

# 利用 In-situ DRIFTS 及 XAS 探討 CuMnZn 觸媒於 POM 反應之反應機制研究

李冠誼<sup>a</sup>, 黃鈺軫<sup>\*a</sup>

<sup>a</sup>Biomedical Engineering and Environmental Sciences, National Tsing Hua University

\*Email: yjhuang@mx.nthu.edu.tw

國科會編號：NSC 98-2221-E-007-029-MY3

## Abstract

在燃料電池系統中，甲醇重組反應被視為是極佳的產氫途徑，屬非貴金屬的銅鋅複合觸媒應用於此重組反應具有很高的反應活性及好的氫氣選擇率，而由本團隊先前的研究得知利用錳金屬修飾的銅鋅觸媒可室溫啟動甲醇部分氧化(POM)反應。本實驗為探討銅錳鋅觸媒於POM反應下甲醇吸附、表面反應及產氫之機制及觸媒內部的變化情形，利用擴散反射式紅外光譜 (DRIFTS) 作即時 (in-situ) 表面監測，實驗結果顯示觸媒於POM低溫100°C反應時主要以甲氧基及單芽甲酸基形式吸附，當反應溫度提升至200°C時則以甲氧基、單芽甲酸基及二齒甲酸鹽基吸附，350°C時則由於反應快速只能觀察到少量甲氧基及大量的CO<sub>2</sub>波峰；利用X光吸收光譜 (XAS) 偵測高溫反應過程中銅及錳金屬的價態變化情形，由結果得知當POM反應開始進行時，銅觸媒會以最具反應活性的還原銅型式存在，在反應24小時達最大值78.7%，而隨反應時間增加氧化銅及氧化亞銅所佔比例由35.6%上升至62.9%，銅氧鍵結的配位數 (CN) 也由0.48提升至1.62，且銅顆粒有聚集的情形，錳觸媒則在反應過程中由Mn<sup>4+</sup>被還原成Mn<sup>2+</sup>，隨著反應時間變化較不明顯；而於固定床反應器測試及長時間反應測試發現銅錳鋅觸媒於反應72小時後還能維持82.5%的轉換效率，較以往的銅鋅觸媒還要良好。

關鍵字：銅錳鋅觸媒、甲醇部分氧化反應機制、即時監測擴散反射式紅外光譜、即時監測X光吸收光譜

## 1 Introduction

氫氣燃料電池由於具有零污染、高電能轉換效率、低噪音及可再生性等優點[1,2]，近年來被廣泛的開發及應運在商業、運輸及工業大型發電廠等等；但氫氣在供應、儲存與運輸上皆有安全性及方便性的考量，許多研究[3]便在燃料電池前端加裝重組器(reformer)，將易儲存的燃料轉換成氫氣後在注入燃料電池以解決此方面問題。而目前甲醇是最佳的燃料選擇，主要原因為具較低的操作溫度(150~350°C)，且因為不具碳與碳的鍵結可降低積碳(coke)的風險；甲醇重組反應中屬非貴金屬的銅鋅觸媒為最常見之催化劑[4,5]，錳金屬則屬環境友善的材料且具催化活性的過渡金屬[6,7]，添加錳金屬的銅鋅觸媒於甲醇部分氧化 (partial oxidation of methanol, POM) 反應可於較低溫度啟動，並有極佳的反應活性及高的氫氣選擇率。

漫射反射傅立葉轉換紅外線光譜技術 (Diffuse reflectance infrared fourier transform spectroscopy, DRIFTS)[8] 能對於固態觸媒樣品進行即時 (in-situ) 表面反應特性監測，由紅外光譜獲知觸媒表面所吸附之物種可推論反應之中間物及產物，進而獲得催化反應機制之證據。X光吸收光譜 (X-ray absorption spectroscopy) 可分為X光吸收近邊緣結構 (X-ray absorption near edge structure, XANES) 和延伸X光吸收細微結構 (Extend X-ray absorption fine structure, EXAFS) 分別可觀察吸收原子的電子狀態及吸收原子周圍的原子種類、配位數和鍵長等資訊，而利用此儀器進行即時監測也能推斷觸媒在反應過程中的變化情形。故本研究擬結合此兩種儀器進行即時性的監測來探討銅錳鋅觸媒於POM反應的機制及觸媒本身的變化情形。

