

[研究成果報導]

尖端奈米複合觸媒應用於微型甲醇重組反應器之研究

台灣大學凝態中心 林麗瓊 林彥谷

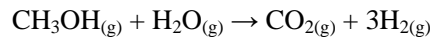
一、前言

能源工程及環境保護是關係二十一世紀人類文明發展的重要課題。燃料電池是具有潛力的綠色發電工具，目前廣獲各國重視，預計可成為二十一世紀的重要能源裝置。燃料電池可視為一種綠色環保發電機，它可以將化學能連續的直接的轉換成電能。其發電效率較一般傳統發電方式高且具備污染低、噪音小、機動性高等優點，所以在未來的能源供應角色上相當重要[1]。質子交換膜型燃料電池中使用的燃料為氫氣和氧氣，氧氣可取自大氣，而氫氣可取自碳氫化合物，故此種燃料電池可說是完全零污染。但氫氣的供應都會出現儲存不易、填充不易和安全性等問題，因此利用碳氫化合物藉由重組反應產生高濃度氫氣的特點作為燃料電池氫氣的來源，為解決這些問題的最佳方法[2]。而在碳氫化合物當中，甲醇具含硫量低、重組反應溫度低、儲存與運輸容易等優點，所以我們選擇甲醇重組器當作我們研究的方向[3]。重組器是製造氫氣的重要機構，其燃料經過重組器觸媒催化反應後，便會產生氫氣以及一些化學物質，將所產生的氫氣供給燃料電池使用。對於重組氣目前最重要的課題在於如何縮小體積、降低成本及提升效率等方面[3, 4]。近年來本研究團隊以所擅長的奈米材料系統為基礎，在低成本與大面積的考量下，靈活應用各種的奈米化學或電化學合成技術，來製備多樣化的奈米複合催化觸媒於我們自製的燃料電池[5, 6]與微型重組反應器內，以適合於新興能源（甲醇重組反應產氫）之可攜帶式應用[7-9]。

二、甲醇重組反應原理

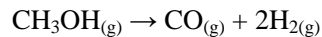
一般甲醇重組器主要有三種反應方法來進行甲醇重組反應產氫，分別是蒸氣重組法(steam reforming)、部分氧化重組法(partial oxidation)以及自發熱重組法(autothermal reforming) [2]。首

先，蒸氣重組法是將甲醇燃料與水蒸氣混和後進入反應器，直接與觸媒反應產生氫氣與二氧化碳，此為吸熱反應。反應式可表示為



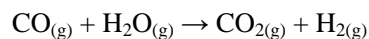
$$\Delta H_{298} = 49.5 \text{ kJ/mole}$$

此反應溫度介於 250 至 300°C 之間，其中 1 莫耳的甲醇理論上可反應產生 3 莫耳的氫氣，但由於蒸氣重組法為吸熱反應，因此於反應過程中需額外提供反應進行所需的熱量，故相當耗能。實際上此反應式乃由兩個連續反應所組成，第一個為吸熱反應的甲醇分解反應(methanol decomposition reaction)其反應式如下



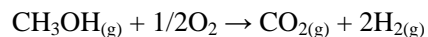
$$\Delta H_{298} = 90.65 \text{ kJ/mole}$$

第二個則為放熱反應的水氣轉移反應(water-gas shift reaction)其反應式如下



$$\Delta H_{298} = -41.16 \text{ kJ/mole}$$

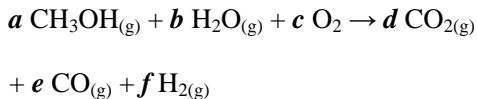
其中甲醇分解反應為整個反應的速率決定步驟。接著，部分氧化重組法乃將甲醇燃料與少量氧氣混和後進入反應器，直接與觸媒反應產生氫氣與二氧化碳，此為放熱反應。反應式可表示為



$$\Delta H_{298} = -192.2 \text{ kJ/mole}$$

此反應所放出來的熱量，即可不需要額外對重組氣加熱便能維持重組反應時所需要的溫度，但氫氣的產量卻相對大幅減少，尤其會因為甲醇燃燒反應不完全導致大量的一氧化碳與積碳問題產

