

行政院原子能委員會  
委託研究計畫研究報告

以熔岩纖維製備微孔網狀觸媒應用於產氫製程

**Preparation of micro-fiber mesh of slag catalyst used in hydrogen  
production**

計畫編號：992001INER023

受委託機關(構)：國防大學理工學院

計畫主持人：葛明德

核研所聯絡人員：王多美

聯絡電話：0935545169

E-mail address：mingderger@gmail.com

報告日期：11月23日

## 目錄

中文摘要.....	1
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>2</b>
<b>壹、計畫緣起與目的.....</b>	<b>3</b>
<b>貳、研究方法與過程.....</b>	<b>14</b>
2.1 研究方法 .....	14
2.2 實驗流程 .....	15
2.3 實驗藥品 .....	17
<b>參、主要發現與結論.....</b>	<b>18</b>
3.1 熔岩纖維/奈米貴金屬粒子複合材料之製備 .....	18
3.2 改質熔岩纖維/奈米貴金屬粒子複合材料之製備 .....	26
3.3 熔岩纖維產氫效率之檢測 .....	39
<b>結論.....</b>	<b>47</b>
<b>肆、參考文獻.....</b>	<b>48</b>

## 中文摘要

本研究主要探討化學法方式於熔岩纖維材料上製備奈米貴金屬粒子，並進一步探討研究其特性，研究藉由化學改質或表面吸附之方式控制熔岩纖維之表面特性，藉此增加奈米貴金屬於熔岩纖維之附著比例，更藉由控制金屬離子之濃度與還原劑之比例控制金屬觸媒之粒徑大小，進而於熔岩纖維上製備出含有不同粒徑大小熔岩纖維/觸媒粒子之複合材料。熔岩纖維/觸媒粒子之複合材料進一步可藉由 GC-MS 檢測乙醇產氫後反應物之濃度，藉此探討觸媒於乙醇產氫之影響，本研究檢測之儀器包含 SEM、TEM 檢測奈米粒子於熔岩纖維擔體之粒徑大小與型態，利用 ICP 檢測米粒子之濃度，利用 XRD 檢測奈米粒子之結晶特性，藉此可比對出熔岩纖維製備微孔網狀觸媒於乙醇產氫之特性與影響。

## **Abstract**

This study focused on both preparation and property of nanoparticles on micro-fiber mesh of slag substrates for hydrogen production process by chemical method. In order to control the particles size and increase the ratio of nanoparticles on micro-fiber mesh of slag, that can do both modify micro-fiber mesh of slag and control the ratio of ion concentration and reducing agent under reaction. The effect of the fiber/nanoparticles composite for hydrogen production process was studied by GC-MS measurement. The particles size and morphology on micro-fiber mesh of slag were analyzed by SEM and TEM measurement. The concentration of particles was detected by ICP measurement. The crystalline of nanoparticles was characterised by XRD measurement. The effect and characteristic of micro-fiber mesh of slag catalyst for hydrogen production process was demonstrated by these study.

## 壹、計畫緣起與目的

隨著科技不斷的進步，人類對能源之需求也日益增加，雖然目前全球 80% 的能源源自化石燃料，但隨著石化燃料不斷消耗，隨之也將面臨能源枯竭之問題。因此，現今許多取代能源之開發成為研究之重要議題。此外，石化燃料也產生許多環境污染之問題，所以新的取代能源之開發更應該以此為前提加以研究，以延續人類之未來。研究顯示，氫能是目前理想的潔淨能源之一，也是重要的化工原料，例如在加氫反應（煤的液化和汽化、重油的重組等）、阻氧劑、內燃機燃料、冷劑製造等方面都大量使用。以相同重量而言，將氫使用於內燃機，可獲得比一般碳氫化合物燃料更高的效率，還能具備零排放的優異性能[1]。由於，一般內燃機作功會受礙於卡諾循環（Carnot Cycle）的限制，效率難以突破 30%；但是，燃料電池將氫氣適當的運用，卻可獲得 40% ~ 60% 的化學能—電能轉化效率[2]，二者能量轉換比較如圖 1.1 所示。

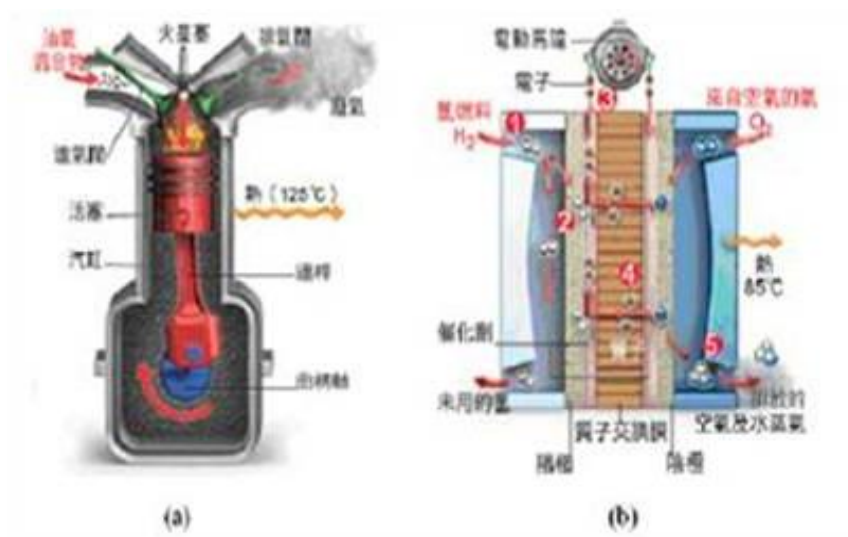


圖 1.1 能量轉換示意圖：(a)內燃機；(b)燃料電池

近年來，由於質子交換膜燃料電池(PE MFC)技術的突破，高效燃料電池動力車已陸續出現，隨著技術不斷發展，氫能的應用範圍必將不斷擴大，所以氫能開發不僅解決能源之問題，更意涵著科技進步之重大意義。

氫是結構最簡單的原子，只有一個帶正電的質子和一個帶負電的電子，宇宙大霹靂瞬間最先形成的原子就是氫，因此它仍然充斥在宇宙間，估計占有 90% 的原子數及 75% 的質量。在地球上，氫是含量僅次於氧和矽的元素，但並沒有游離的氫氣存在。目前全球氫氣年產量約 5,000 億立方米，主要的用途包括生產氫氣供肥料的製造、不飽和油的氫化、焊接、生產鹽酸，冶金還原等。現今氫氣主要之來源是由水蒸氣和碳氫化合物反應而得，如美國每年約生產 900 萬噸的氫(分子)，其中 95% 則來自於此。另一種生產方法是碳氫化合物(以甲烷為主)的氧化，由於需要純氧，所以成本較高。

上述兩種方法都會產生大量的二氧化碳，造成溫度效應的環保問題。最後一種方式是“電解水”，此方式雖然較為簡單，但缺點是耗電量太大。因為生產一公斤的“電解水”，其氫氣所要消耗的電量為 32.9 度[4]，不符合現今環保節能的議題。而製造氫氣的原料很多，如天然氣、乙醇、甲醇或輕油等碳氫化合物[5-7]，但是，除乙醇外，均脫離不了對石化燃料的依賴，所以這幾年生化燃料(Bio-fuels)成大家努力研究的目標[8,9]。

乙醇是一種生化燃料，可藉由醱類發酵而大量製造，且乙醇是真正可再生的氫能貯存介質，因此乙醇催化製氫的研究需要更多的重視。生物質在生長的過程中可吸收大量的二氧化碳，雖然乙醇生產、製氫也會釋放二氧化碳，但整個過程如同一個碳循環如圖 1.2。

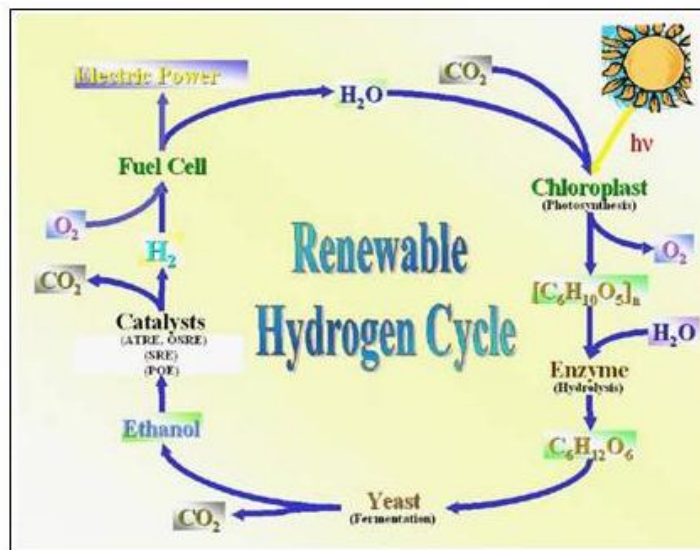


圖 1.2 生物質貯存太陽能轉化電能循環圖

相較之下，乙醇產氫過程不像使用化石燃料生產甲醇製氫，會將億萬年前已被固定的含碳化合物（庫存在地底的碳源），又再度以二氧化碳的形式釋放至大氣導致環境污染。因此，利用甲醇製氫或甲醇直接燃料電池應用並無法避免加速化石燃料的耗盡和溫室效應持的惡化。因此，乙醇毒性極低、不含易使燃料電池續鉑電極毒化的硫且容易貯存及運輸的特性。故由乙醇進行催化製氫，將是一種極具潛力的方法。

乙醇催化製氫的途徑包含直接分解（Ethanol Decomposition，ED）、部分氧化（Partial Oxidation of Ethanol，POE）、蒸汽重組（Steam Reforming of Ethanol，SRE）及自供熱重組（Auto-Thermal Reforming of Ethanol，ATRE 此反應亦稱為 Oxidative Steam Reforming of Ethanol，OSRE），其反應方程式（Equation）、氫氣產值（ $Y_{H_2}$ ）、熱焓（Enthalpy）等資料綜整如表 1.1。從熱力學的觀點來看，SRE 及 ED 反應均為吸熱反應，在高的溫度下較利於進行反應，故需提供額

外的能源。POE 反應為放熱反應，於低溫即可發生反應，並有良好的乙醇轉化率，可是氫氣產率比 SRE 反應低。由於 ATRE 反應綜合 POE 與 SRE 反應特性（如表 1.1 所示），透過反應進料的調控，應可於較低的操作溫度下進行，並且具有不錯的氫氣產值。

表 1.1 乙醇催化製氫途徑比較表

Reaction	Equation	$Y_{H_2}$ (mol mol EtOH)	Enthalpy (kJ mol <sup>-1</sup> )	Comments
DE	$C_2H_5OH \rightarrow CO + H_2 + CH_4$	1	+ 167.16	More undesirable CO Minimum $Y_{H_2}$
POE	$C_2H_5OH + 3/2 O_2 \rightarrow 2 CO_2 + 3 H_2$	3	- 557.15	Lower light-off Low $T_R$
SRE	$C_2H_5OH + 3 H_2O \rightarrow 2 CO_2 + 6 H_2$	6	+ 173.1	High $T_R$ Maximum $Y_{H_2}$
ATRE	$C_2H_5OH + 0.61 O_2 + 1.78 H_2O \rightarrow 2 CO_2 + 4.78 H_2$	4.78	- 0	Autothermal Higher $Y_{H_2}$ than POE Lower $T_R$ than SRE

P.S.:  $Y_{H_2}$ : hydrogen yield (mol/mol EtOH);  $T_R$ : reaction temperature (°C)

自供熱重組製氫方式主要是藉由乙醇氧化與水蒸氣重組功能的自熱化蒸氣重組反應，且可於較低的溫度下進行，此過程藉由觸媒之添加即可有效提高氫氣之產率。目前常用之金屬觸媒包含：一、貴金屬（noble metal）包括 Pt、Pd、Rh、Ag、Au 等，一般說來，貴重金屬之活性較一般金屬來的佳，在較低溫狀態下也能有不錯的活性及選擇性。二、賤金屬（base metal oxide）方面，有 Cu、Co、Fe、Mn、Zn 等。雖然此類金屬之選擇性有限，但其具有價格、低廉之優勢，因此，仍可有相當開發之空間。

一般而言，奈米貴金屬之製備如金觸媒的製備方法，常見的方法包括：含浸法(impregnation) [10]、金屬氧化物膠體法(metal oxide



colloidal)、共沉澱法[11] (co-precipitation)、還原劑法及微波加熱法等，以下大略介紹各種製備法的過程與特性。

- (1) 含浸法:含浸法為最方便的觸媒合成方法，以溶劑將金屬的前驅物 (precursor) 溶解成液體，並在溶液中加入支撐物均勻混合後，使溶液中的金屬化合物分散的吸附在支撐物的表面上，經還原活化而製得。目前含浸法所使用的前驅物可分為金屬鹽類(如:溶解度大的氯鹽與硝酸鹽等)與雙金屬有機化合物(organometallic)兩種，使用雙金屬有機化合物製作比較繁複，但較容易控制分散的合金顆粒大小和粒子中的原子比例。
- (2) 金屬氧化物膠體法:以 PtRu/C 為例，金屬氧化物膠體法在  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  的溶液中，先加入亞硫酸氫鈉 ( $\text{NaHSO}_3$ )，將 Pt 金屬鹽類置換成含有硫氧基的錯合物，再加入雙氧水使其氧化生成二氧化鉑( $\text{PtO}_2$ )，得到膠體溶液 A。接著  $\text{RuCl}_3$  溶解在溶液中直接加入雙氧水氧化生成  $\text{RuO}_2$  形成膠體溶液 B，最後再將 A 與 B 兩溶液均勻混合後，加入碳黑使膠體中 Pt 與 Ru 的金屬氧化物吸附在碳黑上，通以氫氣還原得到 PtRu/C 觸媒。
- (3) 共沉澱法: 以 PtRu/C 為例，以共沉澱法製備 PtRu/C 觸媒時，先將所要沉澱的 Pt 和 Ru 金屬鹽類溶於溶液中，再加入碳黑後調控適當的 pH 值使 Pt 和 Ru 鹽類生另外還有其他製備 PtRu/C 觸媒的方式如:還原劑法與微波加熱法 (microwave heating)。
- (4) 還原劑法:是將金屬鹽類溶解在溶液中，在攪拌的過程中依

序加入擔材與還原劑: (如  $\text{NaBH}_4$ 、 $\text{LiBH}_4$ 、 $\text{N}_2\text{H}_4$  等), 直接將金屬鹽類還原成奈米金屬顆粒吸附在擔材上。

