

行政院國家科學委員會補助  
大專學生參與專題研究計畫研究成果報告

\* \*\*\*\*\* \*\*\*\*\* \*  
\* 計畫 : 製備方法對Cu/SBA-15觸媒之特性及NO/CO催化反應之 \*  
\* 名稱 : 影響:多元醇法及摻雜法 \*  
\* \*\*\*\*\* \*\*\*\*\* \*

執行計畫學生：張嘉文  
學生計畫編號：NSC 100-2815-C-040-006-E  
研究期間：100年07月01日至101年02月28日止，計8個月  
指導教授：曾惠馨

處理方式：本計畫涉及專利或其他智慧財產權，2年後可公開查詢

執行單位：中山醫學大學職業安全衛生學系暨碩士班

中華民國 101年03月10日

## 摘要

「選擇性觸媒催化還原法, SCR」因對氣相污染物具有良好的催化降解效果, 已成為常見的空氣污染物控制技術。欲將污染物 NO 有效地去除, 可選用 CO、NH<sub>3</sub> 等氣體作為還原劑, 還原劑 CO 等與觸媒反應後優先選擇還原 NO,  $\text{NO} + \text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 1/2 \text{N}_2 + \text{CO}_2 + \text{O}_2$ 。反應過程中便是藉 CO 使 NO 還原成 N<sub>2</sub>, 並使自身催化氧化成 CO<sub>2</sub>, 使得在還原氮氧化物時便可同時達到去除兩種污染物的效果, 故利用觸媒行 NO 與 CO 的催化反應是非常值得去探討的。

製備方式、擔體種類、活性相附載量皆是影響觸媒催化活性的因子, 除上述兩者外, 觸媒的鍛燒溫度亦扮演著重要的角色。根據文獻顯示, 鍛燒溫度將影響觸媒之結晶相, 於高溫下鍛燒亦使觸媒結晶產生燒結現象、觸媒顆粒變大等趨勢。

相較於其他的金屬附載方法, 多元醇法係將金屬離子直接還原附載於擔體的表面, 可藉由控制還原條件, 操控金屬粒子尺寸與分散性, 而摻雜法則是在製備擔體的過程中, 便將金屬離子摻混, 故其與擔體間的鍵結方式、及其在擔體中的分佈情形將迥異於表面附載法; 而此不同的鍵結方法, 亦會影響觸媒的催化能力。

於製備 SBA-15 過程中便將 Zr 摻雜進去而製備成 Zr-SBA-15, 此製備方式有助於提升擔體的孔徑、孔洞, 即 SBA-15 經 Zr 之添加後, 孔徑及孔洞皆有增加的趨勢, 此特點有利於附載金屬活性相。由於鋯(Zr)具有導電性、氧空缺等優點, 故利用 Zr 改質擔體, 期能藉由鋯(Zr)的添加, 提供擔體氧空缺、並探討金屬附載方式對催化轉換活性之影響。

故本研究將選用 Zr-SBA-15 作為觸媒擔體, 以擔持銅觸媒, 並探討鍛燒溫度、銅附載量、氧濃度等條件對 CO/NO 催化活性之影響。實驗用之觸媒亦將進行 BET、XRD、TEM、SEM、ICP-MS 等特性分析, 藉以了解觸媒的物化結構並做為評估其催化機制之參考依據。

由實驗結果可得, 以鍛燒溫度為 400°C 時可得較佳的催化活性, 當反應溫度 400°C 時便可達 95% 的 CO 轉換效率; 以多元醇法製備銅觸媒, 在無氧環境下便較摻雜法為佳, 可提升 10% 的轉換率; 若經 Zr 改質, 則可在反應溫度於 500°C 時將 NO 轉換率提升到 29%, CO 提升至 52.8%; O<sub>2</sub> 有助於 CO 氧化及 NO 還原, 在有氧環境下, 反應溫度於 450°C 時便可達 31% 的 NO 轉換率及 99% 的 NO 轉換率。

關鍵詞：Zr、CO、NO、SBA-15、多元醇法

## 一、前言

### 1-1 研究緣起

工廠及日常生活中常用的科技產品，如汽車、機車、冷氣等等，帶來便利但也產不容忽視的空氣汙染。由汽、機車所排放的空氣汙染如：一氧化碳(CO)、氮氧化物(NO<sub>x</sub>)及碳氫化合物(HC)等[1-2]。其中，又以 NO<sub>x</sub> 最為必要去除之空氣廢棄物[2-5]；其不僅造成空氣汙染，經過陽光照射後將轉換成光化學煙霧，而造成嚴重的空氣汙染並危害居民的呼吸道系統。

於科學的應用上，如汽機車所裝的觸媒轉化器，便是利用觸媒應用於去除 NO、CO 等汙染物，其原理為汙染物在具活性的觸媒表面上進行一連串的活性催化反應，促進氮氧化物還原成氮氣、一氧化碳氧化成二氧化碳[1,6]。

擔體特性、擔體種類、活性相種類、活性相附載量、熟化溫度、鍛燒溫度等數參數性影響因子，而比表面積、孔洞大小及孔體積等則屬物理性影響因子。

觸媒乃由擔體及活性相所組成。於擔體的選擇上，較常見的有 MCM 系列、SBA 系列、ZSM 系列及 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>...等。將 SBA-15、MCM-41 及 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 做比較可知，SBA-15 較 MCM-41、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 具有高比表面積、孔洞體積大且孔洞結構一致性高及熱穩定性佳等特性。活性相則如貴重金屬：鈀(Pt)、鉑(Pd)、銻(Rh)等已被廣泛地研究並經過諸多學者[2,7-9]證實其具有相當良好的催化活性，高抗毒性等特色。然而，貴重金屬成本高，故利用其它也具有高催化活性、低價且效率高的金屬替代貴重金屬，已廣被研究，其中銅(Cu)便是一種 [7-11]，且 Cu 對於 CO 的吸附效果也較佳。

銅金屬已被擔持於數種擔體進行 CO/NO 的催化反應，常見的擔體如：SBA-15、CeO<sub>2</sub>、CeO<sub>2</sub>MgO、ZSM-5、MCM-41.....等[10]，比較 SBA-15 及 MCM-41，六角孔洞結構及中孔洞結構為共同特徵[12]，根據 Dong-Jin Kim[13] 等人之研究，同為 1 wt% 的鉑(Pt)，反應溫度 150°C 時，SBA-15 之效果比 MCM-41 為佳，又 SBA-15 具有孔壁較薄、結構緊密且孔洞變大之優點，而更適合附載金屬奈米顆粒[14]，因 SBA-15 具有以上的特點，現已被廣泛的使用於製備觸媒[15]。A. Patel 等人[16]亦以 8.67wt% 的 Cu/SBA-15 於反應溫度 500°C 對 NO/CO 進行催化氧化還原反應，其 NO 轉換率達 60%，而 CO 在低溫便可達高轉換率。因此，就目前的研究果而言，SBA-15 擔體觸媒雖可在低溫環境下對 CO 有高轉換率，但對 NO 的催化還原反應而言，則尚有提升的空間。

擔持活性相於擔體上具有相當多種方式，亦是影響觸媒活性的重要因子，常見的觸媒製備方式如：多元醇法(The polyol process)、含浸法(impregnation)、嫁接法(grafting)、溶膠-凝膠法(sol-gel)、摻雜法(doping)等。根據文獻顯示，相較於其他的製備方式，多元醇法係將金屬離子直接還原附載於擔體表面，具有製備方式簡單、產量較多、可獲粒徑小且尺寸分布均一的奈米微粒等優點，而此不同的鍵結方法，亦會影響觸媒的催化能力。

雖已有學者[10]證實 Zr 具有氧空缺之特性，並合成 Cu/Zr-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 以運用在 CO/NO 之催化反應[17]，卻很少學者探討 Cu/Zr-SBA-15。且 Yin-Qing Zhang[18] 等學者於研究中提出，Zr 合成觸媒具有良好的催化活性，然而最大的缺點便是純 Zr 擔體的比表面積過小、無均一孔徑，此缺點不利於活性相的附載及分散性；因此將 Zr 與具高比表面積特性的擔體（如：SBA-15、MCM-41、HMS）合成之擔體可有效改善純 Zr 低比表面積、無均一孔徑之缺點[19-21]，其中又以 SBA-15 具良好熱穩定性、較大孔徑及六角孔洞結構之特性[21-25]，因此合成 Zr-SBA-15 具探討之價值。

## 1-2 研究目的

本研究將選用 Zr-SBA-15 作為觸媒擔體，以擔持銅觸媒，並探討不同製備方法（摻雜法、多元醇法）、不同鍛燒溫度（400°C、450°C、500°C、550°C）、不同擔體（Zr-SBA-15 及 SBA-15）及改變活性相附載量（3wt% 及 5wt%）等條件對 CO/NO 催化活性之影響。

實驗用之觸媒亦將進行 BET、XRD、TEM、SEM、ICP-MS、ESCA 等特性分析，藉以了解觸媒的物化結構並做為評估其催化機制之參考依據。

## 1-3 研究架構

實驗之研究架構圖如圖 1，首先收集並彙整諸多觸媒與反應物 CO/NO 等相關文獻，訂定題目後著手進行本研究並組裝、測試儀器設備，實驗進行同時，將樣品做特性分析與活性試驗，最後獲得之實驗數據做整理及結果與討論。

研究內容先探討鍛燒溫度對於觸媒的影響，得適當的鍛燒溫度後，再探討其他影響觸媒活性之因子，如：不同製備方式、活性相附載量及擔體種類。最後觸媒將藉由微量反應器探討 NO/CO 之催化轉化效率，並由特性分析以了解觸媒之物化特性，及作為探討結果之依據。

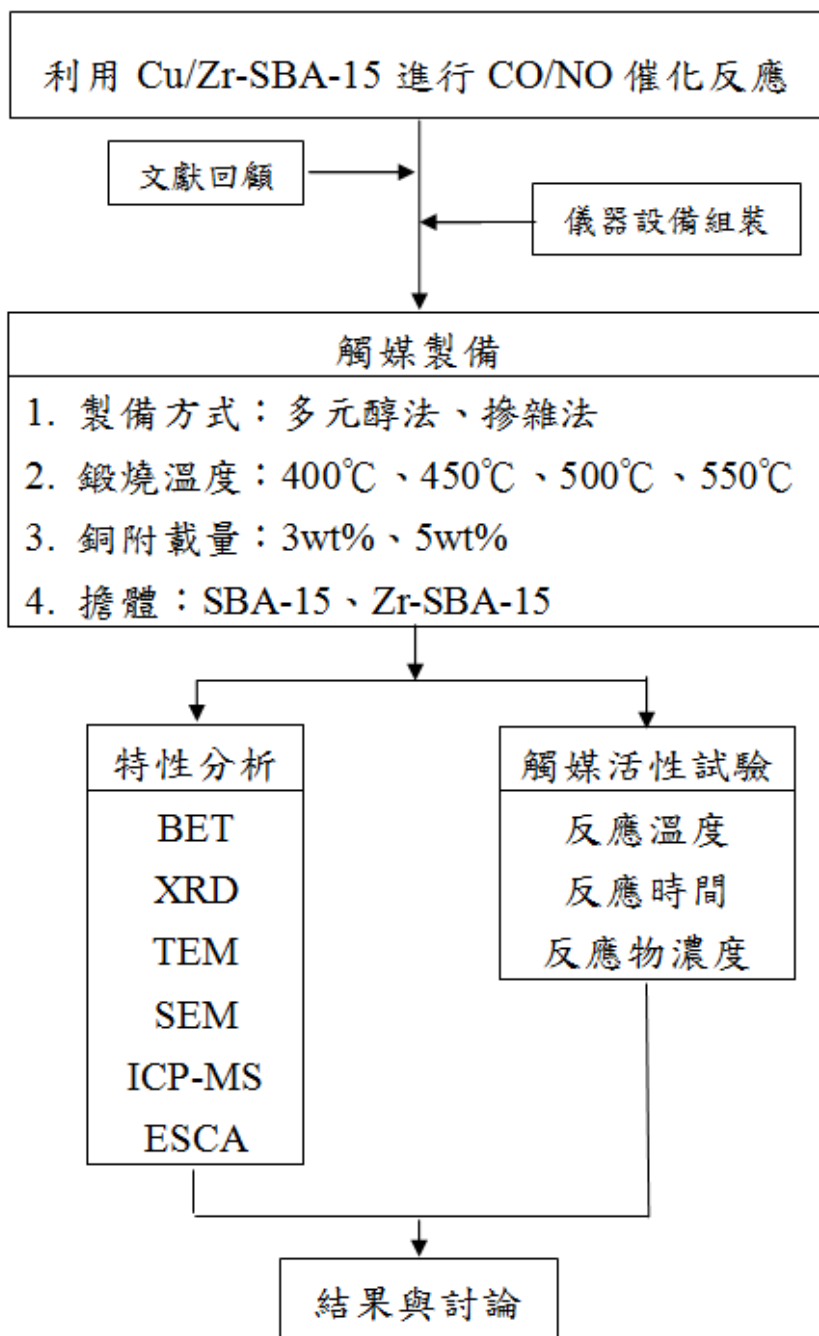


圖 1 研究架構圖

## 二、文獻回顧

### 2-1 催化反應原理

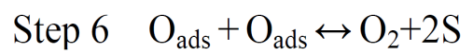
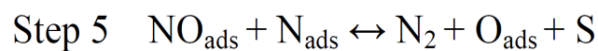
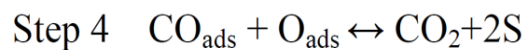
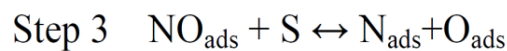
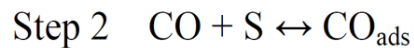
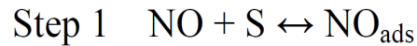
觸媒與汙染物進行氧化還原反應時，其催化機制有二種，第一型為反應物(CO、NO)都被吸附在觸媒表面，再進行表面嵌徙，觸媒間發生碰撞而反應；第二型為其中一個反應物(CO or NO)被吸附在觸媒表面，氣相中的反應物流過，經碰撞後產生反應。

