

Cu-TiO₂觸媒對一氧化碳氧化反應之探討

周德明^{a, b}, 陳敬勳^{a*}

^a長庚大學通識中心自然學科

^b長庚大學化學工程與材料工程研究所

Email: cschen@mail.cgu.edu.tw*

Abstract

利用含浸法製備Cu-TiO₂觸媒，並探討不同含量的銅（1、3、5、7、9%）摻雜到TiO₂擔體上，對一氧化碳氧化反應之影響。發現隨著銅的摻雜量增加，一氧化碳氧化的效果也會提升，在摻雜量達到7%以上時，一氧化碳氧化效果最好，用不同的還原溫度以及H₂-TPR去探討觸媒的活性位置，發現在300°C還原的觸媒與175°C下還原的觸媒，催化活性沒有明顯的差異，表示一氧化碳氧化反應的活性位置大多為在晶格中完美分散的CuO與Cu₂O，並與Pt-TiO₂觸媒去做比較，發現Cu-TiO₂觸媒比Pt-TiO₂觸媒在低溫下有較高的催化活性。

關鍵詞：一氧化碳氧化、二氧化鈦、銅觸媒

NSC Project No. :NSC 100-2113-M-182 -001 -MY3

1 前言

由於石油能源日益的枯竭，且對於環境的污染也越來越嚴重，所以近年來尋找替代能源是相當熱門的課題，其中燃料電池是主要研究領域之一。燃料電池是將燃料的化學能，透過電化學反應直接轉換成電能的裝置，其具有低污染、高效率、無噪音等優點，而其中以質子交換膜燃料電池（proton exchange membrane fuel cell, PEMFC）為最具發展潛力，PEMFC是以氫原子經由陽極觸媒催化成電子和質子，電子沿著外部電路流動，質子透過質子交換膜到達陰極與電子跟空氣中的氧反應而生成水與熱：其主要燃料為氫氣，而來源大多數是利用甲醇或是其他碳氫化合物之反應轉化獲得。不過甲醇在轉化過程中會產生微量的一氧化碳（CO），而CO容易造成PEMFC內Pt電極的毒化，會使得燃料電池的效能迅速的降低。為了改善CO毒化的現象，利用改

良電極的性能，使得電極不易被CO毒化，並進一步利用催化反應將CO去除。在溫度部分，必須低溫就可以達到高效率，因為在高溫條件下，會造成燃料電池內的質子交換膜變質或破壞，故本實驗的目的在找出在低溫就可以催化CO氧化反應達到高效率的觸媒。

一氧化碳在觸媒上進行氧化反應，其反應機制是由Langmuir-Hinshelwood所推導的步驟而來【1】，以下即是吸附反應式：



Dekker 等人【2】對一氧化碳的氧化反應去做動力學之探討，得知CO氧化速率對O₂為0級反應，對CO為0-1級反應。而Boudville 等人【3】指出對貴金屬來說，其本身對於CO與O₂有相當強度的吸附力，所以反應速率會與反應物的覆蓋率有關，而反應式為以下表示：

$$r = k\theta_{CO}\theta_O$$

其中

θ_{CO} ：一氧化碳的覆蓋率。

θ_O ：原子氧的覆蓋率。

故當反應溫度到達兩者覆蓋率相等時，反應會達到最大值。

為了去除CO，從觸媒的改良與改質是近年來研究的方向。許多文獻證實，使用貴金屬（ex：Au、Pt、Pd...等）對於CO氧化反應具有較好的催化活性，可是貴金屬目前的含量稀少且價格昂貴，所以近年許多研究偏重利用第一列過渡金屬的氧化物來取代貴金屬，本實

驗是以TiO₂為擔體，Cu做為摻雜金屬，利用含浸法配製觸媒，期望可以在低溫得到高效率的催化CO氧化反應活性，並且與比較摻雜貴金屬的觸媒，期許有較好的活性與較低的轉化溫度。

