

國立交通大學

環境工程研究所

碩士論文

液相法製造程序對中孔洞沸石型吸附材
特性及其丙酮吸附量影響之研究

Effects of liquid phase synthesis
procedures on the characteristics of
mesoporous silica adsorbent and acetone
adsorption

研究生：林怡君

指導教授：白曠綾 教授

中華民國九十五年八月

液相法製造程序對中孔洞沸石型吸附材特性及其丙酮吸附量影響之研究

研究生：林怡君

指導教授：白曠綾

國立交通大學環境工程研究所碩士班

摘 要

中孔洞沸石型吸附材因具有高比表面積及可調整孔洞大小之優勢，故為奈米科技重要研究範疇之一，但其價昂貴且目前為止應用於揮發性有機物之研究數量不若針對沸石之研究般廣泛。本研究以液相法製成中孔洞沸石，研究重點包括(1)討論室溫(RT)及高溫(HT)凝膠合成兩種不同合成程序(2)添加乙醇與否(3)改變界面活性劑與矽的莫耳比例，作為中孔洞沸石製成的操控變因。接著將製成之中孔洞沸石以熱重分析儀進行丙酮吸附試驗，並選出前述試驗中結果具代表性之的中孔洞沸石，進行反覆吸脫附試驗，以了解各項變因對丙酮吸附的影響，並與商業沸石進行比較。

HT法製成之吸附材雖比表面積較RT法低，且孔洞大小較RT法大，但具有均勻的孔洞分佈且結構性較好。RT法製成之吸附材其對丙酮之飽和吸附量均較HT法高。當界面活性劑與矽莫耳比例為 0.3、添加乙醇情況下，RT法可得到最高的比表面積 $1334 \text{ m}^2/\text{g}$ ，而當界面活性劑與矽莫耳比例為 0.3、不添加乙醇情況下可得到最高的丙酮飽和吸附量 132 mg/g 。添加乙醇確可使製成之吸附材孔洞大小變小。而本研究中添加乙醇與否及改變界面活性劑與矽莫耳比例對丙酮飽和吸附量影響並無一定趨勢。在對丙酮反覆吸脫附的試驗中，其劣化程度為 $\text{ZSM-5} > \text{RT03} > \text{HTE03} > \text{HT03}$ ，因此可能最佳的配方製成之吸附材為HT03。

關鍵字：MCM-41，沸石，界面活性劑，丙酮吸附，空氣污染，中孔洞吸附材

Effects of liquid phase synthesis procedures on the characteristics of
mesoporous silica adsorbent and acetone adsorption

Student: Yi-Chung Lin

Advisor: Dr. Hsunling Bai

Institute of Environmental Engineering

National Chial Tung University

Abstract

The mesoporous adsorbent is an important subject on nanotechnology because it has high specific surface area, and its pore size can be adjusted. But it's expensive and therefore research on its application to air pollution control has been limited. In this study mesoporous adsorbents are synthesized via liquid phase methods. The research topics include effects of (1) room temperature(RT) and hydrothermal(HT) synthesis (2) ethanol addition and (3) surfactant/silica molar ratio on the characteristic of mesoporous silica adsorbent and acetone adsorption. The acetone adsorption capacity was tested by thermogravimetric analysis(TGA).

The adsorbents synthesized by HT method have lower specific surface area than that synthesized by RT method, but their pore distribution is uniform and obvious crystal array. The acetone adsorption capacity of adsorbents synthesized by RT method is higher than that by HT method. When surfactant/silica molar ratio is 0.3 with ethanol addition, the highest specific surface area of adsorbent synthesized at room temperature achieved at is $1334 \text{ m}^2/\text{g}$, and when surfactant/silica molar ratio is 0.3 without ethanol addition, the highest acetone adsorption capacity of adsorbent synthesized at room temperature is achieved at 132 mg/g . Furthermore, the addition of ethanol reduces pore size of adsorbents. Addition of ethanol or not and change of surfactant/silica molar ratio have no especial relation to acetone adsorption capacity. Inferior quality of adsorbents damaged during repeated acetone adsorption-desorption test is in the sequence of $\text{ZSM-5} > \text{RT03} > \text{HTE03} > \text{HT03}$, so the synthesis method of HT03 may be the best prescription in this study.

Key words: MCM-41, zeolite, surfactant, acetone adsorption, air pollution, mesoporous adsorbent

致謝

兩年多的研究生活，既不長也不短，其中的點點滴滴將成為未來的回憶盒子，成為一個人生道路上的里程碑。在這學習的過程中，除了在課業或是專業領域上的知識更加深入外，同時也體悟了研究上所需的創造巧思及研究精神，這其中的挫折與成就感之經歷過程是無法比擬的。

能夠順利完成這本論文，指導老師的功不可沒，除了指引我研究方向及實驗的問題討論，也包括論文的撰寫與修改，而口試當天的口試委員，李壽南博士及張淑閔老師，則提醒我論文上的缺陷及不足，提供各方面的建議使這本論文更盡善盡美，學生由衷感謝。

而在整整兩年多的學習過程中，最感謝的莫過於老師給予的幫助，無論是研究上的指導或者是解決人生道路上的迷思，一路走來總是點著明燈指引我方向，同時感謝李博士給我在各方面的資助以及鼓勵，讓我更有動力完成學業。還有，這段期間與實驗室同仁們，育旨學長、建志學長及錦德學長除了提點我在課業上遇到的困難外，亦常指點我研究上的問題所在，並花心思幫助我解決實驗所遇到的瓶頸，謝謝你們。文智、民谷、菁芳、成光及彥暉，還有已畢業的學長們郁茗、偵紘及昱翬，讓我在實驗室感受到同樂與同學習的歡樂氣氛，使研究生生活的日子更添色彩，也很謝謝你們。

然後還要感謝我的家人，在背後支持我想走的路，能夠照自己想做的去發展是最幸福的。亦感謝夜貓、八神、若雲、小緒、小茵、蘇蘇及小賴等，還有其他同人界的朋友，支持我在課業以外發展畫圖的興趣，很感謝你們！

尚有更多的未提及之背後英雄，因為有你們的幫忙，我才能很順利的從這裡畢業，更多的感激之言此時此刻道不盡。

交通大學 環境工程研究所
林怡君 8月

目錄

表目錄.....	vi
圖目錄.....	vii
第一章 前言與研究目的	1
第二章 文獻回顧.....	3
2.1 中孔洞材MCM-41 的基本特性	3
2.2 MCM-41 的合成機制.....	4
2.3 MCM-41 的製成方法.....	5
2.3.1 水熱法及凝膠法	6
2.3.2 常溫下合成	7
2.3.3 其他	8
2.4 製程因子對吸附材之影響.....	9
2.4.1 添加乙醇對吸附材之影響	9
2.4.2 改變界面活性劑對矽之莫耳比例對吸附材之影響	10
2.5 MCM-41 對有機污染物的吸附特性及去除應用	11
第三章 實驗方法.....	24
3.1 實驗所需之藥品及設備.....	24
3.1.1 實驗藥品	24
3.1.2 實驗儀器設備	24
3.2 實驗方法.....	25
3.3 中孔洞沸石製程與相關基本特性.....	25

3.3.1 中孔洞沸石製成.....	25
3.3.2 中孔洞沸石基本特性分析.....	27
3.4 有機物吸附試驗.....	33
第四章 結果與討論.....	41
4.1 製程對吸附材特性之影響.....	41
4.1.1 製成方法對吸附材之特性的影響.....	41
4.1.2 添加乙醇與否對吸附材特性之影響.....	45
4.1.3 改變界面活性劑與矽莫耳比例對吸附材之特性的 影響.....	48
4.2 吸附材對丙酮吸附測試.....	50
4.2.1 吸附材對丙酮之飽和吸附測試及初步篩選.....	50
4.2.2 以熱重分析儀對吸附材進行反覆吸脫附試驗.....	51
4.3 吸附材成本估算.....	53
第五章 結論與建議.....	75
5.1 結論.....	75
5.2 建議.....	77
參考文獻.....	78

表目錄

表 2-1 MCM-41 合成方法中水熱或凝膠法、室溫下合成及後合成法之 差異比較	14
表 2-2 水熱法合成MCM-41 之方法步驟差異比較.....	15
表 2-3 中孔洞材MCM-41 對有機物之吸脫附研究.....	16
表 3-1 三種合成吸附材方法於步驟中之差異比較.....	35
表 4-1 不同合成方法製成之吸附材命名.....	56
表 4-2 參考Liu et al. (2003)製成的中孔洞沸石BET分析結果	56
表 4-3 不同製程對吸附材之表面特性及丙酮的吸附容量影響之結果	57
表 4-4(a) 合成中孔洞材所需藥品總重與產物重量關係	58
表 4-4(b) 合成中孔洞材之成本初估	59



圖目錄

圖 2-1 由C ₁₆ TMA/SiO ₂ /H ₂ O作為原料製成M41S的結構.....	18
圖 2-2 M41S中主要分類中孔洞材之 XRD圖.....	19
圖 2-3 MCM-41 的可能合成機制.....	20
圖 2-4 Si源與界面活性劑合成之機制示意圖.....	20
圖 2-5 添加乙醇與否與添加量對中孔洞材之孔洞影響.....	21
圖 2-6 乙醇添加量對吸附材之孔徑分佈影響.....	21
圖 2-7 Liu et al. (2003)所製成之MCM-41(E0)之TEM結果.....	22
圖 2-8 Liu et al. (2003)所製成之MCM-48(E20)之TEM結果.....	22
圖 2-9 製程中添加乙醇量多寡對中孔洞材之XRD繞射圖結果影響.....	23
圖 2-10 全新與反覆再生後各吸附劑吸附丙酮之飽和吸附量比較.....	23
圖 3-1 本研究之流程.....	36
圖 3-2 吸附劑之製程RT法流程示意圖.....	37
圖 3-3 吸附劑之製程HT法流程示意圖.....	38
圖 3-4 X-射線在結晶面間的繞射示意圖.....	39
圖 3-5 未進行鍛燒前RTE03 進行TGA測試其鍛燒前重量之變化.....	40
圖 3-6 已鍛燒過RT04 進行TGA測試其鍛燒後重量之變化.....	40
圖 4-1(a) RT法中添加乙醇部分丙酮之飽和吸附量及比表面積與 Surfactant/Si莫耳比例關係.....	60
圖 4-1(b) RT法中無添加乙醇部分丙酮.....	60
之飽和吸附量及比表面積與Surfactant/Si莫耳比例關係.....	60
圖 4-1(c) HT法中添加乙醇部份丙酮之飽和吸附量及比表面積與 Surfactant/Si莫耳比例關係.....	60
圖 4-1(d) HT法中無添加乙醇部分丙酮之飽和吸附量及比表面積與	

Surfactant/Si莫耳比例關係	60
圖 4-2(a) 不同方法(RTE03 ; HTE03)添加乙醇下所製成吸附材之孔徑 分佈圖	61
圖 4-2(b) 不同方法(RT03 ; HT03)無添加乙醇下所製成吸附材之孔徑 分佈圖	61
圖 4-3(a) RT03 之TEM照相結果	62
圖 4-3(b) HTE03 之TEM照相結果	62
圖 4-3(c) HT03 之TEM照相結果	63
圖 4-4(a) RT法製成之吸附材的XRD測試結果	64
圖 4-4(b) HT法製成之吸附材的XRD測試結果	65
圖 4-5(a) RT法中添加乙醇與否(RTE03、RT03)吸附材之孔徑分佈圖	66
圖 4-5(b) HT法中添加乙醇與否(HTE03、HT03)吸附材之孔徑分布圖	66
圖 4-6(a) RT法中有添加乙醇(RTE02、RTE03、RTE04)吸附材之孔徑 分布圖，並與ZSM-5 比較.....	67
圖 4-6(c) HT法中添加乙醇(HTE02、HTE03、HTE04)吸附材之孔徑分 布圖，並與ZSM-5 比較.....	68
圖 4-6(d) HT法中無添加乙醇(HT02、HTNE03、NTNE04)吸附材之孔 徑分布圖，並與ZSM-5 比較.....	68
圖 4-7 吸附材之比表面積與丙酮飽和吸附量關係圖	69
圖 4-8 新鮮ZSM-5 對丙酮吸脫附之吸脫附重量變化	70
圖 4-9 新鮮RT03 對丙酮吸脫附之吸脫附重量變化	70
圖 4-10 吸附材經反覆吸脫附後之丙酮飽和吸附量	71
圖 4-11 吸附材對丙酮之吸附指標	71
圖 4-12(a) 新鮮ZSM-5	72

圖 4-12(b) ZSM-5 反覆吸脫附 1 次.....	72
圖 4-12(c)ZSM-5 反覆吸脫附 5 次.....	72
圖 4-12(d) 新鮮RT03.....	72
圖 4-12(e) RT03 反覆吸脫附 1 次.....	72
圖 4-12(f) RT03 反覆吸脫附 5 次.....	72
圖 4-12(g) 新鮮HTE03.....	73
圖 4-12(h) HTE03 反覆吸脫附 1 次.....	73
圖 4-12(i) HTE03 反覆吸脫附 5 次.....	73
圖 4-12(j) 新鮮HT03.....	73
圖 4-12(k) HT03 反覆吸脫附 1 次.....	73
圖 4-12(l) HT03 反覆吸脫附 5 次.....	73
圖 4-13(a) 不同製程中有添加乙醇部份之產率.....	74
圖 4-13(b) 不同製程中無添加乙醇部份之產率.....	74
圖 4-14(a)不同製程中有添加乙醇部份之成本.....	74
圖 4-14(b) 不同製程中無添加乙醇部份之成本.....	74

第一章 前言與研究目的

自沸石問世後，由於其多孔徑結構與高比表面積，而普遍應用於觸媒擔體及污染物的吸附回收等，加上再生率高於活性碳、於存放時因不具有高著火性的安全考量(Khan and Ghoshal, 2000)，已有漸漸以沸石取代活性碳之趨勢。但是不管是觸媒領域或是吸附劑的應用，由於沸石孔徑分佈不均，部分孔洞窄小使得大分子無法進入孔洞與觸媒發生反應或是被吸附，而減低其沸石表面孔洞之利用率。因中孔洞沸石型吸附材可視需要調整孔洞大小，加上其屬於奈米科技之研究範疇，故成為現今常被研究討論的主題。

雖然投入中孔洞沸石的相關研究眾多，但多數文獻強調於其中的製程產物之特性，較少針對中孔洞沸石應用於有機物吸附的探討，以致於中孔洞沸石型吸附材於揮發性有機物研究方面的數據仍稍嫌不足；另外，因中孔洞沸石的價格昂貴，造成其應用於空氣污染控制方面之研究相當少。因此除了已知其有良好的吸附能力外，若更能減少其製程所需材料與能源消耗，以降低其製造成本，此外目前使用沸石多應用於沸石轉輪，已將半導體工業製成中之有機廢氣去除，但沸石轉輪的年限取決於沸石本身的使用壽命，在不斷的進行吸附、脫附、冷卻的循環中，對於沸石本身的結構會產生永久性的破壞，並且高沸點之有機物會阻塞沸石之孔洞，加速沸石老化。本研究製成之中孔洞沸石期可應用於沸石轉輪的範疇，因此探討其使用的壽命長短為商業化過程中必得探討的問題，其牽涉到可否節省轉輪之經濟成本。若可證實中孔洞沸石比一般沸石更具有反覆吸脫附的能力，則可大大的提升中孔洞沸石型吸附材於應用上的價值。

因此本研究目的將探討製成上的不同對吸附材之特性以及吸附能力的影響，詳細討論的細節如下：

1. 以(1)不同合成方法(2)添加乙醇與否(3)改變界面活性劑與矽的莫耳比例，三種不同變因探討製成中孔洞沸石之特性及其材料成本分析。
2. 討論上述不同變因對有機物吸附的影響。
3. 由前述實驗中找出測試結果較具代表性的數個中孔洞吸附材，進行反覆吸脫附試驗，觀察吸附材劣化情況，以探討上述變因對吸附材使用壽命的影響，並與商用沸石進行比較。



第二章 文獻回顧

本研究的主題在於探討製程中因子的改變對中孔洞材其特性及對有機污染物的吸附效果的影響，並選用 MCM-41 作為研究重點。因此本章將對其基本特性、常見的製成方式及對有機物吸附特性分別敘述。

2.1 中孔洞材 MCM-41 的基本特性

中孔洞材中最受矚目的是 M41S 家族，其包括 MCM-41、MCM-50、MCM-48 及分子有機八面結構 (molecular organic Octomer)(Davis and Burkett, 1995)，辨別的方式之一就是其在結構上的明顯差異，MCM-41 一般具有規則六角晶形孔徑，MCM-48 是立方體結構，MCM-50 為層狀結構，而分子有機八面結構其實為一個不穩定結構，其個別結構如圖 2-1，並由圖 2-2 瞭解 M41S 家族之孔洞排列繞射圖的特性。其中最常被學者作為孔徑特性對吸附影響的討論的研究主題是 MCM-41(Selvam et al., 2001)。除了上述所提，MCM-41 因具有規則排列的六角形或圓柱形孔洞的結構，且其製備容易，不需考慮製成過程中孔洞形成的網狀組織或孔洞形成的阻塞現象，孔徑大小分佈均勻，且孔徑大小經過良好的修飾及調整約可為 1.5~20 nm，孔洞體承受大小範圍很廣，比表面積可高達 700~1500 cm²/g，具有高吸附容量、良好的熱穩定性、水熱穩定性及物理機械穩定性等優點，均是 MCM-41 會成為研究重點的原因。

2.2 MCM-41 的合成機制

MCM-41 的製成原理主要是由於帶正電端的有機界面活性劑在溶液中會因具有一端疏水、另一端親水的性質，使在溶液中會聚集並形成微胞的結構，當溶液中有帶負電的矽氧化物時，則會取代親水端原本的負電離子，藉此過程形成特殊的晶形結構。

Beck et al. (1992)研究支持液晶相模板(Liquid crystal template)為 MCM-41 形成機制的理論，如圖 2-3 所示。MCM-41 形成的可能途徑 1，界面活性劑會先在溶液中聚集，如前述提及，因為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負電荷的陰離子。而此微胞可能先濃縮或聚集自組裝(self-assembly)成桿狀的結構，甚至可能形成六角晶形堆積的液晶相(Liquid Crystal Phase)，當溶液中一旦存在矽氧化物，因為原先界面活性劑所帶的親水端陰離子容易被後來的矽氧化物所取代，因此最後矽氧化物便因此與界面活性劑因為庫倫引力形成其特殊的六角晶形結構，此便為 MCM-41 的前驅物質；而在途徑 2 中，則可能因為矽酸鹽的添加，則反而促使界面活性劑形成的微胞直接自組裝成六角晶形結構。Øye et al. (2001)文中亦將中孔洞 M41S 的合成分成兩個不同的途徑(1)矽或鋁矽化合物在前驅物溶液中先形成液晶相(2)額外添加的無機物種多少會影響界面活性劑的自組裝時的排列，其說法與 Beck et al. (1992)相近。

但是 Firouzi et al. (1995)對中孔洞沸石的合成過程中，界面活性劑如何組裝成形以及矽氧化物如何規則排列，提出如圖 2-4 的模式解釋。其合成的步驟為：A. 在溶液中的界面活性劑先自行組裝成一個微胞的桿狀結構，此時並未有六角晶形結構出現，然後 B.當溶液裡有存在矽酸鹽時，在聚集成微胞時，則可直接進行離子交換，或者後來

溶液中添加矽源，則與界面活性劑之親水端離子進行離子交換，最後 C. 過程是進行矽酸鹽的液晶相組裝形成六角晶形或是層狀結構。Forouzi et al. (1995) 與 Beck et al. (1992)及 Øye et al. (2001)理論的相異處在於其認為溶液中僅存在界面活性劑時，並不會合成六角晶形的結構，必須要有矽源存在才會發生。

因此於合成中孔洞沸石過程中，界面活性劑的存在將促成矽酸鹽等矽源可以規則排列成管狀微胞的聚合物，矽酸鹽的 OH 端再彼此相接合，而形成最後的異晶相結構，而界面活性劑的種類及碳鏈長度對形成結構的影響於下一節說明。

2.3 MCM-41 的製成方法

表 2-1 為較常見 MCM-41 的合成方法中水熱或凝膠法、室溫下合成、氣相合成法及後合成法間差異的比較。在製成 MCM-41 的方式中，又以為水熱法(Hydrothermal synthesis)及凝膠法(sol-gel)最普遍。兩種方法的 MCM-41 前驅物合成方式極為相似，水熱法是在過程中，將適當合成比例的 MCM-41 混合攪拌後所得之前驅物膠體溶液置於壓力鍋內，於特定溫度下反應一段時間，最後將所產生的沈澱物加以過濾、烘乾、鍛燒；而凝膠法的配方不須在壓力鍋下反應合成，其餘過程與水熱法並無太大差異，後續將兩者合併做介紹；另外，因為水熱法或凝膠法於過程中可能需要加熱，因此亦有文獻研究發展出可在常溫下合成中孔洞材，以下則將常溫下合成 MCM-41 之方法另外敘述。

2.3.1 水熱法及凝膠法

過去研究沸石的製成多以水熱法製備，因此在研究中孔洞沸石的初期研究，亦是以水熱法及膠凝法為多數學者研究的對象，其主因之一是由於能大量生產，這對於工業上的用途及供應需求有很大的優勢。因水熱法或是凝膠法合成中孔洞沸石是目前最為普遍的方式，故論及文獻不少，本研究將有涉獵到的文獻，簡述其中合成的差異性將之整理至表 2-2 中。

水熱法或是凝膠法的製成原理是將矽氧化合物作為矽源，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，Beck et al. (1992) 將 40g 水、18.7g 矽酸鈉與 1.2g 硫酸先混合攪拌 10 分鐘，再以界面活性劑/矽莫耳比例為 0.5 的比例添加各種不同鏈長的界面活性劑 $C_nH_{2n+1}(CH_3)_3N^+$ (四級氫鹽界面活性劑，Quaternary ammonium surfactants)， $n=8, 9, 10, 12, 14, 16$ ，混合攪拌 0.5 小時，然後再加入水 20g，然後置於壓力鍋在 $100^\circ C$ 反應 144 小時後過濾、烘乾並在 $540^\circ C$ 下鍛燒，鍛燒期間前 1 小時先通氮氣、後 6 小時再通空氣。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，且可得到對苯的吸附量(在 50 Torr)也隨之增高。

討論矽源跟水的比例對合成中孔洞材的影響，孫 (1995) 等人採水熱方法，將一定比例的水、NaOH(或 TMAOH)、界面活性劑 ($C_nH_{2n+1}(CH_3)_3NX$, $X=Cl, Br$, $n=12, 16$)，和適量的 1, 3, 5-三甲苯(MES) 混合，溶解後加入矽源或 TEOS 攪拌成一凝膠相，後裝入不銹鋼反應槽，在 $110\sim 160^\circ C$ 下進行水熱反應，產物經過過濾乾燥後在 $550^\circ C$ 下鍛燒 5 小時。當合成比例 $H_2O/SiO_2 > 80$ 時，其產物晶形可能為六角晶形

或是層狀，另外高水矽比亦可提升產物的比表面積。

2.3.2 常溫下合成

水熱法或是凝膠法為較常見的合成沸石方式，亦是合成 MCM-41 初期研究常用的方法，但過程中因需控制溫度以及需在壓力鍋等密閉環境下合成，在過程中增加控制變因，因此逐漸有學者探討若在常溫下合成 MCM-41，對產物結構、基本性質有哪些影響，並且若能在常溫下合成所需之產物，亦可以減少中間過程中的能量消耗。

孫 (1995) 等人除上述研究水熱法中，尚討論在室溫下合成中孔洞材。作者是以不同比例的材料合成 MCM-41，選用 TEOS 為矽源，與水、界面活性劑及鹼下混合攪拌一段時間，再過濾、乾燥、鍛燒。實驗結果，當在酸性環境下 ($\text{pH} \leq 1$) 及鹼性環境下 ($\text{pH} \geq 10$) 時，反應時間大於 0.5 小時，可得到中孔洞大小、六角晶形的產物，但是其所得的孔徑遠小於以水熱法的方式合成。

Liu et al. (2003) 在常溫下探討在製成中孔洞沸石時，醇類的濃度及種類對產物的晶形結構的控制與影響。作者使用的醇類有 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$, $n=1, 2, 3$ ，以 TEOS (Tetraethyl orthosilicate) 作為矽源、CTMABr (Cetyltrimethylammonium bromide) 作為界面活性劑，在鹼性環境下，合成中孔洞沸石的前驅物的溶液，再按照一般常見的程序，攪拌反應 2 小時、過濾、乾燥，最後鍛燒。當製成的樣品中無醇類的添加時，則製成的中孔洞沸石經過 TEM (穿透式電子顯微鏡) 的照相觀察，其形狀為規則排列的六角晶形，此符合 MCM-41 的特徵之一，而隨著醇類比例的增加，其實驗的結果，晶形會有以下變化 MCM-41 (六角晶形) \rightarrow MCM-48 (正方體) \rightarrow 層狀 (Lamellar) \rightarrow 輻射排列的六角封閉的中孔形狀 (Hexagonal closed packed mesophase, HCPM)。

Voegtlin et al. (1997)討論合成過程中，pH對產物的影響。配製方法是將CTMABr溶於鹼性溶液，再將作為矽源的矽酸鈉加入，並以HCl控制pH，在室溫下反應一段時間後進行過濾乾燥及鍛燒。討論的pH為8.5~12，當pH為12時，其產物經過4小時的鍛燒的程序後會產生不規則的孔洞分佈，因為在高pH下，CTMABr/SiO₂比例高，使得陽離子與SiO₂⁻結合，進而減少矽酸鈉取代界面活性劑尖端的陰離子機會，因此聚集性較不好。當pH控制在8時，除了孔徑大小符合中孔洞外，吸附型態為type-IV，為典型的MCM-41。

2.3.3 其他

氣相合成法亦是另一項合成MCM-41的選擇，主要因為相較於一般液相合成法，如水熱法或是凝膠法等，氣相合成法所需要之合成時間短且迅速。較早期發展出氣相法的研究，是由Lu et al. (1999)提出，氣相合成的原理是利用氣膠噴霧的方式將前驅物溶液霧化，霧化過程中快速將前驅物溶液中之乙醇及水分揮發掉，促進自組裝，短時間內可使中孔洞晶形結構形成，最後進入高溫鍛燒將做為模版之界面活性劑趕出便形成中孔洞材。氣相合成法中的變因與液相合成法類似，例如改變界面活性劑碳鏈長度(Lu et al., 1999; Fan et al., 2001)及添加膨化劑(Lu et al., 1999; Rao et al., 2002)可改變孔洞大小孔洞大小、中孔洞的結構與特性。

其他合成MCM-41的方法尚有後合成法(Post-synthesis)，其是將原先已製成的其他中孔洞沸石作為矽源，經過二次合成的水熱法程序，使之結構轉為六角孔洞的MCM-41。此程序以Xia and Mokaya (2003)為例，進行試驗的中孔洞沸石有HMS、SBA-15、MCM-48等作為矽源，與TMAOH (Teramethylammonium hydroxide)、CTMABr

進行水熱反應。其中 SBA-15 製成的 MCM-41 的 XRD 圖譜接製成的有很接近的尖峰(Peak)位置，BET 結果也都很相近，但 SEM 的結果顯示形態明顯與直接合成的 MCM-41 有差異。另外，後合成法可以提升 MCM-41 的結構或是特性，像是 Inagaki et al. (2004)為了使後合成法製程之 MCM-41 具高熱穩定性，先將 ZSM-5 鹼化，接著再添加 CTMABr 合成中孔洞材，再將多餘之已鹼化的 ZSM-5 濾掉即可得到。Lin et al. (2001)則是用後合成法增加 MCM-41 的熱穩定性、水熱穩定性並且增加原本沸石之孔洞大小。其他關於後合成法可以參考表 2-1 中提及的其他文獻。

另外，除了上述的合成法外，尚有微波合成(Park et al., 1998; Park et al., 2004)及超音波法(Run et al., 2004)，因較水熱或是凝膠法之合成時間短，亦是現今合成 MCM-41 方法中學者所感興趣的部分。

2.4 製程因子對吸附材之影響

於合成過程中，可改變的因子眾多，包括矽源、界面活性劑的選用不同、pH、反應時間、鍛燒溫度及添加有機物等，皆可能改變吸附材之孔洞大小及結構，進而影響吸附成效外。於本研究中所感興趣的部分是界面活性劑與矽的比例、乙醇的添加對吸附材特性以及吸附的影響，故後續論述部分將以此為重點。

2.4.1 添加乙醇對吸附材之影響

於液相合成中所添加的乙醇在整個液相合成中所扮演的角色一直是爭論的議題之一。依據 Zana et al. (1981)提出當乙醇於溶液中的濃度小於 2.4 mole/L 時，乙醇是共界面活性劑(cosurfactant)；反之大

於 2.4 mole/L 時乙醇是作為共溶劑(cosolvent)。Tan and Rankin (2004) 探討添加乙醇多寡於對孔洞形成的影響，此可以由圖 2-5 及圖 2-6 之孔徑分佈圖說明。當無添加乙醇時，所形成之微胞以界面活性劑作為模版，而乙醇穿插於界面活性劑之間(見圖 2-5(a))，因而增加了吸附材之孔洞大小並使洞形狀為六角晶形；隨著乙醇添加量的增加，增加界面活性劑之臨界微胞濃度，此時乙醇是為共溶劑，此時會促使疏水端的部分容易聚集，因此形成之孔洞較無添加乙醇時小，而孔洞形狀也由六角晶形轉變為立方體。另外，乙醇作為共溶劑時，當氯離子濃度高時乙醇的添加可縮短形成中孔洞材的時間(Lin H. P. et al., 2001)。Grün et al. (1999)則是發現在添加乙醇製成的 MCM-41 具有圓球狀的外觀，亦同時可以縮短合成的時間，此特點對於擴大規模製造 MCM-41 很有助益。

其他文獻(Anderson et al., 1998；Lin et al., 1999；Liu et al., 2003)亦提出乙醇的添加可以改變吸附材之孔洞大小，甚至根據 Lin et al. (1999)研究發現當界面活性劑碳鏈越長時，若要以醇類控制孔洞大小，則醇類的碳數以較少的尤佳，但是對於界面活性劑碳數達 12 以上時，使用乙醇甚至可改變中孔洞沸石之結構。與本研究參考文獻 Liu et al. (2003)作法中，論及將製成材料中增加乙醇一項，會使中孔洞沸石型態由 MCM-41(圖 2-7)轉變成 MCM-48(圖 2-8)結構的結果相符，而且其比表面積以添加乙醇時較高，其對孔洞晶格改變的影響也可由圖 2-9 看出，因此若應用於吸附揮發性有機物的成效而言，是否有影響，是可以作為探討的。

2.4.2 改變界面活性劑對矽之莫耳比例對吸附材之影響

探討的中孔洞沸石合成過程，在產物的比表面積及孔洞大小等性

質對吸附的影響較為顯著，而合成材料中之界面活性劑的功用，是可自組形成中孔洞沸石的液晶相結構，使矽源可以依照界面活性劑的結構形成所需的晶形，已有文獻提出改變界面活性劑的碳鏈長度 (Nguyen et al., 1998; Beck et al., 1992) 對孔洞大小的影響，進而影響其吸附效能，因為當界面活性劑的碳鏈長度越長，其形成微胞的直徑越大，最後合成之中孔洞沸石其孔徑亦隨之增加。但針對同一種界面活性劑，而合成的 Surfactant/Si 的莫耳比例不同時，Chen and Wang (2002) 文中討論當減小 Surfactant/Si 莫耳比例除了比表面積減小外，孔洞體積跟晶格大小(d-space)亦有影響，另外吸附材對熱的穩定性有提高現象。Liu et al. (2006) 提出提高界面活性劑與矽莫耳比例將增加中孔洞吸附材的比表面積及孔洞體積，但對孔徑大小並無影響，但提高界面活性劑與矽之比例會妨礙 MCM-41 的結構性 (Mendonza et al., 2006)。Léonard et al. (2003) 的研究結果發現，在水熱合成的過程中改變界面活性劑與矽的莫耳比例，當莫耳比較低時會得到在 SEM 外觀上為繩狀或是環狀狀聚集的 MCM-41，但是高莫耳比時可以得到圓球狀的聚集外形，另外與 Liu et al. (2006) 同樣的也發現界面活性劑與矽的莫耳比例增加對於孔洞的大小改變並不顯著。

2.5 MCM-41 對有機污染物的吸附特性及去除應用

關於 MCM-41 對於有機物吸附的研究，整理如表 2-3。MCM-41 對液態氮的吸附曲線一般呈現 IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry, 國際純粹與應用化學聯合會) 所定義的 type Ⅱ 型吸附，表示其具有高度的多孔性質，但是對於有機物的吸附型態則可能因吸附質及吸附溫度的不同，使得等溫吸附曲線可能因此具有差異。

MCM-41 對有機物吸附相較於其他吸附劑的優勢，Zhao et al. (1998)將 MCM-41 與 Y 沸石、活性炭對苯、四氯化碳、正己烷及水氣進行吸附的試驗及比較，MCM-41 均有比其他文獻研究的吸附材較佳的吸附結果呈現。Zhao et al. (2001)研究顯示 MCM-41 對極性的有機物，如甲醇有較好的親和力。

Serrano et al. (2004)利用相同原料，不同製備方法—水熱及凝膠法製成 MCM-41，其對於相同的有機物吸附能力會有所差異，凝膠法無論對甲苯、異丙醇及水的吸附容量均遠高於水熱法，另外凝膠法製成的中孔洞沸石對此三種物種有較強的吸附能力。而且利用凝膠法製成的中孔洞材對丙酮及異丙醇的吸附能力較好，但對水的吸附能力不好，顯示其疏水的特性。

