

銅鋅觸媒經鹼劑修飾後對於甲醇重組製氫反應影響之研究

黃正強^a, 陳宜宏^a, 黃鈺軫^{*a}

^a國立清華大學生醫工程與環境科學系

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

摘要

銅鋅觸媒在溫度 $>250^{\circ}\text{C}$ 對甲醇重組製氫反應具極佳的活性，但由於質子交換膜燃料電池(PEMFC)之工作溫度需在 180°C 之下，若要將觸媒產氫器及燃料電池整合至單一元件，研發低溫高效率的產氫觸媒將為其中一主要關鍵。由本團隊先前的研究發現，銅鋅觸媒經鹼劑修飾過後，可有效在較低的溫度($<200^{\circ}\text{C}$)提升甲醇轉換率及產氫量。因此，本研究探討以共沉澱法製作的銅鋅觸媒，利用鹼劑修飾後，其反應活性提升之機制。由 N_2O 吸附實驗中發現經鹼劑修飾後的觸媒其銅的分散性有明顯的提升；且X光吸收光譜結果顯示，銅氧的配位數有下降的趨勢，推測鹼劑對觸媒表面產生剝蝕，增加其活性位置，造成觸媒表面官能基分佈的改變。傅立葉轉換紅外線光譜(FTIR)亦顯示較多的氫氧基吸附在觸媒表面上造成觸媒活性之提升。

關鍵字：銅鋅觸媒、甲醇重組製氫反應、鹼劑

1 前言

現今發展的替代性可再生能源中，燃料電池為極具發展潛力的可再生能源。因燃料電池能量由化學能直接轉換成電能，比起先轉換成熱能、動能最終轉換成電能的方法有更高的效率[1-3]。在各種不同類型的燃料電池中，質子交換膜燃料電池(proton exchange membrane fuel cell, PEMFC) [4]擁有較低的操作溫度(室溫 $\sim 190^{\circ}\text{C}$)、較快速的啟動時間(約0.1h)、體積小和重量輕等優點，因此在移動式的能源供應上深具潛力。但若將燃料電池應用在移動式供電系統。尚需考慮氫氣在供應、儲存與運輸上的安全性及方便性。而醇類重組產氫，由於燃料於室溫下為液態，利於儲存、運輸及使用，極具潛力。其中，甲醇相較於其他燃料有更低的轉換溫度，擁有煙類最高的氫碳比(4:1)，在制備過程中不會產生含硫副產物，無碳碳鍵，抑制焦炭產生，並降低

轉換所需能量等優點，而得到廣泛的研究[5-7]。銅鋅觸媒最常被拿來當作甲醇製氫的催化劑，其中，銅鋅觸媒有著低成本、高活性與高選擇性的優點[8-10]，在甲醇蒸氣重組(steam reforming of methanol, SRM)、甲醇部分氧化(partial oxidation of methanol, POM)、甲醇氧化蒸氣重組(oxidative steam reforming of methanol, OSRM)的運用上已有不錯的發展。但是其反應起始溫度較高，造成其到達工作溫度耗時過長，造成其不利於應用在車輛及行動電話上面。

因此，本次研究主要在於讓銅鋅觸媒在低溫能有更好的反應性。據研究，經過鹼劑修飾的金銅鋅觸媒在POM反應有更佳反應性，而本研究的目的在探討造成此現象之因素，以利開發出氫氣轉換效率更高之銅鋅觸媒。已知POM、SRM反應都與其銅表面上之氧有關，因此推測可能機制為下列兩種，第一種為觸媒表面氫氧基的增加；第二種為表面結構的侵蝕，造成活性位置的增加(active site)。藉由此計劃，我們將對此兩種可能因素加以探究並探討出增進其活性的原因以及機制。

