

國立交通大學

環境工程研究所

碩士論文

以沸石擔持金屬氧化物製備吸附劑以進行磷化

氫氣體吸附之研究

Zeolite Supported Metal Oxide Adsorbents for Phosphine
Removal

研究生：李文智

指導教授：白曠綾 教授

中華民國九十五年七月

以沸石擔持金屬氧化物製備吸附劑以進行磷化氫氣體吸附
之研究

Zeolite Supported Metal Oxide Adsorbents for Phosphine
Removal

研 究 生：李文智

Student：Wen-Chih Li

指導教授：白曠綾

Advisor：Hsunling Bai

國立交通大學



Submitted to Institute of Environmental Engineering
College of Engineering
National Chiao Tung University
In Partial Fulfillment of the Requirements
For the Degree of
Master
in
Environmental Engineering

July 2006

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十五年七月

誌 謝

兩年來的研究歷程終於告一段落，感謝指導老師 白曠綾教授教導我學術上的知識與指引我研究主軸的方向，平日對談過程中啟發我正向思考的觀念，使我不論在研究上或是生活上皆獲益良多。

從 93 年暑假開始，從學習實驗操作到兩年後實驗完成，感謝工研院能環所李壽南博士資助我實驗過程中所需的經費，以及提供我研究上寶貴的建議，實驗操作與安全維護有賴許榮男學長的細心教導與叮嚀，使我的研究得以順利完成，在此同時對工研院其他工作伙伴們表達由衷感謝之意。另外，感謝張淑閔老師指正我論文中謬誤之處，並提供許多值得深入思考的論點。

研究室裡的大小小陪伴我度過兩年的光陰，除了建志、錦德學長分享研究心得之外，怡君、民谷以及學弟妹彥暉、菁芳、成光所營造的研究室愉悅、融洽氣氛常使我在口試前疲勞煩躁時獲得撰寫論文的動力。另外，感謝怡湘在我平日心情焦慮時給予我精神上的支柱，讓我平時騎著機車風塵僕僕來回工研院與學校兩地時，心情不易鬱悶煩躁，並添加我生活的色彩，還有室友財源以及冠宇、珮琪、呂理安學長，感謝大家平日的照顧。最後，謝謝最佳羽球搭檔傑耀以及所有壘球隊友，運動後讓我做起研究精力更加旺盛。而最重要的是要感謝父母親及家人，一路陪我走到碩士畢業，你們辛苦了！

以沸石為擔體製備吸附劑並進行PH₃氣體吸附之研究

研究生:李文智

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

PH₃氣體是半導體與光電產業製程中常用的毒性氣體，這類氫化物系氣體需要在製程機台後端裝設局部廢氣處理系統來處理，本研究所使用的乾式吸附法即是局部廢氣處理系統處理氫化物氣體的方法之一。本研究以具有大孔洞特性的ZSM-5型與高比表面積的Y型沸石為擔體，利用溼式含浸法在不同含浸濃度下將銅金屬披覆於擔體上製備吸附劑，再進行物化特性分析與吸附容量測試。

研究結果發現，含銅金屬吸附劑對PH₃氣體的去除效率可達99%以上。Cu/Y zeolite與Cu/ZSM-5 zeolite吸附劑在含浸濃度分別為1.0M與5.0M時吸附容量最大，其吸附量值分別為31.4與30.6 mgPH₃/g_{ads}。而Cu/ZSM-5 zeolite吸附劑對PH₃氣體的有效吸附容量隨含浸濃度增加而提高，且由實驗結果發現不論吸附劑擔體是ZSM-5型或Y型沸石，當銅金屬的重量百分比在3%以下時，有效吸附容量受到化學因子(銅含量)的影響而增加，相對的在4%以上時，反而受到物理因子(比表面積、總孔洞體積)的影響而下降，而在3~4%時因為兩種因子相互制衡而達最佳吸附狀態，有效吸附容量可達最大值。另外，當PH₃氣體被吸附後，吸附劑中的氧化銅氧化PH₃氣體，產生五價磷PO₄³⁻，而氧化銅本身被還原成零價銅或一價的Cu₂O。

關鍵字:磷化氫氣體、沸石、含浸法、銅觸媒、吸附劑、半導體污染防制、局部廢氣處理系統

Zeolite Supported Metal Oxide Adsorbents for Phosphine Removal

Student : Wen-Chih Li

Advisor: Dr. Hsunling Bai

Institute of Environmental Engineering

National Chiao Tung University

ABSTRACT

Phosphine is commonly used in the fabricating processes of semiconductor and optoelectronic industries. Phosphine is a poisonous hydride gas and it must be abated by local scrubbers installed after the process equipments. Dry adsorption column is one of the local scrubbers for handling hydride gas. In this study, ZSM-5 and Y zeolites act as support and copper is loaded by wet impregnation method with different precursor concentrations. The adsorption capacity test and physical/chemical characteristics are analyzed.

The results show that an adsorption efficiency of 99% can be achieved for copper loaded adsorbent. The effective adsorption capacity increases when the precursor concentration for Cu/ZSM-5 zeolite adsorbents is increased. The maximum effective adsorption capacities are 31.4 and 30.6 mgPH₃/g_{ads} with 1.0M and 5.0M impregnation concentrations for Cu/Y zeolite and Cu/ZSM-5 zeolite adsorbents, respectively. When Cu loading is less than 3% by mass, chemical factor dominates the adsorption capacity. On the other hand, when the Cu loading exceeds 4%, the effective adsorption capacity is affected by physical factor of BET surface area. When the adsorbent contains 3~4 wt% of Cu, the effective adsorption capacity is the highest. Besides, phosphine is transformed into phosphate by oxidation reaction while copper oxide reduces to Cu or Cu₂O during adsorption process.

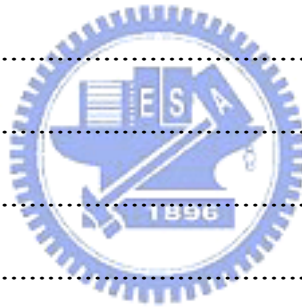
Keywords: phosphine, zeolite, impregnation method, copper, adsorbent, local scrubber, toxic air pollution control for semiconductor

目錄

摘要.....	I
ABSTRACT.....	II
目錄.....	III
圖目錄.....	VI
表目錄.....	VIII
第一章 前言.....	1
1.1 研究背景.....	1
1.2 研究目的.....	2
第二章 文獻回顧.....	3
2.1 PH ₃ 氣體及其吸附特性.....	3
2.1.1 PH ₃ 氣體基本特性.....	3
2.1.2 局部廢氣處理設備去除廢氣之方法.....	3
2.1.3 乾式吸附法處理氫化物系氣體之吸附劑.....	6
2.1.4 氫化物系氣體吸附前後價態之轉變.....	8
2.2 沸石之基本特性.....	9
2.2.1 沸石基本骨架結構與分類.....	9
2.2.2 沸石孔洞之性質.....	9
2.2.3 沸石之親疏水性及矽鋁比.....	11
2.2.4 沸石之其他性質.....	13
2.3 沸石為擔體之吸附劑製備及其應用.....	17
2.3.1 金屬觸媒與擔體.....	17
2.3.2 擔體結合金屬觸媒之製備方法.....	17
2.3.3 以沸石為擔體吸附氣體之金屬觸媒種類及其在污染氣體 去除上之應用.....	18

2.3.4 影響沸石吸附效能之因素.....	20
2.4 小結.....	20
第三章 實驗方法與步驟.....	23
3.1 研究流程.....	23
3.2 吸附劑製備.....	25
3.2.1 沸石擔體與金屬觸媒的選擇.....	25
3.2.2 吸附劑製備方法及流程.....	25
3.3 吸附劑表面特性分析.....	27
3.3.1 吸附劑元素成份分析.....	27
3.3.2 吸附劑比表面積、孔洞體積與平均孔徑分析.....	27
3.3.3 吸附劑的型態、粒徑大小分析.....	31
3.3.4 吸附劑表面元素價態分析.....	31
3.4 PH ₃ 氣體吸附效率實驗.....	32
3.4.1 實驗系統.....	32
3.4.2 測試步驟.....	33
3.5 實驗數據計算.....	36
第四章 結果與討論.....	37
4.1 沸石擔體吸附測試.....	37
4.2 選擇較佳之金屬觸媒種類及含浸方式.....	37
4.2.1 選擇較佳之金屬觸媒種類.....	37
4.2.2 選擇較佳含浸方式.....	39
4.3 含銅活性成份之吸附劑表面特性.....	39
4.3.1 化學元素含量分析.....	39
4.3.2 表面物理特性分析.....	44
4.3.3 吸附劑型態、粒徑大小分析.....	54

4.4 含銅活性成份吸附劑之有效吸附容量探討	54
4.4.1 含浸濃度對有效吸附容量之影響	54
4.4.2 擔體上銅含量對有效吸附量之影響	59
4.4.3 單位面積上的有效吸附量.....	62
4.4.4 不同製程吸附劑之PH ₃ 氣體吸附容量比較	62
4.5 含銅活性成份吸附劑之表面元素價態分析與PH ₃ 氣體氧化反應 機制探討及再生測試	64
4.5.1 含銅活性成份吸附劑與PH ₃ 氣體吸附前後之表面元素價 態分析	64
4.5.2 含銅活性成份吸附劑之再生測試	65
4.6 複合含浸製備方法之有效吸附容量探討	74
4.7 吸附劑成本分析.....	74
第五章 結論與建議	79
5.1 結論.....	79
5.2 建議.....	80
第六章 參考文獻	82



圖目錄

圖 2-1 沸石之結構因子(a)以矽原子為中心之四面體，四個角各為一個 氧原子(b)由不同四面體以共用氧原子的方式結合在一起	10
圖 2-2 (a)沸石常見之次級結構單元(b)形成不同沸石結構種類之接和 原理	10
圖 2-3 數種沸石(A、X、Y、ZSM-5 型)微孔洞與中孔洞 (或以上) 孔 洞體積比較圖	12
圖 3-1 研究流程圖	24
圖 3-2 實驗系統架構圖	35
圖 4-1 ZSM-5 型沸石與Y型沸石擔體吸附 PH_3 氣體之去除效率	38
圖 4-2 分別含有銅、鋅、錳金屬(前驅物濃度皆為 1.0M)的三種Y沸石 吸附劑吸附 PH_3 氣體之去除效率	38
圖 4-3 硝酸銅溶液含浸濃度與實際披覆在吸附劑上之銅金屬重量百分 比之關係圖	43
圖 4-4 ZSM-5 型與Y型沸石擔體之孔徑分佈圖	46
圖 4-5 以不同硝酸銅溶液濃度含浸之吸附劑的比表面積	48
圖 4-6 以不同硝酸銅溶液濃度含浸之吸附劑的總孔洞體積	48
圖 4-7 以不同硝酸銅溶液濃度含浸之吸附劑的平均孔洞大小	49
圖 4-8 兩種不同擔體吸附劑在(a)不同含浸濃度(b)不同銅含量下，比表 面積下降百分比圖	51
圖 4-9 ZSM-5 型沸石SEM圖	52
圖 4-10 Y型沸石SEM圖	53
圖 4-11 在不同含浸濃度下，Cu/ZSM-5 zeolite與Cu/Y zeolite吸附劑對 PH_3 氣體的吸附容量圖	56
圖 4-12 兩種吸附劑之吸附容量、比表面積(物理因子)、銅含量(化學	

因子)百分比變化圖.....	57
圖 4-13 在不同銅金屬重量百分比下兩種不同擔體吸附劑的吸附容量 圖	60
圖 4-14 在不同銅金屬重量百分比下，單位面積上可吸附PH ₃ 氣體的 容量	61
圖 4-15 Cu/ZSM-5 zeolite吸附劑吸附前之ESCA掃瞄光譜圖(binding energy範圍 0~1350.00 eV)	67
圖 4-16 Cu/ZSM-5 zeolite吸附劑吸附後之ESCA掃瞄光譜圖(binding energy範圍 0~1350.00 eV)	68
圖 4-17Cu/ZSM-5 zeolite吸附劑吸附後P之ESCA局部掃瞄光譜圖	69
圖 4-18Cu/ZSM-5 zeolite吸附劑吸附前Cu之ESCA局部掃瞄光譜圖 ..	70
圖 4-19Cu/ZSM-5 zeolite吸附劑吸附後Cu之ESCA局部掃瞄光譜圖 ..	71
圖 4-20 已破出之Cu/ZSM-5 zeolite吸附劑(含浸濃度 5.0M)通氧後吸附 PH ₃ 氣體之去除效率.....	73
圖 4-21 不同含浸濃度製備之吸附劑，去除單位PH ₃ 氣體之成本比較圖 (a) Cu/ZSM-5 zeolite吸附劑(b) Cu/Y zeolite吸附劑(c) Cu/NaY zeolite吸附劑.....	78

表目錄

表 2-1 PH ₃ 氣體基本特性.....	4
表 2-2 半導體廢氣處理方式及其特性.....	5
表 2-3 以乾式吸附法處理氫化物系氣體相關文獻.....	7
表 2-4 不同擔體之特定PZC值(IEPS值).....	14
表 2-5 一般常見吸附材的特性及優缺點比較.....	16
表 2-6 擔體結合金屬觸媒的製備方法之優缺點比較.....	19
表 2-7 沸石結合金屬觸媒處理污染物氣體之相關文獻.....	22
表 4-1 乾式含浸法製備吸附劑的測試結果.....	41
表 4-2 ZSM-5 型與Y型沸石擔體之化學元素組成及矽鋁莫耳比.....	41
表 4-3 兩種沸石擔體含浸銅後之吸附劑各化學元素組成.....	42
表 4-4 ZSM-5 型與Y型沸石擔體之物理特性.....	45
表 4-5 不同含浸濃度製成之Cu/ZSM-5 zeolite、Cu/Y zeolite吸附劑的物 理特性分析.....	47
表 4-6 以ZSM-5 型沸石為擔體，重複含浸濃度為 5.0M之吸附劑的表 面特性.....	58
表 4-7 吸附劑對PH ₃ 氣體的吸附容量比較表.....	63
表 4-8 吸附劑吸附前後元素價態分析.....	72
表 4-9 單一活性成份(銅)與複合活性成份(銅、鋅)之吸附容量與表面 物理特性比較.....	75
表 4-10 製備不同活性成份比例之吸附劑成本.....	77

第一章 前言

1.1 研究背景

高科技產業中的半導體製造業及光電產業，在摻雜、磊晶及有機金屬化學氣相沉積法等製作過程中，常使用如 SiH_4 、 PH_3 、 AsH_3 等氫化物系氣體。這些氣體均具有非常高的毒性，因此在這些毒性廢氣排放到大型洗滌式中央廢氣處理系統(Central Scrubber)之前，需在各製程機台後端裝置小型局部廢氣處理設備(Local Scrubber)來處理這些毒性氣體，以避免廢氣直接經由管線輸送，發生結晶或粉塵堆積而導致管線破裂，甚至引發爆炸[1]。

局部廢氣處理設備處理製程所排放之廢氣，通常包括濕式洗滌法、高溫氧化法以及乾式吸附法[1,2,3]。其中乾式吸附法因為不需外加能源、維修費用低，且對毒性氣體去除效率高，因此實場上常用此技術去除 PH_3 、 AsH_3 等氫化物系(hydrides)氣體。

過去以乾式吸附法去除氫化物系氣體的研究中，通常使用共沉澱法或含浸法來製備吸附劑。活性碳是以含浸法製備吸附劑時常用的擔體。但從過去乾式吸附法研究中發現，不論是吸附劑在吸附過程中的氧化作用[4]或吸附完氫化物系氣體後與空氣接觸氧化[5]，皆會因放熱而導致吸附劑升溫，使得以活性碳為擔體的吸附劑在高溫下有自燃的危險[4]。

相對的，沸石是一種具有高比表面積、高孔洞體積的矽鋁化合物，且其熱穩定性較高，近年來用在揮發性有機物的去除上有逐漸取代活性碳的趨勢，但從文獻及相關產業報告搜尋中發現，在乾式吸附氫化物系毒性氣體的研究中，目前尚未發現以沸石為吸附劑擔體的相

關研究或產品開發。因此本研究嘗試使用沸石為擔體製備吸附劑，期望能以其熱穩定性的優勢，排除吸附劑會自燃的安全疑慮，以乾式吸附法去除 PH_3 氣體，並探討其對 PH_3 氣體的吸附效能。

1.2 研究目的

本研究的主要目的為探討以沸石為擔體、金屬觸媒為活性成份之吸附劑，吸附半導體廠排放之 PH_3 毒性氣體之吸附效能。

茲將本研究之目的條列說明如下：

- (1) 改變吸附劑成份，如沸石擔體、金屬觸媒種類或金屬觸媒含量，找出可以維持長時間高吸附效率之吸附劑的製備條件。
- (2) 將各種不同成份吸附劑之表面物化特性與吸附容量數據結合比較，探討影響 PH_3 氣體吸附量的主要因子。
- (3) 由吸附劑金屬元素與 PH_3 氣體反應前後價態的轉變，探討氧化反應機制及反應後生成的化合物。


第二章 文獻回顧

2.1 PH₃氣體及其吸附特性

2.1.1 PH₃氣體基本特性

PH₃ (磷化氫, Phosphine) 是一種無色、具有大蒜味的氣體，其基本特性資料列於表2-1 [6]。因為PH₃氣體在空氣中可能會自燃，所以應避免與空氣或氧化劑接觸，以免著火甚至爆炸。PH₃氣體具有急毒性，吸入會造成咳嗽、呼吸急速，嚴重時會呼吸困難，甚至昏迷及死亡。

2.1.2 局部廢氣處理設備去除廢氣之方法



局部廢氣處理設備處理製程所排放之廢氣，通常包括濕式洗滌法、高溫氧化法以及乾式吸附法三種[1,2,3]，其優缺點及適用性如表2-2所示。其中水溶性或易與水反應的氣體可以藉由濕式洗滌法去除；易燃性或易受熱分解的氣體可以用高溫氧化法來處理。然而，有些溶於水但不與水起反應，或可燃但不適合用高溫燃燒去除的氣體，則需要藉助填充乾式吸附劑的吸附床來去除其毒性，此方法即所謂乾式吸附法。因為乾式吸附法不需外加能源、維修費用低，且對毒性氣體去除效率高，因此實場上常用此技術去除PH₃、AsH₃等氫化物系氣體。

表 2-1 PH₃氣體基本特性[6]

物質狀態	氣體	顏色	無色
氣味	令人不悅的大蒜味	沸點	-88°C
溶解度	26g/100ml 水	爆炸界限	1.6% - 98%
八小時日時量平均容許濃度 TWA	0.3ppm	蒸氣密度	1.17
應避免之物質	空氣或任何氧化劑，如氯氣、酸、鹵化烴及水份(濕氣)。		

表 2-2 半導體廢氣處理方式及其特性 [1,2,3,4]

廢氣處理方式	處理機制	適用性	優點	缺點
濕式洗滌法 [1,2,3,4]	用水溶解並吸收混和氣體，增加接觸面積以促進氣液相間的質傳	腐蝕性、水溶性氣體	1. 設備便宜 2. 處理方式簡單	1. 與廢氣反應過的廢水還需經廢水處理系統處理 2. 僅能處理水溶性氣體
高溫燃燒、氧化法 [1,3,4]	利用高溫，使氣體達到氧化所需的溫度，轉變為無害氣體	燃燒性、毒性氣體	適用範圍廣	1. 如果氣體濃度低，則供給的能量及所需的燃料花費會很高 2. 運轉成本高 3. 氧化後之固體產物需要再利用濾器或水處理，增加廢棄物體積
乾式吸附法 [1,2,3,4]	廢氣通過裝有吸附劑的填充床，經吸附反應去除	依吸附材種類處理相對應氣體	1. 處理效率高 2. 不需額外供給能源	1. 吸附飽和後，需要填充新吸附劑 2. 不適用於容易堵塞或流量大的製程

2.1.3 乾式吸附法處理氫化物系氣體之吸附劑

以乾式吸附法處理氫化物系氣體的相關文獻彙整於表 2-3，從表中可以發現乾式吸附法所使用的吸附劑，其製備方式主要包括兩種方法：含浸法或共沈澱法(此兩種製備方法的操作方式、原理及優缺點將於 2.3 節詳細說明)，其中含浸法製備之吸附劑，是以活性碳為主要擔體成分，再加上金屬氧化物結合而成。金屬氧化物一般包括銅、鋅、鉻、汞、銀、鎘及錳等氧化物(其中氧化銅最常被使用)，並利用其氧化能力將氫化物系氣體氧化，其去除效率隨操作參數不同而異，但一般來說大多可達 90% 以上。

吸附劑中金屬氧化物的種類與比例會影響其對氫化物系氣體的吸附效能，如 Leondaridis et al.[7] 在研究中指出，CuO、ZnO 是吸附 SiH₄ 或 PH₃ 氣體吸附劑的主要成分，若再加入 AgO、HgO、CdO 等物質，則可增加氫化物系氣體的吸附效率，並改善吸附劑單位體積可吸附有毒氣體的量。其中 AgO、HgO、CdO 通常佔吸附劑總重的 0.01~10%，研究結果顯示，不論是吸附 SiH₄ 或 PH₃，加入 1% 重量 AgO 的吸附劑(內含 CuO 60%、ZnO 30%、Al₂O₃ 9% 及 1% AgO) 比未加入 AgO 成份的吸附劑之吸附效果佳。另外，福田秀樹等[8] 使用比表面積 150 m²/g 以上之二氧化錳，銀化合物及氧化銅為主要成份之吸附劑，來吸附 SiH₄、PH₃ 等有害氣體。吸附劑中的銀化合物，如碳酸銀、硝酸銀等，除了扮演吸附功能的角色外，同時也是使吸附劑存在於許多水份的大氣中，仍保有充分吸附力的主要因素。吸附劑中若銀化合物的比例過高，將導致支出的成本與淨化力不成比例，反之，比例過低則無法得到充分之淨化力，而氧化銅比例過高則會使吸附能力降低。

表 2-3 以乾式吸附法處理氫化物系氣體相關文獻

吸附劑製備方法	處理氣體	吸附劑主要成分	參考文獻
含浸法 (Impregnation Method)	AsH ₃	活性碳、金屬氧化物	[2]
	AsH ₃	活性碳、CuO、CrO ₃	[9]
	AsH ₃	活性碳、CuO、CrO ₃ 、AgO	[4]
	PH ₃ 、AsH ₃	FCA 活性碳	[5]
共沈澱法 (Coprecipitation Method)	PH ₃ 等氫化 物系氣體	CuO、ZnO、AgO、HgO、CdO	[7]
其他[註]	AsH ₃	KMnO ₄ /alumina	[4]
	AsH ₃	CuSO ₄ /silica gel	[4]
	AsH ₃	活性成份為 CuO	[4]
	PH ₃ 等氫化 物系氣體	MnO ₂ 、Al ₂ O ₃ 、CuO、AgO	[8]

