

國立交通大學

環境工程研究所

博士論文

氣膠法合成之中孔洞矽質材料特性分析
及其空氣污染應用



Aerosol processing of mesoporous silica particles for
air pollution control application

研究生：洪錦德

指導教授：白曠綾

中華民國九十八年八月

氣膠法合成之中孔洞矽質材料特性分析
及其空氣污染應用

**Aerosol processing of mesoporous silica particles for
air pollution control application**

研 究 生：洪錦德

Student：Chinte Hung

指 導 教 授：白曠綾

Advisor：Hsunling Bai

國立交通大學

環境工程研究所



A Dissertation

Submitted to Institute of Environmental Engineering

College of Engineering

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Doctor of Philosophy

in Environmental Engineering

August 2009

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十八年八月

氣膠法合成之中孔洞矽質材料特性分析及其空氣污染應用

研究生：洪錦德

指導教授：白曠綾

國立交通大學環境工程研究所

摘要

中孔洞矽質材料因其有高比表面積、中孔洞大小孔徑、高抗熱性與反覆再生能力，可取代沸石與活性碳應用至揮發性有機物污染控制。中孔洞材料藉助於奈米科技的創新與技術上之改良，使其材料製程與發展得以快速進化發展，不過該類型材料價格昂貴且其製造過程亦較費時費能，產物取得較沸石與活性碳困難，故此應用於揮發性有機物污染控制之文獻研究數量不若傳統沸石與活性碳廣泛。

中孔洞吸附劑合成技術上，有別於傳統的水相合成，如水熱模板，膠凝法等，本研究以氣膠技術(aerosol route)之揮發誘導自我聚集組裝(EISA)製備中孔洞矽質顆粒(mesoporous silica particles, MSP)吸附劑，以其快速合成的特性，縮短製備時間。研究內容主要為中孔洞材料之合成技術與其應用做為吸附劑去除揮發性有機物之吸附特性探討，並進一步延伸其應用，將中孔洞顆粒進行鋁金屬化與胺基官能化，並分別進行氨氣與二氧化碳去除可行性研究。研究中亦進行最佳吸附效能參數與中孔洞吸附劑表面物性比較，評估取代商業吸附劑之可行性。

研究結果指出以氣膠法所合成之中孔洞顆粒(MSP)，可藉由調整反應前驅液之介面活性劑與矽基質莫耳比例，成功製備出擁有高均勻度規則排列的中孔洞孔道架構與高比表面積；反應藥劑中介面活性劑與矽基質之莫耳比例對於吸附劑比表面積與丙酮吸附容量改變有顯著的影響，且於特定莫耳比例內，比表面積與吸附量呈現一高度線性關連。而比表面積的增加有助於提昇其吸附效能，但亦會受限於孔洞樣式不同，而產生不同之吸附行為。中孔洞吸附劑之等溫吸附模式回歸結果，均可以 Langmuir Isotherm 及 Freundlich Isotherm 此兩種等溫吸附模式來描述其吸附行為。在與現行商用 ZSM-5 型沸石及 Si-MCM-41 分子篩相互比較其效

能之研究結果顯示，合成中孔洞矽質顆粒具備大比表面積($>1000\text{m}^2/\text{g}$)與較大孔徑(2.3-2.5 nm)之中孔洞結構，可提供更多活性吸附位置供丙酮去除，其對於丙酮之吸附量與 Si-MCM-41 分子篩相當接近，均可達 140mg/g ，遠大於 H-ZSM-5 沸石之吸附量 85mg/g ；除此之外，由於中孔洞矽質顆粒具備高體密度與低壓降差之特性，使得其吸附效能及實廠應用上優於 Si-MCM-41 分子篩，以單位體積吸附劑所能吸附之 VOCs 吸附量進行比較，中孔洞微粒之吸附量為 $49\text{mg}/\text{cm}^3$ ，幾乎是 Si-MCM-41 分子篩吸附量 $10\text{mg}/\text{cm}^3$ 的 5 倍之多。對於實際的工業應用上，空氣污染去除設備像是吸附塔等的規模設計會嚴重受限於廠房空間大小，故若能使用中孔洞矽質顆粒作為吸附劑取代 H-ZSM-5 沸石或 Si-MCM-41 分子篩，設計規劃吸附塔，則可以使得吸附塔的體積大幅度縮小，減小初設成本開銷以及廠房空間的浪費。

本研究亦延伸 MSP 之製備與應用範疇，以一步氣膠合成方式，製備出鋁金屬化中孔洞顆粒；鋁金屬化中孔洞顆粒合成可藉由改變前驅液鋁金屬濃度，形成不同配位比例之鋁金屬，且應用至空氣污染物 NH_3 的吸附去除上，相較於商用氧化鋁混以中孔洞微粒之樣品，鋁金屬化中孔洞微粒可得到較佳之吸附效果。而在胺基官能化之中孔洞材料合成與應用至溫室氣體 CO_2 捕捉部分，由於中孔洞微粒本身具有相當均勻的孔洞孔徑與孔道架構，使其擁有高比表面積，對於承載更多胺官能基數量提供一最佳擔體環境，使得其在吸附能力測試上能吸附更多的 CO_2 ，其在 70°C 之吸附測試溫度下之吸附量可超過 $100\text{mg CO}_2/\text{g}$ ；再生方面，本研究比較不同再生方式對其吸附量影響。結果指出，經過變壓式再生(pressure swing adsorption, PSA)方式處理之吸附劑，其再生吸附效能維持在 90%，優於變溫式再生(thermal swing adsorption, TSA)處理。考量至能源消耗上，PSA 再生不需增設任何之加熱脫附爐體，對於應用推廣至工業廢 CO_2 處理，有著較大的利基。

關鍵字：中孔洞材料、氣膠、揮發性有機物、沸石分子篩、吸附、金屬化中孔洞材料、溫室效應、二氧化碳溫室氣體捕獲技術

Aerosol processing of mesoporous silica particles for air pollution control application

Student : Chinte Hung

Advisor : Hsunling Bai

Institute of Environmental Engineering
National Chiao Tung University

Abstract

Mesoporous silica materials have received wide attentions due to their surface properties such as high specific surface area, uniform pore size and heat stability. Although several synthetic pathways are well known to prepare the mesoporous silica materials, most of the them are tedious and time-consumed with several days of operation time. A new aerosol-processing route of evaporation-induced self-assembly (EISA) method for synthesizing ordered mesoporous silica particles (MSPs) is used in this study. The advantage of the aerosol process lies in that it can continuously produce MSP in a very short processing time of a few seconds plus a few hours of calcination.

The objectives of this study were to synthesize mesoporous silica particles (MSPs) via aerosol process and to investigate its adsorption performance on air pollutants. A systematic analysis on the effects of specific surface area and pore structure of MSP adsorbent on the acetone adsorption behaviors is performed. In

addition, further application extensions of MSP are investigated as adsorbent for NH_3 removal and CO_2 capture.

The results show that optimal Surfactant/Si molar ratio of precursor was found to be 0.12-0.18 to obtain the well-ordered porous structure and high surface area ($> 1000 \text{ m}^2/\text{g}$) MSPs adsorbents. The relationship between the physical characteristics of MSP adsorbents and the acetone adsorption behaviors were examined for the first time. It indicates that an increase in the specific surface area results in an increase in the acetone adsorption capacity. But a further increase in the surface area could cause a less porous-structured adsorbent and the acetone adsorption capacity could become less even though the specific surface area is the highest value of $1337 \text{ m}^2/\text{g}$. The superior performance of MSPs as an acetone adsorbent was demonstrated by comparing to the performance of ZSM-5 zeolite and the common mesoporous silica-based materials of Si-MCM-41. The results showed that the surface area and pore diameter of MSPs are similar to those of Si-MCM-41. But the synthesis of Si-MCM-41 frequently requires longer time and tedious procedure as compared to that of MSPs. The bulk density of MSPs is 3.0 - 5.0 times higher than that of Si-MCM-41. The mass-based acetone adsorption capacities of these two materials are almost similar. This implies that MSPs have a higher volume-based acetone adsorption capacity than Si-MCM-41 so that less space is required for VOCs adsorption using MSPs as the adsorbent. The pressure drops of both powder and pellet forms of MSPs are also smaller than those of Si-MCM-41 for adsorbing the same amount of acetone. In addition, as compared to commercial H-ZSM-5 zeolite, both MSPs and Si-MCM-41 reveal better performances on the regeneration ability. As a result, the MSPs are better as novel regenerative adsorbents for AMCs control in the clean room environment.

This study extends the preparation and application of MSP by functional MSP with aluminum and amine chemicals. Aluminum metallic MSP is synthesized via one-step aerosol route. The results indicated that Al coordination composition can be adjusted via controlling Al metal concentration of precursor. On the application of NH₃ removal, Al-MSP adsorbent shows a superior performance as compared to the commercial Al₂O₃ mixing with pure MSP adsorbent. The amine-functionalized MSP adsorbents are synthesized via post-treatment (impregnation) with amine functional reagent in this study. The results indicated that the CO₂ adsorption capacities of amine-MSP adsorbents are greatly improved by properly loaded with amine-functionalized reagents into its nano-sized pore channels, the CO₂ adsorption capacities could be well above 100 mg-CO₂/g adsorbent under the operation temperature of 70°C. Pressure-swing cyclic analysis is undertaken, which shows that both chemical and physical sorption occur on the surface of MSPs. But the regeneration ability of around 86~90% is still achievable after several cyclic tests of pressure swing adsorption.

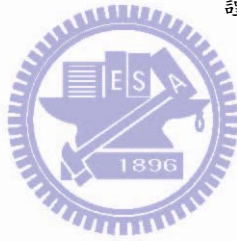
Keywords: Mesoporous materials; Aerosol; Zeolite Molecular sieves; Volatile organic compounds (VOCs); Adsorbent and adsorption; Metallic mesoporous material; Ammonia; Carbon dioxide.

誌 謝

博班生涯轉眼即逝，在此期間，承蒙恩師 白曠綾教授的不吝教誨與指導下，使我除了於學業上與研究上獲益匪淺，對於處事態度上，亦獲得不少寶貴的經驗與知識，在此獻上我最大的感謝與敬意，也感謝盧重興教授、魏銘彥教授、呂世源教授、董瑞安教授與張淑閔助理教授於口試期間，提供不少寶貴建議與指正，使論文更趨於完善。

其次，要感謝印度級的博士後研究生 Dr. Mani Karthik 指導，給予我研究方面的指導與協助。而在學期間，感謝學長家欣、育旨、育豪、建志提供研究上的協助與生活上的關懷，同時感謝學弟妹以狀、亮毅、瑋婷、建廷、劉凱、祈瑋、侑霖與祐菡的陪伴，使我的研究生活更加充實與健康。最後，最感謝的就是我的家人，不斷地對我付出關懷，默默的支持與鼓勵，僅以此論文獻給你們，謝謝。

謹誌於交大環工所 2009 年八月



目錄

目錄.....	I
圖目錄.....	II
表目錄.....	IV
第一章 前言.....	1
1.1 研究緣起.....	1
1.2 研究目的.....	4
第二章 文獻回顧.....	6
2.1 孔洞尺寸與分子擴散效應.....	6
2.2 多孔洞材料進展.....	6
2.3 中孔洞分子篩之形成機制與製備方法.....	10
2.4 中孔洞分子篩物性控制相關研究.....	31
2.5 中孔洞材料對空氣污染物吸附應用.....	34
第三章 研究方法.....	52
3.1 中孔洞顆粒(MSP)材料之製備.....	53
3.2 中孔洞顆粒材料之鑑定.....	57
3.3 中孔洞吸附劑之 VOCs 吸附應用測試.....	59
3.4 鋁金屬化中孔洞顆粒-NH ₃ 吸附應用測試與觸媒酯化反應.....	63
第四章 結果與討論.....	65
4.1 中孔洞顆粒(MSP)製備與物性鑑定.....	65
4.2 中孔洞顆粒(MSP)對 VOCs 之吸附效果探討.....	80
4.3 中孔洞顆粒(MSP)與 Si-MCM-41 對 VOCs 之吸附效果探討.....	88
4.4 金屬化中孔洞顆粒合成及其空氣污染物應用:NH ₃ 去除.....	112
第五章 結論與建議.....	125
5.1 結論.....	125
5.2 建議.....	126
第六章 參考文獻.....	128
附錄.....	140
有機化中孔洞顆粒合成及其空氣污染物應用:CO ₂ 捕捉.....	140

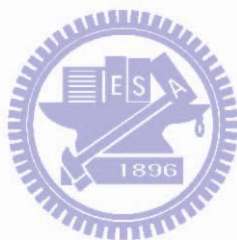
圖目錄

圖 2.1 常見分子篩的孔道形式.....	12
圖 2.2 近年分子篩發展的的歷程與孔洞孔徑大小.....	12
圖 2.3 M41S 家族中孔洞分子篩孔洞骨架示意圖(Sayari et al., 1996).....	14
圖 2.4 液晶相機制之兩種可能路徑走向(Beck et al., 1992).....	18
圖 2.5 微胞晶相變化示意圖(Monnier et al., 1993).....	18
圖 2.6 液晶相機制與 Folded sheets 機制比較圖(Inagaki et al., 1994).....	19
圖 2.7 模板(Template)合成技術製備多孔材料示意圖(Velev et al., 2000).....	23
圖 2.8 CTAB 界面活性劑分子微胞變化.....	29
圖 2.9 氣膠輔助中孔洞顆粒快速程序形成機制示意圖.....	30
圖 2.10 氣膠凝合法所製備之中孔洞材質 TEM 圖(Lu et al., 1999).....	30
圖 2.11 以氣膠凝合法所製備之中孔洞材質 SEM 圖(Iskandar et al., 2002).....	30
圖 2.12 MCM-41 對於乙醇(●)及苯(◆)之等溫吸附曲線(Nguyen et al., 1998).....	42
圖 2.13 全新與再生十次後之飽和吸附量比較.....	42
圖 3.1 研究流程.....	52
圖 3.2 氣膠輔助快速製備中孔洞顆粒系統.....	56
圖 3.3 VOCs 吸附測試系統-TGA 實驗.....	62
圖 3.4 VOCs 吸附測試系統-管柱實驗.....	62
圖 3.5 酯化反應之反應路徑圖.....	64
圖 4.1 中孔洞顆粒 SEM 表面外觀相片.....	68
圖 4.2 有無界面活性劑合成之中孔洞顆粒孔洞結構.....	69
圖 4.3 中孔洞顆粒之 TEM 相片.....	70
圖 4.4 中孔洞顆粒之 X 射線粉體繞射分析圖譜.....	71
圖 4.5 中孔洞顆粒對氮氣吸附之等溫吸脫附曲線.....	76
圖 4.6 中孔洞顆粒之孔徑分佈狀況.....	77
圖 4.7 中孔洞顆粒之比表面積、孔徑大小、孔壁厚度與 Surf / Si 莫耳比關係...78	
圖 4.8 中孔洞顆粒之比表面積、孔壁厚度與 Surf / Si 莫耳比線性關係.....	79
圖 4.9 中孔洞顆粒吸附丙酮飽和吸附量、比表面積與 Surf / Si 莫耳比之比較...84	
圖 4.10 S18 與 S22 於 1000 ppm 丙酮進流之貫穿曲線圖比較.....	85
圖 4.11 丙酮去除效率與累積吸附量之關係圖.....	85
圖 4.12 Langmuir 模式之回歸曲線及實驗點.....	86
圖 4.13 Freundlich 模式之回歸曲線及實驗點.....	86
圖 4.14 中孔洞顆粒(MSP)與 Si-MCM-41 分子篩之 X 射線粉體繞射分析圖譜...92	
圖 4.15 中孔洞顆粒與 Si-MCM-41 分子篩對氮氣吸附之等溫吸脫附曲線圖.....	93
圖 4.16 中孔洞顆粒與 Si-MCM-41 分子篩之 TEM 影像(上圖:中孔洞顆粒;下圖:Si-MCM-41 分子篩).....	94
圖 4.17 中孔洞顆粒與 Si-MCM-41 分子篩的孔洞孔道生長排列樣式.....	95

圖 4.18-a 中孔洞顆粒、Si-MCM-41 分子篩與 H-ZSM-5 沸石對於丙酮的飽和吸附量(單位:mg/g).....	101
圖 4.18-b 中孔洞顆粒、Si-MCM-41 分子篩與 H-ZSM-5 沸石對於丙酮的飽和吸附量(單位:mg/cm ³).....	102
圖 4.19 中孔洞顆粒、H-ZSM-5 沸石及 Si-MCM-41 分子篩之吸脫附再生效能.....	103
圖 4.20-a Langmuir 模式之回歸曲線及實驗點.....	104
圖 4.20-b Freundlich 模式之回歸曲線及實驗點.....	105
圖 4.21 吸附溫度效應對於吸附量之影響.....	106
圖 4.22-a 粉末狀態中孔洞顆粒及 Si-MCM-41 分子篩之壓降差.....	110
圖 4.22-b 顆粒狀態中孔洞顆粒及 Si-MCM-41 分子篩之壓降差.....	111
圖 4.23 不同矽鋁比前驅液合成金屬化中孔洞顆粒之 TEM 影像.....	113
圖 4.24 金屬化中孔洞顆粒合成示意圖.....	113
圖 4.25 金屬化中孔洞顆粒之等溫吸脫附曲線圖.....	115
圖 4.26 金屬化中孔洞顆粒之孔徑分佈.....	116
圖 4.27 金屬化中孔洞顆粒之 X 射線粉體繞射分析圖譜.....	117
圖 4.28 金屬化中孔洞顆粒之鋁金屬配位態分析.....	119
圖 4.29 不同金屬含量之鋁金屬化中孔洞顆粒以及空白對照之酯化反應效率.....	122
圖 4.30 不同金屬含量之鋁金屬化中孔洞顆粒以及空白對照之酯化效率變化圖.....	122
圖 4.31 不同鋁含量之金屬化中孔洞顆粒對於 NH ₃ 去除吸附.....	123
圖 4.32 NH ₃ 飽和吸附量及去除效率 90%以上所去除之吸附量比較.....	123

表目錄

表 2.1 模板結合膠懸微粒技術應用前驅物種類與注入方法彙整.....	24
表 2.2 各種分子之氣動直徑(aerodynamic diameter).....	37
表 2.3 各類吸附劑之用途比較.....	43
表 2.4 沸石吸附材吸附 VOCs 之相關研究.....	47
表 2.5 MCM 類吸附材吸附 VOCs 之相關研究.....	48
表 4.1 中孔洞顆粒之表面物性分析.....	72
表 4.2 中孔洞吸附劑吸附丙酮之 Langmuir & Freundlich Isotherms 參數.....	87
表 4.3 中孔洞顆粒與 Si-MCM-41 分子篩表面物理特性.....	96
表 4.4 中孔洞顆粒與 Si-MCM-41 分子篩之體密度(unit : g/cm ³).....	107
表 4.5 中孔洞顆粒與 Si-MCM-41 分子篩吸附丙酮之 Langmuir & Freundlich Isotherms 參數.....	107
表 4.6 鋁金屬化中孔洞顆粒之表面物性.....	124
表 4.7 鋁金屬化中孔洞顆粒之鋁金屬配位種類比例.....	124



第一章 前言

1.1 研究緣起

由於高科技產業快速取代傳統工業，使人類生活水平更為優渥，但伴隨而來的污染問題也在近年被人們日漸重視。在各種污染中以空氣污染問題最易被人們所感受到，其中有機溶劑廢氣因其氣味及有害性，最易引發居民之抗議及不滿，且揮發性有機物可能為形成光化學煙霧之前驅物質，因此已有許多種類之揮發性有機化合物(Volatile Organic Compounds, VOCs) 被列入法規管制污染項目內，而成為空氣污染管制的重點之一(台灣環保署, 2005)。揮發性有機物 (volatile organic compounds, VOCs)，主要源自化學工廠、石化工業、印刷業、塗裝業以及目前新興之半導體與光電液晶顯示器產業等，各行業所使用之揮發性有機溶劑所揮發產生。一般而言，揮發性有機物之較佳控制技術可分為焚化(incineration)、吸附(adsorption)、吸收(absorption)、冷凝(condensation)等方法(USEPA, 1996)。後三者係為非破壞性技術，可回收廢氣中之揮發性有機物，尤其是吸附法可處理低濃度廢氣，並使吸附飽和後之吸附劑再生循環使用，可對現今半導體無塵室內之有機性微污染物(Airborne molecular contaminations, AMCs)達到有效濃度控制，遂亦使製程良率提昇。

除了有機性空氣廢氣外，無機性廢氣的排放所造成的空氣污染對於環境與人體亦是一重大威脅，其中又以氨氣的污染最甚。氨氣是一種普遍存在於地球上的氣體，具有惡臭性、刺激性及腐蝕性的特性，而我國現今之空氣污染防治法規中之固定污染源空氣污染防制法施行細則第二條，將氨氣列為毒性污染物列管，其法規標準限制周界濃度不得超過 1 ppm (行政院環境保護署，2003)。氨氣對於

人體、環境皆有重大之影響，當空氣中氨氣濃度接近 700 ppm 時，會引起眼睛刺激及酸痛等症狀發生，若大於 5000 ppm 時，將會在短時間內致命 (ATSDR, 2004)。因此，OSHA (The US Occupational Safety and Health Administration) 訂定工作場所氨氣標準濃度不得超過 50 ppm 且一天不得暴露超過 8 小時；而 NIOSH (The US National Institute of Occupational Safety and Health) 更嚴格規定在長時間暴露之工作場所其氨氣濃度不得超過 25 ppm。而目前用來處理氨氣的方式依其原理的不同大致上可分為九大類：(1) 加熱氧化法、(2) 觸媒燃燒法、(3) 選擇性觸媒氧化法、(4) 氨氣觸媒分解法、(5) 冷凝法、(6) 洗滌法、(7) 薄膜分離法、(8) 吸附法、(9) 生物過濾法，而其中吸附法以其高處理效率、可重複再利用及不會產生二次污染物等優點受到重視 (Busca and Pistarino, 2003)。

由上述可知，吸附的應用層面極廣，除了揮發性有機物的去除外，亦可推廣至對於無機性廢氣-氨氣。因此吸附劑的開發改良並應用測試至環境空氣污染物控制等相關課題，逐漸受到重視。

目前最常被廣為使用之吸附劑為具有多孔特性之活性炭。活性炭自應用以來，即以其脫附後可重複使用、回收溶劑可以再利用等優點而著名。但以活性炭作為吸附材質亦同時存在受濕度影響顯著以及孔隙易受阻塞等缺點，因此各類沸石等較大孔洞材質不斷地被開發出來，並且應用至空氣污染防制領域。沸石由於具有高比表面積與較大孔徑分佈之結構，因而廣泛地用於各方面的科技應用發展，如能源的生產及應用，廢氣吸附處理、石化工業的產物選擇、催化反應的效能提升、以及材料或塑料的製造及加工等，不管是吸附催化反應或是異相觸媒擔體，沸石都扮演者重要的角色。

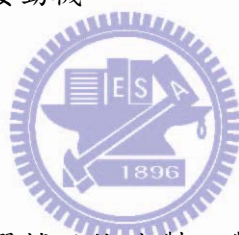
但是不管是觸媒領域或是吸附劑的應用，由於沸石孔徑分佈不均，部份孔洞窄小使得大分子難以進入內孔與之反應，減低了孔洞利用率，且其應用於吸附劑之吸附再生能力亦受限於孔洞限制，脫附不易而導致加速老化(Lin and Bai, 2005)。因此，近年來，具有中孔洞結構的新興材料的合成與相關研究，像是 SBA、MCM-41(Mobile crystalline material, MCM)等，則是如雨後春筍般，大量出現。

目前有關於中孔洞材料的相關研究大多係以強調製備中孔洞材料方法及其物理化學特性鑑定為主，對於應用至空氣污染防制領域做為吸附劑去除 VOCs 的吸附探討則較為不足。中孔洞材料製備方法主要係以傳統水熱法或膠凝凝膠方法合成，但較為耗時耗能，近來新興的氣膠輔助快速製程合成(aerosol gel rapid synthesized process)的方法則具有合成時間短的特色，有別於傳統水熱法動輒須要 24 小時以上反應時間，氣膠輔助快速製程方法約略 6~8 秒便可完成，可大幅降低時間成本。但由於此方法較為新穎，對於製備過程之相關的製備參數與其物性控制包括藥劑比例，表面孔洞樣式變化，比表面積調整等之文獻研究尚未完整發展成熟，若能於氣膠輔助快速製程方法上建立起一系統性的參數調整，達到表面孔洞樣式與比表面積調整之目的，對於往後做為吸附劑或是觸媒應用可做為一參考基準。

在吸附劑去除 VOCs 應用上，中孔洞材料相關發表文獻數量遠少於活性炭與沸石；Zhao 等人(1998)比較其自製之中孔洞材料 MCM-41、疏水性沸石及活性炭對於幾種典型之有機物(正己烷、苯及四氯化碳)進行吸附試驗，顯示 MCM-41 有相當高之比表面積及吸附能力，且其脫附溫度也是最低；Lin 等人(2005)研究成果則顯示中孔洞材料具有良好的再生性，其效能不易快速劣化。然而 MCM-41 製程較為繁瑣且耗時，使得生產之時間成本過高，商業化程度無法媲美現有技

術。對此，Lu 等人(1999)以應用氣膠凝合程序發展出一種新型的中孔洞矽質材料合成技術(EISA)，此方法為利用蒸發所引起之介面自發性聚合，成為球狀氣膠液滴，簡易之製程方式亦可作為規則中孔徑薄膜製造。其所得之成品經表面分析後發現，為具規則狀中孔洞之奈米微粒，而使用不同界面活性劑及其比例將可以控制所需之奈米微粒結構。如此製備中孔洞材質為觸媒擔體可以大幅減少以溶膠凝膠技術之製備時間，及多次燒結程序。

雖然上述氣膠程序合成中孔洞材料已有合成鑑定相關文獻，但對於應用作為吸附劑去除空氣污染物等研究文獻則仍無任何記載，且對於進一步的中孔洞材料表面物性改變之於其吸附效能，再生能力，吸附行為亦無進一步的深入研究，針對於此因而引發本研究之主要動機。



1.2 研究目的

本研究主要係自行以氣膠輔助快速製程製備合成一中孔洞顆粒(MSP，mesoporous silica particle)吸附劑，並以調整前驅液中界面活性藥劑比例，嘗試改變其表面孔洞變化及比表面積調整表面物理特性，以期尋找其關連性。再行以自製之不同表面物理特性之中孔洞吸附劑進行 VOCs 吸附效能測試，研究其吸附現象與再生性，進而對表面物理特性對於其吸附行為等影響因子加以探討。

因此，本研究將探討並完成下列目標：

1. 以氣膠輔助快速製程合成中孔洞顆粒(MSP)吸附劑，並調整界面活性藥劑比例，改變藥劑中界面活性劑與矽源之莫耳比($\text{Surf/Si} = 0.06\sim 0.26$)，探討不同比例製成之中孔洞吸附劑之表面孔洞結構及其材料物性變

化，藉以掌握相關合成參數。

2. 研究合成吸附效能經反覆再生後可抗衰退及吸附容量大之中孔洞吸附劑，利用氣膠輔助快速製程所合成之中孔洞吸附劑進行半導體晶圓廠 VOCs 總排放量佔最大比例之丙酮(acetone)吸附，探討不同孔洞結構，比表面積及孔徑大小之結構特性對吸附丙酮效能影響，並分析其吸附行為，等溫吸附模式回歸與動力吸附特性。
3. 比較傳統水熱法與氣膠輔助快速製程合成之中孔洞顆粒(MSP)吸附劑物性差異，分析其丙酮吸附效能與再生性。並與商用沸石 ZSM-5 做一比較，評估中孔洞顆粒(MSP)吸附劑潛勢。
4. 針對中孔洞材料之延伸應用適用性測試，進行中孔洞材料金屬化改質，並進行不同種類之空氣污染物，包括鹼性廢氣氨氣(NH₃)進行吸附測試。進而對改質條件與污染物之相關性與影響因素做一歸納分析。

第二章 文獻回顧

2.1 孔洞尺寸與分子擴散效應

根據 IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) 之定義，多孔徑材料依其孔徑(d)大小可以概分為三大類：(1)微孔徑(microporous)材料， $d < 2.0$ nm; (2)中孔徑(mesoporous)材料， $2.0 < d < 50$ nm; 及(3)巨孔徑(macroporous)材料， $d > 50$ nm。孔洞的數量與孔徑的大小對於材料的物理特性有著巨大的影響，像是比表面積等。一般而言，孔洞數量增加與孔徑大小縮減，會使得內孔表面積增多，有助於提升整體材料之比表面積。

多孔材料應用於污染物去除，不外乎係以吸附劑或是觸媒的型態呈現。而其比表面積的提升，相對的會提供更多的吸附劑所需之活性基(active site)及觸媒所需之酸性(acidity)或氧化還原反應基(redox)，對於反應去除效率有莫大的幫助。但若單純一味追求高比表面積而迫使孔徑大小縮減，卻會造成反應污染物種受限於本身分子自由徑與分子旋轉，因而不易擴散進入孔洞之內，降低了活性基的有效使用率，Ruthven et al. (1993) 曾研討了沸石吸附芳香族碳氫化合物之動力學，結果發現當吸附質分子較大時，將使得在沸石內擴散度降低，而其因素可能為擴散分子旋轉自由度之限制所導致。有鑒於此，具有適當大小孔徑與高比表面積之多孔材料廣受矚目。多孔材料的開發使用演進，也遂由微孔洞為主的材料，像是活性碳，逐步以中微孔洞的沸石所取代，甚至是中孔洞為主的中孔洞分子篩。

2.2 多孔洞材料進展

2.2.1 活性碳

活性碳用以吸附處理廢氣中 VOCs 為最常見且具多年歷史，此方面之文獻與研究已不勝枚舉；由於活性碳具可燃性及催化性，所以吸附在其上之有機物(尤其含酮類)容易產生聚合甚至其他較危險之急速放熱反應，因放熱作用一有不慎即易引起爆炸或吸附床著火；且由於活性碳所含雜質成份較為複雜，有機污染氣進行回收易受雜質污染，降低吸附處理之經濟效益，故促使 Jungton(1987)與 Moretti(1993)等學者尋求其他替代吸附劑如活性碳纖維 (Activated carbon fiber, ACF)及疏水性沸石等之研究與探討，雖然 Tsai et al. (1996)以及 Nguyen and Do(1998)等研究發現，以活性碳與沸石進行甲苯、乙醇與二甲基甲醯胺吸附比較，活性碳之吸附量比沸石良好，但亦有 Hussey and Gupta (1996)之研究指出，沸石對甲醇之吸附效果較活性碳良好。不過由於活性碳處理含酮類有機物時，因本身催化作用會使有機物產生聚合或其他反應，進而引發活性碳著火，以及易受溼氣影響會降低其吸附有機物效能等不適性，使得部分實廠如半導體及光電產業等近年來有大幅應用沸石取代活性碳作為 VOCs 吸附材之趨勢。



2.2.2 沸石 zeolite

一般的沸石具有 20%~50%的空體體積，其內部的表面積可達數百平方公尺，沸石孔徑約 3~10 埃(angstrom)，去水合後可讓小分子吸附於孔洞內，但大分子則無法通過孔洞，遂有分子篩之稱。常見沸石如 Y 型沸石結構乃由六氧橋(six-membered oxygen bridges)或是雙六環(double 6-ring)單元之四面體堆疊排列而成，如同方鈉石(sodalite)單元之四面體晶格，且其結構特色就是在這樣堆積方式下，會產生一個較大之孔洞(cage)。ZSM-5 型沸石結構則為含有相互交叉之孔道架構，其孔洞由兩種晶體面方向之 10 圓環(10-membered ring)所組成，其組成之孔道結構亦有兩種形式，一種是與[010]面平行呈現直通型圓柱狀、另一種是與[001]面平行呈現彎曲型之孔洞通道。

在沸石吸附 VOCs 之文獻與研究，大多針對在各類吸附劑與吸附質(單質或多質競

爭吸附)之吸附行為與效能方面。而 Ruthven et al. (1993)曾研討了沸石吸附芳香族碳氫化合物之動力學，結果發現當吸附質分子較大時，將使得在沸石內擴散度降低，而其因素可能為擴散分子旋轉自由度之限制所導致；在各型式沸石吸附 VOC_s 效能比較方面，許多研究結果指出 ZSM-5 型沸石均較 Y 型沸石於吸附殺草劑(atrazine) (Bottero et al., 1994)、甲苯與丁酮(Yen et al., , 1997) 等方面來得優異。而研究中均發現 ZSM-5 型沸石若具備越高之矽鋁比對於吸附 VOC_s 效果更是有所助益 (Chintawar and Greene(1997); Ivanov et al., 1999)，此外矽鋁比越高則沸石活性越高之現象在 Y 型及 H-Y 型沸石上亦有類似之研究結果(Farrell et al., 2003; Lopez-Fonseca et al., 2003)，因此高矽鋁比之沸石被應用於沸石吸附濃縮轉輪上，並進行相關測試 (Mitsuma et al., 1998a ; Mitsuma et al., 1998b ; Chang et al., 2003)。但亦有研究(Swanson et al., 2004)指出矽鋁比之改變對吸附 VOC_s 效果差異並不明顯，其認為可能是矽鋁比變化範圍(15-40)不夠高之因素。而去鋁化 Y 型沸石(DAY-zeolite)之應用研究(Chandak and Lin 1998 ; El Brihi et al., 2003 ; Monneyron et al., 2003)結果顯示，去鋁化沸石(矽鋁比在 75 以上)本身可增加沸石之孔徑大小，因此其 VOC_s 吸附效果比應用 silicalite 還高，此外高矽鋁比材質具疏水性，因而較不受水氣之影響。

而如同 Ruthven and Kaul (1993) 等人研究之理論，沸石由於平均孔洞較小之因素，當應用處理較大分子結構之 VOC_s 時將會受到限制。所以為擴大沸石孔徑藉以符合多方面之需要，中孔洞材料之研發便因此蓬勃發展了起來，其包括了直接將各類既有之沸石進行改質處理，以擴大其孔徑(Corma 1997 ; Carlidge et al., 1989 ; Beyerlain et al., 1994 ; Corma 1989)。以及直接以全新之製程及前趨物，發展出全新結構之中孔徑材料(Corma, 1997; Zhao et al., 1998 ; Selvam et al., 2001 ; Lin et al., 1999 ; 王志龍等, 2001)。

2.2.3 中孔洞材料

中孔洞材料當中尤以 MCM-41 自從被研發出來之後最受各界矚目，其結構為六角晶型長程序堆疊排列，其孔洞尺寸可自 micropore(<13) 調整至 mesopore(20~100)，可塑性大，再加上不相連之圓柱狀孔道結構特性，因此使得其應用領域相當廣泛(Kresge et al., 1992; Beck et al., 1992)。

有關於 MCM-41 之材料特性，例如孔洞幾何形狀、孔徑大小分佈及孔壁厚度等，一些研究學者已應用了 X 光繞射儀(X-ray diffraction, XRD) (Kresge et al., 1992; Beck et al., 1992; Kruk et al., 1997(a); Sayari et al., 1997; Kruk et al., 1999; Kruk et al., 2000)、穿透式電子顯微鏡(transmission electron microscopy, TEM) (Kresge et al., 1992; Beck et al., 1992; Kruk et al., 2000)、核磁共振儀(nuclear magnetic resonance, NMR) (Beck et al., 1992) 及氮氣自動吸脫附儀進行廣泛之探討(Kresge et al., 1992; Beck et al., 1992; Kruk et al., 1997(a); Kruk et al., 1997(b); Sayari et al., 1997; Kruk et al., 1999; Lukens et al., 1999; Kruk et al., 2000)。而 MCM-41 之水熱穩定性(Ryoo et al., 1995; Ryoo and Jun, 1997; Carrott et al., 1999; Carrott et al., 2000; Mokaya, 2000)與等溫吸附之可逆性(Morishige et al., 1997; Sonwane et al., 1998; Sonwane et al., 1999)，也經由一些研究探討讓欲使用此材料之後學更能夠清楚瞭解及掌握 MCM-41 所具備之較大孔洞、可調整之孔洞尺寸，較狹小之孔洞分佈，以及穩定之水熱性等特質，使其未來在如化工觸媒與吸附材、半導體及光電材料等實業界具有相當大應用之潛力，而其在吸附控制空氣污染物，以及作為環境觸媒基材等環工應用領域預期亦將扮演著日趨關鍵之角色。

中孔洞之 MCM-41 吸附材常使用之製備方法多以二氧化矽與烷基類之介面活性劑所混合之溶膠，且需以水熱程序在合成溫度 100~150°C 經 48 小時以上、液晶模版聚合成為棒條及二氧化矽於外圍組成無機骨架之機制，再配合後續於 550°C 左右之高溫鍛燒，去除模版後便能得到具中空圓筒狀孔道之多孔中孔徑材料。

雖然以水熱法製備之方式相當成熟及穩定，不過所需要耗費之時間相當地冗長，因此其價格高昂，至今市面上仍不如活性碳及 ZSM-5 等沸石容易購得，使得 MCM-41 實際應用至今仍然受到限制。而如何在此重視快速又有效率之時代，縮短 MCM-41 製程所需要之時間，成為研究學者相繼投入之課題。

2.3 中孔洞分子篩之形成機制與製備方法

2.3.1 分子篩結構及基本特性

多孔性的分子篩早從 1960 的矽鋁酸鹽沸石(Zeolite)研發至今，廣範地被應用於石油化學工業製造過程，且深受許多學者與研發企業部門的青睞。這些沸石孔洞大小大多是在微孔洞的範圍，亦有些許沸石經過改良，其孔洞大小呈現中孔洞特性。沸石主要係以矽鋁酸鹽或磷鋁酸鹽兩大系統所組構而成，其骨架結構則以四面體架構為主，如圖 2.1(Terasaki et al., 2004)，也就是以 TO_4 ($T = Si, Al, P$ or other metal) 的架橋方式，分享氧原子所形成之三維結構體。其內孔構造又可分為微孔為主並略帶有中孔的洞穴型(cages)與微孔為主並略帶有中孔隧道型(channel)骨架兩種。由於開孔孔洞的形狀與孔洞孔徑大小的不同，此類型之材料可以限制分子吸附種類，或只允許特殊分子以某一維度的方向，進入或離開孔洞；故此，而有分子篩的名稱。沸石中四面體中心以正價荷的陽離子或中性原子為基底，此項特性有助於在有效的內孔洞體積中內，陽離子交換機制的形成。且化學吸附能力、觸媒催化作用，與表面酸性皆與陽離子交換能力有正相關。

近年來研續著多孔洞材料開發，以延展孔洞孔徑為最，其中又以界面活性劑的直接添加控制成效最好。沸石孔洞由原有傳統小於 1.3 nm 之孔徑，擴大至中孔洞規範之 2.7 到 12 nm 之間，且孔洞樣式仍然維持著規則性排列(Beck et al., 1992, Yanagisawa et al., 1990,

Zhao et al., 1998)。

分子篩材料成功延展孔洞孔徑，形成中孔洞分子篩，也遂受許多產業與研究學者的青睞，使得中孔洞分子篩的開發與應用相關研究得到進一步提升。其應用除了傳統分子選則性分離(separation)之外，亦包括了環境污染物吸附去除，觸媒應用，甚至做為高分子藥物合成之媒介(Davis et al., 1992; Mitchell et al., 1994; Ozin et al., 1992)。

1992 時，Mobil 以藉由長鏈分子型態的界面活性劑做為模版，開發出了一系列新型的規則孔洞排列之分子篩沸石(M41S) (Kresge et al., 1992, Beck et al., 1992)。其主要特色在於其製備機制中採用模版做為轉印媒介，係可以選擇不同長鏈分子之界面活性劑作為手段，達到改變孔洞孔徑之目的。圖 2-2 描述了近年分子篩發展的歷程與孔洞孔徑大小。



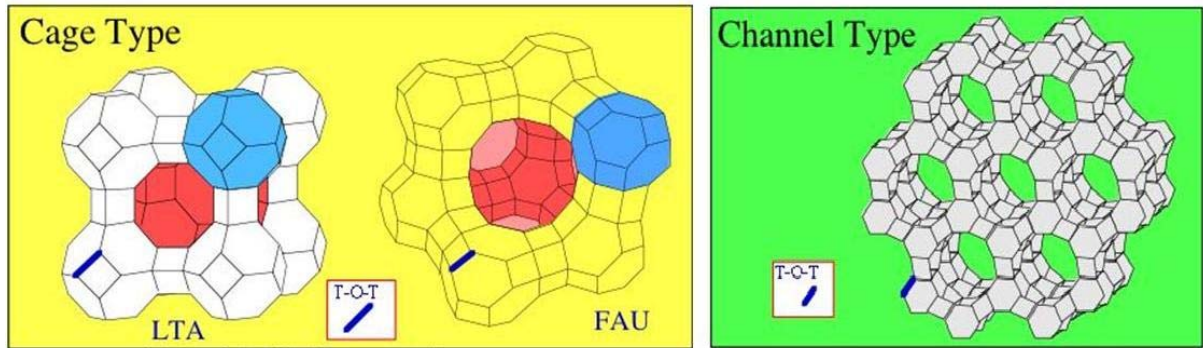


圖 2.1 常見分子篩的孔道形式(Terasaki et al., 2004)

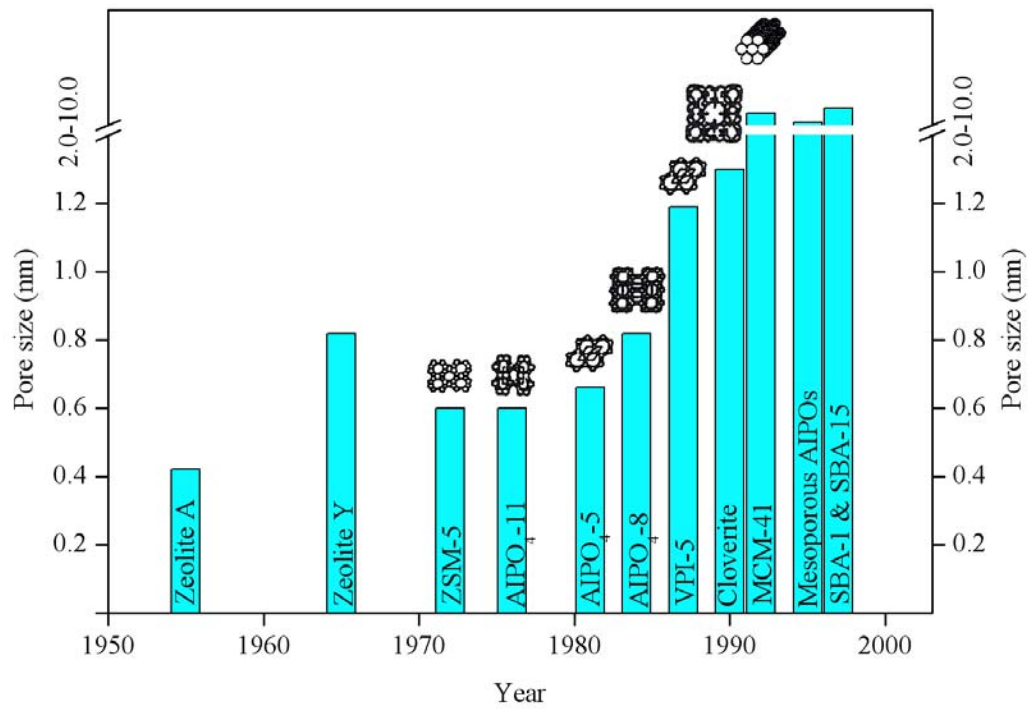


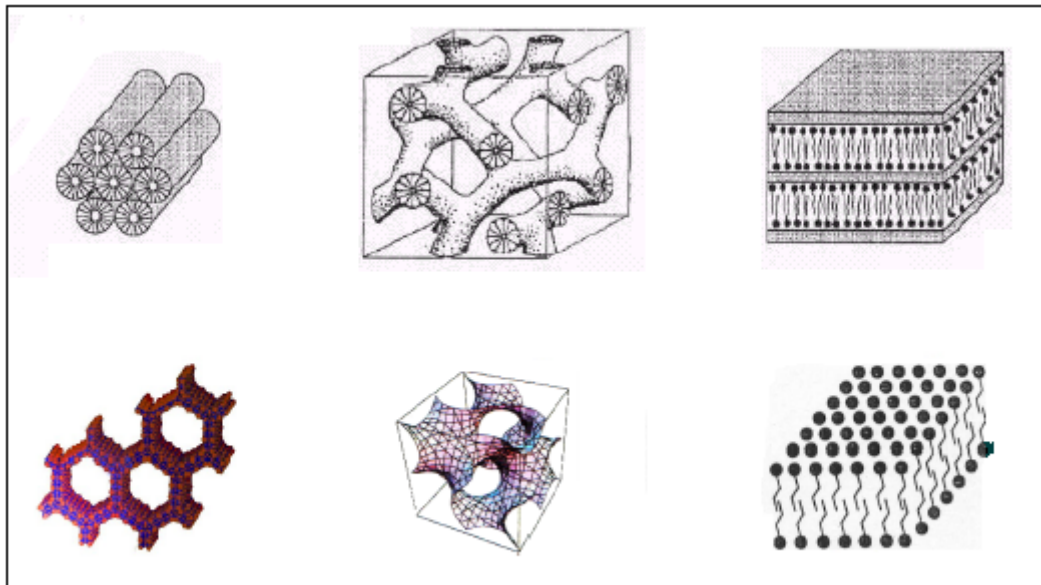
圖 2.2 近年分子篩發展的歷程與孔洞孔徑大小

2.3.2 FSM-16 中孔洞分子篩與 M41S 中孔洞分子篩

最早期的的中孔洞分子篩(mesoporous molecular sieves)係由 Yanagisawa 於 1990 年製備並發表，此中孔洞分子篩以四級銨鹽(CTA^+B^- , cetyltrimethylammonium cations)做為界面活性劑模版，並添入四面體單層矽酸鹽分子，最後以高溫緞燒方式將有機模版去除，形成分子篩，並命名為 FSM-16。FSM-16 雖由模版方式合成，呈現三維微孔洞骨架，但其在 X 光繞射光譜分析上，可以於低角度繞射位置發現其特徵波峰。較為可惜的是，其之後的鑑定研究難以再有所突破，使得 FSM-16 慢慢地被忽略，也較少相關研究。

