

國立臺灣大學工學院化學工程學研究所

碩士論文

Graduate Institute of Chemical Engineering

College of Engineering

National Taiwan University

Master Thesis

製備 Au/Y 觸媒應用於 0°C CO 氧化反應

Fabrication of Au/Y catalysts for 0°C CO Oxidation



劉詩婷

Shih-Ting Liu

指導教授：萬本儒 博士

Advisor: Ben-Zu Wan, Ph.D.

中華民國 97 年 6 月

June, 2008

## 致謝

在台大 2 年的時間過得很快，一下子就到了畢業的時候，還記得大四時來尋找碩士班的指導老師，很感謝當時馬哈哈學長的介紹與引薦，我才能進入製程實驗室這個大家庭。碩一的時候，很感謝維尼學長細心教導我許多關於光電化學實驗的技巧與知識，還有柳哥給我一些鼓勵與口頭報告的建議，老蘇、Lu、馬哈哈、雨彤等學長姐陪伴我碩一的修課與研究日子，每天與你們一同在實驗室談天說笑真的很開心，相信也帶給你們一些研究樂趣。升上碩二後，非常感謝小男學長無論在實驗的方法上或是研究討論上的教導，更讓我學習了許多鑑定的儀器，很謝謝他不吝嗇且耐心的教導我，讓這個碩士研究更加豐富。還有感謝 Lily 和小鄧這兩個好伙伴，在碩一修課時的作業研討與碩二實驗上的幫助，陪伴著我碩士班的研究生涯。當然不會忘記三個可愛的碩一學弟妹，慈煒、怡秀和建豪，首先得先感謝你們這一年來不停幫我們抬去離子水，才得以讓我們順利進行實驗，真的是辛苦你們了，也謝謝你們三個陪伴我度過許多快樂時光。在這一年的研究中，往往會遇到許多研究上的瓶頸與低潮，很謝謝實驗室的大夥們陪我一同碎碎念，分擔我的悲傷與給我一些研究上的建議。

完成這個碩士論文研究，一定要感謝的是我的指導老師 萬本儒教授，在這兩年中，無論是生活上的互動與關心，還是研究上的指導與探討，老師總是不厭其煩付出心力，教導我許多為人處事上的悉心磨練，人生的展望與期許，也讓我累積許多實驗技巧與儀器上的經驗。除此之外，也很謝謝教授讓我在碩一的暑假，藉由參加觸媒研討會，有機會可以帶領外國教授欣賞台北之美，這是一個很難得的機會。老師多方面的教導皆使得本研究可以順利進行，萬分感謝。還要感謝儀分實驗室的林小姐與譚小姐，本研究中應用許多儀器來分析製備好的觸媒，很謝謝他們不嫌麻煩的聯絡維修儀器事宜，讓儀器鑑定方面得以順利進行。

最後要感謝我的家人和可愛的笨狗小 ba，在這段時間關心我、照顧我、聽我傾訴許多研究上的不如意，也帶給我許多快樂與幸福。也謝謝遠在大陸的老爸和在杜拜的老姐，給我許多支持和學業上的建議，很開心與你們一同分享這份畢業的喜悅。

## 摘要

本研究以氯化金酸( $\text{HAuCl}_4$ )為前趨物，利用沸石 Y 特殊的孔洞結構，製備具催化  $0^\circ\text{C}$  CO 氧化反應活性的 Au/Y 觸媒。藉由不同擔體沸石 Y (HY)表面處理過程以及改變 Au/Y 觸媒製備程序，瞭解各製程參數對金觸媒載負量與催化 CO 氧化反應活性的影響，提出 Au/Y 觸媒的載負機制。本研究亦藉各製程參數以及反應中加入水氣對 Au/Y 觸媒催化 CO 氧化反應活性的影響，探討水氣對 Au/Y 觸媒的影響以及反應中 Au/Y 觸媒活性衰退的原因。觸媒性質的鑑定包含：AA、ICP、TPR、XRD、UV-Vis、HRTEM。

研究結果顯示，HY 的表面處理過程和處理溫度( $T_{\text{adjust}}$ )決定 Y 上的  $\text{Na}^+$ 含量，Y 上的  $\text{H}^+$ 和  $\text{Na}^+$ 含量有一適當比例，使其加入金溶液後有較多金錯離子載負在擔體 Y 上。擔體 Y 上含較多  $\text{H}^+$ 離子，易促使載負於 Y 上的金再與鄰近的金錯離子聚合成較大的離子，影響觸媒的金載負量、均勻分散程度、催化 CO 氧化反應活性與反應中觸媒的穩定性。Au/Y 觸媒製備程序中，起始金溶液濃度、NaOH 滴加方法、金溶液調整後的 pH 值，混合攪拌時間(Mixing time)、升溫過程和乾燥方法是影響金觸媒載負和反應活性的主要製備變因。金溶液 pH 值為決定金錯離子載負比例的因素，pH 值越高溶液中的 OH 基取代氯化金酸上 Cl 數目越多，產生較多中性的  $\text{Au}(\text{OH})_3$  化合物且促使金與金聚合反應產生較大的金錯離子，混合攪拌時間對金載負量影響不大，但混合攪拌時間越長取代 Cl 數目越多，Au/Y 觸媒最終 CO 轉化率較高。乾燥觸媒的過程會影響觸媒的 Au/Y 催化 CO 氧化反應活性，室溫乾燥的觸媒含較多水分，可延緩金與金之間的聚集，反應轉化率較高， $60^\circ\text{C}$ 烘箱乾燥過程可能已使部分離子金還原成金屬金，造成金與金之間燒結成較大的顆粒而反應活性較低。 $0^\circ\text{C}$ CO 氧化反應活性來源為金屬金，金顆粒尺度的增加與  $\text{CO}_2$  毒化為觸媒反應中活性衰退的原因。Au/Y 觸媒製備程序控制不佳與擔體 Y 結構的崩壞，皆造成金觸媒並無受到孔洞結構的限制，因放熱反應造成 Au/Y 觸媒表面局部過熱，加速燒結成較大顆粒造成活性下降。反應中加入水氣有利帶走毒化金觸媒

的 CO<sub>2</sub>，使反應活性提升。

Au/Y 觸媒的載負為金溶液中帶正電的金錯離子與 Y 擔體上的 H<sup>+</sup> 或 Na<sup>+</sup> 離子，在高溫下行離子交換反應載負於 Y 上，以金溶液調整至 pH=6 為例反應式如下：



以本研究的研究結果，建議沸石 HY 表面處理的條件為：在控溫 T<sub>adjust</sub>=30°C 下以鹼液調整 pH 值至 6，表面處理 3 h 後過濾無水洗乾燥。Au/Y 觸媒的製備條件為：起始金濃度為 1.6×10<sup>-3</sup> M，在調整溫度 T<sub>adjust</sub>=30°C 下，以取代 3.2 個 Cl<sup>-</sup> 經驗值的鹼液，一次滴加使金溶液 pH 值為 6，加入擔體後均勻攪拌升溫 40 分鐘至 80°C，持溫一小時後過濾水洗，室溫下不照光乾燥 6h。

關鍵字：金觸媒、沸石 Y、低溫 CO 氧化反應、離子交換法



## Abstract

Au/Y catalysts, with high catalytic activity for CO oxidation at 0°C, were prepared in chloroauric acid solutions (HAuCl<sub>4</sub>). A possible deposition mechanism of gold supported on Y-type zeolite (Au/Y) was developed, according to the experimental results obtained from this research. The effects of water vapor on catalytic activity of Au/Y and the reason for deactivation during the reaction were studied. The catalysts were characterized by AA, ICP, temperature-programmed reduction (TPR), XRD, UV-Vis, HRTEM.

It was found that an optimum ratio of H<sup>+</sup> and Na<sup>+</sup> in zeolite Y, from the pretreatment process of HY and the pretreatment temperature, caused high gold loading. However, more H<sup>+</sup> on zeolite Y (HY) would enhance the aggregation of gold species during deposition on Au/Y and result the lower gold loading and the lower catalytic activity. The effects of preparation conditions (i.e. chloroauric acid concentration, NaOH<sub>(aq)</sub> addition process, pH of gold solution, mixing time, deposition temperature and drying temperature) on gold loading and catalytic activity of Au/Y were significant. In a solution with higher pH, the gold species contained less chlorine, which would generate more gold polymers for deposition. Therefore, Au particles on Au/Y were larger. Gold loading and catalytic activities were lower. In a solution with higher gold concentration, more gold species were deposited on the surface of Y, which caused

dramatic deactivation during CO oxidation. Drying temperature of Au/Y catalysts can highly affect the activity of Au/Y for CO oxidation. Some gold species can be reduced during drying at 60°C, which causes the sintering of gold particles and the decreasing of catalytic activity. The main reason for deactivation of Au/Y during CO oxidation were CO<sub>2</sub> poison and increasing the gold particle size.

It is proposed in this study that during the deposition process, chloride dissociated from AuCl(OH)<sub>2</sub> to form [Au(OH)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, which then reacted with the zeolite as follows:



It can be concluded that Au/Y with optimum catalytic activity is prepared from HY pretreated in a 1N sodium nitrate solution at pH 6 and 30°C for 3 h. For the processes for the deposition of gold species on Au/Y, a gold solution with initial gold concentration around  $1.6 \times 10^{-3}$  M, pH adjustment to 6 by NaOH addition, adjustment temperature around 30°C, and solution temperature increased from 40°C to 80°C by 40 minutes are preferred. Moreover, drying Au/Y at room-temperature rather than at higher temperatures is preferred for the preparation of Au/Y with high activity for CO oxidation.

Key words : gold catalyst, zeolite Y, low-temperature CO oxidation, ion exchange

## 目錄

口試委員會審定書	
致謝	
摘要 .....	I
Abstract .....	III
目錄 .....	V
圖索引 .....	VIII
表索引 .....	XII
第一章 緒論 .....	- 1 -
1-1 金觸媒簡介 .....	- 1 -
1-2 金觸媒在 CO 氧化反應上的應用 .....	- 2 -
1-3 研究動機與目的 .....	- 3 -
第二章 文獻回顧與研究設計 .....	- 5 -
2-1 沸石 Y (Zeolite Y) 簡介 .....	- 5 -
2-2 金觸媒的製備方法 .....	- 8 -
2-2-1 含浸法 (Impregnation, IMP or Incipient wetness, IW) .....	- 8 -
2-2-2 共沈澱法 (Co-Precipitation) .....	- 9 -
2-2-3 沈澱沈積法 (Deposition Precipitation, DP) .....	- 9 -
2-2-4 離子交換法 (Ion Exchange, IE) .....	- 11 -
2-3 金觸媒應用於 CO 氧化反應 .....	- 12 -
2-3-1 金觸媒顆粒大小與顏色變化 .....	- 12 -
2-3-2 金觸媒活性來源 .....	- 14 -
2-3-3 反應機制 .....	- 16 -
2-4 Au/Y 觸媒發展現況 .....	- 18 -
2-4-1 Au/Y 觸媒製備 .....	- 19 -
2-4-2 觸媒鑑定及分析 .....	- 21 -
2-4-3 CO 氧化反應條件及結果 .....	- 23 -
2-5 本研究實驗流程 .....	- 23 -
第三章 實驗與鑑定方法 .....	- 27 -
3-1 實驗藥品和器材 .....	- 27 -
3-1-1 實驗藥品來源 .....	- 27 -
3-1-2 反應氣體來源 .....	- 28 -
3-1-3 實驗使用器材 .....	- 29 -
3-2 Au/Y 觸媒製備 .....	- 29 -

3-2-1 擔體 HY 表面處理程序 .....	- 29 -
3-2-2 Au/Y 觸媒製備程序 .....	- 30 -
3-3 觸媒鑑定 .....	- 32 -
3-3-1 原子吸收光譜 (AA) .....	- 32 -
3-3-2 感應耦合電漿-原子放射光譜分析(ICP-AES) .....	- 33 -
3-3-3 高解析穿透式電子顯微鏡 (HRTEM) .....	- 33 -
3-3-4 X-ray 電子光譜 (XPS) .....	- 34 -
3-3-5 程溫還原 (TPR) .....	- 34 -
3-4 觸媒活性測試 .....	- 34 -
第四章 實驗結果 .....	- 38 -
4-1 擔體 HY 的表面處理 .....	- 38 -
4-1-1 HY 的表面處理對 Au/Y 的影響 .....	- 38 -
4-1-2 HY 表面處理時間(aging time)對 Au/Y 的影響 .....	- 44 -
4-1-3 HY 表面處理溫度( $T_{\text{adjust}}$ )對 Au/Y 的影響 .....	- 46 -
4-1-4 HY 表面處理經過水洗與否對 Au/Y 的影響 .....	- 48 -
4-1-5 比較 CBV400 與 JRC-Z-HY5.3 兩種沸石 Y 對製備 Au/Y 觸 媒的影響 .....	- 49 -
4-1-6 結論 .....	- 52 -
4-2 Au/Y 觸媒製備程序的影響 .....	- 55 -
4-2-1 金溶液濃度對 Au/Y 的影響 .....	- 55 -
4-2-2 調整金溶液 pH 值的溫度( $T_{\text{adjust}}$ )對 Au/Y 的影響 .....	- 59 -
4-2-3 NaOH <sub>(aq)</sub> 鹼液滴加方法對 Au/Y 的影響 .....	- 60 -
4-2-4 金溶液 pH 值對 Au/Y 的影響 .....	- 63 -
4-2-5 調整金溶液 pH 值靜置攪拌時間(aging time)對 Au/Y 的影響 .....	- 67 -
4-2-6 載負溫度( $T_{\text{deposit}}$ )對 Au/Y 的影響 .....	- 69 -
4-2-7 80°C 升溫時間對 Au/Y 的影響 .....	- 70 -
4-2-8 乾燥溫度( $T_{\text{dry}}$ )對 Au/Y 的影響 .....	- 71 -
4-2-9 結論 .....	- 75 -
4-3 反應前處理及反應條件對 Au/Y 活性的影響 .....	- 78 -
4-3-1 氫氣下高溫還原對 Au/Y 活性的影響 .....	- 78 -
4-3-2 水氣對 Au/Y 活性的影響 .....	- 80 -
4-3-3 石英砂或碳化矽與觸媒混摻增加熱傳導對 Au/Y 活性影響 .....	- 82 -
4-3-4 CO <sub>2</sub> 對 Au/Y 活性的影響 .....	- 84 -
4-3-5 結論 .....	- 84 -
4-4 Au/Y 觸媒反應前後的改變 .....	- 85 -



第五章 研究討論 .....	- 89 -
5-1 Au/Y 載負過程 .....	- 89 -
5-2 反應中觸媒活性衰退之討論 .....	- 97 -
5-3 水氣對觸媒活性的影響 .....	- 100 -
第六章 結論 .....	- 102 -
第七章 未來展望 .....	- 104 -
第八章 參考文獻 .....	- 105 -
附錄 Au/Y 觸媒存放方法討論 .....	- a -



## 圖索引

Figure 2-1-1	Structure diagram of zeolite.	- 5 -
Figure 2-1-2	Diagram of the faujasite structure, illustrating the pore opening and inner space diameter.	- 7 -
Figure 2-2-1	Variation of Au species in solution with pH increasing.	- 10 -
Figure 2-3-1	Colors shown by supported gold catalysts <sup>[15]</sup> .	- 14 -
Figure 2-3-2	Temperature dependence of CO conversions over Au/TiO <sub>2</sub> ( <i>left</i> ) and Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( <i>right</i> ) for various concentrations of H <sub>2</sub> O, measured at the space velocity of 80,000 and 20,000 ml g <sup>-1</sup> <sub>cat</sub> h <sup>-1</sup> , respectively <sup>[17]</sup> .	- 15 -
Figure 2-3-3	Ensemble model of Au active site <sup>[8]</sup> .	- 16 -
Figure 2-3-4	Reaction, deactivation and regeneration mechanisms for CO oxidation <sup>[8]</sup> .	- 18 -
Figure 2-5-1	Schematic diagram of experimental processes.	- 26 -
Figure 3-2-1	Schematic procedure of pretreatment of zeolite Y.	- 30 -
Figure 3-2-2	Schematic diagram of Au/Y preparation procedure.	- 32 -
Figure 3-3-1	Schematic diagram of TPR system.	- 36 -
Figure 3-4-1	Schematic diagram of CO-oxidation system.	- 37 -
Figure 4-1-1	Effects of pretreatment of zeolite Y on catalytic activity of Au/Y for CO oxidation. (a) 60°C dried; (b) RT dried sample.	- 43 -
Figure 4-1-2	Effects of pretreatment of zeolite Y on the size of Au catalysts supported on Y, which were characterized by HRTEM. The Au/Y catalysts were dried at 60°C.	- 43 -
Figure 4-1-3	Effects of pretreatment of zeolite Y on TPR spectra of Au/Y which were dried at RT (room temperature), (a) TPR temperature range from 0~700°C; (b) TPR temperature range from 0~150°C.	- 44 -
Figure 4-1-4	Effects of pretreatment time of zeolite Y on catalytic activity of Au/Y for CO oxidation.	- 45 -
Figure 4-1-5	Effects of pretreatment time of zeolite Y on TPR spectra of Au/Y which were dried at RT (room temperature), (a) TPR temperature range from 0~700°C; (b) TPR temperature range from 0~120°C.	- 46 -
Figure 4-1-6	Effects of adjusting temperature (T <sub>adjust</sub> ) for pretreatment of zeolite Y on catalytic activity of Au/Y for CO oxidation.	- 47 -
Figure 4-1-7	Effects of adjusting temperature (T <sub>adjust</sub> ) for pretreatment of zeolite Y on TPR spectra of Au/Y catalysts.	- 48 -

Figure 4-1-8	Effects of washing step for pretreatment of zeolite Y on catalytic activity of Au/Y for CO oxidation which proceeds for (a) 30 h; (b) 70 h.	- 49 -
Figure 4-1-9	X-ray diffraction pattern for two kinds of zeolite Y with and without pretreatment.	- 51 -
Figure 4-1-10	Comparison of the catalytic activities of Au/Y prepared from two kinds of pretreated zeolite Y, for CO oxidation.	- 52 -
Figure 4-2-1	Effects of Au concentration for preparation of Au/Y catalysts on Au loading and the percentage of recovery.	- 57 -
Figure 4-2-2	Effects of Au concentration for preparation of Au/Y catalysts on catalytic activity for CO oxidation.	- 58 -
Figure 4-2-3	Effects of Au concentration for preparation of Au/Y catalysts on gold particle size, which were characterized by HRTEM. The Au/Y catalysts were dried at 60°C.	- 59 -
Figure 4-2-4	Effects of adjusting temperature ( $T_{\text{adjust}}$ ) for preparation of Au/Y catalysts on catalytic activity for CO oxidation.	- 60 -
Figure 4-2-5	Effects of $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ adding methods for preparation of Au/Y catalysts on catalytic activity for CO oxidation, (a) Au/Y prepared from Au solution adjusted at pH=5 for 2.5 h, (b) Au/Y prepared from Au solution adjusted at pH=6 for 24 h.	- 62 -
Figure 4-2-6	Effects of pH value of Au solution for preparation of Au/Y catalysts on Au loading and the percentage of recovery.	- 64 -
Figure 4-2-7	Effects of pH value of Au solution for preparation of Au/Y catalysts on catalytic activity for CO oxidation.	- 65 -
Figure 4-2-8	Effects of pH value of Au solution for preparation of Au/Y catalysts on TPR spectra, (a) TPR temperature range from 0~700°C; (b) TPR temperature range from 0~120°C.	- 66 -
Figure 4-2-9	Effect of pH value of Au solution for preparation of Au/Y catalysts on Au particle size that were characterized by HRTEM. The Au/Y catalysts were dried at 60°C.	- 67 -
Figure 4-2-10	Effect of mixing time of Au solution for preparation of Au/Y catalysts on catalytic activity for CO oxidation.	- 68 -
Figure 4-2-11	Effect of mixing time of Au solution for preparation of Au/Y catalysts on TPR spectra.	- 68 -
Figure 4-2-12	Effect of deposition temperature ( $T_{\text{deposit}}$ ) for preparation of Au/Y catalysts on catalytic activity for CO oxidation.	- 69 -
Figure 4-2-13	Effect of heating time for preparation of Au/Y catalysts on catalytic activity for CO oxidation.	- 71 -

Figure 4-2-14	Effect of drying temperature ( $T_{\text{dry}}$ ) of Au/Y catalysts on catalytic activity for CO oxidation. Compare the four catalysts respectively, (a) 070907, (b) 071023, (c) 080314, and (d) 080331.	- 74 -
Figure 4-2-15	Effect of drying temperature ( $T_{\text{dry}}$ ) of Au/Y catalysts on Au particle size that were characterized by HRTEM pictures. The sample no. is 080314.	- 75 -
Figure 4-2-16	Effect of drying temperature ( $T_{\text{dry}}$ ) of Au/Y catalysts on TPR spectra. The sample no. is 080314.	- 75 -
Figure 4-3-1	Compare the catalytic activity of Au/Y catalyst with and without reduction by TPR measurement.	- 79 -
Figure 4-3-2	Comparison of the particle size of Au catalyst reduced by TPR via HRTEM pictures.	- 79 -
Figure 4-3-3	Effect of different wet treatments of Au/Y catalyst 080227 on catalytic activity for CO oxidation.	- 80 -
Figure 4-3-4	Effect of 0°C water vapor on catalytic activity of Au/Y for CO oxidation.	- 81 -
Figure 4-3-5	Effect of mixing quartz and catalysts on catalytic activity of Au/Y for CO oxidation. (a) 070728 catalyst was prepared at pH=5 for 2.5 h, (b) 070719 catalyst was prepared pH=6 for 2.5 h.	- 83 -
Figure 4-3-6	Effect of mixing quartz and catalysts on catalytic activity of Au/Y for CO oxidation. 071224(drop) catalyst was prepared at pH=5 for 2.5 h.	- 83 -
Figure 4-3-7	Effect of CO <sub>2</sub> addition on catalytic activity of Au/Y for CO oxidation. (a) 070728 catalyst was prepared at pH=5 for 2.5 h, (b) 070719 catalyst was prepared pH=6 for 2.5 h.	- 84 -
Figure 4-4-1	CO conversion vs. time on stream at 0°C over Au/Y catalyst 071126.	- 86 -
Figure 4-4-2	Compare the particle size of Au/Y catalyst after 24 h reaction via HRTEM.	- 86 -
Figure 4-4-3	(a) UV-vis spectra variation of Au/Y catalyst 080331(RTw) during CO oxidation. (b) CO conversion vs. time on stream at 0°C over Au/Y catalyst 080331(RTw).	- 88 -
Figure 5-1-1	(a) Progress of the hydrolysis of the AuCl <sub>4</sub> <sup>-</sup> ion as the pH is raised <sup>[19]</sup> . (b) Relative concentration of gold complexes as the pH is raised <sup>[55]</sup> .	- 90 -

Figure 5-1-2	Comparison of the assigned Raman stretching frequencies and pH ranges of dominance for the $[\text{AuCl}_x(\text{OH})_{4-x}]^-$ sequence of complexes <sup>[56]</sup> .	- 90 -
Figure 5-1-3	The variation in calculated fractions of different gold species in Au solution with the pH values at 300 K <sup>[57]</sup> .	- 90 -
Figure 5-1-4	Possible Scheme of the variation of Au complexes in solution as the pH is raised.	- 91 -
Figure 5-1-5	Polymerization of Au complexes happens as the pH value is high.	- 93 -
Figure 5-1-6	Scheme of deposition procedure of Au/Y catalyst.	- 95 -
Figure 5-1-7	Schematic illustrations of the agglomeration of gold particles. (a) small gold particles agglomerated with each other; (b) small gold particles agglomerated with large one <sup>[23]</sup> .	- 97 -
Figure 5-2-1	Relationship between the melting point of gold and its particle diameter <sup>[23]</sup> .	- 98-
Figure 5-2-2	TPR spectra of catalysts (a) Au/Y (b) Au/Beta (c) Au/Mordenite (d) Au/Silica-alumina <sup>[41]</sup> .	- 100-
Figure 5-3-1	Schematic illustrations of the gold agglomeration retarded by water molecules.	- 101-
Figure 1	3 months Storage effect of three Au/Y catalysts on catalytic activity for CO oxidation.	- b -
Figure 2	Influence of storage environment on catalytic activity of 070728 catalyst for CO oxidation.	- d -
Figure 3	Influence of storage environment on catalytic activity of 070907(60) catalyst for CO oxidation.	- d -
Figure 4	Effect of drying temperature of Au/Y catalyst 070907 on catalytic activity for CO oxidation.	- e -
Figure 5	Influence of storage environment on catalytic activity of 070907(RT) catalyst for CO oxidation.	- f -
Figure 6	Comparison of the catalytic activity of Au/Y catalyst 071126(RT) for CO oxidation after 3 months storage.	- g -

## 表索引

Table 2-3-1	Kinetic data of CO oxidation on Supported Gold Catalysts <sup>[15]</sup> .	- 17 -
Table 2-4-1	Preparation procedure of Au/Y catalysts from different research groups.	- 20 -
Table 2-4-2	Analysis method of Au/Y catalysts from different research group.	- 22 -
Table 2-4-3	CO oxidation conditions for catalytic test of Au/Y catalyst from different research group.	- 24 -
Table 4-1-1	Different pretreatment conditions of HY and the conditions for the preparation of Au/Y catalysts.	- 39 -
Table 4-1-2	Metal loading of zeolite Y after pretreatment and Au loading in Au/Y, on which Y was pretreated in solution under different conditions.	- 40 -
Table 4-1-3	Influences of pretreatment of zeolite Y on preparation of Au/Y and on catalytic properties of Au/Y for CO oxidation.	- 42 -
Table 4-1-4	Influence of pretreatment time of zeolite Y on preparation of Au/Y and on catalytic properties of Au/Y for CO oxidation.	- 45 -
Table 4-1-5	Influences of adjusting temperature ( $T_{\text{adjust}}$ ) for pretreatment of zeolite Y on preparation of Au/Y and on catalytic properties of Au/Y for CO oxidation.	- 47 -
Table 4-1-6	Influences of washing step for pretreatment of zeolite Y on preparation of Au/Y and on catalytic properties of Au/Y for CO oxidation.	- 49 -
Table 4-1-7	Product data of zeolite Y.	- 50 -
Table 4-1-8	Compare the metal loading in two kinds of zeolite Y with and without pretreatment.	- 51 -
Table 4-1-9	Compare the Au loading, the percentage of recovery, and catalytic properties of Au/Y catalysts, which were prepared from two kinds of pretreated zeolite Y.	- 51 -
Table 4-1-10	Relationship between Na loading of pretreated zeolite Y, pH variation of gold solution as Y added, and the gold loading in Au/Y catalysts.	- 54 -
Table 4-2-1	Different preparation conditions of Au/Y catalysts.	- 56 -
Table 4-2-2	Influences of gold concentration for preparation of Au/Y catalysts on Au loading, the percentage of recovery, and catalytic properties for CO oxidation.	- 57 -

Table 4-2-3	Influences of adjusting temperature ( $T_{\text{adjust}}$ ) for preparation of Au/Y catalysts on Au loading, the percentage of gold recovery, the amount of replaced Cl ions, and catalytic properties for CO oxidation.	- 60 -
Table 4-2-4	Influences of $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ adding methods for preparation of Au/Y catalysts on Au loading, the percentage of gold recovery, the amount of replaced Cl ions, and catalytic properties for CO oxidation.	- 62 -
Table 4-2-5	Influences of pH value of Au solution for preparation of Au/Y catalysts on Au loading, the percentage of gold recovery, the amount of replaced Cl ions, and catalytic properties for CO oxidation.	- 64 -
Table 4-2-6	XPS analysis of Au/Y catalysts prepared from Au solution which was adjusted at different pH value.	- 64 -
Table 4-2-7	Influences of mixing time of Au solution for preparation of Au/Y catalysts on Au loading, the percentage of gold recovery, the amount of replaced Cl ions, and catalytic properties for CO oxidation.	- 68 -
Table 4-2-8	Influences of deposition temperature ( $T_{\text{deposit}}$ ) for preparation of Au/Y catalysts on Au loading, the percentage of gold recovery, the amount of replaced Cl ions, and catalytic properties for CO oxidation.	- 69 -
Table 4-2-9	Influences of heating time for preparation of Au/Y catalysts on Au loading, the percentage of gold recovery, the amount of replaced Cl ions, and catalytic properties for CO oxidation.	- 71 -
Table 4-2-10	Influences of drying temperature ( $T_{\text{dry}}$ ) of Au/Y catalysts on Au loading, the percentage of gold recovery, and catalytic properties for CO oxidation.	- 72 -
Table 5-1-1	Diameters of neutral and ionic atoms.	- 93 -
Table 1	Storage effect of Au/Y catalysts on catalytic activeity for CO oxidation.	- b -
Table 2	Storage effect on colors of Au/Y catalysts.	- b -
Table 3	Color changes with the storage time over Au/Y catalysts.	- f -

# 第一章 緒論

## 1-1 金觸媒簡介

金是常見的貴重金，他的原子序是 79，在週期表上和銅、銀同族，與鉑、汞同列，具金屬光澤及高延展性。金的陰電性是2.4，是陰電性最高的金屬之一，因此很容易與其他金屬形成合金，或是和銅、鋁、錫、鈦等金屬形成介金屬化合物。也由於它的高陰電性，使得金很少與氟以外的高陰電性元素如硫或氧等直接反應。這造成了它擁有高抗氧化與高抗腐蝕的特性。也因為這樣，金一直被認為是一種活性非常低的金屬，其化學性質上的應用遠不及白金。1987年，日本的春田正毅 (Masatake Haruta) 博士發現使用共沈澱法，把奈米級的金粒子承載到金屬氧化物上，即使在-70°C的反應溫度下，仍能有催化一氧化碳氧化反應的高活性<sup>[1]</sup>。這個結果改變了以往認為金不具活性的印象，也開啟了金觸媒的研究。

金觸媒具有高活性的要素，普遍認為需要高分散性且顆粒小，而金觸媒顆粒大小在反應中扮演的角色，其中之一的說法是，金觸媒活性來源在其表面圓周，其顆粒越小可提供較多面積以利催化反應進行。另一看法為小尺寸下的量子效應使得金的化學性質及電性改變，進而影響其催化能力。以往本實驗室的研究經驗顯示，在低溫CO氧化反應中，金觸媒的顆粒較大，其反應活性明顯較低<sup>[2]</sup>。不過有學者研究指出，即使是製備出無載附於擔體上的奈米金顆粒(~76nm)，對於CO氧化反應依舊有活性<sup>[3]</sup>，或製備出已知不同顆粒大小的金觸媒，但是對於CO吸附能力亦無不同，顯示出顆粒大小並非唯一決定金觸媒活性的要素<sup>[4]</sup>，目前一致認為金顆粒最佳大小為2~5nm，小於2nm的金顆粒由於太小不穩定，易於反應中因反應放熱而燒結成大顆粒失活。

除了金觸媒的粒徑大小，其化學性質會隨著金屬氧化物擔體不同、製備方法、以及反應前處理不同而有所改變。擔體的表面積與還原能力被視為影響金觸媒活性的可能因素之一，擔體的表面積較大，可提供較多的載負空間，使金均勻分散在擔體上，製備出高分散性且顆粒小的金觸媒。部分學者依其在CO氧化反應中之



供氧( $O_2$ )的能力，將金屬氧化物擔體分為兩種，其一為「惰性的(inert)」，另一種為「活潑的(active)」。藉由觀察反應中金觸媒的性質，一般認為本身較不具化學反應性質的 $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 和 $MgO$ 金屬氧化物為惰性擔體，而具有供氧能力的 $Fe_2O_3$ 、 $TiO_2$ 及 $CeO_2$ 則被視為可以增加金觸媒催化能力的活性擔體。文獻上學者的研究指出，比較載負在 $TiO_2$ 和 $Al_2O_3$ 上的金觸媒，在同樣反應溫度下( $25^\circ C$ )，前者的反應活性是後者的四倍，但是於 $0^\circ C$ 下，前者的反應性只是後者的兩倍<sup>[5]</sup>。也有研究發現，將小尺寸的金顆粒載負於 $TiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 和 $Mg Al_2O_4$ 擔體上，其CO反應活性是截然不同的<sup>[6]</sup>，顯示了擔體的影響可能在不同反應溫度下，或金屬與擔體作用力不同，影響的程度也不同。不過，也有學者研究發現，將顆粒大小差不多的金載附於 $TiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $ZnO$ 和 $ZrO_2$ 上，其反應性質與擔體的還原性無關係<sup>[7]</sup>。雖然沒有直接證據顯示擔體的性質與金觸媒催化反應能力有關，但是經由許多實驗瞭解到，擔體的性質可能間接影響金觸媒活性<sup>[8]</sup>。

隨著金觸媒的研究發展，此觸媒的應用除了CO氧化反應外，已被證實在高氧濃度下，藉由碳氫化合物的選擇性還原NO反應上有高活性<sup>[9]</sup>，金也可以和其他金屬做成合金觸媒，催化合成醋酸乙烯酯(Vinyl Acetate)反應。有些反應原本所用的觸媒是稀有且價格昂貴的白金，近年來因為其需求量增加，價格更是隨著上揚。隨著金觸媒的應用，在丙烯的環氧化、不飽和碳氫化合物的氫化反應等，皆可以應用金觸媒參與催化反應。

## 1-2 金觸媒在CO氧化反應上的應用

一氧化碳(CO)是一種無色、無味、無臭伴隨燃料燃燒不完全產生的有毒氣體，如汽、機車的內燃機燃燒，火災現場，密閉空間內的燃燒(熱水器、瓦斯爐)，還有香菸的煙霧中，皆有一氧化碳的存在。每年在冬天時，時常可從新聞報導中得知，人們因通風不良而吸入熱水器燃燒不完全產生的CO氣體，造成中毒缺血死亡的不幸消息。根據美國醫學協會的統計，全世界每年大約有10000件以上的案例與一

氧化碳中毒有關。一氧化碳在吸入人體後，由於其與血紅素的親和力約為氧氣的 240 倍，因此 CO 會和 O<sub>2</sub> 競爭與血紅素結合，使得血液輸氧能力大幅下降，會造成身體組織缺氧的狀況。輕微中毒者會有頭暈、頭痛、嘔吐、腹瀉等症狀，中度者會出現心跳加速、呼吸急促、昏厥等現象，嚴重者會導致呼吸衰竭、昏迷、甚至死亡，一氧化碳濃度在 100ppm 以上即會對人體造成直接的傷害。金觸媒在低溫下即可藉由 CO 氧化反應來去除 CO，使得金觸媒可以應用於防毒口罩上或 CO 感應器<sup>[10]</sup>。

CO 氧化成 CO<sub>2</sub> 是應用金觸媒最簡單的反應，以往去除一氧化碳的觸媒大多使用貴重金屬中的 Pt、Pd、Ru 和 Rh，但是應用這些觸媒的反應溫度必須高於 150°C，而且相較於金觸媒，Ag、Ru 或 Pd 觸媒在 CO 反應中活性低且易衰退。這些貴金屬因價格昂貴且活性熱穩定性不佳，使得其相當不利於一般工業使用。由於奈米金觸媒在低溫下即有很高的 CO 轉化率，開啟了金觸媒的研究領域，也是金觸媒應用研究較完整的反應。近年來隨著燃料電池(fuel cell)科技的發展，金觸媒的應用更涉及了氫氣(H<sub>2</sub>)的生產，產生乾淨無污染的燃料，由於促進氫氧反應生成水的白金(Pt)觸媒易受 CO 毒化而降低活性，因此，金觸媒催化 CO 氧化反應的高活性，亦應用於燃料電池科技中。水氣轉移反應(Water Gas Shift Reaction)及在富氫環境中部分 CO 氧化反應(Preferential Oxidation of CO in H<sub>2</sub>-rich Stream)，皆是金觸媒參與燃料電池科技中的催化反應。本實驗室已證實 Au/TiO<sub>2</sub>、Au/CeO<sub>2</sub> 觸媒在低溫下(200°C 和 80°C)參與此兩種反應皆有高催化活性<sup>[11][12]</sup>。

### 1-3 研究動機與目的

本實驗室過去幾年的研究，成功的以離子交換法將金載負於沸石 Y(zeolite Y) 擔體上，利用其高比表面積且熱穩定性佳的特性，將金離子以溶液方法載負於其上。在適當的製備條件下製備出均勻散布於擔體上的金觸媒，且在反應中有高活性且高穩定性，使其更有工業上的應用價值。

過去的研究中，本實驗室針對製備過程做一系列的探討得知，較多金離子載負於沸石 Y 的孔洞結構中，可增加 Au/Y 觸媒在 CO 反應上的活性和穩定性，而製備程序中的條件會影響 Au/Y 觸媒活性表現。擔載金觸媒的 H 型沸石 Y(HY)經過  $\text{NaNO}_3(\text{aq})$  和  $\text{NaOH}(\text{aq})$  表面處理後，Au/Y 觸媒反應活性較高和穩定，且載負於經過表面處理後 Y 上的金顆粒分散均勻且尺寸較小<sup>[2]</sup>。製備金觸媒的過程中，金溶液的 pH 值、濃度及載負溫度皆會影響金觸媒載負的量、反應活性與穩定性<sup>[14]</sup>。近年來國際間又再度掀起 Au/Y 觸媒的研究熱潮，期望利用沸石 Y 特殊的孔洞結構，製備出粒徑一致且具有催化 CO 氧化反應高活性的 Au/Y 觸媒，進而瞭解小尺度金顆粒的物化特性。依照本實驗室以往的研究成果，以相同的製備程序卻無法製備出穩定性良好的觸媒，因此改變了不同的製備變因與反應條件，針對 Au/Y 觸媒提出載負機制並做深入的探討，以瞭解各變因對金載負過程以及對催化 CO 氧化反應活性的影響。除此之外，希望藉由研究結果能瞭解 Au/Y 觸媒活性衰退的原因。



## 第二章 文獻回顧與研究設計

### 2-1 沸石 Y (Zeolite Y)簡介

沸石在 1756 年首先為瑞典礦冶學家克朗斯提 (B. Cronstedt) 發現，它是一種低密度軟性的礦石，由氧化矽、氧化鋁與鹼在水汽壓力下作用所形成的結晶性矽鋁酸鹽。結構中含有大約 20% 的水分，因水分會受熱而失去，溫度降低而再吸收，使得它在水中煮沸時會冒泡泡，故以希臘語 "ZEO" (沸騰) 和 "litos" (石頭) 命名稱為 Zeolite (沸石)。沸石的結構是以矽 (Si) 或鋁 (Al) 氧化物的四面體 ( $\text{SiO}_4$  或  $\text{AlO}_4$ ) 為基本單元，以氧原子連接矽、鋁的四面體而成的三度空間骨架結構。因鋁原子為三價，呈  $\text{AlO}_4$  四面體時，鋁帶負電荷，須仰賴陽離子來中和其電性。因此沸石的結構式可以寫為： $\text{M}_{x/n} [(\text{AlO}_2)_x (\text{SiO}_2)_y] \cdot z \text{H}_2\text{O}$  其中  $n$  為陽離子「M」的氧化數，常見的陽離子有鹼金、鹼土、稀土金屬、銨或氫離子，如 Figure 2-1-1 所示。

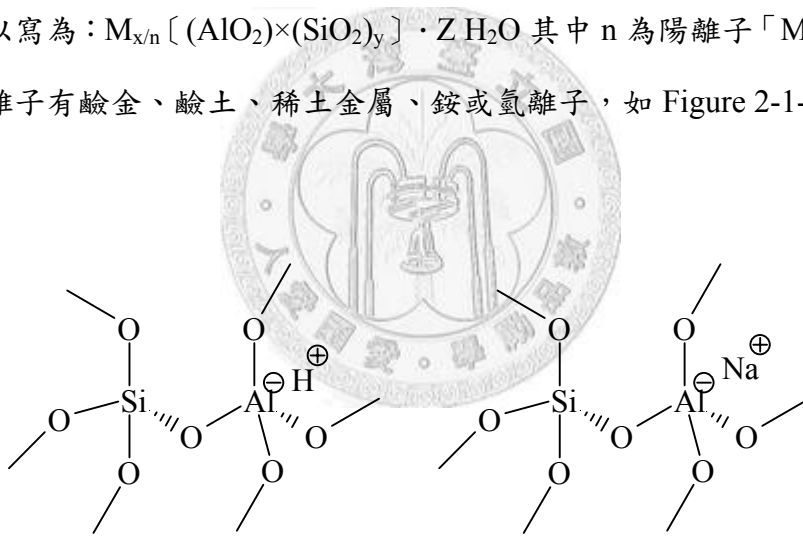


Figure 2-1-1 Structure diagram of zeolite

因兩個  $\text{AlO}_4$  四面體無法直接相連，使得  $x \leq y$ ，所以沸石的矽／鋁原子數比必須大於或等於 1。沸石骨架結構中含有四、五、六、八、十或十二個四面體構成的環面，形成一定大小的孔洞及管道，使得加熱脫水處理過的沸石能選擇性的吸附大小適當的分子，因此沸石又稱為「分子篩」。孔洞及管道中的陽離子及水分子，由於具有相當的抗動性，使得沸石有離子交換及可逆的吸水脫水特性；同時不同大小的陽離子會使得沸石孔洞的大小、極性隨之改變，分子篩的功用就更富變化。

沸石屬於多孔性物質，因為具有極高的表面積，而被廣泛的應用作為吸附劑、觸媒及觸媒載體。

固體酸 (solid acid) 的概念是來自碳氫化合物和無機酸，例如硫酸或氫氟酸等，會催化一些反應如裂解 (cracking)，而某些觸媒固體，如氧化鋁或沸石也有相似的效果，因此稱為固體酸。固體酸的酸基 (acid site) 可能是 Brønsted 型，亦即是質子提供者 (proton donor)，也可能是 Lewis 型，亦即是電子對接受者 (electron pair acceptor)。固體酸的酸根的來源是因氧化物的電荷不平衡，如 Figure 2-1-1 所示，Si 是正四價而 Al 是正三價，兩種元素週圍都是四個負二價的氧，為維持整個結構的電荷平衡，在 Al 附近必需存在一個帶正電的離子。如果此正離子是  $H^+$ ，則可視為 Brønsted acid 即是質子的提供者 (proton donor)，如果經加熱脫除水分子則轉成 Lewis acid 即是成為電子對的接受者 (electron pair acceptor)，不論如何均成為一酸基。

由於沸石具有規則性的孔洞，因此在催化反應中，沸石具有形狀選擇性，可應用他當作分子篩。它的形狀選擇性可分為一、反應物選擇性：反應物小於沸石孔洞口的才能進入沸石結構中進行反應。二、產物選擇性：產物中分子的形狀及大小比沸石孔洞口小的，才有可能跑出來成為產物；若初步反應形成的產物尺寸太大，則必須再重組或轉化成較小的分子。三、過渡狀態的選擇性：在沸石孔洞內進行催化反應時，反應中間體的形成也受到沸石孔洞尺寸的限制，太大的中間體不易生成，以致由此種反應途徑形成的產物也隨之減少。

到目前為止，應用最廣的還是矽鋁分子篩沸石，依其矽、鋁含量來分可分成三類：一、低矽含量的；即 Si/Al 原子數比在 1~1.5 之間，如 A 及 X 沸石，多用於離子交換。二、中等矽含量的；即 Si/Al 比在 1.5~5.0 之間，如 Y 及絲光沸石，用於石油煉製及石化工業的觸媒作用。三、高矽含量的；Si/Al 比大於 5，其中最著名的為 H-ZSM-5 (H 代表質子)，目前用於重油脫蠟、觸媒重組等煉油工業，及由甲醇製造汽油、二甲苯異構化及甲苯不均化等石化工業。一般而言，沸石的

熱穩定性及酸性強度因矽含量增加而增高，但是離子交換能力及酸性則隨矽含量增加而減少。

沸石 Y (Y-type Zeolite) 是最常用的沸石之一，其製備方法如同 zeolite A，混和鋁化鈉(sodium aluminate)、矽化鈉(sodium silicate)和氫氧化鈉(NaOH)溶液形成膠體(gel)，接著加熱至 70~300°C 使其形成結晶沸石 Y。剛製備好為鈉型態(Na<sup>+</sup> form)的沸石 Y (NaY)，由於大部分的催化應用皆使用 H 型態(H<sup>+</sup> form)的沸石 Y (HY)作觸媒，所以需要將 NaY 經由離子交換形成 HY。由於 Y 沸石在較酸的液體中(pH 值低於 4)易析出鋁而造成結構上的破壞，所以無法直接使用 H<sup>+</sup>與 Na<sup>+</sup>做陽離子交換。首先先以 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>與 Y 沸石上的 Na<sup>+</sup>做離子交換後，再經由高溫鍛燒產生 N<sub>2</sub> 氣體，最後即形成 H 型態(H<sup>+</sup> form)的沸石 Y (HY)<sup>[14]</sup>。沸石 Y 及沸石 X 皆為 FAU (faujasite) 結構，有兩種孔洞分別為 Sodalite cage 和 Supercage，如 Figure 2-1-2 所示。

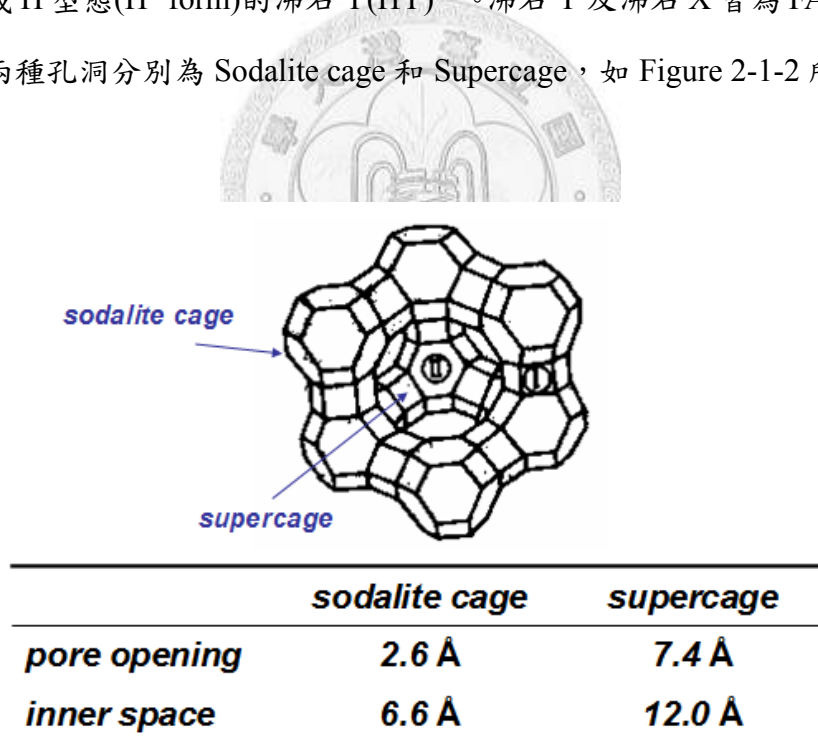


Figure 2-1-2 Diagram of the faujasite structure, illustrating the pore opening and inner space diameter.

