附具有可逆的特性，也就是可以進行吸附/脫附迴圈。最近幾年在鋁系統也已被研究，其具有低成本、高吸附、抗水氣、機械性質佳與良好的熱穩定性等特點，亦有利用兩種鋁基礎吸附劑來測量二氧化碳吸附能力<sup>[23]</sup>。

金屬氧化物吸附劑在高溫吸附二氧化碳的研究包含了鹼金屬族氧化物 (alkaline metal oxides，Na<sub>2</sub>O，K<sub>2</sub>O)、鹼土金屬族氧化物 (alkaline earth oxides，CaO，MgO) 以及鋁。這些金屬氧化物吸附劑在高溫下具有良好的二氧化碳吸附

能力，其原因是二氧化碳為一種酸性氣體，而鹼金屬族氧化物與鹼土金屬氧化物是鹼性材料，鋁則為一弱鹼性材料。特別是鋁材料，當鋁材料以鹼金屬族氧化物(如  $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ )或鹼金屬碳酸 (alkaline metal carbonate，如  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )進行化學改質後，可以增強在高溫下二氧化碳的可逆吸附。

### (3) 沸石 (Zeolites)

沸石是一種含水的鋁矽酸鹽類礦物，具有微孔洞結構 (microporous structure)。沸石又被稱為分子篩 (molecular sieves)，其對於分子大小篩選具有選擇能力，這是因為其分子排列具有非常規律的孔隙結構。沸石因為其開放的結構，所以可以容納多種的陽離子，如  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  等，這些帶正電的離子因鬆散的附著於結構上，所以可在溶液中快速地進行交換。

沸石在二氧化碳氣體分離與純化方面扮演相當重要的角色<sup>[24-27]</sup>。Lila 等人研究 ASRT 5A 沸石在二氧化碳分離應用於太空船艙上<sup>[28]</sup>。近期 Rahul Banerjee 等人利用  $\text{Zn}(\text{II})/\text{Co}(\text{II})$  合成出 25 種具有四面體骨架 (tetrahedral framework) 的 zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs) 結晶，其中以 ZIF-68、ZIF-69 與 ZIF-70 (如圖 4-3) 具有高熱穩定性 (可至  $390^\circ\text{C}$ )、高化學穩定性，其骨架結構具有高孔隙度 (表面積可達  $1970 \text{ m}^2/\text{g}$ )，最後在分離  $\text{CO}_2/\text{CO}$  混合氣體方面，呈現非常高的選擇性，使用 1 公升之 ZIF-69 可吸附約 83 公升的二氧化碳(測量環境為  $273\text{K}$ ，大氣壓力之下)<sup>[29]</sup>。

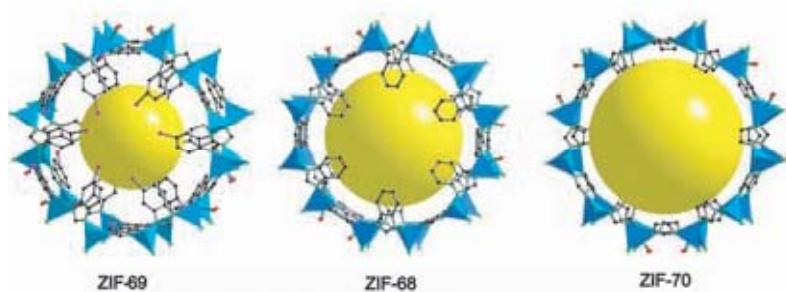


圖 2-4 ZIF 結晶示意圖<sup>[29]</sup>

#### (4) 層狀水滑石 (Layered double hydroxide, LDH)

層狀水滑石或稱為 Hydrotalcite-like compounds (HTlcs)，其結構為 brucite-like  $[M(II)(OH)_2]$  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<sup>-</sup>基所構成，而多餘的正電荷則由層間陰離子所補償。化學式為  $[M(II)_{1-x}M(III)_x(OH)_2]^{x+}[A^{n-}_{x/n} \cdot mH_2O)]^{x-}$ 。Yong 等人研究了 Mg-Al LDH 在二氧化碳吸附的應用<sup>[30]</sup>，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°C~300°C 的溫度進行二氧化碳吸附。

### 2.2.3 二氧化碳吸附材料（吸附劑）所需之特質<sup>[31]</sup>

欲將石化燃料排放的二氧化碳氣體高效率地捕獲、再利用，尋找最適當的吸附材料是一重要的議題，以下為二氧化碳吸附劑常見的所需性質，藉由吸附劑常見的所需性質以設計高溫下二氧化碳吸附材料，未來研究的方向以並以利最佳的應用與研究。

- (1) 對於二氧化碳氣體具有高選擇性與高吸附性。
- (2) 對於欲吸附氣體需具有足夠的吸附/脫附動力學。
- (3) 經由重複的吸附/脫附迴圈後，仍具有穩定的吸附能力。
- (4) 在高壓環境下，需具有足夠的機械強度。

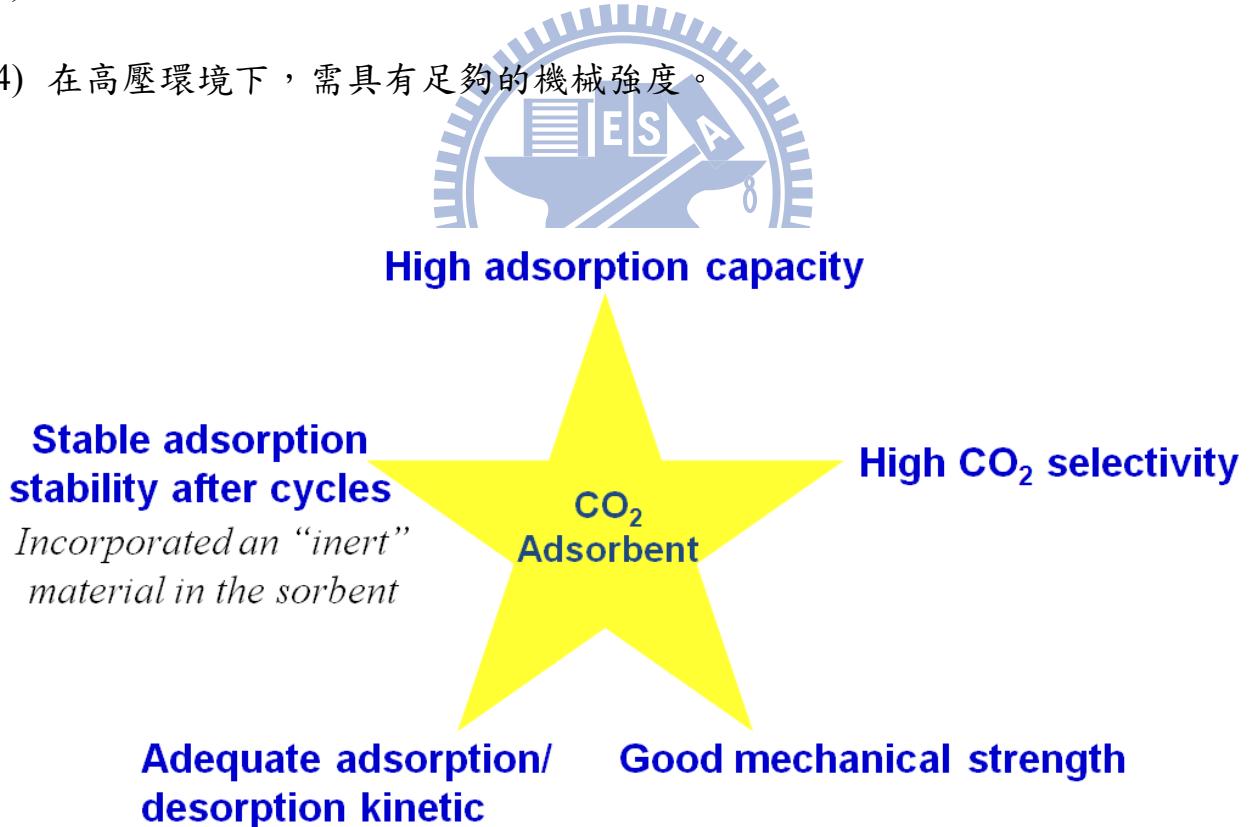


圖 2-5 吸附劑所需的特性

## 2.3 中孔洞材料之簡介

### 2.3.1 孔洞材料的簡介

根據 IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) 將多孔性材料依照孔洞直徑大小分成三類<sup>[32]</sup>，如表 2-1：

表2-1 多孔性材料孔洞大小分類

孔洞材料分類	孔洞直徑 (d)
微孔洞 (microporous)	< 2 nm
中孔洞 (mesoporous)	2~50 nm
巨孔洞 (macroporous)	> 50 nm

中孔洞材料結構大致分為二維排列對稱與三維排列對稱，其中二維排列對稱中常見的有層狀結構 (lamellar structure) 和六角堆積結構 (hexagonal structure)，三維排列對稱中常見的有許多，例如：雙連接立方體結構 (bicontinuous cubic structure)，如圖2-5<sup>[33]</sup>。

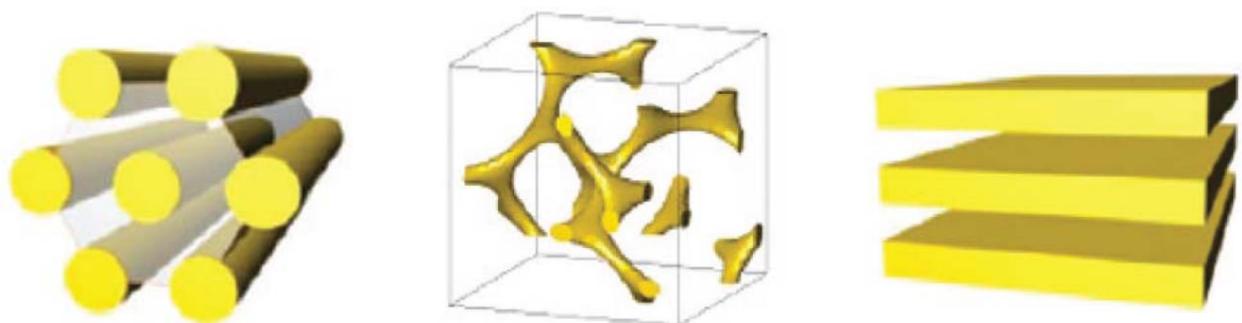


圖 2-6 中孔洞材料的對稱性 (a)六角排列；(b)立方體排列；(c)層狀排列

### 2.3.2 中孔洞材料的形成機制

中孔洞材料的合成機制以在溶液中自我組合 (self-assembly) 成液晶相的界面活性劑 (surfactant) 或兩性的共聚高分子做為模板。此模板分子在溶液中的濃度達到臨界微胞濃度 (critical micelle concentration, CMC) 時，會自我組合成球狀或圓柱狀的微胞 (micelle)，隨著溶液濃度的增加會進一步組合成六角、立方或層狀等液晶相。

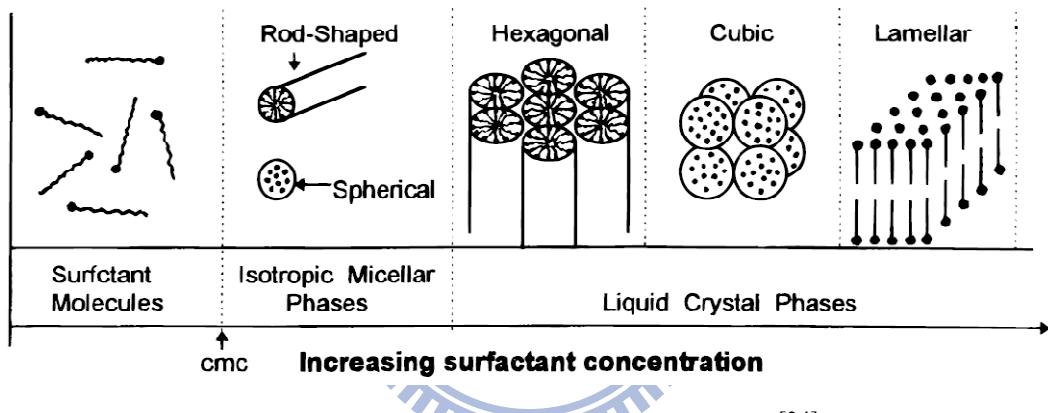


圖 2-7 界面活性劑-水溶液的相圖<sup>[34]</sup>

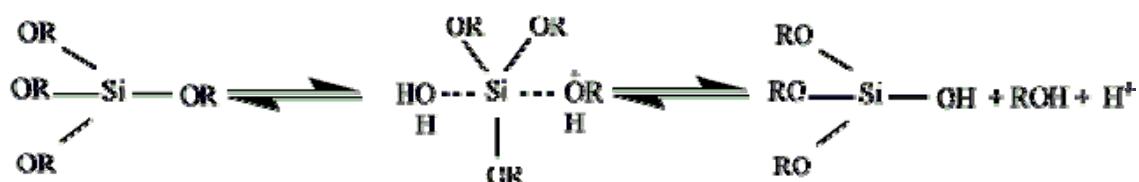
### 2.3.3 中孔洞氧化矽 (Mesoporous silica)

#### 2.3.3.1 中孔洞氧化矽的合成

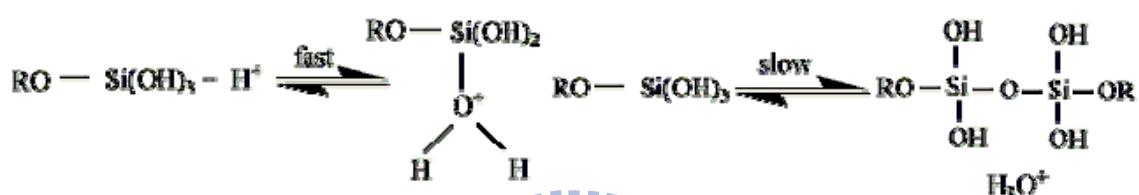
矽源的種類大致上分為水玻璃溶液 (sodium silicate solution) 與矽烷 (TMOS, TEOS)，它們溶液的 pH 值、組成比例、水解後的中間產物的物種等對中孔洞氧化矽材料的合成扮演著重要的角色。在水溶液中先進行水解和聚合反應進而形成三度空間結構；酸性溶液與鹼性溶液水解聚合反應的速率與機制是有差異的，發生水解聚合反應需要催化劑幫助反應進行，在酸性溶液中，催化

劑為  $H^+$ ，在鹼性溶液中，催化劑為  $OH^-$ ，水解機制見圖 2-7<sup>[35]</sup>。

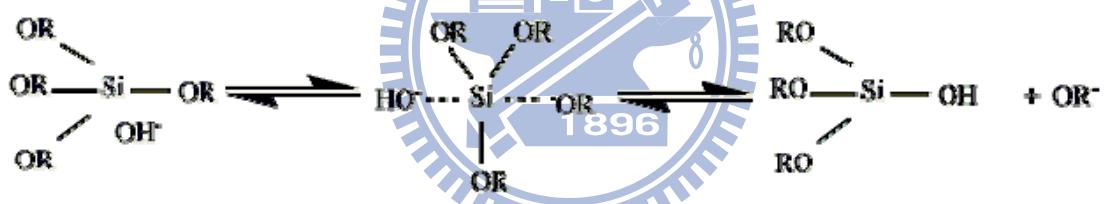
#### Acid - Catalyzed Hydrolysis



#### Acid - Catalyzed Condensation



#### Base - Catalyzed Hydrolysis



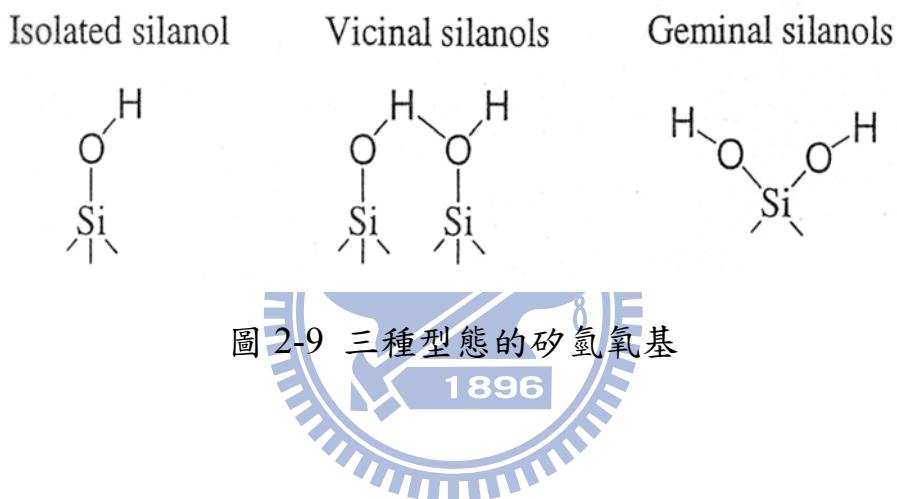
#### Base - Catalyzed Condensation



圖 2-8 砂烷水解與聚合的機制<sup>[35]</sup>

### 2.3.3.2 中孔洞氧化矽材料的表面性質與改質

由四面體結構連接而成的中孔洞氧化矽 ( $\text{SiO}_4$ ) 材料，其孔道內表面有矽氧基 ( $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ ) 與矽氫氧基 (Silanol;  $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ ) 存在。矽氫氧基分為：(1) 獨立型態 (isolated silanol)，(2) 兩相鄰的獨立矽氫氧基以氫鍵形式連結 (hydrogen-bonded or vicinal silanol)，(3) 成對型態 (germinal silanol)。



中孔洞氧化矽材料表面可經改質，使其表面修飾為具有碳氫鍵、苯環等疏水性<sup>[36,37]</sup>，或具有羧酸根<sup>[38,39]</sup>、礦酸根<sup>[40,41]</sup>等負電性。

改質的方式大致可分為以下三種：

#### (1) 接合法 (grafting) :

為合成後的改質法 (post-synthesis modification)。以移除模板後中孔洞氧化矽表面之 Si-OH 作為接著點 (anchoring point)，經 silylation 反應 ( $\equiv\text{Si}-\text{OH} + \text{X-Si-R}_3 \rightarrow \text{Si-OSiR}_3$ ; X=Cl, OR') 來進行有機物的官能基化 (functionalization)。

#### (2) 塗佈法 (coating) :

在進行 silylation 反應前先在中孔洞氧化矽表面進行水合 (hydration) 反應增加孔洞表面的 Si-OH 基。利用此種方法可得到較高的官能團表面覆蓋率 (surface coverage)。

### (3) 共聚合法 (co-condensation reactions) :

在進行溶膠-凝膠反應時，加入矽烷類化合物改質劑一同進行水解、聚合形成有機-無機雜合 (organic-inorganic hybrid) 的中孔洞矽氧材料。改質劑的官能基會均勻分佈在孔壁及骨架內。

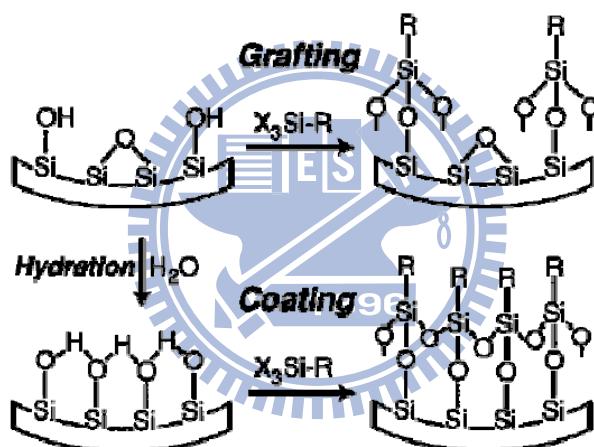


圖 2-10 接合 (grafting) 及塗佈 (coating) 兩種改質示意圖<sup>[42]</sup>

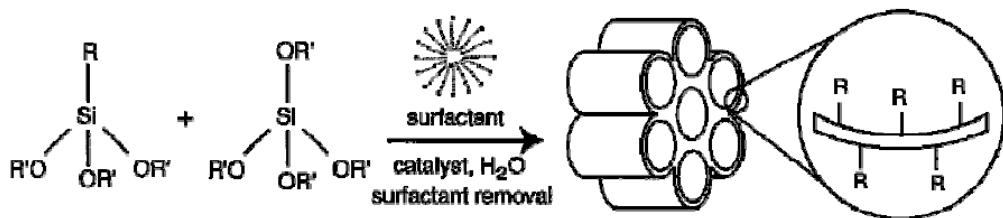


圖 2-11 共聚合 (co-condensation) 改質示意圖<sup>[42]</sup>

#### 2.3.4 中孔洞氧化鋁 (Mesoporous Aluminium Oxides)

氧化鋁具有高熔點、高耐磨性、電絕緣性佳、抗腐蝕性、高機械強度及高溫化學穩定性佳等性質，被廣泛應用於許多領域，如吸附劑、催化載體等。氧化鋁具有多種結晶型態， $\alpha$ 、 $\theta$ 、 $\kappa$ 、 $\delta$ 、 $\gamma$ 、 $\eta$ 、 $\rho$ 、 $\beta$ ，在諸多氧化鋁結構中，只有  $\alpha$  相之氧化鋁具有高溫熱穩定性，其於晶型皆為氧化鋁水合物在熱處理過程中轉變為  $\alpha$  相氧化鋁時之中間過度相。

$\gamma$ -氧化鋁屬於面心立方堆積，鋁原子不規則的排列在由氧原子所構成的四

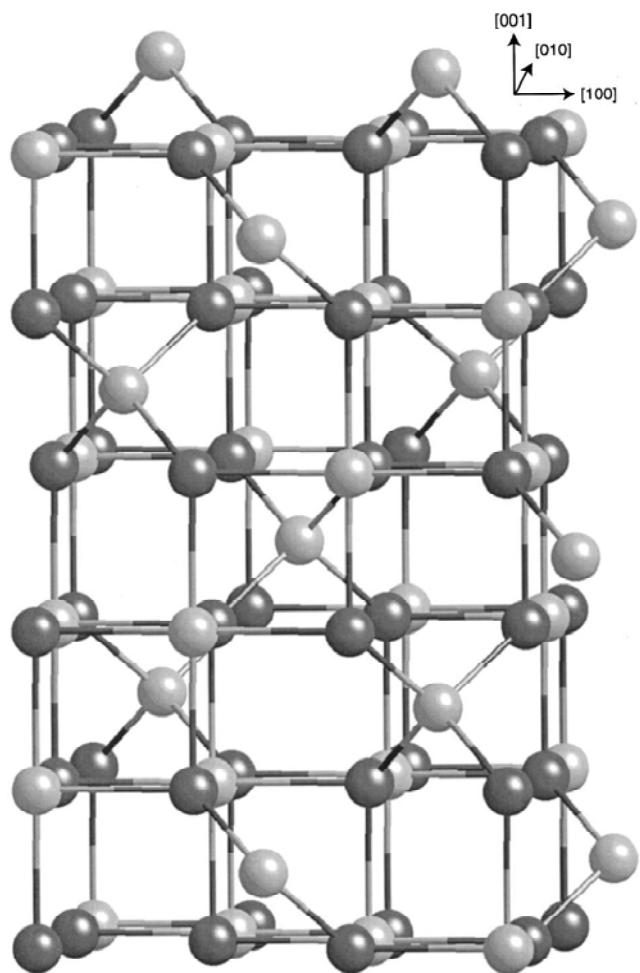


圖 2-12  $\gamma$ -氧化鋁之結構圖<sup>[43]</sup>

面體和八面體孔穴中，結構如圖 2-11<sup>[43]</sup>所示， $\gamma$ -氧化鋁之結構與鎂尖晶石

(Magnesium Spinel, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 之結構相當近似。其中，中孔洞  $\gamma$ -氧化鋁 ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 具有高表面積 (100~300 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>)、孔洞體積 (0.3~1.0 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>)，因此引起了許多研究的關注。

近幾年來中孔洞  $\gamma$ -氧化鋁之合成與應用已有相當多的學者研究，Fang 等人利用塊材 (bulk material) 在高溫水熱合成<sup>[44]</sup>，Boissiere 等人利用共聚高分子形成氣凝膠 (aerosol) 製備<sup>[45]</sup>，Ren 等人利用微波反應方式製得<sup>[46]</sup>。另外，有學者提出利用中孔洞碳材<sup>[47]</sup>、中孔洞氧化矽等硬模板，或以離子液晶分子、界面活性劑<sup>[48]</sup>等軟模板合成中孔洞  $\gamma$ -氧化鋁。

Zhang 利用 [Al<sub>13</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>24</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>12</sub>]Cl<sub>7</sub> 當作前驅物，以三區塊共具高分子當作界面活性劑，在室溫下先行程溶膠 (sol)，再水熱形成單水鋁礦 (boehmite)，晶鍛燒後得到孔壁是  $\gamma$ -氧化鋁的中孔洞結構<sup>[49]</sup>。Kuiry 則利用 aluminium isopropoxide 合成出奈米纖維 (nanofibers) 及奈米棒 (nanorods) 之中孔洞  $\gamma$ -氧化鋁<sup>[50]</sup>。

### 2.3.5 複合中孔洞金屬氧化物之合成

常見複合中孔洞金屬氧化物的合成方法有：

(1) 含浸法 (Impregnation method)<sup>[51-53]</sup>：

將欲載覆之金屬鹽溶於水中，再將經鍛燒之中孔洞載體加入，接著抽乾溶劑。使用此方法可以使金屬鹽類充滿在載體的孔道中及表面上，以確保金屬鹽

類皆附著於載體上，再經由鍛燒即可將金屬氧化物顆粒分佈在載體上。

(2)離子交換法 (Ion-exchange method)<sup>[54,55]</sup>：

離子交換法主要是將原本中孔洞載體表面的質子或陽離子，用欲載覆金屬之陽離子型鹽類來進行交換，使得陽離子型金屬鹽取代原來位於載體上的陽離子，之後再經過水洗、乾燥、鍛燒等過程，即可得到金屬氧化物奈米粒子覆載於其上。

(3)共沉澱法 (Co-precipitation method)<sup>[56,57]</sup>：

選擇化學性質較為相似之金屬鹽類為載體前驅物。通常將兩種前驅物一起加入某個適當的鹽類溶液中，金屬與載體會以氫氧化物 (hydroxides) 或含水氧化物 (hydrated oxides) 形式一起沉澱出來，將過水洗乾燥後即可得金屬氧化物嵌入氧化矽的骨架當中之產物。

(4)沉積-沉澱法(deposition-precipitation)：

此沉積-沉澱法是對上述之共沉澱法進行改良，此方法是先將擔體做好，再將金屬鹽類加入適當物質，使金屬顆粒不溶於水而產生沉澱。先將擔體合成好就可以確保金屬奈米粒子會分布於擔體上，比起共沉澱法能進行催化的位置相對提高，是相對於共沉澱法的另一製備方法。

(5)化學氣相沉積法(chemical vapor deposition；CVD)：

利用易揮發之金屬錯合物當為前驅物，再利用惰性氣體將金屬前驅物帶往高表面的擔體上，使金屬錯合物與擔體表面發生化學反應，而使金屬錯合物接

在擔體表面上。

## 2.4 氣體物理吸附的簡介

在固定溫度下，固體吸附劑在相對壓力範圍內，相對壓力 $P/P_0$ 和氣體分子重量之關係圖，稱為等溫吸附曲線。依據IUPAC將等溫吸附曲線區分為下列六種型式，如圖2-13(a)所示。

Type I等溫曲線，又稱作Langmuir型等溫曲線，此種吸附曲線為典型的微孔洞材料 (microporous materials)，如沸石、活性碳等。在低相對壓力下，其吸附量迅速增加，在高相對壓力下，微孔完全被填滿，幾乎達到飽和吸附量，此時曲線成一平坦直線。另外，化學吸附等溫線也屬於此類。

Type II等溫曲線，又稱作S型等溫曲線<sup>96</sup>，通常發生在非孔洞 (nonporous) 或大孔洞 (macroporous) 結構的物質。B點為吸附等溫線的反曲點，表示單層吸附已完成，隨相對壓力增加下，第二、三層以後之吸附將持續下去，此模式最著名者為 BET方程式。

Type III等溫曲線，此類型的吸附等溫曲線呈現凹型，沒有B點出現，這類型的等溫曲線很少見。其發生在當氣體分子和固體間之吸附力遠小於氣體分子間作用力時，即吸附熱小於吸附質氣體之凝結熱，故在吸附進行中，吸附質氣體與被吸附氣體間之作用力大於與吸附劑表面之作用力，導致隨相對壓力增加，吸附量不斷增大。

Type IV等溫曲線，大多發生於多孔性的吸附固體上，典型的中孔洞材料即是此類吸附曲線。當相對壓力變大時，氣體分子於孔洞中開始凝結而發生毛細現象 (capillary condensation)，造成吸附量劇增，此類曲線常具有遲滯現象 (hysteresis)，迴圈的形狀也會隨著孔洞的形狀和參與的成分不同而有所改變。

Type V等溫曲線，吸附曲線與 Type III 相似，是由於氣態吸附質 (adsorptive) 之間的吸引力大於氣態吸附質和吸附劑之間的引力。但在高相對壓力時，會有孔隙凝結的現象產生。

Type VI等溫曲線，又稱做階梯狀等溫線 (stepped isotherm)，通常發生在表面完全均質且無孔洞結構的物質，在其表面上會發生“層吸附”(layer-by-layer adsorption)。



根據IUPAC定義，遲滯現象可分為四種型態，如圖2.13(b)所示。在物理吸附等溫曲線的多分子層範圍所發生的遲滯現象，通常為mesopore結構的毛細管凝結所造成的，這些遲滯圈會顯示不同的形狀。H1型態常發生於多孔洞物質中，通常是因為粒徑大小相似的球形粒子緊密形成的凝團，由凝團內球型粒子間縫隙所形成的孔洞，或是具有均一孔徑大小且形狀相似的孔道整齊排列時所造成的遲滯現象。H2型態則由具有細頸且寬體 (Ink bottle)之孔洞造成。H3型態吸附曲於高相對壓力區時為一向上攀升之曲線，沒有產生平緩的水平直線，通常於盤狀 (Plate-like) 粒子間形成狹縫 (Slit-shaped) 的孔洞所造成。H4型態和H3類似，

通常是由盤狀粒子或板狀粒子相互連結之狹縫型孔洞所造成。

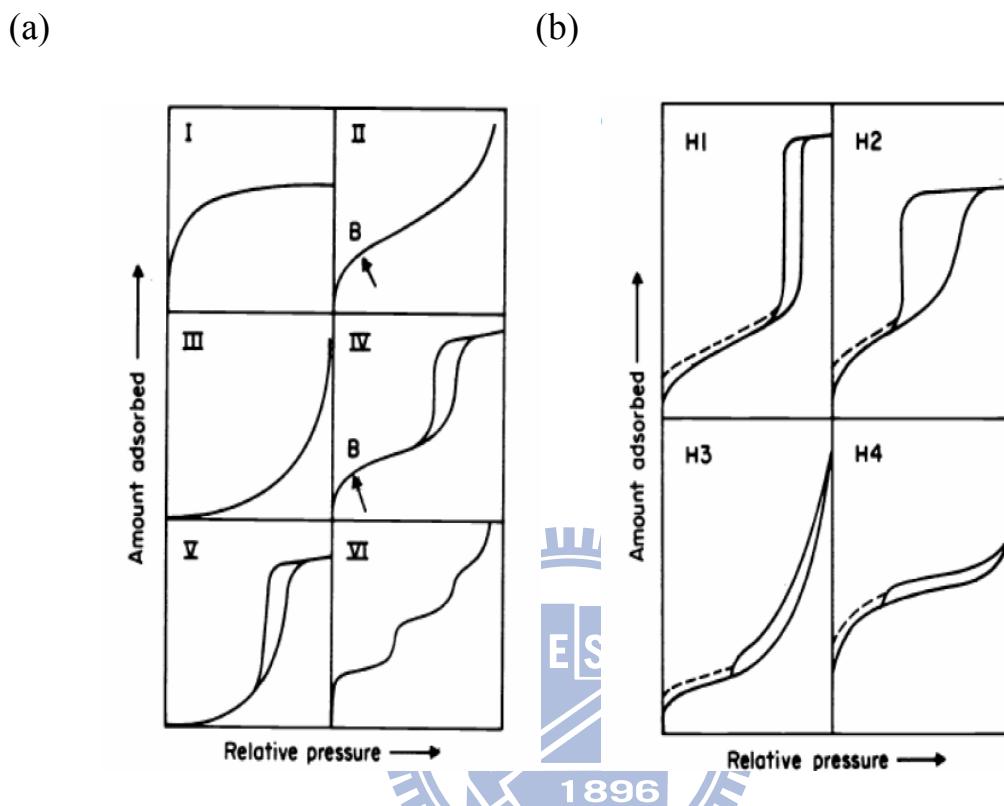


圖 2-13 (a)氮氣等溫吸/脫附曲線類型；(b)遲滯型態

## 第三章 實驗方法

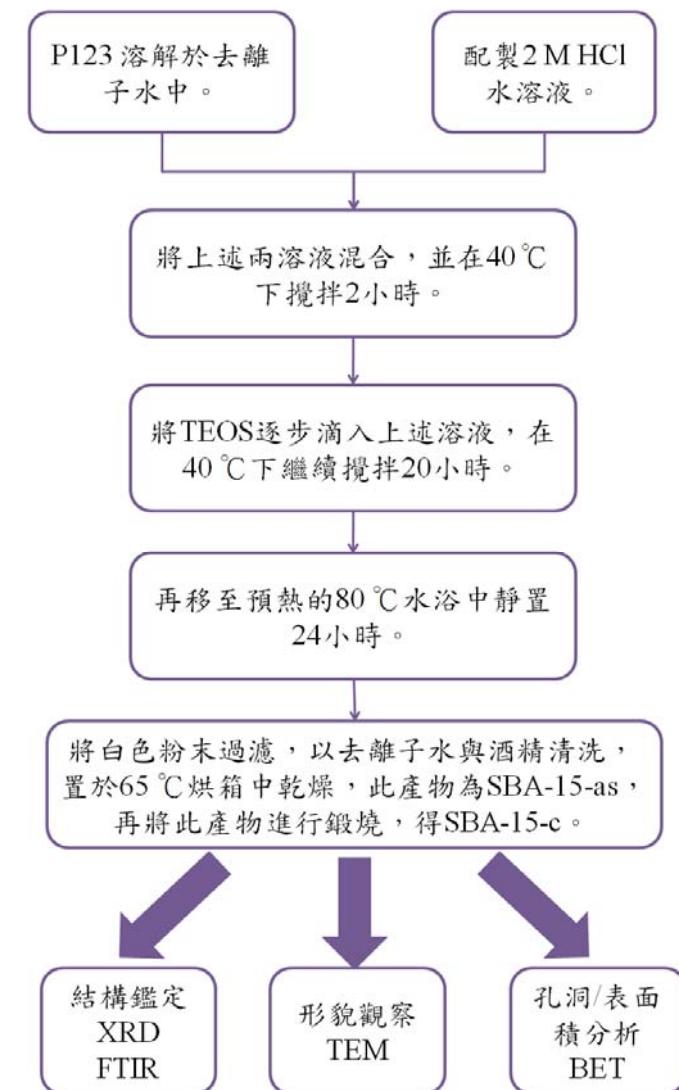
### 3.1 實驗藥品

1. Poly(ethyleneoxide)-block-poly(propylene oxide)-block-poly(ethylene oxide)  
( $M_{av} = 5800$ , EO<sub>20</sub>PO<sub>70</sub>EO<sub>20</sub>, P123, Aldrich)
2. Hydrochloric acid (37 wt%, Sigma-Aldrich)
3. Tetraethyloxysilicate (TEOS, 99 wt% ,Merck)
4. 3-Cyanopropyltrimethoxysilane (CTES, 97 wt%, Aldrich)
5. Sulfuric acid (95-97 wt%, Fluka)
6. Calcium chloride dihydrate (99 wt%, Riedel-de Haën)
7. Ethanol (95 wt%, 景明)
8. Ethanol absolute (Sigma-Aldrich)
9. Aluminium isopropoxide (AIP, 98+ wt%, Aldrich)
10. Nitric acid (70 wt%, J.T Baker)
11. Urea (99.5 wt%, Merk)

