

國立交通大學環境工程研究所

碩士論文

以 Ti-MCM-41 與 V-Ti-MCM-41 分子篩光觸
媒同時處理 VOC_S 及 NO_X 之研究

Ti-MCM-41 and V-Ti-MCM-41 Photocatalysts
for the Simultaneous Removals of NO_X and
VOC_S

The logo of National Tsing Hua University is a circular emblem with a gear-like border. Inside the circle, there is a stylized representation of a building or a traditional Chinese architectural element. The text 'VOC_S' is overlaid on the lower part of the logo.

研究生：林亮毅

指導教授：白曠綾教授

民國九十七年七月

以 Ti-MCM-41 與 V-Ti-MCM-41 分子篩光觸媒同時處理
VOC_S 及 NO_X 之研究

Ti-MCM-41 and V-Ti-MCM-41 Photocatalysts for the
Simultaneous Removals of NO_X and VOC_S

研究生:林亮毅

Student:Liang-Yi Lin

指導教授:白曠綾教授

Advisor:Hsunling Bai

國立交通大學

環境工程研究所



Submitted to Institute of Environmental Engineering

College of Engineering

National Chiao Tung University

In Partial Fulfillment of the Requirements

For the Degree of

Master

In

Environmental Engineering

July 2008

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十七年

致謝

一轉眼兩年的碩士班生涯要結束了，回首這兩年來的點滴，所學到的知識、態度以及與同伴間相處，相信都會是我一生重要的回憶。在此首先感謝指導我兩年的老師白曠綾教授，老師悉心的指導與循循善誘的啟發，讓我從陌生的領域中能夠培養出屬於自己的獨立思考方法，讓人受益匪淺。此外亦要感謝口試委員董瑞安教授與盧重興教授對學生論文所提出的諸多建議，使本論文能夠更完整而嚴謹。

在實驗室裡大家相處融洽，除了研究上大家能夠互相給予協助與討論，生活上的關心與慰問也從不曾少過，讓人感覺到實驗室像是一個大家庭。感謝建志學長與錦德學長於研究上的指導與提攜，讓我從一個實驗新手慢慢的變成實驗黑手；而遠從印度越洋而來的博士後研究 M.Karthik 先生兩年來的悉心指導亦是我研究路上的另一位啟蒙老師，在此致上萬分的謝意。而實驗室裡的同窗，學詩、亦岑，兩年來大家一起寫作業、熬夜做實驗以及打屁的情景還歷歷在目，多虧了你們才能讓我的碩士生涯不孤單。很開心在延二時加入實驗室的新血祈緯、劉凱、瑋婷與建廷，給實驗室帶來一股熱鬧的氣氛，讓忙碌緊張的碩二這一年過的格外開心。在此亦要感謝我的女朋友品涵這段期間以來從不間斷的協助與關心，有了她的支持與鼓勵才讓我能全心的完成學業。

最後要感謝我的家人在背後的支持與關心，讓我在不如意時能夠重新振作，順利完成學業，謹以此表達我的謝意。

謹誌於
交通大學環境工程研究所
民國九十七年七月

以 Ti-MCM-41 與 V-Ti-MCM-41 分子篩光觸媒同時處理 VOCs 及 NO_x 之研究

研究生:林亮毅

指導教授:白曠綾教授

國立交通大學環境工程研究所碩士班

摘要

本研究係經由水熱法合成含 Ti 與 V 之中孔洞材 Ti-MCM-41 與 V-Ti-MCM-41。由於 MCM-41 材料本身具有大比表面積之特性可作為吸附劑使用，而在植入 Ti 與 V 金屬後於紫外光照射下更可達到光觸媒之效果，因此藉此材料可將空氣中的 NO_x 與 VOCs 等污染物同時去除；不僅可以同時處理兩種污染物質，還改善傳統吸附劑只能吸附而無法去除之缺憾，達到吸附與光催化雙功能的目標。實驗的進行是以連續式反應器測試 Acetone 與 NO 之濃度變化情形。吸附測試結果發現，V-Ti-MCM-41(100) 比純 Si-MCM-41 擁有更佳之吸附效能；而光催化測試結果則顯示，在光照下含有 Ti、V 之 MCM-41 材料其不但有吸附 Acetone 之能力更兼具光催化效能，因此可以延長其單獨作為吸附劑時之處理時間。此外在本實驗條件下，V-Ti-MCM-41(50) 具有最佳 Acetone 與 NO 處理效能，並同時能將 NO₂ 產生量降至最低。在同時處理 Acetone 與 NO 上，研究結果發現當兩者共存時其處理效能高於個別存在時之情況，顯示兩者之間為協同去除之關係。而針對 V-Ti-MCM-41(50) 探討 NO 在有無氧氣以及水氣存在下之氧化還原反應，發現在無氧狀態下其處理效能達到 40% 轉化率，並同時無 NO₂ 之產生；而當系統中氧氣含量在 5% 以上，其轉化率能達到 100%，同時卻伴隨 NO₂ 之產生，但其總體 NO_x 之處理效能依然能達到 70%，因此初步推論即使在有氧環境下，V-Ti-MCM-41(50) 光催化 NO 仍然同時存在著還原與氧化兩種途徑。水氣效應方面，則是發現在一定程度水氣量下對於 NO 轉化率與 NO₂ 之產生量並沒有太大影響。

關鍵字:光觸媒、NO、VOCs、中孔洞材、氮氧化物

Ti-MCM-41 and V-Ti-MCM-41 Photocatalysts for the Simultaneous Removals of NO_x and VOC_s

Student: Liang-Yi Lin

Advisor: Dr. Hsunling Bai

Institute of Environmental Engineering

National Chiao Tung University

Abstract

Ti-MCM-41 and V-Ti-MCM-41 molecular sieves were synthesized by hydrothermal treatment. The synthesized materials were characterized by XED, BET, TEM and XPS. The purpose of this study is the continuous and simultaneous removal of the toxic pollutants like NO and acetone solvent vapors under UV illumination at room temperature over Ti-MCM-41 and V-Ti-MCM-41 materials. Owing to the dual functional characteristic nature of the materials (adsorption/photocatalysis), they could adsorb the pollutants on the surface rapidly and photodecompose the pollutants subsequently. The simultaneous abatement of NO and acetone pollutants were carried out using a continuous flow reactor system under 254nm UV illumination. The adsorption test indicates that V-Ti-MCM-41(100) exhibits higher adsorption capacity than that of Si-MCM-41. Besides, V-Ti-MCM-41(50) exhibits the highest NO and acetone conversion with the lowest NO₂ selectivity. It was found that 40% NO conversion was observed without formation of NO₂ under the absence of oxygen over V-Ti-MCM-41(50). The obtained results clearly indicate that the NO reduction could be occurred in the absence of oxygen. On the other hand, the conversion of NO was reached ca. 100% under the presence of oxygen. Therefore, it is clear that the both oxidation and reduction of NO could be favored in the presence of oxygen.

Keywords: Photocatalyst; NO; VOCs; Mesoporous material.

| | |
|--|----|
| 摘要..... | I |
| Abstract..... | II |
| 表目錄..... | V |
| 圖目錄..... | VI |
| 第一章 前言..... | 1 |
| 1.1 研究背景..... | 1 |
| 1.2 研究目的..... | 2 |
| 第二章 文獻回顧..... | 4 |
| 2.1 中孔洞分子篩之簡介..... | 4 |
| 2.2 中孔洞分子篩 MCM-41 之基本特性..... | 5 |
| 2.3 中孔洞材 MCM-41 之合成機制..... | 6 |
| 2.4 中孔徑材 MCM-41 之合成方法..... | 7 |
| 2.4.1 水熱法(hydrothermal synthesis)..... | 8 |
| 2.4.2 常溫下合成(Room temperature synthesis)..... | 10 |
| 2.5 中孔徑材 MCM-41 之修飾..... | 10 |
| 2.5.1 官能基鍵結於表面..... | 11 |
| 2.5.2 金屬及金屬氧化物之擔體..... | 12 |
| 2.6 MCM-41 對有機污染物處理之研究..... | 16 |
| 2.7 MCM-41 高溫下處理 NO _x 之研究..... | 20 |
| 2.8 光觸媒/分子篩處理 NO _x 之研究..... | 21 |
| 第三章 實驗方法與步驟..... | 29 |
| 3.1 研究流程..... | 29 |
| 3.2 實驗藥品、材料與儀器設備..... | 31 |
| 3.2.1 實驗藥品..... | 31 |
| 3.2.2 實驗儀器設備..... | 31 |
| 3.3 實驗方法..... | 32 |
| 3.3.1 材料製備..... | 32 |
| 3.3.2 材料之特性分析..... | 35 |
| 3.3.3 氣體分析..... | 41 |
| 3.4 樣品塗敷於玻璃基材方法..... | 43 |

| | |
|---|-----|
| 3.5 NO 與 VOC _s 觸媒反應之實驗流程 | 43 |
| 3.6 實驗數據計算 | 47 |
| 第四章 實驗結果與討論 | 48 |
| 4.1 觸媒之物化特性分析 | 48 |
| 4.1.1 X 光粉末繞射分析 (X-ray Powder diffraction, XRPD) | 48 |
| 4.1.2 比表面積與孔徑分析 (N ₂ adsorption-desorption) | 51 |
| 4.1.3 穿透式電子顯微分析 (Transmission electron microscopy, TEM) | 53 |
| 4.1.4 傅立葉紅外線光譜分析 (Fourier transform infrared, FTIR) | 56 |
| 4.1.5 紫外光/可見光 分光光譜儀 (UV-VIS spectroscopy) | 58 |
| 4.1.6 固態核磁共振光譜儀 (Solid Nuclear Magnetic Resonance, NMR) .. | 62 |
| 4.1.7 電子順磁共振分析 (Electron Paramagnetic Resonance, EPR) | 65 |
| 4.1.8 化學分析能譜儀 (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, ESCA) | 67 |
| 4.2 Acetone 與 NO 同時處理效率測試 | 73 |
| 4.2.1 吸附測試 (無光照) | 73 |
| 4.2.2 光催化測試 | 77 |
| 4.3 單獨與同時去除 Acetone/NO 之效能差異 | 88 |
| 4.4 水氣對於同時去除 NO 與 Acetone 之效率比較 | 91 |
| 4.5 氧氣對於同時去除 NO 與 Acetone 之效率比較 | 93 |
| 4.6 Acetone 與 NO 濃度對處理 NO 轉化率以及 NO ₂ 選擇性之影響 | 97 |
| 4.7 觸媒之長效測試 | 99 |
| 第五章 結論與建議 | 101 |
| 第六章 參考文獻 | 103 |

表目錄

| | |
|---|----|
| 表 2-1 孔洞性物質分類(Taguchi and Schuth 2005)..... | 4 |
| 表 2-2 水熱法合成 MCM-41 之方法比較..... | 9 |
| 表 2-3 中孔洞材 MCM-41 對有機物之吸脫附研究(林怡君，2005)..... | 18 |
| 表 2-4 以含鈦、釩之微孔洞與中孔洞材處理污染物之研究..... | 24 |
| 表 2-5 高溫下複合材料還原處理 NO _x 之研究..... | 25 |
| 表 2-6 光觸媒與其複合材料氧化/還原處理 NO _x 之研究..... | 26 |
| 表 3-1 實驗系統基本參數值..... | 46 |
| 表 4-1 觸媒之比表面積、孔洞大小與體積..... | 53 |
| 表 4-2 Ti-MCM-41 與 V-Ti-MCM-41 之能隙..... | 60 |
| 表 4-3 Si-MCM-41、Ti-MCM-41 與 V-Ti-MCM-41 對 Acetone 之飽和吸附量... | 76 |



圖目錄

| | |
|--|----|
| 圖 2-1 M41S 之各種立體結構(Selvam et al., 2001) | 6 |
| 圖 2-2 MCM-41 之可能合成機制(Zhao et al., 1996) | 7 |
| 圖 2-3 在 MCM-41 表面進行官能基改質(Brunel et al., 2002)..... | 11 |
| 圖 2-4 理想之表面改質(Brunel et al., 2002)..... | 12 |
| 圖 2-5 離子交換法示意圖 | 13 |
| 圖 2-6 TiO ₂ 微粒形成在 MCM-41 孔壁之上(Aronson et al., 1997)..... | 14 |
| 圖 2-7 利用部分骨架取代之方式將金屬植入至結構當中(Chaudhari et al., 2001) | 15 |
| 圖 2-8 光觸媒顆粒大小與其相對應之電子結構與光學特性示意 (Anpo and Thomas, 2006) | 15 |
| 圖 2-9 NO 還原為 N ₂ 與 O ₂ 示意圖(Anpo and Takeuchi, 2003)..... | 28 |
| 圖 2-10 鈦原子配位數與 N ₂ 選擇性示意圖(Yamashita and Anpo, 2003)..... | 28 |
| 圖 3-1 本研究之流程 | 30 |
| 圖 3-2 分子篩光觸媒之製備流程 | 34 |
| 圖 3-3 X-射線在結晶面間的繞射示意圖(林怡君，2006) | 36 |
| 圖 3-4 NO/NO ₂ 化學激光分析儀示意圖..... | 42 |
| 圖 3-5 實驗系統配置圖 | 45 |
| 圖 4-1 Si-MCM-41 與 Ti-MCM-41 之 XRD 分析圖譜 | 49 |
| 圖 4-2 V-Ti-MCM-41 之 XRD 分析圖譜 | 50 |
| 圖 4-3 氮氣體吸附等溫線示意圖 | 52 |
| 圖 4-4 孔徑大小分佈情形 | 52 |
| 圖 4-5 材料之 TEM 分析結果(A) Si-MCM-41 (B) Ti-MCM-41(25)..... | 54 |
| 圖 4-6 材料之 TEM 分析結果(A) V-Ti-MCM-41(25) (B)V-Ti-MCM-41(50) (C) V-Ti-MCM-41(100) | 55 |
| 圖 4-7 FTIR 光譜分析..... | 57 |
| 圖 4-8 UV-VIS 吸收光譜 | 60 |
| 圖 4-9 骨架中 Ti 原子(Ti ⁴⁺)可能的鍵結情況..... | 61 |
| 圖 4-10 Ti 原子(Ti ⁴⁺)於骨架中的分散情況 (A) isolated Ti-oxide single-site | |

| | |
|---|----|
| species (B) nano-cluster of Ti-oxides | 61 |
| 圖 4- 11 Si-MCM-41 與 Ti-MCM-41 之 ^{29}Si NMR 分析 | 63 |
| 圖 4- 12 V-Ti-MCM-41 之 ^{29}Si NMR 分析 | 64 |
| 圖 4- 13 V-Ti-MCM-41 的 EPR 分析 | 66 |
| 圖 4- 14 (a)Ti-MCM-41(100) (b) Ti-MCM-41(50) (c) Ti-MCM-41(25)之 ESCA 掃描 光譜圖..... | 69 |
| 圖 4- 15 (a)V-Ti-MCM-41(100) (b) V-Ti-MCM-41(50) (c) V-Ti-MCM-41(25) 之 ESCA 掃描光譜圖 | 69 |
| 圖 4- 16 Ti-MCM-41 之 Ti 元素局部掃描圖譜 | 70 |
| 圖 4- 17 V-Ti-MCM-41 之 Ti 元素局部掃描圖譜 | 71 |
| 圖 4- 18 V-Ti-MCM-41 之 V 元素局部掃描圖譜 | 72 |
| 圖 4- 19 無紫外光照下 Si-MCM-41、Ti-MCM-41 與 V-Ti-MCM-41 對於 NO 之吸 附測試..... | 74 |
| 圖 4- 20 無紫外光照下(a) Si-MCM-41、Ti-MCM-41 與(b)V-Ti-MCM-41 對於 Acetone 之吸附測試 | 75 |
| 圖 4- 21 比表面積與 Acetone 飽和吸附量之關係圖 | 76 |
| 圖 4- 22 光催化反應器在 UVC 紫外光照射下之空白效率測試..... | 78 |
| 圖 4- 23 Ti-MCM-41 光催化 Acetone 之測試 | 80 |
| 圖 4- 24 V-Ti-MCM-41 光催化 Acetone 之測試 | 80 |
| 圖 4- 25 Ti-MCM-41 光催化 NO 之測試..... | 82 |
| 圖 4- 26 V-Ti-MCM-41 光催化 NO 之測試..... | 82 |
| 圖 4- 27 Ti-MCM-41 光催化 NO 後產物 NO_2 之選擇性..... | 85 |
| 圖 4- 28 V-Ti-MCM-41 光催化 NO 後產物 NO_2 之選擇性..... | 85 |
| 圖 4- 29 Ti-MCM-41 光催化 NO_x 之測試..... | 87 |
| 圖 4- 30 Ti-MCM-41 光催化 NO_x 之測試..... | 87 |
| 圖 4- 31 Acetone 單獨存在與 Acetone/NO 同時存在下之 Acetone 轉化率比較.. | 89 |
| 圖 4- 32 NO 單獨存在與 Acetone/NO 同時存在下之 NO 轉化率比較 | 90 |
| 圖 4- 33 FTIR 分析(a) 實驗前 (b) Acetone 與 NO 同時存在 (c) NO 單獨存在 .. | 90 |
| 圖 4- 34 水氣含量對於 Acetone 轉化率之影響 | 92 |
| 圖 4- 35 水氣含量對於 NO 轉化率之影響 | 92 |

| | |
|---|-----|
| 圖 4-36 水氣含量對於 NO ₂ 選擇性之影響 | 93 |
| 圖 4-37 氧氣含量對於 Acetone 轉化率之影響 | 95 |
| 圖 4-38 氧氣含量對於 NO 轉化率之影響 | 95 |
| 圖 4-39 氧氣含量對於 NO ₂ 選擇性之影響 | 96 |
| 圖 4-40 氧氣含量對於 NO _x 轉化率之影響 | 96 |
| 圖 4-41 Acetone 與 NO 濃度變化對處理 NO 轉化率之影響..... | 98 |
| 圖 4-42 Acetone 與 NO 濃度變化對 NO ₂ 選擇性之影響..... | 98 |
| 圖 4-43 V-Ti-MCM-41(50)同時光催化 NO 與 Acetone 之長效性測試..... | 100 |
| 圖 4-44 V-Ti-MCM-41 經過 26 小時測試後之 FTIR 分析..... | 100 |



第一章 前言

1.1 研究背景

氮氧化物(NO_x)與揮發性有機化合物(VOC_s)的產生，與人類活動有著密不可分的關係。 NO_x 指的是 $\text{NO} + \text{NO}_2$ ；而揮發性有機化合物(VOC_s)則多為石化產物的燃燒與逸散產生，此兩者的排放，在大氣中常伴隨著光化學反應產生臭氧(O_3)，這是呼吸器官強烈刺激物，因此為現今各地區空氣品質惡化的原因之一。

目前文獻中針對室內空氣品質處理大多以光觸媒 TiO_2 進行除污；其優點是具有便宜且環境友善性等性質，但其缺點便是要達到有效除污效能常需要較長的停留時間。另一方面，使用吸附劑進行除污為常見的方式之一，吸附劑除污效能高，且在較短停留時間下仍可以有有效的減少污染物之濃度，惟一旦吸附劑達到飽和，就無法再達到原有之除污效果，必須更換新吸附劑或是進行高溫脫附再生，使用上因此受到限制。尤其應用於室內空氣清淨機中，會因為吸附飽和而失去除污功效，因此增加吸附劑之更換頻率。

由於受限於光觸媒與吸附劑的各自優缺點，利用各種製備方式將光觸媒與吸附劑結合即受到廣泛研究；此複合材料其不但擁有吸附劑能快速吸附的能力，且其光觸媒催化能力在較短停留時間下亦能展現出高效能。詹彥輝 (2007)即利用物理機械混合方式將 ST01 與 ZSM-5 進行複合並在同時處理 NO_x 與 VOC_s 上展現高效能；然而此種複合材料卻具有較易脫落的缺點，因此在實際應用上常會發生材料間剝落現象發生。

另一方面，自從 1992 年 M41S 問世後，由於其特殊的孔洞結構與大比表面積等性質，使其不論在吸附、催化甚至是生醫與光電方面皆有廣泛的應用(Zhao et al. 1996)。此外利用化學修飾法前處理過後

之 M41S，物化特性受到改變進而使其吸附、催化等能力上獲得顯著提升而能有更廣泛之應用。透過具大比表面積之 MCM-41 做為擔體，使金屬離子與金屬氧化物得到良好的分散性，進而提升其吸附與催化能力；Chen and Lin (2002)即指出經過金屬鈦離子化學修飾過後的 Ti-MCM-41 在催化甲苯之測試中比純 Si-MCM-41 有更佳之催化能力。由於此種材料屬於單一材料，而非兩種單一材料複合而成，因此較無材料間脫落的問題發生。

1.2 研究目的

因此若能利用中孔洞材MCM-41再經過適當的化學修飾方法，使其兼具吸附劑與光觸媒兩者優點，不僅具有吸附劑之吸附特性，亦具有光催化能力，可達到快速除污功效，並且兼具長效處理之功能，延長傳統吸附劑使用壽命，同時提升光觸媒除污效能。

而現今文獻中針對 NO_x 與 VOCs 處理多半為利用光觸媒/活性炭、光觸媒/微孔洞分子篩 等複合材料進行處理，截至目前為止尚未見同時具有光觸媒與吸附劑雙功能之單一材料應用於同時處理NO_x 與 VOCs。

因此本研究期望利用經過適當化學修飾MCM-41材料，藉以處理氣狀污染物質，達到先行吸附污染物、再以光催化分解之效果，以提升單獨吸附劑之處理效能。此外藉由同時處理 NO_x 與 VOCs 效能變化以探討材料之最佳合成比例，並在 NO_x / VOC_s 單獨或同時存在時效能變化以探討污染物的相互關係。

本研究之目的如下：

1. 利用部分骨架替代(substitution)之化學修飾方法，製備出不同合成

比例之材料，探討其同時處理 NO_x 與 VOCs 之效能變化，並且比較找出最佳合成比例。

2. 針對單獨或同時存在 NO/VOC_s 對複合材料去除效能之影響，探討同時處理之反應機制，是屬於協同去除或競爭去除兩種污染物質。
3. 在不同之含氧量以及相對濕度下，初步探討 NO 之處理為還原或氧化反應。



第二章 文獻回顧

2.1 中孔洞分子篩之簡介

根據 IUPAC 之定義，孔洞性材料可藉由其孔徑大小區分為微孔洞材料 (micropores)、中孔洞材料 (mesopores) 以及巨孔洞材料 (macropores)(如表 2-1 所示)(Taguchi and Schuth 2005)。早期所使用之沸石大都屬於微孔洞，其常應用於工業上石油異構化、裂解等與小分子的催化方面，因而較不易受到孔洞尺寸之限制。然而隨著科技發展，分子篩的應用也隨之開始轉到重油裂解、大分子催化以及許多化學用途上，由於孔徑尺寸的限制，使得微孔洞分子篩在大分子催化上便顯的較為不易。

在 1992 年，美國 Mobil oil 公司研發團隊，首先研發出具有規則結構之孔洞性物質-M41S(Beck et al. 1992)。其後，每年皆有許多關於中孔洞分子的研究陸續發表，正是因為中孔徑分子篩其孔徑大小可調控在 2-50 nm 之間，不論在大分子催化上甚至生醫等化學用途方面皆有極大幫助，因此廣受注目。

表 2-1 孔洞性物質分類(Taguchi and Schuth 2005)

| 名稱 | 孔徑範圍 |
|-----------------|---------|
| 微孔洞(micropores) | < 2 nm |
| 中孔洞(mesopores) | 2-50 nm |
| 巨孔洞(macropores) | > 50 nm |

2.2 中孔洞分子篩 MCM-41 之基本特性

自中孔洞分子篩問世以來，最受矚目的便屬 M41S 家族，根據其立體結構之排列方式可區分為 MCM-41、MCM-48、MCM-50 以及分子有機八面結構(molecular organic octomer)(Selvam et al. 2001)；如下圖 2-1 所示，MCM-41 為六孔柱狀結構，MCM-48 是立方體結構，而 MCM-50 則為層狀結構。其中 MCM-50 與分子有機八面結構屬於不穩定之結構，而 M41S 中以結構穩定度高且製備容易的 MCM-41 最為受到注意，其不但具有孔徑大小一致且具可調整性(2-50 nm)、高比表面積($700-1500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)、高吸附容量，更擁有良好的熱穩定性、水熱穩定性、強酸性、高催化活性、化學及物理機械穩定性等優點。而其孔徑可調性可經由使用不同碳鏈長度之界面活性劑以形成不同之微胞模板進而改變孔徑大小(Raman et al. 1996)；此外添加輔助有機物(如三甲基苯)(Beck et al. 1992)，亦能達到增加孔徑之目的，其他方式如在合成當中加入額外溶劑(如乙醇)(Anderson et al. 1998)、改變萃取有機模版方式(Kresge et al. 1995)等方式，對於孔徑的控制亦有顯著之效果。此外，MCM-41 表面具有高含量之羥基(Si-OH)，約有 $2.5-3.0 \mu\text{mol} / \text{m}^2$ (Jaroniec et al. 1998)，由於 MCM-41 之高比表面積使得樣品得以存在大量之 Si-OH，因此可以作為吸附材以及異相催化劑。

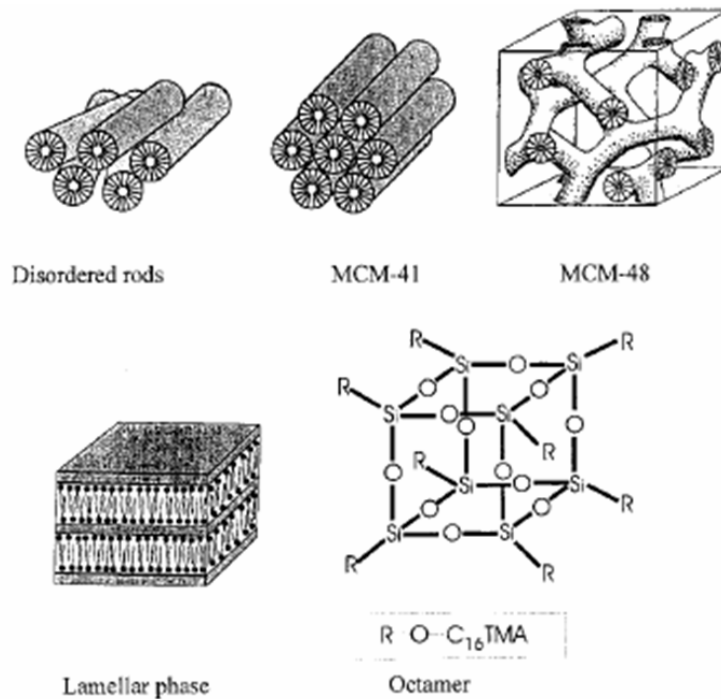


圖 2-1 M41S 之各種立體結構(Selvam et al. 2001)

2.3 中孔洞材 MCM-41 之合成機制

對於 MCM-41 之合成機制，各文獻說法雖有差異(Beck et al. 1992; On et al. 2001; Oye et al. 2001)，但其原理主要是由於帶正電端的有機界面活性劑在溶液中具有一端疏水、另一端親水之特性，使其在溶液中會聚集形成微胞的結構。而當溶液中有帶負電之矽氧化物存在時，會因為靜電吸引力而與帶正電之界面活性劑彼此作用而結合 (S^+T)，藉此過程形成特殊的晶形結構；此過程即為液晶相模板法 (Liquid crystal template)(Selvam et al. 2001)。如圖 2-2 所示，MCM-41 形成之可能途徑為(1)界面活性劑會先在溶液中聚集，由於界面活性劑的兩端存在於水中的性質不同，因此疏水端的長鏈有機物會聚集而形成微胞，露出親水的離子一端，在親水的一端主要為帶正電荷的陽離子。而此微胞可能先濃縮或聚集自組裝(self-assembly)成桿狀之結構，隨著微胞濃度逐漸上升進而形成六角晶形堆積的液晶相(Liquid

Crystal Phase), 當溶液中一旦存在帶負電之矽氧化物, 會因為靜電吸引力而與帶正電之界面活性劑彼此作用而結合, 此即為 MCM-41 的前驅物質; 而途徑(2)中在微胞自組裝形成六角晶形堆積之前, 由於矽酸鹽的添加, 促使界面活性劑形成之微胞先與矽酸鹽結合, 當矽酸鹽包覆在微胞表面時, 微胞之間的排斥力便會相對的降低, 導致微胞與微胞之間容易聚在一起。最後, 經由矽酸鹽之間進一步的聚合, 而得到六角晶形之 MCM-41。

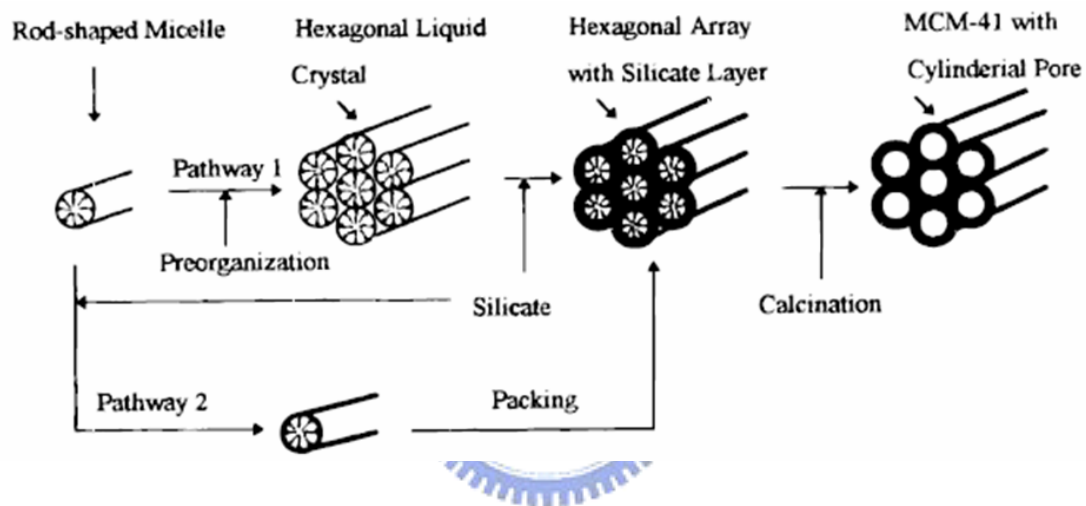


圖 2-2 MCM-41 之可能合成機制(Zhao et al. 1996)

2.4 中孔徑材 MCM-41 之合成方法

現今較常見 MCM-41 合成方法為水熱法、室溫下合成。水熱法是在過程中, 將適當合成比例的 MCM-41 前驅物混合攪拌後所得之膠體溶液, 將其置於壓力釜內, 於特定溫度與時間下反應過後, 最後將所產生的沈澱物加以過濾、烘乾、鍛燒; 另外, 由於水熱法於過程中可能需要加熱, 因此亦有文獻研究發展出可在常溫下合成中孔洞材。

2.4.1 水熱法(hydrothermal synthesis)

水熱法為現今 MCM-41 合成中最為普遍的方法之一，除了其合成方法簡便之外更重要的是能大量生產，這對於工業上的用途及供應需求有很大的優勢。因水熱法合成中孔洞沸石是目前最為普遍的方式，故論及文獻不少，本研究將有涉獵到的文獻，簡述其中合成的差異性將之整理至表 2-2 中。

水熱法的製成原理是將矽氧化合物作為矽源(如:四乙基矽酸鹽、偏矽酸鈉)，並以烷基類做為模版，在一定溫度下攪拌反應數小時形成結晶結構，然後過濾、乾燥並鍛燒，而其中的比例調配或是選擇作為原料的藥品不同均會影響生成的產物。以探討界面活性劑碳鏈長為例，Koyano and Tatsumi (1997)首先在室溫下混合四乙基矽酸鹽 (TEOS)、水、TMAOH 與乙醇，並加入不同碳鏈長之界面活性劑 (C_{10} TAB、 C_{12} TAB、 C_{14} TAB、 C_{16} TAB)均勻混合四小時過後，將其置入壓力釜中在 100°C 反應 10 天過後過濾、烘乾並在 540°C 下鍛燒 6 小時。實驗的結果發現當界面活性劑的鏈長越長，其所得之孔徑大小越大。

而 Vartuli et al. (1994)則是討論矽源跟界面活性劑的比例對合成中孔洞材的影響，將一定比例的水、TMAOH、界面活性劑 CTACL 均勻混合，溶解後加入 TEOS 作為矽源攪拌成一凝膠相，後裝入不銹鋼反應槽，在 100°C 下進行水熱反應，產物經過過濾乾燥後在 540°C 下通氮氣鍛燒 1 小時，之後再通空氣鍛燒 6 小時。結果發現當合成比例 Surfactant/ SiO_2 為 0.6 時，其產物晶形屬於 MCM-41，而當比例 Surfactant/ SiO_2 為 1.0 時，其產物結構則是屬於 MCM-48。

表 2-2 水熱法合成 MCM-41 之方法比較

| 複合材料 | 合成莫耳比例 | 合成溫度及時間 | PH | Ref. |
|-----------|--|----------------|------|---------------------------|
| Si-MCM-41 | SiO ₂ :0.75DTMA:0.26TMAOH :84.4H ₂ O | 100°C ; 1-10 天 | - | Koyano and Tatsumi (1997) |
| Si-MCM-41 | SiO ₂ :0.135(CTA) ₂ O:0.13Na ₂ O :0.075(TMA) ₂ O:68H ₂ O | 100°C ; 1 天 | - | Gomes et al. (2005) |
| Cu-MCM-41 | SiO ₂ :0.135(CTA) ₂ O:0.13Na ₂ O :0.075(TMA) ₂ O:68H ₂ O:0.01Cu ₂ O | 100°C ; 3 天 | 11.5 | Gomes et al. (2005) |
| Si-MCM-41 | SiO ₂ :0.086(NH ₄) ₂ O:0.089(CTMA) ₂ O :0.155(TMA) ₂ O:40H ₂ O | 100°C ; 4 天 | 11.5 | Chaudhari et al.(2000) |
| Al-MCM-41 | SiO ₂ :0.01Al ₂ O ₃ :0.2CTMAOH :0.19TEAOH:28.6H ₂ O | 100°C ; 3 天 | - | Shen and Kawi (1999) |
| Al-MCM-41 | SiO ₂ :0.27CTACl/OH:0.13Na ₂ O :0.26TMAOH:60H ₂ O:0-0.5Al ₂ O ₃ | 150°C ; 2 天 | 11.5 | Weglarski et al.(1996) |
| Sn-MCM-41 | SiO ₂ : 0–0.02SnO ₂ : 0.089 (CTMA) ₂ O: 0.155(TMA) ₂ O: 40H ₂ O | 110°C ; 5 天 | - | Chaudhari et al.(1999) |

2.4.2 常溫下合成(Room temperature synthesis)

上述所提之水熱法為較常見的合成 MCM-41 方法，但過程中因需控制溫度以及需在壓力鍋等密閉環境下合成，在過程中增加控制變因，因此逐漸有學者探討若在常溫下合成 MCM-41，對產物結構、基本性質有哪些影響，並且若能在常溫下合成所需之產物，亦可以減少中間過程中的能量消耗。

Edler and White (1995)便在室溫下混合矽酸鈉、水、與界面活性劑，均勻混合過後將其置放於室溫下分別反應 3、7、11 與 16 天。其後過濾、烘乾並在 350°C 下鍛燒。實驗的結果發現，在室溫下合成之 MCM-41 與經過水熱法合成之樣品，雖然兩者物化特性非常相似，但未經過水熱過程之樣品需花費較多時間來形成較好的晶格結構。

Chatterjee et al. (1998)則是嘗試結合 TEOS、CTAB、水、鋁酸鈉以及氫氧化鈉，並在室溫下均勻攪拌混合再加以過濾、乾燥，最後在 600°C 下鍛燒 10 小時。實驗結果亦指出在室溫與水熱法兩種不同條件下合成之樣品，其物化特性亦相當類似。

此外，Carrott et al.(2006)利用不同之鋁前趨物，分別經過水熱處理與在常溫下合成，結果發現經過水熱處理之 Al-MCM-41 擁有較大之孔洞體積；而常溫下合成之樣品則是有較佳之孔洞均勻度。

2.5 中孔徑材 MCM-41 之修飾

由於 MCM-41 具有高熱穩定、水熱穩定性以及高比表面積等優點，再加上可藉由不同之界面活性劑、溶劑及輔助有機物等進而改變孔徑大小、形狀與結構特性，使其在吸附、催化應用方面皆有優越的表現，如:吸水劑與石化工業上之觸媒。此外，因為中孔洞 MCM-41 具有通道(channel)之結構，可藉由化學修飾之方法將過渡金屬元素、

有機化合物以及金屬氧化物等物質引入其中，或是以金屬元素部份取代其二氧化矽骨架之方法，可達到改變 MCM-41 效能之功用，形成獨特性能之分子篩。

化學修飾之方法依照修飾劑之不同可區分為(1)有機官能基鍵結於表面；(2)金屬及金屬氧化物之擔體

2.5.1 官能基鍵結於表面

此類修飾法大都以矽烷類(silane)(Corma et al. 1998; Antochshuk and Jaroniec 1999; Kruk et al. 2002; Capel-Sanchez et al. 2004; Qu et al. 2006)或是磷酸類(phosphate)(Kovalchuk et al. 2005)經由化學反應使其鍵結於 MCM-41 孔壁以改變其表面特性。如下圖 2-3 所示，係利用矽烷類與磷酸類與 MCM-41 表面之 Si-OH 進行反應；其中 H 原子會與矽烷、磷酸之活性端作用而結合，其後脫去並在表面留下鍵結之官能基(MCM-41-silane)，改質過後之 MCM-41 孔壁情況如圖 2-4 所示。

