

一般人大多認為,觸媒只應用在石油化學或特用化學品的工業製程中,事實上, 觸媒已廣泛地應用在人類居家生活環境上,主要的目的是用來改善人類居住環境品 質,而改善生活環境的方式並不局限於利用觸媒的催化反應,有時是利用吸附劑去除 臭味或有害氣體。因此,本文除了介紹目前已普遍應用或未來可能應用於人類生活的 觸媒外,也將介紹兼具催化與吸附功能的活性碳。

汽車觸媒轉化器

由於生活富裕,台灣平均每個家庭幾乎都有一輛汽車,台灣汽車總數將近五百萬輛,且每年銷售的新車數亦達四十萬輛,這麼多車輛排放的廢氣若未經處理,會造成嚴重的空氣污染。

我國環保署參照美國聯邦環保法規所制定的汽車排氣法規,幾乎是全世界最嚴格的排氣標準。管制的排放污染物有一氧化碳(CO)、氮氧化合物(NOx)及碳氫化合物(HC),其中以管制氮氧化合物與碳氫化合物排放量最重要,因爲它們經由陽光照射後很容易生成光化學霧,而造成嚴重的空氣污染並危害居民的呼吸道系統。

為了有效控制污染物的排放,汽車都裝置了一套排氣污染控制系統,它包括含氧感知器、電腦控制單元、燃料電噴系統及觸媒轉化器。觸媒轉化器一般都安裝在駕駛座正下方位置,形狀類似消音器,其橫切面呈橢圓形或圓形。

含氧感知器主要功能是偵測、調節與控制引擎燃燒的相對空燃比值

λ = (空氣/燃料) 實際空燃比/(空氣/燃料) 化學計量比

提供一適當操作範圍,使觸媒對於碳氫化合物、一氧化碳及氮氧化合物的去除率大於 80%。相對空燃比 λ 會影響觸媒轉化器對於碳氫化合物、一氧化碳及氮氧化合物的去除率,當 $\lambda>1$ 即氧過剩時,觸媒對於碳氫化合物及一氧化碳的轉化率很高,但對於氮氧化合物的轉化率則不佳;相對地, $\lambda<1$ 即氧不足時,觸媒對於氮氧化合物的轉化率 很高,但對於碳氫化合物及一氧化碳的轉化率會下降。汽車排放廢氣中的污染物,滯留在觸媒轉化器中的時間不及0.1秒,在這麼短的時間內要將碳氫化合物、一氧化碳及氮氧化合物轉化爲無害的氣體,轉化器除了必須含有高催化活性的觸媒外,還要具有低壓降的特性。

這些污染物在觸媒活性物質表面上發生一連串氧化及還原化學反應。基本上,碳氫化合物、一氧化碳與氧在觸媒表面上發生氧化反應產生水及二氧化碳,而氮氧化合物則被碳氫化合物、一氧化碳及在觸媒轉化器中產生的氫氣還原成氮氣。由於轉化器中的觸媒必須具備同時轉化碳氫化合物、一氧化碳及氮氧化合物的功能,所以被稱為三元觸媒。



爲了減低壓降,觸媒轉化器大多是以壓降小、機械強度高的蜂巢狀陶瓷基材爲載體。爲了提高觸媒轉化器的催化活性,必須提高觸媒活性及增加活性物質的總反應面積,而貴重金屬活性物質如鉑(Pt)、鈀(Pd)及銠(Rh)正具備高活性與高抗毒化的特色,爲了增加總反應面積須先將高表面積的氧化鋁、二氧化鈰及其他添加劑塗布在陶瓷蜂巢狀基材上,再將貴重金屬活性物質分布在其表面上。

觸媒活性物質中的鉑及鈀對於碳氫化合物 及一氧化碳的氧化活性較高,銠對氮氧化合物 還原反應則具較佳的活性,此外鈀尚具有低溫 起燃的特性。爲了同時兼顧觸媒對於碳氫化合

