

製備銅核矽殼奈米粒子結構應用於微流道產生氫氣

傅冠中^a, 黃鈺鈺^{*a}

^aBiomedical Engineering and Environmental Sciences, National Tsing Hua University

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

Abstract

Copper-based nanoparticles have been well-potential candidate for reforming of methanol, but their stability has always been restricted owing to the aggregation for cycling use. In the present work, a new type of Cu@SiO₂ yolk-shell nanoreactor framework contain copper nanoparticles inside the hollow porous silica shell. The nanoreactor framework is outstandingly stable for cycling use due to the silica hollow shells around the copper cores essentially avoid particle sintering. Employed as a model catalyst for the steam reforming of methanol reaction, the Cu@SiO₂ nanoreactor significantly enhanced stability leading to recyclability without loss of catalytic activity.

1 Introduction

由於工業的發展，石化燃料的大量使用，因石化燃料燃燒生成的副產物所帶來的環境污染正侵蝕著地球，而對石化燃料的過度依賴，也使人類面臨資源耗盡的危機。因此，“潔淨能源”的開發，對地球資源的永續利用及環境友善表現已成為全球關注的議題，其中，氫氣可直接做為燃料電池的燃料，透過電化學反應直接將化學能轉變成電能，為深具潛力的替代能源之一。但氫氣在供應、儲存與運輸上皆有安全性及方便性的考量，可在氫氣燃料電池的前端加裝重組器(reformer)，將容易儲存的燃料轉化成氫氣之後，再將氫氣注入燃料電池，如此便可解決氫氣在儲存及運輸上的問題。本實驗室利用容易從農業廢料再生的低碳數有機化合物甲醇為其主要的燃料。

考慮到未來實際應用的可能性，應用微流道系統於重組器內擁有可以縮小整體體積之優勢；然而，觸媒實際負載於為微流道內時，其反應性往往不如預期。其中一個原因為管避內觸媒堆疊導至可反應比表面積無法達到預期。因此，我們將針對觸媒的本身結構做改善。

蛋殼型奈米粒子結構近年來被廣泛的討論[1-6]，因其特殊的雙層結構可用以下幾種特點：(1)內部核與外部殼種類不同而形成多功能型複合奈米粒子。(2)外部殼保護內部金屬核避免聚集藉以提高比表面積。Somorjai et al 以 Pt@CoO[2]這種奈米微型結構製作成複合功能的奈米粒子，其功能為內部鉑金屬進行乙烯的氫氣加成反應，而外部的氧化鈷殼層於 900°C 高溫下擁有穩定晶型，防止鉑金屬的聚集。

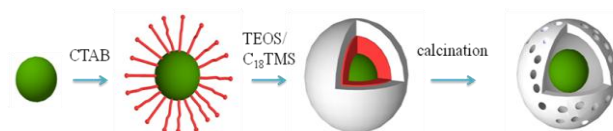
本實驗將導入此種結構應用於甲醇部分氧化製氫的反應上，內部和選用較多文獻討論之銅奈米粒子做為主要反應的催化金屬[7-9]；外部殼層使用與微流道表面之相同物質二氧化矽做為保護及支撐，餅以利於負載於微流道內，藉此以提高催化金屬有較高的比表面積。

2 Experimental

2.1 銅奈米粒子的製備

取 0.191g Cu(NO₃)₂·2H₂O 和 0.151g 十六烷基三甲基溴化銨(CTAB)溶於 20ml 去離子水於 50°C 下攪拌均勻後，在加入 20ml 含硼氫化鈉 0.094g 水溶液反應 30min，即為銅奈米粒子溶液。

