

東 海 大 學

環 境 科 學 與 工 程 學 系 碩 士 班

碩 士 學 位 論 文

製備具氨基之磁性吸附劑及其對銅離子吸附之研究

Preparation of the amino functionalized magnetic adsorbent and  
its application on adsorption of copper ion

研究生：劉盈孜

Ying-Tzu Liu

指導教授：張瓊芬 博士

Dr. Chiung-Fen Chang

中 華 民 國 一 百 年 七 月

## 摘要

超順磁性有機-無機混合材料為現今相當新穎的奈米材料之一，因同時具備有機與無機的功能性，在應用上會比單一成分的奈米材料更加廣泛且多樣化。目前超順磁性有機-無機混合材料較多應用在生物醫學方面，對於環境上的應用研究仍然相當的有限，因此本研究之目的在於研發出能適用在水體環境中之磁性混合材料，不僅對水體環境中的重金屬離子具有吸附能力且可輕易的利用外加磁場進行固液分離後回收再利用。本研究首先將帶有氨基之矽烷偶合劑(APTMS)利用嫁接與共聚兩種不同的合成方式複合在磁性載體( $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ )上後分別獲得 G-MNH<sub>2</sub> 及 C-MNH<sub>2</sub> 磁性材料，爾後進行對 Cu(II) 吸附行為，並以 Cu(II) 之吸附量作為最佳合成參數之指標。材料表面物化特性之鑑定利用傅立葉轉換紅外光譜儀、元素分析儀、X-ray 繞射儀、超導量子干涉磁量儀、熱重分析儀、電泳、比表面積分析儀與穿透式電子顯微鏡。以假一階動力方程式(pseudo-first-order equation)、假二階動力方程式(pseudo-second-order equation)與 Elovich rate equation 等三種動力式模擬 Cu(II) 在磁性混合材料上之吸附動力行為。以 Langmuir 與 Freundlich isotherm 兩種等溫吸附方程式模擬 G-MNH<sub>2</sub> 與 C-MNH<sub>2</sub> 對 Cu(II) 之吸附行為。實驗結果顯示，G-MNH<sub>2</sub> 最佳 APTMS 複合劑量為 3.04 mM/g APTMS 及 C-MNH<sub>2</sub> 最佳 APTMS 複合劑量為 3.23 mM/g APTMS。且經由傅立葉轉換紅外光譜儀得知在波數 1537 及 1634  $\text{cm}^{-1}$  可觀察到氨基吸收波峰的存在，並從 X-ray 繞射儀圖譜中得知合成出之磁性混合材料其鐵氧化物之晶相為  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的磁鐵礦相。超導量子干涉磁量儀結果顯示 G-MNH<sub>2</sub> 與 C-MNH<sub>2</sub> 之飽合磁化強度分別為 26.4 與 17.6 emu/g，且此兩種材料皆為超順磁性。熱重分析儀分析得知 G-MNH<sub>2</sub> 與 C-MNH<sub>2</sub> 之熱重損失分別為 10.5 與 11.4 %。兩種磁性混合材料之等電位點皆落在 pH 值為 7.1。比表面積分別為 25.64 與 23.01  $\text{m}^2/\text{g}$ ，且其氮氣吸脫附曲線圖顯示本研究合成出之材料皆為無孔磁性混合材料。吸附動力方程式上以假二階為最佳之模擬動力式，且以 Langmuir isotherm 最為符合 G-MNH<sub>2</sub> 與 C-MNH<sub>2</sub> 之等溫吸附行為。以及在酸性條件下對 Cu(II) 之吸附量以 pH 落在 5.5~6.5 之間可有一最佳吸附效果。並且在進行三次完整之吸脫附實驗後，G-MNH<sub>2</sub> 與 C-MNH<sub>2</sub> 對 Cu(II) 之再吸附率只為原先的 26 與 30 %，有一非常明顯下降的趨勢。在經過三次脫附實驗中其 C-MNH<sub>2</sub> 之脫附率都可達到 50 % 以上，而 G-MNH<sub>2</sub> 則在第三次的脫附率稍微偏低。本研究成功的利用嫁接與共聚兩種方式將 APTMS 共價鍵結在磁性載體上，並應用於 Cu(II) 離子之吸附去除，且深具回收利用之可行性。

關鍵字：間-氨基丙三甲矽烷、磁性、Cu(II)、吸附

## Abstract

Superparamagnetic hybrid nanoparticles have played a prominent role in materials chemistry because they have combined organic and inorganic capability during the last decade. Superparamagnetic hybrid nanoparticles is widely used in the department of biomedical, but not many used in the environment. In this study, our aim is synthesized an innovative technology involving solid-liquid phase separation, and which has the ability to adsorption of the aqueous heavy metals. We can make  $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$  magnetic materials functionalized with APTMS by grafting and co-condensation method, and the samples were designated as G-MNH<sub>2</sub> and C-MNH<sub>2</sub>, respectively. Furthermore, copper was used as an indicator to test the performance of the adsorption process.

The physicochemical properties of the resulting materials can be identified by means of Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Elemental Analyzer, X-ray Diffractometer, Superconducting Quantum Interference Device, Thermogravimetric analyzer, Electrophoresis, Transmission Electron Microscopy and Accelerated Surface Area and Porosimetry. The kinetic study of copper adsorption on G-MNH<sub>2</sub> and C-MNH<sub>2</sub> by using three common kinetic models: the pseudo-first-order, the pseudo-second-order equations and Elovich rate equation. Two parameter model Langmuir and Freundlich isotherms were used to describe the G-MNH<sub>2</sub> and C-MNH<sub>2</sub> in aqueous copper in the solution. G-MNH<sub>2</sub> and C-MNH<sub>2</sub> which the optimal APTMS loading was 3.04 mM/g and 3.23 mM/g, respectively. The peak at 1537 and 1634  $\text{cm}^{-1}$  was attributed to N-H bending vibration. The XRD analysis results of the magnetic adsorbent were magnetite phase of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . The SQUID results exhibit 26.4 and 17.6 emu/g, and both of these samples were reveal a typical for superparamagnetism. Mass losses for G-MNH<sub>2</sub> and C-MNH<sub>2</sub> materials were 10.5 and 11.4 %. The BET surface area for materials G-MNH<sub>2</sub> and C-MNH<sub>2</sub> results in 25.64 and 23.01  $\text{m}^2/\text{g}$ .

Copper ions removed by G-MNH<sub>2</sub> and C-MNH<sub>2</sub> followed the pseudo-second-order equation kinetics, and in good agreement with the Langmuir isotherm model. The optimal solution pH was found to be in the range 5-6 for copper adsorption in acidity conditions. The adsorption capacity of the recycled G-MNH<sub>2</sub> and C-MNH<sub>2</sub> exhibited a loss of about 74 and 70 % in the third cycle, respectively. This study demonstrated that novel hybrid magnetic materials were successfully synthesized by grafting and co-condensation method and applied on the adsorption of copper ions.

Keywords: copper, adsorption, APTMS, superparamagnetic hybrid nanoparticles , grafting, co-condensation

## 目錄

中文摘要	.....	I
英文摘要	.....	II
目錄	.....	III
圖目錄	.....	VI
表目錄	.....	IX
第一章 緒論	.....	1
1.1 研究背景	.....	1
1.2 研究目的	.....	2
1.3 研究流程	.....	3
第二章 文獻回顧	.....	4
2.1 銅(II)之簡介	.....	4
2.1.1 銅(II)之水化學	.....	4
2.1.2 銅之污染來源	.....	5
2.1.3 銅之毒性及對動植物的影響	.....	5
2.2 有機矽烷偶合劑之介紹	.....	5
2.2.1 有機矽烷偶合劑之種類	.....	5
2.2.2 有機矽烷偶合劑之反應原理	.....	7
2.2.3 表面修飾化後官能基之應用	.....	11
2.3 吸附總論	.....	13
2.3.1 吸附基本理論	.....	13
2.3.2 影響吸附效率之因素	.....	13
2.3.3 吸附動力理論	.....	14
2.3.4 等溫吸附方程式	.....	15
2.4 軟硬酸鹼理論(HSAB)	.....	18
第三章 實驗材料與方法	.....	19
3.1 實驗藥品	.....	19
3.2 實驗設備	.....	20
3.3 磁性混合材料之合成步驟	.....	21
3.3.1 磁性載體 (SiO <sub>2</sub> /Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )之製備步驟	.....	21
3.3.2 磁性混合材料(G-MNH <sub>2</sub> )之製備步驟—嫁接法	.....	23
3.3.3 磁性混合材料(C-MNH <sub>2</sub> )之製備步驟—共聚法	.....	23
3.4 Cu(II)儲備溶液與檢量線之配製	.....	24

3.4.1	Cu(II)溶液之配製.....	24
3.4.2	Cu(II)檢量線之配製.....	24
3.4.3	Cu(II)吸附實驗.....	25
3.4.4	Cu(II)脫附實驗.....	25
3.4.5	磁性混合材料之再生試驗.....	25
3.5	磁性混和材料之物化特性分析所使用到的儀器.....	28
3.5.1	表面官能基分析.....	28
3.5.2	元素分析.....	28
3.5.3	晶相結構.....	29
3.5.4	飽和磁化強度.....	29
3.5.5	熱重分析.....	29
3.5.6	界達電位.....	29
3.5.7	穿透式電子顯微鏡.....	29
3.5.8	比表面積分析.....	30
第四章 結果與討論		31
4.1	磁性混合材料之物化特性鑑定.....	31
4.1.1	磁性混合材料之表面官能基的鑑定.....	31
4.1.2	磁性混合材料之元素分析.....	32
4.1.2.1	G-MNH <sub>2</sub> 之元素分析.....	32
4.1.2.2	C-MNH <sub>2</sub> 之元素分析.....	32
4.1.3	磁性混合材料之晶相鑑定.....	36
4.1.4	磁性混合材料之飽和磁化強度.....	37
4.1.5	磁性混合材料之熱重分析.....	39
4.1.6	磁性混合材料之界達電位.....	41
4.1.7	磁性混合材料之表面結構觀察.....	42
4.1.8	磁性混合材料之比表面積分析.....	43
4.2	磁性混合材料對 Cu(II)吸附動力行為.....	46
4.2.1	G-MNH <sub>2</sub> 對 Cu(II)之吸附動力行為模擬.....	46
4.2.2	C-MNH <sub>2</sub> 對 Cu(II)之吸附動力行為模擬.....	46
4.3	磁性混合材料對 Cu(II)之等溫吸附.....	55
4.3.1	G-MNH <sub>2</sub> 對 Cu(II)之等溫吸附.....	55
4.3.2	C-MNH <sub>2</sub> 對 Cu(II)之等溫吸附.....	55
4.3.3	SiO <sub>2</sub> /Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 、G-MNH <sub>2</sub> 與 C-MNH <sub>2</sub> 對 Cu(II)之 Langmuir 等溫 吸附.....	55
4.4	不同 pH 值下磁性混合材料對 Cu(II)之吸附.....	64
4.5	磁性混合材料脫附率及再生使用率之探討.....	65

第五章 結論與建議	67
5.1 結論.....	67
5.2 建議.....	68
參考文獻.....	69
附錄一.....	73
附錄二.....	75
附錄三.....	76
附錄四.....	78



## 圖目錄

第一章		
圖 1.1	研究流程圖.....	3
第二章		
圖 2.1	Cu(II)在水溶液中 pC-pH 物種分布圖.....	4
圖 2.2	矽烷偶合劑之可能產生之水解與縮合情形.....	8
圖 2.3	酸、鹼催化下矽烷偶合劑的水解反應路徑.....	9
圖 2.4	酸、鹼催化下矽烷偶合劑的縮合反應路徑.....	9
圖 2.5	酸、鹼催化下矽烷偶合劑的結構形成.....	10
圖 2.6	水縮合與醇縮合之反應路徑圖.....	10
圖 2.7	矽烷化反應示意圖.....	11
圖 2.8	silica 表面官能基化後作為吸附劑吸附銅使用之情形.....	12
圖 2.9	氨基選擇性吸附重金屬銅與改質後之氨基選擇性吸附貴金屬銀.....	12
圖 2.10	Langmuir isotherm 等溫吸附之線性化方程式, $1/q_e$ 對 $1/C_e$ 做圖.....	16
圖 2.11	Langmuir isotherm 等溫吸附之線性化方程式, $C_e/q_e$ 對 $C_e$ 做圖.....	17
圖 2.12	Freundlich isotherm 等溫吸附不同情況之特性曲線.....	17
第三章		
圖 3.1	合成磁性混合材料之實驗裝置圖.....	22
圖 3.2	往復式振盪恆溫水槽.....	23
圖 3.3	吸附實驗裝置.....	26
圖 3.4	分子吸收紅外光後所產生之振動型式.....	28
圖 3.5	界達電位與 pH 之關係圖.....	30
第四章		
圖 4.1	磁性混合材料之 FTIR 圖譜.....	32
圖 4.2	不同 APTMS 添加劑量之 G-MNH <sub>2</sub> 對 Cu(II) 之吸附量影響.....	34
圖 4.3	最佳 APTMS 劑量之 G-MNH <sub>2</sub> 在不同合成反應時間下對 Cu(II) 之吸附量影響.....	34
圖 4.4	不同 APTMS:TEOS 之 C-MNH <sub>2</sub> 對 Cu(II) 之吸附量影響.....	35
圖 4.5	最佳 APTMS:TEOS 之 C-MNH <sub>2</sub> 在不同合成反應時間下對 Cu(II) 之吸附量影響.....	35
圖 4.6	磁性混合材料之 XRD 圖譜.....	36

圖 4.7	磁性混合材料之飽和磁化強度.....	38
圖 4.8	APTMS 與磁性混合材料之熱重分析.....	39
圖 4.9	磁性混合材料之熱重分析.....	40
圖 4.10	磁性混合材料之介達電位.....	41
圖 4.11	磁性混合材料之表面結構觀察.....	42
圖 4.12	SiO <sub>2</sub> /Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 之氮氣吸脫附曲圖.....	44
圖 4.13	G-MNH <sub>2</sub> 之氮氣吸脫附曲線圖.....	44
圖 4.14	C-MNH <sub>2</sub> 之氮氣吸脫附曲線圖.....	45
圖 4.15	不同 Cu(II) 初始濃度對 G-MNH <sub>2</sub> 吸附劑吸附 Cu(II) 之假一階 吸附動力式.....	48
圖 4.16	不同 Cu(II) 初始濃度對 G-MNH <sub>2</sub> 吸附劑吸附 Cu(II) 之假二階 吸附動力式.....	49
圖 4.17	不同 Cu(II) 初始濃度對 G-MNH <sub>2</sub> 吸附劑吸附 Cu(II) 之 Elovich 吸附動力式.....	50
圖 4.18	不同 Cu(II) 初始濃度對 C-MNH <sub>2</sub> 吸附劑吸附 Cu(II) 之假一階 吸附動力式.....	52
圖 4.19	不同 Cu(II) 初始濃度對 C-MNH <sub>2</sub> 吸附劑吸附 Cu(II) 之假二階 吸附動力式.....	53
圖 4.20	不同 Cu(II) 初始濃度對 C-MNH <sub>2</sub> 吸附劑吸附 Cu(II) 之 Elovich 吸附動力式.....	54
圖 4.21	G-MNH <sub>2</sub> 對 Cu(II) 之 Langmuir 等溫吸附行為.....	58
圖 4.22	G-MNH <sub>2</sub> 對 Cu(II) 之 Freundlich 等溫吸附行為.....	59
圖 4.23	C-MNH <sub>2</sub> 對 Cu(II) 之 Langmuir 等溫吸附行為.....	61
圖 4.24	C-MNH <sub>2</sub> 對 Cu(II) 之 Freundlich 等溫吸附行為.....	62
圖 4.25	SiO <sub>2</sub> /Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 、G-MNH <sub>2</sub> 與 C-MNH <sub>2</sub> 對 Cu(II) 之 Langmuir 等溫 吸附行為.....	63
圖 4.26	不同 pH 值下 G-MNH <sub>2</sub> 與 C-MNH <sub>2</sub> 對 Cu(II) 之去除率.....	64
圖 4.27	不同 HNO <sub>3</sub> 濃度對 Cu/G-MNH <sub>2</sub> 與 Cu/C-MNH <sub>2</sub> 之脫附率.....	65
附錄		
圖 a	不同 Cu(II) 初始濃度對 G-MNH <sub>2</sub> 吸附 Cu(II) 之假一階 ln(q <sub>e</sub> -q <sub>t</sub> ) 對 time 之線性關係圖.....	73
圖 b	不同 Cu(II) 初始濃度對 G-MNH <sub>2</sub> 吸附 Cu(II) 之假二階 t/q <sub>t</sub> 對 time 之線性關係圖.....	73
圖 c	不同 Cu(II) 初始濃度對 G-MNH <sub>2</sub> 吸附 Cu(II) 之 Elovich ln(t+t <sub>0</sub> ) 對 q <sub>t</sub> 之線性關係圖.....	74
圖 d	不同 Cu(II) 初始濃度對 C-MNH <sub>2</sub> 吸附 Cu(II) 之假一階 ln(q <sub>e</sub> -q <sub>t</sub> ) 對 time 之線性關係圖.....	76



圖 e	不同 Cu(II) 初始濃度對 C-MNH <sub>2</sub> 吸附 Cu(II) 之假二階 $\ln(q_e - q_t)$ 對 time 之線性關係圖.....	76
圖 f	不同 Cu(II) 初始濃度對 C-MNH <sub>2</sub> 吸附 Cu(II) 之 Elovich $\ln(t+t_0)$ 對 $q_t$ 之線性關係圖.....	77



## 表目錄

第二章		
表 2.1	有機矽烷偶合劑較常見之種類與分子式.....	6
表 2.2	辨別化學吸附與物理吸附之準則.....	13
第三章		
表 3.1	銅離子顯色劑針對 Cu(II)顯色之分光光度計分析條件.....	24
表 3.2	Cu(II)吸附實驗條件.....	27
表 3.3	Cu(II)脫附實驗條件.....	27
第四章		
表 4.1	G-MNH <sub>2</sub> 磁性混合材料之 C、N 元素分析.....	33
表 4.2	C-MNH <sub>2</sub> 磁性混合材料之 C、N 元素分析.....	33
表 4.3	磁性混合材料之比表面積.....	43
表 4.4	Cu(II)吸附於 G-MNH <sub>2</sub> 上不同吸附動力式之參數.....	47
表 4.5	Cu(II)吸附於 C-MNH <sub>2</sub> 上不同吸附動力式之參數.....	51
表 4.6	Langmuir 與 Freundlich 等溫吸附方程式模擬 G-MNH <sub>2</sub> 吸附 Cu(II)之參數.....	57
表 4.7	Langmuir 與 Freundlich 等溫吸附方程式模擬 C-MNH <sub>2</sub> 吸附 Cu(II)之參數.....	60
表 4.8	G-MNH <sub>2</sub> 與 C-MNH <sub>2</sub> 之吸脫附率.....	66
附錄		
表 a	G-MNH <sub>2</sub> 對 Cu(II)吸附前後 pH 值的變化.....	75
表 b	C-MNH <sub>2</sub> 對 Cu(II)吸附前後 pH 值的變化.....	78

# 第一章 緒論

## 1.1 研究背景

現今工業上的迅速發展雖帶給人類生活上的便利，但同時卻也造成地球環境上的污染。在重金屬污染當中，主要污染來源為印刷電路板、電鍍、金屬工業、化學材料業，石油煉製業等所產生之廢水。廢水中移除重金屬離子的技術包括離子交換、薄膜過濾、混凝沉澱、電解及吸附等。近幾年來，許多研究學者致力於開發具有多功能性之混合材料與其應用，並藉由結合不同材料以增加顆粒的多功能性。在現今相當新穎的磁性奈米混合材料中，因具有非常高之分散性，使得顆粒即可均勻的分散在溶液系統當中，也因超順磁性之特性被廣泛運用在生物技術與醫學上，如磁核共振之顯影劑(MRI)與藥物傳輸等，也因此在使用上具有較高之潛能。而在環境應用上，也常被作為催化劑(Photong and Boonamnuayvitaya, 2009)與吸附劑(Manu et al., 2009; Lam et al., 2008)之材料而受到相當大的重視。

製備磁性混合材料，首先以共沉澱法製備出具有高飽和磁性之鐵氧化物( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )作為核心，但因磁性奈米材料容易受到異向作用力(anisotropic interaction)之吸引而使得顆粒會有聚集的現象產生，因此在製備過程中，再利用溶膠-凝膠法將無機材料二氧化矽( $\text{SiO}_2$ )批覆上後作為鐵氧化物之保護層，不僅可增加磁性載體( $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ )在溶液中的穩定性並提高分散性，也因二氧化矽材料本身具有較高之化學與熱穩定性(Manu et al., 2010)，使其在含有污染物之水體當中也能保護磁核發揮其功能，即為磁性殼核(core shell)材料( $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ )。由於二氧化矽表面具有矽烷醇基(silanol group,  $\text{Si-OH}$ )，因此可利用嫁接(grafting)或共聚法(co-condensation)的方式，將有機矽烷偶合劑(Silane Coupling Agent)與二氧化矽表面之矽烷醇基反應形成共價鍵結，經修飾後使其表面具有各種不同之官能基，如帶有氨基之有機矽烷偶合劑(3-Aminopropyl-trimethoxysilane, APTMS)能提供一未共用電子對，能與金屬產生錯合物，使其表面可以擁有吸附重金屬之功能，即為磁性有機-無機混合材料。不僅可藉由無機的二氧化矽賦予材料足夠之熱穩定性與機械強度，並可經由特定之官能基提供材料在應用方面之多樣性，以及由鐵氧化物作為磁性核心即可藉由外加磁場方便回收再利用。本篇並以  $\text{Cu(II)}$  作為目標污染物，並以其被吸附量作為指標找出矽烷偶合劑之最佳合成劑量，之後再進行此磁性混合材料之物化特性的鑑定、及建立吸附動力式與等溫吸附模式之探討。

## 1.2 研究目的

本篇研究目的為開發以矽烷偶合劑 APTMS 作為  $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$  表面改質修飾劑，製備出一具有有機-無機磁性混合材料，以便可利用簡單之磁性分離程序回收使用。因氨基所帶有之未共用電子對易與  $\text{Cu(II)}$  形成一穩定之錯合物，並且氨基所帶有的配位基會偏向與有較大錯鹽穩定常數之  $\text{Cu(II)}$  複合，可做為一選擇性之吸附，因此選用  $\text{Cu(II)}$  作為處理目標污染物。同時進行物化特性之鑑定以得知合成操作參數對成品之影響以及與  $\text{Cu(II)}$  吸附之相關性。本研究之目的條列敘述如下：

1. 利用嫁接與共聚法分別合成  $\text{G-MNH}_2$  與  $\text{C-MNH}_2$ ；
2. 以  $\text{G-MNH}_2$  與  $\text{C-MNH}_2$  對  $\text{Cu(II)}$  之吸附量作為找出嫁接法最佳 APTMS 添加劑量與共聚法最佳 APTMS:TEOS 之莫耳比；
3. 以  $\text{G-MNH}_2$  與  $\text{C-MNH}_2$  對  $\text{Cu(II)}$  之吸附量作為找出最佳  $\text{G-MNH}_2$  與  $\text{C-MNH}_2$  合成反應時間；
4. 鑑定  $\text{G-MNH}_2$  與  $\text{C-MNH}_2$  磁性混合材料之物化特性；
5. 建立  $\text{G-MNH}_2$  與  $\text{C-MNH}_2$  對  $\text{Cu(II)}$  之吸附動力模式與等溫吸附模式；
6.  $\text{G-MNH}_2$  與  $\text{C-MNH}_2$  之再生與  $\text{Cu(II)}$  之回收探討



### 1.3 實驗流程

本研究之整理實驗流程圖，如圖 1.1 所示。在合成的部分首先以共沉澱法及溶膠凝膠法並在鹼性及氮氣環境條件下合成出磁性載體  $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$  後，因其表面具有豐富之矽烷醇基可接著再以嫁接和共聚法將 APTMS 對  $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$  進行表面改質後形成 G-MNH<sub>2</sub> 及 C-MNH<sub>2</sub>，及可利用改質後之表面所帶有之氨基對之 Cu(II) 進行吸附行為，並以 Cu(II) 之吸附量作為指標找出 APTMS 最佳合成劑量與最佳反應時間，及對此兩種混合材料進行物化特性的鑑定。而在後續之吸附研究，分別以三種吸附動力式：pseudo-first-order、pseudo-second-order equation 和 Elovich rate equation，以及對兩種等溫吸附模式：Langmuir 及 Freundlich adsorption isotherm 模擬 G-MNH<sub>2</sub> 及 C-MNH<sub>2</sub> 對 Cu(II) 之吸附行為。而一良好之吸附材也必須具有將吸附質進行再生回收之能力，因而將吸附過後之 Cu/G-MNH<sub>2</sub> 與 Cu/C-MNH<sub>2</sub> 進行脫附實驗，以瞭解其脫附能力及脫附過後的材料再應用性。

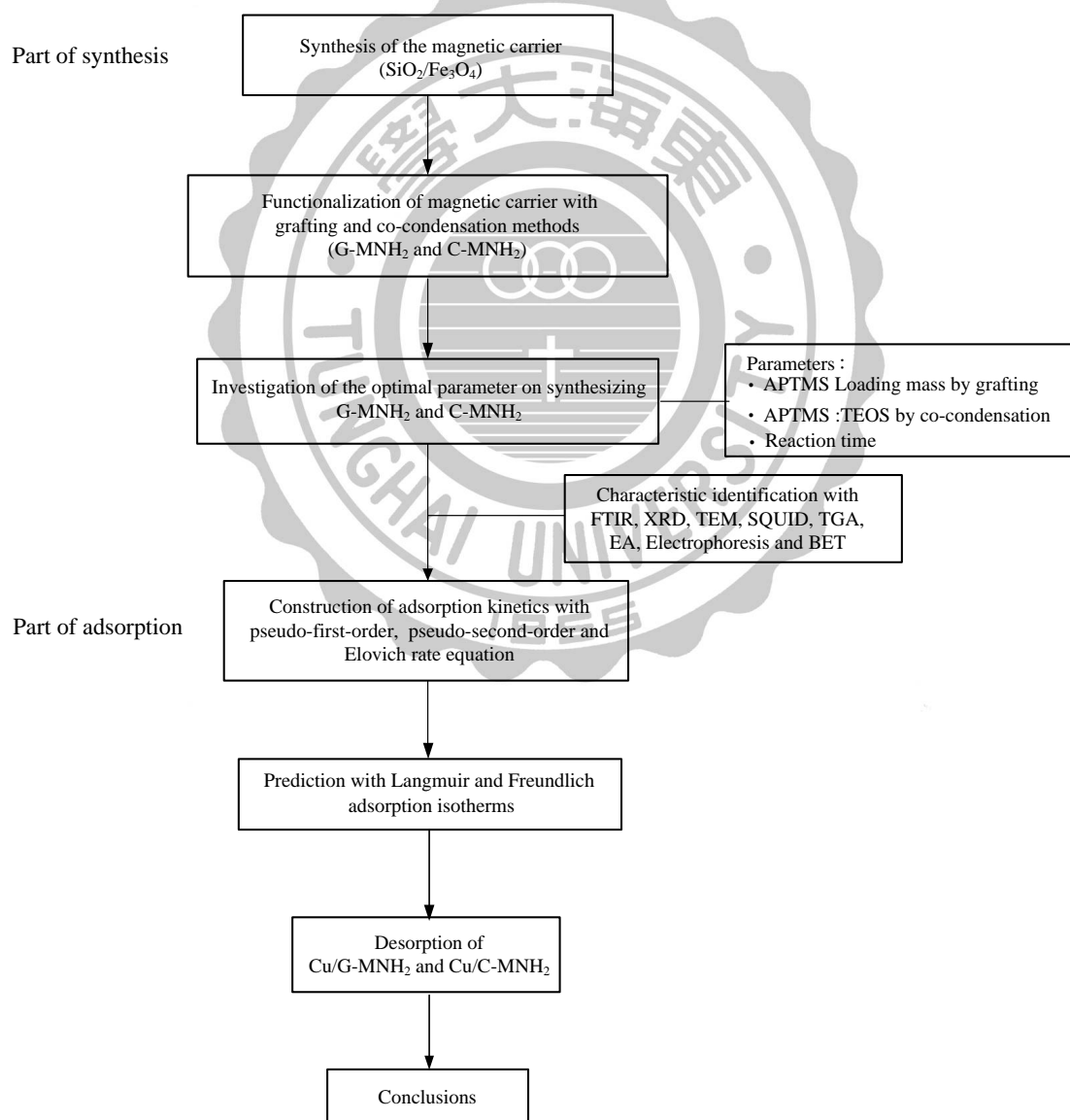


圖 1.1 實驗流程圖

## 第二章 文獻回顧

本研究的目標在於研發具有磁性之混合材料，利用嫁接與共聚技術將磁性載體進行表面修飾化以作為吸附重金屬之吸附劑。過程中利用銅離子作為吸附之目標污染物進行測試。因此本章節分別就銅之簡介、矽烷偶合劑之介紹與吸附理論等三大部份分別進行說明。

### 2.1 銅(II)之簡介

#### 2.1.1 銅(II)之水化學

純的銅為一種附有延展性以及帶有紫紅色金屬光澤之物種，其導電性與導熱性僅次於銀且也較便宜，因此常被使用在各種工業上。而二價水合銅離子 Cu(II) 其顏色為藍色，圖 2.1 為 Cu(II) 在水溶液中 pC-pH 物種分布圖。式子(2-1)~(2-5) 分別為 Cu(II) 之溶解度積與解離常數(胡氏，2005)。

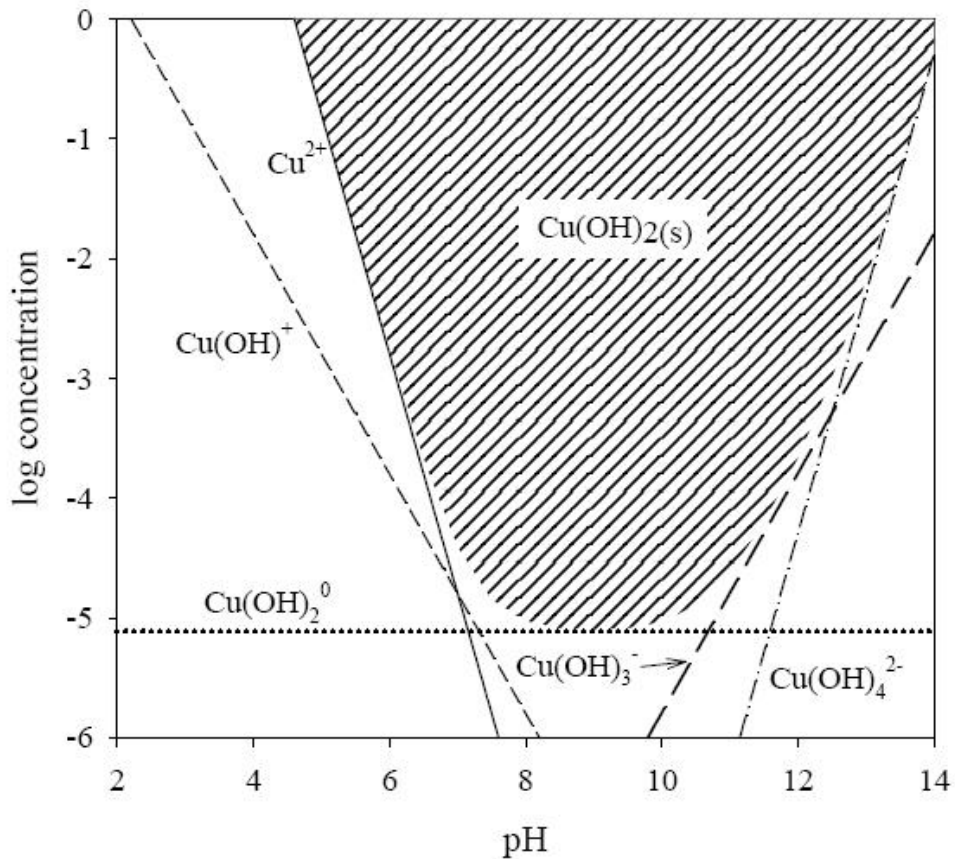
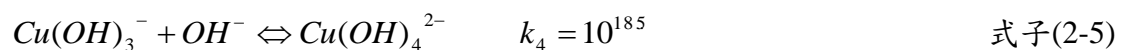
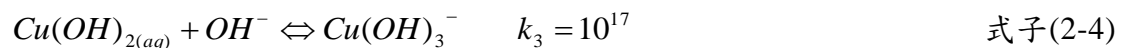
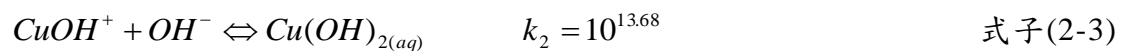
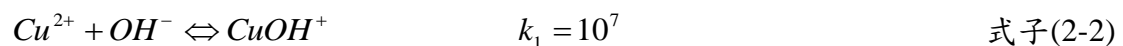
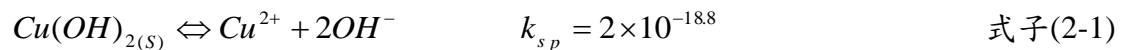


