

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

去除一氧化碳之含奈米金防毒面罩材料開發研究

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC91-2622-E-002-007-CC3

執行期間：91年06月01日至92年05月31日

執行單位：國立臺灣大學化學工程學系暨研究所

計畫主持人：萬本儒

報告類型：完整報告

處理方式：本計畫為提升產業技術及人才培育研究計畫，不提供公開查詢

中 華 民 國 92 年 7 月 30 日

國科會補助提升產業技術及人才培育研究計畫成果精簡報告

學門領域：化學工程

計畫名稱：去除一氧化碳之含奈米金防毒面罩材料開發研究

Development of Gas Mask Nano-Gold Materials for Removing Carbon Monoxide

計畫編號：NSC 91-2622-E-002-007-CC3

執行期限：91 年 6 月 1 日至 92 年 5 月 31 日

執行單位：國立台灣大學化學工程學系暨研究所

主持人：萬本儒 國立台灣大學化工系教授

參與學生：

姓名	年級	已發表論文或已申請之專利	工作內容
郭建男	碩士班	碩士論文：含奈米金之一氧化碳防毒口罩材料開發研究（2003）	實驗操作
游文岳	碩士班		實驗操作

合作廠商簡介

合作企業名稱：耀文企業股份有限公司

計畫聯絡人：張文聰 先生

資本額：

產品簡介：防災救護產品

網址：<http://www.youvan.com.tw/>

電話：0800-850-119

一、中文摘要（關鍵字：金，一氧化碳，一氧化碳氧化，一氧化碳防毒口罩，二氧化鈦，玻璃纖維）

本計畫是關於使用氯化金酸溶液，以沈積法製備含奈米金之二氧化鈦觸媒，期望開發出具氧化一氧化碳能力之防毒口罩材料。報告內容分為兩部分：(1)開發低成本與高催化活性之 Au/TiO₂ 粉體觸媒材料。(2)探討 Au /TiO₂-Pyrex 觸媒製備變因。

由研究結果得知，利用自製氯化金酸作為金源可製備出具高催化活性之 Au/TiO₂ 粉體觸媒，在 25°C，110mL/min 空氣流速與 1vol%CO 的反應條件下，觸媒可維持完全轉化至少達 50 分鐘，且該觸媒之金成本約為使用市售氯化金酸觸媒之金成本的 1/20 倍。本研究並已研發出在使用自製氯化金酸的條件下，最適之含奈米金之二氧化鈦粉體製備程序。

另一部份，為了改善鍍於 Pyrex 纖維之 Au/TiO₂ 活性衰退問題而探討其製備變因之研究結果顯示，Pyrex 的前處理方式會顯著影響觸媒的催化活性，在對 Pyrex 進行鹼處理的條件下，所得觸媒都無催化活性。由研究結果已歸納出製備高催化活性之 Au/TiO₂- Pyrex 觸媒的條件。

英文摘要 (keywords : Gold, Carbon Monoxide, CO Oxidation, CO Gas Mark, Titanium Dioxide, Glass Fiber)

There are two part in this report, nano-gold particles on TiO_2 powder and nano-gold particles on fiber with TiO_2 thin film.

In the part of nano-gold particles on TiO_2 powder, gold deposited on TiO_2 via a deposition-precipitation method possesses a high activity for oxidizing CO to CO_2 . Even when the chloroauric acid solution (the source of gold particles) is made in our laboratory, the gold still exhibit a high catalytic activity for CO oxidation. However, under the consideration of the catalyst cost, the gold from the chloroauric acid solution made in our laboratory is much more cheaper than those from the commercial chloroauric acid solution.

For the preparation of gold on Pyrex glass fiber, it was found from this research that the pretreatment method is the most important factor affecting the character of the titanium dioxide thin film and the catalytic activity for CO oxidation. When the glass fiber was pretreated by base solution, the catalysts show low catalytic activity for CO oxidation. On the other hand, when the glass fiber was pretreated by acetone and calcinations, the catalysts show high catalytic activity for CO oxidation. The research results also show that the titanium dioxide thin film affect the catalytic activity. With too thin titanium dioxide thin film, the catalytic property of nano-gold catalyst can be affected by the Pyrex.

