國立交通大學環境工程研究所

碩士論文

運用擴張劑合成不同孔洞結構之中孔洞 吸附材料及其應用於二氧化碳捕獲之研究 Use of expander to synthesize mesoporous adsorbents of different pore structure and their application for the CO₂ greenhouse gas

capture96

IIII

TIM

研究生:林崇瑋 指導教授:白曛綾教授 民國一百年七月 運用擴張劑合成不同孔洞結構之中孔洞吸附材料及其

應用於二氧化碳捕獲之研究

Use of expander to synthesize mesoporous adsorbents of different pore structure and their application for the CO₂ greenhouse gas capture



致謝

時光飛逝,碩士兩年生活將要結束,首先要由衷感謝我的指導教 授 白曛綾教授,讓我學到了許多以往在大學生活所學不到的態度及 經驗,在老師悉心的指導啟發下,我能夠有更多的空間進行發揮,且 在處理二氧化碳的領域上,學到許多相關知識與技能。另外,在每星 期的 Meeting 討論中,更可以培養我們的英文聽說能力及邏輯性的思 考,對於未來在職場上相信也會有很大的助益,同時也要感謝林弘萍 教授、張宗良副教授與林育旨副教授於口試期間給予的諸多指教與建 議,讓學生的論文可以更趨完善。

在這兩年中,要特別感謝亮毅學長的指點,讓我的研究可以順利 的進行,還帶領我進入健身的領域,這些經驗難得可貴,還有侑霖、 祐莒學長,讓我在一開始懵懂無知中,可以獲得幫助,無論在修課或 是實驗上。同期的詩婉、志成、國華、佳錡有幸能與你們一起奮鬥, 這兩年可以有好朋友分享喜怒哀樂,一起運動打拼,有許多愚蠢的回 憶是一件很棒的事,其中要特別感謝詩婉大姐的幫助,雖然你很愛台 灣國語,但任何瑣碎的事都可以向妳求助,實驗室的大小事也都由你 包辦,新進的學弟妹黃色世元、乖乖智傑、樂天玟華、Huy 哥、神算 紘宇,有你們的加入,實驗室也多了更多有趣的事和話題。在此亦要 謝謝島島寶貝,是你讓我在許多挫折時刻,備感溫馨、有後盾,妳也 是我成長進步的動力,有你陪伴,我可以有更多笑容。

最後要感謝我親愛的家人,媽咪還有在天堂的爸爸,因為有你們 的辛苦打拼,我才可以沒有後顧之憂的努力念書、進步,也要感謝你 們給我的一切,對於我所擁有的,我也很感恩知足,這些日子,你們 都辛苦了,未來我一樣會盡一切努力,不讓你們失望。

林崇瑋 謹於

交通大學

中華民國一百年七月

摘要

由於現階段對影響 CO2 吸附量之關鍵因子,各家眾說紛紜,因此 本研究目的為運用擴張劑以擴張中孔洞材料之孔徑及孔洞體積,並使 其材料穩定性佳、再現性高,而後探討不同孔洞結構對 CO2吸附量及 胺基嫁接之影響。本研究以中孔洞 Si-MCM-41 為基材,運用一步合 成法添加擴張劑 TMB(1,3,5-Trimethylbenzene)及改變製備參數以調整 孔洞大小及對應之孔洞結構,探討不同添加量與不同水熱合成時間所 製成中孔洞材料的物性變化,藉此掌握相關合成比例與參數,並以製 備出不同孔洞大小之吸附材進行二氧化碳吸附測試。研究結果發現, 成功擴張孔洞之吸附材仍可具備高比表面積(700~800 m²/g)之特性, 並將其孔徑與孔體積由 3 nm、0.9 cm³/g 擴大為 7~14 nm 與 1.6~2.3 cm3/g。而後續之二氧化碳吸附測試顯示,研究中合成之擴大孔洞吸 附材於 33 及 50 wt.% 胺基改質下之吸附效能分別可達 109 及 125 mg CO₂/g adsorbent, 遠優於原先之 Si-MCM-41 胺基化後的 70 及 97 mg CO₂/g adsorbent。本研究亦探討各種不同孔洞結構之中孔洞材料對 CO₂ 吸附量以及胺基嫁接分布的影響,並經由數據歸納分析出影響二氧化 碳吸附量的關鍵因素為中孔洞吸附材之總孔洞體積及孔洞大小。

關鍵字: 中孔洞矽基材料、擴張劑、二氧化碳吸附、改質劑

Abstract

The structure of mesoporous support is found to play a vital role in the performance of CO_2 adsorption capacity, but literature data still show no conclusion yet. The purpose of this study is to expand the pore diameter and the pore volume of the MCM-41 base material via the use of pore expander. Then, the effect of different pore structures on the CO_2 adsorption capacity and amine grafting will be discussed. In this study, the mesoporous material of MCM-41 is used as the substrate, and by adding the expansion agent of TMB (1,3,5-Trimethylbenzene) and changing the preparation parameters the pore diameter and the pore structure can be adjusted. The amount of TMB and the hydrothermal synthesis time on the pore structure are evaluated. Then several pore-expanded mesoporous materials with different pore structures are synthesized and functionalized with TEPA in order to evaluate the CO_2 adsorption performance of these materials.

The result shows that successful expansion on the pore diameters and volumes of MCM-41 is achieved, with the pore diameter increases from 3 nm up to 14 nm, and the pore volume increases from 0.99 cm³/ g up to 2.3 cm³/ g. In the meanwhile the high surface area of around 800 m²/ g can still be maintained. Furthermore, the correlation between CO₂ adsorption capacity and the pore structure properties (pore size, pore volume and specific surface area) is studied. The result of the linear regression indicates that the CO₂ adsorption capacity has the strongest correlation with the total pore volume of the mesoporous materials (R²>0.9). And the optimal TEPA grafted amount on the pore-expanded MCM-41adsorbent is 50 % (wt.). It exhibits a 125 mg/g adsorption capacity, which is superior to that of the original MCM-41, 97 mg/g.

Keywords: Mesoporous materials, CO₂ capture, Expansion agent, Modification

摘要	I
目錄	III
表目錄	IV
第一章 前言	1
1.1 研究緣起	1
1.2 研究目的	2
第二章 文獻回顧	4
2.1 分子擴散效應與中孔洞分子篩歷史與簡介	4
2.2 中孔洞分子篩 MCM-41 之基本特性	6
2.3 中孔洞材料 MCM-41 之合成	8
2.3.1 水熱法(hydrothermal synthesis)	8
2.3.2 中孔洞材 MCM-41 之合成機制	11
2.4 調整中孔洞孔徑及物性之方法	12
2.5 中孔洞吸附材吸附原理	17
2.6 中孔洞吸附材料吸附捕獲 CO2之研究	19
2.7 中孔洞材料捕獲二氧化碳之相關研究	24
2.7.1 孔徑大小及孔洞結構對二氧化碳吸附效能之影響	24
2.7.2 CO2吸附效能受改質劑與改質方法之影響	30
第三章 研究方法	34
3.1 研究流程	34
3.2 實驗藥品及儀器	36

3.3 中孔洞材料 MCM-41 之合成
3.4 中孔洞材料孔洞擴張之製備流程
3.5 金屬化中孔洞材料之製備流程41
3.6 中孔洞材料之鑑定42
3.7 中孔洞材料之二氧化碳吸附應用測試46
3.7.1 胺基化合成中孔洞材料46
3.7.2 中孔洞材料吸附测試系統47
第四章 結果與討論
4.1 中孔洞材料之物性鑑定
4.1.1 擴張孔洞之中孔洞結構-TEM 分析49
4.1.2 擴張孔洞之中孔洞結構-SEM 分析
4.1.3 擴孔合成時間對中孔洞材料之孔洞結構影響55
4.1.4 擴孔劑量不同對中孔洞材料之孔洞結構影響
4.1.5 後加酸合成法對中孔洞顆粒之孔洞結構影響
4.2 孔洞擴張之中孔洞材料:CO2 吸附測試與探討74
4.2.1 胺基化中孔洞材料表面官能基-紅外線光譜分析74
4.2.2 胺基化中孔洞材料: 二氧化碳吸附測試76
4.2.3 孔洞結構影響二氧化碳吸附量之線性迴歸結果78
4.2.4 影響二氧化碳飽和吸附量之孔洞結構特性探討85 Ⅳ

4.4 不同 TEPA 負載量之中孔洞材料表面官能基分析與 CO2吸附测 4.4.2 TEPA 負載量對中孔洞材料之孔洞結構影響.......94 第五章 結論與建議 5.1 結論...... 5.2 建議...... 第六章 參考文獻 <u>...</u> 89 6 m

表目錄

表 2-1 孔洞性物質分類(Taguchi and Schuth 2005)	6
表 2-2 各吸附質的氣動直徑(aerodynamic diameter)	6
表 2-3 不同水熱合成方法	10
表 2-4 調整中孔洞孔徑之方法	16
表 2-5 未經改質之各類吸附材吸附 CO2之相關研究	20
表 2-6 經改質之各類型吸附材吸附 CO2之相關研究	
表 2-7 各種分子篩之孔洞結構	
表 2-8 影響 CO2 吸附量之孔洞結構	
表 3-1 不同濃度百分比之改質劑克數	47
表 4-1 中孔洞顆粒之比表面積 SBET、平均孔洞大小 d	BJH 與孔體積 Vp
	01
表 4-2 中孔洞顆粒之比表面積、平均孔洞大小與孔體	積67
表 4-3 中孔洞顆粒之比表面積、平均孔洞大小與孔體	積73
表 4-4 中孔洞顆粒之比表面積、平均孔洞大小與孔體	積77

表 4	-5	彙整二氧化碳吸	附量與孔洞結構之	相關性8	36
-----	----	---------	----------	------	----

表 4-8 不同含浸比例之中孔洞顆粒表面積、平均孔洞大小與孔體積



圖目錄

圖 2-1 M41S 之各種立體結構(Selvam et al. 2001)	8
圖 2-2 MCM-41 之可能合成機制(Zhao et al. 1996)	12
圖 2-3 利用有機物進行孔徑擴大的改質流程(Franchi et al. 2005)	27
圖 3-1 研究流程	35
圖 3-2 中孔洞 Si-MCM-41 製作之流程	39
圖 3-3 中孔洞材料孔洞擴張之製作流程	41
圖 3-4 TGA 測試系統	46
圖 3-5 吸附管柱测試系統	48
圖 4-1 TEM 影像(A)MCM-41、(B)DS-MCM-TMB(0.75)、 (C)DS-MCM-TMB(1.5)、(D)DS-MCM-TMB(1.75)	51
圖 4-2 中孔洞材料之 SEM 影像(A)MCM-41、(B)DS-MCM-TMB(1. (C)(D)DS-MCM-TMB(1.75)	.5) 、 54
圖 4-3 等温吸附/脫附曲線	57
圖 4-4 中孔洞材料之孔徑分佈示意圖	59
圖 4-5 擴張孔洞之水熱合成時間與孔洞大小的關係圖	61
圖 4-6 擴張孔洞之水熱合成時間與比表面積的關係圖	62
圖 4-7 擴張孔洞之水熱合成時間與孔洞體積的關係圖	62
圖 4-8 等溫吸附/脫附曲線: (a) MCM-41、(b) DS-MCM-TMB(0.7:	5)、
(c) DS-MCM-TMB(1) \cdot (d) DS-MCM-TMB(1.25)	64
圖 4-9 中孔洞材料之孔徑分佈示意圖	65
圖 4-10 擴張孔洞之擴張劑量比例與孔洞大小的關係圖	67
圖 4-11 擴張孔洞之擴張劑量比例與比表面積的關係圖	68
圖 4-12 擴張孔洞之擴張劑量比例與孔洞體積的關係圖	68
圖 4-13 等溫吸附/脫附曲線: (A) MCM-41、(B) MCM-41(dn)、(C) DS-MCM-TMB(dn)-1、(D) DS-MCM-TMB(dn)-2) 71

圖	4-14 中孔洞材料之孔徑分佈示意圖	.72
圖	4-15 以胺基 TEPA 改質中孔洞材料之紅外線穿透光譜	.75
圖	4-16 胺基化中孔洞材料吸附 CO2之破出曲線	.77
圖	4-17 胺基化中孔洞材料之二氧化碳飽和吸附量	.78
圖	4-18 胺基化中孔洞材料之二氧化碳吸附量與孔徑大小的關係圖	.79
圖	4-19 胺基化中孔洞材料之二氧化碳吸附量與比表面積的關係圖	.80
圖	4-20 胺基化中孔洞材料之二氧化碳吸附量與孔洞體積的關係圖	.80
圖	4-21 胺基化中孔洞材料之二氧化碳吸附量與孔徑大小的關係圖	.81
圖	4-22 胺基化中孔洞材料之二氧化碳吸附量與比表面積的關係圖	.82
圖	4-23 胺基化中孔洞材料之二氧化碳吸附量與孔洞體積的關係圖	.82
圖	4-24 胺基化中孔洞材料之二氧化碳吸附量與孔徑大小的關係圖	.83
圖	4-25 胺基化中孔洞材料之二氧化碳吸附量與比表面積的關係圖	.84
圖	4-26 胺基化中孔洞材料之二氧化碳吸附量與孔洞體積的關係圖	.84
圖	4-27 中孔洞材料:含浸比例 50 wt.%之氮氯吸脱附曲線	.88
圖	4-28 中孔洞材料之孔徑分佈示意圖	.89
圖	4-29 胺基改質中孔洞材料之二氧化碳吸附量比較	.91
圖	4-30 不同含量 TEPA 改質中孔洞材料之熱重分析圖	.93
圖	4-31 等温吸附/脱附曲線	.96
圖	4-32 中孔洞材料之孔徑分佈示意圖	.97
圖	4-33 不同含浸比例改質中孔洞材料之二氧化碳吸附量與剩餘孔 體積分析比較	洞 .99
圖	2 金屬化中孔洞顆粒之 TEM 影像	105
圖	3 等溫吸附/脫附曲線: (a) Si-MCM-41、(b) Si-MCM-41(ht)、(c) Al-MCM-41、(d) Al-MCM-41(ht)	105
圖	4 中孔洞材料之孔徑分佈示意圖	105

第一章 前言

1.1 研究緣起

自七十年代以來,各地普遍發生氣候異常,氣象學家認為溫室 效應(Greenhouse Effect)是不可忽視的重大因素。而大氣層中之溫室氣 體以二氧化碳為最主要之氣體。人類對石化能源的消耗,使大量 CO₂ 被排放於大氣層中。據推測到西元 2050 年,地球平均溫度將上升攝 氏2度,故降低 CO₂排放量為現階段最重要的課題(Keller, 2009)。

目前對於減少二氧化碳排放有三個要點:(i)改善能源使用效率, (ii)增加使用低碳的來源使用率,及(iii) 二氧化碳捕獲與分離 (Feng et al., 2007)。其中科學家對於碳的捕獲及封存技術(carbon capture and sequestration, 簡稱 CCS)相當看好(IPCC, 2005)。文獻回顧中顯示 (Figueroa et al., 2008; Yang et al., 2008)在眾多二氧化碳捕獲技術當中, 吸收、吸附與薄膜三大類技術為目前較具可行性之技術,其中吸收技 術之 MEA 與液氨吸收法已經進入商業化模廠測試階段,但是吸收法 之技術成本對於達成 2007 年美國國家能源研究實驗室(NETL)所建立 之 CO2減量技術藍圖(DOE, 2007)之目標,仍有很大之突破瓶頸。相 對的,有越來越多學者發現吸附與薄膜技術之應用潛力。

而其中受到最廣泛重視的研究就是利用化學吸附法或濃縮廢氣 中的 CO2° 而在吸附劑與目標污染物間產生一化學性鍵結以達到吸附 的效用即為化學吸附法,使用過之吸附劑可用溫和方式進行脫附循環 再生使用。低溫化學吸附因其可在 120℃以下操作,因此可配合其他 空氣污染防治設備之操作溫度範圍(Aaron and Tsouris, 2005)。

低溫材料中以中孔洞矽基(Si)材料選擇性最多、適用溫度範圍可 在 60-80℃、且反覆吸脫附時不易劣化(Xu et al., 2003)。由於中孔洞 材料可依目標需求,改變其前驅物界面活性劑,或添加擴張劑來調整 孔洞尺寸,因此其可塑性大,孔徑可從 micropore (<2 nm)調整至 mesopore (2~50 nm)。而 Son et al. (2008)與 Xu et al. (2005)等之研究結 果均顯示,以含矽之材料 MCM41 為基材,再塗敷具備吸附 CO₂ 官能 基之藥劑,即可在 60-80℃及常壓下操作下,獲致 >100 mg CO₂/g adsorbent 之吸附能力。

雖然目前以水熱法製備中孔洞材料及擴張中孔洞孔徑之方法已 有許多相關文獻,但對於擴張出不同孔洞結構材料並利用胺基分子進 行改質,以探討出何種孔洞結構較利於胺基均勻分布至孔洞內及對於 孔隙結構改變以致二氧化碳最佳吸附效能,目前較無深入之探討,故 引發本研究之主要動機。

1.2 研究目的

經文獻彙整歸納出造成 CO2 吸附量差異較大之可能原因,包括

孔隙結構、孔徑大小、及添加之胺基改質劑種類與方式等,而本研究 目的即為藉由改變中孔洞矽基材料之製備方式及添加膨脹劑(TMB) 來調控結構,以了解製備參數變化對孔隙結構特性之影響。在釐清影 響後,將所製備得不同孔洞結構之中孔洞吸附材塗敷胺基分子進行改 質,用以CO2吸附測試。如此即可掌握中孔洞材料之孔洞結構對吸附 CO2 之關鍵影響,以適度提升補獲效能。

本研究擬探討並完成以下目的:

 利用添加擴張劑(TMB)以達到擴大孔洞的效能,藉由添加量 和改變合成參數,以達到控制調整孔洞結構的目的,並進一步探討不 同的參數對孔洞變化、孔洞分佈均勻性及孔洞結構所造成的影響,以 求獲得具再現性之製程及孔洞結構較佳之吸附材料。

2. 將一系列經擴孔調整後所獲得不同孔洞結構之吸附材與其 CO2吸附量進行統計迴歸分析探討,以得知影響二氧化碳吸附量之最 關鍵因子,並深入探討緣由,且可藉此了解較適合胺基分布之結構, 與可附載胺基數量的上限。

3

第二章 文獻回顧

2.1 分子擴散效應與中孔洞分子篩歷史與簡介

表 2-1 為孔洞尺寸的分類;根據 IUPAC 之定義,孔洞材料可藉由 其孔徑大小區分為微孔洞材料(micropores)、中孔洞材料(mesopores) 以及巨孔洞材料(macropores)(Taguchi and Schuth 2005)。孔洞的數量 與孔徑的大小對於材料的物理特性有著巨大的影響,如比表面積等。 一般而言,孔洞數量增加與孔徑大小縮減,會使內孔表面積增多,有 助於提升整體材料之比表面積。

早在1932年McBain就提出名為分子篩(molecular sieve)的物質, 在當時主要意義為具有選擇性吸附之材料(陳重義, 2005)。同時他發 現一種天然礦物對直徑小於 0.5 nm 的分子具有選擇性吸附,當時所 發現的分子篩屬於微孔洞(孔洞小於 15Å),其常應用於工業上石油異 構化、裂解等與小分子的非均相催化方面,因而較不易受到孔洞尺寸 之限制。然而隨著科技發展,分子篩的應用也隨之開始轉到重油裂解、 大分子催化以及許多化學用途上,由於孔徑尺寸的限制,使得微孔分 子篩便顯得較為不易。