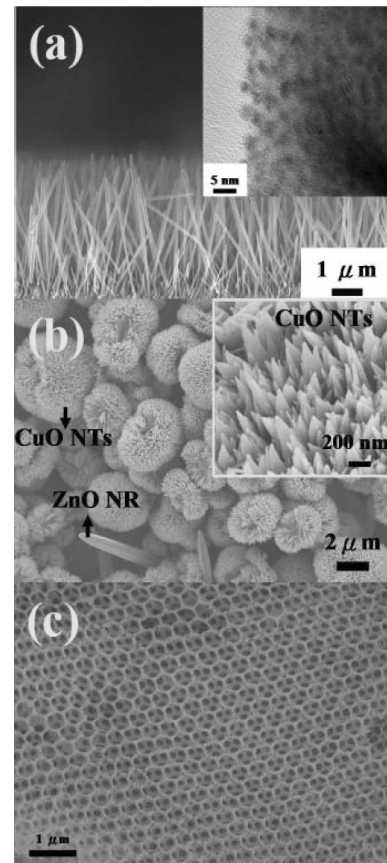
生。因此爲了提昇整體反應效率，於是衍生出所謂自發熱重組法，即結合蒸氣重組法與部分氧化重組法的優點。自發熱重組法乃利用部分氧化重組反應的高度放熱特性維持反應器溫度或加熱反應器，藉此亦能提供蒸氣重組反應所需要的熱量。如果進料比例調配適當不但完全不需依靠外界加熱來維持反應溫度，並且能得到高產量與高濃度的氫氣。反應式可表示爲



a~f 爲莫耳數。反應產生的氣體中，除了氫氣與二氧化碳外，還包含少量的一氧化碳出現；此少量的一氧化碳卻會毒化燃料電池的電極，造成電池效能與壽命降低。故如何有效降低一氧化碳的產生量，乃是研究甲醇重組反應產氫的重大課題之一。在高甲醇轉換率、高氫氣產生率與低一氧化碳生成率之目標下，本研究團隊已針對異質奈米結構、表面改質與添加促進劑(promoter)等重大課題，著手進行重組器的觸媒催化效能與特性之研究探討[7-12]。

三、探討異質奈米結構、表面改質與添加促進劑對甲醇重組反應產氫之影響

本研究團隊經由控制重組反應觸媒之奈米結構，研發符合甲醇重組反應及觸媒特性要求之催化觸媒。過去，本研究團隊已成功研發出多種不同型態以金屬銅-氧化鋅爲主體的異質奈米結構作爲催化觸媒，分別爲奈米銅粒子／氧化鋅奈米棒之奈米複合材料、微波活化氧化銅奈米針尖／氧化鋅奈米棒之奈米複合材料以及氧電漿活化氧化銅-氧化鋅之反蛋白石複合結構，如圖一所示[7-9]。我們藉由控制材料之合成及奈米結構，建立奈米結構與其催化化學活性及電子結構之關係，已成功掌握奈米結構催化觸媒之活性、選擇性及穩定性。以奈米銅粒子／氧化鋅奈米棒之奈米複合系統爲例，我們利用氧化鋅奈米棒爲承載體，以提高催化觸媒奈米金屬銅粒子之負載及分散度。同時，我們經過分析研究發現，於奈米銅粒子／氧化鋅奈米棒之奈米複合系統中，有很明顯的微應變產生以及金屬銅的電子結構顯著的被修飾，造成奈米銅粒子-氧化鋅奈米棒間



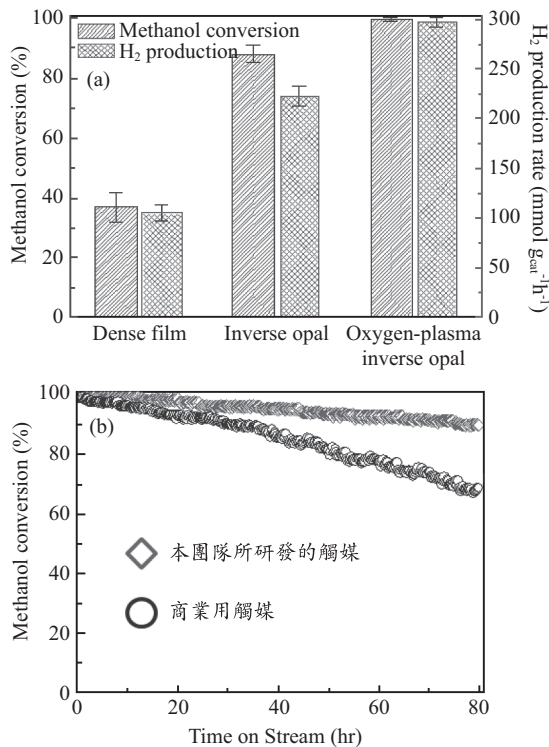
圖一 不同型態的異質奈米結構，分別為(a)奈米銅粒子／氧化鋅奈米棒之奈米複合材料(b)氧化銅奈米針尖／氧化鋅奈米棒之奈米複合材料(c)氧化銅-氧化鋅之反蛋白石複合結構[7-9]

存在強烈的交互作用，進而提昇甲醇重組反應的催化活性與穩定性。另外，爲了提高催化觸媒的整體反應表面積，本研究團隊首度發展氧化銅-氧化鋅之反蛋白石複合結構作爲催化觸媒，藉由控制合成反蛋白石複合結構之孔洞大小，來調控其對反應物交互作用之能力，以提昇重組催化觸媒之利用率及活性。