### 2-2 NO 反應機制

將汙染物  $\text{NO}_x$  還原成毒性較低的  $\text{N}_2$  有下列幾種方法，如表一 [26-28]：

由於選擇性催化還原法(SCR)具有催化效率高、且與觸媒反應後將優先選擇催化還原 NO 等之優點，CO 屬空氣汙染物亦屬還原劑，因此選用 CO 以還原 NO 可同時達到去除兩種汙染物的效果。

反應式  $2\text{NO} + \text{CO} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{CO}_2 + \text{O}_2$ ，為 CO 和 NO 與觸媒之活性位置反應後所得之反應式，詳細之反應過程共有六個步驟如下所示。其中，S 表示為 site 之簡寫，意為觸媒之活性位置；NO 或 CO 與活性位置結合後，結尾加上 ads [13,17]。經連續反應，觸媒僅提供活性位置以加速汙染物 NO、CO 行催化氧化還原成  $\text{N}_2$  及  $\text{CO}_2$ ，而觸媒並不參與反應。



表一 氮氧化物還原之道

處理技術	原理	優點	缺點
選擇性非觸媒還原法(SNCR)	利用還原劑(NH <sub>3</sub> )與觸媒將 NO 還原成 N <sub>2</sub> 與 H <sub>2</sub> O	1. 不需要使用觸媒，成本較低 2. 去除效率 50%	1. 操作溫度高 (1000°C 以上) 2. NH <sub>3</sub> 添加費用及洩漏問題
非選擇性觸媒還原法(NSCR)	1. 利用還原劑(CH <sub>4</sub> )與觸媒將 NO 還原成 N <sub>2</sub> 與 H <sub>2</sub> O。 2. CH <sub>4</sub> 先消耗掉過量的 O <sub>2</sub> ，再與 NO 行還原反應。	1. 操作溫度較 SNCR 低 2. 去除效率達 90% 以上	1. 需消耗大量還原劑 2. 廢觸媒之處理 3. N <sub>2</sub> O 之生成設備及操作成本高
選擇性還原觸媒法(SCR)	1. 利用還原劑(CO、NH <sub>3</sub> )與觸媒將 NO 還原成 N <sub>2</sub> 與 H <sub>2</sub> O。 2. CO、NH <sub>3</sub> 優先選擇還原 NO <sub>x</sub>	1. 操作溫度較 SNCR 低 2. 去除效率達 90% 以上	1. 設備及操作成本高 2. 廢觸媒之處理 3. NH <sub>3</sub> 添加費及洩漏問題 4. N <sub>2</sub> O 之生成

## 2-3 影響觸媒催化活性之因素

X. Xu 等學者[14]提出金屬觸媒的活性取決於擔體的材料、金屬顆粒大小、製備方法及活化的步驟與過程，金屬的顆粒小於 5nm 有利於附載在擔體上[29]。J. Chen 等[10]及 Y. Hu 等[12]學者亦提出，觸媒的活性和 CuO 的分散性有關，M. Popova 等[30-45]於研究中提到，製備方式、活性相前驅物、擔體種類皆是影響觸媒特性、活性相分散性及金屬氧化物之重要因子，茲將各影響因子說明如下：

### 2-3-1 觸媒擔體

沸石(Zeolite)的性質為高表面積、選擇吸附佳、好的離子交換能力，且因具有微小孔洞結構及吸水性佳的特點，故亦稱分子篩。分子篩一詞由 McBain 發現，根據 IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry)對孔洞的定義，將多孔性材料依直徑大小區分為三類：微孔洞(microporous)、中孔洞(mesoporous)、巨孔洞(macroporous)；直徑大小分別為  $d < 2 \text{ nm}$ 、 $2 \text{ nm} < d < 50 \text{ nm}$ 、 $d > 50 \text{ nm}$ [46-47]。

近十年來，常見的中孔洞擔體有 MCM-41、MCM-48、SBA-1、SBA-3、SBA-15、SBA-16 等等，運用在金屬製品、半導體及奈米線等產業[11]，六角孔洞結構為共同的特徵[48]，將擔體進行物性比較如表二[21-25,49-52]。經表二比

較發現，SBA-15 較其他擔體種類具高比表面積、孔洞均一、熱穩定性佳等特性。

表二 不同擔體特性之比較

單體性質 種類	氧化鋁	SBA-15	MCM-41
表面積	100~300 m <sup>2</sup> /g	600~1100 m <sup>2</sup> /g	750 m <sup>2</sup> /g
孔徑大小	76.98Å	46~300Å	30Å
孔洞體積	0.7 cm <sup>3</sup> /g	0.85~2.5 cm <sup>3</sup> /g	0.59 dal cm <sup>3</sup> /g
管壁厚度	-	31~64Å	10~20Å
孔洞結構	-	六角排列的蜂巢狀、均一孔洞	規則排列且相互平行的六角管柱
穩定性	用於含浸法製備時，較不耐酸	熱穩定性高 (100°C、50h)	較 SBA-15 差

### 2-3-2 SBA-15 之物化特性

SBA-15 屬沸石的一種，沸石的一般組成結構為  $M_{x/n}[(AlO_2)_x \cdot (SiO_2)_y] \cdot wH_2O$ ，架構為  $TO_4$ ，T 可為 Si 或 Al，即是以氧原子於矽鋁四面體相連接，進而排列成三度空間之結構。矽或鋁會造成電荷的不平衡，需與結構中可被交換的陽離子做中和，可被交換的陽離子便是通式結構中的 M [46]。相對於製備 SBA-15 時，所加入的 TEOS(矽酸四乙酯)，便是做為矽的來源，在 24 小時充分攪拌下，矽可與已完全溶解的[P123+HCl]溶液做鍵結。

SBA-15 須於酸性環境製備，酸性條件下，HCl 中的  $H^+$  會取代水分子而與界面活性劑(So)中的氧形成氫鍵；當 pH 值 < 1 時，矽酸鹽聚合物會帶正電( $T^+$ )，利用  $(SoH^+)(XT^+)$  的形式間接形成中孔洞結構  $(SoH^+XT^+)$ 。如圖 2[48]所示。圖中的矽(Si)便是矽酸四乙酯(TEOS)所提供。此外，圖中所顯示即為擔體之孔壁結構。

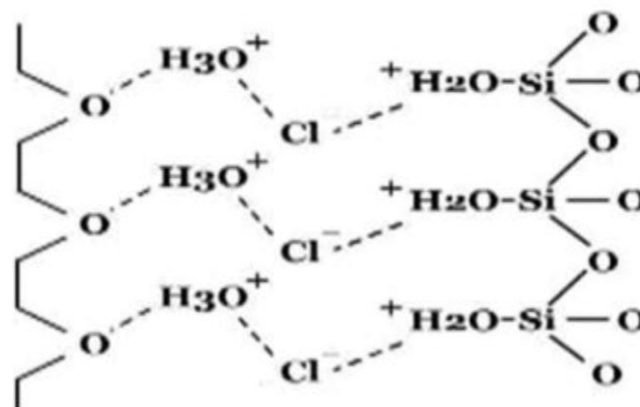


圖 2 SBA-15 合成機制圖



製備擔體 SBA-15 時，利用鹽酸作為酸性的製備背景，選擇用酸性的環境乃因此條件可促進 SBA-15 合成出孔徑大小範圍介於 46-300  $\text{\AA}$ ，管壁厚度介於 31-64  $\text{\AA}$ ，材料穩定性極佳且結構為六角排列(hexagonal)和立方排列(cubic)的中孔徑分子篩，高表面積、高熱穩定性及孔洞大小具一致性的特點[53-55]。

製備擔體時，除要求酸性環境及加入 TEOS 外，尚有 P123 亦是必要，其主要功能為建立擔體之模版。P123 亦是一種高分子、界面活性劑(第四類非離子界面活性劑)[55]。界面活性劑具有親水端和疏水端，親水端具有極性或離子性的原子團，而疏水端為一直鏈或支鏈的碳氫長鏈。因親水端具有極性，故加入 TEOS 後，TEOS 會與朝外的親水端做鍵結。

當具有親水端和疏水端的界面活性劑溶於水中且濃度超過臨界微胞濃度(CMC)時，界面活性劑在水中會聚集成微胞，親水端朝外與水分子接觸並將疏水端部分包圍，以減少水和碳氫尾鏈的接觸面積，形成圓形的微胞，界面活性劑對微胞相態的影響如圖 3 [56]所示。

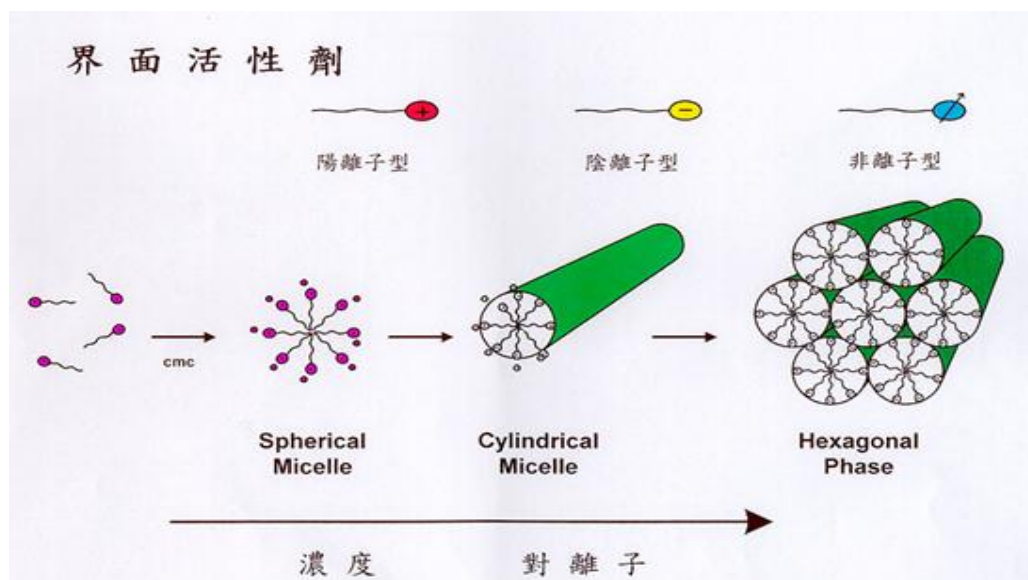


圖 3 界面活性劑濃度對微胞相態的影響

微胞由數十或數百個界面活性劑所組成，形狀會隨著濃度的改變而改變，而形成初期通常為球狀。形成微胞後，親水端向外，疏水端向內(疏水效應)，具極性的親水端，形成微胞後會產生靜電斥力，使親水端間維持固定的距離，決定每個微胞的聚集單體數[48,57]。

不同的界面活性劑，會改變微胞最後堆疊得形狀，通式  $(\text{PEO})_n(\text{PPO})_m(\text{PEO})_n$  乃非離子性三區塊共聚物，不具有靜電力的作用，可藉由調整  $m/n$  的比值改變親水性、疏水性，合成更多種類的液晶相；實驗用之 P123，分子式為  $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ ，超過臨界微胞濃度後呈現的是六角排列形狀，其他 EO/PO 之比例與堆疊之形狀如表三[48]所示。

表三 EO/PO 比值對結構之影響

EO/PO的比值	結構	實例
EO/PO < 0.07( 0.5~1 wt% )	六角排列(hexagonal)	EO <sub>5</sub> PO <sub>70</sub> EO <sub>5</sub>
EO / PO < 0.07( 2~5 wt% )	層狀排列(lamellar)	EO <sub>5</sub> PO <sub>70</sub> EO <sub>5</sub>
EO/PO = 0.07~1.5	六角排列(hexagonal)	EO <sub>20</sub> PO <sub>70</sub> EO <sub>20</sub>
EO/PO > 1.5	立方排列(cubic)	EO <sub>100</sub> PO <sub>39</sub> EO <sub>100</sub> 、EO <sub>106</sub> PO <sub>70</sub> EO <sub>106</sub>

### 2-3-3 活性相種類及其粒徑大小

於近年來研究，曾有學者選用 Cu[10-11,16-17]、Co[14]、Au[14,58]、TiO<sub>2</sub>[59]等活性相附載於 SBA-15、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等擔體，並運用在 NO/CO 之催化反應，綜合比較如下表四。