Nguyen et al. (1998)探討不同界面活性劑碳鏈長度製成之 MCM-41，討論乙醇及甲苯的吸附結果及滯化現象(hysteresis)，實驗結果發現當碳鏈長度由 C=8 增加至 18 時，對苯的吸附型態會由 type I 轉為 typeIV，作者以 C=16 的界面活性劑製成之中孔洞材，在 0、15、15°C 對苯及乙醇進行吸脫附研究發現，雖然溫度變化對於單位重量之吸附量的沒有明顯改變，但是在 0 時 MCM-41(C=16)對苯的吸附會有滯化現象。Qiao et al. (2004)利用 C=10 至 C=18 鏈長的界面活性劑製成孔洞大小 2.4~4.2 nm 的 MCM-41，結果顯示隨著孔洞大小及體積變大，正己烷吸附容量變高，另外當提升吸附溫度時，明顯降低 MCM-41 對正己烷之吸附量。

另外，沸石轉輪已應用於半導體工廠或是其他 VOC 污染源，使用沸石的主要原因是為其具有可重複利用的優勢，但由林(2005)研究結果顯示在重複進行 10 次吸脫附試驗時，ZSM-5 沸石對於丙酮的吸附能力有變差的趨勢，而以氣相法自製的中孔洞材(HNZP)在這 10 次

吸脫附期間，對於丙酮的吸附能力變化較小，其結果如圖 2-10 所示。此顯示在反覆吸脫附過程中 ZSM-5 比 HNZP 更快劣化導致對丙酮之吸附量減少，可能之原因是含鋁之 ZSM-5 沸石於反覆吸脫附過程中會催化丙酮形成積碳鍵物質，阻塞原先之吸附位置造成吸附效能降低。

雖然 MCM-41 吸附有機物已有許多的相關論述及研究，但是截至目前為止，利用製成之 MCM-41 於 VOCs 之進行反覆吸附測試研究甚少，本研究即擬以液相法製成中孔洞材，並測試其吸附有機物的效果與吸脫附的重複試驗。

另外在選用有機物作為研究方面，根據新竹科學園區歷年工廠採樣結果顯示(行政院環保署，2002；張書豪和張木彬，1999)，IC 產業及光電產業所排放之主要空氣污染成分，大多以丙酮及 IPA 為主，其用途主要為顯影製成使用之光阻劑及去光阻劑，或是清洗基版的溶劑(蘇茂豐，2003)。丙酮及 IPA 對於排放總量的貢獻程度大約在 50~80%，其餘依工廠程度有異，如 2-丁酮、甲苯、二甲苯、乙酸丁酯、propylene glycol monomethylethy acetate(PGMEA)及三氯乙烷等。由白等(2000)報告中丙酮佔半導體晶圓廠 VOCs 總排放量的最大比例，加上已有文獻顯示 MCM-41 對其他苯、甲苯、乙醇、異丙醇的研究(可參考表 2-3)，對於吸附丙酮的研究尚鮮少，因此進行測試的有機物故選用丙酮作為有機物的試驗。

表 2-1 MCM-41 合成方法中水熱或凝膠法、室溫下合成及後合成法之差異比較

方法	水熱或凝膠法合成	室溫下合成	氣相合成法	後合成法
原理	將矽氧化合物作為矽源，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。	將矽氧化合物作為矽源，並以烷基類做為模版，在室溫下攪拌反應數小時形成結晶結構，然後過濾、乾燥並鍛燒。	利用氣膠噴霧的方式將含矽化物及烷基類模版的前驅物溶液霧化，促進自組裝，短時間內可使中孔洞晶形結構形成，最後進行鍛燒。	將原先已製成的其他沸石作為矽源，經過二次合成的水熱法程序合成 MCM-41。
差異	<ol style="list-style-type: none"> 1. 矽源種類多為含矽的藥品，天然的礦石亦可以合成。 2. 合成通常控制在一定溫度下(80~110℃)。 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 矽源種類多為含矽的藥品，天然的礦石亦可以合成。 2. 在室溫下合成。 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 矽源種類多為含矽的藥品。 2. 無乾燥及過濾的過程。 	主要為矽源是多為已合成之其他種類沸石或結構不規律的沸石，合成過程與前面兩種無太大差異。
可參考之文獻	Beck et al. (1992) 孫等(1995) 其他請參考表 2-2 文獻	Voegtlin et al. (1997) Liu et al. (2003) Choma et al. (2005) 孫等(1995)	Lu et al. (1999) Fan et al. (2001) Rao et al. (2002)	Chen et al. (1999) Lin et al. (2001) Lin and Mou (2002) Xia and Mokaya (2003) Inagaki et al. (2004)

表 2-2 水熱法合成 MCM-41 之方法步驟差異比較

參考文獻	合成莫耳比例或材料	合成溫度及時間	pH	鍛燒條件或其他後續處理方法
Sanhueza et al., 2006	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 8.86 ; SiO ₂ 0.1CTAB 0.10、0.25Na ₂ O : 250、330 H ₂ O	110°C ; 48 小時	--	600°C ; 6 小時
Liang et al., 2006	BTEE : a C18TABr : b C18-3-1 : 2.60 NaOH : 463 H ₂ O(a : 0~0.61 ; b : 0~0.49)	95°C ; 3 天	--	無鍛燒過程，但以乙醇及氯酸之 混合液將界面活性劑去除。
Mendonza et al., 2006	SiO ₂ : 0.33, 0.66 CTAB : 1.87、3.74 EthAc : 240、 1000H ₂ O	90°C ; 3、10 天	9.5-11.0	600°C ; 20 小時
Gaydhankar et al., 2006	SiO ₂ : 0.24 CTMABr : 0.25 TMAOH : 26 H ₂ O	110°C ; 0~96 小時	--	540°C ; 6 小時
Choma et al., 2005	1 TEOS : 12.5 NH ₄ OH : 54 EtOH : x surfactant : 174 H ₂ O , where x = 0.54 M for C10 , 0.49 M for C12 , 0.45 M for C14 , 0.41 M for C16 , 0.39 M for C18	100°C ; 5 天	--	兩階段鍛燒： 1. 從室溫以 1.8 K/min 升溫到 550°C 後停留 1 小時，並通以 氮氣鍛燒。 2. 隔天再以 1.8 K/min 升溫到 550°C 後停留 5 小時，並通以 空氣斷燒。
Amama et al., 2005	1 SiO ₂ : 0.33 CTMAOH : 81 H ₂ O	100°C ; 6 天	11.5	兩階段鍛燒： 1. 從室溫升溫到 540°C 後停留 1 小時，並通以氮氣鍛燒。 2. 再以 540°C 後停留 6 小時，並 通以空氣斷燒。
Baute et al., 2005	1 TEOS : 0.21 CTPB : 3.9 NH ₄ OH : 126 H ₂ O 1 TEOS : 0.12 CTAB : 2.4 NH ₄ OH : 74 H ₂ O	先室溫下合成 4 h，再以 100°C 水 熱 5 天	--	600°C ; 6 h

表 2-3 中孔洞材 MCM-41 對有機物之吸脫附研究(參考林(2005)重新彙整)

製成中孔洞材特性						
有機物物種	飽和吸附量	比表面積(m ² /g)	孔洞大小(nm)	等溫吸附型態 (測試溫度, K)	參考文獻	備註
甲醇	NA	985	2.95	NA	Zhao et al. (2001)	
乙醇	約 6-15 mmol/g(273-303K)	937-1318	1.87-3.37	I ,IV(273-300)	Nguyen et al. (1998)	不同碳鏈長 C=8~18 界面活性劑
異丙醇	NA	914-1065	1.4-2.4	NA	Serrano et al. (2004)	水熱法及凝膠法製備中孔洞材
苯	約 3-9mmol/g(273-303 K)	937-1318	1.87-3.68	I ,IV(273-300)	Nguyen et al. (1998)	不同碳鏈長 C=8~18 界面活性劑
	約 700 mg/g(473K)	1060	2.25(PSD)	IV(473)	Zhao et al. (1998)	
	NA	985	2.95	NA	Zhao et al. (2001)	
	NA	1160(無提及)	NA	Freunlich(348-498)	Choudhary and Mantri (2000)	探討有機物發生在 MCM 表面的吸脫附動力
甲苯	NA	914-1065	1.4-2.4	NA	Serrano et al. (2004)	水熱法及凝膠法製備中孔洞材
	NA	1160(無提及)	NA	Freunlich(348-498)	Choudhary and Mantri (2000)	探討有機物發生在 MCM 表面的吸脫附動力
<i>p</i> -二甲苯	NA	1160(無提及)	NA	Freunlich(348-498)	Choudhary and Mantri (2000)	探討有機物發生在 MCM 表面的吸脫附動力
四氯化碳	約 1050 mg/g(473K)	1060	2.25(PSD)	IV(473)	Zhao et al. (1998)	
	8-20 mmol/g(273-303K)	NA	3.4(MPW)	V(273-303)	Branton and Reynolds (1999)	
三氯乙烯	NA	1100	2.72	IV(303.15~323.15)	Lee et al. (2004)	MCM-41 吸附 TCE 的動力模式探討
正己烷	約 560 mg/g(473K)	1060	2.25(PSD)	IV(473)	Zhao et al. (1998)	
	NA	985	2.95	NA	Zhao et al. (2001)	
	NA	999~1170	2.4~4.2(XRD)	V(303.15~323.15)	Qiao et al. (2004)	討論不同孔洞大小之 MCM-41 對正己烷之吸附動力

	NA	854~1180	3.0~9.3	IV(303)	Trens et al. (2004)	討論不同孔洞大小之 MCM-41 對正己烷之吸附動力
環己烷	NA	985	2.95	NA	Zhao et al. (2001)	
Mesitylene	NA	1160(無提及)	NA	Freunlich(348-498)	Choudhary and Mantri (2000)	探討有機物發生在 MCM 表面的吸脫附動力
混合有機物	NA	1030	2.9	NA	Wu et al. (2006)	針對 MCM-41 對混合有機物種脫附層析以對有機物之吸脫附狀況

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

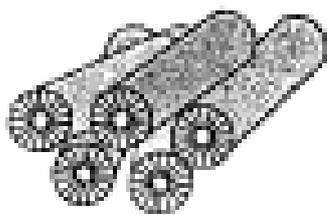
NA：無提及

PSD：pore size distribution

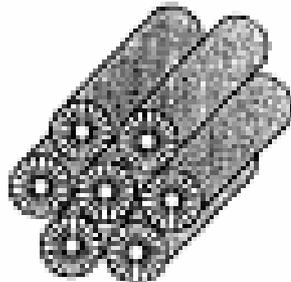
MPW：mean pore width

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

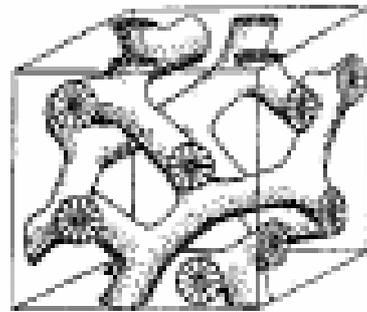




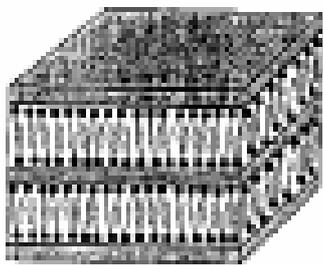
Disordered rods



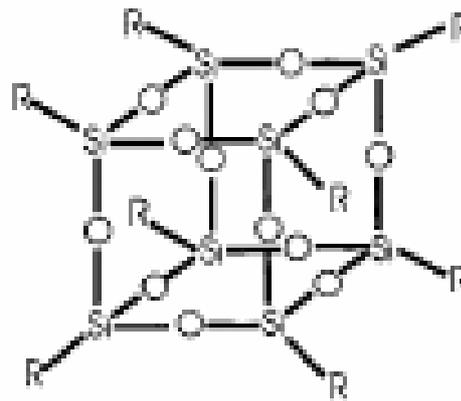
MCM-41



MCM-48



Lamellar phase



RO-C₁₆TMA

Octamer

圖 2-1 由C₁₆TMA/SiO₂/H₂O作為原料製成M41S的結構(Davis and Burkett, 1995)

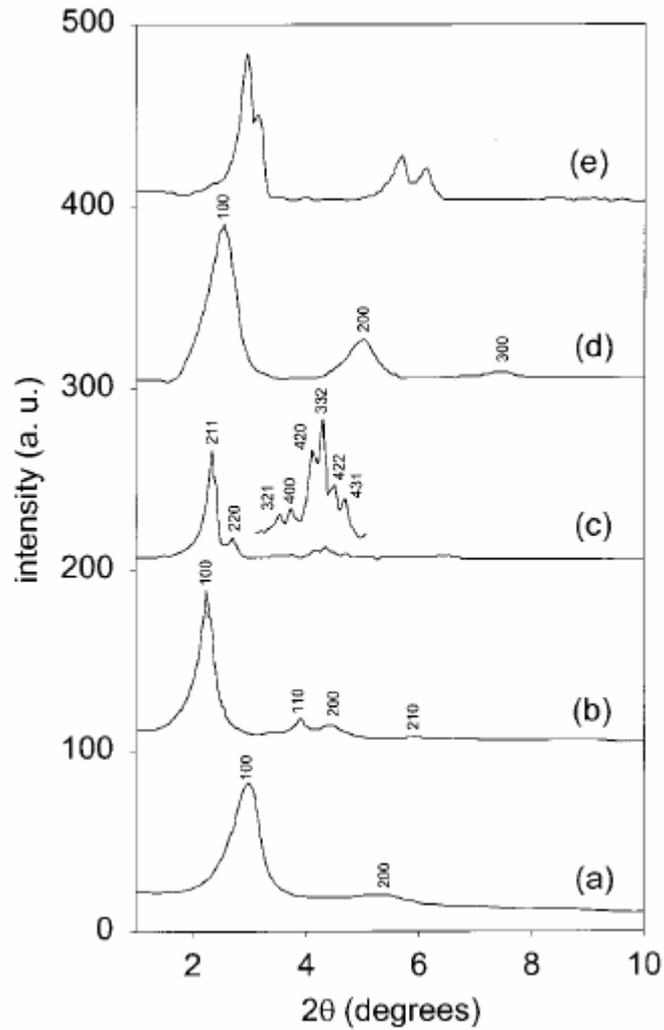


圖 2-2 M41S 中主要分類中孔洞材之 XRD 圖(a)無規則排列的 MCM-41(b)規則排列之 MCM-41(c)MCM-48(d)MCM-50(e)八面體結構(Selvam et al., 2001)

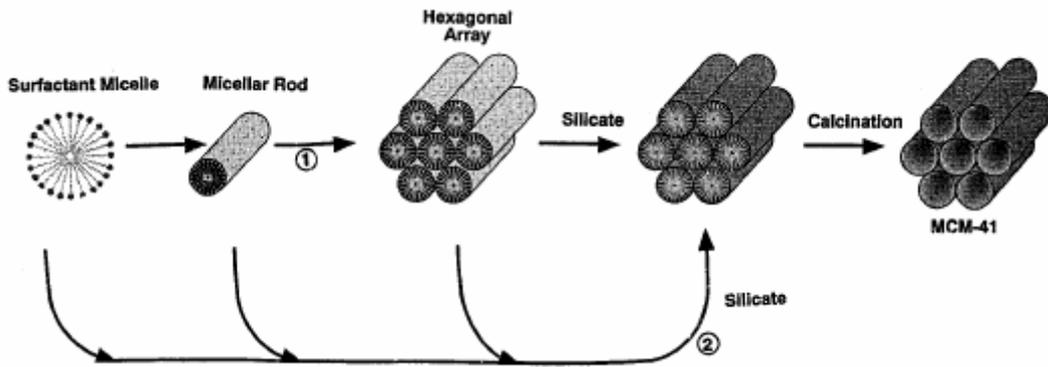


圖 2-3 MCM-41 的可能合成機制(Beck et al., 1992)

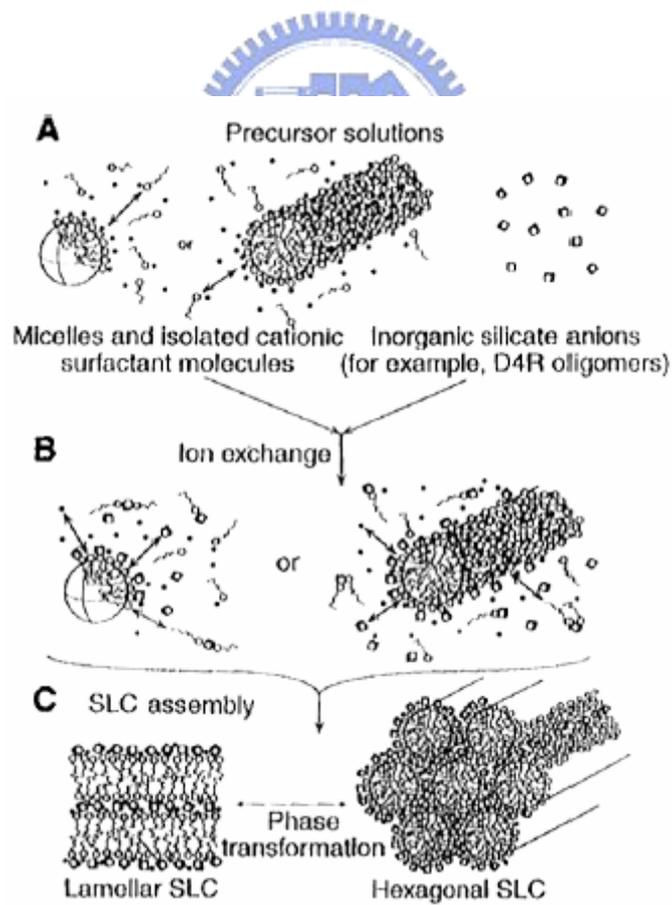


圖 2-4 Si 源與界面活性劑合成之機制示意圖(Firouzi et al., 1998)

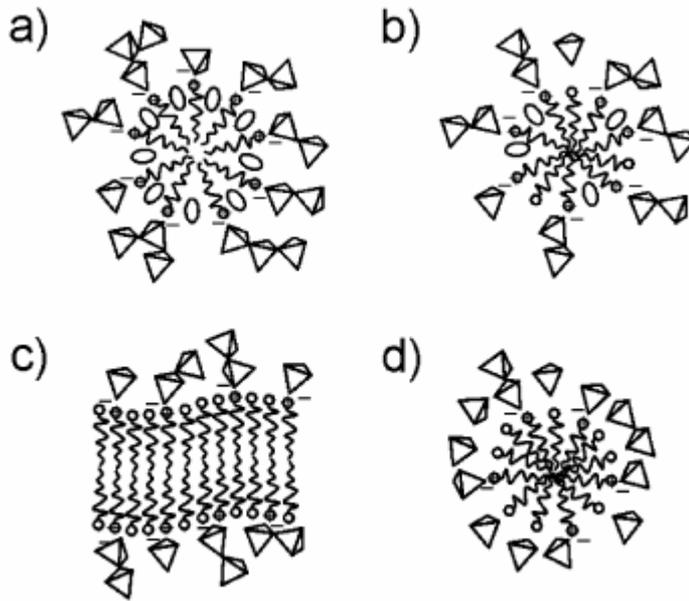


圖 2-5 添加乙醇與否與添加量對中孔洞材之孔洞影響，正四面體維矽酸鹽，橢圓為乙醇，長鏈狀分子為界面活性劑(a)無添加乙醇(b)添加少量之乙醇(c)添加中等量之乙醇(d)添加大量之乙醇(Tan and Rankin, 2004)

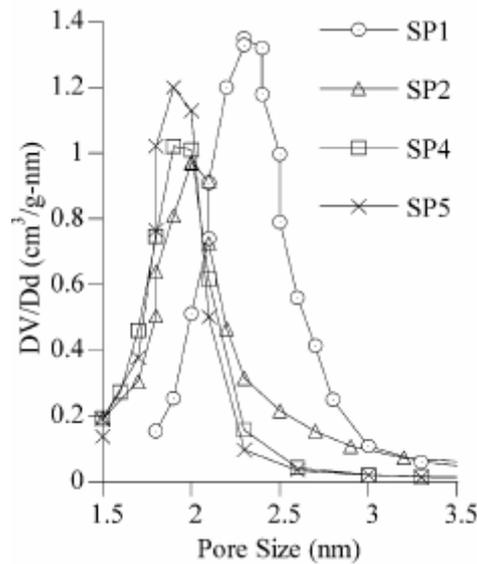


圖 2-6 乙醇添加量對吸附材之孔徑分佈影響(SP1：無添加乙醇；SP2~SP5 添加量分別為 10、20、58 莫耳) (Tan and Rankin, 2004)

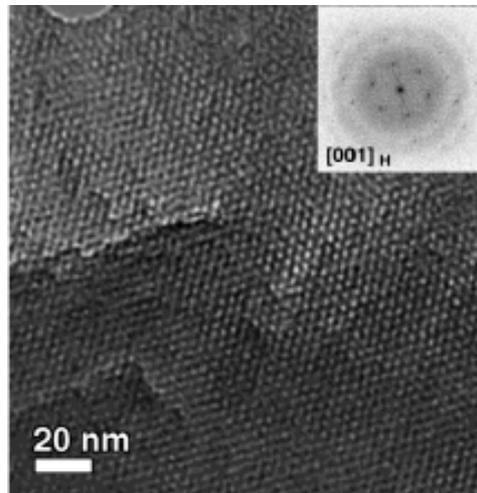


圖 2-7 Liu et al. (2003)所製成之 MCM-41(E0)之 TEM 結果

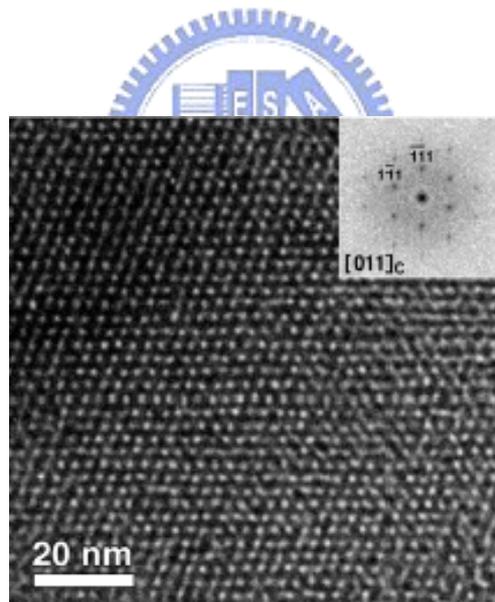


圖 2-8 Liu et al. (2003)所製成之 MCM-48(E20)之 TEM 結果

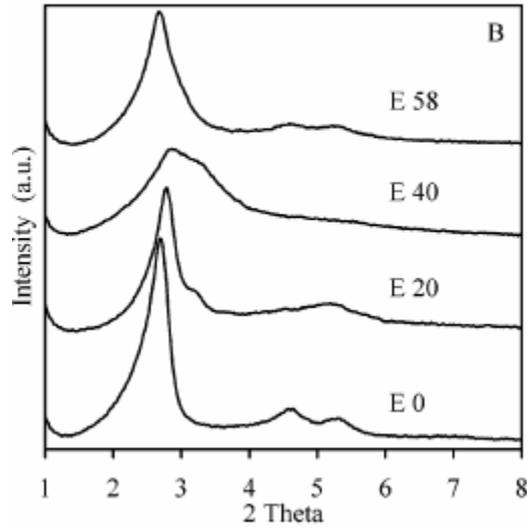


圖 2-9 製程中添加乙醇量多寡對中孔洞材之 XRD 繞射圖結果影響，0~58 分別代表所添加的乙醇莫耳比例(Liu et al., 2003)

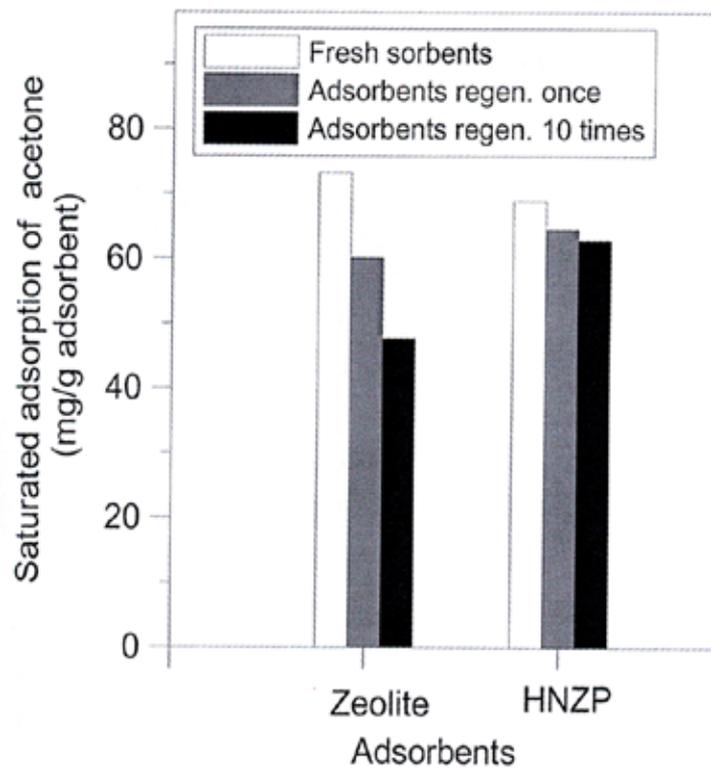


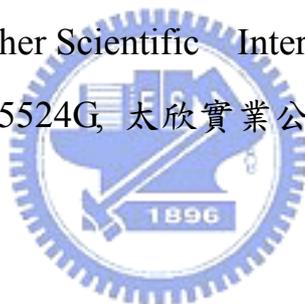
圖 2-10 全新與反覆再生後各吸附劑吸附丙酮之飽和吸附量比較(林，2005)

第三章 實驗方法

3.1 實驗所需之藥品及設備

3.1.1 實驗藥品

1. TEOS(Tetraethylorthosilicate)：藥品級 98 %，Merck Co., Inc., Germany.
2. CTMABr(N-Cytl-N, N, n-trimethyleammoniumbromide)：分析級 99 %，Merck Co., Inc., Germany.
3. 乙醇：藥品級 95 %，島久藥品株式會社，日本.
4. 氨水：藥品級 28%，和光純藥工業株式會社，日本.
5. 丙酮：藥品級 99 %，Fisher Scientific International Co., UK.
6. 商用 ZSM-5 沸石：CBV5524G，太欣實業公司.



3.1.2 實驗儀器設備

1. 去離子水製造機：Progard 2, MILLIPORE, USA.
2. 電磁攪拌器：Cimares2, Thermolyne, Iowa, USA.
3. 溫度控制器：Tungtec Instruments, CO., LTD.
4. 高溫爐：A-550, VULCAN, Japan.
5. 比表面積分析儀 (High Resolution Surface Area and Porosimetry Analyser)：ASAP 2020, Micromeritics, USA.
6. 熱重分析儀(Thermogravimetric Analysis, TGA)：TG 209 F1, NETZSCH, Germany.
7. 穿透式電子顯微鏡(Transmission Electron Microscope, TEM)：JEM-2010, JEOL, Japan, 中興大學奈米科技中心.

8. X 光粉末散射儀(X-ray Powder Diffractometer, XRD)：MXP18, MAC
Science, Japan, 清大貴儀中心.

3.2 實驗方法

整個實驗的架構如圖 3-1 所示。以不同製成方法、改變 Surfactant/Si 莫耳比例及添加乙醇與否為主而製成的中孔洞材。在改變 Surfactant/Si 莫耳比例部分，先參考 Liu et al. (2003)的莫耳比例。製成中孔洞沸石後，除了以 BET、XRD 及 TEM 進行基本的特性分析外，亦以 TGA 分析其對丙酮之吸附效率。再由上述各項結果選出具有代表性的吸附材，以 TGA 進行對丙酮的反覆吸脫附試驗，測試重複使用該中孔洞材對於丙酮去除效率的影響，最後將以上結果作一個比較。另外，為了瞭解成品產量的回收率高低，因此將製成之樣品進行成本的初估。



3.3 中孔洞沸石製程與相關基本特性

3.3.1 中孔洞沸石製成

於本研究中，最初之合成吸附材的方法是參考 Liu et al. (2003)，是為室溫凝膠合成法(簡稱 RT 法)。但此法製成之吸附材經由 TEM 照相結果及 XRD 的晶相繞射結果，判斷仍尚待改善空間，故自行發展出合成另一種無過濾過程之高溫凝膠合成的方式(簡稱 HT 法)。兩種合成方法在步驟上的差異列表於表 3-1，詳細之合成步驟於下面分段敘述。

另外，於製程過程中，由於原本參考 Liu et al. (2003)方法製程之吸附材尚待改善空間，考量將溫度提升，希望可以改善吸附材之孔洞結構，將

原本室溫凝膠合成法中合成的部分，改為在 90°C 合成 4 天，命名為有過濾過程之高溫凝膠合成法(簡稱 H 法)。但此法製程之吸附材經 XRD 及 TEM 分析的結果仍不夠良好，且除了界面活性劑與矽之莫耳比例為 0.3 外的其他比例，因為在合成過程中，未達四天水分便已蒸乾，因此無法達到高溫加熱合成 4 天的過程，故僅成功製成界面活性劑與矽莫耳比例為 0.3 的吸附材，但為明確比較出界面活性劑與矽莫耳比例及添加乙醇與否等因素對吸附材特性差異及吸附能力的影響，故將此法不併入本研究的討論範圍，但其各項特性及吸附結果列於附錄中供參考。

---室溫凝膠合成法(簡稱 RT 法)

首先是參考Liu et al. (2003)之製成方法，如圖 3-2 所示。首先，取去離子水 95 mL、氨水 8.3 mL於燒杯中混合，再依照Surfactant/Si莫耳比例添加適量的CTMABr，然後在室溫下以電磁攪拌器攪拌 15 分鐘；接著再加入 8.8 mL的TEOS，並在室溫下攪拌使之反應 2 小時。停止攪拌後，再以抽濾法收集原本溶液中產生的白色沈澱物，連同濾紙進入烘箱以 120°C 乾燥；於烘箱放置隔夜，確認完全乾燥後，以刮杓將固體物取下後，放至高溫爐內於 550°C 鍛燒 6 小時，鍛燒結束後，待回復室溫並取之收集保存於乾燥箱內。合成比例為 1 TEOS:0.2、0.3、0.4 C₁₆TMABr:11 NH₃:0 or 20 alcohol:144 H₂O，以 0.2、0.3、0.4 莫耳的C₁₆TMABr作為改變Surfactant/Si莫耳比例變因，0 或 20 莫耳作為乙醇添加與否的變因。

於探討添加乙醇與否，根據 Liu et al. (2003)的結果是在乙醇與矽莫耳比例為 20 時，其結構會由原先沒有加乙醇的六角晶形變成立方體，即 MCM-48，因此為瞭解當結構改變時，對於丙酮的吸附能力影響，故除設計 Surfactant/Si 莫耳比例的改變，另討論其添加乙醇與否對吸附丙酮的影

響。

--無過濾過程之高溫凝膠合成法(簡稱 HT 法)

其方法步驟如圖 3-3 所示。首先取去離子水 95 mL、氨水 8.3 mL 於燒杯中混合，再依照 Surfactant/Si 比例添加入適量的 CTMABr，然後在室溫下以電磁攪拌器攪拌 30 分鐘，以確認將藥劑完全混合；接著再加入 8.8 mL 的 TEOS，繼續攪拌 10 分鐘，接著以加熱器控制加熱板之溫度為 80°C 加熱並靜置 1 小時，此步驟除了可使沸石凝膠合成(sol-gel synthesis)外亦可將酒精慢慢趕出，最後將溶液放置 160°C 烘箱內將溶液蒸發至乾，約時 6 小時；最後將樣品放置高溫爐，以 550°C 鍛燒 4 小時。其合成物種之比例與 RT 法同樣為 1 TEOS : 0.2、0.3、0.4 C₁₆TMABr : 11 NH₃ : 0 or 20 alcohol : 144 H₂O，而其所改變的變因亦相同。



3.3.2 中孔洞沸石基本特性分析

1. 高解析比表面積分析儀 (High Resolution Surface Area and Porosimetry Analyser, ASAP) :

--BET 比表面積計算原理

表面積分析技術，是利用存在氣體分子與樣品表面之間的凡得瓦力作用力，量測系統內的壓力因吸附現象的改變，進而推算出其表面積。Brunauer, Emmett 及 Teller 於 1938 年提出了由 Langmuir isothermal 衍生為多層分子等溫吸附關係公式，其是利用氣體吸附實驗所得到的數據來推算樣品之表面積，簡稱為 BET 法。參考王及王(2003)彙整之比表面積的計算原理：

使用氣體吸附法需要確定吸附氣體的量，即是恰好固體外表面與連通之內表面覆蓋上單層氣體分子所需要的吸附氣體的量，量測的時候將放置樣品的容器保持在某個固定溫度再放入吸附氣體，當吸附氣體在壓力P時達到平衡時樣品之吸附量，並且對壓力 p/p_0 作圖，即得到一條等溫吸附曲線。單層吸附量 n_m 計算公式為：

$$\frac{p/p_0}{n_a[1-(p/p_0)]} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C-1}{n_m C} \cdot \frac{p}{p_0}$$

其中 p ：與吸附態氣體達到平衡的吸附氣體壓力(Pa)

p_0 ：吸附氣體的飽和蒸汽壓(Pa)

n_a ：所吸附的比數量(mol/g)

n_m ：單層吸附量(mol/g)