## 2 Experimental

### 2.1 觸媒製備

研究用銅錳鋅觸媒是利用共同沉澱法 (Co-precipitation, CP) 來進行製備的。取  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Sigma-Aldrich,  $\geq 99\%$ )、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Merck,  $\geq 99\%$ ) 和  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Merck,  $\geq 98.5\%$ ) 均勻混合於 50 ml 的 di-water 中，接著將其滴入 600 ml、 $70^\circ\text{C}$  的 di-water 中，並利用 2 M 的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  控制其 pH 值為 7，滴定完成後經熱成 pH 值等於 8，樣品經抽氣過濾並於烘箱烘乾 12 小時後，於空氣中  $400^\circ\text{C}$  鍛燒 4 小時，即可得到 CuMnZn (30:20:50) 觸媒。

### 2.2 觸媒活性測試

取經過 60~80 mesh 後的催化劑樣品 0.1 g 置於 4 mm i.d. 的石英反應管內，並用石英棉在樣品兩端固定，甲醇液體由液態幫浦控制流量至氣化槽中與氧氣及載流氣體 Ar 均勻混合後，藉由質流控制器送到反應床中進行測試，重量空間流速 (WHSV) 為  $9.48 \text{ h}^{-1}$ ，體積空間流速 (GHSV) 為  $60000 \text{ h}^{-1}$ ，反應操作溫度為  $350^\circ\text{C}$ ，產物氣體是由 Parapak Q ( $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CH}_3\text{OH}$ ) 及 Molecular Sieve 5A ( $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}$ ) 兩種層析管柱分離，再由具熱傳導偵測器之氣相層析儀進行定量分析。反應活性以甲醇轉換率 ( $C_{\text{MeOH}}$ )、氫氣選擇率 ( $S_{\text{H}_2}$ ) 及一氧化碳選擇率 ( $S_{\text{CO}}$ ) 進行探討，其計算方式如下：

$$C_{\text{MeOH}}(\%) = (n_{\text{MeOH},\text{in}} - n_{\text{MeOH},\text{out}}) / n_{\text{MeOH},\text{in}} \times 100\%$$

$$S_{\text{H}_2}(\%) = n_{\text{H}_2} / (n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{H}_2}) \times 100\%$$

$$S_{\text{CO}}(\%) = n_{\text{CO}} / (n_{\text{CO}_2} + n_{\text{CO}}) \times 100\%$$

### 2.3 觸媒特性即時鑑定

研究中所製備的觸媒將以即時監測擴散反射式紅外線光譜儀 (Thermo, NICOLET 6700) 及 X 光吸收光譜儀 (National Synchrotron Radiation Research Center, Taiwan, Beamline 17C) 進行鑑定，以探討觸媒於反應過程中所發生的變化。

## 3 Results and discussion

### 3.1 觸媒活性及耐久性

如圖 1. 所示，CuMnZn 觸媒於  $350^\circ\text{C}$  下進行 POM 反應耐久性測試，並與一般的 CuZn 觸媒進行比較，結果顯示本研究所製備的 CuMnZn 於反應 36 hr 時還能維持 100% 的轉換率，然而隨時間的增加轉換率會隨之下降至 82.5% (72 hr)，但均優於未修飾的 CuZn 觸媒；氫氣選擇率則是差異不大 (約 95%)，一氧化碳選擇率則隨反應時間增加有下降的趨勢，可能原因為顆粒的聚集造成逆水氣轉移 (rWGS) 反應趨緩[9]。