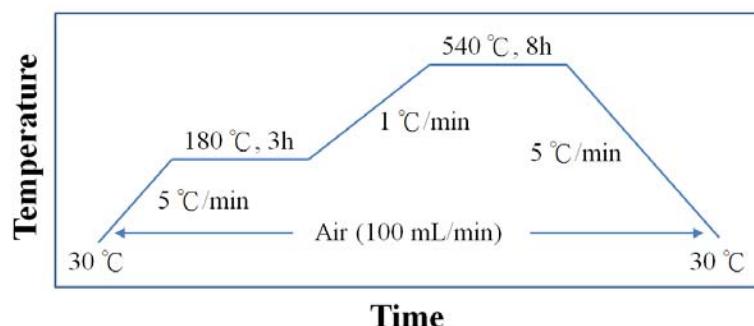


## 3.2 實驗步驟與方法

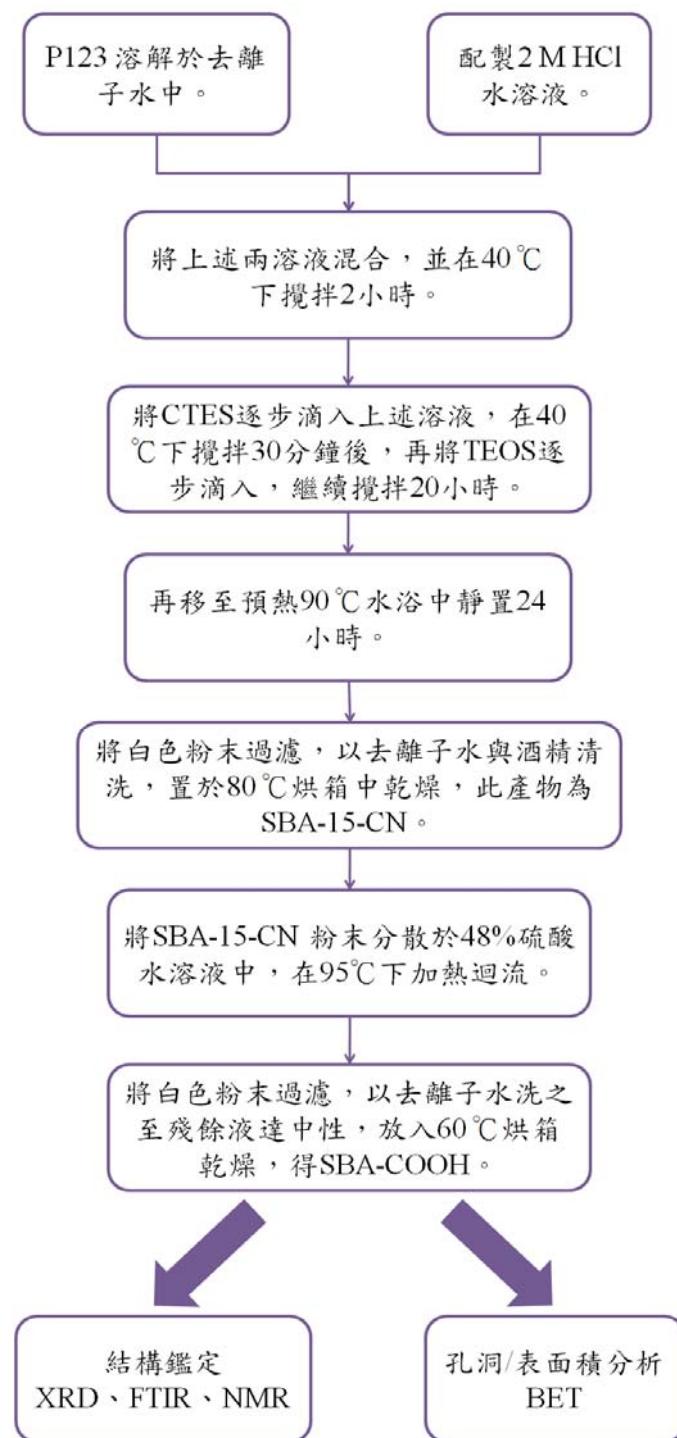
### 3.2.1 中孔洞氧化矽的合成 (SBA-15)



中孔洞氧化矽 (SBA-15) 鍛燒過程之升溫條件：

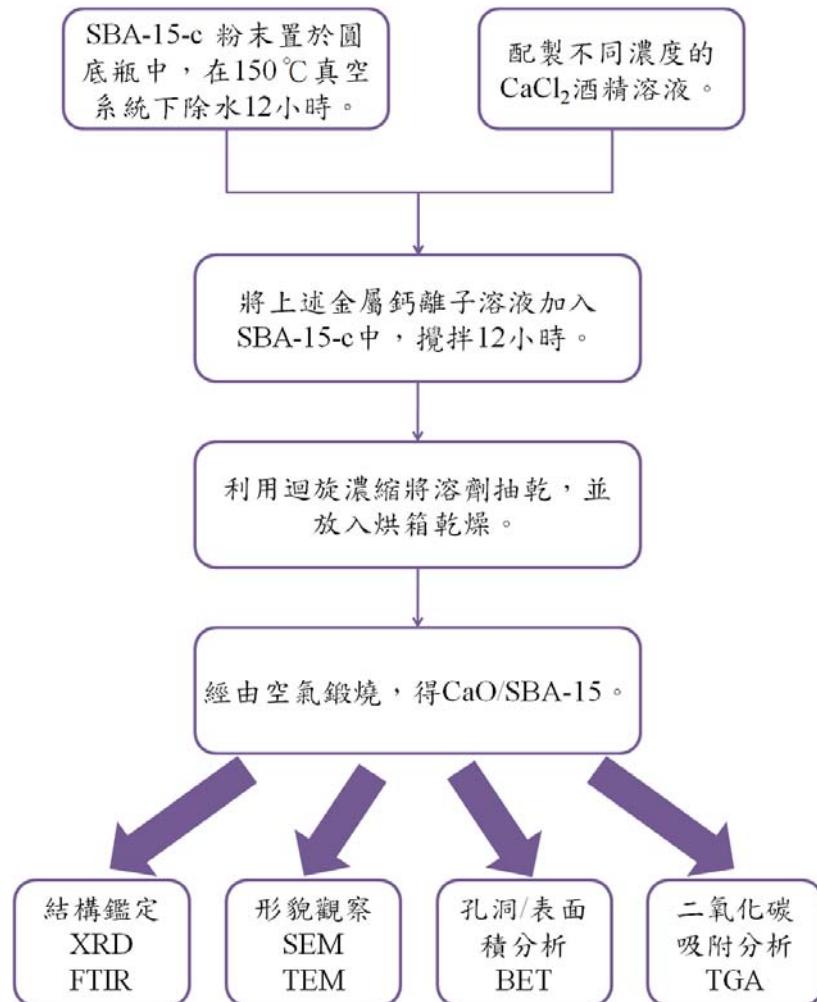


### 3.2.2 中孔洞氧化矽表面改質的合成 (SBA-15-CN & SBA-15-COOH)



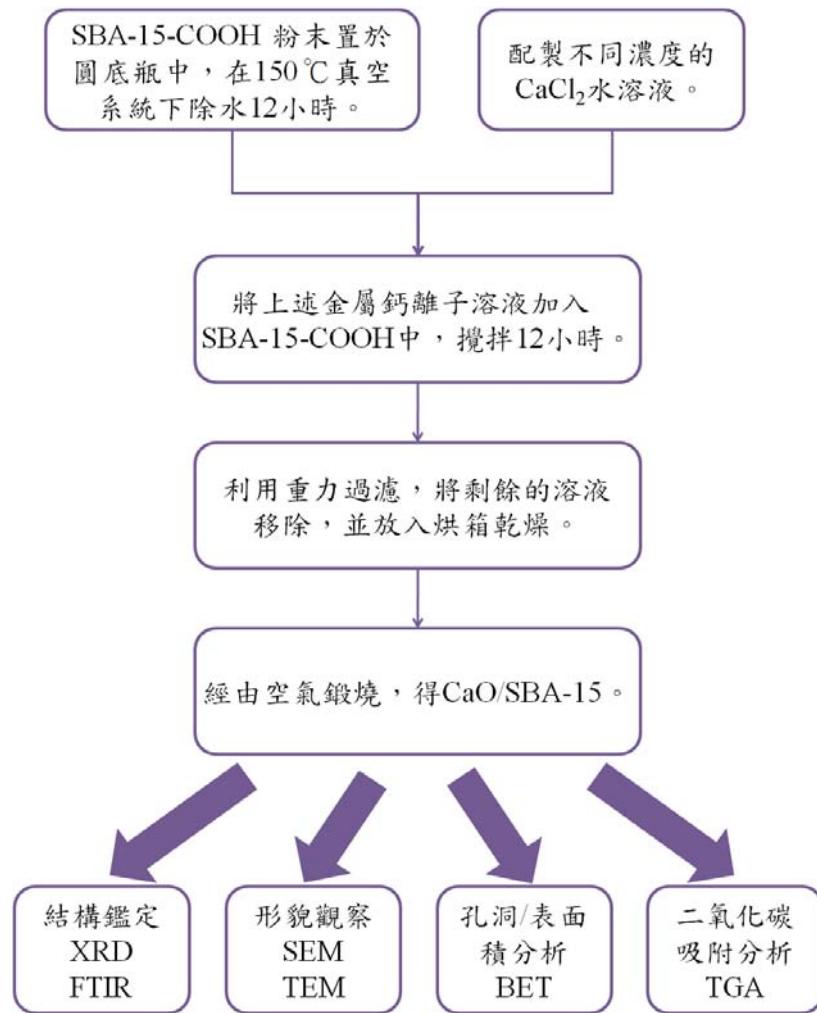
### 3.2.3 含氧化鈣的中孔洞氧化矽複合材料的合成 (CaO/SBA-15)

#### (1) 含浸法 (Impregnation method)



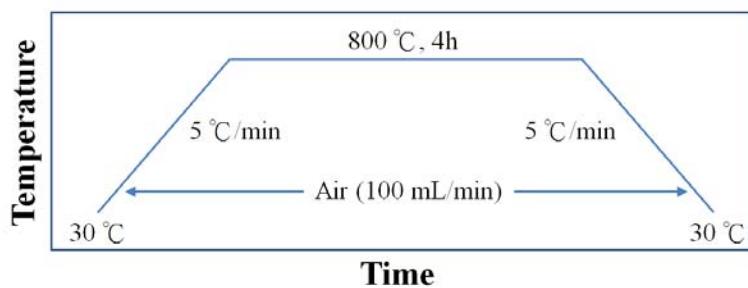
此方法可以使金屬鈣鹽類充滿在載體的孔道中及表面上，以確保金屬鈣鹽類皆附著於其上，再經由鍛燒即可將金屬氧化鈣顆粒分佈在中孔洞氧化矽(SBA-15-c) 輽體上。

## (2) 離子交換法 (Ion-exchange method)

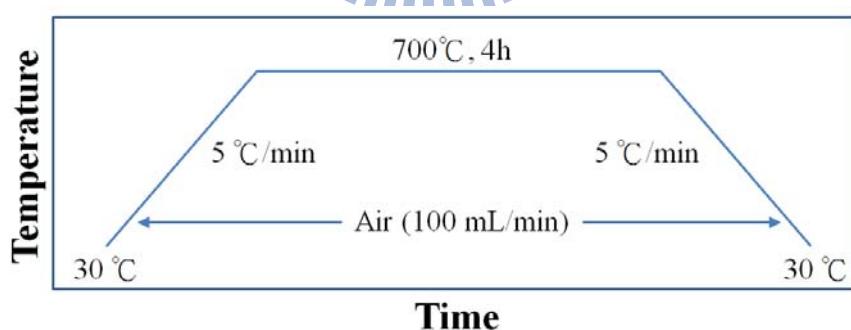
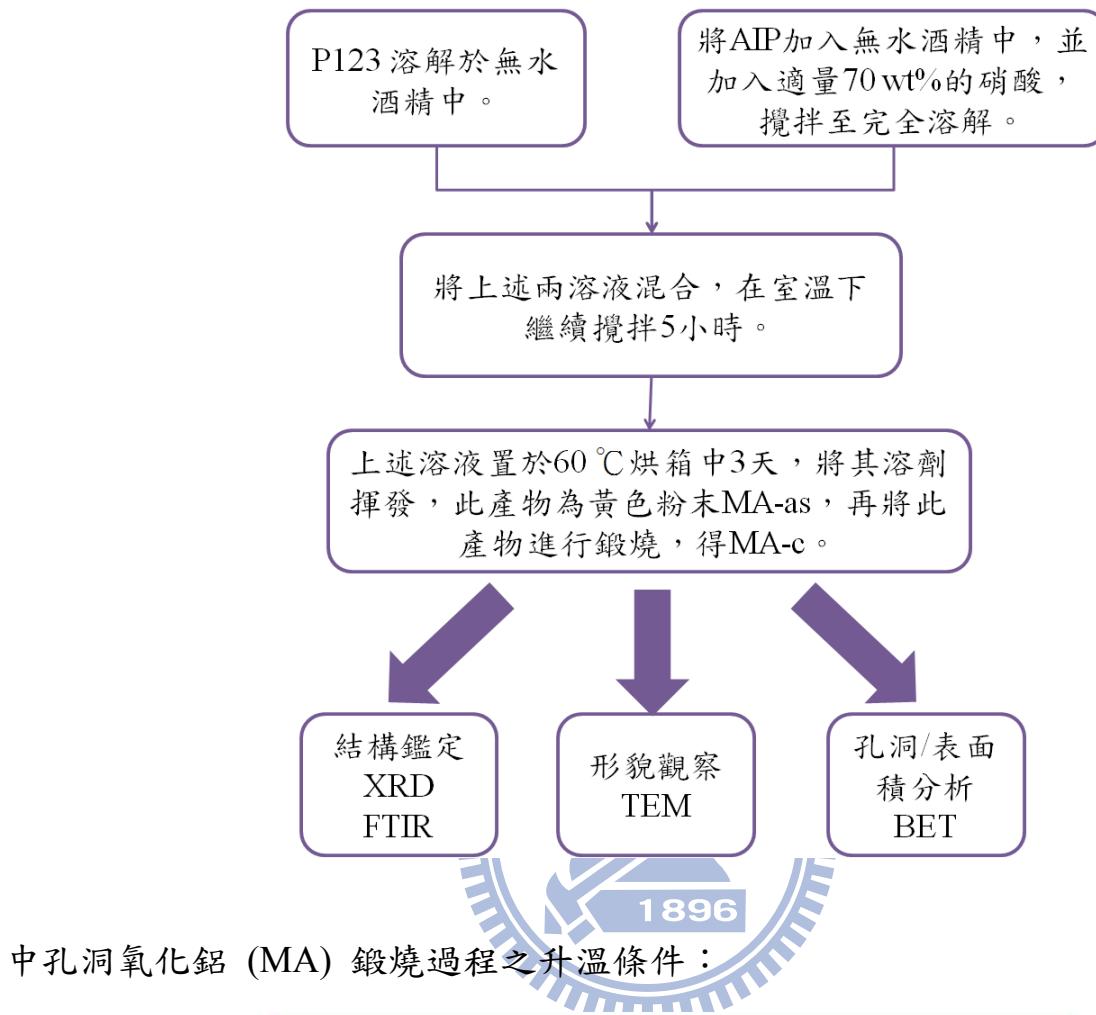


此方法主要是將原本中孔洞氧化矽孔壁內羧酸根的質子，用金屬之鈣陽離子型鹽類來進行交換，使得陽離子型金屬鈣鹽取代原來位於其上的陽離子，使金屬鈣鹽類充滿在載體的孔壁及骨架內。

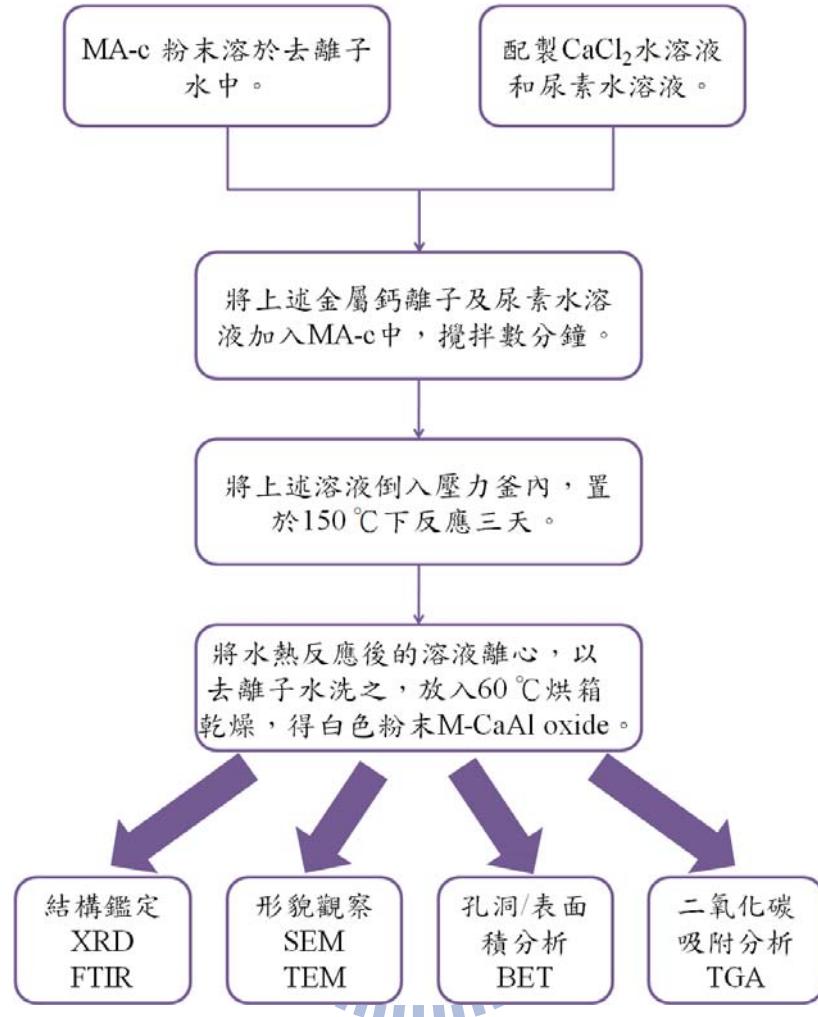
含氧化鈣的中孔洞氧化矽複合材料 (CaO/SBA-15) 鎔燒過程之升溫條件：



### 3.2.4 中孔洞氧化鋁的合成 (MA)



### 3.2.5 中孔洞鈣-鋁氧化物複合材料的合成 (M-CaAl oxide)



中孔洞鈣-鋁氧化物 (M-CaAl) 鍛燒過程之升溫條件：

$$30\text{ }^\circ\text{C} \xrightarrow{10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}} 600\text{ }^\circ\text{C}, 1\text{h} \xrightarrow{10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}} 30\text{ }^\circ\text{C}$$

### 3.3 實驗分析儀器

#### 3.3.1 X 光繞射分析儀 (XRD)

X光繞射分析最常使用在晶體結構鑑定上的分析，其原理為樣品在受到單色X光的照射後，當樣品中某些晶體之結晶面和入射光相夾 $\theta$ 角 (Bragg's angle)，而此角度符合布拉格繞射條件 ( $2d \sin \theta = n\lambda$ ) 時，入射光會被此結晶面所繞射，藉此可以偵測出物質表面的特殊晶格面，進而判定物質種類、晶型結構、晶格間距 (d-spacing)，並推算出晶格常數(Cell parameter)  $a_0$ ，另外可以利用 Scherrer 方程式 ( $d = K\lambda/\beta \cos \theta$ )，代入主峰的半高寬，求得樣品的平均粒徑大小。

本實驗使用儀器為 M18XHF，採用  $\theta$ - $2\theta$  scan，以銅鈀為 X 光源 ( $\text{Cu}$ ,  $\lambda_{\text{K}\alpha 1} = 1.5405 \text{ \AA}$ )，操作電壓 50 kV，操作電流 200 mA，掃描速率  $10^\circ / \text{min}$ ，掃描大角度區域 ( $7^\circ \sim 70^\circ$ )，並利用 JCPDS 鑑定晶體相。另外使用儀器為 Bede D1，亦採用  $\theta$ - $2\theta$  scan，以銅鈀為 X 光源，操作電壓 40 kV，操作電流 40 mA，掃描小角度區域 ( $0.5^\circ \sim 5^\circ$ )，鑑定其孔洞結構。

#### 3.3.2 比表面積分析儀 (BET)

利用氮氣等溫吸/脫附測量，可以得到樣品的表面積 (surface area)、孔洞大小 (pore size) 與孔洞體積 (pore volume)。本實驗氮氣吸脫附曲線圖 (Nitrogen adsorption-desorption isotherms) 是在溫度 77 K，由 Brunauer-Emmett-Teller NOVA 1000e 量測而得，主要測量樣品在 77 K 下的氮氣等溫吸/脫附曲線

(adsorption/desorption isotherm)。樣品先加熱、抽真空除氣 (degas)，去除吸附的水氣與多餘吸附氣體後，再置於儀器的分析槽中進行吸/脫附的實驗。

(a) BET (Brunauer-Emmett-Teller) 表面積

此理論為Langmuir吸附理論的延伸，適用於固體表面的多層吸附。假設第一層蒸發速率與凝結速率相等，且該層內吸附熱與表面覆蓋率無關。次一層吸附時，則假設吸附速率與前一層之未吸附分率成正比，而脫附速率則與該層之以吸附量成正比。同時假設(第一層除外)每一層的吸附熱都相同，且等於該吸附氣體的凝結熱。在適當的相對壓力 ( $P/P_0$ ) 的範圍中，可以根據BET等溫吸附方程式  $(P/V(P_0 - P) = 1/V_m C + (C - 1)P/V_m CP_0)$  作圖，便可求出樣品的表面積。

(b) 孔洞大小分佈圖

孔徑分佈量測通常是利用氣體的吸附或脫附與相對壓力間的關係來進行，其基本原理是孔隙內液體氣化或氣體凝結的平衡蒸氣壓與彎液面之曲率有關。樣品的孔洞大小可利用在特定相對壓力 ( $P/P_0$ ) 時，氣態的被吸附物以毛細凝結現象被吸入樣品的圓柱型孔洞之中，其相對壓力值帶入 Kelvin 方程式  $(R_k = -2\gamma V_L / RT \ln(P/P_0))$  所計算出來的。再以 BJH (Barrett-Joyner-Halenda) 的方法及 Haley 方程式計算出氮氣之吸附量，並分析各樣品的氮氣吸附/脫附曲線，求出其孔洞大小的分佈圖。

### 3.3.3 固態核磁共振光譜儀 (Solid-state NMR)

利用<sup>29</sup>Si-CP/MAS 和<sup>13</sup>C-CP/MAS 核磁共振光譜可以進一步確定中孔洞氧化矽的表面是否改質。本實驗使用 Bruker DSX400WB NMR 固態核磁共振光譜儀，用 MAS 探頭 (Probe)，在 6500 MHz 的共振頻率及室溫的條件下進行實驗。

### 3.3.4 傳立葉轉換紅外線光譜儀 (FTIR)

紅外光吸收光譜是種常見用來鑑定各種有機或無機分子結構的方法，主要原理是不同型態的分子鍵結中，會造成不同振動和轉動頻率，而產生特定頻率的紅外光吸收，可判斷樣品中具有的特殊官能基。

本實驗儀器為 PerkinElmer spectrum 100，將樣品與適量 KBr 均勻研磨後，壓成均勻半透光的鹽片，掃描範圍  $450\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ ，掃描次數 8 次，解析度  $4\text{ cm}^{-1}$ 。

### 3.3.5 場發射掃描式電子顯微鏡 (FESEM)

掃描式電子顯微鏡其原理為利用冷陰極場發射電子，藉由發射電子大通道材料的表面，接收所產生的二次電子，並將其轉換成樣品表面的形貌影像，並且藉由EDS可以做成分分析。

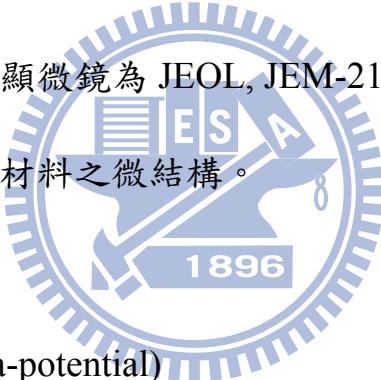
本實驗所用儀器為JEOL-6700，操作電壓為15kV，將粉末以碳膠均勻黏貼於適當大小的矽晶圓wafer (silicon substrate) 上，再以高壓氣槍將多餘粉末吹離碳膠 (避免多餘粉末因真空而吸入SEM腔體中)，最後鍍上白金後，觀察所合成的

中孔洞材料表面形貌與顆粒之大小。

### 3.3.6 穿透式電子顯微鏡 (TEM)

穿透式電子顯微鏡是利用高能電子束穿透厚度低於 100.0 nm 以下之薄樣品，和薄樣品內的各種組織產生不同程度之散射。散射後的電子以不同的行徑通過後續的透鏡組合和透鏡光圈，形成明暗對比之影像，或作成繞射圖案(diffraction pattern)，進而解析薄樣品微結構組織與晶體結構，更可搭配 X 光能譜分析儀(EDX)做元素成份上的分析。

本實驗所用穿透式電子顯微鏡為 JEOL, JEM-2100F，將樣品包埋於樹脂後切片，鑑定中孔洞與奈米晶體材料之微結構。



### 3.3.7 界面電位分析儀 (Zeta-potential)

界面電位分析儀用於測量樣品表面電荷特性，本實驗使用 Zetasizer NANO-ZS，將樣品分散於去離子水中，超音波震盪數分鐘後，測量中孔洞氧化矽表面改質後電性的改變。

### 3.3.8 感應耦合電漿-原子放射光譜儀 (ICP-AES)

感應耦合電漿原子放射光譜儀是對溶液中元素分析的一種儀器，特別是用以測定溶液中的微量金屬元素。本實驗使用 Jarrell-Ash ICAP 9000 儀器分析矽與

鈣之元素組成比例，再推算中孔洞氧化矽含氧化鈣的重量百分比。

### 3.3.9 热重分析儀 (TGA)

热重分析儀是用來觀察樣品在不同溫度條件下的重量損失變化情況，所得數據可用來判斷材料的裂解溫度、裂解速率或其他轉換之變化。本實驗儀器為TA Instrument Q500，主要利用其分析吸附二氧化碳後重量百分比變化與時間的關係，並推算出二氧化碳吸附能力、二氧化碳吸-脫附迴圈能力。



## 第四章 含氧化鈣之中孔洞氧化矽與二氧化碳吸附

本實驗利用鈣之氧化物為基礎的複合材料吸附二氧化碳，欲使氧化鈣之表面積大增，以金屬鹽製成奈米金屬氧化物時，在製程上存在一個最大的困難，即當金屬氧化物結晶化時，顆粒易聚集成長塊的結晶。本研究提出兩種合成方法，利用中孔洞氧化矽含浸金屬鈣鹽類，中孔洞氧化矽可成功限制氧化鈣生成的尺度在奈米尺度內。第一部分利用直接含浸法，第二部分則利用離子交換法將氧化鈣填入中孔洞氧化矽中，形成奈米級的氧化鈣，以 XRD 進行結構鑑定與結晶型態分析，BET 測其表面積變化，並以 TEM 觀察微結構，再利用 TGA 分析二氧化碳之吸附量。本實驗研究發現以不同濃度之氯化鈣溶液進行含浸，隨著濃度增加，鈣的含量也會跟著增加，這表示含浸之氯化鈣溶液越濃，其擴散速度越快，使中孔洞氧化矽孔洞內氧化鈣含量也就越多，但沉積在氧化矽外面的氧化鈣含量亦會越多，而利用離子交換法，氧化鈣則較不易沉積在氧化矽外面，相對的二氧化碳吸附量較低，且大部分吸附行為屬擴散現象。

### 4.1 中孔洞氧化矽之合成與分析

以小角度 X 光繞射 ( $\lambda=1.54056 \text{ \AA}$ ) 鑑定中孔洞氧化矽 SBA-15 的結構。圖 4-1 為含有機模板的 SBA-15-as 與鍛燒後的 SBA-15-c 之 X 光繞射光譜。由圖可以看出合成態 SBA-15 (SBA-15-as) 繞射峰的位置為  $2\theta = 0.82, 1.46, 1.67$  度；

鍛燒後 SBA-15 (SBA-15-c)，繞射峰的位置為  $2\theta = 0.93$ 、 $1.64$ 、 $1.84$  度對應繞射面為 (100)、(110) 及 (200)，根據文獻<sup>[58]</sup>上的報導，得知 SBA-15 的孔道堆積為六角對稱結構 ( $p6mm$ )。鍛燒過 SBA-15 的繞射峰相對向右偏移，表經鍛燒後孔洞內徑縮小，另外繞射峰強度有明顯增加，這是因為有機模板經鍛燒被移除後，使得繞射峰相對強度變強。

利用氮氣吸附/脫附曲線圖和孔徑大小分佈可獲得中孔洞材料的孔道訊息。

圖 4-2(a)為 SBA-15 的氮氣吸附/脫附等溫曲線圖，圖中在  $P/P_0=0.6\sim0.8$  間，氮氣分子在中孔洞內發生因毛細凝結現象而凝結使吸附量大增，當氣體脫附時有遲滯現象，可知其為典型的 Type IV 中孔洞吸附圖形，其遲滯型態為 H1，代表使材料具有圓柱型的孔洞結構，其表面積為  $617.566 \text{ m}^2/\text{g}$ ，孔洞體積為  $0.950 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。

