

國立交通大學環境工程研究所

碩士論文

利用顯色型中孔洞材料進行氨氣吸附及感測之研究

Ammonia odor adsorption and sensing via a simple color change adsorbents made by mesoporous silica materials

研究生：江學詩

指導教授：白曠綾教授

民國九十七年七月

利用顯色型中孔洞材料進行氨氣吸附及探測之研究
Ammonia odor adsorption and sensing via a simple color change
adsorbents made by mesoporous silica materials

研究生：江學詩

Student : Hsueh-Shih Chiang

指導教授：白曠綾

Advisor : Hsun-Ling 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

中華民國九十七年七月

利用顯色型中孔洞材料進行氨氣吸附及探測之研究

研究生：江學詩

指導教授：白曠綾

國立交通大學環境工程研究所碩士班

摘 要

氨氣具有惡臭性、刺激性及腐蝕性，主要氨氣排放源包含農業活動與工業製程，此外，台灣高科技產業為達產品生產的超高空氣品質要求，無塵室作業環境中之氨氣(NH₃)問題也備受重視，因此如能有效吸附NH₃氣體，並在吸附飽和時顯色，應可有廣泛之工業應用領域。本研究之目的是結合變色染劑及中孔洞分子篩MCM-41進行氨氣吸附，研究中所選擇之變色染劑溴甲酚綠(bromocresol green)是一種偏酸性之大分子有機染劑，其變色範圍在pH 3.8 (橘黃色)到pH 5.4 (藍綠色)；而MCM-41由於其孔洞大小分布範圍狹窄、孔洞體積大、高比表面積、具有良好的吸附容積、表面反應性強及易於改質等優點，故期望利用此複合材料，經氣體吸附達到氨的移除並同時在吸附飽和前能產生顯色效果。研究結果顯示，在複合材料填充量為0.3g且NH₃初始濃度1-5 ppm下進行吸附，約20-30秒後材料表面即開始變色。因此藉由顏色改變與NH₃濃度之關係，期望未來能開發簡易之氨氣感知器，以進行現場即時偵測，此外，其還可應用在化學濾材去除氨氣上，藉由濾材是否變色，即可了解濾材已達飽和與否，可確實掌握其更換時間。

關鍵字：氨氣、溴甲酚綠、中孔洞分子篩、MCM-41

**Ammonia odor adsorption and sensing via a simple color change adsorbents
made by mesoporous silica materials**

Students: Hsueh-Shih Chiang

Advisor: Dr. Hsun-Ling Bai

**Institute of Environmental Engineering
National Chiao Tung University**

Abstract

Ammonia is an odorous gas which commonly exists in the atmosphere due to human, agricultural and industrial activities. And typical online ammonia sensing instruments provide high resolution data but the instrument cost is usually expensive. On the other hand, the low cost ammonia measurement devices such as ammonia sensing probes are limited by their low accuracy of measurement.

In this study, we developed the ammonia sensing material by using MCM-41 impregnated with bromocresol green. MCM-41 is one kind of mesoporous molecular sieves. It can be applied to many fields due to well-defined pore shapes, narrow distribution of pore sizes, large pore volumes, high surface area, excellent thermal, hydrothermal, chemical and mechanical stability. And the bromocresol green dye (BG) is commonly used as a pH indicator with colorimetric from pH 3.8 (yellow) to pH 5.4 (blue).

The results showed that visible color change was observed within 30 sec of ammonia detection from 1~5ppm NH₃ concentration level. Besides, the adsorption of ammonia gas was preceded with adsorption efficiency of over 95%. Thus the adsorbents can provide further application potential as a color indicator for an ammonia adsorber upon saturation.

Keyword: Ammonia gas; Bromocresol green; Adsorption; MCM-41

致 謝

本論文能夠順利地完成，不是單單只倚靠個人的辛苦以及努力，而是要歸功於許多人的指導、協助。在此，希望以我最誠摯的心意，向你們說聲「謝謝」。首先感謝我的指導教授白曠綾教授，由於他不吝於分享其豐富的經驗與知識，讓我學會以更寬廣的視野去看事情、做研究。

其次，要感謝印度級的博士後研究生Dr. Mani Karthik指導，給予我實驗技巧上認真地指導與細心地協助，讓我的碩士生涯注入了許多溫暖與陽光。第三，要感謝口試委員董瑞安教授、李壽南博士及張淑閔教授對於本論文之指正與建議。我亦非常感謝研究室的許多伙伴們：錦德學長的鼓勵與討論；亮毅、奕岑在口試時所給予的協助；瑋婷、祈緯、建廷及劉凱的關心，另外還有已畢業的學長姐們菁芳、成光及彥暉，謝謝你們。

此外，還要感謝我的好朋友們：謝謝好室友哲偉總是陪我吃飯聊天，排解苦悶；謝謝精榮聽我抱怨，幫我解決問題；謝謝偉志、冠良讓我的娛樂不匱乏；謝謝青洲偶爾陪我熬夜、陪我吃宵夜；謝謝親愛的大學同學尚芳、國豪、耀嶽、志中、冠慶、欣怡及大學兼研究所同學的精榮，因為有你們的友情支柱，我不怕困難，讓我在這漫長的研究生活中，帶來快樂及歡笑；最後，最感謝的就是我的家人，爸爸、媽媽、哥哥在我這二十年的求學生涯中，不斷地對我付出、關懷，以及那份永無止盡的愛，讓我可以無後顧之憂地、恣意地享受自己所選擇的生活，謝謝你們，因為有你們的幫忙，我才能很順利的從這裡畢業，更多的感激之言此時此刻道不盡。

交通大學 環境工程研究所

江學詩 8月

目 錄

| | |
|---|-----|
| 摘 要..... | I |
| ABSTRACT..... | II |
| 致 謝..... | III |
| 目 錄..... | IV |
| 圖 目 錄..... | VI |
| 表 目 錄..... | IX |
| 第一章、前言 | 1 |
| 1.1 研究緣起..... | 1 |
| 1.2 研究目的..... | 2 |
| 第二章、文獻回顧 | 4 |
| 2.1 中孔洞材料基本特性 | 4 |
| 2.2 利用金屬鋁植入中孔洞MCM-41 結構之研究 | 8 |
| 2.3 利用孔洞型材料吸附染劑之研究 | 13 |
| 2.4 利用吸附機制去除NH ₃ 之研究 | 18 |
| 2.5 結合孔洞吸附材與染劑之NH ₃ 氣體偵測技術 | 21 |
| 2.5.1 染劑嵌入孔洞吸附材之方法..... | 23 |
| 2.5.2 染劑嵌入孔洞吸附材之氨氣偵測研究..... | 25 |
| 第三章、實驗方法 | 29 |
| 3.1 實驗流程..... | 29 |
| 3.2 實驗藥品及設備 | 31 |
| 3.2.1 實驗藥品及耗材..... | 31 |
| 3.2.2 實驗儀器設備..... | 31 |
| 3.3 實驗材料製備 | 33 |
| 3.3.1 Si-MCM-41 之製備..... | 33 |
| 3.3.2 Al-MCM-41 其不同Si/Al比之製備..... | 33 |
| 3.3.3 染劑嵌入中孔洞MCM-41 吸附材 | 34 |
| 3.4 材料基本特性分析 | 36 |
| 3.4.1 X光粉末繞射分析..... | 36 |
| 3.4.2 高解析穿透式電子顯微分析 | 37 |
| 3.4.3 高解析比表面積分析儀 | 37 |
| 3.4.4 材料之分光光譜儀分析 | 37 |
| 3.4.5 傅立葉紅外線光譜分析 | 38 |

| | |
|----------------------------------|-----|
| 3.4.6 固態核磁共振光譜儀 | 38 |
| 3.5 氬氣吸附試驗 | 39 |
| 第四章、結果與討論 | 41 |
| 4.1 顯色材料物化特性分析 | 41 |
| 4.1.1 X光粉末繞射分析..... | 41 |
| 4.1.2 高解析穿透式電子顯微分析..... | 45 |
| 4.1.3 比表面積與孔徑分析..... | 48 |
| 4.1.4 紫外光/可見光分光光譜儀分析..... | 53 |
| 4.1.5 傅立葉轉換紅外線光譜儀分析..... | 56 |
| 4.1.6 固態核磁共振光譜儀分析..... | 58 |
| 4.2 氬氣吸附及顯色實驗 | 60 |
| 4.2.1 背景水氣對帶染劑之材料所造成的影響..... | 60 |
| 4.2.2 利用純染劑粉末進行氬氣吸附..... | 62 |
| 4.2.3 最佳填充量測試..... | 64 |
| 4.2.4 有/無染劑吸附測試..... | 71 |
| 4.2.5 不同Si/Al比材料測試..... | 74 |
| 4.2.6 利用帶染劑之中孔洞材料進行氬氣吸附顯色測試..... | 77 |
| 4.2.7 不同背景水氣下對反應時間之影響..... | 81 |
| 4.2.8 不同總流量下對反應時間之影響..... | 83 |
| 4.2.9 不同氬氣濃度下對反應時間之影響..... | 85 |
| 4.2.10 不同氬氣濃度下對吸附效率及吸附量之影響..... | 88 |
| 4.2.11 材料變色和吸附效率之相關性..... | 91 |
| 4.2.12 重複循環吸附測試..... | 94 |
| 4.2.12.1 利用通入氬氣進行重複性吸/脫附..... | 96 |
| 4.2.12.2 利用加熱方式進行重複性吸/脫附..... | 100 |
| 4.2.13 實際應用設計探討..... | 104 |
| 4.2.14 本研究之顯色型吸附材料成本評估..... | 107 |
| 第五章、結論與建議..... | 109 |
| 5.1 結論..... | 109 |
| 5.2 建議..... | 111 |
| 第六章、參考文獻 | 112 |

圖目錄

| | |
|---|----|
| 圖 2.1 中孔洞結構M41S材料 | 5 |
| 圖 2.2 M41S中孔洞材料XRD圖譜：(a)不規則排列之MCM-41、(b)規則排列之MCM-41、(c)MCM-48、(d)MCM-50、(e)分子有機八面結構..... | 6 |
| 圖 2.3 金屬植入中孔洞MCM-41 材料結構中 | 10 |
| 圖 2.4 MCM-41 和不同Si/Al的Al-MCM-41 之XRD圖譜 | 11 |
| 圖 2.5 Al-MCM-41 之固態核磁共振光譜儀分析(^{27}Al MAS NMR)圖譜：(1)未鍛燒前、(2)經過鍛燒後、(3)經鍛燒後不同矽鋁比 | 12 |
| 圖 2.6 SEM相片：(a) CMI-1、(b) MCM-41、(c) SBA-15、(g) Al-CMI-1；TEM相片：(d,e) CMI-1、(f) SBA-15、(h) Al-CMI-1 | 15 |
| 圖 2.7 不同材料其XRD分析圖譜：(A-a)鍛燒過之MCM-41、(A-b)經APTES修飾之MCM-41、(A-c)染劑嵌入之MCM-41、(A-d)鍛燒過之CMI-1、(A-e)經APTES修飾之CMI-1、(A-f)染劑嵌入之CMI-1；(B-a)鍛燒過之SBA-15、(B-b)經APTES修飾之SBA-15、(B-c)染劑嵌入之SBA-15；(C-a)鍛燒過之Al-CMI-1、(C-b)經APTES修飾之Al-CMI-1、(C-c)染劑嵌入之Al-CMI-1 | 16 |
| 圖 2.8 利用Recharadt's dye嵌入中孔洞SBA材料進行氨氣偵測示意圖 | 27 |
| 圖 3.1 本研究之流程 | 30 |
| 圖 3.2 溴甲酚綠在不同pH狀況下之UV-VIS圖譜 | 35 |
| 圖 3.3 溴甲酚綠及其共軛鹼(conjugate base) | 35 |
| 圖 3.4 X-射線在結晶面間的繞射示意圖 | 36 |
| 圖 3.5 實驗系統配置圖 | 40 |
| 圖 4.1 未嵌入染劑材料之XRD圖譜：(a) Si-MCM-41、(b) Al-MCM-41(25)、(c) Al-MCM-41(50)、(d) Al-MCM-41(75)、(e) Al-MCM-41(100)及(f) Al-MCM-41(150) | 43 |
| 圖 4.2 嵌入染劑前後之材料其XRD圖譜：(a) Si-MCM-41、(b) Si-MCM-41/BG、(c) Al-MCM-41(50)及(d) Al-MCM-41(50)/BG | 44 |
| 圖 4.3 TEM分析結果：(a) Si-MCM-41、(b) Si-MCM-41/BG、(c) Al-MCM-41、(d) Al-MCM-41/BG | 47 |
| 圖 4.4 等溫吸附/脫附曲線：(a) Si-MCM-41、(b) Al-MCM-41(25)、(c) Al-MCM-41(50)、(d) Al-MCM-41(75)、(e) Al-MCM-41(100)及(f) Al-MCM-41(150) | 50 |
| 圖 4.5 等溫吸附/脫附曲線：(a) Si-MCM-41/BG、(b) Al-MCM-41(25)/BG、(c) Al-MCM-41(50)/BG、(d) | |

| | |
|---|----|
| Al-MCM-41(75)/BG、(e) Al-MCM-41(100)/BG及(f) Al-MCM-41(150)/BG | 50 |
| 圖 4.6 材料孔洞分佈結果：(a) Si-MCM-41、(b) Al-MCM-41(25)、 (c) Al-MCM-41(50)、(d) Al-MCM-41(75)、(e) Al-MCM-41(100)及(f) Al-MCM-41(150) | 51 |
| 圖 4.7 材料孔洞分佈結果：(a) Si-MCM-41/BG、(b) Al-MCM-41(25)/BG、(c) Al-MCM-41(50)/BG、(d) Al-MCM-41(75)/BG、(e) Al-MCM-41(100)/BG及(f) Al-MCM-41(150)/BG | 51 |
| 圖 4.8 UV-VIS分析光譜：(a) Si-MCM-41、(b) Si-MCM-41/BG、(c) 經過 5 ppm 氨氣吸附 150 分鐘後之 Si-MCM-41/BG 及 (d) 溴甲酚綠指 示劑 | 55 |
| 圖 4.9 UV-VIS分析光譜：(a) Al-MCM-41(50)、(b) Al-MCM-41(50)/BG、(c) 經過 5 ppm 氨氣吸附 380 分鐘後之 Al-MCM-41(50)/BG 及 (d) 溴甲酚綠指示劑 | 55 |
| 圖 4.10 FT-IR分析圖譜：(a) Si-MCM-41、(b) Si-MCM-41/BG、(c) Al-MCM-41(50)及(d) Al-MCM-41(50)/BG | 57 |
| 圖 4.11 利用 Al-MCM-41(50)/BG 經過氨氣吸附過後之 FT-IR 分析圖 譜 | 57 |
| 圖 4.12 ^{27}Al MAS NMR 分析圖譜：(a) Al-MCM-41(25)、(b) Al-MCM-41(50)、(c) Al-MCM-41(75)、(d) Al-MCM-41(100)、(e) Al-MCM-41(150) | 59 |
| 圖 4.13 利用 Al-MCM-41(50)/BG 進行空白背景測試 | 61 |
| 圖 4.14 利用 Bromocresol green 粉末進行氨氣吸附測試 | 63 |
| 圖 4.15 利用純染劑分子進行氨氣吸附測試之相片 | 63 |
| 圖 4.16 不同填充量之 Si-MCM-41/BG 進行氨氣效率測試 ($P = 1$ atm , $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{R.H.} = 55 \pm 5\%$, $\text{NH}_3 = 5 \text{ ppm}$) | 68 |
| 圖 4.17 不同填充量之 Al-MCM-41(50)/BG 進行氨氣效率測試 ($P = 1$ atm , $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{R.H.} = 55 \pm 5\%$, $\text{NH}_3 = 5 \text{ ppm}$) | 68 |
| 圖 4.18 各填充量之 Si-MCM-41/BG 其效率累積吸附量結果 | 69 |
| 圖 4.19 各填充量之 Al-MCM-41(50)/BG 其效率累積吸附量結果 | 69 |
| 圖 4.20 各種填充量下之總累積吸附量結果 | 70 |
| 圖 4.21 有染劑和無染劑之材料其吸附效率比較 | 73 |
| 圖 4.22 有染劑和無染劑之材料其效率累積吸附量結果 | 73 |
| 圖 4.23 不同 Si/Al 的 Al-MCM-41/BG 其吸附效率比較 | 76 |
| 圖 4.24 不同 Si/Al 的 Al-MCM-41/BG 其效率累積吸附量結果 | 76 |
| 圖 4.25 結合溴甲酚綠染劑及中孔洞 MCM-41 進行氨氣顯色感之機 制 | 79 |

| | |
|--|-----|
| 圖 4.26 經過氨氣吸附前後之Al-MCM-41(50)/BG其顯色狀況：(a)未經過氨氣吸附、(b)經過氨氣吸附完畢後 | 79 |
| 圖 4.27 利用未經前處理之Si-MCM-41/BG進行氨氣感知及吸附... | 80 |
| 圖 4.28 利用經前處理之Si-MCM-41/BG進行氨氣感知及吸附..... | 80 |
| 圖 4.29 不同的背景水氣下對於材料反應時間的影響 | 82 |
| 圖 4.30 不同氣體總流量對於材料反應時間之影響 | 84 |
| 圖 4.31 不同的氨氣濃度對反應時間造成之影響 | 87 |
| 圖 4.32 利用Si-MCM-41/BG及Al-MCM-41(50)/BG進行氨氣吸附 | 90 |
| 圖 4.33 利用Si-MCM-41/BG及Al-MCM-41(50)/BG其在 1 及 5 ppm 氨氣濃度下效率累積吸附量結果 (P = 1 atm, T = 25°C, R.H. = 55±5%, NH ₃ = 1 ppm, S.W. = 0.3g)..... | 90 |
| 圖 4.34 利用經前處理之Si-MCM-41/BG進行氨氣感知及吸附..... | 93 |
| 圖 4.35 經過氨氣吸附後Al-MCM-41(50)/BG其顯色狀況：(a)經過氨氣吸附完畢、(b)停止吸附後材料顏色自發性回復 | 95 |
| 圖 4.36 利用Al-MCM-41(50)/BG進行重複循環吸附結果 | 98 |
| 圖 4.37 利用Al-MCM-41(50)/BG其重複循環效率累積吸附量結果 | 98 |
| 圖 4.38 利用Al-MCM-41(50)/BG進行重複性吸/脫附顯色情況 | 99 |
| 圖 4.39 利用未經前處理Al-MCM-41(50)/BG進行循環吸/脫附 | 99 |
| 圖 4.40 利用經前處理之Al-MCM-41(50)/BG透過 120°C加熱 12 小時脫附後進行三循環吸附測試 | 102 |
| 圖 4.41 利用填充上端 0.3g的Al-MCM-41(50)及下端 0.1g的 Al-MCM-41(50)/BG進行氨氣感知及吸附..... | 106 |

表 目 錄

| | |
|--|-----|
| 表 2.1 不同種類之中孔洞型材料之物理特性 | 7 |
| 表 2.2 不同染劑嵌入中孔洞材料之基本特性 | 17 |
| 表 2.3 利用不同商用沸石以及活性碳對於不同分壓之氮氣在室溫下 (298.15K)其累積吸附量 | 20 |
| 表 2.4 不同原理之氮氣偵測器之特性 | 22 |
| 表 2.5 有機染劑之物理特性 | 24 |
| 表 2.6 將染劑嵌入不同材料之偵測器 | 28 |
| 表 3.1 不同Si/Al比之Al-MCM-41 其偏矽酸鈉所需用量 | 33 |
| 表 4.1 Si-MCM-41 及不同Si/Al比之Al-MCM-41 之各晶面間距 | 43 |
| 表 4.2 Si-MCM-41 及Al-MCM-41(50)經過染劑嵌入前後其在各晶面 之 間 距 | 44 |
| 表 4.3 材料孔洞結構特性分析表 | 52 |
| 表 4.4 吸附管中各種填充量其填充高度及氣體停留時間 | 67 |
| 表 4.5 各濃度的標準偏差及信賴區間 | 87 |
| 表 4.6 經過前處理之材料其吸/脫附顯色狀態 | 102 |
| 表 4.7 比較氮氣脫附和加熱脫附造成的差異 | 103 |
| 表 4.8 本研究所需之藥品級原物料價錢 | 108 |



第一章、前言

1.1 研究緣起

氨氣是一種普遍存在於地球上的氣體，具有惡臭性、刺激性及腐蝕性的特性，而我國現今之空氣污染防治法規中之固定污染源空氣污染防治法施行細則第二條，將氨氣列為毒性污染物列管，其法規標準限制周界濃度不得超過1 ppm (行政院環境保護署，2003)。氨氣對於人體、環境皆有重大之影響，當空氣中氨氣濃度接近700 ppm 時，會引起眼睛刺激及酸痛等症狀發生，若大於5000 ppm 時，將會在短時間內致命 (ATSDR，2004)。因此，OSHA (The US Occupational Safety and Health Administration)訂定工作場所氨氣標準濃度不得超過50 ppm 且一天不得暴露超過8小時；而 NIOSH (The US National Institute of Occupational Safety and Health)更嚴格規定在長時間暴露之工作場所其氨氣濃度不得超過25 ppm。

此外，大氣中的氨若被氧化則會衍生成其它種不同形式之空氣污染物，如一氧化氮、二氧化氮、一氧化二氮，這類的衍生空氣污染物也間接地造成全球大氣溫暖化的影響 (陳道智，2004)。

氨氣的產生來源眾多，依其自發行為可將其分為兩類：自然性產生及人為性排放。自然性產生之氨氣濃度非常低，往往只有到數十個 ppb (Asman et al., 1998)，加上自然界中的氨氣會有循環反應發生，因此對人類及環境造成之影響有限。而人為性排放，其排放源非常廣泛，舉例來說，農業方面：飼養家禽、家畜場所之氨的蒸散、以氨為主成分之肥料逸散、稻田燃燒之生物性逸散及動物的廢棄物(糞便、屍體)之逸散、工業方面：工業製程的過程在所產生之氨的逸散，另外，其它一些包含焚化以及高溫燃燒作業的場所，皆為常見之氨氣產生源。加上高科技產業發展迅速，產品生產過程中的空氣品質要求也

逐漸加嚴，原先不被重視之鹼性氣體如氨氣也開始引起廠方的重視。而有學者也開始從事氨氣的去除及偵測之相關研究，利用不同的製備方法及材料，來達到氨氣的有效防治及控管，經由文獻可得知，氨氣的移除效率以活性碳及沸石兩種材料較好且被較多團隊所研究 (Guo et al., 2005; Helminen et al., 2001)，而氨氣的感測以微孔洞的二氧化矽、薄膜、奈米碳管及中孔洞 SBA 皆有被應用 (Rivolo et al., 2004; Malins et al., 2000; Bendahan et al., 2003; Quang et al., 2006; Onida et al., 2004)。本研究所選用之中孔洞 MCM-41，其在文獻中多以觸媒及 VOCs 吸附目的被應用，鮮少見其應用於氨氣吸附及感測，而本研究也將針對此種材料的親疏水性對氨氣吸附及感測影響進行探討，期望透過本研究能更進一步了解此種材料對於氨氣吸附及感測特性，並能將其應用於後續實廠吸附感測材之開發。

1.2 研究目的

為了有效的防治及管控氨氣產生，本研究希望能結合中孔洞型分子篩及染劑，製備出一種利用吸附氨氣後顯色來偵測出污染物之材料。本研究之目的如下：

- (1) 由文獻資料彙整出不同的孔洞型材料/染劑結合，選定本研究使用之孔洞型材料及染劑合成本實驗所需之氨氣感測變色粉末，並討論材料的親/疏水性對氨氣造成之影響，透過實驗中找出測試最佳之材料，然後進行反覆性吸脫附測試，觀察材料吸附及顯色之結果，以探討材料之重複使用性，此外，進一步降低濃度進行氨氣吸附及感測，觀察其顯色時間及偵測極限。
- (2) 開發可利用於氨氣感知器之顯色型材料：經由氨氣吸附測試可找出對於此氣體之最佳吸附及顯色的材料，並應用此種顯色型材料填充於管中，當幫浦進行抽氣時，進氣端之材料表面經吸附開始

顯色，期望利用材料顯色時間及變色情況達到預測氨氣濃度之效果。

- (3) 開發可利用於判斷化學濾網需更換與否之顯色型材料：傳統化學濾網是經由計算來預估其飽和時間，但常發現計算值與實際應用仍有些許差異，造成未充分利用此化學濾網而提早更換浪費成本之問題，若將本研究之變色型材料覆蓋在化學濾網出流端表面上，當氣體由進流端進入，濾網前端吸附機制開始達到移除污染氣體目的，而當吸附帶漸漸向氣體出流端移動最後碰觸到變色材料帶，透過材料的變色可以判別此濾網是否已飽和而更能精確的更換濾網。



第二章、文獻回顧

2.1 中孔洞材料基本特性

根據 IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry)命名可將孔洞型材料分為三種不同類型：微孔洞($< 2\text{nm}$)、中孔洞($2\text{-}50\text{nm}$)及巨孔洞($> 50\text{nm}$)材料 (Sing, 2004)。而近年來中孔洞材料的應用蓬勃發展，Kresge et al. (1992)利用液相模板結晶機制成功合成中孔洞結構之材料，稱之為 M41S 家族。由圖2.1中所示，此 M41S 家族大致上包含四種不同的結構排列，而依據其材料之熱穩定性區分，可分為熱穩定型與非熱穩定型，其中熱穩定型包括 MCM-41及 MCM-48兩種，MCM-41之孔洞結構呈現六角柱狀堆集排列，其具有孔洞單一方向性，而 MCM-48結構則是呈現立體不規則狀之孔洞系統所組成；非熱穩定型則是呈現片狀排列結構的 MCM-50及一種由界面活性劑及矽元素所組成之分子有機八面結構(molecular organic octomer)，而由圖2.2中可瞭解 M41S 之孔洞排列 XRD 繞射圖的特性。

而在 M41S 家族之孔洞材料最耳熟能詳的是 MCM-41 (Mobil Catalytic Material Number 41)，此材料之所以受到重視，是由於材料本身的一些特性所致，如六角柱狀堆積的孔洞排列、孔洞大小分布範圍窄、完整的孔洞大小、材料內之孔洞體積大($> 0.6\text{cm}^3/\text{g}$)、良好的吸附容積($> 0.7\text{ cm}^3/\text{g}$)、高比表面積($\sim 700\text{-}1500\text{m}^2/\text{g}$)、內部的 silanol (Si-OH)基很多($\sim 40\text{-}60\%$)、高的表面反應性、表面易改質性以及良好的熱穩定、化學穩定與機械穩定性等 (莊連春，2003)，因此不論在觸媒(catalysts)(Wan et al., 2004)、濾材(filters) (Beck et al., 1992)、分子篩(molecular sieve)(Beck et al., 1992)、吸附材(adsorbent)(Zhao et al., 1998)、偵測材料(sensing material)等各方面的應用上皆廣受好評。

除了 M41S 型的中孔洞材料外，尚有些學者利用不同的前驅物配

合不同之介面活性劑作為結構基板，成功地合成其它種類的中孔洞型材料，包括 SBA-n、FSM、HMM、MSU-n、HMS、KIT、CMK 及 APO (Selvam et al., 2001)，這些材料個別具有其特別之孔洞結構排列且孔洞大小皆分布在中孔洞材料2-10nm 範圍內(表2.1)。

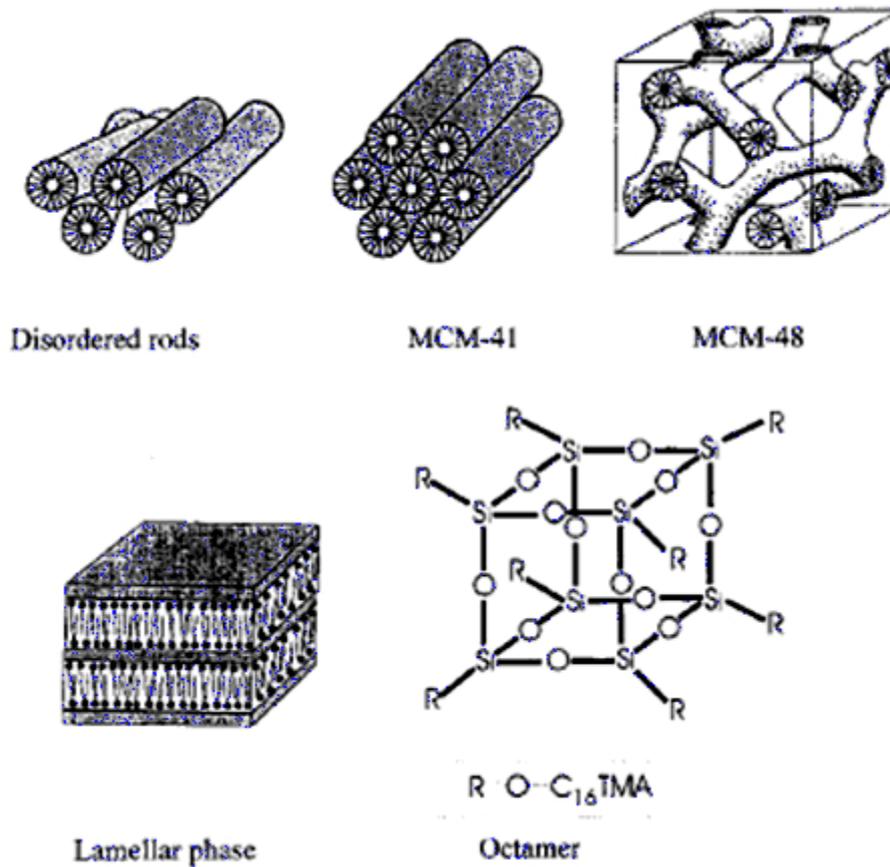


圖 2.1 中孔洞結構 M41S 材料 (Selvam et al., 2001)

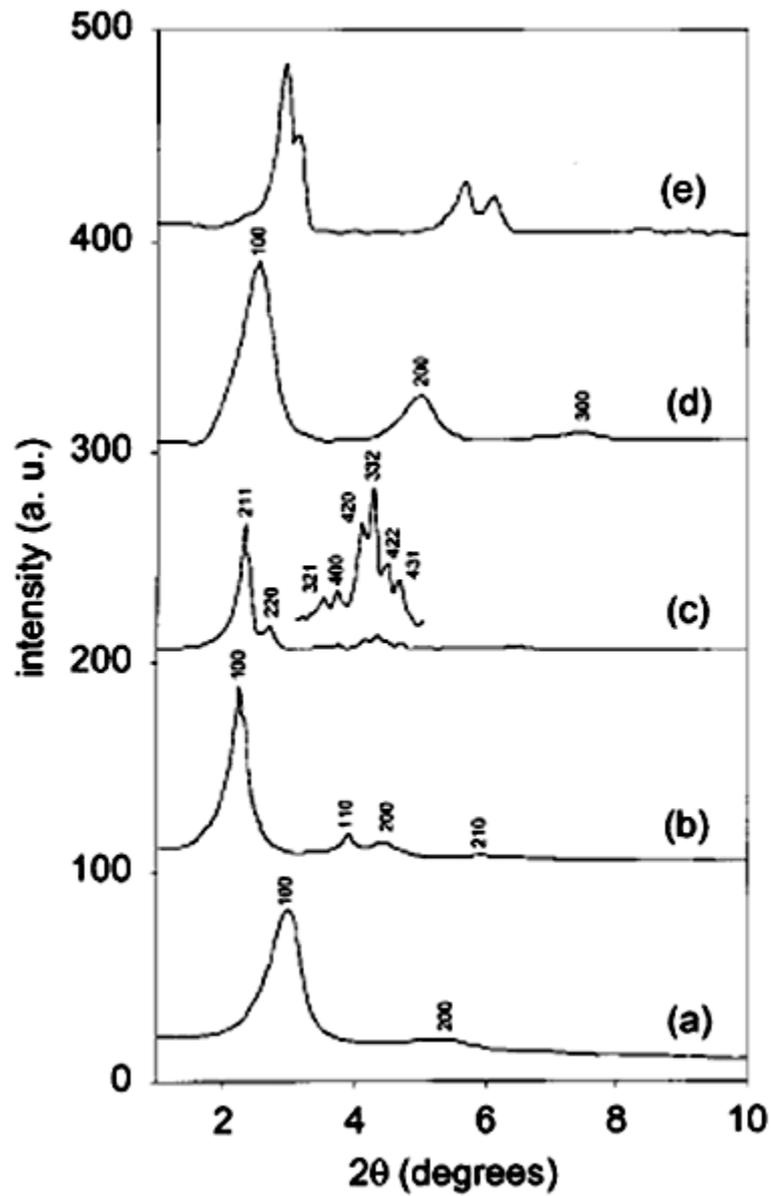


圖 2.2 M41S 中孔洞材料 XRD 圖譜：(a)不規則排列之 MCM-41、(b)規則排列之 MCM-41、(c)MCM-48、(d)MCM-50、(e)分子有機八面結構 (Selvam et al., 2001)

表 2.1 不同種類之中孔洞型材料之物理特性 (Selvam et al., 2001)

| sample code | reference | structural data | | |
|-------------|-----------------------|-----------------|--------------------------|----------------|
| | | dimensionality | unit cell dimension (nm) | pore size (nm) |
| MCM-41 | Beck et al. (1992) | 2D hexagonal | 4.04 | 3.70 |
| MCM-48 | Beck et al. (1992) | cubic | 8.08 | 3.49 |
| SBA-1 | Huo et al. (1994) | cubic | 7.92 | 2.00 |
| SBA-2 | Huo et al. (1995) | 3D hexagonal | 5.40 | 2.22 |
| SBA-3 | Huo et al. (1994) | 2D hexagonal | 4.75 | 2.77 |
| SBA-8 | Zhao et al. (1999) | 2D rectangular | 7.57 | 1.87 |
| SBA-11 | Zhao et al. (1998) | cubic | 10.64 | 2.50 |
| SBA-12 | Zhao et al. (1998) | 3D hexagonal | 5.40 | 3.10 |
| SBA-14 | Zhao et al. (1998) | cubic | 4.47 | 2.40 |
| SBA-15 | Zhao et al. (1999) | 2D hexagonal | 11.60 | 7.80 |
| SBA-16 | Zhao et al. (1998) | cubic | 17.60 | 5.40 |
| FSM-16 | Inagaki et al. (1996) | 2D hexagonal | 4.38 | 2.80 |
| MSU-1 | Bagshaw et al. (1995) | hexagonal | 4.73 | 3.10 |
| MSU-2 | Bagshaw et al. (1995) | hexagonal | 7.16 | 3.50 |
| MSU-3 | Bagshaw et al. (1995) | hexagonal | 7.04 | 5.80 |
| MSU-4 | Prouzet et al. (1999) | hexagonal | 6.01 | - |
| MSU-V | Tanev et al. (1997) | lamellar | 3.87 | - |
| MSU-G | Kim et al. (1998) | lamellar | 6.54 | 3.20 |
| HMM | Inagaki et al. (1999) | 2D hexagonal | 5.70 | 3.10 |
| HMM | Inagaki et al. (1999) | 3D hexagonal | 8.86 | 2.70 |
| HMS | Zhang et al. (1997) | hexagonal | 4.55 | 2.80 |
| KIT-1 | Ryoo et al. (1996) | hexagonal; | 4.80 | 3.52 |
| CMK-1 | Ryoo et al. (1999) | cubic | 8.33 | 3.00 |
| APO | Kimura et al. (1998) | 2D hexagonal | 4.27 | 2.80 |