以往研究發現，金觸媒尺寸較小時很容易因受熱造成金燒結成較大顆粒而失活。經由上述沸石 Y 的介紹瞭解，沸石 Y 結構上的特性，期許藉由其結構的限制，製備出 size-confined 的金觸媒，經由 CO 氧化反應來瞭解金觸媒尺寸物化性質對反應

活性的影響，以瞭解金觸媒載負於沸石Y擔體的過程，期望製備出穩定性好且反應性佳的Au/Y觸媒。

## 2-2 金觸媒的製備方法<sup>[15]</sup>

### 2-2-1 含浸法 (Impregnation, IMP or Incipient wetness, IW)

IMP為傳統製備貴金屬觸媒的方法，均勻分散擔體於大量金屬鹽類水溶液中，之後再將溶劑乾燥移除，得到乾燥後的金屬觸媒。另一個相似的方法稱IW，其不同處在於將溶液慢慢滴加且分散至擔體粉末中，也是經由乾燥方法將溶劑移除得到金屬觸媒。在乾燥金觸媒之後還需經由鍛燒程序，在空氣中約1073 K度，或是在富氫環境下約523 K度還原。應用此方法製備金觸媒常用的前趨物(precursor)有：氯化金酸(Chloroauric acid,  $\text{HAuCl}_4$ ) 或氯化金(auric chloride,  $\text{AuCl}_3$  or  $\text{Au}_2\text{Cl}_6$ )，另外還有其他的金錯合物鹽類也應用作為金的來源，如 potassium aurocyanide ( $\text{KAu}(\text{CN})_2$ )和 ethylenediamine complex  $[\text{Au}(\text{en})_2]\text{Cl}_3$ 。傳統的擔體為二氧化矽(Silica)、氧化鋁(Alumina,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ )和氧化鎂(Magnesia,  $\text{MgO}$ )，不過現在使用的擔體也有 boehmite ( $\text{AlO}(\text{OH})$ )，氧化鐵(ferric oxide,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) and 氫氧化鎂(magnesium hydroxide,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ )。

應用此方法製備的金觸媒顆粒大小較其他製備方法大許多，難以此方法製備出奈米尺度且分散性佳的金觸媒。由於金的低熔點和與擔體間作用力低的特性，以氯化金酸(Chloroauric acid,  $\text{HAuCl}_4$ )為前趨物的金觸媒，在鍛燒過程中很容易聚集(agglomeration)成大顆粒所以活性很低。如前面所說，此方法是傳統用來製備貴金屬觸媒的方法，如Pt、Pd觸媒，這也是為什麼金觸媒的高反應性相較於PGMs觸媒發展較晚的原因。

然而，近幾年金觸媒持續的研究發展，Datye和他的團隊發展了一個新的含浸法，製備以氯化金酸為前趨物的Au/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 觸媒。由於在酸性溶液中含浸法製備金觸媒，易造成分散性不佳的特點，所以他們將製備方法分兩部分，第一個步驟是在

酸性溶液中將金前趨物吸附在氧化鋁上，接著洗去過多的金前趨物，再以鹼液轉化氯化金錯合物為氫氧化金，最後是乾燥且鍛燒步驟。此方法製備出的Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>觸媒平均金顆粒大小為2.4 nm，室溫下CO氧化反應與DP方法製備出的觸媒是差不多的<sup>[16]</sup>。

### 2-2-2 共沈澱法 (Co-Precipitation)

這是一個簡便製備金觸媒的方法，也是最早被用來製備金觸媒的方法之一。混合金前趨物氯化金酸(Chloroauric acid, HAuCl<sub>4</sub>)和水溶性金屬鹽類(硝酸鹽, nitrate)之後，放入鹼液中(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> or NH<sub>4</sub>OH)混合攪拌幾分鐘，使得兩種氫氧化物自然析出沈澱。經過一小時靜置沈澱後，反覆水洗、過濾金氫氧化物及碳酸鹽類沈澱物，再乾燥鍛燒得到粉末觸媒。共沈澱兩種氫氧化物的方法經常使用來製備有擔體形式的合金觸媒，通常使用氧化鋁當擔體，混合共沈澱的金屬鹽類(如 Ni +Cu)當作合金觸媒的前趨物。在此方法中，起始的金屬鹽類濃度、混合溶液的pH值、共沈澱時的溫度和最後鍛燒的溫度皆會影響金觸媒的分散性和顆粒大小。碳酸鹽類或碳酸氫經常使用來提高溶液的pH值，然而在高溫乾燥及鍛燒時，其離子很溶液分解，且鈉離子並非單純經由水洗即可去除的。因此，應用此方法製備出的金觸媒，會有鈉離子與氯離子殘留的(如果使用氯化金酸當金的前趨物)，此兩種離子皆會毒化金觸媒。

應用此方法製備金觸媒必須使得金屬氧化物及碳酸鹽類可以和Au(OH)<sub>3</sub>共沈澱，因此，此方法可以製備出分散良好的金顆粒載負於α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、NiO和ZnO但是無法應用於TiO<sub>2</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnO<sub>x</sub>和CdO擔體<sup>[17]</sup>。

### 2-2-3 沈澱沈積法 (Deposition Precipitation, DP)

DP 為一方便且目前大量使用的製備方法，商用的金觸媒也是應用此方式製備，可應用至各種不同的擔體。方法為將金前趨物與擔體共均勻混和後，加入鹼



液調高 pH 值，使得溶液可析出氫氧化物，以擔體表面為成核劑，讓金錯合物沈澱沈積在擔體上製成金觸媒。為了避免金錯合物在擔體表面以外的地方沈澱沈積造成金顆粒分散不佳的情況，適當的溶液濃度是必須被考量的，應避免在某區域過度累積鹼液濃度形成金氫氧化物沈澱。詳細的製備流程為：先以 NaOH 鹼液調整氯化金酸(Chloroauric acid,  $\text{HAuCl}_4$ )溶液 pH 值至設定值，約 6~10，加入粉體金屬氧化物擔體於溶液中，經過約 1 小時的靜置時間，部分氯離子被氫氧離子取代的金錯合物 $[\text{Au}(\text{OH})_n\text{Cl}_{4-n}]^-$ ( $n=1\sim3$ )與金屬氧化物表面互相作用，沈澱沈積  $\text{Au}(\text{OH})_3$ 於擔體上，在適當的濃度及溫度下製備金觸媒。

經文獻上的研究討論得知，此製備方法中的金溶液濃度和調整的 pH 值決定金顆粒的大小、分散性及其反應活性的好壞。Haruta 及其研究團隊指出在 pH 高於 6 時，在金溶液中，主要的金錯合物由  $\text{AuCl}_4^-$  轉變為 $[\text{Au}(\text{OH})_n\text{Cl}_{4-n}]^-$ ( $n=1\sim3$ )，製備出來的金觸媒經過鍛燒後，平均粒徑小於 4 nm<sup>[18]</sup>。另外也有其他研究團隊指出，pH 值調整至 7~8 或是 9 才是較適當值，在此 pH 值下溶液中的金錯合物較少 Au-Cl 鍵結，且不會因過多負離子吸附於表面為正的擔體上，造成金分散不佳且顆粒較大的結果<sup>[19]</sup>。由於氯離子殘留在後續觸媒鍛燒時，會造成金的移動性增加，藉由形成 Au-Cl-Au 鍵結使得金顆粒變大，也會毒化金觸媒。因此，在較低的 pH 值下，金錯合物殘留較多氯離子，製備的金觸媒粒徑較大且活性差。綜合了許多文獻的比較與整理<sup>[20, 21, 22, 23, 24, 25]</sup>，在此提出氯化金酸(Chloroauric acid,  $\text{HAuCl}_4$ )溶液經鹼液調整 pH 值過程中，金錯離子隨溶液酸鹼值的改變，如 Figure 2-2-1。

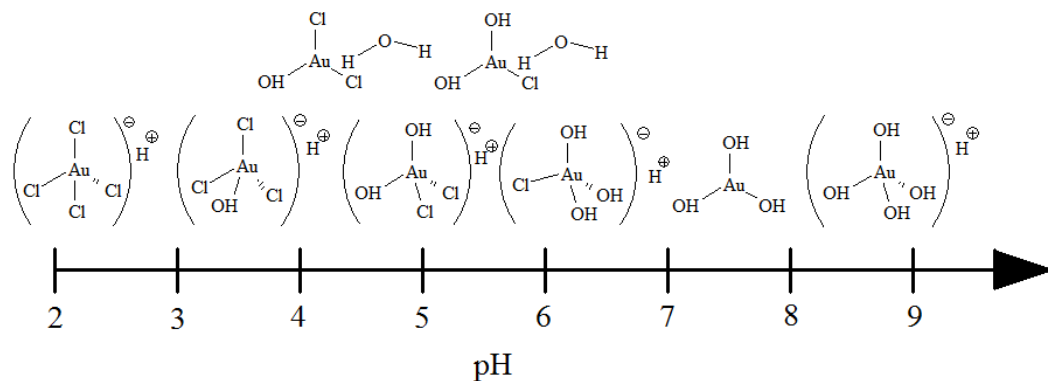


Figure 2-2-1 Variation of Au species in solution with pH increasing.

除了使用 NaOH 鹼液來調整金溶液的 pH 值外，近年來的研究也有使用尿素 (urea) 來調整金溶液，Louis 研究團對應用此方法製備出金粒徑大小為 2~3 nm 且無鈉離子殘留的 Au/TiO<sub>2</sub> 觸媒<sup>[26]</sup>。相較於 CP 方法，DP 最大的優點在於載負的金觸媒較均勻的分散在擔體上，不會因為共沈澱覆蓋而造成失活，且製備出來的金顆粒較小，不過此方法建議使用的擔體表面積至少 50 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> 以上<sup>[27]</sup>。然而，DP 製備方法雖簡便，但過程中需控制的變因多，最佳化條件和載負原理依然不清楚，在商用製備上常造成品質不一定的困擾<sup>[25]</sup>。

#### 2-2-4 離子交換法 (Ion Exchange, IE)

離子交換法有陽離子交換及陰離子交換，在此詳細說明應用陽離子交換法製備 Au/zeolite 觸媒過程。陽離子交換的過程即是在擔體表面、晶體結構中的氫離子 (proton, H<sup>+</sup>) 或其他陽離子，被具活性的金屬陽離子取代，使其均勻自發性分散於擔體上，經由適當的高溫鍛燒還原，可使用此方法製備出顆粒小且分散均勻的金屬觸媒，沸石 (zeolite) 系列觸媒即是使用此方式製備。由於將具活性的金屬陽離子與沸石擔體進行陽離子交換需考慮沸石孔洞結構與離子和擔體間作用力，因此，即使此方法可以製備出顆粒較小的金觸媒，卻沒有大量使用，有些學者稱其是因無適當的金屬離子或錯離子<sup>[27]</sup>。本實驗室以往的研究就是使用離子交換法製備出一系列 Au/zeolite 觸媒，先以 NaOH 溶液調整氯化金酸溶液的 pH 值，使溶液中金錯合物為 [Au(OH)<sub>n</sub>Cl<sub>4-n</sub>]<sup>-</sup> (n=1~3)，再將沸石擔體加入溶液中，升溫攪拌 1~16 小時進行離子交換，概念如方程式(1)所示<sup>[4, 13, 23]</sup>，詳細製備流程可參考第三章製備程序。



Fraissard 與其研究團隊用一新的金前趨物 [Au(en)<sub>2</sub>]<sup>3+</sup> 以離子交換法製備出粒徑大小為 1~4 nm 的 Au/Y 觸媒 (擔體為 NaY 或 HY)，並且以 TEM、<sup>129</sup>Xe NMR 鑑定證實部分金顆粒是在沸石 Y 結構中，FT-IR 鑑定顯示在 CO 氧化反應中，Au<sub>n</sub><sup>0+</sup> 為主要活性來源<sup>[28]</sup>。除此之外，Bogdanchikova 與其研究團隊使用 [Au(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>3+</sup> 製備

Au/Y 觸媒，探討鍛燒處理溫度及沸石上 Na 含量對 CO 反應的影響<sup>[29, 30]</sup>。

## 2-3 金觸媒應用於 CO 氧化反應

### 2-3-1 金觸媒顆粒大小與顏色變化

目前皆認可的概念為，對 CO 氧化反應有著高活性的金觸媒，其必含有許多小粒徑的金顆粒，目前公認粒徑大小為 2~5 nm 的金顆粒是高 CO 氧化活性的條件。顆粒小的金是高活性的條件可能原因有二，1. 如果催化反應是在金顆粒表面上發生，在相同金量的比較下，粒徑較小可以提供較高的總表面積參與反應；2. 兩顆原子厚度的金屬顆粒(cluster)是金屬轉變為半導體的過渡狀態，其為活性物質<sup>[8, 31]</sup>。金觸媒顆粒大小與製備方式息息相關，從前面製備方法的介紹可以瞭解，IMP 法製備出來的金觸媒顆粒較大，而使用 CP 與 DP 法可製備出較小顆粒的觸媒，尤其 DP 法製備的金觸媒分散好且顆粒小，約 2~5 nm，以 IE 方法來製備 Au/Y 觸媒，更可以製備出 1~2 nm 甚至小於 1 nm 的金觸媒。為了瞭解製備方法對金觸媒顆粒大小的影響，Haruta 與其研究團隊分別以 IMP 和 DP 方法製備出 Au 觸媒載負於 TiO<sub>2</sub> 上，以 DP 方法製備出的金觸媒平均粒徑為 3 nm，而以 IMP 製備出的金顆粒相當大，皆大於 10 nm<sup>[32]</sup>。

金顆粒大小對催化 CO 氧化反應活性的影響各界分歧，Schubert 和其研究團隊研究，載負金顆粒於具有還原能力的活性金屬氧化物擔體上(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, NiO<sub>x</sub>, CoO<sub>x</sub>)，此觸媒顆粒大小非一般認為具有高 CO 催化能力的小尺度金，反而是粒徑大小約 12~30 nm，在 CO 氧化反應時依舊具有高活性。然而如果載負相同顆粒大小的金於無法供氧的惰性擔體上(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, SiO<sub>2</sub>)，其活性很低。因此，作者提出的看法為，顆粒大小非主導金催化能力的要件，而是金與金屬氧化物擔體的作用，反應在有水氣的情況下，具有供氧能力的擔體經由氫氧化物為媒介，提供氧後可一直活化金顆粒的表面，使金觸媒有高反應活性<sup>[33]</sup>。Lemire 與其研究團隊將金載負於 FeO(111) 薄膜表面上，其顆粒大小隨著金載負量的不同，顆粒大小由小(幾

個原子大小)至大(3D 立體結構顆粒)皆有，但其研究至指出，不同顆粒大小的金吸附 CO 的能力並無差異<sup>[4]</sup>。

目前並無有效直接量測金觸媒粒徑大小的儀器，現階段使用的儀器及方法有：1. 穿透式電子顯微鏡(Transmission electron microscopy, TEM)，可提供粒徑大小的分佈情況和平均大小，為目前應用最廣且可提供最多粒徑資訊的儀器，但其使用有所限制，擔體的密度較高時，如 CeO<sub>2</sub>，電子束無法穿透成像。2. X-ray 繞射(X-ray diffraction, XRD)，利用 Bragg's Law 計算出平均的粒徑大小，不過此計算僅適用於粒徑為 5~30 nm 的顆粒，粒徑小於 5 nm 的金觸媒並無法使用此方法計算得知，且此方法需與 TEM 並行使用，畢竟分散於擔體上的金觸媒其粒徑大小非單一值，可能為一不同大小分佈<sup>[34]</sup>。3. EXAFS (Extended x-ray absorption fine structure)，此量測加上模擬計算可得知金原子間的平均距離和周圍金原子的數目 (coordinateion number)，可間接計算得知金顆粒大小及分佈情況。

隨著擔體的不同，製備出來的金觸媒顆粒大小及分佈、金的狀態(離子態或金屬態)和金前趨物不同，觸媒呈現的顏色多變且鮮豔。以氯化金酸為前趨物載負金於氧化矽擔體上製備出來的金觸媒，遇熱高溫分解氯化金酸離子時，觸媒會呈現淡紫色(mauve)，然而，如果氯化金酸的濃度很高，高溫分解後即是還原反應產生，將離子金轉變為金屬金，此時顏色呈現暗紅至紅褐色。觸媒呈現的顏色與金顆粒大小有關，一般熟知的金屬金顏色，當顆粒小於 20 nm 時其顏色為粉紅、紅色，當其顆粒大於 20 nm 時顏色為深藍色、紫色<sup>[15, 35, 36]</sup>。由於使用擔體不同會使得載負的金觸媒狀態不同，Figure 2-3-1 為文獻上整理，使用 MgO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub> 三種擔體製備的金觸媒，隨著濃度及顆粒大小不同所呈現的顏色，由圖左到右顯示顆粒和濃度由小到大的改變。除了圖中使用的擔體外，本實驗室曾製備出 Au/Y、Au/TiO<sub>2</sub>、Au/CeO<sub>2</sub> 三種金觸媒，以相同載負量為比較基準，金為離子態時的 Au/Y 及 Au/TiO<sub>2</sub> 觸媒顏色分別為淡黃或白灰色、白色帶淡紫，當其經反應或高溫還原後，顏色分別為粉紅或紅褐色、深紫藍色。Au/CeO<sub>2</sub> 金觸媒顏色較多變，隨著製備

條件不同無明顯的變化規律，呈現多種顏色，目前原因不明。現今的金觸媒發展，其顏色變化與反應活性無直接的關聯，需要再進一步的研究才能有所瞭解。

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>						
淡藍色 (light blue)	藍色 (blue)	紫色 (purple)	粉紅色 (pink)	淡紫色 (mauve)	灰色 (gray)	黑色 (black)
MgO				SiO <sub>2</sub>		

Figure 2-3-1 Colors shown by supported gold catalysts<sup>[15]</sup>.

### 2-3-2 金觸媒活性來源

金觸媒應用在低溫 CO 氧化反應已發展許久，但其活性來源目前尚未有完整的論述及原理，在許多研究中指出，剛製備好的金觸媒為離子態的金(Au<sup>3+</sup>)，需經過適當溫度的鍛燒還原後，金觸媒才具有催化 CO 反應的能力，以 XANE 及 EXAFS 實驗證實，Au/TiO<sub>2</sub>、Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 觸媒需要經高溫還原後，金屬金(Au<sup>0</sup>)為金活性來源<sup>[8]</sup>。不過，Gates 和其研究團隊在 Au/NaY、Au/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 研究中，以 FT-IR 及 XANE 證實，在室溫下的 CO 氧化反應中，離子態金(Au<sup>3+</sup>)為金觸媒活性來源，且 Au<sup>3+</sup> 比 Au<sup>+</sup> 反應活性更好，無須有金屬金(Au<sup>0</sup>)存在<sup>[37, 38, 39]</sup>。Fraissard 和其研究團隊以 [Au(en)<sub>2</sub>]<sup>3+</sup> 製備出 Au/HY 觸媒，經 <sup>129</sup>Xe NMR 和 in-situ FTIR 研究指出，相較於 Au<sup>0</sup> 和 Au<sup>+</sup>，具電子缺陷的金顆粒(electron-deficient gold particles, Au<sub>n</sub><sup>σ+</sup>)與 CO 的吸附作用最為強烈，為金觸媒活性來源<sup>[28]</sup>。除了金觸媒的氧化狀態不同造成的活性不同外，Bogdanchikova 和其研究團隊主張，不同的反應溫度其活性來源不同，低於 250°C 其活性來源為粒徑小於 1.5 nm 的 Au cluster，而反應溫度高於 300°C 時，其活性來源是奈米金顆粒(1.5~5 nm)<sup>[29]</sup>。除此之外，顆粒大小對觸媒活性的影響也有一論述，Chen 和 Goodman 指出，低溫 CO 氧化反應的金觸媒活性點至少要含有幾乎電中性的金原子。Goodman 結合 STM 和光譜結果結論出，金觸媒的高活性是

由於其尺寸縮小產生量子效應<sup>[31]</sup>。Boyen 和其研究團隊定義了低溫 CO 反應活性點為 Au<sup>55</sup> 顆粒，此為 55 個金原子集結成的一個顆粒，直徑約為 1.4 nm<sup>[40]</sup>。

金觸媒在室溫催化 CO 氧化反應有一現象，當反應氣體中加入一點點室溫水氣會提升金觸媒的活性。Haruta 及其研究團隊針對 Au/TiO<sub>2</sub> 和 Au/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 觸媒研究水氣對反應活性的影響，實驗結果如 Figure 2-3-2，證實了水氣的存在增加了觸媒反應活性，此效應是可逆反應且活性決定於吸附在觸媒上的水氣多寡<sup>[17]</sup>。此現象在之前陳任和學長和林俊男學長的研究中顯示，反應過程中已經衰退的觸媒活性可因為水氣的加入而提升<sup>[23, 41]</sup>。Jiang 與其研究團隊製備 Au/MCO<sub>3</sub>(M=Ca, Sr, Ba)觸媒觀察室溫下 CO 反應的活性，發現在反應氣體中摻入水氣後，觸媒 CO 轉化率可達 100%，作者相信水氣可增加觸媒 CO 氧化反應催化能力是其本身參與反應進行<sup>[42]</sup>。

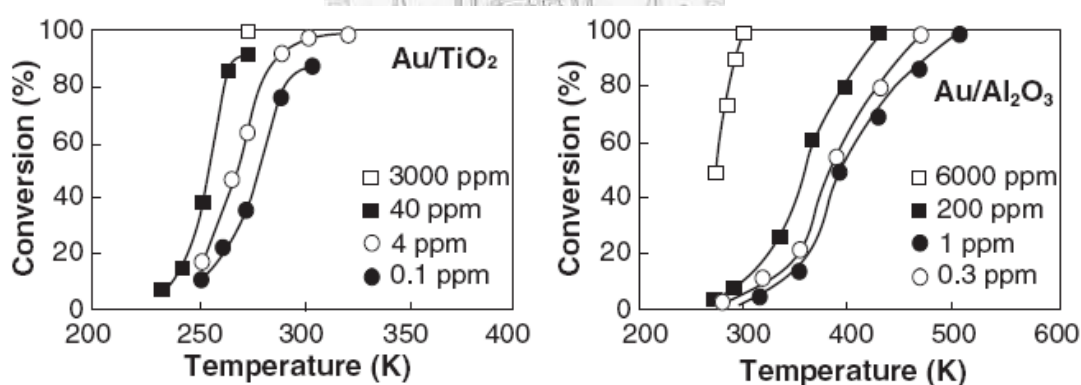


Figure 2-3-2 Temperature dependence of CO conversions over Au/TiO<sub>2</sub> (left) and Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (right) for various concentrations of H<sub>2</sub>O, measured at the space velocity of 80,000 and 20,000 ml g<sup>-1</sup><sub>cat</sub> h<sup>-1</sup>, respectively<sup>[17]</sup>.

Kung 及其研究團隊也在一系列鍛燒溫度對 Au/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 觸媒影響的實驗中發現，原本在乾燥的 O<sub>2</sub> 及 He 氣體中於 100°C 鍛燒後的觸媒活性降低，即使只通 10 分鐘室溫下的水氣，其反應活性可恢復至未處理時的轉化率。作者更進一步使用 H<sub>2</sub> TPR、XANES 和 EXAFS 儀器來分析失活前後及活性恢復後的觸媒，但是發現

在這些過程中，觸媒顆粒大小及其氧化狀態皆無改變<sup>[43]</sup>。根據這些實驗觀察，作者認為水氣能增加觸媒活性的原因為，水能形成且再生觸媒活性點，提出了可能的金觸媒活性點，如 Figure 2-3-3 所示，活性點由金屬金(Au<sup>0</sup>)、氧化金(Au<sup>+</sup>)及氫氧根(OH<sup>-</sup>)共同組成。他提出了兩種在無水氣組成中，100°C 鍛燒後觸媒活性降低的原因如下式(2)(3)所示，S 為擔體(support)，這兩個反應在室溫下加水氣是可逆的，解釋了水氣增加金觸媒活性的可能原因<sup>[8]</sup>。

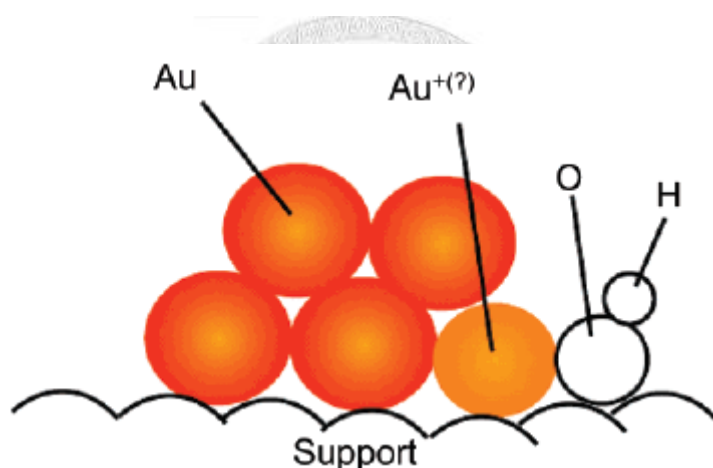


Figure 2-3-3 Ensemble model of Au active site<sup>[8]</sup>.

### 2-3-3 反應機制

由於反應動力學的參數並未有效收集，且金觸媒種類實在太多，目前針對金觸媒催化 CO 氧化反應的反應機制研究尚無精確且定量的分析，反應機制可能隨不同擔體金觸媒而不同，如 Table 2-3-1 所示。探討可能的反應機制是很複雜的，需考量反應物吸附與發生反應的確切位置，許多研究認為一氧化碳有效的化學吸附於載負型金觸媒上，不過有大部分是在擔體上。因此，有許多實驗以 FT-IR 來分析鑑定 CO 吸附於不同金觸媒狀態上是否真的為 CO 反應中的中間產物<sup>[45]</sup>。目前提出

三種可能的金觸媒參與催化 CO 氧化反應的可能機制：

Table 2-3-1 Kinetic data of CO oxidation on Supported Gold Catalysts<sup>[15]</sup>.

$$r \propto P_{\text{CO}}^x P_{\text{O}_2}^y$$

Support	[Au] (wt%)	$d_{\text{Au}}$ (nm)	$T$ (K)	$x$	$y$	$E$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	Ref.
TiO <sub>2</sub>	3.3	2	273	0.05	0.24	34.3	26
TiO <sub>2</sub>	2.3	~30	313	0.24–0.6 <sup>a</sup>	0.4	~38, <sup>b</sup> ~10 <sup>c</sup>	58
TiO <sub>2</sub>	1.0	33	293	0.43	0.03	~29	63
TiO <sub>2</sub>	1.0	33	313	0.56	0.13	—	63
$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.66	4	304	0	0.05	35.1	26
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1.2	6–7	273	0.05	0.27	16.3	26
Ce(La)O <sub>x</sub>	5	8	283–327	0.30	0.18	53.7 <sup>d</sup>	110

<sup>a</sup>The order depends on the temperature and the carbon monoxide pressure range used: Langmuir–Hinshelwood rate expressions describe the results better.

<sup>b</sup>Below 300 K.

<sup>c</sup>Above 360 K.

<sup>d</sup>“True” activation energy obtained from rate constants.

- I. 反應發生在載負金觸媒的擔體上，吸附於擔體上的 CO 可能原本是要先吸附於金上，由於過多 CO 而掉下吸附於擔體上。吸附於擔體上的氧可能為 O<sup>2-</sup> 或 O<sup>-</sup>。
- II. 反應發生在金觸媒上，金顆粒可能為金屬金或離子態的金。有實驗顯示，CO 與氧原子共同吸附於同一個金原子上進行反應<sup>[45]</sup>。Kung 和其研究團隊發表水氣參與金觸媒催化 CO 氧化反應的機制即是反應發生於金觸媒顆粒上，如 Figure 2-3-4 所示。CO 先吸附於金觸媒活性點後，與 Au-OH 形成碳氫化合物，接著氧吸附於金上氧化此碳氫化合物，最後 CO<sub>2</sub> 由金顆粒上脫附完成 CO 氧化反應，此機制更進一步解釋了反應氣體中有無水氣存在，對金觸媒的失活與活性再現的影響<sup>[8, 46]</sup>。
- III. 反應發生於金觸媒與擔體的接界上，包含反應產生於擔體上但是受金顆粒的影響，或是發生於金觸媒上但擔體也參與反應。文獻指出在金觸媒與擔體接界上，CO 吸附於金顆粒上，氧氣吸附於擔體上，在氧化反應中金顆粒上形成碳化合物，最後再脫附離開金觸媒完成反應，此機制解釋了金顆粒尺寸與反應活



性的關係，顆粒越小能提供較多的表面積吸附 CO，所以反應活性較高<sup>[44]</sup>。

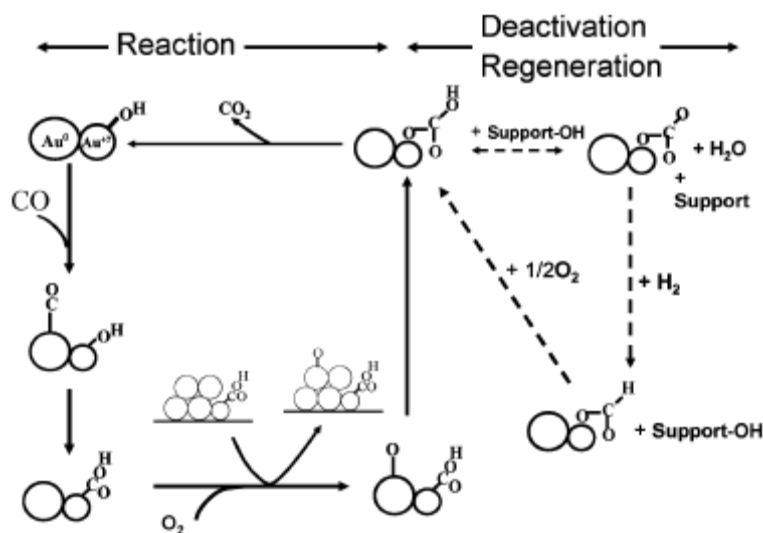


Figure 2-3-4 Reaction, deactivation and regeneration mechanisms for CO oxidation<sup>[8]</sup>.

無論是上述那個反應機制，CO與O必須吸附於觸媒表面進行反應，有許多研究證實了CO與氧氣的吸附非競爭吸附，不會互相影響，而且Oak Ridge National Laboratory 在Au/TiO<sub>2</sub>應用於低溫CO氧化反應研究指出，CO與氧氣的吸附是相當快速且不會互相影響，在觸媒表面產生的反應也相當快速，反應速率決定步驟為CO<sub>2</sub>由表面脫附過程。

## 2-4 Au/Y 觸媒發展現況

經由前面的討論可得知，金顆粒大小對觸媒活性的影響且小尺寸金的活性較高。由於金屬金的熔點隨著粒徑縮小而急速下降，當顆粒大小在 10 nm 以下，熔點約在室溫左右，所以奈米金顆粒即使在室溫下即易互相聚集成大顆粒而降低活性。所以，將金觸媒載負於氧化物擔體上可以增加穩定性，又沸石 Y(Zeolite Y)具有特殊的孔洞結構，可用來載負形成顆粒大小特定的金觸媒。這十年間有許多不同研究團隊針對 Au/Y 觸媒的性質分析、製備過程和 CO 氧化反應做詳細的研究，這部分提及國際間幾個研究團隊，J. Fraissard、N. Bogdanchikova、Miki Niwa、G. C.

Gates 和 G. D. Stucky，就觸媒製備過程、分析方法、CO 氧化活性高低以及相關論述與本研究互相比較和探討。

#### 2-4-1 Au/Y 觸媒製備

Table 2-4-1 呈現的是不同研究團隊製備 Au/Y 觸媒的過程和所用的金原料，大部分皆使用離子交換的製備方法，金錯離子與沸石 Y(HY 或 NaY)上的 proton 或鈉離子行離子交換載負在 Y 上，又或者是物理吸附於 Y 表面上，G. D. Stucky 團隊使用一新方法製備尺寸分佈均勻且粒徑小的金膠體粒子，再將金膠體粒子載負在許多金屬氧化物擔體上，減少擔體對觸媒的影響，宣稱 Au/Y 觸媒的金粒徑大小在 3~7 nm 並均勻分佈在 Y 上，詳細的載負過程在論文中並未提及，僅簡要的闡述其製備流程。從表中可以發現除了本實驗室的研究及 Miki Niwa 團隊使用氯化金酸為金前趨物外，其餘皆使用有機金錯合物。概念上是希望使用有機錯合物錨合(anchorin)的作用來固定金離子，且使金錯離子為正離子，讓其載負於擔體後不易因受熱或存放環境影響而快速聚集成大顆粒。然而，這些有機金錯合物皆是由氯化金酸經一系列反應再合成的，過程繁雜且製備好金觸媒後，還需使用真空設備或是高溫處理移除有機物，不但儀器耗費大且高溫處理易使擔體上的金移動至孔洞外燒結成較大顆粒。因此，選用氯化金酸依舊是製備簡便的金前趨物，相較於其他研究團隊，本實驗室的製備方法是相對簡便，可應用較廣的製備程序。

除了前趨物的選擇，在擔體 Y 的選擇上，大部分皆使用 H(Na)Y 而非單一離子交換基的 HY 或 NaY。以往本實驗室的研究中發現，相較於載負於 H(Na)Y(HY 經過 Na 表面處理)上的金觸媒，載負於 HY 上的金顆粒較易還原燒結成較大顆粒，CO 氧化反應活性低<sup>[2]</sup>。在 Miki Niwa 的研究中比較 HY 與 NaY 對金觸媒載負及活性的影響，Y 上的 H<sup>+</sup>可能扮演著使金顆粒均勻分佈的角色，相較於 Au/NaY 觸媒，Au/HY 上的金顆粒分佈良好且顆粒較小，反應活性較高<sup>[52]</sup>。Bogdanchikova 經過 TPR 和 UV-Vis 的鑑定研究證實 Y 上的 proton 被 Na 取代後，載負於其上的金離子

較易還原成金屬金，這顯示 Na 的確扮演著電子提供者的角色，Au/H(Na)Y 的反應活性比 Au/HY 高許多<sup>[30]</sup>。

Table 2-4-1 Preparation procedure of Au/Y catalysts from different research groups.

Research group	Gold precursor & Zeolite Y	Preparation procedure	Ref.
J. Fraissard	[Au(en) <sub>2</sub> ]Cl <sub>3</sub> (en: ethylenediamine) NH <sub>4</sub> (Na)Y (Si/Al = 2.7)	H(Na)Y : The zeolite NH <sub>4</sub> (Na)Y was heated in a stream of inert gas for 30 h with a low rate of temperature increase (12 K h <sup>-1</sup> ) up to 673 K and then held at this temperature for 10 h. Au/Y : [Au(en) <sub>2</sub> ]Cl <sub>3</sub> + 4 g of zeolite. stirred for 24 h at 60°C filtered dry at RT the sample was reduced in inert	28, 47
N. Bogdanchikova	[Au(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> HY (Si/Al <sub>2</sub> =5.6)	H(Na)Y: treatment of dried sample with 1 M NaNO <sub>3</sub> water solution for 24 h at room temperature. Au/Y : 30 ml of [Au(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> + 3 g of zeolite powder stirred for 24 h at RT wash with distilled water dried in air at RT	29, 30
G. C. Gates	Au(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (acac) (acac: C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> ) NaY	NaY : calcined at 573 K in flowing O <sub>2</sub> for 4 h and then evacuated at 10 <sup>-3</sup> Torr at the same temperature for 16 h. Au/Y : slurring Au(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (acac) with NaY in <i>n</i> -pentane at RT stirred either for 48 or 24 h dry by overnight evacuation (pressure <10 <sup>-3</sup> Torr). The resultant sample was treated in flowing He for 2 h at a temperature in the range of 373-573 K.	37,48,49

G. D. Stucky	AuPPh <sub>3</sub> Cl Zeolite, CBV600	0.25 mmol AuPPh <sub>3</sub> Cl + 0.125 mL of dodecanethiol in 20 mL of benzene to form a clear solution to which 2.5 mmol of <i>tert</i> -butylamine-borane complex was then added. The color of the mixture darkened gradually and became purple-red after stirring at 55 °C for 5 min. the mixture was sealed and cooled naturally in air upon the completion of reaction. The substrates in an aprotic solvent to create a homogeneous loading of the nanoparticles.	50, 51
Miki Niwa	HAuCl <sub>4</sub> NaY (Si/Al <sub>2</sub> =5.1) HY (Si/Al <sub>2</sub> =5.5)	100 mL of HAuCl <sub>4</sub> solution heated in a water bath at 70°C + 0.5 g of zeolite. The pH of the solution was adjusted at 6 by the addition of ammonia solution (2.8%) under vigorous stirring. The slurry continued to stir for an additional 1 h. After the filtration, the sample was washed with deionized water. Finally, it was dried in air at 60 °C for 3 h.	52
Our Lab.	HAuCl <sub>4</sub> HY (Si/Al <sub>2</sub> =5.2)	See chapter 3	2, 13, 23

#### 2-4-2 觸媒鑑定及分析

不同研究團隊鑑定金觸媒性質的方法列於 Table 2-4-2, 可由以往實驗室的鑑定方式與表中其他研究團隊的鑑定方法歸納得知金觸媒性質鑑定與分析的方法。金的載負量大多使用 AA 或是 ICP 測得溶解觸媒後的溶液濃度反推載負量, 由表中可以看到 N. Bogdanchikova 使用 EDS 來測金的含量。由於目前的研究尚無直接鑑定小於 1 nm 粒徑的儀器與方法, 金顆粒大小可使用 TEM 直接鑑定, 但只能看到 1 nm 以上的顆粒大小, 較小的顆粒可藉由 EXAFS 的 Au-Au 數量間接推算得知。金載負於 Y 上是在外部表面或內部的孔洞內, 可藉由金粒徑大小初步分別, 也可應用 <sup>129</sup>Xe NMR 比較載負前後吸附差異來辨別, 本實驗室曾使用 TPR 的還原溫度推測其座落的位置為外部、supercage 或是 sodilite cage 中。鑑定金價態的直接方法為

Table 2-4-2 Analysis method of Au/Y catalysts from different research group.