二、人才培育成果

藉由本計畫，讓參與學生除了熟悉實驗的操作與對奈米金觸媒的認識外，也讓學生進一步接觸業界對產品設計的流程與成本的控制。並在與合作廠商的聯繫過程中，增加學生的溝通能力與協調能力。

三、計畫緣由與目的

一氧化碳為一種無色、無臭、無味的化學窒息劑，其進入人體後會和氧競爭而與血紅素結合（一氧化碳與血紅素的親和力約為氧氣的二百四十倍），使血液中運送氧的能力降低，當一氧化碳濃度在 100ppm 以上時，即會對人體造成直接的傷害。因此，一氧化碳的去除是十分重要的課題。

現今能在室溫下去除一氧化碳之材料，是由銀、錳及氧化銅所組成的 Hopcalite 觸媒[1~3]。而在 1987 年，春田正毅等人[4]揭示該材料之缺點是水氣會毒化該觸媒。春田正毅等人[5~8]也揭示在室溫或低於室溫的環境下，奈米金之活性較 Hopcalite 觸媒活性高出許多，且奈米金較少被水氣毒化的問題。近十年中，許多應用在室溫下去除一氧化碳的金觸媒紛紛被發現。例如金載負在金屬氧化物上（如 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 ）[9,10]，以及金載負在沸石上（如 Y）[11]。因此，在不使用大量防水材料情況下，未來應可由奈米金材料組合出輕便之一氧化碳防毒口罩。

本研究中即在探討如何將奈米金應用於防毒口罩材料上，製備成本低廉、催化

活性效果較好，且具有柔軟性及強拉力特性的防毒口罩，除了可達到去除一氧化碳的能力與不易受水氣的影響，並具備方便攜帶、易於收藏與商業競爭力等特點。在基材方面，除了探討 TiO₂ 粉體的部分外，為了具有柔軟性及強拉力特性，選擇了纖維材料。但，由於金無法直接載負到纖維表面上，本研究採用的方法為先在纖維外覆膜一層 TiO₂ 後，再將金載負到 TiO₂。希望由此製備出的觸媒對一氧化碳具有高氧化力。

四、研究方法

4.1 以沈積法合成擔載型金觸媒

觸媒的製備方式如下：取適量氯化金酸與去離子水配成水溶液，並以 NaOH 調整溶液 pH 值至設定條件（通常為 6）。加入擔體後升溫至 80℃，持溫 1 小時，經過濾、去離子水洗後，進行乾燥的步驟。

4.2 一氧化碳氧化活性測試

活性測試是在一固定床的石英反應管中，反應氣體流速為每分鐘 110mL，一氧化碳含量為 1 vol%，反應所得的氣體產物則以 Shimadzu GC-8A(TCD 偵測器)的氣相層析儀分析，層析柱為 CarboxenTM 1000。

4.3 二氧化鈦薄膜的製備[12,13]