[註] 吸附劑其他製備方法說明：

參考文獻[4]：Carus Chemical、Purafil 及 Novapure 公司之產品，文獻中未明確說明製備方式。

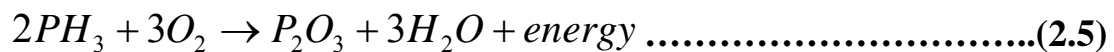
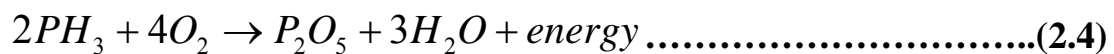
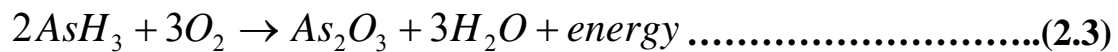
參考文獻[8]：直接將吸附劑各成份固體加水捏合成混和物再壓製成型。

2.1.4 氫化物系氣體吸附前後價態之轉變

以乾式吸附法去除氫化物系氣體，氧化反應是主要的去除機制，且吸附過程因為氧化而放熱。Hardwick and Mailloux [4]以及Haacke et al. [9]研究中發現，以氧化銅吸附AsH₃氣體，因氧化反應使得氧化銅與AsH₃分別轉為零價銅與零價砷，且吸附後一旦與氧氣接觸，零價銅再度氧化為二價氧化銅，零價砷則氧化為三價砷(As₂O₃)，接觸氧氣後之反應方程式如 2.1 及 2.2 式[4]。



另外，Colabella et al.[5]在研究中將吸附PH₃、AsH₃氣體後的吸附劑通入氧氣，結果發現吸附劑具有再生能力，所以可以增加毒性氣體的總吸附容量，而AsH₃氣體通氧後氧化為As₂O₃，PH₃氣體則可能氧化為P₂O₅、P₂O₃或其他與PO₄有關的化合物。通氧後反應方程式分別如 2.3~2.5 式。



2.2 沸石之基本特性

2.2.1 沸石基本骨架結構與分類

沸石是 SiO_2 、 Al_2O_3 配合鹼金屬、鹼土金屬或稀土金屬組成之矽鋁酸鹽之晶體結構[10]，如圖 2-1(a)所示，沸石的基本結構是以矽或鋁為中心的四面體所構成之三度空間晶體， SiO_4 及 AlO_4 是以各種規則排列方式，共有氧原子而結合在一起(圖 2-1(b))。而其中由於 AlO_4 帶負電，所以必須仰賴陽離子來平衡使之成為電中性。沸石結構可表示為 $(\text{M}_x^+, \text{M}_y^{2+})(\text{Al}_{(x+2y)} \text{Si}_{n-(x+2y)} \text{O}_{2n} \cdot m\text{H}_2\text{O})$ ，其中 $\text{M}_x^+, \text{M}_y^{2+}$ 是交換陽離子，一般常見的如鈣、鎂、鈉、鉀； m 是水分子的數目， $(x+2y)$ 及 $n-(x+2y)$ 分別是鋁及矽四面體的個數[11]。

常見沸石種類有A型、X型、Y型、Mordenite型及ZSM型，其不同類型的分類方式主要是依據次級結構單元(Secondary building unit, SBU)的連結方式不同來分類，次級結構單元是由上述之基本四面體單元(Primary unit，統稱為 TO_4 四面體)共有氧原子連結而成，如圖 2-2(a)所示，透過不同的次級結構單元相互連接即可產生各種不同沸石之結構(圖 2-2(b))。

2.2.2 沸石孔洞之性質

沸石孔洞中之金屬離子及水分子有相當自由的機動性，致使沸石具有離子交換及可逆之脫水性。沸石孔洞具有很大的比表面積(每克可達數百平方公尺)，空體積約佔 20~50%，可大量吸附和儲存分子。沸石表面一般由粉末顆粒堆砌而成，且具有多孔隙之特點。



圖 2-1 沸石之結構因子(a)以矽原子為中心之四面體，四個角各為一個
氧原子(b)由不同四面體以共用氧原子的方式結合在一起[11]

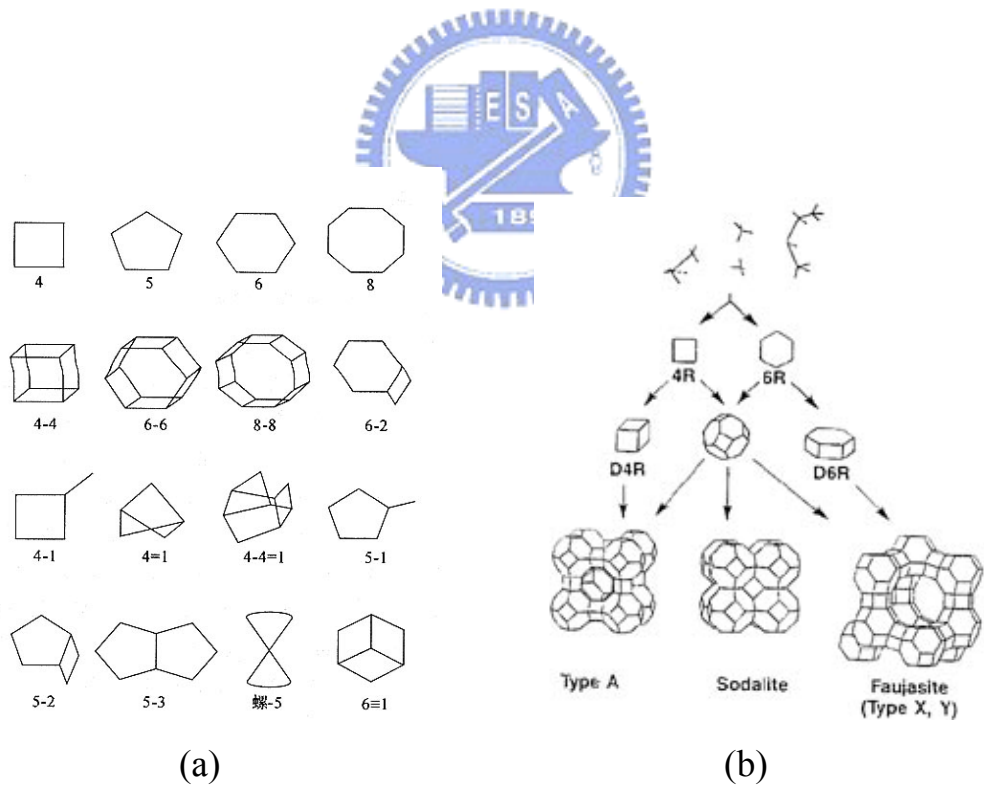


圖 2-2 (a)沸石常見之次級結構單元(b)形成不同沸石結構種類之接和
原理[10]

沸石孔洞大小方面，A 型、ZSM-5 型及 Y 型之骨架結構的最大孔洞分別為八元環、十元環及十二元環，分別代表小、中及大孔洞沸石 [12,13]。一般來說，判定沸石孔洞特性除了視其平均孔洞尺寸與總孔洞體積外，更重要的，應該根據其在不同孔徑下之孔洞體積大小 (Pore size distribution) 來做為判斷依據。而具有孔洞的材質可依其孔洞尺寸分成 (a) 微孔洞 (microporous) $d < 2\text{nm}$ (b) 中孔洞 (mesoporous) $2\text{nm} \leq d \leq 50\text{nm}$ (c) 大孔洞 (macroporous) $d > 50\text{nm}$ [14]。

圖 2-3 為文獻中 [15、16、17、18、19] 數種沸石 (包括 A、X、Y、ZSM-5 型) 之微孔洞與中孔洞 (或中孔洞以上) 的孔洞體積比較圖。其中沸石的中孔洞以上範圍所佔之孔洞體積愈大，代表較大孔洞之沸石，如圖中之 X、Y、ZSM-5 型沸石 (中孔洞範圍之所佔之孔洞體積比微孔洞範圍所佔之孔洞體積大)，其中，矽鋁比為 50 的 ZSM-5 沸石 (在圖中標示為 ZSM-5(50)) 此特性最為顯著 [19]，但也有研究 [18] 發現，ZSM-5 沸石幾乎所有比表面積 (93~97%) 及孔洞體積 (70~85%) 分佈在微孔洞範圍，可能與其基本結構與結晶型態有關。

5A 型沸石之微孔洞體積遠大於中孔洞體積，代表其孔洞大小大都分佈在微孔洞，因此，相對於 5A 沸石而言，13X 沸石的孔洞較大而呈現較高的飽和吸附量 [16]。

2.2.3 沸石之親疏水性及矽鋁比

沸石中 AlO_4 四面體因帶負電荷會互相排斥，所以不能互相連接，因此矽四面體的個數大於鋁四面體的個數，使沸石的矽鋁比 (Si/Al ratio) 大於或等於 1 [13]，其中矽鋁比高的沸石，屬於疏水性沸石 (或稱為疏水性分子篩) [20]，因為其矽鋁比高 (鋁原子相對較少)，平衡時所需的陽離子較少，極性較小，導致其對水或其他極性分子的親合力

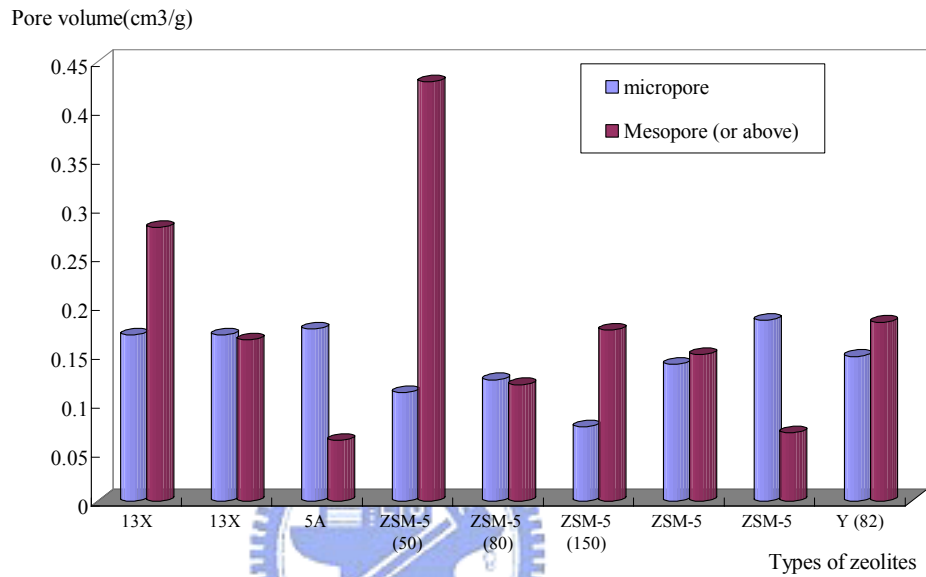


圖 2-3 數種沸石(A、X、Y、ZSM-5 型)微孔洞與中孔洞 (或以上) 孔洞體積比較圖(文獻來源:圖中由左而右依序為 13X[15]; 13X[16]; 5A[16]; ZSM-5(50)[19]; ZSM-5(80)[19]; ZSM-5(150)[19]; ZSM-5[17]; ZSM-5[18]; Y[18])

很低[21]。因此在有水氣的存在下，矽鋁比高的沸石因較不受水氣影響，使其對吸附質的飽和吸附量較其他沸石高[22]。此外，矽鋁比高的沸石在高溫下操作(如觸媒氧化)之安全性亦較高，因此常常被同時用來作為吸附與觸媒焚化的材料[23]。Tantet et al. [24]指出，容易再生亦是其優於其他種類的特性之一。

一般來說，A 型及 X 型沸石屬於低矽含量沸石(Si/Al 比值約 1~1.5 之間)，Y 型及 Mordenite 型沸石屬於中矽含量沸石(Si/Al 比值約在 1.5~5 之間)，而高矽含量沸石(Si/Al 比大於 5)一般指 ZSM 系列沸石。

2.2.4 沸石之其他性質

Pinna [25]在金屬觸媒製備的文獻中指出，一般擔體材料懸浮在水溶液中往往會極化或表面帶電。如表 2-4，每種不同的擔體都有特定的 PZC 值(IEPS 值)，即當此擔體浸泡在與其 PZC 值相等的 pH 值之溶液中時，其表面是不帶電的，但當溶液 pH 值比其 PZC 值低時(酸溶液)，擔體表面會帶正電而吸附陰離子，反之，當溶液 pH 值比其 PZC 值高時(鹼溶液)，擔體表面會帶負電而吸附陽離子。沸石、二氧化矽或矽鋁化合物的 PZC 值較低，因此一般在金屬觸媒製備的溶液中較容易吸附陽離子。

表 2-4 不同擔體之特定 PZC 值(IEPS 值) [25]


Oxide	IEPS	Adsorption
Sb ₂ O ₃	<0.4	Cations
WO ₃	<0.5	
SiO ₂	1.0–2.0	
U ₃ O ₈	≈4	Cations or anions
MnO ₂	3.9–4.5	
SnO ₂	≈5.5	
TiO ₂	≈6	
UO ₂	5.7–6.7	
γ-Fe ₂ O ₃	6.5–6.9	
ZrO ₂ hydrous	≈6.7	
CeO ₂ hydrous	≈6.75	
Cr ₂ O ₃ hydrous	6.5–7.9	
α-, γ-Al ₂ O ₃	7.0–9.0	
Y ₂ O ₃ hydrous	≈8.9	
Fe ₂ O ₃	8.4–9.0	
ZnO	8.7–9.7	
La ₂ O ₃	≈10.4	
MgO	12.1–12.7	

2.2.5 沸石與其他吸附材的比較

(1) 特性比較

沸石與一般常見之吸附材如活性碳、中孔洞物質之優缺點的比較如下表 2-5 所示，其中新開發的中孔洞沸石具有較大孔洞以及較高比表面積的優點，但在實際應用上受到吸附條件(如對低濃度 VOC 的吸附效率低)及經濟上的限制。此外，活性碳在吸附應用上往往具有高溫易燃或毒化的風險，因此近年來有逐漸被沸石取代的趨勢[4,26,27,28]。

(2) 吸附效能比較



Zhao et al. [29]及 Hu et al. [30]用幾種不同吸附材(MCM-41、活性碳、疏水性 Y 沸石及 silicalite-1)吸附不同種類揮發性有機物(如苯、四氯化碳、己烷)來比較其吸附效能，研究發現在低濃度下各種不同吸附材對相同的 VOC 之飽和吸附量由大至小依序為:活性碳>疏水性 Y 沸石>silicalite-1> MCM-41；在高濃度下則為:MCM-41 >活性碳>疏水性 Y 沸石>silicalite-1。其中疏水性 Y 沸石的比表面積及孔洞體積皆比活性碳與 MCM-41 還小，但比 silicalite-1 大，此現象也反應在高濃度下的飽和吸附量上。而特別的是，中孔洞材質 MCM-41 在低濃度下的吸附效率很低。

另外，Baek et al. [23]研究中發現，沸石中(文獻中以 Y 型、Mordenite 型、ZSM-5 型及 Beta 型四種沸石進行比較)以疏水性 Y 沸石(矽鋁比 80)的比表面積及孔洞體積皆最大，此特性是造成其對甲苯吸附量最大的原因。

表 2-5 一般常見吸附材的特性及優缺點比較[4,26,27,28]

	優點	缺點
沸石	<ol style="list-style-type: none"> 1. 可藉由改變矽鋁比，提高吸附效果或增加其活性[26] 2. 具有單一大小微孔徑的晶體結構性質，可做選擇性吸附[27] 3. 熱穩定度較佳[26,27] 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 孔徑非均勻分布 2. 平均孔洞較小，吸附大分子 VOC 受限制[26]
中孔洞物質	<ol style="list-style-type: none"> 1. 可以調整孔徑大小與控制材質且孔徑分布狹小[26] 2. 水熱穩定性高[26] 3. 對水氣吸附力低，屬於疏水性材質，脫附 VOC 速率不僅快且所需的溫度較低 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 吸附型態為 IV，所以在低濃度下對 VOC 的吸附效率低[26] 2. 價格昂貴
活性炭	<ol style="list-style-type: none"> 1. 價格便宜，可回收溶劑[27] 2. 可吸附的種類廣[26] 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 本身為可燃物且吸附含酮類物質易著火[4,26,27] 2. 吸附過程中，受水氣影響很大，且孔隙容易阻塞[26] 3. 難脫附高沸點溶劑 4. 促進某些溶劑因聚合或氧化作用而轉為有毒或不溶的化合物[26,27]

2.3 沸石為擔體之吸附劑製備及其應用

2.3.1 金屬觸媒與擔體

吸附劑中一般包含擔體與金屬觸媒兩部分，擔體必須具備高的孔隙度與高耐熱性(有高的比表面積及合適的機械強度)來分散金屬觸媒、增加熱穩定度及觸媒使用時效，如氧化鋁、沸石等；金屬觸媒又稱活性相，必須具備足夠的擴散狀態以產生高的比表面積與最大的活性[25]。可以跟污染物有效反應的活性相與特性良好的擔體結合所製成的吸附劑，方能高效率及維持長時間地去除污染物氣體。

2.3.2 擔體結合金屬觸媒之製備方法

一般吸附劑之金屬觸媒與擔體結合的方法包括含浸法與共沈澱法[10,25,31]。含浸法為本研究之重點，將這些方法分述如下，並將其優缺點比較列於表 2-6 中。

(1) 含浸法(impregnation method):

含浸法是製造觸媒最簡單的方法。其必要程序為將擔體與定量的金屬前驅物溶液接觸，再經過熟化、乾燥與鍛燒[25]。硝酸鹽、碳酸鹽及醋酸鹽是較常使用的金屬前驅物鹽類。一般來說，含浸觸媒方法可以區分為兩種，其中之一是直接將擔體浸入大量溶液中，經攪拌讓金屬均勻分散於擔體內，稱為濕式含浸法(wet impregnation)。另一種方法，稱為乾式含浸法(dry impregnation)或初濕含浸法(impregnation to incipient wetness)，則是將相當於或稍少於擔體總孔

洞體積之適當濃度的溶液，以噴灑的方式，潤濕欲含浸之擔體[10,31]。

離子交換法與溼式含浸法相類似，若要清楚區分，離子交換法可以說是強調在其製備過程中有離子置換作用。另外就以金屬披覆在擔體上的量來比較，一般來說，離子交換法的披覆量較少。

(2) 共沈澱法(coprecipitation method)

將各種化合物溶液藉由攪拌混和均勻，使金屬鹽類與擔體接觸而產生不溶性的金屬氫氧化物或金屬碳酸物，再經由加熱過程，轉為氧化物[25,31]。一般來說，以硝酸鹽類或有機化合物(如甲酸鹽或草酸鹽)作為金屬前驅物是比較好的選擇，且避免使用會還原成硫化物(金屬毒化物)的硫酸鹽，然而，甲酸或草酸鹽因為比較昂貴且在鍛燒過程中較不易完全分解，而硝酸鹽類比較便宜且特別溶於水，因此硝酸鹽是最常被使用的鹽類[25]。

由上述兩種方法形成不溶性的金屬鹽後，一般還要經過過濾、水洗、乾燥、鍛燒等步驟。過濾及水洗是為了去除擔體外多餘的前驅物溶液，乾燥是為了去除金屬鹽上多餘的水分，而鍛燒則是為了將金屬前驅物轉化成金屬氧化物，同時去除不必要的雜質[31]。

2.3.3 以沸石為擔體吸附氣體之金屬觸媒種類及其在污染氣體去除上之應用

文獻中較常用來與沸石結合的金屬觸媒之元素包括: Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ag 等。其製備方法與欲處理之氣體種類整理於下表 2-7。在整理此表的過程中發現，沸石擔體與金屬觸媒結合的方法大多採用含浸法或離子交換法，且此類文獻探討的主題常比較不同種

表 2-6 擔體結合金屬觸媒的製備方法之優缺點比較 [10,25,31]

製備方法	優點	缺點
含浸法	<ol style="list-style-type: none"> 1. 方法簡單、經濟[25,31]。 2. 當金屬濃度需求較高時，可以反覆使用含浸法來提高濃度[25]。 3. 製成的吸附劑形狀大小即擔體的形狀和大小[31]。 4. 因為省去了過濾步驟(有時亦可省去水洗步驟)，因此所需設備少[31]。 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 擔體負載金屬的量受到金屬前驅物溶解度的限制[25]。 2. 即使以多重含浸法(multiple impregnation)製備觸媒，難以達到 20%以上金屬比例[31]。
(1)乾式含浸法	<ol style="list-style-type: none"> 1. 可減少如濕式含浸之活性成份的損失[31]。 2. 可對含浸的量做精準的控制。 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 均勻性較差[10,31]。
(2)濕式含浸法	<ol style="list-style-type: none"> 1. 經適當時間攪拌，分佈均勻[10,25]。 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 攪拌花費較多時間[25]。 2. 使用過之含浸液，無法一再使用[10]。
共沈澱法	<ol style="list-style-type: none"> 1. 可將不同活性金屬成分均勻混合成分子級的顆粒擔持在擔體上。 2. 可於擔體上負載較大量(10-15%以上)的金屬觸媒[25]。 	<ol style="list-style-type: none"> 1. 步驟較繁雜(如需調整 pH 值、過濾及水洗)。 2. 若含有兩種或多種金屬觸媒，金屬化合物沈澱速率可能不一致，因而影響觸媒之結構[31]。

類的沸石擔體或金屬觸媒對氣體的去除率或吸附容量的關係[22,23, 32,33]；或探討金屬觸媒披附量的多寡(一般與沸石矽鋁比、有無重複製備或不同製備方法有關)對氣體吸附或氧化效能的影響[22,34]；另外，亦有針對不同的吸附劑製備程序，如製備方法、攪拌溫度[33]等來做比較。如果研究中有涉及到高溫氧化過程來去除氣體，則往往會以氧化所需的溫度來比較金屬氧化觸媒的活性[22,23]。

2.3.4 影響沸石吸附效能之因素

Lee et al. [35]在天然沸石吸附一氧化碳的研究中指出，沸石吸附能力的強弱與沸石的孔隙分佈、陽離子的種類與沸石的成份有關。

另外，顏[11]探討實驗參數中影響沸石吸附效能的因素，包括吸附劑的顆粒大小、進流濃度以及沸石本身特性之影響(如矽鋁比、比表面積、微孔比例、孔隙直徑等等)。研究結果發現，粉末吸附劑因較能均勻吸附住吸附質，故其吸附能力比顆粒吸附劑為佳；入流濃度愈高，單位吸附劑的平衡吸附量愈高，如當入流濃度為 1000ppm 及 100ppm 時，Y 沸石對甲苯的飽和吸附量分別為 127.3mg/g 及 43.77mg/g；矽鋁比愈高的沸石，因為較不受水氣影響，導致吸附容量較大。

