國立陽明交通大學

材料科學與工程學系

碩士論文

Department of Materials Science and Engineering

National Yang Ming Chiao Tung University

Master Thesis

以氧化鎂摻入類沸石咪唑骨架衍伸碳材用於二氧化碳捕捉及甲烷化

MgO incorporated ZIF-derived carbon for CO_2 capture and methanation

研 究 生：邱爾立 (Chiu Erh-Li)

指導教授：王誠佑 (Wang Cheng-Yu)

中華民國一一一年八月

August 2022

以氧化鎂摻入類沸石咪唑骨架衍伸碳材用於二氧化碳捕捉及甲烷化

MgO incorporated ZIF-derived carbon for CO_2 capture and methanation

研 究 生：邱爾立　　Student : Erh-Li Chiu

指導教授：王誠佑 博士　Advisor : Dr. Cheng-Yu Wang

國立陽明交通大學

材料科學與工程學系

碩士論文

陽明交大

NYCU

A Thesis
Submitted to the Department of Materials Science and Engineering
College of Engineering
National Yang Ming Chiao Tung University
for the Degree of
Master
In
Materials Science and Engineering

August 2022

Taiwan, Republic of China

中華民國一一一年八月

摘要

工業革命後，大氣中的二氧化碳濃度逐年提高，加劇了溫室效應，為了解決二氧化碳問題，許多團隊開始著手於二氧化碳捕捉及再利用的研究；金屬有機骨架是一種具有高比表面積之奈米多孔材料，而氧化鎂則是極具有二氧化碳捕捉潛力之材料，本研究將氧化鎂與金屬有機骨架進行複合來提升其對於二氧化碳捕捉的效能，並發現在不同的氧化鎂添加量下，會有不同的效果展現，在低添加量 (1%、3%)時，氧化鎂會被奈米侷限在金屬有機骨架的孔洞中，達到均勻散布及尺寸限制的結果，促使捕捉能力提升，中添加量(10%、30%、50%)時，氧化鎂則會被金屬有機骨架遮蔽使得捕捉效果降低，而到高添加量(70%、90%)時，氧化鎂則會以金屬有機骨架作為核生長在其外，形成類似於核殼結構的複合方式，並且在 90%時有最佳的二氧化碳捕捉量(2.59 mmol/g)。將前述之複合物進行碳化，得到金屬有機骨架衍伸碳材(ZDC)並作為二氧化碳甲烷化之觸媒，而氧化鎂提升了 ZDC 之二氧化碳捕捉效果，進而提升其觸媒的效果，而其中在 30%時有最佳的轉化率(64%)，表示提升二氧化碳捕捉效果是有利於提升 ZDC 作為二氧化碳甲烷化觸媒的活性的。

關鍵字：金屬有機骨架、氧化鎂、二氧化碳捕捉、二氧化碳甲烷化

陽明交大 NYCU

Abstract

After the Industrial Revolution, the concentration of CO_2 increased year by year, aggravating the greenhouse effect. In order to solve the CO_2 problem, many teams have begun to study CO_2 capture and utilization. Metal-organic frameworks (MOFs) are microporous materials with high specific surface area, and MgO is a material with great potential for CO_2 capture. In this study, MgO was compounded with MOF to improve its CO_2 capture efficiency, and it was found that under different MgO additions, there would be different effects. At low addition amounts (1%, 3%), MgO will be nanoconfined in the pores of the MOF, resulting in uniform distribution and size limitation, which promotes the CO_2 capture ability. At medium addition amount (10%, 30%, 50%), the MgO will be shielded by the MOF and the capture effect will be reduced. At high addition amounts (70%, 90%), MgO will grow out of the MOF as the core, forming a composite method similar to the core-shell structure. At 90% has the best CO_2 capture amount (2.59 mmol/g). Carbonizing the aforementioned composite to obtain metal-organic framework-derived carbon (ZDC) as a catalyst for CO_2 methanation. MgO improves the CO_2 capture effect of ZDC, which in turn enhances its effect as a catalyst. Among them, the best CO_2 conversion (64%) is at 30%, indicating that improving the CO_2 capture effect is conducive to improving ZDC as CO_2 methanation catalyst.

陽明交大
NYCU

Keywords: Metal-organic frameworks, Magnesium oxide, Carbon dioxide capture, Carbon dioxide methanation

誌謝

時間匆匆地去，不知不覺將要結束兩年的碩士生活，過程中的一切彷彿才像昨日剛經歷般。

首先要謝謝我的指導老師 王誠佑教授，在兩年前與老師面談時，發現老師還記得自己在碩士班入學考試時報告的專題內容，深刻感受到老師是有把學生放在心上當一回事的教授，面談當下就非常希望能加入這間實驗室，也謝謝老師當時願意讓我進入他的實驗室學習，並在這兩年期間給予我許多指導，使我受益良多，是我這輩子很重要的資產；再來要感謝台大化工系 游文岳教授以及中央化材系 張博凱教授，願意撥冗參加學生的畢業口試並且給予指導，使得論文更加完善，真的萬分感謝。

其次要感謝我的家人們，支持我並讓我無後顧之憂地完成碩士學位，非常感謝他們對我無私的付出，謝謝你們也辛苦你們了。

最後要感謝在研究中給予我很多幫助的學長姊還有同學，奕昇、佩萱、諺聰還有千易，感謝學長姐在我當初剛加入實驗室時給予很多幫助跟指導，就算在畢業後也都不吝嗇地給予支援，幫我化解了很多苦惱，萬分感謝；也感謝千易在我本來做光觸媒時，給予各種的專業知識指導，以及後來在做熱催化時幫助我完成 GC 的實驗，非常感謝！

陽明交大
NYCU

目錄

摘要 i

Abstract ii

目錄 iii

圖目錄 viii

表目錄 xiii

第一章　序論 1

1-1 前言 1

1-2 二氧化碳捕捉 2

1-3 二氧化碳轉換 4

1-3-1 二氧化碳甲烷化 5

1-4 研究動機 8

第二章　文獻回顧 10

2-1 二氧化碳捕捉 10

2-1-1 液相吸收材料 11

2-1-2 固相吸附材料 12

陽明交大
NYCU

2-1-2-1 金屬有機骨架 14

2-1-2-2 金屬氧化物 17

2-1-2-3 金屬有機骨架之複合材料 22

2-2 二氧化碳甲烷化 23

2-2-1 縮小觸媒尺寸、提高分散性 24

2-2-2 輔助觸媒 28

2-2-3 提高二氧化碳的捕捉量 29

第三章　實驗步驟及分析方法 32

3-1 實驗步驟 32

3-2 藥品 33

材料合成 33

3-3-1 ZIF-67 合成 33

3-3-2 ZDC (ZIF-Derived Carbon)合成 34

3-3-3 MgO 合成 34

3-3-4 xMgO@ZIF-67(瓶中船法)合成 34

3-3-5 xMgO-ZIF-67(瓶包圍船法)合成 35

3-3-6 xMgO@ZDC 合成 36

陽明交大
NYCU

3-4 儀器分析方法 37

3-4-1 粉末 X 光繞射儀(Powder X-Ray Diffraction, PXRD) 37

3-4-2 冷場發射掃描式電子顯微鏡(FE-SEM) 37

3-4-3 熱重分析儀(TGA).....38

3-4-4 氮氣等溫吸脫附曲線(N_2 77K adsorption/desorption isotherm) 38

3-4-5 X 光光電子能譜(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 39

3-4-6 場發式穿透電子顯微鏡(Field Emission Transmission Electron Microscope, TEM) 及能量散射 X 光光譜(EDS) 40

3-4-7 原子吸收光譜法(Atomic Absorption Spectroscopy, AAS)...40

3-4-8 二氧化碳捕捉 41

3-4-9 二氧化碳熱催化反應裝置 42

第四章 結果與討論 46

4-1 材料鑑定 46

4-1-1 ZIF-67 及 ZDC 材料鑑定 46

4-1-2 xMgO@ZIF-67（瓶中船法）材料鑑定 51

4-1-3 xMgO-ZIF-67 (瓶包圍船法).....60

陽明交大 NYCU

4-1-4 xMgO@ZDC（瓶中船法）材料鑑定 63

4-2 材料性質測試.....76

4-2-1 二氧化碳捕捉 76

4-2-2 二氧化碳甲烷化 80

第五章 結論 81

引用文獻 82

陽明交大
NYCU

圖目錄

圖一、夏威夷莫納羅亞大氣觀測站二氧化碳濃度紀錄[1] 1

圖二、從 2010 年以來在 SciFinder 上關於二氧化碳固相捕捉材料的文獻發表數量[22]。 10

圖三、液相捕捉二氧化碳的裝置示意圖[25].....12

圖四、固態二氧化碳吸附材料在現行工業界常使用之三種吸附與再生方式示意圖[26].....13

圖五、不同金屬之 DOBDC 對於二氧化碳捕捉之結果[33] 14

圖六、綠色為核（bio-MOF-11）、藍色為殼（bio-MOF-14）咖啡色為核殼結構之二氧化碳捕捉結果[34].....15

圖七、浸泡前後的 XRD 分析圖，藍色為怕水的核（bio-MOF-11）、咖啡色為浸泡水一天後、綠色維核殼結構、黃色為核殼結構浸泡水後一天的結果[34].....16

圖八、氧化鈣 nanopod 的 TEM 照片[35] 18

圖九、（a）中空氧化鈣捕捉二氧化碳的結果、（b）中空氧化鈣二氧化碳捕捉循環測試的結果[35].....18

圖十、不同形貌氧化鎂之 SEM 照片(a) MgO-urea; (b) MgO-K2CO3; (c) MgO-Na2CO3; (d) MgO-H[39].....20

陽明交大 NYCU

圖十一、(A) MgO-NP1 (5 nm)、(B) MgO-NP2 (23 nm)、(C) MgO-325M (44 mm)與(D) MgO-40M (420 mm)在 333K 下之二氧化碳吸附實驗[40].....21
圖十二、合成 MgO/HCS 的示意圖[41].....21
圖十三、(a)為 MgO/HCS 二氧化碳吸附實驗、(b)為 MgO/HCS 二氧化碳吸附循環測試[41].....22
圖十四、奈米侷限效應的機制[44].....23
圖十五、有添加 TiO2 與無添加之對照組 Ru 的粒徑分布.....24
圖十六、有添加 TiO2 與無添加之對照組 Ru 的粒徑分布.....25
圖十七、(a)~(d)分別是不同的 CTAB 添加量（0 wt %、0.0025 wt %、0.01 wt %、0.025 wt %）碳化後之 TEM 照片[47].....26
圖十八、不同 CTAB 添加量觸媒進行二氧化碳甲烷化反應結果，以及與活性碳作為基材之對照組進行比較之結果[47].....26
圖十九、不同碳化氣氛對於鈷金屬的尺寸分佈結果[48].....27
圖二十、不同碳化氣氛對於觸媒活性之影響[48].....28
圖二十一、不同輔助觸媒對於鈷金屬觸媒活性之影響.....29
圖二十二、不同氧化鎂添加量對於 TiO2 光催化還原二氧化碳之影響[21].....30
圖二十三、不同氮添加量之活性碳二氧化碳捕捉結果(a)~(d)分別為 AC-5、CAC-5、CAC-6、CAC-7 [50].....31

陽明交大 NYCU

圖二十四、二氧化碳熱催化反應裝置 44

圖二十五、ZIF-67 之 X 光繞射分析結果 46

圖二十六、ZIF-67 氮氣等溫吸脫附圖 47

圖二十七、ZIF-67 (NLDFT)孔徑分佈 48

圖二十八、ZIF-67 的熱重分析儀分析結果 49

圖二十九、不同碳化溫度 ZDC 之 X 光繞射結果 50

圖三十、ZDC 氮氣等溫吸脫附圖 51

圖三十一、50Mg(OH)2@ZIF-67 之熱重分析儀分析 52

圖三十二、xMgO@ZIF-67 之 X 光繞射分析結果 54

圖三十三、xMgO@ZIF-67 氮氣等溫吸脫附結果 56

圖三十四、MgO@ZIF-67 氮氣等溫吸脫附對數座標結果 57

圖三十五、xMgO@ZIF-67 之 NLDFT 孔徑分佈 58

圖三十六、xMgO@ZIF-67 之 SEM 照片(a)~(e)分別代表 1%、3%、10%、30%、50%、70%及 90%之不同氧化鎂添加量 60

圖三十七、以瓶包圍船法合成之 xMgO-ZIF-67 之 X 光繞射分析 61

圖三十八、菱形十二面體結構之素像元素成分分析結果 62

圖三十九、片狀結構之素像元素成分分析結果 62

圖四十、xMgO@ZDC 之 XRD 分析結果 64

圖四十一、xMgO@ZDC 氮氣等溫吸脫附結果 65

陽明交大 NYCU

圖四十二、xMgO@ZDC 之 SEM 照片(a)為 ZDC、(b)~(e)分別代表 1%、3%、10%、30%、50%、70%及 90%之不同氧化鎂添加量 66
圖四十三、1MgO@ZDC 之 TEM 結果(a)~(c)為 EDS mapping 的結果，而(d)為 TEM 的微觀形貌照片，(e)~(g)分別是 HRTEM 之照片及 d-spacing 的計算，(f)為(e)之黃色方框處放大，(g)為藍色方框處放大.....68
圖四十四、30MgO@ZDC 之 TEM 結果(a)~(c)為 EDS mapping 的結果，而(d)為 TEM 的微觀形貌照片，(e)~(f)分別是 HRTEM 之照片及 d-spacing 的計算，(f)為(e)之黃色方框處放大，(g)為藍色方框處放大.....69
圖四十五、70MgO@ZDC 之 TEM 結果(a)~(c)為 EDS mapping 的結果，而(d)為 TEM 的微觀形貌照片，(e)~(f)分別是 HRTEM 之照片及 d-spacing 的計算，(f)為(e)之黃色方框處放大，(g)為藍色方框處放大.....71
圖四十六、70Mg(OH)2@ZIF-67 的樣品照片 72
圖四十七、1、30、70MgO@ZDC 之 XPS 分析結果.....74
圖四十八、三種不同 N 的位置 [66].....75
圖四十九、xMgO@ZIF-67 二氧化碳捕捉之結果.....78
圖五十、xMgO@ZDC 之二氧化碳捕捉結果 79
陽明交大
NYCU

圖五十一、甲烷化的二氧化碳轉化率 80

陽明交大
NYCU

表目錄

表一、不同形貌之氧化鎂二氧化碳捕捉之結果[39].....20

表二、不同氮添加量之活性碳 XPS 結果[50] 30

表三、實驗所用之藥品 33

表四、合成 xMgO@ZIF-67 前驅物的使用量.....35

表五、50、70、90MgO@ZIF-67 之晶粒尺寸.....54

表六、xMgO@ZIF-67 比表面積、孔體積、微孔體積.....59

表七、xMgO@ZDC 比表面積、孔體積、微孔體積 66

表八、1、30、70MgO@ZDC 之成分分析之結果.....72

表九、1、30、70MgO@ZDC 之 XPS 元素價態之成分定量結果.....75

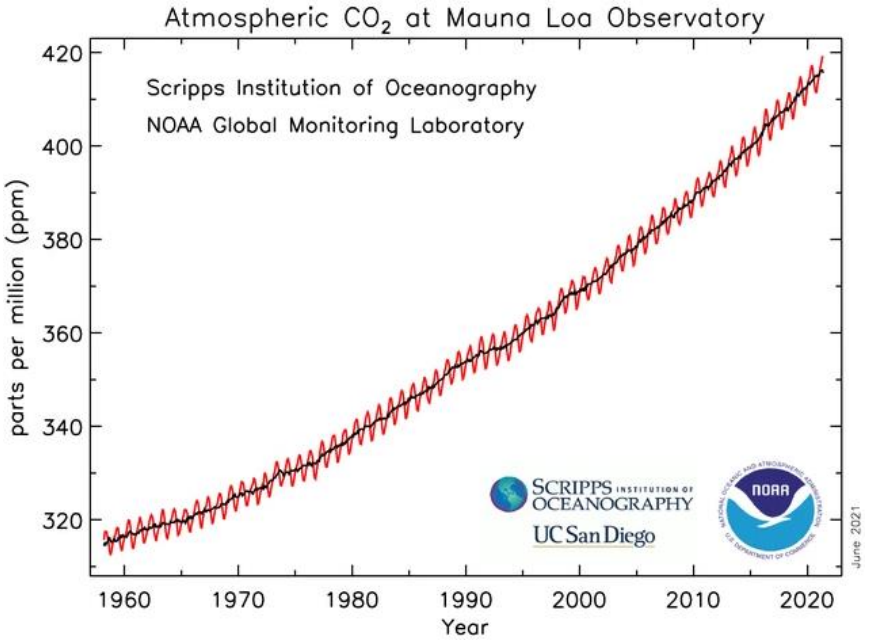
陽明交大
NYCU

第一章　序論

1-1 前言

自工業革命以來，人類大量使用化石燃料（媒、石油）來造就今日便捷的社會，但也因過度使用化石燃料造成大量二氧化碳排放至大氣中，使得大氣中之二氧化碳含量逐年上升並在 2021 年 5 月達到新高 419 ppm，如圖一所示，二氧化碳屬於一種溫室氣體，會反射地球表面所放射的熱輻射，使熱輻射無法離開大氣層，進而提高地球整體的溫度，適量的溫室氣體可以使地球的溫度不會隨著白天黑夜的更動有太劇烈的變化，但過多的溫室氣體則會使地球發生暖化的現象。

陽明交大



圖一、夏威夷莫納羅亞大氣觀測站二氧化碳濃度紀錄[1]

二氧化碳過度排放造成的溫室效應，會導致地球溫度變高、海平面上升及極端的氣候變遷，有鑑於此，各國於 1997 年 12 月簽訂了京都議定書，期望能有效的控制溫室氣體的排放，因此發展二氧化碳捕捉及儲存的技術(CO_2 capture and storage, CCS)，雖然可以達到減碳的目標，但同時也增加了經營成本，為了達到永續發展 CCSU (CO_2 Capture, Storage, Utilization)則為現今較可行的方案。

1-2 二氧化碳捕捉

CCSU 的相關研究有很多，其中在二氧化碳捕捉的部分，主要分為吸收、吸附、二種方式，而現今最常使用的技術為液相化學吸收法，像是使用 Amine Absorption/Stripping Technology 進行二氧化碳捕捉，此方式已經商業化多年，但因（1）較低之 CO_2 附載能力、（2）高設備腐蝕率、（3）煙氣中的 SO_2, NO_2, O_2 會使胺降解、（4）將吸收劑再生會消耗大量能量、（5）大型設備尺寸，造成捕捉二氧化碳的成本過高[2]，因此目前轉向發展固相的吸附材料，而固態吸附材料因具有（1）無液相廢棄物、（2）較低得再生能源消耗、（3）廣泛的溫度吸附區間等優勢……[3]因此許多研究團隊開始致力於固相吸附材的開發，常見的材料有碳基材料[4]、沸石[5]、金屬氧化物[6]、金屬有機骨架[7]、氣凝膠[8]、胺類化合物[9]。

研究發現鹼土族金屬氧化物具有優異的二氧化碳捕捉能力

陽明交大 NYCU

[10]，如氧化鈣，可以吸附二氧化碳形成 $CaCO_3$ 但需要相對較高的吸附及脫附溫度（600~800°C）[11]，因此在能源消耗考量上較不符合成本，此外由於高溫會使氧化鈣團聚，導致再吸附的效果降低，使循環壽命差，限制了氧化鈣的應用，而氧化鎂因其具有較低的吸脫附溫度[12]，可以避免高溫團聚的現象，因此成為許多研究團隊極力開發的材料。

氧化鎂擁有相對較高之理論二氧化碳捕捉量（24.8 mmol/g），但由於較低的比表面積、較慢的吸附動力以及較差的熱穩定性，使得二氧化碳的捕捉量很難達到理論值，因此如何使氧化鎂的吸附量上升是目前許多團隊在探討的，像是有團隊將氧化鎂分散於多孔基材上[13]、或是合成混合氧化物[14]等等……。

陽明交大
NYCU

金屬有機骨架（Metal-Organic Frameworks）為一種配位高分子由金屬離子（如鋁、鎳、鈷、鋅等）與有機配體自組裝而成並具有高比表面積之奈米多孔材料而類沸石咪唑骨架 ZIFs (Zeolitic Imidazolate Frameworks)為金屬有機骨架的子分類，其結構上具有對二氧化碳高度親和力之含氮鹼基，可用以提高對二氧化碳吸附能力與對二氧化碳的選擇性，其本身也已經有在二氧化碳捕捉上的應用如 Ding et al.藉由水熱法調控不同的反應溫度及時間合成出 ZIF-L (葉狀類沸石咪唑骨架)，最終提升了 ZIF 的二氧化碳吸附能力[15]。

Philip et al.在 ZIF-8 中添加離子液體製備出 TSIL@MOF 複合材料，提升了 MOF 對於二氧化碳捕捉的能力及選擇性。基於上述的基礎本研究打算將氧化鎂與類沸石咪唑骨架進行結合，來做為二氧化碳捕捉的複合材料。

1-3 二氧化碳轉換

要解決二氧化碳的問題除了將其捕捉後封存之外，將它經轉換後再利用也是當今主要發展的目標，二氧化碳是一種在熱力學上極為穩定的分子在發生化學轉換時需要有觸媒來促使反應發生，觸媒的研發則為現在許多專家學者正致力探討的事情。

陽明交大
NYCU

而不同的反應將會對應到不同類型的觸媒，若根據能量來源來區分可以分為以光作為能量來源的光催化，光催化的觸媒大多需要具有半導體性質的材料如 TiO_2 [16]、$NiCo_2O_4$ [17]、以電作為能量來源的電催化通常是選用過度族金屬或著是多金屬化合物[18]以及以熱做為能源的傳統催化，而熱催化相對於光催化與電催化會有更優異的產量及轉換效率[19]，在考慮整體的效益上，熱催化還是較佳的選擇，而觸媒則大多使用貴金屬或過度金屬作為觸媒。

從熱催化的角度來看，二氧化碳氫化是目前常見的二氧化碳轉化方式，藉由觸媒使二氧化碳轉換成其他碳相關產物，常見像是二氧化碳甲烷化(CO_2 methanation)、二氧化碳氫化至甲醇(CO_2 hydrogenation

to methanol）、費拖合成反應（Fischer-Tropsch reaction）等反應，藉由這些反應不但可以使大氣中二氧化碳的含量降低，還可增加其附加價值，是解決二氧化碳問題非常好的方式。

1-3-1 二氧化碳甲烷化

甲烷為一種常見的燃料，若能將二氧化碳轉變為可再利用的燃料便是一種很優異的碳循環過程，而二氧化碳化碳甲烷化則是一個可以達到上述期待的反應，此反應為一種放熱反應其化學反應式與反應熱如下

$$CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O \qquad \Delta H_{298k} = -165\ kJ/mol$$

此反應為放熱反應因此低溫的環境會更有利於反應發生，但反應在發生時會需要能量來克服活化能，因此大部分都是在高溫下進行，溫度約在 250~550°C，但過高的反應溫度會使作為觸媒的金屬粒子發生團聚，造成觸媒表面積下降並使觸媒活性喪失，因此必須盡量降低反應溫度或找到方法有效阻止金屬粒子在高溫時團聚。而甲烷化的反應目前較常被提及的機制有兩種，分別是：會產生中間產物 CO 的逆向水煤氣轉化路徑，另一種則是中間產物為甲酸根（formate, $HCOO^-$）的二氧化碳直接甲烷化的路徑，也叫做甲酸根路徑。

（一）逆向水煤氣轉化路徑

陽明交大 NYCU

首先二氧化碳會先與氫氣進行反水煤氣反應產生一氧化碳並被觸媒吸附如式(1)，接著被吸附的一氧化碳有兩種可能的途徑去產生甲烷，第一種是直接以一氧化碳的形式與氫氣進行結合最終生成甲烷如式(2)；第二種則是被吸附的一氧化碳會再分解成被吸附的碳（C_{ad}）及被吸附的（O_{ad}），接著碳會繼續與吸附的氫氣進行加成最終生成甲烷如式(3)～(8)，另外由式(3)產生之 O_{ad} 將會與氫氣持續反應生成水如式(9)~(11)。

$$CO_2 + H_2 \leftrightarrow CO_{ad} + H_2O \quad \Delta H_{298k} = 41\ kJ/mol \tag{1}$$

$$CO_{ad} + 3H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O \quad \Delta H_{298k} = -206\ kJ/mol \tag{2}$$

$$CO_{ad} \leftrightarrow C_{ad} + O_{ad} \tag{3}$$

$$C_{ad} + H_{ad} \leftrightarrow CH_{ad} \tag{4}$$

$$CH_{ad} + H_{ad} \leftrightarrow CH_{2,ad} \tag{5}$$

$$CH_{2,ad} + H_{ad} \leftrightarrow CH_{3,ad} \tag{6}$$

$$CH_{3,ad} + H_{ad} \leftrightarrow CH_{4,ad} \tag{7}$$

$$CH_{4,ad} \leftrightarrow CH_{4,g} \tag{8}$$

$$O_{ad} + H_{ad} \leftrightarrow OH_{ad} \tag{9}$$

$$OH_{ad} + H_{ad} \leftrightarrow H_2O_{ad} \tag{10}$$

$$H_2O_{ad} \leftrightarrow H_2O_g \tag{11}$$

上面對於吸附碳（C_{ad}）的來源解釋為一氧化碳的分解，但有另

陽明交大 NYCU

外一篇研究提出了另外一種看法認為吸附碳的生成是先產生 CHO_{ad} 後再加氫產生 C_{ad} 其方式如式(12)~(13)

$$CO_{ad} + H_{ad} \leftrightarrow CHO_{ad} \quad (12)$$

$$CHO_{ad} + H_{ad} \leftrightarrow C_{ad} + H_2O_g \quad (13)$$

（二）甲酸根路徑

甲酸根路徑為另一種可能的甲烷化機制，藉由觸媒先行吸附二氧化碳後與吸附的氫氣生成甲酸根，接著甲酸根再繼續進行加氫反應最後形成被吸附的 CO 如式(14)~(16)，接著 CO_{ad} 再接著反應成甲烷。

陽明交大
NYCU

$$CO_{2,g} \leftrightarrow CO_{2,g} \quad (16)$$

$$CO_{2,ad} + H_{2,ad} \leftrightarrow HCOO_{ad} + H_{ad} \quad (17)$$

$$HCOO_{ad} + H_{ad} \leftrightarrow H_2O_{ad} + CO_{ad} \quad (18)$$

二氧化碳甲烷化的機制深受金屬觸媒、輔助觸媒等影響，因此一直都沒有一套可以完全適用於所以材料的說法，反應機制錯綜複雜且環環相扣，因此去釐清其中的規律或原因是目前許多團隊正在努力研究的目標。

Vannice et al. [20] 針對常見二氧化碳甲烷化之金屬觸媒在觸媒活性上以及 CH_4 之選擇性上的比較：

觸媒活性：Ru > Fe > Ni > Co > Rh > Pd > Pt > Ir

CH_4 選擇性：Pd > Pt > Ir > Ni > Rh > Co > Fe > Ru

由活性上來看 Ru 具有最好的效果，但是其對 CH_4 的選擇性較低，且在製備的成本上也極高，因此較不適合當作工業生產之觸媒，而鐵鈷、鎳為生活中常見的金屬，成本低廉，雖活性不如 Ru 但若能有效提升其觸媒活性或 CH_4 選擇性，將會是極具工業化潛力之觸媒，因此該如何改善鐵、鈷、鎳等金屬之二氧化碳甲烷化之觸媒能力便是很多研究團隊努力研究的主題。

陽明交大
NYCU

1-4 研究動機

由前述所提到的，目前要解決二氧化碳的問題最好的方式就是將二氧化碳捕捉後封存或再利用，而就捕捉層面來看，氧化鎂因具有高理論吸附量及低再生溫度，是極具有發展潛力的材料，而金屬有機骨架，因具有多孔高比表面積的特性，本身就具有作為氣體儲存材料之能力，此外也因其多孔的性質，非常適合作為乘載材料之基材，而本研究選用了類沸石咪唑骨架，其結構中包含了含氮鹼基，更有助於二氧化碳捕捉，標將氧化鎂與類沸石咪唑骨架進行結合，藉由金屬有機骨架內的孔洞來限制氧化鎂的生長，發揮奈米侷限效應（Nanoconfinement effect）使得氧化鎂有較小的尺寸及不易