二氧化鈦薄膜的製備可分為三部分：(1)製備所需的溶膠；(2)將溶膠以浸鍍方式塗佈於玻璃纖維；(3)經軟烤與鍛燒，固化溶膠並使溶膠薄膜緊密結合。

五、技術研發成果

5.1 開發低成本與高催化活性之 Au/TiO₂ 粉體觸媒材料

在製備含金之二氧化鈦粉體觸媒的研究中，在使用自製氯化金酸的條件下，結果顯示所製備的觸媒催化活性與市售氯化金酸所製備而得之觸媒相差不大（圖一）。然而，使用自製之氯化金酸將約僅需市售氯化金酸成本之二十分之一（圖二）。而在金溶液濃度的影響方面，在使用自製之氯化金酸的條件下，雖然提高金溶液濃度確實可以增加觸媒的金載負量，但在單位金量的反應條件結果可顯示，金溶液濃度為 $3 \times 10^{-4} \text{M}$ 的金觸媒會有最好的活性，即最好的觸媒反應效率。因此就金溶液濃度的影響方面，本研究認為金溶液濃度為 $3 \times 10^{-4} \text{M}$ 的觸媒會是較有活性轉化效率的觸媒。就金溶液 pH 值的影響方面，pH 值為 5 的觸媒明顯提高觸媒的金載負量，這與先前對 Au/TiO₂ 觸媒的認識有所不同，這可能是因為使用自製之氯化金酸所造成的影響。但因氯殘留也使得該觸媒的活性被毒化。因此就金溶液 pH 值的影響方面，本研究認為將金溶液 pH 值調至 6 會是此變因中最佳的結果，雖然其金載負量較低，但有較佳的觸媒活性。就持溫時間的影響方面，由實驗結果可發現增加持溫時間與升溫後始加入擔體並無顯著改善觸媒活性。因此就持溫時間的變因方面，本研究認為以持溫時間維持較短之 1 小時，並在加入擔體後始開始升溫會是較佳的製備方式。就乾燥方式的影響方面，由實驗結果可發現乾燥方式對金顆粒粒徑大小並無太大的影響，但對觸媒的活性則有影響，而結果也顯示以 60℃ 下乾燥 7.5 小時的觸媒在活性表現上較佳。

然而，本研究中的含金之二氧化鈦粉體觸媒催化活性隨存放時間衰退的現象

(圖三)。觸媒是存放於密閉與陰暗的空間。由測試結果可發現觸媒再存放 4 個月後，催化活性會從接近 100% 衰退至約 85%，然而再將觸媒存放達 9 個月後進行反應活性測試可發現，觸媒的催化活性仍維持 80% 以上，顯示後 5 個月的存放時間中，觸媒催化活性的程度並不明顯。

有關含金之二氧化鈦粉體觸媒的詳細研究，請參考敝研究室郭建男發表之碩士論文。[13]

5.2 探討 Au/TiO₂-Pyrex 觸媒製備變因

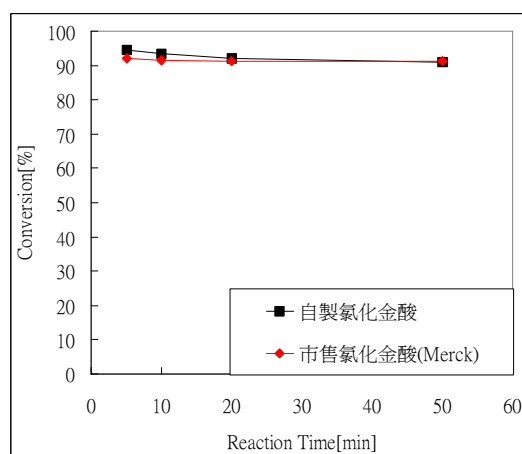
此部分研究是有關使用二氧化鈦薄膜來固定金顆粒於 Pyrex 上，期望此一材料可達到高催化活性與具穩定性的特性。由敝研究室陳皇甫[2]先前發表的碩士論文中指出，此材料會有活性衰退的問題。因此本研究期望找出改善材料催化活性與穩定性的因素，並製備具高催化活性與穩定性的 Au/TiO₂-Pyrex 觸媒。

由研究結果可發現，在對玻璃纖維進行鹼處理的條件下，所得觸媒都無催化活性。經鹼處理後的玻璃纖維表面會含過多的 OH 基，使得玻璃纖維彼此間的聚集，讓二氧化鈦不易覆膜於其上，進而造成觸媒活性的不佳。研究結果也顯示金觸媒會受二氧化鈦薄膜的性質與玻璃纖維所影響。