圖 2.1 在 25°C 下，Cu(II) 在水溶液中 pC-pH 物種分布圖(胡氏，2005)。



### 2.1.2 銅之污染來源

在工業上，銅常被使用在印刷電路板業、金屬工業以及電鍍業上，而未經處理排放的電鍍廢水或重金屬廢液中則包含了高濃度之銅離子為其主要的污染來源。而銅也常被作為除藻劑應用在水質的淨化上來去控制水體優養化的情形亦或是作為殺菌劑施用在農作物上，而使得銅得以進入到環境中，再經由食物鏈進入到人體當中。民國 76 年，二仁溪口所發生的綠牡蠣事件，事發原因也就是二仁溪上游的電鍍工廠排放電鍍廢液所導致的結果。因含有重金屬之廢水與廢棄物會對生態環境造成嚴重的破壞，因此如何在重金屬的處理回收上一直受到環保團體相當大的重視。而目前環保署所規定之水污染防治法之放流水標準，其適用範圍以事業、污水下水道系統及建築物污水處理設施之廢污水其銅含量之最大限值為 3.0 mg/L。

### 2.1.3 銅之毒性及對動植物的影響

微量的銅在人體中不僅可幫助蛋白質代謝、亦可維持紅血球及骨骼的形成。當被人體吸收後，可以很快的經由尿液及膽汁排出，而人體對於銅的每日容許攝取量(Acceptable Daily Intakes, ADI)為每公斤體重 0.05 至 0.5 毫克。但若攝取大量的銅時，則會導致代謝異常，可能造成像是皮膚、心臟及大腦的疾病如威爾遜症(Wilson's Disease)導致腦病變，若是持續蓄積在人體內，則會導致肝臟、腎臟的損害(Veli and Alyüz, 2007)。而美國環境保護署(Environmental Protection Agency, EPA)則發佈一項準則，當水中銅的含量為 6.5  $\mu\text{g/L}$  時對於水中生物會引起慢毒性，當高達 9.2  $\mu\text{g/L}$  時則會引起急毒性(Yantasee et al., 2004)。

## 2.2 有機矽烷偶合劑之介紹

### 2.2.1 有機矽烷偶合劑之種類

有機矽烷偶合劑為一種兩性界面活性劑，其反應為偶合劑中的一部份基團與無機物表面之官能基反應形成化學鍵結，而另一端的基團則可改變其材料之物化特性。其中矽烷偶合劑之化學通式為  $\text{R}'\text{SiX}_3$ ，其中 X 為直接結合於矽原子上之水解基，如甲氧基( $\text{OCH}_3$ )、乙氧基( $\text{OC}_2\text{H}_5$ )與烷氧基(OR)等為最常見。此基團可水解後再與無機物表面之矽烷醇基發生縮合反應。而 R'則為有機之官能基團，通常為  $\text{R}'(\text{CH}_2)_3$  之型式與 Si 連接，常見的有機官能基團為氨基( $\text{NH}_2$ )、硫氫基(SH)、環氧基( $\text{CH}(\text{O})\text{CH}$ )與乙烯基( $\text{CH}=\text{CH}_2$ )或其他基團。表 2.2 為有機矽烷偶合劑較常見之種類與分子式。

常見之矽烷偶合劑帶有之官能基應用於各種行業製程上其特性如下：

- 含有乙烯基(Vinyl)之矽烷偶合劑：因具有雙鍵性質，可應用在塑膠行業上，增加其耐溫性、收縮性與耐磨性，還可作為橡膠與金屬間的密著增進劑。
- 含有環氧官能基(Epoxy)之矽烷偶合劑：應用在樹脂上則可提高製品與基材的結合能力，並增加環氧樹脂電子材料與封裝物的電氣性能。
- 含有甲基丙烯酸基(Methacryloxy)之矽烷偶合劑：可用在不飽和聚酯複合材料中，提高材料的機械性、電氣性和透光性，並可大幅度的改善複合材料的濕態性。
- 含有氨基(Amino)之矽烷偶合劑：可製成氨基改質性矽油，使用在紡織製品上，可使棉布、羊毛及皮革等製品更具有柔軟、透氣、防水且更富含彈性。
- 含有硫醇官能基(Mercapto)之矽烷偶合劑：作為金屬表面防銹劑，具有改善其表面的耐腐蝕性、抗氧化性及增加與樹脂等高分子材料的粘接性等功能。

表 2.1 有機矽烷偶合劑較常見之種類與分子式 (Zou et al., 2008)。

Abbreviation	Name	Chemical structure
APMDES	aminopropyl methyldiethoxysilane	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$
APMDMOS	(3-acryloxypropyl)methyldimethoxysilane	$\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_3(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$
APTES (APTS, APTEOS, APrTEOS)	3-aminopropyltriethoxysilane	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
APTMS (APTMOS, APrTMOS)	3-aminopropyltrimethoxysilane	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
APTMS (APTMOS)	(3-acryloxypropyl)trimethoxysilane	$\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
APTMS (APTMOS)	aminophenyltrimethoxysilane	$\text{H}_2\text{NPhSi}(\text{OCH}_3)_3$
TESPT	bis(triethoxysilylpropyl)tetrasulfane	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}_4(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
DDS	dimethyldichlorosilane	$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$
GPS (GPTS, GOTMS, GPTMOS, KH560)	3-glycidoxypropyltrimethoxysilane, 3-glycidyloxypropyltrimethoxysilane	$\text{CH}_2(\text{O})\text{CHCH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
ICPTES	3-isocyanatopropyltriethoxysilane	$\text{OCN}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
MMS	methacryloxymethyltriethoxysilane	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
MPS (MPTMS, MPTS, MAMSE, MATMS, MSMA, TPM, MEMO, KH570)	methacrylic acid 3-(trimethoxysilyl) propyl ester, 3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate, 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
MPTES	methacryloxypropyltriethoxysilane	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
MPTS	mercaptopropyl triethoxysilane	$\text{SH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
MTES	methyltriethoxysilane	$\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
PTMS	phenyltrimethoxysilane	$\text{PhSi}(\text{OCH}_3)_3$
VTES	vinyltriethoxysilane	$\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
VTS	vinyltrimethoxysilane	$\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OCH}_3)_3$

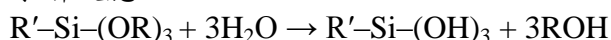




### 2.2.2 有機矽烷偶合劑之反應原理

矽烷偶合劑與矽烷醇基( $\equiv\text{SiOH}$ )反應之過程又可分為水解(Hydrolysis)與縮合(Condensation)兩步驟，此兩步驟可同時進行，其反應如下：

I 水解反應：



II 縮合反應：

a. 矽烷偶合劑自行縮合：



b. 矽烷偶合劑與  $\text{SiO}_2$  表面之矽烷醇基縮合：



影響矽烷偶合劑反應過程中的水解與縮合的兩種主要因素，分別為水量與 pH 值的影響。

I 水量的影響

根據立體障礙的觀點，因水量低將導致矽烷偶合劑之間的碰撞機率增加，較容易發生偶合劑間的自行縮合，且在較低的含水量下，因矽烷偶合劑中的水解基無法完全的水解，將會導致有未完全水解之烷氧基的殘留，將會影響到在反應的過程中鏈的排列情形以及在之後製程上的應用。而若是在具有足夠水量的情形下，則矽烷偶合劑會以線性鏈狀的形式產生，並且鏈與鏈之間會相互重疊產生分子鏈的反應，形成凝膠作用。但是若添加過多的水量，雖然偶合劑能夠完全的水解，但也因為過量的水導致不易發生縮合反應，此時則需要非常久的時間陳化，因此有時必須藉由加熱的方式來去幫助縮合反應的形成(邱氏, 2005)。其中圖 2.2 則顯示了矽烷偶合劑不同程度之水解及縮合的情況(Ek et al., 2004)。

II pH 值的影響

矽烷偶合劑溶於溶劑後，並添加催化劑後開始進行水解及縮合反應，而催化劑又可分為酸催化(acid catalyst)及鹼催化(base catalyst)，如圖 2.3 與圖 2.4 在酸及鹼催化下的水解與縮合反應路徑並不相同(Wright and Sommerdijk, 2002)。

(1) 酸催化(acid catalyst)

因溶液中有較多的氫離子與烷氧基質子化後，更容易吸引電子，而形成親電性的取代反應(electrophilic substitution reaction)，因此  $\text{R}'\text{-Si}(\text{OR})_3$  先水解後成為  $\text{R}'\text{-Si}(\text{OH})_3$ ，多餘的氫離子會再與氫氧基(-OH)反應後形成帶正電之(-OH<sub>2</sub><sup>+</sup>)並與矽烷醇基縮合形成(Si-O-Si)共價鍵，並生成水合氫離子(hydronium ion, H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>)。

(2) 鹼催化(base catalyst)

在水解過程中，相對的因水溶液中有較多的氫氧離子，因鍵結強度的關係，烷氧基會被氫氧基取代，形成一個親核性的取代反應(nucleophilic substitution reaction)。而在縮合過程中，因多餘的氫氧離子與氫氧基反應後則形成帶負電之(-O<sup>-</sup>)並生成水後，再與矽烷醇基縮合，並生成氫氧離子。

在酸性環境條件下，會加速水解的反應，反之在鹼性環境下，則會減緩水解反應，並且可由圖 2.5 看出在酸性條件下，偶合劑的單體分子會形成長鏈狀，較低交聯度的網狀結構，但會有較高的密度，反之在鹼性條件下，則偶合劑會形成枝鏈狀的網狀結構，但會有較高的交聯性(Wright and Sommerdijk, 2002)。

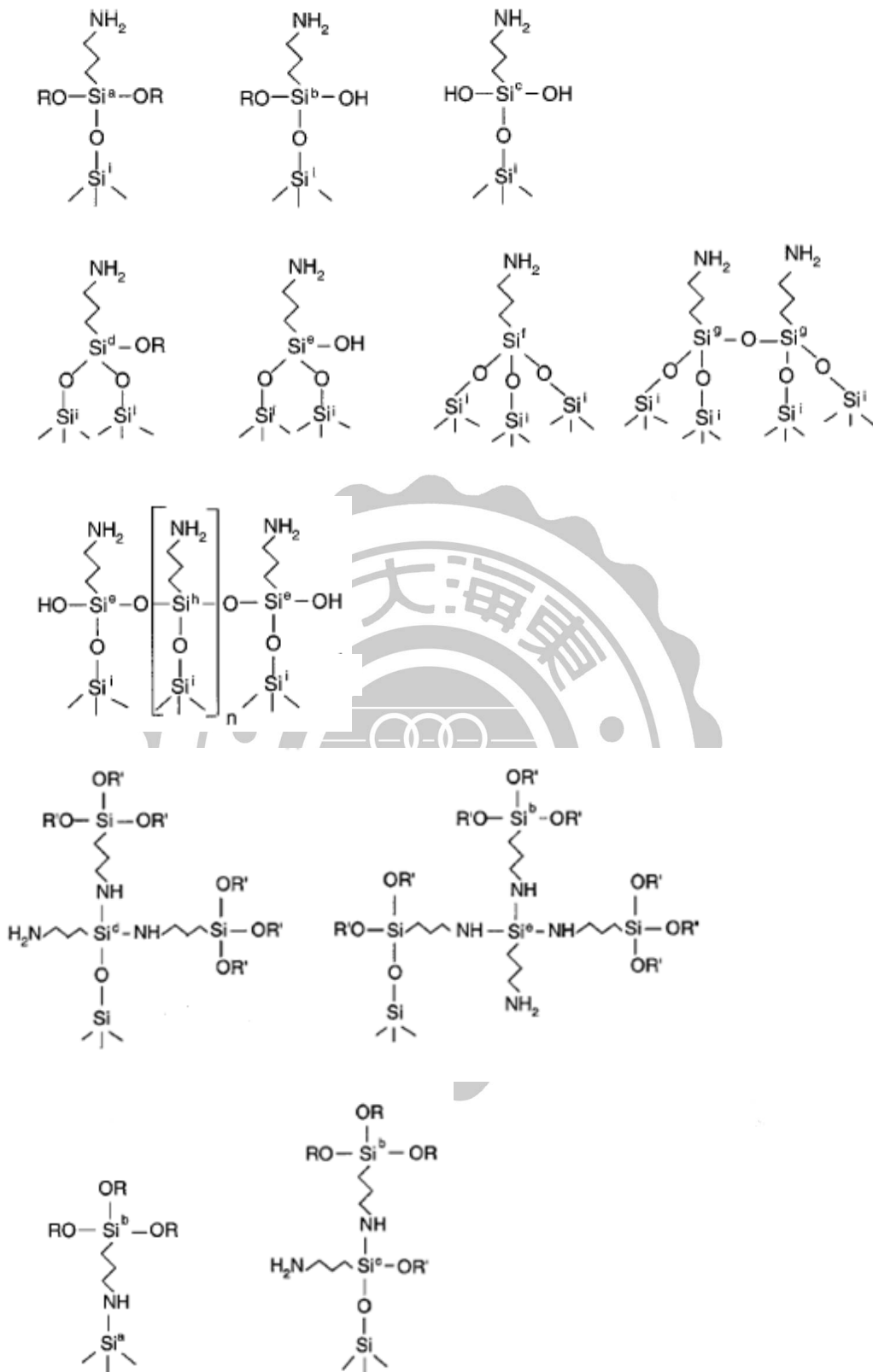


圖 2.2 矽烷偶合劑之可能產生之水解與縮合情形 (Ek et al., 2004)。

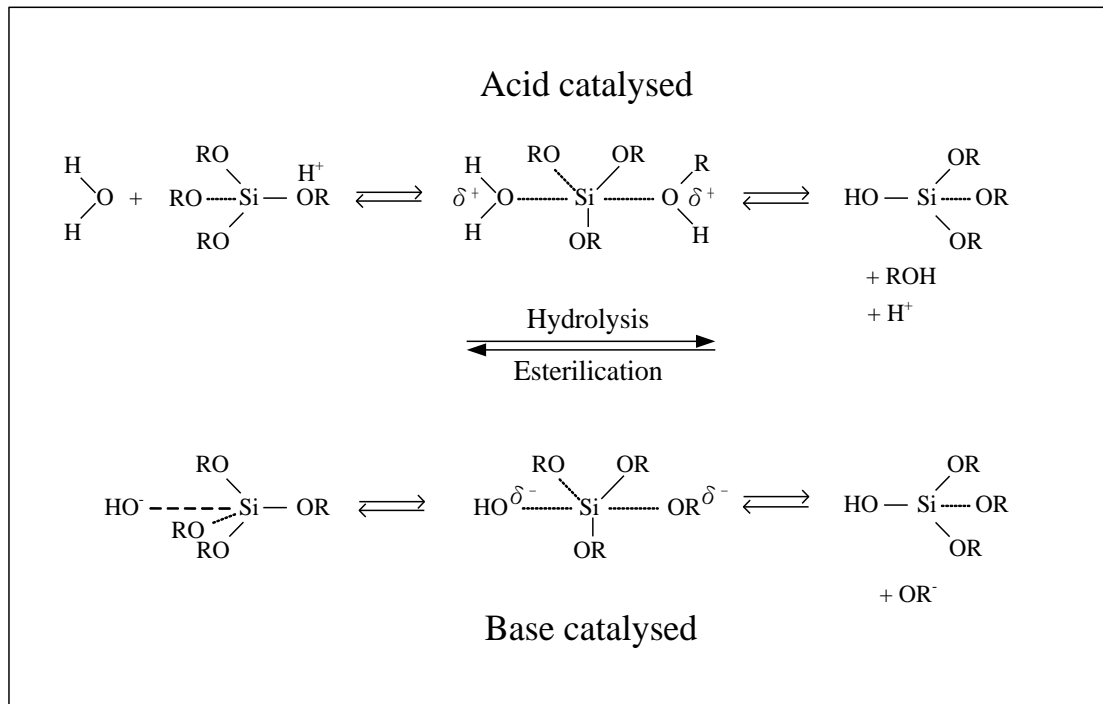


圖 2.3 酸、鹼催化下矽烷偶合劑的水解反應路徑 (Wright and Sommerdijk, 2002)。

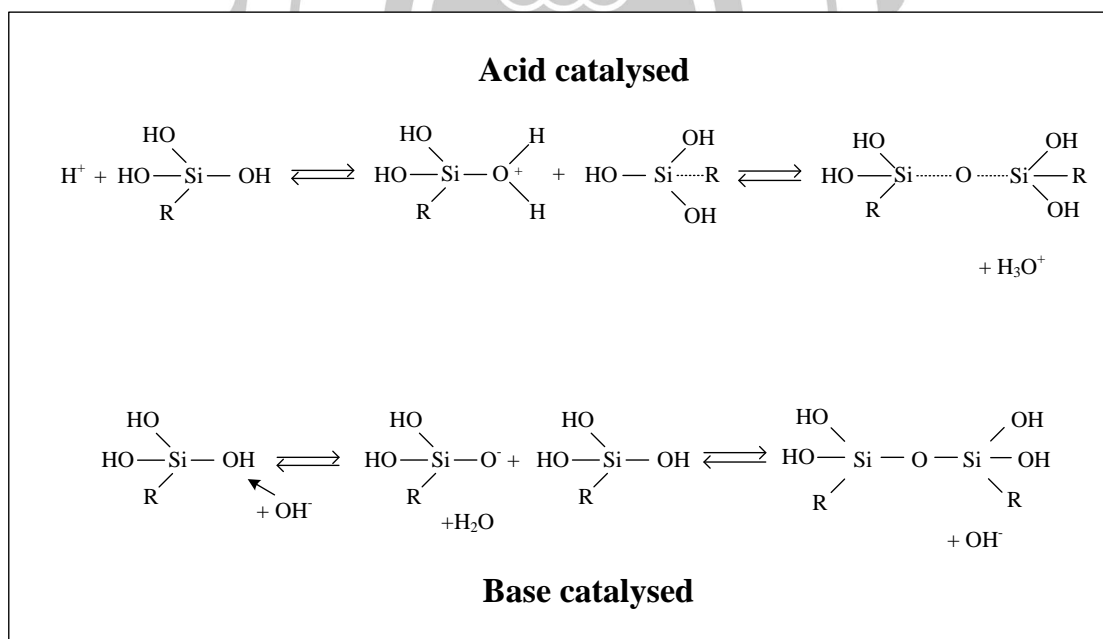


圖 2.4 酸、鹼催化下矽烷偶合劑的縮合反應路徑 (Wright and Sommerdijk, 2002)。

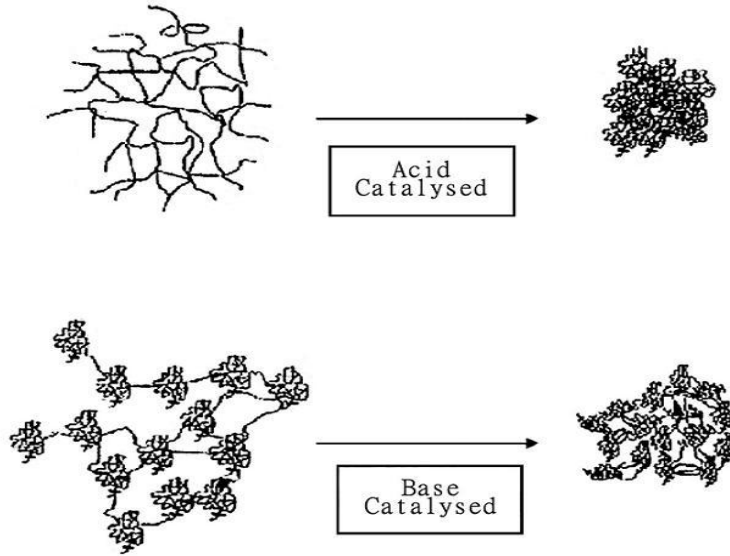


圖 2.5 酸、鹼催化下矽烷偶合劑的結構形成 (Wright and Sommerdijk, 2002)。

使用矽烷偶合劑對  $\text{SiO}_2$  表面進行改質時，較常使用有機溶劑如甲苯 (Luechinger et al., 2005) 進行反應，但基於對環境上之危害與使用上的方便性，有些研究改使用水做為溶劑 (Kim et al., 2011)，或是利用水與有機溶劑混合 (Wu et al., 2004)。而在合成實驗步驟上，亦可以選擇利用嫁接 (grafting) 或共聚 (co-condensation) 二種方式對材料進行修飾 (Aguado et al., 2009)。

#### I 嫁接法 (grafting)

此方法為將表面富有矽烷醇基之材料，和溶劑甲苯及矽烷偶合劑在加熱及充滿氮氣之條件下一起迴流，但在反應過程中只使用到單一溶劑甲苯，因此矽烷偶合劑無法進行水解因此直接進一步行醇縮合如圖 2.6，並在  $110^\circ\text{C}$  時矽烷偶合劑與矽烷醇基發生矽烷化反應 (Zhang et al., 2007)。但因所使用之苯類溶劑會有汙染環境之疑慮，因此嘗試利用改良過後之方式，即利用乙醇和水代替溶劑甲苯，首先當矽烷偶合劑遇水後先行水解反應形成  $\text{Si-OH}$  鍵，再藉由氫鍵的吸引與矽烷醇基的  $(-\text{OH})$  鍵脫去水分子，即為水縮合後形成  $\text{Si-O-Si}$  之共價鍵結，圖 2.7 為反應示意圖。此方法又稱為後合成修飾法 (post-synthesis modification)。

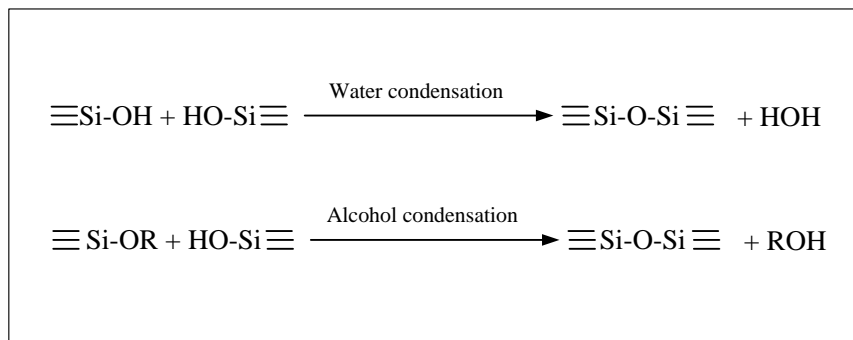


圖 2.6 水縮合與醇縮合之反應路徑圖 (Wright and Sommerdijk, 2002)。

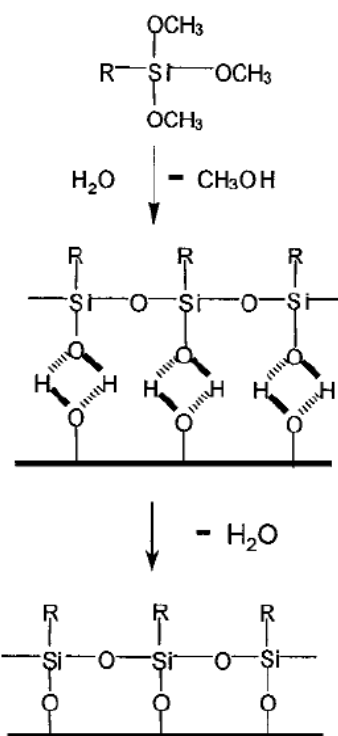


圖 2.7 矽烷化反應示意圖 (Antonucci et al., 2005)。

## II 共聚法(co-condensation)

此法主要是在溶膠-凝膠法將 TEOS 水解縮合後形成  $\text{SiO}_2$  時，將矽烷偶合劑分子捕捉在  $\text{SiO}_2$  的結構中同時進行。反應完成後再利用萃取的方式(常用之萃取溶劑為乙醇)將多餘未參與反應的 TEOS 及矽烷偶合劑萃取出，而此法又稱為單步驟合成法(one-pot synthesis)。

進而比較兩種合成方式之優缺點，使用共聚法所製備出之材料會較為均勻，但利用嫁接法所得出之材料在結構上會比使用共聚法還較為穩定(Lim and Stein, 1999)。

### 2.2.3 表面修飾化後官能基之應用

矽烷偶合劑主要的作用為將無機物(像是二氧化矽、氧化鋁、黏土)或有機聚合物與有機聚合物之間進行偶聯(coupling)，使兩者之間反應形成共價鍵，而其所含有的官能基能與有機高分子形成物理吸附或是產生化學鍵結，改變材料表面的親/疏水性或是介面之黏著性。而本篇所使用之 APTMS 將磁性顆粒表面官能化後，即可應在用生物醫學上，作為核磁共振之顯影劑(Zhang et al., 2007)或是藥物傳輸上，亦或是利用官能基上的氮所帶有的陰電性可與過渡金屬產生配位鍵以作為吸附劑使用(Lam et al., 2008; Manu et al., 2010)如圖 2.8 所示，而在配位上過渡金屬後也可作為異相催化劑之使用(Prieto-Simón et al., 2004)。因矽烷偶合劑的種類繁多，為其不同的目的選擇帶有不同的官能基偶合劑以便使用，如選擇硫醇基吸附重金屬汞(Liu et al., 1998)，以及將帶有氨基之官能基改質後亦可選擇吸附貴金屬銀(Lam et al., 2008)如圖 2.9，亦或是選擇帶有苯環之官能基對染料之吸附(Wu et al., 2006)，端看使用者的需求而定，選擇不同之官能基對特定污染物進行選擇性吸附。

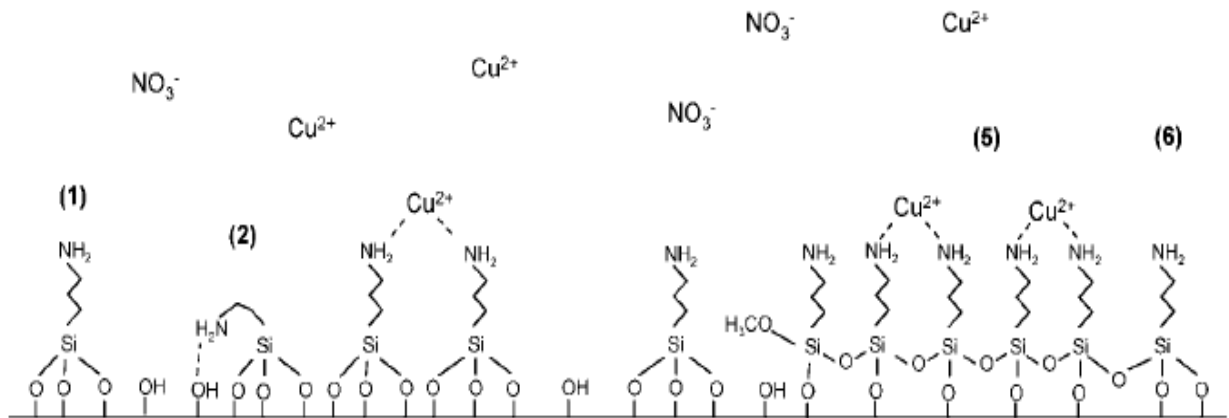


圖 2.8 silica 表面官能基化後作為吸附劑吸附銅使用之情形 (Lam et al., 2008)。

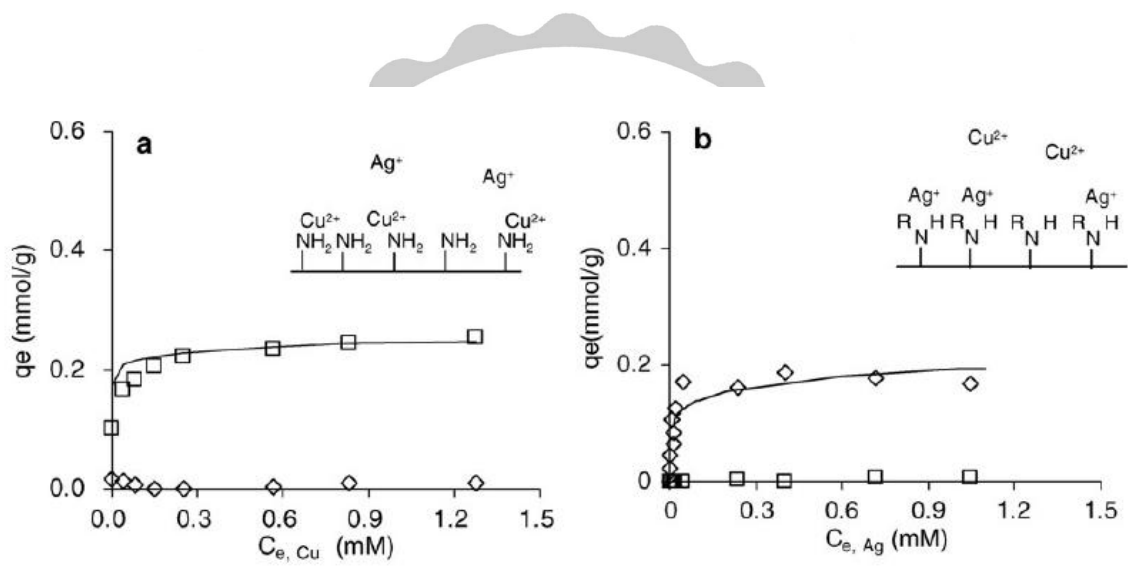


圖 2.9 (a) 氨基選擇性吸附重金屬銅，(b) 改質後之氨基選擇性吸附貴金屬銀 (Lam et al., 2008)。

## 2.3 吸附總論

### 2.3.1 吸附基本理論

吸附是一種界面現象，意指一相中的分子或離子在另一相表面產生凝聚或濃縮的現象，且當相與相之間存在一種不平衡力時，則此過程會自然發生。在該系統中，具有表面作用之固體稱之為吸附劑(adsorbent)，而被吸附之物質則稱為吸附質(adsorbed)。而吸附現象又可依吸附劑與吸附質之間作用力的大小分為物理性吸附、化學性吸附及離子吸附。各吸附類型之特性分別敘述如下：

#### (1) 物理吸附

物理性吸附其主要之作用力來自分子間的凡得瓦爾力(van der waals force)和極性偶極矩力。而吸附劑與吸附質之間因為並無電子交換或是共用的情況發生，並不會產生鍵結，而是兩者所帶有的異性電荷達到表面電位的平衡，且此種吸附因不具有選擇性，而又稱為非專性吸附(nonspecific adsorption)。並且被吸附之分子並非固定在吸附劑上，而當吸附劑周圍的濃度降低時則會產生脫附之現象，因此物理性吸附為一種非固定、快速且可逆的反應。

#### (2) 化學吸附

化學性吸附指的為吸附劑與吸附質表面之間產生分子軌域重疊的情況而形成化學鍵結，其兩者的配位基重新改變，包含了分子內電子的重新排列，導致其在化學特性與電性上均產生變化的吸附過程。且陽/陰離子對固相表面的錯合反應因具有選擇性，所以又稱之為專性吸附(specific adsorption)。而被吸附的分子因與吸附劑以共價鍵結的形式產生，因此在達成平衡的時間上與物理性吸附相比較下會較為緩慢，且較難以脫附，甚至為一種不可逆的反應形式。表 2.2 則歸納出辨別此兩種吸附之主要準則。

表 2.2 辨別化學吸附與物理吸附之準則

準則	化學吸附	物理吸附
吸附熱, $-\Delta H$	40-800 kJ mol <sup>-1</sup>	8-20 kJ mol <sup>-1</sup>
活化能, E	通常很小	零
發生時溫度	與 E 有關	依沸點而定
吸附層數	單層(monolayer)	多層(multilayer)