2.4 小結

從以上文獻整理發現，沸石在現今污染物防制中已成為廣泛被利用的吸附劑或高溫觸媒氧化的催化劑，除了 2.3 節提到沸石應用之外，如混合氣體的吸附[21]，或甚至運用在去除太空船船艙內的CO₂[28]等等，皆屬於近年來進行沸石研究的範疇，但從過去研究中發

現，沸石大多應用在揮發性有機物的去除，且呈現出高吸附效能、高活性等優點。除了揮發性有機物外，往後應該可以將其應用於去除半導體工業製程中所排放出的毒性氣體，此研究方向應該值得我們持續的努力。



表 2-7 沸石結合金屬觸媒處理污染物氣體之相關文獻

處理物種	處理方式	沸石擔體	金屬觸媒種類(含量)	前驅物	製備方法	Reference
TCE	常溫吸附 高溫氧化	ZSM-5	Cr (沸石沸石矽鋁比為 30、50、80、 120 時, 含量為 1.42、0.88、0.57、0.26%)	硝酸鹽	離子交換法 (60°C 下攪拌)	[22]
甲苯	常溫吸附 高溫脫附氧化	Y	貴重金屬 Pt、Pd 過渡金屬 Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ag	硝酸鹽	離子交換法 含浸法	[23]
NO	選擇性觸媒還原 法	Mordenite ZSM-5	Cu、Co、Ni、Mn	醋酸鹽(Cu、Co、Mn) 硝酸鹽(Ni)	離子交換法(重複) (分別在 30、55、80°C 下攪拌)	[33]
DCM TCE	高溫氧化	ZSM-5	Mn (1、4.3、8.3%)	硝酸鹽	含浸法	[34]
NO	高溫氧化	Y	MnO ₂	醋酸鹽	沈澱法	[36]
NH ₃ 、CO、 CH ₄ 、CO ₂	常溫吸附 高溫氧化	USY ZSM-5	Ni (8.7% with USY 3.5% with ZSM-5)		離子交換法	[32]
NO	常溫吸附	Y	MnO ₂ (5、15%)	醋酸鹽	沈澱法	[37]
CH ₄	高溫氧化	ZSM-5	Ag (1.2、5.9%)	硝酸鹽	離子交換法(重複)	[38]
dihydrogen	低溫吸附	ZSM-5	Zn	硝酸鹽	含浸法	[39]

第三章 實驗方法與步驟

3.1 研究流程

本研究之研究流程圖如圖 3-1 所示。本研究採用不同物化特性之 ZSM-5 型與 Y 型兩種沸石為擔體，並選用銅、鋅、錳三種金屬觸媒為活性成份，以含浸法結合擔體與活性成份製備吸附劑，進行 PH_3 氣體的吸附研究。

茲將本研究之流程條列說明如下：

1. 首先進行兩種沸石擔體的空白吸附測試，以了解擔體的吸附效能。
2. 以濕式含浸法(含浸濃度為 1.0M)分別製備含有銅、鋅、錳三種金屬觸媒的吸附劑，找出可有效去除 PH_3 氣體的金屬觸媒種類，再以乾式含浸及濕式含浸兩種方法製備吸附劑並進行吸附測試，選定較佳的含浸方法(由實驗初步結果選擇銅金屬觸媒及濕式含浸法分別為本研究吸附劑之活性成份及製備方法)。
3. 改變硝酸銅前驅物溶液濃度(0.1~5.0M)，以濕式含浸法製備不同沸石擔體、不同金屬含量之吸附劑。
4. 分析吸附劑表面特性，包括元素含量分析，量測比表面積、孔洞體積與孔徑大小，觀察粒徑大小與外型，以及判定表面元素價態。
5. 進行吸附測試，找出吸附劑之最佳有效吸附容量、最佳含浸濃度，並探討有效吸附容量在不同銅金屬比例下的變化趨勢以及影響有效吸附容量之物理或化學因子。

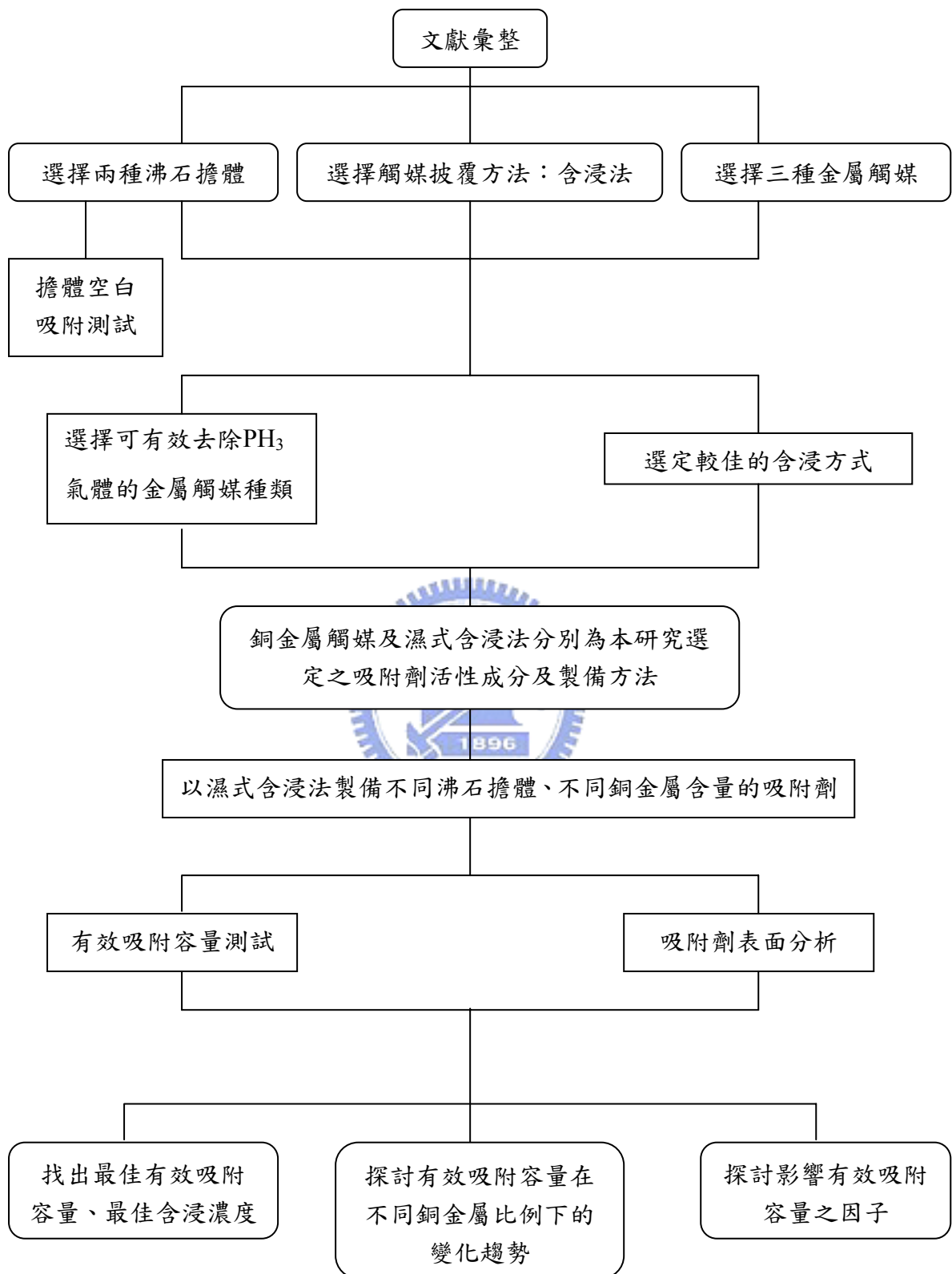


圖 3-1 研究流程圖

3.2 吸附劑製備

3.2.1 沸石擔體與金屬觸媒的選擇

一般來說，比表面積、總孔洞體積與平均孔徑可以代表孔洞物質之表面物理特性，除此之外，矽鋁莫耳比也可以用來描述如沸石這種兼具孔洞性質的矽鋁化合物之基本特性。本研究選用 ZSM-5 型 (CBV5524G, Zeolyst, USA) 與 Y 型沸石 (CBV500, Zeolyst, USA) 為擔體，因為此種 ZSM-5 型沸石其特性為矽鋁比高、平均孔徑較大，而 Y 型沸石的特性則為比表面積高且具有較大的總孔洞體積，兩者性質上的差異有利於在後續的研究中進行吸附劑之表面特性比較。

活性成份方面，銅、錳、鋅等金屬觸媒不僅常常用來處理如揮發性有機污染物等物質，處理氮氧化物系氣體的吸附劑之成分中亦包含此三種金屬觸媒[4,7,8,9]，因此在本實驗中，選擇這三種金屬觸媒，來測試其對 PH_3 氣體的吸附效能。

3.2.2 吸附劑製備方法及流程

如前 2.3.3 節所述，含浸法是常用來結合沸石擔體與金屬觸媒的方法，含浸法又分為濕式含浸與乾式含浸兩種，本研究分別以此兩種方法製備吸附劑，從初步測試結果選擇較佳的含浸方式來進行接下來的研究。濕式含浸與乾式含浸的製備流程分述如下：

(1) 濕式含浸:

在過去研究中，以濕式含浸法製備吸附劑其前驅物水溶液之濃度一般皆配置在低濃度範圍，1.0M 以上並不常見，因此金屬真正承载

在擔體上的量並不高。本研究為了提高吸附劑中金屬的含量，採用高濃度濕式含浸法，將溶液濃度配置範圍從 0.1M 提高至接近前趨物(本研究使用之金屬前驅物為硝酸鹽類)在水中的飽合溶解度約 5.0M 為止。其詳細製備流程敘述如下：

以製備含浸 1.0M 硝酸銅溶液的吸附劑為例。將 60.4g 的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 溶於水中，加水至 250ml，即配置成 1M、250ml 的硝酸銅水溶液，再將 10g 沸石加入配置好的硝酸銅水溶液中，在常溫下以電磁攪拌器(Cimarec 2, Thermolyne, Iowa, USA)持續攪拌 12 小時，再以抽濾法收集固體物，經過去離子水水洗後，於 120°C 乾燥箱中乾燥 12 小時，最後放入 550°C 鍛燒爐中(A-550, VULCAN, Japan)鍛燒 6 小時，鍛燒後待吸附劑回復至室溫，研磨成粉狀保存於乾燥箱內。

另外，當前驅物水溶液達飽和溶解度後，為了進一步提高吸附劑中金屬的含量，本研究使用重覆含浸[33,38]的方法，亦即將 5.0M 含浸過後製成的吸附劑再一次加入 5.0M 的前驅物水溶液中，經過攪拌、過濾、水洗、乾燥、鍛燒，最後研磨成粉。

以濕式含浸法製備吸附劑時之金屬成份佔吸附劑總重量的比例往往不高(大多在 10% 以下)，因此含浸過後的前驅物水溶液中金屬的減少量有限，溶液濃度變化不大，且本研究重複含浸實驗所配置的前驅物水溶液(5.0M)屬於高濃度範圍，理論上溶液中硝酸銅減少量不到 1%，所以直接使用一次含浸後的溶液來進行重複含浸實驗。

(2) 乾式含浸:

本研究以乾式含浸法配置重量百分比為 10% CuO、90%Y 型沸石擔體的吸附劑，即將金屬前驅物($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)約 3.04g 溶於少量

水中(約 7~9ml)，以塑膠滴管將前驅物溶液緩慢均勻滴在 9.0g 的 Y 型沸石上，攪拌達初濕點後(呈現泥濘狀)，在 120°C 乾燥箱中乾燥 1.5 小時，再放入 550°C 鍛燒爐中鍛燒 6 小時，待吸附劑回復至室溫，研磨成粉狀即可得到 10% 氧化銅活性成份的吸附劑。

3.3 吸附劑表面特性分析

3.3.1 吸附劑元素成份分析

吸附劑的化學元素組成分析是由清華大學貴儀中心的感應耦合電漿原子發射光譜分析儀(Inductively Coupled Plasma- Atomic Emission Spectrometry, ICP-AES)量測，即將沸石粉體加強酸消化，再將樣品導入電漿受熱產生一系列去溶劑、分解、原子化、離子化及激發等反應。被激發的待測元素之原子或離子所發射出的光譜線，經由光譜儀分光及偵測，進行元素之定性定量分析。本研究分析的元素包含沸石的主要成份矽、鋁元素、微量元素鈉、鐵、鈣，以及與沸石擔體結合的金屬活性成份。

3.3.2 吸附劑比表面積、孔洞體積與平均孔徑分析

吸附劑表面物理特性的分析是由本實驗室的高解析度自動物理脫附分析儀(ASAP 2020, Micromeritics, USA)來量測，主要分析項目包括比表面積、總孔洞體積、平均孔徑與孔徑分布(此分析儀之孔徑分佈分析的範圍在 2nm 以上)。

高解析度自動物理脫附分析儀的操作步驟主要分成前置作業、脫氣(degas)與樣品分析三步驟，簡述如下：

- (1) 前置作業:先將待測樣品放入 120°C 烘箱內乾燥三小時,去除水氣。
- (2) 脫氣: 將樣品置於特製的玻璃管中,採用加熱抽真空的方式,將樣品表面的水氣與雜質去除。
- (3) 樣品分析:脫氣完成後,把玻璃管取下計算樣品淨重,再將玻璃管移置分析位置,儀器會自動經由氮氣導入,調整不同 p/p_0 壓力點,在不同分壓下計算氣體吸附量分析,進而得到分析數據。

樣品表面物理特性分析一般以 BET 及 BJH 兩種分析方法為主,分述如下:

(1) BET 法[40]:

吸附劑BET比表面積(a_s)是藉由氣體吸附的方法來量測,當吸附氣體進入吸附劑後,在不同相對壓力 p/p_0 下(橫軸)量測氣體吸附量(n_a)(縱軸)並作圖,即得到等溫吸附線。單層吸附量(n_m)即可利用以下BET公式(3.1 式)來計算:

$$\frac{\frac{p}{p_0}}{n_a \left[1 - \left(\frac{p}{p_0} \right) \right]} = \frac{1}{n_m c} + \frac{c-1}{n_m c} \times \frac{p}{p_0} \quad (3.1)$$

其中 p : 吸附氣體平衡時壓力(Pa)

P : 吸附氣體的飽和蒸氣壓(Pa)

C : BET 參數

n_m : 單層吸附量(mole/g)

n_a : 吸附氣體量(mole/g)

由等溫吸附曲線之相對壓力 0.05 至 0.3 範圍內之斜線斜率 b 及截距 a 可以求得 n_m :

$$n_m = \frac{1}{a+b} \quad (3.2)$$

吸附劑之單位質量比表面積(a_s)即可求得:

$$a_s = n_m a_m L \quad (3.3)$$

其中 L : 亞佛加厥數

a_m : 77k 氮氣分子截面積(0.162nm^2)

以 BET 法求取孔洞體積(V_p)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做圖, 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式(3.4)求得:

$$V_p = \left[\frac{(S_n - S_{n+1})(t_1 + t_2)}{2} \right] K \quad (3.4)$$

其中 V_p : 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)計算是以 4 倍孔洞體積除以 BET 比表面積值求得, 如式(3.5)所示:

$$D = \frac{4V_p}{a_s} \quad (3.5)$$

(2) BJH 法[13]

孔洞大小的計算是由分段逐步積分的方式由大孔洞往小孔洞的脫附, 其 P/P^0 由近於 1 的值向小於 1 的方向來分析。

(A) 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:

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

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

$$V_{p1} = R_1 \Delta V_1 \quad \text{其中 } R_1 = r_{p1}^2 / (r_{k1} + \Delta t_1)^2$$

其中 V_{p1} : 孔洞體積,

r_{p1} : 孔洞半徑

t_1 : 吸附在樣品上之吸附層厚度

ΔV_1 : 當壓力變化時脫附的體積

r_{k1} : 在物理吸附層裡面, 為發生毛細現象位置之孔洞半徑。

(B) 若繼續降低相對壓力, 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:

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



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

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

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

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

其中 \overline{rp} : 在一個相對壓力下的平均半徑

\overline{rc} : 脫附前後半徑的平均

\overline{tr} : 相對應壓力下的物理吸附層厚度

AC: 被脫附物理吸附層的平均表面積

AP: 孔洞的表面積

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

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

即可求得計算 BJH 之孔洞體積

3.3.3 吸附劑的型態、粒徑大小分析

吸附劑的粒徑大小，含浸金屬前後以及吸附前後的型態變化是由國立交通大學奈米科技研究所掃瞄式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscopy, SEM，儀器型號: FE-SEM JEOL-6700F)偵測，掃瞄式電子顯微鏡是利用電磁透鏡聚集之電子束經由掃瞄線圈控制使其來回移動，在螢幕中同步觀察。



3.3.4 吸附劑表面元素價態分析

吸附劑表面元素價態分析是由工業技術研究院材化所之化學分析光譜儀(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, ESCA，儀器型號: PHERMO G-ESCA LAB250)量測。其原理為將特定能量之 X-ray 打入物質表面的原子，原子之內層電子被打出後形成光電子，由偵測器量測光電子之動能(KE)，並由以下 3.6 式計算出該光電子之結合能(BE)，最後由待測原子之結合能與標準圖庫(NIST, National Institute Standards and Technology, XPS Database)比對，來辨別原子的價態。

$$BE = h\nu - KE - \Phi \dots\dots\dots(3.6)$$

式中 BE: Binding Energy，原子中被打出之光電子結合能

$h\nu$: 入射 X 光能量

KE: Kinetic Energy，被發射之光電子的動能

3.4 PH₃氣體吸附效率實驗

3.4.1 實驗系統

本研究之PH₃氣體吸附效率實驗系統操作在室溫下進行(室內空調溫度約 25±1°C)，為了防止實驗操作過程中PH₃氣體經由管線外洩，使用幫浦抽氣使系統內部壓力維持在微負壓(約-5cmHg)下，實驗系統架構圖如圖 3-2 所示，由氣體進口端、吸附管、偵測器及氣體出口端四部份所組成。分述如下：

(1) 氣體進口端：

PH₃氣體由氣體鋼瓶供應(1% PH₃+He，聯華氣體工業股份有限公司)，濃度約為 10000ppm，進流流量為 0.2lpm，由質量流量控制器(Mass Flow Controller, 1SLM, BROOKS, 5850E SERIES)來控制。另一個氣體鋼瓶為氮氣，作為清潔管線或稀釋PH₃氣體濃度之用，流量為 2lpm，亦由質量流量器(Mass Flow Controller, 10SLM, BROOKS, 5850E SERIES)來控制。

(2) 吸附管：

本實驗之吸附管為不銹鋼管，管內徑 2.25cm(截面積 3.98 cm²)，管長 11.7cm，實驗時管內吸附劑之上方與下方各填塞 2cm厚的石英棉，以避免沸石粉末受氣體吹動而流失，同時在吸附管下方裝設內有鐵弗龍濾紙(Zefluoro membrane, 47mm diameter, 2.0 μm pore size, Pall Corp., Michign, USA)的濾紙夾，防止微粒經由管線進入濃度偵測器中。

(3) 偵測器:

FTIR (Fourier Transform Infrared spectrometry, 霍氏紅外光譜儀) 是本實驗用來量測 PH_3 氣體濃度的儀器，其主件包括紅外光源(IR source)、干涉儀(interferometer)、分光儀(beam splitter)、固定鏡片(fixed mirror)、密閉吸收槽(gas cell)及偵測器(detector)等等。其原理為對量測區域發射一道光束，並量測光束通過氣體之後的強度變化量，由於每種氣體分子都有其特定的紅外光吸收係數，在光束通過量測區域時，特定氣體分子會吸收特定波長的光，使得光束在此波段強度減弱，而吸收前後光強度比值與氣體濃度直接相關，量測氣體樣品的吸收波段及強度，即可得之氣體中所含的成份及濃度。由FTIR連續監測得到不同時間點的紅外光吸收光譜之後，再與標準圖譜(GAS PHASE INFRARED SPECTRAL STANDARDS, MIDAC Corporation)進行比對，以得到準確的氣體濃度值。本研究所使用之 PH_3 氣體之主吸收峰出現在波數(Wavenumber) $2280\sim 2335\text{cm}^{-1}$ 範圍之間。

(4) 氣體出口端:

PH_3 氣體通過偵測器後先通過商用乾式吸附劑(CV03S, ICS Technology Co., Ltd)吸附破出後的 PH_3 氣體，再由幫浦抽氣排出。

3.4.2 測試步驟

為了方便說明，在此將本實驗的測試步驟分成實驗前置作業及正式實驗測試步驟。

1. 實驗前置作業:

(1) 流量校正: 測試前使用泡沫流量劑(Gillian Instrument Corp.,

Ringoes, USA)校正質量流量控制器，求出校正曲線，確保流量值的準確性。

- (2) 吸附劑測試前處理: 預先將吸附劑放入 120°C 的烘箱裡約 60min，去除吸附劑上的水分。
- (3) 管線測漏: 系統管線在實驗進行前需測漏，以確保流量準確性並同時預防PH₃毒氣外洩。先用幫浦將系統抽成負壓狀態，停止抽氣後觀察系統壓力在負壓下有無變動，若維持不變則代表無洩漏。
- (4) 管線通氮氣: 實驗前管線通氮氣，清除系統中殘存的空氣及微粒。

2. 實驗測試步驟:

- (1) 測初始濃度: 讓PH₃氣體通過管線(B)直接進入偵測器測初始濃度。
- (2) 開始吸附測試: 初始濃度穩定後，將PH₃氣體由管線(A)通至裝有吸附劑的吸附管開始測試。
- (3) 待吸附完畢，再用氮氣清理管線，將殘留在管線中的毒氣去除。
- (4) 最後使用幫浦抽氣，將空氣由管線(C)導入吸附管約 30 分鐘，讓吸附完後的吸附劑充分氧化，再將吸附劑取出。