團聚的特性，進而提升二氧化碳捕捉的能力。

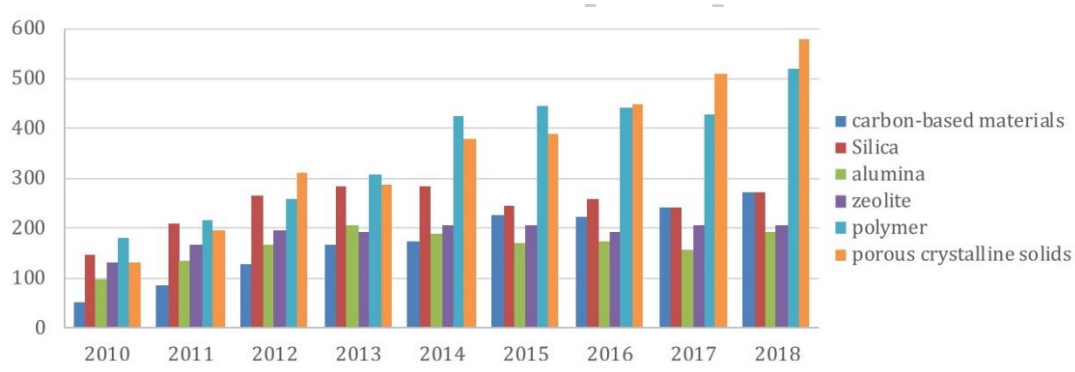
而金屬有機骨架若進行高溫碳化，將可得到具有金屬均勻散佈的碳材，而這些金屬將會擁有優異的分散性及較小的尺寸，具有作為觸媒的潛力，此外也有文獻指出若能有效提升觸媒之二氧化碳捕捉能力是有利於還原反應進行，而氧化鎂即是可提升捕捉能力之材料[21]，因此本研究將以乘載氧化鎂之類沸石咪唑骨架進行碳化，來得到氧化鎂/鈷金屬/碳的複合材料期望能大大提升二氧化碳熱催化還原的能力。

陽明交大
NYCU

第二章　文獻回顧

2-1 二氧化碳捕捉

為了解決二氧化碳造成的環境問題現今有許多研究團隊進行二氧化碳捕捉的探討，就吸附材料的種類來分類可以分成固相捕捉材料及液相捕捉材料，許多團隊都致力於捕捉量的提升，希望將二氧化碳捕捉後封存或再利用，因此開發出具有高捕捉量且符合經濟成本的材料是現今的趨勢。



圖二、從 2010 年以來在 SciFinder 上關於二氧化碳固相捕捉材料的文獻發表數量[22]。

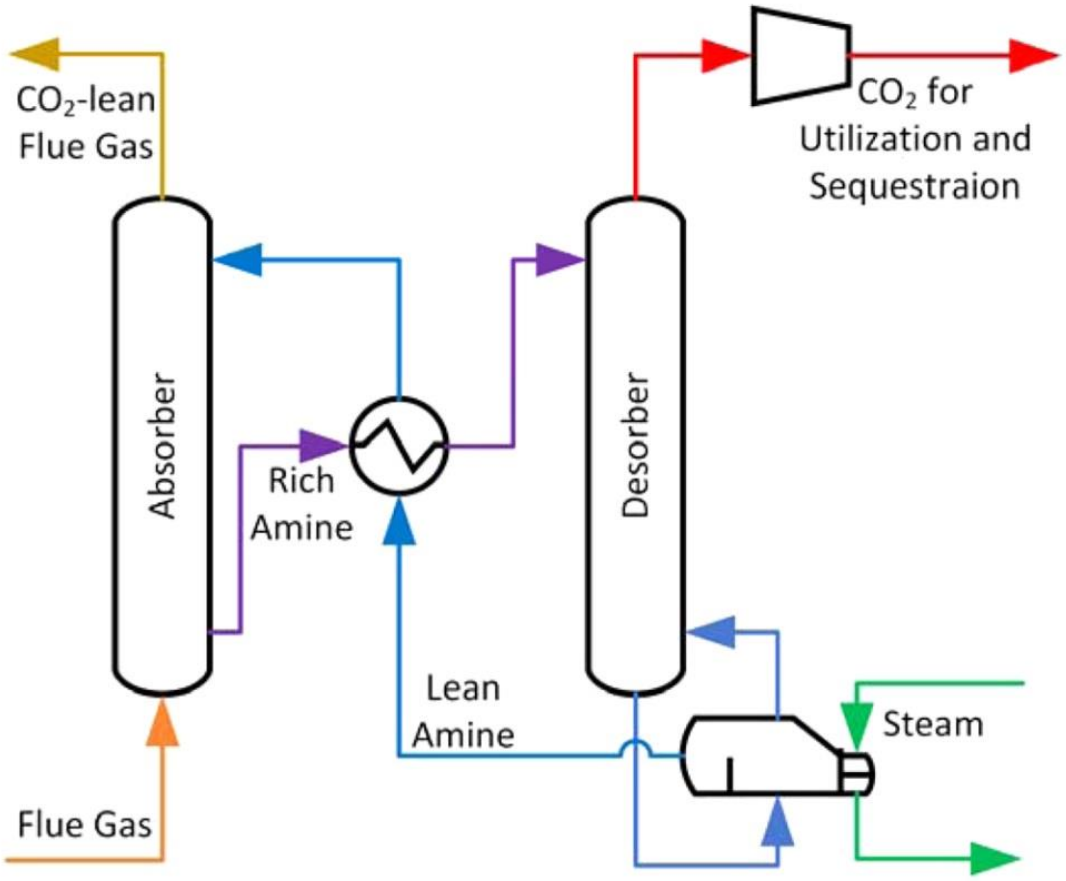
而現今工業上捕捉二氧化碳的方法依據二氧化碳的產生方式可以分為三種，（1）燃燒前捕捉（Pre-combustion capture）（2）燃燒後捕捉（Post-combustion capture）及（3）富氧燃燒捕捉（Oxyfuel capture）[23][24]。燃燒前捕捉是指在燃燒前將含有碳的化合物氣化並反應成二氧化碳，接著進行捕捉，此種方式可以達到較佳的二氧

化碳分離及儲存，但燃燒前捕捉會需要在較高的溫度及壓力下進行且效率也較差，而富氧捕捉則是藉由過量的純氧進行燃燒，因富氧的關係燃燒後產物只會剩下水氣及二氧化碳，而降溫凝結可以除去水氣，剩下的二氧化碳將可以直接儲存，但此種方式的成本相較於另外兩種高很多，因此並不是最佳方案，而目前最常使用的方式為燃燒後捕捉，此方法的捕捉條件是在相對較低的壓力（1 atm）及二氧化碳濃度（15%）下進行，因此開發出能在此條件下有優異捕捉性能的材料將成為各研究團隊努力的方向，而以下會就不同材料在燃燒後捕捉的應用上做介紹。

陽明交大
NYCU

2-1-1 液相吸收材料

目前工業上較常使用的方式為液相的二氧化碳捕捉，其機制如下圖三所示，先將工廠運作所排放出的煙道氣（氮氣、二氧化碳、水蒸氣、為燃燒之氧氣及其他化學物質）流入洗滌器（Absorber）中，洗滌器中的水溶液將會吸收煙道氣中的二氧化碳，接著將充滿二氧化碳的溶液送往剝離器（Desorber）中加熱將二氧化碳從溶液中釋放並將其壓縮以利於運輸。



NYCU

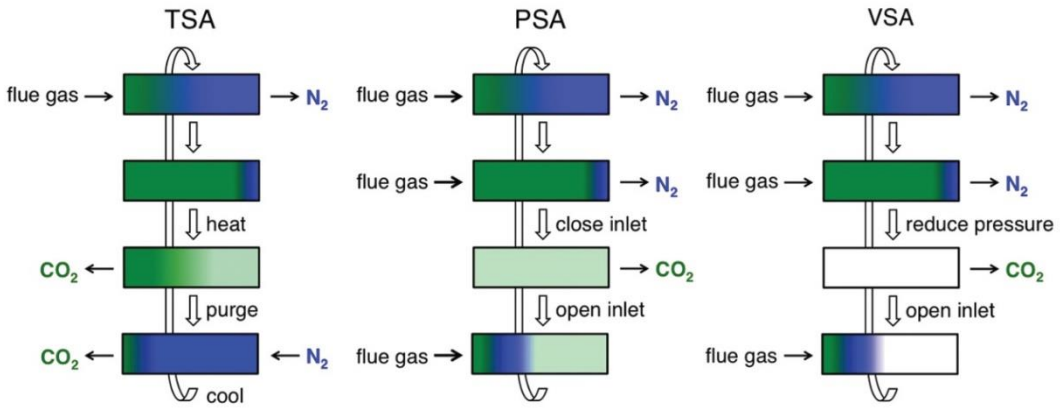
圖三、液相捕捉二氧化碳的裝置示意圖[25]

現今較常見的液相捕捉材料為胺基材料，像是monoethanolamine (MEA)、methyldiethanolamine (MDEA)、diethanolamine (DEA)、2-amino-2-methyl-propanol (AMP)等等，但由於胺降解、高設備腐蝕率及高再生能量等問題仍無法有效改善導致液相捕捉材料的發展受限，取而代之的則是固相的捕捉材料。

2-1-2 固相吸附材料

固相捕捉材料因為具有較佳的吸附可調性（如圖四所示在工業上會藉由改變溫度及壓力來調整吸附的效果）、再生能量低、及相較

於液相較低的熱容量等優勢，是極具發展潛力的方式。



圖四、固態二氧化碳吸附材料在現行工業界常使用之三種吸附與再生方式示意圖[26]

而要做為固相二氧化碳捕捉材料須具備以下特性（1）良好的二氧化碳容量：文獻指出若固相材料要能與現行的 MEA 液相捕捉抗衡需要達到 3~4 mmol/g 的捕捉能力[27]。（2）較佳的二氧化碳選擇性：捕捉二氧化碳的環境中通常都會含有其他的氣體，因此若材料也將其他的氣體捕捉，將會降低材料對於二氧化碳的捕捉能力以及提高後續材料再生的成本。（3）良好的吸脫附動力。（4）材料的穩定性：在吸脫附的過程材料會面對像是高體積流率的煙道氣、晃動、溫度變化、及一些氣體雜質（SO_X, NO_X）跟重金屬，若材料遭到這些環境因素而損壞而降低捕捉效果，將會提高整個過程的成本。（5）可被再生的吸附材料：通常會希望材料可反覆的持續使用，因此在進行捕捉後會進行再生，而再生則是以耗費越低能量及

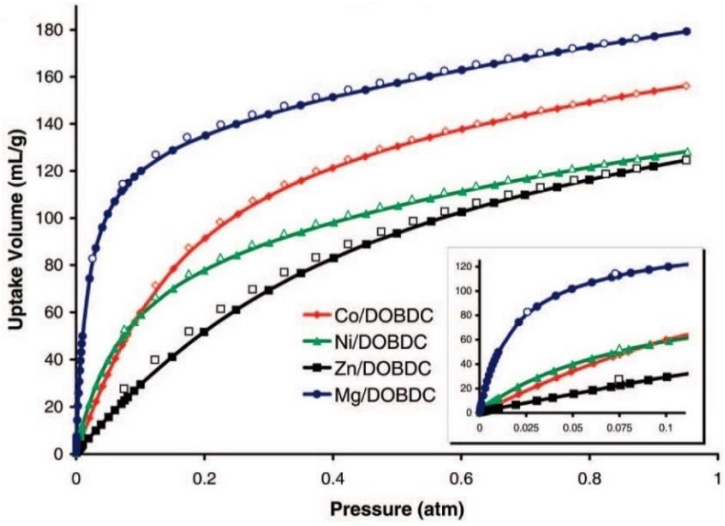
陽明交大 NYCU

保留越高效能為目標來使成本降低；而目前常見的二氧化碳固相捕捉材料有活性碳[28][29]、沸石[30][31]、金屬有機骨架[32]。

2-1-2-1 金屬有機骨架

金屬有機骨架因具有高比表面積、多孔、以及可調的孔表面特性，適合拿來做為氣體捕捉的材料如儲氫、二氧化碳捕捉，而目前許多團隊藉由調整 MOF 的組成或形貌，來有效地提高二氧化碳的捕捉量及選擇性。

改變 MOF 組成的研究像是 Caskey et al. 團隊就藉由更換金屬有機骨架中的金屬（Co/DOBDC, Ni/DOBDC, Zn/DOBDC, Mg/DOBDC），來探討對於對二氧化碳捕捉效果的影響，結果如圖五，發現 Mg/DOBDC 具有最好的捕捉效果，並說明材料中若存在著 Mg-O 的鍵結，會有助於提升二氧化碳捕捉的效果[33]。

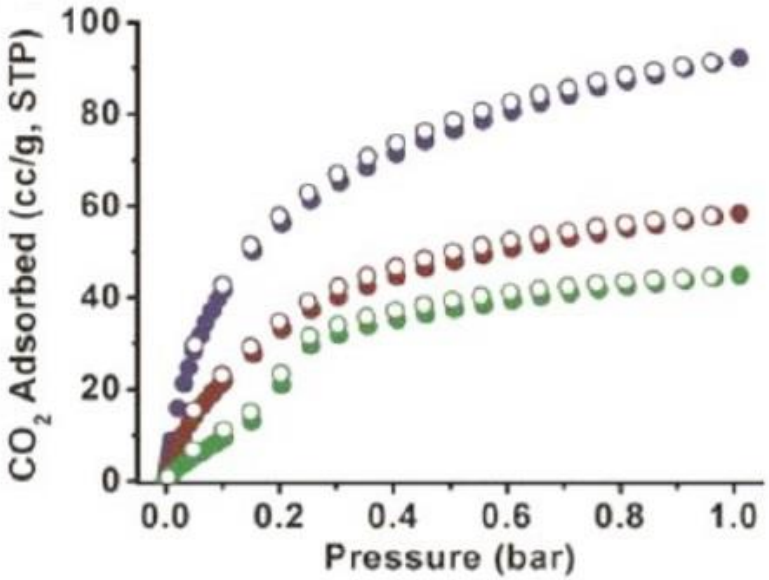


圖五、不同金屬之 DOBDC 對於二氧化碳捕捉之結果[33]

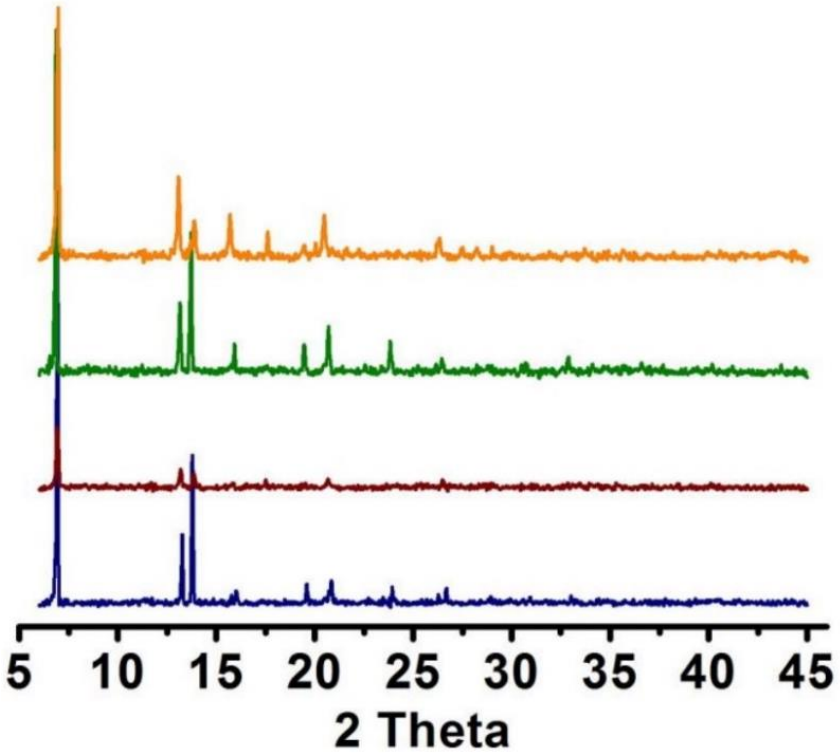
陽明交大 NYCU

Li et al. 藉由改變 MOF 中的單羧配位設計出了 bio-MOF-11（醋酸鹽）、 bio-MOF-12（丙酸鹽）、 bio-MOF-13（丁酸鹽）、bio-MOF-14（戊酸），而一元羧酸鹽會顯著影響氣體吸附性能，脂肪鏈越長則二氧化碳的捕捉量會下降，但對於水的穩定性則會提升，而上述 MOF 中，bio-MOF-11 具有最高的二氧化碳捕捉量，而 bio-MOF-14 則具有最好的二氧化碳捕捉選擇性及水穩定性，此團隊將 bio-MOF-11 作為核來捕捉二氧化碳而 bio-MOF-14 作為殼保護核，想藉由殼核結構來提高整體性質，結果如圖六成功地做出具有較佳二氧化碳捕捉能力之材料，並且在圖七浸泡過後之 XRD 分析仍可看到較強烈的繞射峰，表示材料是具有較佳水穩定性的。[34]。

陽明交大



圖六、綠色為核（bio-MOF-11）、藍色為殼（bio-MOF-14）咖啡色為核殼結構之二氧化碳捕捉結果[34]



圖七、浸泡前後的 XRD 分析圖，藍色為怕水的核（bio-MOF-11）、咖啡色為浸泡水一天後、綠色維核殼結構、黃色為核殼結構浸泡水後一天的結果[34]

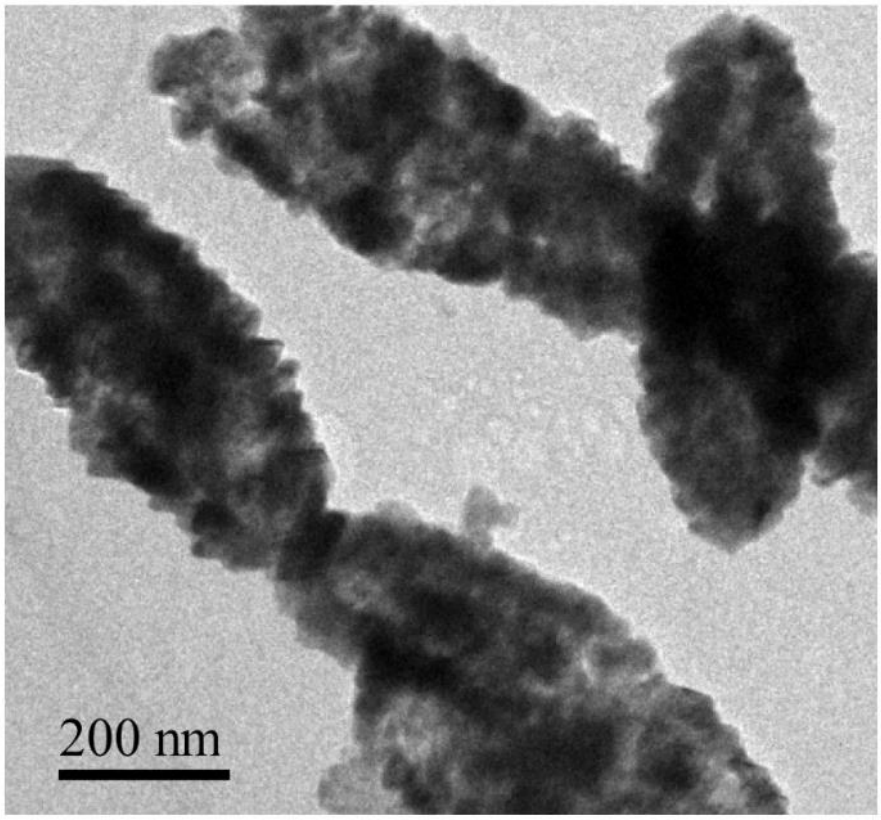
MOF 因為多孔及高比表面積的特質，適合做為氣體捕捉之材料，也因易於改質，因此吸引了許多團隊進行研究，像前述兩篇研究，一篇以改變金屬來提升二氧化碳捕捉能力，另外一篇則是進行構型之調整作出核殼結構來改善其性質，除了上述方式之外，近年也有些團隊開始將金屬有機骨架與其他材料進行結合作出複合材料來提升其性質。

陽明交大 NYCU

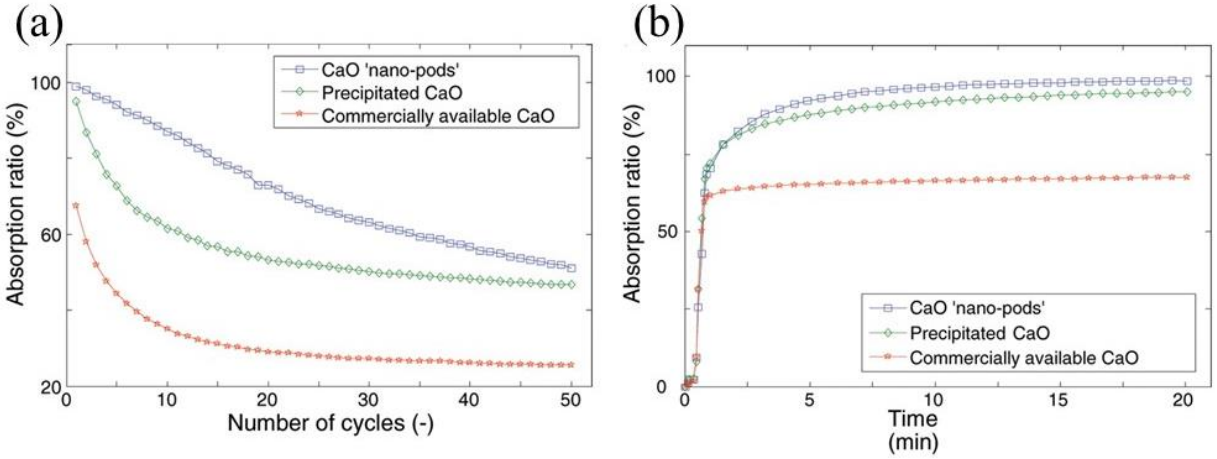
2-1-2-2 金屬氧化物

隨著二氧化碳捕捉的研究持續發展，除了以物理吸附為主的多孔材料如金屬有金骨架、沸石之外，以化學吸附為主的材料也有許多團隊再進行研究，如鹼金族或鹼土族的金屬氧化物，而其中又以氧化鎂及氧化鈣最具有發展潛力，氧化鈣雖具有很好的二氧化碳捕捉效果，但再生溫度太高及循環壽命太差等缺點，阻礙其在工業上應用的發展，也因此有許多團隊著手於改善氧化鈣的缺點，如 Yang et al.便將二氧化碳通入氫氧化鈣與三嵌段共聚物表面活性劑中（$PEO_{20}PPO_{70}PEO_{20}$）得到碳酸鈣的前驅物，鍛燒後取得中空結構的氧化鈣，最後有效地提升二氧化碳捕捉能力以及循環壽命[35]。

陽明交大
NYCU



圖八、氧化鈣 nanopod 的 TEM 照片[35]

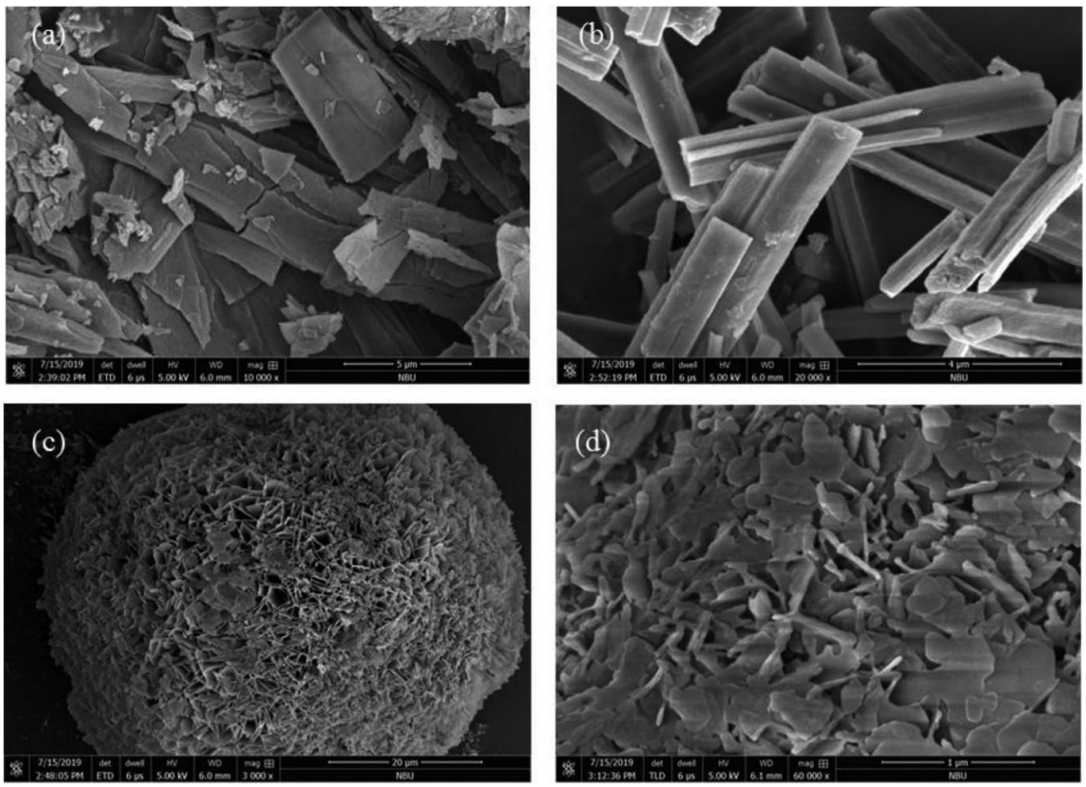


圖九、(a) 中空氧化鈣捕捉二氧化碳的結果、(b) 中空氧化鈣二氧化碳捕捉循環測試的結果[35]

與氧化鈣相比，氧化鎂具有更低的吸附及再生溫度[10]，從能源消耗的角度上是較氧化鈣更具有發展潛力的，氧化鎂的二氧化碳

理論捕捉量為 24.7 mmol/g [36]比氧化鈣的 17.9 mmol/g 高出了許多，但在現行的應用上，氧化鎂約只能達到 1~10%之二氧化碳理論吸附量，像是一般市售的氧化鎂只有 0.2 mmol/g [37]，因此如何提高氧化鎂對二氧化碳的吸附量是許多研究團隊開始努力研究的目標，目前提高氧化鎂吸附量的方式有很多，（1）改變氧化鎂的形貌[38]像是 Wang et al. 便利用製程的改變來合成出不同形貌的氧化鎂，並進行二氧化碳捕捉的實驗，形貌的變化如下圖十，以添加尿素及 CTAB（表面活性劑）合成的樣品為不規則的形貌、以 K_2CO_3 合成的呈現棒狀、以 Na_2CO_3 進行合成的呈現花狀，而水熱法成的則為片狀；而二氧化碳捕捉的結果如下表一，作者最後得到結論為不同形貌的氧化鎂會相對應到不同的比表面積，並且因活性吸附點位的數量不同來影響二氧化碳捕捉的能力[39]。

陽明交大
NYCU



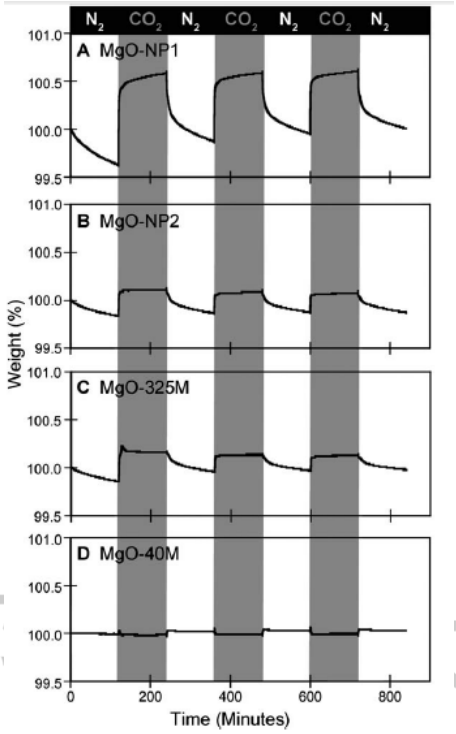
圖十、不同形貌氧化鎂之 SEM 照片(a) MgO-urea; (b) MgO-K_2CO_3; (c) MgO-Na_2CO_3; (d) MgO-H[39]

表一、不同形貌之氧化鎂二氧化碳捕捉之結果[39]

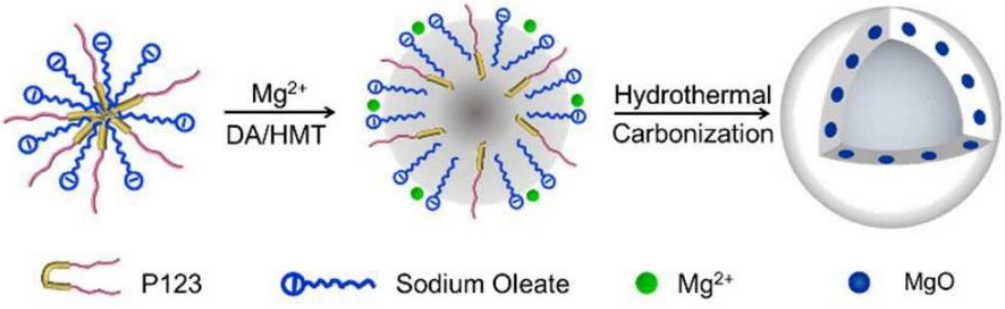
Sample	Temperature (°C)/CO_2 uptake (mmol g^{-1})				
	250	275	300	325	350
0.15TNO_3/MgO-urea	7.85	10.03	10.83	11.07	1.58
0.2TNO_3/MgO-K_2CO_3	7.98	11.36	13.45	13.74	3.16
0.2TNO_3/MgO-Na_2CO_3	8.91	11.29	12.38	12.17	9.14
0.15TNO_3/MgO-H	8.56	11.41	12.87	12.80	8.07