故在 1992 年,美國 Mobil oil 公司研發團隊。首先研發出具有結構性之孔洞性物質-M41S(Beck et al. 1992)後,每年皆有許多關於中孔洞分子的研究陸續發表,正是因為中孔徑分子篩其孔徑大小可調控在

2-50 nm 之間,不論在大分子催化上甚至生醫等化學用途方面皆有極 大幫助,因此廣受注目。

多孔材料應用於汙染物去除,不外乎以吸附劑或是觸媒的型態 呈現,相對的會提供更多的吸附劑所需之活性基(active site)及觸媒所 需之酸性(acidity)或氧化還原反應基(redox),對於反應去除效率有莫 大的幫助。但若單純一味追求高比面積而迫使孔徑大小縮減,卻會造 成反應汙染物種受限於分子自由徑與分子旋轉,因而不易擴散進入孔 洞之內,降低了活性基的有效使用率。Ruthven et al. (1993)曾研討了 沸石吸附芳香族碳氫化合物之動力學(如苯之直徑為 6.63 Å 及 1.3.5-三甲基苯為 8.35 Å),結果發現當吸附質分子較大時(表 2-2 中為各種 不同的吸附質之氣動直徑),將使得在沸石內擴散度降低,而其因素 可能為擴散分子旋轉自由度之限制所導致。有鑑於此,具有適當大小 孔徑與高比表面積之多孔材料廣受矚目。多孔材料的開發使用演進, 也遂由微孔洞為主的材料(如活性碳),逐步以中微孔洞的沸石所取代, 甚至是中孔洞為主的中孔洞分子篩。

5

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

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

表 2-2 各吸附質的氣動直徑(aerodynamic diameter)(顏秀慧, 1997)

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

2.2 中孔洞分子篩 MCM-41 之基本特性

中孔洞材料當中尤以 MCM-41 最受各界矚目,根據其立體結構 之排列方式可區分為 MCM-41、MCM-48、MCM-50 以及分子有機八 面結構(moleculecular organic octomer)(Selvam et al.2001);如下圖 2-1 所示, MCM-41 為六孔柱狀結構, MCM-48 是立方體結構, 而 MCM-50

則為層狀結構。其中 MCM-50 與分子有機八面結構皆屬於較不穩定 之結構,而 M41S 中以結構穩定度高且製備容易的 MCM-41 最為受 到注意,其不但具有孔徑大小一致且具有可調整性(2-50 nm)、高比表 面積(700-1500 m² g⁻¹)、高吸附量,更擁有良好的熱穩定性、水熱穩 定性、弱酸性、高催化活性、化學及物理機械穩定性等優點。而其孔 徑可調性可經由使用不同碳鏈程度之界面活性劑以形成不同之微細 胞膜板進而改變孔徑大小(Raman et al. 1996);添加輔助有機物(如三 甲基苯)(Beck et al. 1992),亦能達到增加孔徑之目的,其他方式如在 合成當中加入額外溶劑(如乙醇)(Anderson et al. 1998)、改變萃取有機 模板方式(Kresge et al. 1995)等方式,對於孔徑的控制亦有顯著之效果。 此外 MCM-41 表面具有高含量之羫基(Si-OH),約有 2.5-3.0 µmol/m² (Jaroniec et al. 1998),由於 MCM-41 之高比表面積使得樣品得以存在 大量之 Si-OH,因此可以做為吸附材以及異相催化劑。



2.3.1 水熱法(hydrothermal synthesis)

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

水熱法的製成原理是將矽氧化合物作為氧化矽來源(如:四乙基氧 矽、偏矽酸鈉),並以烷基類做為模版,在一定溫度下攪拌反應數小 時形成結晶結構,然後過濾、乾燥並鍛燒,而其中的比例調配或是選 擇作為原料的藥品不同均會影響生成的產物。以探討界面活性劑碳鏈 長為例,Koyano and Tatsumi (1997)首先在室溫下混合四乙基氧矽 (TEOS)、水、TMAOH 與乙醇,並加入不同碳鏈長之界面活性劑 (C10TAB、C12TAB、C14TAB、C16TAB)均勻混合四小時過後,將其置 入壓力釜中在 100℃反應 10 天後過濾、烘乾,並在 540℃下鍛燒6小 時。實驗的結果發現當界面活性劑的鏈長越長,其所得之孔徑大小越 大。

而Vartuli et al. (1994)則是討論矽源跟界面活性劑的比例對合成 中孔洞材的影響,將一定比例的水、TMAOH、界面活性劑CTACI均 匀混合,溶解後加入TEOS作為矽源攪拌成一凝膠相,後裝入不銹鋼 反應槽,在100℃下進行水熱反應,產物經過濾乾燥後在540℃下通氮 氟鍛燒1小時,之後再通空氣鍛燒6小時。結果發現當合成比例 Surfactant/SiO₂為0.6時,其產物晶形屬於MCM-41,而當比例 Surfactant/SiO₂為1.0時,其產物結構則是屬於MCM-48。

表 2-3 不同水熱合成方法

複合材料	合成莫耳比例	合成温度及時間	РН	Ref.
Si-MCM-41	SiO ₂ :0.75DTMA:0.26TMAOH:84.4H ₂ O	100℃;1-10天	11.6	Koyano and Tatsumi (1997)
Si-MCM-41	SiO ₂ :0.135(CTA) ₂ O:0.13Na ₂ O:0.075(TMA) ₂ O:68H ₂ O	100℃;1 天	11.5	Gomes et al. (2005)
Cu-MCM-41	SiO ₂ :0.135(CTA) ₂ O:0.13Na ₂ O:0.075(TMA) ₂ O:68H ₂ O:0.01Cu ₂ O	100°C;3 天	11.5	Gomes et al. (2005)
Si-MCM-41	SiO ₂ :0.086(NH ₄) ₂ O:0.089(CTMA) ₂ O:0.155(TMA) ₂ O:40H ₂ O	100℃;4天	11.5	Chaudhari et al.(2000)
Al-MCM-41	SiO ₂ :0.01Al ₂ O ₃ :0.2CTMAOH:0.19TEAOH:28.6H ₂ O	9 100°C ; 3 ₹	-	Shen and Kawi (1999)
Al-MCM-41	SiO ₂ :0.27CTACl/OH:0.13Na ₂ O:0.26TMAOH:60H ₂ O:0-0.5Al ₂ O ₃	150℃;2 天	11.5	Weglarski et al.(1996)
Sn-MCM-41	SiO ₂ : 0–0.02SnO ₂ : 0.089(CTMA) ₂ O: 0.155(TMA) ₂ O: 40H ₂ O	110℃;5天	11.5	Chaudhari et al.(1999)

註:-:無提及

2.3.2 中孔洞材 MCM-41 之合成機制

中孔洞分子篩 MCM-41 的合成機制,各文獻說法雖有差異(Beck et al. 1992; On et al. 2001; Oye et al. 2001),但其原理主要是由於帶正 電端的有機界面活性劑在溶液中具有一端疏水、另一端親水之特性, 使其在溶液中會聚集形成微胞的結構。而當溶液中有帶負電之矽氧 化合物存在時,會因為靜電吸引力而與帶正電之界面活性劑彼此作 用而結合(S⁺I),藉此過程形成特殊的晶形結構;此過程即為液晶相 模板法(Liquid crystal template)(Selvam et al. 2001)。

如圖2-2所示,MCM-41 形成之可能途徑為(1)界面活性劑會先在 溶液中聚集,由於界面活性劑的兩端存在於水中的性質不同,因此 疏水端的長鏈有機物會聚集而形成微胞,露出親水的離子一端,在 親水的一端主要為帶正電荷的陽離子。而此微胞可能先濃縮或聚集 自組裝(self-assembly)成桿狀之結構,隨著微胞濃度逐漸上升進而形 成六角晶形堆積的液晶相(Liquid Crystal Phase),當溶液中一旦存在 帶負電之矽氧化物,會因為靜電吸引力而與帶正電之界面活性劑彼 此作用而結合,此即為 MCM-41 的前驅物質;而途徑(2)中在微胞自 組裝形成六角晶形堆積之前,由於矽酸鹽的添加,促使界面活性劑 形成之微胞先與矽酸鹽結合,當矽酸鹽包覆在微胞表面時,微胞之 間的排斥力便會相對的降低,導致微胞與微胞之間容易聚在一起。 最後,經由矽酸鹽之間進一步的聚合,而得到六角晶形之 MCM-41。



2.4 調整中孔洞孔徑及物性之方法

在中孔洞分子篩的製備研究當中,已有許多不同調整中孔洞孔 徑之方法。而調整孔洞伴隨而來的就是比表面積的改變,對於要找尋 比表面積與最佳孔徑以至於能夠更有效應用於吸附劑或觸媒,且探討 其影響程度。下列是較常用以控制孔洞大小及其物性之方法:

1. 改變界面活性劑或添加輔助有機物或膨脹劑

除了較常用之 CnTABr 界面活性劑外,亦可加入其他界面活性 劑來形成中孔洞材料,但各個界面活性劑性質有所不同,故其合成機 制作用與合成後之中孔洞特性也會有些微差異。如 Tanev et al. (1995) 使用中性胺基之界面活性劑作為合成反應模板,研究發現由於該物質 不存在強性靜電作用,只透過氫鑑合作用形成,但是其所合成之材料 比使用帶電之界面活性劑,在結構上更具長程及序度高之孔洞分布, 而且孔壁也較濃;此外可藉由添加疏水性有機分子如1,3,5-甲基苯 (1,3,5-trimethylbenzene,Beck et al. 1992)及正烷類 (n-alkanes,Ulagappan et al. 1996),透過添加這些疏水性有機物,並且 進入界面活性劑膠束之疏水性集團內部,改變原本界面活性劑所形成 之膠團大小與形狀,從而達到改善孔徑、孔洞結構之目的,但添加此 有機物會降低分子篩之結晶度、導致孔洞結構較不規則。

Safia 等人(2004)於前驅液中加入 DMDA(dimethyldecylamine)作 為膨脹劑,並調整其濃度比例,成功的將孔洞孔徑由 2.6 nm 擴大至 11.2 nm。又有以 DMHA(dimethyhexadecylamine)用一步合成之方式擴 大孔洞至 7.7nm,但在增加劑量的同時會伴隨著漸漸降低六角桂狀堆 積之孔道排列整齊度 Sayari et al. (1999)。Iskandar et al. (2002) 以 PSL 作為孔洞的媒介,利用奈米微粒液滴自我排列的原理,成功開發出孔 洞之粉體材料,研究中亦指出,孔洞大小隨著天加入之 PSL 粒徑呈 現正相關的特性;Romero et al. (2004) 的研究亦有類似的結果,在他 的研究中使用不對稱基因型高分子(dissymmetric Gemini surfactants) 作為製備孔洞的媒介,利用控制高分子兩端直鏈碳數,造成基因型高 分子大小產生差異的方式,進而達到再吸附材質表面生成並控制孔洞 大小的效果,以此種方法所產生孔洞孔徑範圍約在 2.0-3.0 nm 之間, 且其比表面積不易受孔徑改變而有所變動。

2. 改變界面活性劑碳鏈長度

可以加入不同碳鏈長度之界面活性劑來達成控制孔洞大小。因界 面活性劑碳鏈越長,形成棒狀膠束時,其直徑越大。例如以最常見之 界面活性劑模板 CnTMABr 系列而言,每增加一個碳原子,其所得合 成中孔洞材料之孔徑將會增加 0.225nm(Beck et al. 1992;Beck et al. 1994)。

3. 調整反應劑內界面活性劑濃度比

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

4.其他合成程序操作参數之影響

影響合成後中孔洞材料之操作條件相當多,其中包括反應時間 (Chen et al. 1993;Khushalani et al. 1995)、溫度(Chen et al. 1993; beck et al. 1994)、溶液組成(Khushalani et al. 1995;Behrens et al. 1997)及 pH 調整值(Hitz et al. 1998;Cesteros and Haller, 2001)等,經由以上操作參 數在水熱程序中適當調整,可控制所合成之孔洞材料孔徑分部之高峰 較窄、平均孔徑更大,但是仍舊可讓中孔洞材料之比表面積達到一定 之水準(>1000 m²/g)。

表 2-4 為彙整調整孔徑大小及物性之方法,由表中可知調整幅 度較大的為添加額外擴張劑或以高分子聚合物合成。雖然目前為止孔 洞大小的改變已有許多文獻成果,但距離微調孔洞大小並且精準控制 各項物化特性仍有一段距離,若能夠確實掌握這樣的控制技術,則對 於未來要應用在各種產業上,則可以有更好的表現及前瞻性。

m

Pore size	調整孔徑大小之方法	文獻	
(nm)			
3~5 nm	改變界面活性劑、調整濃度比	Beck et al. (1992),Huo et al.	
	北迪加其碳鏈長度	(1996), Tanev et al. (1995),	
	风 省 加 六 颁 延 区 及	Beck et al. (1994), Fan at al.	
		(2001), Bore et al. (2003)	
4~12 nm	添加不同型態之擴張劑:	Namba et al. (1998)	
	兹水肿左横脚	Ulagappan et al. (1996)	
	城小性有核初	Dong et al. (1997), Sayari et	
	芳香烃	al. (1998), Peter et al. (2007)	
	正烷類	Serna-Guerrero et al.(2010)	
	E	Safia et al. (2004)	
	胺類	Iskandar et al. (2002)	
3~7 nm	調整合成溫度、時間、PH 及	Cheng et al. (1997), Corma et	
		al. (1997), Chen et al. (1993)	
	谷收于今奥	Khushalani et al. (1995)	
		Behrens et al. (1997), Hitz et	
		al. (1998),	
		Cesteros et al.(2001)	
3~30 nm	使用低聚合物或高分子聚合	Bagshaw et al. (1995)	
	物	Goltner et al. (1998), Zhao et	
		al. (1998), Romero et al.	
		(2004)	

表 2-4 調整中孔洞孔徑之相關文獻彙整

2.5 中孔洞吸附材吸附原理

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

1.物理吸附(physisorption)

在此吸附過程中,氣體分子是受到多孔材料表面之凡得瓦力或分 子間吸引力所吸引,所以氣體分子會在吸附材料表面上自由移動,形 成多層吸附,不會固定在吸附材料表面之某個特定位置。當多孔材料 達到飽和吸附後,升高環境溫度或是降低氣壓會使得被吸附氣體分子 自多孔材料上脫附而出,此法具有操作簡單、費用便宜等優點(Aaron and Tsouris, 2005)。由於物理吸附程序中吸附物質與吸附材料之間不 會產生選擇性,因此可視為單層或是多層吸附,且過程為放熱反應。 2.化學吸附(chemisorption)

在此類吸附程序中,是由於被吸附之氣體分子與多孔性表面產生 了化學鍵結作用所形成,加上此類吸附作用力較物理性吸附之凡得瓦 力大,因此使得被吸附物質特性改變、並且不易回收進行脫附,由於 化學鍵結力會隨著吸附物與吸附材料間之距離增加而減弱,所以僅能 形成單層吸附。在吸附二氧化碳的應用上,可藉由增加官能基於吸附 劑表面,提供更多化學吸附位置,因此可提升處理效率(Gary et al. 2005; Huang et al. 2003)。

多孔性材料吸附機制可歸納為以下程序 (Szekely, 1976) :

1. 質量傳輸

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

2. 表面擴散

發生質傳效應後,吸附質分子經由擴散效應,至多孔性材料表面 或孔洞開口處。

3. 表面物理化學吸附

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

4. 內部擴散

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

5. 於多孔性材料孔洞內壁吸附

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

2.6 中孔洞吸附材料吸附捕獲 CO2之研究

相較於屬於微孔洞材料的沸石,中孔洞材料提供了更大的孔徑與 比表面積以提升吸附量。而中孔洞材料中最受矚目的便屬 M41S 與 SBA 家族,表 2-5 即為各類中孔洞材料及沸石在未嫁接胺基時之 CO₂ 吸附量。另外,中孔洞材料其孔洞尺寸、型態可根據所需,改變前驅 物界面活性劑模板來改變,因此其孔洞尺寸可塑性大。Xu et al. (2003) 以 PEI (polyethylenimine)在 MCM-41 表面進行塗敷,於 75°C、常壓 下進行 CO₂ 吸附;研究結果顯示,在 PEI 含量 0~50 wt%時,CO₂ 吸 附量隨著塗敷量上升,在 50 wt%時達到了每單位吸附劑之最高吸附 量 123 mg/g-adsorbent。

而Xu et al. (2005) 隨即將應用於吸附天然氣燃燒所產生廢氣中 CO₂模擬測試,研究結果顯示其CO₂吸附效率可達90%以上,而吸 附容量則降至約80~100 mg/g-adsorbent,其除了會受到 NOx 吸附之 干擾外,煙道廢氣中其他氣體之干擾幾乎可以忽略。Macario et al. (2005)以自製的 MCM-41 與 MCM-48 並且以 Al、Fe、Cu 與 Zn 進行 金屬化改質於常溫常壓下進行 CO₂ 捕獲測試;文中提到,一維(1D) 柱狀孔洞結構的 MCM-41 對於 CO₂ 吸附量則是高於三維(3D)立體孔 洞結構的 MCM-48。而在經過金屬化改質後,由於金屬離子(如鋁)能 夠增加材料對於 CO₂ 分子的親和力使得 CO₂ 吸附量上升。此外相較

	吸附材類型	測試溫度,℃	吸附量(mg/g)	CO2 濃度	文獻來源
-	Activated carbon	20	88	>99	Berlier et al. (1997)
	Norit RBI	75	40	>99	Vaart et al. (2000)
	Al-MCM-41-100	75	7.6	>99	Xu et al. (2003)
	Al-MCM-41-500	75	7.5	>99	Xu et al. (2003)
未	MCM-41	75	6.3	15	Xu et al. (2002)
改	MCM-41	25	27.3	>99	Xu et al. (2003)
質	MCM-41	75	8.6	>99	Xu et al. (2003)
之	SBA-15	75	2.23	50	Yue et al. (2006)
吸	13X	25	160	>99	Siriwardane et al. (2001)
附	13X	140	36.20	15	Jadhav et al. (2007)
材	13X	75	37.33	50	Chatti et al. (2009)
	13X	20	47.08	0.55	Lee et al. (2002)
	13X	20	154	100	Lee et al. (2002)
	4A	25	110	>99	Siriwardane et al. (2001)
	Zeocarbon	20	33.88	0.55	Lee et al. (2002)
	Zeocarbon	20	154	100	Lee et al. (2002)

表 2-5 未經改質之各類吸附材吸附 CO2 之相關研究

相較於 M41S, SBA 家族擁有較 M41S 更佳之水熱及熱穩定性, 因此一直以來亦是各研究群之研究重點;Liu et al. (2007)以 TEA (triethanolamine) 塗敷於 SBA-15 內部孔壁中並進行 CO₂與 CH₄的分 離試驗,發現 TEA- SBA-15 可大幅提升對 CO₂的選擇性與吸附量。 而 Zheng et al. (2005) 以 EDA (ethylenediamine) 塗敷於 SBA-15 表面, 並在常溫常壓下以 TGA 於 15 % CO₂與 N₂混合氣進行 CO₂反覆吸脫 附試驗;研究結果顯示,EDA- SBA-15 於常溫常壓下僅有 20 mg-CO₂/g-adsorbent 的吸附效能,推測原因可能為 EDA 僅含有 2 個 N 基,因此與 CO₂分子之間的吸附作用較弱,導致最終吸附量偏低。