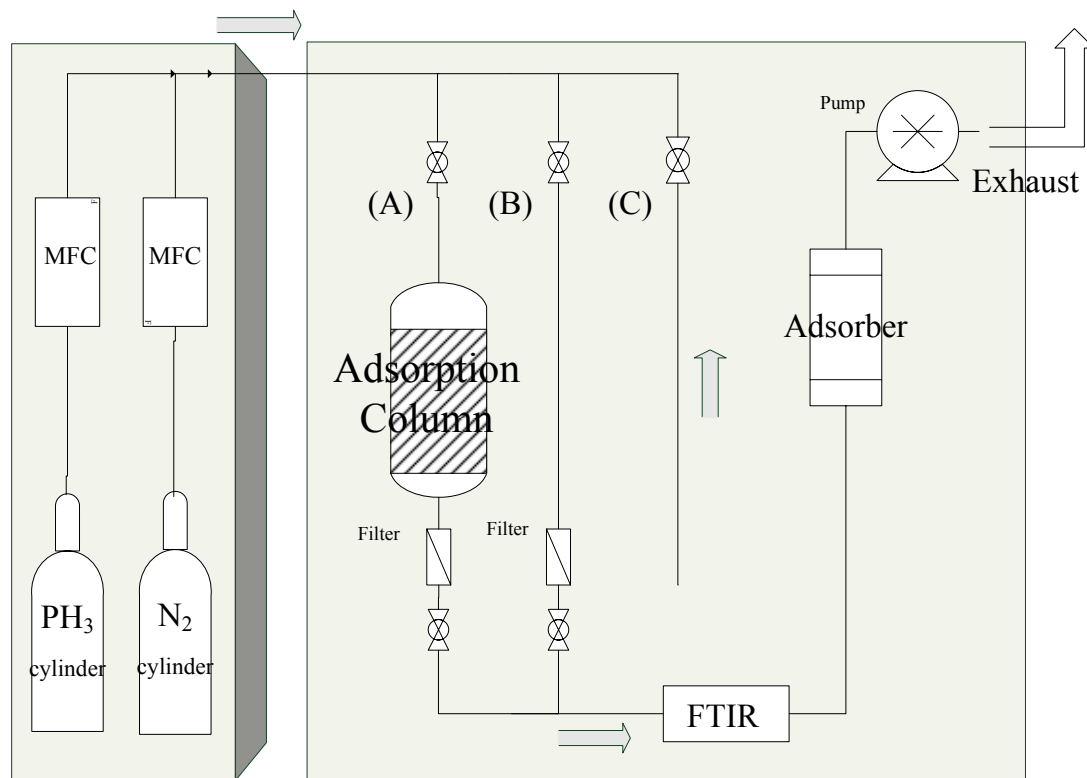


圖 3-2 實驗系統架構圖(系統之(A)、(B)、(C)主要管線功能分別為(A):
通入 PH_3 氣體與吸附劑反應(B):測進流濃度(C):通空氣purge, 充分氧化
使用後之吸附劑)

3.5 實驗數據計算

本研究主要探討含有金屬觸媒之吸附劑對 PH_3 氣體的吸附效能。因此氣體去除效率、有效吸附時間及有效吸附容量皆是重要的分析數據，其計算方式如以下(3.7)~(3.9)式。

$$(1) \text{ 去除效率: } \eta = \frac{C_0 - C}{C_0} \quad (3.7)$$

(C_0 : PH_3 氣體進流濃度 C : PH_3 氣體出流濃度)

(2)有效吸附時間： PH_3 氣體濃度之去除效率在 99%以上之吸附時間。本研究中 PH_3 氣體進流濃度為 10000ppm，因此從開始吸附後，氣體濃度降至 100ppm 以下所能維持的吸附時間即為有效吸附時間。

(3)有效吸附容量($\text{mg PH}_3/\text{g}_{\text{ads}}$)：代表每克吸附劑可吸附多少毫克的 PH_3 氣體。

PH_3 氣體被吸附的量(L)

$$= \text{有效吸附時間}(\text{min}) \times \text{PH}_3 \text{氣體進流流量}(\text{L}/\text{min}) \times \text{PH}_3 \text{氣體進流濃度}(\text{ppm}) \times 10^{-6} \frac{1}{\text{ppm}} \quad (3.8)$$

有效吸附容量 $q(\text{mg}_{\text{PH}_3}/\text{g}_{\text{ads}})$ ：

$$q = \frac{\text{PH}_3 \text{氣體被吸附的量}(\text{L}) \div 24.5(\text{L}/\text{mole})}{\text{吸附劑填充量}(\text{g})} \times \text{PH}_3 \text{分子量}(\text{g}/\text{mole}) \times 1000 \left(\frac{\text{mg}}{\text{g}} \right) \quad (3.9)$$

第四章 結果與討論

4.1 沸石擔體吸附測試

為了瞭解沸石擔體對 PH_3 氣體的吸附能力，進行擔體空白吸附測試，去除效率隨時間變化圖如圖4-1所示。由圖中發現，ZSM-5型沸石與Y型沸石在沒有添加任何活性成份的情況下，對 PH_3 氣體的最佳去除效率分別約為97%與73%，其中ZSM-5型沸石最佳吸附效率及吸附容量皆比Y型沸石大，但兩者皆無法達到本實驗之有效吸附的標準(99%以上的去除效率)，且維持最佳吸附效率的時間並不長，因此要達到有效去除的目的仍需要添加可與 PH_3 氣體進行化學反應的活性成份。

4.2 選擇較佳之金屬觸媒種類及含浸方式

4.2.1 選擇較佳之金屬觸媒種類

首先本研究以濕式含浸法分別將銅、鋅、錳三種金屬觸媒(前驅物濃度皆為1.0M)披覆在Y型沸石擔體上，製備出Cu/Y zeolite、Zn/Y zeolite、Mn/Y zeolite三種不同活性成份的吸附劑，來測試三種金屬氧化物對 PH_3 氣體的吸附效能，實驗結果如圖4-2所示。由圖中可以看出，三種吸附劑的吸附容量大小依序為Cu/Y zeolite > Zn/Y zeolite > Mn/Y zeolite，其中只有含銅活性成份的吸附劑對 PH_3 氣體的去除效率可達99%以上，而含鋅或含錳的吸附劑之去除效率分別約為84%及80%，皆無法有效去除 PH_3

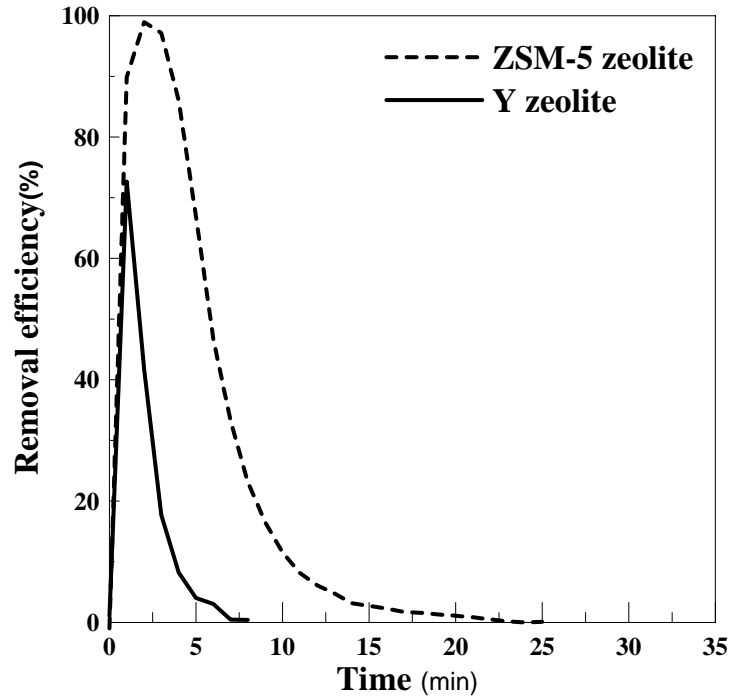


圖 4-1 ZSM-5 型沸石與Y型沸石擔體吸附 PH_3 氣體之去除效率

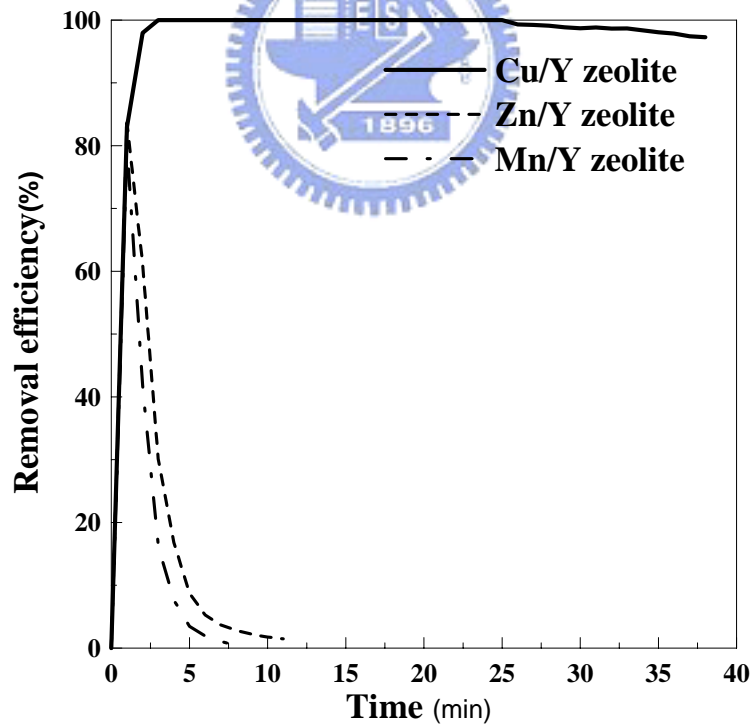


圖 4-2 分別含有銅、鋅、錳金屬(前驅物濃度皆為 1.0M)的三種Y沸石吸附劑吸附 PH_3 氣體之去除效率

氣體，且在10min之內吸附即達飽和。可能是因為氧化鋅在擔體上是扮演觸媒穩定物的角色[41]，因此當以單一氧化鋅為吸附劑之活性成份，則無法有效去除 PH_3 氣體。另外，氧化錳在過去去除氫化物系氣體的研究中[7]，通常為擔體的主要成份，因此對 PH_3 氣體不具有氧化的功效。所以在後續實驗中，將固定以銅金屬觸媒為主要活性成份物種。

4.2.2 選擇較佳含浸方式

濕式含浸法與乾式含浸法兩者不同在於乾式含浸法可以預先設定活性成份的含量，但也因為是以人工攪拌的方式結合擔體與觸媒，因此有時會產生觸媒在擔體上分散不均的問題。本研究嘗試以乾式含浸法配置 10%的銅金屬氧化物(CuO)與 90%的Y沸石擔體之吸附劑，進行兩次不同填充量吸附測試，其有效吸附容量的測試結果如表 4-1 所示。結果發現當吸附劑填充量為 10.6g時，單位吸附劑之有效吸附容量($9.3 \text{ mgPH}_3/\text{g}_{\text{ads}}$)反而比填充量為 7.5g時($13.9 \text{ mgPH}_3/\text{g}_{\text{ads}}$)還低，可能是因為氧化銅金屬觸媒在擔體上分散不均所導致。

為了避免如乾式吸附法製備的吸附劑表面金屬觸媒分散不均的問題而影響吸附容量測試的精確度，同時保有乾式吸附法高金屬含量的優點，本研究採用高前驅物溶液濃度之濕式含浸法來製備吸附劑。以期製備出金屬含量高且分散度佳的吸附劑。

4.3含銅活性成份之吸附劑表面特性

4.3.1 化學元素含量分析

在選定銅金屬為活性成份、濕式含浸法為吸附劑製備方法之後，本研究藉由改變金屬前趨物(硝酸銅， $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)溶液濃度，製備不同銅金屬比例的吸附劑，再利用感應耦合電漿原子發射光譜分析儀(ICP-AES)定量銅金屬在沸石擔體上的承載量以及吸附劑上其他元素的成份比例。

表 4-2 是 ZSM-5 型(CBV5524G)與 Y 型(CBV500)兩種沸石擔體(未含銅)的化學元素分析結果。結果發現，ZSM-5 型沸石的矽鋁莫耳比約為 141，是屬於高矽鋁比的沸石，而 Y 型沸石矽鋁莫耳比約為 4，是屬於低矽鋁比的沸石，兩種沸石之化學元素皆以矽元素含量最高，鋁元素次之，且在尚未含浸任何銅金屬之前，未偵測到銅金屬元素的存在。除了表列之沸石主要元素外，其他成份屬於 C、H、O、N 等無機元素[11]。

表4-3是兩種沸石擔體含浸銅後之吸附劑各元素成份分析結果。由表中發現，沸石中金屬陽離子並未因為含浸銅金屬後而減少，離子交換的現象並不顯著，因此推論活性銅金屬可能形成配位鍵結而披覆在沸石表面上[31]。另外，Si原子與Al原子之重量百分比在不同含浸濃度下之變動量大，可能是受到量測過程中所產生的誤差之影響(ICP儀器本身之量測誤差範圍約在3%以內，另外加上考量ICP量測前沸石可能無法完全溶解於酸中之因素，總誤差範圍約達10%)。

圖4-3則是硝酸銅溶液含浸濃度與實際披覆在吸附劑上之銅金屬重量百分比之關係圖。結果發現，提高含浸濃度，可以逐漸增加銅金屬披覆在ZSM-5型與Y型兩種擔體上的量，直到含浸溶液濃度(5.0M)接近飽和(Y型與ZSM-5型沸石之最大銅金屬含浸量已分別達到8.25%與3.11%)，銅金屬承載量仍呈現持續增加的趨勢，這樣的結果顯示出以高前驅物溶液濃度含浸，可以有效增加銅金屬承載量。另外，不論在哪種

表 4-1 乾式含浸法製備吸附劑的測試結果

製備方法	成份比例(%)		吸附劑填充重量 (g)	有效吸附時間 (min)	有效吸附容量 (mg PH ₃ /g _{ads})
	Y 沸石擔體	CuO			
乾式含浸法	90	10	7.5	37.50	13.9
			10.6	35.53	9.3

表 4-2 ZSM-5 型與 Y 型沸石擔體之化學元素組成及矽鋁莫耳比

沸石種類	Si(%)	Al(%)	Na(%)	Cu(%)	Fe(ppm)	Ca(ppm)	Si/Al mole ratio
ZSM-5型 (CBV5524G)	39.1	0.267	ND	ND	247	29.7	141
Y型 (CBV500)	28.6	6.93	0.077	ND	164	ND	4

表 4-3 兩種沸石擔體含浸銅後之吸附劑各化學元素組成

沸石擔體	含浸濃度	Cu(%)	Si(%)	Al(%)	Na(%)	Fe(ppm)	Ca(ppm)
ZSM-5型 (CBV5524G)	0.1M	0.905	35.4	0.601			
	0.5M	1.14	35.9	1.09			
	1.0M	1.29	37.4	1.25			
	1.5M	1.56	36.7	1.15		未量測	
	2.0M	1.6	36.2	0.79			
	2.5M	1.72	36.9	1.21			
	3.5M	2.82	38.7	0.611	ND	213	126
	5.0M	3.11	38.7	0.547	ND	244	48.8
Y型 (CBV500)	0.1M	2.28	22.2	6.23	0.063	770	ND
	0.5M	3.14	28.8	1.97	0.069	119	ND
	1.0M	3.41	27.7	5.53	0.072	177	ND
	2.0M	5.11	25.5	5.41	0.454	118	ND
	3.5M	6.09	26	3.69	0.499	156	ND
	5.0M	8.25	24.8	3.02	0.406	118	ND

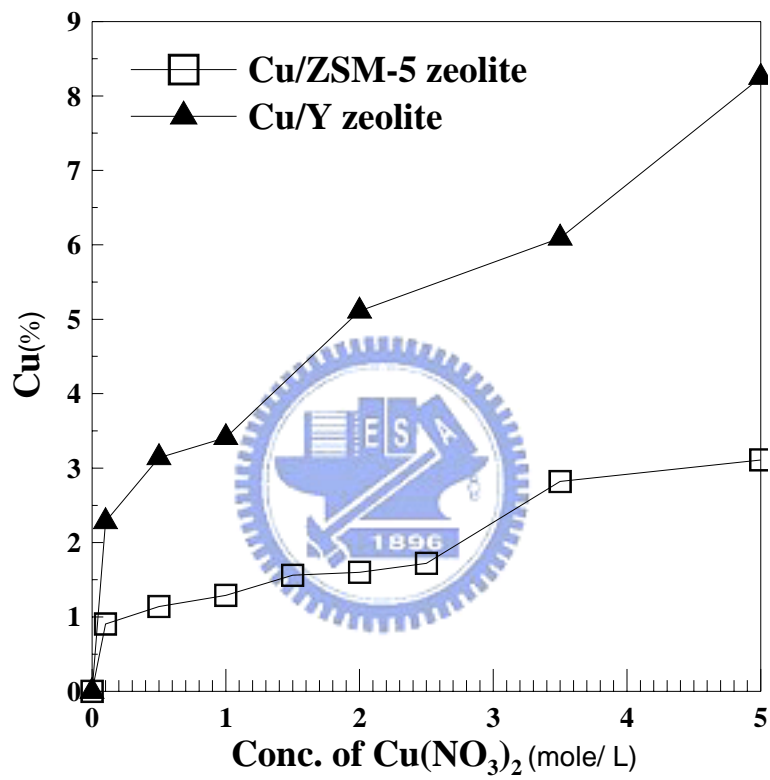


圖 4-3 硝酸銅溶液含浸濃度與實際披覆在吸附劑上之銅金屬重量百分比之關係圖

含浸濃度下，銅金屬在Y型沸石上的承載量明顯高於在ZSM-5型沸石上的承載量，由4.3.1節推論銅金屬可能直接以鍵結方式披覆在擔體上，所以兩種沸石承載量的差異可能與提供銅金屬披覆的比表面積大小有關。

4.3.2 表面物理特性分析

ZSM-5型(CBV5524G)與Y型(CBV500)沸石擔體的基本物理特性如表4-4所示，因為以BJH方法分析時，計算範圍僅在 17\AA ~ 3000\AA 之間，因此本研究選取BET法計算出來的結果(即 S_{BET} 、 V 、 D)進行分析。結果發現，Y型沸石的BET比表面積(S_{BET})與孔洞體積皆(V)大於ZSM-5型沸石，但其平均孔洞尺寸(D)卻略小於ZSM-5型沸石。孔徑大小分佈方面，本研究所使用之BET比表面積分析儀之孔徑分佈分析範圍在2nm以上，兩種沸石擔體之孔徑分佈圖如圖4-4所示，由圖中發現，ZSM-5型沸石在中孔徑範圍的孔洞體積分佈(波峰落在2~3nm之間)遠高於Y型沸石，造成ZSM-5型沸石雖然總孔洞體積較小，卻因為中孔徑範圍之波峰分佈較大，使其平均孔徑比Y型沸石大。此外，由圖4-4亦可推斷因為Y型沸石分佈在中孔徑範圍的孔洞體積小，因此其孔洞大多以微孔洞(2nm以下)為主。因為ZSM-5型沸石具有較大孔洞，導致 PH_3 氣體在其孔洞內擴散性佳，使得ZSM-5型沸石擔體的吸附容量比Y型沸石擔體大(如圖4-1)。另外，如4.3.1節推論，因為Y型沸石具有較高的比表面積，因此可以提供較多的吸附位置，使得在相同含浸濃度下，銅金屬披覆在Y型沸石上的量比ZSM-5型沸石多。

以不同含浸濃度製成之Cu/ZSM-5 zeolite、Cu/Y zeolite吸附劑的物理特性分析結果如表4-5所示，而圖4-5~圖4-7為其BET比表面積、孔洞體

表 4-4 ZSM-5 型與 Y 型沸石擔體之物理特性

Zeolites	S_{BET} (m ² /g)	Pore volume(cm ³ /g)			Pore size(nm)		
		V	V _a	V _d	D	D _a	D _d
ZSM-5型 (CBV5524G)	388	0.228	0.104	0.070	2.4	6.8	5.1
Y型 (CBV500)	641	0.356	0.106	0.072	2.2	6.8	5.8

表格符號說明：

S_{BET} : BET Surface area

V : Single point adsorption total pore volume of pores

V_a : BJH adsorption cumulative volume of pores

V_d : BJH desorption cumulative volume of pores

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

D_a : BJH adsorption average pore width (4V/A)

D_d : BJH desorption average pore width (4V/A)

BJH Desorption dV/dw Pore Volume

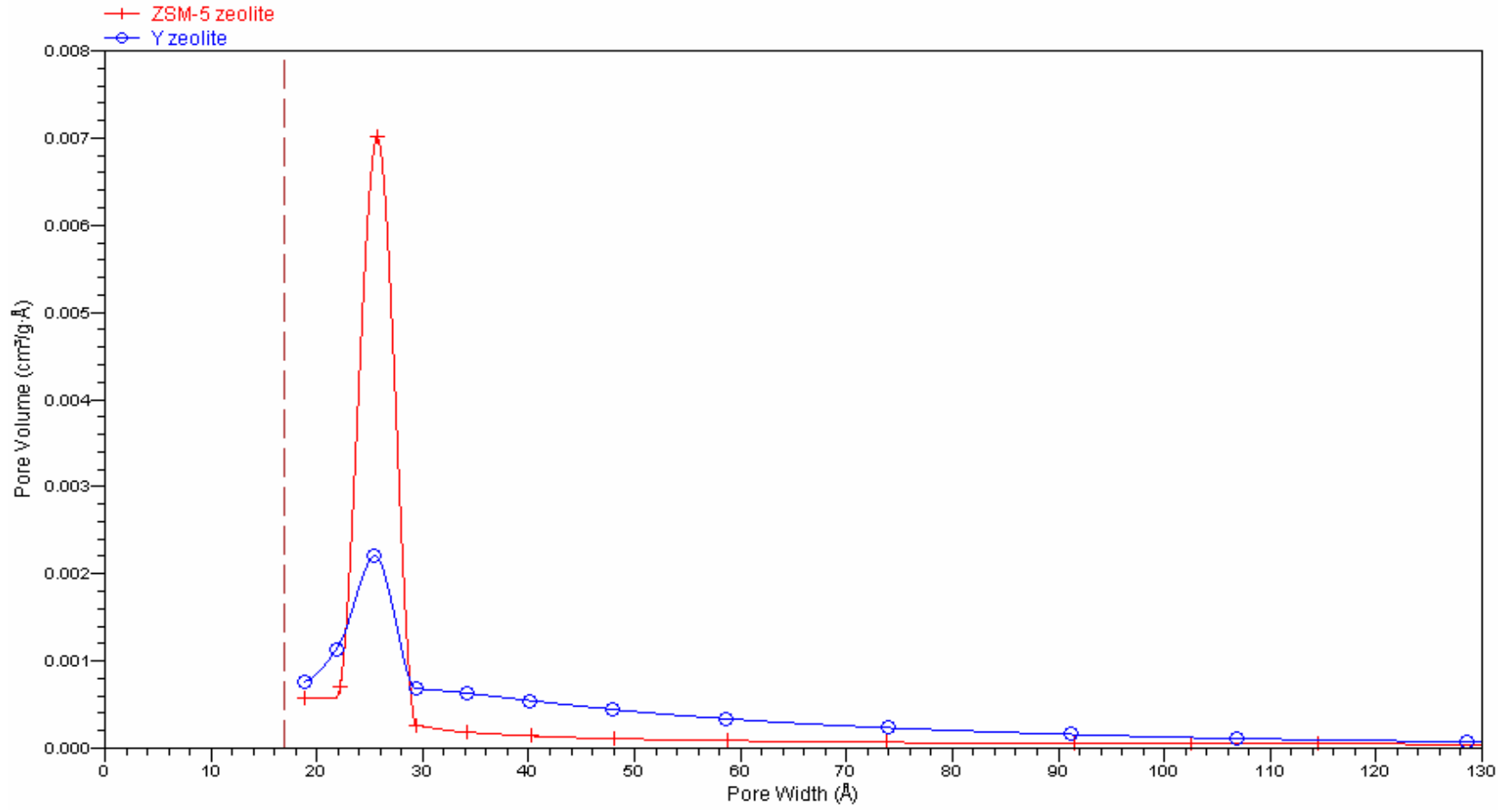


圖 4-4 ZSM-5 型與 Y 型沸石擔體之孔徑分佈圖

表 4-5 不同含浸濃度製成之 Cu/ZSM-5 zeolite、Cu/Y zeolite 吸附劑的物理特性分析

吸附劑	含浸濃度	S_{BET} (m^2/g)	Pore volume(cm^3/g)			Pore size(nm)		
			V	V_a	V_d	D	D_a	D_d
Cu/ZSM-5 zeolite	0.1M	395	0.236	0.125	0.137	2.4	6.2	5.0
	0.5M	393	0.236	0.125	0.138	2.4	6.2	5.1
	1.0M	393	0.234	0.124	0.136	2.4	6.1	5.0
	1.5M	389	0.234	0.126	0.138	2.4	6.1	5.0
	2.0M	387	0.234	0.128	0.140	2.4	6.4	5.2
	2.5M	382	0.232	0.127	0.139	2.4	6.2	5.0
	3.5M	380	0.231	0.127	0.139	2.4	6.3	5.1
	5.0M	370	0.226	0.128	0.138	2.4	6.4	5.2
Cu/Y zeolite	0.1M	610	0.350	0.118	0.123	2.3	7.3	6.4
	0.5M	605	0.348	0.121	0.126	2.3	7.5	6.6
	1.0M	594	0.340	0.115	0.121	2.3	7.4	6.5
	2.0M	552	0.317	0.114	0.119	2.3	8.0	6.9
	3.5M	487	0.282	0.100	0.105	2.3	7.9	6.8
	5.0M	469	0.273	0.101	0.105	2.3	8.1	7.0

