

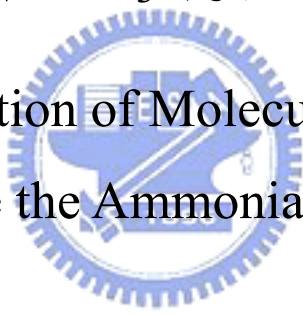
國立交通大學環境工程研究所

碩士論文

利用分子篩為擔體製備吸附劑以去除

空氣中 NH_3 氣體之研究

Modification of Molecular Sieves to
Enhance the Ammonia Adsorption



研究生：張成光

指導教授：白曠綾教授

民國九十六年九月

誌謝

兩年多研究時光轉眼就過去了，誠摯的感謝指導白曠綾教授，在我研究生涯期間，不時的討論並指點我正確的方向，使我獲益匪淺。老師對學問的嚴謹更是我學習，老師時常說：態度要積極！對我而言，這真的是需要克服的難題，也讓我學到很多待人處事的道理，使我獲益良多，對於老師的教誨，實在是感激！

在實驗室的期間，感謝的人實在太多，包括建志、錦德、偵紘、文智學長們不厭其煩的指出我研究中的缺失，總能在我迷惘時為我解惑，怡君學姊也會不時畫一些小插圖來娛樂大家，使得實驗室內充滿了溫馨與歡樂，也感謝彥暉、菁芳同學在平日上的幫忙，恭喜我們都順利走過這兩年，希望你們可以在未來的路上更順利。專長攝影實驗室內歡樂的學弟奕岑、愛運動的亮毅、供給軟體及各式檔案的學詩，也讓我這兩年的研究生活，增添了許多樂趣。建廷、劉凱、祈偉、瑋婷，雖然只相處了一段時間，相信你們也感受的到實驗室裡的溫暖，你們對實驗的熱誠是我無法忘懷的，加油吧！

最後要感謝的是一直支持我的家人，感謝你們對我的包容、關心、鼓勵，使我可以順利完成論文，謝謝你們！

成光 謹誌於交大環境工程研究所 民國九十六年十月

利用分子篩為擔體製備吸附劑去除空氣中 NH_3 氣體之研究

研究生:張成光

指導教授:白曠綾

國立交通大學環境工程研究所

摘要

NH_3 氣體是半導體製程中引起良率下降之重要空降分子污染物之一，而常用於無塵室中之陶瓷濾材須依賴國外進口，因此如何自製改良濾材為一重要之課題。本研究主要目的為製備不同種類之分子篩吸附擔體，並分別進行以金屬及酸化改質前處理，以達到延長使用壽命與提高去除效率之目的，同時進行氨氣進流濃度、相對溼度對氨氣去除效率之影響，最後再進行物化特性分析與吸附容量測試。

研究結果發現，在改質不同矽鋁比下之 MCM-41，其對氨氣之去除效果以矽鋁比為 50 的吸附材吸附量最大。而各項吸附材吸附效能以 Y 沸石最好，ZSM-5 與 Al-MCM-41(50)其次、而 Si-MCM-41 及 MSP 則因較不具表面官能基而效果較差。在經過銅金屬、檸檬酸改質後之吸附材去除效率與飽和吸附量均較未改質之吸附材高，而以含浸法披覆銅金屬時以硝酸銅濃度為 0.05M 含浸時之去除效果最佳，而以離子交換披覆銅金屬則以重複三次硝酸銅濃 0.05M 時最佳；當以含浸法塗敷檸檬酸時，以 0.05M 濃度浸泡最佳。此外研究結果發現進流濃度越高則去除效能越好，且相對溼度之提高亦可提升其去除效率。

關鍵字: 氨氣、分子篩、改質前處理、含浸法、離子交換法、銅金屬、檸檬酸

Modification of Molecular Sieves to Enhance the Ammonia Adsorption

Student: Cheng-Kuang Chang

Advisor: Dr. Hsunling Bai

Institute of Environmental Engineering

National Chiao Tung University

ABSTRACT

Ammonia is one of the airborne molecular contaminants in the semiconductor industries and optoelectronic industries that causes product yield to decrease. To avoid this, the semiconductor industries usually use chemical filters to remove AMCs from the clean room environment. This study intends to use different kinds of molecular sieves modified by copper and citric acid to increase the amount of ammonia adsorption on the adsorbent. The influences of different inlet relative humidity and concentration of ammonia to removal efficiency are studied.

The experimental results shows that the removal efficiency of ammonia achieved optimum when Si/Al ratio of MCM-41 was 50. Compared with different kinds of molecular sieves, Y zeolite has the best adsorption capacity, which followed by ZSM-5 and Al-MCM-41(50). It is also found that Si-MCM-41 and MSP are inferior to others because of their fewer surface functional groups. It shows that when modified with copper and citric acid separately, the removal efficiency for ammonia is increased. The optimal ammonia removal efficiency was achieved by impregnating the copper-modified molecular sieves with 0.05M cupric nitrate. Similar results were reached by using the ion exchange method. The best ammonia removal efficiency for citric acid-modified molecular sieves was also reached by dipping with 0.05M citric acid. Besides, the results indicated that decreasing inlet concentration or relative humidity leads to lower removal efficiency.

Keywords: Ammonia, molecular sieve, adsorption, airborne

molecular contaminants, copper, citric acid

目錄

摘要.....	I
ABSTRACT.....	II
目錄.....	III
表目錄.....	V
圖目錄.....	VI
第一章 前言.....	- 1 -
1.1 研究緣起.....	- 1 -
1.2 研究目的.....	- 2 -
第二章 文獻回顧.....	- 3 -
2.1 無機鹼性氣體對半導體製程影響及相關之研究	- 3 -
2.2 沸石基本性質.....	- 5 -
2.2.1 沸石之結構與分類.....	- 5 -
2.2.2 沸石本身酸鹼強度.....	- 6 -
2.2.3 沸石孔洞特性.....	- 8 -
2.3 MCM-41 吸附材.....	- 10 -
2.3.1 MCM-41 之基本特性.....	- 10 -
2.3.2 MCM-41 製程-液相	- 11 -
2.3.3 MSP 之製程-氣相.....	- 12 -
2.4 吸附材改質.....	- 13 -
2.4.1 吸附材改質之相關研究.....	- 13 -
2.4.2 金屬披覆於沸石改質之研究.....	- 18 -
2.5 小結.....	- 22 -
2.6 檸檬酸之基本資料.....	- 23 -
第三章 實驗方法與步驟.....	- 26 -
3.1 研究流程.....	- 26 -
3.2 實驗設備及藥品.....	- 28 -
3.2.1 實驗藥品.....	- 28 -
3.2.2 實驗儀器設備.....	- 29 -
3.2.3 實驗樣品分析儀器設備.....	- 30 -

3.3 吸附材之製備方法.....	31 -
3.3.1 沸石前處理製備方法.....	31 -
3.3.2 MCM-41 製備方法.....	32 -
3.3.3 MSP 製備方法.....	36 -
3.4 吸附材改質方法.....	38 -
3.4.1 檸檬酸塗敷改質.....	38 -
3.4.2 銅金屬披覆改質.....	38 -
3.5 實驗環境設定.....	42 -
3.6 實驗系統與測試步驟.....	42 -
第四章 結果與討論.....	46 -
4.1 吸附材基本特性分析.....	46 -
4.1.1 XRD 圖譜.....	46 -
4.1.2 TEM 分析.....	46 -
4.1.3 BET 比表面積分析.....	50 -
4.1.4 ICP-MS 分析.....	56 -
4.2 吸附材擔體對 NH ₃ 氣體之去除測試.....	57 -
4.2.1 不同矽鋁比下之 MCM-41 對 NH ₃ 氣體之去除測試.....	57 -
4.2.2 各項吸附材對 NH ₃ 氣體之去除測試.....	59 -
4.3 金屬、檸檬酸改質披覆擔體後對 NH ₃ 之去除效能測試.....	64 -
4.3.1 以金屬改質披覆於吸附材上之去除效率測試.....	64 -
4.3.2 以檸檬酸改質塗敷於吸附材上之去除效率測試.....	73 -
4.3.3 各項吸附材改質前後吸附能力綜合比較.....	80 -
4.4 不同操作條件下對於 NH ₃ 去除效率之影響.....	83 -
4.4.1 探討吸附材在不同 NH ₃ 進流濃度下之去除效率.....	84 -
4.4.2 在不同相對溼度下，吸附材對 NH ₃ 去除效率.....	88 -
第五章 結論與建議.....	90 -
5.1 結論.....	90 -
5.2 建議.....	91 -
第六章 參考文獻.....	92 -

表目錄

表 2-1 各製程環境之 AMC 濃度值之規範.....	4 -
表 2-2 吸附材改質處理無機酸鹼污染物之相關文獻	15 -
表 2-3 沸石改質矽鋁比之相關文獻比較	17 -
表 2-4 吸附材金屬披覆處理空氣污染物之相關文獻	20 -
表 2-5 檸檬酸之基本資料	23 -
表 2-6 處理 NH ₃ 吸附材之相關文獻整理	24 -
表 3-1 實驗用藥品資料	28 -
表 3-2 實驗中不同矽鋁比之 MCM-41 製備比較	35 -
表 3-3 實驗環境基本參數值	44 -
表 4-1 不同矽鋁比 MCM-41 之比表面積、孔洞體積	54 -
表 4-2 沸石與自製吸附材 BET 分析結果.....	55 -
表 4-3 改質後吸附材之 BET 分析結果	55 -
表 4-4 ZSM-5 與 Y 沸石改質後之 ICP 分析結果.....	56 -
表 4-5 各項吸附材之 BULK DENSITY (G/CM ³)	83 -

圖目錄

圖 2-1 沸石骨架結構圖	- 5 -
圖 2-2 ZSM、Y 型沸石骨架結構圖	- 9 -
圖 2-3 MCM-41 合成機制.....	- 11 -
圖 2-4 中孔材料製備流程圖	- 12 -
圖 2-5 檸檬酸之結構圖	- 23 -
圖 3-1 研究流程圖	- 27 -
圖 3-2 以水熱法置備 MCM-41 吸附劑之流程圖	- 33 -
圖 3-3 以氣膠法置備 MSP 吸附劑之流程圖.....	- 37 -
圖 3-4 以含浸法塗敷檸檬酸進行改質吸附劑之流程圖	- 40 -
圖 3-5 以含浸法塗敷金屬銅進行改質吸附劑之流程圖	- 40 -
圖 3-6 以離子交換法塗敷金屬銅進行改質吸附劑之流程圖	- 41 -
圖 3-7 氨氣吸附測試實驗設備圖	- 45 -
圖 4-1 吸附材之 XRD 圖譜.....	- 47 -
圖 4-2(A)MSP(HUNG ET AL., 2007) (B)Si-MCM-41 之 TEM 圖	- 48 -
圖 4-3 不同矽鋁比 MCM-41 之孔徑分佈圖	- 52 -
圖 4-4 不同矽鋁比 MCM-41 之等溫吸脫附曲線圖	- 53 -
圖 4-5 不同 Si/Al 下之 MCM-41 對 NH ₃ 氣體之去除測試.....	- 58 -
圖 4-6 各項未改質之吸附擔體對 NH ₃ 氣體之去除測試	- 62 -

圖 4-7 各項未改質之吸附擔體對 NH_3 氣體之飽和吸附量	63 -
圖 4-8 不同銅金屬含浸濃度於 Y 沸石之 NH_3 去除效率測試	66 -
圖 4-9 不同銅金屬含浸濃度於 Y 沸石之 NH_3 吸附量	67 -
圖 4-10 重複離子交換銅金屬於 Y 沸石之 NH_3 去除效率測試	70 -
圖 4-11 重複離子交換銅金屬於 Y 沸石之 NH_3 吸附量	71 -
圖 4-12 改質塗敷銅金屬於 Y 沸石之吸收光譜分析結果	72 -
圖 4-13 含浸法塗敷檸檬酸於 Y 沸石之 NH_3 去除效率	75 -
圖 4-14 含浸法塗敷檸檬酸於 Y 沸石之 NH_3 吸附量	76 -
圖 4-15 含浸法塗敷高濃度檸檬酸於 Y 沸石造成潮解	77 -
圖 4-16 以檸檬酸改質吸附材之 FTIR 圖譜分析(A)H-Y 沸石	78 -
圖 4-17 總酸度與吸附量之關係圖	79 -
圖 4-18 各項吸附材改質前後對氨氣吸附能力綜合比較(MG/G)	82 -
圖 4-19 各項吸附材改質前後對氨氣吸附能力綜合比較(MG/CM ³)	82 -
圖 4-20 檸檬酸 0.05M 之 Y 沸石在不同進流濃度下 NH_3 去除效率圖	85 -
圖 4-21 不同進流濃度下之 NH_3 累積飽和吸附量	86 -
圖 4-22 不同進流濃度下之 NH_3 累積飽和吸附量	87 -
圖 4-23 不同溼度下之 NH_3 去除效率比較	89 -

第一章 前言

1.1 研究緣起

由於科技的進步，半導體產業已進入奈米級的時代，無塵室以往以微粒濃度來訂定的潔淨度等級要求，已不能滿足其製程的需求。大氣中存在的酸鹼性氣體，會由外氣設備進入無塵室中，而在製程過程中也會產生酸鹼氣體，Higley and Joffe (1996) 指出在無塵室環境中，空降分子污染物(Airborne Molecular Contaminants, AMCs)會對晶圓表面產生變化，而 Frickinger (2000) 等人也指出 AMC 氣體則會對半導體業的製程有重大影響，當酸鹼性氣體沉降在晶圓表面，會造成良率降低。



一般常見之吸附劑主要有活性碳、沸石。Park and Kim(2005)指出，由於活性碳表面為非極性，對於極性小分子氨氣之吸附量是有限的。Manero et al. (1996) 指出活性碳本身為可燃性且易受水氣影響其吸附量。相對的沸石分子篩為一種高比表面積、孔洞體積之矽鋁化合物，其熱穩定性高，近年來有取代活性碳吸附揮發性有機物的現象。沸石本身為一固態酸，對於鹼性物質可利於化學性吸附。近年來，中孔洞分子篩的問世，最受到矚目的為 M41S 家族中的 MCM-41 (Kresge et al, 1992)。中孔洞分子篩不但具有超高之比表面積，且孔洞體積也大，問世之後即有學者使用作為有機物吸附實驗，結果顯示其

具有良好的吸附效果(Baek et al, 1992)。Hung et al. (2007) 則使用氣相法自備 MSP(mesoporous silica particles)，結果顯示在去除 VOCs 方面也獲得不錯之吸附效果，且與傳統 MCM-41 相比較更有省能源、時間之優勢。

1.2 研究目的

由於文獻尚未發現以中孔洞型沸石進行氨氣去除之相關報告，故本研究將嘗試以本實驗室開發之中孔型沸石及微孔沸石為擔體進行吸附實驗，以釐清何者具有較佳之效能，並分別探討以金屬改質與酸改質後吸附材對於氨氣的吸附效能。

本研究之目的如下：

1. 探討以液相法製備之中孔型沸石 MCM-41、氣相法製備之 MSP(Mesoporous Silica Particle)及微孔型 ZSM-5、Y 沸石對氨氣之去除能力。
2. 分別以銅金屬、檸檬酸披覆改質擔體測試對氨氣之去除能力測試，並找出改質最佳參數。
3. 在最佳改質條件下比較各項吸附材對氨氣之去除能力。

第二章 文獻回顧

2.1 無機鹼性氣體對半導體製程影響及相關之研究

經由大氣進入或製程中使用化學藥品產生的鹼性氣體，會沉積在晶圓表面而造成損害。白氏等人(2002) 調查報告指出，目前國內半導體及光電製程中，使用大量高濃度強酸來進行蝕刻，而氨氣用於化學沉積之化學處理上，這些無機酸鹼性物質揮發至無塵室空氣中，對製程上會有很大的影響而降低產品良率。劉 (2002) 曾利用吸收瓶於無塵室下採集氨氣氣體，測得的無塵室氨氣含量為 12~60ppb 之間。

各個國家對於半導體廠無塵室中酸鹼性氣體都有加以規範，表 2.1 為美國半導體技術聯盟(Semiconductor Association of Technology, SEMATECH)對於無塵室 AMC 氣體的規範，其中在 Contact 製程中鹼之濃度規範均為 ppt 等級之要求，可知無機鹼對於半導體製程有著一定的損害。Tamaoki et al. (1995) 指出製程環境中， NH_3 和 H_2SO_4 的氣相污染物會對積體電路製程和其元件有重大的影響。而 Juozaitis et al. (1996)也指出空氣若有 NH_3 及 H_2SO_4 、 HCl 、 HNO_3 等物質時，會反應形成 NH_4HSO_4 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NH_4Cl 及 NH_4NO_3 等氣膠微粒，這些微粒會吸附在晶圓表面而造成元件的損壞，破壞氧化膜的絕緣性。

表 2-1 各製程環境之 AMC 濃度值之規範(ITRS, 2006)

預測年度	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2013	2015	2018
線寬技術(nm)	107	90	80	70	65	57	50	32	25	18
微影製程-鹼 (as amine, NH ₃)	750	750	750	<750	<750	<750	<750	<250	<250	<250
開極製程-金屬 (as Cu)	0.15	0.1	0.1	0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07
開極製程-有機物 (as 分子量≥250)	80	70	60	60	50	50	50	30	30	20
Contact 製程-酸 (as Cl)	10	10	10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
Contact 製程-鹼 (as NH ₃)	12	10	8	4	<4	<4	<4	<4	<4	<4

(單位：pptM)

2.2 沸石基本性質

2.2.1 沸石之結構與分類

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酸鹽之晶體結構，而晶體的基本結構是以矽或鋁為中心，氧原子為四角構成的四面體，為一級構造單元(如圖 2-1a)， 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 (如圖 2-1b)。沸石種類繁多，一般比較常見的沸石有 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二級構造單元(Secondary building unit, SBU)的連結方式不同來分類，就是由上述之基本四面體單元(SiO_4 及 AlO_4)共有氧原子連結而成，如圖 2-1c 所示，而 SBU 不同的連接會有不同沸石之結構(圖 2-1d)(吳,1989)。

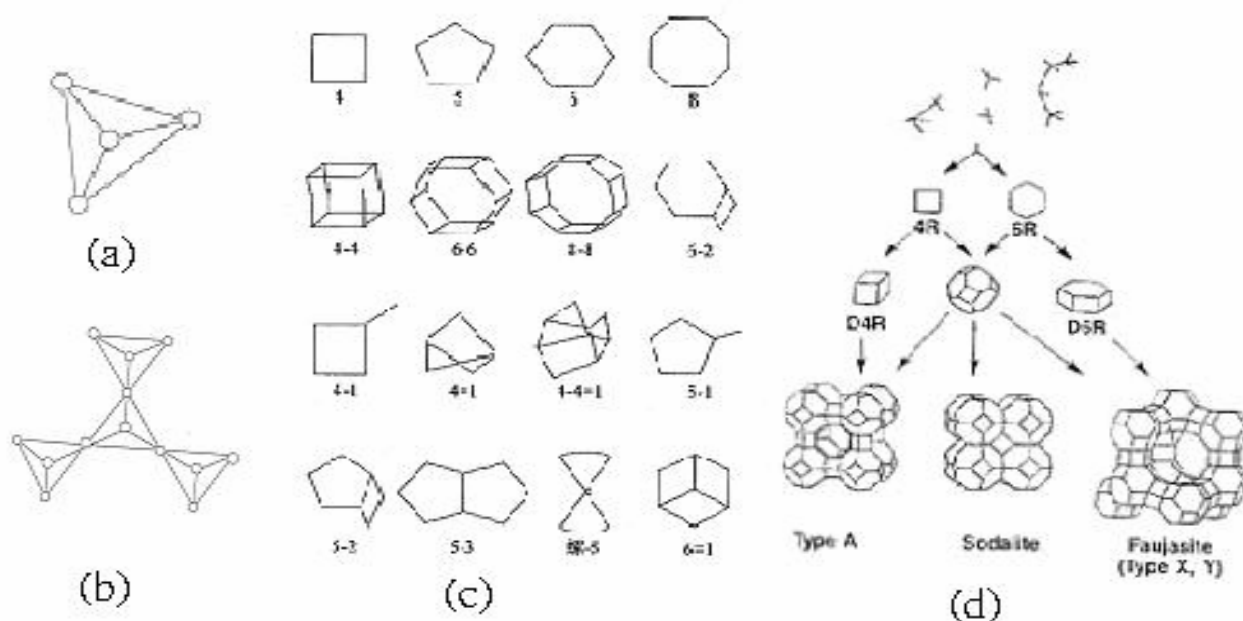


圖 2-1 沸石骨架結構圖 (吳,1989)

2.2.2 沸石本身酸鹼強度

吸附材表面酸鹼度常依據吸附氣體不同而有不同選擇。Yeh et al. (2004) 使用磷酸去酸化本身偏中性的活性碳，而使氨去除效率提升。另外，Gao et al. (2005) 使用硫酸將活性碳酸化，使得吸附量增加，去除效率也隨硫酸強度而增加。Chingombe et al. (2005)與黃(2005)使用硝酸、氫氧化鈉來改變吸附基材本身之酸鹼度，結果對於氨氣去除效率皆有顯著的提升。所以若是要以沸石當擔體，沸石本身的酸強度也是要加以考量的。

Mishin et al. (2005) 等人指出 NaY、HY、HZSM-5 沸石表面酸基量，以 Y 沸石來比較，HY 的酸基量要比 NaY 還要多，且 HY 之酸基量也比 HZSM-5 多；並指出以 Y 沸石與 HZSM-5 沸石都具有同一特性，即矽鋁比越小，氨吸附量越多，酸基也越多。

沸石係由 SiO_2 、 Al_2O_3 組合合成，不同的沸石具有不同的矽鋁比，其中矽鋁比高的沸石(鋁原子相對少)，屬於疏水性沸石，較為穩定，不易受水氣影響，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(吳, 1989)。學者 Baek et al.(2004) 以 Y 型、Mordenite 型、ZSM-5 型及 Beta 型四種沸石進行甲苯吸附量測試，發現以疏水性 Y 沸石最

佳，因其具有高矽鋁比、比表面積及孔洞體積。而 Zhao et al. (1998) 指出，Y 沸石具有高比表面積、大孔洞開口等特性，因此可以提供較多的吸附位置且較在吸附上不易受氣體分子大小的限制。

沸石種類繁多，一般常見金屬沸石為 NaY 沸石，因為 HY 活性比 NaY 好，常常使用離子交換將 Na 置換出，形成 NH_4^+ -Y 沸石，再加熱將氨趕掉則形成較為穩定且水蒸氣穩定性佳之 H-Y 沸石(吳, 1989)。另外，Stach et al. (1986) 亦指出 H-Y 沸石若是加熱到 600°C ，再通入蒸氣，則會形成超穩態之 Y 沸石 (USY)。

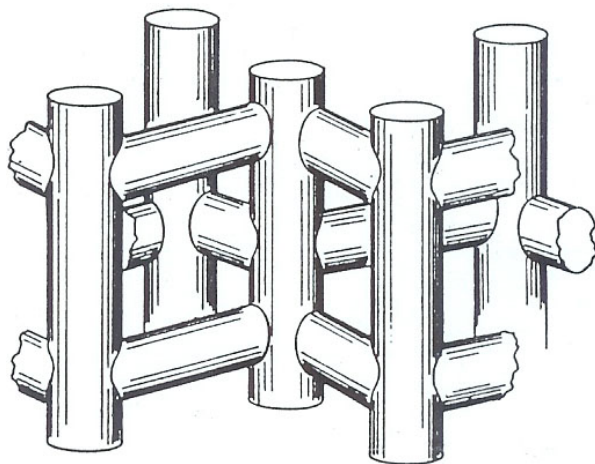


2.2.3 沸石孔洞特性

吳 (1989) 指出，沸石孔洞中之金屬離子及水分子有相當自由的機動性，所以沸石具有離子交換及可逆之脫水性。沸石具有很大的比表面積(每克可達數百平方公尺)，可大量吸附和儲存分子，且表面由粉末顆粒推砌而成，具有多孔隙之特點，由於有高比表面積，因此也常被當做載體，李 (2006) 即利用沸石為擔體製備吸附劑並吸附 PH_3 氣體。沸石骨架結構最大孔洞可分為八元環、十元環及十二元環，如圖 2-1d，八元環即窗口為八邊形，為小孔洞沸石，A 型沸石屬此類，十、十二元環分別為中、大孔洞沸石，ZSM-5 為中孔洞，X、Y 型沸石則屬大孔洞 (徐及龐, 2004)。

