

一步合成含鈷孔性二氧化矽觸媒用於產生氫氣研究

孫國展^{a,b}，杜文凱^a，簡淑華^{a,b*}，郭明智^c，張光欽^c，戴崇峰^c

^a 中央研究院化學研究所

^b 台灣大學化學系

^c 紡織產業綜合研究所

*Email: chiensh@gate.sinica.edu.tw

摘要

本研究利用簡易的方法製備含鈷之孔性二氧化矽觸媒。首先將矽酸乙酯分散於添加P123模板劑的乙醇溶液中，接著加入含有定量鈷之硝酸溶液，使得溶液中的矽酸乙酯進行縮合水解反應，最後將樣品置入管型爐，通入空氣鍛燒移除模板劑，即可得到含有鈷之孔性二氧化矽觸媒。由高解析度穿透式電子顯微鏡(HR-TEM)影像顯示含鈷孔性二氧化矽觸媒具有孔洞分布均勻之結構。由粉末X光繞射(XRD)圖譜顯示，隨著模板劑添加量之增加，在 $2\theta=1^\circ\sim 2^\circ$ 之間之譜峰漸增強且往低角度位移。由氮氣等溫吸-脫附量測結果得知，模板劑添加量及鈷添加量皆會影響到材料的孔洞結構，添加量提高則表面積提高，最佳達到 $767\text{ m}^2/\text{g}$ 及平均孔徑為 2.95 nm 。觸媒催化效能量測是在恆溫 25°C 下，以100毫升水溶液含有 0.1 M NaBH_4 及 1 M NaOH 的圓底燒瓶中。秤取定量觸媒快速加入溶液中並快速將瓶口塞住，立即把收集生成的氫氣通過流量計並讀取其氫氣流速。結果發現觸媒表面積及鈷添加量對催化效能有正面之影響，而觸媒之最佳氫氣生成速率可達 $865\text{ mL}/\text{min}\cdot\text{g}$ 。

關鍵字：硼酸氫鈉、中孔洞二氧化矽、產氫

1. 簡介

在這個以石化燃料為主要能源供應且其快速消耗的時代，新能源開發是當今科學研究的一項重點。氫能源，因其高發熱量、使用過程清潔無汙染、資源豐富、甚可取之不盡用之不竭等優點，而被譽為21世紀最有希望的新能源之一。然而，要實現氫能源的使用，必須解決幾個問題，大量且低價格氫的製備、氫的儲存和運輸、氫的安全使用方式等。本研究著重在化學儲氫材料硼氫化鈉(NaBH_4)經水解生成氫氣的探討，因為硼酸氫鈉儲存氫效率與轉換氫效率極高[1]，且藉由觸媒催化來提

升硼酸氫鈉生成氫氣效率並同時解決氫的儲存問題[2-3]。本研究將結合溶膠-凝膠法[4]及中孔洞材料合成技術[5]，設計一步合成孔性二氧化矽鈷觸媒材料，並在微量酸性溶液環境下製備出具高表面積及高催化性之觸媒，最後探討不同表面積條件及鈷含量的觸媒對於催化硼酸氫鈉水產生氫氣之效能評估。