(5) 微波加熱法: 是將金屬鹽類溶於醇類中並與擔材均勻混合, 再經由微波加熱處理方式, 提高醇類的還原力把金屬鹽類還原成奈米金屬粒觸媒並附著於擔體上。

研究顯示觸媒之催化能力主要受限於觸媒之比表面積大小、金屬的種類及粒子之分散狀況等, 許多研究證實, 穩定分散之奈米觸媒會具有較高之活性比表面積, 由此, 觸媒之使用效率將會提高且使用週期將增長。為了增加觸媒粒子之分散性, 常會將觸媒成長或附著於擔體上, 藉此可使觸媒發揮最佳的效能。一般而言, 擔體的功能主要是提供活性金屬均勻分散之表面積, 並可以達到保護觸媒及防止燒結的作用, 但最近研究發現, 擔體除了上述的功能外, 擔體與金屬間所產生的作用力, 也是觸媒催化活性與選擇率的重要因素之一, 此作用力稱為”擔體效應”。Gil et al.於 1994 年提到[12], 在擔體金屬觸媒中存在著兩種力, 一種是金屬與金屬間的作用力, 另一種則是金屬與擔體間的作用力。經由晶粒大小分析及金屬表面積測定的結果顯示, 擔體效應強度越強的觸媒, 其金屬分散性越佳, 金屬的晶粒也越小; 而擔體效應不明顯的觸媒, 金屬分散性較差, 金屬的晶粒也越大。換句話說, 觸媒於擔體上不僅有助於觸媒之分散, 更可使觸媒具有更高之比表面積, 因此將可具有更高之催化活性。

一般而言, 擔體的選擇考量是基於下列幾個主要的特性: 1. 表面積: 通常都使有高表面積的擔體。2. 孔隙度: 包括平均孔徑大小和孔徑分佈, 高比表面積的擔體, 其孔徑較小, 如果小到某種

程度以下，它就會成為觸媒製備中的瓶頸，尤其是對需要高負載量的觸媒製備。3.機械性質：包括耐磨度、硬度和耐壓強度。4.反應條件下與再生條件下的穩定性。5.價格便宜。在這些考慮條件下，只有氧化鋁( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、二氧化矽( $\text{SiO}_2$ )和活性碳(activated carbon)具備了上述的各種性質。

在這三者之中，氧化鋁是工業上使用最多的擔體，除了這三種擔體外，也有許多其它的金屬氧化物被考慮過，但是都存在一些使用上的困難，一般常用之擔體性質如下：1.氧化矽擔體的性質：常用為矽膠，其大多是由酸和水玻璃混合製得。一般商業上所製造的，其表面積值高達  $700 \text{ m}^2/\text{g}$ ，這種高表面積物質，其平均孔隙直徑就會相對的小，但這種孔徑比沸型觸媒的孔徑大，也比大多數反應物分子來得大。對多數的氧化鋁而言，其表面積雖然也很高，但卻比矽膠低得多，所以矽膠通常只有微孔隙(micropore)，而不像氧化鋁含有巨孔隙(macropore)，因此多數矽膠有嚴重的擴散問題存在。一般商業上生產的矽膠，都含有少量的雜質，如鈉、鈣、鐵等等，其所含濃度約為數百個 ppm。在室溫，矽膠的表面會吸附(物理吸附)一些水，並形成一層，矽羥基( $\text{SiOH}$ )，當溫度升至  $423\sim 473\text{K}$  時，大部份的水份會被去除，而矽羥基則仍然存在於矽膠的表面，不過，隨著溫度的逐漸升高，這些矽羥基也會慢慢的消失。2.氧化鋁擔體的性質：一般氧化鋁的製備方法為利用不同的鋁鹽類，如鋁酸鈉、硫酸鋁、氯化鋁及硝酸鋁等，配製成溶液後於適當 pH 值下使其生成氫氧化鋁水合沈澱物。不同的製備條件會有不同形態的氧化鋁生成。換言之，氧化鋁溶液形成沈澱時，會因沈澱速率、溫度、酸鹼度等因素影響其非晶型或結晶型結構。不同的氧化鋁形態中， $\theta$

$\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  及  $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面呈現 Lewis 酸卻沒有 Bronsted 酸，但  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  及  $\eta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  則是兩種酸性皆存在。一般而言，氧化鋁鍛燒至 743K 以上時會產生強酸性，773K~1073K 又有另一高酸量出現，此表示不同的鍛燒溫度會有不同的晶體結構產生。此外，氧化鋁在鍛燒後會有酸性點及鹼性點，其中酸性點為氧化鋁中沒有完全配位的鋁原子或是氧化鋁吸水後形成 Bronsted 酸；鹼性點則為帶有負電的氧原子。有時金屬負載至氧化鋁上時，也會改變其酸性。Benenek et al.[13]於 1993 年提到，氧化鋁負載鎳金屬後，經由 pyridine 吸附量測發現增加 Lewis 酸基。Stanislaus 等人[14](1989)亦提出  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  的尖晶結構其表面正電荷較純  $\text{Al}_2\text{O}_3$  強，所以 Lewis 酸基會較強。

3. 矽-鋁組合氧化物擔體的性質：所謂組合氧化物是由兩種金屬氧化物共同形成其結構，如  $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$  及  $\text{ZnO}$ - $\text{Sb}_2\text{O}_3$  等。一般矽-鋁組合氧化物屬於非晶型結構，其孔洞大小平均為 3~5nm，表面積介於 200~700  $\text{m}^2/\text{g}$  之間，實用上的載體含有 10~30mol % 的氧化鋁，而氧化鋁於結構中分配的情形與製備方法有關，通常以共沈澱法能得到較均勻的分佈。由於不同性質的金屬氧化物其結合會產生酸性點，在  $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  中，若以二氧化矽為主成份，則會因多出負電荷，使擔體呈現 Bronsted 酸。其結構說明如下：相對地，擔體多出正電荷，將會使其呈現 Lewis 酸。矽-鋁組合氧化物中，若矽-鋁比例不同，其 Lewis 酸與 Bronsted 酸的強度亦會有所變化。Scokart 等人[15]曾提及，矽-鋁組合氧化物觸媒在 823K 下鍛燒會呈現出 Lewis 酸與 Bronsted 酸。有時金屬本身也會影矽-鋁組合氧化物的酸性基，Benenek 等人(1993)便指出，鎳金屬負載至矽-鋁組合氧化物上時，其 Lewis 酸並不受影響，但

Bronsted 酸會因處於不同的結構環境中，鎳離子的不飽和鍵結與擔體表面氫氧基上的氧原子相互作用，如此一來氧原子的電子密度將因此而降低，造成質子供給於氧原子而形成酸基。

4. 活性碳擔體性質：碳擔體觸媒，如石墨 (graphite)、碳黑 (carbon black)、活性碳、活性碳纖維 (activated carbon fibers)、石墨鑲嵌化合物 (graphite intercalation compounds)、玻璃碳 (glassy carbon)、熱裂解碳 (pyrolytic carbon)、聚合物衍生碳 (polymer-derived carbon)、奈米管 (nano-tubes) 等 (Scharff, 1998)，高面積的活性碳及碳黑仍是最常見的選擇。許多工業用的觸媒都是由金屬或金屬化合物負載於適當的擔體所組成，其所扮演的角色是維持這引起催化作用的活性相 (active phase) 於一高分散且穩定的狀態。觸媒被擔持時相較於金屬觸媒 (bulk metal) 可提供較多催化活性原子的機會。然而，擔體所扮演的角色並不僅只是載體 (carrier)，事實上，它可能對催化活性有貢獻，或於製造過程中與其它的觸媒組成產生某種程度的反應而影響催化活性 (Stevenson et al., 1987)。

工業用觸媒最重要的特性在於化學組成、比表面積、穩定度及機械性。將活性相分散於擔體的優點在於可將其質遍佈於所有孔洞系統中，而於單位重量獲得大的活性表面。換句話說，被擔持的觸媒可使氣體輕易的流經反應器，並使反應物可輕易的經由孔隙擴散至活性相，進而改善反應熱的消散並延遲活性相的燒結及毒化阻力的增加 (Satterfield, 1980)。

擔體的選擇主要是基於：惰性、反應與再生條件下的穩定性、適當的機械性質、適用於反應器的物理形狀、高比表面積、孔隙度及化學性質等 (李等人, 1988; 吳, 1995)。較常使用於工業且符合

上述條件之觸媒擔體包含三種：氧化鋁 (alumina)、二氧化矽 (silica) 及碳 (carbon)，(主要為活性碳 (activated carbon))。相較之下，活性碳可穩定的存在於酸、鹼介質中；而氧化鋁與二氧化矽則因會溶於高 pH 溶液中而遭受破壞 (氧化鋁於低 pH 溶液中亦然) (Auer et al., 1998)。所以，碳作為觸媒擔體的潛力至今尚未完全開發。

本研究主要是藉由熔岩纖維基材作為擔體，並進一步藉由化學法方式將奈米貴金屬粒子成長於纖維基材上，藉此，可應用於產氫之製程研究中。然而研究顯示熔岩纖維基材之主要成分為，CaO (26.17 w%)、SiO<sub>2</sub>(32.46 w%)、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(10.1 w%)三者之和所佔之比例為全成分 71~73%，此外熔岩纖維中仍含有少部份金屬粒子，然而研究亦發現熔岩纖維中之 SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 是一般常用且效果顯著之擔體材料，因此，第一步驟：先針對未添加任何奈米金屬之熔岩纖維進行產氫特性與效率之研究，藉此可比對出此材料於產氫之效能。第二步驟：將進一步研究熔岩纖維成長上奈米貴金屬之控制參數與其產氫之效能，此研究首先將針對奈米貴金屬之控制為研究重點，藉此有效控制奈米貴金屬之粒徑大小與濃度，以進行產氫效能之研究，研究探討之主要參數包括金屬離子之濃度，還原劑濃度與其反應之溫度與時間等。隨著奈米貴金屬之控制參數建立後，將進一步進行奈米粒子對產氫效能之研究。藉此以探討奈米粒子之濃度與粒徑對 ATRE 產氫效果之影響，以進一步評估最佳催化活性之催化觸媒。第三步驟：以最佳金屬催化劑測試，改善 ATRE 反應中最佳的燃料組成及反應溫度。

研究將首先針對溫度效應進行比對分析，其研究之溫度範圍為 200~500°C，其組成為 H<sub>2</sub>O/EtOH 之與比例控制，此外研究亦發現熔

岩纖維基材於高溫熱處理後之 SEM 檢測結果顯示溫度於 800°C 熱處理後纖維基材之結構與型態仍具高度完整性當，因此可知，此材料非常適用於此研究之應用。第四步驟則進一步綜整催化劑各參數(金屬氧化物及金屬種類、含量和分散度、支撐物之種類)完成催化劑的最佳製備方法，並對 ATRE 反應活性和選擇性影響的評估。

## 貳、研究方法與過程

### 2.1 研究方法

本研究主要是利用熔岩纖維為基材，並藉由化學還原方式於基材上成長上奈米貴金屬粒子，藉此研究製備奈米貴金屬之影響，研究並進一步藉由表面改質方式將基材表面官能基化，以探討官能基對奈米貴金屬製作之影響，最後研究藉由製備之奈米貴金屬為產氫反應之觸媒材料，並藉由 ATRE 反應檢測觸媒之活性。本研究於熔岩纖維進行奈米貴金屬沉積之研究可分成兩種方式：(1) 基材未表面改質；(2) 基材表面改質。基材未表面改質：主要用來研究當奈米貴金屬於熔岩纖維之基材上其所造成之影響，實驗用之熔岩纖維主要是由熔岩熔吹而成，因此本實驗希望藉由材料表面之孔洞使貴金屬有效吸附並附著於基材上，研究首先將貴金屬離子與熔岩纖維混合並使其有效吸附金屬離子，隨後將還原劑乙二醇與熔岩纖維/金屬離子 (Au、Pd) 混合液加熱至 95°C 再混合反應，並可藉由不同反應時間探討奈米貴金屬粒徑大小與影響，製備後之熔岩纖維/貴金屬複合材料可進一步進行檢測分析。表面改質：此實驗之進行主要是用來探討當基材表面功能化對奈米貴金屬粒子沉析之影響，藉此比對奈米貴金屬於基材之成長與吸附特性之影響，實驗首先將熔岩纖維分別浸泡於 CTAB 與 silane 水溶液中，隨後取出水洗即可製備出功能性熔岩纖維，本研究藉由 CTAB 以物理吸附於岩礦纖維上，而 silane 可藉由化學吸附於基材上，藉此可比對出不同吸附特性對奈米貴金屬成長與吸附之影響。當熔岩纖維進行表面改質後則可與金屬離子溶液 (Au、Pd、Pt) 混合，隨後可將此溶液加熱至 95°C 並與 95°C 乙二醇水溶液混合反應，並藉由控制反應之時間控制奈米貴金屬粒子之成



長。最後可進行檢測分析。此研究於鉑金屬粒子製備之過程不僅以磁石攪拌加熱方式，更藉由微波方式加熱來製備奈米貴金屬粒子，藉此可比對奈米貴金屬粒子之成長與其所造成之影響。