Research group	Instrument & Application
J. Fraissard	<p>TEM：顆粒大小及粒徑分佈</p> <p><math>^{129}\text{Xe}</math> NMR：吸附鑑定金顆粒是否載負在 Y 孔洞內</p> <p>Diffuse reflectance IR：鑑定吸附 CO 的金活性點來源 (<math>\text{Au}^0</math>、<math>\text{Au}^+</math>、<math>\text{Au}_n^{\sigma+}</math>)</p>
N. Bogdanchikova	<p>ICP &amp; EDS(from SEM)：金載負在擔體上的量 (wt%)</p> <p>TPR：金觸媒還原溫度及離子態量</p> <p>XPS：觸媒表面化學分析</p> <p>TEM：顆粒大小與粒徑分佈</p> <p>FTIR：鑑定吸附 CO 的金活性點來源</p> <p>UV-Vis：奈米金屬金顆粒表面電漿共振吸收峰</p>
G. C. Gates	<p>EXAFS：金鍵結元素且由周圍的鍵結數和距離推測其顆粒大小</p> <p>Au L<sub>3</sub>-edge XANES：金價態鑑定</p> <p>IR spectroscopy：鑑定吸附 CO 的金活性點來源</p>
G. D. Stucky	<p>TEM：顆粒大小與粒徑分佈</p> <p>XPS：觸媒表面化學分析</p> <p>XRD：金屬結晶與晶粒大小計算</p>
Miki Niwa	<p>ICP：金載負在擔體上的量 (wt%)</p> <p>Quick XAFS：較快速測得金鍵結元素且由周圍的鍵結數和距離推測其顆粒大小</p> <p>Au L<sub>3</sub>-edge XANES：金價態鑑定</p> <p>IR spectroscopy：鑑定吸附 CO 的金活性點來源</p>
Our Lab.	See chapter 3

Au L<sub>3</sub>-edge XANES 或藉由 IR 測 CO 吸附的金活性來源得知金的價態，而還原性質與金屬金的鑑定經由 TPR 和 UV-Vis 可得知。金觸媒的晶粒大小和擔體的結構鑑定可使用 XRD，化學組成可藉 XPS(ESCA)瞭解觸媒表面情況。

### 2-4-3 CO 氧化反應條件及結果

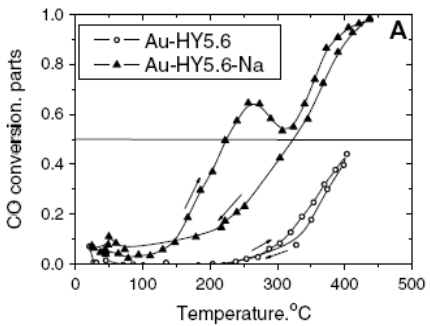
各研究團隊的 CO 氧化反應結果及其反應條件列於 Table 2-4-3 中，表中 Fraissard 和 Stucky 的論文中並未提及應用於 CO 氧化反應的實驗結果。由表中可得知各個反應條件並不完全相同，也因為製備程序上的差異，在反應的前處理上也有處理氣體和溫度上的不同。以本實驗室的反應條件為基準，無經過高溫鍛燒或氫氣前處理，反應溫度為 0°C，總金量為 0.0006 g，反應氣體流速為 33 ml/min (1%CO + air)，CO 起始轉化率為 0%經過一段時間反應後(0.5~4 h)，轉化率最高達 97%，隨後隨著反應時間增加觸媒活性衰退，在反應 24 h 後趨於穩定大約為 50%。相較於表中其他研究結果，以 0°C 反應來說，本研究製備的 Au/Y 活性比 Bogdanchikova 和 Miki Niwa 所製備的觸媒來的好。在 Gates 的研究中顯示和本研究相同的結果，Au/Y 觸媒雖然在一開始有高反應性，但是隨反應時間增加其活性有明顯的衰退，但比較後本研究所製備的 Au/Y 觸媒最高和穩定的轉化率較高。結論，綜合比較後可以發現，本實驗室以較簡便的製備方法，不需高溫還原或真空乾燥等耗費的過程，即可製備出粒徑小且反應性好的 Au/Y 觸媒，反應活性為這些研究團對中最好的。

### 2-5 本研究實驗流程

根據上述的文獻回顧和本實驗室既有的研究經驗得知，金溶液中的金離子的性質會影響 Au/Y 觸媒的反應活性，且 Au/Y 觸媒的載負機制是目前尚待討論的部分。除此之外，小尺寸的金顆粒在反應過程中穩定性不佳也是亟待解決的問題，因此，本研究分別探討 HY 表面處理及 Au/Y 觸媒製備過程各變因對 Au/Y 觸媒反

應性的影響，期望製備出反應性好且穩定的觸媒，藉由各種變因的影響，提出較適當的參數，進而提出金載負在 Y 上機制。本研究的實驗流程如 Figure 2-5-1 所示。

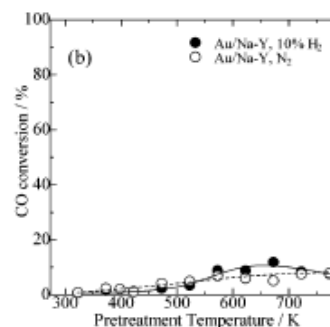
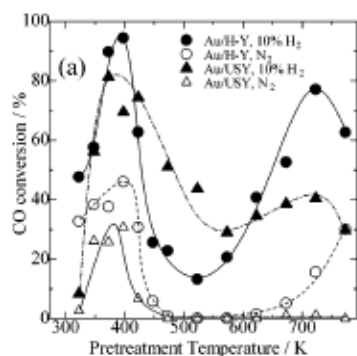
Table 2-4-3 CO oxidation conditions for catalytic test of Au/Y catalyst from different research group.

Research group	Conditions of CO oxidation	Results & comment
J. Fraissard	-	-
N. Bogdanchikova	<ul style="list-style-type: none"> <li>&gt; Freshly prepared sample (0.1 g) was preheated at 250°C in oxygen flow for 30 min.</li> <li>&gt; Catalytic tests with composition: 1 vol.% CO and 1 vol.% O<sub>2</sub> in He with a flow rate of 40 ml/min.</li> <li>&gt; Catalytic runs were performed with temperature increase and decrease within a range of 25~500 °C with a ramp of 5 °C /min.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>&gt; Gold nanoparticles (1.5–5 nm) are characterized by activity at high temperature.</li> <li>&gt; Gold clusters display activity in low-temperature region, but only after sample pretreatment in He at 500 °C.</li> <li>&gt; Nanoparticle active sites are stable during reaction, in contrast with cluster active sites.</li> </ul> 
G. C. Gates	<ul style="list-style-type: none"> <li>&gt; Mixture of CO + O<sub>2</sub> (<math>P_{CO}=P_{O_2}=11.7</math> Torr, in excess He)</li> <li>&gt; At 298 K and atmospheric pressure, catalytic formation of CO<sub>2</sub></li> <li>&gt; The total feed flow rate was 100 mL (NTP) min<sup>-1</sup>.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>&gt; The support alone was inactive, the activity is attributed to the gold.</li> <li>&gt; Initial CO conversions of ~40% were observed when the mass of catalyst was the standard (0.30 g)</li> <li>&gt; The CO conversion decreased to values &lt;5% after 15 min of time on stream (TOS) and then remained nearly constant.</li> <li>&gt; TOF = <math>3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}</math></li> </ul>
G. D. Stucky	-	-

Miki Niwa

- > A 0.1 g portion of Au/zeolite (60~80 mesh)
- > pretreated with 10% H<sub>2</sub> (N<sub>2</sub> balance, 30 mL min<sup>-1</sup>) or N<sub>2</sub> (30 mL min<sup>-1</sup>) at different temperatures for 0.5 h. The catalyst was cooled to 273K using an ice bath prior to the reaction.
- > A gas mixture of 1% CO and 20% O<sub>2</sub> diluted with N<sub>2</sub> was fed into the catalyst under atmospheric pressure.
- > The total flow rate was 33 mL min<sup>-1</sup>.

- > The adsorption of CO was confirmed to take place on the surface of Au.
- > The catalytic performance of Au loaded on H-Y and USY was significantly sensitive to the pretreatment temperature.
- > The catalytic activity was enhanced by the addition of H<sub>2</sub> in the pretreatment.
- > In contrast to the Au/H-Y and Au/USY, the activity of Au/Na-Y was quite low, regardless of the temperature and the kind of flowing gas in the pretreatment.



Our Lab.

- > Carbon monoxide oxidation was carried out at 0°C under atmospheric pressure.
- > The catalysts containing 0.0006 g of gold were directly used without any pretreatment.
- > Flow rate = 33 ml/min (1%CO)

- > For the preparation of Au/Y with high CO oxidation activity, a gold solution with H(Na)Y and with initial gold concentration around  $1.46 \times 10^{-3}$  M, solution pH at 6, a solution temperature around 80°C and mixing time for 1 h are recommended.
- > CO conversion<sub>(Max)</sub> = 100%, conversion decreased to values ~50% after 18 h of time and then remained nearly constant.



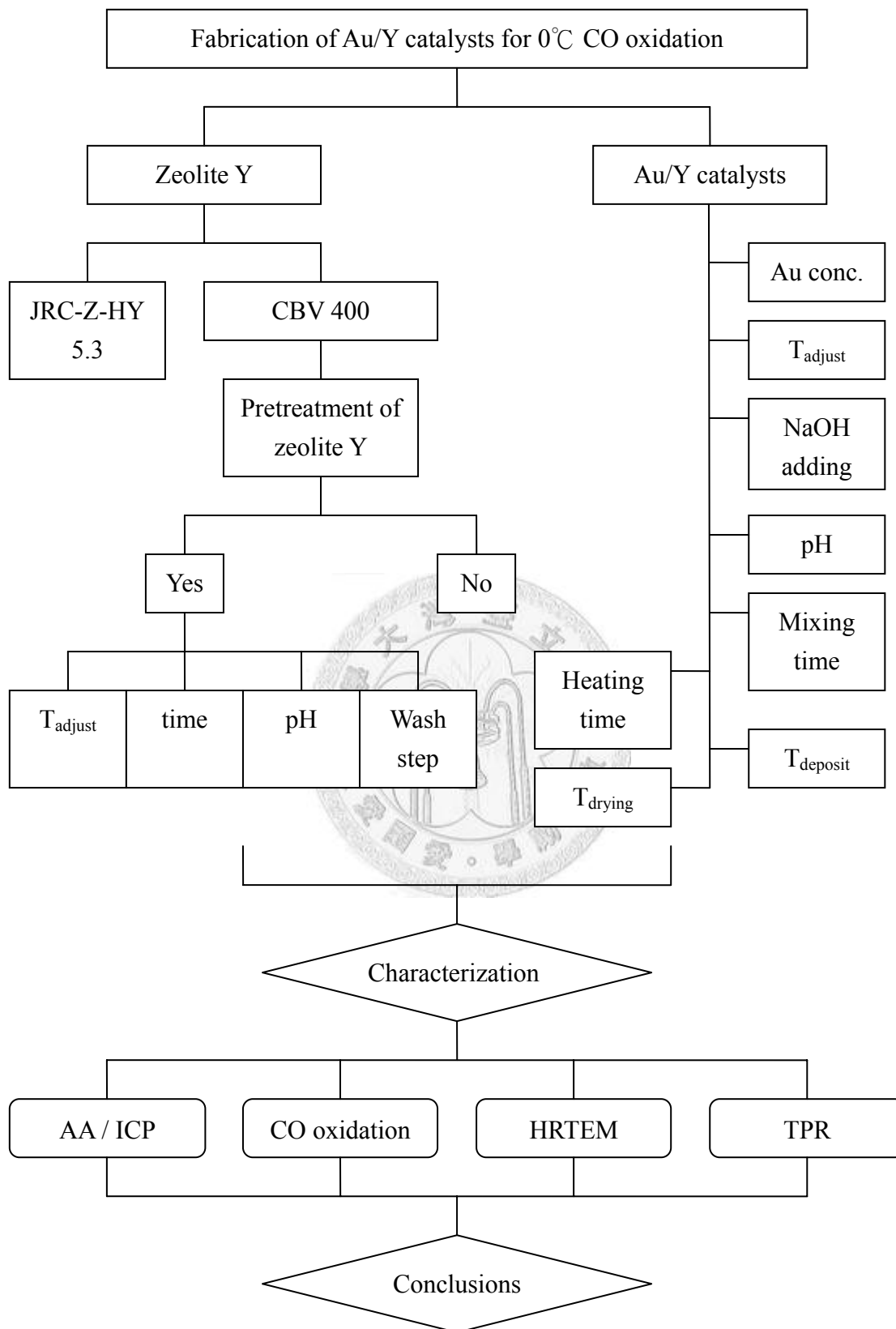


Figure 2-5-1 Schematic diagram of experimental processes.

### 第三章 實驗與鑑定方法

#### 3-1 實驗藥品和器材

##### 3-1-1 實驗藥品來源

Chemicals		Formula	Purity or Concentration	Source
Chinese	English			
氯化金酸	Chloroauric acid	$\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	99.5%	Merck
	Zeolite Y			
	HY (CBV 400)	$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	—	ZEOLYST (太欣實業代理)
沸石 Y	LOT#40011081311			
	Zeolite Y			
	HY (JRC-Z-HY5.3)	$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	—	C. C. I (Supplier)
氫氧化鈉	Sodium hydroxide	$\text{NaOH}$	0.1N	ACROS
氫氧化鈉	Sodium hydroxide	$\text{NaOH}$	1N	ACROS
氫氯酸	Hydrochloric acid	$\text{HCl}$	37%	ACROS
硝酸	Nitric acid	$\text{HNO}_3$	65%	ACROS
氫氟酸	Hydrofluoric acid	$\text{HF}$	48%	Riedel-deHaën
石英	Quartz	$\text{SiO}_2$	—	Merck
硝酸鈉	Sodium Nitrate	$\text{NaNO}_3$	—	Janssen Chemical 藥理化學株式會社
金標準液	Gold standard solution	—	1mg/ml Au in 0.5N HCl	ACROS

鈉標準液	Sodium standard solution	—	1mg/ml Na in 0.5N HNO <sub>3</sub>	Merck
鋁標準液	Aluminum standard solution	—	1mg/ml Al in 0.5N H	ACROS
矽標準液	Silicon standard solution	—	1mg/ml Si in 2% NaOH	ACROS
碳化矽	Silicon Carbide LOT# 620-Q	SiC	-100 mesh	STREM CHEMICALS
緩衝液	Buffer solution pH =4.0, 7.0, 10.0	—	—	Yakuri pure chemical

### 3-1-2 反應氣體來源

Gas		formula	Source	Purity
Chinese	English			
一氧化碳	Carbon monoxide	CO	San-Fu	99.99%
氦氣	Helium	He	豐明興業有限公司	99.99%
空氣	Air	Air	豐明興業有限公司	99.99%
氫氣/氮氣	Hydrogen/Nitrogen	H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	豐明興業有限公司	99.99%
液態氮	Liquid Nitrogen	LN <sub>2</sub>	San-Fu	—
氮氣	Nitrogen	N <sub>2</sub>	豐明興業有限公司	99.99%

### 3-1-3 實驗使用器材

Apparatus		Brand/Specification
Chinese	English	
pH 值測量儀	pH meter	METTLER TOLEDO InLab Routine Pro 51343054
攪拌/加熱板	Stir/hot plate	Corning
烘箱	Oven	Channel V030
抽氣過濾設備	Suction filtration	EYELA A-3S

### 3-2 Au/Y 觸媒製備

本研究使用沸石 HY 為擔載金觸媒的擔體，以離子交換方法使金離子載負於其上製備出 Au/Y 觸媒。參考本研究室過去製備方法得知，溶液 pH 值和 HY 擔體上經過 Na 離子的交換皆是影響金載負量和反應活性的重要因素，所以在本研究中會針對擔體 HY 表面處理程序中不同的變因作探討。由於金觸媒前趨物為氯化金酸( $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )，為了避免氯毒化金觸媒，在製備觸媒過程中會加入氫氧化鈉溶液，用氫氧基( $\text{OH}^-$ )來取代氯離子( $\text{Cl}^-$ )，所以需調整溶液 pH 值，找出適當的製備方法。以下分做擔體 HY 與 Au/Y 觸媒的製備程序。

#### 3-2-1 擔體 HY 表面處理程序

本研究使用 Y-type zeolite HY (CBV 400)， $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3 = 5.1$ ， $\text{Na}_2\text{O} = 2.8 \text{ wt}\%$  做擔體使用，經由下列程序使  $\text{Na}^+$  與 HY 上的  $\text{H}^+$  進行離子交換，如 Figure 3-2-1 所示。

1. 以陶鉢秤取約 5g 的沸石 HY 放入鍛燒爐中，以  $4^\circ\text{C}/\text{min}$  的升溫速率，由室溫升溫到  $550^\circ\text{C}$  持溫 12h 空氣鍛燒後自然降溫，去除一些有機污染物。
2. 以 500ml 的玻璃錐形瓶調配 1 M  $\text{NaNO}_3(\text{aq})$  溶液 400 ml，記錄其 pH 值。

3. [控溫步驟] 調整溫控器使溶液溫度由室溫上升至  $30^{\circ}\text{C}$  且穩定持溫至設定時間，如在室溫下表面處理即不需此步驟。
4. 取 4g 已鍛燒好的沸石 Y，加入 400 ml 的  $\text{NaNO}_{3(\text{aq})}$  溶液中，記錄其 pH 值。
5. [pH 值調整] 慢慢滴加 1 N  $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$  調整溶液的 pH=6，表面處理至設定的時間，一般設定為 24h，在本研究中將比較不同處理時間對擔體表面性質的影響。方法為慢慢滴加鹼液至溶液中，一旦超過 pH=6 就停止加入，待 pH 降至 6 以下，再滴加鹼液使 pH=6。
6. 表面處理時間結束後，停止攪拌靜置 30 分鐘記錄 pH 值。抽氣過濾乾燥，記錄濾液 pH 值。抽氣過濾隔夜後，將濾餅放入於  $60^{\circ}\text{C}$  烘箱乾燥 6 小時即可收集擔體粉末存放備用。

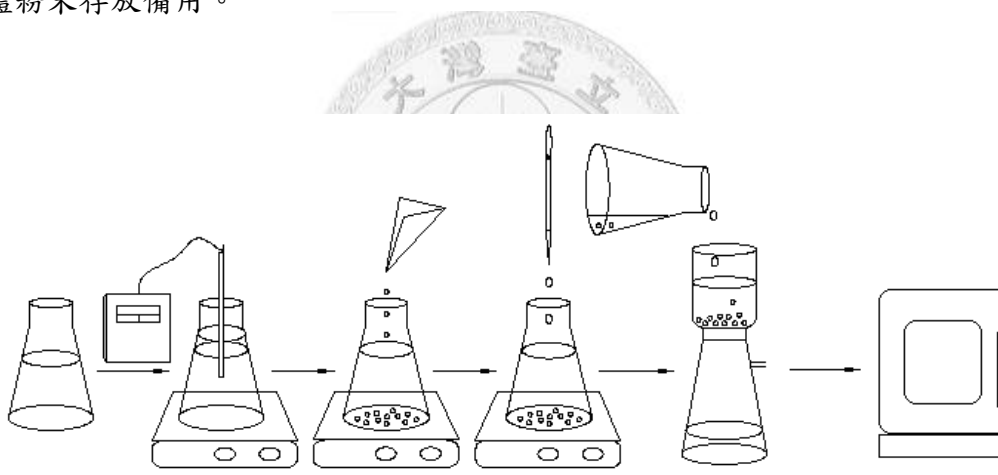


Figure 3-2-1 Schematic procedure of pretreatment of zeolite Y.

### 3-2-2 Au/Y 觸媒製備程序

本研究的 Au/Y 觸媒使用經過表面處理後的沸石 Y 為擔體擔載金觸媒。詳細製備流程如下所述，圖示為 Figure 3-2-2。

1. 在製備金觸媒前，需先使用 AA 測量氯化金酸金母液濃度。
2. [金溶液濃度] 取金母液適當量，加入 230 ml 的去離子水於 250 ml 錐形瓶中，配置成  $1.6 \times 10^{-3} \text{ M}$  的金溶液。

3. [控溫步驟] 調整溫控器使溶液溫度由室溫上升至 30°C 且穩定持溫至設定時間，如在室溫下調整即不需此步驟。
4. [pH 值調整] 將 0.1 N NaOH<sub>(aq)</sub> 滴入上述金溶液，在此研究中分為兩種，慢慢滴加及一次滴加。慢慢滴加指的是滴加過程中只要超過設定值及停止加入，待溶液 pH 值降低於設定值再加入鹼液，慢慢滴加至設定值及設定時間。一次滴加方法是依照實驗室的經驗值，將設定好可取代 3.2 個氯的鹼液量一次加入溶液中，待至設定時間為止記錄其 pH 值變化。
5. 待設定的調整時間達到，加入 2g 的擔體沸石 Y，攪拌溶液且記錄 pH 值。
6. [升溫載負] 調整溫控器，使溶液由上述控溫調整 pH 值的溫度，約 30°C，升溫 40 min 至 80 °C，持溫 1 h 後降溫 1.5 h。降溫後，停止攪拌，靜置且持續降溫 0.5 h 使觸媒沈澱以利過濾。
7. [過濾水洗] 抽氣過濾溶液上層澄清液，收集濾液且記錄濾液 pH 值。抽氣過濾剩餘溶液，過濾完後使用 1000ml 去離子水慢慢沖洗濾餅，抽氣過濾隔夜約 18h。
8. [乾燥樣品] 將濾餅取下放置於陶鉢中，本研究分做幾種不同的乾燥方法，其中一種為放入 60°C 烘箱中乾燥 6h，另一種為在 60°C 烘箱中保持飽和水蒸汽壓乾燥 6h，第三種為室溫下不照光乾燥約 6~12h，視天氣溫度和濕度乾燥時間長短不同。
9. [收集樣品存放] 結束乾燥後將觸媒用瑪瑙鉢磨成細粉，存放於用黑膠帶纏好不透光的玻璃瓶中，放置於冰箱冷凍室或一般室溫存放。

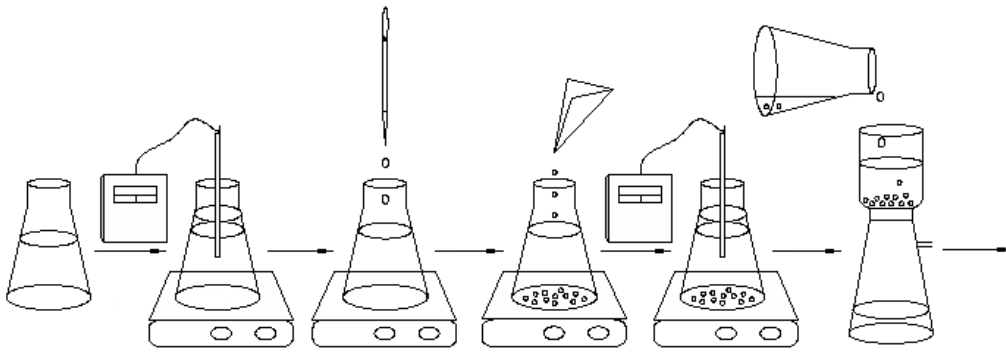


Figure 3-2-2 Schematic diagram of Au/Y preparation procedure.

### 3-3 觸媒鑑定

#### 3-3-1 原子吸收光譜 (AA)

本研究中樣品的金、鈉元素含量以機型 GBC 906 原子吸收光譜儀 (atomic absorption spectroscopy) 量測，其原理是將待測物中所含之金屬經過火焰熱能原子化，原子吸收由中空陰極射線管所放出之特定波長的光能量，電子由基態躍遷至激發態。其中由於原子濃度與輻射能吸收量遵守比爾定律(Beer's Law)，即原子濃度與吸收度成正比，可以測定其吸光度再換算出濃度。進行元素分析方法即先製備在待測濃度範圍內，由稀至濃 4~5 瓶標準液，用以製備出校正曲線，待測物樣品濃度即可藉校正曲線中吸收度與濃度的關係，推測出待測物品的濃度。標準液及帶測樣品溶液配置方法如下：

1. 金元素分析：本機型的 Au 光源測量濃度範圍為 3.5 ppm ~ 14 ppm。取待測觸媒粉末加入王水靜置溶解隔夜後，再加入 1wt%HF 靜置溶解隔夜，最後加入去離子水稀釋配成待測溶液。標準液：根據本實驗室的研究經驗，針對 Au/Y 之金載負量量測，標準液的背景需與待測物相似才會有高準確性，所以標準液的配置也需加入適當比例的擔體、王水及 HF，再以購得之 ACROS 金標準原液(1000ppm)以去離子水稀釋，使得標準液的金濃度在待測範圍之內，本研究將標準液稀釋成四種濃度。

2. 鈉元素分析：本機型的 Na 光源測量濃度範圍為 0.18 ppm ~ 0.7 ppm，研究中用以分析擔體沸石 Y 之 Na 含量。待測粉末加入 1wt%HF 靜置溶解隔夜後加入去離子水稀釋成待測溶液。而標準液的配置較為簡單，直接以購得之 Na 標準原液(1000ppm)以去離子水稀釋兩次，配置成濃度在待測範圍內之四瓶由稀至濃的標準液。

AA 測定時，需先以四種濃度的標準樣品做「濃度對吸收度」校正曲線，確定校正曲線的 R-square 值大於 0.995 才可繼續進行待測樣品的量測。測定出樣品吸收度後，藉由校正曲線以內差法反推待測樣品濃度。為求量測結果精準，以及確定樣品和儀器的穩定性，每種待測樣品會測試兩次或兩次以上，最後取其平均值。

### 3-3-2 感應耦合電漿-原子放射光譜分析 (ICP-AES)

本研究擔體中的 Al、Si 元素含量以 ICP-AES 來進行量測，其機型為 Kontro, Plasmakon Model S-35, ICP-AES。其操作原理為將樣品霧化後，所形成的氣膠 (Aerosol) 藉由載送氣流輸送至電漿焰炬，經由無線電波(Radio-frequency)感應耦合電漿的加熱，將各待測元素激發。由各激發原子或離子所發射出的光譜線，經由光柵(Grating)分光，分解出各特定波長的發射譜線。再由光檢器(Photosensitive devices)偵測各譜線的強度。樣品測量方法與 AA 相同，需先配置標準液且加入與待測背景相同之王水與 HF，待測樣品需先用王水和 HF 溶解稀釋。

### 3-3-3 高解析穿透式電子顯微鏡 (HRTEM)

本研究中使用 HRTEM 來觀察觸媒中金觸媒的顆粒大小和其在擔體上的分佈狀況，其機型為 Tecnai G2。電壓為 200 kV。觸媒在鑑定前，需先以 95%酒精作為分散劑，以超音波震盪器分散約 5 分鐘後，取上層懸浮液滴於鍍有碳膜的銅網上。待銅網表面液體蒸散乾燥後，再置入 HRTEM 儀器中進行鑑定。



### 3-3-4 X-ray 電子光譜 (XPS)

本研究用 XPS 來分析觸媒表面上金的鍵能(Binding Energy, BE)和原子與離子比例，其機型為 PHI 1600 ESCA spectrometer，X-ray 光源為 Al/Mg dual anode，並配有 charge compensating electron gun，量測槽的真空度可達  $5 \times 10^{-8}$  N/m<sup>2</sup> 以下。在測量前，先將待測樣品壓成錠狀，於室溫下真空度約  $10^{-6}$  torr 系統中放置兩天以去除樣品吸附的水。XPS 量測於室溫下進行，BE 測量結果皆以 284.6 eV 下的 C<sub>1s</sub> 軌域為基準。

### 3-3-5 程溫還原 (TPR)

程溫規劃還原系統如 Figure 3-3-1 所示，用來鑑定金觸媒的還原溫度，瞭解觸媒與擔體間互相作用的資訊。其原理主要是利用氣體通過 TCD 參考端和測量端，因氫氣的消耗使 TCD 產生訊號，輸出訊號與程溫的溫度構成 TPR 圖譜。實驗進行取約 0.05g 的觸媒，以石英棉填充固定於石英管中，通入 30ml H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>(1vol%H<sub>2</sub>)的還原氣體，以 10°C/min 的升溫速率由 30°C 升至 700°C，過程中為了防止樣品上因還原脫附出的水氣干擾 TCD 的訊號，在系統中 U 形管部分以丙酮冰(約-80°C)去除水氣。TCD 的操作溫度為 150°C，電流設定為 80Ma。

### 3-4 觸媒活性測試

測試觸媒活性反應系統如 Figure 3-4-1 所示。反應活性測試以 0.0006g 金量為基準，將觸媒用石英棉固定於玻璃反應器內，反應溫度以恆溫水槽固定於 0°C，反應壓力為 1 atm，氣體流速為 33 ml/min 的空氣與一氧化碳混合氣體(1 vol% CO)。

反應產物以 Shimadzu GC-8A(TCD 型)的氣相層析儀分析，其內使用 60/80 mesh，15 ft × 1/8 in.，Carboxen<sup>TM</sup>1000 之層析管柱用以分析 O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、CO、CO<sub>2</sub> 含量。GC 流經的氣體為經過除水除氧裝置，流速 25 mL/min 之高純度 He。分析氣體步驟為：

1. 注入樣品前先將管柱溫度降至 40°C。
2. 抽取樣品氣體約 8ml，壓縮後取 2ml 注入層析儀分析。
3. 待約 7 分鐘後，積分儀中 CO 的訊號出現，以 10°C/min 升溫速率由 40°C 升溫至 200°C，以分離出 CO<sub>2</sub>。
4. 一個樣品分析總共費時約 20 分鐘。

反應轉化率的定義如下：

$$\text{CO conversion \%} = \frac{CO_2}{CO_{inlet}} \times 100\%$$

$$CO_{inlet} = CO_{outlet} + CO_2$$



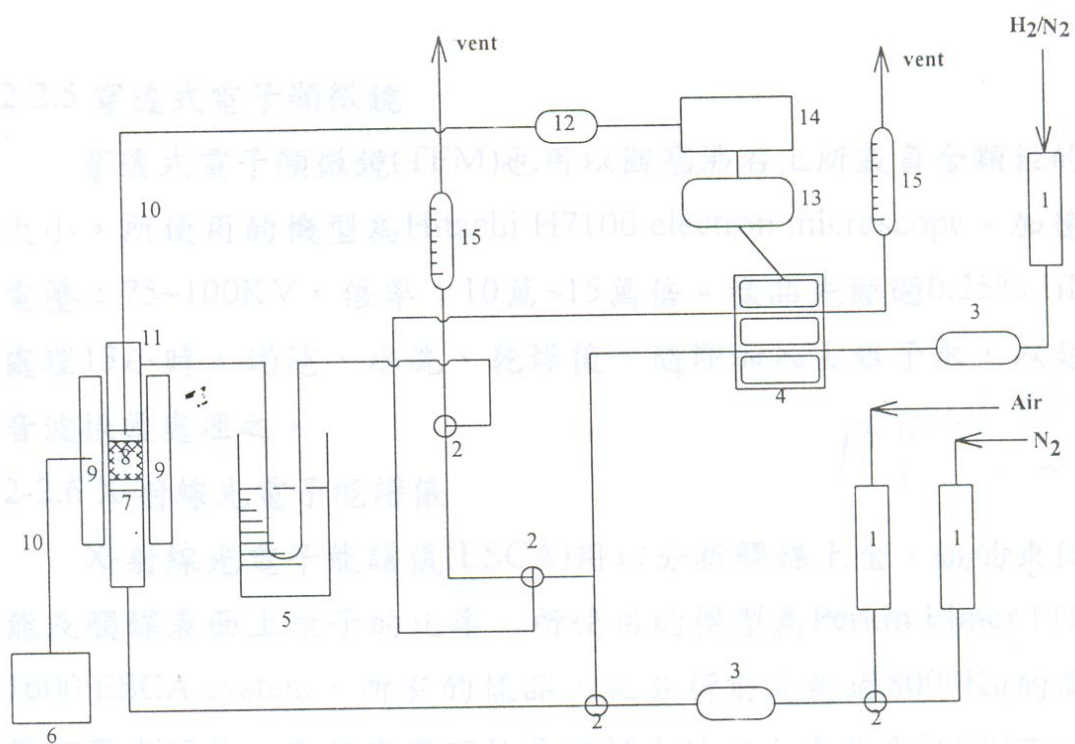


Figure 3-3-1 Schematic diagram of TPR system.

- |                               |                                         |
|-------------------------------|-----------------------------------------|
| 1. Molecular sieve 4A         | 9. Furnace                              |
| 2. Three-way ball valve       | 10. Thermocouple                        |
| 3. Mass flow meter            | 11. Quartz tube                         |
| 4. TCD                        | 12. Thermocouple to millivolt converter |
| 5. Liquid/Solid Acetone bath  | 13. TCD controller                      |
| 6. PID temperature controller | 14. Personal computer                   |
| 7. Quartz wool                | 15. Bubble flow meter                   |
| 8. Catalyst                   |                                         |

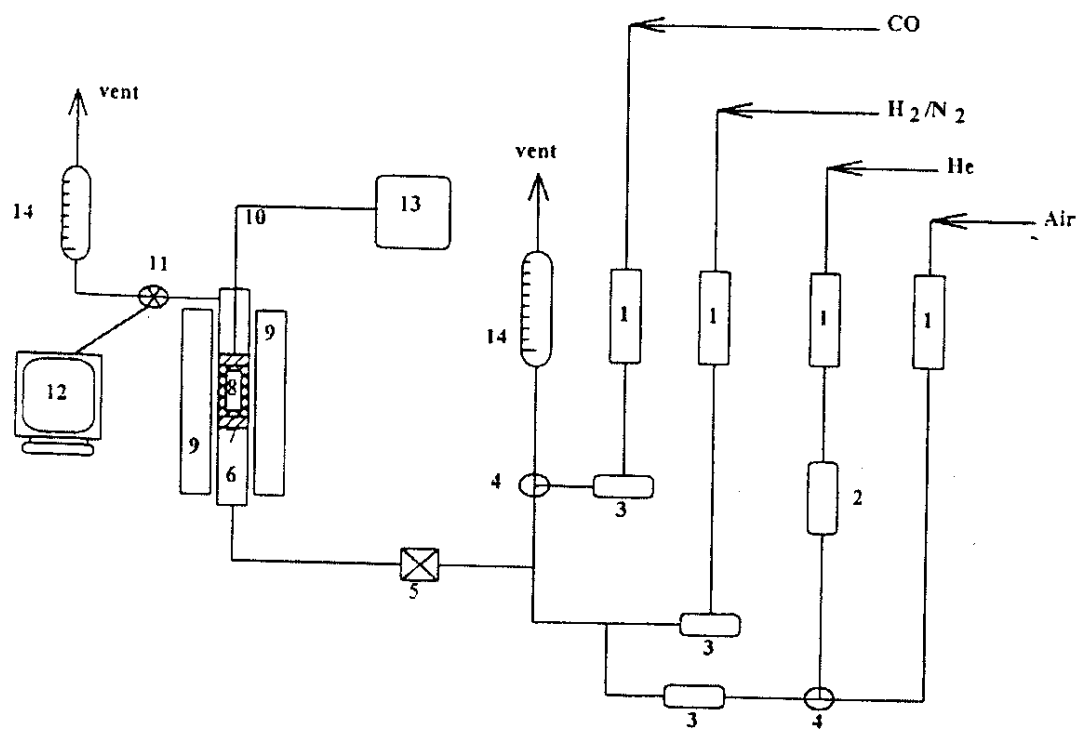


Figure 3-4-1 Schematic diagram of CO-oxidation system.

1. Molecular sieve 4A
2. OMI-1 indicating purifier
3. Mass flow meter
4. Three-way ball valve
5. Mixer
6. Quartz tube
7. Quartz wool
8. Catalyst
9. Furnace or Cooler
10. Thermocouple
11. Sampling
12. GC
13. PID temperature controller and readout
14. Bubble flow meter

## 第四章 研究結果

### 4-1 擔體 HY 的表面處理

擔體的表面酸鹼性質會影響載負金觸媒的能力，在之前林俊男學長的研究中可以很明顯的比較出，單純只有鍛燒的擔體 HY 與經過  $\text{NaNO}_{3(\text{aq})}$  和  $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$  表面處理後的擔體  $\text{H}(\text{Na})\text{Y}$ ，會有不同的金載負量<sup>[2]</sup>。由於沒有經過表面處理的擔體沸石 HY 表面氫離子(proton)較多，氫離子本身是聚合反應的觸媒，所以在以往的經驗中，金觸媒載負於沒有經過表面處理之 HY 上，經由 TEM 的鑑定其金觸媒顆粒較大因而反應活性較低。所以在本研究中更深入及仔細的去探討，不同的擔體表面處理過程及製程參數對擔體表面性質的影響，以及其如何影響金觸媒的載負機制。將探討擔體表面處理過程中的時間、溫度和表面處理後加入水洗的過程，對金觸媒載負的量以及對催化 CO 氧化活性的影響。最後還應用日本來的 HY 參考沸石(JRC-Z-HY5.3)與本研究使用向太欣實業購買 ZEOLYST 公司生產的 HY 沸石(CVB400)做比較，由兩者擔體結晶性的不同，以瞭解是否對觸媒活性造成影響。本研究中 HY 表面處理的各種條件列於 Table 4-1-1。

#### 4-1-1 HY 的表面處理對 Au/Y 的影響

Table 4-1-2 列出經表面處理後各沸石的金屬含量，及製備出 Au/Y 後金的載負量，各 HY 的表面處理詳細條件則列於 Table 4-1-1。由 Table 4-1-2 中的結果可以發現，使用  $\text{NaNO}_{3(\text{aq})}$  和  $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$  表面處理 HY 後，沸石 Y 上的 Na 含量明顯增加，證實了 HY 的表面處理使溶液中  $\text{Na}^+$  與 Y 上的  $\text{H}^+$  做離子交換成為  $\text{H}(\text{Na})\text{Y}$  沸石。除此之外，在表中還可以發現，隨著處理時的 pH 值由 5.5 升高為 6，鹼溶液  $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$  用量漸增，Y 上的 Na 含量也隨之上升。HY 經表面處理後的  $\text{H}(\text{Na})\text{Y}$ ，與未經表面處理的 HY(sample 080314)比，能使 Au/Y 具較高的金載負量，且溶液中金離子載負的百分比也較高。各前處理條件中，以 HY 表面處理至 pH=5.5 所製備的 Au/Y 具最多的金載負量。在 Table 4-1-2 中選出三個具代表性的樣品，進一步比較 HY

Table 4-1-1 Different pretreatment conditions of HY and the conditions for the preparation of Au/Y catalysts.

Sample No. <sup>a</sup>	Pretreatment of Zeolite Y <sup>b</sup>				Preparation of Au/Y <sup>c</sup>			
	pH	time (h)	T <sub>adjust</sub> (°C)	Wash	Au concentration (M)	pH	Mixing time (h)	T <sub>dry</sub>
070807	6	24	30	N	1.61E-03	6 (6.12)	24	60
080203	6	3	16	N	1.60E-03	6 (5.98)	24	RT
080213	5.5	24	14	N	1.58E-03	6 (6.00)	24	RT
080215	6	48	19	N	1.60E-03	6 (6.00)	24	RT
080227	6	24	16	N	1.55E-03	6 (5.85)	24	RT
080229	6	24	30	Y	1.58E-03	6 (6.00)	24	RT
080314(60)	-	-	-	N	1.62E-03	6 (6.27)	24	60
080314(RT)	-	-	-	N				RT
080331(60w)								60w
080331(RT)	6	24	30	N	1.60E-03	6 (5.97)	24	RT
080331(RTw)								RTw
080511(60w)								60w
(JRC-Z-HY5.3(6))	6	24	30	N	1.59E-03	6(5.98)	24	
080511(RT)								
(JRC-Z-HY5.3(6))								RT

<sup>a</sup>Au/Y 樣品代號以製備日期為主。以 070807 為例，07 代表 2007 年 8 月 7 日製備，其後的刮號表明備註：(60)及(60w)分別表示 60°C 烘箱乾燥，w 表示烘箱中保持飽和水蒸氣壓，(RT)表示室溫不照光乾燥。除了最後兩列中的 HY 是日本來的參考沸石(JRC-Z-HY5.3(6))外，其餘是向太欣實業購買 ZEOLYST 公司生產的 HY 沸石(CVB400)。

<sup>b</sup>HY 表面處理製程中的各變因，pH 代表溶液酸鹼度，time (h)是表面處理時間(小時)，T<sub>adjust</sub> (°C)是表面處理液的攝氏溫度，wash 指的是 HY 鹼處理後，過濾時以去離子水沖洗 Y 濾餅，N 表示沒有，Y 表示有經過去離子水洗步驟。

<sup>c</sup>Au/Y 觸媒製程中的各變因，Au concentration 為金濃度起始濃度，以 1.60E-03 為例，其代表為 1.60×10<sup>-3</sup>M。pH 值為金溶液調整後的酸鹼度，皆設定為 pH=6，刮號內的為實際實驗值。Mixing time (h)表示將鹼液一次滴加取代 3.2 個氣的

經驗量後混合攪拌時間(小時)，皆為 24 小時。T<sub>dry</sub> 代表乾燥觸媒的溫度，RT 是 room temperature 的簡寫，代表在室溫中不照光乾燥，60、60w 分別表示 60°C 烘箱乾燥，w 表示烘箱中保持飽和水蒸氣壓。

的表面處理及表面處理液之 pH 值對 Au/Y 製備程序的影響，三個樣品分別是：sample 080314(HY 未表面處理)，sample 080213(HY 經 pH5.5 表面處理液)，及 sample 080227(HY 經 pH6.0 表面處理液)。各樣品中金的載負量，以及製備的起始金溶液中的金離子有多少百分比可以載負於擔體上，則詳列於 Table 4-1-3 中。由結果可知表面處理及表面處理液之 pH 值，會對起始金溶液中的金離子有多少百分比可以載負於擔體上，及對 Au/Y 上金的載負量都有明顯的影響。另外製備各樣品的過程當中，發現 pH=6 的金溶液中加入沸石擔體後，溶液 pH 值變化的程度與過程也受沸石表面處理的影響。研究中發現，未經表面處理的 HY 丟入金溶液後，溶液 pH 值不會變；但經過 pH=5.5 表面處理後的 H(Na)Y 加入後，會使溶液 pH 值些微上升；而經過 pH=6 表面處理後的 H(Na)Y 加入後，更使得金溶液 pH 值上升至接近 7。這顯示了在金觸媒載負於擔體上的過程中，擔體表面的 Na 會與金溶液作用，因此會影響溶液的酸鹼值，進而影響沸石上金離子的載負能力。

Table 4-1-2 Metal loading of zeolite Y after pretreatment and Au loading in Au/Y, on which Y was pretreated in solution under different conditions.

