

國立交通大學

環境工程研究所

博士論文

氣膠一步合成法製備中孔洞矽質材料  
擔載金屬觸媒及其丙酮催化探討

One Step Aerosol Processing of Mesoporous Silica  
Supported Metal Catalysts for Acetone Oxidation

研究生：王承業

指導教授：白曠綾

中華民國一百年七月

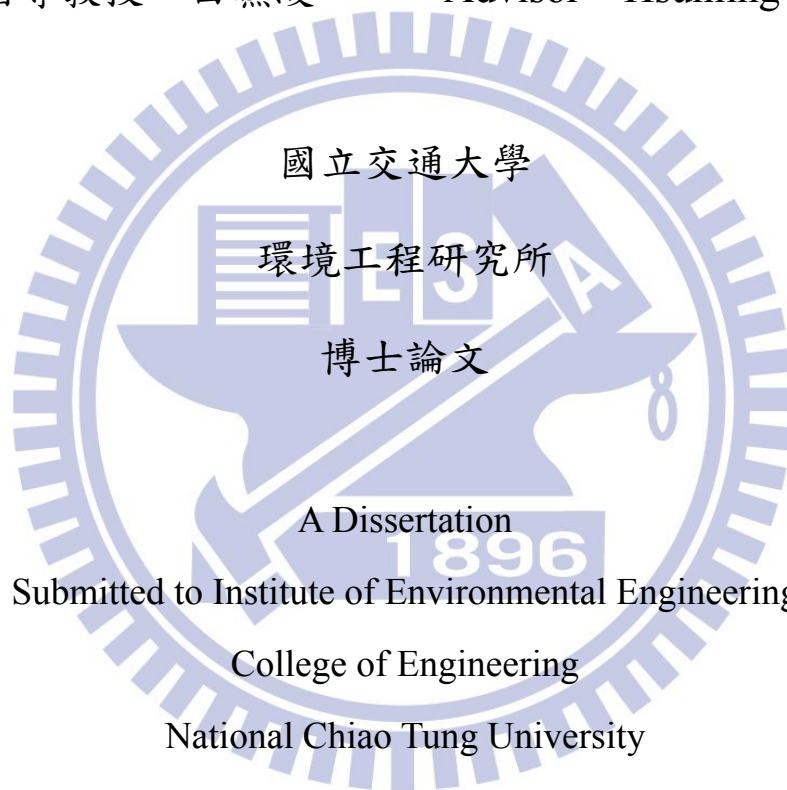
氣膠一步合成法製備中孔洞矽質材料

擔載金屬觸媒及其丙酮催化探討

One Step Aerosol Processing of Mesoporous Silica  
Supported Metal Catalysts for Acetone Oxidation

研 究 生：王承業                      Student：Chen Yeh Wang

指 導 教 授：白曠綾                      Advisor：Hsunling Bai



國立交通大學

環境工程研究所

博士論文

A Dissertation

Submitted to Institute of Environmental Engineering

College of Engineering

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Doctor of Philosophy

in Environmental Engineering

July 2011

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國一百年七月

# 氣膠一步合成法製備中孔洞矽質材料 擔載金屬觸媒及其丙酮催化探討

研究生：王承業 指導教授：白曠綾

國立交通大學環境工程研究所

## 摘要

對於空氣污染防治之新型觸媒開發與應用一直是熱門的研究課題，有關金屬觸媒催化揮發性有機化合物(Volatile Organic Compounds, VOCs)的研究不勝枚舉，其中最具效果的為金、鉑、鈀等貴重金屬觸媒，但是由於該類貴重金屬的價格昂貴，因此相對價格便宜的其他類金屬觸媒即不斷的被開發並應用於各種領域上。

本研究旨在利用氣膠輔助揮發誘導自組裝製程(Aerosol Assisted Evaporation Induced Self-Assembly, Aero-EISA)直接製備非貴重金屬觸媒，Aero-EISA 製程有別於傳統的溶膠凝法或水熱法等水相合成法，為一具有快速合成、縮短製備時間的特性，而目前文獻上還未有以 Aero-EISA 製備金屬觸媒後應用於催化 VOCs 的探討。因此本研究內容主要為利用 Aero-EISA 一步合成中孔洞矽質顆粒的金屬觸媒，除了探討各類金屬觸媒物理與化學的特性外，並同時對丙酮 VOCs 進行催化效率的研究比較。

在單金屬觸媒 Metal-MSPs(Mesoporous Silica Particles)的比較上，Ce-MSPs 對於丙酮的催化效率高於 Mn, Cu, Fe, Al-MSPs，其主要原因為  $\text{CeO}_2$  具有  $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$  雙氧化態的特性，可直接促使進行氧化還原反應(Redox)，此有助於氧的傳送(transport oxygen)、提升氧儲存容量(oxygen storage capacity, OSC)以及於氧化反應中能供給更多的氧。又針對 Ce 金屬濃度的比較方面，Si/Ce 莫耳比為 25 之 Ce-MSPs(25)因為具有  $951\text{m}^2/\text{g}$  的高比表面積與 3.72wt.%最佳化的 Ce 金屬添加量，使得  $\text{CeO}_2$  能均勻分佈在 MSPs 顆粒上，因此對於丙酮的催化效率為最高；而 Ce-MSPs(10)雖然有最高 9.76wt.%的 Ce 添加量，但是因為

過多的 Ce 金屬卻造成觸媒的比表面積降低至  $615\text{m}^2/\text{g}$ ，同時孔徑分佈與孔洞結構也變得最差，因此即使增加 Ce 活性金屬，也仍無法同步提高丙酮的催化效率。

以 Ce 金屬為主之雙金屬觸媒 Ce/Mn, Ce/Cu, Ce/Al-MSPs 與單金屬觸媒 Ce-MSPs(25)在丙酮濃度  $1000\text{ppmv}$ 、 $\text{GHSV}=15000\text{h}^{-1}$  的催化效率比較上，顯示四種觸媒在高溫( $>250^\circ\text{C}$ )的催化效率都在 90%以上且相差不多，原因為 Ce 金屬在高溫時具有良好的觸媒催化活性；然而在低溫( $<200^\circ\text{C}$ )的反應條件下，Ce/Al-MSPs 對於丙酮的催化效率明顯高於其他觸媒，其中 Ce/Al-MSPs(50/25)在  $150^\circ\text{C}$  時的催化效率可達 80%以上，而其他不含 Al 金屬的觸媒均低於 20%，主要是因為 Al 金屬在低溫時能發揮顯著的吸附活性，而如此 Ce 與 Al 金屬的協合效應(synergetic effect)，說明 Ce/Al-MSPs 為一具有研究潛力的低溫觸媒；同時也說明了 Al 金屬的添加量、觸媒的比表面積與  $\text{CeO}_2$  的顆粒大小為決定雙金屬觸媒催化丙酮效率的重要影響因素。

本研究延伸探討比較 Aero-EISA 一步合成 Ce/Al-MSPs(50/25)及先以 Aero-EISA 製成 Al-MSPs 擔體，再加上 Ce 金屬含浸之第二步合成法所製得之 Ce-Al-MSPs(25)，以及以商用沸石 ZSM-5 為擔體，再用含浸法製備成 Ce-ZSM-5 之三種觸媒在  $150^\circ\text{C}$  與  $200^\circ\text{C}$  低溫下進行丙酮催化效率的比較；實驗結果顯示，Ce/Al-MSPs(50/25)具有高比表面積與集中的孔徑分佈， $\text{CeO}_2$  分佈最均勻，以及具有最多的氧儲存容量(oxygen storage capacity, OSC)與氧空缺(oxygen vacancy)，經由  $^{27}\text{Al-NMR}$  的分析結果顯示，Ce/Al-MSPs(50/25)為 Framework Aluminum(FA)的四配位鋁結構，而另外二種觸媒則還包含了 Extra-framework Aluminum(EFA)的六配位鋁型式，因此 Ce/Al-MSPs(50/25)在三種觸媒之中催化丙酮的效率最高；並且在  $\text{GHSV}=5000\text{h}^{-1}$ 、丙酮濃度  $1000\text{ppmv}$  的長效實驗中，能維持  $150^\circ\text{C}$ 、24 小時 74%以及  $200^\circ\text{C}$ 、72 小時 85%的穩定催化效率。

關鍵字：揮發性有機化合物(VOCs)、中孔洞矽材料、金屬觸媒、丙酮、二氧化鈣、氣膠輔助揮發誘導自組裝製程

# **One Step Aerosol Processing of Mesoporous Silica Supported Metal Catalysts for Acetone Oxidation**

Student : Chen Yeh Wang

Advisor : Hsunling Bai

Institute of Environmental Engineering

National Chiao Tung University

## **Abstract**

There are many studies investigated on the VOCs abatement and noble metal-based catalysts such as Au, Pt, Pd-catalysts show good activity. However, the industrial application of noble metal-based catalysts is limited by their price. Thus many different species of transition metals have been developed and applied in many fields.

This study intends to synthesize non-noble metal catalysts via one step aerosol assisted evaporation induced self-assembly (Aero-EISA) process. Unlike conventional sol-gel or hydrothermal method which required tedious and time-consuming steps for manufacturing metal catalysts, the one step Aero-EISA process has the advantage of time-saving and can be designed as a continuous process for easy mass production. There is no report available on synthesizing metal catalysts by Aero-EISA and applying them to the destruction of VOCs. This study intends to present results on the physical and chemical characterization of metal mesoporous silica particles (metal-MSPs) by one step Aero-EISA process and further investigation for the catalytic oxidation of acetone.

The results showed that Ce-MSPs is the best metal catalyst for the acetone destruction among various metals of Ce, Mn, Cu, Fe, Al-MSPs. This is because  $\text{CeO}_2$  has the ability to transport oxygen, high oxygen-storage capacity (OSC) and more oxygen available in the oxidation reaction by the  $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$  redox couple state. Among the five different Ce loading amounts, Ce-MSPs(25) showed the best catalytic activity due to its relatively high specific surface area of  $951 \text{ m}^2/\text{g}$  and

optimal Ce metal content of 3.72 wt.%. The Ce-MSPs(10) had a higher Ce loading of 9.76 wt.%, but its smaller specific surface area of 615 m<sup>2</sup>/g, poor pore size distribution, and less-ordered pore structure resulted in a relatively lower acetone removal as compared to the Ce-MSPs(25).

For tests on the monometallic Ce-MSPs(25) and bimetallic Ce/Mn, Ce/Cu, Ce/Al-MSPs under acetone concentration of 1000ppmv and gas hourly space velocity (GHSV) of 15000h<sup>-1</sup>, it was demonstrated that all of the samples had similar acetone removal efficiencies at the temperature above 250°C, which was due to the good oxidation activity of Ce metal in higher temperature range. But at low temperature of 150-200°C, the Ce/Al-MSPs had much higher acetone removals than all other catalysts due to the good absorption ability of Al metal in lower temperature range. The synergetic effect of Ce, Al metal was observed for bimetallic Ce/Al-MSPs on the acetone removal as compared to the monometallic Ce-MSPs or Al-MSPs catalysts. The Al loading amount, specific surface area, and the CeO<sub>2</sub> particle size played important roles on the low temperature catalytic oxidation of acetone.

This study also compared the acetone oxidation efficiencies between Ce/Al-MSPs(50/25) (synthesized by one step Aero-EISA), Ce-Al-MSPs(25) (synthesized by combining the one step Aero-EISA and wet metal impregnation method) and Ce-ZSM-5 (synthesized by Ce metal wet impregnation on ZSM-5 commercial product) under 150, 200°C low temperature. The results indicated that Ce/Al-MSPs(50/25) had the best acetone oxidation performance due to the high specific surface area, uniform pore size as well as wide spread of CeO<sub>2</sub> particles. Moreover, the highest amount of CeO<sub>2</sub>, oxygen storage capacity, oxygen vacancy and tetrahedral coordination framework Aluminum structure also resulted in the highest acetone oxidation and the best stability. The Ce/Al-MSPs(50/25) exhibited good stability of 74% acetone removal within 24h test period at 150°C and 85% acetone removal within 72h test period at 200°C.

**Keywords:** Volatile organic compounds (VOCs); mesoporous silica materials; metal catalyst; acetone; ceria; aerosol assisted evaporation induced self-assembly (EISA) process

## 誌謝

如願完成學業，首先衷心誠摯地感謝恩師 白曠綾教授對於研究方向與細節的悉心指導，以及吳紀聖教授、魏銘彥教授、蔡春進教授與張淑閔副教授於論文口試期間對於本文疏漏及謬誤之處費心指正並提供寶貴之學術建議，在此表達萬分感謝。

在校研習期間，白教授不僅在學業上傳道授業，同時身教言教更令人如沐春風，也為我潛移默化解開了許多人生困惑；在此也感謝博士班錦德與亮毅對於研究上的討論，以及劉凱、祈緯、瑋婷、建廷、侑霖、祐菖、詩婉、國華、志成、崇瑋、佳錡、絃宇、智傑、世元、玫華等學弟妹的生活相伴與協助，相逢自是有緣，希望未來的日子還有機會與各位在異地重逢。

人生起起伏伏經歷了大起大落，目前雖身處最低潮的階段，但最終能夠完成博士學位，還要由心深處感謝家人的默默支持與台北朋友們的鼓勵，以及命運帶來的種種歷練與學習。

相信並接受過去所有已發生過的一切都是最好的結果，認真活在當下，好好體驗人生，謹以此與大家共勉之。

謹誌於 交大環工所

民國一百年七月

# 目錄

目 錄.....	I
表目錄.....	III
圖目錄.....	IV
第一章 前言.....	1
1.1 研究緣起.....	1
1.2 研究目的.....	3
第二章 文獻回顧.....	5
2.1 金屬觸媒孔洞尺寸、比表面積與分子擴散效應.....	5
2.2 金屬觸媒的中孔洞分子篩.....	7
2.2.1 中孔洞分子篩.....	7
2.2.2 中孔洞分子篩的形成機制.....	11
2.2.3 中孔洞分子篩的製備方式.....	12
2.3 催化空氣污染物 VOCs 之金屬觸媒.....	18
2.3.1 金屬觸媒之製備方式與催化 VOCs 之應用.....	18
2.3.2 Aerosol EISA 製備金屬觸媒.....	23
2.3.3 金屬觸媒的擔體選用分類.....	25
2.3.4 金屬觸媒催化丙酮之研究.....	27
2.4 鈰(Ce)金屬觸媒去除 VOCs 之應用.....	30
2.4.1 鈰(Ce)金屬材料之特性.....	30
2.4.2 鈰(Ce)金屬觸媒催化 VOCs 之研究文獻.....	31
第三章 研究方法.....	34
3.1 中孔洞金屬觸媒之製備.....	36
3.1.1 Aerosol EISA 製備中孔洞金屬觸媒.....	36
3.1.2 商用沸石與其他製程合成之金屬觸媒.....	38
3.2 中孔洞金屬觸媒材料之鑑定.....	39
3.3 金屬觸媒催化丙酮之測試.....	44
3.3.1 金屬觸媒測試前準備.....	44
3.3.2 丙酮氣體分析.....	44
3.3.3 丙酮催化測試.....	45
第四章 結果與討論.....	48
4.1 中孔洞單金屬觸媒 Metal-MSPs.....	48



4.1.1 Metal-MSPs 之材料特性分析 .....	48
4.1.2 Metal-MSPs 之丙酮催化效率比較 .....	50
4.1.3 Ce-MSPs 之材料特性分析 .....	52
4.1.4 Ce-MSPs 之丙酮催化效率 .....	59
4.2 中孔洞雙金屬觸媒.....	63
4.2.1 Ce/Metal-MSPs 之丙酮催化效率比較.....	63
4.2.2 Ce/Al-MSPs 雙金屬觸媒之材料特性分析 .....	67
4.2.3 Ce/Al-MSPs 之丙酮催化效率比較 .....	78
4.2.4 Ce/Al-MSPs 催化丙酮之長效實驗 .....	82
4.3 Ce/Al-MSPs 低溫催化觸媒 .....	84
4.4 Ce/Al-MSPs 與商用沸石及不同製程所製備之觸媒比較.....	88
4.4.1 觸媒材料特性分析.....	88
4.4.2 低溫催化丙酮之效率比較.....	104
<b>第五章 結論與建議</b> .....	<b>119</b>
5.1 結論 .....	119
5.2 建議 .....	121
<b>第六章 參考文獻</b> .....	<b>122</b>

## 表目錄

表 2.1 各種分子之氣動直徑(aerodynamic diameter)(顏秀慧，1997) ...7	
表 2.2 金屬觸媒製備方式與催化 VOCs 之文獻彙整 .....21	
表 2.3 金屬觸媒催化丙酮之文獻彙整 .....29	
表 2.4 鈰(Ce)金屬觸媒去除 VOCs 的文獻彙整 .....32	
表 4.1 單金屬觸媒 Metal-MSPs 之物性及化性分析 .....49	
表 4.2 雙金屬觸媒之物性及化性分析 .....68	
表 4.3 Ce/Al-MSPs(50/25), Ce-Al-MSPs(25), Ce-ZSM-5 雙金屬觸媒之物性及化性分析 .....89	
表 4.4 Ce/Al-MSPs(50/25), Ce-Al-MSPs(25), Ce-ZSM-5 雙金屬觸媒之 NH <sub>3</sub> -TPD 脫附面積值比較 .....101	
表 4.5 Ce/Al-MSPs(50/25), Ce-Al-MSPs(25), Ce-ZSM-5 雙金屬觸媒長效實驗反應前後催化效率與 BET 之關係 .....117	



## 圖目錄

圖 2.1 常見分子篩的孔道型式(Terasaki et al., 2004) .....	9
圖 2.2 ZSM-5 結構組成(Hollander et al., 2002).....	9
圖 2.3 Brønsted 酸性點生成示意圖(Woolery et al., 1997).....	9
圖 2.4 CTAB 界面活性劑分子微胞變化(Brinker et al., 1999).....	11
圖 2.5 模板合成技術製備多孔材料示意圖(Velev et al., 2000).....	14
圖 2.6 矽膠基質與界面活性劑共組之微胞結構圖(Brinker et al., 1999) .....	17
圖 2.7 氣膠輔助中孔洞顆粒快速程序形成機制圖(Baccile et al., 2003) .....	17
圖 2.8 金屬濃度與 Aerosol EISA 合成中孔洞金屬觸媒示意圖.....	24
圖 3.1 研究流程.....	34
圖 3.2 氣膠揮發誘導自組裝程序製備金屬觸媒系統.....	37
圖 3.3 丙酮揮發性有機物催化測試系統 .....	47
圖 4.1 鈰(Ce)、錳(Mn)、銅(Cu)、鐵(Fe)、鋁(Al)之 Metal-MSPs(25) 單金屬觸媒對於丙酮催化效率之比較；丙酮濃度 1000ppmv、 空間速度 GHSV=15000h <sup>-1</sup> 、反應時間 30 分鐘 .....	51
圖 4.2 Ce-MSPs 的孔徑大小分佈圖 .....	52
圖 4.3(a) Ce-MSPs 的 X 射線小角度繞射圖譜.....	54
圖 4.3(b) Ce-MSPs 的 X 射線大角度繞射圖譜 .....	55
圖 4.4 MSPs 與 Ce-MSPs 之 TEM 圖 .....	56
圖 4.5(a) Ce-MSPs 之 Ce(3d)ESCA 光圖譜 .....	58
圖 4.5(b) Ce-MSPs 之 O(1s)ESCA 光圖譜.....	58
圖 4.6 反應溫度 250°C 下，Ce-MSPs 中之 Ce 金屬含量、比表面積與 丙酮催化效率之關係；GHSV=15000h <sup>-1</sup> 、反應時間 30 分鐘.....	60
圖 4.7 Ce-MSPs(25)在不同的 GHSV 反應條件下對於丙酮催化效率之 影響；丙酮濃度 1000ppmv、反應時間 30 分鐘 .....	61
圖 4.8 Ce-MSPs(25)在丙酮濃度 4000 ppmv、GHSV = 5000 h <sup>-1</sup> 以及反 應溫度 250°C 下之操作時間對丙酮催化效率之影響.....	62
圖 4.9(a) 雙金屬觸媒 Ce/metal-MSPs(25/25)(metal=Mn, Cu, Al)與單金 屬觸媒 Ce-MSPs(25)在不同溫度下對於丙酮之催化效率比較； 丙酮濃度 1000ppmv、GHSV=15000h <sup>-1</sup> 、反應時間 30 分鐘...65	65
圖 4.9(b) 雙金屬觸媒 Ce/Al-MSPs(25/25), (50/50)在低溫 150~200°C 時 對於丙酮之催化效率比較；丙酮濃度 1000ppmv、空間速度 GHSV=15000h <sup>-1</sup> 、反應時間 30 分鐘 .....	66

圖 4.10(a) Ce-MSPs, Al-MSPs 與 Ce/Al-MSPs 之等溫氮氣吸脫附曲線圖(吸附：實心符號、脫附：空心符號).....	70
圖 4.10(b) Ce-MSPs(10), Ce/Al-MSPs(10/50)與 Ce/Al-MSPs(10/10)之等溫氮氣吸脫附曲線圖(吸附：實心符號、脫附：空心符號)....	71
圖 4.11(a) Ce/Al-MSPs(50/X <sub>2</sub> )之 BJH 孔徑尺寸分佈圖 .....	72
圖 4.11(b) Ce/Al-MSPs(25/X <sub>2</sub> )之 BJH 孔徑尺寸分佈圖 .....	73
圖 4.11(c) Ce/Al-MSPs(10/X <sub>2</sub> )之 BJH 孔徑尺寸分佈圖 .....	73
圖 4.12(a) Ce-MSPs 與 Ce/Al-MSPs 小角度 X 射線繞射分析圖譜 .....	75
圖 4.12(b) Ce-MSPs 與 Ce/Al-MSPs 大角度 X 射線繞射分析圖譜 .....	76
圖 4.13 MSPs 與 Ce/Al-MSPs 之 TEM 圖 .....	77
圖 4.14 反應溫度 150~250°C 下，Ce-MSPs 與 Ce/Al-MSPs 之 Ce 金屬含量、比表面積與丙酮催化效率之關係；丙酮濃度 1000ppmv、空間速度 GHSV=15000h <sup>-1</sup> 、反應時間 30 分鐘 ...	79
圖 4.15 反應溫度 150~350°C 下，Ce-MSPs, Al-MSPs 與 Ce/Al-MSPs 之丙酮催化效率比較；空間速度 GHSV=15000h <sup>-1</sup> 、丙酮濃度 1000ppmv、反應時間 30 分鐘 .....	81
圖 4.16(a) 低溫 150°C 下，Ce-MSPs(25)與 Ce/Al-MSPs(50/50)之 24 小時丙酮催化長效實驗；丙酮濃度 1000ppmv、空間速度 GHSV=15000h <sup>-1</sup> .....	83
圖 4.16(b) 高溫 250°C 下，Ce-MSPs(25)與 Ce/Al-MSPs(50/50)之 24 小時丙酮催化長效實驗；丙酮濃度 1000ppmv、空間速度 GHSV=15000h <sup>-1</sup> .....	83
圖 4.17(a) 反應溫度 150°C 及反應時間 60 分鐘下，Ce-MSPs, Al-MSPs 與 Ce/Al-MSPs 之丙酮催化效率比較；丙酮濃度 1000ppmv、GHSV=15000h <sup>-1</sup> .....	85
圖 4.17(b) 反應溫度 250°C 及反應時間 60 分鐘下，Ce-MSPs, Al-MSPs 與 Ce/Al-MSPs 之丙酮去除效率比較；；丙酮濃度 1000ppmv、GHSV=15000h <sup>-1</sup> .....	85
圖 4.18 反應溫度 150~350°C 下，Ce/Al-MSPs(50/X <sub>2</sub> )之丙酮催化效率；丙酮濃度 1000ppmv、空間速度 GHSV=15000h <sup>-1</sup> 、反應時間 30 分鐘 .....	87
圖 4.19 Ce/Al-MSPs(50/25), Ce-Al-MSPs(25), Ce-ZSM-5 之等溫氮氣吸脫附曲線圖(吸附：實心符號、脫附：空心符號) .....	90
圖 4.20(a) Ce/Al-MSPs(50/25), Ce-Al-MSPs(25), Ce-ZSM-5 之 BJH 孔徑尺寸分佈圖 .....	92
圖 4.20(b) Ce-ZSM-5 之 Horvath-Kawazoe model 孔徑尺寸分佈圖 .....	92

圖 4.21 MSPs 與 Ce/Al-MSPs(50/25), Ce-Al-MSPs(25), Ce-ZSM-5 微粒之 TEM 圖 .....	94
圖 4.22(a) Ce/Al-MSPs(50/25), Ce-Al-MSPs(25), Ce-ZSM-5 之 Ce(3d)ESCA 光譜圖 .....	97
圖 4.22(b) Ce/Al-MSPs(50/25), Ce-Al-MSPs(25), Ce-ZSM-5 之 O(1s)ESCA 光譜圖 .....	97
圖 4.23 Ce/Al-MSPs(50/25), Ce-Al-MSPs(25), Ce-ZSM-5 之 $^{27}\text{Al}$ -NMR 鋁金屬配位態分析圖 .....	99
圖 4.24(a) Ce/Al-MSPs(50/25), Ce-Al-MSPs(25), Ce-ZSM-5 之 $\text{NH}_3$ -TPD 分析 .....	101
圖 4.24(b) Ce/Al-MSPs(50/25), Ce-Al-MSPs(25), Ce-ZSM-5 之 $\text{H}_2$ -TPR 分析 .....	103
圖 4.25 反應溫度 150 及 200°C、GHSV=15000h <sup>-1</sup> 、丙酮濃度 1000ppmv、反應時間 30 分鐘，Ce/Al-MSPs(50/25), Ce-Al-MSPs(25), Ce-ZSM-5、比表面積與丙酮催化效率之關係 .....	106
圖 4.26 $\text{Ce}^{4+}$ , $\text{Ce}^{3+}$ 與 $\text{O}^{2-}$ 於晶格內之排列示意圖(Deshpande et al., 2005) .....	106
圖 4.27 Ce/Al-MSPs(50/25), Ce-Al-MSPs(25), Ce-ZSM-5 在不同 GHSV 反應條件下對於丙酮催化效率之影響；丙酮濃度 1000ppmv、反應溫度 150 及 200°C、反應時間 30 分鐘 .....	108
圖 4.28(a) 反應溫度 150°C、空間速度 GHSV=5000h <sup>-1</sup> 與丙酮濃度 1000ppmv 之條件下，Ce/Al-MSPs(50/25), Ce-Al-MSPs(25), Ce-ZSM-5 丙酮催化之長效實驗 .....	110
圖 4.28(b) 反應溫度 200°C、空間速度 GHSV=5000h <sup>-1</sup> 與丙酮濃度 1000ppmv 之條件下，Ce/Al-MSPs(50/25), Ce-Al-MSPs(25), Ce-ZSM-5 丙酮催化之長效實驗 .....	110
圖 4.29(a) Ce/Al-MSPs(50/25)丙酮催化長效實驗反應前後之 SEM 圖 .....	114
圖 4.29(b) Ce-Al-MSPs(25)丙酮催化長效實驗反應前後之 SEM 圖 .....	115
圖 4.29(c) Ce-ZSM-5 丙酮催化長效實驗反應前後之 SEM 圖 .....	116
圖 4.30(a) Ce/Al-MSPs(50/25), Ce-Al-MSPs(25), Ce-ZSM-5 在催化丙酮長效實驗反應前後之比表面積比較 .....	118
圖 4.30(b) Ce/Al-MSPs(50/25), Ce-Al-MSPs(25), Ce-ZSM-5 在催化丙酮長效實驗反應前後之孔洞體積比較 .....	118

# 第一章 前言

## 1.1 研究緣起

空氣污染物中的揮發性有機化合物(Volatile Organic Compounds, VOCs)係指在1大氣壓下，測量所得初始沸點在攝氏250度以下有機化合物之空氣污染物總稱。但不包括甲烷、一氧化碳、二氧化碳、二硫化碳、碳酸、碳酸鹽、碳酸銨、氰化物、硫氰化物等化合物。VOCs主要源自於化學工業、石化工業、印刷業、塗裝業以及目前蓬勃發展的半導體與光電液晶顯示器產業等，在空氣中為臭氧及煙霧生成之前趨物，其在常溫常壓下會蒸發逸散至大氣中，經過陽光照射後產生光化學反應，在大氣底層形成臭氧及光煙霧之空氣污染，因此已有許多種類之揮發性有機化合物已被列入法規管制污染項目內，而成為空氣污染管制的重點之一(台灣環保署，2005)。

在上述工業所使用的揮發性有機物中，丙酮(Acetone)即為一廣泛應用代表性的揮發性有機物，丙酮也稱為二甲基酮，其分子化學式為 $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ，分子量為58.08 g/mol，為無色有芳香氣味的可燃性液體，其熔點約為 $-95^\circ\text{C}$ 而沸點則為 $56.5^\circ\text{C}$ ，容易揮發且可溶於水。丙酮之蒸氣與空氣混合可形成爆炸性混合物，爆炸限值為2.55%~12.8%，一般法規上要求廢氣濃度須小於低爆炸限值的25%。

一般而言，揮發性有機化合物之去除技術可分為熱焚化處理(thermal incineration)、吸附(adsorption)、吸收(absorption)、低溫冷凝(condensation)等方法(USEPA, 1996)。不同條件下適用不同之處理方式，目前實廠上常見的控制技術包含冷凝、吸附、吸收、生物處理及焚化(燃燒)，有時使用複合功能的方式進行VOCs之去除，以期達到更好的效果。其中冷凝是直接冷卻氣流至低溫，利用VOCs沸點不同的特性而分別產生冷凝作用，冷凝劑藉由重力的方式來分離液體及氣體的部分，用來去除氣流中的VOCs(Nevers, 2001)，低溫冷凝法局限於處理極具揮發性之溶劑，而且相當耗能(Shah et al., 2000)；吸附是將氣體分子與比表面積較高的多孔性固體粒子(吸附劑)的表面接觸，然後可再進行脫附反應去除VOCs，其中可分為物理吸附、化學吸附等方

式，適用於濃度較低經過稀釋的 VOCs 處理，且還須經過其他的製程再進行後續處理吸附後的 VOCs；吸收則是將可溶性空氣污染物溶於吸收液中，將污染物擴散至氣液接觸面，以達到氣液分離效果；生物處理顧名思義就是利用微生物作用分解氧化廢氣或空氣中的 VOCs，變成二氧化碳及水等對環境較無害的物質；焚化為提供足夠的氧氣利用燃燒產生熱能破壞並分解廢氣，高溫的氧化作用亦變成二氧化碳及水等無害物質(Nevers, 2001)。

熱焚化處理為至今最有效處理揮發性有機廢棄物的技術，而在焚化熱處理技術當中，又分為一般直接高溫焚化、沸石吸附濃縮轉輪或其他吸附劑吸附後進行脫附再進行高溫焚化(>700°C)，以及中低溫度(<500°C)的金屬觸媒焚化處理(Khan et al., 2000)，其中高溫焚化不僅有消耗過多能源之缺點外，若控制高溫燃燒技術發生問題，則會出現不完全燃燒之現象而產生如戴奧辛或氮氧化物的其他有毒氣體，於是中低溫度(<500°C)的金屬觸媒焚化處理技術遂為廣泛研究，也正因為金屬觸媒在 VOCs 之去除應用上有降低焚化溫度進而節省能源的優點，因此舉凡金屬種類的開發，擔體的種類與結構設計，以及金屬與擔體的塗覆技術等改良技術一直為不斷地被廣泛研究。由於金屬觸媒及被催化物分別為固體與氣體，對於空氣污染物的觸媒去除技術上，此種觸媒形式稱為異相反應的附載型金屬觸媒。

目前幾種常見的金屬觸媒製備方法有溶膠凝膠法(sol-gel)、高壓釜(autoclave)的水熱法(hydrothermal)、含浸法(impregnation)、離子交換法(ion-exchange)、共沈澱法(co-precipitation)等。其中最常被研究的方向仍以利用水熱法(hydrothermal)合成具有高比表面積的 MCM-41 之複雜步驟再添加不同的金屬後進行製備中孔洞金屬觸媒(Xia et al., 2001; Araujo et al., 2003)，雖然以水熱法所合成之金屬觸媒品質及效果最好，但是其製程步驟複雜，且需控制重要的化學因子，以及耗時費力的操作卻是其製程缺點；因此，如何發展出更為操作簡易並且也能獲得良好性質之金屬觸媒，一直是熱門的研究課題。

氣膠輔助快速製程合成方法(aerosol assisted rapid synthesized process)因為具有縮短合成時間之特色，可明顯大幅降低合成的時間

成本。故本次研究為改善以往複雜之金屬觸媒製備步驟，利用簡易省時之氣膠輔助揮發誘導自組裝(Aerosol Assisted Evaporation Induced Self-Assembly, Aero-EISA)製程，此 Aero-EISA 氣膠程序目前大部分僅應用於矽源吸附劑的製備上(Lu et al., 1999)，其藉由 Aero-EISA 所合成的中孔洞二氧化矽(Mesoporous Silica Particles, MSPs)之材料性質與 MCM-41 相似，但是製備程序不只簡單省時，同時更可以設計成為連續性的製程。其中 Hung 與 Bai (2008; 2009)以中孔洞二氧化矽 MSPs 為吸附劑與 MCM-41 進行丙酮的吸附實驗比較，更得到在相同的反應物體積下，MSPs 的吸附力高於 MCM-41，同時 MSPs 填充於反應器的壓降也低於 MCM-41，驗證了 MSPs 的材料發展潛力。

對於利用 Aero-EISA 製程製備金屬觸媒的研究方面，目前僅有少部分的研究，如 Bore 等人(2005)製備 Zr-Al-SiO<sub>2</sub> 金屬觸媒並比較材料的特性，發現未添加金屬的 SiO<sub>2</sub> 比表面積在 750°C 的水蒸氣作用後由 1300 下降至 300m<sup>2</sup>/g，而 Zr-Al-SiO<sub>2</sub> 金屬觸媒則在反應前後之比表面積仍為 800m<sup>2</sup>/g，顯示經過金屬之添加後，材料之中孔洞結構更為穩定；Hampsey 等人(2005)製備 Pd-SiO<sub>2</sub> 並應用於 350°C 下將二氯乙烯轉化成乙烯之除氯反應的研究上；而對於去除空氣污染物的研究應用方面的文獻，除了 Bore 等人(2006)以 Aero-EISA 製程再配合其他的化學程序製備出 Au-NH<sub>2</sub>-過渡金屬(Co, Al, Fe)-SiO<sub>2</sub> 金屬觸媒，並進行一氧化碳(CO)的少部分氧化實驗外，文獻上尚未見以 Aero-EISA 製備金屬觸媒後並應用於催化 VOCs 的相關研究。因此，以 Aero-EISA 直接一步製備出金屬觸媒並應用於 VOCs 的催化去除為一創新的研究題目，故此遂成為本次研究之主要動機。

## 1.2 研究目的

為了研究改善過去金屬觸媒的繁瑣製備方式，並且大幅縮短金屬觸媒的製備時間，本研究之主要目的為應用氣膠輔助揮發誘導自組裝(Aerosol Assiated Evaporation Induced Self-Assembly, Aero-EISA)製程，同時選擇不同的非貴重金屬與矽(Si)原料等利用此新型製程結合為中孔洞材質的金屬-MSPs(Mesoporous Silica Particles)觸媒，並進行丙酮



揮發性有機污染物的催化實驗。

本研究將探討並完成下列目標：

1. 以 Aero-EISA 製程將不同種類的非貴重單金屬與矽源進行合成金屬觸媒，藉以掌握 Aero-EISA 一步合成金屬觸媒的相關製程參數，同時並研究比較不同種類金屬所合成金屬觸媒之間的物理結構與金屬化學特性，以及對於丙酮催化效率的差異。
2. 以最佳丙酮催化效率之單金屬觸媒，再進行金屬的添加比例細部配方調整，藉由改變矽與金屬的莫耳比( $\text{Si/metal}=10\sim 200$ )，探討不同的金屬添加量對於金屬觸媒微粒結構之物理化學性質與丙酮催化效率之間的影響關係，以做為進一步更有效提升丙酮催化效率的相關合成參數之參考。
3. 以 Aero-EISA 製程合成雙金屬觸媒，進行不同種類的雙金屬觸媒以及雙金屬觸媒與單金屬觸媒之間對於丙酮催化效率的相互比較，同時更進一步探討低溫催化丙酮之雙金屬觸媒的重要影響因子，研究不同金屬種類之化學活性與催化溫度的關係，金屬觸媒的比表面積、孔洞結構、金屬顆粒大小、複合雙金屬的特性等等參數對於丙酮催化的相互影響程度。
4. 延伸研究比較以 Aero-EISA 一步合成與不同方法合成之雙金屬觸媒，以及與商用沸石 ZSM-5 為擔體合成之雙金屬觸媒進行低溫催化丙酮測試，評估以 Aero-EISA 一步合成之雙金屬觸媒催化 VOCs 之低溫效能潛勢，進而做為未來改進金屬觸媒的製程以及應用於不同空氣污染物的研究參考。

## 第二章 文獻回顧

### 2.1 金屬觸媒孔洞尺寸、比表面積與分子擴散效應

在金屬觸媒材料改良的研究方面，以金、鉑、鈀等貴重金屬為主的金屬觸媒由於能在低溫下有顯著的 VOCs 催化效率，因此現階段仍被廣泛研究當中(Wu et al., 1998; Xia et al., 2001; He et al., 2009)，然而貴重金屬之價格昂貴卻是其最大的缺點，因此以價格較便宜的非貴重金屬如銅、鈷、錳、鐵、鋁、鈾等取代金、鉑、鈀等貴重金屬成為廣泛研究的方向(Kim et al., 2002; Li et al., 2004; Aguero et al., 2010)。而對於金屬觸媒擔體方面的應用則偏重於所謂的獨塊結構(monolithic structure)，此是由整塊的氧化鋁( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )陶瓷物質(如  $\alpha$ -氧化鋁或富鋁紅柱石 mullite)組成，這類型的擔體有耐高溫及內含多孔性結構的特性，其目的就是使具有催化活性的金屬物質能廣泛均勻地塗覆在擔體的孔洞表面上，以增加其與被催化物質如 VOCs 分子的接觸機會並增加進行反應，然而因為氧化鋁受限於其較小的比表面積，因此所能吸附承載 VOCs 量遠小於沸石，所以一些研究即著重於開發擁有高 VOCs 吸附量，並同時具備觸媒催化能力之合成材料，目前以活性碳(activated carbon)與沸石(zeolite)(=分子篩(molecular sieve))之開發研究居多，其目的是利用他們的孔洞結構特性；然而，對於上述擔體的細微小孔洞(microporous,  $< 1.3\text{nm}$ )，仍然會有限制金屬活性催化物在多孔洞中的附載機率以及使較大分子的 VOCs 無法順利進入孔洞內進行催化反應，因此，近年來具有中孔洞結構(mesoporous)的新興材料，如 SBA、MCM-41(Mobile Crystalline Material, MCM)被積極開發與廣泛研究討論，因為其大比表面積( $> 1000\text{m}^2/\text{g}$ )、可調整之孔洞尺寸(1.5~10 nm)、均一孔洞尺寸、穩定之水熱性質及相對較佳之疏水性等特點，均使得其可應用作為吸附與觸媒雙功能材料之理想擔體材質。

對於多孔洞材料應用於空氣污染物的去除而言，附載型金屬觸媒的孔洞尺寸與比表面積(surface area)直接影響觸媒的效率，根據 IUPAC(International Union of Pure and Applied Chemistry)之定義，多孔

徑材質依其孔徑( $d$ )大小可以概分為三大類：(1).微孔洞(microporous)材料， $d < 2.0$  nm，(2).中孔洞(mesoporous)材料， $2.0 < d < 50$  nm，(3).巨孔洞(macroporous)材料， $d > 50$  nm。孔洞的數量與孔徑的大小對於材料物理特性像是比表面積等有著巨大的影響。一般而言，孔洞數量增加與孔徑大小縮減，會使得內孔表面積增多，有助於提升整體材料之比表面積。

使用中孔洞材料做為觸媒擔體除了可增加金屬附載，亦可能使附載其上之金屬獲得良好分佈，所以其觸媒之活性將較為增加，相對地反應器體積將可減小，如此可節省污染防制設備之初設成本，以及在操作時能源之消耗，而其比表面積及孔洞孔徑亦較傳統沸石高，一般而言，表面的孔洞孔徑越大，越能讓 VOCs 分子擴散至內孔洞表面，使其高比表面積的特性發揮其功能，遂提高其吸附容量。

多孔材料應用於污染物去除上，不外乎以吸附或是觸媒催化污染物的型式呈現，而其比表面積的提升，相對的會提供更多的活性基(active site)及觸媒所需之酸性(acidity)或氧化還原反應基(redox)，對於反應去除效率有很大幫助。但是若單純一味追求高比表面積而迫使孔徑大小縮減，卻會造成反應污染物種受限於本身分子自由徑與分子旋轉不易擴散進入孔洞之內，降低了活性基的有效使用率。Ruthven 等人(1993)曾研討了沸石吸附芳香族碳氫化合物之動力學，結果發現當吸附質分子較大時，將使得在沸石內擴散度降低，而其因素可能為擴散分子旋轉自由度之限制所導致。沸石在進行吸附時，孔洞增加將使其比表面積也隨之增大，對整體反應速率有助提升，但沸石也會因吸附物質之大小進行選擇性吸附，如吸附物質分子大小大於孔徑二分之一以上，因凝結或分子擴散不易等物理因素，會導致無法有效利用其高比表面積之優點，使得在反應活性能力上遇到瓶頸。表 2.1 為各種分子之氣動直徑(顏秀慧，1997)。有鑒於此，具有適當大小孔徑與高比表面積之多孔洞材料遂廣受矚目，多孔材料的開發也由微孔洞像是活性碳為主的材料，逐漸被中微孔洞的沸石所取代，甚至是中孔洞為主的中孔洞分子篩。

由於目前吸附劑及觸媒的傳統再生方式，主要係以高溫脫附再生

的方式進行，即利用低溫濃縮吸附有機物再進行高溫脫附再生。但在高溫脫附過程中，伴隨著有機物的裂解，低碳數的有機分子或是積碳(coke)容易於沸石微孔結構內堆積，阻塞了孔洞使得有效吸附面積減少，而對材料本身結構造成破壞，如此對於 VOCs 的吸附量與活性反應量會隨著再生次數的增加而遞減(Lin et al., 2005)。有別於傳統的微孔洞架構，中孔洞奈米材料的開發，改善了沸石及觸媒孔洞結構容易阻塞的問題(Beck et al., 1992; Kresge et al., 1992)。中孔洞奈米材料具有與活性碳相比擬的高比表面積，遠大於沸石的孔洞孔徑，以及對高溫脫附再生的熱抗性，故為目前熱門的研究課題。

表 2.1 各種分子之氣動直徑(aerodynamic diameter)(顏秀慧，1997)

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

## 2.2 金屬觸媒的中孔洞分子篩

### 2.2.1 中孔洞分子篩

早從1960年的矽鋁鹽酸沸石(zeolite)研發至今，已開發出各式的多孔洞材料。沸石主要是由SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>與鹼金屬、鹼土金屬或稀土金屬組成之矽鋁酸鹽類之晶體結構，為多孔性具有較高比表面積的物

質，因此常用作觸媒、觸媒擔體及吸附劑等。沸石基本結構是以矽及鋁當作其中心原子，氧為其四個角的原子構成四面體的結構，形成 $\text{SiO}_4$ 及 $\text{AlO}_4$ ，一般常見的沸石包含A型、X型、Y型及Pentasil(ZSM-5)等(Breck, 1974)。其內孔構造有微孔為主並略帶有中孔洞的洞穴型(cage)與隧道型(channel)骨架，如圖2.1(Terasaki et al., 2004)，由於此類型之材料可以限制分子吸附種類，或是只允許特殊分子以某一維度的方向進入或離開孔洞，故有分子篩的名稱。

1965年由Argauer和Landolt發現了ZSM沸石(Argauer and Landolt, 1972)，美國Mobil公司遂於1972年推出一系列人工合成沸石，全名是Zeolite Socony Mobil，其種類包含ZSM-5、ZSM-8、ZSM-35等，而ZSM-5是最被廣泛使用的一種商業沸石。其具有疏水性、高熱穩定性及高Si/Al比等特性，主要應用於化學化工的製程上，例如高科技廠所使用的沸石轉輪材料(Degnan et al, 2000)。ZSM-5主要為五圓環的結構，構成的化合物為 $\text{SiO}_4$ 或 $\text{AlO}_4$ ，圖2.2(Hollander et al., 2002)為ZSM-5之基本組成結構。

沸石的特性不只與其組成有關，矽鋁比值( $\text{Si}/\text{Al}=n$ )與酸性位點也是很重要的因素，通常矽鋁比高的沸石具有較佳的穩定性，屬於疏水性沸石(疏水性分子篩)(Clausse et al., 1998)，一般而言欲提高沸石矽鋁比，通常是用脫鋁(dealumination)反應(Oumi et al., 2002)。目前Mobil公司研發的商用沸石ZSM-5矽鋁比可高達500以上，是目前穩定度及用途最廣的一種(Degnan et al., 2000)。以Brønsted酸性理論解釋沸石中的酸性位點，則酸性位點指沸石表面具有給予質子的位置。在製備沸石的過程中此位點與銨根離子( $\text{NH}_4^+$ )進行離子交換再去氨純化造成Brønsted酸性點的生成(Woolery et al., 1997)。圖2.3為Brønsted酸性點生成示意圖， $\text{Si}^{4+}$ 之配位數為4，與其周圍的4個氧原子可達成電荷平衡； $\text{Al}^{3+}$ 之配位數為3，與周圍的4個氧原子不能達成電荷平衡。故矽原子不帶電荷，而鋁原子帶-1價而與 $\text{H}^+$ 達成電荷平衡，因此 $\text{H}^+$ 提供質子(proton)的位置為Brønsted酸性基(Woolery et al., 1997; Costa et al., 2000)。

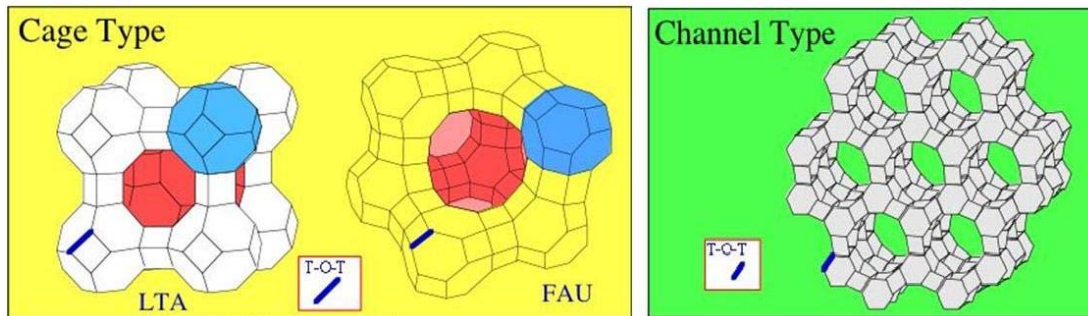


圖 2.1 常見分子篩的孔道型式(Terasaki et al., 2004)

