

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

由中孔洞純矽分子篩製備高選擇性吸附劑：以染料吸附為例

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC94-2211-E-238-001-

執行期間：94年08月01日至95年07月31日

執行單位：萬能科技大學環境工程系

計畫主持人：李中光

計畫參與人員：吳獻經，呂孟篤

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 95 年 8 月 3 日

中文摘要

本計劃主要是透過 MCM-41 之合成及修飾以獲得高吸附選擇性之吸附劑以去除廢水中之離子型染料。研究過程首先合成 MCM-41 及使用帶胺基及氫硫基之矽烷對 MCM-41 進行修飾。對於上述修飾過程所引起 MCM-41 在孔洞結構及表面化學特徵之變化將由 XRD 圖譜、氮吸附曲線及 FTIR 圖譜來鑑定。接著，量測兩種陽離子染料及兩種陰離子染料在鍛燒過之 MCM-41 及經含胺基及氫硫基之矽烷修飾後之 MCM-41 上之吸附速率及平衡曲線，並對吸附效果較好者進行動力學及熱力學參數之估算及分析。最後，我們將把吸附結果和 MCM-41 吸附劑所具有之孔洞結構及表面化學特性作一連結，並由吸附量和溶液 pH 值之關係來探討酸或鹼洗作為回收 MCM-41 之可能性，以綜合評估其作為吸附劑以去除離子型染料之潛能。另外，由此研究亦可獲得大型分子在中孔洞結構內之排列方式及作用力大小之相關訊息，此對於 MCM-41 分子篩未來之應用將有相當大之助益。

關鍵詞：MCM-41，修飾，離子型染料，矽烷，吸附

英文摘要

This work is to develop ordered mesoporous silica (OMS) adsorbents to remove basic and acid dyes from wastewater by synthesizing the MCM-41 and by grafting amino-and sulfic-containing functional groups into MCM-41. Effects of mediating procedures on both the pores structure and surface chemistry of MCM-41 are identified with the aids of XRD patterns, nitrogen isotherms, and FTIR plots. The adsorption isotherms of acid and basic dyes on the MCM-41 and the amino-and sulfic-containing adsorbents (OMS-NH₂, and OMS-SH) are then measured. The kinetic and thermodynamic study will be adopted for the adsorption systems that possessing higher adsorption efficiency. Finally, the relationship between the adsorption characteristics of MCM-41 and their pore structure and surface chemistry is discussed. This work will also provide the information concerning the arrangement of large molecules in the mesopores, which may give some helps on the further application of MCM-41.

Keywords: MCM-41, modification, ionic dye, silane, adsorption

壹、緒言

染料廢水主要是來自於染料工廠、食品加工廠及纖維染整廠等，由於大部分之染料及其降解中間物往往具有高毒性及致癌性，因此往往是水質污染之元兇。此外，由於大部份染料均為大分子有機化合物，具生物難分解及光不可分解性，因此，染料廢水若未能進一步處理，這些染料因其性質穩定而可長時間留存於水體中。事實上，只要有少量之染料存在於水中，即使其並無害，但其顏色仍會引起視覺上之不悅。依此，如何去除廢水中之染料及脫色實為環境管理者之一大挑戰。目前染料廢水常用之處理方法包括有生物處理、化學氧化還原法、高級氧化程序、電聚浮除法、化學混凝及吸附，這些方法各有其優缺點及使用限制，舉例來說，生物處理能有效的去除懸浮微粒及降低化學需氧量，但無法有效的去除廢水中之色度及不易分解偶氮染料。對化學氧化還原法而言，則可能因使用不當的化學氧化藥劑而造成水環境中植/生物之毒害問題。對高級氧化程序而言，由於染料廢水往往具有高有機物濃度及複雜的成份，因此在有效的純化及處理染料廢水上仍有相當多之瓶頸待克服。化學混凝法則有涉及化學污泥排出量增加及後續處置之問題。在這些方法中，吸附被認為除了是一相當有效且經濟的處理技術外，其亦可有效的控制廢水中之生化需氧量。有鑑於此，有相當多的研究是在探討染料在液固吸附系統中之吸附動力，吸附平衡機制及模式及影響上述吸附系統之因子。此外，在使用的吸附劑中，活性碳由於對非離子型染料具有高吸附效率，因此最常使用。無論如何，市售之活性碳其價格仍相當昂貴且其操作成本亦相當高，另外，其對離子型（陽離子型或陰離子型）染料之吸附效率並不高，因此如何尋找一個較活性碳吸附效率為高且價格較低廉（或較易再生）的吸附劑是一相當值得探討的主題。對於此，有相當多的天然吸附劑已被列入考慮，例如黏土及黏土礦物，纖維材料及甲殼質等。此外，以廢棄污泥（例如生化污泥，金屬氧化物污泥及鉻污泥）及農產品副產物（例如甘蔗渣，玉米穗及香蕉及橘子皮）作為吸附劑之研究在最近亦相當盛

