

國立交通大學

應用化學研究所

碩士論文

利用銠、鈦、銥金屬製備乙醇轉氫催化劑
的效率研究以供燃料電池的應用



The Catalytic Study of Ethanol Reforming
with Rh, Ru and Ir Metals
on $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ for Fuel Cell Applications

研究生：朱俊叡

指導教授：林明璋 院士

中華民國九十八年七月

利用銻、鈦、鉍金屬製備乙醇轉氫催化劑的效率研究

以供燃料電池的應用

The Catalytic Study of Ethanol Reforming with Rh, Ru and Ir metals
on CeO₂-Al₂O₃ for Fuel Cell Applications

研究生：朱俊叡

Student : Chun-Jui Chu

指導教授：林明璋

Advisor : M. C. Lin

國立交通大學

應用化學研究所



Submitted to Department of Applied Chemistry

College of Science

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master

in

Applied Chemistry

July 2009

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十八年七月

利用銨、鈦、鉱金屬製備乙醇轉氫催化劑的效率研究以供燃料電池的應用

學生：朱俊叡

指導教授：林明璋 博士

國立交通大學應用化學研究所

摘要

本論文主要利用傳統浸泡法將鉱金屬吸附於二氧化鈾/氧化鋁載體上製備乙醇轉氫催化劑，測試(1)不同重量百分比鉱金屬(2)不同空氣流速(3)不同碳氫比值下，催化劑的氫氣轉換效率輸出，並選取最佳條件進行長時間穩定度實驗，發現 Ir/10%CeO₂/Al₂O₃ 催化劑在空氣流速 0.6 SLPM，碳氫比值為 0.6 的實驗條件下有最佳轉換效率。

測試 3% Ir/10%CeO₂/Al₂O₃ 催化劑在長時間穩定度表現，發現經過 65 小時催化時間後，依然有穩定的轉換效率。利用鉱金屬的穩定度特性，搭配銨金屬與鈦金屬，實驗是否能利用其特性提昇銨金屬與鈦金屬催化劑產氫效率的穩定性。

實驗結果顯示，5%Rh+1%Ir/CeO₂/Al₂O₃ 催化劑，在長時間反應下有穩定的催化效率，而 5%Ru+3%Ir/CeO₂/Al₂O₃ 催化劑，卻為不穩定的催化表現。

The Catalytic Study of Ethanol Reforming with Rh, Ru and Ir Metals on CeO₂-Al₂O₃ for Fuel Cell Applications

Student : Chun-Jui Chu

Advisor : M. C. Lin

Institute of Applied Chemistry
National Chiao Tung University

Abstract

In order to improve the hydrogen selectivity of ethanol steam reforming reaction, in this study we employed an impregnation method to prepare the catalyst, Ir/10%CeO₂/Al₂O₃. Several experiments were performed to investigate the catalytic activity for ethanol to hydrogen conversion including A. different wt% Ir metal effects; B. Air speed effect; C. C/O ratio effect; D. long-term stability. We found that at air speed equal to 0.6 SLPM and C/O ratio equal to 0.6, the Ir/10%CeO₂/Al₂O₃ catalyst has the best hydrogen selectivity, 101±3%.

In catalytic stability experiments, 3%Ir/10%CeO₂/Al₂O₃ catalyst has sustained its activity with 65 hours of operation. When the 5%Rh+1%Ir/CeO₂/Al₂O₃ catalyst was employed for the reforming experiment, it also showed a high and stable hydrogen selectivity, but the other catalyst, 5%Ru+3%Ir/CeO₂/Al₂O₃, is not very stable over a long-term operation.