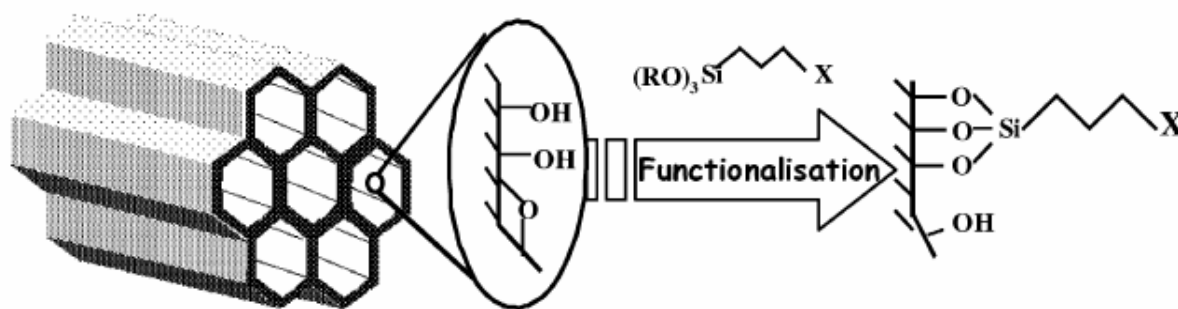


圖 2-3 在 MCM-41 表面進行官能基改質(Brunel et al. 2002)

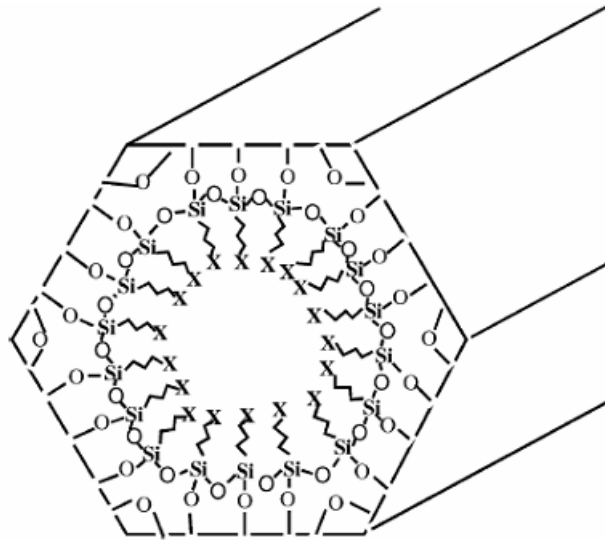


圖 2-4 理想之表面改質(Brunel et al. 2002)

2.5.2 金屬及金屬氧化物之擔體

此種修飾方法主要是將金屬及金屬氧化物鍵結於 MCM-41 之孔壁或結構當中，依照鍵結反應之方式又可分為以下幾類：

2.5.2.1 離子交換法(ion-exchange)

如下圖 2-3 所示，金屬離子經由離子交換法與有機碳鏈進行置換，而後產生一活性催化位置。根據文獻所指出，現今已有 Cu^{2+} (Poppl et al. 1995; Xu et al. 2000; Batista et al. 2005)、 Al^{3+} (Koch et al. 1998)、 Zn^{2+} (Choi et al. 2002)、 Mn^{2+} (Iwamoto and Tanaka 2001) 等金屬離子成功以此法導入至 MCM-41 之中。

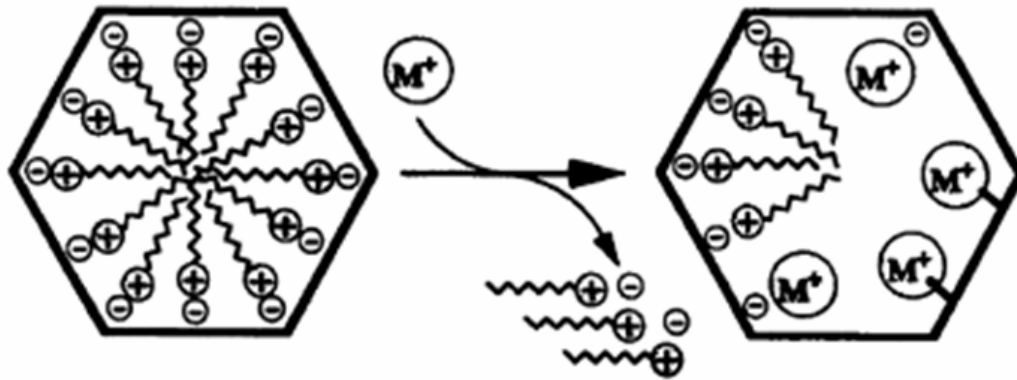


圖 2-5 離子交換法示意圖

2.5.2.2 濕式含浸法(impregnation)

由於光觸媒 TiO_2 具有可經由控制微粒大小而改變其自身物化特性，進一步使其光學、催化等特性發生變化之性質，因此控制 TiO_2 微粒尺寸控制現今受到廣泛研究；Anpo and Takeuchi (2003)即發現當 TiO_2 微粒大小低於 10nm 以下時，由於量子尺寸效應(quantum size effect)促使其本身物化特性發生變化進而大大提升其催化效能。

現今已發展出許多控制 TiO_2 微粒大小的方法，其中一種控制方法為利用分子篩孔徑大小藉以調控微粒大小。Aronson et al. (1997) 便利用了四氯化鈦(TiCl_4)作為鈦源，成功在 MCM-41 及 FSM-16 兩種中孔洞材孔壁上形成 TiO_2 微粒；而 Xu and Langford (1997)則是將光觸媒 TiO_2 擔載在 MCM-41、Zeolite X 與 Zeolite Y 三種不同擔體上。此外，Zheng et al. (2000)亦發現擔載了光觸媒 TiO_2 之 MCM-41 在酚(phenol)之催化能力上亦有明顯的提升。其餘亦有文獻指出將 V(Luan and Kevan 1997; Luan et al. 1997; Lang et al. 2002)之金屬氧化物以類似方法成功擔載在孔洞材上。

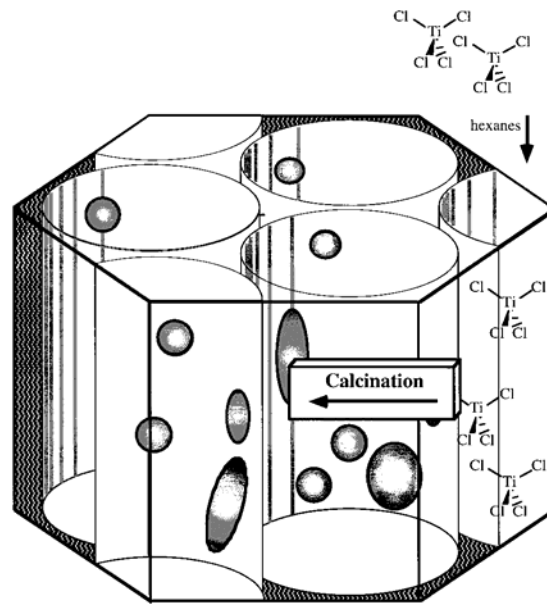


圖 2-6 TiO_2 微粒形成在 MCM-41 孔壁之上(Aronson et al. 1997)

2.5.2.3 骨架之部分替代(substitution)

骨架之部分替代為另一種利用分子篩孔徑大小，藉以調控金屬氧化物微粒大小的方法；此種方法為在分子篩晶化形成矽氧骨架的過程中加入金屬離子或是金屬氧化物參與合成，部份取代骨架上之矽。現今已有許多文獻指出，金屬離子與金屬氧化物部份取代分子篩骨架，改變了其骨架與孔道特性，進而改變其物化特性，如：催化能力、孔徑大小、比表面積、骨架穩定性以及催化選擇性等(Blasco et al. 1995)。Kong et al. (2004)在 MCM-41 合成過程中添加硝酸銅，經由水熱法得到 Cu-MCM-41，用以催化一氧化氮(NO)實驗中；而 He et al.(2001)提出 Ti-MCM-41 對於液相中之甲苯(benzene)之催化形成酚(phenol)，其轉化率以及選擇性上皆較未修飾過的 Si-MCM-41 與微孔洞鈦酸鹽類更加優越。此外，Yamashita and Anpo (2003)則是發現在 CO_2 之催化反應上，相較於 Ti-Zeolite Y，Ti-MCM-41 有更好之轉化率以及甲醇(methanol)選擇性。

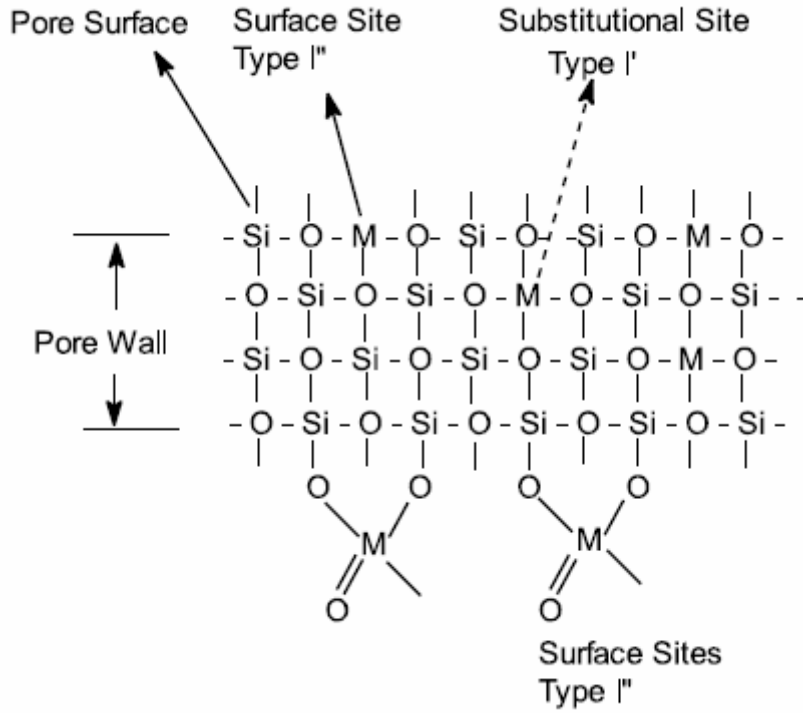


圖 2-7 利用部分骨架取代之方式將金屬植入至結構當中(Chaudhari et al. 2001)

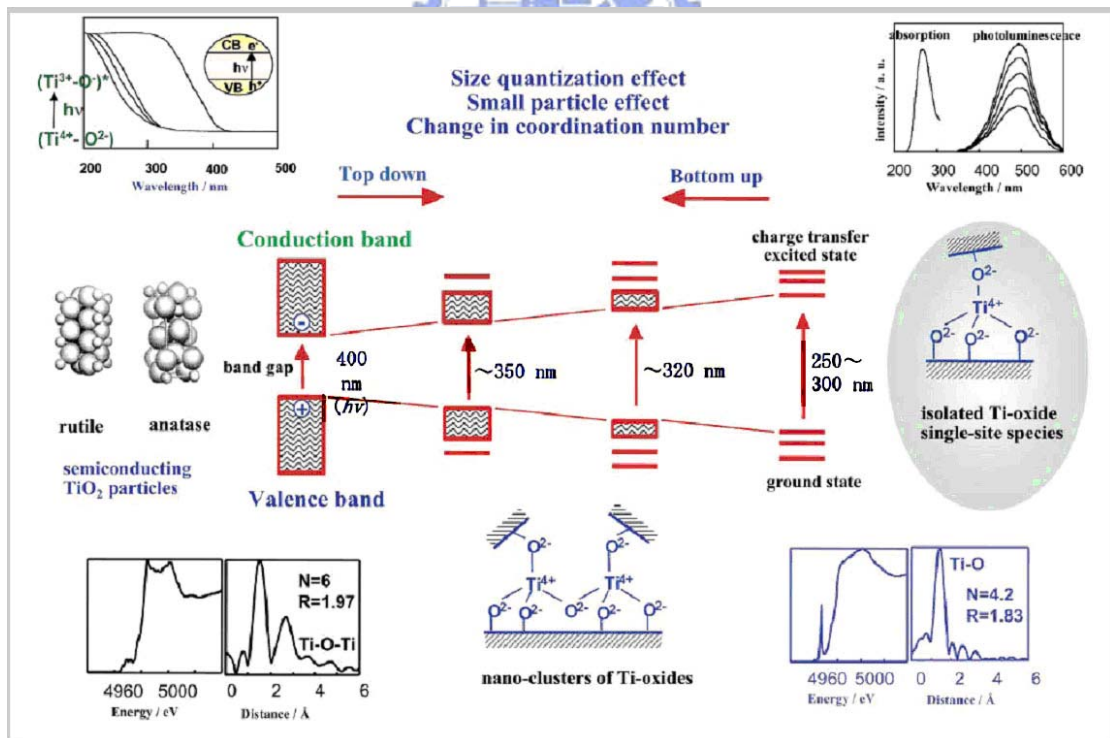


圖 2-8 光觸媒顆粒大小與其相對應之電子結構與光學特性示意 (Anpo and Thomas 2006)

2.6 MCM-41 對有機污染物處理之研究

表 2-3(林怡君, 2005)為 MCM-41 對於有機物吸附之研究。由於 MCM-41 具有高孔隙度以及大比表面積的特性, 因此常被用以作為吸附材。有學者利用 MCM-41 作為吸附材以進行苯與乙醇之吸附測試; 結果發現相較於苯, MCM-41 對於乙醇之吸附能力優於苯, 這是由於 MCM-41 表面的 Si-OH 帶有極性, 因此對於極性較大之乙醇吸附效果較佳(Nguyen et al. 1998)。此外, 有研究則是利用 Si-MCM-41、Al-MCM-41 以及 SBA-15 來進行甲苯、水與異戊烷吸附測試, 因為 Si-MCM-41 與 SBA-15 為疏水性材料, 對於甲苯和異戊烷有較好之吸附能力; 另一方面, Al-MCM-41 則是屬於親水性材料, 因此在對於水之吸附上會比甲苯和異戊烷有更顯著之效果(Serrano et al. 2004)。

而 MCM-41 對有機物吸附相較於其他吸附劑的優勢, 相關文獻分別比較 MCM-41、Y 沸石與活性碳對苯、四氯化碳、正己烷及水氣進行吸附的試驗及比較, MCM-41 則是比 Y 沸石與活性碳有更佳之吸附效能(Zhao et al. 1998)。

另外, 利用化學改質過後之 MCM-41 進行污染物催化亦為現今常見之處理技術, 表 2-4 為利用改質過後之 MCM-41 進行污染物催化之研究; Blasco et al. (1995) 指出在對於 Cyclohexane、TBHP 之催化上, Ti-MCM-41 比 TS-1 與 Ti- β 有更佳之效果。由於 Ti-MCM-41 其孔徑大小高於 TS-1 與 Ti- β , 使得大分子在 Ti-MCM-41 中擴散不容易受到限制; 相反的, 受限於孔徑大小緣故, 大分子在 TS-1 與 Ti- β 中的移動易受到影響進而影響其催化效果, 顯然 Ti-MCM-41 對於催化大分子反應更具有開發之潛力。

而 Lee et al. (2000)亦發現利用 V-MCM-41 以及 V-MCM-48 進行 benzene 與 acetic acid 之催化反應, 其效能亦高於微孔材料 VS-1。探

究其緣由，由於 V-MCM-41 以及 V-MCM-48 具有大比表面積，提供了更高含量的 V 活性位置以及高度的分散性，因此使得其催化效能優於微孔材料 VS-1。

此外孔徑的大小與孔洞排列結構特性亦會使得催化後副產物的選擇性有所變化。Davies et al.(2001)分別利用了 Ti-MCM-41 與 Ti- β 進行 crotyl alcohol 的催化反應，結果顯示其副產物的選擇性明顯大不相同；由於 Ti-MCM-41 屬於一維中孔洞結構，而 Ti- β 則是三維微孔洞立體結構，因此造就了最終產物選擇性的不同。

由以上文獻結果可得知，中孔洞材料具優勢之處在於其擁有大比表面積以及大孔徑等特性，無論在作為吸附材料上能夠提供良好的吸附效能；或是作為金屬之擔體以利催化進行，皆與以往微孔洞材料所展現出的效能有不同的結果。因此本研究後續將以 MCM-41 作為金屬之擔體，其不但擁有原先吸附材料的特性更具有催化效能，因此在處理有機污染物上能夠達到吸附與催化雙功能的目標。

表 2-3 中孔洞材 MCM-41 對有機物之吸脫附研究(林怡君，2005)

| | | 製成中孔洞材特性 | | | | |
|---------------|-------------------------|--------------------------|-----------|---------------------|-----------------------------|-----------------------|
| 有機物物種 | 飽和吸附量 | 比表面積 (m ² /g) | 孔洞大小(nm) | 等溫吸附型態 (測試溫度, K) | 參考文獻 | 備註 |
| 甲醇 | NA | 985 | 2.95 | NA | Zhao et al. (2001) | |
| 乙醇 | 約 6-15 mmol/g(273-303K) | 937-1318 | 1.87-3.37 | I, IV(273-300) | Nguyen et al. (1998) | 不同碳鏈長 C=8~18 界面活性劑 |
| 異丙醇 | NA | 914-1065 | 1.4-2.4 | NA | Serrano et al. (2004) | 水熱法及凝膠法製備中孔洞材 |
| 苯 | 約 3-9mmol/g(273-303 K) | 937-1318 | 1.87-3.68 | I, IV(273-300) | Nguyen et al. (1998) | 不同碳鏈長 C=8~18 界面活性劑 |
| | 約 700 mg/g(473 K) | 1060 | 2.25 | IV(473) | Zhao et al. (1998) | |
| | NA | 985 | 2.95 | NA | Zhao et al. (2001) | |
| | NA | 1160 | NA | Freunlidch(348-498) | Choudhary and Mantri (2000) | 探討有機物發生在 MCM 表面的吸脫附動力 |
| 甲苯 | NA | 914-1065 | 1.4-2.4 | NA | Serrano et al. (2004) | 水熱法及凝膠法製備中孔洞材 |
| | NA | 1160 | NA | Freunlidch(348-498) | Choudhary and Mantri (2000) | 探討有機物發生在 MCM 表面的吸脫附動力 |
| <i>p</i> -二甲苯 | NA | 1160 | NA | Freunlidch(348-498) | Choudhary and Mantri (2000) | 探討有機物發生在 MCM 表面的吸脫附動力 |
| 四氯化碳 | 約 1050 | 1060 | 2.25 | IV(473) | Zhao et al. (1998) | |

| | | | | | | |
|------------|-----------------------|----------|--------------|---------------------|-----------------------------|----------------------------------|
| | mg/g(473 K) | | | | | |
| | 8-20 mmol/g(273-303K) | NA | 3.4(MPW) | V(273-303) | Branton and Reynolds (1999) | |
| 三氯乙烷 | NA | 1100 | 2.72 | IV(303.15~323.15) | Lee et al. (2004) | MCM-41 吸附 TCE 的動力模式探討 |
| 正己烷 | 約 560 mg/g(473 K) | 1060 | 2.25 | IV(473) | Zhao et al. (1998) | |
| | NA | 985 | 2.95 | NA | Zhao et al. (2001) | |
| | NA | 999~1170 | 2.4~4.2(XRD) | V(303.15~323.15) | Qiao et al. (2004) | 討論不同孔洞大小之 MCM-41 對正己烷之吸附動力 |
| | NA | 854~1180 | 3.0~9.3 | IV(303) | Trens et al. (2004) | 討論不同孔洞大小之 MCM-41 對正己烷之吸附動力 |
| 環己烷 | NA | 985 | 2.95 | NA | Zhao et al. (2001) | |
| Mesitylene | NA | 1160 | NA | Freunlidch(348-498) | Choudhary and Mantri (2000) | 探討有機物發生在 MCM 表面的吸脫附動力 |
| 混合有機物 | NA | 1030 | 2.9 | NA | Wu et al. (2006) | 針對 MCM-41 對混合有機物種脫附層析以對有機物之吸脫附狀況 |

註：中孔洞特性部分是由液態氮進行吸脫附試驗，後面無括號註明即是比表面積為 BET 推估之值，孔洞大小為 BJH 推估之值

NA：無提及

PSD：pore size distribution

MPW：mean pore width

XRD：determined by the high-resolution Rs-plot comparative analysis of the nitrogen adsorption isotherm combined with XRD results.

2.7 MCM-41 高溫下處理 NO_x 之研究

在 MCM-41 去除 NO_x 的研究上，由於單純 Si-MCM-41 對於 NO_x 之吸附與催化能力無顯著效果，為了提升其 NO_x 處理效率，因此許多相關研究均是以 MCM-41 作為載體，以各種修飾方法(離子交換法、濕式含浸法、矽氧骨架之部分替代等)來進行改質以提升其催化活性。同時，在 NO_x 處理過程中加入碳氫化合物(hydrocarbons, HC_s)作為還原劑，不但其處理效率得到明顯提升，更可在氧化處理 HC_s 及 VOC_s 之際同時還原去除 NO_x，達到同時處理兩種污染物之目的，此種處理方式一般稱為 HC-SCR(Hydrocarbons-Selective Catalytic Reduction)。

Wan et al. (2004)在操作溫度 350°C 下利用 Cu-Al-MCM-41 作為觸媒、丙烯為還原劑進行催化 NO_x 之測試，最終得到 40% NO_x 轉化率與 100% 丙烯轉化率；而 Jang et al. (2005)則是以經過濕式含浸法修飾過後之 Pt-MCM-41 在溫度介於 250-550°C 間進行 NO_x 及丙烯之催化，最終分別得到 60% NO_x 轉化率以及 80% 丙烯轉化率。由上述文獻可以得知，經修飾過後之 MCM-41 不僅僅可以同時處理兩種不同之空氣污染物，其最大優勢為可以利用氧化廢氣中之 HC_s 或是 VOC_s 同時還原 NO_x，大大改善了傳統 SCR 必須額外添加 NH₃ 造成處理成本增加或是 NH₃ 後續處理不當而外漏的情況發生(吳以壯，2005)。

不過直至現今，大部分之相關測試皆是在操作溫度介於 250-550°C 之間才有較佳之催化效果，室溫下之處理效果並不明顯(Jia et al. 1999; Huang et al. 2003)，適用於煙道尾氣處理，而並不適用於室內空氣污染控制應用上，相關文獻整理在表 2-5。

2.8 光觸媒/分子篩處理 NO_x 之研究

近年來，開始有學者嘗試利用光觸媒在室溫下處理 NO，處理方式主要為(1)以氧化方式處理 NO，使其氧化為 NO₂ 以及 NO₃ 再經由後續處理加以移除(2)以還原方式處理 NO，使其還原為 N₂、O₂ 與 N₂O；表 2-6 為利用光觸媒氧化/還原處理 NO_x 之相關研究，而由於氧化處理過程中 NO₂ 以及 NO₃ 亦屬有害物，因此許多學者亦致力於以還原方式處理 NO_x。

在氧化處理 NO 上，Negishi et al.(1998)以及 Tseng et al.(2006)皆利用了 TiO₂ 進行 NO 的處理，結果發現在有氧氣與水氣存在情況下 NO 會被氧化成為 NO₂，接著再被氧化為 HNO₃；HNO₃ 的存在會佔據活性位置使得催化活性逐漸衰退。而 Ao and Lee (2003)則是將 TiO₂ 與活性碳結合後再進行 NO 的處理，結果發現 NO 的處理亦以氧化方式進行，不同的是 TiO₂ 與活性碳結合後能夠減少 NO₂ 的產生；由於複合的活性碳具有吸附 NO₂ 的能力，因此能夠大幅減少 NO₂ 的產生。

在還原處理 NO 方面，Rusu and Yates (2000)利用商用光觸媒 P-25 在無氧及無水氣存在下進行 NO 還原，結果發現還原主要產物為 N₂O，N₂ 與 O₂ 之選擇性明顯偏低；由於 N₂O 本身也是空氣污染物，而且亦被定義為溫室效應氣體之一，因此 NO 的還原產物之選擇性更顯的重要。而 Hu et al. (2006) 則是利用 Ti-HMS 進行 NO 處理，結果發現 NO 以還原途徑進行，反應產物 N₂、O₂ 選擇性明顯高於 N₂O。從前面文獻可發現，氧化與還原反應途徑似乎取決於系統環境中氧氣與水氣存在與否；除此之外亦發現在還原反應過後，副產物選擇性則是與觸媒本身的物化特性有關。

在 NO 氧化還原途徑上，Hashimoto et al.(2001)提出了氧氣與水氣對於 NO 處理具有不同的影響；然而截至目前為止，尚未見文獻針對

氧氣與水氣量對於 NO 氧化還原反應途徑的探討。

此外為了了解觸媒物化特性與還原後副產物選擇性的關係，Yamashita et al. (1997)以及 Zhang et al. (2001)在室溫無氧氣下進行 NO 還原測試，發現利用擔載了光觸媒之微孔洞材進行催化反應，其 N₂ 選擇性明顯得到提升；透過 X 光近緣結構(X-ray Absorption Near-Edge Structure, XANES)、延伸 X 光吸收精細結構(Extended X-ray Absorption Fine Structure, EXAFS)與 DRS UV-Vis 等儀器發現複合材料光觸媒/分子篩複合材料中 Ti⁴⁺ 原子主要以四配位存在於結構當中，此與商用光觸媒 P-25 中 Ti⁴⁺ 以八配位存在之情形大為不同。

Anpo and Takeuchi (2003)進而提出 NO 的還原產物選擇性(N₂O、N₂ 與 O₂)，乃決定於觸媒中的 Ti 原子鍵結形態；圖 2-9 為 NO 還原為 N₂ 與 O₂ 示意圖，而圖 2-10 則說明 Ti 原子在觸媒中若是以四配位(tetrahedral coordination)型態存在，在受到紫外光激發後傾向將 NO 選擇性還原為 N₂ 與 O₂；而若是以八配位(octahedral coordination)型態存在，則是傾向還原為 N₂O。一般的光觸媒都是以穩定的八配位型態存在，若無經過特殊的改質使其在觸媒中型態改變，一般 NO 的還原產物中約有 75%的 N₂O 與 25%的 N₂ 生成(Yamashita and Anpo 2003)。

由前面的文獻結果以及表 2-6 可清楚得知，截至目前為止 NO 還原反應皆在無氧狀態下進行，尚未看見在有氧氣存在情況下進行 NO 還原。因此本研究目標便是希望能在有氧氣存在下以觸媒催化 NO，期望能在有氧狀態下促使 NO 還原反應發生。

而在 NO 還原副產物的選擇性上，由文獻得知當 Ti⁴⁺ 化學環境為四配位時，N₂ 選擇性最佳。由於中孔洞分子篩具有大比表面積的特性，因此本研究利用部分骨架取代之化學修飾法將 Ti⁴⁺ 與 V⁵⁺ 雙金屬植入至 MCM-41 結構當中，期望藉大比表面積使得 Ti⁴⁺ 與 V⁵⁺ 在中孔洞

分子篩結構中能夠得到良好的分散性，以提高催化反應進行。

而目前文獻中可見大多利用單一金屬進行修飾，少見同時利用兩種金屬 Ti^{+4} 與 V^{+5} 進行材料改質；此外在 NO_x 與 VOCs 的處理上，現今文獻多半是針對單一污染物的處理，尚未見同時處理 NO_x 與 VOCs 並且探討其相互關係。

因此本研究期望利用經化學修飾過後的 Ti-MCM-41 與 V-Ti-MCM-41 應用於同時處理 NO_x 與 VOCs，藉由同時處理 NO_x 與 VOCs 的效能變化以探討材料本身的物化特性優劣、污染物之相互關係以及催化 NO 之反應途徑。



表 2-4 以含鈦、鈎之微孔洞與中孔洞材處理污染物之研究

| 觸媒材料 | 製備方法 | 處理污染物種 | Ref. |
|-------------------------------|--------------------------------|--|-------------------------|
| Ti-β zeolite | hydrothermal | CO ₂ | Ikeue et al.(2001) |
| Ti-MCM-41 | hydrothermal | | Lin et al.(2004) |
| Ti-MCM-41、 Ti-MCM-48 | hydrothermal | | Anpo et al.(1998) |
| V-MCM-41 | Room temperature | benzene | Chatterjee et al.(1999) |
| Ti-MCM-41 | hydrothermal | | Chen and Lin(2002) |
| V-MCM-41 | hydrothermal | 1-hexene、 cyclohexene | Farzaneh et al.(2004) |
| Ti-MCM-41 | hydrothermal | 1-naphthol、 H ₂ O ₂ | Chaudhari et al.(2001) |
| TS-1、Ti-β、 Ti-MCM-41 | hydrothermal | Ciclohexane、 TBHP | Blasco et al.(1995) |
| VS-1、V-MCM-41、 V-MCM-48 | hydrothermal | benzene、acetic acid | Lee et al.(2000) |
| Ti-MCM-41、 Au/Ti-MCM-41 | Hydrothermal Post-synthesis | propene | Sinha et al.(2003) |
| Au/Ti-MCM-41、 Au/Ti-MCM-48 | Deposition- precipitation | | Uphade et al.(2002) |
| V-MCM-41 | Photo-assisted | propane、NO | Hu et al.(2004) |
| V-MCM-41 | hydrothermal | methane | Hu et al.(2005) |

表 2-5 高溫下複合材料還原處理 NO_x 之研究

| 污染物種 | 觸媒材料 | 氧氣含量 | 水氣含量 | 操作溫度(°C) | Ref. |
|--------------------|----------------------------|--------|------|----------|------------------------|
| NO、propylene | Cu-Al-MCM-41 | 2% | 10% | 250-500 | Wan et al.(2004) |
| NO、ethylene | Cu-Al-MCM-41 | 0-7.5% | 2.3% | 250-600 | Long and Yang (1999) |
| NO、propylene | Cu-Al-MCM-41 | 2% | 無 | 250-500 | Wan et al.(2005) |
| NO、propylene | Cu-Al-MCM-41 | 1.8% | 無 | 150-500 | Batista et al.(2005) |
| NO、NH ₃ | Cu-MCM-41 | 1% | 無 | 200-450 | Liu and Teng (2005) |
| NO、propylene | Rh-Al-MCM-41 | 2% | 無 | 100-350 | Long and Yang (1999) |
| NO、propylene | Cu-MCM-41、 Cu-Al-MCM-41 | 2% | 無 | 300-700 | Jia et al.(1999) |
| NO、propylene | Pt、Co、Rh/MCM-41 | 4.9% | 8% | 180-500 | Schiesser et al.(1998) |

表 2-6 光觸媒與其複合材料氧化/還原處理 NO_x 之研究

| 處理方式 | 觸媒材料 | 污染物種 | 氧氣含量 | 水氣含量 | Ref. |
|------|--|--------------------|-------|-------------|------------------------|
| 氧化 | TiO ₂ (home-made) | NO | 20% | R.H. 55% | Tseng et al.(2006) |
| 氧化 | P-25/woven glass fabric | NO | 0-20% | R.H. 8-100% | Wang et al.(2007) |
| 氧化 | TiO ₂ thin film (home-made) | NO | 20% | 無 | Negishi et al.(1998) |
| 氧化 | P-25/glass fiber filter | NO、BTEX | 20% | 0.21-2.2% | Ao et al.(2003) |
| 氧化 | P-25/AC | NO、BTEX | 20% | 0.21-2.2% | Ao and Lee(2003) |
| 氧化 | TiO ₂ /Y zeolite | NO | 20% | 無 | Hashimoto et al.(2001) |
| 氧化 | TiO ₂ / glass fiber | NO | 20% | 0.21% | Yu et al.(2006) |
| 氧化 | P-25 | NO | NA | 無 | Zhang et al.(2001) |
| 還原 | P-25 | NO | | | Rusu and Yates(2000) |
| 還原 | Ti-MCM-41、Ti-HMS、TS-1 | NO | 無 | 無 | Hu et al.(2006) |
| 還原 | V-MCM-41 | NO、CH ₄ | NA | 無 | Hu et al.(2005) |
| 還原 | P-25 | NO、CO | 無 | 無 | Bowering et al.(2006) |

| | | | | | |
|----|-----------|----------------------------------|----|---|---------------------------|
| 還原 | P-25 | NO | 無 | 無 | Lim et al.(2000) |
| 還原 | P-25 | NO、NH ₃ | NA | 無 | Teramura et al.(2003) |
| 還原 | Cr-HMS | NO、C ₃ H ₈ | 無 | 無 | Yamashita et al.(2001) |
| 還原 | Mo-MCM-41 | NO、CO | 無 | 無 | Higashimoto et al.(2005) |
| 還原 | Ti-HMS | NO | 無 | 無 | Zhang et al.(2000) |

NA:未明確提及含量



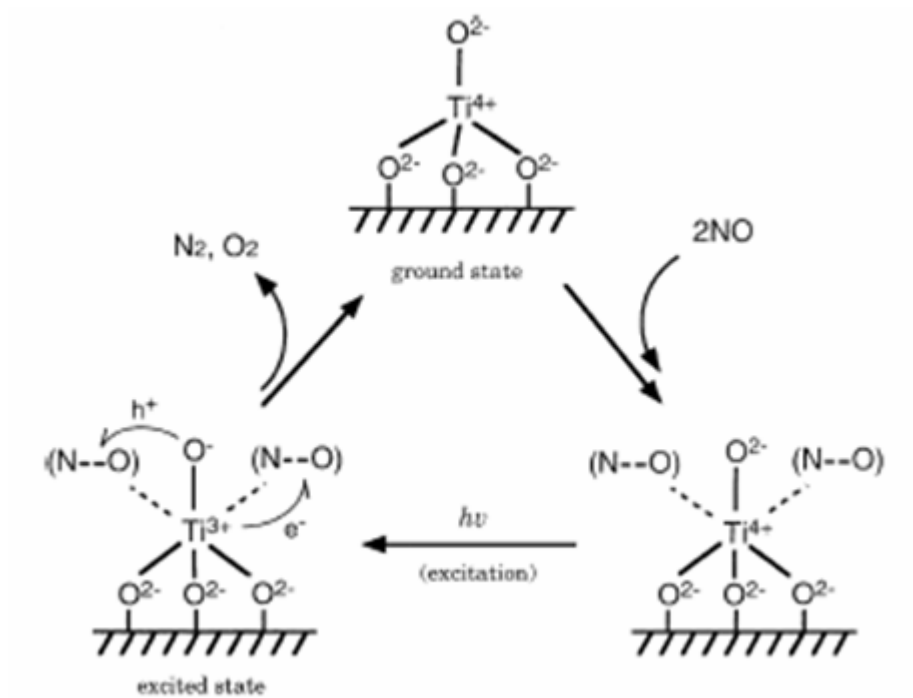


圖 2-9 NO 還原為 N₂ 與 O₂ 示意圖 (Anpo and Takeuchi 2003)

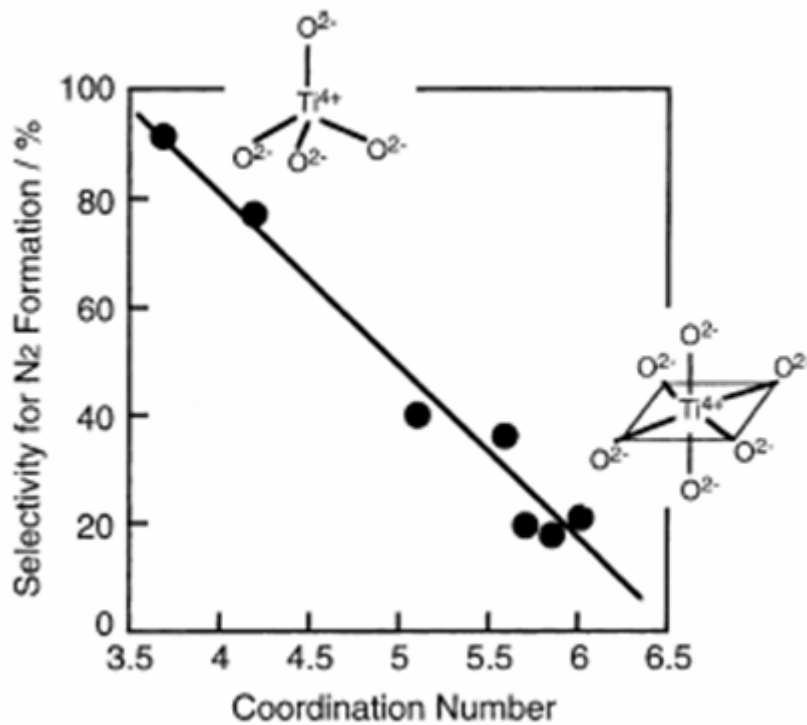


圖 2-10 鈦原子配位數與 N₂ 選擇性示意圖 (Yamashita and Anpo 2003)

第三章 實驗方法與步驟

3.1 研究流程

圖 3-1 為本研究之研究流程圖，首先經由水熱法製備不同 Ti 與 V 含量之中孔洞材，實驗製備之複合材料經由 XRD、BET、TEM、FTIR、DRS UV-VIS、ESCA、NMR 以及 EPR 等儀器進行材料特性分析。

