

# 2009 年臺灣國際科學展覽會

## 優勝作品專輯

編號： 030017

### 作品名稱

Fe 對銅系觸媒應用於甲醇重組製氫反應影響之探討

### 得獎獎項

化學科大會獎第二名

候補作品

學校名稱： 臺北市立第一女子高級中學

作者姓名： 黃韻心 許嘉容

指導老師： 林麗瓊 黃克雄

關 鍵 字： 甲醇重組製氫、銅系觸媒、鐵

## 作者簡介



我是黃韻心〔右〕，目前就讀於北一女中三年級。

從小就對這個世界完美的對稱與規律感到震懾與讚嘆，曾多次參加各種科學展覽與小型研究。從國中到高中，我有幸能在數理實驗班學習，在與同儕間熱烈對科學求知的氛圍下，逐漸養成對問題追根究底與鑽研的熱忱。

我是許嘉容〔左〕，目前就讀於北一女中三年級。

覺得做化學實驗是一件很有趣的事情，每次實驗後交報告的時間除外；努力想要參加科展，卻每次都鎩羽而歸；高中很幸運的能和一群有著數理頭腦的同學生活在一起，做專題是意料中的事，卻有意料外的收穫。

能在高中就進行深入的專題研究，了解真正的研究到底是怎麼一回事，並能對現今的能源問題做出一點點小小的貢獻，真的是很令人開心的事。很感謝林麗瓊教授的指導，裕凱學長和彥谷學長兩年下來在研究上點點滴滴的幫助，克雄老師以及國珠老師在研究上許多寶貴的建議，還有默默在身後支持我們的爸媽……。這一路走來，需要的感謝難以勝數，我們深深感謝那些曾經給予我們幫助的人。

## 摘要

為改善銅在高溫反應中的穩定性，本研究嘗試在銅系觸媒中添加 Fe 來修飾活性金屬銅，我們分別探討兩種不同的鐵來源——硝酸鐵及草酸亞鐵對銅系觸媒的影響，過程中我們藉由改變銅、鐵間的組成比例探討鐵的添加量對觸媒的影響，結果顯示與 Cu-Zn-Al 觸媒相比，添加鐵後的觸媒在還原溫度上明顯降低，而在甲醇重組製氫反應下亦具有較高的甲醇轉換率及熱穩定性；另外，添加草酸亞鐵所合成之多成份觸媒系統其表現更為突出，不僅擁有較高的比表面積，在嚴峻的環境下亦表現出優良的穩定性與產氫效率，為極具潛力的添加物。未來我們除就此結果做更深入的探討，並將其推廣至其他銅系觸媒，將反應效能進一步提升。

## **Abstract**

To improve the catalytic stability of copper-based catalyst over the methanol reforming reaction, iron was selected to modify the active metal, copper. Two kinds of iron sources, iron nitrate ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ) and iron (II) oxalate ( $\text{FeC}_2\text{O}_4$ ), were investigated to discuss the influence of the iron addition on the catalytic performance at high reaction temperature. We also varied the Fe/Cu ratio to discuss the effect of iron concentration to the physical/chemical characteristics of catalysts. Compared to the sample without iron addition, iron-modified catalysts exhibited obviously lower reduction temperature as well as higher methanol conversion and better reaction stability over reforming reaction. Besides, iron oxalate derived samples have even more outstanding performance. Not only does the specific area become much larger, but also the thermal stability and the efficiency of hydrogen production after a long term test are further improved. Therefore, iron could be considered as a potential additive to improve the stability of copper-based catalysts.

# Fe 對銅系觸媒應用於甲醇重組製氫反應影響之探討

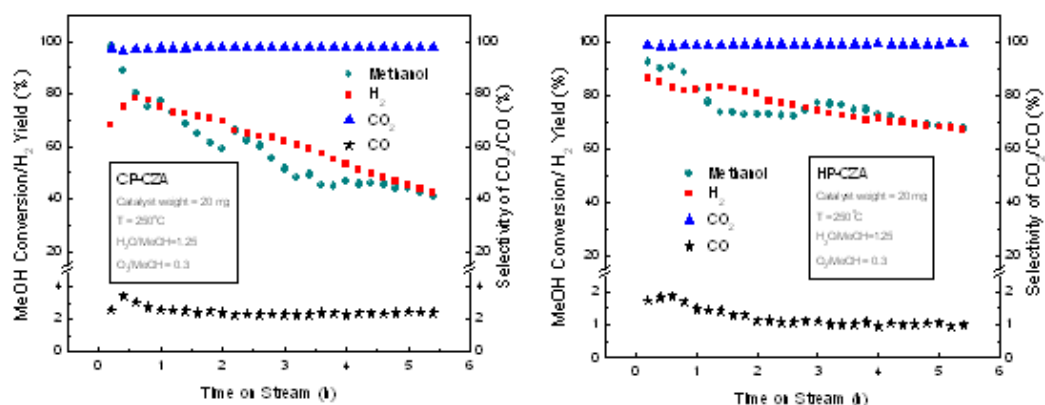
## 研究動機

近年來由於科技的日新月異與人口急遽成長，各式石化燃料與能源的消耗量也隨之劇增。據專家預估，若人類不及早發展出合適的替代方案，全球的石油總蘊藏量將在 40 年後用罄；即便是今日，人們已從各式原物料價格的上揚中感受到能源議題的重要性。另一方面，燃燒化石燃料所排放(諸如二氧化碳、二氧化硫等)的廢氣，也導致嚴重的酸雨及溫室效應等環境問題。基於此，尋找具有廉價、無污染及普遍性優勢的替代能源，便是我們無法推卻且極需探求的目標。

氫能電池為近年來急速發展的替代能源，由於它是一種直接能源轉換裝置，以直接電化學方式發電，理論上應能達到極高的效率，再加上氫氣燃燒後的產物為水，對環境無污染的特性，使其成為最具潛力的替代能源之一。然目前在實際應用上卻面對了一大問題——氫氣的儲存與運送。現今大多使用高壓鋼瓶來儲存氫氣，但由於其為高壓而具危險性的氣體，讓大眾對此儲存方式仍抱持懷疑的態度；因此，以甲醇為液態製氫來源是一種即時產氫即時使用的方式，且甲醇具有高能量密度，是目前最被看好的產氫來源之一。

在甲醇脫氫的過程中，需要觸媒的催化，相較於以 Pd 等貴重金屬製備的觸媒，銅系觸媒具有成本低廉與製程簡易的優勢，經文獻探討後，我們選定以 Cu-Zn-Al 觸媒(簡稱 CZA 觸媒)作為主要的研究對象，其中 Cu 為主要的催化活性金屬，而 Zn、Al 為銅的載體(support)。

在 2004 年的一篇論文[1]中，採用新的方法——均相沉澱法(Homogeneous Precipitation, HP)來合成觸媒，比起傳統工業上的共沉澱法(Coprecipitation, CP)，均相沉澱法長足提升了甲醇重組製氫反應上的效率。我們重複該論文上的實驗，以均相沉澱法製備之觸媒的確擁有較高的氫氣產率、CO<sub>2</sub> 選擇率 (CO<sub>2</sub>/CO)、甲醇轉化率以及穩定度。



另一方面，銅系觸媒所面臨的主要問題為高溫時金屬銅的聚集效應，由於銅為進行催化作用的主導因子，此現象會使銅的比表面積減小，進而導致觸媒的效能與穩定性降低。在研讀相關文獻後[2]，我們發現 Fe 對 Cu 似乎具有分散之功能，且鐵與銅、鋅、鋁一樣也屬於廉價金屬，曾有過去的研究在銅系觸媒中加入硝酸鐵(Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)以期增加觸媒的效能，但並無做深入的探討與發展；有鑑於此，經比較後，我們選定在 CZA 觸媒的製備中加入草酸亞鐵(FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)，並以硝酸鐵(Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)作為不同添加鐵來源的對照，以期能改善銅金屬在高溫下聚集效應，並提升觸媒的效能。

## 研究目的

本實驗的目的即以均相沉澱法為基礎，在 CZA 觸媒中添加 Fe 作修飾，探討 Fe 對所製備觸媒之影響。

一、探討 CZA 觸媒在添加 Fe 作修飾後的反應情形。

二、探討不同 Fe 的添加來源對 CZA 觸媒之影響。

## 研究設備與器材

### 壹、實驗器材

器材名稱	規格與說明	數量
電子天平	精確度至小數點下四位	1
磁石攪拌器	旋鈕型/數值型	2
回流管裝置(Reflux)	含加熱包、加熱器、回流管...	1
控溫計	加熱時控溫用	1
三頸瓶	容量 250 mL	2
pH 計	精確度至小數點下兩位	1
抽氣過濾機		1
烘箱	可控溫式，烘乾設定為 90 °C	1
高溫爐	可增溫至 1000 °C 以上	1
瓷製小舟	熱處理使用	4
電子溫度計		2
除濕箱		1