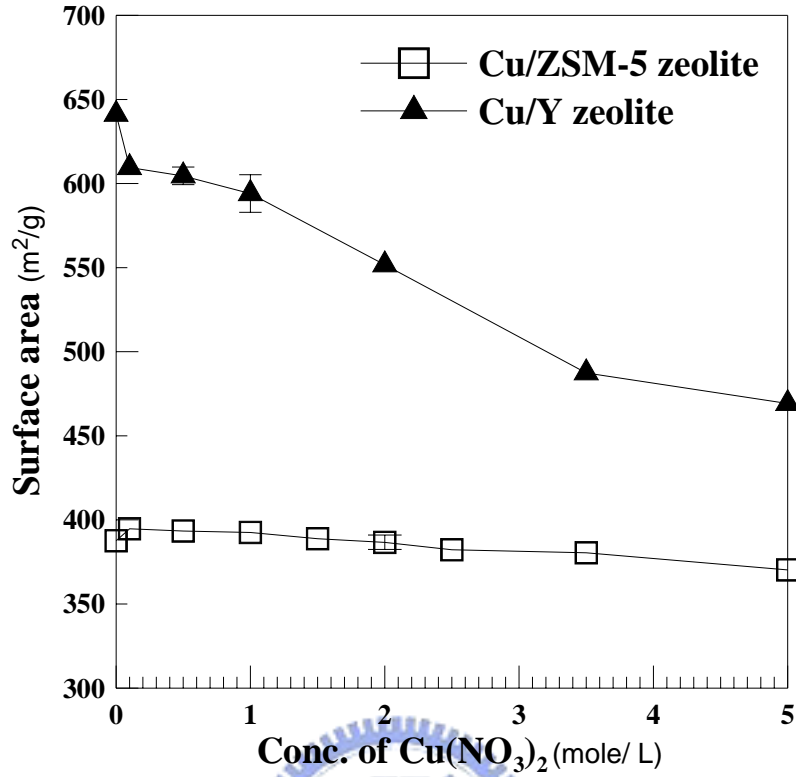


圖 4-5 以不同硝酸銅溶液濃度含浸之吸附劑的比表面積

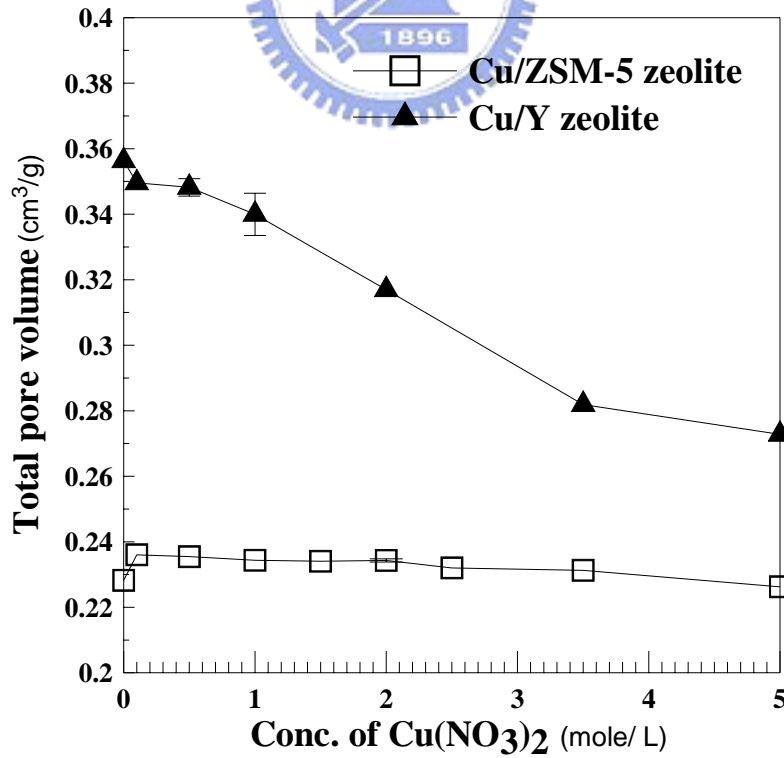


圖 4-6 以不同硝酸銅溶液濃度含浸之吸附劑的總孔洞體積

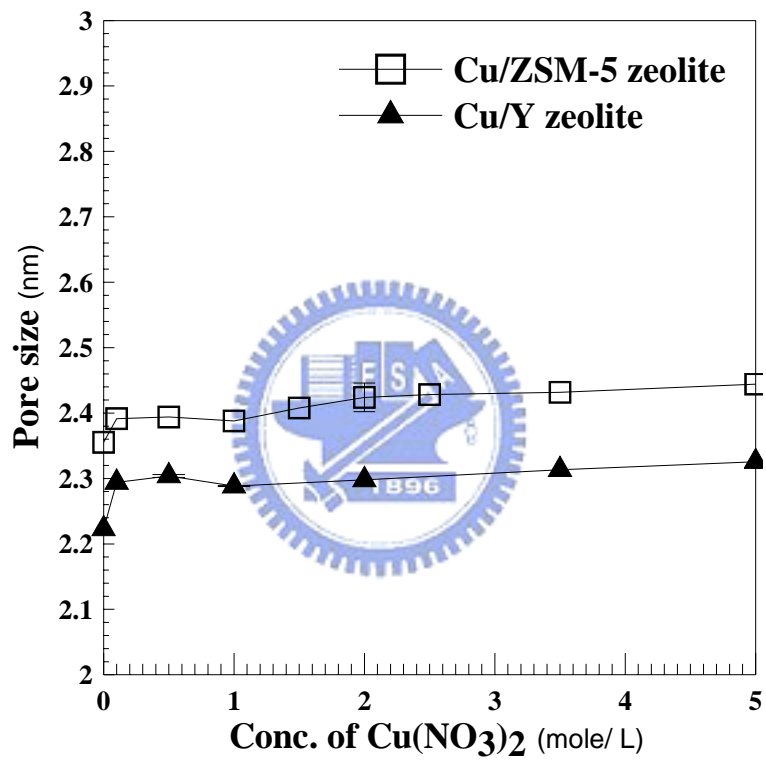
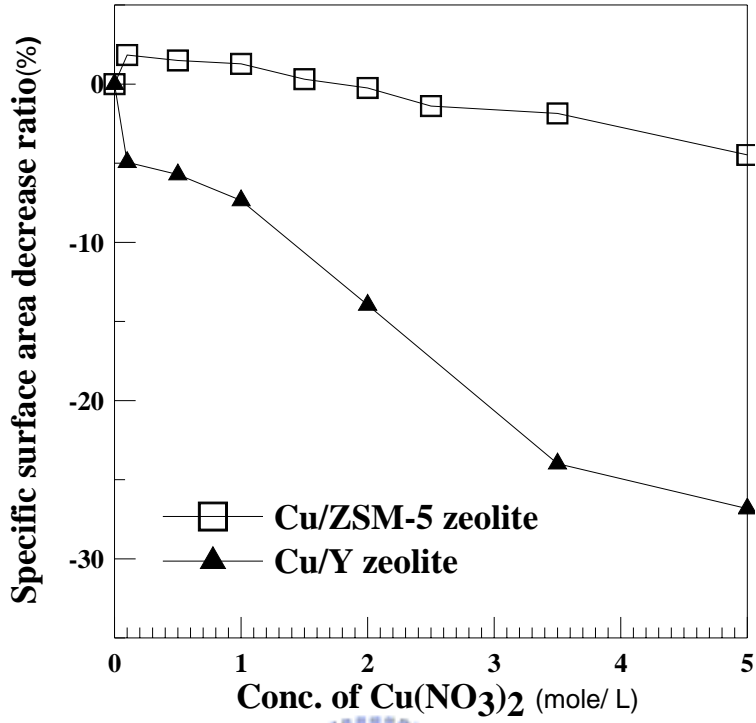


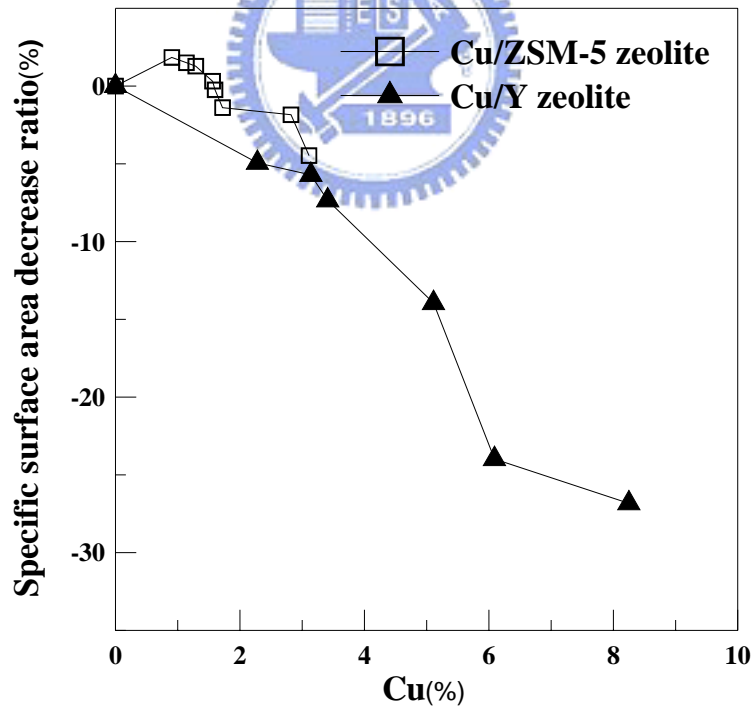
圖 4-7 以不同硝酸銅溶液濃度含浸之吸附劑的平均孔洞大小

積與孔徑大小變化趨勢圖，由圖4-5與圖4-6發現，隨含浸濃度的增加，不論是Cu/ZSM-5 zeolite或Cu/Y zeolite吸附劑，兩者比表面積與孔洞體積皆逐漸下降。其中Cu/Y zeolite吸附劑比表面積與孔洞體積的最大下降量分別約為 $172\text{m}^2/\text{g}$ 與 $0.083\text{cm}^3/\text{g}$ ，比Cu/ZSM-5 zeolite吸附劑的最大下降量 $18\text{m}^2/\text{g}$ 與 $0.002\text{cm}^3/\text{g}$ 大的多。由圖4-7可以發現，兩種吸附劑在含浸銅後，因為吸附劑比表面積與孔洞體積下降趨勢相似，所以孔徑大小變化不大(孔洞尺寸為四倍孔洞體積與比表面積的比值)，但另外可以發現，含銅吸附劑的孔洞大小比沒含銅的沸石還大，可能是因為銅在含浸過程先進入擔體的最小孔洞，一般來說，單一小孔洞提供的比表面積大而本身所佔的孔洞體積小，當小孔洞被填滿後比表面積減少比例比孔洞體積的減少比例大，所以導致孔洞尺寸($4V/A$)增加。

圖4-8(a)與(b)為分別在不同含浸濃度及不同銅金屬含量下，兩種吸附劑的比表面積(因為孔洞體積與比表面積下降趨勢相似，在此僅討論比表面積)下降百分比趨勢圖，從圖(a)可看出Cu/ZSM-5 zeolite吸附劑比表面積下降的趨勢較平緩(僅下降4.5%)，除了可能因為ZSM-5型沸石擔體本身的含銅量有限(如圖(b))，所以銅含量對物理因子影響不大之外，另外因為ZSM-5型沸石擔體提供較大的孔洞(如圖4-7)，含浸銅後開口不易被阻塞，因此銅金屬的增加並未對比表面積造成影響，而Cu/Y zeolite吸附劑之銅含量在4%以下時，可能因為含銅量太少還不足影響比表面積，因此比表面積下降趨勢與Cu/ZSM-5 zeolite吸附劑雷同，但當銅含量大於4%之後，以微孔洞為主的Y型沸石，則易受到銅含量的增加而大量減少其比表面積(下降量高達26.8%)。

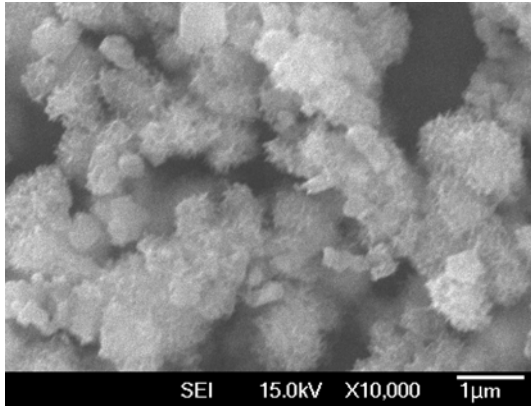


(a)

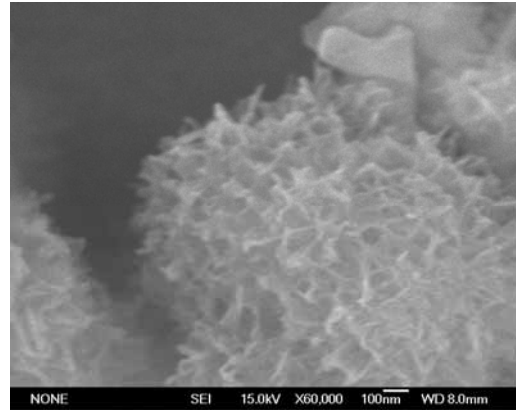


(b)

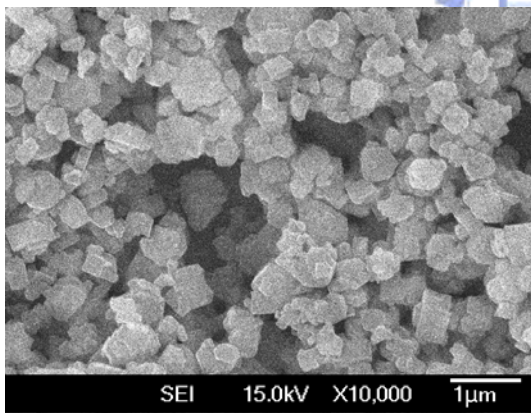
圖 4-8 兩種不同擔體吸附劑在(a)不同含浸濃度(b)不同銅含量下，比表面積下降百分比圖



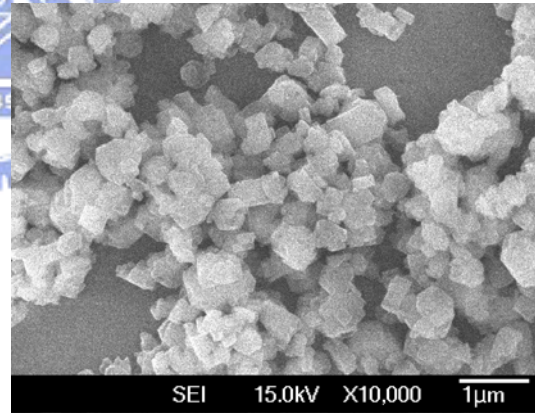
(a)原始ZSM-5型沸石



(b)原始ZSM-5型沸石(增加放大倍率)

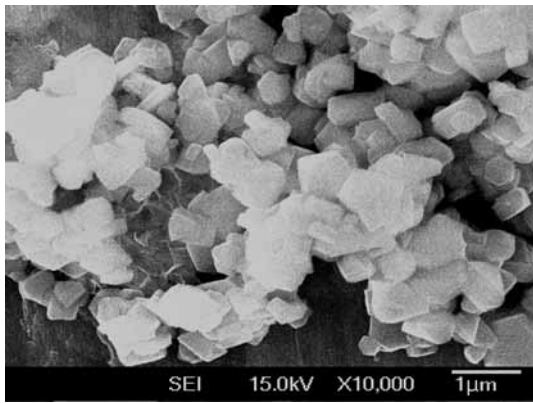


(c)含浸銅後(5.0M)

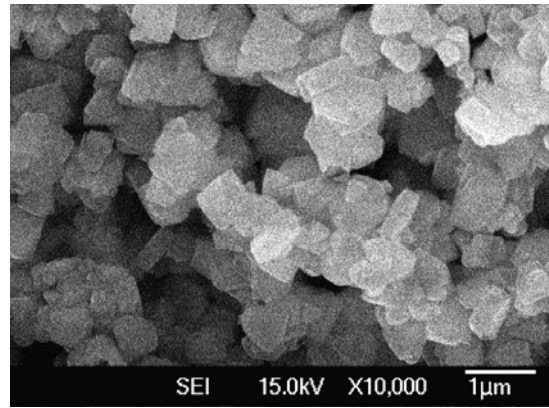


(d)吸附後(5.0M)

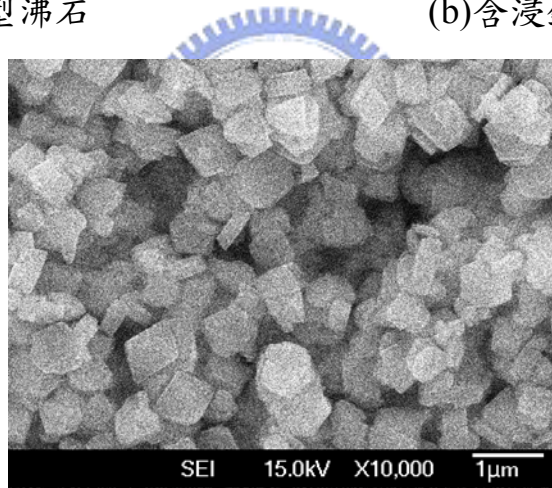
圖 4-9 ZSM-5 型沸石 SEM 圖



(a)原始 Y 型沸石



(b)含浸銅後(5.0M)



(c)吸附後(1.0M)

圖 4-10 Y 型沸石 SEM 圖

4.3.3 吸附劑型態、粒徑大小分析

本研究以掃瞄式電子顯微鏡(SEM)觀察沸石擔體以及吸附劑粉體表面的型態、粒徑大小。圖4-9與圖4-10分別是ZSM-5型與Y型沸石擔體以及其個別含浸銅後之吸附劑吸附前、吸附後的SEM圖。由圖4-9(a)、(b)發現，ZSM-5型沸石表面並不平滑，但含浸金屬銅後，呈現不規則形的塊狀，而由圖4-10則發現Y型沸石呈現表面平滑的塊狀，與ZSM-5型沸石並不相同。Y型沸石含浸銅金屬後型態並未改變，兩種吸附劑吸附後的外部型態亦無明顯變化(如圖4-9(d)以及圖4-10(c))。粒徑大小方面，除了ZSM-5型沸石擔體外型為非塊狀外，其餘吸附前後之吸附劑塊狀顆粒粒徑大小約 $1\mu\text{m}$ 左右(或小於 $1\mu\text{m}$)，其中Y型沸石吸附劑的顆粒較大。



4.4 含銅活性成份吸附劑之有效吸附容量探討

4.4.1 含浸濃度對有效吸附容量之影響

以不同含浸濃度製成Cu/ZSM-5 zeolite以及Cu/Y zeolite兩種吸附劑對 PH_3 氣體的吸附測試結果如圖4-11所示，結果發現兩種不同擔體吸附劑，在各個含浸濃度下之有效吸附容量大小不同。為了探討影響吸附容量的因子，本研究分別將4.3節吸附劑表面物理特性與化學特性加入探討，兩種吸附劑之吸附結果分別探討如下：

(A) Cu/ZSM-5吸附劑

如圖4-11所示，在ZSM-5型沸石擔體上擔持銅金屬製備吸附劑，其有效吸附容量隨含浸濃度增加而提高，至最大含浸濃度5.0M(此濃度已接近硝酸銅前驅物飽和溶解度)為止，有效吸附容量達30.6 mgPH₃/g_{ads}。圖4-12(a)為在各含浸濃度下，吸附劑比表面積值(物理因子)與銅金屬含量(化學因子)佔最大值的百分比變化趨勢圖，以此圖來探討影響Cu/ZSM-5 zeolite吸附劑有效吸附容量大小的因子，由圖中發現，在比表面積與僅些微減少的情形下(其下降量少的原因如前4.3.2節所述)，有效吸附容量與銅金屬含量的增加百分比上升趨勢雷同。因此可以推論Cu/ZSM-5 zeolite吸附劑對PH₃氣體的有效吸附容量變化主要受到銅金屬含量(化學因子)的影響。

(B)Cu/Y吸附劑



由圖4-11可以發現，在Y型沸石擔體上擔持銅金屬製備吸附劑，其有效吸附容量在含浸濃度為1.0M時已達最大值(31.4 mgPH₃/g_{ads})，再增加含浸濃度有效吸附容量反而減少。圖4-12(b)為Cu/Y吸附劑在各含浸濃度下，有效吸附容量、物理因子與化學因子佔最大值百分比變化趨勢圖。由圖中可以發現，在低含浸濃度下(小於1.0M)，比表面積變化量不大(約下降4.5%)，因此在此範圍內可以忽略物理因子影響，使得銅金屬得以做最有效的利用，有效吸附量隨銅量增加而迅速提升。當含浸濃度大於1.0M時，吸附劑的含銅量雖然增加，但也因此導致比表面積的大幅下降(至5.0M時約減少26.8%)，使得有效吸附容量逐漸減少。