2 實驗設計

2.1 觸媒製備

將 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Riedel-de Haën, 98%)與 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, 99%)分別溶於去離子水中並調整其濃度至0.5M，混合兩溶液並用去離子水加至500mL，於 70°C 狀態下攪拌。以 NaCO_3 做為沉澱劑並維持溶液pH值為7。滴定完後，待溶液熟成至pH8，以4L去離子水抽濾後，放置烘箱維持 105°C 12小時。再以速率30mL/min之空氣，於 400°C 下鍛燒4小時。配製好的銅鋅觸媒，加入500mL之去離子水中，以NaOH調配溶液pH值分別維持在9、9.5、10一個小時，然後抽濾，最後放置烘箱 105°C 12小時。

2.2 觸媒鑑定

本研究使用程溫還原(TPR)、笑氣(N_2O)化學吸

附、X光吸收光譜(XAS)、擴散反射紅外線傅立葉轉換光譜(DRIFT-FTIR)來鑑定觸媒的物化特性。TPR使用一內徑為4mm之石英管，置入55mg之樣品，以一30mL/min速率之10% H₂/N₂來對觸媒進行還原。並以每分鐘7°C的速率從室溫升至500°C。觸媒在程溫還原過程中所消耗之氫氣的量，是由熱導偵測器(TCD)來量測。而觸媒中銅的分散性(dispersion)由N₂O的化學吸附來量測，系統設置同TPR，先將55mg之樣品，以一30mL/min速率之10% H₂/N₂來對觸媒以每分鐘7°C的速率從室溫還原至350°C。之後通笑氣反應半小時後，再以30mL/min速率之10% H₂/N₂來對觸媒以每分鐘7°C的速率從室溫還原至350°C。然後兩倍第二次程溫還原吸收峰與第一次程溫還原的吸收峰之比值，得到樣品之分散性。X光吸收光譜(XAS)使用台灣新竹國家同步輻射研究中心的beam-line 17C。擴散反射紅外線傅立葉轉換光譜用來鑑定觸媒表面的官能基，實驗先測定背景值，將樣品槽填滿後再測試其吸收。

2.3 觸媒反應性測試

觸媒之反應性在一固定式反應床中進行，其中石英管內徑為4mm，本次研究以POM及SRM反應來測試觸媒的活性，反應之參數整理於表1。觸媒會先經研磨成粉後壓錠，破碎後過篩，使反應的觸媒顆粒大小相近。反應生成的產物由GC-TCD來分析，GC之層析管(column)分別為porapak Q(分離H₂、CO₂及CO)及Molecular Sieve 5A(分離CO₂、H₂O、CH₃COOH及CH₃OH)。甲醇的轉換率(C_{MeOH})、氫氣選擇率(S_{H₂})、氫氣產率、一氧化碳選擇率(S_{CO})其定義為：

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

$$S_{H_2} = n_{H_2} / (n_{H_2O} + n_{H_2}) \times 100\%$$

$$S_{CO} = n_{CO} / (n_{CO_2} + n_{CO}) \times 100\%$$

表 1: 銅鋅觸媒反應性測試設定參數

	SRM	POM
反應觸媒量(mg)	100	100
H ₂ O/CH ₃ OH	1.0	0
O ₂ /CH ₃ OH	0	0.5
甲醇流量(ml/min)	12.2	12.2
氧氣流量(ml/min)	0	6.1
水氣流量(ml/min)	12.2	0
氫氣流量(ml/min)	75.6	81.7
總流量(ml/min)	100	100

3 結果與討論

氫氣的程溫還原常被用來分析觸媒之還原能力。在圖 1(a)中，未經鹼劑修飾的觸媒的吸收峰之峰值在261°C，並且結束於275°C。而經 pH9 鹼劑修飾後，觸媒之吸收峰峰值往前移至210°C，並結束於220°C(圖 3-1(b))。經 pH9.5 鹼劑修飾之吸收峰峰值較 pH9 的為之後移，到達211°C，結束於220°C，且其吸收峰變得比未經修飾及經 pH9 修飾的鈍(圖 1(c))。最後在觸媒經 pH10 鹼劑修飾後，吸收峰峰值又往後推移至215°C，結束於230°C，波形變得比 pH9.5 時更寬。由吸收峰值可以看出，經鹼劑修飾觸媒之峰值皆比未經修飾之觸媒前移，代表其還原能力比起未經修飾的佳。未修飾及 pH9、pH9.5 和 pH10 修飾之觸媒其吸收峰面積因為銅量固定，面積相同，但由於最後 pH9 鹼劑修飾之觸媒，其吸收峰在所有觸媒裡最尖銳，推測是因為觸媒大小差異較小，造成吸收峰值得集中所造成。