Sample No.	Pretreatment of Zeolite Y		Metal loading in pretreated Y (wt%) <sup>b</sup>		Au loading in Au/Y (wt%) <sup>c</sup>	
	Conditions	NaOH <sub>(aq)</sub> (g) <sup>a</sup>	Na	Al	Au <sub>(60-dried)</sub>	Au <sub>(RT-dried)</sub>
080314	calcined	-	1.47	10.08	0.95	0.54
080213	pH=5.5, 24h, 14°C	1.1888	4.47	8.89	-	1.87
080203	pH=6, 3h, 16°C	1.6739	5.99	8.88	-	1.04
080227	pH=6, 24h, 16°C	2.0070	5.29	8.69	-	1.17
080215	pH=6, 48h, 19°C	1.9096	5.08	8.78	-	1.23
080331	pH=6, 24h, 30°C	2.1834	5.74	8.85	0.99	0.62
080229	pH=6, 24h, 30°C 水洗	2.1442	2.87	9.82	-	0.13

- <sup>a</sup> 沸石 HY 表面處理時的鹼液用量，單位為公克(g)。
- <sup>b</sup> 沸石 HY 經表面處理後的 Na 與 Al 金屬含量，尚未經過金觸媒載負程序。
- <sup>c</sup> 以鍛燒後的 HY 及經過表面處理後的 H(Na)Y 製備的 Au/Y 觸媒，用 60°C 或 RT 乾燥觸媒後測得其金載負量。

Table 4-1-3 也列了對 CO 氧化反應的影響，詳細結果則顯示於 Figure 4-1-1。從結果中以 CO 最高轉化率來做比較，可發現金觸媒載負於經過表面處理後的 H(Na)Y，與載負於未經表面處理的 HY 做比較，是經表面處理後的具較高的催化活性。在 Figure 4-1-1(b)的比較中可進一步發現，金觸媒擔載在表面處理至 pH=5.5 和 pH=6 擔體的活性較高，而金觸媒擔載在未經處理的活性則較低，而且需較長的時間才能達到最高轉化率。Figure 4-1-2 為比較 HY 表面處理對載負之金觸媒顆粒大小的 HRTEM 鑑定結果，從結果中可明顯比較出金觸媒載負在未經表面處理的 HY 上，顆粒明顯較大且分佈不均，推測大部分的金離子載負於沸石 Y 的外部表面積，並非載負於 Y 的孔洞結構內。TPR 的鑑定結果顯示於 Figure 4-1-3，金觸媒載負在未經表面處理的 HY，相較於載負在經過表面處理至 pH=5.5 和 pH=6 的，其還原溫度最低，證實載負於外部表面積上的金觸媒受熱後相較於載負於內部孔洞結構的最易還原。在結果中進一步觀察到，金載負於表面處理至 pH=5.5 的 H(Na)Y 上，其還原溫度較表面處理至 pH=6 的低，綜合上述表面處理液之 pH 值對 Au/Y 金載負量的影響得知，金觸媒載負於表面處理至 pH=5.5 的 H(Na)Y 上的金顆粒較小，因此其還原溫度較低。

在第二章文獻回顧中提到，Bogdanchikova 經過 TPR 和 UV-Vis 的鑑定研究證實，相較於載負在 HY 上的金觸媒，載負於 H(Na)Y 上的金離子較易還原成金屬金，顯示擔體上的 Na 的確扮演著電子提供者的角色，Au/H(Na)Y 的反應活性比 Au/HY 高許多<sup>[30]</sup>。但是，本研究比較經過表面處理後的 HY 上，Na 含量對 Au/Y 觸媒反應活性的影響顯示，載負在未經表面處理 HY 上的金離子較易還原成金屬金，這



是本研究和 Bogdanchikova 研究結果不同之處。不過，本研究 Au/Y 反應結果證實，金觸媒載負於經過表面處理後的 HY(Au/H(Na)Y)，與載負於未經表面處理的 (Au/HY) 做比較，是經表面處理後的具較高的催化活性，這是與 Bogdanchikova 實驗結果相同之處。

沸石 Y 上  $H^+$  和  $Na^+$  對 Au/Y 製備過程的影響，經 Miki Niwa 的研究比較兩種擔體沸石，H 型沸石 Y (HY) 與 Na 型的沸石 Y (NaY)，結果顯示  $H^+$  可能扮演著使金觸媒均勻分佈於擔體上的角色<sup>[52]</sup>。相較於 Au/NaY 觸媒，Au/HY 上的金顆粒分佈良好且顆粒較小因而反應活性較高。但是本研究中比較金觸媒未經表面處理的 HY (Au/HY) 和載負於經過表面處理後的 (Au/H(Na)Y) 發現，Y 上的  $H^+$  可能扮演著金與金之間聚集的觸媒，使得 Au/HY 觸媒上的金顆粒分散性差且顆粒較大因而反應活性較低。

Table 4-1-3 Influences of pretreatment of zeolite Y on preparation of Au/Y and on catalytic properties of Au/Y for CO oxidation.

Sample No.	Pretreatment of Zeolite Y	$T_{dry}^a$	Au in Au/Y <sup>b</sup>		CO conversion (%) <sup>c</sup>	
			loading(wt%)	recovery(%)	Maximum	Final
080314(60)	calcined	60	0.95	26.45	15.08	5.24
080331(60w)	pH=6, 24h, 30°C		0.99	28.01	85.35	56.73
080314(RT)	calcined	RT	0.54	14.95	82.17	29.49
080213	pH=5.5, 24h, 16°C		1.87	53.98	95.18	40.57
080227	pH=6, 24h, 16°C		1.17	34.06	92.74	33.07

<sup>a</sup>Au/Y 觸媒乾燥溫度，RT 是在室溫下不照光乾燥。60 表示 60°C 烘箱乾燥。

<sup>b</sup> 金的 loading 指的是 Au/Y 觸媒中含金的總重百分比，recovery 指的是製備起始的金溶液中的金量有多少百分比可以載負於擔體上。

<sup>c</sup> 反應的 CO 轉化率起始為零，隨反應時間增加而慢慢上升至最大值 (Maximum)，隨後又漸漸下降，在反應 24 小時後達最後 (Final) 轉化率。

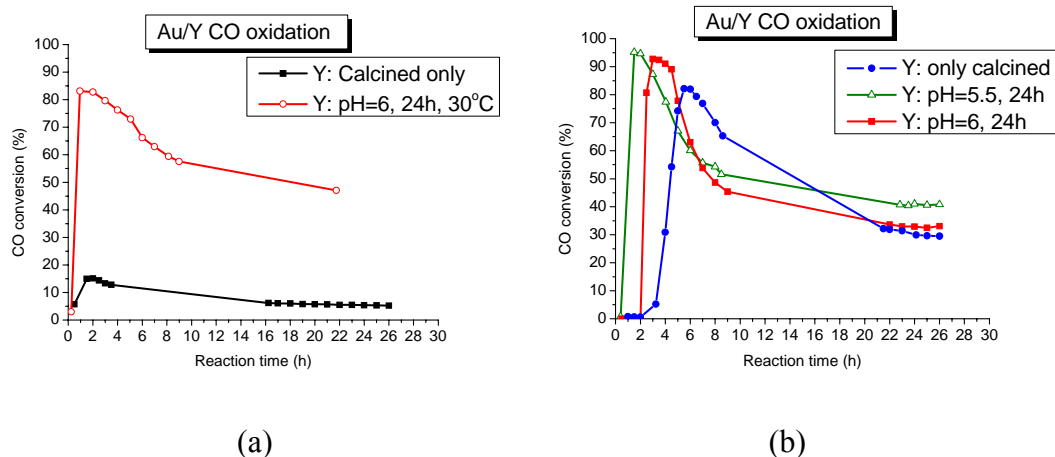


Figure 4-1-1 Effects of pretreatment of zeolite Y on catalytic activity of Au/Y for CO oxidation. (a) 60°C dried; (b) RT dried sample.

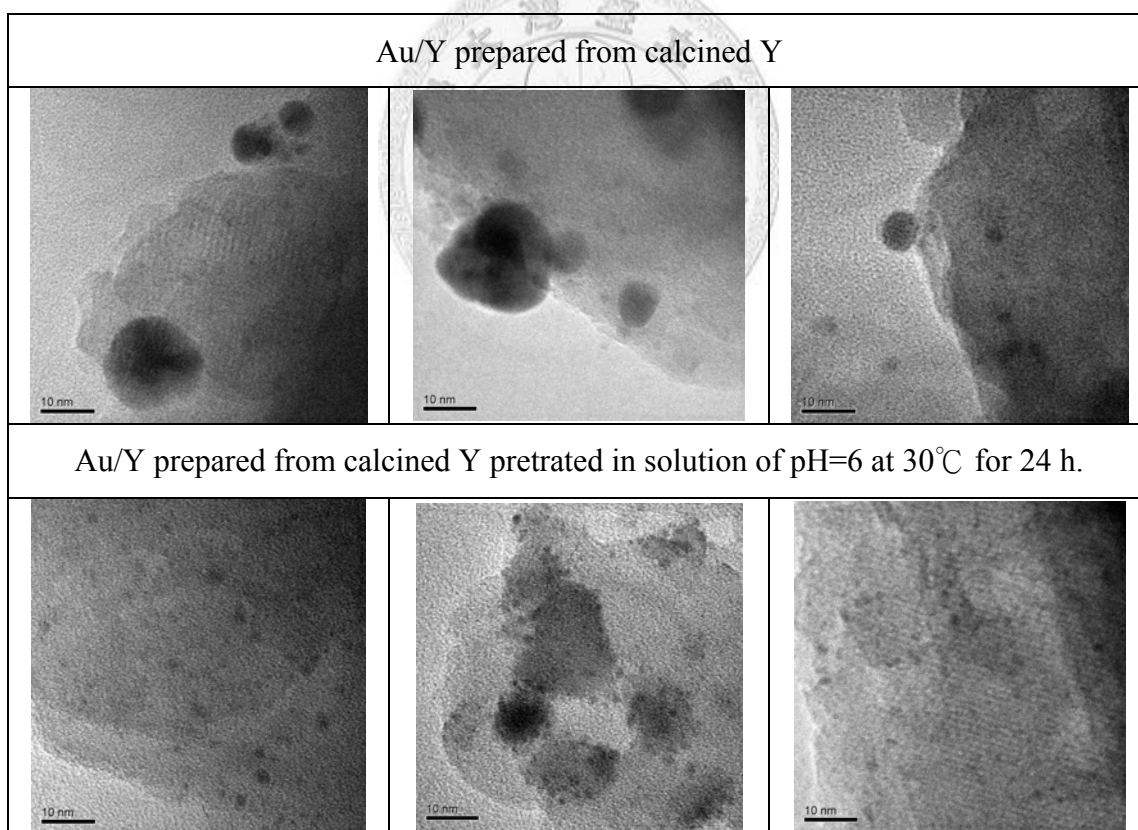


Figure 4-1-2 Effects of pretreatment of zeolite Y on the size of Au catalysts supported on Y, which were characterized by HRTEM. The Au/Y catalysts were dried at 60°C.

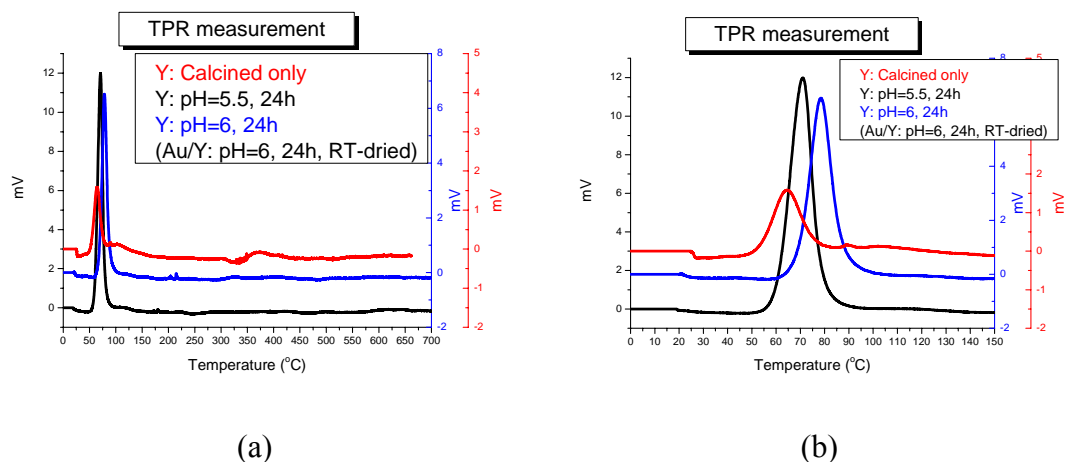


Figure 4-1-3 Effects of pretreatment of zeolite Y on TPR spectra of Au/Y which were dried at RT (room temperature), (a) TPR temperature range from 0~700°C ; (b) TPR temperature range from 0~150°C .

#### 4-1-2 HY 表面處理時間對 Au/Y 的影響

由 Table 4-1-2 表面處理後各沸石的金屬含量結果可以得知，HY 經過不同時間表面處理後，其 Al 含量不受表面處理時間影響，鈉含量隨著處理時間增加而些微減少。進一步比較不同表面處理時間使用的鹼液量可以得知，鈉含量些微的變化可能是量測上造成的誤差，因此認為在同一個表面處理 pH 值下，HY 經不同時間表面處理後，其 Na 含量亦不受表面處理時間影響。在 Table 4-1-2 中選出三個具代表性的樣品，進一步比較 HY 的表面處理時間對 Au/Y 製備程序的影響，三個樣品分別是：sample 080203(HY 經 3 h 表面處理)，sample 080227(HY 經 24 h 表面處理液)，及 sample 080215(HY 經 48 h 表面處理液)。各樣品中金的載負量，以及製備的起始金溶液中的金量有多少百分比可以載負於擔體上，則詳列於 Table 4-1-4 中。由結果可知表面處理時間對始金溶液中的金量有多少百分比可以載負於擔體上，及對 Au/Y 上金的載負量無明顯的影響。Table 4-1-4 也列了對 CO 氧化反應的影響，詳細結果則顯示於 Figure 4-1-4。以結果中 CO 最高轉化率及最後轉化率來做比較，可發現 HY 處理時間長短對後續製備金觸媒催化 CO 氧化反應的活性沒有顯著的影響。Figure 4-1-5 顯示此三樣品 TPR 鑑定結果，可以發現金觸媒載負於經不同表面

處理時間後的 H(Na)Y，其還原溫度相同。Figure 4-1-5 (b)的比較中可進一步發現，金觸媒載負在經過 3h 表面處理後的 HY 上，其還原峰較寬，顯示了金觸媒顆粒大小分佈較不均<sup>[53]</sup>，但是這些微的差異對觸媒催化 CO 氧化反應的活性並無影響，為求製程上的簡便，HY 的表面處理時間為 3 h 即可。

Table 4-1-4 Influence of pretreatment time of zeolite Y on preparation of Au/Y and on catalytic properties of Au/Y for CO oxidation.

Sample No.	Pretreatment of Zeolite Y	$T_{dry}^a$	Au in Au/Y		CO conversion (%)	
			loading(wt%)	recovery(%)	Maximum	Final
080203	pH=6 3h, 16°C		1.04	29.17	93.07	34.19
080227	pH=6, 24h, 16°C	RT	1.17	34.06	92.74	33.07
080215	pH=6, 48h, 19°C		1.23	35.06	96.01	40.06

<sup>a</sup>Au/Y 觸媒乾燥溫度，RT=room temperature，在室溫下不照光乾燥。

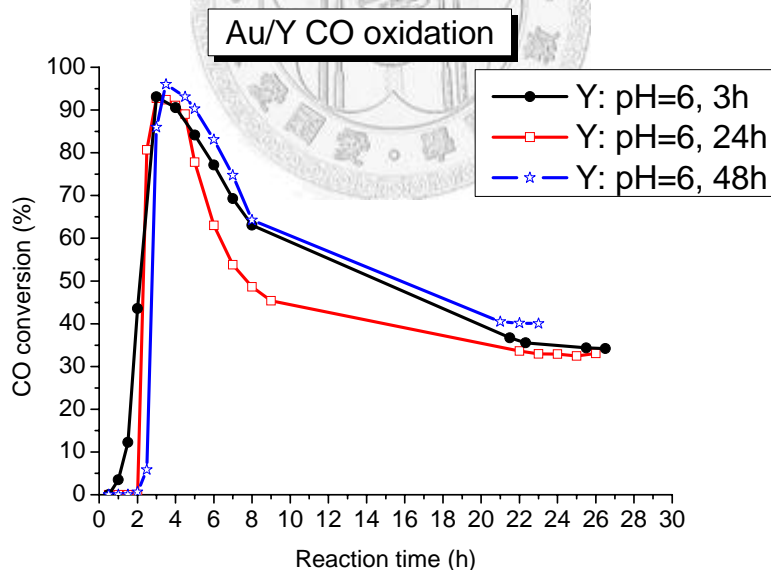


Figure 4-1-4 Effects of pretreatment time of zeolite Y on catalytic activity of Au/Y for CO oxidation.

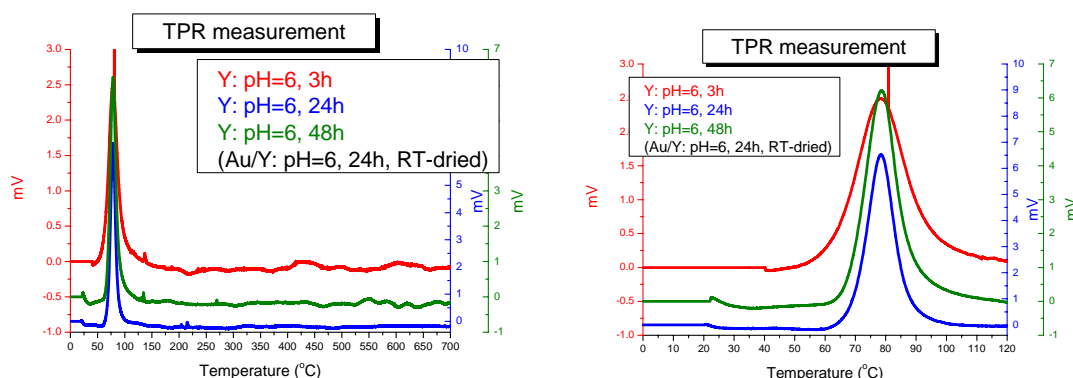


Figure 4-1-5 Effects of pretreatment time of zeolite Y on TPR spectra of Au/Y which were dried at RT (room temperature), (a) TPR temperature range from 0~700°C; (b) TPR temperature range from 0~120°C.

#### 4-1-3 HY 表面處理溫度( $T_{\text{adjust}}$ )對 Au/Y 的影響

由 Table 4-1-2 表面處理後各沸石的金屬含量結果可以得知，表面處理溫度 ( $T_{\text{adjust}}$ )=30°C 時，使用的鹼液量較多且 HY 處理後 Na 含量也較高。由於  $\text{NaNO}_3$  和  $\text{NaOH}$  溶液在較高溫度下可解離較多  $\text{Na}^+$  離子，且在較高溫度下易進行離子交換，因此經較高溫度表面處理後沸石的 Na 含量較多。在 Table 4-1-2 中選出兩個樣品，以進一步比較 HY 表面處理溫度( $T_{\text{adjust}}$ )對 Au/Y 製備程序的影響，樣品分別為：sample 080227(HY 16°C 經表面處理)，sample 080331(RT)(HY 經 30°C 表面處理)。各樣品中金的載負量、製備的起始金溶液中的金量有多少百分比可以載負於擔體上，則詳列於 Table 4-1-5 中。由結果可知 HY 表面處理溫度( $T_{\text{adjust}}$ )會對始金溶液中的金量有多少百分比可以載負於擔體上，及對 Au/Y 上金的載負量都有明顯的影響。Table 4-1-5 也列了對 CO 氧化反應的影響，詳細結果則顯示於 Figure 4-1-6。以 CO 最高轉化率來做比較，兩者催化 CO 氧化反應活性一樣好，進一步以 CO 最終轉化率來做比較發現，金觸媒載負於經 30°C 表面處理後的具較高的催化活性。Figure 4-1-7 為兩樣品 TPR 鑑定結果，顯示 HY 的表面處理溫度對擔載的金觸媒還原性質無明顯差異。

另外，在 Table 4-1-5 中顯示，Au/Y 的擔體經過 30°C 表面處理後，金載負量明顯減少。藉 Table 4-1-2 表面處理後各沸石的 Na 含量，及製備出 Au/Y 後金的載負量的比較得知，沸石 Y 上的離子交換基  $\text{Na}^+$  與  $\text{H}^+$  有一適當的比例，使 pH=6 的金溶液中加入沸石擔體後，影響溶液的酸鹼值，進而影響沸石上金離子的載負能力。就觸媒催化反應穩定性而言，HY 上置換較多的 proton 為  $\text{Na}^+$  離子成為 H(Na)Y，以本研究在 30°C 下表面處理的 Y 為例，其反應中衰退的速率較慢，穩定性較好。

Table 4-1-5 Influences of adjusting temperature ( $T_{\text{adjust}}$ ) for pretreatment of zeolite Y on preparation of Au/Y and on catalytic properties of Au/Y for CO oxidation.

Sample No.	Pretreatment of Zeolite Y	$T_{\text{dry}}$	Au in Au/Y		CO conversion (%)	
			loading(wt%)	recovery(%)	Maximum	Final
080227	pH=6, 24h, 16°C	RT	1.17	34.06	92.74	33.07
080331(RT)	pH=6, 24h, 30°C		0.62	17.46	90.29	50.18

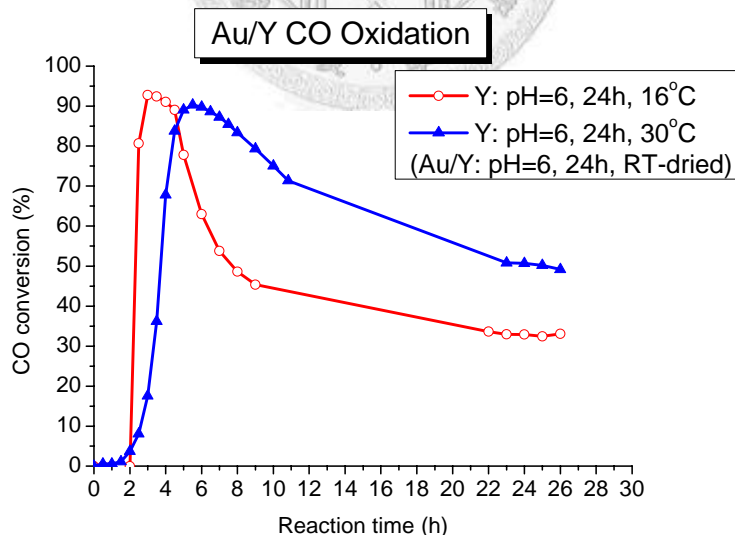


Figure 4-1-6 Effects of adjusting temperature ( $T_{\text{adjust}}$ ) for pretreatment of zeolite Y on catalytic activity of Au/Y for CO oxidation.

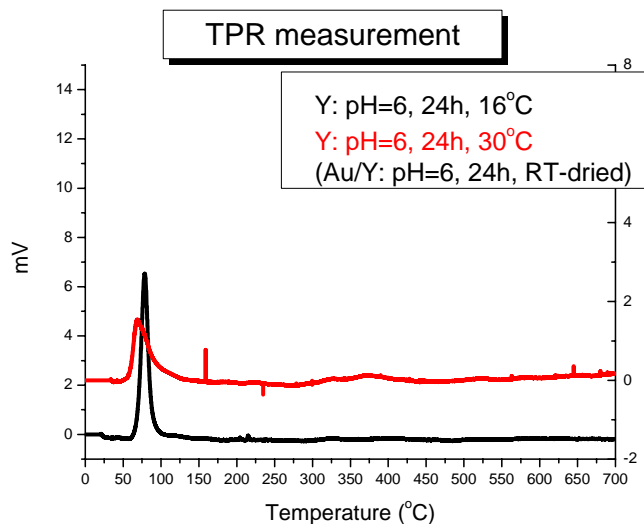


Figure 4-1-7 Effects of adjusting temperature ( $T_{\text{adjust}}$ ) for pretreatment of zeolite Y on TPR spectra of Au/Y catalysts.

#### 4-1-4 HY 表面處理經過水洗與否對 Au/Y 的影響

Table 4-1-2 列出表面處理後各沸石的金屬含量，由表中選出兩個樣品來比較 HY 表面處理後經水洗步驟對 Au/Y 製備程序的影響。樣品分別是：sample 080229 (HY 表面處理後經水洗步驟)，sample 080331(RT) (HY 表面處理後未經水洗)。由結果中可以發現，經過表面處理後的 Y 再經水洗過程，其鈉含量明顯下降，這顯示了可能由於經過離子交換後 Y 上的  $\text{Na}^+$  與 Y 表面的吸附作用力不強，經過水洗步驟即掉落，造成 Y 的 Na 含量大幅下降。此兩樣品中金的載負量，以及製備的起始金溶液中的金量有多少百分比可以載負於擔體上，則詳列於 Table 4-1-6 中。由結果可明顯發現，HY 表面處理後經水洗步驟會對始金溶液中的金量有多少百分比可以載負於擔體上，及對 Au/Y 上金的載負量都有顯著的影響，溶液中的金錯離子幾乎無法載負到經過水洗後的擔體上。Table 4-1-6 也列了對 CO 氧化反應的影響，詳細結果則顯示於 Figure 4-1-8。在相同反應溫度與總金重量下的比較中發現，金觸媒載負於表面處理後經過水洗步驟後的 Y，無論在 CO 最高或最後轉化率皆顯示活性較差，且達最高轉化率的時間非常長，約需 30 h 才能有最高活性。推測由於

擔體經過水洗後製備出的 Au/Y 觸媒載負量很低，反應時觸媒體積增加會造成一壓降，因此需更長的時間才可以完全活化觸媒，使其在低溫下有 CO 氧化反應的催化能力，因此其達最高轉化率的時間拉長了。

Table 4-1-6 Influences of washing step for pretreatment of zeolite Y on preparation of Au/Y and on catalytic properties of Au/Y for CO oxidation.

Sample No.	Pretreatment of Zeolite Y	T <sub>dry</sub>	Au in Au/Y		CO conversion (%)	
			loading(wt%)	recovery(%)	Maximum	Final
080331(RT)	pH=6, 24h, 30°C	RT	0.62	17.46	90.29	49.20
080229	pH=6, 24h, 30°C, 水洗		0.11	3.21	49.99	33.21

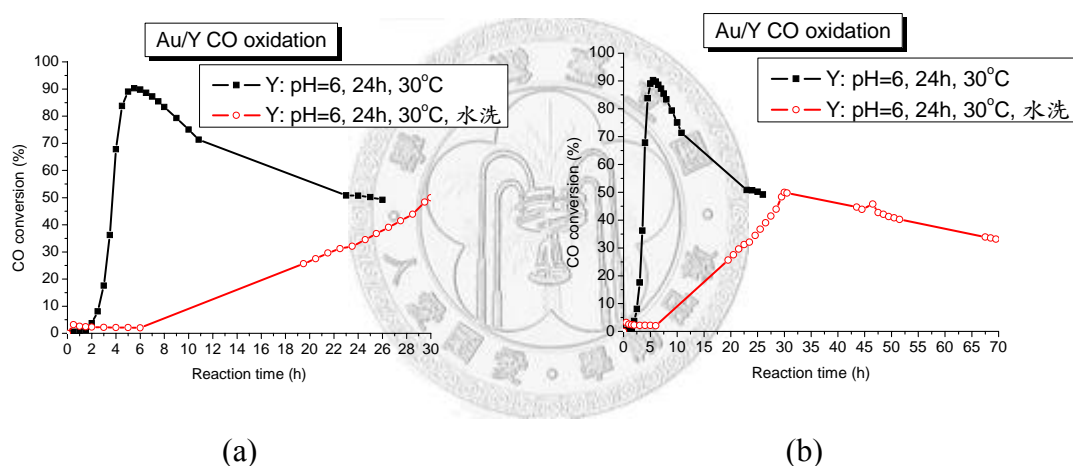


Figure 4-1-8 Effects of washing step for pretreatment of zeolite Y on catalytic activity of Au/Y for CO oxidation which proceeds for (a) 30 h; (b) 70 h.

#### 4-1-5 比較 CBV400 與 JRC-Z-HY5.3 兩種沸石 Y 對製備 Au/Y 觸媒的影響

應用日本來的 HY 參考沸石(JRC-Z-HY5.3)與本研究使用向太欣實業購買 ZEOLYST 公司生產的 HY 沸石(CVB400)做比較，瞭解擔體結晶性對 Au/Y 製備程序和催化 CO 氧化反應活性的影響。Table 4-1-7 列出此兩種沸石 Y 的表面積和金屬含量的差異，由此數據顯示 JRC-Z-HY5.3 沸石的結晶性較佳且 H<sup>+</sup>量較多，Al 含量較少。Table 4-1-8 列出實際應用 AA 和 ICP 分析兩種沸石 Y 未經表面處理及經過表面處理後的金屬含量，各 HY 的表面處理詳細條件則列於 Table 4-1-1。由



Table 4-1-8 中比較兩種沸石經表面處理時 NaOH 鹼液的用量可以發現，JRC-Z-HY5.3 沸石表面較酸。Figure 4-1-9 為兩種沸石 Y 的 XRD 鑑定結果，顯示了 JRC-Z-HY5.3 沸石結晶性較 CBV400 沸石佳，但值得注意的是，HY 經過表面處理後的結晶性會變差。另外 HY 表面處理過程中，發現未經表面處理的 HY 丟入 1M 的 NaNO<sub>3</sub> 溶液後，溶液 pH 值由 5.6 下降至 4.7。在較酸的溶液中，可能會有 Y 結構中的 Al 析出破壞了沸石 Y 孔洞結構的疑慮，且鹼液 NaOH 也可能腐蝕 SiO<sub>2</sub>，上述皆為表面處理過程造成沸石 Y 結晶性降低的原因。

在 Table 4-1-1 中選出四個具代表性的樣品，以進一步比較經表面處理過程後兩種沸石對 Au/Y 製備程序的影響，分別是：sample 080331(60w) (CBV400 經表面處理 60°C 乾燥觸媒)，sample 080331(RT) (CBV400 經表面處理 RT 乾燥觸媒)，sample 080511(60w) (JRC-Z-HY5.3 經表面處理 60°C 乾燥觸媒)，及 sample 080511(RT) (JRC-Z-HY5.3 經表面處理 RT 乾燥觸媒)。各樣品中金的載負量，以及製備的起始金溶液中的金量有多少百分比可以載負於擔體上，則詳列於 Table 4-1-9 中。由結果可知經過表面處理後兩擔體結晶性有所差異，但是對 Au/Y 上金的載負量無明顯的影響。Table 4-1-9 也列了對 CO 氧化反應的影響，詳細結果則顯示於 Figure 4-1-10。以由 60°C 乾燥和室溫乾燥的觸媒催化 CO 轉化率來做比較，兩種沸石 Y 在結晶性上的差異對觸媒的催化活性並無影響，且對觸媒反應中的穩定性沒有正面的提升。

Table 4-1-7 Product data of zeolite Y.

Zeolite Y	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> mole ratio	Na <sub>2</sub> O (wt%)	Surface area (m <sup>2</sup> /g)
CBV400	5.1	2.8	730
JRC-Z-HY5.3	5.31	1.1	692

Table 4-1-8 Compare the metal loading in two kinds of zeolite Y with and without pretreatment.

Zeolite Y	Pretreatment		Metal loading (wt%)	
	Conditions	NaOH <sub>(aq)</sub> (g) <sup>a</sup>	Na	Al
CBV400	calcined	-	1.47	10.08
	pH=6, 24h, 30°C	2.1834	5.74	8.85
JRC-Z-HY5.3	calcined	-	0.58	9.11
	pH=6, 24h, 30°C	5.5622	5.51	8.65

<sup>a</sup> 表面處理 Y 時的鹼液用量。

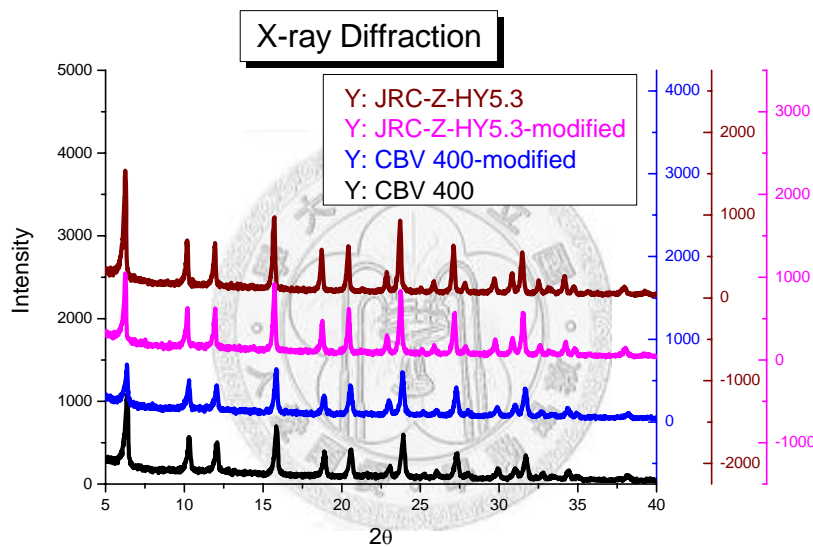


Figure 4-1-9 X-ray diffraction pattern for two kinds of zeolite Y with and without pretreatment.

Table 4-1-9 Compare the Au loading, the percentage of recovery, and catalytic properties of Au/Y catalysts, which were prepared from two kinds of pretreated zeolite Y.

Sample No.	Zeolite Y	Pretreatment of Zeolite Y	T <sub>dry</sub>	Au in Au/Y		CO conversion (%)	
				loading(wt%)	recovery(%)	Maximum	Final
080331(60w)	CBV400	pH=6, 24h, 30°C	60w	0.99	28.01	85.35	56.73
080331(RT)			RT	0.62		90.29	49.20
080511(60w)	JRC-Z-HY5.3	pH=6, 24h, 30°C	60w	1.17	32.43	76.21	32.96
080511(RT)			RT	0.80		90.84	44.45

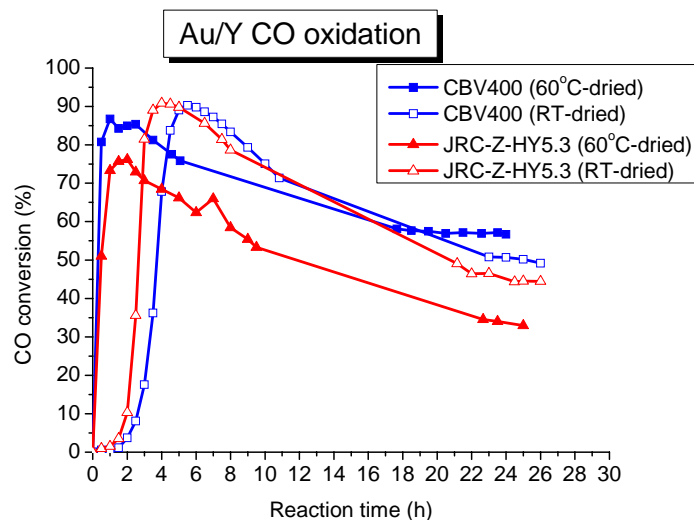


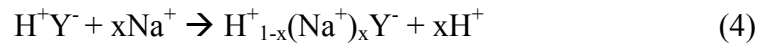
Figure 4-1-10 Comparison of the catalytic activities of Au/Y prepared from two kinds of pretreated zeolite Y, for CO oxidation.

#### 4-1-6 結論

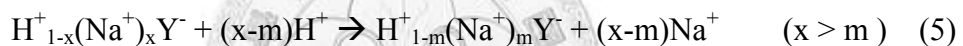
1. HY 的表面處理過程、處理溫度( $T_{\text{adjust}}$ )和表面處理後的水洗步驟,皆會影響 Au/Y 製備程序,此三個變因對樣品中金的載負量(Au loading, wt%)、製備的起始金溶液中的金量有多少百分比可以載負於擔體上(Au recovery, %),以及觸媒催化 CO 氧化反應的活性與穩定性有顯著的影響。
2. 未經表面處理的 HY 上有許多  $H^+$ ,經由 HRTEM 證實,金觸載負在沒有經過表面修飾的擔體 HY,顆粒明顯較大且載負不均勻,證實  $H^+$  為一促使金與金之間聚集結成大顆粒的觸媒。
3. HY 經過  $30^\circ\text{C}$  表面處理後 Na 含量為最多,金觸媒載負於其上具較高催化活性,反應中衰退的速率較慢,CO 最終轉化率較高。
4. HY 經表面處理後成為  $H(\text{Na})\text{Y}$ ,其上的  $H^+$  和  $\text{Na}^+$  比例與表面處理液的 pH 值最為相關,Na 含量隨 pH 值增加而上升。 $H(\text{Na})\text{Y}$  上的  $H^+$  與  $\text{Na}^+$  有一適當比例使其加入 pH=6 的金溶液後,能擔載較多金錯離子,製備出來的 Au/Y 觸媒金載負量與回收率較高。本研究結果顯示,以表面處理至 pH=5.5 的 Y 製備出的 Au/Y

觸媒金載負量與回收率最高。

5. HY 經過表面處理成為 H(Na)Y 的變化如下式(4)所示，x 值隨處理的 pH 值和調整溫度上升而上升。



但是，HY 經過表面處理且經過水洗步驟後 x 值明顯下降，推測 Y 上  $\text{Na}^+$  與 Y 表面的吸附力較  $\text{H}^+$  與 Y 的吸附力弱， $\text{Na}^+$  在水洗步驟中掉落。Table 4-1-10 列出製備各樣品的過程當中，pH=6 的金溶液中加入沸石擔體後，溶液 pH 值變化的過程受沸石表面處理 Na 含量的影響。Table 4-1-10 結果顯示，隨著表面處理後 H(Na)Y 的 Na 含量增加，加入金溶液後 pH 上升也越多，推測在金觸媒載負過程中，擔體表面的 Na 會與金溶液中的  $\text{H}^+$  行離子交換使 pH 值上升。其反應如下式(5)所示：



x 值隨 HY 表面處理液 pH 值和處理溫度越高而增加。經過水洗後的擔體由於表面上置換成 Na 的交換基掉落，有許多空的離子交換座，因此一加入金溶液中，溶液中的  $\text{H}^+$  即吸附至 Y 的空交換座上，溶液中  $\text{H}^+$  耗損最多 pH 值上升最多。

6. 綜合上述論點與 HY 表面處理過程對起始金溶液中的金量有多少百分比可以載負於擔體上，及對 Au/Y 上金的載負量的影響，可以推測沸石 Y 上的 proton 與  $\text{Na}^+$  皆為金載負時的離子交換點。不過，由於  $\text{Na}^+$  與 Y 的吸附作用較小，所以 Y 上 Na 含量較多可增加 Au 載負量。由於金的載負需考慮金錯離子大小和離子與擔體的作用力兩因素，在此僅討論金錯離與擔體 Y 的作用力影響。由 Table 4-1-10 溶液 pH 值變化的結果推測，擔體沸石 Y 加入金溶液後，溶液中的  $\text{H}^+$  與金錯離子互相競爭與 Y 上的  $\text{Na}^+$  行離子交換，且前者反應速率較快，溶液的 pH 值改變也改變了溶液中金錯離子的型態，進而影響擔載金的能力。因此，研究結果顯示，H(Na)Y 上的  $\text{H}^+$  和  $\text{Na}^+$  交換座有一適當比例，使得較多金 species 載負在擔體 Y 上。

Table 4-1-10 Relationship between Na loading of pretreated zeolite Y, pH variation of gold solution as Y added, and the gold loading in Au/Y catalysts.

Sample No.	Pretreated Zeolite Y		Au loading in Au/Y (wt%)	pH values			
	Conditions	Na (wt%)		Adjust <sup>a</sup>	Y added <sup>b</sup>	before filtration <sup>c</sup>	Filtrate <sup>d</sup>
080314(RT)	calcined	1.47	0.54	6 (6.24)	6.25	6.44	6.55
080213	pH=5.5, 24h, 16°C	4.47	1.87	6 (6.00)	6.53	6.66	6.69
080227	pH=6, 24h, 16°C	5.29	1.17	6 (5.85)	6.82	6.85	6.98
080331(RT)	pH=6, 24h, 30°C	5.74	0.62	6 (5.97)	7.16	7.00	6.98
080229	pH=6, 24h, 30°C, 水洗	2.87	0.13	6 (6.02)	7.47	7.32	7.10

<sup>a</sup> 金溶液調整至 pH=6, 24h, 括號內為實際值。

<sup>b</sup> 沸石 Y 擔體加入金溶液後的 pH 值。

<sup>c</sup> 過濾前量測的溶液 pH 值，也就是金觸媒載負後溶液的 pH 值。

<sup>d</sup> 抽氣過濾的濾液 pH 值。



## 4-2 Au/Y 觸媒製備程序的影響

金觸媒的製備流程包含了金溶液的 pH 值調整，溶液升溫以利金離子載負於擔體上，接著降溫水洗乾燥等過程，詳細流程可參考第三章。製程中每個變因都可能影響金觸媒的化學性質、顆粒大小、與擔體作用力等，進而影響金觸媒載負能力以及催化 CO 氧化反應的活性表現。

研究顯示殘存的氯離子會毒化金觸媒，使反應活性漸漸衰退<sup>[54]</sup>，金溶液的 pH 值調整即利用滴加 NaOH 鹼液於氯化金酸溶液中，以 OH<sup>-</sup>基取代氯化金酸的氯離子，改變金離子的型態，且溶液中金離子型態的平衡亦受到反應時間及溫度的影響，所以在 Au/Y 觸媒製備過程中，金溶液的濃度(Au conc.)、調整 pH 值時的溫度(T<sub>adjust</sub>)、的混合攪拌時間(Mixing time)和鹼液 NaOH<sub>(aq)</sub>的滴加方式都可能影響溶液中金離子的型態，進而影響金離子載負於擔體的能力以及金觸媒催化 CO 氧化反應的活性。經由林俊男學長的研究瞭解升溫溫度、速率與持溫時間對觸媒金載負量和性質皆有影響<sup>[13]</sup>。文獻上提到水氣能提升金觸媒 CO 氧化反應的活性<sup>[8][54]</sup>，在此深入探討升溫載負金離子程序及乾燥方法對金離子載負於擔體的能力，以及 Au/Y 觸媒活性的影響。本研究中製備 Au/Y 觸媒的各種條件列於 Table 4-2-1。

### 4-2-1 金溶液濃度對 Au/Y 的影響

在 Table 4-2-1 中選出四個具代表性的樣品，以比較製備起始金溶液濃度對 Au/Y 觸媒的影響，四個樣品分別是：sample 070807(起始金溶液濃度= $1.6 \times 10^{-3}$  M)，sample 070822(起始金溶液濃度= $2 * 1.6 \times 10^{-3}$  M)，sample 071023(60) (起始金溶液濃度= $4 * 1.6 \times 10^{-3}$  M)，及 sample 071025(60)( 起始金溶液濃度= $5 * 1.6 \times 10^{-3}$  M)。各樣品中金的載負量，金離子中氯離子取代數目，以及製備的起始金溶液中的金量有多少百分比可以載負於擔體上，則詳列於 Table 4-2-2 中。Figure 4-2-1 顯示製備起始金溶液濃度對 Au/Y 金載負量，以及溶液中的金量可以載負於擔體上百分比的影響。由 Table 4-2-2 和 Figure 4-2-1 結果可知，Au/Y 上金的載負量隨著金溶液濃度

Table 4-2-1 Different preparation conditions of Au/Y catalysts.