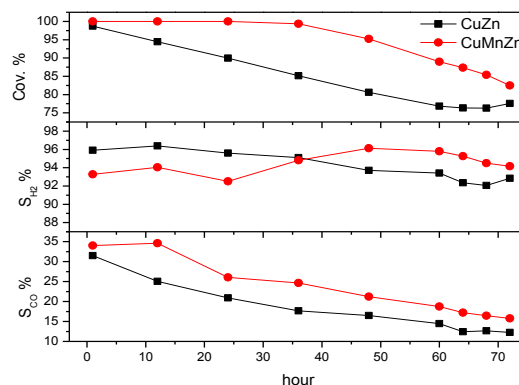


圖 1. CuZn (■) 及 CuMnZn (◆) 於  $350^\circ\text{C}$  下進行 POM 反應之耐久性測試

### 3.2 即時監測擴散反射式紅外光譜 (in-situ DRIFTS)

由即時監測擴散反射式紅外光譜研究結果 (如圖 2.) 顯示，於低溫  $100^\circ\text{C}$  時，甲醇主要以甲氧基 ( $\text{CH}_3\text{O}\ell$ ) (震動吸收位於  $3030\text{--}2800 \text{ cm}^{-1}$  為  $\nu(\text{C-H})$ 、 $1055$ 、 $1030$  及  $1007 \text{ cm}^{-1}$  為  $\nu(\text{C-O})$ ) 及單芽甲酸基 (monodentate formate,  $\text{HCOO}\ell$ ) (震動吸收位於  $2891$ 、 $1597 \text{ cm}^{-1}$ ) 形式吸附在觸媒表面[10]；當溫度上升至  $200^\circ\text{C}$  時甲氧基的量會略微降低，伴隨著二芽甲酸基 (bidentate formate,  $\text{HCOO}\ell_2$ ) (於  $2870$ 、 $2739 \text{ cm}^{-1}$ ) [11] 產生， $\text{CO}_2$  波峰 ( $2349 \text{ cm}^{-1}$ ) 的量也略為增加，推測當溫度提高至  $200^\circ\text{C}$ ，多數的甲氧基在觸媒表面上快速脫氫，並以單芽甲酸基及二芽甲酸基形式吸附；而當溫度繼續上升至  $350^\circ\text{C}$  時，由於甲醇脫氫及  $\text{CO}_2$  的速度非常快，且中間物單芽甲酸基及二芽甲酸鹽具低的熱穩定性，故只能觀測到  $\text{CO}_2$  波峰及少量的甲氧基。

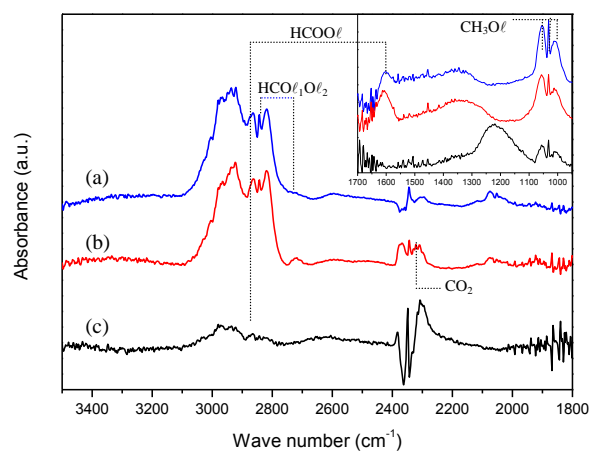
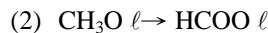
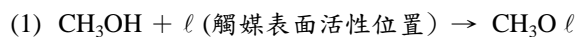


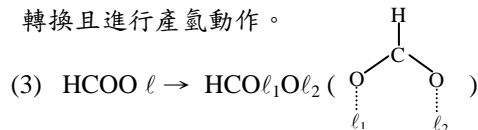
圖 2. CuMnZn 於 POM 反應之 DRIFTS 圖譜 (a)  $100^\circ\text{C}$ , (b)  $200^\circ\text{C}$ , (c)  $350^\circ\text{C}$