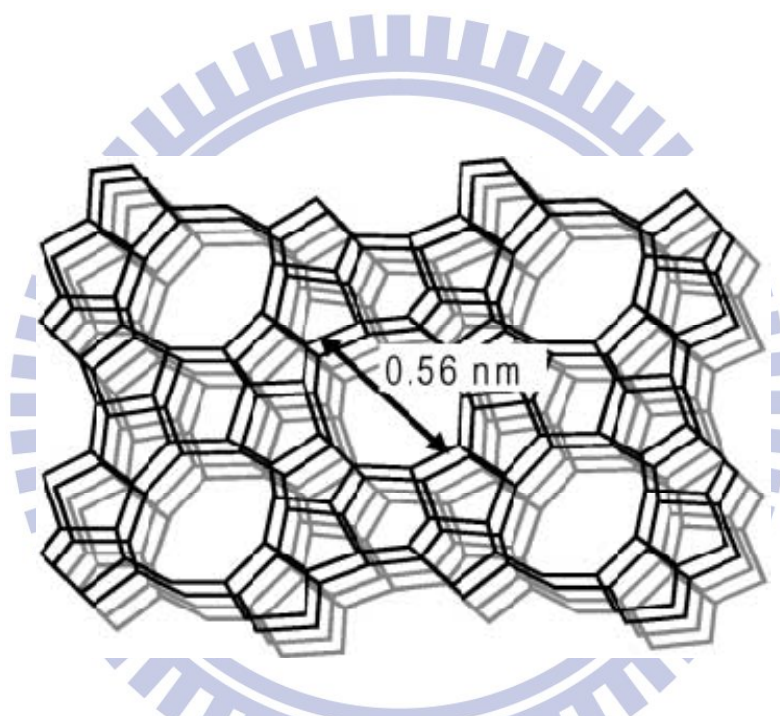


圖 2.2 ZSM-5 結構組成(Hollander et al., 2002)

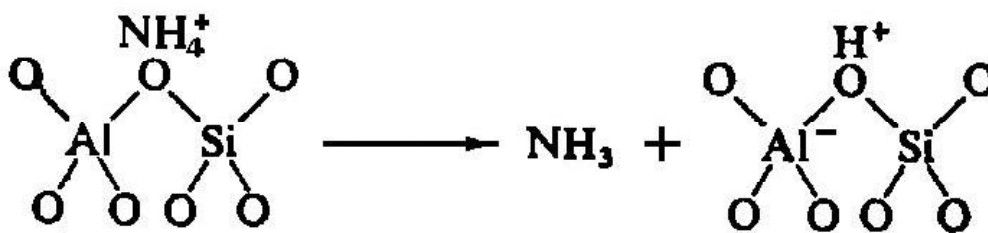


圖 2.3 Brønsted 酸性點生成示意圖(Woolery et al., 1997)

近年來延續對於多孔洞的材料開發，如利用界面活性劑的添加及製備方式的不同，沸石孔洞由原有傳統小於 1.3nm 之孔徑，擴大至中孔洞範圍之 2.7 至 12nm 之間，且孔洞樣式仍然維持著規則性排列。分子篩材料成功延展孔徑孔洞後，也遂得到研究學者及產業的青睞，使得中孔洞分子篩的開發與應用的研究得到近一步的提升，其應用除了傳統分子選擇性分離(separation)之外，亦包含了環境污染物的吸附與觸媒之去除應用，以及做為高分子藥物合成之媒介。

至今對於中孔洞分子篩材料研究最廣泛的是在 1992 年由 Mobil(Mobil Research and Development Corporation)發明一系列 M41S 型的無機矽中孔洞分子篩(Beck et al., 1992)，其最大特色在於擁有均一的孔洞孔徑分佈，以中孔洞範圍的孔洞大小 2~10nm 為主，此型分子篩亦具有高比表面積、高熱穩定性及可調整大小孔洞等優點，可應用於催化大分子反應的觸媒作為提供氧化還原基(redox)的能力、奈米級導線製作之模板、光電材料等多方面的發展。而 M41S 藉由不同長鏈分子界面活性劑做為異相模板，配合不同的合成方式，可以成功製備出六角晶型孔洞堆疊排列(hexagonal phase – p6m)的 MCM-41，立方孔洞堆疊排列(cubic phase – Ia3d)的 MCM-48，以及較不穩定的層狀堆疊排列(lamellar phase)的 MCM-50，而其中最被用來研究最多的是 MCM-41 材料。

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

雖然以水熱法製備之方式相當成熟及穩定，不過所需要耗費之時間相當地冗長，因此其價格高昂，至今市面上仍不如活性碳及 ZSM-5 等沸石容易購得，使得 MCM-41 實際應用至今仍然受到限制。

## 2.2.2 中孔洞分子篩的形成機制

中孔洞分子篩的形成因素，與界面活性劑的分子微胞(micelle)型態變化有很大的關連。界面活性劑的分子結構與組成是以大分子量的有機物所組成的長鏈分子為主，包含了親水性的特性官能基與疏水性的長碳鏈分子。當界面活性劑溶於分散液時(通常為水)，其分子尾巴的長碳鏈分子(tails)會與其他的長碳鏈分子聚集在一起，而使得親水性的特性官能基(heads)暴露於水相中，藉此達到最低能量之目的。此時界面活性劑的分子群稱為微胞，微胞群聚之後會自行以某種特定型態進行排列，一般而言，影響排列的因子不外乎有溫度、界面活性劑濃度、溶劑相揮發速率等。微胞群聚可能形成的樣式眾多，有如圖 2.4 的層狀、六角晶型、立方晶型、桿狀及球狀等(Brinker et al., 1999)。成形的微胞群即為孔洞結構的模板，添入的矽源充塞於模板間，經過水解、分子聚合，矽源轉變為二氧化矽，再利用高溫將模板移除，即得中孔洞分子篩。

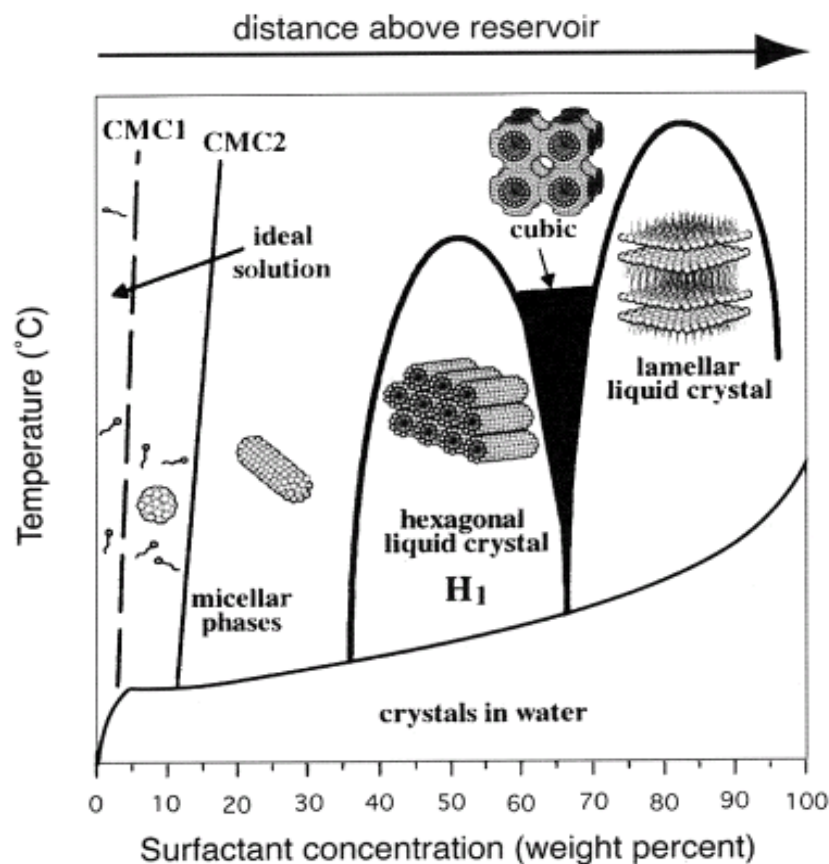


圖 2.4 CTAB 界面活性劑分子微胞變化(Brinker et al., 1999)



## 2.2.3 中孔洞分子篩的製備方式

### 2.2.3.1 溶膠凝膠(sol-gel)技術液相製程

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

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

也因溶膠凝膠技術在使用上所操控的反應因子繁多，造就了許多不同種類、晶態、相位、結構的材料被開發出來；但也因受限於使用上所操控的反應因子過多，而使得在進行更精微試驗上遇到技術瓶頸，且溶膠凝膠技術製備程序過於繁瑣，花費時間較為冗長，亦是在轉型應用至工業開發的一大缺點。

### 2.2.3.2 模板(Template)合成技術

模板(Template)合成是近年來材料科學領域快速發展下所新生的一項製備具奈米結構材料的技術，此技術又可分為水熱液晶模板(hydrothermal liquid crystal template)與膠懸微粒模板(colloidal crystal template)兩種。水熱液晶模板主要係以界面活性劑的分子群聚效應來改善模版的樣式，在酸性或鹼性的溶液條件下，無機矽源產生水解作用，形成均質溶液，當所加入溶液之界面活性劑濃度超過其臨界微胞濃度(critical micelle concentration, CMC)時，界面活性劑分子中之疏水部分將藉由凡得瓦爾力之相互作用，結合成一疏水基在內而親水基在外之微胞(micelle)結構，進而使微胞自我組織形成不同之規則結構，如六方、立方及層狀堆疊之中孔洞分子篩，而此時溶液中之均質無機矽源會在其外圍組成無機骨架，經過一定之合成時間後，再以高溫鍛燒及可將模版去除，而形成中孔洞之矽質材料。

如美國 Mobile 公司之 Beck 等人(1992)及 Kresge 等人(1992)以二氧化矽與烷基類之界面活性劑配合添加  $\text{Na}_2\text{O}$  及水等所混合之溶液，以水熱聚集程序在合成溫度  $100\sim 150^\circ\text{C}$ ，經 48 至 72 小時以上之結晶成長程序，再配合後續於  $550^\circ\text{C}$  高溫鍛燒，去除界面活性劑之模板(template)，製備出 MCM-41 之中孔洞材質，直至今日，上述 MCM-41 之製備程序是最廣泛被應用及成熟之技術，但是製程複雜及製備時間冗長為其缺點。

而膠懸微粒模板技術主要是以奈米級膠懸微粒(colloidal crystal)做為模板，在不破壞模板微粒規則排列下，利用各種有效的方法將基材前驅物注入其中，並將膠懸微粒間之空隙填滿，待前驅液熟化成形之後，再經由高溫程序將膠懸微粒去除，剩下來的即是一具規則性多孔洞三維度材質材料，其移除膠懸微粒後形成多孔材質示意如圖 2.5(Velev et al., 2000)。

模板合成技術發展迄今，對於各式材質材料開發均有其適用性，像是 Silica、Titania、Zeolite、CdSe、CdS、PMMA、Polymers 等。藉由模板結合膠懸微粒製備三維度多孔規則材質材料，的確是目前最見成效的方法之一，只須控制膠懸微粒的粒徑，即可達到改變多孔材質

材料的孔洞大小，但目前文獻上最常被使用做為膠懸微粒仍以 PSL(polystyrene latex)單一粒徑標準微粒居多，但是其造價不斐，且製備時間較為冗長，使得目前此方法在成本考量上，暫時無法擴展至量化應用的程度。

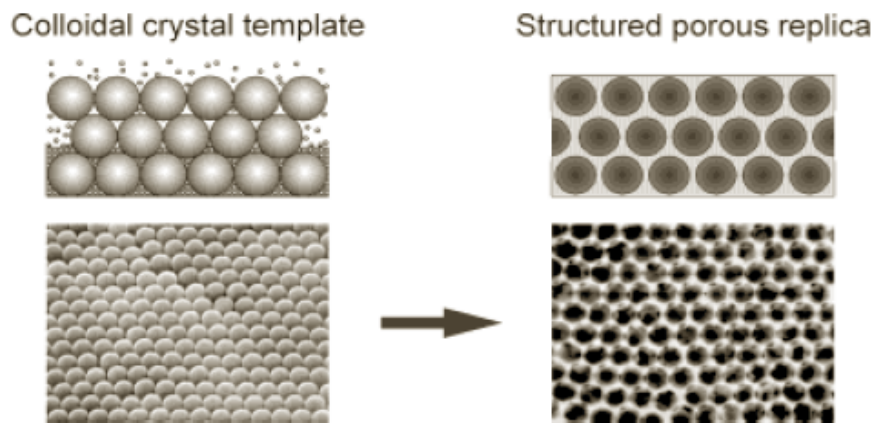


圖 2.5 模板合成技術製備多孔材料示意圖(Velev et al., 2000)

### 2.2.3.3 氣膠輔助揮發誘導自組裝製程(Aerosol Assisted Evaporation Induced Self-Assembly, Aero-EISA)

溶膠凝膠技術與水熱液晶模板技術為製備中孔洞材質較為常用的方法，因其製備程序相當繁瑣，且反應時間較為冗長，為此不少學者投入其它的開發程序，其中 Brinker 等人(1999)、Lu 等人(1999)、Baccile 等人(2003)、Bore 等人(2003)以四乙基正矽酸鹽(tetraethyl orthosilicate, TEOS)、溴化十六烷基三甲基銨(cetyltrimethylammonium bromide, CTAB)、鹽酸(hydrochloric acid)、乙醇(ethanol)及去離子水等不同比例之混合溶液，利用揮發誘導自組裝(Evaporation Induced Self-Assembly, EISA)程序以氣膠噴霧所引起之氣膠輔助自組裝(aerosol-assisted self-assembly, AASA)程序，於 6~8 秒內便可完成中孔晶型結構成長，再加上高溫鍛燒去除有機模板即可製備與 MCM-41 結構相當類似的中孔洞球狀微粒合成多孔性固體材質。Aero-EISA 為結合溶膠凝膠技術與氣膠促進技術的製程，應用此方法所得之成品其外型為具良好之規則球狀，並可視合成反應劑之種類與配比不同，得到六方堆積或是立方體結構。

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

蒸發所引起之分子自組裝聚合機制可藉由界面活性劑分子微胞相變圖 2.4 加以解釋，當界面活性劑濃度在溶液之低於其臨界微胞濃度時(critical micelle concentration, CMC)時，其界面活性劑在溶液中主要是以單體形式存在(如圖 2.4 中濃度低於 CMC1 時)，而一旦界面活性劑濃度超過 CMC 時，界面活性劑分子中之疏水部份將藉由凡得瓦爾力之互相作用，自組裝成一疏水基在內而親水基在外之微胞結構，如圖 2.4 中濃度介於 CMC1 及 CMC2 之間；當濃度超過 CMC2 時，則微胞會進而形成圓柱形膠束，在膠束結構形成後若持續增加界面活

性劑濃度，將使微胞自我聚集成不同之規則結構如六方、立體及層狀堆積之微胞相變。

因此 AASA 利用上述原理，經由噴霧將反應前驅溶液形成氣膠狀液霧滴，剛開始時氣膠霧滴內界面活性劑濃度為小於 CMC，不過霧滴所含之揮發性溶劑如乙醇將會促使霧滴表面之水份揮發，因此在很短的時間內霧滴表面之界面活性劑濃度將首先超出 CMC；當整個液滴所含之水份揮發殆盡後，此時霧滴內之界面活性劑濃度將急速上升，並超過 CMC，隨後界面活性劑與可溶性矽膠基質便自我聚合，共同形成液晶區域(liquid-crystalline domains)，且由液滴表面向圓心成長逐漸組織成為矽膠基質與界面活性劑共同架構之微胞，如圖 2.6(Brinker et al., 1999)。再經過高溫鍛燒後，擔任孔洞模板之界面活性劑被揮發殆盡，此將可得到具有中孔洞結構之矽質骨架材料。此外，在反應前驅溶液中經由調整加入不同之各類型界面活性劑，藉由其所含之碳鏈長度，則可得到不同孔徑範圍在 1 至 10nm 之中孔洞分子篩，其形成機制如圖 2.7(Baccile et al., 2003)所示。

與溶膠凝膠技術及水熱技術相比，Aero-EISA 程序使用不同的界面活性劑及其比例，除了將可以控制所需之奈米微粒結構外，同時也可以大幅減少製備中孔洞材質的時間。其中 Hung 與 Bai (2008)以 Aero-EISA 的製程，再藉由控制界面活性劑與矽源的不同比例，其製得的中孔洞二氧化矽 MSPs 吸附劑材料具有高比表面積、狹窄的孔徑尺寸分佈及結構良好的六角中孔洞晶型，對於丙酮的吸附效果也遠高於商用的 ZSM-5 材料。同時 Hung 等人(2009)更進一步研究其製備之 MSPs 與 MCM-41、ZSM-5 對於丙酮的吸附能力比較，其結果為 MSPs 每單位體積所能吸附的丙酮量均大於 MCM-41 與 ZSM-5，而其中 MSPs 材料的充填密度(bulk density)更是 MCM-41 的 3~5 倍，如此具有使反應器體積縮小的優點，另外在壓損的比較方面，也是 MSPs 最小，同時 MSPs 與 MCM-41 比起 ZSM-5 具有更好的再生效果。由以上結果可充分顯示，以 Aero-EISA 所製備的 MSPs，不論在製程的省時簡化以及材料的優勢上，均比 MCM-41 及 ZSM-5 更佳，因此更具備工程上的應用價值。



## 2.3 催化空氣污染物 VOCs 之金屬觸媒

### 2.3.1 金屬觸媒之製備方式與催化 VOCs 之應用

目前金屬觸媒應用於催化空氣污染物 VOCs 的製備研究方向大多為利用溶膠凝膠法(sol-gel)、高壓釜(autoclave)的水熱法(hydrothermal)、含浸法(impregnation)、離子交換法(ion-exchange)、共沈澱法(co-precipitation)、熱分解法(thermal decomposition)等方式，為了能夠合成更加具備活性的金屬觸媒，有些則會用到二種以上不同的合成技術或是其他合成技術。表 2.2 為不同的金屬觸媒製備方式應用於催化空氣污染物 VOCs 的相關文獻整理。

在離子交換法合成技術部分：Li 等人(2006)以離子交換法將銅(Cu)、錳(Mn)與 MCM-41、 $\beta$ -zeolite、ZSM-5( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=25, 38$ )及 porous silica 等不同的擔體製成 Cu/Mn 觸媒，發現具有中孔洞的 MCM-41 擔體配合雙複合金屬 Cu-Mn 對於甲苯(toluene)的氧化催化效率最好，且能降低反應所需溫度，其優劣順序為 Cu-Mn-MCM-41 > Mn-MCM-41 > Cu-MCM-41；Guillemot 等人(2007)製備 Pt/HFAU 金屬觸媒，由於鉑(Pt)的高活性，使觸媒在 250~350°C 下，可將四氯乙烯(tetrachloroethylene)與甲基乙基酮(MEK)完全氧化。

在含浸法合成技術部分：Kim(2002)以 5 wt.% Cu/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  去除芳香族碳氫化合物有顯著的效果，其原因為較小的金屬顆粒大小以及金屬能在擔體上均勻分佈；Angel 等人(2008)以硝酸鈰( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ )含浸  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  製備  $\text{CeO}_2/\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  金屬觸媒，由 XPS 分析得知鈰金屬為  $\text{Ce}^{3+}$  及  $\text{Ce}^{4+}$ ，當 Ce 的含量增多時，鈰金屬為  $\text{Ce}^{3+}$  態，觸媒的 Lewis 酸減少，且金屬觸媒中  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  的比例與甲苯的分解效率成正比關係；Kim 等人(2008)選用錳(Mn)及鈰(Ce)與  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  以含浸法製備出單金屬及雙金屬觸媒，研究結果為 Mn(18.2wt.%) - Ce(10wt.%) /  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  的雙金屬觸媒對於甲苯有最好的去除效果，顯示雙金屬的觸媒較單金屬觸媒為佳；Aguero 等人(2010)證實錳氧化物  $\text{MnO}_x$  可以有效去除乙烯、乙酸乙酯及甲苯；Khaleel 等人(2008)結合含浸法與凝膠法合成 Fe-Ti-oxide 並與  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、Fe、 $\text{TiO}_2$  比較後發現，複合金屬觸媒 Fe-Ti-oxide 對於去除氯苯化物的效果最好。

在水熱法合成技術部分：Kawi 等人(1998)製備 Cr-MCM-48 沸石觸媒，並進行三氯乙烯的氧化實驗，在 350°C 可完全將三氯乙烯氧化破壞；Araujo 等人(2003)以水熱法合成 Ce-MCM-41，發現 Ce-MCM-41 表面的酸性基(acid sites)有助於正庚烷(n-heptane)的氧化分解；Karthik 等人(2009)以水熱法製成 Cu-Al-MCM-41、Cu-MCM-41 及以離子交換法製成 Cu-ZSM-5，顯示由於鋁( $\text{Al}^{3+}$ )的存在具有穩定銅( $\text{Cu}^{2+}$ )在觸媒結構中的功效，因此雙金屬觸媒 Cu-Al-MCM-41 對於一氧化氮(NO)的還原能力優於單金屬觸媒 Cu-MCM-41，另外 Cu-Al-MCM-41 也比 Cu-ZSM-5 在長效實驗中還原 NO 有較好的效率。

Xia 等人(2001)以水熱法先製成 MCM-41，再以含浸法將鉑(Pt)與 MCM-41 反應，然後以 2wt.% Pt/MCM-41 及 2wt.% Pt/ZSM-5 觸媒，進行氧化甲苯及苯等芳香族 VOCs 之比較，結果發現以 MCM-41 為擔體之觸媒活性優於 ZSM-5 沸石材質，當操作溫度在 300°C，VOCs 濃度 4340~45000ppm，進氣空間速度 15000h<sup>-1</sup>時，對於苯(benzene)、甲苯(toluene)、乙苯(ethylbenzene)、異丙基苯(cumene)可達 100%，1,3,5-三甲苯(mesitylene)催化去除可達到 90%以上；Wang 等人(2006)同樣先以水熱法將鐳(La)及鈰(Ce)與 MCM-41 結合成 La-MCM-41、Ce-MCM-41，然後再用含浸法(impregnation)將鉑(Pt)塗覆在上面，雖然塗覆後的 Pt/La-MCM-41、Pt/Ce-MCM-41 之比表面積僅是塗覆前 La-MCM-41、Ce-MCM-41 的四分之一或五分之一，但是由於鉑的高活性，卻得到三氯乙烯(trichloroethylene, TCE)的最佳去除效果；Mu 等人(2008)先以水熱法(hydrothermal)製成不同鈰(Ce)/矽(Si)莫耳比例的 Ce-SBA-15 擔體，然後再用含浸法(impregnation)將鈷(Co)塗覆在擔體上製備成 Co/Ce-SBA-15，實驗發現 Ce-SBA-15 的高比表面積及中孔洞形式有利於氧化鈷( $\text{Co}_3\text{O}_4$ )在擔體上的分散，同時由於在鈷及鈰的共同作用下，對苯有良好的氧化去除效果。

在共沉法合成技術部分：Garcia 等人(2006)將鈰金屬鹽類( $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ )與尿素(urea)以共沉法製備  $\text{CeO}_2$  及其他  $\text{CoO}_x$ 、 $\text{MnO}_x$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CuZnO}$  奈米金屬觸媒， $\text{CeO}_2$  對於萘(naphthalene)的氧化功效大於其他的金屬氧化物；Gutierrez-Ortiz 等



人(2007)以共沉法製備  $\text{CeO}_2$  及  $\text{Ce}_m\text{Zr}_n\text{O}_2$ ，結果顯示  $\text{CeO}_2$  在氣流空間速度  $30000\text{h}^{-1}$ 、 $200\sim 550^\circ\text{C}$  溫度範圍內分解碳氫化合物正己烷(n-hexane)、甲苯(toluene)的效率比  $\text{ZrO}_2$  及  $\text{Ce}_m\text{Zr}_n\text{O}_2$  佳，同時對於甲苯的分解效率比正己烷還要好，研究認為觸媒表面氧氣的種類為影響之關鍵因素。

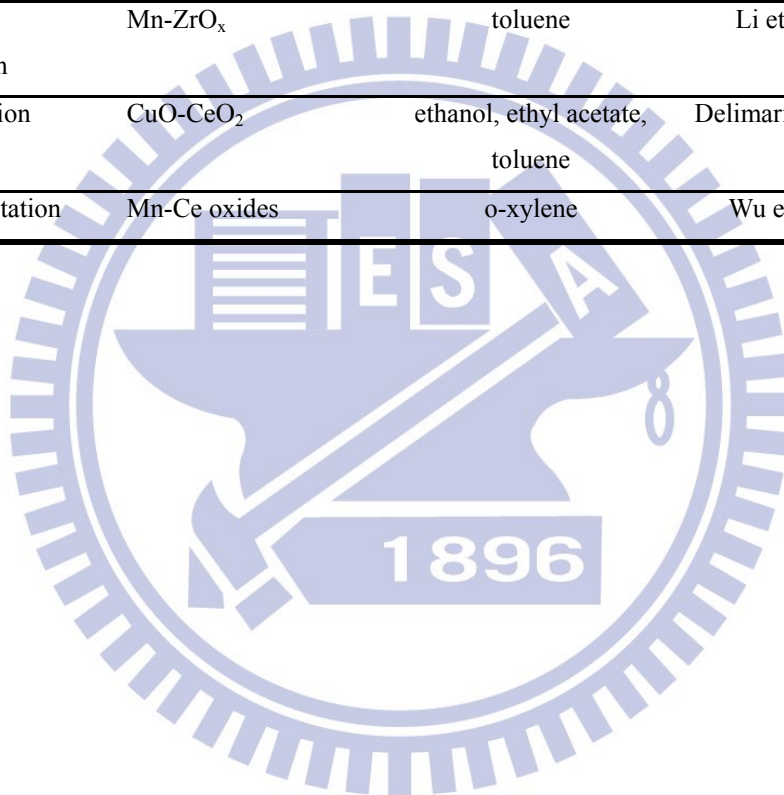
以熱分解法(thermal decomposition)製備金屬觸媒部分，Wang 等人(2004)將 0.5M 的硝酸鈾( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )與 35%的雙氧水( $\text{H}_2\text{O}_2$ )以 3:1 的體積比混合後，再以不同的鍛燒溫度比較後發現， $500^\circ\text{C}$  鍛燒的  $\text{CeO}_2$  相較於  $\text{CuO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  等具有最小的晶體尺寸及最大的比表面積，並在  $\text{WHSV}=3600\text{mL/hg}$  及  $240^\circ\text{C}$  下，可以將 4000ppm 甲苯完全分解；Dai et al (2008)以  $550^\circ\text{C}$  鍛燒後的  $\text{CeO}_2$  於空間速度  $30000\text{h}^{-1}$  及  $205^\circ\text{C}$  下對 500ppm 的三氯乙烯(trichloroethylene, TCE)有 90%的去除效果。



表 2.2 金屬觸媒製備方式與催化 VOCs 之文獻彙整

Process	Metal Catalysts	VOCs	Reference.
Ion-exchange	Cu, Mn-MCM-41	toluene	Li et al., 2006
	Cu-Mn-MCM-41, $\beta$ -zeolite, ZSM-5, porous SiO <sub>2</sub>		
Impregnation	Pt/HFAU	tetrachloroethylene	Guillemot et al., 2007
	Pt, Pd/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	benzene, n-butanol, ethylacetate	Papaefthimiou et al., 1998
	Cu, Mn, Fe, V, Mo,	benzene, toluene,	Kim, 2002
	Co, Ni, Zn/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	xylene	
	CeO <sub>2</sub> / $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	toluene	Angel et al., 2008
	Mn, Ce, Mn-Ce / $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	toluene	Kim et al., 2008
	Ru, Pt, Pd, Rh/CeO <sub>2</sub> MnO <sub>x</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ethyl acetate ethanol, ethyl acetate, toluene	Mitsui et al., 2009 Aguero et al., 2010
Impregnation onto the membrane	Pt/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	toluene, methyl ethyl ketone	Pina et al., 1997
Impregnation & sol-gel	Fe-TiO <sub>x</sub>	chlorobenene	Khaleel et al., 2008
Sol-gel	MnO <sub>x</sub> -CeO <sub>2</sub>	chlorobenzene	Wang et al., 2009
Hydrothermal	Cr/MCM-48	trichloroethylene	Kawi et al., 1998
	Ce-MCM-41	n-heptane	Araujo et al., 2003
	Pd/Beta, ZSM-5, SBA-15, MCM-48, MCM-41	benzene, toluene, ethyl acetate	He et al., 2009
	Si-MCM-41, Cu-MCM-41, Cu-Al-MCM-41	acetone and NO	Karthik et al., 2009
	Hydrothermal & impregnation	Pt/MCM-41, ZSM-5	benzene, toluene, ethylene, cumene, mesitylene
Pt/La, Pt/Ce-MCM-41		trichloroethylene	Wang et al., 2006
Co/Ce-SBA-15		benzene	Mu et al., 2008
Coprecipitation	CeO <sub>2</sub> , MnO <sub>2</sub> , CuO, ZnO, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub> ,	naphthalene	Garcia et al., 2006

	$\text{Al}_2\text{O}_3$ , CuZnO Ce-Mn, Ce-Zr/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	n-hexane	Picasso et al., 2006
	$\text{CeO}_2$ , $\text{Ce}_m\text{Zr}_n\text{O}_2$	n-hexane, toluene	Gutierrez-Ortiz et al., 2007
Thermal decomposition	Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	chloroacetonitrile	Klinghoffer and Bossin 1992
	$\text{CeO}_2$ , CuO, $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , $\text{V}_2\text{O}_5$ , $\text{ZrO}_2$ , $\text{TiO}_2$ ,/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	toluene	Wang et al., 2004
	$\text{CeO}_2$	trichloroethylene	Dai et al., 2008
Reverse microemulsion	Mn-Zr $\text{O}_x$	toluene	Li et al., 2004
Urea combustion	CuO-Ce $\text{O}_2$	ethanol, ethyl acetate, toluene	Delimaris et al., 2009
Redox-precipitation	Mn-Ce oxides	o-xylene	Wu et al., 2010



### 2.3.2 Aerosol EISA 製備金屬觸媒

對於上述的各種金屬觸媒製備方式而言，近年來最常被研究的方向仍以利用水熱法(hydrothermal)合成具有高比表面積的 MCM-41 之複雜步驟再添加不同的金屬後進行製備中孔洞金屬觸媒，以期能合成出高比表面積以及材料孔洞與添加金屬都能均勻分佈的金屬觸媒，如此也能達到最佳的 VOCs 去除效果(Xia et al., 2001; Araujo et al., 2003)。但是水熱法製備非常耗時耗能，於是具有省時省力的經濟效益的氣膠輔助揮發誘導自我組裝 (Aerosol Assisted Evaporation Induced Self-Assembly, Aero-EISA) 製程在近年來遂被逐漸看重研究。此 Aero-EISA 氣膠程序目前僅應用於純矽材料的製備上，其藉由 Aero-EISA 所合成的中孔洞二氧化矽 (Mesoporous Silica Particles, MSPs) 之材料性質與 MCM-41 相似，但是製備程序不只簡單省時，同時更可以設計成為連續性的製程。至於以 Aero-EISA 合成金屬觸媒應用於空氣污染物的去除方面，目前僅有 Bore 等人(2006)發表以氣膠製程先將過渡金屬鈷(Co)、鋁(Al)、鐵(Fe)分別與二氧化矽(SiO<sub>2</sub>)合成過渡金屬 Metal-SiO<sub>2</sub>，然後再以水洗、真空烘乾、調整 pH 等反覆繁瑣製程製備出中孔洞的 Au-NH<sub>2</sub>-過渡金屬-SiO<sub>2</sub> 觸媒，再進行一氧化碳(CO)的氧化反應，結果顯示選用鈷(Co)之氣膠製程所得到之 Au-NH<sub>2</sub>-Co-SiO<sub>2</sub> 觸媒效果最好。

對於 Aero-EISA 合成金屬觸媒之技術而言，在一開始進行反應時，反應合成配方中霧化的液滴前驅物(precursor)會因為一部份溶劑的蒸發先形成微胞的組態，此第一段過程為界面活性劑分子的自我聚集，而金屬的添加也分佈於微胞之中；再經過溫度的作用後，微胞又在溶劑的蒸發下成為以二氧化矽為主的型態，接著界面活性劑模板在高溫下被完全移除後，最後生成中孔洞二氧化矽微粒 (Mesoporous Silica Particles, MSPs) 之金屬觸媒，此第二段過程為界面活性劑移除的熱處理步驟，其中金屬的添加濃度與 Aero-EISA 合成中孔洞金屬觸媒示意圖如圖 2.8 所示，當金屬的濃度較高時，所添加的金屬由於較多而不利均勻分散於 MSPs 之間，因此易形成金屬聚集之現象，相反地，若金屬的濃度較低時，由於添加的金屬含量較少，因此金屬較易

均勻分散於 MSPs 之中。由於 AASA 程序中反應前驅溶液形成氣膠狀後體積相當微小，而所給予之熱能量也相當高，因此其所需要之合成時間僅需短短 6 至 8 秒，可遠小於水熱法在 105°C 合成溫度下需經過 24 小時以上之冗長時間。

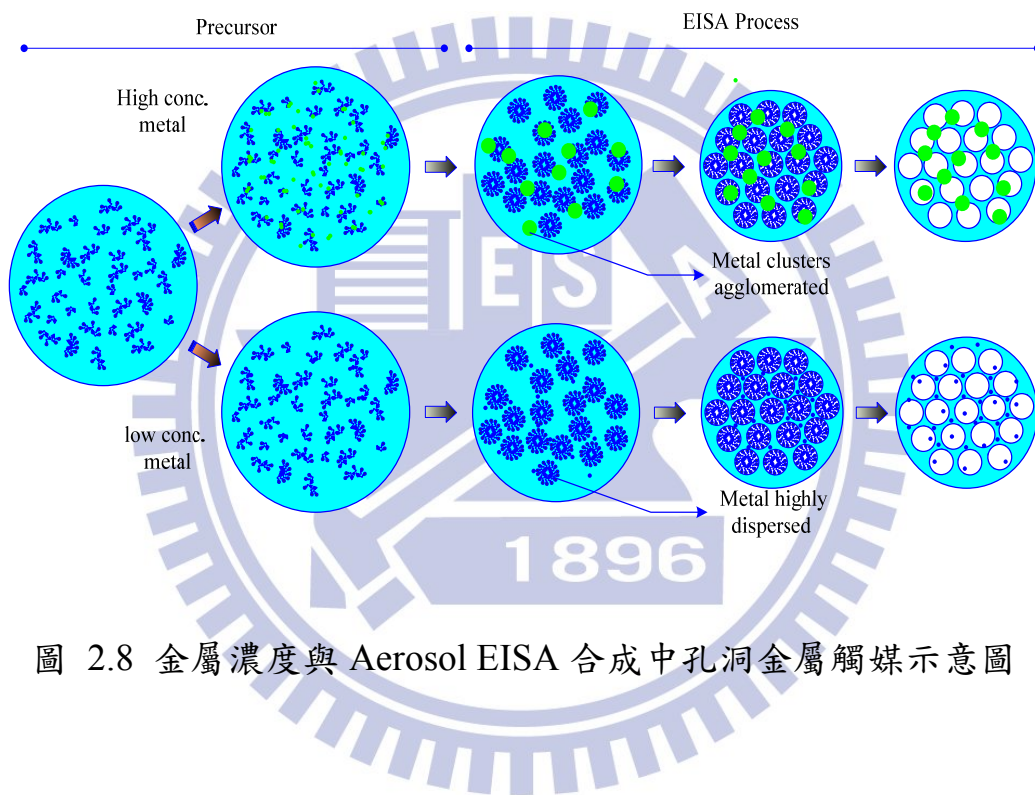


圖 2.8 金屬濃度與 Aerosol EISA 合成中孔洞金屬觸媒示意圖

### 2.3.3 金屬觸媒的擔體選用分類

金屬觸媒通常選用以氧化鋁( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、沸石(分子篩)、中孔洞材料等當作觸媒擔體，過去的研究以氧化鋁應用居多，而近期則以沸石(分子篩)及中孔洞材料為研究重心，其主要為提高比表面積的考量，以增加金屬觸媒與反應物的反應。以氧化鋁( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )為擔體的研究而言，Pina 等人(1997)研究發現 0.19wt.% Pt/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  在 473K，即可將 1850 至 2900ppm、進流空間速度  $3500\text{h}^{-1}$  之甲基乙基酮(MEK)完全氧化；Papaefthimiou 等人(1998)在  $330^\circ\text{C}$  下，利用 Pt /  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  可將進流空間速度  $30000\text{h}^{-1}$ 、濃度 250ppm 之乙酸乙酯(ethylacetate)完全氧化，但氣流含有 2% 之水分，則溫度需提升至  $375^\circ\text{C}$ 。

雖然以氧化鋁( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )為擔體配合鉑(Pt)金屬之觸媒具有良好觸媒活性，不過氧化鋁為擔體之主要問題為對含鹵素之物質氧化活性不高，其係因氧化鋁會與含氯之碳氫化合物反應產生氯化鋁，而該物質將阻塞表面活性位置或是減少金屬觸媒之活性。且由於處理之廢氣中含水率高，而以鋁為擔體之觸媒，其亦可能由於擔體上吸附過多反應時所形成之水分，使得活性降低。如 Klinghoffer 與 Rossin (1992)發現於亞甲基二氯氧化反應中，其反應抑制係由  $\text{Cl}_2$  及吸附之水分反應生成氯化氫所造成。

使用氧化鋁做為吸附與觸媒雙功能材料擔體亦有一隱憂，氧化鋁受限於其較小的比表面積，因此所能吸附承載 VOCs 量遠小於沸石，所以目前一些研究即著重於開發擁有高 VOCs 吸附量，並同時具觸媒催化能力之合成材料。如 Greene 等人(1996)與 Atwood 等人(1998)用過渡金屬與 H-ZSM-5 及 H-Y 沸石的結合，處理含氯 VOCs，研究結果顯示含氯 VOCs 可有效的被完全分解；Guillemot 等人(2007)利用 Pt/HFAU 沸石可將四氯乙烯(tetrachloroethylene)與甲基乙基酮(MEK)完全氧化。

金屬觸媒擔體材料的疏水性(hydrophobicity)，活性(activity)與孔洞結構特性(pore characteristics)對於觸媒的催化效率極其重要，近期由於中孔洞奈米材料之材質開發成功，如 M41S 系列中的 MCM-41 材料，其具有高比表面積( $>1000\text{m}^2/\text{g}$ )、可調整之孔洞尺寸(1.5~10 nm)、

均一孔洞尺寸、穩定之水熱性質及相對較佳之疏水性等特點，均使得其可作為吸附(Zhao et al., 1998; Ghiaci et al., 2004)或觸媒(Xia et al., 2001; Li et al., 2006)應用之理想擔體材質。而中孔洞 MCM-41 做為觸媒擔體除了可增加金屬附載，亦可能使附載其上之金屬獲得良好分佈，所以其觸媒之活性將較為增加，相對地反應器體積將可減小，如此可節省污染防制設備之初設成本，以及在操作時能源之消耗。而其比表面積及孔洞孔徑亦較傳統沸石高，一般而言，表面的孔洞孔徑越大，越能讓 VOCs 分子擴散至內孔洞表面，使其高比表面積的特性發揮其功能，遂提高其吸附容量。

Kawi 等人(1998)以 Cr/MCM-48 沸石觸媒氧化三氯乙烯，而觸媒具有約  $832\text{m}^2/\text{g}$  的高比表面積，以及約  $2.4\text{ nm}$  之均一孔徑分佈，在  $350^\circ\text{C}$  可完全將三氯乙烯氧化破壞，而每克沸石觸媒亦可吸附大於  $0.25\text{g}$  三氯乙烯，其結果顯示優於 Greene 等人(1996)研發之 Cr/ZSM-5 觸媒，可在更省能之狀況下處理低濃度之 VOCs；Xia 等人(2001)比較  $2\text{wt.}\%$  Pt/MCM-41 與  $2\text{wt.}\%$  Pt/ZSM-5 觸媒對於苯及甲苯等芳香族 VOCs 之去除，結果發現以 MCM-41 為擔體之觸媒活性優於 ZSM-5 沸石材質，原因為 MCM-41 具有高疏水性，減少低溫氧化產生之水分附著在其上，大孔洞結構減少反應物在其內之質傳損失，以及提供鉑(Pt)金屬較高分佈的優點；Li 等人(2006)亦有相似的研究結果，利用 Cu 與 Mn 做為觸媒金屬並比較以 MCM-41、 $\beta$ -zeolite 及 ZSM-5 做為觸媒擔體的差異性，其結果發現具有中孔洞的 MCM-41 擔體由於形成最少量的積碳(coke)毒化，因此相較於  $\beta$ -zeolite 及 ZSM-5 擔體能提供金屬最多的活性基，對於甲苯的氧化去除效率最好。

### 2.3.4 金屬觸媒催化丙酮之研究

雖然以金、鉑、鈀等貴重金屬為主的金屬觸媒能在低溫下對於 VOCs 的去除有顯著的效果，但是貴重金屬除了價格昂貴為其最大的缺點之外，對於含氯 VOCs 的去除時更易使得貴重金屬易受毒化而失效(Jones and Ross 1997; Krishnamoorthy et al., 2000)，因此，以價格較便宜的銅、鈷、錳、鐵、鋁、銻等非貴重金屬取代金、鉑、鈀等貴重金屬乃成為一直以來的廣泛研究方向，其中之研究方向在於提高非貴重金屬觸媒對於 VOCs 去除的氧化活性能力，以及改善觸媒的毒化問題。

揮發性有機化合物(VOCs)中極具代表性的空氣污染物為丙酮(Acetone)，丙酮為最被廣泛應用於塑膠、纖維、製藥、化學工業等，同時更是目前半導體製造業最為常用的清洗劑，因此有諸多文獻針對利用金屬觸媒催化丙酮進行研究，表 2.3 為有關金屬觸媒催化丙酮之文獻彙整。

在使用貴重金屬觸媒催化丙酮的部分：Gil 等人(2001)及 Musialik-Piotrowska 與 Syczewska(2002)以鉑(Pt)金屬觸媒，於 GHSV=34000h<sup>-1</sup>、250°C 條件下去除 600ppmv 丙酮效率為 90%，以及於 GHSV=10000h<sup>-1</sup>、375°C 下去除 420ppmv 丙酮效率為 90%；也有利用貴重金屬金(Au)的金屬觸媒在 300°C 下完全催化去除高濃度丙酮 7000ppmv(Minico et al., 2001)；以及利用貴重金屬鈀(Pd)金屬觸媒能有效在 GHSV=1000h<sup>-1</sup>、丙酮濃度 2100ppmv 下，在低溫 220°C 達到催化效率 98%的顯著效果(Song et al., 2009)。

但是為了降低金屬觸媒的成本需求，有更多的研究是以非貴重金屬來取代貴重金屬；在非貴重金屬觸媒的選用方面，分為選用非貴重金屬氧化物，如三氧化二錳(M<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)(Gandia et al., 2001)，或是利用如氧化鋁的觸媒擔體附載非貴重金屬(如錳、鎳)的金屬觸媒(Gil et al., 1998; Paulis et al., 2000; Gandia et al., 2002)來進行丙酮的氧化效率實驗。

同時，更有利用鑰系金屬元素所製備的金屬觸媒進行催化研究，如 Blasin-Aube 與 Monceaux(2003)以溶膠凝膠法製備鑰(La)、鋇(Sr)



與錳(Mn)之複合金屬觸媒，由於混合金屬的影響，於操作條件 GHSV=20000h<sup>-1</sup>、催化溫度 180°C 下達到 500ppmv 丙酮濃度之 99% 去除率；Spinicci 等人(2003)同樣以溶膠凝膠法製備鐳(La)、錳(Mn)、鈷(Co)之 LaMnO<sub>3</sub>、LaCoO<sub>3</sub> 雙金屬觸媒，在操作條件 GHSV=14100h<sup>-1</sup>、丙酮/O<sub>2</sub>=1/100 的操作條件，LaMnO<sub>3</sub> 的去除效率比 LaCoO<sub>3</sub> 較佳，對於丙酮 50% 的去除溫度(T<sub>50</sub>)分別為 203°C 與 222°C，而 LaMnO<sub>3</sub> 金屬觸媒於 230°C 下能將丙酮完全去除；另外 Hu 等人(2009)將硝酸鈰、硝酸銅與甘氨酸(glycine)以燃燒法(combustion method)製備 Cu<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>y</sub> 雙金屬觸媒，研究顯示，在 Cu/(Cu+Ce)金屬混合比例較低時(Cu<sub>0.13</sub>Ce<sub>0.87</sub>O<sub>y</sub>)，銅金屬在二氧化鈰(CeO<sub>2</sub>)上能均勻的分佈，同時銅離子(Cu<sup>2+</sup>)也能有效地與 CeO<sub>2</sub> 晶格相結合(incorporate)，並在操作條件溫度 250°C、GHSV=15000h<sup>-1</sup> 下，達到丙酮濃度 1000ppmv 的 100% 去除功效。



表 2.3 金屬觸媒催化丙酮之文獻彙整

catalysts	concentration	GHSV	efficiency	Reference
Pt/Al-pillared clays	600ppmv	34000 h <sup>-1</sup>	250°C(90%)	Gil et al., 2001
Pt/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	420ppmv	10000h <sup>-1</sup>	375°C(90%)	Musialik-Piotrowska and Syczewska 2002
Au/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7000ppmv	7.6*10 <sup>-3</sup> mol/hg <sub>cat</sub>	300°C(100%)	Minico et al., 2001
Pd-Mn/SSWM <sup>a</sup>	2100ppmv	10000h <sup>-1</sup>	220°C(98%)	Song et al., 2009
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	600ppmv	34000h <sup>-1</sup>	337°C(100%)	Gandia et al., 2001
Al <sub>0.8</sub> Cr <sub>0.2</sub> -pillared clays	200ppmv	16800h <sup>-1</sup>	200°C(99.9%)	Gil et al., 1998
MnO <sub>2</sub> -Al, Zr pillared clays	600ppmv	W <sub>Mn</sub> /F <sub>in</sub> =0.4g <sub>Mn</sub> min mmol <sup>-1</sup>	337°C (100%)	Gandia et al., 2002
Mn/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,	600ppmv	W <sub>Mn</sub> /F <sub>in</sub> =1.8g <sub>Mn</sub> min mmol <sup>-1</sup>	247°C (100%)	Paulis et al., 2000
La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> MnO <sub>3+x</sub>	500ppmv	20000h <sup>-1</sup>	150°C(75%) 180°C(99%)	Blasin-Aube and Monceaux 2003
LaMnO <sub>3</sub> , LaCoO <sub>3</sub>	acetone/O <sub>2</sub> =1/100	14100h <sup>-1</sup>	230°C(100%)	Spinicci et al., 2003
Cu <sub>0.13</sub> Ce <sub>0.87</sub> O <sub>y</sub>	1000ppmv	15000h <sup>-1</sup>	250°C(100%)	Hu et al., 2009