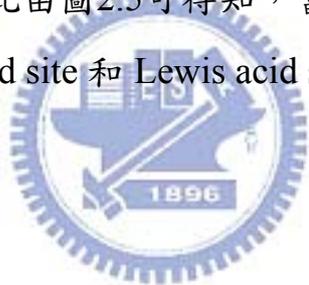
2.2 利用金屬鋁植入中孔洞 MCM-41結構之研究

典型的中孔洞 MCM-41 分子篩屬於疏水性材料，而為了能讓此材料在更廣的領域被使用，因此有研究開始利用不同金屬植入於材料結構中，進而改變材料的物化特性而可以應用更加廣泛。而利用金屬修飾材料方式，依造鍵結反應之方式又可以分為三類：(1)離子交換法 (ion-exchange)、(2)濕式含浸法 (impregnation)、(3)骨架之部分取代 (substitution)。根據文獻指出，目前已有 Al (Matsumoto et al., 1999; Kosslick et al., 1997; Shen and Kawi, 1999; Kosslick et al., 1999; Dedecek et al., 2001; Russo et al., 2007)、Ga (Kosslick et al., 1997)、Cu (Xu et al., 2000; Batista et al., 2005)、Zn (Choi et al., 2002)、Mn (Iwamoto and Tanaka, 2001)、Ti (Zheng et al., 2000)、V (Lang et al., 2002) 等金屬離子成功導入 MCM-41。

本研究所製備之 Al-MCM-41 其金屬 Al 屬於骨架之部分取代方式存在於結構中(圖2.3)，由圖中可見，中孔洞 MCM-41 其網絡結構中的 M 是提供給金屬植入的位置，因此當材料中植入越多金屬時，代表結構中所需要的 M 位置越多且結構中 Si 也相對減少。

而圖2.4則是 Matsumoto et al. (1999) 利用不同的 Si/Al 的 MCM-41 其 X 光繞射分析圖譜，由圖中可見，當材料中未植入任何 Al 離子可得到繞射圖譜有三個主要特徵坡峰(100)、(110)、(200)，此結果 Selvam et al. (2001) 所得相同。另外，由圖中可以明顯發現特徵坡峰(100)、(110)、(200) 其坡峰強度隨著材料中 Al 離子的植入量增加而漸減且坡峰有些許的偏移，而當 Al 離子植入量達一極值會導致特徵坡峰(110)、(200) 消失，此結果代表當 Al 離子的植入，此中孔洞 MCM-41 材料其表面結構改變且破壞了整個材料晶體結構均勻度 (Matsumoto et al., 1999; Kosslick et al., 1997; Shen and Kawi, 1999; Kosslick et al., 1999; Dedecek et al., 2001; Russo et al., 2007)。

圖2.5為 Al-MCM-41之固態核磁共振光譜儀分析圖譜，由此圖中可見在未鍛燒之 Al-MCM-41其共振坡峰在55 ppm，由文獻中可得知此範圍所代表的是金屬 Al 的四配位鍵結；當利用鍛燒過後的 Al-MCM-41進行分析可得到三個不同區段的共振範圍，分別為(1)52-59 ppm：四配位鍵結(tetrahedral coordination)、(2)31-35 ppm：五配位鍵結(pentahedral coordination)及(3)0-1 ppm：六配位鍵結(octahedral coordination)，其中四配位鍵結屬於材料結構中的金屬 Al，而六配位鍵結與五配位鍵結則是屬於結構外的金屬 Al；文獻中還提到當 Al 離子植入量增加，四配位鍵結共振坡峰強度明顯上升，而六配位鍵結共振坡峰強度也有些許上升，而材料中金屬 Al 的四配位鍵結能提供 Bronsted acid site，六配位鍵結則是提供 Lewis acid site (Kosslick et al., 1999)，因此由圖2.5可得知，當 Al 離子的植入量越多其所能提供的 Bronsted acid site 和 Lewis acid site 也相對增加。



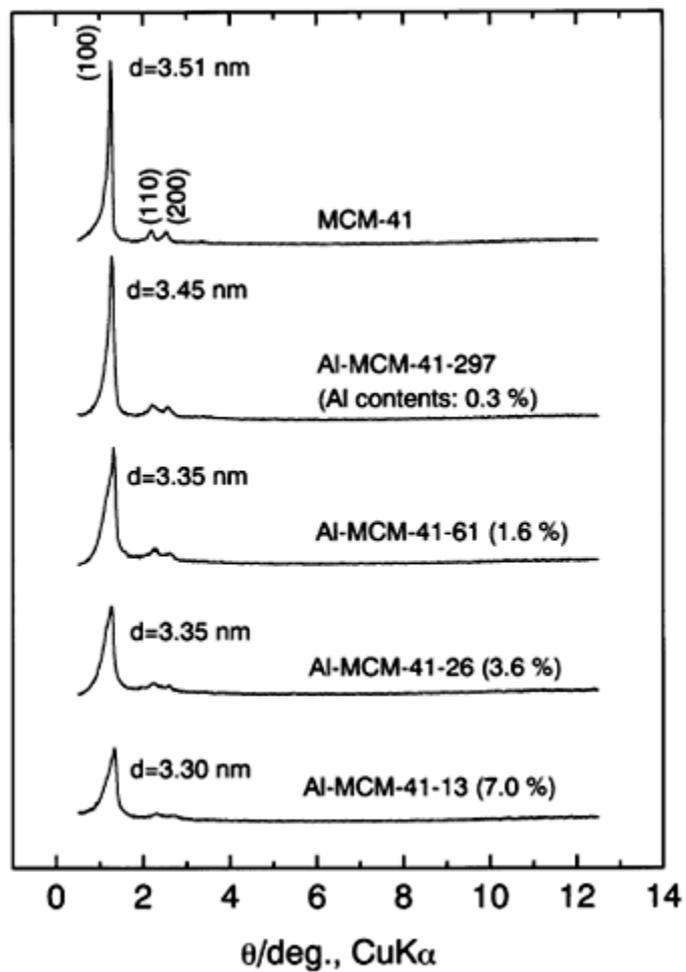


圖 2.4 MCM-41 和不同 Si/Al 的 Al-MCM-41 之 XRD 圖譜
(Matsumoto et al., 1999)

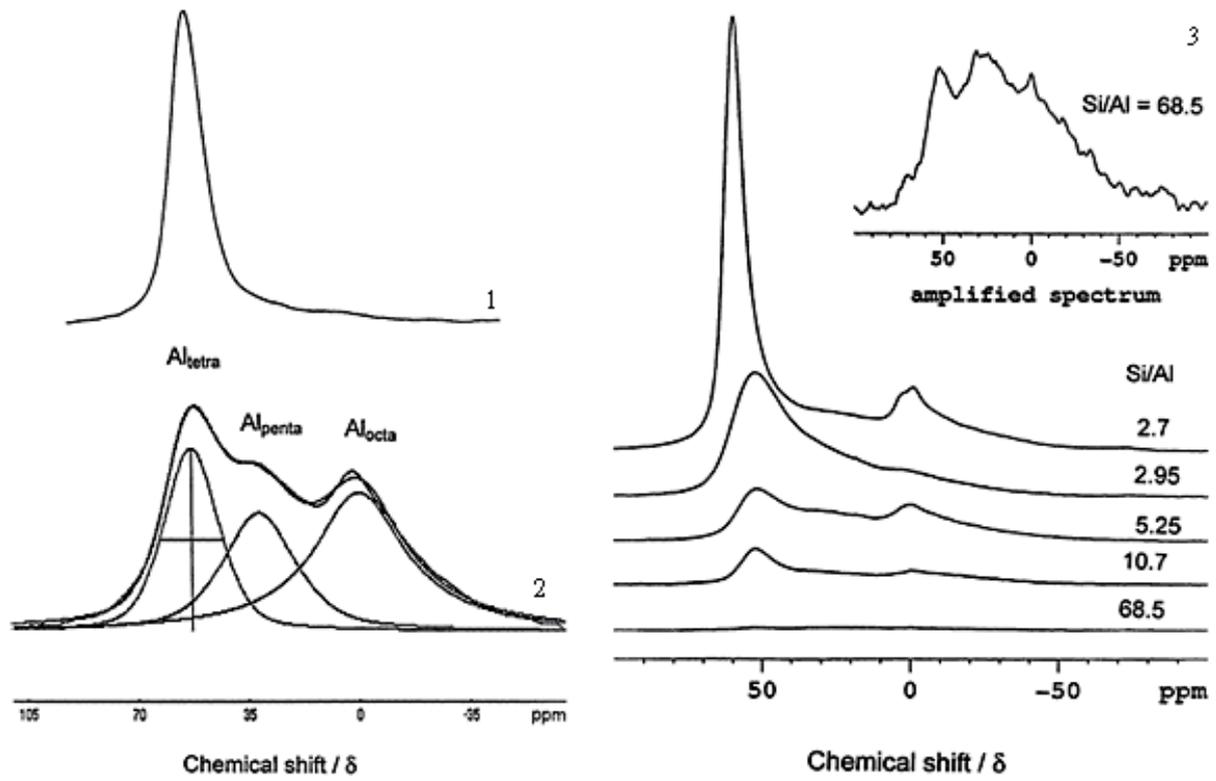


圖 2.5 Al-MCM-41 之固態核磁共振光譜儀分析 (^{27}Al MAS NMR) 圖譜：(1) 未鍛燒前、(2) 經過鍛燒後、(3) 經鍛燒後不同矽鋁比 (Kosslick et al., 1999)

2.3 利用孔洞型材料吸附染劑之研究

本研究之目的為結合染劑與中孔洞吸附材進而製備出帶有染劑之顯色型材料，並進一步應用此種材料於氨氣的吸附及感測，因此，為了解如何結合染劑與孔洞型吸附材以及當染劑嵌入是否會對材料本身特性造成影響，將在此節中探討染劑的嵌入材料結構中所造成的影響。

近年來染劑的應用越來越廣泛，不論是染織業、印刷業以及化學材料應用上皆有關聯，使用染劑替人類帶來了更多采多姿的生活，但也帶來了不少負面的影響，例如：傳統的廢水處理技術無法負荷帶有不同染劑的廢水或是染劑在水中反應產生之衍生物，因此，染劑處理技術的開發也間接受到重視。

而處理染劑之技術包括生物處理以及物化處理，前者是利用耗氧菌、厭氧菌或是耗厭氧結合菌，將水中有機染劑分子作為碳源，進行水中染劑分子之降解而達處理目標，生物處理由於其成本低廉且不會產生有毒副產物而漸漸受到重視，但礙於其處理速率緩慢、空間需求大等缺點，因此對於實廠應用上之實用性便下降 (Sanghi and Bhattacharya, 2002; Rai et al., 2005)。

然而，隨著奈米技術的成熟，利用液相吸附法來處理染劑的技術也漸漸被廣泛研究，例如：利用微孔洞的沸石作為吸附材來進行染劑的去除，但礙於一般染劑結構皆是大分子的有機物且微孔洞結構之沸石其孔洞開放空間狹窄，染劑無法被完整的吸附在沸石孔洞結構中。因此，孔洞大小較適合之中孔洞的分子篩漸居重要地位，取代了利用微孔洞分子篩來處理染劑的研究成為主流 (Zanjanichi et al., 2007)。

Juang et al. (2006)利用中孔洞 MCM-41來處理人工配製的染劑廢水，其所選擇之染劑有兩種，分別為 Basic green 5 (BG5)以及 Basic

violet 10 (BV10)，此兩種染劑其分子結構大小並不相同，BV10是屬於大分子的染劑而 BG5 染劑分子小於 BV10，但這兩種染劑之共通點為其均為帶鹼性的染劑，實驗結果顯示 BV10 及 BG5 的去除效率分別為 500 mg/g 及 36 mg/g，作者所使用的中孔洞 MCM-41 對於分子較大的 BV10 有較好的處理效果，因此作者推論染劑的分子大小對於不同孔洞大小的吸附材影響甚巨，此結果也和 Ho et al. (2003) 處理含 Methylene blue (MB) 之廢水相符合，由於 MB 染劑和 BG5 也是屬於小分子的染劑，因此利用中孔洞吸附材處理小分子染劑效率較差，而微孔洞的活性碳處理小分子染劑 MB 則有比較好的處理效果。

利用不同的中孔洞吸附材進行染劑吸附，使用的中孔洞材料包括 CMI-1、MCM-41、SBA-15 以及 Al-CMI-1 四種，經由 TEM 相片(圖 2.6) 可知，此四種中孔洞的吸附材其孔洞排列皆呈現完整六角柱狀堆積排列(ordered hexagonal channel)，且由相片下觀察並無孔洞堵塞現象；而由 XRD 圖譜可知，未經過染劑吸附之 CMI-1、SBA-15 及 Al-CMI-1 之 d_{100} 為 4.5、5.6 以及 5.4nm，由圖 2.7 中明顯可見，當材料經過染劑嵌入後，會造成 d_{100} 之繞射峰偏移以及繞射峰強度下降，此外，材料其它晶面的繞射峰也會因染劑的嵌入而消失，主要原因是由於有機染劑嵌入中孔洞材料表面及孔洞中，進而造成材料表面結構改變所致 (Ren et al., 2007)，此結果和 Juang et al. (2006) 之結果相符。

表 2.2 為利用不同中孔洞材料去除水中染劑之研究，未經染劑吸附之中孔洞材料其孔洞大小皆分布在 2-5nm，而透過表中可見，當中孔洞結構之分子篩經吸附去除染劑，會造成材料之孔洞大小、比表面積及孔洞體積皆有明顯下降之趨勢，此結果也再度驗證染劑的吸附的確會造成中孔洞吸附材的結構受到破壞，進而間接影響到材料基本特性也隨之改變。

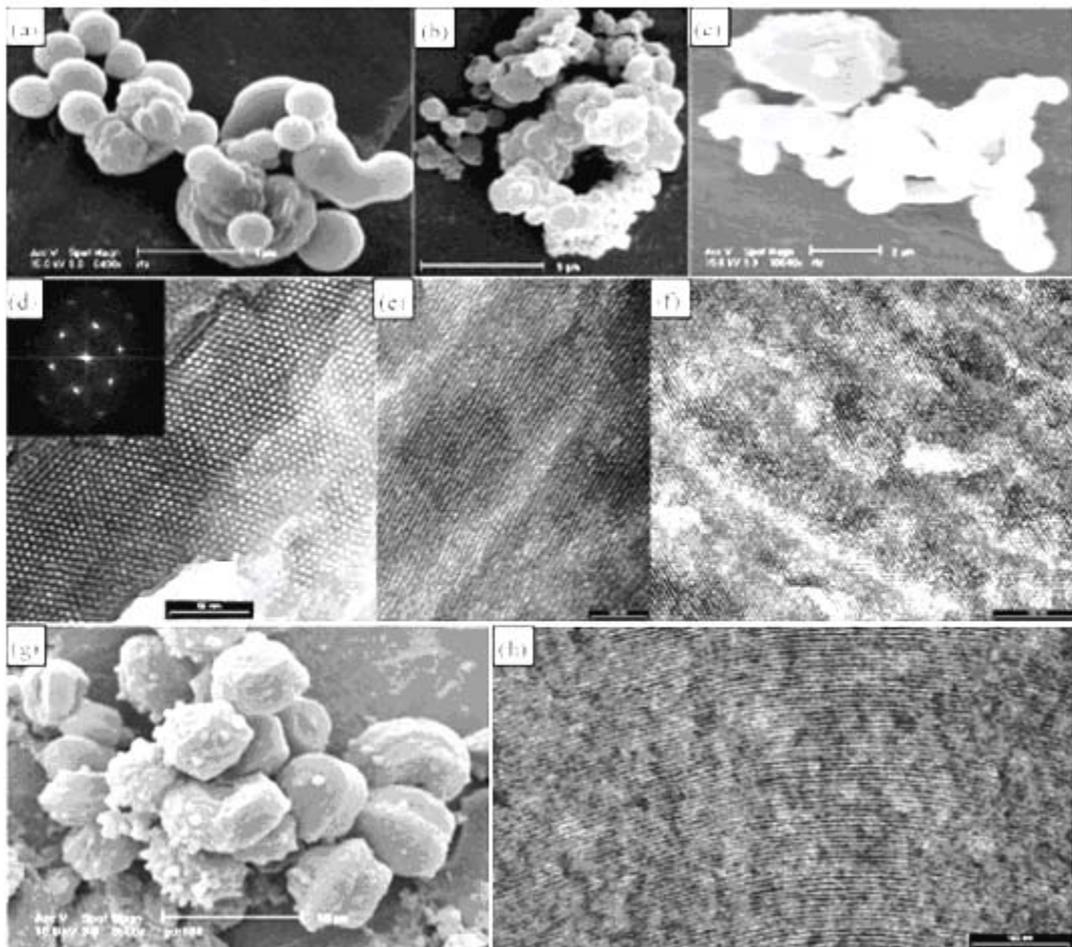


圖 2.6 SEM 相片：(a) CMI-1、(b) MCM-41、(c) SBA-15、(g) Al-CMI-1；TEM 相片：(d,e) CMI-1、(f) SBA-15、(h) Al-CMI-1 (Ren et al., 2007)

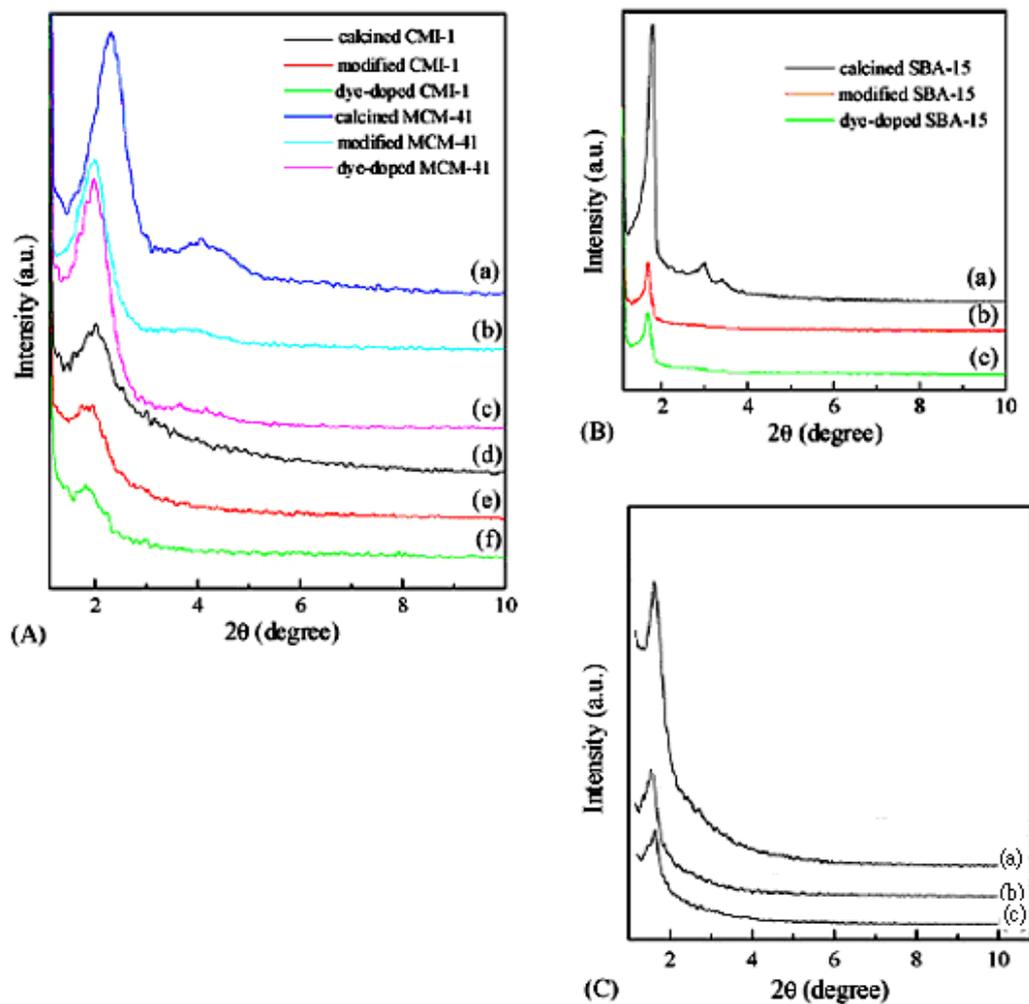


圖 2.7 不同材料其 XRD 分析圖譜：(A-a)鍛燒過之 MCM-41、(A-b)經 APTES 修飾之 MCM-41、(A-c)染劑嵌入之 MCM-41、(A-d)鍛燒過之 CMI-1、(A-e)經 APTES 修飾之 CMI-1、(A-f)染劑嵌入之 CMI-1；(B-a)鍛燒過之 SBA-15、(B-b)經 APTES 修飾之 SBA-15、(B-c)染劑嵌入之 SBA-15；(C-a)鍛燒過之 Al-CMI-1、(C-b)經 APTES 修飾之 Al-CMI-1、(C-c)染劑嵌入之 Al-CMI-1 (Ren et al., 2007)

表 2.2 不同染劑嵌入中孔洞材料之基本特性

| reference | sample code | pore size (nm) | surface area (m ² /g) | pore volume (cm ³ /g) |
|------------------------|--------------------|----------------|----------------------------------|----------------------------------|
| Juang et al., 2006 | MCM-41 | 3.96 | 1003.5 | 0.76 |
| | BG5/MCM-41 | - | 458.4 | 0.25 |
| | BV10/MCM-41 | 2.11 | 265.8 | 0.13 |
| Zanjanchi et al., 2007 | Al-MCM-41 | 2.50 | 940 | 0.33 |
| | MB/Al-MCM-41 | - | 850 | - |
| | R6G/Al-MCM-41 | - | 770 | - |
| | TH/Al-MCM-41 | - | 667 | - |
| Ren et al., 2007 | CMI-1 | 2.00 | 885 | 0.52 |
| | DB-71-APTES/CMI-1 | 1.60 | 291 | 0.14 |
| | MCM-41 | 2.70 | 987 | 0.70 |
| | DB-71-APTES/MCM-41 | 2.10 | 604 | 0.33 |
| | SBA-15 | 3.80 | 884 | 1.09 |
| | DB-71-APTES/SBA-15 | 3.30 | 442 | 0.63 |
| | Al-CMI-1 | 3.60 | 1044 | 0.98 |
| DB-71-APTES/Al-CMI-1 | 2.50 | 376 | 0.34 | |

^a BG5 : Basic Green 5

^b BV10 : Basic Violet 10

^c MB : Methylene Blue

^d R6G : Rhodamine 6G

^e TH : Thionine

^f DB-71 : Direct blue 71



2.4 利用吸附機制去除 NH₃之研究

氨氣普遍的分散在人類生活的環境中，隨著人為活動的差異，不同之地區其氨氣濃度也有差別，當空氣中的氨氣濃度大於50 ppm 時可以被嗅覺所感知，而當濃度達50-100 ppm 時，則會對眼睛、鼻子造成傷害(ATSDR, 2002)，因此，美國 OSHA (Occupational Safety and Health Administration)也明定在氨氣的濃度為50 ppm 下，每天不得暴露超過8小時，一個星期不得超過40小時。

而目前用來處理氨氣的方式依其原理的不同大致上可分為九大類：(1)加熱氧化法、(2)觸媒燃燒法、(3)選擇性觸媒氧化法、(4)氨氣觸媒分解法、(5)冷凝法、(6)洗滌法、(7)薄膜分離法、(8)吸附法、(9)生物過濾法，而其中吸附法以其高處理效率、可重複再利用及不會產生二次污染物等優點受到重視 (Busca and Pistarino, 2003)。

Amon et al. (1997)及 Kelleher et al. (2002)利用 clinoptilolite 沸石吸附機制，將沸石附著在房舍內部建材表面上，以去除在烈日下之家禽家畜飼養場所中之氨氣及臭味；Critoph (2002)則利用孔洞性的活性炭材料進行氨氣的反覆吸脫附測試，證明活性炭對於氨氣有良好的移除效果且經由高溫脫附後可重複使用。另外 Guo et al. (2005)利用硫酸活化及二氧化碳活化方式來進行活性碳的改質，此兩種不同活化方式之材料其在室溫下進行高濃度氨氣(2000 ppm)之吸附測試，結果指出經改質厚的材料其吸附量分別為140及125 mg/g 且吸附量隨著溫度的升高有下降趨勢。

表2.3為 Helminen et al. (2001) 利用不同種類之商用沸石以及活性碳在298.15K 室溫下進行氨氣的吸附，由表中可見，當氨氣分壓上升時，其總累積吸附量也會相對上升，其中以 Amberlyst 15聚合型吸附材在氨氣分壓為93.4 kPa (約92%)下有很高的吸附量為11.346

mmol/g (約192.9 mg/g)；另外，不同廠牌之商用13X 沸石其不論在各氨氣分壓條件下，皆有良好的氨氣吸附量，其中又以 Lancaster 13X 沸石在高分壓氨氣97.4 kPa (約96%)時，累積吸附量為9.326 mmol/g (158.5 mg/g)，而低分壓氨氣0.001 kPa (約10 ppm)時累積吸附量為1.264 mmol/g (21.5 mg/g)，因此，商用13X 沸石也常被用來表面改質以增加對污染物之吸附效果 (Helminen et al., 2001)；本研究所使用的濃度分別是5 ppm、1 ppm、500 ppb，比對文獻中氨氣濃度得知本研究所使用之氨氣濃度較低，也會影響本研究之材料對於氨氣累積吸附量。



表 2.3 利用不同商用沸石以及活性碳對於不同分壓之氮氣在室溫下 (298.15K)其累積吸附量 (Helminen et al., 2001)

| alumina VPO2 | | alumina 1593 | | alumina 1597 | |
|--------------|-------------------------------|--------------|-------------------------------|--------------|-------------------------------|
| P (kPa) | q^* (mmol g ⁻¹) | P (kPa) | q^* (mmol g ⁻¹) | P (kPa) | q^* (mmol g ⁻¹) |
| 0.0011 | 0.147 | 0.0157 | 0.149 | 0.0225 | 0.610 |
| 0.1772 | 0.745 | 0.36 | 0.731 | 3.09 | 1.466 |
| 5.19 | 1.411 | 5.86 | 1.226 | 15.16 | 2.006 |
| 16.59 | 1.781 | 17.31 | 1.512 | 27.4 | 2.271 |
| 29.2 | 1.996 | 28.4 | 1.662 | 47.4 | 2.549 |
| 48.7 | 2.218 | 47.8 | 1.849 | 72 | 2.807 |
| 72.7 | 2.418 | 72.7 | 2.024 | 98.3 | 3.008 |
| 99.5 | 2.606 | 98 | 2.159 | | |

| activated carbon Darco | | activated carbon Merck | | charcoal Sigma | |
|------------------------|-------------------------------|------------------------|-------------------------------|----------------|-------------------------------|
| P (kPa) | q^* (mmol g ⁻¹) | P (kPa) | q^* (mmol g ⁻¹) | P (kPa) | q^* (mmol g ⁻¹) |
| 6.53 | 0.781 | 0.773 | 0.080 | 0.547 | 0.139 |
| 17 | 1.413 | 3.91 | 0.270 | 3.66 | 0.417 |
| 23.4 | 1.743 | 8.64 | 0.514 | 8.22 | 0.771 |
| 29.5 | 2.052 | 17.27 | 1.005 | 16.91 | 1.378 |
| 47.1 | 2.766 | 26.8 | 1.559 | 27 | 2.000 |
| 71 | 3.521 | 44.4 | 2.508 | 44.8 | 2.999 |
| 96.3 | 4.192 | 67.7 | 3.756 | 70.1 | 4.245 |
| | | 93 | 5.084 | 95 | 5.275 |

| faujasite DAY | | pentasil DAZ | | clinoptilolite | |
|---------------|-------------------------------|--------------|-------------------------------|----------------|-------------------------------|
| P (kPa) | q^* (mmol g ⁻¹) | P (kPa) | q^* (mmol g ⁻¹) | P (kPa) | q^* (mmol g ⁻¹) |
| 0.359 | 0.258 | 0.0041 | 0.150 | 0.002 | 0.651 |
| 5.22 | 0.471 | 1.58 | 0.572 | 0.0083 | 2.034 |
| 9.28 | 0.558 | 7.31 | 0.883 | 1.99 | 4.362 |
| 18.78 | 0.718 | 27.3 | 1.446 | 22.6 | 5.224 |
| 28.4 | 0.875 | 80.7 | 2.347 | 46.8 | 5.537 |
| 47.4 | 1.115 | | | 72.4 | 5.753 |
| 71.6 | 1.431 | | | 97.9 | 5.904 |
| 97.4 | 1.778 | | | | |

| 4A zeolite TC242 | | 5A zeolite KE154 | | 13X zeolite WE894 | |
|------------------|-------------------------------|------------------|-------------------------------|-------------------|-------------------------------|
| P (kPa) | q^* (mmol g ⁻¹) | P (kPa) | q^* (mmol g ⁻¹) | P (kPa) | q^* (mmol g ⁻¹) |
| 0.0009 | 0.756 | 0.0008 | 0.622 | 0.0011 | 0.539 |
| 0.0171 | 2.039 | 0.0058 | 1.864 | 0.0041 | 1.742 |
| 0.328 | 4.564 | 0.114 | 4.337 | 0.1016 | 4.161 |
| 8.53 | 7.229 | 11.112 | 6.662 | 11.65 | 7.785 |
| 40.6 | 8.302 | 45.6 | 7.289 | 8.53 | 7.706 |
| 72.6 | 8.532 | 72.3 | 7.503 | 40.2 | 8.793 |
| 97.8 | 8.717 | 97.6 | 7.674 | 64 | 8.939 |
| | | | | 93.8 | 9.326 |

| silica gel 40 | | silica gel 60 | | silica gel 100 | |
|---------------|-------------------------------|---------------|-------------------------------|----------------|-------------------------------|
| P (kPa) | q^* (mmol g ⁻¹) | P (kPa) | q^* (mmol g ⁻¹) | P (kPa) | q^* (mmol g ⁻¹) |
| 0.0024 | 0.137 | 0.0029 | 0.226 | 0.0042 | 0.178 |
| 19.07 | 4.507 | 0.0842 | 1.153 | 0.0835 | 0.912 |
| 72.6 | 5.835 | 2.17 | 2.616 | 2.84 | 1.965 |
| 96.3 | 6.250 | 15.24 | 3.422 | 15.85 | 2.514 |
| | | 45.2 | 4.120 | 27.9 | 2.761 |
| | | 94.3 | 4.855 | 47.4 | 3.043 |
| | | | | 72 | 3.356 |
| | | | | 97.9 | 3.602 |

| Purolite MN200 | | Amberlyst 15 | |
|----------------|-------------------------------|--------------|-------------------------------|
| P (kPa) | q^* (mmol g ⁻¹) | P (kPa) | q^* (mmol g ⁻¹) |
| 0.316 | 0.161 | 0.0071 | 0.376 |
| 2.94 | 0.534 | 0.0113 | 1.114 |
| 7.69 | 0.930 | 0.0265 | 2.327 |
| 16.57 | 1.497 | 0.0743 | 4.724 |
| 26.7 | 2.050 | 5.89 | 7.625 |
| 44.7 | 2.933 | 33.4 | 9.563 |
| 69 | 4.086 | 64.8 | 10.665 |
| 93 | 5.203 | 93.4 | 11.346 |

| 5A zeolite Lancaster | | 13X zeolite Lancaster | |
|----------------------|-------------------------------|-----------------------|-------------------------------|
| P (kPa) | q^* (mmol g ⁻¹) | P (kPa) | q^* (mmol g ⁻¹) |
| 0.0008 | 1.319 | 0.001 | 1.264 |
| 0.0126 | 3.206 | 0.058 | 3.786 |
| 0.83 | 5.680 | 2.03 | 6.694 |
| 19.3 | 6.942 | 17.8 | 8.157 |
| 45.7 | 7.362 | 43.7 | 8.806 |
| 73.7 | 7.636 | 72.1 | 9.115 |
| 97.7 | 7.815 | 97.4 | 9.326 |

| 5A zeolite Sigma | | 13X zeolite Sigma | |
|------------------|-------------------------------|-------------------|-------------------------------|
| P (kPa) | q^* (mmol g ⁻¹) | P (kPa) | q^* (mmol g ⁻¹) |
| 0.0085 | 2.460 | 0.0018 | 0.623 |
| 0.442 | 4.868 | 0.0115 | 2.489 |
| 8.71 | 6.259 | 0.302 | 4.939 |
| 25.4 | 6.750 | 13.4 | 6.971 |
| 37.8 | 6.965 | 32.1 | 7.881 |
| 48.7 | 7.089 | 46.3 | 8.314 |
| 72.7 | 7.276 | 70.9 | 8.725 |
| 98.7 | 7.430 | 96.7 | 9.030 |

2.5 結合孔洞吸附材與染劑之 NH₃ 氣體偵測技術

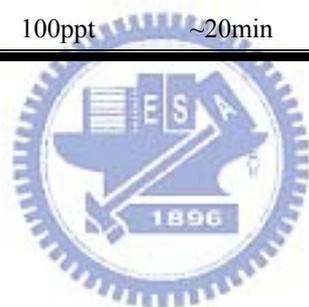
傳統的氣體偵測技術，往往是利用採樣的方式，經過收集帶回實驗室透過儀器分析後，才能了解到氣體的濃度及特性，此種氣體偵測技術雖然有良好的精準性，但其所耗費時間過長，也缺少了現場即時監測的特性。

近年來氣體偵測器(gas sensor)如火如荼的發展，而各種氣體偵測器的運作原理也不盡相同，由表2.4中，大致上將氨氣偵測器之偵測原理分為五大類：金屬氧化偵測(Metal-oxide)、金屬催化偵測(Catalytic metal)、聚合物傳導性偵測(Conducting polymer)、光學氣體偵測器(Optical gas sensor)以及非選擇性偵測器(Non-selective sensors) (Timmer et al., 2005)。

不同的偵測原理對於氣體偵測之濃度極限、反應時間以及適用溫度也不相同，其中又以光學氣體偵測器中的比色原理有較低的偵測極限以及反應時間快等特色而受到許多學者的親睞，而本研究之將染劑嵌入孔洞性材料應用於氨氣偵測上，由於材料上之染劑經過氨氣的吸附後會產生顏色的改變，因此本研究之氣體偵測原理同屬於光學氣體偵測器中的比色原理。

表 2.4 不同原理之氨氣偵測器之特性 (Timmer et al., 2005)

| Principle | Detection limit | Response time | Temperature range | Referance |
|---------------------------------|-----------------|---------------|-------------------|-------------------------|
| Metal-oxide | | | | |
| WO ₃ | 1ppm | ~5min | 400°C | Xu et al., 2000 |
| Catalytic metal | | | | |
| Palladium | 1ppm | ~1min | Up to 600°C | Winqvist et al., 1984 |
| Conducting polymer | | | | |
| Polyaniline | 1ppm | ~3min | Up to 150°C | Chabukswar et al., 2001 |
| Optical gas sensors | | | | |
| Nessler | 50µM (90ppb) | ~1min | 37°C | Tiggelaar et al., 2003 |
| Coulorometric | 1ppt | ~5min | - | Yimit et al., 2003 |
| Absorption spectroscopy | 1ppb | ~5min | - | Mount et al., 2002 |
| Non-selective detectors | | | | |
| pH-transitions and EC detectors | 100ppt | ~20min | 0-40°C | Erisman et al., 2001 |



2.5.1 染劑嵌入孔洞吸附材之方法

將染劑嵌入孔洞材料中之方法有兩種，第一種是一步合成法(One pot synthesis)，亦即在孔洞材料合成時，將染劑直接加入前驅物的步驟中，可得到帶有染劑結構的孔洞材料。Chen et al. (2004)曾利用合成材料之溶膠凝膠法(sol-gel)過程中，利用不同種類的前驅物加入之螢光指示劑 aminofluorescein (AF)進而合成不同產物，並測試各種產物對於氨氣的偵測極限以及反應性。

另外，有學者在中孔洞材料合成過程中加入各種不同的染劑，其所使用染劑之特性如表2.5所示，不同的染劑吸附於材料上的量也不相同，而此文獻所得到的結果為 NR > MR ~ BBF > MO > BP ~ PR，而主要造成其吸附量不均的原因是由於 gel 和染劑表面之反應影響，包括了氫鍵、靜電吸引力以及表面極性 (Wu et al., 2006)。

第二種將染劑嵌入孔洞方式則是濕式含浸法，此種方法是直接將染劑溶入溶劑中，接著加入吸附材料在室溫下均勻攪拌一段時間，將材料取出並在110°C烘乾，則可得到帶有染劑的粉體。

本研究所選用之染劑嵌入方法是第二種，先將中孔洞吸附材 MCM-41 製備完成後，再進行染劑嵌入的步驟，最後可得到帶染劑之氨氣偵測粉末。

表 2.5 有機染劑之物理特性 (Wu et al., 2006)

| Abbreviation | Name | pH indicating range | Color change ^a | λ max ^b (nm) |
|--------------|--------------------|---------------------|---------------------------|------------------------------------|
| MO | Methyl orange | 2.9 - 4.6 | Red-yellow | 510, 466 |
| BG | Bromocresol green | 3.8 - 5.4 | Orange-blue | 500, 560 |
| MR | Methyl red | 4.2 - 6.2 | Red-yellow | 518, 436 |
| BP | Bromocresol purple | 5.2 - 6.8 | Yellow-purple | 434, 588 |
| PR | Phenol red | 6.8 - 8.2 | Yellow-red | 432, 588 |
| NR | Neutral red | 6.8 - 8.0 | Red-yellow | 530, 450 |
| BBF | Brilliant blue FCF | - | - | 630 |

^a Left color, acidic form: right color, basic form.