## 貳、實驗試藥

試藥	英文名稱	分子量	廠牌	純度
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Copper Nitrate	241.59	ACROS CHIMCA N.V	99%
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Zinknitrat Hexahydrat	297.46	ACROS CHIMCA N.V	98%
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Aluminiumnitrat Nonahydrat	375.13	ACROS CHIMCA N.V	99%
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Iron Nitrate	403.99	ACROS CHIMCA N.V	99%
$\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Iron( II ) Oxalate Dihydrate	179.90	林 純藥工業	98%
$\text{NH}_2\text{CONH}_2$	Urea	60.06	林 純藥工業	99%

## 參、檢測儀器

- 一、 SEM (Scanning Electron Microscope) ——掃描式電子顯微鏡。
- 二、 XRD (X-ray Diffraction) ——X 光繞射儀。
- 三、 TPR (Temperature Programming Reduction) ——程溫還原分析。
- 四、 GC (Gas Chromatograph) ——氣相層析儀。
- 五、 BET (BET Sorptometer) ——物理吸附比表面積分析儀。



## 研究過程與方法

### 壹、研究流程

我們首先改變不同的 Cu/Fe 比例並藉由觸媒特性分析來尋找添加草酸亞鐵 (CZA-F) 與硝酸鐵 (CFZA) 觸媒的最佳條件，再將此兩種觸媒與原來所使用的 CZA 觸媒做比較，探討鐵的添加對銅系觸媒的影響。(如圖 1 所示)

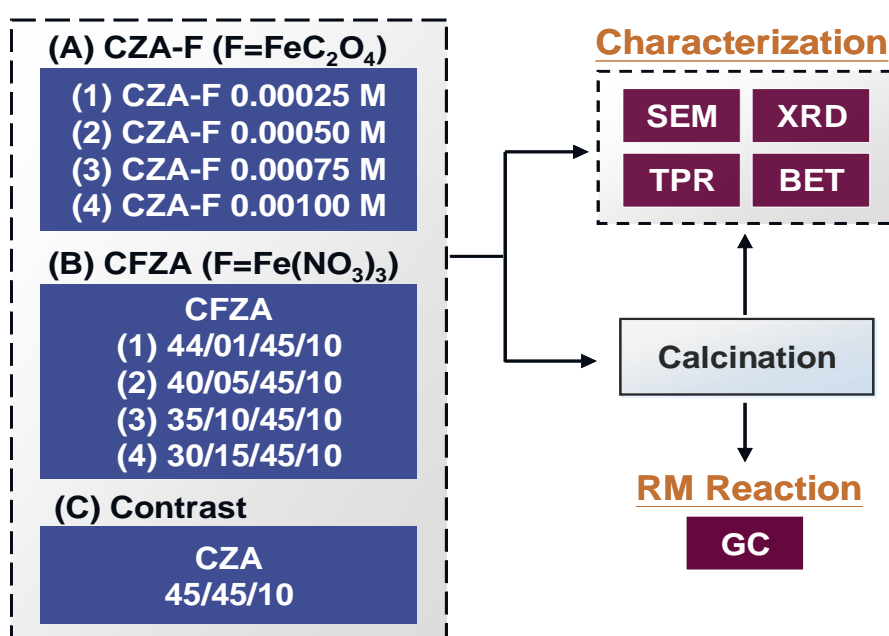


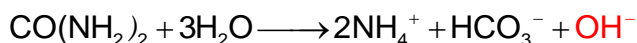
圖 1

### 貳、均相沉澱法之原理

本實驗所製備的觸媒皆採用均相沉澱法來合成，所謂均相沉澱法是相對於傳統工業上製備 CZA 觸媒時所使用的共沉澱方法而言。

共沉澱方法是在配製好的 Cu、Zn、Al 硝酸鹽溶液中，以外加的方式將鹼元(例如：NaOH)緩緩滴入溶液內以提升 pH 值。然而此種方法會造成嚴重的濃度梯度問題，進而影響觸媒形成之均勻度。

至於均相沉澱法則利用加熱溶液，使外加的尿素(Urea)慢慢水解所產生的鹼元來改變溶液的 pH 值，化學反應式如下：



由於我們在加熱之前便將 Urea 溶於 CZA 之硝酸鹽溶液中，因此在反應進行時，尿素分子已在水中均勻分布，並隨溫度的提升進行水解反應產生鹼元，進而改善濃度梯度的問題。

### 參、文獻探討

從文獻中得知，銅系觸媒中當 Cu/Zn=1(mol%)時擁有較高的甲醇轉換率、氫氣產率及比表面積[1]。因此我們選擇 Cu/Zn/Al 之莫耳百分率(mol%)分別為 45/45/10 來製備觸媒。

在 Cu/Fe 關係方面，在 2001 年的論文中，曾經實驗發現含 Cu 觸媒在加入 Fe 後(quasicrystalline Al-Cu-Fe 觸媒)具有較高的效能，並做出銅與鐵間相互影響的幾項推測[2]。而且經 Cu/Fe 相圖得知，銅與鐵為不互融的金屬，推測若所形成的觸媒能使 Cu、Fe 均勻混合，應能有效降低 Cu 在高溫反應時的聚集情形。

### 肆、觸媒製備流程(如圖 2 所示)

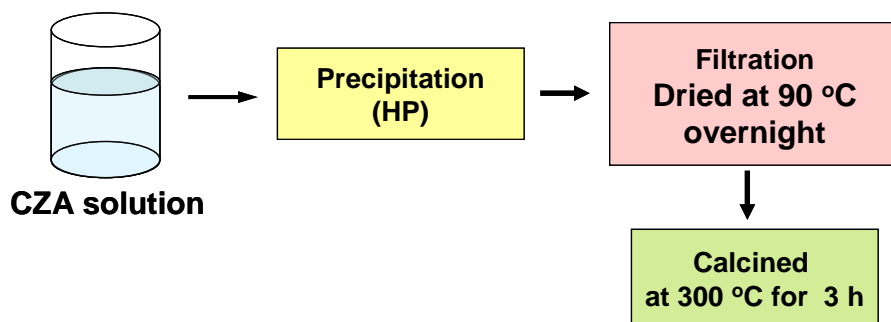


圖 2

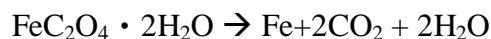
- 一、 配製溶液：將 Cu/Zn/Al 之硝酸鹽以金屬莫耳比 45/45/10 配製成總金屬濃度 0.005 M, 200 mL 之水溶液。由於我們使用均相沉澱法製備觸媒，因此另外在溶液中加入 0.5 M 尿素。
- 二、 沉澱(Precipitation)：以平均約 6 °C/min 的升溫速率加熱至 90 °C 後，持溫 1.5 小時，令其自然冷卻，並測量此時溶液之 pH 值。
- 三、 過濾(Filtration)：利用抽氣過濾法取得沉澱物。
- 四、 烘乾(Dry)：將沉澱物置入烘箱，隔夜後取出。(烘箱溫度維持在 90 °C 左右。)
- 五、 熱處理(Calcination)：將刮下的粉末放入高溫爐中，以 300 °C 熱處理 3 小時 (條件：升溫速率 5 °C/min，降溫採爐冷方式)。使原本較雜亂(多為各式錯合物)之粉體，經由供給熱能而形成金屬氧化物。

## 伍、 CZA 觸媒添加草酸亞鐵( $\text{FeC}_2\text{O}_4$ )影響之實驗

[ 簡稱 CZA-F 觸媒 ]

### 一、 $\text{FeC}_2\text{O}_4$ 的選擇原因：

草酸亞鐵經加熱分解的化學反應式如下：



草酸亞鐵在加熱分解的過程中會釋放出氣體( $\text{CO}_2$ )，或許能使觸媒在沉澱過程中更加均勻分佈。且草酸亞鐵並無其他多餘物質可能與金屬離子形成化合物的疑慮。

## 二、實驗方法：

配製尿素濃度 0.5 M、總金屬離子濃度 0.005 M 且 Cu/Zn/Al 金屬離子比例為 45/45/10 的溶液，並外加 Fe 莫耳濃度分別為 0.001 M、0.00075 M、0.0005 M、0.00025 M 之草酸亞鐵於溶液中，進行觸媒製備與分析。

## 陸、CZA 觸媒添加硝酸鐵( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ )影響之實驗〔簡稱 CFZA 觸媒〕

### 一、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 的選擇原因：

在製備 CZA 觸媒時，Cu、Zn、Al 的來源皆為硝酸鹽，因此選用硝酸鐵作為 Fe 的來源為最直接的方式，且並無其他多餘物質可能與金屬離子形成化合物的疑慮。

## 二、實驗方法：

配製尿素濃度 0.5 M，總金屬離子濃度 0.005 M 之硝酸鹽溶液，固定 Zn/Al 離子比例為 45/10，並改變 Cu/Fe 離子比例分別為 45/00、44/01、40/05、35/10、30/15。並依循觸媒製備方法合成所需觸媒後做檢測與分析。

## 柒、對照組〔CZA 觸媒〕

配製尿素濃度 0.5 M，總金屬離子濃度 0.005 M 且 Cu/Zn/Al 金屬離子比例為 45/45/10 的硝酸鹽溶液，製成觸媒後同樣送入檢測與分析，並與實驗組相互對照。