C ：BET 參數

在BET的圖中將 $(p/p_0)/\{n_a[1-(p/p_0)]\}$ 為縱軸對橫軸 p/p_0 作圖，在相對壓力0.05 至 0.3 範圍內得到直線 $y=ax+b$ ，其中 $a=(1/n_m C)$ ， $b=(C-1)/(n_m C)$ ， a 及 b 之數值可由作圖或線性回歸求出。因此可計算出單層吸附容量 n_m 為：

$$n_m = \frac{1}{a+b}$$

而樣品每單位質量之比表面積(a_s)即可求得：

$$a_s = n_m a_m L$$

其中 L ：亞佛加厥常數(1/mol)

由 BET 表面分析，可以得知中孔洞材的表面特性，此為中孔洞材的吸附能力好壞的初步鑑定，但仍須進行污染物的吸附測試才可判定中孔洞材的真正吸附成效。

--BET 孔洞體積大小計算原理(Webb and Orr, 1998)

以 BET 法求取孔洞體積(V)大小，其原理為利用樣品單位吸附層厚度對某壓力下之氣體飽和吸附量作圖，將每一單點作切線，隨單點數增加，其斜率會趨於一個穩定值。此時孔洞體積即可藉由下列式子求得：

$$V = \left[\frac{(S_n - S_{n+1})(t_1 + t_2)}{2} \right] K$$

其中 V: 孔洞體積

S_n 與 S_{n+1} ：分別代表通過第n與n+1 個數值點上之切線斜率

t_{n+1} 與 t_n ：分別為第n+1 與n個數值點之吸附層厚度

K：氣、液間體積轉換常數

--平均孔洞尺寸(D)計算：

平均孔洞尺寸計算是以 4 倍孔洞體積除以 BET 比表面積值求得，如下式所示：

$$D = \frac{4V}{a_s}$$

--BJH 孔洞體積計算

BJH的孔洞大小(Da及Dd)的計算是採用BJH(Barrett、Joyner and Halenda)的方法，文中內容參考曾(1999)的整理，此方法藉由數學上分段逐步積分的方式由大孔洞向小孔洞的脫附， P/P^0 由近於 1 的值向小於 1 的方向來分析。

主要的基本計算公式計算方法，當相對壓力由 $(P/P^0)_1$ 降低至 $(P/P^0)_2$ 時，則會發生脫附，其結果可以以下列方程表示：

$$(p/p^0)_1 \rightarrow (p/p^0)_2$$

$$V_{p1} / \Delta V_1 = r_{p1}^2 / (r_{k1} + \Delta t_1)^2, r_{p1} = r_{k1} + t_1$$

$$V_{p1} = R_1 \Delta V_1$$

$$\text{其中 } R_1 = r_{p1}^2 / (r_{k1} + \Delta t_1)^2$$

其中 V_{p1} 代表孔洞體積， r_{p1} 為孔洞半徑， t_1 為吸附在其表面的物理吸附層厚度， ΔV_1 當壓力變化時的脫附體積， r_{k1} 為在物理吸附層裡面，為發生毛細現象的位置之孔洞半徑。

同理可以推論，若繼續降低相對壓力，依上列類推，當進行 n 個點的壓力變化之數值，加上實際上樣品對每一種口徑的孔洞有相當多個，對於某一口徑的一群而言，將式子修正為：

$$V_{\Delta n} = \Delta t_n \sum_{j=1}^{n-1} A_{cj}$$

其中 A_{cj} 代表 n 個口徑的孔洞而言之吸附一層吸附分子的表面積

$$R_n = r_{pn}^2 / (r_{kn} + \Delta t_n)^2$$

$$V_{pn} = R_n \Delta V_n - R_n \Delta t_n \sum_{j=1}^{n-1} A_{cj}$$

$$!A_c = A_p \times \overline{rc} / \overline{rp} = A_p \times (\overline{rp} - \overline{tr}) / \overline{rp} = A_p \times C$$

\overline{rp} 表示在一個相對壓力下的平均半徑， \overline{rc} 為脫附前後半徑的平均， \overline{tr} 為相對壓力下的物理吸附層厚度， AC 為被脫附物理吸附層的平均表面積 $< AP$ 為孔洞的表面積

$$\text{式子則表示為 } V_{pn} = R_n \Delta V_n - R_n \Delta t_n \sum_{j=1}^{n-1} C_j A_{pj}$$

$$\text{其中 } C = (\overline{rp} - \overline{tr}) / \overline{rp}$$

如此即可求得計算 BJH 之孔洞體積。

--比表面特性符號說明

因本研究以 ASAP2020 儀器所分析出之表面特性結果，其可得到比表面積、孔洞大小及孔洞體積的結果，其符號說明如下：

D：Adsorption average pore width (4V/A by BET)

Da：BJH adsorption average pore diameter(4Va/A)

Dd：BJH desorption average pore diameter(4Vd/A)

V：Single point adsorption total pore volume of pores

Va：BJH adsorption cumulative volume of pores

Vd：BJH desorption cumulative volume of pores

2. 穿透式電子顯微鏡(Transmission electron microscope, TEM)：

穿透式電子顯微鏡是利用高中空下(10^{-5} torr)、陰極燈絲加熱(2600°C)尖端釋放電子，並輔以加速電壓，多重聚光裝置，將電子束穿透試片，呈像於螢光板上(王及王，2003)。藉由TEM的觀察，可以瞭解製成之中孔洞沸石的孔洞結構形狀及差異，並可觀察出其孔徑大小及分佈情形。

3. X 光粉末散射儀(X-ray Powder Diffractometer, XRPD)

X 光散射儀的原理，即是當 X 光照射於一物體的表面時，除了會產生反射光以外，並會透過物體表面，在下層的各層的結晶面位置產生反射光，因為下層之反射光比上一層的反射光多走一段 CB-BD 距離(見圖 3-4)，因為反射光的行走距離不同，而使的光線產生布拉格繞射現象，其公式如下：

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

其中當做為布拉格繞射計算時 $n=1$

λ ：入射光波長

d：晶格距(如圖 3-4)

θ ：入射角

X 光粉末散射儀光譜，之所以可以鑑定結晶性物質的存在，是因為粉末的某些角度之表面的結晶結構若是規律的成某平面排列，當 X 光照射後則會產生繞射現象。粉末內部的晶格排列情況皆會影響到會產生繞射的角度及其強度，因此可觀察出不同樣品其中的晶格差異，並鑑定出某一結晶物質的存在。為瞭解吸附材之孔洞結構上的差異，故本篇研究以低角度($2\theta=2\sim 8^\circ$)的繞射角分析吸附材之孔洞晶格排列。

4. 熱重分析儀(Thermogravimetric Analysis, TGA)：

本研究利用熱重分析儀量測吸附材之飽和吸附量，其原理是在吸附材的吸附過程中，因吸附有機物而使吸附材增加重量，當達吸附飽和時，重量的變化將會趨於平緩，而其間的重量差異即為飽和吸附量。除測量飽和吸附以外，若將儀器溫控設定提升至某溫度，除可觀察吸附材之脫附情形，亦可進行反覆吸脫附有機物脫附及吸附材重量的變化(詳見 3.4 節)。

另外，因為鍛燒中孔洞沸石時，會將界面活性劑於製成成品中脫除掉，觀察脫除期間樣品的重量變化以判斷是否有完全將界面活性劑脫除。方法是將溫度變化控制先以 10 K/min 將溫度上升到 550 ，然後停留 1 小時後，再以 10 K/min 將溫度上升到 900 ，觀察於鍛燒其間的重量變化，此試驗將驗證 550 、6 小時鍛燒過程中是否可將界面活性劑完全趕出。以 RTE03 及 RT04 之樣品為測試對象，結果如圖 3-5 及圖 3-6，由圖 3-5 之 RTE03 未鍛燒的樣品在溫度未達 550 時重量便已明顯減少，後再維持 550 1 小時期間，重量的變化微小，故界面活性劑 CTMABr 可以在進行鍛燒 6 小時期間可完全趕出。見圖 3-6 之 RT04，該樣品是已鍛燒後的成品，其在整個測試過程中，重量的變化相當微小，表示鍛燒過程中確實已將界面活性劑趕

出。

3.4 有機物吸附試驗

本研究過程中，主要將利用 TGA 測試出製成之中孔沸石對丙酮的飽和吸附量。實驗開始前樣品先在烘箱以 120°C 乾燥至少 1 小時，後取適量之樣品放置 TGA 坩鍋內，接著先將溫度由室溫以 40°C/min 升至目標之吸附溫度 45°C，當溫度達到 45°C 後先停留一分鐘後再通以流量為 20 ccm 的丙酮(濃度約為 15000 ppm)氣體進入系統，在固定的溫度為 45 °C 進行吸附試驗，吸附時間為 1 小時，一旦吸附材與丙酮開始進行吸附時，吸附材重量會逐漸向上升，一段時間後因吸附材已對丙酮達吸附飽和，故重量不再改變，利用重量的改變差異經過換算，便可得到吸附材的飽和吸附容量，藉此探討中孔洞材對丙酮的飽和吸附容量。

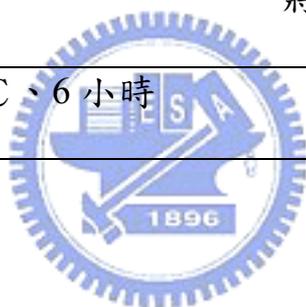
除了以 TGA 對製成之吸附材進行飽和吸附量之測試外，根據前述測試結果從中選出幾個樣品，進行反覆吸脫附之測試，試了解樣品於反覆吸脫附過程中劣化情形，並與商用沸石 ZSM-5 比較。由張豐堂(2004)研究中，對沸石轉輪進行不同溫度的脫附實驗，當溫度達 210°C 時得到良好之脫附效果，亦可使後續易冷卻轉輪溫度以利於進行下一次吸附，但由文中之實驗結果，在 180°C 脫附結果略遜 210°C，且溫度越低對能源的消耗越少，故脫附溫度選定為 200°C。進行反覆吸脫時，前面吸附部分的處理如同上段提及，經過 45°C 等溫吸附 1 小時後，將停止通入丙酮氣體，經後一分鐘後再將溫度以 40°C/min 升至 200°C，在升溫的過程中，丙酮已部分脫附，當溫度上升至 200°C 後仍持續脫附。另外，為了可在短時間內看出在反覆吸脫附的過程中對吸附材的破壞，故將脫附時間定為 24 小時，藉由高溫、長

時間的環境下加速吸附材結構的破壞，並可縮短整個實驗時程，方便立即比較出吸附材間之優劣。



表 3-1 三種合成吸附材方法於步驟中之差異比較

步驟	方法	
	室溫凝膠合成法 (RT 法)	無過濾之高溫凝膠合成法 (HT 法)
藥劑添加時 之條件	當添加入水、CTMABr 及 氨(及乙醇)後先攪拌 15 分 鐘，再加入 TEOS	當添加入水、CTMABr 及氨 (及乙醇)後先攪拌 10 分鐘， 再加入 TEOS
合成過程	室溫下攪拌 2 小時	在室溫下攪拌 10 分鐘後，在 80°C 下攪拌 1 小時
過濾	有	無
烘乾	120°C 下隔夜乾燥	直接以 160°C 維持 6 小時， 將溶液完全蒸發至乾
鍛燒	550°C、6 小時	550°C、4 小時



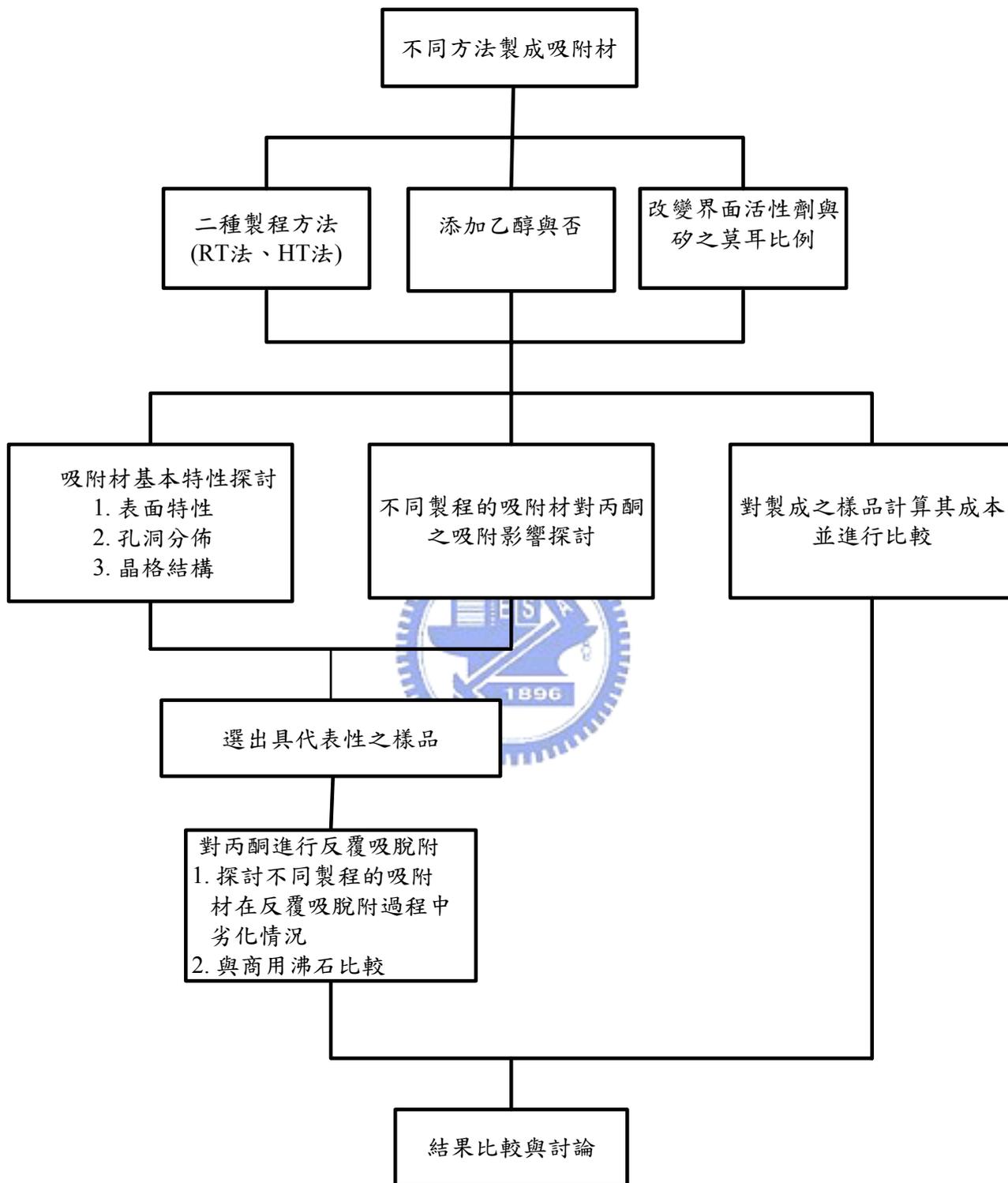


圖 3-1 本研究之流程

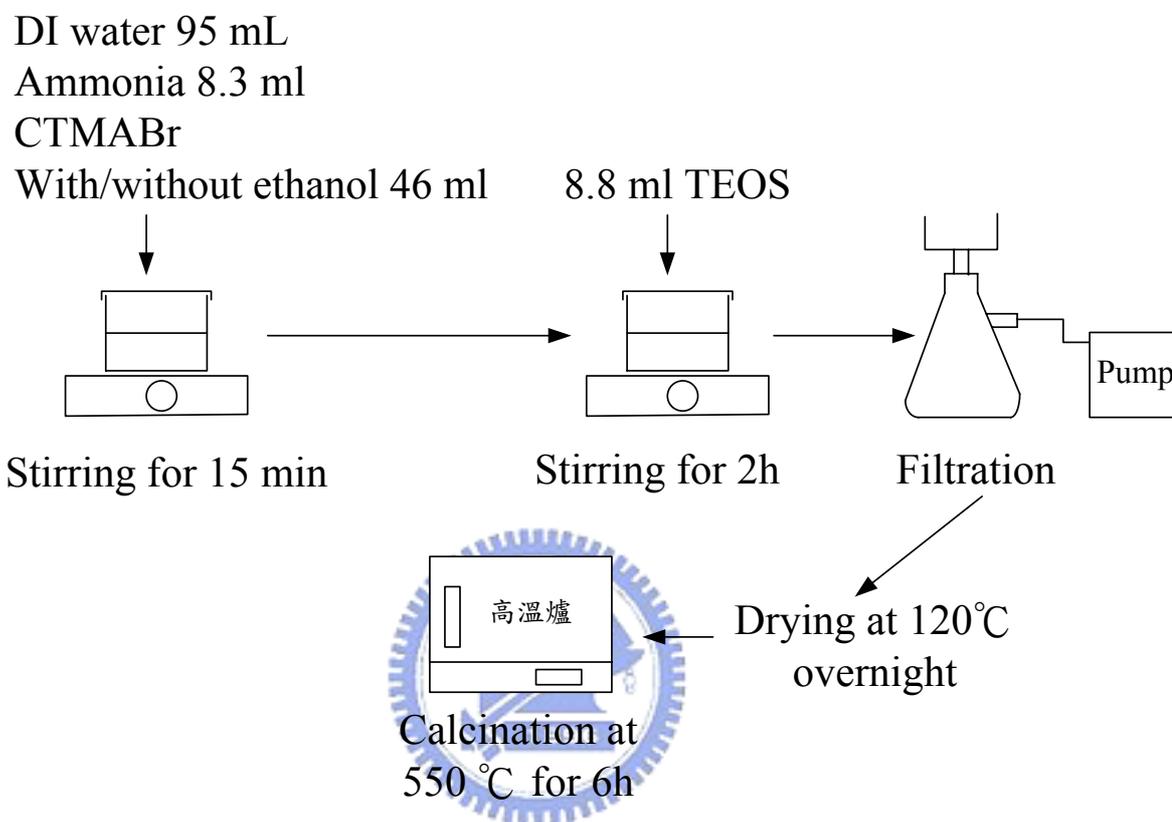


圖 3-2 吸附劑之製程 RT 法流程示意圖

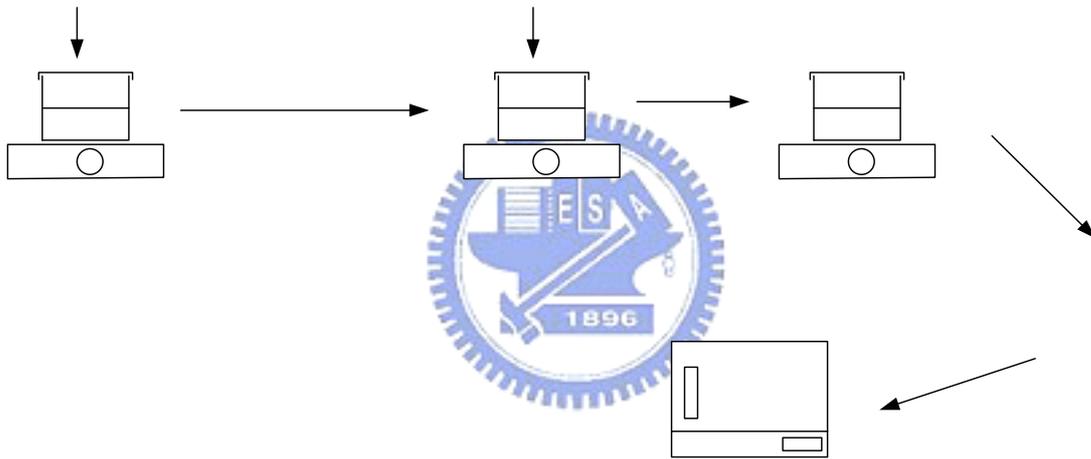


圖 3-3 吸附劑之製程 HT 法流程示意圖

38
DI water 95 mL

A : 0.0 1

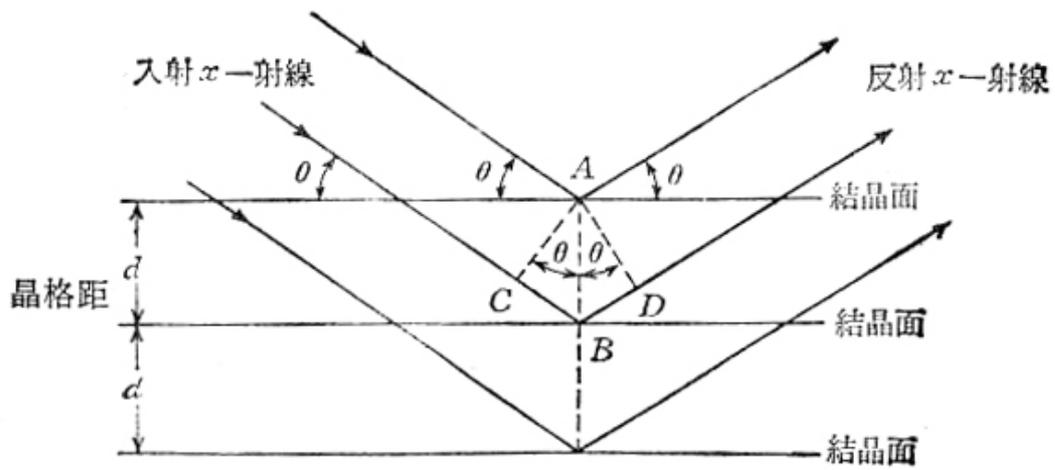


圖 3-4 X-射線在結晶面間的繞射示意圖(陳，1988)



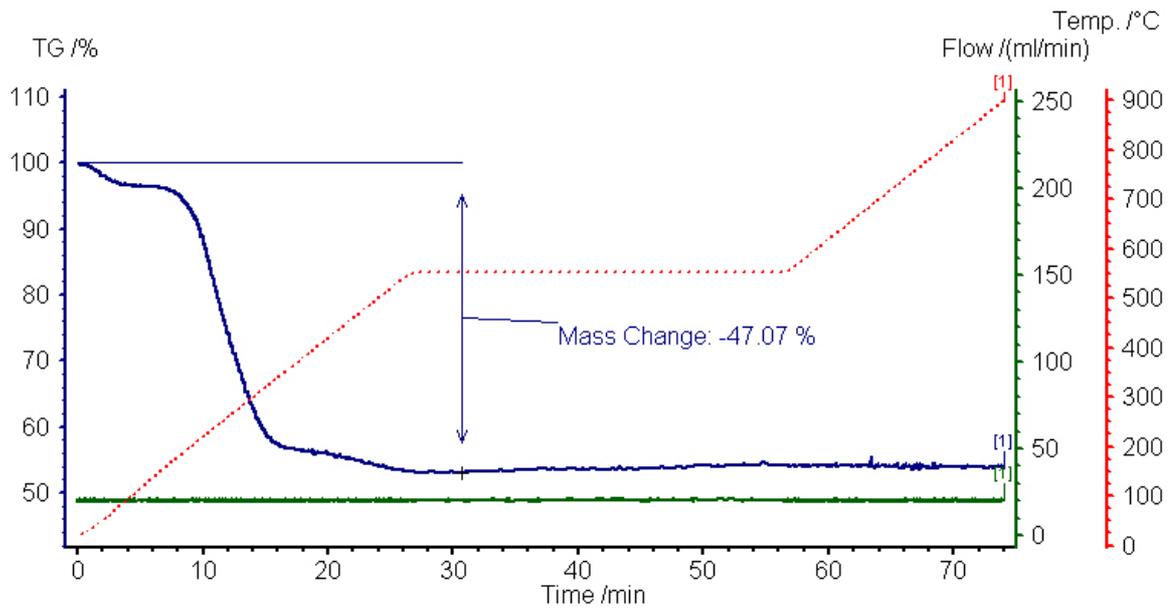


圖 3-5 未進行鍛燒前 RTE03 進行 TGA 測試其鍛燒前重量之變化

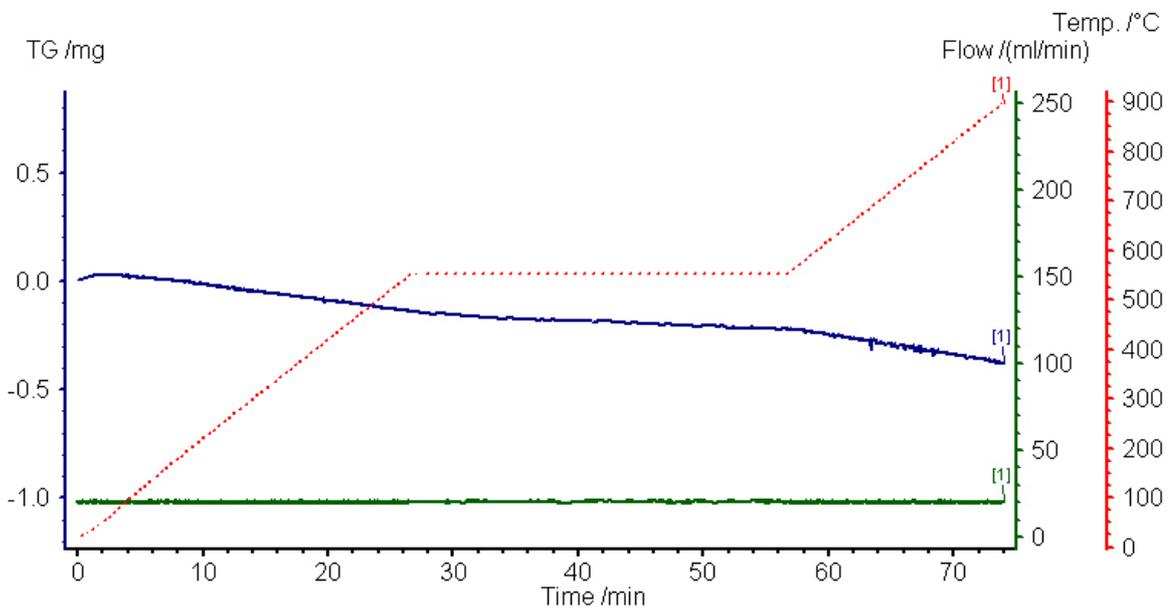


圖 3-6 已鍛燒過 RT04 進行 TGA 測試其鍛燒後重量之變化

第四章 結果與討論

本研究之研究目的，即是探討(1)不同合成方法(2)乙醇添加與否(3)不同的界面活性劑與矽的莫耳比例製成中孔洞沸石，依不同製成方法的吸附材，探討吸附材之基本特性及對有機物的吸附的影響。

表 4-1 為不同合成方法製成之吸附材的代號說明。變因包括不同製成方法、添加乙醇與否、改變 Surfactant/Si 莫耳比例，為方便閱讀，故將目前樣品以各種代號敘述。室溫凝膠合成法(簡稱 RT 法)的樣品皆命名開頭為 RT(取自 Room temperature 的 RT)，有添加乙醇之樣品命名在 RT 後面加上 E(取自於乙醇之英文 Ethanol 的 E)，無添加乙醇之樣品在 RT 後面無 E 字樣；無過濾之高溫凝膠合成法(簡稱 HT 法)命名皆開頭為 HT(取自 Hydrothermal 中之 HT)，有無添加乙醇的命名方式比照室溫凝膠合成法。



4.1 製程對吸附材特性之影響

本節將利用比表面積分析儀對吸附材之分析結果來討論不同製程對吸附材之比表面積、孔洞大小及孔徑分佈的影響，以穿透式顯微鏡觀察吸附材之孔洞形狀及分佈情形，並以 X 光粉末繞射儀分析吸附材的孔洞結構排列。

4.1.1 製成方法對吸附材之特性的影響

4.1.1.1 對吸附材之比表面積及孔洞大小分佈之影響

室溫凝膠合成法(RT 法)是根據文獻 Liu et al. (2003)製成之方法，其比表面積分析實驗結果與 Liu et al. (2003)文獻之結果比較如表 4-2，

其 RT 法的吸附材比表面積較低，且無論是平均孔洞及 BJH 計算出來之孔洞均比所文獻製成之吸附材孔徑還大，推測可能的原因是製成的過程中，對於鍛燒的溫控均無作層溫控制，僅在當溫度達 550°C 時便直接鍛燒，界面活性劑及其他未反應等物質直接除去，很可能使結構瞬間崩毀，此可能會影響產物的結構及孔洞，致使比表面積減少，不過 RT 法製成之吸附材仍具有相當高的比表面積，其孔洞大小亦符合 IUPAC 對中孔洞材質的定義。

表 4-3 是 RT 法及 HT 法所製成之吸附材之表面特性。由表 4-3 比較不同製程方法中有添加乙醇部份之 RTE03 與 HTE03，RTE03 有較高之比表面積 1334 m²/g，但 HTE03 得到的平均孔洞 3.5 nm 較大；比較無添加乙醇部份 RT03 及 HT03，與有添加乙醇相同的結論是，RT 法製成之 RT03 同為比表面積較高的吸附材，而平均孔洞是 HT03 較大。整體來說，因為 HT 法在製程中改為高溫合成的過程，故可使結晶長大，形成孔洞較大的結構，因此比表面積也較低，此與文獻結果一致 (Chen et al., 1997；Grün et al., 1999；孫等，1995)，亦即在常溫下合成沸石其孔徑大小較有經過水熱的高溫合成過程為小，但比表面積較高溫合成為大 (Choma et al., 2005)。但由表 4-3 的結果觀察，兩種製成方法的差異對總孔洞體積沒有明顯的影響趨勢。

將表 4-3 的結果比表面積部分彙整成圖 4-1(a)~4-1(d)，而從本研究吸附材之 BET 比表面積分析結果，比照圖 4-1(a)、圖 4-1(b)及圖 4-1(c)、圖 4-1(d)，更明顯顯示出 RT 法比表面積高於 HT 法，且表 4-3 顯示 RT 法之吸附材之平均孔徑大小較小於 HT 法之吸附材，但是此項結果與 Igarashi et al. (2003) 的比表面積及孔洞大小結果矛盾。

比較 2 種製成方法之孔徑分佈圖，有添加乙醇見圖 4-2(a)，無添加乙醇見圖 4-2(b)。兩張圖顯示 HTE03、HT03 的孔洞之孔徑分佈約

在 2.5 nm 出現一明顯波峰，樣品 RTE03 及 RT03 之孔洞分佈均小於儀器分析範圍內，故無法判斷其主要粒徑分佈大小，但由趨勢可推測其應該在在微孔洞範圍。由此結果可知，HT 法製成之吸附材存在中孔範圍的孔洞，但依照圖 4-2(a)及圖 4-2(b)的波峰左側趨勢，仍顯示 HT 法製成之吸附材仍可能有微孔洞存在；而 RT 法之孔徑分佈可能大部分落在微孔範圍。由圖 4-2(a)的結果，HTE03 在中孔的孔洞體積比 RTE03 多，但 HTE03 的總孔洞體積又比 RTE03 小，因此可推論 RTE03 在微孔部分的分佈比 HTE03 來的顯著；同樣 RT03 及 HT03 亦有相同的情況，此顯示以 HT 法製成之吸附材之孔洞較大。整體來說 HT 法的 D 較 RT 法的吸附材大，因為孔徑分佈的結果中 HT 法在中孔洞的範圍有粒徑分佈，因此計算出來之平均孔洞大小較 RT 為大。由孔徑分布圖之結果顯示 HT 法中可以使吸附材於合成的過程中增加聚合的機會，而形成吸附材的孔洞較大。

但是經計算出來的平均孔洞大小與孔徑分佈仍有相當之落差，表 4-3 的 RT 法的孔洞大小之計算結果在中孔範圍，但孔洞分佈卻落在微孔範圍，而 HT 法計算出來之平均孔洞大小亦比孔徑分布圖顯示之結果大，且由表 4-3 的 D、Da 及 Dd 結果以及 V、Va 及 Vd 的結果，除了 RT04、HTE04 及 HT04 的 Da 及 Dd、Va 及 Vd 相當接近以外，其餘吸附材均不一致，可能因為其他吸附材之孔洞大小分佈不均，因此所計算出來的平均孔洞大小無法與孔徑大小分佈圖相呼應。

4.1.1.2 對吸附材之孔洞結構的影響

Liu et al. (2003)製成的吸附材可得到均勻的孔洞分佈，其中有添加乙醇之吸附材具有立方體的結構，為似 MCM-48(圖 2-8)；無添加乙醇之孔洞形狀為六角晶形是為典型之 MCM-41 的孔洞形狀(圖

2-7)。將 RT03 與 RT 法所參考文獻 Liu et al. (2003)的結果圖 2-7 比較，兩者吸附材同樣亦是在不添加乙醇及 Surfactant/Si 莫耳比例為 0.3 的情況下製成，RT03 的 TEM 照相結果(見圖 4-3(a))發現其孔洞大小並不均勻，亦發現其孔洞形成並非二維的方向。自行研究出之 HT 法製程的 HTE03，TEM 之照相結果如圖 4-3(b)，其具有均勻的孔洞分佈，顯示 HT 法的製成過程中可以使沸石的長晶較為完整，推測 HT 法其在合成過程中，先在 80 °C 過程中使之靜置使之緩慢將酒精脫除並繼續結晶，後繼續在 160 °C 將水蒸發至乾過程中使結晶成形，故孔洞較為均勻。

4.1.1.3 對吸附材之孔洞晶格的影響

本研究製成吸附材之 XRD 如圖 4-4(a)及圖 4-4(b)所示。本研究中 RT 法(圖 4-4(a))製成之吸附材其孔洞可能沒有特定的晶面排列，因此 XRD 沒有特別明顯的尖峰出現，尤其在製成樣品中有添加乙醇的部分，其 XRD 的分析結果峰值遠比無添加乙醇部分更不明顯，但仍顯示乙醇的添加會使晶格結構改變。另外，比較 RT 法中的 RTE03 及 RT03 與 Liu et al. (2003)的圖 2-9 結果，RT 法製成的樣品其 XRD 不若 Liu et al. (2003)中的繞射波峰明顯外，出現繞射的角度也不相同。