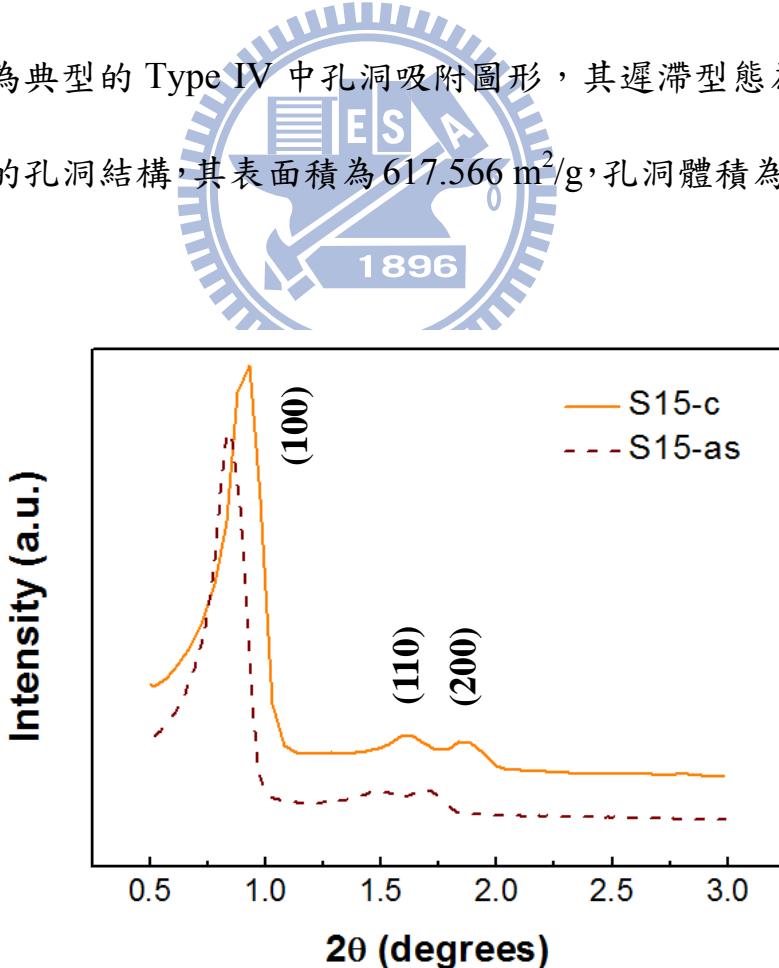
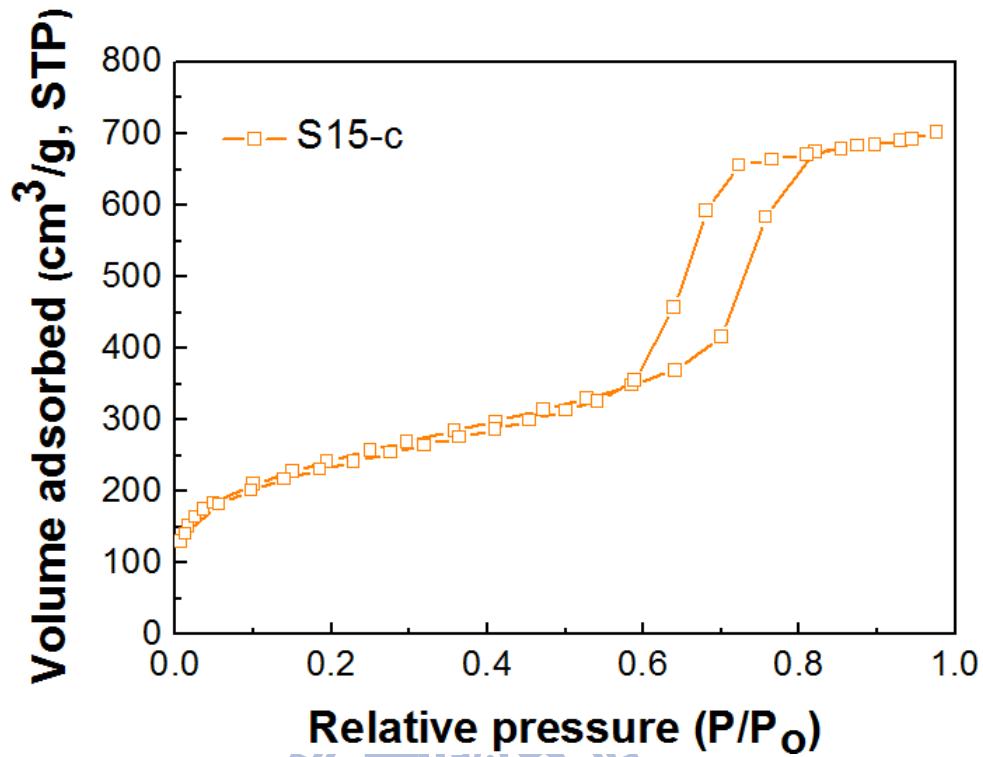


圖 4-1 SBA-15 之 Small-angle XRD 圖

(a)



(b)

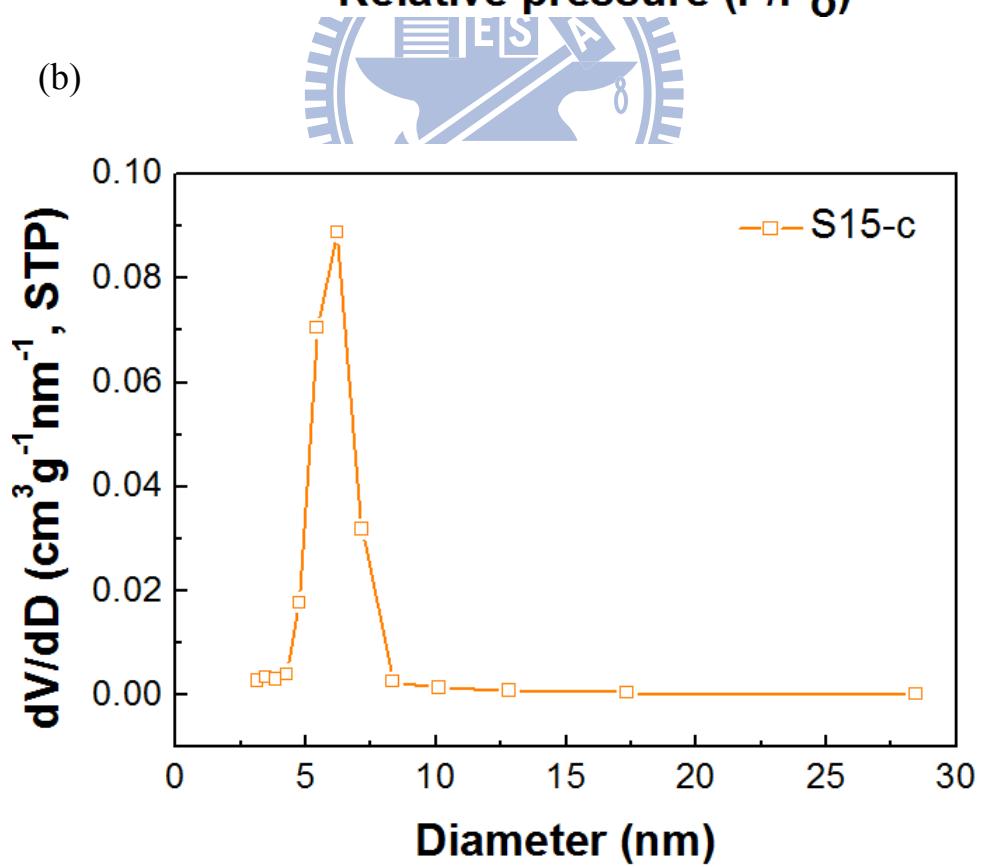


圖 4-2 SBA-15-c 之 (a)氮氣等溫吸附/脫附曲線圖；(b)孔徑大小分佈圖

另外藉由孔徑分佈圖 4-2(b)，可發現 SBA-15 的孔徑分佈範圍狹窄，而孔徑分佈中心在 6.2 nm 左右。

圖 4-3 為中孔洞氧化矽熱穩定性的比較，在經過 900°C 下的高溫鍛燒後，由小角度 X 光繞射圖，可以看到 MCM-41 並無顯示其特徵峰，表示在高溫熱處理後，MCM-41 中孔洞骨架會隨之崩塌，相對於 SBA-15 則因為其較厚的孔壁，導致 SBA-15 熱穩定性較 MCM-41 好，故以中性界面活性劑合成的氧化矽 SBA-15 為本研究的材料。

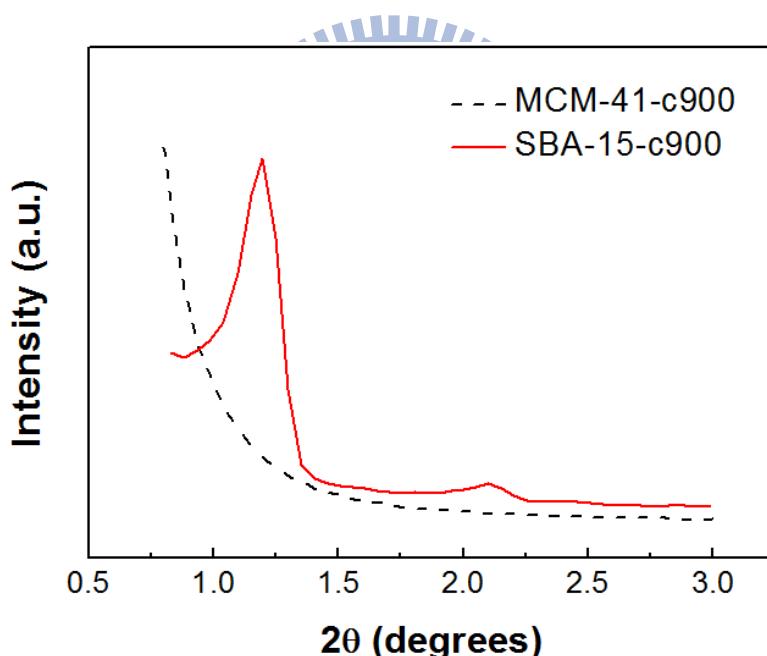


圖 4-3 MCM-41 和 SBA-15 經 900°C 热處理後之 Small-angle XRD 圖

## 4.2 中孔洞氧化矽表面改質之合成與分析

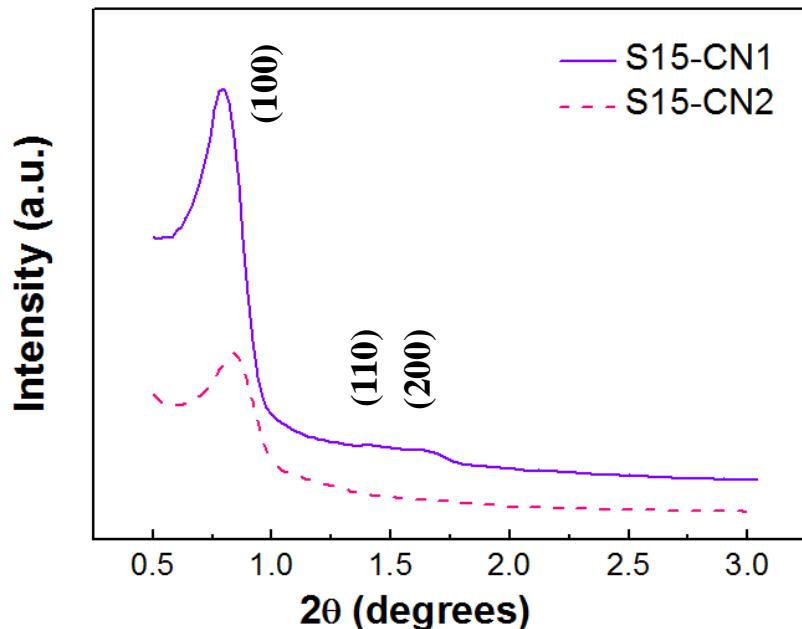
圖4-4為具腈基 (-CN) 與羧酸基 (-COOH) 中孔洞氧化矽SBA-15的小角度X光繞射光譜。由圖4-4(a)的結果可觀察到初合成的腈基中孔洞氧化矽S15-CN(尚未移除有機模板)，矽源比例CTES/TEOS從1/9 (S15-CN1) 至2/8(S15-CN2)都可以得到六角堆積孔洞結構，但三個繞射特徵峰(100)、(110)、(200)，只有(100)較明顯。由圖4-4 (b)的結果可以觀察到利用H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>酸化及移除有機模板後的羧酸基中孔洞氧化矽S15-COOH，三個繞射特徵峰相較初合成的較強，都屬於六角規則結構的SBA-15，但當CTES的含量增加時，對於形成規則結構SBA-15的干擾會越大。

由圖4-4的X光繞射光譜圖可以看到，可以觀察到樣品繞射角度隨著CTES的含量增加其繞射峰往高角度偏移，表示羧酸基中孔洞氧化矽S15-COOH的孔徑大小，也隨矽源比例CTES/TEOS從1/9 (S15-COOH1) 至2/8 (S15-COOH2) 減小，證明矽源比例CTES/TEOS越大，孔洞內表面所含的羧酸基越多。

圖 4-5 為 S15-CN2 和 S15-COOH2 的 <sup>13</sup>C CP/MAS NMR 光譜圖，可用來鑑定腈基和羧酸基是否成功鍵結在中孔洞氧化矽的骨架內。

根據文獻<sup>[59]</sup>比對可得知，圖 4-5(a)中化學位移 122 ppm 的吸收峰，為-CN 官能基的 C1 位置，而化學位移在 11 ppm 的吸收峰，是 C2 和 C3 的位置，化學位移在 16 ppm 和 70 ppm 的吸收峰則為樣品的有機模板-界面活性劑 P123 所導致的訊號產生。圖 4-5(b)中化學位移 179 ppm 的吸收峰，為-COOH 官能基的 C1

(a)



(b)

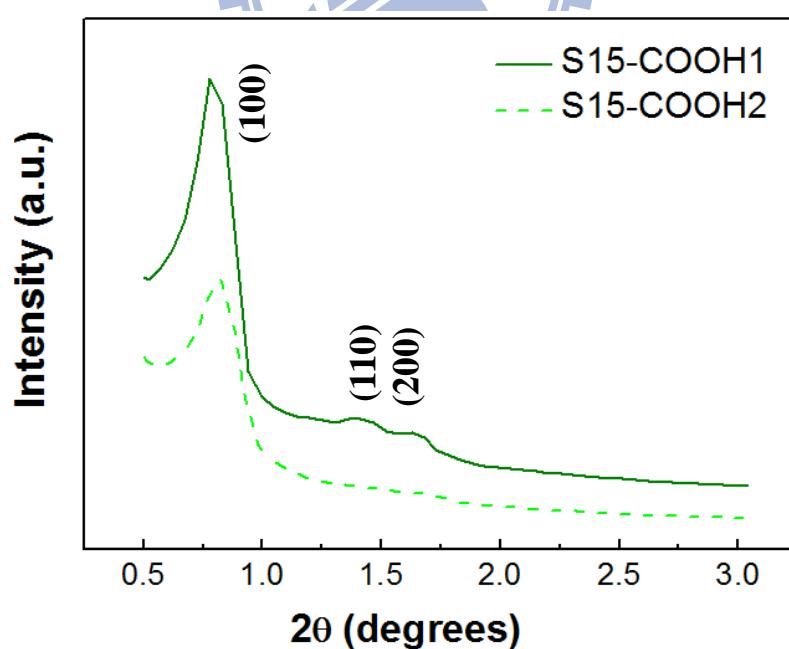


圖 4-4 不同濃度 (a) S15-CN ; (b) S15-COOH 之 Small-angle XRD 圖

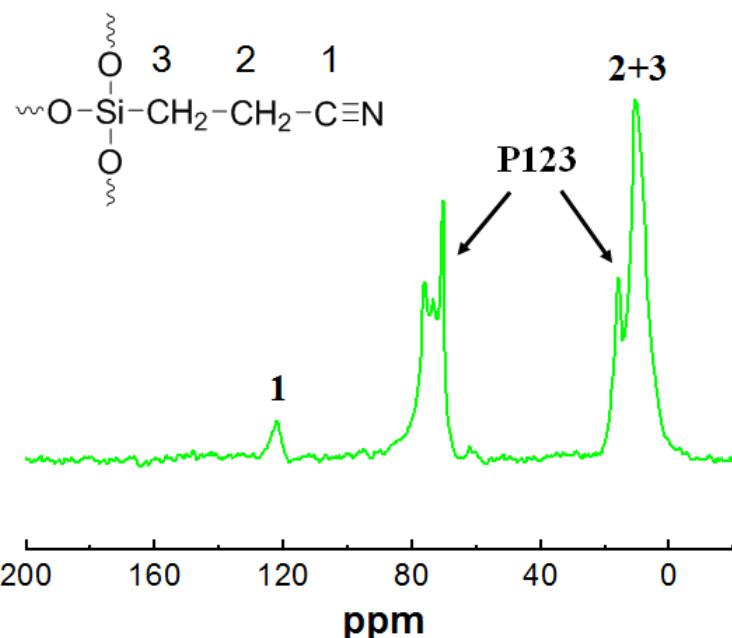
位置，而在27 ppm和7 ppm的吸收峰，則為C2和C3的位置，另外可以看到原來在16 ppm和70 ppm的吸收峰消失了，表利用H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>可成功地移除界面活性劑和酸化CN官能基。

圖4-6為S15-CN2和S15-COOH2的<sup>29</sup>Si MAS NMR光譜圖，可用來瞭解矽原子周圍鍵結的環境，以鑑定矽源CTES和TEOS是否共聚縮合完全。

圖4-6(a)可觀察到五個主要特徵峰位置，-112 ppm、-103 ppm與-92 ppm的位置，分別屬於Q<sub>4</sub> (Si(OSi)<sub>4</sub>)、Q<sub>3</sub> (Si(OSi)<sub>3</sub>(OH)) 與Q<sub>2</sub> (Si(OSi)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>) 的訊號，其中Q<sub>4</sub>表示中孔洞氧化矽孔壁內部連接的SiO<sub>4</sub>四面體結構，Q<sub>3</sub>和Q<sub>2</sub>說明了在中孔洞氧化矽表面具有Si-OH的官能基；而-68 ppm與-57 ppm的位置，則分別為T<sub>2</sub> (RSi(OSi)<sub>2</sub>(OH)，R = alkyl group) 與T<sub>3</sub> (RSi(OSi)<sub>3</sub>) 特徵峰的位置，在<sup>29</sup>Si NMR上觀測到屬於T<sub>m</sub>的特徵峰，即是可以確定含有連接於中孔洞氧化矽材料骨架結構上的CN官能基。另外，在圖4-5(a)中，觀察不到T<sub>1</sub> (RSi(OSi)(OH)<sub>2</sub>) 的訊號存在，則是因為大部分的有機官能基在CTES水解之後，不是僅以一個鍵連結於中孔洞氧化矽的結構上。

由圖4-6(a)和圖4-6(b)的<sup>29</sup>Si NMR光譜中，酸化和移除模板前後相比較，Q<sub>2</sub>的訊號消失，而其Q<sub>3</sub>/Q<sub>4</sub>的比例減小，表Si-O-Si 有增加的現象，是因為在移除模板的過程中(加入H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)，Q<sub>2</sub>和Q<sub>3</sub>的矽進一步的聚合成Si-O-Si。

(a)



(b)

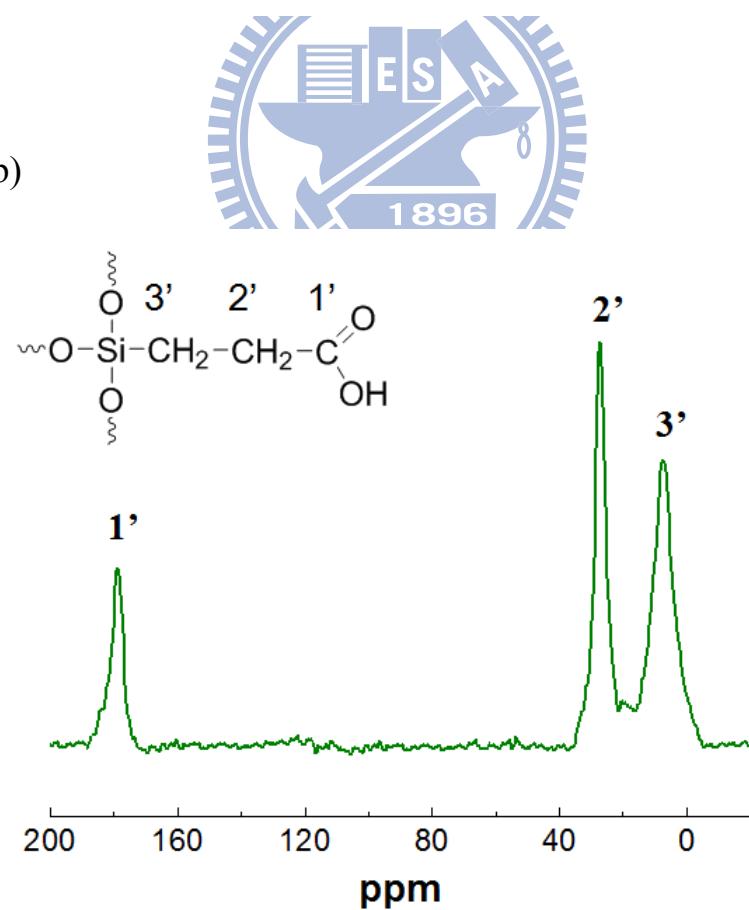
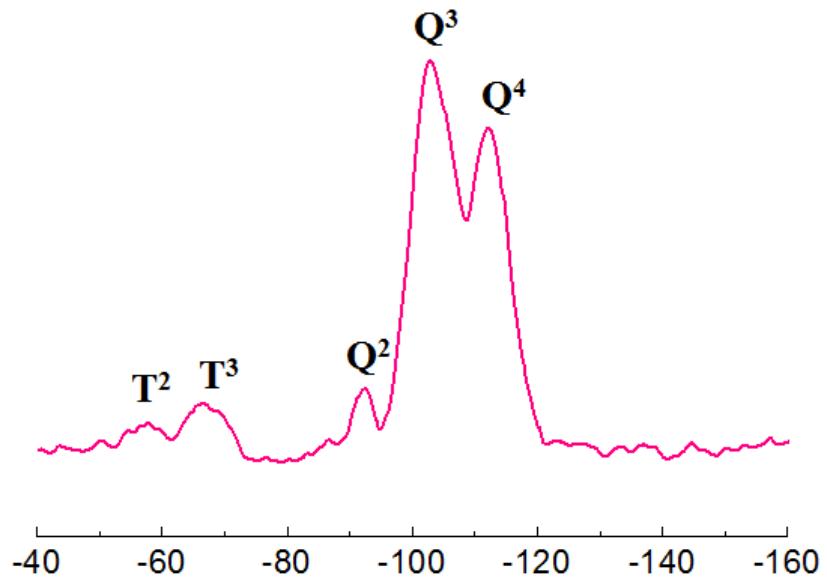


圖 4-5 (a)S15-CN1 ; (b)S15-COOH1 之  $^{13}\text{C}$  NMR 圖

(a)



(b)

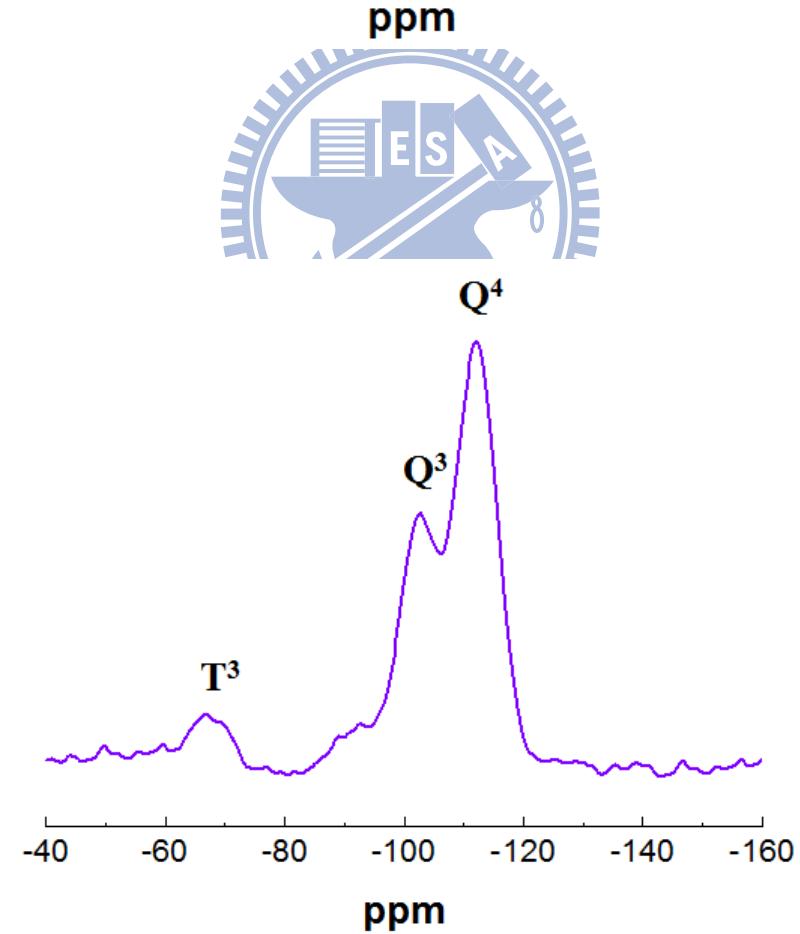
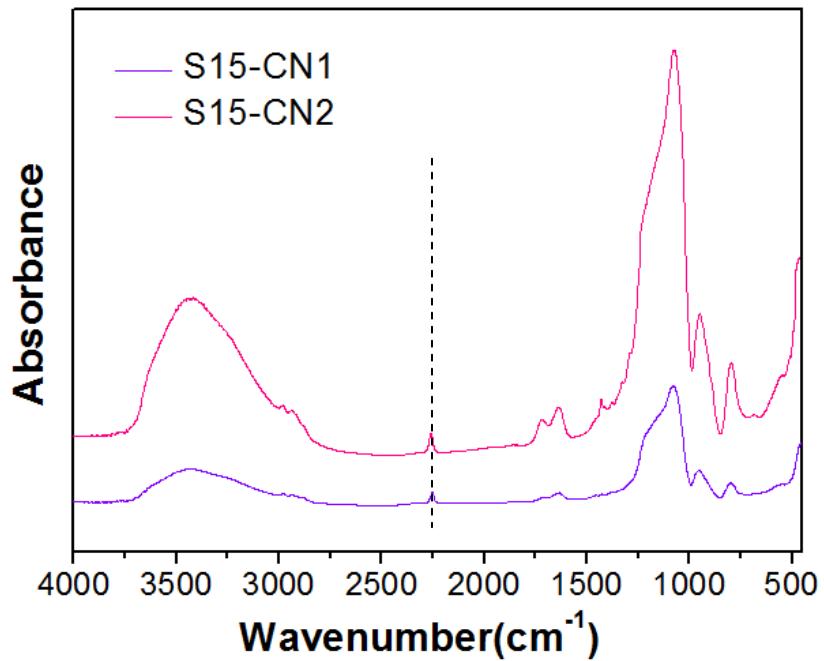


圖 4-6 (a)S15-CN2 ; (b)S15-COOH2 之  $^{29}\text{Si}$  NMR 圖

(a)



(b)

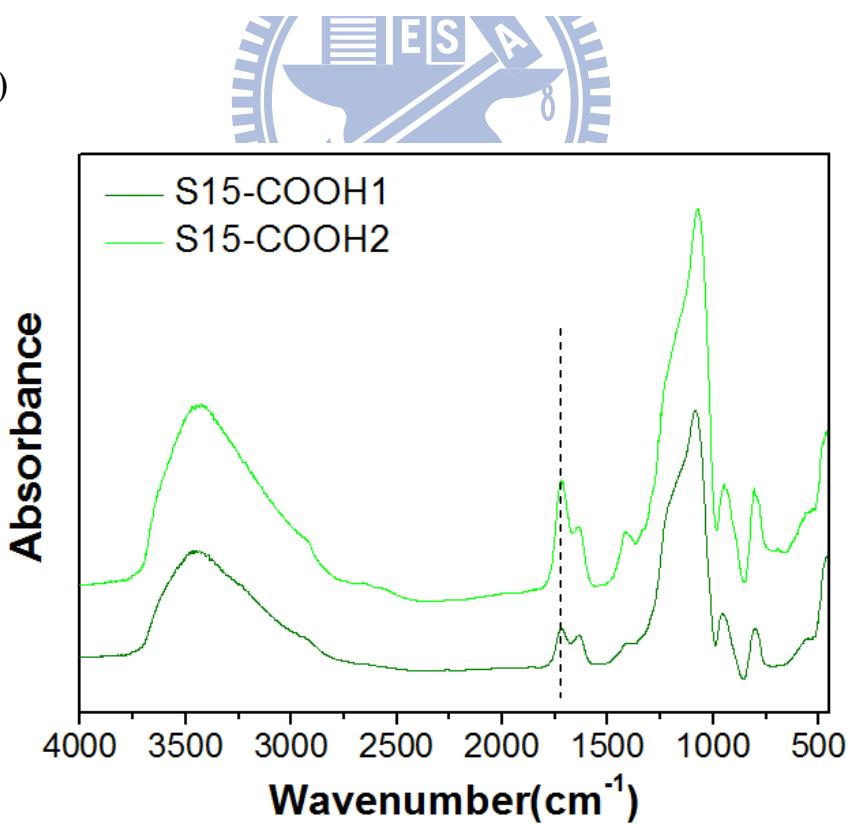


圖 4-7 不同濃度(a)SBA-15-CN；(b)SBA-15-COOH 之 FT-IR 圖

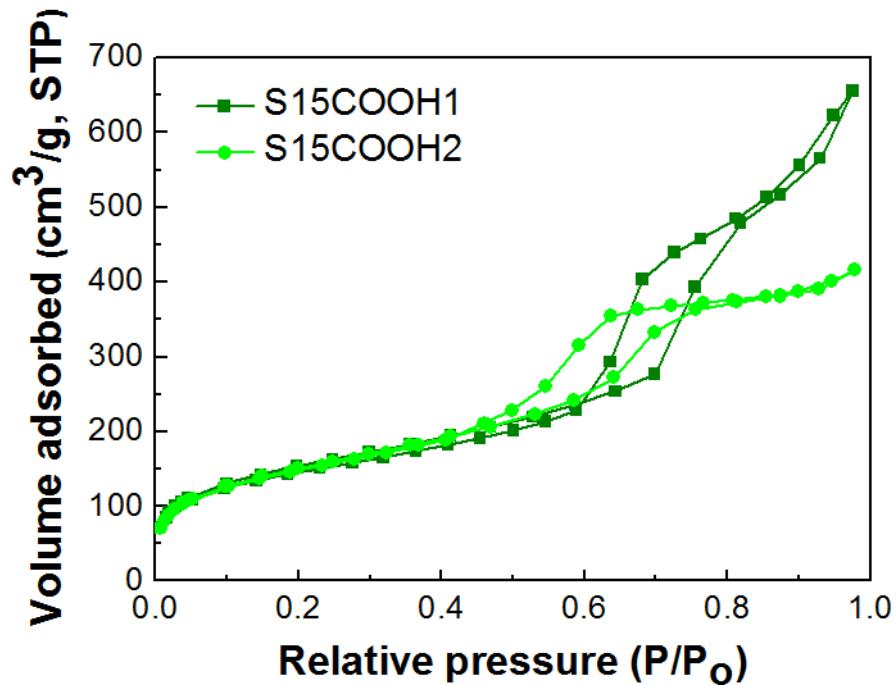
圖4-7為S15-CN和S15-COOH的FT-IR光譜。圖4-7(a)為具不同含量腈基中孔洞氧化矽 (SBA-15-CN) 的FTIR圖譜，可以看到在 $2250\text{ cm}^{-1}$ 為腈基 (-CN)的伸縮振動 (stretching vibration) 特徵峰，隨著矽源比例CTES/TEOS增加，此吸收峰強度也越強。在 $2965\text{ cm}^{-1}$ 為C-H的伸縮振動特徵峰，是來自界面活性劑P123，在 $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ 則是水氣的-OH所導致。

圖4-7(b)則為具不同含量羧酸基中孔洞氧化矽 (SBA-15-COOH) 的FTIR圖譜，可以看到在 $2250\text{ cm}^{-1}$ 已無-CN官能基的特徵峰，而在 $1720\text{ cm}^{-1}$ 為羧酸基 (-COOH) C=O的伸縮振動特徵峰，在 $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ 為羧酸基(-COOH)-OH的伸縮振動特徵峰，表示經 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 酸化後，成功地將-CN轉成-COOH，且可以發現矽源比例CTES/TEOS增加時，C=O和-OH的特徵峰亦增強。

圖4-8(a)為具羧酸基中孔洞氧化矽 (S15-COOH) 的氮氣等溫吸吸附/脫附曲線圖，其在高壓力 $P/P_0$ 值下，氣體分子在孔洞中開始凝結而發生毛細現象，造成吸附量劇增，而脫附曲線有一遲滯現象產生，根據IUPAC的定義，其等溫吸附/脫附曲線為典型中孔洞材料Type IV的等溫吸附曲線。

由圖4-8(b)和表4-1可觀察到，隨著合成初期矽源中的CTES含量增加，中孔洞的孔洞體積與表面積有隨之些微減少的現象，這可以歸因於羧酸基 (COOH) 佔據在孔洞內壁所導致的現象。

(a)



(b)