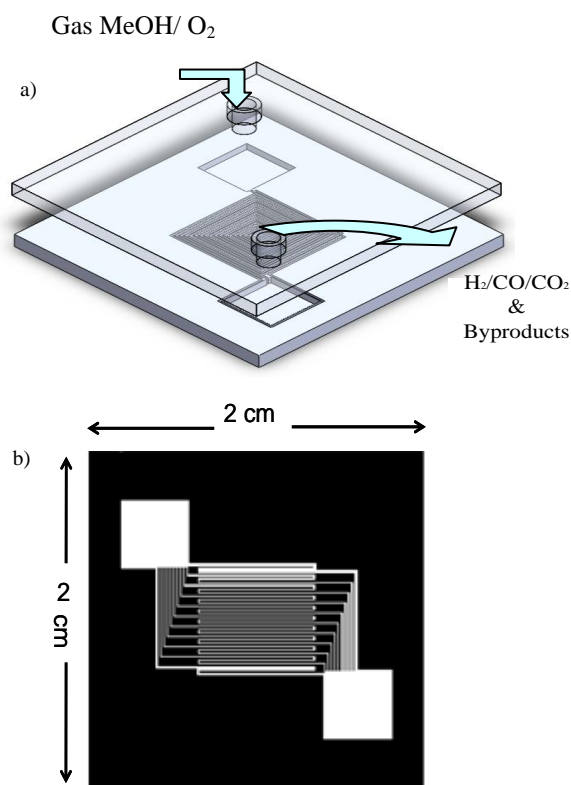
2.2 蛋殼型銅核矽殼奈米粒子的製備：流程如下圖一所示，1g 十六烷基三甲基溴化銨(CTAB)溶於 40ml 無水乙醇加溫至 60°C，加入前杯銅奈米粒子 5ml 與 0.1M 1.3ml 鹽酸乙醇溶液。均勻攪拌後再加入溶於 1ml 無水乙醇之 0.125ml 矽酸四乙酯與 0.020ml 十八癸基三甲氧矽烷進行 sol-gel 反應進行包覆銅奈米粒子 1.5hr。完成後用乙醇溶液 30ml 清洗一次，再用去離子水 30ml 清洗二次。進行 105°C 烘乾再進行空氣下鍛燒 550°C，4.5hr 完全去除有機物以完成蛋殼型銅核矽殼奈米粒子。



圖一為銅核矽殼奈米粒子製備之示意圖

2.3 微流道晶片：首先使用黃光曝光顯影製程的方式

定義出流道形狀，同時利用雷射切割方式將派勒克斯玻璃前後各開出一個孔作為進料氣體之入口及出口端。為了確保派勒克斯玻璃與矽晶圓的緊密連接，防止進料氣體的洩漏與維持一定的氣密性，我們採用陽極接合方式將兩者進行相接，但唯獨其必須於高潔淨度情況下才能進行，於是觸媒採用接合後由派勒克斯玻璃上之雷射鑽孔內以填滿且乾燥 (Fill-and-dry) 方法流佈於流道內。完成後為一 $2 \times 2 \times 0.1 \text{ cm}^3$ 之矽晶片



圖二 a)微流道系統示意圖；b)流道路徑圖

2.4 特性鑑定：

程溫還原實驗利用自製裝置並透過 TCD(熱傳導偵測器)偵測氫氣之消耗量。15 mg 的催化劑放入內徑 4 mm 之 U 型石英管，以流速 30 ml min^{-1} 通入 10 % H_2/N_2 ，在以 7 K min^{-1} 的升溫速率升溫，氣體進入 TCD 前先通過 Silica Gel 去除水分，再分析其氫氣之消耗量。

反應氣體藉由活塞式幫浦以每分鐘 0.03ml 送入氣化室，氧氣以及氫氣利用 Brooks 5850E 質量流量計控制流速為 3.0 ml min^{-1} 以及 69 ml min^{-1} ，其氧醇比為 0.5。將製備好的微流道晶片架設於自置系統上。反應後之氣體利用 GC-TCD 進行分析，分別以兩種不同的填充柱 (Porapak Q 以及 Molecular Sieve