Corma (1997) 指出，具有孔洞的材質需依照不同孔徑下之孔洞體積大小來做為判斷依據，而孔洞尺寸依照 IUPAC 分類可分為(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) $d > 50\text{nm}$ ，若是沸石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，而傳統沸石的孔洞較小，約為 5-12 Å，屬於微孔洞範圍。學者 D'iaz E et al. (2004) 指出 5A 型沸石之微孔洞體積比中孔洞體積大的多，代表其孔洞大小大都分佈在微孔洞，而實驗出來對揮發性有機物會有較低的飽和吸附量。而 Gil (1998) 也指出 Y 型沸石中孔洞體積比微孔洞大，是屬較大孔洞之沸石。

(a)



(b)

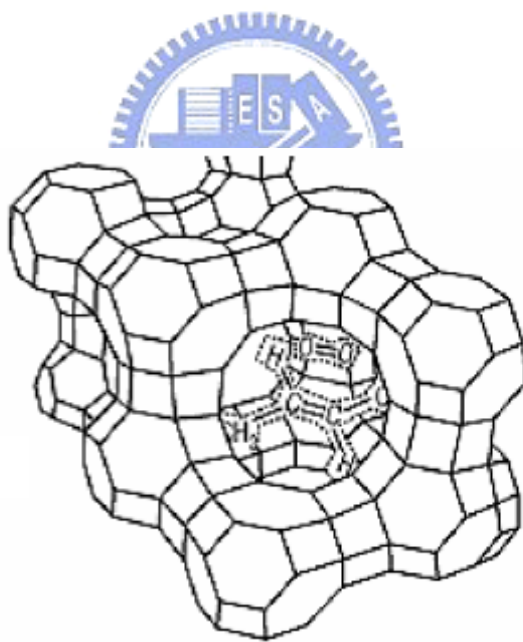


圖 2-2 (a) ZSM-5 型沸石骨架結構圖 (Kokotailo et al., 1978) ；

(b) Y 型沸石骨架結構圖 (Frei et al., 1996)

2.3 MCM-41 吸附材

Beck et al. (1992) 研發出中孔材料MCM-41、MCM-48、MCM-50 通稱為M41S。其中又以MCM-41受到最多討論研究，因其具有約 $1000\text{m}^2/\text{g}$ 之高比表面積、熱穩定性高、其孔洞大小相同且可調整自 micropore至mesopore之孔洞尺寸。

2.3.1 MCM-41 之基本特性

MCM-41如圖2-3所示，為一規則之六角晶形規則排列，孔徑均一性高，文獻中之孔徑大多均以2.0-3.0 nm加以應用。諸多研究學者將過渡金屬於製程中加入取代MCM-41中的Si，以改變其活性，如 Parvulescu and Su (1999) 曾以過渡金屬元素 Fe、Co、Ni 取代 MCM-41 中矽原子位置，以增加其處理苯之活性。MCM-41主要為 Si 材料，也有學者將 Al 在製程中嵌入，以修飾其表面特性、活性。Kim et al. (1999) 曾指出，當MCM-41製程中嵌入Al 時，Al 會與氧原子做四面體的配位，此時會有布忍斯特(Brønsted)酸性點的生成，也會增加其活性。

如同沸石特性一樣，MCM-41中的矽鋁比會影響其親疏水之特性。Zhao and Lu (1998) 指出，純矽的MCM-41屬於疏水性材料，而當矽鋁比(Si/Al)越低時，MCM-41表面的酸性基會增加，而矽鋁比低

其表面也較親水。Serrano et al. (2004) 應用MCM-41及Al-MCM-41去除VOCs時，指出含有鋁的Al-MCM-41由於酸性基的增加而吸附了大量的水，使得VOCs之去除產生了競爭吸附，而疏水之MCM-41，由於其表面疏水特性，對於VOCs之去除量有明顯的增加。

2.3.2 MCM-41 製程-液相

Beck et al. (1992) 指出，MCM之製程方法主要是以介面活性劑當板模，再與二氧化矽結合，置於密閉容器內並於100~150°C溫度下一段時間後，經由過濾、烘乾、最後再以550°C鍛燒將板模移除而得到中空孔道的材料(如圖2-3所示)。Ying et al. (1999) 指出介面活性劑與二氧化矽之間作用力的形式會根據不同的合成路徑、形成的模型機制、不同系列的中孔洞材料等而有所不同。

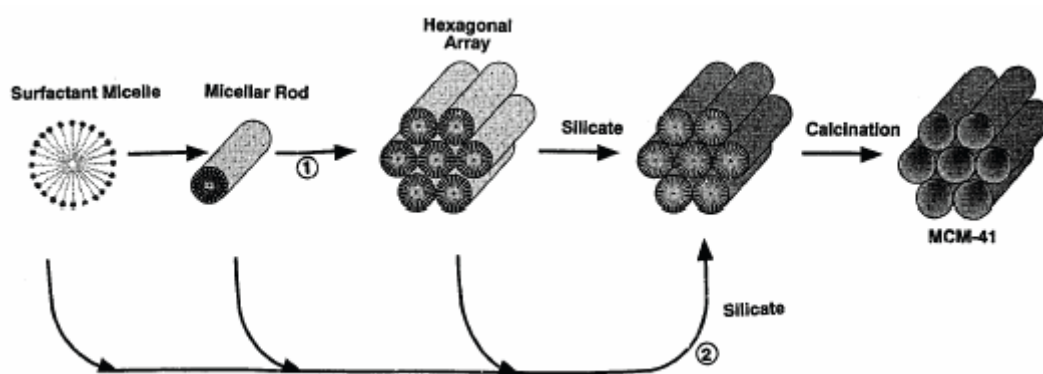


圖 2-3 MCM-41 合成機制 (Beck et al.,1989)

2.3.3 MSP 之製程-氣相

利用氣膠法製備中孔洞之微粒，不但可以減少水熱法之製備冗長時間，其結構在經過 550°C 高溫鍛燒去除有機模版後似 MCM-41 之結構 (Lu et al. 1999)。因不須過多程序而具有省能源之效，預計未來可大量生產。

此氣膠法製程程序中各項參數之探討仍為各方研究之項目，Bore et al. (2003) 指出，混合溶液之 pH 值、莫耳比，皆會影響產出之孔洞材料結構。

Hampsey et al. (2005) 利用氮氣當載體，混合溶液通過 400°C 高溫鍛燒之反應爐，產生三維空間之中孔洞結構，其具有高比表面積、孔洞體積之觸媒，其製程步驟如圖 2-4 所示。

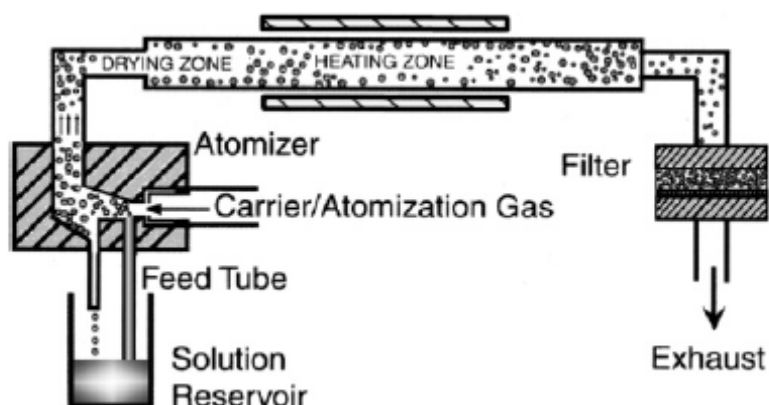


圖 2-4 中孔材料氣膠法製備流程圖 (Hampsey et al., 2005)

2.4 吸附材改質

吸附機制可以分為化學吸附與物理吸附兩種，物理吸附主要是靠凡得瓦力進行吸附，化學吸附主要是吸附劑與吸附質間產生了化學鍵結作用(Cooper and Alley, 1994)。化學吸附之吸附鍵遠比物理吸附之凡得瓦力強，因化學吸附鍵位於固體的表面活性位置，而物理吸附僅僅單純在固體表面並未進入其晶格。一般吸附材往往因其物理、化學特性，對特定污染氣體有著吸附上的限制，因此若要提升其吸附能力，則必須朝改質吸附材之物理、化學特性之方向前進，進而提升其去除能力。



2.4.1 吸附材改質之相關研究

一般利用吸附去除酸鹼性氣體時，係依據所要去除的氣體酸鹼特性而選擇不同之吸附劑，主要是藉由吸附材表面與欲去除氣體之酸鹼度不同，而以酸鹼中和之機制達到吸附去除效果。

2.4.1.1 吸附材酸鹼改質之相關研究

大塚一彥 (1996) 指出目前化學濾材中處理鹼性氣體大多數使用檸檬酸及磷酸；處理酸性氣體則是使用過錳酸鉀及氫氧化鉀。

Tehrani and Salari (2005) 將天然沸石經過不同濃度之硫酸、硝酸前處理塗敷後，氨氣去除量有大幅之提升，且比表面積會隨酸液濃度增加而上升，但酸濃度增加到一定量時比表面積卻開始下降，推測是因為其結構開始破壞所造成。

Guo and Lua (1999) 使用硫酸、氫氧化鉀分別含浸於活性碳表面，藉由其表面酸鹼特性去除氨氣、二氧化硫氣體。文獻中也指出，延長浸泡硫酸、氫氧化鉀時間，可有效增加其比表面積，但當浸泡時間達 30 小時後，比表面積則維持不變。

Ciahotny et al. (2006) 分別使用 30% 的硫酸、磷酸、硝酸含浸處理天然沸石，發現氨氣吸附量皆有大量提升，文獻中指出，在經過硫酸、磷酸處理後之天然沸石，其中孔洞體積皆有大量減少之趨勢，且磷酸減少近一半總孔洞體積，然而經過硝酸處理後之沸石在總孔洞體積上卻接近未處理之沸石。吸附材改質處理無機酸鹼污染物之相關文獻如表 2-2 所示：

表 2-2 吸附材改質處理無機酸鹼污染物之相關文獻整理

Material	Chemicals for Modification	Pollutant	Initial Conc. (ppm)	Amount adsorbed (mg/g)	References
Natural Zeolite	H ₂ SO ₄ 、HCl	NH ₃	-	-	Tehrani and Salari (2005)
Natural Zeolite	HNO ₃ 、H ₂ SO ₄ 、HCl	NH ₃	500	31	Ciahotny et al. (2006)
Activated carbon	H ₂ SO ₄	NH ₃	1000	79	Guo and Lua (1999)
Activated carbon	H ₃ PO ₄	NH ₃	90000	181	Lee and Reucroft (1999)
Activated carbon	NaOH、Na ₂ CO ₃	H ₂ S	-	-	Hiroshi et al. (1998)
Activated carbon	NaOH、Na ₂ CO ₃ 、KOH、K ₂ CO ₃	H ₂ S	-	-	鄭(1990)
Chemical filter	HNO ₃ 、HCl	NH ₃	10	8	黃(2005)

2.4.1.2 改質後沸石特性之相關研究

由於沸石具有不同矽鋁比，改質沸石的趨勢主要是要提高矽鋁比 (Si/Al) 的比值，一般來說提高比值會使沸石更有利用價值，因為會提高對酸的忍受度、熱穩定性以及增加吸附選擇性與疏水性 (吳, 1989)。常用來改質沸石的方法，一般要是加酸、EDTA 處理，在 600°C 下並通入蒸氣來水合晶體結構中的鋁原子，之後由晶體中之 Si 移動填補此空缺，達到去鋁化的效果。Niwa et al. (2006) 指出，經由 EDTA 處理後的 USY 沸石，有著非常強的布忍斯特酸基。Fan et al. (2006) 則是將 ZSM-5 沸石以檸檬酸、鹽酸處理，並與通蒸氣加熱 480°C 後再浸泡檸檬酸、鹽酸的沸石做比較，發現直接將沸石直接酸處理有去鋁化的影響，仍然有非常強的酸基，而經過蒸氣加熱後的沸石效果更為顯著。Yan et al. (2003) 使用硝酸和草酸來處理 USY 沸石以達到去鋁的效果。另外，Stach et al. (1986) 提到，經由熱或是水熱處理，也可以達到去鋁化，而最常用的方法還是水熱處理，USY (ultrastable Y) 沸石也是經由此方法而修飾其矽鋁比、結構、酸性的一種沸石。Liu and Yan (2001) 將 USY 沸石以硝酸、檸檬酸處理來修飾其孔洞大小，發現可能由於結構重組經過處理的沸石，微、中孔洞體積均有變大的現象，並指出矽鋁比越高，酸的強度會有增加的現象。改質沸石之相關文獻如表 2-3；

表 2-3 沸石改質矽鋁比之相關文獻比較

Type of Zeolite	Chemicals for modification	Treatment Method	Treatment Effect	References
USY	H ₂ C ₂ O ₄ 、HNO ₃	Impregnation	Dealuminum	Yan et al. (2003)
USY	EDTA	Impregnation、Ion exchange	Strong Bronsted acid	Niwa et al. (2006)
HZSM-5	H ₂ SO ₄ 、C ₆ H ₇ O ₈	Impregnation	Strong acid site	Fan et al. (2006)
HZSM-5	Hydrothermal	480°C vapor	Strong acid site	Fan et al. (2006)
NH ₄ -Y	Hydrothermal	600°C vapor	Dealuminum	Stach et al. (1986)
NH ₄ -Y	Calcination	450°C calcinated	Dealuminum	Yin et al. (1996)
Natural zeolite	HCl、NaOH	Ion exchange	Large pore volume	Lee et al. (1996)
SBA-15	PTA	Impregnation	Large pore volume	Lapkin et al. (2003)

2.4.2 金屬披覆於沸石改質之研究

2.4.2.1 金屬披覆方法

一般使金屬披覆於擔體上主要常用方法為含浸法(impregnation) 和離子交換法(ion-exchange)。

(1)含浸法(impregnation)：

含浸法是製備觸媒簡單的方法，係將擔體和含有活性金屬之溶液內充分混合，利用溶液之表面張力將金屬均勻分佈於擔體孔洞後，再除去水分使其成為不溶性之金屬鹽類。

Baek et al. (2004) 使用含浸法，將擔體置於一定量之金屬鹽中，經由攪拌充分混合後，金屬均勻披覆於擔體上後，再予以乾燥去除水分，最後再鍛燒去除前趨物。

(2)離子交換法(ion-exchange)：

離子交換法係將擔體與含有金屬鹽溶液混合後，使金屬離子與擔體在控制溫度及 pH 下之環境進行離子交換而披覆於擔體上。

Pinna (1998)指出載體在酸性介質下，表面會帶正電而吸附陰離子，相反的，在鹼性介質下，表面會呈現酸性而帶負電吸附陽離子。每個物種在一個特定的 pH 值下會不帶電，此 pH 質稱為零電荷點 ZPC (zero point of charge)。

Pinna (1998)表示沸石、矽之氧化物及矽鋁氧化物之 ZPC 值皆非常的低，所以是非常容易吸附陽離子的。離子交換法係將一定量之沸石置於金屬鹽溶液下均勻攪拌，以置換出金屬離子至沸石上。Öhman et al. (2002) 指出，攪拌之時間、溫度，皆會影響離子交換之程度。而攪拌之後再以去離子水沖洗過濾擔體上多於之前驅物以及被置換出來之離子，之後再烘乾以去除水分，最後再鍛燒將前趨物趕掉而在表面形成金屬離子狀態。

(3)過度交換 (overexchange)：

Iwamoto et al. (1989) 首先提出，ZSM-5 沸石與醋酸銅進行重複離子交換，當過度離子交換銅離子於 ZSM-5 沸石上時，沸石之活性仍會繼續提升，而銅離子含量會超過理想之離子交換反應式之理論質。

Gervasini et al. (2000) 則使用了超過離子交換所應配置濃度的醋酸銅，與 ZSM-5 沸石攪拌後再進行過濾、乾燥、鍛燒之過程。也使用了超過濃度的醋酸銅進行重複含浸，使其增加銅離子含量。

Öhman et al. (2002) 將浸泡時間由 24 至 72 小時，提高溫度後也發現金屬銅、鎳、鉛在 ZSM-5 沸石上的含量超過其所能交換之量。

2.4.2.2 金屬披覆於吸附材應用於空氣污染物處理之研究

金屬披覆於吸附材應用於空氣污染物處理如表 2-4 所示：

表 2-4 吸附材金屬披覆處理空氣污染物之相關文獻

Supporter	Pollutant	Treatment Method	Metals	Initial Conc. (ppm)	Amount adsorbed (mg/g)	References
Yzeolite	NH ₃	Repeat ion exchange	Cu、Ca、Na	26315	208.2	Huang and Vansant (1973)
Y zeolite	NH ₃	Ion exchange	Cu、Co、K Rb、Cs、Na	398466	158.8	Liu and Aika (2003)
Activated carbon	NH ₃	Impregnation	Co、Fe、Cr	100	14.5	Leuch and Bandosz (2007)
Activated carbon Fiber	NH ₃	Impregnation	Cu、Fe、Zn	5600	137	Leuch et al. (2005)
Silk Fibers	NH ₃	Impregnation	Cu	520	10.4	Chen et al. (2005)
Al ₂ O ₃	H ₂ S	Impregnation	Pt	-	-	Jackson et al. (1996)
Y zeolite	NH ₃ 、H ₂ O	Ion exchange	Cu	-	-	Delabie et al. (2000)
ZSM-5 Y zeolite	PH ₃	Impregnation Ion exchange	Cu	10000	31.4	李(2006)

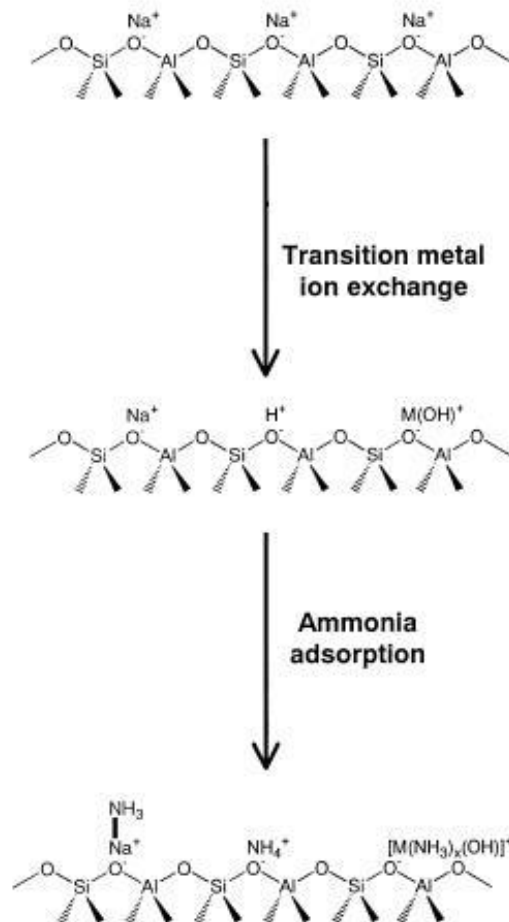


圖 2-5 氨氣離子交換於 Y 沸石之模擬 (Liu and Aika, 2003)

2.5 小結

由前述文獻整理中發現，沸石已被廣泛應用於處理污染氣體上，且也有不錯之效能，然而文獻中尚未發現利用 MCM-41 去除氨氣之相關研究，由於中孔洞具有更高之比表面積、孔洞體積等優勢，預期在吸附效能上優於沸石之表現。

文獻中亦發現，在酸鹼改質與金屬改質後之吸附材，皆可有效提升氨氣之吸附量。然而在應用方面，若是以磷酸、硫酸當吸附劑，則酸會揮發至空氣中 (Lapkin et al. 2003)。此外，根據美國環保署所公佈之大氣標準採樣方法(U.S. EPA, Chapter IO-4)，係以環型擴散採樣器採集塗敷檸檬酸當作氨氣的吸附劑。因此本實驗採用檸檬酸進行改質塗敷，並與金屬改質比較在不同改質條件下，其對氨氣之去除效率，以釐清何者具有較佳之吸附效能。

2.6 檸檬酸之基本資料

表 2-5 為檸檬酸之基本資料，一般室溫下，檸檬酸為一晶體粉末，它可以是以無水的形式存在，也可以是帶有一水分子的水合物存在，而將帶一水分子的檸檬酸加熱至 74°C 以上可形成無水分子檸檬酸。化學上來說，檸檬酸也與羧酸有相同的性質，當加熱超過 175°C 以上時，由於水和二氧化碳的損失而分解。

表 2-5 檸檬酸之基本資料(MSDS)

	無水物	水合物
分子式	$C_6H_8O_7$	$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$
分子量	192.13 g/mol	210.14 g/mol
顏色	白色	無色至白色
形狀外觀	晶體、粉末	水晶或粉末
氣味	無臭(有強酸味)	無臭(有強酸味)
水中溶解度	59.2% 在 20°C 下	互溶
熔點	153°C 熔融	100°C 時融解
沸點	分解(175°C)	分解(175°C)
密度	1.665g/cm ³ (25°C)	1.67g/cm ³ (25°C)

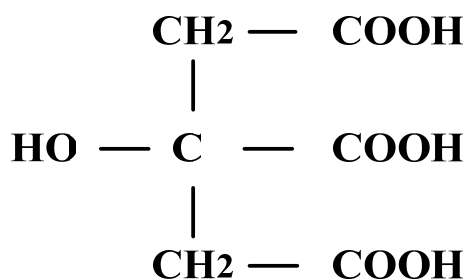


圖 2-6 檸檬酸之結構圖

表 2-6 處理 NH₃ 吸附材之相關文獻整理

Author	Sample	Modification	NH ₃ (ppm)	Sample (g)	Flowrate (lpm)	Amount adsorbed(mg/g)
Helminen at al.(2001)	Al ₂ O ₃ *	-	10.9	4	-	2.5
	Al ₂ O ₃ **	-	154.9	4	-	2.5
	Al ₂ O ₃ ***	-	222.1	4	-	10.4
	Silica gel*	-	23.7	4	-	2.3
	Silica gel**	-	28.6	4	-	3.8
	Silica gel***	-	41.5	4	-	3
	AC*	-	64461	4	-	13.3
	AC**	-	7630	4	-	1.4
	AC***	-	5399	4	-	2.4
	Zeolite 4A	-	8.9	4	-	12.9
	Zeolite 5A*	-	7.9	4	-	10.5
	Zeolite 5A**	-	7.9	4	-	22.4
	Zeolite 5A***	-	8.4	4	-	41.8
	Zeolite 13X*	-	10.9	4	-	9.2
	Zeolite 13X**	-	9.9	4	-	21.2
	Zeolite 13X***	-	17.8	4	-	10.6
	Natural zeolite	-	19.7	4	-	11.1
	DAY	-	3543	4	-	4.4
	DAZ	-	40.5	4	-	2.6
Asilian at al.(2004)	Natural zeolite	-	180	10	2.1	6.3
Christiano at al.(2007)	AC	-	600	50	2.7	10.7
Guo and Lua (1999)	Commercial AC	20%H ₂ SO ₄	1000	-	-	84
	Commercial AC	10%KOH	1000	-	-	78
Ciahotny at al.(2006)	Natural zeolite	-	478	-	1000	12.7
	Natural zeolite	20%H ₂ SO ₄	478	-	1000	31.5
	Natural zeolite	30%H ₃ PO ₄	478	-	1000	27.6
	Natural zeolite	40%HNO ₃	478	-	1000	27.9
	Commercial AC	-	478	-	1000	37.5

Author	Sample	Modification	NH ₃ (ppm)	Sample (g)	Flowrate (lpm)	Amount adsorbed(mg/g)
Liu and Aika(2003)	Y zeolite	Ion exchange Cu	394866	100	-	158.8
	Y zeolite	Ion exchange Co	394866	100	-	146.9
	Y zeolite	Ion exchange K	394866	100	-	103
	Y zeolite	Ion exchange Rb	394866	100	-	85.2
	Y zeolite	Ion exchange Cs	394866	100	-	78
	Y zeolite	Ion exchange H	394866	100	-	92.5
	Y zeolite	Ion exchange Na	394866	100	-	104.4
Huang and Vansaut (1973)	Y zeolite	Ion exchange Cu	26315	0.1	-	208.3
	Y zeolite	Ion exchange Ca	26315	0.1	-	129.2
	Y zeolite	Ion exchange Na	26315	0.1	-	118.2
Leuch and Bandos (2007)	AC*	Impregnation Fe	100	-	1	19
	AC*	Impregnation Co	100	-	1	9.5
	AC*	Impregnation Cr	100	-	1	14.5
	AC*	Oxidation	100	-	1	26.7
	AC**	Impregnation Fe	100	-	1	2.5
	AC**	Impregnation Co	100	-	1	3.4
	AC**	Impregnation Cr	100	-	1	3.6
	AC**	Oxidation	100	-	1	0.6
	AC***	Impregnation Fe	100	-	1	2.7
	AC***	Impregnation Co	100	-	1	0.5
	AC***	Impregnation Cr	100	-	1	4.5
	AC***	Oxidation	100	-	1	0.9
	AC****	Impregnation Fe	100	-	1	2
	AC****	Impregnation Co	100	-	1	2.7
	AC****	Impregnation Cr	100	-	1	4.1
	AC****	Oxidation	100	-	1	0.6
Leuch at al.(2005)	Commercial ACF	Impregnation Cu	5600	-	-	97
	Commercial ACF	Impregnation Fe	5600	-	-	137
	Commercial ACF	Impregnation Zn	5600	-	-	120