<sup>a</sup>SSWM : stainless steel wire mesh

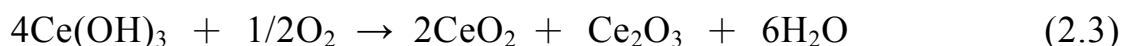
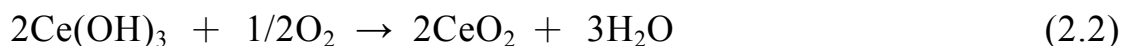
## 2.4 鈰(Ce)金屬觸媒去除 VOCs 之應用

### 2.4.1 鈰(Ce)金屬材料之特性

由於貴重金屬金、鉑、鈱等元素在最外層電子殼含有一個或多個未成對的 d 軌域電子，此可做為與反應物分子的強化學吸附能力，因此具有良好的觸媒催化活性，但是因為該類金屬價格昂貴，所以有較多的研究著重在其他相較便宜的金屬材料開發。

在非貴重金屬中的鑷系(Lanthanide)金屬由於具有  $4f^n$  軌域電子的特有性質，因此近年來被廣泛地應用於環工以及化工用途的金屬觸媒上。在鑷系金屬中尤其最被常用來研究的是鈰(Ce)金屬元素，原因是除了鈰(Ce)為鑷系金屬中蘊藏最豐富的金屬元素之外，且是該系中唯一具有  $Ce^{3+}/Ce^{4+}$  雙氧化態的特性，可直接促使進行氧化還原反應(Redox)，此有助於氧的傳送(transport oxygen)、提升氧儲存容量(oxygen storage capacity, OSC)以及於氧化反應中能供給更多的氧(Garcia et al., 2005; Wang et al., 2005; Dai et al., 2008)。

對於鈰(Ce)金屬而言，依據 Abi-aad 等人(1993)研究  $CeO_2$  的結果，以硝酸鈰(Cerium nitrate)與氫氧化鈉(NaOH)等鹼液進行化學沉澱(precipitation)反應後(pH=11)，一開始是生成  $Ce(OH)_3$ ，但是  $Ce(OH)_3$  在室溫下易與空氣中的氧氣反應變成黃色的  $Ce(OH)_4$ ，研究認為此時的沉澱固體大多數為  $Ce(OH)_4$  及  $CeO_2$ ，小部分才是  $Ce(OH)_3$ ，所以在進行高溫鍛燒後，可以由 XPS 及 EPR 鑑定發現， $CeO_2$  上的 Ce 電子價態為  $Ce^{4+}$ ，只有少數的  $Ce^{3+}$  存在於  $Ce_2O_3$  上，所有樣品也測得有  $O_2^-$  與  $Ce^{4+}$  相連結，但是在 1073K 的高溫鍛燒之後，則只剩  $Ce^{4+}$  存在。其反應式如下：



## 2.4.2 鈰(Ce)金屬觸媒催化 VOCs 之研究文獻

由於鈰(Ce)金屬元素之氧化物型態(二氧化鈰、Ceria、 $\text{CeO}_2$ )具有氧化還原循環作用的化學能力以及高的氧儲存容量，因此極適合用於製成金屬觸媒並應用於空氣污染物的去除上，目前已成功應用於如燃料電池及當作觸媒的擔體或直接當作觸媒之多項用途上(Abi-aad et al., 1993)，二氧化鈰  $\text{CeO}_2$  並且可與  $\text{TiO}_2$  搭配應用於光觸媒反應的研究上(Yuliati et al., 2005)。目前 Ceria 最大的商業用途在於汽車內燃引擎排氣除硫氧化物(de-SOx)的處理上(Trovarelli et al., 1999)，也有研究用於水相處理的濕式空氣氧化(wet air oxidation, WAO)上，如 Chen 等人(2004)製成  $\text{Ce}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  進行酚(phenol)的氧化。

目前對於鈰金屬觸媒應用於催化 VOCs 之研究文獻上，主要以傳統的製程方法單獨製備  $\text{CeO}_2$ ，或是與貴重金屬(如 Pt, Au)或非貴重金屬(如 Mn, Zr, Al)與鈰金屬混合成為複合金屬觸媒，有關鈰(Ce)金屬觸媒去除各種類型 VOCs 的相關研究文獻整理如表 2.4 所示。對於單獨了解  $\text{CeO}_2$  性能的研究方面，在甲苯(toluene)(Wang et al., 2004)或萘(naphthalene)(Garcia et al., 2006)的催化效率比較上， $\text{CeO}_2$  都優於其他金屬氧化物如  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$  等；另外有關於  $\text{CeO}_2$  複合金屬觸媒的去除效能研究上，如對於三氯乙烯(trichloroethylene)的催化比較，Gutierrez-Ortiz 等人(2006)以共沈法合成  $\text{CeO}_2$  與  $\text{Ce}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_2$  觸媒，結果發現雙金屬觸媒的去除效果優於單金屬觸媒  $\text{CeO}_2$ ；而在甲苯(toluene)的去除的研究方面，複合金屬觸媒的去除效率也是明顯大於單金屬觸媒  $\text{CeO}_2$ (Scire et al., 2003; Kim et al., 2008; Delimaris et al., 2009)，推測其原因可能為加入的金屬氧化物在與  $\text{CeO}_2$  進行摻雜混合時，由於不同金屬之間的配位結構關係，使得在晶格之間產生更多的氧移動現象(oxygen mobility)，因此複合金屬觸媒遂有最佳的氧化能力。

表 2.4 鈰(Ce)金屬觸媒去除 VOCs 的文獻彙整

VOCs (concentration)	VOCs removal	Catalysts	process	Reference
trichloroethylene (1000ppmv)	445°C (100%)	Pt/Ce-MCM-41	hydrothermal & impregnation	Wang et al., 2006
trichloroethylene (1000ppmv)	550°C (100%)	Ce-MCM-41	hydrothermal	Wang et al., 2006
trichloroethylene (1000ppmv)	490°C (90%)	CeO <sub>2</sub>	coprecipitation	Gutierrez-Ortiz et al., 2006
trichloroethylene (1000ppmv)	465°C (90%)	Ce <sub>0.5</sub> Zr <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub>	coprecipitation	Gutierrez-Ortiz et al., 2006
trichloroethylene (1000ppmv)	450°C (90%)	Ce <sub>0.15</sub> Zr <sub>0.85</sub> O <sub>2</sub>	coprecipitation	Gutierrez-Ortiz et al., 2006
trichloroethylene (1000ppmv)	205°C (90%)	CeO <sub>2</sub>	thermal decomposition	Dai et al, 2008
toluene (7000ppmv)	600°C (50%)	CeO <sub>2</sub>	coprecipitation	Scire et al., 2003
toluene (7000ppmv)	360°C (100%)	Au/CeO <sub>2</sub>	coprecipitation	Scire et al., 2003
toluene (4000ppmv)	240°C (100%)	CeO <sub>2</sub>	thermal decomposition	Wang et al., 2004
toluene (1000ppmv)	192°C (50%)	20%LaCoO <sub>3</sub> / Ce <sub>0.9</sub> Zr <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub>	impregnation	Alifanti et al., 2007
toluene (1000ppmv)	268°C (50%)	10%LaCoO <sub>3</sub> / Ce <sub>0.9</sub> Zr <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub>	impregnation	Alifanti et al., 2007
toluene (1000ppmv)	295°C (50%)	Ce <sub>0.9</sub> Zr <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub>	impregnation	Alifanti et al., 2007
toluene (1400ppmv)	275°C (100%)	20wt.%CeO <sub>2</sub> / γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Impregnation	Angel et al., 2008
toluene (100ppmv)	320°C (100%)	15wt.%CeO <sub>2</sub> / γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Impregnation	Kim et al., 2008
toluene (100ppmv)	260°C (100%)	18.2wt.%Mn-10 wt.%Ce/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Impregnation	Kim et al., 2008
toluene (600ppmv)	270°C (100%)	Cu <sub>0.15</sub> Ce <sub>0.85</sub> O <sub>2</sub>	urea combustion	Delimaris et al., 2009
toluene (600ppmv)	430°C (100%)	CeO <sub>2</sub>	urea combustion	Delimaris et al., 2009
naphthalene	210°C (90%)	CeO <sub>2</sub>	Coprecipitation	Garcia et al., 2006

(100ppmv)				
acetone (1000ppmv)	250°C (90%)	$\text{Cu}_{0.13}\text{Ce}_{.87}\text{O}_y$	glycine combustion	Hu et al., 2009
ethyl acetate (1000ppmv)	210°C (100%)	Ru/Ce	Impregnation	Mitsui et al., 2009
o-xylene (700ppmv)	240°C (100%)	$\text{Mn}_{1.5}\text{Ce}$ oxides	redox- precipitation	Wu et al., 2010



### 第三章 研究方法

本研究規劃流程如圖 3.1，於研究中針對 Aerosol EISA 一步合成中孔洞單/雙金屬觸媒之不同金屬種類特性、金屬添加量、比表面積、孔洞結構、化學活性等等參數與丙酮的催化效率進行研究比較探討。

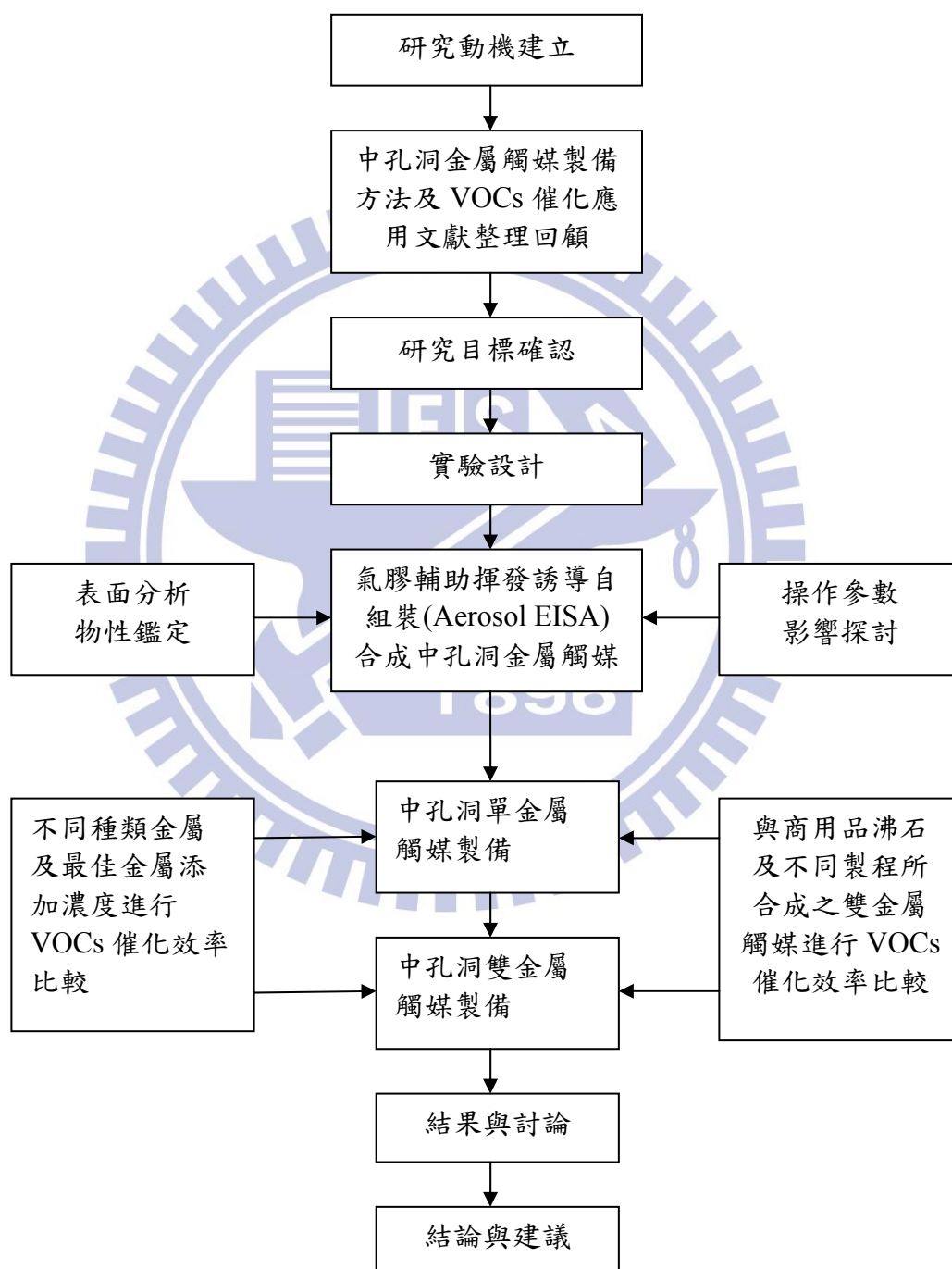


圖 3.1 研究流程

由以上文獻整理可知，目前文獻上從未以氣膠輔助揮發誘導自組裝(Aerosol Assisted Evaporation Induced Self-Assembly, Aero-EISA)之製程以一步合成方式直接製成金屬觸媒並進行丙酮催化效能探討的研究。故本次研究主要以 Aero-EISA 一步合成中孔洞單金屬觸媒及雙金屬觸媒，並進行個別之間的差異比較，以及與商用型沸石與不同製程所製備之雙金屬觸媒進行丙酮催化效率的研究比較。

在第一階段的實驗中，以 Aero-EISA 一步合成中孔洞單金屬觸媒部分，選用價格相較於貴重金屬便宜之鈰(Ce)、錳(Mn)、銅(Cu)、鐵(Fe)、鋁(Al)五種金屬製成 Ce-MSPs、Mn-MSPs、Cu-MSPs、Fe-MSPs、Al-MSPs 的金屬觸媒，為了比較不同金屬之間的個別差異，將樣品中矽(Si)與金屬(M)之組成莫耳比固定為  $Si/M=25$ ，得到最佳丙酮催化效率之單金屬觸媒種類之後，再進一步改變金屬添加濃度，以獲得最佳丙酮催化效率，如 Si 與金屬 Ce 之組成莫耳比固定為  $Si/Ce=10, 25, 50, 100, 200$ ，並以 M-MSPs(X) 以表示樣品代號，其中 M 為金屬，X 為 Si/M 的莫耳比值。

在第二階段的實驗中，以 Aero-EISA 一步合成製備金屬 Ce 為主搭配選用 Mn、Cu、Al 其他金屬物種形成 Ce/Mn-MSPs、Ce/Cu-MSPs、Ce/Al-MSPs 的雙金屬觸媒，為了比較不同金屬之間的個別差異，以 Ce/Metal-MSPs( $X_1/X_2$ ) 表示樣品代號，其中  $X_1$  表示為 Si 與金屬 Ce 之莫耳比， $X_2$  表示為 Si 與金屬(Metal)之莫耳比；當 Metal 為 Mn、Cu 時， $X_1$  與  $X_2$  都等於 25, 50；當 Metal 為 Al 時， $X_1=Si/Ce=10, 25, 50$ ， $X_2=Si/Al=10, 25, 50, 200$ 。同時並進行雙金屬觸媒之低溫催化丙酮的各項研究，目的在開發非貴重金屬有效低溫催化 VOCs 的未來潛勢。

在第三階段的實驗中，延伸探討 Aero-EISA 一步合成與 Aero-EISA 及濕式含浸法兩步合成法所製得之中孔洞雙金屬觸媒，以及與商用沸石所製備之雙金屬觸媒進行丙酮催化效能比較。在兩步合成法的製備上，是先以 Aero-EISA 一步合成 Al 金屬觸媒(Al-MSPs)，如莫耳比  $Si/Al=25$  之 Al-MSPs(25)後，再以濕式含浸法進行第二步將 Ce 金屬與 Al-MSPs(25)合成為 Ce-Al-MSPs( $X_1/25$ )之雙金屬觸媒；而在以利用 Si/Al 莫耳比為 25 之商用型 ZSM-5 沸石製備中孔洞雙金



屬觸媒的部分，也是以濕式含浸法將適量 Ce 金屬與 ZSM-5 合成為 Ce-ZSM-5 之雙金屬觸媒。最後再將上述三種雙金屬觸媒進行丙酮催化效率差異比較及進行綜合的結果與討論。

### 3.1 中孔洞金屬觸媒之製備

#### 3.1.1 Aerosol EISA 製備中孔洞金屬觸媒

本研究所應用之 Aerosol EISA 製程系統配置如圖 3.2 所示，系統主要配件包括前端的氣膠產生器(超音波霧化器、ultrasonic atomizer、1.8MHz)，不銹鋼反應管(長度為 100 cm、內徑為 1.77cm)與兩段式管狀高溫爐(第一段高溫爐控制溫度為 150°C、第二段高溫爐控制溫度為 550°C)，以及尾端的粉體收集系統(不鏽鋼濾紙夾與真空幫浦)。

製備中孔洞金屬觸媒材料首先乃藉由參照 Hung 與 Bai (2008)製備二氧化矽(SiO<sub>2</sub>)MSPs 的研究結果，選用對於丙酮有最大吸附量之界面活性劑(CTAB)及矽源(TEOS)固定莫耳比例為 0.18(surf./Si=0.18)的純矽吸附劑配方(S18T550)，再添加不同物種及比例的金屬，以進行快速有效一步合成中孔洞金屬觸媒。製備程序首先為配製前驅物溶液，將 11.1 ml 的四乙氧基矽烷(tetraethoxysilane, TEOS, C<sub>8</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>Si, 台灣默克，合成試藥級，純度 98%)與 29.15 ml 的乙醇(Ethanol, EtOH, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O, 島久藥品，試藥級純度 95%)，再添入 72 ml 之去離子水並攪拌混合至均勻相後，接著加入不同種類之金屬無機鹽類，如硝酸鈾(Cerium(III) nitrate hexahydrate, Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, SHOWA)、硝酸錳(Manganese(II) nitrate 4-hydrate, Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, SHOWA)、硝酸銅(Copper(II) nitrate trihydrate, Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O, SHOWA)、硝酸鐵(III) nitrate enneahydrate, Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O, SHOWA)、硝酸鋁(Aluminum(III) nitrate 9-hydrate, Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O, SHOWA)，以配製不同種類之單金屬或是雙金屬觸媒，再秤取 3.28 克之十六烷基三甲基溴化銨(cetyltrimethylammonium bromide, CTAB, C<sub>19</sub>H<sub>42</sub>BrN, 台灣默克，分析級純度 99%)與 12 μl 之氯化氫(Hydrochloric Acid, HCl, 島久藥品，試藥級純度 35%)加至上述混合液中，經過 30 min 的磁石攪拌，此時之

前驅液呈現透明無色均質溶液(clear solution)。組成莫耳比為 TEOS : CTAB : EtOH : Di-water : Hydrochloric Acid (HCl) : Metal= 1 : 0.18 : 10 : 80 : 0.008 : 1/X，其中 X 為 Si/metal 的莫耳比值。

將攪拌溶解完成之反應前驅液置入圖 3.2 所示之容器內，容器底部以超音波霧化器進行震盪，通入經過乾燥與過濾之  $2.0 \text{ LSTPmin}^{-1}$  乾淨空氣，使氣流帶動霧化分子經過兩段式橫式管狀高溫爐(150°C 及 550°C)，再由終端之濾紙收集半成品，反應前驅液經過霧化程序至終端的濾紙收集所需的反應時間只約需 5 秒鐘，濾紙收集後的產物最後再進行 550°C、6 小時之高溫鍛燒而得到最終之金屬觸媒成品。

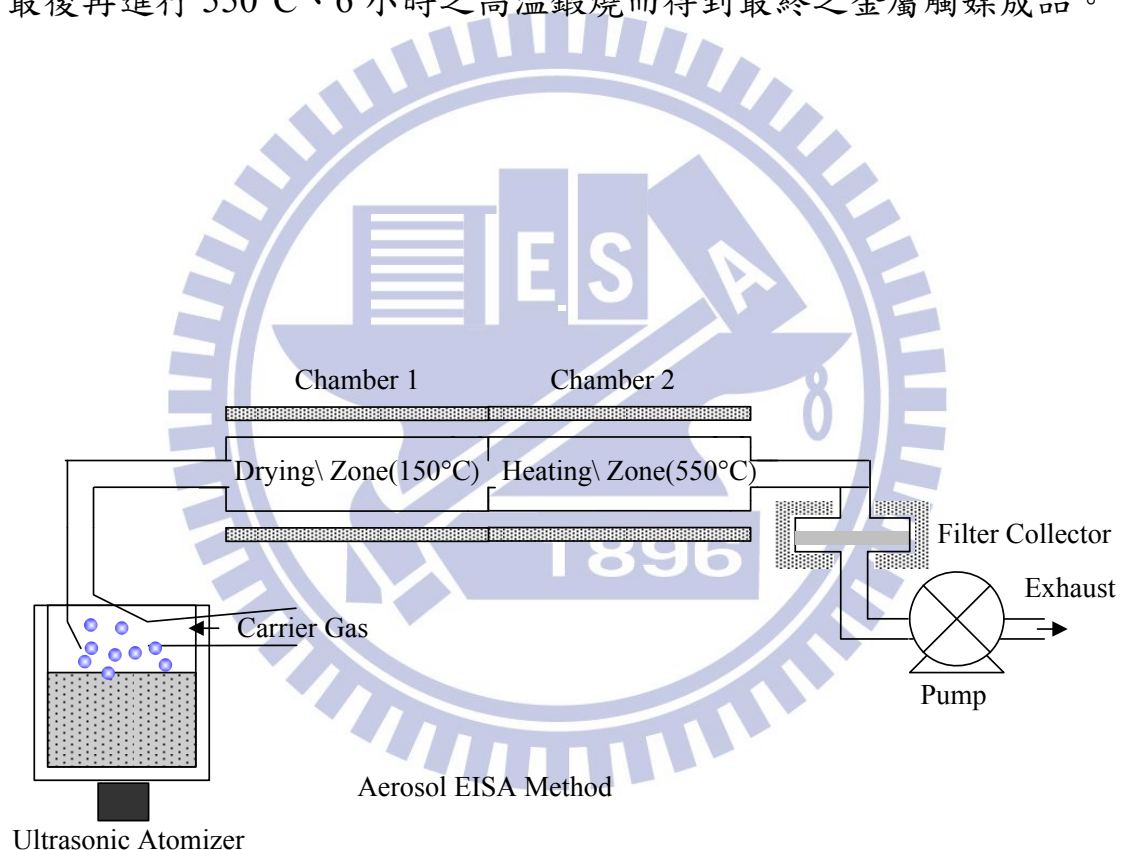


圖 3.2 氣膠輔助揮發誘導自組裝程序製備金屬觸媒系統

### 3.1.2 商用沸石與其他製程合成之金屬觸媒

為了與 Aero-EISA 一步合成之金屬觸媒進行丙酮催化效能比較，本研究另外選用以下二種不同製程之金屬觸媒：

#### 1. Aero-EISA 與濕式含浸法二步合成之雙金屬觸媒：(Ce-Al-MSPs)

先以 Aero-EISA 合成單金屬中孔洞鋁金屬觸媒，再進行高溫鍛燒 550°C、6 小時而得到最終之鋁金屬觸媒成品(鋁金屬觸媒、Al-MSPs)；然後再將定量之金屬無機鹽類(硝酸鈾(Cerium(III) nitrate hexahydrate,  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , SHOWA))以濕式含浸法(wet impregnation)，與前述之中孔洞鋁金屬觸媒結合成為中孔洞雙金屬觸媒(Ce-Al-MSPs)。

#### 2. 利用 ZSM-5 商用沸石為擔體，再製備雙金屬觸媒：(Ce-ZSM-5)

本研究選用的 ZSM-5 型商用沸石為美國 Zeolyst 公司所製造，其沸石型態為  $\text{NH}_4^+$ -ZSM-5，型號為 CBV5524G，Si/Al mole ratio 為 25，比表面積為 425  $\text{m}^2/\text{g}$ 。在製備雙金屬觸媒(Ce-ZSM-5)之前，先將 ZSM-5 沸石進行 120°C 前處理 12 小時，使  $\text{NH}_4^+$ -ZSM-5 沸石成為  $\text{H}^+$ -ZSM-5，然後再將定量之金屬無機鹽類(硝酸鈾(Cerium(III) nitrate hexahydrate,  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , SHOWA))以濕式含浸法與前述之 ZSM-5 沸石結合成為雙金屬觸媒。

上述濕式含浸法之製備過程為：將硝酸鈾  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  配置成 0.05M(其他濃度則依比例調整)之水溶液，計算所需配製之金屬濃度，以硝酸鈾水溶液與單金屬鋁金屬觸媒(Al-MSPs)或沸石(ZSM-5)之比例混合，在常溫下放入超音波震盪水槽震盪 30 分鐘，使鈾離子含浸於單金屬鋁金屬觸媒(Al-MSPs)或是 ZSM-5 沸石上，然後取出置於烘箱內以 120°C 烘乾 12 小時，經過磨碎後，再將金屬觸媒材料置入高溫爐中以 550°C 鍛燒 6 小時後完成成品。

### 3.2 中孔洞金屬觸媒材料之鑑定

為了解以 Aero-EISA 一步合成以及不同方法製備之金屬觸媒材料特性，本研究針對金屬觸媒所進行之材料分析如下：

#### 1. 比表面積分析儀(Specific Surface Area Analysis, BET)

本研究利用 Micromeritics ASAP 2020 氮氣自動吸脫附儀在 77K 溫度進行氮氣物理吸附，再於溫度 573K 下，加熱 24 小時除去氣體至壓力為  $2 \times 10^{-5}$  Torr。利用所得數據，以 Brunauer-Emmett-Teller(BET) 方法來分析材料之比表面積及平均孔徑。分析前準備程序如下：

- (1) 樣品於烘箱進行 105°C 及 24 小時以上之吸附水分乾燥程序。
- (2) 取約 0.3 克經高溫烘乾之樣品置入 BET 分析樣品管，利用抽真空設備進行除氣程序，避免樣品內部吸附其他氣體與水分而對於孔隙特性測定之干擾。
- (3) 利用液態氮作為冷卻及吸脫附氣體媒介，待樣品管內抽真空至  $4 \sim 6 \times 10^{-3}$  mmHg，即可進行比表面積及平均孔徑分析測定，氮氣吸附溫度為 -196°C。

#### 2. X 光粉末繞射分析儀(X-ray Powder Diffraction, XRD)

藉由 X 射線粉體繞射分析以了解金屬觸媒之孔洞排列結構。X 射線之向量與樣品之電子間，因交互作用於造成散射，當樣品為規則晶體時，散射之 X 射線間會發生干涉。當散射中心之空間分佈具高度規則，且原子層間之距離與輻射之波長大約相同時，則會產生 X 射線繞射現象。

本研究使用清華大學貴重儀器中心 X 光繞射儀(powder x-ray diffraction, XRD, Rigaku D/MAX-B)進行分析，X 射線可判定不同固體化合物之規則繞射行為並作為孔洞規則度與形狀依據，XRD 儀器操作分析條件如下：分析靶材為銅靶，Cu  $K\alpha$ ( $\lambda=1.5405 \text{ \AA}$ )為放射源、XRD 電壓：30KV、XRD 電流：20mA、掃描速度：4°/min、掃描範圍 2~80°。

XRD 原理為將 X 光入射樣品，因晶格的光柵作用產生繞射，當反射光角度滿足 Bragg 繞射公式( $\lambda=2d\sin\theta$ ,  $\lambda$  為 X 光入射波長,  $d$  為晶面間距) 時，產生建設性干涉，造成圖譜上之繞射線，而繞射圖反映出晶格原子排列的情形及晶體結構。

XRD 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成某平面排列，當 X 光照射後會產生繞射現象。粉末內部的晶格排列情況皆會影響到繞射的角度及強度，因此可觀察出不同樣品的晶格差異，並鑑定出某結晶物質的存在。

### 3. 掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscopy, SEM)

本研究利用交通大學貴儀中心之 Hitachi S-4700 高解析度場發射掃描電子顯微鏡(HR-SEM)觀察樣品表面型態，且利用能量散布分析儀 Energy Dispersive Spectrometer(EDS)進行局部位置的成分分析。

SEM 的原理為利用加熱燈絲發射電子經由柵極聚焦，形成約幾十毫米大小的點光源，在陽極加速電壓經由 2 到 3 個電磁透鏡組成的電子光學系統匯聚成一細小約幾奈米之電子射束至 sample 表面，在末端透鏡上裝有掃描線圈，使電子射束在樣品上進行掃描，透過高能電子射束與電子交互作用產生各種電子訊號，訊號經由 detector 接收後經由放大器放大，然後送到顯像管成像，可觀察 sample 表面型態。

### 4. 穿透式電子顯微鏡(Transmission Electron Microscopy, TEM)

微粒之孔洞結構由中興大學奈米科技中心以高解析度場發射鎗穿透式電子顯微鏡附加能量散佈分析儀(field emission gun transmission microscope and energy dispersive X-ray spectrometer, FEG-TEM&EDS, JEOL, JEM-2100, Japan)(HR-TEM)進行型態分析，加速電壓為 200kV。

儀器結構主要可分為三部分，分別為電子槍、真空柱(vacuum column)及攝影室(camera chamber)。其原理為利用電子槍提供陰離子電子束，經高電壓加速後，在真空柱中形成一電子束並經兩個電磁透鏡聚焦(主要是減小電子束的直徑)，使得電子撞擊材料，產生穿透電

子束與彈性散射電子束，這些電子束在經由電磁透鏡、放大及聚焦最後在螢光板上形成影像。

#### 5. 感應耦合電漿質譜分析儀 (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry, ICP-MS)

利用清華大學貴重儀器中心之感應耦合電漿質譜分析儀 (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry, ICP-MS, SCIEX ELAN 5000) 進行元素之定量分析，送測樣品取用 20mg 與硝酸(2ml)、鹽酸(2ml)及氫氟酸(1ml)的混酸置入高壓釜(autoclave)進行 170°C、6 小時的消化溶解，再經過 10 倍的稀釋後進行儀器分析。本儀器係利用高頻電磁感應產生的高溫氫氣電漿，使導入電漿中之樣品溶液受熱而產生一系列之去溶劑、分解、原子化、離子化及激發等反應。被激發的待測元素之原子離子經由質譜儀進行定性定量分析，藉以量測出金屬觸媒中之金屬成份與含量。

#### 6. 化學分析電子能譜儀 (Electron Spectroscopy Chemical Analysis, ESCA)

利用清華大學貴儀中心之 PHI 1600 化學分析電子能譜儀進行材料表面元素分析；使用 X 光源為鋁靶( $Al K\alpha$ ，束縛能為 1486.6eV)，掃描後之數據須利用 C1s(束縛能為 284.6eV)進行校正的動作。

ESCA 其基本原理為當原子受到 X 光之照射將光電子激發出來，產生光電效應，光電子動能(E)之計算如公式所示：

$$E = h\nu - E_z - \omega \quad (3.1)$$

各個符號所代表的定義分別為：

E：光電子動能

h：普朗克常數， $6.626 \times 10^{-34} (m^2 \cdot kg/s)$

$\nu$ ：X 光頻率

$E_z$ ：電子束縛能

$\omega$ ：電子脫離固態表面束縛之功函數

利用光電子動能分辨元素種類，因不同元素具有不同的電子束縛能，故光電子動能隨元素不同而有所變化。ESCA 亦可用來判斷化合物的組成及其化學式，因化合物中的不同原子間利用價電子構成鍵結，使得不同原子之間有電子傳輸，而在圖譜上發現有化學位移的現象。

## 7. 固態核磁共振光譜儀(Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, NMR)

金屬觸媒中鋁(Al)狀態分析是以  $^{27}\text{Al}$ -NMR 光譜儀進行分析， $^{27}\text{Al}$  的 MAS-NMR 光譜由清華大學貴儀中心之 BRUKER DSX-400WB 400 固態核磁共振儀進行分析。

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

## 8. 熱程控脫附分析儀以及還原分析儀(Temperature Program Desorption, TPD & Temperature Program Reduction, TPR)

本儀器裝置之熱程控脫附儀為 Micromeritics AutoChem II 2920 型，主要是利用升溫速率與惰性氣體的控制方式，對觸媒進行吸脫附反應，藉由熱導偵測器(Thermal Conductivity Detector, TCD)測量氣體的變化，以求得到觸媒的熱力學性質，並搭配氧化、還原性氣體，可做觸媒的氧化、還原反應探討。

在 TPD 的模式下，可分析在觸媒表面活性基的強度、數量與形態，進而決定在升溫梯度下從樣品脫附出來的氣體脫附量。TPD 依程式升溫過程將吸附在觸媒上的酸或鹼性氣體( $\text{CO}_2$  或  $\text{NH}_3$ )脫附出來，由於酸、鹼氣體分別吸附在觸媒的鹼、酸性基上，在升溫過程中鍵結力較弱的物理吸附會先進行脫附，而鍵結力較強的化學吸附會在溫度

持續上升時才會脫附，脫附之氣體以 TCD 偵測紀錄後，如此可測得觸媒酸、鹼性基的強弱與多寡。

本實驗之 TPD 分析反應氣體為 15% 氨氣( $\text{NH}_3$ )-氦氣(He)，當觸媒完全吸附氨氣( $\text{NH}_3$ )後，再利用溫控程式與 TCD 量測在不同溫度下之脫附的氨氣變化量；當觸媒對氨氣的吸附停止時，隨著溫度的上升，脫附現象開始表現出來，也就是說，當溫度增加超過此氣-固平衡系統的能量時，氨氣與觸媒之間的鍵結被打斷而出現熱脫附現象。

TPD 操作步驟及參數條件如下：

- (1) 稱取 0.1 克的觸媒放入 U 型石英管中，通以 25ml/min 的氦氣，在升溫速率  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  下，將觸媒從常溫升至  $350^\circ\text{C}$  維持 30 分鐘後，再從  $350^\circ\text{C}$  下降至  $50^\circ\text{C}$ ，以除去觸媒內部及表面所吸附的雜質。
- (2) 通入反應氣體 15% 氨氣( $\text{NH}_3$ )-氦氣(He)，待 TCD 訊號穩定後，在升溫速率  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  下，將觸媒從  $50^\circ\text{C}$  升至  $500^\circ\text{C}$ ，並同時記錄反應氣體的重量變化。

熱程控還原分析儀(TPR)可決定觸媒上還原性基的總數，本實驗以 10% $\text{H}_2$ -Ar 為反應氣體，在觸媒升溫時的特定溫度下，以 TCD 量測  $\text{H}_2$  的消耗量，進而得知觸媒表面還原性基的數量。TPR 的分析反應氣體為氫氣( $\text{H}_2$ )，氫氣被觸媒還原成水( $\text{H}_2\text{O}$ )，經由冷凝器(Cold Trap)將反應過程中所生成的水去除，減少對偵測器的干擾，再藉由 TCD 測量氫氣的消耗量。

TPR 操作步驟及參數條件如下：

- (1) 稱取 0.1 克的觸媒放入 U 型石英管中，通以 25ml/min 的氦氣，在升溫速率  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  下，將觸媒從常溫升至  $350^\circ\text{C}$  維持 30 分鐘後，再從  $350^\circ\text{C}$  下降至  $50^\circ\text{C}$ ，以除去觸媒內部及表面所吸附的雜質。
- (2) 以異丙醇(Isopropanol, IPA)與液態氮調配冷凝器(Cold Trap)至泥狀，目的為用以去除氫氣被觸媒還原的水。
- (3) 通入反應氣體 10% 氫氣( $\text{H}_2$ )-氦氣(Ar)，待 TCD 訊號穩定後，在升溫速率  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  下，將觸媒從  $50^\circ\text{C}$  升至  $700^\circ\text{C}$ ，經過反應觸媒床之尾氣經由冷凝器，將尾氣中的水氣去除，再以 TCD 偵測在不



同溫度範圍下氫氣的消耗量。

### 3.3 金屬觸媒催化丙酮之測試

#### 3.3.1 金屬觸媒測試前準備

完成 550°C、6 小時高溫鍛燒後之金屬觸媒成品，經過研磨後，以壓錠機(英國 Specac)施以約 5 tons 的壓力將其壓成圓形塊狀的樣品，接著再以 16 mesh(1mm)及 30 mesh(0.5mm)的篩網進行過篩，使樣品成為大小均勻(0.5~1mm)的小顆粒，其目的在於避免丙酮催化測試實驗時，樣品會產生壓損過大之情形。

在丙酮催化實驗進行前，將金屬觸媒測試樣品放入烘箱內進行 150°C、6 小時的預熱，目的在於預先去除空氣中附著於樣品上的有機物或其他雜質，以避免因空氣中的其他物質影響到實驗的穩定。

#### 3.3.2 丙酮氣體分析

本研究以氣相層析儀(Gas Chromatography, GC 7890A, Aglient)為 VOCs 定量分析的儀器，以 90°C 為其分析溫度，He 當作其載流氣體用以分析進行反應前後氣體中之丙酮濃度，進而計算出丙酮之催化效率。氣相層析儀所使用的偵測器為火焰離子偵測器(Flame ionization detector, FID)，每次以氣密式自動取樣系統抽取約 50ml 之丙酮氣體注入 GC，利用不同物種在毛細層析管柱(30 m(L)× 0.32 mm(I.D.) × 0.25 μm(Film), HP-5, 19091J-413)中停留時間不同的特性將物種進行分離。FID 將丙酮氣體燃燒離子化後得到電流訊號，經積分得到面積後對照檢量線，即得知丙酮濃度。

在進行實驗前，將儀器以 250°C、24 小時進行空白分析，藉以保持基線能夠穩定，待氣體流量及濃度穩定後再分析丙酮樣品。

### 3.3.3 丙酮催化測試

丙酮催化測試實驗主要分為丙酮進流氣體、反應器及分析系統三個部分構成，整體測試系統如圖 3.3 所示，進流氣體乃利用壓縮空氣及揮發性有機氣體混合曝氣提供，壓縮空氣先經過裝有矽膠球的乾燥器(Dryer)去除水氣，再經過高效率微粒過濾器(HEPA filter)去除微粒等雜質，然後部分壓縮空氣進入裝有液態丙酮之曝氣瓶後產生實驗所需的丙酮揮發性氣體，進入曝氣瓶的壓縮空氣流量大小由質量流量控制器(MFC)控制，同時另一部份的壓縮空氣也由另一個 MFC 進行流量控制，藉由二邊的質量流量控制器(MFC)控制最終實驗所需的丙酮氣體濃度，最後丙酮氣體與空氣兩端一起進入混和槽中，成為觸媒床進流氣體。

反應器為 Pyrex 玻璃製成的管柱，長 50cm，內徑 0.8cm。將壓錠後的樣品上下二側以玻璃棉置於 Pyrex 玻璃管柱的中間，利用高溫爐控制反應所需的溫度，藉此進行丙酮催化去除實驗，操作溫度控制在 150~350°C 之間。

分析系統為氣相層析儀(GC-FID)，使用氣相層析儀與自動取樣抽氣系統，丙酮 VOCs 注入 GC/FID 後會經由層析管柱分離後，由 FID 將其燃燒破壞得到一電流訊號，送到終端電腦計算得到積分面積值，對應檢量線即可換算成丙酮濃度。整體測試系統如圖 3.4 所示，測試之流程及操作條件說明如下：

- (1) 裝填 0.2~0.6 克金屬觸媒於直立式之 Pyrex 反應管內，反應管內徑 0.8 cm，金屬觸媒之上下游裝填入玻璃棉使成為固定床；在進行測試前金屬觸媒會先於反應管內以 200°C 靜置 2 小時，以確保金屬觸媒之活性基上並未有空氣污染物存在。
- (2) 將丙酮溶劑裝入曝氣瓶內並於 -10 至 -15°C 進行丙酮揮發氣體產氣，通入曝氣瓶之空氣先經過矽膠球乾燥器與高效率粒子空氣過濾器 (High Efficiency Particle Air, HEPA) 使成為乾淨空氣，然後再經由流量計控制進入氣體混合器之實驗所需流量及丙酮濃度。
- (3) 到達反應所需之溫度後，抽取氣體混合器後端之定量氣體並以 GC-FID 儀器進行丙酮濃度分析，依照分析結果再進行流量控制器

之調整至實驗所需之流量及丙酮濃度。

- (4) 當溫度(150~350°C)、總氣體流量(100ml/min)及丙酮濃度(1000~4000ppmv)等條件到達實驗所需之設定值時，切換氣體混合器後端之管路使丙酮通過觸媒進行氧化去除反應，並在反應時間內於反應器後端抽取定量之氣體，以 GC-FID 儀器進行反應後之丙酮濃度分析，再依照丙酮通過觸媒前後之濃度差異計算出丙酮的催化效率。

$$\text{催化效率} = \frac{I-O}{I} \times 100\% \quad (3.2)$$

*I*：通過觸媒前之丙酮濃度

*O*：通過觸媒後之丙酮濃度



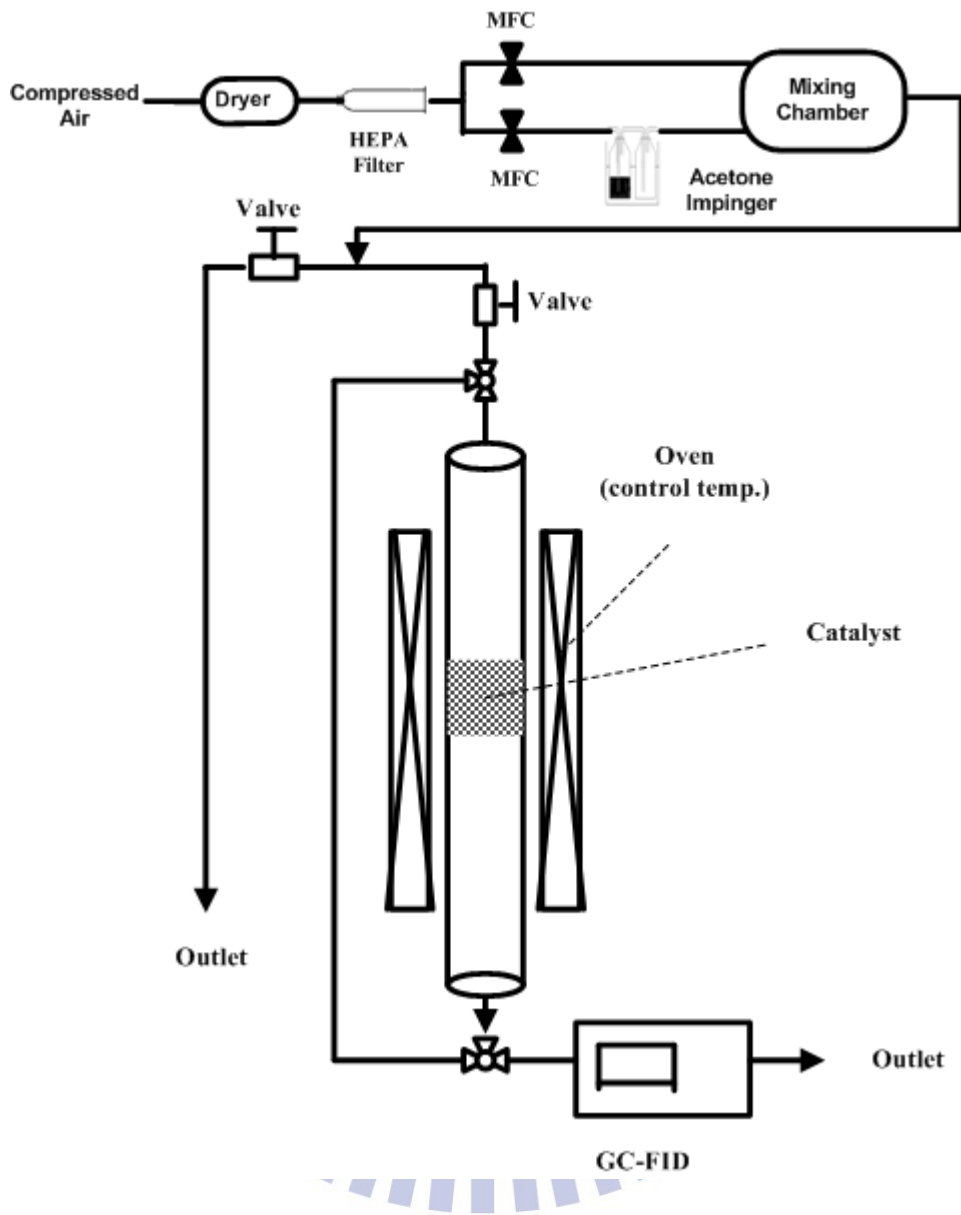


圖 3.3 丙酮揮發性有機物催化測試系統

## 第四章 結果與討論

### 4.1 中孔洞單金屬觸媒 Metal-MSPs

本研究以 Aero-EISA 一步合成中孔洞單金屬觸媒(Metal-MSPs)之實驗中可以明顯看出材料外觀顏色的差異，沒有添加金屬的中孔洞二氧化矽(MSPs)之顏色為白色，而添加鈰(Ce)金屬之 Ce-MSPs 之顏色為黃色，且其顏色深淺與 Ce 金屬之添加量成正相關關係，另外添加錳(Mn)之 Mn-MSPs 顏色為褐色，添加銅(Cu)之 Cu-MSPs 顏色為灰色，添加鐵(Fe)之 Fe-MSPs 顏色為暗紅色，而添加鋁(Al)之 Al-MSPs 顏色為白色。

#### 4.1.1 Metal-MSPs 之材料特性分析

表 4-1 為 Aero-EISA 一步合成單金屬觸媒之化學及物理分析鑑定結果。以 ICP-MS 進行元素分析檢驗後，Si/Ce 莫耳比為 10~200 之 Ce-MSPs 中所測得 Ce 金屬之實際添加含量為 9.76~0.51wt.%。

金屬觸媒材料的孔洞結構、孔徑大小、比表面積、金屬添加量等物性參數對其觸媒應用於催化 VOCs 有著深切的關聯。表 4.1 列出了不同種類金屬以 Aero-EISA 一步製備 Ce-MSPs、Mn-MSPs、Cu-MSPs、Fe-MSPs、Al-MSPs 之 BET 物性分析結果。以單金屬觸媒微粒的孔徑大小而論，所有的樣品證實均為中孔洞(mesoporous)材質( $2\text{nm} < d < 50\text{nm}$ )；又在固定界面活性劑(CTAB)及矽源(TEOS)的情形下(CTAB/Si=0.18)，所有添加金屬後 Metal-MSPs 的孔徑均大於未添加金屬的 MSPs，且對於金屬觸媒 Ce-MSPs 而言，在相同 Ce 金屬但是不同的金屬添加量比較下，當 Ce 金屬的添加量由 Si/Ce 莫耳比例為 200(Ce 金屬含量 0.51 wt.%)增加至 Si/Ce 莫耳比例為 10(Ce 金屬含量 9.76 wt.%)時，則其孔徑也由 2.46 nm 增加至 2.81 nm。