行。在最近幾年，黏土已被認知為是一相當適合用於吸附染料的低成本吸附劑。在有關黏土吸附的研究中，以膨潤型黏土（例如蒙特石）作為吸附劑是一相當值得研究的方向。

除了活性碳及黏土外，另外一個經常作為吸附劑的材料是沸石分子篩。沸石由於具有均勻之孔洞大小及高孔隙體積及表面積，因此作為吸附劑時，其對吸附質之吸附量相當高且其選擇性相當明顯，也因此具有分子篩之名稱。以沸石作為吸附劑及觸媒或觸媒載體，在工業應用上有其悠久之歷史，且已商業化之製程亦不勝枚舉。在這些應用中，由於沸石之孔徑大小是在微孔級（直徑小於 2nm 以下），因此其處理之分子大都集中在小分子上，而較少應用至大分子上（例如染料分子）。此一情況隨著 mobile 石油公司在 1992 年以陽離子界面活性劑所產生之微胞作為模板，合成出具有 2~10nm 孔洞大小且結構規則的矽酸鹽產物後而有了明顯的改變 [1]。在這一系列被命名為 M41S 的中孔洞分子篩中，MCM-41 (Mobile Composite of Matter 41) 此一新材料由於具有六角規則排列的可調式孔道、高表面積 (>1000m²/g)、高熱及水熱穩定性等優點，因此一報導出來，便引起許多科學家的興趣，至今仍是一個熱門的研究領域 [2]。

由於 MCM-41 具有均勻之中孔洞結構及高表面積，且經有機矽烷修飾後不但可改變其孔洞結構，也可改變其表面化學特性，進而改變其應用特性。由文獻可知在吸附方面之研究大都集中在小分子在 MCM-41 內之吸附而較少論及大分子（例如染料分子）在 MCM-41 內部之吸附狀態及特性 [3,4]。由於大分子在 MCM-41 內之排列方式及構造之訊息對於 MCM-41 之修飾及應用有相當大之助益，因此是一個相當值得探討的主題。本計劃之目的即是利用 MCM-41 所具有之特性以在探討其作為高選擇性吸附劑用以吸附染料廢水中酸性（陰離子型）及鹼性（陽離子型）染料之潛能，其吸附結果並將與活性碳及蒙特石的吸附結果作一比較。在此吸附系統中之所以選擇離子型之染料作為吸附質是因為活性碳對這類型之染料其吸附效果並不好，而一般的沸石由於孔洞均屬於微孔級，因此染料並無法進入孔洞內部進行吸附，因此其吸附效果亦不佳。至於本計劃所使用之吸附劑則包括有未改質之 MCM-41 及經帶胺基及氫硫基之矽烷修飾後之 MCM-41。

貳、材料及實驗方法

一、MCM-41 之合成、修飾及鑑定

1. MCM-41 之合成

MCM-41 之合成是以矽酸鈉當作矽源，以 cetyltrimethylammonium bromide (CTABr) 當作有機模板劑，利用水熱法合成。首先配製 CTABr/H₂O = 0.0095 莫耳比之高濃度水溶液並將之放入往複式震盪器中以 150 rpm 之轉速在 40 °C 下震盪 30 分鐘，由此可以得到 pH = 8~9 之澄清溶液。接著使用 35% 矽酸鈉溶液 (27wt% SiO₂, 8wt% Na₂O) 配製 SiO₂/H₂O = 0.0505 莫耳比之溶液並放入往複式震盪器中以 150 rpm 之轉速在 40 °C 下震盪 30 分鐘，由此可得 pH = 11~12 之澄清溶液。配製上述溶液後，以滴定管裝 CTABr 溶液緩慢滴入矽酸鈉溶液中，並同時攪拌，此時會產生凝絮現象。當 CTABr 溶液完全加入後，持續攪拌 1 小時，並加入適當之去離子水稀釋之並量測其 pH 值，此時再緩慢滴入 1 M H₂SO₄ 以控制其 pH 值在 10 附近。最後，將其放入烘箱以 100 °C 水熱 24 小時，冷卻後，將其取出抽氣過濾，並以去離子水沖洗 2 次以洗去所含之鹽分，之後，取出濾餅置於烘箱以 100 °C，烘乾 12 小時，接著，於通空氣下在 500 °C 鍛燒 6 小時後儲存備用。

2. MCM-41 之修飾

本研究分別使用含胺基之 3-aminopropyltrimethoxysilane (APTS)，及含氫硫基之 3-mercaptopropyltrimethoxysilane (MPTS) 來對 MCM-41 進行修飾。此二矽烷均具有三個可水解之甲基氧端，若使用加水法 (coating) 進行修飾，則這些過多之水解端會在 MCM-41 表面上經由水解而互相鍵結進而產生聚合並導致孔洞堵塞及孔洞結構變為不規則，因此本研究將採用不加水法 (silylation) 來進行修飾。其修飾條件如下表所示。詳細之修飾步驟如下所述：

(1) 取 1g MCM-41 與 100ml 甲苯攪拌 30min。(2) 加入適當量之 APTS 或 MPTS 並攪拌 30min。(3) 將攪拌好之樣品利用矽油加熱 110 °C 18 小時後降至室溫。(4) 將樣品利用甲苯