*、**、*** 代表不同之廠商

第三章 實驗方法與步驟

3.1 研究流程

圖 3-1 為本研究之研究流程圖，係利用分子篩為擔體製備吸附劑以去除空氣中 NH_3 氣體之研究。首先藉由文獻資料蒐集，比較不同之擔體，最後使用常見 ZSM-5、Y 型沸石及分別以液相法、氣相法製備之 MCM-41、MSP 孔洞材料，比較未改質前各項吸附材對氨氣之去除能力、並對各項吸附材進行表面鑑定分析。

本研究分別利用含浸法以及離子交換法進行改質塗敷檸檬酸、金屬銅於擔體上，進行氨氣去除效率測試，先以擔體中之最佳效率者進行改質之程序，並嘗試找出其最佳改質含量濃度，之後再與其他擔體進行比較，實驗最後計算各種不同吸附劑之吸附效率、吸附容量，以及進行其各項表面化學分析以釐清影響吸附之物理或化學因子。

本實驗最後以具有最佳效率之吸附材進行不同進流 NH_3 濃度，不同進流 RH 下之去除效率測試，以探討吸附材之適用性。

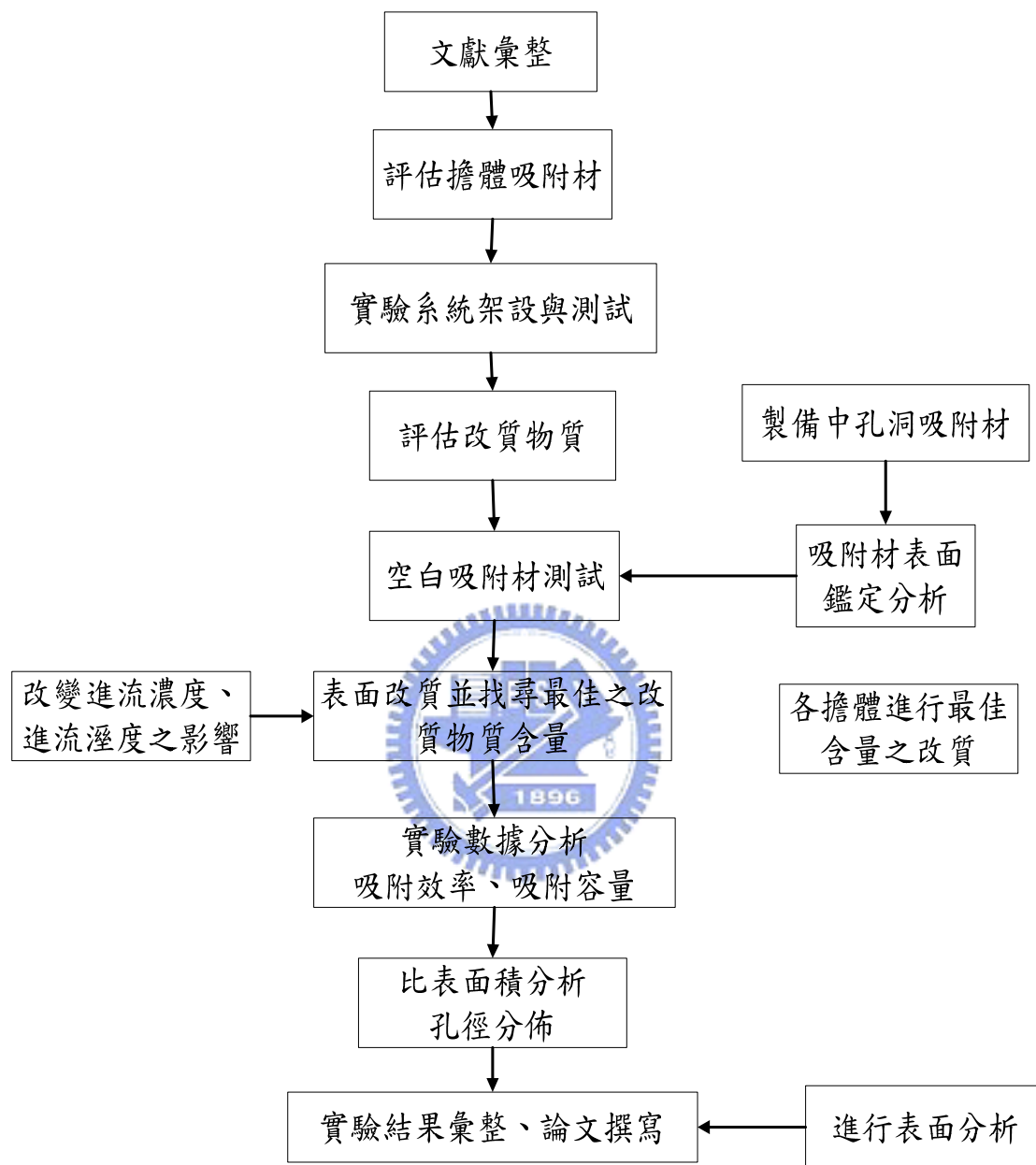


圖 3-1 研究流程圖

3.2 實驗設備及藥品

3.2.1 實驗藥品

表 3-1 實驗用藥品資料

藥品名稱	簡寫	來源
Cetyltrimethylammonium bromide	CTMABr	Merck
Tetraethoxysilane	TEOS ; $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	Merck
Aluminum Sulfate anhydrous	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (92%) ^a	關東化學
Sodium metasilicate Enneahydrate	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (95%) ^a	昭和化學
Ethanol	EtOH (99.9%) ^b	ECHO
Sulfuric acid	H_2SO_4 (96%) ^b	RIEDEL
Hydrochloric acid	HCl (35%) ^b	島久
Cupric nitrate	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (100%) ^a	島久
Citric acid	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (100%) ^a	島久
Zeolite (CBV5524G)	NH_4^+ -ZSM-5 (50%) ^c	Zeolyst
Zeolite (CBV500G)	NH_4^+ -Y (3) ^c	Zeolyst

^a 濃度；^b 純度；^c 矽鋁比

3.2.2 實驗儀器設備

本研究所使用之實驗設備規格如下：

1. 除濕乾燥劑 (Silica gel)：去除空氣中的水分。
2. 高效率除去微粒過濾器 (HEPA filter, Gelman Sciences, MI, USA)：過濾空氣中的微粒、雜質，最大承受壓力為 50psi。
3. 氨氣 (NH_3) 氣體鋼瓶：0.01%，三福化工製。
4. 氨氣分析儀 (NH_3 analyzer)：SIR model-S5012, Spanish，偵測極限 0-20ppmv.
5. 造泡式流量計 (Bubble meter, Gilian Instrument Corp., NJ, USA)：流量校正範圍 20ccm 至 6lpm。
6. 質量流量控制器 (Mass Flow Controller, Brooks Instrument, Tokyo, Japan)：控制氣體流量，範圍：200sccm for NH_3 ；1000sccm for Compressed air.
7. 質量流量控制儀 (Brooks model 5850E, 4 Channel control readout)：設定與顯示流量。
8. 超音波震盪器 (Ultrasonic cleaner)：Tohama DC-400, 台灣。主要用於清洗器具和增加藥品溶解。
9. 電磁攪拌器：Cimares2, Thermolyne, Iowa, USA.
10. 高溫爐：A-550, VULCAN, Japan.
11. 酸鹼度計 (pH meter)：inoLab pH 730, HP3458A, WTW, German.

3.2.3 實驗樣品分析儀器設備

本研究所使用之實驗樣品分析設備如下：

1. 氮氣恆溫吸脫附分析儀 (Accelerated surface area and porosimetry system)

機型：ASAP 2020, Micromeritics, USA

2. X 光粉末繞射儀 (X-RAY POWDER DIFFRACTOMETER,XRD)

機型：MXP18, MAC Science, Japan

3. 感應耦合電漿質譜分析儀 (INDUCTIVELY COUPLED PLASMA-MASS SPECTROMETER ,ICP-MS)

機型：SCIEX ELAN 5000, Perkin Elmer, USA

4. 高解析度穿透式電子顯微鏡 (Transmission Electron Microscope, TEM)

機型：JEM-2010, JEOL, Japan

5. 霍式轉換紅外光譜儀 (Fourier-Transform Infrared Spectrometer, FT-IR)

機型：FT-730, Horiba, Japan

6. 分光光譜儀 (UV-Vis spectrometer)

機型：U3010, HITACHI, Japan

3.3 吸附材之製備方法

3.3.1 沸石前處理製備方法

本實驗使用之 ZSM-5、Y 沸石為來自美國 Zeolyst 公司製造之商用型沸石，沸石型態為 NH_4^+ 形式，為了使之利於氨氣吸附，而進行純化之前處理。

純化之方法係採用離子交換法，將硝酸銨 NH_4NO_3 配置 0.05M 水溶液，並加入沸石以 1g : 15ml 硝酸銨水溶液之比例混合攪拌，在 80 °C 下攪拌 12 小時，使 NH_4^+ 充分地離子交換於沸石上，之後以抽氣過濾之方式，將大量去離子水沖洗多餘之前驅物(NO_3^- 離子)，收集其固體後置於烘箱內 110 °C 下烘乾 12 小時後取出磨碎，此時之成品為較完整之 NH_4^+ -Y 樣品，再將樣品置於高溫爐中以 550 °C 鍛燒 6 小時，將 NH_3 趕走而得到純化之 H-Y 沸石。

此方法可將 NH_4^+ -Y、 NH_4^+ -ZSM-5 沸石純化為 H-Y、H-ZSM-5 沸石，有利於氨氣之去除。

3.3.2 MCM-41 製備方法

本研究使用水熱法製備 MCM-41 吸附材，其製備流程如圖 3-2 所示，混合膠體溶液比例如下：



並以十六烷基三甲基溴化銨(CTABr)作為觸媒合成之介面活性劑，合成之方法為：

- 1、分別將 21.2 克之偏矽酸鈉、定量之硫酸鋁(視比例添加)，溶於 80 毫升、20 毫升的去離子水中，攪拌使其完全溶解，之後混合兩溶液並以磁石攪拌器攪拌 30 分鐘，使其於室溫下完全混合。
- 2、將適量之 4N 硫酸水溶液加入攪拌溶液中，使矽酸鈉產生聚合反應，用滴管緩慢滴入硫酸水溶液使其 pH 值降至 10.3~10.5 左右，溶液出現白色膠體為止。
- 3、將 7.28g 之 CTABr 溶於 25 毫升之去離子水中攪拌使之充分溶解後，用滴管換慢滴入膠體溶液中，攪拌三小時。
- 4、將溶液置入鐵氟龍之壓力鍋內，靜置於 145℃ 下水熱反應 36 小時後取出，待其降至常溫後抽器過濾收集，並於 110℃ 下乾燥 12 小時。
- 5、將乾燥之固體磨碎後以 550℃ 鍛燒 10 小時，得到最終產物。

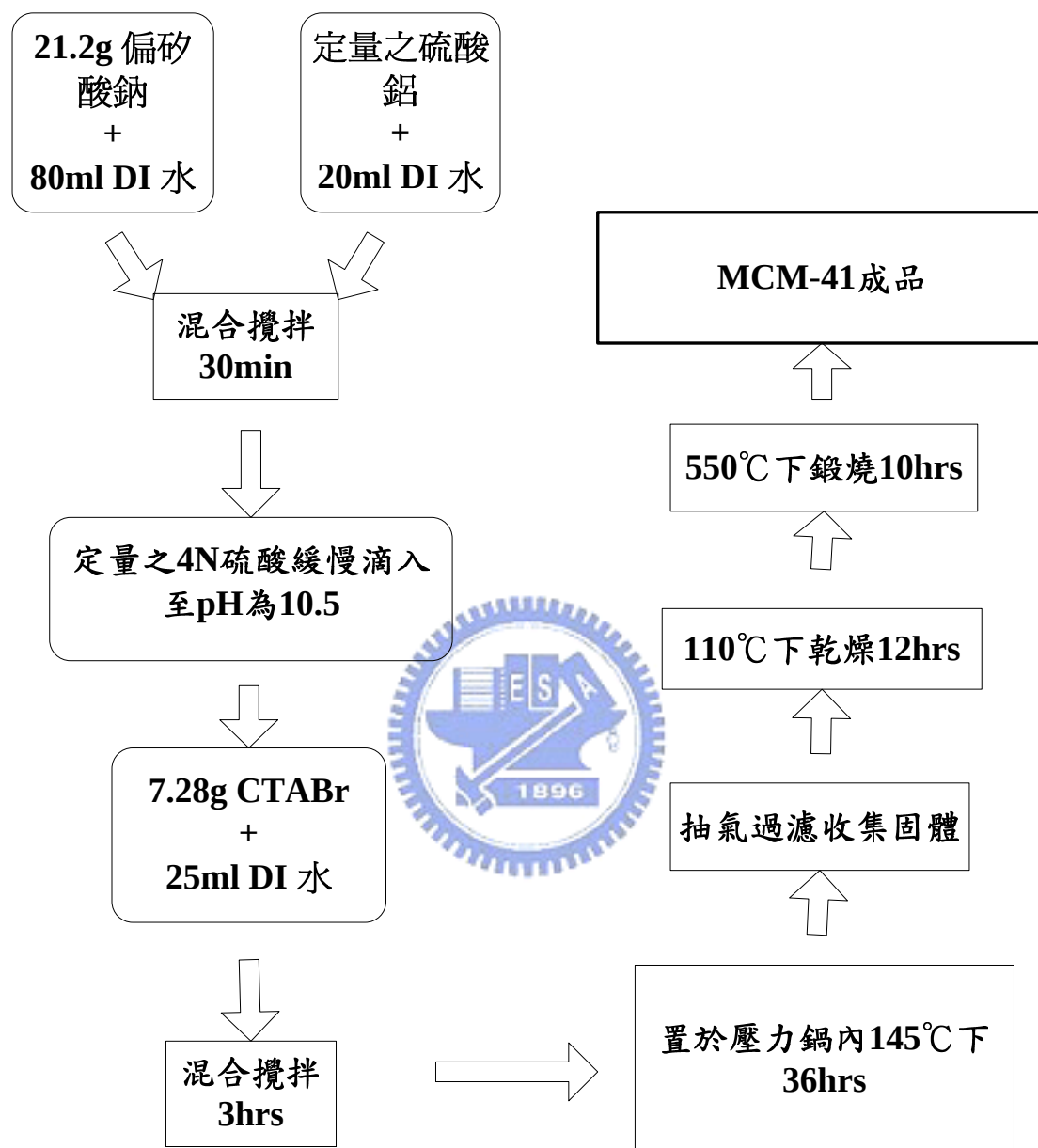


圖 3-2 以水熱法置備 MCM-41 吸附劑之流程圖

本實驗為了與沸石進行比較，將 Al 原子植入於 MCM 中，使其具有與沸石相似之表面酸性特性。利用上述之 MCM 置備流程中，於第一階段時添入 Al 之金屬前趨物硫酸鋁，以添入之量及 Si 含量計算吸附材之矽鋁比。利用上述流程共製備出五種不同樣品，如表 3-1 所示。Al-MCM-41(25)即表示 Si/Al 比為 25，而 Si-MCM-41 即為完全不添加 Al 之純 MCM-41 對照組。



表 32 實驗中不同矽鋁比之 MCM-41 製備比較

Sample	Si 添加量	硫酸鋁添加量
Si-MCM-41	21.2g	-
Al-MCM-41(25)	21.2g	1.3688g
Al-MCM-41(50)	21.2g	0.6884g
Al-MCM-41(100)	21.2g	0.3422g
Al-MCM-41(150)	21.2g	0.2281g

Al-MCM-41(25)：矽鋁比為 25 之 MCM-41

3.3.3 MSP 製備方法

本實驗使用之 MSP 為實驗室自行開發之中孔型吸附材 (mesoporous silica particle) (Hung et al., 2007)。其合成方法為氣膠法，製備流程如圖 3-3。混合比例如下：

1TEOS : 0.18CTAB : 10EtOH : 40water : 0.008HCl

其合成步驟為：

- 1、 取上述各成分之化學藥品混合後震盪，以增加其混合度。
- 2、 將混合後之溶液置於容器中，由氣膠產生器產生氣膠微粒，再利用去除水氣、微粒後之空氣當載體進行。
- 3、 氣膠進入第一階段乾燥區，於 150°C 下烘乾，並去除多餘之水氣。
- 4、 進入第二階段加熱鍛燒成型區，於 550°C 下鍛燒，並去除揮發性物質。
- 5、 收集靜電集塵器之成品。
- 6、 最後將樣品至於高溫爐內於 550°C 下鍛燒四小時。

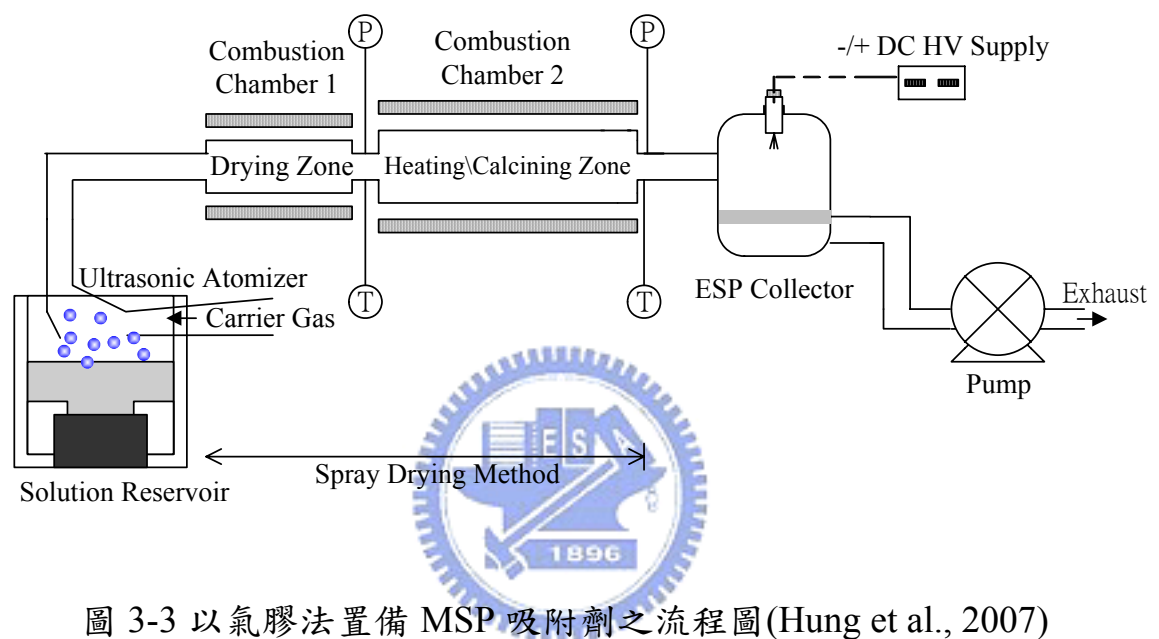


圖 3-3 以氣膠法置備 MSP 吸附劑之流程圖(Hung et al., 2007)

3.4 吸附材改質方法

本實驗為分別使用檸檬酸及金屬銅改質吸附劑，以期能有效提升氨氣吸附效能。

3.4.1 檸檬酸塗敷改質

以檸檬酸改質步驟如圖 3-4 所示，採用方法為含浸法，先將定量之檸檬酸與 15 毫升之去離子水配置成濃度分別為 0.02M、0.05M、0.1M、0.15M、0.2M 之溶液，再與 1g 之吸附劑於室溫下以磁石攪拌器混合攪拌 12 小時後，直接置於烘箱內於 110°C 下烘乾 12 小時取出磨碎即製成品。



3.4.2 銅金屬披覆改質

本實驗將金屬披覆於擔體上的方法為使用含浸法和離子交換法，其方法分述如下：

(一) 含浸法：

含浸法係將金屬披覆於擔體上使之含量增加之有效方法，其步驟如圖 3-5 所示，將定量之金屬前驅物（本實驗使用硝酸銅）與 15ml 之去離子配置成特定濃度後（本實驗使用濃度為 0.02M、0.05M、0.1M、0.5M、1M），加入 1g 之吸附劑擔體，於室溫下以磁石攪拌器攪拌二

小時，取出置於烘箱內 110°C 下烘乾 12 小時，取出磨碎後，再將樣品置於高溫爐中以 550°C 鍛燒 6 小時。

(二) 離子交換法

離子交換法如圖 3-6 所示，與含浸法類似，將定量之金屬前驅物(本實驗使用硝酸銅)，與 15ml 之去離子配置成特定濃度後(本實驗使用濃度為 0.05M)，加入 1g 之吸附劑擔體，於 80°C 下以磁石攪拌器攪拌 12 小時，使其加速離子交換之速度，之後以抽氣過濾之方式，大量去離子水沖洗，收集其固體後置於烘箱內 110°C 下烘乾 12 小時，取出磨碎後，再將樣品置於高溫爐中以 550°C 鍛燒 6 小時，高溫鍛燒後會使金屬離子嵌入樣品晶格中成為不可置換的金屬離子。