然而在其研究中則發現,在塗敷 EDA 後之 SBA-15 其對於水氣 之影響明顯減緩,並且同時提高了對於 CO2之選擇性,對於日後之研 究發展亦提供了許多可能性。為了提升 SBA-15 對於 CO2之吸附效能, Yue al. (2008) 以 TEPA(tetraethylenepentaamine) 以 及 et DEA(diethanolamine)與未經段燒之 SBA-15 進行結合後進行 CO2吸附 测試,並同時探討 SBA-15 表面 Si-OH 官能基對於胺基官能基分散度 以及含量的影響。研究成果發現,表面 Si-OH 官能基能夠提升胺基之 分散度以及含量進行影響其對於 CO2 的吸附效能;並且在無 Si-OH 官能基存在時,表面之胺基以2個N的方式與CO2進行結合,而在 Si-OH 官能基存在時,表面之胺基卻能以1個N的方式與CO2進行 結合,因此能夠提升胺基N的利用率進而提升對於CO2的吸附效能。 Knofel et al. (2007) 則是以 SBA-16 與 TEDA 結合,在 27℃、 30 bar 下進行 CO2吸附,並同時與活性碳、NaX 沸石等進行比較。研 究數據指出,材料中若有過多含量的胺基會使胺基聚合在一起,導致 原先要與 CO2 進行結合的自由胺基大幅減少,因此吸附量下降。文中 亦提及,若材料中含有未完全移除的界面活性劑將會改變其吸附行為, 然而在研究中卻未釐清緣由。此外在文中提到,當材料表面的 Si-OH 官能基與胺基進行反應會形成-SiO⁻與⁺H₃NC₃H₆-Si-中間產物,此中間 產物會阻礙胺基與 CO2 分子之間的作用,使得吸附量下降。相較於

Yue et al. (2008)的研究中指出, SBA-15 表面 Si-OH 官能基能夠提升 胺基之分散度以及含量進而增進 CO2吸附量,此處卻是提出相異的實 驗結果,也因此中孔洞材料表面的 Si-OH 官能基存在與否與含量多寡 之影響需要再進一步探討。

除了 M41S 與 SBA 之外,亦有學者以 FSM 系列之中孔洞材料進 行 CO₂ 捕獲測試,文中亦提及表面 Si-OH 官能基對於 CO₂ 吸附效能 之影響。Knowles et al.(2005)將 APTES 塗敷於 HMS (Hexagonal mesoporous silica) 表面; APTES (3-aminopropyltrimethoxysilane) 是另 一種塗敷物質,於吸附材表面可提供-NH₂ 官能基與 CO₂鍵結在無水 的情況下形成 ammonium carbamate 或在有水的情況下形成 carbonate, 測試結果發現其最高吸附量為 70 mg-CO₂/g-adsorbent。

表 2-6 為各類中孔洞材料及沸石經胺基分子改質後之 CO2 吸附量, 由上列之文獻回顧及表中可發現,多數文獻會透過有機胺基改質以增 加吸附量,能夠大幅提升中孔洞材料對 CO2 的吸附效能;然而在增加 胺基含量同時卻發現,過多的胺基含量則胺基之間彼此產生聚合,使 得原先應與 CO2 結合的自由胺基大幅減少,反而會導致吸附量大幅降 低。此外過多的胺基含量亦會影響 CO2 分子在孔洞之間的傳輸行為, 使得吸附效能減低,原因為孔洞空間會大幅縮減。另外在不同測試溫 度下,亦會對胺基發揮化學吸附作用具有影響。

	吸附材類型	改質劑	測試溫度,℃	吸附量(mg/g)	CO2 濃度	文獻來源
	Activated carbon	DEA	75	66.44	5	Franchi et al. (2005)
	Polymer	PEI	50	40	2	Satyapal et al. (2001)
	Silica gel	PEI	75	78.1	>99	Xu et al. (2003)
	Al-MCM-41-100	PEI	75	127	>99	Xu et al. (2003)
	Al-MCM-41-500	PEI	75	121	>99	Xu et al. (2003)
	SBA-15	APTS	25	88.5	15 %	Gray et al. (2005)
	SBA-15	APTS	50	34.2	15	Wang et al. (2007)
	MCM-48	APTS	25	49.72	5	Huang et al. (2003)
	Silica gel-40	APTS	20	30	90	Knowles et al. (2005)
	HMS-2	APTS	20	39	90	Knowles et al. (2005)
	HMS-5a	APTS	20	38	90	Knowles et al. (2005)
經	SBA-12	AP	25	45.8	10	Zelenak et al. (2008)
改	SBA-15	APS	60	29.04	15	Hiyoshi et al. (2005)
質	SBA-15	AEAPS	60	59.84	15	Hiyoshi et al. (2005)
之	SBA-16	AEAPS	60	31.99	15	Wei et al. (2008)
吸	SBA-15	EDA	25	-20	15	Zheng et al. (2005)
附	MCM-41	PEI	75	112	>99	Xu et al. (2005)
材	MCM-41	PEI	25	111	99	Son et al. (2008)
籵	MCM-41	PEI	75	89.2	15	Xu et al. (2002)
	SBA-16	PEI	25	129	99	Son et al. (2008)
	MCM-48	PEI	25	119	99	Son et al. (2008)
	KII-0	PEI	/5	133 89	99	Son et al. (2008)
	SBA-15		15	127	99	Son et al. (2008)
	SDA-13		20	09.32 46	13	$\frac{1}{2005}$
	MCM-41		20	40	5	Harlick et al. (2006)
	PF-MCM-41	TRI	25	62.04	5	Harlick et al. (2006)
	SBA-15	ТЕРА	75	148	50	Yue et al. (2006)
	13X	MEA	140	35.22	15	Jadhav et al. (2007)
	13X	MEA-	75	48.64	50	Chatti et al. (2009)
	MCM-41	СРА	25	74.8	15	Yun et al. (2010)
	MCM-48	СРА	25	48.4	15	Yun et al. (2010)
	SBA-15	APS	75	35.2	15	Lin et al. (2010)
	MSF	TA	75	57.2	15	Liu et al. (2010)
	MSF	TEPA	75	198	15	Liu et al. (2010)
	SBA-15	PEI	75	105.2	15	Yan et al. (2011)
	PE-MCM-41	TRI	70	72	10	Belmabkhout et al.(2010)
	MC400/10	TEPA	75	347.6	10	Qi et al. (2011)
	MCM-48	TREN	25	70	>99	Bhagiyalakshmi et al. (2010)
	MCM-41	TREN	25	60	>99	Bhagiyalakshmi et al. (2010)

表 2-6 經改質之各類型吸附材吸附 CO2 之相關研究

2.7 中孔洞材料捕獲二氧化碳之相關研究

2.7.1 孔徑大小及孔洞結構對二氧化碳吸附效能之影響

由上述研究資料顯示,即使中孔洞材料相較於沸石有較大的孔徑; 然而在經過胺基化學改質後,孔洞卻有可能因為填滿改質劑造成空間 分佈擁擠,反而不利於 CO₂ 分子在孔洞內的傳輸。有鑑於此,陸續有 學者開始著手擴大孔徑以利容納更多含量改質劑,同時避免空間分佈 擁擠不利於 CO₂ 分子傳輸之現象發生。圖 2-3 為利用有機物進行孔徑 擴大的改質流程(Franchi et al. 2005);由於擴張劑物種可根據所需加以 自行調整,亦即孔洞擴大的程度是具有相當大的可調整性。

表 2-7 中為各種吸附材之孔洞結構,其中孔洞擴張的部分;Kruk et al. (2000)分別利用 DMDA (N,N-dimethyldecylamine)與 DMHA (N,N-dimethylhexadecylamine)將 MCM-41 孔洞與孔體積分別由原先 的 3.5 nm 擴大至 13.5 nm、3.3 cm³/g 與 8.5 nm、2.3 cm³/g。而孔洞擴 大流程可分為兩階段合成 (post-synthesis)與一步合成 (one-step synthesis)。文中提及在兩階段合成當中 DMDA 相較於 DMHA 為更適 合之改質試劑,然而在一步合成中,DMDA 則容易在鍛燒過程當中 使整個孔洞結構扭曲破壞,而 DMHA 則是可將孔洞擴大至 9 nm。Zhou et al. (2007)以 TMB (1,3,5-trimethylbenzene) 作為擴大劑,以 F127 作 為模板經由單一步驟合成中孔洞二氧化矽。研究成果顯示,經過 TMB
改質過後,中孔洞二氧化矽其孔徑可擴大至 14.7 nm。

Franchi et al. (2005)以有機物 DMDA (N,N-dimethyldecylamine) 作為孔洞擴張劑,經由兩階段合成方式製備出具有 10 nm 孔徑、2.2 cm³/g 孔洞體積之 MCM-41,相較於原先之 MCM-41 材料(3.7 nm 孔 徑、1.03 cm³/g 孔洞體積),孔徑與孔洞大小明顯得到提升。文中提到, 相較於活性碳、矽膠、沸石-13X 以及原先之 MCM-41,由於孔洞擴 大後能容納更高含量之胺基,因此在 CO₂ 吸附試驗中,孔洞擴大之 MCM-41 能展現出比其他材料更好之效能。

此外 Xu et al. (2003) 則是以 Si-MCM-41 與含有不同矽鋁比 (Si/Al) 的 Al-MCM-41 預先以 PEI 進行胺基化,再加以進行 CO2吸附 試驗;成果顯示, Al-MCM-41 其擁有越低之矽鋁比 (亦即含有越多 量之 Al 於材料結構中),則吸附量有明顯上升的趨勢。探究其緣由, 由於越多含量之 Al 進入至 MCM-41 結構中使其孔徑擴大,可容納更 多含量之胺基與有利於胺基之空間分布,另外亦可增加對 CO2之親和 力,因而吸附量可以被提升。

吸附材	S _{BET}	d _{BJH}	Vp	文獻來源
	(m^2/g)	(nm)	$(\mathrm{cm}^3/\mathrm{g})$	
Activated carbon	1640	_	1.48	Franchi et al. (2005)
HMS	1198	2.1	0.97	Knowles et al. (2005)
MCM-48	1290	2.6	1.15	Kim et al. (2005)
SBA-15	910	5.9	1.11	Hiyoshi et al. (2004)
Silica gel	340	12.0	1.4	Leal et al. (1995)
13X	800	0.8	-	Franchi et al. (2005)
MCM-41	1140	3.7	1.03	Harlick et al. (2006)
PE-MCM-41	950	10.0 - S	2.21	Harlick et al. (2007)
PE-MCM-41	917	9.7	2.03	Franchi et al. (2005)
PE-MCM-41	1230	11.7	3.09	Belmabkhout et al.(2009)
TRI-PE-MCM-41	367	9.4	0.87	Belmabkhout et al.(2009)
MSF	901	23 18	2.76	Liu et al. (2010)
TA-MSF	139	18	0.7	Liu et al. (2010)
註:-:無提及				

表 2-7 各種分子篩之孔洞結構



除了上述所提及孔徑大小會影響吸附量,有研究指出材料孔洞結 構性亦是另一影響因子。在Velenak et al. (2008)的研究中,利用 APTES (3-aminopropyltrimethoxysilane)作為MCM-41、SBA-12與 SBA-15表面胺基改質劑,並於常溫常壓下用以CO2吸附試驗中。研究 結果顯示,除了材料孔徑大小與表面胺基密度會對飽和吸附量造成影

響外,孔洞結構性亦會影響其吸附行為。文中提及,相較於1D柱狀 孔洞結構的MCM-41,具有3D立體孔洞結構的SBA-12能夠提供氣體 更有利的傳輸途徑,因此更有利於CO2吸附;然而在前述Macario et al. (2005)的研究中則指出,1D柱狀孔洞結構的MCM-41其對於CO2吸附 量則是高於3D立體孔洞結構的MCM-48。由此兩篇文獻可發現,同樣 是比較孔洞結構性的差異,其研究成果卻是截然不同。探究其緣由, 可能是由於所使用之材料本身性質不同,即使皆為3D立體孔洞結構 的MCM-48與SBA-15,因為在合成條件、比表面積等基本條件的不同, 造成其對CO2吸附則有不同的能力。

表 2-8 為影響 CO2吸附量之孔洞結構的文獻整理,由表中可 得知材料的孔洞結構性確實會對 CO2吸附造成影響,且整合本節之理 論,可發現對於影響 CO2吸附量之原因,各家眾說紛紜,即使比較相 同吸附材,但所持論點仍會有出入;然而至今於孔洞結構性影響的探 討大多建立在不同的基材上,使得孔洞結構性效應之研究結果常常彼 此相互矛盾,因此本研究以 Si-MCM-41 為基材,添加擴張劑以調整 大範圍之孔徑大小,再進行 CO2吸附測試,期望藉此釐清統合孔洞結 構性對吸附量的影響程度。

28

Materials	^a S _{BET} (m ² /g)	Test	Adsorption	Note:	Reference	
	^b d _{BJH} (nm)	condition	capacity	(key factors)		
	^c Vp(cm ³ /g)		(mgCO ₂ /g)			
MCM-41	^a 1480	>99%,CO ₂	133 mg/g	比表面積:	Xu et al. (2002)	
(Amine:	^b 2.75	75 °C		由於 MCM-41 具備高	Yue et al. (2006)	
50wt.	^c 1.0			比表面積與均勻孔徑,	Bhagiyalakshmi	
%PEI)				利於 PEI 分佈負載,增	et al. (2010)	
				加對 CO2之親和力。		
KIT-6	^a 895	>99%,CO2	135 mg/g	孔洞大小:	Son et al.(2007)	
(Amine:	^b 6.0	75 °C		KIT-6>SBA-16=SBA-15	Franchi et al.	
50wt.	° 1.22			> MCM-48>MCM-41	(2005)	
%PEI)				孔徑為影響吸附動力之	Zelenak et al.	
				關鍵因子,並可讓 50	(2008)	
			1.9	wt.% PEI 皆容納進入孔	Harlick et al.	
				內,且 KIT-6 為 3D 孔	(2007)	
				道架構,亦可增強 CO ₂		
				之吸附與傳輸。		
SBA-15	^a 802.9	15 %,CO ₂	105.2	孔洞體積:	Yan et al.	
(Amine:	^b 8.6	75 °C	mg/g	由趨勢得知孔洞體積為	(2011)	
50wt.	° 1.14			影響 CO2 吸附量之重要		
%PEI)				因子,因具有較多空間		
				容納 PEI,且 PEI 較易		
				進入孔洞內並嵌入孔內		
				表面上,增加可利用之		

表 2-8 影響 CO2 吸附量之孔洞結構相關探討

					吸附位置。另外,增加	
					了CO2分子與PEI之接	
					觸界面,也改善了傳輸	
					的速率。	
MC400/10	a	725	10 %,CO ₂	245	顆粒大、薄孔壁、孔洞	Qi et al. (2010)
(Amine:	b	3.1	75 °C	mg/g	體積及足夠大之孔洞:	
83wt.	с	0.73			合成大顆粒中空中孔洞	
%TEPA)					材料,可容納高數量且	
					均匀分布的胺基分子,	
					因此也較多活性位置可	
		S		F	捕獲 CO2 分子。	

註: Reference: 粗體為該篇提及之文獻,其餘為有相同關鍵因子之文獻。

2.7.2 CO2吸附效能受改質劑與改質方法之影響

而除了吸附材種類對於CO₂捕獲效能有所影響外,表面改質劑 種類對於CO₂之捕獲亦有明顯影響。Hiyoshi et al. (2005)以濕式含浸法 將各種aminosilanes化學塗敷於SBA-15中孔洞材料表面,結果顯示其 中以TA (3-trimethoxysilylpropyl) diethylenetriamine, H₂- NCH₂ CH₂ NH CH₂ CH₂NHCH₂CH₂CH₂Si(OCH₃)₃)改質者之吸附效果最佳,其在 常壓、60℃、15%CO₂進流濃度下之吸附量為79.2 (1.8 mmol/g),略高 於以APS及AEAPS改質之吸附量。文中指出,CO₂吸附量與表面改質 之胺基密度似乎成正相關。由於TA具有較高含量之胺基,因此利用 TA改質過後之SBA-15其CO2吸附量要比利用APS及AEAPS改質來的高。

Kim et al. (2008)則是利用陰離子型介面活性劑做為模板,含有胺 基之矽烷類以及 TEOS 做為 Si 前驅物。在合成過程中,由於含有胺 基之矽烷其胺基端帶正電,因此會與帶負電之陰離子型介面活性劑進 行結合;而矽烷另一端則是形成氧化矽結構。與一般利用濕式含浸法 在中孔洞材料表面進行胺基改質相較起來,這種直接將胺基與氧化矽 進行結合的方法,使得材料能夠擁有高分散性的胺基,因此其 CO₂ 吸附量亦來的較高;如以此法合成胺基化之吸附材 PEI50%-KIT-6,其 吸附量可達約 78.76,同時吸附材內部也會有較多胺基分子。

Yue et al. (2006)將未經過鍛燒之 SBA-15(as-synthesized)與 MCM-41 (as-synthesized)與 TEPA 經濕式含浸法進行改質;另一方面 亦將鍛燒過後之 SBA-15(calcined SBA-15)與 MCM-41(calcined MCM-41)與 TEPA 進行結合,並且進行 CO2吸附量比較。其認為由於 在未鍛燒材料之中孔洞中具有介面活性劑 CTAB,其能提供更高含量 與高分散性之胺基,因此在 CO2吸附試驗上,未鍛燒材料能夠擁有更 佳之效能。此外由於材料不需經過鍛燒步驟,亦能夠節省能源與時 間。

Word and Lo (1995)在文獻中指出,現今較常見利用胺基改質吸附

劑的途徑主要有三種;一為利用表面嫁接方式(grafting)將胺基嫁接於 吸附劑表面,此途徑係利用吸附劑表面 silanol group 與胺基矽烷類進 行嫁接,而可得到較高分散性之胺基。然而此途徑卻會受限於表面 silanol group 含量多寡,因此無法得到較高含量之胺基。另一途徑則 是透過濕式含浸法(impregnation)將胺基含浸於整個材料中,此種方法 雖然可得到相對高含量之胺基,但其胺基分散性卻不像表面嫁接法來 的好。此外亦有研究利用含有胺基的有機物質作為合成孔洞材料的模 板,此種方法能夠使吸附劑具有高度胺基分散性、並且可一步即合成 具有胺基之中孔洞材料;然而其胺基數量卻是低於表面嫁接方式 (grafting)與濕式含浸法(impregnation)改質方法。由前述可知,胺基之 數量與分散性對於 CO2吸附量均有相當之影響。

然而該選用何種胺基進行改質或是選用何種吸附中孔洞基材,至 今尚無一定論。例如在 Zelenak et al. (2008)研究中發現,塗敷官能基 後之 SBA-15 較 SBA-12 有更高之 CO2吸附量,然而在 Wang et al. (2007)及 Zelenak et al. (2008)之個別研究卻可看出,SBA-12 比 SBA-15 有高約兩倍的吸附容量。而同樣為以 SBA15 為吸附基材,其 CO2 飽和吸附量卻可以從 25 mg/g (Hiyoshi et al. 2005)至 160 mg/g (Yue et al. 2008),兩者差異相當之大。究其原因,可能是不同研究所 及實驗室所使用之 CO2 飽和吸附量分析儀器不同,或是因為胺基官能 基塗敷之方法而異所致。此外 Serna-Guerrero et al. (2008) 亦指出吸附 材上之 N 基分佈情形影響也很大,因此在眾多文獻中找出 CO2吸附 最佳效能之影響因子為本研究之重要關鍵。