## 2.2 實驗流程

### (1) 基材未表面改質

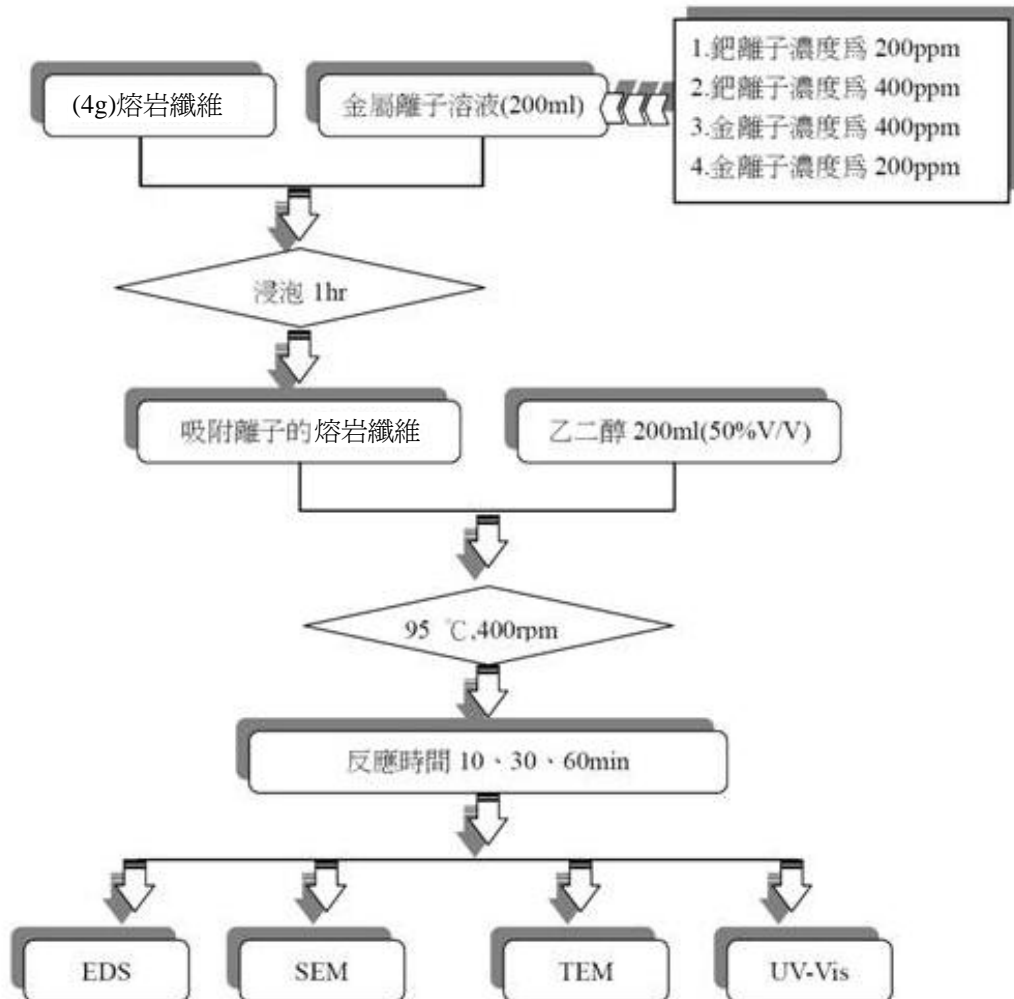


圖 2.1 未表面改質熔岩纖維/奈米觸媒粒子複合材料製備流程

## (2) 基材表面改質

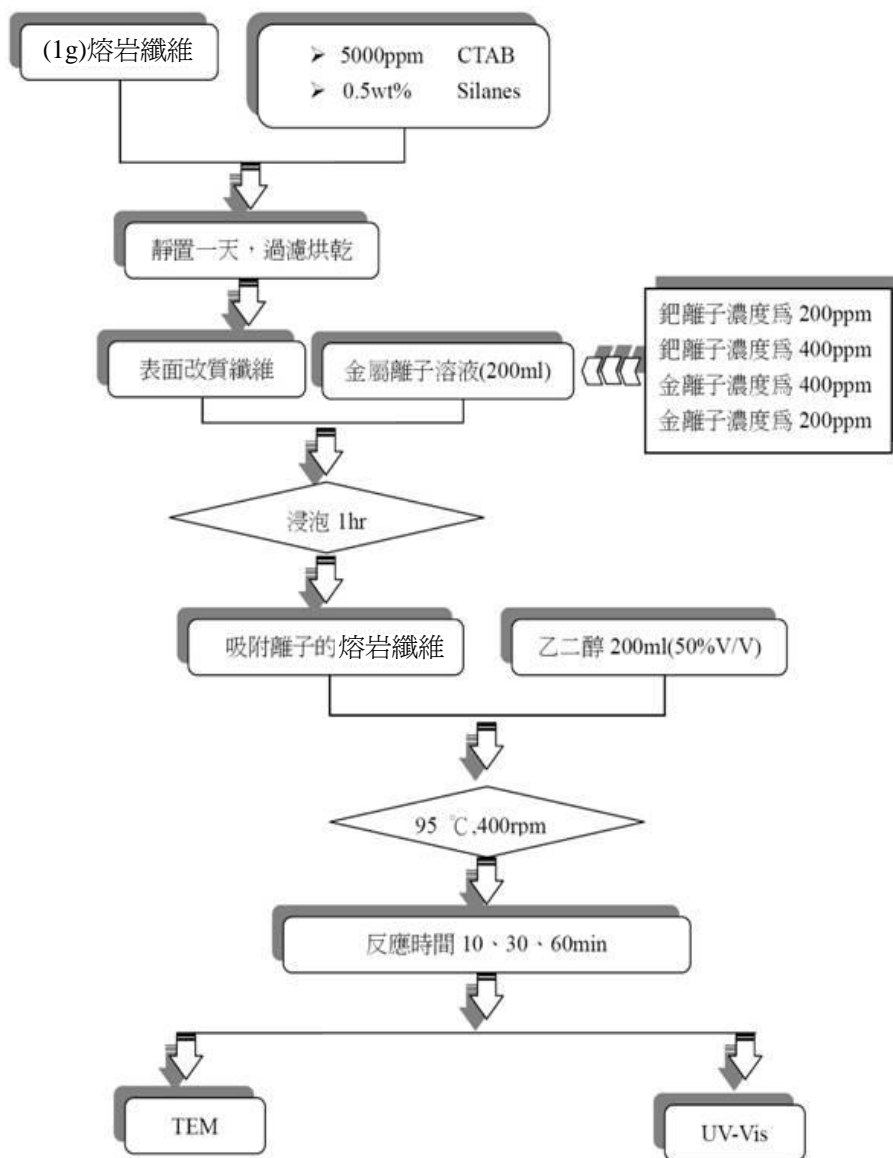


圖 2.2 表面改質熔岩纖維/奈米觸媒粒子複合材料製備流程

### 2.3 實驗藥品

1. 熔岩纖維:核研所製備提供
2. 氯化金(tetrachloroauric(III) acid:HAuCl<sub>4</sub>): TEDIA, 試藥級
3. 氯化鈀(Palladium Chloride : PdCl<sub>4</sub>) : TEDIA, 試藥級
4. 氯化鉑(Platinum(IV) chloride): TEDIA, 試藥級
5. 溴化十六烷三甲基銨(cetyltrimethyl ammonium bromide :CTAB) :TEDIA, 試藥級
6. 3-氨基丙基三甲氧基甲矽烷(3-aminopropyltriethoxysilane:APTES) :TEDIA, 試藥級
7. 乙二醇( Ethylene glycol; EG) :TEDIA, 試藥級

## 參、主要發現與結論

### 3.1 熔岩纖維/奈米貴金屬粒子複合材料之製備

本研究首先以化學方式直接利用還原劑方法沉析奈米貴金屬粒子於熔岩纖維之表層。實驗首先以利用物理吸附方式，將熔岩纖維之表層吸附金屬離子，隨後加入還原劑將金屬離子還原成奈米金屬粒子。實驗藉由 UV-vis 檢測熔岩纖維上之奈米貴金屬粒子。圖 3.1 為熔岩纖維/金奈米粒子複合材之 UV-vis 吸收光譜，由圖中可清楚發現時間之增加其奈米金粒子之吸收峰範圍約在  $550\text{nm}^{-1}$  至  $560\text{nm}^{-1}$ ，因此，可知奈米貴金屬金粒子已被還原。此外，由圖 3.1 還可發現此方式製備之奈米金粒子之吸收峰相較於先前之研究所出現之吸收峰訊號( $520\text{nm}^{-1}$ )有所不同，因此，可知此方式製備之金奈米粒子應屬顆粒較大之奈米貴金屬粒子。

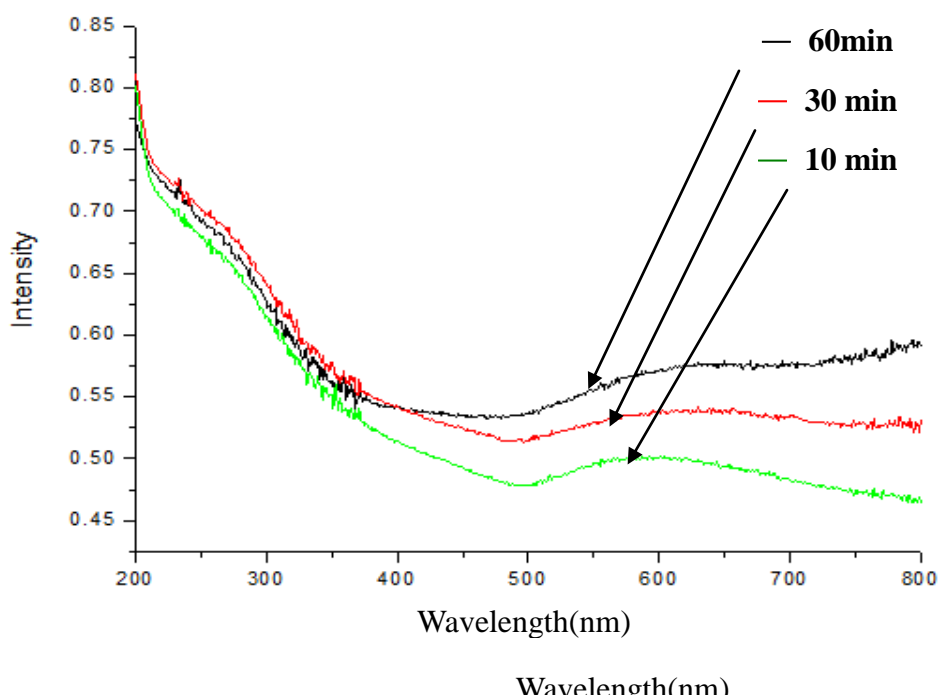


圖 3.1 熔岩纖維/金奈米粒子複合材之 UV-vis 吸收光譜(Au 離子濃度 200ppm)

圖 3.2 為熔岩纖維/金奈米粒子複合材之 UV-vis 吸收光譜，由圖中可清楚發現時間之增加其奈米金粒子之吸收峰範圍約在  $550\text{nm}^{-1}$  至  $560\text{nm}^{-1}$ ，因此可知奈米貴金屬金粒子已被還原，相較之下其吸收強度也因金離子濃度之增加而增強。由 UV-vis 光譜檢測可知金屬離子已被還原成奈米金粒子。為了更進一步比對奈米貴金屬粒子之型態與成分，研究因此將進一步利用 TEM、SEM 與 EDS 檢測分析。

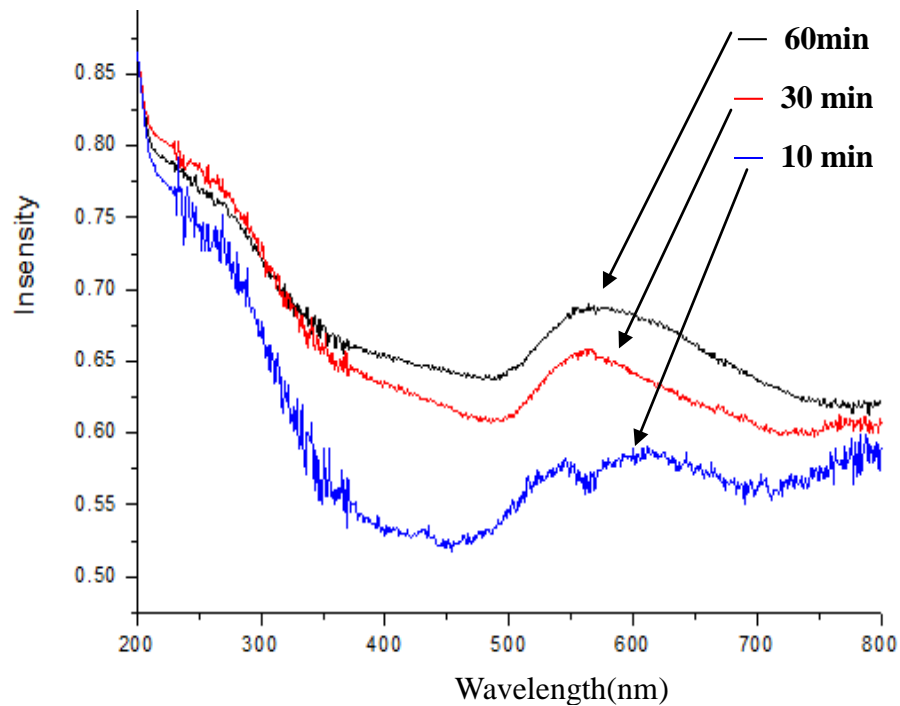


圖 3.2 熔岩纖維/金奈米粒子複合材之 UV-vis 吸收光譜(Au 離子濃度 400ppm)

圖 3.3 為熔岩纖維還原奈米貴金屬 Au 奈米複材之 TEM 圖 (Au:400ppm)。由圖可清楚發現奈米貴金屬粒子已被還原，此外隨著還原時間之增加奈米貴金屬粒子將隨時間增加而增加，當還原時間為 10 分鐘時奈米貴金屬粒子之平均粒徑大小約為 60nm，隨著反時間增加至 60 分鐘奈米粒子之平均粒徑以增加至 120nm，此外由研究發現奈米貴金屬粒子並無法於熔岩纖維上被觀察發現，研究發現奈米貴金屬粒子之大多落於纖維外，因此可知奈米貴金屬因缺乏有效之附著而產生脫落，所以進一步將以 SEM 與 EDS 檢測分析奈米貴金屬粒子於熔岩纖維之型態與成分。

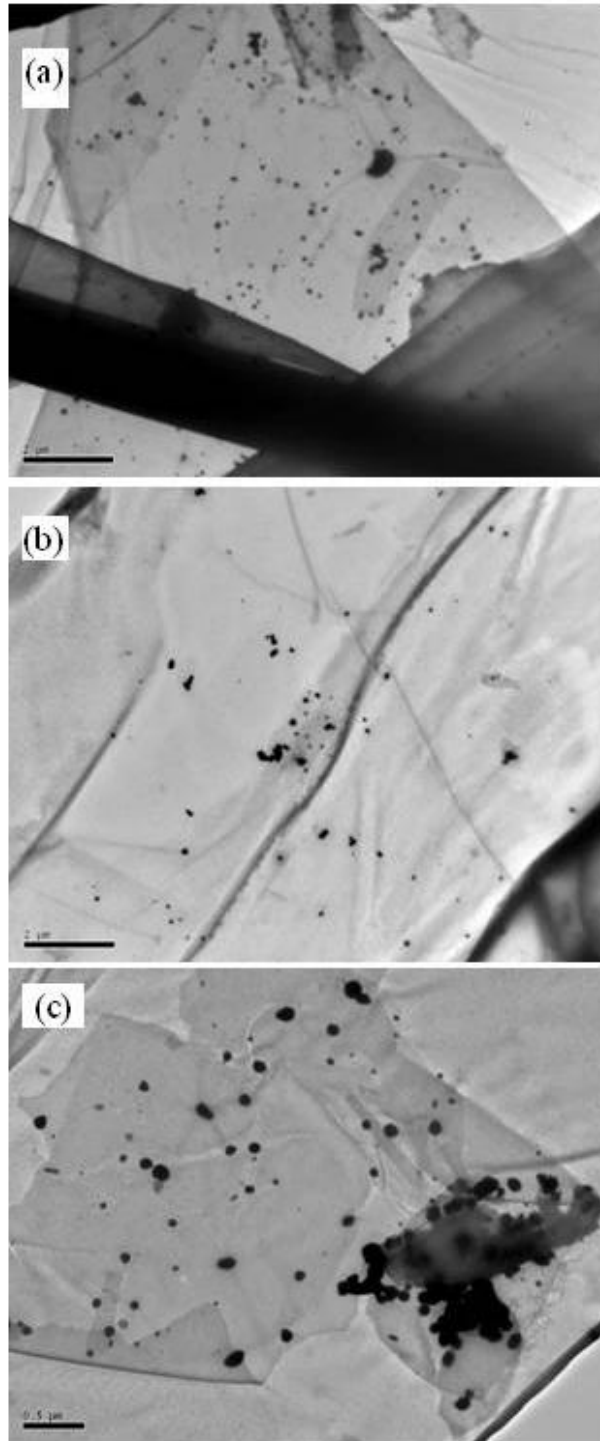


圖 3.3 熔岩纖維還原奈米貴金屬 Au 奈米複材之 TEM 圖(Au:400ppm):  
(a)10min;(b)30min;(c)60min

圖 3.4 為熔岩纖維/金奈米粒子複合材料表面形貌之 SEM 圖，由圖可發現熔岩纖維表層非常光滑，無法檢測出奈米貴金屬之形貌，由此可知物理吸附方式，並無法有效使金奈米粒子有效沉析於熔岩纖維，為了更進一步比對纖維上是否仍有金粒子之沉析，因此可藉由 EDS 分析其熔岩纖維/金奈米粒子複合材料表面分析其成分，由檢測可發現熔岩纖維表面能具有金之訊號，因此可知金奈米觸媒雖可沉析於熔岩纖維上，但其粒子小且濃度較低因此不易觀察，所以無法藉由表面型態之觀察而證明。