大部分的觸媒皆可達到良好的 CO 轉換率。然而利用 Cu 附載於擔體上所合成之銅觸媒，NO 及 CO 皆具高轉換率，CO 更是趨近 100%。雖 Xiuyan Xu 等學者[14]所研究之 Au/Co/SBA-15 觸媒亦可達到 100%的 CO 轉換率，但其 Co 的附載量微高，需 40%才具 100%的 CO 轉換率，反之，Cu 僅需約 8wt%便可達約 100%的 CO 轉換率，並且若將 Cu 附載於 Zr-SBA-15 擔體可再降低活性相的附載量即可有良好催化活性。

表四 活性相種類與觸媒催化活性

篇名	觸媒	製備參數	活性試驗
Jinfa Chen (2009) [10]	Cu/MgO-CeO <sub>2</sub>	擔體：MgO、CeO <sub>2</sub> 、 MgO-CeO <sub>2</sub>	反應溫度於 300°C 時，NO 轉換率皆可達 90% 以上，CO 則可達 80% 以上。
Cai-Hua Tu (2006) [11]	Cu/SBA-15	1. 鍛燒溫度：400 °C、500°C、600 °C、700°C 2. 製備方式：嫁接 法、含浸法 3. 活性相附載量： 4.7%、5.7% 4. 還原溫度：250 °C、350°C、450 °C、550°C、650 °C、無	於低溫下 CO 皆可趨近 100% 之轉換率
Archana Patel (2010) [16]	Cu/SBA-15	活性相附載量： 4.02%、8.67%、10.1%	附載量為 8.67 wt% 之 Cu/SBA-15 具良好 NO 轉換率，反應溫度 550°C 約 60%。

J.D.A. Bellido (2009) [17]	Cu/ZrO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1. 擔體：Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、 ZrO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、ZrO <sub>2</sub> 經 Zr 改質且附載量高之觸媒 具良好轉換率	
		2. 活性相附載量： 1%、2%、5%	
Xiuyan Xu (2006) [14]	Au/Co/SBA-15	1. Co 附載量：28%、40% 2. Au 附載量：1%、 2%、4%	1. 2% Au/40% Co/SBA-15 之 CO 轉換率於低溫下趨近 100%。 2. 4% Au/28% Co/SBA-15 於 低溫下 CO 轉換率低於 60%。
Chia-Wen Chiang (2006) [58]	Au-Al-SBA-15	改變 Au 附載量： 3%、10%、17%	1. 10% Au 之 CO 轉換率約 30% 2. 17% Au 之 CO 轉換率約 85%
C.L. Peza-Ledesms (2010) [59]	Au/S15-(x)T	改變 TiO <sub>2</sub> 附載量： 10%、20%、40%及 60%	CO 轉換率約 83%

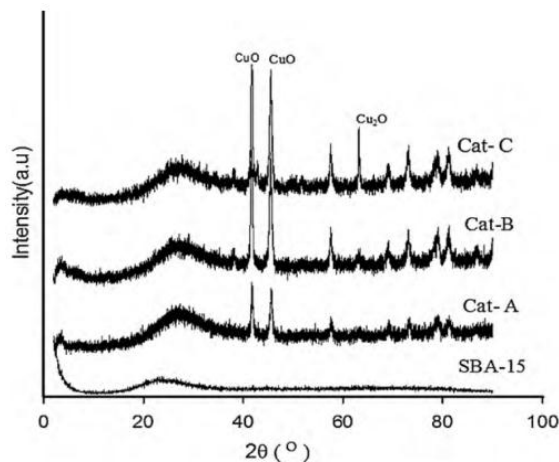


圖4 不同附載量CuO / SBA-15之XRD圖，4.01wt%(Cat-A)，8.67wt%(Cat-B)及10.1wt%(Cat-C)。

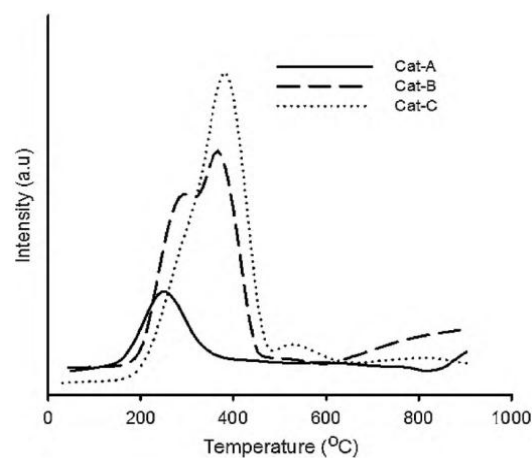


圖5 不同附載量 CuO/SBA-15 之 H<sub>2</sub>-TPR，4.01wt%(Cat-A)，8.67wt%(Cat-B)及 10.1wt% (Cat-C)。

根據 A. Patel 等學者的研究中，CuO 附載量與 XRD 之關係如圖 4 所示[16]，發現當銅的附載量越多，XRD 中的波峰將會越明顯，並發現催化效果最良好者為附載量 8.67% 的銅觸媒，根據文獻，從 H<sub>2</sub>-TPR 分析中可知，當反應溫度低於 300°C 時，可由曲線下的面積判斷金屬的分散性，因此由圖 5 可判斷得到 Cat-B 的分散性是最佳的，而因為 Cat-C 之銅附載量過高，導致 CuO 聚集成大顆粒，降低金屬分散性，便降低觸媒的催化效果。

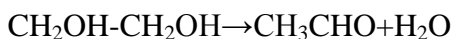
### 2-3-4 助促劑

根據 J.D.A. Bellido 學者的發現，若以鋯為擔體，較 SBA-15、氧化鋁不同之處在於，鋯具有良好的導電性、氧空缺等優點[10]。且因為 Zr 的具有以上特性，許多學者將 Cu 附載於 Zr，合成 Cu/Zr 等觸媒，並利用於 NO 之催化反應[12-13,17,29,60-61]。其中 Okamoto Y[12,61]等學者之研究是以 Cu/Zr 觸媒應用於 CO/NO 之催化反應，結果顯示，當反應溫度低於 200°C 時，NO 將還原成 N<sub>2</sub>O，當反應溫度高於 250°C 時，NO 將還原成 N<sub>2</sub>。另 Cai-Hua Tu 等學者[11]亦於研究中提到，若將 Cu 與 Ce 或 Zr 合成，將可達到活性大幅提升之效果。雖然有許多學者探討 Cu/Zr 觸媒，亦有學者研究 CuO-ZrO<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[17]，卻很少學者探討 Cu/Zr-SBA-15 應用在 CO/NO 之催化反應。

### 2-3-5 活性相附載法

常見的觸媒製備方式如：多元醇法(The polyol process)、含浸法(impregnation)、嫁接法(grafting)、溶膠-凝膠法(sol-gel)、摻雜法(doping)等。根據文獻顯示，相較於其他的製備方式，多元醇法係將金屬離子直接還原附載於擔體表面，有步驟簡單、容易操作等優點，由於系統成份單純，故容易控制還原溫度、反應時間、保護劑濃度等製備過程條件，進而得到所需特定顆粒形狀及奈米尺寸之觸媒[48,62-66]，而摻雜法則是在製備擔體的過程中，便將金屬加入，故其與擔體間的鍵結方式、及其在擔體中的分佈情況將迥異於多元醇法；而此不同的鍵結方法，亦會影響觸媒的催化能力。

並根據文獻的指出，已有學者[67]利用實驗證明乙二醇反應劑機制如下。



其中 M 為任意金屬，乙二醇須先轉變成醛類才具有還原性，因為醛類是一種非常不穩定的中間產物，在有氧化劑的存在下，及易被氧化形成較為穩定的酮類，通常藉由外界提供能量以加速醇類轉成醛類之反應速率。醇類轉變所生成的醛類會被溶液中均勻分散的金屬離子消耗，此時氧化還原反應就會伴隨發生，乙二醇便會將金屬微粒還原出來。多元醇法的典型做法是，金屬前驅物被懸浮溶在溶劑中，然後提供需要加熱溫度使金屬離子還原形成金屬微粒 [68]。

## 2-4 文獻總結

於上述文獻整理中可知，欲順利達到同時氧化 CO、還原 NO 之效果，擔體應屬中孔洞分子篩，較不易被活性相阻塞且有助於附載活性相。而觸媒之顆粒大小、製備方式皆為影響催化活性之因素，且藉由金屬鋯之改質亦有助於 NO、CO 之催化反應。

故本研究將改變鍛燒溫度、製備方式、改質劑等對催化活性之影響。

### 三、研究方法與設備

#### 3-1 實驗藥品

藥品名稱		純度	廠牌
中文	英文		
聚醚多元醇	Poly(ethylene glycol) <sub>20</sub> - block poly(propylene glycol) <sub>70</sub> - block poly(ethylene glycol) <sub>20</sub> , (P123)	-	Aldrich
鹽酸	Hydrochloric acid (HCl)	37%	Sigma-Aldrich
矽酸四乙酯	Tetraethyl Orthosilicate (TEOS)	98%	Aldrich
二氯氧化鋯	Zirconium oxychloride octahydrate	>99.9%	Alfa Aesar
乙二醇	Ethylene Glycol (EG)	99.5%	Sigma-Aldrich
硝酸銅	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 5/2H <sub>2</sub> O	99%	RDH
PVP	Polyvinyl pyrrolidone	-	Sigma-Aldrich

#### 3-2 觸媒製備

##### 3-2-1 擔體製備

觸媒擔體 SBA-15 之製備方法，係將 5 g 的聚醚多元醇 P123 加至 156 (ml) 之 2M HCl<sub>(l)</sub> 並於 30°C 下攪拌至完全溶解後，加入 11.5 ml 的矽酸四乙酯 (TEOS) 做為矽之來源，持續攪拌 24 小時至均勻混合，放入烘箱於 110°C 下熟化，24 小時後於水浴中冷卻，抽濾並以二次水清洗數次至接近中性，放入烘箱 110°C 下乾燥整夜後以 500°C 鍛燒 6 小時即可得粉末狀 SBA-15。

擔體 Zr-SBA-15 之製備方式同上，係於 TEOS 加入一小時後便將以溶解之金屬鋯溶液 (Si / Zr = 30, Zr 約 0.5517 g) 摻雜於其中，經過熟化、冷卻、抽濾、乾燥後，於 500°C 下進行鍛燒 6 小時，即可得擔體 Zr-SBA-15。

##### 3-2-2 觸媒製備

利用多元醇法製備觸媒 Cu/SBA-15，取硝酸銅溶於 50 (ml) 乙二醇中攪拌至溶解，再加入約 2.732 (g) SBA-15 及 0.5 (g) PVP 攪拌至溶解。放置於加熱包中，於溫度 140°C 下持續加熱攪拌 80 分鐘，進行還原反應，結束後立即取出並放置冰浴。經離心去除上清液後，將粉末以酒精清洗數次後放入烘箱乾燥一個晚上，最後再置於高溫環境中鍛燒 4 小時，即可得 Cu/SBA-15 粉末。活性相硝酸銅之附載量設定為 3 wt% 與 5wt%，且取 3wt% 之 Cu/SBA-15 分別以 400°C、450°C、

500°C、550°C 進行鍛燒，並命名為 3.Cu/S15-P400、3.Cu/S15-P450、3.Cu/S15-P500、3.Cu/S15-P550 及 5.Cu/S15-P400。

摻雜法製備 3wt%.Cu/SBA-15，其方法與擔體的製備方法相似，係在加入 TEOS 後一小時加入硝酸銅，經過熟化、冷卻、抽濾、乾燥後，於 400°C 下進行鍛燒 4 小時，即可得 Cu/SBA-15 粉末，並命名為 3.Cu/S15-D400。

觸媒 Cu/Zr-SBA-15 則以多元醇法製備，並於 400°C 下鍛燒 4 小時，將擔體 Zr-SBA-15 替代 SBA-15，，並命名為 3.Cu/Zr.S15-P、5.Cu/Zr.S15-P。

### 3-3 特性分析儀器使用

#### 1. 高解析 X 光繞射儀 (High Resolution X-ray Diffractometer, HRXRD)

為低角度及高角度。用以鑑定物質與測定觸媒晶型結構。結果需對照標準圖譜，以判定物質與晶型。計算其晶格單位長如式一及式二。

$$n\lambda=2d\sin\theta \quad \text{式一}$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a_0^2} \right) + \frac{1}{c^2} \quad \text{式二}$$

其中，d = 晶格單位長

$\theta$  = 角度

$\lambda$  = X-ray 波長 (0.15406 nm for CuK $\alpha$  radiation)

$a_0$  = 單位格子之邊長

(h,k,l) = miller index

#### 2. N<sub>2</sub> 等溫吸附脫附 (N<sub>2</sub> adsorption/desorption isotherm, BET)

從吸附過程中引起的壓力變化計算氮氣吸附量得 BET 比表面積，脫附過程中算出的氮氣量可知孔洞體積。

#### 3. 場發射掃描式電子顯微鏡 (Field Emission Scanning Electron Microscope, FESEM)

型號為 JEOL JSM-6700F 之場發射掃描式電子顯微鏡。主要功能為利用高倍率觀察粉末表面及外觀型態。其特性分析為取適量樣品進行烘乾後，將樣品黏在貼有碳膠的載台上，再鍍一層金箔於樣品上以進行觀察。