2. 實驗

2.1 觸媒之製備

首先秤取設定量之 Triblockcopolymer pluronic ($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$, P123, $\text{Mw} = 5800$, Aldrich)作為模板劑置入100毫升血清瓶中，接著加入0.2莫耳 Ethanol ($\geq 99.9\%$, Merck)，藉由磁石攪拌2小時形成微胞並分散於乙醇溶液中，模板劑均勻分散後加入0.1莫耳 Tetraethyl orthosilicate (TEOS, $\geq 99.9\%$, Aldrich)並攪拌2小時，緊接著緩緩滴入3.324毫升含鈷(Cobalt (II) nitrate hexahydrate ($\geq 99\%$, Merck))的 0.3 M Nitric acid (69% , Merck)溶液攪拌2小時進行水解及縮合反應，攪拌過程一律蓋緊血清瓶以防溶液揮發。藉由水解縮合反應能得到無機二氧化矽奈米粒子，此粒子將附著在模板劑的微胞上。接著將裝有溶液的血清瓶蓋緊，置入 80°C 烘箱12小時進行熟化，接著將血清瓶放入 90°C 水浴中進行1小時之溶液濃縮，把濃縮之溶液倒入培養皿後，將培養皿置於室溫抽氣櫃下進行24小時乾燥，緊接將培養皿移至 60°C 烘箱6小時使樣品硬化。研磨硬化之樣品並使用100 mesh濾網過篩，最後將樣品置於管型爐中通入 $25\text{ mL}/\text{min}$ 空氣進行 550°C 、5小時鍛燒，去除模板劑後即可得到高比表面積與分佈奈米孔洞之孔性二氧化矽鈷觸媒材料 $x\text{Co}/\text{SiO}_2\cdot y$ 。x表示鈷添加量分別為 0% 、 5% 及 10% ；y表示模版劑添加量A:0.68毫莫耳、B:0.96毫莫耳及C:1.22毫莫耳。

2.2 觸媒之特性分析

樣品表面積及孔徑尺寸測定使用表面積分析儀 Micromeritics ASAP 2010, 樣品前處理在120°C抽真空至 3×10^{-3} torr, 以去除分子篩表面水氣及其他吸附物, 通入定量氮氣在77 K 下測定等溫吸附與脫附曲線並得到孔徑分布曲線。X光粉末繞射來鑑定樣品之材料結構, 採用的為PHILIPS X'Pert X-ray Diffractometer粉末繞射儀, 以Cu-K α 射線($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$)為X-射線光源, 操作電壓是40 KV; 電流為30 mA, 小角度的掃描範圍為 $2\theta = 0.5 \sim 6^\circ$, 大角度的掃描範圍為 $2\theta = 10 \sim 80^\circ$ 。使用場發射掃描式電子顯微鏡JEOL JSM-7600F之能量散射光譜儀測量元素成分。樣品結構使用穿透式電子顯微鏡Hitachi H-7100觀察。

2.3 觸媒之活性量測

取4.00克NaOH藉由磁石攪拌溶於100 毫升deionized water中, NaOH溶解後加入0.3783克(0.01莫耳) NaBH₄ (Sodium borohydride ($\geq 98\%$, Aldrich))均勻分散且安定於溶液中, 此溶液pH值為14用於觸媒催化效能量測。量測步驟一開始將100毫升溶液至於100毫升圓底燒瓶中, 緊接著加入0.2克觸媒於溶液中並以300rpm磁石攪拌。氫氣量測是利用質料流量計ALICAT M-1SLPM-D並配合電腦軟體。量測溫度利用循環水槽控制在25°C。

3. 結果與討論

3.1. XRD 之觸媒結構鑑定

含鈷的孔性二氧化矽觸媒之 X-ray diffraction patterns 如圖 1 所示, 可以藉由掃描 XRD 低角度條件判斷材料是否具有孔洞性質, 其中圖 2a、圖 2b、及圖 2c 分別表示不同模板劑添加量。結果得知添加等量模板劑情況下, 隨著鈷含量增加則使訊號隨之下降, 推測鈷添加量會影響孔洞結構生成, 所以當提高鈷添加量時, 會造成材料的孔洞尺寸下降。另外, 可明顯觀察到增加模板劑添加量時, peak 呈現為較強且較窄的訊號, 可推測提高模板劑添加量有助於孔洞材料的生成, 由 XRD 結果斷定樣品 SiO₂-C 有最佳的孔洞結構。XRD 掃描角度為 $2\theta = 10^\circ \sim 80^\circ$ 結果由圖 2 所示, 並無觀查到任何鈷金屬或氧化鈷的訊號, 由此可以推測添加的鈷並無堆積團聚之情況。