誌謝

在就讀研究所的這段期間，非常感謝林院士對我們學生的指導，在作研究的過程中，給予我許多寶貴的建議，讓我學到許多。另外也要特別感謝李積琛老師及王禎翰老師，在我實驗遇到瓶頸的時候，跟我討論應該怎麼解決問題，克服難關，對我的幫助相當大，也因為有老師的教導，讓我在碩士班的生涯中，過的非常的有意義。

實驗室的學長學弟們，謝謝你們陪我度過這段日子，因為有你們，使得研究的生活並不枯燥乏味，一起討論研究，一起歡笑玩樂，也因為有你們，為這段日子增添了許多色彩。

最後，要特別感謝我的家人，謝謝父母對我的支持與鼓勵，讓我能順利的完成我的學業，謝謝！！



總目錄

中文摘要.....	i
英文摘要.....	ii
誌謝.....	iii
目錄.....	iv
圖目錄.....	vii
表目錄.....	x
第一章 緒論.....	1
1-1 燃料電池簡介.....	1
1-2 燃料電池特性與種類.....	3
1-3 實驗源起與動機.....	7
1-4 常見催化劑之介紹.....	11
1-4-1 非貴重金屬催化劑.....	11
1-4-2 貴重金屬催化劑.....	12
1-4-3 氧化鈾之介紹.....	12
1-5 乙醇催化產氫原理.....	14
第二章 實驗儀器與方法.....	16
2-1 實驗藥品.....	16
2-2 實驗設備.....	17
2-2-1 X 光粉末繞射儀.....	17
2-2-2 表面積分析儀.....	17
2-2-3 場發射掃描式電子顯微鏡.....	17
2-2-4 乙醇汽化槽.....	18
2-2-5 氣相層析質譜儀.....	19
2-3 轉換效率計算法.....	21

2-3-1	最大轉換效率.....	21
2-3-2	定量測量方法.....	21
2-3-3	轉換效率計算法.....	23
2-4	催化劑的製備.....	25
2-4-1	不同過渡金屬吸附於常使用的氧化物.....	25
2-4-2	製備 M/CeO ₂ /Al ₂ O ₃	25
2-5	乙醇轉氫催化效率測試.....	27
2-5-1	催化系統測試.....	27
2-5-2	反應氣體於催化劑接觸時間.....	27
2-5-3	碳氧比值對催化效率影響.....	27
2-5-4	長時間穩定度測試.....	28
2-5-5	乙醇轉氫催化反應之副產物.....	28
第三章	結果與討論.....	29
3-1	不同過渡金屬在常見的氧化物上催化測試結果.....	29
3-2	利用浸泡法製作催化劑.....	31
3-2-1	Ir/10%CeO ₂ /Al ₂ O ₃	31
3-2-2	5%Rh+Ir/10%CeO ₂ /Al ₂ O ₃	31
3-2-3	5%Ru+Ir/10%CeO ₂ /Al ₂ O ₃	31
3-3	乙醇轉氫催化效率測試.....	32
3-3-1	不同重量百分比金屬 Ir 之催化效率變化.....	32
3-3-2	反應時間與催化劑接觸時間對催化效率影響.....	34
3-3-3	碳氫比值對催化效率之影響.....	35
3-3-4	長時間穩定度測試.....	38
3-4	利用 Ir 長時間穩定之優勢搭配 Rh 及 Ru 金屬於催化反應	42
3-4-1	5%Rh/10%CeO ₂ /Al ₂ O ₃ 搭配不同重量百分比 Ir 金屬.....	42

3-4-2	5%Ru/10%CeO ₂ /Al ₂ O ₃ 搭配不同重量百分比 Ir 金屬.....	45
3-4-3	長時間穩定度測試.....	48
3-5	經過催化反應產生主要副產物濃度分析.....	54
第四章	結論.....	56
參考文獻	57