（2）降低氧化鎂的顆粒大小如下圖十一所示，隨著氧化鎂的顆粒下降在二氧化碳的吸附效果會有所提升[40]、（3）與其他材料結合成複合材料，如 Jiao et al.藉由一步驟合成法製備出 MgO/hollow carbon sphere composites (MgO/HCS)藉由中空碳球來提高氧化鎂的分散性，

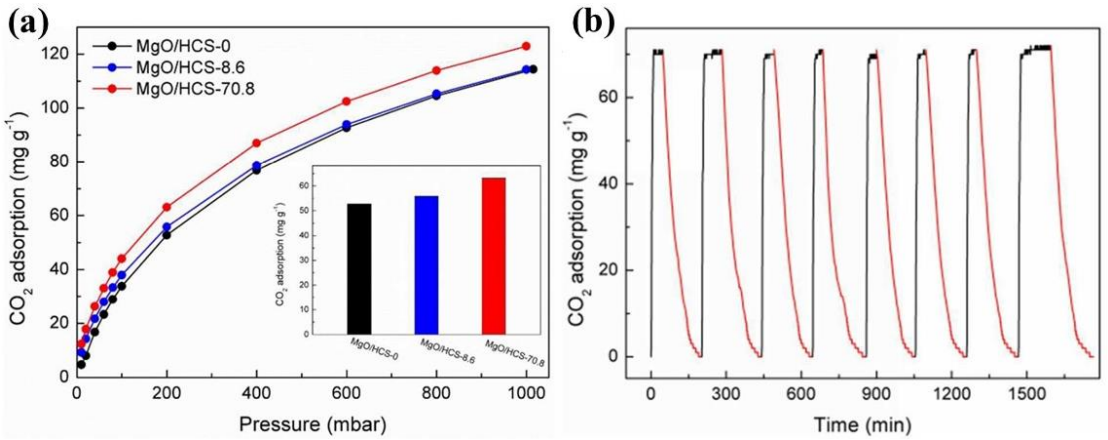
最後成功地提高二氧化碳吸附的效果以及循循壽命[41]結果在下圖十二，合成方式為圖十二



圖十一、(A) MgO-NP1 (5 nm)、(B) MgO-NP2 (23 nm)、(C) MgO-325M (44 mm)與(D) MgO-40M (420 mm)在 333K 下之二氧化碳吸附實驗[40]



圖十二、合成 MgO/HCS 的示意圖[41]



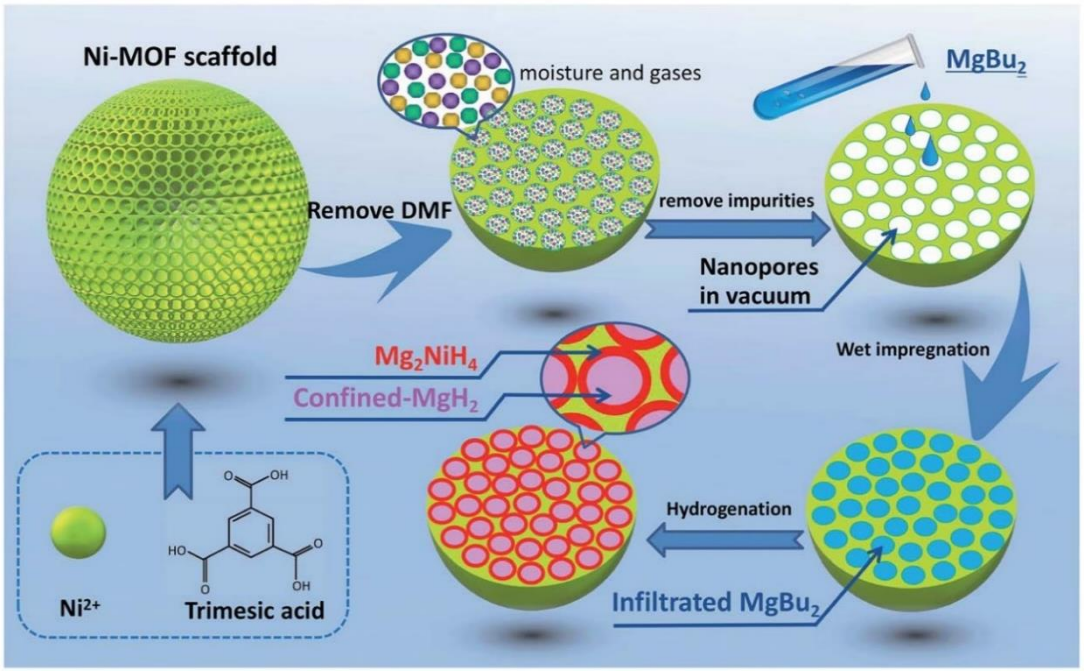
圖十三、(a)為 MgO/HCS 二氧化碳吸附實驗、(b)為 MgO/HCS 二氧化碳吸附循環測試[41]

由此篇研究的結果來看，發展複合材料來使氧化鎂的二氧化碳吸附量提升是一個可行的方法。

陽明交大
NYCU

2-1-2-3 金屬有機骨架之複合材料

前面章節提及若氧化鎂具有較小的顆粒尺寸會有助於提升其吸附二氧化碳的效果，而奈米侷限效應就是一個可以將顆粒尺寸降低的方法，藉由多孔材料作為模板，使乘載材料能有效避免團聚並且利用孔洞來限制乘載材料之尺寸[42][43]， Ma et al.就藉由 Ni-MOF 作為模板來乘載氫化鎂，藉由奈米侷限效應成功將氫化鎂的尺寸縮小至 3 nm 並且降低了氫氣的吸附熱及減少了氫化及脫氫的活化能，成功提升了儲氫的效果[44]，下圖為其奈米侷限效應的機制。



圖十四、奈米侷限效應的機制[44]

陽明交大
NYCU

2-2 二氧化碳甲烷化

過渡族金屬及貴金屬常作為二氧化碳甲烷化之觸媒，其中最具有發展潛力的為以下五種金屬 Ru、Ni、Co、Fe、Mo，根據他們的觸媒活性以及甲烷選擇性做比較有以下的結果[45]

觸媒活性： Ru > Fe > Ni > Co > Mo

甲烷選擇性：Ni > Co > Fe > Ru

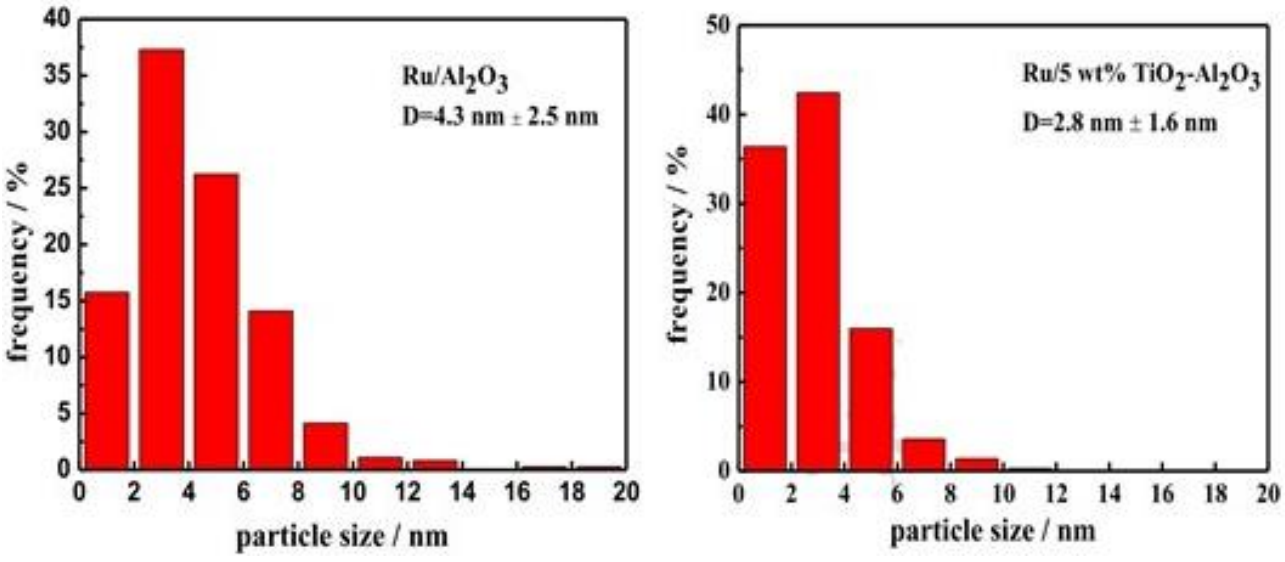
雖然 Ru 具有較好的觸媒活性、但因為其屬於貴金屬，考量發展成本目前還是傾向提升 Fe、Co、Ni 三種較便宜金屬之觸媒性能為趨勢，而現今提升觸媒能力的方式有很多像是降低觸媒的顆粒尺寸並使其均勻分散、與輔助觸媒進行複合材料的製備、提高二氧化碳的

捕捉量。

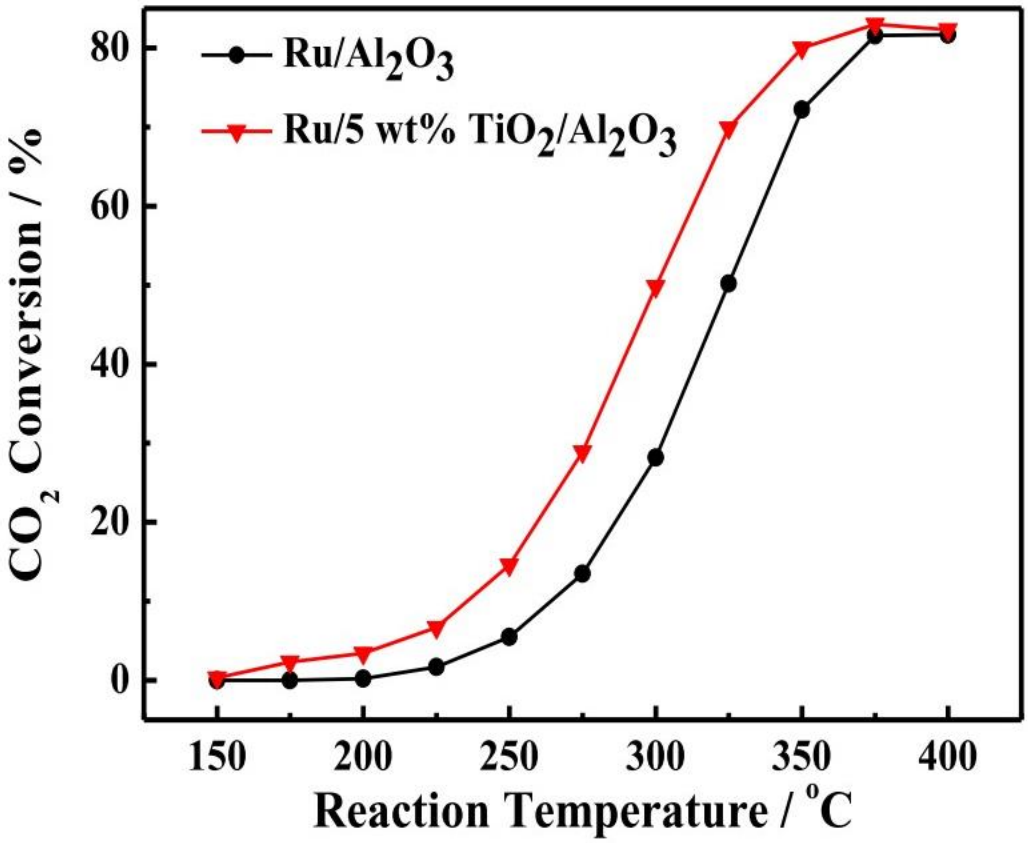
2-2-1 縮小觸媒尺寸、提高分散性

Xu et al. [46]有別於以往單一金屬氧化物作為輔助觸媒，由含浸製程製備出 Ru/TiO_2-Al_2O_3（具有兩種金屬氧化物作為輔助觸媒之材料）並與未添加 TiO_2 進行比較，最終發現 Ru/TiO_2-Al_2O_3 比沒添加 TiO_2 的 Ru/Al_2O_3 相比，有添加組之 Ru 粒徑為 2.8±1.6 nm 較未添加組 4.3±2.5 nm 來的小，推論 Ru 會與 TiO_2 相互作用，而 TiO_2 會限制 Ru 奈米粒子的團聚，更均勻地散布在載體上，使觸媒活性更加提升。

陽明交大



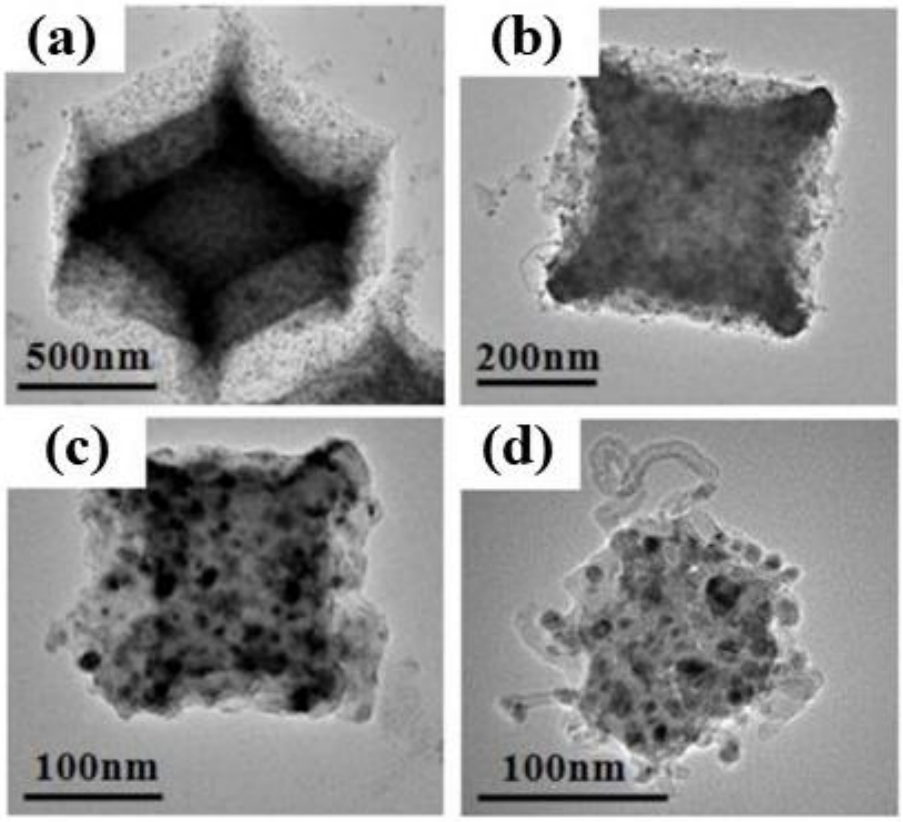
圖十五、有添加 TiO_2 與無添加之對照組 Ru 的粒徑分布[46]



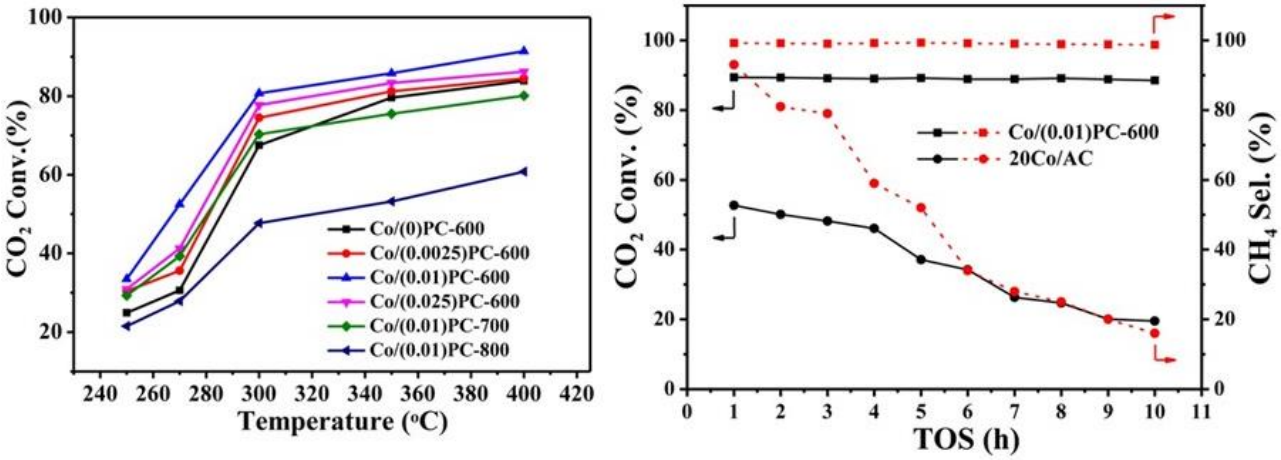
圖十六、有添加 TiO_2 與無添加之對照組 Ru 的粒徑分布[46]

金屬有機骨架是由金屬配體及有機配體進行自組裝而成，結構中具有許多鍵結有機配體的金屬，而金屬有機骨架衍伸碳材（MDC, MOF-derived Carbon），便是藉由熱裂解，破壞掉金屬有機骨架中的有機骨架並將金屬從中還原出來，最終得到具有金屬均勻散佈的碳材，基於這個出發點許多研究團隊也開始將其作為二氧化碳甲烷化的觸媒進行研究，像 Li et al. [47]使用介面活性劑進行金屬有機骨架的形貌調節，最後碳化得到具有不同尺寸之金屬鈷散佈的碳材並且具有不同之觸媒活性，從結果來看進行過 CTAB 進行調節之觸媒有較佳的觸媒活性，並且比對照組 20Co/AC 的結果更優異。

NYCU



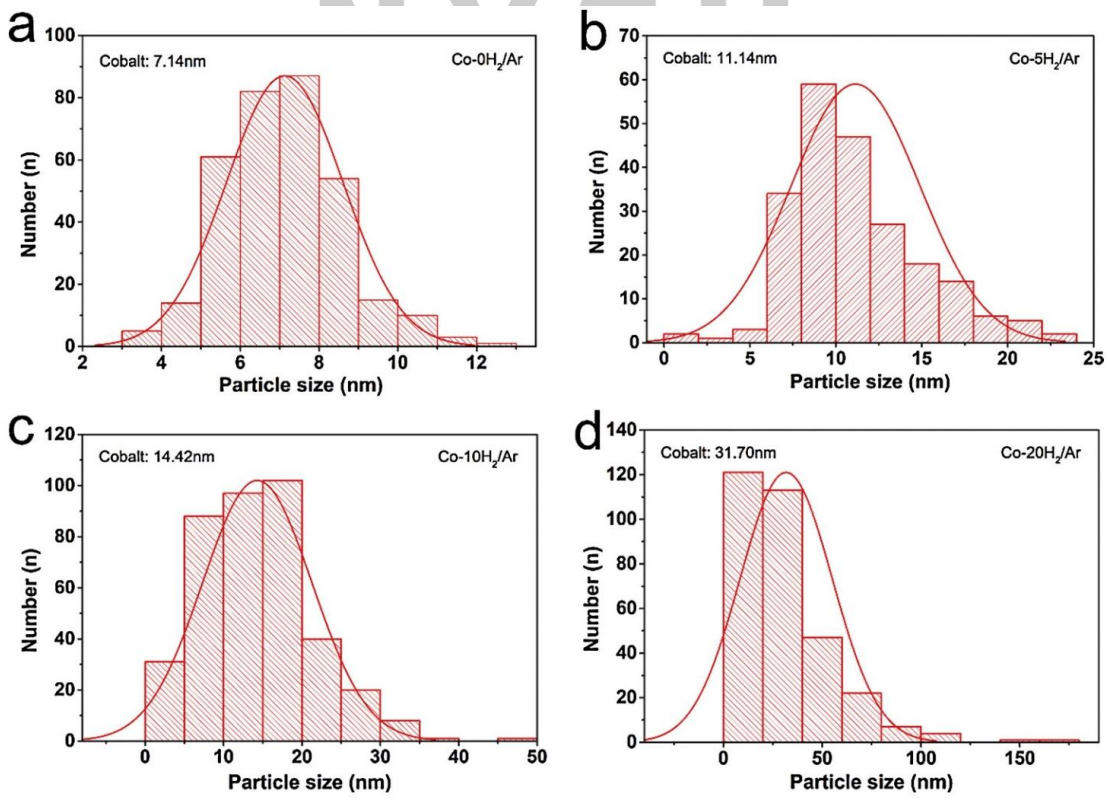
圖十七、(a)~(d)分別是不同的 CTAB 添加量（0 wt %、0.0025 wt %、0.01 wt %、0.025 wt %）碳化後之 TEM 照片[47]



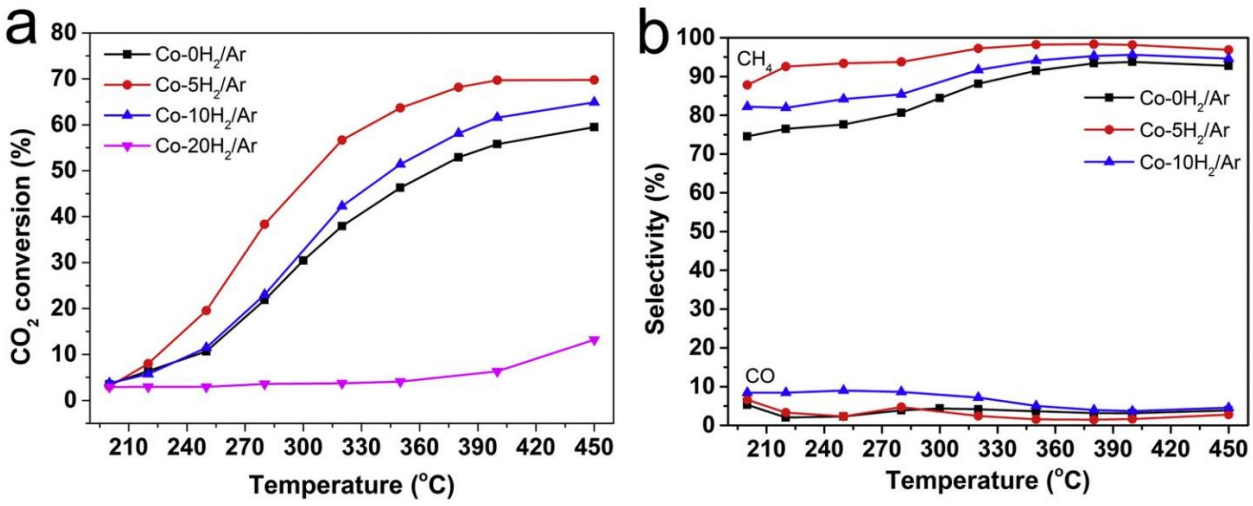
圖十八、不同 CTAB 添加量觸媒進行二氧化碳甲烷化反應結果，以及與活性碳作為基材之對照組進行比較之結果[47]

而熱裂解條件將會大大影響金屬有機骨架衍伸碳材之觸媒特性，Zhao et al. [48]便改變熱裂解的氣氛，去觀測碳化後材料特性的變化，並進行觸媒活性的測試，並從研究結果發現，金屬有機骨架衍伸碳材之觸媒活性，除了需要考慮金屬鈷的顆粒尺寸外，還需要將是否具有觸媒活性列入考量，Co-0H_2/Ar 雖具有最小的鈷金屬尺寸（7.14 nm）但是其觸媒活性卻相較 Co-5H_2/Ar（11.14 nm）低，因為在具有氫氣的裂解條件下，會還原相對較多的鈷金屬，雖然會增加鈷金屬的尺寸，但整體具有觸媒活性之鈷金屬變多，使得整體觸媒效果更優異，因此熱處理條件的設計對於金屬有機骨架衍伸碳材是重要的。

陽明交大



圖十九、不同碳化氣氛對於鈷金屬的尺寸分佈結果[48]

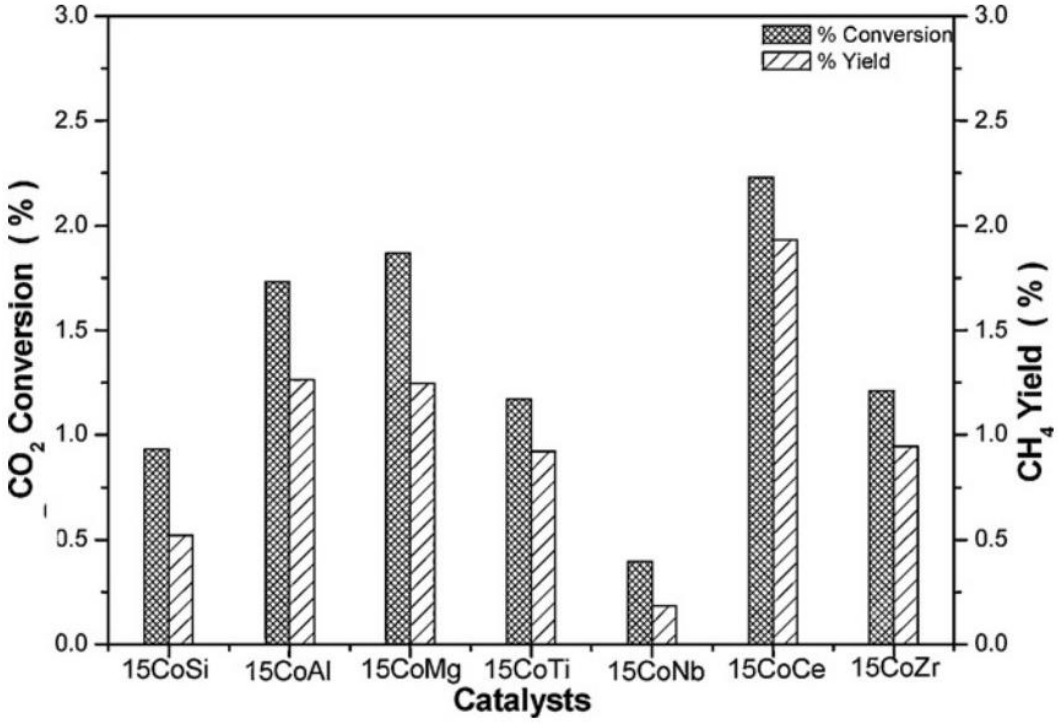


圖二十、不同碳化氣氛對於觸媒活性之影響[48]

2-2-2 輔助觸媒

純金屬作為二氧化碳甲烷化的觸媒會因為反應時的高溫使其發生團聚並降低其觸媒活性，而基於這個出發點許多研究團隊開始將這些具有觸媒活性之金屬散佈在輔助觸媒上，希望能避免金屬在反應時發生團聚的現象，此外這些輔助觸媒也會因為本質上的一些性質與鈷金屬產生偕同效應使其具有更優異的觸媒效果，Das et al. [49] 便以鈷金屬作為觸媒出發改變不同的輔助觸媒以及鈷金屬的添加量來觀測二氧化碳甲烷化的效果，最後發現 CeO_2 具有最好的效果而 MgO 次之，從此篇研究可知這兩種氧化物都具有作為 Co 金屬輔助觸媒的潛力。

陽明交大 NYCU

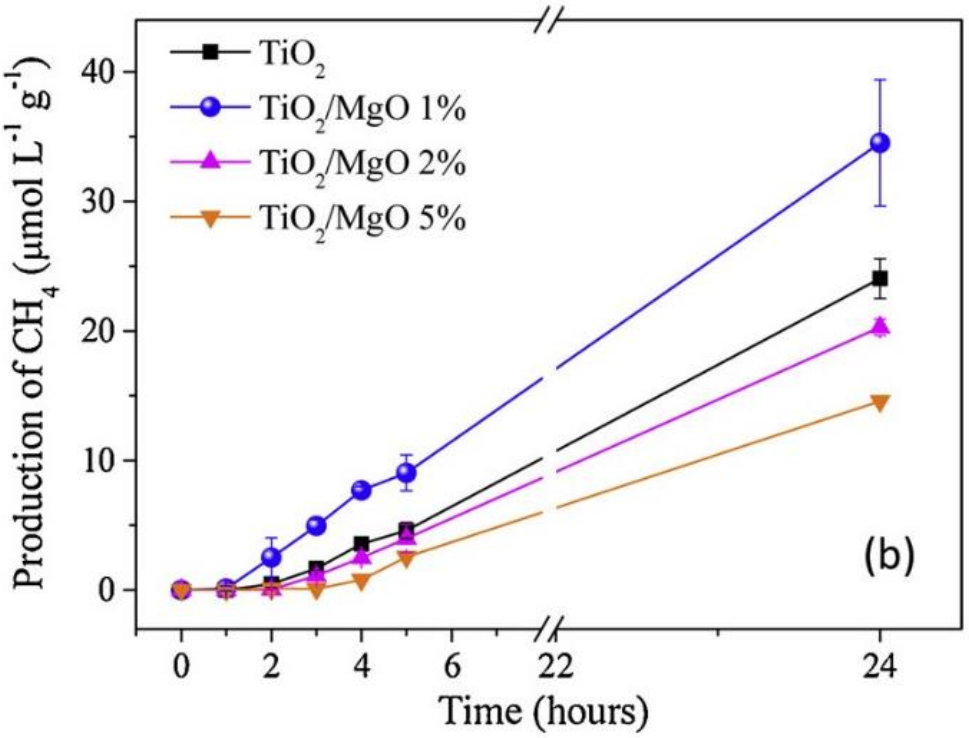


圖二十一、不同輔助觸媒對於鈷金屬觸媒活性之影響[49]