Sample No. <sup>a</sup>	Preparation of Au/Y <sup>b</sup>				
	Au concentration (M)	pH	Mixing time (h)	Washed water (c.c.)	T <sub>dry</sub>
070719	1.63E-03	6 (6.05)	2.5		
070728	1.59E-03	5 (4.94)	2.5		
070731	1.64E-03	7 (7.28)	2.5	500	60
070807	1.61E-03	6 (6.12)	24		
070822	2*1.59E-3	6 (6.15)	24		
070828	1.61E-03	7 (7.50)	24		
070907(60)	1.61E-03	6 (5.96)	24		60
070907(RT)					RT
071004(60)	1.60E-03	6.5 (6.74)	2.5		60
071004(RT)					RT
071023(60)	4*1.61E-3	6 (6.25)	24		60
071023(RT)					RT
071025(60)	5*1.60E-3	6 (6.21)	24		60
071025(RT)					RT
071126	1.60E-03	6 (6.02)	24(drop)	1000	RT
071128(不控溫)	1.60E-03	6 (6.00)			
071207	1.59E-03	6 (6.13)	24		RT
071224(60)	1.59E-03	5 (5.00)	2.5(drop)		60
071224(RT)					RT
080412(60w)	1.60E-03	6 (6.00)	2.5		60w
080412(RT)					RT
080521(60w)	1.60E-03	6 (6.02)	24		60w
080521(RT)					RT

<sup>a</sup> 樣品代號以製備日期為主。以 070719 為例，07 代表 2007 年 7 月 19 日製備，其後的刮號表明備註，(60)、(60w) 分別表示 60°C 烘箱乾燥，w 表示烘箱中保持飽和水蒸氣壓，RT 表示室溫不照光乾燥。另一註明為(不控溫)，表示在調整金溶液 pH 值時未控溫維持在 30°C。

<sup>b</sup> Au/Y 觸媒製程中的各變因，Au concentration 為金濃度起始濃度，以 1.60E-03 為例，其代表為  $1.60 \times 10^{-3} \text{M}$ 。pH 值為金溶液調整後的酸鹼度，欄位中數字表

設定值，刮號內的為實際實驗值。Mixing time (h)表示滴加鹼液的混合時間(小時)，(drop)代表慢慢滴加鹼液的方法，其他無標註表示將鹼液一次滴加取代3.2 個氣的經驗量。Washed water (c.c.)為觸媒過濾水洗時用去離子水沖洗的量，500 表示 500c.c.。T<sub>dry</sub> 代表乾燥觸媒的溫度，RT 是 room temperature 的簡寫，代表在室溫中不照光乾燥，60、60w 分別表示 60°C烘箱乾燥，w 表示烘箱中保持飽和水蒸氣壓。

Table 4-2-2 Influences of gold concentration for preparation of Au/Y catalysts on Au loading, the percentage of recovery, and catalytic properties for CO oxidation.

Sample No.	Au conc. (M)	Au in Au/Y		CO conversion (%)	
		loading(wt%)	recovery(%)	Maximum	Final
070807	1.61E-03	1.28	36.89	83.12	47.07
070822	2*1.59E-3	3.60	52.67	83.34	57.64
071023(60)	4*1.61E-3	7.81	56.45	80.51	25.95
071025(60)	5*1.60E-3	9.26	53.80	-	-

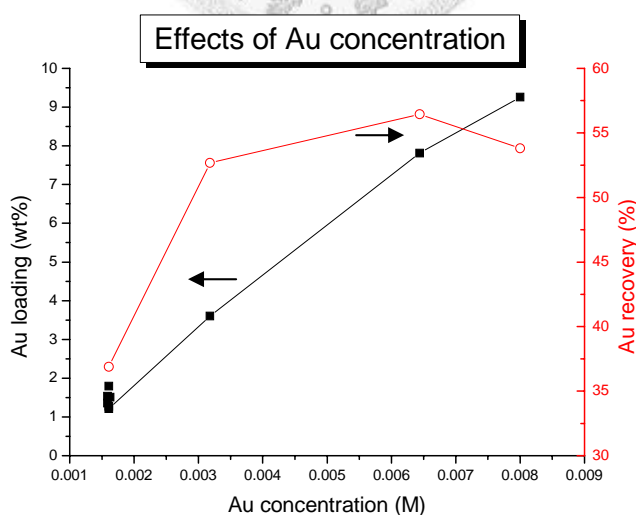


Figure 4-2-1 Effects of Au concentration for preparation of Au/Y catalysts on Au loading and the percentage of recovery.



增加而增加，但溶液中的金可載負於擔體上的百分比隨起始金濃度增加有一最大值，推測可能存在其他因素影響著溶液中金錯離子可載負至擔體上的比例。Table 4-2-2 也列了對 CO 氧化反應的影響，詳細結果則顯示於 Figure 4-2-2。以 CO 轉化率隨反應時間增加衰退的速率來做比較，Au/Y 觸媒在反應中衰退的速率，隨著製備起始金溶液濃度增加而上升，以較高濃度製備而成的 Au/Y 觸媒，反應穩定性及 CO 最後轉化率較差。在 Table 4-2-2 中選出兩個具代表性的樣品，以 HRTEM 鑑定進一步比較製備起始金溶液濃度對金觸媒顆粒大小與分佈的影響，詳細結果顯示於 Figure 4-2-3。由圖中可明顯看出，Au/Y 觸媒製備起始金溶液濃度為 4 倍時，載負於沸石 Y 上的金觸媒顆粒較大且金含量較高，金顆粒間距離較小增加了金在反應中聚集結成大顆粒的機會，使其在反應中活性快速衰退因而反應穩定性不佳。

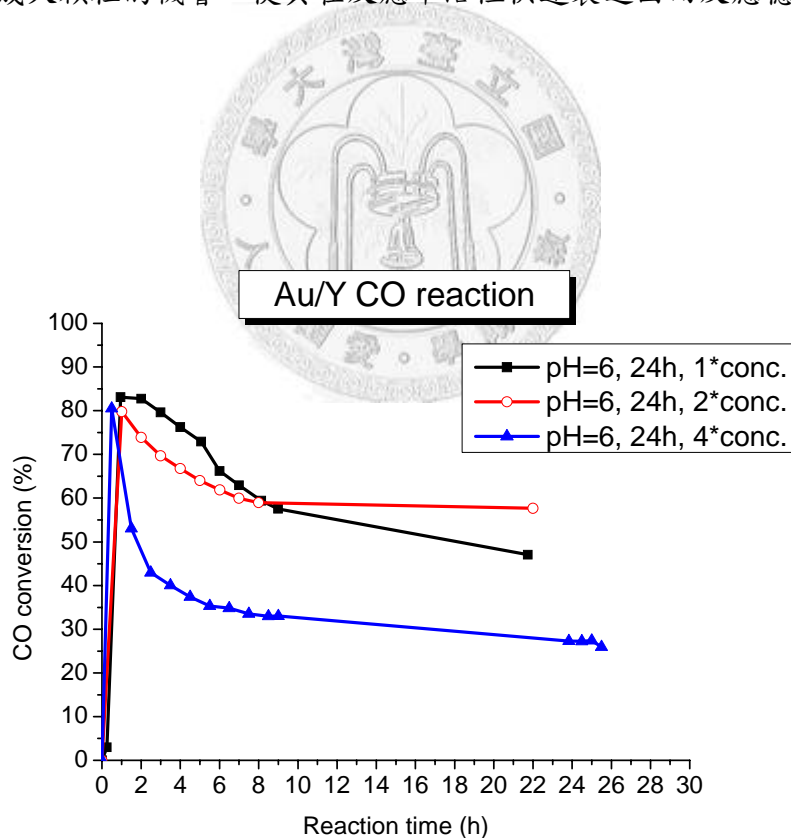


Figure 4-2-2 Effects of Au concentration for preparation of Au/Y catalysts on catalytic activity for CO oxidation.

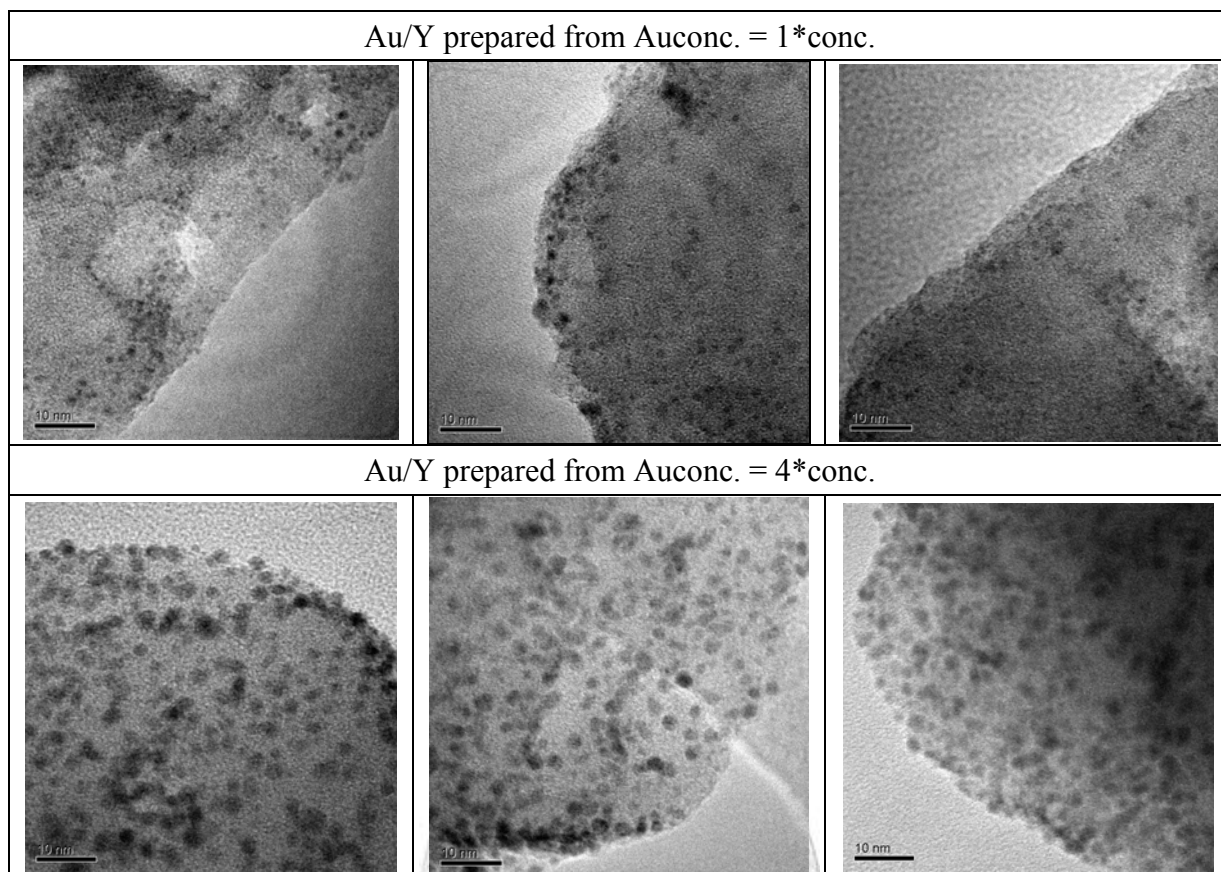


Figure 4-2-3 Effects of Au concentration for preparation of Au/Y catalysts on gold particle size, which were characterized by HRTEM. The Au/Y catalysts were dried at 60°C.

#### 4-2-2 調整金溶液pH值的溫度( $T_{\text{adjust}}$ )對Au/Y的影響

在 Table 4-2-1 中選出兩個樣品，比較調整金溶液 pH 值的溫度( $T_{\text{adjust}}$ )對溶液中金離子型態及 Au/Y 觸媒活性的影響。樣品分別為：sample 071126( $T_{\text{adjust}}=30^{\circ}\text{C}$ )及 sample 071128( $T_{\text{adjust}}=21^{\circ}\text{C}$ )。各樣品中金的載負量，金離子中氯離子取代數目，以及製備的起始金溶液中的金量有多少百分比可以載負於擔體上，則詳列於 Table 4-2-3 中。製備各樣品的過程當中發現，在 21°C 下未控溫調整金溶液 pH 值時，每滴加一滴 NaOH 鹼液溶液的 pH 值變化很大，所以需要較長的時間達 pH 值穩定平衡。由 Table 4-2-3 結果可知，在 30°C 下控溫調整金溶液 pH 值，較易達平衡使得 OH 基取代較多氯化金酸上的氯離子，但是金的載負量較少，以及溶液中金量可載負於擔體上的百分比較低。Table 4-2-3 也列了對 CO 氧化反應的影響，詳細結果則

顯示於 Figure 4-2-4。無論以 CO 最高轉化率及最終轉化率來做比較，調整金溶液 pH 的溫度( $T_{\text{adjust}}$ )只對金離子氯取代量和金載負量有些微影響，對觸媒催化低溫 CO 氧化反應的活性沒有影響。

Table 4-2-3 Influences of adjusting temperature ( $T_{\text{adjust}}$ ) for preparation of Au/Y catalysts on Au loading, the percentage of gold recovery, the amount of replaced Cl ions, and catalytic properties for CO oxidation.

Sample No.	$T_{\text{adjust}}$ (°C)	Cl <sup>-</sup> replacement <sup>a</sup>	Au in Au/Y		CO conversion (%)	
			loading(wt%)	recovery(%)	Maximum	Final
071128(不控溫)	21	2.86	1.37	39.55	97.89	57.68
071126	30	3.13	0.91	26.25	97.90	59.09

<sup>a</sup>加入金溶液中的鹼液量，以理論計算方法求得 OH<sup>-</sup>基取代氯化金酸離子上的 Cl<sup>-</sup>基數目。

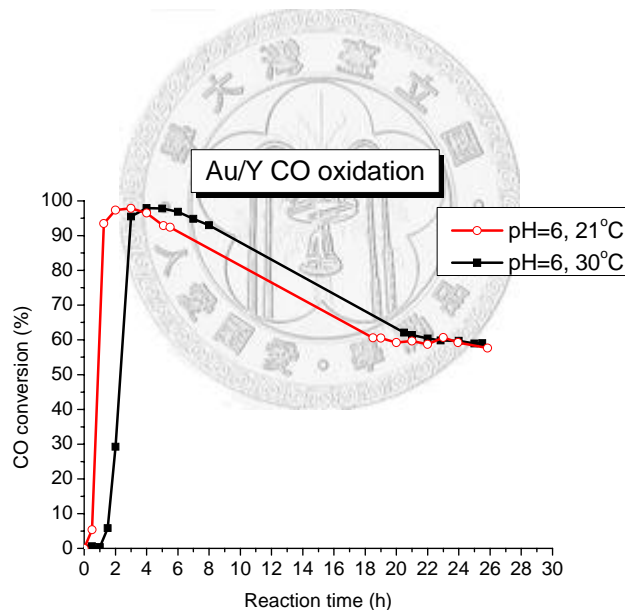


Figure 4-2-4 Effects of adjusting temperature ( $T_{\text{adjust}}$ ) for preparation of Au/Y catalysts on catalytic activity for CO oxidation.

#### 4-2-3 NaOH<sub>(aq)</sub>鹼液滴加方法對 Au/Y 的影響

調整金溶液 pH 值的過程為，以 NaOH 鹼液滴加入在  $T_{\text{adjust}}$  溫度下的氯化金酸溶液，滴加的方式分做兩種，一為取代 3.2 個氯離子的經驗值秤取好後在 5 分鐘內滴加入溶液中，加入鹼液後約 30 分鐘至 1 小時內，pH 值即達設定值不再變化；

二為慢慢滴加鹼液於溶液中，pH 值一超過設定值(pH=5 or 6)及停止加入，待溶液 pH 值降到設定值以下再滴加鹼液，一段時間需觀察 pH 值且滴加鹼液於溶液中，pH 值達設定值且平衡穩定的時間約為 4 到 6 小時。由於調整金溶液 pH 值的過程會影響金錯離子的型態，部分區域鹼液過濃也會影響金離子載負過程。

在 Table 4-2-1 中選出四個具代表性的樣品，進一步比較一次滴加和慢慢滴加鹼液的方法，對製備的 Au/Y 觸媒金載負量和催化 CO 氧化反應活性的影響。四個樣品分別是：sample 070728 (金溶液 pH=5, 2.5 h 混合攪拌，一次滴加鹼液)，sample 071224(60) (金溶液 pH=5, 2.5 h 混合攪拌，慢慢滴加鹼液)，sample 070907(RT) (金溶液 pH=6, 24 h 混合攪拌，一次滴加鹼液)，及 sample 071126 (金溶液 pH=6, 24 h 混合攪拌，慢慢滴加鹼液)。各樣品中金的載負量，金離子中氯離子取代數目，以及製備的起始金溶液中的金量可以載負於擔體上的百分比，則詳列於 Table 4-2-4 中。結果顯示不同滴加方法些微影響取代金離子上氯離子的數量，鹼液的滴加方法對金觸媒的載負量及回收率無顯著的影響。Table 4-2-4 也列了對 CO 氧化反應的影響，詳細結果則顯示於 Figure 4-2-5。在 Figure 4-2-5 (a)中可以發現，慢慢滴加鹼液製備的 Au/Y 觸媒，無論在最高轉化率以及最後轉化率皆低於一次滴加的觸媒。在 Figure 4-1-1(b)中的比較顯示，對觸媒 CO 最高轉化率而言，鹼液的滴加方法不會影響觸媒活性，但是以 CO 最終轉化率來做比較，慢慢滴加製備的觸媒活性衰退明顯比一次滴加來的快。在本實驗室以往的研究中得知，OH 基為氫氧化金錯離子物聚合的觸媒，推測在慢慢滴加的過程中，每次滴加鹼液皆使得 pH 值大幅上升破壞溶液中的平衡，易增加溶液中金錯合物聚集成較大的錯合物的機會。雖然鹼液滴加方法對金載負量的影響並不顯著，但是金離子在反應中還原成金屬金後，金顆粒聚集的效應較為明顯，小顆粒與大顆粒金聚集形成較大的顆粒，所以慢慢滴加所製備的觸媒在反應中的衰退速度較快。

Table 4-2-4 Influences of NaOH<sub>(aq)</sub> adding methods for preparation of Au/Y catalysts on Au loading, the percentage of gold recovery, the amount of replaced Cl ions, and catalytic properties for CO oxidation.

Sample No.	Preparation of Au/Y		Cl <sup>-</sup> replacement	Au in Au/Y		CO conversion (%)	
	Conditions <sup>a</sup>	NaOH adding <sup>b</sup>		loading (wt%)	recovery (%)	Maximum	Final
070728	pH=5, 2.5 h	once	1.97	2.49	73.35	92.99	67.73
071224(60)		drop	2.16	2.52	72.37	84.29	38.86
070907(RT)	pH=6, 24 h	once	3.19	1.21	35.14	94.34	71.64
071126		drop	3.13	0.91	26.25	97.90	59.09

<sup>a</sup> 以 pH=5, 2.5 h 為例，製備 Au/Y 觸媒時，鹼液調整金溶液 pH 值為 5，且混合攪拌時間為 2.5 h。

<sup>b</sup> NaOH 鹼液的滴加方法，once 表示在五分鐘內滴加完秤取好的鹼液量，drop 表示慢慢滴加鹼液直到溶液達設定的 pH 值。

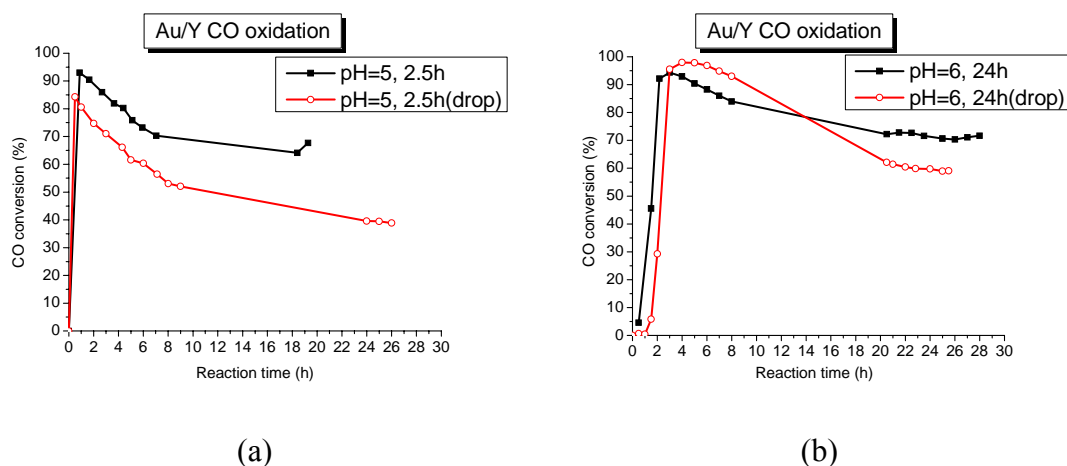


Figure 4-2-5 Effects of NaOH<sub>(aq)</sub> adding methods for preparation of Au/Y catalysts on catalytic activity for CO oxidation, (a) Au/Y prepared from Au solution adjusted at pH=5 for 2.5 h, (b) Au/Y prepared from Au solution adjusted at pH=6 for 24 h.

#### 4-2-4 金溶液 pH 值對 Au/Y 的影響

在第二章 2-2-3 節中討論了製備金觸媒過程中，金溶液在不同 pH 值下金錯化合物的型態不同，進而影響金載負於擔體的過程與金觸媒活性表現。本研究在 Table 4-2-1 中選出五個樣品，進一步比較金溶液 pH 值對 Au/Y 的影響，樣品分別是：sample 070728(金溶液 pH=5, 2.5 h 混合攪拌)，sample 070719(金溶液 pH=6, 2.5 h 混合攪拌)，sample 070731(金溶液 pH=7, 2.5 h 混合攪拌)，sample 070807 (金溶液 pH=6, 24 h 混合攪拌)，及 sample 070828 (金溶液 pH=7, 24 h 混合攪拌)。各樣品中金的載負量，金離子上取代氯離子的數目，以及製備的起始金溶液中的金量有多少百分比可以載負於擔體上，則詳列於 Table 4-2-5 和 Figure 4-2-6 中。由結果可知金溶液的 pH 值越高，溶液中 OH 取代氯化金酸上氯離子的數目越多，形成較多氫氧化金錯離子。以 pH 由 5 上升至 7 來做比較，取代氯離子的數目約由 2 上升到 3.95。金的載負量，以及製備的起始金溶液中的金量可以載負於擔體上的百分比，隨 pH 值上升而下降。金溶液中的金錯離子型態隨 pH 值的變化可參考 Figure 2-2-1 所示，以理論計算得知在溶液 pH 等於 6 至 7 之間時已經取代了 3~4 個氯離子，此時易形成  $\text{Au}(\text{OH})_3$  穩定的中性離子，因此較少金錯離子與擔體 Y 行離子交換載負。影響金觸媒載負於 Y 上能力的因素，需考量金和擔體 Y 的作用力外，由於 Y 特殊的孔洞結構，較大的金錯離子無法進入孔洞內進行載負。在較高的 pH 值下，氫氧化金錯離子間容易聚合成較大的錯離子，在有限的外部表面進行載負也是金載負量和回收率皆大幅下降的原因。由 Table 4-2-5 中選出三個樣品，藉由 XPS 分析進一步探討金溶液 pH 值對 Au/Y 觸媒表面金含量與價態組成的影響。結果顯示金溶液 pH 值越高，表面上金含量明顯下降，且單位離子金含量較少。

Table 4-2-5 也列了對 CO 氧化反應的影響，詳細結果則顯示於 Figure 4-2-7。由圖中可以發現，觸媒達最高轉化率的時間隨 pH 值上升而增加，且由金溶液 pH=7 製備的 Au/Y 活性最低，但其反應穩定性佳，觸媒活性無衰退問題。達最高轉化率的時間長短與金觸媒含水量和還原程度有關，此部分討論的三個觸媒皆為 60°C 烘

Table 4-2-5 Influences of pH value of Au solution for preparation of Au/Y catalysts on Au loading, the percentage of gold recovery, the amount of replaced Cl ions, and catalytic properties for CO oxidation.

Sample No.	Preparation of Au/Y		Cl <sup>-</sup> replacement	Au in Au/Y		CO conversion (%)	
	pH	Mixing time (h) <sup>a</sup>		loading(wt%)	recovery(%)	Maximum	Final
070728	5 (4.94)		1.97	2.49	73.35	92.99	67.73
070719	6 (6.05)	2.5	3.18	1.51	44.41	91.56	47.87
070731	7 (7.28)		3.87	0.64	18.32	52.50	50.69
070807	6 (6.12)	24	3.20	1.28	36.89	83.12	47.07
070828	7 (7.50)		3.95	0.66	18.96	-	-

<sup>a</sup> 代表調金溶液 pH 值步驟時混合攪拌的時間。

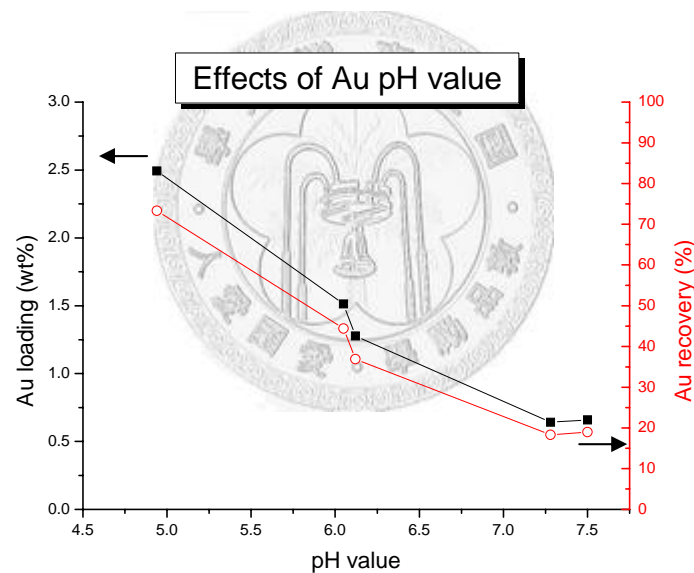


Figure 4-2-6 Effects of pH value of Au solution for preparation of Au/Y catalysts on Au loading and the percentage of recovery.

Table 4-2-6 XPS analysis of Au/Y catalysts prepared from Au solution which was adjusted at different pH value.

Sample No.	pH	Au (atomic %)			Au/Si	Au <sup>0</sup> /Si	Au <sup>3+</sup> /Si
		Au <sup>0</sup>	Au <sup>3+</sup>	total			
070728	5 (4.94)	0.95	0.81	1.76	0.149	0.008	0.069
070719	6 (6.05)	0.75	0.16	0.91	0.067	0.056	0.011
070731	7 (7.28)	0.40	0.12	0.52	0.041	0.032	0.009

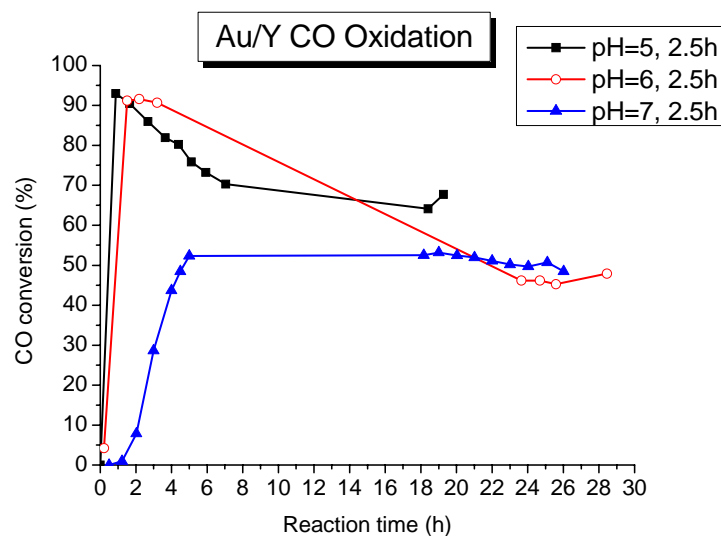


Figure 4-2-7 Effects of pH value of Au solution for preparation of Au/Y catalysts on catalytic activity for CO oxidation.

箱乾燥，因此沒有含水量差異干擾的問題，觸媒達 CO 最高轉化率的時間長短只與還原程度有關。Figure 4-2-8 為經由不同金溶液 pH 值下製備的 Au/Y 觸媒 TPR 量測結果，可發現經金溶液 pH=5 製備的 Au/Y 觸媒還原溫度最低，推測其上有較小的金顆粒。進一步藉 HRTEM 鑑定結果比較金溶液 pH 值對製備的金觸媒顆粒大小及分佈的影響，結果顯示於 Figure 4-2-9。由圖中可以看到 pH=5 和 pH=6 的金顆粒大小差不多，但是前者數量略多一些，金與金之間距離較短，聚集的機會也就越大，所以在反應中活性衰退的速率較快。pH=7 觸媒的顆粒明顯大許多，有大顆粒與小顆粒共同存在，單位擔體上有較多大顆粒的金觸媒，顆粒大小約 5~10 nm 甚至大於 10 nm。HRTEM 的結果顯示出 pH=7 的觸媒由於顆粒較大，所以在反應起始需較長的時間還原大顆粒的金觸媒，達最高轉化率的時間也較長，反應活性較低且穩定。



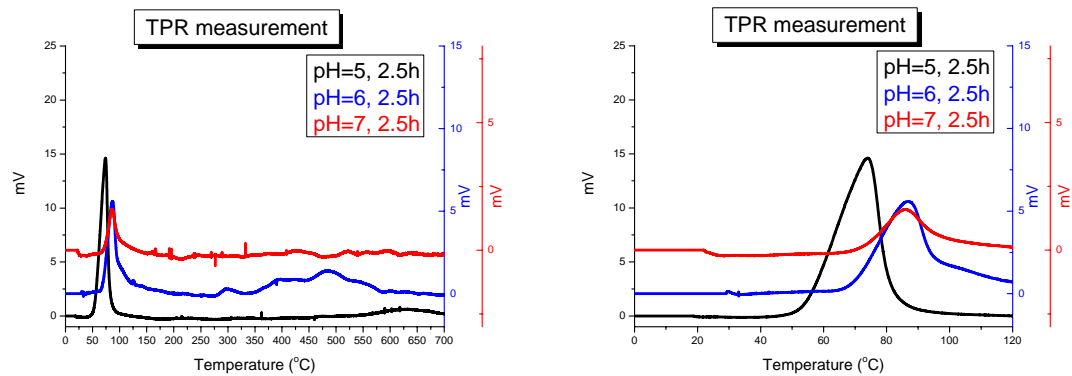
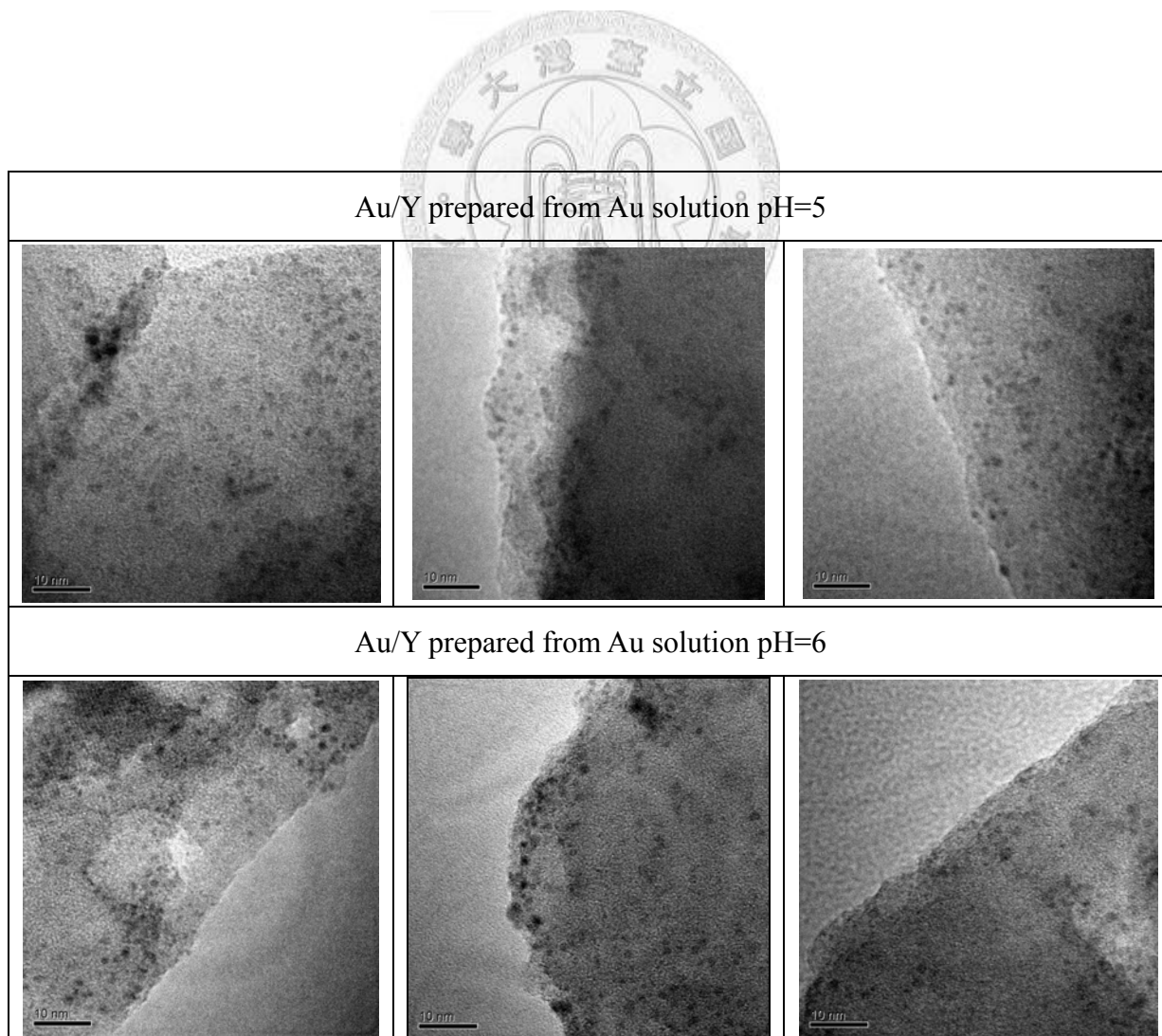


Figure 4-2-8 Effects of pH value of Au solution for preparation of Au/Y catalysts on TPR spectra, (a) TPR temperature range from 0~700°C; (b) TPR temperature range from 0~120°C.



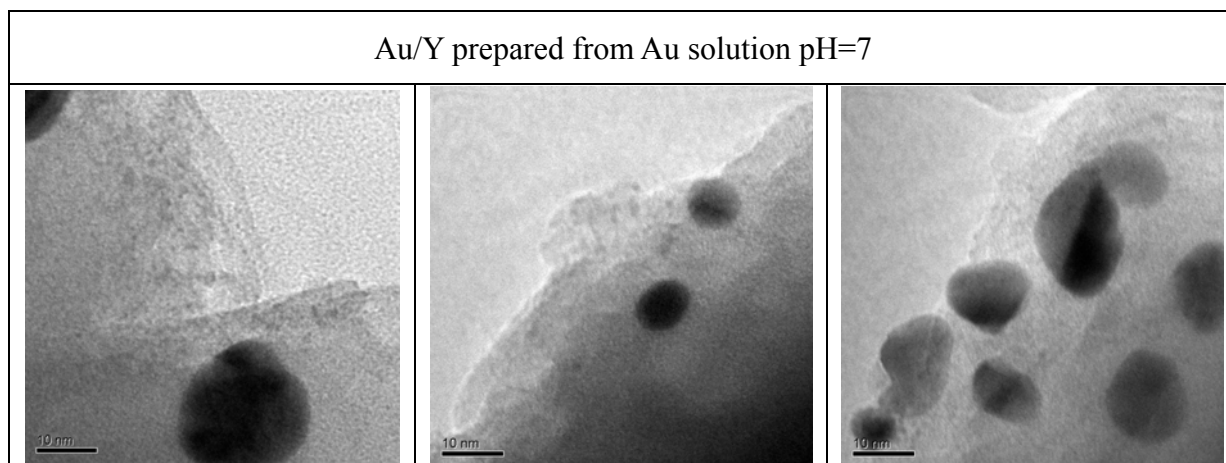


Figure 4-2-9 Effect of pH value of Au solution for preparation of Au/Y catalysts on Au particle size that were characterized by HRTEM. The Au/Y catalysts were dried at 60°C.

#### 4-2-5 調整金溶液 pH 值混合攪拌時間(Mixing time)對 Au/Y 的影響

在 Table 4-2-1 中選出四個樣品，以比較調整金溶液 pH 值混合攪拌的時間 (Mixing time) 對 Au/Y 觸媒金載負量及催化 CO 氧化反應活性的影響。四個樣品分別是：sample 080412(60w)(金溶液 pH=6, 2.5 h 混合攪拌)，sample 080331(60w)(金溶液 pH=6, 24 h 混合攪拌)，sample 070731(金溶液 pH=7, 2.5 h 混合攪拌)，及 sample 070828(金溶液 pH=6, 24 h 混合攪拌)。各樣品中金的載負量，金離子上取代氯離子的數目，以及製備的起始金溶液中的金量有多少百分比可以載負於擔體上，則詳列於 Table 4-2-7 中。結果顯示混合攪拌時間對金載負量，以及製備起始金溶液中的金量可載負於擔體上的百分比無顯著影響，但是隨著混合攪拌時間增加，金離子取代氯離子的數量些微上升。Table 4-2-7 也列了對 CO 氧化反應的影響，詳細結果則顯示於 Figure 4-2-10。可以發現混合攪拌時間對觸媒 CO 最高轉化率僅有些微的影響，但以 CO 最終轉化率來做比較，經混合攪拌 24 h 後製備的 Au/Y 具較高催化活性，推測由於混合攪拌 2.5 h 時間較短，金溶液中不易形成較大顆粒，因此最高轉化率較高，但因時間較短取代氯離子的數目較少，Au/Y 觸媒最終 CO 轉化率較低。Figure 4-2-11 顯示了兩者的 TPR 鑑定結果，還原溫度顯示了一樣的結果，2.5h 的觸媒較易還原，推測其顆粒大小較 24h 的觸媒小一些。

Table 4-2-7 Influences of mixing time of Au solution for preparation of Au/Y catalysts on Au loading, the percentage of gold recovery, the amount of replaced Cl ions, and catalytic properties for CO oxidation.

Sample No.	Preparation of Au/Y		Cl <sup>-</sup> replacement	Au in Au/Y		CO conversion (%)	
	pH	Mixing time (h)		loading (wt%)	recovery (%)	Maximum	Final
080412(60w)	6	2.5	3.20	0.87	25.12	90.02	38.72
080331(60w)		24	3.32	0.99	28.01	86.74	56.73
070731	7	2.5	3.87	0.64	18.32	52.50	50.69
070828		24	3.95	0.66	18.96	-	-

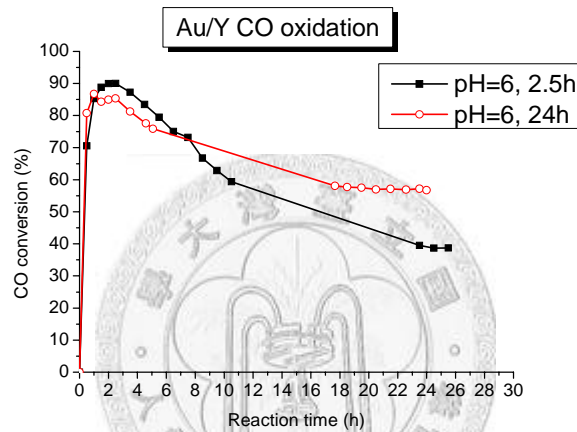


Figure 4-2-10 Effect of mixing time of Au solution for preparation of Au/Y catalysts on catalytic activity for CO oxidation.

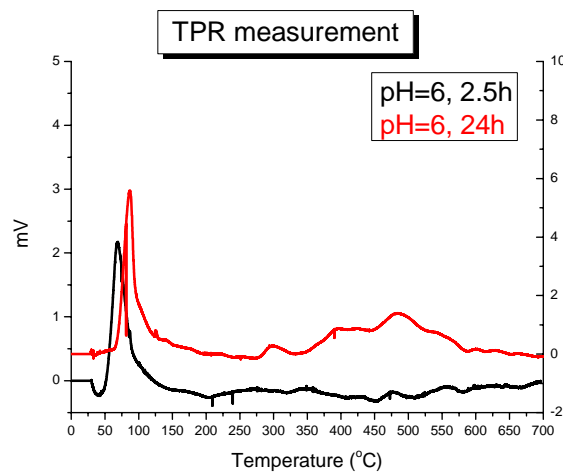


Figure 4-2-11 Effect of mixing time of Au solution for preparation of Au/Y catalysts on TPR spectra.

#### 4-2-6 載負溫度( $T_{\text{deposit}}$ )對 Au/Y 的影響

以往本實驗室比較載負溫度為室溫與  $80^{\circ}\text{C}$  的研究發現，載負溫度會影響金載負量<sup>[13]</sup>，本研究於 Table 4-2-1 中選出兩個樣品，以比較載負溫度( $T_{\text{deposit}}$ )對 Au/Y 觸媒金載負量及催化 CO 氧化反應活性的影響。樣品分別是：sample 071126( $T_{\text{deposit}}=80^{\circ}\text{C}$ )及 sample 071207( $T_{\text{deposit}}=90^{\circ}\text{C}$ )。各樣品中金的載負量，金離子上取代氯離子的數目，以及製備的起始金溶液中的金量有多少百分比可以載負於擔體上，則詳列於 Table 4-2-8 中。由結果可知載負溫度由  $80^{\circ}\text{C}$  升至  $90^{\circ}\text{C}$ ，對 Au/Y 金載負量僅些微的下降，但是並沒有太大差異。Table 4-2-8 也列了對 CO 氧化反應的影響，詳細結果則顯示於 Figure 4-2-12。在圖中可以發現，兩觸媒催化 CO 氧化反應的活性，無論在達最高轉化率的時間及反應活性都沒有太大的不同之處，只有微量可能因取量誤差造成的小差異，經本研究可以瞭解，此兩個載負溫度對 Au/Y 觸媒的金載負量及催化 CO 氧化反應活性並無顯著影響。

Table 4-2-8 Influences of deposition temperature ( $T_{\text{deposit}}$ ) for preparation of Au/Y catalysts on Au loading, the percentage of gold recovery, the amount of replaced Cl ions, and catalytic properties for CO oxidation.