將 RTE03、HTE03 之 XRD 結果比較，顯示 HTE03 在 $2\theta=2.56^\circ$ 時有明顯的繞射波峰出現，而 RTE03 皆無任何較明顯之波峰出現；在不添加乙醇的部分，比較不同方法製程之吸附材 RT03 及 HT03，由圖 4-4(b)顯示結果，HT03 在 $2\theta=2.16^\circ$ 、 2.18° 有非常明顯的繞射波峰，RT03 雖然在 $2\theta=2.26^\circ$ 及 2.28° 有峰值出現，但是波峰不大，顯示不添加乙醇製程之吸附材在 $2\theta=2\sim 3^\circ$ 間可以有較明顯之孔洞排列外，同時 HT 法製成的 HT03 也具有良好的孔洞結構。以上之結果，

顯示 HT 法確實可以使吸附材在合成過程中長晶較為均勻，此與 TEM 的照相結果可以呼應。

由圖 4-4(a)及圖 4-4(b)的結果，除了呈現高溫凝膠過程可以使晶格排列更為明顯外，由不添加乙醇的結果，HT03 出現的波峰比 RT 法製成之其他吸附材小，而根據 HT04 的趨勢，其所出現的晶格波峰角度已低於儀器偵測極限，此與 Choma et al. (2005) 所得到之 XRD 分析有相似的結果，亦即高溫合成的過程會使 XRD 的出現繞射波峰 d_{100} 的位置變小。

由上述結果得知，HT 法的 TEM 照相結果顯示有很均勻的孔洞分佈，且呈現六角晶形孔洞形狀；RT 法的吸附材照相結果呈現孔洞不均勻且無特定之形狀可以定義，可能其孔洞之排列不均一，故 XRD 的繞射結果中並無明顯的孔洞結構。

HT 法與 RT 法間的差異除了在於合成溫度不同以外，HT 法也減少過濾的步驟，在 Chen et al. (1997) 提及過濾為合成中孔洞吸附材之首要步驟，此步驟可將於合成中多餘的離子去除並使孔洞結構更加完整。但於本研究的吸附材 XRD 圖結果，反而是 HT 法的孔洞結構較為明顯，且由目前的數據無法斷定有無過濾後，其合成過程中多餘的離子及矽酸鹽對孔洞結構是否有影響。

4.1.2 添加乙醇與否對吸附材特性之影響

4.1.2.1 對吸附材之比表面積及孔洞大小分佈的影響

比較表 4-3 中 RT 法中有無添加乙醇的差異，其比表面積及 Dd 的孔洞變化與乙醇添加與否無一定的關係，但是平均孔洞大小 D 以無添加乙醇的樣品較大，同樣的情況亦發生在 HT 法，因此合成吸附材過程中有乙醇的添加會使吸附材之孔洞變小 (Tan and Rankin,

2004)。另外，根據 Tan and Rankin (2004)說法，在無添加乙醇時，乙醇是作為共界面活性劑，可使製成之吸附材孔洞較大，而當添加乙醇時則作為共溶劑使吸附材孔洞較小，於表 4-3 及上述的討論的得知，在有添加乙醇時推測其乙醇是作為共溶劑之用途，與 Tan and Rankin (2004)說法一致，但 Liu et al. (2003)結果其製成過程中有無添加乙醇與否對其孔洞之影響不顯著。因此由比表面積分析的結果，添加乙醇與否雖會影響吸附材的表面特性，但除了平均孔徑大小有明顯的影響趨勢，與比表面積並無明顯關係。

討論添加乙醇與否對吸附材之孔徑分佈影響，見圖 4-5(a)，RT法因為無波峰出現，故無法判斷添加乙醇與否對孔徑分佈的影響，但由圖所呈現的趨勢，推測不添加乙醇製成之RT03 的主要粒徑分佈之粒徑可能大於添加乙醇製成之RTE03，與表 4-3 中平均孔洞大小HT03 比HTE03 大的結果相符；由圖 4-5(b)的HT法顯示HTE03 與HT03 的比較，添加乙醇與否並無明顯影響在中孔洞範圍內之波峰分佈出現位置(皆約 2.5 nm)，不添加乙醇但仍些微使在中孔部份的孔洞體積增加，但由圖的左側趨勢判斷，仍有多數孔洞的大小落在微孔範圍，且由表 4-3 的HTE03 及HT03 的V結果，HT03 的V比HTE03 多 0.042 cm³/g，此數值比圖 4-5(b)中顯示之粒徑分佈之面積大(面積是利用三角形法粗略計算，即為孔洞體積)，故可推測微孔部分可能也受到添加乙醇與否的影響。

4.1.2.2 對吸附材之孔洞結構的影響

由 RT 法製成之 RT03 的 TEM 照相結果無得到分佈均勻的孔洞分佈，且在 XRD 晶格分析的結果，其孔洞結構表現不夠明顯，而根據 HT 法製成之 HTE03 及 HT03 的 XRD 結果，兩者均有孔洞結構明顯

的表現(可見 4.1.2.3 節說明)，因此欲觀查 HT 法中添加乙醇與否對孔洞分佈及影響。見圖 4-3(b)，HTE03 得到相當均勻的孔洞分佈，且孔洞形狀為六角晶形(Liu et al., 2003; Beck et al., 1992); 圖 4-3(c)為 HT03 的 TEM 照相結果，圖中顯示孔洞分佈均勻，但因 TEM 照相時拍攝角度差異無法明顯判斷出為何種孔洞形狀。而由 HT 法中之 HTE03 及 HT03 的 TEM 照相結果顯示添加乙醇與否對孔洞分佈及形狀影響不明顯。

4.1.2.3 對吸附材之孔洞結構的影響

比較兩種方法中添加乙醇與否對吸附材之晶格影響請見圖 4-4(a) 及圖 4-4(b)。RT 法有添加乙醇製成之吸附材(RTE02、RTE03、RTE04) 與無添加乙醇製成之吸附材(RT02、RT03、RT04)之繞射結果比較，有添加乙醇製成的吸附材無明顯的晶格排列，無添加乙醇的雖有些微的波峰出現，但整體來說 RT 法的吸附材其訊號並不明顯；HT 法的吸附材在 XRD 的繞射結果中，相較於 RT 法有相當明顯的繞射波峰出現，且發現 HT03 出現繞射角的位置也較 HTE03 小，此顯示 HT03 的孔洞較 HTE03 為大，此與表 4-3 的表面分析結果一致。

在添加乙醇與否對孔洞結構的影響，由圖 4-4(b)中比較HTE03 及 HT03(因為其他XRD無明顯晶格可以比較)，Beck et al. (1992)結果已證實 d_{100} 為判定MCM-41 的一個相當重要的特徵，除此之外尚有其他 d_{110} 、 d_{200} 、 d_{210} 等繞射結果，本研究中之HT03 出現 d_{100} 外，在 $2\theta=3\sim4^\circ$ 處出現 d_{200} 次波峰，由圖 2-2 判定HT03 可能是規則排列的MCM-41。另外有添加乙醇的部分，Liu et al. (2003)文獻結果是在合成過程中有添加乙醇之吸附材為MCM-48，故將圖 4-4(b)中HT法部分與圖 2-2 比較僅能推測可能有 d_{211} 的晶格出現，但其XRD繞射圖不相似，故非為

MCM-48 結構。另外，由XRD分析結果的圖 4-4(a)中之HTE03 及圖 4-4(b)中之HT03 的繞射圖，與TEM結果的圖 4-3(b)及圖 4-3(c)相比較，HT03 可以在 $2\theta=2.16^\circ$ 、 2.18° 具有明顯之波峰，而HTE03 的繞射圖顯示在 $2\theta < 2.5^\circ$ 時有相當多晶面出現。但是當利用XRD分析樣品時，待測物的多寡亦會影響分析後之波峰強度，其可能造成HT03 之繞射強度大於HTE03 的結果。

4.1.3 改變界面活性劑與矽莫耳比例對吸附材之特性的影響

4.1.3.1 對吸附材之比表面積及孔洞大小分佈的影響

表 4-3 的比表面積分析結果，RT法中對平均孔洞大小有隨界面活性劑與矽莫耳比例增加而變大的趨勢，但對比表面積及總孔洞體積改變並無明顯關係，HT法則是改變界面活性劑與矽莫耳比例均與比表面積、平均孔洞大小、總孔洞體積無關。比較RT法中有添加乙醇及無添加乙醇部份(見圖 4-6(a)與圖 4-6(b))之孔徑分佈結果，並無在分析範圍內顯示出明顯的孔徑分佈，推測孔洞分部很可能落在微孔洞範圍。比較HT法中有添加乙醇及無添加乙醇的部份(見圖 4-6(c)與圖 4-6(d))，在約 2.5 nm時會出現孔徑分布的波峰出現，其中HTE03 之孔洞體積比ZSM-5 大，但ZSM-5 之孔洞分佈在 2.5 nm以下後，顯示出孔徑分佈下降並平緩的趨勢，但HTE02、HTE03 及HTE04 均呈現欲向上升趨勢，顯示極有可能有孔洞分佈在微孔範圍內，另外由表 4-3 之V計算的結果，ZSM-5 所擁有之孔洞體積僅 $0.228 \text{ cm}^3/\text{g}$ ，且由圖 4-6(c)觀察四個樣品其在中孔洞分佈之面積相近，但由表 4-3 所示HTE02、HTE03 及HTE04 之孔洞體積比ZSM-5 來的大，故也可推測HT法製成之吸附材在微孔的分佈比ZSM-5 高；而HT法中不添加乙醇部分，僅HT03 與ZSM-5 相近的孔徑大小位置出現波峰，HT02、HT04

亦無在中孔洞範圍內出現波峰。

由圖 4-1(a)~圖 4-1(d)顯示比表面積與 Surfactant/Si 莫耳比例沒有明顯的相關性，但仍可觀察出在 RT 法中，同樣是當 Surfactant/Si 莫耳比例為 0.3 時可以得到較高的比表面積，相反的但卻在 HT 法中所製成之吸附材比表面積最低；無添加乙醇的吸附材，RT 法及 HT 法觀察到平均孔洞大小隨增加 Surfactant/Si 莫耳比例增加變大，其與 Léonard et al. (2003)的孔洞大小與 Surfactant/Si 莫耳比例無關之結果有異。

4.1.3.2 對吸附材之孔洞結構的影響

RT 法中，不同 Surfactant/Si 莫耳比例製成之吸附材其 XRD 測試結果(見圖 4-4(a)及圖 4-4(b))，有添加乙醇之樣品，本研究擬討論之 surfactant/Si 莫耳比例為 0.2~0.4 時對晶格的改變影響不大；無添加乙醇的樣品有較明顯的繞射波峰出現，但峰值改變與添加界面活性劑的量並無關係。比較 HT 法中有添加乙醇部分，在繞射角 $2\theta = 2.56\sim 2.64^\circ$ 間均有相似的繞射圖形趨勢，由圖 4-4(b)觀察雖出現與 (Chen and Wang, 2002)相似的結果，亦即隨界面活性劑與矽莫耳比例增加，繞射圖形有增強的趨勢，但因實驗過程中並無固定 XRD 分析樣品的重量，因此無法下此定論；在無添加乙醇部分，HT03 在 $2\theta = 2.2^\circ$ 時有較為明顯的繞射波峰出現。

以上於不同方法合成、添加乙醇與否、Surfactant/Si 莫耳比例對合成的吸附材特性有一定的影響，而此現象如何影響對吸附有機物，將於下節討論。

4.2 吸附材對丙酮吸附測試

4.2.1 吸附材對丙酮之飽和吸附測試及初步篩選

樣品之飽和吸附量之所得結果整理至表 4-3，並將丙酮飽和吸附結果與表 4-3 之比表面積相關性作成圖 4-1(a)~圖 4-1(d)。由前述之特性分析結果，已知道改變合成方法、添加乙醇與否、界面活性劑與矽的比例會影響吸附材之特性，因此進而影響對丙酮的飽和吸附量。

比較不同方法對吸附材之吸附影響，先比較 RTE03、HTE03 之間，以 RTE03 有較好的吸附結果；比較 RT03、HT03，由結果顯示 RT 法的 RT03 仍具有較高的飽和吸附量。因此不同製成方對丙酮之飽和吸附量的影響，以 RT 法之吸附材得到的結果較高，可能之原因為 RT 法之吸附材整體來說具有較高的比表面積，因此有較高的飽和吸附量。

討論添加乙醇與否對於吸附材的丙酮飽和吸附量的影響，由表 4-3 及圖 4-1(a)~圖 4-1(d)，RT 法與 HT 法的結果並無顯示出其中關係性。

界面活性劑與矽莫耳比例不同對吸附材之丙酮飽和吸附量的影響，RT 法中無論添加乙醇與否，均顯示此改變對飽和吸附量的影響無關（見圖 4-1(a)及圖 4-1(b)）；同樣在 HT 法中，界面活性劑與矽的莫耳比例的改變對丙酮之飽和吸附影響無一定趨勢（見圖 4-1(c)及圖 4-1(d)）。另外 HT 法中，當界面活性劑與矽之莫耳比例為 0.2 時，無論添加乙醇與否皆有較高之飽和吸附量。

為可以更明顯表示出吸附材之比表面積與飽和吸附量的關係，將比表面積由小至大與丙酮飽和吸附量製成圖 4-7，由圖 4-7 觀察，RTE03 之比表面積最高，但其丙酮飽和吸附量並非最高，很可能多數孔洞微小且深至吸附材內部，丙酮分子難以順利進入，使的吸附量不

如預期高；而 RTE02 及 RTE04 雖比表面積非最高，卻具有相當高的丙酮飽和吸附量，推測可能與其孔洞多存在於表面，故丙酮隨即可在表面被吸附。其他吸附材仍可看出飽和吸附量隨比表面積增加而增加的趨勢。

另外，由 RT 法及 HT 法製成的中孔洞材在溫度 45 °C、丙酮濃度 15000 ppm 的狀態下，以 TGA 測試之丙酮飽和吸附量均比商用沸石高(見表 4-3)。由表 4-3 中 ZSM-5 的比表面積遠比本研究所製成之吸附材低，因此與對丙酮的飽和吸附量較低。

4.2.2 以熱重分析儀對吸附材進行反覆吸脫附試驗

由 4.2.1 所得到之吸附材的丙酮的飽和吸附量結果，雖然 HT 法製成之吸附材對丙酮飽和吸附量皆比 RT 法低，但由 TEM 之照相結果呈現，HT 法的吸附材具有均勻的孔徑分佈，而其中 HTE03 及 HT03 在 XRD 結果中也顯示有明顯的 d_{100} 波峰，相反的，RT 法中 RT03 雖然 BET 與 TGA 的分析結果為較好，但由 TEM 照相結果顯示其孔洞的分佈並不均一，XRD 的孔洞結構分析結果也不明顯。因此想瞭解比表面特性較好卻在晶格特性較差的 RT03、與比表面特性較差的但晶格結構較好的 HTE03 及 HT03，三種吸附材在反覆吸脫附試驗中對丙酮吸附的衰退差異，故選此三種吸附材進行反覆吸脫附試驗。

在進行反覆吸脫附實驗前，需瞭解當吸附材對丙酮吸附飽和時在溫度為 200 °C 下是否可脫附完全。圖 4-8 及圖 4-9 為新鮮 ZSM-5 反覆吸脫附的重量變化，由兩張圖結果顯示，不管是商業沸石還是自製沸石均可以在達到丙酮的飽和吸附後，在 200 °C 下可以將丙酮脫附，直到樣品重量不再改變，便可視為丙酮脫附完成。故所選定之脫附溫度 200°C 可以將丙酮脫附完成。

圖 4-10 為 ZSM-5、RT03、HTE03 及 HT03 對丙酮經反覆吸脫附測試後，所得到之丙酮飽和吸附量，由表 4-3 得知 ZSM-5 的比表面積是四種之中最低，且在反覆吸脫附 5 次的過程中，由最初新鮮 ZSM-5 的飽和吸附量為 86.4 ± 2.4 mg/g，最後飽和吸附量降至約 58.3mg/g，顯示出每次反覆吸脫附後 ZSM-5 的結構應有崩毀的可能發生。由圖 4-10 中，觀察 RT03、HTE03 及 HT03 在反覆吸脫附過程，有隨反覆吸脫附次數的增加，飽和吸附量隨之減少的情況發生，雖然 RT03 對丙酮有相當高的吸附量，但在反覆吸脫附 5 次過程中，RT03 由 123.9 ± 6.9 mg/g 降至 104.8 ± 5.9 mg/g，比 HTE03 及 HT03 的飽和吸附量減少的情況較為明顯。

為了更可明顯比較出四種吸附材在對丙酮之反覆吸脫附次數的劣化情況，故比較四種吸附材之吸附指標。吸附指標於本研究的定義為，第 n 次反覆吸脫附過程中吸附材對丙酮飽和吸附量與新鮮吸附材對丙酮飽和吸附量的比值($n \geq 1$ ， n 為整數)。圖 4-11 為吸附材對丙酮之吸附指標，比較自製之三種吸附材的結果，在經過 5 次反覆吸脫附後，HT03 吸附指標為最高，顯示 HT03 劣化最不嚴重；而在自製的吸附材中 RT03 劣化最嚴重，推測雖然 RT03 的比表面積較高，但根據圖 4-3(a)的 TEM 照相結果顯示出其孔洞分佈不均的現象，且圖 4-4(a)的 XRD 分析結果，亦表示其晶格結構的不明顯，可能致使 RT03 在反覆吸脫附的過程中，造成結構損毀，使在反覆吸脫附的過程中不利於對丙酮的吸附；而 HT03 無論在 TEM(圖 4-3(c))及 XRD(圖 4-4(b))的分析結果顯示具有較好的孔洞分佈及晶格結構，雖比表面積比 RT03 小，但因為結構性較好，除較不受在反覆吸脫附過程中之熱破壞，丙酮在孔洞內亦不易殘留。HTE03 雖在圖 4-11 之結果略遜於 HT03，但圖 4-10 顯示 HTE03 對丙酮之飽和吸附量高於 HT03，若以

對丙酮飽和吸附量高為考量，HTE03 亦是可供作為應用用途的吸附材；但若考慮成本的因子，不添加乙醇可減少藥品費用，可能最佳的配方製成之吸附材為 HT03。由目前所得到之結論，劣化程度 ZSM-5 > RT03 > HTE03 > HT03，同時顯示 HT 法製成之吸附材在反覆吸脫附過程中較不易劣化。

觀察進行反覆吸脫附試驗之四種吸附材，在經過試驗前後的外觀照片(圖 4-12(a)~圖 4-12(l))，ZSM-5 在經過一次反覆吸脫附後便已變色，而 RT03、HTE03 及 HT03 仍是白色粉末，推測 ZSM-5 之所以在經過 1 次反覆吸脫附後轉變為褐色，表示有丙酮明顯的殘留，殘留的丙酮會因為 ZSM-5 所含的鋁形成積碳鍵物質，導致 ZSM-5 結構損毀而降低吸附效能(林，2005)；經過 5 次反覆吸脫附後，ZSM-5 之變色情形更為明顯，而另外自製之吸附材仍保持白色外觀。自製之吸附材在經過 5 次反覆吸脫附過程未有明顯變色，可能因為 RT03、HTE03 及 HT03 為純矽氧化合物，殘留之丙酮僅存在於孔洞內殘留，並不產生積碳鍵物質，故無法由外觀判斷吸附材的劣化程度。

4.3 吸附材成本估算

商品要能夠實際的廣泛應用，除了具有良好的效能及優勢外，更重要的是其在成本上的考量，往往成本上的差異性令消費者卻步。因此本研究後續為以前述所做出的中孔洞材之平均產量多寡，以及用藥量做初步的成本估算，未來可以提供興趣人士參考。

藥品價格：

TEOS(Tetraethylorthosilicate)：1100 元/250 ml.

CTMABr(N-Cytl-N, N, n-trimethyleammoniumbromide):2000 元/100g.

乙醇：80 元/500 mL.

氨水：65 元/500 mL.

製成之吸附材所需耗費的藥品費用、產率及成本均表列在表 4-4(a)及表 4-4(b)。以產量多寡討論，因為 HT 法並無過濾的過程，故最後樣品的損失較少，因此產量普遍較高，其中 HT 法製成之產物重均很接近。另外，產物重與添加乙醇與否及 Surfactant/Si 莫耳比例並無直接關係，僅與製程之方法不同有關。

以產率而言見圖 4-13(a)及圖 4-13(b)，HT 法的產率均比 RT 法的來的高，主要的原因可能為 RT 法在合成的步驟中有過濾的動作，此會將部分的產物於過濾中流失，而 HT 法並無過濾過程，因此可以減少合成吸附材之損失，故 HT 法的產率較高，此與產量的結果一致，而且產率與添加乙醇與否及 Surfactant/Si 莫耳比例為何同樣也無直接關係。另外，由於計算中部份吸附材其產率超過 100%，故將超過產率 100% 的吸附材重新修正其產物重，而之所以造成產率於計算時超過 100% 的原因，因計算產率時是將產物視為純 SiO_2 的吸附材，最後所合成之吸附材推測可能含有其他無法由鍛燒的過程中趕出的雜質(如氨或者是過多的 TEOS 及 CTMABr)，且 HT 更無過濾的過程，雜質殘留的情況會更為明顯。除上述已提及之實驗過程中可能造成的誤差，亦包括水氣的干擾、移動樣品時的重量損失等均會降低最後量測產物重結果的準確性，故有產率超出 100% 的情況，而此誤差的可能性亦影響吸附材成本的計算。

以吸附材製成成本(元/g 吸附材)而言，有添加入乙醇及界面活性劑的花費為影響成本的主要關鍵之一，由圖 4-14(a)及圖 4-14(b)的結果，整體而言，添加乙醇的情況下，製成之吸附材產量較多的關係，

因此雖然無添加乙醇在藥量需求的成本少但產物成本並不明顯比添加乙醇的少。表 4-4(b)中，HT 法因為不管添加乙醇與否，產量的變化不受太大影響，故不添加乙醇的製程成本顯得較低，其中又以當 Surfactant/Si 莫耳比例為 0.2 時，可以得到成本最低為 41 元/g 的吸附材。另外，當將產率假設均為 100%時，在每克吸附材所需之製成成本方面，無論是 RT 法及 HT 法，吸附材之成本僅與界面活性劑及乙醇添加與否有關，不受方法限制。在每單位比表面積所需成本方面，因 RT03 有相當高之比表面積且產量夠，因此其成本最低；而以吸附丙酮多寡為利益考量，HT02 因對丙酮飽和吸附量相當高且產量多，故為最節省成本之吸附材。

另外，能源的估算也應是製程吸附材中另一個須考慮的重點，但因本研究並無發展成實場測試，在能源的估算方面較難顯示出能源消耗的差異性，故不進行估算。



表 4-1 不同合成方法製成之吸附材命名

有添加乙醇	Surfactant/Si 莫耳比例	室溫凝膠合成法	無過濾之高溫凝膠 合成法
有	0.2	RTE02	HTE02
有	0.3	RTE03	HTE03
有	0.4	RTE04	HTE04
無	0.2	RT02	HT02
無	0.3	RT03	HT03
無	0.4	RT04	HT04

表 4-2 參考 Liu et al. (2003)製成的中孔洞沸石 BET 分析結果

Sample	BET surface area(m ² /g)	Pore size(nm)			Pore volume(cm ³ /g)		
		D	Da	Dd	V	Va	Vd
With ethanol							
Liu et al. (2003) result	1379	--	2.2*	--	--	0.819*	--
This study-RTE03	1334	2.64	2.55	4.09	0.880	1.033	0.088
Without ethanol							
Liu et al. (2003) result	1129	--	2.25*	--	--	0.707*	--
This study-RT03	1081	3.15	3.02	4.78	0.851	1.004	0.171

* Liu et al. (2003)文獻中並僅註明是 BJH 方法計算，並無說明是經由吸附還是脫附算出。

表 4-3 不同製程對吸附材之表面特性及丙酮的吸附容量影響之結果

樣品	BET 比表面積 (m ² /g)	丙酮飽和吸附量 (mg/g)	孔徑大小(nm)			孔洞體積(cm ³ /g)		
			D*	Da	Dd	V	Va	Vd
<i>RT 法</i>								
RTE02	846	126.1±2.1	2.2	2.8	4.6	0.473	0.351	0.053
RTE03	1334	114.0±6.5	2.6	2.6	4.1	0.880	1.033	0.088
RTE04	868	129.1±2.9	2.7	2.9	3.6	0.575	0.580	0.102
RT02	985	118.2±1.2	2.9	3.1	4.2	0.714	0.867	0.136
RT03	1081	132.0±2.1	3.2	3.0	4.8	0.851	1.004	0.171
RT04	1031	123.4±1.9	3.9	3.7	3.7	1.00	1.221	1.219
<i>HT 法</i>								
HTE02	877	101.8±2.0	3.1	2.7	5.0	0.680	0.788	0.096
HTE03	803	90.4±13.4	3.5	2.5	2.0	0.694	0.688	0.400
HTE04	884	96.6±9.5	3.2	2.7	2.7	0.699	0.812	0.816
HT02	908	122.4±5.0	3.4	3.1	2.9	0.768	0.900	0.283
HT03	805	100.7±5.0	3.7	3.4	5.0	0.736	0.858	0.211
HT04	821	92.6±2.1	4.3	5.3	5.2	0.876	1.308	1.304
ZSM-5	388	80.1±1.7	2.4	6.9	5.1	0.228	0.104	0.070

表 4-4(a) 合成中孔洞材所需藥品總重與產物重量關係

樣品	TEOS	CTABr	NH ₃	Alcohol	H ₂ O(g)	總重(g)	產物重(g)	產率(%)
RTE02	8.8 ml(8.272 g) 38.72 元	2.914 g 58.28 元	8.3 mL(7.553g) 1.04 元	46mL(48.08 g) 7.36 元	95	161.819	1.8	75
RTE03	8.8 ml(8.272 g) 38.72 元	4.372 g 87.44 元	8.3 mL(7.553g) 1.04 元	46mL(48.08 g) 7.36 元	95	163.277	2.4 *(2.8)	100*(117)
RTE04	8.8 ml(8.272 g) 38.72 元	5.83 g 116.6 元	8.3 mL(7.553g) 1.04 元	46mL(48.08 g) 7.36 元	95	164.735	2.0	84
RT02	8.8 ml(8.272 g) 38.72 元	2.914 g 58.28 元	8.3 mL(7.553g) 1.04 元	無	95	113.739	1.6	67
RT03	8.8 ml(8.272 g) 38.72 元	4.372 g 87.44 元	8.3 mL(7.553g) 1.04 元	無	95	115.197	1.8	75
RT04	8.8 ml(8.272 g) 38.72 元	5.83 g 116.6 元	8.3 mL(7.553g) 1.04 元	無	95	116.655	1.7	71
HTE02	8.8 ml(8.272 g) 38.72 元	2.914 g 58.28 元	8.3 mL(7.553g) 1.04 元	46mL(48.08 g) 7.36 元	95	161.819	2.3	96
HTE03	8.8 ml(8.272 g) 38.72 元	4.372 g 87.44 元	8.3 mL(7.553g) 1.04 元	46mL(48.08 g) 7.36 元	95	163.277	2.4 *(3.4)	100 *(143)
HTE04	8.8 ml(8.272 g) 38.72 元	5.83 g 116.6 元	8.3 mL(7.553g) 1.04 元	46mL(48.08 g) 7.36 元	95	164.735	2.4	100
HT02	8.8 ml(8.272 g) 38.72 元	2.914 g 58.28 元	8.3 mL(7.553g) 1.04 元	無	95	113.739	2.4 *(2.9)	100 *(122)
HT03	8.8 ml(8.272 g) 38.72 元	4.372 g 87.44 元	8.3 mL(7.553g) 1.04 元	無	95	115.197	2.4	100
HT04	8.8 ml(8.272 g) 38.72 元	5.83 g 116.6 元	8.3 mL(7.553g) 1.04 元	無	95	116.655	2.4	100

註 1：產率計算方式為產物之含矽量與TEOS之含矽量之比值，TEOS含矽 13.48%，產物為純矽SiO₂之結晶，含矽 46.75%。

註 2：此*符號表示所計算出之產率超過 100%，故以 100%記，後方括號表示原計算值；而其產物重亦隨之修正為產率為 100%時的產量重，因此成本的計算以修正過後之產物重計算求得之理論重量，後方括號表示實測之產物重。

表 4-4(b) 合成中孔洞材之成本初估

樣品	產率(%)	成本		
		(元/g 吸附材)	(10 ⁻³ 元/m ² 比表面積)	(元/g 丙酮)
RTE02	75	59(44)	69(52)	464(348)
RTE03	100*(117)	56*	42	492*
RTE04	84	82(68)	94(79)	634(528)
RT02	67	61(40)	62(42)	518(345)
RT03	75	71(53)	65 (49)	535(401)
RT04	71	92(65)	89(63)	745(527)
HTE02	96	46(44)	52(50)	450(431)
HTE03	100 *(143)	56*	700*	620*
HTE04	100	68	77	706
HT02	100 *(122)	41*	45*	334*
HT03	100	53	66	526
HT04	100	65	79	704

註 1：此*符號表示所計算出之產率超過 100%，故以 100%記，後方括號表示原計算值。

註 2：成本未括號之結果是依照經修正後之產量重計算結果，括號數值為當假設產率為 100%所得之產物重所計算出的理論成本。

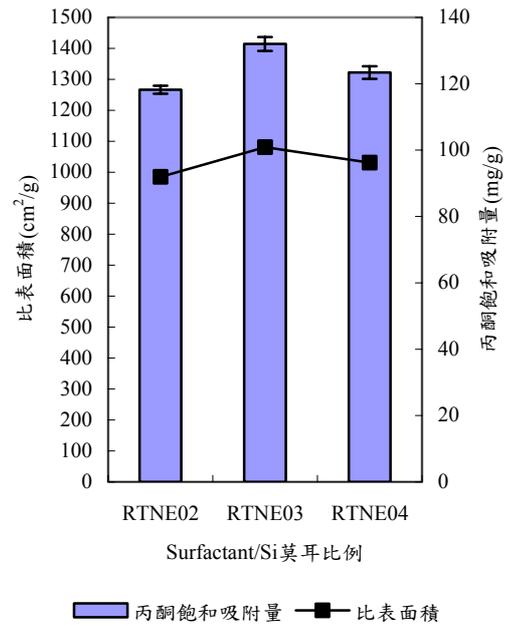
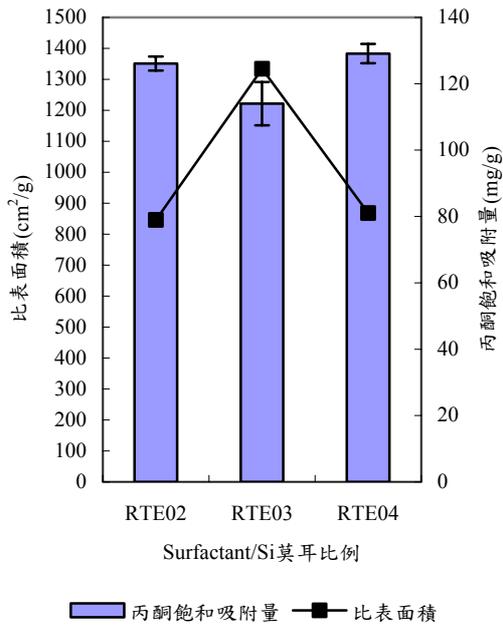


圖 4-1(a) RT 法中添加乙醇部分丙酮之飽和吸附量及比表面積與 Surfactant/Si 莫耳比例關係

圖 4-1(b) RT 法中無添加乙醇部分丙酮之飽和吸附量及比表面積與 Surfactant/Si 莫耳比例關係

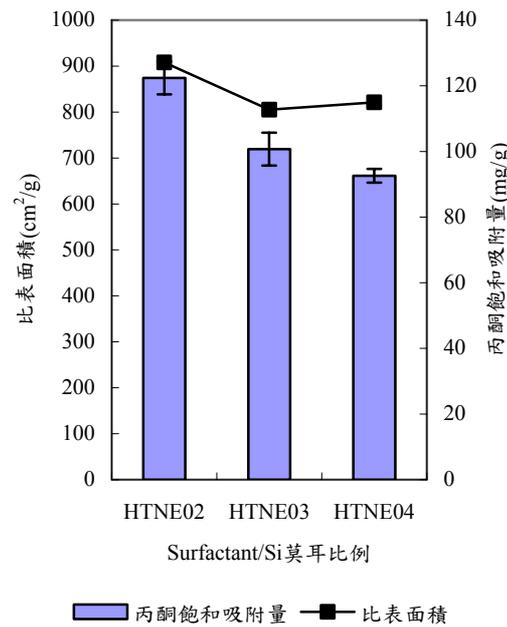
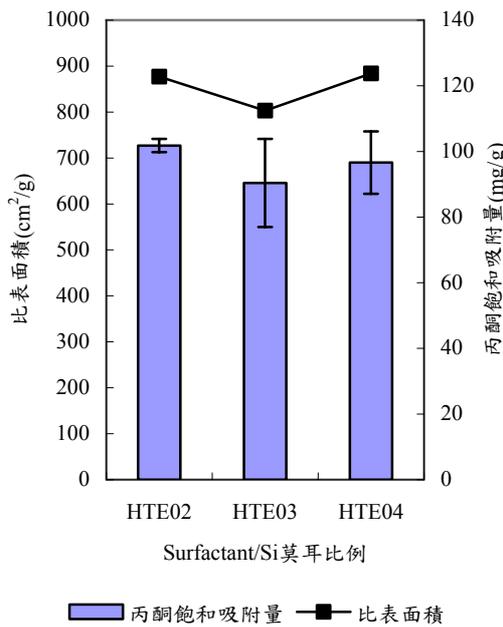


圖 4-1(c) HT 法中添加乙醇部份丙酮之飽和吸附量及比表面積與 Surfactant/Si 莫耳比例關係

圖 4-1(d) HT 法中無添加乙醇部分丙酮之飽和吸附量及比表面積與 Surfactant/Si 莫耳比例關係

(圖中誤差範圍以標準偏差表示)