^b Left value, acidic form: right value, basic form.



2.5.2 染劑嵌入孔洞吸附材之氨氣偵測研究

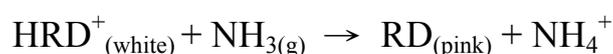
將染劑嵌入材料中進行目標污染物的感測技術早在1995年就有團隊進行研究，由於初期之研究，孔洞型材料仍未蓬勃發展，大部分污染物感知材料研究都著重在擬孔洞狀之纖維作為載體，利用染劑嵌入方式以進行污染物之偵測。由表2.6中可見，Nakano et al. (1995)利用指示劑 EB (Eosine bluish) 嵌入纖維貼布上，當帶有染劑的貼布和鹼性氣體氨氣反應所產生之產物，在螢光探測技術下於波長550nm 產生一坡峰進而達到氨氣偵測，而此種螢光顯色機制在總流量為400 ccm 條件下，其偵測極限為0.1 ppm 且反應時間僅需40秒。

Malins et al. (2000)將指示劑 BP (Bromocresol purple)作為前驅物加入溶膠凝膠法的薄膜製備中，將帶有染劑結構的薄膜進行氨氣的感測，此種氨氣感知技術其在總流量為500 ccm 下，偵測極限為50 ppm 且反應時間需長達60分鐘，而在此研究中提到所選擇的 BP 染劑是酸鹼指示劑的一種，此類染劑可以在可見光範圍有較高的吸光係數及光穩定度，應用於比色法偵測機制時較適合；另外，當利用薄膜作為染劑的載體時，薄膜的厚度及材料的擴散係數皆會影響感測效果。而 Nivens et al. (2002)也是利用薄膜作為載體並結合 HPTS (hydroxyl-pyrenetrisulfonic acid)以螢光探測方式進行 NH₄OH 感測，最後得到偵測極限及反應時間分別為10⁻⁴ M 及30秒。

在2003年時 Yimit et al.利用 TiO₂薄膜附著在玻璃片上，再利用溴瑞香草藍指示劑(Bromothymol blue)嵌入玻璃片上的 TiO₂表面結構中進行氨氣感測，經由測試結果可得知，此種技術可以在低流量(30 ccm) 條件下，可以探測到 ppt 等級的氨氣濃度。

Fiorilli et al. (2004)則是選用中孔洞材料 SBA-15作為擔體，利用嵌入染劑 RD (Recharadt's dye)來進行氨氣的偵測，其偵測原理如圖2.8

所示。此種 SBA-15 和本研究所使用之 MCM-41 皆屬於中孔洞型分子篩，此類型材料具有高比表面積(700 m²/g)及孔洞大小約為 9nm 且表面由許多羥基(silanol)所組成，當染劑嵌入材料時，材料表面會有去質子化(deprotonation)發生，其表面羥基會提供質子給染劑分子，此時染劑產生質子化現象(protonation)而變成白色(圖 2.8-a)；然而，當氨氣分子被吸附在材料表面上，此時氨氣分子會發生質子化現象形成胺鹽(NH₄⁺)，此時，染劑再度回到去質子化型態而變成粉紅色(圖 2.8-b)，其材料感知氨氣機制如下：



透過 FT-IR 鑑定可得到在波數為 1435 cm⁻¹ 和 1465 cm⁻¹ 時出現 NH₃ 和 NH₄⁺ 的吸收波峰。另外，隸屬於同研究團隊的 Onida et al. (2004) 利用和 Fiorilli et al. (2004) 相同方式，將載體換成中孔洞 SBA-3 進行氨氣感知測試。此種利用帶有染劑之中孔洞 SBA 材料進行氨氣感測，其偵測極限在高氨氣濃度(1000 ppm 及 1%) 下可得到快速的反應時間，此外，比較兩種不同孔洞排列型式的中孔洞 SBA 可得知，孔洞排列形式並不會對氨氣感測造成影響。

Rivolo et al. (2004) 利用孔洞型二氧化矽並嵌入染劑 CR (Congo red) 來進行水中 NH₄OH 感測；Cao et al. (2005) 也同樣地利用 BP (Bromocresol purple) 嵌入薄膜結構中進行氨氣的感測，其在總流量為 1 LPM 及偵測濃度 145 ppm 時，材料反應時間僅需 10 秒。而 Oberg et al. (2006) 利用 BG (Bromocresol green) 染劑批覆在二氧化矽顆粒表面上進行水體胺鹽的感測，由研究中發現利用升溫方式加熱到 80°C，可以提高反應時間(2-20 秒)以及降低偵測極限(1.4 ppb)。

Tao et al. (2006) 也利用孔洞型的二氧化矽作為載體，將染劑 BP (Bromocresol purple) 嵌入材料表面結構中，並對氣態 NH₃ 及水中

NH_4OH 進行探測，由結果發現在液態 NH_4OH 可以得到較低的偵測極限(5 ppb)比起氣態的 NH_3 (13 ppb)，另外，透過實驗也得知當濃度過低時，在水體偵測的反應時間比氣體偵測時間要長，因此綜合以上文獻可得知，許多實驗參數的改變會影響氣體感知器的污染物偵測極限 (detection limit)及反應時間(response time)，例如：水氣、溫度及流量。

而本研究所選用的染劑和 Oberg et al. (2006)相同，是利用中孔洞 MCM-41作為載體，結合溴甲酚綠染劑和 MCM-41製備出顯色型材料，此外，本研究也將針對材料的親/疏水性對於染劑的結合以及目標污染物的吸附感知進行探討，而目前大部分的研究皆專注在污染物濃度為 ppm 等級，而為了要能應用在更廣泛的偵測場所，本研究也期望能將污染物偵測濃度降低到 ppb 等級下，仍有很靈敏的反應時間。

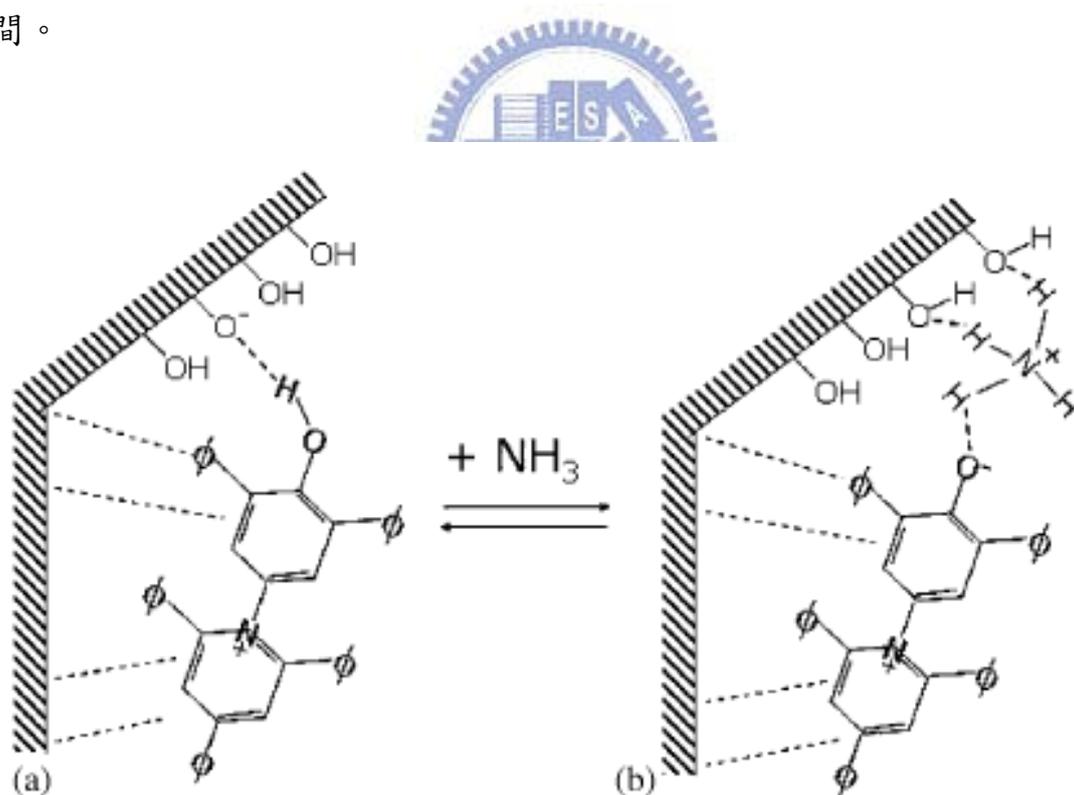


圖 2.8 利用 Reichardt's dye 嵌入中孔洞 SBA 材料進行氨氣偵測示意圖 (Fiorilli et al., 2004)

表 2.6 將染劑嵌入不同材料之偵測器

| Adsorbent | Dye | Sensing target | Detection limit | Flow rate | Response time | reference |
|-----------------------|------|--------------------|--------------------|-----------|---------------|-----------------------|
| Cellulose tape | EB | NH ₃ | 0.1 ppm | 400 ccm | 40 sec | Nakano et al., 1995 |
| sol-gel film | BP | NH ₃ | 50 ppm | 500 ccm | 60 min | Malins et al., 2000 |
| sol-gel film | HPTS | NH ₄ OH | 10 ⁻⁴ M | - | 30 sec | Nivens et al., 2002 |
| TiO ₂ film | BTB | NH ₃ | 1 ppt | 30 ccm | - | Yimit et al., 2003 |
| SBA-3 | RD | NH ₃ | 1000 ppm | - | a few seconds | Onida et al., 2004 |
| SBA-15 | RD | NH ₃ | 1% | - | a few seconds | Fiorilli et al., 2004 |
| porous silica | CR | NH ₄ OH | - | - | - | Rivolo et al., 2004 |
| sol-gel film | BP | NH ₃ | 145 ppm | 1 lpm | 10 sec | Cao et al., 2005 |
| silica microsphere | BG | tert-butylamine | 1.4 ppb | 1.3 lpm | 2-20 sec | Oberg et al., 2006 |
| porous silica | BP | NH ₃ | 13 ppb | - | 5 min | Tao et al., 2006 |
| porous silica | BP | NH ₄ OH | 5 ppb | - | 5 min | Tao et al., 2006 |

EB: Eosine bluish

HPTS: hydroxypyrenetrisulfonic acid

RD: Reichardt's betaine dye [2,6-diphenyl-4-(2,4,6-triphenyl-N-pyridinio)-phenolate]

CR: Congo red

BG: Bromocresol green

BTB: Bromothymol blue

BP: bromocresol purple



第三章、實驗方法

3.1 實驗流程

本研究實驗流程如圖3.1所示。以相同製備方法加入不同前驅物，製成純 Si 型 Si-MCM-41及不同 Si/Al 比之中孔洞 Al-MCM-41材料，接著選擇適合之染劑並利用濕式含浸法將染劑嵌入材料表面，合成出帶有染劑之中孔洞吸附材。接著利用連續式吸附系統進行材料吸附變色測試，亦以 X 光繞射分析(XRD)、穿透式電子顯微鏡分析(TEM)、比表面積分析(BET)、紫外光/可見光分光光譜儀分析(UV-VIS)、傅立葉轉換紅外線光譜儀分析(FT-IR)及固態核磁共振光譜儀分析(NMR)進行材料物理化學特性分析，比較不同種材料、不同形式以及不同實驗參數下之結果，進而選定較適合之材料進行不同濃度之重複性氨氣吸附試驗。



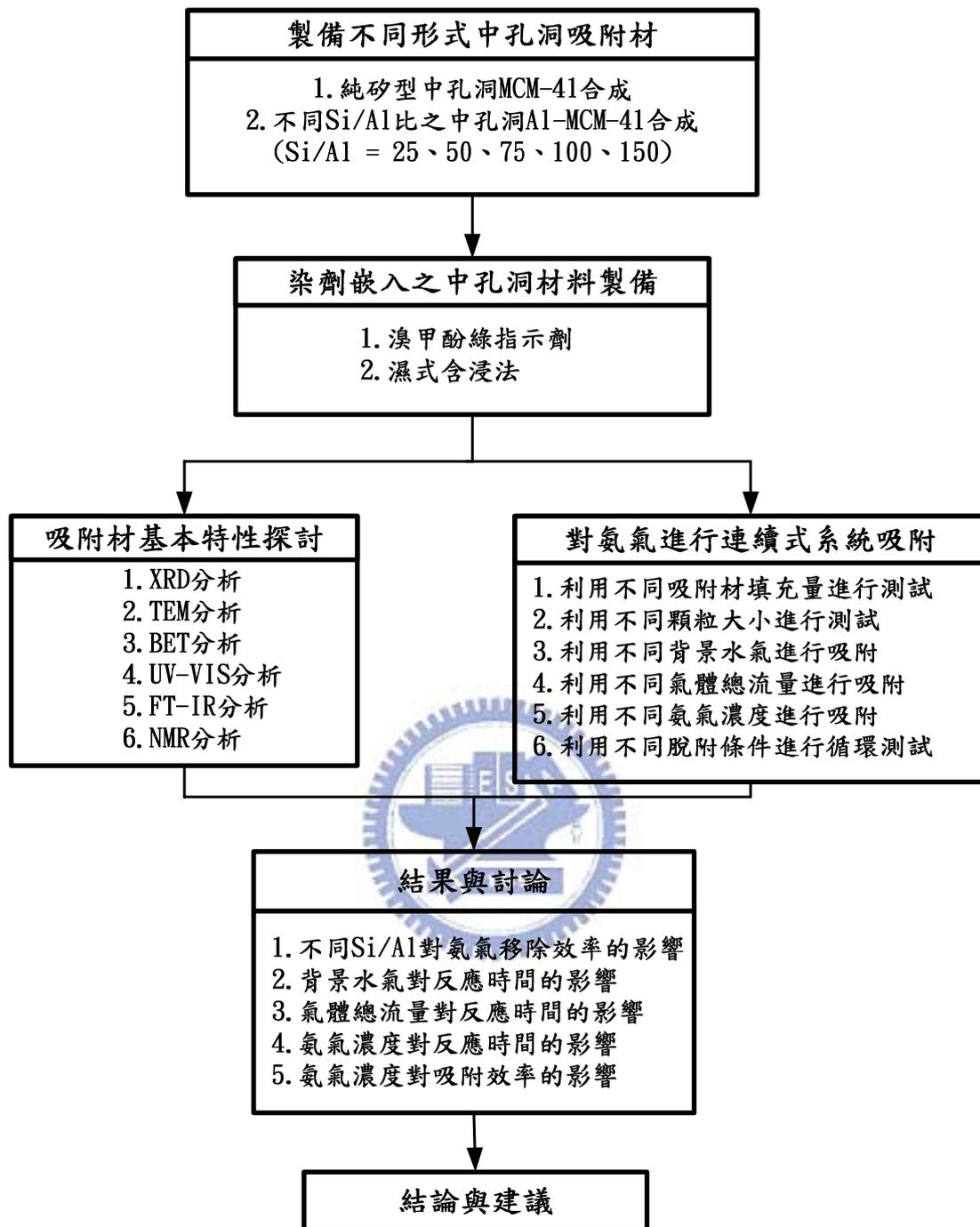


圖 3.1 本研究之流程

3.2 實驗藥品及設備

3.2.1 實驗藥品及耗材

- a. 丙酮(Acetone)：藥品級99%, Merck & Co. Inc., Germany
- b. 溴甲酚綠(Bromocresol green)：Acros Organics Co., USA
- c. 偏矽酸鈉(Sodium metasilicate)：Kanto Chemical Co. Inc., Japan
- d. 硫酸鋁(Aluminum sulfate)：Showa Chemicals Inc., Japan
- e. 硫酸(Sulfuric acid 98 %，Panreac)：Panreac Chemicals Co., Spain
- f. CTAB(Cetyltrimethylammonium bromide: $C_{19}H_{42}BrN$)：Merck & Co. Inc., Germany
- g. 氨氣(NH_3)氣體供應鋼瓶： NH_3 (100ppm) + N_2 ，錦德氣體，Taiwan

3.2.2 實驗儀器設備

- a. 氨氣分析儀(NH_3 analyzer)：SIR model-S5012, Spanish，偵測極限 0-10ppmv
- b. 高解析 X 光繞射儀(XRD)：X' Pert Pro MRD, Panalytical, Holland
- c. 高解析度穿透式電子顯微鏡(TEM)：JEM-2010, JEOL Co. Ltd, Japan
- d. 分光光譜儀(DRS UV-Vis)：U3010, HITACHI, Japan
- e. 紅外線光譜分析儀(FT-IR)：FT-730, Horiba, Japan
- f. 固態核磁共振光譜儀分析(Solid NMR)：DSX-400WB 400, BRUKER, Germany
- g. 高解析度自動物理脫附分析儀(Specific Surface Area Analysis)：ASAP 2020, Micromeritics, USA
- h. 超音波震盪水槽(Ultrasonic cleaner)：Tohama DC-400, Taiwan
- h. 泡沫流量計(Bubble meter)：Gilian Instrument Co., USA, 20-6000ccm
- i. 高溫爐(Furnace)：Thermolyne, 48000, USA

- i. 質量流量控制器(MFC, Mass Flow Controller):MKS, 1179A, range:
20sccm、500sccm、1000sccm, USA
- j. 溼度計：CENTER 310 RS-232 HUMIDITY TEMPERATURE
METER, 詠欣, Taiwan



3.3 實驗材料製備

3.3.1 Si-MCM-41之製備

秤量21.2g 偏矽酸鈉(Sodium metasilicate)加入80mL 的去離子水中攪拌30分鐘，然後配製4N 硫酸(Sulfuric acid 98 %)溶液緩緩滴入，控制溶液 pH 值到10.5，此時溶液會形成凝膠狀。接著配置界面活性劑 CTAB (Cetyltrimethylammonium bromite)，秤量 CTAB 7.2g 並加入25mL 的去離子水中攪拌，攪拌完後緩緩滴入前置步驟溶液中，在滴入 CTAB 時，溶液會有絮凝的現象產生。經過3小時攪拌後，將溶液置入壓力鍋中並放入烘箱中，以145°C 水熱法進行36小時合成。從烘箱取出待冷卻後進行抽氣過濾，並以去離子水重複沖洗數次，接著取出濾餅置於110°C 下烘乾6小時，最後再放置到550°C 鍛燒6小時。

3.3.2 Al-MCM-41其不同 Si/Al 比之製備

不同 Si/Al 比之 Al-MCM-41合成方式，首先秤量所需之偏矽酸鈉(Sodium metasilicate)並加入80mL 的去離子水，接著再秤量所需之硫酸鋁(aluminum sulfate)加入20mL 去離子水中，其不同 Si/Al 比所需之偏矽酸鈉如表3.1所示，混合兩種溶液後攪拌30分鐘，後續配置方式同前 Si-MCM-41之製備，鍛燒時間改為10小時。

表 3.1 不同 Si/Al 比之 Al-MCM-41其偏矽酸鈉所需用量

| Si/Al | aluminum sulfate (g) |
|-------|----------------------|
| 25 | 0.684 |
| 50 | 0.342 |
| 75 | 0.228 |
| 100 | 0.171 |
| 150 | 0.114 |

3.3.3 染劑嵌入中孔洞 MCM-41 吸附材

由文獻回顧中可得知，溴甲酚綠指示劑僅被應用於胺類感知器開發，並未發現有研究利用此染劑進行氨氣感知材料開發上，加上此種染劑屬於價格較便宜的酸鹼指示劑，其可以在可見光範圍有較高的吸光係數及光穩定度，因此本研究也以溴甲酚綠(Bromocresol green: 3,3',5,5'-tetrabromo-*m*-cresolsulfonphthalein)作為氨氣感知材料的顯色劑。

溴甲酚綠是常被應用於酸鹼滴定用之變色型 pH 指示劑，簡稱其為 BG，其變色範圍在 pH 3.8 (橘黃色) 到 pH 5.4 (藍綠色)，吸收波長範圍如圖 3.2 所示，在偏酸性形式下，其吸光度發生在波長小於 500nm，而在偏鹼性形式下，吸光度則發生在波長大於 560nm。其結構為 $C_{21}H_{14}Br_4O_5S$ ，各元素的含量分別是 C：36.41 %、H：2.02 %、Br：45.79 %、O：11.46 %、S：4.59 %，分子量為 698.02 g/mol，熔點在 218 °C，其可以溶在醇類、丙酮、醚類、水、乙酸乙酯等溶液中，由於其對鹼性物質的敏感度好，常被用來測量鹼性溶液，此指示劑之結構如圖 3.3 所示 (Ibarra et al., 2004)。

研究中所使用之染劑嵌入中孔洞 MCM-41 技術屬於濕式含浸法。首先量取 0.1g 的 MCM-41 中孔洞分子篩及 0.001g 的溴甲酚綠指示劑並同時溶於 100mL 的溶劑丙酮中，在室溫下攪拌 3 小時後，將溶液倒入坩鍋中並置入 110°C 烘箱中進行乾燥，最後可得到經過染劑修飾之產物。

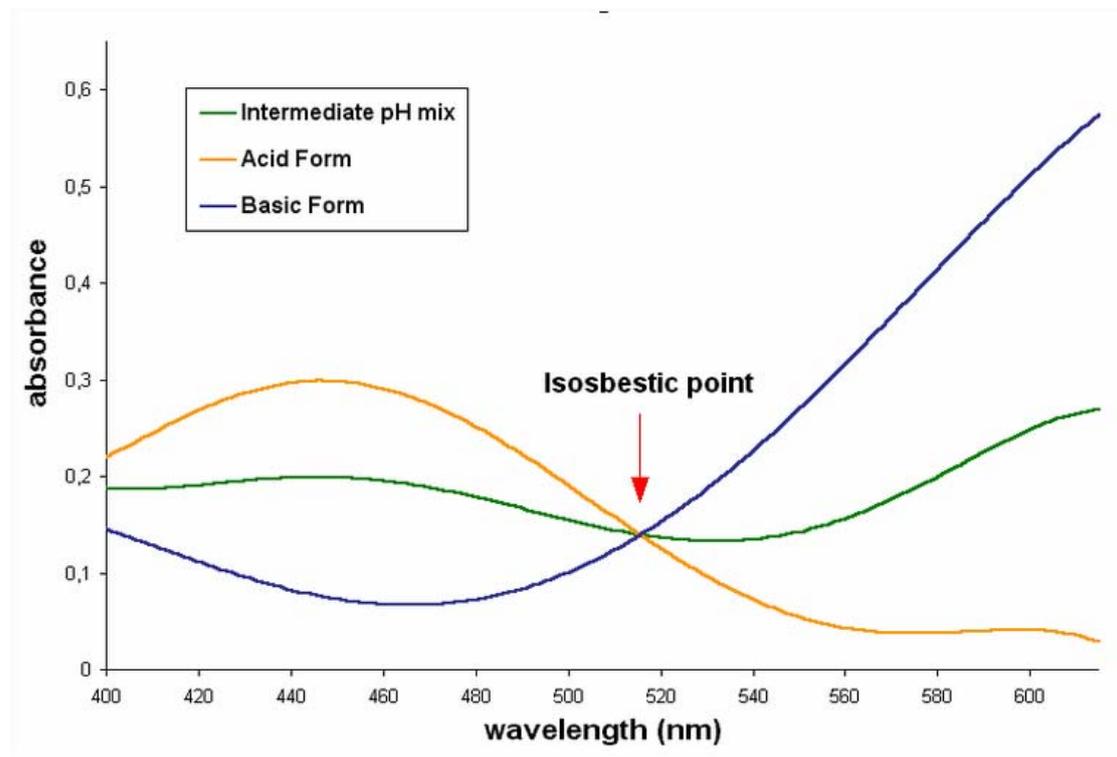


圖 3.2 溴甲酚綠在不同 pH 狀況下之 UV-VIS 圖譜 (NCBI, 2007)

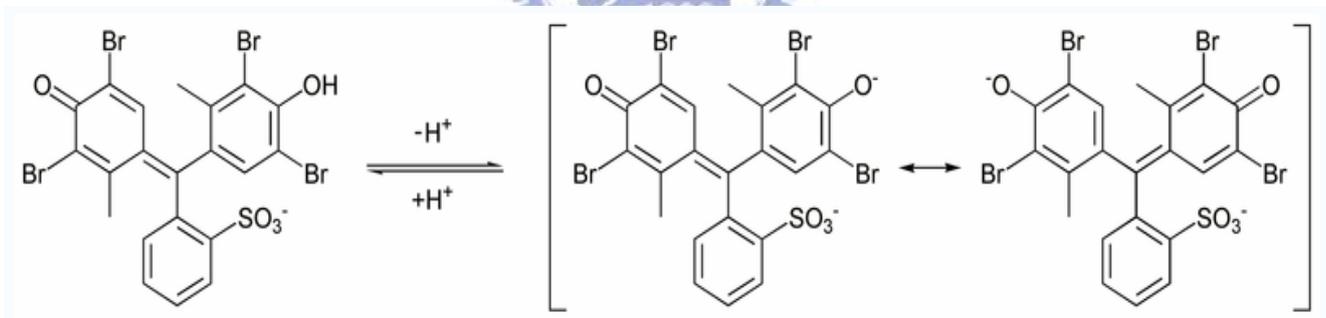


圖 3.3 溴甲酚綠及其共軛鹼(conjugate base) (Ibarra et al., 2004)

3.4 材料基本特性分析

3.4.1 X 光粉末繞射分析

X 光散射儀(X-ray powder diffraction ; XRPD)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(圖 3.4)，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：

$$n\lambda = 2d \sin\theta \text{ (其中當做為布拉格繞射計算時 } n = 1)$$

λ ：入射光波長

d ：晶格距

θ ：入射角

X 光粉末散射儀光譜，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。本篇研究藉由粉末繞射儀分析吸附材的晶格排列情況，瞭解製成之樣品其晶格組成之特性。

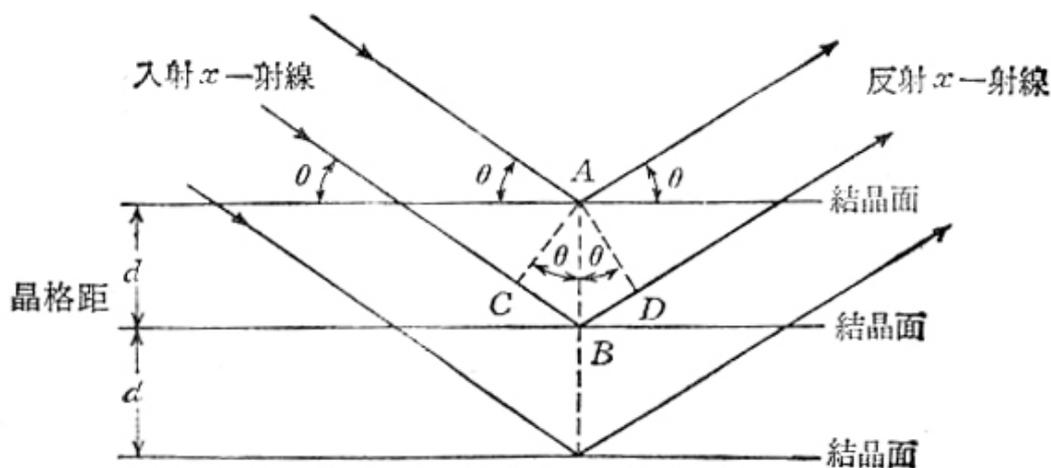


圖 3.4 X-射線在結晶面間的繞射示意圖 (林怡君，2006)

3.4.2 高解析穿透式電子顯微分析

高解析度穿透式電子顯微鏡(Transmission electron microscopy ; TEM)是由電子槍、真空柱(vacuum column)及攝影室(camera chamber)三部份所組成，其分析原理是利用高中空下(10^{-5} torr)陰極燈絲加熱(2600°C)尖端釋放陰離子電子束，並輔以高壓電加速並經過多重聚光裝置，使電子束撞擊材料，產生穿透電子束與彈性散射電子束，最後經由電子透鏡放大且聚焦呈像於螢光板上，藉由分析結果可以瞭解材料的孔洞結構形狀及差異，並可觀察出其孔徑大小及分佈情形。

3.4.3 高解析比表面積分析儀

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 BET 法。

而比表面積分析技術(Specific surface area analysis ; BET)是利用存在氣體分子與樣品表面之間的凡得瓦力，當吸附氣體達平衡時，測量平衡吸附壓力和吸附的氣體量，根據 BET 方程式，可以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進行量測。在測量前須將試樣進行脫氣處理，此步驟對於奈米級材料特別重要，利用脫氣處理可將試樣表面原已吸附的物質給去除，但要避面表面之不可逆的變化。

3.4.4 材料之分光光譜儀分析

一般來說，可見光的波長(λ)範圍為400-800nm，而紫外光(UV)的波長範圍為200-400nm，其中紫外光又可細分為 UVA：320-400nm、UVB：280-320nm、UVC：200-280nm。而紫外光/可見光分光光譜儀(DRS UV-Vis spectrophotometer)是用來偵測分子的電子躍遷能量

(electronic transition)的原理，分子處於基態時受電磁波干擾，使電子由能量較低的分子軌域躍遷至能量較高的分子軌域(由基態躍遷到激發態)，利用紀錄分子吸收光之後所呈現在電子激發態時的振動模式(vibronic modes)並以吸收光強度對吸收光波長作圖，可得到紫外光/可見光分光光譜。

3.4.5 傅立葉紅外線光譜分析

紅外線光譜涵蓋範圍為 $12800-10\text{ cm}^{-1}$ ($\lambda=0.78-1000\mu\text{m}$)，當分子吸收適當頻率的紅外光，會使得分子產生振動而躍升為激發態的分子，屬於一種非破壞性的分析。當分子振動時，分子內各原子不時對於其平衡位置作振動，振動的模式數目會隨著分子所含原子的數目增多而漸趨複雜，當分子具有線性結構，其分子會有 $3N-5$ 個基本振動模式(fundamental vibrational mode)，若分子呈現非線性結構時，其基本振動模式為 $3N-6$ 個(N 表示分子所含原子的數目)，而振動模式可以依造原子間的鍵長或鍵夾角的改變而表現為伸縮運動或是彎曲振動。而傅立葉紅外線光譜分析(Fourier transform infrared spectroscopy；FTIR)則是利用化合物分子中的官能基吸收特定波長的紅外光原理而用來觀察分子的基本結構，其功用是以紅外光射入樣品，樣品受紅外光照射激發所產生之光電流經過傅立葉轉換之運算而形成樣品之紅外光吸收頻譜，藉以得知樣品對紅外線之反應特性。

3.4.6 固態核磁共振光譜儀

核磁共振現象是1945年由 Purcell 及 Bloch 分別發現，在1950年發展為分析分子結構之物理方法。核磁共振光譜儀(Solid nuclear magnetic resonance；NMR)是基於某些特定原子核具有自旋角動量造成的磁矩而產生，當將這些原子核置於磁場內，其會選擇某些特定量化方向，而每一方向會對應到某特定能階，磁矩與外加磁場同向者應

至較低能量，反之與外加磁場反向則對應至較高能階，吸收特定頻率的無線電波會造成原子核的躍遷，處於低能階的原子核會吸收能量而進入高能階，進而發生自旋方向改變的現象，稱為核磁共振，因此，利用此過程可了解分子的構造及動態等。

3.5 氨氣吸附試驗

本研究之氨氣吸附測試方式，採用以連續流式反應器作為效率測試方法，反應系統架設於一恆溫冰箱中，實驗進行時則控制於25°C下進行，其系統的配置如圖3.4所示。本系統之吸附反應管其內徑為0.8公分，管內利用玻璃綿作為載台將本研究之顯色型材料填充於載台之上，而實驗所需之NH₃濃度經由質量流量控制器控制一定流量並與壓縮空氣均勻混合，經稀釋後之NH₃濃度為0.5、1、5 ppm，相對濕度為55±5%，在濃度為1、5 ppm時其氣體總流量為1000 ccm，而濃度為0.5 ppm時，氣體總流量為2000 ccm，系統後端利用NH₃分析儀(SIR model-S5012, Spanish)量測氨氣(ammonia gas)的濃度變化分析。

在實驗進行前須等待前端之壓縮空氣與氨氣濃度均勻混何，待其稀釋濃度穩定後，利用系統後端NH₃分析儀進行濃度校正(圖3.4：管路1→3)，待濃度校正完成，將氣體通入已填充變色粉末之反應管中(圖3.4：管路2→3)，並同時進行計時，透過讀取NH₃分析儀顯示之濃度值並加以記錄；而在轉換管路由1→3變為2→3時，此時管路3仍充滿高濃度之氨氣，而通過管路2之經吸附氣體會漸漸將管路3之高濃度氨氣稀釋，因此會造成本研究吸附初期之不穩定讀值結果，因此本研究之結果效率圖將省略前端不穩定處。