#### 4. 穿透式電子顯微鏡 (Transmission Electron Microscope, TEM)

將樣品溶於乙醇溶液中，經過超音波震盪後，再將樣品滴於鎳網上，最後放入烘箱中乾燥。利用高能電子穿透樣品，測得材料之型態、分散性及孔洞大小。

5. 感應耦合電漿質譜分析儀(ICP-MS)  
測量樣品中，該物質之含量。道入高溫氬氣電漿，產生的離子，抽入真空系統，經過質量分析器和離子偵測器，由質荷比和離子數分別確認元素並定量濃度。
6. 化學分析電子儀(ESCA)  
即光電效應。以 X 光為激發源，照射樣品表面，組成材料的元素之某內層電子會吸收 X-ray 的能量而被激發並脫離材料表面，其能量式為  $E_k=hv-E_B$ ，( $E_B$  為電子束縛能)， $E_B$  與原子種類及周圍化學環境有關，故經分析光電子特性能量，便可判斷其化學態。

### 3-4 催化活性試驗

將適量的觸媒(約 0.57 克)放進反應之石英管內，使用質量流量計配置 NO 濃度為 600 ppm、CO 為 300 ppm，總氣體流率為 750 mL/min。

反應溫度採程式升溫模式，控溫在 400 °C、450 °C、500 °C、550 °C，升溫速度為 5 °C/min，每階段溫度的反應時間皆持溫 2 小時。當溫度升至反應所需之溫度時，將模擬汙染物的氣體通入反應管中，使其與觸媒接觸進行催化反應，而反應後的氣體以煙道氣體分析儀進行分析，並連接至電腦以記錄實驗分析數據。數據之計算公式如下：

$$\% [\text{NO}]_{\text{conv.}} = \frac{[\text{NO}]_{\text{inlet}} - [\text{NO}]_{\text{outlet}}}{[\text{NO}]_{\text{inlet}}} \times 100 \quad \text{式三}$$

$$\% [\text{CO}]_{\text{conv.}} = \frac{[\text{CO}]_{\text{inlet}} - [\text{CO}]_{\text{outlet}}}{[\text{CO}]_{\text{inlet}}} \times 100 \quad \text{式四}$$

後續處理除了計算反應之轉換率得去除效率外，尚需注意儀器及實驗管線，每次的實驗前後皆須以氬氣清洗之，以確保無汙染物殘留。

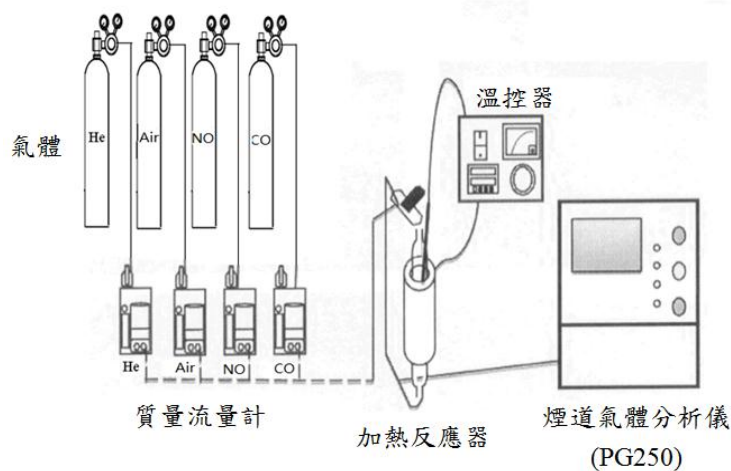


圖 6 活性試驗之儀器設備圖

## 四、結果與討論

### 4-1 擔體之特性分析

#### 4-1-1 XRD

圖 7 為擔體 SBA-15 及 Zr-SBA-15 低角度之 X-ray 繞射圖譜，擔體結構主要之特徵峰於  $2\theta = 0.9^\circ$  (100)、 $1.6^\circ$  (110)、 $1.8^\circ$  (200)，與文獻中所提及相符合，亦代表六角形晶格排列的繞射面 [16,53,69-71]，(100)、(110)及(200)之孔洞結構示意如圖 8， $d_{100}$  所代表之意義為孔洞中心之平行面間的垂直距離； $d_{110}$  為孔洞中心之斜面與孔壁斜面間的垂直距離， $d_{200}$  代表孔洞中心之平行面與孔壁平行面間之垂直距離，而  $a_0$  則表示兩孔洞中心之斜面間的垂直距離。將角度分別代入式一及式二便可得 SBA-15 之實際單位長(nm)〈如表五〉，實際晶格單位長  $d_{100}$ 、 $d_{110}$ 、 $d_{200}$  及  $a_0$  分別為 9.64(nm)、5.56(nm)、4.82(nm)、11.30(nm)；Zr-SBA-15 之實際晶格單位長分別為 10.15 (nm)、5.86(nm)、5.08(nm)、11.92(nm)。

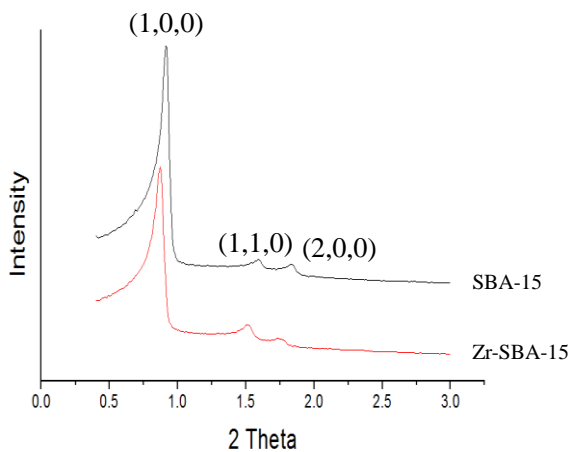


圖 7 擔體之低角度 X-ray 繞射圖譜

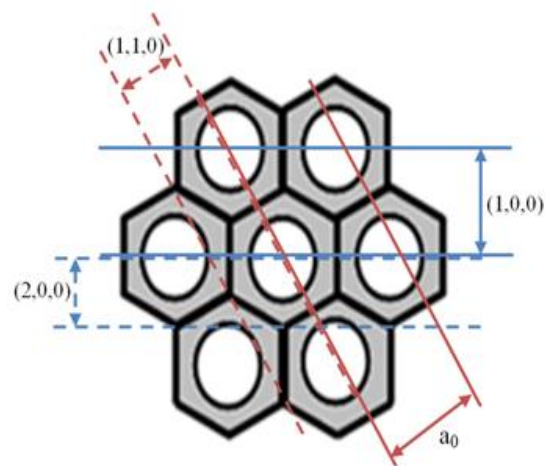


圖 8 SBA-15 孔洞結構示意圖

表五 擔體之實際晶格單位長

擔體	$d_{100}$	$d_{110}$	$d_{200}$	$a_0$
SBA-15	9.64	5.56	4.82	11.30
Zr-SBA-15	10.15	5.86	5.08	11.92



### 4-1-2 BET

擔體 SBA-15、Zr-SBA-15 之 BET 分析如表六。根據 IUPAC ( International Union of Pure and Applied Chemistry) 對孔洞的定義，本研究自製之擔體，不論是 SBA-15 或是 Zr-SBA-15，皆符合 IUPAC 之定義，屬於中孔洞之分子篩。

將擔體 SBA-15 及 Zr-SBA-15 做比較，發現將金屬鋇摻雜於 SBA-15 中，有比表面積下降、孔洞變大、孔徑變大的趨勢。

表六 擔體之 BET 分析

	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$V_t$ ( $cm^3/g$ )	$D_{pore}$ (nm)
SBA-15	734.5	0.74	4.07
Zr-SBA-15	628.2	1.22	7.78

### 4-1-3 SEM

SEM 影像分析主要目的在觀察其外觀的特性。圖 9 為兩種擔體不同倍率之 SEM 影像，(a)圖為 SBA-15，(b)圖為 Zr-SBA-15，(1)圖為低倍率( $\times 10,000$ )，可看出自製 SBA-15 及 Zr-SBA-15 皆具有六角外觀結構之特性，而 SBA-15 六角柱之邊長約為  $0.73\mu m$ ，Zr-SBA-15 則約為  $3\mu m$ ，將倍率放大至 100,000 倍時(如圖 7-2)，皆可明顯看到表面均一孔道及順向紋理之特性。

綜合 XRD、BET 及 SEM 之分析結果，合成之 Zr/SBA-15 皆較 SBA-15 之顆粒為大，且有比表面積下降、孔體積及孔徑變大之趨勢，此趨勢與文獻相符，當顆粒增大時比表面積將下降[66]。而可能是因為金屬鋇的離子半徑比矽還高，造成將鋇摻雜於 SBA-15 後，有顆粒變大的趨勢。

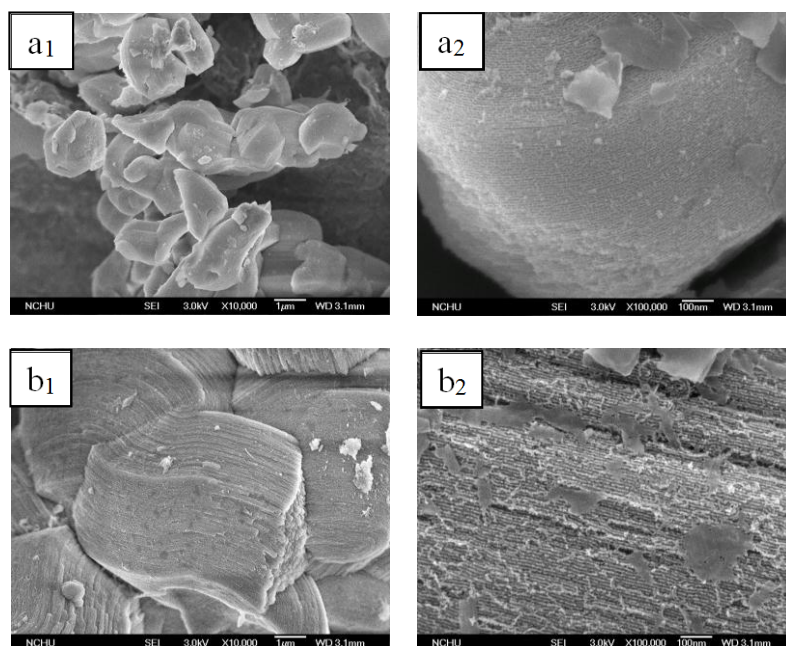


圖 9 擔體不同倍率之 SEM 圖

(a) SBA-15(b) Zr-SBA-15；(1) 1 萬倍(2) 10 萬倍

#### 4-1-4 TEM

圖 10 為擔體之 TEM 影像，可看到圖 10-(a) SBA-15 具有規則排列的平行孔道及二維的六角孔洞結構[72]，C. L. Paza-Ledesma 等學者[59]提出，當光束為平行光束時，可觀察到中孔六角形，圖 10-(b)則是當光束為垂直光束時可發現規則排列的平行孔道。

將促進劑 Zr 擔持於純 SBA-15 上，透過上述四種擔體之特性分析可知，Zr 並未破壞原 SBA-15 之特性，亦即經 Zr 改質後仍保有純 SBA-15 之特性。

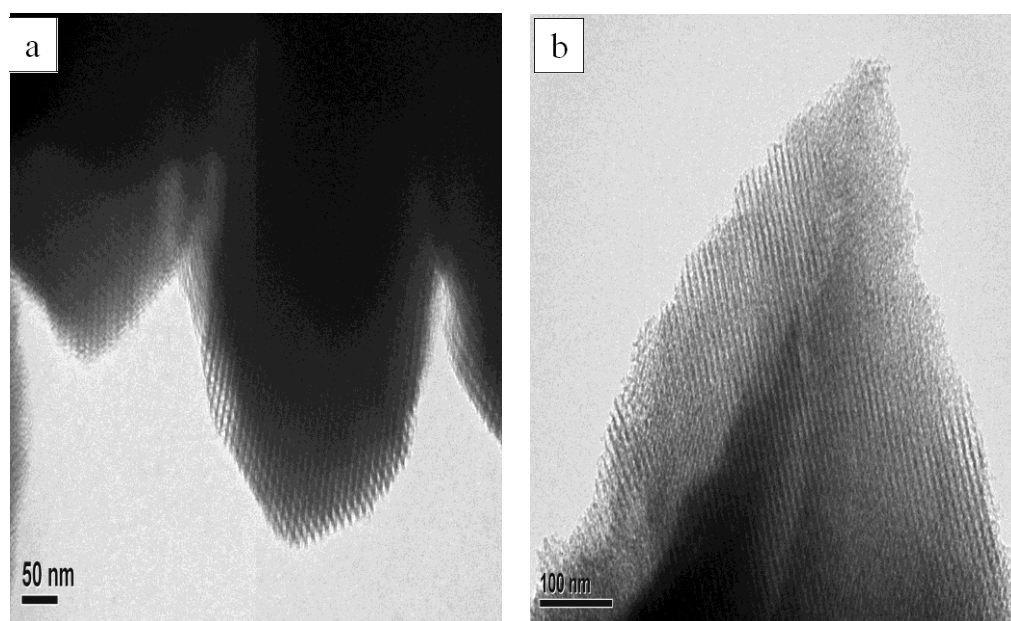


圖 10 擔體之 TEM 圖 (a) SBA-15 (b) Zr-SBA-15

## 4-2 觸媒之特性分析

### 4-2-1 BET and ICP-MS

觸媒 Cu/SBA-15 四種鍛燒溫度、不同製備方式、不同附載量及促進劑改質之處媒比表面積、孔洞體積、孔徑大小之分析如表七。本研究自製之觸媒，不論是 3.Cu/S15-D400、3.Cu/S15-P400、3.Cu/S15-P 450、3.Cu/S15-P 500、3.Cu/S15-P 550、5.Cu/S15-P 400、3.Cu/Zr.S15-P、5.Cu/Zr.S15-P，皆符合 IUPAC 之定義，屬於中孔洞之分子篩。