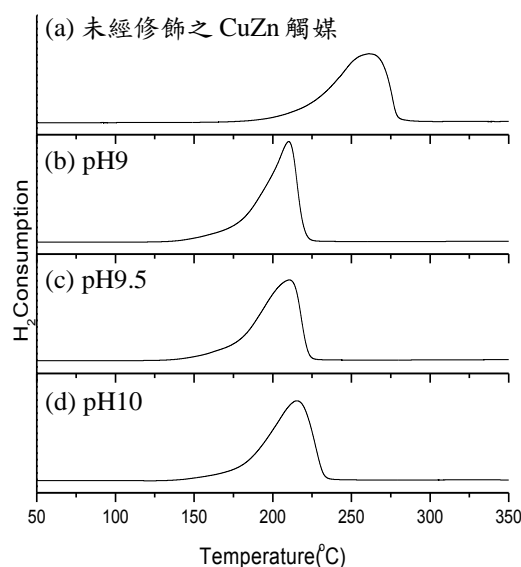


圖 1：不同 pH 值之鹼劑修飾下之觸媒，在氫氣的程溫還原下之反應。

觸媒先由氫氣還原後，用笑氣進行表面銅的氧化，再進行二次還原，即可測量觸媒表面銅佔銅之總量比例。表 2 為不同鹼劑 pH 修飾之觸媒表面銅的分佈。有經鹼劑修飾之觸媒之表面銅比例皆大於未修飾之觸媒。且隨著 pH 值的增加，表面銅的比例隨之減少，此實驗與 TPR 實驗可以看出，還原性的提升與表面銅之比例，有一正相關關係，因此可推論鹼劑造成觸媒之還原性提升跟曝露於觸媒表面銅的增量及觸媒結構的變化可能有所關連。

表 2: 不同 pH 值修飾觸媒表面銅之分散性

銅鋅觸媒	分散性 (表面銅佔總銅量之比例)
未經修飾	12%
pH9	36%
pH9.5	24%
pH10	21%

X 光吸收光譜分為 near-edge(XANES)和 post-edge (EXAFS) 區域，可以看出觸媒中銅原子的氧化態，與其周圍原子的種類、配位數以及相互間的距離。由 XANES(圖 2)可以看出所有樣品中的銅，皆以氧化銅的形式存在。

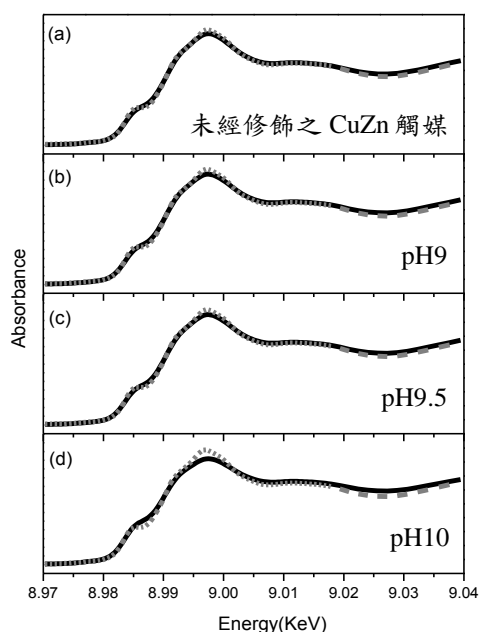


圖 2：經不同 pH 鹼劑修飾之銅鋅觸媒之 XANES 圖譜及其與標準氧化銅圖譜之回歸對照 (fit)，灰色虛線為氧化銅標準，黑色實線為樣品之數據。

表 3 為 EXAFS 整理後之數據，標示有不同 pH 鹼劑修飾銅鋅觸媒的鍵長 ($d(\text{\AA})$)、配位數 (N)、混亂度 (σ^2) 以及吻合度的 R-factor 值，值越小吻合度越高。由表中可以看出銅-銅鍵與銅-氧鍵的距離無太大改變，但氧對銅的配位數有個逐漸減少的趨勢，此因為觸媒顆粒被剝蝕，裂縫增加，使晶格缺陷。原本銅旁邊有的氧數，因為裂縫與氧部分斷開，銅對氧的配位數因為此晶格缺陷而且減少，並增加表面銅的暴露量。