在比表面積的比較方面，不論添加何種金屬，其 Metal-MSPs 金屬觸媒之比表面積均比未添加金屬之 MSPs 還小，且由於 MSPs 之樣品結構與 MCM-41 相似，此種金屬添加後之比表面積變化情形，也與 Ce 金屬(Laha et al., 2002; Kadgaonkar et al., 2004)、Cu 金屬(Li et al., 2006)、Al 金屬(Kadgaonkar et al., 2004)添加入 MCM-41 後之比表面

積變小的研究結果相似；又在相同 Ce 金屬但是不同金屬添加量的比較下，當 Ce 金屬的添加量愈多時，則其比表面積則變愈小，同時，孔洞體積也隨之愈小；其中 Si/Ce 莫耳比例在大於等於 25 時，此時 Ce 金屬含量為 3.72wt.%以下，Ce 金屬觸媒的比表面積在 951 m<sup>2</sup>/g 以上，此說明其孔洞結構也仍能維持高度規則的排列型式，但是當 Si/Ce 莫耳比例在 10 時，此時 Ce 金屬含量為 9.76wt.%，Ce 金屬觸媒的比表面積降至 615 m<sup>2</sup>/g，此說明孔洞結構排列可能已經因為金屬添加過多，產生排擠或是堆疊，而呈現出不規則以及崩裂(collapse)的情形。

在不同的金屬種類而相同 Si/M 莫耳比例為 25 時，除了 Mn 金屬觸媒 Mn-MSPs(25)的孔徑大小為 3.05nm 外，其餘的四種金屬觸媒 Metal-MSPs(25)之孔徑大小為 2.56~2.59 nm；同時 Mn-MSPs(25)的比表面積也比其他金屬觸媒有明顯較小之情形；另外 Fe-MSPs(25)、Al-MSPs(25)之比表面積大小並未受到金屬的添加而呈現明顯下降之情形。

表 4.1 單金屬觸媒 Metal-MSPs 之物性及化性分析

Sample name	Si/Ce <sup>a</sup> molar ratio	Si (wt.%)	Ce (wt.%)	Si/Ce <sup>b</sup> molar ratio	V <sub>p</sub> <sup>c</sup> (cm <sup>3</sup> /g)	S <sub>BET</sub> <sup>d</sup> (m <sup>2</sup> /g)	d <sub>BJH</sub> <sup>e</sup> (nm)
Ce-MSPs(200)	200	23.67	0.51	232	0.82	1061	2.46
Ce-MSPs(100)	100	26.39	1.19	111	0.81	1033	2.49
Ce-MSPs(50)	50	28.68	1.88	76	0.80	1003	2.54
Ce-MSPs(25)	25	25.32	3.72	34	0.73	951	2.56
Ce-MSPs(10)	10	22.96	9.76	12	0.49	615	2.81
Mn-MSPs(25)	25				0.59	547	3.05
Cu-MSPs(25)	25				0.77	871	2.58
Fe-MSPs(25)	25				0.74	1011	2.59
Al-MSPs(25)	25				0.74	1020	2.56
MSPs	0				0.90	1153	2.40

<sup>a</sup> Si/Ce molar ratio calculated based on the precursor concentration

<sup>b</sup> Actual Si/Ce molar ratio measured by ICP-MS

<sup>c</sup> Pore volume

<sup>d</sup> BET surface area

<sup>e</sup> Pore diameter calculated by BJH theory

#### 4.1.2 Metal-MSPs 之丙酮催化效率比較

本次研究中對於丙酮催化效能之實驗條件數據，除了有特別的說明外，實驗的條件都是在丙酮濃度 1000 ppmv、空間速度 GHSV 為  $15000 \text{ h}^{-1}$  (Gas Hourly Space Velocity, GHSV) 與反應時間 30 分鐘所得到的數據。

實驗選定鈰(Ce)、錳(Mn)、銅(Cu)、鐵(Fe)、鋁(Al)五種金屬物種，並以 Aero-EISA 製程一步合成製備 Ce-MSPs(25)、Mn-MSPs(25)、Cu-MSPs(25)、Fe-MSPs(25)、Al-MSPs(25)等單金屬觸媒，其中不同金屬之間對於丙酮催化效率的差異如圖 4.1 所示；以單金屬觸媒 0.2 g、氣體流量  $100 \text{ cm}^3/\text{min}$ 、催化反應溫度  $150\sim 350^\circ\text{C}$  進行丙酮催化效能比較；由實驗結果可知，對於同一種金屬觸媒而言，丙酮催化效率均與反應溫度呈正相關關係；在丙酮催化效率為 90% 的溫度比較下(T90 值)，Ce-MSPs(25)、Mn(MSPs(25)、Cu-MSPs(25)、Fe-MSPs(25)的 T90 值分別為  $250^\circ\text{C}$ 、 $300^\circ\text{C}$ 、 $350^\circ\text{C}$ 、 $350^\circ\text{C}$ ，而其中 Al-MSPs(25)即使在  $350^\circ\text{C}$  的高溫條件下，也僅能達到 65% 的催化效率；又 Ce 金屬觸媒在上述五種金屬中對於丙酮的催化效率最佳，此結果與 Wang 等人(2004)與 Garcia 等人(2006)對於甲苯(toluene)、萘(naphthalene)的催化研究中，顯示  $\text{CeO}_2$  的催化效率比  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  的催化效率還高的結果相同，推測其原因為  $\text{CeO}_2$  具有  $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$  雙氧化態的特性，可提升氧儲存容量(oxygen storage capacity, OSC)與氧的傳送(transport oxygen)，以及於氧化反應中能供給更多的氧(Garcia et al., 2005; Wang et al., 2005; Dai et al., 2008)。

另有研究文獻指出，Mn 金屬觸媒對於 VOCs(toluene, ethanol, ethyl acetate)有較高的催化效率(Li et al., 2004; Aguero et al., 2010)，然而，本次實驗研究顯示 Mn 金屬觸媒(Mn-MSPs(25))對於丙酮的催化效率仍次於 Ce 金屬觸媒(Ce-MSPs(25))，推測其原因為 Mn-MSPs(25) 的比表面積為最低值之  $547 \text{ m}^2/\text{g}$ ，遠小於 Ce-MSPs(25) 比表面積  $951 \text{ m}^2/\text{g}$ ，此時  $\text{MnO}_x$  可能聚集在 MSPs 的表面以及孔洞內致使比表面積明顯變小。

當金屬能廣泛均勻分佈在觸媒擔體時，將會助於比表面積的提升，

相對的也能提供觸媒更多之活性基(active site)，如此對於 VOCs 反應催化效率有很大幫助。在幾近相同的金屬添加量下，Ce 金屬觸媒(Ce-MSPs(25))的比表面積大於 Mn、Cu 金屬觸媒(Mn, Cu-MSPs(25))，因此 Ce-MSPs(25)較廣的金屬分佈可以提供較多的金屬活性基與丙酮氣體分子反應，所以 Ce 金屬觸媒的催化效率最好；然而對於 Al 金屬觸媒(Al-MSPs(25))而言，即使其比表面積為最大，但是由於 Al 金屬本身的最外層電子軌道為  $3p^1$ ，乃不具有活性的 d 或 f 電子軌道，此不僅最不具備活性，即使溫度提升後也沒有明顯的效果，因此仍無法有效提高催化效率。



圖 4.1 鈰(Ce)、錳(Mn)、銅(Cu)、鐵(Fe)、鋁(Al)之 Metal-MSPs(25)單金屬觸媒對於丙酮催化效率之比較；丙酮濃度 1000ppmv、空間速度 GHSV=15000h<sup>-1</sup>、反應時間 30 分鐘



### 4.1.3 Ce-MSPs 之材料特性分析

由於 Ce 金屬觸媒 Ce-MSPs 相較於 Mn、Cu、Fe、Al 等 Metal-MSPs 對於丙酮有最佳催化效率，因此本研究再探討針對不同 Ce 金屬濃度所形成的 Ce 金屬觸媒之物化特性。

#### BJH 孔徑大小分佈分析

圖 4.2 為鈰(Ce)金屬觸媒 Ce-MSPs 孔徑大小分佈圖。由圖中顯示，除了 Ce-MSPs(10)以外，其餘的 Ce-MSPs 均呈現較為均一的孔徑大小，且孔徑成單峰分佈，其 BJH 平均孔徑大小則隨著 Si/Ce 莫耳比的上升而減少，且當 Ce 金屬含量增加時，孔洞體積隨之降低；其中 Ce-MSPs(10)的孔徑大小分佈不僅較為平坦寬廣外，且在 30~40Å 的範圍又有另一個側峰，此說明有部分的不規則孔洞排列出現，也可能顯示二氧化鈰( $\text{CeO}_2$ )的金屬顆粒出現群聚(agglomeration)的現象，或是所形成的顆粒在顆粒之間形成另一種孔洞結構的可能性。

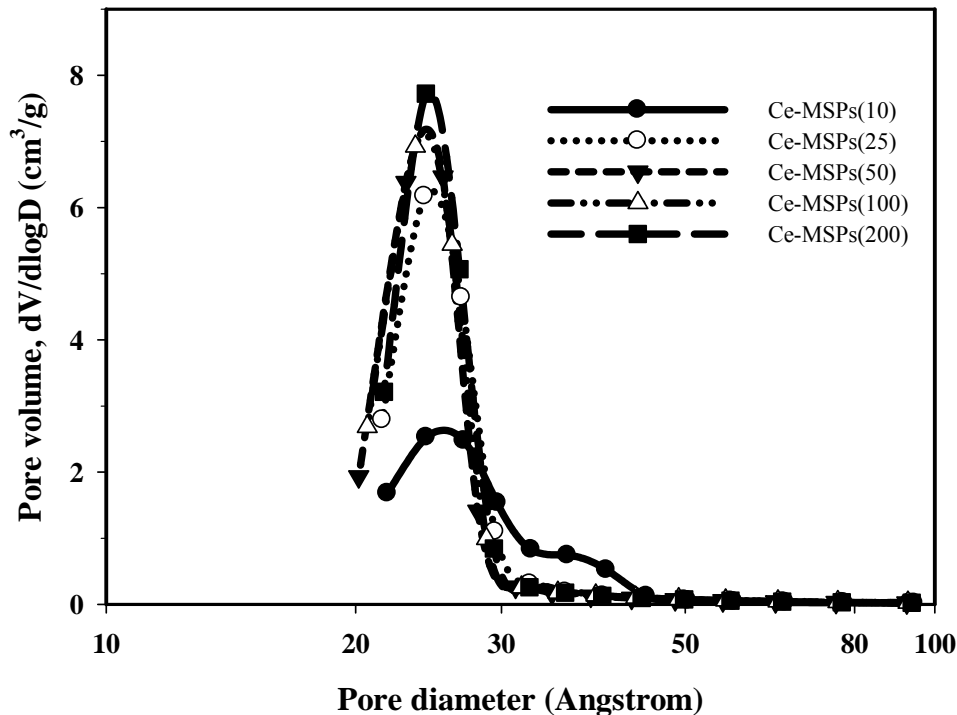


圖 4.2 Ce-MSPs 的孔徑大小分佈圖

## X 射線繞射分析

圖 4.3(a)為 Ce 金屬觸媒 XRD 低角度( $2\theta \leq 10^\circ$ )之分析圖譜。由圖譜中可發現對於不同添加量的 Ce 金屬觸媒 Ce-MSPs, 於繞射角約  $2.3 \sim 2.7^\circ$  的位置均有一明顯的繞射波峰, 對照文獻(Hung and Bai 2008; Park et al., 2008)可判定其孔洞排列結構與 MCM-41 相似, 故此係為 (100) 方位之光譜, 屬於中孔洞結構。

又 X 射線繞射波峰的形狀在 Ce 金屬添加量愈大時, 不僅繞射強度愈小, 同時 X 射線繞射波峰的形狀也愈平坦, 此金屬添加量愈多導致 X 射線繞射波峰強度愈小及愈平坦之結果相似於 Bore 等人(2005)以 Aero-EISA 製備之 Al-MSPs、Zr-MSPs 金屬材料特性; 且當 Ce 的添加量為最大時(Ce-MSPs(10)), X 射線繞射波峰的強度及形狀顯示出其中孔洞結構的不規則性, 其結果與 Park 等人(2008)研究 Ce-MCM-41 時, 發現當 Ce 的添加含量增加至 Si/Ce=20 時, Ce-MCM-41 原本具有的六角晶型結構產生部分崩壞(partial collapse)的結果類似, 其形成之主要因素為添加過多的 Ce 金屬在矽所形成微胞的模板之間, 因為當 Ce 添加量愈多時, 微包在空間不足過於擁擠的生成條件下, 使得微包之晶格結構變差。

圖 4.3(b)為 Ce 金屬觸媒 XRD 大角度( $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ )之分析圖譜。由圖譜中可發現在繞射波峰約  $23^\circ$  的位置是屬於二氧化矽( $\text{SiO}_2$ )的吸收波峰(Hampsey et al., 2005), 當 Ce 金屬的添加量愈多時, 則此處的吸收波峰則愈不明顯且愈接近於平坦, 其原因為 Ce 金屬添加量愈多, 將形成  $\text{CeO}_2$  氧化物會在 XRD 圖譜的  $28.5^\circ$ 、 $33.3^\circ$ 、 $47.5^\circ$ 、 $56.4^\circ$  位置上有繞射波峰出現(Dai et al., 2008; Mu et al., 2008), 其中又以  $28.5^\circ$  之繞射波峰最明顯, 因此造成圖譜的變化; 又 Ce 金屬觸媒 Ce-MSPs 的 XRD 圖譜並非平滑曲線, 此結果與 Reddy(2005)研究  $\text{CeO}_2$  在非晶型(amorphous) $\text{SiO}_2$  所形成之  $\text{CeO}_2$ - $\text{SiO}_2$  以  $500^\circ\text{C}$  鍛燒之結果相似, 顯示  $\text{CeO}_2$  的晶型結構並非十分完整, 但是若提高鍛燒溫度至  $800^\circ\text{C}$  時, XRD 的曲線會變平滑而成晶型結構; 同時由圖 4.3(b)中也可明顯看出, Ce-MSPs(10)的鈰金屬添加量為最多時(9.76wt.%),  $\text{CeO}_2$  的顆粒尺寸最大以及其顆粒有群聚(agglomeration)的現象形成, 此時 XRD 圖譜繞

射強度最大也最明顯，而  $\text{SiO}_2$  的繞射強度會變最小也最不明顯；而當 Ce-MSPs(100)的 Ce 金屬添加量為較少時(1.19wt.%)，XRD 圖譜繞射強度最小也最不明顯，這是由於  $\text{CeO}_2$  的顆粒尺寸最小以及數量最少之故。

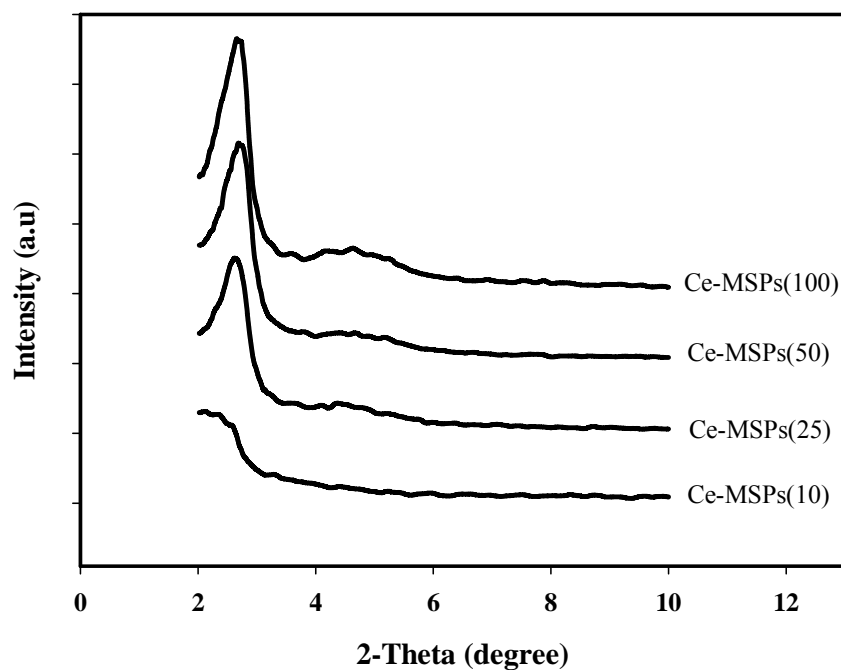


圖 4.3(a) Ce-MSPs 的 X 射線小角度繞射圖譜

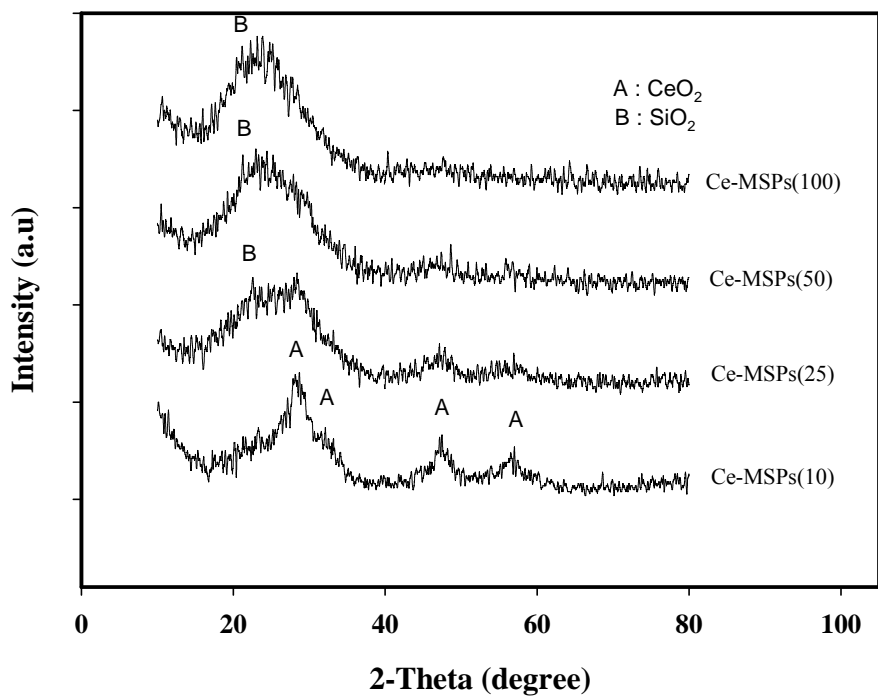


圖 4.3(b) Ce-MSPs 的 X 射線大角度繞射圖譜



## TEM 分析

二氧化矽 MSPs 與 Ce 金屬觸媒 Ce-MSPs 的 TEM 微粒結構如圖 4.4 所示。每個 TEM 圖左下方之尺寸標示均為 20nm 大小，在圖 4.4 中，MSPs 的孔洞呈現明顯規則的六角型排列方式，當 Ce 金屬添加濃度增加時，CeO<sub>2</sub> 的顆粒也愈清楚的觀察到，而在 Ce-MSPs(10)的 Ce 金屬添加量為最多時(9.76wt.)，已無法從 TEM 圖片上再看到規則的孔洞排列，此顯示愈多的 CeO<sub>2</sub> 顆粒嵌入(encapsulating)原本規則排列的 MSPs 孔洞結構及表面，其過多以及過大的 CeO<sub>2</sub> 顆粒使得六角晶型的孔洞結構發生部分崩壞(partial collapse)的現象，此結果與表 4.1 的 BET 孔洞變大、比表面積變小以及圖 4.3(a)的小角度 XRD 分析結果相互吻合；另外對於 Ce-MSPs(25)之 Ce 金屬添加量為 3.72wt.% 而言，仍可以從 TEM 圖片上明顯看到 CeO<sub>2</sub> 的顆粒以及規則排列的孔洞結構同時存在，此表示 CeO<sub>2</sub> 的顆粒均勻且適當的嵌入 MSPs 的孔洞結構中，也因此表 4.1 中的比表面積仍可維持在 951m<sup>2</sup>/g。

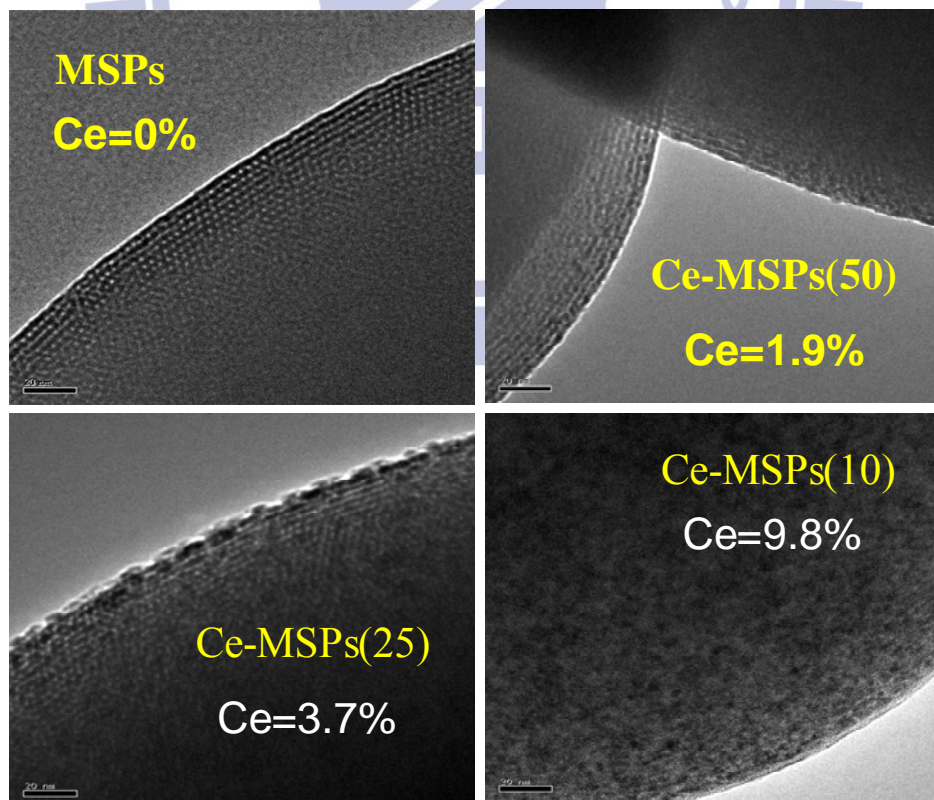


圖 4.4 MSPs 與 Ce-MSPs 之 TEM 圖

## ESCA 光譜分析

本研究利用 ESCA 分析材料表面元素之化學狀態；儀器所使用之 X 光源為鋁靶( $\text{Al K}\alpha$ )，掃描後數據以  $\text{C}(1s)$  特徵束縛能波峰(Binding energy)  $284.6\text{eV}$  校正。對於 Ce 金屬而言有  $\text{Ce}^{3+}$  與  $\text{Ce}^{4+}$  二種價態型式，分別會在  $\text{Ce}(3d)$  的 ESCA 光譜上呈現  $\text{Ce}^{3+}$  的四種特徵束縛能波峰與  $\text{Ce}^{4+}$  的六種特徵束縛能波峰(Carja et al., 2007; Wu et al., 2010)，其中 V 及 U 分別代表  $3d_{5/2}$  及  $3d_{3/2}$  的電子旋轉軌域(spin-orbit)(Laachir et al., 1991)。由圖 4.5(a)  $\text{Ce}(3d)$  的 ESCA 局部掃描光譜圖可知，所有 Ce-MSPs 中之 Ce 金屬同時有  $\text{Ce}^{3+}$  與  $\text{Ce}^{4+}$  二種價態型式存在，分別為  $\text{Ce}^{3+}$  的二個  $3d_{5/2}$  特徵束縛能波峰  $V_0(880.2\text{eV})$ 、 $V^I(885\text{eV})$  與二個  $3d_{3/2}$  特徵束縛能波峰  $U_0(899.5\text{eV})$ 、 $U^I(903.5\text{eV})$ ，以及  $\text{Ce}^{4+}$  的三個  $3d_{5/2}$  特徵束縛能波峰  $V(882.1\text{eV})$ 、 $V^{II}(888.1\text{eV})$ 、 $V^{III}(898\text{eV})$  與三個  $3d_{3/2}$  特徵束縛能波峰  $U(900.9\text{eV})$ 、 $U^{II}(906.4\text{eV})$ 、 $U^{III}(916.4\text{eV})$ (Deshpande et al., 2005; Korsvik et al., 2007)；同時由圖中顯示， $\text{Ce}^{4+}$  價態的特徵束縛能波峰都比  $\text{Ce}^{3+}$  價態明顯，表示所有的 Ce-MSPs 以  $\text{CeO}_2$  的  $\text{Ce}^{4+}$  氧化態存在居多；又當 Ce 金屬添加量愈多時，不論  $\text{Ce}^{3+}$  或  $\text{Ce}^{4+}$  的特徵束縛能波峰訊號強度愈大也愈明顯，此結果與圖 4.3(b) 的 XRD 中，當 Ce 金屬添加量愈多， $\text{CeO}_2$  的 X 射線大角度繞射之分析圖譜愈大也愈明顯之實驗結果相符。

圖 4.5(b) 為  $\text{O}(1s)$  的 ESCA 局部掃描圖譜。其中 Ce-MSPs(25), (50), (100) 之  $\text{O}(1s)$  束縛能波峰只有出現一個在  $532.3\text{eV}$  的位置，此為 Si-O-Si 結構中的 O 所形成的；而 Ce-MSPs(10) 除了一個束縛能波峰在  $531.5\text{eV}$  也代表 Si-O-Si 結構中的 O 之外，還有另一個束縛能波峰出現在  $529.1\text{eV}$ ，此為  $\text{CeO}_2$  晶格中的 O(Laachir et al., 1991; Carja et al. 2007)；此結果也說明 Ce-MSPs(10) 的 Ce 金屬添加量最多，因此有關  $\text{CeO}_2$  特徵束縛能波峰訊號強度最大也最明顯。

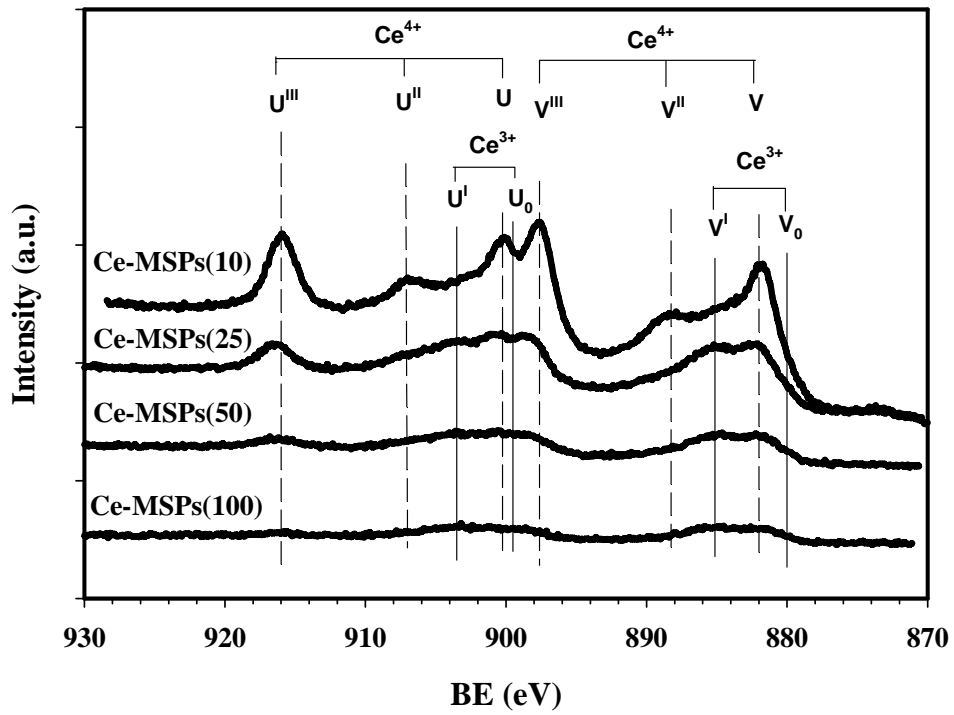


圖 4.5(a) Ce-MSPs 之 Ce(3d)ESCA 光圖譜

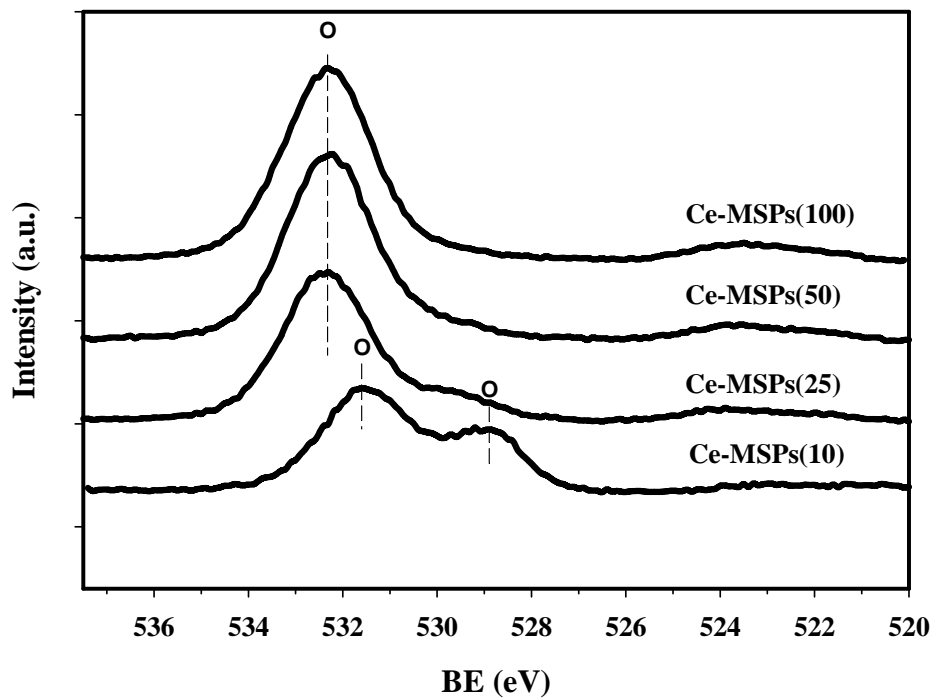


圖 4.5(b) Ce-MSPs 之 O(1s)ESCA 光圖譜

#### 4.1.4 Ce-MSPs 之丙酮催化效率

##### Ce-MSPs 催化丙酮之最佳金屬濃度

由上述五種單金屬觸媒(Metal-MSPs)的實驗結果可知，Ce 金屬觸媒催化丙酮的效率最好，於是接著再進一步比較不同的 Ce 金屬添加濃度 Si/Ce 莫耳比為 10、25、50、100、200 時(Ce 金屬添加濃度為 9.76~0.51wt.%)，在相同的丙酮濃度(1000~4000ppmv)及反應溫度為 250°C 下，對於丙酮的催化效率結果如圖 4.6 所示。實驗結果顯示，Ce-MSPs(25)在適當的 Ce 金屬含量 3.72 wt.%，以及相對高比表面積 951m<sup>2</sup>/g 的材料特性條件下，對於丙酮的催化效率為最佳，而 Ce-MSPs(10)雖然具有最高的 Ce 金屬含量 9.76 wt.%，大角度 XRD 圖譜中有最多的 CeO<sub>2</sub>，以及在 ESCA 圖譜中有最多的 Ce<sup>4+</sup>(CeO<sub>2</sub>)與 Ce<sup>3+</sup>(Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)，但是卻因為最小的比表面積 615m<sup>2</sup>/g，同時依照小角度 XRD 圖譜與 TEM 照片的分析結果，其材料孔洞排列與結構也因過多的 Ce 金屬添加而產生不規則排列與崩壞的結構，因此縱然有最多的 Ce 金屬活性基能與丙酮氣體分子進行反應，但是其最差的孔洞結構卻也相對減低了進行反應的機會，因此無法達到最高的丙酮催化效率；另外 Ce-MSPs(200)雖然有最大的比表面積 1061m<sup>2</sup>/g，Ce 金屬添加量卻是最低 0.51 wt.%，所以縱然孔洞結構最為接近規則排列，但是過低的鈰金屬活性基，也使其丙酮的催化效率成為最差。

由圖 4.6 的實驗結果顯示，金屬觸媒 Ce-MSPs 中的 Ce 金屬添加濃度以及材料的比表面積特性，對於丙酮的催化效率有明顯的影響。一般而言，Ce 金屬的添加濃度愈高，具有與丙酮反應的活性分子愈多，愈有利於觸媒反應，另外，比表面積愈大也代表 Ce 金屬分佈在材料上的均勻性愈好，則也愈有利於與丙酮的反應；本研究結果指出，Ce-MSPs(25)在 Ce 金屬添加濃度為 3.72 wt.%以及比表面積仍能維持相對高的 951m<sup>2</sup>/g 之條件下，對於丙酮有最佳的催化效率。對於以 Ce、Mn、Cu 摻雜於擔體所形成的非貴重金屬觸媒而言，不論其擔體型式為 NaX 沸石(Barman et al., 2005)、MCM-41(Li et al., 2006)或  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Kim et al., 2008)，其所添加的金屬濃度皆須要在 10~20wt.%之相當高的條件下，才能得到最佳的 VOCs(benzene, toluene)催化效果，



而本實驗以 Aero-EISA 所一步合成的 Ce-MSPs(25)材料，其 Ce 金屬添加濃度僅為 3.72 wt.%，對於丙酮的催化效率卻優於 Ce 金屬添加濃度為 9.76 wt.%之 Ce-MSPs(10)，其達最佳 VOCs 催化效率所需之金屬濃度比一般研究之 10~20 wt.%還要相較低的很多，其主要原因為在 Ce-MSPs(25)中 CeO<sub>2</sub>能均勻的分佈在具有高規則排列的MSPs擔體上，以致使丙酮分子能有效的與銻金屬觸媒發生反應。

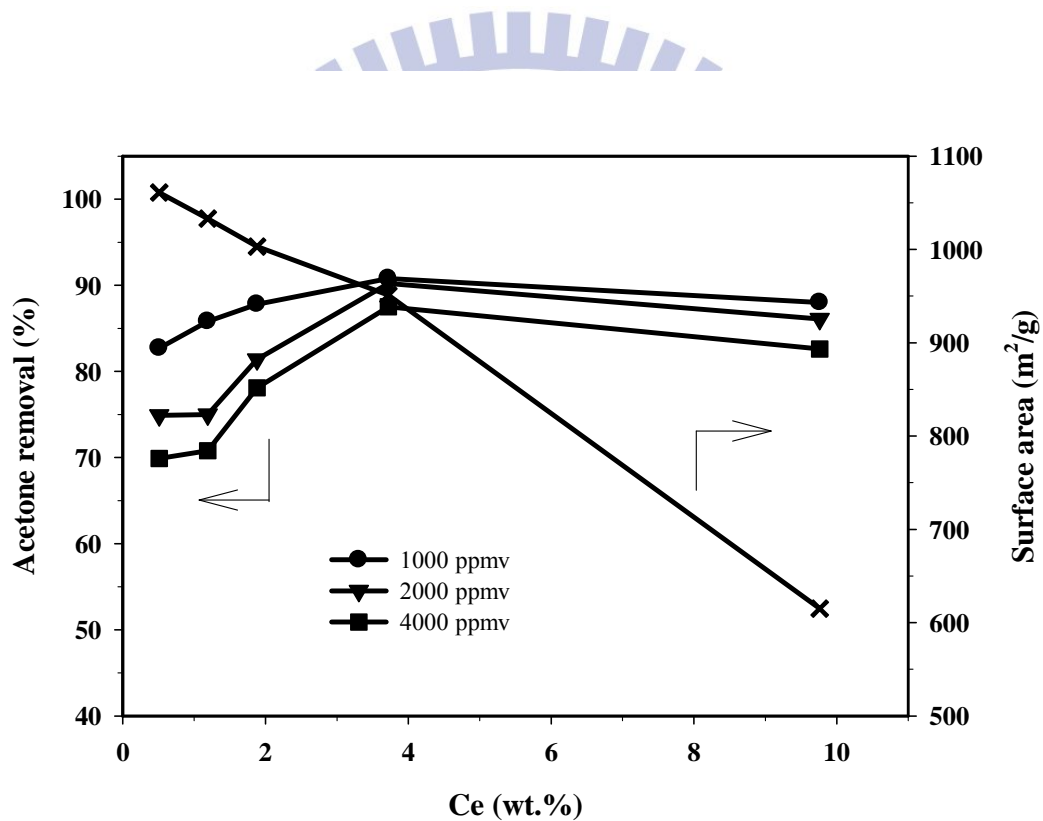


圖 4.6 反應溫度 250°C 下，Ce-MSPs 中之 Ce 金屬含量、比表面積與丙酮催化效率之關係；GHSV=15000h<sup>-1</sup>、反應時間 30 分鐘

## GHSV 之影響

由於 Ce-MSPs(25) 催化丙酮的效率在其他 Si/Ce 莫耳比中為最高，於是本研究接著再對 Ce-MSPs(25) 於不同的 GHSV 反應條件下進行丙酮催化效率之實驗，其結果如圖 4.7 所示。在反應溫度小於 250°C 時，GHSV 對於丙酮催化效率之影響較為明顯，同時對於 Ce-MSPs(25) 之 Ce 金屬觸媒而言，在 GHSV=5000h<sup>-1</sup> 的條件下，將 1000ppmv 濃度的丙酮完全去除之反應溫度為 250°C，但是在 GHSV=15000 h<sup>-1</sup> 時，反應溫度須提高到 300°C 才能將丙酮完全的去。

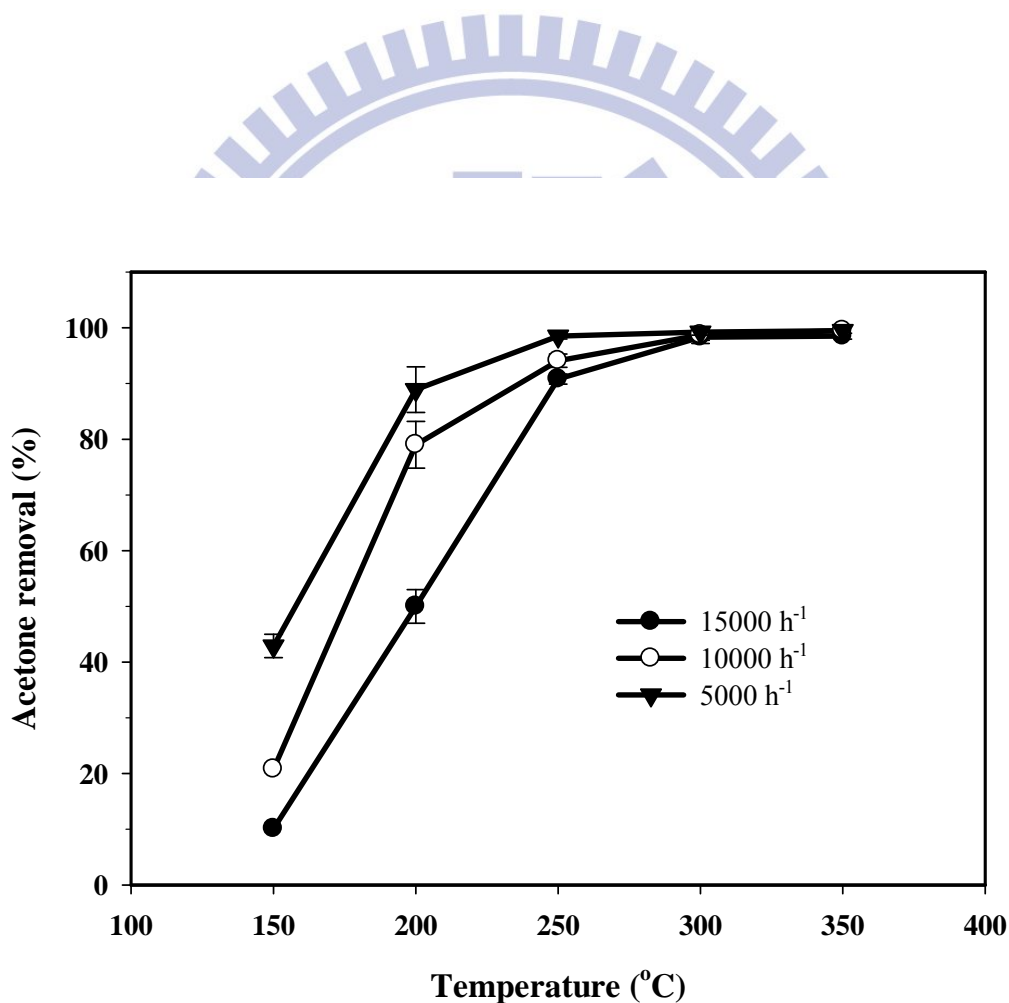


圖 4.7 Ce-MSPs(25) 在不同的 GHSV 反應條件下對於丙酮催化效率之影響；丙酮濃度 1000ppmv、反應時間 30 分鐘

## 長效實驗

圖 4.8 為 Ce-MSPs(25)金屬觸媒在丙酮濃度 4000 ppmv、GHSV = 5000 h<sup>-1</sup> 以及反應溫度 250°C 下對於丙酮催化效率之長效實驗結果。在反應時間為 96 小時下，Ce-MSPs(25)金屬觸媒仍然能維持 93%的丙酮催化效率，其高度的穩定性與其他使用中孔洞矽材為觸媒擔體之研究，如 He 等人(2009)研究鈀(Pd)金屬觸媒擔體為 SBA-15 以及 Li 等人(2006)與 Karthik 等人(2009)研究銅(Cu)/錳(Mn)金屬觸媒與銅(Cu)/鋁(Al)金屬觸媒之擔體為 MCM-41 所得到的結果相似，推測原因應該是中孔洞二氧化矽擔體為酸性較弱的材料，因此在進行觸媒反應時較不容易於孔洞中形成積碳(coke)的形式而阻塞其孔道(He et al., 2009)，而致使反應活性降低，所以可以在長效時間下仍能維持一定的反應效率。

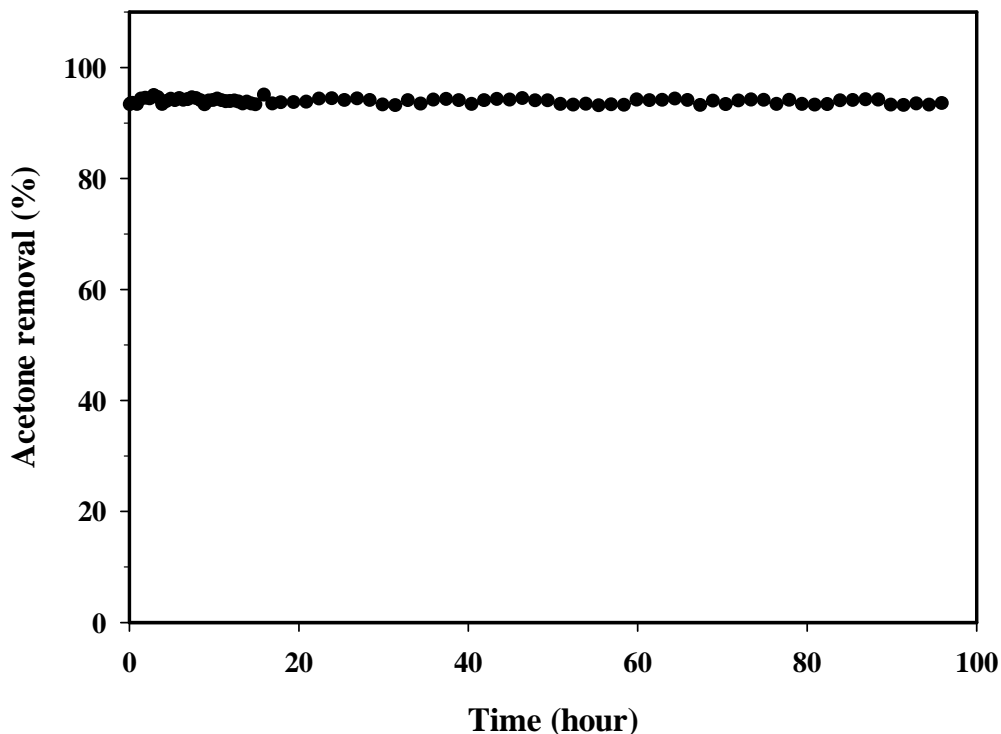


圖 4.8 Ce-MSPs(25)在丙酮濃度 4000 ppmv、GHSV = 5000 h<sup>-1</sup> 以及反應溫度 250°C 下之操作時間對丙酮催化效率之影響

## 4.2 中孔洞雙金屬觸媒

### 4.2.1 Ce/Metal-MSPs 之丙酮催化效率比較

有諸多文獻指出，雙金屬觸媒對於 VOCs(toluene, acetone)的催化效率比單金屬觸媒更佳(Li et al., 2006; Kim 2008; Karthik et al., 2009)，因此本研究選用 Ce、Mn、Cu、Al 金屬，以 Aero-EISA 一步合成 Ce/Mn-MSPs、Ce/Cu-MSPs、Ce/Al-MSPs 雙金屬觸媒，藉以了解雙金屬觸媒之間以及雙金屬觸媒與單金屬觸媒的差異性。

圖 4.9(a)為雙金屬觸媒 Ce/metal-MSPs(25/25)(metal=Mn, Cu, Al)與單金屬觸媒 Ce-MSPs(25)在不同溫度下對於丙酮之催化效率比較。由圖中可知，在反應溫度 300°C 以上時，四種金屬觸媒對於丙酮之催化效率都相差不多接近 100%；而在反應溫度 250°C 時，Ce/Al-MSPs(25/25)之丙酮催化效率略低於 Ce/Mn-MSPs(25/25)、Ce/Cu-MSPs(25/25)與 Ce-MSPs(25)；然而在低溫 150~200°C 範圍時，Ce/Al-MSPs(25/25)卻明顯高於 Ce-MSPs(25)與 Ce/Mn-MSPs(25/25)、Ce/Cu-MSPs(25/25)；由以上結果可知，雖然雙金屬觸媒 Ce/Mn, Ce/Cu, Ce/Al-MSPs 與單金屬觸媒 Ce-MSPs(25)在高溫下(>250°C)對於丙酮催化效率相近，但是其中的 Ce/Al-MSPs 雙金屬觸媒卻在有 Al 金屬的存在下，於低溫時(<200°C)表現出比其他三種觸媒特別好的催化效率特徵，於是以下再針對雙金屬觸媒之低溫催化丙酮效率進行更多的實驗比較。

圖 4.9(b)為雙金屬觸媒 Ce/Al-MSPs(25/25), (50/50)在低溫 150~200°C 時對於丙酮催化效率之比較，其中在 150°C 時，Ce/Al-MSPs(25/25)及 Ce/Al-MSPs(50/50)對於丙酮之催化效率分別為 68%與 80.5%，明顯高於其他雙金屬觸媒 Ce/Mn, Ce/Cu-MSPs(25/25), (50/50)以及單金屬觸媒 Ce-MSPs(25)的 6.5~12%；另外在 200°C 時，Ce/Al-MSPs(25/25)及 Ce/Al-MSPs(50/50)之丙酮催化效率分別為 74.7%與 84.3%，也明顯高於 Ce/Mn, Ce/Cu-MSPs 以及 Ce-MSPs(25)的 20~50%，顯示 Ce/Al-MSPs 在有 Al 金屬的存在下，於低溫 150~200°C 時，相較於 Ce/Mn, Ce/Cu-MSPs 以及 Ce-MSPs(25)對於丙