#### (3) 離子吸附

物理吸附之凡得瓦爾力，除了倫敦擴散力(London dispersion force)之外，還有另一個作用力即為靜電吸引力。此種作用力比倫敦擴散力還較具有專一性，尤其在偶極分子與離子固體物之間更是明顯，其靜電吸引力大小與固體表面之電場強度與分子被極化的程度有關。

### 2.3.2 影響吸附效率之因素

影響吸附效率之因素大致可分為吸附劑與吸附質的特性以及環境因子等。其中吸附劑的特性包含了比表面積，孔洞大小、結構與分佈以及表面帶有之官能基等。通常比表面積的大小決定了吸附容量的多寡，而孔洞的大小與分佈則會影響到吸附質是否能順利的進入至吸附劑當中，而表面官能基則影響了吸附劑表面的化學性質進而決定了其吸附特定。而吸附質的特性包含了吸附質分子量的大小、極性與溶解度，均會影響到被吸附的行為。然而在環境因子上，如溫度的影響，當吸附過程為放熱反應時，當溫度增加時影響至吸附容量的下降，反之當吸附過

程為吸熱程序時，而溫度升高相對的則提高吸附量。而 pH 值則會影響到吸附劑表面之帶電性，進而影響到與吸附質是否產生吸引或排斥。當溶液中的吸附質超過兩種或兩種以上時，吸附質間會產生競爭效應，易造成原單吸附質之吸附量的降低。

### 2.3.3 吸附動力理論

在吸附達到反應平衡的過程中，首先吸附質會先由主溶液(bulk solution)中擴散至吸附劑外表面(external surface)，而此過程稱之外部質量傳送(external mass transfer)，並再由外表面擴散至吸附劑內表面(internal surface)的過程則為內部質量傳送(internal mass transfer)，因此吸附動力式則是在討論整體吸附反應逐漸達到平衡的過程。

而在描述吸附動力式時，首先會先做五項基本的假設：

- (1) 在吸附過程中必須是在等溫狀態下，且為一可逆之反應程序。
- (2) 以擴散作用作為吸附劑內部質量傳送的機制。
- (3) 吸附質附著於吸附劑外表面之速率遠大於擴散速率。
- (4) 吸附劑為接近圓形的顆粒，而且具有等向性(isotropic)。
- (5) 接近吸附劑表面的主溶液為完全混合的。

常見的整體性吸附動力模式中，假一階(pseudo-first-order)、假二階(pseudo-second-order)吸附動力式及 Elovich rate equation 分別敘述如下：

a 假一階吸附動力式(pseudo-first-order equation)其方程式如下：

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2-6)$$

$q_t$ ：單位時間  $t$  時，固相吸附濃度( $\text{mg g}^{-1}$ )

$q_e$ ：固相吸附平衡濃度( $\text{mg g}^{-1}$ )

$k_1$ ：假一階方程式之速率常數( $\text{hr}^{-1}$ )

將式子(2-6)積分後如下可得式子(2-7)：

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (2-7)$$

再利用  $\ln(q_e - q_t)$  對  $t$  做圖後，由迴歸直線的斜率和截距即可求出  $k_1$  值與理論飽和吸附量  $q_e$  值。

b 假二階吸附動力式(pseudo-second-order equation)其方程式如下：

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t) \quad (2-8)$$

$q_t$ ：單位時間  $t$  時，固相吸附濃度( $\text{mg g}^{-1}$ )

$q_e$ ：固相吸附平衡濃度( $\text{mg g}^{-1}$ )

$k_2$ ：假二階方程式之速率常數( $\text{g hr}^{-1} \text{mg}^{-1}$ )

將式子(2-8)積分後如下可得式子(2-9)：

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2-9)$$

再利用  $t/q_t$  對  $t$  做圖，並由迴歸直線之斜率與截距即可求出  $k_2$  值與理論飽和吸附量  $q_e$  值。



c Elovich rate equation 其方程式如下：

Elovich 此方程式最初是用以描述固體表面用以吸附化學氣體之動力學。1955 年 Parravano 和 Boudart 描述利用 Elovich 其獨特的反應機制如表面擴散與觸媒表面之活化與去活化之作用。近幾年來其理論研究在水溶液系統中的吸脫附現象，但用其方程式模擬時在較短之反應時間內之數據必須較為精確。然而在 1981 年 Ungarish 與 Aharoni 指出 Elovich 方程式並不適合應用在表面覆蓋太低或是太高的情況下。

$$\frac{dq_t}{dt} = a_E \exp(-b_E q_t) \quad (2-10)$$

$q_t$ ：單位時間  $t$  時，固相吸附濃度( $\text{mg g}^{-1}$ )

$a_E$ ：Elovich rate equation 之參數( $\text{mg g}^{-1} \text{hr}^{-1}$ )

$b_E$ ：Elovich rate equation 之參數( $\text{g mg}^{-1}$ )

將式子(2-10)積分並線性化後可得式子(2-11) 如下：

$$q_t = \frac{1}{b_E} \ln(a_E b_E) + \frac{1}{b_E} \ln(t + t_0) \quad (2-11)$$

當  $a_E b_E t \gg 1$  時，則式子(2-11)可簡化為

$$q_t = \frac{1}{b_E} \ln(a_E b_E) + \frac{1}{b_E} \ln(t) \quad (2-12)$$

利用  $q_t$  對  $\ln(t)$  做圖求得的迴歸直線之斜率與截距即可算出  $a_E$  與  $b_E$  值。其中  $a_E$  值與吸附速率有關，當溶液之初始濃度提高時，則吸附速率增加，相同的  $a_E$  值也會增加。而  $b_E$  值則是與表面可提供吸附之位置有關，當表面可利用的吸附位置隨著溶液的初始濃度增加而減少時，則  $b_E$  值會降低。

在選擇利用整體性吸附動力式來描述吸附行為時，首先以線性化相關係數 (correlation coefficient,  $r^2$ ) 判定，若相對係數高時，則必須再以決斷係數 (determination coefficients,  $R^2$ ) 計算實驗吸附量與理論吸附量之差異性以判別其適用性(李氏，2007)，其  $R^2$  值計算如下：

$$R^2 = 1 - \frac{\left[ \sum (y_e - y_c)^2 \right]}{\left[ \sum (y_e - y_m)^2 \right]} \quad (2-13)$$

$Y_e$ ：實驗之吸附量( $\text{mg g}^{-1}$ )

$Y_c$ ：模式理論吸附量( $\text{mg g}^{-1}$ )

$Y_m$ ：實驗之吸附量平均值( $\text{mg g}^{-1}$ )

### 2.3.4 等溫吸附方程式

等溫吸附方程式(adsorption isotherm)指的是描述在發生吸附反應時，溶液中的平衡濃度與被吸附間的質量關係，並且此反應是在等溫狀態下所進行。而最早的吸附模式為 Freundlich 在 1907 年提出的等溫吸附經驗式，隨後在 1918 年 Langmuir 提出單分子層(Unimolecular layer)的吸附理論，以及在 1939 年 Brunauer、Emmett 與 Teller 由 Langmuir 假設與理論導出多分子層吸附模式，又稱之 BET 吸附方程式。因 Langmuir 及 Freundlich isotherms 較常用於描述固液相間的吸附現象，因此以下僅介紹此兩種等溫吸附模式。

a. Langmuir isotherm

1918 年 Langmuir 所提出的吸附理論公式其假設要點為：

- (1) 吸附劑表面具有無限多個吸附位置，且每個吸附位置只能吸附一個吸附質。
- (2) 每個吸附位置對吸附質的親和力均相等。
- (3) 已被吸附的分子不會影響到其他吸附位置之吸附行為。
- (4) 吸附最大量為單層吸附。

以 Langmuir isotherm 描述固液相之間的吸附行為，其公式如下：

$$q_e = \frac{q_L K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2-14)$$

$q_e$ ：固相吸附平衡濃度( $\text{mg g}^{-1}$ )

$C_e$ ：液相吸附平衡濃度( $\text{mg L}^{-1}$ )

$q_L$ ：單層飽和吸附量( $\text{mg g}^{-1}$ )

$K_L$ ：Langmuir isotherm 之常數( $\text{L mg}^{-1}$ )

將式子(2-14)依線性化方式，又可得公式(2-15)與公式(2-16)：

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_L K_L} \left( \frac{1}{C_e} \right) + \frac{1}{q_L} \quad (2-15)$$

將 $(1/C_e)$ 及 $(1/q_e)$ 以 X 及 Y 做圖，便可求得截距 $[1/q_L]$ 與斜率 $[(1/(q_L K_L))]$ ，再分別計算出  $q_L$  與  $K_L$  值。

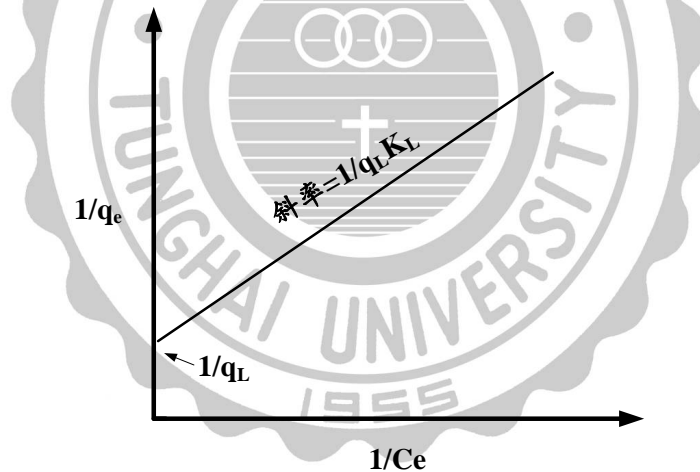


圖 2.10 Langmuir isotherm 等溫吸附之線性化方程式， $1/q_e$  對  $1/C_e$  做圖。

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_L K_L} + \frac{C_e}{q_L} \quad (2-16)$$

將 $(C_e)$ 及 $(C_e/q_e)$ 以 X 對 Y 做圖，便可求得截距 $[1/(q_L K_L)]$ 與斜率 $[1/q_L]$ ，再分別計算出  $q_L$  與  $K_L$  值。

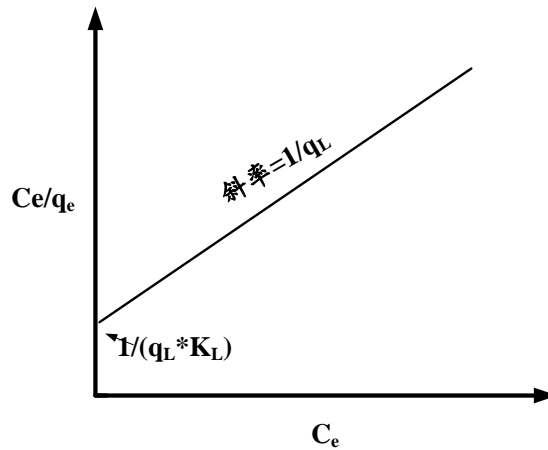


圖 2.11 Langmuir isotherm 等溫吸附之線性化方程式， $C_e/q_e$  對  $C_e$  做圖。

b. Freundlich isotherm

Freundlich 等溫吸附式為假設吸附劑表面存在有不同的吸附親和力的位置，且對不同的吸附質有不同的分配作用。其公式如下：

$$q_e = K_F C_e^{1/n_F} \quad (2-17)$$

$q_e$ ：固相吸附平衡濃度( $\text{mg g}^{-1}$ )

$C_e$ ：液相吸附平衡濃度( $\text{mg L}^{-1}$ )

$K_F$ ：Freundlich isotherm 之常數( $(\text{mg g}^{-1})/(\text{mg L}^{-1})^{n_F^{-1}}$ )

$n_f$ ：異質性(heterogeneity factor)

將式子(2-17)兩邊取對數後，可得式子如下：

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n_F} \ln C_e \quad (2-18)$$

以  $\ln q_e$  對  $\ln C_e$  做圖，再經由迴歸直線之斜率和截距求出  $n_f$  與  $K_F$  值。其中  $K_F$  值若越高表示吸附的位置也越多，而  $n_F > 1$ ，則表示有利於吸附(Favorable adsorption)； $n_F < 1$ ，則表示不利於吸附(Unfavorable adsorption)； $n_F = 1$ ，則呈線性關係(Linear adsorption)。但此方程式在描述高濃度的吸附時，因為隨著  $C_e$  增加則  $q_e$  也會無上限的增加，但實際上與吸附行為並不符合，因此在使用 Freundlich isotherm 描述吸附行為時易受到濃度範圍的限制。

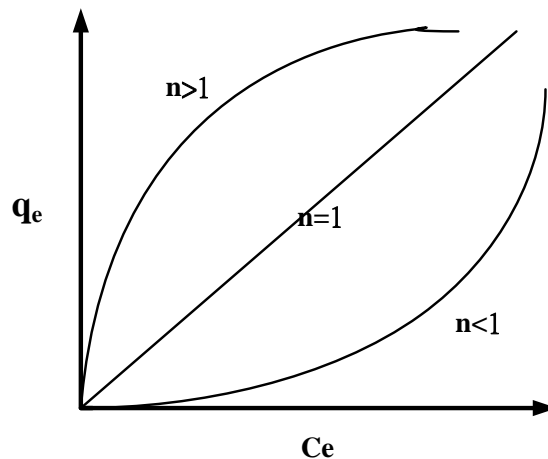


圖 2.12 Freundlich isotherm 等溫吸附不同情況之特性曲線。

## 2.4 軟硬酸鹼理論(HSAB)

Pearson 在 1963 所提出的 Hard-Soft, Acid-Base (HSAB) Theory，為一種對於配合物穩定性的判別和其反應的解釋，其理論基礎以電子對的得失作為判斷酸或鹼的標準。並且在其理論當中，酸和鹼被分別歸類為「硬」和「軟」兩種。其中「硬」指的是具有較高電荷密度，較小半徑的粒子(電荷密度與粒子半徑其比值較大)。「軟」則指的是具有較低電荷密度，較大半徑的粒子(電荷密度與粒子半徑其比值較小)。並且此理論的基礎為，在其他因素條件都為同樣下，「硬」的鹼與「硬」的酸其反應會較為迅速，而形成較強的鍵結。同樣的，「軟」的鹼與「軟」的酸也會形成較強的鍵結。文獻(Lam et al., 2008)中指出經官能基化後的氨基屬於硬鹼與硬酸 Cu(II)具有相似的硬度，因此有利於吸附形成鍵結。



### 第三章 實驗材料與方法

#### 3.1 實驗藥品

1. 四乙基氧矽 (Tetraethyl orthosilicate, TEOS,  $C_8H_{20}O_4Si$ )  
99%, reagent grade, Fluka, Buchs SG, Switzerland
2. 氨水 (Ammonia hydroxide,  $NH_4OH$ )  
25%, reagent grade, Merck, Darmstadt, Germany
3. 異丙醇 (Isopropyl alcohol,  $CH_3CH(OH)CH_3$ )  
99%, reagent grade, Merck, Darmstadt, Germany
4. 氯化亞鐵 (Iron(II) chloride tetrahydrate,  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ )  
reagent grade, Merck, Darmstadt, Germany
5. 氯化鐵 (Iron(III) chloride hexahydrate,  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ )  
reagent grade, Merck, Darmstadt, Germany
6. 無水乙醇 (Ethyl alcohol,  $C_2H_5OH$ )  
99.5%, reagent grade, Shimakyu's pure chemicals, Osaka, Japan
7. 硝酸銅 { Copper(II) nitrate pentahemihydrate,  $Cu(NO_3)_2 \cdot 2\frac{1}{2}H_2O$  }  
reagent grade, Riedel-de Haën, Origin, Germany
8. 銅離子顯色劑 (Copper Reagent)  
Hach, Düsseldorf, Germany
9. 間-氨基丙三甲氧矽烷  
(3-Aminopropyl-trimethoxysilane,  $H_2N(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ )  
97%, reagent grade, Aldrich, Steinheim, Germany
10. 氯化鈉 (Sodium chloride,  $NaCl$ )  
Guarantee analysis, SIGMA-ALDRICH, Denmark
11. 鹽酸 (Hydrochloric acid,  $HCl$ )  
37%, reagent grade, Merck, Darmstadt, Germany
12. 溴化鉀 (Kaliumbromid,  $KBr$ )  
reagent grade, Merck, Darmstadt, Germany

### 3.2 實驗設備

1. 往復式振盪恆溫水槽  
廠商：達灣生化科技股份有限公司 (Genmedika Biotechnology Corp.)  
型號：Reciprocal Shaking Baths SB-302
2. 杯瓶試驗機  
廠商：偉吉達企業有限公司 (Macro Fortunate Co., LTD.)  
型號：JT-6S
3. 導電度計  
廠商：上泰儀器股份有限公司 (Suntex Instruments Co., LTD.)  
型號：Conductivity Meter SC-120
4. 紫外光可見光分光光度計  
廠商：Scinco Co., LTD  
型號：PDA S-3150D SYSTEM
5. 電動攪拌器  
廠商：宏惇有限公司  
型號：DOS60
6. 數字型電磁加熱攪拌器  
廠商：新光精機工業股份有限公司 (Shin Kwang Co., LTD.)  
型號：731
7. 蠕動幫浦  
廠商：Master Flex  
型號：7518-00, SN;H05000947
8. 氮氣鋼瓶  
廠商：大統氧氣行  
純度：99.99%
9. 酸鹼/ORP 控制器(pH/ORP controller)  
廠商：上泰儀器股份有限公司 (Suntex Instruments Co., LTD.)  
型號：PC-310
10. 針筒過濾器  
型號：GET00076  
材質：PVDF 0.22  $\mu$  m

### 3.3 磁性混合材料之合成步驟

#### 3.3.1 磁性載體 ( $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ )之製備步驟

- I. 將氮氣導入含有 1500 mL 之去離子水約一分鐘後，將此溶液密封備用。
- II. 另取 400 mL 之去離子水置入錐形反應器中，持續導入氮氣並升溫至  $70^\circ\text{C}$ 。
- III. 秤取適量之  $\text{FeCl}_2$  及  $\text{FeCl}_3$  溶於 100 mL 之去離子水後，均勻攪拌使其形成混合液後，加入步驟 II 之反應器中，並將轉速設定為 500 rpm。
- IV. 當溫度升溫至  $85^\circ\text{C}$  時，加入適量之氨水，並將溫度控制在  $85^\circ\text{C}$  下持續攪拌三分鐘，待攪拌結束後將強力磁鐵置於反應器下，進行固液分離。
- V. 待上層液移除後，使用步驟 I 之去離子水進行清洗，並在清洗過程中，將磁性核心置換至反應槽中。
- VI. 將適量之去離子水、氨水及異丙醇形成混合溶液，並將該溶液倒入含有磁性核心之反應槽中並確實密封。
- VII. 並將該反應槽以超音波震盪 30 分鐘，待超音波震盪結束後，置於  $40^\circ\text{C}$  及 500 rpm 轉速下進行恆溫攪拌，使用蠕動幫浦將流速設定為 2 mL/min，並將定量之 TEOS 緩緩滴入至反應槽中，保持恆溫及連續攪拌 5 個小時，實驗裝置圖如圖 3.1 所示。
- VIII. 反應結束時利用強力磁鐵進行固液分離後，快速移除上層液，分離後之膠體則以紅外線燈罩進行隔夜乾燥。
- IX. 乾燥完後之粉體，則置於高溫鍛燒爐中，並在氮氣環境條件下進行升溫程序開始鍛燒，鍛燒完成後即為 ( $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ )。

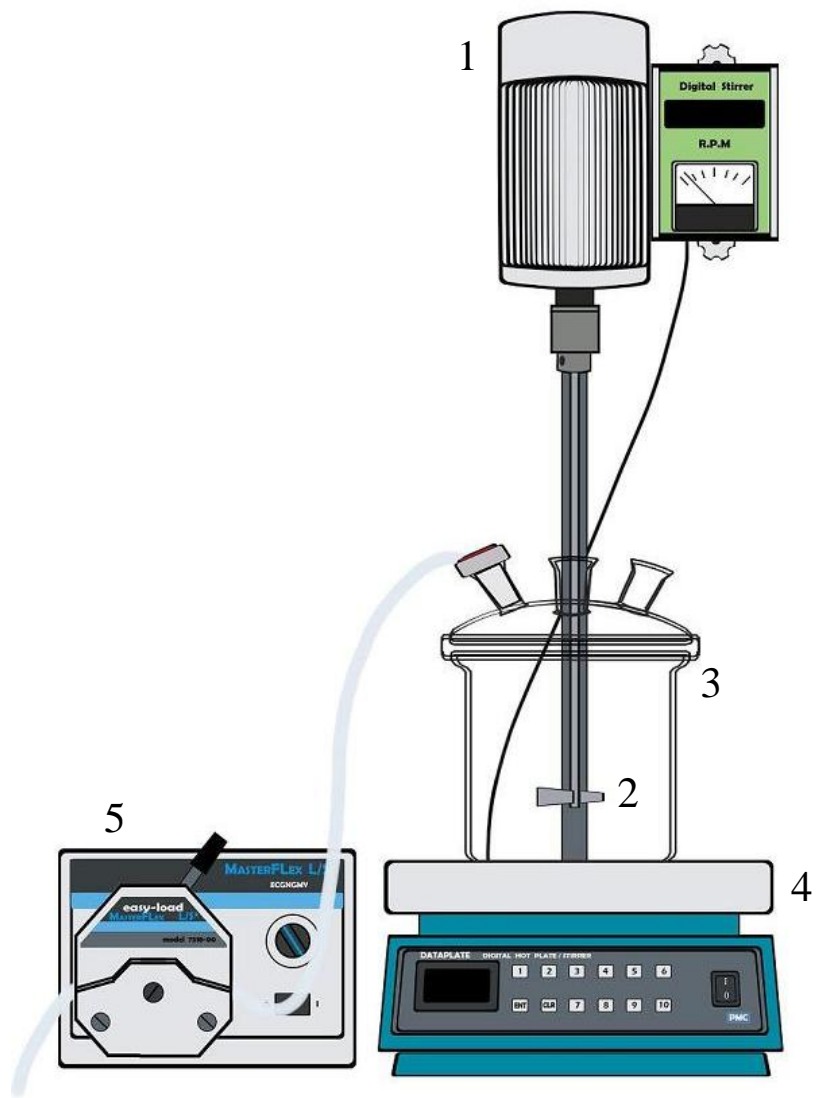


圖 3.1. 合成磁性混合材料之實驗裝置圖：1. 電動攪拌器；2. 鐵氟龍攪拌棒；3. 磁性顆粒反應槽；4. 數字型電磁加熱攪拌器；5. 蠕動幫浦



### 3.3.2 磁性混合材料(G-MNH<sub>2</sub>)之製備步驟—嫁接法(grafting)

- I. 將適量之 SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 置入三角錐形瓶中，並依序加入適量之去離子水、無水乙醇及氨水。
- II. 並將定量之 APTMS 分四次、每次時間間隔為 20 分鐘，加入三角錐型瓶當中。
- III. 以 150 rpm 之轉速下在往復式振盪恆溫水槽進行恆溫震盪，反應時間為 6、12、24 與 36 小時。實驗裝置圖如圖 3.2 所示。
- IV. 待反應時間結束後，以強力磁鐵進行固液分離，並以去離子水清洗至溶液之導電度為 2~3 $\mu$ s/cm 之間。
- V. 將清洗乾淨之顆粒，置入 40°C 之烘箱下隔夜乾燥，即為 G-MNH<sub>2</sub>。

### 3.3.3 磁性混合材料(C-MNH<sub>2</sub>)之製備步驟—共聚法(co-condensation)

- I. 將適量之 SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 置入三角錐形瓶中，並依序加入適量之去離子水、異丙醇及氨水。
- II. 並將定量之 TEOS 與 APTMS 同時加入三角錐型瓶當中。
- III. 以 150 rpm 之轉速下在往復式振盪恆溫水槽進行恆溫震盪，反應時間為 6、12、24 與 36 小時。實驗裝置圖如圖 3.2 所示。
- IV. 待反應時間結束後，以強力磁鐵進行固液分離，並以去離子水清洗至溶液之導電度為 2~3  $\mu$  s/cm 之間。
- VI. 將清洗乾淨之顆粒，置入 40°C 之烘箱下隔夜乾燥，即為 C-MNH<sub>2</sub>。

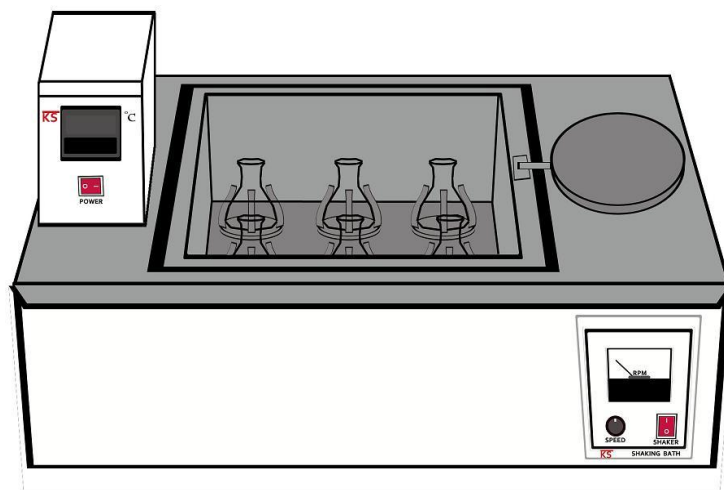


圖 3.2. 往復式振盪恆溫水槽

### 3.4 Cu(II)儲備溶液與檢量線之配製

#### 3.4.1 Cu(II)溶液之配製

- I. 精取 0.366 g 之  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  加入去離子水定量至 1000 mL，待  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  完全溶解且混合均勻後即為 100 mg/L 之 Cu(II)儲備溶液。
- II. 取 100 mL Cu(II)之儲備溶液，並加入去離子水定量至 2000 mL，即為 5 mg/L 之 Cu(II)溶液。

#### 3.4.2 Cu(II)檢量線之配製

- I. 首先配製五個不同濃度的 Cu(II)標準品，分別為 1、2、3、4、5 mg/L。
- II. 並各取 10 mL 不同濃度之 Cu(II)，加入銅離子顯色劑後搖晃均勻，即可觀察到 Cu(II)溶液顏色由透明無色轉變為深紫色，其顏色與 Cu(II)濃度成正比。
- III. 依序將五個不同濃度之標準品由低濃度至高濃度依序注入石英分光比色槽中，分析波長設定為 560 nm，即可開始置入分光光度計中進行分析。
- IV. 分析完後紀錄各個濃度下之吸光值，並繪圖製成檢量線圖表，其相關係數 (correlation coefficient,  $r^2$ ) 須為 0.995 以上。分析結果如表 3.1 所示。

表 3.1. 銅離子顯色劑針對 Cu(II)顯色之分光光度計分析條件

Compound	Wavelength, nm	Range of concentration, mg/L	Standard calibration curve	Correlation coefficient, $r^2$
Cu(II)	560	1-5	$y = 0.1107x + 0.0063$	0.9998

### 3.4.3 Cu(II)吸附實驗

- I. 首先配製 2.0 L 之 Cu(II)反應溶液置於燒杯中，並將精秤好之 2.0 g G-MNH<sub>2</sub> 或 C-MNH<sub>2</sub> 投入燒杯中後，利用杯瓶試驗機設定轉速為 200 rpm 開始進行吸附實驗，實驗裝置如圖 3.3 示。
- II. 總吸附反應時間為 48 小時，採樣時間分別為 0、0.25、0.5、0.75、1、2、4、6、10、16、24、36 與 48 小時，而採樣之總體積不得超過反應溶液的 5% 為原則，且採樣過後之樣品需通過 0.22 μm 之濾碟移除液體中之顆粒後，及可加入銅離子顯色劑於分光光度計下開始進行分析。
- III. 於實驗開始前與實驗結束後利用 pH 計紀錄吸附反應前後之 pH 值的變化，實驗條件如表 3.2 所示。

### 3.4.4 Cu(II)脫附實驗

- I. 將吸附 Cu(II)後之 Cu/G-MNH<sub>2</sub> 或 Cu/C-MNH<sub>2</sub> 經由外加強力磁鐵回收後，以去離子水反覆清洗數次，將磁性混和材料表面上未被吸附之 Cu(II)移除。
- II. 配製 2.0 L 的 0.1 M HNO<sub>3</sub> 溶液至於燒杯中，並將上述清洗過後之 Cu/G-MNH<sub>2</sub> 或 Cu/C-MNH<sub>2</sub> 投入燒杯中，利用杯瓶試驗機設定轉速為 200 rpm 後開始進行脫附實驗。
- III. 脫附時間為 48 小時，採樣後以 0.22 μm 之濾碟移除液體中之顆粒後，以 8 M 之 KOH 調整濾液的 pH 值為 4~6 之間後，在加入銅離子顯色劑於分光光度計下後開始進行分析。
- IV. 於實驗開始前與實驗結束後利用 pH 計紀錄吸附反應前後之 pH 值的變化，實驗條件如表 3.3 示。

### 3.4.5 磁性混合材料之再生試驗

- I. 將脫附後之 G-MNH<sub>3</sub><sup>+</sup> 或 C-MNH<sub>3</sub><sup>+</sup> 置入三角錐形瓶中，並加入稀釋過後之氨水，進行恆溫震盪 1 個小時，將已質子化的 G-MNH<sub>3</sub><sup>+</sup> 或 C-MNH<sub>3</sub><sup>+</sup> 進行去質子化。
- II. 待反應時間結束後，以強力磁鐵進行固液分離，並以去離子水清洗至溶液之 pH 值在 7 以下即可。
- III. 將清洗乾淨之顆粒，置入 40°C 之烘箱下隔夜乾燥，即可重複再利用。

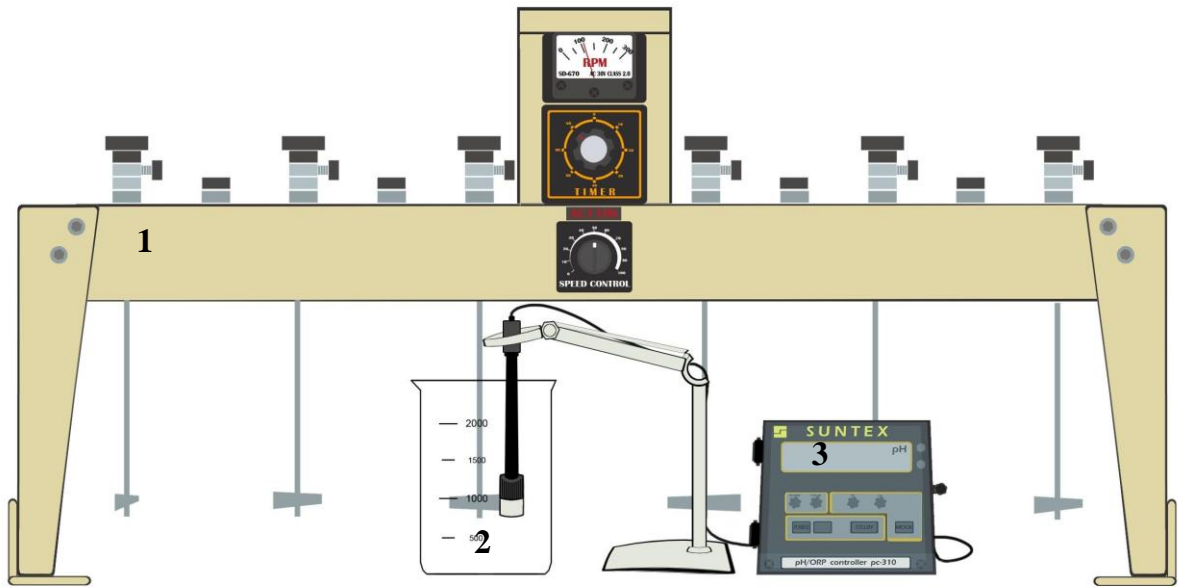


圖 3.3 吸附實驗裝置：1. 杯瓶試驗機；2. 吸附實驗反應槽；3. pH/OR 計



表 3.2 Cu(II)吸附實驗條件

Experimental conditions	
Initial concentration ( $C_0$ ) of Cu(II), mg/L	2、3、4、5、8、10、12、15 與 20
Total volume of solution ( $V_L$ ), L	2.0
Dose of Adsorbent dosage, g/L	1.0
Rotated speed ( $N_r$ ), rpm	200
Temperature, °C	Room temperature(約 20-25°C)
Initial pH	5.3-5.5