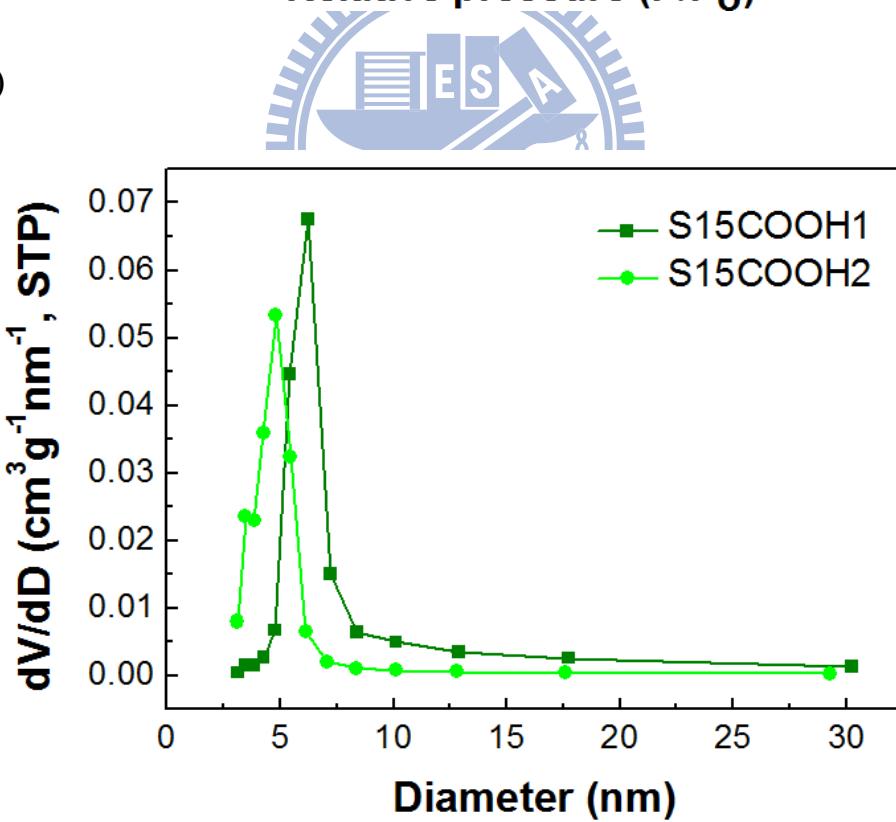


圖 4-8 不同濃度 SBA-15-COOH 之 (a) 氮氣等溫吸附/脫附曲線圖；(b) 孔徑大小分佈圖

表4-1 不同濃度SBA-15-COOH之孔洞性質分析

Samples	Surface Area ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Pore Volume ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Pore Size (nm)
SBA-15-COOH1	477.501	0.933	6.220
SBA-15-COOH2	443.302	0.554	4.813

圖 4-9 為 S15-COOH2 的 TEM 圖，4-9(a)為(100)的方向，4-9(b)為(110)的方向，可以看到所合成出的孔洞結構為長程有序排列的六角堆積結構，並且由圖 4-9 可以估計其孔徑大小約為 4~5nm。

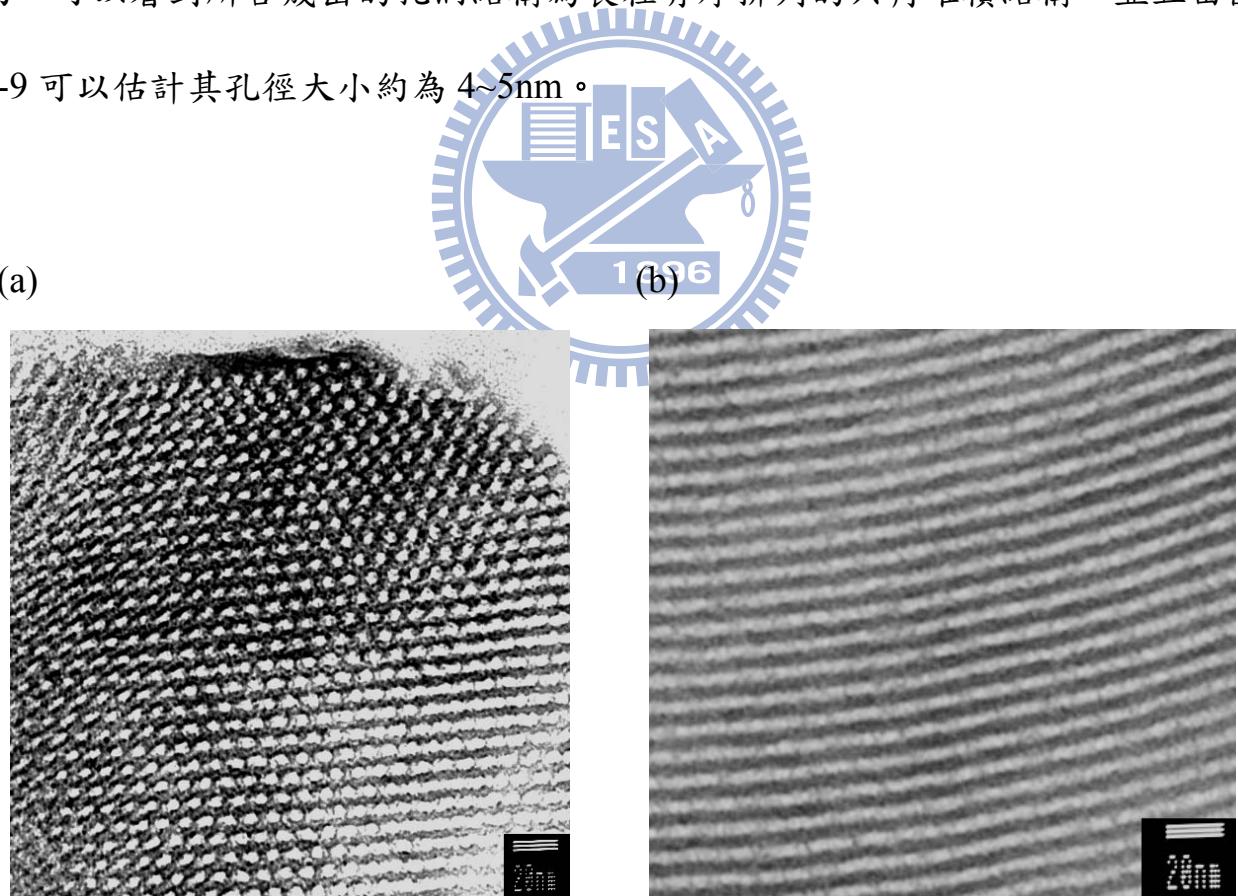


圖 4-9 SBA-15-COOH2 之 TEM 圖 (a) 方向為(100)；(b)方向為(110)

圖 4-10 為將中孔洞氧化矽內壁改質成不同濃度羧酸基的界面電位 (Zeta potential) 關係，將中孔洞氧化矽孔洞內表面之羥基 (-OH) 被羧酸基取代，表面電位由 -19 mV 增加至 -31.5 mV、-32.5 mV。中孔洞氧化矽經改質後，表面負電荷增加使鈣離子較易吸附於孔洞內壁，而當矽源比例 CTES/TEOS 從 1/9 至 2/8，其表面電位的改變不大，故選用 SBA-15-COOH2 為本研究的材料。

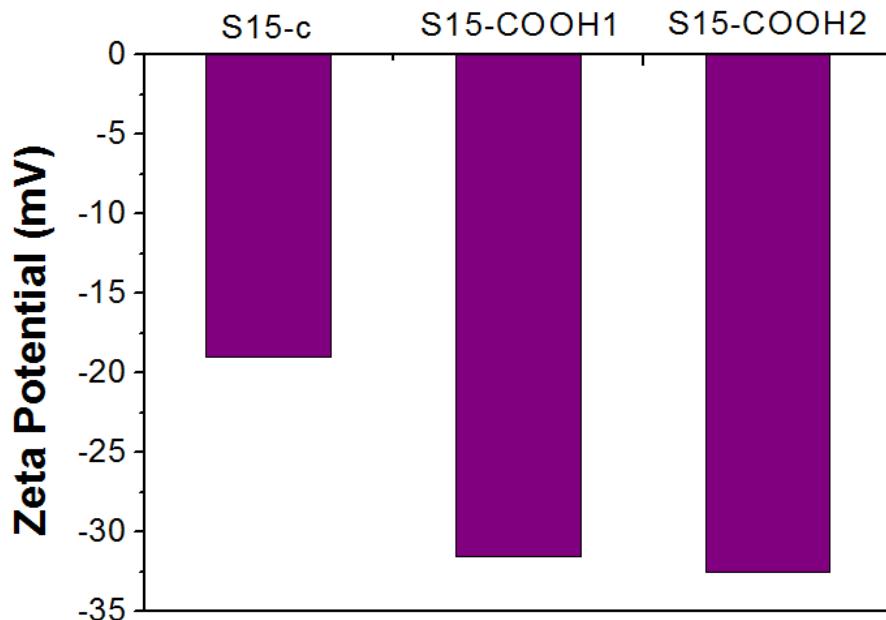
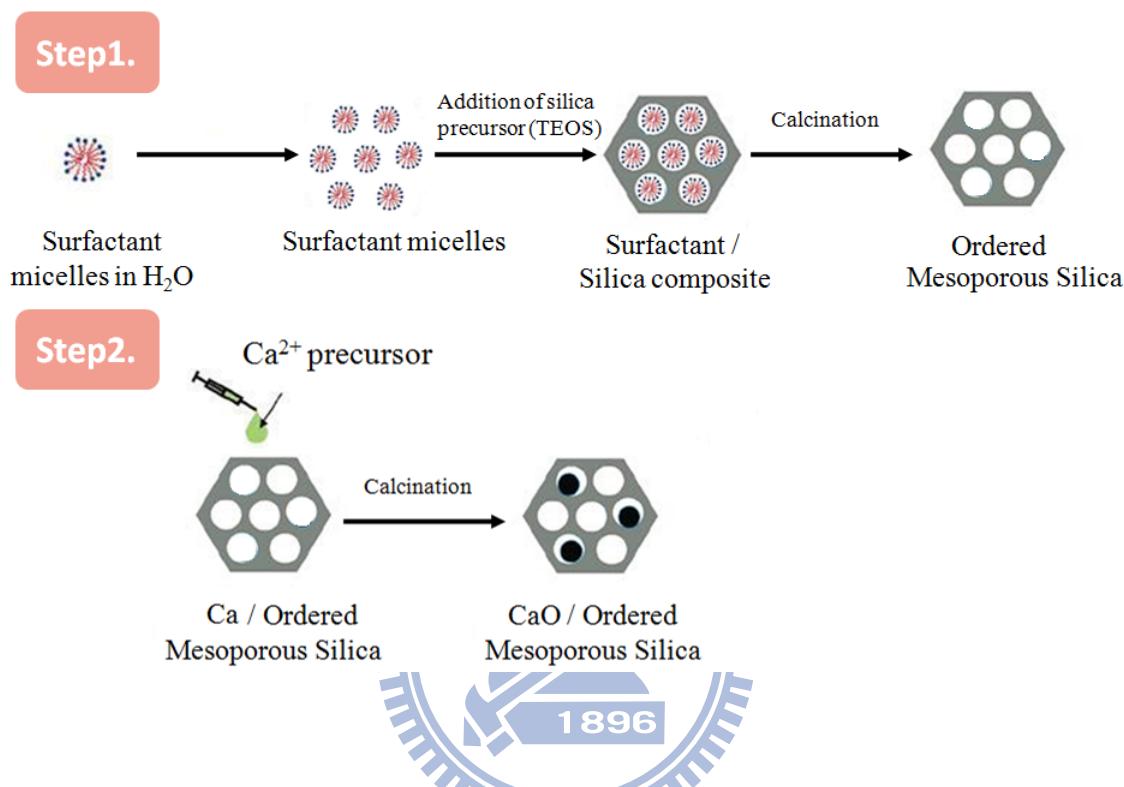


圖 4-10 SBA-15 和不同濃度的 SBA-15-COOH 之 Zeta Potential 比較圖

## 4.3 含氧化鈣之中孔洞氧化矽複合材料之鑑定

### 4.3.1 含浸法



將鍛燒後的中孔洞氧化矽，經由含浸法使溶液中的鈣離子進入孔洞內，再

經由鍛燒將金屬氧化鈣顆粒分佈在中孔洞氧化矽上。

含氧化鈣之中孔洞氧化矽S15-CaO，經感應耦合電漿質譜儀 (ICP-MS) 測量後，其氧化鈣總重量百分比分析結果列於表4-2 (假設全部的鈣皆為氧化鈣)。含浸溶液裡的鈣離子濃度會影響最後中孔洞氧化矽的氧化鈣含量，發現溶液鈣離子濃度越高，其氧化鈣載量也越多，亦可見圖4-11，發現氧化鈣的載量與鈣離子的濃度幾乎成直線關係增加。

表4-2 S15-CaO的氧化鈣總重量百分比之分析

Samples	CaO (wt.%)
SBA-15-CaO-1	5.3
SBA-15-CaO-2	10.4
SBA-15-CaO-3	16.2

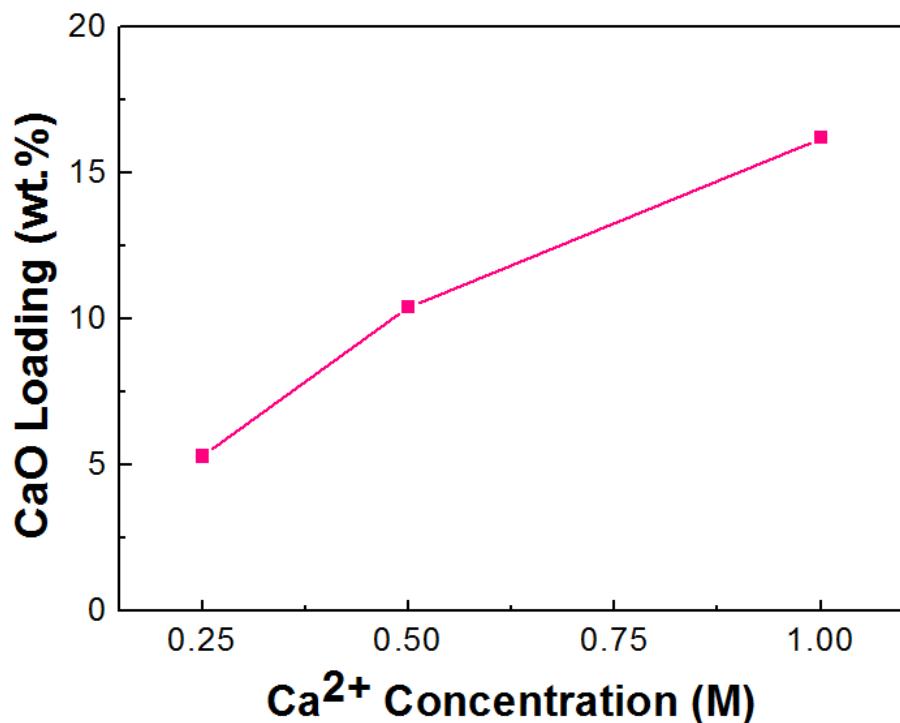


圖 4-11 鈣離子濃度對中孔洞氧化矽載量的影響

另外，含浸溶液裡的鈣離子濃度也會影響最後氧化鈣的型態，圖4-12為不含不同載量氧化鈣的中孔洞氧化矽S15-CaO之小角度X光繞射光譜，可以看到中孔洞氧化矽SBA-15仍保有其特徵峰，但圖中(100)特徵峰隨著氧化鈣含量增加往右邊

偏移，表氧化鈣載量增加，孔洞內部和外部的氧化鈣使孔徑縮小了，當氧化鈣含量持續增加時，造成孔洞抑制氧化鈣晶粒成長效果已達極限，因此有大量的氧化鈣成核於孔洞外部，甚至堵塞部分的孔洞，導致中孔洞氧化矽結晶度降低且孔洞呈現較不規則的排列。

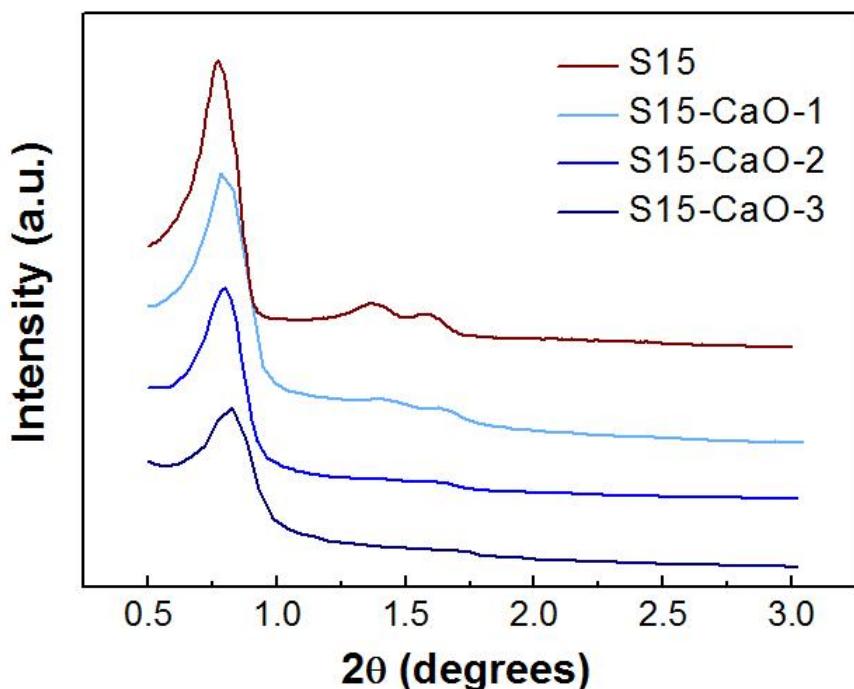
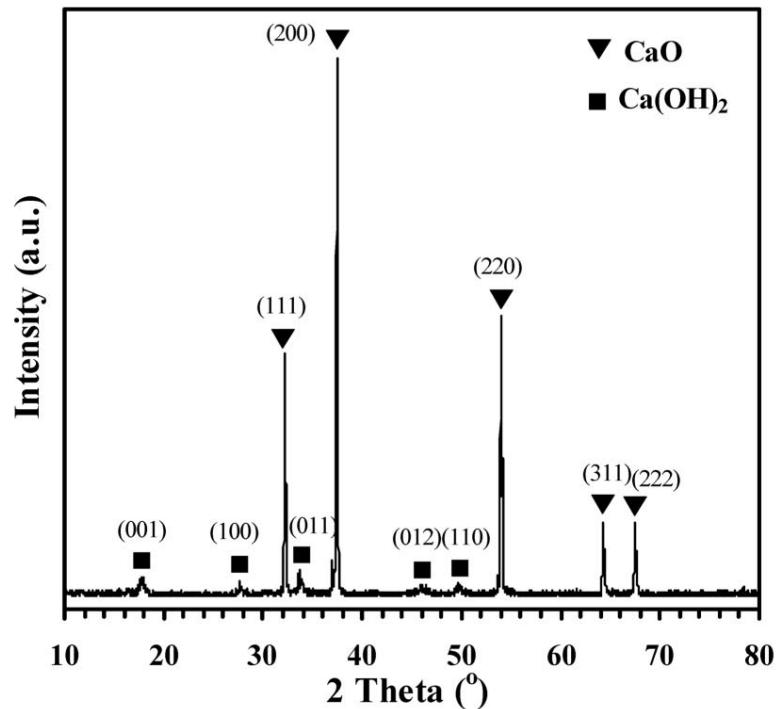


圖 4-12 不同載量的 S15-CaO 之 Small-angle XRD 圖

以含浸法製備的S15-CaO，利用XRD鑑定經過鍛燒後的S15-CaO之結晶形態，並與文獻對照XRD特徵峰<sup>[60]</sup>。圖4-13為不同載量的S15-CaO，經過鍛燒後所呈現的X光繞射光譜，可以看到在28°、32°、46°有較明顯的三個繞射峰，其分別為Ca(OH)<sub>2</sub>的(100)、CaO的(111)、Ca(OH)<sub>2</sub>的(012)。發現氧化鈣載量低時，氧化鈣其繞射峰較寬，表示形成的氧化鈣晶粒較小，由此可推斷中孔洞氧化矽SBA-15

(a)



(b)

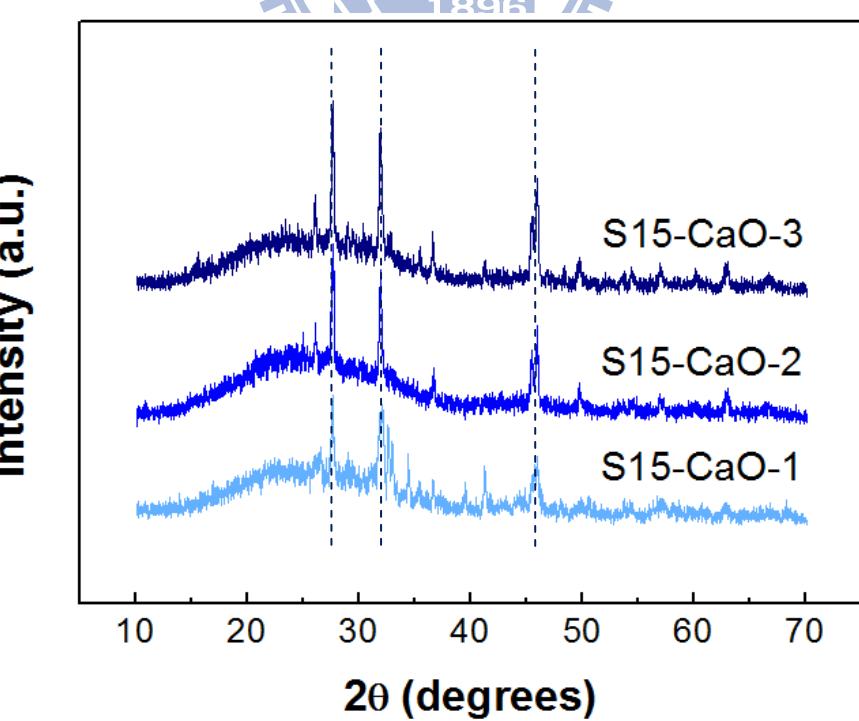


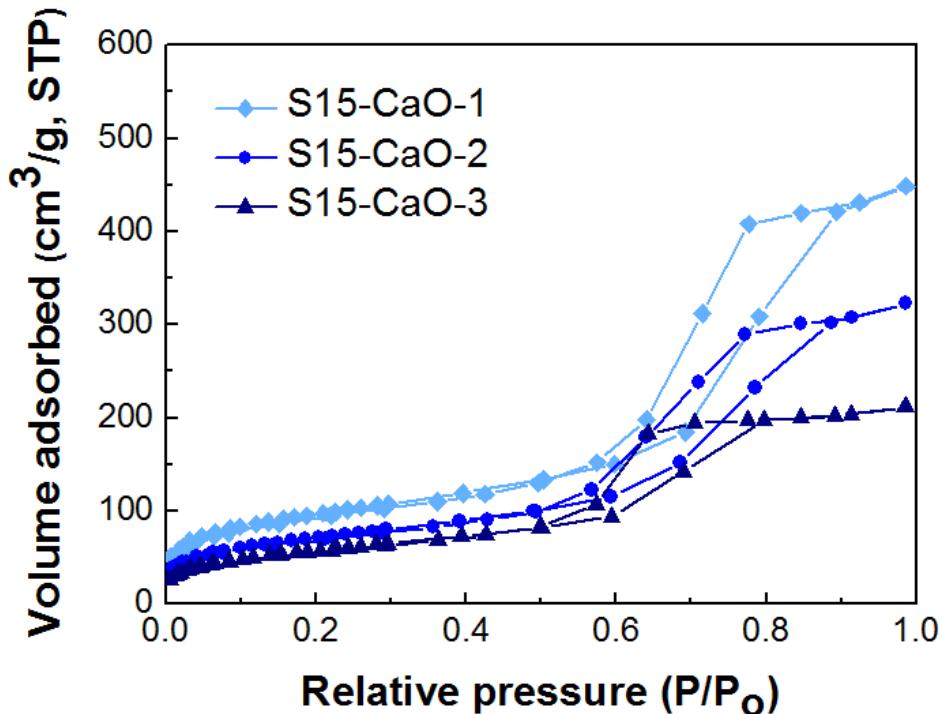
圖 4-13 (a)raw CaO；(b) 不同載量的 S15-CaO 之 Large-angle XRD 圖

具有抑制氧化鈣晶粒成長之效用。但隨著氧化鈣載量的增加，產生較明顯的氧化鈣之繞射峰，且繞射峰的半高寬也逐漸減小，這是因為當載量增加時，中孔洞表面負載著愈多的鈣離子，在鍛燒過程中將直接形成顆粒較大的氧化鈣，也顯示了在鍛燒過程中越高載量的氧化鈣越會產生聚集的現象，這也導致氧化鈣晶粒逐漸變大，但結晶性差，則是由於非晶型的二氧化矽，會影響被負載的氧化鈣晶體的結晶度。

圖 4-14(a)為不同氧化鈣載量的中孔洞氧化矽之氮氣等溫吸附/脫附曲線圖，發現負載不同含量氧化鈣的中孔洞氧化矽 SBA-15 其遲滯曲線仍維持與純 SBA-15 相似，即皆具有中孔洞結構。另外，由圖 4-14(b)和表 4-3 可看到加入不同含量的氧化鈣其孔徑分佈會往左偏移（孔徑變小）且孔徑分佈範圍變較寬，材料表面積、孔洞體積均有下降的現象，以上結果證明了氧化鈣沉積在 SBA-15 的孔道中。

圖 4-15 為含氧化鈣之中孔洞氧化矽 SBA-15 (S15-CaO-1) 的 TEM 圖，4-15(a)為延(110)方向，4-15(b)為延(100)方向。圖中暗灰色呈現有序排結構的氧化矽結構，而氧化矽結構上出現的黑點區（圖上圓圈處）則為氧化鈣，可以看到氧化鈣在氧化矽之中孔洞內，表示 SBA-15 的孔洞結構具有抑制氧化鈣晶粒成長之作用，使氧化鈣粒子變小，但利用含浸方法合成樣品時，易導致氧化鈣較不易進入孔洞內，在孔洞內分布不均勻，且易聚集在孔洞外部。

(a)



(b)

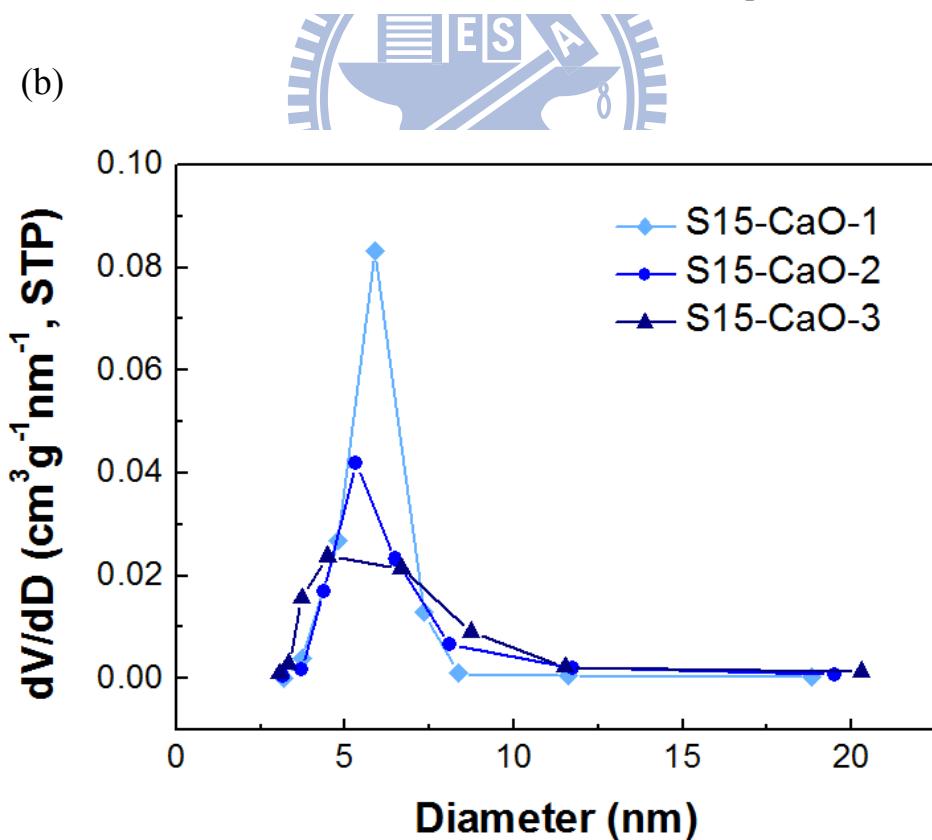


圖 4-14 不同載量的 S15-CaO 之 (a)氮氣等溫吸附/脫附曲線圖；(b)孔徑大小分佈

表4-3 不同載量的S15-CaO之孔洞性質分析

Samples	Surface Area ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Pore Volume ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Pore Size (nm)
S15-CaO-1	481.988	0.596	5.874
S15-CaO-2	357.026	0.452	5.372
S15-CaO-3	282.581	0.383	4.605

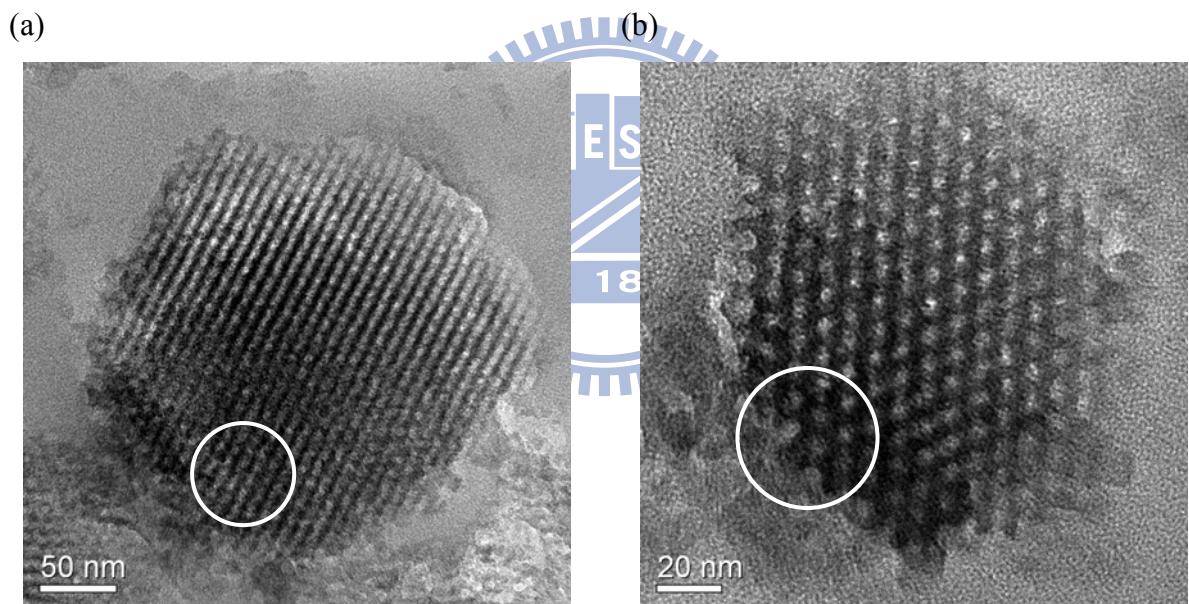
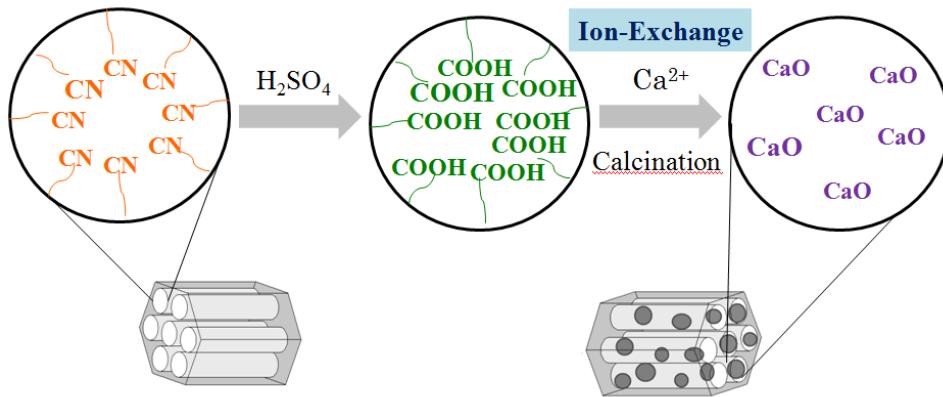


圖 4-15 S15-CaO-1 之 TEM 圖(a)方向為(110)；(b)方向為(100)

### 4.3.2 離子交換法



利用共縮合將中孔洞氧化矽孔洞內壁改質成腈基，再利用硫酸將腈基酸化成羧酸官能基，並移除有機模板，接著將羧酸根的質子與金屬之鈣陽離子來進行交換，使得金屬鈣陽離子取代原來位於其上的質子，再經由鍛燒將金屬氧化鈣顆粒分佈在中孔洞氧化矽的孔壁及骨架內。

含氧化鈣之中孔洞氧化矽 S15COOH2-CaO，亦經由感應耦合電漿質譜儀 (ICP-MS)測量後，其氧化鈣總重量百分比分析的結果列於表4-4。發現含浸溶液裡的鈣離子濃度對最後中孔洞氧化矽的氧化鈣載量的影響相對於含浸法的差異較小，因為在合成過程中，是利用重力過濾方式將剩餘的鈣離子溶液去除，導致鈣離子流失，另外，在鈣離子進入孔道內時，是利用負電荷吸附鈣離子，而非含浸法的濃度梯度。