## 捌、檢測與分析

### 一、SEM (scanning electron microscope)：

利用電子束掃描不同條件的觸媒樣品表面，以了解觸媒微觀下的形貌。

## 二、XRD(X-ray diffraction)：

藉由 XRD 繞射分析所得圖譜，再與標準圖譜相比對，以了解我們製作之觸媒含有的化合物種類及結構。

## 三、TPR(Temperature Programming Reduction)分析：

由 TPR 分析可得知觸媒自身還原反應時的溫度、反應性氣體的濃度與反應的溫度區間。

## 四、GC (Gas Chromatograph)：

將甲醇重組反應後的氣體通入 Column 中，其內填充物與攜帶氣體(He,Ar)會因其性質之不同而將氣體中的物質分離。(如表 1 所示)

表 1

	Column	Carrier gas	Analysis
A	Porapak Q	He	CO <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> OH, H <sub>2</sub> O
B	Molecular sieve 13X	He	CO, CH <sub>4</sub>
C	Molecular sieve 13X	Ar	H <sub>2</sub>

在甲醇重組反應過程中使用氣相層析儀即時分析反應產生的氣體，可得到不同的分析圖譜，其中不同氣體分子的滯留時間及訊號強度可用於判斷氣體的種類和濃度。

## 五、BET (Brunauer -Emmett -Teller Surface Measurement )：

量測粒徑很小，比表面積很大之奈米或多孔材料，藉由簡單的步驟取得粒徑分布的相關資料，利用電子顯微鏡拍照、採樣，再做分布的分析，可辨視粒徑大小與形狀分布。

## 研究結果

### 壹、觸媒特性分析

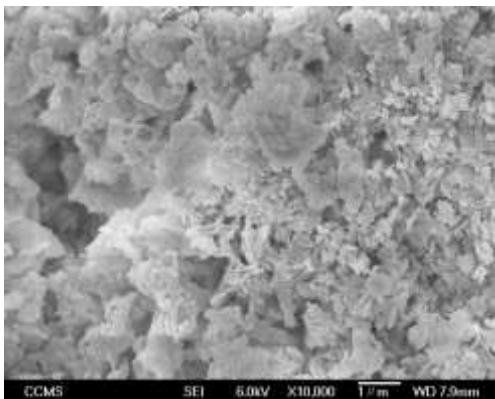
所製備的觸媒藉由 SEM、BET、XRD、TPR 來進行分析。

#### 一、CZA-F 觸媒檢測

##### 1. SEM (Scanning Electron Microscope)影像

(1)觸媒熱處理前在 SEM 底下之微觀形貌 ( $\times 10,000$ )：(如圖 3 所示)

(a) CZA-F 0.00025 M



(b) CZA-F 0.0005 M

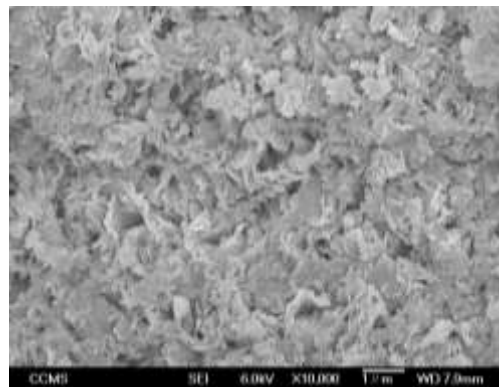
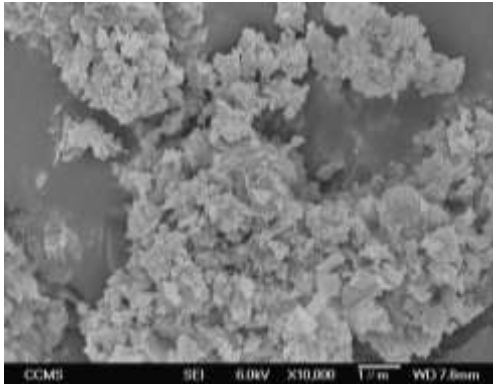


圖 3 (a)(b)(c)(d)

續下頁

(c) CZA-F 0.00075 M



(d) CZA-F 0.001 M

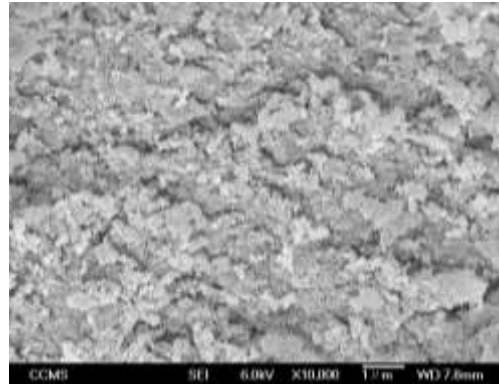
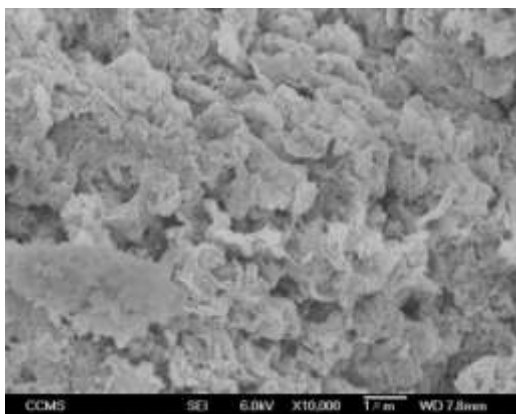


圖 3 (繼續)

熱處理前的觸媒為含有多成分之混合物(以錯合物居多)，在 SEM 底下的形貌顯得較無規則，多呈現顆粒狀或小塊狀，隨著 Fe 金屬莫耳濃度的增加，觸媒形態有變小的趨勢。

(2)觸媒經過 300 °C 熱處理後在 SEM 底下之微觀形貌 (×10,000)：(如圖 4 所示)

(a) CZA-F 0.00025 M



(b) CZA-F 0.0005 M

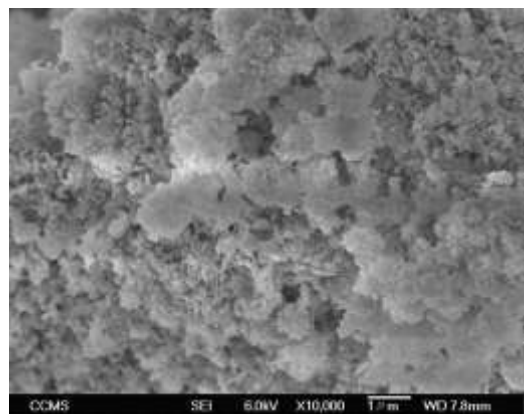
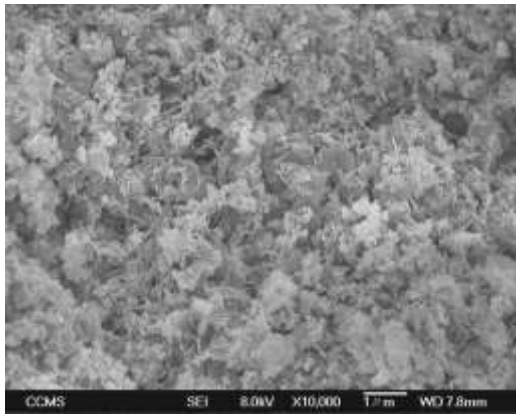


圖 4 (a)(b)(c)(d)

續下頁

(c) CZA-F 0.00075 M



(d) CZA-F 0.0010 M

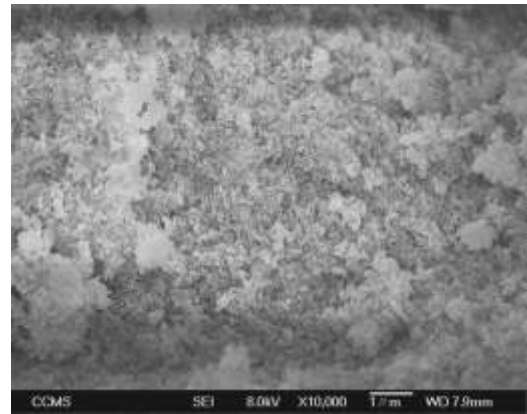


圖 4 (繼續)

在經熱處理後，觸媒的形貌皆轉為規則，Fe 濃度由低至高，粉體粒徑由大漸趨均勻而細小的片狀分佈。在較均勻的形態下，可能具有較高的觸媒表面積。因此我們進行 BET 測試以精確量化觸媒的比表面積。