BJH Desorption dV/dD Pore Volume

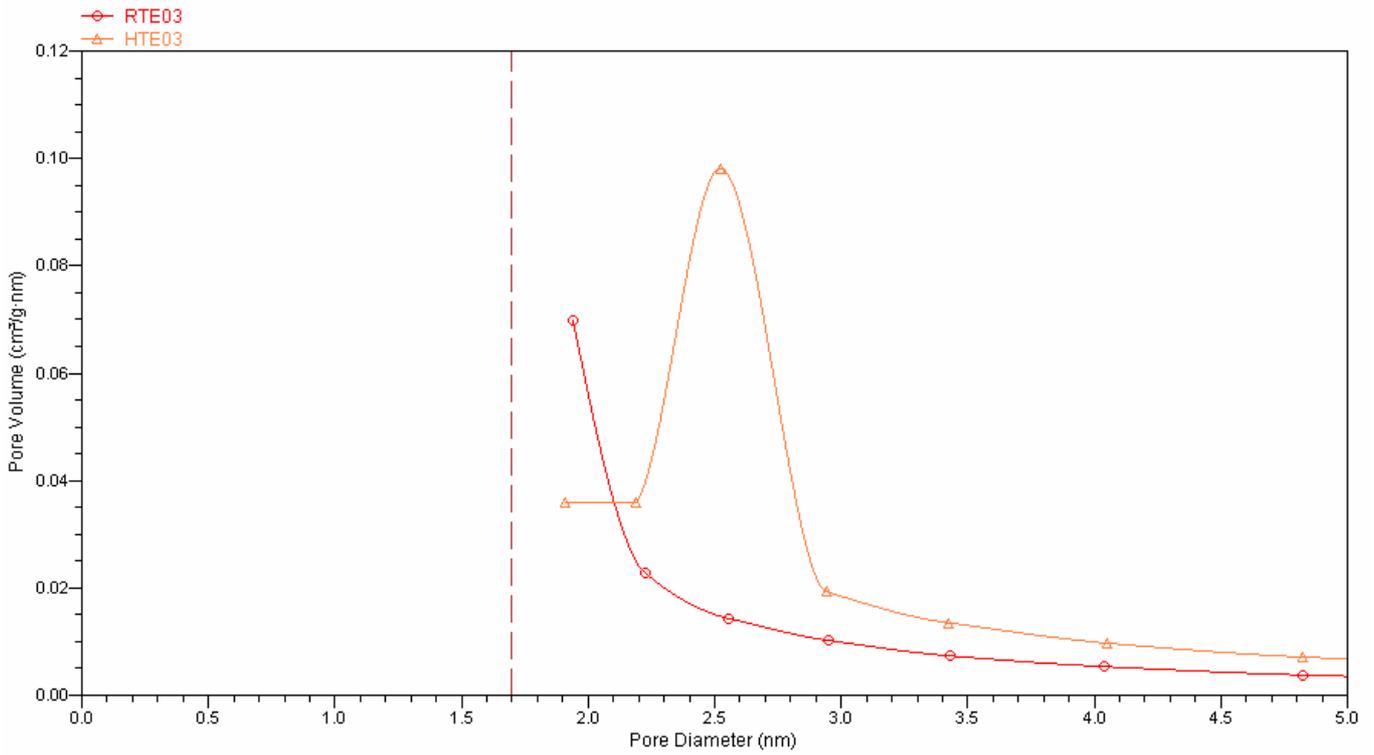


圖 4-2(a) 不同方法(RTE03 ; HTE03)添加乙醇下所製成吸附材之孔徑分佈圖



BJH Desorption dV/dD Pore Volume

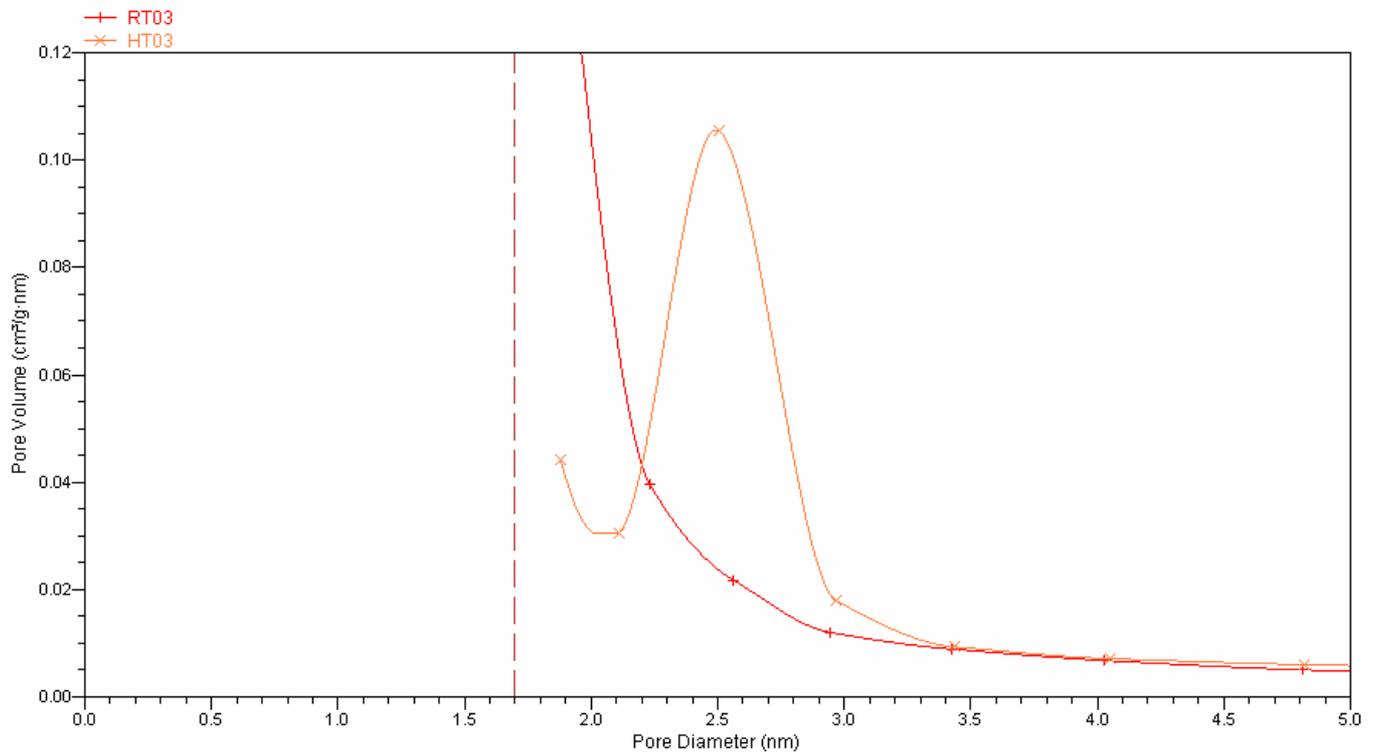


圖 4-2(b) 不同方法(RT03 ; HT03)無添加乙醇下所製成吸附材之孔徑分佈圖

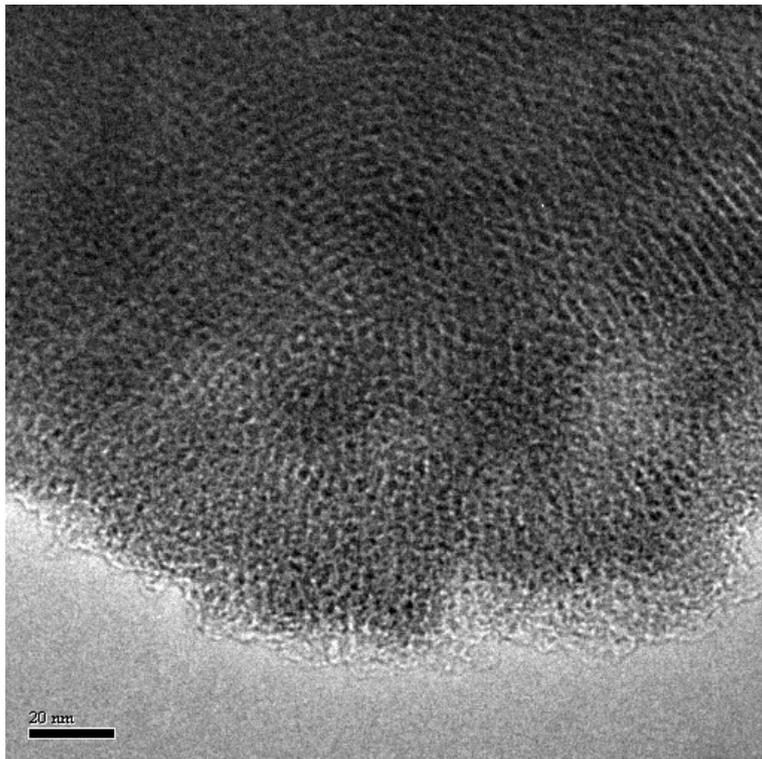


圖 4-3(a) RT03 之 TEM 照相結果

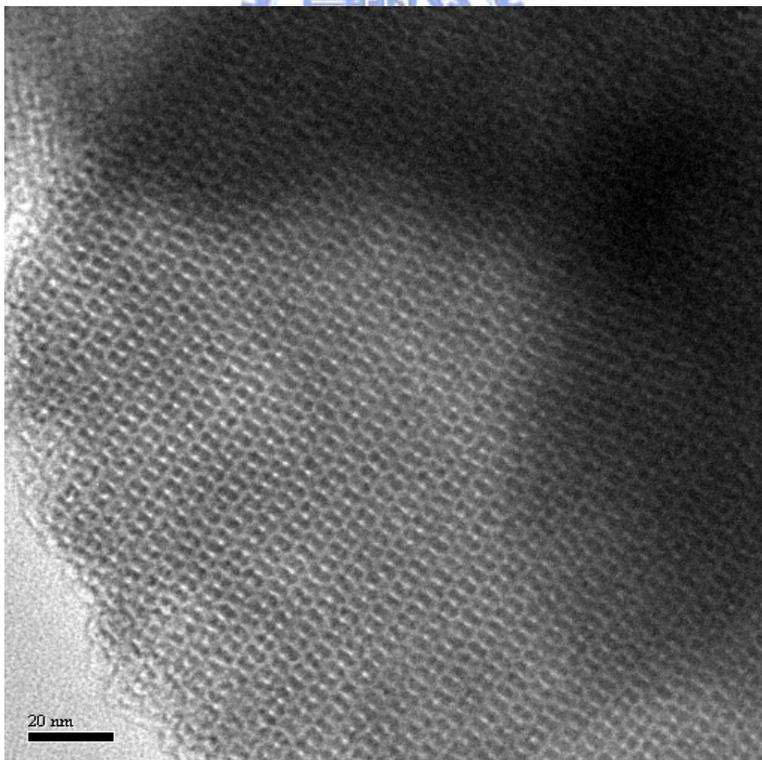


圖 4-3(b) HTE03 之 TEM 照相結果

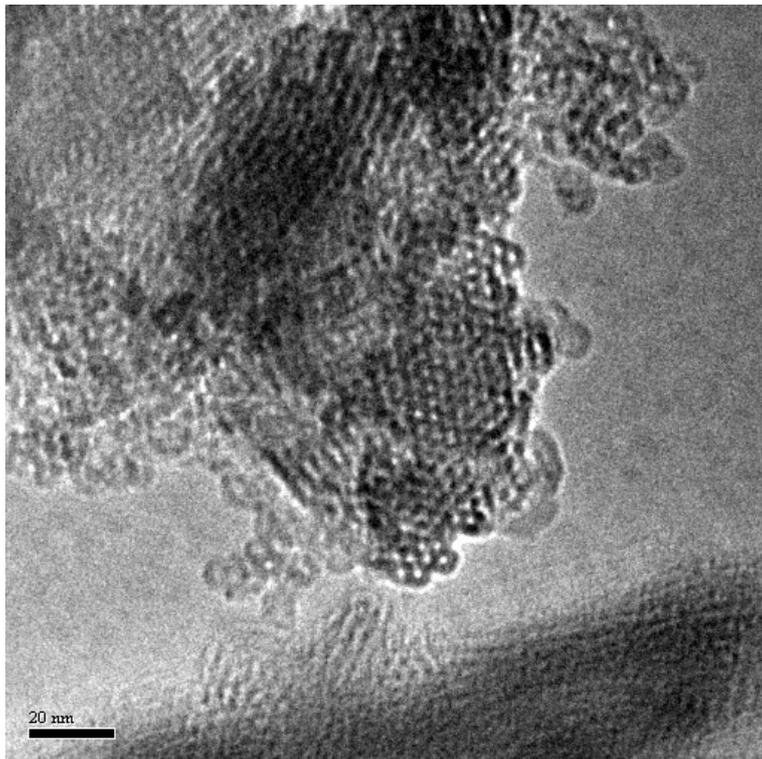


圖 4-3(c) HT03 之 TEM 照相結果



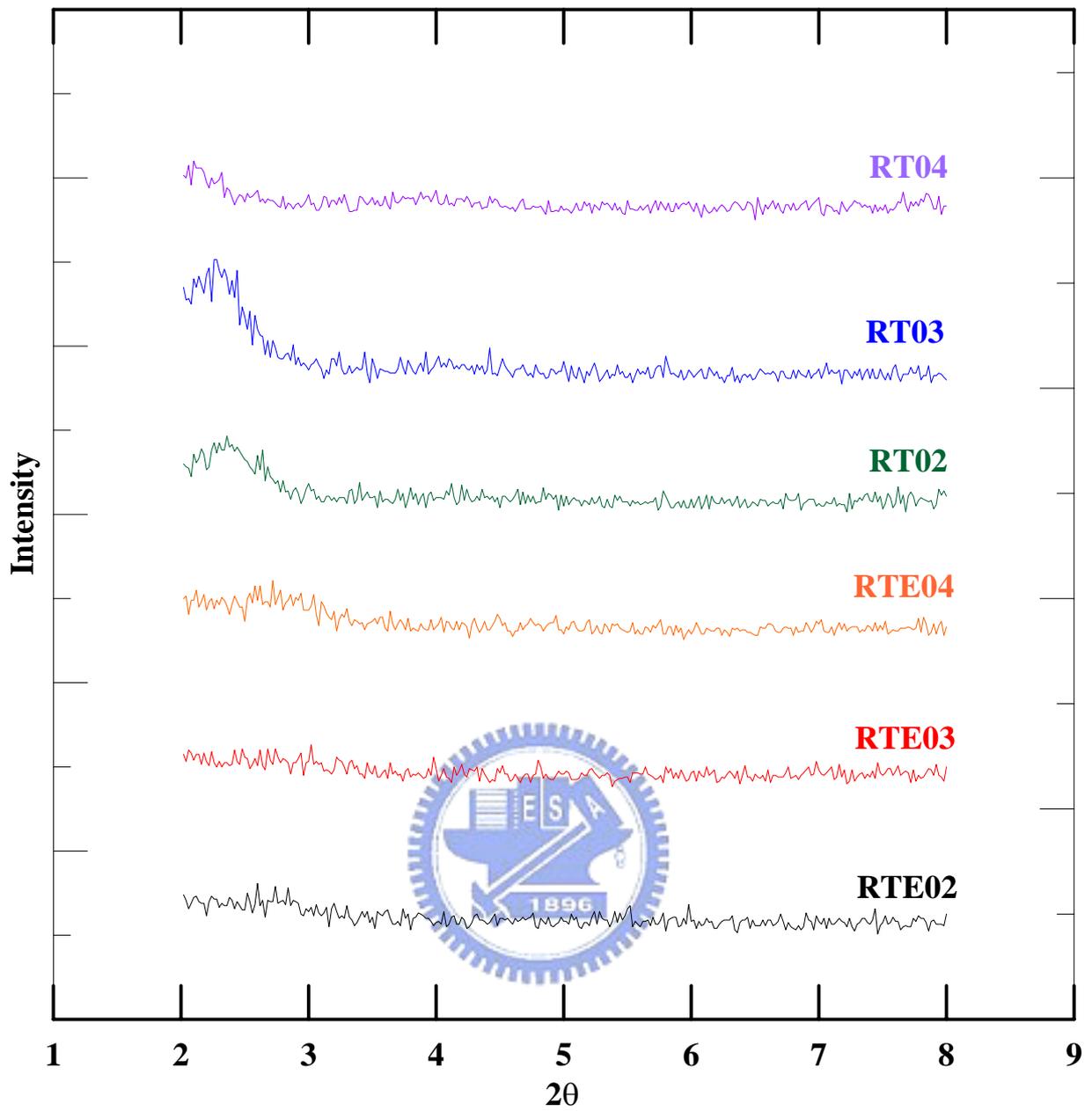


圖 4-4(a) RT 法製成之吸附材的 XRD 測試結果

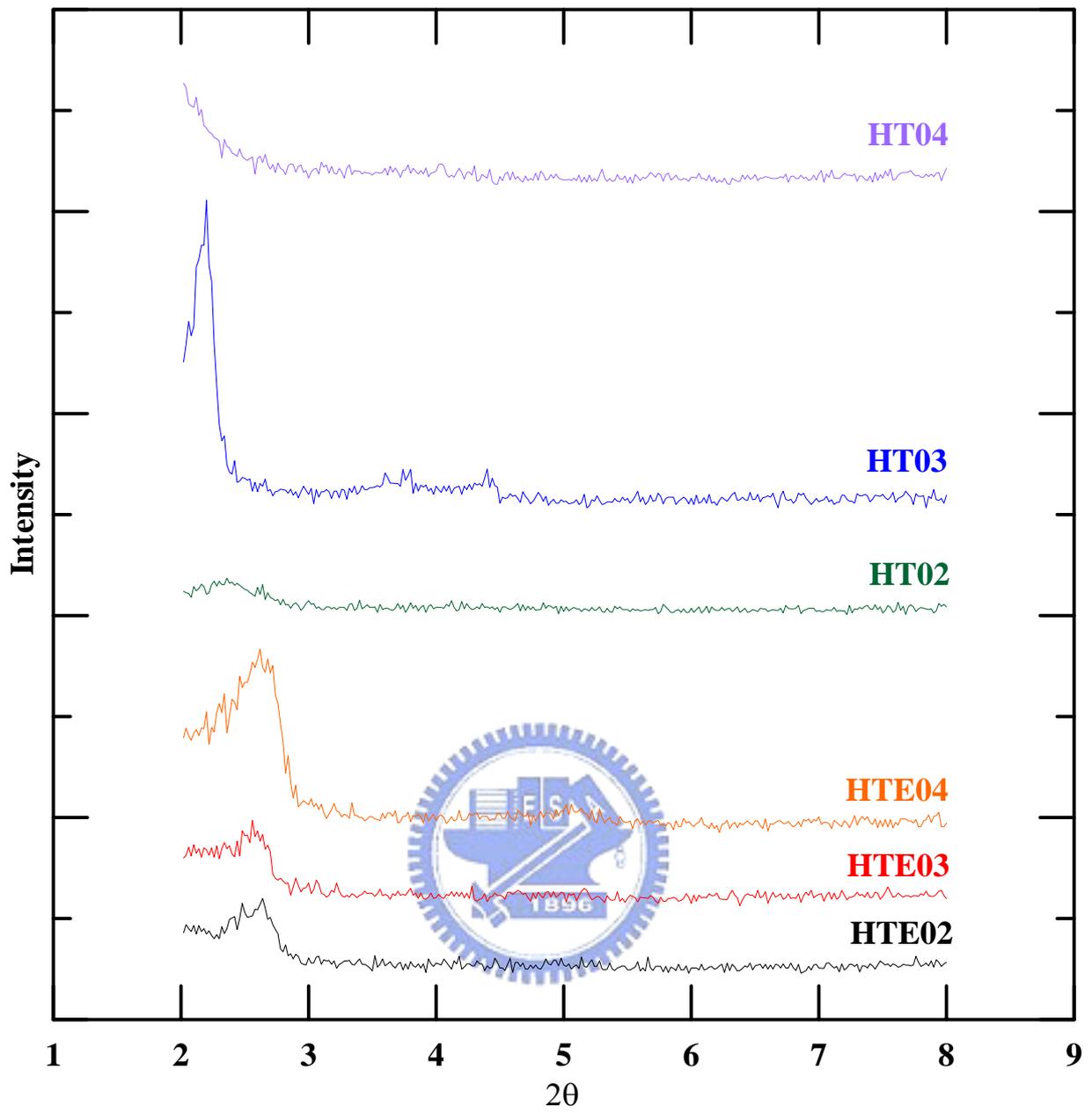


圖 4-4(b) HT 法製成之吸附材的 XRD 測試結果

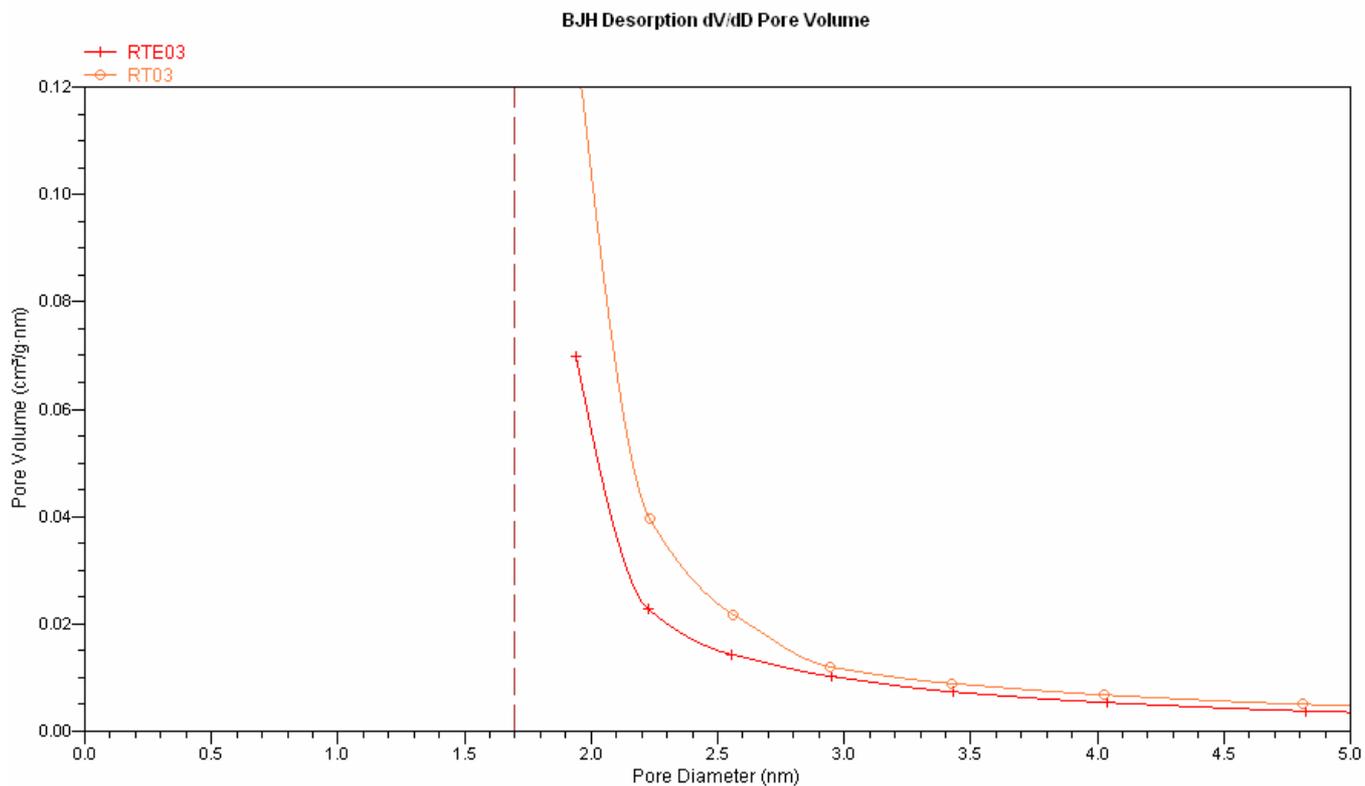


圖 4-5(a) RT 法中添加乙醇與否(RTE03、RT03)吸附材之孔徑分佈圖

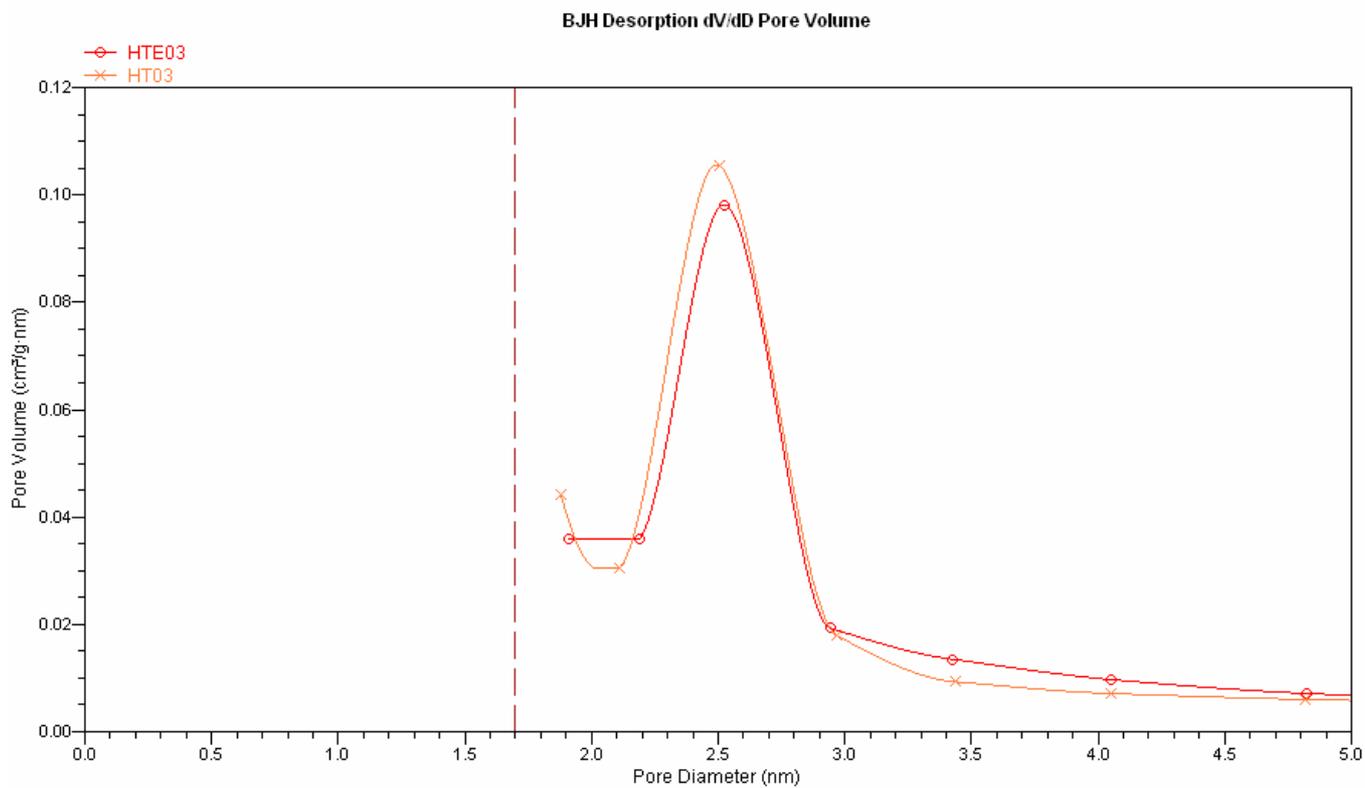


圖 4-5(b) HT 法中添加乙醇與否(HTE03、HT03)吸附材之孔徑分佈圖

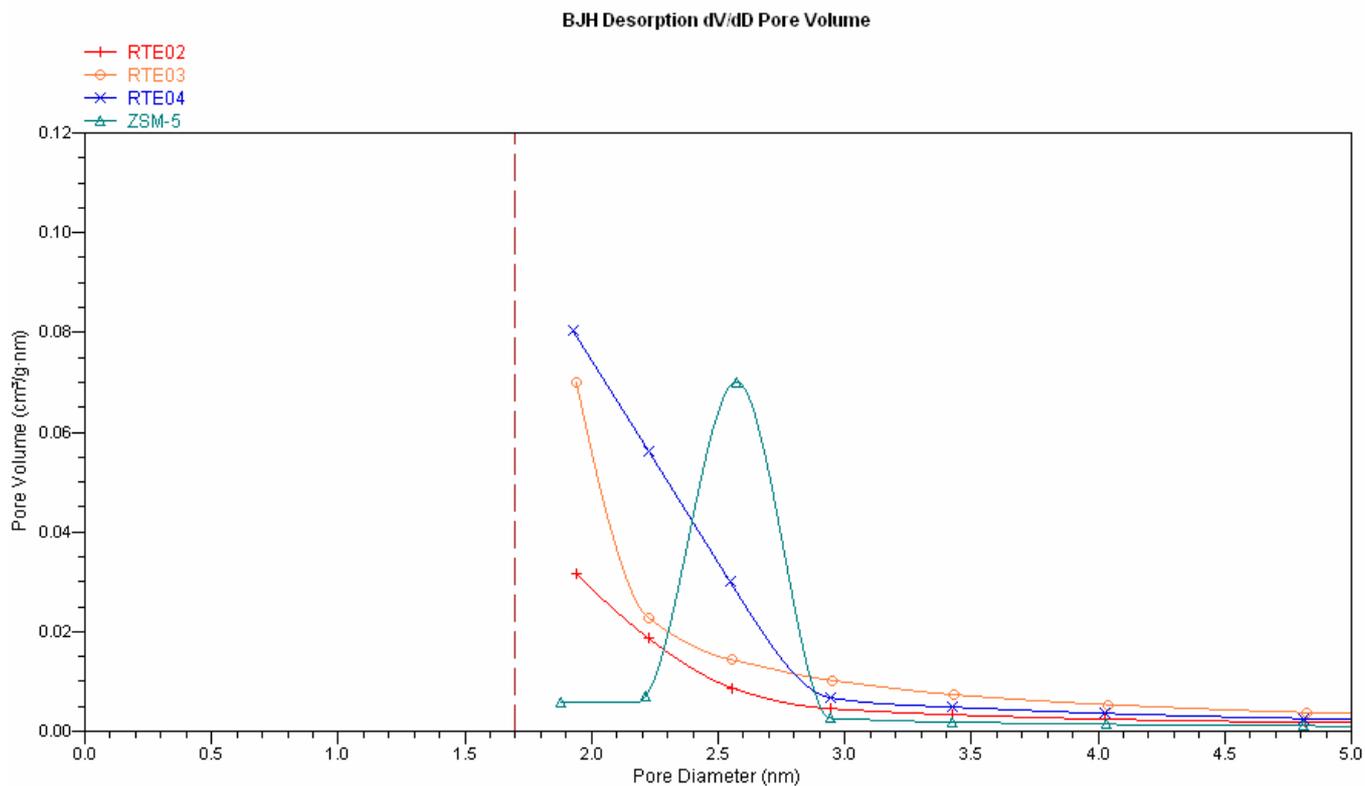


圖 4-6(a) RT 法中有添加乙醇(RTE02、RTE03、RTE04)吸附材之孔徑分布圖，並與 ZSM-5 比較

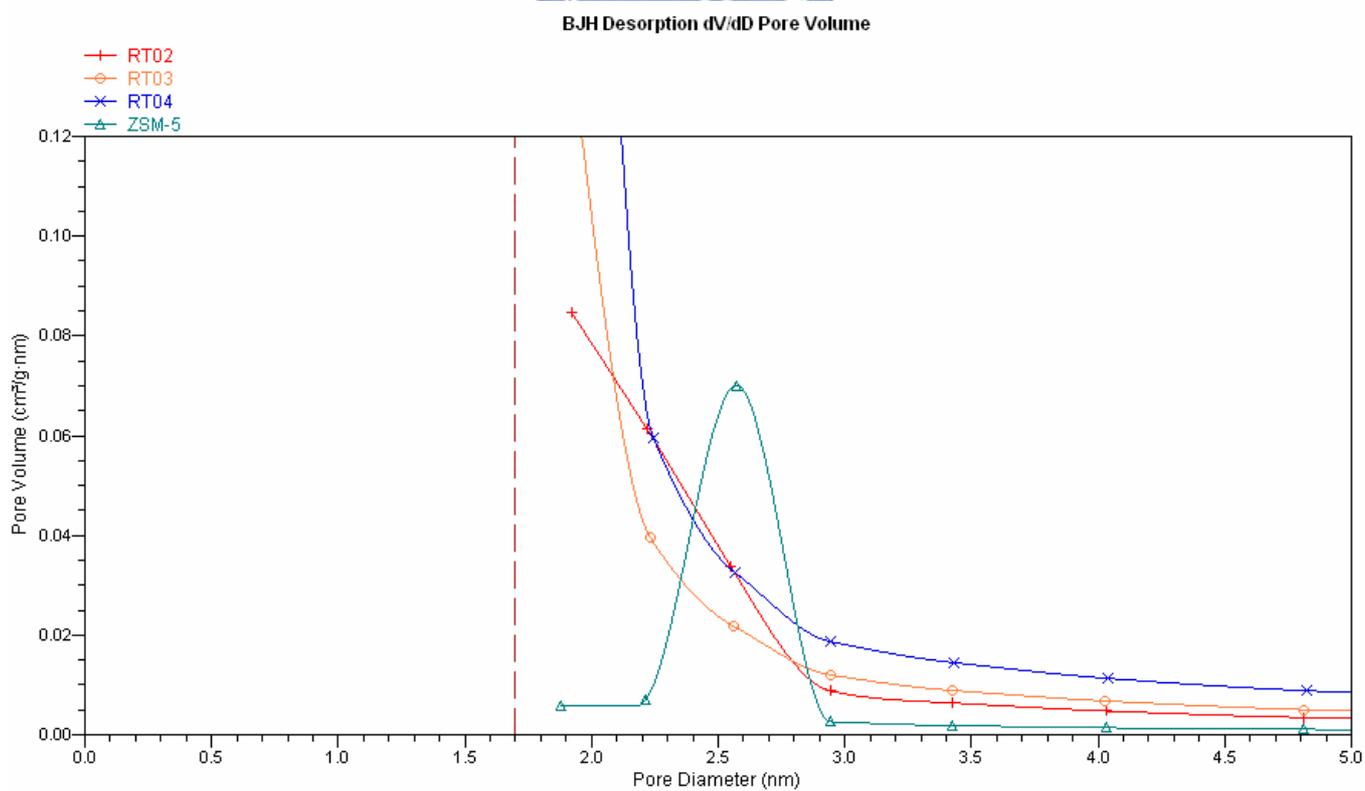


圖 4-6(b) RT 中無添加乙醇(RT02、RT03、RT04)吸附材之孔徑分布圖，並與 ZSM-5 比較

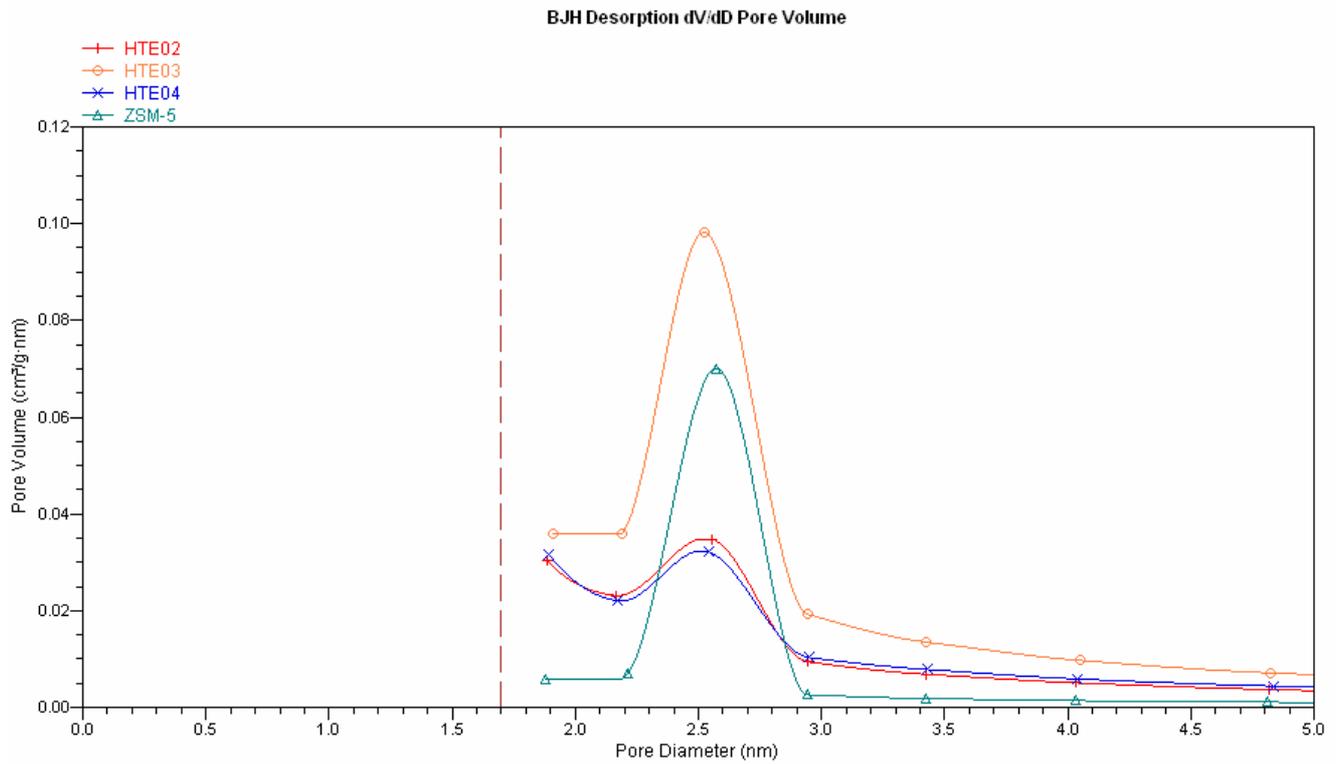


圖 4-6(c) HT 法中添加乙醇(HTE02、HTE03、HTE04)吸附材之孔徑分布圖，並與 ZSM-5



比較

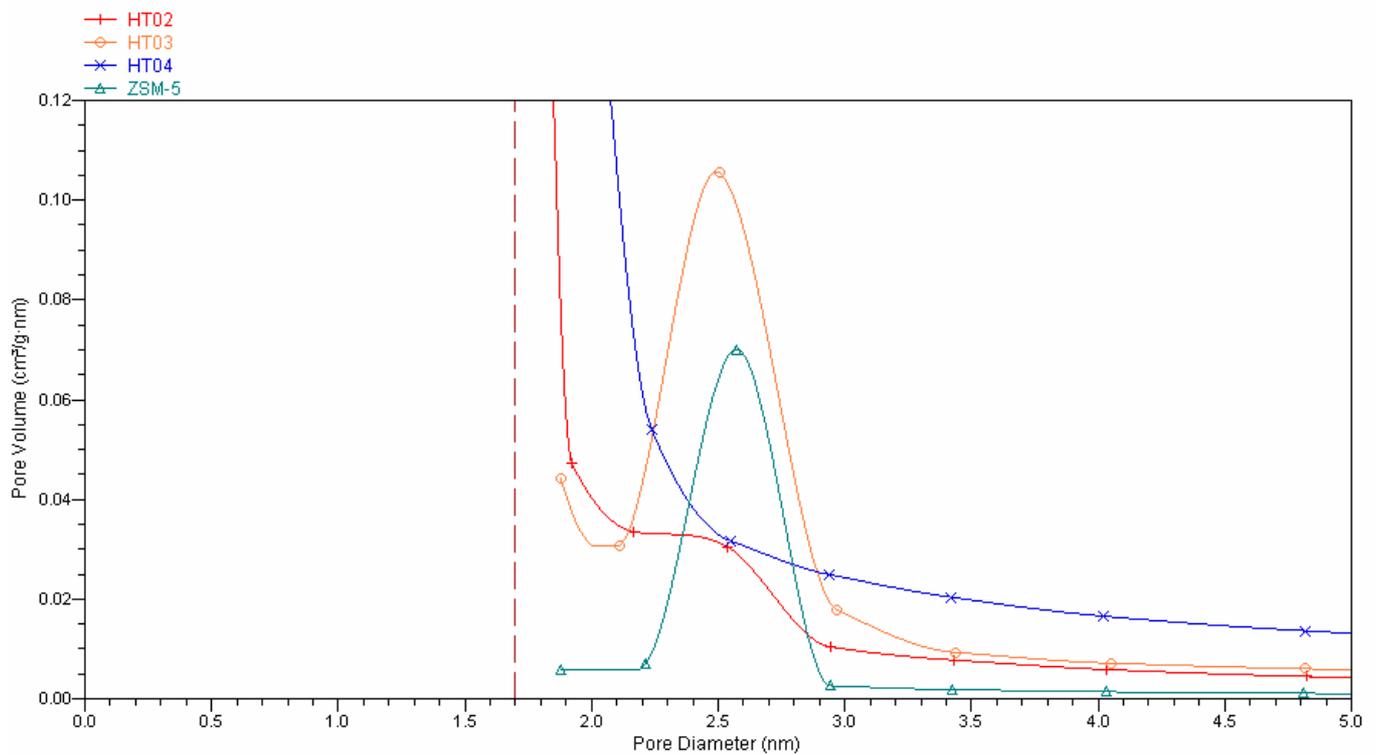


圖 4-6(d) HT 法中無添加乙醇(HT02、HTNE03、NTNE04)吸附材之孔徑分布圖，並與

ZSM-5 比較

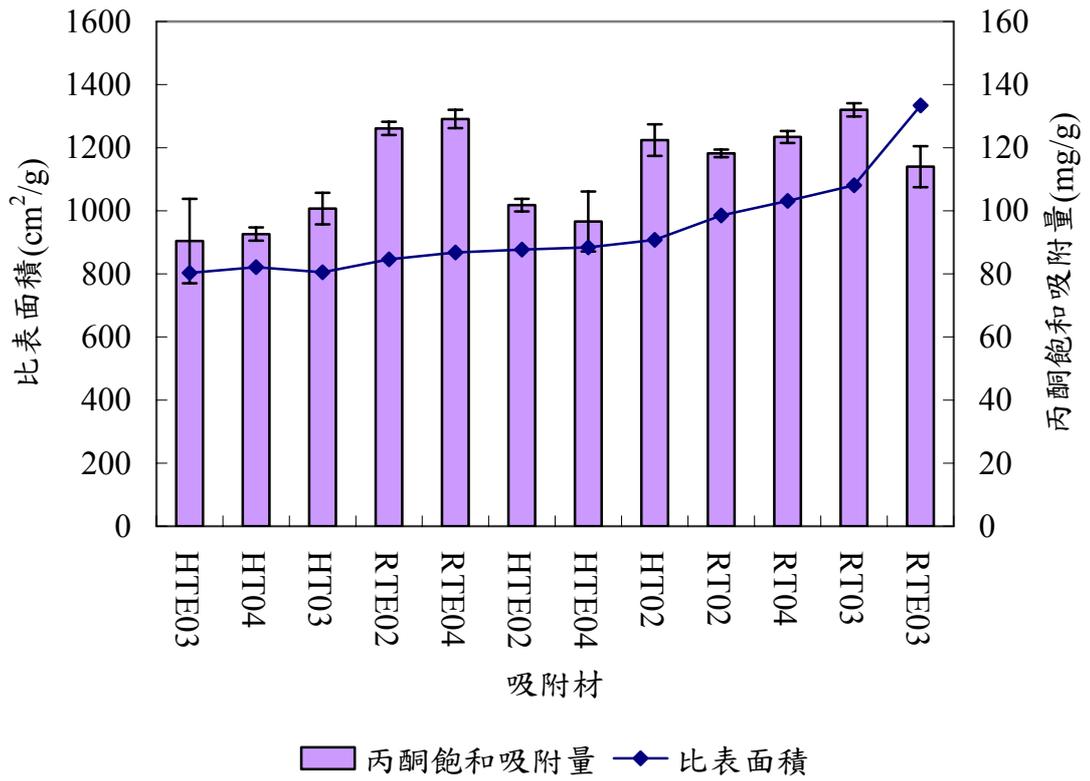


圖 4-7 吸附材之比表面積與丙酮飽和吸附量關係圖
(圖中誤差範圍以標準偏差表示)

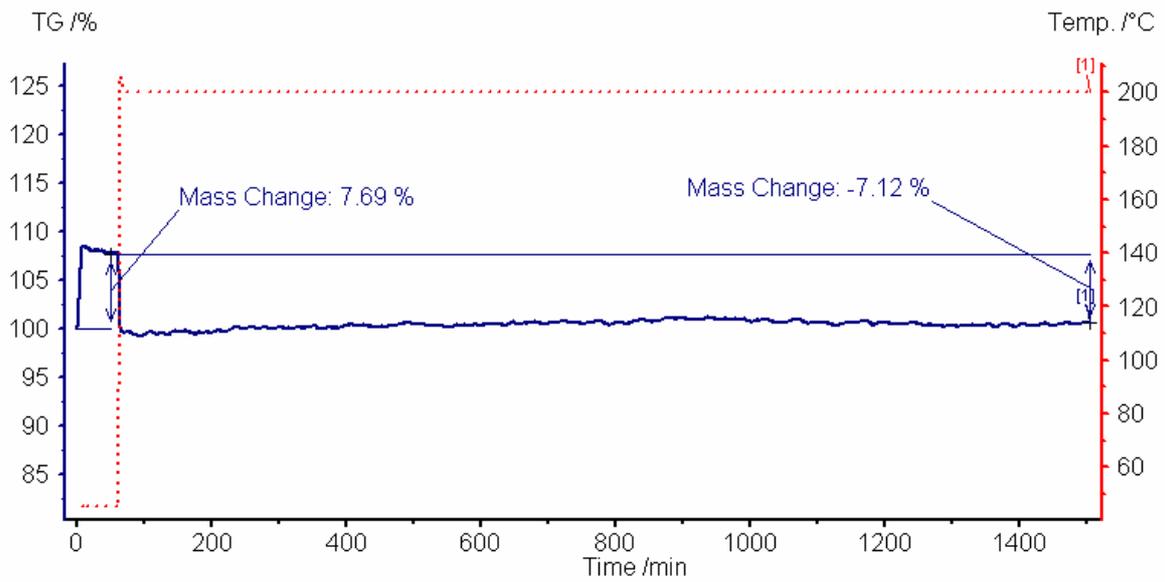


圖 4-8 新鮮 ZSM-5 對丙酮吸脫附之吸脫附重量變化

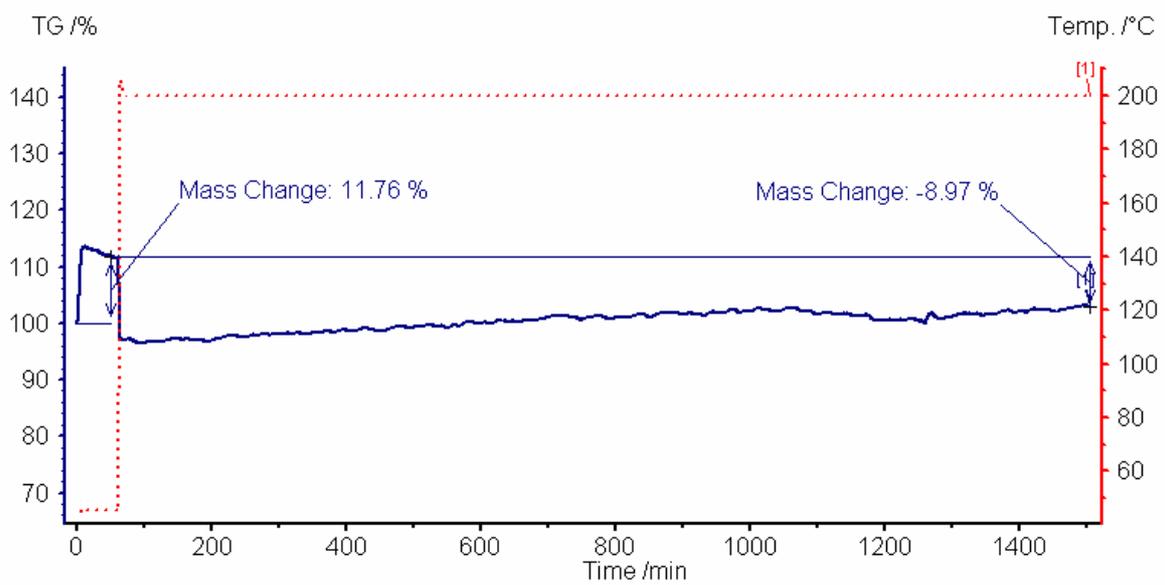


圖 4-9 新鮮 RT03 對丙酮吸脫附之吸脫附重量變化

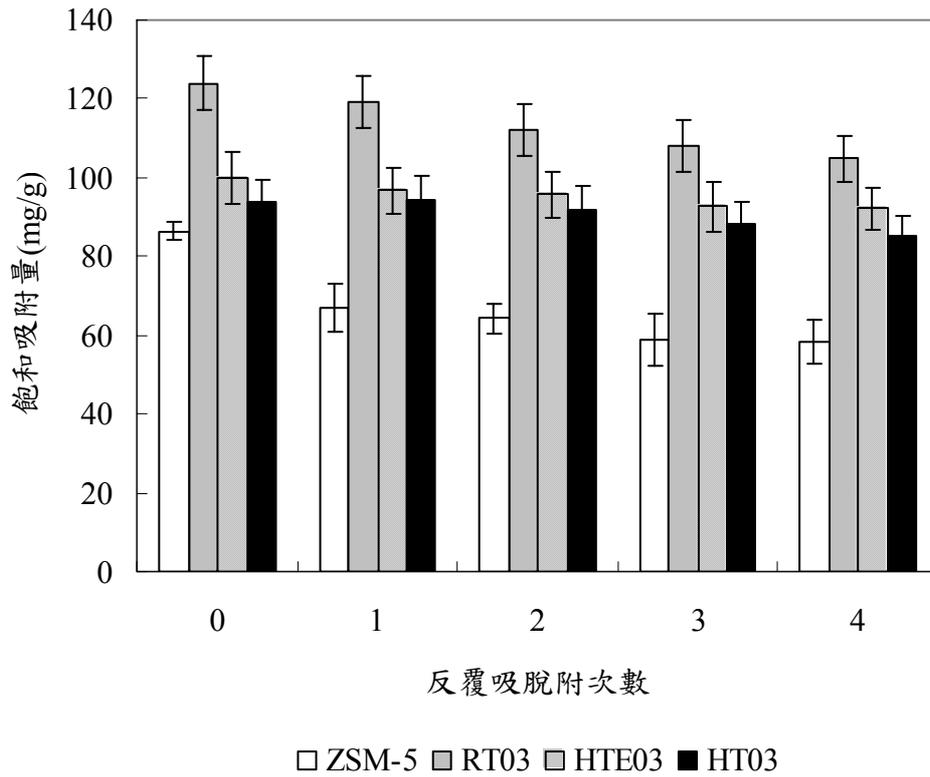


圖 4-10 吸附材經反覆吸脫附後之丙酮飽和吸附量

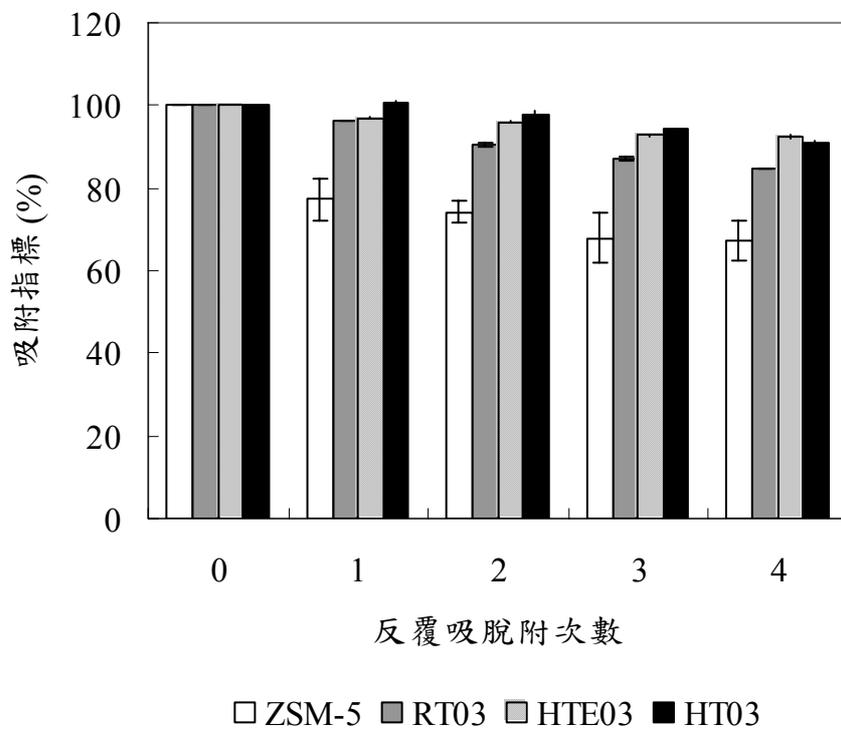


圖 4-11 吸附材對丙酮之吸附指標

(圖 4-10 及圖 4-11 中誤差範圍以標準偏差表示)

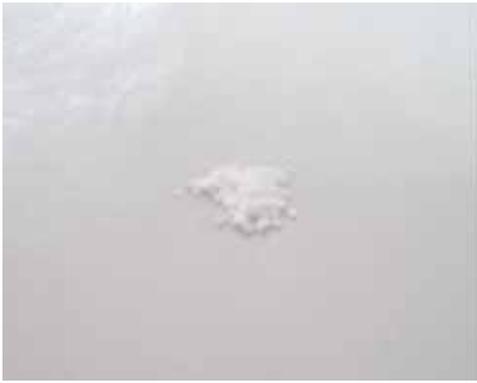


圖 4-12(a) 新鮮 ZSM-5



圖 4-12(b) ZSM-5 反覆吸脫附 1 次



圖 4-12(c) ZSM-5 反覆吸脫附 5 次



圖 4-12(d) 新鮮 RT03



圖 4-12(e) RT03 反覆吸脫附 1 次



圖 4-12(f) RT03 反覆吸脫附 5 次



圖 4-12(g) 新鮮 HTE03



圖 4-12(h) HTE03 反覆吸脫附 1 次



圖 4-12(i) HTE03 反覆吸脫附 5 次

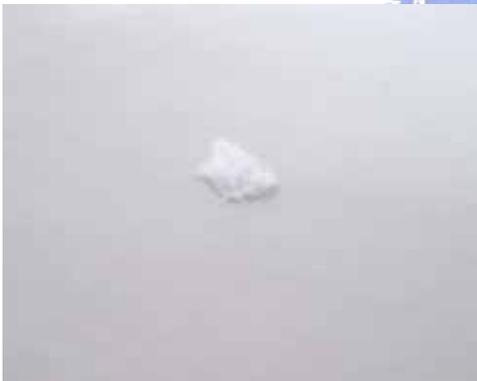


圖 4-12(j) 新鮮 HT03



圖 4-12(k) HT03 反覆吸脫附 1 次



圖 4-12(l) HT03 反覆吸脫附 5 次

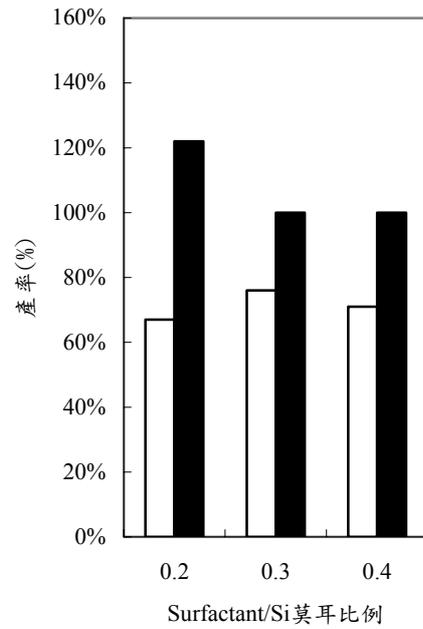
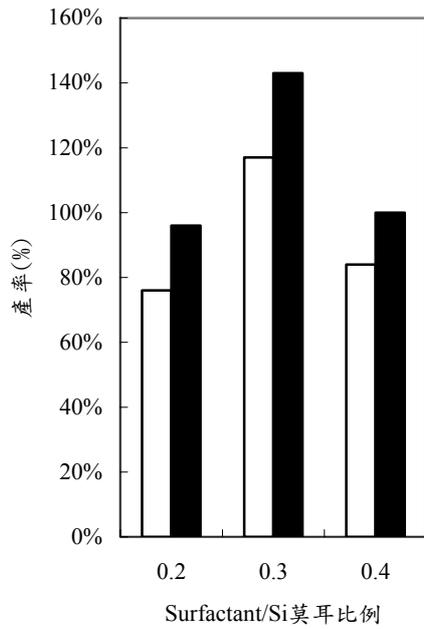


圖 4-13(a) 不同製程中有添加乙醇部份之產率 圖 4-13(b) 不同製程中無添加乙醇部份之產率

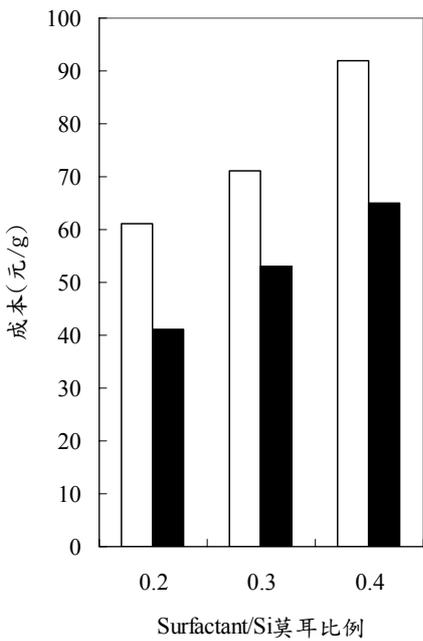
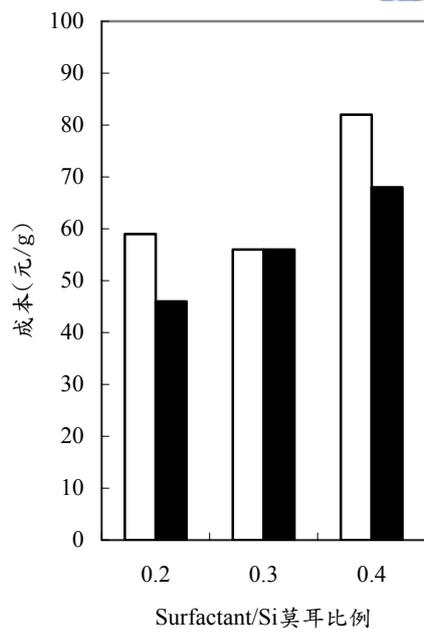


圖 4-14(a) 不同製程中有添加乙醇部份之成本 圖 4-14(b) 不同製程中無添加乙醇部份之成本

(符號說明：■：HT 法；□：RT 法)

第五章 結論與建議

5.1 結論

本研究探討(1)兩種不同的合成吸附材之方法:RT 法為在常溫下進行合成然後過濾乾燥並鍛燒,HT 法在 80°C 下加熱 1 小時,接著在 160°C 直接烘至乾,最後進行鍛燒(2)添加乙醇與否(3)改變 Surfactant/Si 莫耳比例,對吸附材之特性以及對有機物的吸附的影響,得到以下之結論。

1、不同的合成吸附材之方法對吸附材之特性與吸附能力的影響

- (1)RT 法在吸附材比表面積分析結果中,可以得到很高的比表面積,對丙酮的吸附能力也顯示較好的飽和吸附量。HT 法製成之吸附材比表面積較 RT 法低,故也呈現較低的丙酮飽和吸附量。
- (2)兩種合成方法,HT 法製成之吸附材中除了 HT02、HT04 以外皆有中孔洞孔徑的分佈(約在 2.5 nm),其餘的孔徑分佈依照目前數據推測可能落在微孔洞範圍。顯示在高溫凝膠過程中確實可以增加吸附材之孔洞大小,而由此次研究結果以 HT 法的吸附材製成之孔洞較大。
- (3)HT 法的吸附材在 XRD 之繞射圖形也較為明顯,而 TEM 的照相分析也顯示 HT 法有均一的孔洞分佈,顯示其結構較為具規則性。

2、添加乙醇與否吸附材之特性與吸附能力的影響

- (1)於合成過程中添加乙醇的吸附材雖然其比面積沒有明顯的變化趨勢,但其孔洞大小確實因為乙醇的添加而較無添加乙醇的為小。
- (2)有添加乙醇的吸附材其 XRD 繞射結果之強度整體來說比無添加乙

醇的不明顯。

(3) 由 TEM 的照相結果推論添加乙醇與否不是影響孔洞均一性與否的主因。

(4) 合成過程中乙醇添加與否對吸附材之丙酮飽和吸附量並無明顯關係。

3、改變 Surfactant/Si 莫耳比例對吸附材之特性以及吸附能力的影響

(1) Surfactant/Si 莫耳比例對吸附材之比表面積及對丙酮之吸附能力沒有明顯趨勢的影響，但當無添加乙醇製成之吸附材，其平均孔洞大小隨增加 Surfactant/Si 莫耳比例增加變大。

(2) RT 法中，同樣是當 Surfactant/Si 莫耳比例為 0.3 時可以得到較高的比表面積，相反的但卻在 HT 法中所製成之吸附材比表面積最低。

4、吸附材對反覆吸脫附之結果

(1) 所選出之吸附材經過 5 次反覆吸脫附的試驗，其劣化程度 ZSM-5 > RT03 > HTE03 > HT03，亦顯示 HT 法製成之吸附材在反覆吸脫附過程中較不易劣化。

(2) 若以吸附指標作為選用吸附材的標準且考量成本因素，可能最佳的配方製成之吸附材為 HT03。

(3) ZSM-5 經反覆吸脫附過程中可由外觀顏色轉變觀察其劣化情況，但其餘吸附材在外觀上無明顯改變。

5、成本估算

(1) 產率的高低只與產量相關，其中 HT 法因製程中無過濾過程，減少

合成之吸附材損失，故產量多於 RT 法，而產量與添加乙醇與否及 Surfactant/Si 莫耳比例的改變無關。

(2) HT 法中不添加乙醇且 Surfactant/Si 莫耳比例為 0.2 時，可以得到各項成本較低的成品。

(3) 在每單位比表面積所需成本方面，因 RT03 有相當高之比表面積且產量夠，因此其成本最低；而以吸附丙酮多寡為利益考量，HT02 因對丙酮飽和吸附量相當高且產量多，故為最節省成本之吸附材。

5.2 建議

1. BET 比表面分析僅作到中孔洞範圍以上，但由此結果發現，多數孔洞分佈在微孔洞範圍，故若能分析至微孔之範圍，亦可觀察三種變因對孔徑分佈的影響。