圖 4-16 為含不同氧化鈣載量的中孔洞氧化矽 S15COOH2-CaO 之小角度 X 光繞射光譜，可以看到其保有中孔洞氧化矽 SBA-15 特徵峰，但圖中(100)特徵

峰隨著氧化鈣含量增加往右邊偏移，證明了氧化鈣載量增加，孔洞內部的氧化鈣使孔徑縮小了。

表4-4 S15COOH2-CaO的氧化鈣總重量百分比之分析

Samples	CaO (wt.%)
S15COOH2-CaO-1	6.7
S15COOH2-CaO-2	8.1

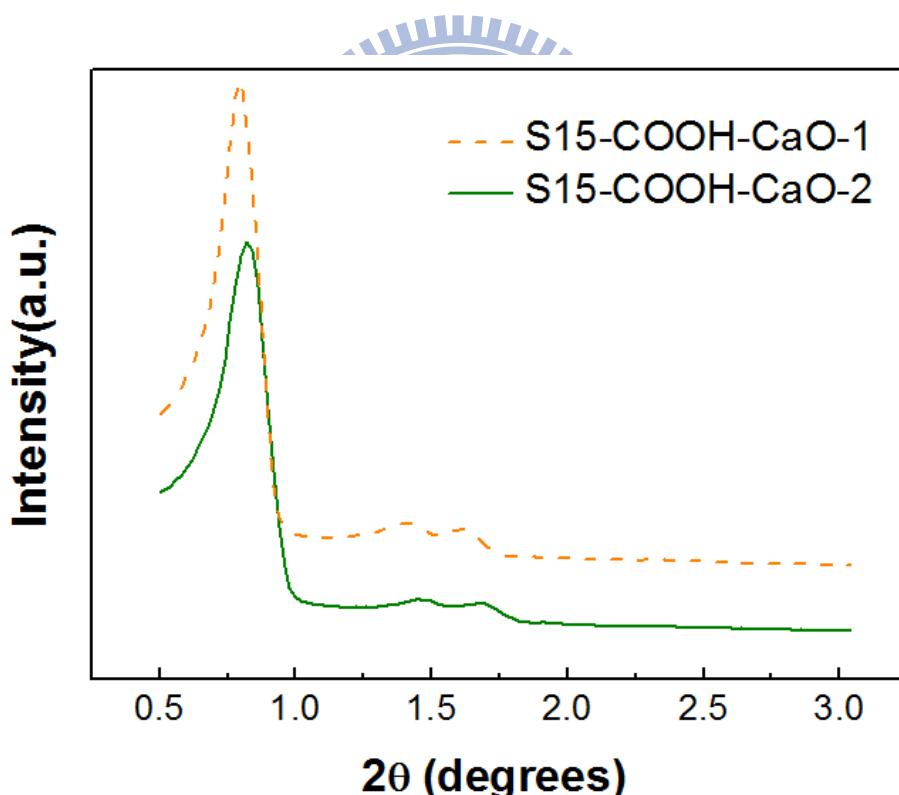


圖 4-16 不同載量的 S15COOH2-CaO 之 Small-angle XRD 圖

以離子交換法製備的 S15COOH2-CaO，利用 XRD 鑑定經過鍛燒後的

S15COOH<sub>2</sub>-CaO之結晶形態，圖4-17為經過鍛燒後不同載量的S15COOH<sub>2</sub>-CaO的X光繞射光譜，可以發現較低載量的中孔洞氧化矽並未出現氧化鈣的繞射峰，其原因可能為晶粒太小XRD無法偵測（一般 XRD 偵測晶粒大小的極限，最小顆，表示氧化鈣侷限於中孔洞氧化矽孔道中，形成奈米級的氧化鈣。當載量提高時，可以看到X光繞射光譜出現在28°、32°、46°有三個寬的繞射峰，其分別為Ca(OH)<sub>2</sub>的(100)、CaO的(111)、Ca(OH)<sub>2</sub>的(012)，表示鈣離子濃度較高時，氧化鈣載量會增加，但負電荷吸附鈣離子的量有一上限，當負電荷不再吸附鈣離子時，過多的鈣離子則會沉積於中孔洞氧化矽表面，故有較多大顆的氧化鈣在中孔洞氧化矽表面，而XRD圖即出現明顯的繞射峰。

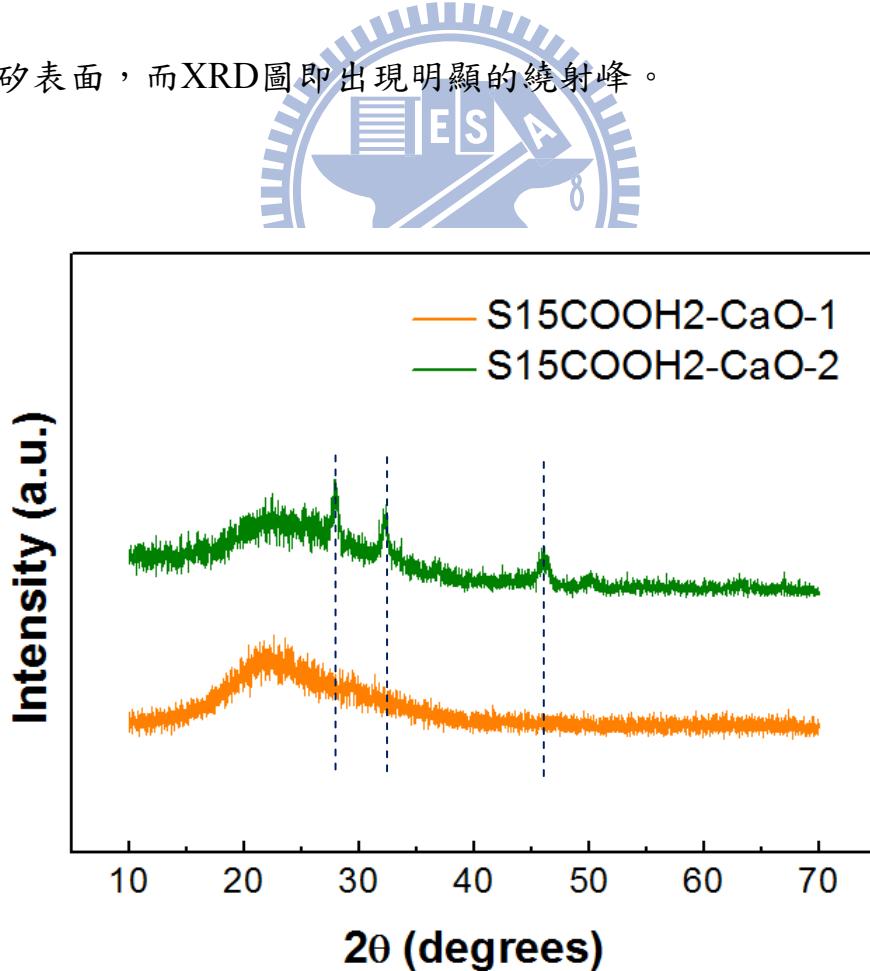
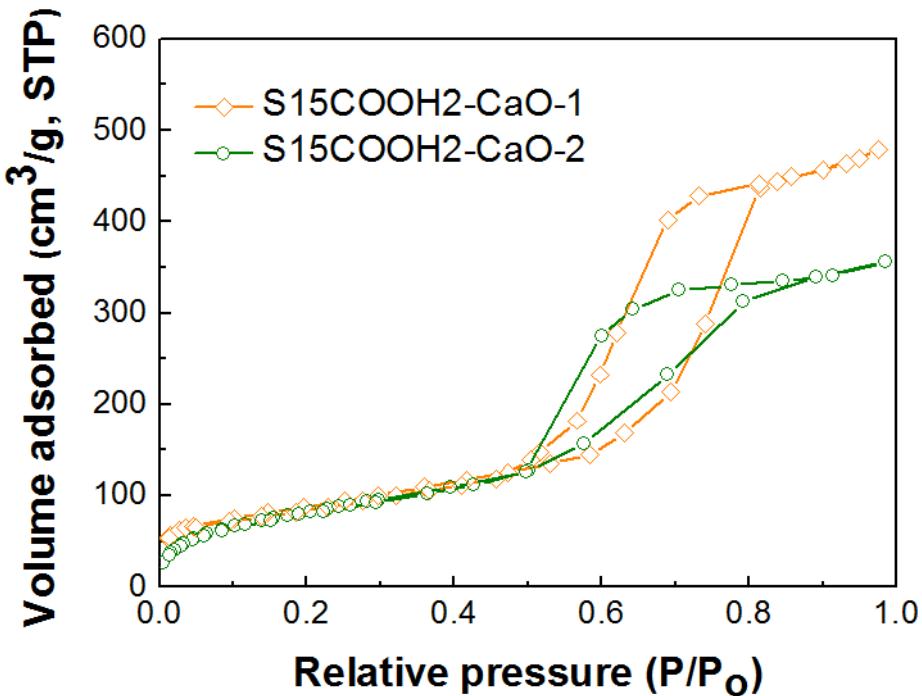


圖 4-17 不同載量的 S15COOH<sub>2</sub>-CaO 之 Large-angle XRD 圖

(a)



(b)

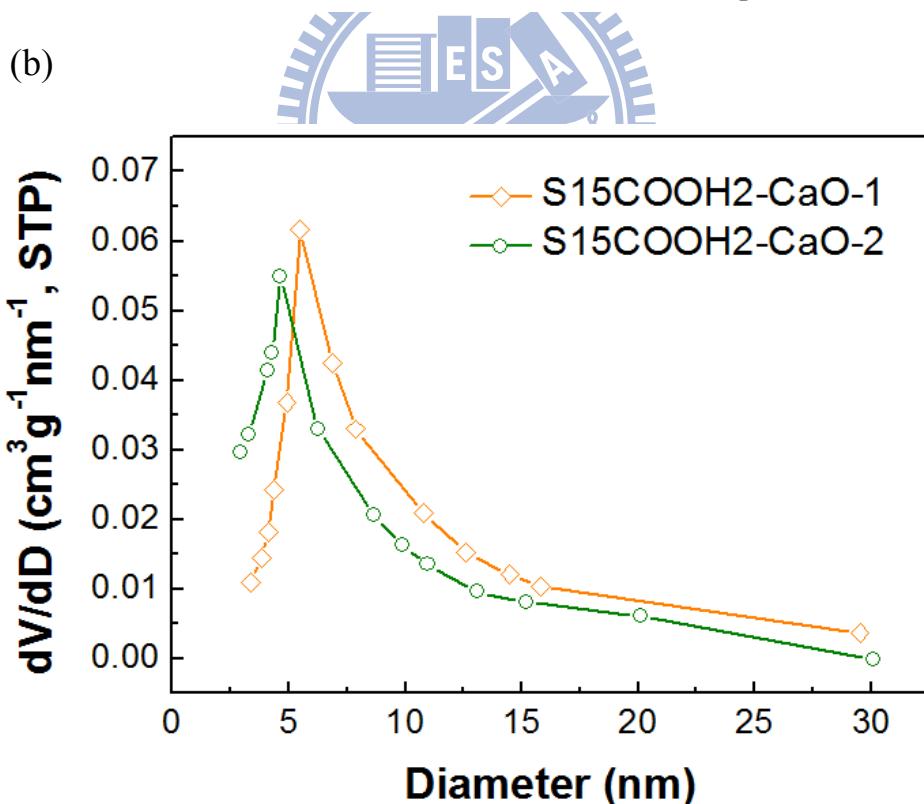


圖 4-18 不同載量的 S15COOH2-CaO 之 (a) 氣等溫吸附/脫附曲線圖；(b) 孔徑大小分佈圖

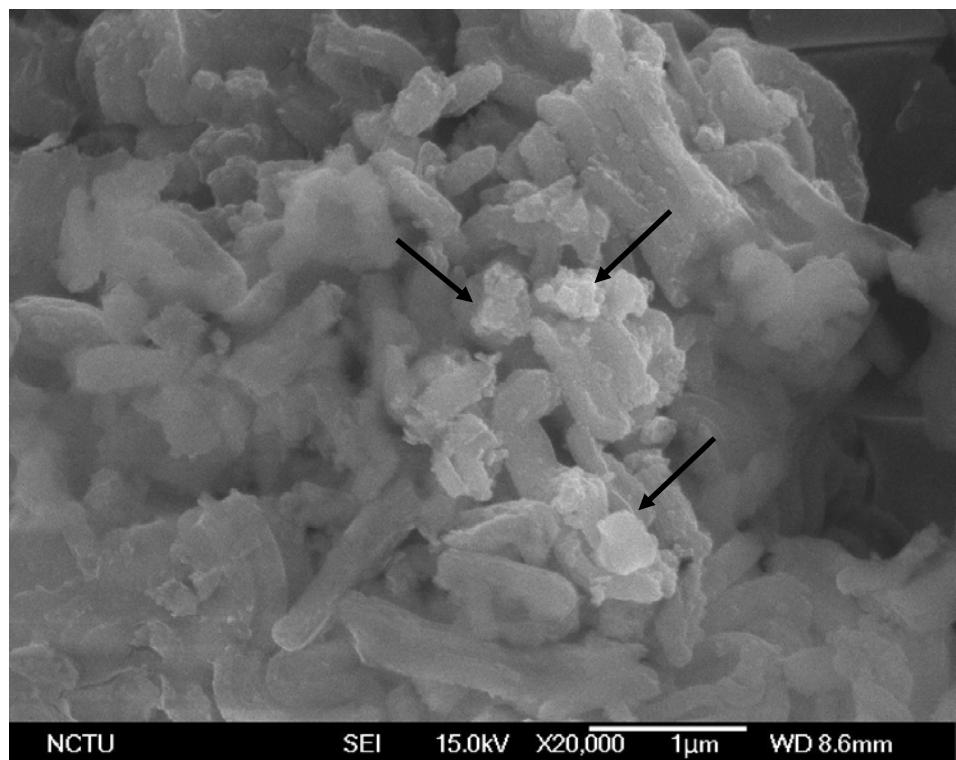
表4-5 不同載量的S15COOH2-CaO之孔洞性質分析

Samples	Surface Area ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Pore Volume ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Pore Size (nm)
S15COOH2-CaO-1	450.034	0.502	5.499
S15COOH2-CaO-2	395.306	0.424	4.803

圖 4-18(a)為不同氧化鈣載量之中孔洞氧化矽 S15COOH2-CaO 之氮氣等溫吸附/脫附曲線圖，發現負載不同含量氧化鈣的中孔洞氧化矽 SBA-15 其遲滯曲線仍維持 SBA-15 中孔洞結構。另外，由圖 4-18(b)和表 4-5 可看到氧化鈣載量較高時，其孔徑分佈會往左偏移（孔徑變小），材料表面積、孔洞體積均有下降的現象，以上結果證明了氧化鈣沉積在 SBA-15 的孔道中。

圖 4-19 為利用不同方法合成的 CaO/SBA-15 之 SEM 圖。4-19(a)可以看到 S15-CaO-2 其中孔洞氧化矽表面有許多大顆粒的氧化鈣附著於其上，而 4-19(b)則無較大顆粒的氧化鈣於表面。圖 4-20 為利用不同方法合成的 CaO/SBA-15 之 TEM 圖。4-20(a) S15-CaO-2 可以看到有許多氧化鈣聚集於中孔洞氧化矽的外部，而 4-20(b)則分散於中孔洞氧化矽內部。由上述結果，說明利用含浸法合成樣品時，S15-CaO 之氧化鈣較不易進入孔洞內部，而利用離子交換法則可以利用負電荷將氧化鈣更有效的引入孔洞內，使氧化鈣局限於中孔洞氧化矽中。

(a)



(b)

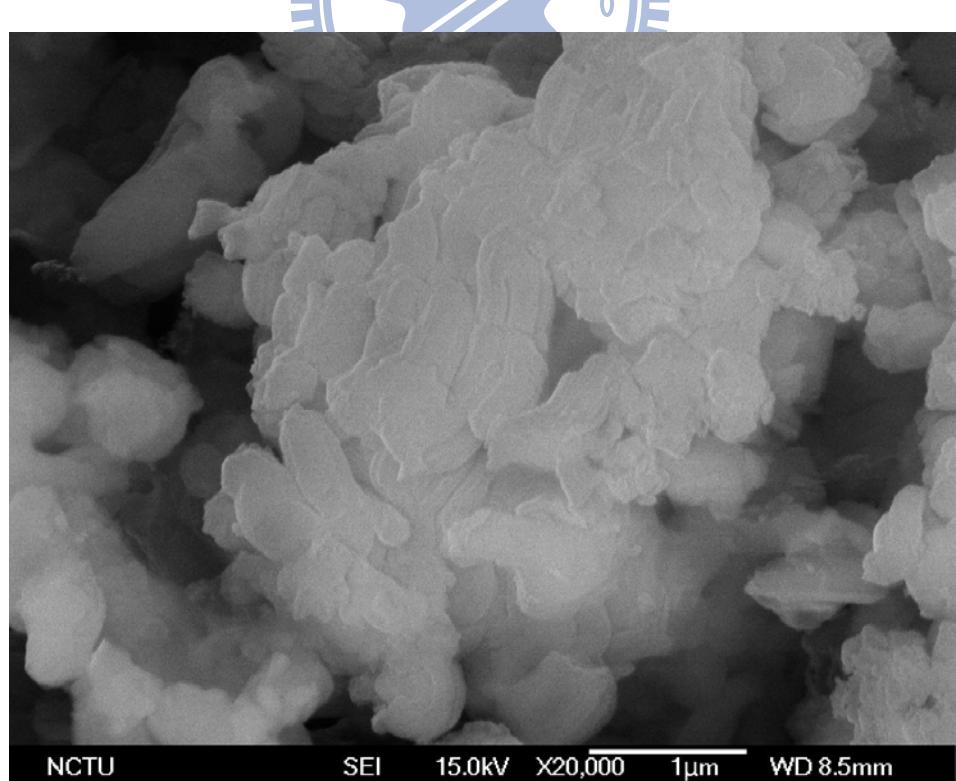


圖 4-19 (a)S15-CaO-2 ; (b)S15COOH2-CaO-1 之 SEM 圖

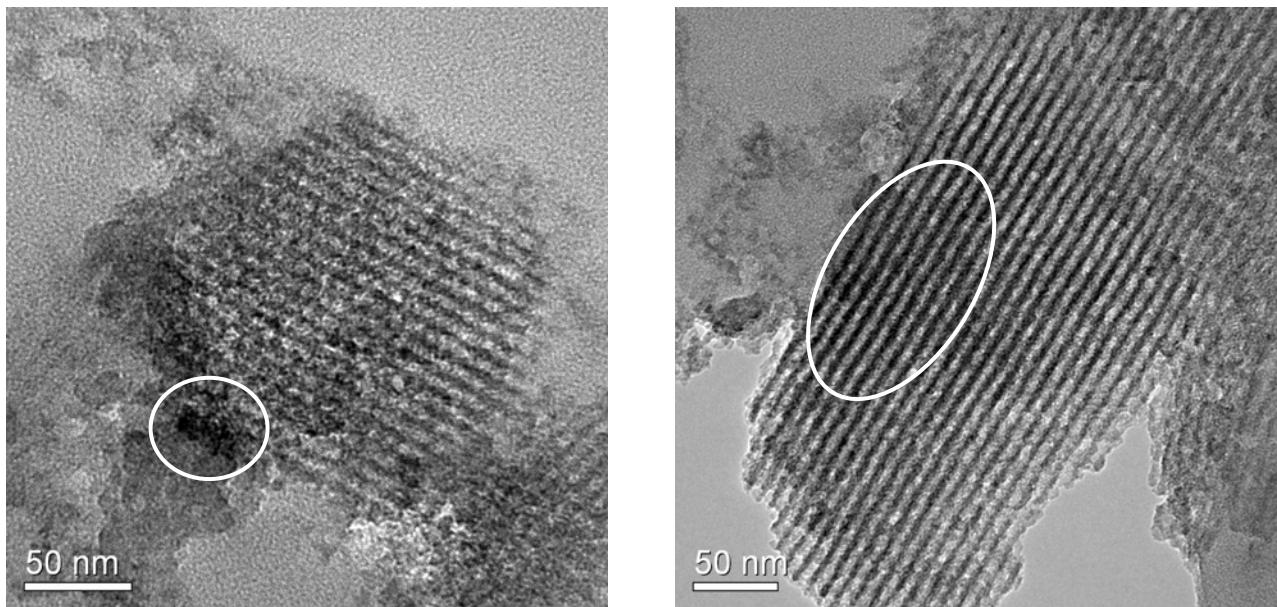


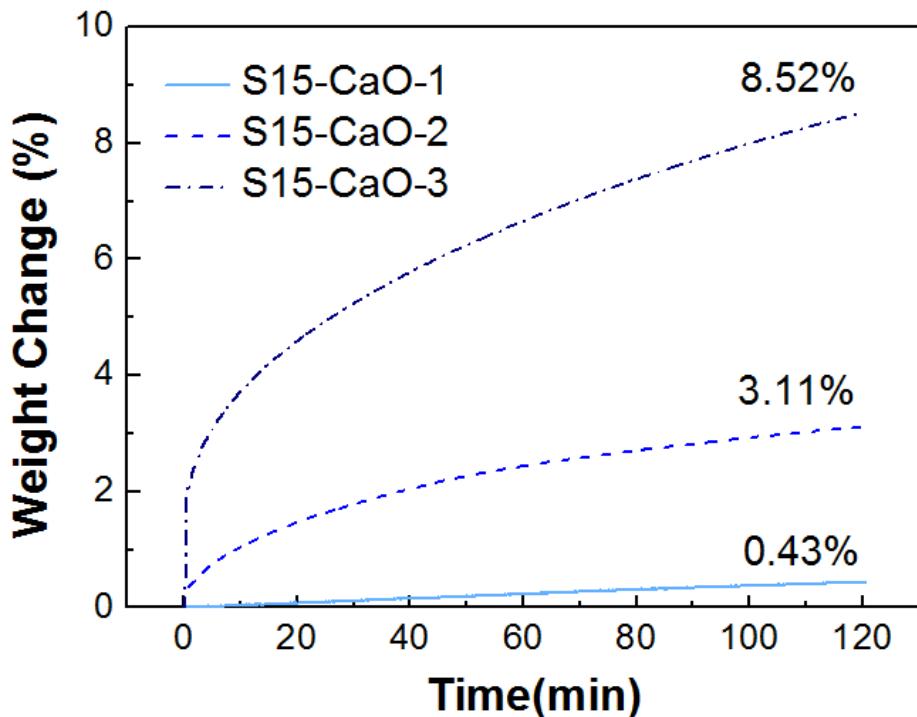
圖 4-20 (a)S15-CaO-2；(b)S15COOH2-CaO-1 之 TEM 圖

#### 4.4 含氧化鈣之中孔洞氧化矽複合材料對二氧化碳吸附之研究

##### 4.4.1 含浸法

圖 4-21(a)為不同載量的 S15-CaO 之二氧化碳吸附情況，在 600°C 下二氧化碳吸附兩小時後，以 S15-CaO-3 有最佳的吸附量 8.52%，另外 S15-CaO-1 與 S15-CaO-2 分別為 0.43% 和 3.11%，但其吸附皆未達飽和。由圖 4-21(a)可以發現隨著氧化鈣的含量增加，二氧化碳吸附量也增加。另外，可以看到含浸的鈣濃度越高時，中孔洞氧化矽表面就會沉積的氧化鈣量也越多，導致吸附曲線呈現兩種吸附曲線模式，吸附初期曲線呈現急速上升，是因為沉積在表面的氧化鈣與二氧化碳直接接觸反應，造成吸附量迅速的增加，之後曲線呈現緩慢上升，

(a)



(b)

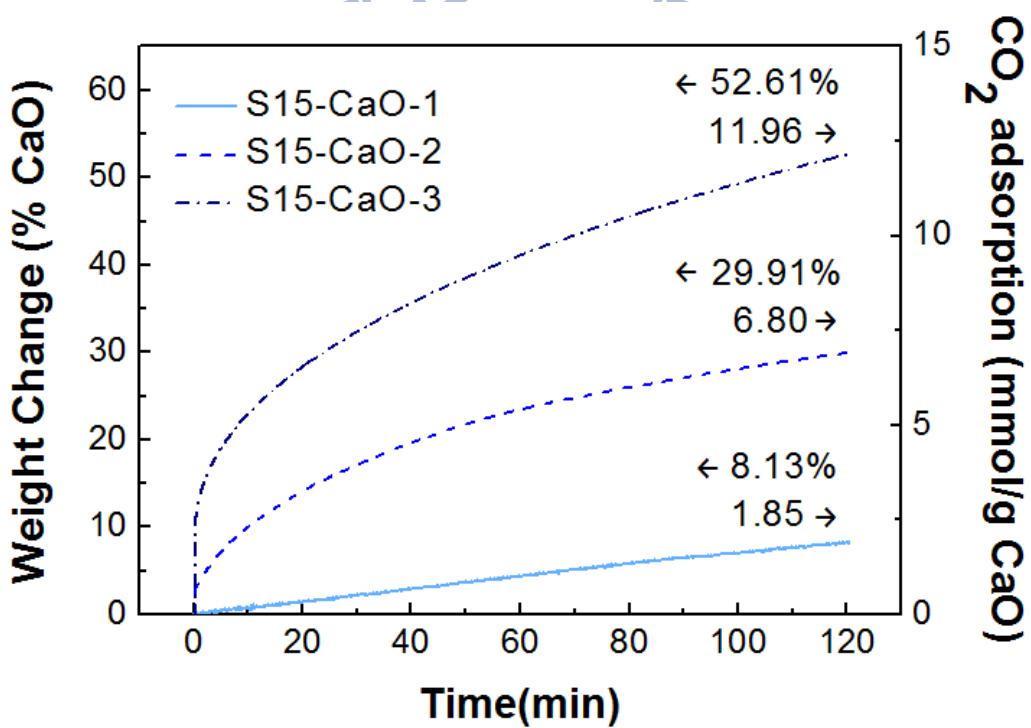


圖 4-21 不同載量的 S15-CaO 之二氧化碳吸附曲線圖

則是因為中孔洞氧化矽孔洞內部的氧化鈣，須經由二氣化碳擴散進入孔洞內才得以接觸反應，故隨著時間增加吸附量緩慢增加。

利用 ICP 分析的氧化鈣所占的比例之結果，將含氧化鈣之中孔洞氧化矽複合材料 S15-CaO 二氣化碳吸附量轉換成單位氧化鈣對二氣化碳的吸附量，如圖 4-21(b)所示。S15-CaO-1 的二氣化碳吸附量為 8.13% (即 1.85 mmol CO<sub>2</sub>/g)，S15-CaO-2 為 29.91% (6.80 mmol CO<sub>2</sub>/g)，S15-CaO-3 為 52.61% (11.96 mmol CO<sub>2</sub>/g)。其中將 S15-CaO-3 在 600°C 下二氣化碳吸附 48 小時後，吸附量達飽，每單位的氧化鈣吸附二氣化碳的量為 100.74% (22.90 mmol CO<sub>2</sub>/g)，相較於文獻的值高<sup>[60]</sup>，表示含奈米級氧化鈣的中孔洞氧化矽，可提升二氣化碳吸附量。

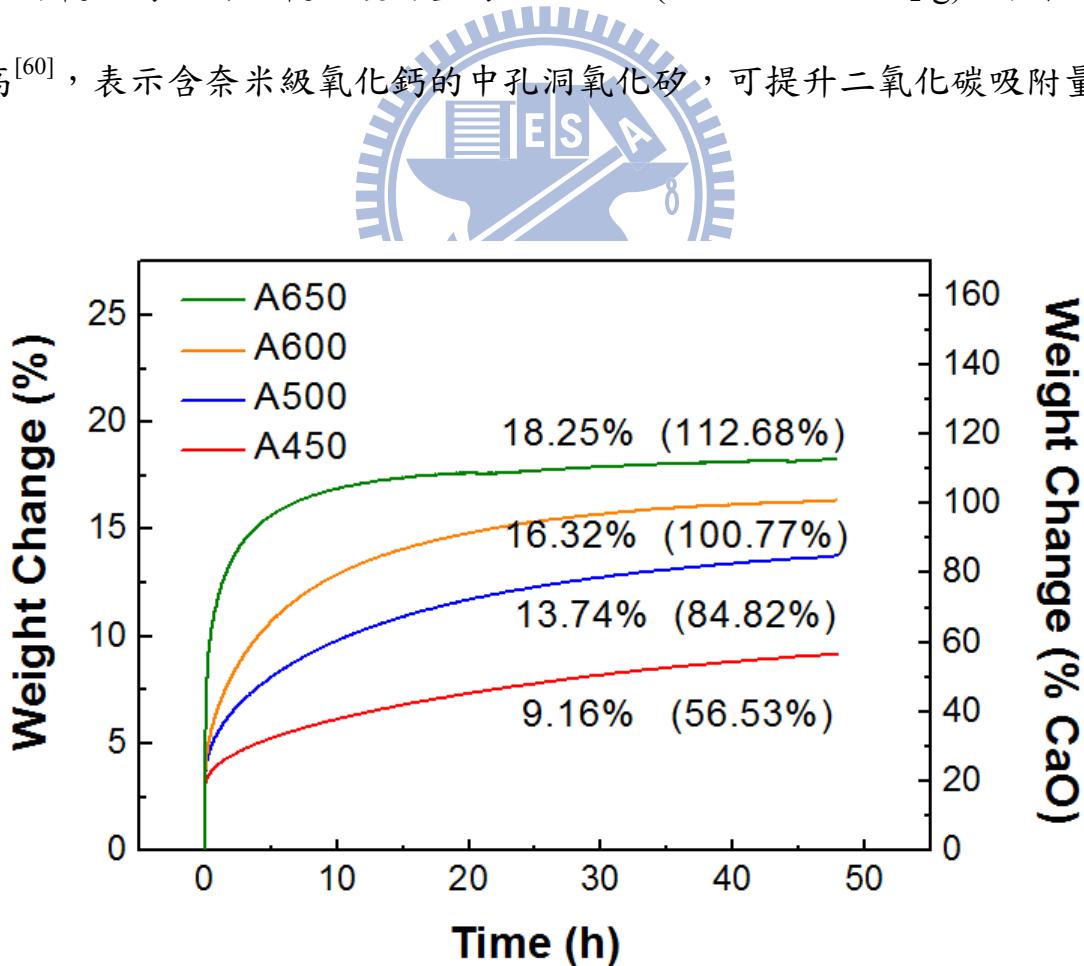


圖 4-22 不同溫度下 S15-CaO-3 之二氣化碳吸附曲線圖

在不同溫度下對含氧化鈣之中孔洞氧化矽 S15-CaO-3 測量其二氧化碳的吸附能力，見圖 4-22，可以看到隨著溫度由  $450^{\circ}\text{C}$  上升至  $650^{\circ}\text{C}$ ，二氧化碳吸附量逐漸增加 ( $9.14\% \rightarrow 13.74\% \rightarrow 16.32\% \rightarrow 18.25\%$ )。當溫度越高越，氧化鈣吸收二氧化碳轉換成碳酸鈣反應速率越快，二氧化碳吸附量也越高<sup>[61]</sup>。在  $650^{\circ}\text{C}$  下 S15-CaO-3 有最佳吸附量  $18.25\%$ ，相當於每單位的氧化鈣吸附量為  $112.68\%$ 。

#### 4.4.2 離子交換法

圖 4-23 為不同載量的 S15COOH2-CaO 之二氧化碳吸附情況，在  $600^{\circ}\text{C}$  下二氧化碳吸附兩小時後，以 S15COOH-CaO-2 有最佳的吸附量  $4.46\%$ ，S15COOH2-CaO-1 則為  $3.41\%$ ，但其吸附皆未達飽和，且其吸附曲線斜率相當高。由圖 4-23 亦可以發現隨著氧化鈣的含量增加，二氧化碳吸附量也增加。

接著利用 ICP 分析的氧化鈣所占的比例之結果，將含氧化鈣之中孔洞氧化矽複合材料 S15COOH2-CaO 二氧化碳吸附量轉換成單位氧化鈣對二氧化碳的吸附量。S15COOH2-CaO-1 為  $50.83\%$  ( $11.55 \text{ mmol CO}_2/\text{g}$ )，S15COOH-CaO-2 則為  $55.05\%$  ( $12.51 \text{ mmol CO}_2/\text{g}$ )，相較於 S15-CaO-3 高，是由於其較多的氧化鈣被侷限在中孔洞氧化矽中，形成較多奈米級的氧化鈣，表面積較高，故吸附量也較高。