酮的催化效率有助於明顯的提升。

在材料的物性比較上，Ce/Al-MSPs(25/25)及 Ce-MSPs(25)的比表面積值分別為  $785\text{m}^2/\text{g}$  與  $951\text{m}^2/\text{g}$ ，皆明顯大於 Ce/Mn-MSPs(25/25)的  $415\text{m}^2/\text{g}$  與 Ce/Cu-MSPs(25/25)的  $538\text{m}^2/\text{g}$ ，其可能的原因為 Al 原子與 Si 原子的尺寸相近，因此 Al 在取代 MSPs 中 Si-O-Si 鍵結的 Si 時，不至於會明顯破壞到 Metal-MSPs 原來的孔洞結構，所以雖然 Mn、Cu 在高溫( $>250^\circ\text{C}$ )時有較佳的丙酮催化反應活性，但是由於 Ce/Mn, Ce/Cu-MSPs(25/25)的比表面積明顯偏低造成孔洞結構的破壞，以至於在低溫下對於催化丙酮的效率也跟著偏低；另一方面，Ce/Al-MSPs(50/50)及 Ce-MSPs(50)的比表面積值分別為  $971\text{m}^2/\text{g}$  與  $1003\text{m}^2/\text{g}$ ，也高於 Ce/Mn-MSPs(50/50)的  $893\text{m}^2/\text{g}$  與 Ce/Cu-MSPs(50/50)的  $930\text{m}^2/\text{g}$ ，如此也說明 Ce/Metal-MSPs(50/50)在金屬添加量方面相對於 Ce/Metal-MSPs(25/25)較少，所以對於材料的孔洞結構破壞也比較少，同時，從圖 4.9(b)可知，由於 Ce/Metal-MSPs(50/50)的比表面積高於 Ce/Metal-MSPs(25/25)的結果，即使在較少的金屬濃度下，Ce/Metal-MSPs(50/50)對於丙酮的催化效率卻是較高。

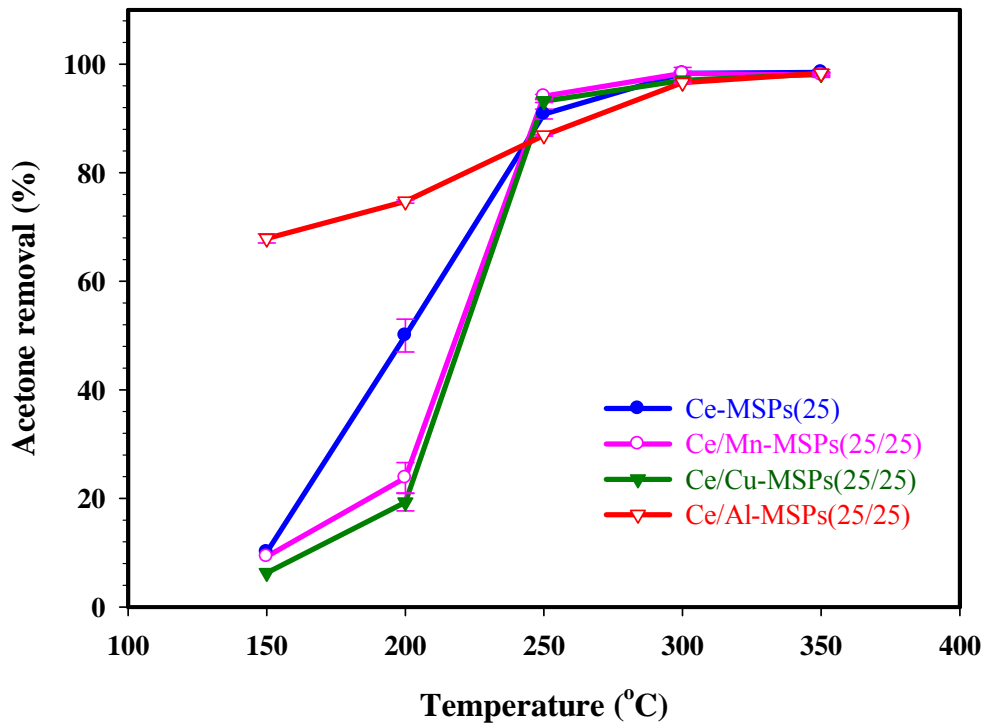


圖 4.9(a) 雙金屬觸媒 Ce/metal-MSPs(25/25)(metal=Mn, Cu, Al)與單金屬觸媒 Ce-MSPs(25)在不同溫度下對於丙酮之催化效率比較；丙酮濃度 1000ppmv、GHSV=15000h<sup>-1</sup>、反應時間 30 分鐘

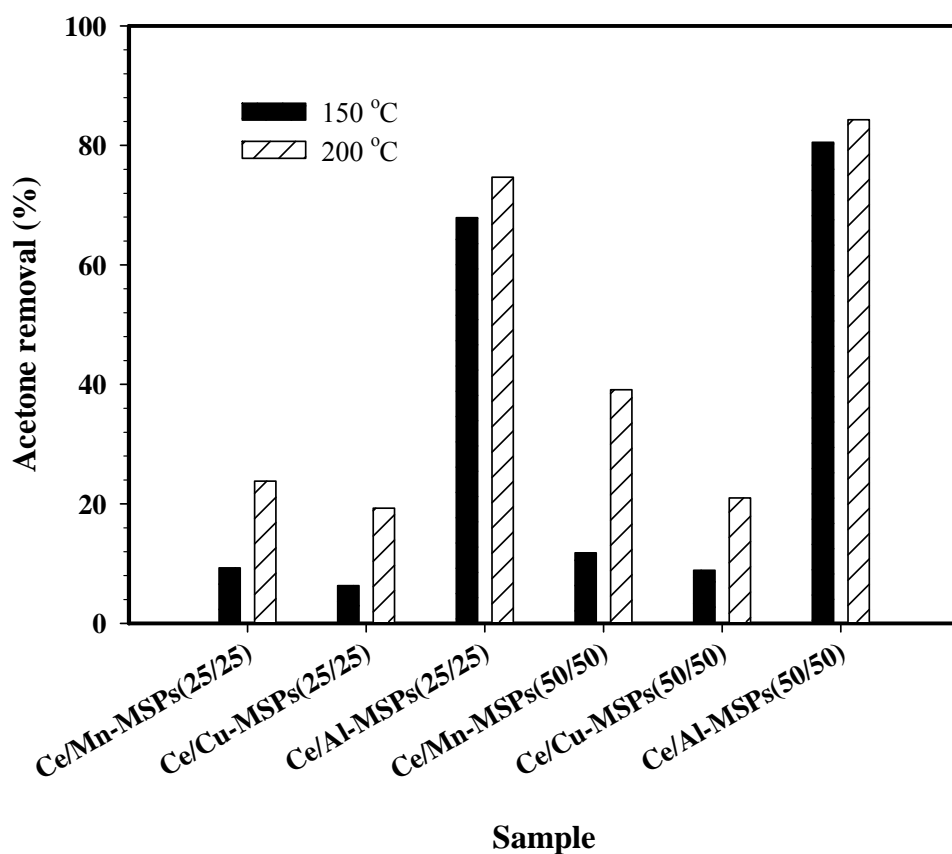


圖 4.9(b) 雙金屬觸媒 Ce/Al-MSPs(25/25), (50/50) 在低溫 150~200 °C 時對於丙酮之催化效率比較；丙酮濃度 1000ppmv、空間速度 GHSV=15000h<sup>-1</sup>、反應時間 30 分鐘

#### 4.2.2 Ce/Al-MSPs 雙金屬觸媒之材料特性分析

當  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{B}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  等三價金屬離子與中孔洞二氧化矽中之矽原子( $\text{Si}^{4+}$ )進行取代反應，此時分子成為負電而獲得一個質子(proton)的補償，如此使得分子產生酸基結構而適用於酸性反應的進行，而酸基的數量與強度則與三價金屬離子的數量與種類有關；又當其他如  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{V}^{4+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$  等四價金屬離子加入結構中，由於維持電中性(electroneutrality)的特性，將使分子適用於氧化的反應(Tuel 1999)。

#### ICP-MS 及 BET 分析

表 4.2 為雙金屬觸媒與單金屬觸媒之物理及化學性質分析結果。其中對於雙金屬觸媒的部分，由 ICP-MS 儀器測得 Ce/Al-MSPs(50/50), (25/25), (10/10)之中的 Ce 金屬含量為 2.7~12.5wt.%，Al 金屬含量為 0.7~2.7wt.%；又當 Ce 金屬或 Al 金屬的含量增加時，BET 儀器測得 Metal-MSPs 的比表面積也隨之下降，其中 Ce/Al-MSPs(10/10)的金屬添加量最多，比表面積同時也達到最低的  $228\text{m}^2/\text{g}$ ；另外由孔徑的尺寸可知，所有的材料均為中孔洞(mesoporous)材質( $2\text{nm} < d < 50\text{nm}$ )，其中除了 Ce/Al-MSPs(10/10)的孔徑大小為 4.56nm 之外，其他所有的樣品之孔徑均小於 3nm。



表 4.2 雙金屬觸媒之物性及化性分析

Sample name	Si/Ce <sup>a</sup> molar ratio	Si/Al <sup>a</sup> molar ratio	Si (wt.%)	Ce (wt.%)	Al (wt.%)	Si/Ce <sup>b</sup> molar ratio	Si/Al <sup>b</sup> molar ratio	Vp <sup>c</sup> (cm <sup>3</sup> /g)	S <sub>BET</sub> <sup>d</sup> (m <sup>2</sup> /g)	d <sub>BJH</sub> <sup>e</sup> (nm)
Ce-MSPs(10)	10	0	23.0	9.8	0	11.8	0	0.49	615	2.81
Ce-MSPs(25)	25	0	25.3	3.7	0	34.0	0	0.73	951	2.56
Ce-MSPs(50)	50	0	28.7	1.9	0	76.4	0	0.80	1003	2.54
Al-MSPs(10)	0	10						0.57	787	2.70
Al-MSPs(50)	0	50						0.83	1053	2.54
Al-MSPs(200)	0	200						0.88	1098	2.53
Ce/Al-MSPs(10/10)	10	10	25.4	12.5	2.7	10.2	8.9	0.33	228	4.56
Ce/Al-MSPs(10/50)	10	50						0.24	309	2.89
Ce/Al-MSPs(10/200)	10	200						0.34	414	2.91
Ce/Al-MSPs(25/10)	25	10						0.47	578	2.64
Ce/Al-MSPs(25/25)	25	25	32.1	5.9	1.1	27.1	29.1	0.62	785	2.66
Ce/Al-MSPs(25/50)	25	50						0.59	793	2.65
Ce/Al-MSPs(25/200)	25	200						0.44	853	2.44
Ce/Al-MSPs(50/10)	50	10						0.49	677	2.63
Ce/Al-MSPs(50/25)	50	25	33.1	2.7	1.2	60.4	27.0	0.71	917	2.53
Ce/Al-MSPs(50/50)	50	50	33.8	2.7	0.7	61.9	45.1	0.75	971	2.49
Ce/Al-MSPs(50/200)	50	200	25.8	2.8	0.1	46.2	205.7	0.76	979	2.52
Ce/Mn-MSPs(25/25)	25	25 <sub>(Si/Mn)</sub>						0.49	415	3.91
Ce/Cu-MSPs(25/25)	25	25 <sub>(Si/Cu)</sub>						0.52	538	3.42
Ce/Mn-MSPs(50/50)	50	50 <sub>(Si/Mn)</sub>	30.9	2.7	1.3 <sub>Mn</sub>	57.8	47.2 <sub>Si/Mn</sub>	0.73	893	2.64
Ce/Cu-MSPs(50/50)	50	50 <sub>(Si/Cu)</sub>	29.1	3.5	1.0 <sub>Cu</sub>	42.1	67.4 <sub>Si/Cu</sub>	0.73	930	2.60
MSPs	0	0						0.90	1153	2.40

<sup>a</sup> Si/Ce and Si/Al molar ratio calculated based on the precursor concentration

<sup>b</sup> Actual Si/Ce and Si/Al molar ratio measured by ICP-MS

<sup>c</sup> Pore volume

<sup>d</sup> BET surface area

<sup>e</sup> Pore diameter calculated by BJH theory

## 氮氣吸脫附分析

圖 4.10(a)為本研究所製備之中孔洞金屬觸媒對氮氣吸脫附之等溫曲線圖。圖中對於各樣品 y 軸的吸脫附量為經過數據處理之標示方式，如 Al-MSPs(50)(y+650)表示原吸脫附量再經過加上 650 後的圖像處理。所有單金屬或是雙金屬觸媒之吸附曲線對照 IUPAC 所定義物理等溫吸附曲線之型式，可得知屬於 type IV 型之等溫曲線，此代表著中孔洞物質之吸附型態，而在所有的 type IV 型等溫吸附曲線中，Ce/Al-MSPs(10/10)與 Ce/Al-MSPs(10/50)與其他相比明顯較差，此也說明了其中孔洞結構與孔徑大小分佈也較差。

圖 4.10(b)為 Ce 金屬添加最多之 Ce-MSPs(10)、Ce/Al-MSPs(10/10)、Ce/Al-MSPs(10/50)的氮氣吸脫附等溫曲線圖。Ce-MSPs(10)的 Ce 金屬添加量最多，孔徑大小分佈也最差，若 Ce-MSPs(10)再添加 Al 金屬成為 Ce/Al 雙金屬觸媒後，孔洞體積與孔洞結構也發生變化；當外加的 Al 金屬較少時(Ce/Al-MSPs(10/50))，除了脫附體積量比單金屬觸媒 Ce-MSPs(10)減少之外，其吸脫附等溫曲線形式則與 Ce-MSPs(10)相似，表示孔洞形式變化不大；而當外加的 Al 金屬較多成為 Ce/Al-MSPs(10/10)時，不僅是脫附體積量減少，由圖 4.10(b)中可知，吸脫附等溫曲線也與其他的金屬觸媒相異，這是由於壓力增加時氣體分子會在孔洞中開始凝結而有毛細現象產生，使得吸附量快速上升並伴隨著一些遲滯現象(hysteresis loop)，亦即等溫線在脫附過程並不隨著吸附時的相同路徑，原因是在細窄的孔道中，凝結氣體的蒸發出去並不像其凝結下來那麼容易，因為從極度彎曲液面上蒸發的分子，比從平滑表面上蒸發的分子具有更高的再凝結(recondensation)機率。由圖中可知，Ce/Al-MSPs(10/10)的遲滯現象最明顯，對於氮氣吸附曲線陡升之相對壓力值( $p/p_0$ )也明顯大於其餘樣品的 0.3 左右，說明了孔洞結構與孔徑大小分佈為最差，以及 Ce/Al-MSPs(10/10)的孔徑尺寸明顯大於其他樣品；另外 Ce/Al-MSPs(10/50)的孔洞體積為最小，此結果與表 4.2 之 Ce/Al-MSPs(10/50)的孔洞體積  $0.24\text{cm}^3/\text{g}$  為最低的結果相符，因此可以判定，Ce/Al-MSPs(10/10)與 Ce/Al-MSPs(10/50)的中孔洞結構相較於其他樣品都還要差。

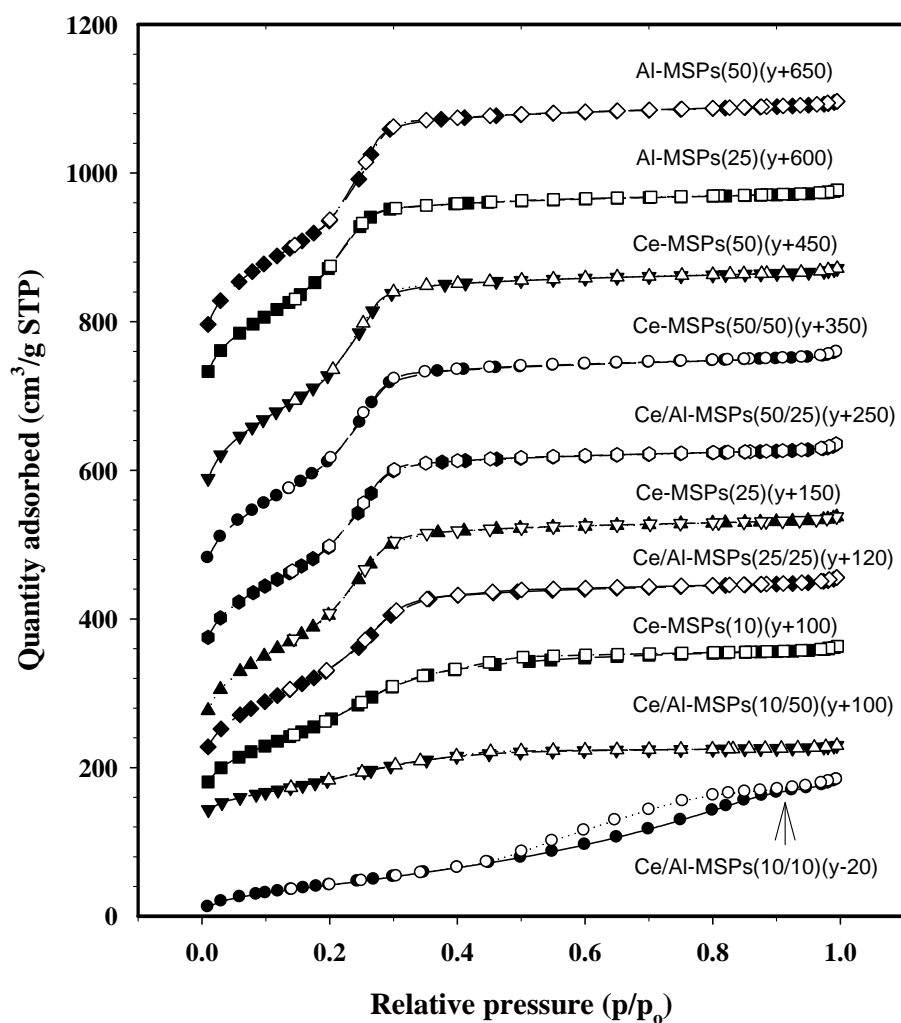


圖 4.10(a) Ce-MSPs, Al-MSPs 與 Ce/Al-MSPs 之等溫氮氣吸脫附曲線圖(吸附：實心符號、脫附：空心符號)

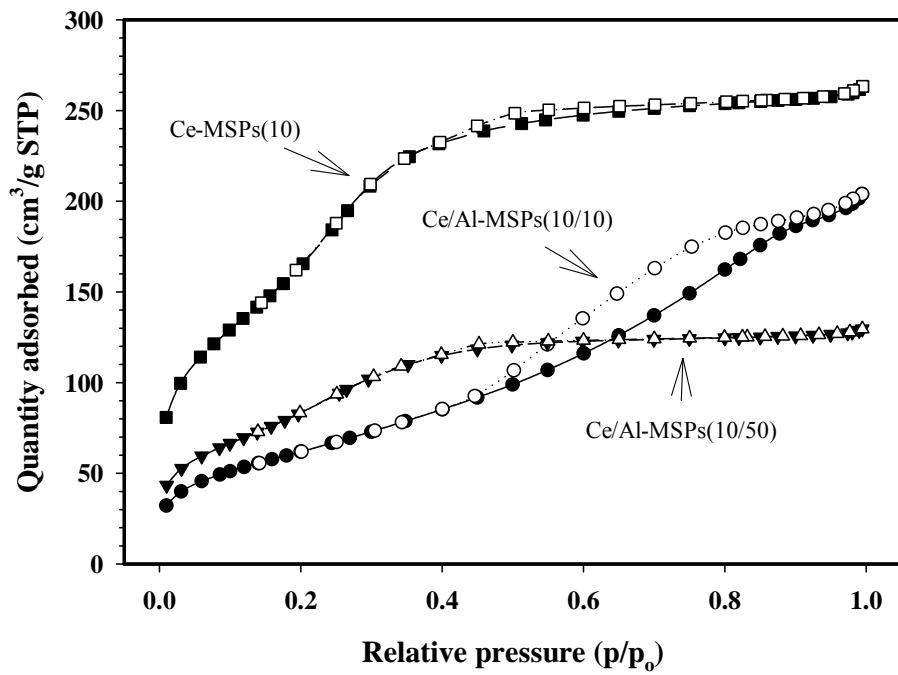


圖 4.10(b) Ce-MSPs(10), Ce/Al-MSPs(10/50)與 Ce/Al-MSPs(10/10)之等溫氮氣吸脫附曲線圖(吸附：實心符號、脫附：空心符號)



## BJH 孔徑尺寸分佈分析

圖 4.11(a), (b), (c) 分別為 Ce/Al-MSPs(50/X<sub>2</sub>), (25/X<sub>2</sub>), (10/X<sub>2</sub>) 的 BJH 孔徑尺寸分佈圖。在相同 Ce 金屬的添加量比較下，外加 Al 金屬之 Ce/Al-MSPs 雙金屬觸媒的孔洞體積皆小於 Ce-MSPs 單金屬觸媒，孔洞尺寸分佈也較為不集中，且當 Al 金屬添加量愈多時，其孔洞體積愈小，BJH 平均孔徑愈大且分佈愈不集中；而當 Ce 金屬的添加量較少時(圖 4.11(a))，不僅孔洞體積大於 Ce 金屬添加量較多的樣品(圖 4.11(b), (c))，孔洞尺寸分佈也較為集中；另外由圖 4.11(c) 也可明顯看出，當 Si/Ce 莫耳比為 10 時，不論 Ce-MSPs 單金屬或是 Ce/Al-MSPs 雙金屬觸媒，孔徑大小分佈不僅呈現較差的平坦寬廣型狀外，且當 Al 金屬添加量增多時，孔徑分佈偏移往大於 30Å 的範圍，其中 Ce/Al-MSPs(10/10) 之孔徑分佈甚至集中在大於 40Å 的範圍且其形狀最為平坦寬廣，此說明了不規則的孔洞排列之外，也可能顯示 CeO<sub>2</sub> 的顆粒有明顯的群聚(agglomeration)的現象，或是因為 CeO<sub>2</sub> 顆粒群聚過大之故，使得在顆粒之間形成了另一種孔洞結構的可能性。

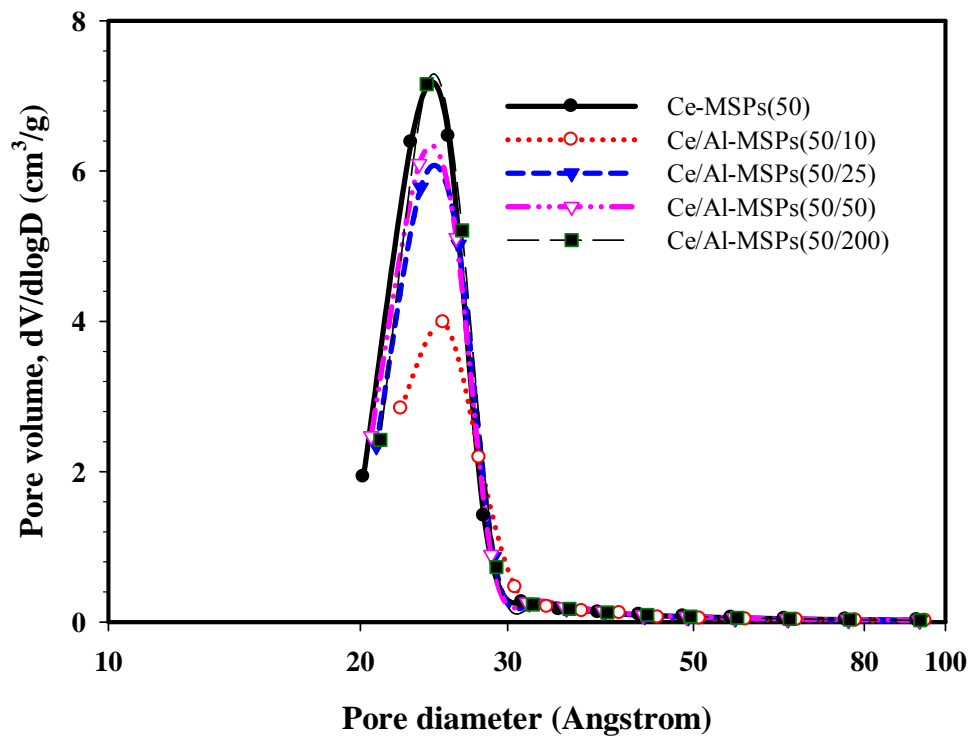


圖 4.11(a) Ce/Al-MSPs(50/X<sub>2</sub>)之 BJH 孔徑尺寸分佈圖

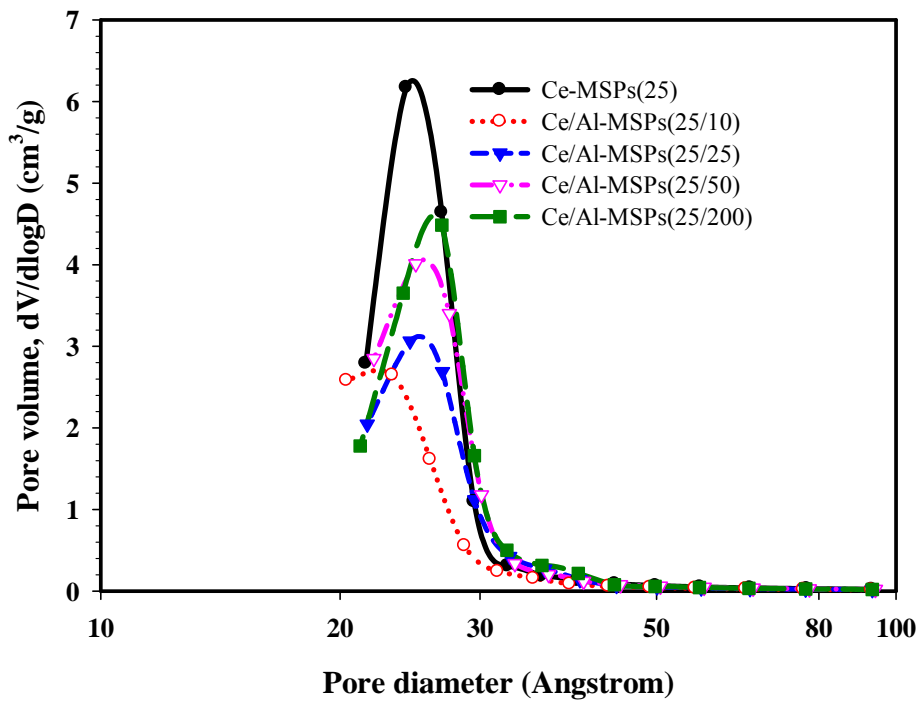


圖 4.11(b) Ce/Al-MSPs(25/X<sub>2</sub>)之 BJH 孔徑尺寸分佈圖

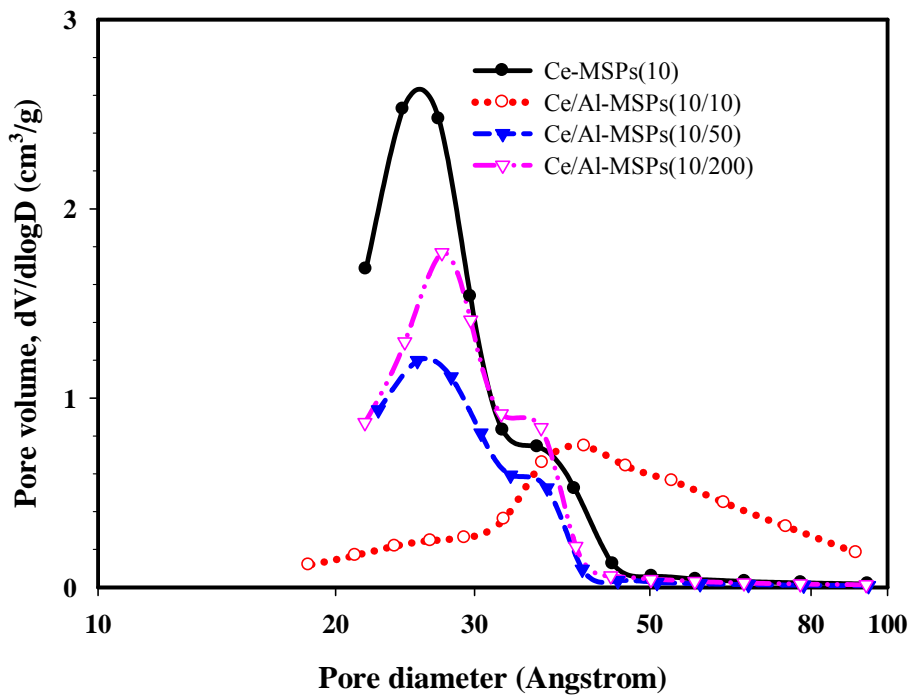


圖 4.11(c) Ce/Al-MSPs(10/X<sub>2</sub>)之 BJH 孔徑尺寸分佈圖

## X 射線繞射分析

圖 4.12(a), (b)為金屬觸媒 X 射線繞射小角度( $2\theta \leq 10^\circ$ )與大角度( $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ )之分析圖譜。由圖 4.12(a)中可發現對於不同添加量的單金屬觸媒 Ce-MSPs 或雙金屬觸媒 Ce/Al-MSPs，於繞射角  $2.3 \sim 2.7^\circ$  的位置均有一明顯的繞射波峰，此係為(100)方位之光譜，屬於中孔洞結構；其中當 Ce 金屬添加量愈多時，X 射線繞射強度愈小且繞射波峰的形狀也愈平坦，而在 Si/Ce 莫耳比例為 25, 50 之相同 Ce 金屬濃度下，增加 Al 金屬含量對於 X 射線繞射強度與波峰的形狀影響不大。

圖 4.12(b)為大角度( $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ )X 射線繞射之分析圖譜。在圖譜中繞射波峰位置約  $23^\circ$  的位置是屬於  $\text{SiO}_2$  的吸收波峰(Hampsey et al., 2005)，而  $28.5^\circ$ 、 $33.3^\circ$ 、 $47.5^\circ$ 、 $56.4^\circ$  位置上有繞射波峰出現則為  $\text{CeO}_2$  的圖譜(Dai et al., 2008; Mu et al., 2008)；當 Ce 的添加量愈少，Al 的添加量愈多時， $\text{CeO}_2$  的圖譜愈不明顯；在圖 4.12(b)中，Ce-MSPs(10)的  $\text{CeO}_2$  顆粒尺寸最大或其顆粒有群聚(agglomeration)的現象形成，由表 4.2 以及圖 4.11(c)的 BJH 孔徑分佈也可知，當金屬添加量愈多時，比表面積會變得愈小，同時金屬氧化物顆粒也變得愈大，孔徑分佈也愈不集中。

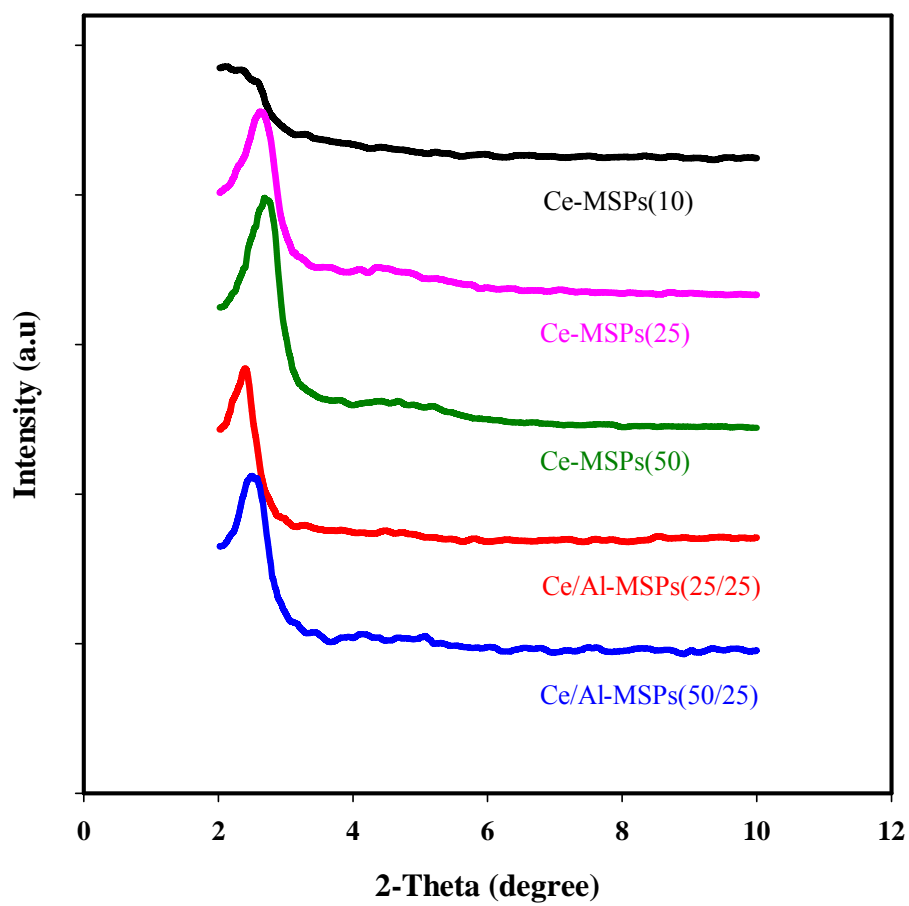


圖 4.12(a) Ce-MSPs 與 Ce/Al-MSPs 小角度 X 射線繞射分析圖譜





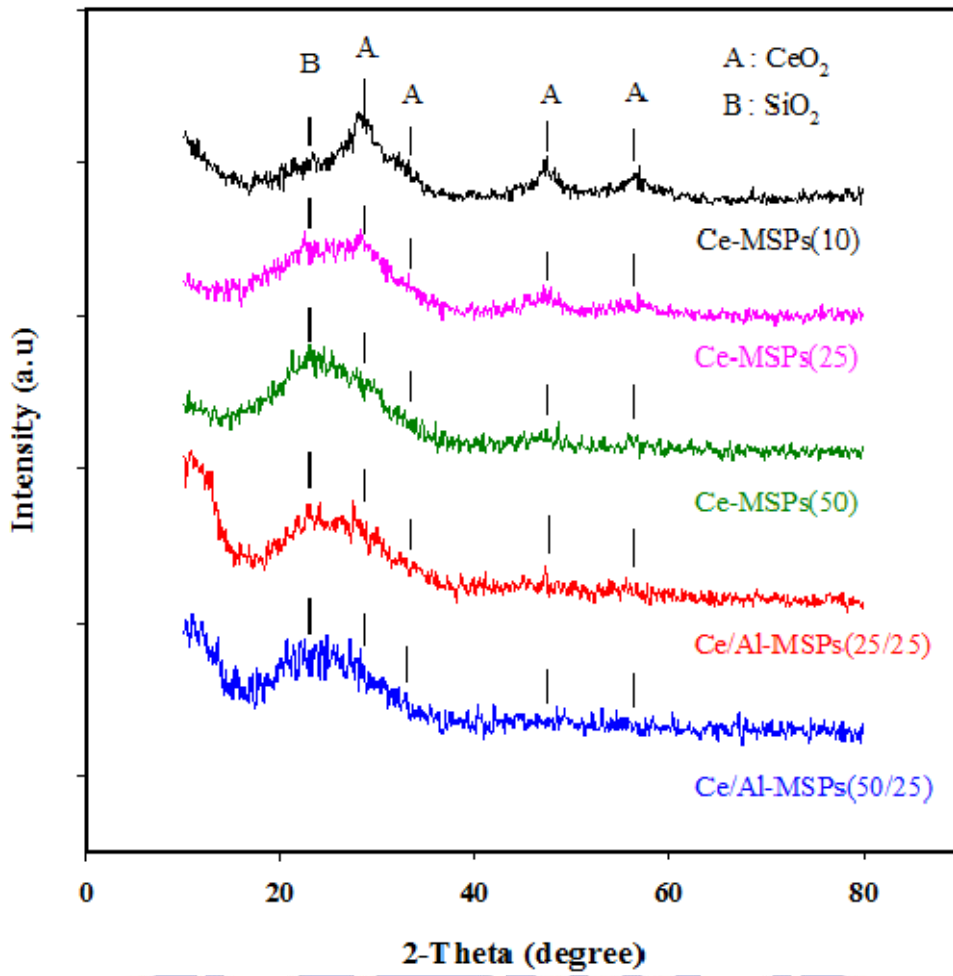


圖 4.12(b) Ce-MSPs 與 Ce/Al-MSPs 大角度 X 射線繞射分析圖譜

## TEM 分析

圖 4.13 為 MSPs 與雙金屬觸媒 Ce/Al-MSPs 的 TEM 微粒結構照相。所有顆粒均為圓形微粒狀，每個 TEM 圖下方之尺寸標示均為 20nm。在圖 4.13 中，當金屬添加濃度增加時，MSPs 顆粒上的金屬氧化物顆粒則愈大也愈明顯，同時原本 MSPs 的六角型孔洞排列卻愈不明顯，此顯示了愈多的金屬氧化物顆粒嵌入原本規則排列的 MSPs 結構中，其過多以及過大的顆粒使得規則排列六角晶型的孔洞結構發生部分崩壞(partial collapse)的現象，此結果與表 4.2 中 Ce/Al-MSPs 雙金屬觸媒的 BET 孔洞變大、比表面積變小之結果相互吻合。

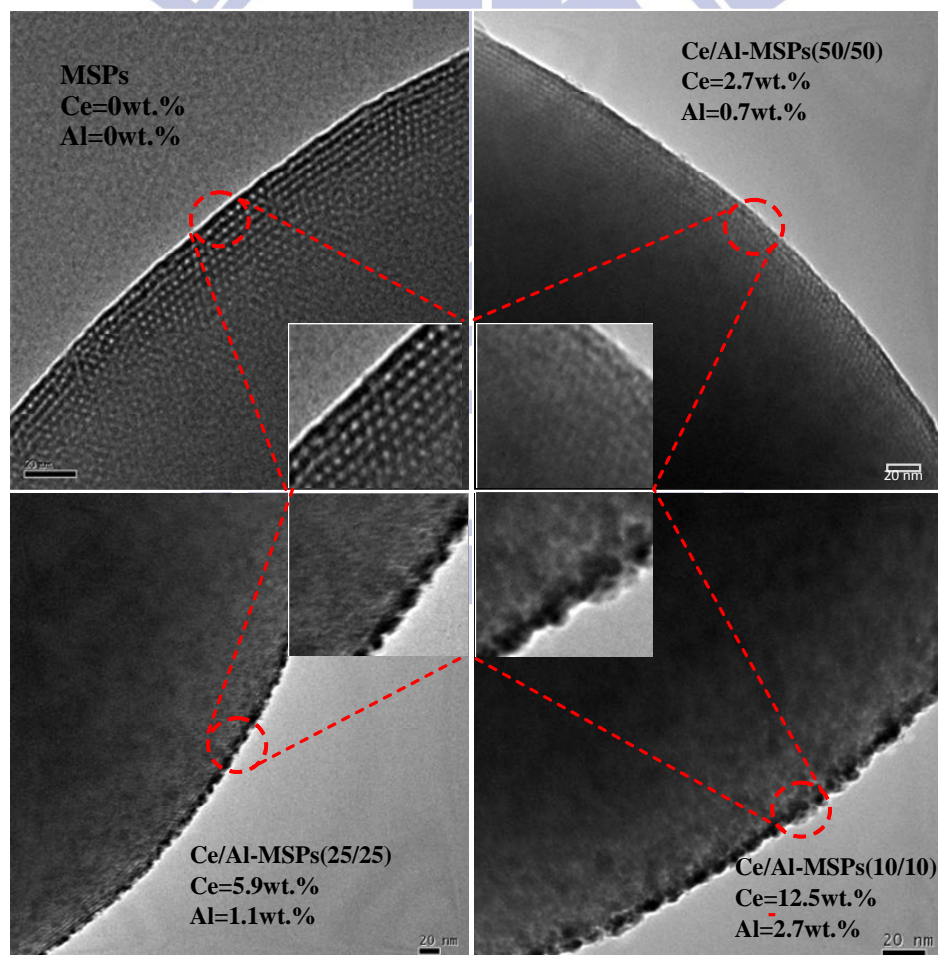


圖 4.13MSPs 與 Ce/Al-MSPs 之 TEM 圖

### 4.2.3 Ce/Al-MSPs 之丙酮催化效率比較

圖 4.14 為 Ce/Al-MSPs 雙金屬觸媒在三種 Ce 金屬濃度(Si/Ce 莫耳比為 10, 25, 50)與四種 Al 金屬濃度(Si/Al 莫耳比為 10, 50, 200, 0)混合形成 Ce/Al-MSPs 雙金屬觸媒，在 150~250°C 對於丙酮催化效率之比較。在較高溫度 250°C 時，金屬添加濃度大小與 BET 比表面積對於丙酮催化效率之影響不大，但是在低溫的 150°C 時，金屬添加濃度與 BET 比表面積的大小則明顯影響丙酮的催化效率。

在 150°C 低溫時，對於相同 Ce 金屬濃度的 Ce/Al-MSPs 雙金屬觸媒而言，當 Al 金屬含量變小時，材料的比表面積增加但是丙酮的催化效率減少；而對於相同 Al 金屬濃度的 Ce/Al-MSPs 雙金屬觸媒而言，當 Ce 金屬含量變小時，材料的比表面積與丙酮的催化效率均同步增加；另外在 BET 比表面積大約 1000m<sup>2</sup>/g 的 Ce-MSPs(25), (50)與 Ce/Al-MSPs(50/50), (50/200)四種金屬觸媒中，Ce/Al-MSPs(50/50)雙金屬觸媒具有最高的 Al 金屬濃度，在 150°C 低溫對於丙酮的催化效率也最高；而 Ce/Al-MSPs(50/10)雖然說具有更高的 Al 金屬添加量，但是由於 BET 比表面積較低之故(677m<sup>2</sup>/g)，所以在 150°C 低溫的催化效率僅次於 Ce/Al-MSPs(50/50)。由此可知，對於 Ce/Al-MSPs 雙金屬觸媒而言，Al 金屬添加濃度的多寡、CeO<sub>2</sub> 金屬氧化物顆粒的尺寸與 BET 比表面積的大小等因素，對於低溫催化丙酮的效率影響十分顯著；換言之，只要在 Al 金屬添加量提高的條件下，然後適當控制材料的孔洞結構與比表面積，並調整 Ce 的金屬含量藉以減小 CeO<sub>2</sub> 金屬氧化物的顆粒尺寸，則將會在低溫反應下得到良好的丙酮催化效率。

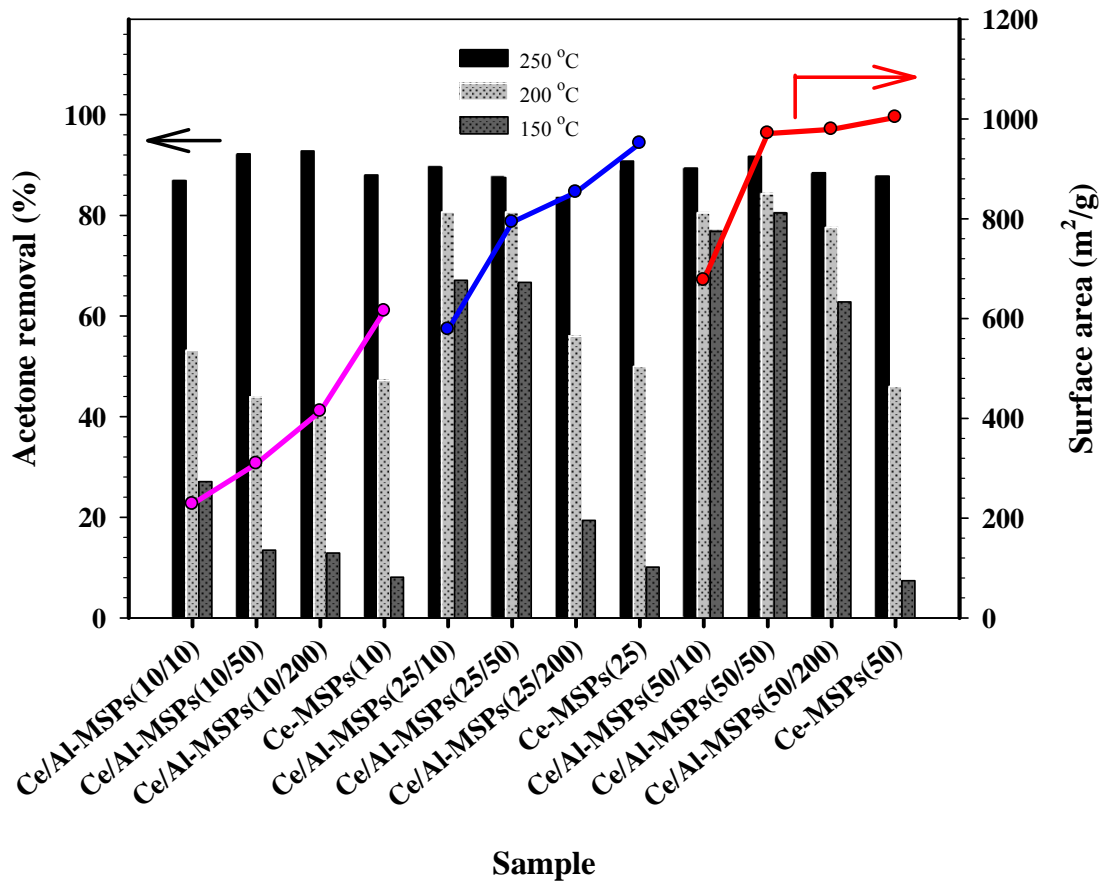


圖 4.14 反應溫度 150~250 °C 下，Ce-MSPs 與 Ce/Al-MSPs 之 Ce 金屬含量、比表面積與丙酮催化效率之關係；丙酮濃度 1000ppmv、空間速度 GHSV=15000h<sup>-1</sup>、反應時間 30 分鐘

圖 4.15 為 Ce-MSPs, Al-MSPs 單金屬觸媒與 Ce/Al-MSPs 雙金屬觸媒在溫度 150~350°C 下對於丙酮催化效率之比較。實驗結果顯示，在低溫 150~200°C 時，Ce/Al-MSPs 雙金屬觸媒對於丙酮的催化效率明顯高於 Ce-MSPs, Al-MSPs 單金屬觸媒甚多，Ce/Al-MSPs(50/50)在低溫 150°C 下之丙酮催化效率可達 80%；而在溫度大於 250°C 時，雙金屬觸媒 Ce/Al-MSPs 與單金屬觸媒 Ce-MSPs 對於丙酮的催化效率相近，而對於另一個單金屬觸媒 Al-MSPs 而言，即使提高溫度到 350°C，也無法達到較高的丙酮催化效率。由此可知，對於 Ce/Al-MSPs 雙金屬觸媒與丙酮催化反應的關係，Ce 金屬必須在高溫的反應條件下才具有活性的反應，而 Al 金屬則在低溫反應時扮演著極重要的角色，如此在 Ce 金屬與 Al 金屬的共同存在下，對於丙酮的催化即有協合效應(synergetic effect)。