表 3: 不同 pH 鹼劑修飾銅鋅觸媒 EXAFS 數據

sample	bond	$d(\text{\AA})$	N	σ^2	R-factor
CuZn	Cu-O	1.94736	3.150	0.0040	0.000427
	Cu-Cu	2.86631	3.324	0.0133	
CuZn-pH9	Cu-O	1.94493	3.182	0.0040	0.000473
	Cu-Cu	2.86773	2.732	0.0113	
CuZn-pH9.5	Cu-O	1.95623	2.982	0.0036	0.000293
	Cu-Cu	2.85919	4.008	0.0156	
CuZn-pH10	Cu-O	1.95630	2.626	0.0039	0.000348
	Cu-Cu	2.86371	3.556	0.0159	

由圖 3 可以看出未經鹼劑修飾及經鹼劑修飾之觸媒在氫氧基的吸收波數 $3000\sim 3600\text{cm}^{-1}$ ，因此可以推斷氫氧基有吸附於觸媒上，與之鍵結。且其吸收可以看出經 pH9 修飾之觸媒在此波數段吸收較 pH9.5 及 pH10 鹼劑修飾之觸媒高，而 pH9.5 修飾之觸媒略高於 pH10 修飾之觸媒，但兩者差異不大。由此可以半定量比較出 pH9 修飾之觸媒上之氫氧基應是多於 pH9.5 及 pH10 修飾之觸媒。

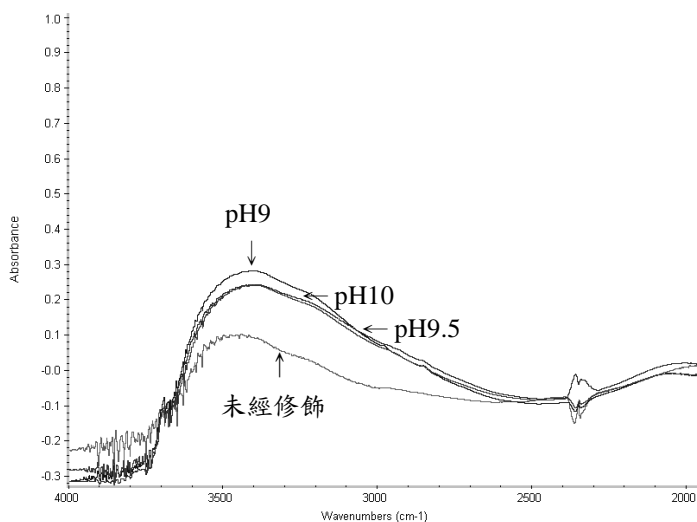


圖 3：擴散反射紅外線傅立葉轉換光譜

由圖 4 可以看出不同 pH 鹼劑修飾之觸媒 SRM 下之反應，不論在 pH9、pH9.5、pH10 的狀況下，甲醇的轉換率在 250°C 以上高於未修飾的約 20%，在 150°C 至 175°C 也有約 10% 的差距，由此可見觸媒經鹼劑修飾在 SRM 中之中也有助於反應性的提升。而氫產率也可以看出明顯高於未修飾之觸媒，但在甲醇轉換率及氫產率上，不同 pH 修飾並無明顯差異。不同 pH 鹼劑修飾的最大差別在於一氧化碳的選擇率，在 300°C 時，pH10 修飾之觸媒一氧化碳的選擇率皆高於其他觸媒，由於轉換率相近，推測可能是經 pH10 修飾之觸媒表面活性位的銅較少，所以在高溫時，甲醇行直接分解的量較於 pH9 及 pH9.5 修飾之觸媒來的多一點，造成此現象。