以離心方式清洗幾次。(5) 離心清洗好之樣品置於烘箱 105 12 小時烘乾。

表一：MCM-41 之修飾參數

實驗方法	MCM-41(g)	矽烷種類	矽烷量(g)	溶劑甲苯(ml)
不加水方法	1	APTS	3	25
不加水方法	1	MPTS	3	25

3. MCM-41 之鑑定

(1) XRD：由此可得修飾前後及吸附染料前後 MCM-41 結構之變化。(2) 氮氣吸附曲線：由氮氣吸附曲線經由傳統理論分析可得修飾前後 MCM-41 之表面積，孔隙體積，平均孔洞大小及孔洞大小分佈之變化，另外，經由碎形理論分析，我們可獲得表面碎形維度值進而獲知改質前後及吸附染料前後 MCM-41 表面粗糙度之變化。(3) FTIR：由此可判斷矽烷之胺基及氫硫基是否已鍵結在 MCM-41 表面上，若其圖譜在高波數 2800~3400 間有分別呈現烷鏈基團(alkyl)及胺或硫官能機之特性峰則代表矽烷已存在於 MCM-41 上。另外，亦可由此圖譜判斷吸附染料前後 MCM-41 之結構是否崩潰或僅是嚴重扭曲而已。

二. 吸附速率及平衡曲線之量測及分析

1. 吸附質及吸附劑

本計畫選用三種陽離子染料及兩種陰離子染料來探討 MCM-41 之吸附選擇性，其結構及基本特性如表二所示。至於吸附劑則包括有鍛燒過之 MCM-41 及經含胺基或氫硫基之矽烷修飾後之 MCM-41。

表二：染料吸附質之基本性質

名稱	化學式	分子量	最大吸收波長 (nm)	染料型式
Methylene Green (MG)	C ₁₆ H ₁₇ ClN ₄ O ₂ S	433.0	655	鹼性染料
Rhodamine B (RB)	C ₂₈ H ₃₁ ClN ₂ O ₃	478.5	555	鹼性染料
Crystal Violet (CV)	C ₂₅ H ₃₀ N ₃ Cl	407.9	589	鹼性染料
Acid Red 1 (AR1)	C ₁₈ H ₁₃ N ₃ Na ₂ O ₈ S ₂	509.4	530	酸性染料
Erioglaucine (EG)	C ₃₇ H ₃₄ N ₂ Na ₂ O ₉ S ₃	792.9	630	酸性染料

2. 吸附實驗步驟

首先配置濃度為 100~5000 mg/l 之吸附質溶液，接著，每次取 100 ml 上述之溶液於 100 ml 之鐵氟龍瓶中並加入 0.1 g 吸附劑，以往復式恆溫震盪器（轉數為 200 rpm，溫度設為 25, 45, 65 °C）震盪 3 小時，期間水溶液之 pH 值以 HCl 或 NaOH 進行微調，待吸附達平衡後即進行過濾。將取得之濾液做適量的稀釋後，利用紫外線/可見光分光光度計量測染料之吸收光譜以得溶液中染料之濃度。染料之吸附量可由下列公式求得： $Q = V\Delta C/m$ ，其中 V 是溶液之體積， m 是吸附劑之質量， ΔC 是溶液中染料濃度之變化量可由 UV 之讀數變化求得。至於動態吸附速率數據則可於不同時間點下取樣分析即可得。針對吸附效果較好之吸附系統，我們將另外量測其不同溫度下之吸附速率及平衡曲線以計算其吸附動力學參數及吸附平衡熱力學參數。另外，為探討溶液 pH 值對吸附的影響，分別配製 pH = 2~11 的吸附質溶液，加入適量之吸附劑後，重複上述之吸附實驗步驟以求得吸附量隨 pH 值之變化情形。

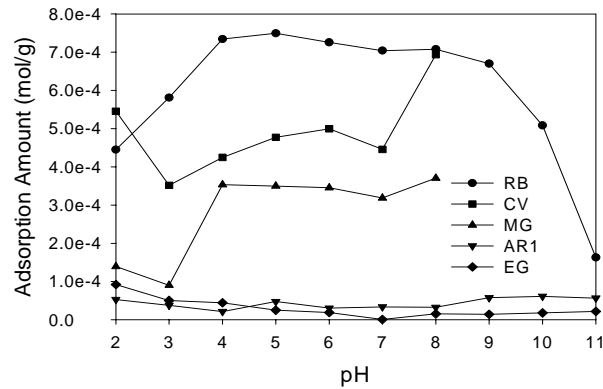
參、結果及討論

一、未改質之 MCM-41 之吸附特性

1. 不同染料之吸附量

圖一所示為在不同 pH 值下，五種染料分子之吸附量，其中 MG 及 CV 由於當 pH 值超過 8 以後，染料分子開始變得不穩定，因此吸附量僅測量至 pH 8。由圖可知，RB 在高及低 pH 值下，其吸附量較少，而 MG 在低 pH 值下，亦具有較低之吸附量。另外，鹼性染料分子之吸附量較酸性染料分子來得高；五種染料分子之吸附量大小順序為 RB > CV >