陽明交大
NYCU

2-2-3 提高二氧化碳的捕捉量

Torres et al. [21] 指出在二氧化碳光催化還原的系統中若添加可提升二氧化碳捕捉之材料，會有助於觸媒活性的提升，而這篇研究利用在 TiO_2 中加入少量的氧化鎂，提升觸媒本身對於二氧化碳的捕捉效果並進行二氧化碳光催化還原的實驗觀測二氧化碳捕捉效果的提升對於觸媒活性的影響，並得到了有微量添加氧化鎂之觸媒活性會較為添加還優異的結果。



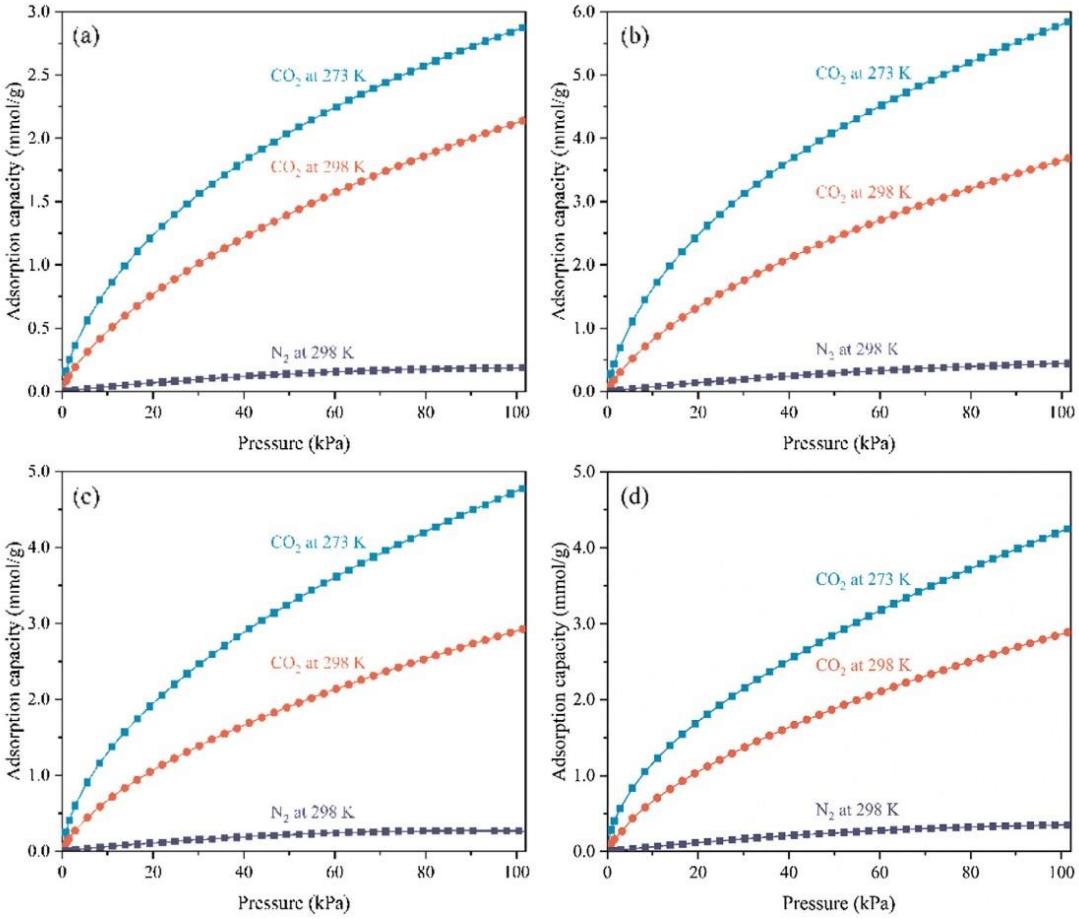
圖二十二、不同氧化鎂添加量對於 TiO_2 光催化還原二氧化碳之影響[21]

陽明交大 NYCU

此外若材料中含有氮也會有利於二氧化碳捕捉效果的提升，He et al. [50] 使用殼聚醣作為氮的來源添加至活性碳中，並調整添加量觀測其對於二氧化碳捕捉效果之影響，結果如下圖，氮的添加是能提升二氧化碳捕捉的效果。

表二、不同氮添加量之活性碳 XPS 結果[50]

Sample	Surface atomic concentration (%)			Peak area ratio (%)		
	C1s	O1s	N1s (Peak area)	pyrrolic-N/N1s	pyridinic-N/N1s	Graphitic-N/N1s
AC-5	85.98	12.55	1.48	–	–	–
CAC-5	81.92	9.47	8.61	56.82	32.96	10.22
CAC-6	84.96	10.25	4.79	36.86	44.84	18.31
CAC-7	88.92	7.12	3.96	25.51	63.31	11.18



NYCU

圖二十三、不同氮添加量之活性碳二氧化碳捕捉結果(a)~(d)分別為AC-5、CAC-5、CAC-6、CAC-7 [50]

第三章　實驗步驟及分析方法

3-1 實驗步驟

本研究以金屬有機骨架作為模板來乘載不同金屬氧化物，並藉由調整金屬氧化物的添加量，來探討對於二氧化碳捕捉效能的改善；此外為了使材料具有作為二氧化碳氫化反應觸媒的能力，因此將金屬有機骨架碳化得到 ZDC (ZIF-Derived carbon)，並探討在不同的金屬有機骨架熱裂解環境與氧化物添加條件與複合方式對於觸媒能力的影響。研究方法依序為材料的合成，材料鑑定，包含 X 光繞射（X-ray Diffraction, XRD）的結晶相分析、原子吸收光譜（AAS）的材料元素成分分析、材料比表面積及孔洞分析、X 光光電子能譜儀（XPS）之材料表面元素鍵結分析、掃描式電子顯微鏡（SEM）及穿透式電子顯微鏡（TEM）的材料表面形貌分析，最後再進行材料效能的測試，包含二氧化碳捕捉及二氧化碳甲烷化反應。

陽明交大 NYCU

3-2 藥品

表三、實驗所用之藥品

Chemicals	Chemical formula, specification	Supplier
Cobalt nitrate hexahydrate	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 98%	Alfa Aesar
Zinc nitrate hexahydrate	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 99%	Alfa Aesar
2-methylimidazole	2-MeIm, $C_4H_6N_2$, 99%	Acros Organics
Magnesium nitrate hexahydrate	$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 98%	Alfa Aesar
Sodium hydroxide, pellet	NaOH 98%	MACRON
Methanol	CH_3OH, 99.8%	Honeywell Fluka
ICP multi-element standard solution IV	Nitric acid and (Co, Al, B, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, In, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sr, Tl, Zn) nitrate	Supelco
Nitric acid	HNO_3 (50%~70%) H_2O(30~50%)	Honeywell Fluka

陽明交大
NYCU

3-3 材料合成

3-3-1 ZIF-67 合成

首先將 1.164 g 的硝酸鈷六水合物($Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)及 3.284 g 的 2-甲基咪唑($C_4H_6N_2$)分別溶解於 20 mL 及 80 mL 的甲醇中，分別得到兩杯溶液後，將硝酸鈷溶液加入 2-甲基咪唑溶液中，過程中持續以磁石攪拌器進行攪拌使其均勻的混合，並持續攪拌 1 h 以確保有機配體及金屬離子能充分混合，接著放置 24 h 反應形成金屬有機骨架，反應完的產物在 6000 rpm 下離心 10 分鐘取得，並以甲醇潤洗兩次，最後放入管型高溫爐中在 120˚C 真空下進行乾燥[51]。

3-3-2 ZDC (ZIF-Derived Carbon)合成

將合成完之 ZIF-67 放入管型高溫爐中，以 5˚C/min 的升溫速率在真空的環境下先加熱至 550˚C 使 ZIF-67 碳化成 ZDC。

3-3-3 MgO 合成

將 2.544 g 的硝酸鎂六水合物($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)及 0.794 g 的氫氧化鈉(NaOH)分別溶於 50 mL 的甲醇及 50 mL 的去離子水中，接著將氫氧化鈉的水溶液加入至硝酸鈷的甲醇溶液中，過程中會持續攪拌已確保氫氧化鈉與硝酸鎂完全混合，在反應 30 分鐘後會有白色沉澱生成即為氫氧化鎂($Mg(OH)_2$)，反應完成後會以 6000 rpm 離心 10 分鐘取得產物，並以甲醇清洗三次，將離心後取得的粉末放入 80℃的烘箱中烘乾即可得到氫氧化鎂的粉末，將此粉末放入管型高溫爐中在真空下以每分鐘 5℃的升溫速率加熱至 370℃並持溫 3 小時，使氫氧化鎂完全脫水形成氧化鎂。[52]

陽明交大
NYCU

3-3-4 xMgO@ZIF-67(瓶中船法)合成

將 0.2 g 的 ZIF-67 分散於 50 mL 的甲醇中，接著加入硝酸鎂六水合物($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)，另外將氫氧化鈉(NaOH)溶於 50 mL 的去離子水中，接著將氫氧化鈉水溶液加入第一杯溶液中，過程中持續以磁石攪拌器進行攪拌，添加完後繼續攪拌 30 分鐘，使硝酸鎂與氫氧化

鈉充分反應形成氫氧化鎂，最後在 6000 rpm 離心 10 分鐘取得以瓶中船法合成之複合物 $Mg(OH)_2$@ZIF-67，並以甲醇潤洗兩次，最後放入管型高溫爐中進行鍛燒使 $Mg(OH)_2$@ZIF-67 脫水形成 MgO@ZIF-67。

本研究會探討不同氧化鎂添加量對於二氧化碳捕捉以及二氧化碳氫化的效果影響，因此會調整硝酸鎂六水合化合物及氫氧化鈉的添加量來改變氧化鎂在 MgO@ZIF-67 的重量百分比，添加藥品之劑量如表四，我們以 xMgO@ZIF-67 來命名不同添加量之樣品，x 代表氧化鎂占整體材料之重量百分率，算法如下式：

$$\mathbf{x = MgO\ wt\ (\%) = \frac{W_{MgO}}{W_{MgO}+W_{ZIF-67}} \times 100\% = \frac{W_{MgO}}{W_{total}} \times 100\%}$$

陽明交大 NYCU

表四、合成 xMgO@ZIF-67 前驅物的使用量

MgO wt (%)	前驅物的添加量 (g)		
x	ZIF-67	$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	NaOH
1%	0.2	0.013	0.004
3%	0.2	0.039	0.012
10%	0.2	0.141	0.044
30%	0.2	0.545	0.170
50%	0.2	1.272	0.397
70%	0.2	2.968	0.926
90%	0.2	11.446	3.573

3-3-5 xMgO-ZIF-67(瓶包圍船法)合成

以 3-3-2 所提到的方式合成出氫氧化鎂後，取不同克數（0.1 g、0.2 g、0.3 g）的氫氧化鎂分散於 80 mL 的甲醇中持續攪拌，接著

加入 3.284 g 的 2-甲基咪唑，得到第一杯溶液，與此同時會將硝酸鈷六水合物溶於 20 mL 的甲醇中，得到硝酸鈷甲醇溶液，接著將此杯溶液加入第一杯溶液中，加入後溶液會變成紫色，持續攪拌一小時以確保前驅物均勻混和後進行反應一天，最後在 6000 rpm 下離心 10 分鐘取得以瓶包圍船法合成之複合物(x$Mg(OH)_2$-ZIF-67, x = 0.1, 0.2, and 0.3 g)，其中 x 表示氫氧化鎂添加的克數，並用甲醇清洗三次，得到的粉末放入 80℃的烘箱中烘乾，烘乾完之粉末放入管型高溫爐中以每分鐘 5℃的升溫速率加熱至 370℃並持溫 3 小時讓氫氧化鎂完全脫水為氧化鎂最終得到 xMgO-ZIF-67。

陽明交大
NYCU

3-3-6 xMgO@ZDC 合成

金屬有機骨架會在高溫時熱裂解成具有金屬均勻分散的碳材，本研究會將以瓶中船法複合之不同重量百分比 x$Mg(OH)_2$@ZIF-67 放入管型高溫爐中，以 5˚C/min 的升溫速率在真空的環境下先加熱至 370˚C 持溫三小時，使 $Mg(OH)_2$ 完整脫水形成 MgO，再以相同的升溫速率升溫至 550˚C 使 ZIF-67 碳化成 ZDC (ZIF-Derived Carbon)，最終形成不同重量百分比的 xMgO@ZDC。

3-4 儀器分析方法

3-4-1 粉末 X 光繞射儀(Powder X-Ray Diffraction, PXRD)

本研究使用 Bruker D2 X-ray 繞射儀來進行結晶結構的分析，將待測樣品鋪平於矽片平台上，機台在 30 kV 及 10 mA 下激發陽極銅靶作為 X 光源 (λ = 1.5418 Å) 並照射樣品來進行分析，以每分鐘 5° 的掃描速率來收集材料 2θ = 5~80° 繞射訊號；本研究也會使用 Scherrer equation 進行晶粒尺寸的計算，公式如下：

$$\tau = \frac{\kappa\lambda}{\beta\cos\theta}$$

陽明交大
NYCU

τ：為平均晶粒尺寸、κ：為形狀因子，以 0.9 代入進行計算、λ：為 X 光的波長、β：為半高寬、θ：為繞射角。

3-4-2 冷場發射掃描式電子顯微鏡(FE-SEM)

本研究利用冷場發射掃描式電子顯微鏡 FE-SEM (Field Emission Scanning Electron Microscope, JEOL JSM-6700F)來進行材料表面形貌的觀測，樣品在測試前會先以瑪瑙研缽進行磨碎，並以硬幣作為樣品的乘載台，將碳膠帶黏附於硬幣上後，把磨細之粉末黏貼於碳膠上，接著以濺鍍的方式鍍上白金，最後將硬幣放入 SEM 的載台送進儀器內進行分析。

3-4-3 熱重分析儀(TGA)

本研究使用 TGA (TA Instrument Q500)，來進行材料熱穩定性分析，首先會先將白金載台對機台進行歸零，接著將待測樣品鋪平於白金載台上，最後放入機台內在樣品氣體流量(Sample gas flow)為每分鐘 40 cc 及平衡氣體流量(Balance gas flow)為每分鐘 60 cc 的氮氣氣氛中以 5˚C/min 的升溫速率加熱至 900˚C，收集過程中材料重量隨溫度變化之結果，來得到材料熱穩定性的資訊。

3-4-4 氮氣等溫吸脫附曲線(N_2 77K adsorption/desorption isotherm)

陽明交大
NYCU

本研究藉由 Micromeritics ASAP2020 Surface Area and Porosity Analyzer 來進行氮氣等溫吸脫附的測試，由 Brunauer-Emmett-Teller (BET)法取 $P/P_0 = 0 \sim 0.04$ 來計算 xMgO@ZIF-67 及 ZIF-67 的比表面積，取 0.05～0.3 來計算 xMgO@ZDC 及 ZDC 的比表面積[53]。孔徑分佈則是以圓柱幾何和柱狀粘土為模型（cylinder geometry and pillared clay model）用 NLDFT 進行計算而得。

樣品進行測試前會先放入管型爐中在 120˚C 真空下進行乾燥 12 小時，接著將 0.1 g 的樣品裝入 BET 管中後，將管子裝入儀器在 120˚C 真空的條件下進行脫氣 12 小時後，量測去氣完的粉末重量並將測

量出之重量輸入軟體，接著將會開始進行等溫氮氣吸附的測試。

3-4-5 X 光光電子能譜(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)

X 光光電子能譜是使用 Thermo Fisher Scientific ESCALAB Xi^+ 進行分析，樣品在 Al Kα 輻射下掃描 15 次，掃描範圍為 0~1350 eV，光源尺寸(beam size)為 900 μm，並且會使用解析度為 1 eV 進行全區掃描(survey scan)，並對特定元素區間使用解析度為 0.1 eV 的高分辨掃描(high-resolution scan)，來收集所需要的元素數據，而分析前會將待測樣品分散於甲醇中並使用超音波震盪機進行震盪，使粉末可以均勻的分散於甲醇中，接著將均勻分散的溶液滴在矽基板上並加熱烤乾使粉末覆蓋於矽基板表面，最後將矽基板送入儀器內進行分析；數據處理的部分會使用 CasaXPS 軟體進行，首先會對 C 1s 進行校正將其峰值校正為 284.5 eV，接著進行個元素的分峰來得到最終實驗結果。

陽明交大 NYCU

3-4-6 場發式穿透電子顯微鏡(Field Emission Transmission Electron Microscope, TEM) 及能量散射 X 光光譜(EDS)

本研究使用 JEM-F200 場發式穿透電子顯微鏡（電子槍：ZrO/W(100) Schottky type；最大加速電壓：200 kV；放大倍率：50~2M）及其配備的能量散射 X 光光譜（EDS, Energy-dispersive X-ray spectroscopy）進行微觀形貌的觀測及元素成分的分析，在試片的製備上，會先將極少量的待測樣品分散於甲醇中並放入超音波震盪至樣品均勻分散，最後將均勻的溶液滴加至銅網（Ted Pella, Inc., Support Films, Formvar/Carbon, 200 mesh）後放入 60˚C 烘箱中烘乾。完成樣品的拍攝後會使用 Gatan Digital Micrograph 進行數據的處理；並使用軟體進行顆粒尺寸（particle size）的計算，以隨機挑選 50 顆奈米顆粒之直徑進行平均。

陽明交大 NYCU

3-4-7 原子吸收光譜法(Atomic Absorption Spectroscopy, AAS)

本研究使用 Analytic Jena 的 contra 800F (火焰式原子吸收光譜儀)進行材料元素成分的定量分析，本儀器是使用弧氙燈(Xenon short arc lamp)作為燈源，光譜波長範圍為 185~900 nm，在開始分析前會

先將樣品進行消化以及配置標準液製作檢量線，使用的標準液為 ICP multi-element standard solution IV，會將標準液依據所要檢測元素之較佳的濃度區間，稀釋成三種濃度做出檢量線，稀釋方式是將標準液以 1%的稀硝酸稀釋至所需要的濃度，而消化的部分則是將少量的待測粉末（約 50 mg）會依照實驗需求進行調整，溶於 10 mL 的濃硝酸中並使用鐵氟龍罐當作容器，溶解後放入 Milestone 的微波合成反應爐(flexiWave)內進行消化前處理；消化的條件為在 1800 MW 的功率下以 2℃/min 的升溫速率加熱至 90℃並持溫 15 分鐘，而消化完後的溶液會以 1%的稀硝酸進行稀釋，稀釋至適合的濃度後再進行 AAS 的分析。

陽明交大
NYCU

3-4-8 氣相層析儀(Gas Chromatography, GC)

本研究使用 Agilent 990 Micro GC 進行熱催化產物的分析此 GC 配有 TCD 之偵測器並使用 Molesieve 5A、PoraPlot U、CP-WAX 52CB 之管住（Column）來進行不同氣相產物的分析。

3-4-9 二氧化碳捕捉

本研究使用 3-4-3 所提及之熱重分析儀來進行二氧化碳捕捉之實驗，將樣品氣體(Sample gas)改為二氧化碳，每次分析使用約 15 mg 之樣品，將其鋪平於白金盤上，以下為量測之程序：

（1）以每分鐘 5˚C 的升溫速率加熱至 200˚C，並持溫 1 小時，來進行樣品的活化。

（2）降溫至 35˚C，並持溫在 35˚C。

（3）將樣品氣體由氮氣切換成二氧化碳。

（4）樣品在 35˚C 下的二氧化碳氣氛中，進行二氧化碳捕捉 2 小時。

（5）根據重量變化來判斷二氧化碳捕捉的結果。

整個分析過程中之氣氛環境是採用氣流式循環，Sample gas flow 為每分鐘 40 cc、Balance gas flow 為 60 cc，而二氧化碳捕捉量則是以下式進行計算：

陽明交大

$$\mathrm{CO_2\ capture\ (mol\ kg^{-1})} = \frac{(m_t - m_i)}{m_i M_w}$$

m_t = 吸附二氧化碳後樣本的重量

m_i = 吸附二氧化碳前樣本的重量

M_w = 二氧化碳之莫爾分子量(mol/kg) = (mmol/g)

3-4-10 二氧化碳熱催化反應裝置

本研究使用批式反應器來進行二氧化碳熱催化實驗，圖二十四為裝置式意圖，首先會先進行氣體的混合，藉由流速來控制出所欲進行催化的氣氛，因為目標反應為：

$$CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$$

因此選用 CO_2 : H_2 為 1 : 4 的條件下進行催化反應，產物會藉由 GC 進行分析；而詳細的流程如下：

（1）先將 60 mg 的樣品放入高壓反應器內。

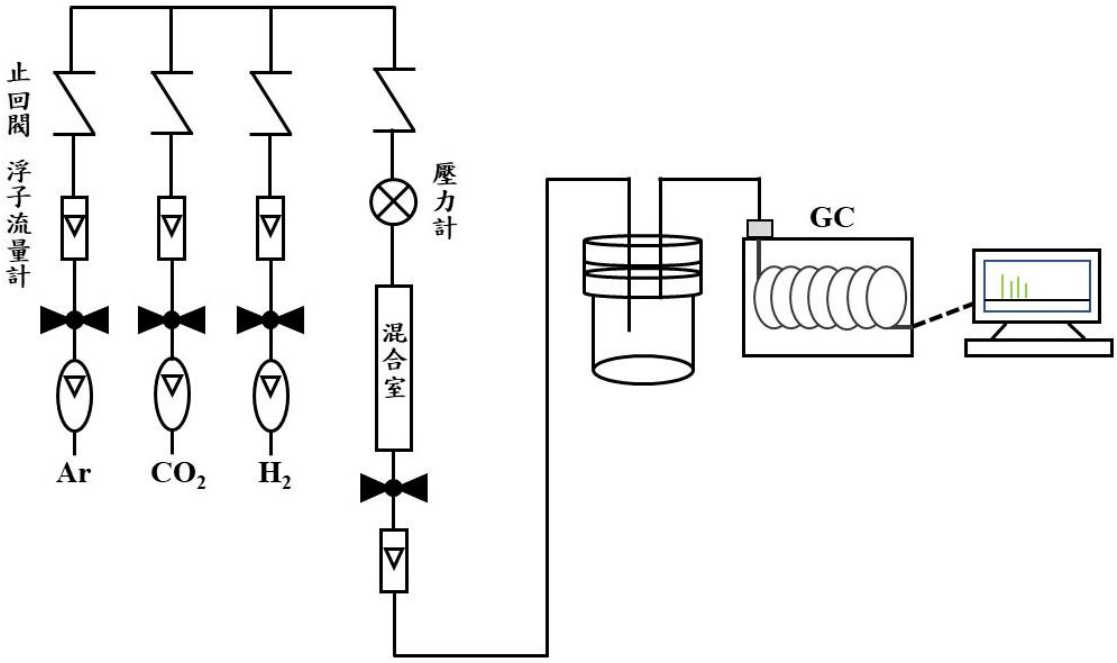
（2）持續充入氫氣並將連往大氣的閥打開，將管路以及反應器內的空氣清除。

（3）持續開啟通往大氣的閥，並將氣體轉換成氫氣及二氧化碳並分別以 400 sccm 及 100 sccm 之流速持續沖入管路以及反應器內 20 分鐘，沖除原先內部之氫氣，並讓整個反應器內充滿欲反應之氣氛。

（4）加熱反應器至反應溫度。

（5）反應完成後以 GC 來分析產物。

陽明交大
NYCU



圖二十四、二氧化碳熱催化反應裝置

而觸媒的效果會以產物之產率、二氧化碳之轉化率(X_{CO2})及甲烷之選擇率(S_{CH4})來進行評估。

陽明交大

$$X_{CO2} = \frac{[CO_2]_i - [CO_2]_f}{[CO_2]_i}$$

$$S_{CH4} = \frac{[CH_4]_f}{[CH_4]_f + [CO]_f}$$

X_{CO2} = 二氧化碳的轉化率

$[CO_2]_i$ = 反應前二氧化碳的量 (mmol)

$[CO_2]_f$ = 反應後二氧化碳的量 (mmol)

S_{CH4} = 甲烷的選擇率

$[CH_4]_f$ = 反應完成後甲烷的量 (mmol)

$[CO]_f$ = 反應完成後一氧化碳的量 (mmol)

陽明交大
NYCU

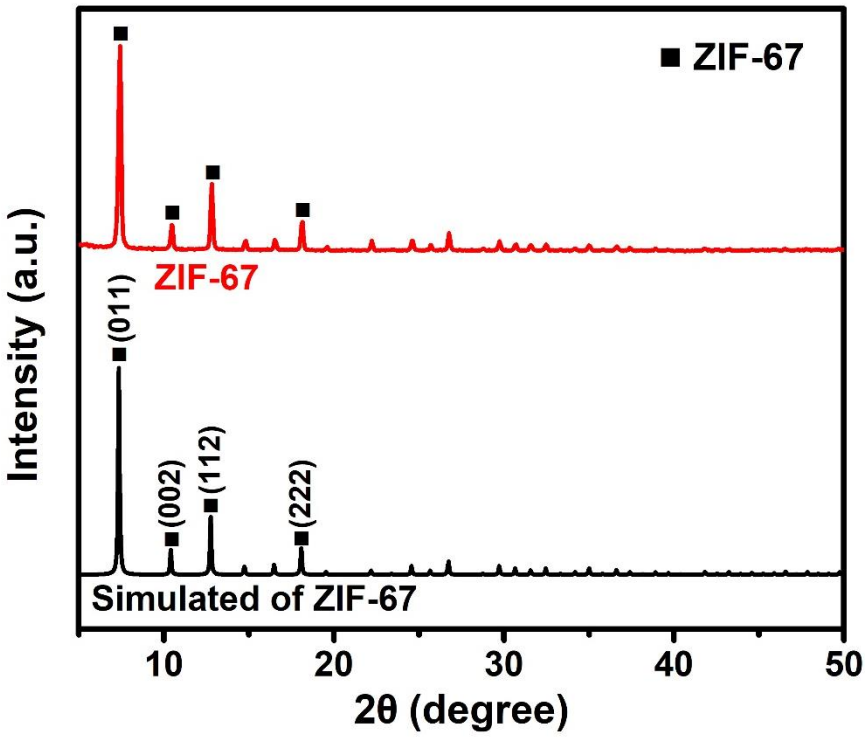
第四章　結果與討論

4-1 材料鑑定

4-1-1 ZIF-67 及 ZDC 材料鑑定

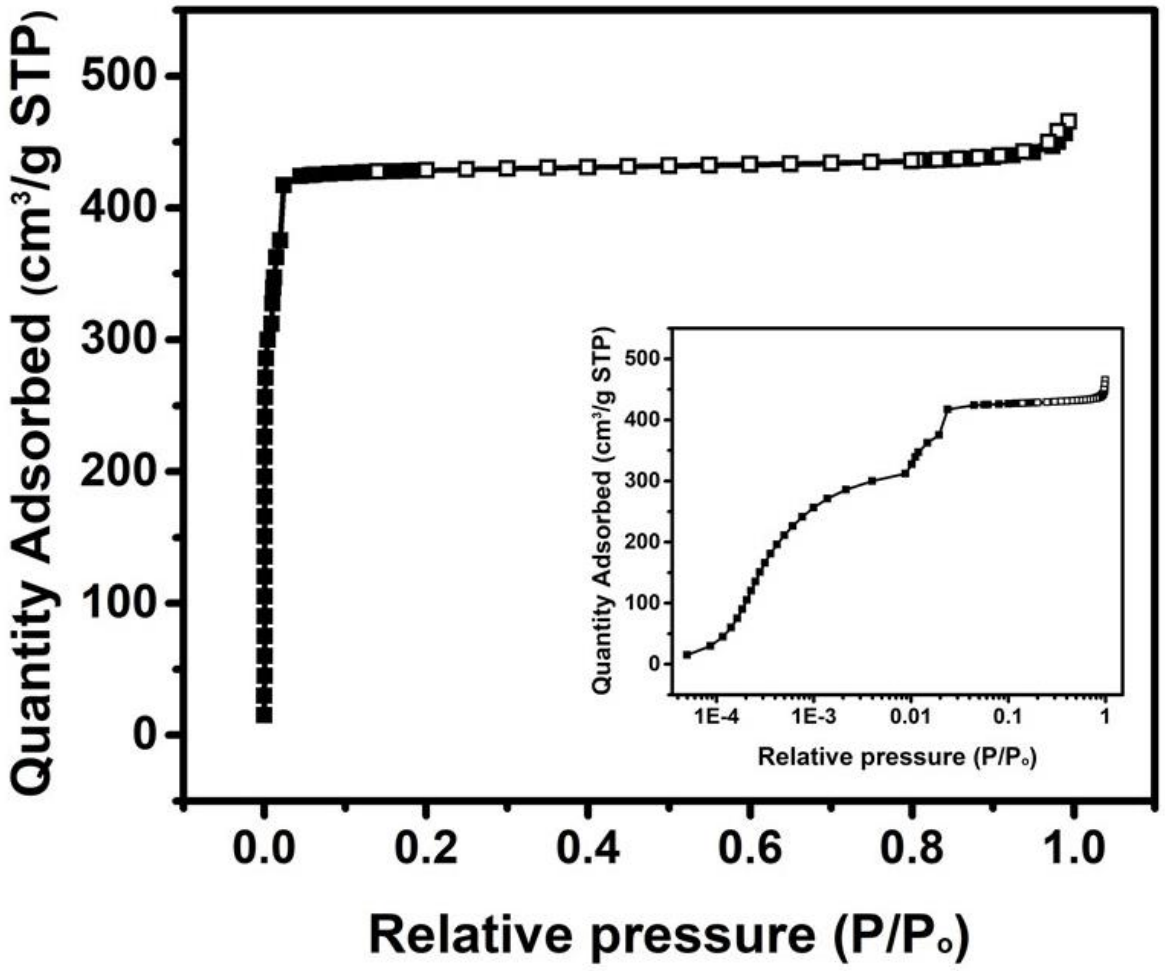
圖二十五為 ZIF-67 之 XRD 鑑定結果、Simulated of ZIF-67 是使用軟體 Mercury 及劍橋晶體數據中心的數據庫進行處理而得 (CCDC-1429244)，而我們合成之 ZIF-67 具有 $2\theta = 7.70^{\circ}$ (011)、10.76° (002)、13.09° (112)、18.37° (222) 這些繞射峰並與模擬資料位置與強度一致，證明我們的合成是成功的。