接著以實驗製備之樣品 Ti-MCM-41 與 V-Ti-MCM-41 進行 NO 與 Acetone 的連續式吸附與光催化效率測試，實驗之進行如下：

1. 以空氣(氧氣含量 20%)為載流氣體，在無紫外光照下進行觸媒的空白吸附測試。
2. 以空氣(氧氣含量 20%)為載流氣體，在 UVC 紫外光照射下進行連續式光催化測試，藉此以找出最佳觸媒合成比例。
3. 其後以此最佳觸媒在 Acetone/NO 同時存在以及個別單獨存在情況下分別進行測試，以探討兩者之間的交互關係。
4. 接下來為了更進一步了解氧氣含量以及水氣含量對於 NO、Acetone 轉化率之影響，以及在不同含氧量以及水氣含量條件下對於 NO 之催化屬於還原亦或氧化反應(NO_2 副產物選擇性變化)，嘗試以不同含氧量以及水氣含量進行光催化測試。
5. 為了了解 NO/Acetone 之間濃度變化對於 NO、Acetone 轉化率以及 NO_2 副產物選擇性之影響，嘗試改變污染物初始濃度藉此探討兩者之間關係。
6. 最後，觸媒的耐用性亦是一研究課題，因此在 Acetone 與 NO 同時存在情況下連續測試 26 小時以了解其衰退情形。

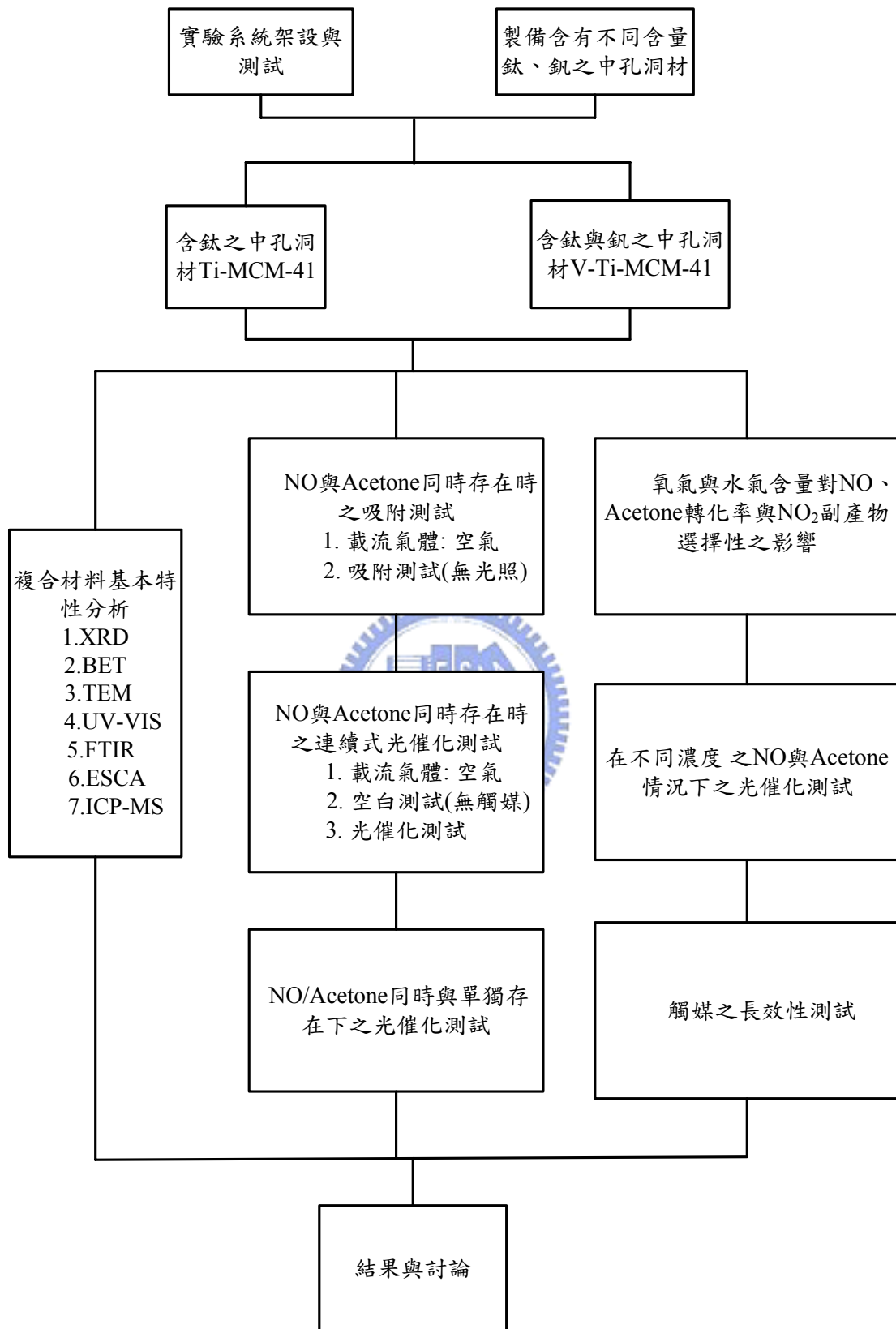


圖 3-1 本研究之流程

3.2 實驗藥品、材料與儀器設備

3.2.1 實驗藥品

1. 丙酮(Acetone)：藥品級 99%, Merck & Co. Inc., Germany
2. 硫酸氧釩(Vanadyl sulfate hydrate, $\text{VO}_2\text{SO}_4 \cdot \text{XH}_2\text{O}$)：分析級 99.2%, ACROS
3. 硫酸氧鈦(Titanium oxysulfate, $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{XH}_2\text{O}$)：分析級 98%, ACROS
4. 硫酸(Sulfuric Acid, H_2SO_4)：純度 98%，六和
5. 偏矽酸鈉(Sodium metasilicate, $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)：立信
6. 十六烷基三甲基溴化銨 (N-Cetyl-N,N,n-trimethylammonium bromide, CTAB)：分析級 99%, Merck Co., Inc., Germany.

3.2.2 實驗儀器設備

1. 採樣袋(Tedler Bag): SKC Inc., PA, USA, 體積 1L
2. 液體注射針: SGE Co., Australia, 體積 10 μL
3. 氣密式氣體注射針(Syringe)：Hamilton Co., Nevada, USA, 體積 1ml
4. 泡沫流量計(Bubble meter)：Gilian Instrument Corp., NJ, USA, 流量校正範圍 20 ml-6 L/min。
5. 質量流量控制器(MFC, Mass Flow Controller)：mks, 1179A, range: 20sccm、500sccm、1000sccm, USA
6. 紫外燈管(UV lamp)：Sparkie UVC-S 10W，台灣，主要波長為 254nm，輸出功率 10 W。
7. 超音波震盪水槽(Ultrasonic cleaner)：Tohama DC-400, 台灣
8. 電磁攪拌器：Cimares2, Thermolyne, Iowa, USA.
9. 低溫循環水槽：溫度範圍 -20~100 $^{\circ}\text{C}$, P-10 YEONG SHIN, YSC, 詠欣, 台灣
10. 酸鹼度計(pH meter)：inoLab pH 730, HP3458A, WTW, German

11. 玻璃基材(Glass substrate)：300mm × 50mm × 2mm 之方形玻璃片
12. 一氧化氮(NO)氣體供應鋼瓶：NO(990ppm) + N₂，三福化工，Taiwan
13. 空氣氣體供應鋼瓶(Air)：O₂ (21%) + N₂ (79%)，工業級，聯盛氣體，Taiwan
14. 高溫爐(Furnace)：Thermolyne, 48000, USA
15. 氣相層析儀(GC-FID)：SRI-8610C, CA, USA, 儀器偵測極限為 1ppm
16. 高解析度自動物理脫附分析儀(specific surface area analysis)：ASAP 2020, Micromeritics, USA
17. 分光光譜儀(UV-Vis spectrum)：U3010, HITACHI, Japan
18. NO/NO₂ 化學激光分析儀(NO/NO₂ analyzer)：SIR model-S5012, Spanish，偵測極限 0-20ppmv
19. 溼度計：CENTER 310 RS-232 HUMIDITY TEMPERATURE METER, 詠欣, Taiwan
20. 光強度計：NIST Traceable Light Measurement Systems, International Light

3.3 實驗方法

3.3.1 材料製備

本研究中的中孔洞分子篩 Ti-MCM-41 與 V-Ti-MCM-41，為利用水熱法將各種金屬離子以部份骨架取代方式植入至 MCM-41 結構中。其合成比例為 SiO₂ : xTiO₂ : yVO₂ : 0.2 CTAB : 0.89 H₂SO₄ : 120 H₂O(x 及 y 視材料 Si/Ti 比、Si/V 比的不同而有所調整)，並且利用十六烷基三甲基溴化銨(CTAB)作為材料合成之介面活性劑。首先將 21.2 克之偏矽酸鈉溶於 100 毫升的去離子水中，並視需要加入適量的金屬

前驅物，如使用硫酸氧鈦作為鈦之前驅物，硫酸氧釩則為釩之前驅物（皆先溶於 20 毫升 4N 之硫酸）。其後，以電磁攪拌器攪拌溶液三十分鐘，並且以大約 20 毫升 4N 之硫酸緩緩加入攪拌溶液中，調整酸鹼度至大約 10.5 左右直到能夠清楚看到白色凝膠為止。接下來取 7.28 克之 CTAB 溶於 25 毫升去離子水中，緩緩加入至上述的白色凝膠中，並且再以電磁攪拌器攪拌三個小時；三個小時後，將溶液置換至塗敷有鐵氟龍內襯的壓力釜中，放入溫度 145^oC 之高溫爐中。36 個小時之後，將壓力釜拿出高溫爐，等待其退溫至常溫之後，以抽濾法收集固體，將其置入 120^oC 高溫爐中乾燥八小時，其後將其研磨並置入 550^oC 之高溫爐中鍛燒十小時。

表 3-1 為本研究中材料之命名與定義。當在合成過程材料中僅含有 Ti，而 Si 與 Ti 之莫爾比為 25(亦即 $n_{Si}/n_{Ti}=25$)則命名為 Ti-MCM-41(25)，依此可類推 Ti-MCM-41(50)與 Ti-MCM-41(100)；而材料中同時含有 Ti 與 V 時，當 $n_{Si}/n_{Ti}=50$ 且 $n_{Si}/n_V=50$ (亦即 $n_{Si}/n_{Ti}+n_V=25$)則命名為 V-Ti-MCM-41(25)，依此可類推 V-Ti-MCM-41(50)與 V-Ti-MCM-41(100)。

表 3-1 材料之命名與定義

| | n_{Si}/n_{Ti} | n_{Si}/n_V |
|------------------|-----------------|--------------|
| Si-MCM-41 | - | - |
| Ti-MCM-41(25) | 25 | - |
| Ti-MCM-41(50) | 50 | - |
| Ti-MCM-41(100) | 100 | - |
| V-Ti-MCM-41(25) | 50 | 50 |
| V-Ti-MCM-41(50) | 100 | 100 |
| V-Ti-MCM-41(100) | 200 | 200 |

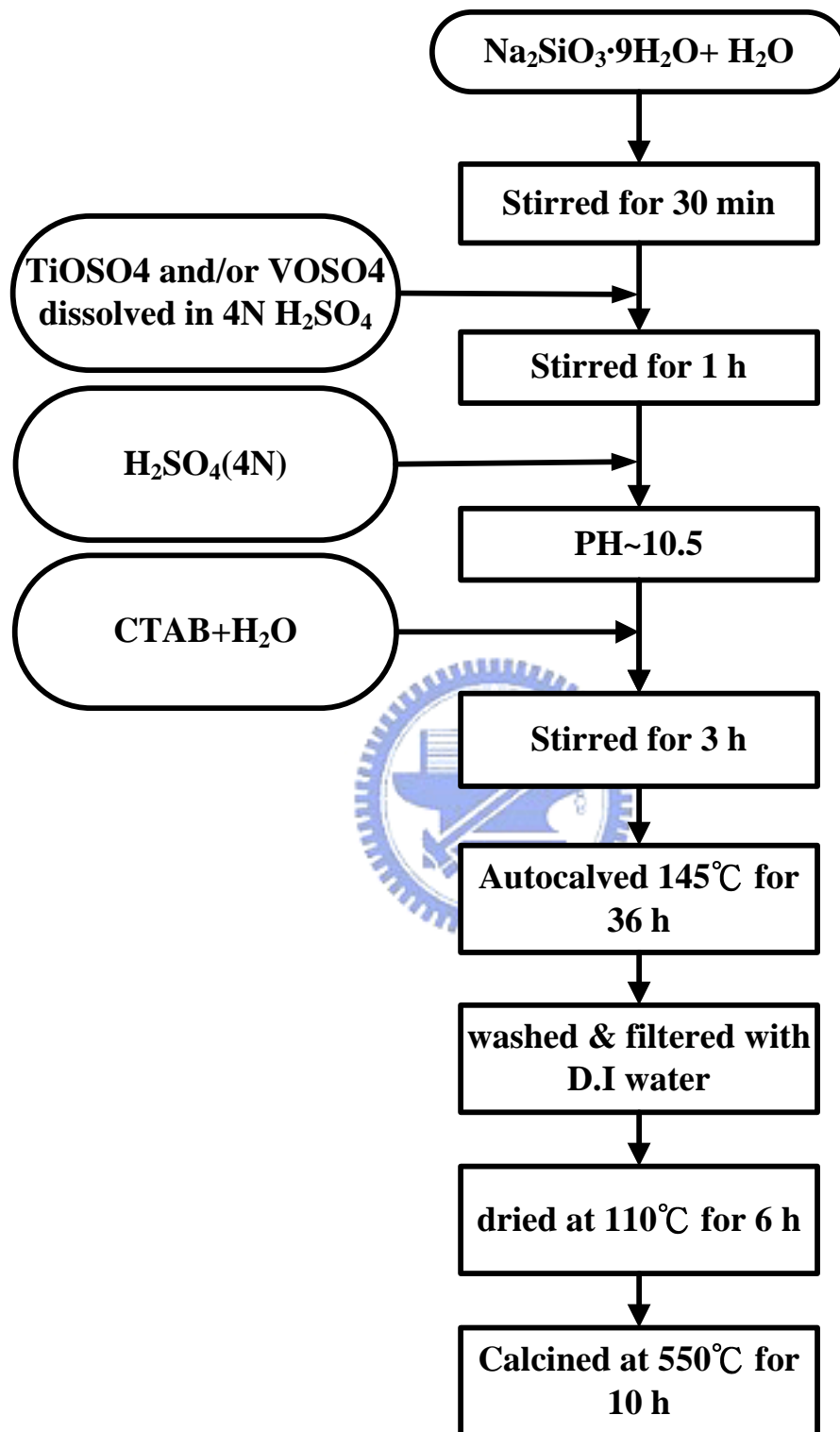


圖 3-2 分子篩光觸媒之製備流程

3.3.2 材料之特性分析

3.3.2.1 X 光粉末繞射分析(X-Ray Power Diffraction ; XRPD)

本研究使用清華大學貴儀中心之 Rigaku X-ray diffractometer 進行樣品的結構分析；以 Cu K α ($\lambda=1.5405 \text{ \AA}$) 為放射源，操作電壓為 30KV，電流為 20mA，掃描範圍 2~30 $^{\circ}$ ，掃瞄速度 4 $^{\circ}$ /min。

X 光繞射儀的原理，即是當 X 光照射於一物體的表面時，除了會產生反射光以外，並會透過物體表面，在下層的各層的結晶面位置產生反射光，因為下層之反射光比上一層的反射光多走一段 CB-BD 距離(見圖 3-3)，因為反射光的行走距離不同，而使的光線產生布拉格繞射現象，其公式如下：

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

其中當做為布拉格繞射計算時 $n=1$

λ ：入射光波長

d ：晶格距(如圖 3-3)

θ ：入射角



X 光粉末繞射儀光譜之所以可以鑑定結晶性物質的存在，是因為粉末的某些角度之表面的結晶結構若是規律的成某平面排列，當 X 光照射後則會產生繞射現象。粉末內部的晶格排列情況皆會影響到會產生繞射的角度及其強度，因此可觀察出不同樣品其中的晶格差異，並鑑定出某一結晶物質的存在。為瞭解複合材料之孔洞結構上的差異，故本篇研究以角度($2\theta=2\sim 30^{\circ}$)的繞射角分析複合材料之孔洞晶格排列。

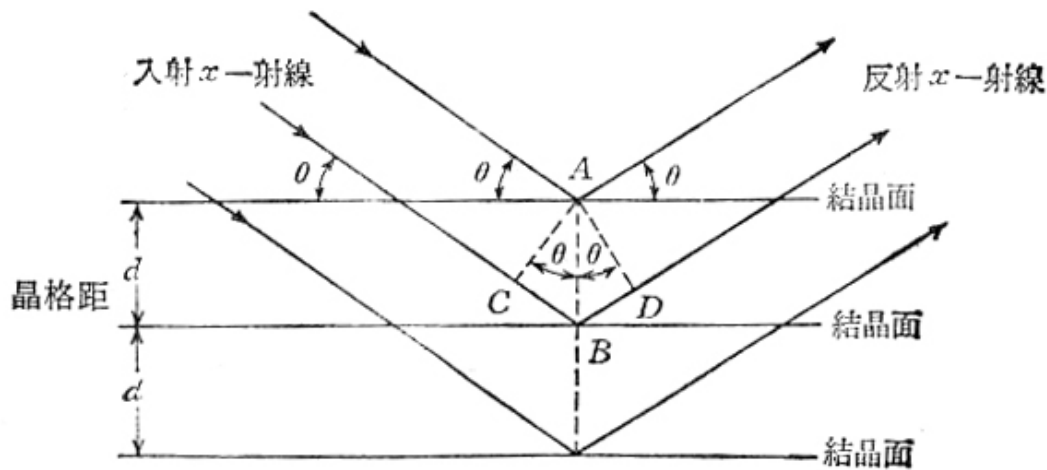


圖 3-3 X-射線在結晶面間的繞射示意圖(林怡君，2006)

3.3.2.2 高解析比表面積分析儀(specific surface area analysis ; BET)

本研究樣品之比表面積與孔徑分佈與孔洞大小為利用 Micromeritics, ASAP 2000 氮氣吸附儀進行量測。欲進行量測之樣品須於 350°C (10⁻⁶ mbar) 下除氣 6 小時，再於 77K 下吸附氮氣便能得到等溫吸附曲線圖。

Brunauer, Emmett 及 Teller 於 1938 年提出了由 Langmuir isothermal 衍生為多層分子等溫吸附關係公式，其是利用氣體吸附實驗所得到的數據來推算樣品之表面積，簡稱為 BET 法。

表面積分析技術，是利用存在氣體分子與樣品表面之間的凡得瓦力作用力，當吸附氣體達到平衡時，測量平衡吸附壓力和吸附的氣體量，根據 BET 方程式，可求出試樣單分子層吸附量，從而計算出試樣的比表面積。BET 法適用於粉末及多孔材料(包括奈米粉末及奈米級多孔材料)比表面積的測定。一般採用氮氣作為吸附氣體，但比表面積極小的樣品可選用氬氣。在測量之前，必須對試樣進行脫氣處理，這一點對於奈米材料尤為重要。通過脫氣可除去試樣表面原來吸附的物質，但要避免表面之不可逆的變化。

3.3.2.3 材料之分光光譜儀分析(UV-Vis spectrophotometer)

本研究利用 HITACHI U3010 spectrophotometer 進行樣品之光學特性分析並以氧化鋁(Al_2O_3 oxide)作為參考物，在室溫下進行分析。光譜掃描範圍由 800 至 190 nm，掃描速度為 60 nm/min。

紫外與可見光譜術(ultraviolet and visible spectroscopy)是用來偵測分子的電子躍遷能量(或頻率)的技術，此技術利用紫外與可見光和分子作用所產生的電子躍遷(electronic transition)的原理，分子處於基態時受電磁波擾動(被激發)，使得電子自能量較低(基態)的分子軌域躍遷到另一個能量較高(激發態)的分子軌域，來記錄分子吸收光之後所呈在電子激發態時的振動模式(vibronic modes)，記錄吸收光的強度對波長(λ)所得的圖，即稱為紫外與可見光譜，可作為鑑定分子之用。

一般說來，可見光的波長範圍指的是 $\lambda = 400\text{-}800$ nm，紫外(UV)光的波長範圍指的是 $\lambda = 200\text{-}400$ nm，也有人將紫外(UV)光進一步細分如下： $\lambda = 320\text{-}400$ nm 稱為 UVA 紫外光， $\lambda = 280\text{-}320$ nm 稱為 UVB 紫外光， $\lambda = 200\text{-}280$ nm 稱為 UVC 紫外光。對於含過渡金屬元素的分子，若吸收了光則可能造成 d 軌域的電子躍遷，因電子基態和激發態的能階差較小，光的波長常落在可見光的波長範圍。

電子躍遷的過程，除了分子結構會改變之外，也會伴隨著分子振動，所以紫外與可見光譜也包括了電子激發態時的分子振動的訊息。當分子在激發態或基態時，多數振動模式的頻率只有些微差距，但有些振動模式的頻率也有明顯不同，在標定紫外與可見光譜線時，常可參考紅外光譜所測得的分子振動頻率數據。

3.3.2.4 穿透式電子顯微分析(Transmission electron microscopy, TEM)

本研究利用中興大學奈米中心之 JEOL JEM 1210 進行樣品之型

態分析。取5-10毫克樣品置於乙醇中以超音波震盪分散均勻，再以針筒取一至兩滴於銅網上。待樣品乾燥後，將其置於JEOL JEM 1210下進行樣品型態分析，加速電壓為120 KV。

高解析度穿透式電子顯微鏡的基本構造分為電子槍、真空柱 (vacuumcolumn) 及攝影室 (camera chamber) 三個主要部分。其基本原理是利用電子槍提供陰離子電子束，經過高電壓加速後，在真空柱中形成一條電子束並經過兩個電磁透鏡聚焦 (聚焦後減小電子束的直徑)，使得電子撞擊材料，產生穿透電子束與彈性散射電子束，這些電子束在經過電磁透鏡、放大及聚焦最後在螢光板上形成影像。

3.3.2.5 電子順磁共振分析(Electron Paramagnetic Resonance, EPR)

樣品之 EPR 分析為利用清華大學貴儀中心之 BRUKER EMX-10 在 77K 下進行分析；其操作震動頻率為 9.6 GHz。

EPR 已廣泛用來偵測含未成對電子的金屬離子之化學結構與配位環境之研究，主要都是利用 EPR 圖譜中二個最重要的參數: g 值與超微細耦合常數(hyperfine)來進行結構與配位環境之分析:

1. g 值:

g 值會隨著不同物種及系統狀態而變化，除了可藉由 g 值來判斷元素種類之外，亦可判斷元素的配位環境，當含有未成對電子之順磁性物質被其他原子或電子產生之電磁效應影響時，會使 g 值產生位移。例如當過渡金屬離子被其它元素配位時，便會引起其結晶場對稱性的變化，因此 g 值可利用來判讀過渡金屬元素的配位結構。

2. 超微細耦合常數(hyperfine)

未成對電子與鄰近的核偶極矩交互作用引起共振能階之分裂稱為 hyperfine，原子核的自旋狀態數目等於 hyperfine 的數目，由

此可以判斷順磁性元素種類。而當含有未成對電子之順磁性物質濃度太高時，會導致 hyperfine 圖譜變寬而掩蓋住其特徵圖形。

3.3.2.6 傅立葉紅外線光譜分析(Fourier transform infrared, FTIR)

將樣品與 KBr 以 1:10 的比例均勻混合，置於壓片槽中壓成原形片狀，其後再置於傅立葉紅外線光譜儀樣品槽中進行分析，掃描波數由 400 至 4000 cm^{-1} 。

整個輻射電磁波涵蓋的範圍非常的廣，光子所具有的能量也不同，對於不同能量光子在與物質反應時則會有不同的躍遷情形。所謂紅外光，一般定義是指波長在可見光（0.78 μm ）和微波（1000 μm ）間的電磁波。從微觀的角度來看，分子是隨時保持著振動或轉動，若吸收適當頻率的紅外光，會使躍升為激發態的分子，所以我們可以透過紅外光譜來瞭解分子的結構，作為鑑定分子結構的工具。我們所研究的是屬於固體樣品，分子和分子間彼此會束縛，所以看不到轉動譜峰，只有振動譜峰。紅外光檢測對於樣品來說，是屬於一種非破壞性的分析，樣品在進行紅外光譜量測之後，並不會造成原本結構的破壞或改變。

3.3.2.7 化學分析能譜儀(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, ESCA)

本研究利用清華大學貴儀中心之化學分析電子能譜儀進行材料表面元素分析；儀器所使用 X 光源為鋁靶 (Al Ka，能量 1486.6eV)，掃描後數據以 C 1s (Binding energy 為 284.6 eV)校正。

ESCA 其基本原理為光電效應，當原子受到 X 光照射激發出光電子，光電子動能(E)如下表示：

$$E = h\nu - E_z - \omega$$

h: 普朗克常數, $6.626068 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \text{ kg} / \text{s}$

ν : X 光頻率

E_z : 電子束縛能

ω : 電子脫離固態表面束縛支功函數

由於不同元素有其特定電子束縛能，其光電子動能也會隨元素不同而有所變化，因此利用光電子動能可辨別其元素種類。此外，由於在化合物中不同原子間彼此利用價電子構成鍵結，導致此原子之間會有電子傳輸之現象，因此利用圖譜上化學位移，可判斷化合物組成成分之化學式。

3.3.2.8 固態核磁共振光譜儀 (Solid Nuclear Magnetic Resonance, NMR)

²⁹Si 的 MAS-NMR 光譜由清華大學貴儀中心之 BRUKER DSX-400WB 400 固態核磁共振儀與其配備之魔角自旋探針在室溫下所測得。²⁹Si-NMR 所用的參考物為 Kaolinite $\text{Al}[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$ ，旋轉子 (rotor) 的自旋頻率為 7000 Hz，²⁹Si 光譜之共振頻為 1379.38 MHz，能量脈衝時間與自發衰退時間 (free inductive time) 間隔分別為 2.5 μsec 與 5 sec，掃描次數在 400 次以上。

NMR 觀測原子的方法，是將樣品置於外加強大的磁場下，現代的儀器通常採用低溫超導磁鐵。核自旋本身的磁場，在外加磁場下重新排列，大多數核自旋會處於低能態。我們額外施加電磁場來干涉低能態的核自旋轉向高能態，再回到平衡態便會釋放出射頻，這就是 NMR 訊號。利用這樣的過程，我們可以進行分子科學的研究，如分子結構，動態等。

3.3.3 氣體分析

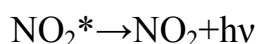
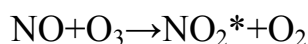
3.3.3.1 氣相層析儀

本研究以氣相層析儀 (Gas Chromatography, GC-FID)，作為定量分析之儀器，分析反應前後氣體中之VOC濃度，進而計算出該VOC之去除率。每次以氣密式注射針抽取1 mL 之出流氣體注入GC的注射端，利用不同物種在毛細層析管柱 (60 m × 0.32 mm I.D., Stabilwax) 中停留時間不同之特性，將物種分離。之後FID將VOC燃燒離子化後得到電流訊號大小，經積分計算出積分值再對照檢量線，即可得知VOC 之濃度。

3.3.3.2 NO/NO₂ 化學激光分析儀

本研究以 NO/NO₂ 化學激光分析儀(NO/NO₂ analyzer)分析反應前後氣體中之 NO 與 NO₂ 濃度；其抽取流量為 200 cc/min，偵測極限為 0-20 ppmv。

化學激光為某特定化學反應所引發之輻射光，這種現象是在 1960 年代末期有人發現 NO 和 O₃ 反應後發出波長由 500 至 3000nm 之紅外光。其反應如下：



以這種原理設計之 NO 監測儀只選定一濾光鏡使波長在 600-900nm 之光譜能作用而偵測出 NO 之濃度。

NO_x 通常包括 NO 及 NO₂ 兩部份，NO₂ 本身和 O₃ 不會有這種反應，必須先還原成 NO 後再經過上述步驟被量測出來。大多數之商用監測儀都含有一套觸媒轉換設備，使 NO₂ 還原 NO，其反應如下：



圖 3-4 即顯示此種 NO_x 監測儀之操作概念，臭氧是由石英管所發

出之紫外線使 O_2 氧化生成，並使臭氧過量供應以確保 NO 氧化之反應完全並避免驟冷現象。因為光信號放大器之感應程度與 NO 分子之數量成正比而非與 NO 之濃度成正比，所以煙道氣之流量必須非常小心控制。而 NO_2 轉化成 NO 之觸媒轉化器通常以不銹鋼或鉬(Mo)為觸媒，此外本研究所使用之 NO_x 監測儀備有自動切換系統，可以同時且連續地顯示 NO 及 NO_2 之濃度。

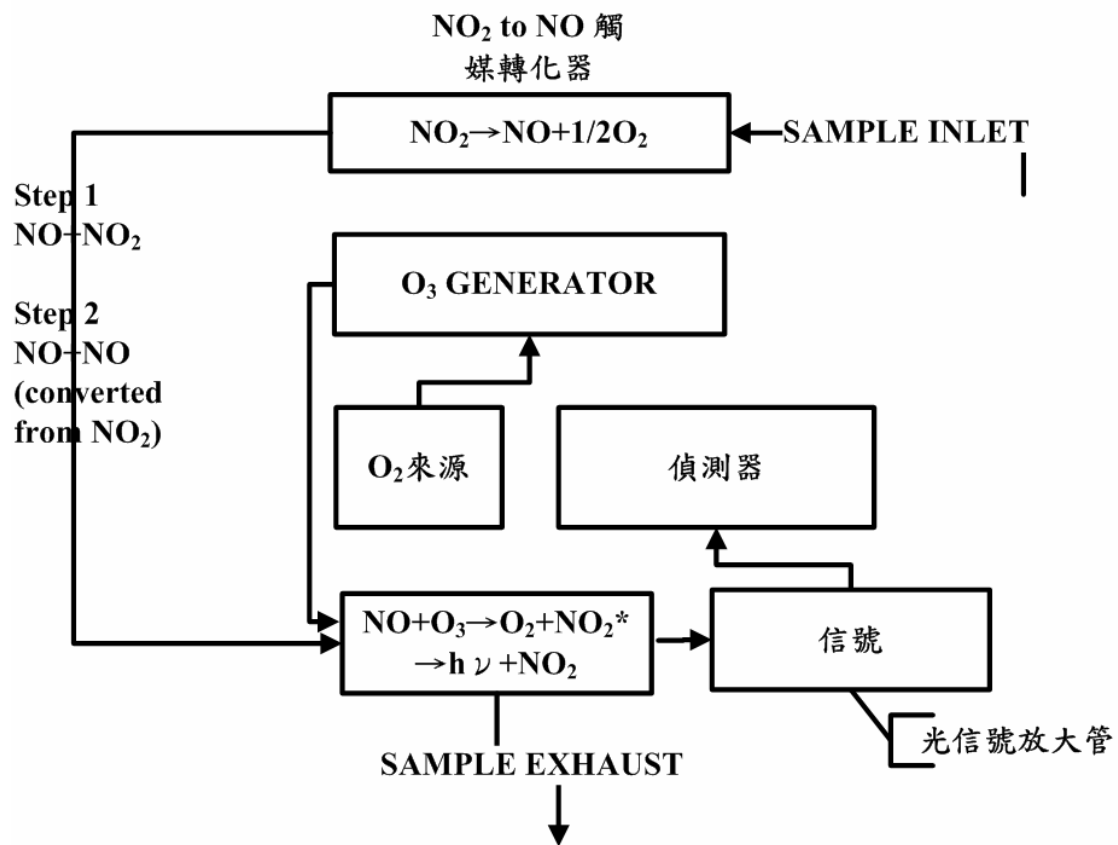


圖 3- 4 NO/NO_2 化學激光分析儀示意圖

3.4 樣品塗敷於玻璃基材方法

在光催化實驗開始前先將樣品均勻塗敷於玻璃基材(50 mm × 300 mm × 1 mm)上，進行後續效率測試。首先將玻璃基材放置 110°C 烘箱內 1 小時後取出，待其降溫後量測玻璃基材初始重量，並紀錄之。同時取 1.0g 樣品於 200ml 去離子水中，經超音波震盪 30 分鐘使其均勻分散，之後利用霧化器噴槍將均勻分散的樣品混合液噴灑在玻璃基材上，而此時的玻璃基材需要在加熱板上操作(加熱板上的溫度需低於 200°C)。噴灑完畢後待基材冷卻再秤重，以前後玻璃基材重量差異決定披覆樣品的重量，若不足 1.0g 則必須再重複噴灑，使最後玻璃基材上披覆的樣品重量皆相同。

3.5 NO 與 VOC_s 觸媒反應之實驗流程

本研究之測試方式，是採以連續流式反應器作為效率測試方法，反應系統的配置如圖 3-5(A)所示，本研究採用丙酮作為 VOC 的來源。在實驗進行之前，由光強度計進行紫外光強度之測定；其後以質量流量控制器控制一定流量的丙酮與 NO 均勻混合進入混合槽中，丙酮及 NO 初始濃度分別控制在 $100 \pm 5\text{ppm}$ 與 $15 \pm 1.5\text{ppm}$ ，並且藉由溫溼度計控制水氣量固定在 $53 \pm 5\% \text{RH}$ 。

實驗的進行控制在恆溫箱中(溫度設定 25°C)，氣體總流量使用 500ccm (於 25°C 下，氣體在觸媒上方停留時間分別為 37 秒)，反應氣流通過總長度為 30 公分×5 公分之玻璃基材，其上方均勻披覆所需測試之樣品。反應系統所使用的紫外光波長為 254nm，並分別利用氣相層析儀與 NO/NO₂ 分析儀量測丙酮(Acetone)與 NO/NO₂ 的濃度變化分析。

在實驗開始前必須先等待前端的 NO 與 VOC_s 濃度穩定後，再將

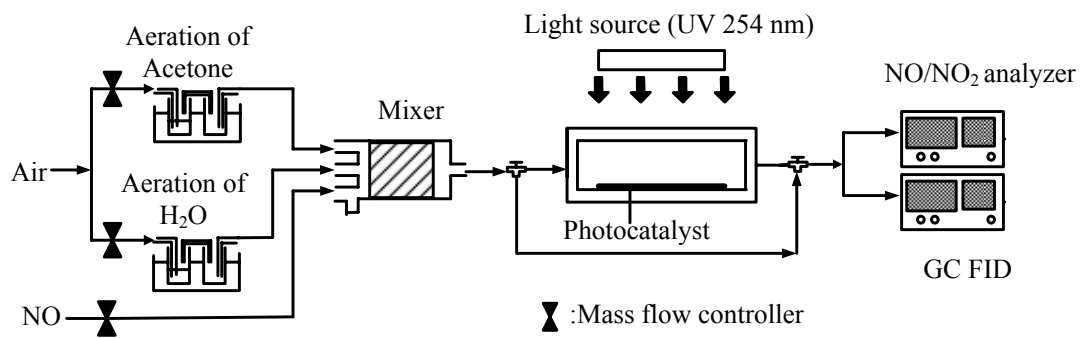
氣體通入反應器中，此時便開始進行反應計時，並且在通入反應氣體前即開啟紫外燈源，實驗過程中不中斷光源之供給。

表 3-1 為本實驗系統之操作參數；實驗的操作溫度是控制在 25 ± 3 °C，相對溼度 $55\pm 5\%$ ，總流量 500ccm(停留時間 37 秒)，而丙酮及 NO 初始濃度則分別控制在 100 ± 5 ppm 與 15 ± 1.5 ppm，紫外光波長為 254 nm。

而當探討水氣含量對於 Acetone、NO 轉化率以及 NO₂ 副產物選擇性之影響時，經由水氣之曝氣瓶控制水氣量多寡並由溫溼度計進行量測，範圍由 10~75% RH。此外在氬氣(Ar)的環境下，控制一定流量的純氧氣(100% O₂)與氬氣(Ar)進行混合，藉此以控制系統中氧氣含量，控制範圍由 0~20%(圖 3-5, B)。

最後為了探討 Acetone 與 NO 之間濃度差異對於 Acetone、NO 轉化率以及 NO₂ 副產物選擇性之影響，分別改變 Acetone 與 NO 之初始濃度，Acetone 的範圍為 0、50、100 ppm 而 NO 範圍為 15、30 ppm。

(A)



(B)

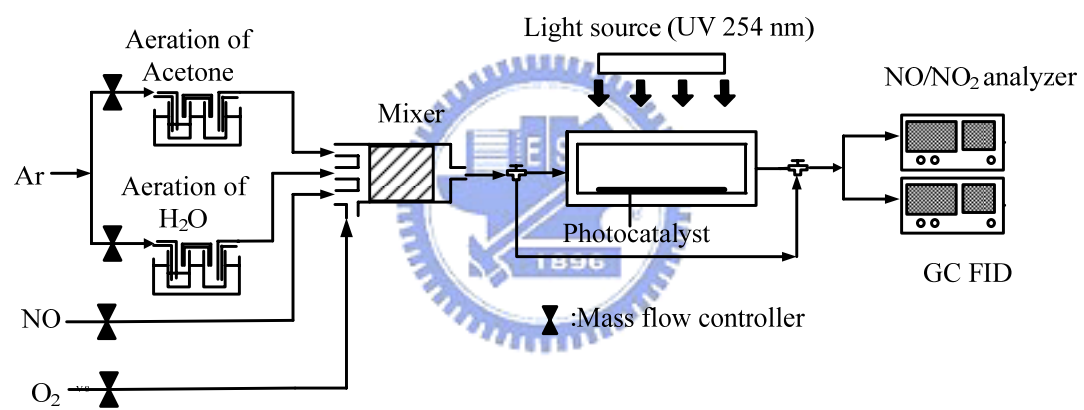
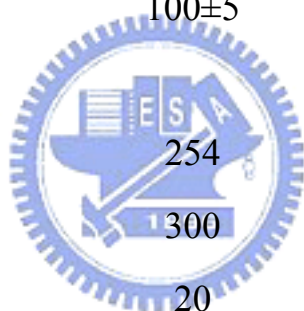