本研究將合成不同孔徑、孔洞結構之樣品加以改質,找出改質劑 量提升對於 CO2 吸附量之影響,已得知最佳嫁接含量,並可同時比較 探討出不同孔洞大小及結構對於 CO2 吸附效能之影響,以期可合成出

具備高吸附量之吸附材



第三章 研究方法

3.1 研究流程

本研究所規劃之流程如下圖 3-1,先以溶膠凝膠技術及水熱法製 備中孔洞材料 Si-MCM-41 作為吸附基材,再藉由擴孔劑 TMB 之不同 比例、不同合成時間及不同酸化過程,在相同合成溫度下以一步合成 法,來改變材料最終之孔洞型態及比表面積。由表面分析物性鑑定可 得知製備參數改變如何影響材料結構性。

接著以不同孔徑大小及孔洞體積之中孔洞材料,並嫁接胺基分子, 進行 CO2吸附測試。再利用線性迴歸模式了解孔洞大小、孔體積、孔 徑分佈均勻性等物理特性對 CO2吸附量之影響,即可獲知最關鍵之影 響因子。

本研究同時將影響吸附量最關鍵之孔洞結構做深入實驗分析,並以不同劑量之 TEPA 進行改質 (20-70 wt.%)。以觀察劑量增加對孔 洞內部結構以及 CO2 吸附量所造成的影響,即可獲知最佳胺基嫁接劑 量與胺基化之後剩餘孔洞體積之間的關係。



圖 3-1 研究流程

3.2 實驗藥品及儀器

本研究反應合成溶劑所使用之實驗藥品如下所示:

1. 十六烷基三甲基溴化銨(cetyltrimethylammonium bromide,

CTAB, C₁₉H₄₂BrN): 台灣默克,分析級純度 99%。

- 2. 乙醇(Ethanol, EtOH, C₂H₆O): 島久藥品, 試藥級純度 95%。
- 去離子水(Di-water,H₂O):經過初濾,離子交換及逆滲透之 去離水。
- 4. 偏矽酸鈉(Sodium metasilicate, Na2SiO3 9H2O): 立信化學

 1,3,5-三甲基苯(1,3,5-Trimethylbenzene):友和貿易,試藥 級純度 98%

6.硫酸(Sulfuric Acid, H₂SO₄):純度 98%, 六和

7.硫酸鋁(Aluminium Sulfate, Al2(SO4)3):關東化學株式會社,試

藥級

本研究於實驗操作上所使用之儀器如下:

- 1. 單開高溫爐 1200℃:詠欣有限公司,台灣
- 2. 質量流量控制器(Brooks Mass Flow Controller):控制反應所需

之氮氣、二氧化碳之精密氣體流量。宇泰科技,Taiwan

Gas & Flow :CO₂-200 Sccm(O-Ring:Buna)

- 反應氣體鋼瓶: 洽隆氣體, Taiwan。電子級高純度 99 %之氮 氣、及二氧化碳。
- 4. 玻璃管柱:內徑 0.75 cm、長 50 cm。東光玻璃
- 二氧化碳分析儀(Molecular Analytics AGM 4000 Gas Analyzer):
 志尚儀器, Taiwan。以非散射紅外線法偵測,可得二氧化碳 (0~100% vol)於分析時之濃度讀值,並截取之。
- 6. 泡沫流量計(Bubble meter): Gilian Instrument Corp., NJ, USA,

流量校正範圍 20 ml-6 L/min。

- 7. 電磁攪拌器: Cimares2, Thermolyne, Lowa, USA.
- 8. 熱重分析儀(TGA):TG 209F1,NETZSCH,Germany
- 低溫循環水槽:溫度範圍-20~100℃, P-10 YEONG SHIN, YSC,

 i泳欣, 台灣
 1896

10.酸鹼度計(pH meter): inoLab pH 730, HP3458A, WTW, German

- 11.高壓釜:為不銹鋼加壓反應器,內襯鐵氟龍杯子
- 12.高解析度自動物理脫附分析儀(specific surface area analysis):

ASAP 2020, Micromeritics, USA

3.3 中孔洞材料 MCM-41 之合成

本研究以水熱法製備中孔洞分子篩Si-MCM-41,製備程序如圖 3-2,其合成比例為SiO₂:0.2CTAB:0.89H₂SO₄:120H₂O,其中十六 烷基三甲基溴化銨(CTAB)為材料合成之界面活性劑。首先秤量21.2 g偏矽酸鈉溶於80 ml的去離子水中後,以電磁攪拌器攪拌30分鐘,其 後將4 N硫酸溶液緩慢滴入,調整溶液pH值約10.5左右直到形成白色 凝膠狀。

接著將7.28克的CTAB溶於25 ml的去離子水中攪拌,緩緩加 入至凝膠溶液中後,再以電磁攪拌器攪拌3個小時。經攪拌完成後, 將溶液倒至塗敷有鐵氟龍內襯之壓力釜中,並置入高溫爐中以145℃ 水熱法進行合成。經36小時後,將壓力釜取出冷卻後以抽濾法收集固 體,反覆以去離子水清洗數次,將濾餅置於110℃之烘箱中乾燥6小時, 而後將其研磨並置入550℃之高溫爐中鍛燒6小時。

38



圖 3-2 中孔洞 Si-MCM-41 製作之流程

3.4 中孔洞材料孔洞擴張之製備流程

孔洞擴張流程主要可分為兩階段合成(post-synthesis)與一步合成 (one-step synthesis),而本研究中主要為運用一步合成法製備中孔洞孔

洞擴張材料。首先秤量 21.2 偏矽酸鈉溶於 80 mL 的去離子水中後, 以電磁攪拌器攪拌 30 分鐘,其後將4 N 硫酸溶液緩慢滴入,調整溶 液 pH 值約 10.5 左右直到形成白色凝膠狀。

另一方面,將7.28g的CTAB溶於25 mL的去離子水中先攪拌十分 鐘,同時將不同劑量之擴張劑TMB(5.4 g~12.6 g)混合適當份量去離子 水亦攪拌十分鐘,接著再將上列攪拌好之擴張劑TMB以極緩慢速度 滴入CTAB溶液當中,須控制其速度若滴入過於快速則溶液會形成膠 狀以致完全無法攪拌,滴入攪拌約一小時後,再緩緩加入至凝膠溶液 中,接著以電磁攪拌器攪拌3個小時。經攪拌完成後,將溶液倒至塗 敷有鐵氟龍內襯之壓力釜中,並置入高溫爐中以165℃水熱法進行合 成。經調控不同水熱時間(36~72小時)後,將壓力釜取出冷卻後以抽 濾法收集固體,反覆以去離子水清洗數次,將濾餅置於110℃之烘箱 中乾燥6小時,而後將其研磨並置入550℃之高溫爐中鍛燒6小時。

本研究亦運用後加酸法(Delayed neutralization)合成MCM-41 (Lin et al. 1997),並以此法調整上述孔洞擴張之步驟,亦可得許多不同孔 隙結構之中孔洞吸附材。此外亦同時探討研究室中之其他材料,包括利用不同矽源之吸附材SBA-15(許君漢,2006;Changbum et al. 2009),以及廢棄物資源化製成之WP-SBA-15,一同探討其二氧化碳吸附容量。



圖 3-3 中孔洞材料孔洞擴張之製作流程

3.5 金屬化中孔洞材料之製備流程

本研究將中孔洞分子篩 Si-MCM-41 加以金屬化為 Al-MCM-41,

其乃利用水熱法將金屬離子以部份骨架取代(Substitution)方式植入至 Si-MCM-41 結構中。其合成比例為 SiO₂: xAlO₂: 0.2 CTAB: 0.89 H₂SO₄: 120 H₂O(x 視材料 Si/Al 比有所調整),並且利用十六烷基三甲 基溴化銨作為材料合成之界面活性劑。首先將 21.2 克之偏矽酸鈉溶 於 80 毫升的去離子水中,並視需要加入適量的硫酸鋁金屬前驅物。 其後,流程與中孔洞矽材 Si-MCM-41 相同,僅鍛燒時係以 550^oC 之 高溫爐中鍛燒十小時。

3.6 中孔洞材料之鑑定

本研究製備完成所需之中孔洞吸附材料後,即進行下列各項鑑 定及分析,以了解吸附材本身物化特性對於處理效果之影響。

1. 孔洞尺寸、孔洞分佈及比表面積。

使用 Micromeritics ASAP2020 之儀器,在 77K 溫度進行氮氣物理 吸附,再於溫度 573K下,加熱 24 小時除去氣體至壓力為 2×10^{-5} Torr。 利用所得數據,可以 Kelvin 公式計算平均孔洞尺寸而得(Ravikovitch and Neimark, 2002);而吸附劑上之孔洞分佈可用 Barrett, Joyner 及 Halenda(BJH)所提出之理論分析而得,由 dV/dR_p對 R_p之關係式可計 算 孔 洞 分 佈,而固 體 表 面 積 及 孔 徑 分 析 之 量 測 可 應 用 Brunauer-Emmett-Teller(BET)法(Satterfield, 1993)。 分析前準備程序如下:

- (1) 樣品須於烘箱進行 24 小時以上、105℃溫度之吸附水分乾燥
 程序。
- (2)取0.22~0.26克經高溫烘乾之樣品置入BET分析樣品管,利用ASAP2020之抽真空設備進行除氣程序,避免樣品內部吸附其他氣體與水分對於孔隙特性測定之干擾。
- (3)利用液態氮作為冷卻及脫附氣體媒介,待樣品管內抽真空度 至 4~6×10⁻³ 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℃。

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

本研究使用之紅外線光譜分析儀型號為 Bruker, vector22。將 樣品與 KBr 以 1:40 的比例均勻混合,置於壓片槽中壓成圓 形片狀,其後再置於傳立葉紅外線光譜儀樣品槽中進行分析,掃 描波數由 400 至 4000 cm⁻¹。

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

3. 掃描式電子顯微鏡 (Scanning electron microscopy, SEM)

本研究使用交通大學貴儀中心之 Hitachi S-47001 高解析度場發 射掃描電子顯微鏡(HR-SEM)與中興大學校內貴儀中心之場發射電子 顯微鏡(FE-SEM)進行樣品表面形態分析。6

SEM 之原理係利用加入燈絲所發射出來的電子束經柵極聚焦, 行程約幾十毫米大小之點光源,在陽極之加速電壓的作用下,經過2 至3 個電磁透鏡所組成的電子光學系統匯聚成一細小約幾個奈米之 電子射束再聚焦至式樣表面,由於在末端透鏡上裝有掃描線圈,使電 子束在試樣上掃描,而透過高能電子束與物質交互作用產生各種電子 訊號,訊號經檢測器(detector)接收後經放大器放大,然後送至顯像管 成像,可觀察試樣表面形態。 4. 穿透式電子顯微分析(Transmission electron microscopy, TEM)

本研究利用中興大學奈米中心之 JEOL JEM 1210進行樣品之型 態分析。取5-10毫克樣品置於乙醇中以超音波震盪分散均勻,再以針 筒取一至兩滴於銅網上。待樣品乾燥後,將其置於JEOL JEM 1210下 進行樣品型態分析,加速電壓為120 KV。

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

5. 熱重分析儀(Thermal Gravimetric Analysis, TGA)

本研究利用熱重分析儀進行實際胺基嫁接量之測試,圖 3-4 為熱 重分析儀測試系統之示意圖;TGA(Netzsch,TG209F1)係由一超高精 度電子天秤與可多段控溫之真空密封結構腔體組成,它能連續記錄質 量與溫度函數的關係。針對此研究矽材樣品來進行對溫度變化所造成 之影響。觀測某物質在程式升溫過程中的重量變化,利用溫度隨時間 以線性的方法升溫,隨溫度的上升可觀察到不同斜率的失重(weight loss),作出相對重量(wt%)或重量對溫度的變化曲線,稱為熱重曲線 或熱分解曲線。其樣品種量固定於10mg,並以每分鐘5℃之升溫速 率,從室溫升至800℃。



胺基化中孔洞材料(amine-modified MCM-41)的製備方法則採用 濕式含浸作為主要改質處理方式,將含胺官能基藥劑分散/嫁接於中 孔洞微粒孔洞表面上,改質所使用之含胺官能基藥劑為 Tetraethylenpentamine (TEPA),改質程序敘述如下:

先將純中孔洞微粒前處理,於高溫爐乾燥 120℃持續1小時,趕 出水分與吸附雜質。秤取所需重量之 TEPA 藥劑並溶於 25 mL 之高濃 度乙醇(98%)內,持續於室溫中攪拌半小時。再加入0.5g之中孔洞 微粒(MCM-41),以迴流方式持續在室溫中攪拌2小時後,將溶液於 80℃下加熱揮發趕出溶劑,再以100℃乾燥1小時。經改質之樣品, 將之取出置入瓶中,於乾燥箱保存。

表 3.1 為中孔洞 Si-MCM-41 在 1 g 時添加不同劑量之 TEPA 所代 表的重量百分比濃度 %。

MCM-41		E C 0.5 g		
ТЕРА	0.25 g	0.5 g	0.8 g	1.2 g
理論負載濃度%	33 %	50 %	60 %	70 %
		1000		

696

表 3-1 TEPA 改質後之理論負載量

3.7.2 中孔洞材料吸附测試系統

本研究中之矽基中孔洞吸附材料測試系統實驗設備為管柱測試 系統,所採用之測試條件為 10%(Vol.)之 CO2作為進流濃度,吸附溫 度皆為常溫吸附,系統流量為 100 ccm,其示意圖如圖 3-4 所示;在 以管柱系統進行測試時,經壓錠並且過篩(30Mesh)處理後的吸附劑 1 g 會填入一內徑 0.75 cm 的石英管,管柱則置入管狀高溫爐中,由高 溫爐控制反應時的溫度。在進行吸附測試之前,已先行將填裝在管柱 中之吸附劑以 120℃,並同時通入氮氟除氣約一小時,此為前處理之 流程,以去除水分及雜質。此系統的進流氣體主要有兩道,分別為 N₂、CO₂鋼瓶提供,實驗時以質量流量控制器(MFC)控制其流量,進 入混合槽充分混合,藉由改變氣體間的流量,此系統可配製不同二氧 化碳濃度的反應氣體。而進流與出流氣體之二氧化碳濃度則由 GC-TCD 或 CO₂分析儀進行分析,藉由出流濃度的變化及將吸附測試 之破出曲線面計算得吸附總量,扣除空白值後(空床實驗所得之破出 面積換算之 CO₂總量),即可求得二氧化碳的捕捉量。



圖 3-5 吸附管柱測試系統

第四章 結果與討論

4.1 中孔洞材料之物性鑑定

4.1.1 擴張孔洞之中孔洞結構-TEM 分析

本研究中以中孔洞 MCM-41 為基材,藉由改變添加擴張劑後之 水熱合成時間來對孔洞結構變化進行探討,為方便表示所製備之中孔 洞微粒,以 DS-MCM-TMB(Xhrs)做為樣品代號,其中 DS 代表以一 步合成(Direct Synthesis)之擴張孔洞方式,TMB 則表示所使用之擴張 劑,而 X 則是水熱合成時間(單位為小時),在改變合成時間的同時, 擴張劑之使用量則固定為 10.8 g,其 TMB/CTAB 比值為 1.5。

本研究另一探討因子為改變擴張劑與界面活性劑之重量(克數)比 值對孔洞結構變化影響,此時之合成時間則固定為 66 小時,其樣品 以DS-MCM-TMB(Y)做為樣品代號,其中DS、TMB與上述描述相同, 而(Y)則代表 TMB/CTAB(擴張劑/界面活性劑)克數之比值。例 如:DS-MCM-TMB(1)則代表界面活性劑與擴張劑皆為 7.2 g,故其比 值為 1。

中孔洞之形成主要藉由界面活性劑分子規則自組裝合成不同間 距大小之微胞所致,而中孔洞 MCM-41 有著良好的孔洞結構與孔洞 大小分佈均勻。但本研究中之中孔洞材料 Si-MCM-41 添加疏水性擴 張劑,進入界面活性劑之疏水膠束集團內,會改變原本界面活性劑所 形成之膠團大小與形狀,除了會改變孔洞大小,亦會使孔洞結構較不 規則、甚至孔壁會較易坍塌(Sayari et al. 1999)。

圖 4-1(A)為中孔洞 MCM-41 之 TEM 圖譜,可以清楚發現排列很均 匀的規則孔狀結構,且孔狀結構為六角柱狀排列,而(B)(C)(D)為擴 張劑量比值 0.75、1.5及1.75之分析結果;可在表面上觀察到擴大後 的黑色孔洞口(大部分呈現圓形),則會經添加擴張劑量上升,內部孔 洞結構更紊亂,分佈均匀度下降,也降低六角晶型排列,取而代之的 是不規則之蟲狀孔洞。由此可知,膠束狀之孔洞樣式,確實受添加擴 張劑之影響,改變了膠束形狀,但仍可確定其為中孔洞結構之顆粒。 且由圖上之尺規可推估孔洞孔徑大約為 6~9 nm,仍為中孔洞尺吋, 相較於原先之中孔洞材料 MCM-41 約 3 nm 的平均孔徑,可看出孔洞 有擴大之現象。



圖 4-1 TEM 影像(A)MCM-41、(B)DS-MCM-TMB(0.75)、(C)DS-MCM-TMB(1.5)、(D)DS-MCM-TMB(1.75)

4.1.2 擴張孔洞之中孔洞結構-SEM 分析

將材料以高解析度場射掃描電子顯微鏡(High-resolution Scanning Electron Microscope,SEM)進行微粒之表面形貌觀察,結果如 圖 4-2 所示。圖 4-2(A)為純矽中孔洞顆粒 MCM-41 之影像,可看出逐 步緩慢加酸之 MCM-41 具有相似直徑之管狀結構,其平均直徑約為 0.2 μm 左右,但其管長則從 1.5-2 μm,長短不一。而(B)與(C)為經調 整 擴 張 劑 量 後 之 中 孔 洞 顆 粒 DS-MCM-TMB(1.5) 與 DS-MCM-TMB(1.75),在同樣倍率下(10 kX)之影像,可看出管狀結構 已消失,取而代之的是較破碎大小不一之顆粒狀材料,其大小在 1-5 μm 間。另外,(D)為(C)樣品在更高倍率下(20 kX)所得之影像,可觀 察到當 TMB 濃度增加至 CTAB 的 1.75 倍時,不僅會成為堆疊之大顆 粒,其間還形成類似蜂巢狀洞口之型態存在,其洞口大小約為 0.1-0.2 μm 間。

推測管狀結構被較大顆粒所取代之原因為:

加入疏水性擴張劑後,進入微胞疏水中心,但無法很均勻散布,
 因此降低了樣品之結晶度,而較不利於生成管狀或棍狀微胞。

2.加酸速度:雖然在合成所有樣品時,已調控至相近緩慢之加酸速度,但仍可能滴定管在調整時,無法完全一致。

3. 矽酸鹽-界面活性劑系統中之含水量: 在整體系統中的產物型態

會深受水含量的影響,過多或過少皆不利於管狀結構生成,尤以本研 究中為添加擴張劑進入界面活性劑中,而增加並調整了整體水量,同 時也改變了界面活性劑之濃度(林弘萍,1997)。因此上述之三個情況皆 會導致管狀結構消失,進而生成較大顆粒型態,但此結構變化並不會 造成後續 CO2 吸附量下降。





圖 4-2 中孔洞材料之 SEM 影像(A)MCM-41、(B)DS-MCM-TMB(1.5)、(C)(D)DS-MCM-TMB(1.75)