1992 年時，Mobil (Mobil Research and Development Corporation) 發明了一系列新形無機矽中孔洞分子篩，此系列分子篩家族被命名為 M41S。M41S 型分子篩最大的特色在於擁有均一的孔洞孔徑分佈，孔洞孔徑大小則以中孔洞孔徑範圍為主(2-10 nm)(Beck et al., 1992, Kresge et al., 1992)。M41S 型分子篩亦具有高比表面積、高熱穩定性及可調整大小的孔洞等優點，可應用在催化大分子反應的觸媒作為提供氧化還原基(redox)的能力 (Sayari et al., 1996)、奈米級導線製作之模版、光電材料(Wu et al., 1994, Beck et al., 1994)等多方面的發展。

M41S 的開發，除了對分子篩的應用方向有所擴展外，其合成技術-液相模版組裝亦有更進一步的認知。藉由使用不同長鏈分子界面活性劑做為液相模版，配合不同的合成方式，可以成功製備出不同孔洞骨架之中孔洞分子篩，像是六角晶型孔洞隧道堆疊排列(hexagonal phase - $p6m$)的 MCM-41，立方孔洞堆疊排列(cubic phase - $Ia3d$)的 MCM-48 以及較為不穩定的層狀堆疊排列(lamellar phase)的 MCM-50。這些中孔洞分子篩全都屬於 M41S 系列，其孔洞骨架示意圖如 2.3。



MCM-41

MCM-48

MCM-50

圖 2.3 M41S 家族中孔洞分子篩孔洞骨架示意圖(Sayari et al., 1996)

2.3.3 M41S 形成機制

中孔洞分子篩 M41S 的形成因素，與界面活性劑的分子微胞(micelle)的形態變化有很大的關連。為了進一步探討形成機制，界面活性劑的相形變更是須要加以了解。許多學者提出不同的形成機制，並對界面活性劑模版的變化做了許多研究。中孔洞分子篩的合成受限於界面活性劑的分子微胞相變，依合成條件的改變，界面活性劑分子在分散液中可以形成球體微胞相、也可形成圓柱體微胞相甚至是層狀微胞相或是更高規則性的微胞相。

界面活性劑分子結構與組成是以大分子量的有機物所組成的長鏈分子為主，包含了親水性的特性官能基與疏水性的長碳鏈分子。當界面活性劑溶於分散液時(通常為水)，界面活性劑分子尾巴的長碳鏈分子(tails)會與其它的長碳鏈分子聚集在一起，而使得親水性的特性官能基(heads)曝露於水相中，藉以達到最低能量之目地。此時的界面活性劑分子群即稱為微胞(Israelachvili et al., 1994; Davis et al., 1994)。微胞群聚之後會自行以某種特定形態進行排列，一般而言，影響排列的因子不外乎有溫度，界面活性劑濃度，溶劑相揮發速率等。微胞群聚可能形成的樣式眾多，常見的有層狀、六角晶型、立方晶型、桿狀及球狀等(Brinker et al., 1999)。成形的微胞群即為孔洞結構的模板，添入的矽源充塞於模板間，經水解，分子聚合，矽源轉變為二氧化矽，再利用高溫將模板移去，即得中孔洞分子篩。

上述之形成機制僅簡單描述合成過程，但實際形成機制實為複雜且仍然有許多的新論點被提出。下面列出目前較為人所採信之形成機制並扼要描述之。

A. 液晶相模板機制(Beck et al., 1992)

液晶相模板機制(Liquid Crystal Templating Mechanism, LCT)係由 Beck 等人 1992

所提出用以解釋 MCM-41 合成機制。在此機制中，液晶相或是微胞主要扮演模板的角色，而非單一的分子或離子。其認為中孔結構的形成與界面活性劑的碳鏈分子大小，官能基種類，濃度及膨脹劑的存在有關。其中又可分為兩種可能途徑，如圖 2.4 所示。

途徑一，界面活性劑分子溶於溶液中時，會快速經過像棍狀結構之微胞束形態，形成六角晶形堆積之液晶中孔相(liquid-crystal mesophase)，再經由矽酸鹽陰離子取代原界面活性劑之親水端陰離子，並開始水解與分子聚合，遂得到 MCM-41 之結構。途徑二，由於矽酸鹽加入前驅液內，反使得界面活性劑分子或棍狀微胞直接自組裝成為六角晶形堆積之液晶中孔相。在後續的文獻中亦針對這兩種途徑作進一步探討，結果證實了六角晶形堆積之液晶中孔相並不存在於合成的凝膠與界面活性劑中(Chen et al., 1993, Beck et al., 1994, Vartuli et al., 1994, Steel et al., 1994)。因此，可確認的是 MCM-41 的中孔晶相形成途徑以途徑二的機會較大。意即，不規則之棍狀微胞會與矽酸鹽快速結合，並於棍狀微胞外部表面生成兩到三層的矽酸鹽聚合體。這些不規則的聚合體才開始自行組裝成一個高規律性的中孔晶相，利用高溫將微胞移去，即得中孔洞分子篩。

B. 相變化機制:層狀轉六角晶相(Monnier et al., 1994)

相變化機制(Phase Transformation Mechanism from Lamellar to Hexagonal Phase)論點由 Monnier 等人(1993)(Monnier et al., 1993, Stucky et al., 1994, Huo et al., 1994)所提出。他認為六角晶相係由層狀晶相所轉變而來的，如圖 2.5。其研究主要藉由電荷密度的改變來證明六角晶相係由層狀晶相所轉變而來的；層狀晶相的出現主要是以陰離子型界面活性劑的親水端與陽離子型的矽酸鹽以靜電力相互吸引而成型，隨著矽酸鹽分子的濃縮聚合使得電荷密度下降。為了維持住電中性，界面活性劑的親水端會同時彎曲。最

後層狀晶相轉變形成六角晶相。

C. 層狀摺疊機制(Inagaki et al., 1994)

Yahagisawa et al. (1990)提出以單層狀分子型態的四面體矽酸鹽 Kanemite 合成出中孔洞之矽材，此材料被命名為 FSM-16(folded sheet mesoporous material)。雖然製備的過程與 LCT 很類似，但 Inagaki 等人(1994)對於 FSM-16 合成程序加以證實其與 LCT 的機制有所不同，於是遂有層狀摺疊機制(Folded sheet Mechanism, FSM)的出現。Inagaki 認為其形成機制的最大特點在於界面活性劑是插入單層狀分子型態的四面體矽酸鹽之間的空隙，如圖 2.6 所示，上方流程為 LCT 機制，下方流程為 FSM 機制。起初，界面活性劑之陽離子以離子交換方式插入單層狀分子型態的四面體矽酸鹽之間的空隙，使得四面體矽酸鹽之間的空隙擴大，當離子交換持續進行時，矽酸鹽彼此的聚合促使夾層彼此交錯，層狀矽酸鹽則會趨於摺疊形成六角晶相。Vartuli 等人(1994)則針對此提出了單層狀分子型態的四面體矽酸鹽溶解概念來加以解釋。他認為單層狀分子型態的四面體矽酸鹽的溶解之後才導致六角晶相形成，且認為其溶解速率與初始前驅液組成濃度有關。

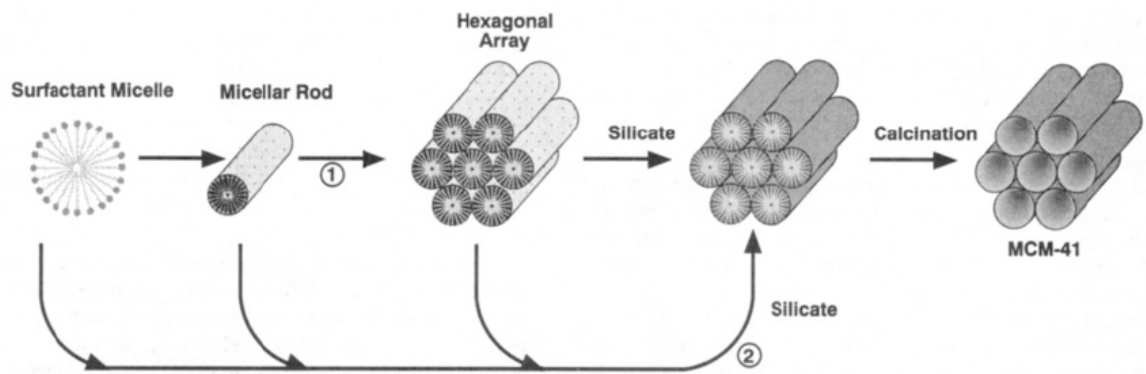


圖 2.4 液晶相機制之兩種可能形成路徑(Beck et al., 1992)

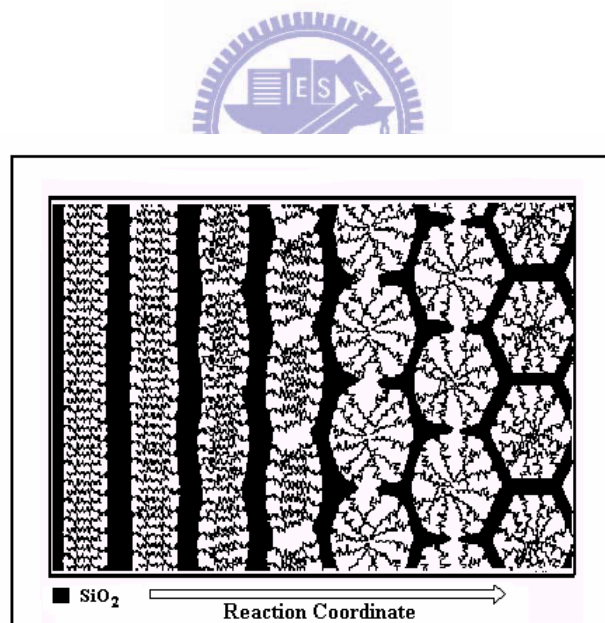


圖 2.5 微胞晶相變化示意圖(Monnier et al., 1993)

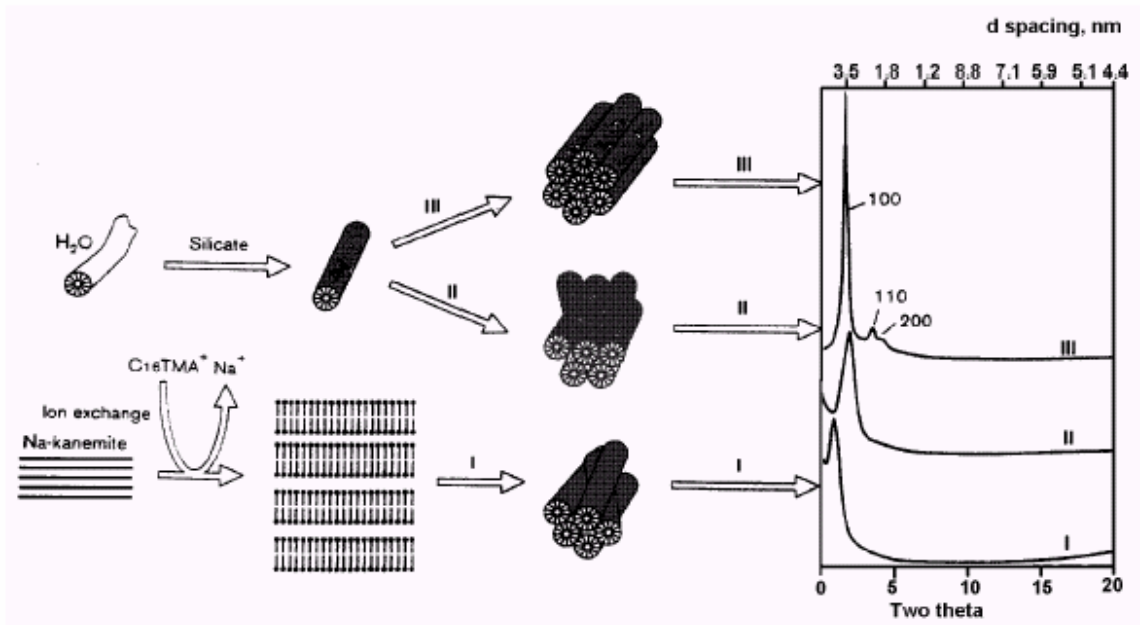


圖 2.6 液晶相機制與 Folded sheets 機制比較圖(Inagaki et al., 1994)

2.3.4 中孔洞分子篩製備方法

目前針對中孔洞材質製備方法的相關文獻很多，其中較為大家所採用的有下列幾種方法：

A. 溶膠凝膠(Sol-gel)技術

溶膠凝膠技術(Sol-gel process)發展許久，對於此方法的文獻更是不勝枚舉(Ward et al., 1995, Cauqui et al., 1992)。溶膠凝膠技術(Sol-gel process)簡厄的定義是將呈溶液態的物質轉化成凝膠態，在反應時主要伴隨著三種機制：水解(hydrolysis)、凝結(condensation)、凝膠(gelation)。中孔洞吸附材質常使用含矽之鹼氧化物作為溶膠凝膠技術的前驅物，通常水解機制在酸性或鹼性的背景催化下均有可能發生，當水解作用產生之膠羽達一定大小或濃度時，膠羽則彼此開始進行凝結機制，在水解機制與凝結機制連續反應期間，膠羽會呈現直線或樹狀的結構；反應到了後期，則開始進行凝膠機制，大膠羽分子藉由聚合(polymerization)跟交叉結合(cross-linking)作用形成凝膠。

在凝膠形成後，周圍環境因子會使的凝膠進行熟化反應(aging)，造成不同結構。一般來說，熟化反應進行期間，水解與凝結機制仍在背景中持續反應。熟化反應對最後產物結構影響甚遠，而主要的反應因子取決於前驅物的特性與周圍環境，像是 pH 值、溫度、前驅物濃度比例、環境反應氣體等。

也因溶膠凝膠技術在使用上所操控的反應因子繁多，造就了許多不同種類、晶態、相位、結構的材料被開發出來；但也因受限於使用上所操控的反應因子過多，對於製造奈米材料或是中孔洞材料，溶膠凝膠技術所需製備程序更為繁瑣，使得其技術在進行更精微試驗上遇到瓶頸。

B. 模版(Template)合成技術

模版(Template)合成是近年來材料科學領域快速拓展下所新生的一項製備具奈米結構材料的技術。模版合成技術又可分為水熱液晶模版(hydrothermal LCT)與膠懸微粒模版(colloidal crystal template)兩種。水熱液晶模版主要係以界面活性劑的分子群聚效應來改變模版樣式，在酸性或鹼性之溶液條件下，無機矽源產生水解作用、形成均質溶液，當所加入溶液之界面活性劑濃度超過其臨界微胞濃度(critical micelle concentration, CMC)時，界面活性劑分子中之疏水部分將藉由凡得瓦爾力之互相作用，結合形成一疏水基在內而親水基在外之微胞(micelle)結構，進而形成球狀或圓柱形。而隨著所添加介面活性劑濃度，將使得微胞自我組織形成不同之規則結構如六方、立方及層狀堆積之中孔洞分子篩。而此時溶液中之均質無機矽源會在其外圍組成無機骨架，經過一定之合成時間後，再以高溫鍛燒即可將模板去除，而形成中孔洞之矽質材料。

隨著材料發展之日新月異，許多奈米級之微粒便不斷被開發出來應用，而拜其所賜，膠懸微粒模板程序製備中孔洞分子篩即由此而生。不少學者利用此樣技術結合膠懸微粒(colloidal crystal)製備三維度的多孔材質材料，該方法之合成機制是主要是以奈米級膠懸微粒做為模板，在不破壞模板微粒規則排列下，利用各種有效的方法將基材前驅物注入其中，並將膠懸微粒空之空隙填滿，待前驅液熟化成形之後隨後經由高溫程序將膠懸微粒去除，剩下來的即是一具規則性多孔洞三維度材質材料，其移除膠懸微粒後形成多孔材質示意程序如圖 2.7 (Velev et al., 2000)：

模板合成技術發展迄今，對於各式材質材料開發均有其適用性，像是 Silica、Titania、Zeolite、CdSe、CdS、PMMA、Polymers 等，在文獻上均可發現其蹤跡。藉由模板結合膠懸微粒製備三維度多孔規則材質材料，的確是目前最有效見到成效的方法，只須控制膠懸微粒的粒徑，即可達到改變多孔材質材料的孔洞大小，但目前文獻上最常

被使用做為膠懸微粒仍以 PSL (polystyrene latex:單一粒徑標準微粒)居多，其造價不斐，且製備時間較為冗長，使得目前此方法在成本考量上，暫時無法拓展至量化應用的程度。表 2.1 是目前利用模板結合膠懸微粒技術製做各式基材所採用的前驅物種類與注入方法的匯整。



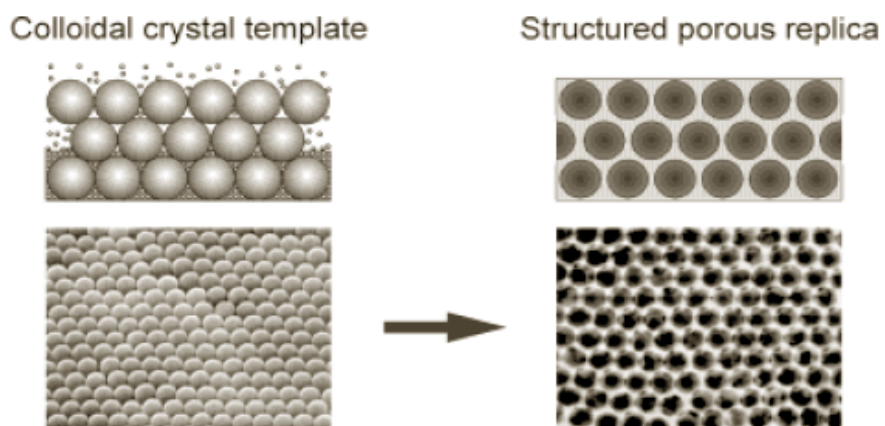


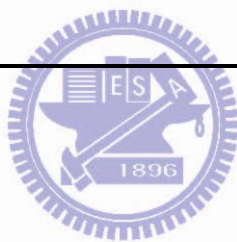
圖 2.7 模板(Template)合成技術製備多孔材料示意圖(Velev et al., 2000)



表 2.1 模板結合膠懸微粒技術應用前驅物種類與注入方法文獻彙整

Template	Process	Synthesized Material	Assembled method	Template Removal	Ref.
PS Latex	Particle infusion	Au	Filtration	Calcination	Tessier et al., 2000
PS Latex	Particle infusion	Au	Filtration	Calcination or dissolution in CHCl ₃	Velev et al., 1999
PS Latex	Electrodeposition	Au	Sedimentation	Dissolution in toluene	Sakamoto et al., 2008
PS Latex	Hydrolysis	Al ₂ O ₃	Filtration or Centrifugation	Calcination or dissolution	Holland et al., 1998
PS Latex	Electrodeposition	CdSe, CdS	Sedimentation	Dissolution in toluene or HF	Joannopoulos et al., 1995
PS Latex	Salt precipitation, H ₂ reduction	NiO, Ni	Centrifugation	Calcination	Yan et al., 1999
PS Latex	Electrodeposition	Ni/YSZ films	Sedimentation	Calcination	Ma et al., 2009
PS Latex	Particle infusion	SiO ₂	Sedimentation, drying	Calcination	Subramania et al., 1999
PS Latex	Surfactant induced polymerization	SiO ₂	Filtration	Calcination	Velev et al., 1997
PS Latex	Hydrolysis	TiO ₂	Centrifugation	Calcination	Wijnhoven et al., 1998
PS Latex	Particle infusion	TiO ₂	Sedimentation, drying	Calcination	Subramania et al., 1999
PS Latex	Hydrolysis	TiO ₂ , ZrO ₂ , Al ₂ O ₃ , zeolite, many others	Filtration or Centrifugation	Calcination or dissolution	Holland et al., 1998
PS Latex	Hydrolysis	SiO ₂ , Nb ₂ O ₅ , TiO ₂ , ZrO ₂ , WO ₃ , etc.	Filling of mold channels	Calcination	Yang et al., 1999
PS Latex	UV induced polymerization	Polyurethane	Deposition in a thin cell	Dissolution in toluene	Park et al., 1998
PS Latex	Particle infusion	Yttria Stabilised Zirconia (YSZ)	Sedimentation, Infiltration	Calcination	Lashtabeg et al., 2009
Silica	Pyrolysis, CVD	Graphite, glassy carbon, diamond	Sedimentation, drying, sintering	Dissolution in HF	Zakhidov et al., 1998

Silica	Particle infusion	CdSe nanocrystals	Sedimentation, drying, fusion	Dissolution in HF	Vlasov et al., 1999
Silica	Seeding, electroless deposition	Ni, Cu, Ag, Au, Pt	Deposition in vertical film	Dissolution in HF	Jiang et al., 1999
Silica	Electrodeposition	CdSe, CdS	Sedimentation	Dissolution in toluene or HF	Joannopoulos et al., 1995
Silica microspheres	Heat or UV induced polymerization	Polymers-DVB, EDMA, PMMA, etc.	Drying, pressing	Dissolution in HF	Johnson et al., 1999
PMMA	Surfactant induced	Al ₂ O ₃	Drying, Sedimentation	Calcination	Zhao et al., 2008
PDMS	Hydrolysis	SiO ₂ , Nb ₂ O ₅ , TiO ₂ , ZrO ₂ , WO ₃ , etc.	Filling of mold channels	Calcination	Yang et al., 1999
Oil emulsion droplets	Sol-gel hydrolysis	TiO ₂ , ZrO ₂ , SiO ₂	Centrifugation	Calcination	Imhof et al., 1997
nickel phosphate	Electrodeposition	Ni	Sedimentation	Dissolution in (NH ₄) ₂ SO ₄	Han et al., 2007
Starch microspheres	Hydrolysis	TiO ₂	Infiltration and depressurization	Calcination	Tang et al., 2009



C. 氣膠輔助中孔洞顆粒快速程序

氣膠輔助中孔洞顆粒快速程序係為一新穎之製備方法，其特色在於製備中孔洞顆粒之時間遠較傳統方法來的短，可減少時間成本的浪費；本研究結合此一程序做為製備中孔洞吸附劑的主要技術，另於章節 2.3.5 詳細敘序之。

2.3.5 氣膠輔助中孔洞顆粒快速程序

對於在具有中孔洞特性之吸附材質製備上，較為常用方法為溶膠凝膠技術，但以溶膠凝膠技術製備程序繁瑣，時間較為冗長。為此，不少學者投入其它開發程序，近年來因受奈米科技之廣受重視，相關之新式中孔洞材料置備方法如雨後春筍般出現於文獻中，除了膠懸結晶微粒模板合成法之外，最受矚目的莫過於 Lu 等人(1999)首先以四乙基正矽酸鹽 (tetraethyl orthosilicate, TEOS)、溴化十六烷基三甲基銨 (cetyltrimethylammonium bromide, CTAB)、鹽酸 (hydrochloric acid)、乙醇(ethanol)及去離子水等不同比例混合溶劑，利用揮發誘導自我聚集組裝 (evaporation-induced self-assembly, EISA) 原理以氣膠噴霧所引起氣膠自我聚集排列 (aerosol-assisted self-assembly, AASA) 之方式(Lu et al., 1999)，於 6~8 秒之內便可完成中孔晶型結構成長、再加上高溫鍛燒去除有機模板即可製備與 MCM-41 等結構相當類似之中孔洞球狀微粒。Lu et al. (1999)以應用氣膠凝合程序合成多孔性固體材質，而合成後所得之成品，其外型為具良好規則球狀，並可視合成反應劑之種類與配比不同，得到六方堆積或是立方體結構。

此方法為利用蒸發所引起之介面自發性聚合，透過非共價交互作用之材料自發性組織化過程，如氫鍵、凡得爾瓦力、靜電力或 $\pi-\pi$ 交互作用等，不需要透過任何外力即可進行反應之程序；典型之自我聚集就是利用不對稱分子，如兩性界面活性劑分子或是由親水性及疏水性所組成之聚合物，其能夠預先規劃組織成規則結構之多分子聚集。蒸

發所引起之分子自發性聚合機制亦可藉由界面活性劑分子微胞相變圖(圖 2.8)加以解釋，當界面活性劑濃度在溶液之低於其臨界微胞濃度(critical micelle concentration, CMC)時，其界面活性劑在溶液中主要是以單體形式存在(如圖 2.8 中濃度低於 CMC1 時)，而一旦界面活性劑濃度超過其 CMC 時，界面活性劑分子中之疏水部分將藉由凡得瓦力之互相作用，自我聚集形成一疏水基在內而親水基在外之微胞(micelle)結構(如圖 2.8 中濃度介於 CMC1 及 CMC2 之間)，當濃度超過 CMC2 時，則會進而形成圓柱型膠束。在膠束結構形成後若持續增加界面活性劑濃度，將使得微胞自我聚集形成不同之規則結構如六方、立體及層狀堆積之微胞相變。

因此 AASA 利用上述原理，當經由噴霧將反應前驅溶液形成氣膠狀液霧滴，剛開始時氣膠霧滴內界面活性劑濃度為小於 CMC，不過霧滴中所含有之揮發性溶劑如乙醇將會促使霧滴含有之水分由液霧滴表面由外而內揮發除去，因此在很短時間內液滴表面之界面活性劑濃度將首先超出 CMC；反應形成機制如圖 2.9 所示，當整個液滴所含有之水分揮發殆盡後，此時氣膠液霧滴內所分佈之界面活性劑濃度將急速上升、並超過 cmc，隨後界面活性劑與可溶性矽膠基質便自我聚合、共同形成液晶區域(liquid-crystalline domains)，且由液滴表面向圓心成長逐漸組織成為矽膠基質與界面活性劑共同架構之微胞，而此微胞亦將聚集成膠束，並依界面活性劑濃度之不同逐漸形成六方、立體或層狀堆積等結構。由於 AASA 程序中反應前驅溶液形成氣膠狀後體積相當微小，而所給予之熱能量也相當高，因此其所需要之合成時間僅需短短 6 至 8 秒，可遠小於水熱法在 105°C 合成溫度下需經過 24 小時以上之冗長時間。

而經過高溫鍛燒後，擔任孔洞模板之界面活性劑將被揮發殆盡，這將可得到具有中孔洞結構之矽質骨架材料。此外，在反應前驅溶液中經由調整加入不同之各類型界面活性劑，藉著其所含之碳鏈長度，則可以得到不同孔洞範圍在 1 至 10nm 之中孔洞分子篩。

經表面分析後發現合成之孔洞材料為具規則狀中孔洞之奈米顆微粒，而使用不同表面活性劑及其比例將可以控制所需之奈米微粒結構。如此製備中孔洞材質為觸媒擔體可以大幅減少以溶膠凝膠技術之製備時間，及多次燒結程序；而其他中孔洞材料製造方法，如乾燥噴霧法(Spray drying method)或是噴霧裂解法(Spray pyrolysis)，亦可提供作為中孔洞觸媒擔體之製備參考，如 Okuyama et al., 2002 及 Park et al., 2002 所發表之成果。其所提之實驗操作方法與 Lu 等人所提相近，以膠束矽質與膠懸微粒(如 PSL)混合成微粒凝合反應劑，藉由控制不同膠懸微粒濃度比，在兩段式高溫爐操作下形成所需孔洞大小及結構組成之奈米微粒。圖 2.10 與圖 2.11 分別為 Lu 等人(1999)及 Iskandar 等人(2002)之中孔洞材質 TEM 結構圖。



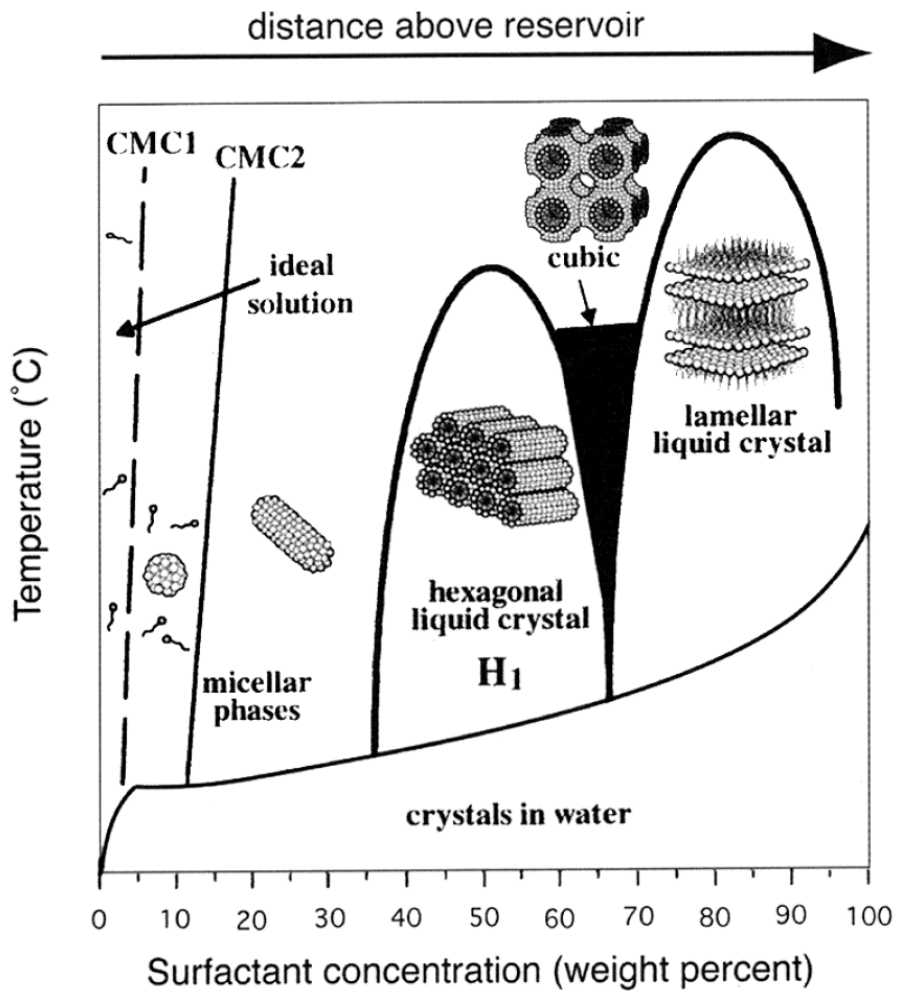


圖 2.8 CTAB 界面活性劑分子微胞變化(Brinker et al., 1999)

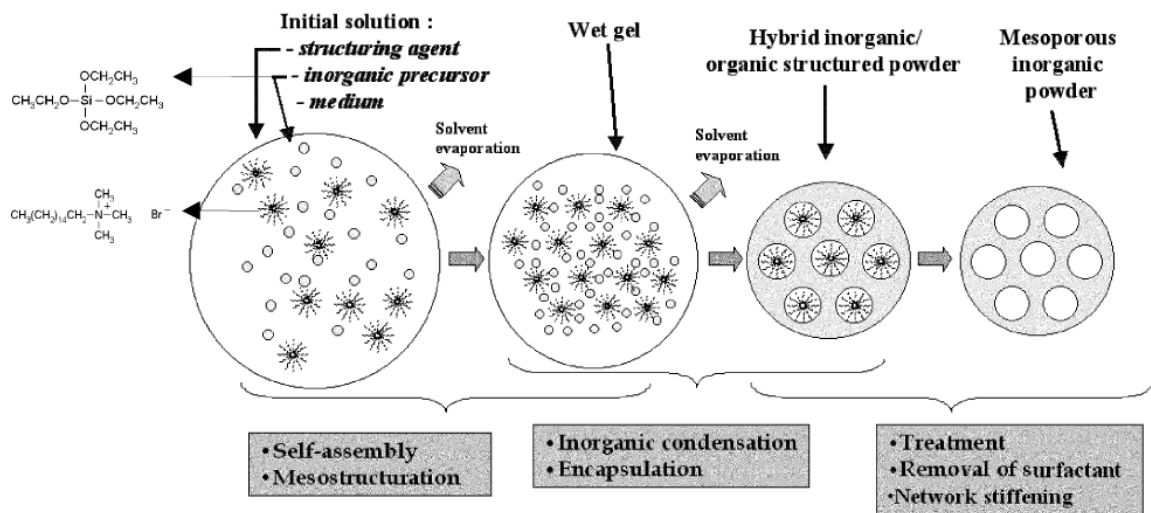


圖 2.9 氣膠輔助中孔洞顆粒快速程序形成機制示意圖(Baccile et al., 2003)

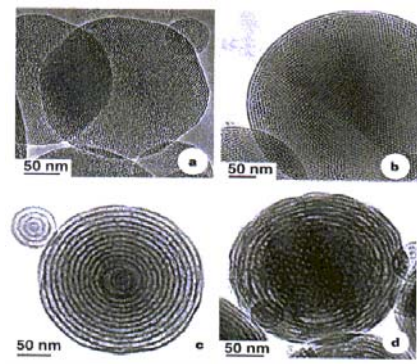


圖 2.10 氣膠凝合法所製備之中孔洞材質 TEM 圖(Lu et al., 1999)

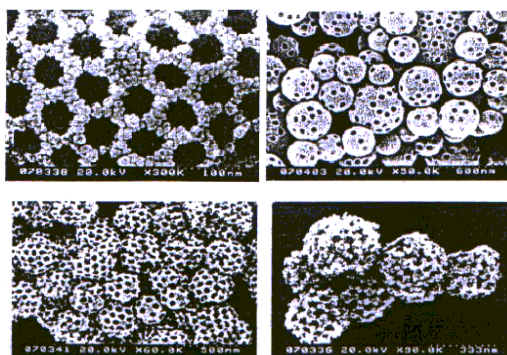


圖 2.11 以氣膠凝合法所製備之中孔洞材質 SEM 圖(Iskandar et al., 2002)

2.4 中孔洞分子篩物性控制相關研究

本研究主要係以氣膠輔助程序快速製備中孔洞顆粒，但此快速製備程序較為新穎，於孔洞及物性相關研究較少。故此，本節探討的物性相關研究與將合成機制相近之傳統中孔洞分子篩製備方式合併討論。

製備中孔洞分子篩之研究當中，如何調整中孔洞孔徑是極為熱門研究題目之一，調整孔徑大小伴隨而來的就是比表面積的改變，對於找尋最佳孔徑與比表面積以至於能更有效應用於吸附劑或觸媒，並探討其影響程度。以下是常見用以控制孔洞孔徑及其物性之方法：

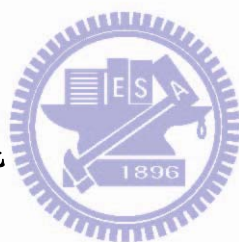
1. 改變界面活性劑碳鏈長度

孔徑大小控制可通過所加入不同碳鏈長度之界面活性劑來達成。因為界面活性劑碳鏈越長，形成棒狀膠束時，其直徑越大。例如以最為常見之界面活性劑模板 CnTMABr 系列而言，每增加一個碳原子，其所得合成中孔材料之孔徑將會增加 0.225 nm。(Beck et al., 1992; Beck et al., 1994)

2. 改變界面活性劑或添加輔助有機物或膨脹劑

除了常用之 CnTMABr 界面活性劑外，亦可加入其他界面活性劑來形成中孔洞，由於各個界面活性劑性質之不同，其合成機制作用與合成後中孔材料特性將有差異。如 Tanev 等人(1995)使用中性胺基之界面活性劑作為合成反應模板，研究發現由於該物質不存在強性靜電作用，只透過氫鍵鍵合作用形成，但是其所合成之材料比使用帶電之界面活性劑，在結構上更具長程及序度高之孔洞分佈，而且孔壁也較濃；此外亦可藉由添加疏水性有機分子如 1,3,5-三甲基苯(1,3,5-trimethylbenzene, Beck et al., 1992)及正烷類

(n-alkanes, Ulagappan et al., 1996)，透過添加這些疏水性有機物，並且進入界面活性劑膠束之疏水集團內部，改變原本界面活性劑所形成之膠團大小與形狀，從而達到改善孔徑、孔洞結構之目的。Safia 等人(2004) 於前驅液中加入 DMDA(dimethyldecylamine)作為膨脹劑，並調整其濃度比例，成功的將孔洞孔徑由 2.6 nm 擴大至 11.2 nm。Iskandar et al. (2002) 以 PSL 做為製備孔洞的媒介，利用奈米微粒液滴自我排列的原理，成功開發出中孔洞之粉體材料，研究中亦指出，孔洞大小隨著添入之 PSL 粒徑呈現正相關的特性；Romero et al., 2004 的研究亦有類似的結果，在它的研究中使用不對稱基因型高分子(dissymmetric Gemini surfactants)做為製備孔洞的媒介，利用控制高分子兩端直鏈碳數，造成基因型高分子大小產生差異的方式，進而達到在吸附材質表面生成並控制孔洞大小的效果，以此種方法所產生孔洞孔徑範圍約在 2.0-3.0 nm 之間，且其比表面積不易受孔徑改變而有所變動。



3. 調整反應劑內界面活性劑濃度比

Bore et al. (2003)研究指出在以 CTAB 為界面活性劑之反應劑中，適時提升 CTAB 濃度可有助於增加合成材料之孔徑與比表面積，若界面活性劑濃度不足或過量，將分別導致材料無法呈現多孔性以及不規則蠕蟲狀之中孔材料；此外，Fan et al. (2001)以 P123 作為氣膠程序固態結晶微粒模板之研究當中，亦加入了不同比例之界面活性劑 Brij-56 一同進行材質合成程序，結果顯示 P123 添加 Brij-56 後所得材料比表面積可較僅單以 P123 合成大幅提升，且不影響孔徑大小。

4. 其他合成程序操作參數之影響

影響合成後中孔洞材料之操作參數條件相當多，其中包括反應時間(Chen et al., 1993; Khushalani et al., 1995)、溫度(Chen et al., 1993; Beck et al., 1994)、溶液組成

(Khushalani et al., 1995; Behrens et al., 1997) 及 pH 調整值 (Hitz et al, 1998; Cesteros and Haller, 2001) 等，由經以上操作參數在水熱程序中適當調整，可控制所合成之中孔洞材料孔徑分佈之半高峰寬較窄、平均孔徑更大，但是仍舊可讓中孔材料之比表面積達到一定之水準($>1000 \text{ m}^2/\text{g}$)。

截至目前為止，孔洞大小改變已有不少成果，但要達到精準控制並微調孔洞大小仍有一大距離，若能確實掌握這樣的控制技術，則未來對於應用於各種產業，必然有更佳的表現。

水熱程序製備中孔洞材料技術已相當穩定及成熟，許多不同種類、晶型、相位及結構等材料亦不斷被開發出來，其他相關於中孔洞材料之合成、改質與應用研究可參見 Corma(1997)所著之論文。雖然利用水熱法製備中孔材料，被各界廣泛採取應用，不過製備時間冗長及繁瑣之操作程序，以及所合成之材料多為粉體欲做為其他應用需再經過成型手續等，已不符現行講求快速簡便之時代需求。

綜合一些文獻所探討，在氣膠製程當中不論是界面活性劑種類、界面活性劑與矽基質之莫耳比率、反應前驅溶液之酸鹼值、反應時相對濕度與反應溫度均是影響合成材料結構之因素，雖然目前界面活性劑與矽基質之莫耳比率是一項會影響微胞相變化程度及合成材料結構之重要參數，但進一步系統性的探討實際影響中孔洞顆粒特性分析，在文獻上還沒有被清楚地探討。

。

2.5 中孔洞材料對空氣污染物吸附應用

2.5.1 研究背景

本節以近來備受矚目之中孔洞材料 MCM-41 為最主要探討吸附材，敘述從活性碳、沸石、MCM 家族乃至最新型多孔性吸附材之演進，以及應用於常見之空氣污染物質如揮發性有機物 (volatile organic compounds, VOCs)、二氧化硫及二氧化碳等吸附特性分析，並以 VOCs 為主要吸附處理物種，比較分析各類材質之適用情況。可預期隨著製程技術之發展與不斷累積之研究經驗，中孔洞(mesoporous)材料除在化工觸媒、半導體及光電材料應用領域外，其在吸附控制空氣污染物，以及作為環境觸媒基材等環工應用領域亦將扮演著日趨關鍵之角色。

2.5.2 多孔吸附材吸附原理與吸附選擇性

2.5.2.1 吸附原理

吸附(adsorption)是一種氣-固相或是液-固相之界面化學現象，由於多孔材料表面及孔洞內部有許多活性位置(active site)，會對吸附物質產生親和力，使得其可被吸附在多孔材料表面上。因此氣體分子在多孔性材料表面之吸附主要可分為以下兩種類型：

1.物理吸附(physisorption)

在此吸附過程中，氣體分子是受到多孔材料表面之凡得瓦力或分子間吸引力所吸引，所以氣體分子會在吸附材料表面上自由移動，形成多層吸附，不會固定在吸附材料表面之某個特定位置。當多孔材料達到飽和吸附後，升高環境溫度或是降低氣壓會使得被吸附氣體分子自多孔材料上脫附而出。由於物理吸附程序中吸附物質與吸附材料之間不會產生選擇性，因此可視為單層或是多層吸附，且過程為放熱反應。

2.化學吸附(chemisorption)

在此類吸附程序中，是由於被吸附之氣體分子與多孔性表面產生了而化學鍵結作用所形成，加上此類吸附作用力較物理性吸附之凡得瓦力大，因此使得被吸附物質特性改變、並且不易回收進行脫附，由於化學鍵結力會隨著吸附物與吸附材料間之距離增加而減弱，所以僅能形成單層吸附。

多孔性材料吸附機制可歸納為以下程序 (Szekely, 1976)：

1. 質量傳輸

吸附質分子經由載體(空氣)流至多孔性材料附近，因為濃度梯度關係，使得沸石表面產生質傳效應。

2. 表面擴散

發生質傳效應後，吸附質分子經由擴散效應，至多孔性材料表面或孔洞開口處。

3. 表面物理化學吸附

在表面擴散過程中，吸附質分子同時受到凡得瓦力，以及其與多孔性材料之間親和力，肇致分子軌域重疊作用所產生之化學鍵結影響。

4. 內部擴散

在吸附質分子較多孔性材料孔洞小之情況下，需考慮多孔性材料之內部擴散效應，尤以分子間平均自由徑較孔隙直徑為大時，內部擴散效將更為顯著。

5. 於多孔性材料孔洞內壁吸附

多孔性材料除了其表面可吸附分體分子，其微小之孔洞亦有吸附之作用，此外氣體分子間也可能產生交互作用，互相吸附。



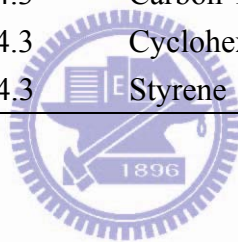
2.5.2.2 吸附選擇性

由於多孔性吸附材的有效吸附活性基大多位於內孔洞表面，致使欲完全發揮吸附材的效能，首要關鍵便是讓吸附質能有效的進行內部擴散至吸附材的內孔洞。內部擴散速率主要受限於孔洞孔徑與吸附質分子大小的尺寸效應。在中孔洞吸附材質吸附氣體之文獻與研究，大多針對在各類吸附劑與吸附質(單質或多質競爭吸附)之吸附行為與效能方面。而 Ruthven 等人(1993)曾研討了沸石吸附芳香族碳氫化合物之動力學，結果發現當吸附質分子較大時，將使得在沸石內擴散度降低，而其因素可能為擴散分子旋轉自由度之限制所導致；沸石在進行吸附時，表面孔洞增大其表面積，對整體反應速率有所提升，但沸石會因吸附物質之大小進行選擇性吸附，如吸附物質分子大小大於孔徑二分之一以上，因凝結或分子擴散不易等物理因素，導致無法有效利用其高比表面積之優點，使得在反應活性能力上有所瓶頸。表 2.2 為各種分子之氣動直徑(顏秀慧，1997)。

為此，中孔洞吸附材質吸附氣體的種類選擇考量幾項因素：比表面積、孔洞孔徑、活性基(Active site)分布與數目、吸附氣體種類等。吸附材質影響了活性基分布特性；吸附材質表面孔洞大小與比表面積則影響了吸附氣體擴散進入內孔洞的比例；目前商用沸石雖具有高比表面積之特性，但由於其孔洞孔徑太小，吸附氣體分子擴散不易，無法有效提升反應活性。由此可知，孔洞結構與孔洞大小的改變，影響整體吸附材質吸附能力甚巨。

表 2.2 各種分子之氣動直徑(aerodynamic diameter)(顏秀慧，1997)

物種名稱	氣動直徑(A)	物種名稱	氣動直徑(A)
Ammonia	2.6	Propane	4.3
Water	2.7	n-Butane	4.3
Formaldehyde	3.3	MIBK	4.4
Carbon dioxide	3.3	Propylene	4.5
Oxygen	3.4	Trichloroethylene	5.3
Nitrogen	3.6	Benzene	5.9
Ethylene Oxide	3.6	Xylene	5.9
Methane	3.8	Phenol	5.9
Butylacetate	4.3	Toluene	5.9
Butanol	4.3	Carbon Tetrachloride	5.9
Acetone	4.3	Cyclohexane	60.0
Methyl Ethyl Ketone	4.3	Styrene	6.0



2.5.3 沸石與中孔洞吸附材 MCM-41 吸附空氣污染物之應用

2.5.3.1 有機空氣污染物-VOCs

沸石應用至空氣污染物控制由來已久，相關文獻及商業上的實廠應用不勝枚舉。Aguado 等人(2004)用水熱法的方式製成 MFI 沸石薄膜，探討在去除正己烷、甲醛及苯等模擬室內污染物時，MFI 沸石對於有機物之去除影響，發現當污染物之氣流減慢、水氣的增加，對於有機污染去除皆有負面影響。Tsou 等人(2003)探討費 Pt-BEA 型沸石對 *o*-xylene 的去除，沸石之矽鋁比變化由 15~50，當矽鋁比越高對 *o*-xylene 氧化效果越好，另外升高溫度除了增加氧化效率外亦減少在氧化反應時產生之媒焦(Coke)，減少沸石上活性位置被堵住的機會。