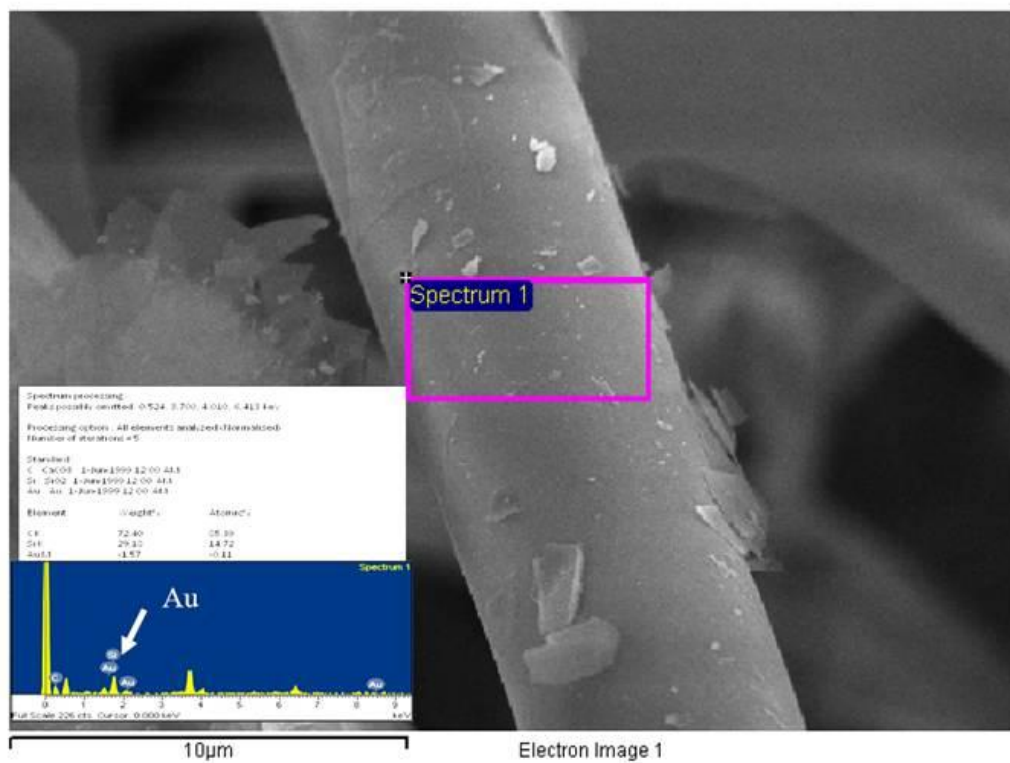


圖 3.4 熔岩纖維/金奈米粒子複材之 SEM 檢測(金離子濃度為 200ppm)



圖 3.5 為熔岩纖維/金奈米粒子複合材料表面形貌之 SEM 圖，由圖可發現熔岩纖維表層非常光滑，無法檢測出奈米貴金屬之形貌，為了更進一步比對纖維上是否仍有金粒子之沉析，因此可藉由 EDS 分析其熔岩纖維/金奈米粒子複合材料表面分析其成分，由檢測可發現熔岩纖維表面能具有金元素之訊號，因此可知，金奈米觸媒雖可沉析於熔岩纖維上，但其粒子小且濃度較低因此不易觀察，所以無法藉由表面型態之觀察而證明。由此可知物理吸附之方式並無法有效使金奈米粒子有效附著於熔岩纖維上。

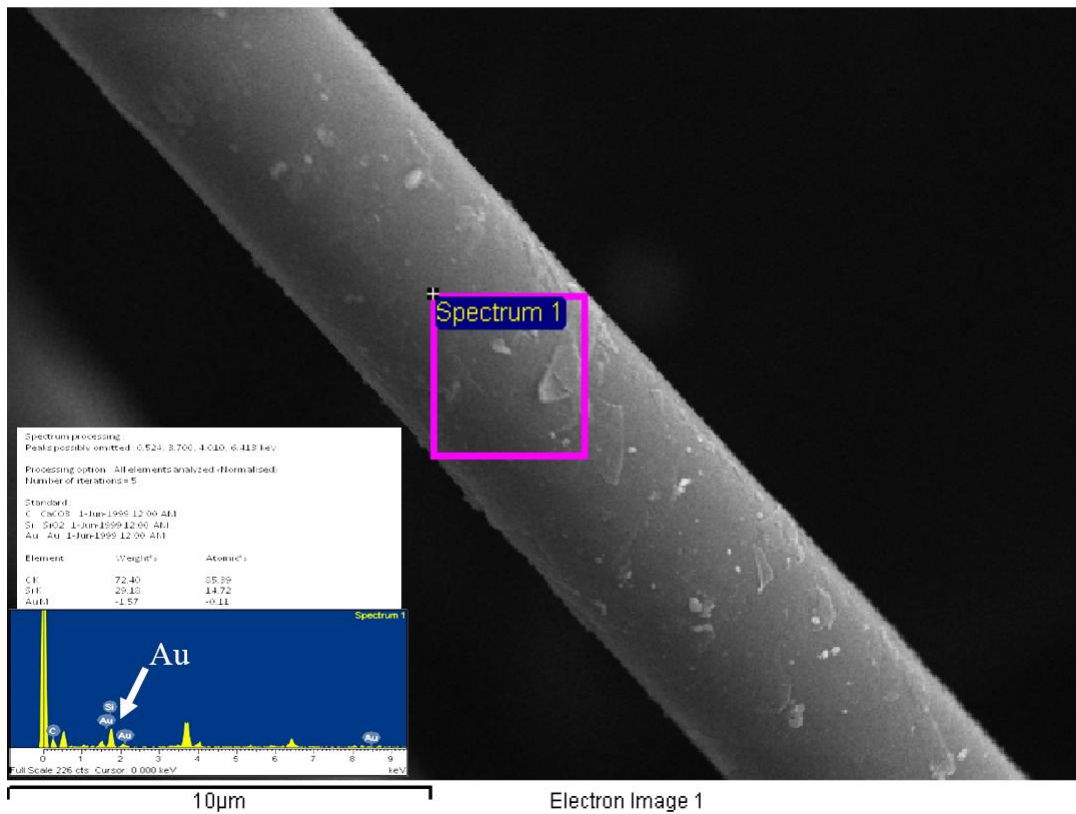


圖 3.5 熔岩纖維/金奈米粒子複材之 SEM 檢測(金離子濃度為 400ppm)

圖 3.6 為熔岩纖維/鈀奈米粒子複合材料表面形貌之 SEM 圖，由圖中可發現並無法檢測出奈米貴金屬之形貌，因此，為了更進一步比對纖維上是否仍有鈀粒子之沉析，因此可藉由 EDS 分析其熔岩纖維/鈀奈米粒子複合材料表面分析其成分，由檢測可發現熔岩纖維表面能具有鈀元素之訊號，由此可知，鈀奈米觸媒雖可沉析於熔岩纖維上，但其粒子小且濃度較低因此不易觀察，所以仍無法藉由表面型態之觀察而證明。

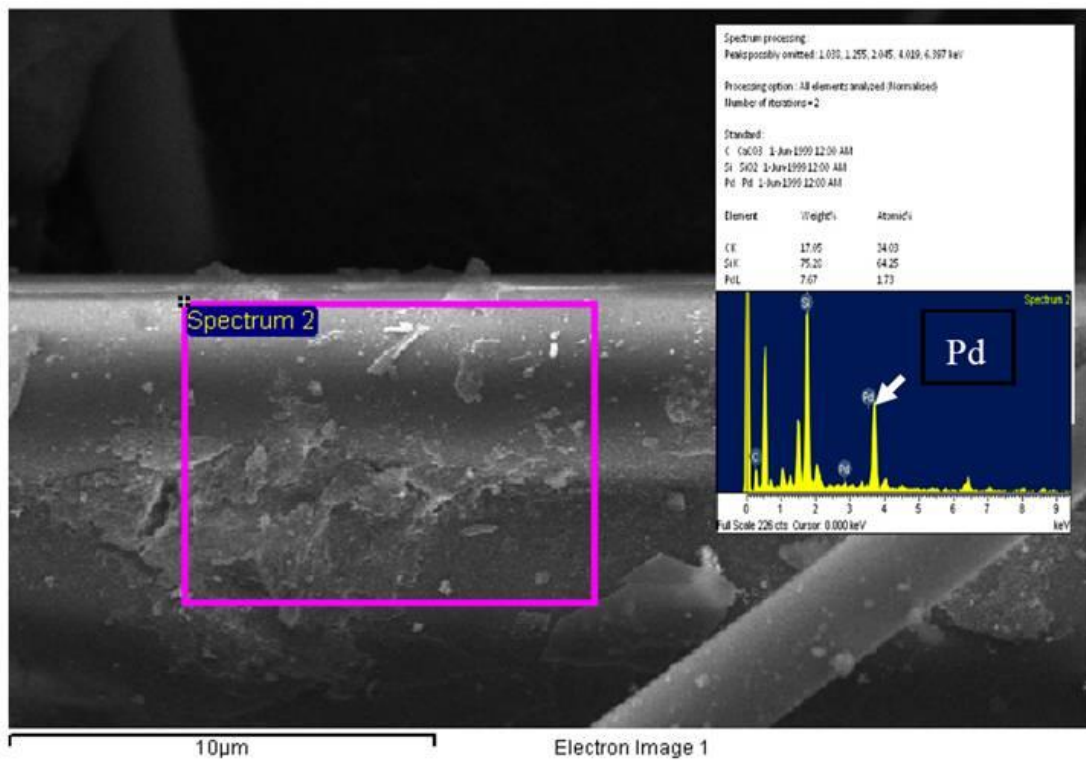


圖 3.6 熔岩纖維/鈀奈米粒子複材之 SEM 檢測(金離子濃度為 200ppm)

圖 3.7 為熔岩纖維/鈀奈米粒子複合材料表面形貌之 SEM 圖，由圖可發現奈米貴金屬被還原於纖維上並形成團聚，因此可知，吸附方式若無法有效附著，將會進一步造成奈米粒子之聚集，藉此也將失去其催化活性。為了更進一步比對纖維此金屬粒子，可藉由 EDS 分析，由檢測可發現熔岩纖維表面能具有鈀元素之訊號，由此可知鈀奈米觸媒可沉析於熔岩纖維上，但其隨著濃度增加至 400ppm 將因濃度高且附著性差而團聚。

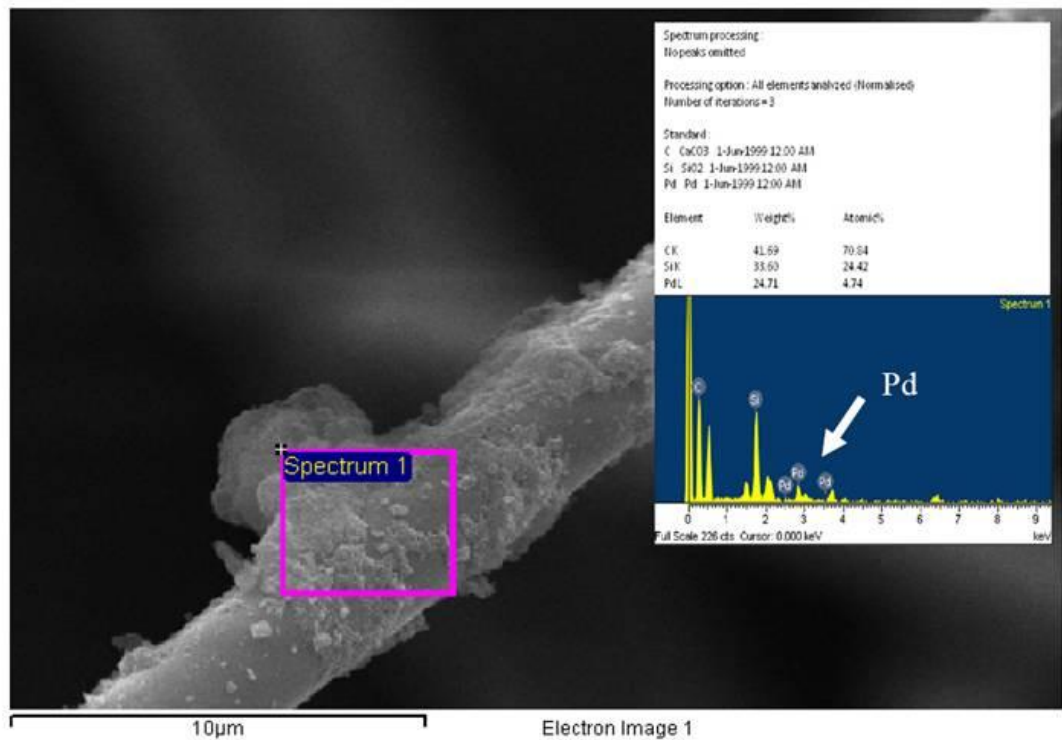


圖 3.7 熔岩纖維/鈀奈米粒子複材之 SEM 檢測(金離子濃度為 400ppm)