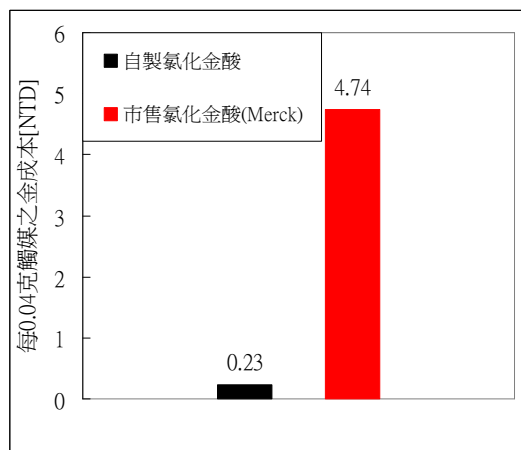
在本研究中較佳的前處理條件下，針對降低 TPT 濃度與改變製備程序製備變因的研究結果可發現，降低 TPT 濃度與改變製備程序確實可減少觸媒二氧化鈦的含量，亦即得到較薄之二氧化鈦薄膜，但由活性測試結果顯示，二氧化鈦薄膜厚越小，觸媒受玻璃纖維的影響則越多，因此造成催化活性的降低。此外，在低 TPT 濃度條件下比較新舊製備程序，發現新製備程序所得之觸媒相較於舊製備程序的觸媒，含有較厚之二氧化鈦及較少的金載負量，但卻有較高的催化活性，顯示較厚的二氧化鈦薄膜確實能抑制較多玻璃纖維對金觸媒的影響。

有關含金之二氧化鈦玻璃觸媒的詳細研究，請參考敝研究室郭建男發表之碩士論文。[13]

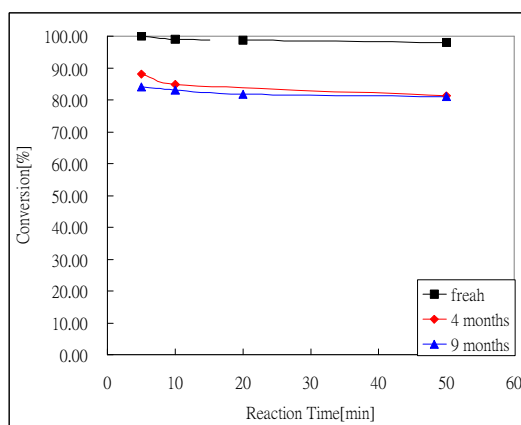
六、附圖



圖一 不同氯化金酸活性測試結果



圖二 不同氯化金酸成本差異



圖三 觸媒活性衰退程度

七、參考文獻

1. R. Prasod, L. A. Kennedy and E. Ruckentstein, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 26(1), p.1(1984).
2. Y-F. Yu Yao, *J. Catal.*, 87, p.152(1984).
3. M. Sheintuch, J. Schmidt and Y. Lecthman, *Appl. Catal.*, 49, p.55(1989).
4. M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, and N. Yamada, *Catal. Lett.*, p.405(1987).
5. M. Haruta and H. Sano, *Jpn. KoKao Tokyo Koho Jp 60*, 238, p.146(1985).
6. M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, and S. Iijima, *J. Catal.*, 115, p.301(1989).
7. M. Haruta, S. Tsubota, T. Kobayashi, H. Kabeyama, M. J. Genet, and B. Delmon, *J. Catal.*, 144, p.175(1993).
8. Y. Iizuka, H. Fujiki, N. Yamada, T. Chijiiwa, S. Arai, S. Tsubota and M. Haruta, *Catal. Today*, 36, p.115(1997).
9. M. Haruta, T. Takase, T. Kobayashi and S. Tsubotam, in "Catalytic Science and Technology, Vol. 1"(S. Yoshiha, N. Takezawa and T. Ono, Eds.), p.331, Kodansha, Tokyo, 1991.
10. E. D. Park and J. S. Lee, *J. Catal.*, 186, p.1(1999).

11. J. N. Lin, J. H. Chen, C. Y. Hsiao, Y. M. Kang and B. Z. Wan, *Appl. Catal. B*, 36, p.19(2002).
12. A. Fujishima and K. Honda, *Nature*, 238, p.37(1972).
13. Amy L. Linsebigler, G. Lu, and John T. Yates, *Chem. Rev.*, 95, p.735(1995).
14. 郭建男，碩士論文，“含奈米金之一氧化碳防毒口罩材料開發研究”，國立台灣大學化工研究所，2003
15. 陳皇甫，碩士論文，“製備含奈米金觸媒之一氧化碳防毒口罩材料”，國立台灣大學化工研究所，2002