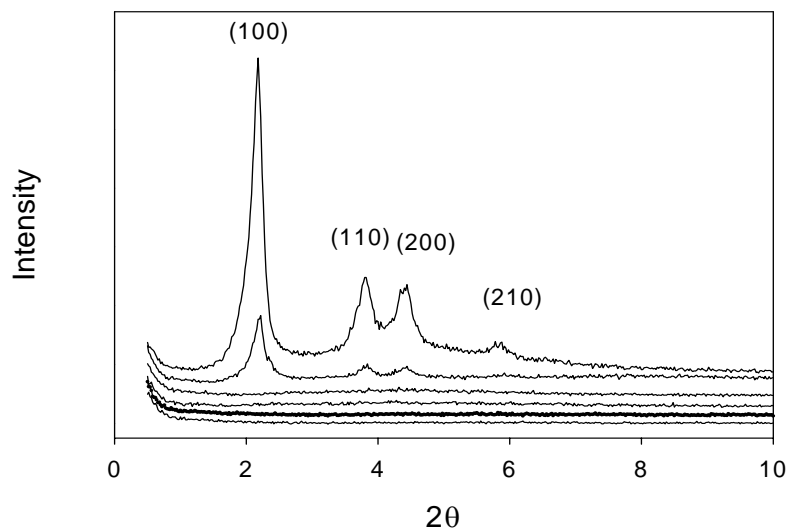
MG > EG ~ AR1。為了分析上述吸附量之差異性，我們分別量測 MCM-41 在吸附前後之 XRD 及 FTIR 圖譜以分別探討 MCM-41 在吸附前後其晶相結構及表面化學鍵結之變化。



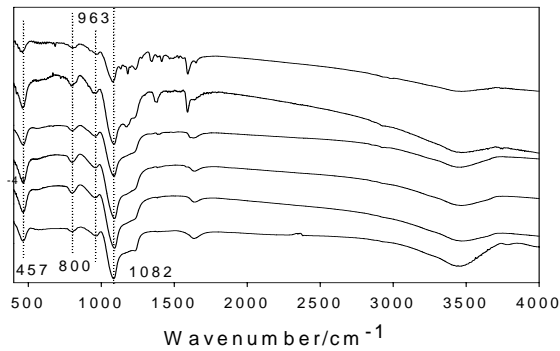
圖一：不同 pH 值下，各種染料之吸附量；實驗條件：25°C，染料起始濃度 900 mg/l

由圖二可知，MCM-41 在吸附染料分子後，除了 RB 以外，其主要之繞射峰均已消失，此意謂其晶相結構在吸附過程中已遭受到相當嚴重之扭曲。至於吸附過程是否會導致 MCM-41 結構之崩解則可藉由其 FTIR 圖譜來做進一步之了解。對 MCM-41 而言，其 FTIR 圖譜在 1082cm^{-1} 處的強吸收峰和在 800cm^{-1} 處的吸收峰是由於 MCM-41 骨架 $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ 的反對稱伸縮振動和對稱伸縮振動所引起。 457cm^{-1} 處的吸收峰則對應於 $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ 鍵的彎曲振動，而 963cm^{-1} 處的吸收峰是端基 $\equiv\text{Si-OH}$ 的對稱伸縮振動，也是 MCM-41 的特徵吸收峰 [5]。由圖三可知，吸附過程中 MCM-41 在 963cm^{-1} 處之吸收峰均存在，此意謂吸附染料分子雖然會導致 MCM-41 結構之扭曲，但並未導致其結構崩解。

由上面之結果可知，染料在 MCM-41 上之吸附量和 MCM-41 之結構穩定度有相當密切之關係。若吸附過程不會導致 MCM-41 孔洞結構嚴重扭曲，則既使不對 MCM-41 表面進行化學修飾，其仍具有相當高之吸附量(例如 RB)。由於酸性染料分子之吸附量過低，因此下面之討論將集中在鹼性染料分子之吸附特性上。



圖二：吸附染料前後，MCM-41 XRD 圖譜之變化；由下至上分別為 AR1/MCM-41，EG/MCM-41，MG/MCM-41，CV/MCM-41，RB/MCM-41 及 MCM-41。實驗條件：pH 4，25°C，染料起始濃度 900 mg/l