### 3.2 改質熔岩纖維/奈米貴金屬粒子複合材料之製備

由上述結果發現，使用化學方式直接沉析奈米貴金屬粒子於熔岩纖維表層將會因熔岩纖維表層光滑而無法有效吸附奈米貴金屬粒子，造成容易脫落且導致金屬粒子粒徑大小控制不易。為了提升奈米貴金屬於熔岩纖維的附著能力，所以本章節將藉由陽離子界面活劑以及矽烷偶合物進行其表面改質，由此方式增加纖維表面之官能基，進一步將可增加金屬離子之吸附與奈米貴金屬之附著。

圖 3.8 為 CTAB 表面改質熔岩纖維/金奈米粒子複合材之 UV-vis 吸收光譜圖(Au 濃度 200ppm)，由圖可清楚發現奈米金粒子之吸收峰範圍約在  $550\text{nm}^{-1}$  至  $560\text{nm}^{-1}$ ，可知，奈米貴金屬金粒子已被還原。由 UV-vis 光譜檢測可知金屬離子已被還原成奈米金粒子。為了更進一步比對奈米貴金屬粒子之型態與影響，研究將進一步利用 TEM 檢測分析。

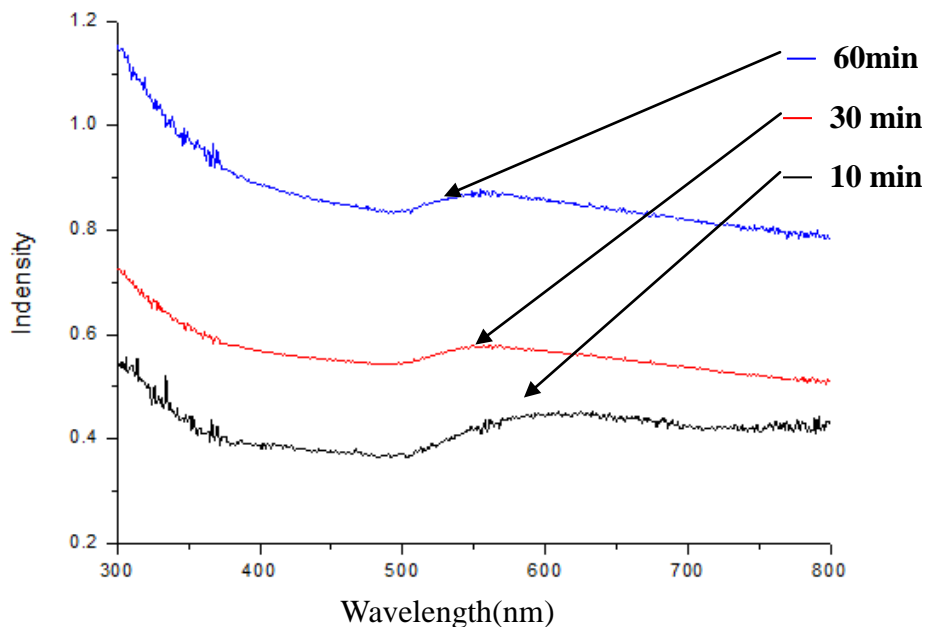


圖 3.8 CTAB 表面改質熔岩纖維/金奈米粒子複合材之吸收光譜(Au 離子濃度 400ppm):(a) 10min;(b) 30min;(c)60min

圖 3.9 為 silane 表面改質熔岩纖維/金奈米粒子複合材之 UV-vis 吸收光譜圖(Au 濃度 400ppm)，由圖可清楚發現，奈米金粒子之吸收峰範圍約在  $550\text{nm}^{-1}$  至  $560\text{nm}^{-1}$ ，可知，奈米貴金屬金粒子已被還原。由 UV-vis 光譜檢測可知金屬離子已被還原成奈米金粒子。為了更進一步比對奈米貴金屬粒子之型態與影響，研究將進一步利用 TEM 檢測分析。

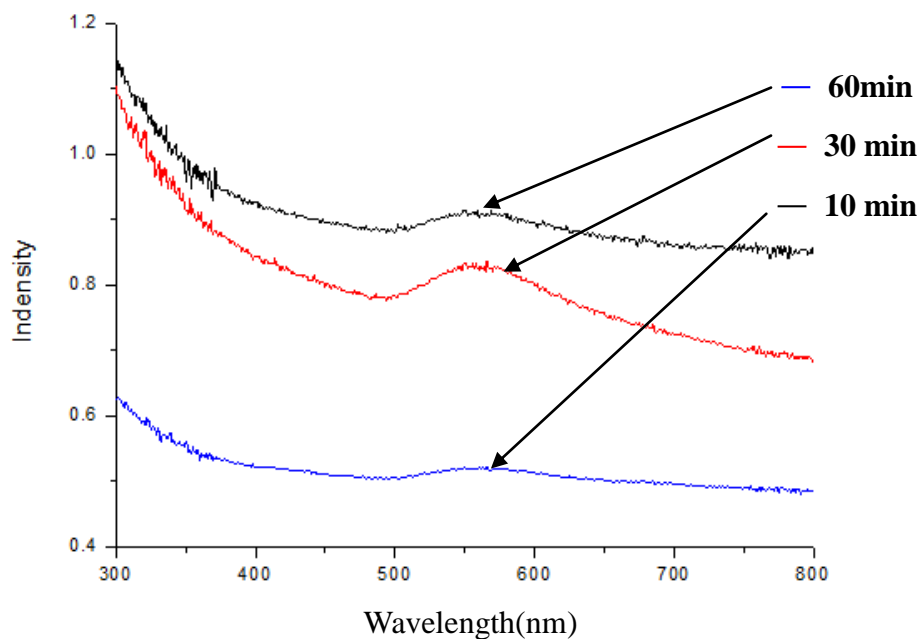


圖 3.9 Silane 表面改質熔岩纖維/金奈米粒子複合材之 UV-vis 吸收光譜(Au 離子濃度 400ppm) : (a) 10min; (b) 30min; (c) 60min

圖 3.10 為 CTAB 改質熔岩纖維/奈米貴金屬 Au 奈米複材之 TEM 圖(Au:400ppm)。圖(a)為 CTAB 改質熔岩纖維還原奈米金貴金屬 10 分鐘之 TEM 圖，由圖可知，奈米金貴金屬可被還原於熔岩纖維上，且其粒徑大小約為 5~10nm，此檢測可明顯比對奈米貴金屬粒子已有效附著於熔岩纖維上，因此可知，CTAB 改質熔岩纖維可提升奈米金貴金屬之附著。圖(b)為 CTAB 改質熔岩纖維還原奈米金貴金屬 30 分鐘之 TEM 圖，由圖可知，奈米金貴金屬可被還原於熔岩纖維上，但其粒徑大小以增加至 10~15nm。相較之下，圖(c) 為 CTAB 改質熔岩纖維還原奈米金貴金屬 60 分鐘之 TEM 圖，由圖可知，奈米金貴金屬不僅可被還原於熔岩纖維上，且其粒徑大小以增加 30~40nm，此外更可證明奈米金貴金屬粒子隨著粒徑之增加仍可有效附著於基材上，由結果可知改質纖維除可大幅提升奈米金貴金屬之附著特性，更可有效控制奈米貴金屬粒徑之大小。

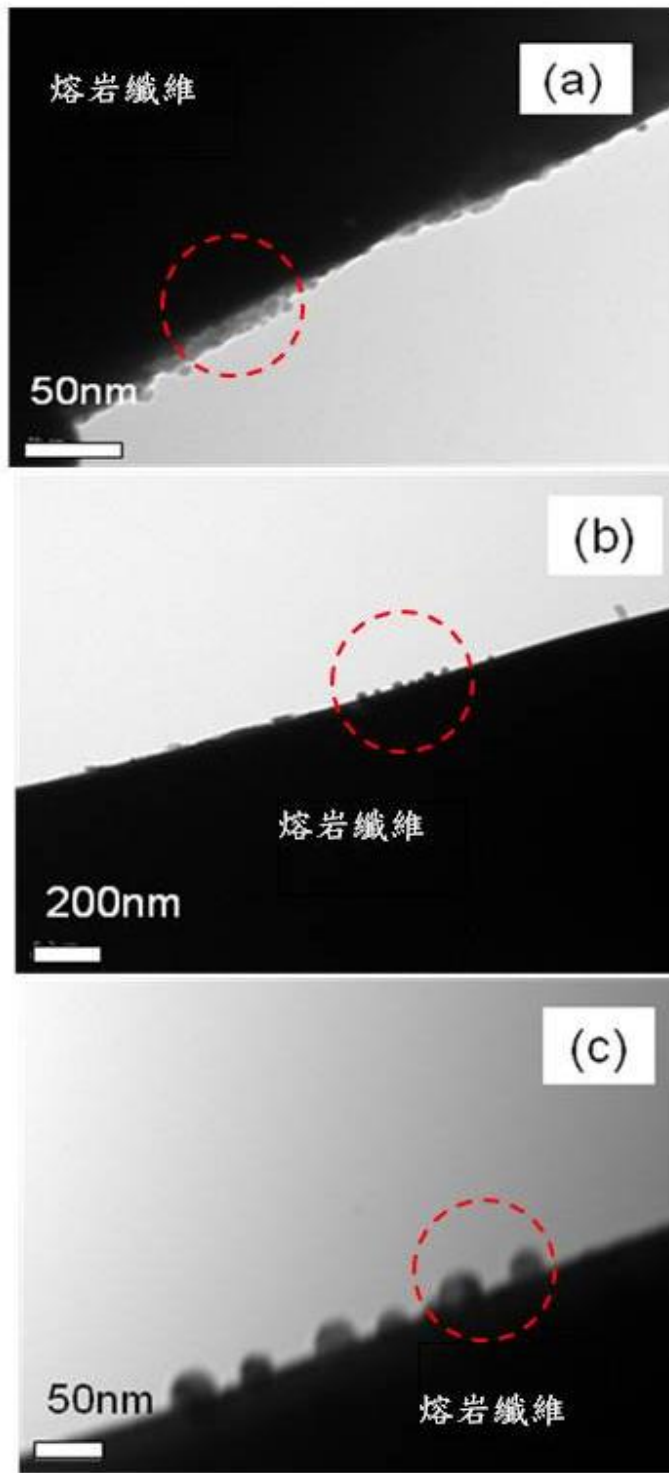


圖 3.10 CTAB 改質熔岩纖維/奈米貴金屬 Au 奈米複材之 TEM 圖  
(Au:400ppm) :(a) 10min;(b) 30min;(c)60min

圖 3.11 為 CTAB 改質熔岩纖維/奈米貴金屬 Pd 奈米複材之 TEM 圖(Au:400ppm)。圖(a)為 CTAB 改質熔岩纖維還原奈米鈀貴金屬 10 分鐘之 TEM 圖，由圖可知，奈米貴金屬可被還原於熔岩纖維上，且其粒徑大小約為 5~10nm，此檢測可明顯比對奈米貴金屬粒子已有效附著於熔岩纖維上，因此可知，CTAB 改質熔岩纖維可提升奈米鈀貴金屬之附著。圖(b)為 CTAB 改質熔岩纖維還原奈米鈀貴金屬 30 分鐘之 TEM 圖，由圖可知，奈米鈀貴金屬可被還原於熔岩纖維上，但其粒徑大小以增加至 10~15nm。相較之下，圖(c) 為 CTAB 改質熔岩纖維還原奈米鈀貴金屬 60 分鐘之 TEM 圖，由圖可知，奈米貴金屬不僅可被還原於熔岩纖維上，且其粒徑大小以增加至 15~20nm，此外更能證明奈米貴金屬粒子隨著粒徑之增加仍可有效附著於基材上，由此可知，改質纖維將可大幅提升奈米貴金屬之附著特性，更可有效控制奈米貴金屬粒徑之大小。



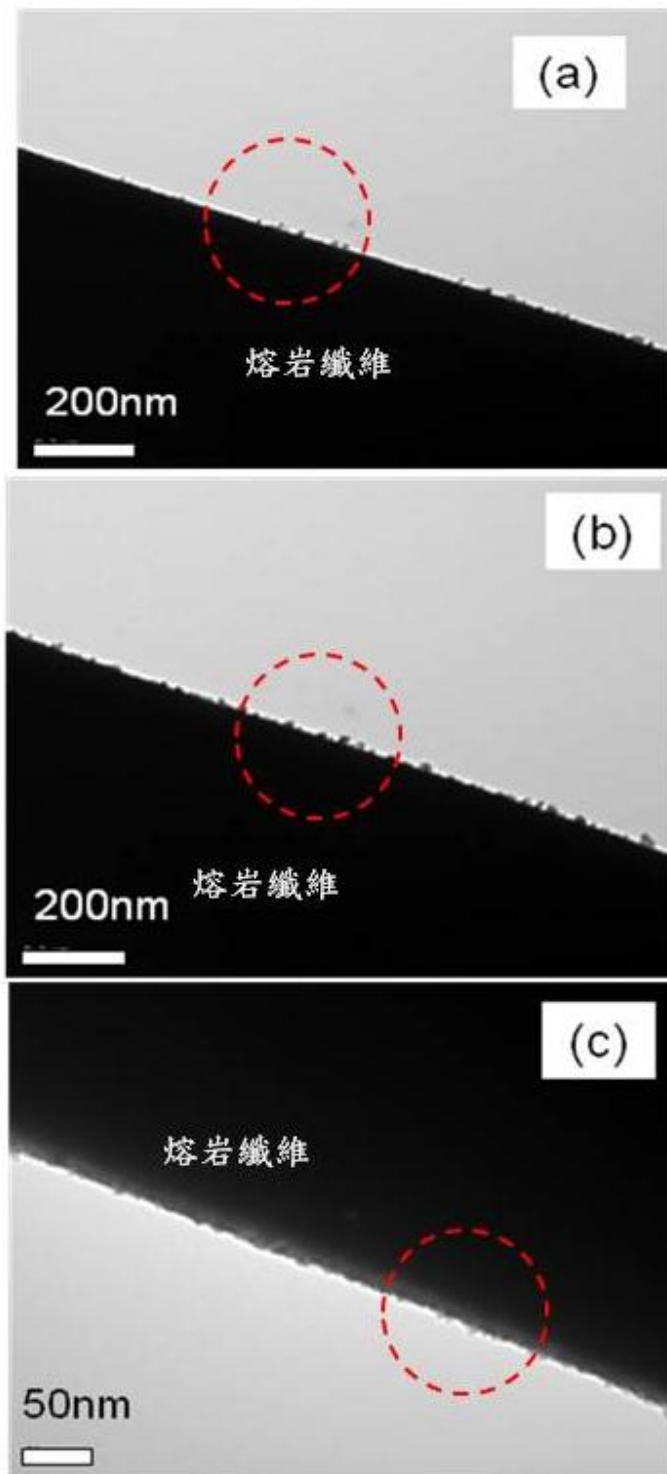


圖 3.11 CTAB 改質熔岩纖維/奈米貴金屬 Pd 奈米複材 TEM 圖(a) 10min;(b) 30min;(c)60min (Au:400ppm)