由上述結果可推導出反應機制如下所示：

(a) 於低溫 100°C，由於溫度低，故只進行吸附反應



(b) 於 200°C，由於已達觸媒起燃溫度，故甲醇已可被轉換且進行產氫動作。



(4) 脫去  $\text{H}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}_2$  及  $\text{CO}$  完成循環

(c) 於高溫 350°C，由於溫度極高，甲醇轉換快速且吸附在觸媒表面官能基熱穩定性差，故只能觀察到少量的甲氧基，此甲氧基亦可能為氣氛中的甲醇所貢獻。

### 3.3 即時監測 X 光吸收光譜

近年來的研究指出 CuZn 觸媒於產氫反應的過程中，Cu(0) 扮演著極為重要的角色[12-14]，而 Cu(I) 也具有一定的反應活性[15-17]，Alejo 等人[18]更是提出 CuZn 觸媒於 POM 反應下 Cu(0) 主要是產生  $\text{H}_2$  和  $\text{CO}_2$  的活性位置，Cu(I) 則是產生  $\text{H}_2\text{O}$  及  $\text{CO}$  的活性位置，而 Cu(II) 則不具任何活性。由 XANES-Cu (圖 3.) 可發現未反應的 CuMnZn 觸媒中銅主要以 Cu(II) 形式存在，當反應開始進行時，由 IR 及 GC 數據可知，吸附於觸媒表面的甲醛基及甲氧基分解，以  $\text{CO}_2$  及  $\text{H}_2$  脫附，並造成在反應時間 12 hr，約 36% 的 Cu(II) 還原成 Cu(0) 及 Cu(I)，當反應時間達 24hr 時 Cu(0) 有最大的值 (78.7%)，然而隨反應時間增長，Cu(II) 慢慢的增多，反應活性也由 100% 下降至 85%；由 XANES-Mn (圖 4.) 則發現反應前的 CuMnZn 觸媒中的錳主要以  $\text{MnO}_2$  形式存在，其吸收峰約在 6561 eV 左右，而反應發生後主要以 MnO 的形式存在 (~6553 eV)，推測原因為  $\text{MnO}_2$  被甲醇還原所致。