陽明交大

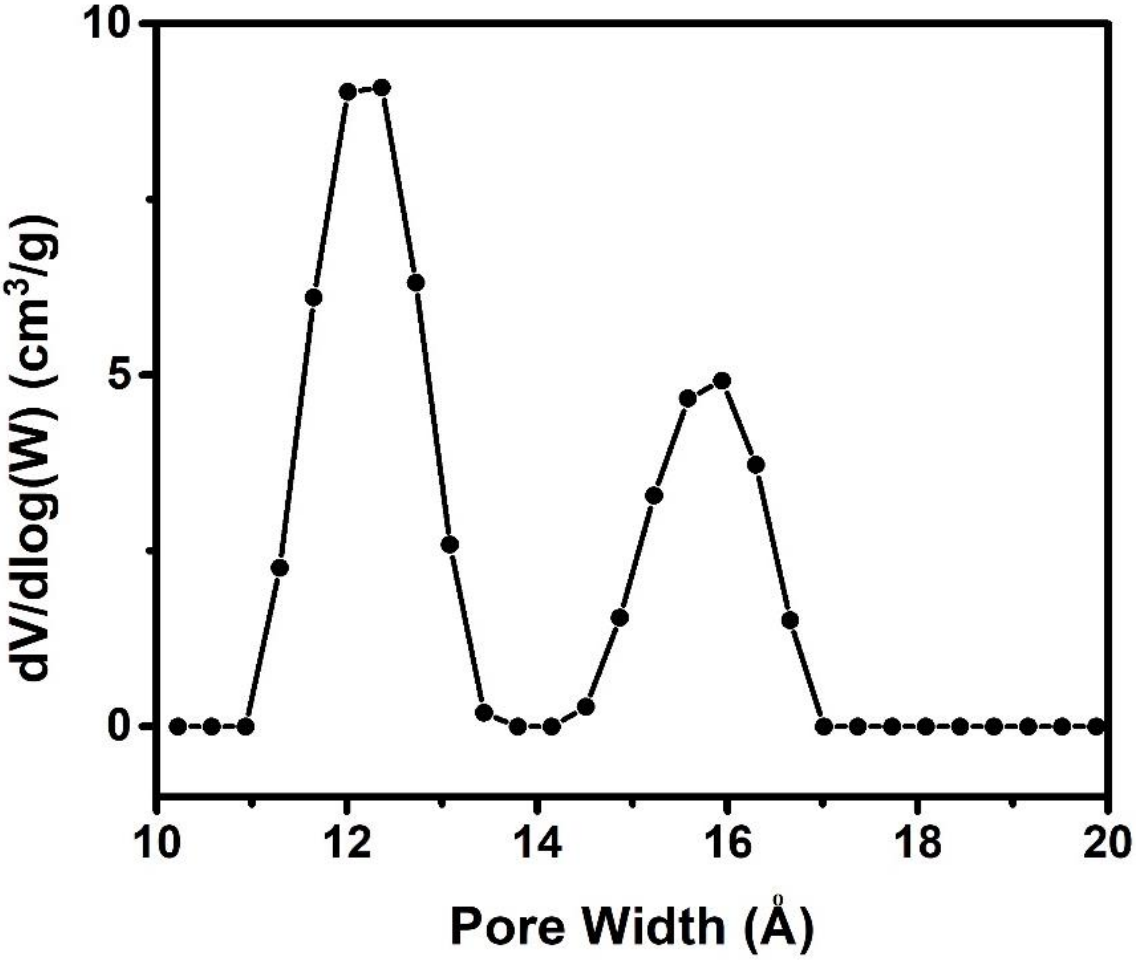


圖二十五、ZIF-67 之 X 光繞射分析結果

圖二十六為 ZIF-67 氮氣等溫吸脫附的結果，屬於 Type I 的吸附型態，表示材料具有微孔的結構，此外經由計算可以得到材料的比表面積為 1748 m^2/g 以及孔徑分佈如下圖所示，孔洞以 1.2 nm 及 1.6 nm 為主，與其他文獻合成之 ZIF-67 有相似的性質[54][55]。



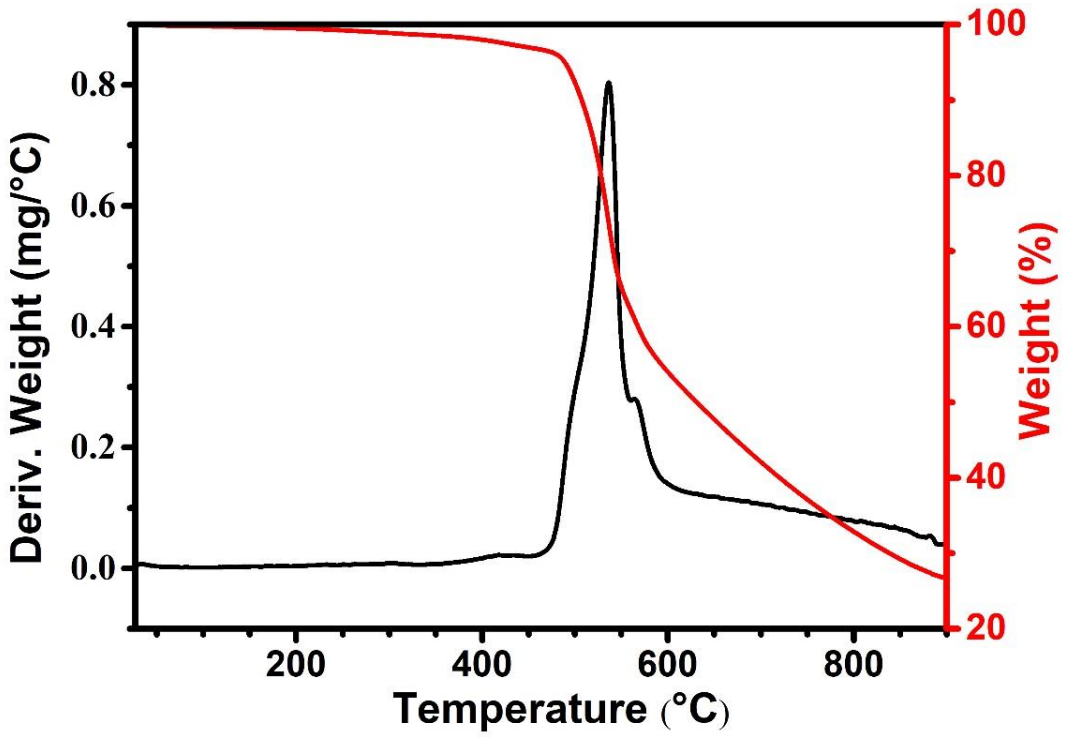
圖二十六、ZIF-67 氮氣等溫吸脫附圖



NYLU

圖二十七、ZIF-67 (NLDFT)孔徑分佈

而為了從 ZIF-67 中還原出鈷金屬，以做為二氧化碳還原的觸媒，因此需要將 ZIF-67 進行碳化來得到 ZDC (ZIF-Derived carbon)，而為了設計出碳化的熱處理條件，因此使用了熱重分析儀（TGA）來進行材料熱穩定性質的測試，如圖二十八，可以發現在 485˚C 時開始有明顯的重量下降並在 535˚C 時有最大的重量損失率，因此根據這個結果設計出以下三種熱處理條件進行 ZDC 的觀測，分別是用 5˚C /min 的升溫速率加熱至 450˚C、500˚C、550˚C。



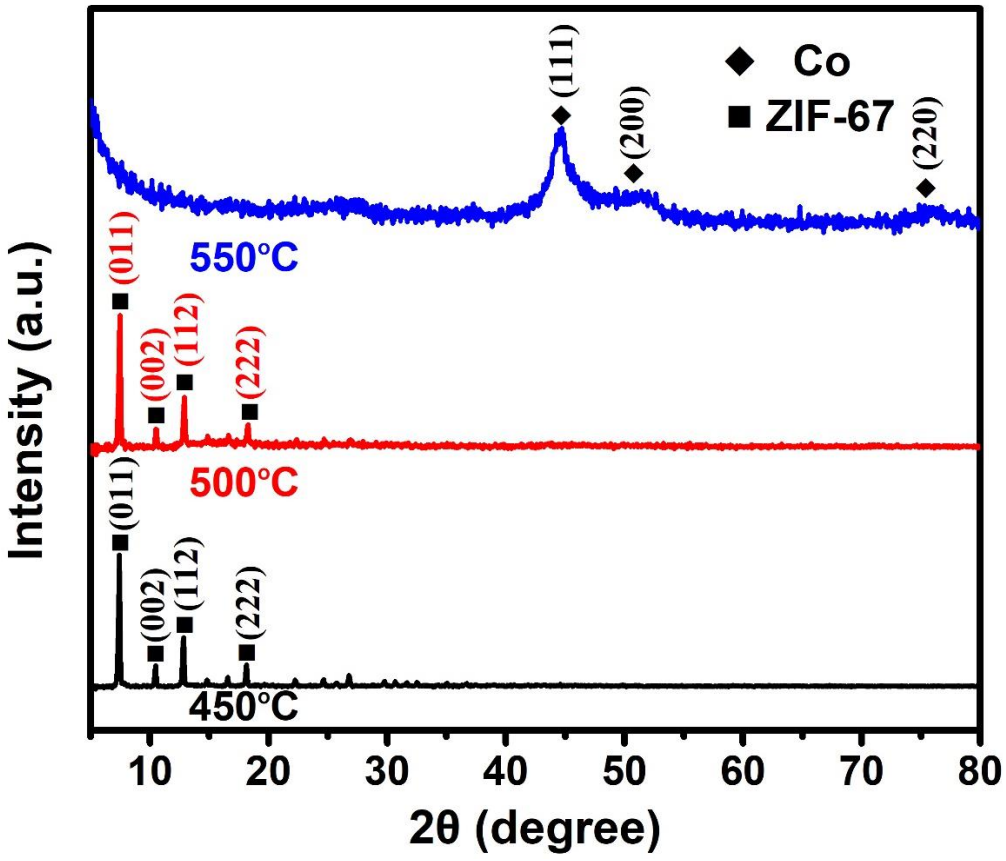
圖二十八、ZIF-67 的熱重分析儀分析結果

陽明交大
NYCU

針對以上三種不同熱處理條件得到之樣品，進行了 X 光繞射（XRD）的結晶相分析結果如圖二十九，可以發現 450 及 500°C 仍保留 ZIF-67 的結晶相，表示此溫度並無法完成碳化，而到達 550°C 時已無法觀測到 ZIF-67 的結晶相並在 2θ = 44.48° (111)、51.81° (200)、75.59° (220)產生了鈷金屬 Co ($Fm\bar{3}m$)之 FCC 的繞射峰並使用謝樂公式（Scherrer equation）對(111)平面進行晶粒尺寸的計算，得到鈷金屬的晶粒尺寸為 7.36 nm，有研究團隊使用不同碳化溫度觀察鈷金屬晶粒尺寸的變化，分別在 600、700、800、900°C 得到 13、14、17、25 nm[56]，而我們的結果為 7.36 nm 與其相比是較小的，對於作為觸媒來說可能具有較佳的潛力。

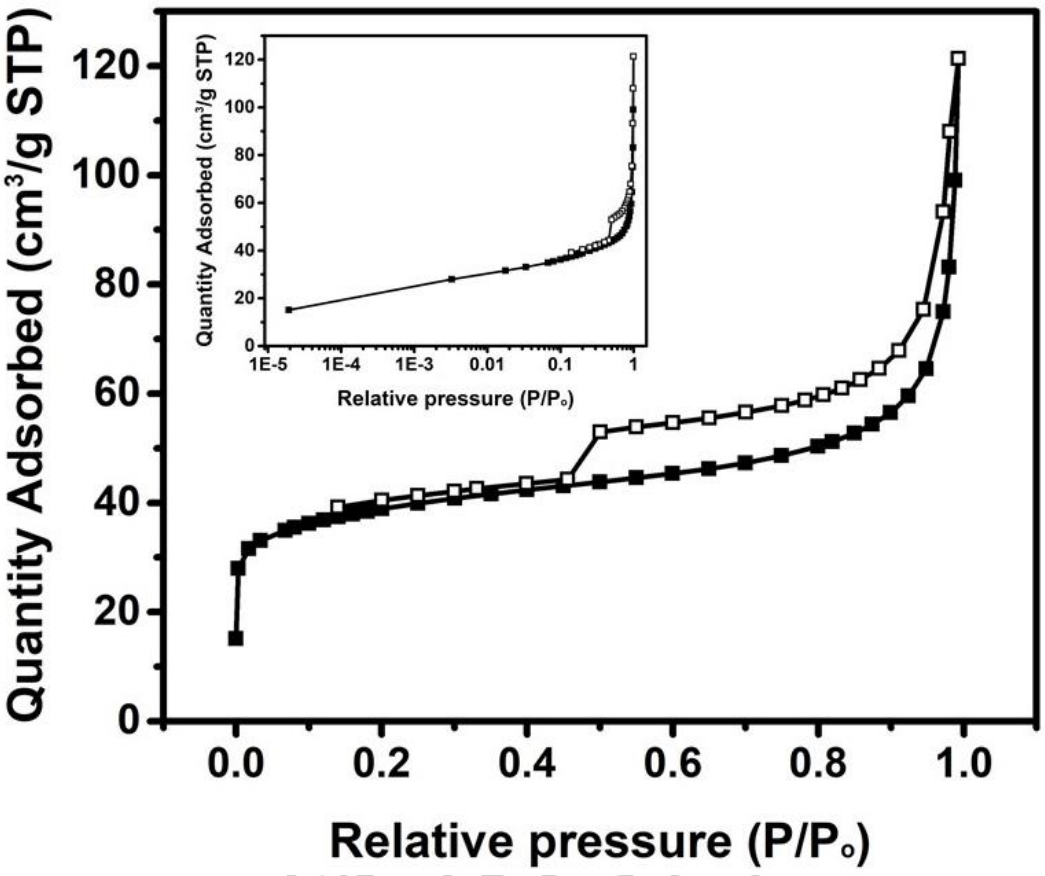
$$\tau = \frac{\kappa\lambda}{\beta\cos\theta}$$

τ：為平均晶粒尺寸、κ：為形狀因子，以 0.9 代入進行計算、λ：為 X 光的波長、β：為半高寬、θ：為繞射角。



圖二十九、不同碳化溫度 ZDC 之 X 光繞射結果

圖三十為以 550˚C 進行熱處裡所得之 ZDC 進行氮氣等溫吸脫附的結果，可以發現吸附型態由原先之 type I 轉變成 type III 的吸附型態，此吸附型態表示材料具有較大之孔洞，代表碳化過後已經將 ZIF-67 的結構破壞使得微孔結構消失，並且在脫附時出現因中孔產生的磁滯現象，而後續將會使用以 550˚C 熱處裡之條件進行後續實驗。



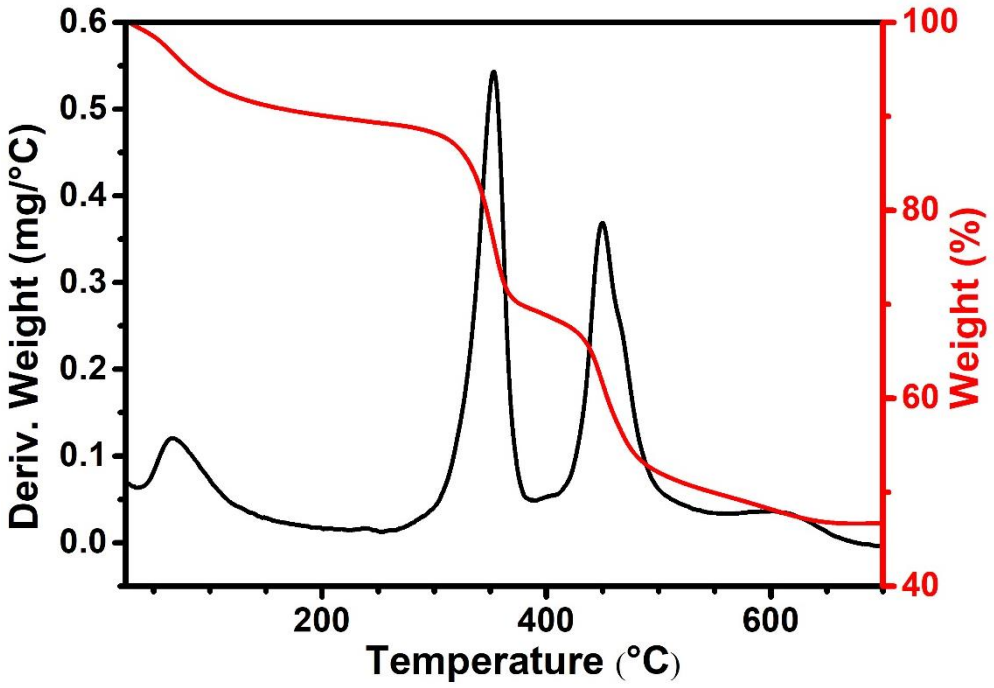
圖三十、ZDC 氮氣等溫吸脫附圖

NYCU

4-1-2 xMgO@ZIF-67（瓶中船法）材料鑑定

本研究使用瓶中船法（ship-in-a-bottle）[57] 來將 $Mg(OH)_2$ 長進 ZIF-67 的孔洞中，並藉由高溫將 $Mg(OH)_2$ 脫水形成 MgO，而其中會調整 $Mg(OH)_2$ 的添加比例來得到 $xMg(OH)_2$@ZIF-67 (x 為 MgO wt%)並藉由脫水得到 xMgO@ZIF-67 最後再進行材料特性分析及二氧化碳捕捉的測試，為了得到氫氧化鎂的脫水條件，因此對 $50Mg(OH)_2$@ZIF-67 進行熱重分析儀（TGA）的分析，結果如圖三十一，在 320˚C 左右出現了第一次明顯的重量損失，而到 370˚C 後

趨於平坦，而此重量變化即為氫氧化鎂脫水形成氧化鎂造成的，因此後續將選用 370˚C 作為將氫氧化鎂脫水的溫度並會持溫三個小時以確保添加的氫氧化鎂完全脫水為氧化鎂，而第二個在 450˚C 出現的重量損失則是 ZIF-67 碳化所造成的，可以看到與圖二十八的純 ZIF-67 相比，碳化的溫度有所下降，表示材料的熱穩定性下降，其顯著的變化是由於氫氧化鎂嵌入 ZIF-67 的孔洞中，使得 ZIF-67 之結構較為嵌入前更不完整，最終導致熱穩定性下降。

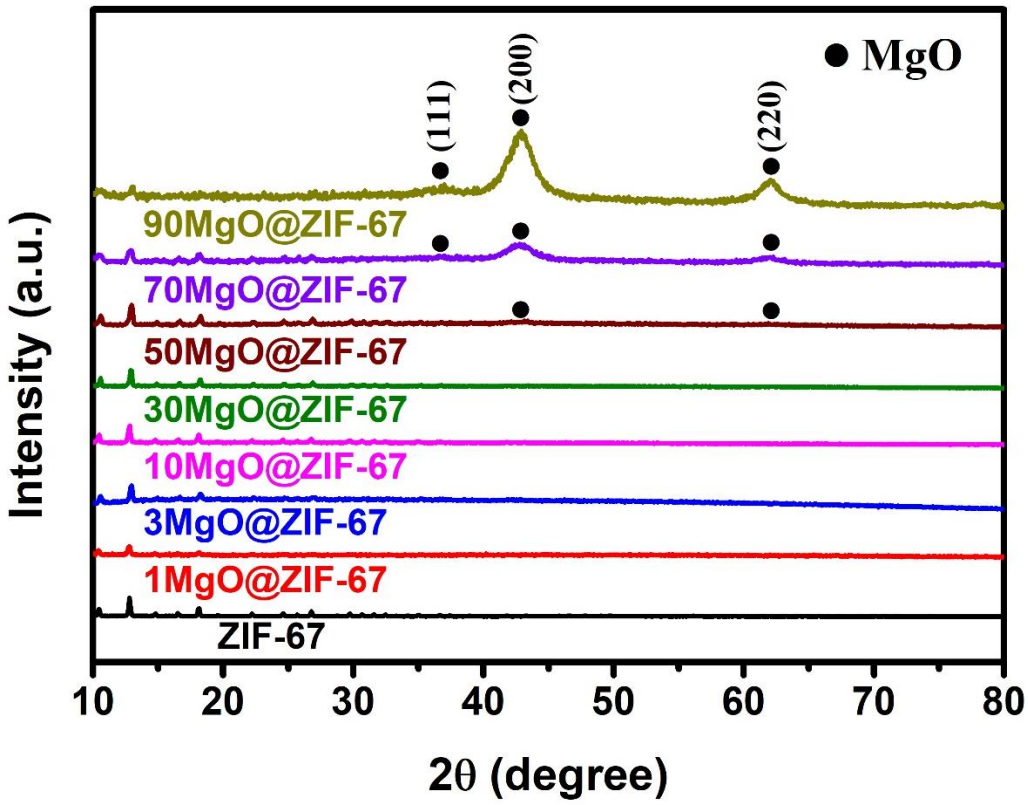


圖三十一、50Mg(OH)$_2$@ZIF-67 之熱重分析儀分析

將 xMg(OH)$_2$@ZDC 進行 370˚C 持溫 3 小時的熱處理後，可得到 xMgO@ZIF-67，圖三十二為 X 光繞射的鑑定結果，在低添加量（x = 1、3、10、 30）時，由於較低的氧化鎂添加以及奈米侷限效

應使得分析結果中是看不到氧化鎂的繞射訊號的，而到達 x = 50 以上之添加量後，可以在 2θ = 42.9˚(200)、62.3˚(220)及 36.9˚(111)觀測到氧化鎂 MgO ($Fm\bar{3}m$)之 SC 的繞射峰且隨著添加量的增加逐漸明顯，而 ZIF-67 的繞射訊號則是逐漸降低，表示當氧化鎂的添加量高過於 50%後將會喪失奈米侷限效應的效果，使得氧化鎂開始團聚並破壞 ZIF-67 本身的結構，此外也使用了 Scherrer equation 對氧化鎂之(200)晶面，進行晶粒尺寸的計算，結果如下表五，隨著氧化鎂的添加量增加，並不會使晶粒尺寸有明顯變化，表示此方式長出來之氧化鎂，結晶尺寸都不會差異太大，而低添加量因為氧化鎂的繞射峰較不明顯，因此無法進行晶粒尺寸的計算。

陽明交大
NYCU



圖三十二、xMgO@ZIF-67 之 X 光繞射分析結果

陽明交大
NYCU

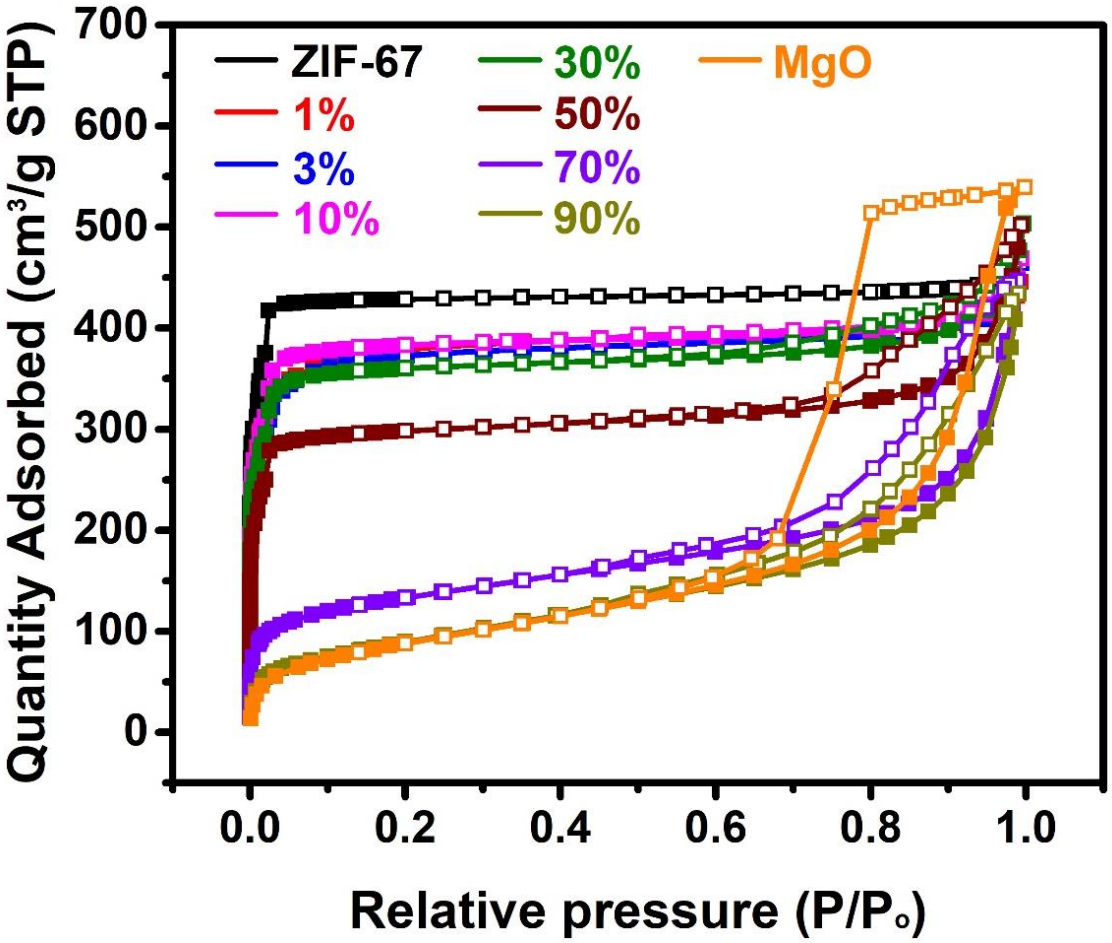
表五、50、70、90MgO@ZIF-67 之晶粒尺寸

樣品	晶粒尺寸 (nm)
50MgO@ZIF-67	**4.25**
70MgO@ZIF-67	**4.25**
90MgO@ZIF-67	**4.16**

而由圖三十三之氮氣等溫吸脫附曲線圖，可以觀測到材料吸附型態的改變，在低氧化鎂添加量時（1%、3%、10%）是屬於 IUPAC 所歸類的 Type I 吸脫附模式，此種吸附特徵表示材料具有微孔（孔徑< 2 nm）結構，並會在低壓時完成大部分的氮氣吸附，此外當我們對於 ZIF-67 進行低量的氧化鎂添加 1%～10%時，氮氣的吸附量