圖 3-5 實驗系統配置圖

表 3-1 實驗系統基本參數值

| 實驗參數 | 基本控制條件 | 變化範圍 |
|-------------------------------------|----------|----------|
| 溫度 (°C) | 25±3 | - |
| 相對溼度 (%) | 55±5 | 10~75 |
| 氣體總流量 (ccm) | 500 | - |
| 玻璃基材大小 (mm) | 50×300×1 | - |
| 氣體停留時間 (s) | 37 | - |
| 樣品塗敷量 (g) | 1.0 | - |
| 一氧化氮(NO)初始濃度 (ppm) | 15±1.5 | 15、30 |
| 丙酮(Acetone)初始濃度 (ppm) | 100±5 | 0、50、100 |
| 紫外光波長 (nm) | 254 | - |
| 光強度 ($\mu\text{w} / \text{cm}^2$) | 300 | 300 |
| O ₂ 含量 (%) | 20 | 0~20 |



3.6 實驗數據計算

本研究主要探討含有 Ti 與 V 之 MCM-41 材料對於 Acetone 以及 NO_x 的吸附與光催化效能。因此氣體吸附容量與轉化效能皆為重要的分析數據，其計算方式如下：

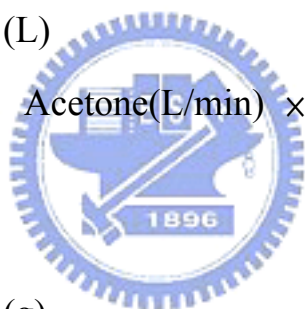
1. 轉化效率: $\eta = 1 - C/C_0$

(C₀: Acetone / NO 氣體進流濃度 C: Acetone / NO 氣體出流濃度)

2. 飽和吸附量(mg Acetone/g_{ads}): 代表每克吸附劑可以吸附多少毫克的 Acetone 氣體。

Acetone 氣體被吸附的量(L)

=有效吸附時間(min) × Acetone(L/min) × Acetone 氣體進流濃度 (ppm) × 10⁻⁶ (1/ppm)



Acetone 氣體被吸附的量(g)

= $\frac{\text{Acetone 氣體被吸附的量(L)} \div 24.5(\text{L/mole})}{\text{吸附劑}} \times \text{Acetone 分子量} (\text{g/mole}) \times 1000(\text{mg/g})$

3. NO₂ 副產物選擇性(%) = $\frac{\text{單位時間內NO}_2\text{之生成量(ppm)}}{\text{單位時間內NO減少的量(ppm)}} \times 100\%$

第四章 實驗結果與討論

4.1 觸媒之物化特性分析

4.1.1 X 光粉末繞射分析 (X-ray Powder deflection, XRPD)

圖4-1為Si-MCM-41、Ti-MCM-41與V-Ti-MCM-41之XRD分析圖譜。由結果可發現Si-MCM-41其圖譜在 $2\theta = 2 \sim 10$ 度之間有四個繞射訊號，它們代表不同的晶面分別為： (100) 、 (110) 、 (200) 與 (210) ；從文獻上得知，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MCM-41(Selvam et al. 2001)。

相較於Si-MCM-41，四個特徵峰之訊號強度在Ti-MCM-41與V-Ti-MCM-41身上隨著添加金屬含量之增加，則是有明顯下降以及變寬之趨勢，表示產物孔洞排列之規則度下降。推測是由於在Ti-MCM-41與V-Ti-MCM-41合成過程中，金屬前驅物並沒有很均勻地進入至MCM-41骨架中亦或在骨架結構外生成氧化物，破壞了其原本孔洞結構之均勻性，造成孔洞直徑變小以及厚度增加，而使得圖譜上之繞射強度明顯下降以及趨於平緩，但是其六角柱狀之晶型結構卻沒有遭到破壞，表示其仍維持中孔洞材料MCM-41之結構特性，此種特性在文獻上亦有相同情況所指出(Kong et al. 2005)。此外在添加了金屬後之中孔洞材料Ti-MCM-41與V-Ti-MCM-41，其 (100) 晶面特徵峰有往高角度偏移之現象；推論由於 (100) 面間距縮減，使得單位晶格長度變小，因而造成 (100) 晶面特徵峰往高角度偏移(Selvam et al. 2001)。

而在圖4-1與4-2結果中，並沒有發現二氧化鈦以及氧化釩的特徵峰，無論是 TiO_2 、 V_2O_5 或是 V_2O_4 ；根據文獻得知，在化合物中必須擁有超過 10 wt% 的二氧化鈦含量或是二氧化鈦顆粒大小 3 nm 以上才足以在XRD繞射圖譜中發現二氧化鈦之特徵峰(Solsona et al. 2001)。由此可推論，少部分未進入MCM-41骨架中的Ti與V原子在其

結構表面形成十分小且具有相當程度分散度的顆粒或是形成無特定晶相之氧化鈦，在XRD之偵測極限中無法被偵測到，因而無法以XRD判斷氧化鈦以及氧化鈮以何種形式存在。

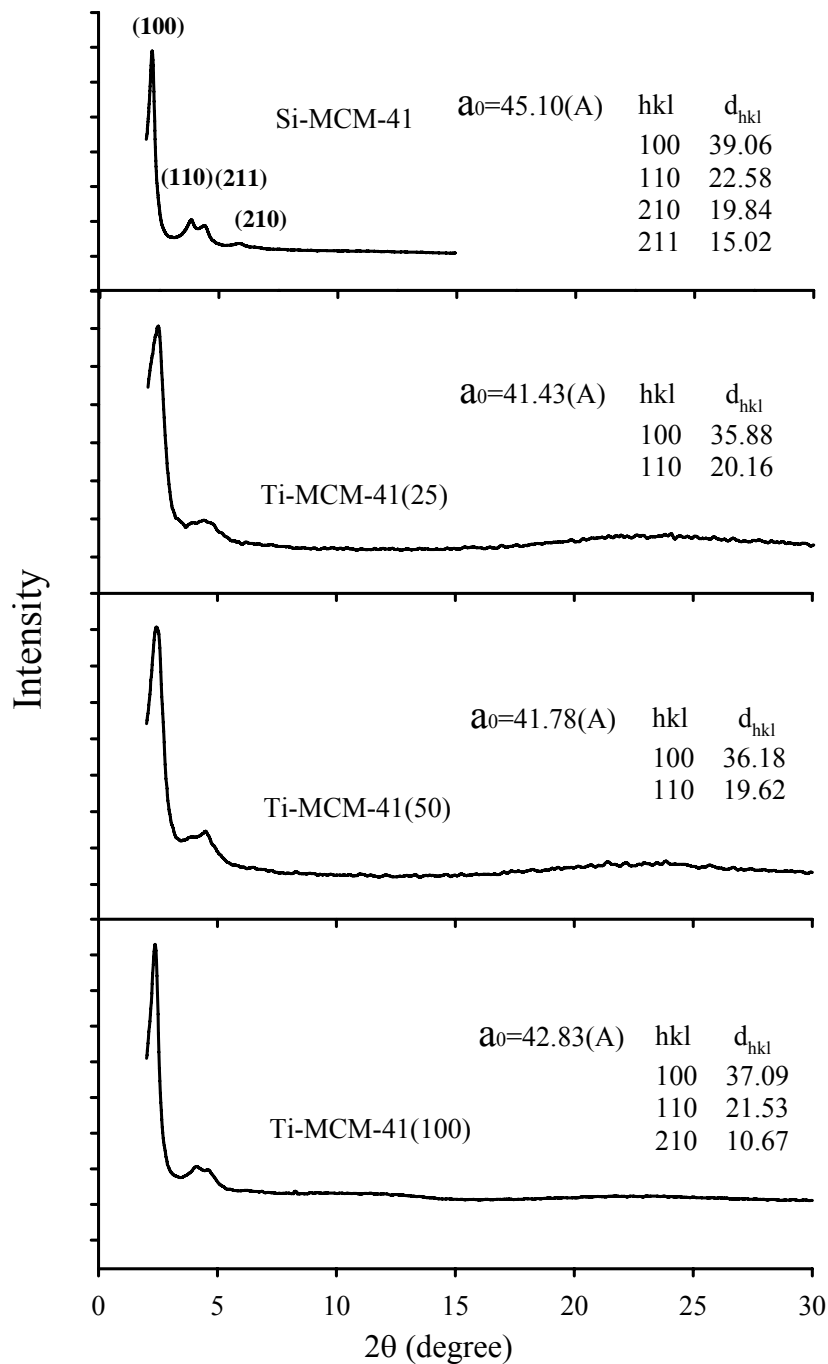


圖 4-1 Si-MCM-41 與 Ti-MCM-41 之 XRD 分析圖譜

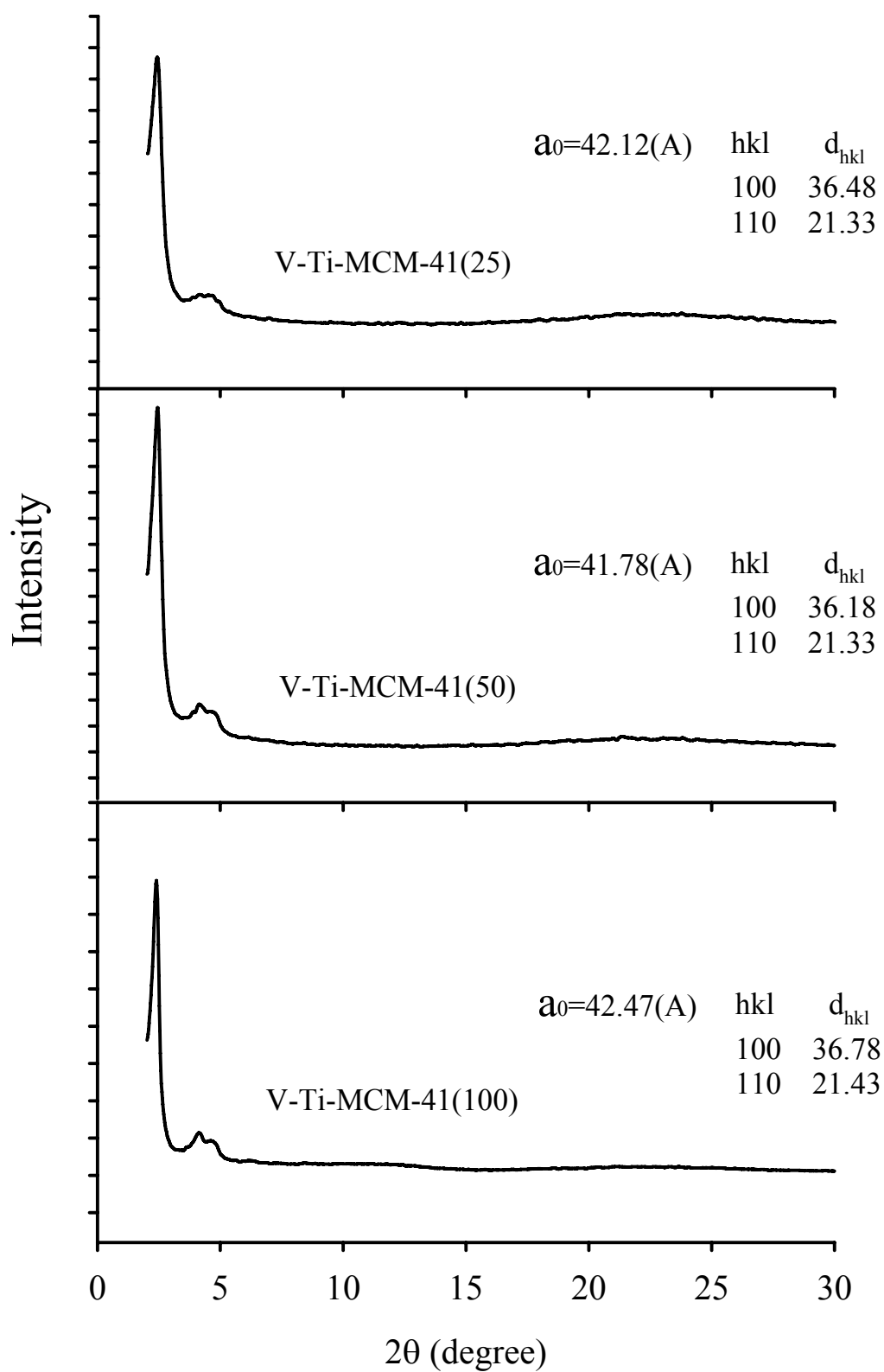


圖 4-2 V-Ti-MCM-41 之 XRD 分析圖譜

4.1.2 比表面積與孔徑分析(N₂ adsorption-desorption)

圖4-3(A)(B)為Si-MCM-41、Ti-MCM-41與V-Ti-MCM-41之氮氣等溫吸附-脫附曲線圖；由結果可發現所有樣品皆在某一壓力範圍內有急劇上升的陡峭區，這是由於在此壓力範圍內有大量氮氣吸附在孔洞內並在孔洞內發生毛細凝聚現象，根據國際純粹及應用化學會(IUPAC)之化學分類可得知結果中所有樣品皆屬於第四型之氣體吸附形態，為典型中孔洞材料之吸附曲線(Wang et al. 2006)。

由圖4-3(A)中可知，Si-MCM-41在 $P/P_0 = 0.3\sim 0.43$ 之間有一陡峭曲線與明顯之遲滯迴路，顯示產物具有良好均勻度之孔洞大小與高度規則性之孔洞排列，而含有不同金屬含量之Ti-MCM-41與V-Ti-MCM-41在 $P/P_0 = 0.2\sim 0.35$ 間其曲線陡峭度與遲滯現象則顯得較為平緩，表示其孔洞大小排列性較不規則(Kong et al. 2005)。此外由表4-1整理得知Si-MCM-41不但具有大比表面積且孔洞大小均勻一致，而Ti-MCM-41與V-Ti-MCM-41則是隨著金屬含量增加，比表面積與孔洞大小隨之下降。

推測其緣由，由於在Ti-MCM-41與V-Ti-MCM-41合成過程中，金屬前驅物並沒有很均勻地進入MCM-41結構中亦或在結構外生成氧化物而阻塞了孔洞，造成比表面積變小、孔洞直徑與孔洞體積變小與厚度增加，並且破壞原有MCM-41孔洞排列之規則性(Kong et al. 2005)。此種現象與前述XRD結果則是不謀而合。

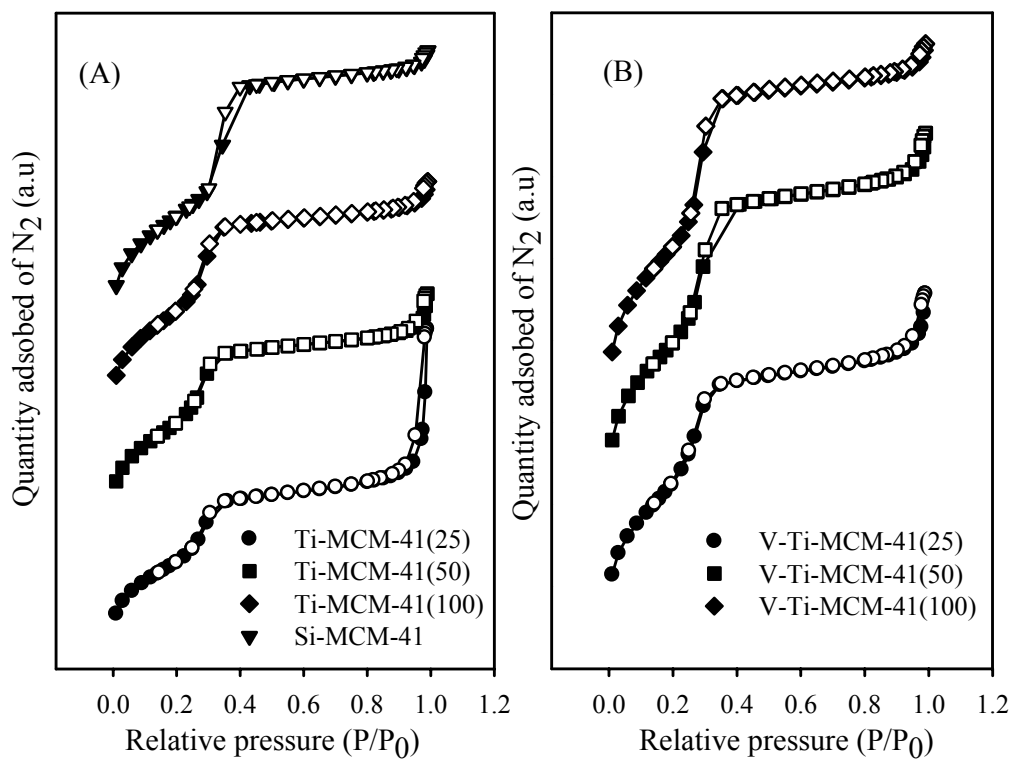


圖 4-3 氮氣體吸附等溫線示意圖

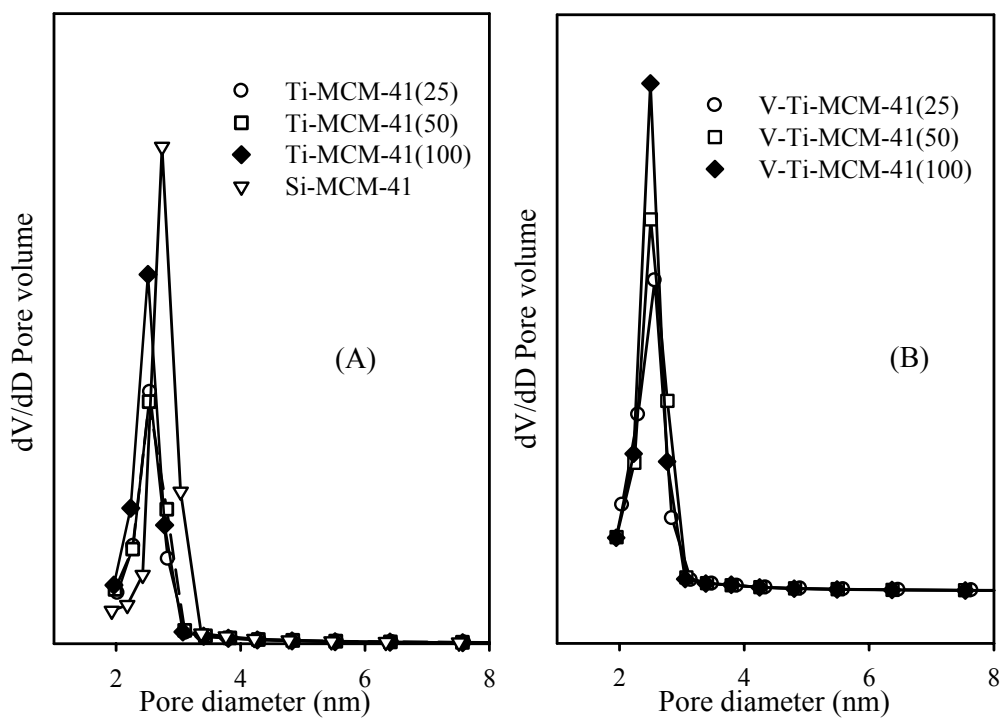


圖 4-4 孔徑大小分佈情形

表 4-1 觸媒之比表面積、孔洞大小與體積

| | $S_{\text{BET}}(\text{m}^2/\text{g})$ | $D_{\text{p,BJH}}(\text{nm})$ | Pore volume (cm^3/g) |
|-------------------------|---------------------------------------|-------------------------------|--|
| Si-MCM-41 | 1116 | 2.7 | 0.93 |
| Ti-MCM-41(25) | 781 | 2.6 | 0.71 |
| Ti-MCM-41(50) | 880 | 2.6 | 0.7 |
| Ti-MCM-41(100) | 959 | 2.5 | 0.75 |
| V-Ti-MCM-41(25) | 837 | 2.6 | 0.63 |
| V-Ti-MCM-41(50) | 912 | 2.5 | 0.73 |
| V-Ti-MCM-41(100) | 976 | 2.5 | 0.76 |

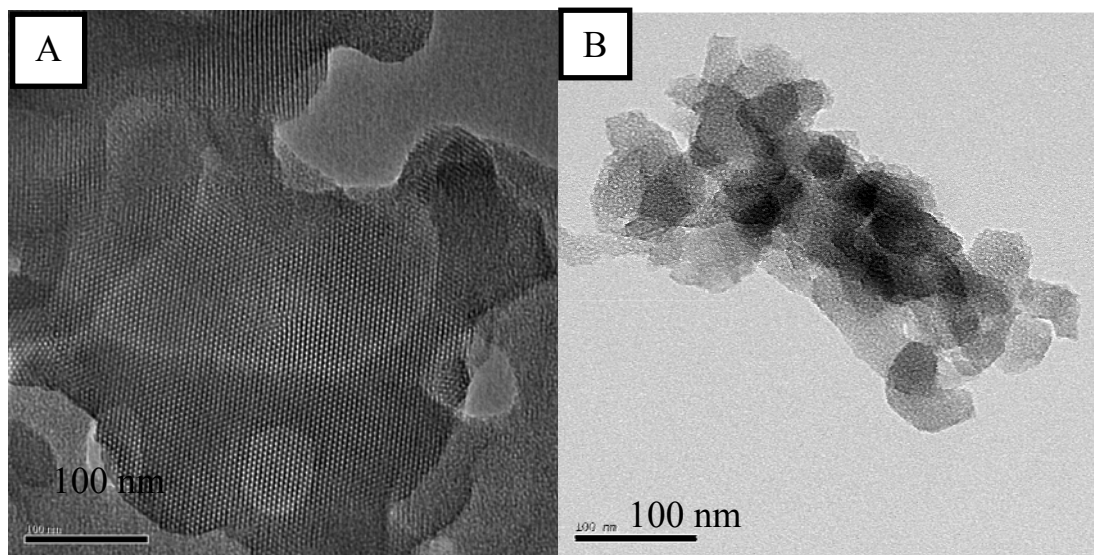
4.1.3 穿透式電子顯微分析(Transmission electron microscopy, TEM)

圖4-5(A)~(D)為Si-MCM-41、Ti-MCM-41(25、50、100)之TEM結果，而圖4-6(A)~(C)則為V-Ti-MCM-41(25、50、100)之TEM分析結果。從Si-MCM-41的TEM圖譜(A)上可以清楚發現排列均勻的孔狀結構，且孔狀結構為六角柱狀排列；此現象可與上述所提之XRD分析做一對照，證明了觸媒本身結構排列的均勻性以及六角柱狀的孔洞特性。

另一方面，在Ti-MCM-41以及V-Ti-MCM-41的TEM分析結果(B)~(G)中，金屬含量較低的材料Ti-MCM-41(50、100)與V-Ti-MCM-41(50、100)依然可以發現明顯的孔洞柱狀結構，而隨著金屬含量增加，使得孔洞排列較為散亂，孔洞大小也較為不均一。此種現象則是可與上述之比表面積分析儀所指出的孔洞大小、孔徑分佈改變做一互相輝映。

Si-MCM-41

Ti-MCM-41(25)



Ti-MCM-41(50)

Ti-MCM-41(100)

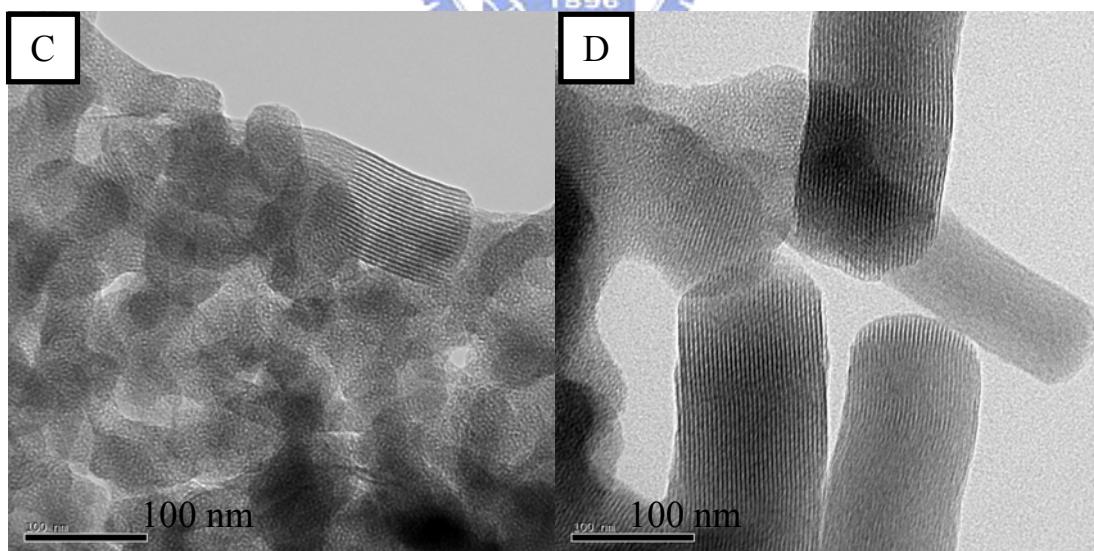
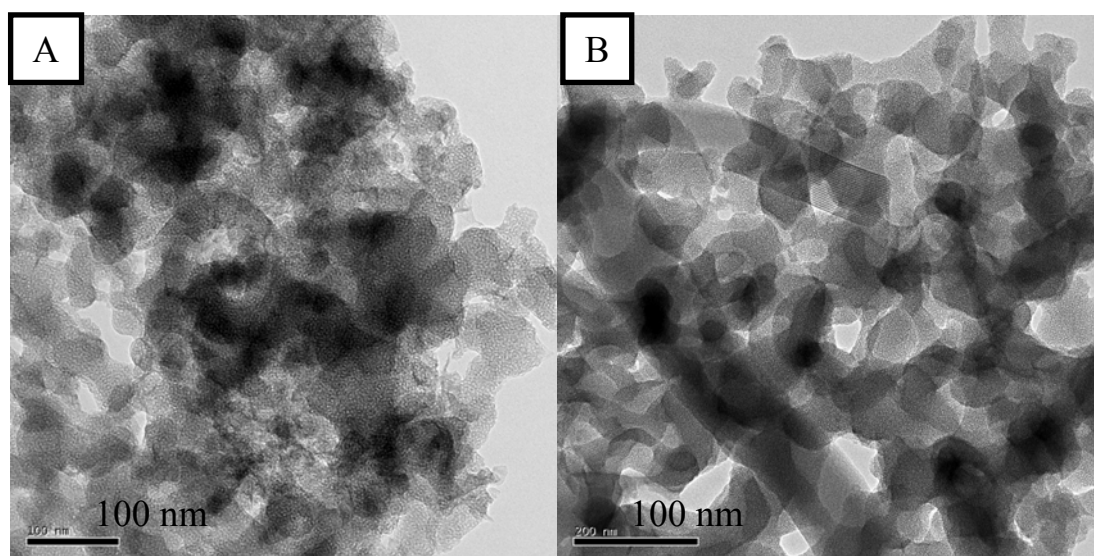


圖 4-5 材料之 TEM 分析結果(A) Si-MCM-41 (B) Ti-MCM-41(25)
(C) Ti-MCM-41(50) (D) Ti-MCM-41(100)

V-Ti-MCM-41(25)

V-Ti-MCM-41(50)



V-Ti-MCM-41(100)

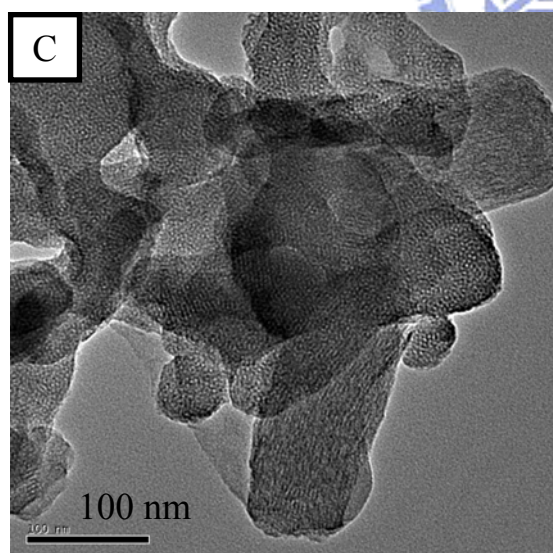


圖 4-6 材料之 TEM 分析結果(A) V-Ti-MCM-41(25)
(B)V-Ti-MCM-41(50) (C) V-Ti-MCM-41(100)

4.1.4 傅立葉紅外線光譜分析(Fourier transform infrared, FTIR)

圖 4-7 為 Si-MCM-41、Ti-MCM-41 與 V-Ti-MCM-41 之 FTIR 分析圖譜。從結果清楚發現 795 cm^{-1} 、 1075 cm^{-1} 、 1230 cm^{-1} 三個譜峰，代表 MCM-41 結構中 Si-O-Si 鍵結的振動，而 3440 cm^{-1} 則為表面 Si-OH 鍵結的振動(Chen and Lu 1999)。

在圖譜中亦可發現 Si-MCM-41 在 970 cm^{-1} 處亦有訊號，根據文獻所指出為 Si-OH 鍵結振動；而此訊號在 Ti-MCM-41 與 V-Ti-MCM-41 樣品則是移至 960 cm^{-1} 處，代表的則是 Si-O-Ti 鍵結的振動，推論是由於 Ti 原子進入至 MCM-41 骨架中，該處振動加強造成 $[\text{TiO}_4]$ 四面體發生扭曲變形(Selvaraj et al. 2005)。由結果顯示，得知 Ti-MCM-41 與 V-Ti-MCM-41 在植入 Ti 與 V 後，仍然能維持結構的完整性。



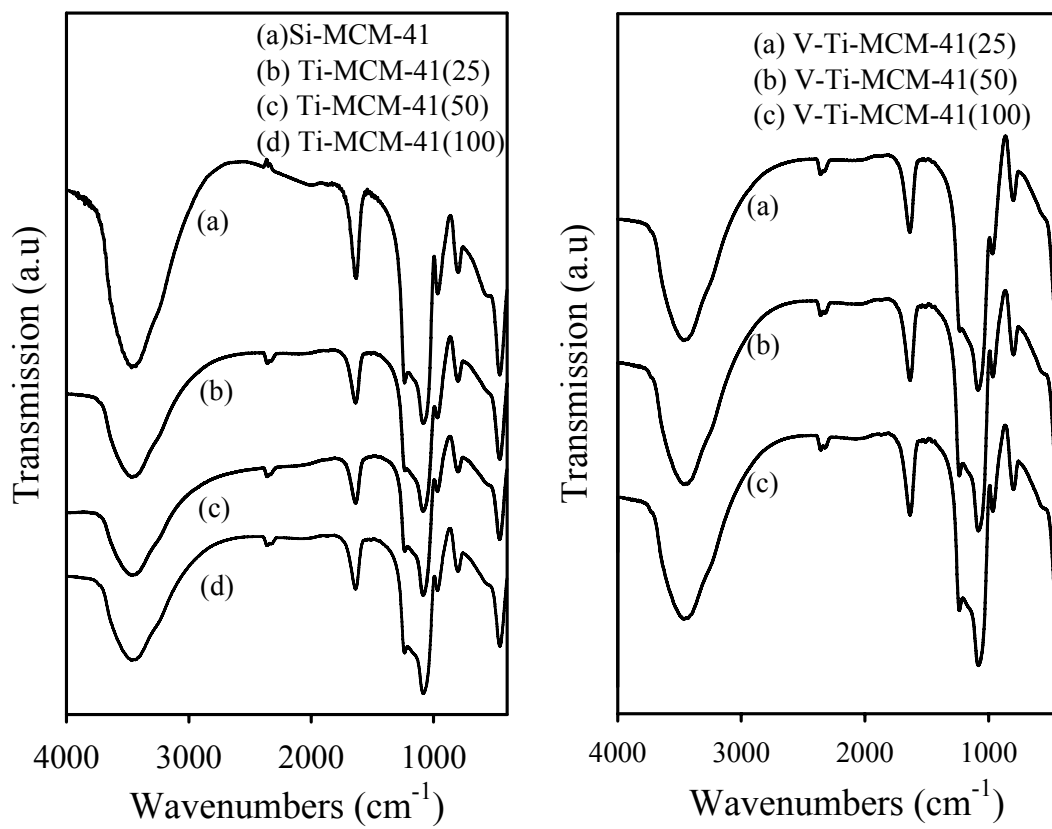


圖 4-7 FTIR 光譜分析

4.1.5 紫外光/可見光 分光光譜儀(UV-VIS spectroscopy)

圖 4-8(A)(B)為 Si-MCM-41、Ti-MCM-41 與 V-Ti-MCM-41 之 UV-VIS 吸收光譜。結果顯示 Si-MCM-41 並沒有明顯的吸收現象，代表 Si-MCM-41 對光源並無反應性；而 Ti-MCM-41 與 V-Ti-MCM-41 則有明顯吸收訊號，表示金屬成功進入 MCM-41 結構中；經由圖譜吸收邊緣(absorption edge)做切線得知所有樣品能隙(表 4-2)皆大於商用 P25(band gap 3.2 eV)，推測是由於 TiO₂ 粒子減小所造成的量子效應(quantum size effect)所導致。

當顆粒變小時，比表面積變大，產生的電子-電洞對能夠快速移至材料表面形成一個氧化還原中心的活性位置，因此能夠加速反應的進行；然而其缺點則是由於量子效應造成其能隙變大，因此需要較高能量的光源才能被激發。本研究中能隙最大的樣品為 Ti-MCM-41(100) 與 V-Ti-MCM-41(100)，其所需的激發光源波長須低於 275 nm，因此在後續光催化測試中將採用波長為 254 nm 的 UVC 燈管作為激發光源。

而當樣品中含有相同 Ti 含量時，添加 V 有助於減小能隙；由表 4-2 可發現，V-Ti-MCM-41(25) 其能隙 < Ti-MCM-41(50) 而 V-Ti-MCM-41(50)其能隙則是 < Ti-MCM-41(100)。推估原因，由於進入結構的 V 在原先的能隙中形成另外的能隙，因此使得能隙減小。

當吸收光範圍在 200 與 230 nm 間，根據文獻上指出此為一電子傳遞現象；電子由骨架上的 O 原子躍至鄰近的 Ti 原子上(O²⁻→Ti⁴⁺)，顯示進入骨架中之 Ti 原子以四配位之形式存在 (Luan et al. 1997; Galacho et al. 2007; Yamashita and Mori 2007)。此外 Raimondi et al.(2000)更進一步指出當吸收光範圍落在 200-210 nm 與 220-230 nm 時，顯示此時骨架中的 Ti 原子分處於不同的鍵結情況。圖 4-9 為骨

架中的 Ti 原子兩種可能鍵結情況；當吸收光在 200-210 nm，此時鍵結情況為 $\text{Ti}(\text{OSi})_4$ (structure A)，而吸收光在 220-230 nm 時則是 $\text{Ti}(\text{OH})(\text{OSi})_3$ (structure B)(Chatterjee et al. 2003)。

值得一提的是，當吸收光範圍落在 240-320 nm 間，表示 Ti 原子在結構中的分散度下降；圖 4-10 為 Ti 原子於骨架中分散情況示意圖。當材料中 Ti 含量低時，各 $[\text{TiO}_4]$ 單元間比較容易有良好的分散度(圖 4-10, A)，此時 Ti 原子以四配位之形式存在；當 Ti 含量逐漸增加，各 $[\text{TiO}_4]$ 單元有較大機會產生部分聚合現象(圖 4-10, B)而使分散度下降(Hu et al. 2006; Galacho et al. 2007; Yamashita and Mori 2007)。

此外在 Ti-MCM-41 吸收光譜中，在 350 nm 並沒有發現任何吸收訊號，推斷在材料 Ti-MCM-41 中沒有氧化鈦 TiO_2 (anatase)之晶相存在；而在 V-Ti-MCM-41 吸收光譜中，在 350 nm 似乎有發現微弱之氧化鈦 TiO_2 (anatase)吸收訊號，推論由於在 V-Ti-MCM-41 合成過程中，同時加入 Ti 與 V 之前驅物，而有極少部份之 Ti 原子在結構外形成氧化鈦 TiO_2 (anatase)；而在 400nm 以上並沒有發現任何吸收訊號，因此推測沒有 V_2O_5 或是 V_2O_4 之晶相存在於 V-Ti-MCM-41 中，此種特性在文獻上亦出現相同情況(Lee et al. 2000; Hu et al. 2004; Wang et al. 2006)。