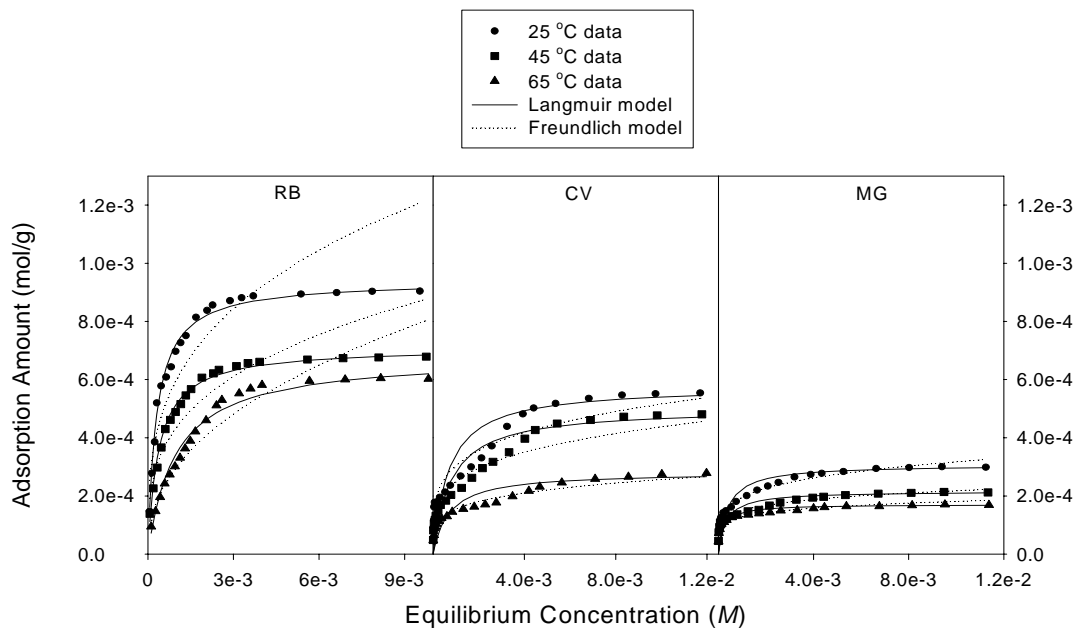


圖三：吸附染料前後，MCM-41 FTIR 圖譜之變化；由下至上分別為 MCM-41，AR1/MCM-41，EG/MCM-41，MG/MCM-41，CV/MCM-41 及 RB/MCM-41。實驗條件：pH 4，25°C，染料起始濃度 900 mg/l

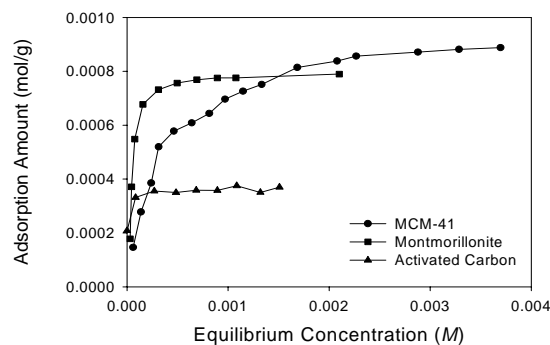
2. 吸附曲線

圖四為 RB，CV 及 MG 在不同溫度下之吸附曲線，為由圖可知，三種染料在 MCM-41 上之吸附量皆隨著溫度之升高而降低，而其吸附曲線之型態則具有第 I 型 (RB 及 MG) 及 IV 型 (CV) 兩種。若和蒙特石及活性碳對 RB 之吸附量作比較 (見圖五) 則可發現 MCM-41 具有最高之吸附量。此結果指出只要在吸附過程中，MCM-41 之孔洞結構不被嚴重扭曲，則 MCM-41 仍有相當大之潛能作為一吸附劑以去除廢水中之染料分子(例如 RB)。

以下即分別使用 Langmuir 和 Freundlich 吸附模式來對上述吸附數據進行擬合，其中 Langmuir 主要是使用於描述吸附能量均勻分佈且具單層吸附之情況，而 Freundlich 則是使用於非均勻吸附且不限於單層吸附。



圖四：在 pH = 4 下，RB，CV 及 MG 在 MCM-41 之吸附曲線



圖五：在 pH = 4 及 25 °C 下，RB，CV 及 MG 在 MCM-41，蒙特石及活性碳上之吸附曲線

Langmuir 吸附模式可用下式表示

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_{\max} K_L} + \frac{C_e}{Q_{\max}} \quad (1)$$

其中 Q_e 是吸附劑上染料之平衡濃度 (mol/g), C_e 是溶液中染料之平衡濃度 (mol/l), Q_{\max} 是 MCM-41 的單層吸附量 (mol/g) 及 K_L 是 Langmuir 吸附常數 (l/mol)。若吸附數據遵循 Langmuir 吸附模式, 則將 C_e/Q_e 對 C_e 畫圖將可得到一斜率為 $1/Q_{\max}$ 及截距為 $1/Q_{\max}K_L$ 之直線。另一方面, Freundlich 方程式可寫成下式

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (2)$$

其中 K_F (l/mol) 及 $1/n$ 是 Freundlich 常數分別代表吸附量及吸附強度。經由將 $\ln Q_e$ 對 $\ln C_e$ 畫圖可得截距 K_F 及斜率 $1/n$ 。經由擬合所得之圖形可見圖 4, 而 $K_L, Q_{\max}, K_F, 1/n$ 及線性迴歸判定係數則分別列於表三中。由表中之線性迴歸判定係數可知此二模式對 RB 及 MG 均具有較 CV 為佳之擬合效果, 其原因可歸之於 RB 及 MG 在 MCM-41 上之吸附曲線為型 I, 而 CV 之吸附曲線則為型 IV 之事實。另外, 值得注意的是, 對三種染料而言, Langmuir 模式之擬合效果似乎較 Freundlich 模式來得好。

表三: RB, MG 及 CV 在 MCM-41 上吸附曲線和 Langmuir 及 Freundlich 吸附模式作擬合所得之參數值

T (°C)	Dye	Langmuir				Freundlich	
		Q_{\max} (mol/g)	K_L (l/mol)	r_L^2	$1/n$	K_F (mol/g(l/mol) ^{1/n})	r_F^2
25	RB	9.4×10^{-4}	3.3×10^3	0.999	0.310	5.1×10^{-3}	0.823
45		7.1×10^{-4}	2.7×10^3	0.999	0.306	3.6×10^{-3}	0.877
65		6.8×10^{-4}	1.0×10^3	0.995	0.434	3.1×10^{-3}	0.935
25	MG	3.1×10^{-4}	2.7×10^3	0.997	0.208	8.3×10^{-4}	0.992
45		2.2×10^{-4}	3.2×10^3	0.996	0.163	4.6×10^{-4}	0.988
65		1.7×10^{-4}	5.0×10^3	0.998	0.148	3.6×10^{-4}	0.958
25	CV	5.8×10^{-4}	1.5×10^3	0.980	0.229	1.5×10^{-3}	0.957
45		5.0×10^{-4}	1.3×10^3	0.980	0.242	1.3×10^{-3}	0.947
65		2.8×10^{-4}	1.2×10^3	0.980	0.216	7.0×10^{-4}	0.978