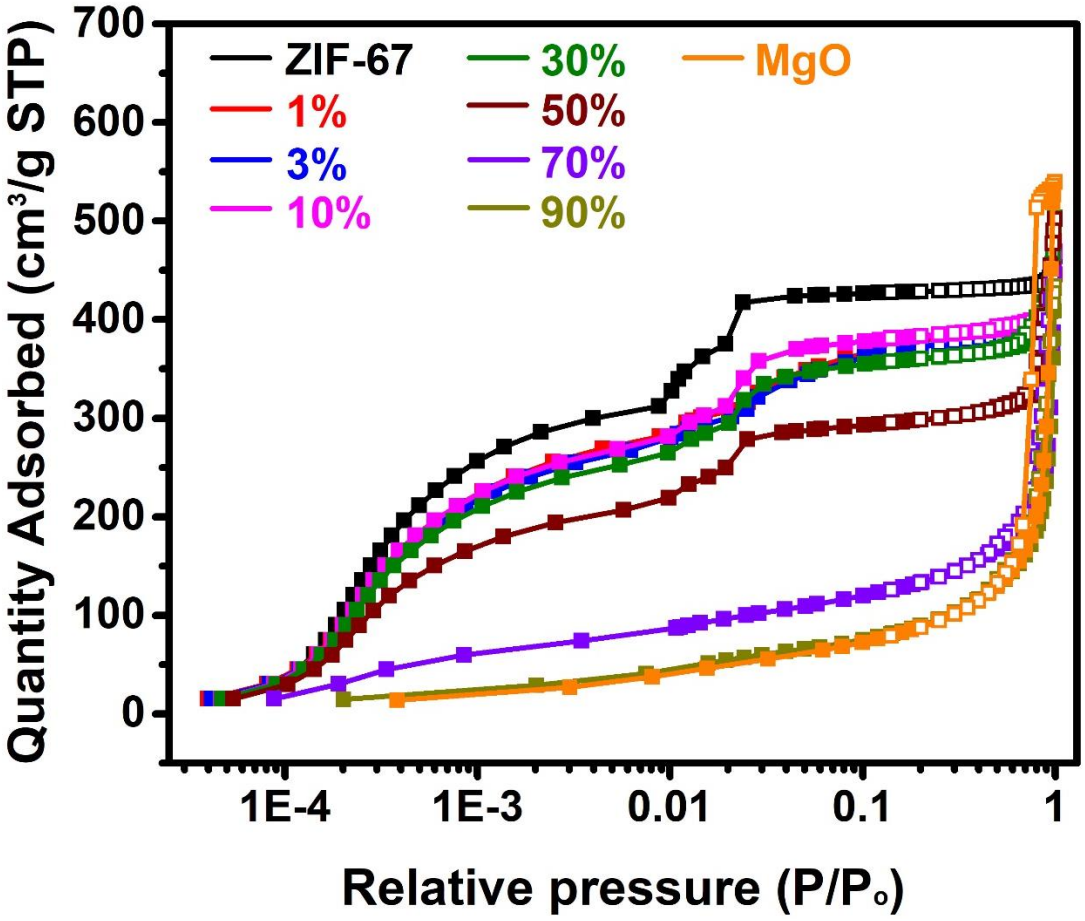
有所下降，是我們有順利將氧化鎂奈米侷限在 ZIF-67 的孔洞中的證據之一；而隨著氧化鎂添加量增加至 30%～50%時，可以發現氮氣等溫吸脫附的模式開始發生轉變，變成同時具有 Type I 微孔特徵及 Type IV 磁滯現象的型態，而此磁滯的現象是因氧化鎂而產生之中孔（mesopore：孔徑為 2~50 nm）造成的；而再隨著氧化鎂的添加量增加至 70%～90%時，已完全變為 Type IV 的吸脫附曲線，另外由於微孔已逐漸被氧化鎂填滿並造成結構的破壞導致在低壓段的氮氣吸附量已有明顯的下降，在此高添加量下的氧化鎂已不是奈米侷限在孔洞中，反倒變為成長在 ZIF-67 的表面上，形成類似核殼結構的狀態，如圖四十五之穿透式電子顯微鏡之元素散佈分析結果，有氧化鎂包覆在鈷金屬外面的現象。此外，純氧化鎂的氮氣等溫吸脫附曲線屬於 type IV 並具有因中孔造成的磁滯現象，由 BET 計算得到之比表面積及孔體積結果分別為 322.6 m^2/g 及 0.8 mL/g，與文獻上所描述之多孔的氧化鎂類似[58]，表示我們以此方式合成之氧化鎂也是具有多孔特性的，而此特性也有助於進行二氧化碳捕捉。

陽明交大 NYCU



圖三十三、xMgO@ZIF-67 氮氣等溫吸脫附結果

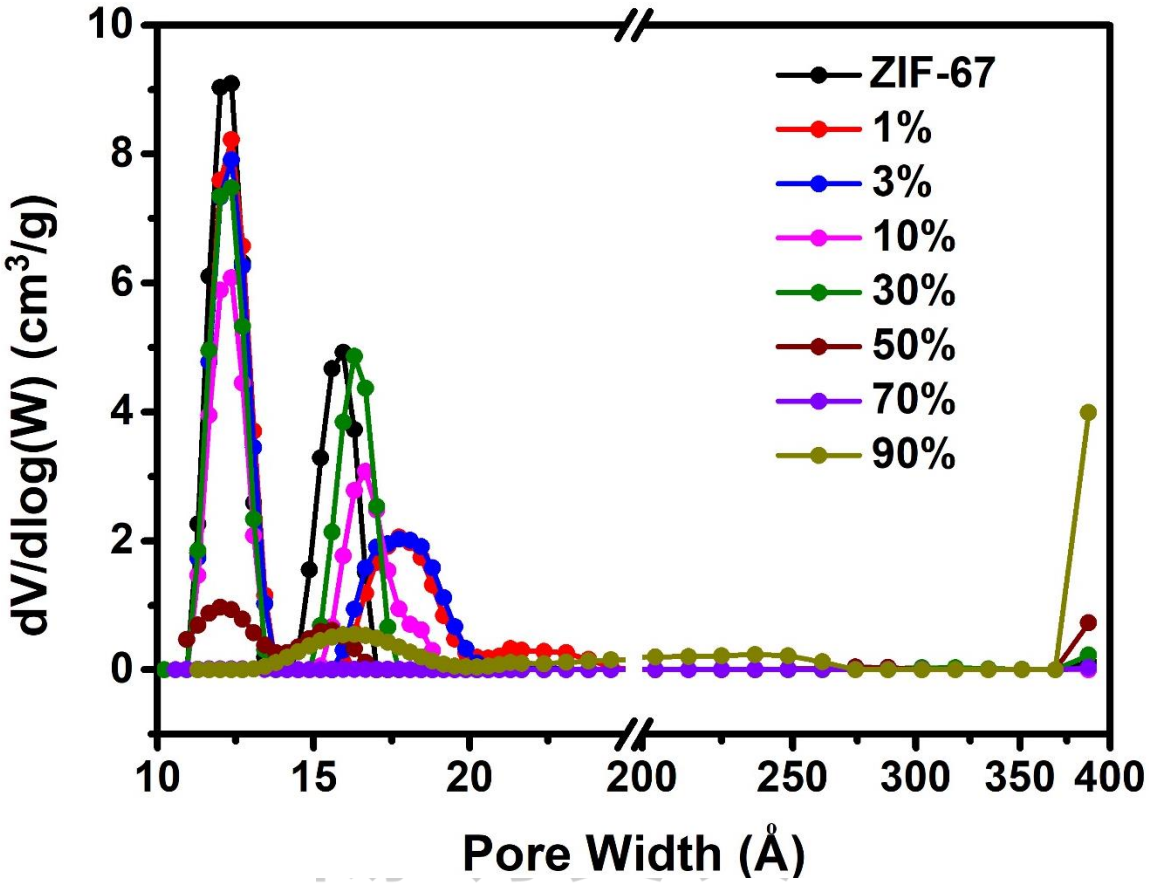
NYCU



圖三十四、MgO@ZIF-67 氮氣等溫吸脫附對數座標結果

NYCU

而圖三十五為 NLDFT 之孔徑分佈結果， ZIF-67 之孔徑主要為 1.2 及 1.6 nm，而添加氧化鎂後可以看到 1.2 nm 的孔洞體積開始下降，而到 x = 70%已無法明顯觀察到 1.2 nm 的孔洞，而 1.6 nm 的孔洞除了體積下降之外還發生孔徑變大的孔洞膨脹現象。



圖三十五、xMgO@ZIF-67 之 NLDFT 孔徑分佈

表六為 xMgO@ZIF-67 之比表面積及孔體積之整理結果，可以發現在低添加量時（1%、3%、10%、30%）比表面積坐落在 1350~1500 m^2/g 左右、總孔體積則是在 0.69~0.64 mL 而微孔體積則在 0.46~0.55 mL 之間，以上結果都與 ZIF-67 有差距，表示在以 ZIF-67 作為氧化鎂乘載模板的瓶中船法生長模式下，低添加量時會先填入 ZIF-67 之微孔孔洞中，是證明我們成功將氧化鎂奈米侷限在微孔孔洞中的證據之一；接著到高添加量的部分（50%、70%、90%）可以發現當氧化鎂的添加量為 50%時，比表面積、總孔體積及微孔體積有很顯著的下降，此時微孔體積下降幅度則非常明顯，也對應到

前面的氮氣等溫吸脫附曲線在 50%時已經從 type I 轉變成 type IV，而到了 70%時總孔體積又有上升的趨勢，推測是過多的氧化鎂已經和 ZIF-67 長成類似核殼的結構，而 ZIF-67 本身因為高比表面積的緣故因此可以提供足夠的生長點位給氧化鎂成核及成長，促使此結構仍保有較佳的孔體積，另外在 70%增加至 90%時，推測過多的氧化鎂發生了團聚的現象使得比表面積下降。

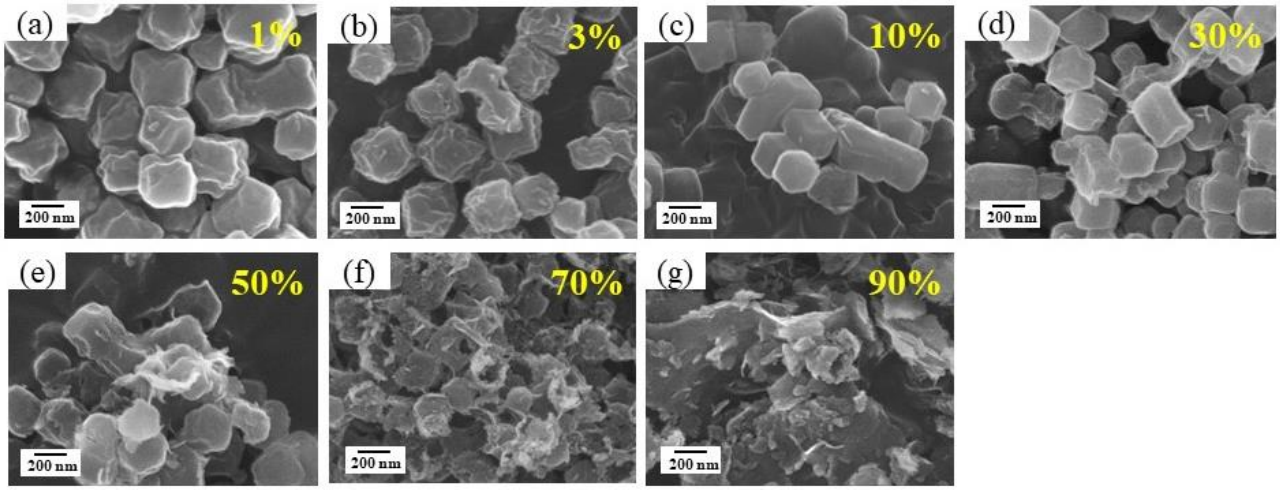
表六、xMgO@ZIF-67 比表面積、孔體積、微孔體積

樣品	比表面積 (m^2/g)	總孔體積 (mL/g)	微孔體積 (mL/g)
ZIF-67	**1748**	**0.69**	**0.64**
1MgO@ZIF-67	**1400**	**0.64**	**0.46**
3MgO@ZIF-67	**1381.9**	**0.65**	**0.47**
10MgO@ZIF-67	**1511.8**	**0.66**	**0.55**
30MgO@ZIF-67	**1405.8**	**0.68**	**0.5**
50MgO@ZIF-67	**1195.8**	**0.32**	**0.12**
70MgO@ZIF-67	**443.5**	**0.58**	**0.07**
90MgO@ZIF-67	**274.1**	**0.55**	**0**
MgO	**322.6**	**0.80**	**0**

陽明交大 NYCU

圖三十六為 xMgO@ZIF-67 的掃描式電子顯微鏡（SEM）照片，可以看到在低添加量時（1%、3%、10%、30%）形貌上仍保持著 ZIF-67 的樣子且沒有發現氧化鎂分開長的現象，是我們成功將氧化鎂奈米侷限在 ZIF-67 孔洞中的一個證據，隨著添加量增加到 50%時，會觀測到表面有片狀之氧化鎂沉積，也能對應到表五之比表面積及孔體積之結果，在 50%時吸附型態屬於從 Type I 轉變為 Type

IV 的過度狀態，表示孔洞內已經被氧化鎂填滿並且過多之氧化鎂已經開始在 ZIF-67 的表面成長，而到 70%時這現象更加明顯，且 ZIF-67 本身菱形十二面體的結構有被從內部氧化鎂撐破的現象，如圖三十六(f)，此外對照到圖三十一之 X 光繞射之結果，也可發現在 70%時 ZIF-67 的繞射鋒有強度下降的現象，而此崩壞的現象應該也跟孔體積在 50%時為 0.32 mL/g 而到 70%增至 0.58 有關(如表五)；而到了 90%時已無法觀測到 ZIF-67 的菱形十二面結構取而代之的是片狀的氧化鎂結構。



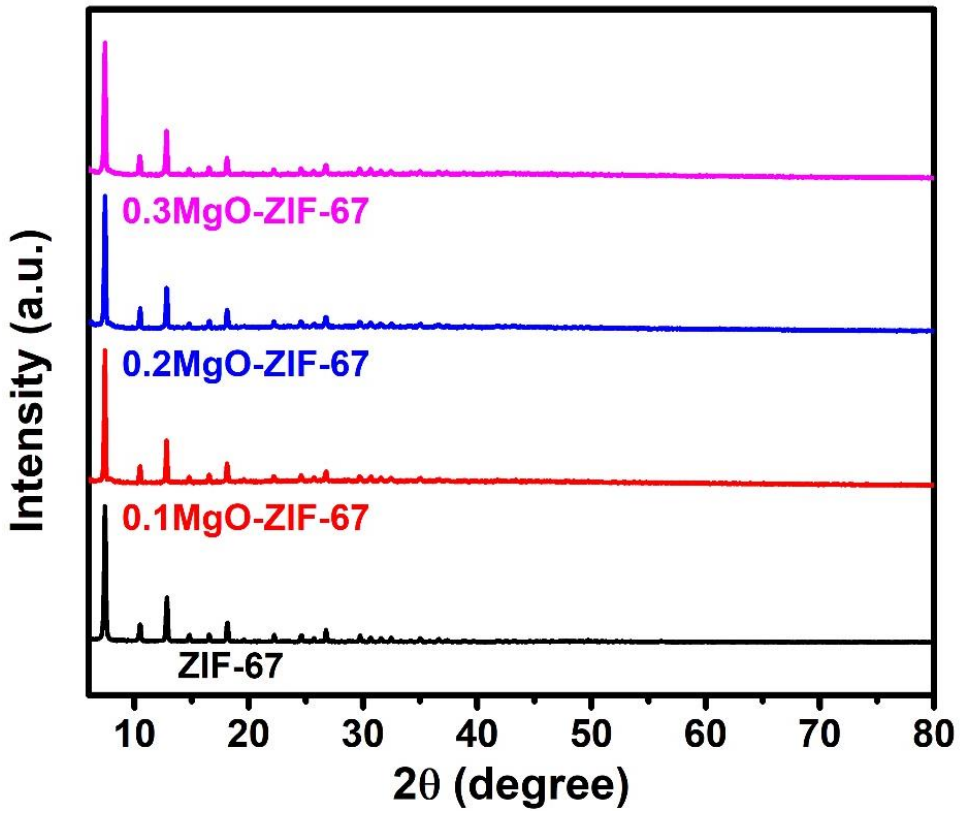
圖三十六、xMgO@ZIF-67 之 SEM 照片(a)~(e)分別代表 1%、3%、10%、30%、50%、70%及 90%之不同氧化鎂添加量

4-1-3 xMgO-ZIF-67 (瓶包圍船法)

為了觀測不同的複合方式對於複合物捕捉二氧化碳能力的影響，因此本研究將嘗試另外一種將材料複合的方式來進行探討，此

方式為瓶包圍船法（bottle-around-the-ship），是將氧化鎂作為核後再成長 ZIF-67 在其外的複合方式。

圖三十七為以瓶包圍船法合成的 xMgO-ZIF-67 之 X 光繞射分析結果，與未經處理過的 ZIF-67 有相同的繞射峰，並無法明顯觀測到氧化鎂的繞射訊號，因此無法從此結果中得到是否成功合成之資訊。

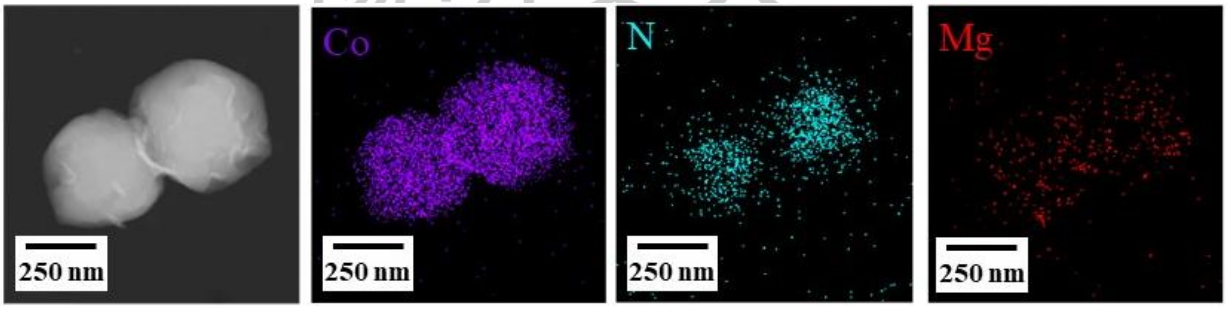


圖三十七、以瓶包圍船法合成之 xMgO-ZIF-67 之 X 光繞射分析

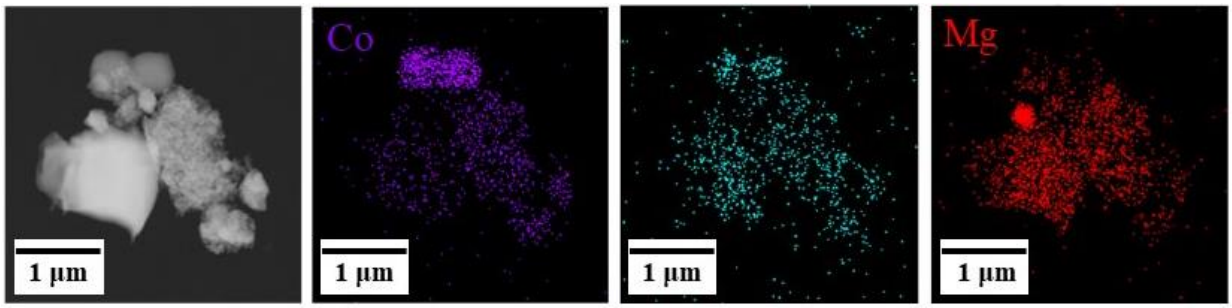
而為了要確認是否成功以瓶包圍船法合成出 xMgO-ZIF-67，在此我們使用了穿透式電子顯微鏡（TEM）的能量散射 X 光光譜（EDS）進行元素成分分析，分析過程中，可以觀測到我們的材料

具有兩種不同的形貌，分別是圖三十八的菱形十二面體結構（rhombic dodecahedral），以及圖三十九的片狀結構。在圖三十八中，此菱形十二面體結構為 ZIF-67 之特徵[55]，而從能量散射 X 光光譜的元素分佈分析（Mapping）結果來看鎂的含量十分稀少，表示氧化鎂並沒辦法有效作為核給作為殼的 ZIF-67 進行生長，推測應該是氧化鎂的顆粒尺寸遠遠大於 ZIF-67，因此使 ZIF-67 無法有效的包覆在其外成核及成長；此外在分析的過程中有看到片狀的形貌並對於其進行能量散射 X 光光譜的成分分析，結果如圖三十九，發現其具有大量的鎂元素訊號，認定其為未被成功作為核之氧化鎂。

陽明交大



圖三十八、菱形十二面體結構之素像元素成分分析結果



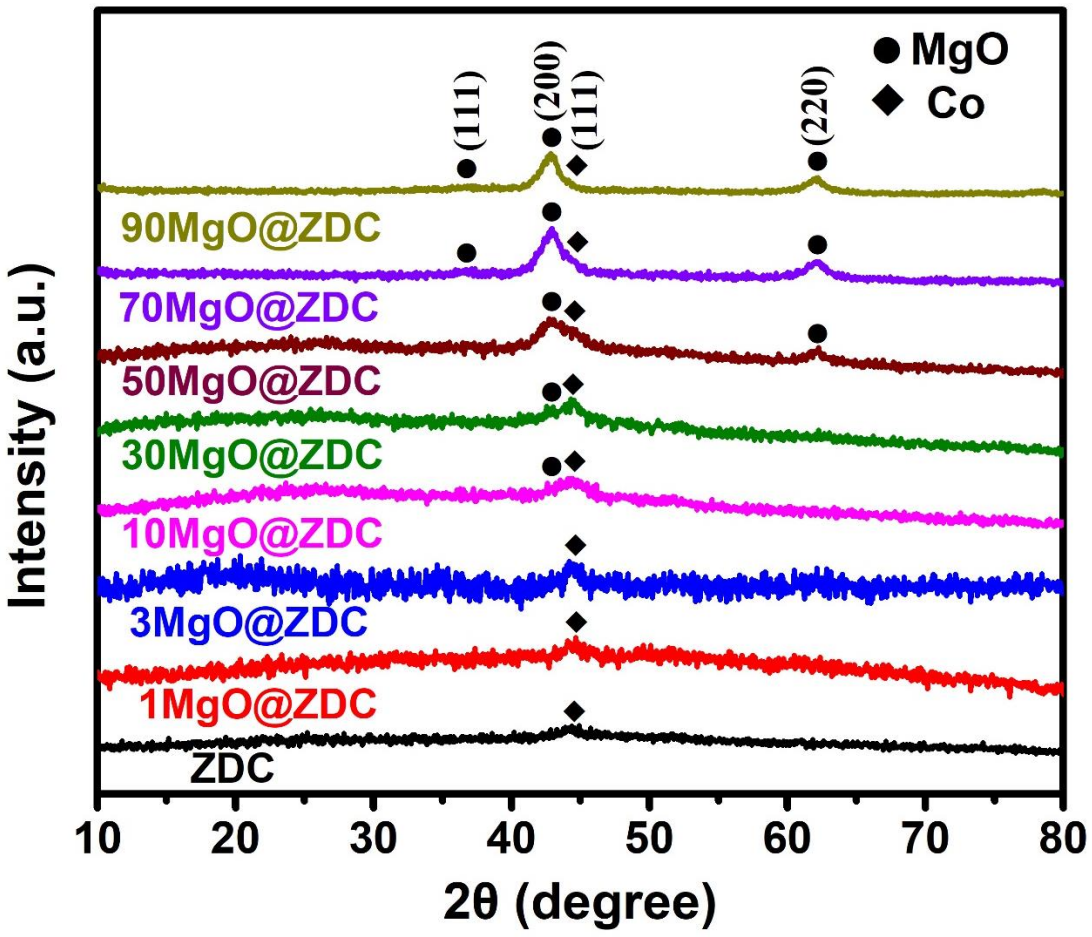
圖三十九、片狀結構之素像元素成分分析結果

4-1-4 xMgO@ZDC（瓶中船法）材料鑑定

將上述使用瓶中船法（ship-in-a-bottle）[57] 合成之 MgO@ZIF-67，藉由高溫將 ZIF-67 碳化，形成帶有鈷金屬的金屬有機骨架衍生碳材，預期可得到 xMgO@ZDC (x 為 MgO wt% in MgO@ZIF-67)，最後再進行材料的特性分析、二氧化碳捕捉及甲烷化的測試。

圖四十為 xMgO@ZDC 的 X 光繞射分析結果，可以發現並無 ZIF 的繞射峰，表示在 550°C 碳化能有效將 ZIF-67 轉為 ZDC，與圖二十八的結果相符。在 $2\theta = 44.48^\circ$觀測到 Co ($Fm\bar{3}m$)之 FCC (111)的繞射訊號，而其他屬於此結晶相的主要繞射峰 51.81°(200)以及 75.59°(220)，並無法在下圖結果中觀察到，推測是因為還原出來的鈷金屬非常細小，因此只能觀察到繞射強度最強的繞射峰，而鈷金屬的繞射訊號會隨者氧化鎂的添加量增加而遞減，而在 90MgO@ZDC 時已無法明顯辨別出鈷金屬的繞射訊號，而氧化鎂 MgO ($Fm\bar{3}m$)之 SC 的主要繞射峰則是在 43°(200)、62°(220)以及 37°(111)，而氧化鎂的繞射訊號則是隨著其添加量的增加而越來越明顯，其對應之 HWFM 表示 MgO 的結晶大小並沒有隨著添加量的增加而變化。

陽明交大 NYCU



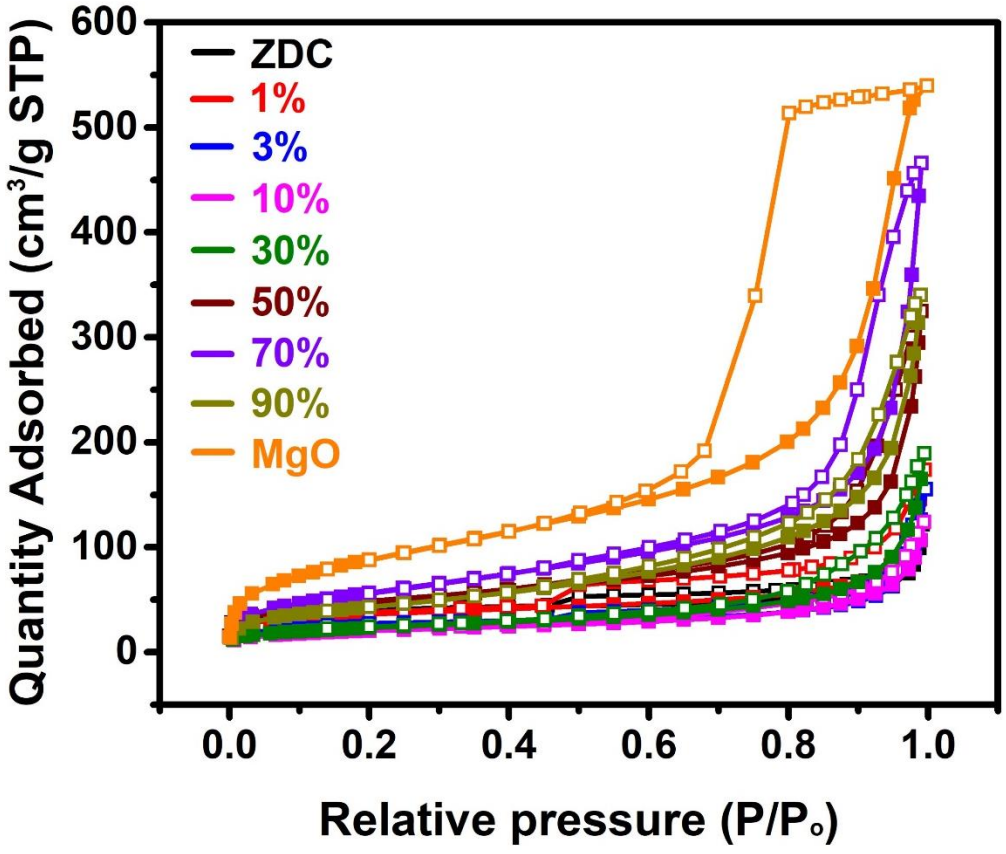
圖四十、xMgO@ZDC 之 XRD 分析結果

NYCU

圖四十一為 xMgO@ZDC 氮氣等溫吸脫附之結果，與碳化前相比已經完全轉變成 type III 的吸附型態，此吸附型態表示材料具有較大之孔洞，代表碳化過後已經將 ZIF-67 的結構破壞使得微孔結構消失，取而代之的則是具有較大孔洞的碳材；而表六則是根據氮氣等溫吸脫附曲線所得到之比表面積、總孔體積、微孔體積之結果，可以看到一開始碳化的 ZDC 比表面積為 123 m^2/g 而隨著氧化鎂的添加開始下降，到 10MgO@ZDC 時僅剩 70 m^2/g，而再繼續添加氧化鎂後比表面積則開始上升，到 70MgO@ZDC 時達到 208 m^2/g 而再持續

添加至 90MgO@ZDC 則下降至 155 m^2/g，而比表面積的變化推測是與氧化鎂成長於 ZDC 的方式有關，在 1、3、10MgO@ZDC 時氧化鎂是成長於 ZDC 的孔洞內，而孔洞被填入後造成比表面積下降，而到 30MgO@ZDC 之後，氧化鎂已將能夠填充的孔洞填滿，開始生長於 ZDC 的外表面，而純氧化鎂本身的比表面積為 323 m^2/g 本身就比 ZDC 還要高，因此當其長在 ZDC 的外表面時就使整體材料的比表面積開始上升，而到 70MgO@ZDC 達到最高，到 90MgO@ZDC 時因為過多的氧化鎂發生團聚的現象（如圖四十二的(h)）導致比表面積下降；而總孔體積的變化也可以看到與比表面積類似的趨勢。