2 材料及方法

2.1 觸媒製備

本實驗是利用含浸法製備觸媒，先秤取 2 克的二氧化鈦 (TiO₂-P-25) 和適量 (3、5、7、9%) 的硝酸銅 (Cu(NO₃)₂·3H₂O, 景明化工) 到燒杯中，並加入 10ml 的二次水均勻攪拌 2 小時，在抽氣櫃中自然風乾 24hr，再放置 120°C 的烘箱 8 小時。將乾燥好的觸媒研磨成粉末備用。將一部分觸媒在空氣 (30mlmin⁻¹) 中，溫度為 300°C 鍛燒 5 小時。

2.2 一氧化碳氧化反應測試

一氧化碳氧化反應測試是利用固定床反應器來進行，將 50mg 觸媒放致在石英管 (內徑 5mm) 中的觸媒床內，通入流速為 30ml/min 之空氣在 300°C 下鍛燒 5 小時，再通入流速為 30ml/min 之氫氣在 300°C 下還原 5 小時，在氫氣的環境下將觸媒床升溫至 50 °C 穩定，通入 45ml/min 的 5% CO 與 5ml/min Air 至觸媒床反應，反應結果收集至氣相層析儀-熱傳導偵測器 (GC-TCD, SHIMADZU 公司所生產, GC-14B)。

3 結果與討論

3.1 XRD

將不同含量的 Cu-TiO₂ 觸媒去進行 XRD (X-ray diffraction) 分析，圖 1 為 Cu/TiO₂ 觸媒在溫度為 300°C、Air 流量為 30ml/min 的環境下鍛燒 5 小時後的 XRD 圖譜，在 2θ=32.49°、35.55°、58.2°、65.73°、68.04°、72.34° 有 CuO 的繞射峰存在，而在 2θ=61.55°、65.74° 有 Cu₂O 的繞射峰存在，這說明鍛燒後的觸媒同時具有 CuO 與 Cu₂O 兩種結構存在。

圖 2 為 Cu/TiO₂ 觸媒在溫度為 300°C、H₂ 流量為 30ml/min 的環境下鍛燒 5 小時後的 XRD 圖譜，在 2θ=43.3°、50.43°、74.13°、89.93° 有 Cu 的繞射峰存在，表示表面上得氧化銅物種被還原成金屬銅存在，隨著銅含量的增加，Cu 峰值也明顯得增加，進一步去計算粒徑大小，得到結果如表 1，

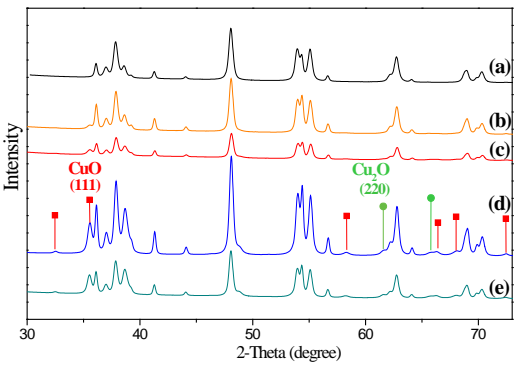


圖 1. 鍛燒後 Cu-TiO₂ 觸媒 XRD 圖譜(a)TiO₂P-25 (b) 3% (c) 5% (d) 7% (e) 9% Cu-TiO₂ 觸媒

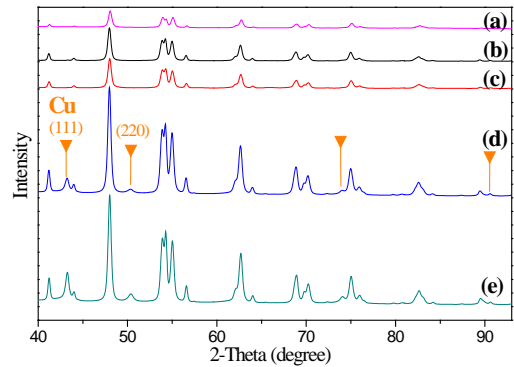


圖 2. 還原後 Cu-TiO₂ 觸媒 XRD 圖譜(a)TiO₂P-25 (b) 3% (c) 5% (d) 7% (e) 9% Cu-TiO₂ 觸媒

表 1. 銅原子的平均粒徑

Catalysts	Particle Size (nm)
3%Cu-TiO ₂	19.77
5%Cu-TiO ₂	17.86
7%Cu-TiO ₂	15.89
9%Cu-TiO ₂	22.32