表七中顯示，當鍛燒溫度於 400°C 時，其比表面積高達 749.8(m<sup>2</sup>/g)，其餘皆低於 700(m<sup>2</sup>/g)。而鍛燒溫度相差 100°C 以上之 3.Cu/S15-P 500 及 3.Cu/S15-P 550，表面積與 3.Cu/S15-P 400 相比較，有下降的趨勢，而孔洞體積和孔徑大小有上升的趨勢，可能是因為過高的鍛燒溫度造成其觸媒顆粒變大[11]，阻塞孔洞以導致孔體積及孔徑大小亦變大，比表面積變小。

透過 ICP-MS 分析定量金屬附載量如表七，雖以摻雜法製備出的銅觸媒其比表面積較以多元醇法製備出的觸媒為大，但活性相附載量卻遠低於理論值，僅 14.41 ppm，可能是在製備過程中並沒有成功地將 Cu 附載進去。於不同的鍛燒溫度中顯示，3.Cu/S15-P400 的金屬附載量最為接近理論值，比表面積較大者有助於活性相的分散性。

而觸媒經 Zr 改質後，變化趨勢與擔體類似，亦有比表面積下降且孔體積、孔徑上升的趨勢。將活性相 Cu 附載於擔體上後發現，其比表面積皆下降，並隨著附載量越多比表面積越小，可能是因為金屬在製備過程中，將孔洞阻塞。

由於 Zr 的改質擴大其孔徑、孔體積，有利於附載更多的活性相，因此 3.Cu/Zr-S15-P 及 5.Cu/Zr-S15-P 的 Cu 附載量更為接近理論值。

表七 觸媒之 BET 與 ICP-MS 分析

	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>t</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	D <sub>pore</sub> (nm)	Actual value (%)	Theoretical value (%)
3.Cu/S15-D400	911.2	1.06	4.67	0.01441	
3.Cu/S15-P400	749.8	0.88	4.67	1.277	
3.Cu/S15-P450	695.4	0.77	4.45	1.234	3 wt%
3.Cu/S15-P500	658.2	1.06	6.48	0.955	
3.Cu/S15-P550	550.6	0.923	6.70	1.090	
5.Cu/S15-P 400	618.7	1.00	6.47	3.755	5 wt%
3.Cu/Zr.S15-P	562.2	1.12	7.94	2.110	3 wt%
5.Cu/Zr.S15-P	512.2	1.03	8.09	5.954	5 wt%

## 4-2-2 XRD

圖 11 為觸媒 3 wt% Cu/SBA-15 不同鍛燒溫度之高角度 XRD 圖。根據文獻，鍛燒溫度將影響金屬分散性、表面性質(如：BET 表面積、孔徑分佈)、燒結現象、晶相及催化活性，尤為燒結及晶相結構，晶相燒結造成觸媒易失活及觸媒顆粒變大；會隨著鍛燒溫度越高顆粒越大[11,73]，因溫度越高，提供越多的能量使粒子產生結晶狀，造成觸媒顆粒變大[73]。

由圖 11 觀察得，銅之結晶相應於  $2\theta$  在  $36.6^\circ$  及  $38.44^\circ$  時具明顯之波峰[10,73]，然圖中 5 種觸媒對銅結晶相僅呈現較弱之波峰，利用摻雜法製備銅觸媒甚至偵測不到任何銅之結晶相，猜測因活性相之附載量低於 XRD 儀器之偵測極限，而另四種鍛燒溫度之 XRD 圖譜相似，並無明顯的變化，可能是因為活性相 Cu 的附載量〈如表七〉亦並無太大的差距。

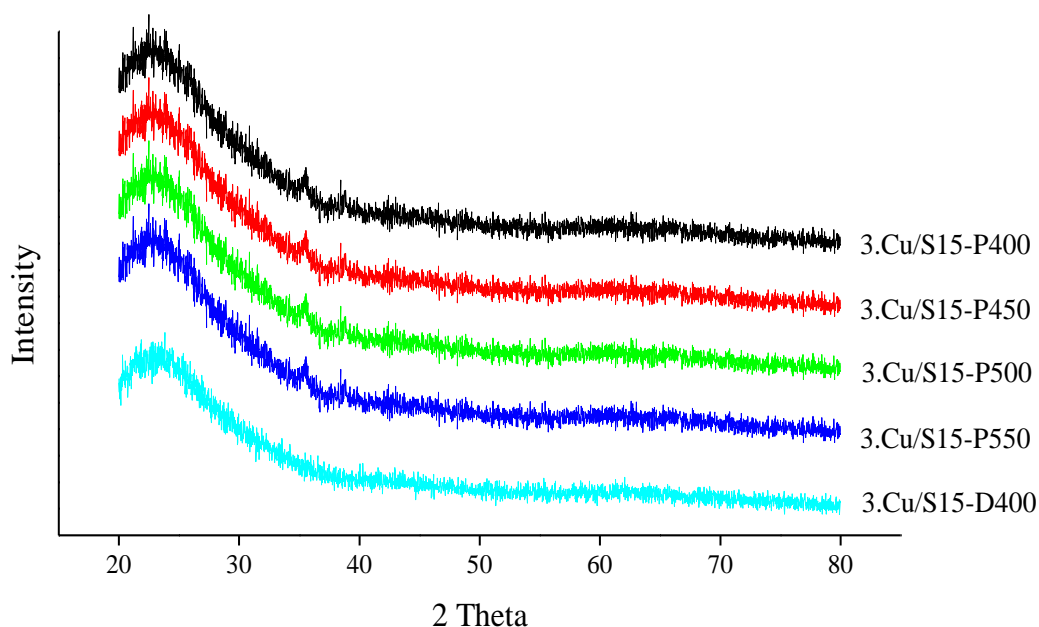


圖 11 Cu/SBA-15 四種鍛燒溫度之 XRD

### 4-2-3 ESCA

藉 ESCA 特性分析以更深入探討觸媒表面之化學元素組態[74]，原理乃以 X 光射線為激發源照射樣品表面，產生被激發元素電子之電子束縛能，經分析被激發出的電子特性能量便可得其化學訊息[50]。

活性相 Cu 之化學組態分析如圖 12 所示，為不同製備方式及鍛燒溫度之觸媒 ESCA 分析，觸媒中金屬 Cu 行化學反應主要發生在 2p 軌域中[74]，圖中可看到有兩條明顯的波峰，其一為原子內的電子角動量，其一為自旋耦合產生的現象[74]。主波峰發生在 Cu2p<sub>3/2</sub> 電子軌域，次波峰發生在 Cu2p<sub>1/2</sub> 電子軌域，圖中藍色線代表銅原子(Cu)，於主峰波 Cu2p<sub>3/2</sub> 電子軌域發生在 932 eV，於次波峰 Cu2p<sub>1/2</sub> 電子軌域發生在 952 eV；綠色線代表銅一價離子(Cu<sub>2</sub>O)，波峰出現在約 933 eV 及 953eV；桃紅色線代表銅二價離子(CuO)，波峰出現在約 934 eV 及 954 eV [2,50,59,75-76]。

由圖 12 中可發現，利用摻雜法製備之觸媒並沒有任何明顯的波峰，此結果與 ICP-MS 之結果相似，可能是因為活性項附載量過低使 ESCA 偵測不到。另四種觸媒為不同鍛燒溫度之 Cu/SBA-15，由表六中顯示，以鍛燒溫度 400°C 所製備之 3.Cu/S15-P 的 CuO 含量最高，根據 J.D.A. Bellido 等學者[17]所述 CuO 有利於催化 CO、NO。

圖 13 為不同活性相附載量及擔體之觸媒 ESCA 分析，並將表六中不同擔體之觸媒做比較，經 Zr 改值的觸媒除可附載較大量的活性相，經 ESCA 分析亦含有較大量的 CuO，又以活性項附載量較高者氧化銅含量亦較高。

表八 不同製備方式及鍛燒溫度之觸媒之鍵能 (eV)

觸媒	Cu2p <sub>3/2</sub>			Cu2p <sub>1/2</sub>		
	Cu	Cu <sub>2</sub> O	CuO	Cu	Cu <sub>2</sub> O	CuO
3.Cu/S15-D400	-	-	-	-	-	-
3.Cu/S15-P400	932.3 (533)	933.1 (917)	934.2 (787)	952.4 (652)	953.7 (318)	955.4 (60)
3.Cu/S15-P450	932.0 (259)	932.8 (716)	933.6 (756)	952.2 (380)	953.2 (338)	954.0 (70)
3.Cu/S15-P500	931.9 (192)	932.7 (660)	933.5 (731)	952.2 (344)	953.8 (197)	953.9 (1177)
3.Cu/S15-P550	932.6 (871)	933.4 (1527)	935.4 (213)	952.0 (374)	952.8 (361)	953.1 (378)
5.Cu/S15-P400	933.3 (358)	934.2 (713)	934.3 (929)	952.0 (192)	952.9 (216)	953.9 (171)
3.Cu/Zr.S15-.P	931.8 (446)	932.6 (1266)	933.6 (1345)	951.6 (286)	952.4 (625)	953.5 (460)
5.Cu/Zr.S15-P	932.1 (1416)	932.9 (2214.1)	933.9 (2008)	952.0 (1082)	953.0 (894)	954.3 (170)