陽明交大

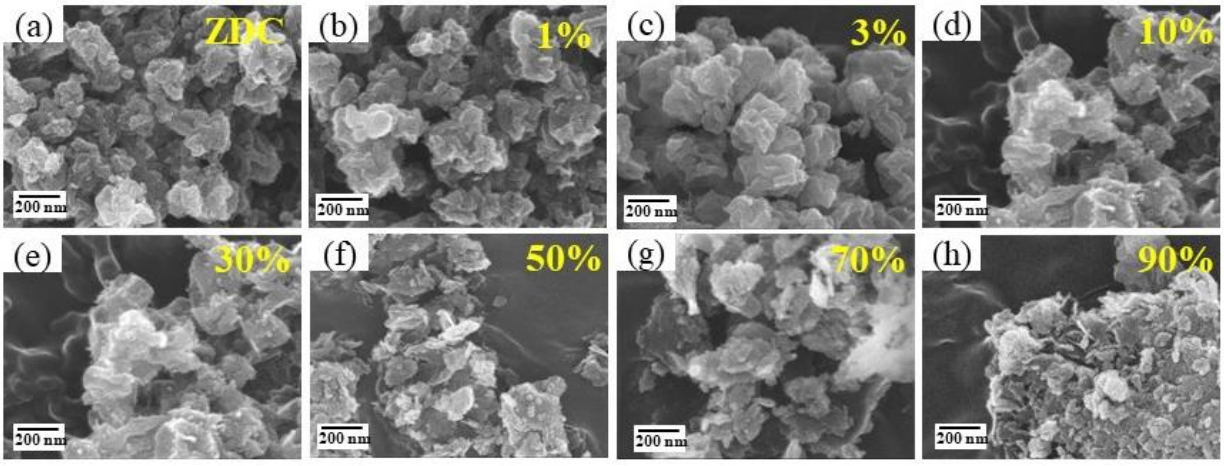


圖四十一、xMgO@ZDC 氮氣等溫吸脫附結果

表七、xMgO@ZDC 比表面積、孔體積、微孔體積

樣品	比表面積 (m^2/g)	總孔體積 (mL/g)	微孔體積 (mL/g)
ZDC	**123.3**	**0.12**	**0.03**
1MgO@ZDC	**118**	**0.16**	**0.02**
3MgO@ZDC	**81**	**0.12**	**0.01**
10MgO@ZDC	**69.7**	**0.12**	**0**
30MgO@ZDC	**80.3**	**0.18**	**0**
50MgO@ZDC	**162.7**	**0.36**	**0.01**
70MgO@ZDC	**207.7**	**0.5**	**0**
90MgO@ZDC	**154.5**	**0.4**	**0**
MgO	**322.6**	**0.8**	**0**

圖四十二為 xMgO@ZDC 之 SEM 照片，在 1、3、10、30%時形貌與 ZDC 差異不大，而到 50%時可以發現出現了片狀的氧化鎂結構覆蓋在 ZDC 上，而隨著添加量到 90%則越來越明顯。

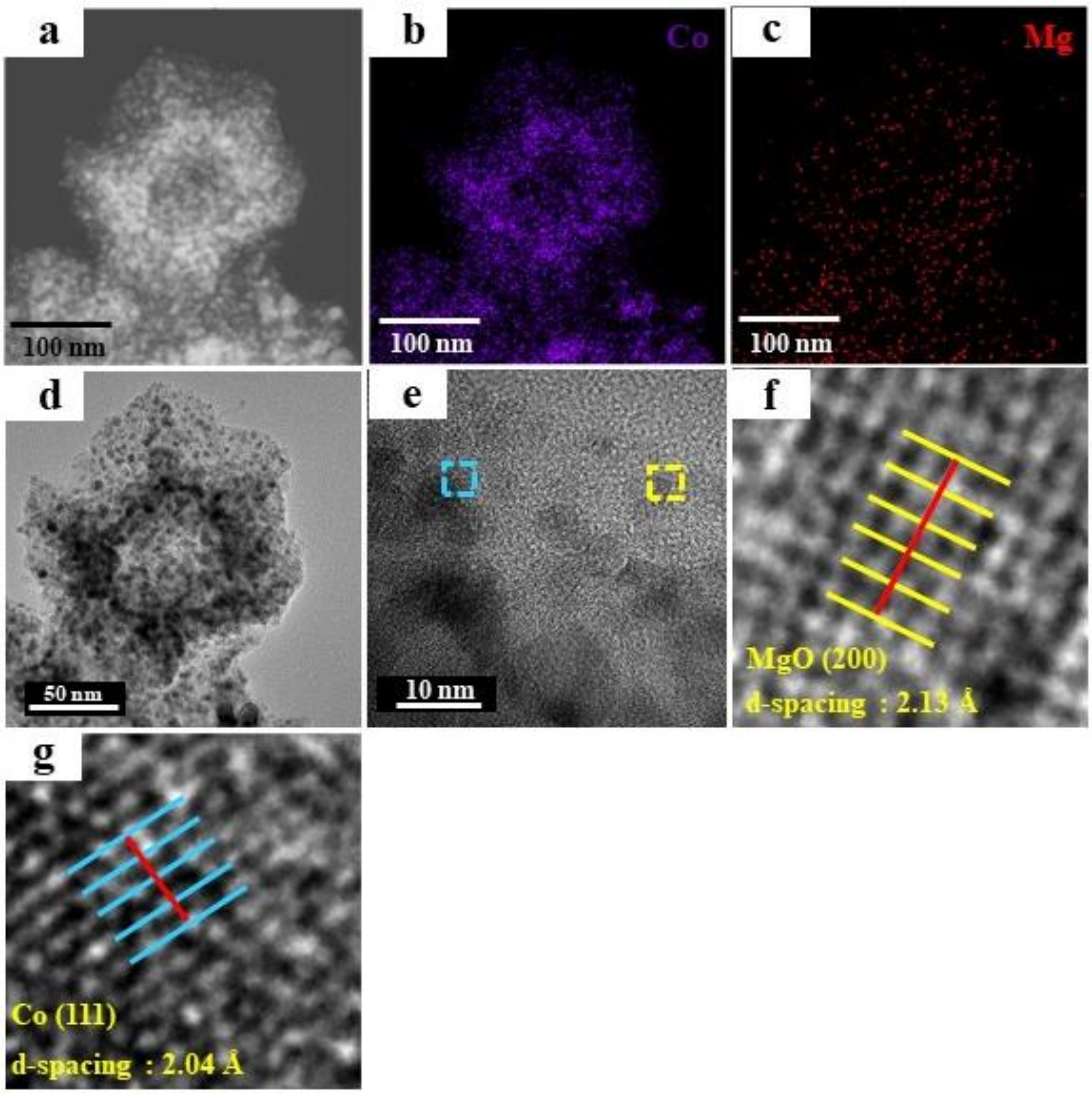


圖四十二、xMgO@ZDC 之 SEM 照片(a)為 ZDC、(b)~(e)分別代表 1%、3%、10%、30%、50%、70%及 90%之不同氧化鎂添加量

而為了更詳細的觀察不同添加量之形貌，因此進行了穿透式電子顯微鏡（TEM）的分析，圖四十三~四十五，分別為

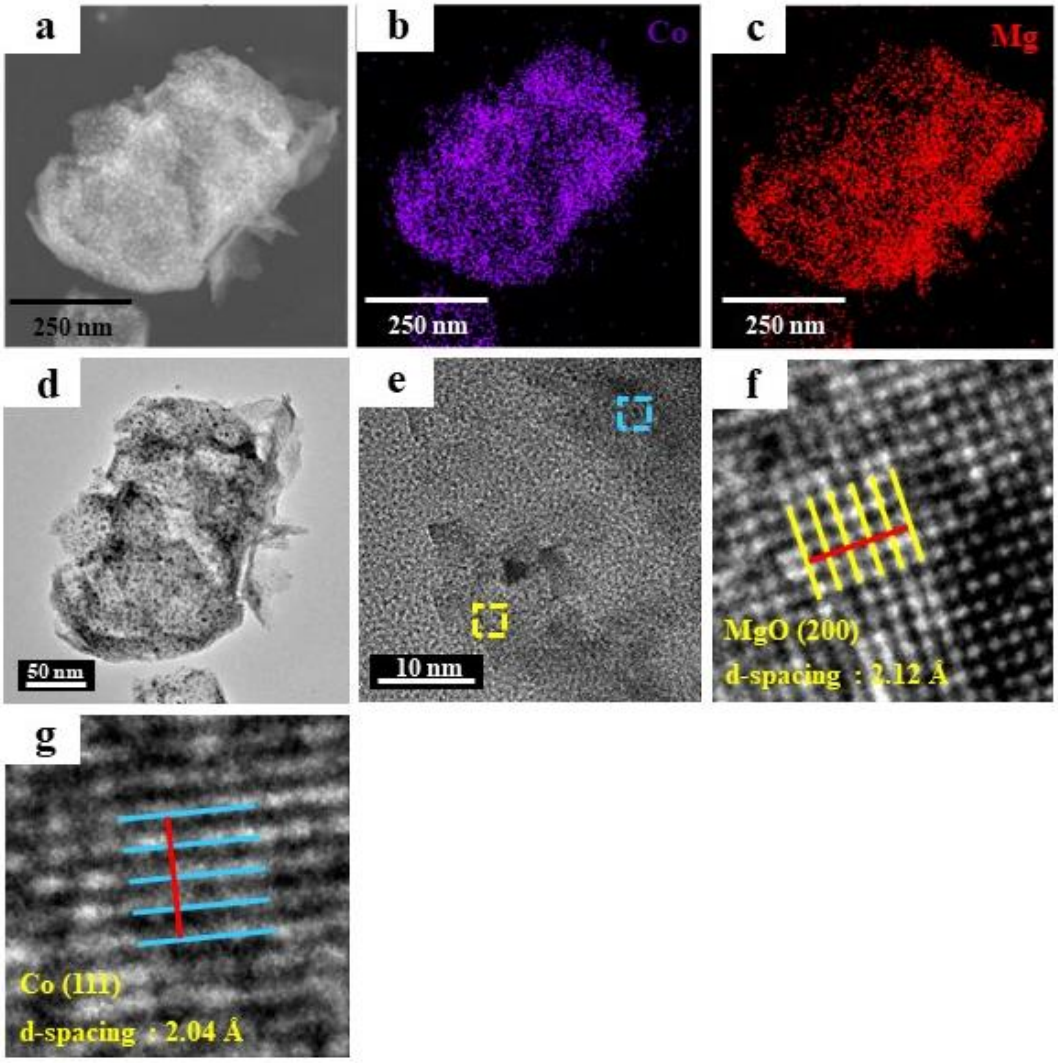
1MgO@ZDC、30MgO@ZDC、及 70MgO@ZDC 的結果，由於在 BET 以及掃描式電子顯微鏡的結果下發現，氧化鎂在低添加量、中添加量及高添加量下會有不一樣的成長機制，因此選用此三種條件進行穿透式電子顯微鏡的觀測，由圖四十三之 1MgO@ZDC 結果，可以發現(d)圖的微觀形貌是符合文獻上 ZDC 所具有的菱形十二面體形貌，且帶有平均顆粒大小為 5.61 nm 的奈米顆粒。那為了要確認氧化鎂是否真的有成長在 ZDC 上以及鈷金屬有順利被還原出來，因此進行了 X 光散射光譜分析之元素分佈分析（EDS mapping），可以在圖(b)中觀察到大量鈷的訊號而圖(c)中則可觀察到鎂元素的訊號，但因為添加之氧化鎂的量非常稀少所以在圖上較不明顯，為了更進一步進行確認氧化鎂是否有成功奈米侷限在孔洞中，所以做了 HRTEM 的觀測如圖(e)，並且在其中找到符合氧化鎂(200)面的 d-spacing，理論值為 2.12 Å，而我們實際量測到的數值為 2.13 Å，由以上資訊證明氧化鎂成功的生長在 ZDC 上，而在圖(g)則是可以觀察到鈷金屬(111)面之 d-spacing 為 2.04 Å。

陽明交大
NYCU



圖四十三、1MgO@ZDC 之 TEM 結果(a)~(c)為 EDS mapping 的結果，而(d)為 TEM 的微觀形貌照片，(e)~(g)分別是 HRTEM 之照片及 d-spacing 的計算，(f)為(e)之黃色方框處放大，(g)為藍色方框處放大

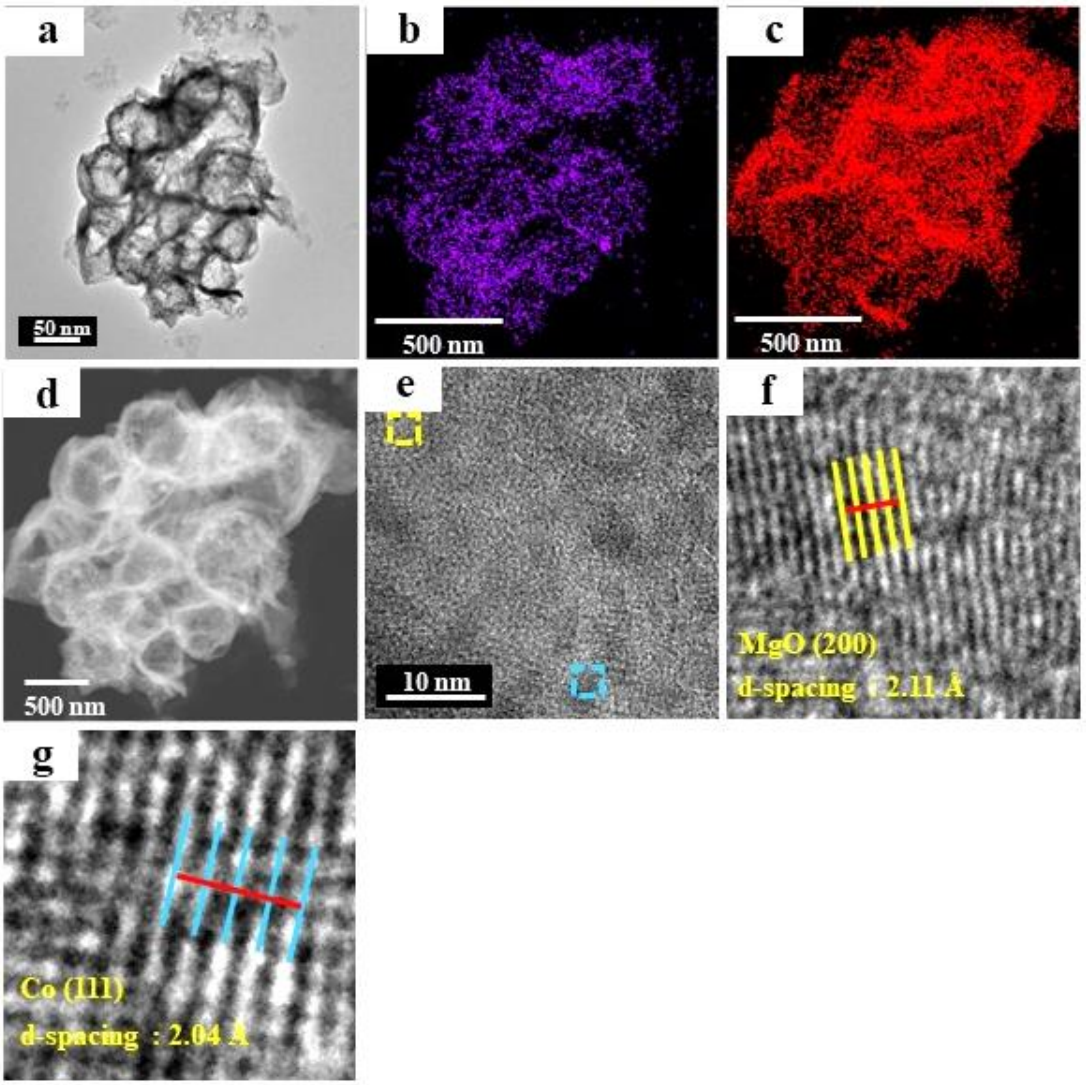
圖四十四則為 30MgO@ZDC 的 TEM 結果，從 X 光散射光譜分析之元素分佈分析（EDS mapping）的結果來看，可以明顯的觀測到氧化鎂的形貌出現，表示在此添加量進行碳化後已無法有效的將氧化鎂奈米限制於材料孔洞內，使得氧化鎂開始裸露於 ZDC 的外表面上。



圖四十四、30MgO@ZDC 之 TEM 結果(a)~(c)為 EDS mapping 的結果，而(d)為 TEM 的微觀形貌照片，(e)~(f)分別是 HRTEM 之照片及 d-spacing 的計算，(f)為(e)之黃色方框處放大，(g)為藍色方框處放大

圖四十五則為 70MgO@ZDC 的 TEM 分析結果，由 X 光散射光譜分析之元素分佈分析（EDS mapping）的結果可以發現，ZDC 出現中孔結構(mesopore)，整體結構上都具有鈷的訊號，而鎂的訊號也幾乎與其疊和但更加的強烈，由此結果推測在此添加量時的氧化鎂成長型態有別於低添加量時被奈米侷限於孔洞內，開始成長於 ZDC 的外表面，而此生長方式會使得更多氧化鎂的表面裸露於 ZDC 外，而圖四十五則是在生長 70$Mg(OH)_2$ 於 ZIF-67 後尚未脫水及碳化前的樣品照片，可以觀測到表面附著一層白色的氫氧化鎂，也呼應到了 70MgO@ZDC 在穿透式電子顯微鏡觀測到的結果，可作為此生長機制的佐證。

陽明交大
NYCU



圖四十五、70MgO@ZDC 之 TEM 結果(a)~(c)為 EDS mapping 的結果，而(d)為 TEM 的微觀形貌照片，(e)~(f)分別是 HRTEM 之照片及 d-spacing 的計算，(f)為(e)之黃色方框處放大，(g)為藍色方框處放大



圖四十六、70$Mg(OH)_2$@ZIF-67 的樣品照片

表八為 1、30、70MgO@ZDC 使用原子吸收光譜儀，進行元素成分分析之結果，可以發現氧化鎂之添加比例與預計要和金屬有機骨架/金屬有機骨架衍伸之碳材複合之量差異不大，表示合成是成功的。

陽明交大
NYCU

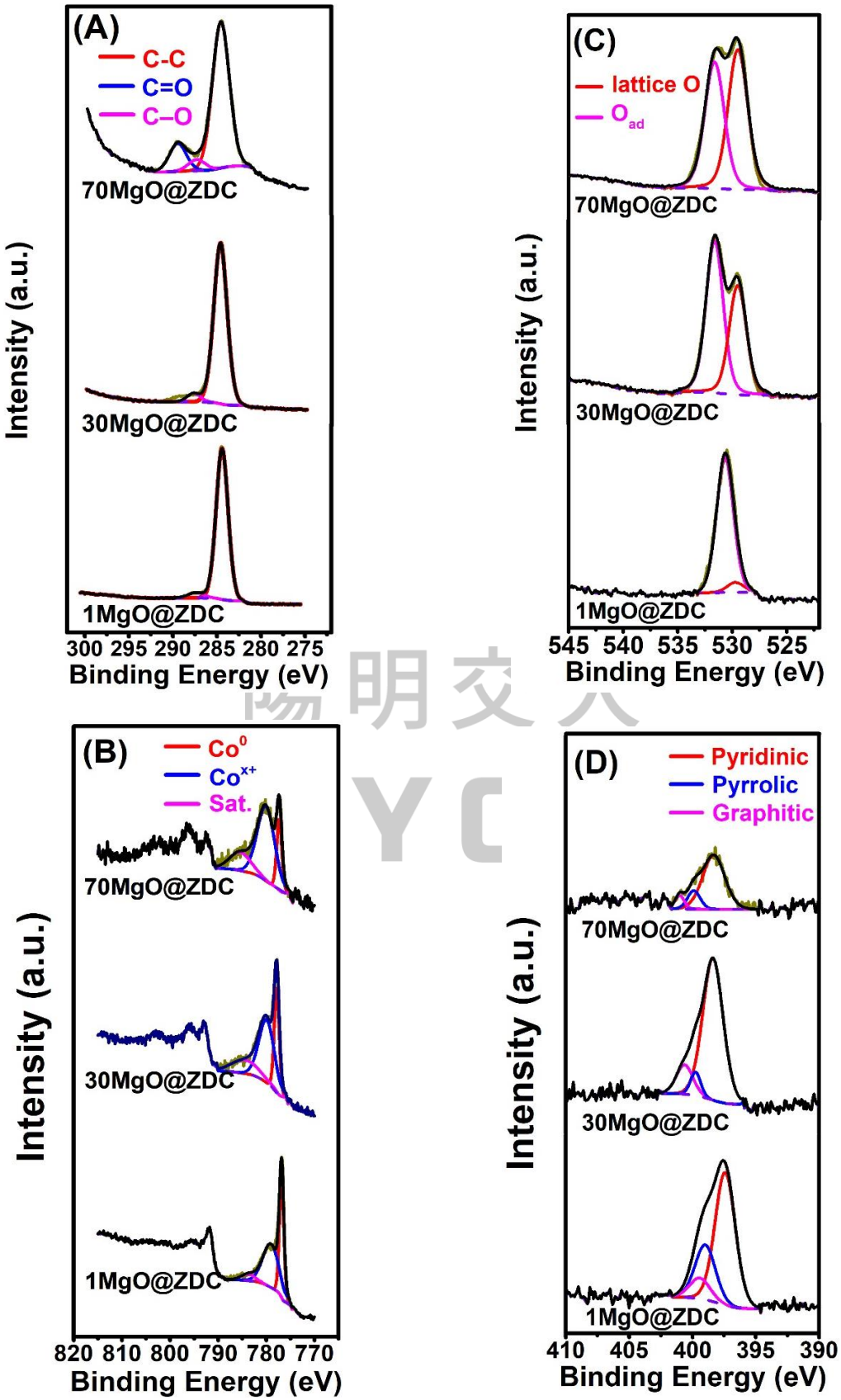
表八、1、30、70MgO@ZDC 之成分分析之結果

樣品	Co (wt%)	MgO (wt%)
1MgO@ZDC	41.5%	0.78%
30MgO@ZDC	33%	21.2%
70MgO@ZDC	9.4%	74.4%

圖四十七為 xMgO@ZDC 之 X 光光電子能譜（XPS）分析結果，由碳的圖譜（圖四十七之(A)）可以看出，隨著氧化鎂的添加量增加開始出現碳與氧的鍵結分別為在 286.5 ev 之 C-O 鍵結以及在 288.5 ev 之 C=O 鍵結 [59]，表示越多的氫氧化鎂前驅物在脫水及碳

化的過程會給 ZDC 更多氧的來源，使得最終碳化後的碳材上有碳與氧的鍵結，也因為過多的氧源使得碳化過後 0 價的鈷金屬的比例隨之降低，如鈷的圖譜（圖四十七之(B)）以及表九所呈現的結果，從原本 1MgO@ZDC 占整體鈷的 43.6%到 70MgO@ZDC 只剩下 4.58%，而在氧的圖譜中一開始僅能觀察到在 530.4 eV 之 Mg-O 的鍵結[60]以及在 531 eV 之 ZDC 表面吸附氧造成之鍵結[61][62]，而在 529.3 eV 觀測到晶格內鈷及鎂與氧形成之峰(Mg-O、Co-O)在此都標示為（lattice-O）[63]，而此峰的強度也隨著氧化鎂的量增加而增加；接著是氮的圖譜，當 ZIF-67 碳話過後會產生三種不同鍵結之氮，分別是 Graphitic N (401.1 ev)、Pyridinic N (398.6 ev)、Pyrrolic N (399.2 ev) [64]如圖四十八，其中 Pyridinic N 及 Pyrrolic N 對於二氧化碳捕捉是有幫助的[65]。

陽明交大
NYCU

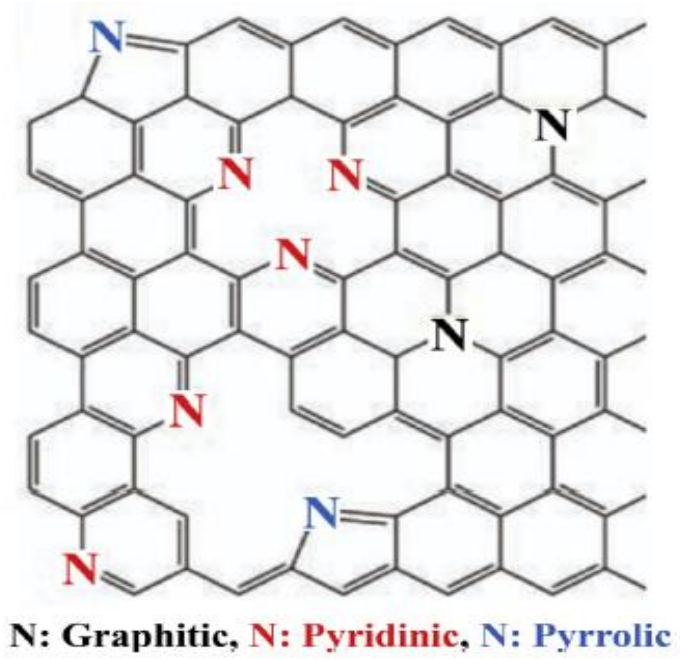


圖四十七、1、30、70MgO@ZDC 之 XPS 分析結果

表九、1、30、70MgO@ZDC 之 XPS 元素價態之成分定量結果

Atomic %	1MgO@ZDC	30MgO@ZDC	70MgO@ZDC
C	81.43	58.79	26.17
O	7.6	30.47	65.03
Co	3.18	2.84	2.06
Co^0	1.386 (43.6%)	0.991 (34.9%)	0.094 (4.58%)
Co^{x+}	1.794 (56.4%)	1.849 (65.1%)	1.966 (95.42%)
N	7.62	7.28	5.36
Mg	0.17	0.61	1.39
Pyridinic N	4.85 (63.7%)	5.82 (80%)	4.13 (77%)
Pyrrolic N	2.01 (26.3%)	0.48 (6.6%)	0.80 (14.9%)
Graphitic N	0.76 (10%)	0.98 (13.4%)	0.43 (8.1%)

陽明交大



圖四十八、三種不同 N 的位置 [66]

4-2 材料性質測試

4-2-1 二氧化碳捕捉

圖四十九為 xMgO@ZIF-67 之二氧化碳捕捉結果，圖中黑色的部分為使用瓶包圍船法所合成之 xMgO@ZIF-67 捕捉二氧化碳的結果，而灰色的部分則是以實驗值計算之理論物理混合結果，算法為：

MgO wt% × 1.711 (mmol/g) + ZIF-67 wt% × 0.2565 (mmol/g) = 實驗值線性計算

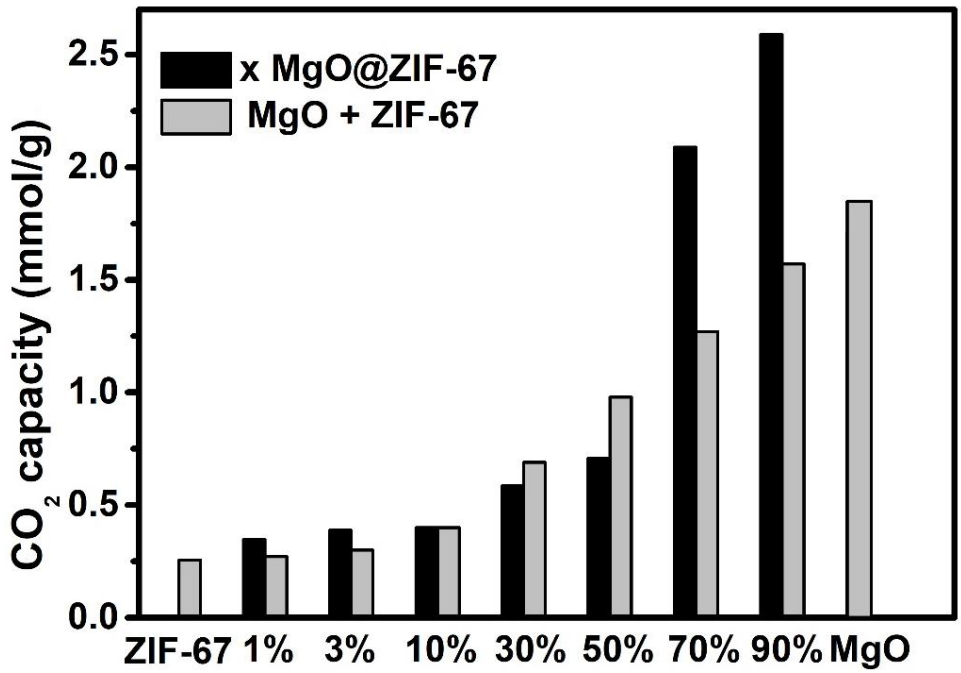
陽明交大
NYCU

其中 1.711 mmol/g 為純氧化鎂的捕捉量、0.2565 為純 ZIF-67 的捕捉量。

而根據與實驗值線性計算比較之結果，將會把不同添加量分成三個區間來進行解釋，第一個區間為低氧化鎂添加量時（1%及3%），在低量添加時，以瓶中船法成長出來之複合材料有相較於理論物理混合更優異的吸附量，表示在此時氧化鎂有完好的被奈米侷限與孔洞內，而根據文獻指出，當材料有被奈米局限於孔洞內時，除了可以限縮住其顆粒尺寸之外且還會提高分散性[44]，使得氧化鎂捕捉二氧化碳的效果提升並且優於實驗值線性計算之結果，而隨著添加量增加至 10%~50%時，捕捉效果則低於物理混合的計算結