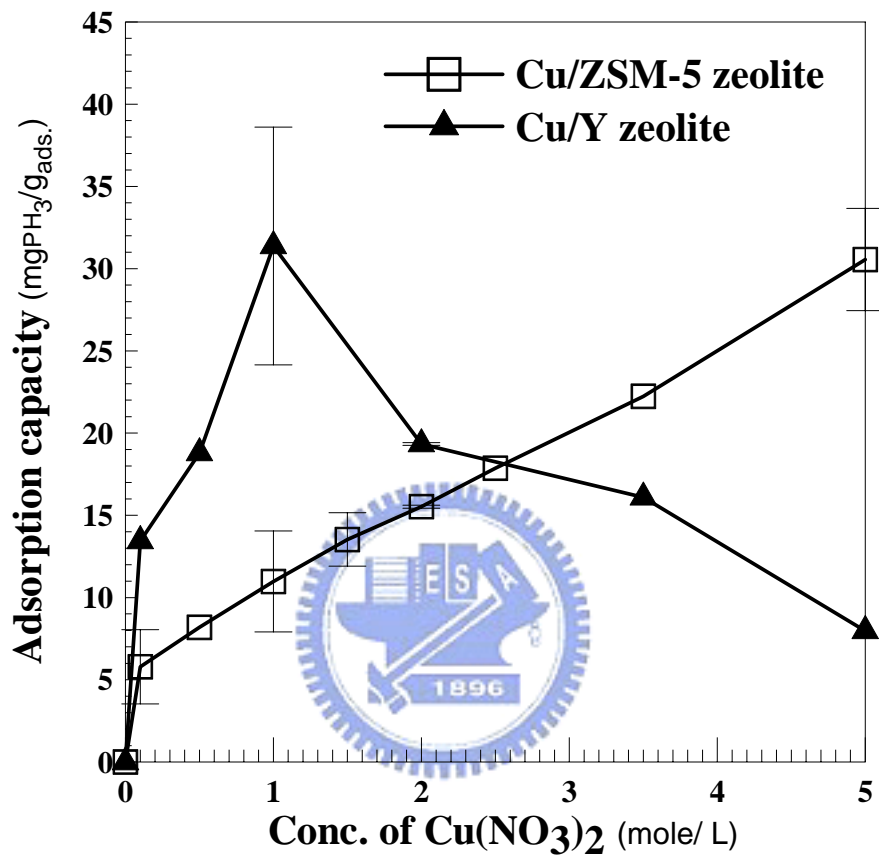
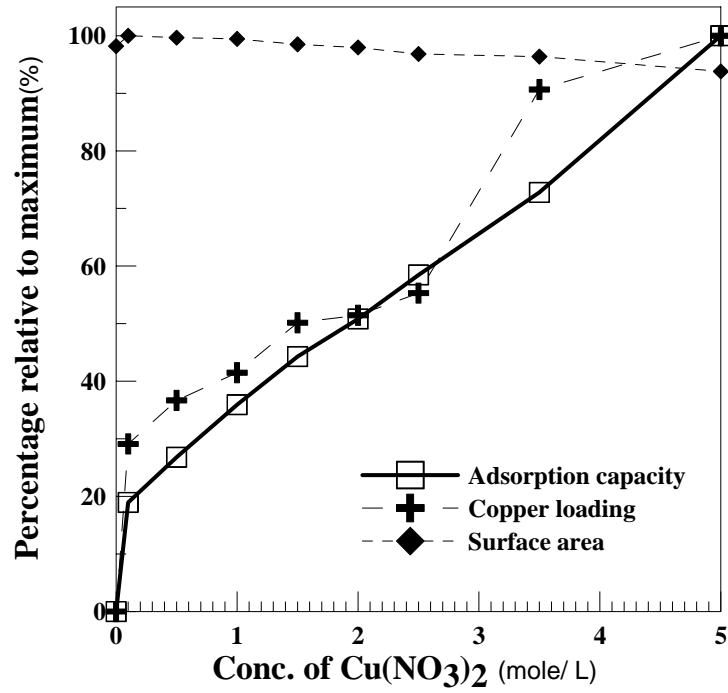
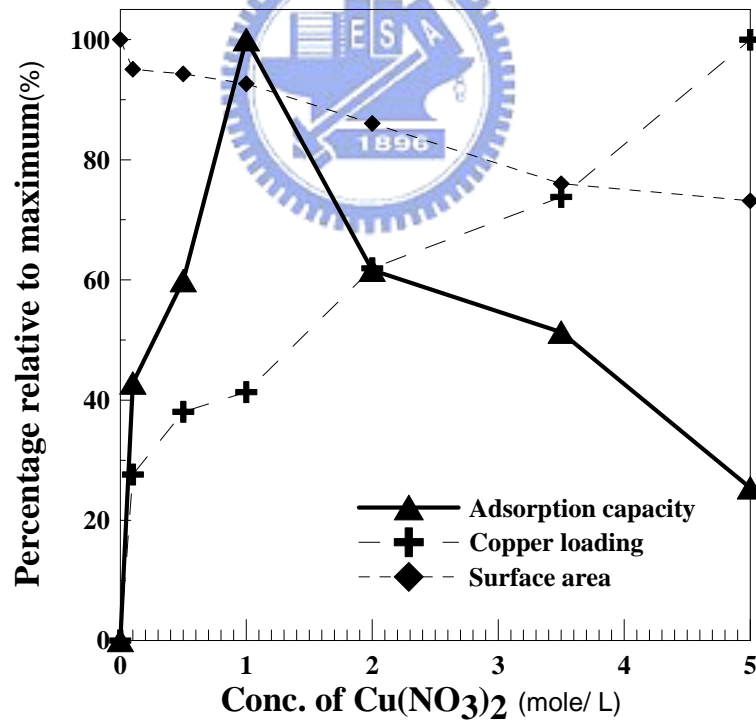


圖 4-11 在不同含浸濃度下，Cu/ZSM-5 zeolite與Cu/Y zeolite吸附劑對 PH_3 氣體的吸附容量圖



(a) Cu/ZSM-5 吸附劑



(b) Cu/Y 吸附劑

圖 4-12 兩種吸附劑之吸附容量、比表面積(物理因子)、銅含量(化學因子)

百分比變化圖

表 4-6 以 ZSM-5 型沸石為擔體，重複含浸濃度為 5.0M 之吸附劑的表面
特性

	S_{BET} (m^2/g)	Pore volume(cm^3/g)			Pore size(nm)			銅金屬含量 (%)	有效吸附容量 ($\text{mgPH}_3/\text{g}_{\text{ads.}}$)
		V	V_a	V_d	D	D_a	D_d		
含浸一次	370	0.226	0.128	0.138	2.4	6.4	5.2	3.11	30.6
重複含浸	360	0.222	0.125	0.137	2.5	6.5	5.2	4.2	29.4

4.4.2 擔體上銅含量對有效吸附量之影響

在無法繼續增加硝酸銅含浸濃度的情形下，本研究以重複含浸的方法，來增加銅在ZSM-5型沸石擔體上的含量，以進一步求取Cu/ZSM-5 吸附劑的吸附容量極限值。以5.0M硝酸銅溶液重複含浸後之吸附劑的物理特性、銅含量與吸附測試結果分別列於表4-6中。結果發現，金屬銅含量從一次含浸的3.11%提升到4.2%，但重複含浸後的有效吸附容量卻小於一次含浸的有效吸附量，因此可以決定Cu/ZSM-5 zeolite 吸附劑可達最佳吸附容量之最佳含浸濃度為5.0M。

綜合以上兩種不同擔體之吸附劑，探討活性成份佔吸附劑的重量百分比與有效吸附容量的關係。分析結果如圖4-13所示，可以發現不論擔體是ZSM-5型沸石或Y型沸石，當銅金屬承載量約為3~4%時，吸附劑對PH₃氣體的有效吸附容量達最大值，且兩者之最大值幾乎相同，約為31mgPH₃/g_{ads}。這樣的結果表示以沸石為擔體使用含浸法與金屬結合製成之吸附劑，其對PH₃氣體的有效吸附容量可以由金屬銅含量來決定，當銅含量在3%以下時，不論是Cu/ZSM-5 zeolite或Cu/Y zeolite 吸附劑，其物理因子比表面積及孔洞體積並沒有明顯下降，導致有效吸附容量隨化學因子銅金屬含量增加而增加，但當銅含量超過4%之後，吸附劑的比表面積與總孔洞體積明顯下降，造成有效吸附容量逐漸減少，因此可以推論當銅金屬佔吸附劑的重量百分比少時(3%以下)，影響有效吸附容量的因子以化學因子(銅含量)為主，當重量百分比比較大時(4%以上)時，則受到物理因子(比表面積)的影響而下降，而在3~4%時因為兩種因子相互制衡而達最佳吸附狀態。

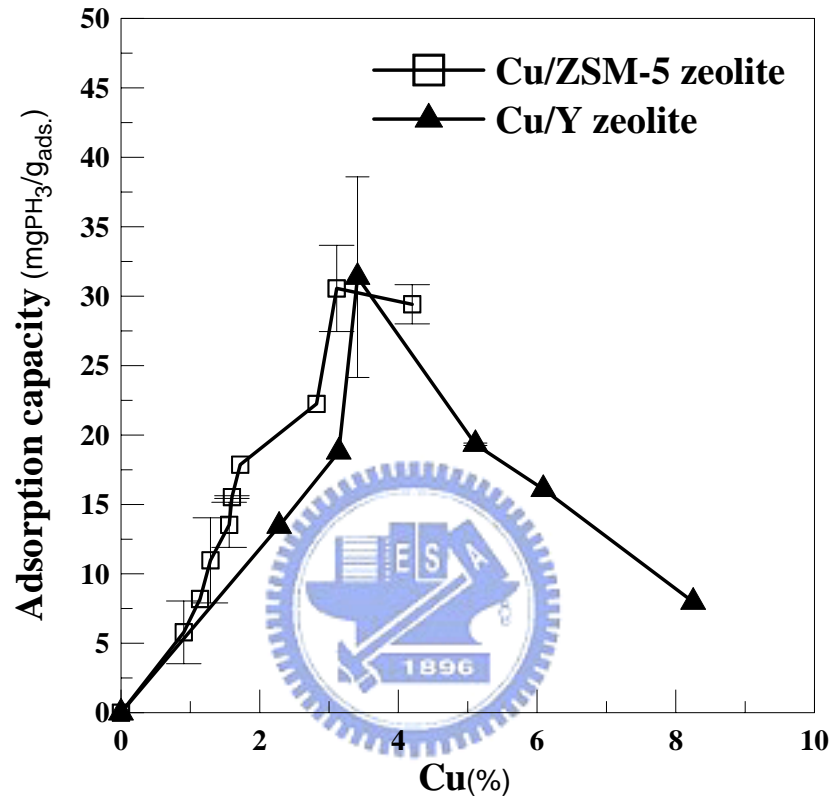


圖 4-13 在不同銅金屬重量百分比下兩種不同擔體吸附劑的吸附容量圖

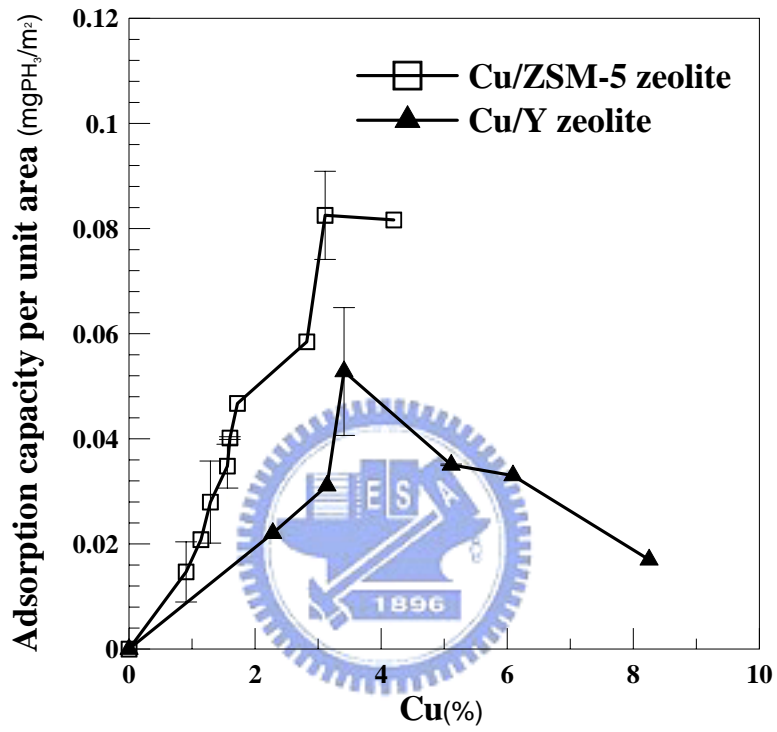


圖 4-14 在不同銅金屬重量百分比下，單位面積上可吸附 PH_3 氣體的容量

4.4.3 單位面積上的有效吸附量

圖4-14代表在不同銅金屬含量下，吸附劑單位面積上可以有效吸附 PH_3 氣體的量。由圖中發現，當銅金屬含量固定時，Cu/ZSM-5吸附劑單位面積上可有效吸附 PH_3 氣體的量較多(最大值約為 $0.081\text{mgPH}_3/\text{m}^2$)。這也代表Cu/ZSM-5吸附劑單位金屬銅的利用率較佳。

根據紐森擴散定律[42]，當氣體分子在微小孔洞擴散時，其擴散度主要受到孔洞尺寸大小的影響。因為Cu/ZSM-5吸附劑具有較大的平均孔徑(如圖4-7)，可能因此造成 PH_3 氣體在孔隙內的擴散性較佳，而Cu/Y zeolite吸附劑本身的孔徑尺寸較小，較不利氣體分子擴散，導致雖有較多量的銅，卻無法有效的利用，利用率因此較低。因為氣體在此兩種吸附劑孔洞內擴散性不同，所以在固定比表面積(物理因子)與金屬銅含量(化學因子)時，兩種吸附劑吸附結果呈現明顯的差異。

4.4.4 不同製程吸附劑之 PH_3 氣體吸附容量比較

將本研究吸附劑對 PH_3 氣體之吸附容量與過去相關研究進行比較。比較結果如表 4-7 所示，由表中發現，本研究製備之吸附劑對 PH_3 氣體的有效吸附量較低，探討其原因可能為：

1. 吸附劑中活性成份的重量百分比低：如 2.3.2 節所述，以含浸法製備吸附劑，受限於前驅物溶液可調配之最大濃度，活性成份比例往往不高，本研究吸附劑之銅金屬含量在 3~4%之間的有效吸附量可達最大值，可有效利用的活性成份比例不大。

表 4-7 吸附劑對PH₃氣體的吸附容量比較表

吸附劑成份	吸附劑 填充量 (g)	PH ₃ 氣體 進流濃 度(ppm)	線性 速度 (cm/sec)	有效吸附容量(max)		資料 來源
				mgPH ₃ /g _{ads}	LPH ₃ /L _{ads}	
ZSM-5 沸石、CuO	10	10000	0.84	30.56	11.74	本研 究
Y 沸石、CuO		10000	0.84	31.37	11.70	
MnO ₂ 、Al ₂ O ₃ 、AgO	22.6	500	75		25	[8]
MnO ₂ 、Al ₂ O ₃ 、AgO		1000	75		20	
MnO ₂ 、Al ₂ O ₃ 、AgO		100	75		26	
MnO ₂ 、Al ₂ O ₃ 、AgO		500	120		16	
MnO ₂ 、Al ₂ O ₃ 、 AgO、CuO		500	75		80	
MnO ₂ 、Al ₂ O ₃ 、 AgO、CuO		1000	75		70	
MnO ₂ 、Al ₂ O ₃ 、 AgO、CuO		100	75		81	
MnO ₂ 、Al ₂ O ₃ 、 AgO、CuO						

2. 進流濃度高：在高吸附效能(99%)的要求下，當進流濃度增加，往往會導致吸附劑在高濃度負荷下在短時間內容易破出，有效吸附量反而減少，可由表 4-7 看出，當進流濃度為 100ppm，有效吸附量最大，500ppm 次之，1000ppm 最小[8]。本研究進流濃度為 10000ppm，可能是造成吸附量較小之原因。
3. 吸附劑填充量少：相較於表 4-7 中吸附劑填充量為 22.6g [8]，本研究吸附劑填充量較少(10g)。因為有效吸附量之計算是求取吸附效率達 99%以上時之總吸附量，當氣體濃度破出後仍有部分吸附劑尚未完全利用。若吸附劑填充量愈多，相對地破出時未完全利用的部分佔總吸附劑的比例愈少，因此填充量愈少，所求得的單位重量吸附劑之有效吸附量愈低。



4.5 含銅活性成份吸附劑之表面元素價態分析與 PH_3 氣體氧化反應機制探討及再生測試

4.5.1 含銅活性成份吸附劑與 PH_3 氣體吸附前後之表面元素價態分析

本研究利用化學分析電子光譜儀(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, ESCA)分析Cu/ZSM-5 zeolite吸附劑(含浸濃度 5.0M)吸附前後表面元素價態變化，同時探討 PH_3 氣體與吸附劑反應後可能產生的化合物種類。

儀器所使用的X光光源為鋁靶($\text{Al K}\alpha$ ，能量 1486.6eV)，掃瞄後之數

據以C1s (Binding Energy 為 284.6 eV)校正。圖 4-15 及圖 4-16 分別為 Cu/ZSM-5 zeolite 吸附劑在吸附前後之 ESCA 掃瞄光譜圖，其掃瞄範圍為 0~1350eV，由此兩圖可以判定吸附劑上之所有元素，其中包含由含浸作用及 PH₃ 氣體吸附作用所產生之銅、磷化合物。

圖 4-17~圖 4-19 為吸附劑吸附前後表面 P 及 Cu 元素局部掃瞄之 ESCA 光譜圖，由 ESCA 圖譜判定元素價態之結果列於表 4-8 中。由圖 4-17 結果可以發現，PH₃ 氣體在吸附後其 P_{2p_{3/2}} 之 BE peak 約為 134.1eV，可能以五價磷酸鹽 PO₄³⁻ 形式存在，由此可知道 PH₃ 氣體之負三價磷被吸附後因氧化作用而轉變為更高價數的磷化合物。

Cu 元素價態分析方面，由圖 4-18 分峰結果發現，Cu2p_{3/2} 光譜之 BE peak 約出現在 933.1eV 與 935.1eV 位置，分別代表 CuO 及 Cu(OH)₂ 化合物，此兩種化合物亦同時出現在 Cu2p_{1/2} 位置的光譜圖中，由此證實硝酸銅前驅物鍛燒後以氧化物形式存在，而 Cu(OH)₂ 可能是 CuO 接觸空氣中水氣後所產生。另外，由圖 4-19 可以看出 CuO 在吸附後可能因為氧化 PH₃ 氣體而本身被還原成零價 Cu 或一價的 Cu₂O，其 Cu2p_{3/2} 與 Cu2p_{1/2} 光譜之 BE peak 分別約為 933.1eV 與 952.7eV。而在圖 4-18 與圖 4-19 中，BE 約在 940~950eV 與 960~970eV 範圍之間出現的波峰屬於 Cu2p 光電子的搖昇譜線 (shake-up line)。

4.5.2 含銅活性成份吸附劑之再生測試

有鑑於 4.5.1 節吸附劑表面銅金屬吸附後價態轉變之討論，本研究選擇 Cu/ZSM-5 zeolite 吸附劑 (含浸濃度 5.0M)，利用將空氣導入吸附管 (內裝吸附後之吸附劑) 的過程，讓吸附劑上的銅與氧氣充分接觸 (空氣進

流流量 2.0 lpm，持續約 30min)，使被還原後之零價Cu或一價Cu₂O再次氧化生成氧化銅，經由吸附測試評估沸石上氧化銅之再生能力，其吸附效率測試結果如圖 4-20 所示。由圖中發現，再生後的吸附劑對PH₃氣體的最佳吸附效率為 97%(維持 90%以上吸附效率約 10min左右)，吸附效率未達本研究有效吸附之標準(99%以上)，其可能原因為再生後之吸附劑的氧化銅含量變少，導致無法達到高吸附效率，同時可能因為產生磷酸鹽微粒阻塞沸石擔體的孔洞，導致PH₃氣體擴散不易，使得維持高吸附效率的時間不長。



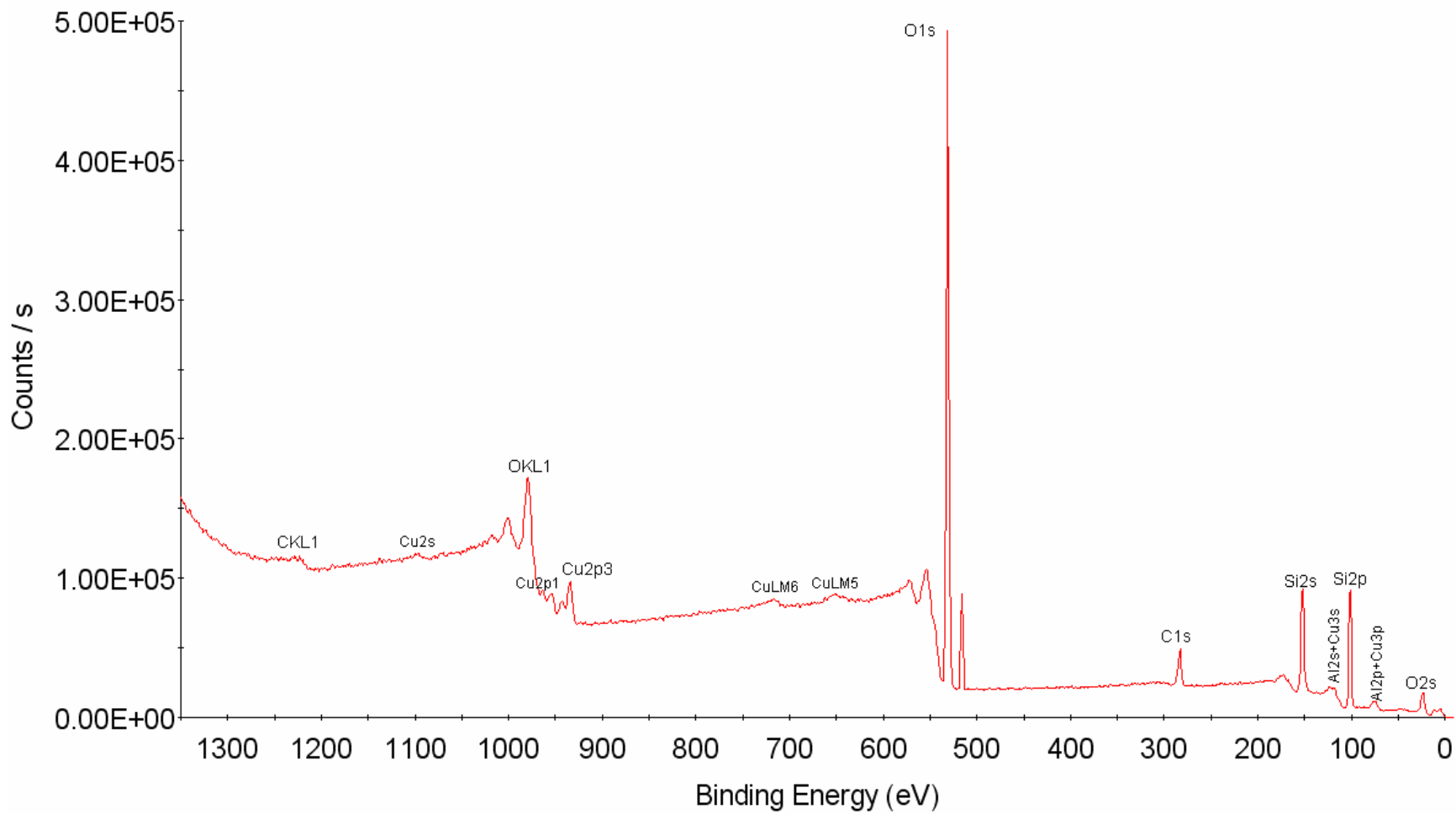


圖 4-15 Cu/ZSM-5 zeolite 吸附劑吸附前之 ESCA 掃瞄光譜圖(binding energy 範圍 0~1350.00 eV)