電腦控制單元 燃料電噴系統 廢氣循環 排氣管 消音器 觸媒轉化器 含氧感知器

汽車排氣污染防 治系統示意圖 它 包括含氧經經制器、電腦控制 元、燃料電噴系 統及觸媒轉化 器。

Encyclopedia of Chemical Technology, 4 Ed.: John Wiley & Sons

Mooney, J. J., Exhaust Control Automotive. In Kirk-Othmer

物、一氧化碳及氮氧化合物的轉化率,汽車引擎燃燒室的空燃比設定,是以 $\lambda=1$ 為準,在其上下調控。

爲了減緩氧不足或氧過剩對於觸媒轉化率的影響,觸媒含有二氧化鈰(CeO₂),它具有儲存氧的功能,氧不足時二氧化鈰會釋出氧而形成三氧化二鈰(Ce₂O₃),當氧過剩時三氧化二鈰又會被氧化成二氧化鈰,由於鈰可隨排氣狀況迅速在Ce³⁺及Ce⁴⁺離子態之間轉換,因而具有儲氧與釋氧的功能。

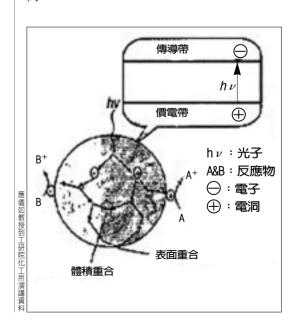
機車觸媒轉化器

國內有將近一千萬輛的機車,同樣有排氣 污染的問題,機車排放碳氫化合物和一氧化碳 的濃度比汽車高,但氮氧化合物則較低。爲了 降低機車排氣污染量,國內所有新車都須加裝 觸媒轉化器,台灣機車排氣法規是全世界最嚴 格的,常爲各國立法學習的對象。

基本上,汽車與機車觸媒轉化器的功能與 製備方式相似,但因爲機車避震效果不佳,蜂 巢狀陶瓷基材經長期使用容易碎裂,所以機車 觸媒轉化器採用蜂巢狀金屬基材爲載體,它的 壓降更小。金屬載體的材質爲鐵一鉻一鋁(Fe-Cr-Al),其上負載鉑、鈀及銠,鉑與鈀扮演催 化碳氫化合物和一氧化碳氧化的角色,而銠具 有催化氮氧化合物還原的功能。觸媒轉化器置 於機車排氣管中,由於碳氫化合物及一氧化碳 的氧化屬放熱反應,使得觸媒中心溫度大多高 於攝氏500度以上,因而機車排氣管都必須有防 邊措施。

光觸媒

每位從事觸媒研究的人員,都企圖研發在常溫即能發揮催化功能的觸媒,而光觸媒正具有此神奇效果。光觸媒大多屬半導體材料,如二氧化鈦(TiO_2)、氧化鋅(ZnO)及氧化鎢(WO_3)等,其中以二氧化鈦的光催化活性最高。



還原反應: e⁻ + O₂ → •O₂ -

 $\bullet O_2$ + H⁺ \longrightarrow HO₂ \bullet

氧化反應: h⁺→ h⁺ (trap) (被觸媒表面缺陷捕捉)

 $h^+ + H_2O \longrightarrow \bullet OH + H^+$

重合反應: ●O2 + h+ (trap) — ▶O2

 $HO_2 \bullet + \bullet OH \longrightarrow H_2O + O_2$

光觸媒催化反應程序 二氧化鈦經陽光照射,電子受到激發由價電帶跳到傳導帶,因而產生電子一電洞對。電子(e^-)與氧反應會形成 $\bullet O_2^-$,而 $\bullet O_2^-$ 與氫離子反應會形成 $HO_2 \bullet$,至於電洞(h^+)則會吸引水並與它反應產生 $\bullet OH$ 和 H^+ ,其中 $\bullet O_2^- \setminus HO_2 \bullet \not Q \bullet OH$ 都是很強的氧化劑或還原劑,可以催化污染物分解反應,達到除污抗菌的功能。

光觸媒的催化程序包括:(1)紫外光照

(e⁻,h⁺)活反氧應點(2)活反氧應點(3)結性傳催受到結合點遞化到應點(4)面觸直點

射引發活性點

UV光 照射

方公分1毫瓦(mW/cm²),雨天或傍晚時紫外光強度降爲每平方公分100微瓦(μW/cm²),而室內日光燈的紫外光強度僅及每平方公分1微瓦。紫外光強度直接影響光觸媒的除污及親水性效