Sample No.	$T_{\text{deposit}}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	Cl <sup>-</sup> replacement	Au in Au/Y		CO conversion (%)	
			loading(wt%)	recovery(%)	Maximum	Final
071126	80	3.13	0.91	26.25	97.90	59.09
071207	90	3.15	0.82	23.70	92.65	55.09

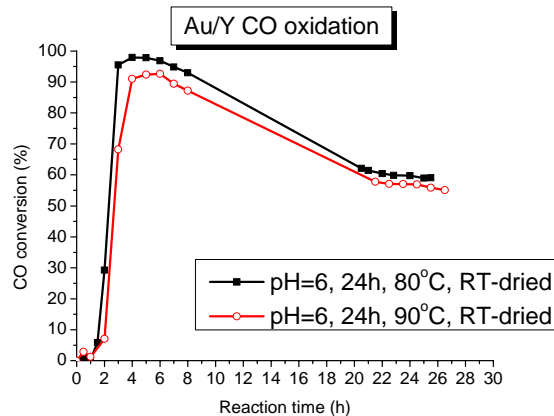


Figure 4-2-12 Effect of deposition temperature ( $T_{\text{deposit}}$ ) for preparation of Au/Y catalysts on catalytic activity for CO oxidation.

#### 4-2-7 80°C 升溫時間對 Au/Y 的影響

在第三章描述的製備程序中，擔體 Y 加入金溶液後升溫至 80°C 所花的時間設定在 40 分鐘，由於升溫可使金錯離子負於 Y 上，此過程可能有兩種情形產生，一為金與金錯合物間聚合成較大的錯合物，二為金錯合物上的氯離子掉落進而使金載負於 Y 上。因此本研究改變升溫的程序，將升溫時間拉長且攪拌不均勻使錐形瓶上下端有一溫度差，期許因高溫脫掉氯離子的金錯合物能在此溫差下，尚未聚集成大的錯合物前就能進入 Y 的孔洞內載負。以 Table 4-2-1 中的兩個樣品分別是：sample 080331(RT)(溶液升溫至 80°C 的時間=40 分鐘)及 sample 080521(RT)(溶液升溫至 80°C 的時間=90 分鐘)，以比較 80°C 升溫時間對 Au/Y 觸媒金載負量及催化 CO 氧化反應活性的影響。各樣品中金的載負量，金離子上取代氯離子的數目，以及製備的起始金溶液中的金量有多少百分比可以載負於擔體上，則詳列於 Table 4-2-9 中。由結果可知升溫時間對金的載負無明顯影響，但是以 90 分鐘升溫至 80°C 的製備中觀察發現，白色的擔體沸石 Y 並非均勻地變成淡黃色(顯示有氯化金錯合物載負)。由於攪拌速率較低，有許多擔體 Y 沈澱在錐形瓶底，也因此可以在實驗中觀察升溫至約 50°C 左右，白色的擔體 Y 區域性地漸漸變成淡黃色，由此載負過程中得知，載負於 Y 上的金較不均勻且分散性差，易造成局部金顆粒較多且聚集成較大顆粒。

Table 4-2-9 也列了對 CO 氧化反應的影響，詳細結果則顯示於 Figure 4-2-13。無論以 CO 最高轉化率或 CO 最終轉化率來做比較，可發現升溫時間較長製備的 Au/Y 觸媒具較低活性，推測可能是由於攪拌不均的關係，金載負於 Y 上為不均勻且分散性差，造成局部金觸媒聚集成較大顆粒。

Table 4-2-9 Influences of heating time for preparation of Au/Y catalysts on Au loading, the percentage of gold recovery, the amount of replaced Cl ions, and catalytic properties for CO oxidation.

Sample No.	Heating time (min)	Cl <sup>-</sup> replacement	Au in Au/Y		CO conversion (%)	
			loading(wt%)	recovery(%)	Maximum	Final
080331(RT)	40	3.32	0.62	17.46	90.29	49.20
080521(RT)	90	3.03	0.65	18.17	78.72	39.81

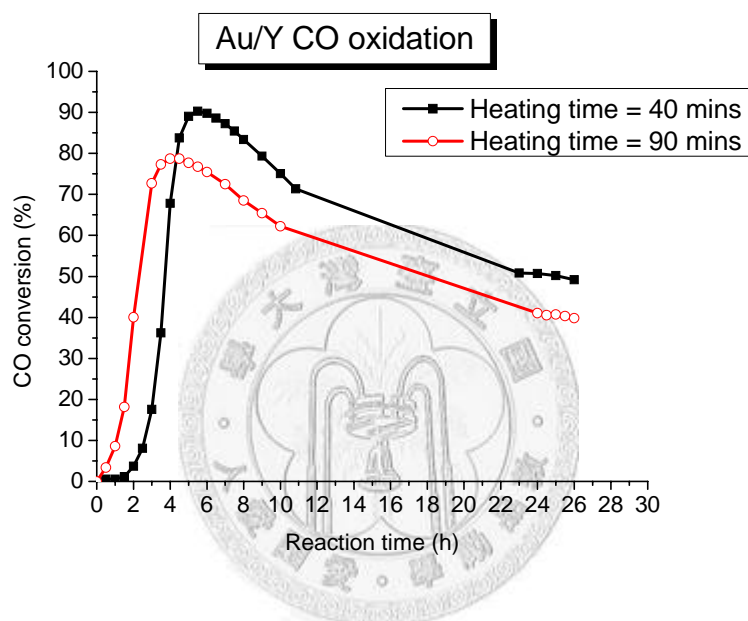


Figure 4-2-13 Effect of heating time for preparation of Au/Y catalysts on catalytic activity for CO oxidation.

#### 4-2-8 乾燥溫度( $T_{dry}$ )對 Au/Y 的影響

由文獻回顧得知水氣可增加金觸媒反應活性，乾燥觸媒的過程影響觸媒中減少水含量的速度和最終觸媒的含水量，因此乾燥觸媒的過程可能會影響 Au/Y 觸媒的含水量，進而可能影響 Au/Y 觸媒催化 CO 氧化反應活性。本研究於 Table 4-2-1 中選出四組具代表性的樣品，以進一步比較乾燥溫度對 Au/Y 觸媒的影響。四組樣品為：sample 070907，sample 071023，sample 080314 以及 sample 080331，分別以不同乾燥溫度來乾燥觸媒樣品。在研究中使用幾種不同的乾燥步驟，觸媒編號後面括弧中的數字為 60，表示此觸媒在 60°C 的烘箱中乾燥 6 小時，如果為 60w 顯示

其在此烘箱中保持飽和水氣環境中乾燥。刮號中為 RT 表示觸媒在室溫中暗處乾燥，乾燥時間依當時空氣濕度而定，約為 6 小時至 24 小時之間，而 RTw 表示觸媒靜置在水盤上也是室溫暗處中乾燥。各樣品的乾燥溫度，樣品中金的載負量，以及製備的起始金溶液中的金量有多少百分比可以載負於擔體上，則詳列於 Table 4-2-10 中。表中四組觸媒的製備程序不完全相同，所以觸媒間的反應性差異是有的，在此僅探討每組觸媒不同乾燥方式對觸媒的影響。結果顯示由於室溫乾燥的 Au/Y 觸媒含水量較高，因此測得的金載負量較少，由 080331 觸媒三種乾燥方法比較亦可得知，在更加潮濕的環境下乾燥(RTw)，觸媒含水量更多，所以測得 Au/Y 觸媒上的金 loading 量更少。

Table 4-2-10 Influences of drying temperature ( $T_{dry}$ ) of Au/Y catalysts on Au loading, the percentage of gold recovery, and catalytic properties for CO oxidation.

Sample No.	$T_{dry}$ (°C) <sup>a</sup>	Au in Au/Y		CO conversion (%)	
		loading(wt%)	recovery(%)	Maximum	Final
070907	60	1.80	52.20	80.83	52.56
	RT	1.21		94.34	71.64
071023	60	7.81	56.45	80.51	25.95
	RT	6.39		64.97	29.39
080314	60w	0.95	26.45	15.08	5.24
	RT	0.54		82.17	29.49
080331	60w	0.99	28.01	86.74	56.73
	RT	0.62		90.29	49.20
	RTw	0.53		92.78	55.06

<sup>a</sup> 欄位中的 RT 是 room temperature 的簡寫，60、60w 和 RT 分別表示 60°C 烘箱乾燥，w 表示在烘箱中增濕，RT 為室溫下不照光乾燥。

Table 4-2-10 也顯示了乾燥溫度對 CO 氧化反應的影響，詳細結果則顯示於 Figure 4-2-14。在 Figure 4-2-14 (a)和(c)中的比較可以發現，即使製備方法皆相同只有最終乾燥溫度不同，觸媒的反應性即迥異。在 Figure 4-2-14 (b)中比較得知，樣品 071023 觸媒(4 倍金濃度製備而成)催化 CO 氧化反應活性不受最終乾燥溫度影

響，除此之外，室溫乾燥的觸媒達最高轉化率的時間皆較長，且最高及最後轉化率較高。在 Au/Y 催化 CO 氧化反應的過程中，取樣分係反應氣體組成可以發現，室溫乾燥的觸媒進行 CO 氧化反應時，反應器中水氣較多，可能觸媒含水量較多蓋住了許多金觸媒表面，需要反應氣體流通吹乾一段時間，觸媒才開始有還原的顏色變化，也才開始有催化 CO 氧化反應的活性。由 Figure 4-2-14 結果可以發現，除了達最高反應時間的差異外，室溫乾燥的觸媒最高轉化率皆高於 60°C 烘箱乾燥的觸媒 10% 以上。由於室溫乾燥後的 Au/Y 觸媒含水量較多，此些微的水量在反應過程中對觸媒反應活性有增加的功能，推測水分可能隔離了金顆粒，減緩反應起始金觸媒經反應氣體還原後，金與金之間聚集失活的現象，也因為反應器中有飽和水氣，最高轉化率較高。但室溫乾燥微量的水並不對 071023 觸媒產生此作用，在前面 4-2-1 的討論可以得知，四倍濃度的觸媒 071023 的觸媒顆粒相較大且單位擔體面積上有許多金顆粒，所以其衰退速率最快，微量的水並沒辦法阻礙大量金聚集過程，因此室溫乾燥與否對此觸媒沒有影響。

在 Figure 4-2-14(c) 的比較中可進一步發現，乾燥過程不同對 080314 觸媒產生極大的影響，此觸媒的擔體為未經表面處理的 HY。圖中結果顯示觸媒經過 60°C 烘箱乾燥後反應活性極低，約只有 5~15% 轉化率。由 HRTEM 鑑定，Figure 4-2-15 顯示 080314 觸媒經不同乾燥溫度後，擔載於 Y 上的金顆粒大小與分佈情形。可以明顯看出此觸媒在 60°C 烘箱乾燥過程可能已造成了金的還原進而促使金燒結成較大顆粒。080314 觸媒的 TPR 鑑定結果如 Figure 4-2-16 所示，室溫乾燥後 Au/Y 觸媒的還原溫度略高一些，顯示了可能有微量的水覆蓋了金觸媒因此需要略高的還原溫度，另外注意到此 Au/Y 觸媒在約 60°C 左右即還原，因此在 60°C 烘箱乾燥過程中，可能已有部分金還原，HRTEM 圖片顯示烘箱乾燥的觸媒金顆粒已有些燒結成較大顆粒，形成較多大顆粒與部分小顆粒金共存在擔體上，造成 TPR 鑑定結果還原峰並非是完全對稱的，需至約 100°C 才結束還原過程。



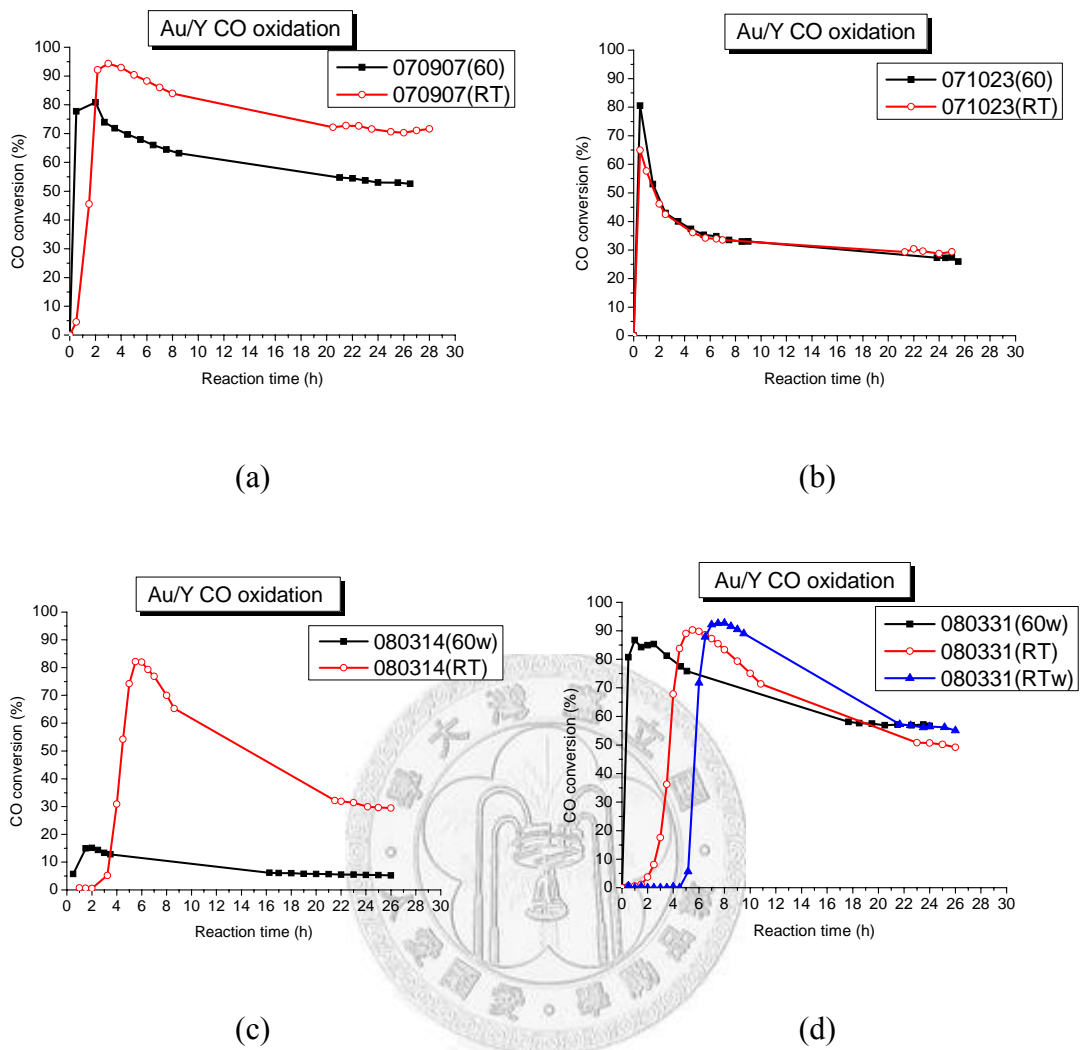
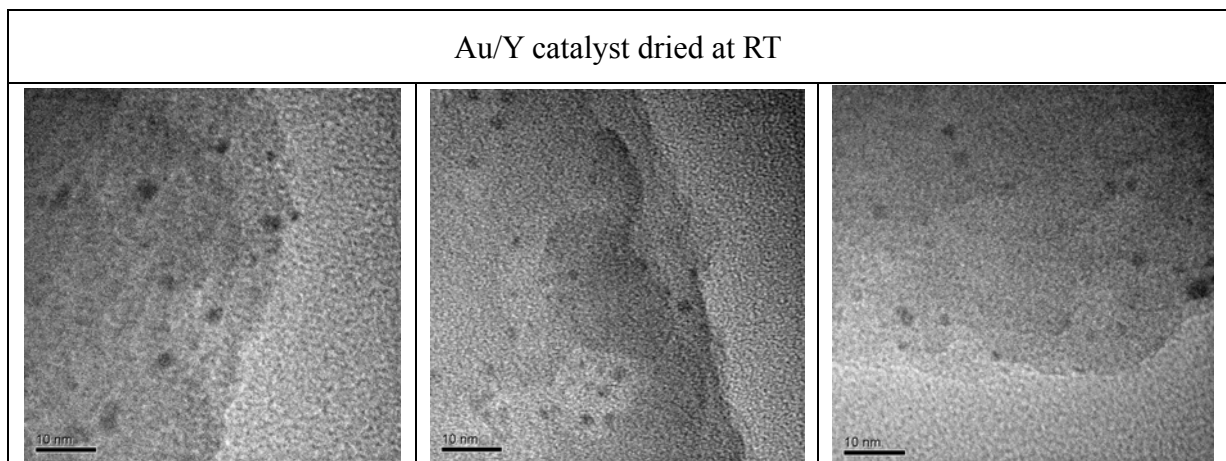


Figure 4-2-14 Effect of drying temperature ( $T_{dry}$ ) of Au/Y catalysts on catalytic activity for CO oxidation. Compare the four catalysts respectively, (a) 070907, (b) 071023, (c) 080314, and (d) 080331.



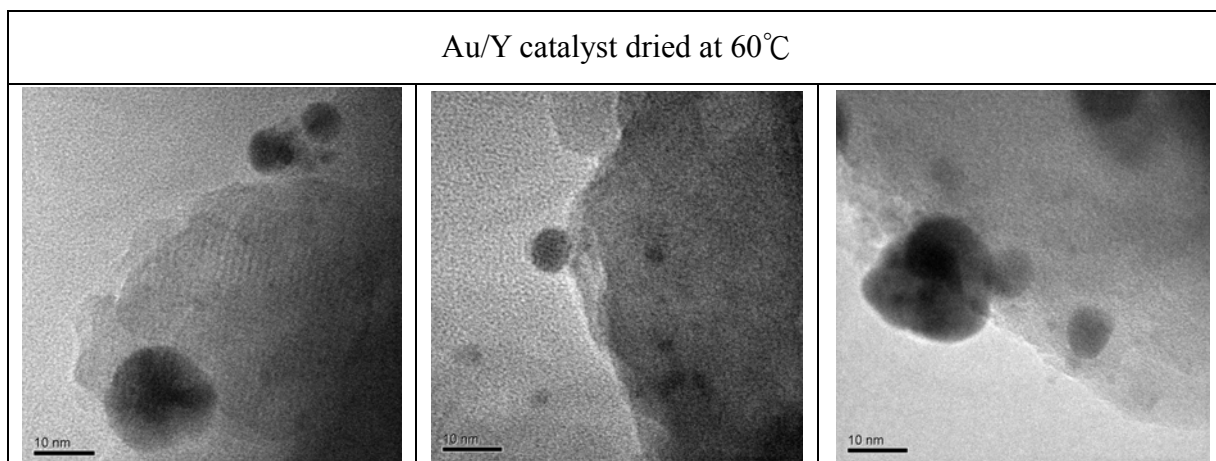


Figure 4-2-15 Effect of drying temperature ( $T_{dry}$ ) of Au/Y catalysts on Au particle size that were characterized by HRTEM pictures. The sample no. is 080314.

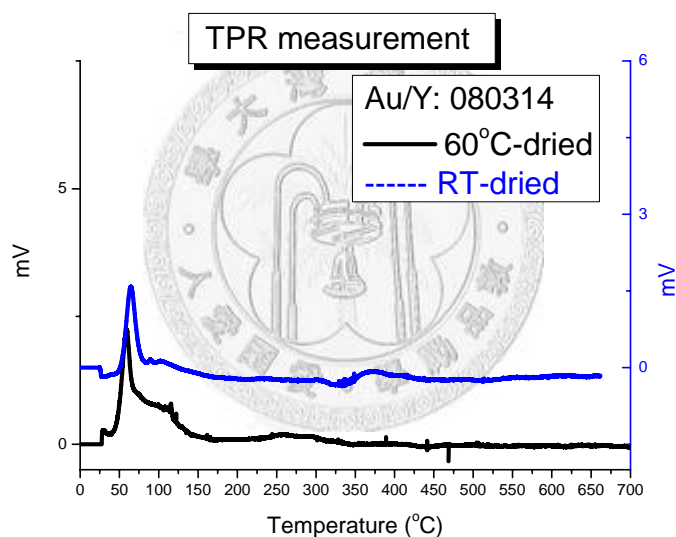


Figure 4-2-16 Effect of drying temperature ( $T_{dry}$ ) of Au/Y catalysts on TPR spectra. The sample no. is 080314.

#### 4-2-9 結論

在上述各製備變因探討中可以得知，使用鹼液調整金溶液 pH 值時的溫度 ( $T_{adjust}$ ) 會影響 OH 取代氯化金酸上 Cl<sup>-</sup> 離子的速度，進而影響取代 Cl<sup>-</sup> 的數目。 $T_{adjust}$  增加 Cl<sup>-</sup> 取代數目越多，金載負量以及製備起始金溶液中的金可載負於擔體上的百分比些微下降，對 CO 氧化反應活性並無影響。載負溫度 ( $T_{deposit}$ ) 為 80°C 或 90°C，對載負量及反應活性皆無顯著的影響。影響金觸媒載負和反應活性的主要製備變

因為：起始金溶液濃度、NaOH 滴加方法、金溶液調整後的 pH 值，混合攪拌時間 (Mixing time)、升溫時間和乾燥方法。以下詳細敘述這些變因的實驗結果：

1. 在相同溶液 pH 值下，製備 Au/Y 觸媒起始的金溶液濃度會影響金的載負量和反應過程中觸媒活性衰退的速率，濃度越高金載負量(Au loading)越多，但是製備起始溶液中金可載負於擔體上的比例(Au recovery, %)有其最大值約為 50%~55%，且濃度越高反應中活性衰退的速度也越快。
2. NaOH 滴加方法對調整至 pH=5 的觸媒在反應性上有較大的影響，對 pH=6 的觸媒影響較小，結果皆顯示一次加入的方法所製備的觸媒在最高轉化率有較好的表現，但是滴加方法對觸媒反應中的穩定性並沒有太大的影響。
3. 金溶液 pH 值直接影響金溶液中金錯離子的型態，因此影響 Au/Y 中金的載負量及反應活性最深。藉由 pH=5、6 和 7 的比較得知，金溶液調整至 pH 值越高，Au/Y 觸媒金載負量及製備起始溶液中金可載負於擔體上的比例越低，且金觸媒顆粒越大，反應活性較低但穩定性好，pH=7 的觸媒在反應中無衰退現象。
4. 混合攪拌時間(Mixing time)為 2.5 h 或 24 h 對觸媒金載負量與製備起始溶液中金可載負於擔體上的比例沒有顯著影響，TPR 結果顯示混合攪拌時間為 2.5 h 的 Au/Y 觸媒還原溫度較低，推測其金顆粒較小因而最高轉化率較高，但可能因攪拌時間較短，氯離子取代數目較少，在反應中觸媒活性衰退速率較快，混合攪拌時間為 2.5 h 的 Au/Y 觸媒最終反應轉化率較低。
5. 升溫載負金觸媒過程中的升溫時間、攪拌分散程度及瓶中溫度的分佈，皆會影響 Au/Y 中金載負的量和均勻性，目前測試的兩種升溫時間在金載負的均勻性有明顯差異，但就觸媒催化 CO 氧化反應的結果而言，以升溫時間為 40 分鐘製備的 Au/Y 觸媒，金較均勻載負且反應活性較高，衰退速率兩者是差不多的。
6. 乾燥觸媒的過程會響 Au/Y 觸媒催化 CO 氧化反應的活性，但是對高金載負量的 Au/Y 觸媒(071023)並無影響。室溫乾燥的觸媒需較長的時間達最高轉化率，其反應活性無論在最高轉化率或最終轉化率皆比 60°C 烘箱乾燥的觸媒高。以

080314 觸媒做較深入的探討結果得知，60°C烘箱乾燥過程可能使部分觸媒已經還原，由於金屬金顆粒在很小尺寸下，移動性相當高，易造成金與金聚集形成較大的金屬金顆粒，HRTEM證實了60°C烘箱乾燥後的觸媒金顆粒較大，約5~10 nm，其反應活性很低，約只有5~15%。



#### 4-3 反應前處理及反應條件對 Au/Y 活性的影響

Au/Y 觸媒的活性來源及反應條件對觸媒活性的影響，是金觸媒研究中常見的議題，以活性點的討論來說，皆有實驗證據顯示金屬金或是離子金為催化 CO 氧化反應活性來源。以氯化金酸溶液製備載負金於擔體上的金觸媒皆為離子態的金，因此在進行反應前可能先以高溫的方式還原金觸媒後再進行反應測試。此節第一部份即探討 Au/Y 觸媒經過 TPR 鑑定，在富氫環境下以等升溫速率由室溫升溫至 700°C 高溫還原，再進行低溫 CO 氧化反應，探討高溫還原對觸媒活性的影響。

在第二章文獻回顧中提及，反應中加入水氣對金觸媒活性的提升是有益的，許多研究學者相信，因水氣本身參與反應進行而增加了觸媒催化 CO 氧化反應的活性。在本研究中所製備的金觸媒雖然起始皆可達相當高的轉化率，但隨著反應時間增加活性漸漸衰退，因此，本研究於反應中通入飽和水氣，探討水氣是否可增加金觸媒反應活性。造成觸媒在反應中失活的可能因素推測有兩種可能，第一種為 CO 氧化反應所放的熱促使擔體上金顆粒的移動，進而燒結成較大顆粒而活性衰退。在這部分本研究將會討論觸媒粉體混摻增加熱傳導的石英砂或碳化矽對 CO 氧化反應活性或穩定性的影響。第二種造成失活的可能原因推測為，進行 CO 氧化反應的金觸媒表面被生成物 CO<sub>2</sub> 佔據而減少吸附 CO 的比例，因此 CO 轉化率下降，也就是 CO<sub>2</sub> 的脫附速度較慢影響了金觸媒吸附 CO 行氧化反應的能力，在此本研究也將探討 CO<sub>2</sub> 對金觸媒活性的影響。

##### 4-3-1 氫氣下高溫還原對 Au/Y 活性的影響

在 Table 4-2-1 中選一樣品 sample 071224，比較經過 TPR 量測高溫還原後觸媒反應性的變化，詳細結果則顯示於 Figure 4-3-1。從結果中可以發現，經過 TPR 量測還原的 Au/Y 觸媒幾乎沒有 0°C CO 氧化的反應活性，轉化率約在 5% 左右。進一步藉由 HRTEM 鑑定，比較金觸媒經 TPR 高溫還原後金顆粒大小，圖片顯示於 Figure 4-3-2。由圖中可以明顯看到，經過 TPR 量測後的觸媒顆粒變相當大，表面

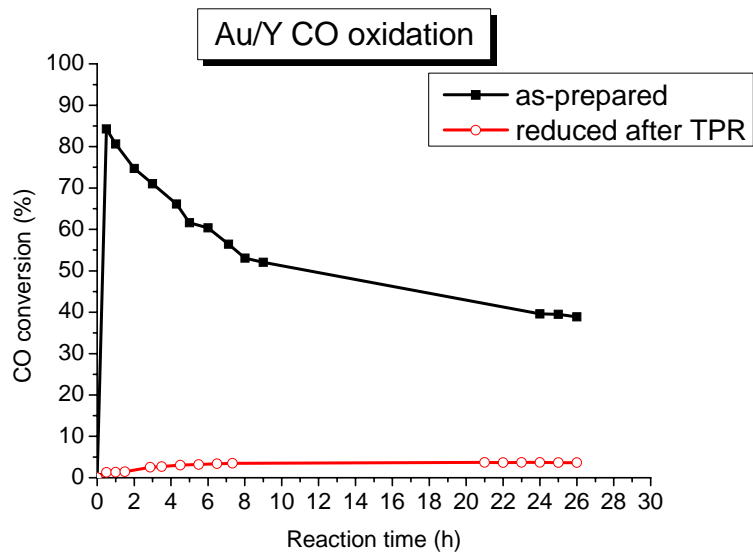


Figure 4-3-1 Compare the catalytic activity of Au/Y catalyst with and without reduction by TPR measurement.

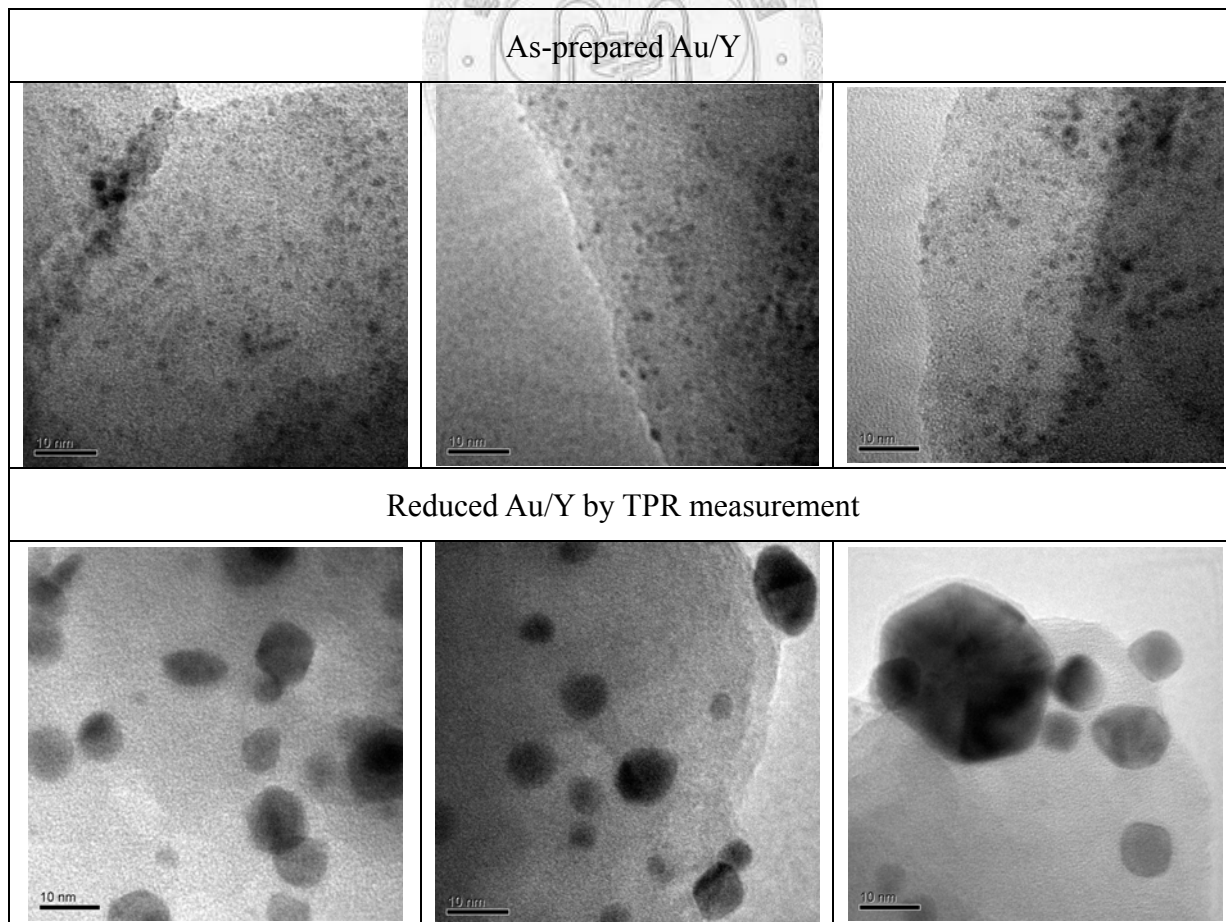


Figure 4-3-2 Comparison of the particle size of Au catalyst reduced by TPR via HRTEM pictures.

已無 5 nm 以下的金顆粒了，其顆粒大小皆為 5 nm 以上，甚至大於 10 nm。在此實驗中可以得知，經高溫還原後的 Au/Y 觸媒，金的狀態為金屬金且顆粒大小在 5 nm 以上幾乎無催化 0°C CO 氧化反應活性。

#### 4-3-2 水氣對 Au/Y 活性的影響

本研究探討水氣對 Au/Y 觸媒活性影響分為兩個部分，第一部份為反應前先以不同方法增濕觸媒對後續反應的影響，第二部分為反應中加入水氣對觸媒活性影響。在 4-2-8 的討論中得知，乾燥溫度及方法對觸媒反應有很深的影響，推測觸媒的含水量對觸媒活性有正面的影響，因此第一部份的探討在 Table 4-2-1 中選一樣品 sample 080227，以三種不同增濕方法來做比較，瞭解增濕觸媒對後續反應的影響。三種增濕觸媒方法分別是：將觸媒於反應器中室溫下通水氣增濕 1 h 及 3 h，或將觸媒放置於 60°C 烘箱保持飽和水氣下增濕再進行 CO 氧化反應。Figure 4-3-4 顯示了不同增濕處理對觸媒催化 CO 氧化反應活性的影響，可由圖中得知增濕處理對最後轉化率有提升 10% 的效果，以 CO 最高轉化率來做比較，經過 60°C 烘箱增濕處理的具較低活性。

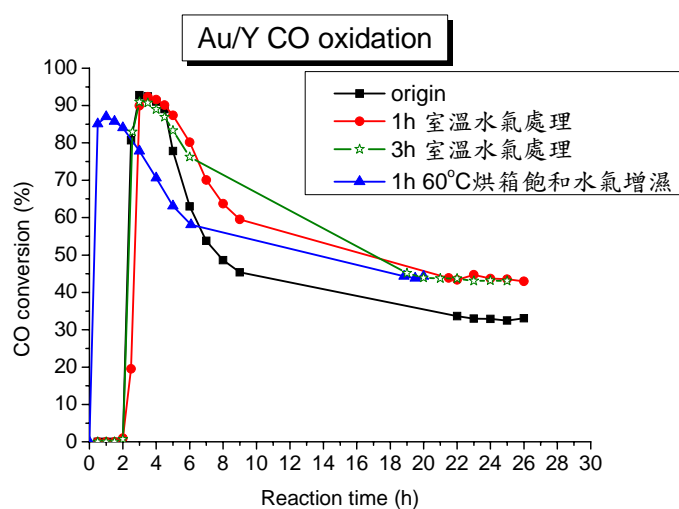


Figure 4-3-3 Effect of different wet treatments of Au/Y catalyst 080227 on catalytic activity for CO oxidation.

第二部份的探討在 Table 4-1-1 中選一樣品 sample 080215，來探討於 CO 氧化反應中加入飽和水氣對觸媒活性的影響，詳細結果顯示於 Figure 4-3-4，圖中空心點為有含水氣於反應器中的轉化率。在第二章文獻回顧中提到，學者認為水氣可以形成且再生金觸媒 CO 氧化反應的活性點，因此在反應中加入水氣有利金觸媒催化 CO 氧化反應活性。由於本研究所製備的 Au/Y 觸媒在反應過程中皆有衰退的問題，因此將在觸媒反應 24h 後已衰退到穩定值再加入水氣，討論水氣對觸媒活性的影響。由圖中發現經過 24h 反應後觸媒的活性衰退至 40%左右，但一通入水氣後反應活性即明顯提升至起始的最高轉化率，第一次通入水氣只通了 1 h，隨後的觸媒活性依舊如同前面的衰退速率在反應中衰退。待其反應活性衰退至約 20%後，再持續於反應氣體中通入水氣，一樣看到在一通入水氣後觸媒反應活性即大幅提升至 80%左右，但已經較最高轉化率來的低，隨後的反應中即使持續通入水氣，觸媒活性依舊漸漸地以較慢的速率衰退當中。

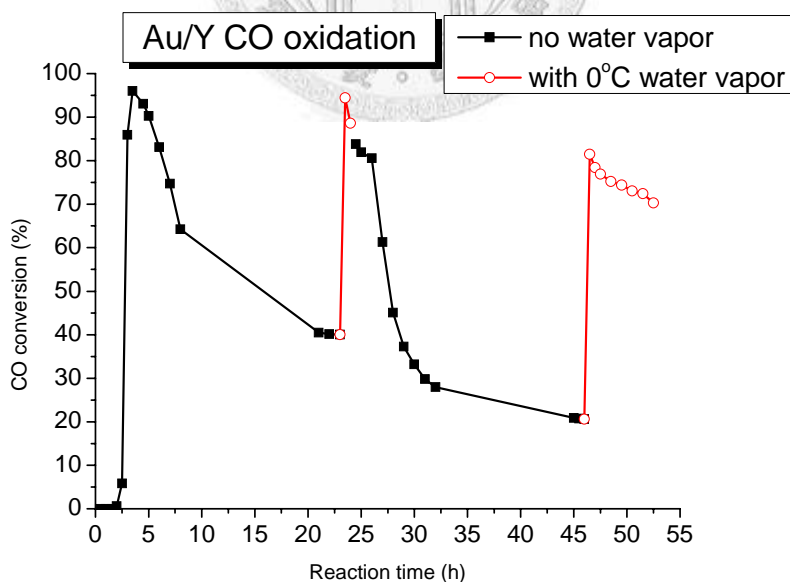


Figure 4-3-4 Effect of 0°C water vapor on catalytic activity of Au/Y for CO oxidation.



本研究曾由 HRTEM 鑑定比較反應前與反應 24h 活性衰退後 Au/Y 觸媒的顆粒大小，結果顯示反應後的觸媒顆粒由起始的 1~2 nm 增加至 3~5 nm，因此推測觸媒顆粒變大造成反應吸附表面積減少為反應活性衰退的原因之一。在這部分水氣對觸媒活性的影響探討中發現，即使金觸媒還原且顆粒變大後通入水氣，觸媒的活性立即提升至高反應活性，因此可以證實水氣可以增加觸媒反應活性，但當中的機制目前尚不清處，待後面再行討論。另外注意到，即使反應中加入水氣可以使得觸媒活性恢復，但隨後依舊會隨反應時間活性慢慢衰退。

#### 4-3-3 石英砂或碳化矽與觸媒混摻增加熱傳導對 Au/Y 活性影響

為瞭解 CO 氧化反應所放的熱，是否會促使擔體上金顆粒的移動，進而燒結成較大顆粒而活性衰退，在 Table 4-2-1 中選出三個樣品為：sample 070728(金溶液 pH=5, 2.5h 混合攪拌)，sample 070719(金溶液 pH=6, 2.5h 混合攪拌)，及 sample 071224(金溶液 pH=5, 2.5h 混合攪拌，慢慢滴加鹼液)，分別將三個樣品比較有無混摻石英砂及碳化矽增加熱傳對觸媒活性的影響，詳細結果顯示於 Figure 4-3-5 及 Figure 4-3-6。在 Figure 4-3-5 (a) 中發現，有沒有混摻石英砂對 070728 觸媒的反應活性皆無影響。在 Figure 4-3-5 (b) 中進一步比較可觀察到，增加熱傳導後 CO 最高轉化率下降約 10%，最終轉化率是差不多的。本研究推測沒有加石英砂混摻的觸媒在反應時，反應放熱使局部反應溫度增加而增加了反應速率，所以有最高轉化率。比較 Figure 4-3-5 (a) 和 (b) 兩觸媒，僅製備程序僅中調整金溶液的 pH 值不相同，由於混摻石英砂增加傳導僅對 Y 擔體表面上的金有所作用，推測調整至 pH=6 的觸媒金顆粒大多載負於 Y 孔洞外部表面上，而調整至 pH=5 的觸媒金顆粒較多載負在孔洞內，因此混摻增加熱傳導的石英砂對其反應並無影響。Figure 4-3-6 為 071224 觸媒混摻碳化矽(SiC)的反應結果，由圖中可以發現混摻碳化矽對觸媒反應活性完全沒有差異，此觸媒也是經金溶液 pH=5 製備的 Au/Y 觸媒。所以在反應過程中，因放熱反應造成 Au/Y 觸媒表面局部表面過熱的問題可能存在，局部溫度上

升易加速金顆粒間的聚集效應，因而加速燒結成較大顆粒而活性降低。針對 Au/Y 觸媒來說，相較金溶液為 pH=5 和 pH=6 製備而成的兩個觸媒，混摻增加傳導的物質只對金溶液為 pH=6 的觸媒有影響。

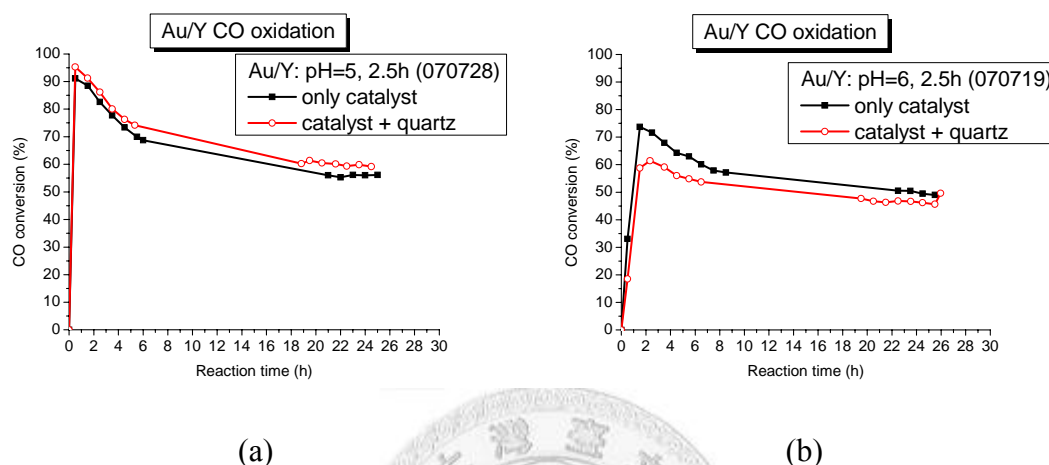


Figure 4-3-5 Effect of mixing quartz and catalysts on catalytic activity of Au/Y for CO oxidation. (a) 070728 catalyst was prepared at pH=5 for 2.5 h, (b) 070719 catalyst was prepared pH=6 for 2.5 h.

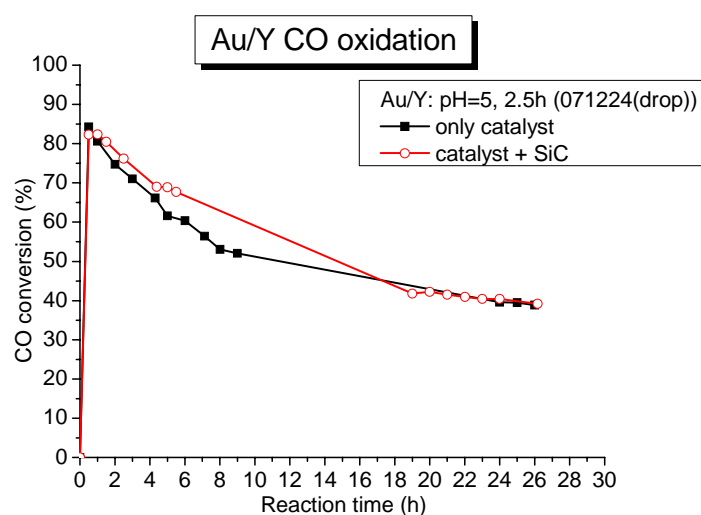


Figure 4-3-6 Effect of mixing quartz and catalysts on catalytic activity of Au/Y for CO oxidation. 071224(drop) catalyst was prepared at pH=5 for 2.5 h.