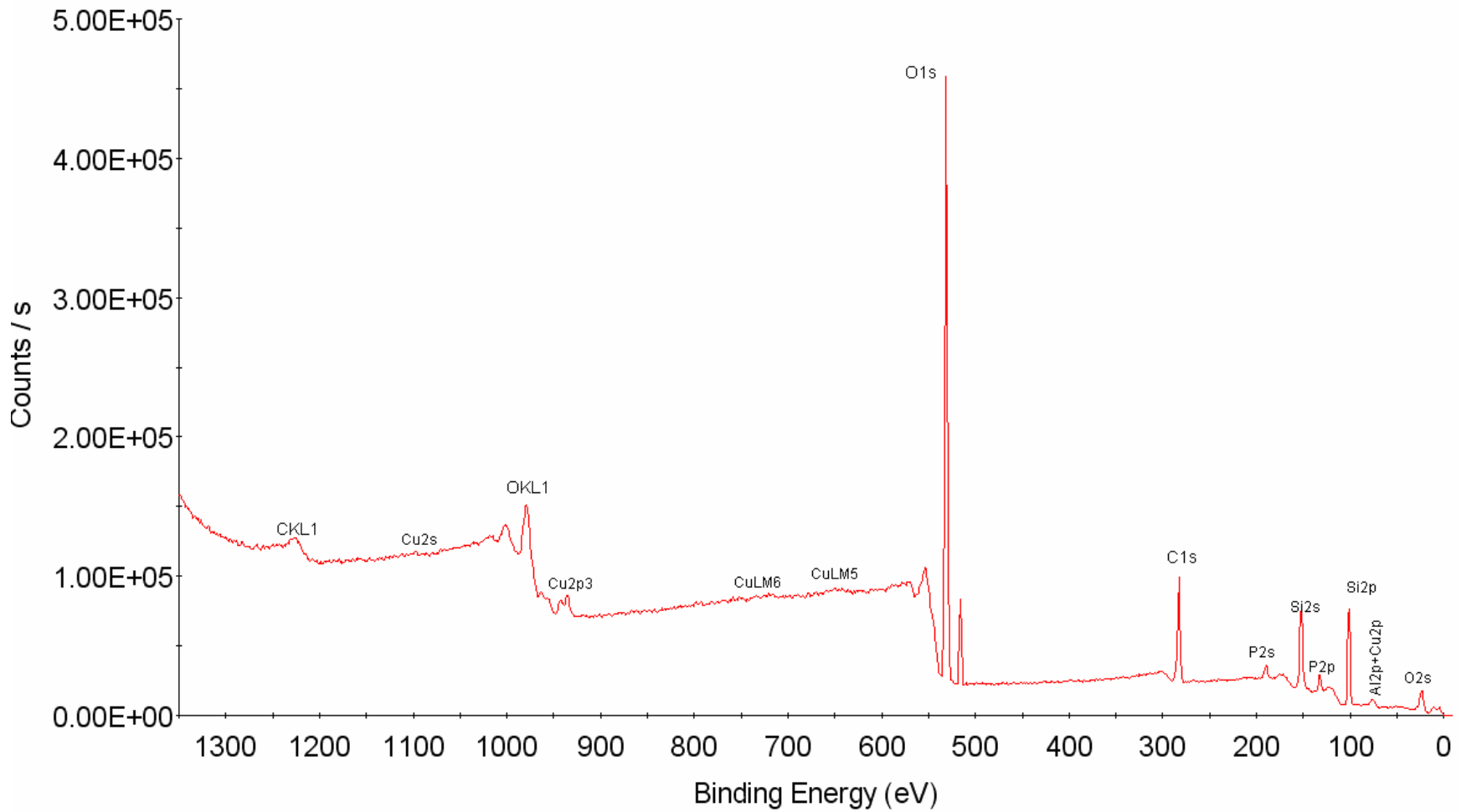


圖 4-16 Cu/ZSM-5 zeolite 吸附劑吸附後之 ESCA 掃瞄光譜圖(binding energy 範圍 0~1350.00 eV)

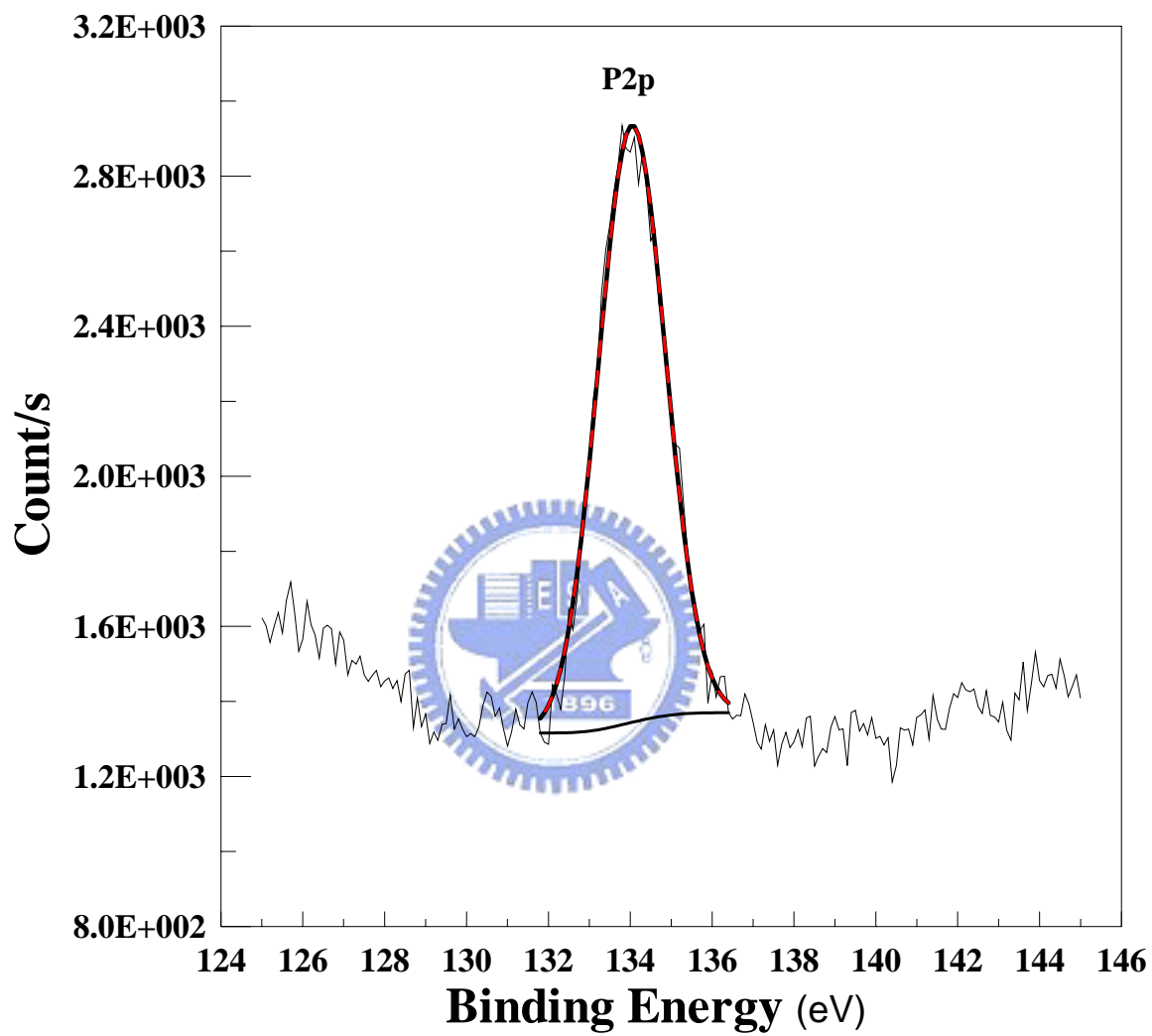


圖 4-17 Cu/ZSM-5 zeolite 吸附劑吸附後 P 之 ESCA 局部掃描光譜圖

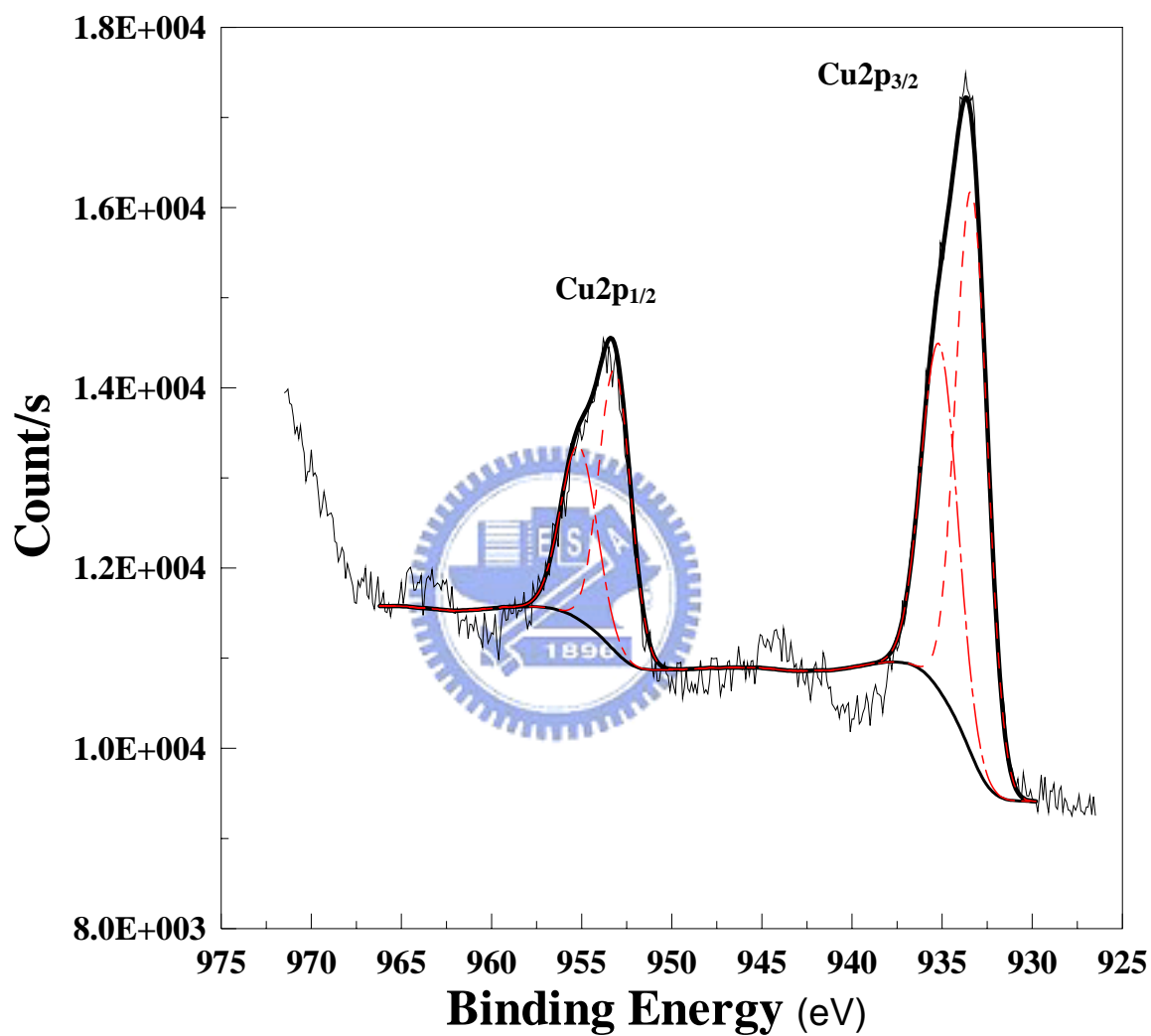


圖 4-18 Cu/ZSM-5 zeolite 吸附劑吸附前 Cu 之 ESCA 局部掃描光譜圖

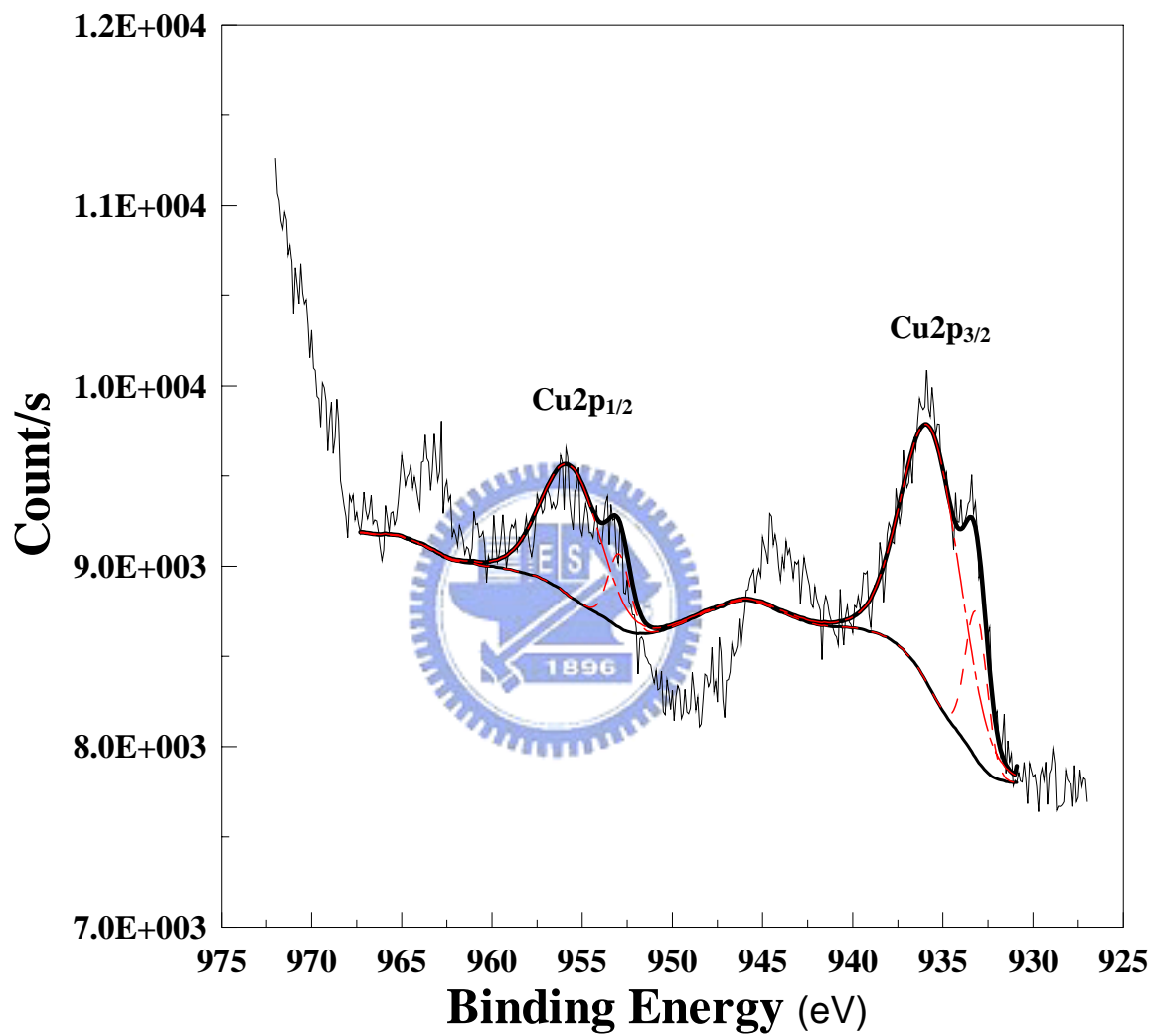


圖 4-19 Cu/ZSM-5 zeolite 吸附劑吸附後 Cu 之 ESCA 局部掃描光譜圖

表 4-8 吸附劑吸附前後元素價態分析

	元素	價態	BE _{2p3/2}	BE _{2p1/2}	FWHM	DS	可能的化合物
吸 附 前	Cu	Cu ²⁺	933.1~933.3	952.7~952.9	2.08	19.8~20.1	CuO
			935.1~935.2	955.1~955.2	2.37		Cu(OH) ₂
吸 附 後	Cu	Cu ¹⁺ 或Cu ⁰	932.9~933.1	952.5~952.7	1.40	19.8~20.0	Cu ₂ O或Cu
		Cu ²⁺	935.4 [43] ~935.6	955.4~955.6	3.79		19.8~20.1
	P	PO ₄ ³⁻	134.0~134.2		1.94		NaH ₂ PO ₄ 或 (NH ₄) ₂ PO ₄

表格符號說明：

BE: Binding Energy (eV) 光電子結合(束縛)能

FWHM: Full Width at Half-Maximum (eV) 半高峰寬

DS: Doublet Separation (eV)

光電子二重譜線能階差(在此指 2p_{3/2}與 2p_{1/2}能譜之間位能差)

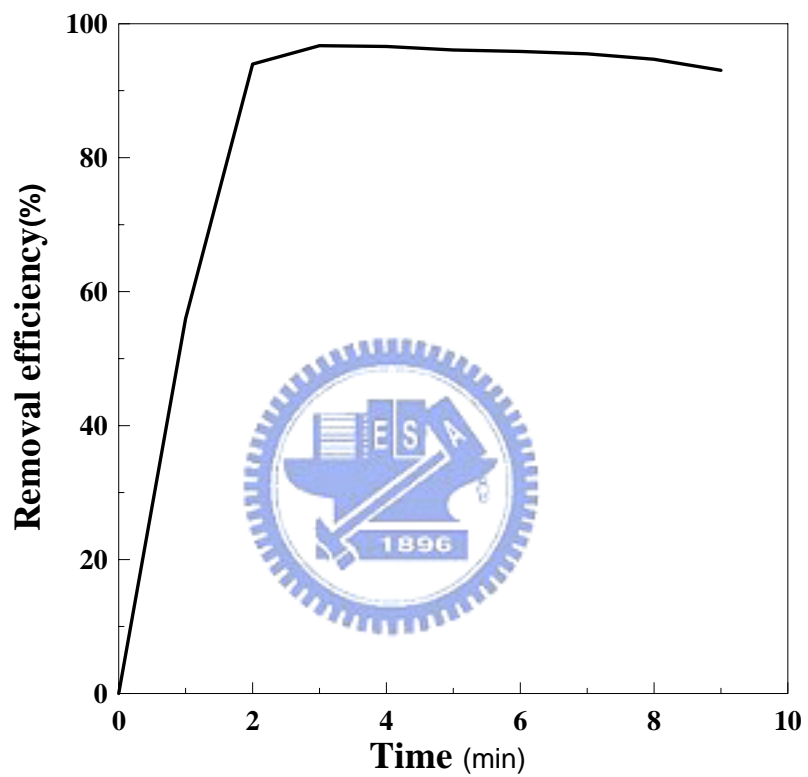


圖 4-20 已破出之Cu/ZSM-5 zeolite吸附劑(含浸濃度 5.0M)通氧後吸附
PH₃氣體之去除效率

4.6 複合含浸製備方法之有效吸附容量探討

本研究嘗試同時以銅、鋅兩種金屬共同為吸附劑的活性成份，即調配硝酸銅 0.5M 以及硝酸鋅 0.1M 的水溶液，同樣以濕式含浸法製備出 Cu/Zn/ZSM-5 吸附劑，兩者之吸附量與物理特性比較如表 4-9 所示，測試結果發現其有效吸附容量比單純以 0.5M 硝酸銅水溶液製備出來的 Cu/ZSM-5 吸附劑還低。

沸石的 PZC 值較低，因此一般在金屬觸媒製備的溶液中較容易吸附陽離子，陽離子與沸石擔體的親和力受到離子價數與離子半徑影響 [25]，銅、鋅在水中皆解離為二價離子，且其離子半徑相似，因此兩種金屬離子在溶液中與沸石擔體的親和力相仿，共同競爭擔體表面上之吸附位置，由此推論鋅的加入使吸附劑單位面積上銅活性成份的比例降低，導致吸附容量下降。



4.7 吸附劑成本分析

本研究藉由計算吸附劑之製備成本，來評估不同製備方式之吸附劑在實場應用上之經濟效益。吸附劑的成本是實場應用上考量的重要因素之一，為了降低吸附劑製備成本，在本節加入價格較便宜的 NaY 型沸石擔體(2 美金/磅，其實驗分析結果詳見附錄)與本研究所使用之 ZSM-5 型與 Y 型兩種沸石擔體(7640 元/500g)進行比較。另外，在硝酸銅藥品成本方面，本研究使用實驗級硝酸銅(553 元/500g)製備吸附劑，但在實場上一般採用工業級原料，因此以工業級硝酸銅之價格(383 元/500g)來推算以其製備吸附劑時所需之成本並與實驗級進行比較，結果如表 4-10