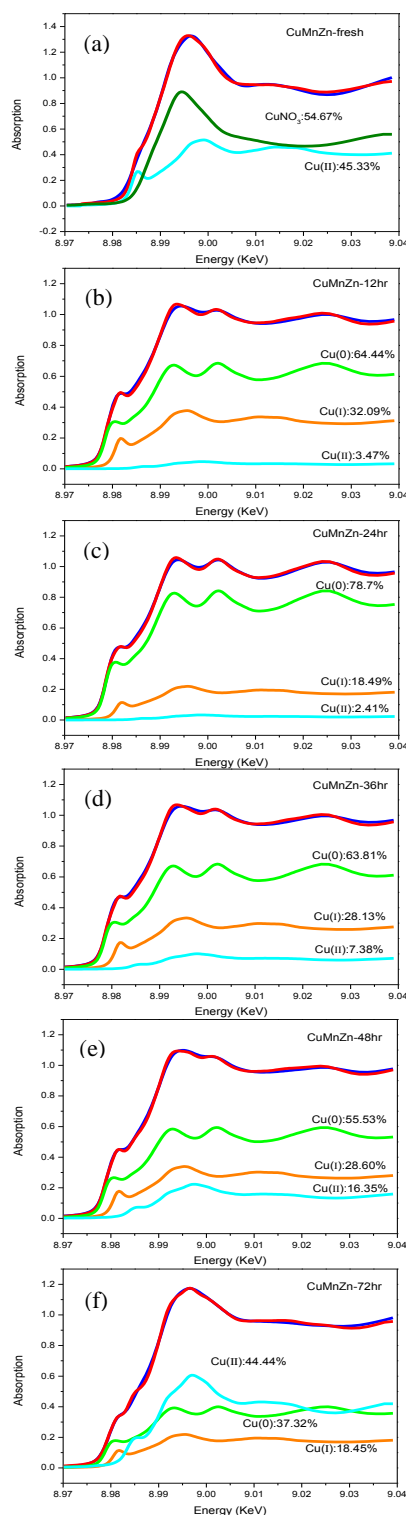


圖 3. In-situ XANES 銅吸收圖譜 (a) 未反應 CuMnZn, 於 350°C 下進行 POM 反應 (b) 12 小時, (c) 24 小時, (d) 36 小時, (e) 48 小時, 及 (f) 72 小時

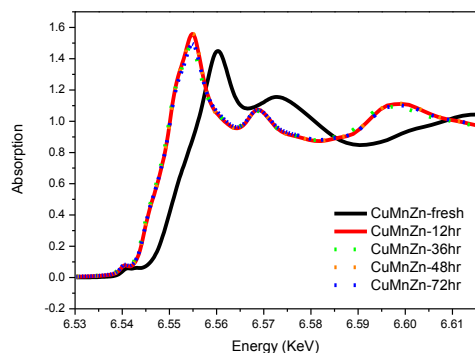


圖 4. In-situ XANES 錳原子吸收圖譜

由 EXAFS-Cu (表 1.) 數據也可證明，當 POM 未開始進行時，銅觸媒主要以氧化銅的形式存在，Cu-O 鍵的鍵長及配位數(CN) 主要分別為 1.95 和 2.75 Å，且無大顆粒的訊號產生。當反應開始進行時，由 XANES 圖譜得知，活性的還原銅形成，Cu-Cu 鍵的鍵長由氧化銅為主的 2.66 Å 轉移至還原銅的 2.54 Å，且配位數在 24hr 達最高至 8.15，但隨時間增長，由圖 5. 中可發現反應過後的觸媒於鍵長 4~6 Å 有明顯的團塊 (bulk) 訊號產生，且 Cu-Cu 鍵配位數也隨著反應活性降低而減少，Cu-O 鍵配位數相對增加，觸媒的聚集的原因除了高溫造成銅觸媒的燒結 (sinter) 之外，反應過程中氧原子若無法即時移除，亦可能導致顆粒變大及活性位置的喪失。

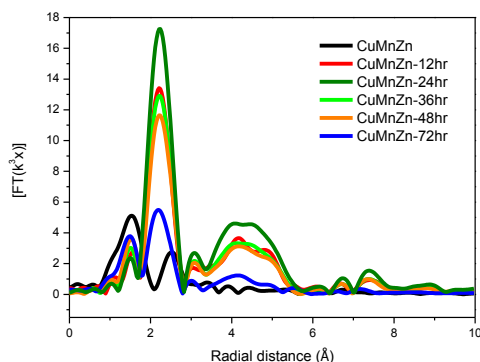


圖 5. In-situ EXAFS 銅吸收圖譜

表 1. 未反應 CuMnZn 觸媒及在 350°C 下進行 POM 反應 12、24、36、48、72 小時之 EXAFS 數據

sample	bond Length	d(Å)	CN	$\sigma^2$
CuMnZn-fresh	Cu-O	1.95	2.75	0.00546
	Cu-Cu	2.66	4.25	0.02301
CuMnZn-12hr	Cu-O	1.86	0.66	0.0045
	Cu-Cu	2.54	6.08	0.00929
CuMnZn-24hr	Cu-O	1.84	0.48	0.0048
	Cu-Cu	2.54	8.15	0.00931
CuMnZn-36hr	Cu-O	1.88	0.80	0.00499
	Cu-Cu	2.54	5.90	0.00906
CuMnZn-48hr	Cu-O	1.89	1.13	0.00548
	Cu-Cu	2.55	5.15	0.00888
CuMnZn-72hr	Cu-O	1.91	1.62	0.0051
	Cu-Cu	2.56	2.68	0.00936