2. HT 法中當不添加乙醇、界面活性劑與矽的莫耳比例為 0.2 時可以得到很好的比表面積及丙酮飽和吸附量，可以進一步將界面活性劑與矽的莫耳比例再調低，此對成本之效益而言更有討論空間。
3. 於本研究中，改變 Surfactant/Si 莫耳比例對吸附材特性及丙酮飽和吸附之結果變化並不明顯，若為求更明顯的變化趨勢，應將改變之莫耳比例的數值變化區間加大。
4. 因為研究過程中所使用之藥品均為試藥級之藥品，其為求純度價格往往偏高，因此在進行估算時可能會高估中孔洞沸石之價格，可考慮以工業級藥品進行配置，再進行探討成本估算時可以得到接近市價的數值。
5. 於實際應用上，工廠對於污染物的控制往往以符合法規為止較節省成本，在計算上應該考慮法規上對污染物控制的要求，再進行估算，如此在比較上更可凸顯數據之意義。

參考文獻

- Amama, P. B., Lim, S., Ciuparu, D., Pfefferle, L. and Haller, G. L., **2005**. “Hydrothermal Synthesis of MCM-41 Using Different Ratios of Colloidal and Soluble Silica”. *Micropor. Mesopor Mater.* 81(1-3): 191.
- Anderson, M. T., Martin, J. E., Odinek, J. G. and Newcomer, P. P., **1998**. “Surfactant-templated Silica Mesophases Formed in Water: Cosolvent Mixtures”. *Chem. Mater.* 10(1): 311.
- Baute, D., Zimmermann, H., Kababya, S., Vega, S. and Goldfarb, D., **2005**. “Synthesis of MCM-41 with a Phosphonium Template”. *Chem. Mater.* 17(14): 3723.
- Beck, J. S., Vartuli, J. C., Roth, W. J., Leonowicz, M. E., Kresge, C. T., Schmitt, K. D., Chu, C. T. W., Olsen, D. H., Sheppard, E. W., McCellen, S. B., Higgins, J. B. and Schlenker, J. L., **1992**. “A New Family of Mesoporous Molecular Sieve Prepared with Liquid Crystal Templates”. *J. Am. Chem. Soc.* 114(27): 10835.
- Branton, P. J. and Reynolds, P. A., **1999**. “Adsorption of Carbon Tetrachloride by 3.4 nm Pore Diameter Siliceous MCM-41: isotherms and neutron diffraction”. *Adsorption* 5(13): 91.
- Chen, L., Horiuchi, T., Mori, T. and Maeda, K., **1999**. “Postsynthesis Hydrothermal Restructuring of M41S Mesoporous Molecular Sieves in Water”. *J. Phys. Chem B.* 103(8): 1216.
- Chen, H. and Wang, Y., **2002**. “Preparation of MCM-41 with High Thermal Stability and Complementary Textural Porosity”. *Ceram. Int.* 28(5): 541.
- Chen, X., Huang, L., and Li, Q., **1997**. “Hydrothermal Transformation and Characterization of Porous Silica Templated by Surfactants”. *J. Phys.*

Chem. B. 101(42): 8460.

- Choma, J., Pikus, S. and Jaroniec, M., **2005**. “Adsorption Characterization of Surfactant-templated Ordered Mesoporous Silicas Synthesized with and without Hydrothermal Treatment”. *Appl. Surf. Sci.* 252(3): 562.
- Choudhary, V. R. and Mantri, K., **2000**. “Adsorption of Aromatic Hydrocarbons on Highly Siliceous MCM-41”. *Langmuir* 16(17): 703.
- Davis, M. E. and Burkett, S. L., **1995**. “Towards the Rational Design and Synthesis of Microporous and Mesoporous Silica-Containing Materials”. *Zeolite* 12(2): 33.
- Fan, H., Swol, F. V., Lu, Y. and Brinker, J., **2001**. “Multiphased Assembly of Nanoporous Silica Particles”. *J. Non-Cryst. Solids.* 285(1-3): 71.
- Firouzi, A.; Kumar, D.; Bull, L. M.; Besier, T.; Sieger, P.; Huo, Q.; Walker, S. A.; Zasadzinski, J. A.; Glinka, C.; Nicol, J.; Margolesse, D.; Stucky, G. D.; Chmelka, B. F., **1995**. “Cooperative Organization of Inorganic-surfactant and Biomimetic Assemblies”. *Science* 267(5201): 1138.
- Gaydhankar, T. R., Samuel, V. and Joshi, P. N., **2006**. “Hydrothermal Synthesis of MCM-41 using Differently Manufactured Amorphous Dioxosilicon sources”. *Mater.Letters* 60(7): 957.
- Chen, H. and Wang, Y. **2002**. “Preparation of MCM-41 with High Thermal Stability and Complementary Textural Porosity”. *Ceram. Int.* 28(5): 541.
- Grüm, M., Unger, K. K., Matsumoto, A., Tsutsumi, K., **1999**. “Novel Pathways for the Preparation of Mesoporous MCM-41 Materials: control of porosity and morphology”. *Micropor. Mesopor. Mater.* 27(2-3): 207.
- Igarashi, N., Koyano, K. A., Tanaka, Y., Nakata, S., Hashimoto, K. and Tatsumi, T., **2003**. “Investigation of the factors influencing the structural stability of mesoporous silica molecular sieves”. *Micropor. Mesopor. Mater.* 59(1): 43.
- Inagaki, S., Ogura, M., Inami, T., Sasaki, Y., Kikuchi, E., Matsukata, M., **2004**.