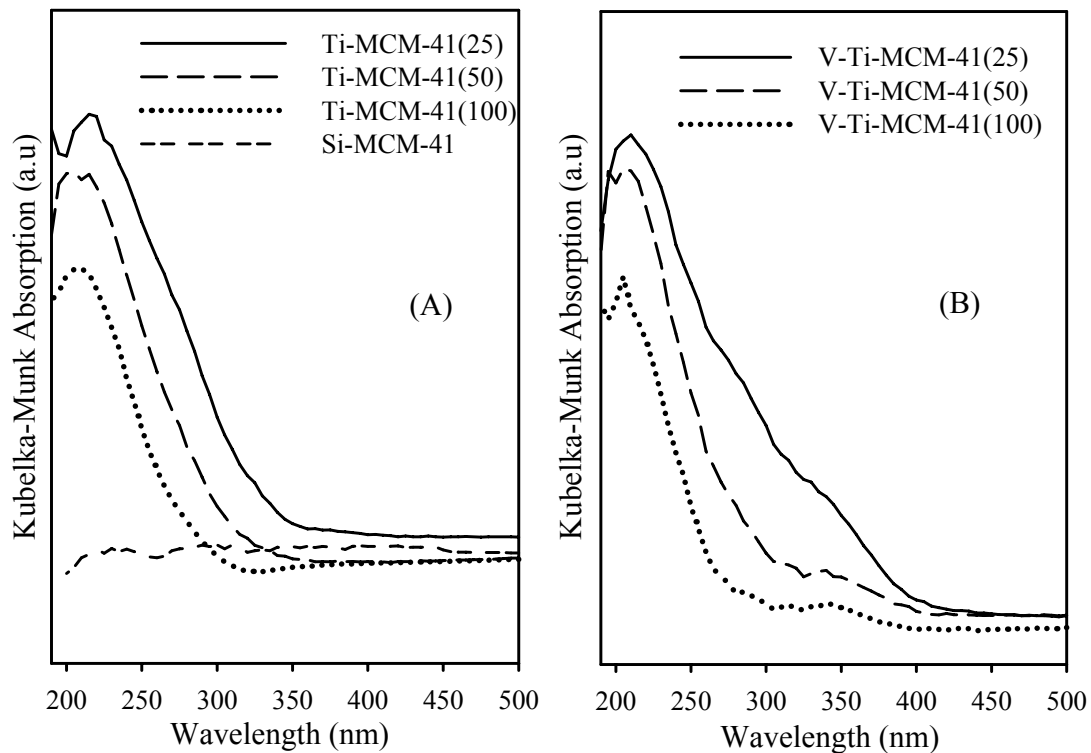
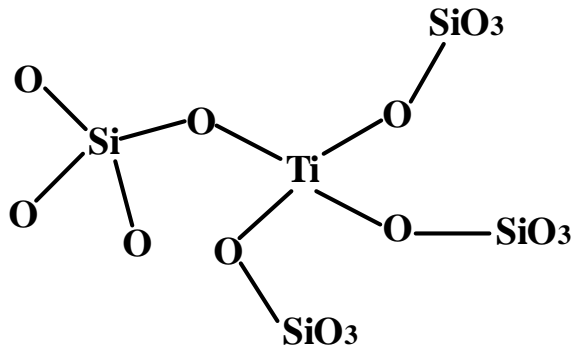


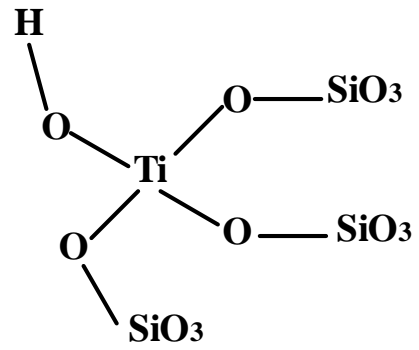
圖 4-8 UV-VIS 吸收光譜

表 4-2 Ti-MCM-41 與 V-Ti-MCM-41 之能隙

| Samples | Band gap (ev) |
|------------------|---------------|
| Ti-MCM-41(25) | 3.76 |
| Ti-MCM-41(50) | 4.07 |
| Ti-MCM-41(100) | 4.51 |
| V-Ti-MCM-41(25) | 3.44 |
| V-Ti-MCM-41(50) | 4.38 |
| V-Ti-MCM-41(100) | 4.51 |

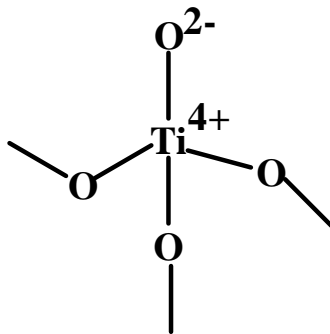


Structure A

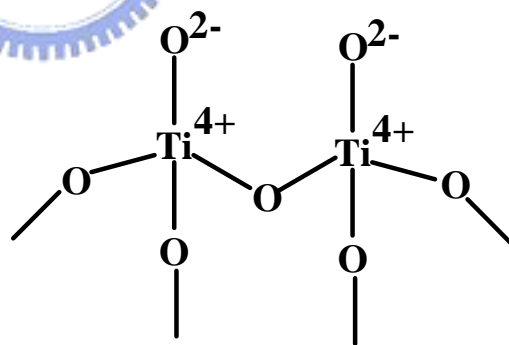


Structure B

圖 4-9 骨架中 Ti 原子(Ti^{4+})可能的鍵結情況



(A)



(B)

圖 4-10 Ti 原子(Ti^{4+})於骨架中的分散情況 (A) isolated Ti-oxide single-site species (B) nano-cluster of Ti-oxides

4.1.6 固態核磁共振光譜儀(Solid Nuclear Magnetic Resonance, NMR)

圖 4-11 與 4-12 為 Si-MCM-41、Ti-MCM-41 與 V-Ti-MCM-41 之 ^{29}Si NMR 圖譜；根據文獻所指出，Si-MCM-41 其圖譜在 110 ppm 附近有最強訊號，其代表的是 $[\text{Si}(\text{SiO})_4](\text{Q}_4)$ ，而在 100 ppm 及 90 ppm 處亦有兩個訊號，分別代表的是 $[\text{Si}(\text{SiO})_3(\text{OH})](\text{Q}_3)$ 與 $[\text{Si}(\text{SiO})_2(\text{OH})_2](\text{Q}_2)$ ，其中 Q_3 與 Q_2 說明了在中孔洞分子篩表面具有 Si-OH 的官能基。

而相較於 Si-MCM-41，Ti-MCM-41 與 V-Ti-MCM-41 其 Q_3 與 Q_2 訊號相對強度明顯減弱；推估是由於 Ti 與 V 植入會分散在 MCM-41 結構中與表面，當分散於表面時便會減少 Si-OH 的含量，造成 Q_3 與 Q_2 訊號強度減弱，此種類似的情況在文獻中亦有指出。因此從此結果亦可得知 Ti 與 V 成功的植入至 MCM-41 中。



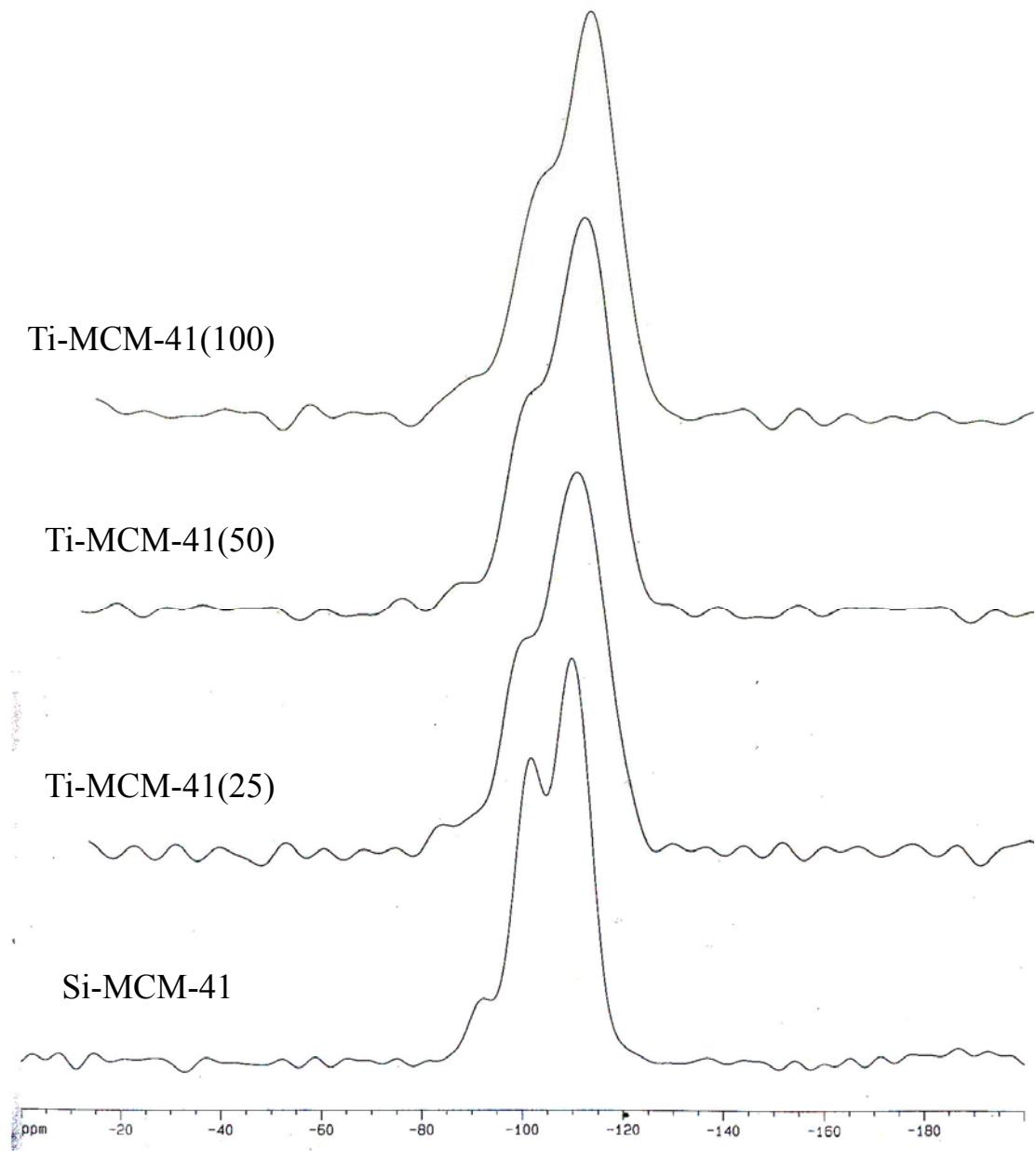


圖 4- 11 Si-MCM-41 與 Ti-MCM-41 之 ^{29}Si NMR 分析

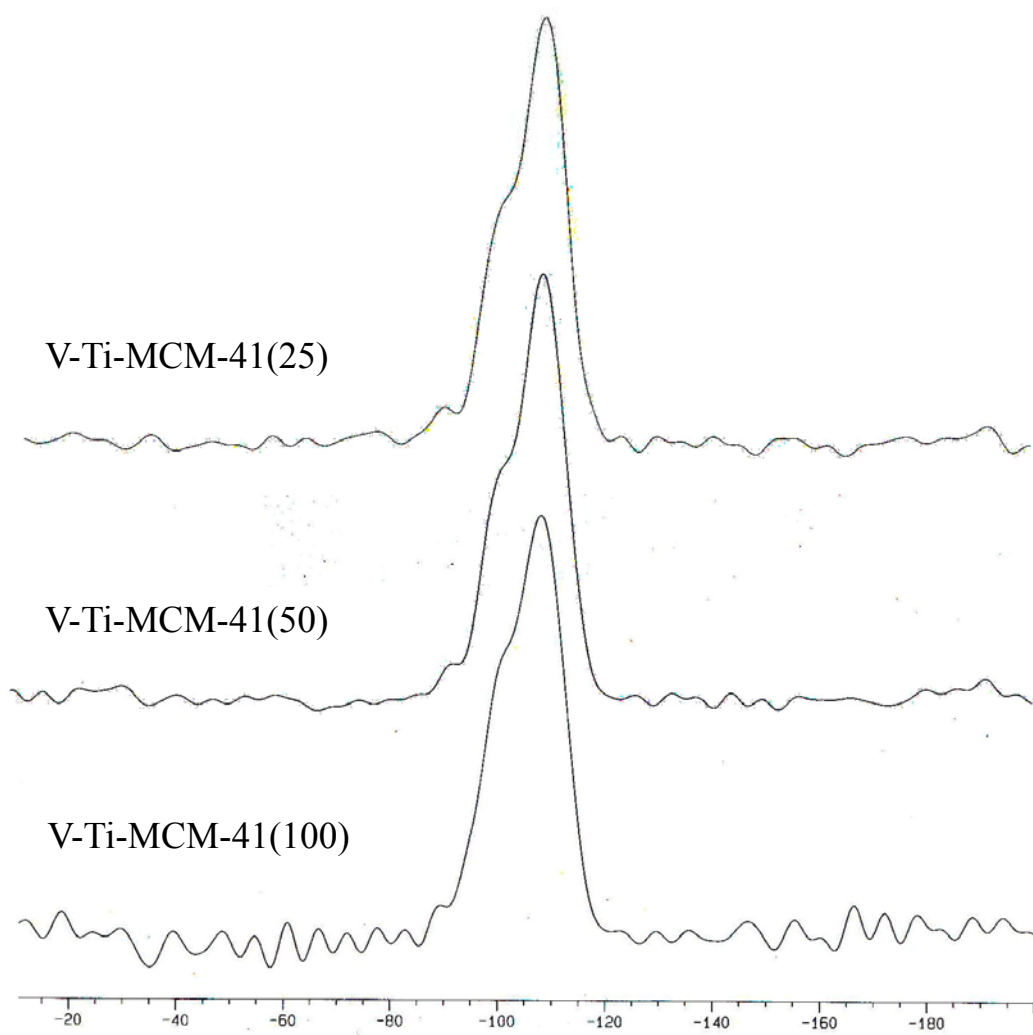


圖 4-12 V-Ti-MCM-41 之 ^{29}Si NMR 分析

4.1.7 電子順磁共振分析(Electron Paramagnetic Resonance, EPR)

圖 4-13 為 V-Ti-MCM-41(25、50、100)之 EPR 分析結果。此三個樣品其圖譜皆可發現一個明顯對稱訊號，其 spin Hamiltonian parameter $g_{\perp}=2.0$ ，由於 g 值會隨著元素物種的不同與配位結構而有所變化，因此藉由 g 值可辨認元素種類與其化學狀態，而由文獻指出此代表為 V^{+4} 的狀態，此外文獻亦提及 V^{+4} 離子具有 hyperfine splitting，這是由於不成對 $3d^1$ 電子和原子核 $V^{51}(I=7/2)$ 交互作用所形成的，但此項特徵在本研究中的樣品上並不明顯。

推估其原因，由於本實驗中的樣品 V-Ti-MCM-41 經過鍛燒，因而經過鍛燒後分布在材料中的 VO^{+2} 有部分被氧化為 V^{+5} 使得訊號強度下降，因此此項特徵並不明顯，但在圖譜中依然能看出明顯的分裂情形。而亦有文獻指出，當材料中含有過多含量金屬時，容易造成聚集現象發生，亦會導致在 EPR 圖譜中訊號的下降。

而在本研究結果中，確實可以清楚發現明顯的對稱分裂訊號，因此可判定金屬 V 成功的植入至 MCM-41 結構當中。

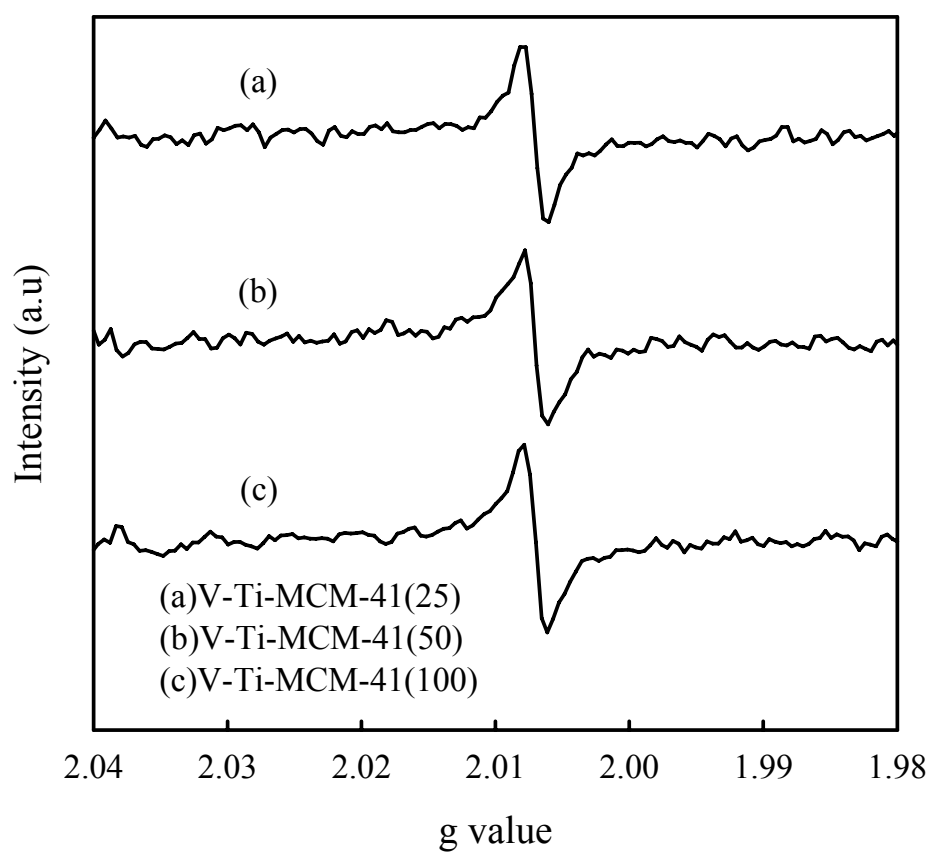


圖 4-13 V-Ti-MCM-41 的 EPR 分析

4.1.8 化學分析能譜儀(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, ESCA)

本研究利用 ESCA 分析材料表面元素之化學狀態與氧化態；儀器所使用 X 光源為鋁靶 (Al Ka，能量 1486.6ev)，掃描後數據以 C 1s (Binding energy 為 284.6 ev)校正。

圖 4-14~4-15 為 Ti-MCM-41(25、50、100)與 V-Ti-MCM-41(25、50、100)之 ESCA 全元素掃描圖譜，從圖譜上可以清楚發現 Si、O 與 C 三個元素。在 C 元素量測方面，推測是由於少許空氣中有機物吸附在材料表面，因此在圖譜上能發現 C 元素；而由於 MCM-41 主體是由 Si 與 O 原子所構成，所以在圖譜上能清楚發現 Si 與 O 兩元素訊號。

此外在全元素圖譜上 459 ev 及 517 ev 附近並沒有發現 Ti 2p 與 V 2p 的訊號，推測是由於在材料中所含 Ti、V 含量相對 Si 與 O 元素來說非常少，或是由於 ESCA 為表面元素分析儀器，當大部分 Ti、V 植入至 MCM-41 內部骨架中時，造成在材料表面所含的 Ti、V 量較少，因此在 ESCA 全元素掃描上並無法很明確發現 Ti 與 V 的存在。

圖 4-16~4-17 為 Ti-MCM-41 與 V-Ti-MCM-41 材料表面 Ti 元素局部掃描之 ESCA 圖譜。雖然由先前 ESCA 全元素掃描圖譜結果無法很明確發現 Ti 的存在，但是由元素局部掃描卻可以清楚發現 Ti 2p 訊號，也映證了前面的推論。

而從圖 4-16 與 4-17 的 Ti 局部分析結果，經由 C 1s (284.6 ev)校正後可明顯發現 Ti 2p_{1/2} (466 ev)及 Ti 2p_{3/2} (461 ev)兩個訊號；隨著金屬 Ti 含量增加，Ti 訊號強度亦隨之增強。根據文獻所指出，當 Ti 2p_{1/2} 及 Ti 2p_{3/2} 其束縛能能量位於 464.5 與 458.8ev 時，顯示其化學環境屬於八配位(octahedral)，此時 Ti 鍵結情形為 TiO₂(anatase)；而當 Ti 2p_{1/2} 及 Ti 2p_{3/2} 束縛能能量位移至 466.0 與 460.3 ev 時，其化學環境則是屬

於四配位(tetrahedral)的情況，此時的 Ti 均勻分散在 SiO₂ 架構中，並與 Si 原子產生鍵結形成 Si-O-Ti。經由文獻比對得知本研究中 Ti-MCM-41 與 V-Ti-MCM-41 其 Ti 化學狀態為四配位，亦可印證前面 UV-VIS 之結果。

圖 4-18 為 V 局部分析結果，由文獻得知當材料中之 V 其氧化態為 V⁺⁴ 時，V2p_{3/2} 束縛能能量會介於 516.5-517.5 eV；當氧化態為 V⁺⁵ 時，2p_{3/2} 束縛能能量則是介於 515.4-515.7 eV 間。然而由結果並無法清楚發現 V 2p 的訊號；推估其緣由，猜測由於 V 2p 其束縛能能量與 O 1s 能量接近，因此容易會受到 O 1s satellite line 的干擾，造成訊號的不明顯。此外由於 ESCA 為表面元素分析儀器，而合成過程中 V 含量少，因此當 V 植入至 MCM-41 內部結構中而非分散於 MCM-41 結構表面時，亦會使的 ESCA 無法順利偵測到 V。



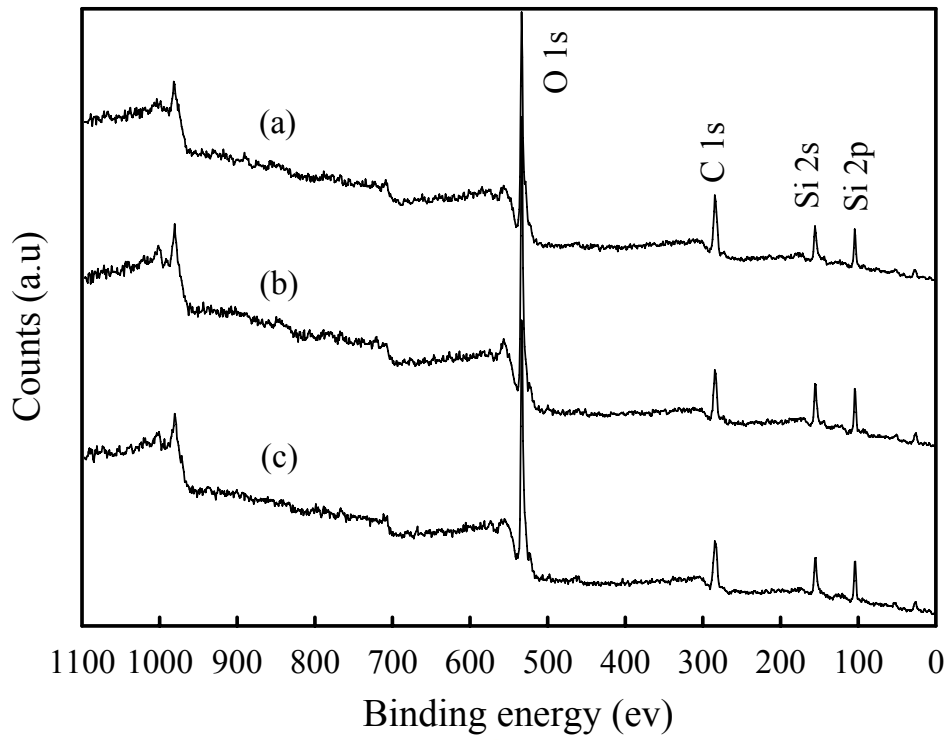


圖 4-14 (a)Ti-MCM-41(100) (b) Ti-MCM-41(50) (c) Ti-MCM-41(25)之 ESCA 掃描光譜圖

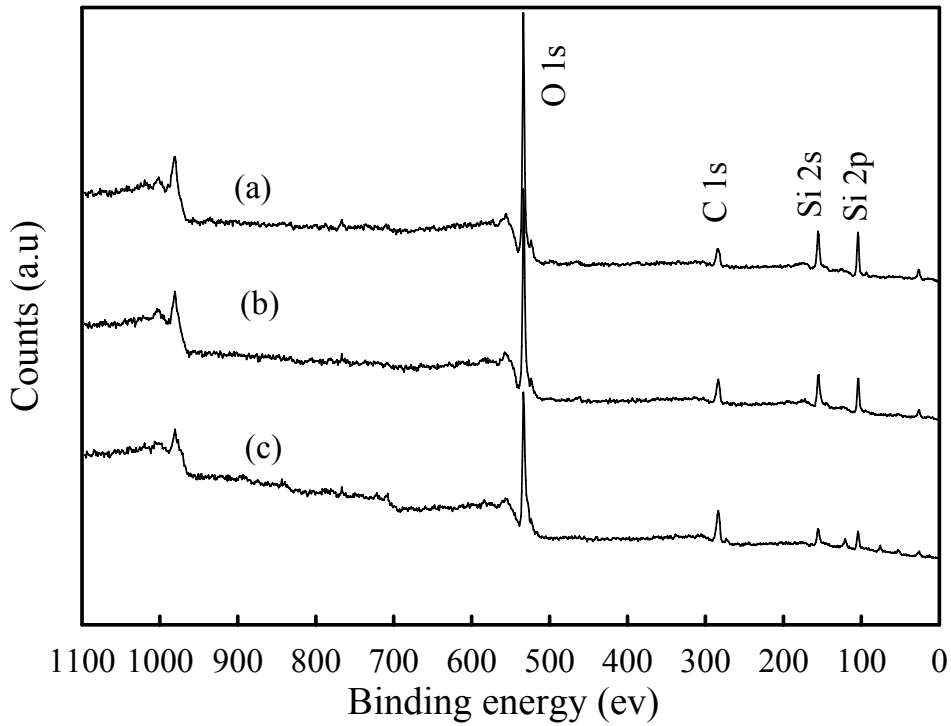


圖 4-15 (a)V-Ti-MCM-41(100) (b) V-Ti-MCM-41(50) (c) V-Ti-MCM-41(25) 之 ESCA 掃描光譜圖

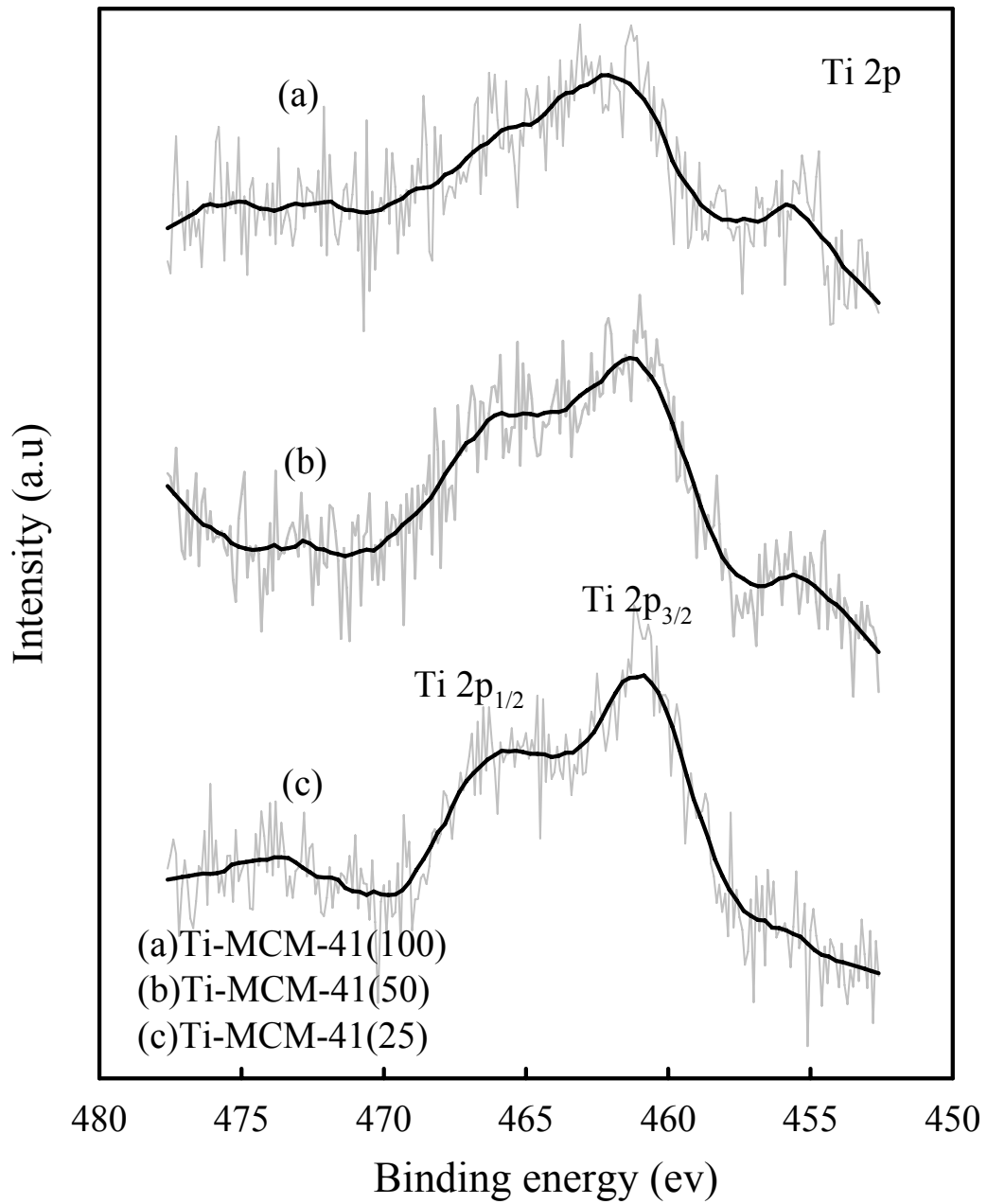


圖 4-16 Ti-MCM-41 之 Ti 元素局部掃描圖譜

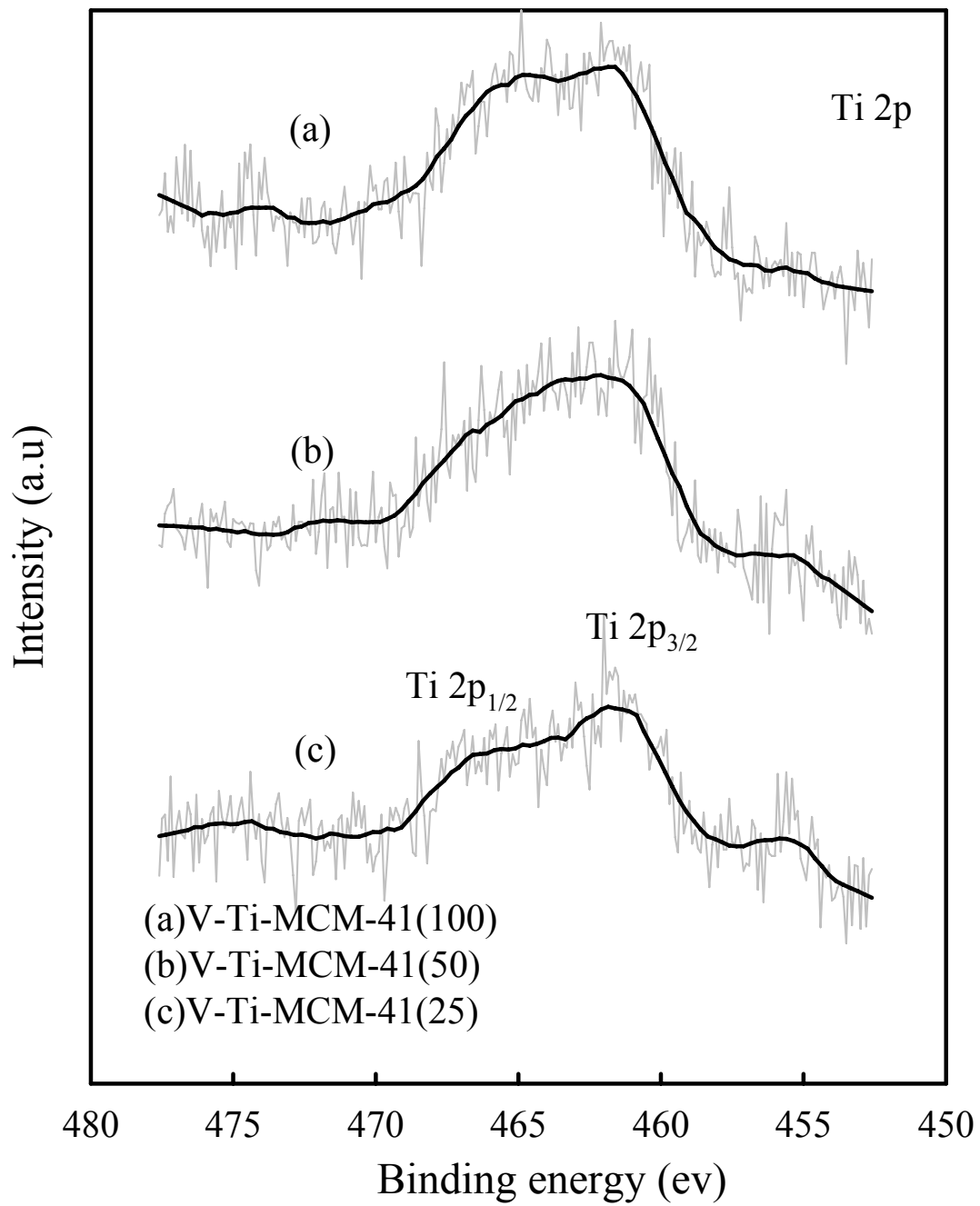


圖 4-17 V-Ti-MCM-41 之 Ti 元素局部掃描圖譜

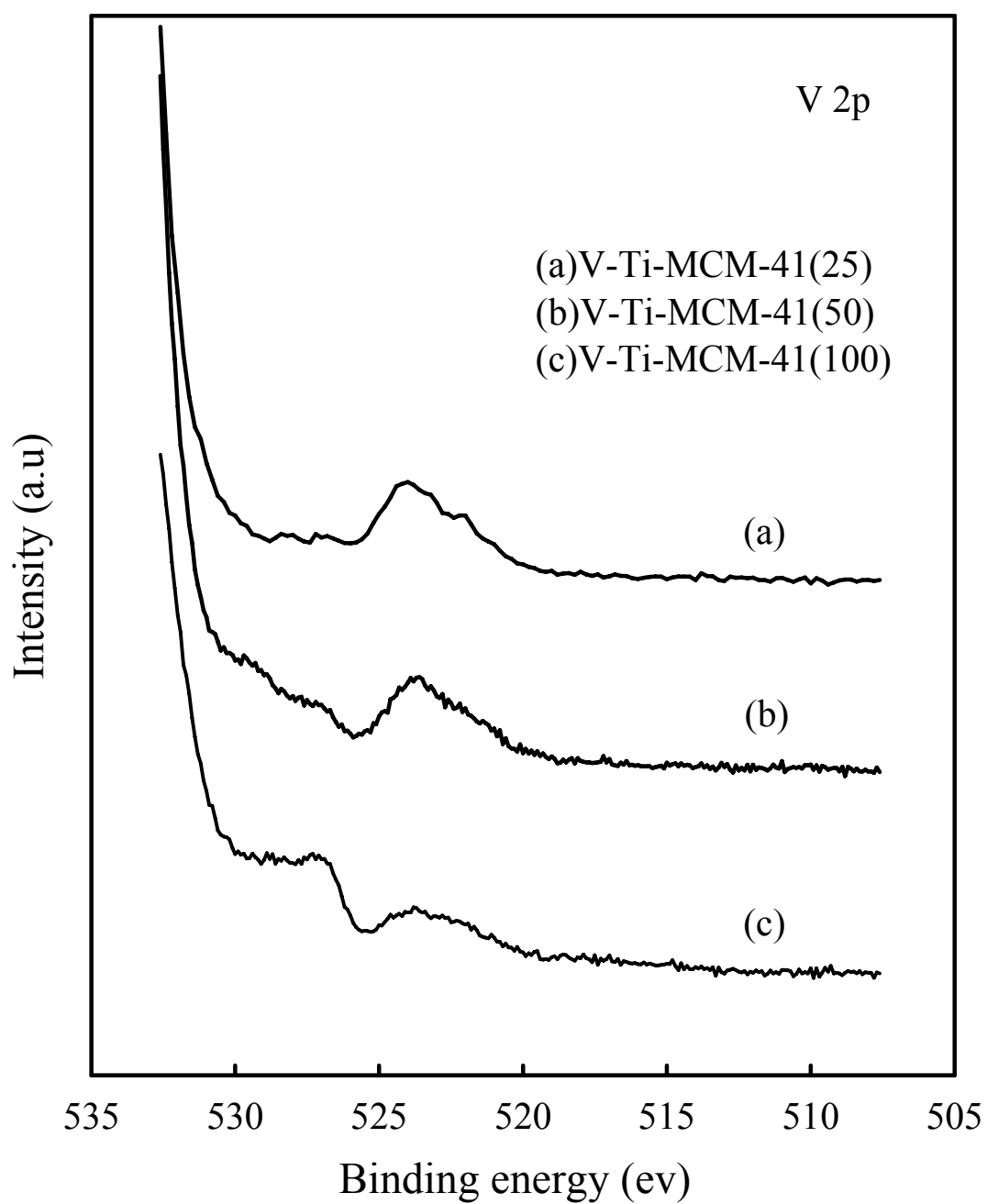


圖 4-18 V-Ti-MCM-41 之 V 元素局部掃描圖譜

4.2 Acetone 與 NO 同時處理效率測試

4.2.1 吸附測試(無光照)

圖 4-19 為無紫外光照下，Si-MCM-41、Ti-MCM-41 與 V-Ti-MCM-41 對於 NO 吸附測試；由結果可以清楚發現無論是在 Acetone 與 NO 同時存在亦或單獨 NO 存在的情況下，發現 NO 之處理效率皆為零，因此得知觸媒對於 NO 之吸附並無明顯效果。