4.1.3 擴孔合成時間對中孔洞材料之孔洞結構影響

A.對等溫吸脫附曲線之影響

等溫曲線在吸、脫附過程中,常因吸附材孔洞形狀之影響造成遲 帶現象(hysteresis loop),會使吸附曲線與脫附曲線呈現不可逆狀態, 除相同吸附量所對應之相對壓力較低之外,由脫附曲線所得之吸附量 也比吸附曲線的來得高,於是吸脫附曲線會出現一迴圈現象。且不同 之孔洞結構型態亦可藉由遲滯現象發生之位置大概推估。

圖 4-3 為 MCM-41 及 DS-MCM-TMB[36、48、60、66(1)、66(2)、 72(1)、72(2)hrs]其氦氣吸/脫附等溫曲線,其中於樣品名後之(1)、(2) 代表為相同合成時間但不同批次合成之樣品,雖然孔洞擴張合成之流 程相同,但在擴張劑添加入界面活性劑時,會因滴定速度較前一次稍 快或稍慢造成凝膠現象提早或晚發生,以致於必須加入更多或更少水 量才得繼續以電磁攪拌,故會造成同樣合成時間但孔洞結構不盡相同, 導致材料製備較不穩定,此於 4.1.5 小節中,將以後加酸法調整使其 再現性佳。根據(IUPAC)之化學分類可得知圖中所有樣品皆屬於第四 型之氣體吸附形態,仍為典型中孔洞材料之吸附曲線(Wang et al., 2006),藉由多層吸附之機制,隨著相對分壓增高氮氣吸附量隨之上 升; 而圖 4-3(a) Si-MCM-41 在 P/P₀ = 0.3~0.4 之間有一陡峭曲線與明 顯吸脫附曲線為可逆現象,可顯示產物具有良好均勻度之孔洞大小與 高度規則性之孔洞排列,其中陡峭曲線之現象為中孔洞之毛細濃縮吸 附所造成(Matsumoto et al.,1999)。圖 4-3(b)則可看出其遲滯現象之相 對分壓(p/p₀)向右偏移到 P/P₀=0.48~0.7之間,且顯得較為平緩,接著 圖 4-3(c)(d)(e)之遲滯現象更加明顯向右偏移到 P/P₀=0.6~0.96之間, 而圖 4-3(f)(g)(h)又較上列向右偏移至 P/P₀=0.7~0.98。上述遲滯現象 之相對分壓向右明顯偏移之現象,為孔洞孔徑明顯增大所造成(Peter and Sayari, 2007),故由此處亦可大致看出圖 4.3(g)(h)具有最大之孔徑, 此處偏移及曲線較為平緩之現象亦代表其孔洞大小排列性較不規則。 另外於圖可看出除了(b)與 MCM-41 相近之外,其餘之氯氣吸附量皆 高於(a) MCM-41,原因為添加擴張劑後之樣品亦增大了孔洞體積, 則可吸附較大量之氮氣。

Im





- (c) DS-MCM-TMB(48 hr) (d) DS-MCM-TMB(60 hr) (d)
- (e) DS-MCM-TMB(66 hr)-1 、 (f) DS-MCM-TMB(66 hr)-2 、
- (g) DS-MCM-TMB(72 hr)-1 \ (h) DS-MCM-TMB(72 hr)-2

B. 對孔徑分佈之影響

圖 4-4 為中孔洞材料 MCM-41 在不同擴張孔洞合成時間下之孔徑 分佈狀況,在經過擴大孔洞後之中孔洞顆粒,雖孔徑變大但波峰強度 皆有些微降低的趨勢,分佈圖較為寬廣、分散(Belmabkhout and Sayari, 2009),其中又以圖 4-4 中 DS-MCM-TMB(60 hrs)及 DS-MCM-TMB (72 hrs)-1 情況較為顯著,孔洞均勻性差,有呈現雙波峰(bimodal)及曲線 平緩之分佈狀況,此於文獻中亦有提及(Sayari and Yang, 1999)。

相較之下圖 4-4 中 DS-MCM-TMB(36 hrs)、DS-MCM-TMB(66 hrs)-1 在擴張孔洞後仍具有較高之波峰強度,高於其餘樣品之孔徑分佈波峰,波谷也較狹窄,顯示其孔洞分佈均勻性及規則性較佳,此一結果也與上述氦氣吸脫附等溫曲線結果一致。除此之外,亦可看出圖上每一樣品之孔徑分佈,皆有明顯向右增大之趨勢,中孔洞 MCM-41 之孔徑大小分佈僅約略在 30(Å)即 3 nm 左右,而圖 4-4 中經擴大孔洞之中孔洞顆粒孔徑分佈範圍可達到 5 nm~12 nm,顯示出孔洞擴大之效果相當明顯。

58



C. 對整體孔洞結構之影響與探討

表 4-1 為中孔洞材料之孔洞結構,由表中之數值可看出不同孔洞 擴張合成時間材料之比表面積、平均孔洞大小及孔洞體積,大致上合 成時間達到 60 hrs 之後,皆可得到約 8-12 nm 的孔洞大小,而孔體積 可由 MCM-41 的 0.99 cm³/g 增大至 1.8-2.3 cm³/g,而因孔洞總體積上 升則比表面積則由 MCM-41 的 1100 m²/g 下降至 700~800 m²/g 之間。

9

圖 4-5、圖 4-6、圖 4-7 為擴張孔洞之水熱合成時間與孔洞大小、 比表面積及孔洞體積的關係圖。在孔洞大小和孔洞體積部分可大略看 出具有線性正相關,可得知隨合成時間上升孔洞大小和體積會跟著上 升,其中又以孔洞體積之趨勢較顯著(R²可達 0.72),比表面積則是隨 時間增長而下降,呈現負相關性。文獻中對於調整水熱合成時間亦有 相同情況,如 Sayari et al. (1999)以 MCM-41 為基材,進而以一步合 成或二步合成法添加擴張劑 DMDA,並調整水熱時間,結果證實水 熱時間延長確實可逐漸增大孔洞大小(約 10 nm)及孔洞體積(約 2.2 cm³/g),但伴隨而來的會是降低規則性及孔壁逐漸坍塌,另外 Liang et al. (2004)與 Yan et al. (2011)亦有提及水熱合成時間對孔洞大小之影響, 呈現之結果皆與本研究相符合,但其所使用之中孔洞基材不相同。 由於本研究中掌控孔洞結構之技術,在擴張劑添加入界面活性劑 之合成階段易於發生凝膠狀態,但凝膠現象發生的快慢較難以控制,

造成此法中孔洞顆粒再現性較差,且由數據結果顯示,在水熱合成時 間為 72 hr 時的吸附材於孔洞結構上差異性較大,比表面積也可能下 滑降至 500 m²/g 左右,且由孔徑分佈顯示其中孔洞結構及孔壁可能有 輕微倒塌及崩壞現象。因此在後續改變不同劑量及調整步驟合成中孔 洞顆粒時,乃將合成時間固定在 66 hr,此時之孔徑及孔洞體積仍可 獲得有效擴張。
Sample name	$S_{BET}^{a}(m^{2}/g)$	d _{BJH} ^b (nm)	Vp ^c (cm ³ /g)
Si-MCM-41	1101	3.0	0.99
DS-MCM-TMB(36hrs)	963	4.1	1.09
DS-MCM-TMB(48hrs)	761	8.0	1.8
DS-MCM-TMB(60hrs)	703	8.4	1.8
DS-MCM-TMB(66hrs)-1	732	7.2	1.8
DS-MCM-TMB(66hrs)-2	763	9.6	2.2
DS-MCM-TMB(72hrs)-1	492	14	1.9
DS-MCM-TMB(72hrs)-2	784	9.2	2.3

表 4-1 中孔洞材料之比表面積 SBET、平均孔洞大小 dBJH 與孔體積 Vp

*Note: BET^a specific surface area. ^bpore diameter. ^cPore volume.



圖 4-5 擴張孔洞之水熱合成時間與孔洞大小的關係圖



圖 4-7 擴張孔洞之水熱合成時間與孔洞體積的關係圖

4.1.4 擴孔劑量不同對中孔洞材料之孔洞結構影響

A.對等溫吸脫附曲線之影響

圖 4-8 為 MCM-41 及不同擴孔劑量比例(TMB/CTAB),但相同 合成時間(66hrs)之吸附材之氮氟等溫吸附-脫附曲線圖;由 IUPAC 之 化學分類得知結果中所有樣品皆屬於第四型之氟體吸附形態,為中孔 洞材料之吸附曲線,僅吸附材 f 吸脫附曲線為非典型中孔洞曲線。 MCM-41 同樣在 P/P₀=0.3~0.4 之間有一陡峭曲線與明顯吸脫附曲線 為可逆現象,其餘吸附材在經擴孔後與上一小節呈現相同情況,皆有 P/P₀位置向右偏移及氮氟吸附量較 Si-MCM-41 有大幅提升等現象, 顯示擴大孔徑與增大體積的功效。另外,由擴孔後之吸附材迴路形狀 可判別其為兩端開口(open-ended)的圓柱型孔道。 **1896**



圖 4-8 等溫吸附/脫附曲線: (a) MCM-41、(b) DS-MCM-TMB(0.75)、

(c) DS-MCM-TMB(1) \cdot (d) DS-MCM-TMB(1.25) \cdot

(e) DS-MCM-TMB(1.5) \cdot (f) DS-MCM-TMB(1.75)

B. 對孔徑分佈之影響

圖 4-9 為運用不同擴張劑劑量之中孔洞材料之孔徑分佈圖。由 圖示可看出中孔洞孔徑分佈狀態,隨著擴張劑比例之提高,孔徑分佈 有小幅度改變(約 6~9 nm),波峰強度較高、寬度較窄的為 DS-MCM-TMB(1.5),而 DS-MCM-TMB(1)及(1.25)則是呈現雙波峰 (bimodal)的孔徑分佈顯示出均匀性較低,最高劑量 DS-MCM-TMB(1.75)則是出現波峰寬廣、平緩、均匀度較差之曲線, 推估其中孔洞結構可能有坍塌現象,但孔徑範圍至 15 nm 以上仍有些 微分佈,顯示為較大孔徑之中孔洞顆粒。



圖 4-9 中孔洞材料之孔徑分佈示意圖

C. 對整體孔洞結構之影響與探討

由表 4-2 孔洞結構之數據,可得知添加不同劑量擴張劑會使比表 面積下降,但隨著劑量上升孔洞大小可上升至 8.6 nm、孔體積上升至 2 cm³/g。由此得知擴孔劑量增加會對孔徑大小造成影響,故在擴張劑 量部分可調控至約 7.2 g(TMB/CTAB=1)-10.8 g(TMB/CTAB =1.5)即可, 便可穩定控制擴張劑 TMB 之使用量。(在材料製作上由於擴張劑量若 再增加會使其在凝膠過程中難以攪拌,故 TMB/CTAB 劑量比例要達 到1.5以上仍有其困難度),而文獻中有以添加疏水性有機物DMHA, 分別以一步合成及二步合成法,同樣調整其劑量以達到擴孔效果;結 果顯示,隨著 DMHA 劑量上升,一步合成法之孔洞大小與孔洞體積 可隨之上升至 9 nm 及 2.0 cm³/g 左右,二步合成法則可上升至 8.5 nm 及 2.3 cm³/g (Kruk et al. 2000),因此亦可與本研究之結果相呼應。 由圖 4-10、4-11 及 4-12 之迴歸關係圖,可觀察出擴張劑量比例 提高時對孔洞大小、比表面積及孔洞體積造成的影響。其中孔洞大小 與孔洞體積呈現強線性相關(R² 可達 0.9),且此部分相關性亦高於改 變擴孔合成時間之中孔洞吸附材,因此在改變劑量這項參數上相對較 穩定,後續將以此部分吸附材進行 CO2吸附測試。

66

Sample name	S _{BET} (m ² /g)	d _{BJH} (nm)	Vp(cm ³ /g)
Si-MCM-41	1101	3.0	0.99
DS-MCM-TMB(0.75)	543	6.0	1.2
DS-MCM-TMB(1)	756	7.8	1.7
DS-MCM-TMB(1.25)	762	6.9	1.6
DS-MCM-TMB(1.5)	732	7.2	1.8
DS-MCM-TMB(1.75)	750	8.6	2.0

表 4-2 中孔洞材料之比表面積、平均孔洞大小與孔體積



圖 4-10 擴張孔洞之擴張劑量比例與孔洞大小的關係圖



圖 4-12 擴張孔洞之擴張劑量比例與孔洞體積的關係圖

4.1.5 後加酸合成法對中孔洞顆粒之孔洞結構影響

A.對等溫吸脫附曲線之影響

此部分中孔洞材料主要運用 "後加酸法(Delayed neutralization)技術"(Lin et al. 1997),將加硫酸之酸化步驟由原先矽酸鈉溶液中調整 至界面活性劑-矽酸鹽系統之後,此步驟會使產物更加穩定,另外將 以調整酸化步驟以及改變 pH 值之方法套入原先擴孔合成技術中,其 餘參數皆固定:擴孔合成時間固定於 66 hr,擴張劑量使用 10.8 g (TMB/CTAB=1.5),以獲取更多不同孔洞結構之吸附材。而以後加酸 法調整之中孔洞材料,將於樣品名稱其後加上(dn)-1~4。

由圖 4-13 觀察吸附材之氮氣吸脫附曲線,可得知所有樣品皆屬 於第四型之氣體吸附型態,為中孔洞材料之吸附曲線。同樣以 (A)MCM-41 當作比較的基準,而(B)樣品則為運用後加酸法製作之 MCM-41(dn),但此樣品在偏矽酸鈉部分未先溶於水,直接以顆粒狀 加入界面活性劑溶液中,因此矽酸鹽無法完全自行聚合,或進行水解, 可能造成聚矽酸陰離子不易產生並較難與界面活性劑之微胞作用完 全,故其氮氣吸脫附曲線較無明顯生成中孔洞材料之陡峭曲線。

樣品(C)(D)(E)(F)同樣為嘗試將酸化步驟調整至界面活性劑-矽酸 鹽系統之後所合成之擴孔吸附材,但合成步驟不盡相同;其中(C) DS-MCM-TMB(dn)-1 為擴張劑溶液加入界面活性劑中混合後,再與

矽源做結合,接著予以酸化,由 P/P_0 向右偏移程度及位置可得知(C) 具有相對較大之孔徑、孔洞體積,而(D) DS-MCM-TMB(dn)-2 為將矽 源先與界面活性劑混合均勻,再緩慢滴入擴張劑,最後步驟同樣進行 酸化,根據其迴圈形狀可判定孔洞口呈酒瓶狀(Bottle-neck),即易於 吸附氣體,但難以脫附。樣品(E)DS-MCM-TMB(dn)-3 則是與(B)有相 同情況,混合界面活性劑與擴張劑後,接著加入之偏矽酸鈉未先溶於 水中,造成水解不完全 結構無明顯陡峭曲線。另外,樣 因而中子 品(G)為樣品(F)之重複性測試以完全相同的參數合成,即分別攪拌矽 源與界面活性劑混合擴張劑之溶液,接著在酸化步驟上減少硫酸用量, 使 pH 值落在 8,相對前述樣品(C)(D)(E)之 pH=6 較高,而吸脫附迴 圈形狀則同為酒瓶狀。由圖還可看出重複測試之迴圈高度及位置大致 上相同,因此材料之再現性已獲得提升

m





B. 對孔徑分佈之影響

圖 4-14 為調整酸化步驟合成之中孔洞顆粒的孔徑分佈狀況,其 中 MCM-41(dn)與 DS-MCM-TMB(dn)-3 的分佈圖較寬廣且波峰強度 低,原因於上一小節已探究且可與氦氣吸脫附曲線相呼應。而 DS-MCM-TMB(dn)-1 雖同樣分布較為分散,強度也較低,但相較於 其他樣品,孔徑分佈可達 10-12 nm。另外,DS-MCM-TMB(dn)-2、 DS-MCM-TMB(dn)-3、DS-MCM-TMB(dn)-4 及再現性測試之樣品, 均具有相對較強波峰,及單一孔徑分佈,顯示孔洞均勻度較佳同時也 具有穩定性。





C. 對整體孔洞結構之影響與探討

由表 4-3 可清楚得知孔洞結構變化, MCM-41(dn)與 DS-MCM-TMB(dn)-3 之比表面積及孔洞體積相對較小,下降至約 400-500 m²/g 及 0.6-0.8 cm³/g,原因即前兩小節所描述為水解不完全, 造成聚矽酸陰離子不易與界面活性劑之微胞作用。其餘樣品則是具有 相對於原先 MCM-41 較大的孔洞體積及孔洞大小,比表面積會有下 降趨勢。至於樣品再現性部分,可由最後兩列數據得知除了比表面積 相差約 60 m²/g,孔洞大小及孔洞體積均大略相同為 6 nm 及 1.6 cm³/g, 顯示以後加酸法及調整系統 pH 值至 8,可獲得較佳之樣品再現性及 達成研究目標,但孔洞大小的擴張程度則會較弱。

Sample name	S _{BET} (m ² /g)	d _{BJH} (nm)	Vp(cm ³ /g)
MCM-41	1101	3.0	0.99
MCM-41(dn)	521	5.3	0.8
DS-MCM-TMB(dn)-1	448	8.5	1.2
DS-MCM-TMB(dn)-2	705	4.2	1.1
DS-MCM-TMB(dn)-3	373	5.3	0.6
DS-MCM-TMB(dn)-4	738	6.3	1.6
DS-MCM-TMB(dn)-4	803	5.8	1.6

表 4-3 中孔洞材料之比表面積、平均孔洞大小與孔體積

4.2 孔洞擴張之中孔洞材料:CO2 吸附測試與探討

4.2.1 胺基化中孔洞材料表面官能基-紅外線光譜分析

為了解胺基分子與中孔洞材料表面接觸及嫁接狀態,係利用傅立 葉轉換紅外線穿透光譜(FTIR)進行探討。圖 4-15 為中孔洞材料經胺基 (TEPA)改質後之傅立葉轉換紅外線穿透光譜比較。純矽材中孔洞材料 之光譜可觀察到結晶水與氫鍵之延伸鍵結(3450與1633 cm⁻¹),而在指 紋區部分(1200-800 cm⁻¹)約 1078 cm⁻¹ 則有中孔洞顆粒表面矽氧架構 Si-O-Si 振動鍵結。而經過胺基分子改質之樣品,光譜會顯示出額外 的鍵結,如在1563與1474 cm⁻¹位置之鑑結,代表著 N-H₂(primary amine, RNH₂) bending, 顯示嫁接於中孔洞顆粒表面的胺官能基係以 -N-H 或-NH2 的樣式存在(Su et al. 2010);而 2933 與 2814 cm⁻¹的鍵結, 則代表 C-H2 stretching (CH2CH2CH2-NH2(RNH2))。由上述鍵結可顯示 , щ ° 出胺基分子已成功嫁接於中孔洞材料表面。



4.2.2 胺基化中孔洞材料: 二氧化碳吸附测試

本研究中 CO₂ 吸附系統皆以填充管柱進行(其中實驗條件於第三 章已說明),而將中孔洞材料胺基化皆使用改質劑 TEPA,其擁有兩 份-NH₂與三份-NH,含有較多之胺官能基,亦即有更多可捕捉二氧化 碳之吸附位置,其理論負載量控制為 33 wt.% TEPA。表 4-4 為製備上 較穩定之中孔洞材料的物化特性統整表格 (包括經不同擴張劑量擴 孔、調整合成步驟之中孔洞顆粒、本實驗室李同學利用不同氧化矽製 備之吸附材 SBA-15 及廢棄物資源化製成之 WP-SBA-15),期望可歸 納出不同孔洞結構與不同前驅物所製得之中孔洞吸附材對於吸附 CO₂能力之優劣。

而由圖 4-16 及圖 4-17:吸附 CO₂之破出曲線及吸附量柱狀圖, 可發現DS-MCM-TMB(1.5)及DS-MCM-TMB(1.75)之破出時間最長, 因此二氧化碳飽和吸附量最佳,分別為 101 及 109 mg CO₂/g adsorbent; 即吸附劑每單位克數可吸附之 CO₂ 重量(mg),皆遠大於未擴孔之中 孔洞顆粒 MCM-41 的 70 mg CO₂/g adsorbent,其餘樣品之吸附量如圖 所示,可從其中發現幾組樣品,雖然孔洞大小確實增大,但吸附量卻 仍低於原先之 MCM-41,破出時間也相對較短,因此下一小節將進 行孔洞結構與 CO₂吸附量之間相關性的探討。

Sample name	代號	$S_{BET}^{a}(m^{2}/g)$	d _{BJH} ^b (nm)	Vp ^c (cm ³ /g)
Si-MCM-41	А	1101	3.0	0.99
Si-MCM-41(dn)	В	521	5.3	0.8
DS-MCM-TMB(0.75)	С	543	6.0	1.2
DS-MCM-TMB(1)	D	756	7.8	1.7
DS-MCM-TMB(1.25)	Е	762	6.9	1.6
DS-MCM-TMB(1.5)	F	732	7.2	1.8
DS-MCM-TMB(1.5)-dn1	G	448	8.5	1.2
DS-MCM-TMB(1.5)-dn2	Н	705	4.2	1.1
DS-MCM-TMB(1.5)-dn3	I	373	5.3	0.6
DS-MCM-TMB(1.75)	J	750	8.6	2.0
SBA-115(Na ₂ Si ₃ O ₇)	K	730	4.6	0.8
WP-SBA-15	L	E 667	9.1	1.5
SBA-15(TEOS)	М	353	5.4	0.5

表 4-4 中孔洞材料之比表面積、平均孔洞大小與孔體積

*Note: BET^a specific surface area. ^bpore diameter. ^cPore volume.