經由上面擬合所得結果, 我們亦可透過下列方程式

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_L \quad (3)$$

$$\Delta H^0 = -R \left(\frac{T_2 T_1}{T_2 - T_1} \right) \ln \frac{K_1}{K_2} \quad (4)$$

$$\Delta S^0 = \frac{\Delta H^0 - \Delta G^0}{T} \quad (5)$$

(其中 K_1 及 K_2 分別為 $T_1 = 25$ °C 及 $T_2 = 45$ °C 下之 Langmuir 常數) 來計算下列熱力學參數: 自由能之變化量 ΔG^0 , 焓之變化量 ΔH^0 及商之變化量 ΔS^0 。計算結果則列於表四中。如表四所示, 由於 ΔG^0 均為負值, 意謂三種鹼性染料在 MCM-41 之吸附乃是自發性之本質。另外, 焓的變化量為負(正)則代表吸附過程為放熱(吸熱)反應, 而正(負)的商變化量則代表固液界面之亂度增加(減少)。

表四：RB 及 MG 在 MCM-41 上之吸附熱力學參數值

Dye	ΔG^0 (kJ/mol)			ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (J/mol K)
	25 °C	45 °C	65 °C		
RB	-20.1	-20.9	-19.5	-9.1	37.0
MG	-19.6	-21.4	-24.0	7.2	89.8
CV	-18.1	-18.9	-20.4	-5.2	43.2

3. 吸附動力

吸附動力由於可提供供吸附機制之訊息，進而可用於評估吸附程序之效率，因此吸附動力數據之分析是一相當重要之工作。以下即使用擬二階吸附動力模式來分析吸附動力數據 [6]。其方程式如下所示

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{kQ_e^2} + \frac{1}{Q_e}t. \quad (6)$$

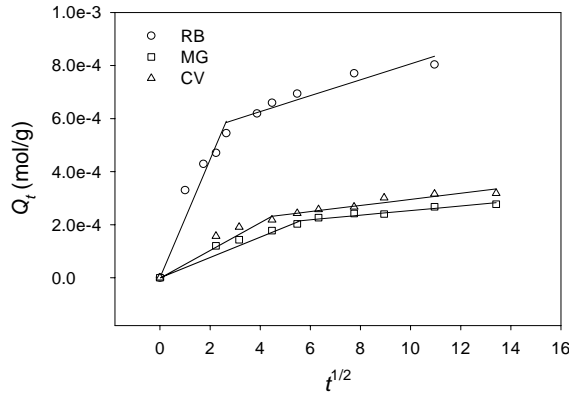
其中 k 是速率常數， Q_e 及 Q_t 是在平衡及某時刻 t 時每單位質量吸附劑上所吸附之染料量。將 t/Q_t 對 t 畫圖將可得一直線，由斜率及截距即可得 k 及 Q_e 。擬合計算結果列於表五中。由表五可知擬二階吸附動力模式和吸附動力數據之擬合非常好，而這也指出鹼性染料分子在 MCM-41 上之吸附過程的擬二階動力本質。另外值得注意的是，對 RB 而言，其吸附速率深受溫度之影響，相反的，MG 及 CV 之吸附速率則和溫度之關係並不密切，其原因可能是因為 MG 及 CV 之吸附會導致 MCM-41 之結構嚴重扭曲所致。除了擬二階吸附動力模式外，顆粒內擴散模式由於可區隔出吸附過程之不同機制，因此亦常被使用，其方程式如下所示

$$Q_t = k_d(t^{1/2})$$

其中 k_d 是擴散係數。典型的擬合結果可參閱圖六。由此圖可知動力數據之擬合包含兩斜率不同之直線，換句話說吸附過程包含有表面吸附及顆粒內擴散兩種機制，其中起始之直線代表邊界層效應，而第二條直線則是對應到孔洞內之擴散。

表五：在 pH 4 及染料起始濃度 900 mg/l 下，RB，CV 及 MG 在 MCM-41 上之擬二階吸附動力模式參數值

T (°C)	Dye	Pseudo-second-order model		
		k (g/mol min)	Q_e (mol/g)	R^2
25	RB	320.9	8.2×10^{-4}	0.999
45		1239.3	6.6×10^{-4}	0.999
65		7951.6	5.5×10^{-4}	0.999
25	CV	302.4	3.3×10^{-4}	0.999
45		564.2	2.6×10^{-4}	0.999
65		327.1	1.8×10^{-4}	0.999
25	MG	296.6	2.9×10^{-4}	0.999
45		505.3	1.7×10^{-4}	0.999
65		444.2	1.2×10^{-4}	0.999