圖 3.12 為 silane 改質熔岩纖維/奈米貴金屬 Au 奈米複材 TEM 圖(Au:200PPm)，由於熔岩纖維含有高達 32.46%之  $\text{SiO}_2$ ，因此若透過矽烷偶合物改質纖維表面，將可藉由矽氧烷官能基與纖維上氫氧基團產生水解作用而產生化學鍵結，藉此將可使親水性之  $\text{NH}_2$  吸附鈦離子會與奈米貴金屬形成鍵結，使得附著能力提升。圖(a)為 silane 改質熔岩纖維還原奈米金貴金屬 10 分鐘之 TEM 圖，由圖可知，奈米貴金屬可被還原於熔岩纖維上，且其粒徑大小約為 5~10nm，此檢測可明顯比對奈米貴金屬粒子已有效附著於熔岩纖維上，因此可知，silane 改質熔岩纖維可大幅提升奈米金貴金屬之附著。圖(b)為 silane 改質熔岩纖維還原奈米鈦貴金屬 30 分鐘之 TEM 圖，由圖可知奈米金貴金屬可被還原於熔岩纖維上，但其粒徑大小以增加至 10~15nm。相較之下，圖(c) 為 silane 改質熔岩纖維還原奈米金貴金屬 60 分鐘之 TEM 圖，由圖可知奈米貴金屬不僅可被還原於熔岩纖維上，且其粒徑大小以增加至 15~20nm，此外更可清楚證明奈米貴金屬粒子隨著粒徑之增加仍可有效附著於基材上，由檢測結果可知，藉由改質方式，可將大幅提升奈米貴金屬在纖維上之附著特性，更可有效控制奈米貴金屬粒徑之大小。

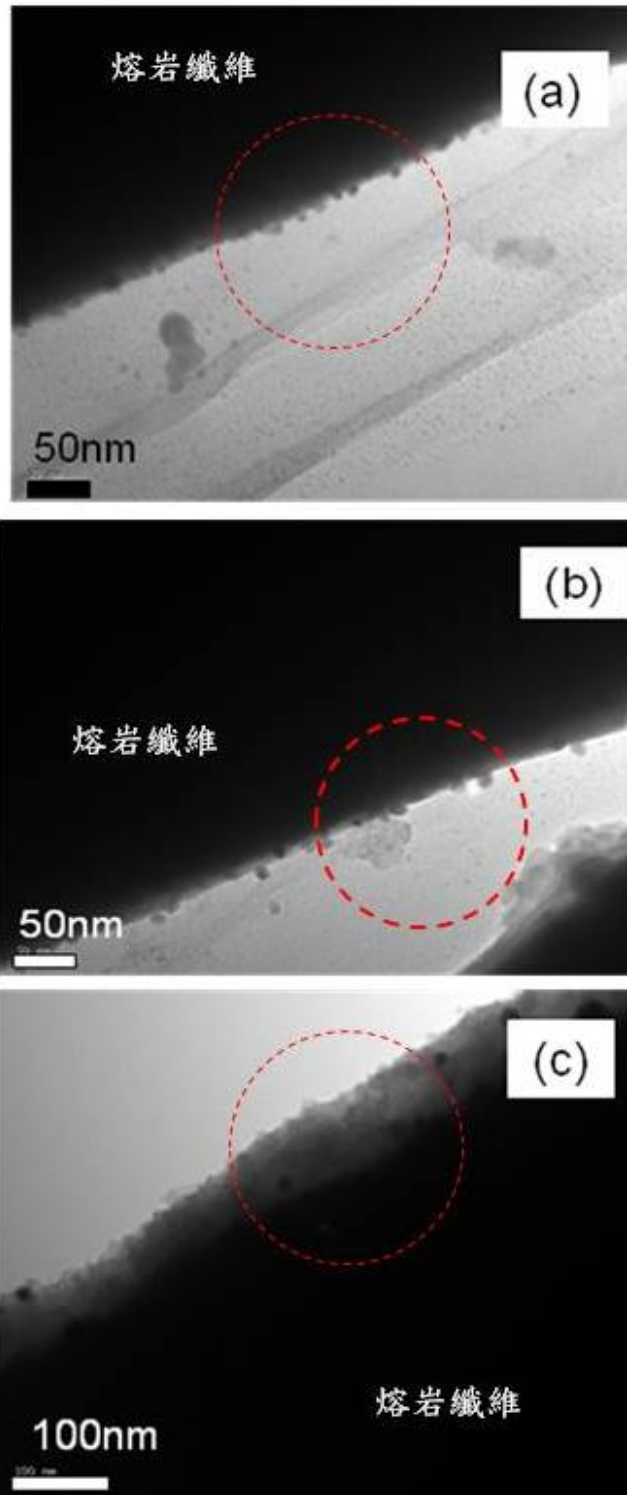


圖 3.12 silane 改質熔岩纖維/奈米貴金屬 Au 奈米複材之 TEM 圖:(a) 10min;(b) 30min;(c)60min (Au:400ppm)

圖 3.13 為 silane 改質熔岩纖維/奈米貴金屬 Pd 奈米複材 TEM 圖(Au:200PPm)，圖(a)為 silane 改質熔岩纖維還原奈米鈀貴金屬 10 分鐘之 TEM 圖，由圖可知，奈米貴金屬可被還原於熔岩纖維上，且其粒徑大小約為 1-5nm，此檢測可明顯比對奈米貴金屬粒子已有效附著於熔岩纖維上，由此可知，silane 改質熔岩纖維後，可大幅提升奈米貴金屬之附著。圖(b)為 silane 改質熔岩纖維還原奈米鈀貴金屬 30 分鐘之 TEM 圖，由圖可知，奈米鈀貴金屬可被還原於熔岩纖維上，但其粒徑大小以增加至 5-10nm。相較之下，圖(c) 為 silane 改質熔岩纖維還原奈米鈀貴金屬 60 分鐘之 TEM 圖，由圖可知奈米貴金屬不僅可被還原於熔岩纖維上，且其粒徑大小以增加至 10~15nm，此外更可清楚證明奈米貴金屬粒子隨著粒徑之增加仍可有效附著於基材上，因此可知，改質纖維將可大幅提升奈米貴金屬之附著特性，更可有效控制奈米貴金屬粒徑之大小。此外，實驗結果更可清楚發現奈米貴金屬並無任何聚集產生，因此可知，官能基團不僅可使觸媒有效附著，更可藉此減少貴金屬粒子之團聚。

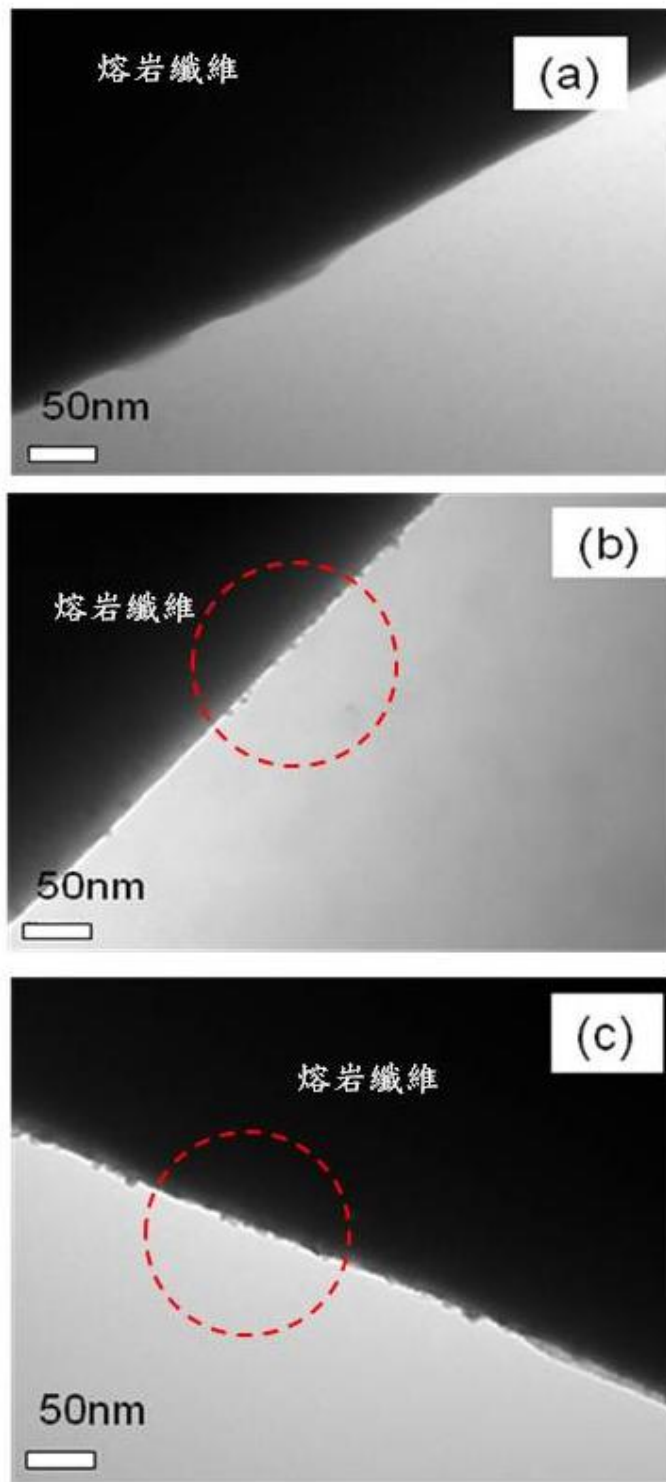


圖 3.13 silane 改質熔岩纖維還原奈米貴金屬 Pd 奈米複材之 TEM 圖(a) 10min;(b) 30min;(c)60min (Pd:400ppm)

圖 3.14 為 silane 改質熔岩纖維/奈米貴金屬 Pt 奈米複材 TEM 圖 (Au:400PPm)，圖(a)為 silane 改質熔岩纖維還原奈米鉑貴金屬 10 分鐘之 TEM 圖，由圖可知，奈米貴金屬可被還原於熔岩纖維上，研究主要藉由鉑奈米貴金屬粒子之製作而比對不同奈米貴金屬於產氫觸媒之特性，此外，圖中可清楚發現，還原後之鉑粒徑大小約為 1-5nm，由檢測可明顯比對奈米貴金屬粒子已有效附著於熔岩纖維上，因此可知，藉由 silane 改質熔岩纖維可提升奈米貴金屬之附著並順利沉析奈米貴金屬。圖(b)為 silane 改質熔岩纖維還原奈米鉑貴金屬 30 分鐘之 TEM 圖，由圖可知，奈米鉑貴金屬可被還原於熔岩纖維上，其粒徑大小 5-10nm。相較之下，圖(c) 為 silane 改質熔岩纖維還原奈米鉑貴金屬 60 分鐘之 TEM 圖，由圖可知，鉑奈米貴金屬不僅可被還原於熔岩纖維上，且可有效附著於纖維上，其粒徑大小約為 5-35nm。因此可知 silane 上之氨基官能基團可用來增加鉑觸媒之附著，藉此將可減少貴金屬粒子之團聚。

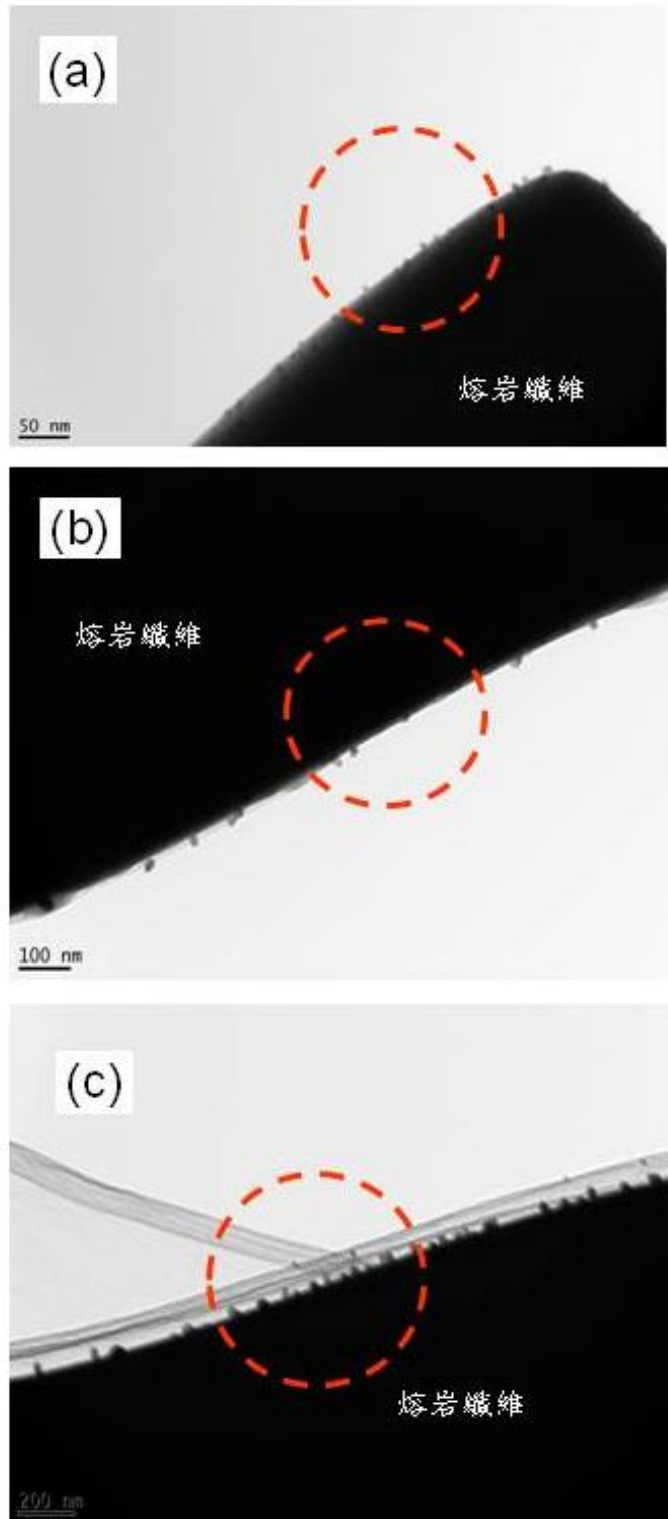


圖 3.14 silane 改質熔岩纖維還原奈米貴金屬 Pt 奈米複材之 TEM 圖(a) 10min;(b) 30min;(c)60min (Pt:400ppm)