#### 4 Conclusion

本實驗利用了 in-situ DRIFTS 及 XAS 探討 CuMnZn 觸媒於反應過程中的變化情形，相較於以往的 CuZn 觸媒，本研究的 CuMnZn 觸媒在高溫 350°C 下進行 POM 反應有良好的耐久性；由 DRIFTS 的實驗發現當觸媒會因 POM 反應操作溫度不同而在表面會有不同型式的吸附，於低溫 100°C 操作時由於反應未達起燃溫度故以單純的甲氧基及單芽甲羧基形式吸附，而溫度提升達 200°C 時，反應開始進行，觸媒表面具有甲氧基、單芽甲羧基及二芽甲羧基三種型式，但在更高溫度 350°C 時，反應劇烈且單芽甲羧基及二芽甲羧基熱穩定性較差，只能觀察到 CO<sub>2</sub> 的坡峰及少量甲氧基的坡峰；而在 XAS 圖譜中可發現反應的進行可造成觸媒的還原 (Cu(II) → Cu(0)、Mn(IV) → Mn(II))，而由於 Cu(0) 為主要的活性位置，當反應時間增長 Cu(0) 又會變回不具活性的 Cu(II)，造成觸媒失去活性。

#### Acknowledgments

感謝國家科學委員會 (NSC 98-2221-E-007-029-MY3) 提供經費，並且感謝 National Synchrotron Radiation Research Center 提供設備以利實驗進行。

## References

- [1] Editorial, *Nature*, **427** (6976) (2004) 661.
- [2] M.Z. Jacobson, W.G. Colella, D. Golden, *Science*, **308** (24) (2005) 1901.
- [3] F. Joensen, and J. R. Rostrup-Nielsen, *J. Power Sources*, **105** (2002) 195.
- [4] M.J.L. Gines, N. Amadeo, M. Laborde, C.R. Apesteguia, *Appl. Catal. A*, **131** (1995) 283.
- [5] T. Shishido, M. Yamamoto, D. Li, Y. Tian, H. Morioka, M. Honda, T. Sano, K. Takehira, *Appl. Catal. A*, **303** (2006) 62–71.
- [6] M.R. Morales, B.P. Bardero, and L.E. Cadus, *Appl. Catal. B-Environ.*, **67** (2006) 229.
- [7] R. Craciun, B. Nentwich, K. Hadjiivanou, H. Knozinger, *Appl. Catal. A*, **243** (2003) 67.
- [8] J. Ryczkowski, *Catal. Today*, **68** (2001) 263.
- [9] S.W. Park, O.S. Joo, K.D. Jung, H. Kim, S.H. Han, *Appl. Catal. A*, **211** (2001) 81.
- [10] M. Manzoli, A. Chiorino, F. Boccuzzi, *Applied Catalysis B: Environmental*, **57** (2004) 201.
- [11] S. D. Lin, H. Cheng, T.C. Hsiao, *J. of Molecul. Catal. A.*, **342** (2011) 35.
- [12] G.C. Chinchin, K.C. Waugh, *J. Catal.*, **97** (1986) 280.
- [13] G.C. Chinchin, K.C. Waugh, D.A. Whan, *Appl. Catal.*, **25** (1986) 101.
- [14] J. Yoshihara, C.T. Campbell, *J. Catal.*, **161** (1996) 776.
- [15] R.G. Herman, K. Klier, G.W. Simmons, B.P. Finn, J.B. Bullko, T.P. Kobylinski, *J. Catal.*, **56** (1979) 407.
- [16] G.R. Sheffer, T.S. King, *J. Catal.*, **115** (1989) 376.
- [17] W.P.A. Jansen, J. Beckers, J.C.v.d Heuvel, A.W. denier, v.d. Gon, A. Bliet, H.H. Brongersma, *J. Catal.*, **210** (2002) 229.
- [18] L. Alejo, R. Lago, M.A. Pena, J.L.G. Fierro, *Appl. Catal. A*, **162** (1997) 281.