#### 4-3-4 CO<sub>2</sub> 對 Au/Y 活性的影響

在 Table 4-2-1 中選出兩個樣品為：sample 070728(金溶液 pH=5, 2.5h 混合攪拌)，及 sample 070719(金溶液 pH=6, 2.5h 混合攪拌)，分別將此兩樣品催化 CO 氧化反應達穩定轉化率後，在反應氣體中加入微量 CO<sub>2</sub> 氣體，取樣測其反應活性來瞭解 CO<sub>2</sub> 對觸媒活性的影響，詳細結果顯示於 Figure 4-3-7，圖中空心點即是在反應中加入 CO<sub>2</sub> 氣體所測得的轉化率。由結果可以發現，CO<sub>2</sub> 氣體加入後穩定的 CO 轉化率馬上下降許多，當關閉 CO<sub>2</sub> 氣體後觸媒活性隨即恢復加入前的轉化率。由於 CO 氣體容易吸附在金觸媒上且易脫附不會毒化觸媒，因此金觸媒應用在低溫 CO 氧化反應上反應活性相當好。上述實驗結果顯示著 CO<sub>2</sub> 氣體很容易吸附在金觸媒上，佔據了金觸媒且脫附較慢使觸媒反應活性下降。

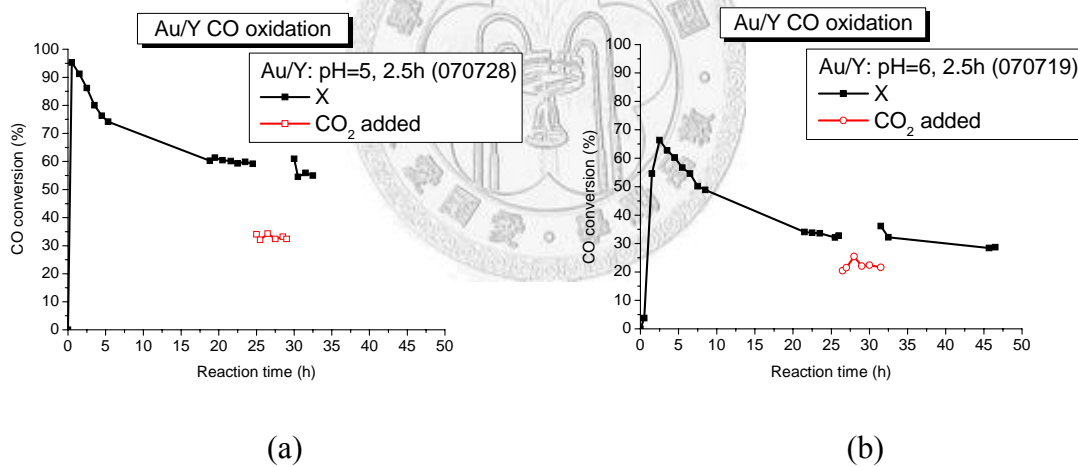


Figure 4-3-7 Effect of CO<sub>2</sub> addition on catalytic activity of Au/Y for CO oxidation. (a) 070728 catalyst was prepared at pH=5 for 2.5 h, (b) 070719 catalyst was prepared pH=6 for 2.5 h.

#### 4-3-5 結論

1. 經 TPR 量測，在氫氣下高溫還原後的 Au/Y 觸媒，金的狀態為金屬金且顆粒大小明顯增加至 5 nm 以上，甚至大於 10 nm，0°C 低溫 CO 氧化反應活性很低，約只有 5%。

2. 水氣增濕處理 Au/Y 觸媒對最後轉化率有提升 10% 的效果，但是對最高轉化率及反應穩定性無顯著影響。在金觸媒還原且顆粒變大後通入水氣，觸媒的活性立即恢復高反應活性，因此可以證實水氣可以增加觸媒反應活性，不過即使反應中加入水氣可以使得觸媒活性恢復，但隨後依舊會隨反應時間活性慢慢衰退，衰退速度較慢。
3. 混摻石英砂及碳化矽增加熱傳導後，Au/Y 觸媒催化 CO 氧化反應的最高轉化率下降約 10%，最後轉化率不受影響。因放熱反應造成 Au/Y 觸媒表面局部表面過熱的問題可能存在，局部溫度上升易加速 CO 氧化反應速率，因而提高 CO 轉化率。針對 Au/Y 觸媒來說，比較金溶液為 pH=5 和 pH=6 製成的兩觸媒，混摻增加傳導的物質只對金溶液為 pH=6 的觸媒有影響。
4. 在反應氣體中加入 CO<sub>2</sub> 氣體後，穩定的 CO 轉化率馬上下降許多，當關閉 CO<sub>2</sub> 氣體後觸媒活性隨即回到加入前的轉化率，顯示著 CO<sub>2</sub> 氣體很容易吸附在金觸媒上，佔據了金觸媒且脫附較慢使觸媒反應活性下降。

#### 4-4 Au/Y 觸媒反應前後的改變

這部分的探討藉由儀器的鑑定，瞭解 Au/Y 觸媒在 CO 氧化反應中的變化和決定金觸媒活性的因素，期望瞭解觸媒在反應中活性衰退的原因。在 Table 4-2-1 中以 sample 071126 為例，其 CO 氧化反應活性測試結果顯示於 Figure 4-4-1。比較此樣品剛製備好未反應(as-prepared)，以及經過 24 小時 0°C CO 氧化反應後的 HRTEM 鑑定結果，如 Figure 4-4-2 所示。Figure 4-4-1 結果顯示起始並無 CO 轉化率，經過 4 小時可達最高轉化率，隨時間增加活性漸漸衰退，反應 24 小時後轉化率約穩定在 60%。於反應過程中觀察得知，觸媒的顏色會漸漸改變，當反應 24h 後觸媒顏色為粉紅褐色，此顏色為金屬態金載負於 Y 的顏色。由 Figure 4-4-2 比較可以明顯看出反應前金顆粒大小約在 1~2 nm 之間，反應 24h 後觸媒活性衰退至 60% 左右時，其觸媒顆粒大小約在 3~5 nm，觸媒顆粒變大。可得知反應過後的金觸媒大多

還原成金屬金且顆粒變大，推測反應中觸媒活性衰退可能原因為觸媒顆粒變大而失活。

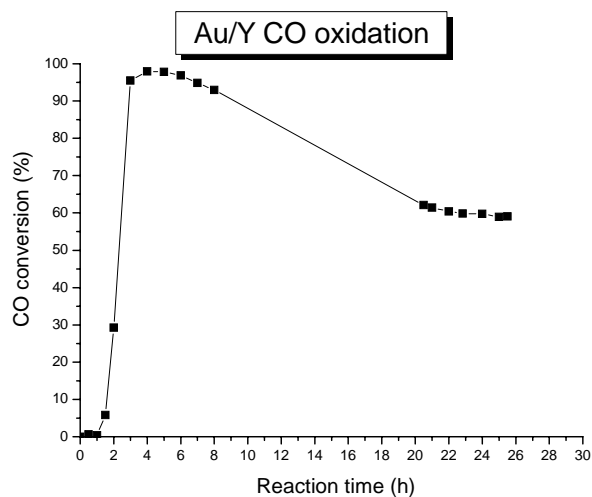


Figure 4-4-1 CO conversion vs. time on stream at 0°C over Au/Y catalyst 071126.

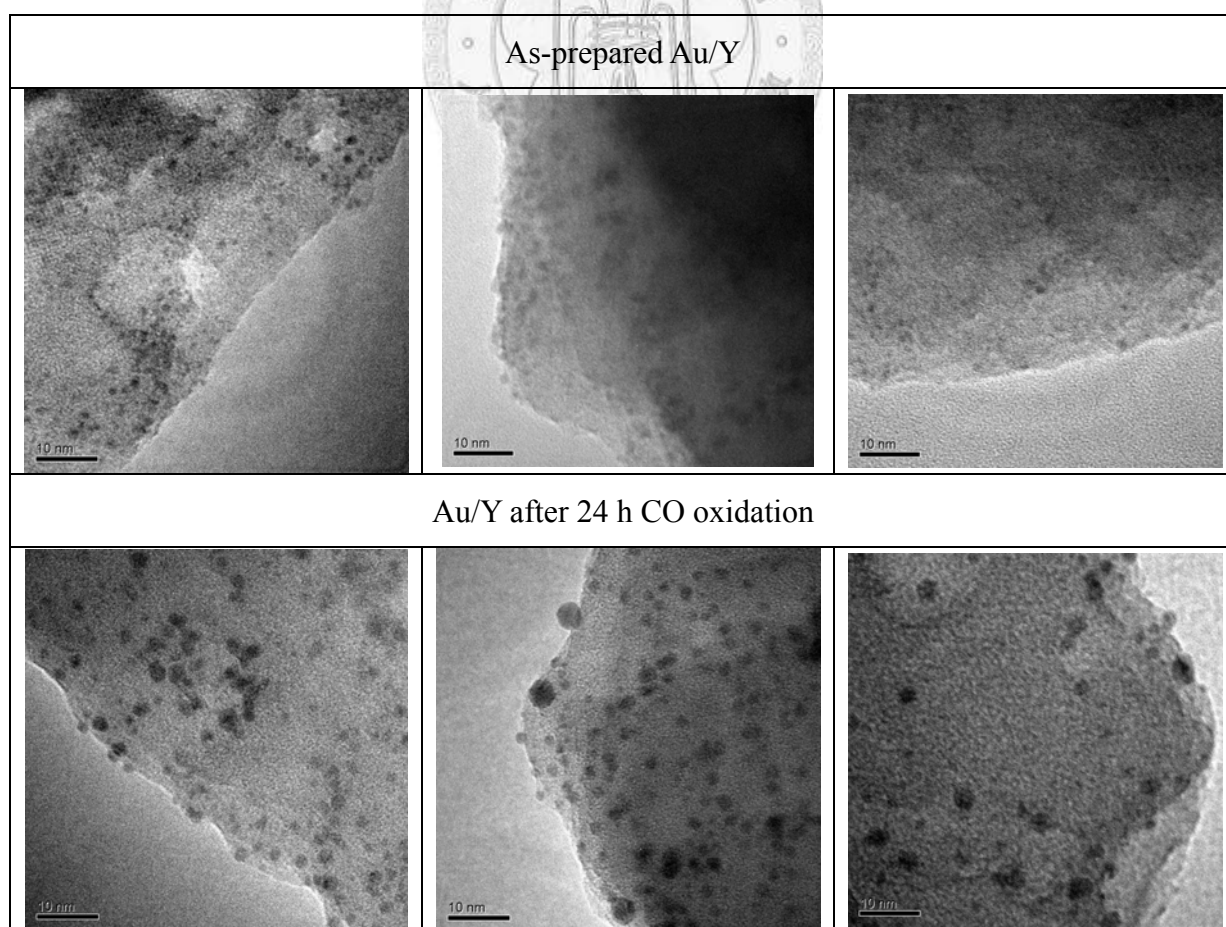


Figure 4-4-2 Compare the particle size of Au/Y catalyst after 24 h reaction via HRTEM.

在前一段中提到，觸媒反應過程中有顏色的變化，在Table 4-2-1中選出一樣品 sample 080331(RTw)，以UV-Vis鑑定結果討論反應前、中、後的顏色變化，瞭解Au/Y觸媒顏色改變與相對應觸媒活性表現的關係，詳細結果顯示於Figure 4-4-3(a)，Figure 4-4-3 (b)為此觸媒的CO氧化反應結果。此觸媒的顏色為淡黃色，反應開始1 h後觸媒顏色變成淡紫色，隨即在反應2~3 h後變為白色，隨著時間增加漸漸變成淡淡的粉紅色，此時觸媒活性達最高轉化率，之後觸媒的顏色會漸漸加深催化活性也隨時間衰退，最後經過24 h反應後的觸媒轉化率約穩定在55%左右，觸媒顏色為粉紅褐色。在UV-Vis量測中，550 nm附近出現的波峰為奈米金屬金的表面電漿共振吸收峰，因此有此波出現顯示有奈米尺度的金屬金顆粒存在。文獻中提到針對Au/Y觸媒的UV-Vis鑑定，在275~300 nm出現波峰顯示有離子態的金存在，可能為三價金( $\text{Au}^{3+}$ )或一價金( $\text{Au}^+$ )<sup>[29, 30]</sup>。Figure 4-4-3 (a)顯示了起始未反應的觸媒上並無奈米金屬金存在，圖中只有離子態金的吸收峰存在，反應1 h後觸媒變為淡紫色時，Figure 4-4-3 (a)開始有奈米金屬金的吸收峰出現，顯示此時已經有還原後的金屬金存在觸媒上，且離子態的金量減少了，但Figure 4-4-3 (b)中顯示此時並無反應活性。反應24 h後觸媒活性衰退為55%左右，此時的UV-Vis鑑定結果顯示奈米金的吸收峰變高一些且變寬許多，有許多金屬金較少離子態的金存在於擔體上。根據上述的實驗結果可以結論出以下幾點：

1. 比較反應前後的HRTEM圖可以明顯看出，反應過後的金觸媒顆粒較大，在反應過程中金與金之間聚集成較大顆粒為活性衰退的可能原因之一。
2. 經由UV-Vis的鑑定結果得知，在反應過程中金觸媒會漸漸由離子態還原成金屬金，有奈米金屬金顆粒的表面吸收峰出現後，觸媒才開始漸漸有反應活性。最終反應24 h後的觸媒以無離子態的吸收峰，因此高活性的CO氧化反應需存在金屬金。

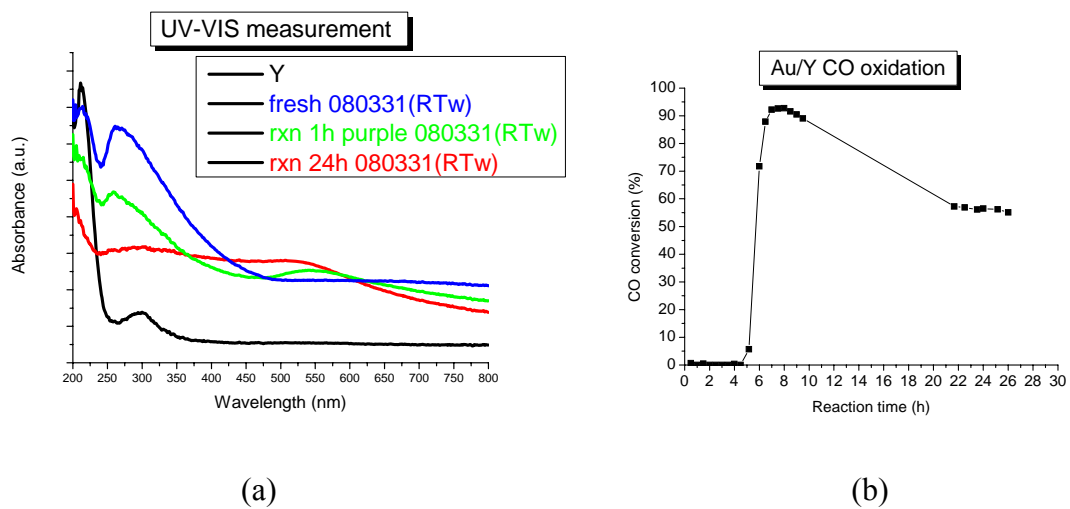


Figure 4-4-3 (a) UV-vis spectra variation of Au/Y catalyst 080331(RTw) during CO oxidation. (b) CO conversion vs. time on stream at 0°C over Au/Y catalyst 080331(RTw).



## 第五章 研究討論

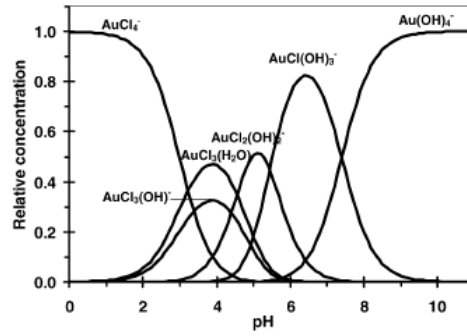
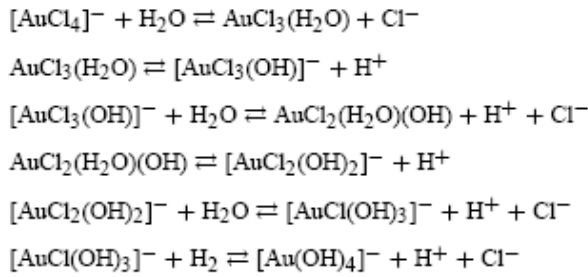
### 5-1 Au/Y 載負過程

針對本研究製備 Au/Y 觸媒的實驗變因，試圖瞭解 Au/Y 觸媒製備過程中，溶液中金離子與擔體 Y 的作用及其載負過程，進而依照各製程變因對載負量的影響提出可能的載負機制。以氯化金酸製備金觸媒載負於擔體上的過程，最常見的解釋機制為帶負電的金離子錯合物以正負相吸的原理載負於表面為正電荷的擔體上，此原理牽涉到擔體的等電位點(isoelectric point, IEP)，以  $\text{TiO}_2$  擔體為例，其 IEP 約為 6，表示  $\text{TiO}_2$  擔體在  $\text{pH}=6$  的溶液中表面達等電位點為電中性，如果  $\text{pH}$  值低於 IEP 則表面帶正電，反之若  $\text{pH}$  值高於 IEP，擔體表面即帶負電。

欲瞭解 Au/Y 觸媒的載負機制，首先先瞭解製備過程中金離子的變化。本研究的製備方法為，在  $30^\circ\text{C}$  下將 230 ml  $1.6 \times 10^{-3} \text{ M}$  的氯化金酸溶液( $\text{pH} \sim 2.6$ )，加入 NaOH 鹼液調整  $\text{pH}$  值達設定值後，混合攪拌一段時間後再加入擔體 Y 粉末，約花費 40 分鐘將溶液升溫至  $80^\circ\text{C}$ ，持溫一小時後降溫完成載負過程。在調整金溶液  $\text{pH}$  值時，溶液中金離子的型態會隨著溶液  $\text{pH}$  值改變而不同，許多文獻已針對氯化金酸隨  $\text{pH}$  值增加探討其離子型態的改變，Figure 5-1-1、Figure 5-1-2 和 Figure 5-1-3 為三篇不同文獻提出的觀點，基本概念皆是氯化金酸離子( $\text{AuCl}_4^-$ )隨著  $\text{pH}$  值上升，離子狀態漸漸由( $\text{AuCl}_4^-$ )變成 $[\text{Au}(\text{OH})_x\text{Cl}_{4-x}]^-$ 負離子( $x=1\sim 4$ )，溶液  $\text{pH}$  值越高  $x$  值越大。由於金離子錯合物變化與  $\text{pH}$  值的關係會隨著氯化金酸濃度和鹼液的濃度有關，因此每個研究在相同  $\text{pH}$  值下，金溶液中各型態錯離子比例有所差異。

本研究針對製備 Au/Y 觸媒的製備程序提出了在調整溶液  $\text{pH}$  值時，溶液中金離子變化的情形，如 Figure 5-1-4 所示。起始氯化金酸溶液  $\text{pH}$  值約在 2.6 左右，加入 NaOH 鹼液後溶液  $\text{pH}$  直會慢慢上升至設定值，此時溶液中有三種反應產生。加入的鹼液會先與氯化金酸溶液行酸鹼中和反應，另一方面鹼液中的氫氧基( $\text{OH}^-$ )會與金錯離子的氯離子( $\text{Cl}^-$ )至換，使金錯離子漸漸形成金氫氧離子，當然隨著平衡達成的過程中至換於金上的氫氧基( $\text{OH}^-$ )也可能再被溶液中的氯離子( $\text{Cl}^-$ )取代。依





(a) (b)

Figure 5-1-1 (a) Progress of the hydrolysis of the  $\text{AuCl}_4^-$  ion as the pH is raised<sup>[19]</sup>.  
 (b) Relative concentration of gold complexes as the pH is raised<sup>[55]</sup>.

	pH					
	2	4	6	8	10	12
<b>This study</b>	$\text{AuCl}_4^-$ Au-Cl: 348, 325 Au-OH: none	$\text{AuCl}_3(\text{OH})^-$ 348, 325, 335 566	$\text{AuCl}_2(\text{OH})_2^-$ 337, 355 568, 580	$(\text{AuCl}(\text{OH})_3)^-$ $(\text{AuCl}(\text{OH})_3)^-$	$\text{AuCl}(\text{OH})_3^-$ 357 565, 579, ?	$\text{Au}(\text{OH})_4^-$
<b>Peck et al. (1991)</b>	$\text{AuCl}_4^-$ Au-Cl stretch: 347, 325 Au-OH stretch: none	$\text{AuCl}_3(\text{OH})^-$	$\text{AuCl}_2(\text{OH})_2^-$ 339 569	$\text{AuCl}(\text{OH})_3^-$ 355 576	$\text{AuCl}(\text{OH})_3^-$ $\text{Au}(\text{OH})_4^-$ 366 553, 580	
<b>Predicted number of Raman active stretches</b>	$\text{AuCl}_4^-$ Au-Cl: 2 Au-OH: 0	$\text{AuCl}_3(\text{OH})^-$ 3	$\text{AuCl}_2(\text{OH})_2^-$ (cis) 2 2	$\text{AuCl}(\text{OH})_3^-$ 1 3	$\text{Au}(\text{OH})_4^-$ 0 2	

Figure 5-1-2 Comparison of the assigned Raman stretching frequencies and pH ranges of dominance for the  $[\text{AuCl}_x(\text{OH})_{4-x}]^-$  sequence of complexes<sup>[56]</sup>.

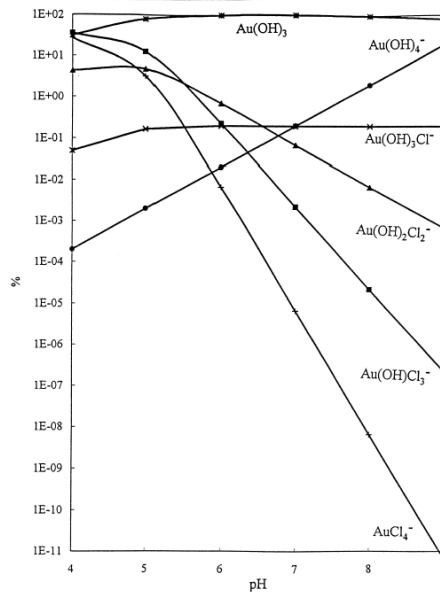
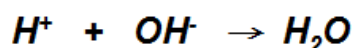


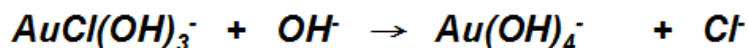
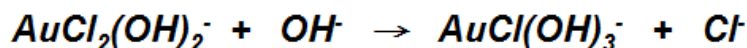
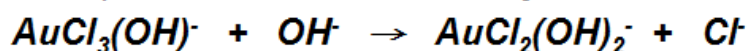
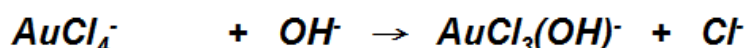
Figure 5-1-3 The variation in calculated fractions of different gold species in Au solution with the pH values at 300 K<sup>[57]</sup>.

照 Figure 5-1-4 的反應過程及本實驗室理論計算氯化金離子隨 pH 值增加氯離子至換的數目<sup>[12]</sup>，可以得知溶液中金離子隨 pH 值變化的情況，如 Figure 2-2-1 所示。本研究 4-2 的討論以 pH=5、6 和 7 為主，調整至 pH=5 時約取代了 2 個氯離子，溶液中較多[Au(OH)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>-</sup>離子，當然也有少部分的[Au(OH)<sub>3</sub>Cl]<sup>-</sup>和[Au(OH)Cl<sub>3</sub>]<sup>-</sup>離子。調整至 pH=6 時約取代了 3 個氯離子，溶液中較多[Au(OH)<sub>3</sub>Cl]<sup>-</sup>離子，當然也有少部分的[Au(OH)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>-</sup>和[Au(OH)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>離子，也有部分成為中性較穩定的 Au(OH)<sub>3</sub> 化合物。調整至 pH=7 時約取代將近 4 個氯離子，溶液中大多為 Au(OH)<sub>3</sub> 離子，也有部分[Au(OH)<sub>3</sub>Cl]<sup>-</sup>和[Au(OH)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>離子。

### 1. Neutralization of H<sup>+</sup> and OH<sup>-</sup>



### 2.(a) Replacement of Cl<sup>-</sup> coordinated with Au<sup>+</sup> by OH<sup>-</sup>

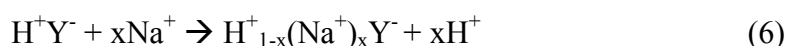


### (b) Re-coordination of Cl<sup>-</sup> in solution with Au<sup>+</sup>

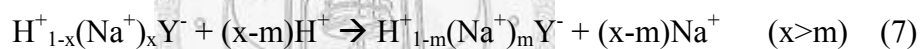
Figure 5-1-4 Possible Scheme of the variation of Au complexes in solution as the pH is raised.

瞭解了金溶液中的離子狀態後，也必須考慮擔體沸石 Y 的結構與離子交換特性。如 Figure 2-1-1 所示，沸石 Y 中的 Al 取代了結構中的 Si 造成電荷不平衡，因為 Al 帶一個負電，所以需有一正離子吸附於 Al 上使電荷平衡，正離子有兩種，一個為 proton(H<sup>+</sup>)另一個為鈉離子(Na<sup>+</sup>)，所以一般沸石 Y 商品會分兩種，HY 和 NaY。沸石 Y 的 IEP 約為 2.2，以本研究的製備程序而言，將擔體加入 pH 為 6~7 的溶液中其表面帶負電，以正負相吸的原理來說，負的金錯離子幾乎不會載負於 Y 上。本實驗室先前的研究用不同鋁含量的沸石為擔體製備金觸媒，發現沸石鋁含

量與觸媒金載負量有高度正相關，顯示鋁為 Y 上的離子交換基，使得 Y 上的  $H^+$  或  $Na^+$  與溶液中金錯離子行離子交換，金離子即可載負於擔體 Y 上<sup>[58]</sup>。本研究使用的擔體 Y 商品為 HY，經過表面處理後為 HNaY，反應過程如下式(6)所示：



第四章實驗結果顯示，x 值隨表面處理的 pH 值和處理溫度上升而上升，如果表面處理後經過水洗步驟則 x 降低許多，顯示  $Na^+$  與 Y 表面的吸附力較  $H^+$  與 Y 的吸附力弱。將擔體 Y 加入調整好的金溶液中進行載負時，隨著 Y 表面 Na 含量增加，溶液 pH 上升也越多，顯示 Y 上的 Na 離子易與金溶液中的  $H^+$  行離子交換損耗掉溶液中的  $H^+$  使其 pH 值上升。其反應如下式(7)所示：



決定金載負量多寡的因素除了必須考慮金錯離子與擔體 Y 的作用外，由於 Y 為孔洞性結構，孔洞內的表面積比孔洞外的表面積大，所以影響載負量多寡的因素除了金錯離子與擔體的作用力外，必須考慮金錯離子的大小是否可以進入孔洞內，如此一來金的載負量才能大幅增加。以沸石 Y 的孔洞結構而言，主要的孔洞為 supercage，其入口直徑為 7Å，孔洞內直徑為 12 Å，如果金能大量進入孔洞內塞滿孔洞，由於孔洞內徑比洞口大，剛好可以將金的大小限制住，擔體 Y 有可以穩定小顆粒金的性質。Table 5-1-1 顯示了各離子的直徑，以起始  $(AuCl_4)^-$  離子而言，此錯離子大小很大不易進入擔體孔洞內會塞住洞口，反而是隨著溶液 pH 上升，離子漸漸轉變為金氫氧錯離子時，由於離子較小進入 Y 孔洞內的機率增加。除了考慮單一金錯離子的大小外，本實驗室的研究結果顯示，溶液中的  $H^+$  和  $OH^-$  皆是金氫氧化錯合物聚合脫水反應的觸媒，因此金溶液在高 pH 值時，可能使金氫氧化物

Table 5-1-1 Diameters of neutral and ionic atoms.

Ionic	Diameter (Å)	Atom	Diameter (Å)
Au <sup>3+</sup>	1.00	Au	2.88
O <sup>2-</sup>	2.80	O	1.00
Cl <sup>-</sup>	3.62	H	0.5~1
H <sup>+</sup>	0.03	Cl	1~3

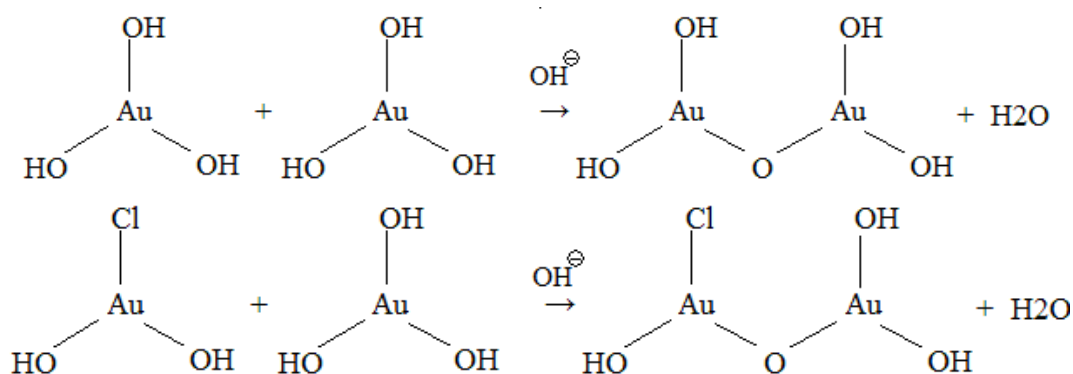
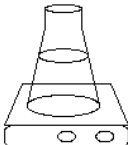
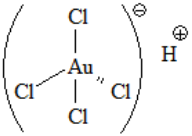
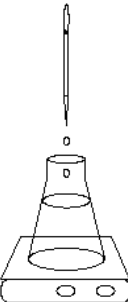
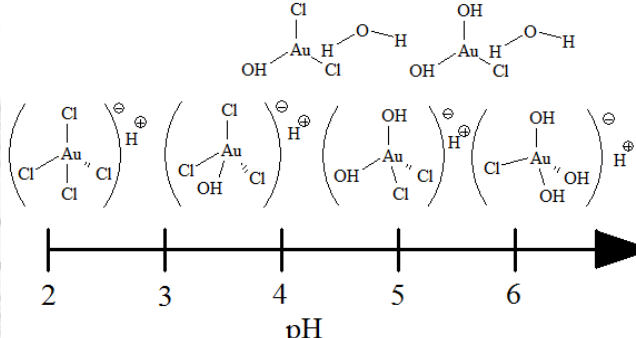
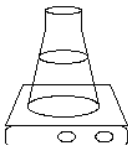
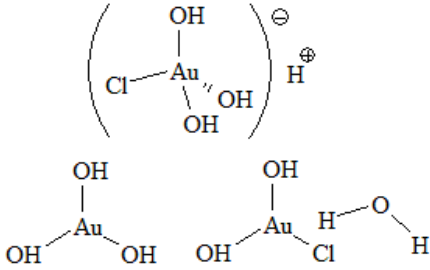
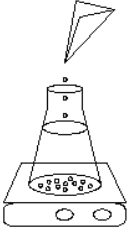
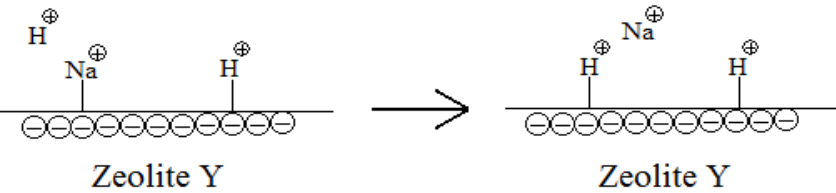


Figure 5-1-5 Polymerization of Au complexes happens as the pH value is high.

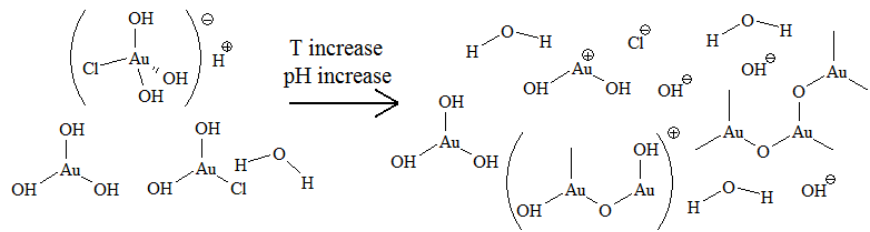
間互相聚集脫水結合成較大的錯離子，造成金載負量明顯下降，如 Figure 5-1-5 所示。經過上述討論更加瞭解了討論金載負機制時必須考慮的因素，在此以本研究的製備程序為考量，提出了一可能的 Au/Y 觸媒載負機制，如 Figure 5-1-6 所示，表中的擔體為經過 24 h pH=6 無水洗表面處理後的 Y，金溶液也是 pH=6 調整 24h 後再加入擔體 Y。

在 4-1 的實驗結果中得知，擔體 Y 的 H<sup>+</sup> 與 Na<sup>+</sup> 離子皆可與金錯離子行離子交換載負金於 Y 上，相較於經過表面處理後的 H(Na)Y，未經表面處理的 HY 表面含較多的 H<sup>+</sup>，載負於其上的金顆粒較大。由 Figure 5-1-6 中可以瞭解為何 Y 上較多 H<sup>+</sup> 會造成載負較大的金顆粒，由最後升溫載負表中可以看到，因為 H<sup>+</sup> 為水解反應的觸媒，已經行離子交換後的金錯合物會和鄰近的金氫氧離子行水解反應，因而聚集成更大的錯合物，如此一來可能堵住 Y 孔洞的入口造成載負量較低，且在 HRTEM 圖上所看見的金顆粒都相當大。反觀擔體 Y 上較多 Na<sup>+</sup> 離子，與其交換載

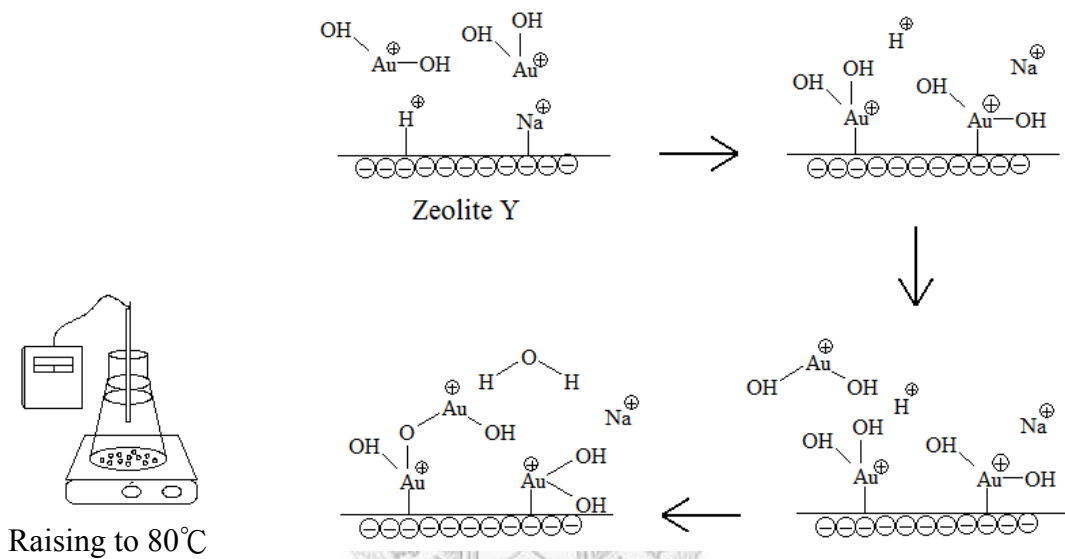
負的金錯離子較不會因水解反應而聚成大的錯合物，所以其 HRTEM 圖上的金顆粒較小且分佈較均勻。4-1 另有一實驗結果顯示，Y 表面有較多的  $\text{Na}^+$  離子可使最終轉化率較高一些，這似乎也證實了上述觀點。在以往的研究中提及，尺度小的金屬金顆粒熔點很低，所以相當容易聚集燒結成大顆粒金，小顆粒與大顆粒聚集

Procedure	Scheme diagram of species in solution
 <p data-bbox="252 835 502 869">pH=2.6 <math>\text{HAuCl}_4(\text{aq})</math></p>	
 <p data-bbox="256 1218 501 1252">Addition of NaOH</p>	
 <p data-bbox="264 1507 489 1541">pH=6 <math>\text{HAuCl}_4(\text{aq})</math></p>	
 <p data-bbox="240 1892 517 1926">Addition of zeolite Y</p>	<p data-bbox="544 1697 1342 1731">Ion exchange between <math>\text{Na}^+</math> on Y and <math>\text{H}^+</math> in solution raises pH.</p>  <p data-bbox="638 1926 774 1960">Zeolite Y</p> <p data-bbox="1141 1926 1276 1960">Zeolite Y</p>

- Variation of Au complexes, releasing  $\text{Cl}^-$  ion and polymerization of Au complexes occurs.



- Ion exchange between  $\text{H}^+$  (or  $\text{Na}^+$ ) on Y and Au complexes in solution. (I)



- Ion exchange between  $\text{H}^+$  (or  $\text{Na}^+$ ) on Y and Au complexes in solution. (II)

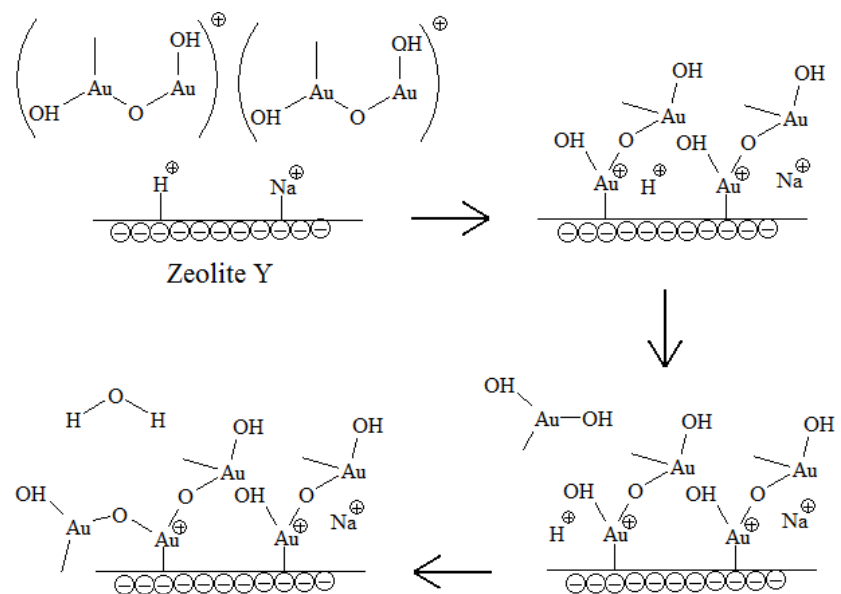


Figure 5-1-6 Scheme of deposition procedure of Au/Y catalyst.

後最終反應活性比大顆粒與大顆粒聚集來的高，如 Figure 5-1-7 所示。因此，Y 上有較多的  $H^+$  使載負的金皆為較大的顆粒，當反應還原金後其觸媒失活的速度較快，最終轉化率即較低。除此之外，Y 上的  $Na^+$  離子多寡亦會影響加入金溶液後改變 pH 值的程度，如 Figure 5-1-6 所示，Y 丟入金溶液後馬上就會和溶液中的  $H^+$  行離子交換，因而使得金溶液的 pH 值上升，如此一來也將影響金錯離子的型態與溶液中離子間的反應。Y 上  $Na^+$  較多可使金均勻載負在擔體上，所以擔體經過表面處理後製備的觸媒，以 HRTEM 皆可證實金分佈較均勻，不過如果擔體 Y 上的  $Na^+$  太多，加入調整好的金溶液後會使其 pH 值上升較多，在較高 pH 值下金錯離子易形成  $Au(OH)_3$  中性離子，使觸媒上金載負量下降。

在 4-2 的實驗結果中得知，起始金溶液的濃度、NaOH 滴加方法、調整 pH 值和混合攪拌的時間為影響金載負量與活性表現較深的變因，用 Figure 5-1-6 的載負過程可以解釋各變因與載負量的關係。起始金溶液的濃度決定了金溶液中金錯離子的數目和金離子間的距離，濃度越高其載負量越多，也就是有較多的金錯離子與擔體 Y 行離子交換載負。但是濃度不同回收率卻是相同的，顯示在同一 pH 值下溶液中金錯離子可上去 Y 的比例是相同的，所以溶液 pH 值決定有多少比例的金錯離子可以載負於 Y 上。鹼液 NaOH 的滴加方法影響了溶液中金離子的平衡，如果為慢慢滴加的方式，每滴一滴鹼液都會造成溶液 pH 值急速上升又下降，在上升的瞬間由於溶液中已經有金氫氧離子存在，所以溶液結成較大的錯離子，且取代  $Cl^-$  離子也需要較長的平衡時間，用此方式製備的觸媒的顆粒較大且有氯離子毒化問題，其反應活性較差。pH 值決定溶液中金錯離子的型態，pH 值越高取代氯離子的數目越多，在載負過程中可再因 pH 值與溫度上升而掉落的  $Cl^-$  減少，帶正電的金錯離子減少，且 pH 值上升會造成溶液中易形成  $Au(OH)_3$  中性化合物，還有金氫氧離子的聚合反應，在這些情況下無論是因為與擔體作用力小，或是孔徑大小的問題，皆使得 pH 值越高載負金的量越少，回收率越少。混合攪拌時間(mixing time)對觸媒的載負量並無太大的差異，值得注意的是，在製備過程中觀察到，混

合攪拌較長的時間後，金溶液顏色會變較黃較深，這似乎顯示了隨著攪拌時間的增加，溶液中金與金之間易聚合成較大的錯離子，因此顏色顯現較深。以 60°C 烘箱乾燥的觸媒做比較，2.5 h 的觸媒最高轉化率皆高 5~10%，或許就是因為 24 h 的觸媒上有較大一些的金錯離子，造成觸媒反應性略低一些。

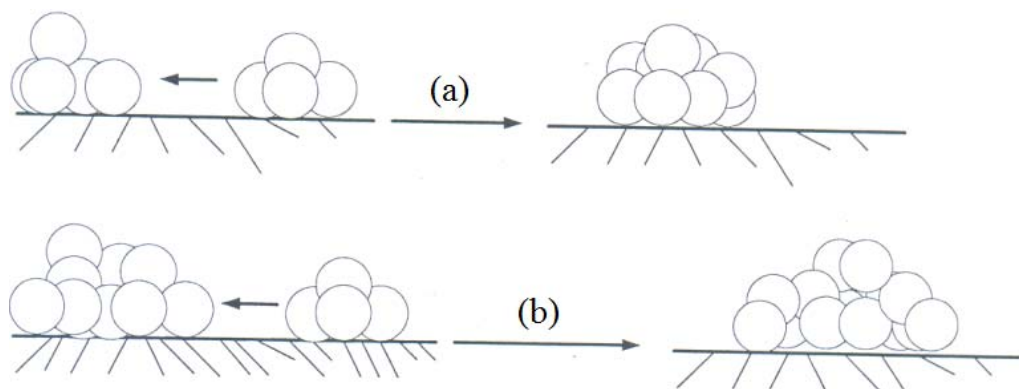


Figure 5-1-7 Schematic illustrations of the agglomeration of gold particles. (a) small gold particles agglomerated with each other; (b) small gold particles agglomerated with large one<sup>[23]</sup>.