另外，Tsou 等人(2005)以 Pt/改質 HFAU 沸石，因其沸石矽鋁比高，吸附 MIBK(methyl-isobutyl-ketone)在沸石表面產生反應進而去除，且當 pt 的比例提高時可降低 MIBK 的反應溫度，但找尋適量的 Pt 以產生最大之 MIBK 去除效果是值得探討的一項經濟效益。Taralunga 等人(2005)同樣以 Pt 改質 HFAU 沸石以吸附氧化破壞去除氯苯(Monochlorobenzene)，隨著 Pt 含量增加氧化效率，但是當 Pt 增加 0.4~0.6 %時，效率便不再增加，另一方面，使用 PtHFAU 對氯苯的氧化過程中可能產生的聚氯苯化合物(Polychlorinated benzenes)的量比過去常用來處理之觸媒 Pt/Al₂O₃ 及 Pt/SiO₂ 低。

事實上，於半導體產業所處理之揮發性有機物多為混合氣體，因此對於混合氣體的研究方面，Clausse 等人(1998)利用去鋁 Faujasite Y 沸石對混合氣體(Dichloromethane (DCM), 1,2-Dichloroethane (DCA), Trichloroethene (TCE) and Tetrachloroethene (PCE))，因此混合氣體的吸附型態皆為 Type-V 且其焓差異不大，因此在吸附上產生之競爭吸附現象是學者研究重點，研究結果為越高沸點越容易取代低沸點而吸附，亦即 PCE>TCE>DCA>DCM。

在不同之吸附劑對有機物之去除比較方面，Díaz 等人(2004)亦對於 γ -氧化鋁、沸石(13X 及 5A 沸石)及活性碳進行吸附試驗比較其中之吸附能量，所使用之有機物包括戊烷、己烷、辛烷、octane、環己烷、環辛烷、苯、氯仿、三氯乙烯及四氯乙烯等有機物。其中 γ -氧化鋁所需之吸附焓比其他吸附劑來的大，而 13X 沸石因其具有較寬之吸附孔洞，所以其吸附容量較大。

由目前彙整到的文獻可發現，有關沸石去除 VOCs 方面的研究已明顯著重在含氯之有機物方面，並可能批覆金屬使沸石具有吸附/觸媒的功能，同時吸附有機物並將之氧化，相反的對於研究簡單有機物，例如丙酮、甲醇等因技術已成熟，故著重在探討吸附行為。

中孔洞材中最常被提出研究的 MCM-41，對於有機物的吸附去除具很大潛力及討論空間，在沸石型中孔洞材中又以 MCM-41 最受矚目。Zhao 等人(1998)針對製成之 MCM-41、Y 沸石及活性碳對苯、四氯化碳、正己烷及水氣進行吸附的試驗及比較，MCM-41 均有比其他文獻研究的吸附材較佳的吸附結果呈現。Nguyen et al., (1998)探討不同界面活性劑碳鏈長度製成之 MCM-41，討論乙醇及甲苯的吸附結果及滯後現象(hysteresis)，結果如圖 2.12，雖然溫度變化對於單位重量之吸附量的沒有明顯改變，但是在 0°C 下 MCM-41(C=16)對苯的吸附會有遲滯現象。同樣，Serrano 等人(2004)以 TPD 測試不同製備方法下產生之 MCM-41 吸附甲苯、異丙醇的效果，根據此文獻結果得知，利用膠凝法製成的中孔洞材對此兩種有機物的吸附能力較好，優於水熱法所產生之吸附劑，但同樣對水的吸附能力不好，顯示其疏水性的特性。

在不同之吸附劑對有機物之去除比較方面，Zhao et al., (1998)以 MCM-41、疏水性沸石(Silicate-1 及 Y 沸石)及活性碳對於幾種典型之有機物(正己烷、苯及四氯化碳)進行吸附試驗，顯示 MCM-41 有相當高之比表面積及吸附能力，且其脫附溫度也是最低。對

此三種有機物的吸附能力順序依次為 MCM-41，次之是活性碳、Y 沸石，最後是 Silicate-1。

表 2.3 為沸石及其他吸附劑之用途，以及對有機物之研究成效比較表，關於沸石與 MCM 純矽吸附材吸附一些物種所顯現之吸附特性，文獻上已進行了探討含氯有機物、芳香族、醇類、烷類及烯類等吸附於其上之特性分析，各文獻研究內容彙整如表 2.4。由表 2.3 與表 2.4 中可發現，單就沸石的文獻而言，多是研究探討某些 VOCs 物種之去除，雖有文獻討論不同物種之間 VOCs 競爭吸附現象，但其並未實際於實廠中進行測試。

以中孔洞材料做為吸附劑之相研究中，對於反覆吸脫附 VOCs 測試之相關論述較為少見；林等人(2006)曾以液相法製成中孔洞吸附材並測試其吸附 VOCs 的效果與再生性，其結果發現經 5 次再生後，中孔洞吸附材再生吸附效能較不易劣化，優於商業沸石 ZSM-5。Lin 等人(2005)則以氣膠法製備之中孔洞吸附劑與商業沸石 ZSM-5 進行重覆吸脫附試驗，如圖 2.13 所示，發現含鋁之商業沸石於 10 次再生之中，易與有機物丙酮形成積碳，阻塞原先之吸附活性基位置，而使其效能快速劣化，所以推論含鋁的商業沸石於實廠應用上可能會加速老化，使得再生頻率上升，遂增加維護替換成本。

雖然上述兩篇文獻所製備之中孔洞材料均具有良好之再生性，但其研究中尚未對中孔洞材料結構樣式與物性對效能與再生性做進一步的研究探討，且其中孔洞樣式與型狀較為粗糙，亦未探討最佳比表面積對吸附效能與再生性之相關性，故本研究即以氣膠輔助快速製程製備合成一中孔洞吸附劑，並以調整藥劑比例，嘗試改變其表面孔洞樣式變化及比表面積調整表面物理特性，以期尋找其關連性。再行以自製之不同表面物理特性之中孔洞吸附劑進行 VOCs 吸附效能測試，研究其吸附現象與再生性，進而對表面物理特性對於吸附行為其效能等影響因子加以探討。

Serrano et al., (2004)曾分析過水熱法與膠凝膠法所各製備之中孔洞材料應用至吸

附 VOCs 時，其效能有所差異。本研究所採用之氣膠輔助快速製程製備合成一中孔洞吸附劑，其外觀呈現圓球型，與傳統方法合成之中孔洞材料的層片狀外觀，有著大幅度的差異，故此本研究亦會比較傳統水熱法與氣膠輔助快速製程合成之中孔洞材料物性差異，並分析其 VOCs 吸附效能與再生性。



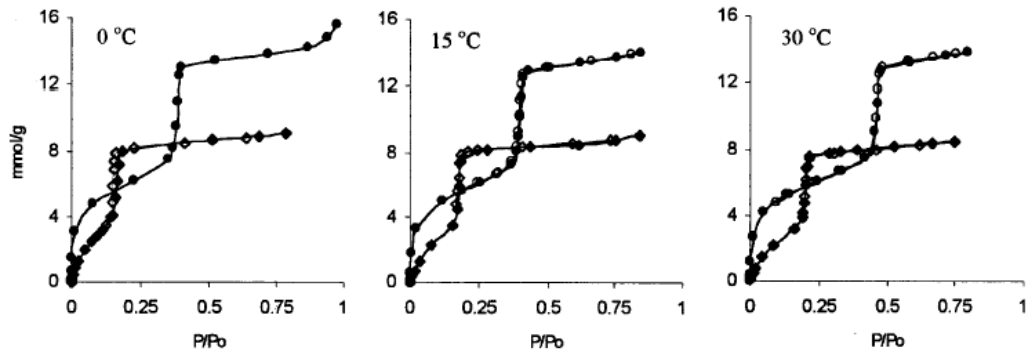


圖 2.12 MCM-41 對於乙醇(●)及苯(◆)之等溫吸附曲線(Nguyen et al., 1998)

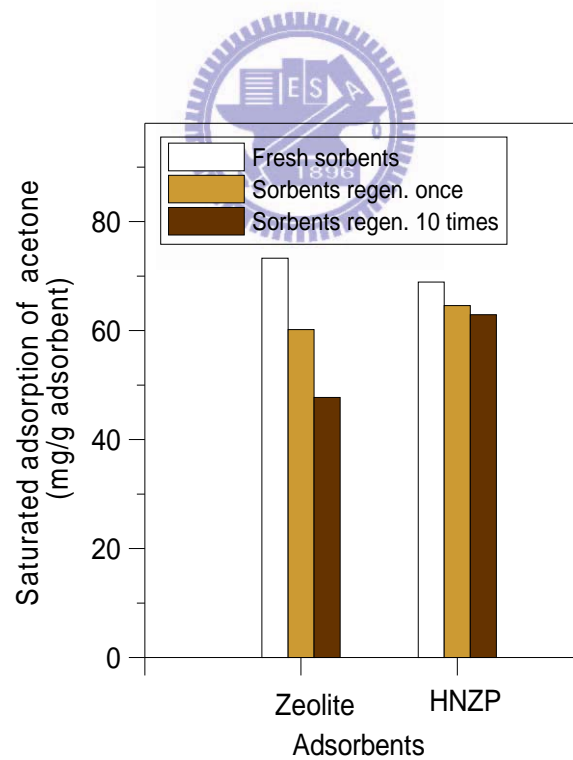


圖 2.13 全新與再生十次後之飽和吸附量比較(Lin et al., 2005)

表 2.3 各類吸附劑之用途比較

吸附劑種類	吸附劑型態	批覆材料	用途與去除物種	備註	文獻來源
ZSM-5	粉體微粒	NA	丙烷，正丁烷		Ivanov et al. (1999)
Na/ZSM-5	粉體微粒	NA	苯		Sahasrabudhe et al. (2005)
Ag/ZSM-5	粉體微粒	NA	乙酸丁酯	以離子交換合成 Ag/ZSM-5 優於含浸合成。	Bhatia et al. (2009)
ZSM-5	壓錠	NA	single Cl/Br-VOCs		Simono-Grange and Garrot (2001)
Cr/ZSM-5	粉體微粒	NA	Trichloroethene (TCE)	矽鋁比=80，對於 TCE 的去除效果最佳。	Chintawar and Greene (1997)
Cr/ZSM-5	粉體微粒	NA	Trichloroethene (TCE)	TCE 降解達 99%以上。	Atwood et al. (1998)
Metal/ZSM-5	粉體微粒	NA	Trichloroethene (TCE)， 1,3-dichloropropene		Swanson et al. (2004)
ZSM-5	薄膜		monolith reactor	多通道低壓損。	Öhrman et al. (2004)
ZSM-5	粉體微粒	蜂巢陶瓷發泡材	填充用觸媒	大幅度提昇擔體比表面積，由 1~2 提升至 200m ² /G。	Seijger et al.(2000)
MFI-zeolite	粉體微粒	NA	Benzene	比表面積 371m ² /g	Zhao et al. (1998)
MFI-zeolite	薄膜	NA	正己烷、甲醛及苯	應用至室內污染物控制。	Aguado et al., (2004)
MFI-zeolite	粉體微粒	NA	正己烷、正辛烷	ZSM-5 及 ZSM-11。	Makowski and Majda(2005)
MFI-zeolite	粉體微粒	NA	Trichloroethene (TCE)， Tetrachloroethene (PCE)		Bertrand et al. (2005)
MFI-zeolite	粉體微粒	陶瓷發泡材	微反應器及微型分離裝置		Zampieri et al. (2004)

表 2.3 各類吸附劑之用途比較(續)

吸附劑種類	吸附劑型態	批覆材料	用途與去除物種	備註	文獻來源
Y-type zeolite	粉體微粒	NA	正己烷		Zhao et al. (1998)
Y-type zeolite	粉體微粒	NA	苯		Zhao et al. (1998)
Y-type zeolite	粉體微粒	NA	甲醇	等溫吸附呈現 typeI 模式。 以去鋁化程序改良 Y-type	Pires, Carvalho and de Carvalho (2001)
Y-type zeolite	粉體微粒	NA	乙醇	zeolite(DAY), 增強對 Cl-VOC 的去 除能力。	Chandak and Lin (1998)
Ag/Y-zeolite	粉體微粒	NA	乙酸丁酯	以離子交換合成 Ag/ZSM-5 優於含 浸合成。	Bhatia et al. (2009)
Y-type zeolite	粉體微粒	NA	有機廢氣濃縮吸附	搭配後端焚化系統將 VOC 焚化降 解。	Salden and Eigenberger (2001)
Y-type zeolite	粉體微粒	NA	1,2-dichloroethane(DCE) 、 dichloromethane (DCM) 、 trichloroethylene (TCE)	以去鋁化程序改良 Y-type zeolite(DAY), 增強對 Cl-VOC 的去 除能力。	López-Fonseca et al. (2003)
Y-type zeolite	粉體微粒	NA	Trichloroethene (TCE)	等溫吸附呈現 typeI 模式。	Pires, Carvalho and de Carvalho (2001)
Y-type zeolite	粉體微粒	NA	Dichloromethane (DCM) 、 1,2-Dichloroethane (DCA) 、 Trichloroethene (TCE) 、 Tetrachloroethene (PCE)	以去鋁化程序改良 Y-type zeolite(DAY), 增強對 Cl-VOC 的去 除能力。	Clausse et al.(1998)
Y-type zeolite	粉體微粒	NA	Trichloroethene (TCE)	以去鋁化程序改良 Y-type zeolite(DAY)	Chandak and Lin (1998)
HY-type zeolite	粉體微粒	NA	Trichloroethene (TCE)	高矽鋁比型沸石。	Farrell et al. (2003)
Y-type zeolite	粉體微粒	NA	四氯化碳		Zhao et al. (1998)

表 2.3 各類吸附劑之用途比較(續)

吸附劑種類	吸附劑型態	批覆材料	用途與去除物種	備註	文獻來源
Ag/HY-type zeolite	粉體微粒	NA	甲苯	此吸附催化雙系統，可有效應用於低濃度 VOC 去除。	Baek et al. (2004)
ZSM-5/Y-zeolite	粉體微粒	蜂巢陶瓷濾材	甲苯及 MEK	甲苯及 MEK 飽合吸附量分別為 36 及 33mg/g。	Yoo et al. (2005)
Silicate-1	粉體微粒	玻離纖維	填充用觸媒	大幅度提昇擔體比表面積至 200m ² /g。	Larlus et al.(2002)
A-type zeolite	薄膜	陶瓷濾材	吸附或分離裝置		Masuda et al. (1995)
A-type zeolite	粉體微粒	天然纖維	氣體分離吸附與離子交換		Mintova et al. (1996)
A-type zeolite	粉體微粒	天然纖維	氣體分離吸附與離子交換		Mintova et al. (1996)
4A-type zeolite	粉體微粒				Erdem-Şenatalar et al. (1999)
13X-type zeolite	粉體微粒	NA	甲醇、丙酮、苯		Tao et al. (2004)
HFAU zeolite	粉體微粒	NA	四氯乙烯	去除率隨著 zeolite 鋁含量增多而下降，且同時受到微孔體積大小影響	Guillemot et al. (2008)
Pt/HFAU zeolite	粉體微粒	NA	MIBK	催化效率及轉化率(CO ₂)大於 90%。	Tsou et al. (2005)
Pt/HFAU zeolite	粉體微粒	NA	氯苯		Taralunga, Mijoin and Magnous(2005)
BEA(β -type zeolite)	粉體微粒	NA	苯	BEA 係以飛灰與矽鋁酸鹽化物製備而成。	Kasture et al. (2005)
BEA(β -type zeolite)	粉體微粒	NA	正戊烷、異辛烷	以去鋁化程序改良 BEA。	Carrott et al. (2005)
BEA(β -type zeolite)	粉體微粒	NA	o-xylene	貴金屬 Pt 披覆在 zeolite，提升對 xylene 氧化能力。	Tsou et al. (2003)

表 2.3 各類吸附劑之用途比較(續)

吸附劑種類	吸附劑型態	批覆材料	用途與去除物種	備註	文獻來源
MCM-41	粉體微粒	NA	正己烷	比表面積 1060 , IV (295K)isotherm	Zhao et al. (1998)
MCM-41	粉體微粒	NA	neopentane	IV(273-298K)	Russo et al. (2008)
MCM-41	粉體微粒	NA	isopentane		Serrano et al. (2003)
Al/MCM-41	粉體微粒	NA	isopentane		Serrano et al. (2004)
MCM-41	粉體微粒	NA	乙醇		Nguyen et al. (1998)
MCM-41	粉體微粒	NA	苯		Nguyen et al. (1998)
MCM-41	粉體微粒	NA	苯	比表面積 1060 , IV (295K)isotherm	Zhao et al. (1998)
MCM-41	粉體微粒	NA	toluene		Serrano et al. (2003)
Al/MCM-41	粉體微粒	NA	toluene		Serrano et al. (2004)
MCM-41	粉體微粒	NA	toluene 、 methylcyclohexane	IV(273-298K)	Russo et al. (2008)
MCM-41	粉體微粒	NA	benzene 、 toluene 、 p-xylene 、 mesitylene		Choudhary and Mantri (2000)
MCM-41	粉體微粒	NA	Picric acid	Langmuir isotherm	Sepehrian et al. (2009)
MCM-41	粉體微粒	NA	四氯化碳		Branton and Reynolds (1999)
MCM-41	粉體微粒	NA	四氯化碳	比表面積 1060 , IV (295K)isotherm	Zhao et al. (1998)
MCM-41	粉體微粒	NA	Trichloroethene (TCE)	比表面積 1100 , IV (303-323K)	Lee et al. (2004)
MCM-41	粉體微粒	NA	Trichloroethene (TCE)	Methylenechloride	Koh et al. (2002)
MCM-41	粉體微粒	NA	Trichloroethene (TCE)	比較靜態吸附與動態吸附差異	Oszczudlowski et al. (2008)
Si(RH)-MCM-41	粉體微粒	NA	四氯化碳、Trichloroethene (TCE)、Tetrachloroethylene(PCE)	比表面積 750-1100 m ² /g	Gridanurak et al. (2003)
SBA-15	粉體微粒	NA	toluene 、 isopentane		Serrano et al. (2004)
Methyl-SBA-15	粉體微粒	NA	benzene 、 cyclohexane	Methyl 含量提高 , 比表面積上升	Hu et al. (2009)
Phenyl-SBA-15	粉體微粒	NA	benzene 、 cyclohexane	Methyl 含量提高 , 比表面積上升	Hu et al. (2009)

表 2.4 沸石吸附 VOCs 之相關研究

吸附物種	沸石型式	孔徑大小 (nm)	比表面積 (m ² /g)	等溫吸附型態 (測試溫度,°K)	文獻來源	
Chlorobenzene	Pt/HFAU-zeolite	NA	NA	NA	Taralunga et al. (2005)	
Dichloromethane	Y-zeolite(DAY)	2.4	155-900	I, IV(LN)	López-Fonseca et al. (2003)	
	Y-zeolite(DAY))	NA	NA	V (298)	Clausse et al. (1998)	
Dichloroethane	ZSM-5	NA	NA	NA	Simon-Grange et al. (2001)	
	Y-zeolite(DAY)	2.4	155-900	I, IV(LN)	López-Fonseca et al. (2003)	
含 氯 有 機 物	Y-zeolite(DAY)	NA	NA	V (298)	Clausse et al. (1998)	
	Y-zeolite(DAY)	NA	NA	V (298)	Clausse et al. (1998)	
Tetrachloroethylene	HFAU-zeolite	NA	NA	I (298)	Guillemot et al. (2008)	
	Cr/ZSM-5	NA	363-414	NA	Chintawar et al. (1997)	
Trichloroethylene	Cr/ZSM-5	NA	306-344	NA	Atwood et al. (1998)	
	MFI-zeolite	NA	NA	I (298)	Bertrand et al. (2005)	
	Y-zeolite	NA	263-467	I (298)	Pires et al. (2001)	
	Y-zeolite(DAY)	2.4	155-900	I, IV(LN)	López-Fonseca et al. (2003)	
	Y-zeolite(DAY)	NA	NA	V (298)	Clausse et al. (1998)	
	HY-zeolite	NA	NA	V (278-320)	Farrell et al. (2003)	
芳 香 族	Benzene	Na/ZSM-5	NA	NA	Sahasrabudhe et al. (2005)	
	Y-zeolite	0.74	692	NA	Zhao et al. (1998)	
	13x-zeolite	11.4	559	NA	Tao et al. (2004)	
	MFI-zeolite	0.55	371	NA	Zhao et al. (1998)	
Toluene	Ag/HY-zeolite	NA	320-690	NA	Baek et al. (2004)	
xylene	Pt/HBEA-zeolite	NA	NA	NA	Tsou et al. (2003)	
醇 類	Methanol	Y-zeolite	NA	263-467	I (298)	Pires et al. (2001)
	13X-zeolite	11.4	559	NA	Tao et al. (2004)	
酯 類	Butyl acetate	Ag/ZSM-5	NA	NA	NA	Bhatia et al. (2009)
	Ag/Y-zeolite	NA	NA	NA	Bhatia et al. (2009)	
烷 類	n-pentane	BEA-zeolite(DA)	NA	148-233	II, IV(298)	Carrott et al. (2005)
	n-butane	ZSM-5	NA	401-466	I (293)	Ivanov et al. (1999)
	Iso-octant	BEA-zeolite(DA)	NA	148-233	II, IV(298)	Carrott et al. (2005)
	Porpane	ZSM-5	NA	401-466	I (293)	Ivanov et al. (1999)
	Y-zeolite	NA	263-467	I (298)	Pires et al. (2001)	

註：孔徑與比表面積為以液態氮進行吸附試驗，分別以 BJH 及 BET 推估之值。

表 2.5 M41S 類吸附材吸附 VOCs 之相關研究

吸附物種	M41S 型式	孔徑大小 (nm)	比表面積 (m ² /g)	等溫吸附型態 (測試溫度,°K)	文獻來源	
含 氯 有 機 物	Carbon tetrachloride	Si-MCM-41	3.4	NA	V (273-323)	Branton et al. (1997; 1999)
	Trichloroethylene	Si(RH)-MCM-41	2.95	750-1100	NA	Grisdanurak et al. (2003)
		Si-MCM-41	2.25	1060	IV (295)	Zhao et al. (1998)
		Si(RH)-MCM-41	2.95	750-1100	NA	Grisdanurak et al. (2003)
		MCM-41; MCM-48	2.72; 2.67	1100; 993	IV (303-323)	Lee et al. (2004)
	MCM-41	2.7	>1000	NA	Oszczudlowski et al. (2008)	
Tetrachloroethylene	Si(RH)-MCM-41	2.95	750-1100	NA	Grisdanurak et al. (2003)	
Methylenechloride	Si-MCM-41	3.3-4.2	NA	NA	Koh et al. (2002)	
芳 香 族	Benzene	Al-MCM-41	1.8-6.5	NA	V (298)	Beck et al. (1992)
		MCM-41 (Si/Al=20-266)	2.48-2.58	750-950	NA	Boger et al. (1997)
		Si-MCM-41	1.87-3.37	937-1318	I, IV(273-303)	Nguyen et al. (1998)
		Si-MCM-41;	2.30-2.95	612-1180	IV(295)	Zhao and Lu (1998)
		MCM-41(Si/Al=15)	-	-	IV(295)	Zhao and Lu (1998)
		Si-MCM-41	2.25	1060	IV(295)	Zhao et al. (1998)
		MCM-41 (Si/Al=25-40)	3.0	900-1155	IV (303)	Janchen et al. (1998)
	Si-MCM-41	NA	1160	Freunlidch (348-498)	Choudhary and Mantri (2000)	
	meistylene	Si-MCM-41	1.35-2.95	886-1120	I (298-330)	Hu et al. (2001)
		Methyl-SBA-15	5.2-6.67	512-611	NA	Hu et al. (2009)
		Phenyl-SBA-15	3.44-5.57	638-795	NA	Hu et al. (2009)
	Toluene	Si-MCM-41	NA	1160	Freunlidch (348-498)	Choudhary and Mantri (2000)
		SBA-15 zeolite	6.4	594	NA	Serrano et al. (2004)
MCM-41 (Si/Al=20-266)		2.48-2.58	750-950	I, IV(303-353)	Boger et al. (1997)	
Si-MCM-41		NA	1160	Freunlidch (348-498)	Choudhary and Mantri (2000)	
Toluene	Si-MCM-41	3.4	882	IV(273-298)	Russo et al. (2008)	
	Si-MCM-41(fiber type)	~1.0-2.5	547-605	NA	Chu et al. (2002)	
xylene	Si-MCM-41; Al-MCM-41	1.4-2.4	914-1310	NA	Serrano et al. (2004)	
	Si-MCM-41	NA	1160	Freunlidch (348-498)	Choudhary and Mantri (2000)	
醇 類	Ethanol	Si-MCM-41	1.87-3.37	937-1318	I,IV(273-303)	Nguyen et al. (1998)
	Methanol	MCM-41 (Si/Al=20-266)	2.48-2.58	750-950	I (333)	Boger et al. (1997)
	n-butanol	MCM-41 (Si/Al=20-266)	2.48-2.58	750-950	I (333)	Boger et al. (1997)
	n-propanol	Si-MCM-41; MCM-22(Si/Al=54)	NA	1178	NA	Dahl et al. (1997)

註：孔徑與比表面積為以液態氮進行吸附試驗，分別以 BJH 及 BET 推估之值。

表 2.5 M41S 類吸附材吸附 VOCs 之相關研究(續)

吸附物種	M41S 型式	孔徑大小 (nm)	比表面積 (m ² /g)	等溫吸附型態 (測試溫度,°K)	文獻來源
Ethane	Si-MCM-41	4.09	1023	IV(265)	Yun et al. (2002)
Hexane	Si-MCM-41	2.40-4.24	999-1220	V(303-323)	Qiao et al. (2004)
	MCM-41 (Si/Al=25-40)	3.0	900-1155	IV(303)	Janchen et al. (1998)
methane	Si-MCM-41	4.09	1023	I (265)	Yet al. (2002)
n-butane	ZSM-5	NA	401-466	I (293)	Ivanov et al. (1999)
烷 n-heptane	Si-MCM-41	2.25	1060	IV(295)	Zhao et al. (1998)
類 n-pentane	BEA-zeolite(DA)	NA	148-233	II, IV(298)	Carrott et al. (2005)
Iso-pentane	SBA-15 zeolite	6.4	594	NA	Serrano et al. (2004)
	Si-MCM-41; Al-MCM-41	1.4-2.4	914-1310	NA	Serrano et al. (2004)
Iso-octant	BEA-zeolite(DA)	NA	148-233	II, IV(298)	Carrott et al. (2005)
Propane	ZSM-5	NA	401-466	I (293)	Ivanov et al. (1999)
	Y-zeolite	NA	263-467	I (298)	Pires et al. (2001)
有機酸類 Picric acid	Si-MCM-41	2.89	851	Langmuir	Sepehrian et al. (2009)
烯類 ethylene	Si-MCM-41	1.2-2.1	865-985	IV (144-148)	Morishige et al. (1997)

註：孔徑與比表面積為以液態氮進行吸附試驗，分別以 BJH 及 BET 推估之值。



2.5.3.2 無機鹼性空氣污染物-NH₃

氨氣的產生來源眾多，依其自發行爲可將其分爲兩類：自然性產生及人爲性排放。自然性產生之氨氣濃度非常低，往往只有到數十個 ppb (Asman et al., 1998)，加上自然界中的氨氣會有循環反應發生，因此對人類及環境造成之影響有限。而人爲性排放，其排放源非常廣泛，舉例來說，農業方面：飼養家禽、家畜場所之氨的蒸散、以氨爲主成分之肥料逸散、稻田燃燒之生物性逸散及動物的廢棄物(糞便、屍體)之逸散、工業方面：工業製程的過程中所產生之氨的逸散，另外，其它一些包含焚化以及高溫燃燒作業的場所，皆爲常見之氨氣產生源。加上高科技產業發展迅速，產品生產過程中的空氣品質要求也逐漸加嚴，原先不被重視之鹼性氣體如氨氣也開始引起廠方的重視。而有學者也開始從事氨氣的去除相關研究，利用不同的製備方法及材料，來達到氨氣的有效防治及控管，經由文獻可得知，氨氣的移除效率以活性炭及沸石兩種材料較好且被較多團隊所研究 (Guo et al., 2005; Helminen et al., 2001)。

Amon 等人(1997)及 Kelleher 等人(2002)利用 clinoptilolite 沸石吸附機制，將沸石附著在房舍內部建材表面上，以去除在烈日下之家禽家畜飼養場所中之氨氣及臭味；Helminen 等人(2001)利用不同種類之商用沸石以及活性炭在 298.15K 室溫下進行氨氣的吸附，當氨氣分壓上升時，其總累積吸附量也會相對上升，其中以 Amberlyst 15 聚合型吸附材在氨氣分壓爲 93.4 kPa (約 92%)下有很高的吸附量爲 11.346 mmol/g (約 192.9 mg/g)；另外，不同廠牌之商用 13X 沸石其不論在各氨氣分壓條件下，皆有良好的氨氣吸附量，其中又以 Lancaster 13X 沸石在高分壓氨氣 97.4 kPa (約 96%)時，累積吸附量爲 9.326 mmol/g (158.5 mg/g)，而低分壓氨氣 0.001 kPa (約 10 ppm)時累積吸附量爲 1.264 mmol/g (21.5 mg/g)，因此，商

用 13X 沸石也常被用來表面改質以增加對污染物之吸附效果 (Helminen et al., 2001)。



第三章 研究方法

本研究規劃之研究流程如圖 3.1。針對影響中孔洞顆粒(MSP)之孔洞形成、孔徑分佈及大小、比表面積等表面物理特性與吸附應用來進行探討。

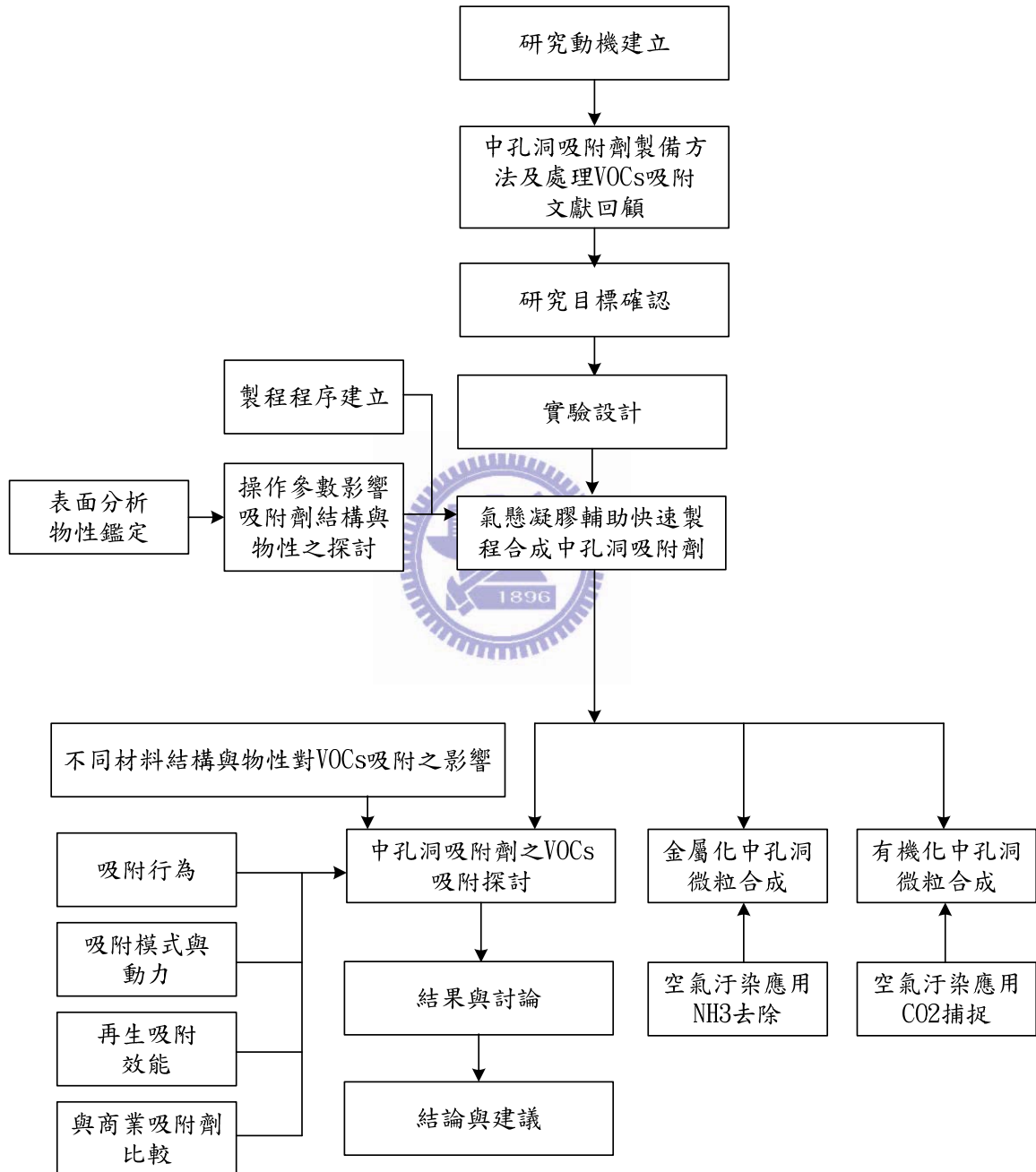


圖 3.1 研究流程

本研究第一階段係以製備孔洞孔徑均勻的中孔洞架構之二氧化矽之中孔洞顆粒(MSP)為目標，以調整前驅液之化學藥劑組成為主要調整參數。第二階段則係以製備完成之中孔洞材料進行比表面積等表面物理特性與吸附劑效能之關係研究。第三階段則係將中孔洞顆粒(MSP)進行金屬化改質，並延伸應用吸附 NH₃。

3.1 中孔洞顆粒(MSP)材料之製備

3.1.1 純矽中孔洞顆粒製備(MSP)

本研究之氣膠輔助中孔洞顆粒(Mesoporous silica particle, MSP)快速製程實驗系統配置如圖 3.2 所示，系統主要配件包括前端的氣膠產生器(超音波霧化器)，中段的兩段式管狀高溫爐，以及尾端的粉體收集(不鏽鋼濾紙夾與真空幫浦)。

製備程序則首先配置前驅液藥劑。將 11.1 ml 的四乙氧基矽烷(tetraethoxysilane, TEOS, C₈H₂₀O₄Si, 台灣默克, 合成試藥級, 純度 98%)與 28.2 ml 的乙醇(Ethanol, EtOH, C₂H₆O, 島久藥品, 試藥級純度 95%)攪拌混合至透明勻相後，再添入 36 ml 之去離子水並攪拌至均勻。秤取適量之十六烷基三甲基溴化銨(cetyltrimethylammonium bromide, CTAB, C₁₉H₄₂BrN, 台灣默克, 分析級純度 99%)與 12 μl 之氯化氫(Hydrochloric Acid, HCl, 島久藥品, 試藥級純度 35%)加至上述混合液中，經過 30 min 的攪拌，此時之前驅液呈現透明無色均質溶液。組成莫耳比為 TEOS : CTAB : EtOH : Di-water : Hydrochloric Acid = 1 : X : 10 : 40 : 0.008；本研究選定試驗之界面活性劑 CTAB 的莫耳比為 0.06 ~ 0.26。

將前驅液藥劑裝入超音波霧化器(1.81 MHz)腔體內，使前驅液霧化成液滴，通入以空氣壓縮機產生、經過流量計控制，及矽膠球乾燥器與高效率粒子空氣過濾器(high efficiency particle air, HEPA)之乾淨高壓空氣後，可驅動所超音波霧化

器腔體內之霧化氣氛，形成進流系統流量為 2.0 LSTPmin-1 之反應氣膠氣流。

氣膠氣流流經不鏽鋼反應管進行反應，反應管為兩段式管狀高溫爐所包覆，橫式管狀高溫爐為提供氣膠自我聚集排列機制之所需高溫能量，內部裝有 PID 控制，實驗反應溫度控制為 150 與 550 °C。其中反應管長度為 100 cm、內徑為 0.5 inch。經過反應過後所產出之材料則利用不鏽鋼濾紙夾內置 1 μ m mesh 之玻璃纖維濾紙收集，濾紙夾外則以保溫方式控溫在 150 °C，以防止水氣凝結。

將濾紙所收集之中孔洞顆粒材料放入陶製坩鍋後，一同置入 PID 溫度控制之高溫鍛燒爐，進行 550°C、4 小時界面活性劑鍛燒程序，界面活性劑鍛燒揮發之後即可形成具孔洞結構之微粒材料。



3.1.2 金屬化中孔洞顆粒製備(metallic MSP)

金屬化中孔洞顆粒的合成方法採用一步合成氣膠製程，基於本研究群累積之氣膠合成中孔洞材質經驗，本研究章節以 surf / Si 莫耳比 0.18 之比例，再摻入金屬前驅物，混合作為前驅液，進行氣膠程序，合成金屬化中孔洞顆粒；矽源是四乙氧基矽烷(TEOS)，並以十六烷基三甲基溴化銨(CTAB)作為分子篩合成之界面活性劑，金屬前驅物則是硝酸鋁($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Showa Chemicals Inc., Japan)，其合成莫耳比例為 TEOS : 0.18CTAB : 10EtOH : 40 H_2O : 0.008HCl : 0.1-0.005 Al。加入金屬之詳盡合成步驟，請參閱本論文第 3.1.1 節。本研究選定試驗之矽鋁莫耳比(Si/Al molar ratio)為 10-200。

3.1.3 Si-MCM-41 分子篩合成

Si-MCM-41 分子篩的合成方法，則係利用水熱法加以製備，矽源是偏矽酸

鈉($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Kanto Chemical Co. Inc., Japan), 並以十六烷基三甲基溴化銨 (CTAB) 作為分子篩合成之介面活性劑, 其合成比例為 $\text{SiO}_2 : 0.2\text{CTAB} : 0.89\text{H}_2\text{SO}_4 : 120\text{H}_2\text{O}$ 。首先將 21.2 g 之偏矽酸鈉溶於 80 ml 的去離子水中, 以攪拌器攪拌 30 分鐘後, 大約 40 ml 之 4N 硫酸緩緩加入攪拌溶液中, 調整 pH 值至 10.5 左右直至能夠清楚看到白色凝膠。接下來取 7.28 g 之 CTAB 溶於 25 ml 的去離子水中, 再將此液緩緩加至上述的白色凝膠內, 攪拌 3 小時之後, 將溶液置換至塗覆有鐵氟龍之壓力釜 (autoclave), 放入溫度 145°C 之高溫爐中。36 小時之後取出, 待退溫至常溫後, 以抽濾法收集固體, 再以 110°C 烘乾 8 小時, 其後取出研磨並置入 550°C 之高溫爐鍛燒 10 小時。整個水熱合成 Si-MCM-41 分子篩所需時間約為 60 小時。



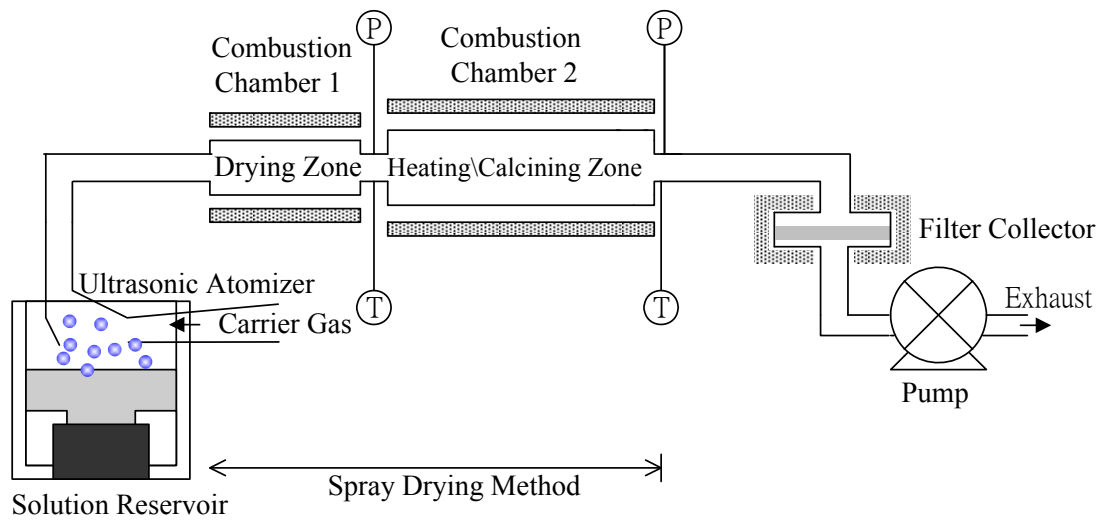


圖 3.2 氣膠輔助快速製備中孔洞顆粒(MSP)系統



3.2 中孔洞顆粒材料之鑑定

為瞭解以氣膠輔助程序所製成之中孔洞顆粒材料之材料特性，本研究針對中孔洞顆粒材料所進行之特性分析如下：

1. 比表面積與平均孔徑測定

本研究利用 Micromeritics ASAP 2020 氮氣自動吸脫附儀在 77K 溫度進行氮氣物理吸附，再於溫度 573K 下，加熱 24 小時除去氣體至壓力為 2×10^{-5} Torr。利用所得數據，可以 Kelvin 公式計算平均孔洞尺寸而得(Gregg and Sing, 1982)；而吸附劑上之孔洞分佈可用 Barrett, Joyner 及 Halenda(BJH)所提出之理論分析而得，由 dV/dR_p 對 R_p 之關係式可計算孔洞分佈，而固體表面積及孔徑分析之量測可應用 Brunauer-Emmett-Teller(BET)法(Satterfield 1993)。

分析前準備程序如下：



- (1) 樣品需於烘箱進行 24 小時以上、105°C 溫度之吸附水分乾燥程序。
- (2) 取 0.22 ~ 0.26 克經高溫烘燥之樣品置入 BET 分析樣品管，利用 ASAP 2020 之抽真空設備進行除氣程序，避免樣品內部吸附其他氣體與水分對於孔隙特性測定之干擾。
- (3) 利用液態氮作為冷卻及吸脫附氣體媒介，待樣品管內抽真空度至 $4 \sim 6 \times 10^{-3}$ mmHg 即可進行比表面積及平均孔徑分析測定，氮氣吸附溫度為 -196°C。

2. 孔洞排列結構分析

為了解中孔洞顆粒之孔洞排列結構，通常藉由 X 射線粉體繞射分析。X 射

線可判定不同固體化合物之規則繞射行為並做為孔洞規則度與型狀依據。中孔洞顆粒樣品為送往清華大學貴重儀器中心利用 X 光繞射儀(powder x-ray diffraction, XRD, Rigaku D/MAX-B)進行分析，，XRD 儀器操作分析條件為：

(1) 分析靶材：銅靶

(2) XRD 電壓：30 kV

(3) XRD 電流：20 mA

(4) 掃瞄速度：4.00 deg/min

3. 中孔洞顆粒表面觀察與孔洞結構

中孔洞顆粒之表面觀察送往交通大學貴儀中心以高解析度場射掃描電子顯微鏡暨能量散佈分析儀(High-Resolution Scanning Electron Microscope & Energy Dispersive Spectrometer, SEM & EDS, Hitachi, S4700, Japan)進行微粒之表面觀察。

中孔洞顆粒之孔洞結構送往中興大學奈米科技中心以高解析度場發射鎗穿透式電子顯微鏡附加能量散佈分析儀(field emission gun transmission microscope and energy dispersive X-ray spectrometer, FEG-TEM&EDS, JEOL, JEM-2010, Japan)進行中孔洞觀察。

4. 金屬觸媒(Al)狀態分析

金屬化中孔洞顆粒所使用之金屬狀態分析則係以固態核磁共振光譜儀(NMR Spectrometer, Bruker DSX400WB)加以檢測，以釐清不同比例之矽鋁比前驅液對於所合成鋁金屬之配位數與其化學狀態之影響。

3.3 中孔洞吸附劑之 VOCs 吸附應用測試

3.3.1 飽和吸附量量測-熱重分析

為瞭解以氣膠輔助程序所製成之中孔洞顆粒(MSP)做為吸附劑去除 VOCs 之吸附效能及行為，本研究利用熱重分析儀(TGA, Netzsch, TG209F1)量測中孔洞吸附劑於吸附 VOCs 時之重量變化，可精準獲得中孔洞顆粒吸附劑於不同吸附條件下所能吸附之飽和吸附量。本研究以平衡吸附量取代飽和吸附量，即吸附劑重量變化很小(小於 0.01%)達 20 分以上時，即設其達到平衡點。圖 3.3 為 VOCs 吸附測試系統，主要由兩部份構成，分別是前端的供氣系統與後端的熱重分析儀。每次分析前，均需先將樣品置入熱重分析儀內進行除氣(degas)，以 200 °C，保持恆溫處理約 30min，並通入氮氣將由樣品釋出的廢氣帶出。直至樣品的重量不在變化，即達除氣完畢。



當吸附測試完成，即樣品的重量不在變化時，利用重量的改變差異計算，便可得到吸附劑的飽和吸附容量，藉此探討中孔洞吸附劑對 VOCs 的吸效能及行為。

3.3.2 VOCs 吸附行為與等溫模式探討-管柱吸附測試

以熱重分析儀直接量測中孔洞吸附劑於吸附 VOCs 時之重量變化，可快速精準獲得其飽和吸附量數值，此時 VOCs 吸附行為有別於傳統管柱(column)吸附測試，並無吸附帶帶寬之理論依賴，僅為單純的氣體擴散至內孔表面並吸附之考量；故本研究亦針對中孔洞吸附劑管柱 VOCs 吸附測試進行分析。