表 3.3 Cu(II)脫附實驗條件

Experimental conditions	
Initial concentration ( $C_0$ ) of HNO <sub>3</sub> , mole/L	0.001、0.01、0.1 與 1.0
Total volume of solution ( $V_L$ ), L	2.0
Dose of Adsorbent dosage, g/L	1.0
Rotated speed ( $N_r$ ), rpm	200
Temperature, °C	Room temperature(約 20-25°C)
Initial pH	0.4-3.0

### 3.5 磁性混和材料之物化特性分析所使用到的儀器

#### 3.5.1 表面官能基分析

利用傅立葉轉換紅外光譜儀(Fourier Transform Infrared Spectrometer, FTIR)對磁性混合材料表面上之官能基進行分析。所應用之原理即為當利用紅外光區輻射作用在分子上時，因輻射的能量不足以像紫外光能引起分子內電子能階的躍升，但被分子吸收後則引起振動和轉動能階遷移，並其所產生之吸收光譜則出現在紅外光區。其中分子的振動類型又可分為伸縮振動(stretching vibration)以及變角振動(deformation vibration)又可稱之為彎曲振動(bending vibration)，而振動方式的描述如圖 3.4。

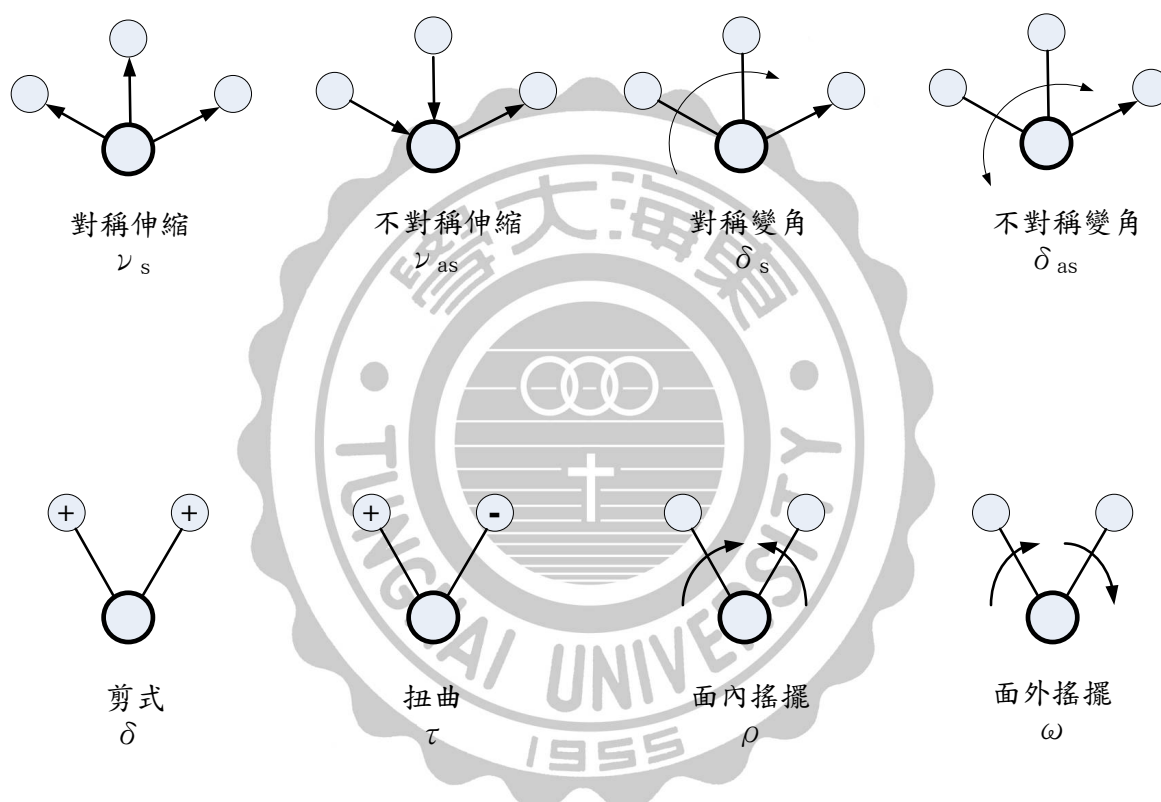


圖 3.4 分子吸收紅外光後所產生之振動型式。

#### 3.5.2 元素分析

以元素分析儀(Elemental Analyzer, EA)是利用垂直式燃燒管，將分析的物質裝在錫製的金屬容器內，加入 1000°C 左右燃燒管，在錫的助燃下可使樣品燃燒的溫度高達 1800°C，使得樣品完全燃燒，再經過銅還原處理後，產生的  $N_2$ 、 $CO_2$ 、 $H_2O$  混合物經過分離管分離後，再藉由熱傳導偵檢器分別測定其含量，即可計算出 C、H 與 N 的重量百分比。而元素分析儀的定量原理則是利用物質在氧化銅等催化劑存在下利用氧氣將其完全燃燒後轉變成  $CO_2$ 、 $H_2O$ 、 $N_2$  及  $NO_x$ ，再利用銅將  $NO_x$  還原成  $N_2$ 。

### 3.5.3 晶相結構

(X-Ray Diffractometer, XRD)其工作原理當 X 射線以繞射角  $\theta$  照射至樣品上時，並依照布拉格公式  $n\lambda=2d\sin\theta$ ，在  $n$  一定時，一種晶體只對應一個繞射角  $\theta$ ，而在試樣中各種晶體的晶面取向為隨機，因此必須在樣品壓片表面平行的晶面才能依照布拉格公式繞射。不同晶體在各自對應的  $2\theta$  角發生繞射，並以  $0^\circ$ - $90^\circ$  轉動樣品，並以樣品的 X 射線繞射圖譜和標準圖譜對照後，及可達到物相的鑑定。

### 3.5.4 飽和磁化強度

以超導量子干涉儀(Supercconducting Quantum Interference Device, SQUID)量測磁性複合材料在定磁場下之磁化強度以及定溫下之磁滯曲線測量，藉由超導線圈，在磁場作用下用以探測磁通量，並可測量極小的磁場，為一種具有極高靈敏度的磁量儀。本實驗條件之外加磁場為 0 至  $\pm 10\text{K Gauss}$ ，溫度範圍： $273\text{K}$ 。

### 3.5.5 熱重分析

分析當物質受熱過程中，發生的物化反應，如分解、氧化、還原、蒸發、昇華或是固相的轉變，使得物質的質量發生變化，因此可以利用熱重分析儀(Thermogravimetric analyzer, TGA)了解物質的熱穩定和在此過程中熱解反應之行為，包含了熱分解溫度以及熱分解速率，了解物質質量與溫度關係的一種技術。而本實驗設計的程序為起始溫度從  $30^\circ\text{C}$  升溫至  $800^\circ\text{C}$ ，並以  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  的速率下進行升溫程序，以及在  $\text{N}_2$  的情況下進行，並紀錄物質隨著溫度的上升其重量的損失。

### 3.5.6 界達電位

界達電位的量測，可以預測顆粒在懸浮液中的分散情況，並可藉由調整 pH 值或是離子強度達到系統的穩定度。而界達電位指的是一顆粒在某一特定的介質中其剪面處的電位。而界達電位越高，顆粒在水溶液中的穩定性也相同的越高，而其顆粒的分散穩定性一般認為在  $\pm 30\text{mV}$  左右，如圖 3.5。實驗設計程序為配製  $0.1\text{N NaCl}$  溶液，並使用  $\text{HCl}$  及  $\text{NaOH}$  調整成各個不同的 pH 值後，投入所要測定之材料並恆溫震盪 24 小時以確定 pH 值達穩定後測量其界達電位用以找出等電位點。

### 3.5.7 穿透式電子顯微鏡

穿透式電子顯微鏡(Transmission Electron Microscopy)主要為利用高能電子束穿透厚度低於  $100\text{nm}$  以下的樣品，並與樣品內的各種組織產生不同程度的散射，散射後之電子通過以透鏡組合之光圈產生不同的明暗對比，再藉由螢光板來去呈現。

### 3.5.8 比表面積分析

比表面積分析主要為利用惰性氣體特在相對壓力下在一範圍內的等溫吸脫附體積，由所得之吸脫附體積由理論經驗式算出樣品的比表面積。本實驗條件為將 0.1 g 的樣品在溫度為 120°C 下去氣 3 小時。

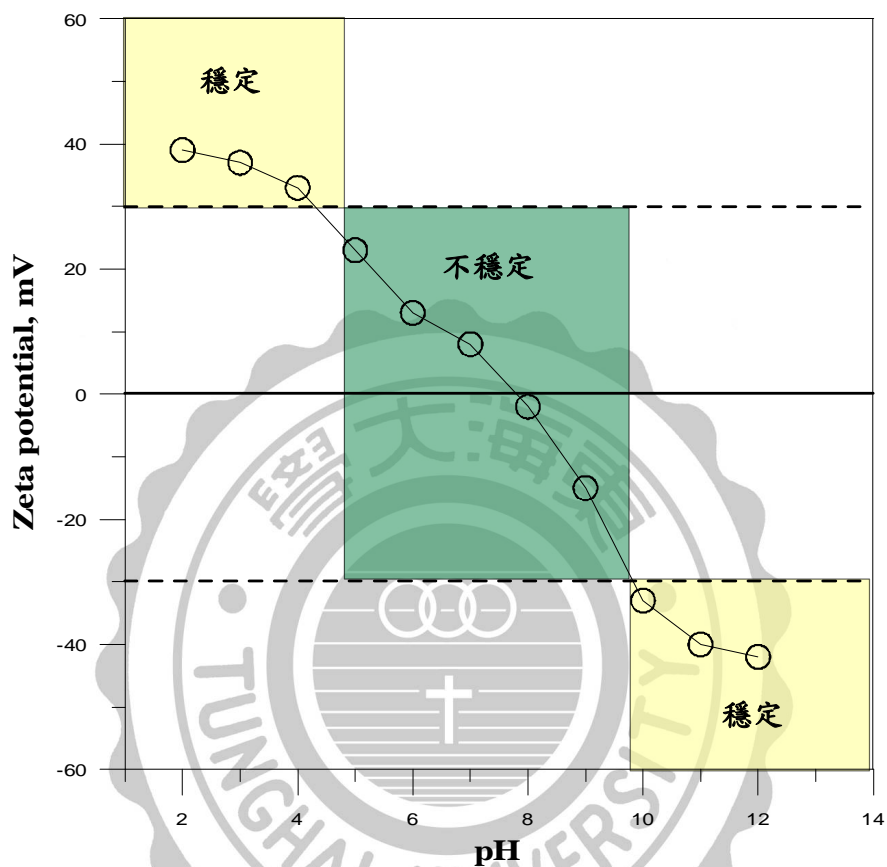


圖 3.5 界達電位與 pH 之關係圖。



## 第四章 結果與討論

### 4.1 磁性混合材料之物化特性鑑定

本節主要利用傅立葉轉換紅外光譜儀 (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR)、元素分析儀 (Elemental Analyzer, EA)、X-ray 繞射儀 (X-ray Diffractometer, XRD)、超導量子干涉磁量儀 (Superconducting Quantum Interference Device, SQUID)、熱重分析儀 (Thermogravimetric analyzer, TGA)、電泳 (Electrophoresis)、穿透式電子顯微鏡 (Transmission Electron Microscopy, TEM) 與比表面積分析儀 (Accelerated Surface Area and Porosimetry, ASAP) 等儀器進行鑑定本研究所自製之磁性混合材料 G-MNH<sub>2</sub> 與 C-MNH<sub>2</sub> 之物理化學特性，其結果分述如下。

#### 4.1.1 磁性混合材料之表面官能基的鑑定

為了瞭解在使用嫁接與共聚此兩種方式是否能確實的將 APTMS 接合在磁性載體上，因此利用 FTIR 光譜分析進行分子鍵結之鑑定，以獲得分子層級之間交互作用的情況。

如圖 4.1 所示，在 FTIR 紅外光譜分析圖中，根據文獻 (Manu et al., 2010) 指出在波數為 463、805 cm<sup>-1</sup> 的位置分別為 Si-O 與 Si-O-Si (symmetric vibrations) 之鍵結，隨之在 960 cm<sup>-1</sup> 為 Si-OH，且可由圖中清楚的觀察到在 1100 cm<sup>-1</sup> 的位置有個非常明顯之 Si-O 吸收波峰的存在 (Montserrat et al., 2010)。經由上述鍵結可說明此三種材料之表面皆為 silica 並帶有 Si-OH 官能基的型態。利用矽烷偶合劑經由嫁接與共聚法修飾過後之表面，可發現到 C-H、-NH<sub>2</sub> 及 N-H 之鍵結，分別在位置 1410、1537 及 1634 cm<sup>-1</sup> (Cherkouk et al., 2009; Manu et al., 2010; Zanjanchi et al., 2010)，可證明此兩種合成方式皆能有效的將 APTMS 共價鍵結於 SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 上，但因皆為弱吸收波峰，較不明顯且不易觀察到。而在 590 cm<sup>-1</sup> 的 Fe-O 鍵可表示此三種磁性混合材料皆帶有鐵氧化物 (Lan et al., 2011)。

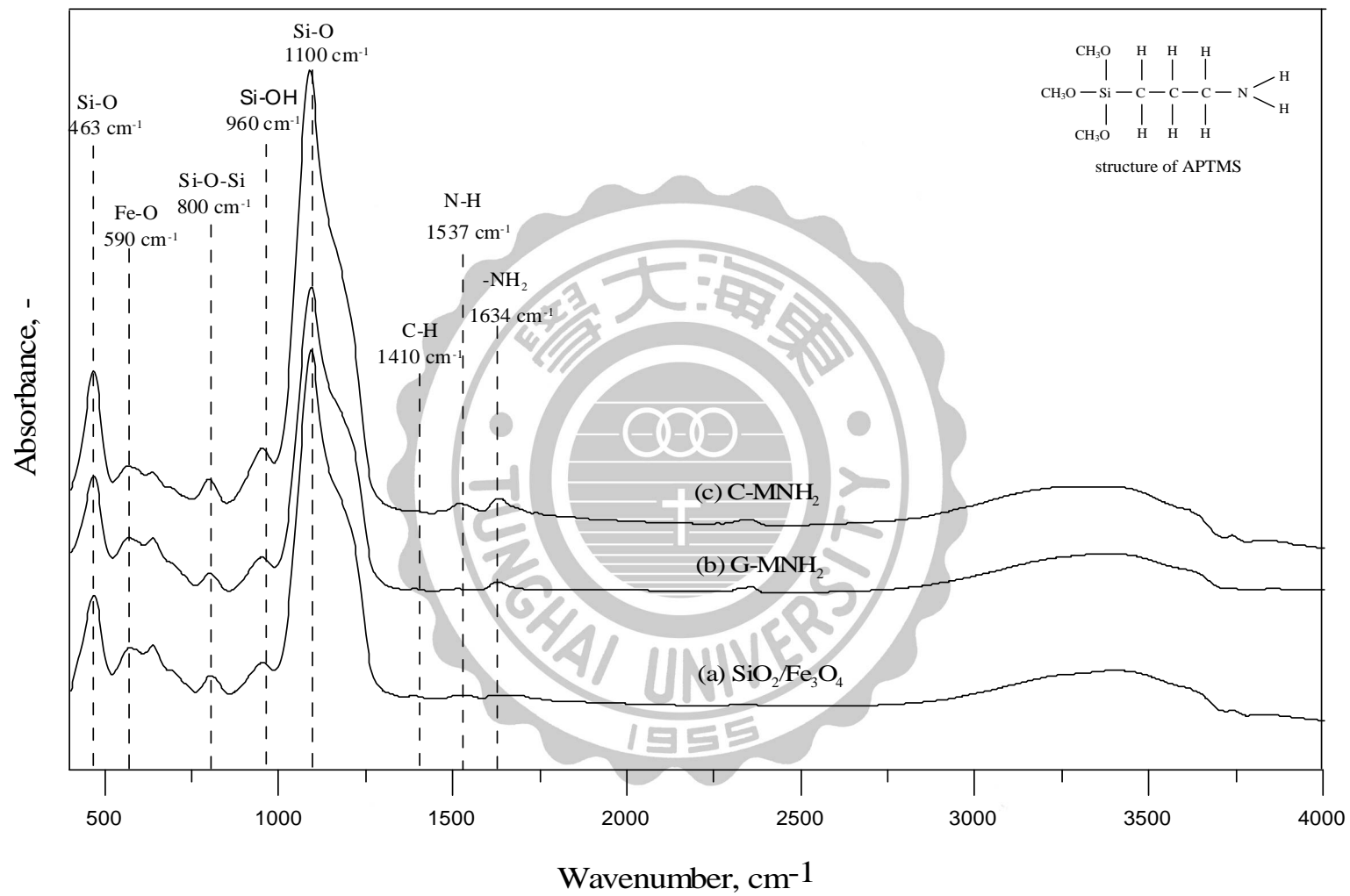


圖 4.1 磁性混合材料之 FTIR 圖譜；(a)  $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ；(b) G-MNH<sub>2</sub>；(c) C-MNH<sub>2</sub>，插圖為 APTMS 結構圖。

#### 4.1.2 磁性混合材料之元素分析

在上一小節透過表面官能基的鑑定得知嫁接與共聚此兩種方式能確實的將 APTMS 接合在磁性載體上，而為了加以瞭解在反應過程中所添加的矽烷偶合劑量以及在不同合成反應時間裡所影響到 APTMS 披覆在磁性載體上的濃度，因此經由元素分析儀分析磁性混和材料上 N 元素的含量。

##### 4.1.2.1 G-MNH<sub>2</sub> 之元素分析

利用嫁接法控制添加不同濃度之 APTMS 後合成出不同的 G-MNH<sub>2</sub> 混合材料，應用於對 Cu(II) 進行吸附實驗，並由其吸附量判斷最佳添加之 APTMS 劑量，結果如圖 4.2 所示。由圖中可發現隨著 APTMS 添加劑量的增加可以提高對於 Cu(II) 之吸附量，而當 APTMS 的添加劑量為 0.08 mL 時，已達到最大 Cu(II) 之吸附量，表示在此濃度下，為磁性載體所能嫁接上最大之 APTMS 劑量，因此將此添加量作為最佳 APTMS 濃度。爾後再將各種不同 APTMS 濃度之 G-MNH<sub>2</sub> 進行元素分析，試圖了解是否隨著 APTMS 添加劑量的增加，磁性混合材料上之 N 元素是否也隨之增加。結果如表 4.1 可得知隨著 APTMS 添加劑量的增加其複合材料上之 N 元素量也跟著上升，並且當添加劑量為 0.08 及 0.16 mL 時之 G-MNH<sub>2</sub> 其表面上的 N 元素量並無顯著的變化，因此間接證實當 APTMS 之添加劑量為 0.08 mL 時已達到此磁性載體所能嫁接上之最大濃度。

在找出使用嫁接法時最佳添加之 APTMS 劑量後，接著在相同條件下進行不同合成反應時間之實驗，結果如圖 4.3，可發現隨著合成反應時間的增加相對的 Cu(II) 之吸附量也隨之上升，並當合成反應時間為 24 小時可達到最大 Cu(II) 之吸附量，之後持續增加合成反應時間對於 Cu(II) 之吸附量也並無太大的變化，相同的在元素分析上其 N 含量也無任何的變動，表示在固定 APTMS 劑量為 0.08 mL 且反應 24 小時後已達到在此濃度下所能嫁接上最大 APTMS 量。因此在本系統下，利用嫁接合成方式最佳之 APTMS 添加劑量為 0.08 mL，即為 3.04 mM/g APTMS，以及最佳合成反應時間為 24 小時。

##### 4.1.2.2 C-MNH<sub>2</sub> 之元素分析

在使用共聚法合成時，首先合成出不同 APTMS:TEOS 比例之 C-MNH<sub>2</sub> 之複合材料，再對 Cu(II) 進行吸附實驗，並以其吸附量判斷最佳合成 APTMS:TEOS 之比例，結果如圖 4.4 所示。可由圖中得知在 APTMS:TEOS=0.2 時有最佳 Cu(II) 之吸附量，但在實驗結束後，利用強力磁鐵進行固液分離時，觀察到在 APTMS:TEOS 為 0.2 與 0.1 之上層溶液會有輕微之混濁現象，判斷為 TEOS 溶出所導致，因此不適合作為最佳之添加劑量比。而 APTMS:TEOS 為 0.075、0.05 與 0.025 之比例時，雖上層液呈透明狀，但仍取其清澈之上層液進行 TOC 的分析，其結果分別為 6.79、3.99 與 2.90 mg/L，因而藉由最小之 TOC 值作為最佳 APTMS:TEOS 之比。

在 APTMS:TEOS=0.025 為最佳之比例後進行在不同合成反應時間下對 Cu(II) 吸附之影響。由圖 4.5 可觀察到在不同合成反應時間下對 Cu(II) 吸附量之影響不大，並考量到在實驗操作期間的便利性，因此選用 24 小時作為合成反應時間。因此在以共聚法合成 C-MNH<sub>2</sub> 時，最佳之 APTMS:TEOS 為 0.025，及為 3.23 mM/g APTMS，且選擇 24 小時為合成反應時間。

在合成出不同比例之 APTMS:TEOS，與其在最佳比例下進行不同反應時間合成出的 C-MNH<sub>2</sub> 之混合材料，並對其進行元素分析如表 4.2 所示。可得知隨

著 APTMS:TEOS 比例之增加，相對的在 N 元素的含量上也隨之增加，並且也可由此佐證在使用本研究之方式合成時，時間對於合成 C-MNH<sub>2</sub> 上並無太大的變化。在原 APTMS 分子式為 H<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>，經水解後縮合在磁性載體上，因甲氧基(OCH<sub>3</sub>)脫去後，其 C/N 比理論值應為 3，透過表 4.1 與 4.2 可得知不管是在使用嫁接或是共聚合成方式上，其 C/N 比接近於 3，與理論值相差不遠。

表 4.1 G-MNH<sub>2</sub> 磁性混合材料之 C、N 元素分析

Absorbent, G-MNH <sub>2</sub>				Absorbent, G-MNH <sub>2</sub>			
APTMS loading mass, mL	N %, (wt.%)	C %, (wt.%)	C/N, (mol/mol)	Reaction time, hr	N %, (wt.%)	C %, (wt.%)	C/N, (mol/mol)
0.005	0.28	0.72	3.00	6	0.30	0.81	3.15
0.02	0.30	0.80	3.11	12	0.33	0.90	3.18
0.08	0.36	0.95	3.08	24	0.36	0.95	3.08
0.16	0.35	0.93	3.10	36	0.37	0.95	3.00

表 4.2 C-MNH<sub>2</sub> 磁性混合材料之 C、N 元素分析

Absorbent, C-MNH <sub>2</sub>				Absorbent, C-MNH <sub>2</sub>			
APTMS:TEOS	N %, (wt.%)	C %, (wt.%)	C/N, (mol/mol)	Reaction time, hr	N %, (wt.%)	C %, (wt.%)	C/N, (mol/mol)
0.025	0.42	1.11	3.08	6	0.41	1.15	3.27
0.05	0.51	1.35	3.09	12	0.43	1.13	3.07
0.075	0.66	1.79	3.16	24	0.42	1.11	3.08
				36	0.44	1.16	3.08

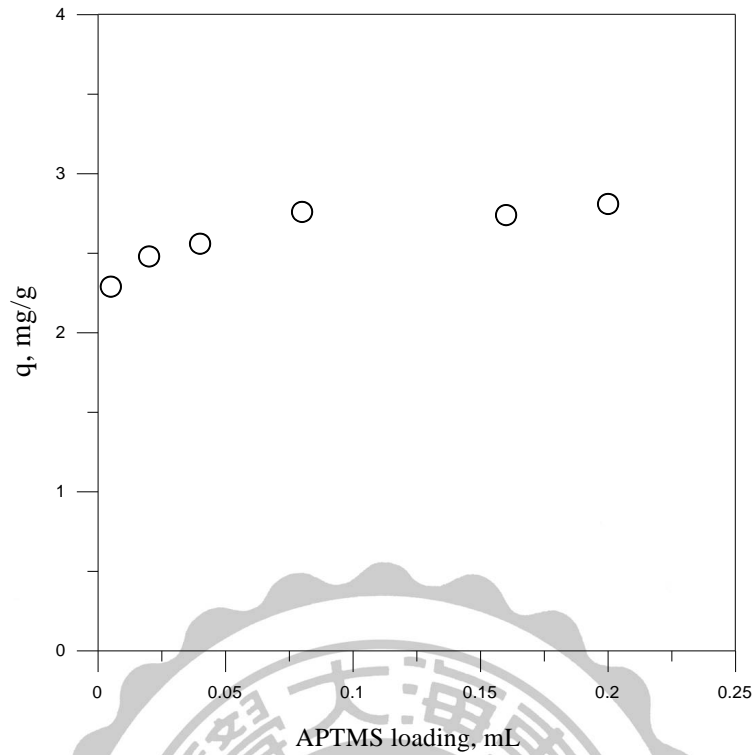


圖 4.2 不同 APTMS 添加劑量之 G-MNH<sub>2</sub> 對 Cu(II) 之吸附量影響。實驗條件為 Cu(II) 之 C<sub>0</sub>=5 mg/L、G-MNH<sub>2</sub> 投入劑量為 1 g/L、反應體積為 1 L、吸附時間為 24 小時且在轉速 200 rpm 下進行此實驗。

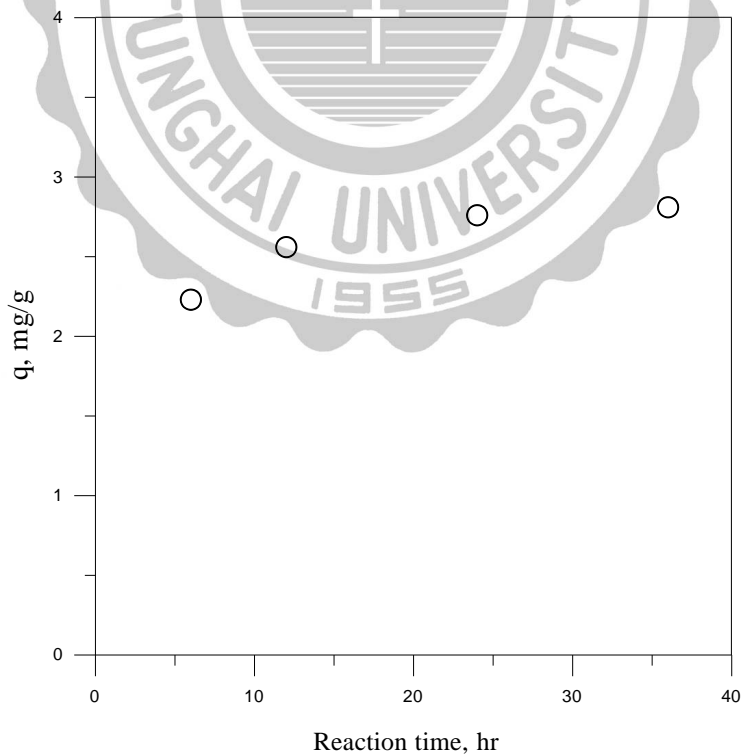


圖 4.3 最佳 APTMS 劑量之 G-MNH<sub>2</sub> 在不同合成反應時間下對 Cu(II) 之吸附量影響。實驗條件為 Cu(II) 之 C<sub>0</sub>=5 mg/L、G-MNH<sub>2</sub> 投入劑量為 1 g/L、反應體積為 1 L、吸附時間為 24 小時且在轉速 200 rpm 下進行此實驗。

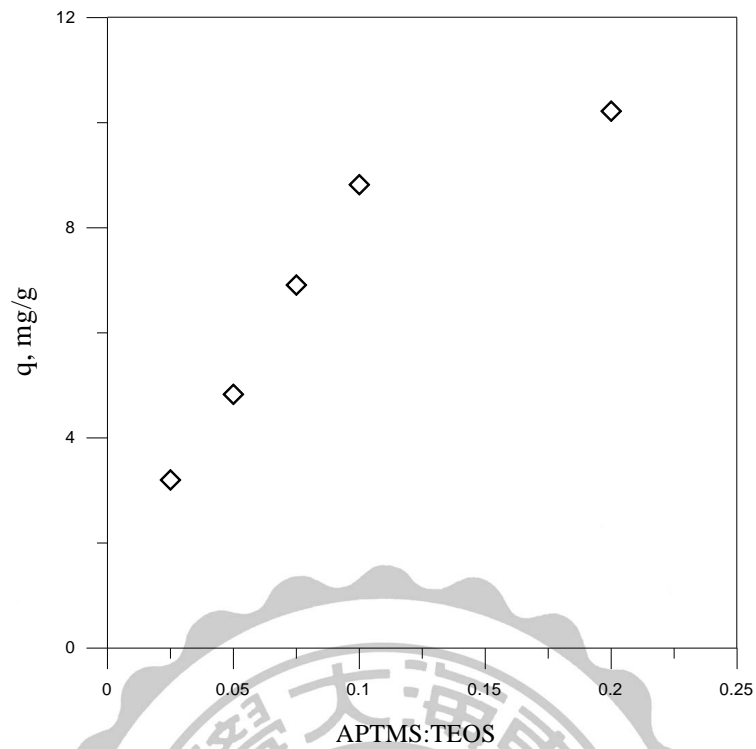


圖 4.4 不同 APTMS:TEOS 之 C-MNH<sub>2</sub> 對 Cu(II) 之吸附量影響。實驗條件為 Cu(II) 之 C<sub>0</sub>=20 mg/L、C-MNH<sub>2</sub> 投入劑量為 1 g/L、反應體積為 1 L、吸附時間為 24 小時且在轉速 200 rpm 下進行此實驗。

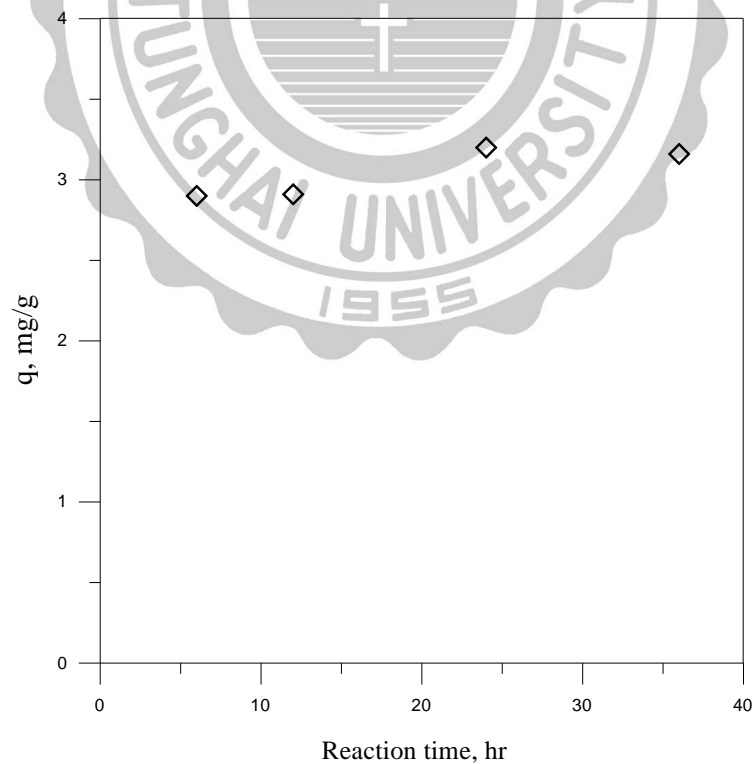


圖 4.5 最佳 APTMS:TEOS 之 C-MNH<sub>2</sub> 在不同合成反應時間下對 Cu(II) 之吸附量影響。實驗條件為 Cu(II) 之 C<sub>0</sub>=20 mg/L、C-MNH<sub>2</sub> 投入劑量為 1 g/L、反應體積為 1 L、吸附時間為 24 小時且在轉速 200 rpm 下進行此實驗。