Karthik 等人(2009)研究指出 Cu-Al-MCM-41 雙金屬觸媒比單金屬觸媒 Cu-MCM-41 對於 NO<sub>x</sub> 的去除效果較佳的原因是因為 Al<sup>3+</sup> 能將 Cu<sup>2+</sup> 穩定於 Cu-Al-MCM-41 的結構中，進而增加其 Cu-Al-MCM-41 雙金屬觸媒的活性；而 Kadgaonkar 等人(2004)與 Kalita 等人(2007)選用 Ce/Al-MCM-41 做為醃化反應(acylation)的觸媒，並提出 Ce 與 Al 金屬具有協合效應(synergetic effect)的原因在於當 Ce, Al 金屬同時存在於 MCM-41 的結構上，比 Ce-MCM-41 或 Al-MCM-41 具有更強的路易斯酸(Lewis acid)與布朗斯特酸(Brønsted acid)。

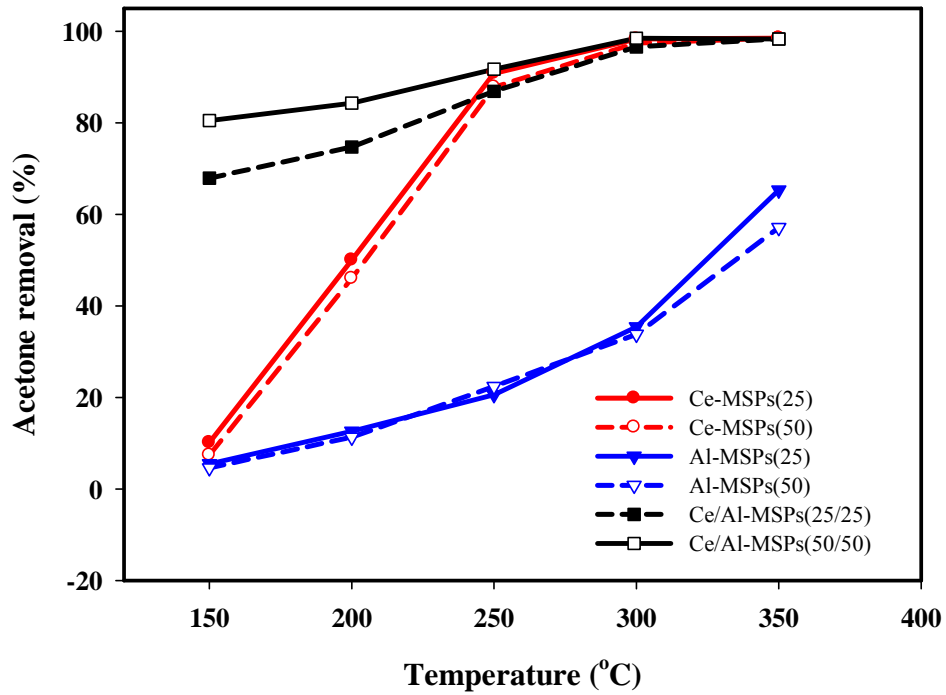


圖 4.15 反應溫度 150~350°C 下，Ce-MSPs, Al-MSPs 與 Ce/Al-MSPs 之丙酮催化效率比較；空間速度 GHSV=15000h<sup>-1</sup>、丙酮濃度 1000ppmv、反應時間 30 分鐘

#### 4.2.4 Ce/Al-MSPs 催化丙酮之長效實驗

為了瞭解 Ce-MSPs 單金屬觸媒與 Ce/Al-MSPs 雙金屬觸媒對於催化丙酮之長效性能比較，於是選用單金屬觸媒中丙酮催化效率最高之 Ce-MSPs(25)觸媒與雙金屬觸媒 Ce/Al-MSPs(50/50)進行 150°C 及 250°C、丙酮濃度 1000ppmv、GHSV=15000h<sup>-1</sup> 之 24 小時催化去除實驗。圖 4.16 (a)為 150°C 之實驗比較，Ce/Al-MSPs(50/50)對於丙酮之催化效率在反應前 4 小時由 95%下降至 47%，然後直到 24 小時一直維持在 40~47%；而單金屬觸媒 Ce-MSPs(25)在低溫的催化效率非常差，於反應一開始時的催化效率僅為 25%，經過 6 小時後 Ce-MSPs(25)即完全失去活性。圖 4.16 (b)為高溫 250°C 下之 24 小時長效實驗比較，其中 Ce/Al-MSPs(50/50)比 Ce-MSPs(25)的效率稍高；Ce-MSPs(25)的 24 小時丙酮催化效率為 89~91%，而 Ce/Al-MSPs(50/50)在反應開始時的催化效率為 95%，在 24 小時的反應時間內，催化效率些微降低至 91~92%，且二種觸媒在實驗最終之外觀顏色並沒有改變，此結果顯示不論是 Ce-MSPs(25)或 Ce/Al-MSPs(50/50)觸媒，在高溫 250°C 下皆能維持高穩定效率的丙酮催化去除能力。

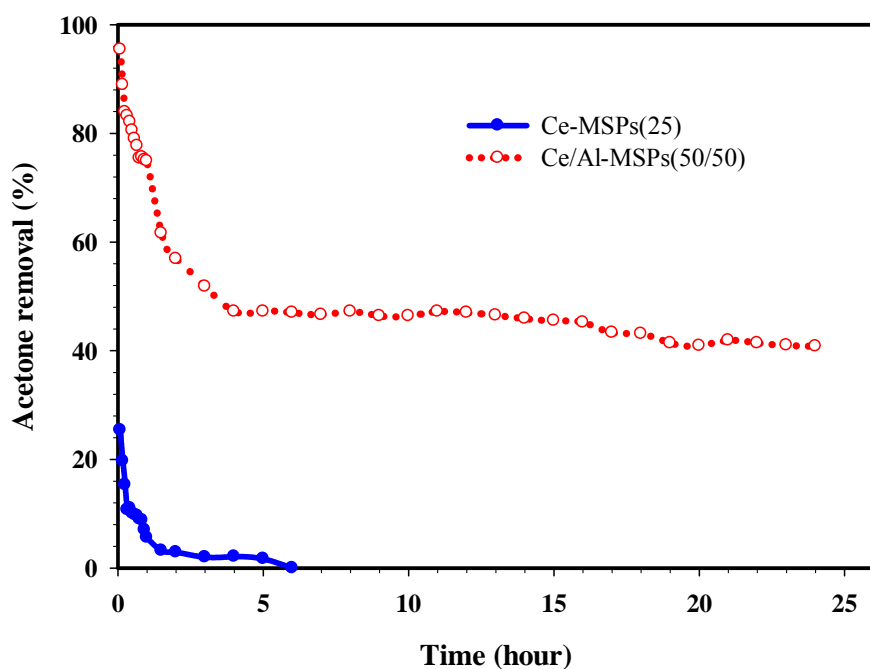


圖 4.16(a) 低溫 150°C 下，Ce-MSPs(25)與 Ce/Al-MSPs(50/50)之 24 小時丙酮催化長效實驗；丙酮濃度 1000ppmv、空間速度 GHSV=15000h<sup>-1</sup>

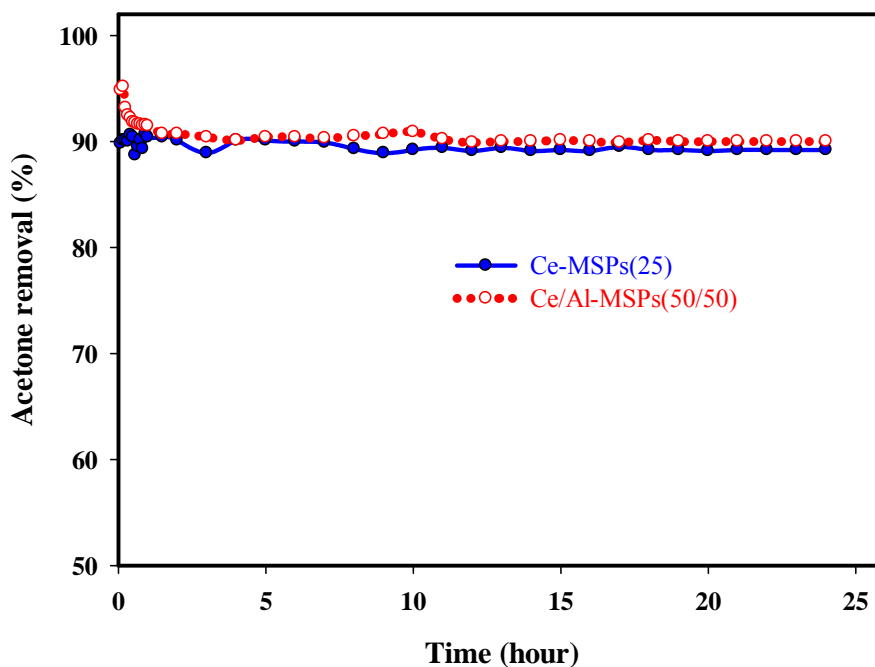


圖 4.16(b) 高溫 250°C 下，Ce-MSPs(25)與 Ce/Al-MSPs(50/50)之 24 小時丙酮催化長效實驗；丙酮濃度 1000ppmv、空間速度 GHSV=15000h<sup>-1</sup>



### 4.3 Ce/Al-MSPs 低溫催化觸媒

對於探討低溫有效催化 VOCs 的金屬觸媒之相關研究，一直以來都是熱門的課題，如 Wu 等人(1998)與 Xia 等人(2001)以貴重金屬鉑(Pt)分別與苯乙烯-二乙烯苯共聚合物(styrene divinylbenzene copolymer, SDB)及 MCM-41 擔體所形成之金屬觸媒在低溫 150°C 能有效去除甲苯(toluene)；Blasin-Aube 等人(2003)以溶膠凝膠(sol-gel)製備  $\text{La}_{0.18}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3+x}$  金屬觸媒，在 150°C 能去除 500ppmv 的丙酮至 75%，180°C 能去除至 99%。

本研究為了進一步探討 Ce/Al-MSPs 雙金屬觸媒在低溫下對丙酮有明顯提高催化效率之原因，設計藉由反應時間 60 分鐘內 Ce-MSPs, Al-MSPs 與 Ce/Al-MSPs 在 150°C 及 250°C 之丙酮催化實驗，以了解單金屬與複合金屬在觸媒中對於丙酮催化反應之各別功能及影響，其結果如圖 4.17(a), (b)。其中 Al-MSPs 單金屬觸媒無論在溫度 150°C 及 250°C 下，於反應一開始之時均表現出對丙酮的高催化效率，然而隨著時間的增加，其催化效率也跟著急速降低，此現象尤其發生在圖 4.17(a)低溫 150°C 時，此表示 Al 金屬在一開始的低溫反應時，以吸附的活性影響金屬觸媒的反應大於以觸媒的活性去影響金屬觸媒的反應，同時，隨著溫度的提高至 250°C，如圖 4.17(b)，Al 金屬在金屬觸媒內吸附的活性影響也隨之下降；另外在反應結束時，Al-MSPs 的外觀顏色也由白色變為黑色，此現象代表了積碳的形成(Lin et al., 2005)，積碳的生成也更說明了對於 Al-MSPs 金屬觸媒催化丙酮而言，吸附的活性影響大於觸媒的氧化活性。

另一方面，Ce-MSPs 單金屬觸媒由於並沒有如同 Al 金屬的吸附活性，而是完全以 Ce 金屬的觸媒氧化活性為主，因此在低溫 150°C 時，催化丙酮的效率最差，但是在高溫 250°C 下，由於具有 Ce 金屬氧化態的觸媒活性，所以丙酮催化效率與 Ce/Al-MSPs 雙金屬觸媒相當，且高於 Al-MSPs 甚多；而對於 Ce/Al-MSPs 雙金屬觸媒而言，由於兼具 Al 金屬的吸附活性與 Ce 金屬的觸媒氧化活性，因此除了在高溫 250°C 時，雙金屬觸媒之 Ce 金屬能對丙酮有高的催化效率之外，在低溫 150°C 時，對於丙酮的催化率雖然隨著反應時間而些微降低，但是仍然在因為雙金屬觸媒有 Al 金屬的吸附活性幫助下，催化丙酮效率明顯高於單金屬觸媒 Ce-MSPs 與 Al-MSPs。

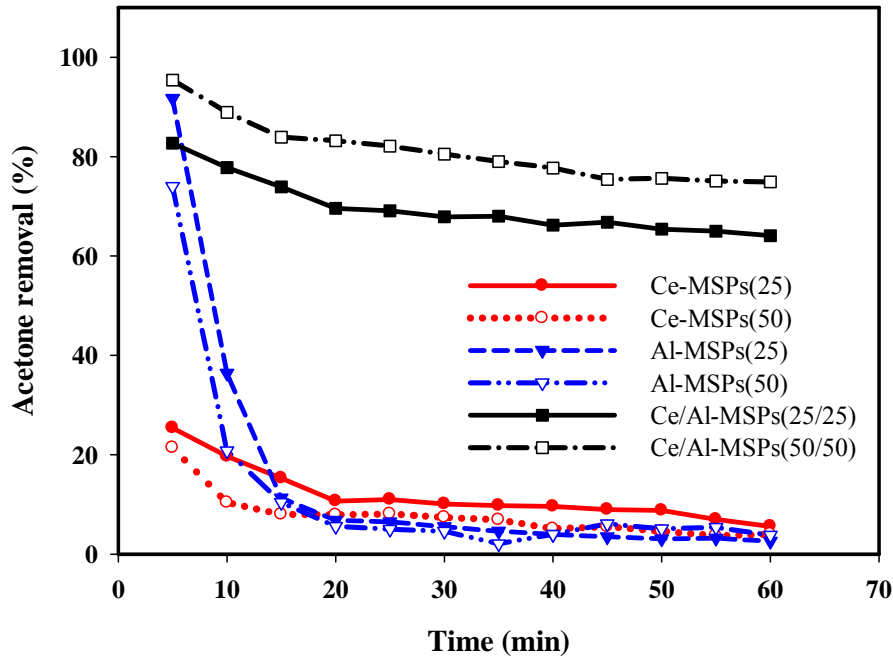


圖 4.17(a) 反應溫度 150°C 及反應時間 60 分鐘下，Ce-MSPs, Al-MSPs 與 Ce/Al-MSPs 之丙酮催化效率比較；丙酮濃度 1000ppmv、GHSV=15000h<sup>-1</sup>

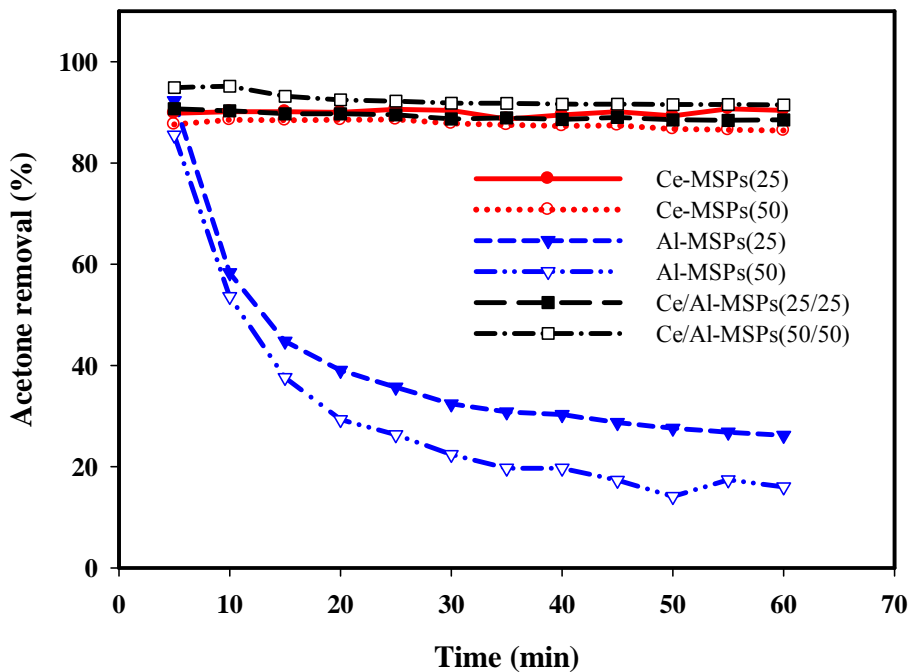


圖 4.17(b) 反應溫度 250°C 及反應時間 60 分鐘下，Ce-MSPs, Al-MSPs 與 Ce/Al-MSPs 之丙酮去除效率比較；丙酮濃度 1000ppmv、GHSV=15000h<sup>-1</sup>

## Ce/Al-MSPs(50/X<sub>2</sub>)之丙酮催化效率比較

由以上實驗結果得知，Ce /Al-MSPs 雙金屬觸媒由於有 Al 金屬吸附與 Ce 金屬氧化的協合效應(synergetic effect)，因此能做為低溫有效催化丙酮之金屬觸媒材料；又由本研究前述圖 4.14 之實驗結果可知，Ce/Al-MSPs(50/X<sub>2</sub>) 在雙金屬觸媒 Ce/Al-MSPs 之中，於低溫 150~250°C 下對於丙酮的催化效率最高。於是為了要比較 Ce/Al-MSPs(50/X<sub>2</sub>)中 Al 金屬的含量對於丙酮之催化效率影響，將 Ce 金屬濃度 Si/Ce 莫耳比固定為 50 與四種 Al 金屬濃度 Si/Al 莫耳比為 10, 25, 50, 200 混合形成 Ce/Al-MSPs(50/X<sub>2</sub>)雙金屬觸媒，於反應溫度 150~350°C 下之丙酮催化效率比較如圖 4.18。由圖中可知，Ce/Al-MSPs(50/25)在 150~350°C 範圍內，對於丙酮之催化效率最高，Ce/Al-MSPs(50/50)次之且與 Ce/Al-MSPs(50/25)相當接近，推測其原因為 Ce/Al-MSPs(50/25)與 Ce/Al-MSPs(50/50)皆具有相當高的比表面積，分別為 917m<sup>2</sup>/g 與 971m<sup>2</sup>/g，此說明了 Ce, Al 金屬都均勻的分佈在 Ce/Al-MSPs(50/25)與 Ce/Al-MSPs(50/50)的顆粒上。

Ce/Al-MSPs(50/10)因為 Al 金屬的添加量最多，以至於影響比表面積至 677m<sup>2</sup>/g 為最低，而無法得到最高的丙酮催化效率，且 Al 金屬最多的結果，也增加了 Ce 金屬被阻塞覆蓋的機會，以至於 CeO<sub>2</sub> 無法均勻分佈以及使得顆粒間接變大，因此在高溫 300~350°C 時的丙酮催化效率也為最小，但是因為 Al 金屬在低溫時有較好的吸附活性之故，因此對於 200°C 以下時之丙酮催化效率而言，Al 金屬含量最高而比表面積最低(677m<sup>2</sup>/g)的 Ce/Al-MSPs(50/10)，仍高於 Al 金屬含量最低而比表面積最高(979m<sup>2</sup>/g)的 Ce/Al-MSPs(50/200)；另一方面，雖然 Ce/Al-MSPs(50/200)的 Al 金屬的添加量最少，吸附活性也最少，以至於在低溫的效率為最差，但是由於比表面積 979 m<sup>2</sup>/g 為最高，表示 Ce 金屬的分佈最廣而不會去影響到 Ce 金屬的觸媒活性，所以在高溫範圍(>300°C)的丙酮催化效率高於 Al 金屬含量最高而比表面積最低的 Ce/Al-MSPs(50/10)。所以由以上結果可以推論，適當的 Ce 與 Al 金屬配比才能使 Ce/Al-MSPs(50/X<sub>2</sub>)得到最佳的丙酮催化效率，而 Al 金屬添加濃度的多寡、CeO<sub>2</sub> 金屬氧化物顆粒的尺寸與 BET 比表面

積的大小等因素，對於催化丙酮的效率影響十分明顯。

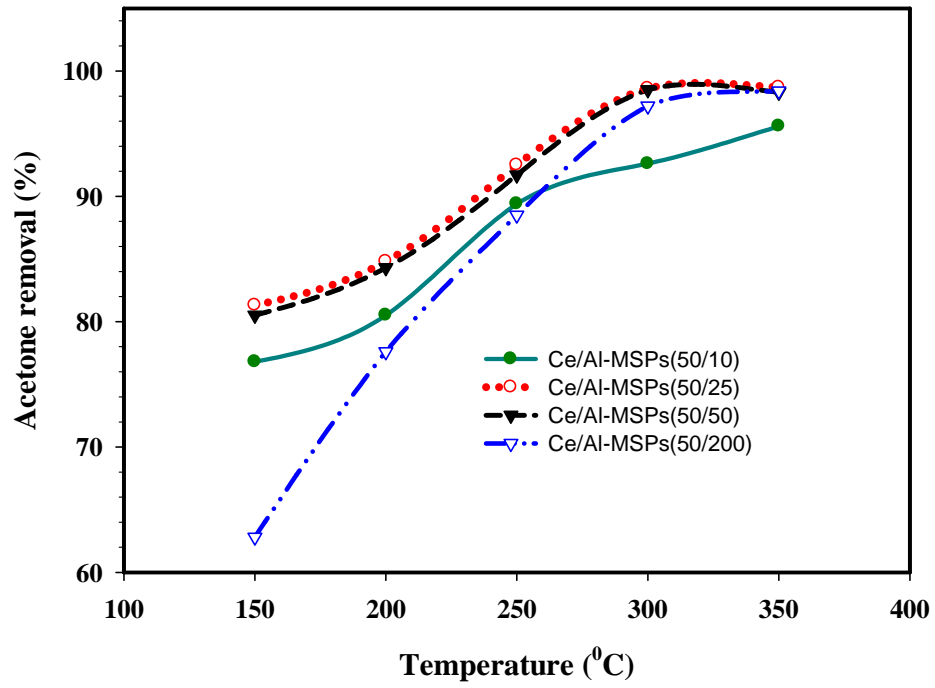


圖 4.18 反應溫度 150~350 °C 下，Ce/Al-MSPs(50/X<sub>2</sub>)之丙酮催化效率；  
丙酮濃度 1000ppmv、空間速度 GHSV=15000h<sup>-1</sup>、反應時間 30  
分鐘

## 4.4 Ce/Al-MSPs 與商用沸石及不同製程所製備之觸媒比較

### 4.4.1 觸媒材料特性分析

由於 Ce/Al-MSPs(50/25)催化丙酮的效率最佳，所以實驗設計選用與 Ce/Al-MSPs(50/25)相同的 Si/Al 莫耳比為 25 之商用 ZSM-5 沸石為擔體，再將 Ce 金屬以濕式含浸法加入 ZSM-5 上，並調整 Ce 濃度至 Si/Ce 莫耳比為 50，形成 Ce-ZSM-5 雙金屬觸媒；同時再以兩步合成法製備另一種雙金屬觸媒，即先以 Aero-EISA 製備 Si/Al 莫耳比為 25 之 Al-MSPs(25)為擔體，再將 Ce 金屬以濕式含浸法與 Al-MSPs(25)擔體結合，並調整 Ce 濃度至 Si/Ce 莫耳比為 50，形成 Ce-Al-MSPs(25)雙金屬觸媒，藉此再將上述 Ce, Al 金屬含量相近之三種雙金屬觸媒進行丙酮的催化效率比較，以了解觸媒彼此間的差異以及其物化特性。

### ICP-MS 及 BET 分析

表 4.3 為上述三種雙金屬觸媒之物理及化學性質分析結果。由 ICP-MS 儀器測得 Ce/Al-MSPs(50/25), Ce-Al-MSPs(25), Ce-ZSM-5 之中的 Ce 金屬含量為 2.6~2.8wt.%，Al 金屬含量為 1.1~1.2wt.%，表示三種雙金屬觸媒之金屬含量幾乎相同。Ce/Al-MSPs(50/25)的比表面積、孔洞體積與 Ce-Al-MSPs(25)幾乎相同，分別為  $917\text{m}^2/\text{g}$  與  $919\text{m}^2/\text{g}$  及  $0.71\text{cm}^3/\text{g}$  與  $0.68\text{cm}^3/\text{g}$ ，遠大於 Ce-ZSM-5 的  $360\text{m}^2/\text{g}$  與  $0.16\text{cm}^3/\text{g}$ ；而對於孔徑大小而言，Ce/Al-MSPs(50/25)與 Ce-Al-MSPs(25)分別為 2.53nm 與 2.64nm 屬於中孔洞(mesoporous)顆粒材質( $2\text{nm}<d<50\text{nm}$ )，同時也遠大於 Ce-ZSM-5 的 0.44nm 之微孔洞(microporous)顆粒材質( $d<2\text{nm}$ )，顯示 Ce/Al-MSPs(50/25)與 Ce-Al-MSPs(25)對於比表面積與孔徑大小結構方面均相當接近，二種觸媒中的 Ce, Al 金屬均能廣泛地平均分佈，而 Ce-ZSM-5 則是與 Ce/Al-MSPs(50/25), Ce-Al-MSPs(25)完全不同的微孔洞型式。

表 4.3 Ce/Al-MSPs(50/25), Ce-Al-MSPs(25), Ce-ZSM-5  
雙金屬觸媒之物性及化性分析

Sample name	Ce <sup>d</sup> (wt.%)	Al <sup>d</sup> (wt.%)	V <sub>pBJH</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	d <sub>BJH</sub> (nm)
Ce/Al-MSPs(50/25) <sup>a</sup>	2.7	1.2	0.71	917	2.53
Ce-Al-MSPs(25) <sup>b</sup>	2.6	1.1	0.68	919	2.64
Ce-ZSM5 <sup>c</sup>	2.8	1.2	0.16	360	0.44 <sup>e</sup>

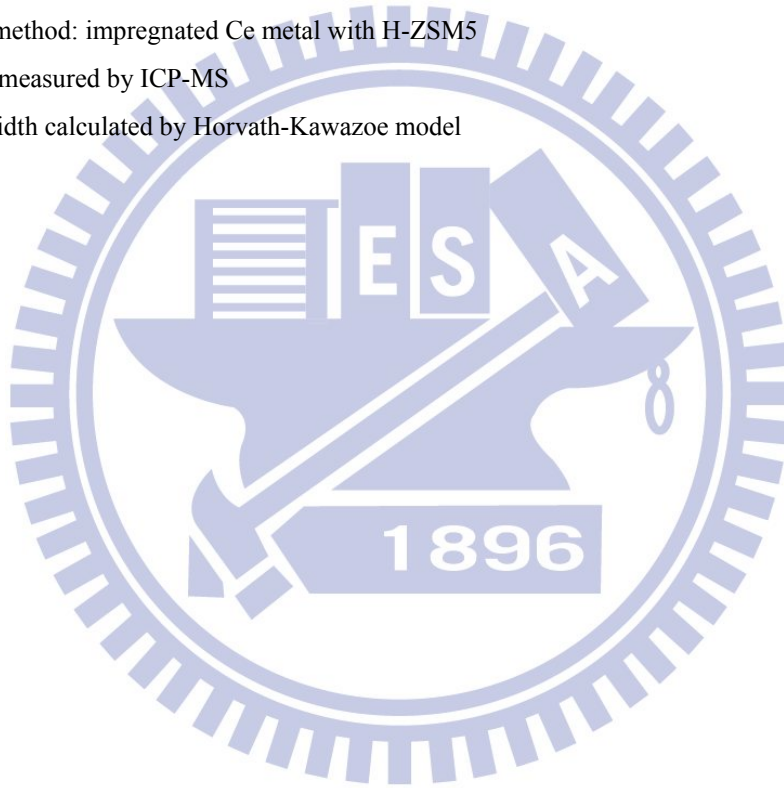
<sup>a</sup>Synthesis of Ce/Al-MSPs(50/25) by direct one-step Aero-EISA process

<sup>b</sup>Synthesis of Al-MSPs(25) by Aero-EISA process and then impregnated with Ce metal

<sup>c</sup>Synthesized method: impregnated Ce metal with H-ZSM5

<sup>d</sup>Ce, Al(wt%) measured by ICP-MS

<sup>e</sup>Mean pore width calculated by Horvath-Kawazoe model



## 氮氣吸脫附分析

圖 4.19 為 Ce/Al-MSPs(50/25)、Ce-Al-MSPs(25)及 Ce-ZSM-5 三種雙金屬觸媒對於氮氣吸脫附之等溫曲線圖。對照 IUPAC 所定義物理等溫吸附曲線之型式，Ce/Al-MSPs(50/25)及 Ce-Al-MSPs(25)屬於 type IV 型之等溫曲線，二者之氮氣吸附曲線陡升相對壓力值( $p/p_0$ )約在 0.3，代表孔徑大小平均分佈之中孔洞結構；而 Ce-ZSM-5 屬於 type I 型之等溫曲線，是一般沸石中常見的微孔洞材料，因為 Ce-ZSM-5 是以 ZSM-5 微孔洞顆粒為擔體再進行濕式含浸 Ce 金屬，所以 Ce-ZSM-5 也必為微孔洞材料；Ce-ZSM-5 之氮氣吸附曲線陡升相對壓力值( $p/p_0$ )集中在壓力一開始非常小之值，代表其孔徑大小平均分佈之微孔洞結構。另外對於脫附體積量而言，Ce/Al-MSPs(50/25)為最高量，Ce-Al-MSPs(25)次之，Ce-ZSM-5 為最低量，此孔徑大小與孔洞體積值之變化與表 4.3 之 BET 分析結果一致。

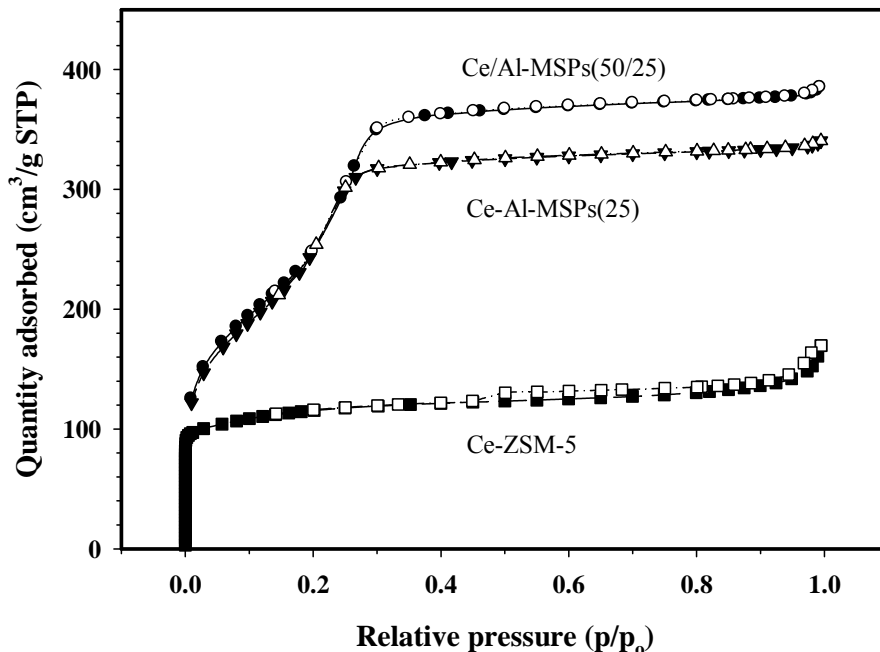
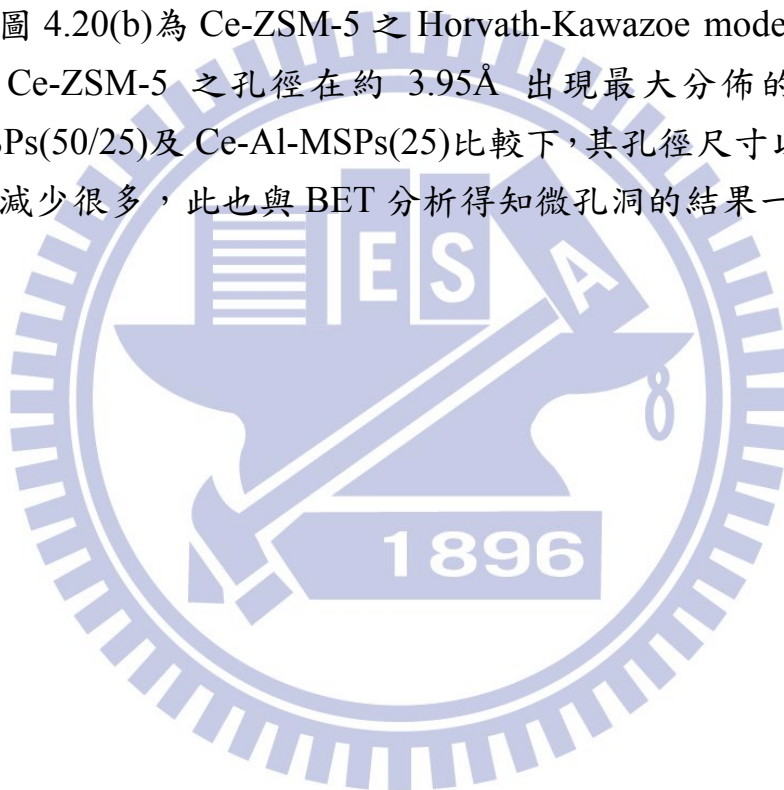


圖 4.19 Ce/Al-MSPs(50/25), Ce-Al-MSPs(25), Ce-ZSM-5 之等溫氮氣吸脫附曲線圖(吸附：實心符號、脫附：空心符號)

## BJH 孔徑尺寸分佈分析

圖 4.20(a)為 Ce/Al-MSPs(50/25), Ce-Al-MSPs(25)與 Ce-ZSM-5 之 BJH 孔徑尺寸分佈圖。圖中顯示 Ce/Al-MSPs(50/25)與 Ce-Al-MSPs(25)二種金屬觸媒之孔徑均為集中分佈，此與 BET 分析二種觸媒都具有高比表面積的特性，說明觸媒中的 Ce, Al 金屬均為廣泛地平均分佈之結果一致；而 Ce-ZSM-5 之 BJH 孔徑尺寸分佈顯然與另外二種金屬觸媒不同，雖然在孔徑 40Å 出現一個波峰，但是孔洞體積卻相對太小，此說明了 Ce-ZSM-5 並非為中孔洞之型式。

另外圖 4.20(b)為 Ce-ZSM-5 之 Horvath-Kawazoe model 孔徑尺寸分佈圖。Ce-ZSM-5 之孔徑在約 3.95Å 出現最大分佈的波峰，與 Ce/Al-MSPs(50/25)及 Ce-Al-MSPs(25)比較下，其孔徑尺寸以及孔洞體積均明顯減少很多，此也與 BET 分析得知微孔洞的結果一致。





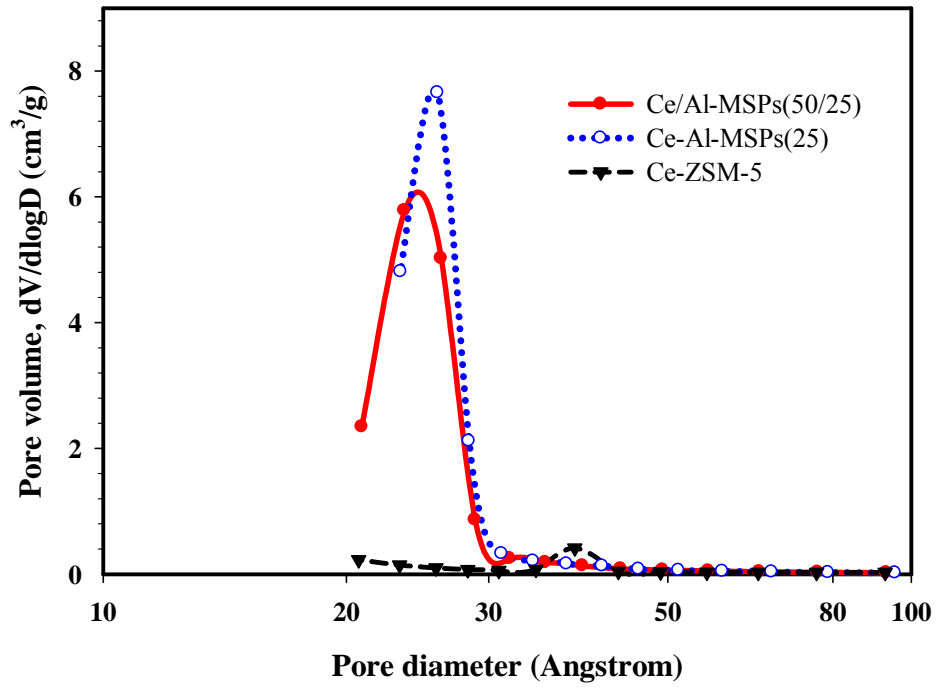


圖 4.20(a) Ce/Al-MSPs(50/25), Ce-Al-MSPs(25), Ce-ZSM-5 之 BJH 孔徑尺寸分佈圖

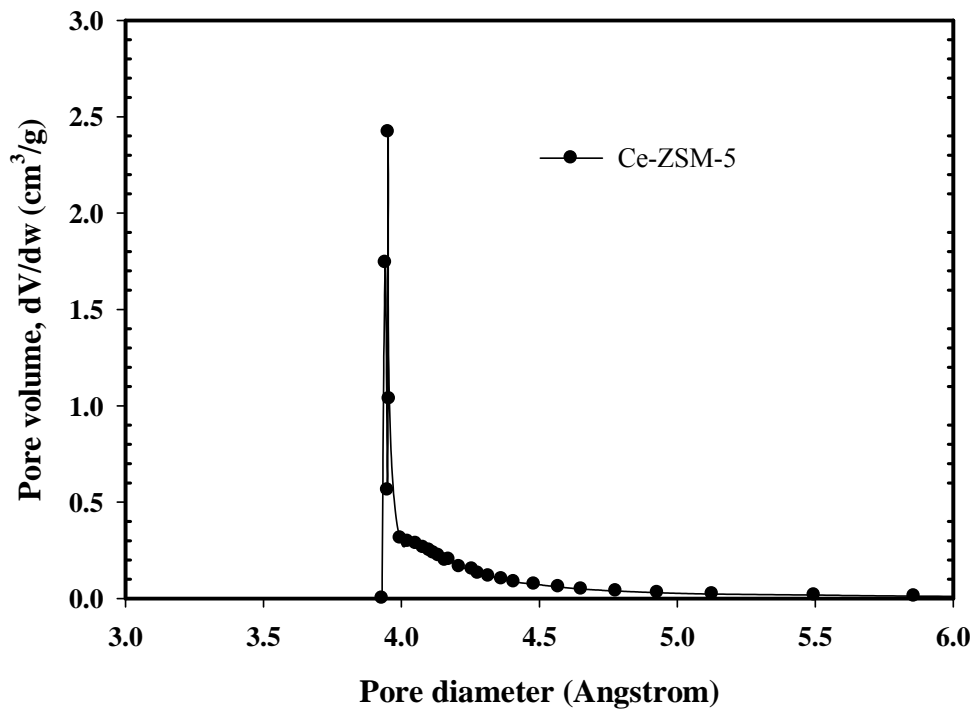


圖 4.20(b) Ce-ZSM-5 之 Horvath-Kawazoe model 孔徑尺寸分佈圖

## TEM 分析

圖 4.21 為 MSPs 與上述三種雙金屬觸媒的 TEM 微粒結構照相圖，照相倍率為 100000X，每個 TEM 圖下方之尺寸標示均為 20nm 大小。其中除了 Ce-ZSM-5 為不規則顆粒形狀外，其他三種以 MSPs 為主的材料為圓形微粒狀。Ce/Al-MSPs(50/25)與 Ce-Al-MSPs(25)之總金屬添加量為 3.9 及 3.7wt.%，仍可以看出 CeO<sub>2</sub> 的顆粒以及規則排列的孔洞同時存在，而在 Ce-ZSM-5 的 TEM 圖上很明顯看到有黑色的 CeO<sub>2</sub> 氧化態顆粒分佈，其顆粒大小也明顯大於 Ce/Al-MSPs(50/25)及 Ce-Al-MSPs(25)上的 CeO<sub>2</sub>，目測 CeO<sub>2</sub> 顆粒尺寸大約為 10nm 大小，同時也觀察到 Ce-ZSM-5 上的 CeO<sub>2</sub> 有群聚(agglomeration)的現象，推測其原因為製程與 ZSM-5 擔體孔洞結構所致，因為 Ce-ZSM-5 是以含浸法製程將 Ce 金屬加入 ZSM-5 而製備，所以 Ce 金屬無法如同 Ce/Al-MSPs(50/25)以 Aero-EISA 一步合成植入 Si-O-Al 結構中，而會以最易形成之 CeO<sub>2</sub> 氧化態型式存在於 ZSM-5 擔體顆粒上之原因外，加上 ZSM-5 是微孔洞結構且孔徑大小遠小於 Ce-Al-MSPs(25)的中孔洞結構，因此在濕式含浸的製程中，Ce 金屬也較不容易擴散進入 ZSM-5 的孔洞內，以至於與 Ce-Al-MSPs(25)相比有更多的 Ce 金屬在 ZSM-5 顆粒表面外部形成 CeO<sub>2</sub> 結構，因此 CeO<sub>2</sub> 形成群聚的機會與數量也就相對最高。

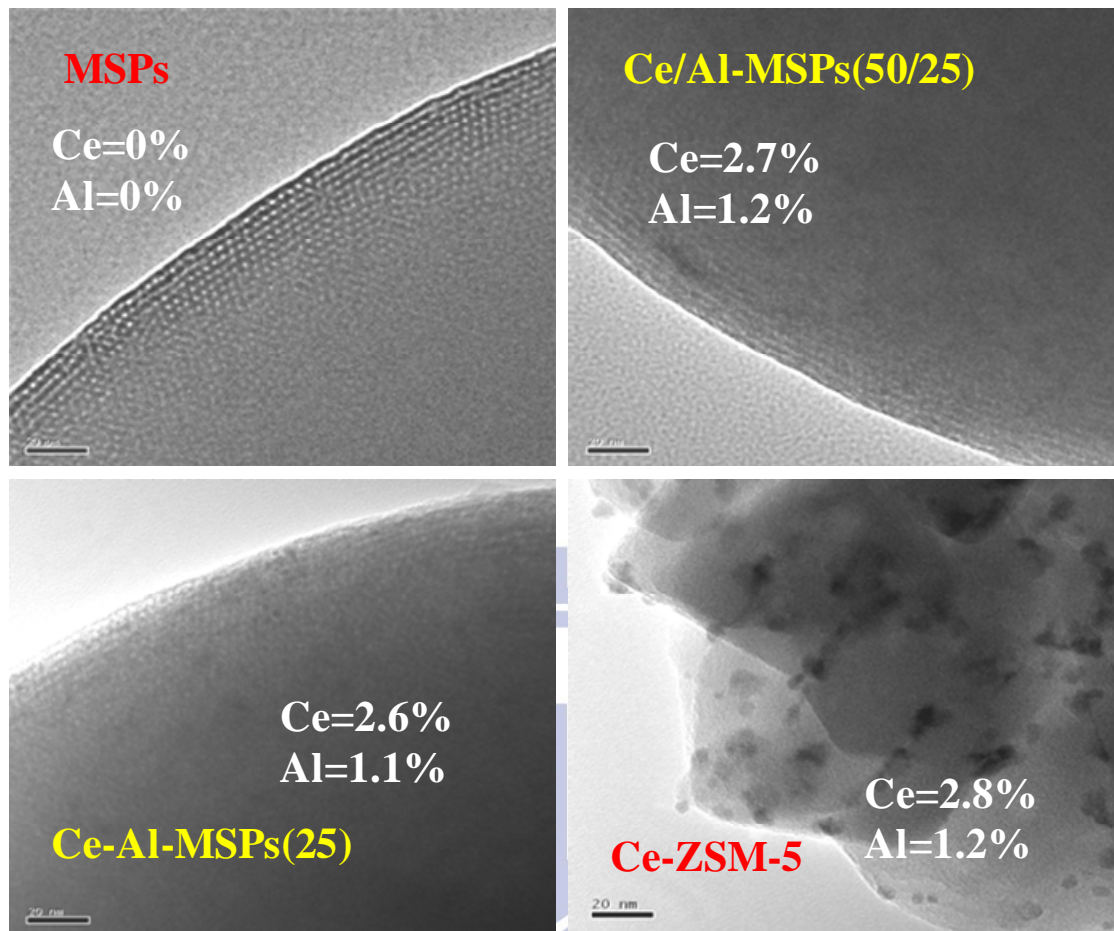


圖 4.21 MSPs 與 Ce/Al-MSPs(50/25), Ce-Al-MSPs(25), Ce-ZSM-5 微粒之 TEM 圖

## ESCA 光譜分析

圖 4.22(a)為 Ce/Al-MSPs(50/25), Ce-Al-MSPs(25), Ce-ZSM-5 雙金屬觸媒之 Ce(3d)ESCA 光譜圖,儀器所使用之 X 光源為鋁靶(Al K $\alpha$ ),掃描後數據以 C(1s)特徵束縛能波峰(Binding energy) 284.6eV 校正。三種雙金屬觸媒中之 Ce 金屬以 Ce<sup>3+</sup>與 Ce<sup>4+</sup>二種價態同時存在,分別為 Ce<sup>3+</sup>的二個 3d<sub>5/2</sub> 特徵束縛能波峰 V<sub>0</sub>(880.2eV)、V<sup>I</sup>(885eV)與二個 3d<sub>3/2</sub> 特徵束縛能波峰 U<sub>0</sub>(899.5eV)、U<sup>I</sup>(903.5eV),以及 Ce<sup>4+</sup>的三個 3d<sub>5/2</sub> 特徵束縛能波峰 V(882.1eV)、V<sup>II</sup>(888.1eV)、V<sup>III</sup>(898eV)與三個 3d<sub>3/2</sub> 特徵束縛能波峰 U(900.9 eV)、U<sup>II</sup>(906.4 eV)、U<sup>III</sup>(916.4eV)(Deshpande et al., 2005; Korsvik et al., 2007);其結果與 Angel 等人(2008)以含浸法製備  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>及 Kladis 等人(2001)以離子交換法製備 Ce-ZSM-5 金屬觸媒,也由 ESCA 分析同時存在 Ce<sup>3+</sup>與 Ce<sup>4+</sup>之結果一致。