近年來，本研究團隊亦研發多種表面改質技術於重組催化之觸媒，如微波輻射和表面電漿等處理法，藉以修飾催化觸媒的電子結構，並改善觸媒表面催化特性，進而發展高活性與高穩定性之重組催化觸媒[8, 9]。其中，微波輻射處理法已被證明有明顯改善甲醇重組反應之催化性能的效果。微波加熱和傳統高溫爐加熱相較，具有即時穿透、加熱速度快、作用時間短及節省能源等優點。根據我們的研究發現，微波輻射會誘導氧

表一 比較多種添加促進劑對甲醇重組反應產氫之影響[10]

Catalyst	Composition					S_{BET} (m^2/g)	S_{Cu} (m^2/g)	Dispersion (%)	Methanol Conversion (%)	H_2 ($mmol/sec-Kg_{cat}$)	TOF (s^{-1})	Selectivity (%)	
	Cu	Zn	Al	Ce	Zr							CO_2	Co
CZA	45	45	10			78.5	24.3	10.2	90.1	198.9	0.33	98.7	1.3
CZAC	45	45	5	5		83.6	28.5	11.4	91.5	217.2	0.31	99.1	0.9
CZACZ	45	45	5	2.5	2.5	81.3	29.1	11.8	90.7	213.5	0.30	99.1	0.9
CZC	45	45		10		81.5	29.9	12.5	93.3	238.6	0.32	99.2	0.8
CZCZ	45	45		5	5	82.8	30.7	13.1	95.9	244.1	0.32	99.3	0.7

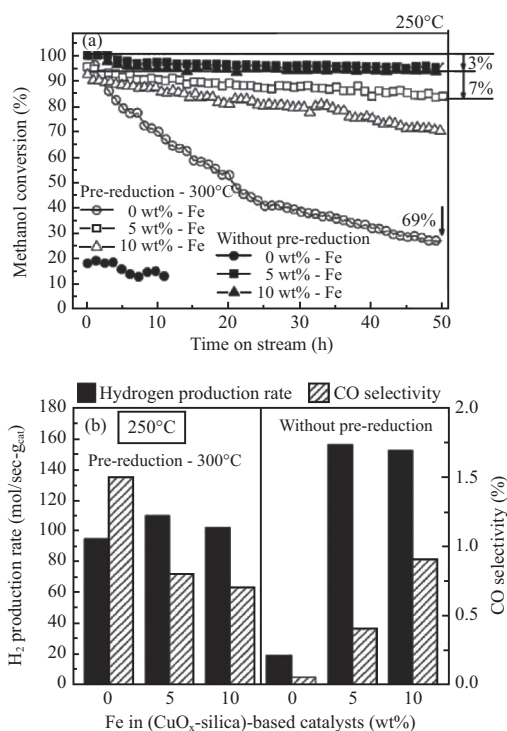


圖二 利用氧電漿活化氧化銅-氧化鋅之反蛋白石複合結構進行甲醇重組反應所得到的(a)催化性能與(b)反應穩定性[8]。很明顯地，相較於商業用觸媒，本團隊所研發的觸媒在長時間操作下擁有更加優良的催化穩定性（如圖 b 所示）

化銅／氧化鋅界面處有缺陷形成（即微應變），進而影響到催化觸媒的電子結構變化，導致氧化銅-氧化鋅間存在強烈的交互作用。此原因可歸咎於在我們操作的頻率範圍下，只有氧化銅會吸收微波能量，加上微波本身選擇性加熱的特性，造成氧化銅-氧化鋅間的交互作用更加劇烈。因此相較於一般的熱退火處理，微波處理對於觸媒有較高的催化活性。另一方面，表面電漿處理也

是本實驗室所擅長的材料表面處理技術之一。本研究團隊首先引入表面氧電漿處理法於重組催化之觸媒進行表面結構的修飾，研究結果顯示表面氧電漿處理容易誘導催化觸媒產生高濃度的氧空位，更進一步地提升了甲醇重組反應的催化性能，即可於更低重組溫度下(230°C)達到接近完全甲醇轉換率、高氫氣產生率、低一氧化碳生成率與出色的穩定性，如圖二所示[8]。