目前市售二氧化鈦光觸媒大多需經紫外線照 射才能發揮催化特性,然而日光燈與太陽光光譜 是以可見光區爲主,紫外光在太陽光譜中所占比

果,若要將光觸媒應用在室內,必須改善觸媒催

化效率及發展可見光觸媒材料。

粒徑爲10奈米的光觸媒催化活性最高。

二氧化鈦表面經照射紫外光可以產生親水性 特性,降低水滴與二氧化鈦界面的接觸角,使得 水滴可以完全分布。由於奈米化的二氧化鈦不會 遮蔽光線,而且水滴可以完全分布在二氧化鈦表 面上,因此若將二氧化鈦塗布在玻璃上,不僅具 有防霧的效果,且水中污染物或髒東西還可被其 分解,若不能分解也可以直接用水沖洗,而達到 自潔的效果。

日本已將二氧化鈦光觸媒應用在空氣清淨機、抗菌纖維、空氣污染防治、建築物外牆除污、自潔式帳蓬及馬桶、超親水性塗料等領域。雖然,光觸媒可應用於自潔、抗菌、除污及空氣清淨,但是光觸媒的效果優劣完全取決於照射紫外光(UV)的強度。

一般戶外晴天太陽光中紫外光強度約爲每平



二體質氧照以特滴界角可化面改鈦紫生,二的便宜,以數數表外親降氧的得家人,二的便完的人。而使完全,一個使完全,一個使完全,一個的學生,

布。

時,e⁻/h⁺在傳遞過程中容易在顆粒體積內再結 合,也會降低催化活性。因此活性最佳的光觸 媒顆粒有一定大小,不是愈小愈好,通常顆粒

產生總數、傳遞速率、以及e⁻/h⁺再結合速率的

影響,通常光觸媒顆粒愈小(奈米化),觸媒表

面積愈大,有助於光觸媒的催化活性,但是當

光觸媒顆粒太小,觸媒表面缺陷多,反而會因

另一方面,當光觸媒顆粒太大(約100奈米)

h+/e-表面再結合機率增加而降低觸媒活性。

率尚不及5%,若能研發可見光觸媒材料,方能 更爲有效地將光觸媒擴大應用於室內及相關用 途上。於是諸多學者汲汲於研發可見光光觸 媒,目前研究方向有:(1)使用能階差小的半 導體材料,如硫化鎘(CdS)、硒化鎘 (CdSe); (2) 在紫外光光觸媒中添加染料感 光劑;(3)在二氧化鈦組成中摻入過渡金屬。

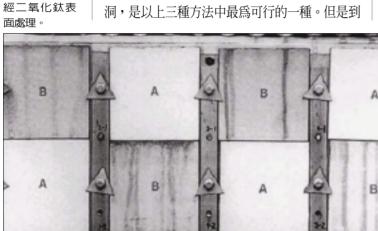
前兩者分別有材料毒性強、染料感光劑分解 損失的缺點,而在二氧化鈦組成中添加過渡金屬 不僅沒有這些缺點,而且可以降低能階差,使光 觸媒經可見光照射後,即能被激發產生電子和電

目前爲止,可見光光觸媒研究進展仍然有限,未 來研發工作尚有很多努力空間。

能在室溫下將一氧化碳氧化的奈米金 觸媒

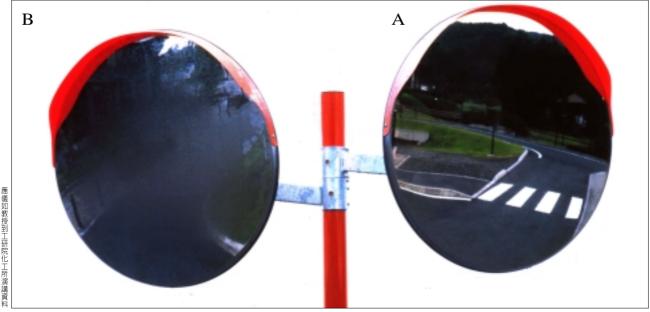
在一般人印象中金是屬於惰性、安定的金 屬,但是當金的顆粒大小降至2~10奈米之後, 金的性質開始改變,展現其催化活性,特別是 對於簡單的分子如一氧化碳或臭氧,奈米金觸 媒在室溫下即可將它們氧化或分解。