管柱吸附實驗之設備圖如 3.4 所示。主要由兩部份構成，分別是前端的供氣系統與後端的管柱吸附管與火燄離子氣體層析儀(GC-FID, SRI 8610C)。吸附管

柱為玻璃製圓柱型管柱，內徑為 1.0 cm，長約 30 cm，整個管柱置於衡溫箱內。填充之中孔洞吸附劑量約為 0.2 g，故填入後之管柱為扁平之圓盤狀吸附床，藉以減少壓力與熱傳之效應，使數據分析較為單純。系統參數設定部份，進流氣體量約為 500 SCCM，經計算，該管柱之空床流速約為 10.62 cm/sec。

此處總飽和吸附量定義如下：

$$\frac{X}{m} = \int_0^{t_s} \left(1 - \frac{C_i}{C_0}\right) dt \times Q \times C_0 \quad (\text{eq 3.1})$$

式中：

X：總吸附量，mg

Ts：飽和時間(最終吸附時間)，min

Ci：出流濃度，PPM(可由理想氣體公式換算成 mg/L)

Co：入流濃度，PPM(可由理想氣體公式換算成 mg/L)

Q：入流流量，LPM(1 LPM = 1000 SCCM)

m：吸附劑質量，g

飽和吸附量定義則為總吸附量除以吸附劑質量，即 X/m。本研究以平衡吸附量取代飽和吸附量，即出流濃度變化很小(小於 1%)達 20 分以上時，即設其達到平衡點。此時飽和時間應以平衡時間取代之。

3.3.3 中孔洞吸附劑反覆吸脫附 VOCs 之再生效能測試

除了以 TGA 對製成之吸附劑進行飽和吸附量測試外，亦對中孔洞吸附劑進行反覆吸脫附 VOCs 之再生效能測試，了解樣品於反覆吸脫附過程中劣化情形，並與其表面結構與比表面積等物性特徵做一比較，以期獲得最佳之吸脫附結構與比表面積的參數。選定脫附溫度則參照張豐堂等人(2004)的沸石轉輪脫附溫度研究，其結果顯示，當溫度達 210 °C 時，有良好之脫附效果，當脫附溫度為 180 °C

時，其效果則不及前者，本研究考量溫度越低對能源的消耗降低，選定之脫附溫度定為 200 °C。進行吸附測試時，系統控溫在 45 °C，等溫吸附 1 小時，停止 VOCs 供氣，改以通入乾淨空氣，並以 40 °C/min 升至 200 °C。為了可在短時間看出反覆吸脫附與高溫處理過程中對吸附劑的破壞，故將脫附時間定為 24 小時，藉著長時間高溫處理加速吸附劑的結構劣化。



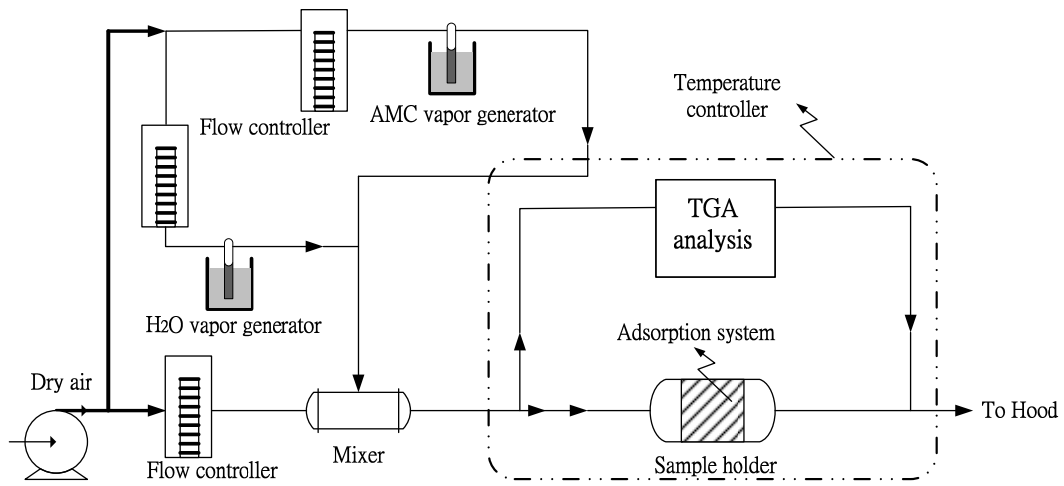


圖 3.3 VOCs 吸附測試系統-TGA 實驗

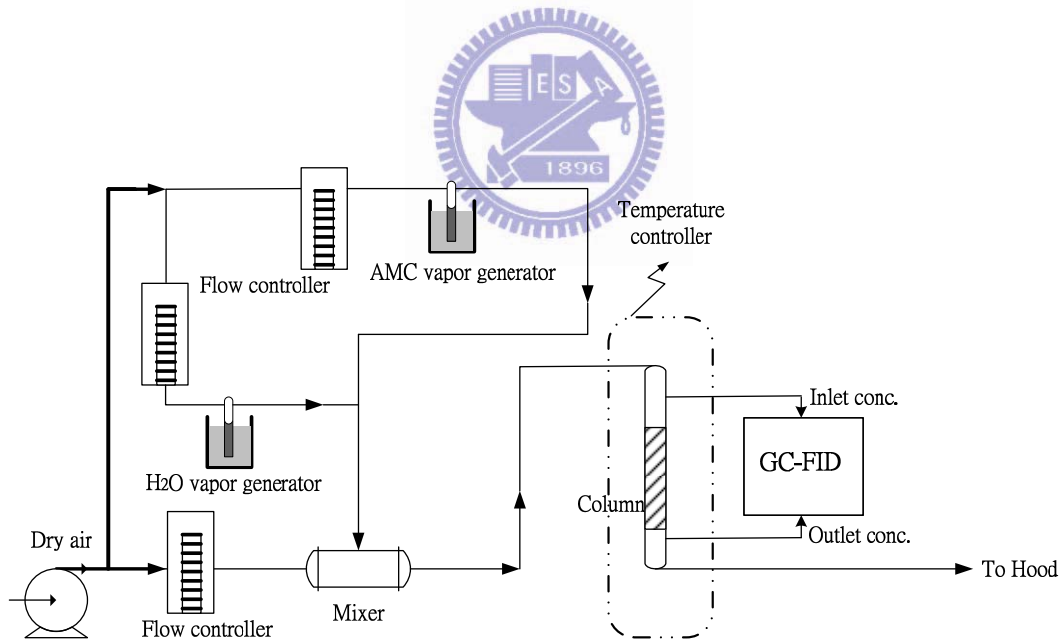


圖 3.4 VOCs 吸附測試系統-管柱實驗

3.4 鋁金屬化中孔洞顆粒-NH₃ 吸附應用測試與觸媒酯化反應

3.4.1 鋁金屬化中孔洞顆粒環境污染應用-NH₃ 去除測試

本研究之氨氣吸附測試方式，採用以連續流式反應器作為效率測試方法，反應系統架設於一恆溫箱中，實驗進行時則控制於 25°C 下進行。本系統之吸附反應管其內徑為 0.8 公分，管內利用玻璃綿作為載台將本研究之鋁金屬化中孔洞顆粒填充於載台之上，而實驗所需之 NH₃ 濃度經由質量流量控制器控制一定流量並與壓縮空氣均勻混合，經稀釋後之 NH₃ 濃度為 5 ppm，相對濕度為 55±5%，氣體總流量為 500 CCM，系統後端利用 NH₃ 分析儀(SIR model-S5012, Spanish)量測氨氣(ammonia gas)的濃度變化分析。

在實驗進行前須等待前端之壓縮空氣與氨氣濃度均勻混合，待其稀釋濃度穩定後，利用系統後端 NH₃ 分析儀進行濃度校正，待濃度校正完成，將氣體通入已填充鋁金屬化中孔洞顆粒之反應管中，並同時進行計時，透過讀取 NH₃ 分析儀顯示之濃度值並加以記錄。

3.4.2 鋁金屬化中孔洞顆粒-觸媒酯化反應測試

本研究利用酯化反應來測試所合成之鋁金屬化中孔洞顆粒之觸媒催化能力。將 1 ml 的苯乙醇(Benzyl alcohol, BA, 台灣默克)加入至過量的醋酸(1.5 ml)內，並摻入 0.2 g 之鋁金屬化中孔洞顆粒觸媒，控制反應溫度於 110°C，每小時取樣並以 GC-FID 進行產物分析，其反應式如圖 3.5 所示。可能的反應產物有二，一為乙酸苯乙酯，另一則是醚類產物。故此反應除了可瞭解觸媒催化活性能力之外還可瞭解觸媒之選擇性。

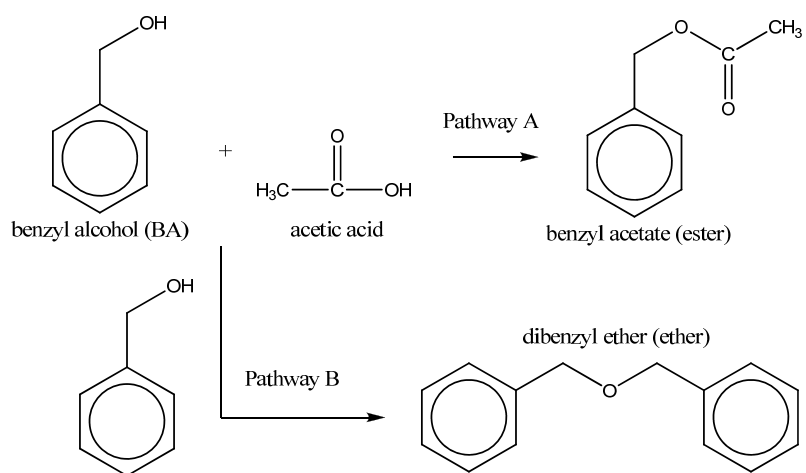
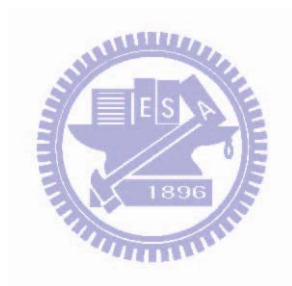


圖 3.5 酯化反應之反應路徑圖



第四章 結果與討論

4.1 中孔洞顆粒(MSP)製備與物性鑑定

4.1.1 中孔洞顆粒外觀與尺寸

本研究製備之微粒系統皆於一穩定勻度(homogeneous)之流場產生。由雷諾數(Re)公式代入系統參數，系統體積流速 2.0 LPM，反應管最小直徑 0.5 吋，以空氣做為攜帶氣體，於常壓常溫下所計算得到之系統雷諾數約為 220。此系統雷諾數由於小於 2100，係為所謂之層流(laminar flux)系統。

圖 4.1 是以 SEM 拍攝之中孔洞顆粒外觀。有別於傳統方法製備中孔洞材料(如沸石，MCMs)所呈現的層狀或片狀外觀(Beck et al., 1992)，以氣膠輔助製備中孔洞顆粒外型皆呈現圓球狀。超音波霧化器所產生之霧化液滴粒徑較廣，致使得最後成型並收集之中孔洞顆粒粒徑範圍為 1~10 μm 。

4.1.2 界面活性劑/矽源莫耳比例對中孔洞形成之影響

中孔洞的形成主要是藉由界面活性劑分子自組裝合成之微胞所致，在無添入界面活性劑下，進行氣膠合成之顆粒其表面相當光滑、且沒有任何孔洞，只是單純的二氧化矽顆粒的形成；反之，添入界面活性劑之前驅液經氣膠合成之顆粒則可明顯觀察到表面有著孔洞分佈的結構，如 TEM 分析結果所示(圖 4.2)。因此若反應劑中沒有添加任何 CTAB，單純只是 TEOS、EtOH、HCl 及水所組成，經過氣膠程序是無法合成具有孔洞之顆粒。

孔洞結構的良好與孔徑大小，比表面積等物性參數對於其後之吸附與觸媒應用有著深切的關連。而在製備孔洞孔徑均勻中孔洞架構之二氧化矽顆粒的調整參數中，以調整前驅液之化學藥劑組成的影響最為深遠。故此，本研究以矽源為

基底，藉由改變界面活性劑的濃度來對孔洞結構加以修飾。此處以界面活性劑對矽源的莫耳比值(Surf / Si 莫耳比)為主要探討因子。為方便表示所製備的中孔洞顆粒，以 SX 做為樣品代號。其中 S 代表界面活性劑(Surfactant)，X 代表界面活性劑對矽源的莫耳比值乘上 100 (Surf / Si 莫耳比 x 100)，。例如，S10 代表以界面活性劑對矽源的莫耳比值 0.10 之前驅液濃度，所生成之中孔洞顆粒。

圖 4.3 為不同界面活性劑對矽源的莫耳比值(Surf / Si 莫耳比)前驅液合成中孔洞顆粒之 TEM 分析結果。在低 Surf / Si 莫耳比的製備條件下，如 S06 與 S10，顆粒的表面結構粗糙且孔洞以不規則的樣式呈現。圖 4.3(c)(d)(e)(f)的中孔洞顆粒則顯現出一高勻度中孔洞結構特性，其孔洞口主要為圓型，孔洞結構則為膠束結構，以二維分佈的方式，均勻分散於微粒內部。孔洞排列與 Si-MCM-41 相似，以六角晶型(hexagonal phase, p6m)排列。圖 4.3(g)(h)中的顆粒明顯與其它不同 Surf / Si 莫耳比的製備條件下合成之中孔洞顆粒有所不同；其球狀外觀結構已趨粗糙，非圓滑之完整球狀體，內部孔洞結構更是紊亂，原有的六角晶型排列之孔洞樣式，遂被不規則的蟲狀孔洞所替代。

圖 4.4 為 X 射線粉體繞射分析圖譜，圖譜中可發現 Surf / Si 莫耳比 0.12 ~ 0.22 所合成之中孔洞顆粒於繞射角約 $2.3^{\circ} \sim 2.7^{\circ}$ 的位置存有一明顯地繞射波峰，係為(100)方位之光譜，對照文獻可判定孔道排列結構與 Si-MCM-41 相似、屬六方直列(Beck et al., 1992)，MCM-41 之其它三個特徵繞射波峰(110)(200)(210)方位則並無出現於本研究製備之中孔洞顆粒，係可能是因孔道排列須配合中孔洞顆粒圓球型的表徵而必須彎曲，此舉使得相同開孔面方向之孔道數量堆積而成的面積較小，並呈現三維孔道結構式樣，對於 X 射線粉體繞射訊號會有干涉現象而使得訊號強度銳減，甚至是消失，此點應屬氣膠合成程序所具有特性(Lu et al.,

1999; Fan et al., 2001; Bore et al., 2003)。中孔洞顆粒 S22 的繞射波峰強度與勻度均遜於其它樣品，顯示出其中孔洞結構的不規則性。S26 則無任何繞射波峰出現，顯見其已無規則表面孔洞結構存在。在 X 射線粉體繞射分析圖譜亦發現，於 Surf / Si 莫耳比 0.12 ~ 0.18 範圍內之樣品，其繞射波峰向高繞射角度移動，顯示其晶格間距(d-spacing, 此應指為孔洞中心到臨近孔洞中心之間距)隨著 Surf / Si 莫耳比增加而遞減。其 d-spacing 數值如表 4.1 所示。

由上述結果可知，孔洞結構的勻度與良好性，與 Surf / Si 莫耳比改變有相當關連性。且依孔洞結構可將 Surf / Si 莫耳比分為三部份，分別為 Surf / Si 莫耳比 > 0.10 ， $0.10 < \text{Surf} / \text{Si}$ 莫耳比 < 0.18 ，及 Surf / Si 莫耳比 > 0.18 。當 Surf / Si 莫耳比小於 0.10 時，顆粒表面孔洞結構較為不明顯，孔洞樣式亦不規則，其形成原因主要受限於界面活性劑的濃度太低，當氣膠在經過第一階段的蒸發程序(Evaporation process)時，雖然氣膠內的界面活性劑濃度急速上升，仍無法超過臨界微胞濃度(CMC, critical micelle concentration)，形成穩定的微胞或膠束結構，取而代之的是高曲度的不穩定結構微胞分佈於氣膠內。當 Surf / Si 莫耳比介於 0.10 ~ 0.18 之間時，氣膠在經過第一階段的蒸發程序後，可達到或超過 CMC 值，形成穩定的膠束結構微胞，在經由持續的膠束自我規則排列，最終形成一均勻二維中孔洞結構。而當 Surf / Si 莫耳比大於 0.18 時，由上述 TEM 分析結果，蟲狀孔洞佈滿於顆粒內部，且顆粒外形亦趨於粗糙，其形成因素主要係因過多的微胞與膠束生成於微粒內部，使得空間不足以讓微胞或膠束正常排列，在過於擁擠的迫使下，微胞或膠束開始斷裂、彎曲，遂生成蟲洞結構。過多微胞與膠束生成造成空間不足的狀態下，亦會使得膠束間的距離越來越近，此會讓孔壁變薄，於熱處理去除界面活性劑時，薄孔壁承受不住因而崩塌。

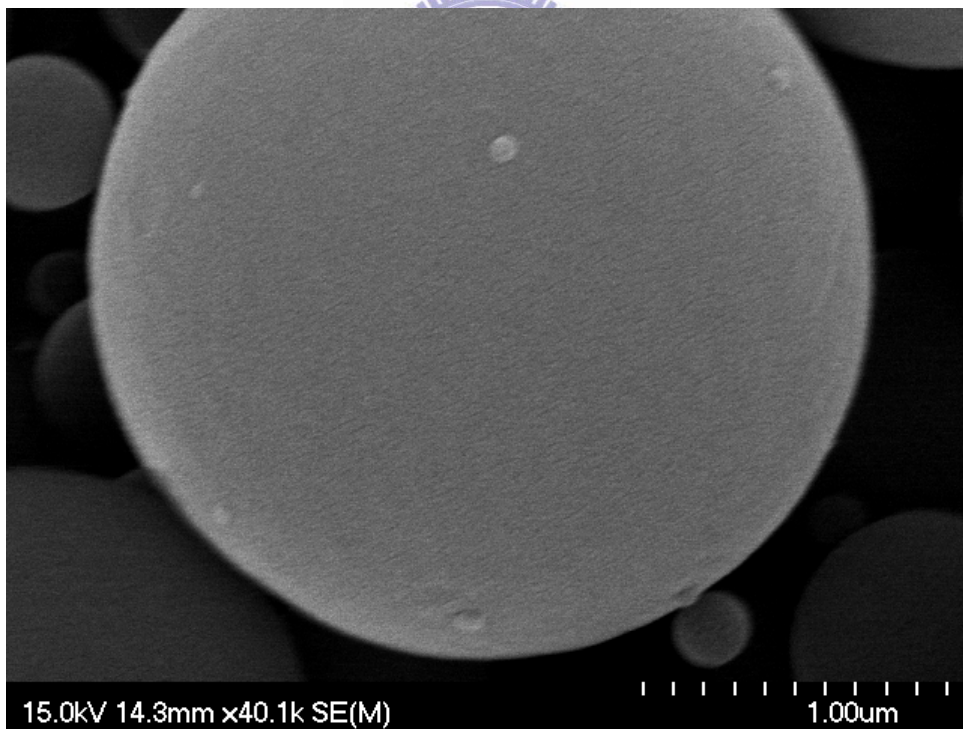
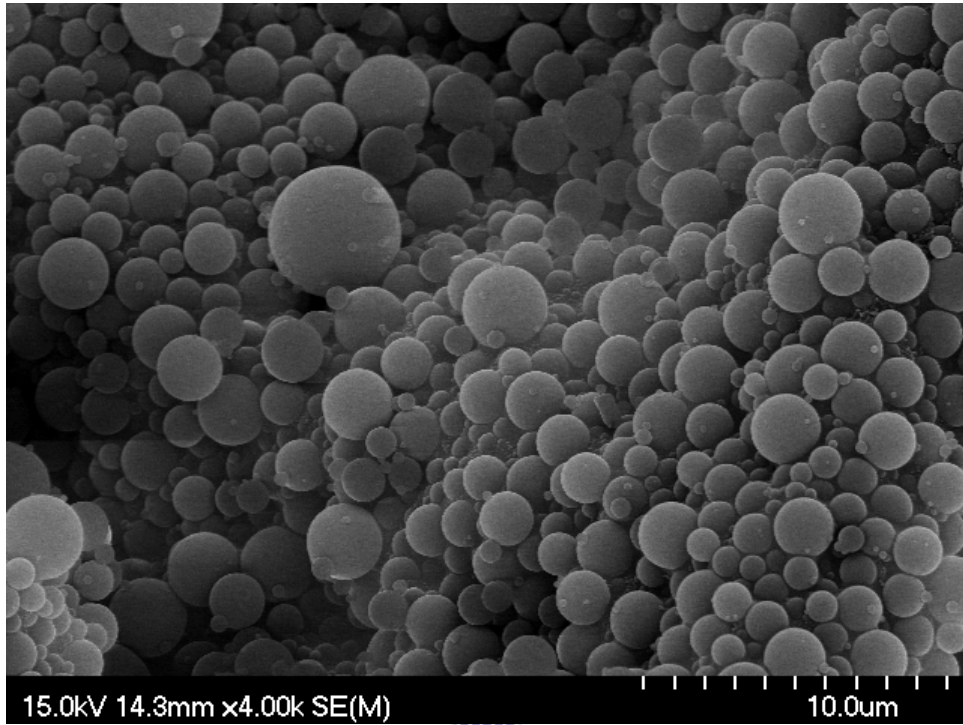


圖 4.1 中孔洞顆粒 SEM 表面外觀相片

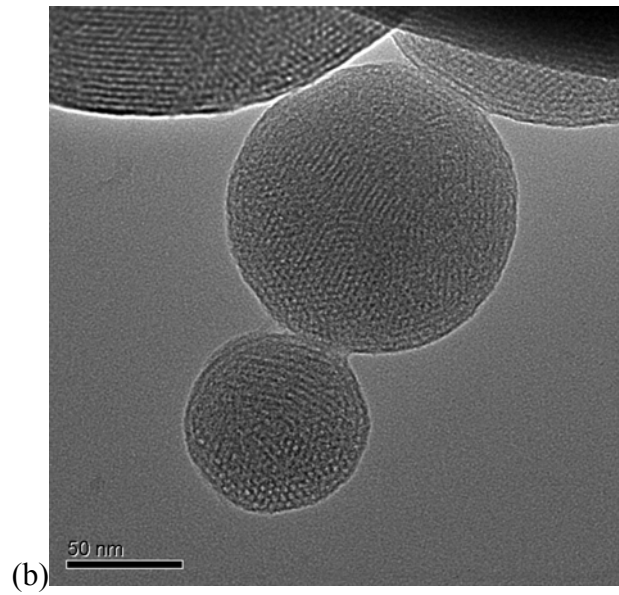
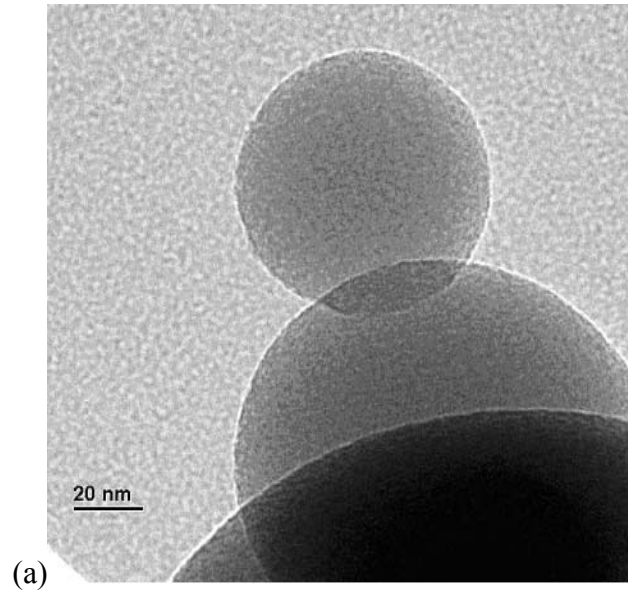


圖 4.2 有無界面活性劑合成之中孔洞顆粒孔洞結構(a)無界面活性劑添入(b)有界面活性劑添入(Surf / Si = 0.14)

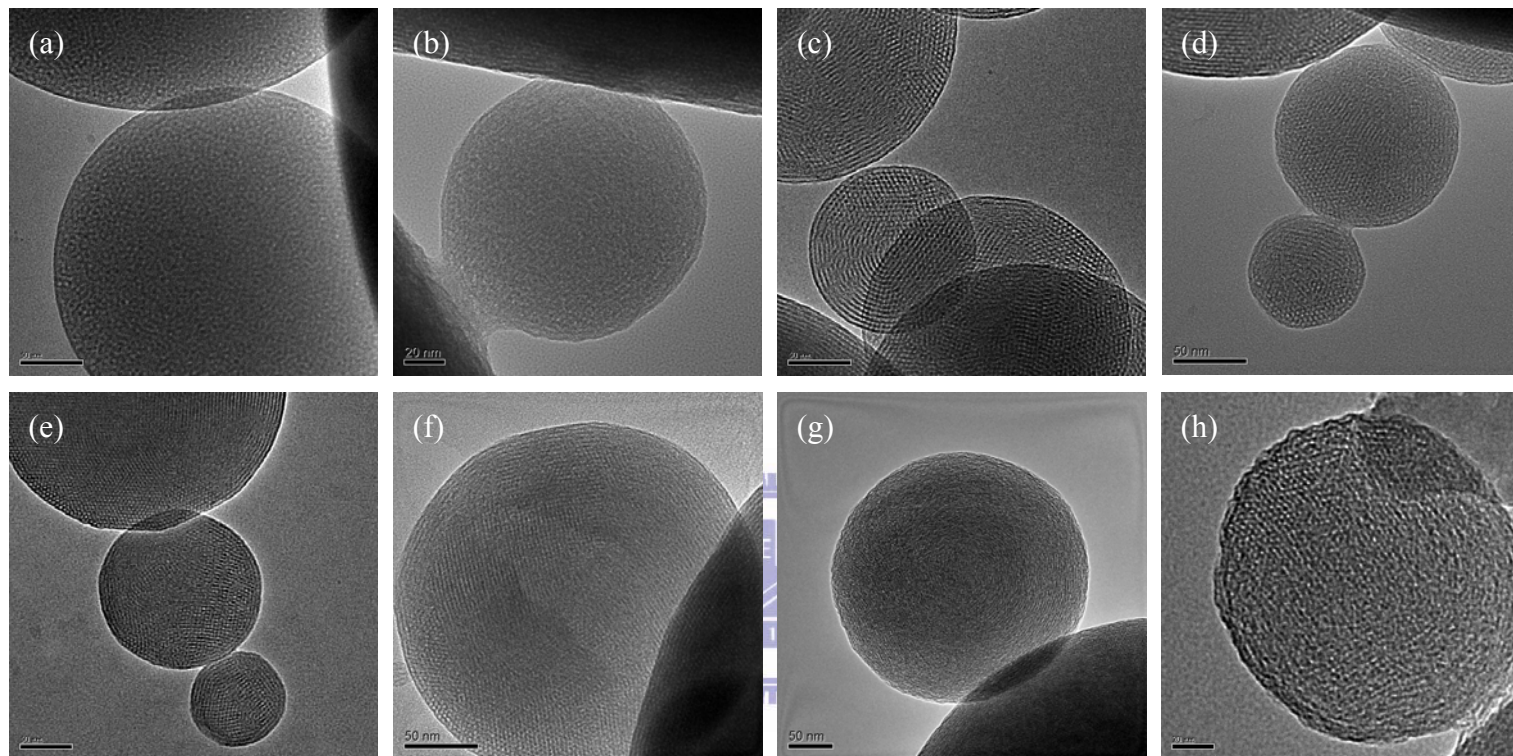


圖 4.3 中孔洞顆粒之 TEM 相片(a) S06, (b) S10, (c) S12, (d) S14, (e) S16, (f) S18, (g) S22, (h) S26.

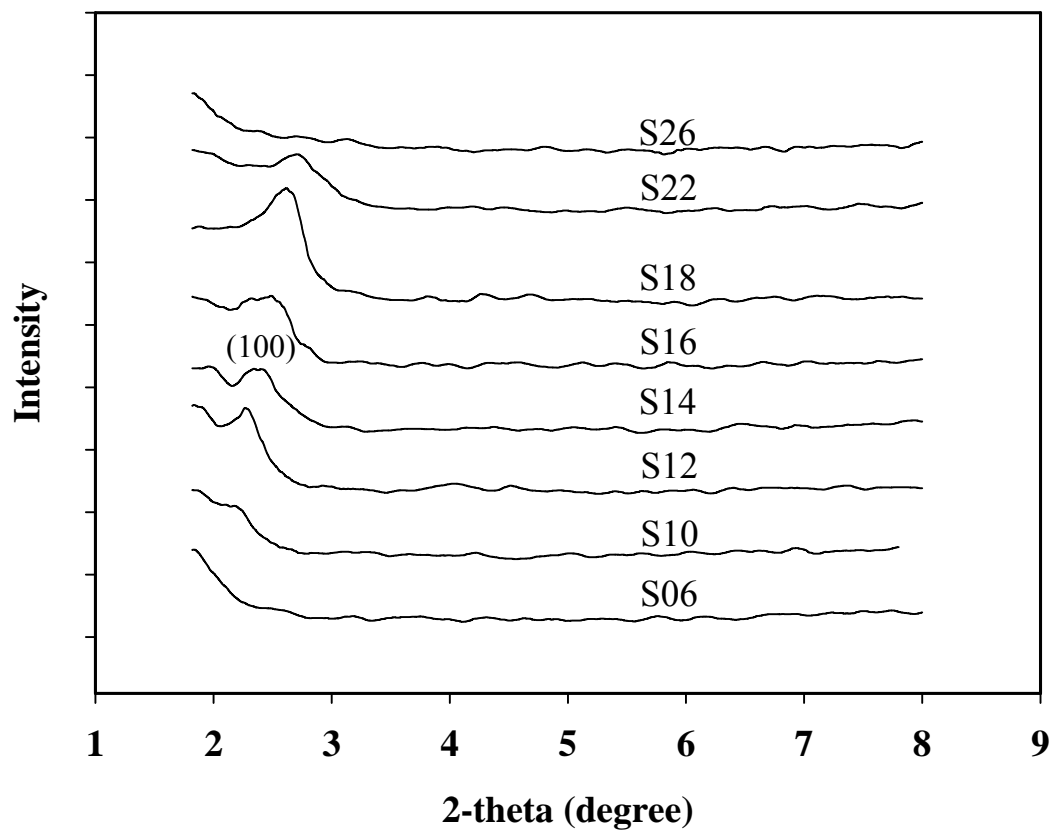


圖 4.4 中孔洞顆粒之 X 射線粉體繞射分析圖譜

表 4.1 中孔洞顆粒之表面物性分析

Sample name	Surf/Si molar ratio	Vp ^a (cc/g)	S _{BET} ^b (m ² /g)	d _{BJH} ^c (nm)	d _{BET} ^d (nm)	d ₁₀₀ ^e (nm)	unit cell a ^f (nm)	Tw ^g (nm)
S06	0.06	0.355	424	2.67	2.81	-	-	-
S10	0.10	0.606	754	2.54	2.68	4.1	4.7	2.1
S12	0.12	0.682	856	2.52	2.64	3.9	4.6	2.0
S14	0.14	0.794	1006	2.45	2.63	3.8	4.4	1.9
S16	0.16	0.750	1073	2.40	2.22	3.6	4.1	1.7
S18	0.18	0.895	1153	2.40	2.59	3.4	3.9	1.5
S22	0.22	0.935	1337	2.49	2.30	3.3	3.8	1.3
S26	0.26	0.637	1252	-	-	-	-	-

*NOTE: ^a Pore volume. ^b BET surface area. ^c Pore diameter calculated by BJH theory.

^d Pore diameter calculated by BET theory. ^e d-spacing between (100) planes. ^f

Hexagonal unit cell (eq 4.1). ^g Pore wall thickness (eq 4.2).

4.1.3 中孔洞顆粒對氮氣吸附行為影響

圖 4.5 為本研究所製備之中孔洞顆粒對氮氣吸附之等溫吸脫附曲線圖。以 Surf / Si 莫耳比 0.06 ~ 0.22 所合成之樣品，其吸附曲線對照 IUPAC 所定義物理等溫吸附曲線之形式，可得知屬於 type IV 型之等溫曲線。此代表著中孔洞物質之吸附型態，由於壓力增加時氣體分子會在孔洞中開始凝結而有毛細現象產生，使得吸附量快速上升並伴隨著一些遲滯迴圈現象(hysteresis loop)，此現象亦可由圖 4.6 觀察到。中孔洞顆粒 S26 的吸附行為則有別於它者，其曲線走勢則與 type IV 型不同，反而是近似 type I 之等溫曲線。Type I 型等溫曲線主要是微孔洞材料吸附氮氣該有之行為，顯示 S26 的表面孔洞已轉變成為微孔洞尺寸的大小，而微孔的來源則應與前述章節中，TEM 所觀察到之崩塌結構與蟲洞孔洞有關。

圖 4.6 為在不同 Surf / Si 莫耳比合成中孔洞顆粒之孔徑分佈狀況。除了樣品 S26 之外，其餘的樣品皆可量測到中孔洞的孔徑分佈，其 BJH 平均孔徑大小則隨著 Surf / Si 莫耳比的上升而減少，如表 4.1 所示，其孔徑變化量由 2.67 nm 縮減為 2.40 nm。針對具有六角晶相中孔洞結構之樣品(0.12 < Surf / Si 莫耳比 < 0.18)，BJH 平均孔徑變化與 Surf / Si 莫耳比的關係則不甚明顯，如圖 4.6。樣品 S26 的孔徑分佈曲線，其曲線走向有隨著孔徑變小而升高的趨勢，表示可能有微孔分佈的情形發生。

4.1.4 界面活性劑/矽源莫耳比例對比表面積之影響

表 4.1 列出了不同 Surf / Si 莫耳比所合成之中孔洞顆粒的比表面積。所合成的樣品其比表面積變化由 424 ~ 1337 m²/g，產生最高比表面積的 Surf / Si 莫耳比係為 0.22。雖然 S22 具有最高的比表面積的特性，但其孔洞結構確是紊亂的蟲狀孔洞式樣。圖 4.7 描繪了比表面積走勢與 Surf / Si 莫耳比變化關係圖，在 Surf / Si

莫耳比小於 0.22 的合成條件下，比表面積與 Surf / Si 莫耳比呈現一正相關的走勢，直至 Surf / Si 莫耳比超過 0.22 後，比表面積才開始減少，如 S26，其比表面積降至 1252 m²/g。

本研究除了找出最佳中孔洞結構之合成 Surf / Si 莫耳比外，亦發現中孔洞顆粒比表面積可線性控制的特性。圖 4.8 係將比表面積數值對特定範圍 Surf / Si 莫耳比做一次線性趨勢分析，其選定之莫耳比範圍為 0.10 ~ 0.22(上方直線)與 0.12 ~ 0.18(下方直線)。結果顯示於兩者莫耳比範圍之線性關係均高，其 R-square 分別為 0.989 與 0.965，尤其是最佳中孔洞結構之合成 Surf / Si 莫耳比 0.12 ~ 0.18 亦落於此線性範圍內，顯示了製備六角晶型排列之中孔洞顆粒，並控制其比表面積的可能性。

4.1.5 界面活性劑/矽源莫耳比例對孔壁之影響

界面活性劑/矽源莫耳比例對於中孔洞顆粒(MSP)的結構改變，伴演著很重要的角色，在最佳中孔洞結構的莫耳比(0.12 ~ 0.18)範圍內，莫耳比的增加使得比表面積上升，但對於 BJH 孔徑分佈變化，確無明顯的效應。在孔徑分佈變化不大的情況下，比表面積的上升，代表了孔洞體積亦隨之提升。孔洞體積增加與孔徑分佈不變反映至孔洞幾何意義時，代表著兩種可能性：

1. 孔洞的長度(深度)變長，使得孔洞體積上升。
2. 孔洞整體數量變多，使得孔洞體積上升。

由於本研究所製備出來的中孔洞顆粒，是為球狀體，其有固定之球體體積。對於分佈於其內的孔洞孔道長度，會有空間上的發展限制，因此第一種可能性的

機率較小。而第二種可能性則可藉由孔壁厚度加以推論。

孔壁厚度(t_w)的計算可利用 d-spacing 與 BJH 孔徑大小加以處理。假設中孔洞顆粒之孔洞口排列方式類似 MCM-41 的六角晶型(hexagonal phase)排列，則孔壁厚度(t_w)為：

$$t_w = a - d_{BJH} \quad (\text{eq 4.1})$$

其中 a 為六角晶型之單位參數，其值與 d-spacing 有著下式的關係(Kruk et al., 1997):

$$a = 2d_{100} / \sqrt{3} \quad (\text{eq 4.2})$$

本研究所製備最佳六角晶型中孔洞結構的莫耳比(0.12 ~ 0.18)之中孔洞顆粒經上二式計算所得之孔壁厚度(t_w)如表 4.1 所列。結果顯示，孔壁厚度(t_w)的大小隨著 Surf / Si 莫耳比的增加而遞減，對於高比表面積者，其孔壁厚度(t_w)則顯的越薄，代表著孔洞體積的增加，源於孔洞孔道數目變多，也迫使的孔道孔道間的孔壁厚度(t_w)蛻減，如圖 4.7。

孔壁厚度(t_w)對於孔洞幾何結構的穩定性有相當關連，由 S22 的孔壁厚度(t_w)與 TEM 的結果亦可推論。S22 具有最高比表面積，但其孔壁厚度(t_w)越是最小，使得其孔洞幾何結構於熱抗性不佳，易受熱而崩潰，因此其表面孔洞結構遂會紊亂不齊。

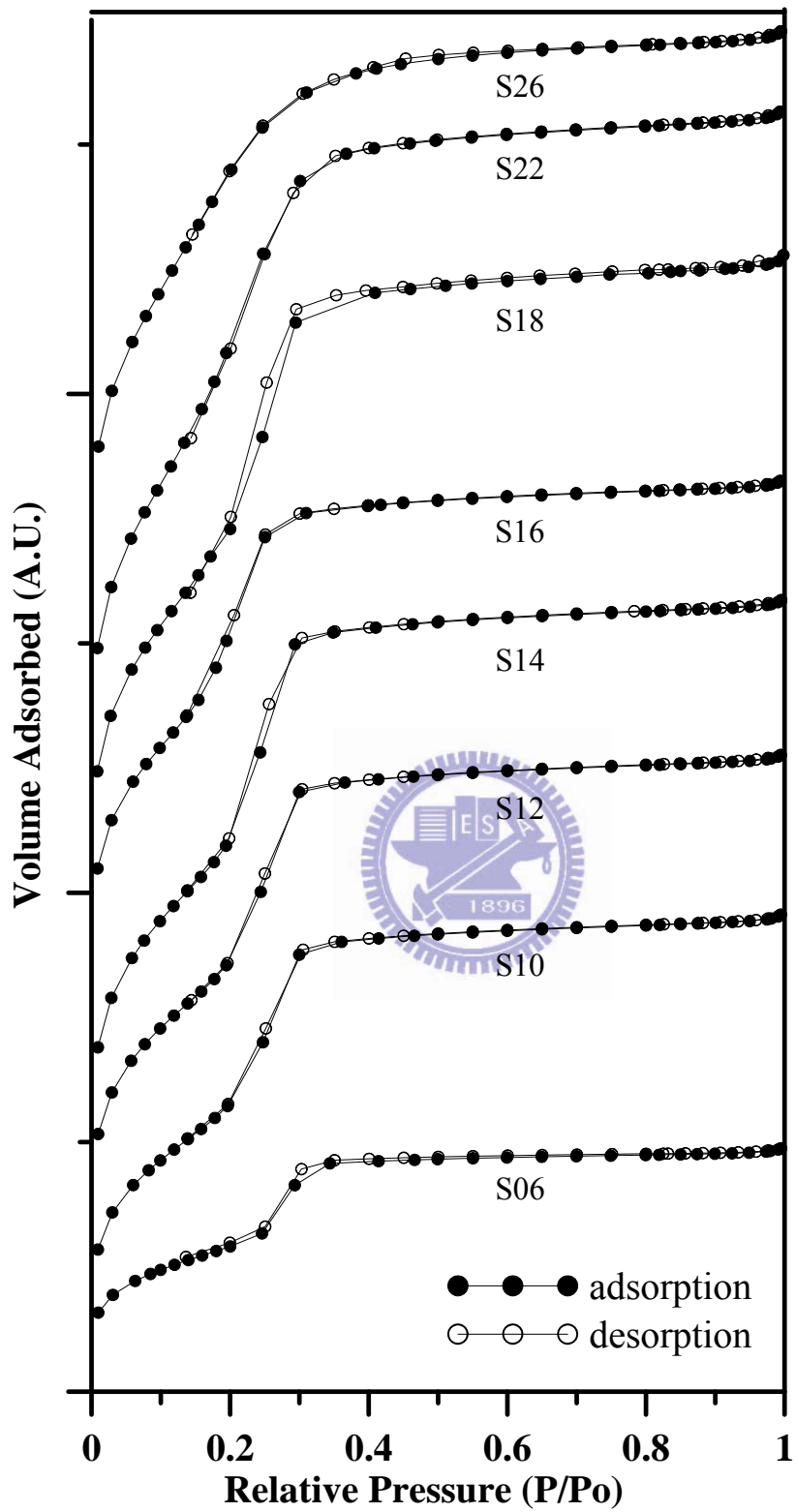


圖 4.5 中孔洞顆粒對氮氣吸附之等溫吸脫附曲線圖

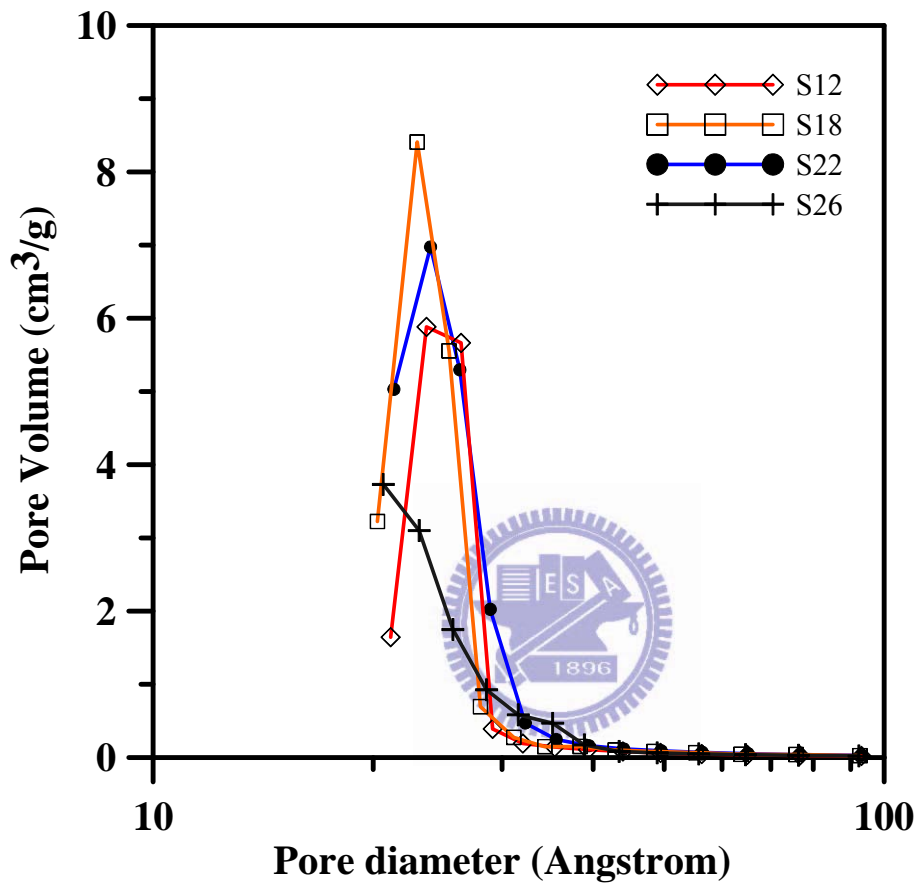


圖 4.6 中孔洞顆粒之孔徑分佈狀況

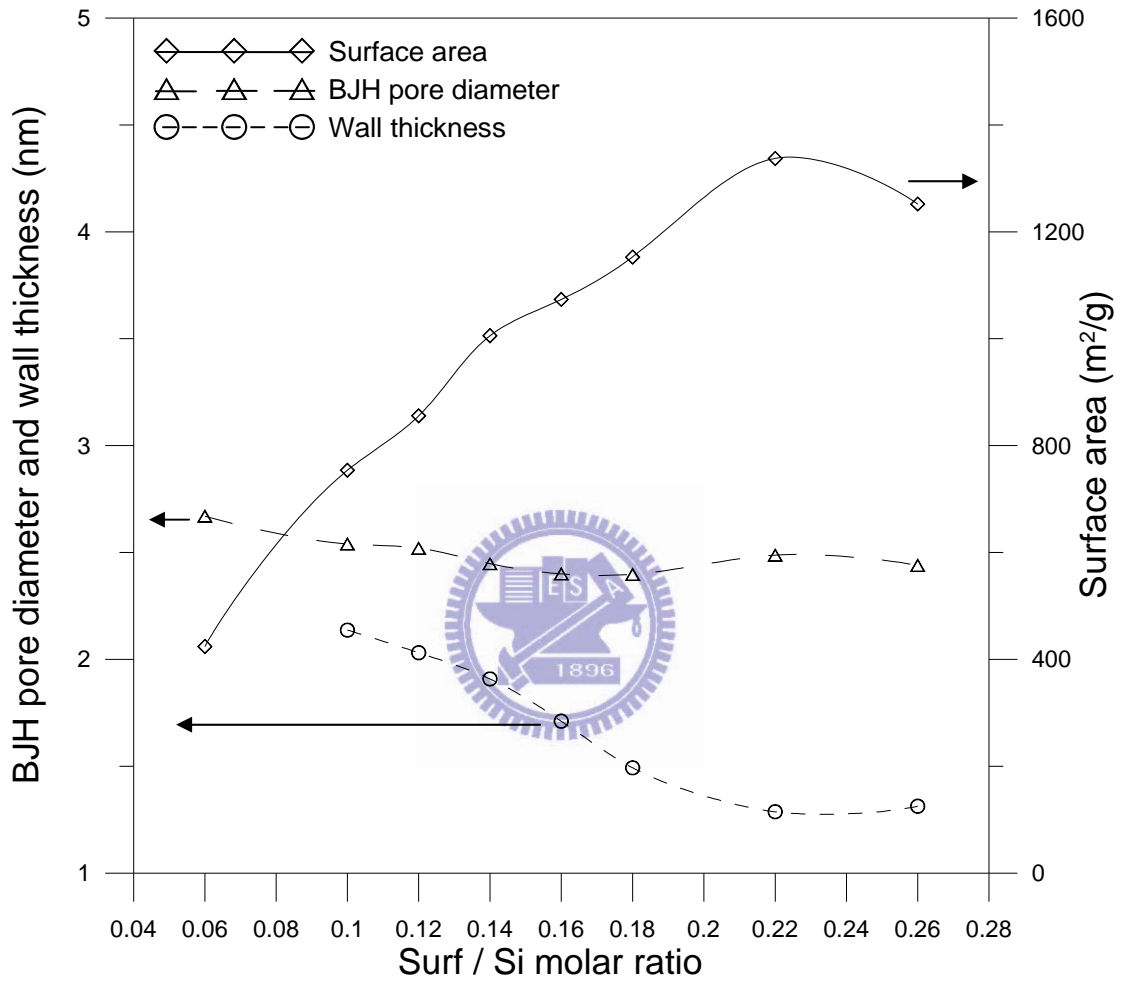


圖 4.7 中孔洞顆粒之比表面積、孔徑大小、孔壁厚度與 Surf/Si 莫耳比關係

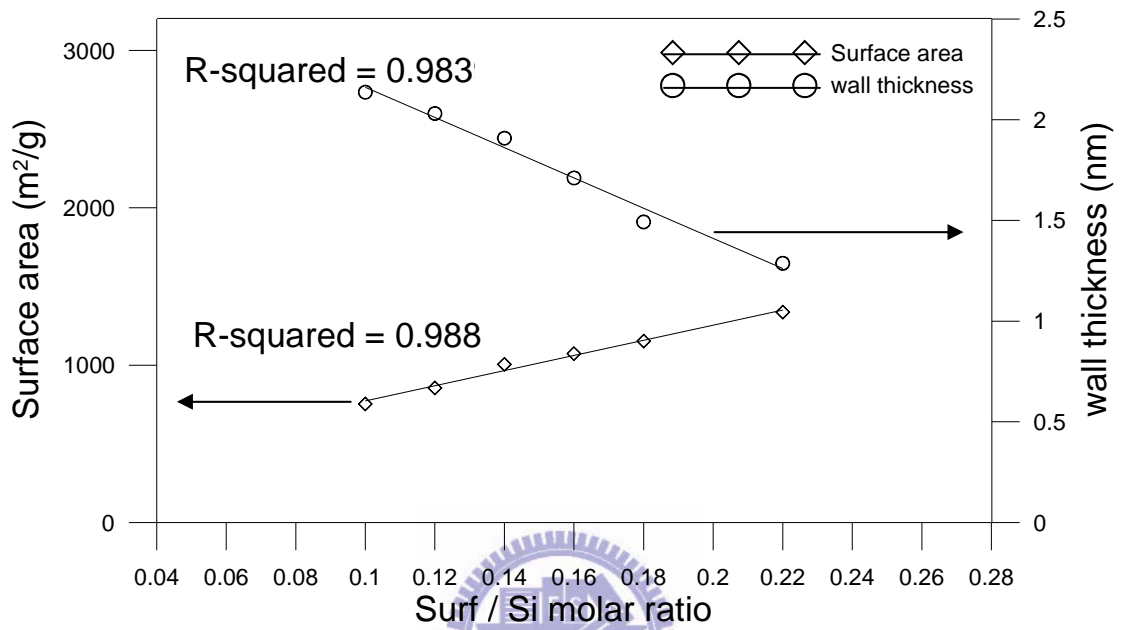


圖 4.8 中孔洞顆粒之比表面積、孔壁厚度與 Surf / Si 莫耳比線性關係

4.2 中孔洞顆粒(MSP)對 VOCs 之吸附效果探討

4.2.1 孔洞結構與比表面積對中孔洞顆粒吸附丙酮效果之影響

本研究成功地以氣膠輔助製備程序合成具有良好中孔洞結構顆粒，且找到最適之 Surf/Si 莫耳比範圍；中孔洞顆粒之比表面積的控制，亦可藉由調整前驅液之 Surf/Si 莫耳比來達到線性控制的目地。基於本研究群累積之前述氣膠合成中孔洞材質經驗，本章節以不同 Surf/Si 莫耳比合成之具備不同孔洞形狀及最大比表面積特性之中孔洞顆粒，並選擇半導體晶圓廠 VOCs 總排放量佔最大比例之丙酮(白曠綾，2000)為吸附去除目標物質，進行探討在不同孔洞結構及比表面積對於中孔洞顆粒吸附丙酮之效能影響。