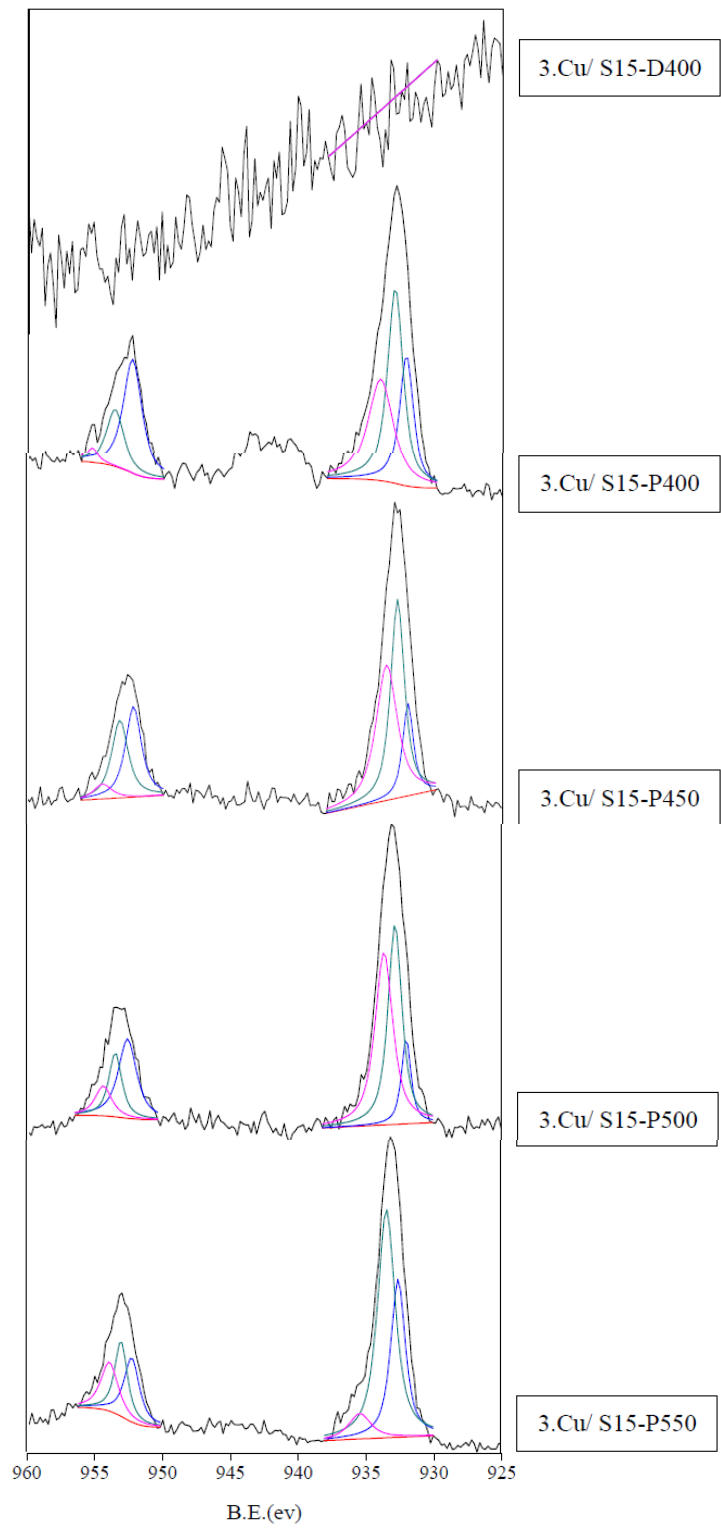


圖 12 不同製備方式及鍛燒溫度之觸媒 ESCA 分析

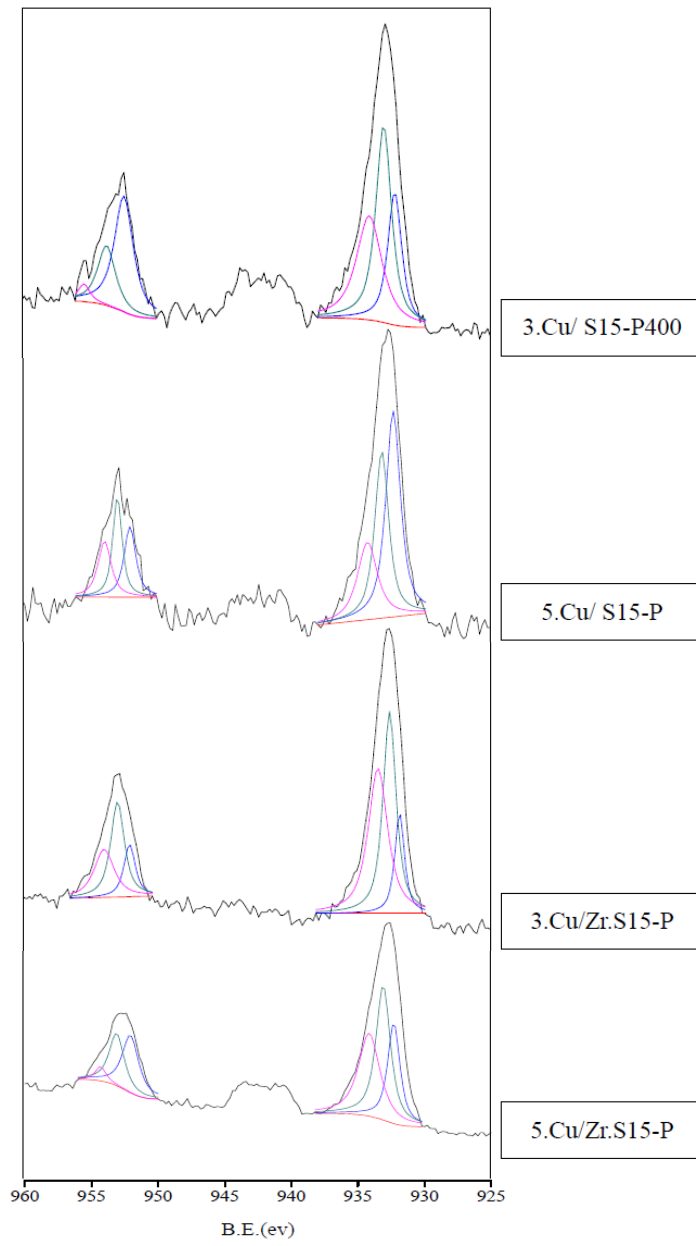


圖 13 不同活性相附載量及擔體之觸媒 ESCA 分析

## 4-4 活性試驗

### 4-4-1 鍛燒溫度

將 3. Cu/S15-P400、3.Cu/S15-P450、3.Cu/S15-P500 進行活性試驗，與模擬汙染物 300 ppm 之 CO 及 6% 之 O<sub>2</sub> 進行催化氧化反應，反應溫度為 400°C、450°C、500°C、550°C，分別進行兩小時之反應。

如圖 14，即為 3wt% 之 Cu/SBA-15 四種不同鍛燒溫度之活性試驗結果，由圖中顯示可知，當反應溫度於 400°C 時，3.Cu/S15-P400 之 CO 轉換率已達 93.8%，而鍛燒溫度 450°C、500°C 之銅觸媒僅 72.8% 及 46.3%。3.Cu/S15.400 之 CO 轉換率於反應溫度 550°C 達最高 95%。

由 BET 結果已知，比表面積最高者為鍛燒溫度 400°C 之 Cu/SBA-15，活性試驗結果亦顯示其在反應溫度 400°C 時便有高的 CO 轉換率，與文獻相符[73]，當鍛燒溫度低於 500°C 時催化效果較佳，且觸媒之活性大小與比表面積成正比。除比表面積會影響活性大小外，其金屬分散性及鍛燒溫度亦是影響因子；鍛燒溫度的高低將影響其燒結現象，進而改變其催化效果，文獻中指出，鍛燒溫度越高會使晶相之燒結現象越明顯，導致活性降低[10,16]。將 XRD 與 ICP-MS 之分析結果彙整發現，由於 3.Cu/S15.400 的銅附載量最高，且經 ESCA 分析的得知，3.Cu/S15-P400 之 CuO 含量較高，也因此有較多的 Cu 吸附 CO，並進行催化氧化反應，得到較高的 CO 轉換率。

雖 3.Cu/S15.450 於反應溫度 550°C 時 CO 轉換率可達 100%，但欲將室溫升至 400°C 與 550°C，相較之下，升溫至 550°C 是較為耗能。

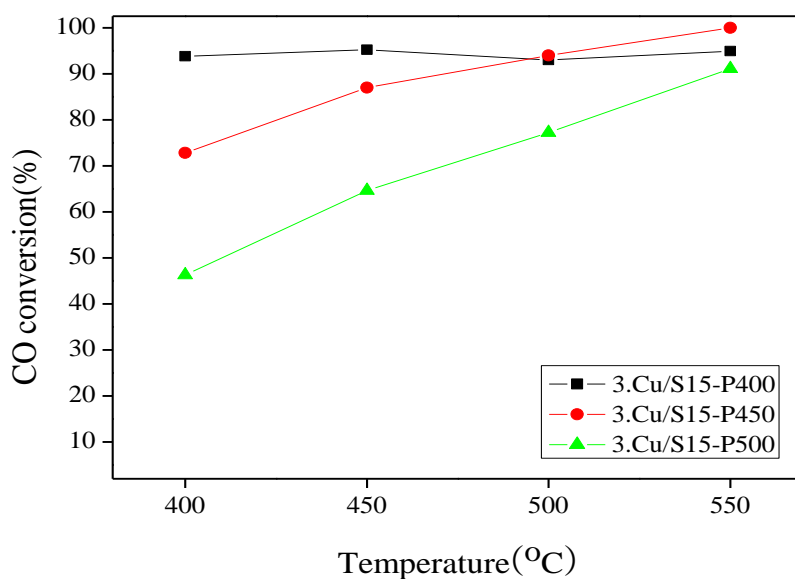


圖 14 不同鍛燒溫度之 Cu/SBA-15，CO 轉換率



#### 4-4-2 製備方式

由圖14可得，銅觸媒以400°C為鍛燒溫度時，可在反應溫度450°C以下便有良好的CO轉換率。因此分別以多元醇法及摻雜法製備Cu/SBA-15，其於無氧環境下之活性試驗結果如圖15所示，圖中上方為NO活性試驗結果，下方為CO。

隨反應溫度增加，轉換率僅以多元醇法製備之觸媒3.Cu/S15-P400亦隨之增加，以摻雜法所製備的Cu/S15-D400則依舊幾乎無轉換率。雖Cu/S15-D400的比表面積高於3.Cu/S15-P400許多，但活性相Cu並沒有成功的附載於SBA-15中，由ICP-MS與ESCA之特性分析結果可知，Cu/S15-D400在相當微量的活性相下，其觸媒活性相似於純擔體SBA-15。相較於成功附載1.277%之3.Cu/S15-P400，並於無氧環境下，Cu吸附CO助其行氧化反應，達18%之CO轉換率，並藉CO還原NO而得16%之NO轉換率。

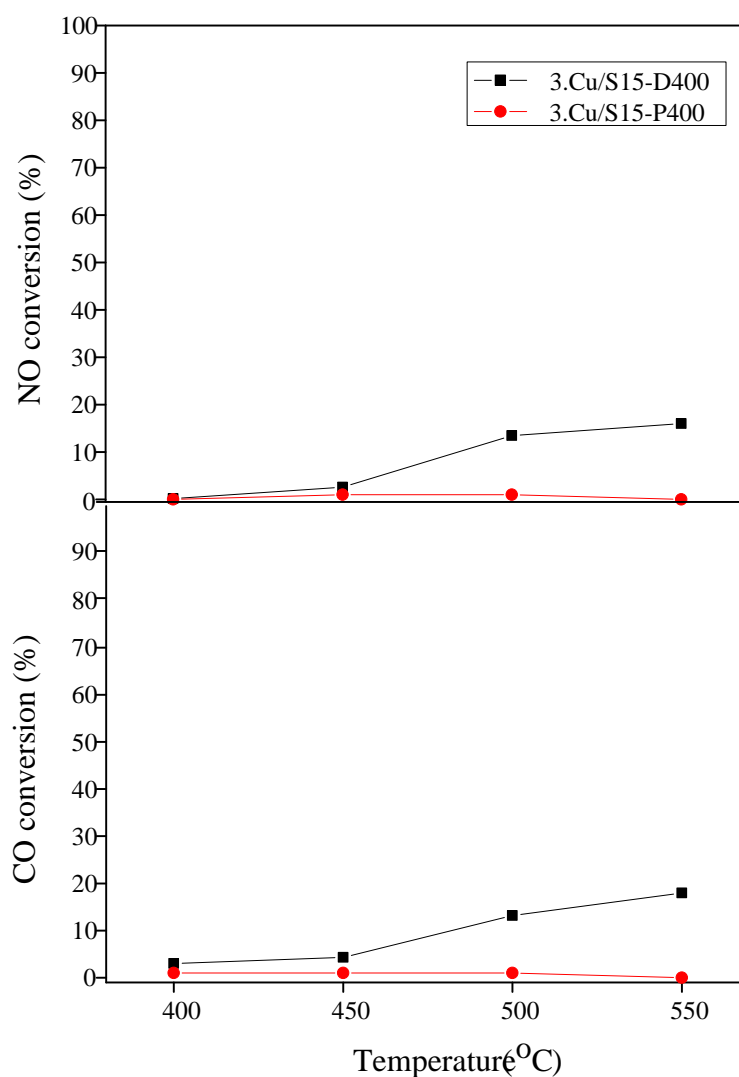


圖 15 不同製備方式之觸媒轉換率

### 4-4-3 活性相附載量與促進劑

諸多學者為提升觸媒催化能力，將Zr作為改質劑以達此目的[12-13,17,29,60-61]。圖16為本研究自製觸媒Cu/SBA-15分別以多元醇法附載3 wt%、5wt% 之3.Cu/S15-P400、5.Cu/S15-P400，以及經Zr改質之觸媒.Cu/Zr.S15P、5.Cu/Zr.S15-P與模擬汙染物300 ppm之CO與600ppm之NO進行無氧之催化活性試驗結果。

圖中四種觸媒皆隨著反應溫度愈高，轉換率上升的趨勢。且比較經Zr改質與非經Zr改質之觸媒，可發現有添加Zr之觸媒即使在無氧環境下其催化效果仍在純Cu/SBA-15之上，雖Zr的添加會使得比表面積下降[18]，但因Zr具有氧空缺之特性，可儲存CO、NO與活性位置基反應後解離的Oads[13,17]，以提供CO/NO行催化氧化還原反應，且經Zr改質之觸媒，其可附載活性相之量亦較多，有利於Cu吸附CO而催化CO。再比較附載量3wt%、5wt%，可發現附載量較高之5.Cu/Zr.S15-P具有較高之催化能力，當溫度達500°C時，5.Cu/Zr.S15-P最高可達29%的NO轉換率，52.8%之CO轉換率。