添加促進劑對甲醇重組反應產氫之影響是另一個值得研究探討的課題，傳統上最著名的範例即以氧化鋁作為促進劑對甲醇重組反應產氫有極正面幫助[13]。由於氧化鋁既可作為載體，也是促進劑組成之一。因此氧化鋁的添加能提昇奈米銅粒子的分散性，進而促進金屬銅粒子的催化性質，同時氧化鋁本身的比表面積亦會影響銅粒子觸媒的催化作用。過去，本研究團隊已成功研發出多種不同促進劑，藉以提昇甲醇的轉換率與氫氣的產生率[10]。舉例來說，我們添加氧化鈣或氧化鋅作為促進劑，除了提高催化觸媒的表面積外，氧化鈣本身為優良的導氧離子物質，有助於反應過程中晶格氧的傳遞，氧化鈣能提供大量內部的晶格氧到反應過程中消耗的表面氧進行快速補充，可以有效降低一氧化碳的生成；而氧化鋅的添加則能有效地協助吸附在金屬銅表面上的甲醇分子進行脫附反應，因此同時添加氧化鈣和氧化鋅作為促進劑的確大大提昇整個甲醇重組反應的效能，如表一所示[10]。值得一提，當時參與研究的人員之一蘇意涵（當時為北一女高二生），以本研究成果於當年度美國英特爾國際科展競賽中脫穎而出，獲得化學科首獎與化學科一等獎的肯定，最後更一舉拿下大會最高榮譽「英特爾青年科學家獎」，成為該獎項十年來，第二位獲獎的亞洲學生（實為台灣本土栽培的第



圖三 以氧化鐵為添加促進劑對甲醇重組反應產氫之影響[12]

一人)。最近，本研究團隊又成功研發出以氧化鐵為促進劑，能有效提高甲醇重組反應的催化活性與穩定性[11, 12]。研究結果發現緊鄰金屬銅的氧化鐵會部分覆蓋金屬銅顆粒表面，並與金屬銅顆粒產生交互作用，而修飾金屬銅表面上的電子狀態。氧化鐵不但會提供氧給吸附在金屬銅上的一氧化碳藉以提高一氧化碳氧化，同時氧化鐵也能作為屏蔽的能障，降低長時間高溫反應下金屬銅顆粒易發生聚集的可能性，以獲得甲醇重組反應良好的穩定性，如圖三所示[12]。

對於氫燃料電池的甲醇重組反應產氫議題，近年來本研究團隊已成功地將豐碩的成果發表於多篇著名國際期刊(*Angew. Chem. Int. Ed.*; *J. Mater. Chem.*; *Chem. Commun.*)。然而，甲醇燃料到底如何與這些新型奈米觸媒的交互作用，仍然需要進一步分析了解。因此未來我們即將與美國亞岡國家實驗室攜手合作，期待藉由該研究團隊所提供之 *in-situ* X 光吸收光譜，研究我們所開發出新型的奈米催化觸媒於重組反應中其電子結

構的及時變化，便於了解新型奈米觸媒的動態催化特性。

參考文獻

- [1] O. Erdinc and M. Uzunoglu, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **14**, 2874 (2010).
- [2] Z. Y. Deng, J. M. F. Ferreira and Y. Sakka, *J. Am. Ceram. Soc.*, **91**, 3825 (2008).
- [3] D. R. Palo, R. A. Dagle and J. D. Holladay, *Chem. Rev.*, **107**, 3992 (2007).
- [4] J. D. Holladay, Y. Wang and E. Jones, *Chem. Rev.*, **104**, 4767 (2004).
- [5] C. L. Sun, L. C. Chen, M. C. Su, L. S. Hong, O. Chyan, C. Y. Hsu, K. H. Chen, T. F. Chang and L. Chang, *Chem. Mater.*, **17**, 3749 (2005).
- [6] C. H. Wang, H. Y. Du, Y. T. Tsai, C. P. Chen, C. J. Huang, L. C. Chen, K. H. Chen and H. C. Shih, *J. Power Sources*, **171**, 55 (2007).
- [7] Y. G. Lin, Y. K. Hsu, S. Y. Chen, Y. K. Lin, L. C. Chen and K. H. Chen, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **48**, 7586 (2009).
- [8] Y. G. Lin, Y. K. Hsu, S. Y. Chen, L. C. Chen and K. H. Chen, *J. Mater. Chem.*, **20**, 10611 (2010).
- [9] Y. G. Lin, Y. K. Hsu, S. Y. Chen, L. C. Chen and K. H. Chen, *J. Mater. Chem.*, **21**, 324 (2011).
- [10] Y. K. Lin, Y. H. Su, Y. H. Huang, C. J. Hsu, Y. K. Hsu, Y. G. Lin, K. H. Huang, S. Y. Chen, K. H. Chen and L. C. Chen, *J. Mater. Chem.*, **19**, 9186 (2009).
- [11] C. C. Li, R. J. Lin, H. P. Lin, Y. K. Lin, Y. G. Lin, C. C. Chang, L. C. Chen and K. H. Chen, *Chem. Comm.*, **47**, 1473 (2011).
- [12] C. C. Li, Y. W. Chen, R. J. Lin, C. C. Chang, K. H. Chen, H. P. Lin and L. C. Chen, *Chem. Comm.*, **47**, 9414 (2011).
- [13] Y. Choi and H. G. Stenger, *J. Power Sources*, **142**, 81 (2005).