表 4-9 單一活性成份(銅)與複合活性成份(銅、鋅)之吸附容量與表面物理特性比較

吸附劑	金屬前驅物 (濃度)	S_{BET} (m^2/g)	Pore volume (cm^3/g)			Pore size(nm)			有效吸附 容量 ($mgPH_3/g_{ads.}$)
			V	V_a	V_d	D	D_a	D_d	
Cu/ZSM-5	硝酸銅 (0.5M)	393	0.236	0.125	0.138	2.4	6.2	5.1	8.2
Cu/Zn/ZSM-5	硝酸銅 (0.5M) 硝酸鋅 (0.1M)	366	0.221	0.115	0.128	2.4	7.2	5.5	6.1

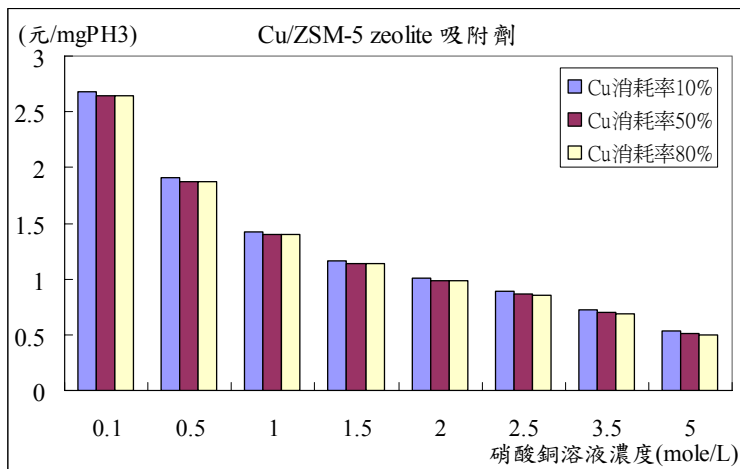
所示，結果發現在硝酸銅溶液僅使用一次的條件下，以工業級原料製備之吸附劑與實驗級相比所節省之成本隨硝酸銅用量增加而增加，最多可以節省約 30% 之製備成本(NaY 沸石，含浸濃度 5.0M 時)。

本研究以高含浸濃度製備吸附劑，硝酸銅使用量很大(最高濃度 5.0M 之硝酸銅使用量高達 302g)，但由 ICP 分析吸附劑中銅元素重量百分比後發現，真正擔持在沸石擔體上的量並不高，以最大含浸量 8.25% (Y 沸石擔體，含浸濃度為 5.0M 製備之吸附劑)為例，吸附劑上之銅總量約僅佔含浸液中銅使用量的 1%。因此，在節約經濟成本的前提下，可以重複使用硝酸銅溶液製備吸附劑，以提高經濟效益。表 4-10 分別列出以工業級硝酸銅為原料且重複使用至溶液中銅濃度消耗量分別達 10%、50%及 80%後吸附劑之單位成本。由表中可以看出，溶液重複使用次數愈多(銅消耗量愈大)，因為不需額外增加硝酸銅成本，所以吸附劑單位成本愈低，且逐漸趨於平緩，此時吸附劑之單位成本取決於沸石擔體之成本，因為 NaY 型沸石價格最低，以其製備之吸附劑單位成本最低可達每克 0.35 元。

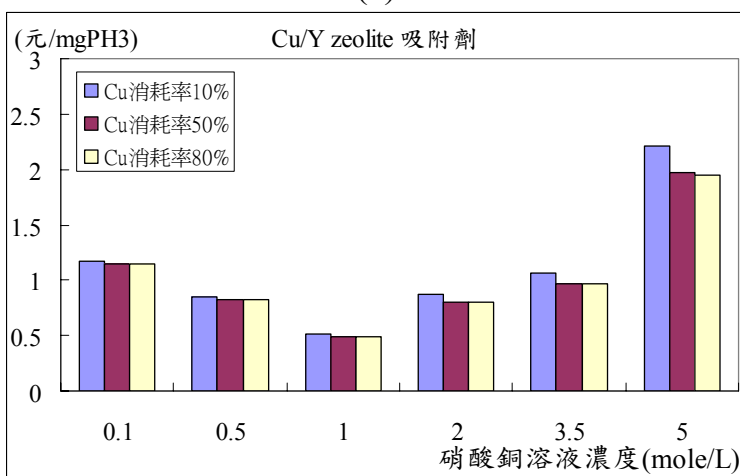
圖 4-21 為吸附劑去除單位 PH_3 氣體之成本分析圖，其中Cu消耗率愈高(重複使用此數愈多)，去除 PH_3 氣體成本愈低。因為NaY型沸石製成之吸附劑成本較低，當含浸濃度為 2.5M、Cu消耗率達 80%時，其吸附單位 PH_3 氣體所需的費用最少(約 0.017 元/mg PH_3)，Cu/ZSM-5 zeolite 吸附劑因為有效吸附量隨含浸濃度增加而明顯提高，因此在最高含浸濃度製備之吸附劑最具經濟效益，而Cu/Y zeolite 吸附劑則在含浸濃度為 1.0M(有效吸附容量最大時)所需花費的成本最低，因此就經濟成本考量，選擇沸石擔體種類之優先順序應為NaY型沸石 > Y型沸石 > ZSM-5 型沸石，且此三種沸石之最佳含浸濃度依序為 2.5M、1.0M、5.0M。

表 4-10 製備不同活性成份比例之吸附劑成本

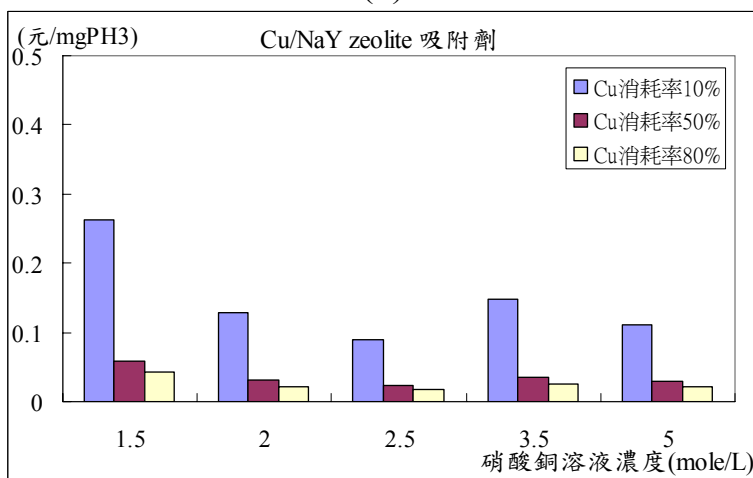
沸石種類	含浸濃度(M)	沸石成本 (元/克)	硝酸銅成本(元/g)		吸附劑總成本(元/g)				
			實驗級 藥品	工業級 藥品	含浸液(實驗級)	含浸液(工業級)	含浸液(工業級)重複使用後之銅消耗率(%)		
					僅使用一次	僅使用一次	10%	50%	80%
ZSM-5 型	0.1	15.28			15.95	15.74	15.51	15.33	15.31
	0.5				18.62	17.59	15.61	15.35	15.32
	1.0				21.96	19.91	15.67	15.35	15.33
	1.5				25.30	22.22	15.74	15.37	15.34
	2.0				28.64	24.53	15.74	15.37	15.34
	2.5				31.98	26.85	15.78	15.38	15.34
	3.5				38.66	31.47	16.09	15.44	15.38
	5.0				48.68	38.41	16.17	15.46	15.39
Y 型	0.1	1.106		0.776	15.95	15.74	15.74	15.43	15.36
	0.5				18.62	17.59	16.05	15.46	15.40
	1.0				21.96	19.91	16.21	15.48	15.41
	2.0				28.64	24.53	16.82	15.58	15.47
	3.5				38.66	31.47	17.08	15.63	15.50
	5.0				48.68	38.41	17.59	15.76	15.58
NaY型	1.5	0.15			10.17	7.09	2.46	0.55	0.39
	2.0				13.51	9.40	2.46	0.59	0.43
	2.5				16.85	11.71	2.46	0.65	0.46
	3.5				23.53	16.34	2.84	0.69	0.48
	5.0				33.55	23.28	1.80	0.47	0.35



(a)



(b)



(c)

圖 4-21 不同含浸濃度製備之吸附劑，去除單位PH₃氣體之成本比較圖(a) Cu/ZSM-5 zeolite吸附劑(b) Cu/Y zeolite吸附劑(c) Cu/NaY zeolite吸附劑

第五章 結論與建議

5.1 結論

本研究改變吸附劑擔體種類、銅金屬含量討論各吸附劑的表面物化特性與吸附效能的關係，茲將研究結果作以下幾點結論：

1. 三種分別含有銅、鋅、錳金屬觸媒之吸附劑，其中只有含銅金屬之吸附劑對 PH_3 氣體的去除效率可達99%以上。
2. Cu/ZSM-5 zeolite吸附劑對 PH_3 氣體的有效吸附容量隨含浸濃度增加而提高，至最大含浸濃度5.0M為止，且其有效吸附容量變化主要受到銅金屬含量(化學因子)的影響。進一步以5.0M濃度重複含浸，結果雖然含銅量增加，但有效吸附容量不再上升。因此此吸附劑可達最佳吸附容量之最佳含浸濃度為5.0M。
3. Cu/Y zeolite吸附劑對 PH_3 氣體的有效吸附容量在含浸濃度為1.0M時已達最大值，當含浸濃度大於1.0M後，吸附劑的比表面積及孔洞體積的受銅含量影響大幅下降，使得吸附容量逐漸減少。
4. 不論擔體是ZSM-5型或Y型沸石，當銅金屬承載量約為3~4%時，吸附劑對 PH_3 氣體的有效吸附容量可達最大值。此乃因當銅金屬的重量百分比在3%以下時，有效吸附容量受到化學因子(銅含量)的影響而增加，相對的在銅含量為4%以上時，有效吸附容量則受到物理因子

(比表面積、孔洞體積)的影響而下降，而在 3~4%時因為兩種因子相互制衡而達最佳吸附狀態。

5. 因為Cu/ZSM-5 zeolite吸附劑具有較大的孔洞，造成PH₃氣體在孔隙內的擴散性較佳，使得Cu/ZSM-5 zeolite吸附劑單位面積上可有效吸附PH₃氣體的量較多，且銅金屬在ZSM-5 型沸石擔體上的利用率比在Y型沸石擔體上佳。
6. 複合含浸之 Cu/Zn/ZSM-5 zeolite 吸附劑，銅、鋅金屬共同競爭擔體表面上之吸附位置，導致吸附劑單位面積上銅金屬比例降低，有效吸附容量因而下降。
7. 銅金屬在吸附劑表面上是以CuO或Cu(OH)₂形式存在，當CuO與PH₃氣體反應後，PH₃氣體被氧化為五價之PO₄³⁻，相對的，CuO因為被還原成零價銅或一價的Cu₂O。

5.2 建議

- 1.除了金屬銅觸媒以外，氧化銀、氧化鉻、氧化汞等金屬觸媒亦是吸附氫化物系氣體的活性成份物種，各物種與沸石擔體結合後之吸附效能及吸附容量可以做進一步探討。
- 2.吸附完後之吸附劑再通入空氣，會發生氧化反應且氧化過程會放熱，可以藉由量測吸附劑反應溫度變化，探討溫度高低與吸附效率或吸附

容量的關係。

- 3.藉由改變吸附劑填充量，或由吸附濃度變化曲線圖，來推估吸附帶寬度，研究上不但可以節省測試時間，並且可以減少吸附劑的使用量。
- 4.吸附測試往往會有壓降問題產生，Cu/Y zeolite 吸附劑比 Cu/ZSM-5 zeolite 吸附劑容易產生壓降，即使在相同條件測試下所產生的壓降大小亦有些微不同，影響實驗重複性，未來可以繼續探究降低壓降的方法或找出更理想的實驗操作參數。
- 5.未來可以進行硝酸銅溶液減量測試，即在維持相同含浸濃度下逐量減少硝酸銅溶液之總體積，或是重複使用硝酸銅溶液，在銅真正披覆量未大量減少之前，可以藉此減少硝酸銅藥品使用量，降低成本。

第六章 參考文獻

1. 鄭凱文，淺談半導體製程廢氣處理，台灣環保產業雙月刊，18期，2003。
2. Cotton M. L., Johnson N. D. and Wheeland K. G.(1977) “Removal of Arsine From Process Emissions”, *The Metallurgical Society of CIM*, 205-209
3. Hayes M., Woods K. (1996) “Treating semiconductor emissions with point-of-use abatement systems”, *Solid State Technology*, **39**(10), 141
4. Hardwick S.J., and Mailloux J.C. (1994), “Waste minimization in semiconductor processing”, *Materials Research Society*, **344**, 273-279
5. Colabella J.M., Stall R.A. and Sorenson C.T. (1988) “The Adsorption and Subsequent Oxidation of AsH₃ and PH₃ on Activated Carbon”, *Journal of Crystal Growth*, **92**, 189-195
6. 工業技術研究院環境與安全衛生技術發展中心，危害物質危害數據資訊資料庫，1990年3月，
<http://www.cesh.itri.org.tw/intro/esafty/msds.htm>
7. Leondaridis P., Vendel A.S. and Akthar T. (1990) “Removal of Gaseous Hydrides”, *United States Patent*, 5,182,088
8. 福田秀樹、大塚健二、古浦永生(1998)，有害氣體之淨化劑及淨化方法，專利說明書，460313。
9. Haacke G., Brinen J. S. and Burkhard H.(1988), “Arsine adsorption on activated carbon.”, *J. Electrochem. Soc.: solid-state science and technology*, **135**(3), 715-718
10. 吳榮宗，工業觸媒概論，國興出版社，新竹市，1989年8月增訂版。

- 11.顏秀慧(1998)，沸石對揮發性有機物吸附行為之研究，國立台灣大學環境工程研究所博士論文。
- 12.徐如人、龐文琴，無機合成與製備化學，五南圖書，台北市，2004年11月初版。
- 13.曾喬委 (1999)，沸石上吸附性的探討，國立清華大學化學研究所碩士論文。
- 14.Corma A. (1997). “From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and Their Use in Catalysis”, *Chem. Rev.*, **97**, 2373-2419
- 15.Cao D.V. and Sircar S. (2001) “Heat of Adsorption of Pure Sulfur Hexafluoride on Micro-Mesoporous Adsorbents”, *Adsorption*, **7**, 73-80
- 16.Díaz E., Ordóñez S., Vega A. and Coca J. (2004). “Adsorption characterisation of different volatile organic compounds over alumina, zeolites and activated carbon using inverse gas chromatography”, *Journal of Chromatography A.*, **1049**, 139-146
- 17.Gervasini A. (1999), “Characterization of the textural properties of metal loaded ZSM-5 zeolites.”, *Applied Catalysis A: General*, **180**, 71-82
- 18.Gil A. (1998) “Analysis of the Micropore Structure of Various Microporous Materials from Nitrogen Adsorption at 77 K”, *Adsorption*, **4**, 197-206
- 19.Ivanov A.V., Graham G.W. and Shelef M. (1999) “Adsorption of hydrocarbons by ZSM-5 zeolites with different SiO₂/Al₂O₃ ratios: a combined FTIR and gravimetric study”, *Applied Catalysis B: Environmental*, **21**, 243
- 20.Clausse B., Garrot B., Cornier C., Paulin C., Simonnot-Grange M.H. and Boutros F. (1998) “Adsorption of chlorinated volatile organic compounds on hydrophobic faujasite- correlation between the thermodynamic and

- kinetic properties and the prediction of air cleaning”, *Microporous and Mesoporous Materials*, **25**(1-3), 169-177
21. Beuterkamp S. and Harting P. (2002). “ Experimental Determination and Analysis of High Pressure Adsorption Data of Pure Gases and Gas Mixtures ”, *Adsorption* ., **8**, 255-269
22. Chintawar P. S. and Greene H. L. (1997). “Adsorption and catalytic destruction of trichloroethylene in hydrophobic zeolites”, *Applied Catalysis B:Environmental.*, **14**, 37-47
23. Baek S.W., Kim J.R. and Ihm S.K. (2004). “Design of dual functional adsorbent/catalyst system for the control of VOC’s by using metal-loaded hydrophobic Y-zeolites .”, *Catalysis Today*, **93–95**, 575-581
24. Tantet J., Eic M. and Desai R. (1995). “ Breakthrough study of the adsorption and separation of sulfur dioxide from wet gas using hydrophobic zeolites.”, *Gas Separation and Purification*, **9**(3), 231-220
25. Pinna F. (1998). “Supported metal catalysts preparation.”, *Catalysis Today*, **41**, 129-137
26. 白曠綾，林育旨(2005)，中孔洞吸附材料應用於空氣污染控制，*界面科學會誌*，**27**，1-16
27. Tsai W.T. (2002). “A review of environmental hazards and adsorption recovery of cleaning solvent hydrochlorofluorocarbons (HCFCs)”, *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, **15**, 147-157
28. Yong Z., Mata V. and Rodrigues A. E. (2002). “Adsorption of carbon dioxide at high temperature—a review”, *Separation and Purification Technology*, **26**, 195-205
29. Zhao X.S., Ma Q. and Lu G. Q. (1998). “ VOC Removal: Comparison of MCM-41 with Hydrophobic Zeolites and Activated Carbon”, *Energy and*

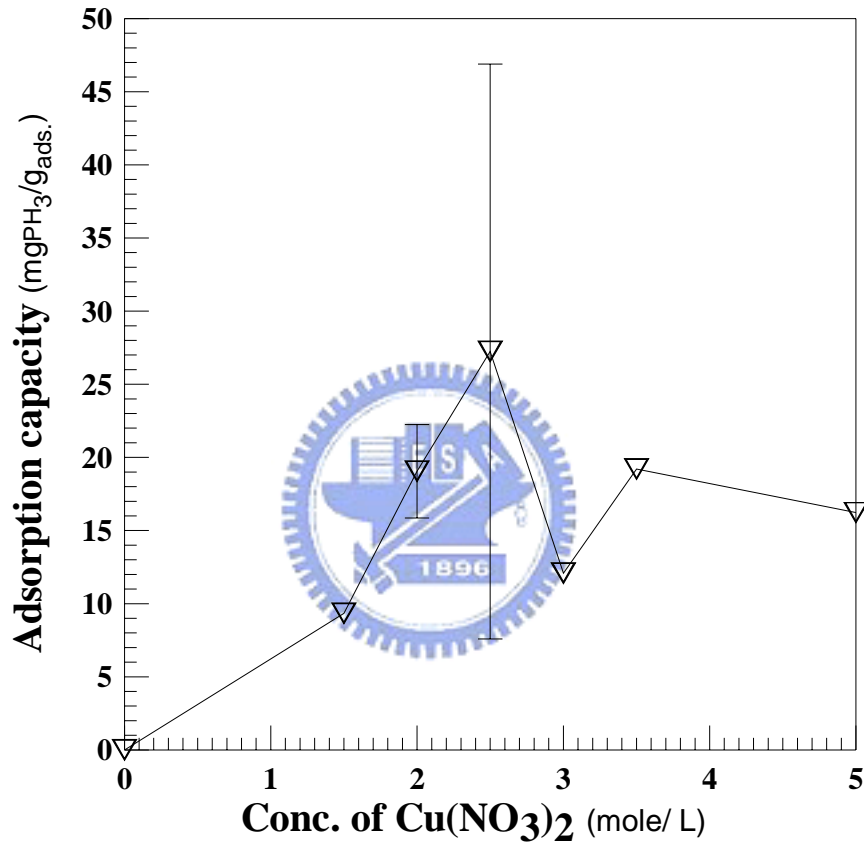
Fuels, **12**, 1051-1054

30. Hu X., Qiao S., Zhao X. S. and Lu G.Q., (2001). "Adsorption Study of Benzene in Ink-Bottle-Like MCM-41.", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 862-867
31. 李秉傑，邱宏明，王奕凱(譯)，非均勻系催化原理與應用，渤海堂文化事業，台北市，1988年2月初版。
32. Halliche D., Cherifi O., Auroux A. (2005), "Microcalorimetric studies and methane reforming by CO₂ on Ni-based zeolite catalysts.", *Thermochimica Acta*, **434**, 125-131
33. Lucas A. D., Valverde J.L., Dorado F., Romero A. and Asencio I. (2005). "Influence of the ion exchanged metal (Cu, Co, Ni and Mn) on the selective catalytic reduction of NO_x over mordenite and ZSM-5.", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **225**, 47-58
34. Gutiérrez-Ortiz J.I., López-Fonseca R., Aurrekoetxea U., and González-Velasco J.R. (2003). "Low-temperature deep oxidation of dichloromethane and trichloroethylene by H-ZSM-5-supported manganese oxide catalysts.", *Journal of Catalysis*, **218**, 148-154
35. Lee H. K., Shim M. J., Lee J. S. and Kim S. W. (1996). "Characteristic of CO gas adsorption on modified natural zeolite", *Materials Chemistry and Physics*, **44**, 79-84
36. Richter M., Berndt H., Eckelt R., Schneider M. and Fricke R. (1999) "Zeolite-mediated removal of NO_x by NH₃ from exhaust streams at low temperatures.", *Catalysis Today*, **54**, 531-545
37. Bentrup U., Brückner A., Richter M. and Fricke R. (2001). "NO_x adsorption on MnO₂- NaY composite-an in situ FTIR and EPR study.", *Applied Catalysis B: Environmental*, **32**, 229-241

38. Kundakovic L. and Stephanopoulos M. F. (1999). "Deep oxidation of methane over zirconia supported Ag catalysts.", *Applied Catalysis A: General*, **183**, 35-51
39. Kazansky V.B., Borovkov V.Y., Serikha A.I., Santen R.A.V. and Anderson B.G. (2000) "Nature of the sites of dissociative adsorption of dihydrogen and light paraffins in ZnHZSM-5 zeolite prepared by incipient wetness impregnation", *Catalysis Letters*, **66**, 39
40. Webb P. A. and Orr, C., (1998) "Analytical Methods in Fine Particle Technology", Micromeritics, USA.
41. El-Shobaky G.A., Fagal G.A. and Mokhtar M. (1997). "Effect of ZnO on surface and catalytic properties of CuO-Al₂O₃ system.", *Applied Catalysis A: General*, **155**, 167-178
42. Karger J. and Ruthven D. M. (1992), "Diffusion in zeolites and other microporous solids", JOHN WILEY & SONS, INC., Canada.
43. Kim Y. S., Hamamura H. and Shimogaki Y. (2002). "Adhesion Characteristics between Chemical Vapor Deposited Cu and TiN Films: Aspects of Process Integration.", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41**, 1500–1506.



本研究曾考量經濟成本因素，選用單位價格較便宜的NaY型沸石 (Davison, USA)，進行 PH_3 氣體吸附容量測試，但測試過程中發現，Cu/NaY zeolite吸附劑吸附時產生之壓降很大，且吸附容量受到壓降影響甚鉅，導致重複性不佳，因此將其測試結果以圖方式呈現於附錄。



附錄圖 1: 在不同含浸濃度下，Cu/NaY zeolite吸附劑對 PH_3 氣體的吸附容量圖