### 4.1.3 磁性混合材料之晶相鑑定

磁性核心( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )、複合上  $\text{SiO}_2$  後之磁性載體( $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ )、及利用嫁接與共聚方式所披覆上 APTMS 後之 XRD 圖譜見圖 4.6。根據 Joint Committee on Powder Diffraction Standard(JCPDS)，其  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ (JCPD:03-0356)之磁鐵礦相(Magnetite)之標準 XRD 圖譜在  $2\theta$  角分別為 30.16、32.05、35.45、43.25、53.54、56.78、62.72 以及 73.99 會有波峰的產生，見圖 4.6(a)所示。並可從此圖中了解到本研究所合成出之磁性核心鐵氧化物之晶型為磁鐵礦相且在複合上  $\text{SiO}_2$  以及 APTMS 後其  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  之 XRD 圖譜並無任何的變化，由此可知在利用  $\text{SiO}_2$  及 APTMS 修飾完後並不會造成  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁鐵礦晶相的改變。但從此圖中會觀察到在披覆上  $\text{SiO}_2$  後之混合材料在  $2\theta$  約為  $20\sim 25^\circ$  之間都有一較明顯且較寬闊之波峰存在，此為無定形的  $\text{SiO}_2$  層(Vargas et al., 2011)，並可發現利用共聚法所合成出之 C-MNH<sub>2</sub> 如圖 4.6(e) 其角度在  $20\sim 25^\circ$  之波峰更為明顯的原因，則是因為所使用的共聚法所合成之混合材料會有較厚的  $\text{SiO}_2$  層所導致，因此也使得在  $2\theta$  角為 30.16 時之  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  特徵波峰較不明顯。

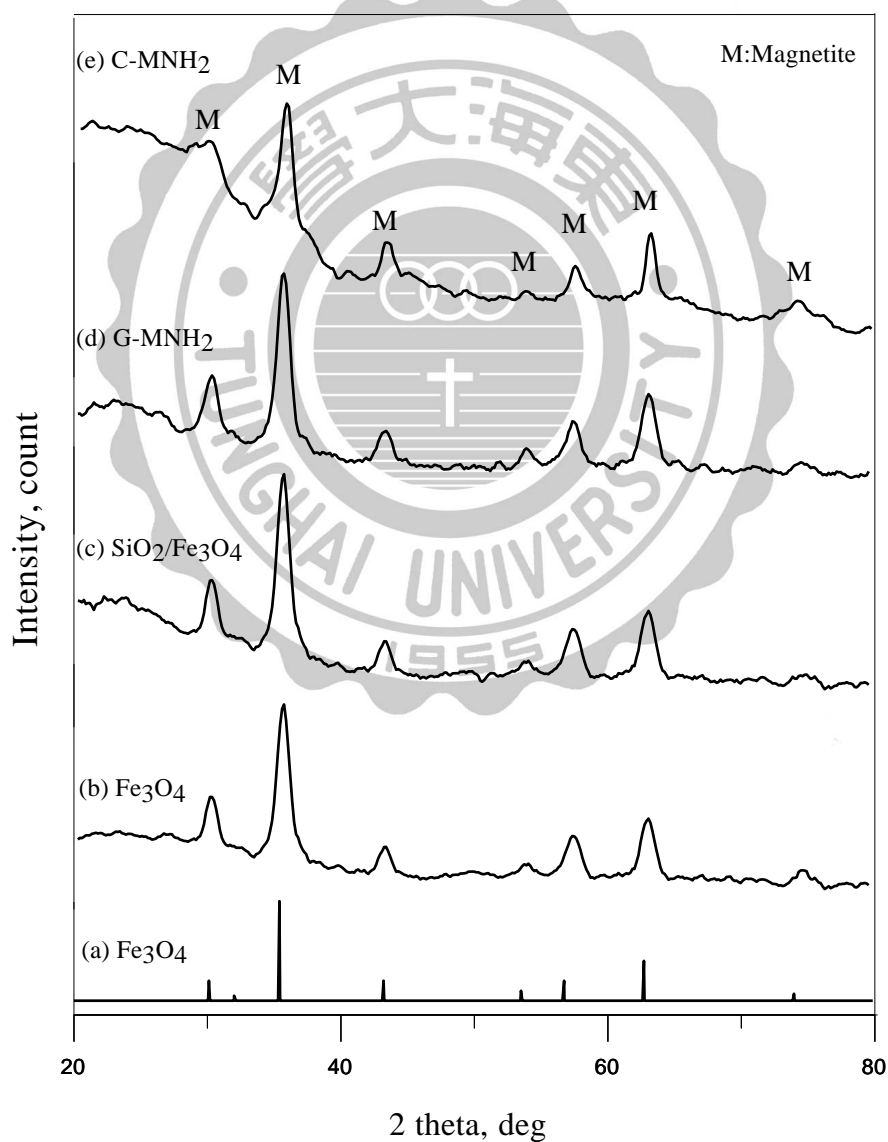


圖 4.6 磁性混合材料之 XRD 圖譜；(a) JCPDS 標準之  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  圖譜；(b)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ，(c)  $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ；(d) G-MNH<sub>2</sub>；(e) C-MNH<sub>2</sub>

#### 4.1.4 磁性混合材料之飽和磁化強度

在經由 XRD 分析得知本研究所合成出之磁性核心為  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  之磁鐵礦相後，為了要瞭解其所帶有之磁化強度，因此藉由超導量子干涉磁量儀進行分析，結果如圖 4.7 為磁性核心  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  與磁性載體  $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ，以及經由矽烷偶合劑改質過後之 G-MNH<sub>2</sub> 與 C-MNH<sub>2</sub> 此四種材料之飽和磁化強度。由圖中可得知在未包覆上  $\text{SiO}_2$  前之磁性核心的飽和磁化強度為  $65.2 \text{ emu g}^{-1}$ ，而當  $\text{SiO}_2$  將磁性核心包覆住後之單位質量飽和強度則下降至  $27.4 \text{ emu g}^{-1}$ ，而飽和磁化強度下降之原因則為因  $\text{SiO}_2$  包覆住  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的同時也增加了顆粒的厚度，而當此磁性混合材料之厚度增加時，相對的也使得顆粒核心之中心距離顆粒表面也相對之增加，因此顆粒之單位質量飽和強度也會同時跟著下降。而在經過嫁接與共聚此兩種方式以 APTMS 改質後之磁性混合材料其飽和磁化強度分別為 26.4 與  $17.6 \text{ emu g}^{-1}$ 。由此數據可了解到在使用嫁接法對  $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$  進行改質時，其飽和磁化強度僅些微之降低為因矽烷偶合劑所能提供的厚度和質量並無法像  $\text{SiO}_2$  較為明顯，而在使用共聚法所合成出的磁性複合材料因其所用披覆上的  $\text{SiO}_2$  層也較厚之緣故，所以飽和磁化強度下降得也較為明顯。

而本篇所使用之共沉澱法以及溶膠凝膠法所製備出的磁性核心與磁性載體及其經過兩種不同改質的方式所合成出的磁性混合材料皆為超順磁性 (superparamagnetic)，因而此磁性複合材料能均勻的分布在反應溶液當中，並且可以經由簡單的外加磁場進行固液分離之行為，故當移除外加磁場後也不會有殘餘之磁力存在。





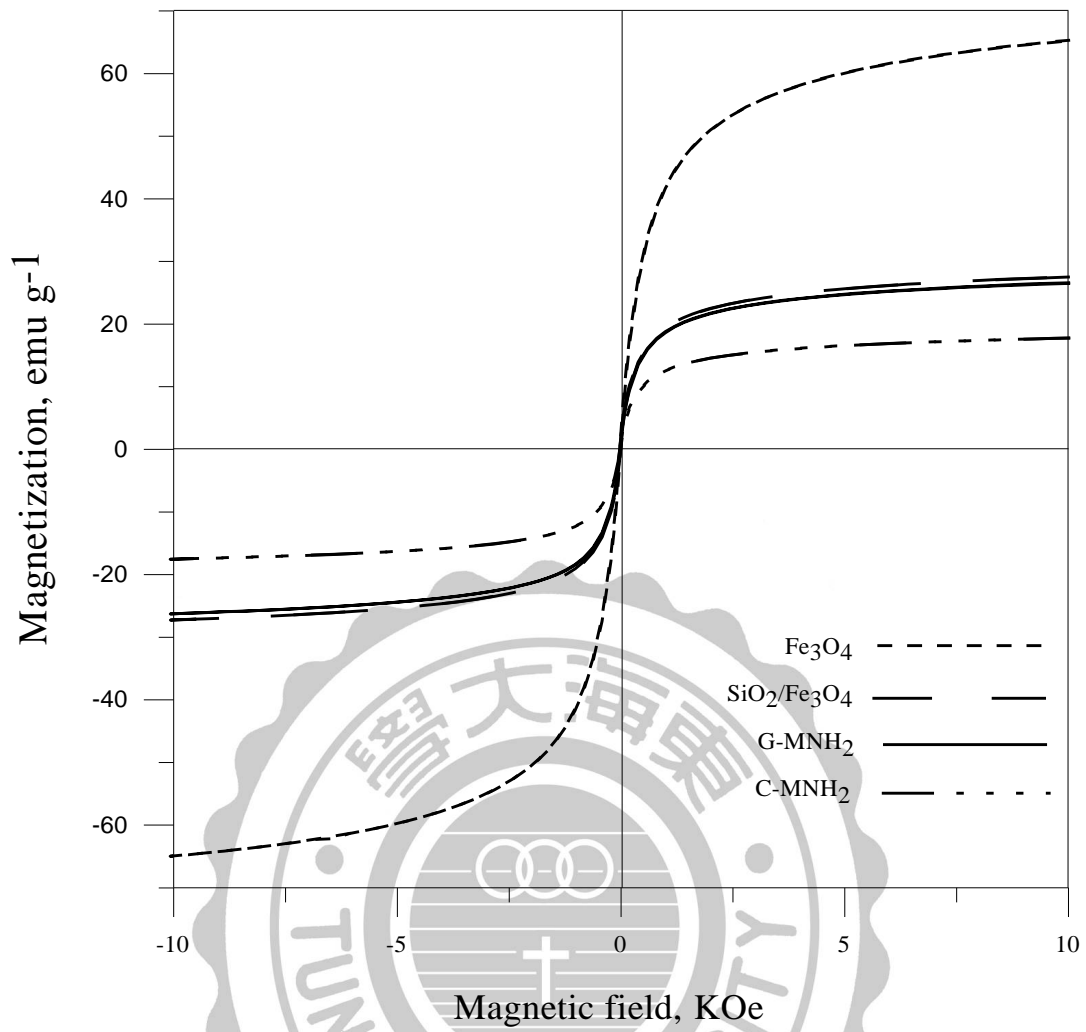


圖 4.7 磁性混合材料之飽和磁化強度；(-----)：Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>；(— —)：SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>；(——)：G-MNH<sub>2</sub>；(— · —)：C-MNH<sub>2</sub>。

#### 4.1.5 磁性混合材料之熱重分析

圖 4.8 為 APTMS 與磁性混合材料之熱重分析，在氮氣環境下由室溫約 30 °C 加熱至 800 °C，觀察 APTMS 與磁性混合材料在這段升溫之過程當中其質量損失，以便瞭解其熱穩定性。從圖 4.8 可得知 APTMS 的重量損失可分為兩個階段，在 300 °C 前的重量損失為 72 %，並至 500 °C 後達平衡，最後 APTMS 總質量損失為 93 %。圖 4.9 則是此三種磁性複合材料  $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、G-MNH<sub>2</sub> 與 C-MNH<sub>2</sub> 之重量損失分別為 6.0、10.5 與 11.4 %，而在初期之重量損失約在 100 °C 前，為表面附著之水份的蒸發，並可觀察到在此時  $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$  的重量損失已經趨近於平緩，但使用嫁接與共聚法所合成出的 G-MNH<sub>2</sub> 與 C-MNH<sub>2</sub> 即使在升溫超過 100 °C 之後，還是可以明顯的看出重量損失持續不斷的在上升，而此時損失的部分大約又可分為中期與後期。而由文獻(Vargas et al., 2011)指出在中期的部分約為 150 °C，則是因為矽烷偶合劑上未水解完全所餘留下之甲氧基(OCH<sub>3</sub>)的斷裂，而在後期的部份則是 APTMS 上之 C-H 鍵的斷裂同時包含了氮官能基的消失所引起的。同時由此圖可以觀察到使用共聚法所合成出之混合材料比起使用嫁接法其重量損失也相對較高的原因則是因為使用共聚法其顆粒上所披覆之矽烷偶合劑量也相對較多之原因。

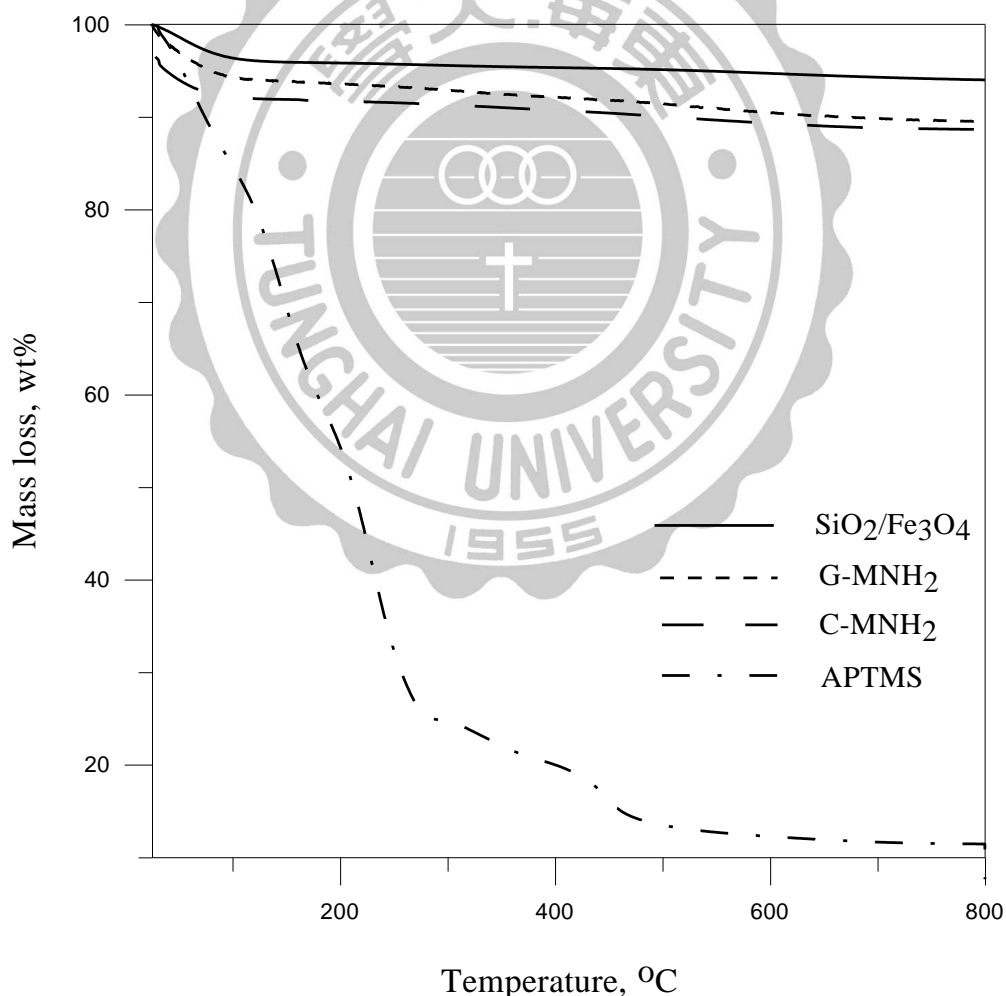


圖 4.8 APTMS 與磁性混合材料之熱重分析；(—)： $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ；(---)：G-MNH<sub>2</sub>；(— —)：C-MNH<sub>2</sub>；(— · —)：APTMS。實驗升溫條件以 10 °C/min，並由 30 °C 加熱至 800 °C，在 N<sub>2</sub> 環境下進行升溫程序。

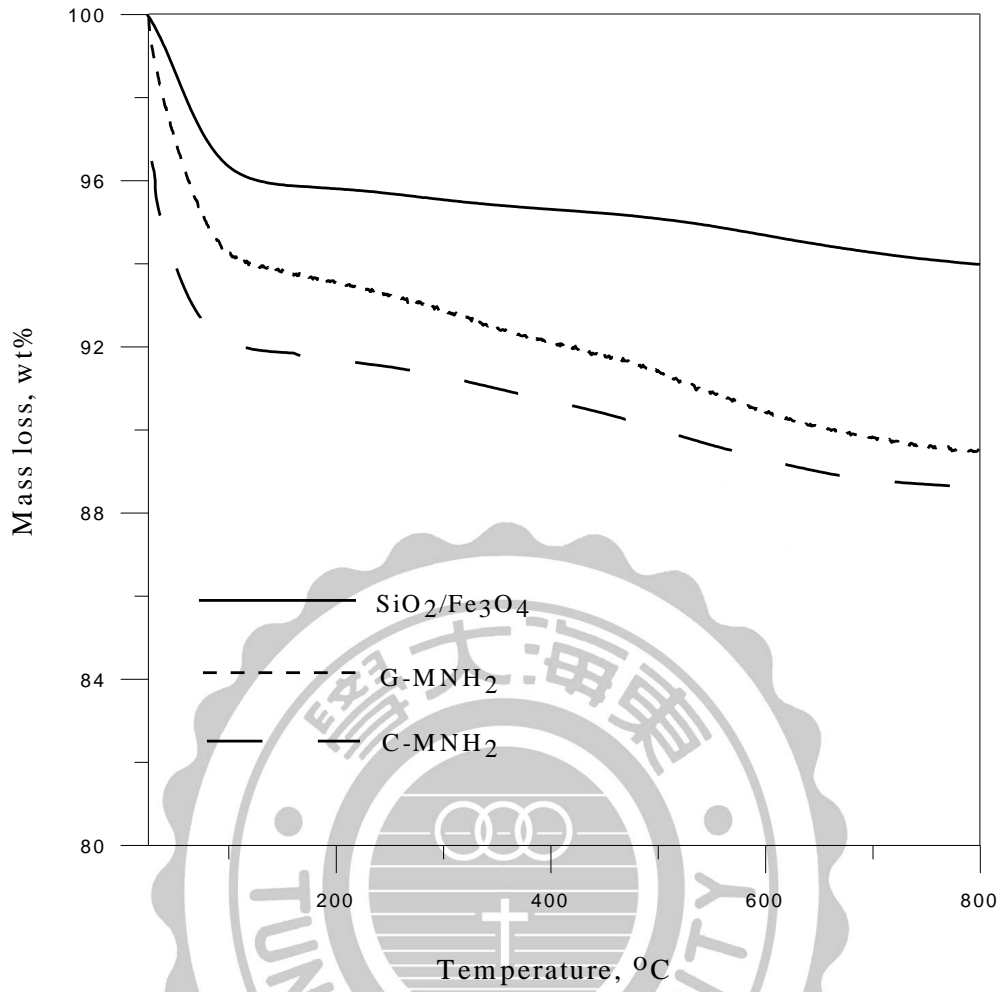


圖 4.9 磁性混合材料之熱重分析；(—)：SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>；(---)：G-MNH<sub>2</sub>；(— —)：C-MNH<sub>2</sub>。實驗升溫條件以 10°C/min，並由 30°C 加熱至 800°C，在 N<sub>2</sub> 環境下進行升溫程序。

#### 4.1.6 磁性混合材料之界達電位

利用界達電位計進行量測在未合上 APTMS 前，以及利用嫁接與共聚法兩種不同合成方式將 APTMS 複合在  $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$  上後之等電位點的變化，如圖 4.10 可發現在未與 APTMS 發生反應前的  $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$  之  $\text{pH}_{\text{zpc}}$  約為 4.7，而在複合上 APTMS 後之  $\text{pH}_{\text{zpc}}$  則大約落在 7.1 左右，並且可由圖中可觀察到不管是利用嫁接或是共聚法所合成出之磁性混合材料其界達電位不管在任何 pH 值下幾乎為重疊的。由此結果可得知此兩種合成方式對等電位點並無太大的影響。

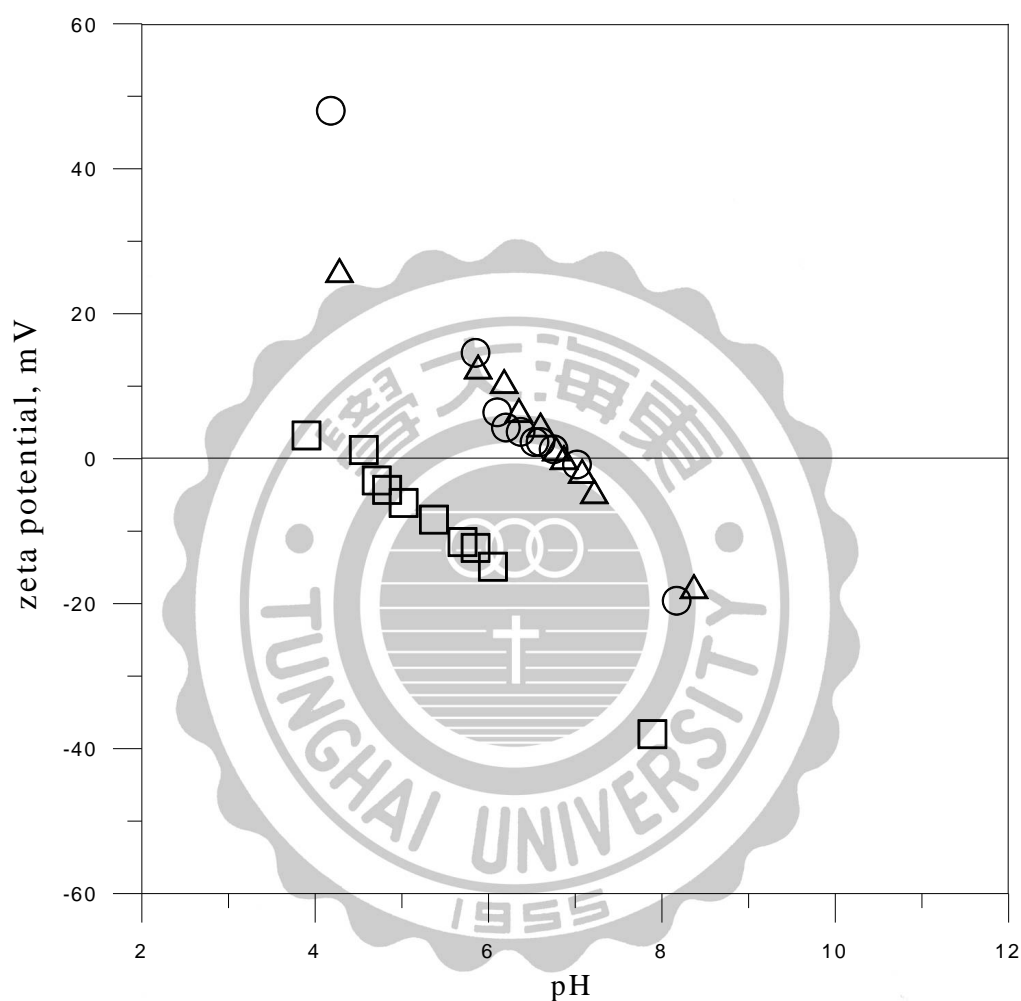


圖 4.10 磁性混合材料之介達電位，其離子強度為 0.1 N NaCl。□： $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、○：G-MNH<sub>2</sub>、△：C-MNH<sub>2</sub>。

#### 4.1.7 磁性混合材料之表面結構觀察

經由穿透式電子顯微鏡觀察未經矽烷偶合劑改質之裸露的磁性核心( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )與磁性載體( $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ )，以及經改質修飾過後之 G-MNH<sub>2</sub> 與 C-MNH<sub>2</sub> 此四種材料之粒徑大小與其分散性，結果如圖 4.11 所示。圖 4.11(a)為裸露的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ，並且經由圖中判斷  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的大小約落在 10 nm，但所合成出的磁性核心呈現出一聚集之現象，而圖 4.11(b)為  $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ，經由圖中可看出在顆粒與顆粒間有層薄且半透明狀之薄膜包覆著則為  $\text{SiO}_2$  層。而使用嫁接之方式合成出 G-MNH<sub>2</sub> 如圖 4.11(c)並與圖 4.11(b)極為相似，但無法經由 TEM 看出矽烷偶合劑是否接合在表面上，而文獻(Vargas et a., 2011)指出在嫁接上 APTMS 對於顆粒會產生一聚集之現象。圖 4.11(d)則為利用共聚法合成出之 C-MNH<sub>2</sub>，可由圖中明顯看出有較厚半透明狀之薄膜包覆著  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ，此因所用的共聚法會使用較多的 TEOS，因此合成出的顆粒也會有較厚之  $\text{SiO}_2$  層，並可經由圖下之比例尺得知其顆粒之尺寸也相對較大，此結果不僅可經由 TEM 圖得知，相對的在 SQUID 上也相呼應。

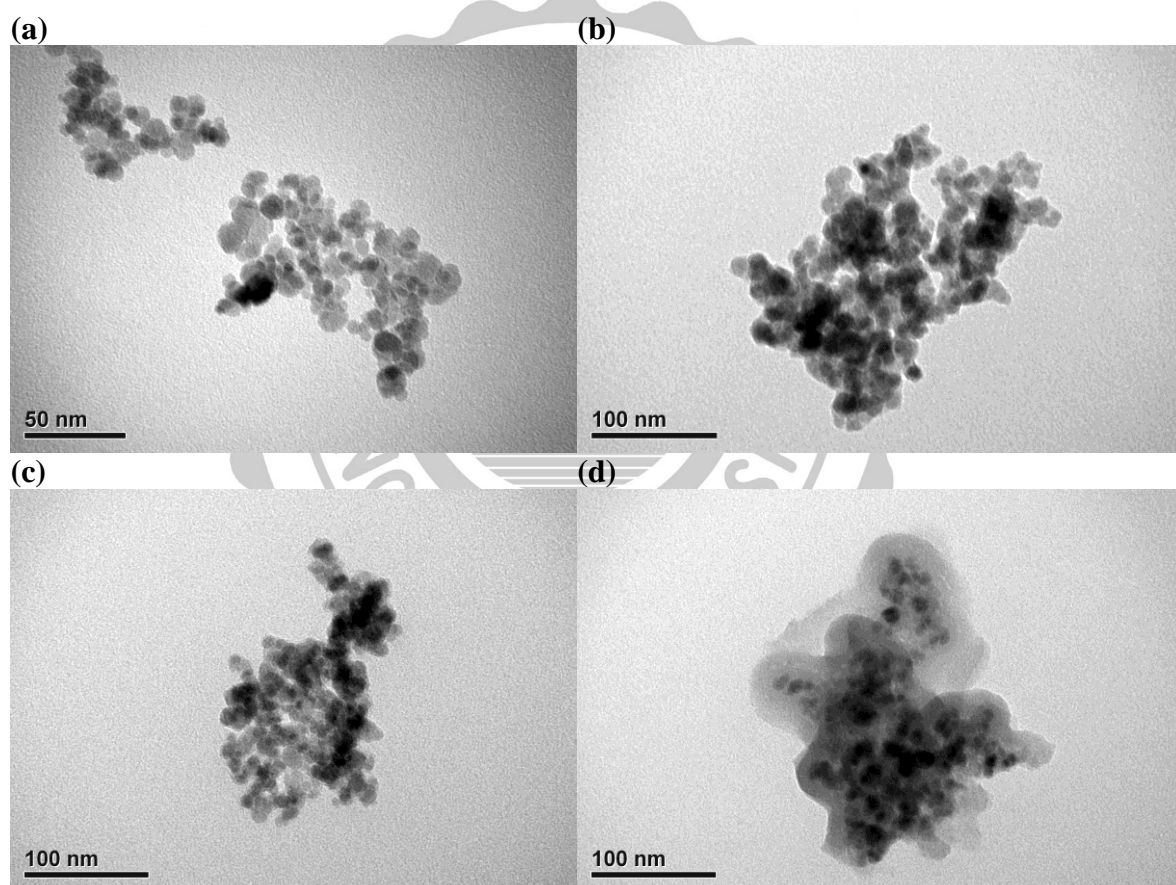


圖 4.11 磁性混合材料之表面結構觀察；(a)： $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ；(b)： $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ；(c)：G-MNH<sub>2</sub>；(d)：C-MNH<sub>2</sub>。

#### 4.1.8 磁性混合材料之比表面積分析

透過比表面積分析儀可以得知在經由矽烷偶合劑表面修飾過後之 G-MNH<sub>2</sub> 與 C-MNH<sub>2</sub> 之比表面積的變化，結果如表 4.3 所示，及其氮氣吸脫附曲線圖如圖 4.12~4.14。在等溫條件下，其吸附劑之飽和吸附量與系統的相對分壓有關，用以描述此關係的曲線則稱之等溫吸附曲線，並且依吸附劑與吸附質之間的特性又可分為五大類。根據 IUPAC 的分類得知本研究所合成出之 SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、G-MNH<sub>2</sub> 與 C-MNH<sub>2</sub> 磁性混合材料皆屬於第二類型，而此類之吸附曲線屬於無孔洞材料亦或是孔洞直徑大於微孔之吸附劑，再經由圖中觀察到此三種混合材料之脫附曲線與吸附曲線間產生並無法完全重疊，則此脫附滯留現象其原因推斷為因合成出之磁性混合材料經由 TEM 圖可看出皆有團聚之現象，因而造成顆粒與顆粒間所形成之孔隙所導致。且在經由嫁接法將矽烷偶合劑修飾在磁性載體上後會使得顆粒產生一聚集之現象(Vargas et a., 2011)以及顆粒間之孔隙經 APTMS 填滿後造成 BET 下降。而在透過共聚法合成時因合成方式會形成一尺寸較大之磁性混合材料，可由 TEM 圖得知，因此相對的在比表面積上會比經由嫁接法而更為下降。

表 4.3 磁性混合材料之比表面積

Absorbent	BET surface area, m <sup>2</sup> /g
SiO <sub>2</sub> /Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	31.38
G-MNH <sub>2</sub>	25.64
C-MNH <sub>2</sub>	23.01