- “Synthesis of MCM-41-type Mesoporous Materials Using Filtrate of Alkaline Dissolution of ZSM-5 Zeolite”. *Micropor. Mesopor. Mater.* 74(1-3): 163.
- Khan, F. I. and Ghoshal, A. Kr., **2000**. “Removal of Volatile Organic Compounds from polluted air”. *J. Loss Prevent Proc.* 13(6): 527.
- Lee, J. W., Shim, W. G. and Moon, H., **2004**. “Adsorption Equilibrium and Kinetics for Capillary Condensation of Trichloroethylene on MCM-41 and MCM-48”. *Micropor. Mesopor. Mat.* 73(3): 109.
- Léonard, A., Blin, J. L., Robert, M., Jacobs, P. A., Cheetham, A. K. and Su, B. L., **2003**. “Toward a Better Control of Internal Structure and External Morphology of Mesoporous Silicas Synthesized Using a Nonionic Surfactant”. *Langmuir*, 19(13): 5484.
- Liang, Y., Hanzlikb, M. and Anwender, R., **2006**. “Periodic Mesoporous Organosilicas: Mesophase Control via Binary Surfactant Mixtures”. *J. Mater. Chem.* 16(13): 1238.
- Lin, H. P., Cheng, Y. R., Liu, S. B. and Mou, C. Y., **1999**. “The Effect of Alkan-1-ols Addition on the Structural Ordering and Morphology of Mesoporous Silicate MCM-41”. *J. Mater. Chem.* 9(5): 1197.
- Lin, H. P., Kao, C. P. and Mou, C. Y., **2001**. “Counterion and Alcohol Effect in the Formation Mesoporous Silica”. *Microporous Mesoporous Mater.* 48(1-3): 135.
- Lin, H. P., Mou, C. Y., Liu, S. B., Tang, C. Y. and Lin, C. Y., **2001**. “Post-synthesis Treatment of Acid-made Mesoporous Silica Materials by Ammonia Hydrothermal Process”. *Micropor. Mesopor. Mater.* 44-45: 129.
- Lin, H. P. and Mou, C. Y., **2002**. “Salt Effect in Post-synthesis Hydrothermal Treatment of MCM-41” *Micropor. Mesopor. Mater.* 55(1): 69.
- Liu, S., Cool, P., Collart, O., Voort, P. V. D., Vanaant, E. F., Lebedev, O. I.,

- Tendeloo, G. V. and Jiang, M., **2003**. “The Influence of Alcohol Concentration the Structural Ordering of Mesoporous Silica: cosurfactant versus cosolvent”. *J. Phys. Chem. B.* 107(38): 10405.
- Liu, S., Lu, L., Yang, Z., Cool, P. and Vanasnt, E. F., **2006**. “Further Investigations on the Modified Stöber Method for Spherical MCM-41”. *Mater. Chem. Phys.* 97(2-3): 203.
- Mendonza, A. M., Warzywoda, J. and Sacco, A., **2006**. “Investigation of Structural Order and Morphology of MCM-41 Mesoporous Silica Using an Experimental Design Methodology”. *J. Porous Mater.* 13(1): 37.
- Nguyen, C., Sonwane, C. G. Bhatia, S. K. and Do, D. D., **1998**. “Adsorption of Benzene and Ethanol on MCM-41 Material”. *Langmuir* 14(17): 4950.
- Øye, G., Sjöblom, J. and Stöcker, M., **2001**. “Synthesis, Characterization and Potential Applications of New Materials in the Mesoporous Range”. *Adv. Colloid Interface.* 89-90: 439.
- Park, S. E., Chang, J. S., Hwang, Y. K., Kim, D. S., Jhung, S. H. and Hwang, J. S., **2004**. “Supramolecular Interactions and Morphology Control in Microwave Synthesis of Nanoporous Materials”. *Catal. Surv. Asia.* 7(2-3): 121.
- Park, S. E., Kim, D. S., Chang, J. S. and Kim, W. Y., **1998**. “Synthesis of MCM-41 Using Microwave Heating with Ethylene Glycol”. *Catal. Today.* 44 (1-4): 301.
- Qiao, S. Z., Bhatia, S. K. and Nicholson, D., **2004**. “Study of Hexane Adsorption in Nanoporous MCM-41 Silica”. *Langmuir.* 20(2): 389.
- Rao, G. V. R., Lopez, G. P., Bravo, J., Pham, H., Datye, A. K., Xu, H. F., Ward, T. L., **2002**. “Monodisperse Mesoporous Silica Microspheres Formed by Evaporation-induced Self Assembly of Surfactant Templates in Aerosols”. *Adv. Mater.* 14(18): 1301.

- Run, M., Wu, S. and Wu, G., **2004**. “Ultrasonic Synthesis of Mesoporous Molecular Sieve”. *Micropor. Mesopor. Mater.* 74(1-3): 37.
- Sanhueza, V., López-Escobar, L., Kelm, U. and Cid, R., **2006**. “Synthesis of a Mesoporous Material from Two Natural Sources”. *J. Chem. Technol. Biot.* 81(4): 614.
- Selvam, P., Bhatia, S. K. and Sonwane, C. G., **2001**. “Recent Advances in Processing and Characterization of Periodic Mesoporous MCM-41 Silicate Molecular Sieves”. *Ind. Eng. Chem. Res.* 40(15): 3237.
- Serrano, D. P., Calleja, G., Botas, J. A. and Gutierrez, F., **2004**. “Adsorption and Hydrophobic Properties of Mesostructured MCM-41 and SBA-15 Materials for Volatile Organic Compound Removal”. *Ind. Eng. Chem. Res.* 43(22): 7010.
- Tan, B. and Rankin, S. E., **2004**. “Interfacial Alignment Mechanism of Forming Spherical Silica with Radially Oriented Nanopores”. *J. phys. Chem. B.* 108(52): 20122.
- Trens, P., Tanchoux, N., Maldonado, D., Galarneau, A., Renzo, F. D. and Fajula, F., **2004**. “Study of N-hexane Adsorption in MCM-41 mesoporous Materials: a Scaling Effect Approach of Capillary Condensation Processes”. *New J. Chem.* 28(7): 874.
- Voegtlin, A. C., Matijasic, A., Patarin, J., Sauerland, C., Grillet, Y. and Huve, L., **1997**. “Room-temperature Synthesis of Silicate Mesoporous MCM-41 Type Materials: influence of synthesis pH Porosity of the Materials Obtained”. *Microporous Mater.* 10(1-3): 137.
- Webb, P. A. and Orr, C., **1998**. “Analytical Methods in Fine Particle Technology”, *Micromeritics*, USA.
- Wu, T. M., Wu, G. R., Kao, H. M. and Wang, J. L., **2006**. “Using Mesoporous Silica MCM-41 for in-line Enrichment of Atmospheric Volatile Organic

- Compounds”. *J. Chromatogr. A.* 1105(1-2): 168.
- Xia, Y. and Mokaya, R., **2003**. “A Study of the Behaviour of Mesoporous silicas in OH/CTABr/H₂O Systems: phase dependent stabilisation, dissolution or semipseudomorphic transformation”. *J. Mater. Chem.* 13(1-3): 3112.
- Zana, R., Yiv, S., Strazielle, C. and Lianos, P., **1981**. “Effect of Alcohol on the Properties of Micellar System. 1. Critical Micellization Concentration, Micelle Molecular-weight and Ionization, and Solubility of Alcohols in Micellar Solutions”. *J. Colloid Interface Sci.* 80: 208.
- Zhao, X. S., Lu, G. O. and Hu, X., **2001**. “Organophilicity of MCM-41 Adsorbents Studied by Adsorption and Temperature-programmed Desorption”. *Colloid Surface A.* 179(2-3): 261.
- Zhao, X. S., Ma. Q. and Lu, G. Q. (MAX), **1998**. “VOC Removal: Comparison of MCM-41 with Hydrophobic Zeolites and Activated Carbon”. *Energ Fuel* 12(6): 1510.
- 王明光，王敏昭，2003，「實用儀器分析」，合記圖書，初版。
- 白曠綾，賴慶智，林育旨，康育豪，李谷蘭，曾映棠，劉政彰，陳建志，張國財，劉惠綺，楊德志，**2001**，「新竹科學園區半導體及光電製造業空氣污染防制設施績效提升輔導」，國科會科學工業園區管理局。
- 行政院環境保護署，**2002**，「特性行業揮發性有機物污染檢測及污染物特性計畫書」，EPA-91FA12-03-A220。
- 林育旨，**2005**，「沸石轉輪吸附材改良與結合冷凝器效能提升研究」，交通大學環境工程研究所博士論文。
- 孫研，林文勇，龐文琴，霍启升，**1995**，「中孔分子篩 MCM-41 合成與表證」，*高等學校化學學報*，第 16 期，1334。
- 張書豪，張木彬，**1999**，「科學園區空氣污染排放特性之探討」，*國立中央大學環境工程學刊*，第六期，215。

張豐堂，**2004**，「次世代面板廠揮發性有機氣體淨化設備的特性研究」，國立清華大學工程與系統科學系博士論文。

陳陵援，**1988**，「儀器分析」，三民書局，第五版。

曾喬偉，**1999**，「沸石上吸附性質探討」，國立清華大學化學研究所碩士論文。

劉密新，羅國安，張新榮，童愛軍，**2003**，「儀器分析」，清華大學出版社，第二版。

蘇茂豐，**2003**，「國內半導體製造業及光電業之產業現況、製程廢棄污染來源與排放特性」，*經濟部環境技術e報*，第三期。



附錄 I

有過濾之高溫凝膠合成法及特性

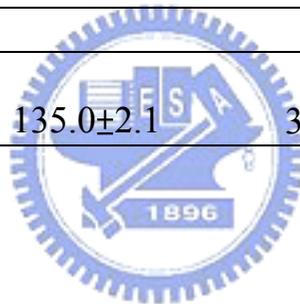
--有過濾之高溫凝膠合成法(簡稱 H 法)

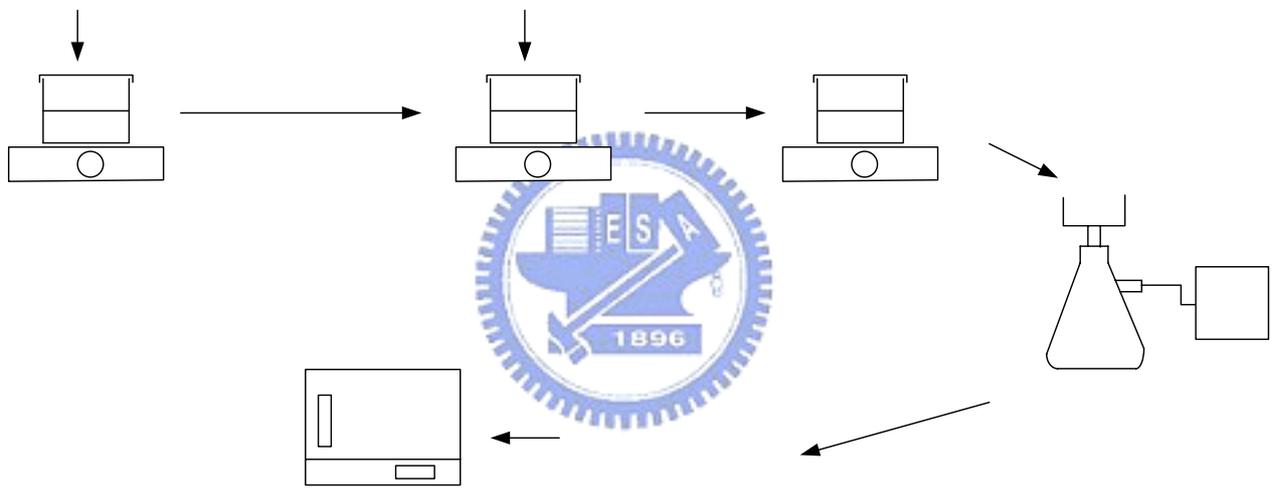
改良自 RT 法。原 RT 法吸附劑樣品的合成過程中，是在常溫下進行，考慮其結構性可能之不完整，因此於製成步驟中多加熱之過程，以期改善樣品之結構，其方法步驟如附錄圖 1 所示。首先如同 RT 法一樣取去離子水 95 mL、氨水 8.3 mL 於燒杯中混合，再依照 Surfactant/Si 比例添加適量的 CTMABr，然後在室溫下以電磁攪拌器攪拌 15 分鐘；接著再加入 8.8 mL 的 TEOS，並以加熱器控制加熱板之溫度為 90°C 下攪拌 4 天。停止攪拌後，再以抽濾法收集原本溶液中產生的白色沈澱物，連同濾紙進入烘箱以 120°C 乾燥；於烘箱放置隔夜，確認完全乾燥後，以刮杓將固體物取下後，放至高溫爐內於 550°C 鍛燒 6 小時，鍛燒結束後，待回復室溫並取之收集保存於乾燥箱內。

有過濾之高溫凝膠合成法，僅為了與 HT 法分別，故命名上僅取自 Hydrothermal 的 H，其餘添加乙醇與否的命名法與 RT 法及 HT 法無異。

附錄 I 表 1 H 法製成之吸附材其表面特性與丙酮飽和吸附量

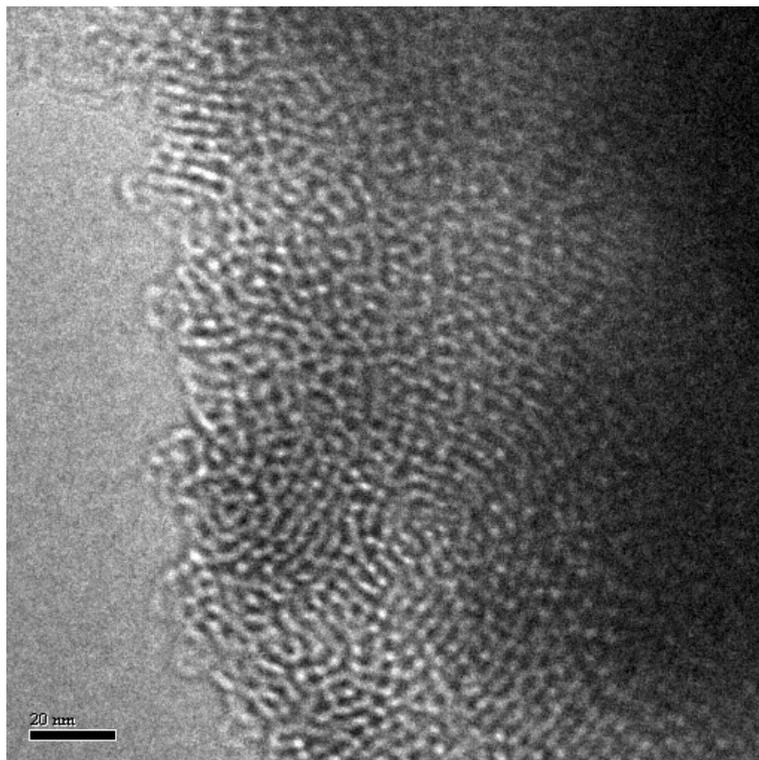
Sample	BET surface area(m ² /g)	Acetone adsorption capacity(mg/g)	Pore size(nm)			Pore volume(cm ³ /g)		
			D	Da	Dd	V	Va	Vd
With ethanol								
<i>Method-H</i>								
HE03	746	96.7±1.2	2.83	3.08	4.94	0.527	0.659	0.119
Without ethanol								
<i>Method-H</i>								
H03	930	135.0±2.1	3.59	3.48	3.30	0.982	0.981	0.982