5A) 分離產物，以分析氫氣、一氧化碳、二氧化碳、甲醇、水以及氧氣。並利用下列公式計算甲醇轉換率、氫氣選擇率及一氧化碳選擇率。

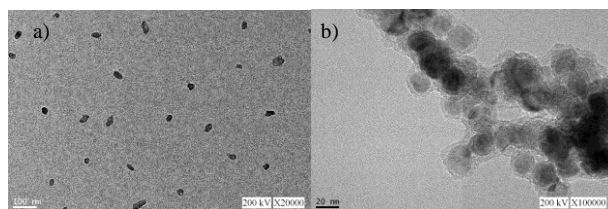
甲醇轉換率：

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

3 Results and discussion

3.1 穿透式電子顯微鏡

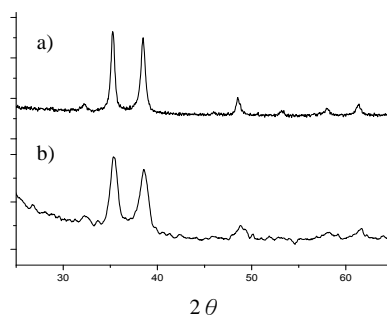
下圖三(a)為銅奈米粒子修飾 CTAB 影像。我們可以從圖像上看到其粒徑約為 20nm。下圖三(b)為 $\text{Cu}@\text{SiO}_2$ 影像，其包覆在裡面的銅奈米粒子約為 18-22nm，矽殼厚度約為 8-15nm。一般使用共沉澱法所製造出來的銅觸媒其銅奈米粒子其大小多為 10nm 以下。



圖三 a)銅奈米粒子；b)銅核矽殼奈米粒子

3.2 X 光繞射分析儀

X 光繞射分析圖譜微鍛燒後觸媒之比較。下圖四(a)為銅核矽殼奈米粒子之圖譜，圖四(b)為共沉澱法。二價氧化銅的特徵峰為 $2\theta = 35^\circ$ 以及 $2\theta = 38^\circ$ 的位置。經過 scherrer equation 半高寬理論的計算可以發現前者的氧化銅奈米粒子大小約為 21.2nm，符合穿透式電子顯微鏡影像所顯示的大小；另一方面使用共沉澱法的奈米粒子經過計算後其奈米粒子大小為 10.6nm。



圖四為 X 光繞射分析圖譜 a) 銅核矽殼奈米粒子；b) 共沉澱法銅矽觸媒

3.3 笑氣程溫還原實驗

笑氣程溫還原實驗利用本實驗室自製的成溫還原系統進行。由於笑氣(N_2O)針對 Cu 有表面吸附的專一性，

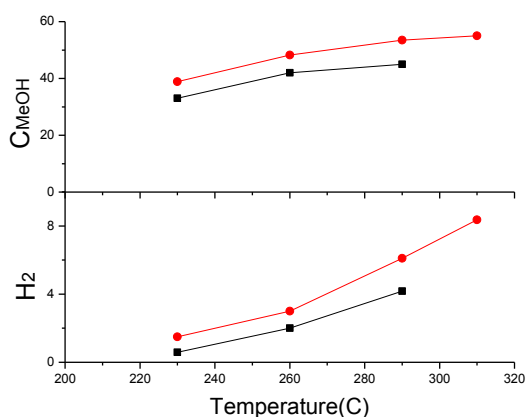
以及氫氣可以在 350°C 以下還原觸媒的所有銅金屬，故可利用其消耗量之比例來決定其表面銅的分佈面積。經過計算後，銅核矽殼奈米粒子其表面銅佔 14% 意外地大於共沉澱法的銅矽奈米粒子之表面銅 11.5%。在理論計算上，越小顆的奈米粒子其比表面積相對來說較大，然而由於這種特殊的結構使其銅奈米粒子的表面有著較多的反應面積。