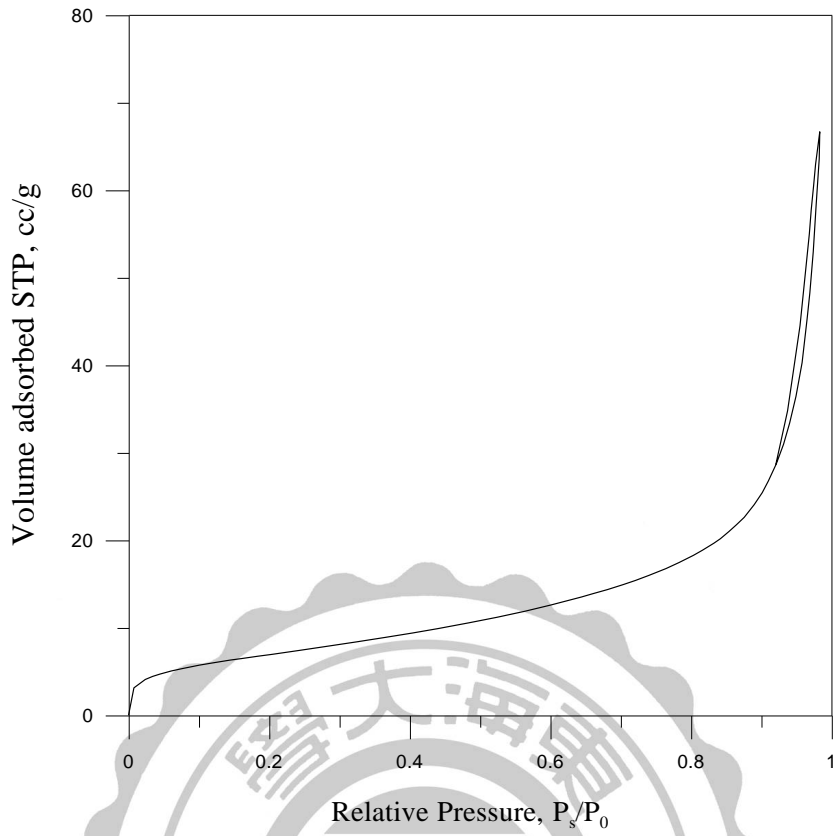


圖 4.12 SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 之氮氣吸脫附曲圖。

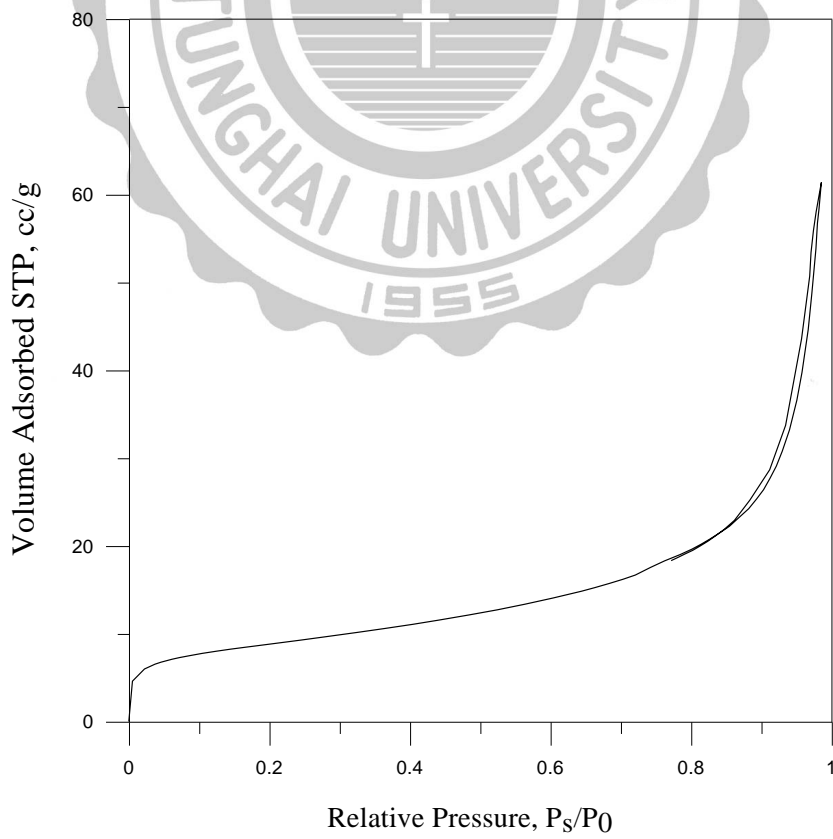


圖 4.13 G-MNH<sub>2</sub> 之氮氣吸脫附曲線圖。

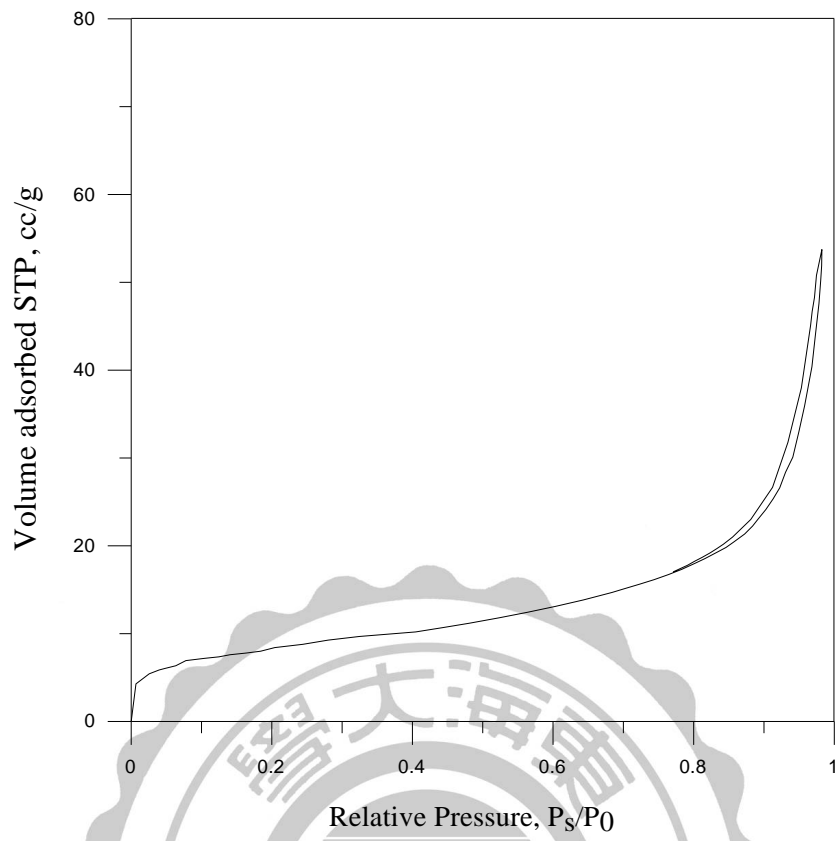


圖 4.14 C-MNH<sub>2</sub>之氮氣吸脫附曲線圖。



## 4.2 磁性混合材料對 Cu(II)之吸附動力行為

本節分別描述 Cu(II)在 G-MNH<sub>2</sub>與 C-MNH<sub>2</sub>此兩種吸附系統以假一階動力方程式(pseudo-first-order equation)、假二階動力方程式(pseudo-second-order equation)與 Elovich rate equation 進行模擬。

### 4.2.1 G-MNH<sub>2</sub> 對 Cu(II)之吸附動力行為模擬

以假一階、假二階與 Elovich rate equation 吸附動力式預測 Cu(II)在 G-MNH<sub>2</sub>之吸附動力行為。首先配製不同初始濃度分別為 2、3、5、12 與 20 mg/L 的 Cu(II)下，利用 G-MNH<sub>2</sub> 進行 Cu(II)的吸附，而模擬的結果如表 4.4 與圖 4.15~4.17 所示。並可從表 4.4 得知假一階、假二階與 Elovich 動力方程式之  $r^2$  值分別為 0.962~0.978、0.981~0.997 以及 0.978~0.993，而此三種吸附動力式之  $r^2$  值皆高的情況下，因此進一步經由  $R^2$  值判斷此三種吸附動力式之適用性與否。假一階的  $R^2$  值為 0.648~0.867 較不佳，而假二階其  $R^2$  值為 0.955~0.992 比起 Elovich rate equation 的  $R^2$  為 0.951~0.983 來的高，且假二階的  $F_q$  值為 1.03~1.06 趨近於 1 且假二階方程式之速率常數  $k_2$  則明顯呈現出隨著濃度的增加而降低，但相比較起 Elovich 其  $a_E$  值則並非呈現出一較為規律的現象，因此以假二階動力式來模擬 Cu(II)吸附於 G-MNH<sub>2</sub> 會較為適合，如圖 4.16 所示。在低濃度為 2 與 3 mg/L 下約 10 小時即可達到反應平衡，而在高濃度為 12 與 20 mg/L 下因濃度梯度之關係，隨著濃度的增加約在 24~48 小時內達到完全平衡。(假一階、假二階與 Elovich rate equation 吸附動力式預測 Cu(II)在 G-MNH<sub>2</sub> 之吸附動力行為之線性關係圖可見附錄一以及吸附前後 pH 值的變化可見附錄二)。

### 4.2.2 C-MNH<sub>2</sub> 對 Cu(II)之吸附動力行為模擬

以假一階、假二階與 Elovich rate equation 吸附動力式預測 Cu(II)在 C-MNH<sub>2</sub>之吸附動力行為。在配製不同初始濃度分別為 2、3、5、12 與 20 mg/L 的 Cu(II)下，利用 C-MNH<sub>2</sub> 進行 Cu(II)的吸附，而模擬的結果如表 4.5 與圖 4.18~4.20 所表示。可從表 4.4 得知假一階、假二階與 Elovich rate equation 此三種動力式之  $r^2$  值分別為 0.992~0.996、0.985~0.995 以及 0.987~0.995，但在  $r^2$  值皆高的情況下再經由  $R^2$  判斷假一階、假二階與 Elovich 動力式之適用性，其值分別為 0.908~0.991、0.962~0.988 與 0.975~0.991 相比較下假一階動力式較不適合預測 Cu(II)在 C-MNH<sub>2</sub> 之吸附動力行為，並且假二階其  $F_q$  比起假一階會更趨近於 1，因此也較為適合模擬。此外從圖 4.20 發現 Elovich 其模擬之  $q_t$  值隨著時間增加，但與實驗數據並不符合，因此此三種動力式中以假二階會較為適合進行模擬 Cu(II)吸附於 C-MNH<sub>2</sub> 上。

從圖 4.19 可得知同樣在低濃度為 2 與 3 mg/L 下只需較短的吸附時間即可達到平衡，較高濃度如 12 與 20 mg/L 下所需之時間也相對較長。然而在進行吸附行為時達到吸附平衡時間較久之原因推測為不管是利用嫁接或共聚法所合成出之磁性吸附劑皆有團聚之現象，可從 TEM 圖可觀察到，因此在顆粒與顆粒之間所形成之孔隙中，Cu(II)需要較久之時間才能到達此孔隙的表面並吸附在磁性混合材料上，因此才需要較久之時間方能達到吸附平衡，並且達到平衡所需之時間隨著 Cu(II)濃度的增加而增加。(假一階、假二階與 Elovich rate equation 吸附動力式預測 Cu(II)在 C-MNH<sub>2</sub> 之吸附動力行為之線性關係圖可見附錄三以及吸附前後 pH 值的變化可見附錄四)。

表 4.4 Cu(II) 吸附於 G-MNH<sub>2</sub> 上不同吸附動力式之參數

Absorbent, G-MNH <sub>2</sub>												
C <sub>0</sub> , mg/L	Pseudo-first-order equation				Pseudo-second-order equation				Elovich rate equation			
	k <sub>1</sub> , (hr <sup>-1</sup> )	F <sub>q</sub> , -	r <sup>2</sup> , -	R <sup>2</sup> , -	k <sub>2</sub> , (g hr <sup>-1</sup> mg <sup>-1</sup> )	F <sub>q</sub> , -	r <sup>2</sup> , -	R <sup>2</sup> , -	a <sub>E</sub> , (mg g <sup>-1</sup> hr <sup>-1</sup> )	b <sub>E</sub> , (g mg <sup>-1</sup> )	r <sup>2</sup> , -	R <sup>2</sup> , -
2	0.126	0.63	0.963	0.648	0.375	1.03	0.983	0.962	1.02	2.27	0.978	0.951
3	0.122	0.64	0.962	0.635	0.269	1.03	0.981	0.957	1.35	1.70	0.980	0.955
5	0.110	0.72	0.974	0.709	0.171	1.03	0.983	0.955	1.36	1.45	0.993	0.983
12	0.101	0.73	0.970	0.745	0.141	1.03	0.993	0.981	1.33	1.26	0.990	0.978
20	0.135	0.79	0.978	0.867	0.134	1.06	0.997	0.992	1.29	1.17	0.980	0.958

F<sub>q</sub> : 動力式預測吸附量 q<sub>0</sub>/實驗吸附量 q<sub>e</sub>

r<sup>2</sup> : 相關係數(correlation coefficient)

R<sup>2</sup> : 決斷係數(determination coefficient)



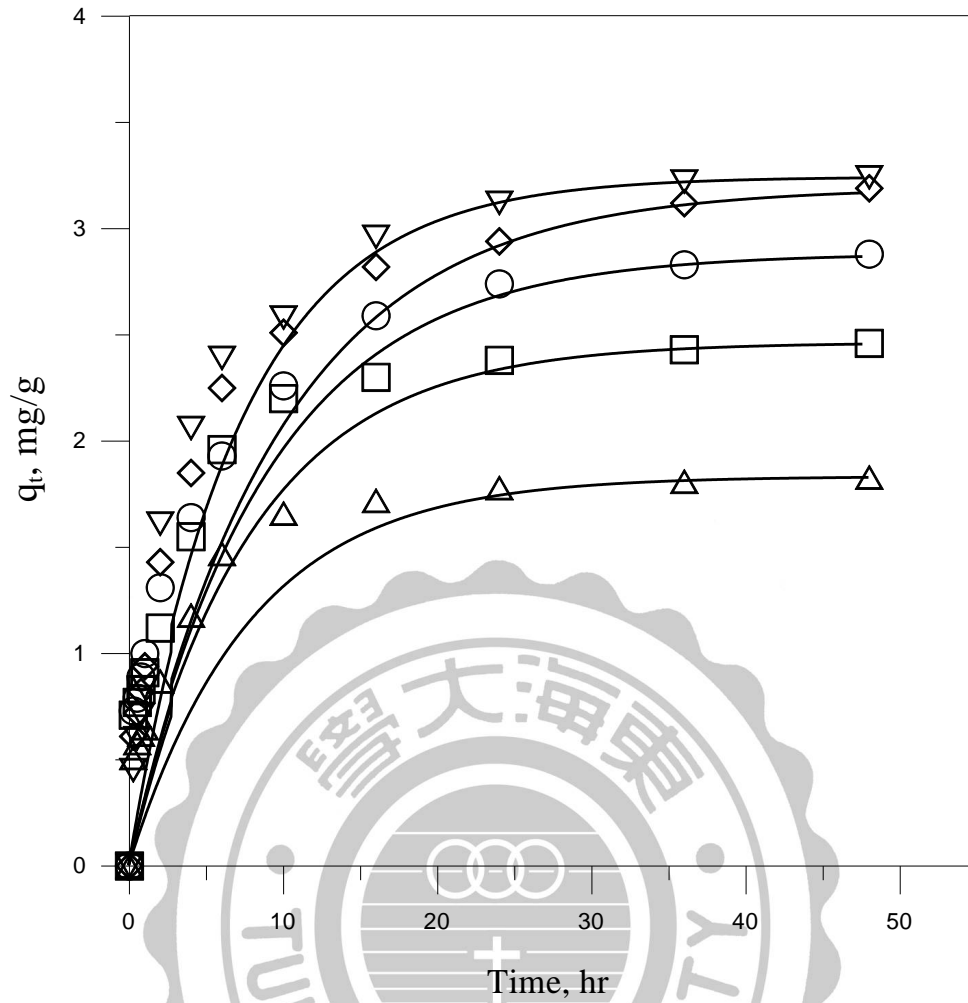


圖 4.15 不同 Cu(II) 初始濃度對 G-MNH<sub>2</sub> 吸附劑吸附 Cu(II) 之假一階吸附動力式；△、□、○、◇、▽：2、3、5、12、20 mg/L 為實驗數據，(—) 為假一階動力式之模擬值。

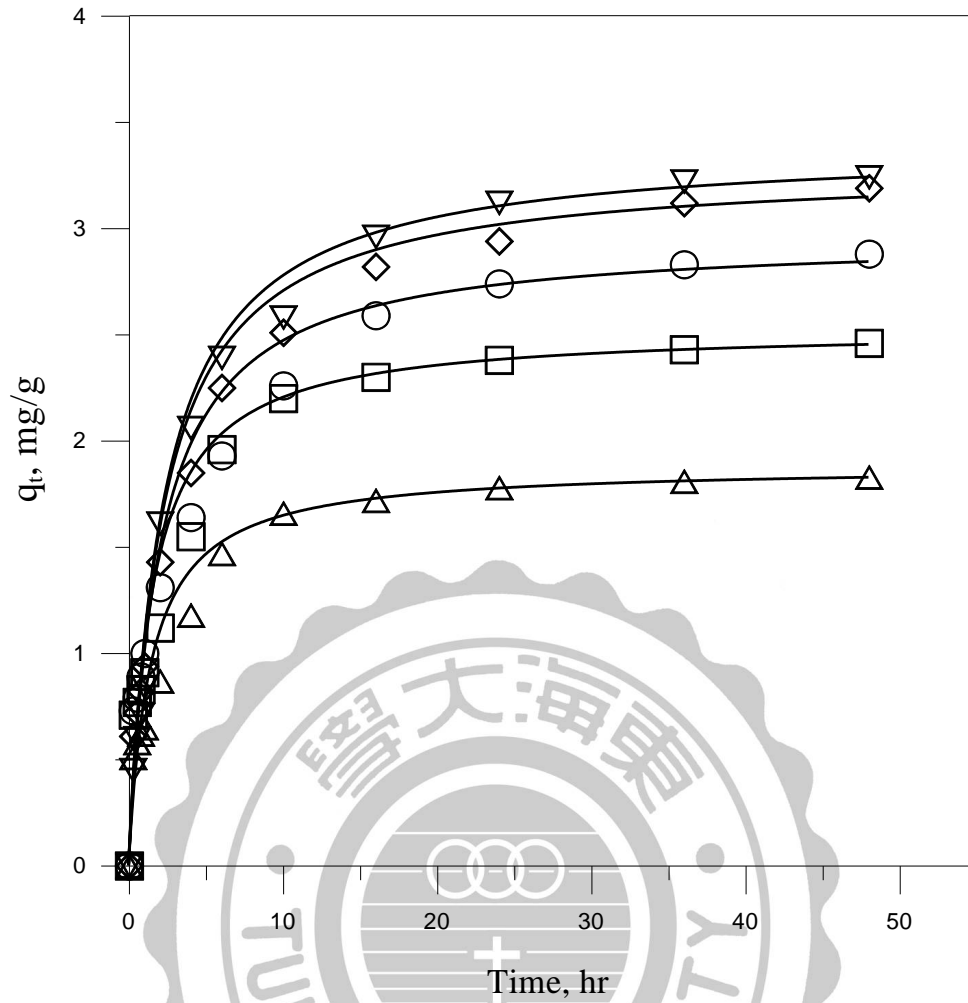


圖 4.16 不同 Cu(II) 初始濃度對 G-MNH<sub>2</sub> 吸附劑吸附 Cu(II) 之假二階吸附動力式；△、□、○、◇、▽：2、3、5、12、20 mg/L 為實驗數據，(—) 為假二階動力式之模擬值。

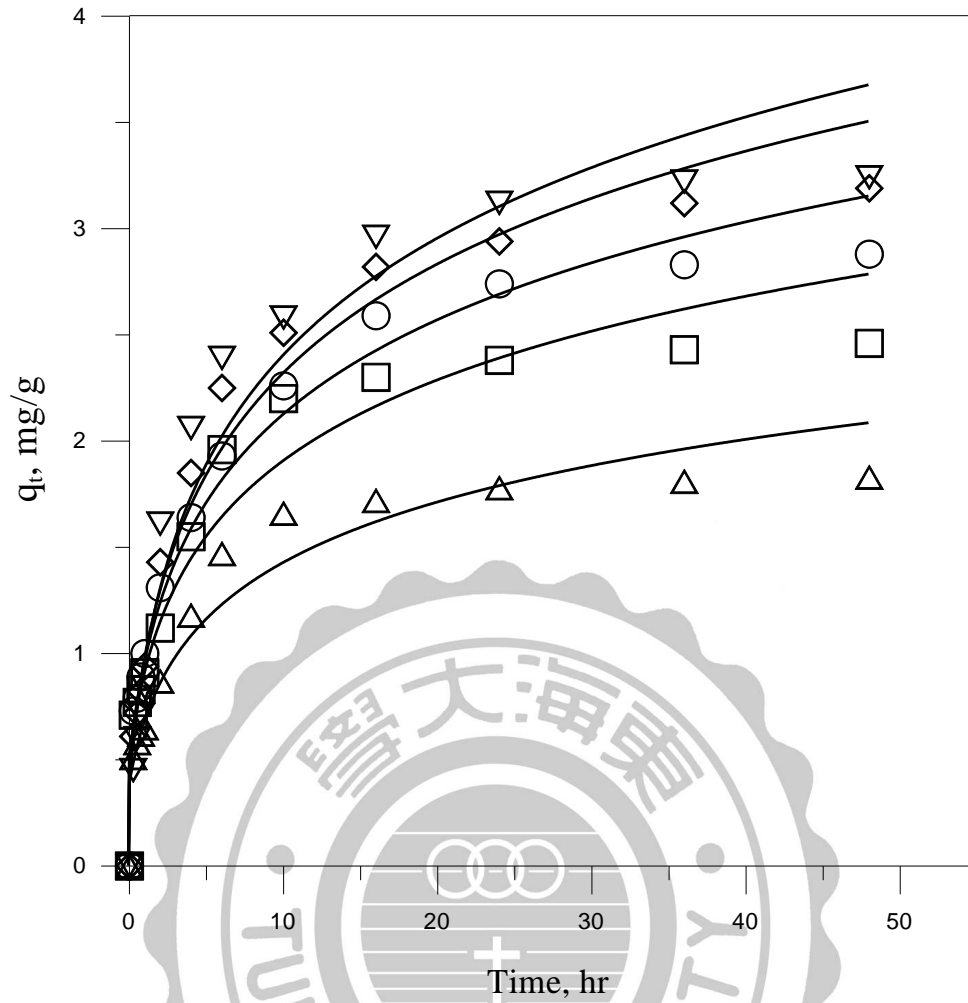


圖 4.17 不同 Cu(II) 初始濃度對 G-MNH<sub>2</sub> 吸附劑吸附 Cu(II) 之 Elovich 吸附動力式；  
 △、□、○、◇、▽：2、3、5、12、20 mg/L 為實驗數據，(—) 為 Elovich 動力式之模擬值。

表 4.5 Cu(II) 吸附於 C-MNH<sub>2</sub> 上不同吸附動力式之參數

Absorbent, C-MNH <sub>2</sub>												
C <sub>0</sub> , mg/L	Pseudo-first-order equation				Pseudo-second-order equation				Elovich rate equation			
	k <sub>1</sub> , (hr <sup>-1</sup> )	F <sub>q</sub> , -	r <sup>2</sup> , -	R <sup>2</sup> , -	k <sub>2</sub> , (g hr <sup>-1</sup> mg <sup>-1</sup> )	F <sub>q</sub> , -	r <sup>2</sup> , -	R <sup>2</sup> , -	a <sub>E</sub> , (mg g <sup>-1</sup> hr <sup>-1</sup> )	b <sub>E</sub> , (g mg <sup>-1</sup> )	r <sup>2</sup> , -	R <sup>2</sup> , -
2	0.181	1.06	0.996	0.991	0.121	1.12	0.995	0.987	0.53	1.94	0.987	0.975
3	0.123	0.87	0.996	0.964	0.112	1.08	0.995	0.988	0.70	1.62	0.991	0.982
5	0.112	0.84	0.992	0.908	0.109	1.05	0.985	0.963	1.02	1.33	0.995	0.990
12	0.097	0.85	0.992	0.913	0.083	1.06	0.985	0.962	1.05	1.18	0.995	0.990
20	0.103	0.86	0.994	0.934	0.078	1.06	0.990	0.975	1.07	1.11	0.995	0.991

F<sub>q</sub> : 動力式預測吸附量 q<sub>e</sub>/實驗吸附量 q<sub>e</sub>

r<sup>2</sup> : 相關係數(correlation coefficient)

R<sup>2</sup> : 決斷係數(determination coefficient)



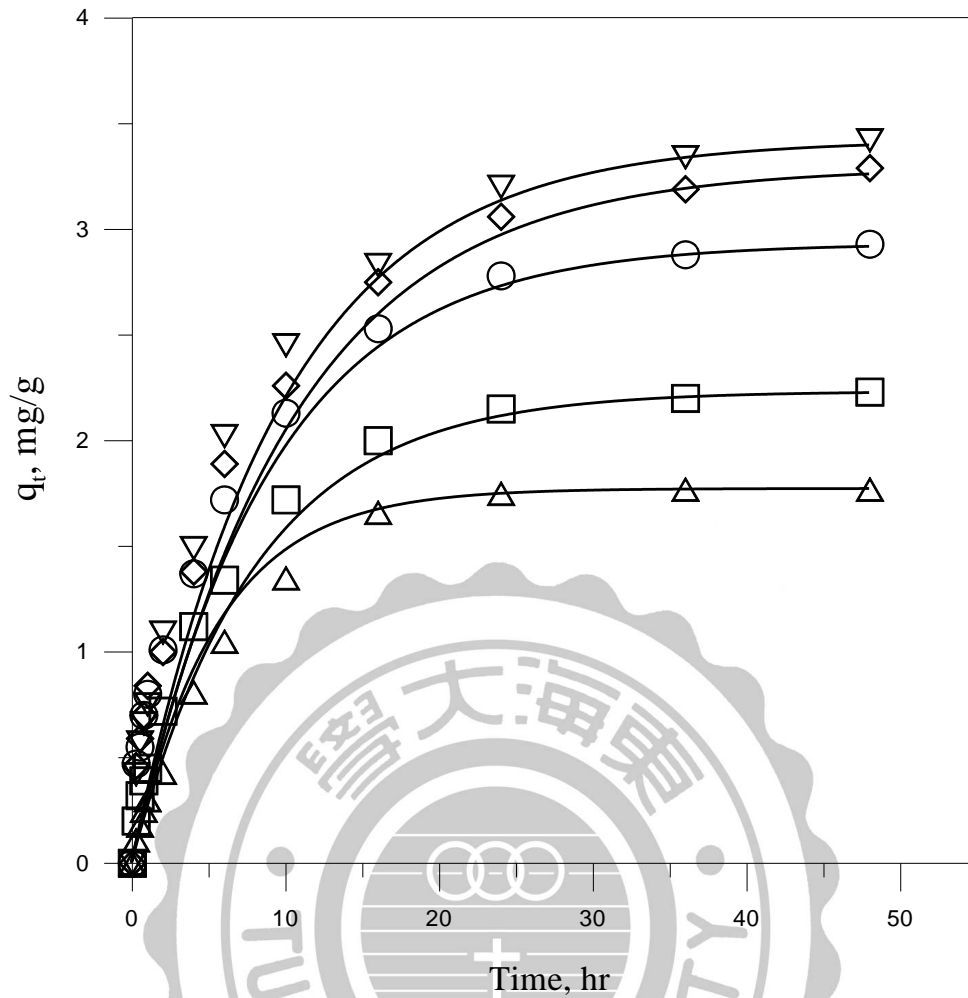


圖 4.18 不同 Cu(II) 初始濃度對 C-MNH<sub>2</sub> 吸附劑吸附 Cu(II) 之假一階吸附動力式；△、□、○、◇、▽：2、3、5、12、20 mg/L 為實驗數據，(—) 為假一階動力式之模擬值。

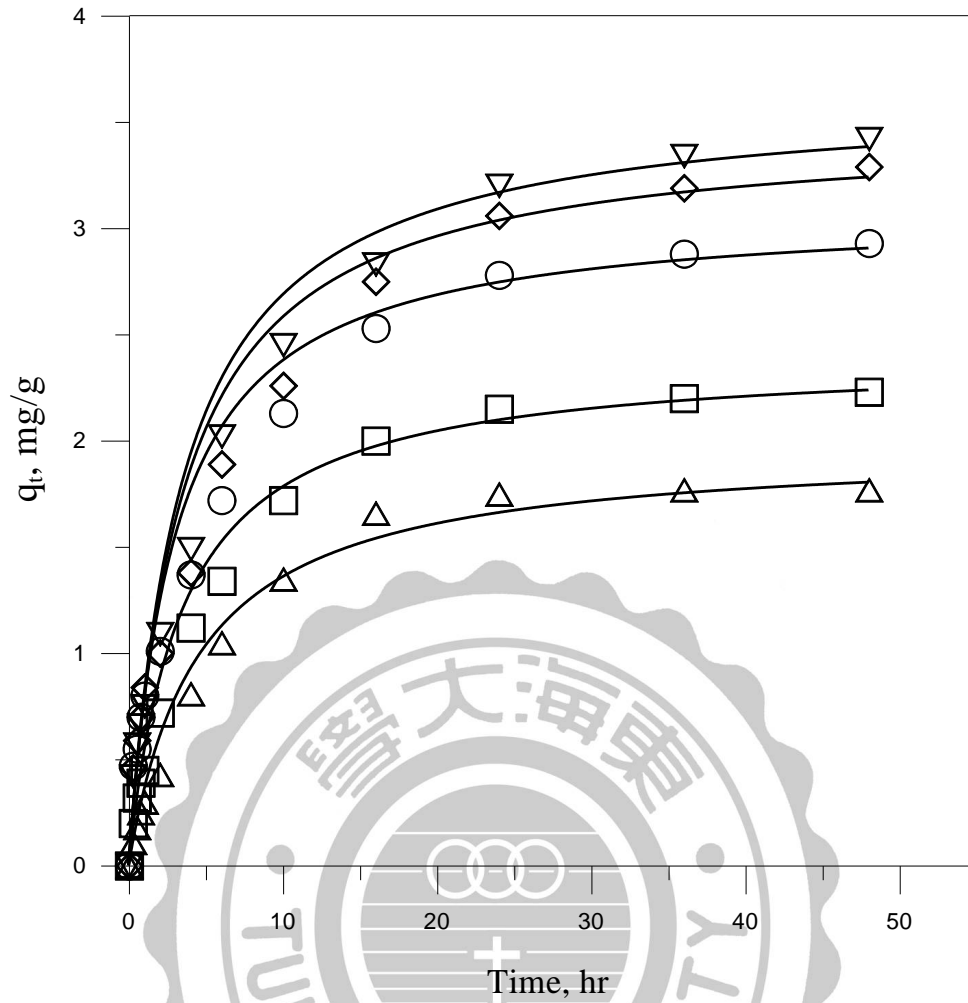


圖 4.19 不同 Cu(II) 初始濃度對 C-MNH<sub>2</sub> 吸附劑吸附 Cu(II) 之假二階吸附動力式；  
 △、□、○、◇、▽：2、3、5、12、20 mg/L 為實驗數據，(—) 為假二階動力式  
 之模擬值。



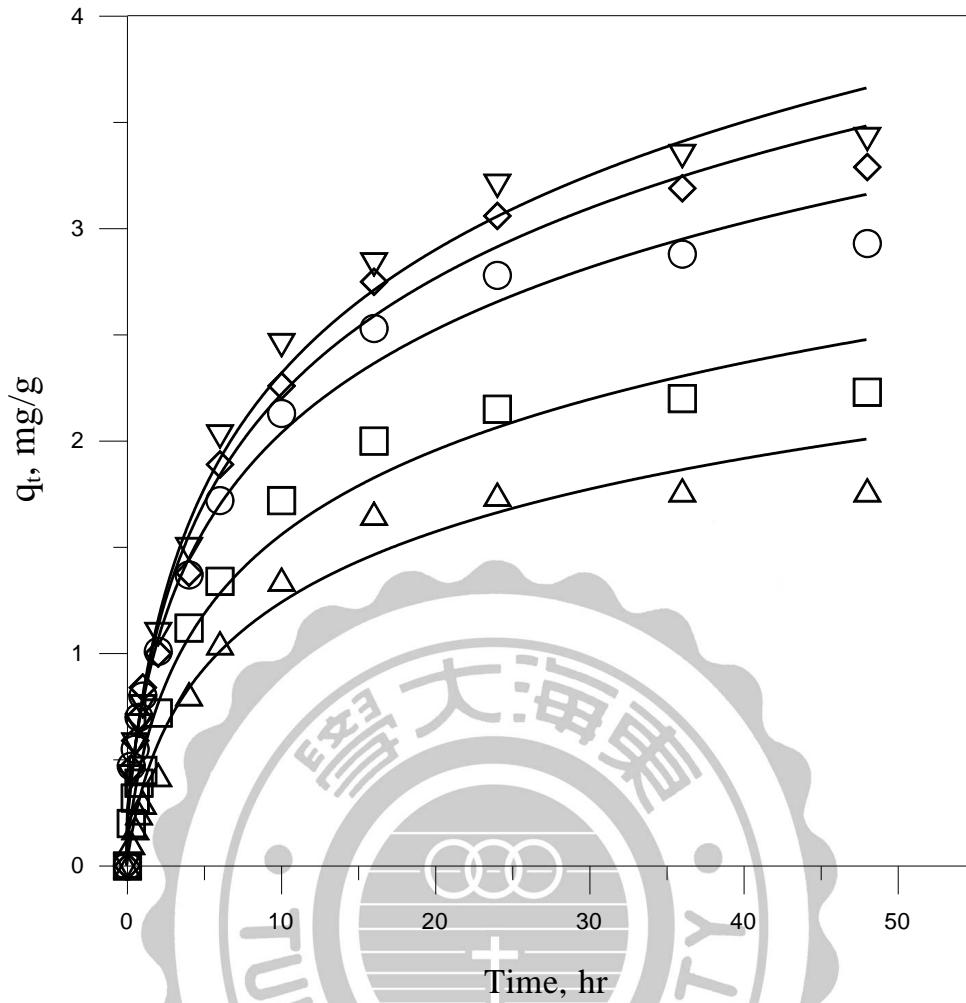


圖 4.20 不同 Cu(II) 初始濃度對 C-MNH<sub>2</sub> 吸附劑吸附 Cu(II) 之 Elovich 吸附動力式；△、□、○、◇、▽：2、3、5、12、20 mg/L 為實驗數據，(—) 為 Elovich 動力式之模擬值。

### 4.3 磁性混合材料對 Cu(II)之等溫吸附

本節利用 Langmuir 與 Freundlich isotherm 此兩種等溫吸附方程式模擬 G-MNH<sub>2</sub> 與 C-MNH<sub>2</sub> 兩種吸附劑對 Cu(II)之吸附行為。