對於 Ce<sup>3+</sup>及 Ce<sup>4+</sup>的特徵束縛能波峰訊號強度大小而言,Ce/Al-MSPs(50/25)最大,其次為 Ce-ZSM-5, Ce-Al-MSPs(25)的訊號強度最小。而在 Ce<sup>3+</sup>及 Ce<sup>4+</sup>特徵束縛能波峰的形式比較方面,Ce-ZSM-5 與 Ce-Al-MSPs(25)與圖 4.5(a)中之 Ce-MSPs 單金屬觸媒的波峰形式相近,其中的 Ce<sup>4+</sup>價態的特徵束縛能波峰都比 Ce<sup>3+</sup>價態明顯,表示以 CeO<sub>2</sub>的 Ce<sup>4+</sup>氧化態存在居多,其原因為二種雙金屬觸媒中的 Ce 金屬是以濕式含浸法加入 ZSM-5 與 Al-MSPs(25)擔體顆粒,因為濕式含浸法無法將 Ce 金屬植入 Si-O-Al 結構中,因此 Ce 金屬大都以最易形成之 CeO<sub>2</sub> 氧化態形式存在;又對於幾乎相同 Ce 金屬含量的 Ce-ZSM-5 與 Ce-Al-MSPs(25)而言,Ce-ZSM-5 特徵束縛能波峰的形式與大小均大於 Ce-Al-MSPs(25),其原因為在濕式含浸的製程中,Ce 金屬比較不易進入 ZSM-5 的微孔洞內,因此較容易在 ZSM-5 顆粒表面外形成 CeO<sub>2</sub> 結構顆粒,同時也更容易形成 CeO<sub>2</sub> 的群聚,此也與 TEM 之照相結果一致。另外 Ce-Al-MSPs(25)雖然有 919 m<sup>2</sup>/g 之高比表面積,顯示 CeO<sub>2</sub> 均勻分佈在觸媒顆粒上,但是因為 Al-MSPs(25)擔體為中孔洞結構之故,表示 CeO<sub>2</sub> 較容易進入而沉積在擔體的孔洞內,而較不易被 ESCA 的 X 光源於顆粒表面探測,因此 Ce<sup>3+</sup>或 Ce<sup>4+</sup>特徵束縛能波峰的形式與大小為最小。

Ce/Al-MSPs(50/25)金屬觸媒  $Ce^{3+}$  及  $Ce^{4+}$  特徵束縛能波峰的型式則與 Ce-Al-MSPs(25)、Ce-ZSM-5 及圖 4.5(a)之其他 Ce-MSPs 單金屬觸媒不同，其中代表  $Ce^{3+}$  之  $V^I$  (885eV)與  $U^I$  (903.5eV)的特徵束縛能波峰強度最大也最為明顯，推測其原因為一步合成之 Aero-EISA 製備方式能將部分的 Ce 金屬植入 Si-O-Al 或 Si-O-Si 之中而形成 framework 架構，加上  $917\text{ m}^2/\text{g}$  之高比表面積特性，顯示 Ce 金屬同時以  $Ce^{3+}(Ce_2O_3)$ 及  $Ce^{4+}(CeO_2)$ 的型式廣泛均勻地分佈在觸媒顆粒上。

圖 4.22(b)為上述三種雙金屬觸媒的 O(1s) ESCA 局部掃描圖譜。因為三種雙金屬觸媒的 Ce 金屬添加量僅為 2.6~2.8wt.%，無法如圖 4.5(b)中 Ce 金屬添加量 9.76wt.%之 Ce-MSPs(10)單金屬觸媒生成夠多之  $CeO_2$  顆粒，因此 O(1s)特徵束縛能波峰均在同一個 532.2eV 位置，此時的 O 為 Si-O-Si 結構中所表現出了的特徵束縛能波峰(Laachir et al., 1991; Carja et al. 2007)。



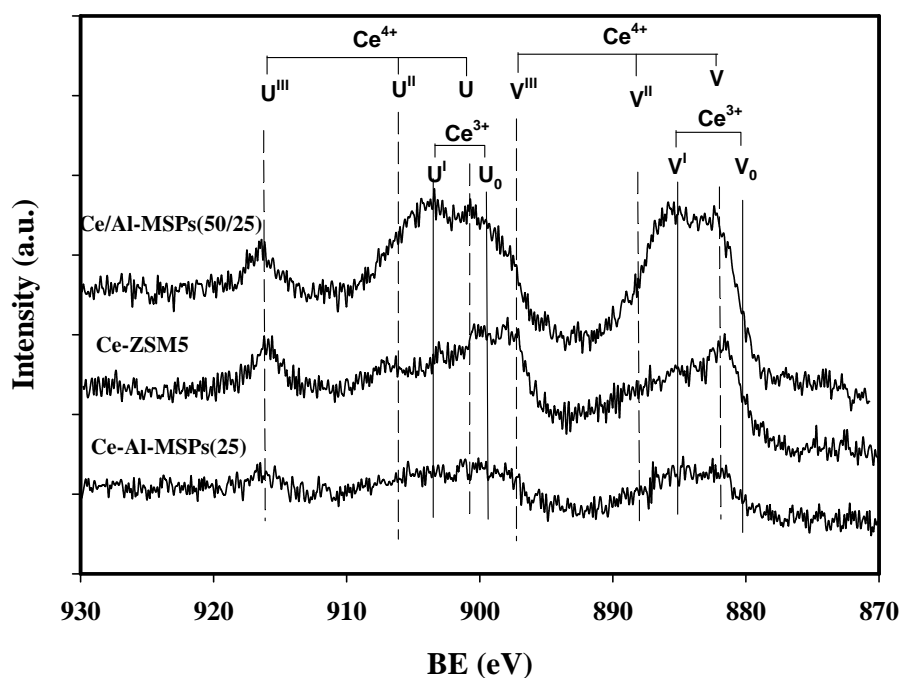


圖 4.22(a) Ce/Al-MSPs(50/25), Ce-Al-MSPs(25), Ce-ZSM-5 之 Ce(3d)ESCA 光譜圖

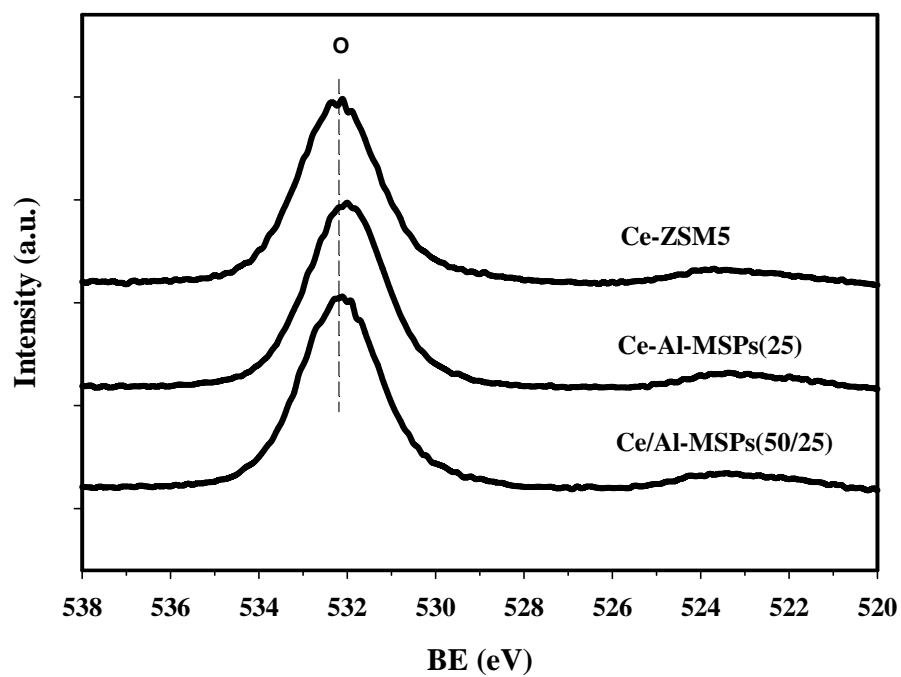


圖 4.22(b) Ce/Al-MSPs(50/25), Ce-Al-MSPs(25), Ce-ZSM-5 之 O(1s)ESCA 光譜圖

## <sup>27</sup>Al-NMR 光譜分析

圖 4.23 為上述三種雙金屬觸媒之鋁(Al)金屬固態核磁共振光譜儀分析圖譜。圖中顯示三種雙金屬觸媒中之 Al 主要係以化學位移波峰約 54 ppm 的四配位(tetrahedral coordination)樣式存在，四配位 Al 的波峰出現，顯示部分 Al 金屬元素與矽氧架構的中孔洞顆粒產生鍵結，成為中孔洞矽氧架構一部分，此時之鋁金屬元素被稱為 Framework Aluminum(FA)(Kosslick et al., 1999)。其中 Ce/Al-MSPs(50/25)為完全的四配位 Al 結構。

另外對於 Ce-Al-MSPs(25)與 Ce-ZSM-5 之雙金屬觸媒，除了大部分為四配位 Al 的結構以外，還存在另一個化學位移位置約 0 ppm 的波峰，此為六配位的型態(octahedral coordination)，六配位 Al 則代表了部份 Al 金屬元素獨立於矽氧架構之外，係存在於中孔洞顆粒內部，通常此 Al 金屬會以氧化鋁( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )的型態出現，此種 Al 金屬元素被稱為 Extra-framework Aluminum(EFA)(Kosslick et al., 1999)。其中在 Ce-Al-MSPs(25)中六配位 Al 的含量高於 Ce-ZSM-5。

Ce/Al-MSPs(50/25)與 Ce-Al-MSPs(25)雖然都是 Al-MSPs(25)的成分，但是因為製備方式的不同，以至於 Al 金屬在結構中有不同的型態出現；Ce/Al-MSPs(50/25)是以 Aero-EISA 一步自組裝合成，大部分的 Ce 金屬能夠在自組裝的反應過程中植入 Si-O-Al 結構中，如此也協助促使 Al 成為完全四配位的 FA 結構；而 Ce-Al-MSPs(25)是先以 Aero-EISA 一步合成 Al-MSPs 後再用含浸法加入 Ce 金屬，此時 Ce 金屬無法再植入 Si-O-Al 結構中，因此 Al 除了大部分為四配位的 FA 之外，還有少部分的六配位 EFA 型態。

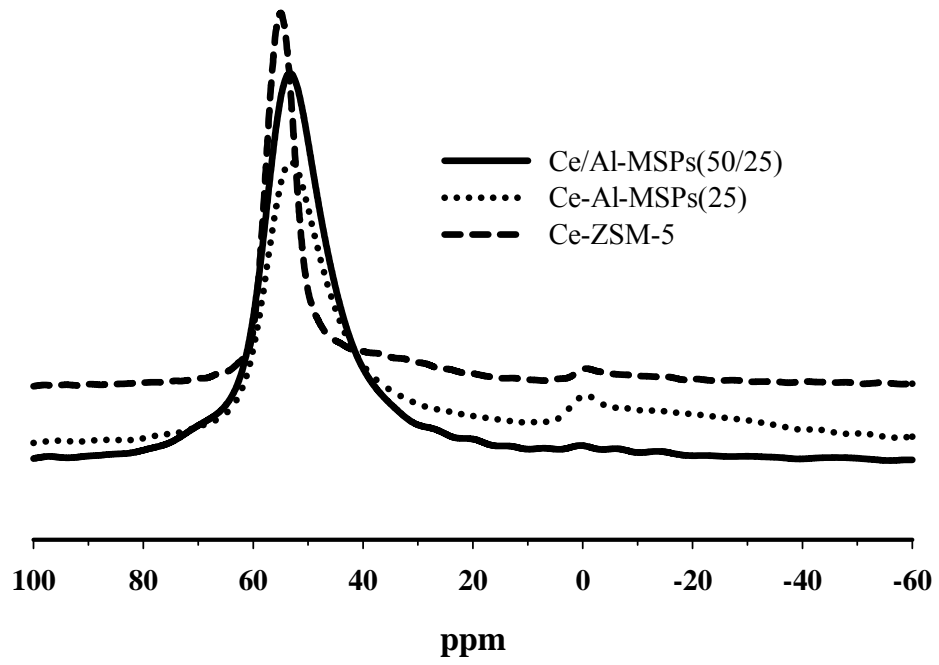


圖 4.23 Ce/Al-MSPs(50/25), Ce-Al-MSPs(25), Ce-ZSM-5 之  $^{27}\text{Al}$ -NMR 鋁金屬配位態分析圖





## NH<sub>3</sub>-TPD 與 H<sub>2</sub>-TPR 分析

圖 4.24(a)為上述三種雙金屬觸媒之 NH<sub>3</sub>-TPD 分析結果。NH<sub>3</sub>-TPD 的實驗可分析觸媒表面酸性基的強度、數量與形態，其中依照脫附量與溫度的變化關係可將酸性基分為弱酸性基(<150°C)、中酸性基(150~350°C)與強酸性基(>350°C)(Weber, 2007)。由圖 4.24(a)中的脫附波峰位置可知，Ce/Al-MSPs(50/25)與 Ce-Al-MSPs(25)是以弱酸性基為主，而 Ce-ZSM-5 則以弱酸性基與中酸性基為主，另外還有一小部分的強酸性基存在；三種雙金屬觸媒之 NH<sub>3</sub>-TPD 脫附量面積比較值如表 4.4 所示，當 NH<sub>3</sub>的總脫附量愈多時，表示觸媒酸基活性位置愈多，而當 NH<sub>3</sub>的脫附溫度愈高時，代表觸媒酸基愈強；其中 Ce-ZSM-5 雖然比表面積最低，但是 NH<sub>3</sub>的總脫附量為最高，且中酸性基與強酸性基的數量與比例也高於另外二種雙金屬觸媒，因此可推論 Ce-ZSM-5 金屬觸媒的酸性基數量最多，同時酸基強度也最大；而 Ce/Al-MSPs(50/25)與 Ce-Al-MSPs(25)的比表面積相近(917~919m<sup>2</sup>/g)，且都是以 Al-MSPs(25)為主之雙金屬觸媒，在 NH<sub>3</sub>-TPD 的脫附波峰也很類似，唯 Ce/Al-MSPs(50/25)的 NH<sub>3</sub>總脫附量比 Ce-Al-MSPs(25)還高，在弱酸性基的數量上面比 Ce-Al-MSPs(25)少，但是在中酸性基的數量上面比 Ce-Al-MSPs(25)多，推測其原因為製備方式不同所致。

表 4.4 Ce/Al-MSPs(50/25), Ce-Al-MSPs(25), Ce-ZSM-5  
雙金屬觸媒之 NH<sub>3</sub>-TPD 脫附面積值比較

sample	Total area	<150°C	150~350°C	>350°C
Ce/Al-MSPs(50/25)	8.87	64.9%	32.4%	2.7%
Ce-Al-MSPs(25)	7.92	70.1%	27.9%	2.0%
Ce-ZSM-5	10.48	37.0%	43.3%	19.7%

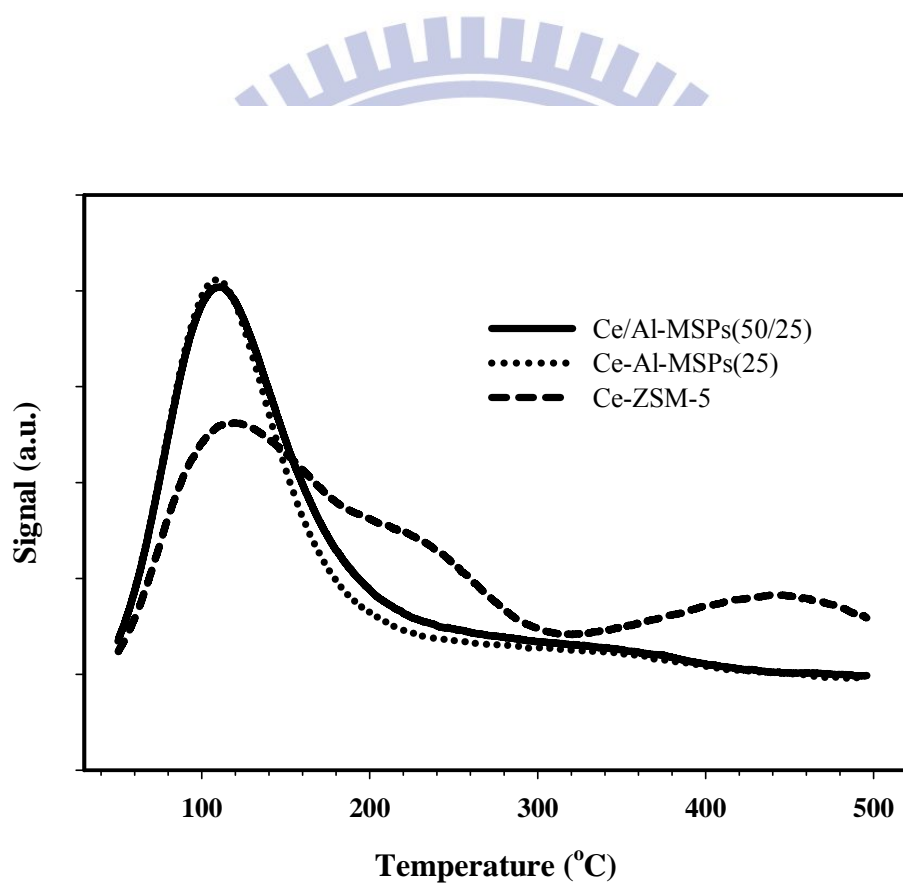


圖 4.24(a) Ce/Al-MSPs(50/25), Ce-Al-MSPs(25), Ce-ZSM-5 之 NH<sub>3</sub>-TPD 分析

圖 4.24(b)為上述三種雙金屬觸媒之 H<sub>2</sub>-TPR 分析結果。TPR 分析可決定觸媒上還原性基的總數，還原是促使某些觸媒活化的一個程序，同時也是量測金屬分散度之化學吸附所必需的前處理步驟。由圖 4.24(b)中可知，除了 Ce-ZSM-5 在低溫 100~150°C 有小部分的 H<sub>2</sub> 消耗量外，此為觸媒表面的 H<sub>2</sub> 或 O<sub>2</sub> 的脫附(Dai et al., 2008)，三種觸媒的 H<sub>2</sub> 還原溫度都是在 300°C 以上而且於 550°C 左右為最大值；低溫的波峰為觸媒表面 CeO<sub>2</sub> 的還原，而高溫(300~600°C)的 H<sub>2</sub> 消耗波峰表示觸媒表面覆蓋氧(capping oxygen, atom oxygen species, O<sup>-</sup>)的還原(Dai et al., 2008; Ntainjua et al., 2008)，而此覆蓋氧或晶格氧(lattice oxygen)可能是由於 CeO<sub>2</sub> 晶格中的缺陷(defect)所造成的，且由於覆蓋氧最易進行氧的移動(oxygen mobility)，所以是最具活性(Dai et al., 2008)。在三種金屬觸媒之中，Ce/Al-MSPs(50/25)的 H<sub>2</sub> 總消耗量最高，表示氧儲存容量(oxygen storage capacity, OSC)(Haiyan et al., 2001)與覆蓋氧的數量最高，同時也說明 CeO<sub>2</sub> 晶格中的氧缺陷以及氧移動數量也是最多。

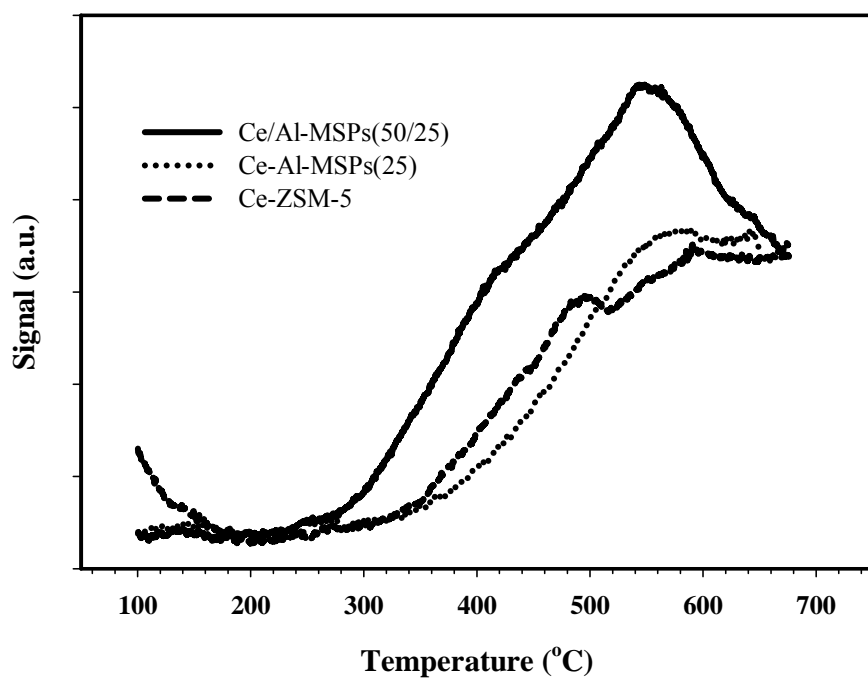


圖 4.24(b) Ce/Al-MSPs(50/25), Ce-Al-MSPs(25), Ce-ZSM-5 之 H<sub>2</sub>-TPR 分析



#### 4.4.2 低溫催化丙酮之效率比較

在反應溫度 150 及 200°C 時, Ce/Al-MSPs(50/25), Ce-Al-MSPs(25), Ce-ZSM-5 雙金屬觸媒種類、比表面積與丙酮催化效率之關係如圖 4.25。在 GHSV=15000h<sup>-1</sup>、低溫 150 及 200°C 下, Ce/Al-MSPs(50/25) 催化丙酮的效率最佳, 分別為 81.3%及 84.8%, 高於 Ce-Al-MSPs(25) 及 Ce-ZSM-5 之 55.3%與 72.1%以及 59.2%與 76.2%, 表示三種雙金屬觸媒在 Ce 及 Al 金屬含量相當的情形下, 比表面積的大小與丙酮催化效率的關聯性不大, 而雙金屬觸媒不同的物性結構以及製備方式所導致之不同金屬化性乃為丙酮催化反應之重要影響因子。

雖然 Ce/Al-MSPs(50/25)與 Ce-Al-MSPs(25)在比表面積、孔洞排列與孔徑大小分佈方面都相當接近, 但是 Ce/Al-MSPs(50/25)催化丙酮的效率最高, 而 Ce-Al-MSPs(25)卻是最低, 其原因為製備金屬觸媒的方式不同, 以至於 Ce, Al 金屬在觸媒中呈現不同的化學活性。由於 Aero-EISA 一步合成 Ce/Al-MSPs(50/25)之 Al 金屬是唯一完全為四配位鋁的 Framework Aluminum(FA)結構, 而 Ce-Al-MSPs(25)因為是以二步合成方法製備, Al 金屬除了四配位鋁的 FA 外, 還有六配位鋁的 Extra-framework Aluminum(EFA)結構; 四配位鋁的 FA 能提供布朗士特酸基(Brønsted acid site), 而六配位鋁的 EFA 則提供路易斯酸基(Lewis acid site)做為反應位址, 在酸性活度上, 布朗士特酸基比路易斯酸基更利於催化反應的進行(Kosslick et al., 1999), 因此對於丙酮的催化效率而言, Ce/Al-MSPs(50/25)明顯高於 Ce-Al-MSPs(25)。

金屬觸媒製備方式的不同也同樣影響 Ce 金屬的電子價態以及氧的結構。由 ESCA 分析結果得知, Ce/Al-MSPs(50/25)以數量最多的 Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及 CeO<sub>2</sub> 廣泛均勻地分佈在觸媒顆粒上, 而 Ce-Al-MSPs(25)的數量為最少; 且因為 Ce/Al-MSPs(50/25)材料上之 Ce<sup>3+</sup>特徵束縛能波峰強度最大也最為明顯, Ce<sup>3+</sup>在晶格中會因為 O<sup>2-</sup>(surface molecular adsorption oxygen species)的釋出而形成如圖 4.26 中的氧空缺(oxygen vacancy)(Deshpande et al., 2005), 而此氧缺陷(oxygen defect)的結構將有助於提升氧的移動(oxygen mobility)以及氧化反應的能力, 此不僅與 H<sub>2</sub>-TPR 分析 Ce/Al-MSPs(50/25)的 H<sub>2</sub> 總消耗量最高, 表示氧儲存

容量(oxygen storage capacity, OSC)最高，以及氧缺陷與氧移動的數量也是最多的結果一致，也說明了 Ce/Al-MSPs(50/25)表現出對丙酮最高的催化效率，同時這也與 Ntainjua 等人(2008)研究認為 CeO<sub>2</sub> 的氧缺陷(oxygen defect)濃度與氧化去除萘(naphthalene)的效率成正比，此外也與 Scire 等人(2003)、Kim 等人(2008)與 Delimaris 等人(2009)的研究結果一致，其探討 Au/Ce, Mn/Ce, Cu/Ce 等複合金屬觸媒由於不同金屬之間的配位結構關係，使得在晶格之間產生更多的氧移動現象(oxygen mobility)，因此氧化甲苯(toluene)的能力也是明顯大於單金屬觸媒 CeO<sub>2</sub>。

另一方面對於 Ce-ZSM-5 而言，雖然其比表面積遠小於其他二種觸媒，在 TEM 上也顯示 CeO<sub>2</sub> 的顆粒尺寸為最大及有群聚的現象，且丙酮分子 4.3 Å 之氣動直徑與 ZSM-5 微孔洞尺寸 4.4 Å 相當，因而無法有效利用其孔洞內的反應活性基(Ruthven et al., 1993)，但是由於 Ce-ZSM-5 在圖 4.24(a)TPD 脫附 NH<sub>3</sub> 的溫度結果顯示具有比另外二種雙金屬觸媒酸性更強更多的活性基，且六配鋁 EFA 的數量也少於 Ce-Al-MSPs(25)，所以對於丙酮的催化效率仍然高於比表面積最大之 Ce-Al-MSPs(25)，而僅次於以 Aero-EISA 一步合成而具有 Ce, Al 金屬協合效應(synergetic effect)之 Ce/Al-MSPs(50/25)金屬觸媒。

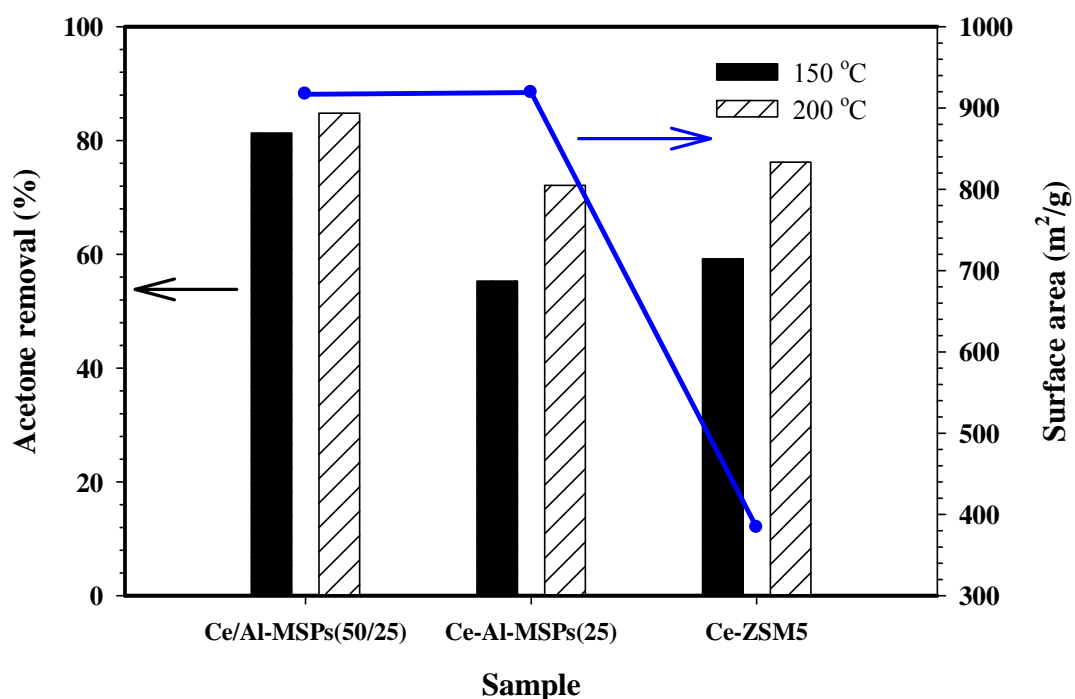


圖 4.25 反應溫度 150 及 200 °C、GHSV=15000h<sup>-1</sup>、丙酮濃度 1000ppmv、反應時間 30 分鐘，Ce/Al-MSPs(50/25), Ce-Al-MSPs(25), Ce-ZSM-5、比表面積與丙酮催化效率之關係

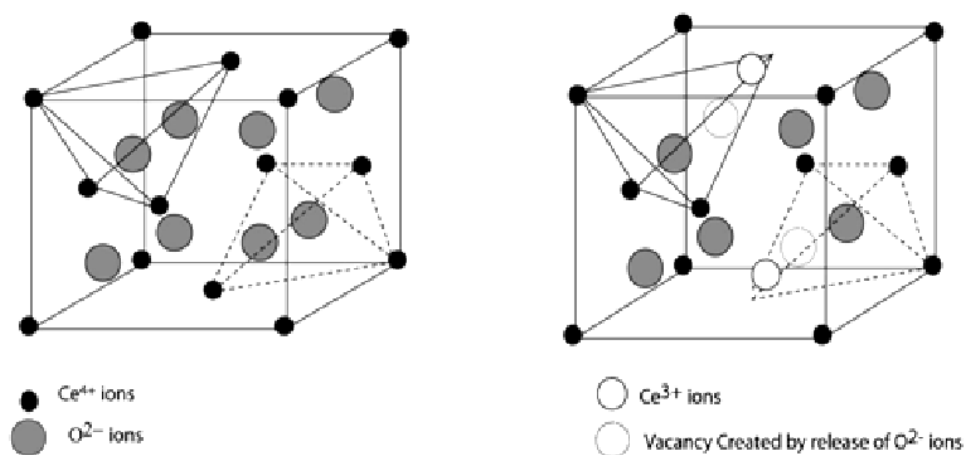


圖 4.26 Ce<sup>4+</sup>, Ce<sup>3+</sup> 與 O<sup>2-</sup> 於晶格內之排列示意圖 (Deshpande et al., 2005)

## GHSV 之影響

圖 4.27 為 Ce/Al-MSPs(50/25), Ce-Al-MSPs(25), Ce-ZSM-5 三種雙金屬觸媒在不同的 GHSV 反應條件下進行丙酮催化效率之實驗結果。在低溫 150°C 與 200°C，以及丙酮濃度 1000ppmv 與反應時間為 30 分鐘之條件下，當 GHSV 為 15000h<sup>-1</sup> 時，Ce/Al-MSPs(50/25) 催化丙酮的效率最高，其次為 Ce-ZSM-5，最低為 Ce-Al-MSPs(25)；但是當 GHSV 為 5000h<sup>-1</sup> 時，丙酮催化效率最高的觸媒為 Ce-ZSM-5，其次才是 Ce/Al-MSPs(50/25)，而最低仍是 Ce-Al-MSPs(25)。

當 GHSV 由 15000 h<sup>-1</sup> 降低至 5000 h<sup>-1</sup> 時，表示丙酮氣體分子與金屬觸媒之反應時間增長，此時由於 Ce-ZSM-5 具有最多最強的酸性基，因此更能在延長接觸時間條件下進行催化丙酮之反應，所以對於丙酮的催化效率能高於最多氧儲存及氧移動能力之 Ce/Al-MSPs(50/25)；而 Ce-Al-MSPs(25) 由於具有最少最弱的酸性基，同時氧儲存容量及氧移動能力也是最小，因此在所有反應條件下之丙酮催化效率都是最低。同時由於三種觸媒在反應時間的增加下，對於丙酮分子的反應更為充分，因此當 GHSV 為 5000 h<sup>-1</sup> 時，三種觸媒對於丙酮催化效率之差距為 150°C 之 98.5%~91.1% 與 200°C 之 98.6%~92.3%，明顯小於 GHSV 為 15000 h<sup>-1</sup> 時，150°C 之 81.3%~55.3% 與 200°C 之 84.8%~72.1%。



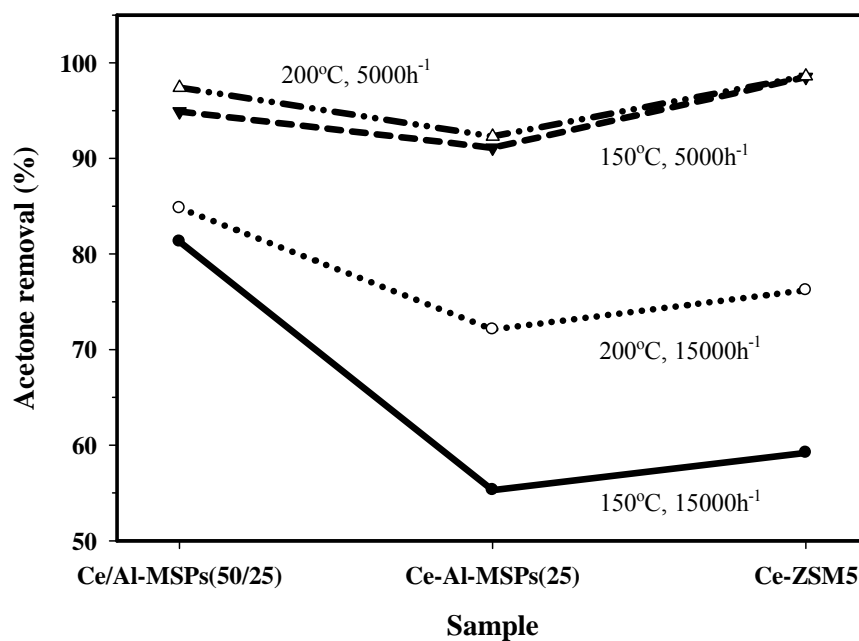


圖 4.27 Ce/Al-MSPs(50/25), Ce-Al-MSPs(25), Ce-ZSM-5 在不同 GHSV 反應條件下對於丙酮催化效率之影響；丙酮濃度 1000ppmv、反應溫度 150 及 200°C、反應時間 30 分鐘

## 低溫催化長效性能比較

本研究之長效實驗條件為丙酮濃度 1000ppmv、GHSV=5000h<sup>-1</sup>。圖 4.28(a)為 Ce/Al-MSPs(50/25), Ce-Al-MSPs(25), Ce-ZSM-5 雙金屬觸媒在 150°C 時丙酮催化之 24 小時長效實驗。在反應一開始時，三種觸媒的丙酮催化效率為 96~98%，經過 1 小時後，Ce-ZSM-5 的催化效率還能維持在 95% 以上為三種觸媒中之最高值，而 Ce/Al-MSPs(50/25)與 Ce-Al-MSPs(25)催化效率分別已降至 86.1%與 61.7%；但是在反應 1 小時之後，Ce-ZSM-5 的催化效率卻呈現急速下降，直到反應 12 小時只剩下 10.8%的丙酮催化效率；另外 Ce-Al-MSPs(25)只能在反應前 30 分鐘內維持丙酮催化效率在 91.1%，之後時間的催化效率也跟 Ce-ZSM-5 一樣急速降低，在反應 4 至 24 小時的時間催化效率降至 20 至 12%；而 Ce/Al-MSP(50/25)雖然在反應前 1 小時內的去除率並非最高，但是並沒有出現其他二種觸媒之催化效率隨著時間急速降低的情形，在反應前 2 小時之催化效率為 85% 以上，3 小時之後由 78%緩步降低至 24 小時的 74%。

圖 4.28(b)為 Ce/Al-MSPs(50/25), Ce-Al-MSPs(25), Ce-ZSM-5 雙金屬觸媒在 200°C 時丙酮催化之 72 小時長效實驗。與圖 4.28(a)的 150°C 實驗結果類似，在反應一開始時，三種觸媒的丙酮催化效率為 96~98%，在 1.5 小時的時間內，Ce-ZSM-5 的催化效率為最佳，仍維持在 97%，而此時 Ce/Al-MSPs(50/25)與 Ce-Al-MSPs(25)的催化效率已分別降至為 90%與 83.7%；但是 Ce-ZSM-5 在反應 2 小時之後的催化效率變化與 150°C 時一樣發生急速下降之情形，由 2 小時的 85.2%急速下降至 12 小時的 11.2%與 16 小時的 3.3%；另外 Ce-Al-MSPs(25)雖然只能在反應前面 40 分鐘內維持丙酮催化效率在 90%，之後在反應 72 小時之時間內，其催化效率卻並未像 150°C 時一樣地發生陡降的情形，而是在反應 1 至 72 小時的時間由 88.6%緩慢降低至 76.7%；而 Ce/Al-MSPs(50/25)在 200°C 的丙酮催化長效實驗變化與 150°C 時的情形一樣，在反應前 1.5 小時內的催化效率並非最高，但是 4 小時之後到反應結束 72 小時的時間，一直維持催化效率在 85%，為三種觸媒中最佳長效催化丙酮之觸媒。

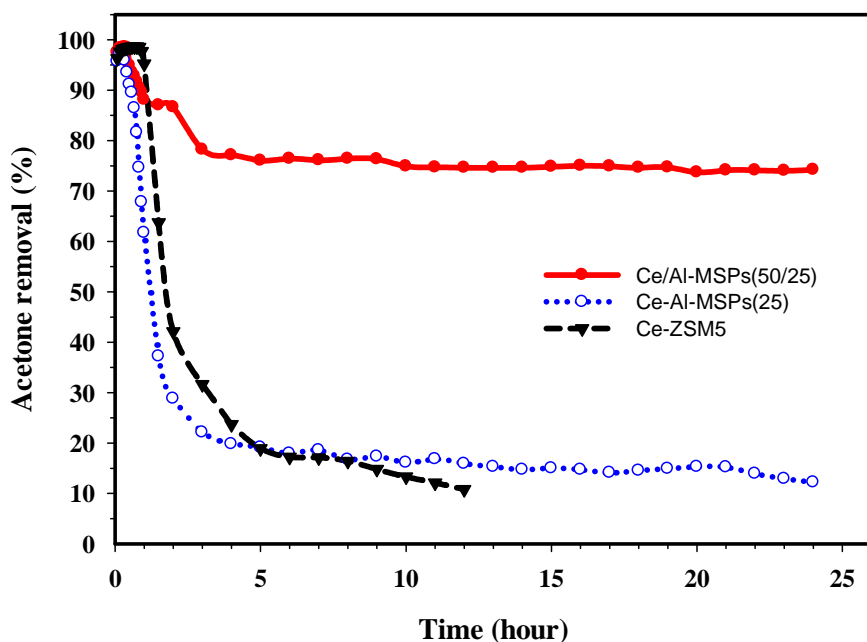


圖 4.28(a) 反應溫度  $150^{\circ}\text{C}$ 、空間速度  $\text{GHSV}=5000\text{h}^{-1}$  與丙酮濃度  $1000\text{ppmv}$  之條件下，Ce/Al-MSPs(50/25), Ce-Al-MSPs(25), Ce-ZSM-5 丙酮催化之長效實驗

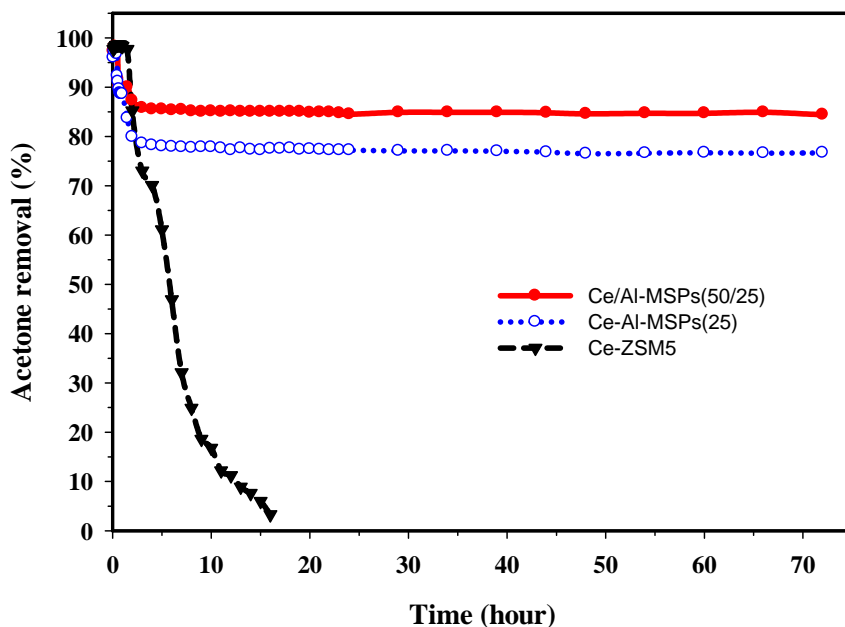


圖 4.28(b) 反應溫度  $200^{\circ}\text{C}$ 、空間速度  $\text{GHSV}=5000\text{h}^{-1}$  與丙酮濃度  $1000\text{ppmv}$  之條件下，Ce/Al-MSPs(50/25), Ce-Al-MSPs(25), Ce-ZSM-5 丙酮催化之長效實驗

綜合圖 4.28(a), (b)之丙酮催化長效實驗結果，Ce/Al-MSPs(50/25) 在反應前 1.5 小時內的催化效率雖然比 Ce-ZSM-5 低，但是其催化效率並未隨著反應時間的增長而有較明顯之陡降情形，在 150°C 經過 24 小時後之催化效率為 74%，200°C 經過 72 小時後為 85%；推測其原因為由於 Al 金屬對於低溫吸附的效果十分顯著，而 Ce/Al-MSPs(50/25)完全是由四配位鋁 FA 的結構型式存在，顯示部分 Al 金屬元素與矽氧架構的中孔洞顆粒產生鍵結，成為中孔洞矽氧架構一部分，所以在催化丙酮的長效時間過程中，因為 Al 金屬結構不易被破壞而能維持相當不錯的效果，再加上高比表面積、集中的孔徑分佈與 ESCA 分析 Ce 金屬 3d 價態的結果得知，CeO<sub>2</sub> 及 Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在 Ce/Al-MSP(50/25)上的分佈最多也最廣，同時最多的 Ce<sup>3+</sup> 在晶格中生成最多的活性氧空缺結構，以及具備最高的氧儲存容量與氧移動能力，因此在低溫長效催化丙酮過程中，丙酮分子容易在觸媒中 Al 金屬的吸附作用下，進而同時再被 CeO<sub>2</sub> 與氧空缺等氧化活性基進行協合效應(synergetic effect)的分解反應，此結果與 Cu/Al-MCM-41 的雙金屬觸媒中，Al 金屬能穩定在 MCM-41 中的 Cu 金屬，進而增加去除空氣污染物(NO<sub>x</sub>)的效率之研究結果一致(Karthik et al., 2009)。

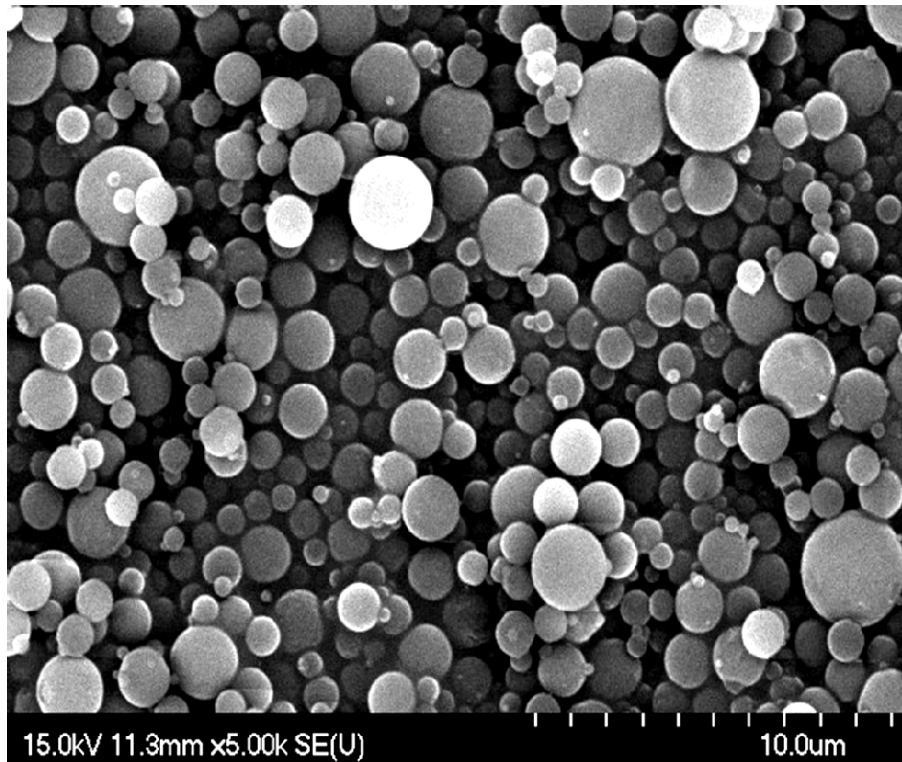
Ce-ZSM-5 在反應初期 1.5 小時內之催化效率為最高，但是隨著反應時間增加後丙酮的催化效率卻發生急速下降，在反應溫度 150~200°C 下，催化效率於 12 小時驟降至 10.8~11.2%，推測 Ce-ZSM-5 在反應初期最高催化效率之原因，主要是因為 Ce-ZSM-5 在 NH<sub>3</sub>-TPD 分析中有別於其他二種觸媒，具有最多中強度酸基、強酸基與總活性酸基數量，因此在反應初期 1.5 小時內觸媒的酸基數量與強度能有效催化丙酮分子，但是由於丙酮分子的氣動直徑大於 Ce-ZSM-5 微孔洞直徑的二分之一，因此丙酮分子無法有效擴散到 Ce-ZSM-5 孔洞內部進行催化反應，以至於隨著長效實驗反應時間的增長，當丙酮分子與觸媒表面全部的活性酸基進行反應至飽和後，若 Ce-ZSM-5 顆粒上群聚的 CeO<sub>2</sub> 無法繼續有效發揮協合效應去幫助催化丙酮分子，如此遂因為反應後期的酸基因為無法被 Ce 金屬及時活化而失去活性，因此造成催化效率急速下降。

Ce-Al-MSPs(25)由於酸基總數量最少以及大多為弱酸性基，因此在反應初期的催化效率也低於 Ce-ZSM-5；在 150°C 的長效實驗中，催化效率由反應前面 40 分鐘時間的 90%開始急遽降至 24 小時的 12%，但是在 200°C 的長效實驗中，催化效率卻並未如同 150°C 時發生急速降低，而是在 72 小時緩慢降低至 76.7%；推測其原因為 Ce-Al-MSPs(25)具有孔徑大小集中分佈之中孔洞結構，相較於 Ce-ZSM-5 的微孔洞結構，丙酮分子更容易擴散至孔洞內部，同時當反應溫度由 150°C 增加至 200°C 時，溫度的增加除了有利於丙酮分子在孔洞內部的擴散效應外，同時也有利於 CeO<sub>2</sub> 的氧化活性，因此在反應溫度為 200°C 時，丙酮分子容易在觸媒中 Al 金屬的吸附及 CeO<sub>2</sub> 的氧化作用下進行丙酮的催化反應。