圖六：RB，MG 及 CV 在 25°C 下之吸附動力數據和顆粒內擴散模式之擬合結果，實驗條件：染料起始濃度 900 mg/l，pH 4

為了決定染料吸附過程中真正之速率決定步驟，吸附動力數據可使用由 Boyd 等人 [7] 所提出之動力表示式來進行分析

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \exp(-Bt) \quad (7)$$

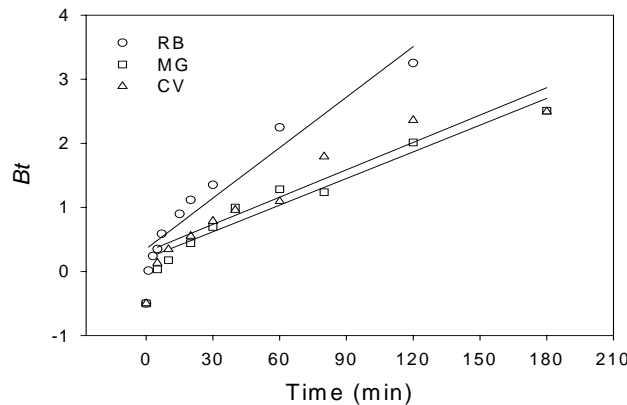
其中 F 代表不同時間下溶質之吸附分率，可用下式表示

$$F = \frac{Q_t}{Q_e} \quad (8)$$

其中 Q_t 及 Q_e 分別代表在時間 t 及無限長時間後之吸附量。在此， Q_e 之值我們採用由擬二階吸附動力模式擬合所得之值。將第(8)式代入第(7)式可得下列式子

$$Bt = -0.4977 - \ln\left(1 - \frac{Q_t}{Q_e}\right) \quad (9)$$

經由第(9)式，我們可計算得到 Bt 和 t 之關係圖，如圖七所示。由此圖之線性特徵我們可得知究竟是外部擴散或顆粒內部擴散為吸附速率之決定步驟。假若 Bt 和 t 之關係為一通過原點之直線則代表速率決定步驟為顆粒內部之擴散，反之，則代表速率決定步驟為外部擴散 (或是膜擴散)。由圖七可知， Bt 和 t 之關係並非為通過原點之直線，意謂外部之質量傳送才是速率決定步驟。

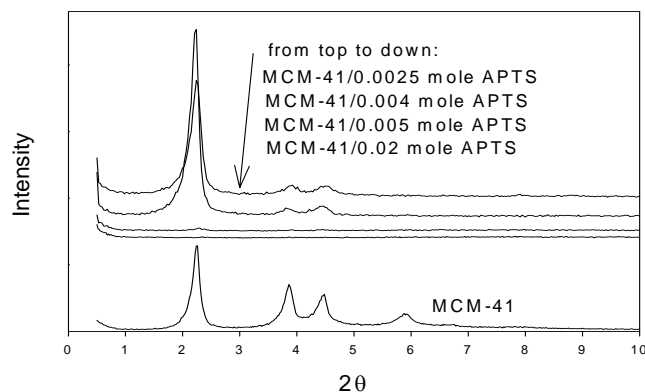


圖七：RB，MG 及 CV 在 25°C 下之 Bt 對 t 的關係圖，實驗條件：染料起始濃度 900 mg/L，pH 4

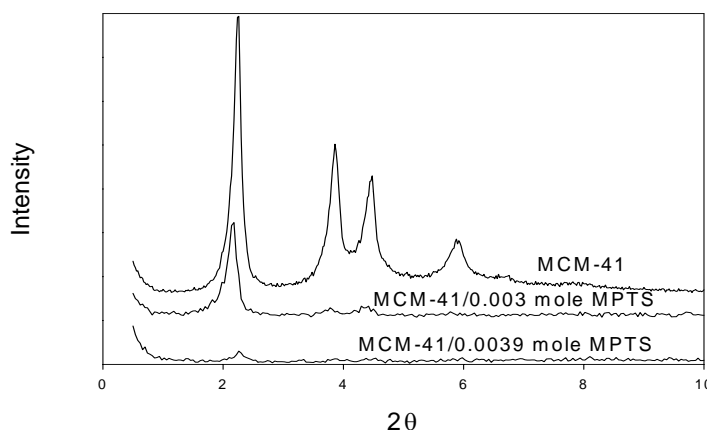
二、改質後之 MCM-41 之吸附特性

由前面之分析可知，當大的有機分子進入 MCM-41 孔洞內部時往往會導致 MCM-41 之孔洞結構產生嚴重之扭曲，進而影響其吸附量，因此可預期經 APTS 或 MPTS 改質後之 MCM-41 若不能維持其原本之孔洞結構，則既使 APTS 及 MPTS 之官能基可加強吸附染料分子，最後經改質後之 MCM-41 由於孔洞結構受到扭曲，其吸附量不可能有大幅增進。關