Gervasini et al. (2000) 指出，進行重複離子交換法可提升其金屬之含量，故本實驗也使用重覆交換法，步驟如圖 3-6 所示。

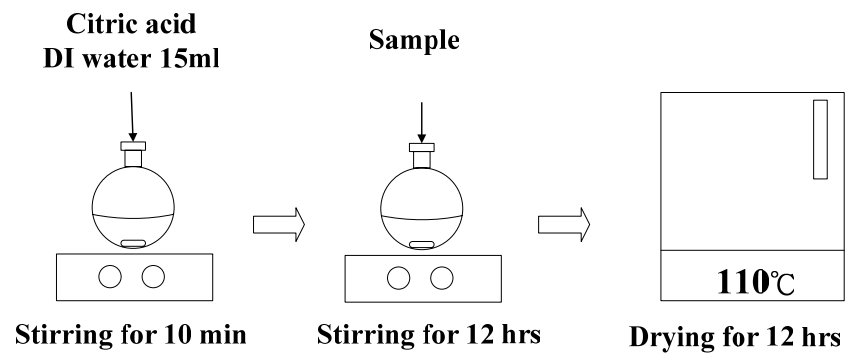


圖 3-4 以含浸法塗敷檸檬酸進行改質吸附劑之流程圖

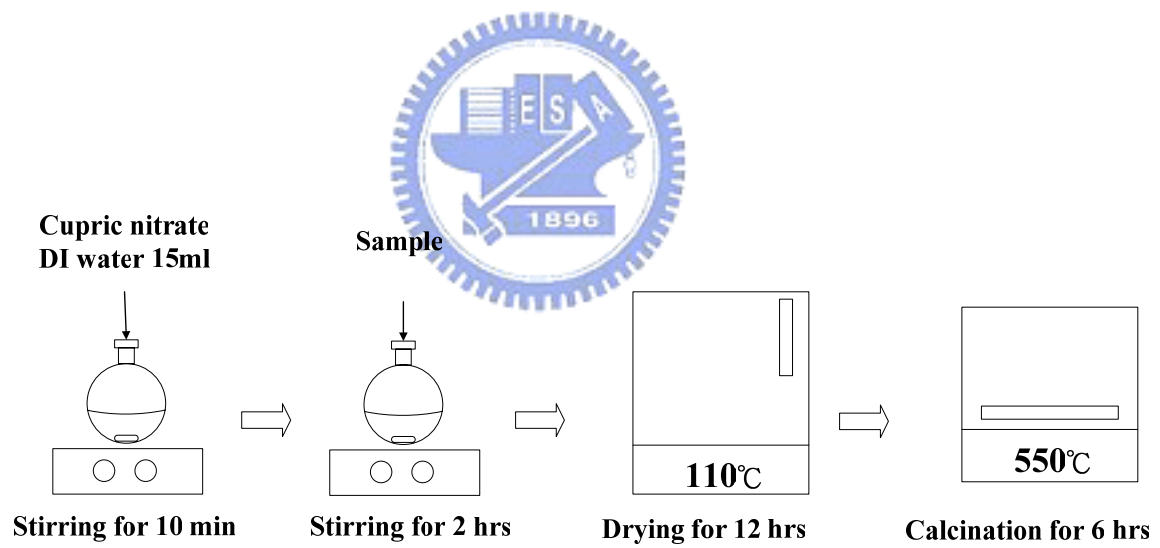


圖 3-5 以含浸法塗敷金屬銅進行改質吸附劑之流程圖

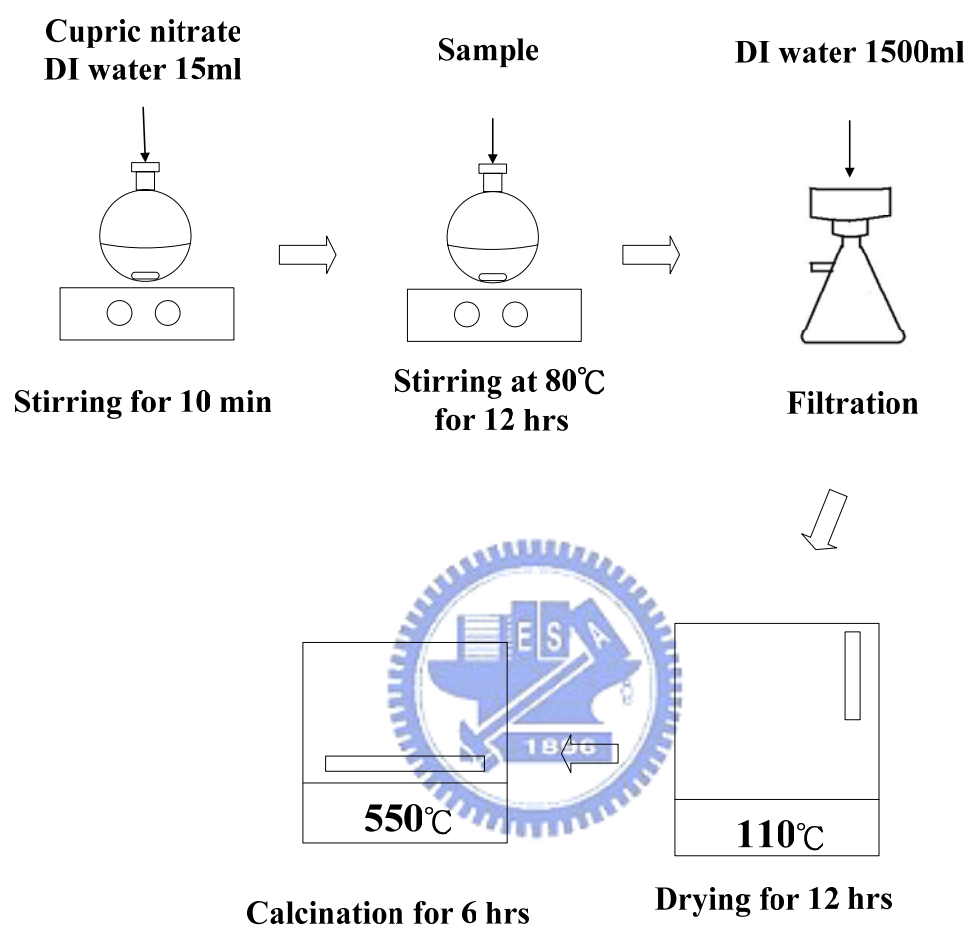


圖 3-6 以離子交換法塗敷金屬銅進行改質吸附劑之流程圖

3.5 實驗環境設定

本研究採用之基本參數值如表 3-3 所示，此實驗於一大氣壓下，溫度為 24.5°C ，濕度約 45~50% 下進行，此環境設定乃參考無塵室內典型環境參數值，反應管內徑為 1 cm，流量則為 1lpm。而欲去除之氣體為氨氣，氣體來源則為三福化工所製造之 0.01% 的氨氣氣體鋼瓶。

3.6 實驗系統與測試步驟

本研究實驗系統架構圖如圖 3-7 所示。高壓空氣通過矽膠乾燥劑去除水氣以及高效能微粒過濾器去除空氣中微粒後，再經過置於恆溫水槽中之增濕曝氣瓶，以控制其相對溼度達到 45-50%，溫度為 24.5°C ，曝氣瓶中之水為超純水。定量之稀釋空氣通過浮子流量計後於混合腔中與氨氣充分混合。

本研究所使用之氣體係直接由標準氣體鋼瓶提供，經由質量流量控制器調整流量後，導入混合腔體混合，依照實驗操作條件調整所需之氣體濃度，並於下游採集此氣體污染物進行分析濃度，待濃度達一定量穩定後，即開始試驗。

本實驗所使用之吸附管為 PYREX 玻璃，其中央置有石英棉，以防止吸附材被吹入管線中，實驗開始前先將待測試之吸附材置於 110⁰C 之烘箱中以去除水分，另外，本研究使用之吸附材中，由於 MCM-41 之比重較低，若是填充粉體量過多時，實驗上會有壓損問題產生，故本實驗使用 0.05g 之吸附材，實驗填充高度約為 1cm。反應進行時，氨氣偵測器抽取約 100ccm 的流量，多餘之氣體則由抽氣櫃排出。將進出流之氨氣測試濃度經由分析計算後得到去除效率、吸附量進行討論。

實驗結果之去除效率、吸附量計算方式如下：

(a) NH₃ 去除效率

$$= 1 - \frac{C}{C_0} \quad (C_0: \text{NH}_3 \text{ 氣體進流濃度} \quad C: \text{NH}_3 \text{ 氣體出流濃度}) \quad (3.1)$$

(b) NH₃ 吸附體積(L)

$$= \text{吸附時間}(\text{min}) \times \text{NH}_3 \text{ 進流流量}(\text{L} / \text{min}) \times \text{NH}_3 \text{ 進流濃度}(\text{ppm}) \times 10^{-6} \frac{1}{\text{ppm}} \quad (3.2)$$

(c) NH₃ 累積吸附量(Cumulative adsorption amount)(mg/g)：

一段時間後或是效率達某設定值所累積吸附之量

$$= \frac{\text{NH}_3 \text{ 累積吸附體積} (L) \div 24.5 \left(\frac{L}{\text{mole}} \right)}{\text{吸附劑填充量} (g)} \times \text{分子量} \left(\frac{g}{\text{mole}} \right) \times 1000 \left(\frac{\text{mg}}{g} \right) \quad (3.3)$$

(d) NH₃ 飽和吸附量(Saturated adsorption amount)(mg/g)：

吸附材去除效率達 5% 以下所累積吸附之量，算法如(3.3)式

表 3-3 實驗環境基本參數值

實驗參數	基本控制條件
實驗溫度	24.5 ⁰ C,
實驗相對溼度	45-50%
反應管尺寸 (mm)	內徑 1
氣體流速 (m/s)	0.18
氣體總流量 (lpm)	1
沸石填充重量 (g)	0.05~0.1
改質物質	銅金屬、檸檬酸
改質方法	含浸法、離子交換法
氣體鋼瓶濃度 (v/v)	0.01% 氨氣稀釋到適當濃度

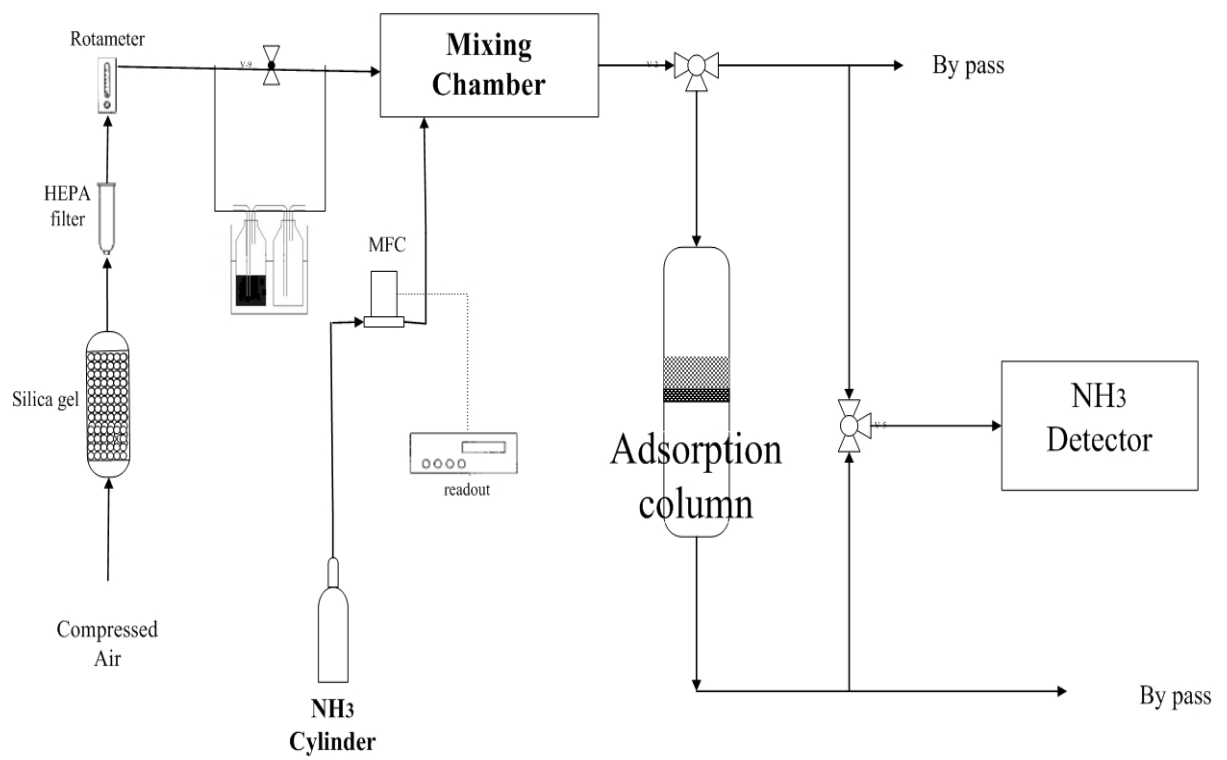


圖 3-7 氨氣吸附測試實驗設備圖

第四章 結果與討論

4.1 吸附材基本特性分析

在吸附實驗進行前，本研究先針對自製之吸附材進行表面鑑定分析，以釐清吸附材之特性。

4.1.1 XRD 圖譜

圖4-1為Si-MCM-41之XRD圖譜，其繞射圖譜上有四個坡峰分別是(100)、(110)、(200)、(210)。Kresge et al. (1992) 指出，(100)坡峰代表的是六角柱狀的晶體結構，而(110)、(200)、(210)坡峰則是表示整個晶體結構是屬於均勻分布的情形。除此之外，Kresge et al. (1992) 還指出，若是植入金屬於純MCM-41中，(100)主峰之繞射強度會明顯下降；而(110)、(200)、(210)三個坡峰則是趨於平緩。這是由於金屬植入到MCM-41的結構中，破壞了原本結構之均勻度，而使得結構上有缺陷，故坡峰繞射強度會下降及趨於平緩。

4.1.2 TEM分析

圖4-2為Si-MCM-41、MSP、Al-MCM-41之TEM圖譜，由圖中可看見孔洞結構為規則排列，而MCM-41之結構則為六角狀之排列。在與XRD圖譜搭配後，可確認其為孔洞均勻分佈之吸附材。

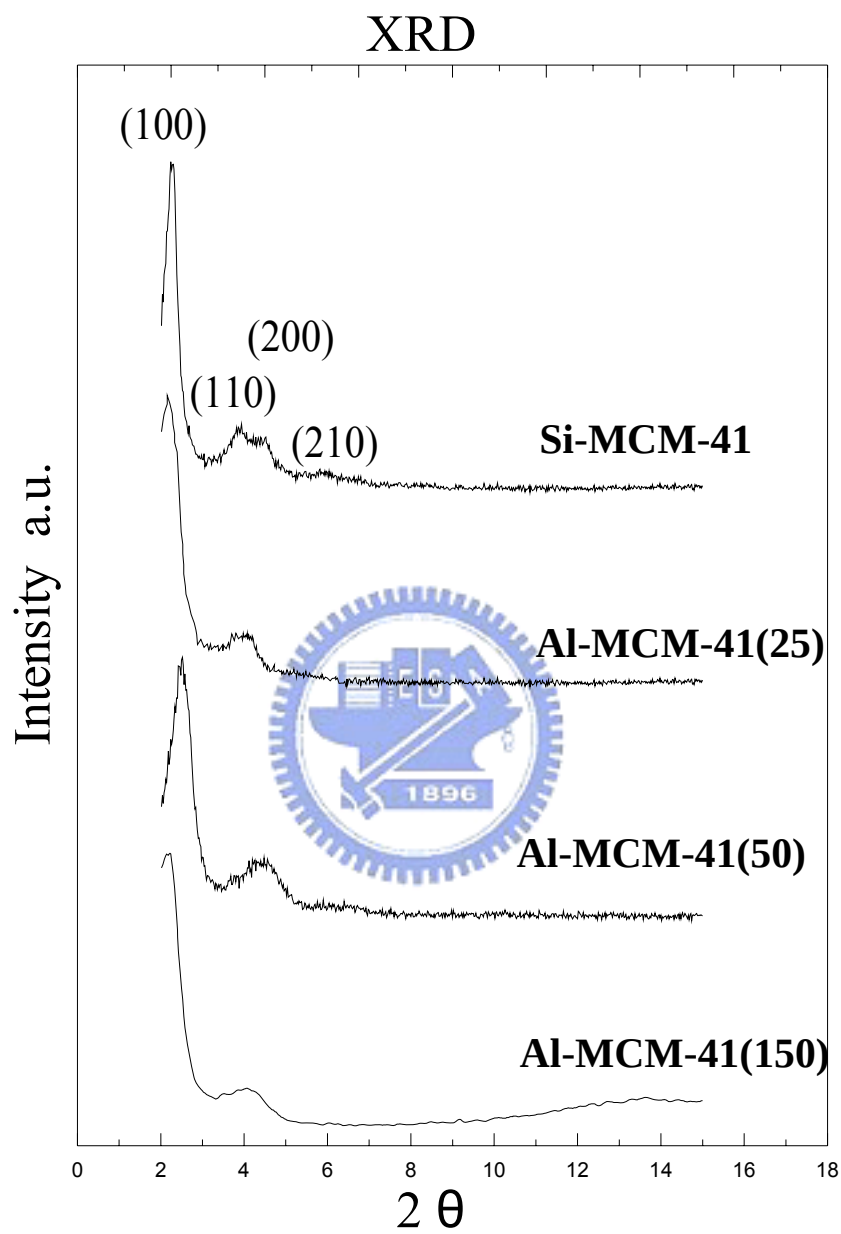
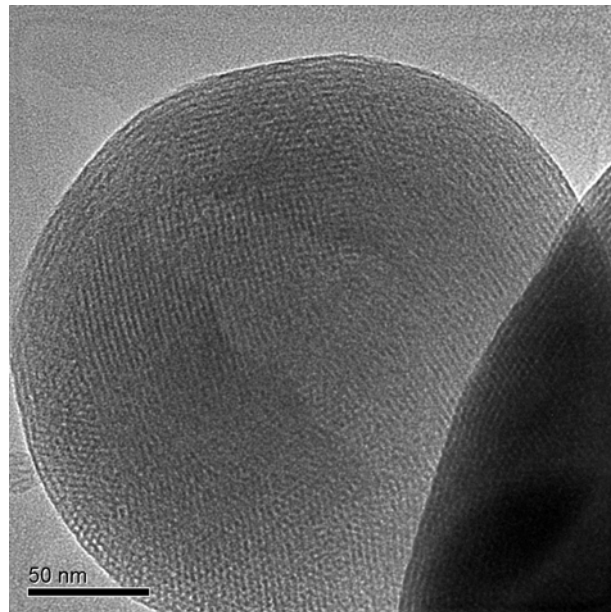
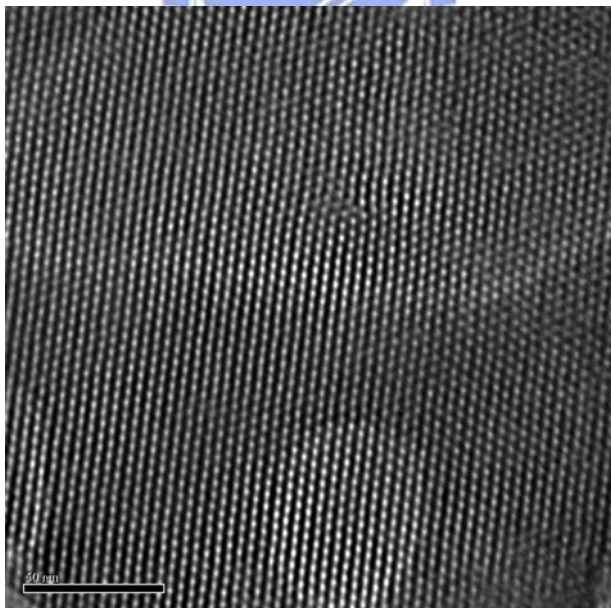


圖 4-1 吸附材之 XRD 圖譜

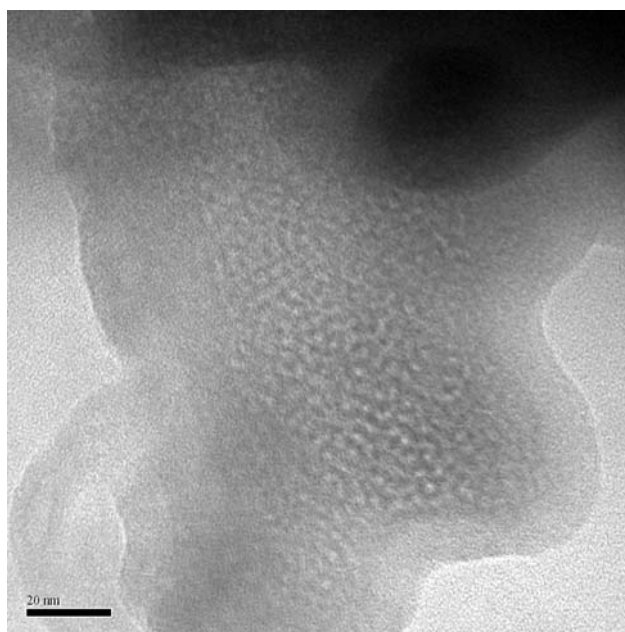


(a)

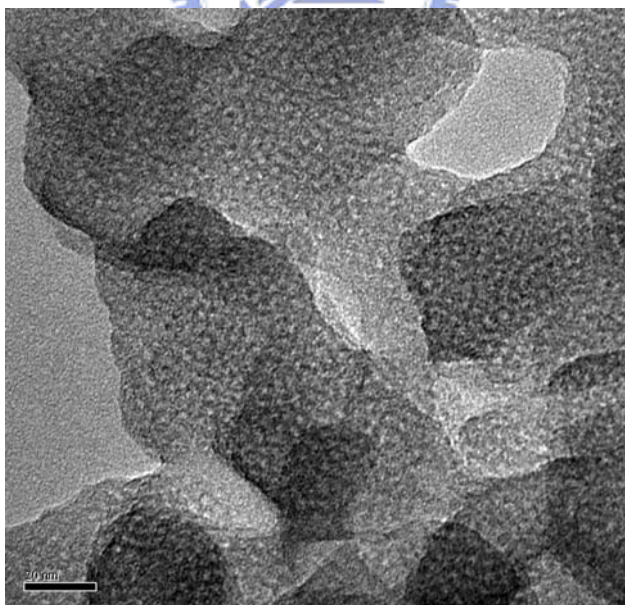


(b)

圖 4-2(a)MSP(Hung et al., 2007) (b)Si-MCM-41 之 TEM 圖



(c)



(d)

圖 4-2 (c) Al-MCM-41(25) (d) Al-MCM-41(150)之 TEM 圖

4.1.3 BET比表面積分析

圖 4-3 為不同矽鋁比 MCM-41 材料之孔徑分佈圖，由圖中可發現，其孔洞結構為中孔洞材料，孔洞直徑約在 2~3nm 左右。而純矽 MCM-41 之中孔洞範圍體積則較其他的吸附材大，而隨者鋁含量增加時，中孔洞範圍體積則有越來越小的趨勢。而表 4-1 則整理出不同矽鋁比 MCM-41 之比表面積、孔洞體積比較，由表中可知，當鋁原子植入 MCM-41 時會降低其比表面積，且含鋁量越多(即矽鋁比越低)時，比表面積也越低。此中孔體積、比表面積之減少趨勢可能為在鍛燒過程中結構的去鋁化現象，使得 Al-MCM-41 之孔壁厚度增加所造成的(Chen et al., 1997)。

圖 4-4 為不同矽鋁比之 MCM-41 等溫吸脫附曲線圖，由此圖可發現皆為 Type IV 型吸附曲線，而含有鋁之 MCM-41 則在濃度高時有較高之吸附量。在圖 4-4 之氮氣吸脫附曲線中， P/P_0 在 0.4 左右會有迴圈遲滯代表著其中孔洞之結構特性(Chen et al., 1997)。而由圖中 P/P_0 在 0.2-0.3 時有典型中孔洞之毛細吸附現象，而在 $P/P_0 > 0.9$ 時，此現象更為明顯，文獻上指出此可能為氮氣分子填充在多孔結構內的奈米微粒之間內團聚所造成的(Zhai et al., 2006)，而由結果來看，此現象在有添加鋁之 MCM-41 時較為顯著，推測此應為內部之氧化鋁、氧化矽之微粒摻雜組合而成之巨孔微粒。

表 4-2 為各吸附材料之比表面積分析結果，結果顯示 MSP 之比表面積高達 $1000\text{m}^2/\text{g}$ 左右，而 Y 沸石比表面積約為 $600\text{m}^2/\text{g}$ ，ZSM-5 沸石比表面積約為 $450\text{m}^2/\text{g}$ 。由表中分析結果顯示，在離子交換披覆金屬後之 Y 沸石與 ZSM-5 沸石其比表面積並沒有太大的差異。然而經含浸法披覆金屬後之 Y 沸石比表面積隨者含浸濃度增加而降低，此有可能為銅含量過多而阻塞了表面之孔洞所造成的(Huang et al., 2003)。