3.2. 氮氣等溫吸脫等溫曲線實驗

材料的表面積及孔徑尺寸量測結果, 如表一。觸媒的表面積隨著增加模板劑添加量而提高, 此現象與 XRD

的推斷相符, 從圖 3 無添加鈷之孔洞材料之氮氣等溫吸脫附曲線圖可推斷, 樣品 SiO₂-C 最佳的孔洞結構, 並明顯觀察到隨著模板劑添加量增加孔洞材料在氣體脫附時產生的遲滯現象愈顯著。圖 4 顯示, 利用 One-pot 合成方法將鈷加入樣品中, 隨著鈷添加量提升而孔體積及孔洞大小因而下降, 推測合成過程中鈷干擾到孔洞材料的生長。然而添加鈷金屬會使孔洞大小下降, 但會使表面積增加, 可由比較 5 wt%鈷之樣品 5Co/SiO₂-B 及 5Co/SiO₂-C 較樣品 SiO₂-B 及 SiO₂-C 具有較高的表面積分別從 585 m²/g 與 620 m²/g 提升到 727 m²/g 與 767 m²/g, 而含有 10 wt%鈷之樣品 10Co/SiO₂-B 及 10Co/SiO₂-C 為 701 m²/g 與 717 m²/g, 故較多鈷添加會使得孔洞結構縮小進而影響到孔洞此尺寸及表面積。

3.3. 觸媒結構觀察與組成分析

能量元素分析光譜量測在觸媒中各個元素之重量百分比, 如表二所示, 添加 5 wt%鈷之樣品 5Co/SiO₂-A、5Co/SiO₂-B 及 5Co/SiO₂-C 所量測鈷含量分別為 4.99、4.14 及 4.12, 而添加 10wt%鈷之樣品 10Co/SiO₂-A、10Co/SiO₂-B 及 10Co/SiO₂-C 所量測鈷含量分別為 10.03、9.86 及 9.31。另外利用穿透式電子顯微鏡直接觀察樣品外貌結果如圖 5 所示, 從圖 5(a)樣品 SiO₂-C 發現到, 此材料有規則尺寸孔洞分布在其中, 證實為孔洞材料, 而圖 5(b)樣品 5Co/SiO₂-C 因為鈷的添加使孔體積及孔洞大小都下降, 但尚有保留其孔洞結構。

3.4. 觸媒活性量測

利用催化 NaBH₄ 水解生成氫氣之轉化率來評估觸媒效能, 實驗結果如表三及圖 6 所示, 發現增加模板劑及鈷添加量皆有助於提高觸媒之催化效能。另外從轉換率對實驗之曲線圖可以發現, 如圖 7, 此曲線類似三次方曲線具有一個反曲點, 並可以將水解 NaBH₄ 產氫過程分為三部分: I-step 為 NaBH₄ 溶液與觸媒接觸並擴散進去孔洞材料, 故此的速率較低; 接著 II-step 因 NaBH₄ 已擴散進入觸媒中, 所以產氫速率加快; 最後 III-step 因為溶液大部分 NaBH₄ 已被水解故產氫速率快速下降。而反曲點具有最高產氫速率並利用此點來表示觸媒之產氫效能, 觸媒 10Co/SiO₂-C 得到最佳的效能為 865 mL/min · g, 而無添加鈷之觸媒完全不具有催化效能。

4. 結論.

我們利用簡易的合成方法成功製備含鈷之孔性二氧化

矽觸媒。在溶膠-凝膠法過程中，僅使用微量的酸性溶液作為催化劑，且在反應同時將鈷沉積到孔性二氧化矽。結果發現模板劑添加量及鈷添加量皆會影響到材料的孔洞結構，兩者添加量提高則表面積皆隨之提高，最佳達到 767 m²/g，然而當鈷添加量增加雖表面積會提升，但孔洞尺寸反而降低。再催化 NaBH₄ 水解生成氫氣之轉化率觸媒效能，結果得知觸媒表面積及鈷添加量提高對催化效能皆會提升，其中 10Co/SiO₂-C 具有最佳的催化效能達到 865 mL/min · g，而無添加鈷之觸媒完全不具有催化效能。