圖 4.9 為本研究合成之中孔洞顆粒分別進行吸附丙酮飽和吸附量之比較。由吸附量數據可明顯看出，整個吸附樣品可區分為兩群，一係具有良好中孔洞分佈的樣品(S12、S14、S16、S18)，另一係表面孔洞不規則的樣品(S06、S10、S22、S26)。中孔洞顆粒 S06 與 S10 其對丙酮的吸附效能明顯遠遜於其它不同 Surf/Si 莫耳比所製備之樣品。對於具有同樣純矽組成與相近之中孔洞孔徑大小之樣品 S10 與 S18，分析其造成飽和吸附量差異之因素，S18 的比表面積大小是 S10 的 1.5 倍，而其反映至丙酮飽和吸附量的差異剛好約為 1.6 倍；同樣的趨勢亦在樣品 S06 與 S18 可被發現，S18 比表面積為 S06 的 2.7 倍，恰好與其兩者之丙酮飽和吸附量的 2.8 倍數差異相近。均再證實了高比面積可提供更多活性吸附位置供丙酮去除之用。在所有的製備中孔洞顆粒樣品中，對於丙酮的最大飽和吸附量者為 S18，其每克的中孔洞顆粒可吸附 182.9 毫克的丙酮。而當 Surf/Si 莫耳比持續增加時所製備的中孔洞顆粒，如 S22，其丙酮飽和吸附量不增反與略遜於 S18，中孔洞顆粒 S22 的高比表面積優勢似乎並沒法發揮作用。其原因可能源自於其表

面孔洞結構的不規則與蟲洞結構的生成，致使些許中孔結構崩潰轉為微孔洞式樣，雖然 S18 具有最高的比表面積，但丙酮分子受限於不均一的孔洞式樣與孔徑大小，無法順利擴散至內孔洞內被表面吸附去除，而導致其效能反而無法提昇。

在以 Surf / Si 莫耳比 0.06 ~ 0.18 範圍內所製備之中孔洞顆粒，對丙酮之飽和吸附量主要係受限於比表面積因子，呈現非線性正相關之驅勢，而於 Surf / Si 莫耳比 0.12 ~ 0.18 範圍內，其關係則呈現線性正相關之趨勢；而當超過 0.18 時，則因孔洞結構與形狀的改變，須將孔洞孔徑影響擴散行為考量進來。中孔洞顆粒 S26，有別於其它樣品，其孔洞結構形狀，遞減之比表面積，及微孔吸附行為，致使其對於丙酮飽和吸附量大幅度縮減。

4.2.2 孔洞結構與比表面積之中孔洞吸附劑吸附 VOCs 管柱測試與等溫模式

由上一節之丙酮飽和吸附量與中孔洞吸附劑孔洞結構與比表面積關連性可發現，S18 與 S22 可視為兩種不同樣式之中孔洞吸附劑之臨界樣本；一邊是 Surf / Si 莫耳比小於 18 具有規則孔洞的中孔洞吸附劑，且其比表面積與丙酮飽和吸附量同隨著 Surf / Si 莫耳比增加而上升，另一邊則為 Surf / Si 莫耳比大於 22 蟲洞孔道結構的中孔洞吸附劑，其比表面積與丙酮飽和吸附量則為 Surf / Si 莫耳比增加而下降。而介於其中的兩個臨界樣本 S18 與 S22 則呈現高比表面積者(S22) 吸附丙酮能力遜於低比表面積者(S18)。恰好此兩者的孔洞樣式亦不相同，故此，本研究先行以此兩臨界樣本進行 VOCs 吸附管柱測試與等溫模式比較。

吸附貫穿曲線

典型之丙酮吸附貫穿曲線如圖 4.10 所示。由圖中可看出 S18 之貫穿曲線普遍較 S22 來得陡峭，為典型之吸附貫穿曲線，此亦代表了在吸附帶帶寬比較上，S18 較窄，顯示其做為吸附床應用的優越性。吸附帶帶寬差異，主要視於丙酮氣

體分子是否能順利擴散進入內孔洞表面而定；S22 與 S18 中孔洞吸附劑外觀均為圓球狀顆粒，當丙酮分子流經時，率先會於圓球外表面吸附基進行吸附，進而以紐森擴散方式轉入內孔洞表面而被吸附去除。但由於 S22 孔洞孔道的不勻稱蟲洞結構阻礙了丙酮分子的持續擴散流入內孔洞表面，使得仍留於顆粒外的丙酮分子只能順著系統流向，向下運動，此遂使得吸附帶帶寬變長。且由圖 4.10 中以出流濃度對進流濃度比 0.1~0.9 貫穿程度對時間做一比較，很明顯的，S18 的貫穿速率及貫穿時間遠短於 S22，S18 樣品之貫穿時間約耗時 5 分鐘，S22 樣品之貫穿時間則需 30 分鐘。

吸附量變化

單位平衡吸附量定義如 eq 3.1 所示

$$\frac{X}{m} = \int_0^{t_s} \left(1 - \frac{C_i}{C_0}\right) dt \times Q \times C_0 \quad (\text{eq 3.1})$$



丙酮進流濃度與吸附量之關係如圖 4.12。進行丙酮吸附時，S18 與 S22 的飽和吸附量於不同丙酮濃度進流下，其差異不大；雖然 S22 的蟲狀孔道結構會影響丙酮吸附速率，但於長時間的吸附平衡後，其與 S18 的吸附量相比差異則縮小。此兩樣品若實際應用至工廠之廢氣處理設施時，像是吸附床或是沸石轉輪，欲達 90% 的去除效率，則以 S18 的吸附效能較為突出，如圖 4.11 所示。S18 在 1000 ppm 丙酮進流環境，其飽和吸附量約為 130 mg/g，而 S22 則為 134 mg/g，兩者之飽和吸附量相近，但當維持處理效率 90% 時，其所能吸附去除丙酮的量約為 S22 的 2 倍；S18 均勻的孔洞結構與高比表面積特性造就了快速吸附速率與高效率吸附量的優點，顯示其做為吸附劑的潛能。

等溫吸附模式

將 S18 與 S22 之吸附量帶入等溫吸附模式 Langmuir Isotherm 及 Freundlich Isotherm，所得之回歸結果如圖 4.12 與 4.13 所示，各計算參數則如表 4.2。Langmuir Isotherm 之回歸相關係數介於 0.973~0.989 之間，Freundlich Isotherm 之回歸相關係數介於 0.963~0.983 之間。S18 與 S22 均可以此兩種等溫吸附模式來描述其吸附行為。由 Freundlich Isotherm 之 n 值看來，S18 與 S22 吸附丙酮均是有利性吸附。



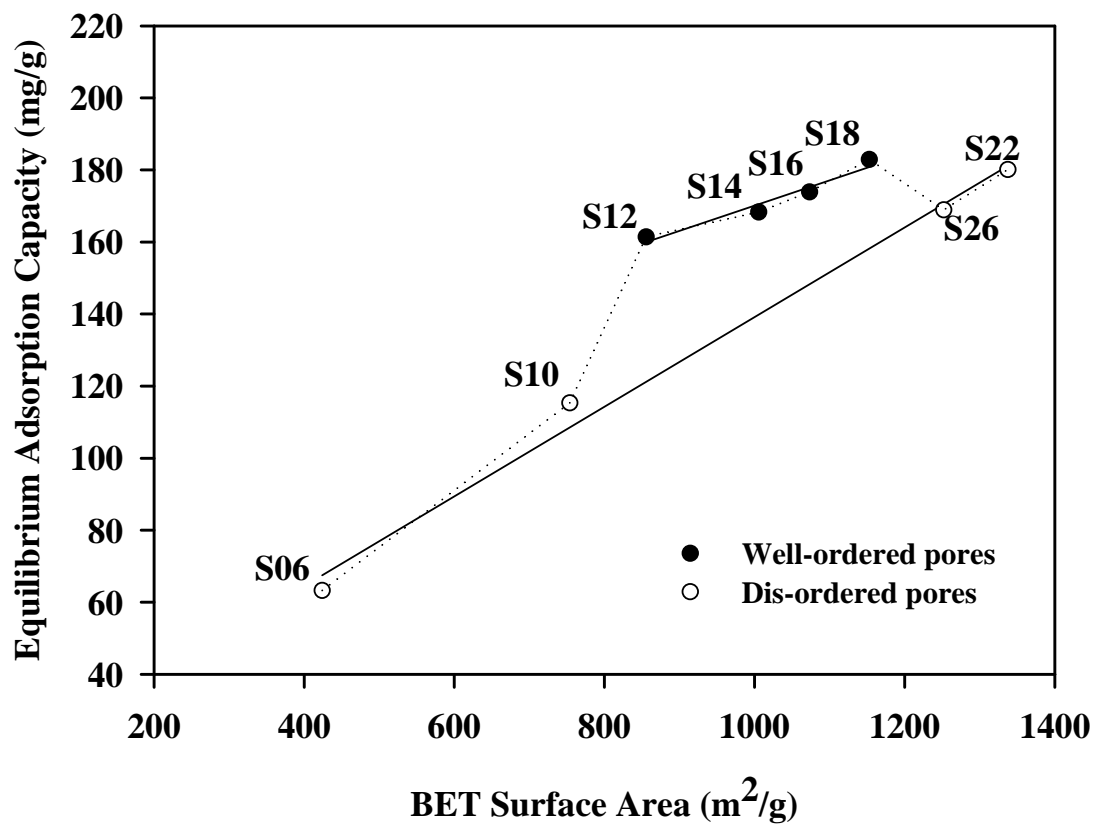


圖 4.9 中孔洞顆粒吸附丙酮飽和吸附量、比表面積與 Surf/Si 莫耳比之比較

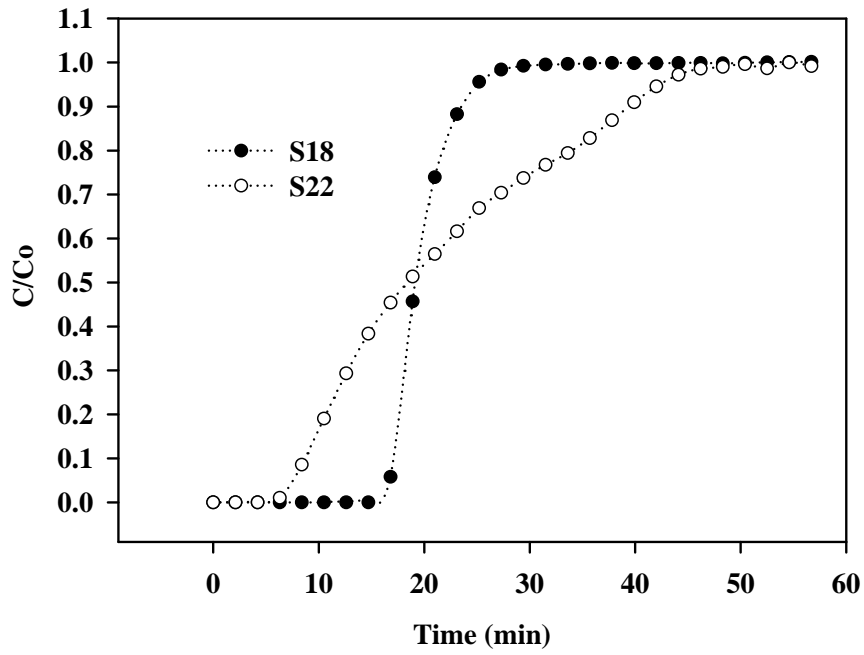


圖 4.10 S18 與 S22 於 1000 ppm 丙酮進流之貫穿曲線圖比較

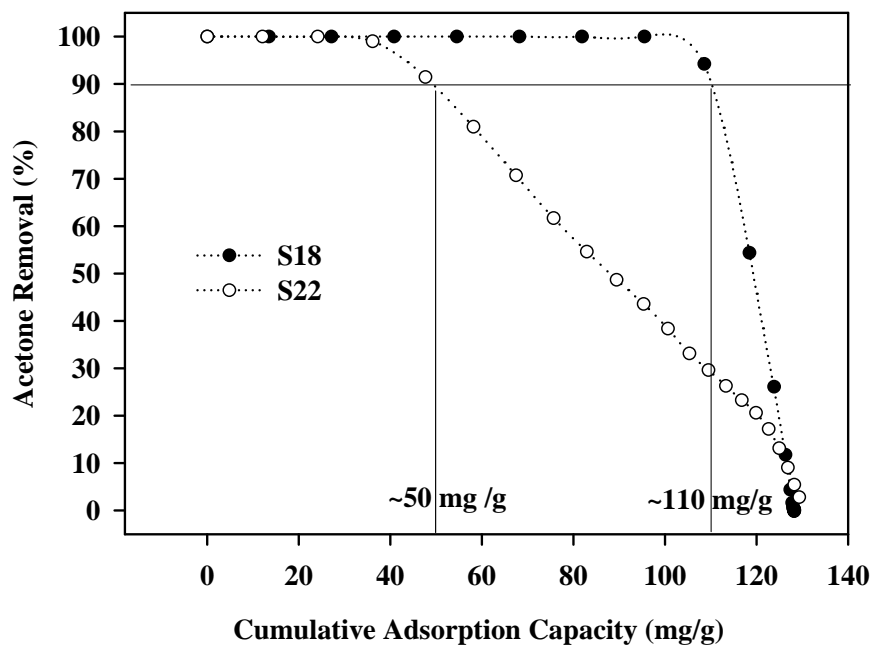


圖 4.11 丙酮去除效率與累積吸附量之關係圖

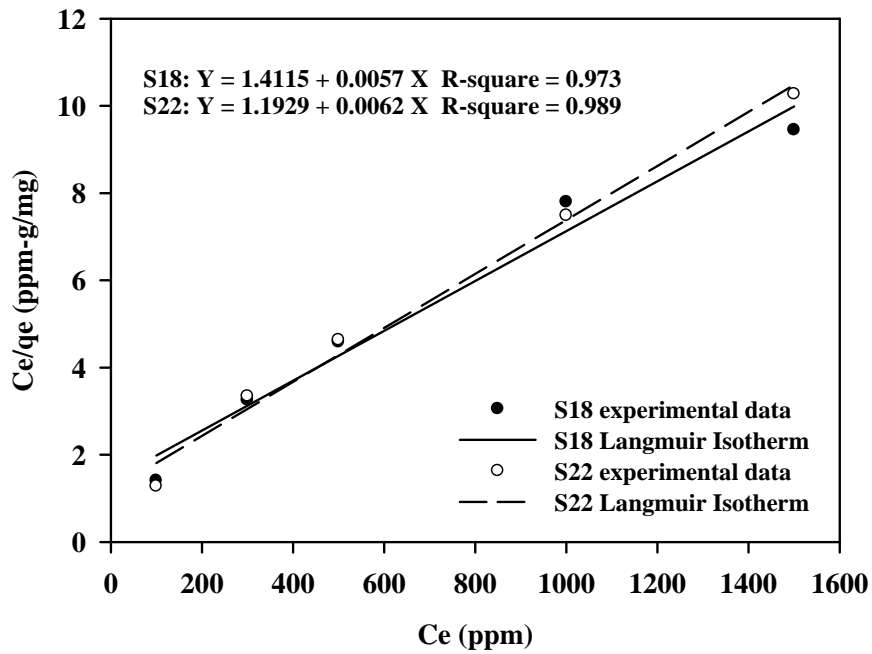


圖 4.12 Langmuir 模式之回歸曲線及實驗點

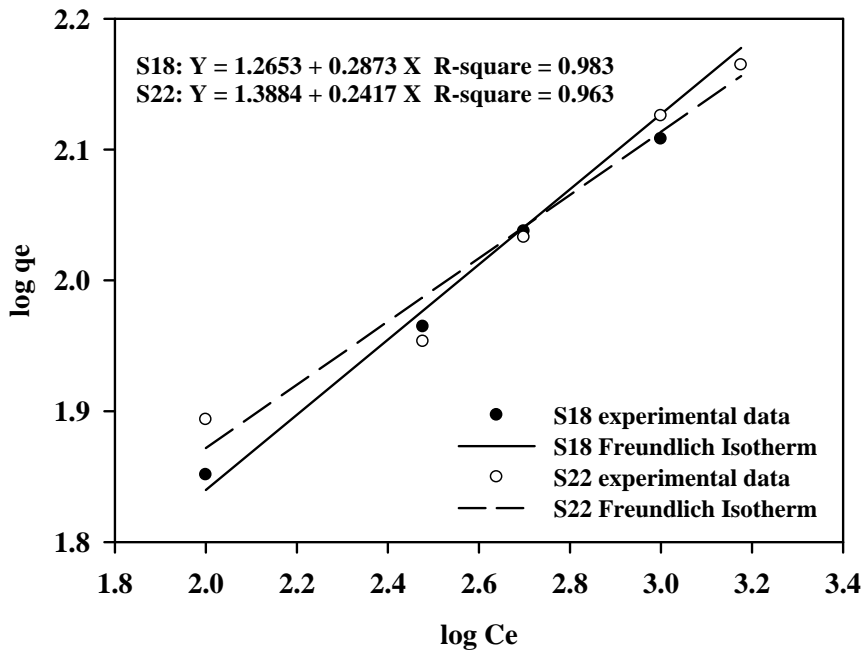


圖 4.13 Freundlich 模式之回歸曲線及實驗點

表 4.2 中孔洞吸附劑吸附丙酮之 Langmuir & Freundlich Isotherms 參數

Isotherm	Adsorbent	Parameters		R-square	behavior
		q_0 (mg/g)	K_L (1/ppm)		
Langmuir	S18	175.44	0.0050	0.973	
	S22	161.29	0.0052	0.989	
Freundlich	S18	K_F 18.42	n_F 3.48	0.983	favorable adsorption
	S22	24.46	4.14	0.963	favorable adsorption



4.3 中孔洞顆粒(MSP)與 Si-MCM-41 對 VOCs 之吸附效果探討

4.3.1 背景說明

隨著高科技產業之快速發展，除了沸石以外之新吸附材質開發，以延長吸附沸石轉輪之使用壽命、提升效能，或是應用至化學濾材之開發上無塵室中之空
降污染物(airborne molecular contaminants, AMC)濃度控制成為新興之環境議題，
因此只要證明吸附材本身之高效率、材質穩定及效能持續，廠商均願意投入高額
經費在新式材料購買之，因此可知其具有市場急需性及潛在之研究價值。

由於研究(Blocki, 1993; Hussey and Gupta, 1996)指出沸石可較活性碳有效吸
附處理 VOCs，所以多年以來沸石極為普遍地應用作為 VOCs 吸附劑，且其效能
及其材質性質均相當優異與穩定。不過沸石由於平均孔洞較小之因素，當應用處
理較大分子結構之 VOCs 時將會受到限制。所以為擴大沸石孔徑藉以符合多方面
之需要，中孔洞材料之研發便因此蓬勃發展了起來(Corma, 1989; Corma, 1997;
Cartlidge et al., 1997; Beyerlain et al., 1997)。Si-MCM-41 分子篩是近年新興中孔洞
材料代表之一，其純矽材料特性，亦是除了大比表面積、及孔徑可調整外，另一
項符合有利應用作為 VOCs 吸附材料之特點。所以目前已有相當多之文獻探討
SiMCM-41 吸附 VOCs 之性質，Zhao 等人(1998)之研究亦驗證了較沸石與活性碳
更具吸附效能之特性；不過傳統水熱法製備中孔洞材料雖然技術成熟且穩定，但
其冗長之時間及繁瑣程序卻使得其應用上有所不便。詳盡之多孔性材料吸附之文
獻探討，請參閱本論文章節第二章。

本研究以氣膠輔助製備程序合成具有良好中孔洞矽質結構微粒(MSP)，亦為
一新興之中孔洞材料，且其合成程序較水熱法簡便，合成時所需花費能源亦少於

水熱法，且為一連續式程序生產，產率亦較水熱法為優。然而，目前關於中孔洞顆粒(MSP)之相關文獻研究較少，且僅專注在合成程序改良與孔洞架構調整等研究方向，在應用至空氣污染物去除上之文獻，亦是少數(Lin and Bai, 2005; Hung and Bai, 2008)，且亦無任何相關文獻研究中孔洞顆粒與其他中孔洞材料或沸石之 VOCs 吸附效能比較。故此，本研究章節針對中孔洞顆粒(MSP)與 Si-MCM-41 分子篩進行比較，合成 MSP 與 Si-MCM-41 之 Surf/Si 莫耳比分別為 0.18 與 0.20；探討比較項目包括材料結構、體密度、VOCs 吸附效果差異與壓降差等，以其釐清中孔洞顆粒(MSP)取代 Si-MCM-41 分子篩或是商業沸石作為吸附劑之發展潛力。

4.3.2 中孔洞顆粒與 Si-MCM-41 分子篩表面特性比較

XRD 分析



圖 4.14 為 X 射線粉體繞射分析圖譜，圖譜中可發現 Si-MCM-41 分子篩於繞射角約 $2.3^{\circ} \sim 2.7^{\circ}$ 的位置存有一明顯低繞射波峰，係為(100)方位之光譜，此波峰表屬六方直列(Beck et al., 1992)，Si-MCM-41 之其它二個特徵繞射波峰(110)(200)方位亦可由光譜上觀察到，這些特徵峰代表產物為具有規則排列的六角柱狀結構之中孔洞材料。相較於 Si-MCM-41 分子篩，中孔洞顆粒(MSP)之繞射圖譜只出現(100)方位之波峰，其他二個特徵繞射波峰則並無出現於本研究製備之中孔洞顆粒，這表示了中孔洞顆粒的孔洞孔道架構與 Si-MCM-41 分子篩有些許的不同。在 X 射線粉體繞射分析圖譜亦發現，中孔洞顆粒其繞射波峰向高繞射角度移動，顯示其晶格間距(d-spacing，此應指為孔洞中心到臨近孔洞中心之間距)較 Si-MCM-41 分子篩之晶格間距小。(100)波峰強度的比較方面，中孔洞

顆粒波峰強度弱於 Si-MCM-41 分子篩，係可能是因孔道排列須配合中孔洞顆粒圓球型的表徵而必須彎曲，此舉使得相同開孔面方向之孔道數量堆積而成的面積較小，並呈現三維孔道結構式樣，對於 X 射線粉體繞射訊號會有干涉現象而使得訊號強度銳減。

中孔洞顆粒與 Si-MCM-41 分子篩對氮氣吸附行為

圖 4.15 為中孔洞顆粒與 Si-MCM-41 分子篩對氮氣吸附之等溫吸脫附曲線圖。兩者樣品之吸附曲線對照 IUPAC 所定義物理等溫吸附曲線之形式，可得知屬於 type IV 型之等溫曲線。此代表著中孔洞物質之吸附型態。由於壓力增加時氣體分子會在孔洞中開始凝結而有毛細現象產生，使得吸附量快速上升並伴隨著一些遲滯迴圈現象(hysteresis loop)。中孔洞顆粒與 Si-MCM-41 分子篩分別在分壓 0.2-0.3 及 0.3-0.4 之間有一陡峭曲線與明顯的滯迴圈現象，顯示兩者均具有良好均勻之孔洞大小與高度規則性之孔洞排列。

表 4.3 列出了中孔洞顆粒與 Si-MCM-41 分子篩表面物理特性，包含比表面積，BJH 孔洞孔徑，孔洞體積以及晶格間距。中孔洞顆粒的比表面積可達 1153 m²/g，略高於 Si-MCM-41 分子篩的 1115 m²/g，而在孔洞孔徑大小方面，則為 2.4 nm，略小於 Si-MCM-41 分子篩的 2.7 nm，均落在中孔洞規範大小內。

TEM 分析

圖 4.16 是中孔洞顆粒與 Si-MCM-41 分子篩之 TEM 分析結果。中孔洞顆粒 (MSP) 外觀係為圓形微粒狀，於微粒表面可觀察到規則排列的孔洞開口及膠束結構孔洞孔道，與 Si-MCM-41 分子篩相比較，兩者的孔洞開口排列相似，以六角晶型排列，但孔洞開口方向相同之孔洞區域範圍，Si-MCM-41 分子篩較本研究

合成之中孔微粒廣；其原因可能係由於中孔洞顆粒是為單一球狀體，膠束狀結構的孔洞式樣勢必受限球狀體的曲度，而使其膠束彎曲，並彼此交錯於微粒之內，形成現今之二維分佈之結構。反觀傳統 Si-MCM-41 分子篩，由於其外觀為層狀或片狀，使其中孔膠束得以最大空間加以伸展並規則排列，故其孔洞開口方向相同之孔洞區域範圍較大。中孔洞顆粒與 Si-MCM-41 分子篩的孔洞孔道生長排列樣式差異如圖 4.17 所示。



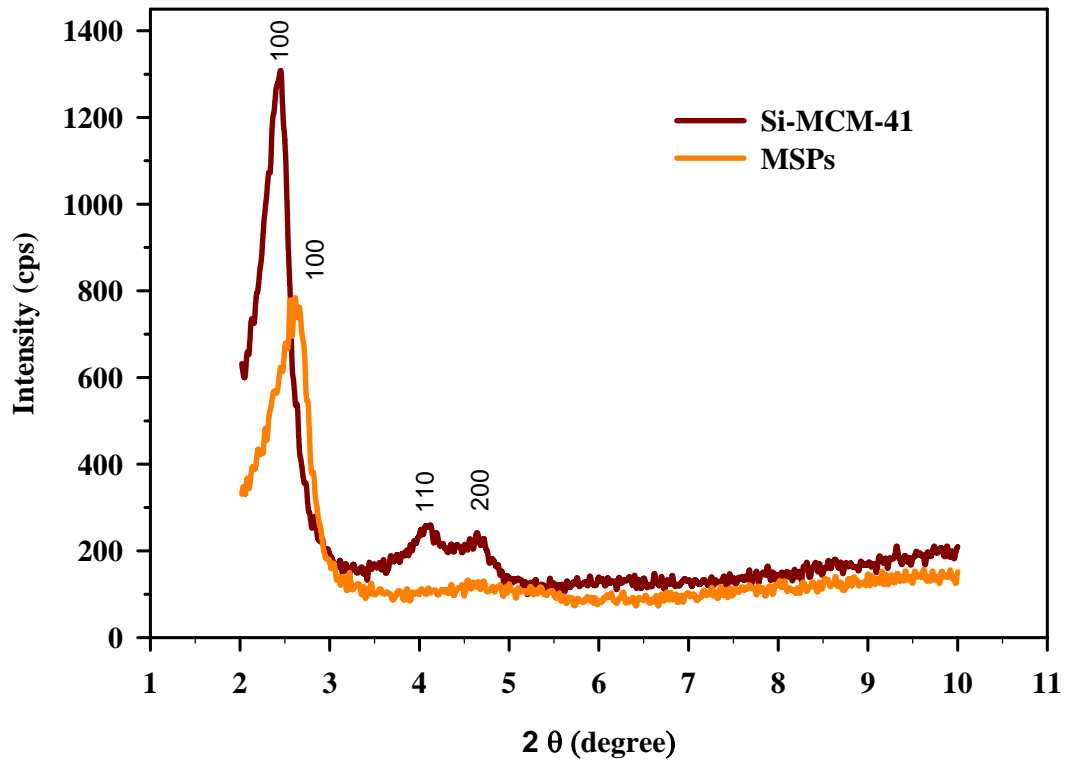


圖 4.14 中孔洞顆粒(MSP)與 Si-MCM-41 分子篩之 X 射線粉體繞射分析圖譜

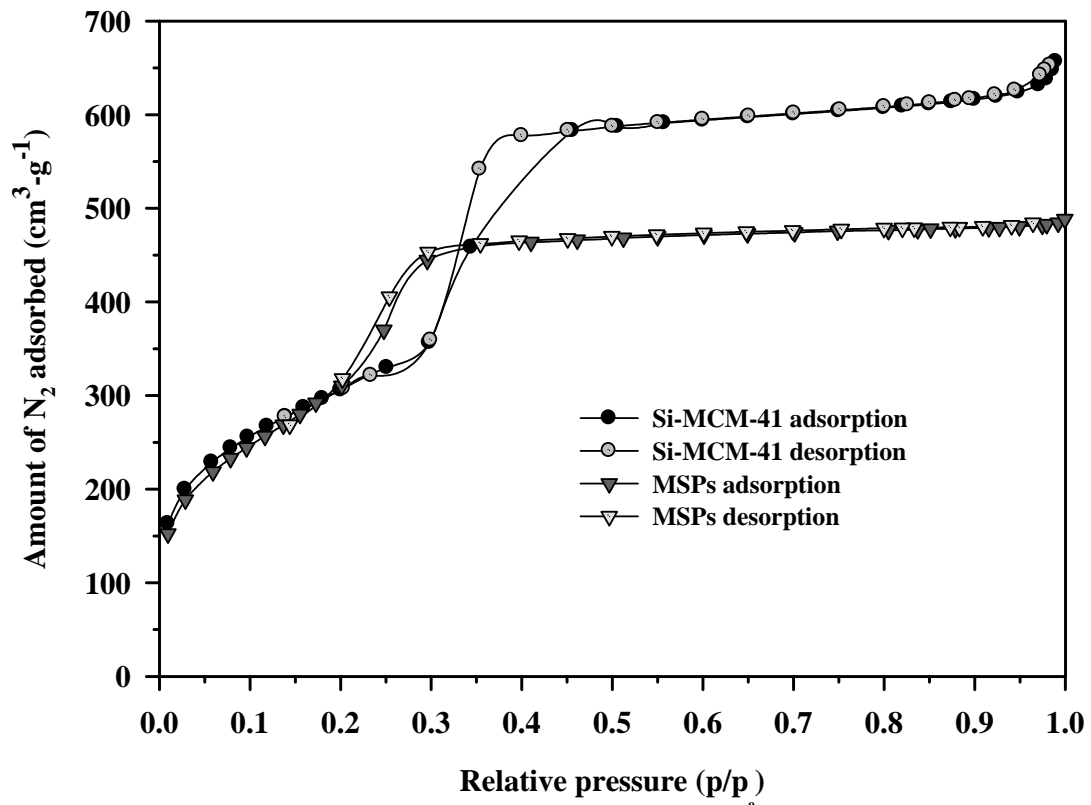


圖 4.15 中孔洞顆粒與 Si-MCM-41 分子篩對氮氣吸附之等溫吸脫附曲線圖

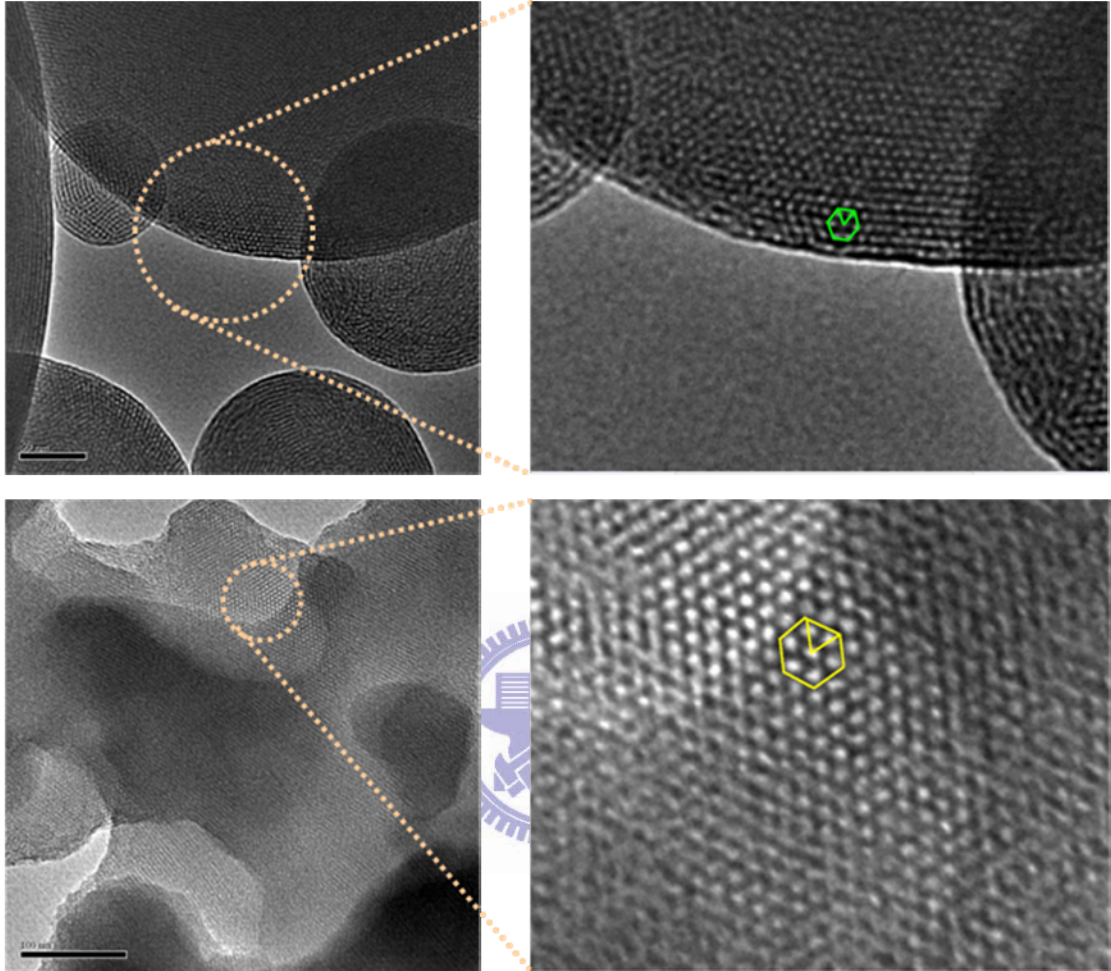


圖 4.16 中孔洞顆粒與 Si-MCM-41 分子篩之 TEM 影像(上圖:中孔洞顆粒；下圖:Si-MCM-41 分子篩)

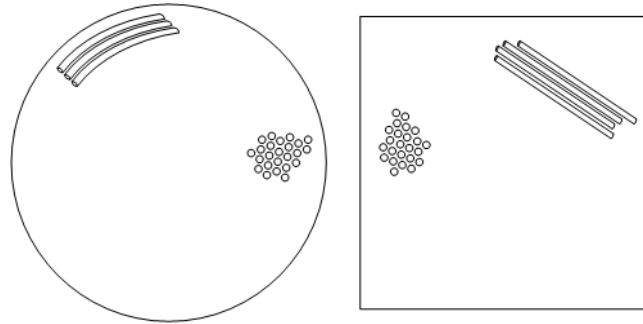


圖 4.17 中孔洞顆粒與 Si-MCM-41 分子篩的孔洞孔道生長排列樣式



表 4.3 中孔洞顆粒與 Si-MCM-41 分子篩表面物理特性

Materials	$S_{\text{BET}}^{\text{a}}$ (m^2/g)	V_{p}^{b} (cm^3/g)	$d_{\text{BJH}}^{\text{c}}$ (nm)	d_{100}^{d} (nm)	a_0^{e} (nm)
MSP	1153	0.89	2.4	3.4	3.9
Si-MCM-41	1115	0.97	2.7	3.9	4.5

Note: ^aBET specific surface area. ^bPore volume. ^cPore diameter calculated by BJH

mehtod. ^dd-spacing. ^eunit cell ($a_0=2d_{100}/\sqrt{3}$)



4.3.3 中孔洞顆粒與 Si-MCM-41 分子篩體密度(Bulk density)與 VOCs 吸附特性比較

體密度(Bulk density)

吸附劑在應用至實廠時，其體密度(Bulk density)的高低，會直接影響了未來設計規劃之污染設備的所需的體積大小，如能使用高體密度之材料做為吸附劑，污染設備所需體積即可大幅度縮小，節省空間使用及污染設備之製造成本；因此，在工業設計中，係一常用參考之設計因素。體密度的量測，係參考標準備分析方法 ASTM D6683-01 來進行測試，並以吸附劑重量/單位填充體積來表示體密度大小。表 4.4 列出了以不同粒徑之中孔洞顆粒與 Si-MCM-41 分子篩所量測之體密度數值，分析的粒徑範圍包括了顆粒狀態的粒徑大小 10-20 mesh (830-1700 μm)與粉末狀態的粒徑大小 < 50 mesh ($> 294 \mu\text{m}$)、50-100 mesh (149-294 μm) 及 > 50 mesh (< 149 μm)。測試結果顯示，首先就粉末狀態的樣品分析，Si-MCM-41 分子篩所量測之體密度，會隨著分析的粒徑縮小而呈現變小的趨勢，反觀中孔洞顆粒，其體密度的變化甚微，且與分析粒徑的變化無明顯相關性。而就中孔洞顆粒與 Si-MCM-41 分子篩的比較部份，中孔洞顆粒之體密度均高於 Si-MCM-41 分子篩，其差距係為 3 至 5 倍。會影響體密度大小原因包含吸附劑粒徑大小，孔洞體積，孔洞大小及填充堆疊方式等因素，由於前述章節的物性鑑定結果已顯示了中孔洞顆粒與 Si-MCM-41 分子篩具有相近的孔洞孔徑與比表面積，對於體密度的差距所能造成的影響有限，故可忽略。因此造成體密度差距的主因推論是填充堆疊的影響，中孔洞顆粒由於外型係為球狀微粒，有別於 Si-MCM-41 分子篩的層片狀外觀，球狀微粒在填充堆積時較為緊密，因堆積所造成的空隙較 Si-MCM-41 分子篩小，故造成其高體密度的特性。

中孔洞顆粒具有高於 Si-MCM-41 分子篩 3-5 倍體密度的特性，假設兩者吸附劑之吸附能力相當的情況下，若能以中孔洞顆粒作為吸附劑來設計規劃污染設備，可以有效地大幅度縮小污染設備的體積；這樣的優勢，對於其他的應用像是 VOCs 採樣管設計或是 GC 內使用的分析管柱均可以節省其成本。

吸附與再生比較

在 VOCs 吸附與再生比較測試部分，本研究除了測試中孔洞顆粒與 Si-MCM-41 分子篩兩種樣品外，為了瞭解這兩種吸附劑的在商業化上的發展潛力，亦加入商業矽質型沸石 H-ZSM-5 (CBV-8014, Zeolyst Pvt. Ltd.) 吸附劑一同比較，H-ZSM-5 吸附劑目前是被廣泛使用於處理高科技廠 VOCs 廢氣的沸石轉輪上。圖 4.18-a 是中孔洞顆粒、Si-MCM-41 分子篩與 H-ZSM-5 沸石對於丙酮的飽和吸附量結果，測試的樣品粒徑小於 100 mesh；中孔洞顆粒與 Si-MCM-41 分子篩在丙酮進流濃度 8700 ppmv 下，兩者吸附量相當接近，分別為 138 mg/g 與 148 mg/g，相較於 H-ZSM-5 沸石，中孔洞顆粒與 Si-MCM-41 之吸附量均遠大於，顯示兩者在應用在實廠上的發展潛勢。會有如此差異，主因在於中孔洞顆粒與 Si-MCM-41 分子篩具有高比面積的特性 ($>1000 \text{ m}^2/\text{g}$)，可以容納吸附更多的丙酮分子。

圖 4.18-b 則是以單位體積吸附劑所能吸附之 VOCs 吸附量來表示三吸附劑的差異性。所測試的樣品業經過篩分徑，選擇粒徑小於 100 mesh 之粉末進行測試。分析的結果顯示，中孔洞顆粒之吸附量為 $49 \text{ mg}/\text{cm}^3$ ，幾乎是 Si-MCM-41 分子篩所擁有的吸附量 $10 \text{ mg}/\text{cm}^3$ 的 5 倍之多；而對於 H-ZSM-5 沸石部分，其吸附量則為 $40 \text{ mg}/\text{cm}^3$ ，低於中孔洞顆粒但遠高於 Si-MCM-41 分子篩。對於實際

的工業應用上，VOCs 污染去除設備像是吸附塔等的規模設計會嚴重受限於廠房空間大小，故若能使用中孔洞顆粒作為吸附劑取代 H-ZSM-5 沸石及 Si-MCM-41 分子篩，設計規劃吸附塔，則可以使得吸附塔的體積大幅度縮小，減小初設成本開銷以及廠房空間的浪費。