4.2.3 孔洞結構影響二氧化碳吸附量之線性迴歸結果

(a) case 1: 包含表 4-4 中所有吸附材

由圖 4-17 中可知不同矽基材及孔洞結構皆會影響最終飽和吸附 量,因此本小節嘗試歸納不同孔洞結構之吸附材與二氧化碳吸附量; 將表 4-3 中所有吸附材 (即 A-M; 此為 case 1)之孔洞大小、比表面積 及孔洞體積,分別與 CO2吸附量數據進行統計線性迴歸,得到圖 4-18、 4-19、4-20;以了解不同孔洞特性對吸附二氧化碳的影響。由圖中發 現孔洞體積對 CO2吸附量有最強之線性關係,其 R²可達約 0.84 之正 相關性、而孔洞大小次之(R²=0.48)、比表面積正相關性最弱(R²=0.16)。 由此結果可得知孔洞體積的大小是影響吸附量之關鍵因子,即使是加 入了以不同前驅物合成之 SBA-15 及以廢棄物萃取合成之 WP-SBA-15 做探討,仍具很強正相關性。



係圖



圖 4-19 胺基化中孔洞材料之二氧化碳吸附量與比表面積的關

係圖



圖 4-20 胺基化中孔洞材料之二氧化碳吸附量與孔洞體積的關

(b) case 2: 僅探討經添加擴張劑後之吸附材

挑選出表 4-4 中之中孔洞吸附材 C-J,其為以不同擴孔劑量進行 擴孔,以得到不同孔洞大小之材料,將其所得之 CO2吸附量分別與孔 洞大小、比表面積及孔洞體積進行迴歸分析結果如圖 4-21、4-22、4-23, 可發現最強之線性關係仍為孔洞體積(R²=0.79)、次之亦為孔洞大小 (R²=0.64),且相較於 casel 有明顯上升的趨勢、比表面積則同樣有最 弱之相關性(R²=0.33)。



圖 4-21 胺基化中孔洞材料之二氧化碳吸附量與孔徑大小的關



圖 4-22 胺基化中孔洞材料之二氧化碳吸附量與比表面積的關

係圖



圖 4-23 胺基化中孔洞材料之二氧化碳吸附量與孔洞體積的關

(c) case 3: 探討不同改質劑量之影響(嫁接胺基分子 50 wt. %)

Case 3 的部分為從前述各種不同結構之中孔洞吸附材,隨機挑選 出六個不同孔洞結構之吸附材,以了解在不同改質劑的重量百分比濃 度(50 wt.% TEPA)下是否仍有相同之趨勢。同樣將 CO2 吸附量與孔洞 結構做探討,可發現 4.2.3 小節之結果皆可互相呼應,孔洞體積之 R² 高達 0.92,呈現很強之線性正相關,次之同為孔洞大小(R²=0.82),比 表面積之 R²卻是呈現負相關性(-0.46)。因此,儘管增加胺基嫁接之劑 量,由原先 33 wt.%提高至 50 wt.%,孔洞體積對吸附量的影響趨勢 仍然最強。



圖 4-24 胺基化中孔洞材料之二氧化碳吸附量與孔徑大小的關



圖 4-26 胺基化中孔洞材料之二氧化碳吸附量與孔洞體積的關

4.2.4 影響二氧化碳飽和吸附量之孔洞結構特性探討

表 4-5 為整合 4.2.3 節之二氧化碳吸附測試與孔洞物化特性的相 關係數 R²。藉由此表可推估本研究所合成不同孔洞結構之中孔洞材 料對二氧化碳吸附量的影響。三個不同群組之結果皆顯示,孔洞體積 均為影響 CO2吸附量最關鍵之因子,其次為孔洞大小,而比表面積影 響最小,與以往文獻中(Son et al. 2008; Zele^xnák et al. 2008)指出關鍵 因子為孔洞大小不盡相同。推估原因為文獻中多以孔徑擴大後之吸附 材或以不同矽基材料(MCM-41、MCM-48、SBA-12 及 SBA-15 等)加 以胺基改質後,便進行二氧化碳吸附量比較,因此若單以擴張成功之 一吸附材與原吸附材或不同孔洞大小之矽材之間比較,容易僅以不同 孔洞大小為重要因子,且文獻中孔洞體積變化範圍及材料間孔洞體積 差距小,也較難發現其影響程度。另外,本研究中製備出一系列孔洞 結構範圍較大且數量較多之中孔洞吸附材,加以進行吸附量與結構之 間迴歸分析,便可更加清楚得知影響吸附量之最關鍵因子為孔洞體積 而非孔洞大小。

另外,Yan et al. (2011)所發表的文獻中亦提及影響 CO2吸附量最 關鍵因子為孔洞體積,但其吸附材為四個不同水熱合成時間下之 SBA-15,並以 PEI 為改質劑,同樣將吸附材之 CO2吸附量與孔洞體 積(範圍:0.71~1.14 cm³/g)做線性迴歸得到此結論。其與本研究不同處 在於本研究探討樣品數量及製備方法較多樣化,因此適用此論點之物 性結構範圍亦較廣,孔洞大小可由 3~9 nm,比表面積可由 370 至 1100 m²/g,而孔洞體積可由 0.5 至 2 cm³/g,同時還加入探討了不同的矽基 吸附材。由數據中還可觀察出在擴大孔徑、孔體積後,比表面積若能 維持在 500 m²/g 以上,才可能獲致大於 80 mg CO₂/g 的二氧化碳吸附 量。此外於下一節中,將針對孔洞體積之重要性及中孔洞材料之胺基 負載上限對吸附量的影響進行深入探討比較。

胺基	化	TEPA 뮬	TEPA 量
Adsorbent		33 wt.%	50 wt.%
		(Case 1), n=13 (Case 2),	, n=8 (case 3), n=6
Pore size(nm)	相	0.475 ¹⁸⁹⁶ 0.64	0.819
Surface area (cm²/g)	關係數	0.163 0.32	-0.458
Pore volume (cm ³ /g)	(R ²)	0.841 0.79	02 0.916

表4-5二氧化碳吸附量與孔洞結構之相關性彙整分析

註: case 1:包括 MCM-41、SBA-15 及所有 DS-MCM-TMB case 2:不含原始 MCM-41 與 SBA-15 case 3:隨機挑選六個不同孔洞結構之吸附材

4.3 胺基嫁接前後之孔洞結構變化及對 CO2 吸附量之影響

圖 4-27 為中孔洞材料 MCM-41 及擴孔後之 DS-MCM-TMB(1.5), 同時以 50 wt.% TEPA 加以胺基化後之氮氣吸脫附曲線圖。可觀察出 在胺基化過後, MCM-41 之陡峭曲線段已喪失且曲線變為平緩,代表 其中孔洞結構之毛細濃縮吸附現象已逐漸消失,原因為胺基分子進入 孔洞內部,導致孔洞內較為擁塞,並無剩餘空間供應氮氣進入孔洞內 吸附位置。相較之下,孔洞大小及孔洞體積獲得擴張後之 DS-MCM-TMB(1.5),在胺基化後,雖然其縱軸之氮氣吸附量亦有明 顯下降之狀況,但仍具有陡峭迴圈現象,且迴圈位置仍約落在 P/P₀=0.8, 顯示其尚有大的孔洞及孔洞體積。

圖 4-28 為上述中孔洞材料 MCM-41 及 DS-MCM-TMB(1.5),以 50 wt.% TEPA 胺基化後之孔徑分布狀況。可明顯觀察出胺基化後 MCM-41 孔徑分佈之波鋒已由原先約 3 nm 的位置,縮減至 2 nm 以下, 進入微孔洞分佈,且非常平緩,而胺基化後 DS-MCM-TMB(1.5)之波 峰位置約落在 9 nm,仍與未胺基化時大致相同,但兩吸附材之波峰 強度皆大幅下降,原因為大部分孔洞體積已被胺基分子佔滿,此與上 述氮氯吸脫附曲線之結果可相呼應。

87



圖 4-27 中孔洞材料:含浸比例 50 wt.%之氮氯吸脫附曲線 (a)TEPA50/MCM-41、(b)MCM-41

(c)TEPA50/DS-MCM-TMB(1.5) \cdot (d) DS-MCM-TMB(1.5)



圖 4-28 中孔洞材料之孔徑分佈示意圖

表 4-6 即為 MCM-41 及 DS-MCM-TMB(1.5),以 50 wt.% TEPA 胺基化後之孔洞結構數據。可清楚得知在附載胺基分子後,MCM-41 的比表面積及孔洞體積,分別由 1101 降至 153 m²/g 及由 1 降至 0.17 cm³/g,但 DS-MCM-TMB(1.5)由於本身孔洞體積較大,在經胺基化後 仍可剩餘 0.34 cm³/g,為 MCM-41 剩餘體積之兩倍大。而比表面積同 樣是大幅下降,估計原因為 50 wt.%之 TEPA 為高數量嫁接,若胺基 數量再增多,則容易佔據外表面,造成吸附量下降(Xu et al. 2002)。 另外,由於此處孔洞大小數據為孔徑分布之平均值,因此在波峰強度

大幅下降後,相對的原先之眾數位置會產生偏差,導致平均孔徑數值 失真,與眾數位置會較不相符,因此對孔洞大小之影響,僅能參考圖 4-28 中之孔徑分佈圖。

將圖 4-29 之二氧化碳吸附量與上述胺基化後孔洞結構變化加以 探討,其中 DS-MCM-TMB(1.5)在附載 50 wt.% TEPA 後,吸附量可 達 125 mgCO₂/g,相較於 TEPA/MCM-41 之 97 mgCO₂/g,相差了 28 mgCO₂/g,推估原因為大孔洞體積及孔洞利於胺基進入孔洞內部,可 有效均匀的分散胺官能基並容納其中,相較於孔體積較小之吸附材, 即可大幅增加胺基捕獲 CO₂之吸附位置。也由於 50 wt.%為相當高數 量之胺基含量,若孔洞體積較小,承載上限也較小,則胺官能基之間 易於彼此團聚,相對地大孔洞體積能避免空間分布擁擠或胺基之間團 聚在一起而堵塞孔洞口,造成胺基利用率下降且二氧化碳分子難以傳 輸。

Sample name	$S_{BET}^{a}(m^{2}/g)$	D _P (nm)	Vp ^c (cm ³ /g)
MCM-41	1101	3.0	1.0
TEPA50/MCM-41	153	4.1	0.17
DS-MCM-TMB(1.5)	763	9.6	2.2
TEPA50/DS-MCM-TMB(1.5)	71	11.4	0.34

表 4-6 彙整二氧化碳吸附量與孔洞結構之相關性



圖 4-29 胺基改質中孔洞材料之二氧化碳吸附量比較

4.4 不同TEPA負載量之中孔洞材料表面官能基分析與CO2吸附測試4.4.1 不同TEPA含量改質中孔洞材料之熱重分析

圖 4-30 為中孔洞材料經不同含量 TEPA 改質後之熱重分析圖比 較,此部分目的為確認在不同胺基負載含量下,其實際負載在中孔洞 材料上的胺基重量百分比。結果顯示,所有樣品在圖上溫度低於 100 ℃時,皆有明顯的重量損失段,其主要原因來自於樣品中之水分蒸發 氟化,此為第一階段,其中未改質之吸附材 DS-MCM-TMB(1.5),僅 在此一階段有較明顯之重量損失,其後至 800℃皆可順利維持材料之 熱穩定性;而經胺基 TEPA 改質之中孔洞顆粒,重量損失可分為三個階 段。第二階段為 100-200℃,其損失來源係因荷夫曼(Holfmann elimination)使得表面胺官能基-NH2 逸失(Su et al. 2010),而第三個階 段損失範圍則為 200-700℃,主要反應了 TEPA 之甲基分子/碳鏈碎裂 化過程溫度區間。

由圖中之重量變化百分比,可計算出理論上以不同含浸比例20、 33、50、60、70 wt. %TEPA 改質之樣品,其實際上重量損失所嫁接 之胺基量;表 4-7 即為實際上樣品之水分及胺基含量,如胺基部分 TEPA20/DS-MCM-TMB 為 21 %(wt/wt)、TEPA33/DS-MCM-TMB 為 28 %(wt/wt),顯示有小幅度之胺基分子未嫁接成功, TEPA50/DS-MCM-TMB 為 52%(wt/wt),TEPA60/DS-MCM-TMB 為 60%(wt/wt),最後 TEPA70/DS-MCM-TMB 為 68%(wt/wt)。由此結果 可得知理論上胺基之嫁接含量與實際上胺基含量幾乎相同,因此以濕 式含浸法進行改質,不至於造成太大損失,是穩定的胺基化流程。

此外由 TGA 結果可發現,經胺基 TEPA 改質之中孔洞材料在 100-120℃內仍然算能維持熱穩定性、沒有太大的材料劣化現象,因 此可供作進行二氧化碳吸附測試時之前處理溫度範圍。



圖 4-30 不同含量 TEPA 改質中孔洞材料之熱重分析圖

Temperature (°C)	水分損失	胺官能基損失
% (wt/wt)	< 100 °C	100-800 °C
TEPA20/DS-MCM-TMB(1.5)	14	21
TEPA33/DS-MCM-TMB(1.5)	17	28
TEPA50/DS-MCM-TMB(1.5)	12	52
TEPA60/DS-MCM-TMB(1.5)	12	60
TEPA70/DS-MCM-TMB(1.5)	12	68

表 4-7 TGA 之重量損失百分比

4.4.2 TEPA 負載量對中孔洞材料之孔洞結構影響

本研究運用同一製備程序所得之吸附材 DS-MCM-TMB(1.5),分 別加以 20、33、50、60、70 wt.%TEPA 改質,進行物性結構變化探 討比較。圖 4-31 是改變 TEPA 之含浸比例所合成之胺基中孔洞顆粒的 氮氣吸脫附曲線,由圖可明顯看出,隨著胺基嫁接比例上升,中孔洞 物質之吸附型態逐漸消失,且陡峭遲滯迴圈現象(hysteresis loop)逐漸 變小,亦即冷凝吸附氮氣段慢慢減縮平緩,此現象可解釋為胺官能基 進入孔洞內部,並慢慢聚集造成孔洞阻塞。

圖 4-32 為孔徑分布狀況,以尚未胺基化之 DS-MCM-TMB(1.5)

擁有最高之波鋒強度,同樣隨著胺基嫁接之比例提升,強度逐漸減弱 至最後達平緩曲線,尤其以33至50 wt.%含量時,波峰高度突然驟 降最明顯,此結果與樣品之氮氣吸脫附等溫曲線一致,同樣顯示胺官 能基占據了孔洞內部之吸附位置。

表 4-8 為不同胺基含浸比例之中孔洞材料的孔洞結構,此部分結 果亦與上述相同,比表面積及孔洞體積,隨著嫁接比例升高,逐漸縮 小,比表面積由原先 763 下降之 19 m²/g,孔洞體積則是由 2.2 降至 0.13 cm³/g。另外,值得注意的是,儘管 DS-MCM-TMB(1.5)胺基嫁 接至 70 wt.%,只剩餘約 0.13 cm³/g之孔洞體積,但還與僅嫁接至 50 wt.%之 MCM-41 所剩餘之孔洞體積 0.17 cm³/g相近,顯示增大孔 洞體積確實利於更多胺基容納、分散於內部,此結果與上一小節可相 呼應。 **1896**



圖 4-31 等溫吸附/脫附曲線: (a)DS-MCM-TMB(1.5)、 (b)TEPA20/DS-MCM-TMB(1.5)、(c)TEPA33/DS-MCM-TMB(1.5) (d)TEPA50/DS-MCM-TMB(1.5)、(e)TEPA60/DS-MCM-TMB(1.5) (b)TEPA70/DS-MCM-TMB(1.5)


表 4-8 中孔洞材料於不同 TEPA 含浸比例下之表面積、平均孔洞大小 與孔體積

Sample name	D _P (nm)	S _{BET} (m ² /g)	Vp(cm ³ /g)
DS-MCM-TMB(1.5)	9.6	763	2.2
TEPA20/DS-MCM-TMB(1.5)	8.5	350	1.2
TEPA33/DS-MCM-TMB(1.5)	8.8	264	0.95
TEPA50/DS-MCM-TMB(1.5)	11	71	0.34
TEPA60/DS-MCM-TMB(1.5)	12	54	0.28
		10	0.40
TEPA70/DS-MCM-TMB(1.5)	16	19	0.13

註:平均孔洞大小不予參考(原因於 4-3 節中已探討)

4.4.3 TEPA 負載量對中孔洞材料 CO2 吸附之影響

圖 4-33 是改變 TEPA 之含浸比例所合成之中孔洞材料對於 CO2吸 附量與胺基化後剩餘孔洞體積之關係比較圖。測試之樣品同樣為 DS-MCM-TMB(1.5)分別以 20、33、50、60、70 wt. %TEPA 改質, 再 進行 CO2 吸附測試,由圖中結果可知,吸附材在胺基含量 50 wt.%以 前,吸附量呈現一明顯快速上升的趨勢,可由 TEPA20/DS-MCM-TMB 之 43 mg CO₂/g,提升至 TEPA50/DS-MCM-TMB 之 125 mgCO₂/g, 顯見 TEPA 的增加對於提供胺官能基作為吸附位置數目有所幫助;此部分原因與 4.4.1 小節相同,其乃因大孔體積利於承載此高含量之胺官能基,並 提供一最佳擔體環境,同時將此50 wt.%含浸比例時之吸附量對照其 胺基化後所剩餘之孔洞體積,仍剩餘0.34 cm³/g之孔體積,因此在 均匀分散胺官能基後,可維持足夠之內部空間進行物理性傳輸,使其 得以吸附更多的 CO2。但若是將含浸比例繼續提升,吸附量並沒有隨 著提升,在比例高至 70 wt. %時,反而有大幅下降趨勢,估計原因為, 雖然孔洞體積變大,利於胺基分子之分散性與容納以增加化學吸附位 置,但仍須剩餘足夠之孔洞體積,使得 CO2分子得以傳輸至內部空間, 並被胺官能基所吸附,因此若將含浸比例提升,儘管大孔體積可以全 數容納其中,但可能導致內部空間幾近被填滿,反而無法善加利用。 另外,在將樣品粉末壓碇的過程中,會發現原先之 MCM-41 在改