## 5-2 反應中觸媒活性衰退之討論

在第四章的實驗結果發現，本研究大部分製備的 Au/Y 觸媒在反應時，達最高轉化率後會隨著反應時間增加活性衰退，針對一些可能的原因做的實驗討論得到以下結果：

1. 在氫氣下高溫還原後的 Au/Y 觸媒，其為金屬金且顆粒大小為 5 nm~10 nm，0°C 低溫 CO 氧化反應活性很低，約只有 5%，這顯示約 10 nm 的金屬金顆粒在本研究的反應條件下，幾乎沒有 0°C 低溫 CO 氧化反應活性。
2. 由 UV-Vis 的鑑定結果得知，CO 氧化反應活性來源為金屬金。
3. 比較反應前後的 HRTEM 圖可以明顯看出，反應過後的金觸媒顆粒較大(3~5 nm)，在反應過程中金與金之間聚集成較大顆粒。
4. 在反應中加入 CO<sub>2</sub> 氣體後，穩定的 CO 轉化率馬上下降許多，當關閉 CO<sub>2</sub> 氣體



後觸媒活性隨即回到加入前的轉化率。

根據以上四點實驗結果可以得知，金顆粒尺度的增加與  $\text{CO}_2$  毒化觸媒為活性衰退的原因。反應起始 Au/Y 上的金為離子態無反應活性，需要反應一段時間待離子金還原成金屬金後才出現反應活性，越多離子態金還原成金屬金達最高轉化率，此時觸媒表面溫度可能因 CO 反應而升高，且反應速率快使反應器中  $\text{CO}_2$  濃度較高，更多  $\text{CO}_2$  吸附在金觸媒上或從觸媒上脫附緩慢。Figure 5-2-1 所示，1 nm 大小的金屬金顆粒熔點溫度相當低，彼此間很容易聚集成較大的金顆粒，以 HRTEM 的結果顯示反應後的金顆粒成長至 3~5 nm，此大小的金顆粒必定是在孔洞外部。待金觸媒的顆粒大小成長至一穩定值，且反應中產生的  $\text{CO}_2$  與金觸媒的吸脫附達一平衡後觸媒 CO 氧化的轉化率即達穩定值。

得知觸媒活性的衰退原因後，本研究期許藉由製備程序的探討與改善可以製備出反應性且穩定性好的觸媒。以往陳任和學長與林俊男學長的研究成果皆可以製備出穩定性好的觸媒，反觀此研究的反應結果，Au/Y 觸媒活性高卻很快就失活。

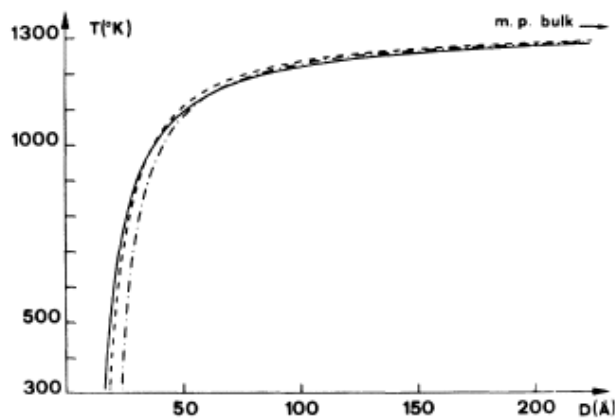


Figure 5-2-1 Relationship between the melting point of gold and its particle diameter<sup>[23]</sup>.

在  $\text{CO}_2$  毒化觸媒的研究與改善上較無著墨，在此主要探討金顆粒聚集，粒徑的成長對觸媒反應活性的影響。本研究實驗結果顯示此研究製備的 Au/Y 觸媒金載負量較學長的為低，反應中穩定性不佳活性衰退，推測可能原因為：

1. 金離子載負於 Y 的過程中，由於較大的金錯離子堵住了孔洞入口進不去孔洞內部，所以觸媒金載負量較低且沒有結構上的限制，在還原受熱後極易與鄰近的金燒結成大的顆粒。
2. 載負於孔洞內的金離子在還原受熱後，移動到孔洞外與其他金顆粒聚集成較大顆粒。

第一點深受金溶液 pH 值與載負升溫過程影響，第二點關係到擔體 Y 的孔洞結構。

以 Y 的孔洞結構為思考點，如果金載負於 Y 的孔洞結構內，Au/Y 觸媒金載負量高且會因為 Y 特殊的結構限制了金顆粒移動，金與金聚集燒結成大顆粒的情況只會發生在 Y 的外表面上。陳任和學長的碩士論文研究，針對不同沸石擔體對金觸媒活性與載負量的影響進行探討，可經由實驗結果得知，比較沸石 Y(crystalline) 與 Silica alumina (amorphous) 兩擔體，Au/Y 觸媒活性較 Au/Silica-alumina 觸媒高且穩定，後者有衰退的現象。由 TPR 鑑定結果與 Au/Y 觸媒比較，如 Figure 5-2-2 所示，結晶性較差的沸石 (Silica-alumina) 或是孔洞結構為孔徑式 (channel) 沸石 (Mordenite)，金觸媒的還原溫度較低約為 80°C。本研究在 4-1 部分由 XRD 的鑑定結果發現，未經任何鹼處理的沸石 Y 結晶性較好，無論是日本的參考沸石 Y 或本實驗室所購買的沸石 Y，經過  $\text{NaNO}_3(\text{aq})$  與  $\text{NaOH}(\text{aq})$  表面處理後結晶性下降。對照本研究 Au/Y 觸媒的 TPR 鑑定結果，金觸媒的還原溫度約為 70~85°C 之間。上述實驗結果皆顯示本研究中，經過表面處理後的 Y 擔體結構受破壞，因此其孔洞結構不完整，可能孔洞入口直徑與內徑差不多，也可能部分孔洞間的阻隔崩壞，使 Y 的孔洞結構成為孔徑式，如同 Mordenite 沸石。擔體 Y 的結晶性下降會使得載負於孔洞內的金離子，在反應中還原成金屬金受熱後，沒有孔洞結構的限制，金顆粒移動到孔洞外與其他金顆粒聚集成較大顆粒，此為造成轉化率下降的原因。經由上述的討論可以結論出，金載負升溫過程不同或沸石 Y 結構性的改變，皆使得此研究製備的 Au/Y 觸媒相較於學長們製備的 Au/Y 觸媒，金載負量較低且反應穩定性差。

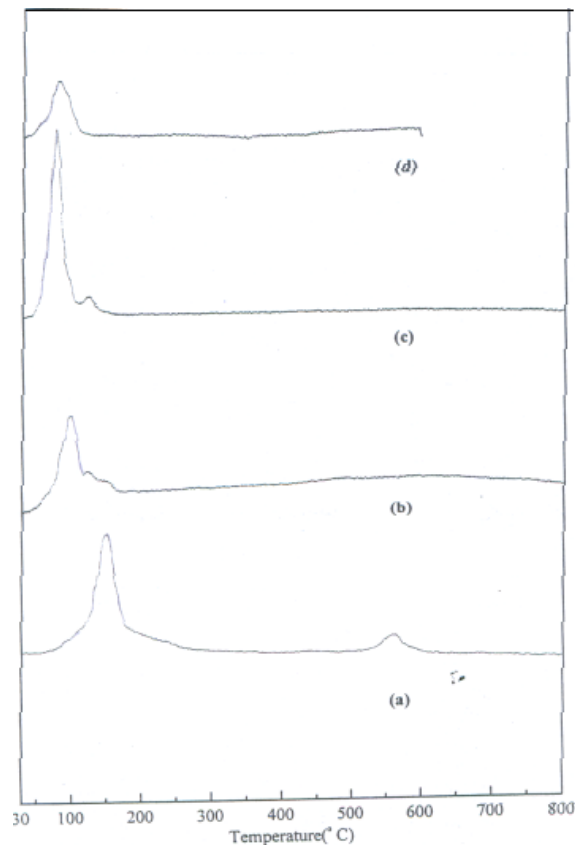


Figure 5-2-2 TPR spectra of catalysts (a) Au/Y (b) Au/Beta (c) Au/Mordenite (d) Au/Silica-alumina<sup>[41]</sup>.

### 5-3 水氣對觸媒活性的影響

此部分將綜合探討觸媒本身含水量(乾燥過程、增濕處理)，以及反應中加入水氣對觸媒活性的影響。針對水氣可以生成和再生金觸媒活性點的機制，Kung 提出金觸媒的活性點解釋了反應中水氣增加觸媒活性的機制，在第二章有詳細的解釋，不過針對本研究的 UV-Vis 鑑定結果顯示，奈米金屬金出現後才漸漸有反應活性，本研究證實金屬金為低溫 CO 氧化反應的活性來源。4-2 實驗結果顯示，室溫乾燥的觸媒含水量較多，需要較長的反應時間才能達到最高轉化率，且反應活性無論在最高轉化率或最終轉化率皆比 60°C 烘箱乾燥的觸媒高。在 4-3 結果顯示，反應器中加入水氣可以立即增加 Au/Y 觸媒反應活性，含水量較多的觸媒在反應起始也會使得反應器中水氣量較高，Figure 5-3-1 解釋了為何觸媒含水量較高，在反應中需較長的活化時間。觸媒含少量水份會覆蓋住金觸媒表面，在反應起始需反

應一段時間，待水分子慢慢反應氣體帶走後，離子金才能慢慢還原成金屬金，因此室溫乾燥的觸媒需較長的反應時間才能達最高轉化率，且含少量的水可以延緩金與金之間的聚集，使得反應轉化率較高，4-3 結果證實此觀點，增濕後的觸媒衰退速率較原始觸媒慢。

瞭解了上述觸媒含水量對反應活性的影響後，在 4-3 的實驗中另有一值得注意的現象，即使為反應 24h 後再通入少量水氣可以在瞬間增加觸媒活性，但是隨著反應時間增加依舊會漸漸失活。前面提到失活的可能原因之一為  $\text{CO}_2$  毒化金觸媒，因此本研究推測反應中加入少量水氣可帶走吸附於金觸媒表面上的  $\text{CO}_2$ ，使反應活性恢復，但是隨時間增加，少量的水氣帶走的  $\text{CO}_2$  有限，依舊會使反應中漸漸達到  $\text{CO}_2$  吸脫負平衡，Figure 4-3-4 顯示在最後通入水氣反應雖然活性會衰退，但是其衰退速率較無通水氣時為慢。最後，推測水氣可以提升金觸媒活性的原因為，水可以延緩金與金之間的聚集，使反應轉化率較高，且水氣可以帶走毒化金觸媒的  $\text{CO}_2$ ，使反應活性提升。

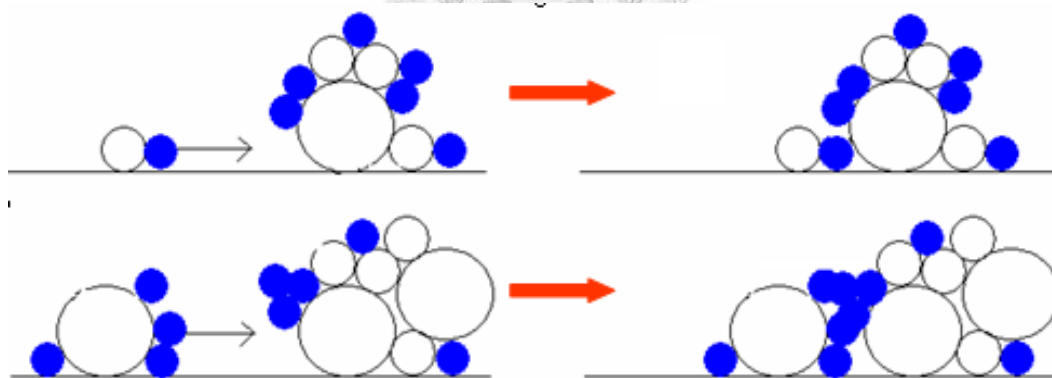


Figure 5-3-1 Schematic illustrations of the gold agglomeration retarded by water molecules.

## 第六章 結論

1. 本研究以氯化金酸為前趨物製備出對催化 CO 氧化反應有高活性的 Au/Y 觸媒，金觸媒的載負為金溶液中帶正電的金錯離子與 Y 擔體上的 H<sup>+</sup>或 Na<sup>+</sup>離子，在高溫下行離子交換反應載負於 Y 上，以金溶液調整至 pH=6 為例反應式如下：



2. 沸石 HY 的表面處理過程和處理溫度(T<sub>adjust</sub>)決定 Y 上 Na<sup>+</sup>離子的含量，Y 上的 Na<sup>+</sup>離子越多使其加入金溶液後 pH 值上升越多，在升溫載負的過程中，增加因掉落 Cl<sup>-</sup>離子而帶正電的金錯離子數目有利載負，另一方面金溶液 pH 值上升也會加速金錯離子聚合反應形成較大的錯離子，易堵住洞口減少金載負量。Y 上的 H<sup>+</sup>和 Na<sup>+</sup>數量有一適當比例，使得較多金 species 載負在擔體 Y 上。沸石 Y 上含較多 H<sup>+</sup>離子，易促使載負於 Y 上的金再與鄰近的金錯離子聚合成較大的離子，影響觸媒的金載負量 (Au loading, wt%)、均勻分散程度、反應活性與反應中觸媒的穩定性。以本研究的實驗結果，建議沸石 HY 表面處理的條件為：在控溫 T<sub>adjust</sub>=30°C 下以鹼液調整 pH 值至 6，表面處理 3 h 後過濾無水洗乾燥。
3. Au/Y 觸媒製備程序中，起始金溶液濃度、NaOH 滴加方式、金溶液調整後的 pH 值，混合攪拌時間(Mixing time)、升溫過程和乾燥方法是影響金觸媒載負和反應活性的主要製備變因。pH 值為決定金錯離子載負比例的因素，其值越高取代 Cl 數目越多，產生較多中性的 Au(OH)<sub>3</sub> 化合物且促使金與金聚合反應產生較大的金錯離子，混合攪拌時間對金載負量影響不大，但混合攪拌時間越長取代 Cl 數目越多，Au/Y 觸媒最終 CO 轉化率較高。乾燥觸媒的過程深深影響觸媒的反應活性，室溫乾燥的觸媒含較多水分，可延緩金與金之間的聚集，使得反應轉化率較高，60°C 烘箱乾燥過程可能已經使部分離子金還原成金屬金，進而造成金與金之間燒結成較大的顆粒，反應活性較低。以本研究的實驗結

果，建議 Au/Y 觸媒的製備條件為：起始金濃度為  $1.6 \times 10^{-3} M$ ，在調整溫度  $T_{\text{adjust}}=30^{\circ}\text{C}$  下，以取代 3.2 個 Cl<sup>-</sup> 經驗值的鹼液，一次滴加使金溶液 pH 值為 6，加入擔體後均勻攪拌升溫 40 分鐘至  $80^{\circ}\text{C}$ ，持溫一小時後過濾水洗，室溫下不照光乾燥 6h。

4.  $0^{\circ}\text{C}$  CO 氧化反應活性來源為金屬金，金顆粒尺度的增加與 CO<sub>2</sub> 毒化觸媒為活性衰退的原因。Au/Y 觸媒製備程序控制不佳與沸石 Y 結構的崩壞，皆會造成載負於 Y 上的金並沒有受到孔洞結構的限制，因放熱反應造成 Au/Y 觸媒表面局部過熱，加速燒結成較大顆粒造成活性下降。反應中加入水氣有利帶走毒化金觸媒的 CO<sub>2</sub>，使反應活性提升，但是隨時間增加觸媒活性依舊會漸漸衰退，衰退速率較無通水氣時為慢。



## 第七章 未來展望

相較於國際間其他研究團體，本實驗室以較簡便的方法，製備出對低溫下CO氧化反應有高活性的Au/Y觸媒，具極高的研究成果。在本研究中以製備出活性高於95%的Au/Y觸媒，但是在穩定性上表現不佳，觸媒極易在反應中活性衰退，未來應針對穩定性做進一步的研究。以本研究的結果得知金顆粒尺度的增加為活性衰退的原因之一，期許利用Y特殊的孔洞結構限制金顆粒大小，使金顆粒為1 nm左右呈現極高的反應活性與穩定性，目前世界上也期許以簡便的方法製備出顆粒大小一致的金觸媒。未來的研究設計主要是如何阻止發生金觸媒聚集的情形，以下有三點方法：

1. 加強擔體Y與金錯離子間的作用力。
2. 在製備過程中減少沸石Y結構上的破壞，以確保孔洞結構的完整性，用來限制載負於孔洞內的金觸媒顆粒大小。
3. 增加金錯離子載負於孔洞內的機率，使較多金錯離子載負於孔洞內。

上述第一和第二點皆與Y表面處理過程有關，本研究沸石Y的表面處理是將HY鹼處理成為HNaY，但是使用的方法會破壞Y的結構性，也許可考慮更換處理程序降低破壞沸石結構的機率，或是將NaY經弱酸處理後成為HNaY。第三點牽涉到升溫載負過程，在第五章的討論中可以得知，在這個過程中金錯離子掉落Cl<sup>-</sup>離子和金錯離子的聚合是競爭反應，因此可以調整升溫時間、錐形平溫度差異和溶液攪拌快慢以利金錯離子載負於Y孔洞結構中。期許在未來的研究結果可以以較簡便的方法，製備出反應性高且穩定性佳的Au/Y觸媒。

## 第八章 參考文獻

- [1] M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, N. Yamada, *Chemistry letters* (1987) 405
- [2] J. N. Lin, J. H. Chen, C. Y. Hsiao, Y. M. Kang, B. Z. Wan, *Applied catalysis B: Environmental* 36 (2002) 19-29
- [3] Y. Iizuka, H. Fujiki, N. Yamauchi, T. Chijiiwa, S. Arai, S. Tosubota, M. Haruta  
*Catalysis Today* (1997)36:115
- [4] C. Lemire, R. Meyer, S. Shaikhutdinov, H. Freund, *Journal of Angewandte Chemie*  
(2004) 43, 118
- [5] J. T. Calla, M. T. Bore, A. K. Datye, R. J. Davis, *Journal of Catalysis* (2006) 238,  
458
- [6] A. Carlsson, A. Puig-molina, T. V. W. Jassens, *Journal of Physical Chemistry B*  
(2006) 110, 5286
- [7] M. Comotti, W. C. Li, B. Spliethoff, F. Schuth, *Journal of the American Chemical  
Society* (2006) 128, 917
- [8] M. C. Kung, R. J. Davis, H. H. Kung, *Journal of Physical Chemistry C* (2007) 111,  
11767-11775
- [9] M. C. Kung, J. H. Lee, A. Chu-Kung, H. H. Kung, *Studies in Surface Science and  
Catalysis* (1996) 101 (A) 701
- [10] 郭建男, 國立台灣大學化學工程研究所碩士論文(2003)
- [11] 蘇育正, 國立台灣大學化學工程研究所碩士論文(2006)
- [12] 蔡雨彤, 國立台灣大學化學工程研究所碩士論文(2007)
- [13] J. N. Lin, B. Z. Wan, *Applied Catalysis B: Environmental* 41 (2003) 83-95
- [14] A. James, Kaduk, John Faber, *The Rigaku Journal* (1995) 12, 2
- [15] G. C. Bond, D. T. Thompson, *Catalysis Reviews: Science & Engineering* (1999) 41,  
3-4, 319-388



- [16] Q. Xu, K. C. C. Kharas, A. Datye, *Catalysis Letters* (2003) 85:229
- [17] M. Haruta, Proc. International Conference on 'New Industrial Applications for Gold' (2003) [www.GOLD2003.org](http://www.GOLD2003.org) (<http://www.GOLD2003.org>), Vancouver, Canada
- [18] M. Haruta, *Catalysis Today* (1997) 36:153
- [19] F. Moreau, G. C. Bond, A.O. Taylor, *Journal of Catalysis* (2005) 231:105
- [20] Nechayev and Nikolenko, *Journal of Catalysis* (2002) 206, 305
- [21] O.N. Karasyova, L. I. Ivanova, L.Z. Lakshtanov, *Aquatic Geochemistry* (1998) 4, 215-231
- [22] 游文岳, 國立台灣大學化學工程研究所碩士論文(2004)
- [23] 林俊男, 國立台灣大學化學工程研究所博士論文(2002)
- [24] C.K. Chang, Y. J. Chen, C. T. Yeh, *Applied Catalysis A: General* (1998) 174 13-23
- [25] F. Moreau, G. C. Bond, A. O. Taylor, *Journal of Catalysis* (2005) 213 105-114
- [26] R. Zanella, S. Giorgio, C. R. Henry, C. Louis, *Journal of Physical Chemistry B* (2002)106:7634
- [27] G. C. Bond, D. T. Thompson, *Catalysis reviews : science and engineering* (1999) 41:319
- [28] D. Guillemot, V. Y. Borovkov, V. B. Kazansky, M. Polisset-Thfoin, J. Fraissard, *Journal of the Chemical Society. Faraday transactions* (1997) 93:3587
- [29] E. Smolentseva, N. Bogdanchikova, A. Simakov, A. Pestryakov, M. Avalos, M. H. Farias, A. Tompos, V. Gurin, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* (2007) 7, 1-5
- [30] A. Simakov, I. Tuzovskaya, N. Bogdanchikova, A. Pestryakov, M. Avalos, M.H. Farias, E. Smolentseva, *Catalysis Communications* 9 (2008) 1277-1281
- [31] M. Valden, X. Lai, D. W. Goodman, *Science* (1998) 281, 1647

- [32] G. R. Bamwenda, S. Tusobota, T. Nakamura, M. Haruta, *Catalysis Letters* (1997) 44:83
- [33] G. C. Bond, *CatGoldNews* 6 (2004)
- [34] S. Yuvaraj, T. H. Chang, C. Y. Yeh, *Journal of Catalysis* (2004) 221, 466-473
- [35] P. A. Sermon, G. C. Bond, P. B. Wells, *Journal of the Chemical Society. Faraday transactions I* (1979) 75, 385
- [36] G. C. Bond, P. A. Sermon, *Gold bulletin* (1973) 6, 102
- [37] J. C. Fierro-Gonzalez, B. C. Gates, *Journal of Physical Chemistry B* (2004) 108, 44
- [38] J. C. Fierro-Gonzalez, V. A. Bhirud, B. C. Gates, *Chem. Commun.* (2005) 5275-5277
- [39] Mihail Mihaylov, Elena Ivanova, Yalin Hao, Konstantin Hadjiivanov, Bruce C. Gates and Helmut Knözinger, *Chemical Communications* (2008) 175-177
- [40] H. G. Boyen, G. Kastle, F. Weigl, B. Koslowski, C. Dietrich, P. Ziemann, J. P. Spatz, S. Riethmuller, C. Hartmann, M. Moller, G. Schmid, M. C. Garnier, P. Oelhafen, *Science* (2002) 297:1533
- [41] 陳任和, 國立台灣大學化學工程研究所碩士論文(1995)
- [42] H. Lian, M. Jia, W. Pan, Y. Li, W. Zhang, D. Jiang, *Chemical Communications* (2005) 6:47
- [43] C. K. Costello, M. C. Kung, H. S. Oh, Y. Wang, H. H. Kung, *Applied. Catalysis A* (2002) 232, 159
- [44] M. Haruta, S. Tsubota, T. Kobayashi, H. Kageyama, M. J. Genet, B. Delmon, *Journal of Catalysis* (1993) 144, 175
- [45] F. Boccuzzi, A. Chiorino, S. Tsubota, M. Haruta, *Journal of physical chemistry* (1996)100, 3625; *Catalysis Letters* (1994) 29, 225
- [46] H. H. Kung, M. C. Kung, C. K. Costello, *Journal of Catalysis* (2003) 216, 425
- [47] D. Guillemot, M. Poisset-Thfoin, J. Fraissard, *Catalysis Letters* (1996) 41, 143-148

- [48] J. C. Fierro-Gonzalez, Y. Hao, B. C. Gates, *Journal of physical chemistry C* (2007) 111, 6645-6651
- [49] J. C. Fierro-Gonzalez, B. C. Anderson, K. Ramesh, C. P. Vinod, J.W. (Hans) Niemantsverdriet, B. C. Gates, *Catalysis Letters* (2005) 101, 3-4
- [50] N. Zheng, J. Fan, G. D. Stucky, *Journal of the American Chemical Society* (2006) 128, 6550-6551
- [51] N. Zheng, G. D. Stucky, *Journal of the American Chemical Society* (2006) 128, 14278-14280
- [52] K. Okumura, K. Yoshino, K. Kato, M. Niwa, *Journal of physical chemistry B* (2005) 109, 12380-12386
- [53] Alan Jones, Brian McNicol, "Temperature-programmed reduction for solid materials", New York : M. Dekker, (1986)
- [54] H.H. Kung, M.C. Kung, C.K. Costello, *Journal of Catalysis* (2003) 216, 425-432
- [55] Y.A. Nechayev, G.V. Zvonareva, *Geokhimiya* 6 (1983) 919
- [56] P. J. Murphy, M. S. Lagrange, *Geochimica et cosmochimica acta* (1998) 62, 3515-3526
- [57] C. K. Chang, Y. J. Chen, C. T. Yeh, *Applied Catalysis A* (1998) 174, 13
- [58] J. H. Chen, J. N. Lin, Y. M. Kang, W. Y. Yu, C. N. Kuo, B. Z. Wan, *Applied Catalysis A: General* (2005) 291, 162-169

## 附錄 Au/Y 觸媒存放方法討論

### 1. 實驗目的

在以往的實驗研究中，製備好的觸媒皆存放於玻璃容器中，再放置於冰箱的上層冷凍室存放，以避免經過一段時間的存放後，觸媒活性衰退。上述的經驗是由 Au/TiO<sub>2</sub> 所得知，先前李文聖學長的研究中可以發現，看到隨著時間的存放，觸媒顏色會漸漸改變，由灰白色變為深紫色，當顏色改變後再去行反應，與先前的反應做比較即可明顯的發現其活性下降<sup>[1]</sup>。因此，在此討論中將針對 Au/Y 觸媒找尋可長時間存放不會造成活性下降的方法。

### 2. 實驗方法

將存放方法分為三種來做綜合討論：

- a. 將觸媒存放於玻璃容器中，存放於冰箱冷凍室。
- b. 將觸媒放置於培養皿中，暴露於檯燈光照下。
- c. 將觸媒存放於玻璃容器中，將容器以黑色膠帶包裹，放置於不透光盒子中，存放於一般環境中。

### 3. 結果討論

#### 3-1 冰箱冷凍室存放結果

將 070719、070728 及 070731 三個觸媒製備好後，存放於玻璃容器中，放置在冰箱上層冷凍室 3 個月。上述三個觸媒的製備流程如第三章敘述，此三個樣品的乾燥方法皆是 60°C 烘箱乾燥 6 小時。由 Table 1 及 Figure 1 可以看到，除了 pH=5 的觸媒放置於冷凍室中 3 個月無明顯的衰退外，另外兩個觸媒，pH=6 和 pH=7，無論是最高轉化率及最後較穩定的轉化率都有明顯的衰退。除了反應轉化率的衰退，在觸媒外觀上的顏色，也隨著時間存放而有所改變，Table 2 顯示了存放前後的顏色變化。由於顏色的改變可以推論，經過冰箱冷凍室 3 個月的存放，除了 pH=5

的觸媒顏色無明顯改變，另外兩觸媒顏色的改變可能是觸媒上氧化態的金在存放過程中，漸漸還原成金屬態的金（奈米金顆粒即為深紫色）。

Table 1 Storage effect of Au/Y catalysts on catalytic activity for CO oxidation.

Sample No.	Preparation of Au/Y		Store (month)	Au in Au/Y		CO conversion (%)	
	pH	Mixing time (h) <sup>a</sup>		loading(wt%)	recovery(%)	Maximum	Final
070728	5 (4.94)		0	2.49	73.35	92.99	67.73
			3			91.11	56.15
070719	6 (6.05)	2.5	0	1.51	44.41	91.56	47.87
			3			73.72	49.03
070731	7 (7.28)		0	0.64	18.32	52.50	50.69
			3			54.67	38.07

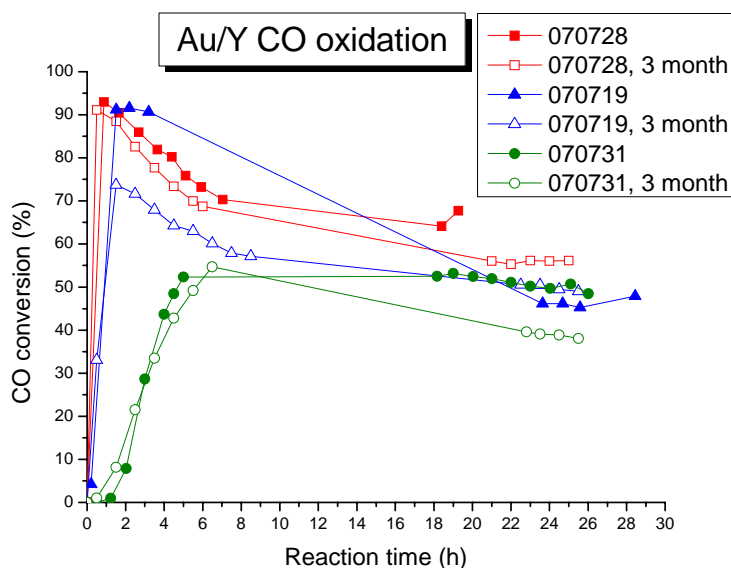


Figure 1 3 months Storage effect of three Au/Y catalysts on catalytic activity for CO oxidation.

Table 2 Storage effect on colors of Au/Y catalysts.

Sample No.	070728	070719	070731
Original	淡黃色	白色	白色
After 3 months storage	淡黃色	淡粉色	淡紫色

### 3-2 Au/Y 觸媒在存放過程中照光對活性的影響

在這部分的討論中，應用觸媒 070828、070907(60)、070907(RT)及 071126(RT) 四個觸媒，分別將單一觸媒使用不同儲存方式，藉由不同方式的反應結果與其剛製備好時之反應活性作對照比較，進而找尋 Au/Y 觸媒適當的存放方法。

首先先探討不同存放方法對 070728 觸媒的影響，其製備程序為，金溶液調整到 pH=5，2.5h mixing，60°C 烘箱乾燥 6 小時，乾燥研磨後放置於玻璃容器裡，首先先放置於冰箱冷凍室 3 個月，三個月後將其存放於一般環境中，在檯燈下連續照光 2 個禮拜，另一部份則沒有照光。由 Figure 2 可以明顯的觀察到，在一開始的 3 個月冷凍室存放並沒有造成這個觸媒活性的衰退，但是放置於一般環境中後，沒有照光的反應最高轉化率還是一樣，但是在反應中衰退的速度變快了，且其最後穩定的轉化率相較於新鮮的觸媒來的低約 10%。反觀有照光的樣品，無論是最高轉化率或穩定後的轉化率都是所有方法中衰退最多的，因此，在這個反應結果可以發現到，照光後會使觸媒反應的最高轉化率下降約 20%，而對此觸媒而言，在室溫的存放無論有沒有照光，皆會使觸媒在反應過程中加快衰退，且最後的穩定反應活性皆下降。

接下來討論是 070907(60)觸媒在不同存放方式下，其反應活性變化的情形。此觸媒製備程序為，金溶液調整到 pH=6，24h 攪拌，60°C 烘箱乾燥 6 小時，乾燥後放置於玻璃容器裡，一開始先放置於冰箱冷凍室 3 個星期，之後將其部分存放於一般環境中，連續在檯燈下照光 1 個月，另一部份沒有照光。由 Figure 3 可以觀察到，在室溫且照光的環境中存放後，皆會造成觸媒活性在反應中加速衰退。

070907(RT)觸媒在不同存放方式下，其反應活性變化的情形與上述兩者截然不同。此觸媒製備程序為，金溶液調整到 pH=6，24h mixing，室溫乾燥 6 小時，乾燥研磨後放置於玻璃容器裡，一開始先放置於冰箱冷凍室 3 個星期，之後將其部分存放於一般環境中，連續在檯燈下照光 1 個月，另一部份沒有照光。相較於 070907(60)觸媒，由元素分析可得知，室溫乾燥的樣品含水量較多，所以在反應過

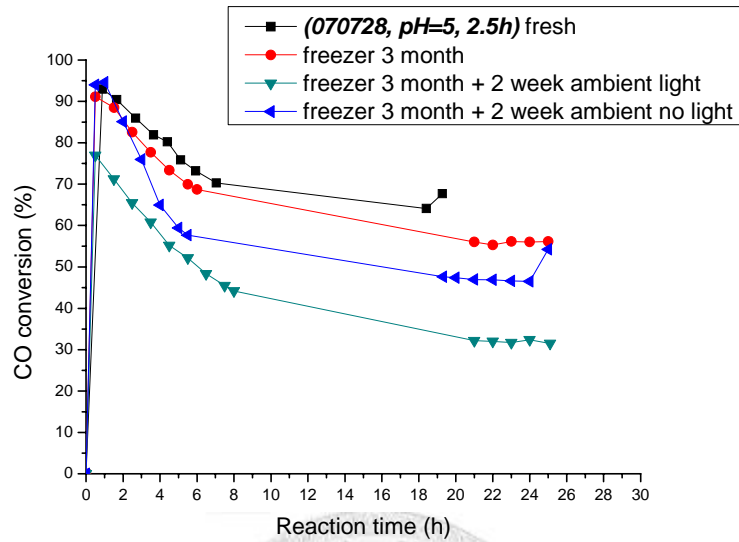


Figure 2 Influence of storage environment on catalytic activity of 070728 catalyst for CO oxidation.

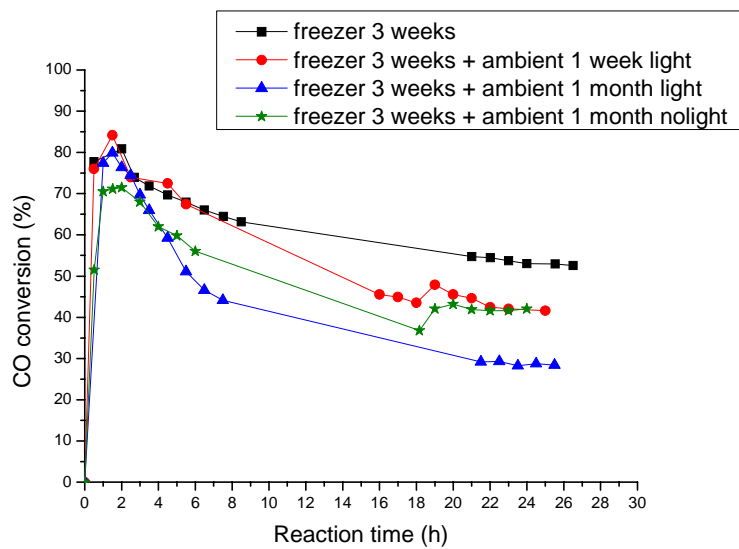


Figure 3 Influence of storage environment on catalytic activity of 070907(60) catalyst for CO oxidation.

而 60°C 乾燥的觸媒只需約 0.5~2 小時即可達最高轉化率，可由 Figure 4 觀察到。在 Figure 5 中可以看到，在室溫環境存放下，無論有無照光，其最高轉化率皆與原始的一樣，也就是無衰退現象，且達到最高轉化率的速度加快了，換句話說即達最高轉化率的時間縮短了一點。除此之外還發現到，只有照光的樣品在反應過程中加速失活，且最後達穩定的轉化率也減少了約 20%。

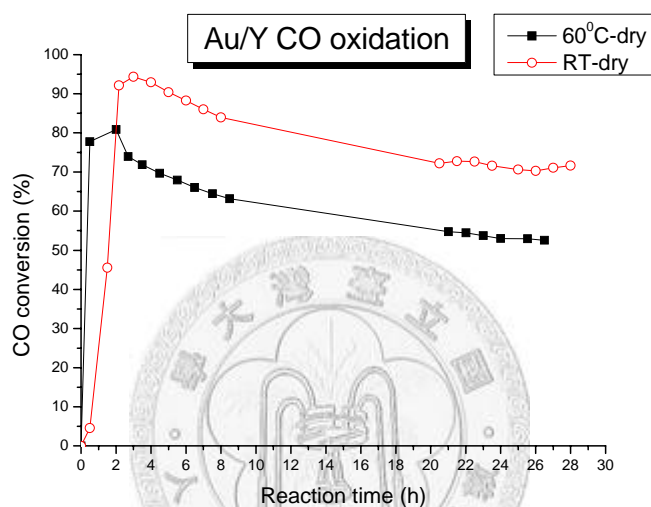


Figure 4 Effect of drying temperature of Au/Y catalyst 070907 on catalytic activity for CO oxidation.

綜合比較上述三個觸媒後，再經由 Table 3 的整理發現，無論是在存放過程中照光造成的顏色變化，或是隨時間增加觸媒的化學性質改變造成顏色的改變，都會使得反應活性下降。在 070907(RT)觸媒的討論中發現，相較於 070907(60)，室溫乾燥的樣品在室溫環境中存放下，只要不照到光，經過 1 個月的存放其反應活性都不會有衰退的現象，皆與其剛製備好時的反應活性相同。為了確定上述論點是否正確，本研究再次檢驗不同製備流程室溫乾燥的觸媒，使用相同的存放方式，存放於室溫環境下不照光，其反應活性是否不會受存放時間的影響。071126 觸媒製備程序為，金溶液調整到 pH=6，慢慢滴加鹼液 24h mixing，室溫乾燥 6 小時，乾燥研磨後放置於使用黑膠帶纏好不透光之玻璃容器裡，存放於一般環境中。實驗



結果由 Figure 6 中得知，只要是室溫乾燥的觸媒，皆可在不照光一般室溫環境下保存，其活性不會有衰退的現象。

Table 3 Color changes with the storage time over Au/Y catalysts.

070728		070907(60)		070907(RT)	
時間	顏色	時間	顏色	時間	顏色
剛製備好	淡黃色	剛製備好	白色	剛製備好	黃色
冷凍室存放 3 個月	淡黃色	冷凍室存放 3 星期	白色	冷凍室存放 3 星期	淡黃色
室溫照光存放兩星期	灰紫色	室溫照光一個月	灰紫色	室溫照光一個月	紫色
室溫不照光存放兩星期	淡灰白	室溫不照光一個月	淡紫色	室溫不照光一個月	白色

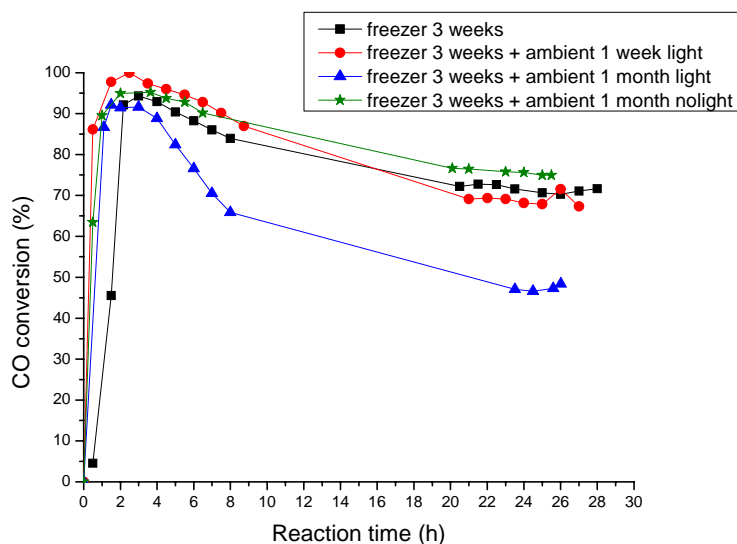


Figure 5 Influence of storage environment on catalytic activity of 070907(RT) catalyst for CO oxidation.

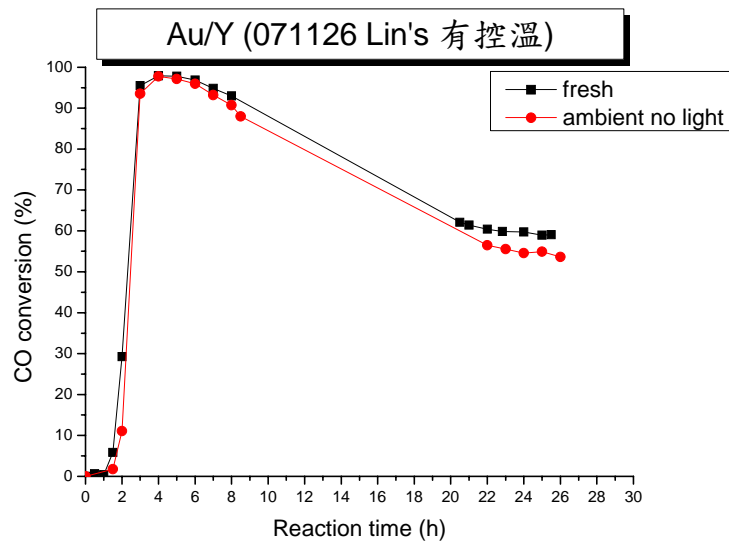


Figure 6 Comparison of the catalytic activity of Au/Y catalyst 071126(RT) for CO oxidation after 3 months storage.

#### 4. 結論

由上述的討論中可以得知，製備條件不同的觸媒，只要是室溫乾燥的觸媒，將其存放於不照光的玻璃容器中，無須擺放於冷凍室中，在一般環境裡不照到光，其 CO 反應活性不會隨存放時間增加而降低。因此，在此篇論文中製備的觸媒，皆以此方式保存以待檢測。

#### 5. 參考文獻

[1] W-S Lee, B-Z Wan , C-N Kuo , W-C Lee , S-F Cheng, *Catalysis Communications*, 8 (2007) 1604–1608