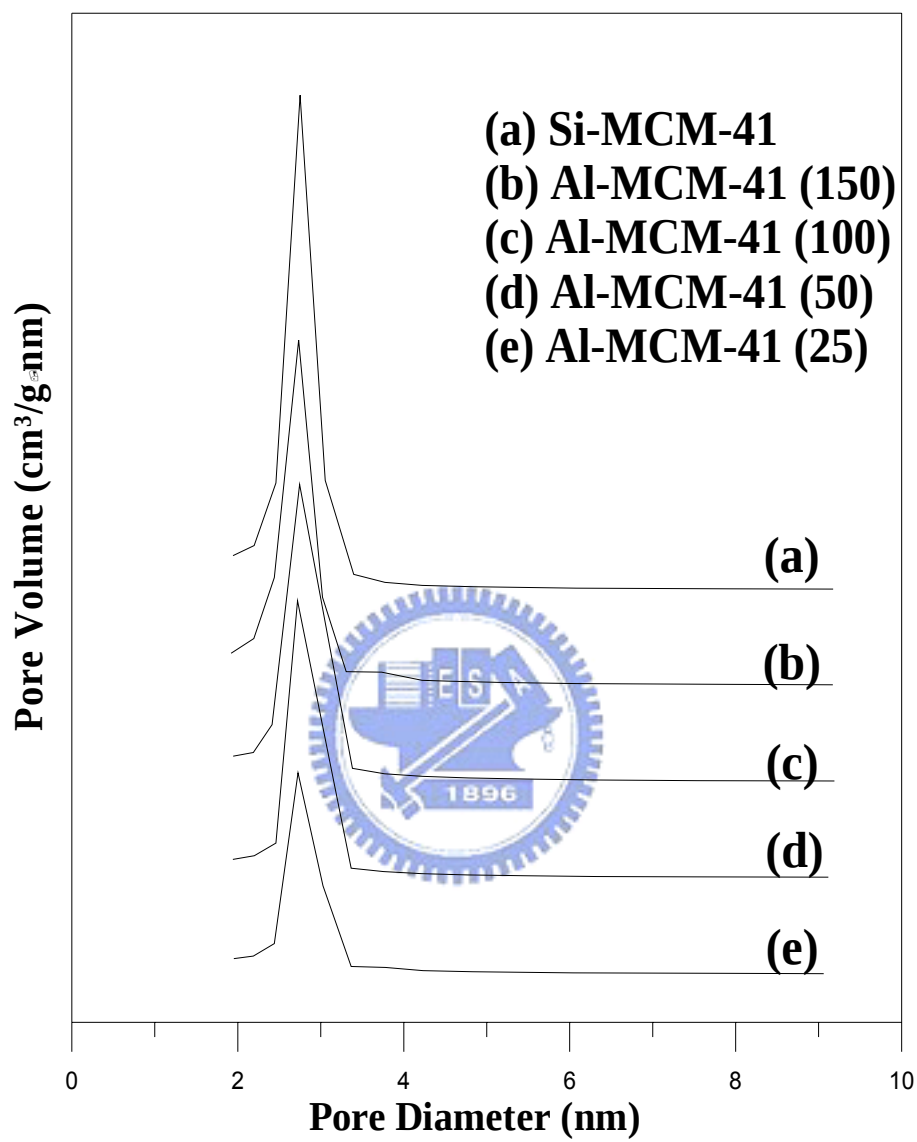


圖 4-3 不同矽鋁比 MCM-41 之孔徑分佈圖

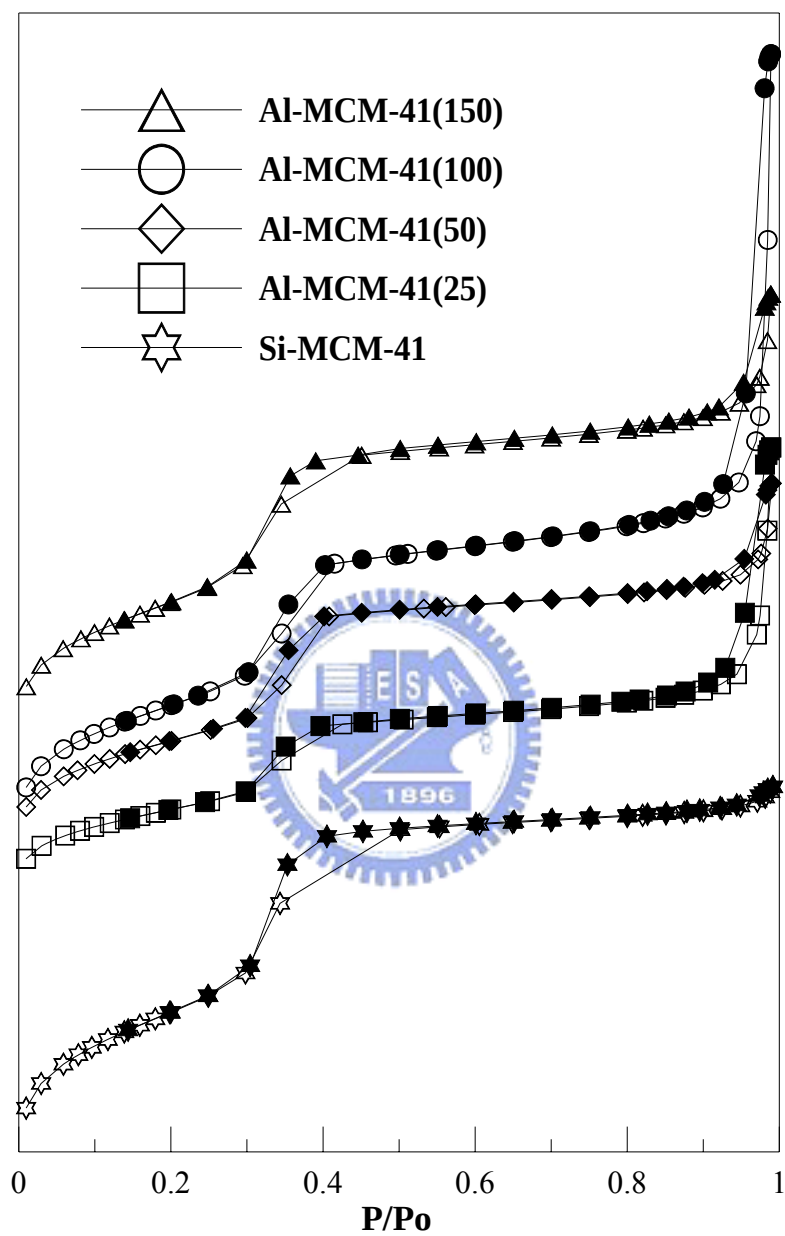


圖 4-4 不同矽鋁比 MCM-41 之等溫吸脫附曲線圖

表 4-1 不同矽鋁比 MCM-41 之比表面積、孔洞體積

Sample	S_{BET} (m ² /g)	Pore volume (cm ³ /g)	d_p (nm)
Si-MCM-41	1074	0.96	2.74
Al-MCM-41(150)	989	0.92	2.73
Al-MCM-41(100)	972	1.02	2.75
Al-MCM-41(50)	743	0.75	2.73
Al-MCM-41(25)	587	0.65	2.72

表 4-2 沸石與自製吸附材 BET 分析結果

Sample	S_{BET} (m ² /g)
H-Y	660
H-ZSM-5	401
MSP	1153

表 4-3 改質後吸附材之 BET 分析結果

Sample	S_{BET} (m ² /g)
Cu-Y (0.05M) ion exchange	639
Cu-Y (0.02M) impregnation	617
Cu-Y (0.05M) impregnation	572
Cu-Y (0.10M) impregnation	518
Cu-Y (0.50M) impregnation	359
Cu-Y (1.00M) impregnation	211
Cu-ZSM(0.05M) ion exchange	401

4.1.4 ICP-MS分析

表 4-4 為 ZSM-5 與 Y 沸石以及分別以含浸法和離子交換法披覆金屬銅於 Y 沸石後之 ICP-MS 金屬元素分析，由分析結果可看出，ZSM-5 之鋁含量較低，矽鋁比遠高於 Y 沸石，是屬於較疏水型沸石。而 ZSM-5 與 Y 沸石在未改質前並無發現銅金屬之存在。在經過離子交換於 Y 沸石之吸附材，銅含量增加 1.44%，而經過含浸法於 Y 沸石之吸附材，其銅含量增加至 4.12%，約為離子交換法之銅金屬含量之三倍多，顯示以含浸法改質可獲得較多之銅金屬含量。



表 4-4 ZSM-5 與 Y 沸石改質後之 ICP 分析結果

Type of Zeolite	Si(%)	Al(%)	Cu(%)	Na(%)	Fe(ppm)	Ca(ppm)
ZSM-5	39.1	0.267	ND	ND	247	29.7
Y	28.6	6.93	ND	0.077	164	ND
Cu-Y(0.05M) Ion exchange	26.53	4.99	1.44	-	-	-
Cu-Y (0.05M) Impregnation	20.73	7.00	4.12	-	-	-

4.2 吸附材擔體對 NH_3 氣體之去除測試

在改質進行前，先進行各項吸附材對氨氣之去除效率測試之實驗，以釐清吸附材本身其對氨氣之吸附能力，爾後再進行改質以提升吸附之效能。

4.2.1 不同矽鋁比下之 MCM-41 對 NH_3 氣體之去除測試

在製備各種不同矽鋁比之 MCM-41 吸附材後，首先本研究探討矽鋁比不同之吸附材對去除效能之影響。

圖 4-5 為不同 Si/Al 下之 MCM-41 在進流濃度 10ppm，流量 1lpm 之環境下，對 NH_3 氣體之去除測試，由實驗結果顯示，在矽鋁比小於 50 之 MCM-41 吸附材，其對氨氣之吸附效率及吸附量會隨鋁金屬的含量增加而上升，而當矽鋁比為 25 時，吸附效果是含鋁後之 MCM-41 吸附材中最差的，其氨氣吸附量約為 0.85mg/g。

探討發生之原因可能為當純 MCM-41 植入鋁金屬時，會改變 MCM-41 其本身表面結構特性，布忍斯特酸 (Bronsted acid) 之產生造成了表面酸度增加，進而增加了氨氣吸附能力。當鋁之含量持續增加時，則會形成結構上之不穩定，造成結構均勻度不佳，比表面積之下降，也為吸附量下降之原因。之後改質試驗皆以矽鋁比為 50 之 MCM-41 進行改質動作。

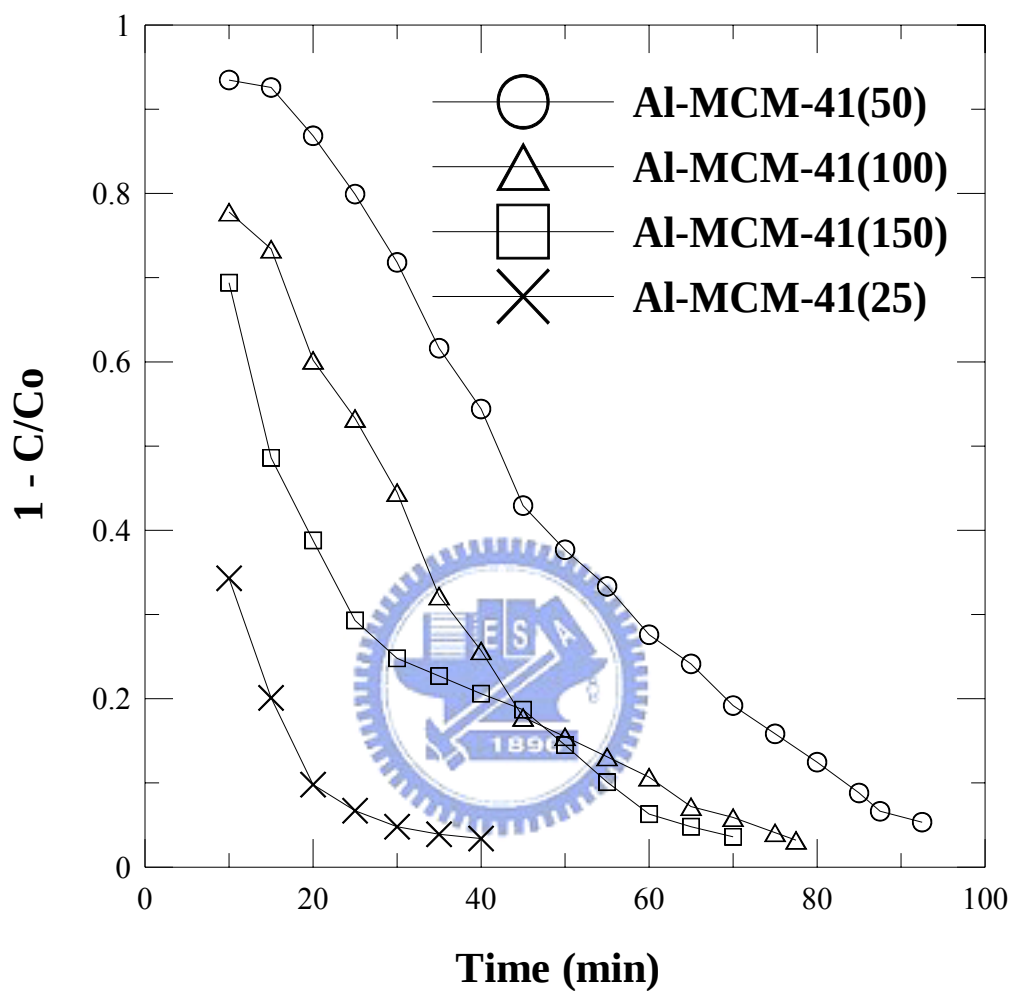


圖 4-5 不同 Si/Al 下之 MCM-41 對 NH₃ 氣體之去除測試
(P=1atm, T=24.5⁰C, RH=45~50%, NH₃=10ppm, Sample=0.05g)

4.2.2 各項吸附材對 NH_3 氣體之去除測試

在確定了當矽鋁比 50 之 MCM-41 具有最佳之氨氣吸附效能後，本研究將各項吸附材未改質前進行吸附測試。圖 4-6 即為 MCM-41、MSP、Y、ZSM-5 之吸附材，在進流濃度 10ppm，流量 1lpm 之環境下對氨氣之去除效率測試，由實驗結果顯示，Y 沸石、ZSM-5 沸石、Al-MCM-41(50)之吸附劑，對氨氣之吸附去除效率皆可達 90%以上，且 Y 沸石、ZSM-5 沸石更可達 95%以上，皆有良好之去除效果，然而純矽之 MCM-41 及自製之 MSP 多孔吸附材，則沒有好的表現。

圖 4-7 為由各項吸附材擔體對氨氣吸附量比較圖，由實驗結果可知，本實驗選擇使用之吸附材擔體，其對氨氣之去除效能最佳的為 Y > ZSM-5 > Al-MCM-41(50) > Si-MCM-41 $\approx$ MSP。

我們知道當探討吸附機制時，吸附材之表面積大小、孔洞體積、結構、表面化學特性等，皆是影響其吸附特性之因素。本研究針對不同吸附劑進行氨氣吸附實驗，探討實驗之結果，首先針對 MSP 與 Si-MCM-41，實驗結果顯示其高比表面積(約 $1000\text{m}^2/\text{g}$)、中孔洞(2~5nm)之優勢，然而當吸附質為氨氣時，卻無法有效提升其吸附效能，這可能是因為此兩種吸附材皆為純矽之疏水性材料，且皆提供了大量比表面積有利於吸附之特性，但由於氨氣屬於親水性，其表面之特性使得即便是利用物理吸附之凝結(condensation)，也無法將污染物

停留在表面上，此為造成吸附量不佳之原因。比較 Si-MCM-41 與 Al-MCM-41(50)之結果可輔佐上述論點，因此兩種吸附材不論在比表面積、孔洞特性上皆非常類似，唯一差別在於具有鋁原子之 MCM-41，其表面屬較親水性材質，且布忍斯特酸 (Bronsted acid) 之產生更增加了其對氨氣吸附能力之效果，故摻有鋁之 MCM-41 對氨氣之吸附能力會增加。

接者將 Al-MCM-41(50)與 ZSM-5 比較，此兩種吸附材皆為矽鋁比 50 之材料，而 Al-MCM-41(50)具有比 ZSM-5 更大之比表面積，而 Al-MCM-41(50)屬中孔材料，ZSM-5 屬微孔材料，造成了兩者吸附效能之差異，在吸附效率上，ZSM-5 有著比 Al-MCM-41(50)更高之吸附效率，而在吸附實驗後期表現上(吸附效率約 40%時)，Al-MCM-41(50)卻又比 ZSM-5 高，此結果顯示因孔洞結構影響而造成不同之吸附特性，而最後以吸附量來看 ZSM-5 是較優於含鋁之 MCM-41 的。

最後探討 ZSM-5 與 Y 沸石之比較，兩者之比表面積接近，且皆屬微孔洞材料，而本實驗選用之 ZSM-5 為矽鋁比 50，Y 沸石為 3，由上述可知，Y 沸石具有比 ZSM-5 更親水之特性，故由實驗結果推論，Y 沸石之親水特性以及其特殊之孔洞結構、比表面積造就了其為眾吸附材中最佳之吸附效果。

本研究在第一部分先將 Al-MCM-41(50)、Si-MCM、MSP 與 Y、ZSM-5 各種不同吸附材進行氨氣實驗，發現 MSP、Si-MCM 雖有高比表面積，但其吸附效能為最差，而 Al-MCM-41(50)與 Si-MCM 來比又為 Al-MCM-41(50)較佳，是因為親水性為吸附限制，Y 優於 ZSM-5 則是因為 Y 沸石具有親水性即比表面積較高之優勢，而整體吸附效能由優到劣依序為 $Y > ZSM-5 > Al-MCM-41(50) > Si-MCM \approx MSP$ 。以本實驗之結果來看，吸附材表面親疏水之化學特性影響吸附效能最鉅，而比表面積也會影響吸附效應。



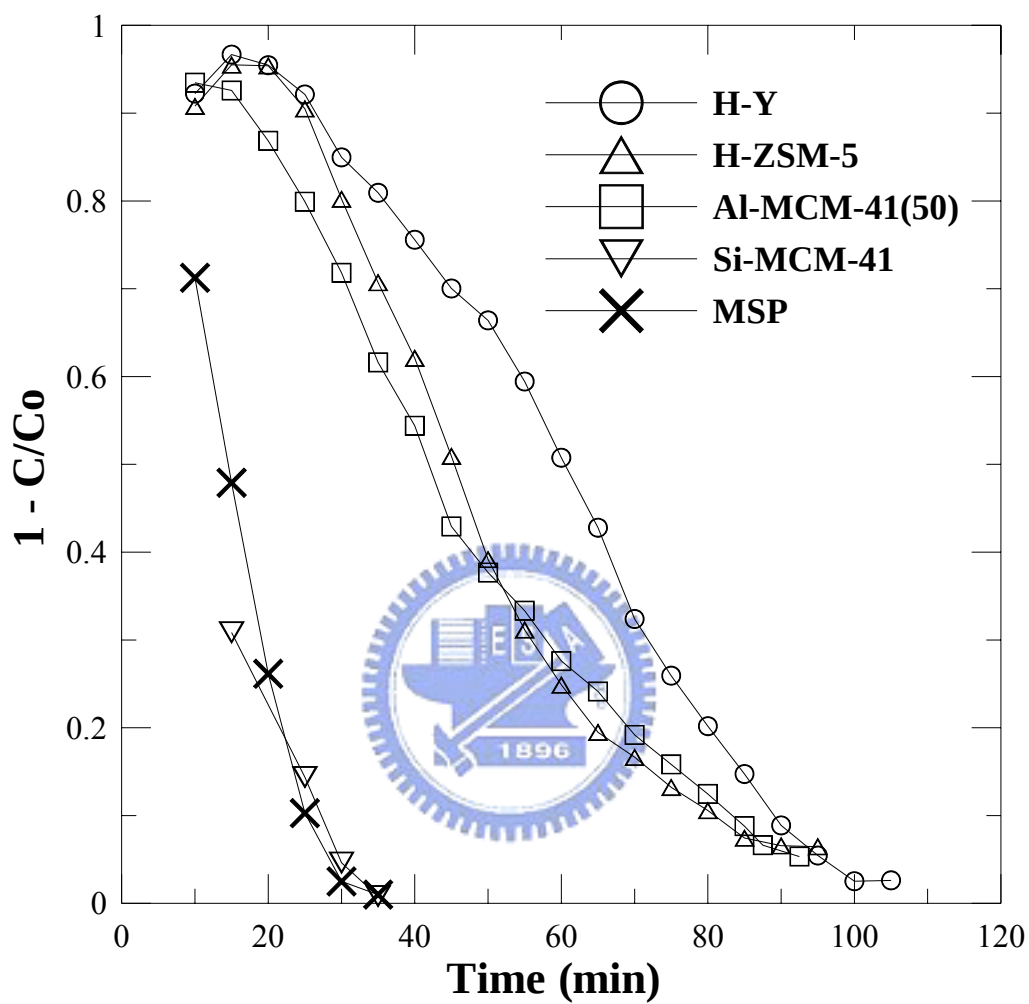


圖 4-6 各項未改質之吸附擔體對 NH_3 氣體之去除測試
 (P=1atm, T=24.5 $^{\circ}$ C, RH=45~50%, NH_3 =10ppm, Sample =0.05g)

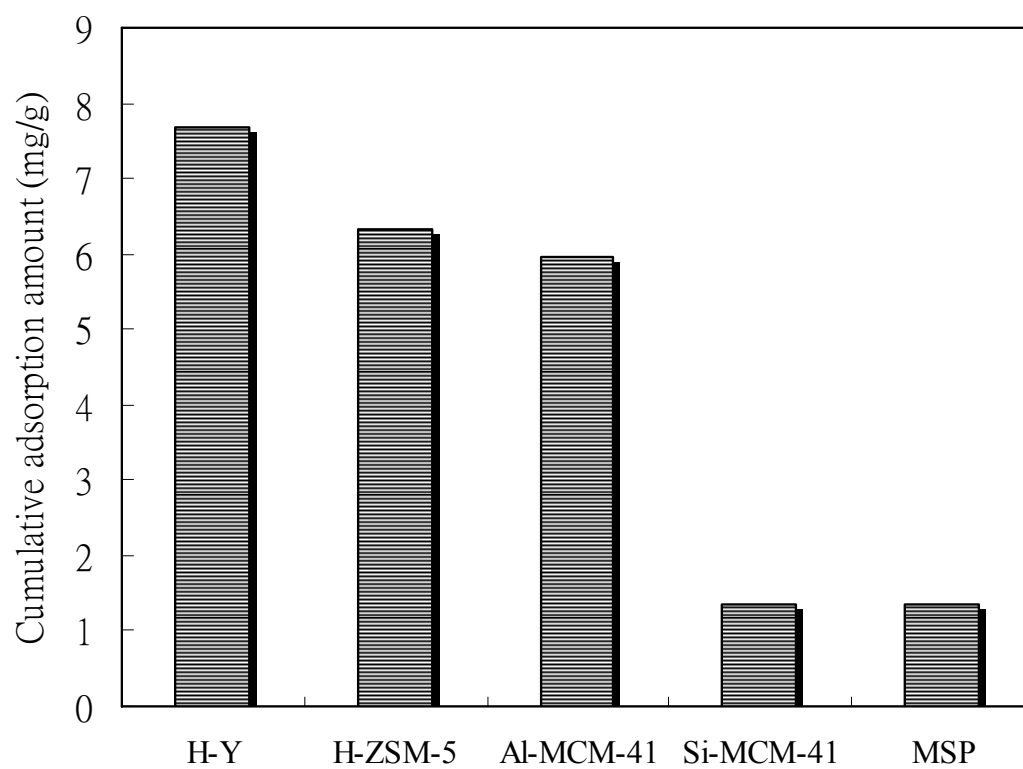


圖 4-7 各項未改質之吸附擔體對 NH_3 氣體之飽和吸附量
($P=1\text{atm}$, $T=24.5^\circ\text{C}$, $\text{RH}=45\sim 50\%$, $\text{NH}_3=10\text{ppm}$, $\text{Sample}=0.05\text{g}$)

4.3 金屬、檸檬酸改質披覆擔體後對 NH_3 之去除效能測試

接著本研究將實驗吸附材改質後對氨氣吸附之效能，選用不同濃度之銅金屬、檸檬酸進行改質。而由前一章節可知，Y 沸石在所有擔體中具有最佳之吸附效果，故此章節探討將以 Y 沸石為擔體，進行各項改質動作，找尋最佳之改質參數。

4.3.1 以金屬改質披覆於吸附材上之去除效率測試

此章節本研究將探討以不同方式披覆銅金屬於擔體上對氨氣去除效能之影響。



4.3.1.1 以含浸方式進行披覆銅金屬於吸附材上之去除效率測試

圖 4-8 為由含浸法披覆銅金屬於 Y 沸石上後，在進流濃度 10ppm，流量 1lpm，填充量為 0.1g 之環境下對氨氣之去除效率測試。為了使銅金屬披覆量增加，本研究使用不同之硝酸銅含浸 Y 沸石進行測試，由實驗結果顯示，當硝酸銅濃度由 0.02M 提升為 0.05M 時，氨氣之去除效率增加，且最高效率可達 96%，但當濃度由 0.05M 提升至 1M 時，效率卻不佳。

圖 4-9 為由含浸法披覆銅金屬於 Y 沸石上對氨氣之吸附量比較，由圖可知 0.05M 為最佳之塗敷改質含浸量。

推測以上結果可能是因當含浸硝酸銅濃度超過 0.05M 時，因銅金屬在經過了鍛燒程序後產生之氧化銅，過量之氧化銅可能會形成團聚 (cluster)，造成吸附材比表面積下降 (Lin and Wang, 2000)，此可能為其吸附效果降低之主要原因，由比表面積分析結果可證明之。故即使增加其銅金屬之含量，但是其吸附效能還是無法提升。而在濃度為 0.02M 至 0.05M，吸附量上升之情況可推測為在比表面積接近之情況下，其金屬銅於孔洞內部均勻分佈，銅金屬利於氨氣之去除，故其吸附能力尚未達至最高點所造成。