2. BET (Brunauer -Emmett -Teller Surface Measurement)檢測(如圖 5 所示)

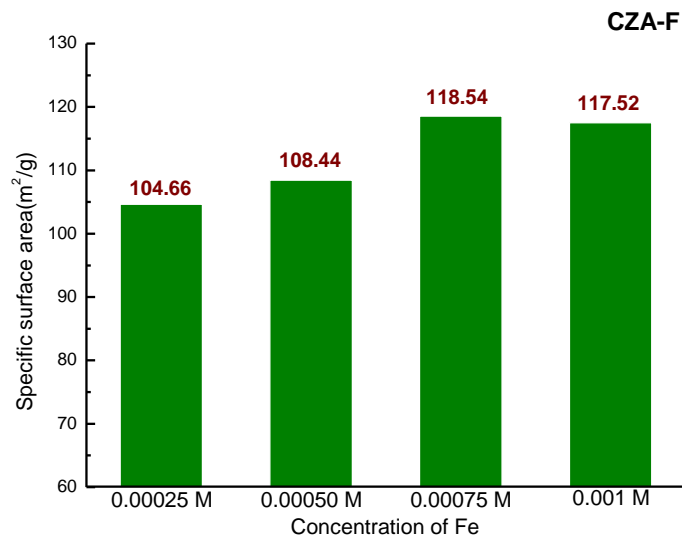


圖 5

在以 BET 測試的觸媒表面積中，隨著草酸亞鐵添加量的增加，觸媒的表面積呈現逐漸遞增而平緩甚而遞減的趨勢；在此測試中，Fe 濃度為 0.00075 M 時為最佳的條件。



### 3. XRD (X-ray Diffraction)圖譜(如圖 6 所示)

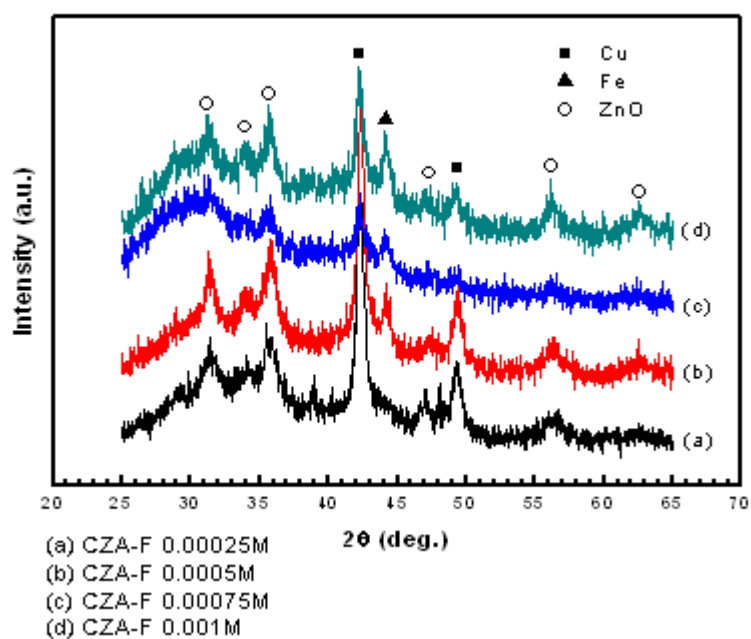


圖 6

此為 CZA-F 觸媒經熱處理且還原後的 X-ray 繞射圖譜，可得知 Cu、Fe 確實皆還原為金屬態，又因兩者在相圖中互不相融，可能鐵在甲醇重組製氫反應中，能幫助其分散。

### 4. TPR (Temperature Programming Reduction)檢測(如表 2 所示)

表 2

CZA-F Catalyst	Fe/Cu	Cu (M)	Fe (M)	CZA-F Catalyst	Fe/Cu	Cu (M)	Fe (M)
a	0.111	0.00225	0.00025	c	0.333	0.00225	0.00075
b	0.222	0.00225	0.00050	d	0.444	0.00225	0.00100

(1) TPR— 1st Reduction(如圖 7 所示)

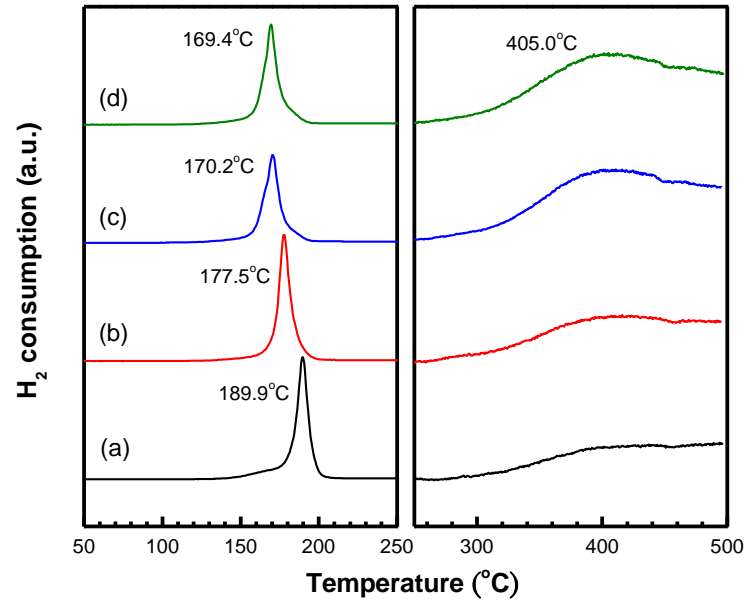


圖 7

由 TPR 第一次還原的圖譜來看，隨著 Fe 添加比例漸增，觸媒的還原溫度漸次下降，表示在 CZA 觸媒中添加  $\text{FeC}_2\text{O}_4$  作為 Fe 的來源確實具有使觸媒較易還原之功能。另外，在 CZA-F 觸媒的圖譜中可觀察到約 400 °C 左右有較平緩的峰，在 Cu/Fe 比例最高時尤為明顯，對照其他期刊之 Fe 的還原溫度，推測可能是 Fe 還原所致。

(2) TPR— 2nd Reduction(如圖 8 所示)

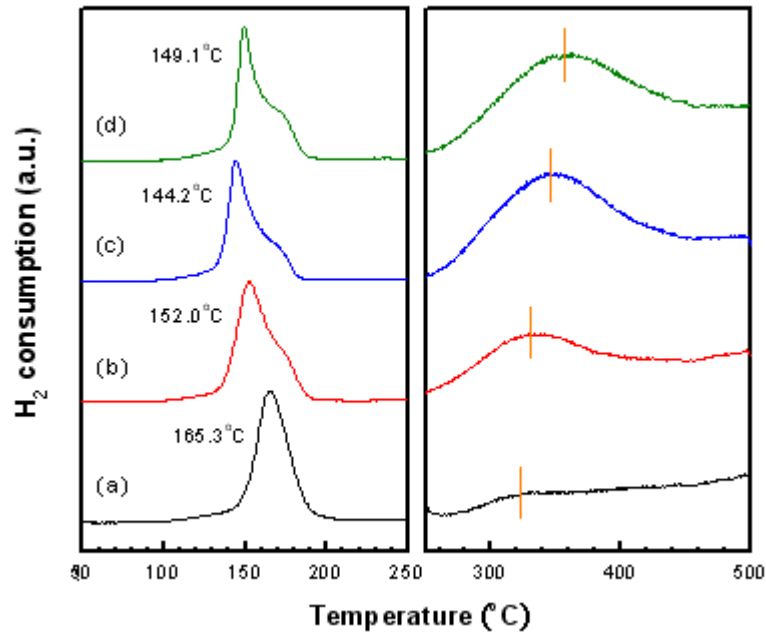


圖 8

在第二次還原中，CZA-F 觸媒的還原溫度均下降超過 20 °C，大致上仍呈現溫度遞減的趨勢；另外，Fe 在第二次還原的溫度與第一次比較下也均呈現還原溫度降低、區間較小的情形，且隨著 Fe 的莫耳百分率(mol%)增加，Fe 還原溫度有上升的情形，平均約在 340 °C 左右。

(3)分析：還原溫度之相對下降量對 Fe/Cu 之關係圖：(如圖 9 所示)

以 CZA-F(F= 0.00025 M)定為 0 點所作的關係圖如圖 1 所示，隨 Fe/Cu 的比值漸增，還原溫度下降量呈遞增而斜率漸趨平緩，表示當 Fe 的量漸增時，雖然仍能使觸媒的還原溫度降低，但其影響漸減；推測造成此現象的原因是由於 Cu 為主要進行催化的活性金屬，隨著 Fe/Cu 比值提升，Cu 比例相對減少，進而影響到還原活性。