98

質含浸比例超過50 wt.%時,其樣品外觀樣式無法維持在粉末狀態, 反而會呈現淡黃色膏狀,並難以進行壓錠或填充管柱測試,原因即為 TEPA 劑量過多,超過MCM-41 所能承載之最大值,遂凝聚成為膏狀, 但反觀經擴大孔洞(9.6 nm)及孔洞體積(2.2 cm³/g)之樣品,則是含 浸比例提高至70 wt.%時,才有些微粉末在壓錠過後會擠出少許膏狀 物。此物理現象可與本章節之熱重分析實驗內容相對照呼應。



圖 4-33 不同理論含浸比例改質中孔洞材料之二氧化碳吸附量與剩餘 孔洞體積分析比較

第五章 結論與建議

5.1 結論

本研究已成功藉由添加擴張劑(TMB)並調整不同合成參數合成 出不同孔洞結構之中孔洞材料,已能達到控制調整孔洞結構之目的, 並將所付24.2. 清孔洞結構對 CO2吸附量的影響程度。 並將所得到的吸附材,進行物性鑑定及二氧化碳吸附測試,以了解釐

- 1. 本研究以一步合成法結合傳統先酸化矽酸鹽之合成方式,添加擴 張劑進入界面活性劑中,並調整各項合成參數,如:時間、劑量及 調整酸化步驟,得知水熱時間延長及擴張劑量增加,確實可獲得孔 洞大小與孔洞體積呈線性成長之中孔洞材料,再以後加酸法調整則 可獲致不同型態之氮氣吸附/脫附曲線(酒瓶狀孔洞口)。且可大致掌 握擴張劑使用量(劑量比值 TMB/CTAB 最好為 1.5)以及水熱合成材 料的時間(控制於66小時),即可獲得較佳之孔隙結構吸附材。
- 研究中所合成之擴孔中孔洞材料,由於疏水性有機物會進入界面 活性劑之微胞疏水中心,以擴張孔徑及體積,但由於無法均勻作用 分散,因此由 SEM 可觀察到蜂巢狀之外觀及 TEM 可看出孔洞大小 獲得大幅提升(約9nm),但卻喪失了原先規則之六角柱狀堆積,取 而代之的是紊亂之蟲狀孔洞型態。

- 3. 在二氧化碳吸附試驗成果顯示,經擴大孔徑及孔體積後之吸附材, 確實利於分散容納胺官能基,也較不易造成胺基團聚阻塞孔洞,使 內部利用率降低,故以相同的胺基含浸比例之下吸附量的表現,也 顯著高於原先中孔洞材料胺基化後之 Si-MCM-41;如 TEPA 附載量 同為 50 wt.%時,經擴孔後之吸附材可達 125 mg/g 之 CO2吸附量, 而未擴孔之 Si-MCM-41 之吸附量僅有 97 mg/g。
- 所得之一系列實驗數據,經由參數調整合成出之吸附材的比表面 積、孔洞大小及孔洞體積對照其二氧化碳吸附量表現,再經迴歸分 析,可得知孔洞體積為最影響吸附效能之關鍵因子,其次為孔洞大 小,比表面積之影響則相對較小。
- 5. 本研究結果顯示,大孔洞體積確實利於容納更多胺官能基,可負載至 68 wt.%與理論值 70 wt.%相當,但完全填滿至孔洞附載上限並不適用於二氧化碳吸附上,必須在適當含浸比例下,能剩餘足夠 體積空間,以避免空間分佈擁擠,才可利於二氧化碳分子的傳輸,並獲取較佳的吸附效能。

5.2 建議

 本研究合成之一系列不同孔洞結構吸附材,其物性結構範圍仍不 夠寬廣,建議未來若能嘗試製備不同維度或不同立體結構之中孔洞 顆粒,並進行二氧化碳吸附測試,以深入了解其他孔洞結構特性對 吸附量之影響,則預期能夠得到最佳孔隙結構。另外,研究中目前 仍以討論胺基化吸附材為主,未來若能以純矽中孔洞材料進行探討, 估計可更加節省材料製備成本及避免劣化,延長使用效能。

- 2. 本研究未對二氧化碳吸附測試之詳細實驗操作參數逐一做調整探討,主要以釐清孔洞結構特性改變對吸附量之影響。建議可結合最 佳操作參數進行探討,此外目前胺基化後之吸附溫度仍在常溫下進 行,未來建議調整至 60-70°C,利於配合空汙防制設備之操作溫度 以節省能源,並預期可增強吸附材與 CO₂之化學吸附能力,達到更 佳的吸附能力。
- 在改質劑的部分,需探討此最佳孔隙結構所適用之改質劑種類, 並了解改質劑的分子量大小及分子式,對結構承載的最大上限,是
 否有重大影響。
- 4. 中孔洞吸附材係為無金屬成分之純矽氧吸附材料,在文獻中提及 其水熱穩定性較差(如附錄),本研究中有合成鋁金屬化中孔洞顆粒, 確實可增強在經煮沸過後之穩定性,建議後續可嘗試製備不同化學 狀態之金屬化中孔洞顆粒,以期獲得水熱穩定性更佳之中孔洞材料, 目的為在二氧化碳吸脫附測試中,可減緩水氣之影響。最後以水蒸 氟脫附系統脫附 CO₂,並探討蒸氣量對脫附效應的影響。調整材料

脫附時之溫度(75~100℃)及脫附時間,以增加其反覆吸脫附之再生 能力、增強循環效能防止過早劣化的現象,以期胺基化或金屬化之 樣品可達最大吸附效能。



第六章 参考文獻

- Aaron, D. and Tsouris, C., "Separation of CO₂ from Flue Gas: A Review", Separation Science and Technology, (2005) 40, 321-348.
- Anderson, M. T., Martin, J. E., Odinek, J. G., and Newcomer, P. P. "Surfactant-templated silica mesophases formed in water : cosolvent mixtures." Chemistry of Materials ,(1998)10, 311-321.
- Behrens, P., Glaue, A., Haggenmüller, C., Schechner, G. "Structure-directed materials syntheses: Synthesis field diagrams for the preparation of mesostructured silicas", Solid State Ionics (1997)101-103, 255-260.
- Belmabkhout, Y., Sayari, A. "Effect of pore expansion and amine functionalization of mesoporous silica on CO2 adsorption over a wide range of conditions" Adsorption (2009) 15, 318–328.
- Beck, J. S., Vartuli, J. C., Roth, W. J., Leonowicz, M. E., Kresge, C. T., Schmitt, K. D., Chu, C. T. W., Olson, D. H., Sheppard, E. W., Mccullen, S. B., Higgins, J. B., and Schlenker, J. L. "A New Family of Mesoporous Molecular-Sieves Prepared with Liquid-Crystal Templates." Journal of the American Chemical Society (1992)114, 10834-10843.
- Beck, J.S., Vartuli, J.C., Kennedy, G.J., Kresge, C.T., Roth, W.J., Schramm, S.E. "Molecular or supramolecular templating - Defining the role of surfactant chemistry in the formation of microporous and mesoporous molecular-sieves", Chem. Mater. (1994)6, 1816-1821.
- Blasco, T., Corma, A., Navarro, M. T. and Pariente, J. P. "Synthesis, Characterization, and Catalytic Activity of Ti-Mcm-41 Structures." Journal of Catalysis (1995)156,65-74.
- Berlier , K., Frere, M. J. "Adsorption of CO2 on microporous materials .1. On activated carbon and silica gel" Chem. Eng. Data (1997)42, 533–537.
- Batista, M. S., R. A. A. Melo, M. Wallau and E. A. Urquieta-Gonzalez. "A Cu/Al-MCM-41 mesoporous molecular sieve Application in the abatement of NO in exhaust gases." Brazilian Journal of Chemical

Engineering (2005) 22,433-442.

- Bagshaw, S. A.; Prouzet, E.; Pinnavaia, T. J. "Templating of Mesoporous Molecular Sieves by Nonionic Polyethylene Oxide Surfactants", Science (1995) 269, 1242.
- Changbum, J., Kyoungsoo, K., and Ryong, R., "Syntheses of high quality KIT-6 and SBA-15 mesoporous silicas using low-cost water glass, through rapid quenching of silicate structure in acidic solution", Microporous and Mesoporous Materials (2009)124, 45–51.
- Chatterjee, M., Iwasaki, T., Hayashi, H., Onodera, Y., Ebina, T. and Nagase, T. "Room-temperature formation of thermally stable aluminium-rich mesoporous MCM-41." Catalysis Letters (1998) 52,21-23.
- Chatti, R., Bansiwal, A.K., Thote, J.A., Kumar, V., Jadhav, P., Lokhande, S.K., Biniwale, R.B., Labhsetwar, N.K., Rayalu, S.S., "Amine loaded zeolites for carbon dioxide capture: Amine loading and adsorption studies." Micropor. Mesopor. Mater. (2009)121, 84-89.
- Cesteros, Y., Haller, G.L. "Several factors affecting Al-MCM41 synthesis", Micropor. Mesopor. Mat. (2001) 43, 171-179.
- Chen, C.Y., Li, H.X., Davis, M.E. "Studies on mesoporous materials I. synthesis and characterization of MCM-41", Micro. Mater. (1993) 2, 17-26.
- Chaudhari, K., Bal, R., Das, T. K., Chandwadkar, A., Srinivas, D. and Sivasanker, S. "Electron spin resonance investigations on the location and reducibility of zirconium in mesoporous Zr-MCM-41 molecular sieves." Journal of Physical Chemistry B (2000) 104, 11066-11074.
- Chaudhari, K., Bal, R., Srinivas, D., Chandwadkar, A. J. and Sivasanker, S. "Redox behavior and selective oxidation properties of mesoporous titano- and zirconosilicate MCM-41 molecular sieves." Microporous and Mesoporous Materials (2001) 50, 209-218.
- Capel-Sanchez, M. C., L. Barrio, J. M. Campos-Martin and J. L. G. Fierro. "Silylation and surface properties of chemically grafted hydrophobic silica." Journal of Colloid and Interface Science (2004) 277,146-153.

- Corma, A., Kan, Q., Navarro, M. T., Perez-Pariente, J., Rey, F. "Synthesis of MCM-41 with different pore diameters without addition of auxiliary organics", Chem. Mater. (**1997**) *9*, 2123.
- Cheng, C.-F., Zhou, W., Park, D. H., Klinowski, J., Hargreaves, M., Gladden, L. F. "Controlling the channel diameter of the mesoporous molecular sieve MCM-41", J. Chem. Soc., Faraday Trans. (1997) 93, 359.
- DOE, NETL, "Carbon Sequestration Technology Roadmap and Program Plan",<u>http://www.netl.doe.gov/publications/carbon_seq/refshelf.html</u>, April 2007.
- Dong, J.-X., Liu, G.-H., Xu, H., Gao, Z.-Q. "In Abstracts of International Symposium on Zeolites and Microporous Crystals", Tokyo, Japan, (1997) Poster P155.
- Edler, K. J. and White, J. W. "Room-Temperature Formation of Molecular-Sieve MCM-41." Journal of the Chemical Society-Chemical Communications (1995)21, 155-156.
- Fan, H.Y., Van Swol, F., Lu, Y.F., Brinker, C.J. "Multiphased assembly of nanoporous silica particles", J. Non-Cryst. Solids (2001)285(1-3), 71-78.
- Figueroa, J.D., Fout, T., Plasynski, S., McIlvried, H., Srivastav R.D., "Advances in CO2 capture technology—The U.S. Department of Energy's Carbon Sequestration Program", International Journal of Greenhouse Gas Control, (2008) 2, 9-20.
- Franchi, R. S. Harlick, P. J. E. and Sayari, A. "A high capacity, water tolerant adsorbent for CO2: diethanolamine supported on pore-expanded MCM-41" Ind. Eng. Chem. Res. (2005)44, 8007-8013.
- Feng, B., An, H., and Tan, E. "Screening of CO₂ adsorbing materials for zero emission power generation systems", Energy & Fuels, Vol. (2007) 21, pp.426-434.
- Gomes, H. T., Selvam, P., Dapurkar, S. E., Figueiredo, J. L. and Faria, J.L. "Transition metal (Cu, Cr, and V) modified MCM-41 for the catalytic wet air oxidation of aniline." Microporous and Mesoporous

Materials (2005) 86,287-294.

- Gray, M.L., Soong, Y., Champagne, K.J., Pennline, H., Baltrus, J.P., Stevens, R.W., Khatri, R., Chuang, S.S.C., Chuang, F.T., "Improved immobilized carbon dioxide capture sorbents." Fuel Proces. Tech. (2005) 86, 1449-1455.
- Gollakota, S. V., and Chriswell, C. D., "Study of Adsorption Process Using Silicalite for Sulfur Dioxide Removal form Combustion Gases", Industrial & Engineering Chermistry Research, (1988)Vol. 27, pp. 139-143
- Goltner, C. G., Henke, S., Weissenberger, M. C., Antonietti, M. "Mesoporous silica from lyotropic liquid crystal polymer templates" Angew. Chem., Int. Ed. Engl. (1998) 37, 613.
- Hiyoshi, N., Yogo, K., Yashima, T., "Adsorption characteristics of carbon dioxide on organically functionalized SBA-15." Micropor. Mesopor. Mater. (2005)84, 357-365.
- Hitz, S., Kogelbauer, A., Lindlar, B., Prins, R. "Influence of pH adjustment on structure, stability, and catalytic activity of Al-MCM-41 mesoporous molecular sieves", Stud. Surf. Sci. Catal. (1998) 117, 519-525.
- He, J., Xu, W. P., Evans, D. G., Duan, X. and Li ,C. Y. "Role of pore size and surface properties of Ti-MCM-41 catalysts in the hydroxylation of aromatics in the liquid phase." Microporous and Mesoporous Materials (2001)44, 581-586.
- Hiyoshi, N., Yogo, K., Yashima, T. "Adsorption characteristics of carbon dioxide on organically functionalized SBA-15." Microporous and Mesoporous Materials (2005) 84,357–365.
- Huang, H.Y., Yang, R.T., Chinn, D., Munson, C.L. "Amine-Grafted MCM-48 and Silica Xerogel as Superior Sorbents for Acidic Gas Removal from Natural Gas." Ind. Eng. Chem. Res. (2003) 42, 2427-2433.
- Harlick, P.J.E., Sayari, A., "Applications of pore-expanded mesoporous silicas. 3. Triamine silane grafting for enhanced CO2 adsorption." Ind. Eng. Chem. Res. (2006) 45, 3248-3255.

- Huo, Q., Margolese, D. I., Stucky, G. D. "Surfactant control of phases in the synthesis of mesoporous silica-based materials." Chem. Mater. (1996) 8, 1147.
- Iskandar, F.M., Okuyama, K., "Controllability of pore size and porosity on self-organized porous silica particles." Nano Letters (2002) 2 (4), 389-392.
- IPCC Special Report on Carbon dioxide Capture and Storage, <u>http://www.ipcc.ch/activity/srccs/index.htm</u>, Sep. 2005.
- IUPAC "Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units", Butterworths, Londen,(1972).
- Jaroniec, C. P., Kruk, M., Jaroniec, M., and Sayari, A. "Tailoring surface and structural properties of MCM-41 silicas by bonding organosilanes." Journal of Physical Chemistry B (1998)102, 5503-5510.
- Jadhav, P.D., Chatti, R.V., Biniwale, R.B., Labhsetwar, N.K., Devotta, S., Rayalu, S.S., "Monoethanol amine modified zeolite 13X for CO2 adsorption at different temperatures." Eenrgy & Fuels (2007) 21(6), 3555-3559.
- Kruk, M., Jaroniec, M., Sayari, A., "New insights into pore-size expansion of mesoporous silicates using long-chain amines", Micro. and Meso. Mater, (2000)35-36,545-553
- Kruk, M., T. Asefa, N. Coombs, M. Jaroniec and G. A. Ozin. "Synthesis and characterization of ordered mesoporous silicas with high loadings of methyl groups." Journal of Materials Chemistry (2002) 12, 3452-3457.
- Khushalani, D., Kuperman, A., Ozin,G. A., Tanaka, K., Coombs, N., Olken, M.M., Garcés, J., "Metamorphic materials: Restructuring siliceous mesoporous materials", Adv. Mater. (1995) 7(10), 842-846.
- Kim, S.N., Son, W.J., Choi, J.S., Ahn, W.S. "CO₂ adsorption using amine-functionalized mesoporous silica prepared via anionic surfactant-mediated synthesis", Microporous and Mesoporous Materials (2008) 115, 497–503.

Kong, Y., Zhu, H. Y., Yang, G., Guo, X. F., Hou, W. H., Yan, Q. J.,

Gu, M. and Hu, C. "Investigation of the structure of MCM-41 samples with a high copper content." Advanced Functional Materials (2004) 14, 816-820.

- Knofel, C., Descarpentries, J., Benzaouia, A., Zelenak, V., Mornet, S., Llewellyn, P. and Hornebecq, L., "Functionalised micro-/mesoporous silica for the adsorption of carbon dioxide", Micro, V. and Meso. Mater, (2007)99, 79-85
- Knowles. G. P., Graham, J. V., Delaney, S. W., Chaffee, A. L., "Amine-functionalised inesoporous silicas as CO2 adsorbents", Fuel Processing Technology (2005) 86,1435-1448
- Kresge, C. T., Vartuli, J. C., Roth, W. J., Leonowicz, M. E., Beck, J. S., Schmitt, K. D., Chu, C. T. W., Olson, D. H., Sheppard, E. W., McCullen, S. B., Higgins, J. B. and Schlenker, J. L. "M41S: A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates." Science and Technology in Catalysis (1994) 92, 11-19.
- Knowles, G. P., Delaney, S. W., Chaffee, A. L., "Diethylene-triamine[propyl(sil yl)]- Functionalized (DT) Mesoporous Silicas as CO2 Adsorbents." Ind. Eng. Chem. Res. (2006) 45, 2626-2633.
- Keller, C. F. "Global warming: a review of this mostly settled issue" Stochastic Environmental Research Risk Assessment, Vol. (2009) 23, pp. 643-676
- Koyano, K.A. and Tatsumi, T. "Synthesis of titanium-containing MCM-41." Microporous Materials (1997) 10, 259-271.
- Liu, X., Zhou, L., Fu, X., Sun, Y., Su, W., Zhou, Y. "Adsorption and regeneration study of the mesoporous adsorbent SBA-15 adapted to the capture separation of CO2 and CH4", Chem. Eng. Sci., (2007)62 (4), 1101
- Lin, H.P., Cheng, S., and Mou, C.Y., "Effect of delayed neutralization on the synthesis of mesoporous MCM-4 1 molecular sieves", Microporous Materials., (1997)10,111-121.
- Lillo-Rodenas, M. A., Cazorla-Amoros, D., Linares-Solano, A., "Behaviour of activated carbons with different pore size distributions and surface oxygen groups for benzene and toluene adsorption at low concentrations", Carbon, (2005) Vol. 43, pp. 1758.