而圖 5 可以看出不同 pH 鹼劑修飾下觸媒在 POM 反應時，其轉換率皆高於未修飾之觸媒，且此未經修飾之觸媒在溫度低於 200°C 之後，基本已無反應性，而經修飾後則可在低於 200°C 時有所反應。隨鹼劑 pH 值的上升，轉換率會下降。且在低於 250°C 反應下，pH10 鹼劑修飾觸媒相對其他不同 pH 鹼劑修飾的觸媒具較低的氫氣的選擇率及一氧化碳之選擇率，推測是由於水氣轉換反應效率較低所造成[11]。由於鹼劑剝蝕可能造成細小裂縫，水氣轉換反應之反應物較易於甲醇進入，使此反應較其他觸媒更易進行所造成，因此一氧化碳選擇率較低及氫選擇率較高，但由於 pH10 鹼劑修飾觸媒相對其他不同 pH 鹼劑修飾的觸媒表面銅的比例較少，反應位較少，所以整體轉換率較差。

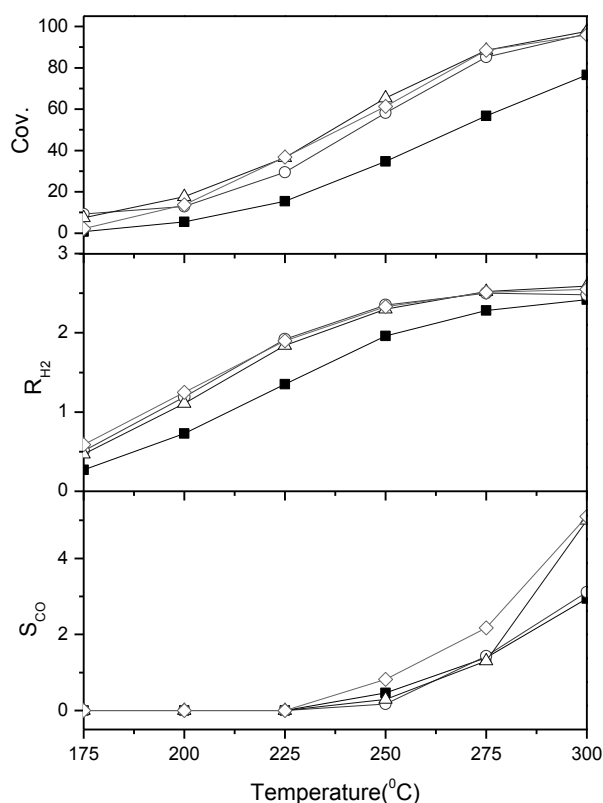


圖 4：經不同 pH 鹼劑修飾之銅鋅觸媒在 SRM 反應下之甲醇轉換率 (Cov.)、氫氣產率 (R_{H_2}) 及一氧化碳選擇率 (S_{CO})。(■)未經修飾之銅鋅觸媒；(○)經 pH9 鹼劑修飾；(△)經 pH9.5 鹼劑修飾；(◇)經 pH10 鹼劑修飾。