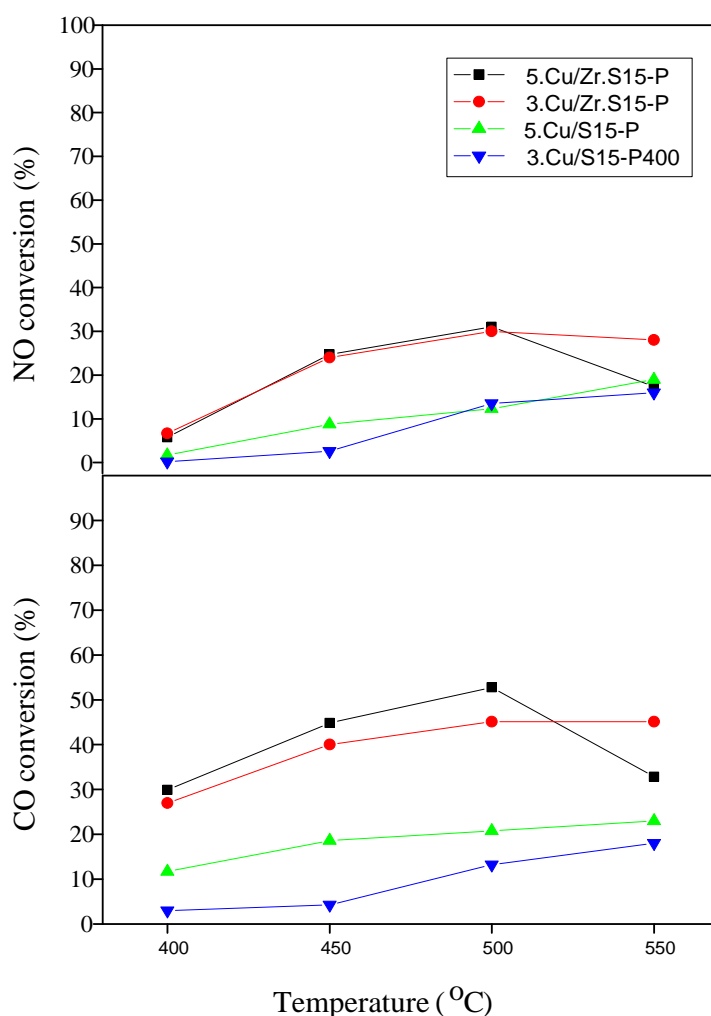


圖 16 不同活性相附載量與促進劑之觸媒轉換率

#### 4-4-4 氧濃度

由於自然界的空氣中存有 21% 之氧氣，因此將將 3.Cu/S15-P400、5.Cu/S15-P400、3.Cu/Zr.S15P、5.Cu/Zr.S15-P 與模擬污染物 CO 300 ppm 及 NO 600pp 之進行有氧(6% O<sub>2</sub>)之催化氧化還原反應，反應溫度為 400°C、450°C、500°C、550°C，分別進行兩小時之反應。藉由 CO 還原 NO 之活性試驗結果如圖 17，並於命名上加 O<sub>2</sub>，如：3.Cu/S15-P400.O<sub>2</sub>。

相較於無氧環境下之催化活性結果，若以有氧環境進行催化反應，可發現當溫度達 450°C 時，NO 的轉換率便可達最高值，約 31%，而 CO 轉換率為 98.4%，因此，在有氧的環境下金屬 Zr 更可發揮其氧空缺[13,17]之特性，以利於 NO 還原且 CO 氧化。

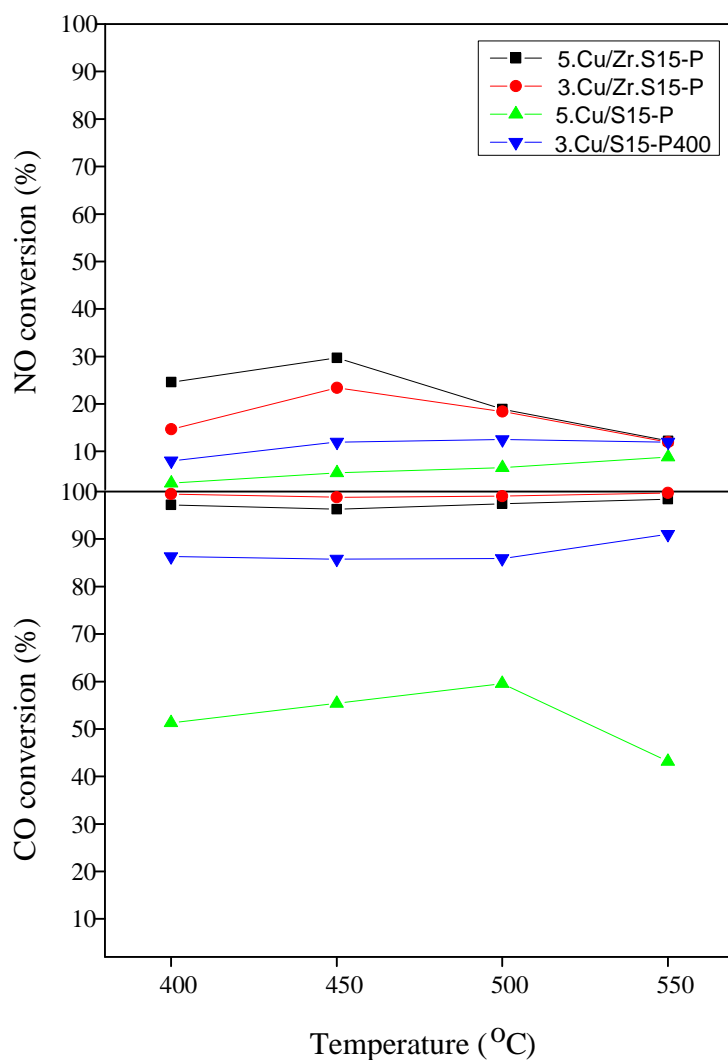


圖 17 不同活性相附載量、擔體之觸媒於有氧環境轉換率

#### 4-4-5 空間速度

由圖 17 可得，5.Cu/Zr.S15-P 於有氧環境下可在反應溫度為 450°C 便達 31% 的 NO 轉換率、98.4% 的 CO 轉換率，而為使 NO 轉換率達更良好效果，可藉由增加反應克數或提升金屬附載量。

圖 18 為增加 5.Cu/Zr.S15-P 之反應克數(約 1 g) 之 NO 與 CO 催化活性試驗結果。增加反應克數及提供更多的活性位置基供 CO 與 NO 反應而提升催化效果，如圖 18，1.00(g) 的觸媒在反應溫度 400°C 時 NO 轉換效果便較較低克數的 5.Cu/Zr.S15-P 為佳，可將 NO 轉換率提升至 35%，CO 則可達到 99.5% 之轉換效果。

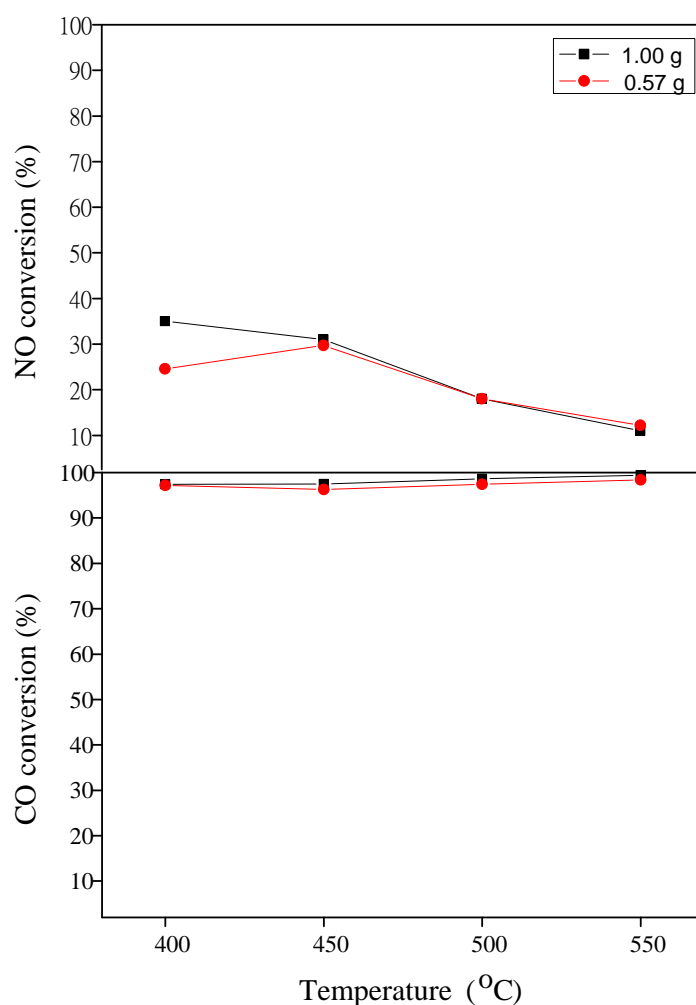


圖 18 3.Cu/Zr.S15-P 不同反應克數之觸媒 CO 轉換率

## 五、結論

於實驗中得知，觸媒鍛燒溫度將影響其金屬顆粒大小、結晶相等，比較四種鍛燒溫度之結論為，經溫度 400°C 鍛燒所得之 Cu/SBA-15，有較高的比表面積、金屬附載量及較佳的 CO 轉換率，可達 95%。

SEM、TEM、BET 特性分析得知 SBA-15、Zr-SBA-15 皆屬中孔徑材料且具六角孔洞結構、表面均一孔道等擔體特性；而 X-ray 繞射圖譜低角度分析結果，皆具(1,0,0)、(1,1,0)及(2,0,0)之特性，代表自製之擔體具有二維六角晶格結構。

本研究利用探討不同的觸媒鍛燒溫度對 CO 催化氧化反應之影響，在講求節能減碳社會中，本實驗所探討的本質為低溫下的氧化效果，故由實驗得知，鍛燒溫度 400°C 之 3.Cu/S15 具最佳效果，於反應溫度 400°C 時 CO 轉換率便可達 90% 以上，符合鍛燒溫度最低，晶相之燒結現象最小之原理。

經由實驗結果、特性分析 ESCA 與 ICP-MS 可知，利用摻雜法製備的觸媒，無法順利將 Cu 附載於擔體上亦無法取代 Si 的位置。

並由 BET 分析中可知，雖經 Zr 改質的觸媒比表面積皆比無經 Zr 改質之觸媒來的小，但因金屬 Zr 具有氧空缺的特性，使得 3.Cu/Zr.S15-P、5.Cu/Zr.S15-P 在無氧的背景中，催化 CO/NO 之效果較 3.Cu/S15.P400、5.Cu/S15.P400 為佳，又金屬 Cu 附載量較高者且在有氧環境下的轉換率亦較高，可分別達 98.4% 的 CO 轉換率、31% 的 NO 轉換率。

而增加反應克數不僅提升 NO 轉換率至 35%、CO 轉換率至 99.5%，亦達到降低反應溫度、減少能量耗損之效果。

## 參考文獻

- [1] 李秋煌 《生活中的神燈-觸媒-改善環境的仙丹》 專題報導
- [2] I. Spassova, N. Velichkova, D. Nihtianova, M. Khristova, Influence of Ce addition on the catalytic behavior of alumina-supported Cu–Co catalysts in NO reduction with CO, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010
- [3] M. Shelef, *Chem. Rev.* 95, 209.1995
- [4] R. Burch, *Catal. Rev.* 46,271,2004
- [5] R. Hernandez-Huesca, J. Santamaria-Gonzalez, P. Braos-Garcia, P. Maireles-Torres, E. Rodriguez-Castellon, A. Jimenez-Lopez, Selective catalytic reduction of NO by propane on copper containing alumina pillared  $\alpha$ -zirconium phosphates, *Appl. Catal. B* 29, 1,2001
- [6] 林育銘 《功能性粉末-無所不在的環境清潔工-奈米光觸媒》 專題報導
- [7] F. Zhao, S. Ji, P. Wu, Z. Li, C. Li, Catalytic oxidation of CO over  $\text{Cu}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-x}/\text{SBA-15}/\text{FeCrAl}$  monolithic catalysts, *Catalysis Today* 147S,2009,S215–S219
- [8] F. Yin, S. Ji, P. Wu, F. Zhao, C. Li, J. Deactivation behavior of Pd-based SBA-15 mesoporous silica catalysts for the catalytic combustion of methane. *Catal.* 257 (2008) 108.
- [9] H. Zou, X. Dong, W. Lin, Selective CO oxidation in hydrogen-rich gas over  $\text{CuO}/\text{CeO}_2$  catalysts, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2006) 2893.
- [10] J. Chen, J. Zhu, Y. Zhan, X. Lin, G. Cai, K. Wei, Q. Zheng, Characterization and catalytic performance of  $\text{Cu}/\text{CeO}_2$  and  $\text{Cu}/\text{MgO}-\text{CeO}_2$  catalysts for NO reduction by CO, *Applied Catalysis A: General* 363, 208–215, 2009
- [11] C.H. Tu, A.Q. Wang, M.Y. Zheng, X.D. Wang, T. Zhang, Factors influencing the catalytic activity of SBA-15-supported copper nanoparticles in CO oxidation, *Applied Catalysis A, General* 297, 40–47, 2006
- [12] Okamoto Y, Gotoh H. Copper–zirconia catalysts for NO + CO reactions. *Catal Today*;36:71–9,1997
- [13] Jiang X, Ding G, Lou L, Chen Y, Zheng X. Effect of  $\text{ZrO}_2$  addition on  $\text{CuO}/\text{TiO}_2$  activity in the NO + CO reaction. *Catal Today*;93–95:811–8. 2004
- [14] X. Xu, J. Li, Z. Hao, W. Zhao, C. Hu, Characterization and catalytic performance of  $\text{Co}/\text{SBA-15}$  supported gold catalysts for CO oxidation, *Materials Research Bulletin* 41, 406–413, 2006
- [15] Y. Hu, L. Dong, M. Shen, D. Liu, J. Wang, W. Ding, Y. Chen, *Appl. Catal. B: Environ.* 31,61–69. ,2001
- [16] A. Patel, T. E. Rufford, V. Rudolph, Z. Zhu, Selective catalytic reduction of NO by CO over CuO supported on SBA-15: Effect of CuO loading on the activity of catalysts, *Catalysis Today*,2010