表一、氮氣等溫吸脫附實驗數據

	S _{BET} (m ² /g)	V _{pore} (mL/g)	d _{pore} ^a (nm)
SiO ₂ -A	535	0.30	2.22
SiO ₂ -B	585	0.46	2.22
SiO ₂ -C	620	0.68	4.38
5Co/SiO ₂ -A	435	0.24	2.22
5Co/SiO ₂ -B	727	0.44	2.58
5Co/SiO ₂ -C	767	0.58	2.95
10Co/SiO ₂ -A	431	0.24	2.23
10Co/SiO ₂ -B	701	0.41	2.47
10Co/SiO ₂ -C	717	0.45	2.57

^aBJH 脫附曲線

表二、觸媒之能量散射光譜分析

Elements	Si	O	Co
5Co/SiO ₂ -A	42.49	52.51	4.99
5Co/SiO ₂ -B	39.47	56.39	4.14
5Co/SiO ₂ -C	36.90	58.98	4.12
10Co/SiO ₂ -A	40.97	49.00	10.03
10Co/SiO ₂ -B	37.74	52.41	9.86
10Co/SiO ₂ -C	36.10	54.59	9.31

表三、觸媒對硼酸氫鈉水解產氫效能實驗數據

	T ₅₀ ^a min	T ₁₀₀ ^b min	Efficiency mL/min. g
SiO ₂ -A	---	---	---
5Co/SiO ₂ -A	20.6	34.0	210
10Co/SiO ₂ -A	10.4	16	620
SiO ₂ -B	---	---	---
5Co/SiO ₂ -B	13.5	23	335
10Co/SiO ₂ -B	7.8	13	765
SiO ₂ -C	---	---	---
5Co/SiO ₂ -C	8.5	17	475
10Co/SiO ₂ -C	6.1	10	865

^a 當 NaBH₄ 消耗 50%重量轉換成產物之時間點

^b 當 NaBH₄ 消耗 50%重量轉換成產物之時間點

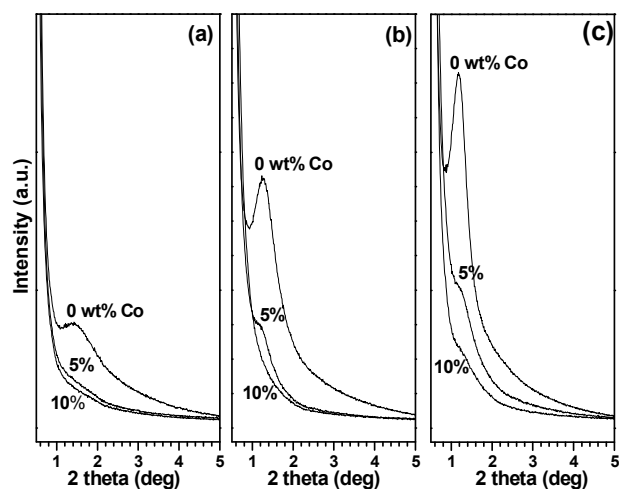


圖 1、XRD ($2\theta = 0.5^\circ \sim 5^\circ$) : (a) xCo/SiO₂-A、(b) xCo/SiO₂-B 及(c) xCo/SiO₂-C，x 表示鈷添加量。