3.4 反應機制的探討

這種特殊的結構竟有相對高的銅比表面積，這要歸功於反應中保護劑的功勞。在製備完銅奈米粒子後，在乙醇溶液裡加入高濃度的 CTAB，不僅提供保護銅奈米粒子聚集的功用，同時也避免在二氧化矽包覆的情況下直接與矽作用，遮蔽銅的反應位址，意及在銅表面形成一層有如積碳基板的形式。其包覆的原因相當簡單，在控制溶液在鹼性的條件下，其銅奈米粒子在表面的電位為負電，而 CTAB 在溶液中解離，正電荷的有機端會包覆在表面，因此正負相吸作用可以完整的保護銅奈米粒子聚集。經由高溫鍛燒後，其包覆在銅外有積碳則會以 CO_2 的形式被移除。

3.5 觸媒於微流道內之反應活性

我們使用銅核矽殼奈米粒子應用於微流道中，可以看到其反應性在 290°C 下有 50% 的轉換率(如下圖五)，且經過二次測試其轉換率並無減少的情形。一般來說觸媒在高溫放熱使用下會有轉換率下滑的趨勢，因其觸媒經常會有燒結導至奈米顆粒變大顆的情形發生，但是在本研究所製備出的觸媒中，因為矽殼層的保護於銅奈米粒子外為防止其聚集的現象發生。



圖五為觸媒於微流道反應圖(■)為第一次(●)為第二次

4 Conclusion

特殊結構的銅核矽殼奈米粒子其擁有較高的比表面積以及殼層有保護作用防止了反應主要位址的銅奈米粒子在高溫下沒有聚集情況之兩個優點。未來期望可以製備出不同種類的核種於矽殼層內，以提高主要反應銅觸

媒的轉換甲醇效率。

Acknowledgments

感謝元智大學燃料電池中心穿透式電子顯微鏡操作員莊曜英小姐提供協助。

References

1. Chou KS, Chen CC. Fabrication and characterization of silver core and porous silica shell nanocomposite particles. *Microporous and Mesoporous Materials* 2007;98:208–13.
2. Kim S, Yin Y, Alivisatos A, Somorjai G, Yates J. IR spectroscopic observation of molecular transport through Pt@CoO yolk-shell nanostructures. *JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY* 2007;129:9510-3.
3. Liu DM, Chen SY, Hu SH, Chen YY, Liu TC, Tung TH. Remotely nano-rupturable yolk/shell capsules for magnetically-triggered drug release. *Communication* 2011;47:1776-8.
4. Liu J, Qiao SZ, Hartono SB, Lu GQM. Monodisperse Yolk–Shell Nanoparticles with a Hierarchical Porous Structure for Delivery Vehicles and Nanoreactors. *Angew Chem Int Ed* 2010;49:4981 –5.
5. Shi JL, Qiao Z, Hu QH, Lu GQM. Magnetic Nanocomposites with Mesoporous Structures: Synthesis and Applications. *small* 2011;7:425-43.
6. Song H, Lee J, Park JC, Bang JU. Tuning of Porosity and Surface Functionality in Au@SiO₂ Nanoreactors for High Catalytic Efficiency. *Chemistry of Materials* 2008;50:5839-44.
7. Agrell J, Boutonnet M, Fierro JLG. Production of hydrogen from methanol over binary Cu/ZnO catalysts: Part II. Catalytic activity and reaction pathways *Applied catalysis A, General* 2003;253:213-23.
8. Shishido T, Yamamoto Y, Morioka H, Takehira K. Production of hydrogen from methanol over Cu/ZnO and Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts prepared by homogeneous precipitation: Steam reforming and oxidative steam reforming. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*

2007;268:185-94.

9. Grisel RJH, Nieuwenhuys BE. A comparative study of the oxidation of CO and CH₄ over Au/MO_x/Al₂O₃ catalysts Catalysis Today 2001;64:69-81.