#### 4.3.1 G-MNH<sub>2</sub> 對 Cu(II)之等溫吸附

在配製不同初始濃度的 Cu(II)分別為 2、3、4、5、8、10、12、15 與 20 mg/L，並固定吸附劑量為 1.0 g/L 與反應體積為 2.0 L 後進行等溫吸附之實驗，待達吸附平衡後再利用 Langmuir 與 Freundlich isotherm 模式模擬 G-MNH<sub>2</sub> 對 Cu(II)之吸附行為，實驗結果如表 4.6 及圖 4.21~4.22 所示。在 Langmuir isotherm 方程式下，首先以  $C_e/q_e$  對  $C_e$  做圖後並進行線性迴歸，如圖 4.21(b)，所求得之迴歸線的斜率及截距分別為 0.303 及 0.0858，如此再經由  $q_L=1/\text{斜率}$  及  $K_L=1/(\text{截距} \times q_L)$  即可算出， $q_L$  與  $K_L$  分別為 3.30 mg g<sup>-1</sup> 與 3.53 L<sup>-1</sup> mg，再將所得之參數代回公式(2-14)，進行 Langmuir 等溫吸附的模擬，模擬之結果如圖 4.21(a)。

而在 Freundlich isotherm 方程式下，圖 4.22(b)以  $\ln q_e$  對  $\ln C_e$  做圖後線性迴歸，求得之迴歸線的斜率為 0.1215 以及截距為 0.9014，在由式子(2-18)可算出  $n_F=1/\text{斜率}$  與  $K_F=\exp(\text{截距})$  後其值分別為 8.23 與 2.46((mg g<sup>-1</sup>)/(mgL<sup>-1</sup>)<sup>n<sub>F</sub></sup>)，再將此參數帶回原式(2-17)後進行 Freundlich 模式模擬，結果如圖 4.22(a)。而以 Langmuir 與 Freundlich 等溫吸附方程式模擬 Cu(II)於 G-MNH<sub>2</sub> 之相關係數分別為 0.992 及 0.947，由數此據顯示以 Langmuir isotherm 方程式會較適用於描述此系統之等溫吸附行為，其原因為當 Cu(II)吸附在磁性複合材料上後，因 Cu(II)所帶之電性會與溶液中未被吸附之 Cu(II)產生相斥，因此在此系統下會屬於單層吸附，同於 Langmuir 的理論。

#### 4.3.2 C-MNH<sub>2</sub> 對 Cu(II)之等溫吸附

在與上述相同之實驗條件下分別以 Langmuir 與 Freundlich isotherm 模式模擬 C-MNH<sub>2</sub> 對 Cu(II)之吸附行為，而實驗結果如表 4.7 及圖 4.23~4.24 所示。首先在 Langmuir isotherm 之方程式下，將  $C_e/q_e$  對  $C_e$  做圖並進行線性迴歸，如圖 4.23(b)，並以同樣的方式求出  $q_L$  與  $K_L$  值分別為 3.50 mg g<sup>-1</sup> 與 2.45 L<sup>-1</sup> mg，再將其參數代回 Langmuir isotherm 原公式後，進行等溫吸附的模擬，模擬之結果如圖 4.23(a)。

而在 Freundlich isotherm 方程式下，以  $\ln q_e$  對  $\ln C_e$  做圖後線性迴歸見圖 4.24(b)，以前述同樣之方式求得  $n_F$  與  $K_F$  值分別為 6.28 與 2.36((mg g<sup>-1</sup>)/(mgL<sup>-1</sup>)<sup>n<sub>F</sub></sup>)，再將此參數帶回 Freundlich isotherm 原式(2-17)後進行 Freundlich 模式模擬如圖 4.24(a)。而以 Langmuir 與 Freundlich 等溫吸附方程式模擬 Cu(II)於 C-MNH<sub>2</sub> 之相關係數分別為 0.968 及 0.964，由數據顯示此兩者方程式都可用於描述此系統之吸附行為，但比較兩者之決斷係數分別為 0.996 與 0.926，發現 Langmuir 等溫吸附方程式更適合描述此系統所得之數據，其原因如同上述 G-MNH<sub>2</sub> 之等溫吸附行為且皆屬於單層吸附。

#### 4.3.3 SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、G-MNH<sub>2</sub> 與 C-MNH<sub>2</sub> 對 Cu(II)之 Langmuir 等溫吸附

經上述 4.3.1 與 4.3.2 小節之結果可得知 G-MNH<sub>2</sub> 與 C-MNH<sub>2</sub> 對 Cu(II)之吸附以 Langmuir 等溫吸附方程式較為適合描述，因此圖 4.25 則比較在未經 APTMS 修飾前之 SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 以及經修飾過後之 G-MNH<sub>2</sub> 與 C-MNH<sub>2</sub> 對 Cu(II)之 Langmuir 等溫吸附行為。由圖中可明顯看出在未經修飾前之 SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 對 Cu(II)之吸附量比起經修飾過後較小，而在進行吸附過程中，因 SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 未具有氨基能提供電子對與 Cu(II)形成配位鍵，因此此時的吸附行為是利用 SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 表面

所帶有之負電與 Cu(II)所帶有之正電達到表面電位的平衡，然而吸附劑與吸附質之間並無電子的交換或是共用的情況，因此屬於物理性之吸附，且不具有選擇性。而 G-MNH<sub>2</sub> 與 C-MNH<sub>2</sub> 因兩者表面所帶有之氨基能提供一未共用電子對與 Cu(II)形成錯合反應，因此此兩者的吸附行為則屬於具有選擇性的化學吸附。經前述 4.1.2 小節之 N 元素分析之結果顯示在最佳合成條件下之 G-MNH<sub>2</sub> 與 C-MNH<sub>2</sub> 其 N 含量分別為 0.36 與 0.42 %，因 C-MNH<sub>2</sub> 具有較高之 N 含量，相對的在對 Cu(II)之吸附量比起 G-MNH<sub>2</sub> 也略大，可從圖 4.25 觀察到此結果。



表 4.6 Langmuir 與 Freundlich 等溫吸附方程式模擬 G-MNH<sub>2</sub> 吸附 Cu(II)之參數

Absorbent, G-MNH <sub>2</sub>							
Langmuir isotherm				Freundlich isotherm			
q <sub>L</sub> , (mg g <sup>-1</sup> )	K <sub>L</sub> , (L mg <sup>-1</sup> )	r <sup>2</sup> , -	R <sup>2</sup> , -	n <sub>F</sub>	K <sub>F</sub> , ((mg g <sup>-1</sup> )/ (mgL <sup>-1</sup> ) <sup>n<sub>F</sub></sup> )	r <sup>2</sup> , -	R <sup>2</sup> , -
3.30	3.53	0.992	0.899	8.23	2.46	0.947	0.890



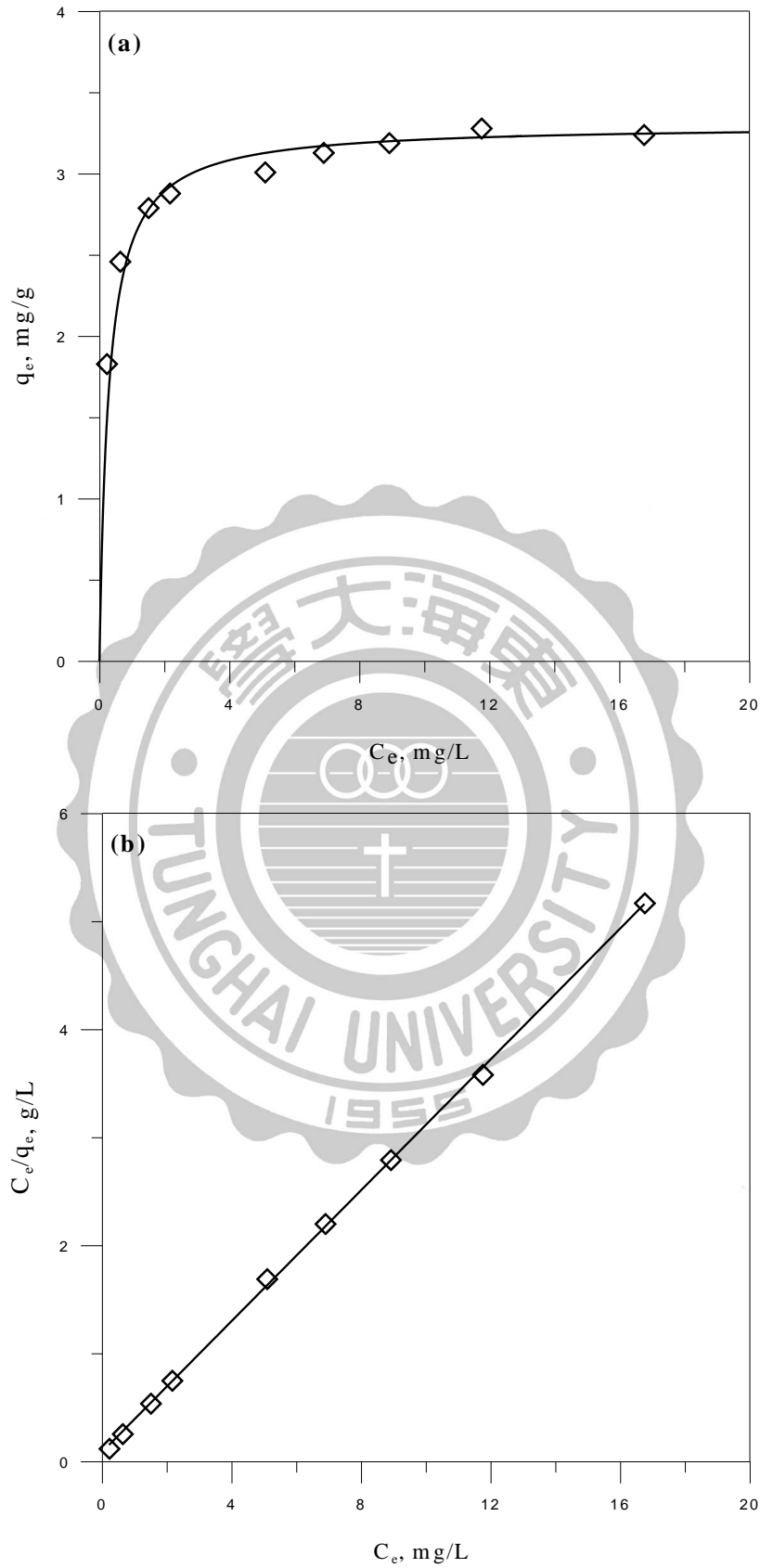


圖 4.21 (a)為 G-MNH<sub>2</sub> 對 Cu(II)之 Langmuir 等溫吸附行為；◇為實驗數據；(—) 為 Langmuir 方程式之模擬值。(b)圖為  $C_e/q_e$  對  $C_e$  之線性關係圖。

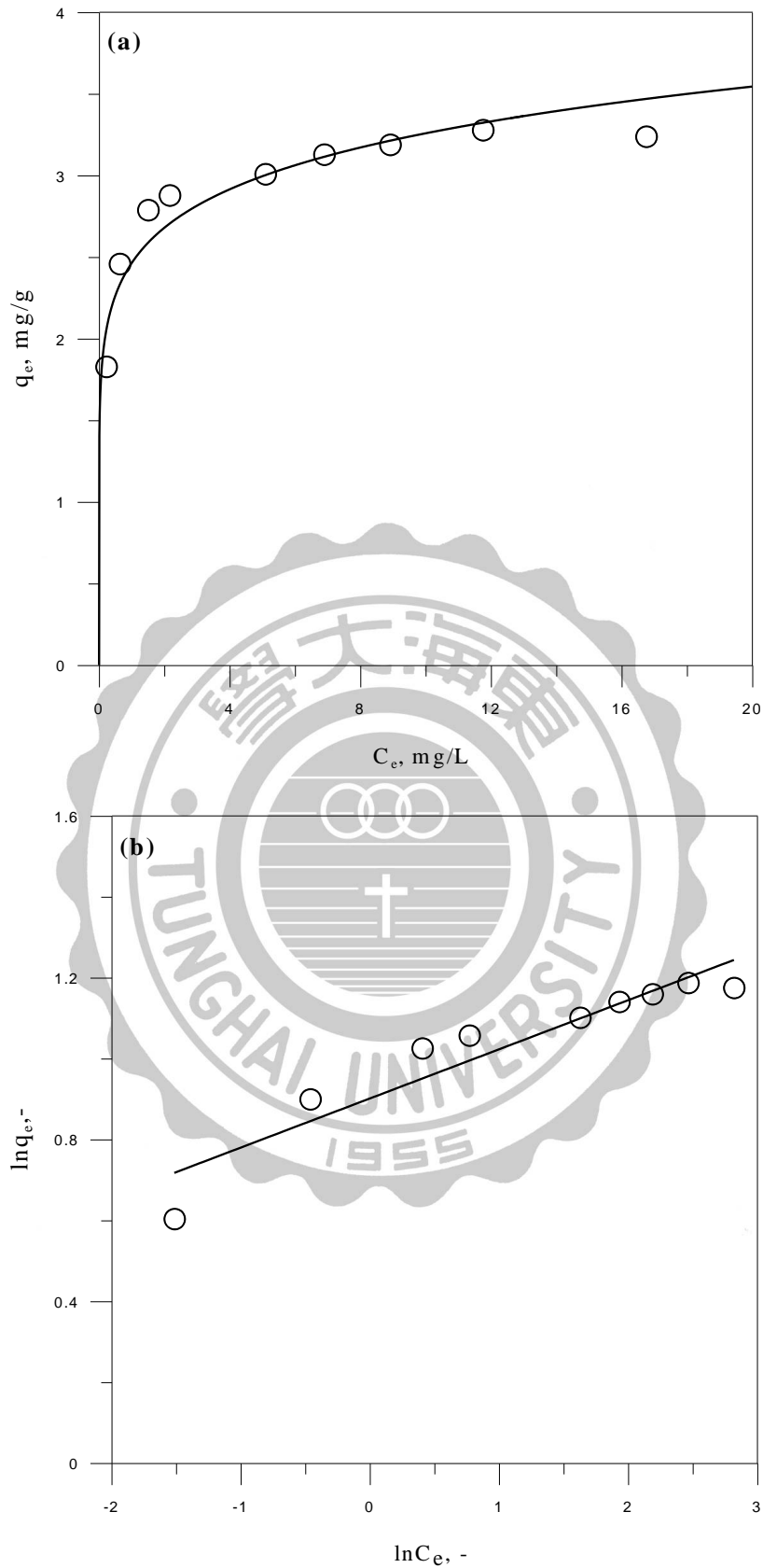


圖 4.22 (a)為 G-MNH<sub>2</sub> 對 Cu(II)之 Freundlich 等溫吸附行為；○為實驗數據；(—) 為 Freundlich 方程式之模擬值。(b)圖為  $\ln q_e$  對  $\ln C_e$  之線性關係圖。

表 4.7 Langmuir 與 Freundlich 等溫吸附方程式模擬 C-MNH<sub>2</sub> 吸附 Cu(II)之參數

Absorbent, C-MNH <sub>2</sub>							
Langmuir isotherm				Freundlich isotherm			
q <sub>L</sub> , (mg g <sup>-1</sup> )	K <sub>L</sub> , (L mg <sup>-1</sup> )	r <sup>2</sup> , -	R <sup>2</sup> , -	n <sub>F</sub>	K <sub>F</sub> , ((mg g <sup>-1</sup> )/ (mgL <sup>-1</sup> ) <sup>n<sub>F</sub></sup> )	r <sup>2</sup> , -	R <sup>2</sup> , -
3.50	2.45	0.968	0.996	6.28	2.36	0.964	0.926



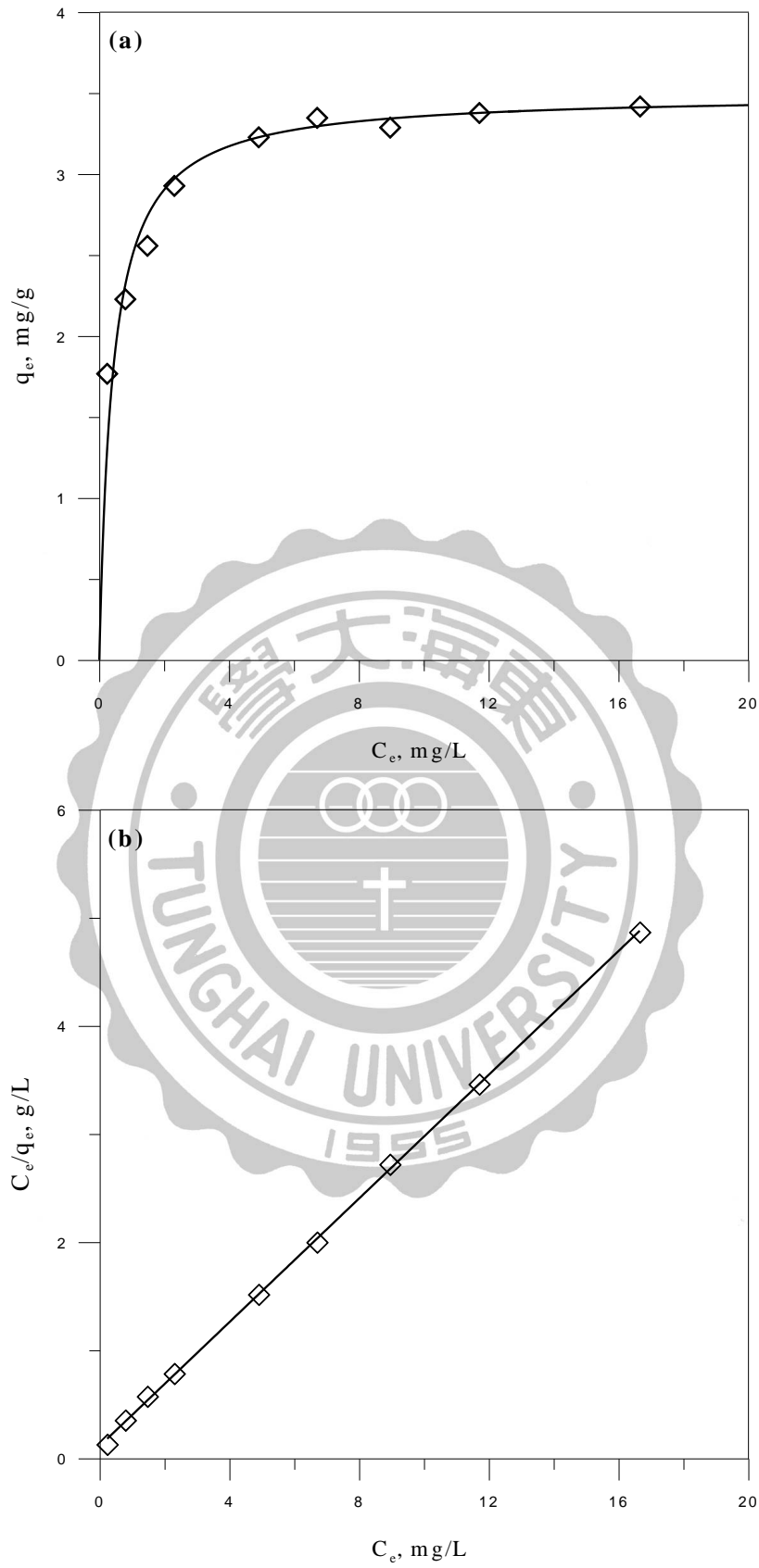


圖 4.23 (a)為 C-MNH<sub>2</sub> 對 Cu(II)之 Langmuir 等溫吸附行為；◇為實驗數據；(—) 為 Langmuir 方程式之模擬值。(b)圖為  $C_e/q_e$  對  $C_e$ 之線性關係圖。



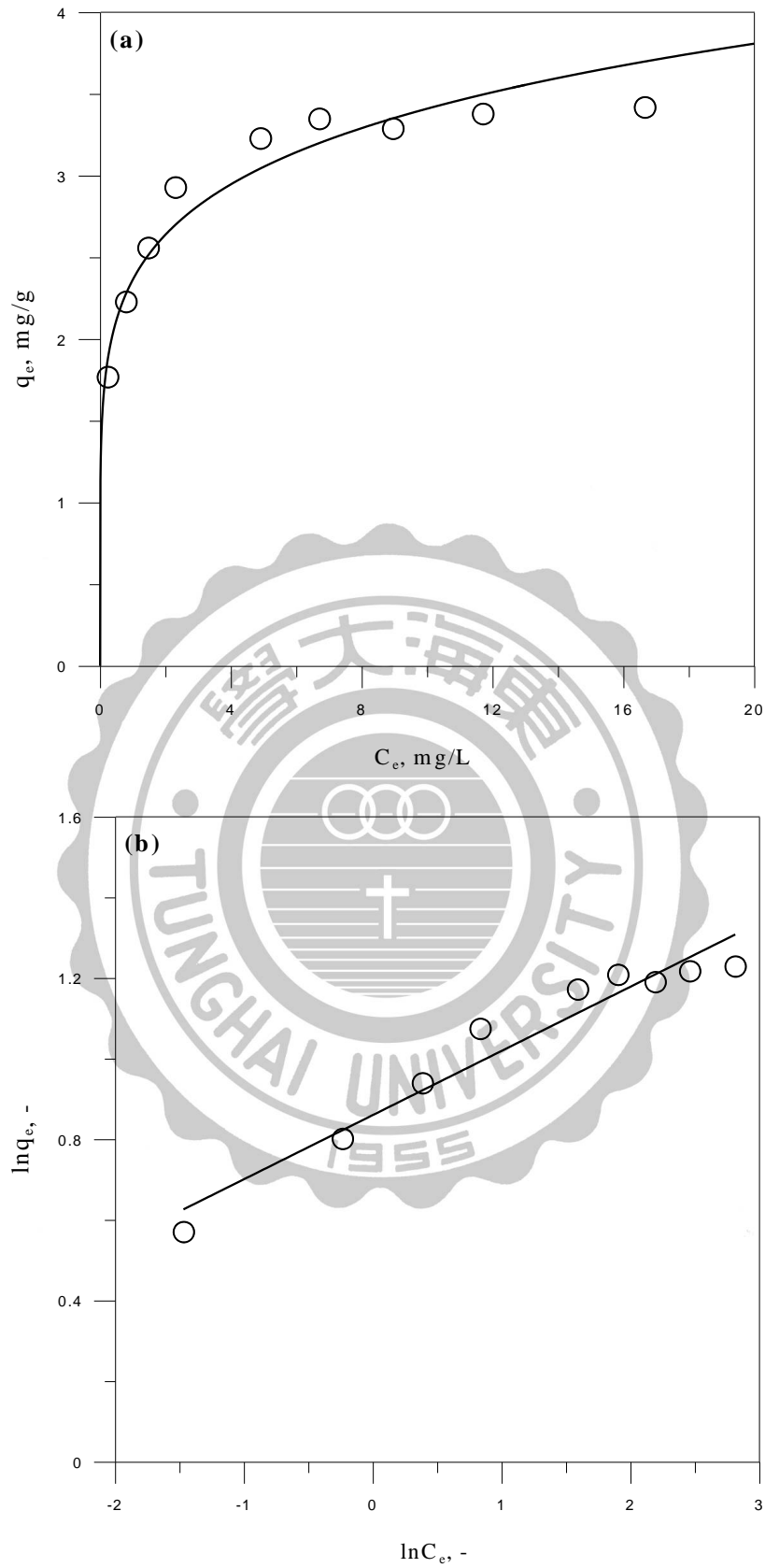


圖 4.24 (a)為 C-MNH<sub>2</sub> 對 Cu(II)之 Freundlich 等溫吸附行為；○為實驗數據；(—) 為 Freundlich 方程式之模擬值。(b)圖為  $\ln q_e$  對  $\ln C_e$  之線性關係圖。

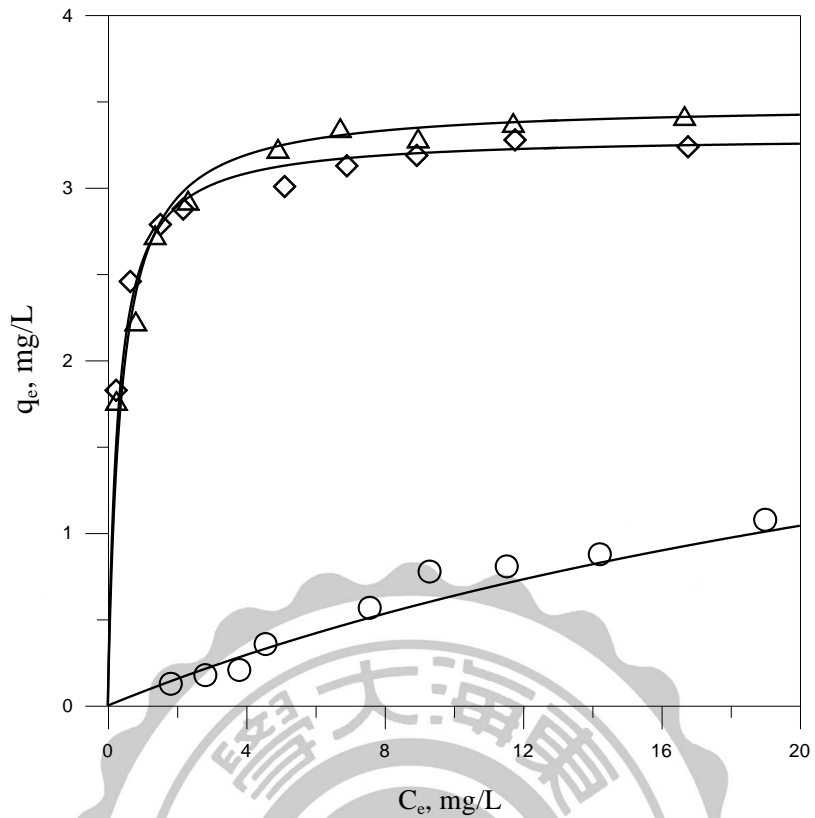


圖 4.25 SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、G-MNH<sub>2</sub> 與 C-MNH<sub>2</sub> 對 Cu(II) 之 Langmuir 等溫吸附行為；  
 ○：SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>；◇：G-MNH<sub>2</sub>；△：C-MNH<sub>2</sub>。

#### 4.4 不同 pH 值下磁性混合材料對 Cu(II)之吸附

為了能加以了解在不同 pH 值下磁性混合材料對 Cu(II)之吸附能力，因此在使用 HNO<sub>3</sub> 及 NaOH 調整 pH<sub>C0</sub> 值分別為 3、4、5.5、6、7、8、9 與 10 之 Cu(II) 溶液後，進行吸附實驗，實驗結果如圖 4.25。由圖中可知當 pH 值為 3 時，G-MNH<sub>2</sub> 與 C-MNH<sub>2</sub> 對於 Cu(II) 幾乎已無吸附能力，其原因為當在酸性條件下進行吸附之同時，矽烷偶合劑上之氨基(-NH<sub>2</sub>)也因溶液中多餘的 H<sup>+</sup> 將其質子化(protonation) 轉變為(-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>)，因而無法再提供一未共用電子對與 Cu(II) 反應形成錯合物。由圖中可觀察到隨著 pH 值的上升，相對的 Cu(II) 之去除率也跟著增加，因當 pH 值在鹼性環境下，其 Cu(II) 會以 Cu(OH)<sub>2(s)</sub> 形式存在，因此此時 Cu(II) 之去除率同時包含了沉澱所導致。並在 pH<sub>Ce</sub>=7.5~10 之間其 G-MNH<sub>2</sub> 與 C-MNH<sub>2</sub> 對 Cu(II) 之去除率幾乎已接近 100%。因此在使用 G-MNH<sub>2</sub> 與 C-MNH<sub>2</sub> 對 Cu(II) 進行吸附實驗時，為保有其最佳之吸附能力因此 pH 值宜控制在 5.5~6.5 之間。

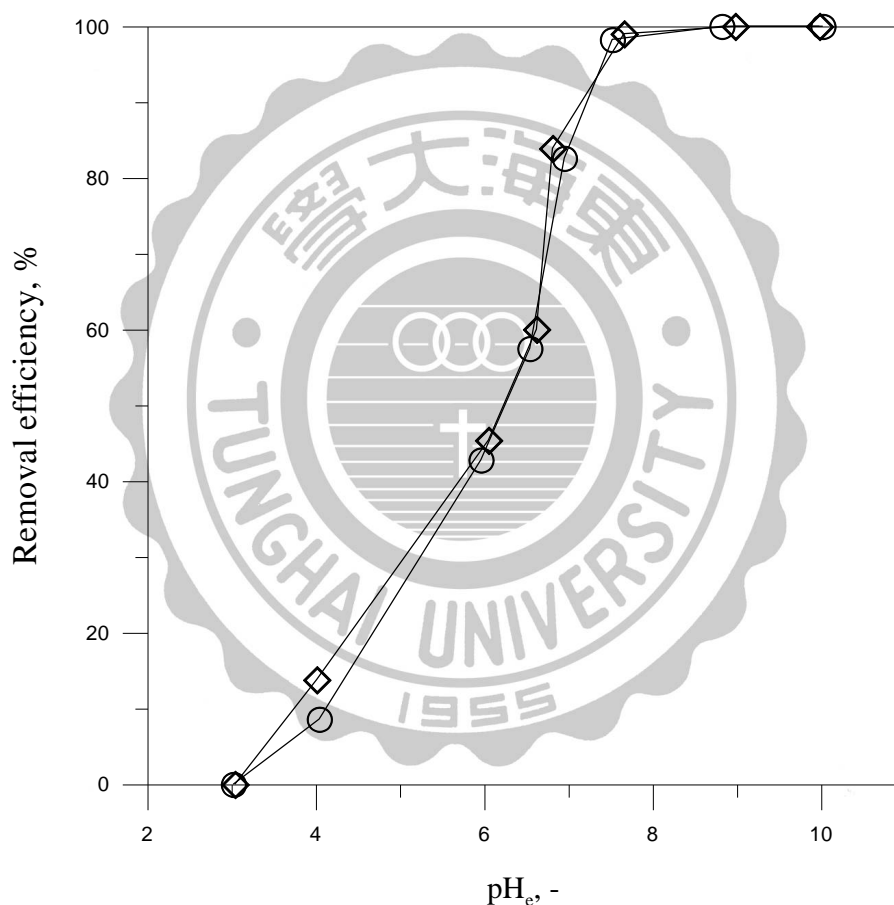


圖 4.26 不同 pH 值下 G-MNH<sub>2</sub> 與 C-MNH<sub>2</sub> 對 Cu(II) 之去除率；○：G-MNH<sub>2</sub>；◇：C-MNH<sub>2</sub>。

#### 4.5 磁性混合材料脫附率及再生使用率之探討

將 APTMS 複合在磁性載體上後，經前述之吸附實驗，可證明此混合材料可做為 Cu(II) 之吸附劑，但一良好之吸附材料也必須能將吸附質再生回收後再次利用，而為了評估 G-MNH<sub>2</sub> 與 C-MNH<sub>2</sub> 此兩種材料再生後對 Cu(II) 之吸附能力，因此進行對此兩種材料進行再生實驗。將 Cu/G-MNH<sub>2</sub> 與 Cu/C-MNH<sub>2</sub> 在酸性條件下進行脫附後，為探討此磁性混合材料再次重複使用之可行性，因此本研究將進行三次完整之吸脫附實驗，以了解上述兩種材料之脫附率及再次吸附率。

在透過 4.1.2 章節之元素分析得知 G-MNH<sub>2</sub> 與 C-MNH<sub>2</sub> 此兩種材料之最佳合成參數及對 Cu(II) 吸附量，經由換算後得知在此兩種材料之 NH<sub>2</sub> 與 Cu(II) 莫耳比分別 5.7 與 5.8，因一 Cu(II) 其外圍電子軌域最多能與 4 個 NH<sub>2</sub> 形成錯合物，因此由此數值可得知在本實驗吸附過程中之 Cu(II) 外圍可能已被 4 個 NH<sub>2</sub> 填滿，然而並非所有複合在磁性載體上之氨基均和 Cu(II) 吸附，推測可能原因為部分的氨基複合在孔隙內，因此較難與 Cu(II) 進行錯合。為確保酸溶液中 H<sup>+</sup> 濃度足夠使 Cu/G-MNH<sub>2</sub> 或 Cu/C-MNH<sub>2</sub> 進行脫附實驗，首先嘗試利用不同濃度之 HNO<sub>3</sub> 進行脫附實驗，結果如圖 4.26 顯示，隨著 HNO<sub>3</sub> 濃度的提升對 Cu/G-MNH<sub>2</sub> 和 Cu/C-MNH<sub>2</sub> 之脫附率也會隨之增加，但當 HNO<sub>3</sub> 的濃度達 0.1 M 時之脫附率與 1 M 相比，並無法再有效的提升脫附率，因此使用 0.1M 的 HNO<sub>3</sub> 做為脫附溶液對將吸附 Cu(II) 後之混合材料進行後續之脫附實驗，而在脫附實驗中所用之轉速、溶液體積及吸附劑量均和吸附實驗相同。脫附率 (desorption efficiency) 之計算方式如下：

$$\text{desorption efficiency} = \frac{C_d \times V}{q_e \times m} \times 100\%$$