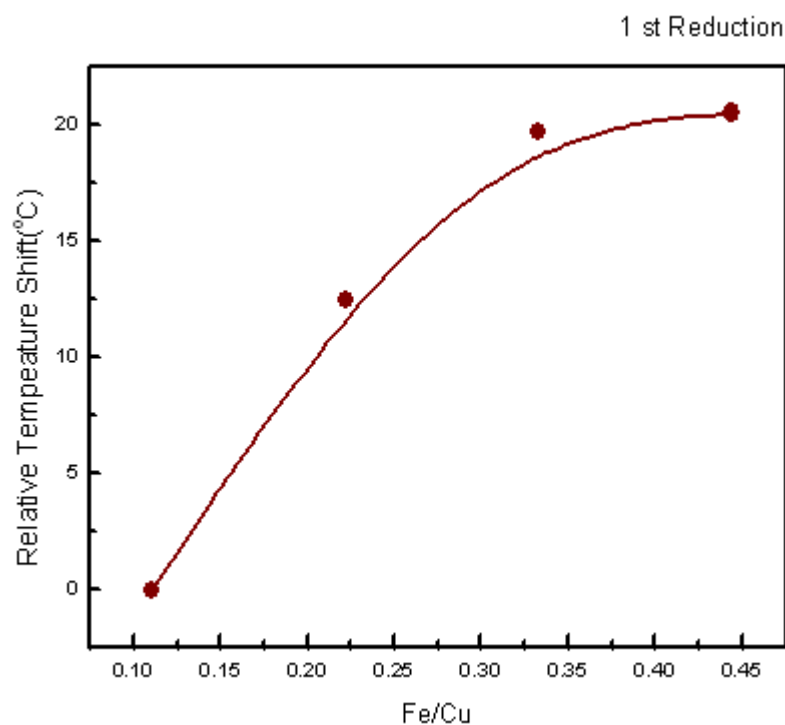


圖 9

#### 5. CZA-F 觸媒之最佳條件

在 BET 檢測中，當草酸亞鐵的莫耳濃度為 0.00075 M 時，該觸媒具有最高的比表面積。且此觸媒在 SEM、TPR 中均明顯較 CZA-F 0.00050 M 的條件為佳；雖然在 CZA-F 0.001 M 的條件中，TPR 的第一次還原溫度有小幅度的(0.8 °C)少於草酸亞鐵 0.00075 M 的條件，但由於銅為主要的催化活性金屬，添加鐵會導致 Cu 在觸媒中所含比例減少，因此我們經比較後，選擇草酸亞鐵濃度 0.00075 M 為 CZA-F 觸媒的最佳條件 (Fe/Cu = 0.33)。

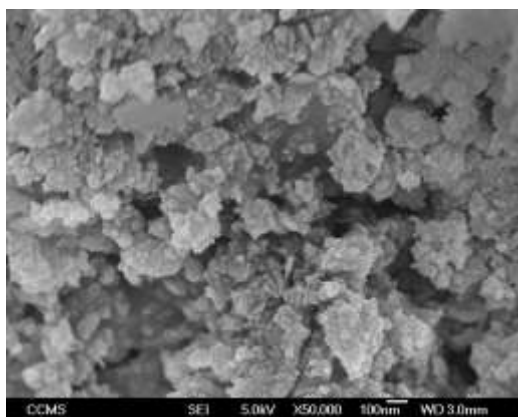
## 二、CFZA 觸媒檢測

### 1. SEM (Scanning Electron Microscope) 影像

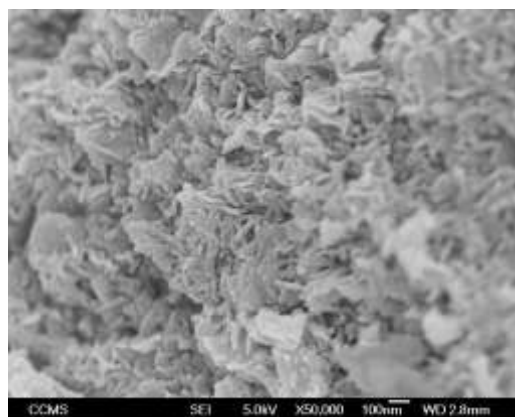
以下為觸媒經過熱處理後在 SEM 底下之微觀形貌 ( $\times 50,000$ )：(如圖 10 所示)

\*圖 10 中 CFZA 右側標示為 Cu/Fe 比例。(如：CFZA3015：Cu/Fe=30/15)

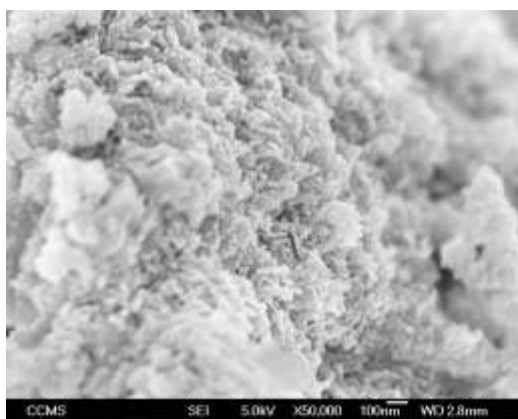
(a) CFZA 4401



(b) CFZA 4005



(c) CFZA 3510



(d) CFZA 3015

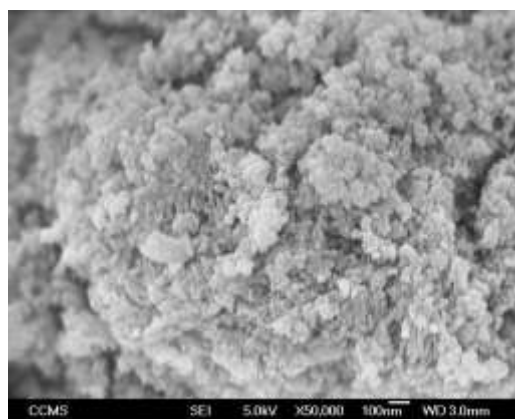


圖 10 (a)(b)(c)(d)

由圖 10 中可看出觸媒大致成顆粒狀聚集，隨著 Fe 在觸媒中的含量增加，並無顯著的規律性差異。

## 2. BET (Brunauer -Emmett -Teller Surface Measurement)檢測(如圖 11 所示)

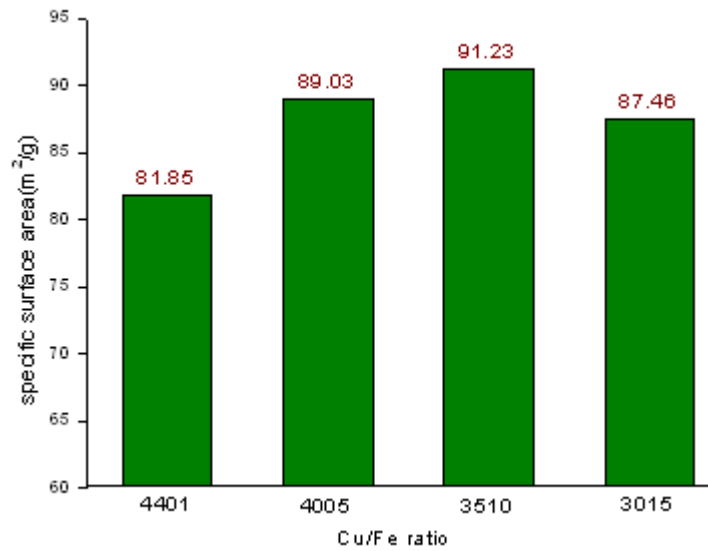
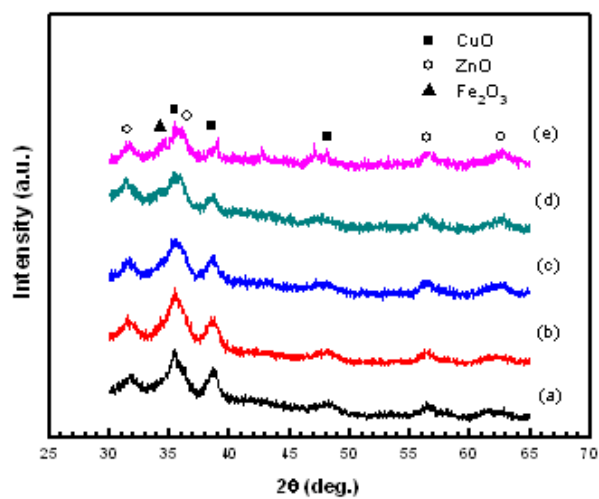


圖 11

隨著在銅鋅鋁觸媒中硝酸鐵的含量增加，觸媒的表面積亦如同添加草酸亞鐵呈現逐漸遞增而趨緩、進而至遞減；由此測試可推測在觸媒中添加鐵的含量應有一最佳條件，在 BET 觸媒測試中，最佳條件出現在 Cu/Fe 比例為 35/10 時。

## 3. XRD (X-ray diffraction)圖譜(如圖 12 所示)



\*CFZA SEM Images (a)CZA (b)CFZA4401 (c)CFZA4005 (d)CFZA3510 (e)CFZA3015

圖 12

此為 CFZA 觸媒經熱處理後的 X-ray 繞射圖譜，透過與標準圖譜對照之觸媒所含化合物如右上方所示，可得知在熱處理後觸媒大多以 Cu、Zn、Fe 之氧化物居多。且在 Fe 離子濃度較高之(e)、(d)圖中具有較明顯之  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  繞射峰。