- [17] J.D.A. Bellido, E.M. Assaf, Reduction of NO by CO on Cu/ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: Characterization and catalytic activities, *Fuel* 88, 1673–1679, 2009
- [18] Y-Q Zhang, S-J Wang, J-W Wang, L-L Lou, C Zhang, S Li, Synthesis and characterization of Zr-SBA-15 supported tungsten oxide as a new mesoporous solid acid, *Solid State Sciences* 11 1412–1418, 2009
- [19] M. Jia, P. Afanasiev, M. Vrinat, *Appl. Catal. A Gen.*, 278, p. 213, 2005
- [20] L.F. Chen, L.E. Noreña, J. Navarrete, J.A. Wang, *Mater. Chem. Phys.*, 97, p. 236, 006
- [21] N.G. Kostova, A.A. Spojakina, K. Jiratova, O. Solcova, L.D. Dimitrov, L.A. Petrov, *Catal. Today*, 65, p. 217, 2001
- [22] P.J. Kooyman, P. Waller, A.D. van Langeveld, C. Song, K.M. Reddy, J.A.R. van Veen, *Catal. Lett.*, 90, p. 131, 2003
- [23] Z. Li, L. Gao, S. Zheng, *Appl. Catal. A Gen.*, 236, p. 163, 2002
- [24] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Science*, 279, p. 548, 1998
- [25] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, 120, p. 6024, 1998
- [26] V.I. Parvulescu, P. Grange, B. Delmon, Catalytic removal of NO, *Catal. Today*, 46 pp. 233–316, 1998
- [27] M.D. Fokema, J.Y. Ying, The selective catalytic reduction of nitric oxide with methane over nonzeolitic catalysts, *Catal. Rev.: Sci. Eng.*, 43, pp. 1–29, 2001
- [28] D. Srinivas, P. Ratnasamy, Spectroscopic and catalytic properties of SBA-15 molecular sieves functionalized with acidic and basic moieties, *Microporous and Mesoporous Materials* 105 170–180, 2007
- [29] Centi G, Cerrato G, D'Angelo S, Finardi U, Giamello E, Morterra C, et al. Catalytic behavior and nature of active sites in copper-on-zirconia catalysts for the decomposition of N<sub>2</sub>O. *Catal Today*;27:265–70,1996
- [30] M. Popova, A. Szegedib, Z. C-Z, A. Dimitrovac, I. Mitov, Toluene oxidation on chromium- and copper-modified SiO<sub>2</sub> and SBA-15, *Applied Catalysis A: General* 381 26–35, 2010
- [31] Ch.-H. Wang, Sh.-Sh. Lin, Ch.-L. Chen, H.-Sh. Weng, Performance of the supported copper oxide catalysts for the catalytic incineration of aromatic hydrocarbons, *Chemosphere* 64 503–509, 2006
- [32] F. Bertinchamps, C. Gre´goire, E.M. Gaigneaux, Systematic investigation of supported transition metal oxide based formulations for the catalytic oxidative elimination of (chloro)-aromatics Part II: Influence of the nature and addition protocol of secondary phases to VO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub>, *Applied Catalysis B: Environmental* 66 10–22, 2006

- [33] Salvador Ordóñez, Lisardo Bello, Herminio Sastre, Roberto Rosal, Fernando V. Díez\*, Kinetics of the deep oxidation of benzene, toluene, *n*-hexane and their binary mixtures over a platinum on  $\gamma$ -alumina catalyst, *Applied Catalysis B: Environmental* 38 139–149, 2002
- [34] P. Papaefthimiou, T. Ioannides, X. E. Verykios, Combustion of non-halogenated volatile organic compounds over group VIII metal catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental* 13 175-184, 1997
- [35] M. Zhang, B. Zhou, K. T. Chuang, Catalytic deep oxidation of volatile organic compounds over fluorinated carbon supported platinum catalysts at low temperatures, *Applied Catalysis B: Environmental* 13 123-130, 1997
- [36] L.C.A. Oliveira, R.M. Lago, J.D. Fabris, K. Sapag, *Appl. Clay Sci.*, 39, pp. 218–222, 2007
- [37] Alexandre C.C. Rodrigues, Metallic mixed oxides (Pt, Mn or Cr) as catalysts for the gas-phase toluene oxidation, *Catalysis Communications* 8 1227–1231, 2007
- [38] Eric M. Cordi, Peter J. O’Neill, John L. Falconer, Transient oxidation of volatile organic compounds on a CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst, *Applied Catalysis B: Environmental* 14 23-36, 1997
- [39] H.T. Gomes, P. Selvam, S.E. Dapurkar, J.L. Figueiredo, J.L. Faria, Transition metal (Cu, Cr, and V) modified MCM-41 for the catalytic wet air oxidation of aniline, *Microporous and Mesoporous Materials* 86 287–294, 2005
- [40] A.C.C. Rodrigues, *React. Kinet. Catal. Lett.*, Gas-phase toluene oxidation over platinum-containing mixed oxides, 93 (2), pp. 343–350, 2008
- [41] A. Taguchi, F. Schüth, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 77, pp. 1–45, 2005
- [42] I. Sobczak, M. Ziolk, M. Renn, P. Decyk, I. Nowak, M. Daturi, J.-C. Lavalley, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 74, pp. 23–36, 2004
- [43] R.S. Araujo, D.C.S. Azevedo, E. Rodriguez-Castellon, A. Jimenez-Lopez, C.L. Cavalcante Jr, *J. Mol. Catal.*, 281, pp. 154–163, 2008
- [44] V. Idakiev, L. Ilieva, D. Andreeva, J.L. Blin, L. Gigot, B.L. Su, *Appl. Catal. A*, 243, pp. 25–39, 2003
- [45] Ying, Z., Shengming, J., Guanzhou, Q., Min, Y. “reparation of ultrafine nickel power by polyol method and its oxidation product.” *Materials Science and Engineering*, B, 122(3), 222-225, 2005
- [46] 陳建良《三嵌段高分子及矽氧烷化合物之有機無機複合式固態高分子電解質之研究》國立中央大學化學研究所碩士論文2003
- [47] L. Gai, H. Jiang, D. Cui, Q. Wang, “Room temperature blue-green photoluminescence of MCM-41, MCM-48 and SBA-15 mesoporous silicas in different conditions,” *Microporous and Mesoporous Materials* 120, 410–413,



2009

- [48]徐楠昌《乘載型銅鋅觸媒於甲醇蒸汽產氫重組的研究》逢甲大學化學工程學系,碩士論文,2005
- [49]汪信,劉孝恒,奈米材料化學,五南圖書出版公司,2006
- [50]H. H. Tseng, H. Y. Lin, Y. F. Kuo, Y. T. Su, Synthesis, characterization, and promoter effect of Cu-Zn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts on NO reduction with CO, Chemical Engineering Journal 160,13–19,2010
- [51]B. Levasseura, A. M. Ebrahima, J. Burreseb, T. J. Bandosz , Interactions of NO<sub>2</sub> at ambient temperature with cerium–zirconium mixed oxides supported on SBA-15, Journal of Hazardous Materials 197 (2011) 294– 303 ,2011
- [52]Pietrogiacomini D, Sannino D, Tuti S, Ciambelli P, Indovina V, Occhiuzzi M, et al.The catalytic activity of CuO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> for the abatement of NO with propene or ammonia in the presence of O<sub>2</sub>. Appl Catal B;21:141–50,1999
- [53]Q. Tang , S. Hu, Y. Chen, Z. Guo, Y. Hu, Y. Chen, Y. Yang, Highly dispersed manganese oxide catalysts grafted on SBA-15: Synthesis, characterization and catalytic application in trans-stilbene epoxidation, Microporous and Mesoporous Materials 132 501–509,2010
- [54]洪鈴雅《奈米二氧化鈦粒子嵌入中孔洞氧化矽材之合成與分析及性質之探討》國立成功大學材料科學及工程學系碩士論文2007
- [55]蔡青旂《探討SBA-15固定化酵素(HRP)對苯胺聚合之貢獻》
- [56]楊淑雯《中孔洞分子篩SBA-15之表面修飾》國立中央大學化學研究所碩士論文2004
- [57]林怡君《中孔徑分子篩SBA-16及[Si,Ga]-SBA-15之合成與鑑定》中原大學化學系碩士論文2003
- [58]C-W Chiang, A. Wang, C-Y Mou , CO oxidation catalyzed by gold nanoparticles confined in mesoporous aluminosilicate Al-SBA-15: Pretreatment methods , Catalysis Today 117 220–227 , 2006
- [59]C.L. Peza-Ledesma, L. Escamilla-Perea, R. Nava , B. Pawelec , J.L.G. Fierro, Supported gold catalysts in SBA-15 modified with TiO<sub>2</sub> for oxidation of carbon monoxide , Applied Catalysis A: General 375 37–48 , 2010
- [60]Okamoto Y, Gotoh H, Aritani H, Tanaka T, Yoshida S. Zirconia-supported copper catalysts for NO–CO reactions. Surface copper species on zirconia. J Chem Soc Faraday Trans;93:3879–85,1997
- [61]D.J. Kim, J. W. Kim, S.J. Choung , M. Kang, “The catalytic performance of Pt impregnated MCM-41 and SBA-15 in selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub>,” Journal of Industrial and Engineering Chemistry 14, 308–314, 2008
- [62]T. Joseph, S.S. Deshpand, S.B. Halligudi, A. Vinu, S. Ernst, M. Hartmann, “Hydrogenation of olefins over hydrido chlorocarbonyl tris - (triphenylphosphine)

- ruthenium(II) complex immobilized on functionalized MCM-41 and SBA-15,” *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 206, 13–21, 2003
- [63] D. Margolese, J. A. Melero, S. C. Christiansen, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, “Syntheses of Ordered SBA-15 Mesoporous Silica Containing Sulfonic Acid Group,” *Chem. Mater.* 12, 2448-2459, 2000
- [64] Miyazaki, A., Balint, I., Aika, K., Nakano, Y. “Preparation of Ru nanoparticles supported on  $[\gamma]\text{-Al}_2\text{O}_3$  and its novel catalytic activity for ammonia synthesis.” *Journal of Catalysis*, 204, 364–371, 2001
- [65] 傅瑛惠 「多元醇法製備奈米銅觸媒於VOC催化之研究：不同前驅物之探討」 國立中興大學環境工程學系碩士論文2007
- [66] S. Chen, N. Xu, J. Shi. “Structure and properties of polyether polyols catalyzed by Fe/Zn double metal cyanide complex catalyst” *Progress in Organic Coatings*, 49, 125–129, 2004
- [67] F. Bonet, S. Grugeon, R. H. Urbina, K. T.-E., J.-M. T, “In situ deposition of silver and palladium nanoparticles prepared by the polyol process, and their performance as catalytic converters of automobile exhaust gases” *Solid State Sciences* ,4, 665–670, 2002
- [68] J.N. Armor ,Catalytic reduction of nitrogen oxides with methane in the presence of excess oxygen: a review, *Catalysis Today* 26, 147-158, 1995
- [69] L. E. Perea, R. Nava, B. Pawelec, M.G. Rosmaninho, C.L. Peza-Ledesma, J.L.G. Fierro ,SBA-15-supported gold nanoparticles decorated by CeO<sub>2</sub>: Structural characteristics and CO oxidation activity, *Applied Catalysis A: General* 381 ,42–53, 2010
- [70] P. E. Boahene, K. K. Soni, A. K. Dalai, J. Adjaye, Application of different pore diameter SBA-15 supports for heavy gas oil hydrotreatment using FeW catalyst, *Applied Catalysis A: General* 402 ,31– 40, 2011
- [71] X. Liang, J. Li, Q. Lin, K. Sun, Synthesis and characterization of mesoporous Mn/Al-SBA-15 and its catalytic activity for NO reduction with ammonia, *Catalysis Communications* 8, 1901–1904, 2007
- [72] 柯子真《奈米級金屬氧化物擔體觸媒用於以一氧化碳為還原劑之一氧化氮還原反應》 國立成功大學化學工程學系碩士論文2003
- [73] M. Popova, A. Szegedi, Z. C. Zheleva, A. Dimitrova, I. Mitov, Toluene oxidation on chromium- and copper-modified SiO<sub>2</sub> and SBA-15, *Applied Catalysis A: General* 381, 26–35, 2010
- [74] 陳俊龍《AES-ESCA表面分析技術於工業材料上的應用》 工業材料106期
- [75] F. Zhao, S. Ji , P. Wu, Z. Li, C. Li, Catalytic oxidation of CO over Cu<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>2-x</sub>/SBA-15/FeCrAl monolithic catalysts, *Catalysis Today* 147S , S215 – S219 , 2009

- [76] L. F. Chen, P. J. Guo, L. J. Zhu, M. H. Qiao, W. Shen, H. L. Xu, K. N. Fan, Preparation of Cu/SBA-15 catalysts by different methods for the hydrogenolysis of dimethyl maleate to 1,4-butanediol, *Applied Catalysis A: General* 356,129–136,2009