表 3.1 為熔岩纖維還原上奈米貴金屬之關係表，由表可知熔岩纖維於未改質前，還原上之貴金屬不易附著且易脫落於纖維外，研究也顯示未改質之熔岩纖維還原後之奈米貴金屬粒子其粒徑較不均勻且金屬粒子之粒徑大，其原因來自於金屬離子並於法有效吸附於基材表面所致。相較之下，當熔岩纖維經由 CTAB 或 silane 改質後將可增加觸媒之附著，更可藉此提升奈米貴金屬粒子粒徑之控制。當還原之時間增長則奈米貴金屬粒子之粒徑將增加，其粒徑大小約為 5nm~30nm 且均勻性增加，由此，表面改質方式確實有助於熔岩纖維成長奈米貴金屬之控制。

表 3.1 熔岩纖維還原奈米貴金屬之比較

基材	改質之材料	金屬濃度 (400ppm)	粒徑 (nm)	金屬沉積之狀況
熔 岩 纖 維	無	Au	50-120	金屬粒子粒徑大且 易脫落
	無	Pd	40-100	金屬粒子粒徑大且 易脫落
	CTAB	Au	5-30	金屬粒子粒徑小且 吸附量增加
	CTAB	Pd	5-25	金屬粒子粒徑小且 吸附量增加
	silane	Au	5-20	金屬粒子粒徑小且 吸附量增加
	silane	Pd	5-20	金屬粒子粒徑小且 吸附量增加
	silane	Pt	3-35	金屬粒子粒徑小且 吸附量增加



### 3.3 熔岩纖維產氫效率之檢測

熔岩纖維與熔岩纖維/觸媒粒子之複合材料進一步可藉由GC-MS 檢測乙醇產氫後反應物之濃度，藉此可比對出熔岩纖維製備微孔網狀觸媒於乙醇產氫之特性與影響。初步先以未改質熔岩纖維對於乙醇產氫效率進行檢測分析。檢測之 OSRE 裝置如圖 3.15 所示。

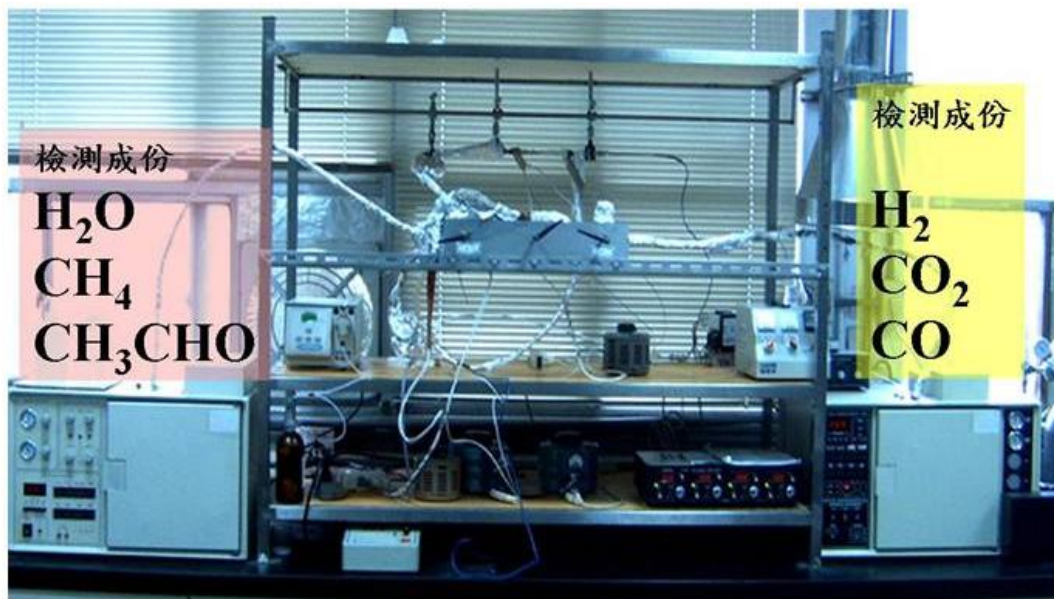


圖 3.15 乙醇進行 SRE 反應之檢測設備圖

圖3.16為熔岩纖維進行SRE反應之轉化率與產物分部溫度關係圖，本研究之熔岩纖維經需先經200 °C 氫氣還原1小時後，於  $H_2O/EtOH = 13$ ， $GHSV = 22,000 h^{-1}$ 、操作溫度自250 ~ 500 °C下進行反應。當熔岩纖維進行SRE反應時，其乙醇之轉化之起始溫度約為350 °C，而其轉換率約為2%，隨溫度增加至500°C其轉化率只達4%，此反應主要是因乙醇脫氫(Dehydrogenation)反應所致，因此，隨著溫度逐漸升高，可發現乙醛的量會逐漸降低， $CO_2$ 逐漸增加，且無 $CH_4$ 及CO物種生成，此即顯示乙醛不易斷鍵，減少之乙醛可能來自於蒸氣重組而生成 $H_2$ 及 $CO_2$ ，所以於500 °C時，會發現仍有30.59 %的乙醛

不能轉化。此外，因熔岩纖維成分含有極少之貴金屬，故可能會幫助乙醇於產氫反應之進行。但由實驗可證明此纖維所含極少量之貴金屬，並不足以幫助於乙醇轉換為氫氣之研究，由此結果，可知若熔岩纖維可進一步還原上奈米貴金屬粒子，將可提高產氫效率，也能比對出與熔岩纖維/貴金屬複合材料乙醇產氫之產氫效率與影響。

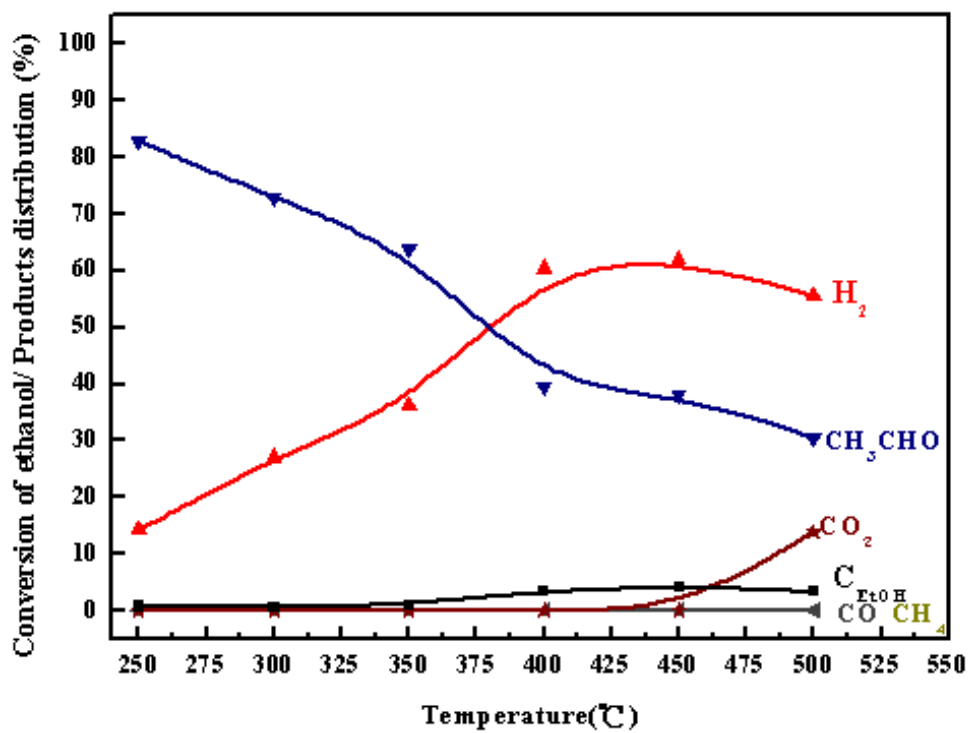


圖 3.16 熔岩纖維進行 SRE 反應之轉化率與產物分佈對溫度關係圖

圖3.17為熔岩纖維/Au進行SRE反應之轉化率與產物分部溫度關係圖，由圖可知當熔岩纖維沉析上金奈米貴金屬後進行SRE反應，其乙醇轉化之起始溫度約為300°C且產生之乙醇轉換率約為8%，相較之下當反應溫度增加至500°C其轉化率達38%，此結果相較於無沉析貴金屬之熔岩纖維而言具有更大之乙醇轉化效果。研究發現當反應於高溫400°C後易產生較多之CO<sub>2</sub>，此反應更發現當金奈米貴金屬於高溫500°C反應時仍會有20%之甲醛殘留，因此可證明，金奈米貴金屬粒子於SRE反應時可有效提高乙醇之產氫效率，但仍需進一步改善與研究。研究為有效提高產氫效果本反應，因此並不希望反應時產生過多甲烷與二氧化碳等副產物，此外更須將降低反應中產生之一氧化碳與水氣，因為之一氧化碳會與氫氣結合產生更多甲烷與水氣而導致氫氣產率降低，而產生之水氣不僅造成水氣移轉反應轉換成二氧化碳及氫氣，而造成過多之二氧化碳副產物生成。

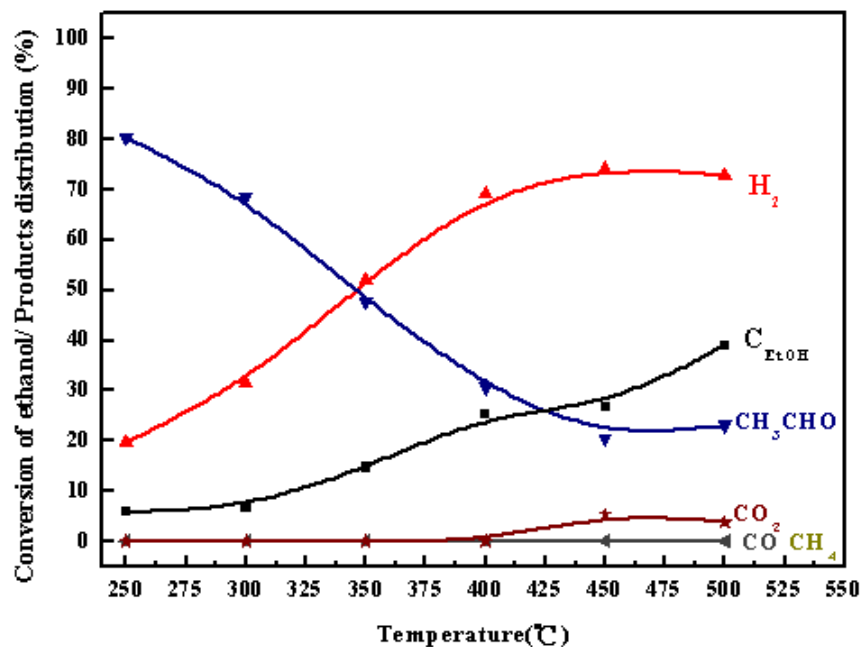


圖 3.17 熔岩纖維/Au 進行 SRE 反應之之轉化率與產物分佈對溫度關係圖

圖 3.18 為熔岩纖維/Pd 進行 SRE 反應之轉化率與產物分部溫度關係圖，由圖可知當熔岩纖維沉析上鈀奈米貴金屬後進行 SRE 反應，其乙醇轉化之起始溫度約為 300°C 且產生之乙醇轉換率約為 8%，相較之下當反應溫度增加至 500°C 其轉化率達 36%，研究發現當反應於高溫 450°C 後易產生較多之 CO<sub>2</sub> (約 8%)，而當反應於高溫 500°C 反應時仍會有 18% 之甲醛殘留，而當溫度於 350°C 時氫氣之產生率可達 70%，依產物之分佈分析，主要進行乙醇脫氫反應，隨溫度逐漸升高可發現乙醛的量逐漸降低，CO<sub>2</sub> 逐漸增加，且無 CH<sub>4</sub> 及 CO 物種生成，顯示鈀觸媒亦不易將乙醛打斷，因此可證明鈀奈米貴金屬粒子於 SRE 反應時雖然可有效提高乙醇之產氫效率，但仍需進一步改善與研究。

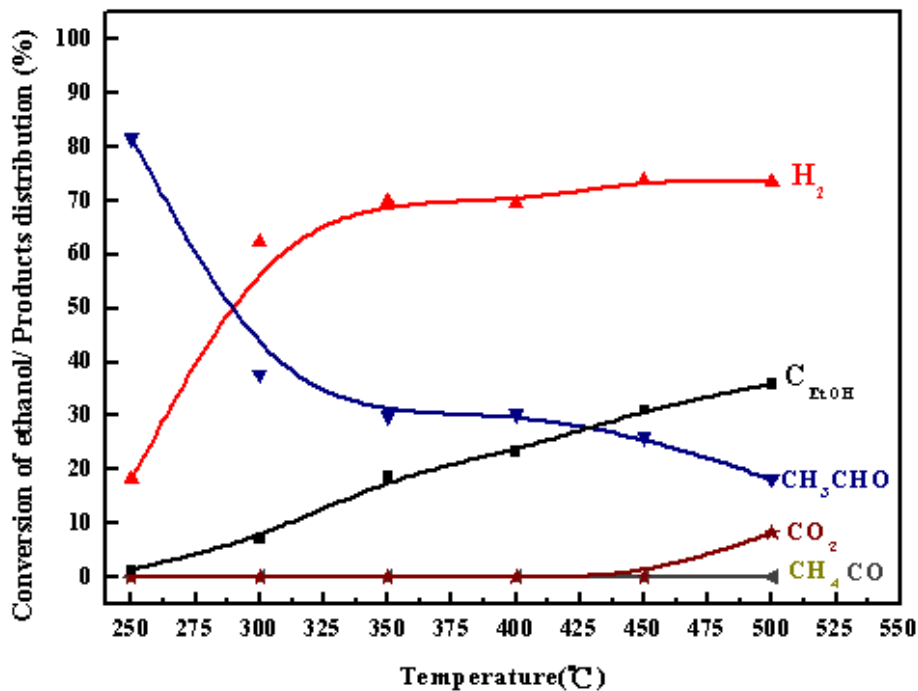


圖 3.18 熔岩纖維/Pd 進行 SRE 反應之轉化率與產物分佈對溫度關係圖

圖3.19為熔岩纖維/Pt進行SRE反應之轉化率與產物分部溫度關係圖，由圖可知當熔岩纖維沉析上鉑奈米貴金屬後進行SRE反應，其乙醇轉化之起始溫度約為300°C且產生之乙醇轉換率約為30%，相較之下，當反應溫度增加至500°C其轉化率達83%，研究發現當反應於高溫400°C後易產生較多之CO<sub>2</sub>(最高達18%)，而當反應於高溫450°C反應後其甲醛殘留將由2%降至0%，其氫氣轉換於350°C約為40%當溫度高增加其產率將增加最高可達55%，此外研究結果亦發現當反應於300°C時易產生較多之甲烷與一氧化碳等副產物，其產率約18%至23%，所以導致氫氣的產率降低。而當反應溫度於500°C其產氫之產率可達55%，依產物之分佈分析，主要進行乙醇脫氫反應，隨溫度逐漸升高可發現乙醛的量逐漸降低，CO<sub>2</sub>逐漸增加，亦伴隨CH<sub>4</sub>及CO物種的生成，顯示鉑觸媒較易將乙醛打斷而生成CH<sub>4</sub>及CO，減少之乙醛則非來自於蒸氣重組。另CO<sub>2</sub>的生成則來自於水氣移轉反應(water gas shift reaction, WGS)，當反應溫度(T<sub>R</sub>) > 400 °C時，甲烷會行連續脫氫而使H<sub>2</sub>的分佈明顯提升，500 °C時僅0.73 %的乙醛未完全轉化。