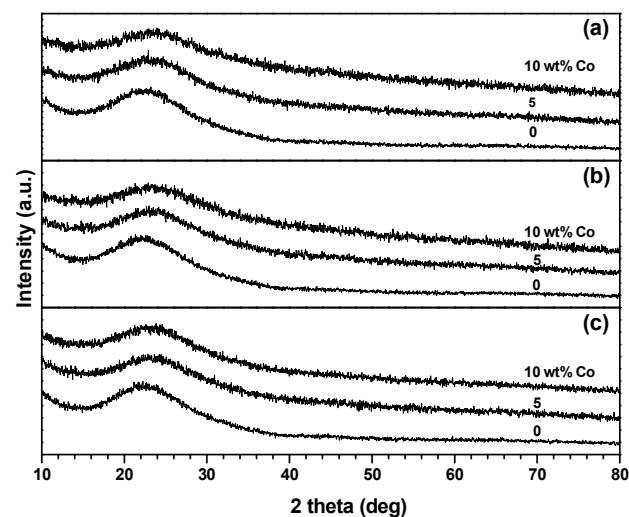


圖 2、XRD ($2\theta = 10^\circ \sim 80^\circ$) : (a) xCo/SiO₂-A、(b) xCo/SiO₂-B 及(c) xCo/SiO₂-C，x 表示鈷添加量。

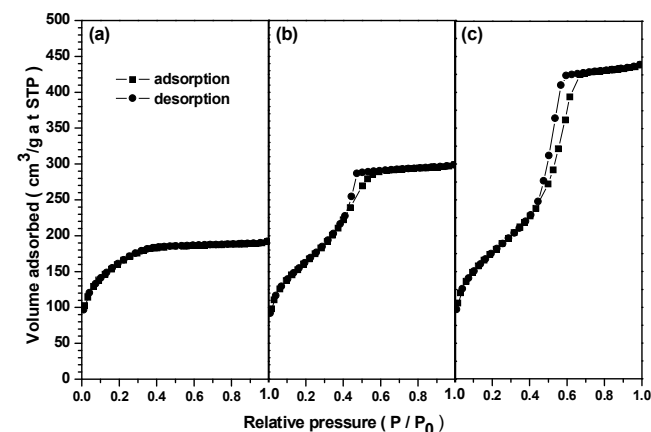


圖 3、氮氣等溫吸脫附曲線圖: (a)SiO₂-A、(b)SiO₂-B

及(c) $\text{SiO}_2\text{-C}$ 。

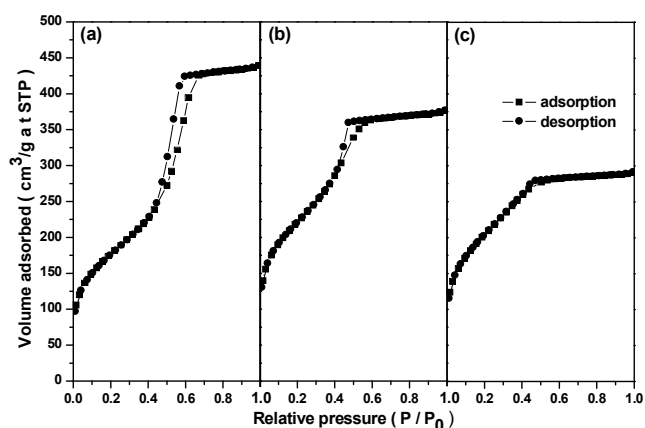


圖 4、氮氣等溫吸脫附曲線圖：(a) $\text{SiO}_2\text{-C}$ (b) $5\text{SiO}_2\text{-C}$ 及(c) $10\text{SiO}_2\text{-C}$ 。