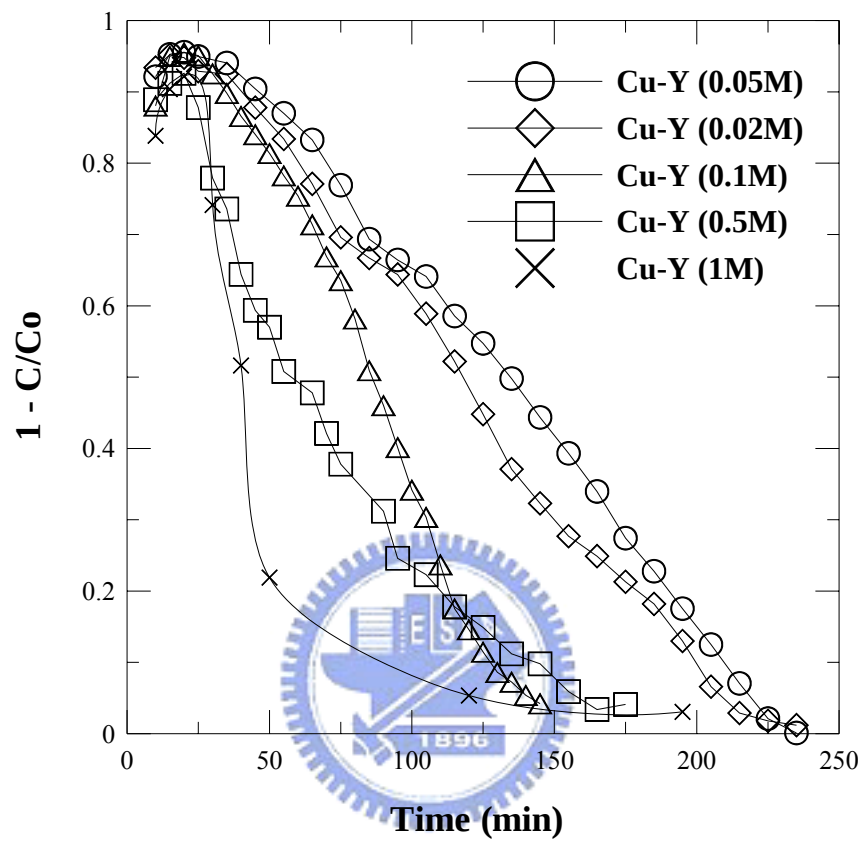


圖 4-8 不同銅金屬含浸濃度於 Y 沸石之 NH_3 去除效率測試
 (P=1atm, T=24.5 $^{\circ}$ C, RH=45~50%, NH_3 =10ppm, Sample=0.1g)

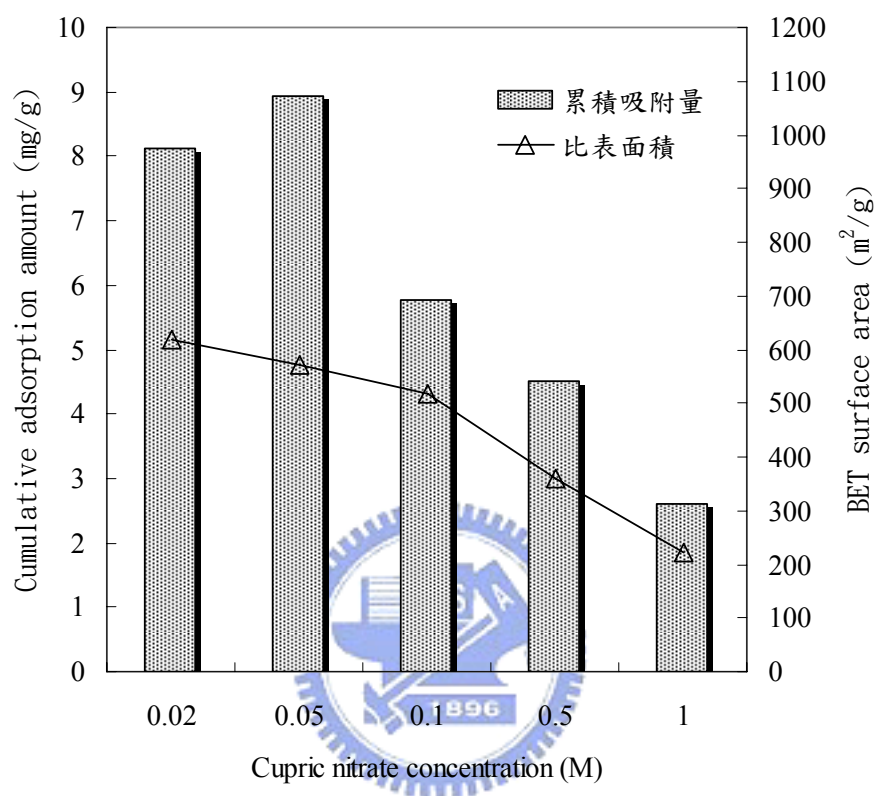


圖 4-9 不同銅金屬含浸濃度於 Y 沸石之 NH₃ 吸附量
(P=1atm, T=24.5⁰C, RH=45~50%, NH₃=10ppm, Sample=0.1g)

4.3.1.2 以離子交換方式進行披覆銅金屬於吸附材上之去除效率測試

Iwamoto et al. (1989)指出，重複離子交換會比單一離子交換獲得更多之金屬含量，而以 0.05M 之硝酸鹽類含浸三次後會有最佳之效果，故本實驗進行一次、二次、三次離子交換後之 Y 沸石進行氨氣吸附實驗。

圖 4-10 為重複離子交換銅金屬於 Y 沸石之 NH_3 去除效率測試，在進流濃度 10ppm，流量 1lpm，填充量為 0.1g 之環境下對氨氣之去除效率測試。而為了使銅金屬披覆量增加，本研究使用文獻上(Liu and Aika, 2003)之方法，利用重複離子交換銅金屬於 Y 沸石進行測試，由實驗結果顯示，當離子交換後之 Y 沸石，其氨氣之去除效率增加，且最高效率可達 97%，圖 4-11 為重複離子交換銅金屬於 Y 沸石之 NH_3 吸附量比較，由本實驗結果顯示，在經過重複離子交換次數後之沸石，可明顯提升其最高之處理效率，且可增加對氨氣之吸附量。

由文獻中可得知，離子交換於沸石可得金屬離子約 60~70%，而重複離子交換可增加其金屬離子含量，最高可達約 80%，其餘部分則以金屬氧化物存在 (Liu and Aika, 2003)。

由前章節中圖 2-5 可知，氨氣可藉由純化後之 H-Y 沸石上之布忍斯特酸吸附，也可藉由離子交換於沸石上之金屬離子進行離子交換動作而達到吸附的效果，重複離子交換可增加銅金屬活性點，而再後續

重複離子交換時，推測是因為其離子交換程度有限，而無法達更高之吸附效果。

圖 4-12 為改質塗敷銅金屬於 Y 沸石後之吸收光譜分析結果，由圖可看出 a 為 Y 沸石，其在波長為 320~800nm 間無顯著之吸收度，而經離子交換後之 Cu-Y 沸石，吸收光範圍在 210 與 260 nm 之間，根據文獻 (Feng and Hall, 1997) 指出此為一電子傳遞現象($O \rightarrow Cu^{2+}$)，此種電子傳遞現象為一單獨 Cu^{2+} 離子周圍被氧原子所包圍而導致。而 Parida and Rath (2007) 指出，當吸收光範圍落在 320 nm，此吸收光代表的是在觸媒表面均勻分散的氧化銅，而含浸後之 Cu-Y 沸石，也具有相同之吸收波峰，代表者含浸後之 Cu-Y 沸石，當含浸銅濃度增加時，此完整波峰開始呈現鋸齒狀分佈，這可能是由於氧化銅含量增加而形成團聚 (cluster) 時，造成之干擾。

由上述實驗結果可知，在使用含浸法披覆金屬於擔體上時，以 0.05M 之含浸濃度有著最佳之效果，而使用離子交換法披覆金屬於擔體時，則以 0.05M 含浸三次為最佳，但其吸附效能增加之效果有限，之後本研究選用以 0.05M 之濃度含浸，而單次之離子交換作為改質披覆之操作條件。

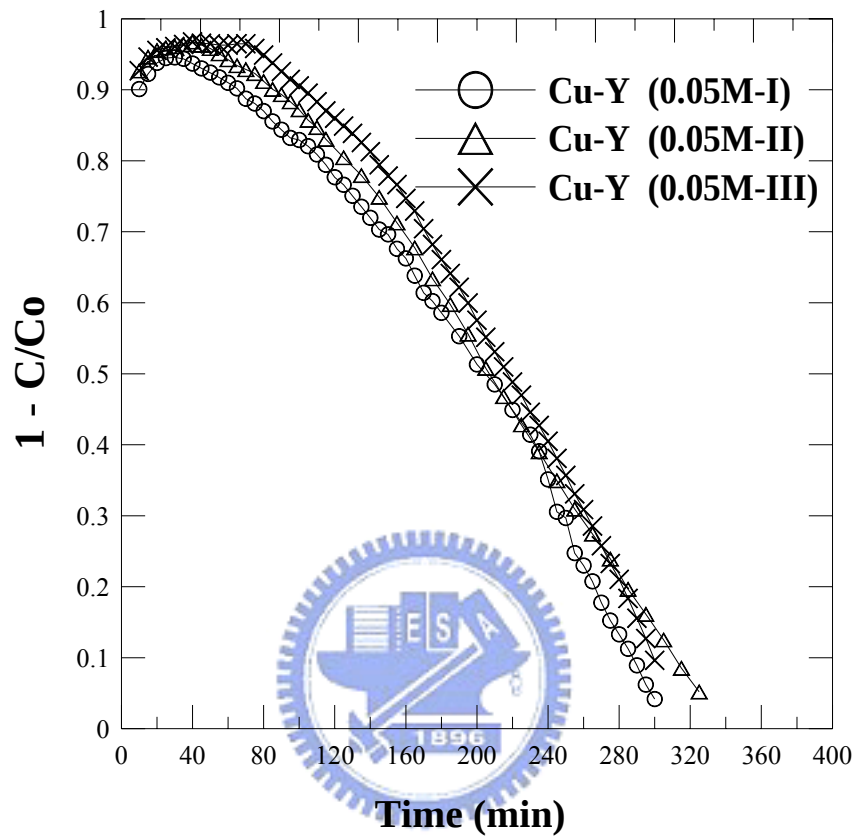


圖 4-10 重複離子交換銅金屬於 Y 沸石之 NH₃ 去除效率測試
(P=1atm, T=24.5⁰C, RH=45~50%, NH₃=10ppm, Sample=0.1g)

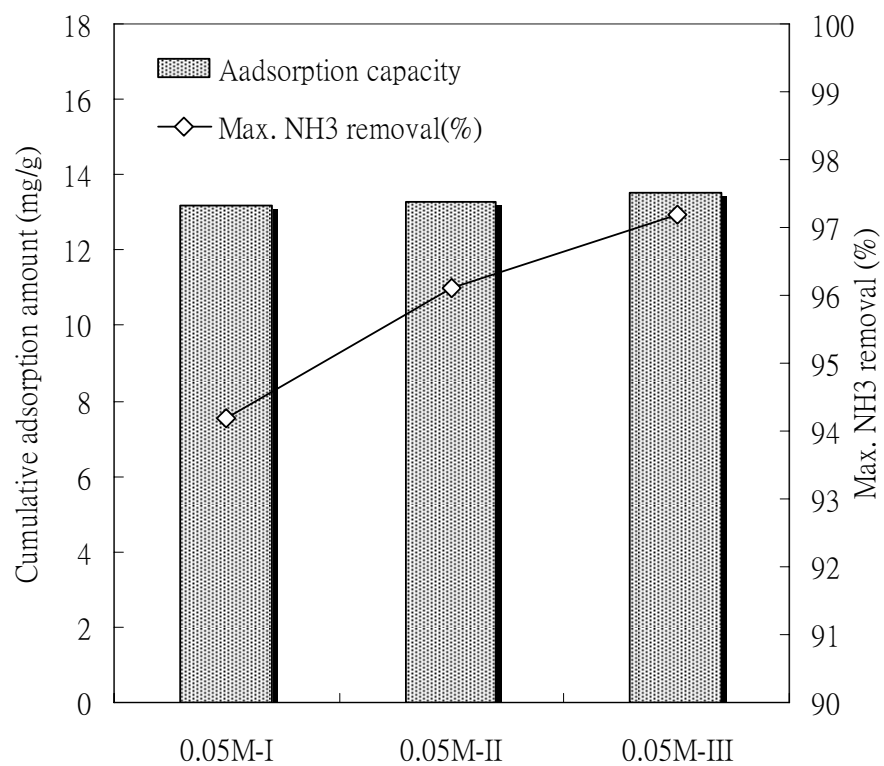


圖 4-11 重複離子交換銅金屬於 Y 沸石之 NH₃ 吸附量
(P=1atm, T=24.5⁰C, RH=45~50%, NH₃=10ppm, Sample=0.1g)

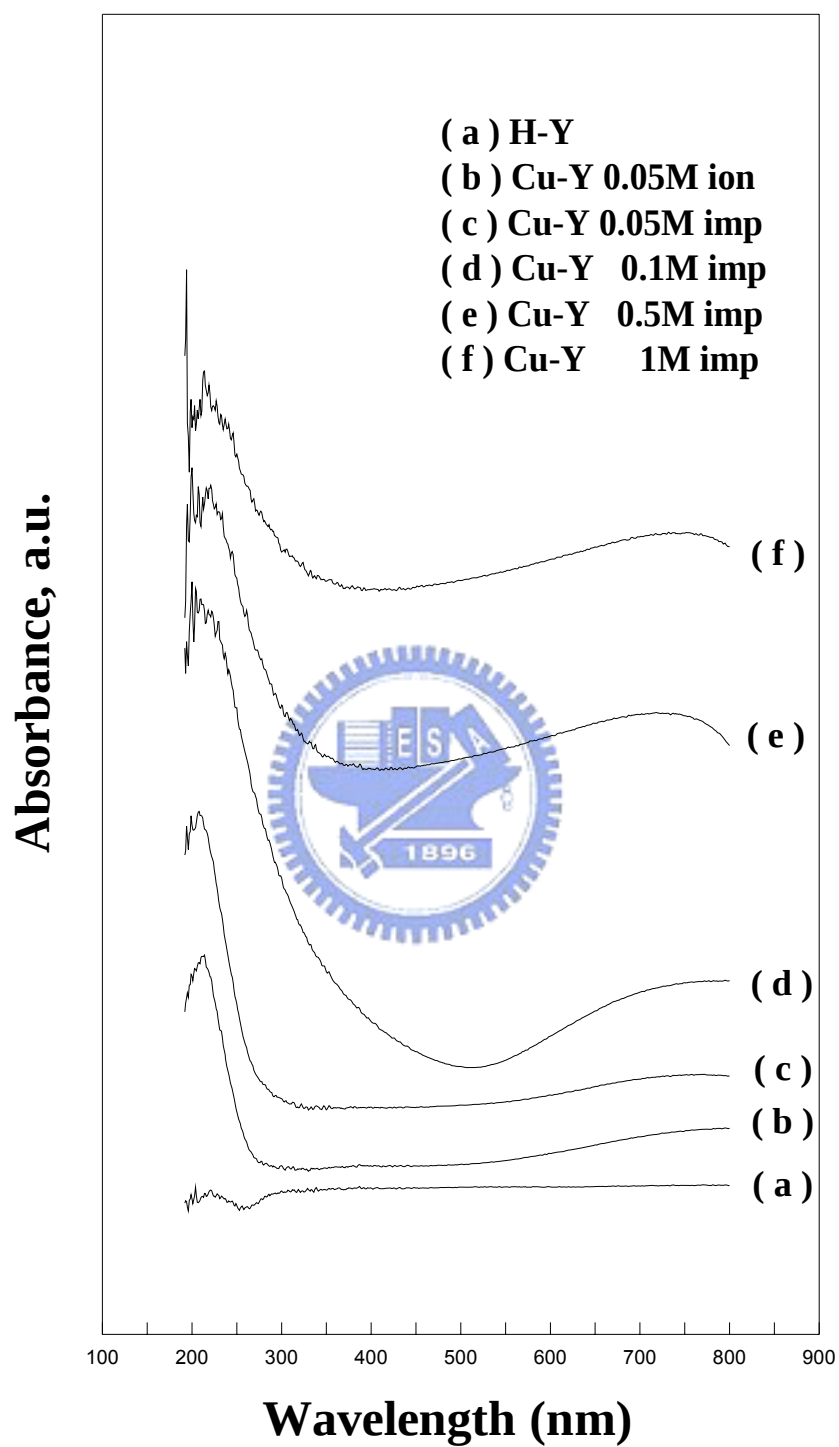


圖 4-12 改質塗敷銅金屬於 Y 沸石之吸收光譜分析結果

4.3.2 以檸檬酸改質塗敷於吸附材上之去除效率測試

圖 4-13、4-14 為由含浸法塗敷檸檬酸於 Y 沸石上後，在進流濃度 10ppm，流量 1lpm，填充量為 0.1g 之環境下對氨氣之去除效率測試。我們嘗試將檸檬酸塗覆量增加，亦即提升含浸之濃度，我們選擇了 0.02、0.05、0.1、0.15、0.2M 濃度來進行含浸，由實驗結果顯示，檸檬酸塗敷後可增加其對氨氣之去除量，而當檸檬酸濃度由 0.02M 提升為 0.05M 時，氨氣之去除效率增加，且最高效率可達 99.7%，但當濃度由 0.05M 提升至 0.2M 時，效率卻開始往下掉。實驗結果顯示塗覆量為 0.05M 時效果最好。

推測上述之原因，檸檬酸確實為一對氨氣之有效吸附劑，當塗敷量越高，理應有者更高之吸附效果，在 0.02M 濃度時，可以說是其表面並未均勻塗敷檸檬酸，而當 0.05M 時，表面之檸檬酸塗敷達最大量，吸附效果也最好。當再繼續提升濃度時，檸檬酸因量較多而無法於表面均勻塗敷，進而分散於吸附材周圍，而當檸檬酸含浸濃度過多時，大量未均勻塗敷表面之檸檬酸會因為實驗時之水氣而產生潮解現象 (deliquesce)，如圖 4-15 所示，此為造成高濃度塗敷時吸附量下降之原因。

圖 4-16 為檸檬酸改質前後之 FTIR 圖譜分析，由圖中可知，當以檸檬酸改質後之 Y 沸石，其在 945、1400、1469 振動坡峰即表示在塗敷檸檬酸後其特徵之 COOH^- 官能基增強之訊號(Chu et al., 2002)，且改質檸檬酸後強度高於改質前之強度。在經過 NH_3 吸附實驗後之振動坡峰強度則有明顯下降的現象。

圖 4-17 為總酸度與氨氣吸附量之關係，由圖中可知，吸附材之總酸度與氨氣吸附量呈現正相關，而 Y 沸石仍具有最強之酸度，這是因為 Y 沸石矽鋁比為 3，屬於親水性之吸附材，而其表面較為極性，在改質過程中易與檸檬酸吸附所造成的，此現象與文獻中所指出有相同之趨勢 (Gokulakrishnan et al., 2000)。



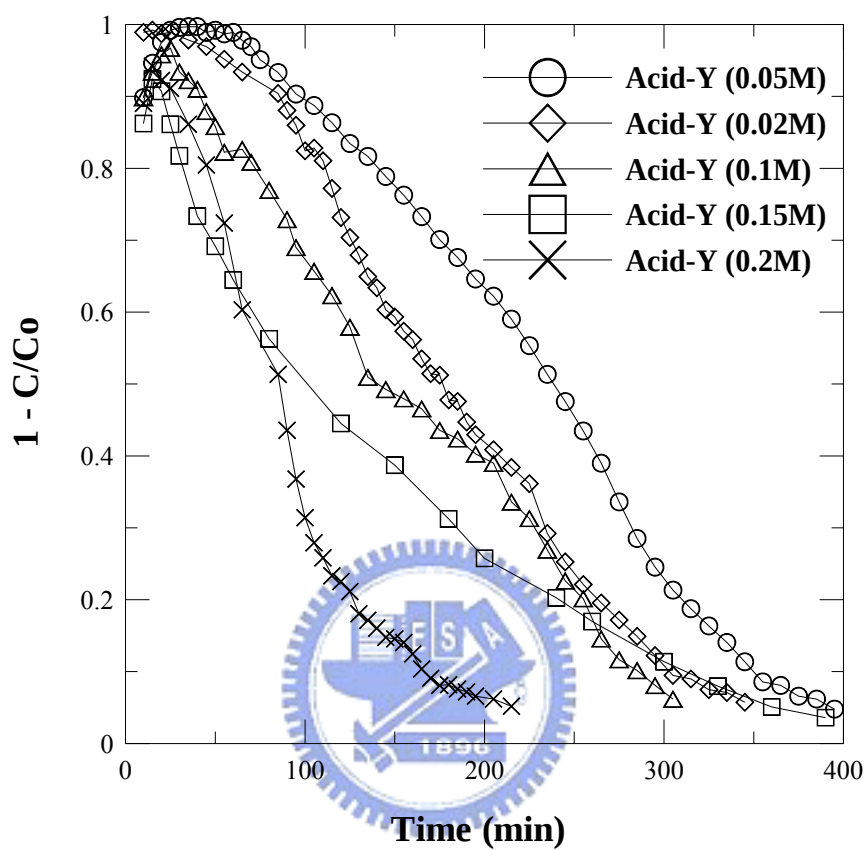


圖 4-13 含浸法塗敷檸檬酸於 Y 沸石之 NH_3 去除效率
 (P=1atm, T=24.5 $^{\circ}\text{C}$, RH=45~50%, NH_3 =10ppm, Sample=0.1g)

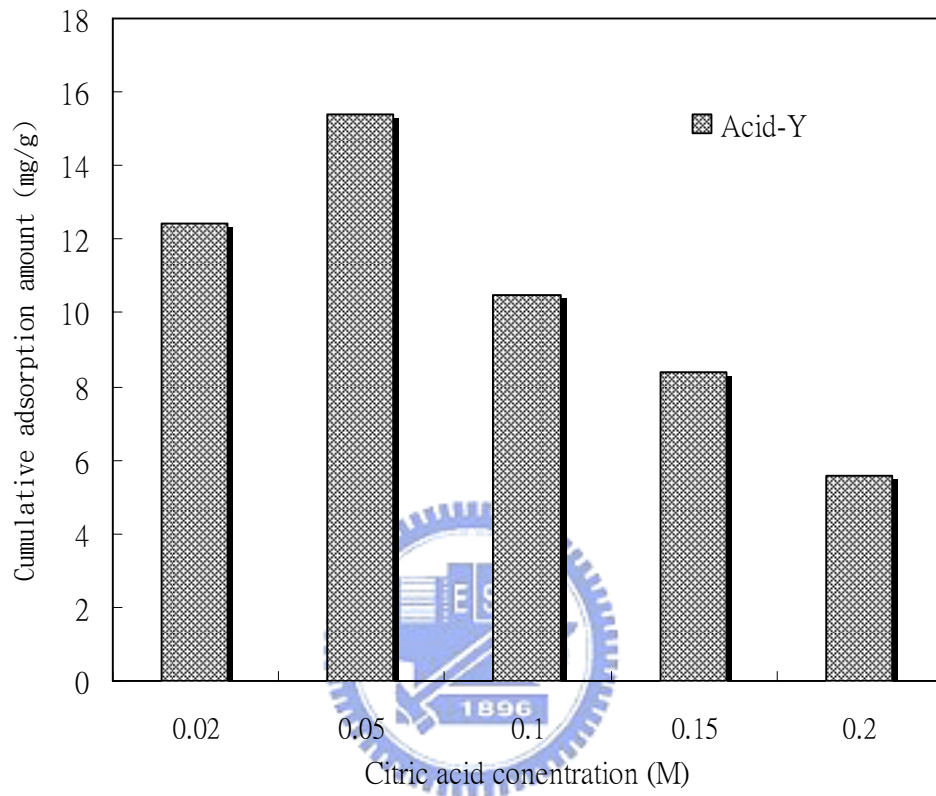


圖 4-14 含浸法塗敷檸檬酸於 Y 沸石之 NH_3 吸附量
($P=1\text{atm}$, $T=24.5^\circ\text{C}$, $\text{RH}=45\sim 50\%$, $\text{NH}_3=10\text{ppm}$, $\text{Sample}=0.1\text{g}$)