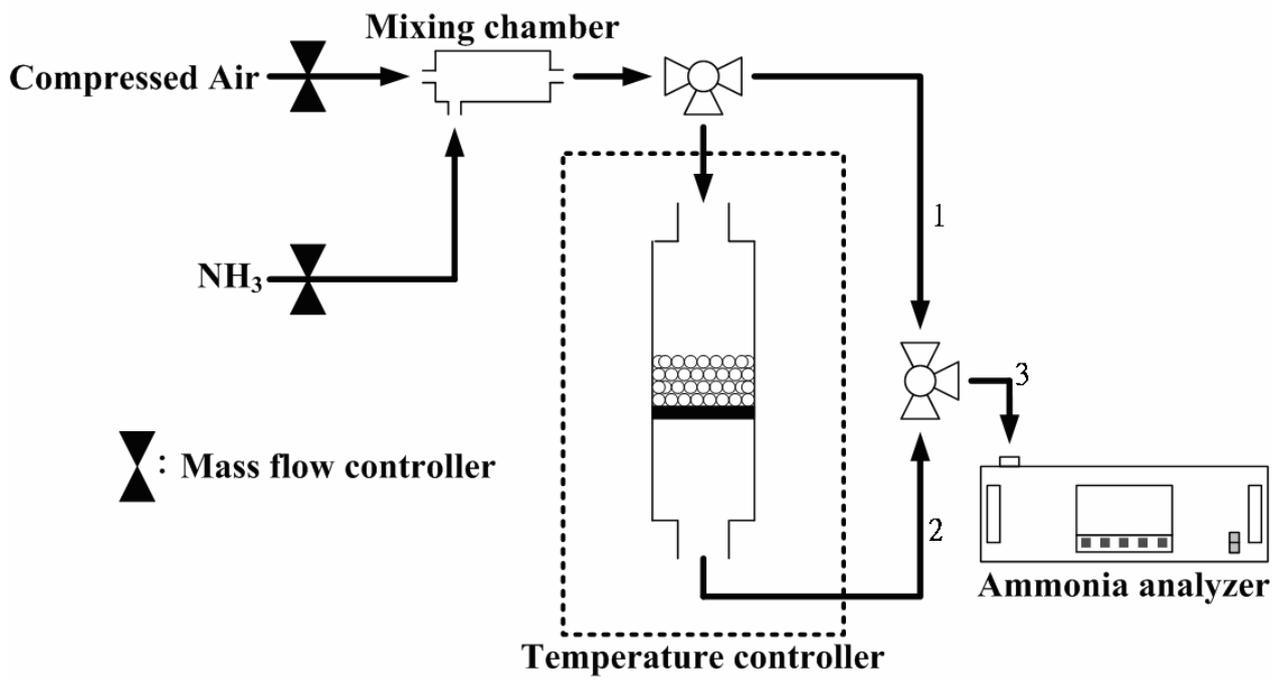


圖 3.5 實驗系統配置圖



第四章、結果與討論

4.1 顯色材料物化特性分析

4.1.1 X 光粉末繞射分析

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} ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$)作為放射源，操控電壓為30KV，電流為20mA，掃描範圍 $2^{\circ}\sim 15^{\circ}$ ，掃描速度 $1.2^{\circ}/\text{min}$ 。

圖4.1則是本研究所製備之純矽型Si-MCM-41以及不同Si/Al之Al-MCM-41其經過X光繞射分析後的圖譜，圖中之a-f分別代表的是Si-MCM-41及Al-MCM-41(Si/Al=25、50、75、100、150)。在圖4.1中可以發現，其繞射圖譜有三個主要特徵坡峰(100)、(110)、(200)，經由文獻比對可得知，(100)坡峰代表的是六角柱狀的晶體結構，而(110)及(200)坡峰則是代表整個晶體結構是屬於一個均勻分布的現象(Kresge et al., 1992)。透過圖4.1中，可以得知(100)坡峰其 2θ 範圍為 $2.2^{\circ}\sim 2.8^{\circ}$ ，根據Bragg's law: $2d\sin\theta = n\lambda$ ，利用 $n = 1$ 帶入換算可以得到各個不同材料的晶面層間距值(d-spacing)如表4.1中所示，再經由計算可得到各種材料之單位晶格(a_0)，由表4.1可見，當金屬鋁離子植入中孔洞材料MCM-41結構中，可以明顯發現在(100)坡峰其 2θ 有偏移之趨勢，而導致材料單位晶格大小有所增長，主要原因是由於結構中之Al與結構中之氧所形成的Al-O-Si化學鍵長比原先Si-O-Si鍵來的長所導致 (Selvam et al., 2001)。

圖4.2則是當染劑嵌入與否對本研究之中孔洞MCM-41其經過X光繞射分析所得到的結果，而圖中a-d分別代表的是Si-MCM-41、Si-MCM-41/BG、Al-MCM-41(50)以及Al-MCM-41(50)/BG。在Si-MCM-41之圖譜中，可以明顯地發現繞射圖譜中(100)、(110)、(200)及(210)特徵坡峰，經由計算可得之 2θ 為 2.28° 之(100)坡峰晶面層間距

值為3.87nm，而圖中另外三個較弱之繞射峰分別為(110)、(200)及(210)分別出現在 3.88° 、 4.45° 及 5.66° ，相對應的晶面層間距值分別為2.28、1.98及1.56nm，經由計算可得知其Si-MCM-41單位晶格為4.47nm (表4.2)。

另一方面，利用有機染劑嵌入Si-MCM-41及Al-MCM-41(50)結構中，會造成原本Si-MCM-41及Al-MCM-41(50)特徵坡峰改變。由圖4.2中可見，帶有染劑之Si-MCM-41其(110)、(200)、(210)之坡峰皆消失；此外，還可以明顯發現Si-MCM-41及Al-MCM-41(50)在(100)晶面之坡峰強度及 2θ 有下降及偏移之趨勢，經由圖4.2比對可得到未帶有染劑之Si-MCM-41和Al-MCM-41(50)其(100)坡峰 2θ 由原先 2.28° 及 2.24° ，經由染劑嵌入變成 2.16° 、 2.2° ，相對應的晶面層間距值也變成4.09及4.01nm且單位晶格也變成4.72及4.63nm (表4.2)，此結果之趨勢和 Juang et al. (2006)及Ren et al. (2007)其所得之趨勢相符合。



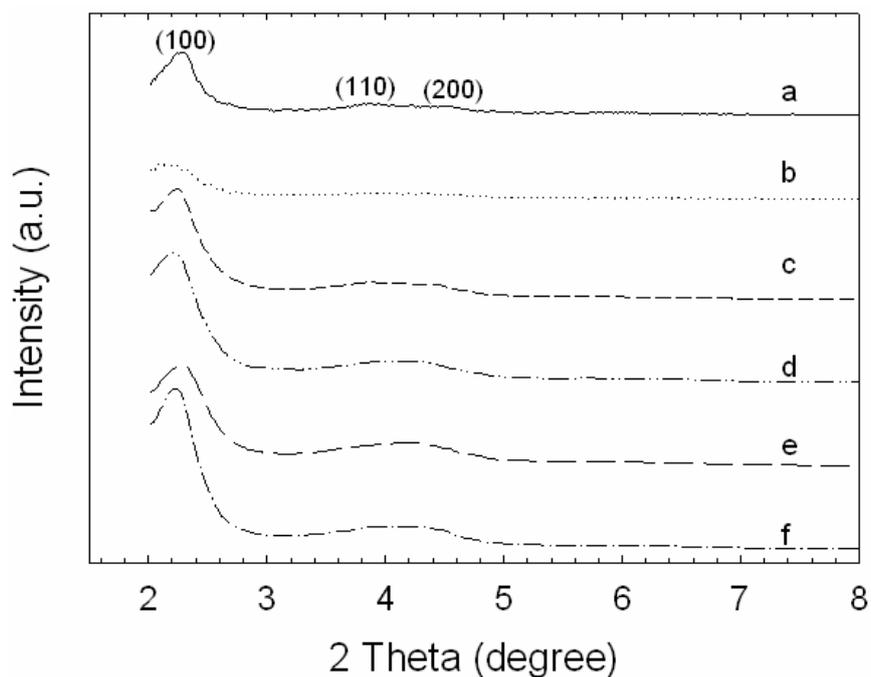


圖 4.1 未嵌入染劑材料之 XRD 圖譜：(a) Si-MCM-41、(b) Al-MCM-41(25)、(c) Al-MCM-41(50)、(d) Al-MCM-41(75)、(e) Al-MCM-41(100)及(f) Al-MCM-41(150)

表 4.1 Si-MCM-41及不同 Si/Al 比之 Al-MCM-41之各晶面間距

| Sample | Interplanar | 2θ | d-spacing (nm) | a_0 (nm) |
|----------------|-------------|--------------|----------------|------------|
| Si-MCM-41 | (100) | 2.28° | 3.87 | 4.47 |
| Al-MCM-41(25) | (100) | 2.2° | 4.01 | 4.63 |
| Al-MCM-41(50) | (100) | 2.24° | 3.94 | 4.55 |
| Al-MCM-41(75) | (100) | 2.22° | 3.98 | 4.60 |
| Al-MCM-41(100) | (100) | 2.26° | 3.90 | 4.51 |
| Al-MCM-41(150) | (100) | 2.22° | 3.98 | 4.60 |

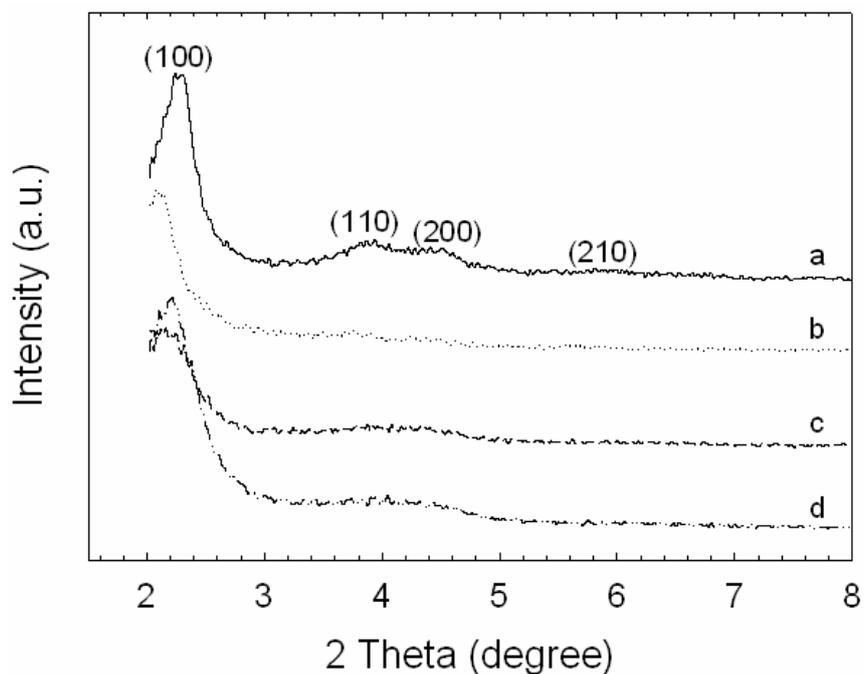


圖 4.2 嵌入染劑前後之材料其 XRD 圖譜：(a) Si-MCM-41、(b) Si-MCM-41/BG、(c) Al-MCM-41(50)及(d) Al-MCM-41(50)/BG

表 4.2 Si-MCM-41及 Al-MCM-41(50)經過染劑嵌入前後其在各晶面之間距

| Sample | Interplanar | 2θ | d-spacing (nm) | a_0 (nm) |
|------------------|-------------|--------------|----------------|------------|
| Si-MCM-41 | (100) | 2.28° | 3.87 | 4.47 |
| | (110) | 3.88° | 2.28 | - |
| | (200) | 4.45° | 1.98 | - |
| | (210) | 5.66° | 1.56 | - |
| Si-MCM-41/BG | (100) | 2.16° | 4.09 | 4.72 |
| Al-MCM-41(50) | (100) | 2.24° | 3.94 | 4.55 |
| Al-MCM-41(50)/BG | (100) | 2.2° | 4.01 | 4.63 |

4.1.2 高解析穿透式電子顯微分析

本研究使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 mg 樣品溶於乙醇中，並以超音波震盪分散均勻後，再利用針筒取 1-3 滴於銅網上，待樣品乾燥後放置於 JEOL JEM 1210 進型樣品型態分析，加速電壓為 120KV。

而圖 4.3 為穿透式電子顯微鏡分析相片，其中 (a)、(d) 放大倍率為 60000X；(b)、(c) 放大倍率為 80000X，圖中 (a)、(c) 代表未含染劑之 Si-MCM-41 及 Al-MCM-41(50)，(b)、(d) 則是經過染劑嵌入後之 Si-MCM-41 及 Al-MCM-41(50) 照相後結果。由圖中 (a)、(c) 中可以清楚的顯現本研究所製備的 Si-MCM-41 及 Al-MCM-41(50) 之孔洞呈現固定的完整六角柱狀堆積排列 (ordered hexagonal channel)，而 Al-MCM-41(50) 的孔洞排列狀態比起 Si-MCM-41 缺乏結構完整性及排列明顯性，主要是由於金屬鋁的存在，而導致其材料表面結構性變差，但其孔洞仍然維持完整六角柱狀堆積排列，此結果和 XRD 晶體測定結果一致，再一次的證明當金屬嵌入孔洞材料時，會造成其材料表面改變，但對於孔洞結構影響不大。透過圖 4.2 (b)、(d) 可見，當染劑嵌入孔洞以後，其結果和 Al-MCM-41(50) 狀態相似，孔洞排列仍呈現完整六角柱狀堆積排列，因此可得知利用染劑嵌入材料結構中和材料結構中金屬鋁的存在所造成的材料結構性改變相似。

另外，文獻中也曾提到利用不同種類の中孔洞分子篩進行染劑吸附之研究，其中選擇中孔洞分子篩作為吸附載體主要原因是由於一般常見之商用型染劑皆為大型分子團所構成，若利用微孔洞分子篩來進行染劑的吸附會造成微孔洞分子篩發生孔洞堵塞現象 (Zanjanc et al., 2007; Juang et al., 2006; Ren et al., 2007)，而透過圖 4.3 穿透式電子顯微鏡相片中可以發現，當本研究所使用之吸附載體經過染劑的嵌入後，

還是可以清楚地看到材料表面之孔洞，透過此結果也可斷定本研究所使用之中孔洞材料其孔洞並未被所選用之溴甲酚綠染劑分子堵住。



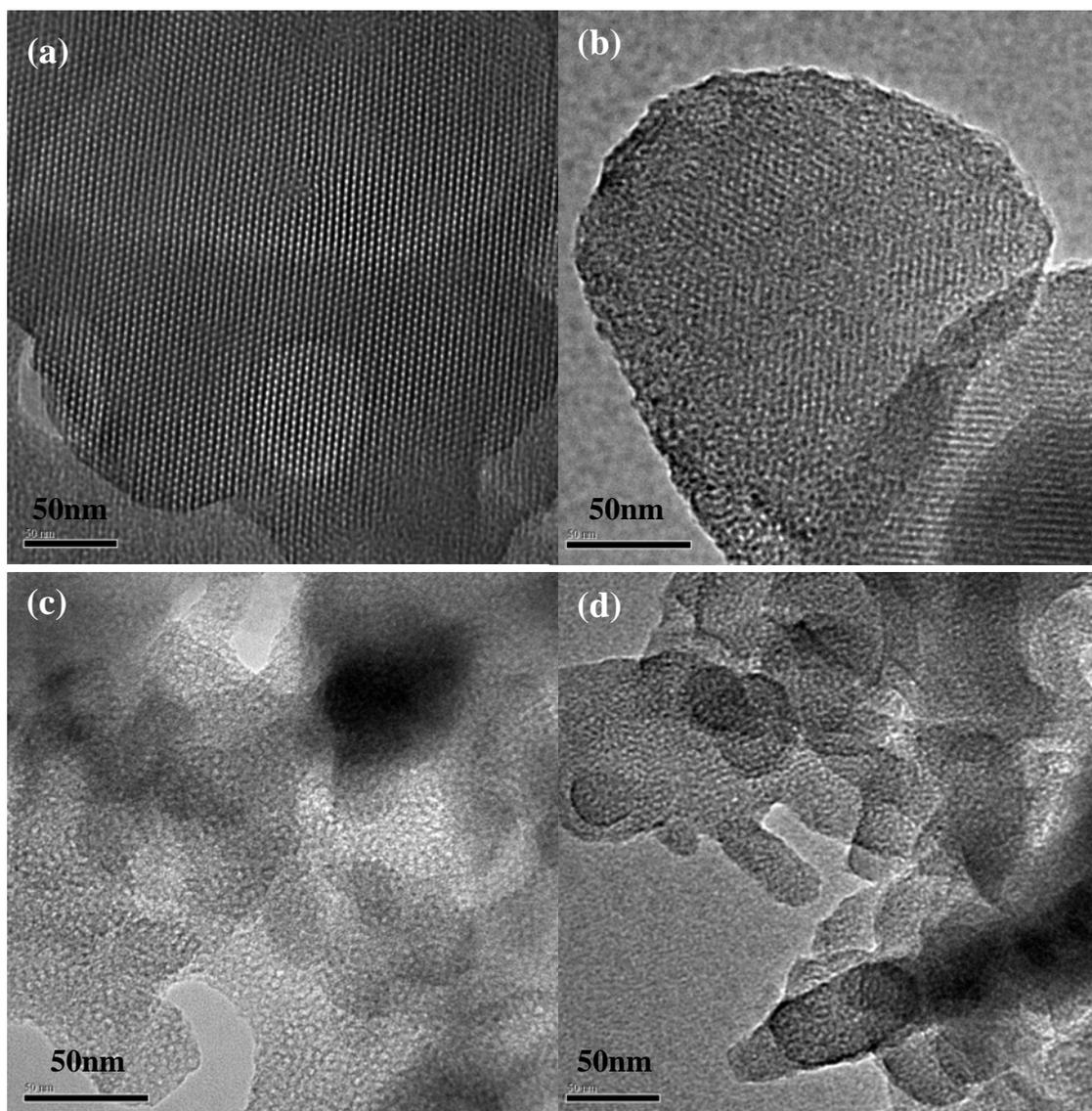


圖 4.3 TEM 分析結果：(a) Si-MCM-41、(b) Si-MCM-41/BG、(c) Al-MCM-41、(d) Al-MCM-41/BG

4.1.3 比表面積與孔徑分析

本研究樣品其比表面積、孔徑分布及孔洞體積乃利用 Micromeritics, ASAP 2000 氮氣吸附儀進行量測，其量測條件為 350°C (10^{-6} mbar) 下除氣 6 小時，再於 77K 下吸附氮氣所得到之等溫吸附曲線圖。

圖 4.4 是未含染劑的 Si-MCM-41 及 Al-MCM-41(25、50、75、100、150) 其氮氣吸/脫附等溫曲線。由圖中可見，各吸附曲線皆屬於第四型吸附 (type IV)，此種吸附型態也是典型中孔洞材料吸附型態，透過多層吸附機制，隨著相對分壓增高其氮氣吸附量也隨之上升；當相對分壓為 0.3-0.5 時，氮氣的吸/脫附總量產生急劇的坡度，此現象為中孔洞材料之毛細濃縮吸附 (capillary condensation) 所造成 (Matsumoto et al., 1999)。圖 4.5 則是當染劑嵌入後 Si-MCM-41 及 Al-MCM-41(25、50、75、100、150) 其氮氣吸/脫附等溫曲線，各吸附曲線仍屬於第四型的多層吸附且毛細濃縮現象發生在相對分壓為 0.3-0.45，此結果和未含染劑之材料大致相符，主要是由於本研究所使用的染劑和吸附材含浸比為 1:100，微量的染劑分子嵌入並未明顯改變材料吸附特性。

圖 4.6 及圖 4.7 分別為未含染劑以及經過染劑嵌入後之 Si-MCM-41 及 Al-MCM-41(25、50、75、100、150) 的材料孔洞分布結果，各材料之孔洞分布皆在 2.68-3.05 nm，屬於 IUPAC 分類中的中孔洞型材料；此外，由此二圖中可得知，嵌入染劑及未嵌入染劑之材料後的孔洞分布結果差異性不大，是由於本研究所含浸染劑量少，並不會造成材料孔洞有明顯的變化。

透過表 4.3 中可見，未包含鋁金屬的 Si-MCM-41 其比表面積及孔洞體積為 $1065 \text{ m}^2/\text{g}$ 及 $1.12 \text{ cm}^3/\text{g}$ ，隨著材料結構中金屬鋁增加，其比表面積和孔洞體積也隨之下降，其中以 Al-MCM-41(25) 下降趨勢最為

明顯，此結果也間接的顯示出，當 Si/Al 低於50後會造成中孔洞 MCM-41之結構破壞，而使得比表面積及孔洞體積明顯下降。



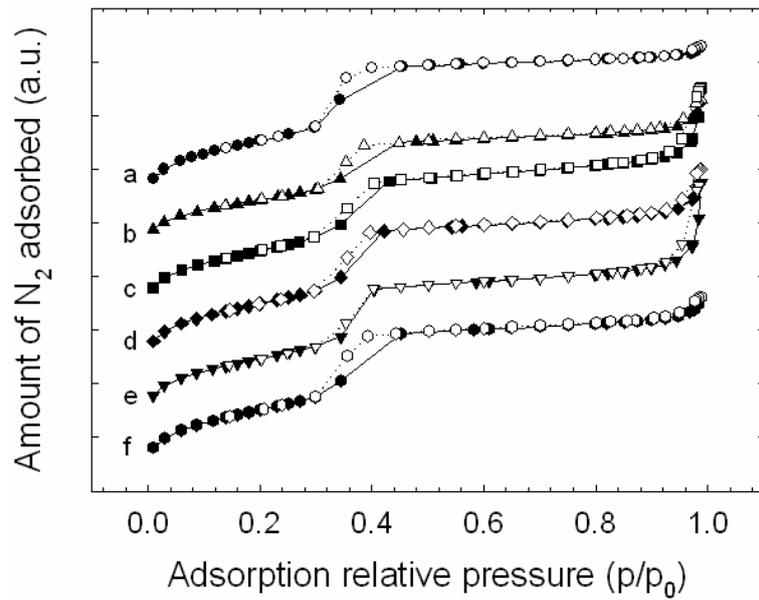


圖 4.4 等溫吸附/脫附曲線：(a) Si-MCM-41、(b) Al-MCM-41(25)、
(c) Al-MCM-41(50)、(d) Al-MCM-41(75)、(e) Al-MCM-41(100)及(f)
Al-MCM-41(150)

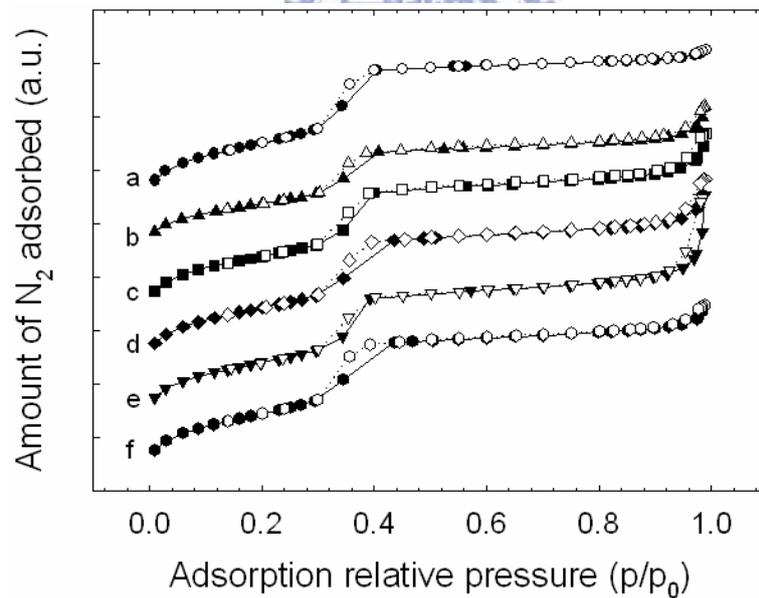


圖 4.5 等溫吸附/脫附曲線：(a) Si-MCM-41/BG、(b)
Al-MCM-41(25)/BG、(c) Al-MCM-41(50)/BG、(d)
Al-MCM-41(75)/BG、(e) Al-MCM-41(100)/BG 及(f)
Al-MCM-41(150)/BG

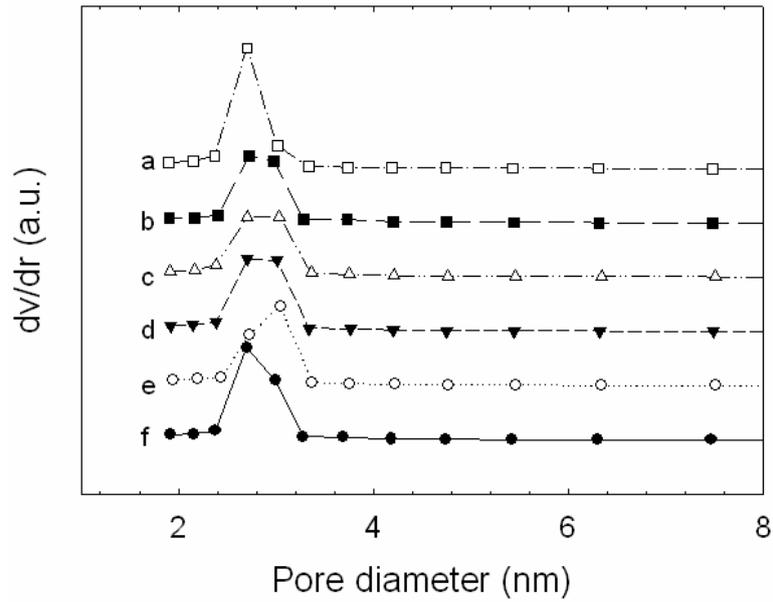


圖 4.6 材料孔洞分佈結果：(a) Si-MCM-41、(b) Al-MCM-41(25)、
(c) Al-MCM-41(50)、(d) Al-MCM-41(75)、(e) Al-MCM-41(100)及(f)
Al-MCM-41(150)

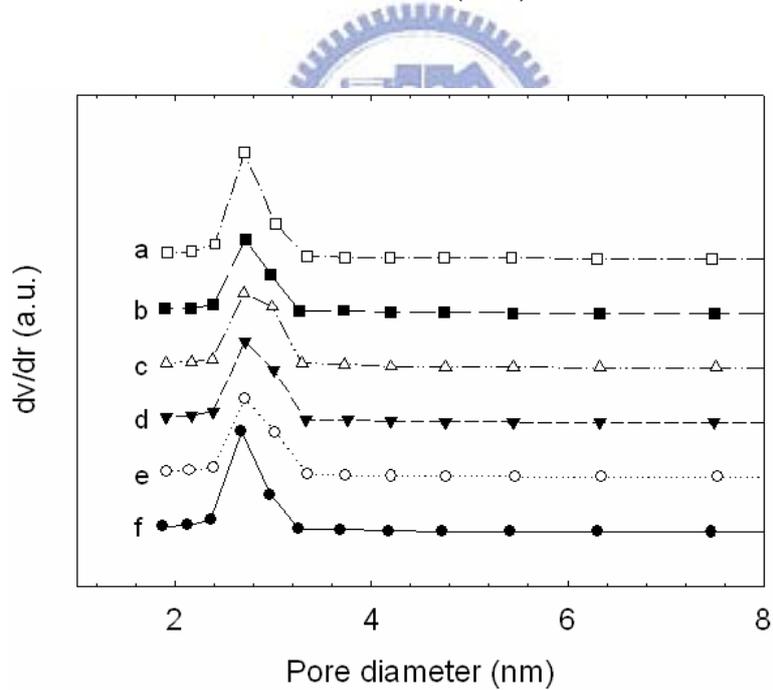


圖 4.7 材料孔洞分佈結果：(a) Si-MCM-41/BG、(b)
Al-MCM-41(25)/BG、(c) Al-MCM-41(50)/BG、(d)
Al-MCM-41(75)/BG、(e) Al-MCM-41(100)/BG 及(f)
Al-MCM-41(150)/BG

表 4.3 材料孔洞結構特性分析表

| Sample | Surface area (m ² /g) | Pore diameter (nm) | Total pore volume (cm ³ /g) |
|-------------------|----------------------------------|--------------------|--|
| Si-MCM-41 | 1065 | 2.70 | 1.12 |
| Si-MCM-41/BG | 1046 | 2.71 | 1.03 |
| Al-MCM-41(25) | 824 | 2.73 | 0.82 |
| Al-MCM-41(25)/BG | 782 | 2.71 | 0.78 |
| Al-MCM-41(50) | 1024 | 2.71 | 1.03 |
| Al-MCM-41(50)/BG | 966 | 2.70 | 0.99 |
| Al-MCM-41(75) | 1032 | 2.71 | 1.06 |
| Al-MCM-41(75)/BG | 980 | 2.71 | 1.01 |
| Al-MCM-41(100) | 1042 | 3.05 | 1.10 |
| Al-MCM-41(100)/BG | 993 | 2.71 | 1.04 |
| Al-MCM-41(150) | 1055 | 2.70 | 1.09 |
| Al-MCM-41(150)/BG | 1008 | 2.68 | 1.00 |



4.1.4 紫外光/可見光分光光譜儀分析

本研究使用為 HITACHI U3010 spectrophotometer 進行樣品之光學特性分析，分析背景值乃氧化鋁(Al_2O_3)白板之儀器讀值，操作溫度為室溫，掃描範圍由800nm 至200nm，掃描速度為60 nm/min。

圖4.8及圖4.9是經過紫外光/可見光分光光譜儀分析後結果，圖4.8是以 Si-MCM-41作為載體，而圖4.9則是以 Al-MCM-41(50)作為載體。由圖中可見，利用純染劑粉末進行分析，帶有微橘色之溴甲酚綠染劑在波長低於300nm 時有很強的吸光度，而在波長400nm 也有另一較弱之坡峰；另外，圖譜中也可見本研究所使用的中孔洞吸附材 MCM-41 不論是純 Si 型的 Si-MCM-41 或是 Si/Al 結合型的 Al-MCM-41(50)，其在光波長範圍為200-800nm 時產生光易穿透特性，呈現非常低的吸光度，而在200-250nm 有 Si-OH 鍵結之特徵吸收坡峰產生，此部份也和 Ren et al. (2007)有相同之結果。

當利用染劑嵌入 Si-MCM-41 或是 Al-MCM-41(50)時，會使得原本白色的粉末帶有淡橘色，經由紫外光/可見光分光光譜儀分析後可發現，其在波長為230nm 及440-460nm 會有吸光度的坡峰產生，此結果和純染劑所產生之吸光度互相比對可發現，當染劑嵌入吸附材中，其在低波長的吸光度會有藍移現象(blue shift)發生，由原本的300nm 吸光波峰降為230nm 之吸光波峰；而在高波長的吸光度則會產生紅移現象(red shift)，由原本的400 nm 吸光波峰升高到440-460nm 之吸光波峰，此結果也驗證了帶有顏色的染劑確實被嵌入在材料表面上。

接著，利用帶有染劑之 Si-MCM-41及 Al-MCM-41(50)經氨氣吸附後進行分析，其中 Si-MCM-41/BG 總吸附時間為150分鐘，而 Al-MCM-41(50)/BG 總吸附時間則是380分鐘，由吸附過程中可發現，染劑的嵌入形成之橘色粉末經氨氣吸附後會轉變成藍色，而透過紫外

光/可見光分光光譜儀分析也可發現，未經過氨氣吸附之粉末在高波段550-750nm 並不會出現吸光波峰，但材料表面之染劑分子經過氨氣吸附後變色，並在波長630nm 產生吸光波峰，此結果和 Ibarra et al. (2004)相符合，也證明了氨氣分子被吸附在材料表面並和染劑分子產生反應，改變了染劑的 pH 值而造成染劑產生顏色變化。



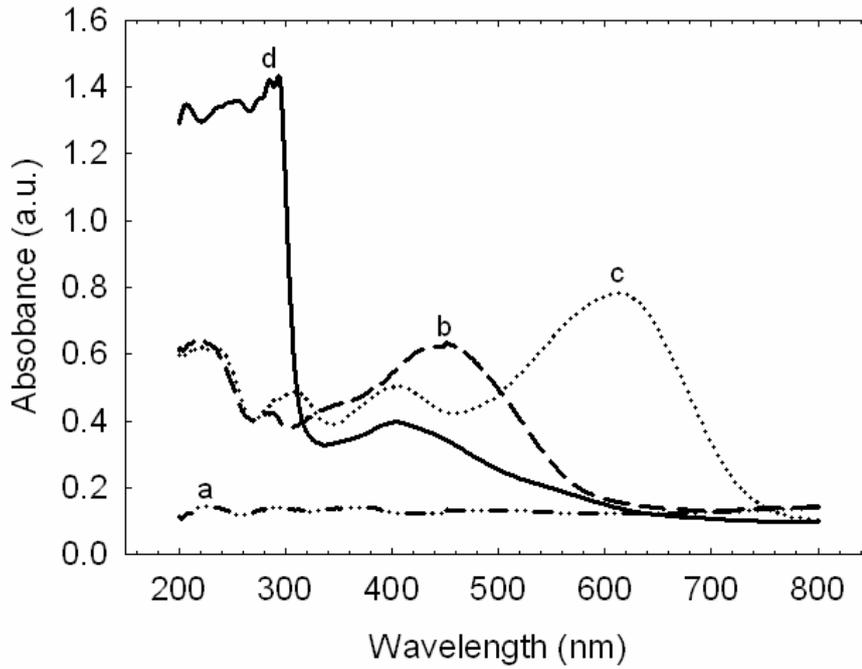


圖 4.8 UV-VIS 分析光譜：(a) Si-MCM-41、(b)Si-MCM-41/BG、(c) 經過5 ppm 氨氣吸附150分鐘後之 Si-MCM-41/BG 及(d)溴甲酚綠指示

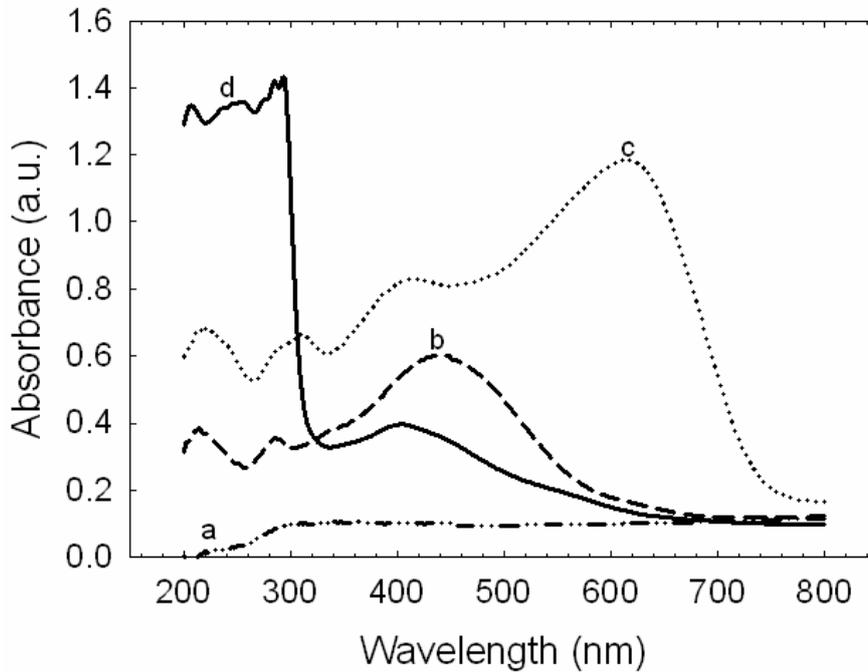


圖 4.9 UV-VIS 分析光譜：(a) Al-MCM-41(50)、(b) Al-MCM-41(50)/BG、(c) 經過5 ppm 氨氣吸附380分鐘後之 Al-MCM-41(50)/BG 及(d)溴甲酚綠指示劑