圖 4.19 是中孔洞顆粒、H-ZSM-5 沸石及 Si-MCM-41 分子篩之吸脫附再生效能。圖中以吸附指標作為比較的依據，其計算方式是以原始吸附量(新鮮之吸附劑吸附丙酮之量)作為基底，經過熱脫附再生後之吸附量與其的比值，即為吸附指標數據，若指標數據為 100%，代表其吸附劑並未因熱脫附再生而導致吸附劑劣化。圖中結果顯示，中孔洞顆粒與 Si-MCM-41 分子篩即使經過 5 次甚至 10 次再生後，其指標仍分別維持在 95.2% 與 96.5%，顯示兩者吸附劑並無明顯的劣化情形發生；反觀經過 10 次再生之 H-ZSM-5 沸石，其指標大幅度下降至 83.0%。造成如此差異的主要原因在於中孔洞顆粒與 Si-MCM-41 分子篩主要的結構骨架係由純矽氧化物所組成，並無任何活性金屬組成，而 H-ZSM-5 結構骨架則含有的鋁金屬存在(Si/Al 莫耳比例約為 50)，此存在的鋁金屬在高溫脫附時會有催化或焚化丙酮形成炭焦的情形發生，經過數次再生後，遂導致吸附劑本身表面孔洞被炭焦阻塞致使其吸附效能變差(Lin and Bai, 2006)。

等溫吸附模式與吸附溫度效應比較

將中孔洞顆粒與 Si-MCM-41 分子篩之吸附量帶入等溫吸附模式 Langmuir Isotherm 及 Freundlich Isotherm，所得之回歸結果如圖 4.20-a 與 4.20-b 所示，各計算參數則如表 4.5。在丙酮測試濃度範圍 2000-8700 ppmv 內，中孔洞顆粒與 Si-MCM-41 分子篩均可以此兩種等溫吸附模式來描述其吸附行為，Langmuir

Isotherm 之回歸相關係數介於 0.990~0.996 之間，Freundlich Isotherm 之回歸相關係數介於 0.996~0.999 之間。由 Freundlich Isotherm 之 n 值看來，中孔洞顆粒與 Si-MCM-41 分子篩吸附丙酮均是有利性吸附。

吸附丙酮之吸附溫度效應則如圖 4.21 所示。在 25-105°C 的測試範圍下，中孔洞顆粒之吸附量均略小於 Si-MCM-41 分子篩，但其差距甚小；而其吸附趨勢則是兩種均相同，皆隨著吸附溫度的上升，其吸附量呈現下降的走勢。在 25°C 時兩者的吸附量約在 190 mg/g，當溫度上升至 105°C 時，吸附量下降至 50 mg/g 左右。



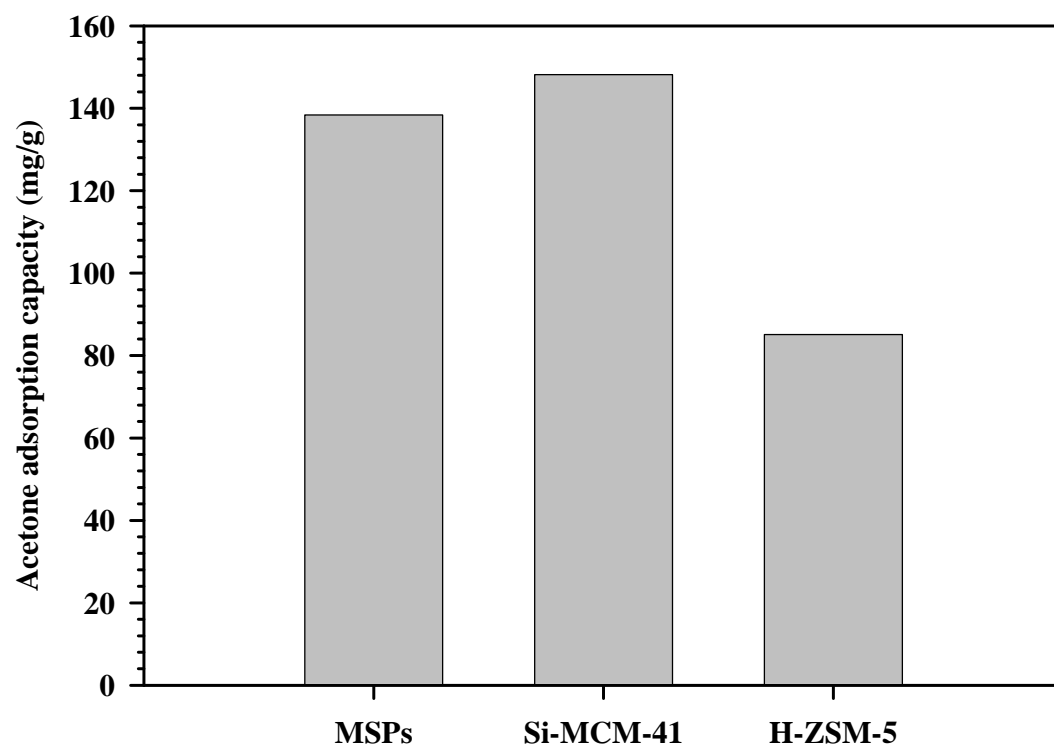


圖 4.18-a 中孔洞顆粒、Si-MCM-41 分子篩與 H-ZSM-5 沸石對於丙酮的飽和吸附量(單位:mg/g)

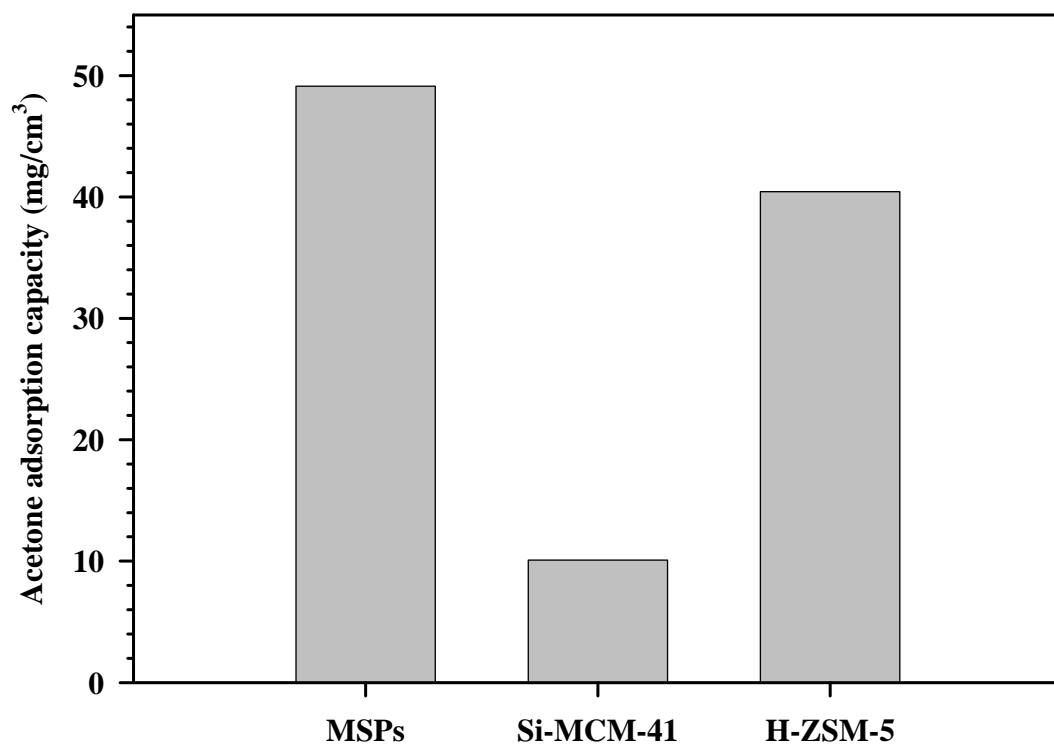


圖 4.18-b 中孔洞顆粒、Si-MCM-41 分子篩與 H-ZSM-5 沸石對於丙酮的飽和吸附量(單位:mg/cm³)

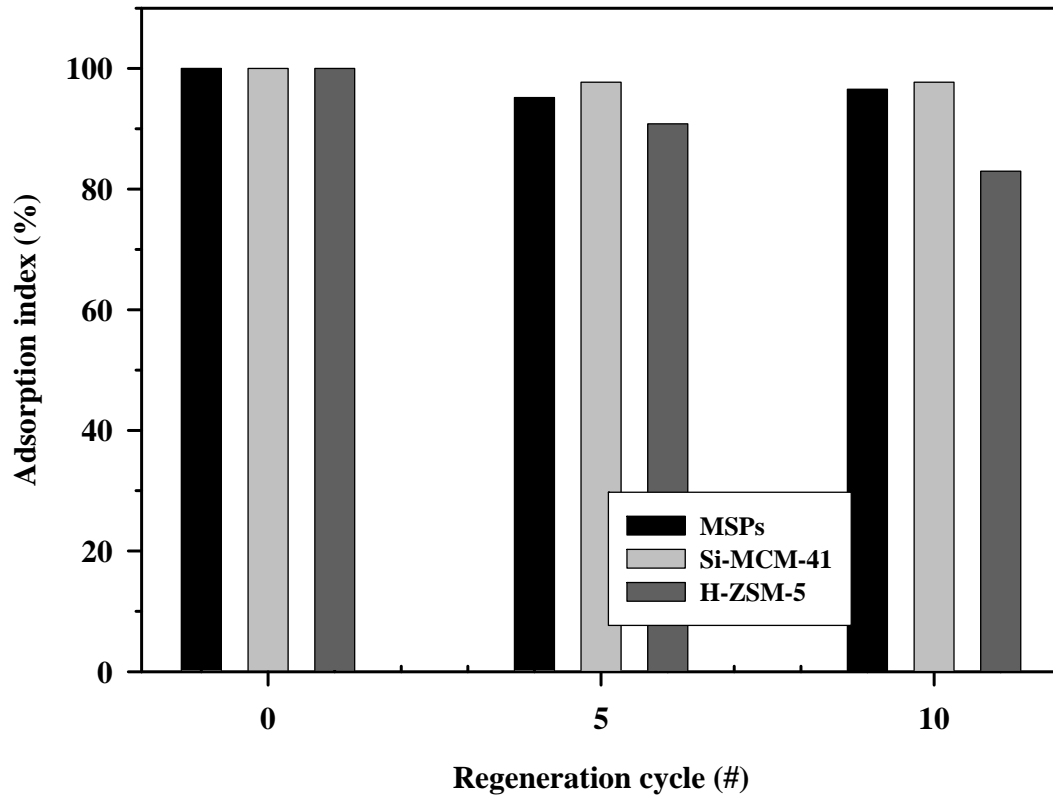


圖 4.19 中孔洞顆粒、H-ZSM-5 沸石及 Si-MCM-41 分子篩之吸脫附再生效能

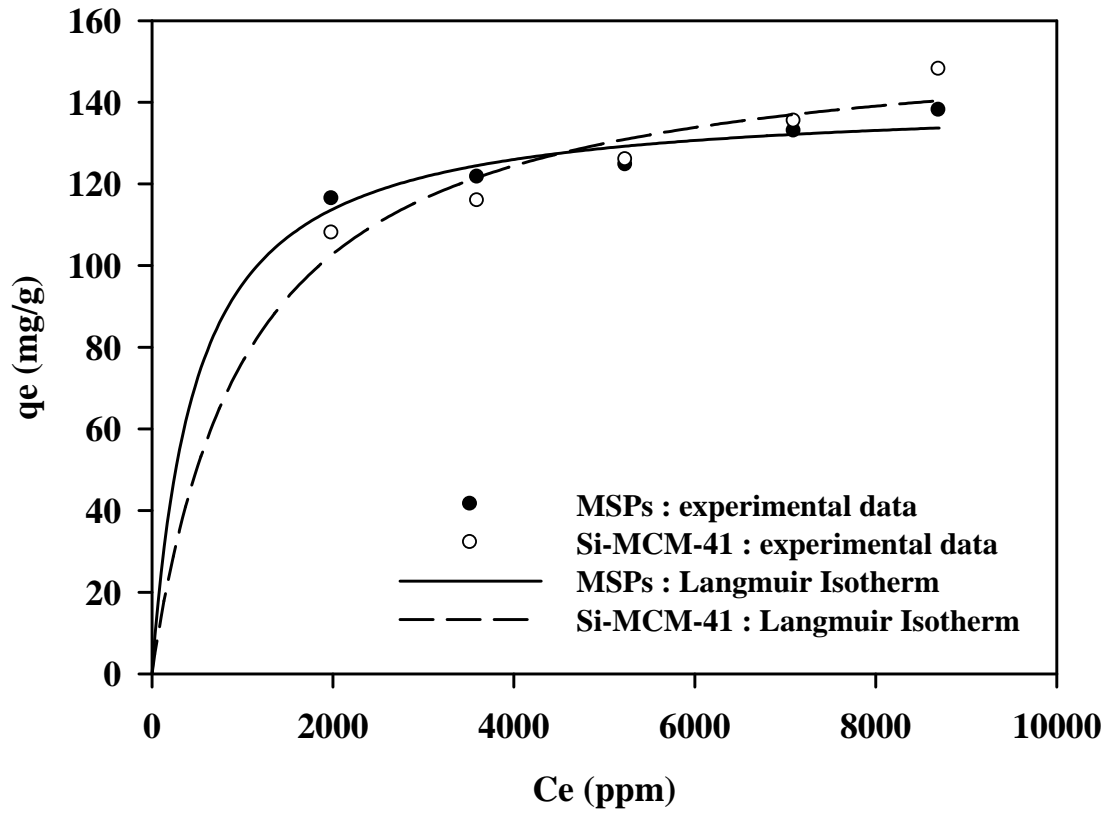


圖 4.20-a Langmuir 模式之回歸曲線及實驗點

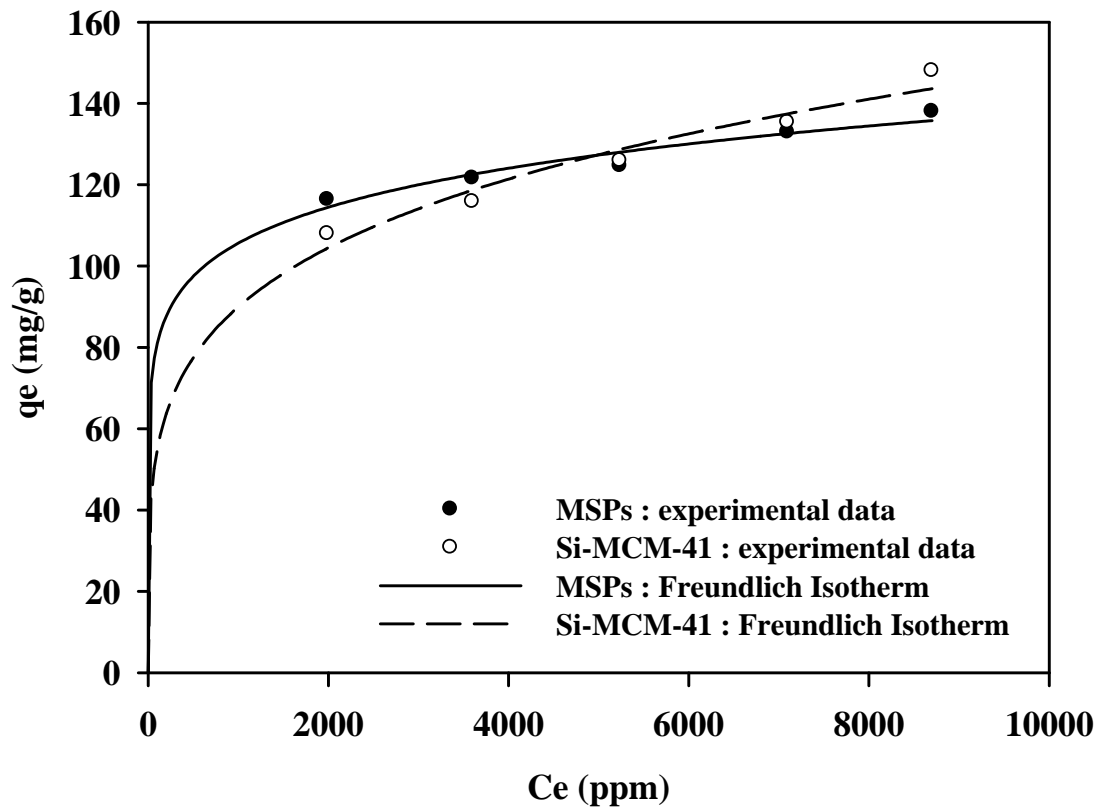


圖 4.20-b Freundlich 模式之回歸曲線及實驗點

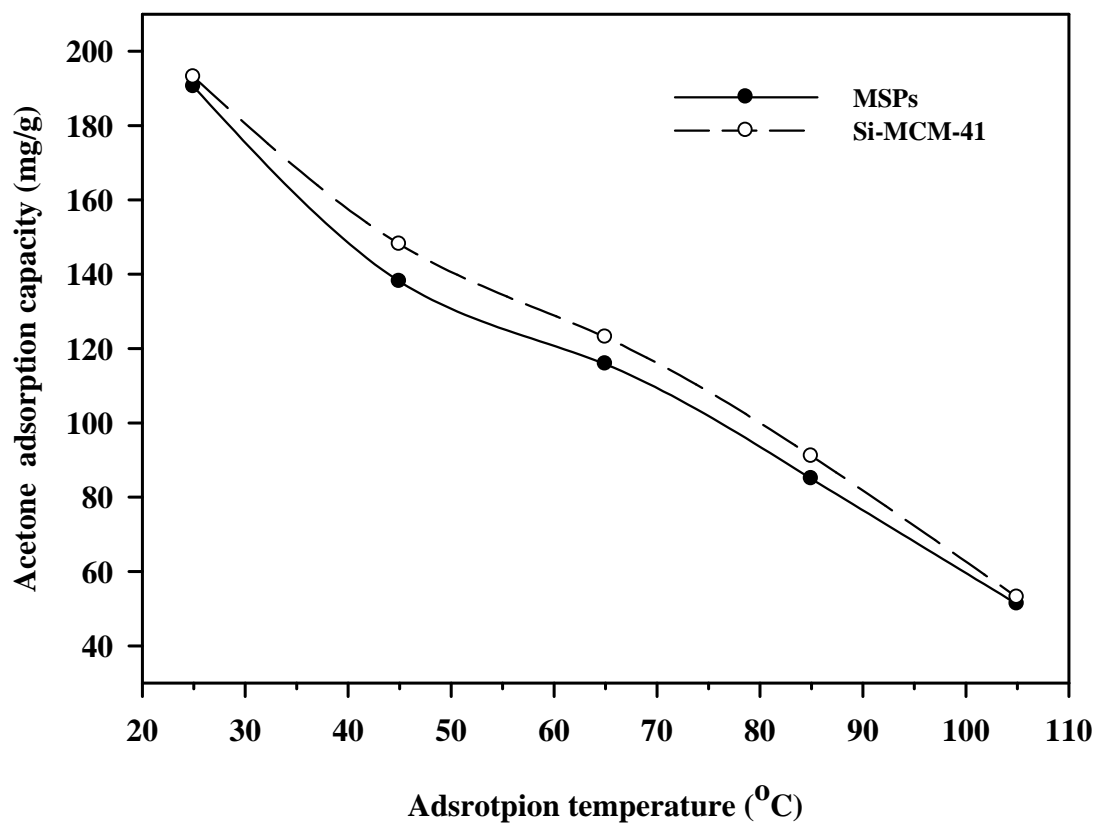


圖 4.21 吸附溫度效應對於吸附量之影響

表 4.4 中孔洞顆粒與 Si-MCM-41 分子篩之體密度(unit : g/cm³)

particle mesh (particle size)	Pellet		Powder					
	10-20 mesh (830-1700 μm)		50 mesh (>294 μm)		50-100 mesh (149-294 μm)		100 mesh (<149 μm)	
	Avg.	St'd. dev.	Avg.	St'd. dev.	Avg.	St'd. dev.	Avg.	St'd. dev.
MCM-41	0.162	0.005	0.096	0.001	0.095	0.003	0.068	0.01
MSP	0.501	0.009	0.359	0.009	0.372	0.002	0.355	0.002
H-ZSM-5	-	-	-	-	-	-	0.475	0.011



表 4.5 中孔洞顆粒與 Si-MCM-41 分子篩吸附丙酮之 Langmuir & Freundlich Isotherms 參數

Isotherm	Parameters	Adsorbent		
		MSPs	Si-MCM-41	
Langmuir isotherm	$q_e = \frac{q_m K_a C_e}{1 + K_a C_e}$	q_m	141.1	157.6
		K_a	0.0021	0.0009
		R^2	0.996	0.990
Freundlich isotherm	$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n_f}$	K_F	47.38	20.17
		n_f	8.62	4.62
		R^2	0.999	0.996

4.3.4 中孔洞顆粒與 Si-MCM-41 分子篩壓降差分析比較

吸附裝置填充之吸附劑會有壓降差現象出現，對於整個吸附系統，會導致過多的能量消耗，故此一因子，對於工業應用上係一重要參數。本研究即針對中孔洞顆粒與 Si-MCM-41 分子篩兩種吸附劑進行壓降差測試，藉以找出最適之吸附劑。在測試之前，所測試的吸附劑樣品亦先經過粒徑過篩，依粒徑分為兩類，一是粉末狀態的吸附劑(50-100 mesh)，另一則是顆粒狀態的吸附劑(10-20 mesh)。壓降差測試則係以零級壓縮空氣作為進流氣流，流過測試管柱，管柱內則是填充已知量的吸附劑，藉由改變氣流流速來量測填充管柱之壓降差。一般壓降差的表達方式係每單位填充高度所造成之壓降($\Delta P/\text{packed height}$)，然而在本研究中，由於前述章節之 VOCs 吸附測試，中孔洞顆粒與 Si-MCM-41 分子篩具有相近之吸附量(單位重量吸附劑所能吸附之 VOCs 吸附量)，所以在壓降差的表示上，改以每單位填充重量所造成之壓降($\Delta P/\text{packed weight}$)來呈現，比較在相近的吸附量情形下，所造成的能源消耗。

圖 4.22-a 是粉末狀態之吸附劑壓降差測試結果，在改變氣體流速，可發現中孔洞顆粒與 Si-MCM-41 分子篩在壓降差的表現有很大的差異；隨著氣體流速的增加，Si-MCM-41 分子篩的壓降差快速的大幅度上升，反觀中孔洞顆粒壓降差增加的幅度則較為緩慢成長。圖 4.22-b 則是顆粒狀態之吸附劑壓降差測試結果，結果顯示，兩種吸附劑的壓降係隨著流速增加而上升，然而與粉末狀態的壓降差測試相比較，顆粒狀態的 Si-MCM-41 分子篩之壓降差增加的幅度則是減緩許多，雖然仍是高於中孔洞顆粒，但其差異較小，且須改變氣體流速大於 1.0 m/s 才可觀察到 Si-MCM-41 分子篩壓降差高於中孔洞顆粒的情形。

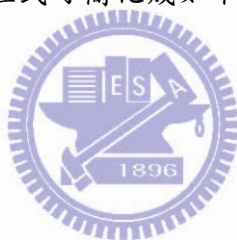
造成粉末狀態之中孔洞顆粒 Si-MCM-41 分子篩壓降差差異的原因可藉由

Ergun 方程式來加以釐清，方程式如下所示：

$$\Delta P = L \left[E_1 \frac{\mu U_g (1-\varepsilon)^2}{d_p^2 \varepsilon^3} + E_2 \frac{\rho U_g^2 (1-\varepsilon)}{d_p \varepsilon^3} \right]$$

其中 U_g 係指氣流流速， ΔP 是壓降差， L 表示吸附劑之填充高度， μ 與 ρ 分別代表氣流黏滯度(fluid viscosity)與氣流密度(fluid density)， E_1 與 E_2 則為方程式常數， ε 代表填充空隙率， d_p 則是平均粒徑。Ergun 方程式右邊第一項對應著 Blake-Kozeny 穩流效應，通常在此穩流的狀態下，方程式右邊第二項是可以被忽略不計的。由前述壓降差的測試圖 4.22-a 與 4.22-b 可發現，壓降差與氣流流速係以正線性關係的趨勢發展，亦即表示對於本研究著測試樣品，Ergun 方程式只需考量右邊第一項；因此方程式可簡化成如下所示：

$$\Delta P = L \left[E_1 \frac{\mu U_g (1-\varepsilon)^2}{d_p^2 \varepsilon^3} \right]$$



壓降差的測試比較都是在相同的流速及相同的過篩粒徑下進行，因此會影響壓降差的因子只剩下填充空隙率(ε)與吸附劑之填充高度(L)；在一開始進行填充吸附劑時，粉末狀態之 Si-MCM-41 分子篩與中孔洞顆粒由於外型的差異，中孔洞顆粒可堆積較為緊密，所以空隙率係是 Si-MCM-41 分子篩高於與中孔洞顆粒，當開始測試通入氣流後，Si-MCM-41 分子篩受到緊壓，使其堆積更緊密，其填充空隙率大幅度快速下降，遂導致其壓降差快速上升的現象出現，而反觀中孔洞顆粒，由於其原可提供壓縮的自由空間較少，故其填充空隙率下降變化較小，壓降差上升幅度較緩。

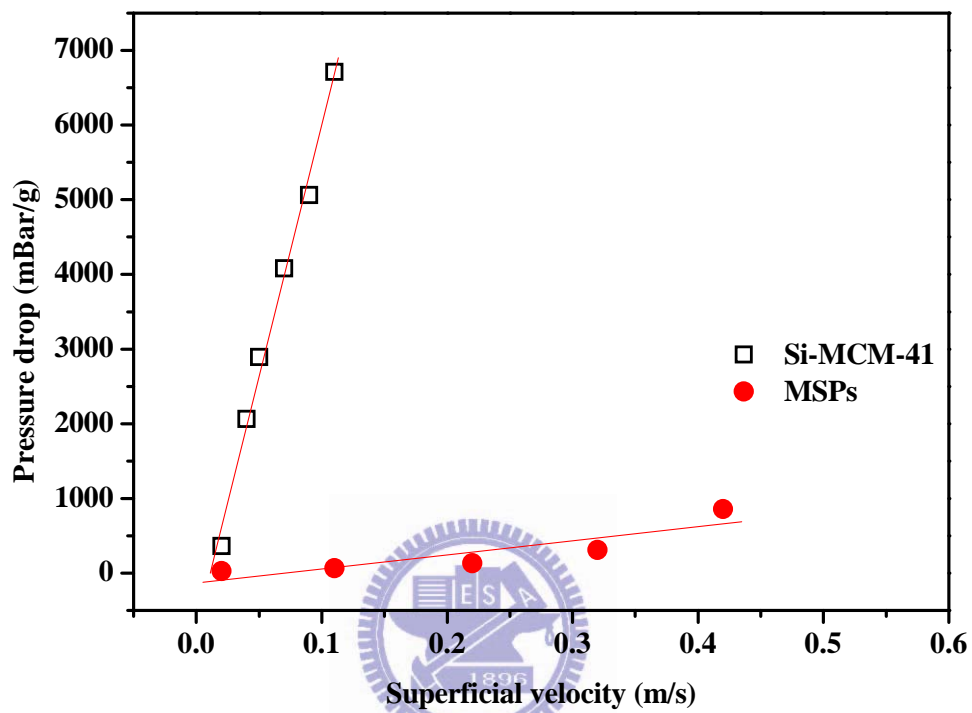


圖 4.22-a 粉末狀態中孔洞顆粒及 Si-MCM-41 分子篩之壓降差

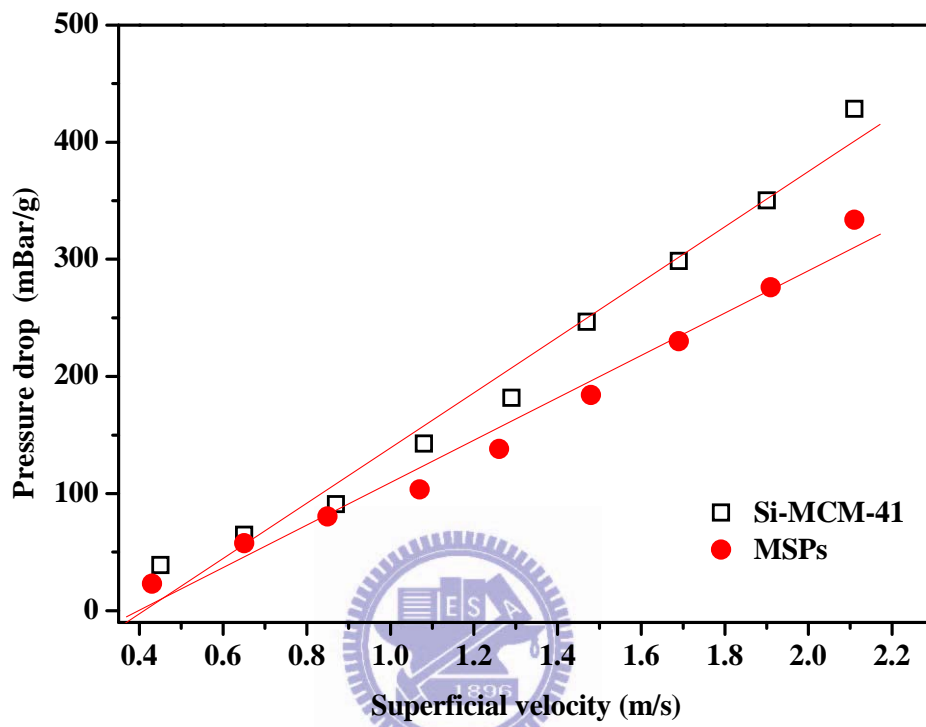


圖 4.22-b 顆粒狀態中孔洞顆粒及 Si-MCM-41 分子篩之壓降差

4.4 金屬化中孔洞顆粒合成及其空氣污染物應用: NH_3 去除

4.4.1 背景說明

本研究以氣膠程序所製備之中孔洞顆粒(MSP)係一純矽質中孔洞材料，前述章節已經顯示其在 VOCs 吸附去除的潛力，本研究嘗試將此中孔洞顆粒延伸應用，研究中孔洞材料金屬化改質之可行性，並利用金屬化後所帶來的觸媒酸性針對鹼性廢氣氨氣(NH_3)進行吸附效能評估，針對金屬化改質條件與吸附效能影響作一歸納分析。期望透過本研究能更進一步了解此金屬化中孔洞顆粒對於氨氣吸附特性，並能將其應用於後續實廠吸附之開發。

4.4.2 金屬化中孔洞顆粒之材料鑑定

鋁金屬含量對孔洞架構影響




圖 4.23 是不同矽鋁比前驅液合成金屬化中孔洞顆粒之 TEM 影像。由圖中可明顯觀察到鋁金屬奈米微粒鑲嵌於中孔洞顆粒裡，即 TEM 影像所出現的黑色斑點，且其斑點數量隨著鋁金屬含量的提高而有數量增多現象，且金屬奈米微粒亦有聚集一起使其粒徑增大的趨勢。顯見以氣膠方式所合成之金屬化中孔洞顆粒，可藉由調控前驅液中金屬比例，達到控制金屬呈現樣式，如圖 4.24 所示，低濃度之鋁金屬前驅液，在經氣膠化程序時，其所產生的金屬奈米微粒可高度分佈於中孔洞顆粒內部，且由於其濃度低，鋁金屬數量少且較不容易發生金屬群聚的現象，因此所觀察到之 TEM 影像圖，較難發現鋁奈米微粒之黑色斑點；高濃度之鋁金屬前驅液，經氣膠化程序時，所產生的金屬奈米微粒則出現了金屬微粒群聚現象，使得平均鋁金屬微粒粒徑增大，較大粒徑金屬微粒鑲嵌於中孔洞顆粒內部，遂有 TEM 影像的微粒內黑色斑點出現情形。

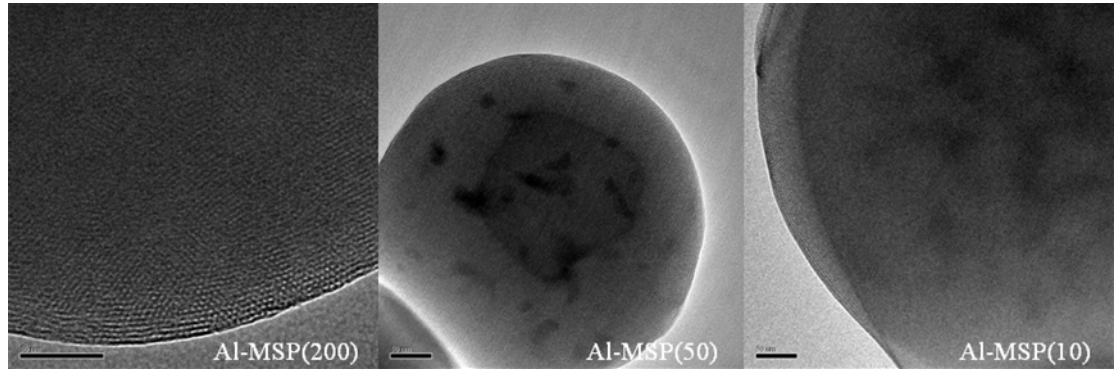


圖 4.23 不同矽鋁比前驅液合成金屬化中孔洞顆粒之 TEM 影像

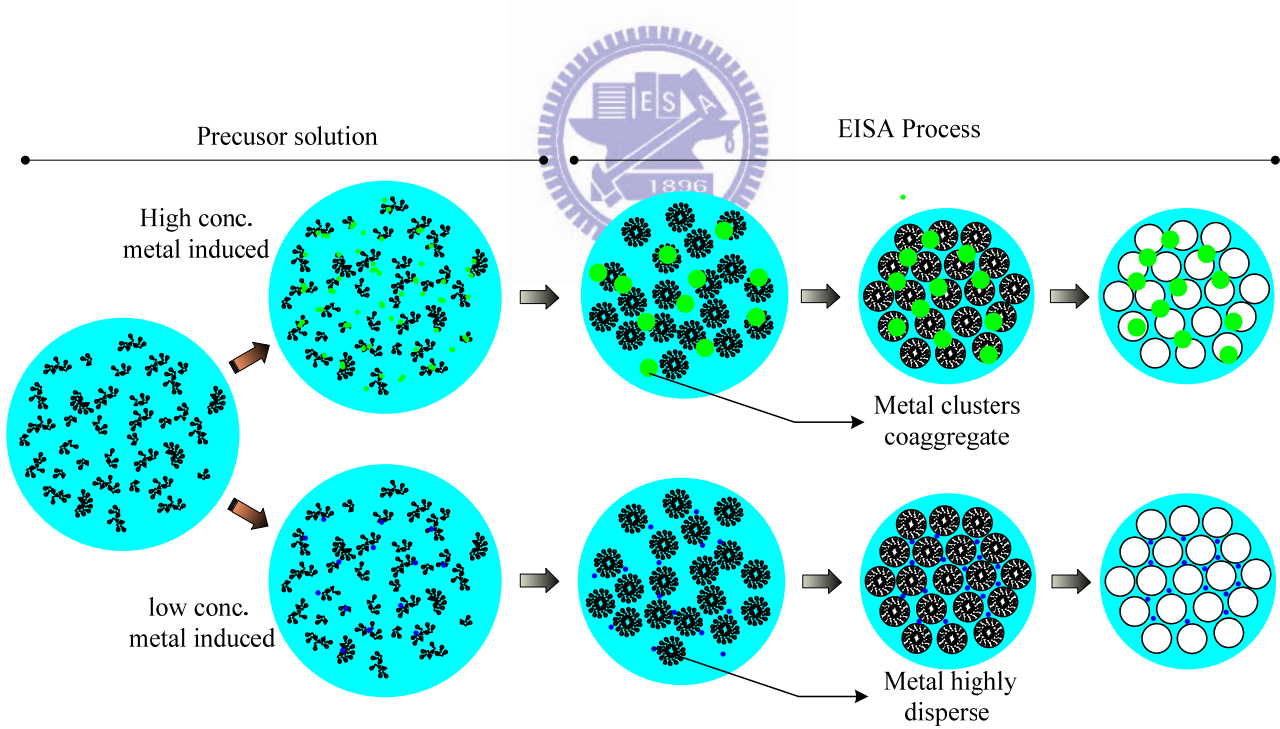


圖 4.24 金屬化中孔洞顆粒合成示意圖

而在改變前驅液金屬含量對於孔洞結構的影響上，則以氮氣吸附測試來分析其表面孔洞特性。圖 4.25 顯示了金屬化中孔洞顆粒之等溫吸脫附曲線圖。測試樣品之金屬比例之矽鋁比範圍為 10-200 以及一不含金屬之中孔洞顆粒。樣品之吸附曲線對照 IUPAC 所定義物理等溫吸附曲線之形式，可得知全屬於 type IV 型之等溫曲線，此代表著中孔洞材料之吸附型態。顯見隨著鋁金屬比例的提高，即是達矽鋁比 10 之高鋁金屬含量之樣品，仍可以保持中孔洞架構，且由圖 4.26 之孔徑分佈結果，鋁金屬化中孔洞顆粒仍具有良好均勻之孔洞大小。此外由表 4.6 整理得知鋁金屬化中孔洞顆粒不但仍具有高比表面積特性且其孔洞大小均勻一致，其比表面積與孔洞孔徑大小變化上，則是隨著鋁金屬含量的提昇而隨之下降，其主要由於在合成鋁金屬化中孔洞顆粒過程中，鋁金屬的群聚所形成之微粒阻塞了孔洞，造成比表面積變小，孔洞孔徑與孔洞體積變小。

圖 4.27 為 X 射線粉體繞射分析圖譜，其主要特徵波峰(繞射角約 $2.3^{\circ} \sim 2.7^{\circ}$ ，(100))之波峰強度隨著添加鋁金屬含量增加，則是有明顯下降以及變寬之趨勢，表示所合成之鋁金屬中孔洞顆粒孔洞排列之規則度下降，此現象與前述比表面積與孔洞孔徑結果則是不謀而合。

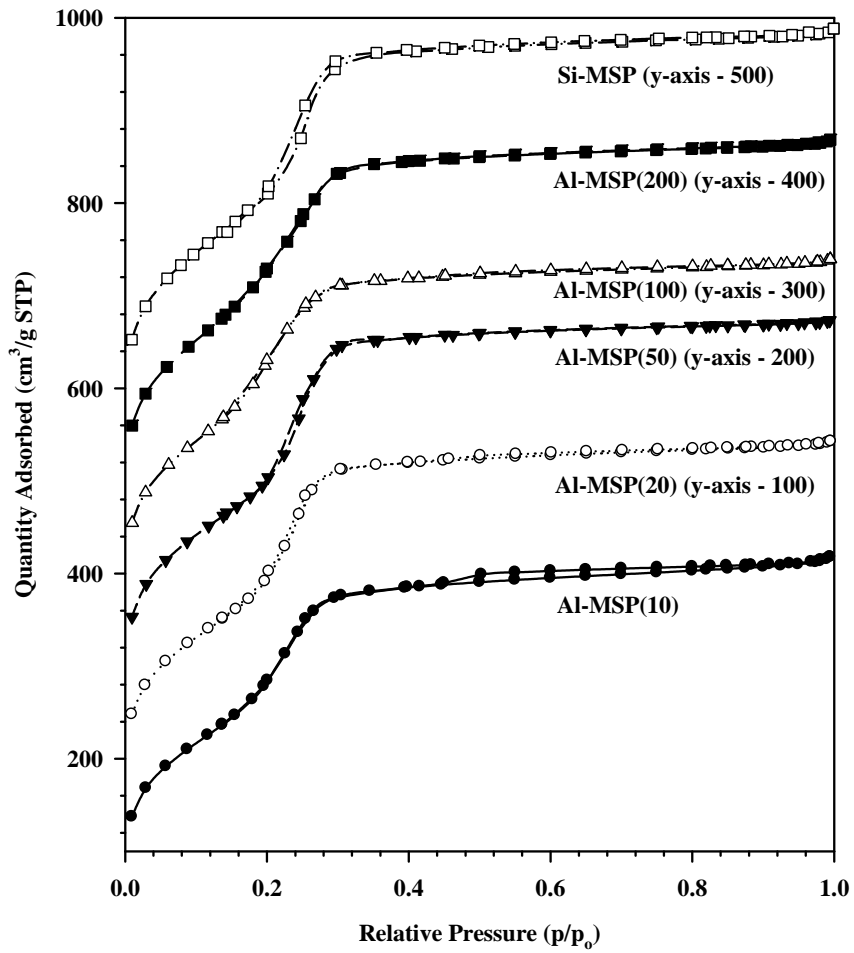


圖 4.25 金屬化中孔洞顆粒之等溫吸脫附曲線圖

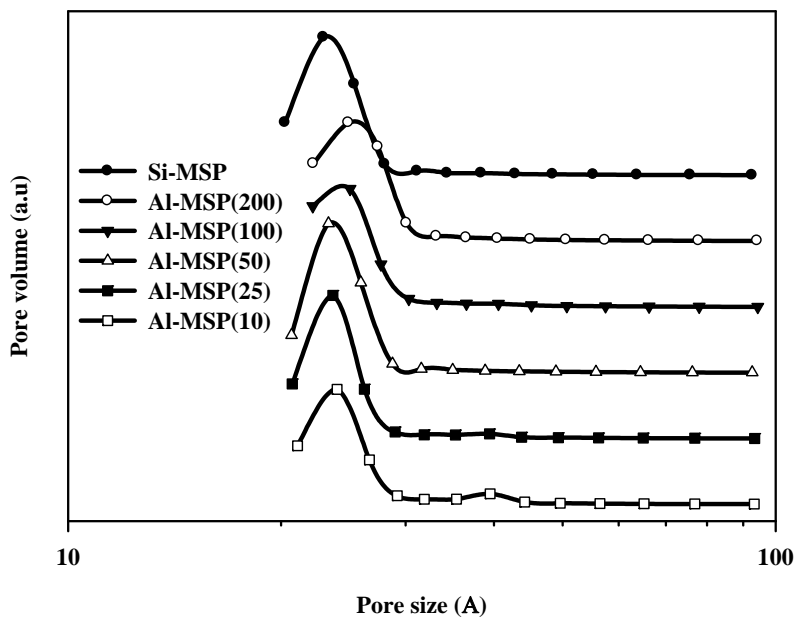


圖 4.26 金屬化中孔洞顆粒之孔徑分佈

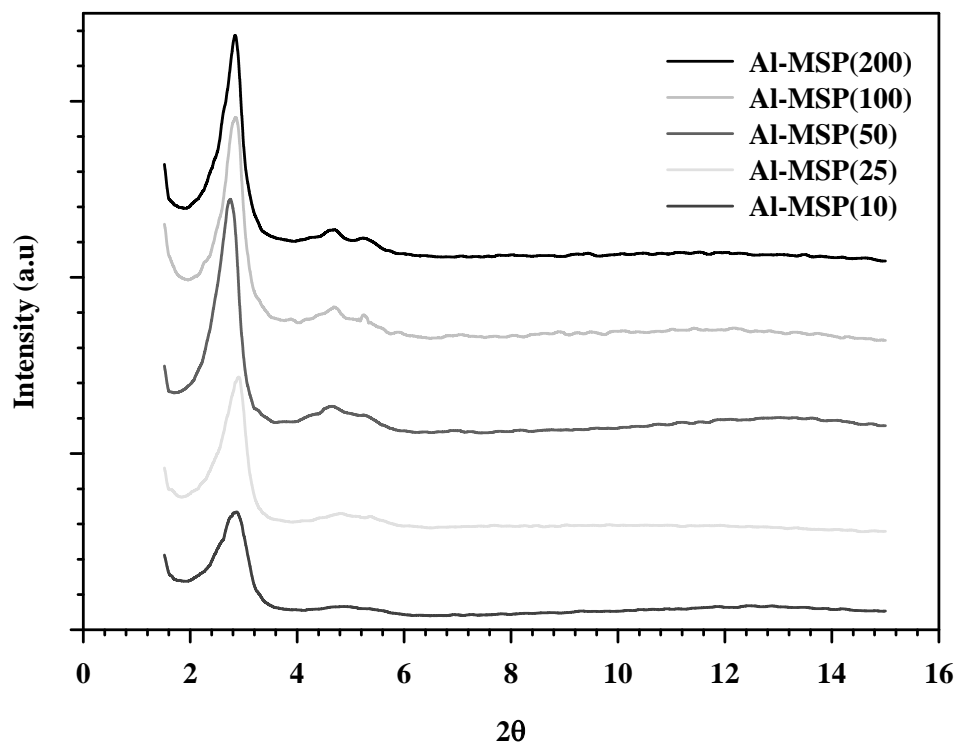


圖 4.27 金屬化中孔洞顆粒之 X 射線粉體繞射分析圖譜

鋁金屬配位態分析

圖 4.28 為鋁金屬化中孔洞顆粒之固態核磁共振光譜儀分析圖譜。圖中顯示鋁金屬主要係以兩種配位態作為其存在樣式，一是化學位移位置約 54 ppm 的波峰，為四配位(tetrahedral coordination)，另一是化學位移位置約 0 ppm 波峰，係為六配位(octahedral coordination) (Kosslick et al., 1999)。四配位鋁的波峰出現，顯示部分鋁金屬元素與矽氧架構的中孔洞顆粒產生鍵結，成為中孔洞矽氧架構一部分，此時之鋁金屬元素被稱為 Framework Aluminum (FA)；六配位鋁則代表了部份鋁金屬元素獨立於矽氧架構之外，係以嵌入方式存在於中孔洞顆粒內部，通常此型態的鋁金屬會以氧化鋁(Al_2O_3)的型態出現，此種鋁金屬元素被稱為 Extra-framework Aluminum (EFA) (Kosslick et al., 1999)。

低濃度鋁金屬中孔洞顆粒如圖中 Al-MSP(200)，其鋁金屬樣式存在著四配位與六配位，隨著鋁金屬濃度的提高，六配位之鋁的比例逐漸提升，且由分峰結果亦發現五配位鋁的產生。表 4.7 整理了鋁金屬之不同配位比例，可發現四配位鋁金屬數量隨著鋁含量提高而減少，而六配位鋁數量卻是增加，顯見 EFA 的出現機率與前驅液鋁金屬含量有關。