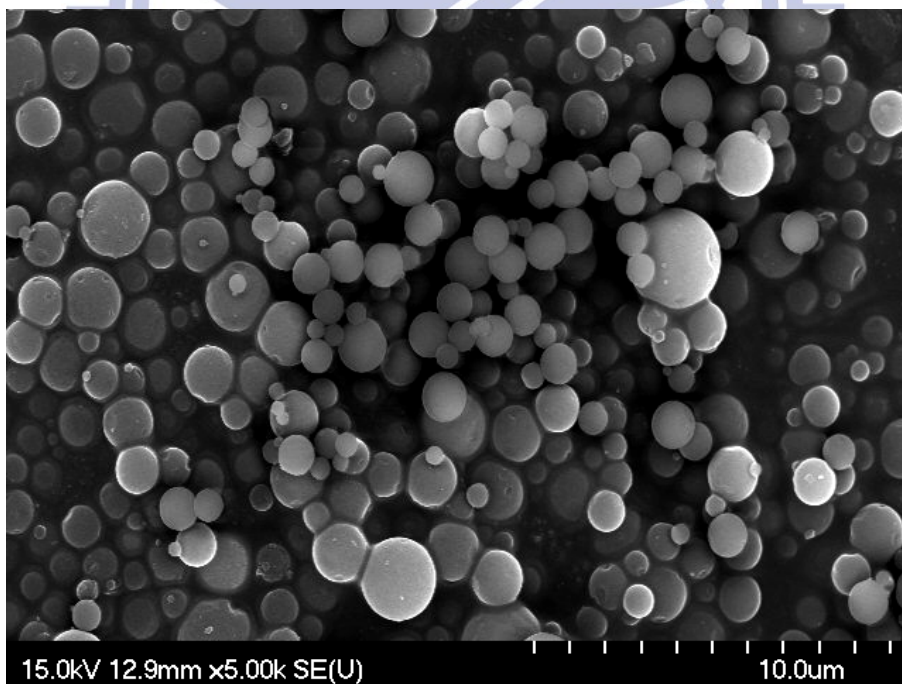
綜合以上長效實驗的結果與討論，Ce 與 Al 雙金屬觸媒於低溫進行丙酮催化反應的過程中，在反應初期的階段，Al 金屬的活性扮演最重要的關鍵角色，Al 金屬在結構中的酸基強度與數量多寡與丙酮催化效率成正比關係，此可由 NH<sub>3</sub>-TPD 分析材料酸基特性與圖 4.17(a), (b)中單金屬觸媒 Al-MSPs 在反應一開始有高催化效率之結果得到驗證。而在反應後期的階段中，Ce 金屬的活性、氧儲存容量與材料孔洞結構等為影響催化效率最重要的因素，亦即在丙酮分子持續與觸媒進行反應時，單靠 Al 金屬的酸基活性已無法將丙酮分子繼續進行催化，此時 Ce 金屬所形成的氧化態結構擔任活化 Al 金屬酸基活性與分解丙酮分子的重要角色，Ce/Al-MSPs(50/25)具有最多及最平均分佈的 CeO<sub>2</sub> 與 Ce<sup>3+</sup>價態，而 Ce<sup>3+</sup>在 CeO<sub>2</sub> 晶格中所形成的氧空缺 (oxygen vacancy)由於具有氧缺陷 (oxygen defect)與氧移動 (oxygen mobility)的特性，加上最高的氧儲存容量，因此呈現最佳之催化丙酮能力，而此時 Ce 金屬的觸媒催化活性與 Al 金屬的酸基活性同時存在下之協合效應 (synergetic effect)，將大幅提升丙酮的催化效率；除此之外，材料的孔洞結構與孔徑大小與丙酮分子擴散至孔洞內部進行反應的難易程度有關，也同樣為影響催化效率的重要因素。

## 長效實驗反應前後的 SEM 分析

圖 4.29(a), (b), (c) 為三種金屬觸媒在催化丙酮長效實驗反應前後之 SEM 照相圖。長效實驗反應後的樣品分別為 Ce/Al-MSPs(50/25) 在 200°C 反應 72 小時(丙酮催化效率 85%)，Ce-Al-MSPs(25) 在 150°C 反應 24 小時(丙酮催化效率 12%)，與 Ce-ZSM-5 在 150°C 反應 12 小時(丙酮催化效率 10.8%)。由圖 4.29(a) 之 SEM 照相結果得知，72 小時反應後與反應前的 Ce/Al-MSPs(50/25) 顆粒外觀差異不大，這是因為 Ce/Al-MSPs(50/25) 反應後的丙酮催化效率仍能維持在 85%，因此丙酮分子能被有效催化分解。但是對於 Ce-Al-MSPs(25) 而言，反應前後的顆粒外觀相差變化就很明顯，當進行 150°C、24 小時的反應後，由圖 4.29(b) 的 SEM 圖上明顯看到增加了許多群聚的異物附著，由反應後丙酮催化效率降至 12% 的結果推論，顆粒上附著的異物為無法完成催化反應的丙酮及其副產物。另外雖然 Ce-ZSM-5 在 12 小時 150°C 反應後的丙酮催化效率僅為 10.8%，但是由圖 4.29(c) 的 SEM 照片中無法看出反應前後顆粒外觀的差異，推測原因應該是 Ce-ZSM-5 本身的不規則形狀較難觀察出反應前後的差異以及 SEM 儀器的解析度不夠所致。

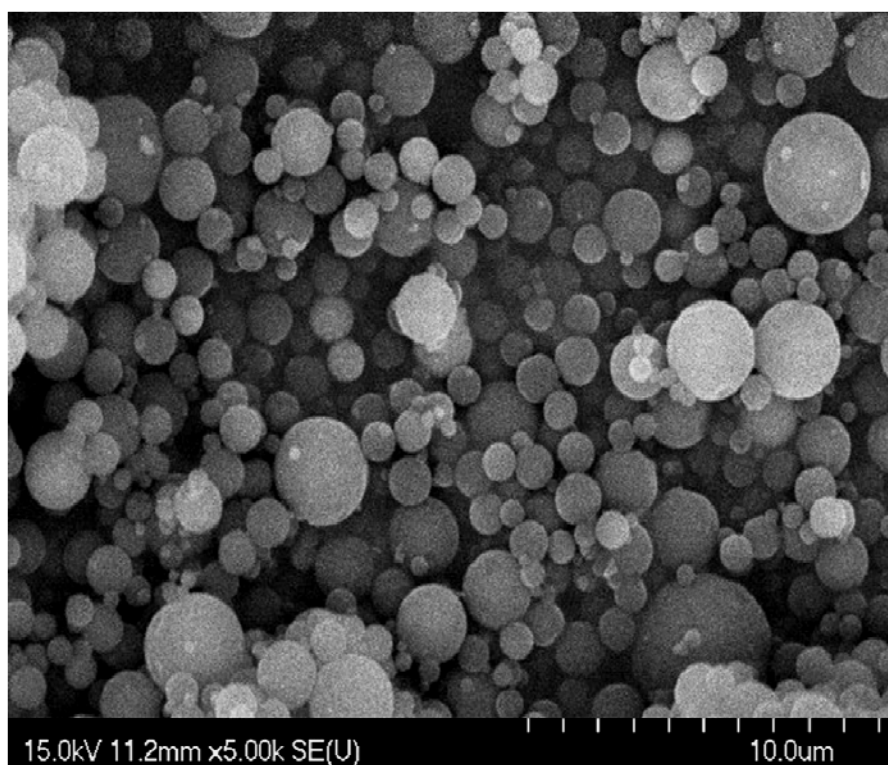


Ce/Al-MSPs(50/25)-fresh



Ce/Al-MSPs(50/25)-200°C-72h(85%)

圖 4.29(a) Ce/Al-MSPs(50/25)丙酮催化長效實驗反應前後之 SEM 圖



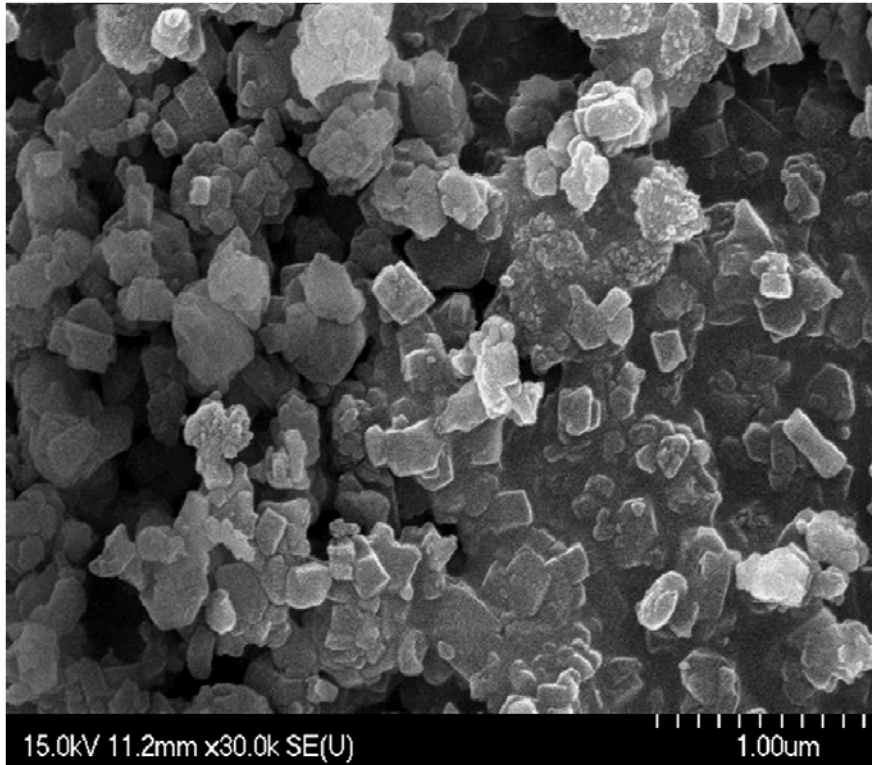
Ce-Al-MSPs(25)-fresh



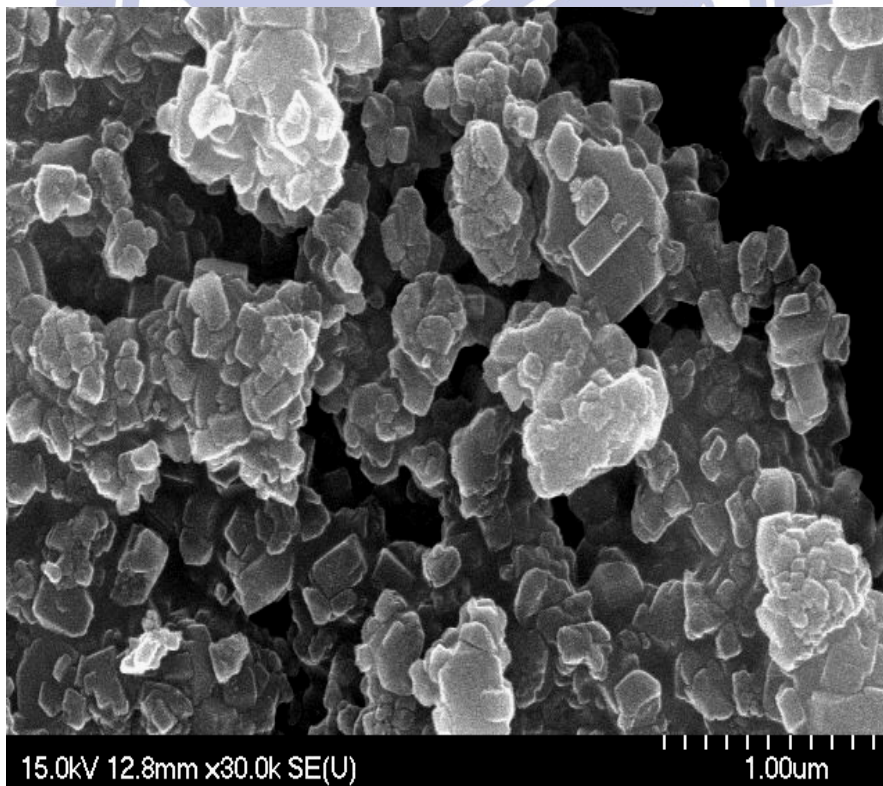
Ce-Al-MSPs(25)-150°C-24h(12%)

圖 4.29(b) Ce-Al-MSPs(25)丙酮催化長效實驗反應前後之 SEM 圖





Ce-ZSM-5-fresh



Ce-ZSM-5-150°C-12h(10.8%)

圖 4.29(c) Ce-ZSM-5 丙酮催化長效實驗反應前後之 SEM 圖

## 長效實驗反應前後的 BET 分析

圖 4.30(a), (b)為 Ce/Al-MSP(50/25), Ce-Al-MSPs(25), Ce-ZSM-5 雙金屬觸媒在催化丙酮長效實驗反應前後比表面積與孔洞體積之比較，其與催化效率之相關數據也整理於表 4.5 中。Ce/Al-MSP(50/25) 在反應後之丙酮催化效率仍為 85%，因此反應後之比表面積與孔洞體積只降低了 4.1%與 5.6%；而 Ce-ZSM-5 與 Ce-Al-MSPs(25)在長效實驗反應後之丙酮催化效率只剩 10.8~12%，由 SEM 的照相結果也得知，催化過程中無法反應完全的副產物與積碳(coke)阻塞了金屬觸媒孔洞，因此造成了比表面積與孔洞體積下降 14.4~14.8%及 18.8~20.6%。

表 4.5 Ce/Al-MSPs(50/25), Ce-Al-MSPs(25), Ce-ZSM-5 雙金屬觸媒長效實驗反應前後催化效率與 BET 之關係

Sample	Acetone removal(%)	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	Difference of $S_{BET}$ (%)	$V_{p_{BJH}}$ ( $cm^3/g$ )	Difference of $V_{p_{BJH}}$ (%)
Ce/Al-MSPs(50/25) -fresh	---	917	---	0.71	---
Ce/Al-MSPs(50/25) -200°C-72h	85	879	4.1	0.67	5.6
Ce-Al-MSPs(25) -fresh	---	919	---	0.68	---
Ce-Al-MSPs(25) -150°C-24h	12	783	14.8	0.54	20.6
Ce-ZSM-5 -fresh	---	360	---	0.16	---
Ce-ZSM-5 -150°C-12h	10.8	308	14.4	0.13	18.8

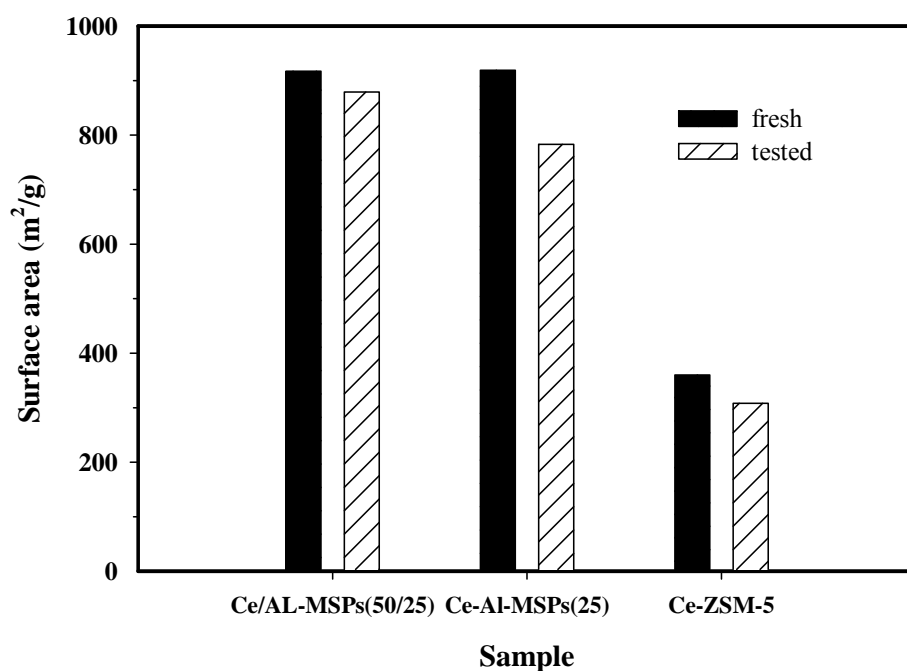


圖 4.30(a) Ce/Al-MSPs(50/25), Ce-Al-MSPs(25), Ce-ZSM-5 在催化丙酮長效實驗反應前後之比表面積比較

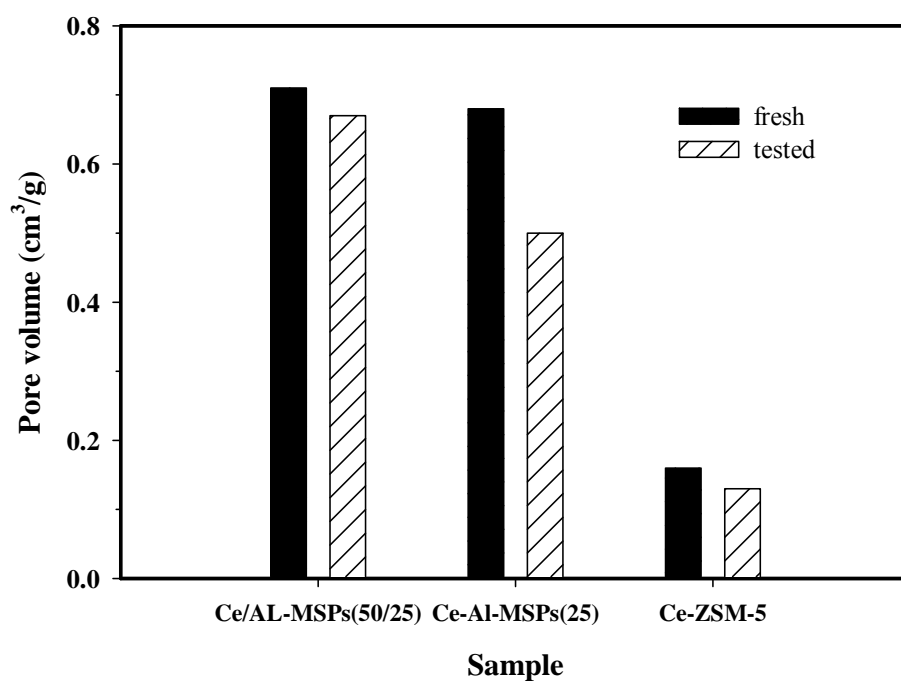


圖 4.30(b) Ce/Al-MSPs(50/25), Ce-Al-MSPs(25), Ce-ZSM-5 在催化丙酮長效實驗反應前後之孔洞體積比較

## 第五章 結論與建議

### 5.1 結論

本研究已成功藉由氣膠輔助揮發誘導自組裝製程 (Aerosol Assisted Evaporation Induced Self-Assembly, Aero-EISA) 直接製備金屬觸媒，實驗之 Aero-EISA 除了可以大幅度的縮短傳統水熱法製備 Metal-MCM-41 需費時 77 小時以上之時間外，還可以設計成連續式生產之製程，因此深具開發研究價值。本研究完成以 Aero-EISA 製備之金屬觸媒進行金屬種類的個別差異，最佳金屬的添加量，單/雙金屬觸媒的特性，與商用沸石及不同製程所製備之觸媒分析比較，藉由 BET、ICP-MS、XRD、TEM、SEM、ESCA、TPD、TPR、<sup>27</sup>Al-NMR 等儀器檢驗金屬觸媒之物理化學性質，再與催化丙酮效率進行比較探討，進而修正調整實驗製備參數，以及了解金屬觸媒材料之個別特性與應用。茲將研究成果整理成以下結論：

1. 研究以目前文獻上極少被用來製備金屬觸媒的 Aero-EISA 製程方式，一步合成出不同種類的非貴重金屬之單金屬觸媒 (Metal-MSPs)，並進行催化丙酮的效率探討；針對 Ce, Mn, Cu, Fe, Al-MSPs 單金屬觸媒而言，不同的單金屬觸媒有不同的比表面積、孔徑大小分佈與各自不同的金屬化學特性，實驗結果顯示 Ce-MSPs 中除了本身的 CeO<sub>2</sub> 狀態外，也會形成 CeO<sub>2-x</sub> 的非化學計量式，而此所形成的氧缺陷 (oxygen defect) 或是氧空缺 (oxygen vacancy) 的特性，則具有氧化還原循環作用的化學能力以及高度的氧儲存容量 (oxygen storage capacity, OSC)，因此在上述單金屬中催化丙酮的效果最好。
2. 針對 Ce-MSPs 的 Ce 金屬添加濃度進行物性分析與丙酮催化效率之比較；由於 Si/Ce 莫耳比為 25 之 Ce-MSPs(25) 有 951m<sup>2</sup>/g 的高比表面積與 3.72wt.% 最佳化的 Ce 金屬添加量，因此對於丙酮的催化效率為最高，而 Ce-MSPs(10) 雖然有最高 9.76wt.% 的 Ce 添加濃度，但是因為過多的 Ce 金屬添加量使觸媒的比表面積降低至 615m<sup>2</sup>/g，

同時孔徑分佈與孔洞結構為最差，因此即使在增加 Ce 活性金屬的條件下仍無法同步提高丙酮的催化效率。

3. 以單金屬觸媒中具有最高丙酮催化的 Ce-MSPs(25)，再與 Aero-EISA 一步合成之 Ce/Mn, Ce/Cu, Ce/Al-MSPs 雙金屬觸媒進行分析比較；實驗結果顯示，在高溫的反應條件下(>250°C)，Ce-MSPs(25)單金屬觸媒與 Ce 金屬為主的雙金屬觸媒對於丙酮的催化效率相差不多，然而在低溫 150°C 與 200°C 的反應條件下，Ce/Al-MSPs 對於丙酮的催化效率明顯高於單金屬 Ce 與其他種類的雙金屬觸媒，顯示 Ce 與 Al 金屬共存於 Ce/Al-MSPs 雙金屬觸媒之中有發揮協合效應(synergistic effect)；對於 Ce/Al-MSPs 而言，Al 金屬的添加量、觸媒的比表面積與 CeO<sub>2</sub> 的顆粒大小為決定雙金屬觸媒去除丙酮效率的重要影響因素，而由實驗結果得知，Si/Ce 莫耳比 50 與 Si/Al 莫耳比 25 的 Ce/Al-MSPs(50/25)有最佳的丙酮催化效率。
4. 在與半商用品及其他雙金屬觸媒的催化效率比較下，選用先以 Aero-EISA 一步合成 Al-MSPs(25)單金屬觸媒後，再以濕式含浸法製備出 Ce-Al-MSPs(25)雙金屬觸媒，以及以商用沸石 ZSM-5 為擔體，再用濕式含浸法合成 Ce-ZSM-5，上述二種雙金屬觸媒再與 Aero-EISA 一步合成之 Ce/Al-MSPs(50/25)於低溫 150°C 及 200°C 下進行催化丙酮的比較結果後發現，Ce/Al-MSPs(50/25)因為 Al 金屬為 FA 的四配位鋁形態，CeO<sub>2</sub> 分佈最多也最廣，且具有最多 Ce<sup>3+</sup> 會釋出 O<sup>2-</sup> 而形成氧空缺結構與最多的氧儲存容量，以及具有高比表面積與孔徑分佈，因此催化丙酮的效果最佳，同時在 150°C、24 小時與 200°C、72 小時的長效實驗下，去除率還能維持在 74%與 85%。

## 5.2 建議

1. 本研究所利用的 Aero-EISA 方法製備金屬觸媒是以對於吸附丙酮效率最佳之 Surf/Si 莫耳比例 0.18 為基礎配方，再搭配不同的金屬種類與濃度進行比較，因此建議對於製程配方參數與減低配方的化學材料費用同時進行後續的探討研究，如研究選用以較便宜甚至是光電廠廢棄物的矽基質取代原配方中的 TEOS，以及以價格便宜的另類介面活性劑(如 P123)取代原配方中的 CTAB，以期達到催化 VOCs 的最佳效率與價格最便宜的雙重目標。
2. 實驗所選用的 VOCs 為丙酮分子，其他如芳香族類的甲苯(toluene)、含氯化合物等均是重要的 VOCs 污染物種，此外還可再針對氧化還原雙功能(Bifunction)的污染物進行去除探討，如同時去除丙酮與氮氧化物的實驗，將更可以提升金屬觸媒的使用效率，因此建議未來可選用不同種類與型式的空氣污染物再進行研究比較，以獲得有關反應物的影響參數。
3. 本研究所設計的 Aero-EISA 製程是以震盪噴霧的原理進行氣膠的合成，雖然與水熱法等製備金屬觸媒的方式相比已經是簡單快速有效的製程，但是對於製程更趨於簡單化的設計提升部分，還可以選用工業界製造粉體廣為被選用的噴霧乾燥器來嘗試進行 Metal-MSPs 的合成，以期朝向後續具有量產的潛力開發市場。
4. 本研究以 Aero-EISA 一步合成之 Ce/Al-MSPs 金屬觸媒具有低溫有效催化丙酮之效果，主要是因為 Al 金屬之吸附活性與 Ce 金屬的催化活性所形成的協合效應(synergetic effect)所致，然而對於其中的吸附與催化反應卻未進行進一步之分別探討，因此建議未來可選用純氮氣或空氣各別進行 Ce/Al-MSPs 金屬觸媒吸附或催化丙酮的實驗，或以求得動力方程式等方法來進行吸附或催化反應的進一步研究討論。

## 第六章 參考文獻

- Abi-aad, E., Bechara, R., Grimblot, J., Aboukais, A. "Preparation and characterization of CeO<sub>2</sub> under an oxidizing atmosphere. Thermal analysis, XPS, and EPR study", *Chemistry of Materials* **1993**, 5, 793-797.
- Aguero, F.N., Barbero, B.P., Sanz, O., Lozano, F.J.E., Montes, M., Cadús, L.E. "Influence of the support on MnO<sub>x</sub> metallic monoliths for the combustion of Volatile Organic Compounds", *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2010**, 49, 1663-1668.
- Alifanti, M., Florea, M., Paevulescu, V.I. "Ceria-based oxides as supports for LaCoO<sub>3</sub> perovskite; catalysts for total oxidation of VOC", *Applied Catalysis B: Environmental* **2007**, 70, 400-405.
- Angel, G.D., Padilla, J.M., Cuauhtemoc, I., Navarrete, J. "Toluene combustion on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> catalysts prepared from boehmite and cerium nitrate", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2008**, 281, 173-178.
- Araujo, A.S. Aquino, J.M.F.B., Souza, M.J.B., Silva, A.O.S. "Synthesis, characterization and catalytic application of cerium-modified MCM-41", *Journal of Solid State Chemistry* **2003**, 171, 371-374.
- Argauer, R.J., Landolt, G.R. "Crystalline zeolite ZSM-5 and method of preparing the same", *U.S. Patent* **1972**, 3, 702, 889.
- Atwood, G.A., Greene, H.L., Chintawar, P., Rachapudi, R., Ramachandran, B., Vogel, C.A. "Trichloroethylene sorption and oxidation using a dual function sorbent/catalyst in a falling furnace reactor", *Applied Catalysis B: Environmental* **1998**, 18, 51-61.
- Baccile, N., Grosso, D., Sanchez, C.J. "Aerosol generated mesoporous silica particles", *Journal of Materials Chemistry* **2003**, 13, 3011-3016.
- Barman, S., Pradhan, N.C., Basu, J.K. "Kinetics of alkylation of benzene with isopropyl alcohol over Ce-exchanged NaX zeolite", *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2005**, 44, 7313-7319.
- Beck, J.S., Vartull, 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* **1992**, 114, 10834-10843.
- Blasin-Aube, V.B., Monceaux, B.L. "General study of catalytic oxidation of various La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>MnO<sub>3+x</sub> perovskite catalyst-influence of mixture",

- Applied Catalysis B: Environmental* **2003**, 43, 175-186.
- Bore, M.T., Rathod, S.B., Ward, T.L., Datye, A.K. "Hexagonal mesostructure in powders produced by evaporation-induced self-assembly of aerosols from aqueous tetraethoxysilane solutions", *Langmuir* **2003**, 19(2), 256-264.
- Bore, M.T., Marzke, R.F., Ward, T.L., Datye, A.K. "Aerosol synthesized mesoporous silica containing high loading of alumina and zirconia", *Journal of Materials Chemistry* **2005**, 15, 5022-5028.
- Bore, M.T., Mokhonoana, M.P., Ward, T.L., Coville, N.J., Datye, A.K. "Synthesis and reactivity of gold nanoparticles supported on transition metal doped mesoporous silica", *Microporous and Mesoporous Materials* **2006**, 95, 118-125.
- Breck, D.W. "Zeolite molecular sieves", Wiley, New York, **1974**.
- Brinker, C.J., Lu, Y.F., Sellinger, A., Fan, H. "Evaporation-induced self-assembly: Nanostructures made easy", *Advanced Materials* **1999**, 11(7), 579-585.
- Carja, G., Kameshima, Y., Okada, K., Madhusoodana, C.D. "Mn-Ce/ZSM-5 as a new superior catalyst for NO reduction with NH<sub>3</sub>", *Applied Catalysis B: Environmental* **2007**, 73, 60-64.
- Chen, I.P., Lin, S.S., Wang, C.H., Chang, L., Chang, J.S. "Preparing and characterizing an optimal supported ceria catalyst for the catalytic wet air oxidation of phenol", *Applied Catalysis B: Environmental* **2004**, 50, 49-58.
- Clause, B., Garrot, B., Cornier, C., Paulin, C., Simonot-Grange, M.H., Boutros, F. "Adsorption of chlorinated volatile organic compounds on hydrophobic faujasite: correlation between the thermodynamic and kinetic properties and the prediction of air cleaning", *Microporous and Mesoporous Materials* **1998**, 25, 169-177.
- Costa, C., Dzikh, I.P., Lopes, J.M., Lemos, F., Ribeiro, F.R. "Activity-acidity relationship in zeolite ZSM-5. Application of Brønsted-type equations", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2000**, 154, 193-201.
- Dai, Q., Wang, X., Lu, G. "Low-temperature catalytic combustion of trichloroethylene over cerium oxide and catalyst deactivation", *Applied Catalysis B: Environmental* **2008**, 81, 192-202.
- Degnan, T.F., Chitnis, G.K., Schipper, P.H. "History of ZSM-5 fluid



- catalytic cracking additive development at Mobil”, *Microporous and Mesoporous Materials* **2000**, 35-36, 245-252.
- Delimaris, D., Loannades, T. “VOC oxidation over CuO-CeO<sub>2</sub> catalysts prepared by a combustion method”, *Applied Catalysis B: Environmental* **2009**, 89, 295-302.
- Deshpande, S., Patil, S., Kuchibhatla, S., Seal, S. “Size dependency variation in lattice parameter and valency states in nanocrystalline cerium oxide”, *Applied Physics Letters* **2005**, 87, 133113-1-133113-3.
- Gandia, L.M., Gil, A., Korili, S.A. “Effects of various Alkali-acid additives on the activity of a manganese oxide in the catalytic combustion of ketones”, *Applied Catalysis B: Environmental* **2001**, 33, 1-8.
- Gandia, L.M., Vicente, M.A., Gil, A. “Complete oxidation of acetone over manganese oxide catalyst supported on alumina- and zirconia-pillared clays”, *Applied Catalysis B: Environmental* **2002**, 38, 295-307.
- Garcia, T., Solsona, B., Taylor, S.H. “Nano-crystalline ceria catalysts for the abatement of polycyclic aromatic hydrocarbons”, *Catalysis Letters* **2005**, 105(3-4), 183-189.
- Garcia, T., Solsona, B., Taylor, S.H. “Naphthalene total oxidation over metal oxide catalysts”, *Applied Catalysis B: Environmental* **2006**, 66, 92-99.
- Ghiaci, M., Abbaspur, A., Kia, R., Seyedeyn-Azad, F. “Equilibrium isotherm studies for the sorption of benzene, toluene, and phenol onto organo-zeolites and as-synthesized MCM-41”, *Separation and Purification Technology* **2004**, 40, 217-229.
- Gil, A., Vicente, M.A., Toranzo, R., Banares, M.A., Gandia, L.M. “Preparation, characterization and catalytic activity in the deep oxidation of acetone of Cr, Al-pillared saponites”, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **1998**, 72(2), 131-136.
- Gil, A., Vicente, M.A., Lambert, J.F., Gandia, L.M. “Platinum catalysts supported on Al-pillared clays application to the catalytic combustion of acetone and methyl-ethyl-ketone”, *Catalysis Today* **2001**, 68, 41-51.
- Greene H. L., Prakash, D. S., Athota, K. V. “Combined sorbent/catalyst media for desorption of halogenerated VOCs”, *Applied Catalysis B: Environmental* **1996**, 7, 213-224.
- Guillemot, M., Mijoin, J., Mignard, S., Magnoux, P. “Volatile organic

- compounds (VOCs) removal over dual functional adsorbent/catalyst system”, *Applied Catalysis B: Environmental* **2007**, 75, 249-255.
- Gutierrez-Ortiz J.I., de Rivas, B., Lopez-Fonseca R., Gonzalez-Velasco J.R. “Catalytic purification of waste gases containing VOC mixtures with Ce/Zr solid solutions”, *Applied Catalysis B: Environmental* **2006**, 65, 191-200.
- Gutierrez-Ortiz J.I., de Rivas, B., Lopez-Fonseca R., Gonzalez-Velasco J.R. “Study of the temperature-programmed oxidative degradation of hydrocarbons over Ce-based catalysts by evolved gas analysis”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2007**, 87(1), 55-60.
- Haiyan, C., Sayari, A., Adnot, A., Larachi, F. “Composition-activity effects of Mn-Ce-O composites on phenol catalytic wet oxidation”, *Applied catalysis B: Environmental* **2001**, 31, 195-204.
- Hampsey, J.E., Arsenault, S., Hu, Q., Lu, Y.F. “One-step synthesis of mesoporous metal-SiO<sub>2</sub> particles by an aerosol-assisted self-assembly process”, *Chemistry of Materials* **2005**, 17, 2475-2480.
- He, C., Li, J., Cheng, J., Li, L., Li, P., Hao, Z., Xu, Z.P. “Comparative studies on porous material-supported Pd catalysts for catalytic oxidation of benzene, toluene, and ethyl acetate”, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2009**, 48, 6930-6936.
- Hollander, M.A. den, Wissink, M., Makkee, M., Moulijn, J.A. “Gasoline conversion: reactivity towards cracking with equilibrated FCC and ZSM-5 catalysts”, *Applied Catalysis A: General* **2002**, 223, 85-102.
- Hu, C., Zhu, Q., Jiang, Z., Chen, L., Wu, R. “Catalytic combustion of dilute acetone over Cu-doped ceria catalysts”, *Chemical Engineering Journal* **2009**, 152, 583-590.
- Hung, C.T., Bai, H.L. “Adsorption behaviors of organic vapors using mesoporous silica particles made by evaporation induced self-assembly method”, *Chemical Engineering Science* **2008**, 63, 1997-2005.
- Hung, C.T., Bai, H.L., Karthik, M. “Ordered mesoporous silica particles and Si-MCM-41 for the adsorption of acetone: A comparative study”, *Separation and Purification Technology* **2009**, 64(3), 265-272.
- Jone, J., Ross, J.R.H. “The development of supported vanadia catalysts for the combined catalytic removal of the oxides of nitrogen and chlorinated hydrocarbons from flue gases”, *Catalysis Today* **1997**, 35, 97-105.
- Kadgaonkar, M.D., Laha, S.C., Pandey, R.K., Kumar, P., Mirajkar, S. P.,

- Kumar, R. "Cerium-containing MCM-41 materials as selective acylation and alkylation catalysts", *Catalysis Today* **2004**, 97, 225-231.
- Kalita, P., Gupta, N. M., Kumar, R. "Synergistic role of acid sites in the Ce-enhanced activity of mesoporous Ce-Al-MCM-41 catalysts in alkylation reaction: FTIR and TPD-ammonia studies", *Journal of Catalysis* **2007**, 245, 338-347.
- Karthik, M., Lin, L.Y., Bai, H.L. "Bifunctional mesoporous Cu-Al-MCM-41 materials for the simultaneous catalytic abatement of NO<sub>x</sub> and VOCs", *Microporous and Mesoporous Materials* **2009**, 117, 153-160.
- Kawi, S., Te, M. "MCM-48 supported chromium catalyst for trichloroethylene oxidation", *Catalysis Today* **1998**, 44, 101-109.
- Khaleel, A., Al-Nayli, A. "Supported and mixed oxide catalysts based on iron and titanium for the oxidative decomposition of chlorobenzene", *Applied Catalysis B: Environmental* **2008**, 80, 176-184.
- Khan, F.I., Ghoshal, A.K. "Removal of volatile organic compounds from polluted air", *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* **2000**, 13, 527-545.
- Kim, S.C. "The catalytic oxidation of aromatic hydrocarbons over supported metal oxide", *Journal of Hazardous Materials* **2002**, B91, 285-299.
- Kim, H.J., Choi, S.W., Inyang, H.I. "Catalytic oxidation of toluene in contaminant emission control system using Mn-Ce/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", *Environmental Technology* **2008**, 29, 559-569.
- Kladis, C., Bhargava, S.K., Foger, K., Akolekar, D.B. "Effects of air pollutants on the cerium exchanged high silica zeolite catalyst: a Fourier transform infrared study", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2001**, 171, 243-249.
- Klinghoffer A. A., Rossin, J. A. "Catalytic oxidation of chloroacetonitrile over a 1% platinum alumina catalyst", *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1992**, 31, 481-486.
- Korsvik, C., Patil, S., Seal, S., Self, W.T. "Superoxide dismutase mimetic properties exhibited by vacancy engineered ceria nanoparticles", *Chemistry Communication* **2007**, 1056-1058.
- Kosslick, H., Lischke, G., Parlitz, B., Fricke, R. "Acidity and active sites of Al-MCM-41", *Applied Catalysis A: General* **1999**, 184, 49-60.

- Kresge, C.T., Leonowicz, M.E., Roth, W.J., Vartuli, J.C., Beck, J.S. "Ordered mesoporous molecular sieve synthesized by a liquid-crystal template mechanism", *Nature* **1992**, 359(6397), 710-712.
- Krishnamoorthy, S., Rivas, J.A., Amiridis, M.D. "Catalytic combustion of 1,2-dichlorobenzene over supported transition oxides", *Journal of Catalysis* **2000**, 193, 264-272.
- Laachir, A., Perrichon, V., Badri, A., Lamotte, J., Catherine E., Lavalley J.C., Fallah, J.E., Hilaire, L., Normand F.I., Quemere, E, Sauvion, G.N., Tourel, O. "Reduction CeO<sub>2</sub> by hydrogen magnetic susceptibility and Fourier-transform infrared, ultraviolet and X-ray photoelectron spectroscopy measurements", *Journal of the Chemical Society, Faraday Transaction* **1991**, 87(10), 1601-1609.
- Laha, S.C., Mukherjee, P., Sainkar, S.R., Kumar, R. "Cerium containing MCM-41-type mesoporous materials and their acidic and redox catalytic properties", *Journal of Catalysis* **2002**, 207, 213-223.
- Li, W.B., Chu, W.B., Zhuang, M., Hua, J. "Catalytic oxidation of toluene on Mn-containing mixed oxides prepared in reverse microemulsions", *Catalysis Today* **2004**, 93-95, 205-209.
- Li, W.B., Zhuang, M., Xiao, T.C., Green, M.L.H.J. "MCM-41 supported Cu-Mn catalysts for catalytic oxidation of toluene at low temperatures", *Journal of Physical Chemistry. B* **2006**, 110, 21568-21571.
- Lin, Y.C., Bai, H.L., Chang, C.L. "Applying hexagonal nanostructured zeolite particles for acetone removal", *Journal of Air & Waste Management Association* **2005**, 55(6), 834-840.
- Lu, Y.F., Fan, H., Stump, A., Ward, T.L., Rieker, T., Brinker, C.J. "Aerosol-assisted self-assembly of mesostructured spherical nanoparticles", *Nature* **1999**, 398(6724), 223-226.
- Minico, S., Sire, S., Crisafulli, C., Galvagno, S. "Influence of catalyst pretreatments on volatile organic compounds oxidation over gold/iron oxides", *Applied Catalysis B: Environmental* **2001**, 34, 277-285.
- Mitsui, T., Matsui T. "Low-temperature complete oxidation of ethyl acetate over CeO<sub>2</sub> supported precious metal catalysts", *Topics in Catalysis* **2009**, 52, 464-469.
- Mu, Z., Li, J.J., Tian, H., Hao, Z.P., Qiao, S.Z. "Synthesis of mesoporous Co/Ce-SBA-15 materials and their catalytic performance in the catalytic oxidation of benzene", *Materials Research Bulletin* **2008**, 43, 2599-2606.

- Musialik-Piotrowska, A., Syczewska, K. A. "Catalytic oxidation of trichloroethylene in two-component mixtures with selected volatile organic compounds", *Catalysis Today* **2002**, 73, 333-342.
- Nevers, N. D. "Air Pollution Control Engineering", McGraw-Hill, 2<sup>nd</sup> ed., **2001**.
- Ntainjua, E., Garcia, T., Solsona, B., Taylor, S.H. "The influence of cerium to urea preparation ratio of nanocrystalline ceria catalysts for the total oxidation of naphthalene", *Catalysis Today* **2008**, 137, 373-378.
- Oumi, Y., Nemoto, S., Nawata, S., Fukushima, T., Teranishi, T., Sano, T. "Effect of the framework structure on the dealumination-realumination behavior of zeolite", *Materials Chemistry and Physics* **2002**, 78, 551-557.
- Papaefthimiou P., Ioannides, T., Verykios, X.E. "Catalytic incineration of volatile organic compounds present in industrial waste streams", *Applied Thermal Engineering* **1998**, 18, 105-1012.
- Park, S.H., Song, B.Y., Lee, T.G. "Effects of surfactant/silica and silica/cerium ratios on the characteristics of mesoporous Ce-MCM-41", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2008**, 14, 261-264.
- Paulis, M., Gandia, L.M., Gil, A., Sambeth, J., Odriozolo, J.A., Montes, M. "Influence of the surface adsorption-desorption process on the ignition curves of volatile organic compounds (VOCs) complete oxidation over supported catalysts", *Applied Catalysis B: Environmental* **2000**, 26, 37-46.
- Picasso, G., Gutierrez, M., Pina, M.P., Herguido, J. "Preparation and characterization of Ce/Zr and Ce/Mn based oxides for n-hexane combustion: Application to catalytic membrane reactors", *Chemical Engineering Journal* **2007**, 126, 119-130.
- Pina, M.P., Irusta, S., Menendez, M., Santamaria, J. "Combustion of volatile organic compounds over platinum-based catalytic membranes", *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1997**, 36, 4557-4566.
- Reddy, B.M., Khan, A., Lakshmanan, P., Aouine, M., Loridant, S., Volta, J.C. "Structural characterization of nanosized CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>, and CeO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> catalysts by XRD, Raman, and HREM techniques", *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, 109, 3355-3363.
- Ruthven, D.M., Kaul, B.K. "Adsorption of aromatic hydrocarbons in NaX zeolite. 2. Kinetics", *Industrial & Engineering Chemistry*

*Research* **1993**, 32, 2053-2057.

Scire, S., Minico, S., Grisafulli, C., Satriano, C., Pistone A. "Catalytic combustion of volatile organic compounds on gold/cerium oxide catalysts", *Applied Catalysis B: Environmental* **2003**, 40, 43-49.

Shan, R.K., Thonon, B., Benforado, D.M. "Opportunities for heat exchange application in environmental system", *Applied Thermal Engineering* **2000**, 20, 631-650.

Spinicci, R., Faticanti, M., Marini, P., De Rossi, S., Porta, P. "Catalytic activity of LaMnO<sub>3</sub> and LaCoO<sub>3</sub> perovskites towards VOCs combustion", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2003**, 197, 147-155.

Song, Y.Q., Feng, Y.L., Liu, F., Kang, C.L., Zhou, X.L. "Effect of variations in pore structure and acidity of alkali treated ZSM-5 on the isomerization performance", *Journal of molecular Catalysis A: Chemical* **2009**, 310, 130-137.

Terasaki, O. "Electron Crystallography" Erice, Italy, **2004**.

Trovarelli, A., Leitenburg, C., Boaro, M., Dolcetti, G. "The utilization of ceria in industrial catalysis", *Catalysis Today* **1999**, 50, 353-367.

Tuel, A. "Modification of mesoporous silicas by incorporation heteroelements in the framework", *Microporous and Mesoporous Materials* **1999**, 27, 151-169.

US EPA, Compendium of Method for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air, Second Edition, TO-14A, EPA/625/R-96/010B, <http://www.epa.gov/ttn/amtic/files/ambient/airtox/to-14ar.pdf>.

Velev, O.D., Kaler, E.W. "Structured porous materials via colloidal crystal templating: from inorganic oxides to metals", *Advanced Materials* **2000**, 12(7), 531-534.

Wang, C.H., Li, S.S. "Preparation an actived cerium oxide catalyst for the catalytic incineration of aromatic hydrocarbons", *Applied Catalysis A: General* **2004**, 268, 227-233.

Wang, S.P., Zheng, X.C., Wang, X.Y., Wang, S.R., Zhang, S.M., Yu, L.H., Huang, W.P., Wu, S.H. "Comparison of CuO/Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> and CuO/CeO<sub>2</sub> catalysts for low-temperature CO oxidation", *Catalysis Letters* **2005**, 105(3-4), 163-168.

Wang, X., Dai, Q., Yi, Z. "Low-temperature catalytic combustion of

- trichloroethylene over La, Ce, and Pt catalysts supported on MCM-41”, *Chinese Journal of Catalysis*, **2006**, 27(6), 468-470.
- Wang, X., Kang, Q., Li, D. “Catalytic combustion of chlorobenzene over MnO<sub>x</sub>/CeO<sub>2</sub> mixed oxide catalysts”, *Applied Catalysis B: Environmental* **2009**, 86, 166-175.
- Webber, R. “Relevance of PCDD/PCDF formation for the evaluation of POPs destruction technologies-Review on current status and assessment gaps”, *Chemosphere* **2007**, 67, S109-S117.
- Woolery, G.L., Kuehl, G.H., Timken, H.C., Chester, A.W., Vartuli, J.C. “On the nature of framework Brønsted and Lewis acid sites in ZSM-5”, *Zeolites* **1997**, 19, 288-296.
- Wu, J.C.S., Chang, T.Y. “VOC deep oxidation over Pt catalysts using hydrophobic supports”, *Catalysis Today* **1998**, 44, 111-118.
- Wu, Y., Zhang, Y., Liu, M., Ma, Z. “Complete catalytic oxidation of o-xylene over Mn-Ce oxides prepared using a redox-precipitation method”, *Catalysis Today* **2010**, 153, 170-175.
- Xia, Q.H., Hidajat, K., Kawi, S. “Adsorption and catalytic combustion of aromatics on platinum-supported MCM-41 materials”, *Catalysis Today* **2001**, 68, 255-262.
- Yuliati, L., Hamajima, T., Hattori, T., Yoshida, H. “Highly dispersed Ce(III) species on silica and alumina as new photocatalysts for non-oxidative direct methane coupling”, *Chemistry Communication* **2005**, 4824-4826.
- Zhao, X.S., Ma, Q., Lu, G.Q. “VOC removal: Comparison of MCM-41 with hydrophobic zeolites and activated carbon”, *Energy & Fuels* **1998**, 12, 1051-1054.
- 台灣環保署，“空氣污染防制-揮發性有機物空氣污染管制及排放標準”，**2005**，<http://w3.epa.gov.tw/epalaw/search/LordiDispFull.aspx?type=04&lname=0162>
- 顏秀慧，沸石對揮發性有機物吸附行為之研究，博士論文，**1997**。