4.1.5 傅立葉轉換紅外線光譜儀分析

為了解本研究所製備之中孔洞吸附材 MCM-41 其特徵紅外線光譜吸收峰，本研究也利用 Horiba FT-730 傅立葉轉換紅外線光譜儀進行分析，利用樣品與 KBr 比例 1:10 方式均勻混合，利用壓錠機制成錠置於分析載台上進行分析，掃描波數由 400 cm^{-1} 至 4000 cm^{-1} 。

圖 4.10 是利用溴甲酚綠染劑、Si-MCM-41、Al-MCM-41(50)、Si-MCM-41/BG 和 Al-MCM-41(50)/BG 經分析後之結果。由圖中顯示，在波數 1082 cm^{-1} 及 800 cm^{-1} 的強吸收峰是由於 MCM-41 骨架 $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ 鍵的反對稱伸縮振動 (Asymmetric stretch) 和對稱伸縮振動 (Symmetric stretch) 所引起；而在 457 cm^{-1} 處的吸收峰則是由 $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ 鍵的彎曲振動 (Bending) 造成； 963 cm^{-1} 處的吸收峰是端基 $\equiv\text{Si-OH}$ 的對稱伸縮振動 (Symmetric stretch) 造成，此四個特徵吸收峰也是此中孔洞 MCM-41 材料的特徵紅外線光譜吸收峰 (莊連春、2003)。

另一方面，由於本研究在染劑嵌入吸附材 MCM-41 步驟中，吸附材和染劑之重量比為 100:1，因此經由染劑嵌入之 MCM-41 材料並未出現明顯的染劑特徵峰，可能原因是材料表面上染劑分子含量細微，而使 MCM-41 材料本身之紅外線光譜特徵峰蓋過溴甲酚綠染劑之紅外線光譜特徵峰，因而無法獲得較明顯的紅外線光譜特徵峰變化。

而圖 4.11 則是帶有染劑的 Al-MCM-41(50) 進行氨氣吸附以後並利用 FT-IR 分析圖譜分析之圖譜，由圖中可發現，經過氨氣吸附之 Al-MCM-41(50)/BG 仍帶此種材料其特徵吸收峰，將此圖和圖 4.10 相比較可發現，經過氨氣吸附之材料其在 $1350\text{--}1450\text{ cm}^{-1}$ 處可發現一吸收峰，推估此處是由氨氣分子和材料表面吸附所產生的鍵結所導致。

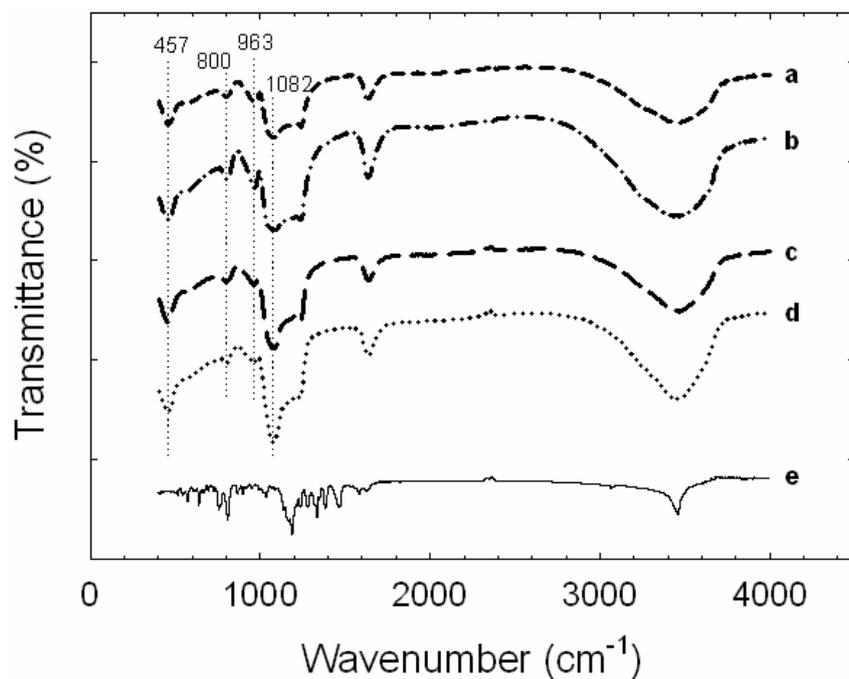


圖 4.10 FT-IR 分析圖譜：(a) Si-MCM-41、(b) Si-MCM-41/BG、(c) Al-MCM-41(50)及(d) Al-MCM-41(50)/BG

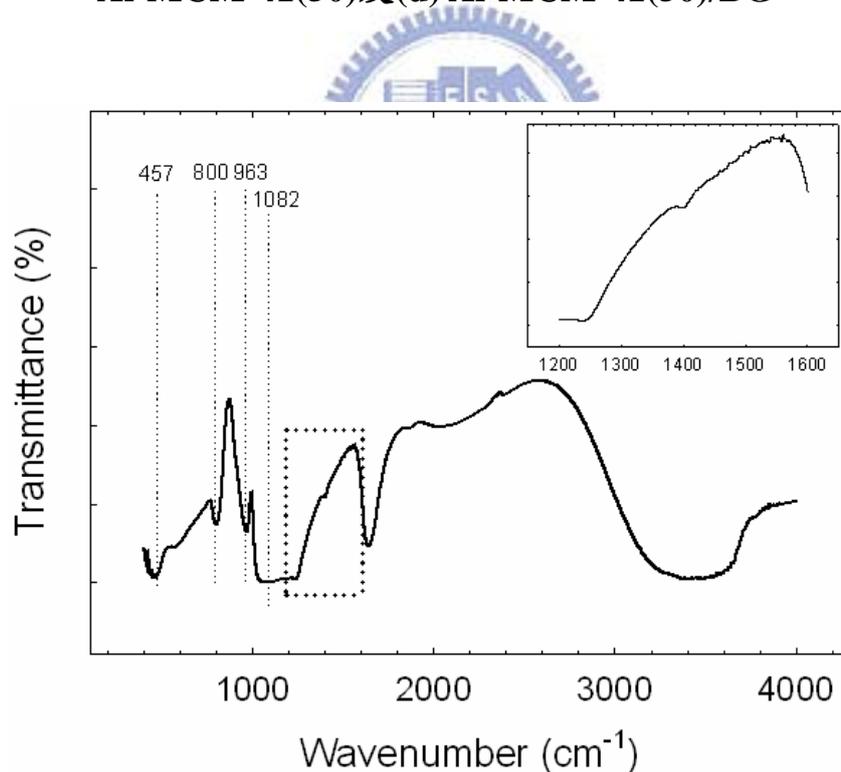


圖 4.11 利用 Al-MCM-41(50)/BG 經過氮氣吸附過後之 FT-IR 分析圖譜

4.1.6 固態核磁共振光譜儀分析

本研究使用清華大學貴儀中心之 BRUKER DSX-400WB 400 固態核磁共振光譜儀分析並配合自旋探針在室溫下分析而得，其自旋探針頻率為 7000 Hz，能量脈衝時兼與自發衰退時間 (free inductive time) 間隔分別為 2.5 μ sec 與 5 sec，掃描次數超過 400 次。

圖 4.12 為本研究所使用之不同 Si/Al 比的 Al-MCM-41 其固態核磁共振光譜儀分析結果，由圖中可見在各 Si/Al 比之 Al-MCM-41 其在 50-60 ppm 皆產生共振波峰，經由文獻比對可得知此範圍所代表的是 Al 的四配位鍵結 (tetrahedral coordination) 且能提供 Bronsted acid site；另外，在 0-1 ppm 時也可發現有較弱的共振波峰產生，而此處所代表的是 Al 的六配位鍵結 (octahedral coordination) 則是提供 Lewis acid site (Kosslick et al., 1999)。由圖中可以發現，無論在任何 Si/Al 下其 Al 的四配位鍵結波峰強度皆相當，而當 Si/Al 低於 75 時可以發現六配位鍵結共振波峰強度卻有明顯增加，此結果也顯示出本研究所製備之 Al-MCM-41 皆能提供良好的 Bronsted acid site，而隨著金屬 Al 的植入增加，其材料之 Lewis acid site 也增加，此結果也和文獻相符 (Kosslick et al., 1999)。

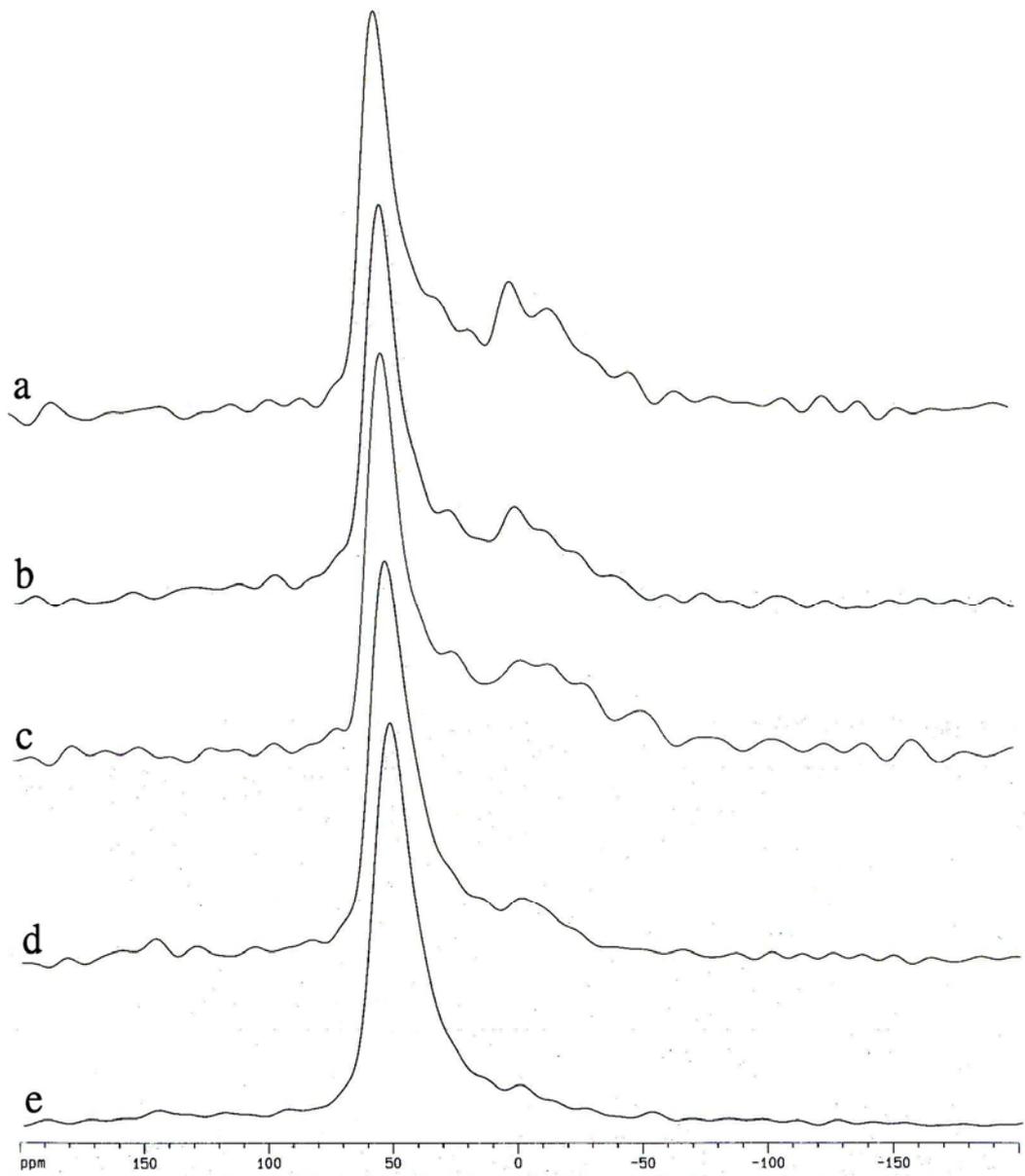


圖 4.12 ^{27}Al MAS NMR 分析圖譜：(a) Al-MCM-41(25)、(b) Al-MCM-41(50)、(c) Al-MCM-41(75)、(d) Al-MCM-41(100)、(e) Al-MCM-41(150)

4.2 氬氣吸附及顯色實驗

4.2.1 背景水氣對帶染劑之材料所造成的影響

本研究所選用之溴甲酚綠染劑其變色範圍在 pH 3.8 (橘黃色) 到 pH 5.4 (藍綠色)，研究初期發現，此種染劑粉末呈現酸性狀態橘黃色時，當利用液態水滴於粉末表面可發現，染劑分子與水分子(pH 約介於6.5-7.5)產生反應，此過程會造成染劑 pH 升高而使得染劑結構變成鹼性狀態而顏色也由橘黃變成藍綠色。而本研究之顯色材料是利用染劑嵌入中孔洞 MCM-41 製備而成，帶有染劑的材料表面接觸到水分子時，可以發現和純染劑接觸水分子時有相同反應，其顏色由橘黃變成藍綠色，因此可確定水分子會對材料顯色造成影響。

為模擬實廠環境中水氣背景，因此本研究吸附測試背景水氣控制在 $55\pm 5\%$ ，為了確認研究之顯色材料變色並非背景水氣所造成，因此，圖4.13則是利用帶有染劑之橘黃色材料進行實驗背景水氣吸附測試所得之結果。由圖中可見，本研究之帶染劑材料在未進行任何吸附時，其表面呈現鮮明的橘黃色，利用總流量為1 LPM 的壓縮空氣經過調整水氣為 $55\pm 5\%$ ，進行連續15小時的水氣吸附測試，由結果顯示當本研究之變色型中孔洞材料經過15小時的水氣吸附測試，其材料顏色仍呈現鮮明的橘黃色，是由於本研究所設定的氣流流量其背景水氣分子量比起液態水其水分子量來的微渺，當材料進行水氣吸附時並無法累積足夠的水氣分子造成染劑變色，由此結果也可了解本研究所製備之顯色型材料並不會因背景水氣而造成其顯色影響。

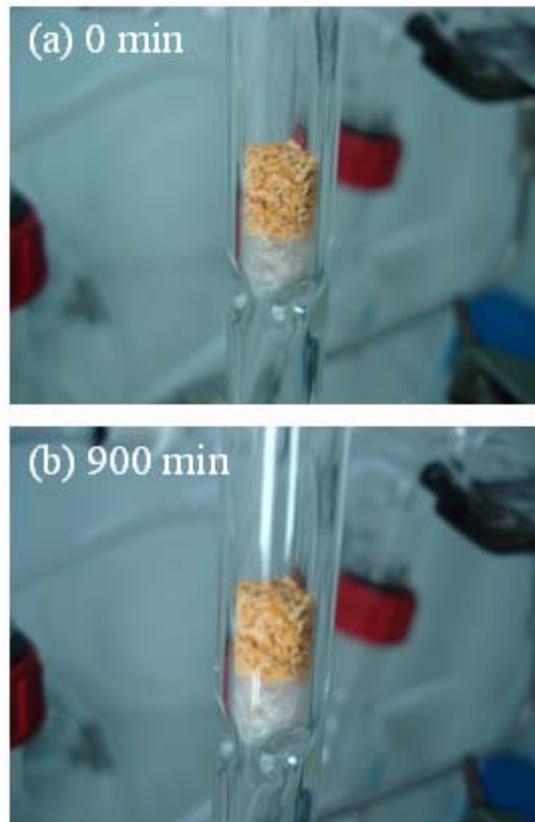


圖 4.13 利用 Al-MCM-41(50)/BG 進行空白背景測試
($P = 1 \text{ atm}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $R.H. = 55 \pm 5\%$, $\text{NH}_3 = 0 \text{ ppm}$, $S.W. = 0.3\text{g}$)



4.2.2 利用純染劑粉末進行氨氣吸附

本研究所製備之顯色形材料，其所使用的染劑為粉末狀，利用濕式含浸法將染劑分子嵌入中孔洞材料中，所製備出的材料兼具顯色探測及吸附移除污染物的功用。而為了解本研究中嵌入的染劑分子是否也會對目標氣體氨氣造成吸附的效果而間接影響到孔洞材料吸附效率，因此，本節將利用純染劑粉末進行氨氣吸附測試。

圖 4.14 為利用粉末狀的溴甲酚綠染劑進行氨氣吸附之結果，當染劑的填充量為 0.1g 的粉末狀，由圖中可發現，實驗初期染劑吸附效率由低慢慢升高，此趨勢如 3.4 節所解釋，是由於本研究系統設計所導致。而當吸附實驗進行 30 分鐘時，可達到最高去除效率 38%，染劑吸附在到達最高去除效率後其整體吸附效率曲線出現急遽下降趨勢，並在約 140 分鐘時達到完全破出。

而圖 4.15 則是利用粉末狀染劑吸附氨氣測試中所拍攝下來的相片，由此圖中可以明顯看到，染劑粉末在吸附前後顏色並未有任何明顯變化，此結果也代表當染劑粉末進行氨氣吸附時，染劑表面並無法吸附足夠量之氨氣分子而達到變色效果，也間接的證明染劑分子對於氨氣氣體的吸附性相當的差，而本研究所製備之帶有染劑材料其染劑用量非常少，因此由此測試也可確定當染劑分子嵌入本研究所選用之中孔洞 MCM-41 時，並不會對此中孔洞材料其吸附氣體效率造成影響。

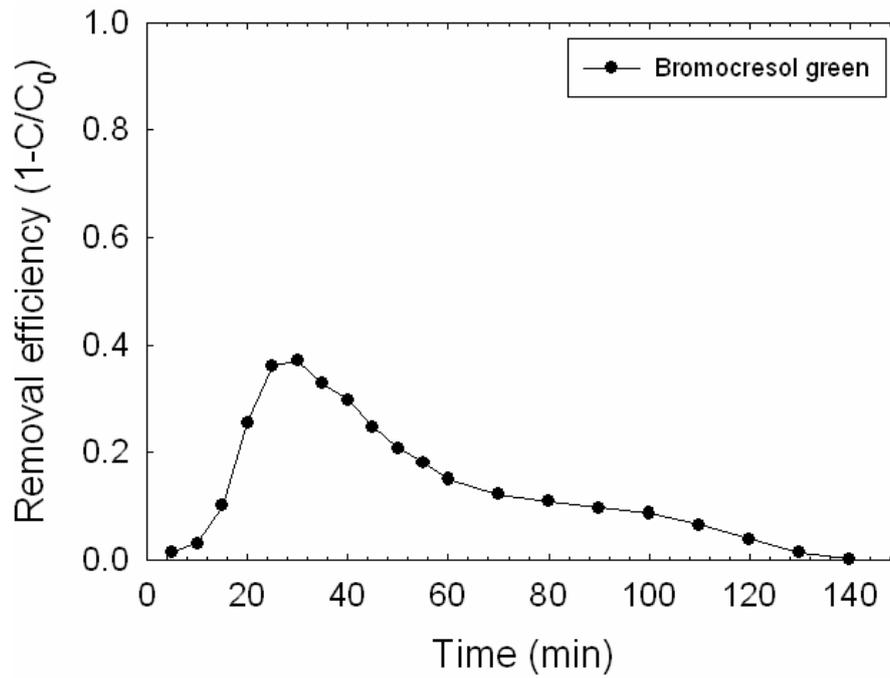


圖 4.14 利用 Bromocresol green 粉末進行氨氣吸附測試
 (P = 1 atm, T = 25°C, R.H. = 55±5%, NH₃ = 5 ppm, S.W. = 0.1g)

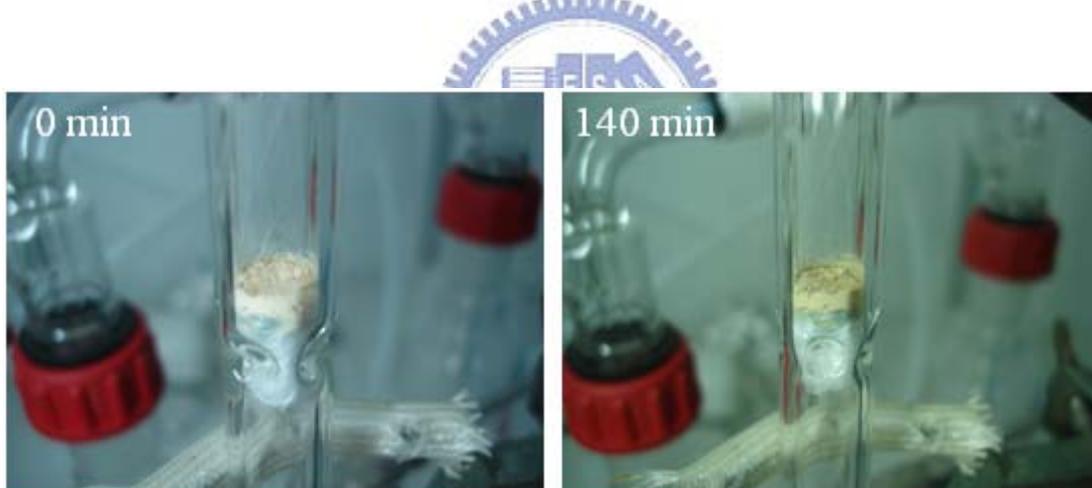


圖 4.15 利用純染劑分子進行氨氣吸附測試之相片

4.2.3 最佳填充量測試

本研究之連續式吸附系統是屬於管柱吸附測試，利用觀察材料表面的顯色情形以及記錄管末儀器讀取的污染物濃度來進行污染物的感測及去除的效果，而在吸附前測試發現，管柱的材料填充量以及材料大小會影響對污染物移除的效率，因此，為了可以明顯觀察材料變色趨勢且材料仍具有良好吸附效率，於本節將探討不同填充量測試之結果，並透過此結果找出後續研究之材料最佳填充量。

材料最佳填充量測試中所選用之材料分別為 Si-MCM-41/BG 及 Al-MCM-41(50)/BG，而吸附測試的樣品填充量分別為0.05、0.1、0.3及0.6g，由實驗中可發現，當填充粉末超過0.1g時，經由量測發現會產生較大壓損，為了避免壓損問題而影響吸附結果，因此當樣品填充量為0.1、0.3、0.6g時，將利用壓錠過篩(16 mesh)收集顆粒狀材料後再進行吸附，而經由壓錠過篩之顆粒大小約為1.2mm；吸附管中各種填充量其填充高度及氣體停留時間如表4.4中所示。

圖4.16為利用不同填充量的 Si-MCM-41/BG 在5 ppm 的氨氣濃度下進行吸附，由圖中可發現，不論在任何填充量下，Si-MCM-41/BG 皆可以達到將近100%移除效率，在填充量為0.05g及0.1g時，其氨氣吸附曲線非常相似，而吸附時間約在100-150分鐘內達到完全破出；當填充量為0.3g時，則吸附時間可達370分鐘；當填充量為0.6g時，吸附時間則可達到將近600分鐘，因此，由此可得知當樣品填充量越多其對於氨氣的吸附時間則可以維持越長。而圖4.17則是改用 Al-MCM-41(50)/BG 在氨氣濃度為5 ppm 下進行不同填充量之吸附，由圖中可發現當填充量為0.05、0.3、0.6g時皆可達將近100%移除效率，唯有填充量為0.1g時其氨氣移除效率將近90%，而在不同填充量其達完全破出時間分別為0.05g (170分鐘)、0.1g (380分鐘)、0.3g (640

分鐘)及0.6g (1100分鐘)，因此由此圖中也可以發現當樣品填充量越高其對氨氣的吸附時間越長，此結果也和圖4.16相符合，另外，比較兩種不同材料結果可以發現，帶有金屬 Al 的 Al-MCM-41(50)/BG 比 Si-MCM-41/BG 可以維持較長的吸附時間。

圖 4.18 及圖 4.19 分別是 Si-MCM-41/BG 及 Al-MCM-41(50)/BG 在氨氣濃度為 5 ppm 下其各效率對氨氣的累積吸附量。由圖 4.18 中可見，在填充量為 0.05g 粉末狀型態之 Si-MCM-41/BG 時，其達完全破出之氨氣吸附量約為 3.1 mg/g (圖 4.20)，而填充量為 0.1、0.3、0.6g 顆粒狀型態時其完全破出之氨氣吸附量分別是 1.9、2.0、2.0 mg/g (圖 4.20)，此結果可得知在經過壓錠篩除成顆粒狀時，其不同填充量對於氨氣的吸附量值都相當接近，而未經壓錠的粉末狀其氨氣累積吸附量比起顆粒狀型態高。

由圖 4.19 中可得知，在 Al-MCM-41(50)/BG 填充量為 0.05g 粉末狀型態時，其達完全破出之氨氣吸附量約為 6.4 mg/g (圖 4.20)，而當填充量為 0.1、0.3、0.6g 顆粒狀型態時，其達完全破出之氨氣吸附量分別是 4.2、4.3、4.1 mg/g (圖 4.20)，同樣地粉末狀型態其氨氣累積吸附量比起顆粒狀型態高，造成此結果之原因是由於粉末狀型態其進行吸附所能接觸氨氣分子的表面積比起經過壓錠篩除的顆粒狀其接觸表面大，所以造成粉末型態其總累積吸附量值高於顆粒狀型態。

另外，由圖 4.16 及圖 4.17 相比較兩種不同的材料得知，較親水性的 Al-MCM-41(50)/BG 其對氨氣吸附時間比起較疏水性之 Si-MCM-41/BG 長，由於金屬 Al 植入材料中時，能提供材料表面良好的 Bronsted acid site 及 Lewis acid site，對於帶鹼性的目標污染物氨氣能增加吸附效果 (Kosslick et al., 1999)，因此，含金屬 Al 的材料對於氨氣的總累積吸附量也比起純 Si 的材料高(圖 4.18-4.20)。

Helminen et al. (2001)曾利用各種不同商用材料進行氨氣的去除測試，其結果得知在各種不同的商用材料下，以 Lancaster 13X 商用沸石有最好的氨氣移除效率，其在氨氣濃度約 10 ppm 時有很高的累積吸附量為 21.5 mg/g，和本研究所使用之材料相比，未經壓錠之粉末狀材料以及經壓錠篩除的顆粒狀材料在氨氣濃度為 5 ppm 下其累積吸附量分別為粉末狀 Si-MCM-41/BG (3.1 mg/g)、Al-MCM-41(50)/BG (6.4 mg/g)及顆粒狀 Si-MCM-41/BG (2.0 mg/g)、Al-MCM-41(50)/BG (4.3 mg/g)，由於目標污染物氨氣設定值僅為文獻一半濃度，也導致本研究材料之氨氣吸附量小於文獻中所提及之 Lancaster 13X 商用沸石。

而本研究中所使用之顯色型中孔洞材料，其在吸附進行時，顯色帶之行進方向會隨著吸附質傳帶而移動，意指當氨氣由進流端進入，會發現進流端顯色材料表面開始變色，此變色區域隨著材料漸漸破出而向出流端移動，最後達完全變色；為了要清楚地觀察此顯色帶之走向，吸附進行時需填充足夠量的樣品，而本研究所測試之四種填充量中，以 0.05g 粉末狀以及 0.3、0.6g 顆粒狀填充高度夠高，可以明顯的看出材料變色帶走向，但當填充量為 0.05g 粉末狀時，其氨氣吸附曲線破出速率過快，無法看出材料其達高去除效率之區間；當填充量為 0.6g 顆粒狀時，由於填充量多而導致吸附測試時間過長，因此，本研究後續測試將以 0.3g 作為吸附測試之最佳填充量。

表 4.4 吸附管中各種填充量其填充高度及氣體停留時間

| Sample weight (g) | Sample form | Sample height (cm) | Retention time (sec) |
|----------------------|-------------|-----------------------|-------------------------|
| 0.05 | powder | 1.0 | 0.030 |
| 0.1 | pellet | 0.5 | 0.015 |
| 0.3 | pellet | 1.5 | 0.045 |
| 0.6 | pellet | 3.0 | 0.091 |



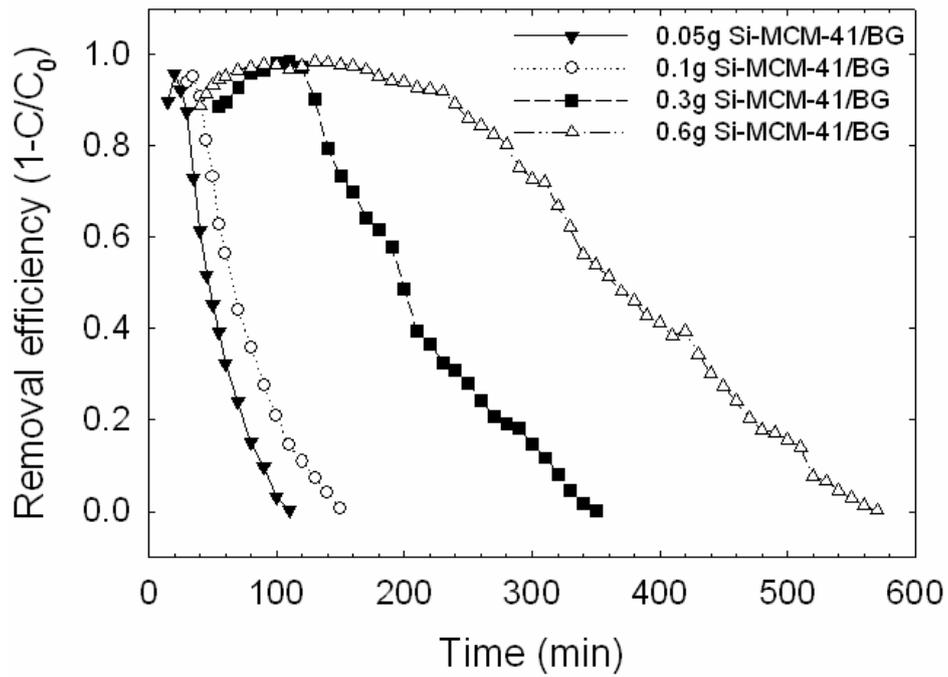


圖 4.16 不同填充量之 Si-MCM-41/BG 進行氨氣效率測試
($P = 1 \text{ atm}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $R.H. = 55 \pm 5\%$, $\text{NH}_3 = 5 \text{ ppm}$)

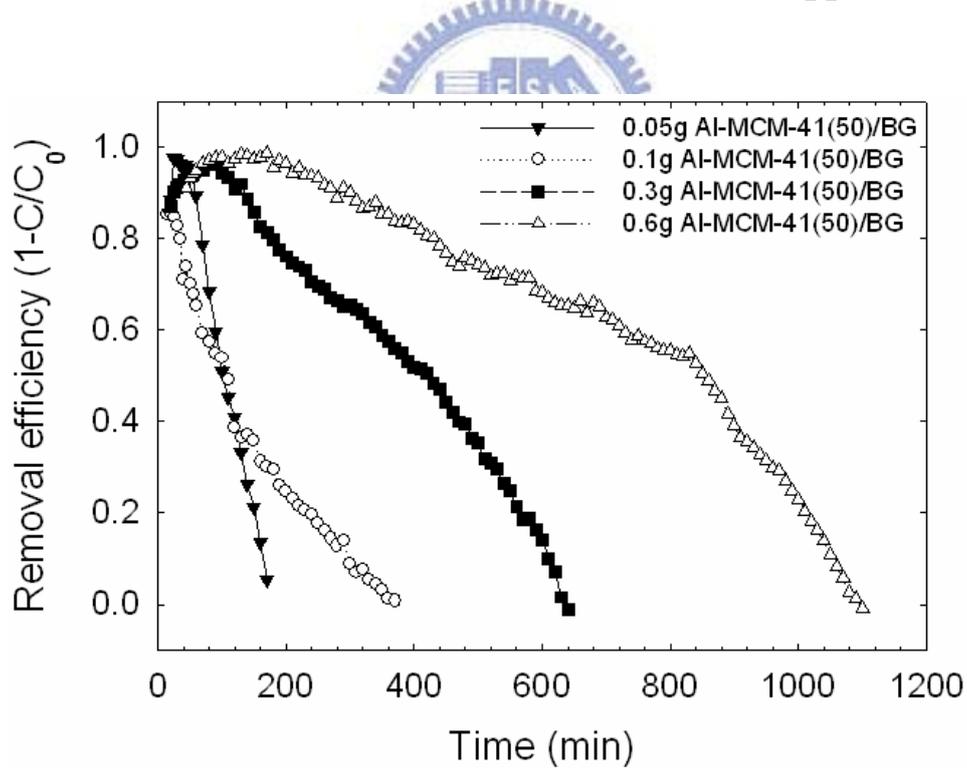


圖 4.17 不同填充量之 Al-MCM-41(50)/BG 進行氨氣效率測試
($P = 1 \text{ atm}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $R.H. = 55 \pm 5\%$, $\text{NH}_3 = 5 \text{ ppm}$)

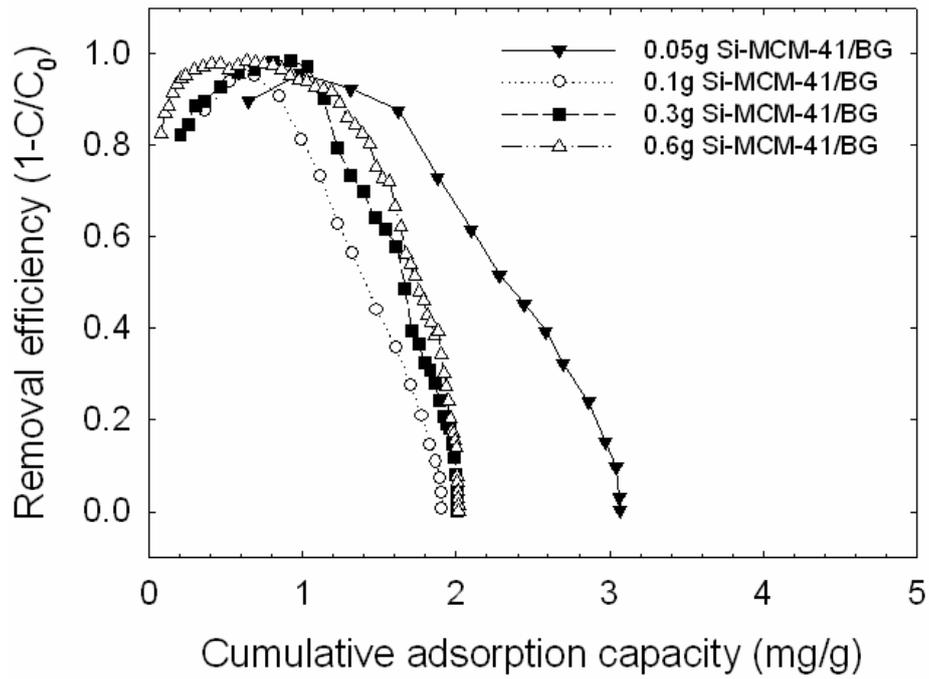


圖 4.18 各填充量之 Si-MCM-41/BG 其效率累積吸附量結果
($P = 1 \text{ atm}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $R.H. = 55 \pm 5\%$, $\text{NH}_3 = 5 \text{ ppm}$)