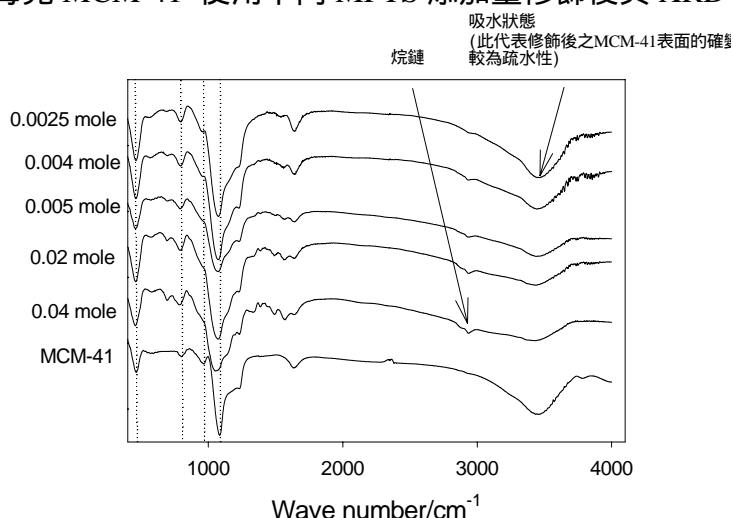
於上述這些推論，由圖八及圖九之 XRD 圖譜可發現 MCM-41 之孔洞結構在經 APTS 及 MPTS 改質後確很容易受到扭曲，而圖十之 FTIR 圖譜則再度證明改質過程並沒有導致 MCM-41 結構崩潰，只是受到扭曲，另外由圖譜亦可發現 APTS 或 MPTS 的確有架接至 MCM-41 表面上。至於改質後之 MCM-41 其對染料之吸附量可見表六。由表六可知，改質後之 MCM-41 對染料之吸附量除了 AB9 外並沒有明顯增加，尤其是對 BV10 之吸附，改質後之 MCM-41 其吸附量反而遽降。這些結果都說明了決定 MCM-41 對染料之吸附量的關鍵因子乃是 MCM-41 孔洞結構在改質或吸附過程之穩定度，若其結構受到嚴重扭曲，則不管有無改質，其對染料之吸附量均不高，反之，若其孔洞結構在吸附過程中能保持穩定，則既使沒有經過改質修飾，其吸附量仍然非常高，且具有去除廢水中染料分子之潛能。



圖八：每克 MCM-41 使用不同 APTS 添加量修飾後其 XRD 圖譜之變化



圖九：每克 MCM-41 使用不同 MPTS 添加量修飾後其 XRD 圖譜之變化



圖十：每克 MCM-41 使用不同 APTS 添加量修飾後其 FTIR 圖譜之變化

表六：經 APTS 改質後之 MCM-41 之吸附量

APTS 添加量 (每克 MCM-41)	染料 (起始濃度, ppm)	吸附量 (mg/g)
0	AR1 (907), AB9 (904), BV10 (921)	12, 4, 433
0.04 mole	AR1 (907), AB9 (904), BV10 (921)	21, 54, 3
0.02 mole	AR1 (907), AB9 (904), BV10 (921)	12, 64, 3
0.005 mole	AR1 (907), AB9 (904), BV10 (921)	16, 48, 12
0.0025 mole	AR1 (923), AB9 (917), BV10 (921)	19, 57, 52
0.004 mole	AR1 (905), BV10 (939)	19, 22

肆、結論

由上述分析及討論可知，對未改質之 MCM-41 而言，若吸附過程不會導致 MCM-41 的結構嚴重扭曲(例如 RB)，則其吸附量將較蒙特石及活性碳來得高，因此有相當大之潛能可用於吸附去除廢水中之染料分子。染料之吸附機制遵循擬二階吸附動力模式且其控制步驟為外部擴散。其吸附平衡曲線則可用 Langmuir 吸附模式來作適當之擬合。熱力學計算則指出鹼性染料分子在 MCM-41 上之吸附過程可能為放熱或吸熱反應，對 RB, MG 及 CV 而言，其 ΔH^0 分別為-9.1, 7.2 及-5.2 kJ/mol。

對改質後之 MCM-41 而言，由於其結構在改質過程中很容易受到扭曲，因此其對染料分子之吸附量均不高。

上述這些結果說明了決定 MCM-41 對染料之吸附量的關鍵因子乃是 MCM-41 孔洞結構在改質或吸附過程之穩定度，若其結構受到嚴重扭曲，則不管有無改質，其對染料之吸附量均不高，反之，若其孔洞結構在吸附過程中能保持穩定，則即使沒有經過改質修飾，其吸附量仍然非常高，且具有去除廢水中染料分子之潛能。

伍、成果自評

本研究成果及進度和計劃所提之預期成果及進度相符合，研究成果已投稿至 Journal of Hazardous Materials 期刊發表。

參考文獻

1. Beck et al., 1992. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *J. Am. Chem. Soc.* 114, 10834-10843.
2. Corma, A., 1997. From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis. *Chem. Rev.* 97, 2373-2419.
3. Nooney et al., 2001. Heavy metal remediation using functionalized mesoporous silicas with controlled macrostructure. *Langmuir* 17, 528-533.
4. Ho et al., 2003. Selective adsorbents from ordered mesoporous silica. *Langmuir* 19, 3019-3024.
5. Gu et al., Thermal stability of mesoporous silica molecular sieve, 1999. *J. Phys. Chem. Solids* 60, 943-947.
6. S. Azizian, Kinetic models of sorption: a theoretical analysis, 2004. *J. Colloid Interface Sci.* 276, 47-52.
7. Boyd et al., 1947. The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites. II. Kinetics. *J. Am. Chem. Soc.* 69, 2836-2848.