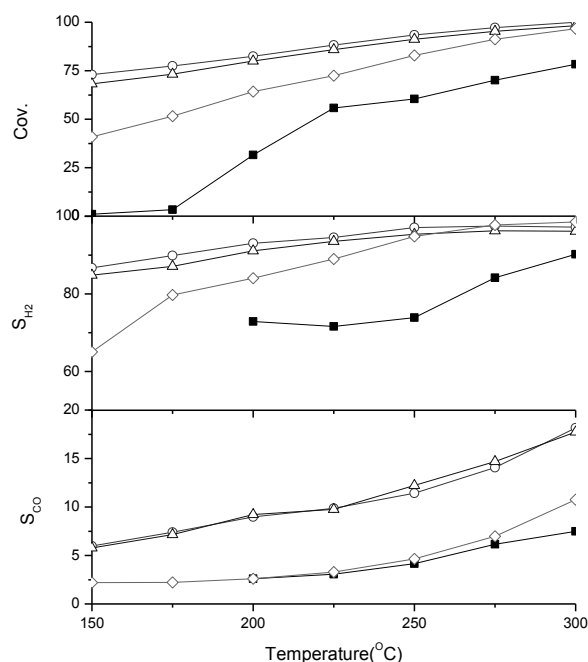


圖 5：經不同 pH 鹼劑修飾之銅鋅觸媒在 POM 反應下之甲醇轉換率 (Cov.)、氫氣產率 (R_{H_2}) 及一氧化碳選擇率 (S_{CO})。(■)未經修飾之銅鋅觸媒；(○)經 pH9 鹼劑修飾；(△)經 pH9.5 鹼劑修飾；(◇)經 pH10 鹼劑修飾。

4 結論

從前述 SRM、POM 結果可以看出鹼劑的修飾對銅鋅觸媒之反應性的提升有所幫助，但隨著修飾鹼劑 pH 值之提升，觸媒之表面銅，也就是活性位隨之減少，此可由笑氣的分散實驗看出。在 POM 反應中可以明顯看出，隨著鹼劑 pH 值的增加，其轉換率減少，而以 pH10 修飾之觸媒，由於鹼劑剝蝕的裂縫較多，比起 pH9 及 pH9.5 修飾之觸媒更容易行水氣轉換反應造成，在 XAS 氧的配位數隨 pH 值增加而減少，就可推定是由於此縫隙因素造成。因此我們可以初步推論出影響此反應活性之提升的原因，是由於鹼劑中之氫氧根，吸附於銅原子表面，造成反應活性位變多所造成，但是由於鹼劑會剝蝕觸媒表面，當 pH 值過高時，表面銅減少，活性位也相應減少，造成反應性的下降。

參考文獻

- [1] Ralph, T. R., and Hards, G. A., "Powering the cars and homes of tomorrow", 1998, Chemistry & Industry, 9, 337-342.

- [2] F. Joensen, and J. R. Rostrup-Nielsen, "Conversion of hydrocarbons and alcohols for fuel cells", 2002, *Journal of Power Sources*, 105, 195-201.
- [3] Appleby, A. J., and Foulkes, F.R., "Fuel Cell Handbook", 1989, Van Nostrand, New York, 177.
- [4] Watkins, D.S., in: Blomen, L.J.M.J., and Mugerwa, M.N. (Eds.), "Fuel Cell Systems", 1993, Plenum Press, New York, 493.
- [5] J. Zieger, 1994, *Hydrogen energy progress*, 10, 1427-1437.
- [6] Lindstrom, B., and Pettersson, L.J., "Hydrogen generation by steam reforming of methanol over copper-based catalysts for fuel cell applications", 2001, *International Journal of Hydrogen Energy*, 26, 923-933.
- [7] Rostrup-Nielsen, J. R., Christensen, T.S., and Dybkjaer, I., "Steam reforming of liquid hydrocarbons", 1998, *Recent Advances In Basic And Applied Aspects Of Industrial Catalysis*, 113, 81-95
- [8] L. Alejo, R. Lago, M.A. Pena, J.L.G. Fierro, "Partial oxidation of methanol to produce hydrogen over CuZn-based catalysts", 1997, *Applied Catalysis A: General*, 162, 281.
- [9] Shishido, T., Yamamoto, Y., Morioka, H., and 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", 2007, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 268, 185-194.
- [10] Agrell, J., Boutonnet, M., Melián-Cabrera, I., and Fierro, J.L.G., "Production of hydrogen from methanol over binary Cu/ZnO catalysts Part I. Catalyst preparation and characterization," 2003, *Applied Catalysis A: General*, 253, 201–211.
- [11] Shishido, T., Yamamoto, M., Li, D., Tian, Y., Morioka, H., Honda, M., Sano, T., and Takehira, K., "Water-gas shift reaction over Cu/ZnO and Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts prepared by homogeneous precipitation", 2006, *Applied Catalysis A: General*, 303, 62–71.