#### 4. TPR (Temperature Programming Reduction)檢測

##### (1) TPR—— 1st Reduction(如圖 13 所示)

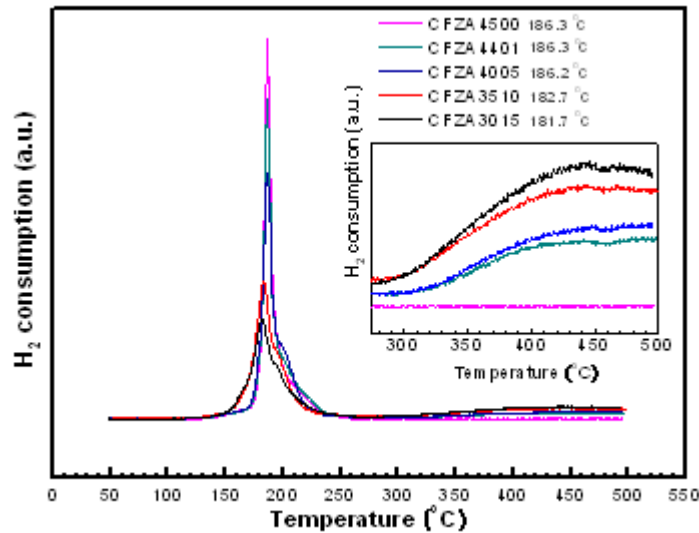
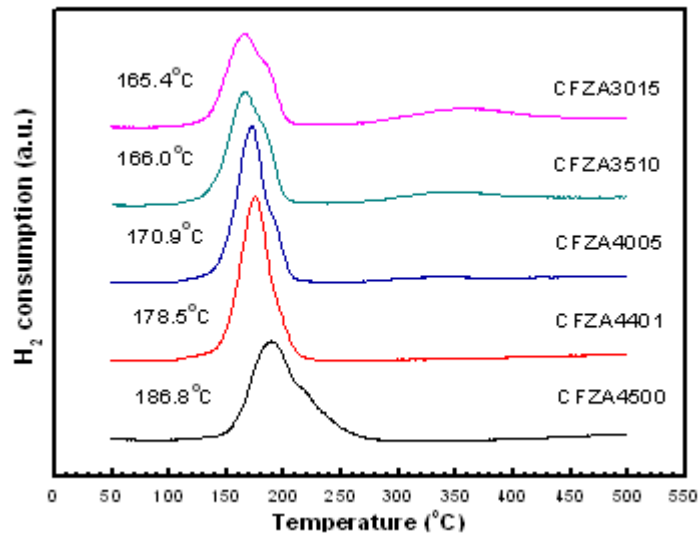


圖 13

在 CFZA 觸媒的第一次還原中，其還原溫度隨鐵所含比例的增加亦略呈減少的趨勢，還原峰亦漸趨寬而平緩。至於鐵則約於 420  $^{\circ}\text{C}$  開始還原，比 CZA-F 觸媒為高(405  $^{\circ}\text{C}$ )。

(2) TPR— 2nd Reduction (如圖 14 所示)



\*圖譜右側標示為 Cu/Fe 金屬離子濃度比，由下至上遞增，分別為 30/15、35/10、40/05、44/01、45/00，其中 45/00 未加硝酸鐵，為對照組。

圖 14

由圖 14 中可看出，隨著 Fe/Cu 比值增加，觸媒的還原溫度大致上呈逐漸下降的趨勢，表示當 Fe 在觸媒中的比例增加後，確實有助於觸媒的還原。

(3)還原溫度之相對下降量與 Fe/Cu 之關係圖：(如圖 15，表 3 所示)

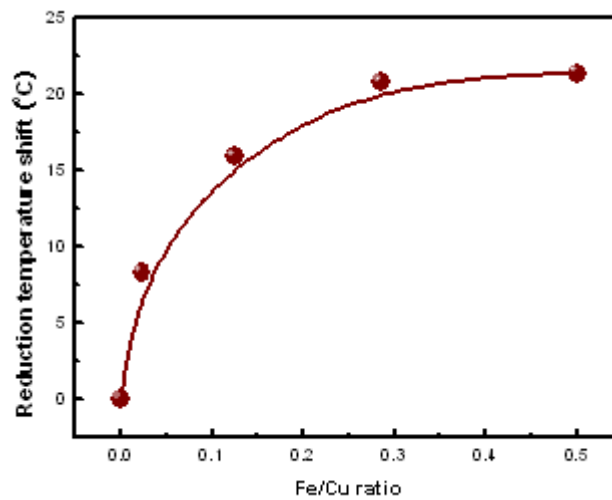


圖 15



表 3

Catalyst (Cu/Fe)	Fe/Cu	Cu (M)	Fe (M)	Catalyst (Cu/Fe)	Fe/Cu	Cu (M)	Fe (M)
4401	0.023	0.0022	0.00005	3510	0.286	0.00175	0.0005
4005	0.125	0.002	0.00025	3015	0.5	0.00150	0.000750

我們將對照組(Fe/Cu=0)設為 0 點，其餘數據相對於對照組作圖如下所示。隨著 Fe/Cu 比值增加，還原溫度之相對下降量斜率漸趨平緩，與 CZA-F 所呈現的結果相似。

### 5. CFZA 觸媒之最佳條件

在 BET 測試中，當 Cu/Fe 比例為 35/10 時，有最大的觸媒比表面積。並且在 SEM 影像、TPR 還原溫度都有不錯的表現，因此選定銅與鐵的比例在 35/10 時，為最佳的 CFZA 觸媒條件。

## 三、 CZA-F 觸媒與 CFZA、CZA 觸媒在基本特性上的比較

我們將 CZA-F 觸媒與未添加鐵的 CZA 觸媒比較，以了解添加鐵對觸媒的影響；另外，與 CFZA 觸媒探討不同鐵的添加來源對觸媒的影響。所有的 CZA-F 以及 CFZA 觸媒皆以最佳的反應條件來作相互比較(CZA-F 0.00075 M 以及 CFZA 3510)。

### 1. 觸媒在 SEM 底下之微觀形貌：(如圖 16 所示)



圖 16

由 SEM 圖 16 可看出 CZA 觸媒的粉體較加入鐵的兩種觸媒為大，而加入鐵的兩種觸媒中，CZA-F 觸媒呈現較細小而均勻的片狀。

2. BET (Brunauer -Emmett -Teller Surface Measurement)檢測：(如圖 17 所示)

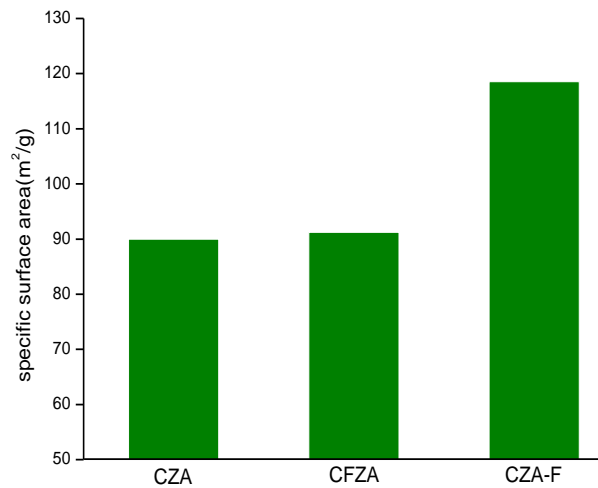


圖 17

在 CZA、CFZA 與 CZA-F 觸媒的表面積中，添加硝酸鐵與否似乎對銅的總表面積無明顯的影響，僅有微幅增加，推測應是由於鐵雖可協助其分散，但在銅總含量的減少下，觸媒表面積無明顯增加。至於 CZA-F 觸媒的比表面積則有巨幅增加(120 m<sup>2</sup>/g)，較原來 CZA 觸媒增加 30 m<sup>2</sup>/g 左右，顯示以草酸亞鐵作為鐵的添加來源確實對於觸媒的分散有顯著的影響。

3.在不同的鐵添加來源及各種 Fe/Cu 比例之下，觸媒比表面積的比較：  
(如圖 18 所示)

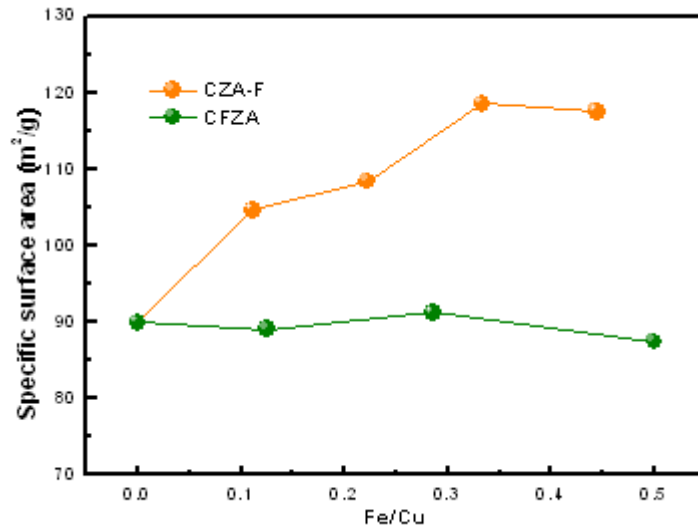


圖 18

由圖 18 中得知，CFZA 觸媒其表面積隨銅、鐵比例的增加並無顯著的改變；而在 CZA-F 觸媒的部分，隨著鐵所佔的比例增加，其表面積也隨之增加，最大值約出現在 120 m²/g 左右，顯示整體而言，加入草酸鐵後的 CZA-F 觸媒在比表面積上普遍較加入硝酸鐵的觸媒為佳。