附錄 I 圖 1 吸附劑之製程 H 法流程示意圖

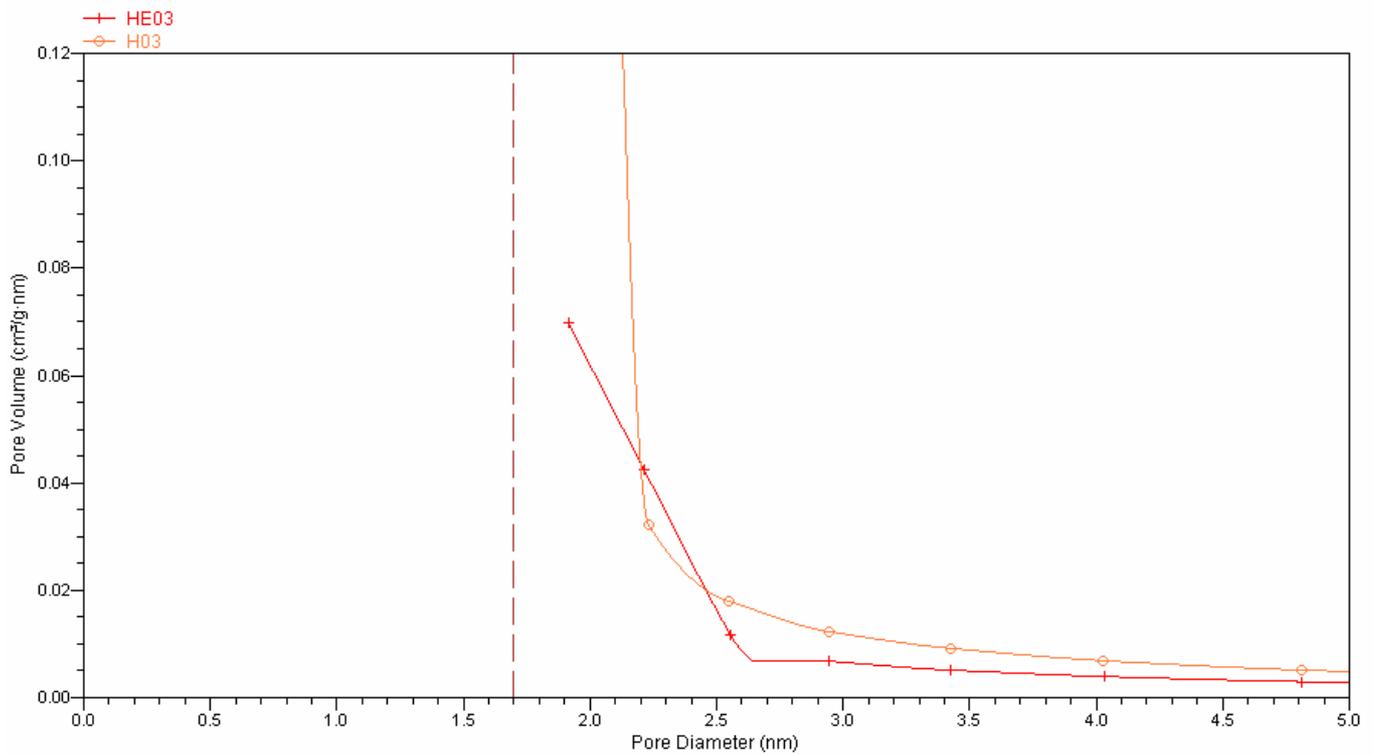
DI water 95 mL
Ammonia 8.3 ml



附錄 I 圖 2 HE03 之 TEM 照相結果



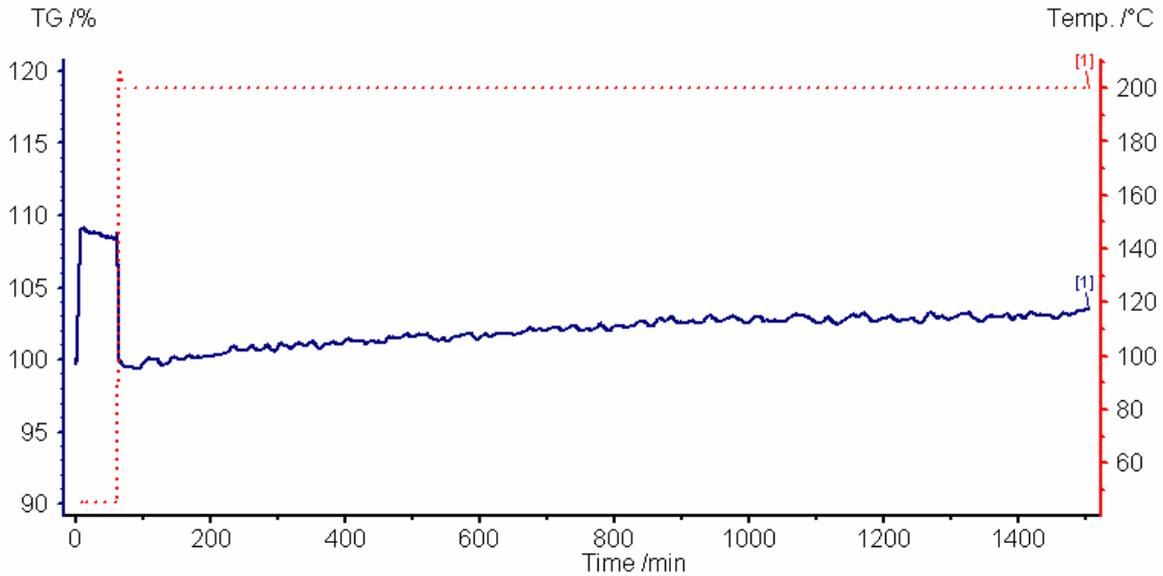
BJH Desorption dV/dD Pore Volume



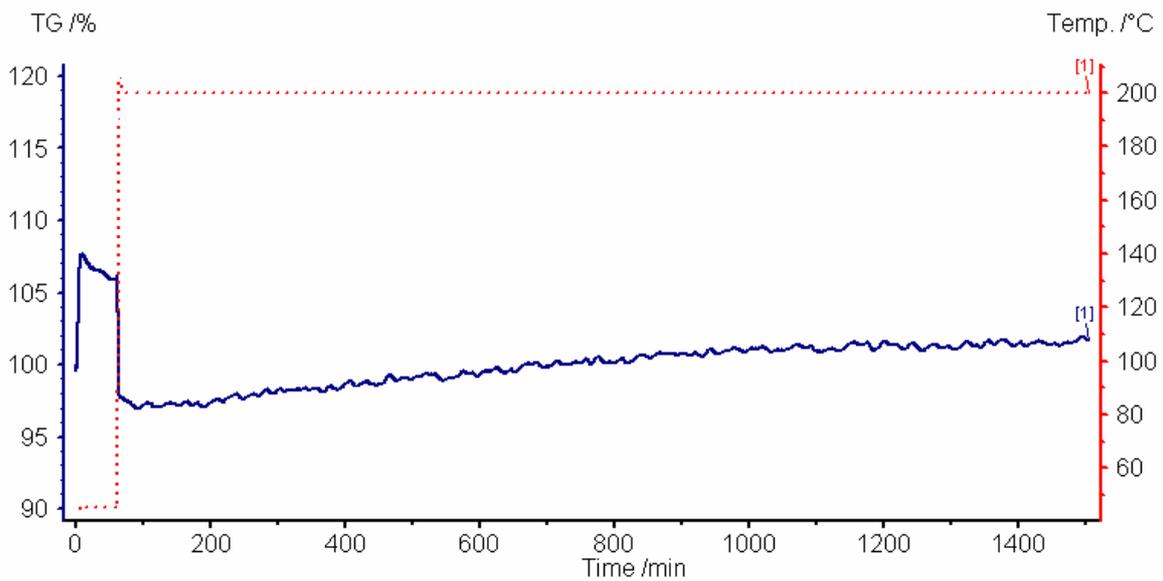
附錄 I 圖 3 H 法中中添加乙醇與否(HE03、H03)吸附材之孔徑分布圖

附錄 II

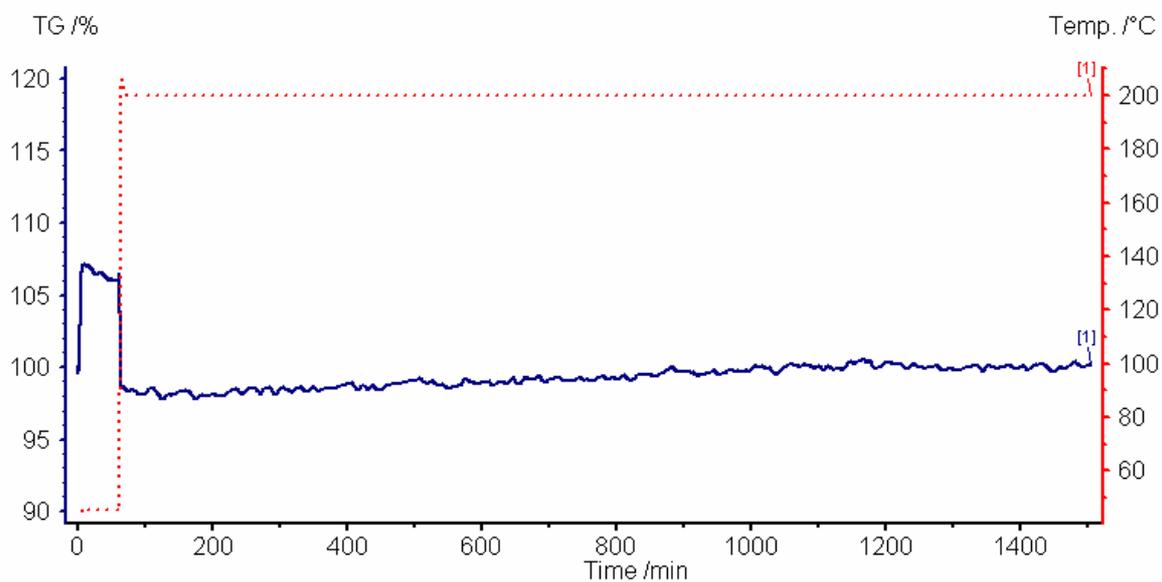
新鮮 ZSM-5 進行反覆吸脫附之吸脫附重量變化



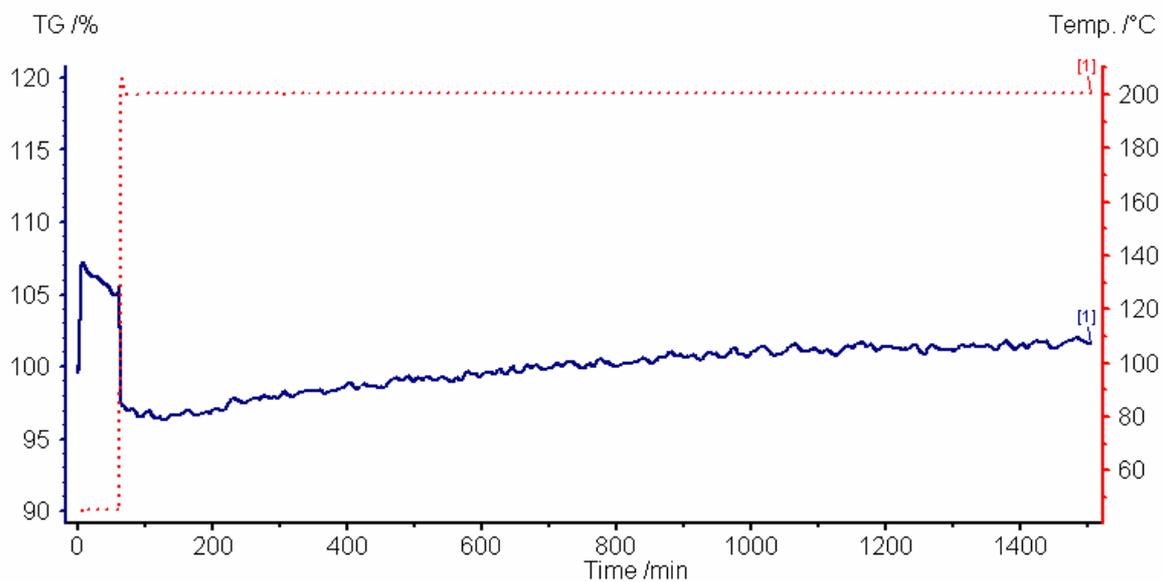
附錄 II 圖 1(a) ZSM-5 進行 1 次丙酮吸脫附之重量變化



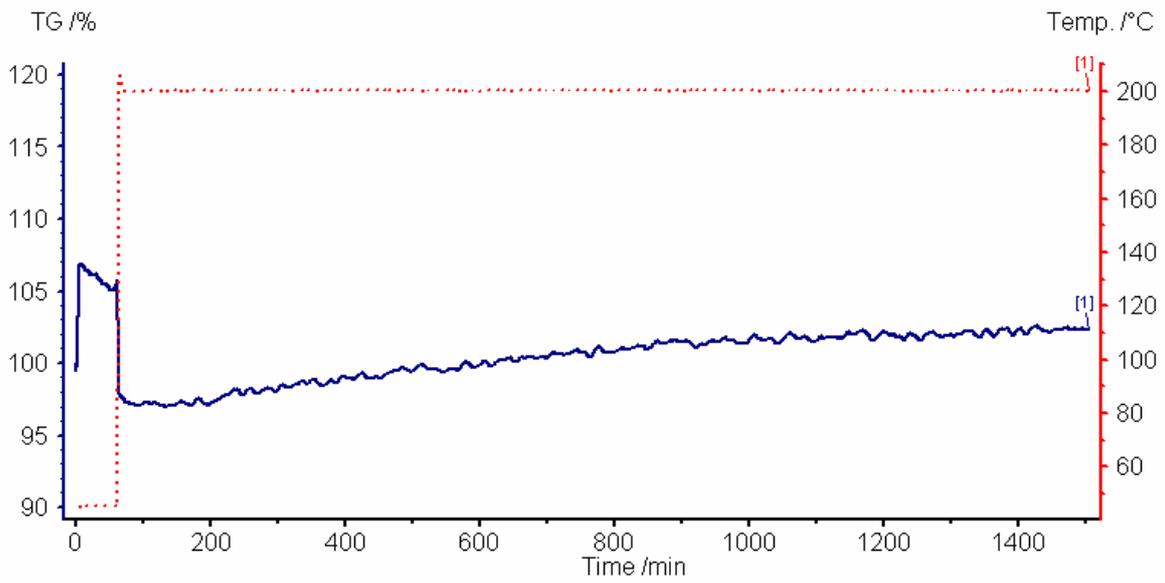
附錄 II 圖 1(b) ZSM-5 進行 2 次丙酮吸脫附之重量變化



附錄 II 圖 1(c) ZSM-5 進行 3 次丙酮吸脫附之重量變化



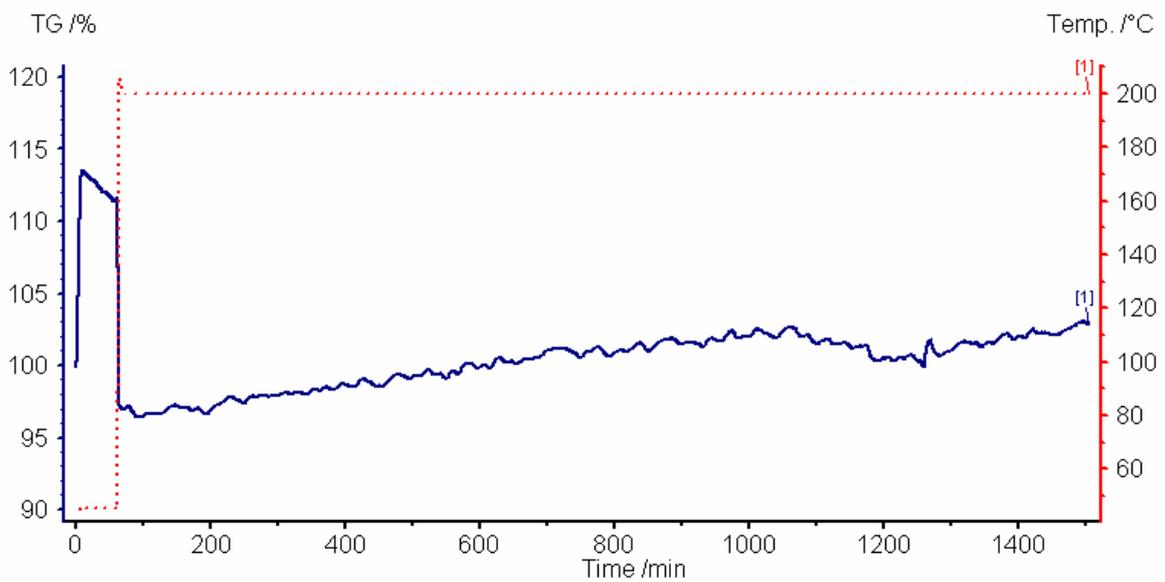
附錄 II 圖 1(d) ZSM-5 進行 4 次丙酮吸脫附之重量變化



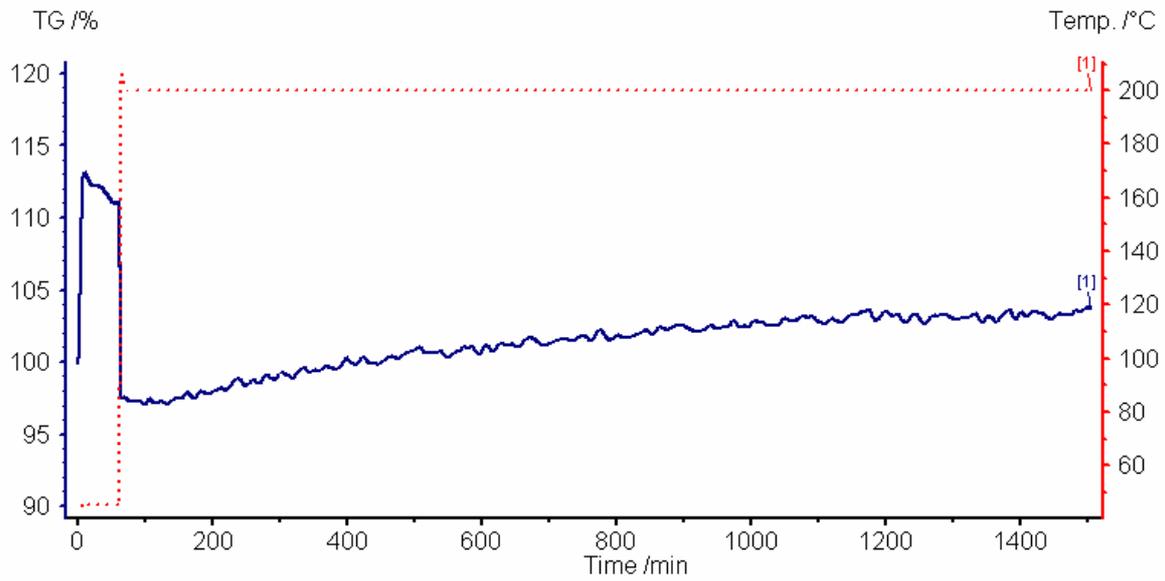
附錄 II 圖 1(e) ZSM-5 進行 5 次丙酮吸脫附之重量變化



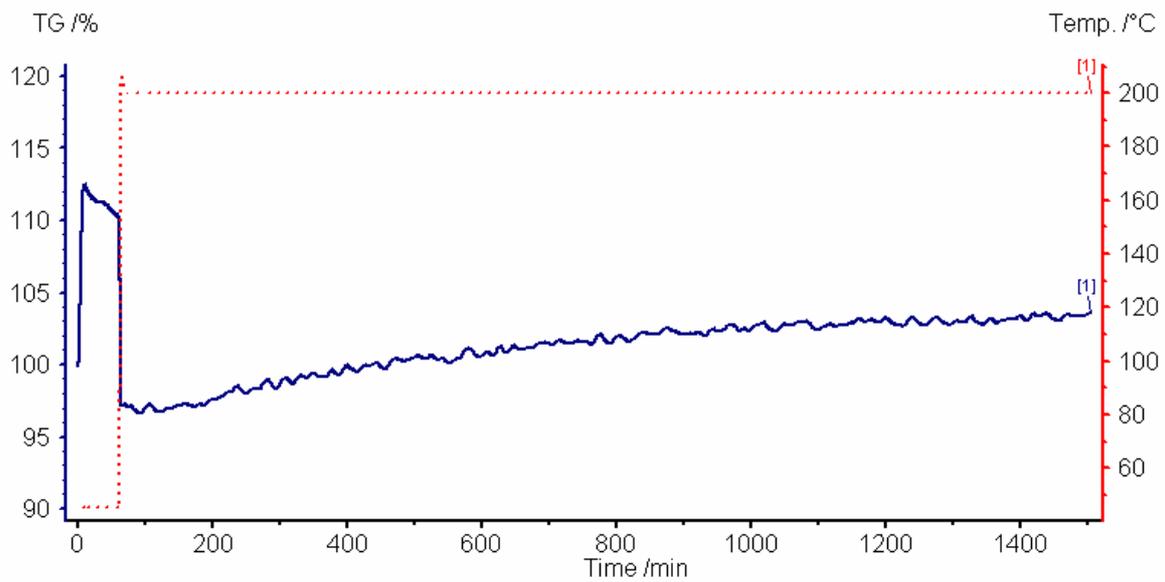
新鮮 RT03 進行反覆吸脫附之吸脫附重量變化



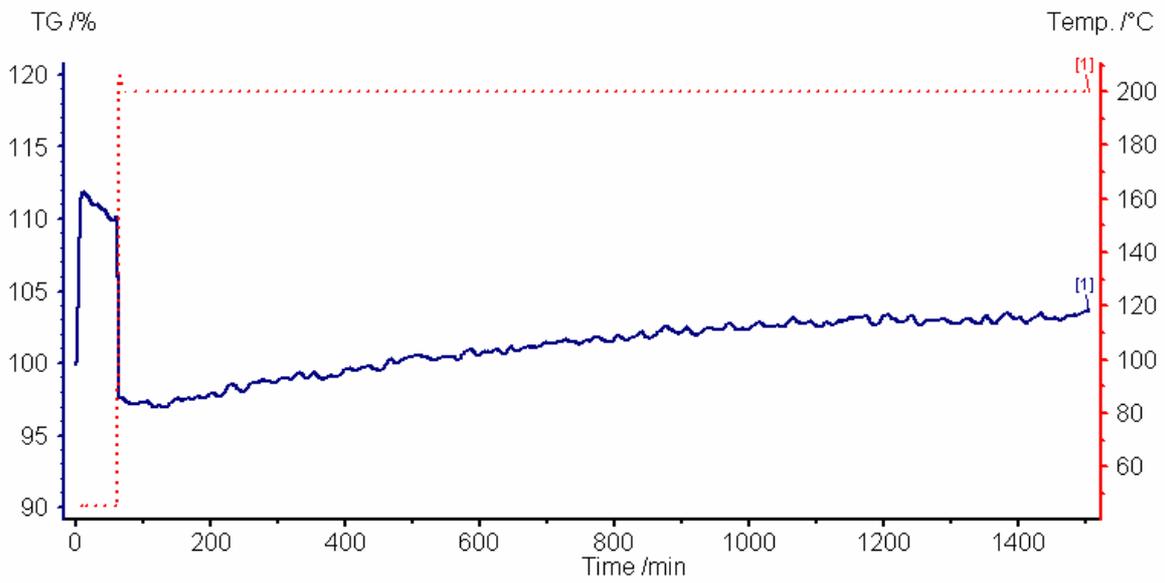
附錄 II 圖 2(a) RT03 進行 1 次丙酮吸脫附之重量變化



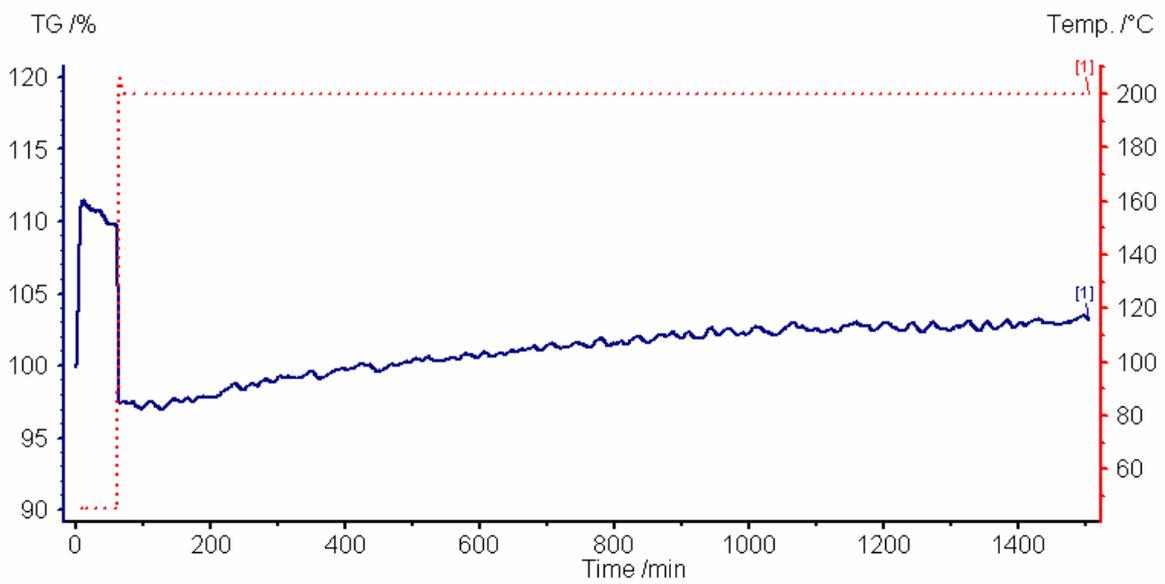
附錄 II 圖 2(b) RT03 進行 2 次丙酮吸脫附之重量變化



附錄 II 圖 2(c) RT03 進行 3 次丙酮吸脫附之重量變化

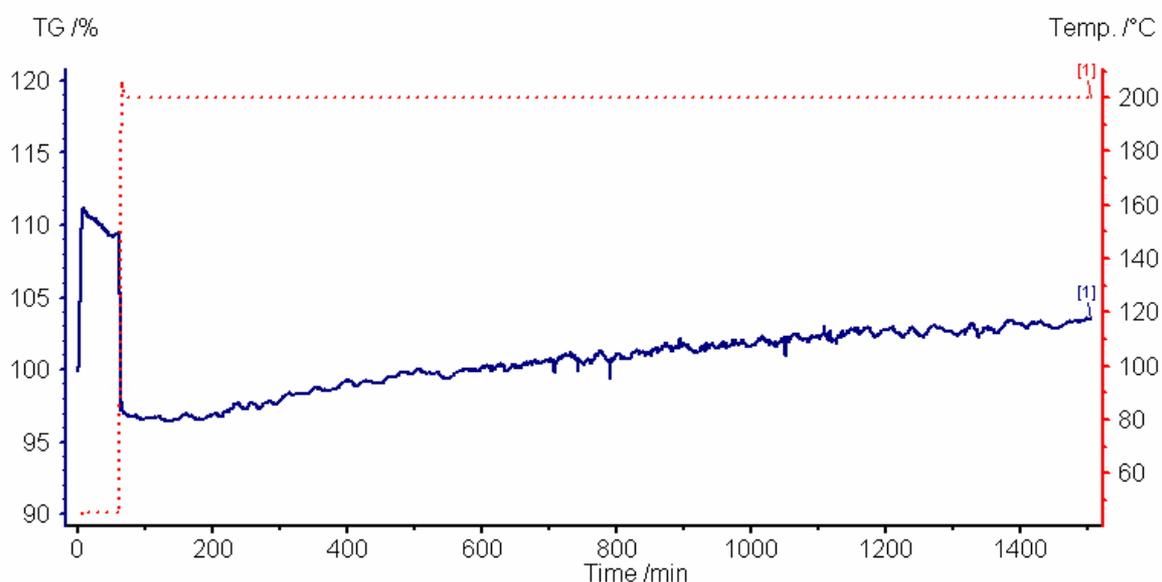


附錄 II 圖 2(d) RT03 進行 4 次丙酮吸脫附之重量變化

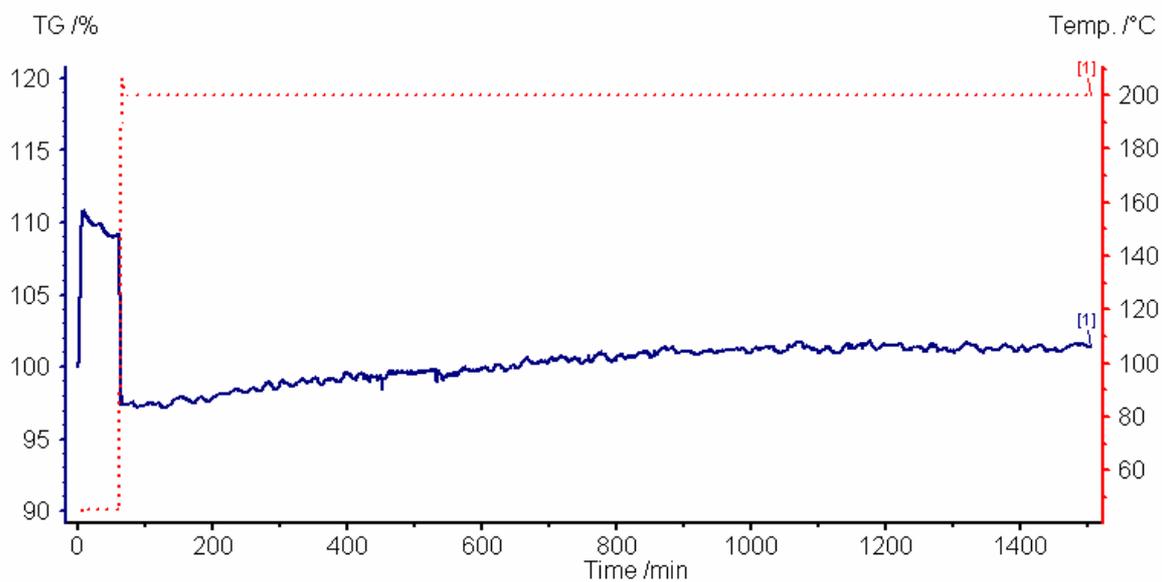


附錄 II 圖 2(e) RT03 進行 5 次丙酮吸脫附之重量變化

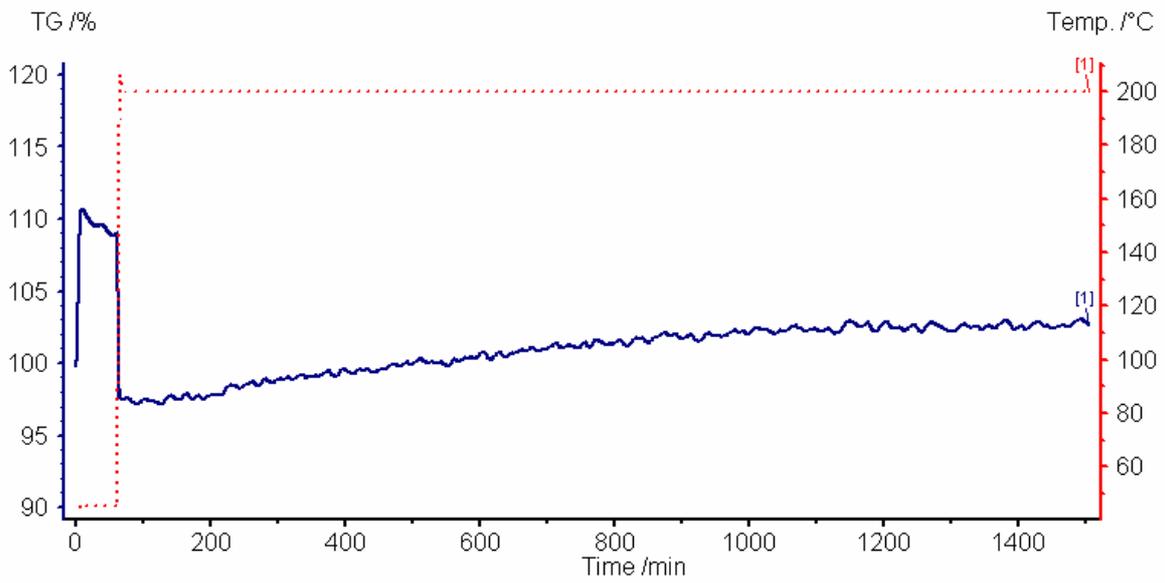
新鮮 HTE03 進行反覆吸脫附之吸脫附重量變化



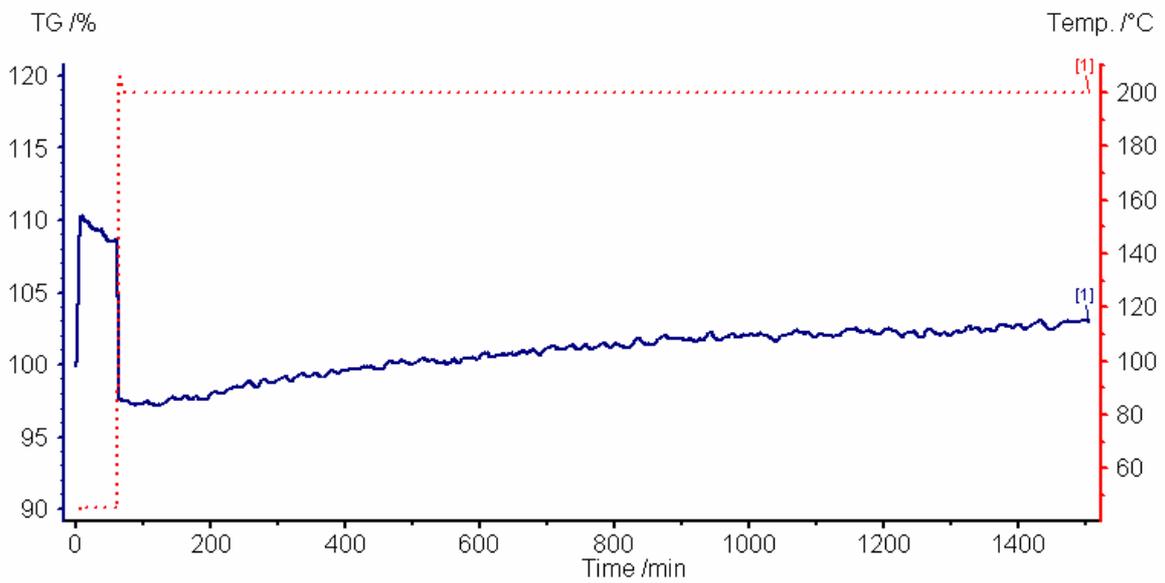
附錄 II 圖 3(a) HTE03 進行 1 次丙酮吸脫附之重量變化



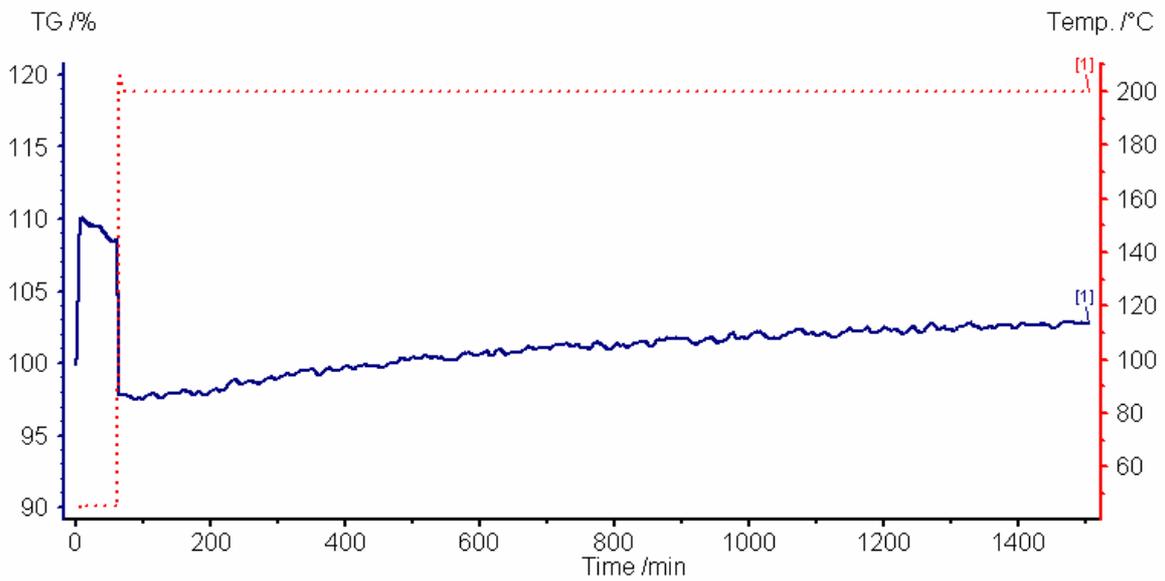
附錄 II 圖 3(b) HTE03 進行 2 次丙酮吸脫附之重量變化



附錄 II 圖 3(c) HTE03 進行 3 次丙酮吸脫附之重量變化

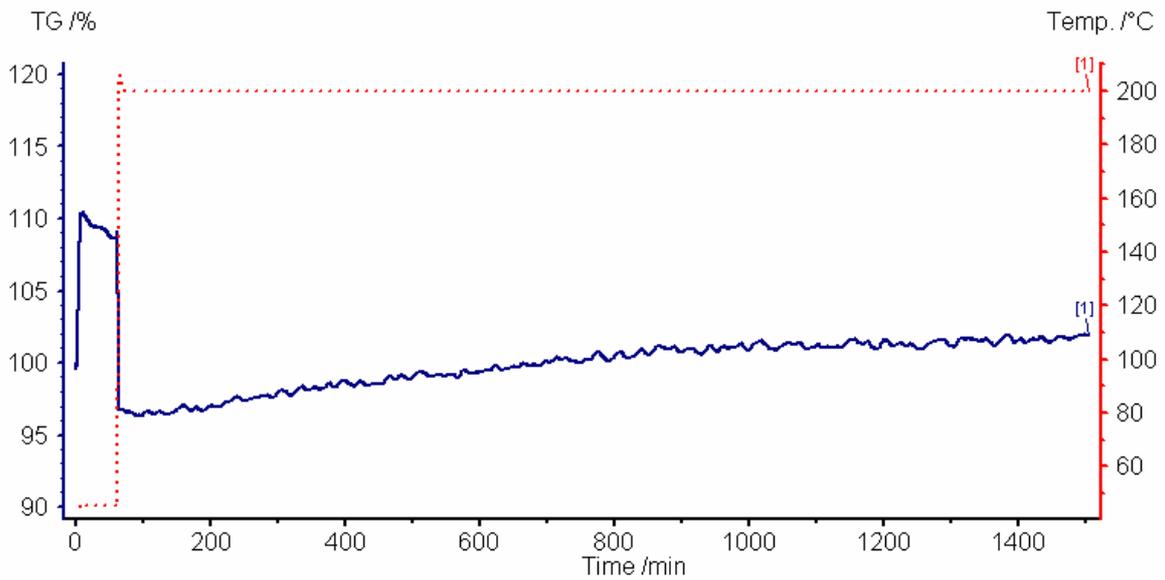


附錄 II 圖 3(d) HTE03 進行 4 次丙酮吸脫附之重量變化

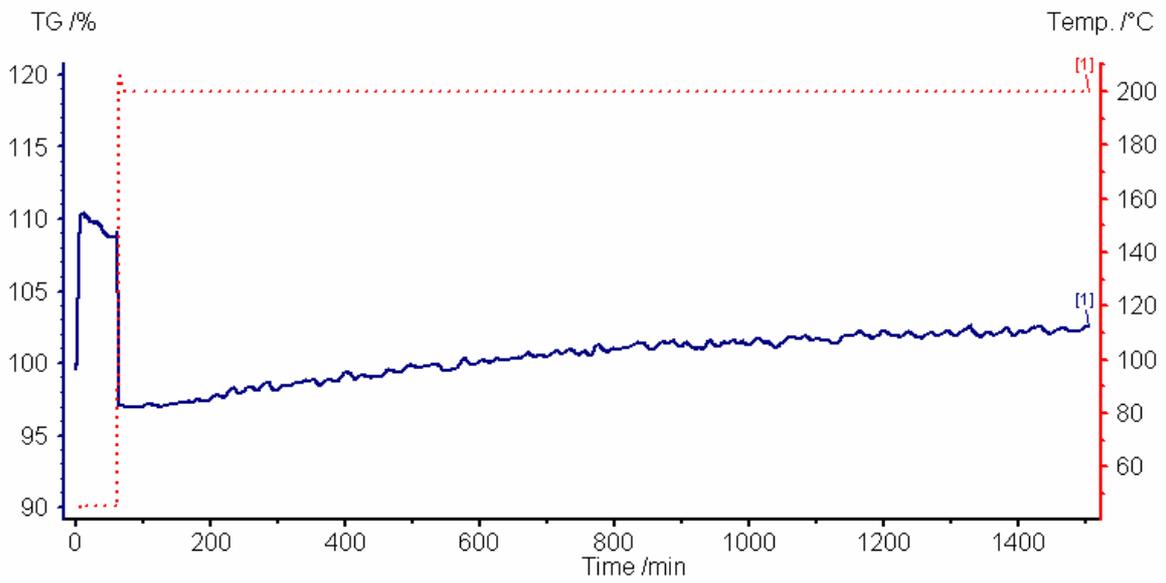


附錄 II 圖 3(e) HTE03 進行 5 次丙酮吸脫附之重量變化

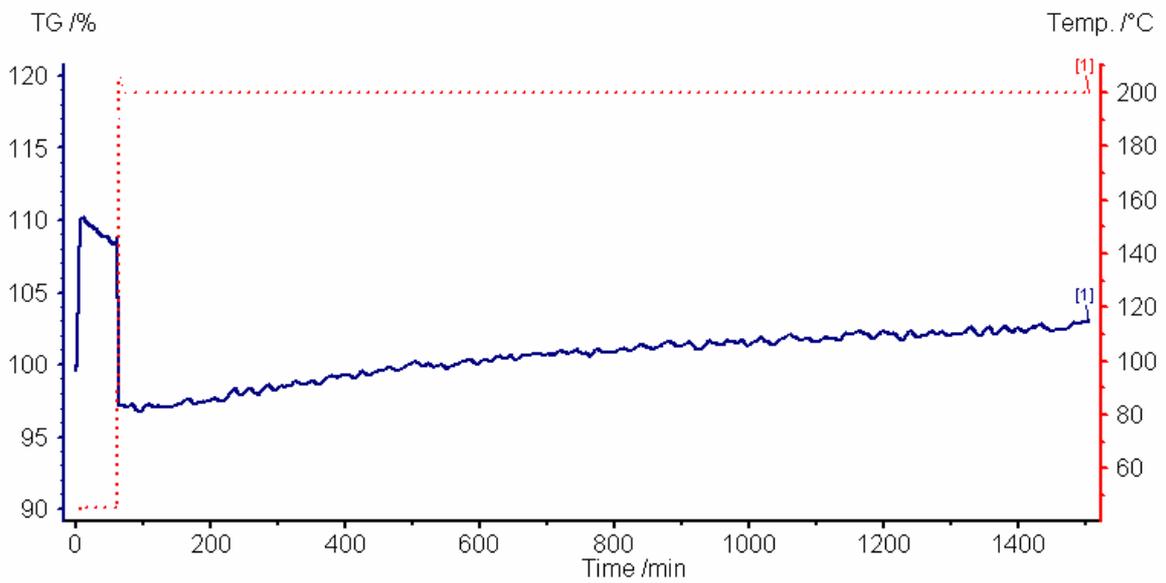
新鮮 HT03 進行反覆吸脫附之吸脫附重量變化



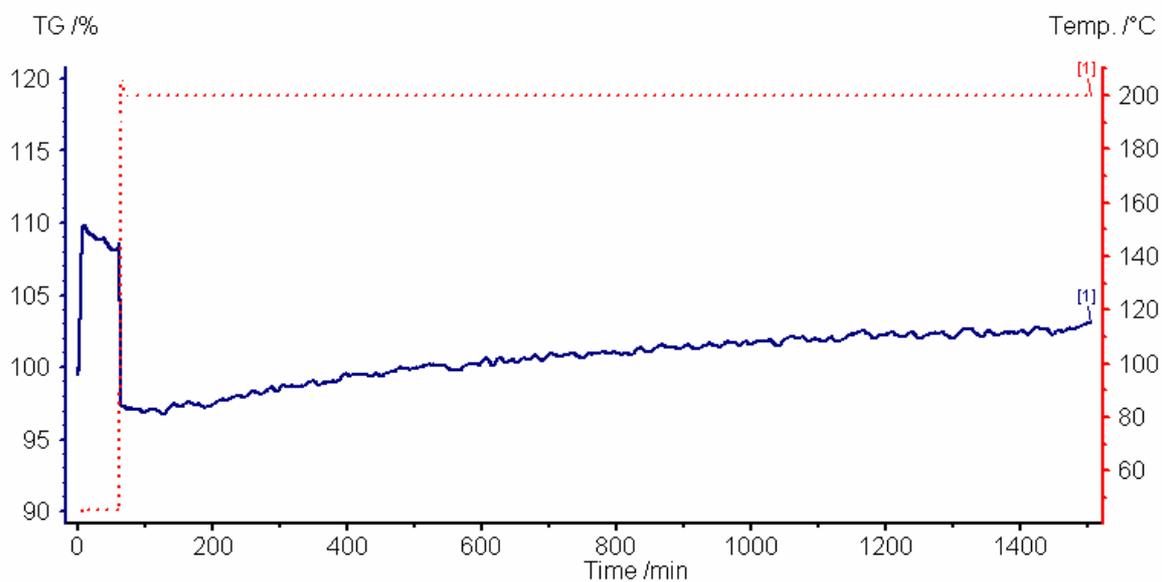
附錄 II 圖 4(a) HT03 進行 1 次丙酮吸脫附之重量變化



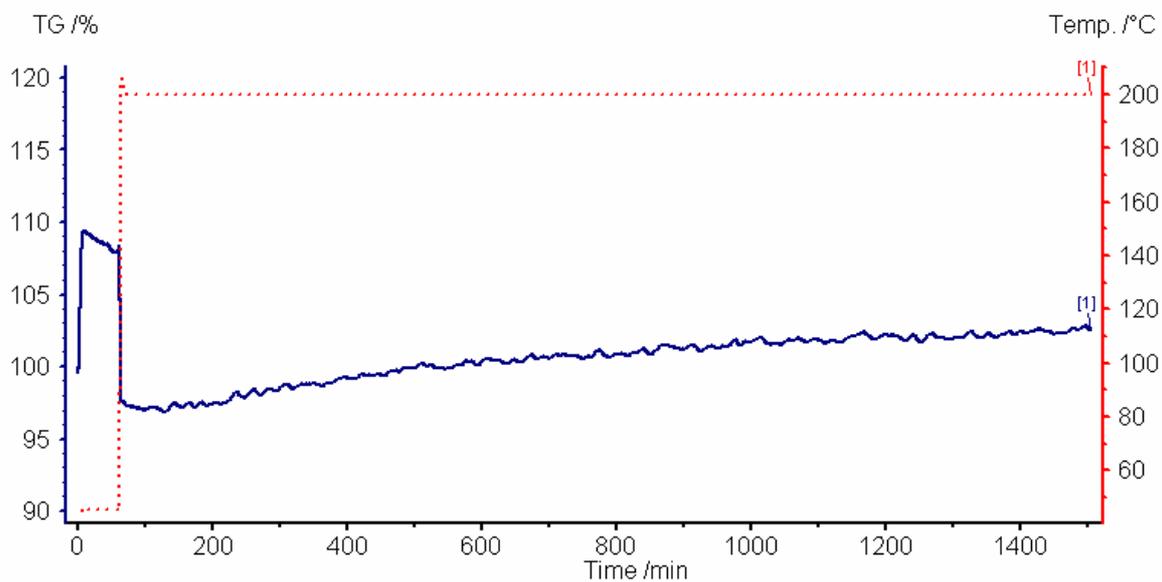
附錄 II 圖 4(b) HT03 進行 2 次丙酮吸脫附之重量變化



附錄 II 圖 4(c) HT03 進行 3 次丙酮吸脫附之重量變化



附錄 II 圖 4(d) HT03 進行 4 次丙酮吸脫附之重量變化



附錄 II 圖 4(e) HT03 進行 5 次丙酮吸脫附之重量變化

所選出的吸附材進行反覆吸脫附之吸脫附量

--吸附指標

本研究的定義為，第 n 次吸脫附過程中吸附材對丙酮飽和吸附量與新鮮吸附材對丙酮飽和吸附量的比值($n \geq 1$ ， n 為整數)。

--脫附指標

本研究的定義為，每次反覆吸脫附過程中，已吸附飽和之吸附材所脫附之丙酮量與當次丙酮之飽和吸附量的比值。

附錄 II 表 1 ZSM-5 進行反覆吸脫附時之吸脫附量(誤差均為標準偏差)

吸脫附次數	飽和吸附量 (mg/g)	脫附量 (mg/g)	吸附指標 (%)	脫附指標 (%)
0	86.4±2.4	73.0±17.3	100±0	84±18
1	66.9±6.2	61.5±15.4	77±5	91±15
2	64.2±4.0	71.5±7.0	74±3	111±4
3	58.8±6.8	61.4±15.9	68±6	102±15
4	58.3±5.7	55.3±17.5	67±5	93±21

附錄 II 表 2 RTNE03 進行反覆吸脫附時之吸脫附量(誤差均為標準偏差)

吸脫附次數	飽和吸附量 (mg/g)	脫附量 (mg/g)	吸附指標 (%)	脫附指標 (%)
0	123.9±6.9	123.0±18.8	100±0	99±7
1	119.2±6.8	106.1±20.0	96±0	88±12
2	112.2±6.7	101.2±20.3	91±0	89±13
3	108.0±6.5	97.0±19.4	87±0	89±13
4	104.8±5.9	94.7±18.6	85±0	90±13

附錄 II 表 3 HTE03 進行反覆吸脫附時之吸脫附量(誤差均為標準偏差)

吸脫附次數	飽和吸附量 (mg/g)	脫附量 (mg/g)	吸附指標 (%)	脫附指標 (%)
0	99.9±6.4	93.7±21.5	100±0	93±16
1	96.8±5.9	95.7±12.6	97±0	98±7
2	95.8±5.9	87.7±17.2	96±0	91±12
3	92.6±6.2	84.7±17.1	93±0	91±12
4	92.2±5.4	84.1±16.1	92±1	91±12

附錄 II 表 4 HTNE03 進行反覆吸脫附時之吸脫附量(誤差均為標準偏差)

吸脫附次數	飽和吸附量 (mg/g)	脫附量 (mg/g)	吸附指標 (%)	脫附指標 (%)
0	93.6±5.8	95.6±16.7	100±0	101±12
1	94.4±6.1	90.6±17.0	101±0	95±12
2	91.7±6.2	87.0±17.7	98±1	94±13
3	88.2±5.7	82.7±18.0	94±0	93±14
4	85.8±4.9	81.0±17.4	91±0	94±15