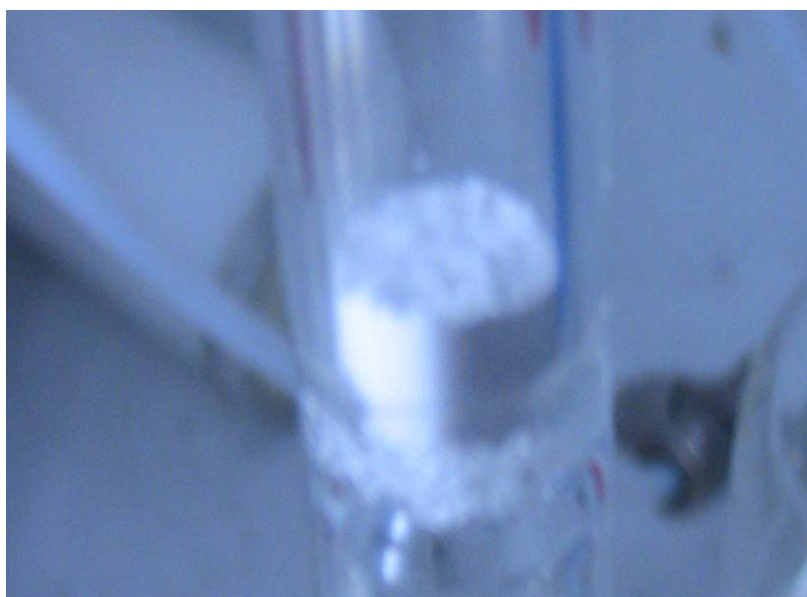


圖 4-15 含浸法塗敷高濃度檸檬酸於 Y 沸石造成潮解

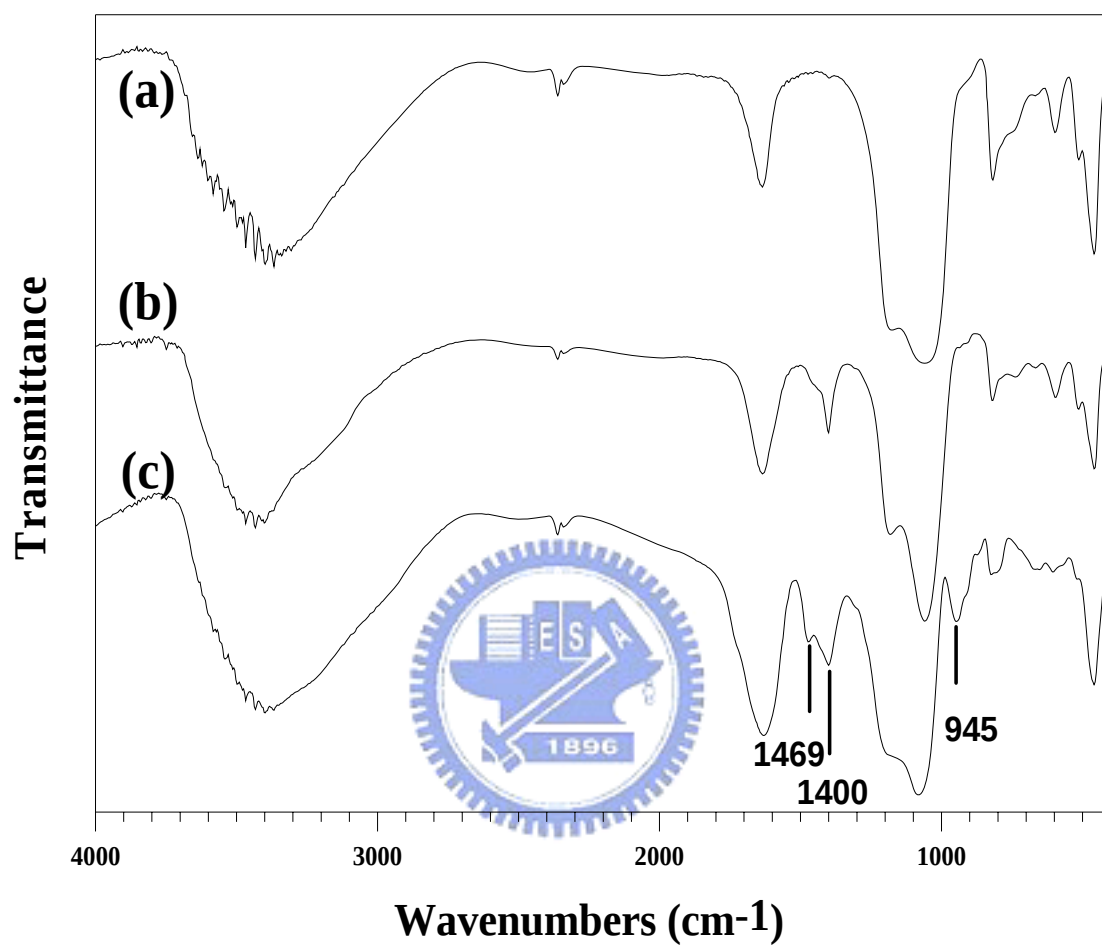


圖 4-16 以檸檬酸改質吸附材之 FTIR 圖譜分析(a)H-Y 沸石
(b)檸檬酸改質後之 H-Y 沸石(c)改質之 Y 沸石吸附氨氣過後

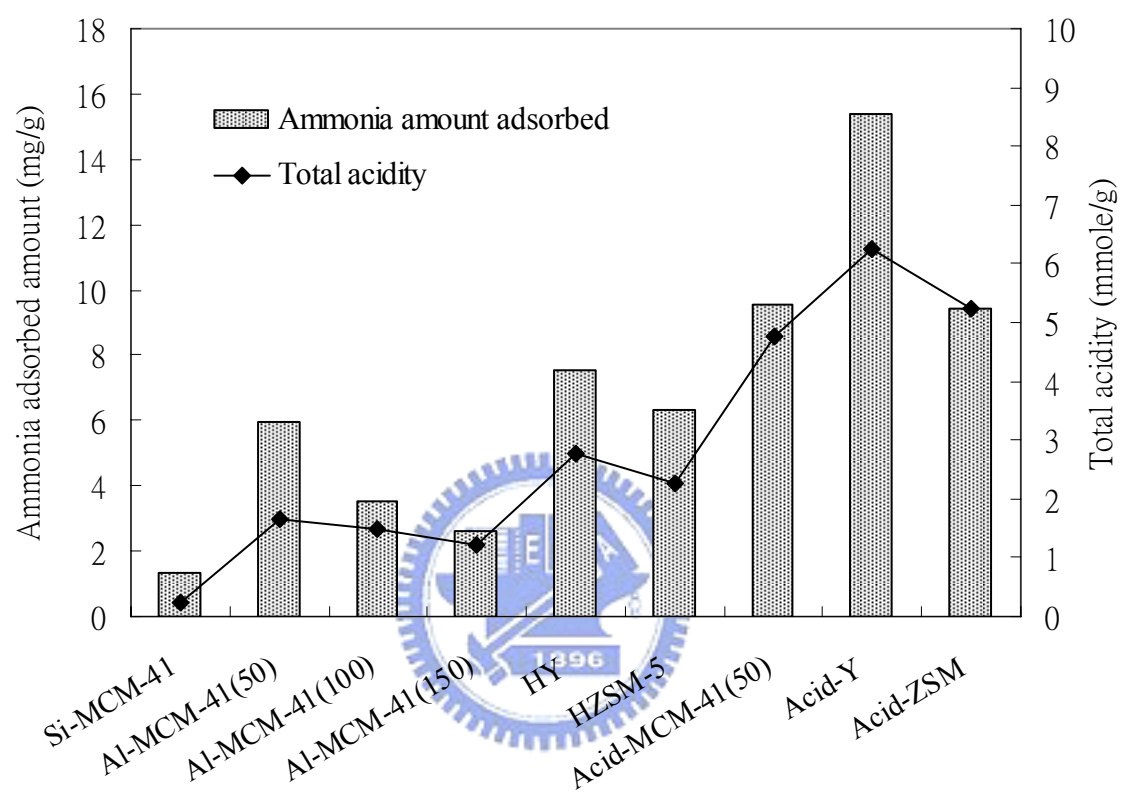


圖 4-17 總酸度與吸附量之關係圖

4.3.3 各項吸附材改質前後吸附能力綜合比較

在探討了各項改質最佳參數後，本研究將其他吸附擔體做了以下處理，ZSM-5、Al-MCM-41(50)進行含浸、離子交換銅金屬以及含浸檸檬酸，Si-MCM-41、MSP 則由於其表面為進行含浸檸檬酸。含浸濃度、離子交換次數由前一章節之最佳量決定，改質後進行氨氣吸附實驗。

圖 4-18 為各項吸附材改質前後在進流濃度 10ppm、流量 1lpm、填充量 0.05g 之環境下對氨氣之去除效率測試，由吸附能力綜合比較，Y 沸石在檸檬酸改質後呈現最大吸附量，而離子交換金屬銅後之 Y 沸時也有不錯的吸附效能，而再以含浸法含浸銅金屬之 Y 沸石，雖比原始沸石具有還高之吸附效果，但其吸附量卻遠低於離子交換之沸石，由此可知以本實驗結果來看，離子交換法後之去除效能較含浸法佳。

除此之外 MSP 與 Si-MCM-41 雖對氨氣沒有太大的吸附效果，但當以檸檬酸改質塗敷後，其對氨氣之吸附量皆有一定的提升，這是由於經過檸檬酸改質後改變了擔體本身的表面特性造成的吸附限制因子，使得吸附量大為提升。

表 4-5 為各項吸附材之 Bulk density，其測量方法為將各項吸附材磨碎過篩(mesh50)後置入有刻度之量筒內，以輕敲方式在軟木墊上敲打二十次，讀取其體積刻度，再秤其重量換算後即可得其視密度(bulk density)。

圖 4-19 為各項吸附材改質前後在進流濃度 10ppm、流量 1lpm、填充量 0.05g 之環境下對氨氣之去除效率測試，吸附量經由換算單位為(mg/cm^3)，每單位體積所能吸附之量，由於 MCM-41 吸附材密度較低(bulk density)，若以每體積所吸附之量換算出來結果不盡相同，Y 沸石仍有最佳之吸附效果，而原本與 Al-MCM-41(50)相近之吸附材 ZSM-5 在經過單位換算後其吸附效果則優於 Al-MCM-41(50)之吸附材；且 MSP 與 Si-MCM-41 之吸附材也於單位換算後出現明顯差異，MSP 因在其 bulk density 較高的條件下，其吸附效果以每單位體積所能吸附之量來比會優於 Si-MCM-41。

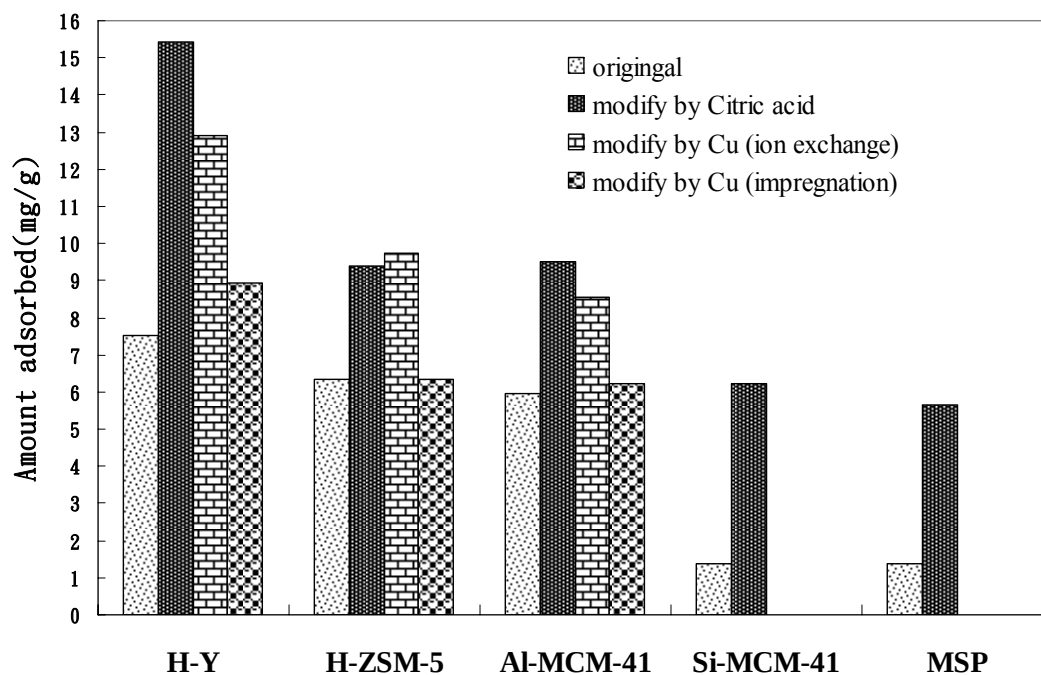


圖 4-18 各項吸附材改質前後對氨氣吸附能力綜合比較(mg/g)

($P=1\text{atm}$, $T=24.5^{\circ}\text{C}$, $\text{RH}=45\sim 50\%$, $\text{NH}_3=10\text{ppm}$, $\text{Sample}=0.05\text{g}$)

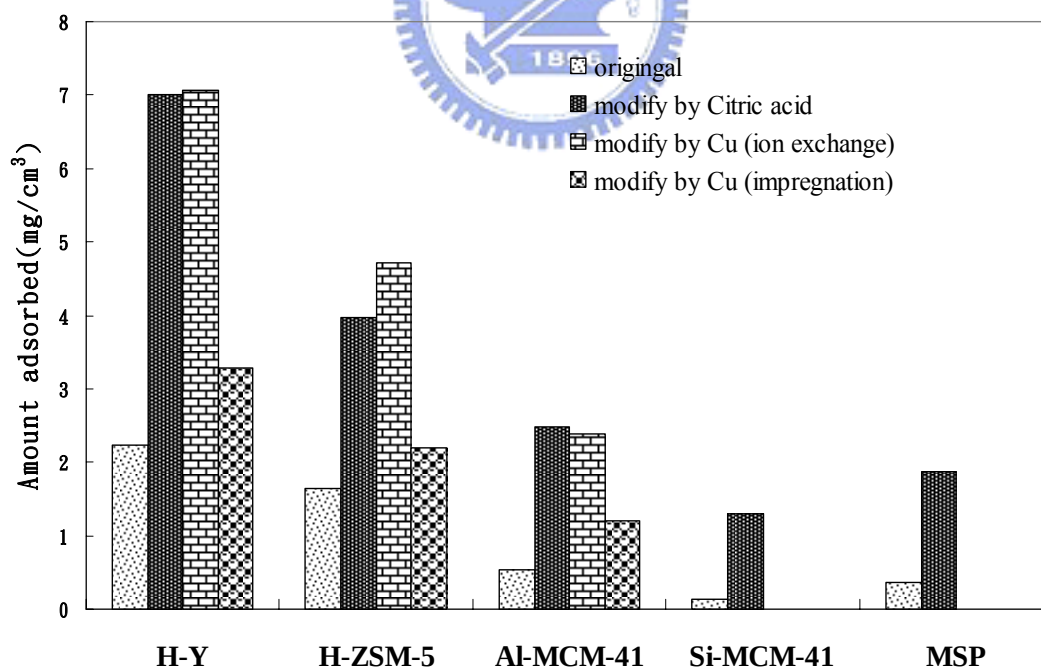


圖 4-19 各項吸附材改質前後對氨氣吸附能力綜合比較(mg/cm^3)

($P=1\text{atm}$, $T=24.5^{\circ}\text{C}$, $\text{RH}=45\sim 50\%$, $\text{NH}_3=10\text{ppm}$, $\text{Sample}=0.05\text{g}$)

表 4-5 各項吸附材之填充密度(Bulk density) (g/cm³)

Sample	Bulk density (g/cm ³)
HY	0.29
Cu-Y (ion)	0.54
Cu-Y (imp)	0.37
Acid-Y	0.46
H-ZSM-5	0.26
Cu-ZSM-5 (ion)	0.48
Cu-ZSM-5 (imp)	0.35
Acid-ZSM-5	0.42
Al-MCM-41(50)	0.09
Cu-Al-MCM-41 (ion)	0.28
Cu-Al-MCM-41 (imp)	0.19
Acid-Al-MCM-41	0.26
Si-MCM-41	0.17
Acid-Si-MCM-41	1.29
MSP	0.36
Acid-MSP	1.87

4.4 不同操作條件下對於 NH_3 去除效率之影響

4.4.1 探討吸附材在不同 NH_3 進流濃度下之去除效率

為了解吸附材在濃度變化後其吸附之情形，我們將前一章節最佳效果之吸附材 Y 沸石塗敷 0.05M 之檸檬酸進行不同氨氣進流濃度之測試。

圖 4-20 為不同氨氣進流濃度、流量 1lpm、填充量 1g 之環境下，塗敷檸檬酸之 Y 沸石對 NH_3 氣體之去除測試，由實驗結果顯示，當進流濃度為 10ppm 時，去除效率可達 99% 以上，然而當進流濃度為 4ppm 時，去除效率大約為 95% 左右，當進流濃度降至 1ppm 時，去除效率大約為 90%，換句話說，當進流濃度提高時，去除效率也跟者上升。



圖 4-21 為不同氨氣進流濃度、流量 1lpm、填充量 1g 之環境下，塗敷檸檬酸之 Y 沸石對 NH_3 氣體之累積吸附量，由實驗結果顯示，當進流濃度為 10ppm 時，吸附量為最大，當進流濃度降至 1ppm 時，吸附量最小，進流濃度提高，同時也增加了其吸附量。

圖 4-22 為在不同進流濃度下，去除效率分別達 50~90% 時之累積吸附量，由圖中可顯示其高濃度 10ppm 下，其累積吸附量不論在何種效率下皆有最大值，而由圖可知，吸附材之吸附效率、吸附量會隨著進流濃度之改變而不同，未來在應用時應注意其適用性。

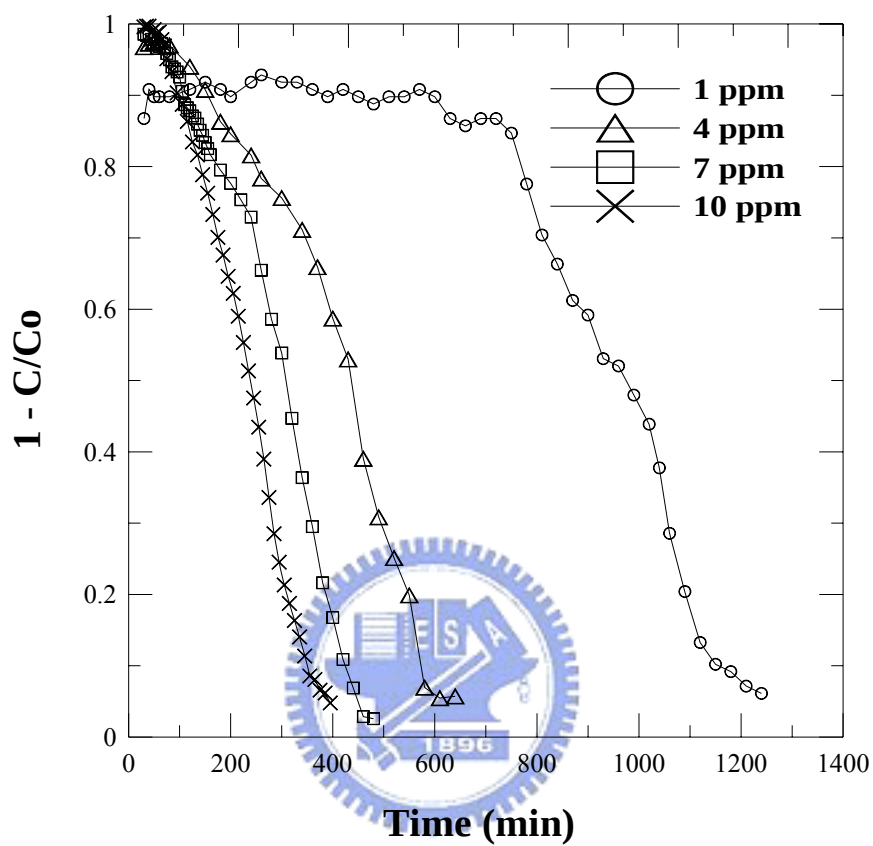


圖 4-20 檸檬酸 0.05M 之 Y 沸石在不同進流濃度下 NH_3 去除效率圖
($P=1\text{atm}$, $T=24.5^\circ\text{C}$, $RH=45\sim 50\%$, $\text{Sample}=0.1\text{g}$)

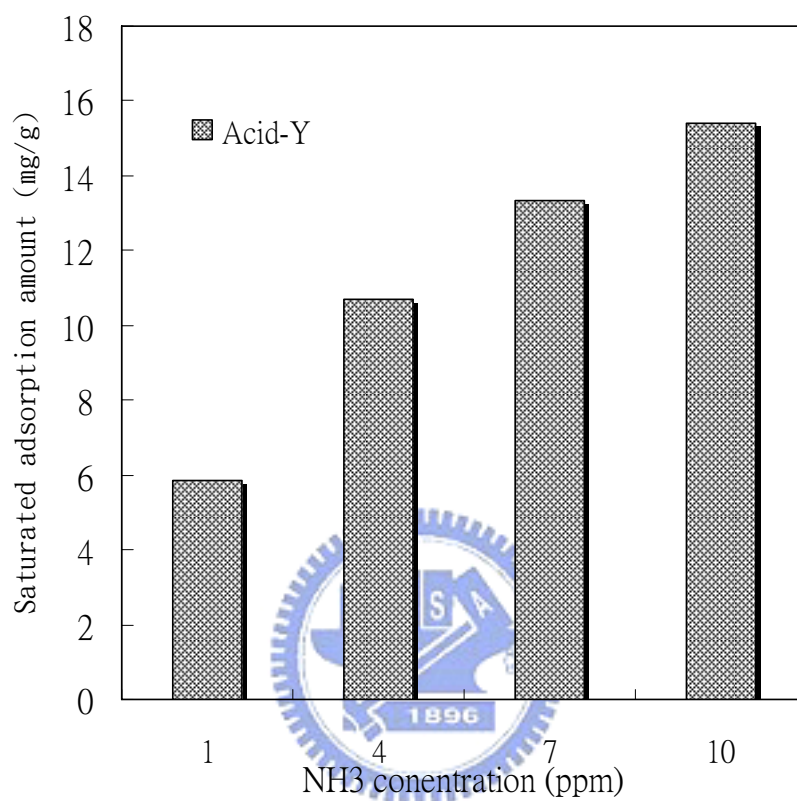


圖 4-21 不同進流濃度下之 NH₃ 累積飽和吸附量
(P=1atm, T=24.5⁰C, RH=45~50%, Sample=0.1g)

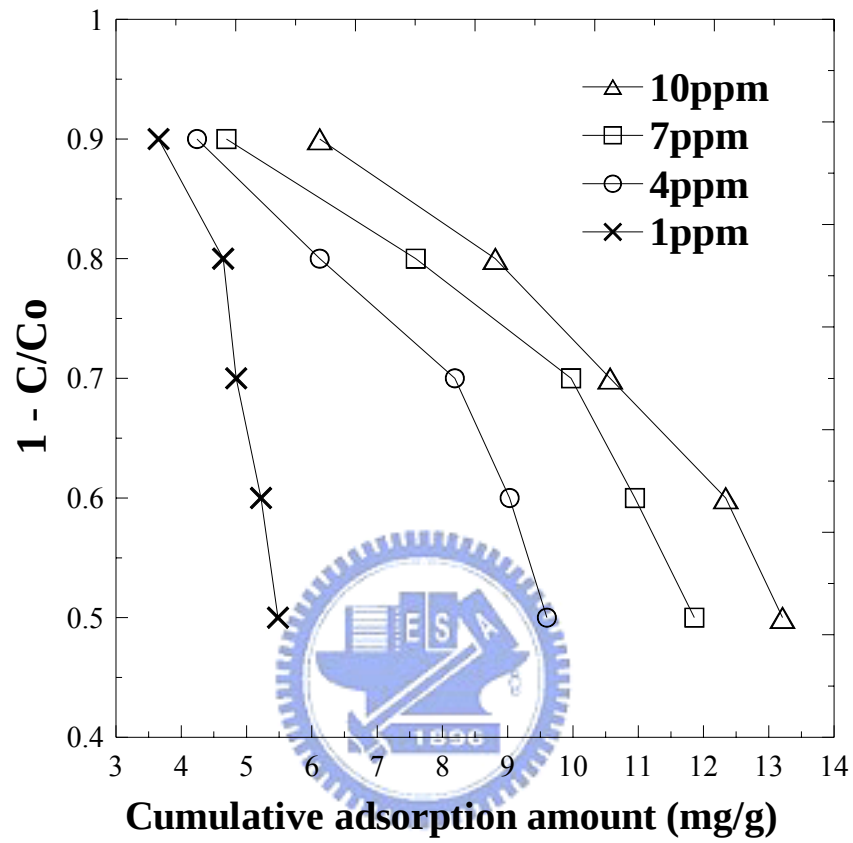


圖 4-22 不同進流濃度下之 NH_3 累積飽和吸附量
($P=1\text{atm}$, $T=24.5^\circ\text{C}$, $\text{RH}=45\sim50\%$, $\text{Sample}=0.1\text{g}$)