由此可證明鉑奈米貴金屬粒子於SRE反應時雖然具有較佳之氫氣轉換速率，但仍需解決副產物導致產氫效率降低所帶來之問題。為了解製備方法(比較電化學沉積法(圖 3.18)及微波輔助法(圖 3.19))對活性之影響，選擇活性較佳之鉑觸媒進行評估。

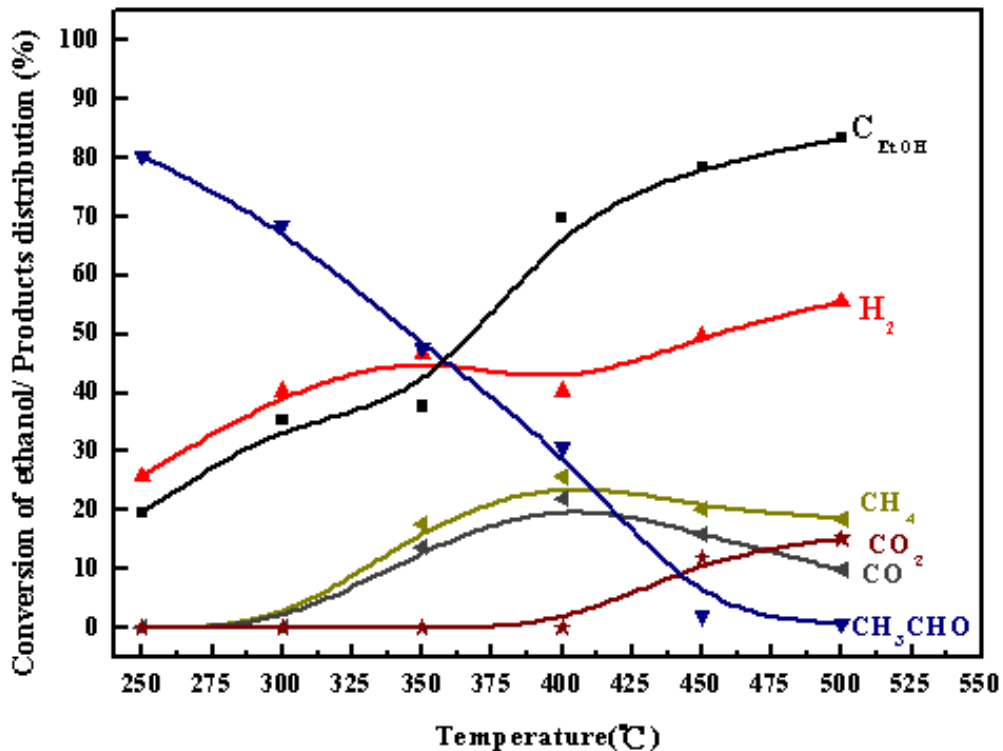


圖 3.19 熔岩纖維/Pt 進行 SRE 反應之之轉化率與產物分佈對溫度關係圖

圖 3.20 為熔岩纖維/Pt 進行 SRE 反應之轉化率與產物分部溫度關係圖，(本反應使用之觸媒是利用微波反應所製備之)當熔岩纖維沉析上鈀奈米貴金屬後進行 SRE 反應，其乙醇轉化之起始溫度約為 300°C 且產生之乙醇轉換率約為 25%，相較之下當反應溫度增加至 500°C 其轉化率達 77%，研究發現當反應於高溫 350°C 後易產生較多之一氧化碳、甲烷且最高達 18%，而當反應於高溫 500°C 反應其甲醛殘留將降至 5%，其氫氣轉換於 300°C 約為 48% 當溫度高增加至 350°C 時將達最高 65% 產氣，隨後其產氣將隨溫度增加而減小，當反應溫度為 500°C 時其產率將將低至 49%，此原因是因為當反應於 300

°C後易產生較多之一氧化碳副產物，其隨溫度增加最高可達16%之一氧化碳轉化率，此外結果發現甲醇與二氧化碳之轉化率亦隨之增加，其原因一氧化碳與氫結合產生過多水氣，最後導致水氣結合一氧化碳產生二氧化碳所致，由此可證明鉑奈米貴金屬粒子於SRE反應時仍具有較佳之氫氣轉換速率，但亦仍需解決副產物導致產氫效率降低所帶來之問題。

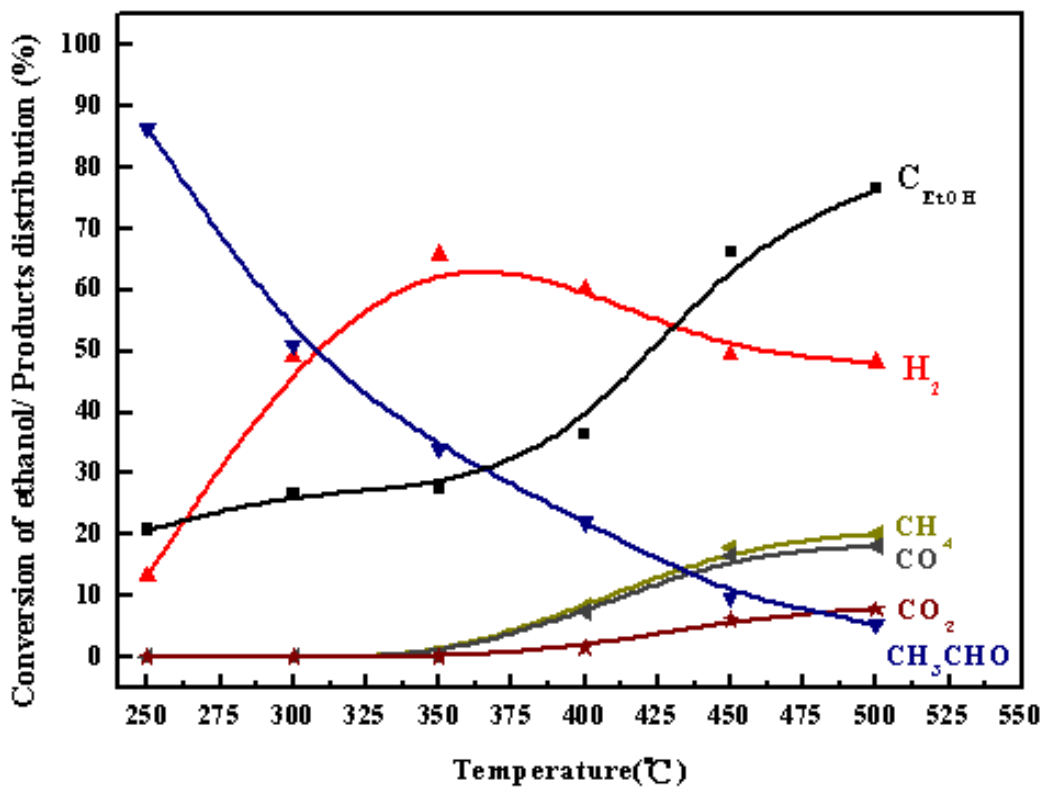


圖 3.20 熔岩纖維/Pt 進行 SRE 反應之之轉化率與產物分佈對溫度關係圖



圖 3.21 為不同熔岩纖維/金屬複材進行 SRE 反應之轉化率與產物分部溫度關係圖，由圖可知，發現熔岩纖維沉析上不同貴金屬觸媒後，皆可使乙醇轉化率提高，其轉化率皆可隨溫度增加而增加，本研究使用之金屬觸媒分別為 Au、Pd、Pt、Pt(微波法)，當反應溫度於 500°C 時，其催化乙醇之轉化率分別為 38%、35%、78%、82%，由此可知其催化乙醇轉化之效果分別為 Pt>Pt(微波法)>Au>Pd。

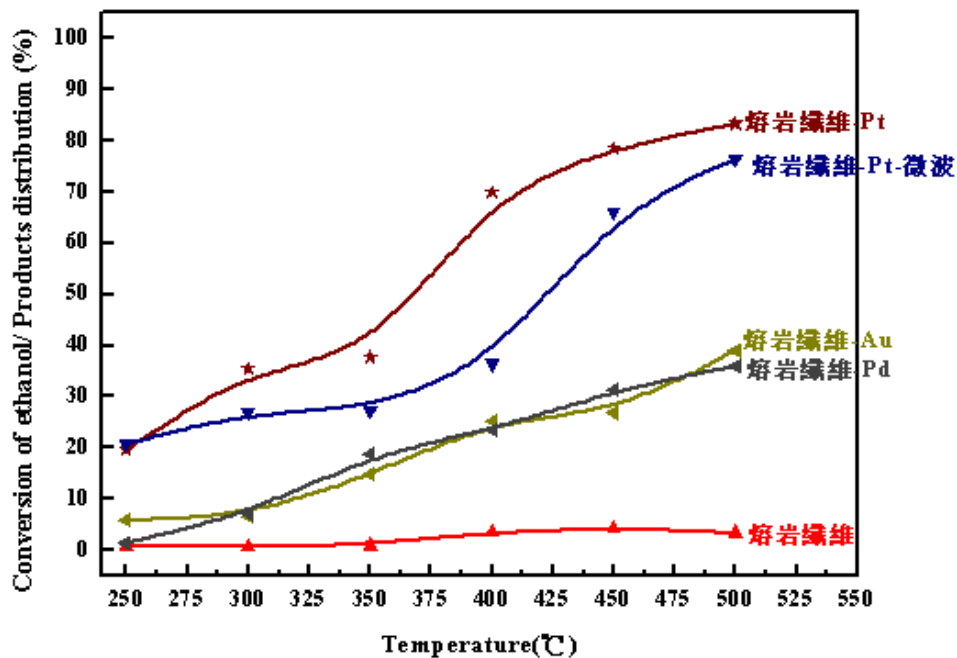


圖 3.21 不同熔岩纖維/金屬觸媒進行 SRE 反應之之轉化率與產物分佈對溫度關係圖:(a)熔岩纖維:(b)熔岩纖維/Au;(c)熔岩纖維/pd;(d)熔岩纖維/Pt;(e)熔岩纖維/Pt



## 結論

1. 熔岩纖維基材可成功藉由還原法沉積金、鈀奈米貴金屬粒子，但貴金屬粒子不易附著於纖維基材上，且其粒徑約為 120nm。
2. 熔岩纖維基材經由 CTAB 改質基材表面可使米貴金屬有效附著，並可藉由還原時間之控制可有效控制奈米貴金屬之粒徑大小，金奈米粒子粒徑大小約為 5~30nm，鈀奈米粒子粒徑大小約為 5~30nm。
3. 熔岩纖維基材經由 silane 改質基材表面可更有效使奈米貴金屬有效附著，並可藉由還原時間之控制可有效控制奈米貴金屬之粒徑大小，金奈米粒子粒徑大小約為 5~20nm，鈀奈米粒子粒徑大小約為 5~25nm。
4. 未沉析奈米貴金屬之熔岩纖維基材於 SRE 反應具有 5% 之乙醇轉化率，而沉析奈米貴金屬之熔岩纖維/金屬之附材具有 30%~82% 之乙醇轉化率，研究證明 Pt 貴金屬可產生最高之乙醇轉化率。

## 肆、參考文獻

- [1] M. A. Pena, J. P. Gomez and J. L. Fierro, *Appl. Catal. A*, 144 (1996) 7.
- [2] 伯恩斯、麥考米克、波羅尼柏德，*科學人*，12 (2002) 40.
- [4] 柯賢文，” 未來的氫能經濟” ，*科學發展*，第 399 卷(2006)
- [5] Wang, J., Lib, C. H. and Huang, T. J., “Study of partial oxidative steam reforming of methanol over Cu ZnO/samarium-doped ceria catalyst”, *Catal. Lett.*, Vol.103(2005)
- [6] Mohit, B. and Israel, W., “Methanol chemical probe molecule”, *Catal. Lett.*, Vol.75, pp.3-4(2001)
- [7] T, T., S, F. and Inoue, M., “Hydrogen Spillover from NiO to the Large Surface Area CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> Solid Solutions and Activity of the NiO/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> Catalysts for Partial Oxidation of Methane” , *J. of Catal.*, Vol.202, pp.14-24(2001)
- [8] J, W., “Pathway to A more Sustainable production of energy Sustainable Hydrogen – A research objective for shell”, *Int. J. Hydro. Ener.*, Vol.27, pp.1125-1129(2001)
- [9] Fierro, V., Akdim, O., Provendier, H. and Mirodatos ,C., “Ethanol oxidative steam reforming over Ni-based catalysts”, *J. of pow. Sour.*, Vol.145, pp. 659-666(2005)
- [10] X. Wang, F. Zhang, B. Xia, X. Zhu, J. Chen, S. Qiu, P. Zhang, J. Li, Controlled modification of multi-walled carbon nanotubes with CuO, Cu<sub>2</sub>O and Cu nanoparticles , *Solid State Sci.* 11, pp.655-659, 2009.
- [11] P. H. Liao, H. M. Yang, Preparation of Catalyst Ni-Cu/CNTs by Chemical Reduction with Formaldehyde for Steam Reforming of Methanol, *Catal. Lett.* 121, pp274-282. 2008.
- [12] A. Gil, A. Diaz, L. M. Gandia, M. Montes, “Influence of the

- preparation method and the nature of the support on the stability of nickel catalysts.” *Appl. Catal. A : General*.109(2) (1994) 167-79.
- [13]S. Benenek, E. Fedorynska, P. Winiarek, “Investigation of the acidity of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts”, *React. Kinet. Catal. Lett*, 51, pp.89, 1993.
- [14]B. Scheffer, P. Molhock, J. A. Moulijn, “Temperature-Programmed Reduction Of NiO-WO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Hydrode sulfurization”, *Appl. Catal. A*, 46, pp.11, 1989.
- [15]P. O. Scokart, F. D. Deckerck, R. E. Sempels, P. G. Rouxhet, J. *Chem. Soc, Faraday Trans. I*, 73, pp359, 1997.