果，表示在這個添加量下，反而降低了捕捉效能，推測是過多的氧化鎂生長於 ZIF-67 孔洞內反而阻礙二氧化碳的流通並且被 ZIF-67 的結構遮蔽了氧化鎂吸附二氧化碳的活性點位，導致吸附量比物理混合的理論結果還差；而到高添加量（70%及 90%）時，xMgO@ZIF-67 之二氧化碳捕捉量則遠遠大於理論物理混合的數值，甚至比純氧化鎂還要來的更高，表示在這個添加量時，此複合方式提升了氧化鎂捕捉二氧化碳的能力，而就前面描式電子顯微鏡的形貌觀測結果，推測在此添加量時，氧化鎂是以包覆在 ZIF-67 表面上的方式進行生長，而 ZIF-67 提供多孔及高比表面積之模板給氧化鎂進行生長，進而提升氧化鎂對於二氧化碳之活性吸附點位，使其比直接合成之氧化鎂具有更優異的二氧化碳捕捉量。

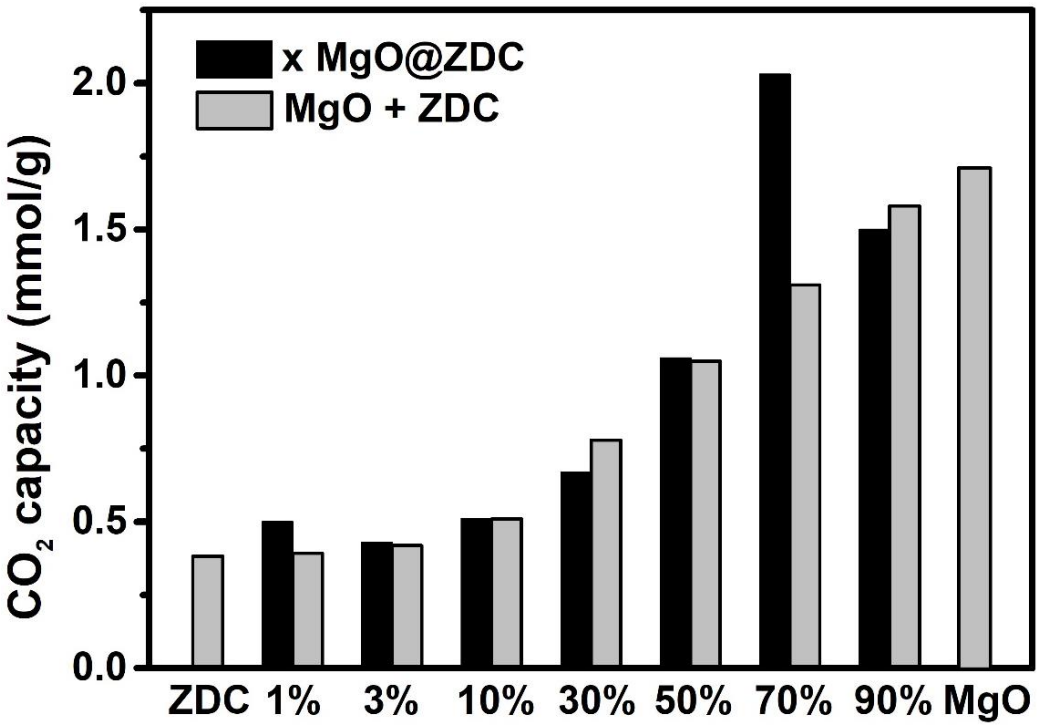
陽明交大
NYCU



圖四十九、xMgO@ZIF-67 二氧化碳捕捉之結果

陽明交大
NYCU

圖五十為 xMgO@ZDC 之二氧化碳捕捉之結果，可以發現相對於 ZIF-67（0.2565 mmol/g）碳化過後之 ZDC（0.3824 mmol/g）有更佳的二氧化碳捕捉效果，推測為碳化過後氮原子的摻入有關，此外整體吸附的趨勢與未碳化前非常類似，同樣是在低添加量（1%、3%）時 xMgO@ZDC 優於理論物理混合之結果，而到中添加量（10%、30%、50%）則低於物理混合，而最後到高添加量時 70%有最優異的吸附效果，而 90%則開始下降，推測應為碳化後 ZDC 的比表面積及孔體積相較於 ZIF-67 低，使得成長其上之氧化鎂開始發生團聚的現象，造成二氧化碳捕捉之效果下降。

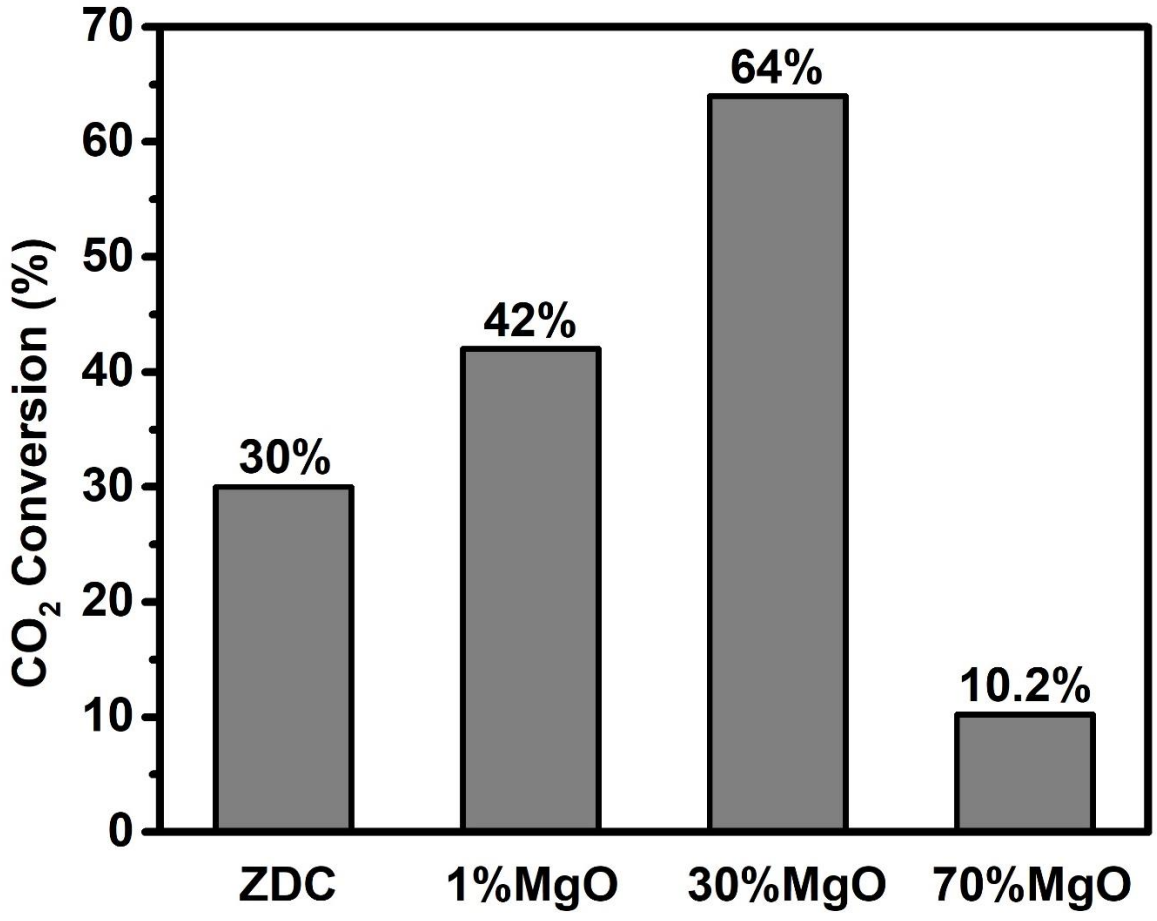


圖五十、xMgO@ZDC 之二氧化碳捕捉結果

陽明交大
NYCU

4-2-2 二氧化碳甲烷化

圖五十一為使用 1、30、70MgO@ZDC 在 250˚C、1 大氣壓下進行二氧化碳甲烷化實驗一小時，所得到之二氧化碳轉化率結果，本研究所合成之 ZDC 與文獻結果相比有相近的二氧化碳轉化率[46][48][67]，隨著氧化鎂的添加，提升了 ZDC 作為觸媒的效果，而轉化率隨著氧化鎂的添加量到達至 30%時有最好的效果(64%)，添加至 70%時轉化率則大幅下降，推測是過多的氧化鎂遮蔽了 ZDC 中鈷金屬之活性點位。



圖五十一、甲烷化的二氧化碳轉化率

第五章 結論

本研究成功將金屬有機骨架與氧化鎂進行複合，並觀察到不同氧化鎂添加量對於二氧化碳捕捉效果之影響，在低添加量時氧化鎂會被奈米侷限在金屬有機骨架的孔洞內，限制住氧化鎂的尺寸並使其有良好的分散性，因此吸附結果優於理論混合的結果，隨著添加量增加在中添加量時，過多的氧化鎂則會被金屬有機骨架遮蔽住二氧化碳捕捉的效果，因此比理論物理混合的結果還差，到高添加量時，氧化鎂會以金屬有機骨架為核成長在其外，而此複合方式會使氧化鎂的吸附效能大大提升，並且在此研究中具有最好的二氧化碳捕捉效果(2.59 mmol/g)，表示當氧化鎂包覆在多孔基材外時會有助於氧化鎂吸附的活性位點增加；而為了使此複合物具有作為二氧化碳甲烷化觸媒的能力，因此使用高溫將其碳化，得到具有氧化鎂及金屬鈷均勻散布之碳材(xMgO@ZDC)，並且對其進行二氧化碳甲烷化的測試，由結果顯示，提升二氧化碳捕捉的效果會有利於提升ZDC 之二氧化碳甲烷化的觸媒或，而在 30MgO@ZDC 時有最佳的二氧化碳的轉化率(64%)，而到 70MgO@ZDC 時因為過多的氧化鎂遮蔽了金屬鈷的效果因此轉化率只剩(10.2%)。

陽明交大 NYCU

引用文獻

[1] G.M.Laboratory, Monthly Average Mauna Loa CO2, Https://Gml.Noaa.Gov/Ccgg/Trends/. (n.d.).

[2] F.A.Philip, A.Henni, Enhancement of post-combustion CO2 capture capacity by incorporation of task-specific ionic liquid into ZIF-8, Microporous Mesoporous Mater. 330 (2022) 111580. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2021.111580.

[3] G.Song, X.Zhu, R.Chen, Q.Liao, Y.Ding, L.Chen, An investigation of CO 2 adsorption kinetics on porous magnesium oxide, Chem. Eng. J. 283 (2016) 175–183. https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.07.055.

[4] Z.Yong, V.G.Mata, A.E.Rodrigues, Adsorption of carbon dioxide on chemically modified high surface area carbon-based adsorbents at high temperature, Adsorption. 7 (2001) 41–50. https://doi.org/10.1023/A:1011220900415.

[5] D.Bonenfant, M.Kharoune, P.Niquette, M.Mimeault, R.Hausler, Advances in principal factors influencing carbon dioxide adsorption on zeolites, Sci. Technol. Adv. Mater. 9 (2008). https://doi.org/10.1088/1468-6996/9/1/013007.

[6] Q.Wang, J.Luo, Z.Zhong, A.Borgna, CO2 capture by solid adsorbents and their applications: Current status and new trends, Energy Environ. Sci. 4 (2011) 42–55. https://doi.org/10.1039/c0ee00064g.

[7] J.Liu, P.K.Thallapally, B.P.Mc Grail, D.R.Brown, J.Liu, Progress in

陽明交大 NYCU

adsorption-based CO2 capture by metal–organic frameworks, Chem. Soc. Rev. 41 (2012) 2308–2322. https://doi.org/10.1039/c1cs15221a.

[8] K.Wörmeyer, M.Alnaief, I.Smirnova, Amino functionalised Silica-Aerogels for CO 2-adsorption at low partial pressure, Adsorption. 18 (2012) 163–171. https://doi.org/10.1007/s10450-012-9390-6.

[9] R.S.Franchi, P.J.E.Harlick, A.Sayari, Applications of pore-expanded mesoporous silica. 2. Development of a high-capacity, water-tolerant adsorbent for CO2, Ind. Eng. Chem. Res. 44 (2005) 8007–8013. https://doi.org/10.1021/ie0504194.

[10] Y.Duan, D.C.Sorescu, CO2 capture properties of alkaline earth metal oxides and hydroxides: A combined density functional theory and lattice phonon dynamics study, J. Chem. Phys. 133 (2010). https://doi.org/10.1063/1.3473043.

[11] H.Sun, C.Wu, B.Shen, X.Zhang, Y.Zhang, J.Huang, Progress in the development and application of CaO-based adsorbents for CO2 capture—a review, Mater. Today Sustain. 1–2 (2018) 1–27. https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2018.08.001.

[12] S.Kumar, S.K.Saxena, V.Drozd, A.Durygin, An experimental investigation of mesoporous MgO as a potential pre-combustion CO2 sorbent, Mater. Renew. Sustain. Energy. 4 (2015) 1–8. https://doi.org/10.1007/s40243-015-0050-0.

[13] M.Bhagiyalakshmi, P.Hemalatha, M.Ganesh, P.M.Mei, H.T.Jang, A direct synthesis of mesoporous carbon supported MgO sorbent for CO 2 capture, Fuel. 90 (2011) 1662–1667.

陽明交大 NYCU

https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.10.050.

[14] W.Gao, T.Zhou, Y.Gao, B.Louis, D.O'Hare, Q.Wang, Molten salts-modified MgO-based adsorbents for intermediate-temperature CO2 capture: A review, J. Energy Chem. 26 (2017) 830–838. https://doi.org/10.1016/j.jechem.2017.06.005.

[15] B.Ding, X.Wang, Y.Xu, S.Feng, Y.Ding, Y.Pan, W.Xu, H.Wang, Hydrothermal preparation of hierarchical ZIF-L nanostructures for enhanced CO2 capture, J. Colloid Interface Sci. 519 (2018) 38–43. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.02.047.

[16] H.Abdullah, M.M.R.Khan, H.R.Ong, Z.Yaakob, Modified TiO2 photocatalyst for CO2 photocatalytic reduction: An overview, J. CO2 Util. 22 (2017) 15–32. https://doi.org/10.1016/j.jcou.2017.08.004.

[17] S.Wang, B.Y.Guan, X.W.Lou, Rationally designed hierarchical N-doped carbon@NiCo2O4 double-shelled nanoboxes for enhanced visible light CO2 reduction, Energy Environ. Sci. 11 (2018) 306–310. https://doi.org/10.1039/c7ee02934a.

[18] M.Usman, M.Humayun, M.D.Garba, L.Ullah, Z.Zeb, A.Helal, M.H.Suliman, B.Y.Alfaifi, N.Iqbal, M.Abdinejad, A.A.Tahir, H.Ullah, Electrochemical reduction of co2: A review of cobalt based catalysts for carbon dioxide conversion to fuels, Nanomaterials. 11 (2021) 1–27. https://doi.org/10.3390/nano11082029.

[19] J.Niu, H.Liu, Y.Jin, B.Fan, W.Qi, J.Ran, Comprehensive review of Cu-based CO2 hydrogenation to CH3OH: Insights from

陽明交大
NYCU

experimental work and theoretical analysis, Int. J. Hydrogen Energy. 47 (2022) 9183–9200. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.01.021.

[20] M.A.Vannice, The Catalytic Synthesis of Hydrocarbons from Carbon Monoxide and Hydrogen, Catal. Rev. 14 (1976) 153–191. https://doi.org/10.1080/03602457608073410.

[21] J.A.Torres, A.E.Nogueira, G.T.S.T.DaSilva, O.F.Lopes, Y.Wang, T.He, C.Ribeiro, Enhancing TiO2 activity for CO2 photoreduction through MgO decoration, J. CO2 Util. 35 (2020) 106–114. https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.09.008.

[22] M.Pardakhti, T.Jafari, Z.Tobin, B.Dutta, E.Moharreri, N.S.Shemshaki, S.Suib, R.Srivastava, Trends in Solid Adsorbent Materials Development for CO2 Capture, ACS Appl. Mater. Interfaces. 11 (2019) 34533–34559. https://doi.org/10.1021/acsami.9b08487.

[23] H.Yang, Z.Xu, M.Fan, R.Gupta, R.B.Slimane, A.E.Bland, I.Wright, Progress in carbon dioxide separation and capture: A review, J. Environ. Sci. 20 (2008) 14–27. https://doi.org/10.1016/S1001-0742(08)60002-9.

[24] A.Samanta, A.Zhao, G.K.H.Shimizu, P.Sarkar, R.Gupta, Post-combustion CO 2 capture using solid sorbents: A review, Ind. Eng. Chem. Res. 51 (2012) 1438–1463. https://doi.org/10.1021/ie200686q.

[25] B.Dutcher, M.Fan, A.G.Russell, Amine-based CO2 capture technology development from the beginning of 2013-A review,

陽明交大 NYTU

ACS Appl. Mater. Interfaces. 7 (2015) 2137–2148. https://doi.org/10.1021/am507465f.

[26] K.Sumida, D.L.Rogow, J.A.Mason, T.M.McDonald, E.D.Bloch, Z.R.Herm, T.H.Bae, J.R.Long, Carbon dioxide capture in metal-organic frameworks, Chem. Rev. 112 (2012) 724–781. https://doi.org/10.1021/cr2003272.

[27] M.L.Gray, K.J.Champagne, D.Fauth, J.P.Baltrus, H.Pennline, Performance of immobilized tertiary amine solid sorbents for the capture of carbon dioxide, Int. J. Greenh. Gas Control. 2 (2008) 3–8. https://doi.org/10.1016/S1750-5836(07)00088-6.

[28] A.I.Shirley, Comments on "Concentration and Recovery of CO2 from Flue Gas by Pressure Swing Adsorption," Ind. Eng. Chem. Res. 33 (1994) 2879–2880. https://doi.org/10.1021/ie00035a044.

[29] K.T.Chue, J.N.Kim, Y.J.Yoo, S.H.Cho, R.T.Yang, Comparison of Activated Carbon and Zeolite 13X for CO2 Recovery from Flue Gas by Pressure Swing Adsorption, Ind. Eng. Chem. Res. 34 (1995) 591–598. https://doi.org/10.1021/ie00041a020.

[30] G.Calleja, A.Jimenez, J.Pau, L.Domínguez, P.Pérez, Multicomponent adsorption equilibrium of ethylene, propane, propylene and CO2 on 13X zeolite, Gas Sep. Purif. 8 (1994) 247–256. https://doi.org/10.1016/0950-4214(94)80005-7.

[31] S.Cavenati, C.A.Grande, A.E.Rodrigues, Adsorption Equilibrium of Methane, Carbon Dioxide, and Nitrogen on Zeolite 13X at High Pressures, J. Chem. Eng. Data. 49 (2004) 1095–1101. https://doi.org/10.1021/je0498917.

陽明交大 NYCU

[32] Z.Wang, B.Zheng, H.Liu, X.Lin, X.Yu, P.Yi, R.Yun, High-capacity gas storage by a microporous oxalamide-functionalized NbO-type metal-organic framework, Cryst. Growth Des. 13 (2013) 5001–5006. https://doi.org/10.1021/cg401180r.

[33] S.R.Caskey, A.G.Wong-Foy, A.J.Matzger, Dramatic tuning of carbon dioxide uptake via metal substitution in a coordination polymer with cylindrical pores, J. Am. Chem. Soc. 130 (2008) 10870–10871. https://doi.org/10.1021/ja8036096.

[34] T.Li, J.E.Sullivan, N.L.Rosi, Design and preparation of a core-shell metal-organic framework for selective CO2 capture, J. Am. Chem. Soc. 135 (2013) 9984–9987. https://doi.org/10.1021/ja403008j.

[35] Z.Yang, M.Zhao, N.H.Florin, A.T.Harris, Synthesis and characterization of CaO nanopods for high temperature CO 2 Capture, Ind. Eng. Chem. Res. 48 (2009) 10765–10770. https://doi.org/10.1021/ie901137s.

[36] S.Wu, B.T.Tan, H.L.Senevirathna, P.Wu, Polarization of CO2 for improved CO2 adsorption by MgO and Mg(OH)2, Appl. Surf. Sci. 562 (2021) 150187. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.150187.

[37] G.Song, Y.D.Ding, X.Zhu, Q.Liao, Carbon dioxide adsorption characteristics of synthesized MgO with various porous structures achieved by varying calcination temperature, Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. 470 (2015) 39–45. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.01.061.

[38] Y.Sun, J. pingZhang, C.Wen, Z.Li, Clean production of porous MgO by thermal decomposition of Mg(OH)2 using fluidized bed:

陽明交大 NYCU

Optimization for CO2 adsorption, J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 63 (2016) 170–179. https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.02.030.

[39] J.Wang, M.Li, P.Lu, P.Ning, Q.Wang, Kinetic study of CO2 capture on ternary nitrates modified MgO with different precursor and morphology, Chem. Eng. J. 392 (2020). https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123752.

[40] A.M.Ruminski, K.J.Jeon, J.J.Urban, Size-dependent CO2 capture in chemically synthesized magnesium oxide nanocrystals, J. Mater. Chem. 21 (2011) 11486–11491. https://doi.org/10.1039/c1jm11784j.

[41] C.Jiao, J.Lu, X.Gu, Z.Majeed, H.Jiang, Novel MgO/hollow carbon sphere composites for CO2 adsorption, New J. Chem. 42 (2018) 5674–5679. https://doi.org/10.1039/c7nj04398h.

[42] N.S.Norberg, T.S.Arthur, S.J.Fredrick, A.L.Prieto, Size-dependent hydrogen storage properties of Mg nanocrystals prepared from solution, J. Am. Chem. Soc. 133 (2011) 10679–10681. https://doi.org/10.1021/ja201791y.

[43] Y.Huang, G.Xia, J.Chen, B.Zhang, Q.Li, X.Yu, One-step uniform growth of magnesium hydride nanoparticles on graphene, Prog. Nat. Sci. Mater. Int. 27 (2017) 81–87. https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2016.12.015.

[44] Z.Ma, Q.Zhang, S.Panda, W.Zhu, F.Sun, D.Khan, J.Dong, W.Ding, J.Zou, In situ catalyzed and nanoconfined magnesium hydride nanocrystals in a Ni-MOF scaffold for hydrogen storage, Sustain. Energy Fuels. 4 (2020) 4694–4703.

陽明交大 NYCU

https://doi.org/10.1039/d0se00818d.

[45] G.A.Mills, F.W.Steffgen, Catalysis Reviews : Science and Engineering Catalytic Methanation, Catal. Rev. 8 (1974) 159–210.

[46] J.Xu, Q.Lin, X.Su, H.Duan, H.Geng, Y.Huang, CO2 methanation over TiO2-Al2O3 binary oxides supported Ru catalysts, Chinese J. Chem. Eng. 24 (2016) 140–145. https://doi.org/10.1016/j.cjche.2015.07.002.

[47] W.Li, A.Zhang, X.Jiang, C.Chen, Z.Liu, C.Song, X.Guo, Low Temperature CO2 Methanation: ZIF-67-Derived Co-Based Porous Carbon Catalysts with Controlled Crystal Morphology and Size, ACS Sustain. Chem. Eng. 5 (2017) 7824–7831. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b01306.

[48] T.Zhao, Y.Hui, Niamatullah, Z.Li, Controllable preparation of ZIF-67 derived catalyst for CO2 methanation, Mol. Catal. 474 (2019) 110421. https://doi.org/10.1016/j.mcat.2019.110421.

[49] T.Das, G.Deo, Effects of metal loading and support for supported cobalt catalyst, Catal. Today. 198 (2012) 116–124. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.04.028.

[50] S.He, G.Chen, H.Xiao, G.Shi, C.Ruan, Y.Ma, H.Dai, B.Yuan, X.Chen, X.Yang, Facile preparation of N-doped activated carbon produced from rice husk for CO2 capture, J. Colloid Interface Sci. 582 (2021) 90–101. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.08.021.

[51] Y.Pan, K.Sun, S.Liu, X.Cao, K.Wu, W.C.Cheong, Z.Chen, Y.Wang, Y.Li, Y.Liu, D.Wang, Q.Peng, C.Chen, Y.Li, Core-Shell ZIF-8@ZIF-67-Derived CoP Nanoparticle-Embedded N-Doped

陽明交大 NYCU

Carbon Nanotube Hollow Polyhedron for Efficient Overall Water Splitting, J. Am. Chem. Soc. 140 (2018) 2610–2618. https://doi.org/10.1021/jacs.7b12420.

[52] C.W.Chang, Y.H.Kao, P.H.Shen, P.C.Kang, C.Y.Wang, Nanoconfinement of metal oxide MgO and ZnO in zeolitic imidazolate framework ZIF-8 for CO2 adsorption and regeneration, J. Hazard. Mater. 400 (2020) 122974. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122974.

[53] J.Moellmer, E.B.Celer, R.Luebke, A.J.Cairns, R.Staudt, M.Eddaoudi, M.Thommes, Insights on Adsorption Characterization of Metal-Organic Frameworks: A Benchmark Study on the Novel soc-MOF, Microporous Mesoporous Mater. 129 (2010) 345–353. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2009.06.014.

[54] X.Guo, T.Xing, Y.Lou, J.Chen, Controlling ZIF-67 crystals formation through various cobalt sources in aqueous solution, J. Solid State Chem. 235 (2016) 107–112. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2015.12.021.

[55] J.Qian, F.Sun, L.Qin, Hydrothermal synthesis of zeolitic imidazolate framework-67 (ZIF-67) nanocrystals, Mater. Lett. 82 (2012) 220–223. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.05.077.

[56] R.Qiang, Y.Du, D.Chen, W.Ma, Y.Wang, P.Xu, J.Ma, H.Zhao, X.Han, Electromagnetic functionalized Co/C composites by in situ pyrolysis of metal-organic frameworks (ZIF-67), J. Alloys Compd. 681 (2016) 384–393. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.04.225.

[57] P.Railey, Y.Song, T.Liu, Y.Li, Metal organic frameworks with

陽明交大 NYCU

immobilized nanoparticles: Synthesis and applications in photocatalytic hydrogen generation and energy storage, Mater. Res. Bull. 96 (2017) 385–394. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.04.020.

[58] L.Chen, X.Sun, Y.Liu, Y.Li, Preparation and characterization of porous MgO and NiO/MgO nanocomposites, Appl. Catal. A Gen. 265 (2004) 123–128. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.01.008.

[59] G.Greczynski, L.Hultman, Progress in Materials Science X-ray photoelectron spectroscopy : Towards reliable binding energy referencing, Prog. Mater. Sci. 107 (2020) 100591. https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2019.100591.

[60] S.Ardizzone, C.L.Bianchi, M.Fadoni, B.Vercelli, Magnesium salts and oxide: An XPS overview, Appl. Surf. Sci. 119 (1997) 253–259. https://doi.org/10.1016/S0169-4332(97)00180-3.

[61] W.Kong, J.Li, Y.Chen, Y.Ren, Y.Guo, S.Niu, Y.Yang, ZIF-67-derived hollow nanocages with layered double oxides shell as high-Efficiency catalysts for CO oxidation, Appl. Surf. Sci. 437 (2018) 161–168. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.12.158.

[62] K.Zhao, S.Zhao, C.Gao, J.Qi, H.Yin, D.Wei, M.F.Mideksa, X.Wang, Y.Gao, Z.Tang, R.Yu, Metallic Cobalt–Carbon Composite as Recyclable and Robust Magnetic Photocatalyst for Efficient CO2 Reduction, Small. 14 (2018) 2–9. https://doi.org/10.1002/smll.201800762.

[63] H.Gong, S.Bie, J.Zhang, X.Ke, X.Wang, J.Liang, N.Wu, Q.Zhang, C.Luo, Y.Jia, In Situ Construction of ZIF-67-Derived Hybrid

陽明交大 NYCU

Tricobalt Tetraoxide@Carbon for Supercapacitor, Nanomaterials. 12 (2022) 1–13. https://doi.org/10.3390/nano12091571.

[64] L.Qin, L.Wang, C.Wang, X.Yang, B.Lv, Enhanced role of graphitic-N on nitrogen-doped porous carbon ball for direct dehydrogenation of ethylbenzene, Mol. Catal. 462 (2019) 61–68. https://doi.org/10.1016/j.mcat.2018.10.021.

[65] J.Zhang, S.Shao, D.Zhou, Q.Xu, T.Wang, ZnO nanowire arrays decorated 3D N-doped reduced graphene oxide nanotube framework for enhanced photocatalytic CO2reduction performance, J. CO2 Util. 50 (2021) 101584. https://doi.org/10.1016/j.jcou.2021.101584.

[66] M.Inagaki, M.Toyoda, Y.Soneda, T.Morishita, Nitrogen-doped carbon materials, Carbon N. Y. 132 (2018) 104–140. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.02.024.

[67] P.Shafiee, S.M.Alavi, M.Rezaei, Solid-state synthesis method for the preparation of cobalt doped Ni–Al2O3 mesoporous catalysts for CO2 methanation, Int. J. Hydrogen Energy. 46 (2021) 3933–3944. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.10.221.

陽明交大 NYCU