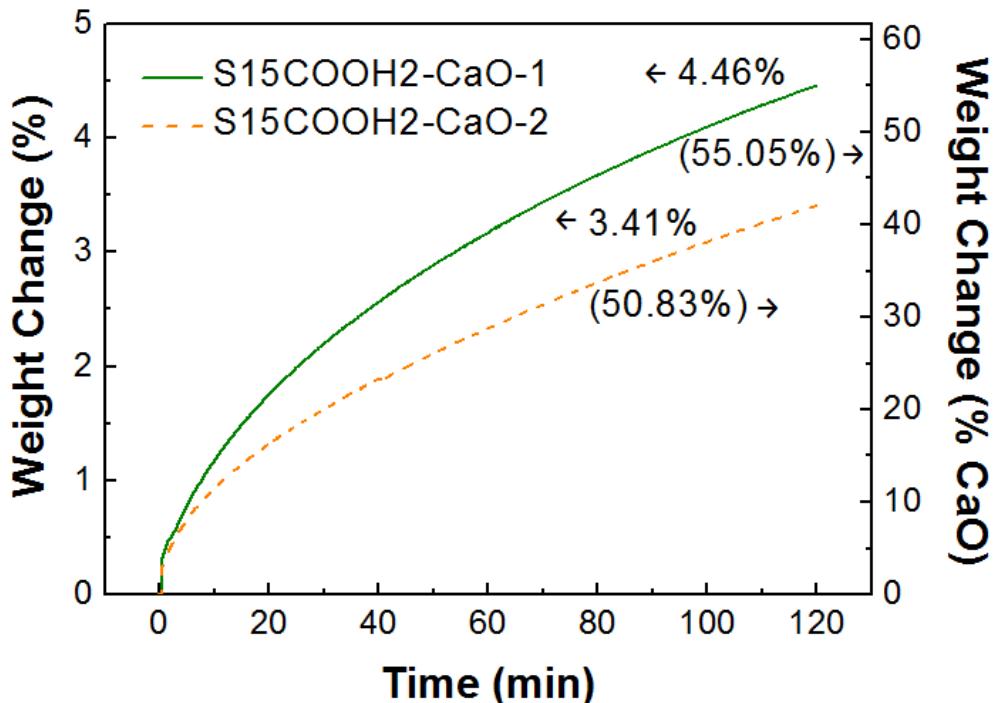


圖 4-23 不同載量的 S15COOH2-CaO 之二氧化碳吸附曲線圖

圖 4-24 為利用不同方法合成的 CaO/SBA-15 對二氧化碳的吸附曲線圖，由

圖可以看到 S15-CaO-3 (含浸法) 與 S15COOH-CaO-2 (離子交換法) 最大的差異在於二氧化碳的吸附速率 (曲線斜率)，以 S15-CaO-3 速率較 S15COOH-CaO-2 快。

由於不同的合成方法，影響了氧化鈣在中孔洞氧化矽的位置。含浸法的樣品易造成氧化鈣聚集於中孔洞表面及孔洞之洞口處，導致吸附初期，表面的氧化鈣會先與二氧化碳直接快速接觸反應。而吸附後期，其吸附曲線利用氣體吸附動力學理論，比較 S15-CaO-3 和 S15COOH2-CaO-2 的不同。

利用氣體吸附動力學方程式<sup>[62]</sup> (4-1~4-3 式) 作圖，圖 4-25，再利用曲線之迴歸線推算出樣品的擴散時間常數(Diffusion time constant,  $D_M/r_c^2$ )，見表 4-6。

可以看到 S15-CaO-3 之擴散時間常數大於 S15COOH2-CaO-2，表示 S15-CaO-3 的氧化鈣造成二氣體擴散速率較 S15COOH2-CaO-2 快，即 S15-CaO-3 吸附速率大於 S15COOH2-CaO-2。因為 S15-CaO-3 經過吸附初期後，二氣體會擴散至孔洞觸，與團聚在洞口處的氧化鈣接觸反應，相較之下，由於離子交換法的樣品，大多的氧化鈣皆在孔洞內部，故須待二氣體緩慢擴散進入孔洞內，故速率一直都較不快。

$$q_t = \frac{W_t - W_a}{W_a M_{CO_2}} 1000 \quad \dots \dots \quad (4-1 \text{ 式})$$

$$q_e = \frac{W_e - W_a}{W_a M_{CO_2}} 1000 \quad \dots \dots \quad (4-2 \text{ 式})$$

$$\frac{q_t}{q_e} \approx \frac{6}{r_c} \sqrt{\frac{D_M t}{\pi}} \quad \dots \dots \quad (4-3 \text{ 式})$$

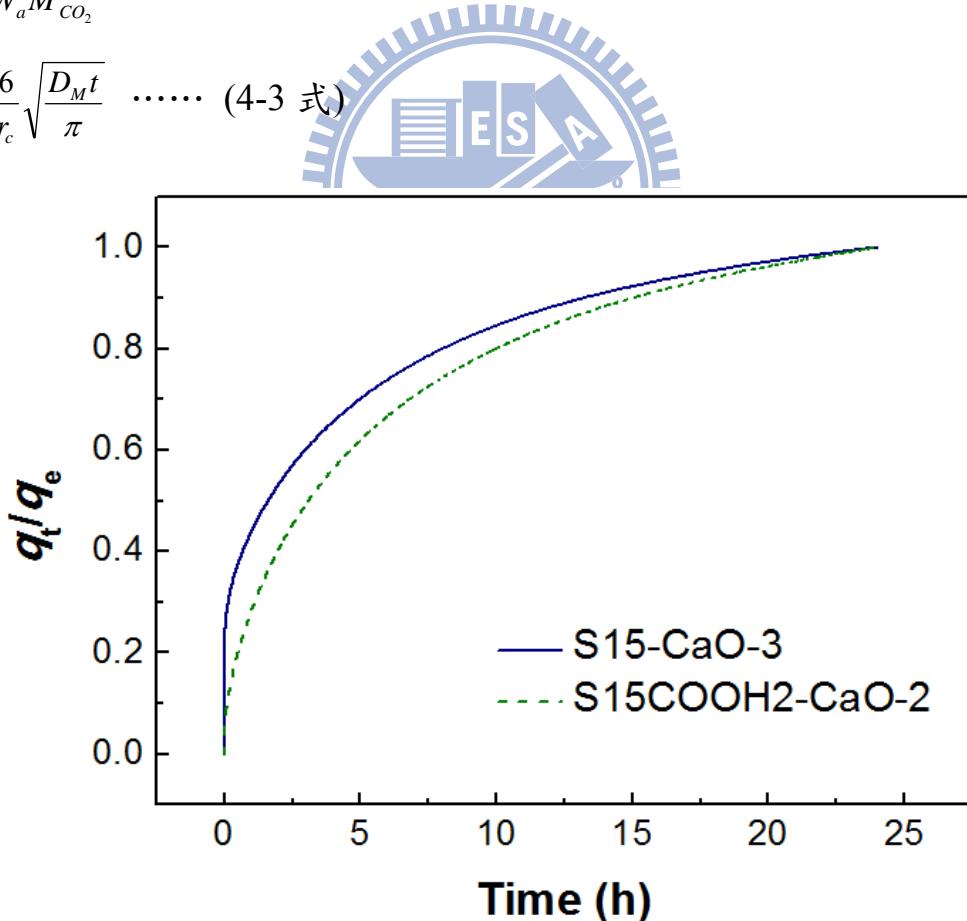


圖 4-24 不同合成方法的 CaO/SBA-15 的二氣體吸附分率對時間之曲線圖

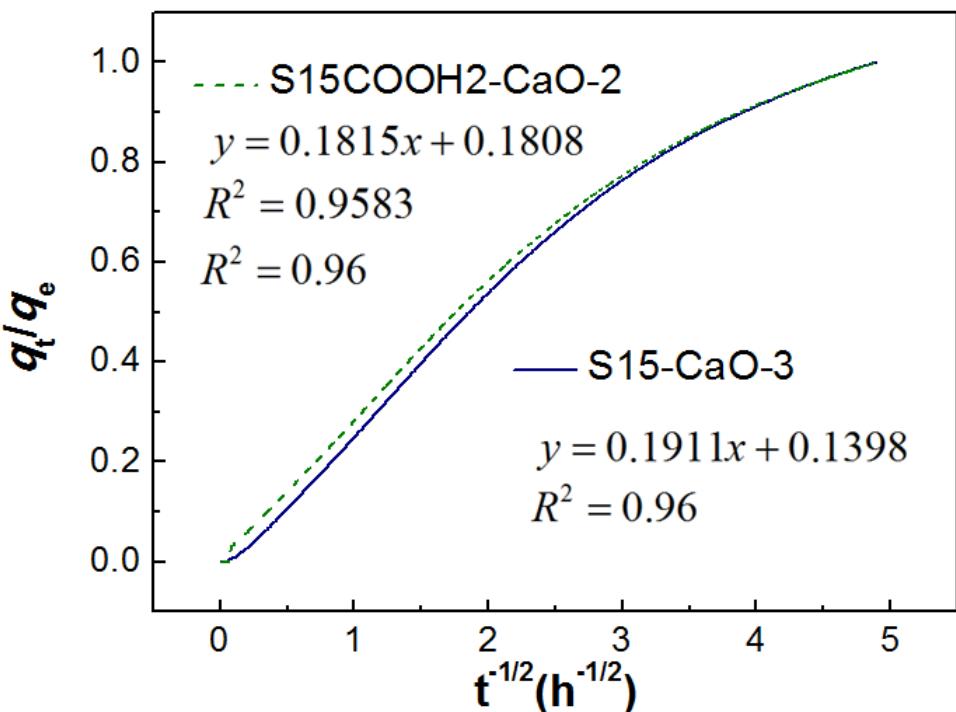


圖 4-25 不同合成方法的 CaO/SBA-15 二氣化碳吸附分率對時間平方根之曲線圖

表4-6 含氧化鈣的中孔洞氧化矽之二氣化碳擴散時間常數

Samples	擴散時間常數	相關係數之平方值
	$D_M/r_c^2 (10^{-3} \text{ h}^{-1})$	$R^2$
S15-CaO-3	3.19	0.960
S15COOH2-CaO-2	2.87	0.958

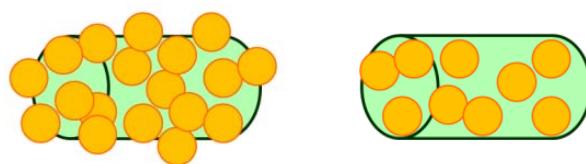


圖 4-26 S15-CaO-3 和 S15COOH2-CaO-2 之氧化鈣分佈示意圖

## 第五章 中孔洞鈣-鋁氧化物合成與二氧化碳吸附

本實驗利用尿素經水熱法合成中孔洞鈣-鋁之氧化物的複合材料，以 XRD 進行結構鑑定與結晶型態分析，BET 測其表面積變化，並以 SEM、TEM 觀察表面形貌和微結構，再利用 TGA 測量二氧化碳之吸附量和吸/脫附迴圈。本實驗研究發現以尿素溶液與鈣離子、中孔洞  $\gamma$ -氧化鋁水熱反應後，合成態的中孔洞鈣-鋁氧化物，其由  $\gamma$ -氧化鋁與氫氧化鈣組成，經  $600^{\circ}\text{C}$  烧結後，鈣離子會摻雜進入中孔洞  $\gamma$ -氧化鋁內。由於中孔洞鈣-鋁氧化物表面積與孔洞體積大，且其分佈於中孔洞氧化鋁表面，故二氧化碳吸附速率相當快。控制不同尿素溶液濃度，導致結構和形貌的不同，當濃度較高時，易加快反應，形成顆粒較大的氫氧化鈣於中孔洞氧化鋁表面，導致另一個由粒子堆積形成的孔洞，但較高濃度時，會有較多的鈣摻雜進入氧化鋁內，有較好的二氧化碳吸附/脫附迴圈。而當鈣/鋁比例增加時，對摻雜進入氧化鋁內的鈣含量影響不大，但鈣含量越多時，二氧化碳吸附量越大，且化學吸附主導吸附行為，使二氧化碳吸附最佳溫度也隨之升高。

### 5.1 中孔洞氧化鋁之合成與分析

圖 5-1 為中孔洞氧化鋁的 X 光繞射光譜，可以看到初合成態的中孔洞氧化鋁為 pseudo-boehmite 相 (擬軟水鋁石， $\text{AlOOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ， $n=0.08\sim0.62$ )，是一種

組成不明確且結晶相不完整的相，結構上類似於軟水鋁石 (boehmite)，經過燒結熱處理 ( $700^{\circ}\text{C}$ ) 後氧化鋁結構轉變為  $\gamma$ -氧化鋁，若熱處理溫度持續上升 (至  $1000^{\circ}\text{C}$ )，氧化鋁會逐漸從  $\gamma$  相經由一連串的過渡相 ( $\delta$ 、 $\theta$  等) 轉變為穩定的  $\alpha$ -氧化鋁結構<sup>[63,64]</sup>。

圖 5-2 為中孔洞氧化鋁的小角度 X 光繞射光譜，由圖可以看出鍛燒後中孔洞氧化鋁 (MA-c700) 繞射峰的位置為  $2\theta = 0.82, 1.34, 1.66$  度，對應繞射面為 (100)、(110) 及 (200)，根據文獻<sup>[58]</sup>上的報導，得知其的孔道堆積為六角對稱結構 ( $p6mm$ )。

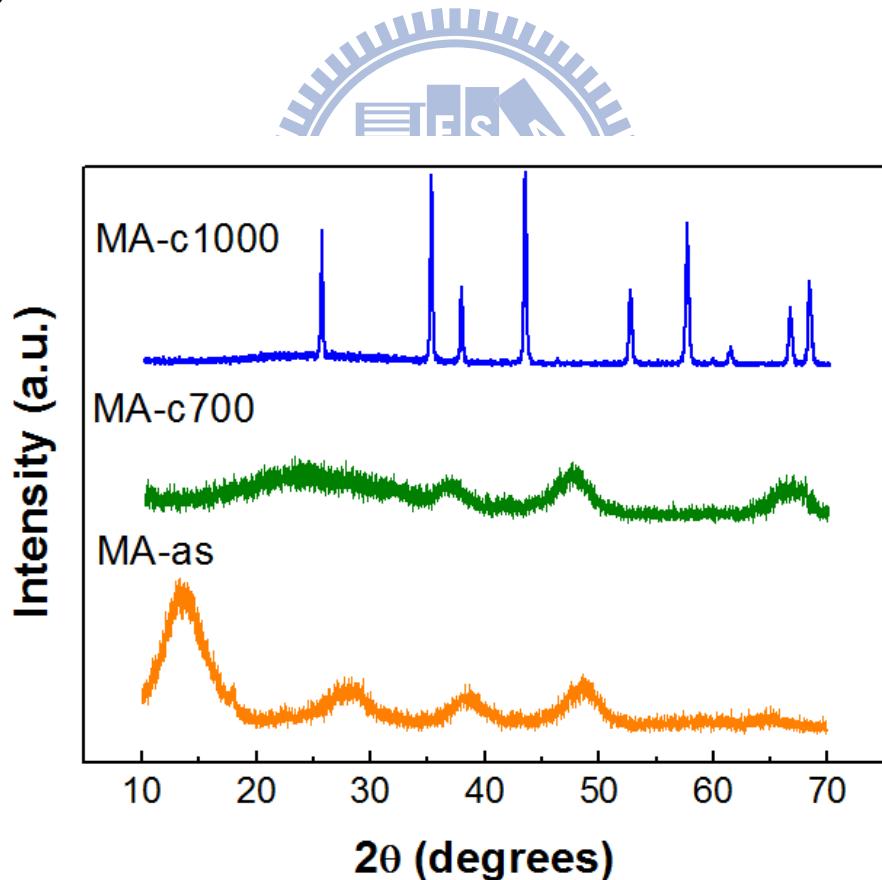


圖 5-1 中孔洞氧化鋁之 Large-angle XRD 圖

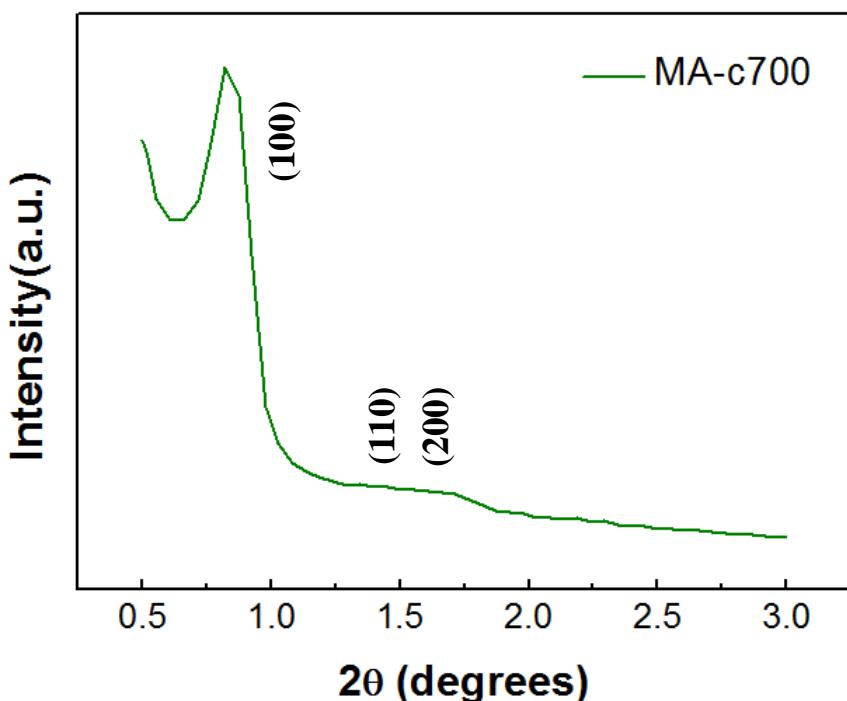
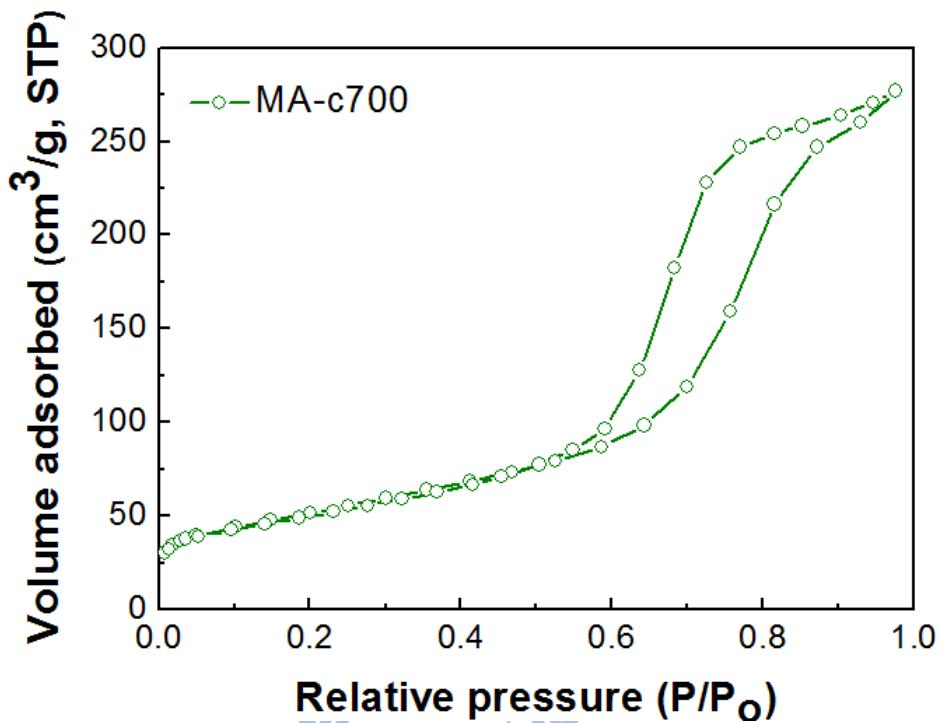


圖 5-2 中孔洞氧化鋁之 Small-angle XRD 圖

圖 5-3(a)為中孔洞氧化鋁的氮氣吸附-脫附曲線圖，燒結後的氧化鋁

(MA-c700) 屬於 IUPAC 第 IV 型的吸附-脫附曲線類型，遲滯圈 (hysteresis loop) 的  $P/P_0$  值介於 0.6~0.8 之間，為 H1 型態。燒結後的氧化鋁 (MA-c700) 的表面積為  $273.024 \text{ m}^2/\text{g}$ ，孔洞體積為  $0.459 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。另外，藉由圖 5-3(b)孔洞大小分佈圖，可以發現其孔徑分佈範圍狹窄，平均孔洞大小約為  $6.2344 \text{ nm}$ 。但當燒結溫度達  $1000^\circ\text{C}$  後 ( $\alpha$ -氧化鋁)，其表面積則降至約  $\sim 1 \text{ m}^2/\text{g}$ ，形成高密度、低表面積的材料。

(a)



(b)

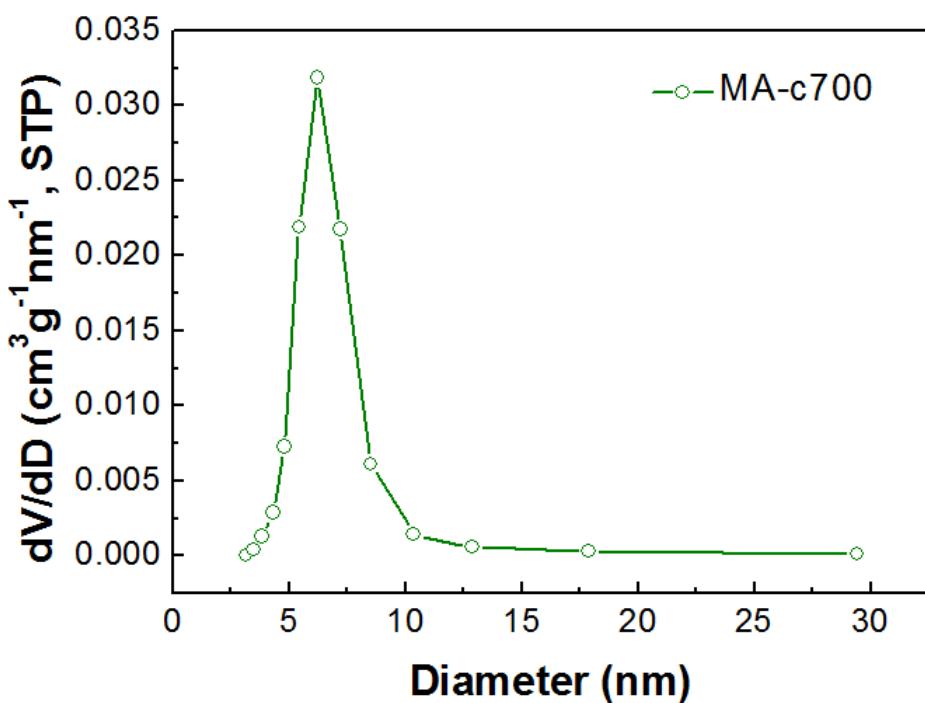


圖 5-3 中孔洞氧化鋁之 (a) 氮氣等溫吸附/脫附曲線圖；(b) 孔徑大小分佈圖

## 5.2 中孔洞鈣-鋁氧化物複合材料之鑑定

在高溫下，尿素會進行水解反應，形成  $\text{NH}_4^+$  和  $\text{CO}_3^{2-}$  離子，其中  $\text{CO}_3^{2-}$  經水合反應後（化學反應式如下）<sup>[65]</sup>，水溶液呈現 pH 值約為 9 的鹼性環境，使金屬鈣離子易和其沉澱形成金屬氫氧化物於氧化鋁表面上。本實驗利用此方法，將中孔洞氧化鋁與鈣離子，在 150°C 尿素水溶液下反應，形成中孔洞鈣-鋁氧化物之複合材料。

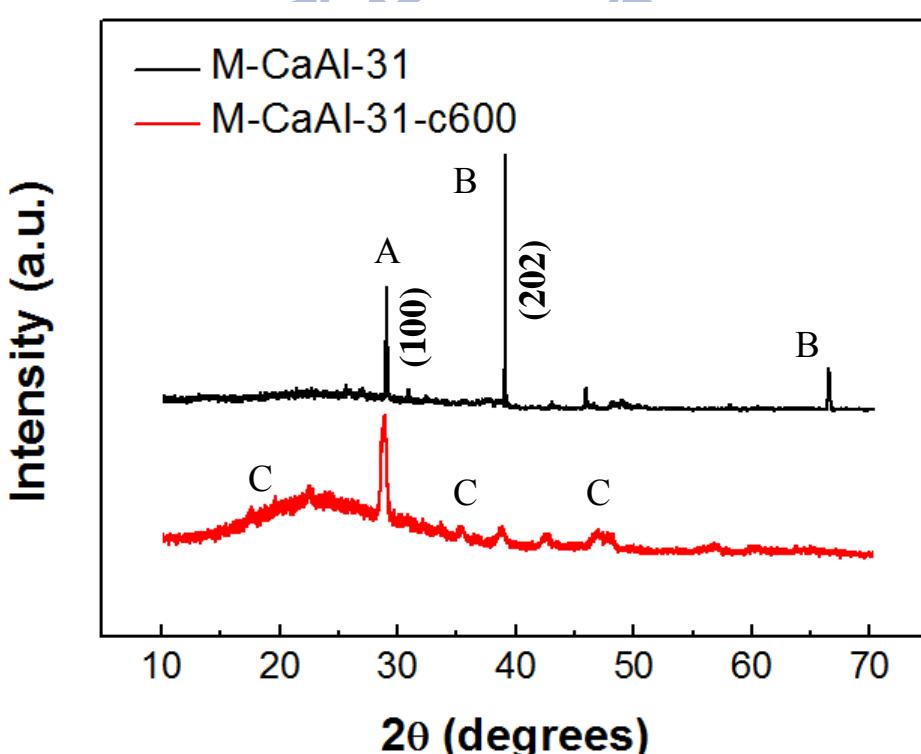
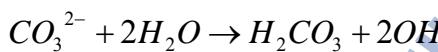
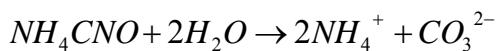
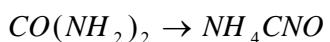
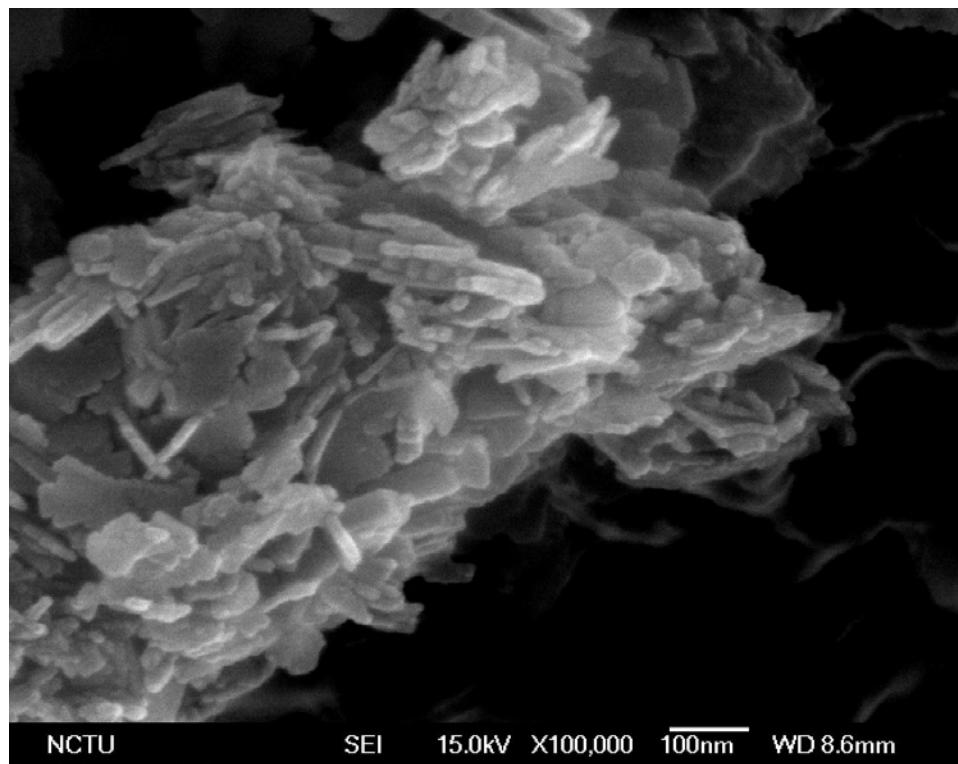


圖 5-4 M-CaAl-31-b1 鍛燒前後之 Large-angle XRD 圖



NCTU

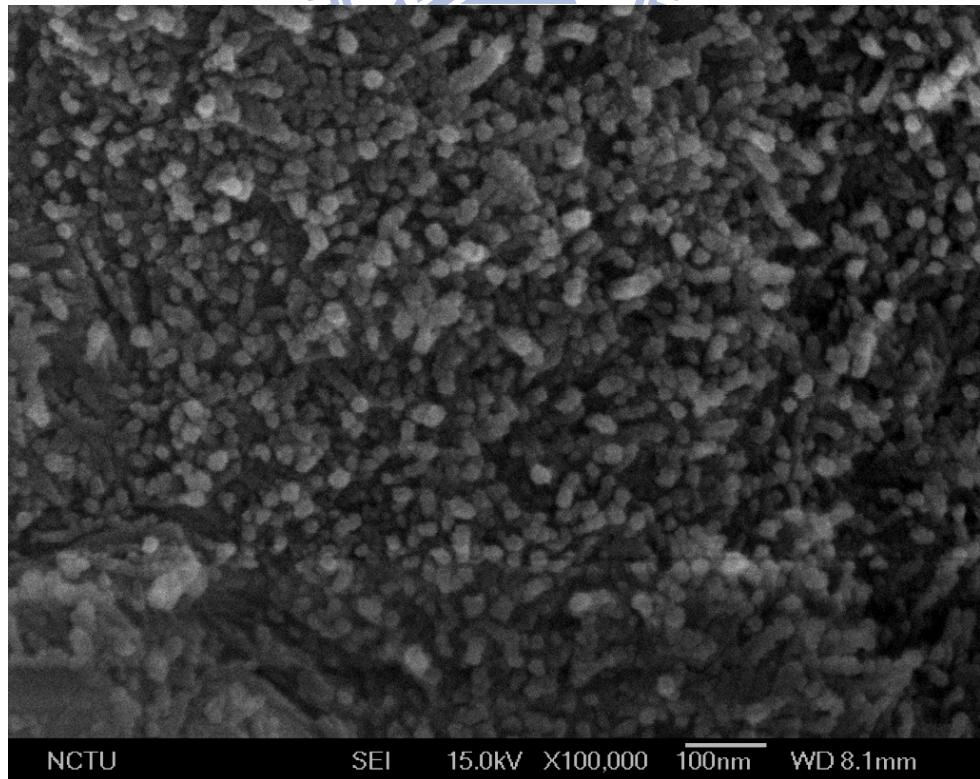
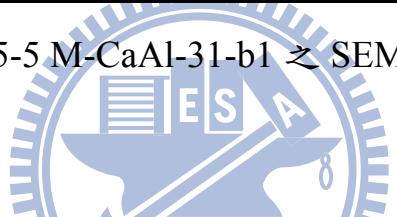
SEI

15.0kV X100,000

100nm

WD 8.6mm

圖 5-5 M-CaAl-31-b1 之 SEM 圖



NCTU

SEI

15.0kV X100,000

100nm

WD 8.1mm

圖 5-6 M-CaAl-31-b1-c600 之 SEM 圖

圖 5-4 為合成態和鍛燒後的中孔洞鈣-鋁氧化物 M-CaAl-31-b1 之 X 光繞射光譜，在  $28^\circ$ 、 $39^\circ$ 、 $66^\circ$  有三個明顯的繞射峰，分別為氫氧化鈣 (A) 和碳酸鈣 (B) 之特徵峰。在合成態的樣品為氫氧化鈣於  $\gamma$ -氧化鋁表面上，經過  $600^\circ\text{C}$  鍛燒後，發現氫氧化鈣的繞射峰變為較寬，表示氧化鋁表面仍有氫氧化鈣，但在高溫下氫氧化鈣分解成較小顆粒。另外，合成態時，由於尿素分解後形成  $\text{CO}_3^{2-}$  離子亦會與溶液中的鈣離子結合產生碳酸鈣，但經過  $600^\circ\text{C}$  热處理後，碳酸鈣會分解形成氧化鈣和二氧化碳，而在高溫下部分的氧化鈣與氧化鋁反應，形成鈣-鋁氧化物，反應式如下<sup>[66]</sup>，在 X 光繞射光譜中亦可以看到  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  之繞射峰 (C)。

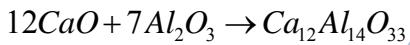


圖 5-5 為合成態的中孔洞鈣-鋁氧化物 M-CaAl-31-b1 之 SEM 圖，可以發現中孔洞氧化鋁表面具有大顆片狀的氫氧化鈣，約為  $100\sim300\text{nm}$ ，經過  $600^\circ\text{C}$  鍛燒後，可以發現中孔洞鈣-鋁氧化物 M-CaAl-31-b1-c600 表面仍有氫氧化鈣，但分解成小顆粒分散於其上，約為  $25\sim50\text{nm}$  左右，如圖 5-6 所示。

由圖 5-7 之 TEM 圖可以看到，合成態的中孔洞鈣-鋁氧化物 M-CaAl-31-b1，大多為奈米棒狀結構的  $\gamma$ -氧化鋁，另外有結晶性相當好的大顆粒氫氧化鈣。鍛燒後的中孔洞鈣-鋁氧化物 M-CaAl-31-b1-c600，具有更多的孔洞，見圖 5-8(a) 和圖 5-8(b)，而圖 5-8(c) 可以清楚看到其 lattice image，表示中孔洞鈣-鋁氧化物孔壁具有相當好的結晶性，對此中孔洞鈣-鋁氧化物之孔壁做 EDS 分析，如圖 5-8(d)，可以發現大多成分為鋁，而含少量的鈣，推測其孔壁為以氧化鋁為基礎，