3.2 H₂-TPR

圖 3 是 Cu-TiO₂ 觸媒經過空氣 300°C 鍛燒之後去做程溫還原 (H₂-TPR, Temperature Programmed Reduction) 之圖譜，發現所有觸媒皆有出現 4 個還原峰，分別是 αpeak、βpeak、γpeak 與 δ peak，所在位置為 160°C、225°C、200°C 與 170°C~180°C，文獻中指出，TiO₂ 表面結構的不均勻性會導致 CuO 形成不同狀態，而聚集態的 CuO 主要在 TiO₂ 表面的晶格缺陷部位發育而成。在本實驗中，推測 αpeak 可能為晶格中完美分散的 CuO

還原的結果， β peak 為聚集的 CuO 還原的結果， γ peak 為表面上小顆粒的 CuO 還原的結果，而 δ peak 可能為 Cu_2O 還原的結果。隨著銅含量的增加， β peak 與 γ peak 的還原面積有明顯得增加，這是由於當 Cu 含量增加，CuO 的結晶相出現產生的結果。而 α peak 在銅含量達到 7% 之後面積就沒有明顯得增加，這表示在晶格中完美分散的 CuO 達到飽和的原因。

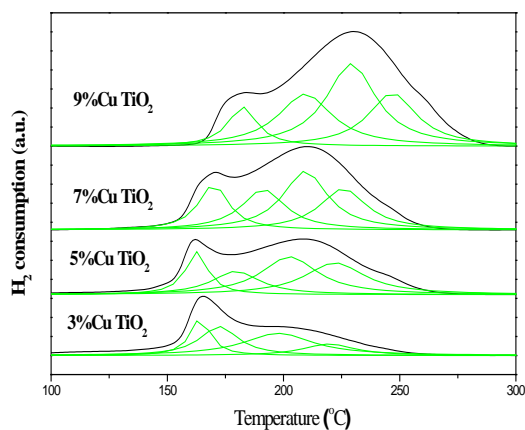


圖 3. Cu-TiO₂ 觸媒 H₂-TPR 之圖譜

3.3 一氧化碳氧化反應活性測試

本實驗測試一系列 Cu/TiO₂ 觸媒在不同溫度下的一氧化碳氧化活性，由實驗結果可以得知觸媒在一氧化碳氧化反應的轉化率與溫度的關係曲線。圖 4 是將 Cu-TiO₂ 觸媒經過 300°C 下鍛燒還原之後去做活性測試，發現除了 1%Cu-TiO₂ 觸媒 T₅₀ 為 150°C，其他銅含量觸媒的 T₅₀ 皆在 120°C，附近表示 Cu-TiO₂ 觸媒對於一氧化碳氧化反應具有良好的催化活性，再進一步去比較 Cu-TiO₂ 觸媒與 Pt-TiO₂ 觸媒的一氧化碳氧化活性，結果如圖 5，發現 5%Cu-TiO₂ 觸媒的 T₅₀ 為 120°C，而 1、3、5% Pt-TiO₂ 觸媒的 T₅₀ 分別為 180°C、150°C、130°C，可以發現 Cu-TiO₂ 觸媒對於一氧化碳氧化的催化活性明顯得比 Pt-TiO₂ 觸媒好。