- Liang, Y. and Anwander, R., "Synthesis of pore-enlarged mesoporous organosilicas under basic conditions", Microporous and Mesoporous Materials (2004) 72, 153–165
- Matsmoto, A., Chen, H., Tsutsumi, K., Grun, M., Unger, K. "Novel route in the synthesis of MCM-41 containing framework aluminum and its characterization", Microporous and Mesoporous Materials(1999)32, 55-62
- Macario, A., Katovic, A., Giordano, G., Iucolano, F., Caputo, D. "Synthesis of mesoporous materials for carbon dioxide sequestration", Micro. and Meso. Mater, (2005) 81,139-147.
- Namba, S., Mochizuki, A. "Effect of auxiliary chemicals preparation of silica MCM-41", Res. Chem. Intermed. (1998) 24, 561.
- On, D. T., Desplantier-Giscard, D., Danumah, C., and Kaliaguine, S. "Perspectives in catalytic applications of mesostructured materials." Applied Catalysis a-General (2001) 222, 299-357.
- Oye, G., Sjoblom, J., and Stocker, M. "Synthesis, characterization and potential applications of new materials in the mesoporous range." Advances in Colloid and Interface Science (2001) 89, 439-466.
- Peter, J. Harlick, E. and Sayari, A. Department of Chemical Engineering and Department of Chemistry, UniVersity of Ottawa, Ottawa, Ontario K1N 6N5, Canada. Ind. Eng. Chem. Res., (2007) 46, 446-458
- Qu, F. Y., G. S. Zhu, S. Y. Huang, S. G. Li and S. L. Qiu. "Effective controlled release of captopril by silylation of mesoporous MCM-41." Chemphyschem (2006) 7,400-406.
- Ruthven, D.M., Kaul, B.K. "Adsorption of aromatic-hydrocarbons in NAX zeolite .2. Kinetics", Ind. Eng. Chem. Res. (1993)32(9), 2053-2057.
- Romero, F. J., Jimenez, C. , Huc, I. , Oda, R., "Room temperature synthesis of ordered porous silicas templated by symmetric and dissymmetric gemini surfactants [CnH2n+1N(CH3)(2)(CH2)(2)NCmH2m+1]Br-2" Micropor. Mesopor. Mater. (2004) 69, 43-48.

- Ravikovitch, P. I., Wei ,D., Chueh, W. T., Haller ,G. L., Neimark, A. V. J. "Evaluation of pore structure parameters of MCM-41 catalyst supports and catalysts by means of nitrogen and argon adsorption" Phy. Chem. B. (1997) 101, 3671-3679
- Ravikovitch, P. I., Neimark, A. V. "Density functional theory of adsorption in spherical cavities and pore size characterization of templated nanoporous silicas with cubic and three-dimensional hexagonal structures", Langmuir. (2002) 18, 1550-1560.
- Raman, N. K., Anderson, M. T., and Brinker, C. J. "Template-based approaches to the preparation of amorphous, nanoporous silicas." Chemistry of Materials (1996) 8,1682-1701.
- Serna-Guerrero, R., Belmabkhout , B., and Sayari , A., "Triamine-grafted pore-expanded mesoporous silica for CO₂ capture: Effect of moisture and adsorbent regeneration strategies" Adsorption (2010) 16, 567–575
- Shen, S. C. and Kawi, S. "Understanding of the effect of Al substitution on the hydrothermal stability of MCM-41." Journal of Physical Chemistry B (1999) 103, 8870-8876.
- Son, W.J., Choi, J.S., Ahn, W.S., "Adsorptive removal of carbon dioxide using polyethyleneimine-loaded mesoporous silica materials." Micropor. Mesopor. Mater. (2008) 113, 31-40.
- Safia, H., Khaled, B., "Cubic mesoporous silica with tailored large pores." J.Porous Mater. (2004) 11, 47–54.
- Serna-Guerrero, R., Da'na, E., and Sayari, A. " New Insights into the Interactions of CO2 with Amine-Functionalized Silica" Ind. Eng. Chem. Res., (2008) 47 (23), 9406-9412
- Selvam, P., Bhatia, S. K., and Sonwane, C. G. "Recent advances in processing and characterization of periodic mesoporous MCM-41 silicate molecular sieves." Industrial & Engineering Chemistry Research 40(2001): 3237-3261.
- Sayari, A.; Yang, Y.; Kruk, M.; Jaroniec, M. Expanding the Pore Size of MCM-41 Silicas: Use of Amines as Expanders in Direct Synthesis and Postsynthesis Procedures. J. Phys. Chem. B, (1999) 103, 3651.

- Sayari, A.; Kruk, M.; Jaroniec, M.; Moudrakovski, I. L. "New Approaches to Pore Size Engineering of Mesoporous Silicates". Adv. Mater., (1998) *10*, 1376.
- Siriwardane, R.V., Shen, M.S., Fisher, E.P., Poston, J.A. "Adsorption of CO2 on Molecular Sieves and Activated Carbon". Energy Fuels (2001) 15, 279–284.
- Satyapal, S., Filburn, T., Trela, J., Strange, J. "Performance and properties of a solid amine sorbent for carbon dioxide removal in space life support applications". Energy Fuels (2001) 15, 250–255.
- Satterfield C.N., "Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice", 2nd Edit, McGraw-Hill, Inc., (1993), 131-174.
- Szekely, J., Evans, J.W., Sohn, H.Y. "Gas-Solid Reaction, Academic Press", Inc: New York, 1976.
- Su, F., Lu, S., Kuo, S., and Zeng, W., "Adsorption of CO₂ on Amine-Functionalized Y-Type Zeolites ,Energy & Fuels. (2010) 24,1441-1448.
- Taguchi, A. and Schuth, F. "Ordered mesoporous materials in catalysis." Microporous and Mesoporous Materials (2005) 77, 1-45.
- Tanev, P.T., Pinnavaia, T.J., "A neutral templating route to mesoporous molecular sieves", Science (1995) 267, 865-867.
- Ulagappan, N., Rao, C.N.R. "Evidence for supramolecular organization of alkane and surfactant molecules in the process of forming mesoporous silica" J. Chem. Soc. Chem. Commum. (1996)24, 2759-2760
- Takafumi, S., Manabu, S., and Kikno, O., "Evaluation of sintering ofnanometer-sized titania using aerosol method", Aerosol Sci. Technol., (1995)Vol. 23, pp. 183-200

Vartuli, J. C., Schmitt, K. D., Kresge, C. T., Roth, W. J., Leonowicz, M.

E., Mccullen, S. B., Hellring, S. D., Beck, J. S., Schlenker, J. L., Olson, D. H. and Sheppard, E. W. "Effect of Surfactant Silica Molar Ratios on the Formation of Mesoporous Molecular-Sieves -Inorganic Mimicry of Surfactant Liquid-Crystal Phases and Mechanistic Implications." Chemistry of Materials (1994)6, 2317-2326.

- Vaart, R. V. D., Huiskes, C., Bosch, H., Reith, T. "Single and mixed gas adsorption equilibria of carbon dioxide/methane on activated carbon", Adsorption .,(2000) 6,311–323.
- Ward ,D. A. and Lo, E. I. I&EC Res., (1995), 34421.
- Wang, X. X., W. H. Lian, X. Z. Fu, J. M. Basset and F. Lefebvre. "Structure, preparation and photocatalytic activity of titanium oxides on MCM-41 surface." Journal of Catalysis "(2006) 238, 13-20.
- Wang, L., Ma, L., Wang, A., Zhang, T., "CO2 Adsorption on SBA-15 Modified by Aminosilane." Chine. J. of Catal. (2007)28(9), 805–810.
- Weglarski, J., Datka, J., He, H. Y., and Klinowski, J. "IR spectroscopic studies of the acidic properties of the mesoporous molecular sieve MCM-41." Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions (1996) 92, 5161-5164.
- Xu, X. C., Song, C. S., Andresen, J. M., Miller, B. G., and Scaroni,
 A.W. "Novel Polyethylenimine-Modified Mesoporous Molecular Sieve of MCM-41 Type as High-Capacity Adsorbent for CO2 Capture". Energy Fuels (2002)16, 1463.
- Xu, X.C., Song, C., Andresen, J.M., Miller, B.G., Scaroni, A.W. "Proceeding of the Nineteenth Annual International Pittsburgh Coal Conference", Pittsburgh, Pennsylvania, USA, 23–27 September, (2002) (Paper no. 39-2).
- Xu, X., Song, C., Andresen, J. M., Miller, B. G., Scaroni, A. W. "
 Preparation and characterization of novel CO2 "molecular basket" adsorbents based on polymer-modified mesoporous molecular sieve MCM-41" Microporous and Mesoporous Materials (2003) 62,29-45
- Xu, X., Song, C., Miller, B. G., Scaroni, A. W. "Adsorption separation of carbon dioxide from flue gas of natural gas-fired boiler by a novel

nanoporous "molecular basket" adsorbent" Fuel Processing Technology (2005) 86,1457-1472.

- Yamashita, H. and Anpo, M. "Local structures and photocatalytic reactivities of the titanium oxide and chromium oxide species incorporated within micro- and mesoporous zeolite materials: XAFS and photoluminescence studies." Current Opinion in Solid State & Materials Science (2003) 7,471-481.
- Yue, M.B., Chun. Y., Cao, Y., Dong, X., Zhu, J.H., "CO2 capture by as-prepared SBA-15 with occluded organic template." Advan. Funct. Mater. (2006) 16, 1717-1722.
- Yue, M. B., Sun, L. B., Cao, Y., Wang, Z. J., Wang, Y., Yu, Q., Zhu, J. H. "Promoting the CO2 adsorption in the amine-containing SBA-15 by hydroxyl group", Micro. and Meso. Mater. (2008)114, 74-81.
- Yang,H., Xu,Z., Fan, M., Gupta, R., Slimane, R.B., Bland, A.E., and Wright, I., "Progress in carbon dioxide separation and capture: A review", Journal of Environmental Sciences. (2008) 20,14-27
- Yan, X., Zhang, L., Zhang, Y., Yang, G., and Yan, Z. "Amine-Modified SBA-15: Effect of Pore Structure on the Performance for CO2 Capture", Ind. Eng. Chem. Res. (2011) 50, 3220–3226
- Zele nák, V., Badani cováa, M., Halamováa, D., Cejkab, J., Zukalb, A., Murafac, N., Goerigk, G. "Amine-modified ordered mesoporous silica: Effect of pore size on carbon dioxide capture", Chemical Engineering Journal, (2008) 144, 336–342.
- Zhou, X., Quao, S., Hao, N., Wang, X., Yu, C., Wang, L., Zhao, D., Lu, G. Q. Chem. Mater, (2007),19, 1870-1876
- Zhao, X. S., Lu, G. Q. M., and Millar, G. J. "Advances in mesoporous molecular sieve MCM-41." Industrial & Engineering Chemistry Research (1996) 35,2075-2090.
- Zhao, D., Feng, J., Huo, Q., Melosh, N., Fredrickson, G. H., Chmelka, B. F., Stucky, G. D. "Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores", Science (1998) 279, 548.

- Zheng, F., Tran, D. N., Busche, B.J, Fryxell, G. E., Addleman, R. S., Zemanian ,T. S. and Aardahl ,C. L. "Ethylenediamine-modified SBA-15 as regenerable CO2 sorbent" Ind. Eng. Chem. Res. (2005) 44, 3099-3105.
- Zelenak, V., Halamova, D., Gaberova, L., Bloch, E., Llewellyn, P., "Amine-modified SBA-12 mesoporous silica for carbon dioxide capture: Effect of amine basicity on sorption properties." Micropor. Mesopor. Mater. (2008) 16, 358-364.
- 林弘萍,"中孔洞沸石的合成及其晶體形狀的研究",博士論文, 1997
- 陳重義, "利用分子篩分離氨水蒸氣於吸收式冷凍系統之可行 性研究",碩士論文,2005
- 王以誠譯, "大學儀器分析學", 徐氏基金會, (1992), 191-203.
- 顏秀慧,沸石對揮發性有機物吸附行為之研究,博士論文,1997

89

許君漢, "以模板法合成中孔洞材料",碩士論文, 2006

Im

附錄:金屬化中孔洞材料之水熱穩定性測試

A. 中孔徑材 MCM-41 之修飾

由於 MCM-41 具有高熱穩定、水熱穩定性以及高比表面積等 優點,再加上可藉由不同之界面活性劑、溶劑及輔助有機物等進而改 變孔徑大小、形狀與結構特性,使其在吸附、催化應用方面皆有優越 的表現,如:吸水劑與石化工業上之觸媒。此外,因為中孔洞 MCM-41 具有通道(channel)之結構,可藉由化學修飾之方法將過渡金屬元素、 有機化合物以及金屬氧化物等物質引入其中(Kruk et al. 2002; Capel-Sanchez et al. 2004; Qu et al. 2006; Batista et al. 2005),或是以金 屬元素部份取代其二氧化矽骨架之方法,可達到改變 MCM-41 效能 之功用,形成獨特性能之分子篩。

1. 金屬及金屬氧化物之擔體

本研究中所使用的修飾方式為骨架之部分替代(substitution) 是一種利用分子篩孔徑大小,藉以調控金屬氧化物微粒大小的方法; 此種方法為在分子篩晶化形成矽氧骨架的過程中加入金屬離子或是 金屬氧化物參與合成,部份取代骨架上之矽。現今已有許多文獻指出, 金屬離子與金屬氧化物部份取代分子篩骨架,改變了骨架與孔道特性, 進而改變其物化特性,如:催化能力、孔徑大小、比表面積、骨架穩



圖 1 利用部分骨架取代之方式將金屬植入至結構當中(Chaudhari et al. 2001)

B.金屬化中孔洞顆粒之 TEM 分析

圖2為鋁金屬化中孔洞材料Al-MCM-41之TEM影像,加鋁之水 熱操作時間與原先之MCM-41同皆為36hrs,而加鋁之目的即為增加材 料之水熱穩定性及加強其對吸附質的親和力。而金屬化中孔洞材料之 命名為,當在合成過程中加入含有Al之金屬化合物,而Si與Al之莫耳 比為50(亦即nsi/nAi=50)則命名為Al-MCM-41(50)。由圖中依然可看出 Al-MCM-41(50)仍具有孔洞柱狀結構 亦可觀察到鋁金屬奈米微粒鑲 嵌於中孔洞顆粒裡,即TEM影像中出現的黑色大班點,而金屬微粒於 其中易有聚集一起使平均鋁金屬微粒粒徑增大的趨勢,這些大粒徑金 屬微粒鑲嵌於孔洞內部,遂有TEM影像中微粒內有黑色斑點出現。但 加入金屬微粒替代部分矽之骨架易使得孔洞排列較為散亂,孔洞大小 0 也較為不均 Im



圖 2 金屬化中孔洞顆粒之 TEM 影像

C. 金屬化中孔洞材料之孔洞結構

1. 等溫吸/脫附曲線

圖 3 為 (a) Si-MCM-41 、 (c)AI-MCM-41(50) 、 (c) DS-MCM-TMB(1.75)及經煮沸一天之水熱處理過後之氮氣吸/脫附曲 線,目的為測試中孔洞吸附材之水熱穩定性,及添加鋁金屬化過後之 吸附材是否可增強穩定性並維持中孔洞之矽材骨架。由圖中可分辨未 經水熱處理之吸附材,皆屬於第四型之氣體吸附型態,其中以鋁金屬 化後之吸附材曲線與原先之Si-MCM-41類似,顯示金屬化後,雖金屬 鋁微粒會進入矽材之骨架並進行取代,造成結構些微變化及孔洞大小 不一,但整體孔洞型態仍維持均勻之中孔洞架構,並可與TEM之結果 相呼應。

經水熱處理(hydrothermal treatment)之吸附材,皆於其名稱後加 上(ht)。由(b) Si-MCM-41(ht)可觀察出,經浸泡於沸水中一天之水熱 處理後,其中孔洞結構已喪失,曲線變得平緩,但 (d)Al-MCM-41(50)(dn)仍可維持中孔洞型態,陡峭曲線高度亦與未經 水熱處理前相同,因此可判定加鋁金屬化,確實可避免中孔洞矽氧骨 架遭水分子之氫氧跟離子破壞,並大幅增強其水熱穩定性。吸附材(f) DS-MCM-TMB(1.75)(ht)則是與Si-MCM-41(ht)有相同情況,其中孔洞 曲線陡峭部分亦消失。 2. 孔徑分布狀況

圖 4 為 (a) Si-MCM-41 、 (c)Al-MCM-41(50) 、 (e) DS-MCM-TMB(1.75)及經煮沸一天之水熱處理過後之孔徑分佈狀況。 由圖中可看出Si-MCM-41原先具有較強之波鋒,但經水熱處理過後波 鋒則大幅下降,顯示中孔洞結構劣化,而Al-MCM-41(50)原先亦有很 強的波鋒,與Si-MCM-41高度相近,但在水熱處理過後仍可具有較強 且均一性之波鋒,顯示金屬化後之吸附材亦可維持住中孔洞分佈的均 勻性。而DS-MCM-TMB(1.75)則是與Si-MCM-41有相同情況,即大孔 徑分佈波鋒漸趨平緩。

3. 金屬化中孔洞材料之孔洞結構

表 1 為 (a) Si-MCM-41 (c)Al-MCM-41(50)、 (c) DS-MCM-TMB(1.75)及經煮沸一天之水熱處理過後之孔洞結構。由表 中可得知Si-MCM-41及DS-MCM-TMB(1.75),再經一天之水熱處理過 後比表面積皆有大幅度下降,Si-MCM-41由972 下降至586 cm²/g, 下降百分比為39.7%,而DS-MCM-TMB(1.75)從750降至378 cm²/g, 下降百分比為49.6%,但孔洞體積僅有小幅度下降,此結果與 Shen et al. (1999)之文獻中結果相同,其比表面積由1300 降至200 cm²/g,皆 為中孔洞之矽氧骨架經沸水處理一天後,已失去中孔洞結構,其原因 為中孔洞Si-MCM-41於沸水中,其Si-O-Si鍵結會水解,而水之氫氧 離子會攻擊中孔洞之矽氧骨架並催化取代為Si-OH鍵,導致比表面積 會大幅度下降。

但加鋁金屬化後之AI-MCM-41(50),則是在經過一天水熱處理後, 仍可維持接近相同之孔洞結構,與上述情況不同,其比表面積可以維 持在1024 cm²/g,顯示在金屬鋁取代部分矽氧骨架後,可保護維持中 孔洞結構免於遭受破壞及氫氧離子之攻擊,並可大幅提升中孔洞吸附 材之水熱穩定性,因此建議未來可嘗試製備不同化學狀態之金屬化中 孔洞材料,期望在二氧化碳吸脫附測試中,可減緩水氣之影響並增強 水熱穩定性,以達到反覆吸脫附不易劣化之目的。



圖 3 等溫吸附/脫附曲線: (a) Si-MCM-41、(b) Si-MCM-41(ht)、 (c) Al-MCM-41、(d) Al-MCM-41(ht)、 (e) DS-MCM-TMB(1.75)、(f) DS-MCM-TMB(1.75)(ht)



表1 經水熱處理之中孔洞材料特性

Sample name	D _P (nm)	S _{BET} (m ² /g)	Vp(cm ³ /g)
Si-MCM-41	3.5	972	1.1
Si-MCM-41(ht)	4.7	586	0.7
Al-MCM-41(50)	3.8	1063	1.3
Al-MCM-41(50)(ht)	4.2	1024	1.4
DS-MCM-TMB (1.75)	8.6	750	2.0
DS-MCM-TMB(1.75)(ht)	17	378	1.8