#### 4. TPR (Temperature Programming Reduction) 檢測：(如圖 19 所示)

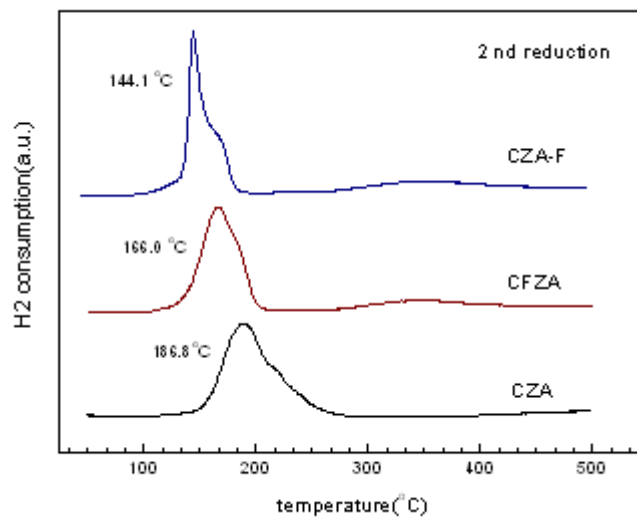


圖 19

圖 19 為三種觸媒在還原溫度上的比較，加入鐵的觸媒還原溫度明顯較原先的 CZA 觸媒減少許多，且添加鐵之觸媒其還原溫度的反應區間均較 CZA 小，其中以草酸亞鐵具有最小的還原溫度區間。表示在觸媒中添加鐵後，確實有助於降低觸媒的還原溫度，使反應較易進行。

## 貳、觸媒活性測試 (GC, Gas Chromatograph)

在測試前，需先將熱處理後的粉體透過還原反應使銅、鐵之氧化物還原成金屬 Cu、Fe，並使銅具有催化活性。(還原條件為在  $H_2/N_2 = 10\%$  的環境下持溫  $350^\circ C$ , 2 hrs)

一般而言，甲醇蒸氣重組反應多在  $250^\circ C$  的環境下進行，然而為測試觸媒在添加 Fe 後是否能使反應之穩定性有所提升，除  $250^\circ C$  外，我們將溫度提升到  $300^\circ C$  與  $350^\circ C$ ，以提供更嚴峻之反應環境。(理論上隨著反應溫度的提升，Cu 在高溫下的聚集現象也將更為顯著。)

### 一、CZA 觸媒在 $250^\circ C$ 與 $300^\circ C$ 環境下的反應情形:(如圖 20 所示)

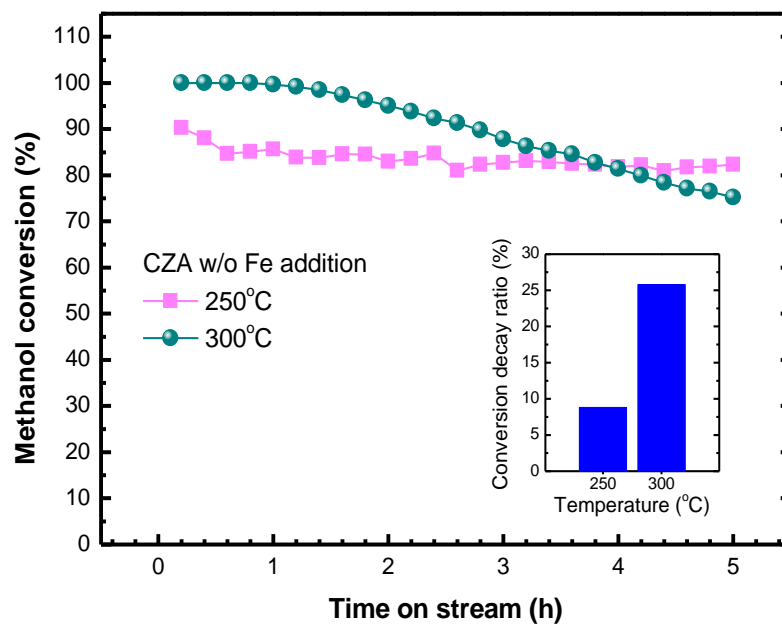


圖 20

在 250 °C 的環境下，CZA 觸媒所表現的甲醇轉換率(Methanol conversion)在五小時內由 90 %下降至 81.5 %，平均衰減程度為 1.6 %/hr。而在 300 °C 的環境下，觸媒的穩定性明顯下降，其平均衰減程度為 250 °C 條件的三倍以上(5.0 %/hr)，且遞減速率有逐漸增加的趨勢。表示 CZA 觸媒在高溫時之穩定性較差，產生嚴重的銅金屬聚集現象。

## 二、CZA、CFZA 與 CZA-F 觸媒在 300 °C 反應環境下的比較：

(如圖 21，表 4 所示)

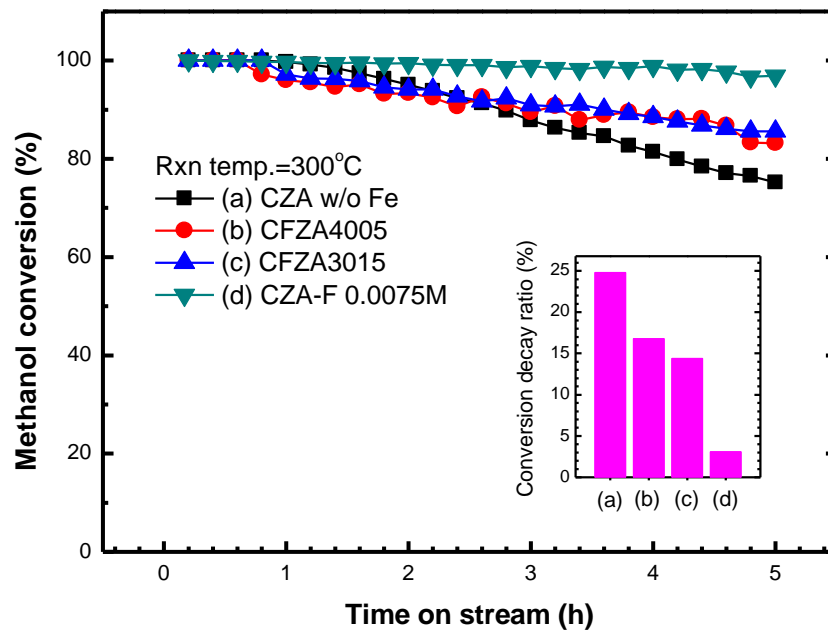


圖 21

表 4

Catalyst	Fe/Cu	Cu (M)	Fe (M)	Catalyst	Fe/Cu	Cu (M)	Fe (M)
(a) CZA	0.000	0.002	0.00000	(c) CFZA-2	0.500	0.00150	0.00075
(b) CFZA-1	0.125	0.002	0.00025	(d) CZA-F	0.333	0.00225	0.00075

在甲醇蒸氣重組反應中，CFZA-1(b)與 CFZA-2(c)的甲醇轉換率皆較未加 Fe 時來得穩定，其中 CFZA-2(c)濃度衰減率較 CFZA-1(b)為低，表示在相同條件下，當 Fe 之金屬莫耳濃度較高時擁有較好的穩定性，也意味著 Fe 的添加確實有助於觸媒的穩定性。

而 CZA-F 觸媒之甲醇轉換率在反應五小時後僅衰減 3 % 左右，平均衰減率為 0.5 %/hr，其表現較其它三者優異許多，因此我們決定將反應時間延長為 15 小時，反應溫度升高至 350 °C，藉以探討 CZA-F 觸媒的穩定性。

### 三、CZA-F 觸媒在 350 °C 下反應 15 小時的結果：(如圖 22 所示)

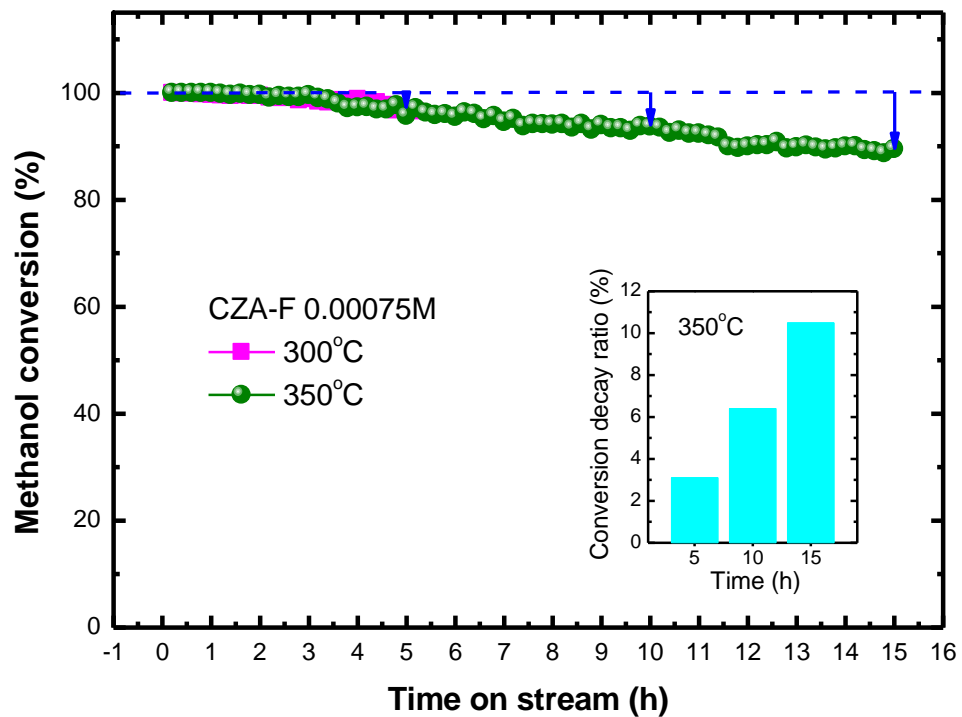


圖 22

1.在更高溫、嚴峻的條件下我們將反應時間拉長到 15 個小時，CZA-F 觸媒仍表現出相當高的穩定性。CZA 觸媒在 5 小時、300 °C 的反應下，甲醇轉換率自 100 %衰減為 75 %，而 CZA-F 觸媒在經過 15 小時、350 °C 的反應後，其甲醇轉換