而圖 4-20 則是在無紫外光照射，Si-MCM-41、Ti-MCM-41 與 V-Ti-MCM-41 在 Acetone 與 NO 同時存在下對於 Acetone 之吸附測試。由表 4-1 可得知 Si-MCM-41 具備大比表面積、大孔徑等物理特性且其表面擁有大量 Si-OH 官能基，對於吸附有機物為極佳之選擇 (Zhao et al. 1998)。從圖 4-20 結果發現，Si-MCM-41、Ti-MCM-41 與 V-Ti-MCM-41 對於 Acetone 皆有明顯的吸附效果，最終隨著吸附時間拉長而達飽和吸附。此外相較於文獻中的吸附貫穿曲線，圖 4-20 則是明顯缺乏 100% 吸附之吸附帶；推測是由於本研究中利用來作為吸附 Acetone 的觸媒量不足，因此造成此現象發生。

表 4-3 整理了 Si-MCM-41、Ti-MCM-41 與 V-Ti-MCM-41 之 Acetone 飽和吸附量；由表可知隨著金屬 Ti 與 V 添加量之增減，造成 Ti-MCM-41 與 V-Ti-MCM-41 其比表面積與孔徑大小隨著金屬含量增加而下降(圖 4-21)，進而影響到其吸附量。另一方面，從表 4-3 可發現添加了 V 之 V-Ti-MCM-41 其吸附量明顯高於 Ti-MCM-41，而 V-Ti-MCM-41(100)其吸附量甚至高於 Si-MCM-41。

Lin and Bai (2004)即指出在添加了 V_2O_5 的 TiO_2 ，不僅減低了 TiO_2 表面的親水性更產生了額外的酸性位置；因此由文獻推估，由於在添加 V 後，V 減少材料表面的 Si-OH 與 Ti-OH 並且提供了額外的酸性位置，而使得吸附量上升。

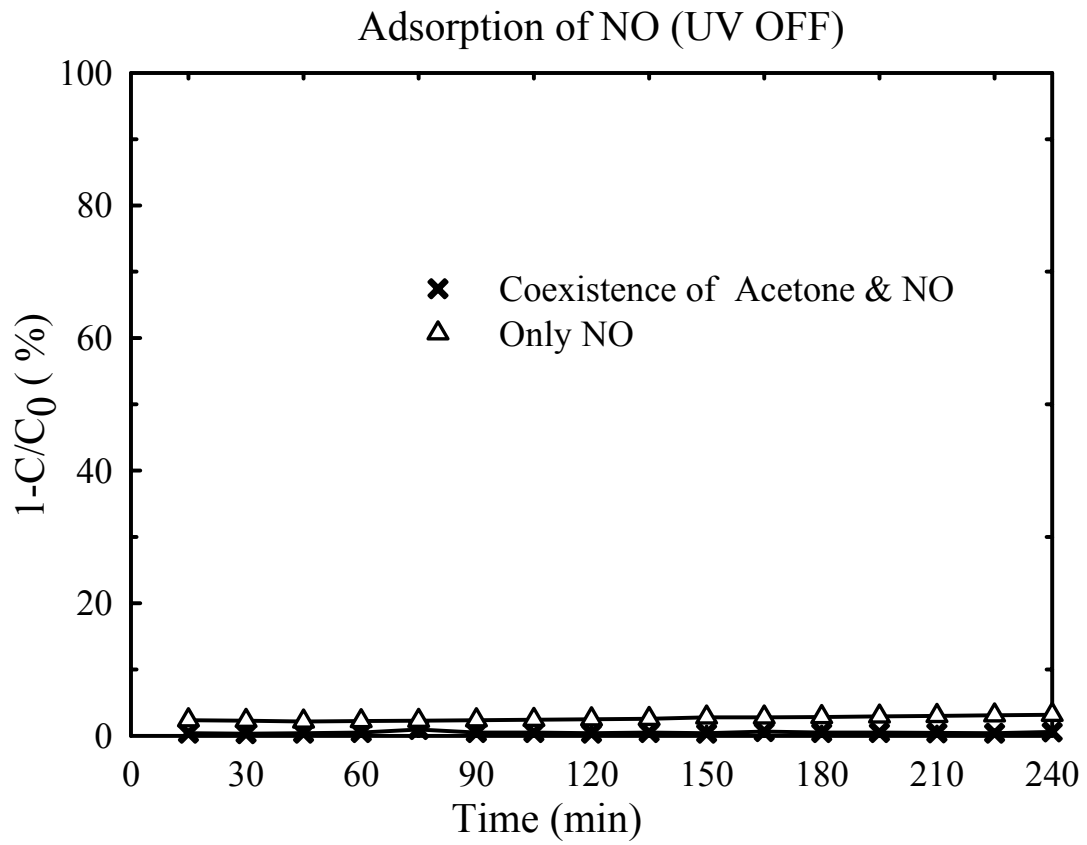


圖 4-19 無紫外光照下 Si-MCM-41、Ti-MCM-41 與 V-Ti-MCM-41 對於 NO 之吸附測試

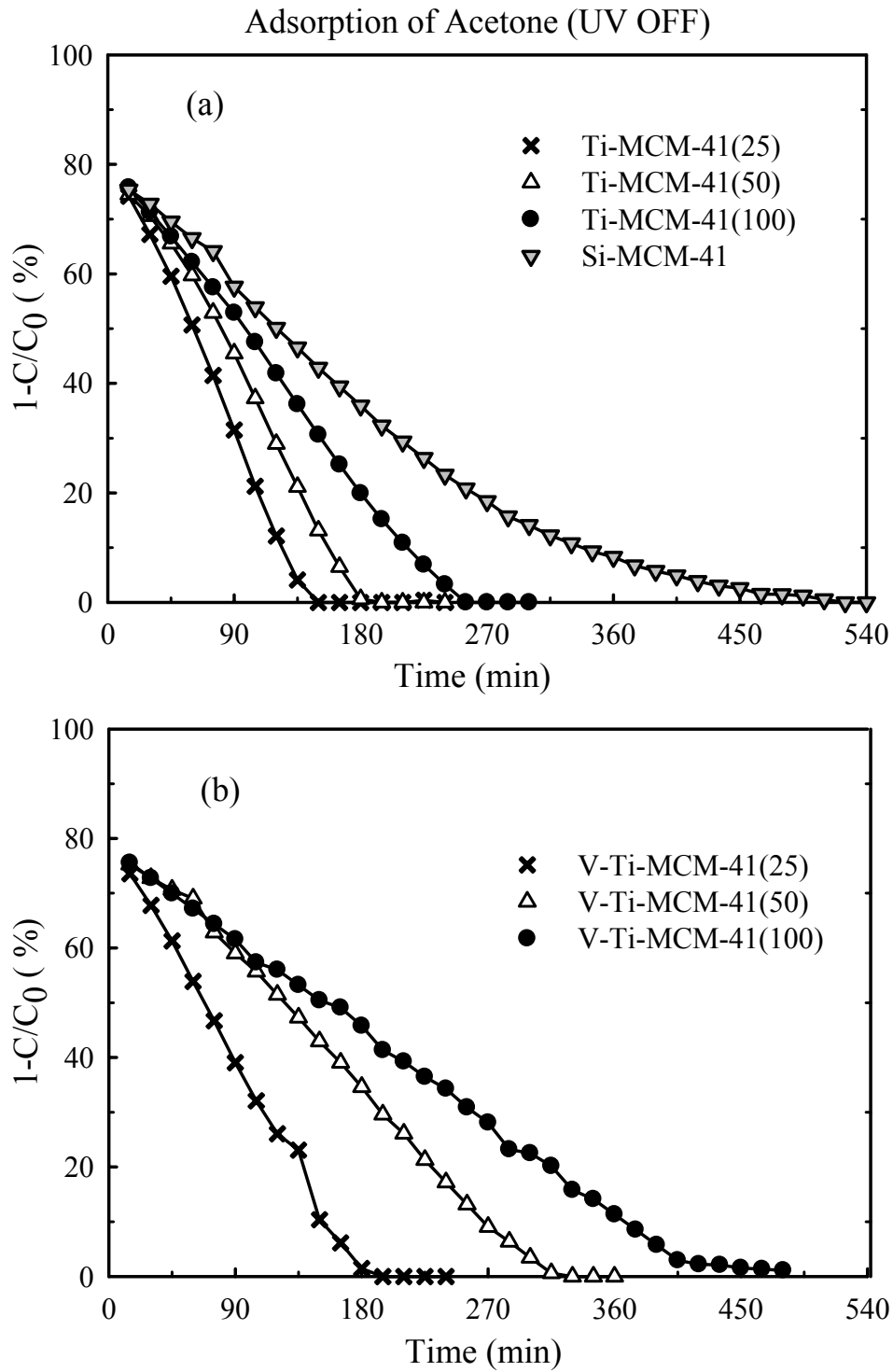


圖 4-20 無紫外光照下(a) Si-MCM-41、Ti-MCM-41 與 (b)V-Ti-MCM-41 對於 Acetone 之吸附測試

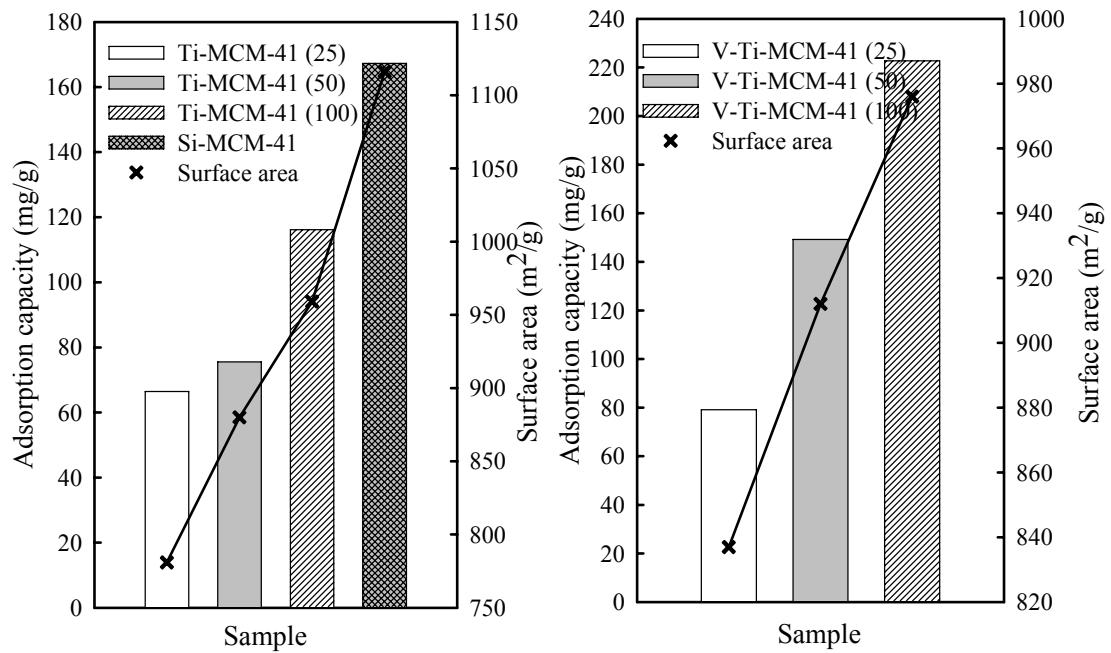


圖 4-21 比表面積與 Acetone 飽和吸附量之關係圖

表 4-3 Si-MCM-41、Ti-MCM-41 與 V-Ti-MCM-41 對 Acetone 之飽和
吸附量

| 觸媒 | 飽和吸附量(mg/g) |
|------------------|-------------|
| Si-MCM-41 | 167 |
| Ti-MCM-41(25) | 67 |
| Ti-MCM-41(50) | 76 |
| Ti-MCM-41(100) | 116 |
| V-Ti-MCM-41(25) | 79 |
| V-Ti-MCM-41(50) | 149 |
| V-Ti-MCM-41(100) | 223 |

4.2.2 光催化測試

4.2.2.1 背景空白測試

圖 4-22 為總流量 500ccm 下，光催化反應器在 UVC 紫外光照射下之空白效率測試。由結果清楚發現丙酮之轉化效率幾乎為零(低於 3%，可視為系統誤差)，因此推斷在沒有觸媒存在情況下，丙酮不會因光照而產生自身光解現象。此外 NO 濃度在紫外光持續照射下有明顯下降之趨勢同時也產生 NO₂，而整體 NO_x 之轉化率則是幾乎為零，因此推斷 NO 在紫外光作用下大部分皆轉化為 NO₂，而無其他副產物產生；探究其原因，由於本實驗使用之 UVC 燈管其波長範圍包含了 NO 分子吸收光的範圍，NO 分子在吸收了紫外光後轉化為 NO₂，因此造成 NO 濃度下降同時也產生 NO₂ 的現象。此種特性在文獻上亦有相同情況所指出(Flory and Johnson 1935; Ao and Lee 2005)。



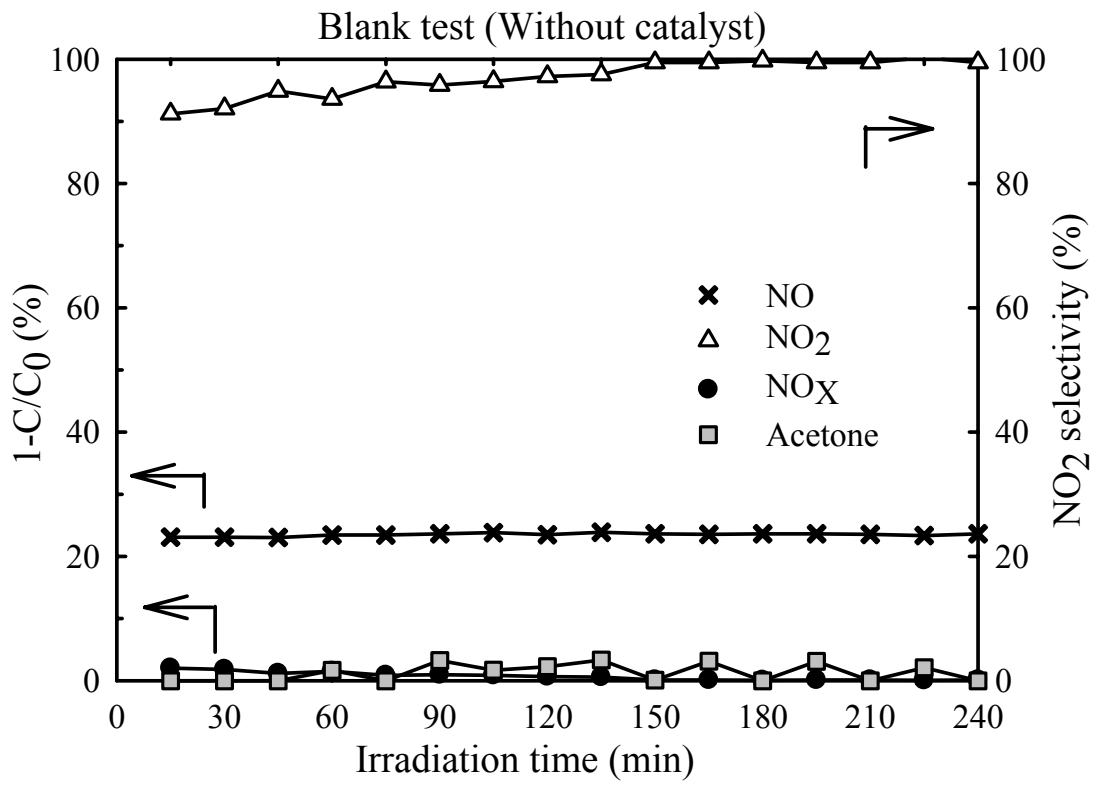


圖 4-22 光催化反應器在 UVC 紫外光照射下之空白效率測試

4.2.2.2 Acetone 與 NO 同時處理時之 Acetone 效率

由先前的吸附測試結果發現，雖然中孔洞材料 MCM-41 對於 Acetone 有明顯吸附效果但最終會達到飽和，況且單純吸附無法達到將污染物實際去除之目的；而在添加了金屬 Ti 與 V 後，除了能保有原來吸附材料的特性之外，其於紫外光照下更具有光觸媒的特性。

圖 4-23 與 4-24 為總流量 500ccm (停留時間 37 秒)下，Ti-MCM-41 與 V-Ti-MCM-41 對於 Acetone 之去除測試結果。由圖 4-19 與 4-20 吸附測試結果可知，Ti-MCM-41 與 V-Ti-MCM-41 所有樣品(除了 V-Ti-MCM-41-100)在四小時的吸附測試中，皆趨於飽和吸附；而在四小時光催化測試中，Ti-MCM-41 與 V-Ti-MCM-41 對於 Acetone 的處理效果明顯優於其單純吸附時的處理效果(圖 4-23、4-24)；換言之，添加了金屬 Ti 與 V 後的 Ti-MCM-41 與 V-Ti-MCM-41 不但具有吸附能力更兼具光觸媒的催化能力，不但解決單純吸附材料的缺憾，更能延長使用壽命。



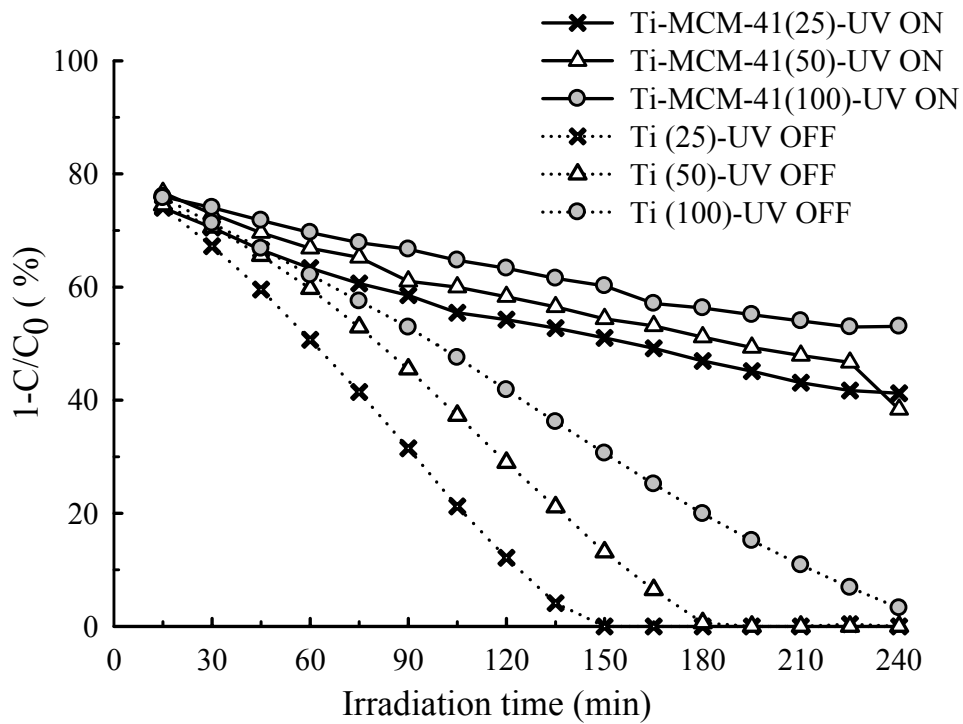


圖 4-23 Ti-MCM-41 光催化 Acetone 之測試

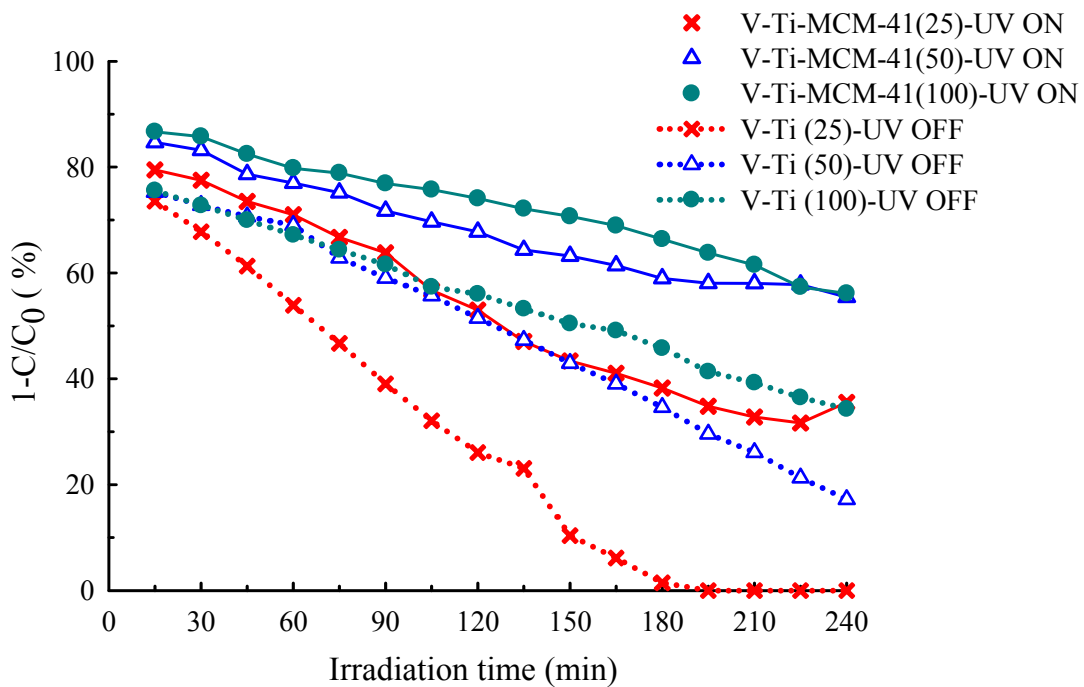


圖 4-24 V-Ti-MCM-41 光催化 Acetone 之測試

4.2.2.3 Acetone 與 NO 同時處理時之 NO 效率

圖 4-25 與 4-26 為總流量 500ccm (停留時間 37 秒)下, Ti-MCM-41 與 V-Ti-MCM-41 對於 NO 之光催化測試結果。由於 Si-MCM-41 對於 NO 無任何吸附與光催化效果, 而從光催化測試結果發現添加了 Ti 與 V 的 Ti-MCM-41 與 V-Ti-MCM-41 於紫外光下對於 NO 皆有明顯的催化效果; 測試結果發現在四個小時的測試中, 除了 Ti-MCM-41(25) 外, 其餘所有樣品皆能達到 100%的 NO 轉化率。



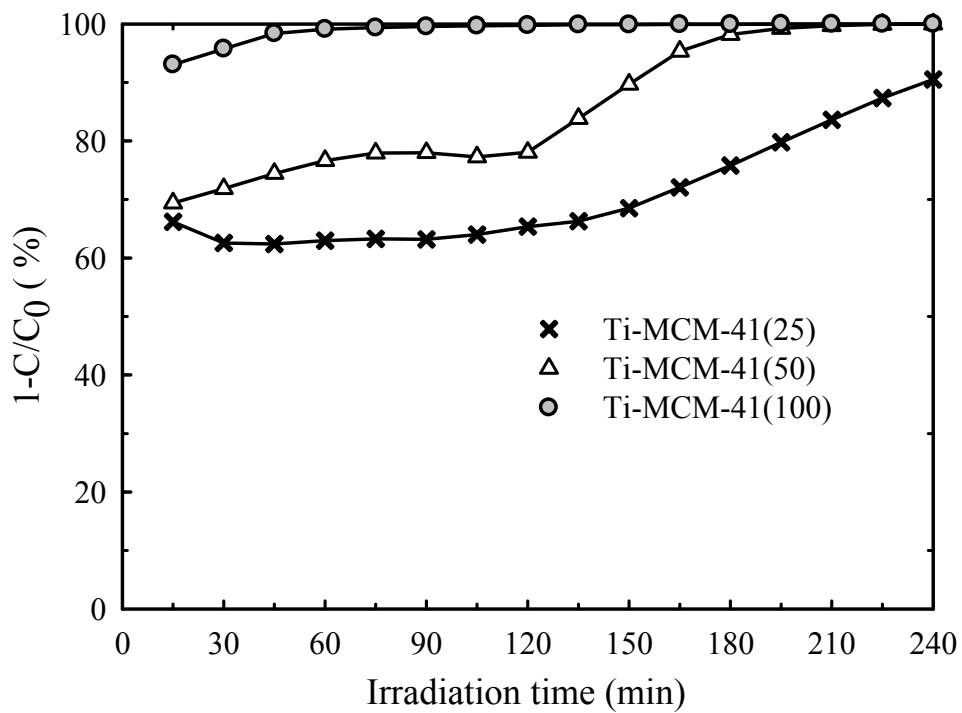


圖 4- 25 Ti-MCM-41 光催化 NO 之測試

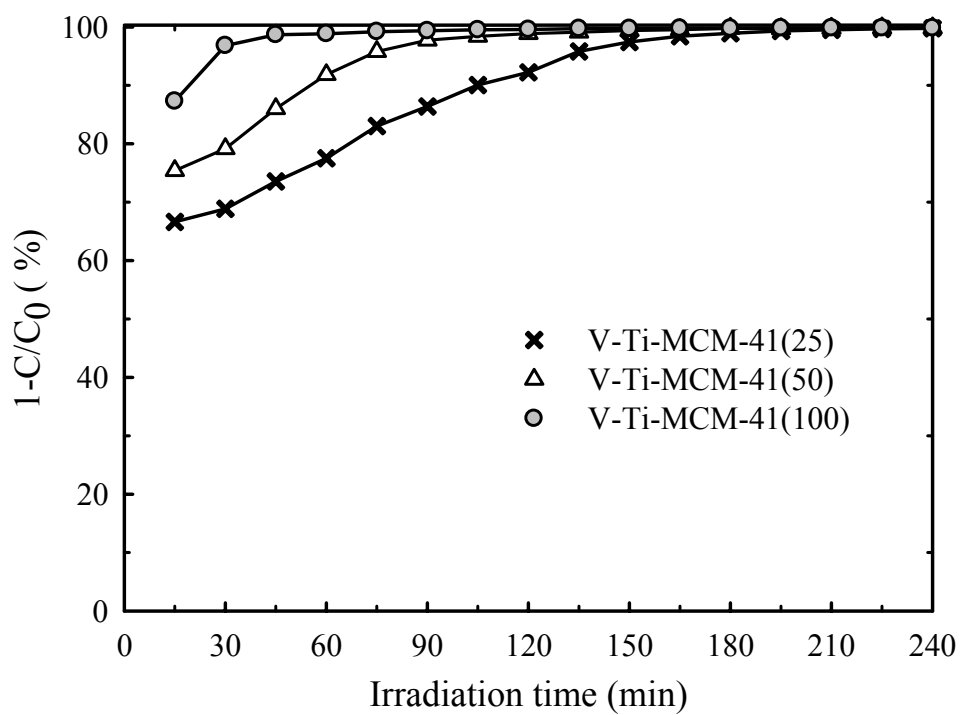


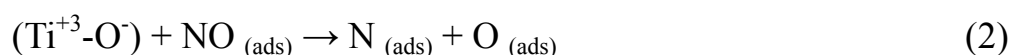
圖 4- 26 V-Ti-MCM-41 光催化 NO 之測試

4.2.2.4 Acetone 與 NO 同時處理時之 NO₂ 副產物變化

由前面 NO 之催化測試結果發現，雖然 Ti-MCM-41 與 V-Ti-MCM-41 所有樣品皆能達到 100% 的 NO 轉化率，但其反應過後副產物的選擇性卻是我們所需要關注的。圖 4-27 與 4-28 為總流量 500ccm (停留時間 37 秒) 下，Ti-MCM-41 與 V-Ti-MCM-41 對於 NO 光催化測試後副產物 NO₂ 的選擇性結果圖。

由圖 4-27 結果可發現 Ti-MCM-41(25)、Ti-MCM-41(50) 與 Ti-MCM-41(50) 三者其最終 NO₂ 選擇性相當；推測其緣由，當系統中含有 Acetone 時，Ti⁺⁴ 會與 Acetone 分子反應被還原為 Ti⁺³ 而 Acetone 則是被氧化為 CO₂，接著 Ti⁺³ 與 NO 進行反應而形成 Ti⁺⁴、N₂O、N₂ 與 O₂。

然而由於本研究為利用 NO/NO₂ 分析儀進行量測，並無法針對 N₂ 或是 N₂O 進行偵測，因此僅能藉由 NO₂ 選擇性變化以探討可能的氧化還原途徑。由於文獻指出 NO₂ 亦為還原反應的中間產物之一 (Lim et al. 2000)，因而推測可能的反應途徑如下：



而由圖 4-28 則顯示 V-Ti-MCM-41(50) 其最終 NO₂ 之選擇性為最低；由於植入至結構中的 V⁺⁵ 亦會參與氧化還原反應，當 V 受到激發形成 (V⁺⁴-O⁻)，其亦會與污染物分子作用使得反應進行。此外在 V 植

入至 MCM-41 結構後，若與 Ti 形成 Ti-O-V 鍵結，能夠有效增加電子-電洞對分離時間，以增加催化效能。



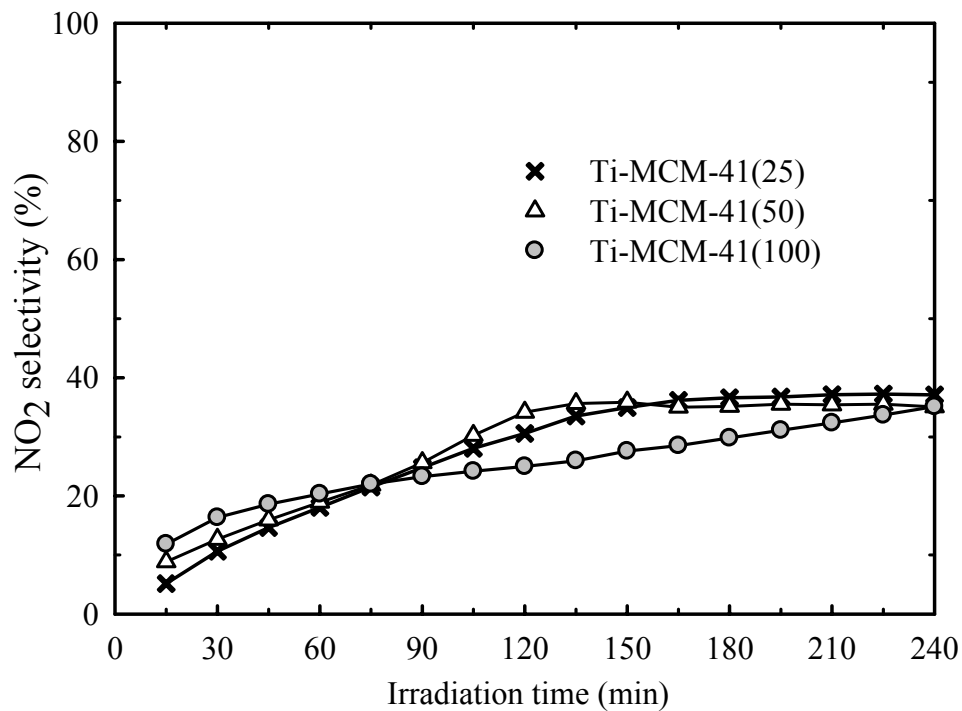


圖 4- 27 Ti-MCM-41 光催化 NO 後產物 NO₂ 之選擇性

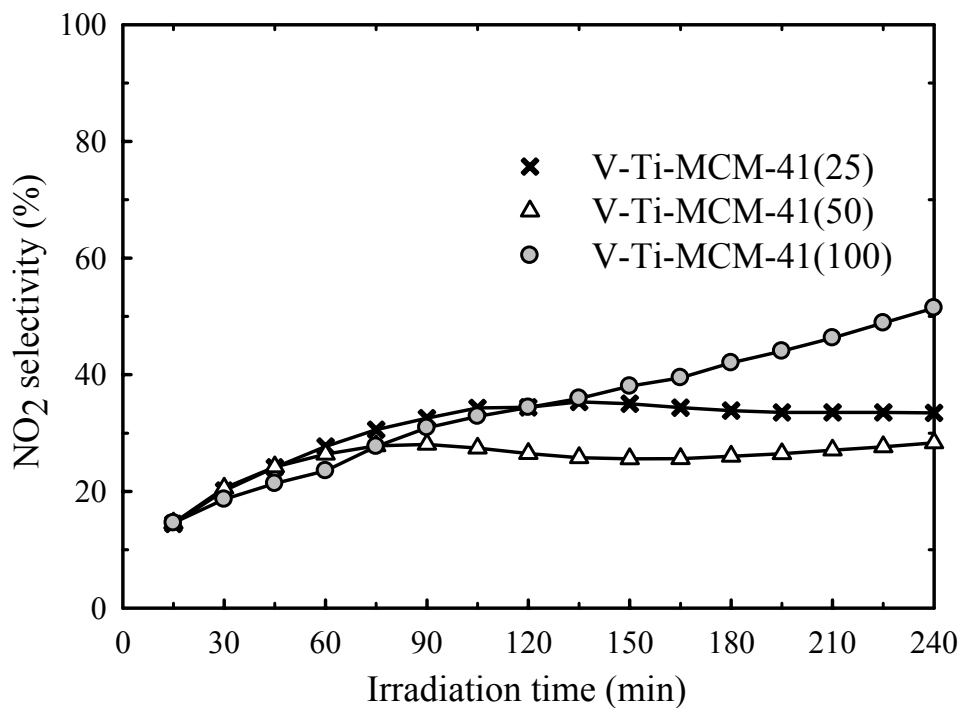


圖 4- 28 V-Ti-MCM-41 光催化 NO 後產物 NO₂ 之選擇性

4.2.2.5 Acetone 與 NO 同時處理時之 NO_x 效率

圖 4-29~30 為 Ti-MCM-41 與 V-Ti-MCM-41 在總流量 500ccm (停留時間 37 秒)下，對於總 NO_x 之光催化測試結果。結果顯示在 Ti-MCM-41 與 V-Ti-MCM-41 樣品中，Ti-MCM-41(50) 與 V-Ti-MCM-41(50)皆能達到 70% 處理效率，並且沒有轉化率下降的趨勢；推估其原因，在實驗中一開始 NO₂ 濃度快速上升，其後達到穩定，此可能是由於在實驗中氧化與還原途徑皆會發生，而生成之 NO₂ 亦為還原反應的副產物之一，在還原反應中 NO₂ 會再度被還原為其他產物，因此當氧化與還原反應處於一個較平衡狀態時，NO₂ 的生成量便不會快速累積。

在樣品 Ti-MCM-41(100)與 V-Ti-MCM-41(100)的測試結果中，皆可發現轉化率明顯的衰退，猜測是由於樣品中所含 Ti 與 V 金屬含量太少，因此對於催化還原能力較弱。

後續將在不同含氧量與水氣量下，藉由 NO 轉化率以及 NO₂ 副產物選擇性的變化以初步探討其氧化還原反應。

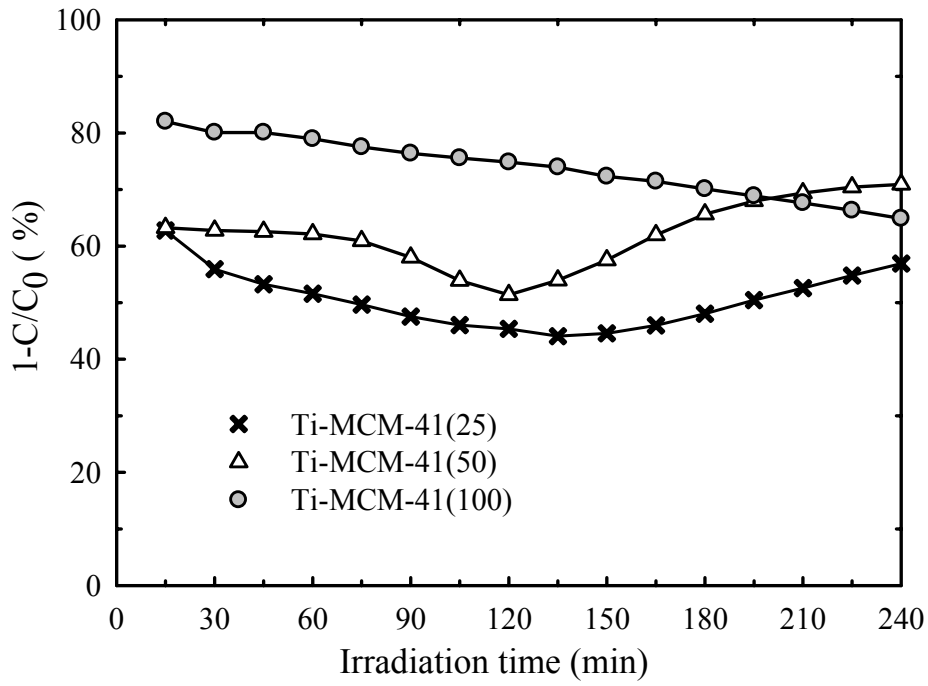


圖 4-29 Ti-MCM-41 光催化 NO_x 之測試

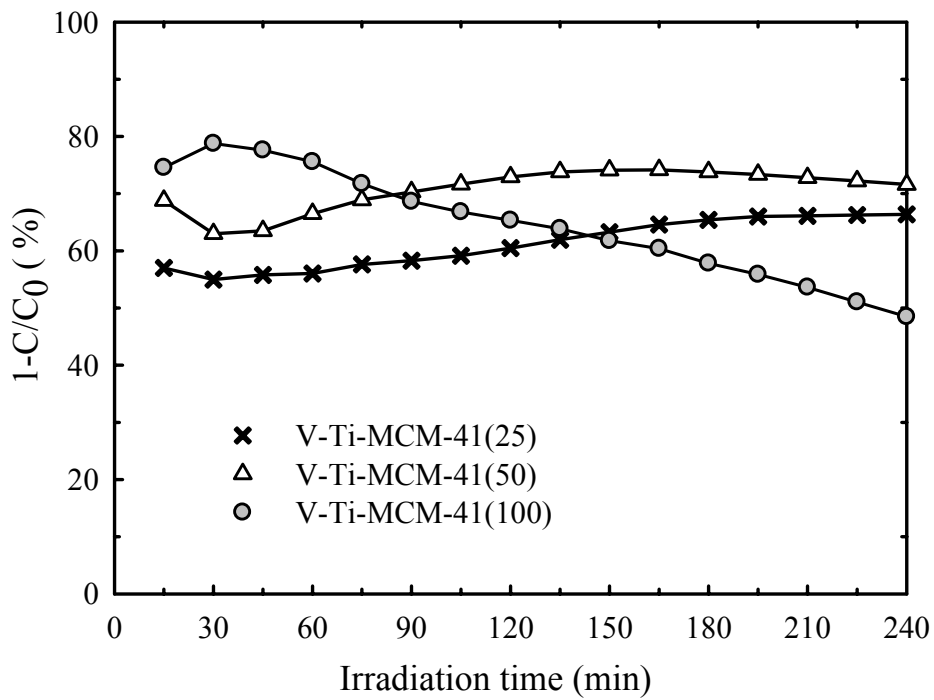


圖 4-30 Ti-MCM-41 光催化 NO_x 之測試

4.3 單獨與同時去除 Acetone/NO 之效能差異

由先前的結論可知，V-Ti-MCM-41(50)在同時處理 NO/VOCs 上有最佳 NO 轉化率、最低之 NO₂ 選擇性與最高的 Acetone 轉化率。因此挑選 V-Ti-MCM-41(50)為最佳合成比例，並且探討在單獨 Acetone 或單獨 NO 處理，與同時 NO/Acetone 處理之效率差異，以了解同時去除兩種污染物質是否為競爭關係或兩者互為協同作用。