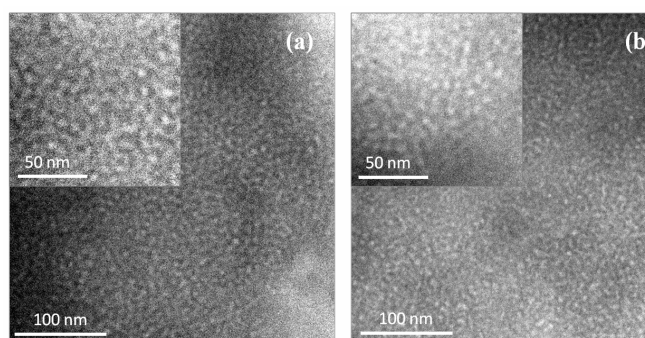


圖 5、HR-TEM 影像(a) $\text{SiO}_2\text{-C}$ and (b) $5\text{Co/SiO}_2\text{-C}$ 。

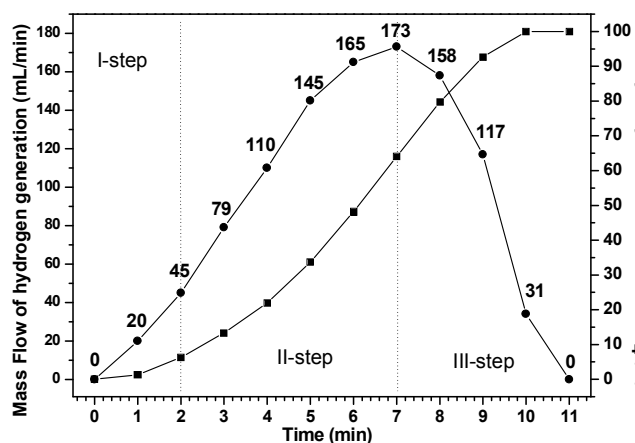


圖 7、樣品 $10\text{Co/SiO}_2\text{-C}$ 的催化活性曲線圖。
(I-step: 擴散、II-step: 加速及 III-step: 減速)

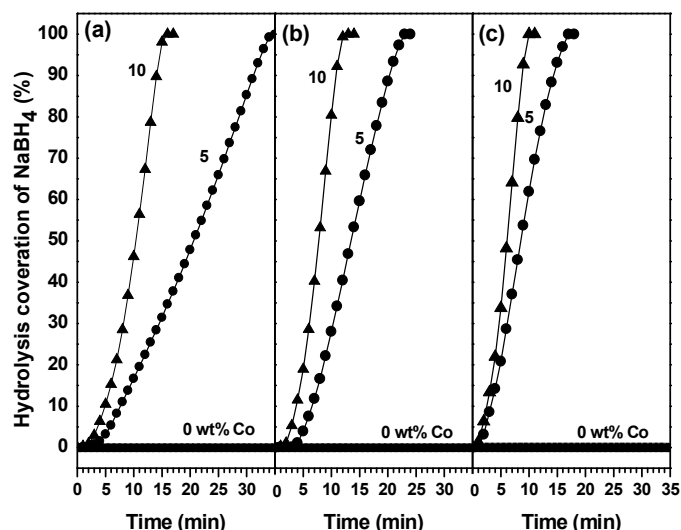


圖 8、觸媒對硼酸氫鈉水解產氫 (a) $x\text{Co/SiO}_2\text{-A}$ 、(b) $x\text{Co/SiO}_2\text{-B}$ 及(c) $x\text{Co/SiO}_2\text{-C}$, $x = 0, 5$ and 10 。

參考文獻

- [1] Amendola, S. C., Sharp-Goldman, S. L., Janjua, M. S., Kelly, M. T., Petillo, P. J., Binder M., "An ultrasafe hydrogen generator : aqueous alkaline borohydride solutions and Ru catalyst", *J. Power Sources* **85** (2000) 186.
- [4] Krishnan, P., Yang, T. H., Lee, W. Y., Kim, C. S., "PtRu-LiCoO₂ : an efficient catalyst for hydrogen generation from sodium borohydride solutions.", *J. Power Sources* **143** (2005) 17.
- [3] Schlesinger, H. I., Brown, H. C., Finholt, A. E., Gilbreath, J. R., Hoeskstra, H. R., Hyde, E. K., "Sodium borohydride, its hydrolysis and its use as a reducing agent and in the generation of hydrogen.", *J. Am. Chem. Soc.* **75** (1953) 215.
- [4] 馬海紅，史鐵鈞，宋秋生，化工新型材料 第 36 卷 第 2 期 (2008) 50。
- [5] Zhao, D., Feng, J., Huo, Q., Melosh, N., Fredrickson, G. H., Chmelka, B. F., Stucky, G. D., "Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores." *Science* **279** (1998) 548.