鉑是最常被使用的觸媒活性物質,但是鉑 無法在常溫下氧化一氧化碳,因爲鉑將一莫耳

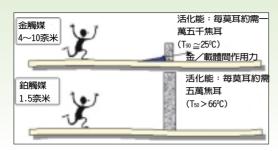








經二氧化鈦表 面處理後物件 的防霧/自潔 效果。(A)經 二氢化钛表面 處理; (B) 未



鉑與金觸媒將一氧化碳氧化的反應活化能及其氧化難 易程度的比較,與一個人跳過高牆與矮牆的難易度是 類似的。奈米金觸媒除了活化能低之外,尚可借助它 與載體間的交互作用提升其活性,使其能於室溫下將 氧化碳氧化。

圖中T∞≥25°C代表之意為:轉化率90%所需的反應溫度為攝氏25度。

 $T_{50} > 66^{\circ}$ C代表之意為:轉化率50%所需的反應溫度需高於攝氏66度。

的一氧化碳催化使其氧化所需的活化能約五萬 焦耳(50 KJ/mole),反觀奈米金觸媒催化同一 反應的活化能每莫耳僅需一萬五千焦耳左右, 活化能高低代表反應進行的能階障礙,若活化 能高即表示反應障礙高,通常需要較高的反應 溫度,鉑與金觸媒低溫催化一氧化碳使其氧化 的反應難易程度,與一個人跳過高牆與矮牆的 難易度是類似的。奈米金觸媒除了活化能低之 外,尚可借助它與載體間的交互作用提升其活 性,使其能在室溫下將一氧化碳氧化。

雖然,奈米金觸媒可以呈現很好的催化活性,但是要合成奈米金觸媒卻相當不容易,因為金的熔點攝氏1,063度比鉑(攝氏1,769度)低很多,熔點低即表示金屬顆粒相對較易聚集成大顆粒,這一現象在顆粒小時更加明顯,因爲小顆粒的金屬在高溫時更容易移動而聚集成大顆粒。以相同濕式含浸法合成金及鉑觸媒,所得觸媒的鉑與金顆粒大小分別爲1.5及20奈米,此數據更凸顯合成奈米金觸媒的困難度遠比合成奈米鉑觸媒高出很多。目前,以沈澱堆積法合成的金觸媒顆粒比較小、催化活性較高,使用此方法可以合成顆粒小於10奈米的金觸媒。

目前,市售簡易的一氧化碳防災濾毒罐, 大多是使用銅錳混合氧化物,其去除一氧化碳 的機制主要是利用化學吸附,使用壽命大約是 30分鐘,產品一經拆封即無法重複使用。

工研院化工所已自行研發一種奈米金觸媒,可在室溫下氧化濃度在0~1%的一氧化碳,而且一氧化碳轉化率超過99%。這種觸媒每一公克在一小時內具有處理30公升反應氣體(30L/g hr)的效能,而且奈米金觸媒的催化活性不受二氧化碳及水蒸氣存在影響,實驗室耐久壽命超過二百小時。目前並積極地應用奈米金觸媒,來開發簡易型火災逃難口罩或一氧化碳防毒過濾器等產品。

能吸附臭氣或有害氣體的活性碳

在日本或其他先進國家的室內或車箱中,已廣泛使用空氣清淨機,很多空氣清淨機內都使用大量活性碳,而活性碳大多經過改質處理,使空氣中臭味(如硫化氫、胺及乙醛)能被化學吸附,如吸附硫化氫的活性碳大多浸染銅或銅/鉻金屬,吸附胺的活性碳則浸染酸液(如鹽酸、硝酸)、吸附乙醛的活性碳則含有高錳酸鉀,利用吸附物質與活性碳上活性點彼此間發生酸鹼中和或化學鍵結,而達到去除臭味或有害氣體的功能。

但是活性碳吸附污染物的容量有限,而且 其吸附效率容易受周遭環境水氣及其他雜質的 影響。因此,家裡若有使用空氣清淨機,記得 要定期更換活性碳濾網,這樣才能達到濾淨空 氣的目的。

觸媒利用催化反應或吸附原理去除有害的氣體,已廣泛應用在人類生活環境中以改善空氣的品質,無論是汽機車用觸媒轉化器或室內空氣清淨機,都能夠有效降低污染物的含量。 未來在光觸媒或奈米金觸媒技術更趨成熟之後,觸媒應用於改善人類生活環境的領域必將更爲擴大。

李秋煌

工研院化工所異相觸媒研究室