圖 4-31 為 V-Ti-MCM-41(50)在總流量 500ccm 下，單獨處理 Acetone 與同時處理 NO/Acetone 下之 Acetone 轉化率比較圖，同時並比較樣品在無紫外光照射時之 Acetone 吸附曲線。結果顯示在光照下，由於 V-Ti-MCM-41(50)同時兼具吸附材與光觸媒兩種特性，因此能將吸附之汙染物加以催化後再脫附出，達到延長材料壽命的目的。

另一方面，樣品 V-Ti-MCM-41(50)在 Acetone 與 NO 同時存在時之 Acetone 處理效能較優於 Acetone 單獨存在時之情況；推測其原因，由於在富含水氣與氧氣的情況，受到光照與觸媒作用下水分子與氧分子作用產生 OH· 與 HO₂· 自由基，而自由基能與 Acetone 分子作用進而氧化 Acetone 分子；另一方面，自由基亦會與 NO 分子作用氧化 NO 而生成 NO₂ 與 HO₂· 自由基，而 HO₂· 若是與 Acetone 分子作用便能持續氧化 Acetone，使 Acetone 能維持良好的處理效果 (詹彥暉，2007)。

圖 4-32 則是 V-Ti-MCM-41(50) 單獨處理 NO 與同時處理 NO/Acetone 下之 NO 轉化率比較圖，並且比較樣品在無紫外光照射時對 NO 之吸附效能。研究結果發現，材料本身對於 NO 並沒有明顯的吸附效果，而在光照下當 NO/Acetone 同時存在時其 NO 處理效能明顯是優於 NO 單獨存在時的情況，可得知 Acetone 與 NO 之間存在著互相協同的關係。

圖 4-33 為 V-Ti-MCM-41(50)在 Acetone/NO 同時存在與 NO 單獨存在兩種情況下，進行光催化反應五小時後的 FTIR 分析結果。由文獻得知，在 1640 cm^{-1} 處為表面水氣的吸收訊號， $1384\text{-}1386\text{ cm}^{-1}$ 為表面累積硝酸鹽訊號，而 $1700\text{-}1740\text{ cm}^{-1}$ 則是酮類的吸收訊號。從結果發現當 Acetone/NO 同時存在時，在光催化五小時後並無法在 FTIR 圖譜中找尋到硝酸鹽的訊號；推測是由於當兩種污染物同時存在下，Acetone 會持續與 $\text{OH}\cdot$ 自由基反應，因此可以阻止自由基進一步持續氧化 NO_2 成硝酸而毒化觸媒。

值得注意的是，在 NO 單獨存在情況下，光催化五小時後在 FTIR 圖譜中亦無發現明顯硝酸鹽訊號，此發現與圖 4-32 中在僅有 NO 存在情況下，NO 轉化率並沒有明顯衰退的結果則是可相互對應。

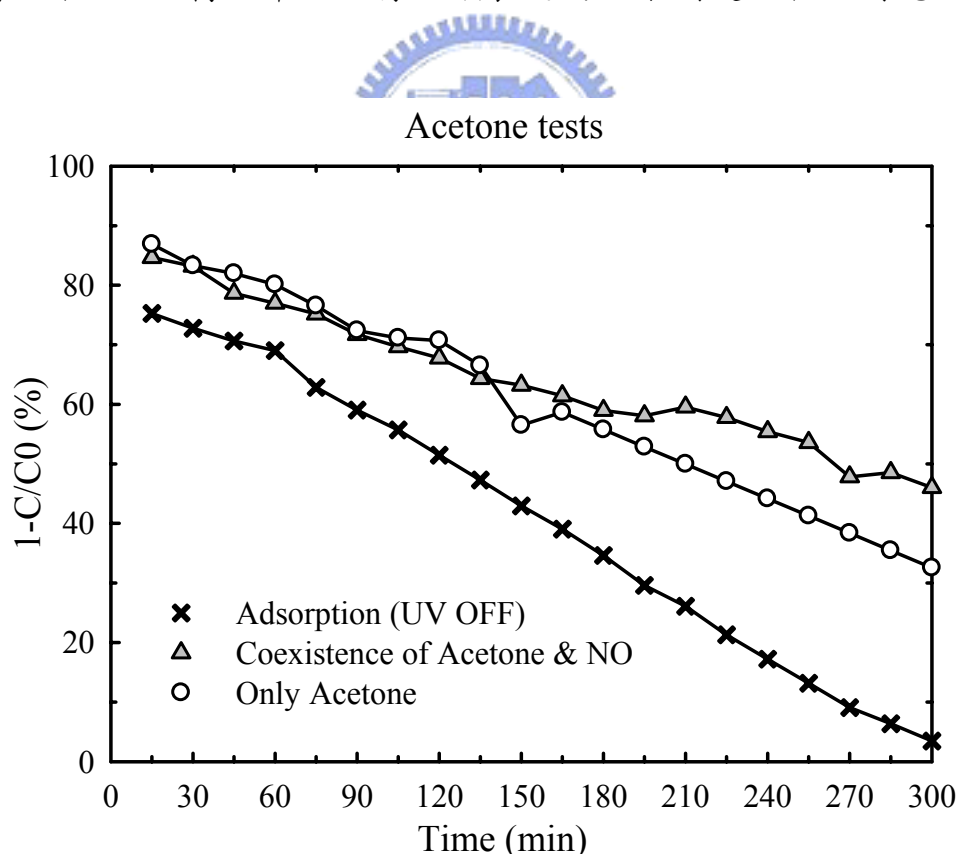


圖 4-31 Acetone 單獨存在與 Acetone/NO 同時存在下之 Acetone 轉化率比較

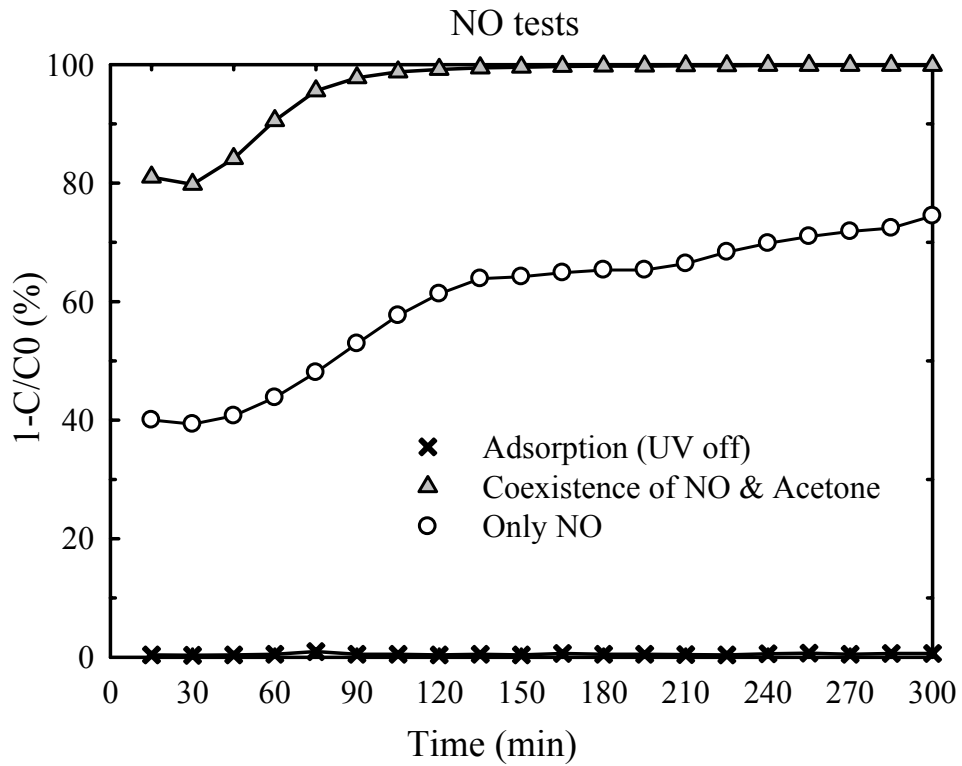


圖 4- 32 NO 單獨存在與 Acetone/NO 同時存在下之 NO 轉化率比較

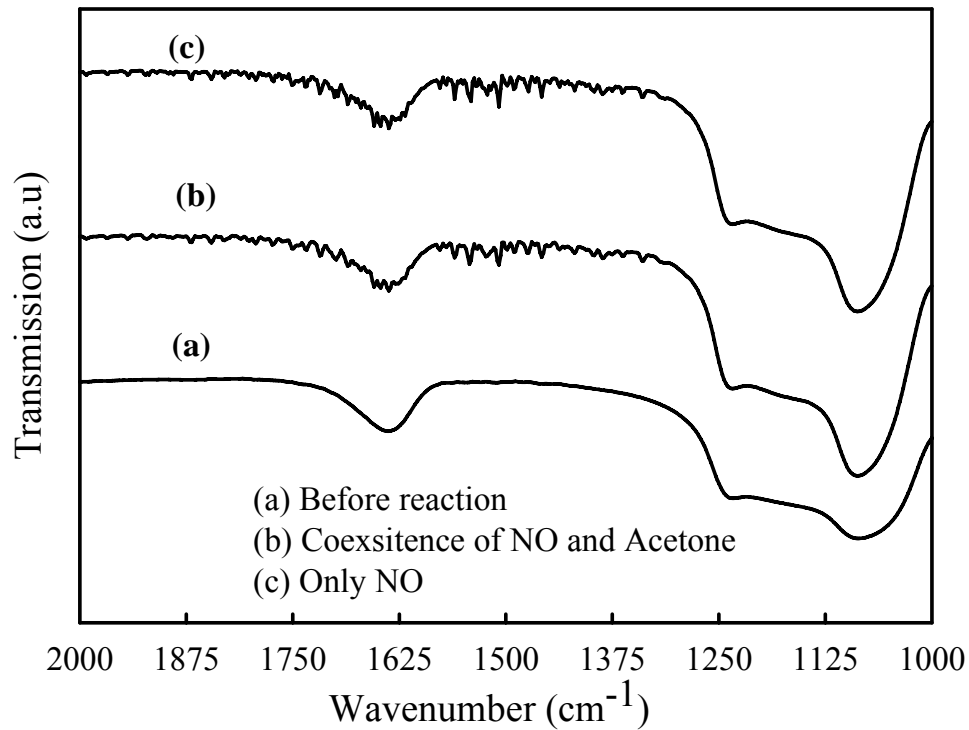


圖 4- 33 FTIR 分析(a) 實驗前 (b) Acetone 與 NO 同時存在 (c) NO 單獨存在

4.4 水氣對於同時去除 NO 與 Acetone 之效率比較

目前文獻中針對 NO 之處理主要可分為兩種方式：(1)氧化(2)還原兩種方法；前者主要是在富含水氣與氧氣情況下，以氧化方式將 NO 轉化為 NO₂ 進而持續氧化為 HNO₃，再以後續處理將 HNO₃ 移除。而在還原移除 NO 方面，主要是在無水氣以及氧氣存在之情況下，以還原方式將 NO 轉化為 N₂O 及 N₂。由於兩種處理方式條件差異過大，因此在本研究中希望能藉由不同水氣與氧氣含量的實驗操作條件下所得 NO 轉化率以及 NO₂ 選擇性之變化，以推測 NO 在不同操作條件下可能的氧化還原程度。

圖 4-34 為 V-Ti-MCM-41(50)於總流量 500ccm、不同水氣含量下 Acetone 轉化率測試結果。研究結果顯示，在越高水氣含量下，其 Acetone 轉化率越低；探究其緣由，由於水分子佔據了光催化活性位置，因此使得 Acetone 分子無法順利吸附在活性位置上，導致轉化率隨著水氣量上升而有下降的趨勢。

此外在圖 4-35 光催化 NO 測試結果中則是可以發現，在不同水氣條件下 NO 之轉化率皆接近 100%轉化率。Wang et al. (2007) 其研究亦指出 NO 轉化率在相對濕度在 50%以上即達到穩定，其後過多的水氣量對於 NO 轉化率並無顯著的提升。圖 4-36 為不同水氣量下光催化 NO 其副產物 NO₂ 選擇性示意圖；研究結果顯示在不同水氣條件下，其最終產物 NO₂ 選擇性皆大約為 33%左右，並沒有因為水氣量的提升 NO₂ 選擇性而有所變化。

推測是由於在一定的水氣量下，NO 轉化率已經達到平衡，因此 NO₂ 產生量上亦因為 NO 轉化率之平衡狀態而未有明顯的起伏變化。

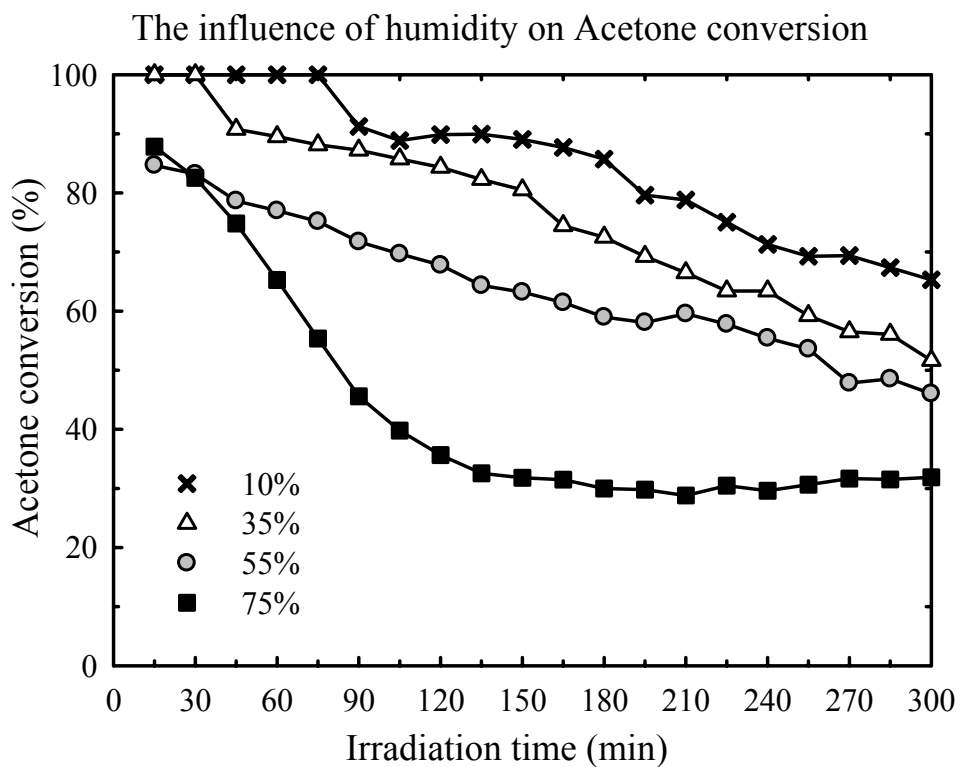


圖 4-34 水氣含量對於 Acetone 轉化率之影響

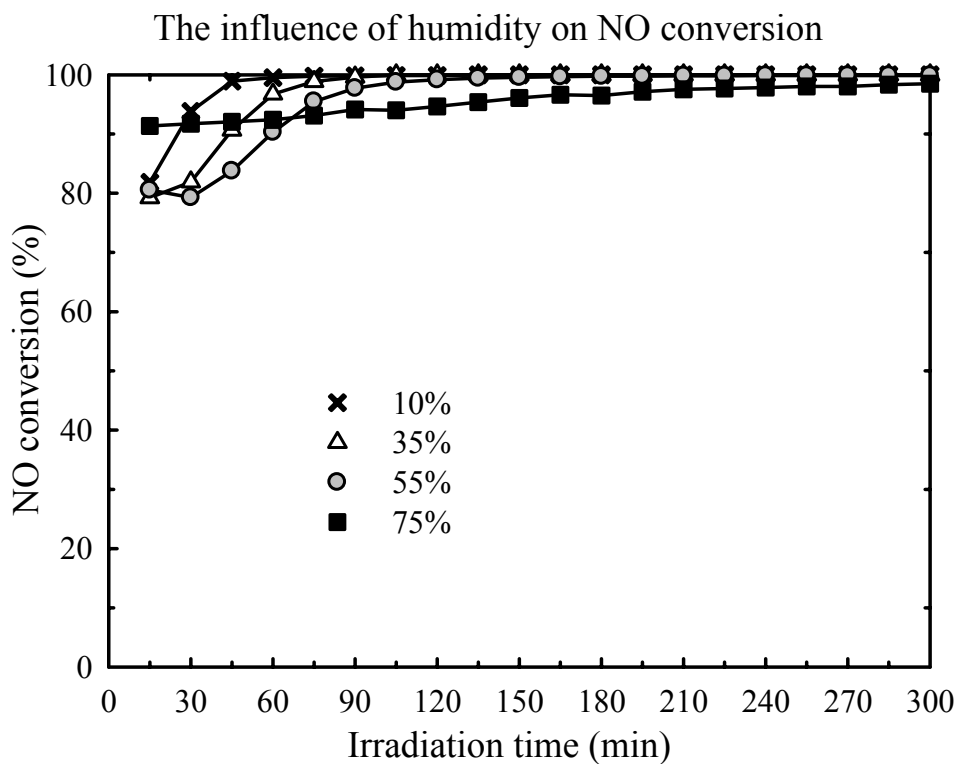


圖 4-35 水氣含量對於 NO 轉化率之影響

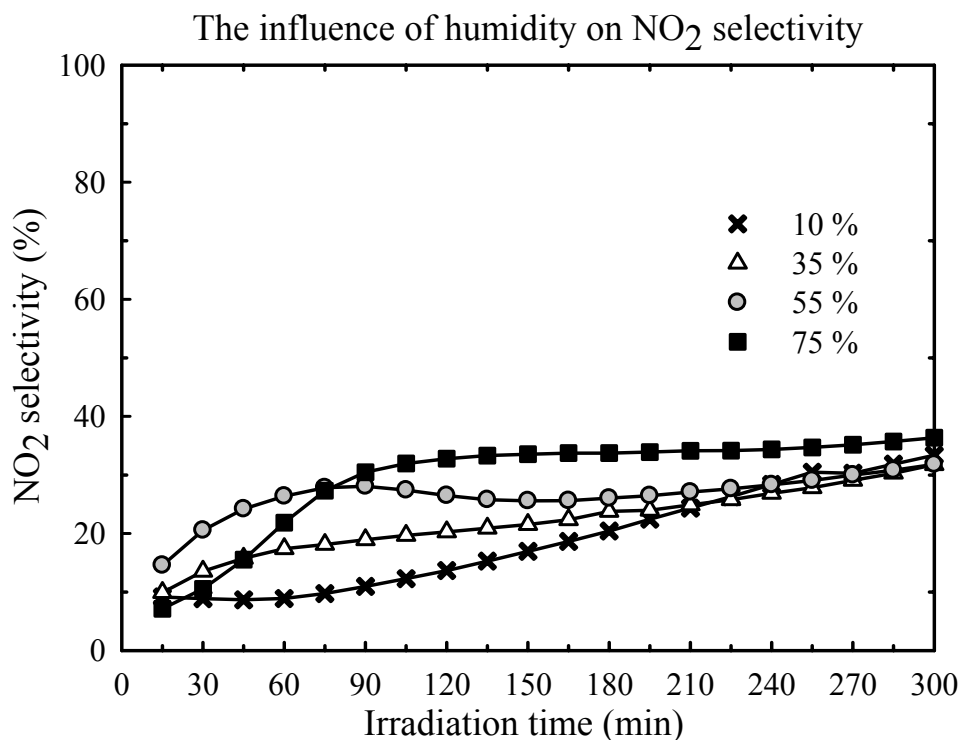


圖 4-36 水氣含量對於 NO₂ 選擇性之影響

4.5 氧氣對於同時去除 NO 與 Acetone 之效率比較

由先前的水氣含量對於同時去除 NO 與 Acetone 之影響結果得知不同水氣量條件下，Acetone 轉化率有明顯的影響，水氣量越高導致 Acetone 轉化率越低；同時發現在不同水氣量下，NO 轉化率以及 NO₂ 選擇性卻沒有顯著的變化。而在氧化還原過程中，氧氣亦扮演著重要的腳色，為了釐清氧氣在氧化還原 NO 過程中的關係，以下便針對在不同氧氣量條件下所得 NO 轉化率以及 NO₂ 選擇性之變化，以推測 NO 在不同操作條件下可能的氧化還原程度。

圖 4-37 為 V-Ti-MCM-41(50) 在不同氧氣含量下光催化 Acetone 示意圖；結果顯示在不同氧氣含量下 Acetone 轉化率並無顯著變化，探究原因，由於在系統中含有大量水氣，在光照以及觸媒催化下水分子會解離為產生 OH⁻，其後與光觸媒所產生的電洞 h⁺ 作用產生 OH[·] 自由基，進而氧化 Acetone。

圖 4-38、4-39 與 4-40 為 V-Ti-MCM-41(50)在不同氧氣含量下光催化 NO 所得 NO 轉化率、NO₂ 副產物選擇性與總 NO_x 轉化率之結果；由結果可以明顯發現當系統中無氧氣存在時，其轉化率大約僅有 40%，但值得注意的是在此種操作條件下，卻無任何 NO₂ 之產生，與氧氣含量在 5~20% 時之 NO₂ 產生量相比較，因而推測在無氧的情況下，NO 可能經由還原途徑而被轉化為 N₂ 或是 N₂O，並無 NO₂ 之產生亦或 NO₂ 之產生量極少並且被吸附在觸媒上，因此無法被偵測到。

然而當氧氣含量介於 5% 至 20% 時其 NO 轉化率明顯提升，推測是由於過多的氧氣作用使得氧化反應旺盛，雖然 NO 轉化率大大的提升，但同時卻開始產生 NO₂。根據文獻所指出，當氧氣含量在 2% 以上便屬於氧氣過剩的情況，當氧氣過剩時便會促使氧化反應加速進行(Wan et al. 2005)。在本研究中，藉由在無氧狀態下所得無 NO₂ 產生之結果，推估即使在富含氧氣 5% 至 20% 的情況下，V-Ti-MCM-41(50)光催化 NO 仍然同時存在著還原與氧化兩種途徑，而實際的證明須待後續深入研究。

The influence of O₂ percentage on Acetone conversion

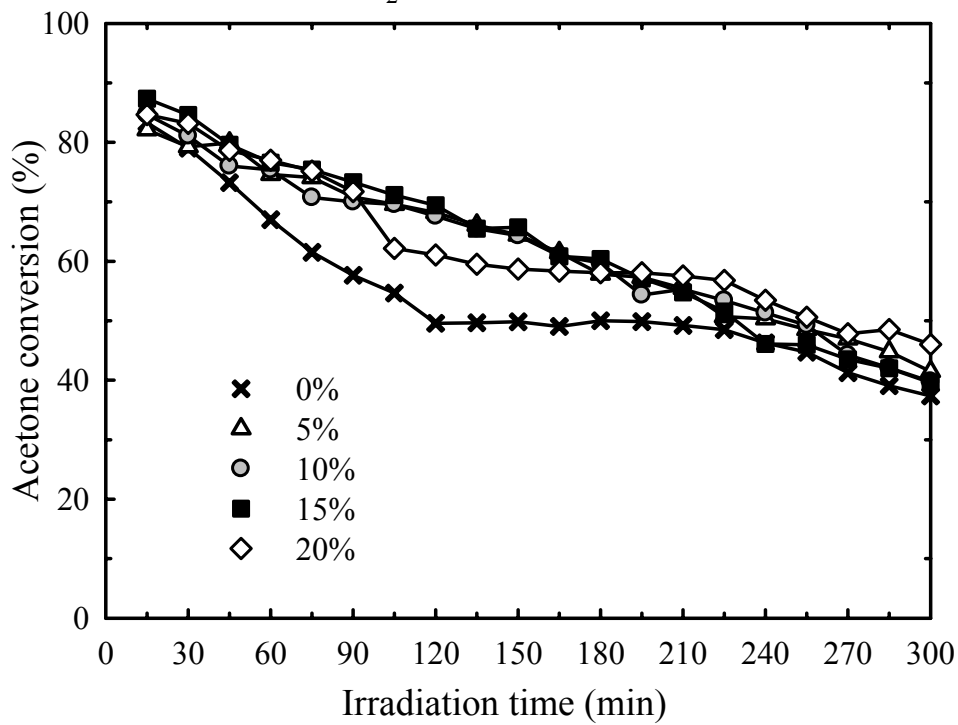


圖 4-37 氧氣含量對於 Acetone 轉化率之影響

The influence of O₂ percentage on NO conversion

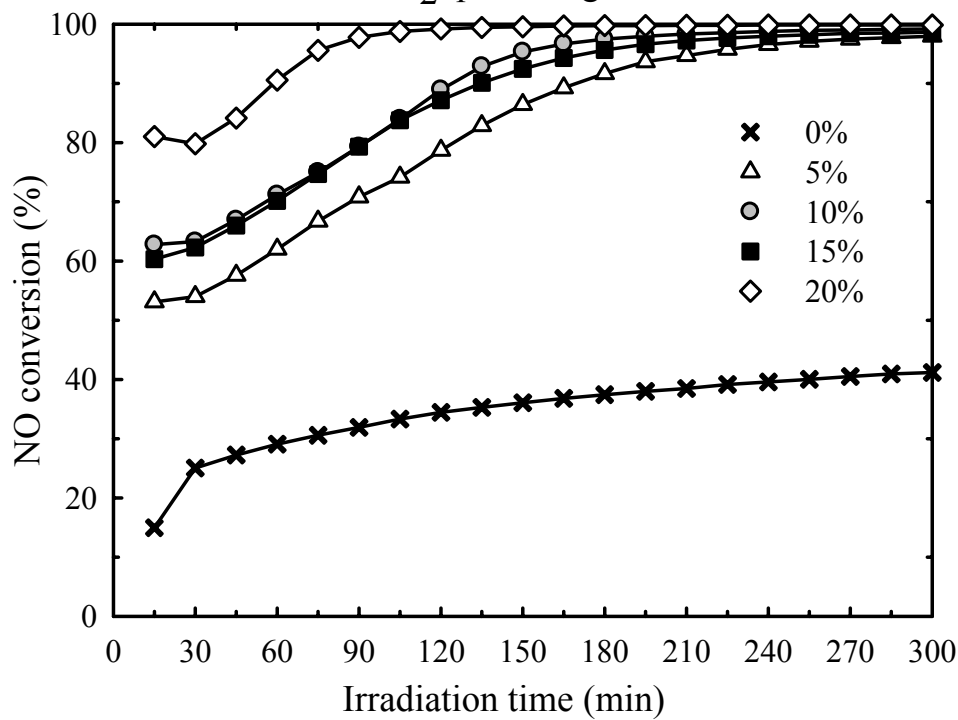


圖 4-38 氧氣含量對於 NO 轉化率之影響

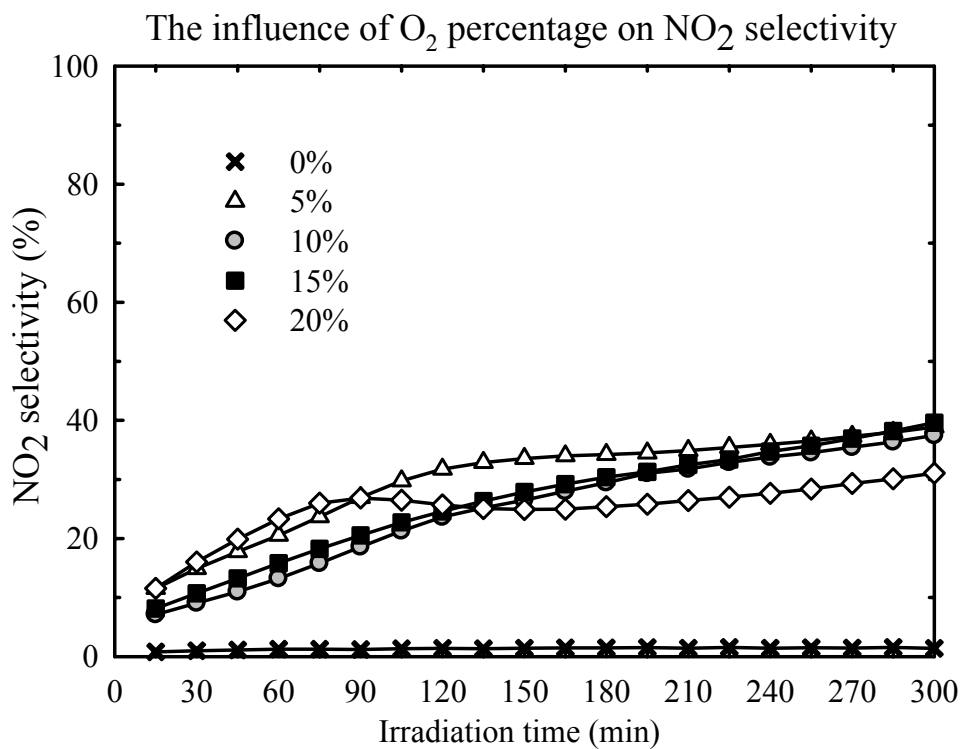


圖 4-39 氧氣含量對於 NO₂ 選擇性之影響

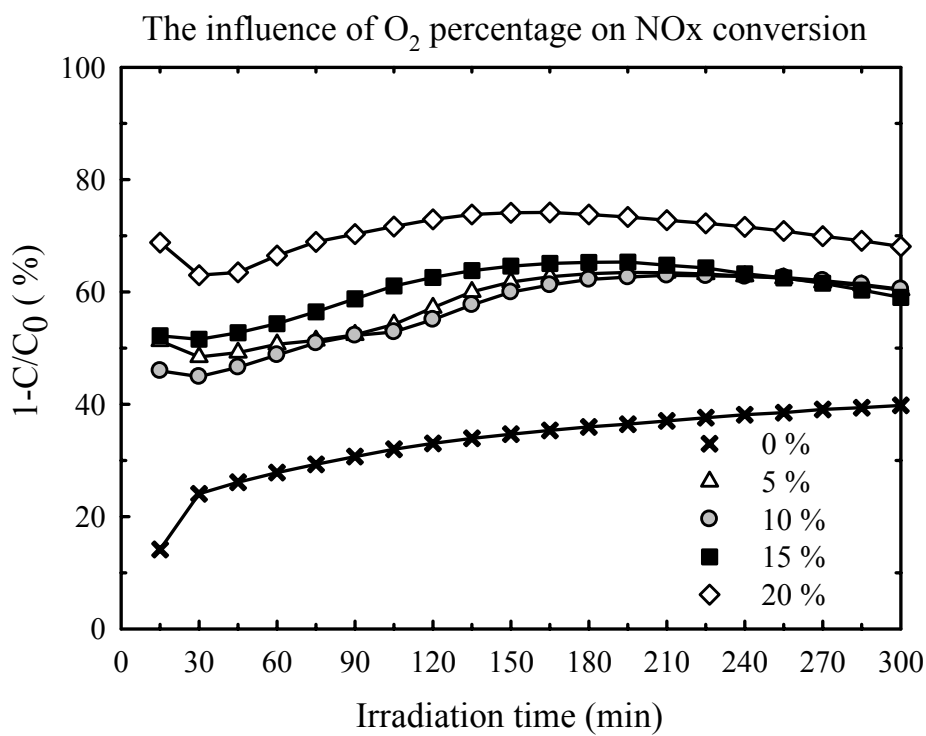


圖 4-40 氧氣含量對於 NO_x 轉化率之影響

4.6 Acetone 與 NO 濃度對處理 NO 轉化率以及 NO₂ 選擇性之影響

圖 4-41~42 為不同 Acetone 與 NO 濃度對處理 NO 轉化率以及 NO₂ 選擇性之影響。從結果可發現，當 NO 濃度固定在 15 ppm，而 Acetone 濃度由 0 ppm 上升到 100 ppm 時，NO 轉化率有明顯上升的趨勢，推測是由於 Acetone、OH· 自由基與 NO₂ 之間的化學反應所造成。當 Acetone 在有氧氣存在狀況下與 NO 進行反應，會產生 HO₂· 自由基與中間產物，而 HO₂· 會進一步氧化 NO，因此當 Acetone 濃度上升時，亦會使 NO 轉化率上升。

此外當 NO 濃度固定而 Acetone 濃度上升時，NO₂ 產生量則有下降的趨勢，推估由於 Acetone 分子與 OH· 自由 基及 NO₂ 進行反應，因此減少了 NO₂ 產生量。

而當 Acetone 濃度固定在 50 ppm 同時 NO 濃度由 15 ppm 上升至 30 ppm 時，可看出 NO 轉化率有明顯的下降；由於過多的 NO 分子存在，部分 NO 分子無法順利被催化，導致 NO 轉化率的下降。