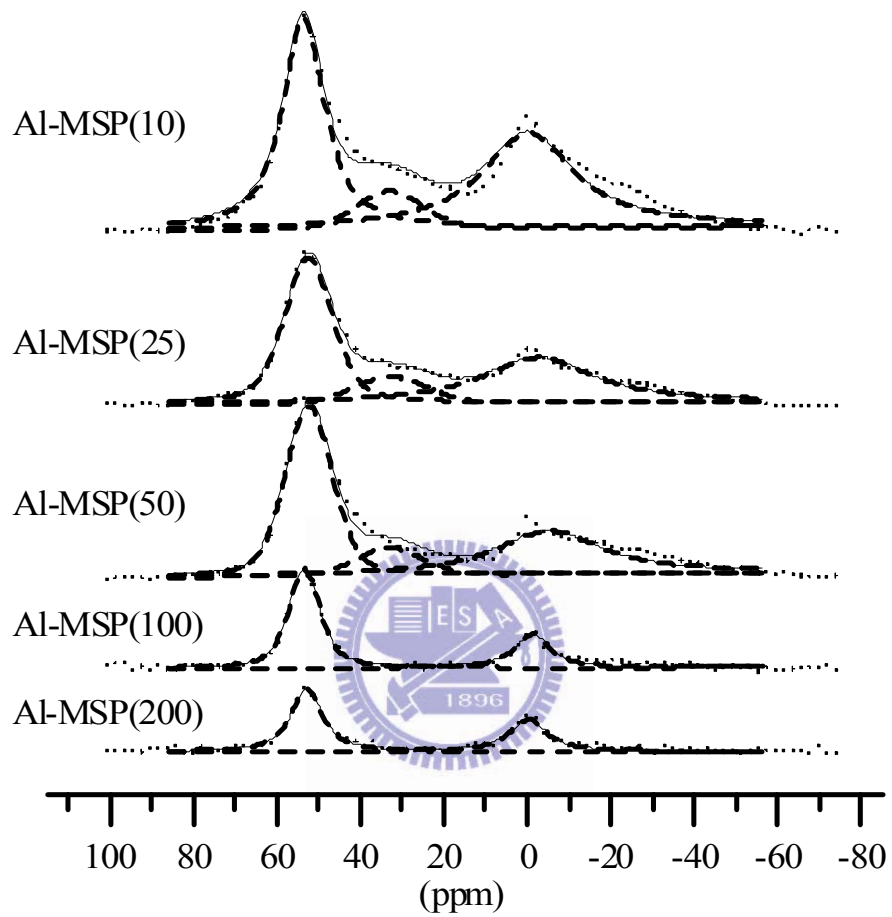


圖 4.28 金屬化中孔洞顆粒之鋁金屬配位態分析

4.4.3 鋁金屬化中孔洞顆粒之觸媒及環境污染應用

鋁金屬化中孔洞顆粒觸媒應用-酯化反應測試

為了瞭解鋁金屬化中孔洞顆粒應用作為觸媒之能力，本研究以酯化反應情形來進行測試。圖 4.29 顯示加入矽鋁比 10、50、200 之鋁金屬化中孔洞顆粒以及空白對照(無添加任何鋁金屬化中孔洞顆粒或純矽中孔洞顆粒)之酯化反應結果。開始反應後 1 小時，有加入鋁金屬化中孔洞顆粒之轉化率已高於空白對照，當反應時間至 5 小時，其差距更是明顯，其催化效率高低依序為 Al-MSP(10) > Al-MSP(50) > Al-MSP(200) > 空白對照，其效率高低與鋁含量則呈現一正相關，金屬含量越高，催化效率越好。

進一步比較其催化效率變化，如圖 4.30 所示，在前 2 小時的反應時間內，催化效率高低係 Al-MSP(10) = Al-MSP(50) > Al-MSP(200) > 空白對照，高金屬含量的樣品 Al-MSP(10)之效率會與較低金屬含量的 Al-MSP(50)相近，其可能係因為不同鋁配位比例的關係。六配位鋁的 EFA，可提供路意士酸基(Lewis acid site)作為反應位址，而四配位鋁的 FA，則能提供布郎士特酸基(Bronsted acid site)，在活性酸度上，布郎士特酸基較高較利於催化反應進行(Kosslick et al., 1999)。相較於 Al-MSP(10)，Al-MSP(50)觸媒含有較多的四配位鋁可提供較多的布郎士特酸基進行反應，遂於反應前期，係以活性較高的不朗式酸基為主，故 Al-MSP(50)觸媒能擁有與 Al-MSP(10)相同的催化能力，而當反應到達後期，Al-MSP(10)觸媒的高金屬含量逐漸展現其優勢，其反應效率轉而優於低金屬含量的 Al-MSP(50)觸媒。

鋁金屬化中孔洞顆粒空氣污染應用-NH₃ 去除測試

鋁金屬化中孔洞顆粒在觸媒的測試上，以顯示其係具備良好催化能力。此處則嘗試藉由其表面酸基的存在與高比表面積特性，測試對於 NH_3 去除吸附測試能力。圖 4.31 顯示了不同鋁含量之金屬化中孔洞顆粒對於 NH_3 去除吸附分析，去除效率以 Al-MSP(10) 最好，維持在 90 % 以上效率之時間最長；其次為 Al-MSP(50)，再次為 Al-MSP(200)。由於三者皆具有高比表面積 ($> 1000 \text{ m}^2/\text{g}$) 與相近孔洞孔徑，故物性表現所能造成的差異性有限，研判係金屬含量差異造成表面酸性強度不同，遂使高金屬含量的 Al-MSP(10) 擁有較多之酸基，可吸附較多之 NH_3 分子，另一可能因素則係親疏水性關係，鋁金屬的含量增加會使鋁金屬化中孔洞顆粒趨於親水性，對於捕捉吸附 NH_3 有所助益。

為了進一步比較酸基種類的效應，本研究亦準備了六配位鋁的商用氧化鋁，以 1% 的比例與純矽中孔洞顆粒加以混合 ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MSP}$)，進行 NH_3 去除吸附分析。圖 4.32 顯示四種樣品之 NH_3 飽和吸附量及去除效率 90% 以上所去除之吸附量比較。結果顯示， $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MSP}$ 樣品不但飽和吸附量遠低於鋁金屬化中孔洞顆粒 (Al-MSP)，其吸附效率亦無法高於 90 %，此結果指出四配位鋁對於 NH_3 去除吸附遠優於六配位鋁。

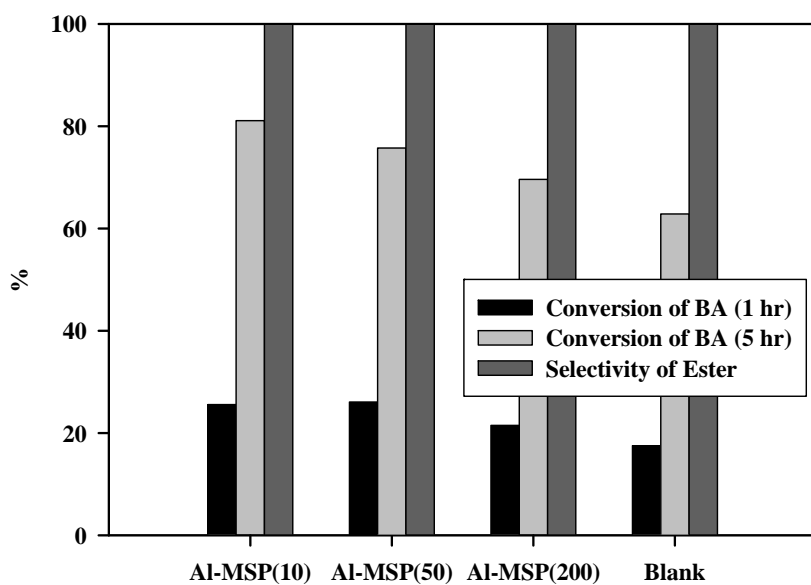


圖 4.29 不同金屬含量之鋁金屬化中孔洞顆粒以及空白對照之酯化反應效率

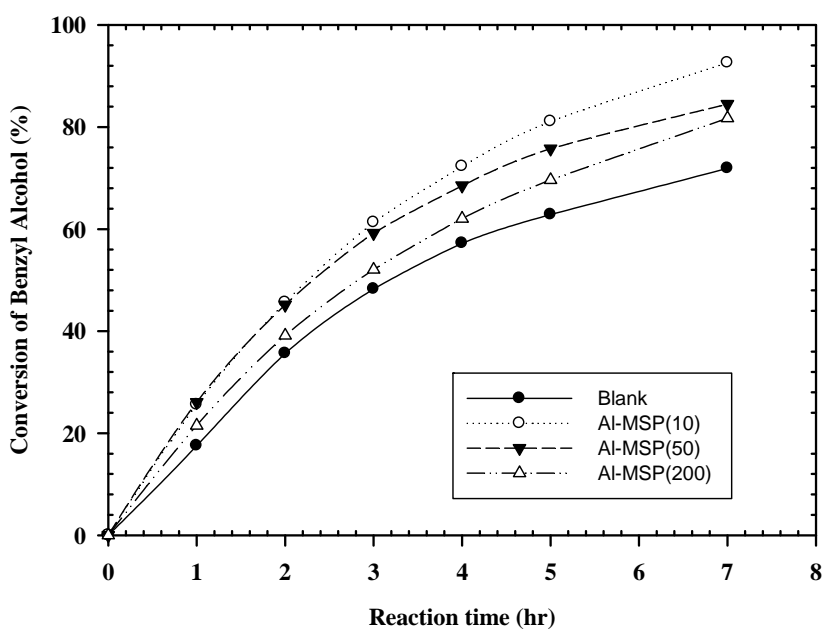


圖 4.30 不同金屬含量之鋁金屬化中孔洞顆粒以及空白對照之酯化效率變化圖

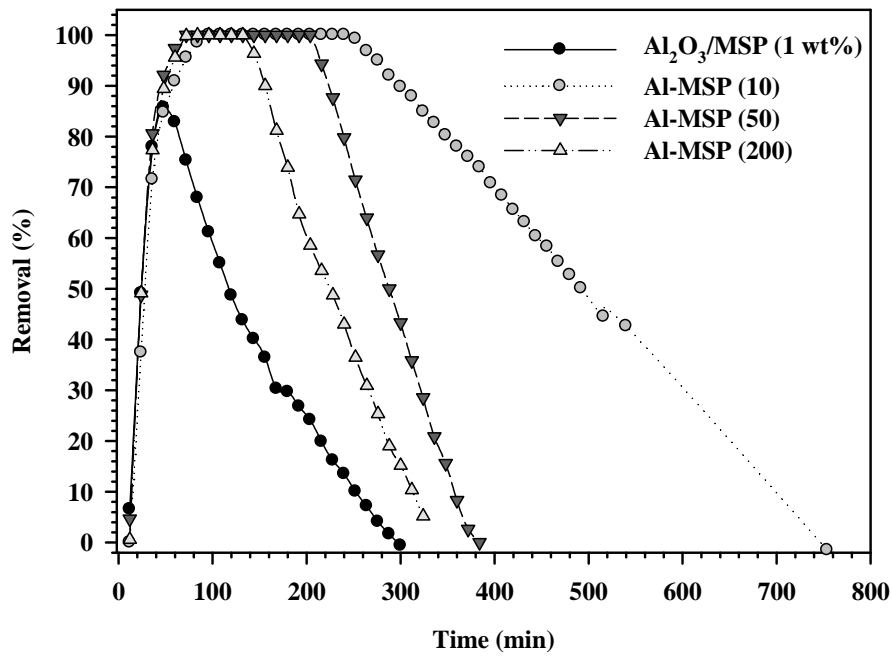


圖 4.31 不同鋁含量之金屬化中孔洞顆粒對於 NH₃ 去除吸附

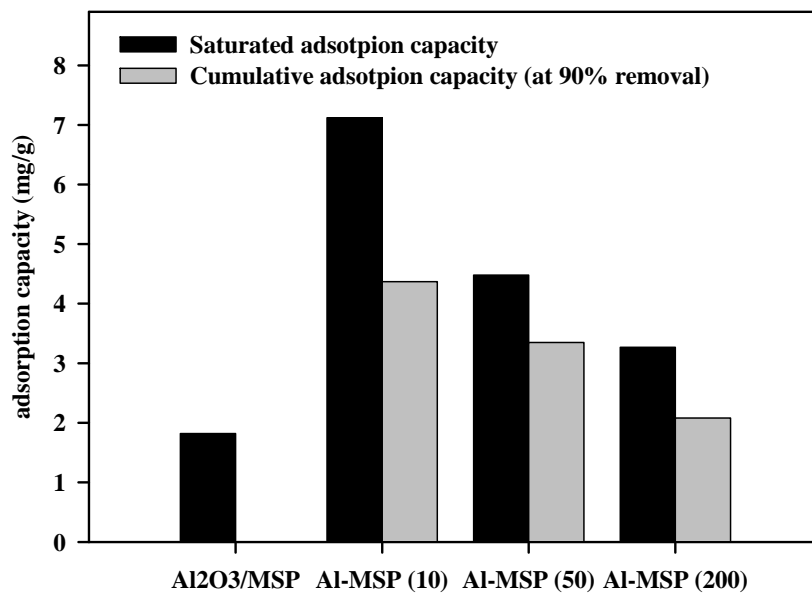


圖 4.32 NH₃ 飽和吸附量及去除效率 90%以上所去除之吸附量比較

表 4.6 鋁金屬化中孔洞顆粒之表面物性

Sample	Surface area (m ² /g)	Pore size (nm)	Pore volume (cm ³ /g)
Al-MSP (200)	1230.8	2.58	0.90
Al-MSP (100)	1239.6	2.50	0.86
Al-MSP (50)	1093.4	2.45	0.87
Al-MSP (25)	1078.1	2.40	0.82
Al-MSP (10)	1046.5	2.37	0.78



表 4.7 鋁金屬化中孔洞顆粒之鋁金屬配位種類比例

Sample	Coordination of aluminum species (%)		
	4-coordination	5-coordination	6-coordination
Al-MSP (200)	0.61	0	0.39
Al-MSP (100)	0.70	0	0.30
Al-MSP (50)	0.5	0.11	0.38
Al-MSP (25)	0.47	0.11	0.42
Al-MSP (10)	0.42	0.10	0.48

第五章 結論與建議

5.1 結論

本研究已成功藉由氣膠輔助快速製程合成中孔洞顆粒(MSP)吸附劑；並掌握其界面活性劑及矽源等前驅液之最佳的比例參數，對於吸附劑表面的孔洞變化、比表面積、孔徑及孔壁厚度等物理特性，能達到控制調整之基礎，尤其對於比表面積部份，更能在維持表面孔洞完整規則均一性條件下，藉改變界面活性劑之於矽源的比例的方式，線性調整其數值。相較於相關中孔洞材料文獻大多集中於探討界面活性劑之於孔洞大小調整，本研究於比表面積調整及 VOCs 吸附量關係之成果，可提供做為中孔洞材料應用於環境工程領域之基礎。

茲將研究成果整理以下結論：



1. 研究中孔洞吸附劑反覆再生吸脫附 VOCs 之吸附行為與中孔洞吸附劑表面結構與物化特性之關係。研究成果顯示，比表面積的增加有助於提昇其吸附效能，但亦會受限於孔洞樣式不同，而產生不同之吸附行為。在與商用吸附劑的吸附效能比較上，中孔洞吸附劑其優異之吸附特性，彰顯了其替代現行吸附劑並商業化的潛能。
2. 研究針對規則孔洞與蟲洞孔洞兩種樣式之中孔洞吸附劑進行 VOCs 貫穿曲線，等溫吸附試驗，並進行模式回歸，探討中孔洞吸附劑之吸附量及結構影響因素，結果顯示規則孔洞之中孔洞顆粒，因其均勻的孔洞結構與高比表面積特性使得 VOCs 能快速擴散至孔洞內部，造就了快速吸附速率與高效率吸附量的優點。

- 3.本研究合成之中孔洞吸附劑外觀系為圓球狀微粒，有別於傳統水熱法合成之 Si-MCM-41 的層片狀外觀，球狀微粒在填充堆積時較為緊密，因堆積所造成的空隙較 Si-MCM-41 分子篩小，故造成中孔洞顆粒具有高於 Si-MCM-41 分子篩 3-5 倍體密度的特性。若能以中孔洞顆粒作為吸附劑來設計規劃污染設備，可以有效地大幅度縮小污染設備的體積；對於其他的應用像是 VOCs 採樣管設計或是 GC 內使用的分析管柱亦可以節省其成本。
- 4.吸附劑在應用至填充型吸附裝置時之壓降差生成，係為工業應用上係一是重要參數。本研究所進行之中孔洞顆粒與 Si-MCM-41 分子篩兩種吸附劑進行壓降差測試，結果顯示，中孔洞顆粒具有超低壓降差的特性，對於工業應用上能夠達到節能的效果。
- 6.針對鋁金屬化中孔洞顆粒之合成及應用測試，藉由改變前驅液鋁金屬濃度，可形成不同配位比例之鋁金屬；且應用至空氣污染物 NH_3 的吸附去除上，相較於商用氧化鋁混以中孔洞顆粒之樣品，鋁金屬化中孔洞顆粒可取得較佳之吸附效果。

5.2 建議

- 1.針對氣膠法所合成之中孔洞顆粒(MSP)之吸附應用適用性測試，進行室內不同種類之有機微污染物吸附測試，研究應用領域將以半導體無塵室環境中之空降有機污染物質(AMCs)為主要目標，目前有機物種除了高揮發性的丙酮外，另亦可針對低揮發性有機物種進行吸附測試。進而對最適孔洞結構、有機微污染物之相關性與影響因素做一歸納分析。

- 2.本研究合成之中孔洞吸附劑係為純矽氧吸附材料，在吸附 VOCs 文獻提及吸附劑對於親水性與疏水性揮發性有機物有吸附選擇性，目前仍未進一步探討中孔洞吸附劑對親/疏水性揮發性有機物之吸附選擇性行為，因此建議可進行相關吸附測試，釐清其相關性。
- 3.本研究合成之鋁金屬化中孔洞顆粒係為將具有高比表面積及高均勻中孔特性之中孔洞矽質微粒金屬化，建議未來可嘗試製備不同化學狀態之金屬化中孔洞顆粒或是多金屬複合中孔洞顆粒，進行觸媒催化能力與環境污染物控制應用測試，以瞭解其各化學催化作用及應用範圍。亦可嘗試直接以氣膠法合成中孔洞金屬微粒的可行性進行評估。
- 4.本研究目前對於鋁金屬化中孔洞顆粒中鋁配位狀態係以 ^{27}Al NMR 分析結果加以推估判斷其配位組成及可能的鋁金屬樣式，雖然有文獻支持上述結果，但對於酸基種類，酸基樣式，以及酸基數量則無直接的證據輔佐。建議未來後續研究可針對上述三種因素進行 XPS，TPR，TPD 以及大角度 XRD(WAXRD)分析，以釐清其鋁樣式所造成之酸基樣式數量變化對吸附及觸媒能力的影響。

第六章 參考文獻

- Aguado, S., Polo, A. C., Bernal, M. P., Coronas, J., Santamaría, J., “Removal of pollutants from indoor air using zeolite membranes.”, *J. Memb. Sci.* 2004, 240, 159-166.
- Amon, M., Dobeic, M., Sneath, R. W., Phillips, V. R., Misselbrook, T. H., Pain, B. F., “A farm-scale study on the use of clinoptilolite zeolite and de-odorase for reducing odour and ammonia emissions from broiler houses”, *Biores. Technol.* 1997, 61, 229-237.
- Asman, W. A. H., Sutton, M. A., Schjorring, J. K., “Ammonia: emission, atmospheric transport and deposition”, *New Phytologist* 1998, 139, 27-48.
- ATSDR (Agency for Toxic Substances & Disease Registry); Toxicological profile for ammonia, 2004.
- Baccile, N., Grosso, D., Sanchez, C., “Aerosol generated mesoporous silica particles.” *J. Mater. Chem.* 2003, 13, 3011-3016.
- Beck, J.S., Vartuli J.C., Roth, W.J., Leonowicz, M.E., Kresge, C.T.; Schmitt, K.D., Chu C.T.W., Olson, D.H., Sheppard, E.W., Mccullen, S.B., Higgins, J.B., Schlenker, J.L. “A new family of mesoporous molecular-sieves prepared with liquid-crystal templates”, *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 10834-10843.
- Beck, J.S., Vartuli, J.C., Kennedy, G.J., Kresge, C.T., Roth, W.J., Schramm, S.E. “Molecular or supramolecular templating - Defining the role of surfactant chemistry in the formation of microporous and mesoporous molecular-sieves”, *Chem. Mater.* 1994, 6, 1816-1821.
- Behrens, P., Glaue, A., Haggemüller, C., Schechner, G. ”Structure-directed materials syntheses: Synthesis field diagrams for the preparation of mesostructured silicas”, *Solid State Ionics* 1997, 101-103, 255-260.
- Bendahan, M., Lauque, P., Sequin, J. L., Aguir, K., Knauth, P., “Development of ammonia gas sensor”, *Sens. Actuat. B:Chem.* 2003, 95, 170-176.
- Beyerlain, R.A., ChoiFeng, C., Hall, J. B., Huggins, B. J., Ray, G. J. “Investigation of mesopore formation - evolution of nonframework aluminum species during hydrothermal dealumination of ultrastable γ -catalysts”, *ACS Symp. Series* 1994, 571, 81-97.
- Bhatia, S., Abdullah, A.Z., Wong, C.T., “Adsorption of butyl acetate in air over silver-loaded Y and ZSM-5 zeolites: Experimental and modelling studies.” *J. Hazard. Mater.* 2009, 163, 73-81.

- Blocki, S. W. "Hydrophobic zeolite adsorbent: A proven advancement in solvent separation technology", *Environ. Prog.* 1993, 12, 226-230.
- Bottero, J.Y., Khatib, K., Thomas, F., Jucker, K., Bersillon, J.L., Mallevalle, J. "Adsorption of atrazine onto zeolites and organoclays, in the presence of background organics", *Water Res.* 1994, 28, 483-490.
- Carrott, M.M.L.R., Candeias, A.J.E., Carrott, P.J.M., Sing, K.S.W., Unger, K.K. "Stabilization of MCM-41 by pyrolytic carbon deposition", *Langmuir* 2000, 16, 9103-9105.
- Carrott, M.M.L.R., Candeias, A.J.E., Carrott, P.J.M., Unger, K.K. "Evaluation of the stability of pure silica MCM-41 toward water vapor", *Langmuir* 1999, 15, 8895-8901.
- Carlidge, S., Wessicken, R., Nissen, H.U. "Ternary mesoporous structure of ultrastable zeolite CSZ-1", *Zeolites* 1989, 9, 346-349.
- Cauqui, M.A., Rodriguez-Izquierdo, J.M., "Application of the sol-gel methods to catalyst preparation." *J. Non-Cryst. Solids* 1992, 147, 724-738.
- Cesteros, Y., Haller, G.L. "Several factors affecting Al-MCM41 synthesis", *Micropor. Mesopor. Mat.* 2001, 43, 171-179.
- Chandak, M.V., Lin, Y.S. "Hydrophobic zeolites as adsorbents for removal of volatile organic compounds from air", *Environ. Technol.* 1998, 19, 941-948.
- Chang, F.T., Lin, Y.C., Bai, H.L., Pei, B.S. "Adsorption and desorption characteristics of semiconductor volatile organic compounds on the thermal swing honeycomb zeolite concentrator", *J. Air Waste Manage.* 2003, 53, 1384-1390.
- Chatti, R., Bansiwala, A.K., Thote, J.A., Kumar, V., Jadhav, P., Lokhande, S.K., Biniwale, R.B., Labhsetwar, N.K., Rayalu, S.S., "Amine loaded zeolites for carbon dioxide capture: Amine loading and adsorption studies." *Micropor. Mesopor. Mater.* 2009, 121, 84-89.
- Chen, C.Y., Li, H.X., Davis, M.E. "Studies on mesoporous materials I. synthesis and characterization of MCM-41", *Micro. Mater.* 1993, 2, 17-26.
- Chintawar, P.S., Greene, H.L. "Adsorption and catalytic destruction of trichloroethylene in hydrophobic zeolites", *Appl. Catal. B: Environ.* 1997, 14, 37-47.
- Clausse, B., Garrot, B., Cornier, C., Paulin, C., Simonot-Grange, M. H. and Boutros, F., "Adsorption of chlorinated volatile organic compounds on hydrophobic faujasite: correlation between the thermodynamic and kinetic properties and the

- prediction of air cleaning.” *Micropor. Mesopor. Mater.* 1998, 25, 169-177.
- Corma, A. “From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis”, *Chem. Rev.* 1997, 97(6), 2373-2419.
- Corma, A. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1989, 49, 49 cited from Corma, A. “From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis”, *Chem. Rev.* 1997, 97(6), 2373-2419.
- Díaz, E., Ordóñez, S., Vega, A., Coca, J., “Characterization of Co, Fe and Mn-exchanged zeolites by inverse gas chromatography.” *J. Chromatogr. A.* 2004, 1049, 161-169.
- El Brihi, T., Jaubert, J.N., Barth, D., Perrin, L. “VOCs isotherms on day zeolite by static and dynamic methods: Experiments and modelling”, *Environ. Technol.* 2003, 24(10), 1201-1210.
- Guillemot, M., Mijoin, J., Mignard, S., Magnoux, P., “Adsorption of tetrachloroethylene (PCE) in gas phase on zeolites of faujasite type: Influence of water vapour and of Si/Al ratio.” *Micropor. Mesopor. Mater.* 2008, 111, 334-342.
- Guo, J., Xu, W. S., Chen, Y. L., Lua, A. C., “ Adsorption of NH₃ onto activated carbon prepared from palm shells impregnated with H₂SO₄ ”, *J. Coll. and Inter. Sci.* 2005, 281, 285-290.
- Harlick, P.J.E., Sayari, A., “Applications of pore-expanded mesoporous silicas. 3. Triamine silane grafting for enhanced CO₂ adsorption.” *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006, 45, 3248-3255.
- Helmminen, J., Helenius, J., Paatero, E., “ Adsorption Equilibria of Ammonia Gas on Inorganic and Organic Sorbents at 298.15 K ”, *J. Chem. Eng. Data* 2001, 46, 291-299.
- Hiyoshi, N., Yogo, K., Yashima, T., “Adsorption characteristics of carbon dioxide on organically functionalized SBA-15.” *Micropor. Mesopor. Mater.* 2005, 84, 357-365.
- Ivanov, A.V., Graham, G.W., Shelef, M. “Adsorption of hydrocarbons by ZSM-5 zeolites with different SiO₂/Al₂O₃ ratios: a combined FTIR and gravimetric study”, *Appl. Catal. B: Environ.* 1999, 21(4), 243-258.
- Fan, H.Y., Van Swol, F., Lu, Y.F., Brinker, C.J. “Multiphased assembly of nanoporous silica particles”, *J. Non-Cryst. Solids* 2001, 285(1-3), 71-78.
- Farrell, J., Manspeaker, C., Luo, J., “Understanding competitive adsorption of water and trichloroethylene in a high-silica Y zeolite.” *Micropor. Mesopor. Mat.* 2003,

59(2-3), 205-514.

Gray, M.L., Soong, Y., Champagne, K.J., Pennline, H., Baltrus, J.P., Stevens, R.W., Khatri, R., Chuang, S.S.C., Chuang, F.T., "Improved immobilized carbon dioxide capture sorbents." *Fuel Proces. Tech.* 2005, 86, 1449-1455.

Han, R. B., Pan, W., Shi, S.L., Wu, H., Liu, S., "Electrodeposition of macroporous magnetic metal films using colloidal nickel phosphate templates", *Mater. Letters* 2007, 61(28), 5014-5017.

Helminen, J., Helenius, J., Paatero, E., "Adsorption Equilibria of Ammonia Gas on Inorganic and Organic Sorbents at 298.15 K ", *J. Chem. Eng. Data* 2001, 46, 291-299.

Hitz, S., Kogelbauer, A., Lindlar, B., Prins, R. "Influence of pH adjustment on structure, stability, and catalytic activity of Al-MCM-41 mesoporous molecular sieves", *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1998, 117, 519-525.

Holland, B.T., Blandford, C.F., Stein, A., "Synthesis of macroporous minerals with highly ordered three-dimensional arrays of spheroidal voids." *Science* 1998, 281, 538-540.

Hu, Q., Li, J.J., Hao, Z.P., Li, L.D., Qiao, S.Z., "Dynamic adsorption of volatile organic compounds on organofunctionalized SBA-15 materials." *Chem. Eng. Jour.* 2009, 149, 281-288.

Hu, Q., Qiao, S., Zhao, X., Lu, G., "Adsorption study of benzene in ink-bottle-like MCM-41." *Ind. Eng. Chem. Res.* 2001, 40, 862-867.

Huang, H.Y., Yang, R.T., Chinn, D., Munson, C.L. "Amine-Grafted MCM-48 and Silica Xerogel as Superior Sorbents for Acidic Gas Removal from Natural Gas." *Ind. Eng. Chem. Res.* 2003, 42, 2427-2433.

Hung, C. and Bai, H. "Adsorption Behaviors of Organic Vapors Using Mesoporous Silica Particles Made by Evaporation Induced Self Assembly Method.", *Chem. Eng. Sci.* 2008, 63, 1997-2005.

Hussey, F., Gupta, A. "Removal of VOC's from industrial process exhaust with carbon and zeolite adsorbents", *Proceeding of the 89th A&WMA Annual Meeting Jun 23-28 1996, 96-TA4B.05, Nashville TN, U.S.A.*

Imhof, A., Pine, D.J., "Ordered macroporous materials by emulsion templating." *Nature* 1997, 389, 948-951.

Iskandar, F.M., Okuyama, K., "Controllability of pore size and porosity on self-organized porous silica particles." *Nano Letters* 2002, 2 (4), 389-392.

- Jadhav, P.D., Chatti, R.V., Biniwale, R.B., Labhsetwar, N.K., Devotta, S., Rayalu, S.S., "Monoethanol amine modified zeolite 13X for CO₂ adsorption at different temperatures." *Energy & Fuels* 2007, 21(6), 3555-3559.
- Jiang, P., Cizeron, J., Bertone, F., Colvin, V.L., "Preparation of macroporous metal films from colloidal crystals." *J. Am. Chem. Soc.* 1999, 121, 7957-7958.
- Joannopoulos, J.D., Meade, R.D., Winn, J.N., *Photonic Crystals: Molding the Flow of Light*, Princeton Uni. Press, Princeton, NJ 1995.
- Johnson, S.A., Ollivier, P.J., Mallouk, T.E., "Ordered mesoporous polymers of tunable pore size from colloidal silica templates." *Science* 1999, 283, 963-965.
- Juntgen, H. "New application for carbonaceous adsorbents", *Carbon* 1977, 15, 273-283.
- Kelleher, B. P., Leahy, J. J., Henihan, A. M., O'Dwyer, T. F., Sutton, D., Leahy, M. J., "Advances in poultry litter disposal technology, a review", *Biores. Technol.* 2002, 83, 27-36.
- Khushalani, D., Kuperman, A., Ozin, G. A., Tanaka, K., Coombs, N., Olken, M.M., Garcés, J., "Metamorphic materials: Restructuring siliceous mesoporous materials", *Adv. Mater.* 1995, 7(10), 842-846.
- Knowles, G.P., Delaney, S.W., Chaffee, A.L., "Diethylene-triamine[propyl(silyl)]-Functionalized (DT) Mesoporous Silicas as CO₂ Adsorbents." *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006, 45, 2626-2633.
- Knowles, G.P., Graham, J.V., Delaney, S.W., Chaffee, A.L., "Aminopropyl-functionalized mesoporous silicas as CO₂ adsorbents." *Fuel Processing Tech.* 2005, 86, 1435-1448.
- Kokotailo, G.T., Lawton, G.R., Olson, D.H., Meier, W.M., "Structure of synthetic zeolite ZSM-5." *Nature* 1978, 272, 437-438.
- Kosslick, H., Lischke, G., Parlitz, B., Fricke, R., "Acidity and active sites of Al-MCM-4", *Applied Catalyst A* 1999, 184, 49-60.
- Kresge, C.T., Leonowicz, M.E., Roth, W.J., Vartuli, J.C., Beck, J.S. "Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism." *Nature* 1992, 359(6397), 710-712.
- Kruk, M., Jaroniec, M., Kim, J. M., Ryoo, R. "Characterization of highly ordered MCM-41 silicas using X-ray diffraction and nitrogen adsorption." *Langmuir* 1999, 15(16), 5279-5284.

- Kruk, M., Jaroniec, M., Sakamoto, Y., Terasaki, O., Ryoo, R., Ko, C. H. "Determination of pore size and pore wall structure of MCM-41 by using nitrogen adsorption, transmission electron microscopy, and X-ray diffraction", *J. Phys. Chem. B* 2000, 104(2), 292-301.
- Kruk, M., Jaroniec, M., Sayari, A. "Adsorption study of surface and structural properties of MCM-41 materials of different pore sizes." *J. Phys. Chem. B* 1997(a), 101(4), 583-589.
- Kruk, M., Jaroniec, M., Sayari, A. "Application of large pore MCM-41 molecular sieves to improve pore size analysis using nitrogen adsorption measurements." *Langmuir* 1997(b), 13(23), 6267-6273.
- Lashtabeg, A., Drennan J., Knibbe, R., Bradley, J.L., Lu, G.Q., "Synthesis and characterisation of macroporous Yttria Stabilised Zirconia (YSZ) using polystyrene spheres as templates." *Micropor. Mesopor. Mater.* 2009, 117(1-2): 395-401.
- Lin, H.P., Cheng, Y.R., Lin, C.R., Li, F.Y., Chen, C.L., Wong, S.T., Cheng, S.F., Liu, S.B., Wan, B.Z., Mou, C.Y., Tang, C.Y., Lin, C.Y. "The synthesis and application of the mesoporous molecular sieves MCM-41--A review", *J. Chin. Chem. Soc.-Taip.* 1999, 46(3), 495-507.
- Lin Y.C., Bai H.L., Chang C.L., "Applying Hexagonal Nanostructured Zeolite Particles for Acetone Removal", *J. Air Waste Management* 2005, 55, 834-840.
- Lopez-Fonseca, R., de Rivas, B., Gutierrez-Ortiz, J.I., Aranzabal, A., Gonzalez-Velasco, J.R. "Enhanced activity of zeolites by chemical dealumination for chlorinated VOC abatement", *Appl. Catal. B: Environ.* 2003, 41(1-2), 31-42.
- Lu, Y., Fan, H., Stump, A., Ward, T.L., Rieker, T., Brinker, C.J. "Aerosol-assisted self-assembly of mesostructured spherical nanoparticles", *Nature* 1999, 398(6724), 223-226.
- Ma, B., Li, Y., Zhao, J.P., Li, X., Xin, W.H., "Novel structural functional films based on self-assembly template and electrodeposition: Synthesis and characterization of porous Ni/YSZ films", *Thin Solid Films* 2009, 517(17), 5172-5175.
- Malins, C., Butler, T. M., MacCraith, B. D., "Influence of the surface polarity of dye-doped sol-gel glass films on optical ammonia sensor response", *Thin Solid Films* 2000, 368, 105-110.
- Mitsuma, Y., Ota, Y., Hirose, T. "Performance of thermal swing honeycomb VOC concentrators", *J. Chem. Eng. Jpn.* 1998, 31(3), 482-484.
- Mitsuma, Y., Yamauchi, H., Hirose, T. "Analysis of VOC reversing adsorption and

- desorption characteristics for actual efficiency prediction for ceramic honeycomb adsorbent”, *J. Chem. Eng. Jpn.* 1998, 31(2), 253-257.
- Mokaya, R. “Al content dependent hydrothermal stability of directly synthesized aluminosilicate MCM-41”, *J. Phys. Chem. B* 2000, 104(34), 8279-8286.
- Monneyron, P., Manero, M.H., Foussard, J.N. “Measurement and modeling of single- and multi-component adsorption equilibria of VOC on high-silica zeolites”, *Environ. Sci. Technol.* 2003, 37(11), 2410-2414.
- Monnier, A., Schuth, F., Huo, Q., Kumar, D., Margolese, D., Maxwell, R.S., Stucky, G.D., Krishnamurty, M., Petroff, P., Firouzi, A., Janicke, M., Chmelka, B.F., “Cooperative formation of inorganic-organic interfaces in the synthesis of silicate mesostructures.” *Science* 1993, 261, 1299-1303.
- Moretti, E.C., Mukhopadhyay, N. “VOC control - current practices and future-trends”, *Chem. Eng. Prog.* 1993, 89(7), 20-26.
- Morishige, K., Fujii, H., Uga, M., Kinukawa, D. “Capillary critical point of argon, nitrogen, oxygen, ethylene, and carbon dioxide in MCM-41”, *Langmuir* 1997, 13(13), 3494-3498.
- Nguyen, C., Do, D.D. “Adsorption of benzene and ethanol on activated carbon, MCM-41 and zeolite Y”, *Adsorpt. Sci. Technol.* 1998, 16(6), 439-452.
- Okuyama, K. and Lenggoro, I.W., International symposium on “Nanoparticles: Technology and Sustainable Development”, a special symposium of the International Aerosol Conference, Taiwan, 2002, Sep. 8-13, 22-27.
- Onida, B., Fiorilli, S., Borello, L., Viscardi, G., Macquarrie, D., Garrone, E., “Mechanism of the optical response of mesoporous silica impregnated with Reichardt’s dye to NH₃ and other gases”, *J. Phy. Chem. B* 2004, 108, 16617-16620.
- Oszczudlowski, J., Witkiewicz, Z., Klinik, J., “The structural and energetic properties of zeolitic and MCM-41 surfaces.” *Polish Journal of Chemistry* 2008, 82, 33-42.
- Park, S. B., Seo, D.J., Kang, Y.C., and Choy, K.-L., International symposium on “Nanoparticles: Technology and Sustainable Development”, a special symposium of the International Aerosol Conference, Taiwan, 2002, Sep. 8-13, 28-29.
- Park, S. H., Xia, Y. N., “Fabrication of three-dimensional macroporous membranes with assemblies of microspheres as templates.” *Chem. Mater.* 1998, 10, 1745-1747.

- Rinker, E., Ashour, S.S., Sandall, O.C., "Absorption of carbon dioxide into aqueous blends of diethanolamine and methyldiethanolamine." *Ind. Eng. Chem. Res.* 2000, 39, 4346-4356.
- Rivolo, P., Pirasteh, P., Chaillou, A., Joubert, P., Kloul, M., Bardeau, J. -F., Geobaldo, F., "Oxidised porous silicon impregnated with Congo Red for chemical sensing applications", *Sens. Actuat. B* 2004, 100, 99-102.
- Romero, F. J., Jimenez, C., Huc, I., Oda, R., "Room temperature synthesis of ordered porous silicas templated by symmetric and dissymmetric gemini surfactants $[C_nH_{2n+1}N(CH_3)_2(CH_2)_2NC_mH_{2m+1}]Br-2$ " *Micropor. Mesopor. Mater.* 2004, 69, 43-48.
- Russo, P.A., Carrott, M.M.L.R., Carrott, P.J.M., "Adsorption of toluene, methylcyclohexane and neopentane on silica MCM-41." *Adsorption* 2008, 14, 367-375.
- Ruthven D.M. *Principle of Adsorption and Adsorption Process*; John Wiley & Sons: New York., 1984.
- Ruthven, D.M., Kaul, B.K. "Adsorption of aromatic-hydrocarbons in NAX zeolite .2. Kinetics", *Ind. Eng. Chem. Res.* 1993, 32(9), 2053-2057.
- Ryoo, R., Kim, J. M. "Structural order in mcm-41 controlled by shifting silicate polymerization equilibrium", *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 1995, 7, 711-712.
- Ryoo, R., Jun, S. "Improvement of hydrothermal stability of MCM-41 using salt effects during the crystallization process", *J. Phys. Chem. B* 1997, 101(3), 317-320.
- Safia, H., Khaled, B., "Cubic mesoporous silica with tailored large pores." *J.Porous Mater.* 2004, 11, 47-54.
- Sakamoto, S., Philippe, L., Bechelany, M., Michler, J., Asoh, H., Ono, S., "Ordered hexagonal array of Au nanodots on Si substrate based on colloidal crystal templating", *Nanotechnology* 2008, 19(40), 1-6.
- Satterfield C.N., "Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice", 2nd Edit, McGraw-Hill, Inc. 1993, 131-174.
- Sayari, A., "Periodic mesoporous materials: Synthesis, characterization and potential applications." *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1996, 102, 1-46.
- Sayari, A., Liu, P., Kruk, M., Jaroniec, M. "Characterization of large-pore MCM-41 molecular sieves obtained via hydrothermal restructuring", *Chem. Mater.* 1997, 9(11), 2499-2506.

- Selvam, P., Bhatia, S.K., Sonwane, C.G. "Recent advances in processing and characterization of periodic mesoporous MCM-41 silicate molecular sieves", *Ind. Eng. Chem. Res.* 2001, 40(15), 3237-3261.
- Sepehrian, H., Fasihi, J., Mahani, M.K., "Adsorption Behavior Studies of Picric Acid on Mesoporous MCM-41." *Ind. Eng. Chem. Res.* 2009, 48(14), 6772-6775.
- Serrano, D.P., Calleja, G.; Botas, J. A., Gutierrez, F.J. "Adsorption and hydrophobic properties of mesostructured MCM-41 and SBA-15 materials for volatile organic compound removal." *Ind. Eng. Chem. Res.* 2004, 43(22), 7010-7018.
- Siriwardane, R.V., Shen, M.S., Fisher, E.P., "Adsorption of CO₂ on zeolites at moderate temperatures." *Energy & Fuels.* 2005, 19, 1153-1159.
- Son, W.J., Choi, J.S., Ahn, W.S., "Adsorptive removal of carbon dioxide using polyethyleneimine-loaded mesoporous silica materials." *Micropor. Mesopor. Mater.* 2008, 113, 31-40.
- Sonwane, C. G., Bhatia, S. K. "Analysis of criticality and isotherm reversibility in regular mesoporous materials", *Langmuir* 1999, 15(16), 5347-5354.
- Sonwane, C. G., Bhatia, S. K., Calos, N. "Experimental and theoretical investigations of adsorption hysteresis and criticality in MCM-41: Studies with O₂, Ar, and CO₂", *Ind. Eng. Chem. Res.* 1998, 37(6), 2271-2283.
- Subramania, G., Constant, K., Biswas, R., Sigalas, M.M., Ho, K.M., "Optical photonic crystals fabricated from colloidal systems." *Appl. Phys. Lett.* 1999, 74, 3933-3935.
- Swanson, M.E., Greene, H.L, Qutubuddin, S. "Reactive sorption of chlorinated VOCs on ZSM-5 zeolites at ambient and elevated temperatures", *Appl. Catal. B-Environ.* 2004, 52 (2), 91-108.
- Szekely, J., Evans, J.W., Sohn, H.Y. *Gas-Solid Reaction*, Academic Press Inc: New York, 1976.
- Tanev, P.T., Pinnavaia, T.J., "A neutral templating route to mesoporous molecular - sieves", *Science* 1995, 267 (5199), 865-867.
- Tang, L.Q., Ni, W., Zhao, H.Y., Xu, Q., Jiao, J.X., "Preparation of macroporous TiO₂ by starch microspheres template with assistance of supercritical CO₂.", *Bioresources* 2009, 4(1), 38-48.
- Taralunga, M., Mijoin, J. and Magnoux, P., "Catalytic destruction of chlorinated POPs-Catalytic oxidation of chlorobenzene over PtHFAU catalysts." *Appl. Catal. B : Environ.* 2005, 60, 163-171.

- Terasaki, O., *Electron Crystallography*. Erice. Italy, 2004.
- Tessier, P.M., Velev, O.D., Kalambur, A.T., Rabolt, J.F., Lenhoff, A.M., Kaler, E.W., "Assembly of gold nanostructured films templated by colloidal crystals and use in surface-enhanced Raman spectroscopy", *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122(39), 9554-9555.
- Tsai, W.T., Chang, C.Y., Lee, H.C. "Adsorption of organic vapors containing N,N-dimethylformamide on activated carbon and hydrophobic zeolite", *J. Environ. Sci. Heal. A* 1996, 31(5), 995-1008.
- Tsou, J., Pinard, L., Magnoux, P., Figueiredo, J.L., Guisnet, M., "Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs) - Oxidation of o-xylene over Pt/HBEA catalysts." *Appl. Catal. B-Environ.* 2003, 46, 371-379.
- Tsou, J., Magnoux, P., Guisnet, M., Òrfão, J.J. M., Figueiredo, J.L., "Catalytic oxidation of volatile organic compounds - Oxidation of methyl-isobutyl-ketone over Pt/zeolite catalysts." *Appl. Catal. B-Environ.* 2005, 57, 117-123.
- Ulagappan, N., Rao, C.N.R. "Evidence for supramolecular organization of alkane and surfactant molecules in the process of forming mesoporous silica" *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 1996, 24, 2759-2760, cited from Corma, A. "From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis", *Chem. Rev.* 1997, 97(6), 2373-2419.
- US EPA, *Compendium of Method for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air*, Second Edition, TO-14A, EPA/625/R-96/010B, <http://www.epa.gov/ttn/amtic/files/ambient/airtox/to-14ar.pdf>.
- Velev, O.D., Jede, T.A., Lobo, R.F., Lenhoff, A.M., "Porous silica via colloidal crystallization" *Nature* 1997, 389, 447-448.
- Velev, O.D., Tessier, P.M., Lenhoff, A.M., Kaler, E.W., "Materials - A class of porous metallic nanostructures" *Nature* 1999, 401, 548-548.
- Velev, O. D., Kaler, E. W., "Structured porous materials via colloidal crystal templating: From inorganic oxides to metals", *Adv. Mater* 2000, 12(7), 531-534.
- Vlasov, Y.A., Yao, N., Norris, D.J., "Synthesis of photonic crystals for optical wavelengths from semiconductor quantum dots" *Adv. Mater.* 1999, 11, 165-169.
- Ward, D.A., Lo, E.I., "Preparing catalytic materials by the sol-gel method." *ISEC Res.* 1995, 34, 421-433.
- Wang, L., Ma, L., Wang, A., Zhang, T., "CO₂ Adsorption on SBA-15 Modified by Aminosilane." *Chine. J. of Catal.* 2007, 28(9), 805-810.