率僅從 100 % 下降至 90 %，穩定性大幅提升。

2. CZA-F 觸媒在 300 °C 與 350 °C 環境下衰減的趨勢相差不大，更嚴峻的環境似乎沒有造成 Cu 嚴重的聚集現象。由此推論，Fe 在觸媒中確實協助了 Cu 的分散，使其不易聚集。

#### 四、CZA、CFZA 及 CZA-F 觸媒在產氫上的表現：

1. 氫氣產率隨時間變化關係圖(與產氫理論值的百分比) 如圖 23 所示：

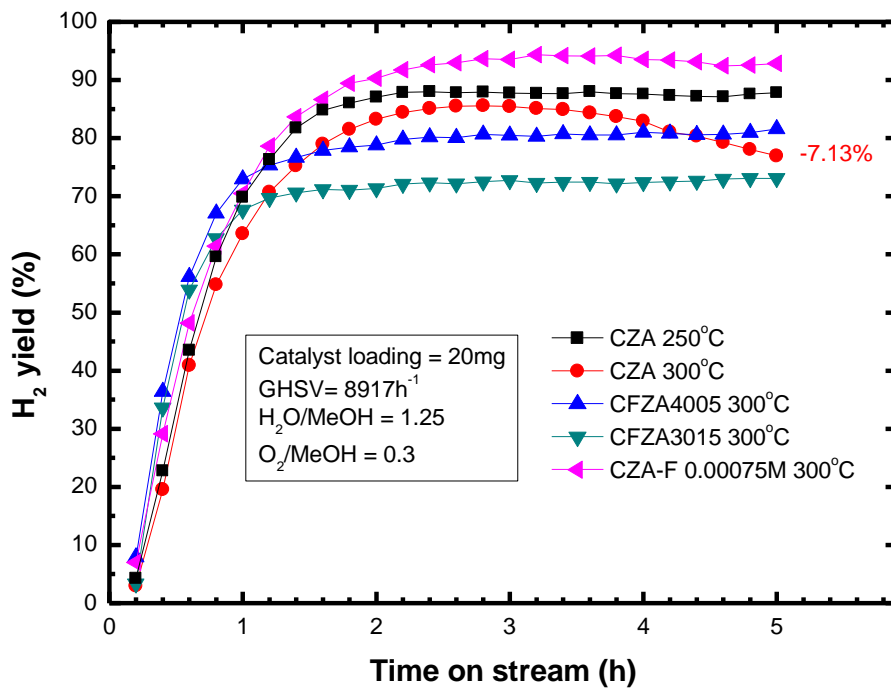


圖 23

2.不同條件的觸媒在氫氣產率上的比較(實際產值) 如圖 24 所示：

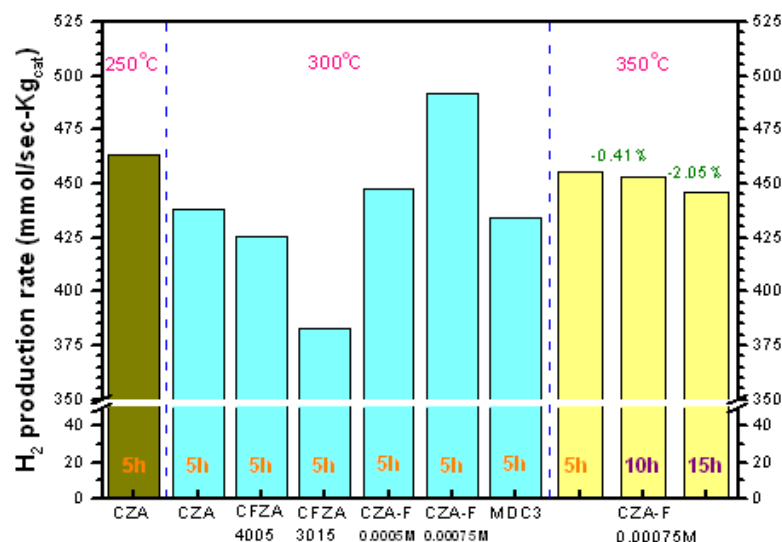


圖 24

在 300 °C 的條件下，添加 Fe 的觸媒皆在產氫效率上具有較高的穩定性，而 CZA 觸媒則隨時間的衰減幅度大，應是高溫環境造成了銅的聚集，使它的在催化過程中表面積明顯減少。但在氫產率的量值方面，CFZA 的平均產氫效率較 CZA 觸媒為低，可能是和 Cu 在觸媒中的含量相對減少有關，而 CZA-F 觸媒在 300 °C 下的氫產率則比其它觸媒高出許多，亦較商業上的 CZA 觸媒(MDC3)為高，且在 350 °C 的嚴峻環境下(圖表右側)，在 15 小時後僅衰減 2%，整體而言，CZA-F 觸媒呈現極高的產氫效率及穩定性。



## 結論

### 壹、在 CZA 觸媒中加入 Fe 具有最佳的 Fe/Cu 比值區間。

在 CFZA 觸媒中，當 Fe/Cu 比值在 0.29 左右為最佳反應條件；而在 CZA-F 觸媒中，其中最佳反應條件為 Fe/Cu 比值 0.33。

### 貳、在 CZA 觸媒中添加 Fe 的共同影響：

一、在 TPR 測試中，顯示添加鐵可使 CZA 觸媒在溫度較低的環境即可還原，反應較易進行。

二、在甲醇蒸氣重組反應中，添加 Fe 的 CFZA/CZA-F 觸媒具有比 CZA 觸媒更高的熱穩定性。

### 參、CZA-F 觸媒與其它觸媒比較下之優點：

一、由 BET 測試中可看出添加草酸亞鐵的觸媒其比表面積明顯大於其他兩者。

二、在 TPR 的還原溫度上，其還原溫度較其他兩者皆低(約 20 °C)，表示 CZA-F 觸媒能在較低的溫度區間即可還原，反應較易進行。

三、在甲醇蒸汽重組反應中，CZA-F 觸媒的效率、穩定度的表現皆優於 CZA/CFZA 觸媒。

四、在 GC 測試中，即使在 350 °C，15 hrs 的嚴峻環境下，CZA-F 觸媒表現出極佳的熱穩定性。

## 未來展望

據現階段研究，CZA 觸媒中添加草酸鐵作為 Fe 的來源在反應中表現出相當高的熱穩定性，為極具潛力之研究對象。且以不同化合物做為 Fe 的加入來源導致相當不同的結果。如果能在未來針對鐵的比例與草酸亞鐵做更深入的探討，找出其進一步的相關機制或關係，必能大幅提升銅系觸媒的穩定性與整體效能。

## 參考資料

- [1] T. Shishido, Y. Yamamoto, H. Morioka, K. Takaki, K. Takehira, 2004, Active Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared by homogeneous precipitation method in steam reforming of methanol, Applied Catalysis A, 263, 249-253
- [2] A. P. Tsai, M. Yoshimura, 2001, Highly active quasicrystalline Al-Cu-Fe catalyst for steam reforming of methanol, Applied Catalysis A, 214, 237-241
- [3] I. Herrmann, et al., Preparation and structure-analysis of heat treated Co- and Fe-porphyrines as cathode catalysts for H<sub>2</sub>-PEM-FCs
- [4] Roberto J. Candal, Alberto E. Regazzoni, Miguel A. Blesa, 1992, Precipitation of Copper( II ) Hydrous Oxides and Copper( II ) Basic Salts, J. MATER. CHEM., 2(6) 657-661
- [5] Galo J. A. A. Soler-Illia, Roberto J. Candal, Alberto E. Regazzoni, Miguel A. Blesa, 1997, Synthesis of Mixed Copper—Zinc Basic Carbonates and Zn-Doped Tenorite by Homogeneous Alkalinization, Chem. Mater., 9, 184-191
- [6] Tetsuya Shishido, Yoshihiro Yamamoto, Hiroyuki Morioka, Katsuomi Takehira, 2007, Production of hydrogen from methanol over Cu/ZnO and Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared by homogeneous precipitation: Steam reforming and oxidative steam reforming, Journal of Molecular Catalysis A, 268, 185–194

## 評語

使用銅系觸媒還原甲醇產生氫氣的研究，構想新穎且符合綠色能源的世界潮流，實驗數據詳實，研究結果顯示值得持續開發。建議對合成出的觸媒材料作進一步的分析鑑定。