C<sub>d</sub>：液相脫附後之濃度 (mg L<sup>-1</sup>)

V：脫附溶液之體積 (L)

q<sub>e</sub>：固相吸附平衡濃度 (mg g<sup>-1</sup>)

m：固相投入克數 (g)

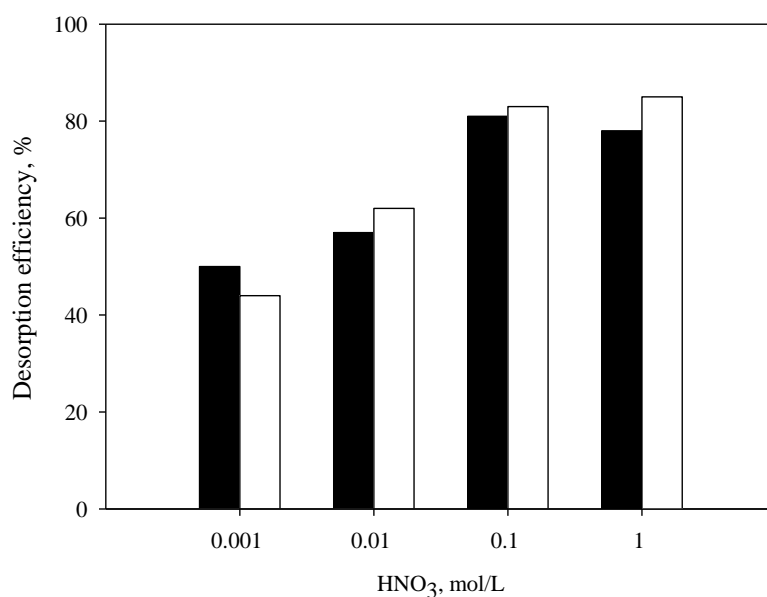


圖 4.27 不同 HNO<sub>3</sub> 濃度對 Cu/G-MNH<sub>2</sub> 與 Cu/C-MNH<sub>2</sub> 之脫附率；■：Cu/G-MNH<sub>2</sub>；□：Cu/C-MNH<sub>2</sub>。

首先將脫附完後之磁性混合材料經去離子水反覆沖洗數次後，再次進行吸附實驗時，發現 G-MNH<sub>2</sub> 與 C-MNH<sub>2</sub> 對銅之再吸附率分別為 16 % 與 17.3 %，其原因為當在酸性條件下進行脫附之同時，矽烷偶合劑上之氨基(-NH<sub>2</sub>)也因溶液中多餘的 H<sup>+</sup> 將其質子化(protonation)轉變為(-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>)，因而無法有效的再次進行吸附，因此在脫附後之磁性混合材料以鹼性溶液對(-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>)進行去質子化(deprotonation)後再進行吸附實驗。表 4.8 為嫁接與共聚法合成之磁性複合材料完整的吸脫附率。由表 4.8 可得知將脫附完後之磁性混合材料利用鹼性溶液去質子化後與只單純的使用去離子水反覆沖洗相比，可以提高對銅之再吸附率。但在 G-MNH<sub>2</sub> 與 C-MNH<sub>2</sub> 經過連續循環三次之吸脫附後，再第三次的吸附實驗時，發現 G-MNH<sub>2</sub> 與 C-MNH<sub>2</sub> 之吸附量只剩原先的 26 與 30 %，有非常明顯下降的現象，推測可能的原因為因前兩次的脫附率並非達到百分之百，因此在磁性混合材料上有部份之吸附位置以被 Cu(II) 給佔去亦或是部份的氨基去質子化並不完全進而降低了再次吸附率。

表 4.8 G-MNH<sub>2</sub> 與 C-MNH<sub>2</sub> 之吸脫附率

Absorbent	G-MNH <sub>2</sub>		C-MNH <sub>2</sub>	
	sorption efficiency, %	desorption efficiency, %	sorption efficiency, %	desorption efficiency, %
First	100	85	100	88
Second	69	73	72	67
Third	26	44	30	51

## 第五章 結論與建議

### 5.1 結論

本研究旨在利用嫁接與共聚兩種不同合成方式將 APTMS 複合在磁性載體上分別獲得 G-MNH<sub>2</sub> 與 C-MNH<sub>2</sub> 兩種磁性混和吸附劑材料，並進行所獲得材料之物化特性鑑定，最後針對目標污染物 Cu(II) 進行吸附行為之探討，進而了解以 APTMS 複合在磁性載體上後利用帶有之氨基吸附去除水體環境中之 Cu(II) 研究，更進一步探討此兩種吸附劑之脫附與再生效率，並且評估其再利用之可行性，依本研究之實驗結論如下：

1. 經由 FTIR 圖譜波數在 1537 與 1634 cm<sup>-1</sup> 之弱吸收峰的產生證明使用嫁接與共聚法能將 APTMS 確實複合在磁性載體上。
2. 在使用嫁接法合成 G-MNH<sub>2</sub> 時最佳 APTMS 添加劑量為 3.04 mM/g APTMS 以及最佳合成反應時間為 24 小時。而在使用共聚法合成 C-MNH<sub>2</sub> 最佳 APTMS:TEOS 為 0.025 同時及表示 APTMS 最佳添加劑量為 3.23 mM/g APTMS，並且以 24 小時作為合成反應時間。
3. 經 APTMS 修飾後之磁性混合材料，G-MNH<sub>2</sub> 在經最佳條件修飾過之 N 含量為 0.36%，而 C-MNH<sub>2</sub> 之 N 含量則為 0.42% 可證明此兩種合成方式皆能成功的將 APTMS 複合在 SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 上。
4. 由 XRD 圖譜可得知本研究所合成出之磁性核心(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)、磁性載體(SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)、G-MNH<sub>2</sub> 與 C-MNH<sub>2</sub> 磁性混合材料之鐵氧化物之晶相皆為 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的磁鐵礦相。
5. G-MNH<sub>2</sub> 與 C-MNH<sub>2</sub> 其飽和磁化強度分別為 26.4 與 17.6 emu/g，並皆為超順磁性，因此可藉由外加磁場將 G-MNH<sub>2</sub> 與 C-MNH<sub>2</sub> 進行固液分離回收。而 C-MNH<sub>2</sub> 之飽和磁化強度略低的原因為 SiO<sub>2</sub> 層較厚之關係。
6. 以及透過 TGA 可知此兩種混合材料之熱穩定性為 150°C，超過此溫度後則發生 OCH<sub>3</sub> 以及 C-H 鍵的斷裂，以及熱重損失分別為 10.5 與 11.4%。
7. 嫁接與共聚此兩種合成方式並不會造成等電位點的改變，G-MNH<sub>2</sub> 與 C-MNH<sub>2</sub> 其 pH<sub>pzc</sub> 皆為 7.1。
8. 經由氮氣吸脫附曲線可知 SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、G-MNH<sub>2</sub> 與 C-MNH<sub>2</sub> 皆為無孔材料，以及其 BET 表面積值分別為 31.38、25.64 與 23.01 m<sup>2</sup>/g。
9. Cu(II) 在 G-MNH<sub>2</sub> 與 C-MNH<sub>2</sub> 上之吸附動力行為皆以假二階動力式模擬的最佳。
10. G-MNH<sub>2</sub> 與 C-MNH<sub>2</sub> 對 Cu(II) 等溫吸附方程式可成功的使用 Langmuir isotherm 對其行為進行良好的模擬，其 R<sup>2</sup> 值分別為 0.899 與 0.996。
11. 將 G-MNH<sub>2</sub> 與 C-MNH<sub>2</sub> 進行三次完整之吸脫附實驗，第三次再吸附率分別為 26 與 30%。C-MNH<sub>2</sub> 三次脫附實驗其脫附率皆有 50% 以上，而 G-MNH<sub>2</sub> 第三次脫附率則稍為明顯偏低。

## 5.2 建議

1. 可嘗試將此磁性混合材料 G-MNH<sub>2</sub> 及 C-MNH<sub>2</sub> 吸附其他物種進行比較其吸附能力的差別。
2. 可嘗試同樣帶有氨基之矽烷偶合劑如 APTES 亦或是 AEAPTMS 對磁性載體進行表面修飾，比較各種不同矽烷偶合劑對目標污染物 Cu(II)之吸附能力。
3. 可將此複合技術應用在比表面積較大之中孔洞材料上用以增加對 Cu(II)之吸附量。
4. 可將複合在磁性載體上之 APTMS 將其再修飾，如將氨基質子化後吸附其他貴重金屬。
5. 在脫附實驗上，可嘗試不同濃度之 HNO<sub>3</sub> 亦或是嘗試使用不同種類的酸溶液進而提高脫附率。
6. 在去質子化實驗中，可試著使用其他種類之鹼溶液或改變其濃度進而提高去質子化率後增加對 Cu(II)之吸附量。



## 參考文獻

Aguado, J.; Arsuaga, J. M.; Arencibia, A.; Lindo, M.; Gascon, V., Aqueous heavy metals removal by adsorption on amine-functionalized mesoporous silica. *Journal of Hazardous Materials* **2009**, *163* (1), 213-221.

Antonucci, J. M.; Dickens, S. H.; Fowler, B. O.; Xu, H. H. K.; McDonough, W. G., Chemistry of silanes: Interfaces in dental polymers and composites. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology* **2005**, *110* (5), 541-558.

Cherkouk, C.; Rebohle, L.; Skorupa, W.; Strache, T.; Reuther, H.; Helm, M., Spraying spin coating silanization at room temperature of a SiO<sub>2</sub> surface for silicon-based integrated light emitters. *Journal of Colloid and Interface Science* **2009**, *337* (2), 375-380.

Colilla, M.; Izquierdo-Barba, I.; Sanchez-Salcedo, S.; Fierro, J. L. G.; Hueso, J. L.; Vallet-Regi, M., Synthesis and Characterization of Zwitterionic SBA-15 Nanostructured Materials. *Chemistry of Materials* **2010**, *22* (23), 6459-6466.

Ek, S.; Iiskola, E. I.; Niinisto, L.; Vaitinen, J.; Pakkanen, T. T.; Root, A., A Si-29 and C-13 CP/MAS NMR study on the surface species of gas-phase-deposited gamma-aminopropylalkoxysilanes on heat-treated silica. *Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108* (31), 11454-11463.

Kim, Y. H.; Lee, B.; Choo, K. H.; Choi, S. J., Selective adsorption of bisphenol A by organic-inorganic hybrid mesoporous silicas. *Microporous and Mesoporous Materials* **2011**, *138* (1-3), 184-190.

Kumar, G. P.; Kumar, R. A.; Chakraborty, S.; Ray, M., Uptake and desorption of copper ion using functionalized polymer coated silica gel in aqueous environment. *Separation and Purification Technology* **2007**, *57* (1), 47-56.

Lam, K. F.; Chen, X. Q.; McKay, G.; Yeung, K. L., Anion Effect on Cu<sup>2+</sup> Adsorption on NH<sub>2</sub>-MCM-41. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2008**, *47* (23), 9376-9383.



Lam, K. F.; Chen, X.; Fong, C. M.; Yeung, K. L., Selective mesoporous adsorbents for Ag<sup>+</sup>/Cu<sup>2+</sup> separation. *Chemical Communications* **2008**, (17), 2034-2036.

Lan, F.; Liu, K. X.; Jiang, W.; Zeng, X. B.; Wu, Y.; Gu, Z. W., Facile synthesis of monodisperse superparamagnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PMMA composite nanospheres with high magnetization. *Nanotechnology* **2011**, 22 (22).

Lim, M. H.; Stein, A., Comparative studies of grafting and direct syntheses of inorganic-organic hybrid mesoporous materials. *Chemistry of Materials* **1999**, 11 (11), 3285-3295.

Lin, Y. F.; Chen, H. W.; Lin, K. L.; Chen, B.; Chiou, C., Application of magnetic particles modified with amino groups to adsorb copper ions in aqueous solution. *Journal of Environmental Sciences-China* **2011**, 23 (1), 44-50.

Liu, J.; Feng, X. D.; Fryxell, G. E.; Wang, L. Q.; Kim, A. Y.; Gong, M. L., Hybrid mesoporous materials with functionalized monolayers. *Advanced Materials* **1998**, 10 (2), 161-+.

Luechinger, M.; Prins, R.; Pirngruber, G. D., Functionalization of silica surfaces with mixtures of 3-aminopropyl and methyl groups. *Microporous and Mesoporous Materials* **2005**, 85 (1-2), 111-118.

Manu, V.; Mody, H. M.; Bajaj, H. C., Effect of Thermal Treatment of Silica Gels on Their Amino Functionalization and Subsequent Adsorption Properties for Cu<sup>2+</sup> from Aqueous Solution of Copper Sulfate. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2010**, 49 (17), 8184-8191.

Manu, V.; Mody, H. M.; Bajaj, H. C.; Jasra, R. V., Adsorption of Cu<sup>2+</sup> on Amino Functionalized Silica Gel with Different Loading. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2009**, 48 (19), 8954-8960.

Park, S. S.; Park, Y. K.; Choe, S. J.; Park, D. H., Quantitative incorporation of Pt nanoparticle by coordination of Pt precursor with APTMS-anchored SiMCM-41. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2007**, 42 (1), 35-40.

Photong, S.; Boonamnuayvitaya, V., Enhancement of formaldehyde degradation by amine functionalized silica/titania films. *Journal of Environmental Sciences-China* **2009**, *21* (12), 1741-1746.

Prieto-Simon, B.; Armatas, G. S.; Pomonis, P. J.; Nanos, C. G.; Prodromidis, M. I., Metal-dispersed xerogel-based composite films for the development of interference free oxidase-based biosensors. *Chemistry of Materials* **2004**, *16* (6), 1026-1034.

Vargas, A.; Shnitko, I.; Teleki, A.; Weyeneth, S.; Pratsinis, S. E.; Baiker, A., Structural dependence of the efficiency of functionalization of silica-coated FeOx magnetic nanoparticles studied by ATR-IR. *Applied Surface Science* **2011**, *257* (7), 2861-2869.

Veli, S.; Alyuz, B., Adsorption of copper and zinc from aqueous solutions by using natural clay. *Journal of Hazardous Materials* **2007**, *149* (1), 226-233.

Wright, J. D.; Sommerdijk, N. A., Sol-Gel Materials Chemistry and Applications. Eindhoven University of Technology. Transferred to Digital Printing **2002**.

Wu, Z. J.; Joo, H.; Ahn, L. S.; Haam, S.; Kim, J. H.; Lee, K., Organic dye adsorption on mesoporous hybrid gels. *Chemical Engineering Journal* **2004**, *102* (3), 277-282.

Wu, Z. J.; Xiang, H.; Kim, T.; Chun, M. S.; Lee, K., Surface properties of submicrometer silica spheres modified with aminopropyltriethoxysilane and phenyltriethoxysilane. *Journal of Colloid and Interface Science* **2006**, *304* (1), 119-124.

Yantasee, W.; Lin, Y. H.; Fryxell, G. E.; Alford, K. L.; Busche, B. J.; Johnson, C. D., Selective removal of copper(II) from aqueous solutions using fine-grained activated carbon functionalized with amine. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2004**, *43* (11), 2759-2764.

Zanjanchi, M. A.; Ebrahimian, A.; Arvand, M., Sulphonated cobalt phthalocyanine-MCM-41: An active photocatalyst for degradation of 2,4-dichlorophenol. *Journal of Hazardous Materials* **2010**, *175* (1-3), 992-1000.

Zhang, C.; Wangler, B.; Morgenstern, B.; Zentgraf, H.; Eisenhut, M.; Untenecker, H.; Kruger, R.; Huss, R.; Seliger, C.; Semmler, W.; Kiessling, F., Silica- and

alkoxysilane-coated ultrasmall superparamagnetic iron oxide particles: A promising tool to label cells for magnetic resonance imaging. *Langmuir* **2007**, *23* (3), 1427-1434.

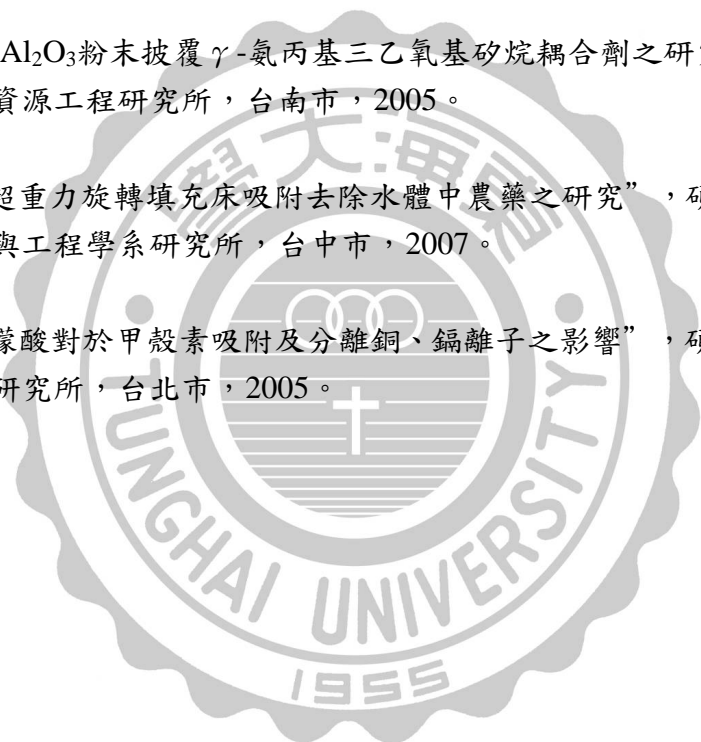
Zhang, S. X.; Niu, H. Y.; Cai, Y. Q.; Zhao, X. L.; Shi, Y. L., Arsenite and arsenate adsorption on coprecipitated bimetal oxide magnetic nanomaterials:  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  and  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . *Chemical Engineering Journal* **2010**, *158* (3), 599-607.

Zou, H.; Wu, S. S.; Shen, J., Polymer/silica nanocomposites: Preparation, characterization, properties, and applications. *Chemical Reviews* **2008**, *108* (9), 3893-3957.

邱昱維， “ $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末披覆 $\gamma$ -氨丙基三乙氧基矽烷耦合劑之研究”，碩士論文，成功大學資源工程研究所，台南市，2005。

李書旗， “以超重力旋轉填充床吸附去除水體中農藥之研究”，碩士論文，東海大學環境科學與工程學系研究所，台中市，2007。

胡文璋， “檸檬酸對於甲殼素吸附及分離銅、鎘離子之影響”，碩士論文，大同大學化學工程研究所，台北市，2005。



附錄一

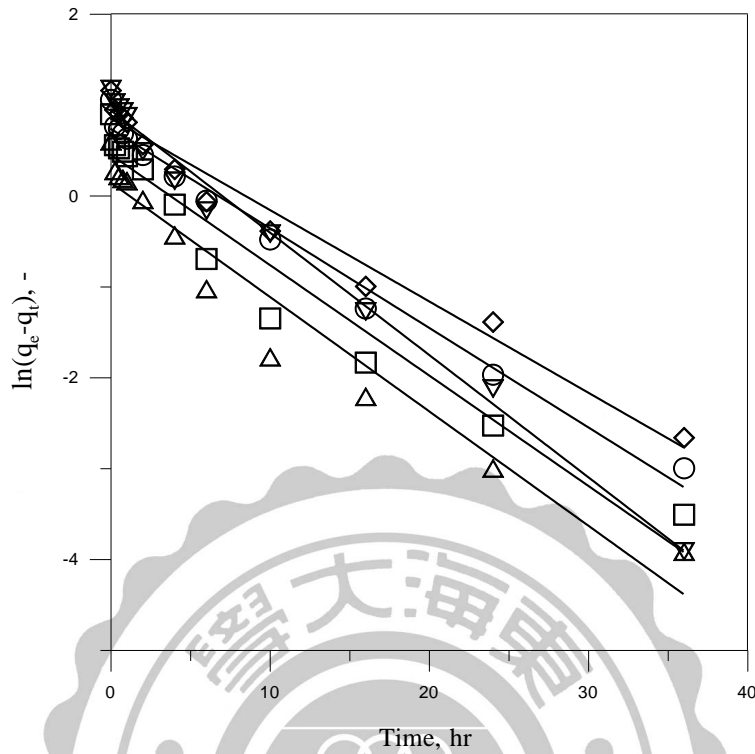


圖 a 不同 Cu(II) 初始濃度對 G-MNH<sub>2</sub> 吸附 Cu(II) 之假一階  $\ln(q_e - q_t)$  對 time 之線性關係圖； $\diamond$ 、 $\triangle$ 、 $\square$ 、 $\circ$ 、 $\nabla$ ：2、3、5、12、20 mg/L 為實驗數據。

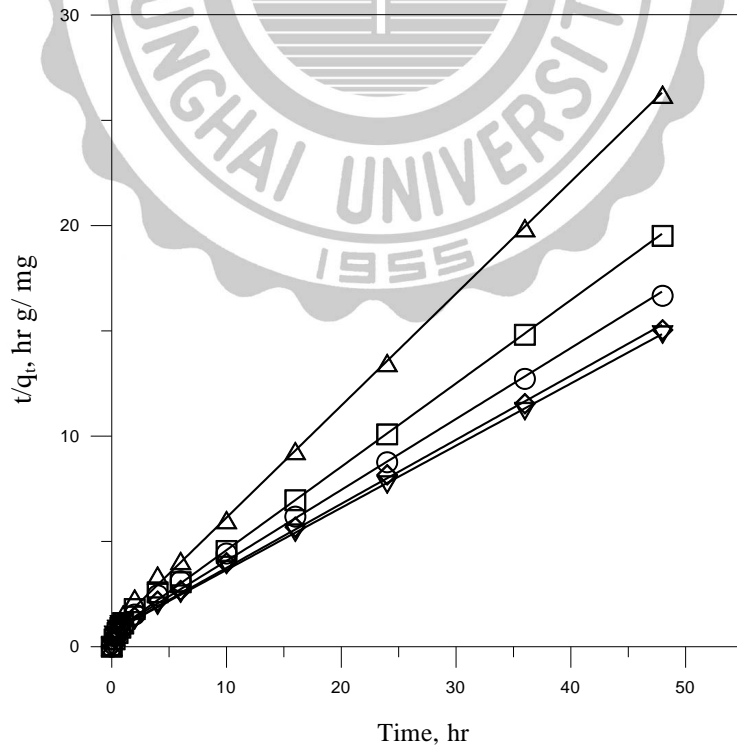


圖 b 不同 Cu(II) 初始濃度對 G-MNH<sub>2</sub> 吸附 Cu(II) 之假二階  $t/q_t$  對 time 之線性關係圖； $\diamond$ 、 $\triangle$ 、 $\square$ 、 $\circ$ 、 $\nabla$ ：2、3、5、12、20 mg/L 為實驗數據。

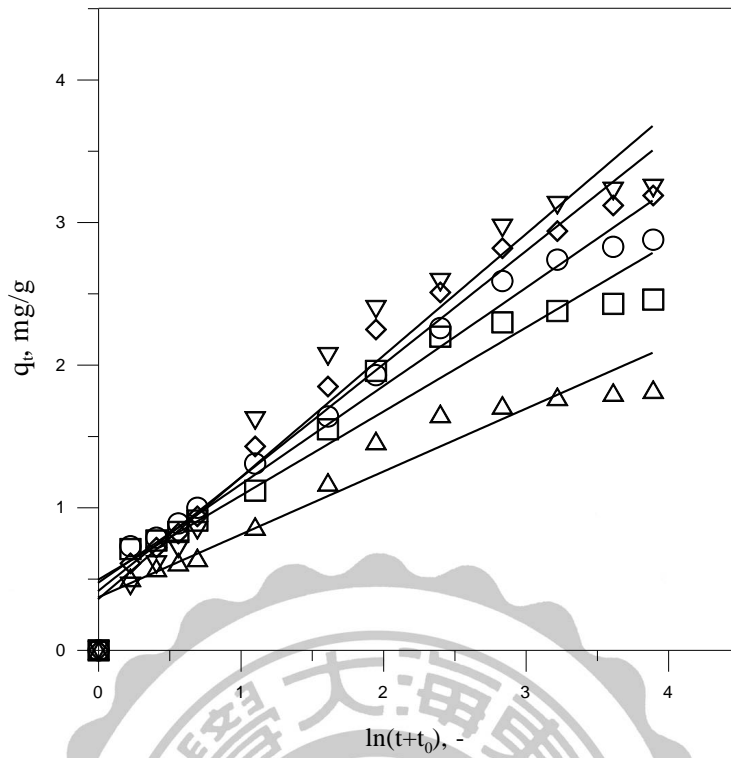


圖 c 不同 Cu(II) 初始濃度對 G-MNH<sub>2</sub> 吸附 Cu(II) 之 Elovich  $\ln(t+t_0)$  對  $q_t$  之線性關係圖；◇、△、□、○、▽：2、3、5、12、20 mg/L 為實驗數據。

## 附錄二

表 a G-MNH<sub>2</sub> 對 Cu(II) 吸附前後 pH 值的變化

Absorbent, G-MNH <sub>2</sub>		
C <sub>0</sub> ,mg/L	pH <sub>C0</sub>	pH <sub>Ce</sub>
2	5.69	6.00
3	5.54	5.98
5	5.68	6.05
12	5.58	5.89
20	5.47	5.86



附錄三

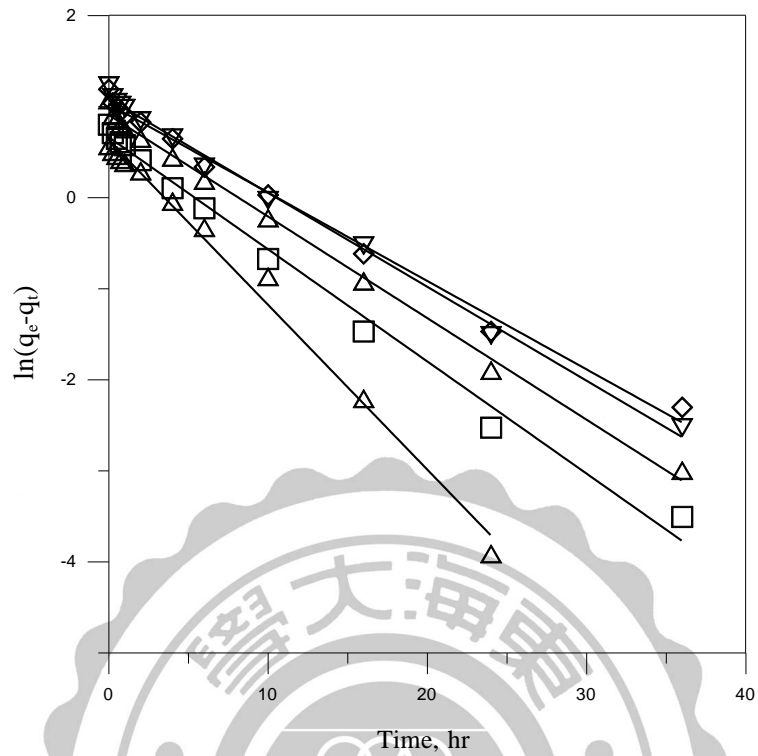


圖 d 不同 Cu(II) 初始濃度對 C-MNH<sub>2</sub> 吸附 Cu(II) 之假一階  $\ln(q_e - q_t)$  對 time 之線性關係圖；◇、△、□、○、▽：2、3、5、12、20 mg/L 為實驗數據。

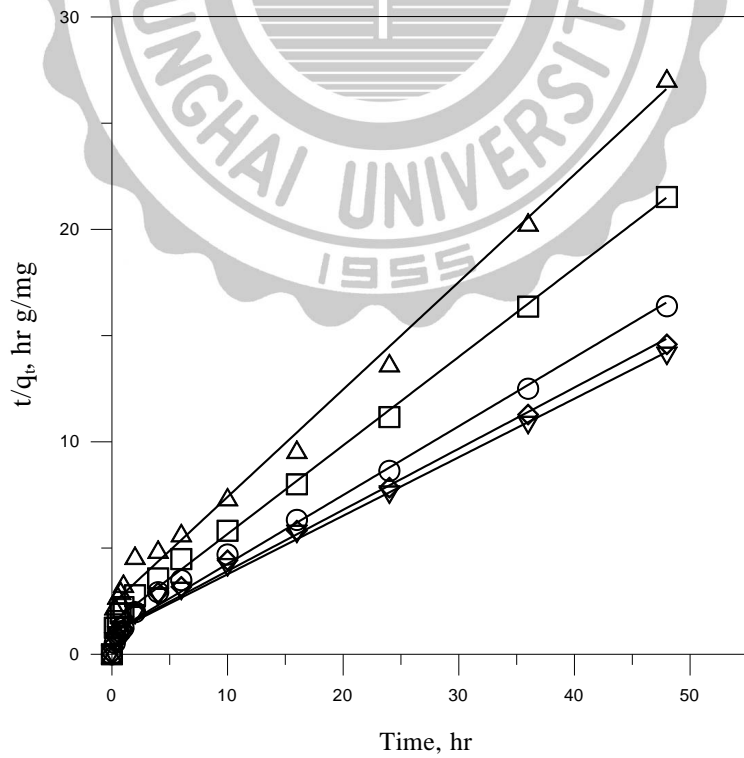


圖 e 不同 Cu(II) 初始濃度對 C-MNH<sub>2</sub> 吸附 Cu(II) 之假二階  $\ln(q_e - q_t)$  對 time 之線性關係圖；◇、△、□、○、▽：2、3、5、12、20 mg/L 為實驗數據。

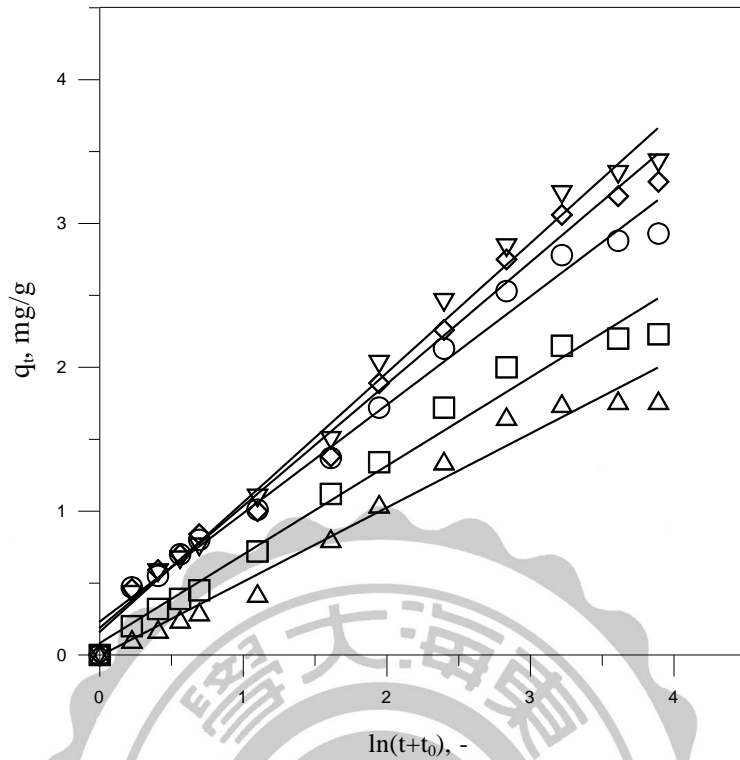


圖 f 不同 Cu(II) 初始濃度對 C-MNH<sub>2</sub> 吸附 Cu(II) 之 Elovich  $\ln(t+t_0)$  對  $q_t$  之線性關係圖；◇、△、□、○、▽：2、3、5、12、20 mg/L 為實驗數據。



#### 附錄四

表 b C-MNH<sub>2</sub> 對 Cu(II) 吸附前後 pH 值的變化

Absorbent, C-MNH <sub>2</sub>		
C <sub>0</sub> ,mg/L	pH <sub>C0</sub>	pH <sub>Ce</sub>
2	5.48	6.05
3	5.53	6.00
5	5.35	6.09
12	5.51	5.93
20	5.56	5.89