- Wei, J., Shi, J., Pan, H., Zhao, W., Ye, Q., Shi, Y., "Adsorption of carbon dioxide on organically functionalized SBA-16." *Micropor. Mesopor. Mater.* 2008, 116, 394-399.
- Wijnhoven, J.E.F.J., Vos, W.L., "Preparation of photonic crystals made of air spheres in titania" *Science* 1998, 281, 802-804.
- Wu, C.G.; Bein, T., "Conducting carbon wires in ordered, nanometer-sized channels" *Science* 1994, 266, 1013-1015.
- Xu, X., Song, C., Andresen, J.M., Miller, B.G, Scaroni, A.W., "Preparation and characterization of novel CO₂ "molecular basket" adsorbents based on polymer-modified mesoporous molecular sieve MCM-41." *Micropor. Mesopor. Mater.* 2003, 62, 29-45.
- Xu, X., Song, C., Miller, B.G, Scaroni, A.W., "Adsorption separation of carbon dioxide from flue gas of natural gas-fired boiler by a novel nanoporous "molecular basket" adsorbent." *Fuel Processing Technology* 2005, 86, 1457-1472.
- Yan, H.W., Blanford, C.F., Holland, B.T., Parent, M., Smyrl, W.H., Stein, A., "A chemical synthesis of periodic macroporous NiO and metallic Ni" *Adv. Mater.* 1999, 11, 1003-1006.
- Yang, P.D., Deng, T., Zhao, D.Y., Feng, P.Y., Pine, D., Chmelka, B.F., Whitesides, G.M., Stucky, G.D., "Hierarchically ordered oxides" *Science* 1998, 282, 2244-2246.
- Yen, S.H., Jeng, F.T., "Adsorption of methyl-ethyl ketone vapor onto zeolites" *J. Environ. Sci. Health, Part A* 1997, 32(8), 2087-2100.
- Yue, M.B., Chun, Y., Cao, Y., Dong, X., Zhu, J.H., "CO₂ capture by as-prepared SBA-15 with occluded organic template." *Advan. Funct. Mater.* 2006, 16, 1717-1722.
- Yue, M.B., Sun, L.B., Cao, Y., Wang, Y., Zhu, J.H., "Efficient CO₂ Capturer Derived from As-Synthesized MCM-41 Modified with Amine." *Chemistry European Journal* 2008, 14, 3442-3451.
- Zakhidov, A.A., Baughman, R.H., Iqbal, Z., Cui, C.X., Khayrullin, I., Dantas, S.O., Marti, I., Ralchenko, V.G., "Carbon structures with three-dimensional periodicity at optical wavelengths" *Science* 1998, 282, 897-901.
- Zhao, K., Fan, Y.Q., Wang, R., Xu, N.P., "Preparation of closed macroporous Al₂O₃ membranes with a three-dimensionally ordered structure", *Chemistry Letters* 2008, 37(4), 420-421.

Zhao, X.S., Ma, Q., Lu, G.Q.M., "VOC removal: Comparison of MCM-41 with hydrophobic zeolites and activated carbon", *Energ. Fuel.* 1998, 12(6), 1051-1054.

Zhao, X.S., Lu, G.Q.M., Hu, X. "A novel method for tailoring the pore-opening size of MCM-41 materials", *Chem. Commun.* 1999, 15, 1391-1392.

Zhao, X.S., Lu, G.Q.M., "Modification of MCM-41 by surface silylation with trimethylchlorosilane and adsorption study", *J. Phys. Chem. B* 1998, 102(9), 1556-1561.

Zheng, F., Tran, D.N., Busche, B.J., Fryxell, G.E., Addleman, R.S., Zemanian, T.S., Aardahl, C.L. "Ethylenediamine-Modified SBA-15 as Regenerable CO₂ Sorbent." *Ind. Eng. Chem. Res.* 2005, 44, 3099-3105.

Zelenak, V., Halamova D., Gaberova, L., Bloch, E., Llewellyn, P., "Amine-modified SBA-12 mesoporous silica for carbon dioxide capture: Effect of amine basicity on sorption properties." *Micropor. Mesopor. Mater.* 2008, 16, 358-364.

台灣環保署，"空氣污染防治-揮發性有機物空氣污染管制及排放標準"，2005，
<http://w3.epa.gov.tw/epalaw/search/LordiDispFull.aspx?ltype=04&lname=0162>

林怡君，液相法製造程序對中孔洞沸石型吸附材特性及丙酮吸附量影響之研究，碩士論文，2006。

王志龍、陳長林、鄭淑芬、牟中原，中孔洞觸媒之發展與應用，*化工技術* 2001, 9(6), 174.。

白曠綾，楊泰辰，黃文賢，李谷蘭，林育旨，"園區半導體製造業廢氣處理及排放調查研究"，國科會科學工業園區管理局，2000。

白曠綾，賴慶智，林育旨，康育豪，李谷蘭，曾映棠，劉政彰，陳建志，張國財，劉惠綺，楊德志，"新竹科學園區半導體及光電製造業空氣污染防治設施績效提升輔導"，國科會科學工業園區管理局，2001。

白曠綾，盧重興，曾映棠，許世杰，張國財，林育旨，林家欣，陳建志，洪錦德，"新竹科學園區半導體及光電製造業空氣污染防治設施績效提升輔導 II"，國科會科學工業園區管理局，2002。

顏秀慧，沸石對揮發性有機物吸附行為之研究，博士論文，1997。

附錄

有機化中孔洞顆粒合成及其空氣污染物應用:CO₂ 捕捉

1. 背景說明

大氣中二氧化碳含量的大幅度增加是目前已發現導致地球溫室效應的主要元凶。為有效抑制減少大氣中之二氧化碳，許多研究單位與機構投入此項課題，發展二氧化碳捕捉與儲存的相關技術(carbon dioxide capture and storage (CCS))。

就以目前對於二氧化碳的捕捉分離技術發展，大規模的二氧化碳捕捉可藉由液相的含胺基之水溶液的吸收反應來加以分離。然而此項捕捉技術會因水溶液中胺基含量受限於黏滯性與水溶液泡沫化，而限制其上限(Rinker et al., 2000)。為了克服此項問題，固態吸附劑的使用逐漸受到許多研究機構的注目。

現今研究常見之固態吸附劑之種類有沸石，黏土，與改質之活性碳(Siriwardane et al., 2003; Siriwardane et al., 2001; Hutson, 2004; Zou et al., 2002)。在這些研究中，胺基改質之中孔洞矽質材料最受矚目，因其擁有中孔架構與較大之孔洞體積，有利於二氧化碳擴散至內孔，幫助提升二氧化碳之捕捉效率(Gray et al., 2004; Filburn et al., 2005; Satyapal et al., 2001; Leal et al., 1995; Yue et al., 2006; Son et al., 2008)，表 1 係將近五年沸石及中孔洞材料吸附材吸附 CO₂ 之相關研究做一彙整。然而，常見之中孔洞矽質材料像是 Si-MCM-41，SBA-15 等，其制備程序繁瑣且耗時，使得生產之時間成本過高，使得商業化程度無法媲美現有技術。

對此，Lu 等人(1999)以應用氣膠凝合程序發展出一種新型的中孔洞矽質材料合成技術(EISA)，此方法為利用蒸發所引起之介面自發性聚合，成為球狀氣膠滴粒，簡易之製程方式亦可作為規則中孔徑薄膜製造。其所得之成品經表面分析

後發現，為具規則狀中孔洞之奈米微粒，而使用不同表面活性劑及其比例將可以控制所需之奈米微粒結構。如此製備中孔洞材質為觸媒擔體可以大幅減少以溶膠凝膠技術之製備時間，及多次燒結程序。本研究亦利用此合成技術成功合成出均勻中孔洞矽質微粒(MSPs)，並進一步研究作為 VOCs 吸附劑之可行性評估(Hung and Bai, 2008)。

然而，本研究所合成之中孔洞微粒乃是一新型中孔洞材料，至今仍無任何有機化中孔洞微粒合成及應用至溫室氣體捕捉等相關文獻，故此本章節研究利用以氣膠凝合程序快速合成均勻中孔洞微粒(MSP)，再於其表面上分別以傳統式含浸或改良式含浸方式，來負載產生含胺基之新型中孔洞吸附材料，並應用於現今熱門研究課題-二氧化碳(CO₂)氣體捕捉，探討改質程序對 CO₂ 吸附量之影響，以及改質前後之物性變化。

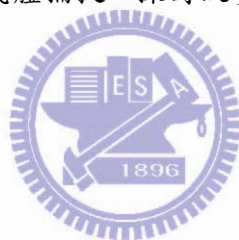


表 1 沸石及中孔洞材料吸附材吸附 CO₂ 之相關研究

批覆藥劑	吸附材型式	吸附量(mg/g)	CO ₂ 濃度	測試溫度,°C	文獻來源	
APTS	SBA-15	88.5	15 %	25	Gray et al. (2005)	
APTS	SBA-15	34.2	15	50	Wang et al. (2007)	
APTS	MCM-48	49.72	5	25	Huang et al. (2003)	
APTS	Silica gel-40	30	90	20	Knowles et al. (2005)	
APTS	HMS-2	39	90	20	Knowles et al. (2005)	
APTS	HMS-5a	38	90	20	Knowles et al. (2005)	
AP	SBA-12	45.8	10	25	Zelenak et al. (2008)	
APS	SBA-15	29.04	15	60	Hiyoshi et al. (2005)	
AEAPS	SBA-15	59.84	15	60	Hiyoshi et al. (2005)	
中孔洞材料類	AEAPS	SBA-16	31.99	15	60	Wei et al. (2008)
	EDA	SBA-15	20	15	25	Zheng et al. (2005)
	PEI	MCM-41	112	>99	75	Xu et al. (2005)
	PEI	MCM-41	111	99	25	Son et al. (2008)
	PEI	SBA-16	129	99	25	Son et al. (2008)
	PEI	MCM-48	119	99	25	Son et al. (2008)
	PEI	KIT-6	135	99	75	Son et al. (2008)
	PEI	SBA-15	127	99	75	Son et al. (2008)
	TA	SBA-15	69.52	15	60	Hiyoshi et al. (2005)
	TA	Amorphous silica gel	46	90	20	Knowles et al. (2006)
	TRI	MCM-41	42.68	5	25	Harlick et al. (2006)
	TRI	PE-MCM-41	62.04	5	25	Harlick et al. (2006)
	TEPA	SBA-15	148	50	75	Yue et al. (2006)
	-	MCM-41	8.6	>99	75	Xu et al. (2003)
	-	SBA-15	2.23	50	75	Yue et al. (2006)
沸石類	MEA	13X	35.22	15	140	Jadhav et al. (2007)
	MEA	13X	48.64	50	75	Chatti et al. (2009)
	-	13X	160	>99	25	Siriwardane et al. (2001)
	-	13X	36.20	15	140	Jadhav et al. (2007)
	-	13X	37.33	50	75	Chatti et al. (2009)
	-	13X	47.08	0.55	20	Lee et al. (2002)
	-	13X	154	100	20	Lee et al. (2002)
	-	4A	110	>99	25	Siriwardane et al. (2001)
	-	Zeocarbon	33.88	0.55	20	Lee et al. (2002)
	-	Zeocarbon	154	100	20	Lee et al. (2002)

註：-表示無添加批覆藥劑

2. 研究方法

2.1 胺基化中孔洞微粒合成

基於本研究群累積之前述氣懸凝膠合成中孔洞材質經驗，本研究章節以 surf / Si 莫耳比 0.18 之比例，先行合成中孔洞微粒(MSP)。合成步驟合成之詳盡步驟，請參閱本論文第 3.1.1 節。

胺基化中孔洞微粒(amine-modified MSP)的製備方法則採用濕式含浸作為主要改質處理方式，將含胺官能基藥劑分散/嫁接於中孔洞微粒孔洞表面上，改質所使用之含胺官能基藥劑有二，分別是 3-aminopropyl-triethoxysilane (APTS)與 Tetraethylenepentamin (TEPA)，改質程序敘述如下：

先將純中孔洞微粒前處理，於高溫爐乾燥 120°C 持續 1 小時，趕出水分與吸附雜質。秤取所需重量之 APTS 或 TEPA 藥劑並溶於 25 ml 之乙醇(95 %)內，持續於室溫中攪拌半小時。再加入 0.5 g 之中孔洞微粒(MSP)，以回流方式持續在室溫中攪拌 2 小時後，將溶液於 80°C 下加熱揮發趕出溶劑，再以 100°C 乾燥 1 小時。經改質之樣品，將之取出置入瓶中，於乾燥箱保存。改質後之樣品將依下列方式命名:改質劑-MSP-改質劑含量比。例如以 APTS 為改質劑，並以傳統濕式含浸處理之吸附材將命名為 APTS-MSP-X，其中 X 代表改質過程中所投入之藥劑 APTS 含量占全體之重量百分比。

2.2 表面官能基與物性鑑定分析

為了解胺基化中孔洞微粒材料特性與其表面官能基鑑定，本研究進行之特性分析如下：

1. 熱重分析

本研究利用熱重分析儀(TGA, Netzsch, TG209F1)分析樣品之熱重損失。分析樣品重量固定於 10 mg, 並以每分鐘 5 °C 之升溫速率, 從室溫升至 800 °C, 觀察其在升溫過程中之重量損失。

2. 表面官能基-紅外線光譜分析

為了解改質中孔洞微粒之表面官能基種類, 通常藉由傅立葉紅外線光譜分析(Fourier transform infrared spectroscopy; FTIR), 利用化合物分子中的官能基吸收特定波長的紅外光原理而用來觀察分子的基本結構, 其功用是以紅外光射入樣品, 樣品受紅外光照射激發所產生之光電流經過傅立葉轉換之運算而形成樣品之紅外光吸收頻譜, 藉以得知樣品對紅外線之反應特性。

3. 胺基化中孔洞微粒表面觀察與孔洞結構

胺基化中孔洞微粒孔洞結構部分, 係以高解析度場發射鎗穿透式電子顯微鏡附加能量散佈分析儀(field emission gun transmission micro-scope and energy dispersive X-ray spectrometer, FEG-TEM&EDS, JEOL, JEM-2010, Japan)進行中孔洞結構觀察。

2.3 CO₂ 捕捉吸附測試

本研究之 CO₂ 吸脫附係以熱重分析儀(TGA)作為測試系統, 但必須說明的是, 以 TGA 進行 CO₂ 吸附量測試時所得之吸附量較以吸附管柱進行時為低, 但因為 TGA 具有其方便性, 且其足以探討了解最佳之改質方式, 因此可達成本研究之目的。

在進行 TGA 吸附測試時, 先建立一空白的基準操作線以扣除坩鍋本身在分

析樣本時的重量變動。在此設定的溫度排程與之後樣本分析的溫度排程是相同的，用以排除浮力誤差。吸附量的計算，則是以 TGA 所量測之重量變化量加以計算。系統流量設定為 40 ccm，吸脫附測試溫度則依實驗需求加以變化，測試樣品重量約為 10-20 mg。CO₂ 進流濃度為 20%，吸附測試溫度範圍為 75°C，脫附測試方式則係以 40 ccm，100%的 N₂ 取代 CO₂ 氣體，以原吸附溫度作為脫附溫度，藉由氣體濃度差的方式脫附，脫附時間約 20 分鐘，而後在以每分鐘 2.5 °C 之升溫速率將脫附溫度升至 100°C，維持恆溫 20 分鐘。

3. 胺基化中孔洞顆粒表面官能基鑑定分析

3.1 熱重分析

圖 1 為中孔洞顆粒經不同藥劑改質處理之熱重量分析圖比較。結果顯示純中孔洞顆粒、APTS-MSP-50 與 TEPA-MSP-50 樣品在圖上溫度低於 100°C 時，有約 5% 之熱重損失，其主因來自於樣品中的水分蒸發氣化所致。而當加熱溫度範圍至 100-700°C 時，APTS-MSP-50 與 TEPA-MSP-50 兩者則有很明顯的重量損失。

APTS-MSP-50 樣品在 100-300°C 之熱重損失約為 6.5%，其損失的來源，係因荷夫曼反應(Hofmann elimination)使得表面胺官能基-NH₂ 逸失。在 300-450°C 之熱重損失，則主要反映了 APTS 中甲基分子/碳鍵碎裂化過程。在 450-700°C 之熱重損失階段，則為含碳物質(carbonaceous species)轉化成 CO₂ 之熱重損失(Yue et al., 2008)。

TEPA-MSP-50 樣品的熱重損失變化之區間溫度則與 APTS-MSP-50 不同，其表面胺官能基-NH₂ 逸失主要集中於 100-150°C 之間，顯示 TEPA 分子的抗熱性較 APTS 分子為低；而在反映了 TEPA 之甲基分子/碳鍵碎裂化過程溫度區間則

為 150-235°C 之間，最後的含碳物質(carbonaceous species)轉化成 CO₂ 之熱重損失則落於 235-500°C。TEPA-MSP-50 之裂解溫度區間遠低於 APTS-MSP-50 樣品，對於應用至 CO₂ 捕捉及加熱再生時，APTS-MSP 的高抗熱性的特點，則係一大利多。

3.2 表面官能基-紅外線光譜分析

圖 2 為中孔洞顆粒經不同藥劑改質處理之傅立葉轉換紅外線穿透光譜(FTIR)比較。純中孔洞顆粒之紅外線光譜可觀察到結晶水與氫鍵之延伸鍵結(3480 與 1632 cm⁻¹)，而在指紋區部分(1200-800 cm⁻¹)則有 MSP 之表面矽氧架構 Si-O-Si 震動鍵結。經過不同含胺基藥劑改質之樣品，其光譜則顯示出現了額外的鍵結。在 1550 cm⁻¹ 位置的鍵結，代表著 N-H (primary amine) bending，顯示嫁接於中孔洞顆粒表面上的胺官能基係以-NH 或-NH₂ 的樣式存在；而 2944 cm⁻¹ 的鍵結，則代表了 C-H stretching，顯示了經過改質過後的 MSPs，仍存在著部份的獨立的 APTS 或 TEPA 分子，並非完全以-Si-NH₂ 的型態嫁接在原 MSP 表面。而在胺基含量部份，APTS-MSP-50 與 TEPA-MSP-50 可由 N-H bending 之波峰強度判讀，TEPA-MSP-50 的波峰強度大於 APTS-MSP-50，主要係因每分子 TEPA 包含 3 各 N-H 鍵結及 2 各 N-H₂ 鍵結，而每分子 APTS 只含有 1 各 N-H₂ 鍵結，其胺官能基數量差異所致。

3.3 孔洞結構-TEM 分析

圖 3(a)為純中孔洞顆粒(MSP)之 TEM 分析結果。在其表面可以觀察到許多規則排列且大小相近的白點，此白點即為孔洞洞口。由圖上的尺規推估，孔洞孔徑大約為 2.4 nm，是為中孔洞尺寸。孔洞結構上則係以六角排列方式，規則低以

三維度方向排列著。整個外型則是呈現球狀。圖 3(b)為經過一次含浸之 APTS-MSP-50 樣品，與圖 4.36(a)相比，孔洞洞口較為不清析，甚至是難比確切指出孔洞，且其球狀外圍變的凹凸不平。造成上述現象主要源自於在含浸的過程中，APTS 分子會累積沉澱於在內孔洞表面，但由於 APTS 分子數目過多，使得整個孔洞被填滿甚至是阻塞的孔洞，導致最後整個球狀外觀亦凹凸不平。圖 3(c)更可明顯觀察到，原本分離的球體，在濃度過高的 APTS 分子含浸塗敷下，有群聚成塊的現象。TEPA-MSP-50 樣品之 TEM 影像則與 APTS-MSP-50 樣品影像相同，其分子均累積沉積於孔洞內，且球狀外型亦是凹凸不平。



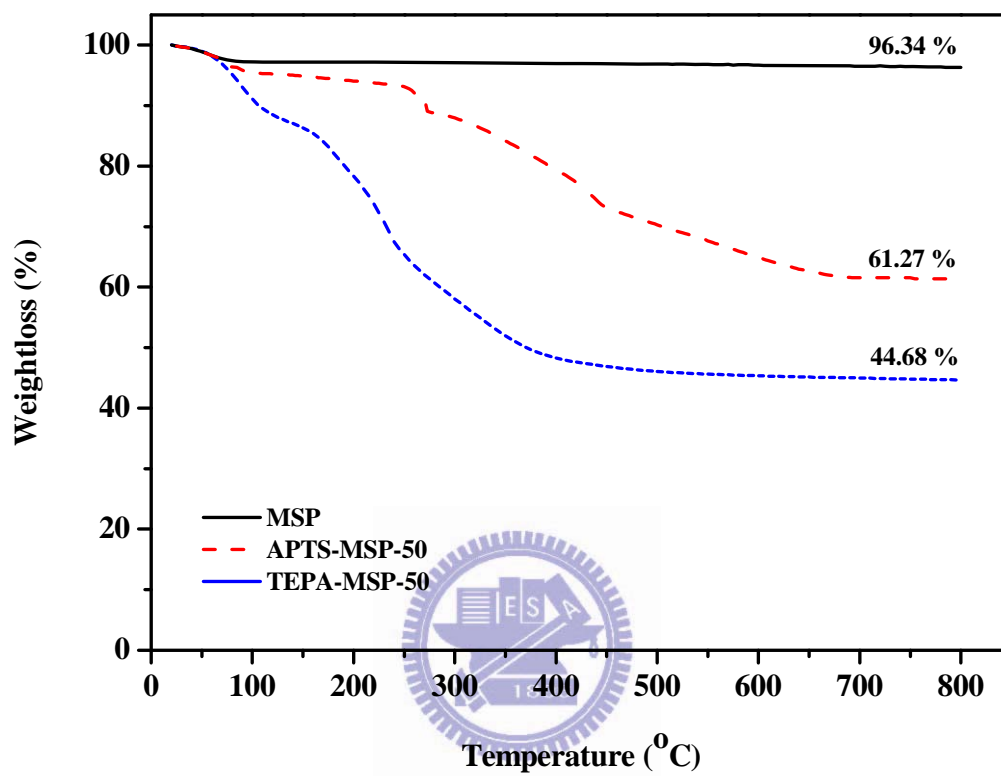


圖 1 不同藥劑改質之胺基中孔洞顆粒之熱重分析比較

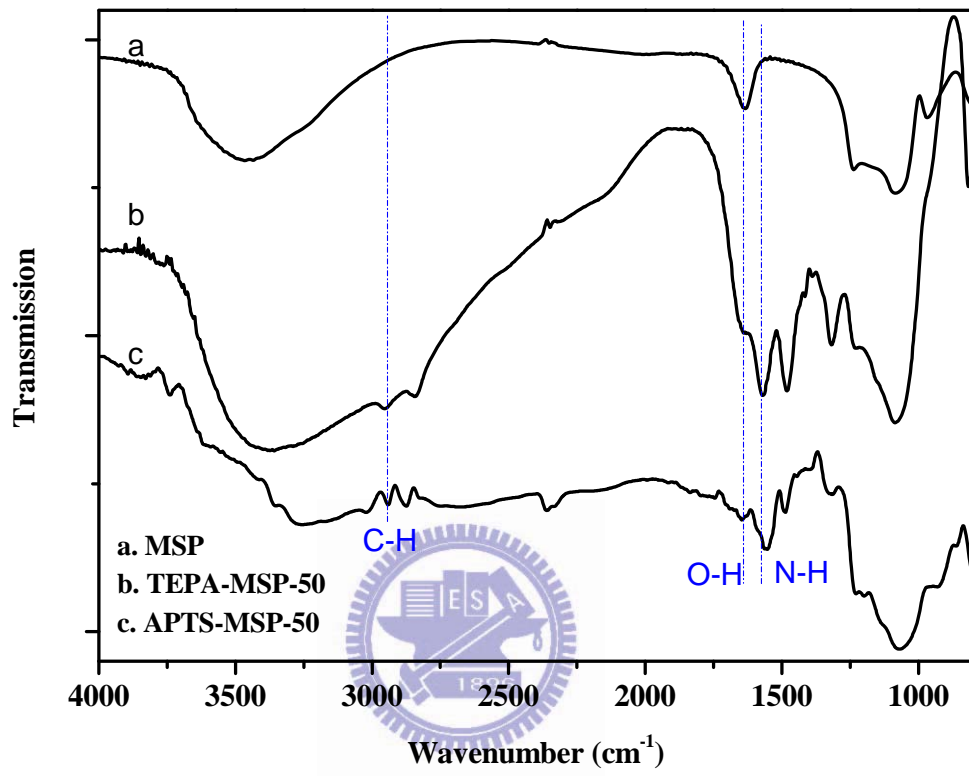


圖 2 不同藥劑改質之胺基中孔洞顆粒之傅立葉轉換紅外線穿透光譜

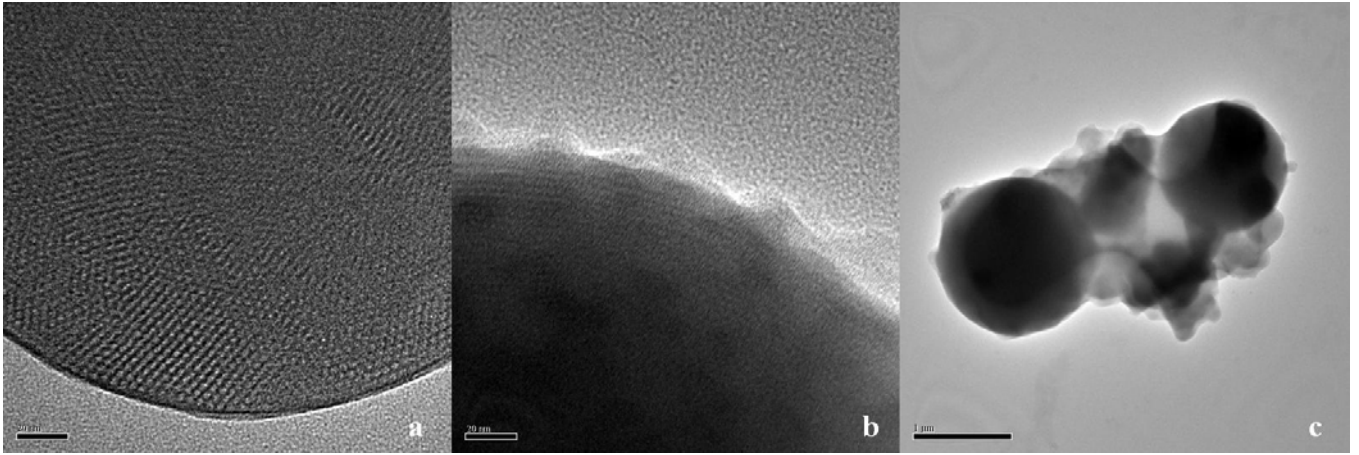


圖 3 穿透視電子顯微鏡(TEM)分析。(a. :MSP ; b.c :APTS-MSP-50)



4. 胺基化中孔洞顆粒:CO₂ 捕捉吸附測試

4.1 不同藥劑 TEPA 與 APTS 改質之中孔洞顆粒吸附 CO₂ 分析比較

不同藥劑 TEPA 與 APTS 改質之中孔洞顆粒應用至 CO₂ 吸附上之測試如圖 4 所示，此吸附測試均以 TGA 作為量測吸附 CO₂ 時之重量變化做為其吸附量之數值。由圖可得知，TEPA-MSP-50 樣品之 CO₂ 吸附量高達 80 mg/g，相對於 APTS-MSP-50 的 10 mg/g，其差距約為 8 倍。在理論計算上，每一份 TEPA 含有 2 份-NH₂ 與 3 份-NH，而每一份 APTS 則只含有 1 份-NH₂，亦即理論 CO₂ 吸附量差距應為 2-5 倍，然而實驗結果顯示其差距為 8 倍，顯見 APTS 用在改質 MSP 上之胺官能基嫁接率並非 100%，仍有部分係以獨立 APTS 分子存在。以 TEPA 作為改質藥劑，可獲得較高的 CO₂ 吸附量，其主要係因 TEPA 分子本身具有較多的-NH₂ 官能基數目，作為捕捉 CO₂ 分子之吸附位置。因此，本研究持續針對以 TEPA 作為胺基藥劑，合成胺基化之中孔洞顆粒進行更深入之吸附特性研究。

4.2 不同 TEPA 含量改質之中孔洞顆粒對於 CO₂ 吸附量分析比較

此部分吸附系統係以填充管柱進行，所採用之測試條件為 30 % (vol.) 之 CO₂ 作為進流濃度，吸附溫度控制在 70°C，系統流量為 50 ccm，使用之吸附管柱直徑大小為約 1.5 cm。再進行吸附分析前，先行將吸附劑及管柱以 100°C 加熱前處理，並同時通入 N₂ 除氣。吸附量的計算則是將每次吸附測試之破出曲線面積所算得之總量，扣除空白值(空床實驗所得之破出面積換算之 CO₂ 總量，約 87 mg)，即可得知。

圖 5 是改變 TEPA 之含浸比例所合成之胺基中孔洞顆粒對於 CO₂ 之吸附量變化。本次測試比較樣本是 10，20，30，40，50 wt %TEPA 改質樣品，由圖中

結果可知，隨著 TEPA 含浸比例的提高，有助於 CO₂ 的吸附量地快速低提升。10 wt% TEPA 改質之中孔洞顆粒，其每單位克數可吸附約 8.48 mg 之 CO₂，而當含浸比例提高至 50 wt% 時，吸附量大幅度提高至 155 mg/g，顯見 TEPA 的增加對於提供胺官能基作為吸附位置數目有所幫助。而在 10 與 20 wt% TEPA 改質之中孔洞顆粒比較上，其吸附量上升程度遜於其他樣品組合。本研究亦進一步提高 TEPA 藥劑之含浸比例至 60 wt%，然而所合成之樣品卻呈現黃色油膏狀，與前述樣品的粉狀外觀差異甚大，無法進行吸附測試，故無其吸附測試數據。圖 6 則進一步的針對每單位重量之 TEPA 所能吸附之 CO₂ 作一比較。對於改質比例 30，40，50 wt% 之樣品，其單位重量之 TEPA 所能吸附之 CO₂ 呈現正比之關係，而反觀改質比例 10 到 20 wt% 之樣品，卻是呈現反比關係，此現象可能是受限於量測並計算吸附量時，所使用之偵測器之靈敏度上限，遂使得在計算上有著相當程度的誤差。就針對 20~50 wt% TEPA 改質之樣品吸附能力表現上，可歸納出一結論：中孔洞顆粒孔洞表面上之分散性與分散區域之均勻性對於胺官能基的承載數量及穩定性，扮演著重要的角色。MSP 由於具有相當均勻的的孔洞孔徑與孔道架構，使其擁有高比表面積，對於承載更多胺官能基數量提供一最佳擔體環境，所以即使改質比例提高至 40 甚至是 50 wt% 時，MSP 仍然具有容納如此數量之胺官能基，並能有效地分散胺官能基，因此可以達成在高數量之胺官能基存在下，亦同時具有均勻且高度分散之特性，使得最後之吸附能力測試能吸附更多的 CO₂。本研究亦嘗試進一步提高改質比例至 60 wt%，但所合成的樣品外觀樣式卻無法如前述較低合成比例樣品的粉末狀態，反而呈現膏狀，無法進行填充測試。研判可能係 TEPA 藥劑過多，超過中孔洞顆粒所能承載之最大值，遂凝聚而成為膏狀。

4.3 TEPA 改質之中孔洞顆粒對於 CO₂ 吸附再生分析

由前面的 CO₂ 吸附比較，以 TEPA 作為改質中孔洞顆粒之胺官能基來源，在其吸附量上，是遠優於常見之 APTS 藥劑，且也在前面章節說明了其影響關鍵來自於 TEPA 含有較多的胺官能基之緣故。然而，也由於熱重分析的結果，TEPA 分子的熱抗性較差，使其在含浸改質過程係最高溫度須控制於 100°C 以下，並免官能基流失，所以在再生能力的實驗架構之加熱再升溫度最高值控制在 100°C。

再生方式則是利用變壓式再生(Pressure swing adsorption, PSA)及變溫式再生(Temperature swing adsorption, TSA)兩種方式進行。變壓式再生實驗部分，再生溫度控制在 70°C(與吸附時系統溫度相同)，改以純 N₂ 氣氛取代原來的 30 %之 CO₂ 氣氛，將吸附於吸附劑上之 CO₂ 脫附並帶出，尾端連接著 CO₂ 偵測器，同步即時量測 CO₂ 濃度，直到濃度變化小於 0.5 % 為止，方達成脫附再生。變溫式再生部分，則是在吸附完成後，先改以純 N₂ 氣氛取代原來的 30 %之 CO₂ 氣氛，並升溫至 100°C，進行加熱脫附 CO₂，尾端亦連接著 CO₂ 偵測器，同步即時量測 CO₂ 濃度，直到濃度變化小於 0.5 % 為止。

圖 7 是經過不同再生方式處理之吸附劑再生後吸附 CO₂ 之結果。圖中之吸附指標(Adsorption index)是吸附劑經再生後與原始吸附劑之吸附量比值。在 PSA 再生處理下，TEPA-MSP-50 之吸附指標經過第一次再生後，仍保有與原始吸附劑相當的吸附能力，而在經過第二次再生之後，其吸附指標下降至約 86 % 處，在經過第七次再生之後，其吸附指標在約 90 % 處，整體來說，以 PSA 作再生處理，對於吸附劑的劣化程度會造成約 10 % 的損失，且經過第二次再生後，其吸附能力會保持在 88~90% 的位置。反觀 TSA 再生處理，經第一次再生後，其吸附

指標與 PSA 之效能相似，仍保有與原始吸附劑相當的吸附能力，且甚至優於 PSA，顯示以加熱方式可以更有效地將 CO₂ 脫附出來；再經過第二次 TSA 再生後，吸附指標下降至約 92%，此部分趨勢與 PSA 相同；第三次再生後，吸附指標表現則異於 PSA，其吸附指標持續下降至 80%，甚至再下降至 75% (第四次再生)，當經過第七次再生之後，吸附指標下降至約 70%；此部分之再生表現，顯示 TSA 再生處理，會加速吸附劑劣化，而劣化原因，可能係因為再生溫度 100°C 與 TEPA 含浸改質中孔洞顆粒過程之最高處理溫度 100°C 相近，甚至略高於 100°C，使得部分 TEPA 會被高熱揮發釋出，且可在管柱末端發現暗黃色粉末結晶，此一現象是 PSA 再生處理所沒有的。

PSA 再生與 TSA 再生依目前所呈現的數據曲線趨勢，是以 PSA 再生較為有利，且再生能力仍有 9 成，且考量至能源消耗上，PSA 再生不需增設任何之加熱脫附爐體，對於應用推廣至工業廢 CO₂ 處理，有著較大的利基。

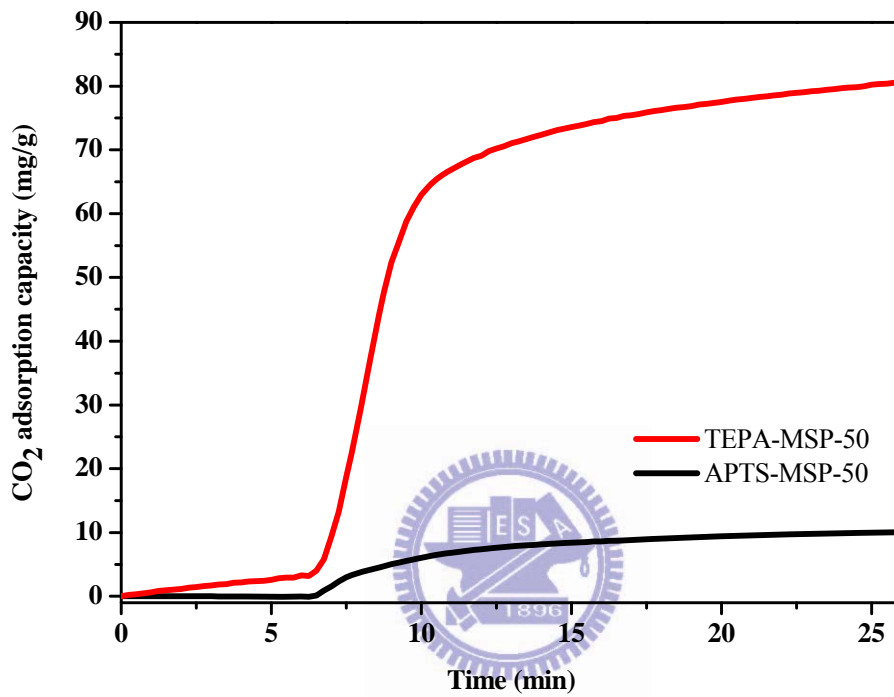


圖 4 TEPA 與 APTS 改質之胺基中孔洞顆粒之 CO₂ 吸附

(吸附條件: CO₂ 進流濃度為 20%，系統流量 40 ccm，吸附溫度 75°C，TEPA

與 APTS 含量均為 50 wt%)

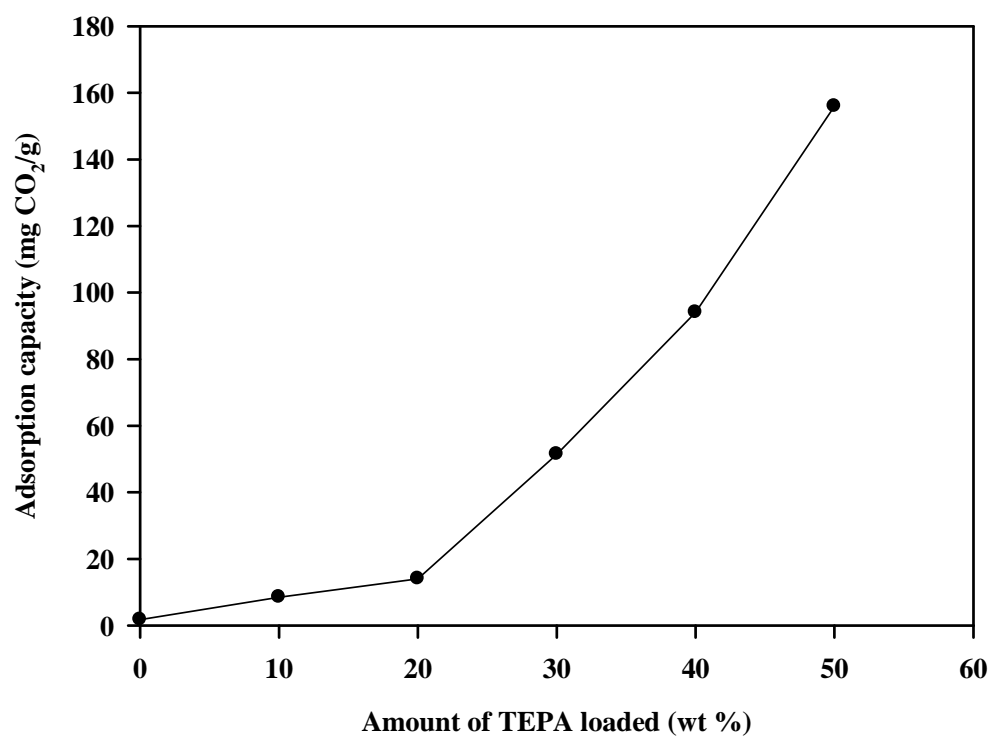


圖 5 不同 TEPA 含量之胺基中孔洞顆粒對於 CO₂ 之吸附量變化

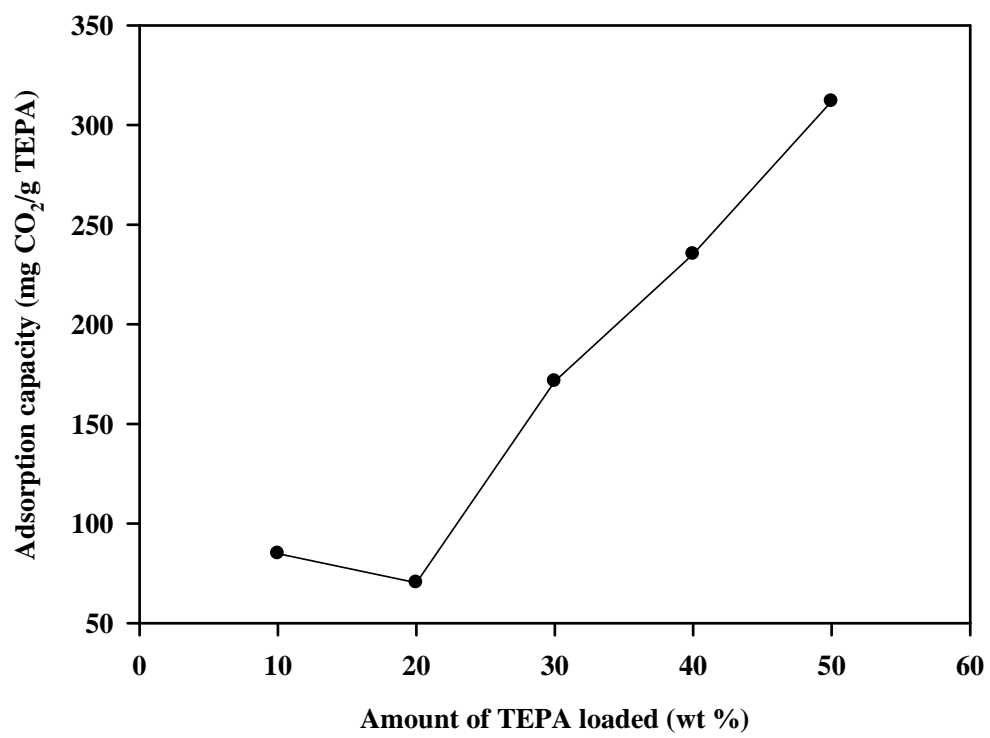


圖 6 TEPA 本身對之 CO₂ 之單位吸附量

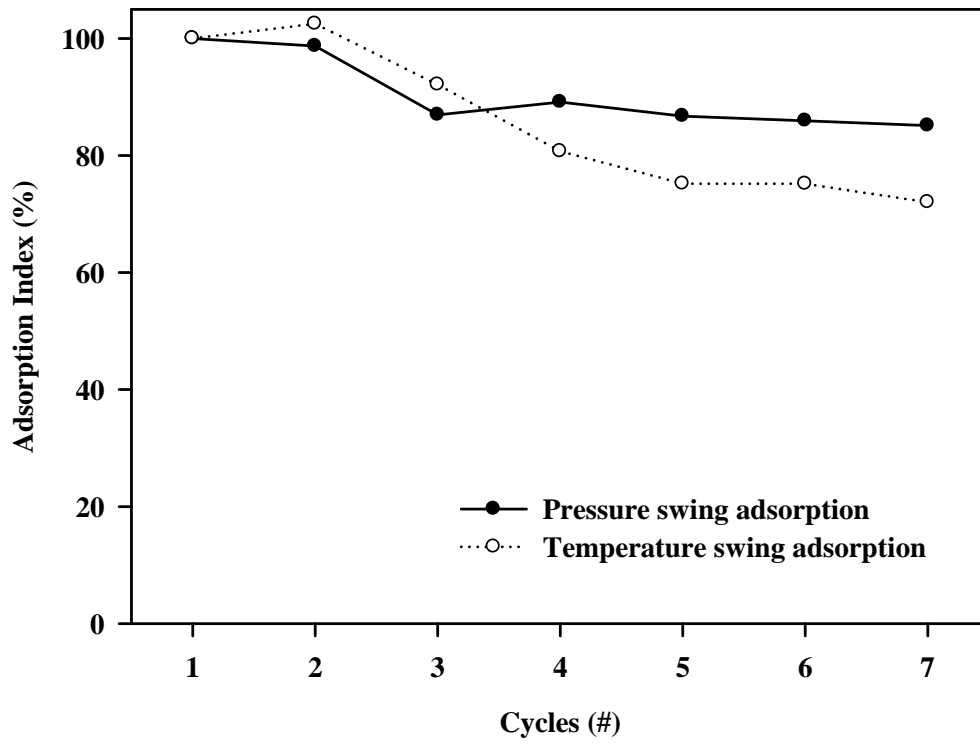


圖 7 不同再生方式處理之吸附劑再生指標

5. 結論與建議

胺官能基化之中孔洞顆粒部分，由於中孔洞顆粒本身具有相當均勻的的孔洞孔徑與孔道架構，使其擁有高比表面積，對於承載更多胺官能基數量提供一最佳擔體環境，所以即使 TEPA 改質比例提高至 40 甚至是 50 wt% 時，MSP 仍然具有容納如此數量之胺官能基，並能有效地分散胺官能基，因此可以達成在高數量之胺官能基存在下，亦同時具有均勻且高度分散之特性，使得最後之吸附能力測試能吸附更多的 CO₂。且其經過 PSD 再生方式處理之吸附劑，其再生吸附效能維持在 90%，優於 TSD 再生處理。

本研究未對 CO₂ 吸附測試之詳細實驗操作參數作一探討，實驗僅初步釐清胺官能基化中孔洞顆粒之特性改變與應用捕捉 CO₂ 之可行性。建議可針對改質所需之有機胺化合物種類進行文獻彙整，並找尋最適之有機胺化合物進行改質及測試捕捉 CO₂ 之相關實驗影響因素。

合成胺官能基化中孔洞顆粒係採用後端含浸處理方法，有別於金屬化中孔洞顆粒的一步合成的快速氣膠製備程序，後端含浸較為耗能耗時，其主要限制在於中孔洞顆粒須經高溫去除界面活性劑，故無法以氣膠程序一步合成含胺官能基化中孔洞顆粒。建議未來研究可朝製備程序簡化進行，亦可嘗試直接以氣膠程序搭配其他界面活性劑去除方式來合成含胺官能基化中孔洞顆粒。