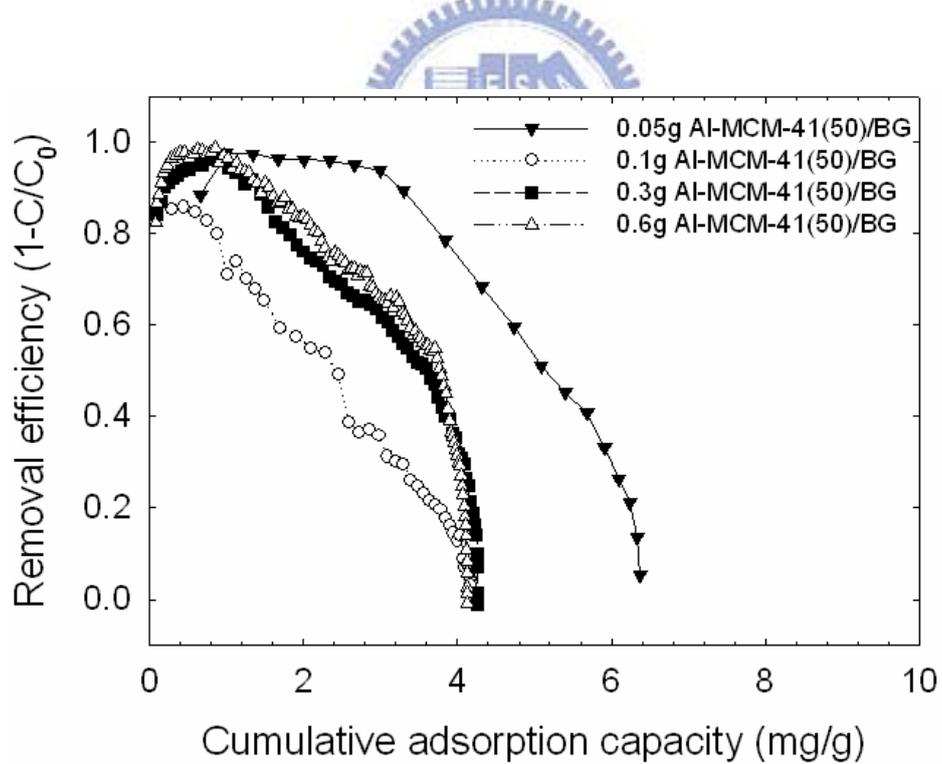


圖 4.19 各填充量之 Al-MCM-41(50)/BG 其效率累積吸附量結果
($P = 1 \text{ atm}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $R.H. = 55 \pm 5\%$, $\text{NH}_3 = 5 \text{ ppm}$)

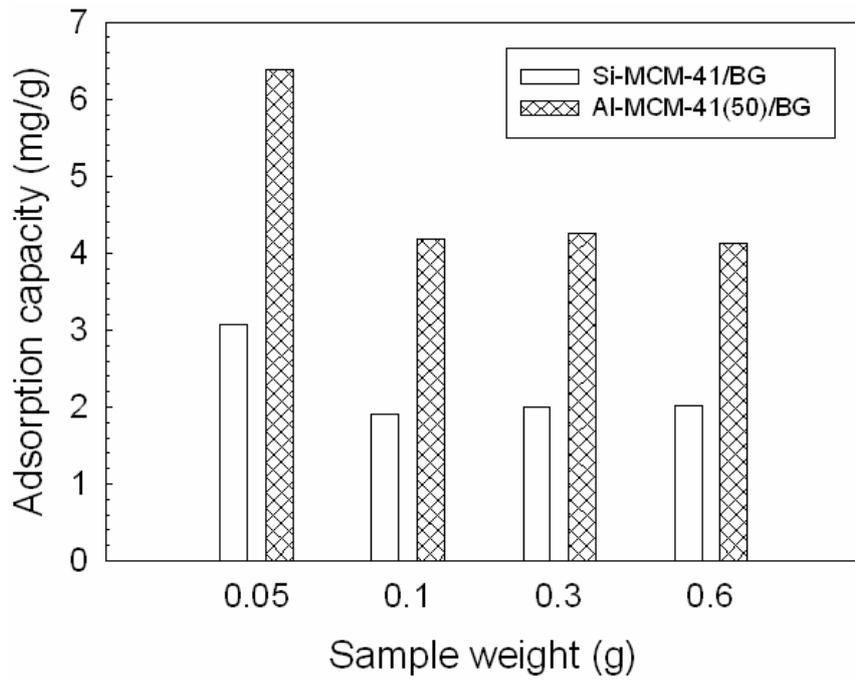


圖 4.20 各種填充量下之總累積吸附量結果

($P = 1 \text{ atm}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{R.H.} = 55 \pm 5\%$, $\text{NH}_3 = 5 \text{ ppm}$)



4.2.4 有/無染劑吸附測試

本研究所製備之顯色型氨氣吸附材料是利用溴甲酚綠染劑嵌入中孔洞 MCM-41 後進行吸附測試，透過 4.1 節材料物化特性分析後可以了解，當染劑嵌入材料過程中，會造成材料表面結構些許改變，但由於本研究顯色材料之染劑嵌入量非常微渺，因此對於此材料孔洞結構並無太大影響；而本節將利用帶有染劑和不帶染劑之材料進行氨氣吸附測試，並探討染劑嵌入材料步驟是否會對氨氣吸附造成影響。

圖 4.21 為利用 Si-MCM-41/BG 及 Al-MCM-41(50)/BG 兩種不同性質之材料進行染劑嵌入及未含染劑的氨氣吸附測試。由圖中可以發現，未帶有染劑之 Si-MCM-41 其最高移除效率僅有 80%，而帶有染劑之 Si-MCM-41 其卻可達到將近 100% 的最高移除效率；然而，Al-MCM-41 其最高移除效率約為 93%，而 Al-MCM-41(50)/BG 卻可達到 97% 最高移除效率，此結果和 Si-MCM-41 及 Si-MCM-41/BG 結果相同。

而由圖 4.21 中也可發現吸附曲線可發現，不論是 Si-MCM-41 或是 Al-MCM-41(50) 其帶有染劑及無染劑之氨氣吸附曲線趨勢相近，另外，還可發現未帶染劑之 Al-MCM-41(50) 其吸附時間長於未帶染劑之 Si-MCM-41，此結果也和 4.2.2 節之結果 Al-MCM-41(50)/BG 其吸附時間長於 Si-MCM-41/BG 相同，此結果指出儘管有染劑嵌入材料中，並不會影響材料親/疏水性對於氨氣的吸附結果。

圖 4.22 為帶有染劑和無染劑之 Si-MCM-41 及 Al-MCM-41(50) 其效率累積吸附量結果，帶有染劑之 Si-MCM-41 及 Al-MCM-41(50) 最終破出累積吸附量分別為 2.0 及 4.3 mg/g，而未帶染劑之 Si-MCM-41 及 Al-MCM-41(50) 最終破出累積吸附量則是 1.6 及 4.1 mg/g，帶有染劑之材料比未帶染劑材料其破出累積吸附量微高。透過 4.2.2 節中利

用純染劑粉末進行氨氣吸附，可以發現純染劑粉末對於氨氣會有微量吸附效果，因此，對應此結果和圖 4.22 相比較可以得知，帶有染劑材料氨氣吸附量比起未帶染劑微高，可能是由微量的染劑顆粒分散在材料表面上並進行氨氣的吸附所導致；由 4.2.3 節可得知帶有染劑之材料比起文獻中 Lancaster 13X 商用沸石其氨氣吸附量低很多，而透過此節結果也可得知，由於帶有染劑之材料比起未帶有染劑之材料其累積氨氣吸附量高，因此可得知未帶染劑的材料也比文獻中 Lancaster 13X 商用沸石對於氨氣吸附量低。



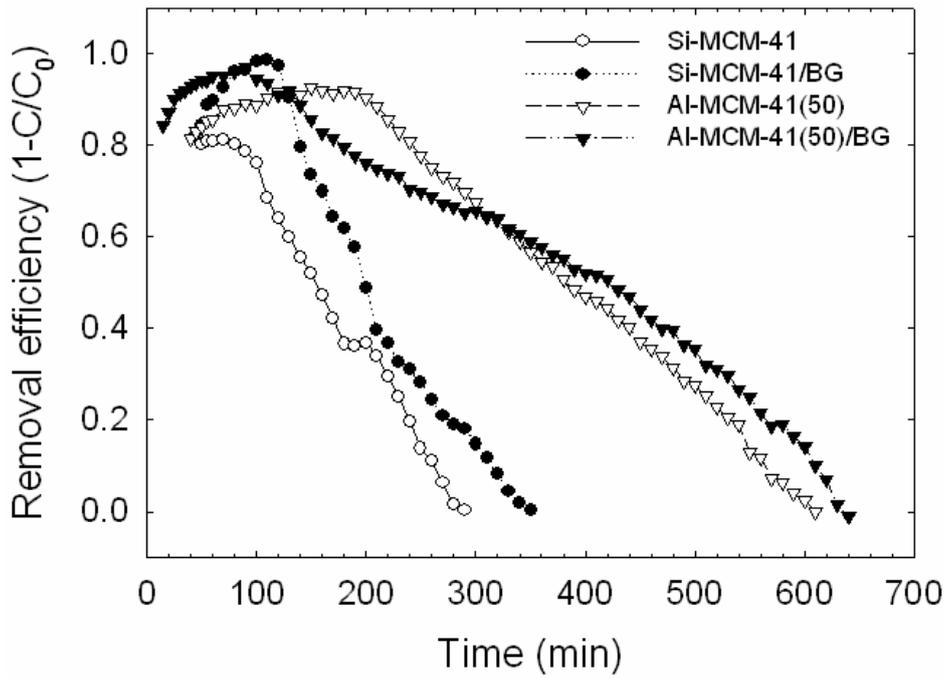


圖 4.21 有染劑和無染劑之材料其吸附效率比較

($P = 1 \text{ atm}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{R.H.} = 55 \pm 5\%$, $\text{NH}_3 = 5 \text{ ppm}$, $\text{S.W.} = 0.3\text{g}$)

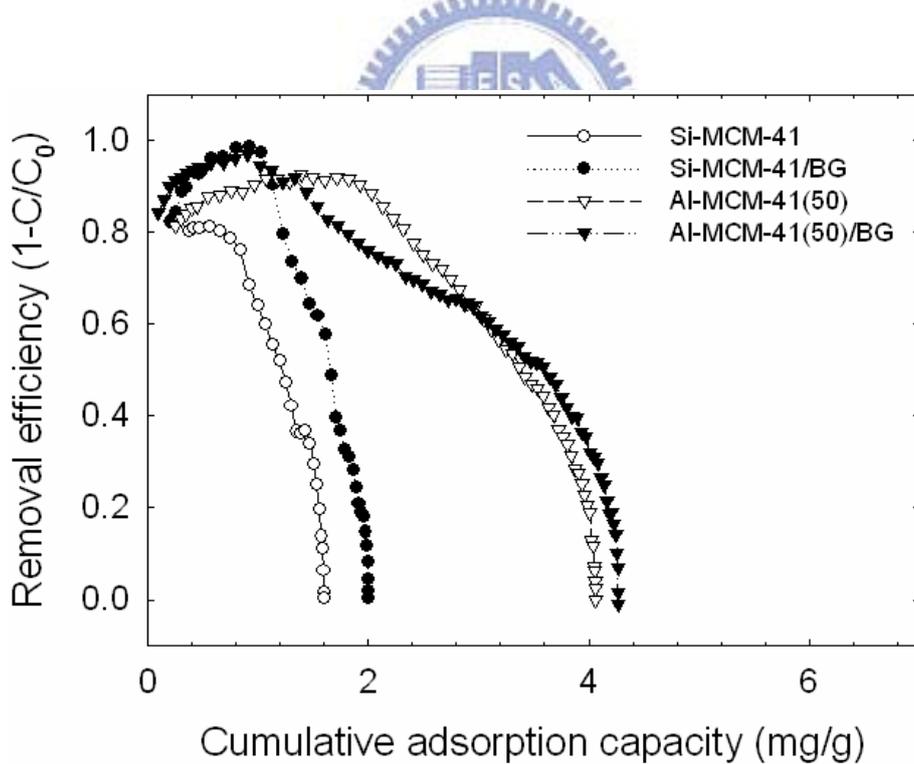


圖 4.22 有染劑和無染劑之材料其效率累積吸附量結果

($P = 1 \text{ atm}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{R.H.} = 55 \pm 5\%$, $\text{NH}_3 = 5 \text{ ppm}$, $\text{S.W.} = 0.3\text{g}$)

4.2.5 不同 Si/Al 比材料測試

一般定義當水滴與固體表面接觸時，當接觸角小於90度則稱為親水性表面，而當接觸角大於90度的表面則稱為疏水性的表面。而本研究之目標污染物氨氣其化學結構具有一對未共用電子對因而帶有極性(親水性)，而本小節為了解親疏水性對於目標污染物吸附所造成的影響，本研究中使用不同Si/Al的Al-MCM-41並進行染劑嵌入，接著再對氨氣進行吸附測試，本節所探討不同Si/Al的Al-MCM-41/BG來進行氨氣的吸附，分別為Si/Al = 25、50、75、100及150。

而圖4.23為利用不同Si/Al的Al-MCM-41/BG進行氨氣吸附測試，由圖中可得知，在各種Si/Al下其對於氨氣最高移除效率皆可超過80%，其中以Si/Al=50者對於氨氣能維持最長吸附時間，約650分鐘才達到完全破出；而當Si/Al=150者其完全破出吸附時間居其次，將近500分鐘；當Si/Al為75、100兩者完全破出吸附時間約略相同為440分鐘；而Si/Al=25其總吸附時間最短約為380分鐘。值得注意的是當Si/Al=150時，其最高移除效率僅達90%而比起其它Si/Al比之材料差。

而圖4.24為不同 Si/Al 下的 Al-MCM-41/BG 其效率累積吸附量結果，由圖中可見，當 Si/Al 為25、50、75、100及150其分別對應之總累積吸附量為2.7、4.3、3.5、3.3及3.2 mg/g，以 Si/Al 為50有最高的氨氣總累積吸附量，而以 Si/Al 為25其累積吸附量最低。由文獻中可知，在不同的 Si/Al 材料中，當材料中的 Al 含量越高，可以增加材料表面的活性位置，但當 Al 含量超過一極限值則會導致材料結構破壞，進而影響材料比表面積、孔洞體積等特性，並造成對於氣體吸附效果下降，而本研究中所製備之不同 Si/Al 材料，透過 BET 比表面積測試後可發現，本研究所製備之 Al-MCM-41/BG 當其 Si/Al 為50、75、100及150時，經由 BET 結果可得知其比表面積皆超過1000 m²/g，透過染

劑嵌入材料過程其比表面積略為下降，其值皆超過 $900 \text{ m}^2/\text{g}$ ；然而，當 Si/Al 為25時，其所得之比表面積僅為 $824 \text{ m}^2/\text{g}$ ，經過染劑嵌入後其材料比表面積降為 $782 \text{ m}^2/\text{g}$ ，由此可見，當 Si/Al 為25時，其材料中的金屬 Al 植入量過多且對材料結構造成破壞，進而導致材料比表面積明顯下降，也因此當利用 Si/Al 為25進行氨氣吸附其結果並不意外，總累積吸附量比起其他 Si/Al 之材料要低；而 Si/Al 為150時，材料雖然有最高的比表面積，但其材料中活性位置比起 Si/Al 為50、75及100少，因此其對於氨氣的吸附量也並不是最好；而對於 Si/Al 為50、75及100時中，以 Si/Al 為50其有高的氨氣移除效率以及總吸附量；另外，在實驗過程中還可發現，儘管不同 Si/Al 材料對於氨氣吸附效率不同，但在材料顯色方面，並不會因不同 Si/Al 而影響材料顯色時間，綜合上述結果可得知，本研究所製備之 Al-MCM-41(50)/BG 較適合進行氨氣吸附及顯色測試。



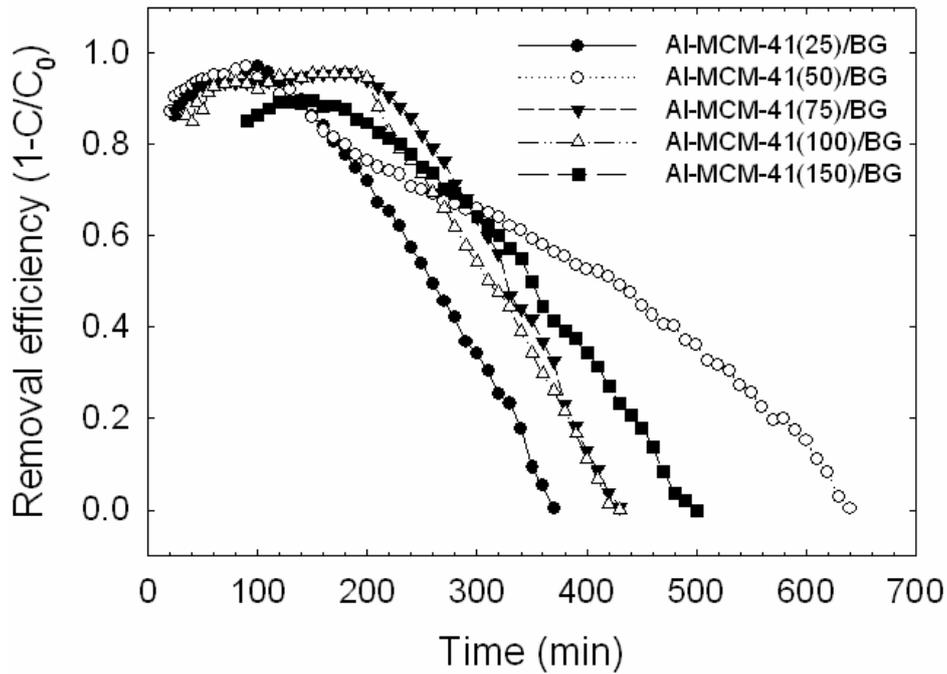


圖 4.23 不同 Si/Al 的 Al-MCM-41/BG 其吸附效率比較

($P = 1 \text{ atm}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $R.H. = 55 \pm 5\%$, $\text{NH}_3 = 5 \text{ ppm}$, $S.W. = 0.3\text{g}$)

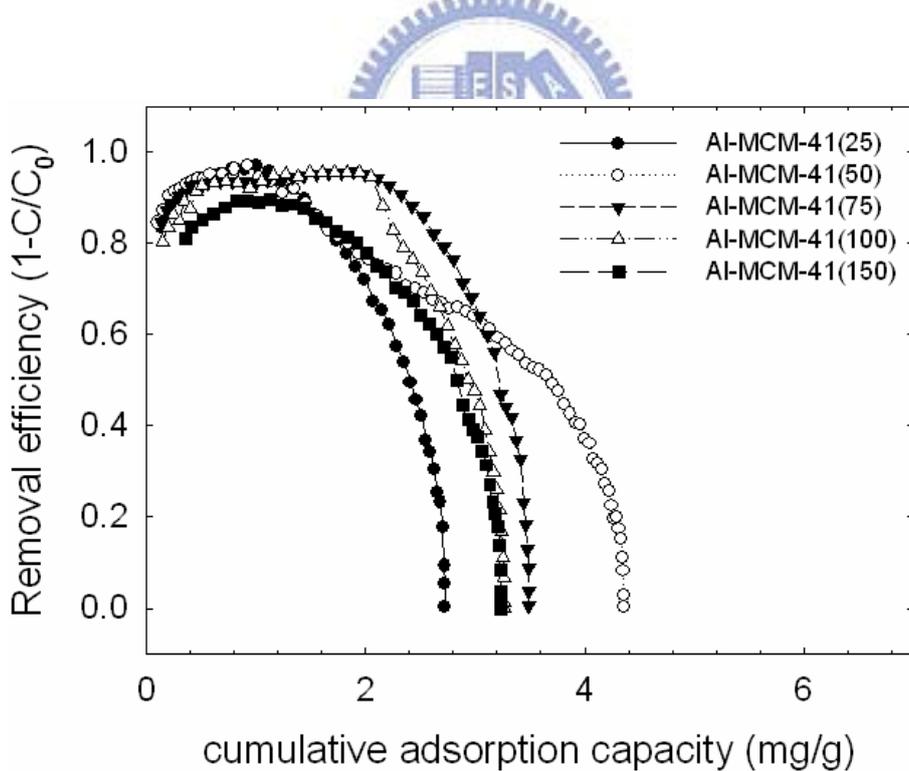
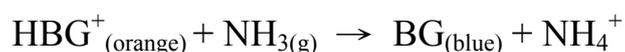


圖 4.24 不同 Si/Al 的 Al-MCM-41/BG 其效率累積吸附量結果

($P = 1 \text{ atm}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $R.H. = 55 \pm 5\%$, $\text{NH}_3 = 5 \text{ ppm}$, $S.W. = 0.3\text{g}$)

4.2.6 利用帶染劑之中孔洞材料進行氨氣吸附顯色測試

本研究所使用之顯色型中孔洞 MCM-41 材料，是利用中孔洞材料 MCM-41 作為擔體，嵌入染劑 BG (Bromocresol green dye) 並利用吸附氨氣產生材料變色的原理進行氨氣的偵測，其化學反應式如下所示：



而研究中所使用之中孔洞 MCM-41 吸附材其表面由許多羥基 (Si-OH) 所組成，當染劑嵌入材料時，材料表面發生去質子化現象 (deprotonation)，其表面羥基會提供質子給染劑分子，而此時染劑產生質子化現象 (protonation) 而形成橘色外觀(圖 4.25-a)；然而，當氨氣分子被吸附在材料表面上，此時氨氣分子會發生質子化現象形成胺鹽 (NH_4^+)，此時，染劑再度回到去質子化型態而變成藍色外觀(圖 4.25-b)；當材料利用再生步驟後始的染劑再度產生質子化現象 (protonation) 而形成橘色外觀，此反應機制和 Fiorilli et al. (2004) 所使用之帶有染劑的中孔洞 SBA-15 類似，因此，本研究染劑應用此種顯色吸附機制進行目標污染氣體氨氣的顯色感知及重複吸附測試。

圖 4.26 則是在實驗進行中所拍攝下來的圖片，由圖中可發現當 Al-MCM-41(50)/BG 在吸附測試前其顏色呈現鮮明的橘色，當利用 5 ppm 的氨氣濃度進行吸附測試，當達吸附完畢(材料完全變色)時可發現材料呈現藍色，此結果也和上述化學式相符合。

另外，在吸附測試中發現，當材料進行氨氣吸附時，其材料表面需將近五分鐘才有明顯變色發生，經過 120 分鐘的吸附後達材料完全變色(圖 4.27)，而利用在吸附前將材料放置於 120 度一小時的吸附前處理下加熱可發現，材料僅需 20-30 秒就可發生變色反應(圖 4.28)，其也在吸附進行 120 分鐘時可看到材料完全變色。比較兩者相同之材料其經過前處理與否可發現，在經過吸附前處理步驟之材料，其對於

氨氣的總吸附時間比起未經前處理者稍長，意指未經前處理者在約 350 分鐘達破出點；經前處理者在約 440 分鐘達破出點，但兩者的最高移除效率皆可達到將近 100%，而推估造成此兩者差異的原因，可能是由於材料經製備完成收集並放置時，材料表面活性位置可能被大氣中水氣分子所佔據，因此在進行氨氣吸附時，造成氨氣分子吸附量不足以改變材料表面鹼度而達變色效果。因此在 4.2.7-4.2.9 節將針對氨氣單位吸附較高的 Al-MCM-41(50)/BG，經過吸附前處理之加熱 120 度一小時後再進行不同實驗條件的氨氣吸附及顯色測試。



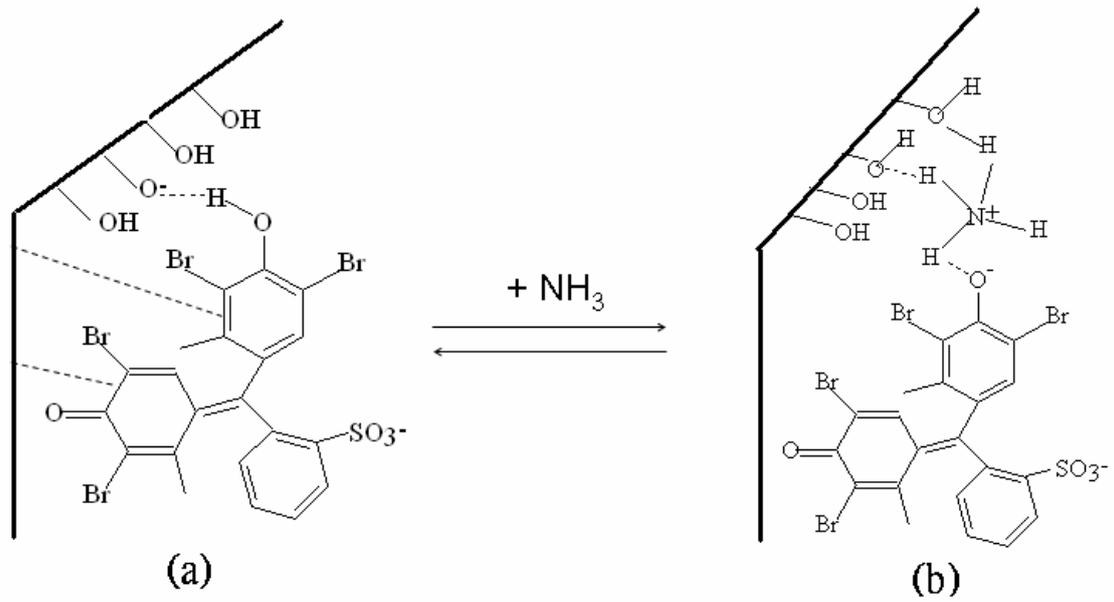


圖 4.25 結合溴甲酚綠染劑及中孔洞 MCM-41 進行氨氣顯色感之機制 (Fiorilli et al., 2004)

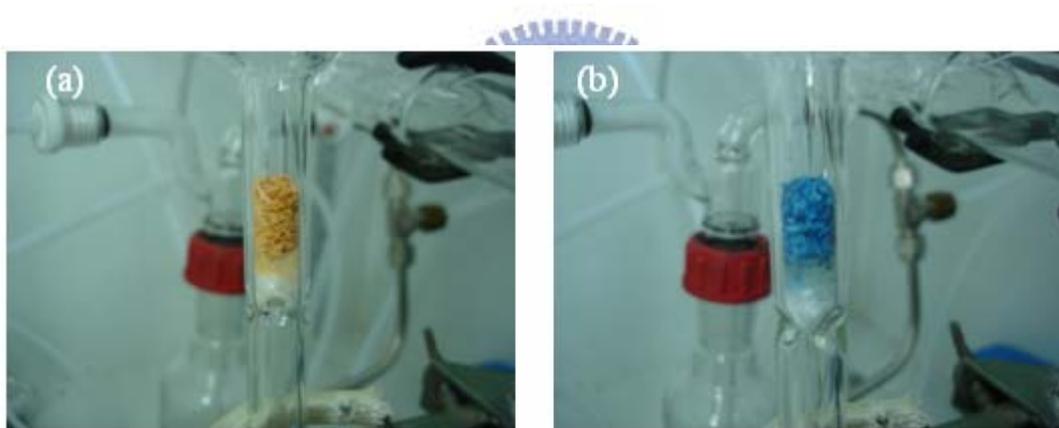


圖 4.26 經過氨氣吸附前後之 Al-MCM-41(50)/BG 其顯色狀況：(a) 未經過氨氣吸附、(b)經過氨氣吸附完畢後

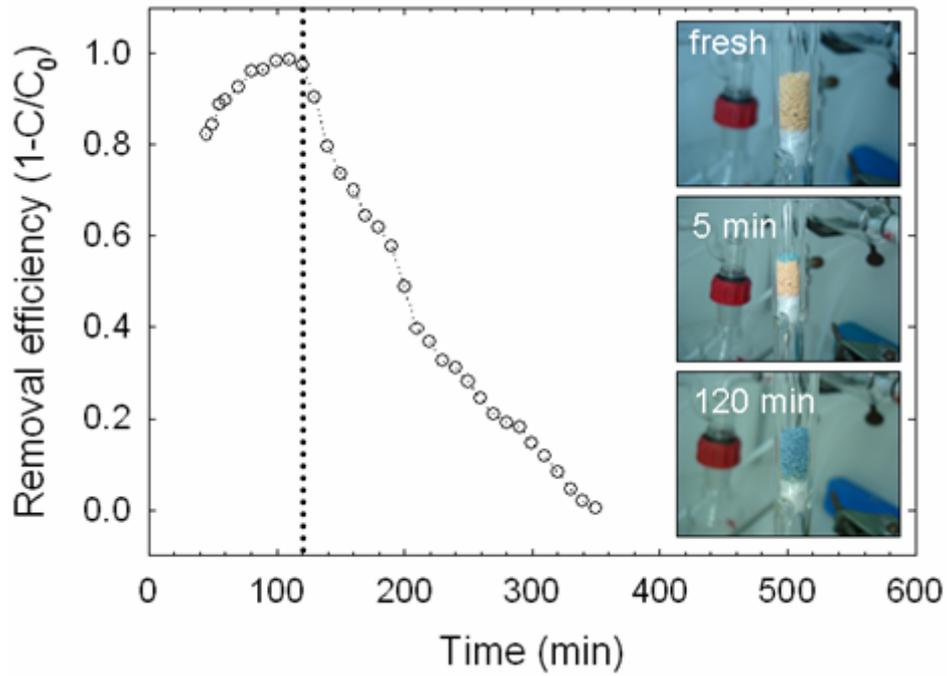


圖 4.27 利用未經前處理之 Si-MCM-41/BG 進行氨氣感知及吸附
($P = 1 \text{ atm}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $R.H. = 55 \pm 5\%$, $\text{NH}_3 = 5 \text{ ppm}$)

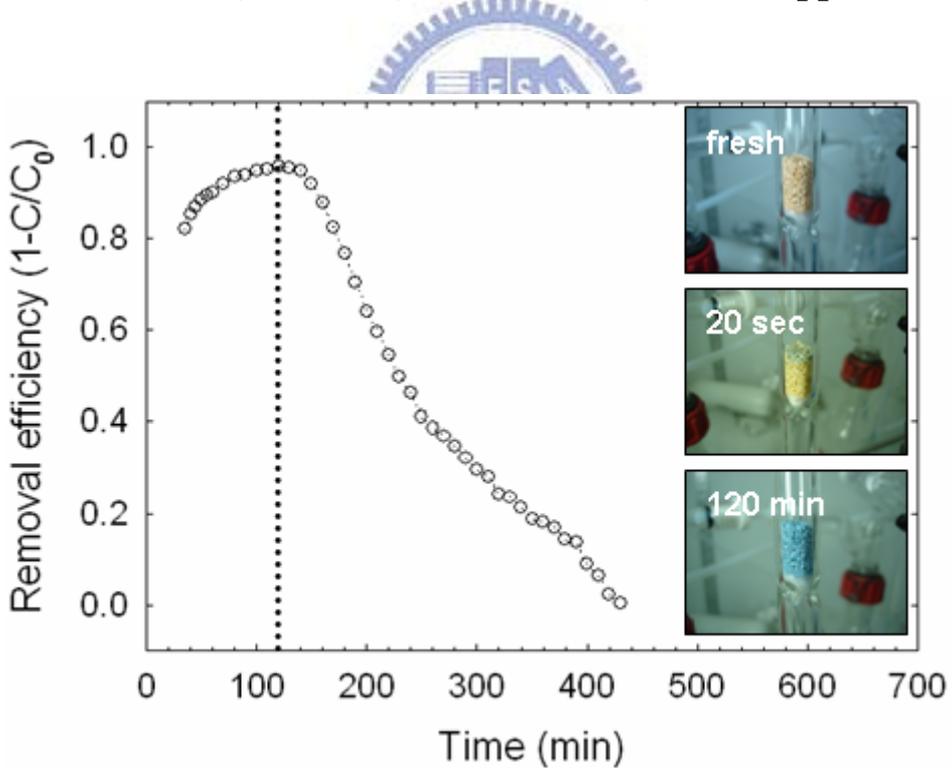


圖 4.28 利用經前處理之 Si-MCM-41/BG 進行氨氣感知及吸附
($P = 1 \text{ atm}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $R.H. = 55 \pm 5\%$, $\text{NH}_3 = 5 \text{ ppm}$)

4.2.7 不同背景水氣下對反應時間之影響

為了解本研究背景水氣對於材料變色時間(反應時間)造成的影響，本節將利用不同背景水氣來進行氨氣顯色測試。圖4.29則是不同背景水氣下對於材料反應時間影響的結果，使用的材料為經過吸附前處理後的 Al-MCM-41(50)/BG，填充量為0.3g 且氨氣濃度為5 ppm，所選用的相對溼度分別是8.9%、40%、50%、60%、70%、80%，由圖中可發現，當相對溼度範圍為50-80%時，材料反應時間約為20-30秒之間，當進一步降低背景相對溼度至40%時，此時材料的反應時間超過1分鐘；另外，本研究也利用氨氣鋼瓶取代壓縮空氣作為載流氣體時，其背景相對水氣可低至8.9%，此時本研究之顯色型材料需約110秒的時間才發生顏色改變。

由結果發現隨著吸附系統中背景水氣減少，其顯色型材料其反應時間變長，意指需要花更多時間吸附氨氣材料才會發生變色反應，由於本研究所使用之染劑為 pH 指示劑，利用氨氣分子吸附在材料表面上而改變材料表面上之染劑酸鹼度，進而改變材料顏色而達到氨氣偵測效果，而氨氣分子本身不具有酸鹼性，此時系統中之背景水氣所扮演的角色是能將氨氣解離，進而改變材料表面的酸鹼性而使材料達變色效果，當因此當系統中水氣量漸減，使得氨氣解離速度變慢，間接影響到材料反應時間。

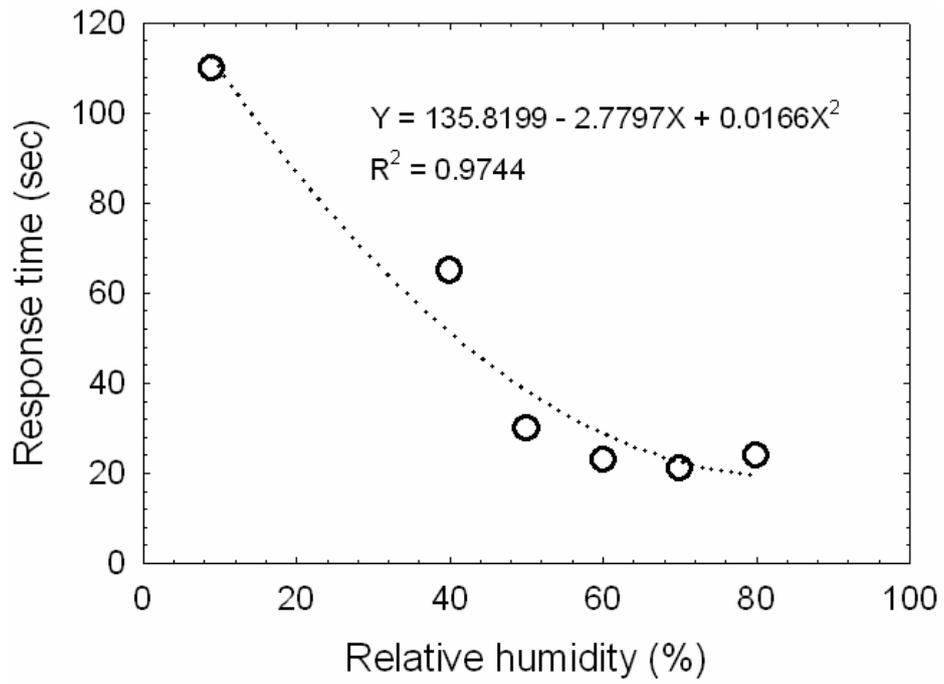


圖 4.29 不同的背景水氣下對於材料反應時間的影響
(P = 1 atm, T = 25°C, NH₃ = 5 ppm, S.W. = 0.3g)