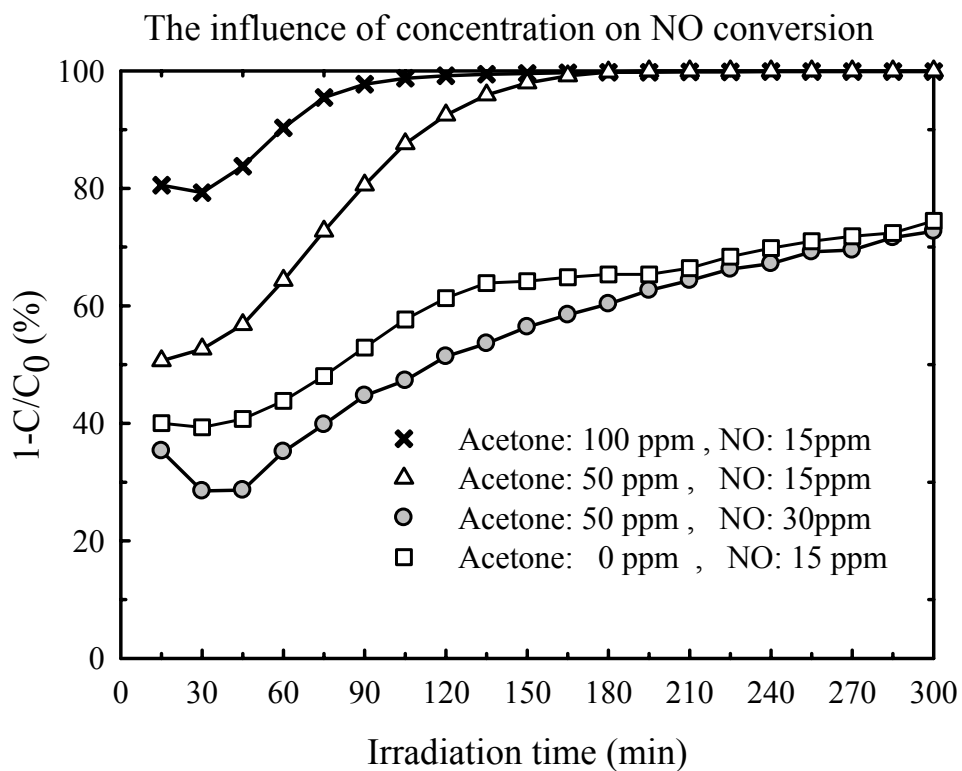


圖 4- 41 Acetone 與 NO 濃度變化對處理 NO 轉化率之影響

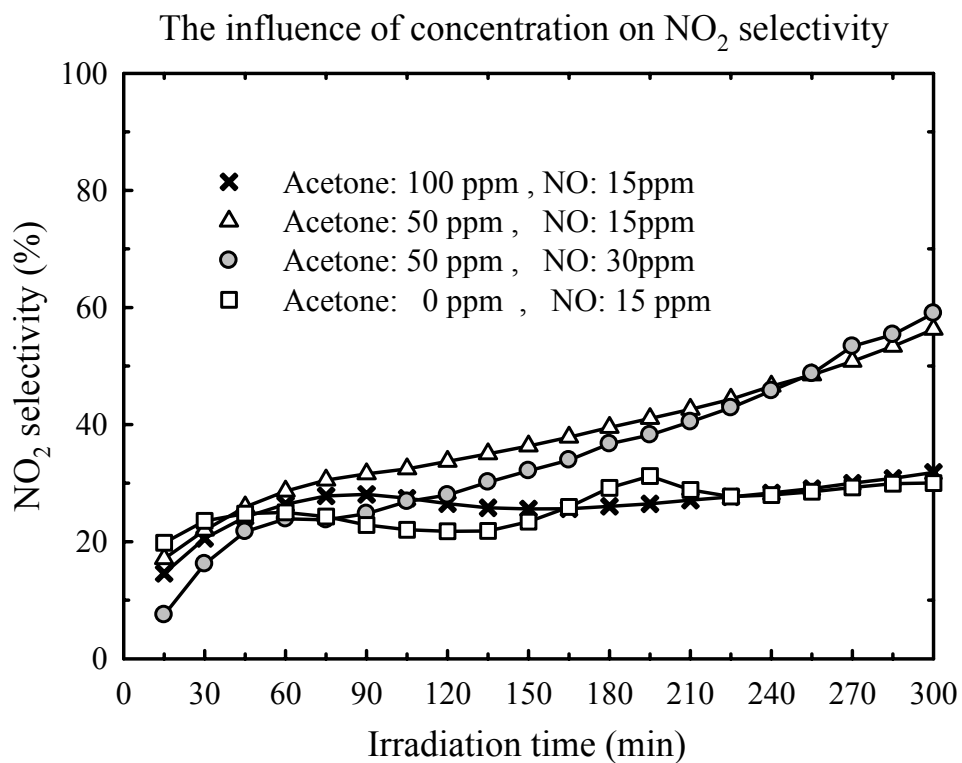


圖 4- 42 Acetone 與 NO 濃度變化對 NO₂ 選擇性之影響

4.7 觸媒之長效測試

圖 4-43 為 V-Ti-MCM-41(50)同時處理 NO 與 Acetone 之長效性測試。從結果顯示，即使在經過 26 個小時的測試，NO 轉化率依然能夠維持接近 100% 效率，但在 10 小時後之轉化效率有開始下降之趨勢；而 Acetone 轉化率則是由一開始的高效率慢慢衰退至 10 小時後趨於穩定，同時僅有 15% 的轉化率。

推測轉化率衰退緣由，可能是因為在光催化 NO 的過程中不斷的有 NO₂ 產生，在長時間的催化下開始有部份 NO₂ 被進一步氧化成為 HNO₃，HNO₃ 的累積造成觸媒毒化因此造成轉化率的下降，而 HNO₃ 的產生亦在觸媒經過測試後有些微觸媒變黃的現象產生得到證實。

圖 4-44 為 V-Ti-MCM-41(50)在經過 26 小時測試後之 FTIR 分析結果。經由文獻比對得知在 1386 cm⁻¹ 處為材料表面硝酸鹽(nitrate)的訊號，1500-1550 cm⁻¹ 與 1461 cm⁻¹ 亦為硝酸鹽之訊號，而 1640 cm⁻¹ 則是表面水分子的訊號(Lim et al. 2000; Hashimoto et al. 2001)。

由觸媒本身變黃以及 FTIR 分析結果可以證實在經過連續 26 小時測試後，確實有硝酸鹽的產生而使得觸媒活性衰退。

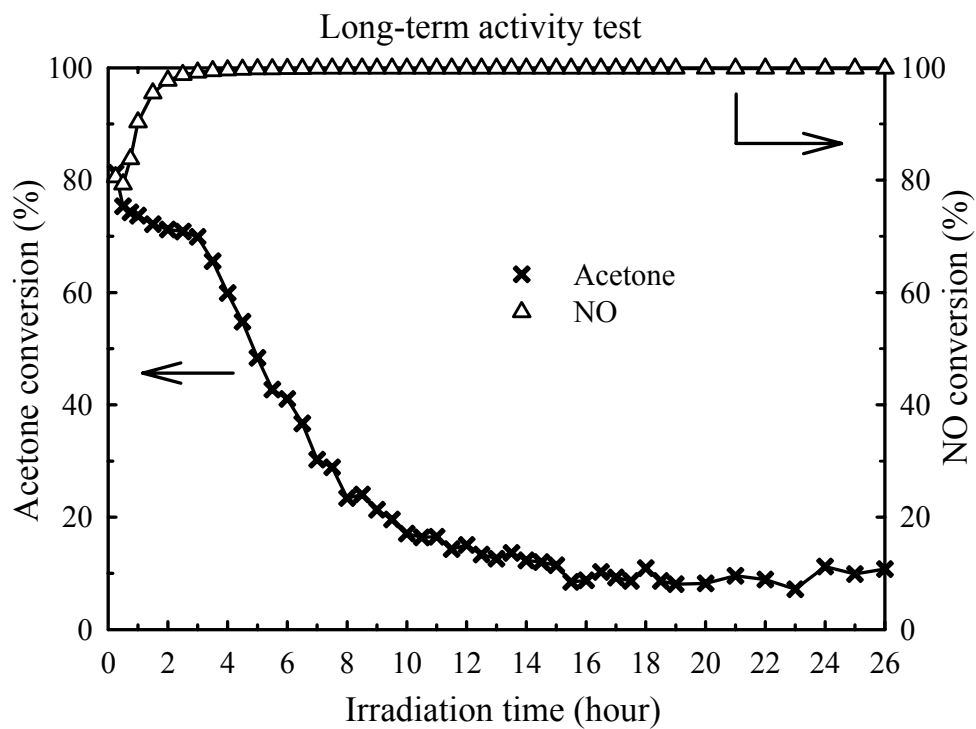


圖 4-43 V-Ti-MCM-41(50)同時光催化 NO 與 Acetone 之長效性測試

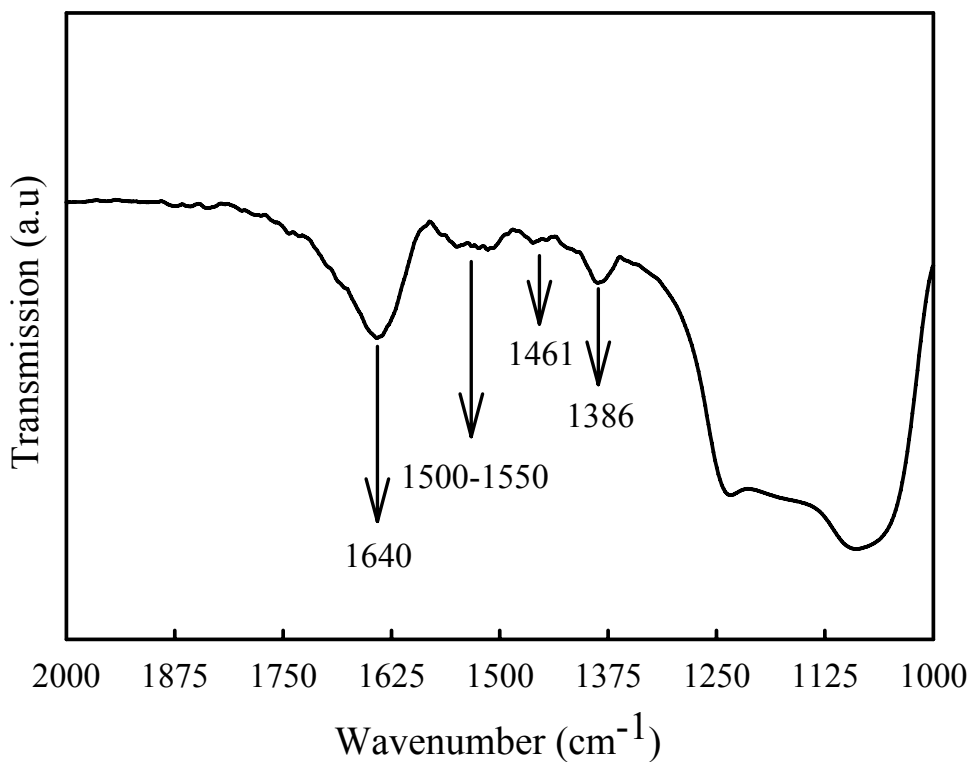


圖 4-44 V-Ti-MCM-41(50)經過 26 小時測試後之 FTIR 分析

第五章 結論與建議

5.1 結論

本研究以水熱法製備出不同合成比例之 Ti-MCM-41 與 V-Ti-MCM-41，並在連續式反應器下進行同時處理 VOCs 與 NO_x 之測試研究，在此將研究結果做以下幾點結論：

1. 本研究證實了含有金屬 Ti 與 V 的 MCM-41 分子篩光觸媒不僅可以同時處理兩種污染物質，且比沸石材料純 Si-MCM-41 之處理效果更佳。
2. 本研究所開發之兼具吸附與光觸媒雙功能之單一材料，若將之與文獻中同樣具備雙功能之複合材料（如活性碳/光觸媒、沸石/光觸媒）比較，則此單一材料可以達到觸媒均勻分佈於材料上，並且不會脫落之優點。
3. Ti-MCM-41(25、50、100)以及 V-Ti-MCM-41(25、50、100)皆能達到接近 100%的 NO 轉化率；而 V-Ti-MCM-41(50) 在本實驗參數下具有同時處理 VOCs 與 NO 之最佳處理效能與最低的 NO₂ 選擇性。
4. 當 NO 與 Acetone 同時存在時，其處理效果明顯優於 NO/Acetone 單獨存在時的情況。
5. 在無氧氣存在情況下，V-Ti-MCM-41(50)對於 NO 之轉化率可達 40%，同時卻沒有 NO₂ 產生，推測其反應為還原途徑；而當氧氣含量在 5% 以上時，NO 之轉化率均可提升至 100%，但卻伴隨著 NO₂ 產生，而其 NO₂ 選擇性轉化率似乎沒有隨著 O₂ 含量增加而因此增加，推測在一定氧氣含量下氧化與還原反應共存。

6. 在水氣影響下，越高水氣量會使得 Acetone 轉化率越低；然而水氣含量對於 NO 轉化率與 NO₂ 產生並沒有明顯影響。
7. 在觸媒長效測試中，由於硝酸鹽(nitrate)的產生，造成觸媒劣化而使得污染物轉化效率降低。

5.2 建議

1. 本研究目前為利用 NO/NO_x 分析儀量測 NO、NO₂ 與 NO_x，藉由其濃度變化以判斷反應趨近還原亦或氧化反應，而在反應中是否有其他副產物，如 N₂O 等氣體則需進一步利用 GC-TCD 進行分析。
2. 目前研究中之光觸媒材料尚僅能於紫外光範圍下作用，建議未來能利用可見光觸媒與中孔洞沸石進行結合，以達到能在可見光下同時處理污染物之目的。
3. 本研究目前所利用的 VOCs 物種為 Acetone，建議未來可採甲苯 (toluene) 亦或異丙醇(IPA) 更進一步探討還原劑物種對於 NO 其氧化還原作用機制。
4. 由於目前儀器偵測極限，本研究所採用污染物濃度皆較高，建議未來可降低污染物濃度至 ppb 等級，以符合材料能應用於室內空氣處理之目的。

第六章 參考文獻

- Anderson, M. T., J. E. Martin, J. G. Odinek and P. P. Newcomer. "Surfactant-templated silica mesophases formed in water : cosolvent mixtures." *Chemistry of Materials* 10(1998): 311-321.
- Anpo, M. and M. Takeuchi. "The design and development of highly reactive titanium oxide photocatalysts operating under visible light irradiation." *Journal of Catalysis* 216(2003): 505-516.
- Anpo, M. and J. M. Thomas. "Single-site photocatalytic solids for the decomposition of undesirable molecules." *Chemical Communications*(2006): 3273-3278.
- Anpo, M., H. Yamashita, K. Ikeue, Y. Fujii, S. G. Zhang, Y. Ichihashi, D. R. Park, Y. Suzuki, K. Koyano and T. Tatsumi. "Photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O on Ti-MCM-41 and Ti-MCM-48 mesoporous zeolite catalysts." *Catalysis Today* 44(1998): 327-332.
- Antochshuk, V. and M. Jaroniec. "Simultaneous modification of mesopores and extraction of template molecules from MCM-41 with trialkylchlorosilanes." *Chemical Communications*(1999): 2373-2374.
- Ao, C. H. and S. C. Lee. "Enhancement effect of TiO₂ immobilized on activated carbon filter for the photodegradation of pollutants at typical indoor air level." *Applied Catalysis B-Environmental* 44(2003): 191-205.
- Ao, C. H. and S. C. Lee. "Indoor air purification by photocatalyst TiO₂ immobilized on an activated carbon filter installed in an air cleaner." *Chemical Engineering Science* 60(2005): 103-109.
- Ao, C. H., S. C. Lee, C. L. Mak and L. Y. Chan. "Photodegradation of volatile organic compounds (VOCs) and NO for indoor air

- purification using TiO₂: promotion versus inhibition effect of NO." *Applied Catalysis B-Environmental* 42(2003): 119-129.
- Aronson, B. J., C. F. Blanford and A. Stein. "Solution-phase grafting of titanium dioxide onto the pore surface of mesoporous silicates: Synthesis and structural characterization." *Chemistry of Materials* 9(1997): 2842-2851.
- Batista, M. S., R. A. A. Melo, M. Wallau and E. A. Urquieta-Gonzalez. "A Cu/Al-MCM-41 mesoporous molecular sieve - Application in the abatement of NO in exhaust gases." *Brazilian Journal of Chemical Engineering* 22(2005): 433-442.
- Beck, J. S., J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. Mccullen, J. B. Higgins and J. L. Schlenker. "A New Family of Mesoporous Molecular-Sieves Prepared with Liquid-Crystal Templates." *Journal of the American Chemical Society* 114(1992): 10834-10843.
- Blasco, T., A. Corma, M. T. Navarro and J. P. Pariente. "Synthesis, Characterization, and Catalytic Activity of Ti-Mcm-41 Structures." *Journal of Catalysis* 156(1995): 65-74.
- Bowering, N., G. S. Walker and P. G. Harrison. "Photocatalytic decomposition and reduction reactions of nitric oxide over Degussa P25." *Applied Catalysis B-Environmental* 62(2006): 208-216.
- Brunel, D., A. C. Blanc, A. Galarneau and F. Fajula. "New trends in the design of supported catalysts on mesoporous silicas and their applications in fine chemicals." *Catalysis Today* 73(2002): 139-152.
- Capel-Sanchez, M. C., L. Barrio, J. M. Campos-Martin and J. L. G. Fierro. "Silylation and surface properties of chemically grafted hydrophobic silica." *Journal of Colloid and Interface Science*

277(2004): 146-153.

Carrott, M. M. L. R., F. L. Conceicao, J. M. Lopes, P. J. M. Carrott, C. Bernardes, J. Rocha and F. R. Ribeiro. "Comparative study of Al-MCM materials prepared at room temperature with different aluminium sources and by some hydrothermal methods." *Microporous and Mesoporous Materials* 92(2006): 270-285.

Chatterjee, M., H. Hayashi and N. Saito. "Role and effect of supercritical fluid extraction of template on the Ti(IV) active sites of Ti-MCM-41." *Microporous and Mesoporous Materials* 57(2003): 143-155.

Chatterjee, M., T. Iwasaki, H. Hayashi, Y. Onodera, T. Ebina and T. Nagase. "Room-temperature formation of thermally stable aluminium-rich mesoporous MCM-41." *Catalysis Letters* 52(1998): 21-23.

Chatterjee, M., T. Iwasaki, H. Hayashi, Y. Onodera, T. Ebina and T. Nagase. "Characterization of tetrahedral vanadium-containing MCM-41 molecular sieves synthesized at room temperature." *Chemistry of Materials* 11(1999): 1368-1375.

Chaudhari, K., R. Bal, T. K. Das, A. Chandwadkar, D. Srinivas and S. Sivasanker. "Electron spin resonance investigations on the location and reducibility of zirconium in mesoporous Zr-MCM-41 molecular sieves." *Journal of Physical Chemistry B* 104(2000): 11066-11074.

Chaudhari, K., R. Bal, D. Srinivas, A. J. Chandwadkar and S. Sivasanker. "Redox behavior and selective oxidation properties of mesoporous titano- and zirconosilicate MCM-41 molecular sieves." *Microporous and Mesoporous Materials* 50(2001): 209-218.

Chaudhari, K., T. K. Das, P. R. Rajmohan, K. Lazar, S. Sivasanker and A. J. Chandwadkar. "Synthesis, characterization, and catalytic

- properties of mesoporous tin-containing analogs of MCM-41." *Journal of Catalysis* 183(1999): 281-291.
- Chen, Y. W. and H. Y. Lin. "Characteristics of Ti-MCM-41 and its catalytic properties in oxidation of benzene." *Journal of Porous Materials* 9(2002): 175-184.
- Chen, Y. W. and Y. H. Lu. "Characteristics of V-MCM-41 and its catalytic properties in oxidation of benzene." *Industrial & Engineering Chemistry Research* 38(1999): 1893-1903.
- Choi, J. R., M. Yoon, Y. H. Yim and S. C. Jeoung. "Resonance Raman studies on Zn-II tetraphenylporphyrin encapsulated into MCM-41 and (CuAlMCM)-Al-II-41: catalytic ionization of (ZnTPP)-T-II and its central metal ion exchange." *Chemical Physics Letters* 351(2002): 391-396.
- Corma, A., M. Domine, J. A. Gaona, J. L. Jorda, M. T. Navarro, F. Rey, J. Perez-Pariente, J. Tsuji, B. McCulloch and L. T. Nemeth. "Strategies to improve the epoxidation activity and selectivity of Ti-MCM-41." *Chemical Communications*(1998): 2211-2212.
- Davies, L. J., P. McMorn, D. Bethell, P. C. B. Page, F. King, F. E. Hancock and G. J. Hutchings. "Oxidation of crotyl alcohol using Ti-beta and Ti-MCM-41 catalysts." *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical* 165(2001): 243-247.
- Edler, K. J. and J. W. White. "Room-Temperature Formation of Molecular-Sieve Mcm-41." *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications*(1995): 155-156.
- Farzaneh, F., E. Zamanifar and C. D. Williams. "V-MCM-41 as selective catalyst for epoxidation of olefins and trans-2-hexene-1-ol." *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical* 218(2004): 203-209.
- Flory, P. J. and H. L. Johnson. "The photodecomposition of nitric oxides." *Journal of the American Society* 57(1935): 2641-2651.

- Galacho, C., M. M. L. R. Carrott and P. J. M. Carrott. "Structural and catalytic properties of Ti-MCM-41 synthesised at room temperature up to high Ti content." *Microporous and Mesoporous Materials* 100(2007): 312-321.
- Gomes, H. T., P. Selvam, S. E. Dapurkar, J. L. Figueiredo and J. L. Faria. "Transition metal (Cu, Cr, and V) modified MCM-41 for the catalytic wet air oxidation of aniline." *Microporous and Mesoporous Materials* 86(2005): 287-294.
- Hashimoto, K., K. Wasada, M. Osaki, E. Shono, K. Adachi, N. Toukai, H. Kominami and Y. Kera. "Photocatalytic oxidation of nitrogen oxide over titania-zeolite composite catalyst to remove nitrogen oxides in the atmosphere." *Applied Catalysis B-Environmental* 30(2001): 429-436.
- He, J., W. P. Xu, D. G. Evans, X. Duan and C. Y. Li. "Role of pore size and surface properties of Ti-MCM-41 catalysts in the hydroxylation of aromatics in the liquid phase." *Microporous and Mesoporous Materials* 44(2001): 581-586.
- Higashimoto, S., Y. Hu, R. Tsumura, K. Iino, M. Matsuoka, H. Yamashita, Y. G. Shul, M. Che and M. Anpo. "Synthesis, characterization and photocatalytic reactivities of Mo-MCM-41 mesoporous molecular sieves: Effect of the Mo content on the local structures of Mo-oxides." *Journal of Catalysis* 235(2005): 272-278.
- Hu, Y., S. Higashimoto, S. Takahashi, Y. Nagai and M. Anpo. "Selective photooxidation of methane into methanol by nitric oxide over V-MCM-41 mesoporous molecular sieves." *Catalysis Letters* 100(2005): 35-37.
- Hu, Y., G. Martra, J. L. Zhang, S. Higashimoto, S. Coluccia and M. Anpo. "Characterization of the local structures of Ti-MCM-41 and their photocatalytic reactivity for the decomposition of NO into N₂ and

- O-2." *Journal of Physical Chemistry B* 110(2006): 1680-1685.
- Hu, Y., N. Wada, M. Matsuoka and M. Anpo. "Photo-assisted synthesis of V-MCM-41 under UV light irradiation." *Catalysis Letters* 97(2004): 49-52.
- Hu, Y., N. Wada, K. Tsujimaru and M. Anpo. "Photo-assisted synthesis of V and Ti-containing MCM-41 under UV light irradiation and their reactivity for the photooxidation of propane." *Catalysis Today* 120(2007): 139-144.
- Huang, Y. J., H. P. Wang and J. F. Lee. "Catalytic reduction of NO on copper/MCM-41 studied by in situ EXAFS and XANES." *Chemosphere* 50(2003): 1035-1041.
- Ikeue, K., H. Yamashita, M. Anpo and T. Takewaki. "Photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O on Ti-beta zeolite photocatalysts: Effect of the hydrophobic and hydrophilic properties." *Journal of Physical Chemistry B* 105(2001): 8350-8355.
- Iwamoto, M. and Y. Tanaka. "Preparation of metal ion-planted mesoporous silica by template ion-exchange method and its catalytic activity for asymmetric oxidation of sulfide." *Catalysis Surveys from Japan* 5(2001): 25-36.
- Jang, J. H., S. C. Lee, D. J. Kim, M. Kang and S. J. Choung. "Characterization of Pt-impregnated MCM-41 and MCM-48 and their catalytic performances in selective catalytic reduction for NO_x." *Applied Catalysis a-General* 286(2005): 36-43.
- Jaroniec, C. P., M. Kruk, M. Jaroniec and A. Sayari. "Tailoring surface and structural properties of MCM-41 silicas by bonding organosilanes." *Journal of Physical Chemistry B* 102(1998): 5503-5510.
- Jia, M. J., W. Y. Lin, W. X. Zhang, F. S. Xiao, W. Q. Pang and T. H. Wu. "Selective catalytic reduction of nitrogen monoxide with propene

- over CuCl/MCM-41 catalysts." *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* 67(1999): 353-358.
- Koch, H., U. Bohmer, A. Klemt, W. Reschetilowski and M. Stocker. "Influence of ion exchange and calcination on pore size and thermal stability of MCM-41 with different Si/Al ratios." *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions* 94(1998): 817-820.
- Kong, Y., X. F. Guo, F. M. Zhang, S. Y. Jiang, J. Wang, Y. N. Lu and Q. J. Yan. "Synthesis of Ti-containing MCM41 using Ti(SO₄)(2) as Ti source." *Materials Letters* 59(2005): 3099-3101.
- Kong, Y., S. Y. Jiang, J. Wang, S. S. Wang, Q. J. Yan and Y. N. Lu. "Synthesis and characterization of Cu-Ti-MCM41." *Microporous and Mesoporous Materials* 86(2005): 191-197.
- Kong, Y., H. Y. Zhu, G. Yang, X. F. Guo, W. H. Hou, Q. J. Yan, M. Gu and C. Hu. "Investigation of the structure of MCM-41 samples with a high copper content." *Advanced Functional Materials* 14(2004): 816-820.
- Kovalchuk, T. V., H. Sflhi, A. S. Korchev, A. S. Kovalenko, V. G. Il'in, V. N. Zaitsev and J. Fraissard. "Synthesis, structure, and acidic properties of MCM-41 functionalized with phosphate and titanium phosphate groups." *Journal of Physical Chemistry B* 109(2005): 13948-13956.
- Koyano, K. A. and T. Tatsumi. "Synthesis of titanium-containing MCM-41." *Microporous Materials* 10(1997): 259-271.
- Kresge, C. T., J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, J. S. Beck, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins and J. L. Schlenker. "M41S: A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates." *Science and Technology in Catalysis 1994* 92(1995):

11-19.

- Kruk, M., T. Asefa, N. Coombs, M. Jaroniec and G. A. Ozin. "Synthesis and characterization of ordered mesoporous silicas with high loadings of methyl groups." *Journal of Materials Chemistry* 12(2002): 3452-3457.
- Lang, N., P. Delichere and A. Tuel. "Post-synthesis introduction of transition metals in surfactant-containing MCM-41 materials." *Microporous and Mesoporous Materials* 56(2002): 203-217.
- Lee, C. W., W. J. Lee, Y. K. Park and S. E. Park. "Catalytic hydroxylation of benzene over vanadium-containing molecular sieves." *Catalysis Today* 61(2000): 137-141.
- Lim, T. H., S. M. Jeong, S. D. Kim and J. Gyenis. "Photocatalytic decomposition of NO_x by TiO₂ particles." *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry* 134(2000): 209-217.
- Lin, C. H. and H. Bai. "Adsorption behavior of moisture over a vanadia/titania catalyst: A study for the selective catalytic reduction process." *Industrial & Engineering Chemistry Research* 43(2004): 5983-5988.
- Lin, W. Y., H. X. Han and H. Frei. "CO₂ splitting by H₂O to CO and O₂ under UV light in TiMCM-41 silicate sieve." *Journal of Physical Chemistry B* 108(2004): 18269-18273.
- Liu, C. C. and H. S. Teng. "Cu/MCM-41 for selective catalytic NO reduction with NH₃ - comparison of different Cu-loading methods." *Applied Catalysis B-Environmental* 58(2005): 69-77.
- Long, R. Q. and R. T. Yang. "In situ FT-IR study of Rh-Al-MCM-41 catalyst for the selective catalytic reduction of nitric oxide with propylene in the presence of excess oxygen." *Journal of Physical Chemistry B* 103(1999): 2232-2238.

- Long, R. Q. and R. T. Yang. "Selective catalytic reduction of nitric oxide with ethylene on copper ion-exchanged Al-MCM-41 catalyst." *Industrial & Engineering Chemistry Research* 38(1999): 873-878.
- Luan, Z. H. and L. Kevan. "Electron spin resonance and diffuse reflectance ultraviolet-visible spectroscopies of vanadium immobilized at surface titanium centers of titanosilicate mesoporous TiMCM-41 molecular sieves." *Journal of Physical Chemistry B* 101(1997): 2020-2027.
- Luan, Z. H., P. A. Meloni, R. S. Czernuszewicz and L. Kevan. "Raman spectroscopy of vanadium oxide species immobilized at surface titanium centers of mesoporous titanosilicate TiMCM-41 molecular sieves." *Journal of Physical Chemistry B* 101(1997): 9046-9051.
- Negishi, N., K. Takeuchi and T. Ibusuki. "Surface structure of the TiO₂ thin film photocatalyst." *Journal of Materials Science* 33(1998): 5789-5794.
- Nguyen, C., C. G. Sonwane, S. K. Bhatia and D. D. Do. "Adsorption of benzene and ethanol on MCM-41 material." *Langmuir* 14(1998): 4950-4952.
- On, D. T., D. Desplandier-Giscard, C. Danumah and S. Kaliaguine. "Perspectives in catalytic applications of mesostructured materials." *Applied Catalysis a-General* 222(2001): 299-357.
- Oye, G., J. Sjoblom and M. Stocker. "Synthesis, characterization and potential applications of new materials in the mesoporous range." *Advances in Colloid and Interface Science* 89(2001): 439-466.
- Poppl, A., M. Hartmann and L. Kevan. "Electron-Spin-Resonance and Electron-Spin Echo Modulation Studies of Cu(I) Ion Coordination and Adsorbate Interaction in Ion-Exchanged Almcm-41 Mesoporous Materials." *Journal of Physical Chemistry* 99(1995):

17251-17258.

- Qu, F. Y., G. S. Zhu, S. Y. Huang, S. G. Li and S. L. Qiu. "Effective controlled release of captopril by silylation of mesoporous MCM-41." *Chemphyschem* 7(2006): 400-406.
- Raimondi, M. E., E. Gianotti, L. Marchese, G. Martra, T. Maschmeyer, J. M. Seddon and S. Coluccia. "A spectroscopic study of group IV transition metal incorporated direct templated mesoporous catalysts Part 1: A comparison between materials synthesized using hydrophobic and hydrophilic Ti precursors." *Journal of Physical Chemistry B* 104(2000): 7102-7109.
- Raman, N. K., M. T. Anderson and C. J. Brinker. "Template-based approaches to the preparation of amorphous, nanoporous silicas." *Chemistry of Materials* 8(1996): 1682-1701.
- Rusu, C. N. and J. T. Yates. "Photochemistry of NO chemisorbed on TiO₂(110) and TiO₂ powders." *Journal of Physical Chemistry B* 104(2000): 1729-1737.
- Schiesser, W., H. Vinek and A. Jentys. "Catalytic reduction of NO_x over transition-metal-containing MCM-41." *Catalysis Letters* 56(1998): 189-194.
- Selvam, P., S. K. Bhatia and C. G. Sonwane. "Recent advances in processing and characterization of periodic mesoporous MCM-41 silicate molecular sieves." *Industrial & Engineering Chemistry Research* 40(2001): 3237-3261.
- Selvaraj, M., B. H. Kim and T. G. Lee. "FTIR studies on selected mesoporous metallosilicate molecular sieves." *Chemistry Letters* 34(2005): 1290-1291.
- Serrano, D. P., G. Calleja, J. A. Botas and F. J. Gutierrez. "Adsorption and hydrophobic properties of mesostructured MCM-41 and SBA-15 materials for volatile organic compound removal." *Industrial &*

- Engineering Chemistry Research* 43(2004): 7010-7018.
- Shen, S. C. and S. Kawi. "Understanding of the effect of Al substitution on the hydrothermal stability of MCM-41." *Journal of Physical Chemistry B* 103(1999): 8870-8876.
- Sinha, A. K., S. Seelan, T. Akita, S. Tsubota and M. Haruta. "Vapor-phase epoxidation of propene over Au/Ti-MCM-41 catalysts: influence of Ti content and Au content." *Catalysis Letters* 85(2003): 223-228.
- Solsona, B., T. Blasco, J. M. L. Nieto, M. L. Pena, F. Rey and A. Vidal-Moya. "Vanadium oxide supported on mesoporous MCM-41 as selective catalysts in the oxidative dehydrogenation of alkanes." *Journal of Catalysis* 203(2001): 443-452.
- Taguchi, A. and F. Schuth. "Ordered mesoporous materials in catalysis." *Microporous and Mesoporous Materials* 77(2005): 1-45.
- Teramura, K., T. Tanaka and T. Funabiki. "Photoassisted selective catalytic reduction of NO with ammonia in the presence of oxygen over TiO₂." *Langmuir* 19(2003): 1209-1214.
- Toma, F. L., G. Bertrand, D. Klein and C. Coddet. "Photocatalytic removal of nitrogen oxides via titanium dioxide." *Environmental Chemistry Letters* 2(2004): 117-121.
- Tseng, Y. H., C. S. Kuo, C. H. Huang, Y. Y. Li, P. W. Chou, C. L. Cheng and M. S. Wong. "Visible-light-responsive nano-TiO₂ with mixed crystal lattice and its photocatalytic activity." *Nanotechnology* 17(2006): 2490-2497.
- Uphade, B. S., T. Akita, T. Nakamura and M. Haruta. "Vapor-phase epoxidation of propene using H₂ and O₂ over Au/Ti-MCM-48." *Journal of Catalysis* 209(2002): 331-340.
- Vartuli, J. C., K. D. Schmitt, C. T. Kresge, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, S. B. Mccullen, S. D. Hellring, J. S. Beck, J. L. Schlenker, D. H. Olson and E. W. Sheppard. "Effect of Surfactant Silica Molar

- Ratios on the Formation of Mesoporous Molecular-Sieves - Inorganic Mimicry of Surfactant Liquid-Crystal Phases and Mechanistic Implications." *Chemistry of Materials* 6(1994): 2317-2326.
- Wan, Y., J. X. Ma, Z. Wang, W. Zhou and S. Kaliaguine. "Selective catalytic reduction of NO over Cu-Al-MCM-41." *Journal of Catalysis* 227(2004): 242-252.
- Wan, Y., J. X. Ma, Z. Wang, W. Zhou and S. Kaliaguine. "On the mechanism of selective catalytic reduction of NO by propylene over Cu-Al-MCM-41." *Applied Catalysis B-Environmental* 59(2005): 235-242.
- Wang, H. Q., Z. B. Wu, W. R. Zhao and B. H. Guan. "Photocatalytic oxidation of nitrogen oxides using TiO₂ loading on woven glass fabric." *Chemosphere* 66(2007): 185-190.
- Wang, X. X., W. H. Lian, X. Z. Fu, J. M. Basset and F. Lefebvre. "Structure, preparation and photocatalytic activity of titanium oxides on MCM-41 surface." *Journal of Catalysis* 238(2006): 13-20.
- Weglarski, J., J. Datka, H. Y. He and J. Klinowski. "IR spectroscopic studies of the acidic properties of the mesoporous molecular sieve MCM-41." *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions* 92(1996): 5161-5164.
- Xu, J., J. S. Yu, S. J. Lee, B. Y. Kim and L. Kevan. "Electron spin resonance and electron spin echo modulation studies of adsorbate interactions with cupric ion on the aluminum content in Cu-ALMCM-41 materials." *Journal of Physical Chemistry B* 104(2000): 1307-1314.
- Xu, Y. M. and C. H. Langford. "Photoactivity of titanium dioxide supported on MCM41, zeolite X, and zeolite Y." *Journal of*

Physical Chemistry B 101(1997): 3115-3121.

- Yamashita, H. and M. Anpo. "Local structures and photocatalytic reactivities of the titanium oxide and chromium oxide species incorporated within micro- and mesoporous zeolite materials: XAFS and photoluminescence studies." *Current Opinion in Solid State & Materials Science* 7(2003): 471-481.
- Yamashita, H., Y. Ichihashi, S. G. Zhang, Y. Matsumura, Y. Souma, T. Tatsumi and M. Anpo. "Photocatalytic decomposition of NO at 275 K on titanium oxide catalysts anchored within zeolite cavities and framework." *Applied Surface Science* 121(1997): 305-309.
- Yamashita, H. and K. Mori. "Applications of single-site photocatalysts implanted within the silica matrixes of zeolite and mesoporous silica." *Chemistry Letters* 36(2007): 348-353.
- Yamashita, H., K. Yoshizawa, M. Ariyuki, S. Higashimoto, M. Che and M. Anpo. "Photocatalytic reactions on chromium containing mesoporous silica molecular sieves (Cr-HMS) under visible light irradiation: decomposition of NO and partial oxidation of propane." *Chemical Communications*(2001): 435-436.
- Yu, H. G., S. C. Lee, J. G. Yu and C. H. Ao. "Photocatalytic activity of dispersed TiO₂ particles deposited on glass fibers." *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical* 246(2006): 206-211.
- Zhang, J. L., T. Ayusawa, M. Minagawa, K. Kinugawa, H. Yamashita, M. Matsuoka and M. Anpo. "Investigations of TiO₂ photocatalysts for the decomposition of NO in the flow system - The role of pretreatment and reaction conditions in the photocatalytic efficiency." *Journal of Catalysis* 198(2001): 1-8.
- Zhang, J. L., Y. Hu, M. Matsuoka, H. Yamashita, M. Minagawa, H. Hidaka and M. Anpo. "Relationship between the local structures of titanium oxide photocatalysts and their reactivities in the

- decomposition of NO." *Journal of Physical Chemistry B* 105(2001): 8395-8398.
- Zhang, J. L., M. Minagawa, T. Ayusawa, S. Natarajan, H. Yamashita, M. Matsuoka and M. Anpo. "In situ investigation of the photocatalytic decomposition of NO on the Ti-HMS under flow and closed reaction systems." *Journal of Physical Chemistry B* 104(2000): 11501-11505.
- Zhao, X. S., G. Q. M. Lu and G. J. Millar. "Advances in mesoporous molecular sieve MCM-41." *Industrial & Engineering Chemistry Research* 35(1996): 2075-2090.
- Zhao, X. S., Q. Ma and G. Q. M. Lu. "VOC removal: Comparison of MCM-41 with hydrophobic zeolites and activated carbon." *Energy & Fuels* 12(1998): 1051-1054.
- Zheng, S., L. A. Gao, Q. H. Zhang and J. K. Guo. "Synthesis, characterization and photocatalytic properties of titania-modified mesoporous silicate MCM-41." *Journal of Materials Chemistry* 10(2000): 723-727.

林怡君，液相法製造程序對中孔洞沸石型吸附材特性及其丙酮吸附量影響之研究，國立交通大學環境工程研究所碩士論文(2006)。

吳以壯，以選擇性觸媒還原技術同時去除 NO 及 VOCS 之效率測試研究，國立交通大學環境工程研究所碩士論文(2005)。

詹彥暉，以光觸媒/沸石複合材料同時處理 VOCs 及 NO_x 之研究，國立交通大學環境工程研究所碩士論文(2007)。