4.4.2 在不同相對溼度下，吸附材對 NH_3 去除效率

吉野浩和(2000)曾經指出，溼度會影響去除效率，為了探討相對溼度之影響，選用吸附材 Y 沸石塗敷 0.05M 之檸檬酸進行不同氨氣進流濃度之測試。

圖 4-23 為不同進流相對溼度下、流量 1lpm、填充量 1g 之環境，塗敷檸檬酸之 Y 沸石對 NH_3 氣體之去除效率比較，由實驗結果顯示，當空氣進流相對溼度為 25%時，其吸附效率只有約 94%左右，而當溼度至 50%時，吸附效率可達 99.7%，而再增加相對溼度時，去除效率並沒有上升的現象，可能原因為濕度對於吸附材本身之去除效率的影響有一上限值，若相對濕度超過此值則濕度對於去除效率之影響則不明顯

由實驗結果可知，因為氨氣為極性分子，親水性強，當溼度提升時，氨氣溶於水之分子增加，而吸附材又屬親水性，故此有利於吸附條件，故當進行氨氣吸附實驗時，必須考量到溼度對去除效率之影響。黃 (2005)使用化學濾材處理氨氣氣體之研究亦發現，當進流溼度提升時，可有效提升其氨氣之去除效率。

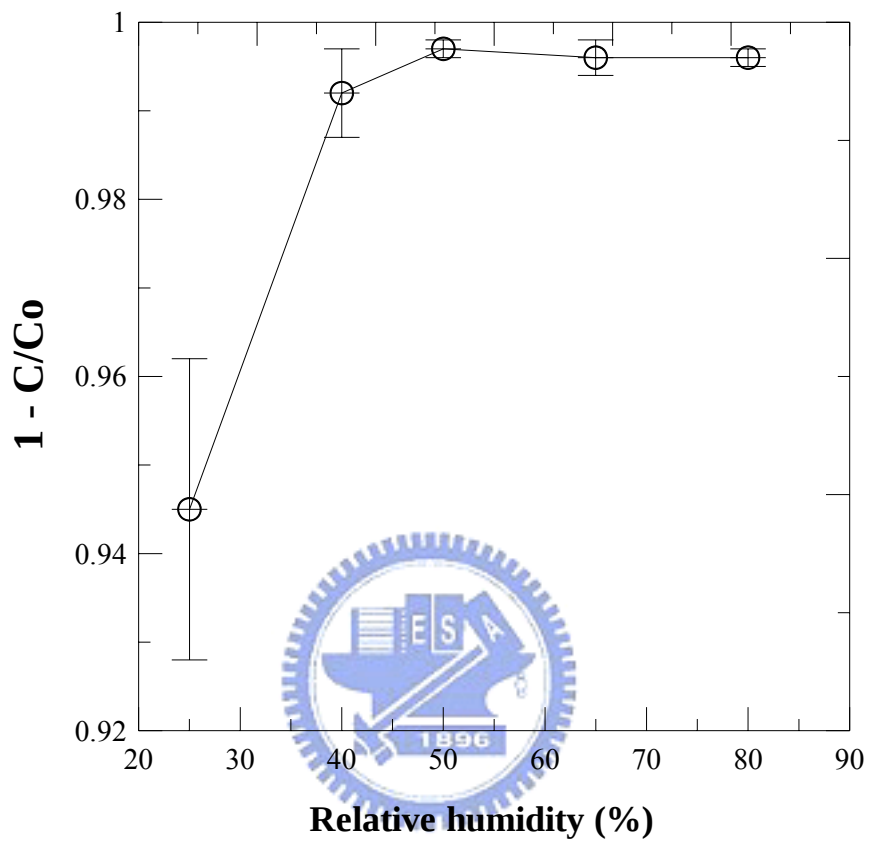


圖 4-23 不同溼度下之 NH_3 去除效率比較

($P=1\text{atm}$, $T=24.5^\circ\text{C}$, $\text{NH}_3=10\text{ppm}$, Sample=Acid-Y 0.05M-0.1g)

第五章 結論與建議

5.1 結論

本研究嘗試以自備中孔吸附材 MCM-41、MSP 與 Y、ZSM-5 沸時進行比較，並以銅金屬、檸檬酸改質吸附擔體，進行氨氣之去除效率測試，茲將研究結果作以下幾點結論：

1. 在改質不同矽鋁比下之 MCM-41，其對氨氣之去除效果以矽鋁比為 50 的吸附材吸附量最大。
2. 本研究結果得知，Al-MCM-41(50)、Si-MCM、MSP 與 Y、ZSM-5 各種不同吸附材以 Y 沸石具有最佳之去除效率和吸附量，ZSM-5 與 Al-MCM-41(50)其次、而 Si-MCM-41 及 MSP 則因較不具表面官能基而效果較差。
3. 以含浸法改質披覆銅金屬於擔體上時，以濃度為 0.05M 對氨氣之吸附效果最佳。增加濃度含量會促使氧化銅生成而降低其比表面積，造成吸附量下降；減少濃度至 0.02M 又不足以將銅金屬均勻披覆於孔洞內，而導致吸附量無法提升至極值。
4. 以離子交換法改質披覆銅金屬於擔體上時，以含浸三次且濃度為 0.05M 時對氨氣之吸附效果最佳。增加離子交換次數雖然會增加其吸附量及 NH_3 之處理效率，但增加之效能有限，在考慮經濟效益前提下可使用單次離子交換程序即可。
5. 以含浸法改質塗敷檸檬酸於擔體上時，以濃度為 0.05M 對氨氣之吸附效果最佳。增加濃度含量會促使其外部生成過多之檸檬酸結晶，而造成潮解現象(deliquesce)，造成吸附量下降；減少濃度至 0.02M 不足以將檸檬酸均勻披覆於孔洞內，而導致吸附量無法提升

至極值。

6. 本研究結果得知，提升氨氣進流濃度(10ppm)會使吸附量、去除效率提升，而降低氨氣濃度至 1ppm 時，會使吸附量下降；提升空氣中相對溼度時，會提升對氨氣之去除效率。當相對溼度為 50%以上時，效率仍可維持 99%以上；而當相對溼度為 25%時，效率則降至 94 %，其結果顯示，不論是進流濃度、溼度，皆會影響對於氨氣之去除效率，未來在應用上應注意其適用性。

5.2 建議

1. 本研究結果得知，在低矽鋁比下之吸附材具有較高之去除效能，而高比表面積又有利於吸附，未來建議可嘗試其他 MCM-41 製備方法(如：氣相法)或是不同比例之混合前驅溶液，以製備出更低矽鋁比之中孔洞吸附材，以利吸附。
2. 除了銅金屬觸媒外，其他過渡金屬如鐵、鉻...等金屬皆是吸附氨氣之活性金屬物質，未來可建議與分子篩擔體結合後之吸附效能及吸附容量做進一步探討。
3. 本研究使用之吸附測試若是填充粉體量過高，容易造成壓損的問題，建議未來可以先以壓定成型機壓定後以製備固體顆粒吸附材進行實驗。
4. 本研究結果顯示，進流濃度及相對溼度改變會影響吸附材之去除效率，因此建議在應用時須注意其環境測試條件及適用性。

第六章 參考文獻

- Baek, S. W., Kim, J. R., 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*, vol.93-95, 575-581
- Beck, J. S., Vartuli, J. C., Roth, W. J., Leonowicz, M. E., Kresge, C. T., Schmitt, K. D., Chu, C. T-W., Olson, D. H., Sheppard, E. W., McCullen, S. B., Higgins, J. B. and Schlenker, J. L. (1992) "A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates" *Journal of the American Chemical Society*, vol.114, 10834-10843
- Bore, M.T., Rathod, S.B., Ward T.L., Datye, A.K. (2003) "Hexagonal mesostructure in powders produced by evaporation-induced self-assembly of aerosols from aqueous tetraethoxysilane solutions" *Langmuir*, vol.19, 256-264
- Chen, X., Huang, L., Ding, G., Li, Q. (1997) "Characterization and catalytic performance of mesoporous molecular sieves Al-MCM-41 materials" *Catalysis Letters*, vol.44, 123-128
- Chen, W. X., Lu, S. F., Yao, Y. Y., Pan, Y., Shen, Z. Q. (2005) "Copper(II)-silk fibroin complex fibers as air-purifying materials for removing ammonia" *Textile research journal*, vol.75,326-330
- Chu, C. L., Lin, P. H., Dong, Y. S., Guo, D. Y. (2002) "Influences of citric acid as a chelating reagent on the characteristics of nanophase hydroxyapatite powders fabricated by a sol-gel method" *Journal of materials science letters*, vol.21, 1973-1975
- Chingombe, P., Saha, B., Wakeman, R. J. (2005) "Surface modification and characterization of a coal-based activated carbon" *Carbon*, vol.43,

3132-3143

- Ciahotny, K., Melenova, L., Jirglova, H., Pachtova, O., Kocirik, M., Eic, M. (2006) "Removal of ammonia from waste air streams with clinoptilolite tuff in its natural and treated forms" *Adsorption*, vol.12, 219-226
- Cooper, C. D., Alley, F. C. (1994) "Air Pollution Control : A Design Approach, 2ndEd., Waveland Press, Inc
- Corma, A. (1997) "From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and Their Use in Catalysis" *Chemical reviews*, vol.97, 2373-2419
- Díaz, E., Ordóñez, S., Vega, A., Coca, J. (2004) "Adsorption characterisation of different volatile organic compounds over alumina, zeolites and activated carbon using inverse gas chromatography" *Journal of Chromatography A*, vol.1049, 139-146
- Delabie, A., Pierloot, K., Groothaert, M. H., Weckhuysen, B. M., Schoonheydt, R. A. (2000) "Study of the coordination of Cu(II) in zeolite Y : Interaction with water and ammonia" *Microporous and Mesoporous Materials*, vol.37, 209-222
- Fan, Y., Bao, X., Lin, X., Shi, G., Liu, H. (2006) "Acidity Adjustment of HZSM-5 Zeolites by Dealumination and Realumination with Steaming and Citric Acid Treatments" *Journal of Physical Chemistry B*, vol.110, 15411-15416
- Feng, X., Hall, W. K. (1997) "FeZSM-5: A Durable SCR Catalyst for NO_x Removal from Combustion Streams" *Journal of Catalysis*, vol.166, 368-376
- Frei, H., Blatter, F., Sun, H. (1996) "Photocatalyzed oxidation of hydrocarbons in zeolite cages" *CHEMTECH*, vol.26, 24-30
- Frickinger, J., Bugler, J., Zielonka, G., Pfitzner, L., Ryssel, H., Hollenmann, S., Schneider, H. (2000) "Reducing Airborne Molecular

- Contamination by Efficient Puring of FOUPs for 300-nm Wafer-The Influence of Materials Properties” IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing, vol.13, 427-433
- Gervasini, A., Picciau, C., Auroux, A. (2000) “Characterization of copper-exchanged ZSM-5 and ETS-10 catalysts with low and high degrees of exchange” Microporous and Mesoporous Materials, vol.35–36, 457–469
- Gil, A. (1998) “Analysis of the Micropore Structure of Various Microporous Materials from Nitrogen Adsorption at 77 K” Adsorption, vol.4, 197-206
- Gokulakrishnan, N., Pandurangan, A., Sinha, P. K. (2000) “Effective uptake of decontaminating agent (citric acid) from aqueous solution by mesoporous and microporous materials: An adsorption process” Chemosphere, vol.63, 458-468
- Guo, J., Lua, A. C. (1999) “Textural and chemical characterizations of activated carbon prepared from oil-palm stone with H₂SO₄ and KOH impregnation” Microporous and Mesoporous Materials, vol.32, 111-117
- Guo, J., Xu, W. S., Chen, Y. L., Lua, A. C. (2005) “Adsorption of NH₃ onto activated carbon prepared from palm shells impregnated with H₂SO₄” Journal of Colloid and Interface Science, vol.281, 285-290
- Gupta, A., Gaur, V., Verma, N. (2004) “Breakthrough Analysis for Adsorption of Sulfur-Dioxide Over Zeolite” Chemical Engineering and Processing, vol.43, 9-22
- Halliche, D., Cherifi, O., Auroux, A. (2005) “Microcalorimetric studies and methane reforming by CO₂ on Ni-based zeolite catalysts” Thermochimica Acta, vol.434, 125-131
- Hampsey, J. E., Arsenault, S., Hu, Q., Lu, Y. (2005) “One step synthesis of mesoporous metal SiO₂ particles by an aerosol assisted self

- assembly process” *Chemistry of Materials*, vol.17, 2475-2480
- Helminen, J., Helenius, J., Paatero, E. (2001) “Adsorption Equilibria of Ammonia Gas on Inorganic and Organic Sorbents at 298.15 K” *Journal of Chemical and Engineering Data*, vol.46, 391-399
- Higley, J. K., Joffe, M. A. (1996) “Airborne Molecular Contamination: Cleanroom Control Strategies” *Solid State Technology*, vol.39, 211-217
- Hiroshi, I., Asaba, H., Takenchi, Y. (1998) “Removal of H₂S, CH₃SH, and (CH₃)₃N from Air by Use of Chemically Treated Activated Carbon” *Journal of Chemical Engineering of Japan*, vol.21, 91-97
- Huang, Y. J., Wang, H. P., Hsiao, M. C., Tai, C. C., Huang, H. L., Liu, S. H. (2003) “Speciation of copper in micropores” *Water, Air, and Soil Pollution*, vol.153, 187-194
- Huang, Y. Y., Vansant, E. F. (1973) “Adsorption of Ammonia in Copper (II) Y Zeolites” *The Journal of Physical Chemistry*, vol.77, 663-667
- Hung, C. T., Bai, H., Karthik, M., Lin, L. Y. (2007) “Comparison of mesoporous silica particles and MCM-41 as adsorbents for acetone removal” Presented at The 4th Conference on Environmental Protection and Nanotechnology, May, Taichung, Taiwan.
- Itadani, A., Kuroda, Y., Tanaka, M., Nagao, M. (2005) “Unambiguous evidence supporting the decomposition reaction of NO on two types of monovalent copper-ion in CuZSM-5 zeolite” *Microporous and Mesoporous Materials*, vol.86, 159–165
- Ivanov, A. V., Graham, G. W., 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*, vol.21, 243-253
- Iwamoto, M., Yahiro, H., Torikai, Y., Yoshioka, T., Mizuno, N. (1990) “Novel Preparation Method of Highly Copper Ion-exchanged ZSM-5 Zeolite and Their Catalytic Activities for NO Decomposition” *Chemistry Letters*, vol.19, 1967-1970
- Jackson, S. D., Leeming, P., Webb, G. (1996) “Supported Metal Catalysts:

- Preparation, Characterisation, and Function IV. Study of Hydrogen Sulphide and Carbonyl Sulphide Adsorption on Platinum Catalysts”
Journal of Catalysis, vol.160, 235-243
- Juozaitis, A., Trakumas, S., Girgzdiene, R., Girgzdys, A., Sopauskiene, D., Ulevicius, V. (1996) “Investigations of Gas-to-Particle Conversion in the Atmosphere” Atmospheric Research, vol.41, 183-201
- Kresge, C. T., Leonowicz, M. E., Roth, W. J., Vartuli, J. C., Beck, J. C. (1992) “Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism” Nature, vol.359, 710-712
- Kokotailo, G. T., Lawton, G. R., Olson, D. H., Meier, W. M. (1978) “Structure of synthetic zeolite ZSM-5” Nature, vol.272, 437-438
- Kim, J. M., Kwak, J. H., Jun, S., Ryoo, R. (1995) “Ion Exchange and Thermal Stability of MCM-41” The Journal of Physical Chemistry, vol.99, 16742-16747
- Lapkin, A., Bozkaya, B., Mays, T., Borello, L., Edler, K., Crittenden, B. (2003) “Preparation and characterisation of chemisorbents based on heteropolyacids supported on synthetic mesoporous carbons and silica” Catalysis Today, vol.81, 611-621
- Lee, H. K., Shim, M. J., Lee, J. S., Kim S. W. (1996) “Characteristics of CO gas adsorption on modified natural zeolite” Materials Chemistry and Physics, vol.44, 79-84
- Lee, W. H., Rucroft, P. J. (1999a) “Vapor Adsorption on Coal- and Wood-based Chemically Activated carbons(I) Surface Oxidation States and Adsorption of H₂O” CARBON, 37,7-14.
- Leuch, L. M., Bandosz, T. J. (2007) “The role of water and surface acidity on the reactive adsorption of ammonia on modified activated carbons” Carbon, vol.45, 568-578
- Leuch, L. M., Subrenat, A., Cloirec, P. L. (2005) “Hydrogen sulfide and ammonia removal on activated carbon fiber cloth-supported metal

- oxides” Environmental Technology, vol.26, 1243-1254
- Lin, K. S., Wang, H. P. (2000) “Byproduct shape selectivity in supercritical water oxidation of 2-chlorophenol effected by CuO/ZSM-5” Langmuir, vol.16, 2627-2631
- Liu, C. Y., Aika, K. I. (2003) “Ammonia Adsorption on Ion Exchanged Y-zeolites as Ammonia Storage Material” Journal of the Japan Petroleum Institute, vol.46, 301-307
- Liu, X. M., Yan, Z. F. (2001) “Optimization of nanopores and acidity of USY zeolite by citric modification” Catalysis Today, vol.68, 145-154
- Lu, Y., Fan, H., Stump, A., Ward, T.L., Rieker, T., Brinker, C.J. (1999) “Aerosol-assisted self-assembly of mesostructured spherical nanoparticles” Nature, vol.398, 223-226
- Manero, M. H., Jain, R. K., Aurelle, Y., Cabassud. C., Roustan, M. (1996) Environmental Technologies and Trends, Springer, New York.
- MSDS:CitricAcid,http://www.coastalscents.com/cfwebstore/index.cfm?function=feature.display&feature_id=217
- Niwa, M., Suzuki, K., Isamoto, K., Katada N. (2006) “Identification and Measurements of Strong Bronsted Acid Site in USY Zeolite” Journal of Physical Chemistry B, vol.110, 264-269
- Mishin, I. V., Brueva, T. R., Kapustin, G. I. (2005) “Heats of Adsorption of Ammonia and Correlation of Activity and Acidity in Heterogeneous Catalysis ” Adsorption, vol.11, 415-424
- Öhman, L. O., Ganemi, B., Björnbom, E., Rahkamaa, K., Keiski, R. L., Paul, J. (2002) “Catalyst preparation through ion-exchange of zeolite Cu-, Ni-, Pd-, CuNi- and CuPd-ZSM-5” Materials Chemistry and Physics, vol.73, 263-267
- Parida, K. M., Rath, D. (2007) “Structural properties and catalytic oxidation of benzene to phenol over CuO-impregnated mesoporous silica” Applied Catalysis A: General, vol.321, 101-108

- Park, S. J., Kim, B. J. (2005) "Ammonia removal of activated carbon fibers produced by oxyfluorination" *Journal of Colloid and Interface Science*, vol.291, 597-599.
- Parvulescu, V., Su, B. L. (2001) "Iron, cobalt or nickel substituted MCM-41 molecular sieves for oxidation of hydrocarbons" *Catalysis Today*, vol.69, 315-322
- Perrino, C., Gherardi, M. (1999) "Optimization of the coating layer for the measurement of ammonia by diffusion denuders" *Atmospheric Environment*, vol.33, 4579-4587
- Pinna, F. (1998) "Supported metal catalysts preparation" *Catalysis Today*, vol.41, 129-137
- Salker, A. V., Weisweiler, W. (2000) "Catalytic behaviour of metal based ZSM-5 catalysts for NO_x reduction with NH₃ in dry and humid conditions" *Applied Catalysis A: General*, vol.203, 221-229
- Stach, H., Lohse, U., Thamm, H. Schirmer, W. (1986) "Adsorption equilibria of hydrocarbons on highly dealuminated zeolites" *Zeolites*, vol.6, 74-90
- Serrano, D. P., Calleja, G., Botas, J. A., Gutierrez, F. J. (2004) "Adsorption and Hydrophobic Properties of Mesoporous MCM-41 and SBA-15 Materials for Volatile Organic Compound Removal" *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol.43, 7010-7018
- Tamaoki, M., Nishiki, K., Shimazaki, A., Sasaki, Y., Yanagi, S. (1995) "The effect of airborne contaminants in the cleanroom for ULSI manufacturing process" *Advanced Semiconductor Manufacturing Conference and Workshop. ASMC 95 Proceedings. IEEE/SEMI*, 322-326
- Tehrani, R.M.A., Salari, A. A. (2005) "The study of dehumidifying of carbon monoxide and ammonia adsorption by Iranian natural clinoptilolite zeolite" *Applied Surface Science*, vol.252, 866-870

- U.S.EPA, Chapter IO-4 (1999) “Determination of Reactive Acidic and Basic Gases and Strong Acidity of Atmospheric Fine Particles in Ambient Air Using the Annular Denuder Technology” Overview, Cincinnati, OH 45268.
- Yan, Z., Ma D., Zhuang J., Liu X., Liu X., Han X., Bao X., Chang F., Xu L., Liu Z. (2003) “On the acid-dealumination of USY zeolite : a solid state NMR investigation” *Journal of Molecular Catalysis A :Chemical* , vol.194, 153-167
- Yeh, C. F., Hsiao, C. W., Lin, S. J., Hsieh, C. M., Kusumi, T., Aomi, H., Kanoko, H., Dai, B. T., Tsai, M. S. (2004) “The Removal of Airborne Molecular Contamination in Cleanroom Using PTFE and Chemical Filters” *IEEE Transactions on semiconductor manufacturing*, vol.17, 214-220
- Yin, F., Blumenfeld, A. L., Gruver, V., Fripiat, J.J. (1996) “NH₃ as a Probe Molecule for NMR and IR Study of Zeolite Catalyst Acidity” *Journal of Physical Chemistry B*, vol.101, 1824-1830
- Ying, J. Y., Mehnert, C. P., Wong, M. S. (1999) “Synthesis and Applications of Supramolecular-Templated Mesoporous Materials” *Angewandte Chemie International Edition*, vol.38, 56-77
- Zhai, S., Zhang, Y., Wu, D., Sun, Y., Wang, S. (2006) “Comparative study on the structural, acidic and catalytic properties of nano-sized and large-particulate mesoporous aluminosilicates” *Topics in Catalysis*, vol.39, 227-235
- Zhao, X. S., Ma, Q., Lu, G. Q. (1998) “VOC Removal: Comparison of MCM-41 with Hydrophobic Zeolites and Activated Carbon” *Energy and Fuels*, vol.12, 1051-1054
- Zhao, X. S., Lu, G. Q., (1998) “Modification of MCM-41 by surface silylation with trimethylchlorosilane and adsorption study” *Journal of Physical Chemistry B*, vol.102, 1556-1661

- 白曉綾等(2002)，“新竹科學園區半導體及光電製造業空氣污染防治設施績效提升輔導-Ⅱ期末報告”，新竹科學工業園區管理局
- 吳榮宗 (1989)，“工業觸媒概論”，初版，國興出版社，新竹市。
- 李文智 (2006)，“以沸石為擔體製備吸附劑並進行 PH_3 氣體吸附之研究”，國立交通大學環境工程研究所，碩士論文
- 劉政彰 (2002)，“以矽膠管與吸收瓶採集無塵室無機酸鹼性氣體之方法比較”，國立交通大學環境工程研究所，碩士論文
- 洪益凱(2004)，“無塵室化學濾材開發改良研究”，國立交通大學環境工程所，碩士論文
- 黃偵紘 (2005)，“以化學改質方式提升無塵室化學濾材之氨氣去除效率研究”，國立交通大學環境工程研究所，碩士論文
- 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
- 徐如人、龐文琴 (2004)，“無機合成與製備化學”，初版，五南圖書，台北市
- 鄭福田 (1990)，“無機性臭味氣體之吸收處理”，工業污染防治，vol.9，59-64
- 大塚一彥(1996)，“無塵室用空氣過濾器之性能與最新趨勢”，中國冷凍空調雜誌，vol.27，107-113
- 吉野浩和、部文夫、三原修 (2000)，“ケミカルフィルタの吸著性能に. 与る温度、湿度の影響”，第 18 回空氣清靜とコンタミネーションコントロール研究大會，155-157

附錄一

A1-MCM-41 (50) 之 TEM 圖譜