4.2.8 不同總流量下對反應時間之影響

氣體總流量影響吸附進行時其氣體停留時間，因此，為了解本研究之顯色型氨氣吸附材料在不同的總流量下其對反應時間造成的影響，本節將探討不同氣體總流量(不同氣體停留時間)對於材料顯色快慢造成的影響。

而市面上商用氣體檢知管(日本，Gastec)其抽氣流量設定範圍在700-900 ccm，利用定量幫浦抽取固定量氣體，觀察檢支管其顏色變化所對應之刻度值，再利用產品附表上的濃度比對，進而了解周界氣體濃度為何。因此，本研究之測試流量範圍定為500-1000 ccm，其結果如圖 4.30 所示，使用的材料為經過吸附前處理後的 Al-MCM-41(50)/BG，填充量為0.3g 且氨氣濃度為5 ppm，由圖中可發現，隨著氣體總流量增加其材料變色反應時間也有漸增趨勢，當總流量為500 ccm 時，僅需要27秒就可發現材料表面變色產生，而當總流量增加至1000 ccm，需要32秒才可以發現材料錶面發生顏色變化，由此結果可見，當氣體停留時間增加可以加速材料表面染劑分子和氣體分子產生反應，進而加速材料表面產生顏色變化。

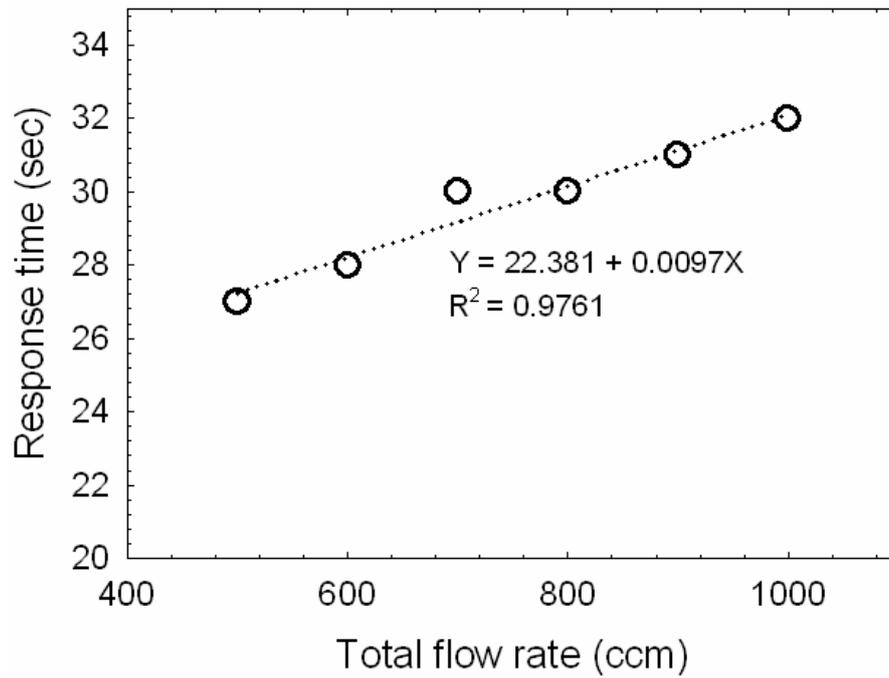


圖 4.30 不同氣體總流量對於材料反應時間之影響

($P = 1 \text{ atm}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{R.H.} = 55 \pm 5\%$, $\text{NH}_3 = 5 \text{ ppm}$, $\text{S.W.} = 0.3\text{g}$)



4.2.9 不同氨氣濃度下對反應時間之影響

為了要了解本研究之氨氣感知材料其對污染氣體的偵測極限，本節將利用不同的氨氣濃度進行吸附測試，使用的材料為經過吸附前處理後的 Al-MCM-41(50)/BG，填充量為0.3g 且相對溼度為 $55\pm 5\%$ ，而圖4.31則是不同的氨氣濃度對反應時間造成的影響其結果，由圖中可發現，當氨氣濃度為5 ppm 時，材料表面在進行吸附29秒就可以發現顏色變化；當濃度降至3及1 ppm 時，其反應時間為30秒及35秒，和濃度5 ppm 時差異不大；接著，更進一步將氨氣濃度降低，由圖中可發現，當污染物濃度為900 ppb 時，材料反應時間有明顯增加(139秒)；當污染物濃度為800 ppb 時，材料反應時間為297秒；而當污染物濃度為700 ppb 及600 ppb 時，材料反應時間分別是367秒及560秒；最後，當氨氣濃度低至500 ppb 時，須要將近611秒其材料表面才會產生顏色變化。由圖中可發現，在濃度1-5 ppm 時，材料表面可以快速和污染物產生變色反應，僅需要約半分鐘的時間材料表面即可變色；而當濃度低於1 ppm 時，透過圖中可發現材料反應時間漸增，而此部分的濃度呈現一線性關係，其關係式如圖中所示。而表4.5則是圖4.31之細項，由表中可得知在不同的氨氣濃度下，其對反應時間的平均值(Mean)、標準偏差(Standard deviation)以及95%的信賴區間(Confidence interval)，透過表可以利用反應時間去推估周界的氨氣濃度值。

另外，實驗進行中可發現，當高濃度的氨氣吸附在材料表面上，其顯色較明顯容易分辨；然後，氨氣濃度過低時即使造成材料表面上發生變色，但由於顯色較不明顯，透過肉眼判斷誤差較大，也可能導致材料反應時間倍增，此結果也和 Yimit et al. (2003)所提相同，將顯色型氣體感知材料置於光學儀器中，利用光學儀器對於材料吸光度不同，進而達到偵測目標污染氣體，而當偵測的目標氣體濃度越低時，

偵測儀器其偵測到光強度越弱，此結果也和本研究中所發現相似，污染氣體濃度越低，對於材料變色就相對越淺，進而造成變色後顏色的吸光波段其強度下降。

綜合以上結果可得知，當氨氣的濃度降低，材料顯色的也發現有變淺的趨勢，而本研究其顯色判斷屬於肉眼判斷，比起儀器偵測的靈敏度低許多，因此，當利用低於1 ppm 氨氣濃度進行測試時，或許材料已發生變色現象，但此變色非常細微而不足以讓肉眼判別出，因而導致肉眼判別其反應時間增加，若能改以儀器判別顯色程度，透過儀器的高靈敏度，不僅能減少反應時間，還可改善低濃度下顯色的判別準確性。



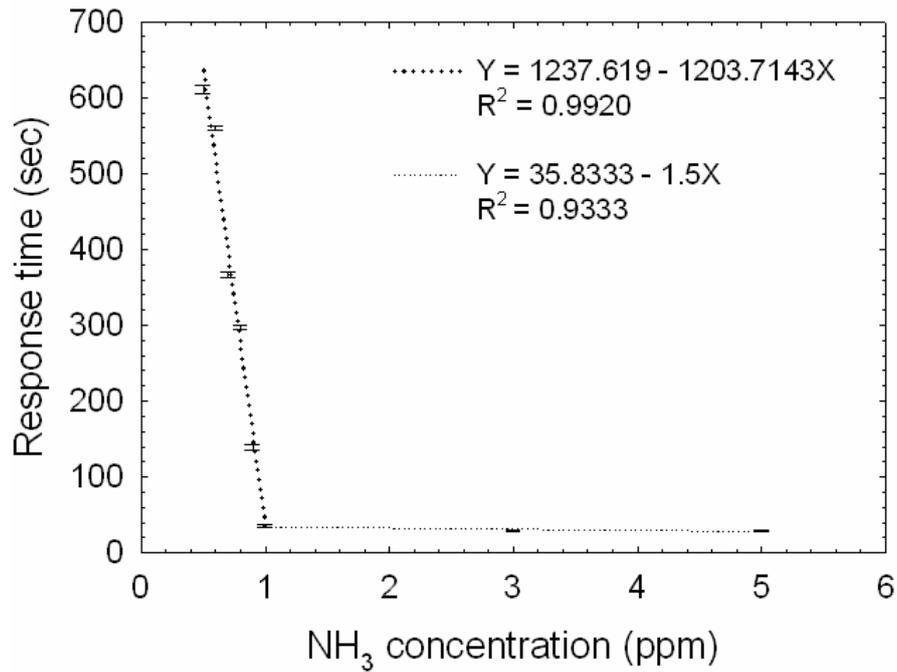


圖 4.31 不同的氨氣濃度對反應時間造成之影響
($P = 1 \text{ atm}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $R.H. = 55 \pm 5\%$, $S.W. = 0.3\text{g}$)

表 4.5 各濃度的標準偏差及信賴區間

| Concentration (ppm) | Response time (sec) | Mean (sec) | Standard deviation (sec) | Confidence interval (sec) |
|---------------------|---------------------|------------|--------------------------|---------------------------|
| 0.5 | 605 ~ 617 | 611 | 6 | 599 - 623 |
| 0.6 | 557 ~ 563 | 560 | 3 | 554 - 564 |
| 0.7 | 363 ~ 371 | 367 | 4 | 359 - 375 |
| 0.8 | 294 ~ 300 | 297 | 3 | 291 - 303 |
| 0.9 | 135 ~ 143 | 139 | 4 | 131 - 147 |
| 1.0 | 35 ~ 37 | 35 | 1 | 33 - 37 |
| 3.0 | 29 ~ 31 | 30 | 1 | 28 - 32 |
| 5.0 | 28 ~ 30 | 29 | 1 | 27 - 31 |

4.2.10 不同氨氣濃度下對吸附效率及吸附量之影響

本研究在4.2.3節測試最佳填充量時，利用5 ppm 的氨氣進行吸附及顯色測試而得到材料的吸附效率曲線圖，為了解在低於5 ppm 之氨氣濃度下本研究之顯色型吸附材對於氨氣吸附效率曲線圖趨勢為何，本節將利用 Si-MCM-41/BG 及 Al-MCM-41(50)/BG 在氨氣濃度為1 ppm 下進行吸附測試。

圖4.32則是利用 Si-MCM-41/BG 及 Al-MCM-41(50)/BG 在氨氣濃度為1 ppm 下進行吸附，由圖中可發現，在濃度為1 ppm 的氨氣條件下，兩種不同親/疏水性的材料其對於氨氣的最高移除效率皆可達100%，其中 Si-MCM-41/BG 可維持450分鐘且 Al-MCM-41(50)/BG 可維持975分鐘的100%移除效率。而圖4.33為利用 Si-MCM-41/BG 及 Al-MCM-41(50)/BG 其在濃度1及5 ppm 下效率累積吸附量結果，由圖中可以得知 Si-MCM-41/BG 在約750分鐘後達完全破出，其氨氣總累積吸附量為1.35 mg/g；而 Al-MCM-41(50)/BG 由於其吸附時間過長，本研究僅完成至其吸附測試約在效率為70%時候停止，此時所對應的氨氣累積吸附量為2.54 mg/g，當兩種材料在效率高於80%的氨氣總累積吸附量結果，由圖中結果可見當效率為80%時，Si-MCM-41/BG 在1 ppm 及5 ppm 濃度下分別對應之累積吸附量為1.13及1.15 mg/g，而 Al-MCM-41(50)/BG 在1 ppm 及5 ppm 濃度下所對應之累積吸附量則是2.45及1.82mg/g，由此結果可得知 Si-MCM-41/BG 不論在高濃度或低濃度下其效率高於80%時之氨氣累積吸附量影響不大，而對於 Al-MCM-41(50)/BG 則是在濃度為1 ppm 下其效率高於80%時之氨氣累積吸附量較高，這是由於 Si-MCM-41/BG 其不論在1 ppm 或5 ppm 濃度下，其氨氣飽和吸附曲線皆非常類似，在達吸附高峰點後效率開始下降時，下降坡度極劇直到達破出為止；然而，Al-MCM-41(50)/BG

在兩種不同濃度吸附下所表現出的飽和吸附曲線卻不同，在低濃度1 ppm 下，其吸附效率在達吸附高峰點開始快速下降至破出為止，但在高濃度5 ppm 下，其吸附曲線在達效率高峰後開始下降，但下降的速度緩慢，相對的其達完全破出之吸附時間也變長，因此，最後也影響到其在此濃度下對於氨氣的總吸附量。

另外，由圖中還可得知 Si-MCM-41/BG 其在5 ppm 濃度下達完全破出之總累積吸附量為2.01 mg/g，而 Si-MCM-41/BG 在1 ppm 濃度下其總累積吸附量為1.35 mg/g，由此可見，隨著目標污染物氨氣濃度降低，其材料對於氨氣總累積吸附量也有下降的趨勢，此結果也和 Helminen et al. (2001)所得之趨勢相同。



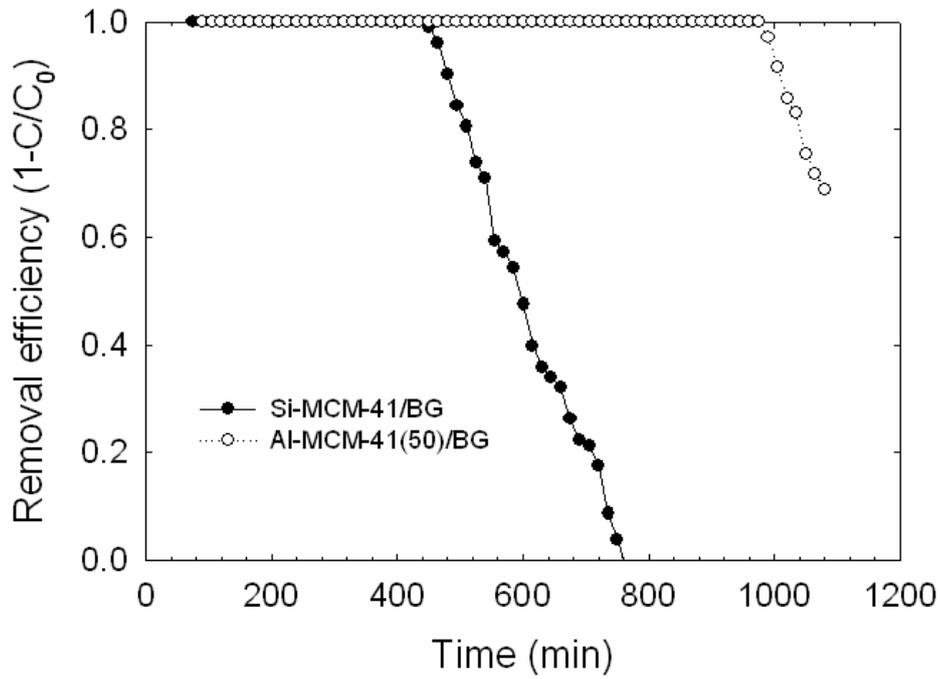


圖 4.32 利用 Si-MCM-41/BG 及 Al-MCM-41(50)/BG 進行氨氣吸附
($P = 1 \text{ atm}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{R.H.} = 55 \pm 5\%$, $\text{NH}_3 = 1 \text{ ppm}$, $\text{S.W.} = 0.3\text{g}$)

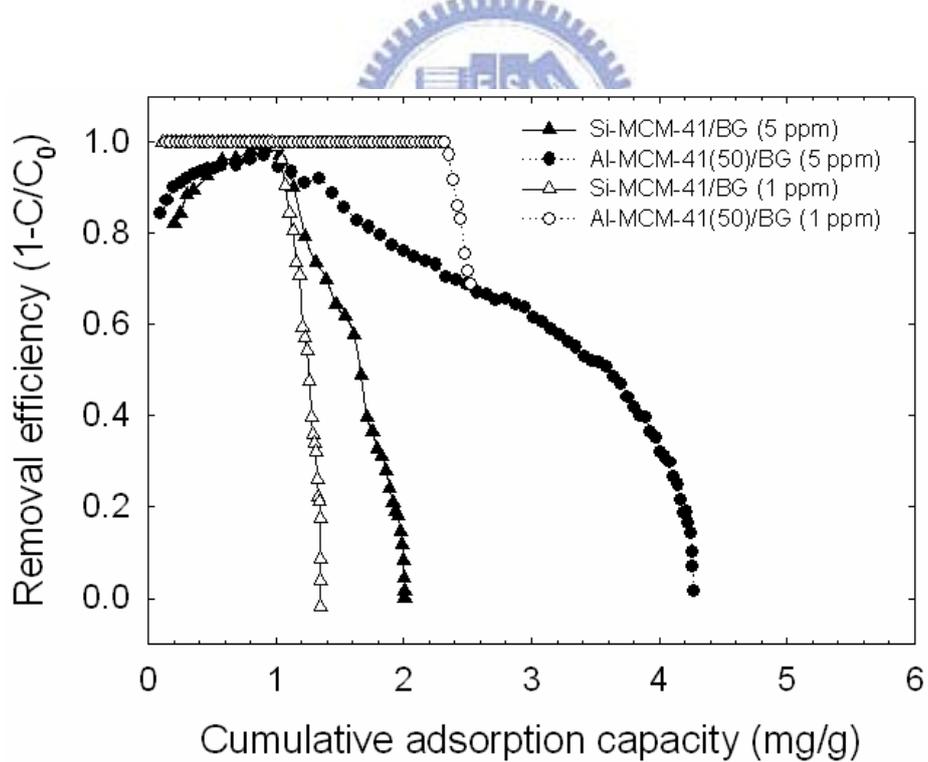


圖 4.33 利用 Si-MCM-41/BG 及 Al-MCM-41(50)/BG 其在 1 及 5 ppm
氨氣濃度下效率累積吸附量結果 ($P = 1 \text{ atm}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{R.H.} =$
 $55 \pm 5\%$, $\text{NH}_3 = 1 \text{ ppm}$, $\text{S.W.} = 0.3\text{g}$)

4.2.11 材料變色和吸附效率之相關性

由 4.2.6 節之圖 4.28 中可發現，利用經過前處理步驟之 Si-MCM-41/BG 對濃度為 5 ppm 的氨氣進行感知及吸附之測試，由圖中可見，未經任何吸附之顯色材料呈現橘色，而由於系統設計關係，在吸附曲線初期會有一不穩定讀值(3.4節)，而當吸附進行 20 秒時，可以看到材料表面發生顏色變化，但此時所對應的時間仍為吸附曲線的前端不穩定讀值範圍中。而本研究之顯色材料，其材料顯色會由氣流進流口表面慢慢地往出流口的方向移動，在吸附時可明顯觀察到，有一個變色帶(吸附帶)慢慢向下移，最終達完全變色(120分鐘)，對應吸附效率圖中可見，Si-MCM-41/BG 在達完全變色時，其移除效率為 98%，此時材料仍處在氨氣移除效率的高峰，之後才有明顯的效率下降趨勢。

圖 4.34 則是利用經前處理之 Si-MCM-41/BG 進行 1 ppm 氨氣感知及吸附，當目標污染物濃度降低至 1 ppm 時，顯色材料在實驗進行 20 秒時可發現表面顏色改變，和圖 4.27 相比，當污染物濃度降低，材料其顯色較不明顯，呈現較淡的藍色，而在此濃度下材料完全變色(180 分鐘)時，其去除效率仍然為 100%，但儘管材料已達完全變色，其吸附效率並沒有立刻下降趨勢，直到實驗進行 400 分鐘後，對於氨氣的吸附效率才開始快速下降。

當利用 Al-MCM-41(50)/BG 進行 5 ppm 氨氣吸附也有類似的結果，吸附初期材料發生變色反應，而當材料達完全變色後會發現吸附曲線會有快速下降的趨勢，此結果代表顯色帶(吸附帶)已到達出流口，因此吸附效率開始有明顯下降；而在 1 ppm 氨氣下，最高去除效率仍然為 100%，但儘管材料已達完全變色，其吸附效率並沒有立刻下降趨勢。另外，由文獻中得知，植入金屬 Al 之 Al-MCM-41(50)/BG

比 Si-MCM-41/BG 有較好的吸附效率，因此，儘管顯色帶已到出口，Al-MCM-41(50)/BG 比起 Si-MCM-41/BG 仍可以維持較長時間的吸附效果。



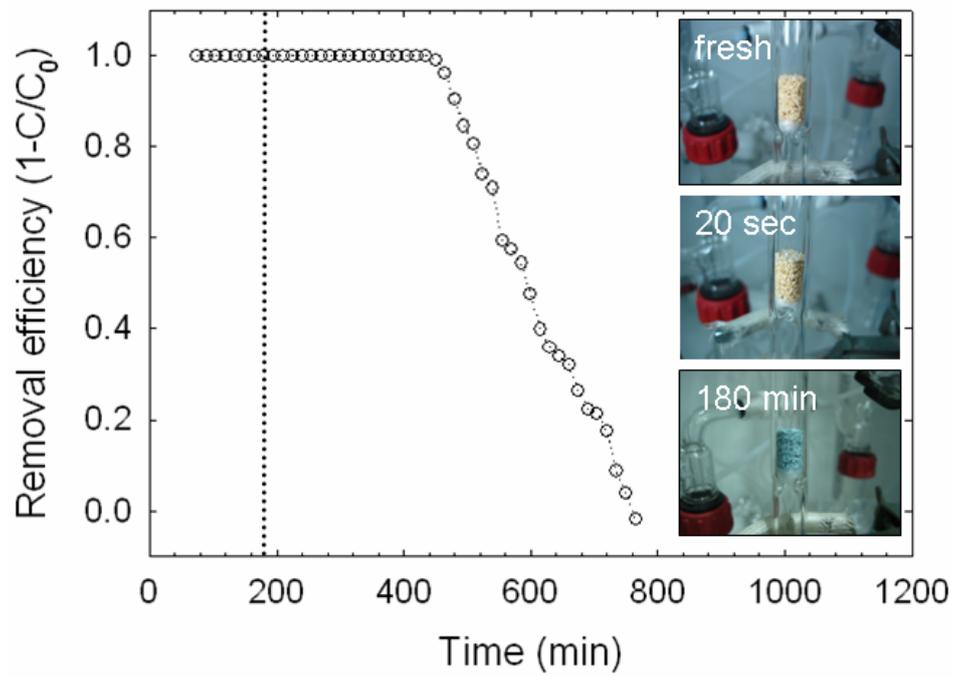


圖 4.34 利用經前處理之 Si-MCM-41/BG 進行氨氣感知及吸附
(P = 1 atm, T = 25°C, R.H. = 55±5%, NH₃ = 1 ppm)



4.2.12 重複循環吸附測試

在本研究材料吸附測試中發現，利用 Si-MCM-41/BG 及 Al-MCM-41(50)/BG 進行氨氣吸附測試時，當顯色材料 MCM-41/BG 經過氨氣吸附測試完成後可見，不論是 Si-MCM-41/BG 或 Al-MCM-41(50)/BG 其皆呈現深藍色，而當吸附完成氣流停止後放置些許時間可發現，Si-MCM-41其顏色由深藍色轉為較淺之藍色，而 Al-MCM-41(50)/BG 其顏色則是完全轉變回較淡之橘色(圖4.35)，由此結果可了解當材料停止吸附氨氣時，兩者皆有自發性脫附現象發生。

造成此結果的原因經推估其有兩種可能性：第一個原因是此兩種材料皆有自發性脫附產生，當原本經吸附的氨氣分子有些許脫附，造成材料表面鹼性濃度降低，因此材料會有轉淺藍色或是變回原先酸性結構的橘色的現象發生；第二個原因可能是材料在經過收集放置一段時間，材料表面仍對大氣中水氣進行吸附，較親水性的材料表面比起較疏水性的材料表面其水氣吸附量較多，而水氣的吸附造成材料表面的鹼度下降，也使得較親水性的材料其外觀轉回原先酸性結構的橘色，而較疏水性材料其外觀仍維持鹼性結構的藍色。

綜合前面結果可了解，本研究之 Al-MCM-41(50)/BG 材料其顏色有回復再生之趨勢，也代表其具有再生使用的特性，因此，為了解本研究之材料的重覆使用性，將於4.2.12.1及4.2.12.2兩節進一步探討，首先，4.2.12.1節將利用通入氨氣的方式幫助脫附並再生材料；而4.2.12.2節則是利用強迫性脫附(經過2小時120°C加熱)方式再生材料。

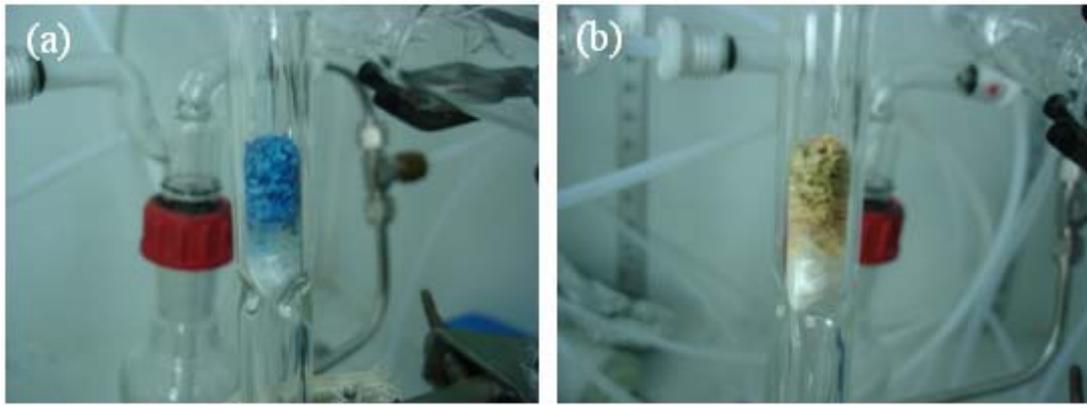


圖 4.35 經過氨氣吸附後 Al-MCM-41(50)/BG 其顯色狀況：(a)經過氨氣吸附完畢、(b)停止吸附後材料顏色自發性回復



4.2.12.1 利用通入氮氣進行重複性吸/脫附

由4.2.5及4.2.12節得知 Al-MCM-41(50)/BG 對於氮氣有較高累積吸附量及較好的顏色回復性，因此，本節將針對此種材料進行多次循環的重複性吸脫附測試，在各循環吸附間則是利用氮氣通入12小時幫助脫附，利用氮氣氣流幫助材料表面較弱之物理性鍵結移除並觀察其顏色回復性。

圖4.36為 Al-MCM-41(50)/BG 進行上述條件之重複循環吸脫附測試，由圖中可見第一次吸附時可維持最長的吸附時間(約640分鐘)且有最高的移除效率(約98%)，隨著吸附次數增加其吸附時間及最高移除效率有明顯的下降趨勢，由於此部分所選用之脫附條件為氮氣脫附，此方法僅能將材料表面鍵結較弱之物理性吸附氣體給移除，而隨著吸附次數增加，材料表面活性位置漸減，因此材料可吸附的量也同樣地減少；利用效率累積吸附曲線可得知，隨著吸附次數增加其氮氣總累積吸附量也有明顯下降(圖4.37)，由第一次可達4.4 mg/g，最後一次僅為0.8 mg/g。

關於材料顯色方面，由4.2.12節中可以知道帶有 Al 的 MCM-41/BG，其材料經過氮氣吸附完後，經過放置一段時間後，其材料表面顏色有明顯的回復現象發生，而本節又以通入氮氣的方式進行表面較弱的物理鍵結脫附，其結果如圖 4.38 所示，Al-MCM-41(50)/BG 經過12小時的氮氣脫附可發現其材料顏色由深藍色變回未吸附氮氣前的淡橘色。

此外，由圖中顯示當新鮮的 Al-MCM-41(50)/BG 經過氮氣吸附完畢，利用氮氣脫附12小時可發現，材料顏色回復性良好；當材料進行第一次循環吸附完畢後再進行氮氣脫附，可發現材料顏色仍可以回復到淡橘色；但是經過第二次循環的吸/脫附會發現，材料其顏色已經

無法再回復到前兩次脫附之顏色，其最後顏色變為藍橘混合之綠色；而第三次循環其材料顯色結果也和第二次循環相同，最終材料顏色變成綠色，但透過圖中可知，即使材料經過多次吸/脫附後，其色無法回復到原先的橘色，而是變成綠色，但是當利用此綠色的材料進行下一循環的吸附，仍可發現材料還是可以達到感知目標污染氣體的功效而變成藍色，由此可見，即使只利用氮氣脫附方式進行材料重生，本研究材料其重複使用特性良好。

圖4.39則是利用氮氣重生後進行下一循環吸/脫附測試對材料反應時間造成的影響，由圖中可以看到當利用未經過吸附前處理的材料其新鮮樣品進行測試時，在實驗進行將近5分鐘時，才能發現材料入流端表面開始顯色，當材料達全部變色後，利用氮氣脫附12小時再進行第一次循環吸附可發現，材料顯色反應時間速度變快(33秒)；接著，重複進行第二循環及第三循環吸附，其反應時間分別為28秒及27秒，經推估造成此原因可能是由於當利用氮氣脫附12小時，僅能將材料表面一些較弱的氮氣分子吸附給移除，當進行下一循環吸附時，材料表面已存在上一次吸附的較強鍵結，當材料再度吸附氮氣分子時，僅需要少量氮氣就可以讓染劑分子酸鹼值立刻改變，進而增快材料反應時間。

綜合上述結果可發現，將未經加熱前處理之顯色型材料進行吸附後，利用氮氣幫助脫附的方式進行材料重生，就變色反應時間來看，第二次吸附後可以快速變色；但是單純就顯色的情況來看，材料在此重生方式下，經過幾次循環吸/脫附後，材料無法回到原本橘色而是變成藍綠色，但再繼續進行吸附，還是可以看到材料明顯變成藍色。

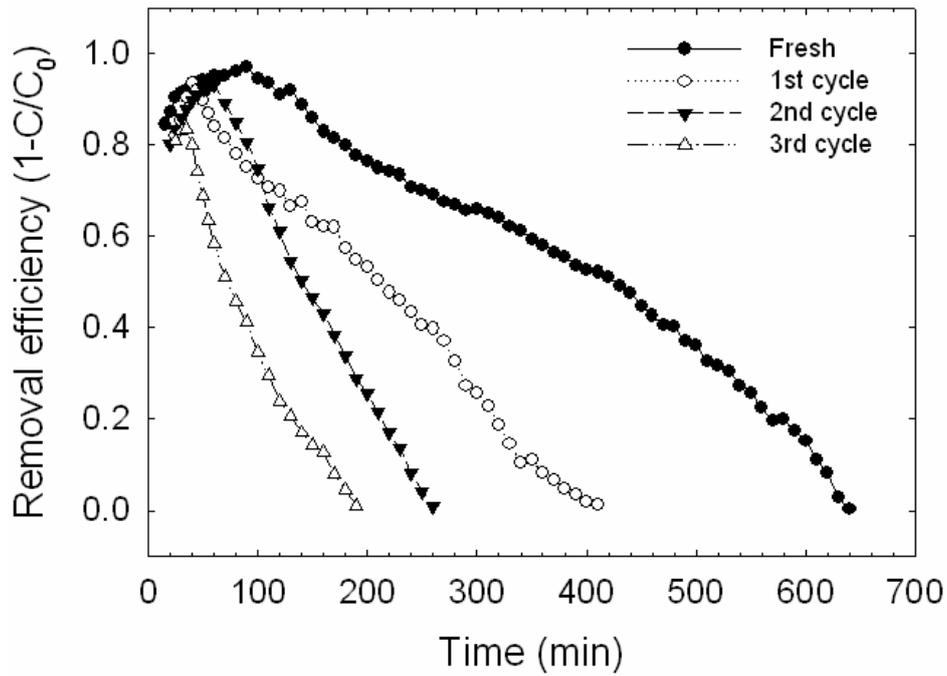


圖 4.36 利用 Al-MCM-41(50)/BG 進行重複循環吸附結果
($P = 1 \text{ atm}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{R.H.} = 55 \pm 5\%$, $\text{NH}_3 = 5 \text{ ppm}$, $\text{S.W.} = 0.3\text{g}$)