摻雜進入微量的鈣，形成鈣-鋁氧化物。

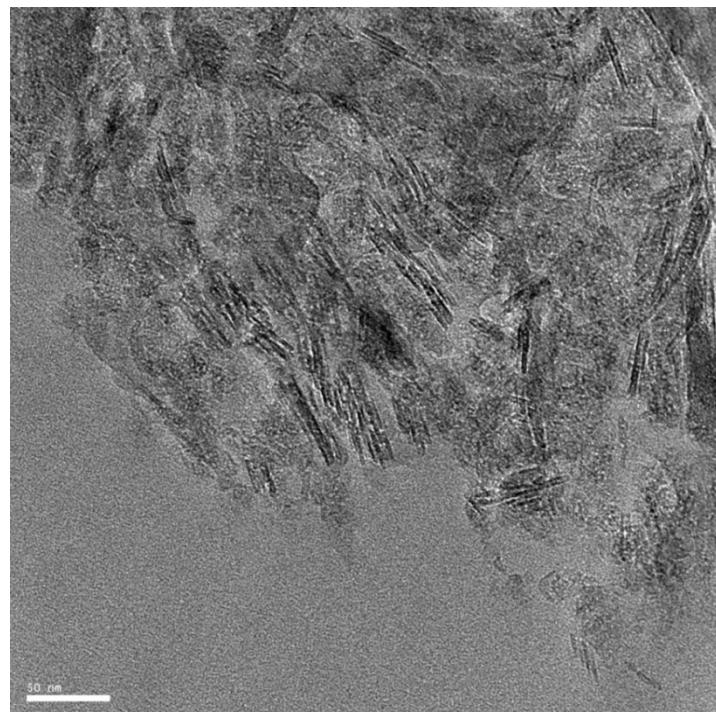
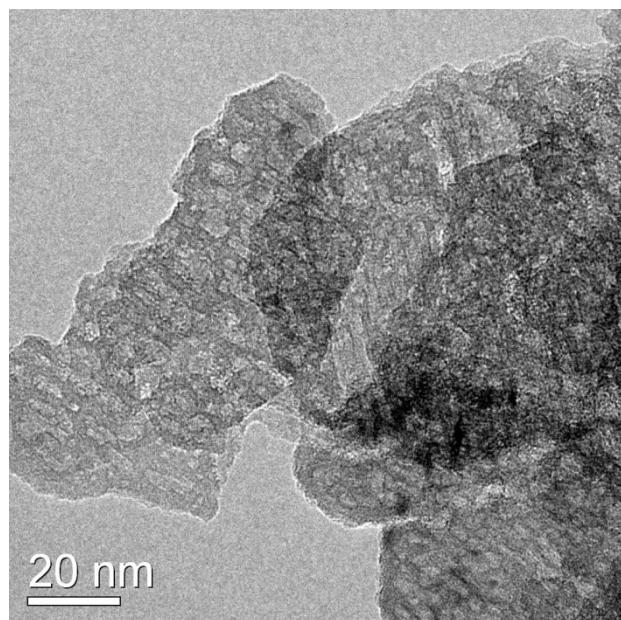


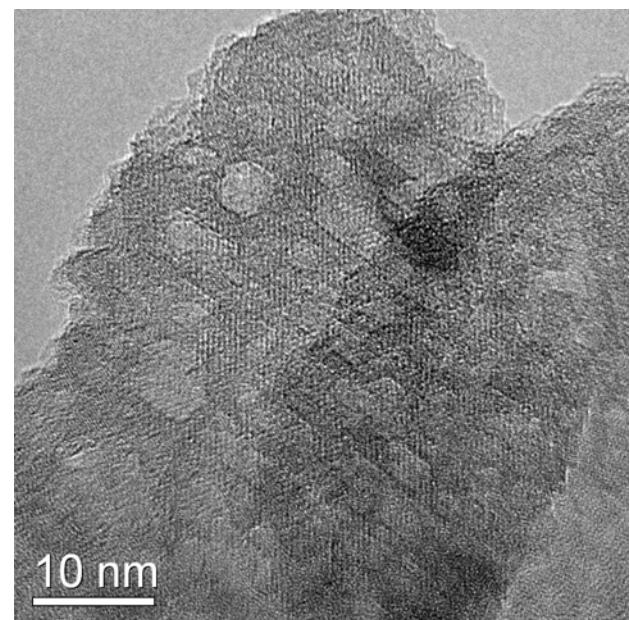
圖 5-7 M-CaAl-31-b1 之 TEM 圖

1896

(a)



(b)



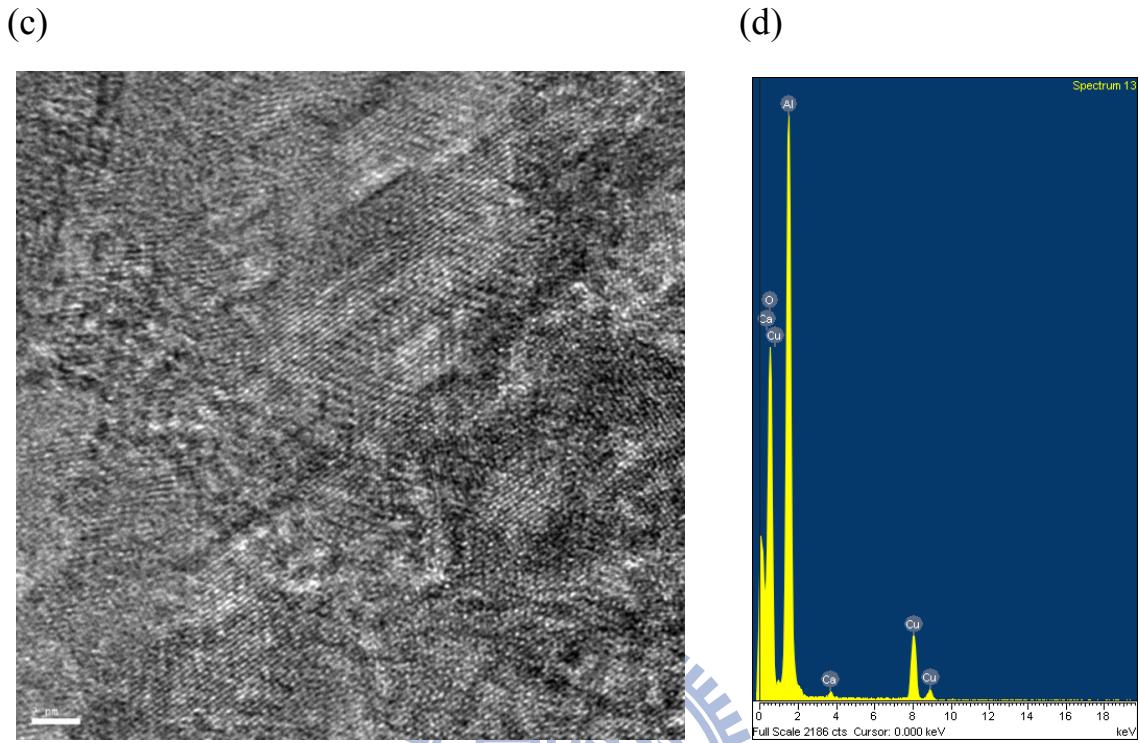
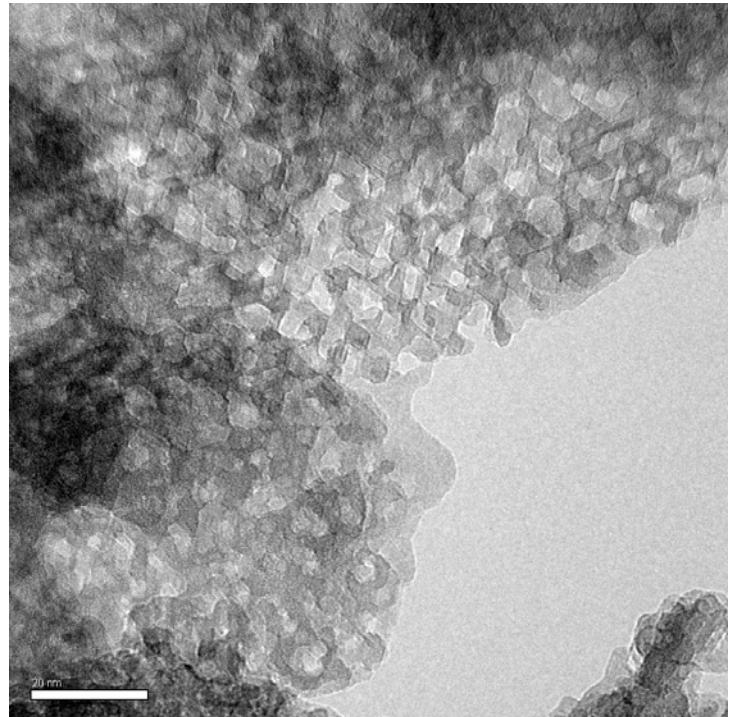


圖 5-8 M-CaAl-31-b1-c600 之 TEM 圖

圖 5-9 為原始 TEM 影像與 Ca 和 Al 各別元素 Mapping 之後的影像比較，當

以 EELS Mapping 分析時，圖中有亮點地方就是有該元素存在，且愈亮表示含量愈多，由此可以得知奈米區域材料內部成份元素的分佈。由圖 5-9 (b) 和圖 5-9 (c)，可以發現鈣原子在氧化鋁中有訊號，表示鈣原子擴散進入氧化鋁中，驗證其孔壁為以氧化鋁為基礎，摻雜進入微量的鈣之中孔洞鈣-鋁氧化物。

(a)



(b)

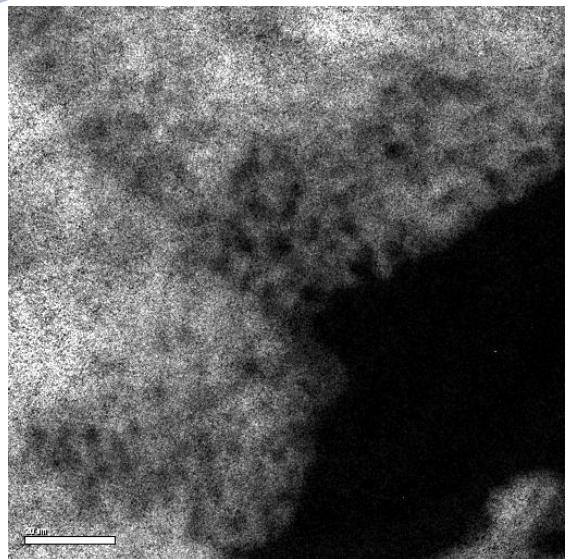
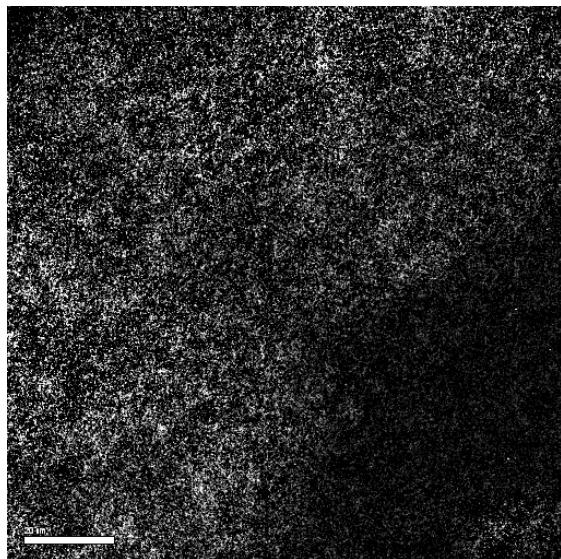


圖 5-9 M-31-b1-c600 之 (a)TEM 圖；(b)Ca Mapping；(c)Al Mapping

### 5.2.1 不同鈣/鋁比例對中孔洞鈣-鋁氧化物結構的影響

圖 5-10 為不同鈣/鋁比例的中孔洞氧化物的合成態之 X 光繞射圖譜，其中 M-CaAl-31 表示鈣/鋁比例為 3:1 之中孔洞氧化物，M-CaAl-71 則為鈣/鋁比例為 7:1 之中孔洞氧化物，由圖 5-10 中可以看到當鈣比例增加時，在  $28^\circ$  (100) 的繞射峰會隨之增強，表示更多的氫氧化鈣形成於中孔洞氧化鋁表面上。

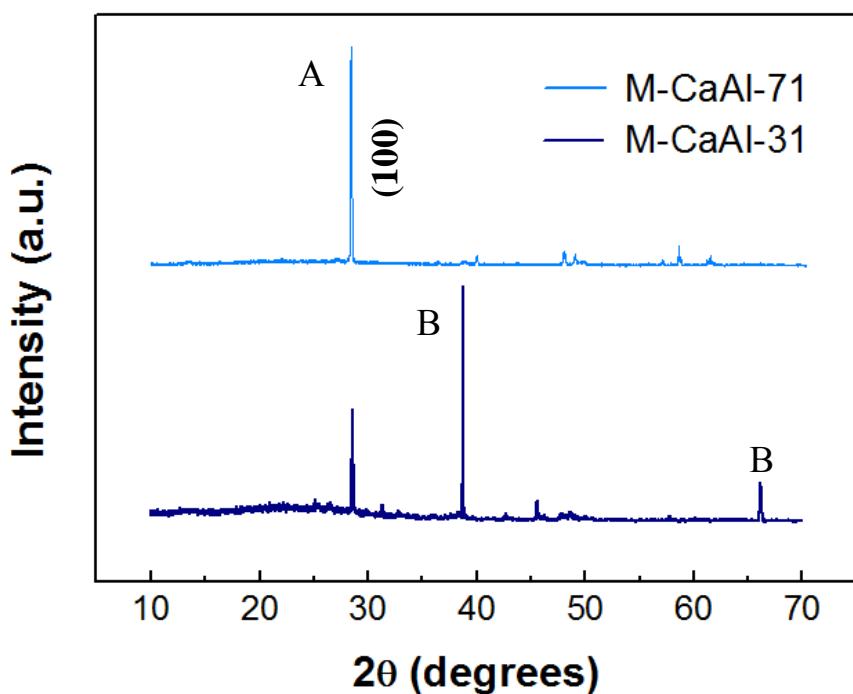
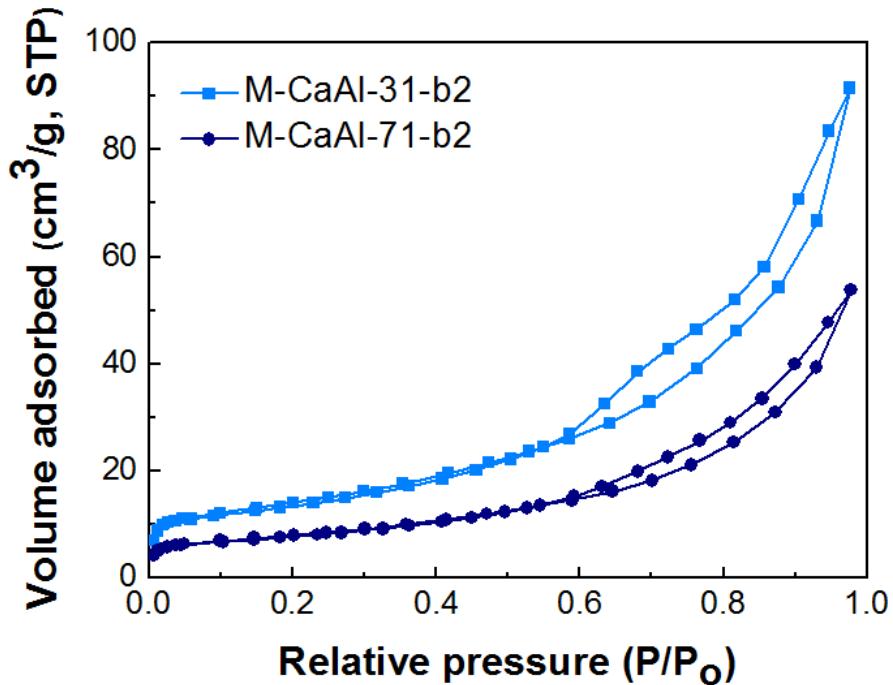


圖 5-10 不同鈣/鋁比例的中孔洞鈣-鋁氧化物之 Large-angle XRD 圖

圖 5-11(a)為利用不同鈣/鋁比例的中孔洞鈣-鋁氧化物之吸附-脫附曲線圖，可以發現當鈣/鋁比例增加時，由於生成的氫氧化鈣越多，導致中孔洞氧化鋁的表面積和孔洞體積皆隨之下降。由圖 5-11(b)孔徑大小分佈圖中，可以發現其孔徑大小往右偏移，表示孔洞由於氫氧化鈣的生成堵塞住，孔徑大小分布也較廣。

(a)



(b)

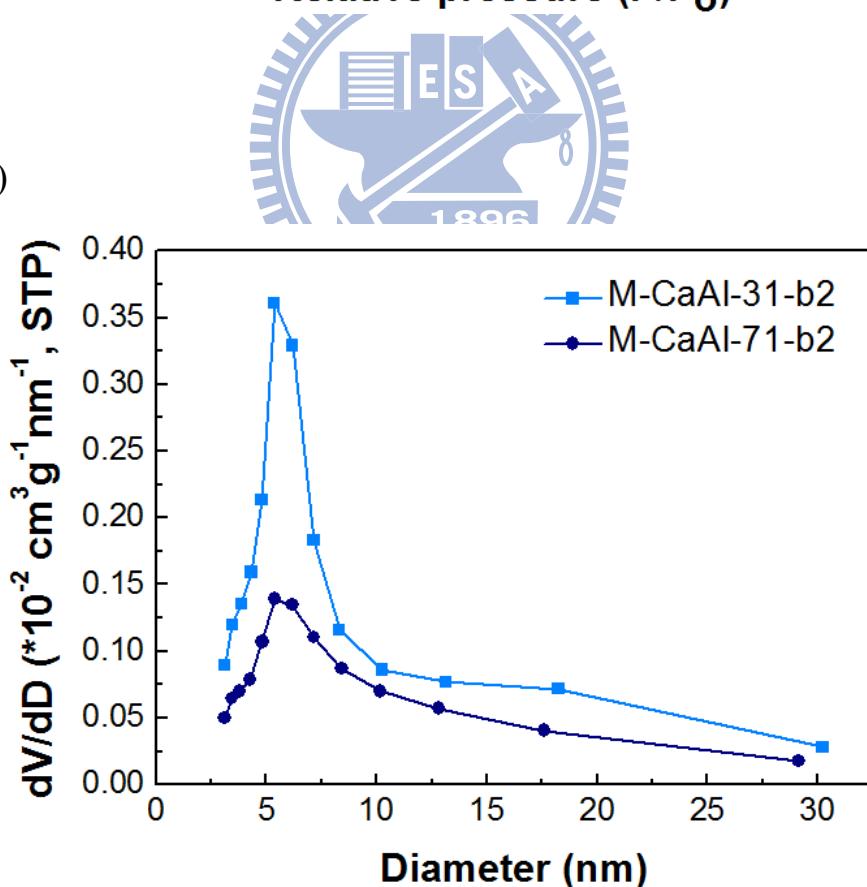


圖 5-11 不同鈣/鋁比例的中孔洞鈣-鋁氧化物(a)氮氣等溫吸附/脫附曲線圖；(b)

孔徑大小分佈圖

表5-1 不同鈣/铝比例的中孔洞钙-铝氧化物之孔洞性質分析表

Samples	Surface Area ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Pore Volume ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Pore Size (nm)
31-b2	59.895	0.132	5.3844
71-b2	36.731	0.079	5.3732

### 5.2.2 不同鹼濃度對中孔洞鈣-鋁氧化物結構的影響

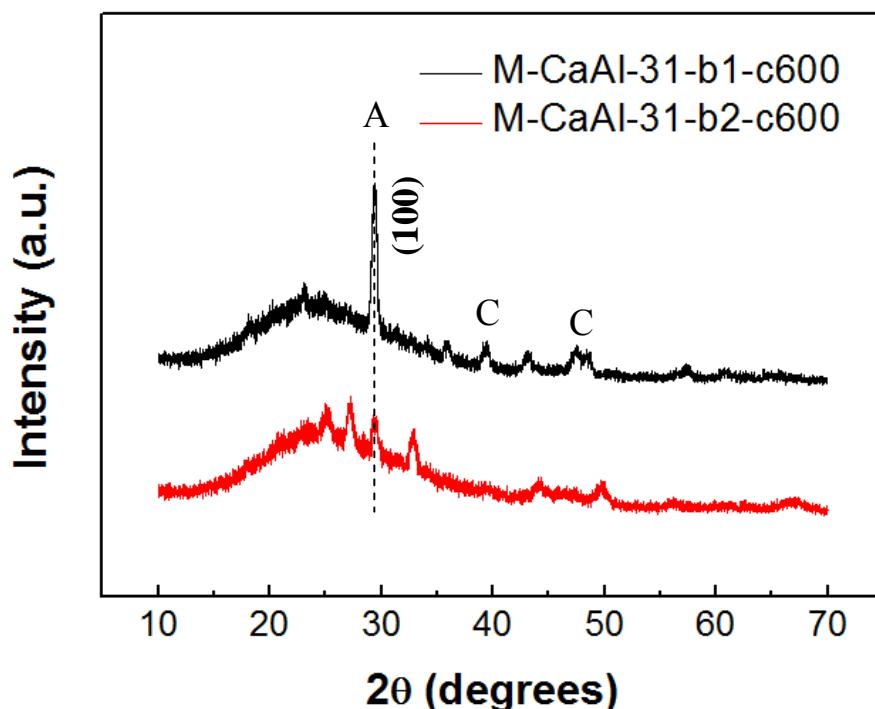
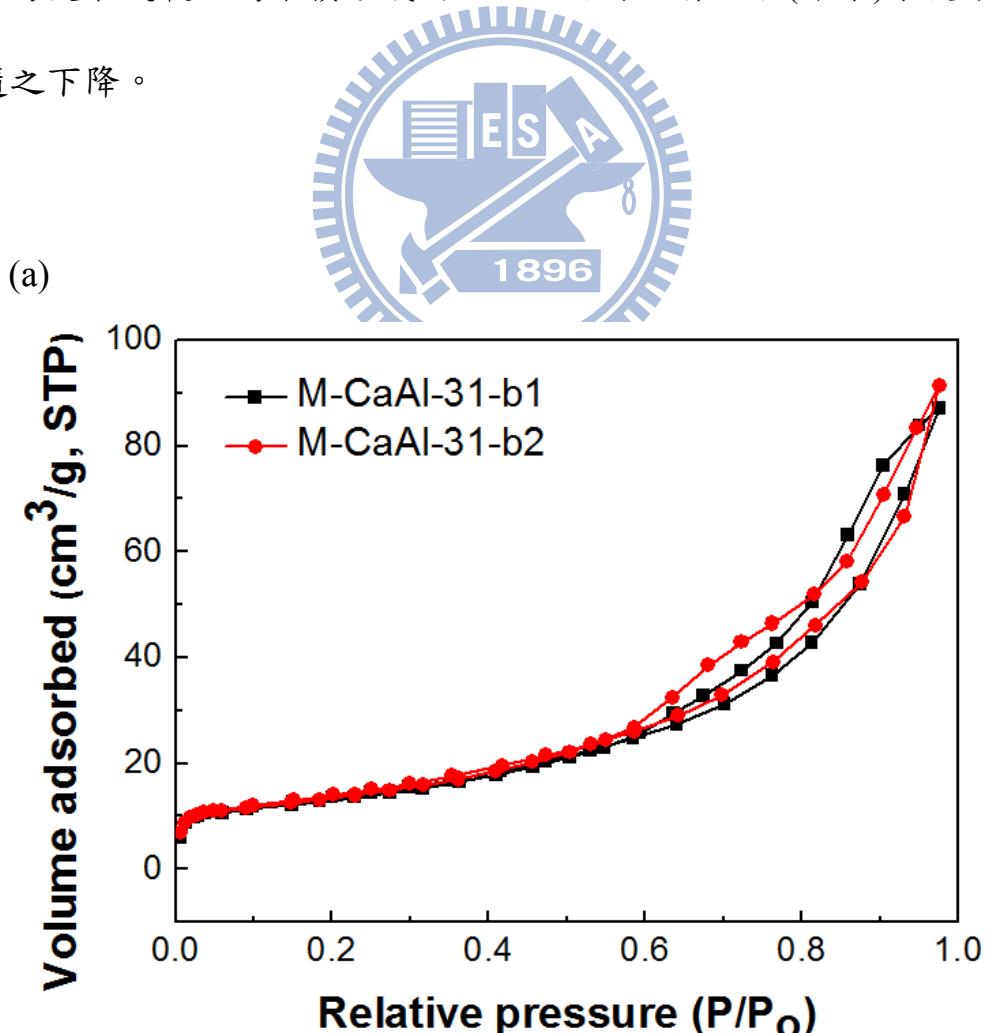


圖 5-12 M-CaAl-31-c600 之 Large-angle XRD 圖

圖 5-12 為 600°C 鍛燒後的樣品，在不同鹼濃度下合成的中孔洞鈣-鋁氧化物之 X 光繞射圖譜，其中 b1 表鹼液濃度較高 (尿素濃度=1 M)，b2 則較低 (尿素

濃度=0.5 M)，可以看到 M-CaAl-31-b1-c600 在 28° 有氫氧化鈣之(100) 繞射峰，隨著鹼濃度增加，氧化鋁表面沉積的氫氧化鈣也會越多，故繞射強度越強。

圖 5-13(a)為利用不同鹼濃度合成的中孔洞鈣-鋁氧化物之吸附-脫附曲線圖，及 5-13(b) 為利用不同鹼濃度合成的中孔洞鈣-鋁氧化物之孔徑大小分布圖。由圖可以發現 M-CaAl-31-b2 其孔洞大小分佈較 M-CaAl-31-b1 一致，表示當鹼液(尿素)濃度增加時，其氫氧化鈣的生成就越多，反應生成速度也越快，導致較大的氫氧化鈣直接形成於中孔洞的外部，而使其孔洞具有兩種分佈，一為原本的中孔洞，二為後來氫氧化鈣堆積形成的孔洞。另外，當鹼液(尿素)濃度增加時，表面積也隨之下降。



(b)

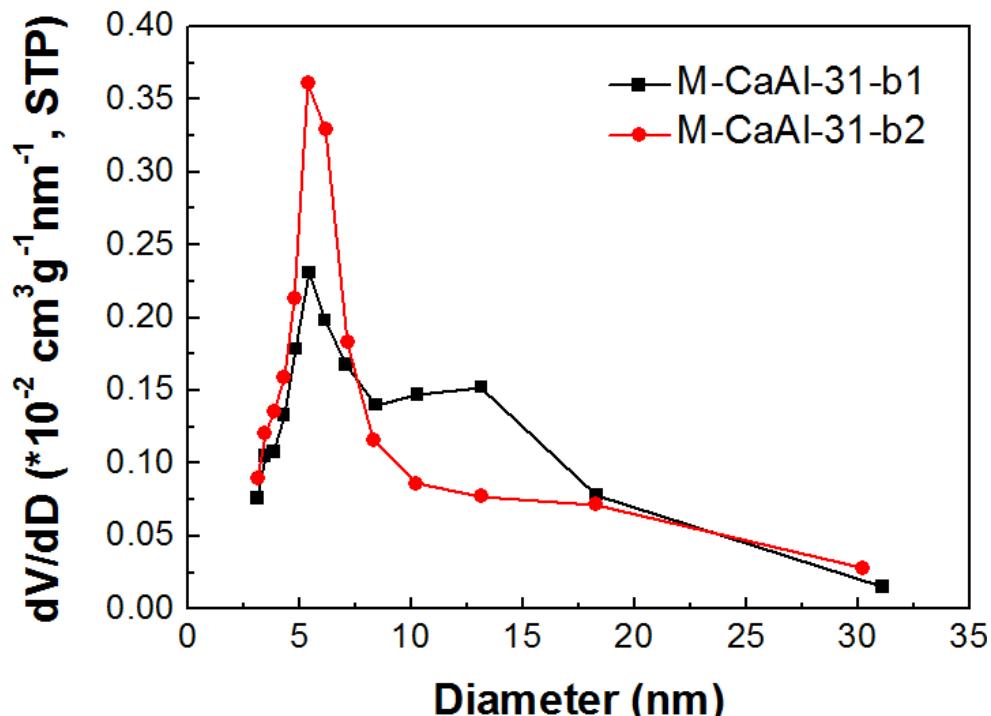


圖 5-13 不同合成鹼濃度的中孔洞鈣-鋁氧化物之 (a)氮氣等溫吸附/脫附曲線圖；



表5-2 不同鹼液濃度合成的中孔洞鈣-鋁氧化物之孔洞性質分析表

Samples	Surface Area ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Pore Volume ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Pore Size (nm)
31-b1	56.148	0.132	5.4430
31-b1-c600	58.528	0.187	8.3928
31-b2	59.895	0.132	5.3844
31-b2-c600	61.357	0.172	7.1312
71-b1	32.238	0.075	5.3980
71-b2	36.731	0.079	5.3732

### 5.3 中孔洞鈣-鋁氧化物複合材料對二氧化碳吸附之研究

#### 5.3.1 不同合成方法對二氧化碳吸附的影響

利用尿素合成的 M-CaAl-31-b1 與共沉法合成的 cp-CaAl-31 經 600°C 热處理後，接著在 600°C 下吸附二氧化碳，得其二氧化碳吸附曲線圖。由圖 5-14 可以看到兩者對二氧化碳吸附量是相同的，但在二氧化碳吸附速率，M-CaAl-31 比 cp-CaAl-31 具有較快的吸附速率，由表可以看到兩者的孔洞性質分析，M-CaAl-31-b1 的表面積、孔洞體積皆大於 cp-CaAl-31<sup>[67]</sup>，由此得知二氧化碳的吸附量和鈣/鋁比例有關，鈣含量越多時，吸附量越大，而吸附速率與樣品表面積有關，表面積越大時，吸附速率越快。

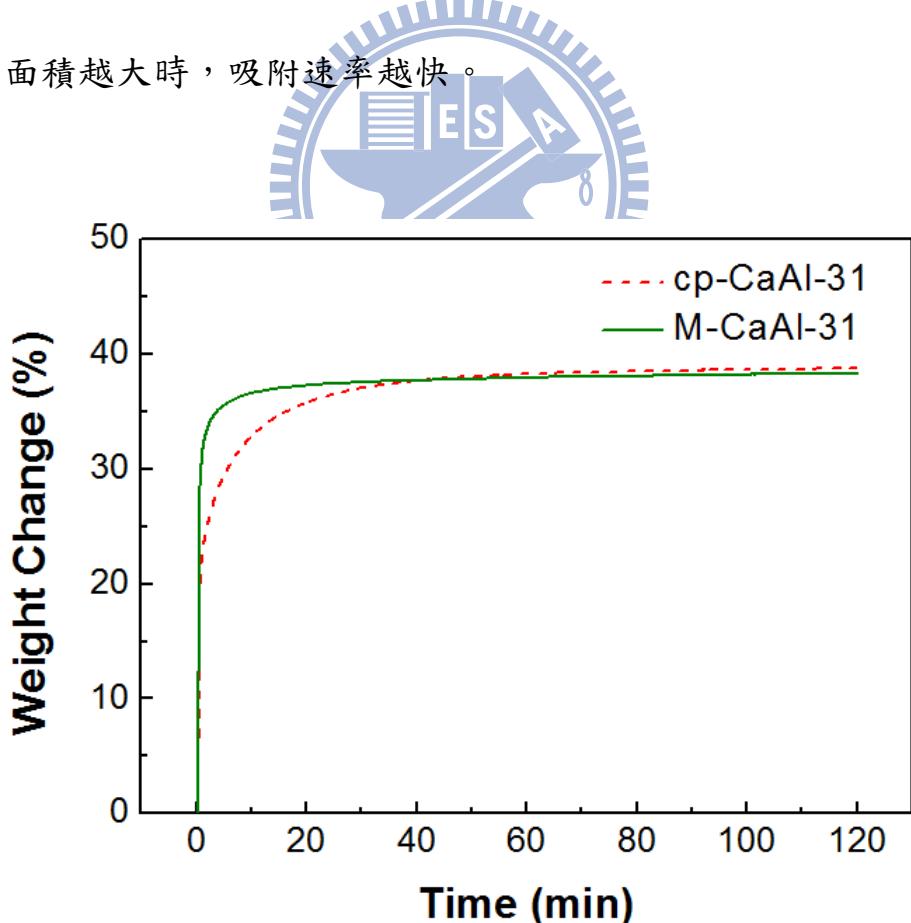


圖 5-14 鈣-鋁氧化物之二氧化碳吸附比較圖

表5-3 不同合成方法的中孔洞鈣-鋁氧化物之孔洞性質分析表

Samples	Surface Area ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Pore Volume ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Pore Size (nm)
cp-CaAl-31	18.235	0.032	15.7690
M-CaAl-31	58.528	0.187	8.3928

### 5.3.2 不同溫度對二氧化碳吸附的影響

圖 5-15 和圖 5-16 表示中孔洞鈣-鋁氧化物 (M-CaAl-31-b1) 在不同溫度下進行二氧化碳吸附之曲線圖，由此可以得知不同吸附溫度下對二氧化碳吸附的影響。隨著溫度增加至 400、500、600 與 700°C 具有吸附量 6.52%、26.10%、43.62%