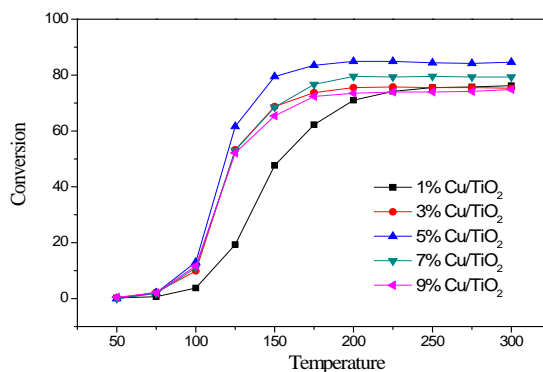


圖 4. Cu/TiO₂ 觸媒在 300°C 下鍛燒還原後的 CO 氧化活性

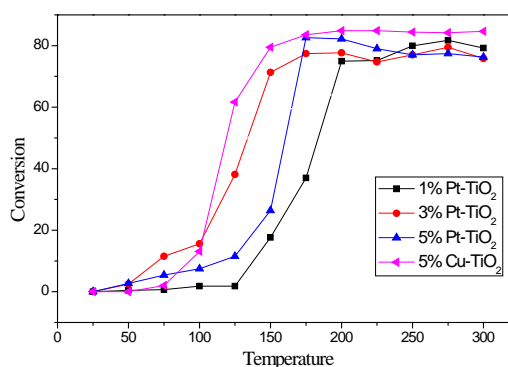


圖 5. Cu、Pt/TiO₂ 觸媒在 300°C 下鍛燒還原後的 CO 氧化活性

為了找出一氧化碳氧化活性位置，利用經過不同還原溫度（無，175°C，300°C）的 Cu/TiO₂ 觸媒進行了一氧化碳氧化反應活性測試，得到結果如圖 6，發現僅鍛燒完的觸媒的催化活性會略遜於還原溫度為 175°C 與 300°C 的觸媒，而 175°C 還原的觸媒與 300°C 還原的觸媒比較催化活性，發現差異不大，在與前面 H₂-TPR 結果可知道氫氣在 175°C 附近還原峰為 α peak 與 δ peak 分別代表晶格中完美分散的 CuO 與 Cu_2O ，由 XRD 可知道鍛燒後的觸媒銅時具有 CuO 與 Cu_2O 存在，故可以證明 Cu/TiO₂ 觸媒在一氧化碳氧化反應活性位置主要源自晶格中完美分散的 CuO 與 Cu_2O 。

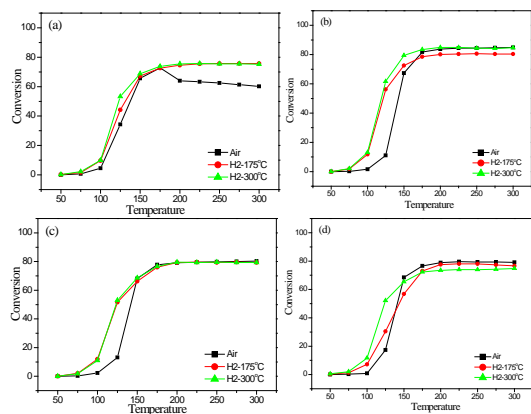


圖 6.

Cu/TiO₂ 觸媒在不同溫度下還原後的 CO 氧化活性 (a) 3% (c) 5% (d) 7% (e) 9% Cu-TiO₂

4 結論

本實驗用含浸法製備不同銅含量的Cu-TiO₂觸媒，進行了一氧化碳氧化反應活性測試，發現T₅₀集中在120 °C，表示對於一氧化碳氧化反應具有良好的催化活性，並與貴金屬Pt-TiO₂觸媒比較，而Cu-TiO₂觸媒相對於Pt-TiO₂觸媒有更好的催化活性，然後去探討一氧化碳氧化反應活性位置，利用了不同還原溫度去做一氧化碳氧化反應，推測活性位置可能為晶格中完美分散的CuO與Cu₂O。

致謝

本研究經費來自國科會計畫 NSC 100-2113-M-182 -001 -MY3

文獻回顧

- [1] Liu W., Maria F. S., (1995) *J. Catal.*, 153, 304-316.
- [2] Dekker, N. J., Hoon, J., Stegenga, S., Kapteijn, F. and Moulijn, J.A., (1992), "Kinetics of the CO oxidation by O₂ and N₂O over Cu-Cr/Al₂O₃", *AIChE. J.*, Vol.38, 385.
- [3] Boudeville, Y., and WolfE. E., (1993), "Monte Carlo Simulation of Temperature Programmed Reaction and Surface Explosion during CO Oxidation on a Pt Catalyst", *Surf. Sci.* 297, L127.