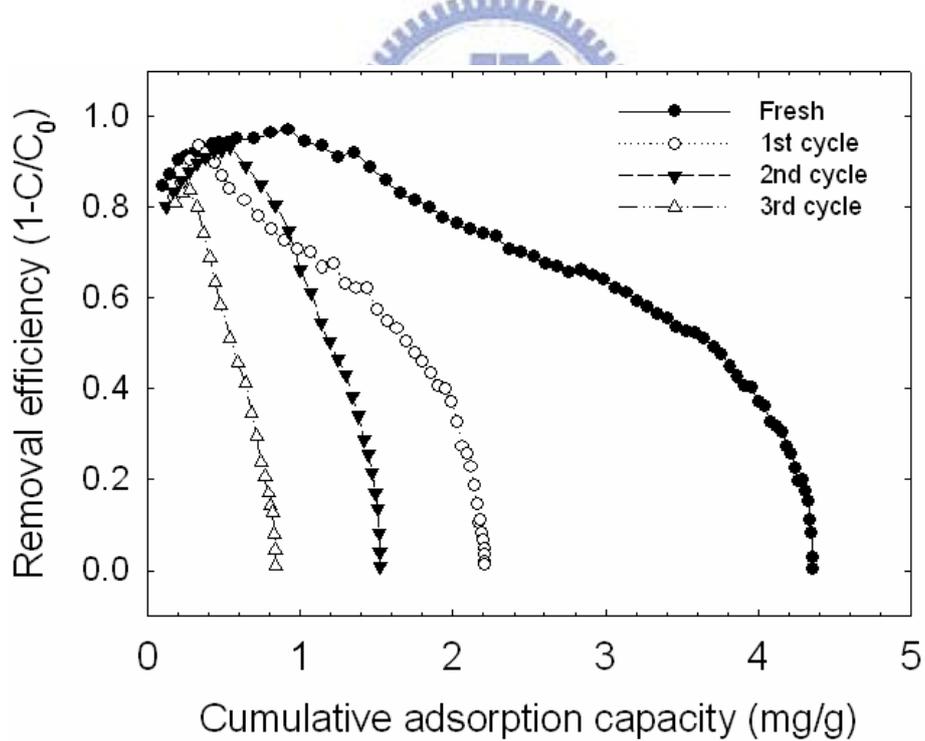


圖 4.37 利用 Al-MCM-41(50)/BG 其重複循環效率累積吸附量結果

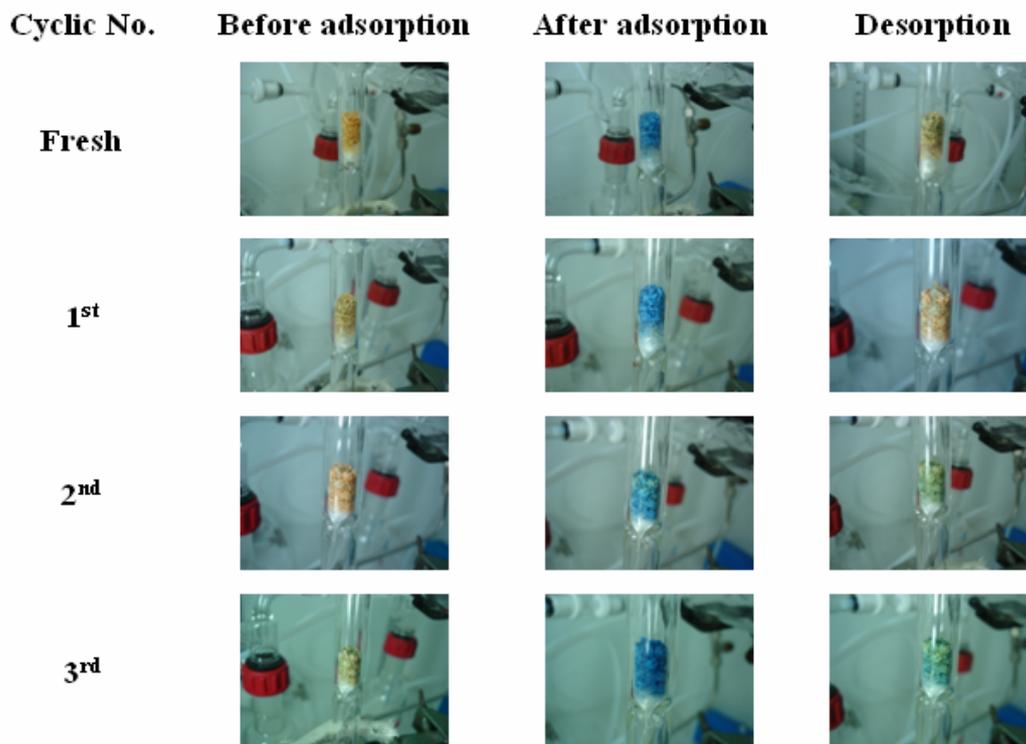


圖 4.38 利用 AI-MCM-41(50)/BG 進行重複性吸/脫附顯色情況

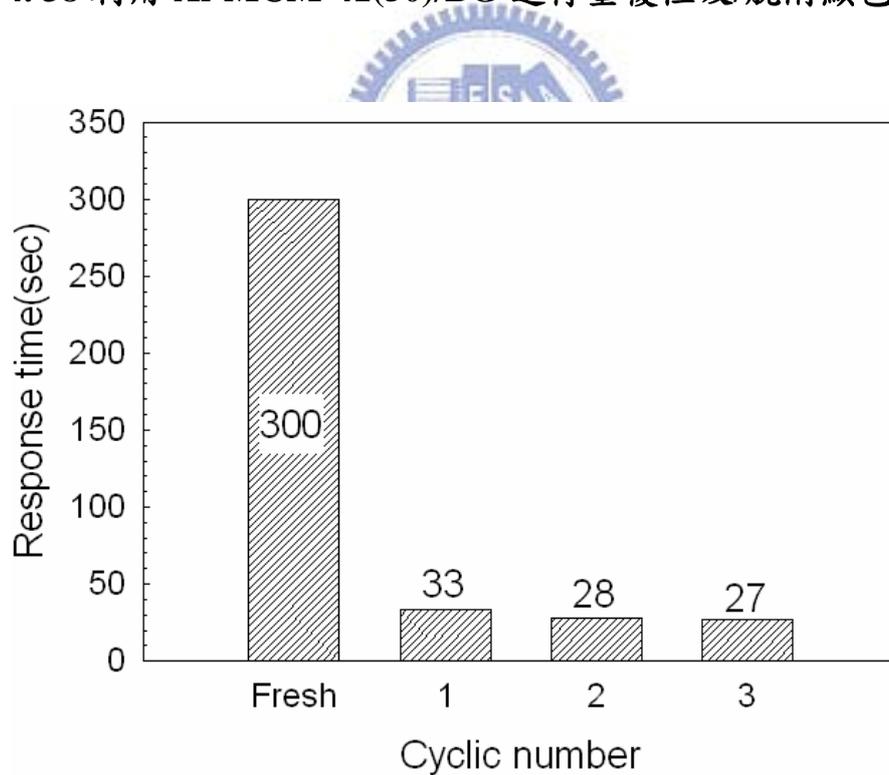


圖 4.39 利用未經吸附前處理 AI-MCM-41(50)/BG 進行循環吸/脫附
(P = 1 atm, T = 25°C, R.H. = 55±5%, NH₃ = 5 ppm, Total flow rate = 1000 ccm)

4.2.12.2 利用加熱方式進行重複性吸/脫附

由4.2.12.1節中可得知，利用氮氣脫附過多次循環吸附之 Al-MCM-41(50)/BG 其顏色無法回復至原先的橘色，而是呈現藍橘混合的綠色(圖4.38)，因此，本節將利用改變脫附方式進行材料的重生，使用120°C加熱2小時進行材料重生。透過文獻中可得知利用高溫脫附來再生吸附材技術是常見脫附技術之一，因此，在本節則是遵循此種方式，利用升溫加熱的方式進行強迫性的材料再生；而本研究所選用之溴甲酚綠染劑其熔點為218 °C，為避免過高的脫附溫度而導致材料表面染劑被破壞，因此選用120°C加熱2小時作為此部份之再生條件。

而圖4.40為利用經吸附前處理之 Al-MCM-41(50)/BG 透過120°C加熱2小時脫附後進行三循環吸附測試的結果，由圖中可發現，經過吸附前處理之新鮮材料其在氮氣5 ppm 濃度下可快速顯色，僅需28秒可發現材料表面產生變色反應，當材料達完全變色後，利用120°C加熱2小時進行材料重生可發現，材料顏色皆可回復至未吸附前的橘色，接著再繼續下一循環吸附，當利用120°C加熱2小時再進行多次循環吸/脫附可發現，材料仍有很迅速的氮氣感知速率，其反應時間皆在20-30秒即可產生變色，由此結果可得知，經過加熱120°C進行2小時脫附後，其材料表面只剩較強的化學吸附，鍵結力較弱的一些物理吸附可以從材料表面被移除，因此，經過一次循環仍可以繼續捕捉氮氣分子於被脫附的弱鍵結位置上。

透過120°C加熱2小時作為脫附條件可增快其材料顯色時間(反應時間)，經由推估是由於當吸附進行時，材料表面活性位置其對於目標污染氣體氮氣分子進行捕捉，同樣地也會對於背景水氣分子進行捕捉，導致材料表面部分活性位置被水氣分子所佔據，當利用120°C加熱2小時，除了可以移除材料表面較弱的物理吸附外，還可以移除已

被水氣分子所佔據之活性位置，因此，當第一次循環吸附時，已移除水氣分子之活性位置也可以再捕捉氨氣分子，也因此造成材料顯色速度加快，而此結果也和4.2.6節所提之利用吸附前處理再進行測試之結果相符合(表4.6)，由表中可明確看到經過前處理步驟，在氨氣濃度為5 ppm 下進行吸附，Al-MCM-41(50)/BG 其顯色反應時間僅要20-30秒。此外，透過表4.7可看到利用加熱120°C脫附12小時的方式，不論是 Si-MCM-41/BG 或 Al-MCM-41(50)/BG，皆可將其經吸附後的材料藍色完全回復至未吸附前的橘色；比起利用通入氮氣幫助脫附方式，加熱再生方式可以得到較好的材料回復性，進而利用經再生之材料進行重複性吸/脫附。



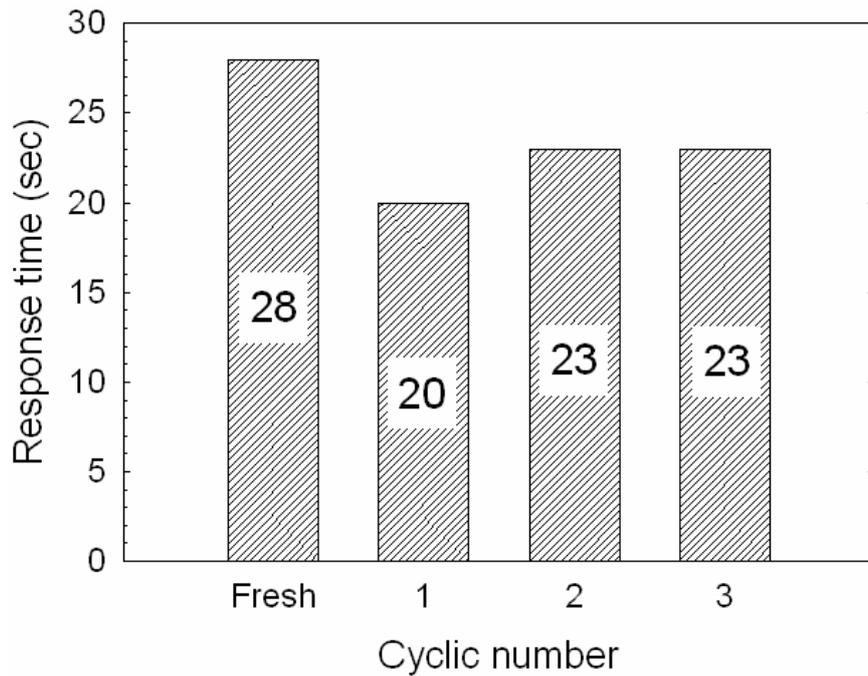


圖 4.40 利用經吸附前處理之 Al-MCM-41(50)/BG 透過120°C加熱12小時脫附後進行三循環吸附測試

($P = 1 \text{ atm}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{R.H.} = 55 \pm 5\%$, $\text{NH}_3 = 5 \text{ ppm}$, $\text{S.W.} = 0.3\text{g}$)

表 4.6 經過前處理之材料其吸/脫附顯色狀態

| | Si-MCM-41/BG | Al-MCM-41(50)/BG |
|----------------------|--------------|------------------|
| Fresh | | |
| 20-30 sec adsorption | | |
| Complete | | |

表 4.7 比較氮氣脫附和加熱脫附造成的差異

| | Si-MCM-41/BG | Al-MCM-41(50)/BG |
|----------------------|---|--|
| N ₂ purge |  |  |
| Heat (120°C, 12hr) |  |  |



4.2.13 實際應用設計探討

在本研究1.2節中有提及期望本研究之材料能應用在兩個領域上，第一是利用本研究之顯色型材料進行氨氣感知器的開發，第二則是利用本研究材料進行顯色型化學濾網的開發並可輕易判斷化學濾網需更換與否，因此，在本節應利用實驗所得之結果進行本研究之材料實際應用的探討。

我國現今之空氣污染防治法規中之固定污染源空氣污染防制法施行細則第二條，將氨氣法規標準限制周界濃度不得超過1 ppm (行政院環境保護署，2003)，因此，可將本研究之顯色型中孔洞材料應用於開發輕便式氨氣感知管，設計反應管類似本研究所使用之管徑以及管長，利用幫浦進行抽氣，氣流量為1000 ccm 進行實廠採樣，並利用不同氨氣濃度對於反應時間來推估周界環境所含之氨氣濃度範圍值，當抽氣進行產生材料變色，計算經由抽氣開始至材料變色時所需時間，並透過4.2.9節之結果，其氨氣濃度在1-5 ppm 時，材料變色時間約為30秒左右，而當濃度低於1 ppm 時可發現，在濃度500-1000 ppb 時和反應時間有線性關係，並利用下列線性公式可初期判斷周界氨氣濃度值：

$$C = \frac{1237.619 - R}{1203.7143}$$

R : Response time (sec)

C : NH₃ concentration (ppm)

利用此種方式進行初步氨氣濃度探測，可快速了解周界氨氣濃度，此種方式類似目前市面上商用之氨氣檢知管，利用定量幫浦抽氣，觀察材料變色刻度變並查表來判斷周界氨氣濃度，而本研究之材料比起商用檢知管之優勢為本研究之顯色型材料可利用加熱脫附方式重複使用，而商用檢知管卻不具有重複利用性。

另外，透過4.2.6及4.2.11節中可得知，本研究之顯色型材料在達完全變色時仍處於一個高移除效率範圍中，因此，為了應用本研究之材料進行顯色型化學濾網開發的評估，本研究也另外利用一填充管，上端填充0.3g 的 Al-MCM-41(50)，而下端填充本研究之顯色型 Al-MCM-41(50)/BG 進行氨氣感知及吸附，下端填充量約0.1g (圖 4.41)。由圖中可以看到，當實驗進行約200分鐘後，材料效率去除約100%，而在240分鐘時，可以發現底端 Al-MCM-41(50)/BG 變色，而此時移除效率仍然很高和4.2.6及4.2.11節得到相同結果，其約在實驗進行380分鐘時才會有效率明顯下降的趨勢，透過此結果發現本研究之材料其對目標污染物感知過於靈敏，在吸附效率達到高峰後就立刻顯色，但此時效率並未有下降趨勢，因此，這也是本研究材料需要改進處，並將目標朝向當材料達變色的現象代表著吸附效率開始下降，並應用此技術於顯色型吸附材的開發，意指當利用本研究之顯色型材料填充或附著在一般吸附管材後端(例如：化學濾網)，當入流氣體到達底端快破出時，位於底端之顯色型材料產生變色效果，可警告操作人員需注意吸附管材的更換，比起傳統的吸附管材是利用計算的方式來判定其管材使用時間，更能有效的掌握濾網更換時間。綜合上述之結果，可將本研究之材料應用於判斷初期周界氨氣濃度之感知器的開發以及判斷化學濾網需更換與否之顯色型材料開發。

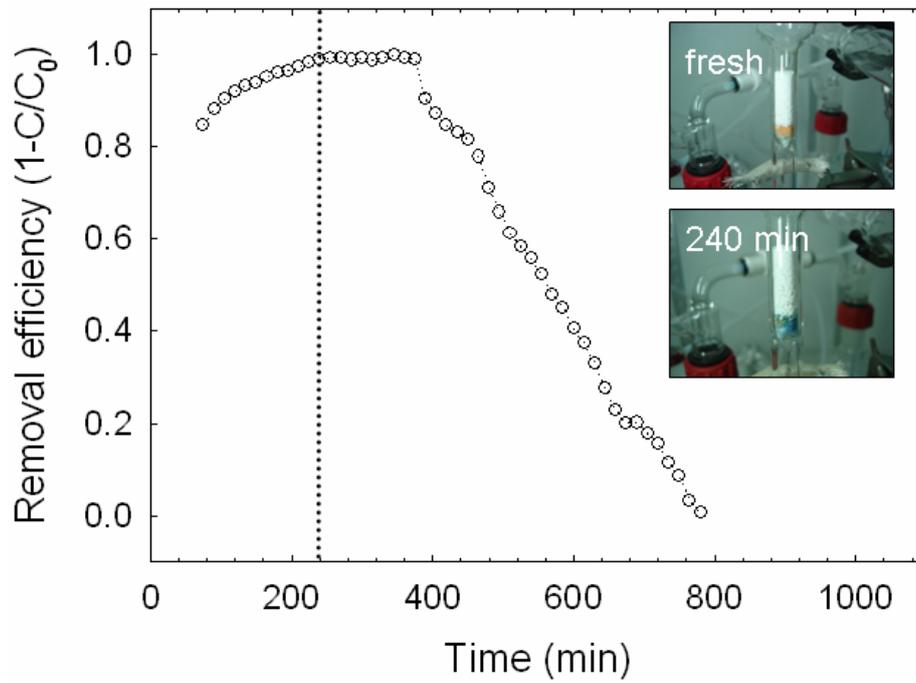


圖 4.41 利用填充上端 0.3g 的 Al-MCM-41(50)及下端 0.1g 的 Al-MCM-41(50)/BG 進行氨氣感知及吸附
($P = 1 \text{ atm}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $R.H. = 55 \pm 5\%$, $\text{NH}_3 = 5 \text{ ppm}$)



4.2.14 本研究之顯色型吸附材料成本評估

經由 3.3 節材料製備可了解本研究之顯色型中孔洞吸附材所需之藥品，其細項如表 4.7 所示。而在 MCM-41 製備中所需之 Sodium metasilicate 及 CTAB 分別為 21.2g 及 7.2g，其對應價錢分別為 29.68 元及 144 元，總共須 173.68 元，而製備產物產量為 3.5-4.5g，在此假設為 4g，因此可得知製備 MCM-41 所需花費約為 44 元/g；另外，在染劑的嵌入過程所選用之染劑和材料比例為 1:100，因此所需要染劑的量為 0.04g，其價錢為 6.4 元，綜合以上結果可得知，本研究所製備之顯色型吸附材最終產量約 4g，所需花費約 180 元，其單位價格約為 45 元/g。

另外，商用氣體檢知管其價位約為 70 元/支上下，其包裝為 10 支/盒，另外還需要一台定量幫浦作抽氣以進行檢測。假如應用本研究之材料設計成商用檢知管模式，訂製類似檢知管之玻璃外管其價格約為 20 元，填充量設為 1.5g 其對應價錢約為 68 元，因此其總價錢大概將近 90 元，比起商用檢知管單價高約 20 元；本研究之顯色型材料之優勢，在於材料可以重複利用進行感測污染物，而商用之檢知管不能重複使用，因此，當本研究之材料其使用次數增加，代表其比起商用檢知管之單次測量費用低，舉例來說，假設本研究材料其能重複使用三次，而商用檢知管需要花費三支才能達到測量三次，此時商用檢知管的費用就遠高於本研究之材料，由此結果可知，隨著吸附的次數增加，本研究之材料比起商用檢知管更具有競爭力。

表 4.8 本研究所需之藥品級原物料價錢

| Chemical | Weight/Volume | Cost (NT) |
|---------------------|---------------|-----------|
| Sodium metasilicate | 1000g | 1400 |
| CTAB | 100g | 2000 |
| Bromocresol green | 5g | 800 |



第五章、結論與建議

5.1 結論

本研究探討利用染劑嵌入不同 Si/Al 之中孔洞 MCM-41 進行氨氣的顯色及吸附之研究，利用水熱法方式製備出中孔洞分子篩 MCM-41，接著再利用濕式含浸法將溴甲酚綠染劑嵌入材料中以進行不同氨氣濃度的吸附及探測，綜合本研究可得到以下結論。

1、由空白測試對於純染劑及背景水氣進行測試：

本研究所使用之染劑粉末對於氨氣吸附效率差，當染劑嵌入材料時並不會對吸附材氨氣吸附效率造成影響，由此結果可了解本研究之染劑在材料中所扮演的角色為顯色機制，而中孔洞吸附材 MCM-41 則是扮演氨氣捕捉機制，兩者機制相結合而對目標氣體進行顯色及捕捉的功用；另外，透過氣流中僅含純水氣不含氨氣測試可知，本研究之複合材料在被背景水氣 55% 下，並不會受到水氣影響而產生顯色反應。

2、利用不同 Si/Al 材料進行氨氣測試：

由不同 Si/Al 材料進行氨氣吸附測試可得知，本研究所選用之中孔洞 MCM-41 當其材料中植入金屬 Al，可以增加材料表面的 Bronsted acid site 及 Lewis acid site 等活性位置，因此，對於帶鹼性的氨氣進行吸附可以得到更好的吸附效率及吸附量，此外，透過研究中可得知當材料結構中有 Al 存在，材料會有自發性脫附發生(顏色自動恢復現象)，單純應用此材料於氣體偵測器的開發時且不考慮材料吸附效率，此種材料之可重複使用性成為其特色。

3、利用固定氨氣濃度且不同背景水氣下進行測試：

由固定氨氣濃度為 5 ppm 進行不同背景水氣進行吸附測試可發現，隨著吸附系統中背景水氣減少，本研究之顯色型材料其反

應時間變長，由此結果可了解水氣在顯色反應中扮演一個重要的角色，帶鹼性的氨氣分子須透過和水氣分子反應解離，進而改變材料表面的酸鹼性而使染劑分子產生變色效果，當因此當系統中水氣量改變，氨氣分子解離速度也相對改變，最後材料反應時間也會改變。

4、利用固定氨氣濃度且不同氣體總流量下進行測試：

透過固定氨氣濃度5 ppm 且改變不同氣體總流量進行吸附測試可發現，流量改變間接改變了氣體停留時間而影響了材料反應時間，而本研究測試流量由500-1000 ccm，其反應時間仍在26-34秒，因此，由此結果可了解儘管氣體流量改變而影響氣體停留時間及材料反應時間，但本研究之顯色材料仍可以在1分鐘內快速發生顯色反應。

5、利用不同氨氣濃度下進行測試：

本研究中利用不同氨氣濃度進行測試，其濃度範圍位於500 ppb- 5 ppm，由結果發現當氨氣濃度下降，對於本研究之顯色型材料總累積吸附效量也有下降趨勢；然而，在低濃度下，本研究之吸附材料對氨氣可以得到100%的最高吸附效率；在材料反應時間，當濃度為1-5 ppm 時，材料表面在進行吸附20-40秒就可以發現顏色變化；當氨氣濃度降低，材料反應時間也相對增長，在濃度低至500 ppb 時，須620秒才能使材料表面產生顏色變化。

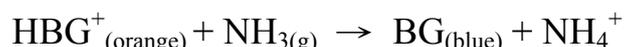
6、利用加熱方式進行材料重生

本研究所選用加熱溫度為120°C是由於本研究為染劑結合之複合材料，當溫度過高時會造成染劑分子破壞而影響其機制；當材料吸附前利用加熱1小時方式使得本研究初期之反應時間由5分鐘變成20-30秒，而當吸附完成後也可利用加熱12小時進行材料顏

色重生，因此此氣體探測材料對於材料可重複性使用佳。

7、帶染劑之中孔洞材料其吸附顯色機制

經由討論推估本研究所使用的染劑，其嵌入中孔洞 MCM-41 材料中並進行氨氣的吸附及感測機制，如下列化學式所示：



當染劑嵌入材料表面時，染劑分子會搶走材料表面羥基(Si-OH)的 H 並形成 HBG^+ 結構而呈現橘色，而當帶染劑之材料經由吸附氨氣後，氨氣分子會搶走 HBG^+ 上的 H 並形成 NH_4^+ ，而此時染劑變回 BG 而呈現藍色外觀。

5.2 建議

1. 本研究期望能製備出利用材料變色方式的比色法來進行氣體探測，而本研究所選用之染劑為偏酸性之指示計，其變色範圍為 pH 3.8 (橘黃色) 到 pH 5.4 (藍綠色)，因此，本研究之材料也可對於其他種類之鹼性氣體進行探測。
2. 由於本研究所使用之比色法其材料變色時間是利用肉眼判別，但礙於人眼對於顏色判別靈敏度有限，未來可利用連續式 UV-VIS 系統進行更精確的判定，利用儀器偵測顯色變化，不只可以加快反應時間，甚至可以再降低偵測極限。
3. 本研究所選用之吸附材為中孔洞 MCM-41 材料進行氨氣吸附，由文獻中可得知，當利用微孔洞沸石可增加吸附效率，若未來能結合染劑及吸附效率高之材料，將可以發展出更多能性的材料，其具備同時對於氣體偵測以及有良好的氣體捕捉效用。

第六章、參考文獻

- Agency for Toxic Substances & Disease Registry (ATSDR);
Toxicological profile for ammonia, 2004.
- Amon, M., Dobeic, M., Sneath, R. W., Phillips, V. R., Misselbrook, T. H.,
Pain, B. F., “ A farm-scale study on the use of chinoptilolite zeolite
and de-odorase for reducing odour and ammonia emissions from
broiler houses ”, *Biores. Technol.* 61 (1997) 229-237.
- Asman, W. A. H., Sutton, M. A., Schjorring, J. K., “ Ammonia: emission,
atmospheric transport and deposition ”, *New Phytologist* 139 (1998)
27-48.
- Batista, M. S., Melo, R. A. A., Wallau, M., Urquieta-Gonzalez, E. A., “ 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., Vartuli, J. C., Roth, W. J., Leonowicz, M. E., Kresge, C. T.,
Schmitt, K. D., Chu, C. T. W., Olson, D. H., Sheppard, E. W.,
McCullen, S. B., Higgins, J. B., Schlenker, J. L., “ A new family of
mesoporous molecular-sieves prepared with liquid-crystal
templates ”, *Journal of American Chemical Society* 114 (1992)
10834-10843.
- Bendahan, M., Lauque, P., Sequin, J. L., Aguir, K., Knauth, P.,
“ Development of ammonia gas sensor ”, *Sensors and Actuators B*
95 (2003) 170-176.
- Busca, G., Pistarino, C., “ Abatement of ammonia and amines from waste
gases: a summary ”, *Journal of Loss Prevention in the Process
Industries* 16 (2003) 157-163.
- Cao, W., Duan, Y., “ Optical fiber-based evanescent ammonia sensor ”,
Sensors and Actuators B 110 (2005) 252-259.

- Chabukswar, V. V., Pethkar, S., Athawale, A. A., “ Acrylic acid doped polyaniline as an ammonia sensor ”, *Sensors and Actuators B* 77 (2001) 657-663.
- Chaudhari, K., Bal, R., Srinivas, D., Chandwadkar, A. J., Sivasanker, S., “Redox behavior and selective oxidation properties of mesoporous titano- and zirconosilicate MCM-41 molecular sieves ”, *Microporous and Mesoporous Materials* 50 (2001) 209–218.
- Chen, X., Lin, L., Li, P., Dai, Y., Wang, X., “ Fluorescent response of sol-gel derived ormosils for optical ammonia sensing film ”, *Analytica Chimica Acta* 506 (2004) 9-15.
- Choi, J. R., Yoon, M., Yim, Y. H., Jeoung, S. C., “ 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.
- Critoph, R. E., “ Multiple bed regenerative adsorption cycle using the monolithic carbon-ammonia pair ”, *Appl. Therm. Eng.* 22 (2002) 667-677.
- Dedecek, J., Zilkova, N., Cejka, J., “ Experimental study of the effect of Si/Al composition on the aluminum distribution in (Al)MCM-41 ”, *Microporous and Mesoporous Materials* 44-45 (2001)259-266.
- Erisman, J. W., Otjes, R., Hensen, A., Jongejan, P., Bulk, P. v. d., Khlystov, A., Mols, H., Slanina, S., “ Instrument development and application in studies and monitoring of ambient ammonia ”, *Atmospheric Environment* 35 (2001) 1913-1922.
- Fiorilli, S., Onida, B., Macquarrie, D., Garrone, E., “ Mesoporous SBA-15 silica impregnated with Reichardt’s dye: a material optically responding to NH₃ ”, *Sensors and Actuators B* 100 (2004) 103-106.
- Guo, J., Xu, W. S., Chen, Y. L., Lua, A. C., “ Adsorption of NH₃ onto

- activated carbon prepared from palm shells impregnated with H_2SO_4 ", *Journal of Colloid and Interface Science* 281 (2005) 285-290.
- Helminen, J., Helenius, J., Paatero, E., " Adsorption Equilibria of Ammonia Gas on Inorganic and Organic Sorbents at 298.15 K ", *J. Chem. Eng. Data* 46 (2001) 291-299.
- Ho, K. Y., McKay, G., Yeung, K. L., " Selective adsorbents from ordered mesoporous silica ", *Langumir* 19 (2003) 3019-3024.
- Ibarra, J. C., Ortiz-Gutierrez, M., Alonso-Magana, P., " Characterization of bromocresol green and resin as holographic film ", *Optical Materials* 27 (2004) 567-572.
- Iwamoto, M., Tanaka, Y., " 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.
- Juang, L. C., Wang, C. C., Lee, C. K., " Adsorption of basic dyes onto MCM-41 ", *Chemosphere* 64 (2006) 1920-1928.
- Kelleher, B. P., Leahy, J. J., Henihan, A. M., O'Dwyer, T. F., Sutton, D., Leahy, M. J., " Advances in poultry litter disposal technology, a review ", *Biores. Technol.* 83 (2002) 27-36.
- Kosslick, H., Lischke, G., Parltitz, B., Fricke, R., " Acidity and active sites of Al-MCM-41 ", *Applied Catalysis A* 184 (1999) 49-60.
- Kosslick, H., Lischke, G., Walther, W. S., Martin, A., Fricke, R., " Physico-chemical and catalytic properties of Al-, Ga- and Fe-substituted mesoporous materials related to MCM-41 ", *Microporous Materials* 9 (1997) 13-33.
- Kresge, C. T., Leonowicz, M. E., Roth, W. J., Vartuli, J. C., Beck, J. S., " Ordered mesoporous molecular-sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism ", *Nature* 359 (1992) 710-712.

- Lang, N., Delichere, P., Tuel, A., “ Post-synthesis introduction of transition metals in surfactant-containing MCM-41 materials ”, *Microporous and Mesoporous Materials* 56 (2002) 203-217.
- Malins, C., Butler, T. M., MacCraith, B. D., “ Influence of the surface polarity of dye-doped sol-gel glass films on optical ammonia sensor response ”, *Thin Solid Films* 368 (2000) 105-110.
- Matsumoto, A., Chen, H., Tsutsumi, K., Grun, M., Unger, K., “ Novel route in the synthesis of MCM-41 containing framework aluminum and its characterization ”, *Microporous and Mesoporous Materials* 32 (1999) 55-62.
- Mount, G. H., Rumberg, B., Havig, J., Lamb, B., Westberg, H., Yonge, D., Johnson, K., Kincaid, R., “ Measurement of atmospheric ammonia at a dairy using differential optical absorption spectroscopy in the mid-ultraviolet ”, *Atmospheric Environment* 36 (2002) 1799-1810.
- Nakano, N., Sugata, K., Nagashima, K., “ Development of a monitoring tape for ammonia gas in air by fluorescence detection ”, *Analytica Chimica Acta* 302 (1995) 201-205.
- National Center for Biotechnology Information (NCBI), “ Pub. Chem. ”, <http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/summary/summary.cgi?cid=6451.html>, 2007.
- Nivens, D. A., Schiza, M. V., Michael Angel, S., “ Multilayer sol-gel membranes for optical sensing applications: single layer pH and dual layer CO₂ and NH₃ sensors ”, *Talanta* 58 (2002) 543-550.
- Oberg, K. I., Hodyss, R., Beauchamp, J. L., “ Simple optical sensor for amine vapors based on dyed silica microspheres ”, *Sensors and Actuators B* 115 (2006) 79-85.
- Onida, B., Borello, L., Fiorilli, S., Bonelli, B., Otero Arean, C., Garrone, E., “ Mesostructured SBA-3 silica containing Reichardt's dye as an

- optical ammonia sensor ”, *Chem. Commun.* (2004) 2496-2497.
- Onida, B., Fiorilli, S., Borello, L., Viscardi, G., Macquarrie, D., Garrone, E., “ Mechanism of the optical response of mesoporous silica impregnated with Reichardt’s dye to NH₃ and other gases ”, *J. Phy. Chem. B* 108 (2004) 16617-16620.
- Quang, N. H., Trinh, M. V., Lee, B. H., Huh, J. S., “ Effect of NH₃ gas on the electrical properties of single-walled carbon nanotube bundles ”, *Sensors and Actuators B* 113 (2006) 341-346.
- Rai, H. S., Bhattacharyya, M. S., Singh, J., Bansal, T. K., Vats, P., Banerjee, U. C., “ Removal of dyes from the effluent of textile and dyestuff manufacturing industry: A review of emerging techniques with reference to biological treatment ”, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 35 (2005) 219-238.
- Ren, T. Z., Yuan, Z. Y., Su, B. L., “ Encapsulation of direct blue dye into mesoporous silica-based material ”, *Collids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 300 (2007) 79-87.
- Rivolo, P., Pirasteh, P., Chaillou, A., Joubert, P., Kloul, M., Bardeau, J. -F., Geobaldo, F., “ Oxidised porous silicon impregnated with Congo Red for chemical sensing applications ”, *Sensors and Actuators B* 100 (2004) 99-102.
- Russo, P. A., Ribeiro Carrott, M. M. L., Padre-Eterno, A., Carrott. P. J. M., Ravikovitch, P. I., Neimark, A. V., “ Interaction of water vapour at 298 K with Al-MCM-41 materials synthesized at room temperature ”, *Microporous and Mesoporous Materials* 103 (2007)82-93.
- Sanghi, R., Bhattacharya, B., “ Review on decolorisation of aqueous dye solutions by low cost adsorbents ”, *Coloration Technology* 118 (2002) 256-269.
- Selvam, P., Bhatia, S. K., Sonwane, C. G., “ Recent advances in processing and characterization of periodic mesoporous MCM-41

- silicate molecular sieves ”, *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001) 3237-3261.
- Shen, S. C., Kawi, S., “ Understanding of the effect of Al substitution on the hydrothermal stability of MCM-41 ”, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 8870-8876.
- Sing, K. S. W., “ Characterization of porous materials: past, present and future ”, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 241 (2004) 3-7.
- Tao, S., Xu, L., Fanguy, J. C., “ Optical fiber ammonia sensing probes using reagent immobilized porous silica coating as transducers ”, *Sensors and Actuators B* 115 (2006) 158-163.
- The US National Institute of Occupational Safety and Health (NIOSH).
<http://www.cdc.gov/niosh>
- The US Occupational Safety and Health Administration (OSHA).
<http://www.osha.gov>
- Tiggelaar, R. M., Veenstra, T. T., Samders, R. G. P., Berenschot, E., Gardeniers, H., Elwenspoek, M., Prak, A., Mateman, R., Wissink, J. M., Berg, A. v. d., “ Analysis system for the detection of ammonia based on micromachined components modular hybrid versus monolithic integrated approach”, *Sensors and Actuators B* 92 (2003) 25-36.
- Timmer, B., Olthuis, W., Berg, A. v. d., “ Ammonia sensors and their applications – a review ”, *Sensors and Actuators B* 107 (2005) 666-677.w.,
- Wan, Y., Ma, J. X., Wang, Z., Zhou, W., Kaliaguine, S., “ Selective catalytic reduction of NO over Cu-Al-MCM-41 ”, *Journal of Catalysis* 227 (2004) 242-252.
- Winqvist, F., Spetz, A., Lundstrom, I., “ Determination of ammonia in air and aqueous samples with a gas-sensitive semiconductor capacitor ”,

Anal. Chim. Acta 164 (1984) 127-138.

- Wu, Z., You, L., Xiang, H., Jiang, Y., “ Comparison of dye adsorption by mesoporous hybrid gels: understanding the interactions between dyes and gel surfaces ”, *Journal of Colloid and Interface Science* 303 (2006) 346-352.
- Xu, C. N., Miura, N., Ishida, Y., Matuda, K., Yamazoe, N., “ Selective detection of NH₃ and NO in combustion exhausts by using Au and MoO₃ doubly promoted WO₃ element ”, *Sensors and Actuators B* 65 (2000) 163-165.
- Xu, J., Yu, J. S., Lee, S. J., Kim, B. Y., Kevan, L., “ 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.
- Yimit, A., Itoh, K., Murabayashi, M., “ Detection of ammonia in the ppt range based on a composite optical waveguide pH sensor ”, *Sensors and Actuators B* 88 (2003) 239-245.
- Zanjanchi, M. A., Ebrahimian, A., Alimohammadi, Z., “ A spectroscopic study on the adsorption of cationic dyes into mesoporous ALMCM-41 materials ”, *Optical Materials* 29 (2007) 794-800.
- Zhao, X. S., Ma, Q., Lu, G. Q. M., “ VOC removal: Comparison of MCM-41 with hydrophobic zeolites and activated carbon ”, *Energy & Fuels* 12 (1998) 1051-1054.
- Zheng, S., Gao, L. A., Zhang, Q. H., Guo, J. K., “ Synthesis, characterization and photocatalytic properties of titania-modified mesoporous silicate MCM-41 ”, *Journal of Materials Chemistry* 10 (2000) 723-727.
- 莊連春，2003，“行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告：改質 MCM-41 及蒙特石對染料廢水吸附之研究”，萬能科技大學環

境工程系。

行政院環境保護署，2003，“空氣污染防治法施行細則”。

陳道智，2004，“大氣周界中 NH_3 與 PAHs 相關性之探討”，屏東科技大學環境工程與科學系碩士論文。

林怡君，2006，“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。