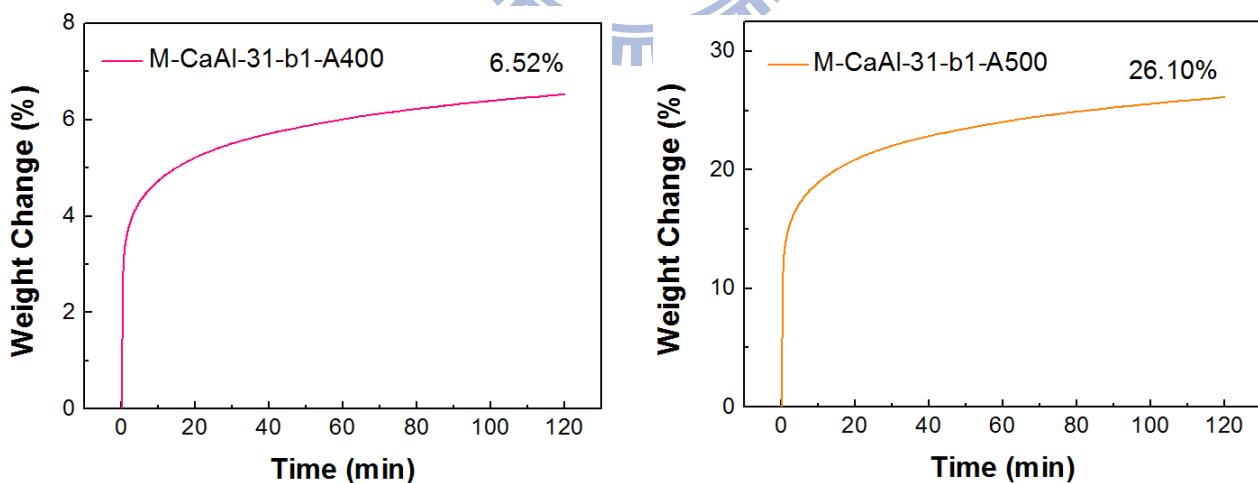


圖 5-15 中高溫下 M-CaAl-31-b1 之二氧化碳吸附 (A400 和 A500)

與 42.70%。在 400~500°C 時，二氧化碳吸附量不高，且吸附速率較慢，表示在較低溫時，吸附主要來自於中孔洞鈣-鋁氧化物本身多孔洞的特殊結構造成的吸附，二氧化碳的吸附須藉由氣體擴散至孔洞內部，故溫度越高，氣體擴散越快，吸附量亦越高。在高溫 600~700°C 下時，吸附主要來自於氫氧化鈣的化學吸附，且氣體運動速率加快（擴散速度快），導致二氧化碳吸附量高，且吸附速率相當快。

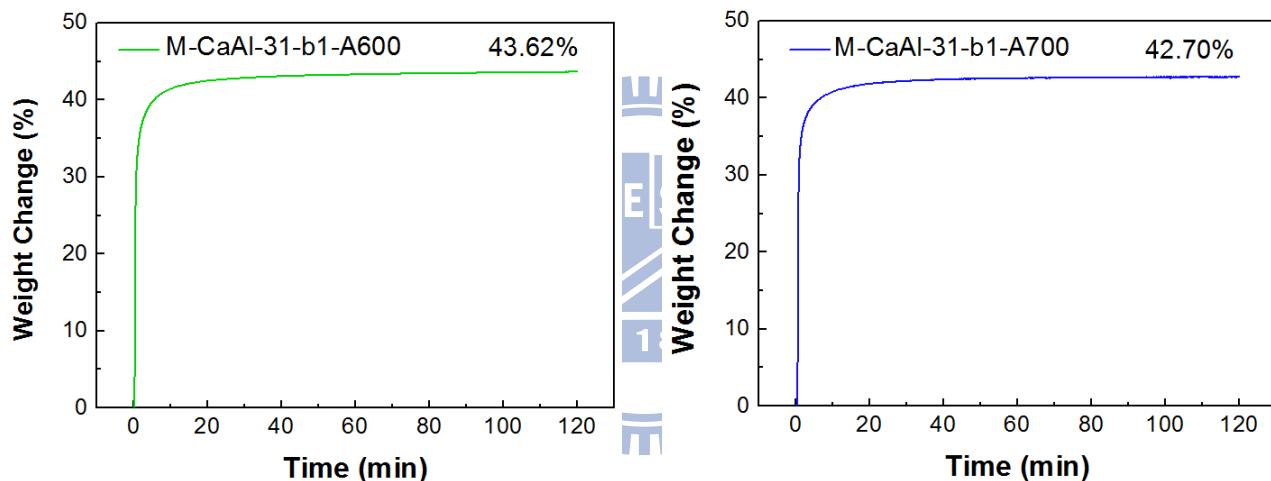


圖 5-16 高溫下中 M-CaAl-31-b1 之二氧化碳吸附 (A600 和 A700)

### 5.3.3 不同鈣/鋁比例對二氧化碳吸附的影響

圖 5-17 為鈣/鋁比例 = 3/1 和 7/1 之二氧化碳吸附量比較，可以看到鈣/鋁的比例提高時，二氧化碳吸附量也會增加。另外，鈣/鋁比例亦會影響到最佳二氧化碳吸附溫度，M-CaAl-31-b1 在 600°C 有最佳吸附量 43.62%，M-CaAl-31-b2 在 700°C 有最佳吸附量 46.68%，當鈣/鋁比例較高時，二氧化碳的最佳吸附溫度越

高(300~700°C)。因為中孔洞鈣-鋁氧化物的二氧化碳吸附行為，主要是表面擴散的化學吸附模式，當鈣含量增加時，在較高溫時會導致氫氧化鈣與二氧化碳結合的化學反應之化學平衡常數變大，故有利於其化學吸附，且高溫下氣體運動速率加快，使二氧化碳吸附呈現快速吸附達飽和之現象。

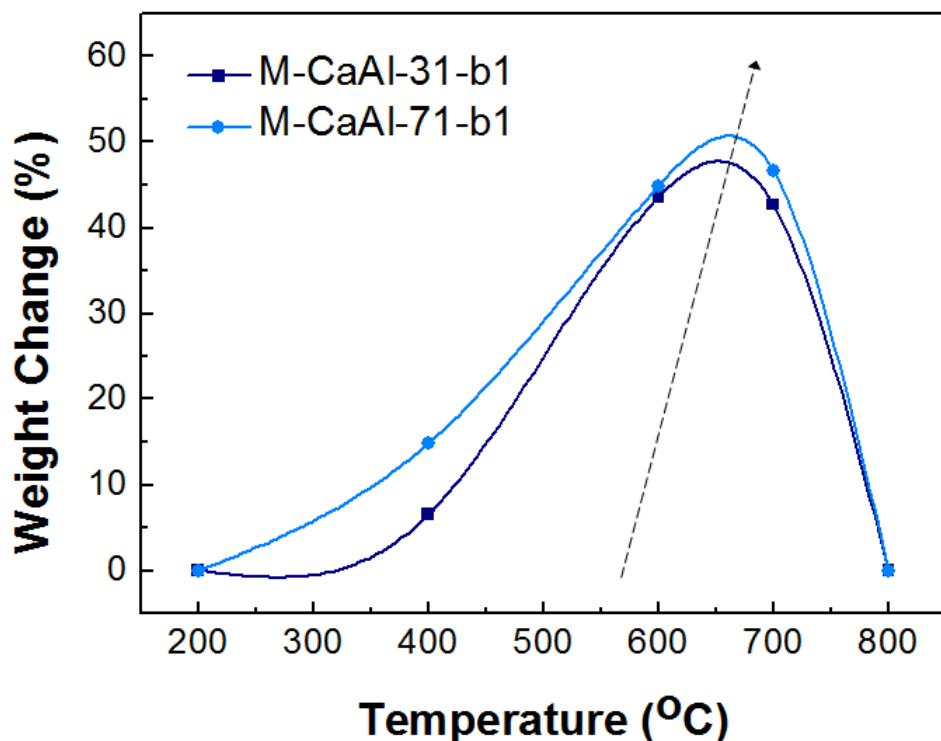


圖 5-17 不同鈣/鋁比例的中孔洞鈣-鋁氧化物在不同溫度對吸附量之曲線圖

#### 5.3.4 不同鹼濃度合成對二氧化碳吸附的影響

圖 5-18 為 M-CaAl-31-c600 在不同鹼濃度下二氧化碳單次的吸附量，發現 M-CaAl-31-b1-c600 和 M-CaAl-31-b2-c600 約為 38~39%，由此可知在相同的鈣/鋁比例下，改變合成時的鹼濃度對二氧化碳吸附量影響不大。

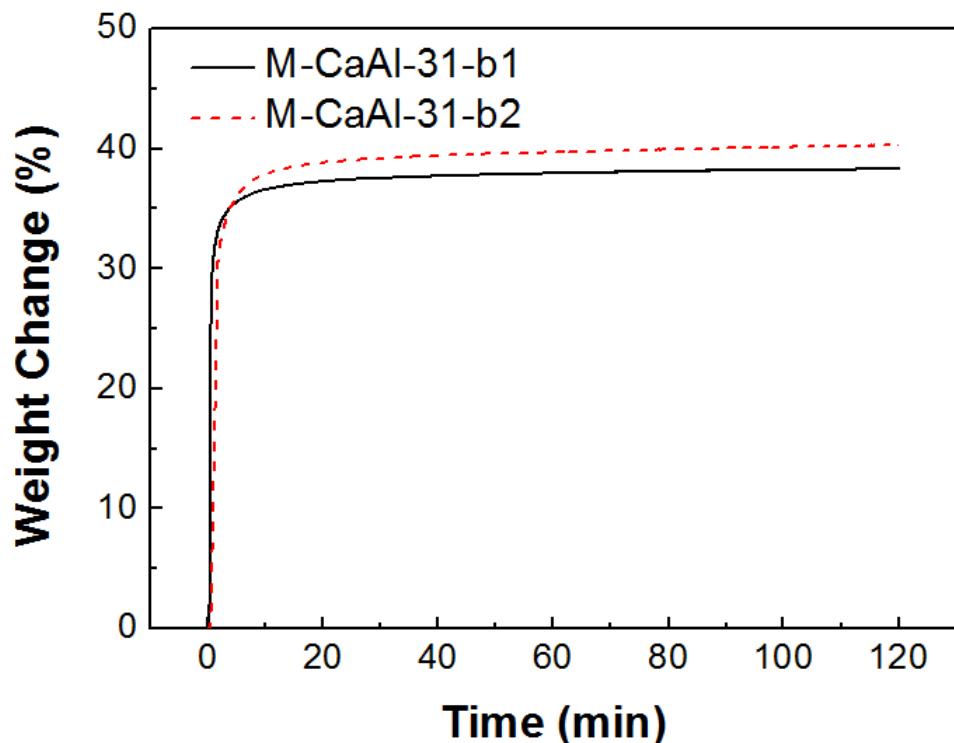


圖 5-18 M-CaAl-31-b1 與 M-CaAl-31-b2 之二氣化碳吸附( $600^{\circ}\text{C}$ )

圖 5-19 為 M-CaAl-31-b1-c600 和 M-CaAl-31-b2-c600 之二氣化碳吸附/脫附

迴圈，可以看到 M-CaAl-31-b1-c600 之迴圈穩定性相較於 M-CaAl-31-b2-c600 好，在 M-CaAl-71-b1 也有類似之情況，見圖 5-20。由於經過高溫多次的吸附/脫附後，氫氧化鈣會聚集在一起形成較大顆粒，見圖 5-21，另外由於氫氧化鈣或氧化鈣吸附二氣化碳後，須將碳酸鈣進行脫碳才可再利用，但其脫碳反應並非每次皆可完全脫碳<sup>[68-69]</sup>，故導致二氣化碳的吸附量衰減，而在中孔洞鈣-鋁氧化物中，隨著合成鹼濃度的提升，會有較多的鈣離子摻雜進入氧化鋁內，抑制氫氧化鈣的聚集使其較不易衰減。

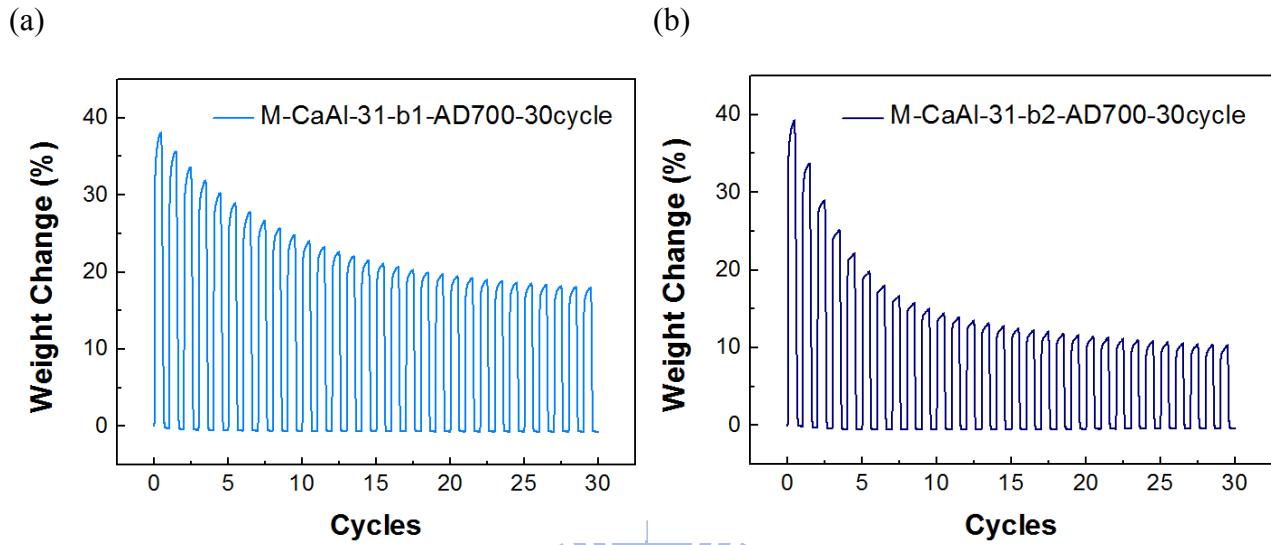


圖 5-19 (a)M-CaAl-31-b1 ; (b)M-CaAl-31-b2 之二氣化碳吸附/脫附迴圈

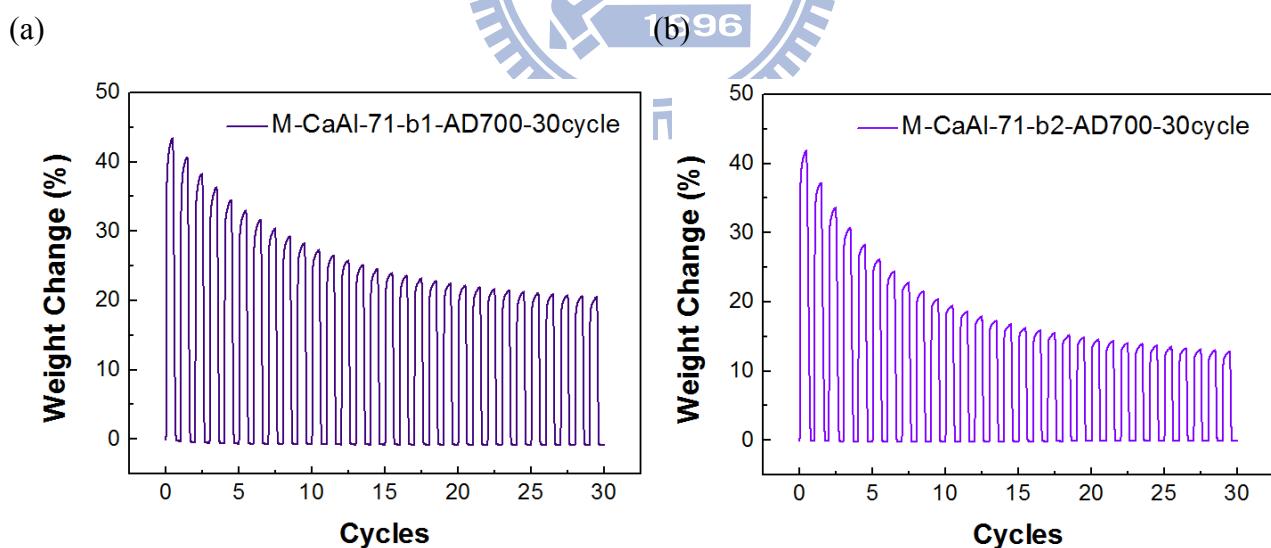


圖 5-20 (a)M-CaAl-71-b1 ; (b)M-CaAl-71-b2 之二氣化碳吸附/脫附迴圈

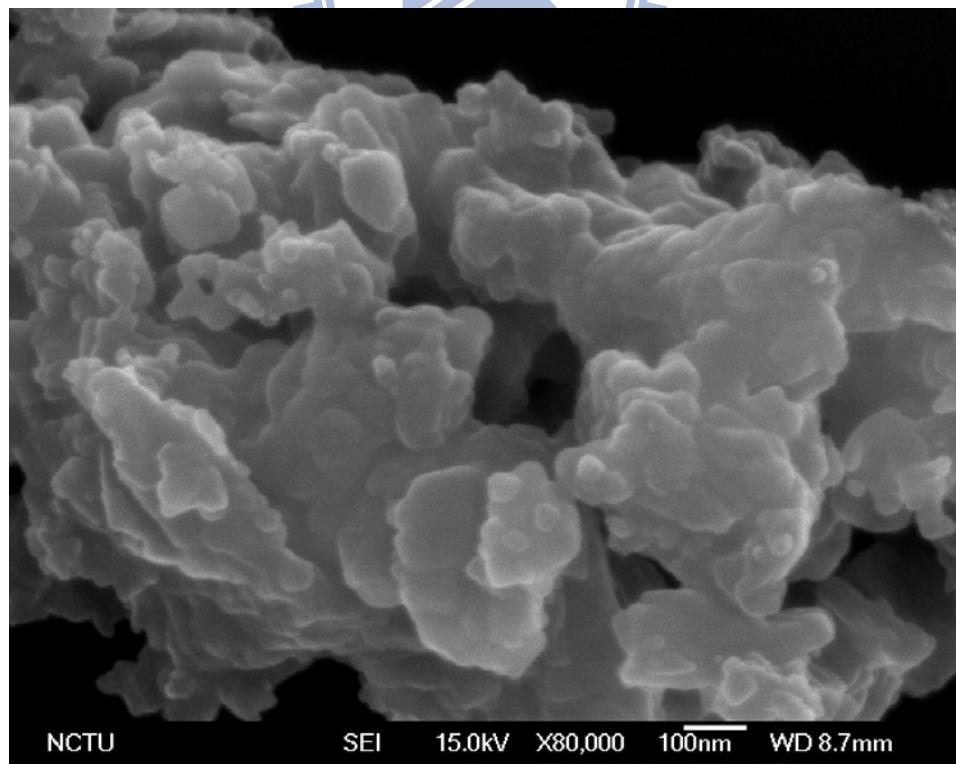
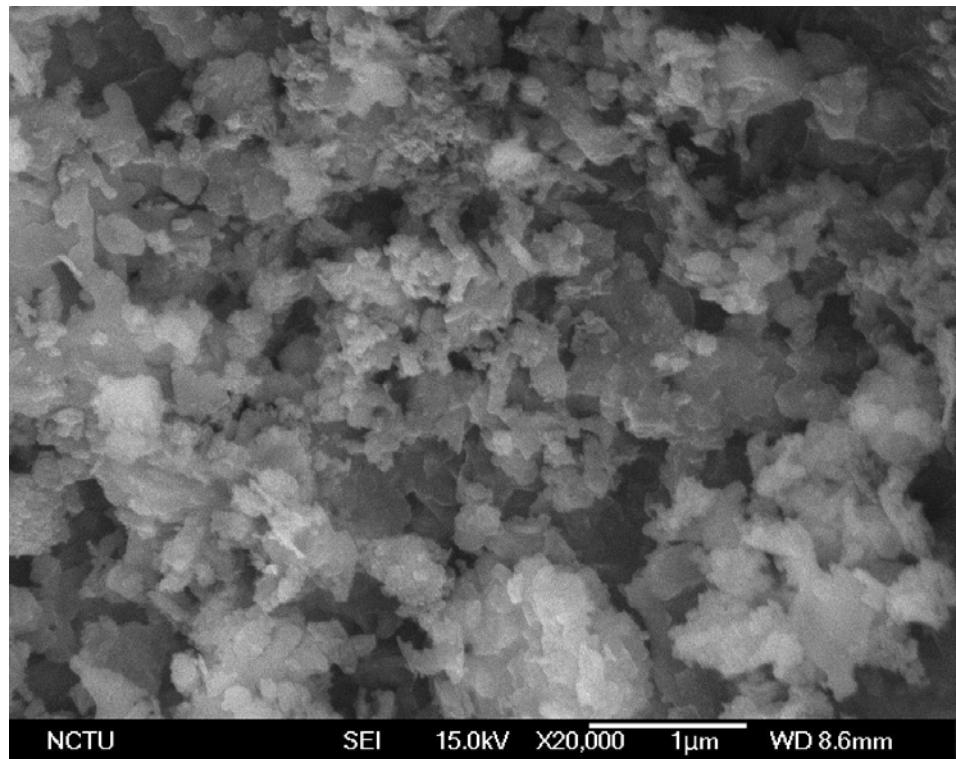


圖 5-21 M-CaAl-31-b1 經過 10 次二氧化碳吸附/脫附迴圈後之 SEM 圖

## 第六章 結論

1. 本研究利用含浸法合成的 S15-CaO，在 SBA-15 的孔道中及外部皆有氧化鈣分佈，隨著含浸溶液鈣離子濃度增加，孔洞內部的氧化鈣含量越多，孔洞外部沉積的氧化鈣量也越多。
2. 在  $600^{\circ}\text{C}$  進行 2 小時二氣化碳吸附，以 S15-CaO-3 具有較大的二氣化碳吸附量 52.61% (每單位的氧化鈣)，而在 48 小時後可達吸附飽和量 100.74% (每單位的氧化鈣)。S15-CaO 在中高溫  $450\sim650^{\circ}\text{C}$  下，二氣化碳吸附量隨溫度增加，具有較佳的吸附能力和速率，其中 S15-CaO-3 在  $650^{\circ}\text{C}$  下(48 小時)，可達 112.68% (每單位的氧化鈣)。
3. 本研究利用離子交換法合成的 S15COOH-CaO，在 SBA-15-COOH2 孔道中含有較多的氧化鈣，較不易有過多的氧化鈣團聚於孔道外。相對於含浸法，隨著溶液鈣離子濃度增加，孔洞內部的氧化鈣含量差異不大，由於鈣離子進入孔道內是利用負電荷吸附，而非濃度梯度。
4. 在  $600^{\circ}\text{C}$  進行二小時二氣化碳吸附，以 S15COOH2-CaO-2 具有較佳的二氣化碳吸附量 55.05% (每單位的氧化鈣)。
5. 由氣體吸附動力學，得 S15-CaO-3 之擴散時間常數 ( $D_M/r_c^2$ ) 大於 S15COOH2-CaO-2，即 S15-CaO-3 二氣化碳吸附速率較 S15COOH2-CaO-2 快。

6. 利用尿素經水熱法，鈣離子和 OH<sup>-</sup>會先於氧化鋁表面上沉積氫氧化鈣和碳酸鈣，經過 600°C 鍛燒後，鈣離子會摻雜進入氧化鋁，形成中孔洞鈣-鋁氧化物 Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>33</sub>。
7. 在 300~700°C 下，M-CaAl 隨著鈣/鋁比例越高，二氧化碳最佳吸附量之溫度越高，吸附速率也越快。以 Ca/Al = 3:1 與 7:1 合成後，得 7:1 比例具有最佳的吸附量 46.68%。
8. 在不同合成鹼液濃度下，M-CaAl-31 具有不同的結構，並隨著濃度的提升，有較多的鈣離子摻雜進入氧化鋁，形成較多的鈣-鋁氧化物 Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>33</sub>，故具有較好的二氧化碳吸附/脫附迴圈。



## 参考文献

- [1] Chen, C. S.; Lin, J. H.; Wu, J. H.; Chiang, C. Y. *Catalysis Communications* **2009**, *11*, 220.
- [2] Todd, R. S.; Webley, P. A.; Whitley, R. D.; Labuda, M. J. *Adsorption*, **2005**, *11*, 427.
- [3] Aaron, D. *Sep. Sci. Technol.* **2005**, *40*, 321–348.
- [4] Bailey, D. W.; Feron, P. H. M. *Oil Gas Sci. Technol. ReV.* **2005**, *60*, 461–474.
- [5] Silaban, A.; Harrison, D. P. *Chem. Eng. Commun.* **1995**, *137*, 177.
- [6] Aihara, M.; Nagai, T.; Matsushita, J.; Negishi, Y.; Ohya, H. *Appl. Energy* **2001**, *69*, 225.
- [7] Gupta, H.; Fan, L.-S. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, *41*, 4035.
- [8] Reddy, E. P.; Smirniotis, P. G. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 7794.
- [9] Abanades, J. C.; Grasa, G.; Alonso, M.; Rodriguez, N.; Anthony, E. J.; Romeo, L. *M. Environ. Sci. Technol.* **2007**, *41*, 5523.
- [10]Fakuda, Y.; Tanabe, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1973**, *46*, 1616.
- [11]Jensen, M. B.; Pettersson, L. G. M.; Swang, O.; Olsbye, U. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 16774.
- [12]Kuramoto, K.; Fujimoto, S.; Morita, A.; Shibano, S.; Suzuki, Y.; Hatano, H.;

- Shi-Ying, L.; Harada, M.; Takarada, T. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, *42*, 975.
- [13]Kuramoto, K.; Shibano, S.; Fujimoto, S.; Kimura, T.; Suzuki, Y.; Hatano, H.; Shi-Ying, L.; Harada, M.; Morishita, K.; Takarada, T. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, *42*, 3566.
- [14]Li, Z.-S.; Cai, N.-S.; Huang, Y.-Y. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45*, 1911
- [15]Sakadjian, B. B.; Iyer, M. V.; Gupta, H.; Fan, L.-S. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, *46*, 35.
- [16]Olajire, A. A. *Energy* **2010**, *35*, 2610.
- [17]Nakashima, M.; Shimada, S.; Inagaki, M.; Centeno, T. A.; *Carbon* **1995**, *33*, 1301.
- [18]Sircar, S.; Golden, T. C.; Rao, M. B. *Carbon* **1996**, *34*, 1.
- [19]Song, H. K.; Lee, K. H. *Separ. Sci. Technol.* **1998**, *33*, 2039.
- [20]Yong, Z.; Mata, V.; Rodrigues, A. E. *Adsorption* **2001**, *7*, 41.
- [21]Burchell, T. D.; Judkins, R. R.; Rogers, M. R.; Williams, A. M. *Carbon* **1997**, *35*, 1279.
- [22]Auroux, A.; Gervasini, A.; *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 6371.
- [23]Martavaltzi, C. S.; Lemonidou, A. A. *Microporous Mesoporous Mat.* **2008**, *110*, 119.
- [24]Ustinov, E.; Klyuev, L. *Adsorption* **1999**, *5*, 331.

- [25]Rouf, S. A.; Eic, M. *Adsorption* **1998**, *4*, 25.
- [26]Huesca, R. H.; Di'az, L.; Armenta, G. A. *Separ. Purif. Technol.* **1999**, *15*, 163.
- [27]Suzuki, T.; Sakoda, A.; Suzuki, M.; Izumi, J. *J. Chem. Eng. Jpn.* **1997**, *30*, 954.
- [28]Lila, M. M.; Finn, J. E. *NASA/TM-1998-208752* **1998**.
- [29]Banerjee, R.; Phan, A.; Wang, B.; Knobler, C.; Furukawa, H.; O'Keeffe, M. *Science* **2008**, *319*, 939.
- [30]Yong, Z.; Mata, V.; Rodrigues, A.E. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, *40*, 204.
- [31]Yong, Z.; Mata, V.; Rodrigues A. *Separ. Purif. Technol.* **2002**, *26*, 195.
- [32]IUPAC Manual of Symbols and Terminology, Appendix 2, Part 1, Colloid and Surface Chemistry, Pure Appl. Chem. **1972**, *31*, 57.
- [33]Innocenzi, P.; Malfatti, L.; Kidchob, T.; Falcaro, P. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 2555.
- [34]Zhao, X. S.; Lu, G. Q.; Millar, G. J. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, *35*, 2075.
- [35]Buckley, A. M.; Greenblatt, M. *J. Chem. Educ.* **1994**, *71*, 599.
- [36]Li, L.; Shi J. L. *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 1745.
- [37]Asefa, T.; Lennox, R. B. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 2481.
- [38]Bruzzoniti, M. C.; Prelle, A.; Sarzanini, C.; Onida, B.; Fiorilli, S.; Garrone, E. *J. Sep. Sci.* **2007**, *30*, 2414.
- [39]Yang, C. M.; Wang, Y.; Zibrowius, B. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 2461.

- [40] Yang, L. M.; Wang, Y. J.; Luo, G. S.; Dai, Y. Y. *Microporous Mesoporous Mat.* **2005**, *84*, 275.
- [41] Feng, Y. F.; Yang, X. Y.; Di, Y.; Du, Y. C.; Zhang, Y. L.; Xiao, F. S. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 14142.
- [42] Andreas, R.; Melde, B. J.; Schroden, R. C. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1403.
- [43] Vijay, A.; Mills, G.; Metiu, H. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 4509.
- [44] Fang, X. S.; Ye, C. H.; Xu, X. X.; Xie, T.; Wu, Y. C.; Zhang, L. D. *J. Phys.: Condens. Matter* **2004**, *16*, 4157.
- [45] Boissiere, C.; Nicole, L.; Gervais, C.; Babonneau, F.; Antonietti, M.; Amenitsch, H.; Sanchez, C.; Grossos, D. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 5238.
- [46] Ren, T. Z.; Yuan, Z. Y.; Su, B. L. *Langmuir* **2004**, *20*, 1531.
- [47] Liu, Q.; Wang, A.; Wang, X.; Zhang, T. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 5153.
- [48] Aguado, J.; Escola, J. M.; Castro, M. C.; Paredes, B. *Microporous Mesoporous Mat.* **2005**, *83*, 181.
- [49] Zhang, Z.; Hicks, R. W.; Pauly, T. R.; Pinnavaia, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1592.
- [50] Kuiry, S.C.; Megen, E.; Patil, S. D.; Deshpande, S.A.; Seal, S. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 3868.
- [51] Prim, A.; Pellicer, E.; Rossinyol, E.; Peiró, F.; Cornet, A.; Morante, J. R. *Adv.*

*Funct. Mater.* **2007**, *17*, 2957.

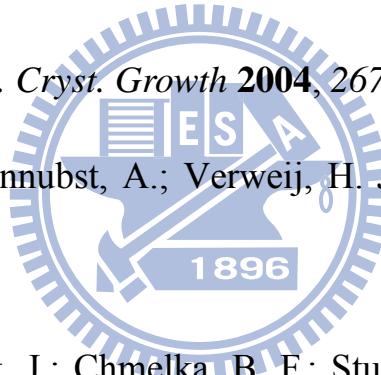
[52]Li, L.; Shi, J. *Chem. Commun.* **2008**, 996.

[53]Laugel, G.; Arichi, J.; Moliere, M.; Kiennemann,A.; Garin, F.; Louis, B. *Catal. Today* **2008**, *138*, 38.

[54]Mouawia, R.; Mehdi, A.; Reye, C.; Corriu, R. J. P. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 4193.

[55]Guo, X.; Qin, Z.; Fan, W.; Wang, G.; Zhao, R.; Peng, S.; Wang, J. *Catal. Lett.* **2009**, *128*, 405.

[56]Shen, Z.; Chen, J.;Yun, J. *Cryst. Growth* **2004**, *267*,325.



[57]Van, S.; Emond, A.; Winnubst, A.; Verweij, H. *J. Eur. Ceram. Soc.* **1999**, *19*, 1683.

[58]Zhao, D.; Huo, Q.; Feng, J.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6024.

[59]Shen, S.; Chow, P. S.; Kim, S.; Zhu, K.; Tan, R. B. H. *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, *321*, 365.

[60]Liu, C.; Zhang, L.; Deng, J.; Mu,Q.; Dai, H. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 19248.

[61]Wu, S. F.; Beum, T. H.; Yang, J. I.; Kim, J. N. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, *46*, 7896.

[62]Zhao, Z.; Li, Z.; Lin, Y. S. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48*, 10015.

- [63]Peng, C. H.; Hwangb, C. C.; Hsiaoc, C. S. *J. Alloy. Compd.* **2010**, 491, L29.
- [64]Alphonse, P.; Courty,M. *Thermochim. Acta* **2005**, 425, 75.
- [65]Arai, Y.; Ogawa, M. *Appl. Clay Sci.* **2009**, 42, 601.
- [66]Chen, G. H. *J. Alloy. Compd.* **2006**, 416, 279.
- [67]吳智祥，國立交通大學材料系碩士學位論文，**2008**。
- [68]Silaban, A.; Harrison, D. P. *Chem. Eng. Commun.* **1995**, 137, 177.
- [69]Bhatia, S. K.; Perlmutter, D. D. *AICHE J.* **1983**, 29, 79.