圖目錄

圖 1-2-1	固態氧化物燃料電池示意圖.....	6
圖 1-3-1	生產乙醇、產氫之示意圖.....	8
圖 1-3-2	已被使用於乙醇改質反應之催化劑元素.....	9
圖 1-4-1	嘗試用於乙醇蒸氣改質之非貴重金屬.....	11
圖 1-4-2	嘗試用於乙醇蒸氣改質之貴重金屬.....	12
圖 1-5-1	在金屬催化劑上進行乙醇改質可能反應路徑.....	15
圖 2-2-1	場發射掃描式電子顯微鏡裝置圖.....	18
圖 2-2-2	乙醇水溶液汽化槽.....	19
圖 2-3-1	氫氣莫耳濃度對熱導偵測器偵測訊號圖.....	22
圖 2-3-2	氮氣莫耳濃度對熱導偵測器偵測訊號圖.....	23
圖 2-5-1	乙醇轉氫測試系統圖.....	27
圖 3-1	不同重量百分比之 Ir/10%CeO ₂ /Al ₂ O ₃ 之催化效率比較圖	33
圖 3-2	5%Ir/10%CeO ₂ /Al ₂ O ₃ 催化劑的 SEM 圖.....	33
圖 3-3	5%Ir/10%CeO ₂ /Al ₂ O ₃ 催化劑的 XRD 圖.....	34
圖 3-4	5%Ir/10%CeO ₂ /Al ₂ O ₃ 催化劑的 EDS 圖.....	34
圖 3-5	5%Ir/10%CeO ₂ /Al ₂ O ₃ 催化劑改變空氣流速對催化效率影響	35
圖 3-6	3%Ir/10%CeO ₂ /Al ₂ O ₃ 催化劑改變碳氫比值之催化效率變化	36
圖 3-7	5%Ir/10%CeO ₂ /Al ₂ O ₃ 催化劑改變碳氫比值之催化效率變化	37
圖 3-8	7%Ir/10%CeO ₂ /Al ₂ O ₃ 催化劑改變碳氫比值之催化效率變化	37

圖 3-9	3、5、7%Ir/10%CeO ₂ /Al ₂ O ₃ 催化劑改變碳氫比值之催化效率變化.....	38
圖 3-10	3%Ir/10%CeO ₂ /Al ₂ O ₃ 催化劑長時間效率變化圖.....	39
圖 3-11	3%Ir/10%CeO ₂ /Al ₂ O ₃ 催化劑經過長時間催化反應後的 SEM 圖.....	40
圖 3-12	3%Ir/10%CeO ₂ /Al ₂ O ₃ 催化劑經過長時間催化反應後的 XRD 圖.....	40
圖 3-13	3%Ir/10%CeO ₂ /Al ₂ O ₃ 催化劑經過長時間催化反應後的 EDS 圖.....	41
圖 3-14	5%Rh/10%CeO ₂ /Al ₂ O ₃ 與 Ir%的催化劑在不同碳氫比值下催化效率圖.....	43
圖 3-15	5%Rh+1%Ir/10%CeO ₂ /Al ₂ O ₃ 催化劑的 SEM 圖.....	43
圖 3-16	5%Rh+1%Ir/10%CeO ₂ /Al ₂ O ₃ 催化劑的 XRD 圖.....	44
圖 3-17	5%Rh+1%Ir/10%CeO ₂ /Al ₂ O ₃ 催化劑的 EDS 圖.....	44
圖 3-18	5%Ru/10%CeO ₂ /Al ₂ O ₃ 與 Ir%的催化劑在不同碳氫比值下催化效率圖.....	46
圖 3-19	5%Ru+3%Ir/10%CeO ₂ /Al ₂ O ₃ 催化劑的 SEM 圖.....	46
圖 3-20	5%Ru+3%Ir/10%CeO ₂ /Al ₂ O ₃ 催化劑的 XRD 圖.....	47
圖 3-21	5%Ru+3%Ir/10%CeO ₂ /Al ₂ O ₃ 催化劑的 EDS 圖.....	47
圖 3-22	5%Rh+1%Ir/10%CeO ₂ /Al ₂ O ₃ 催化劑長時間效率變化圖...	49
圖 3-23	5%Rh+1%Ir/10%CeO ₂ /Al ₂ O ₃ 催化劑經過長時間催化反應後	

	的 SEM 圖	49
圖 3-24	5% Rh+1% Ir/10% CeO ₂ /Al ₂ O ₃ 催化劑經過長時間催化反應後 的 XRD 圖	50
圖 3-25	5% Rh+1% Ir/10% CeO ₂ /Al ₂ O ₃ 催化劑經過長時間催化反應後 的 EDS 圖	50
圖 3-26	5% Ru+3% Ir/10% CeO ₂ /Al ₂ O ₃ 催化劑長時間效率變化圖 ...	52
圖 3-27	5% Ru+3% Ir/10% CeO ₂ /Al ₂ O ₃ 催化劑經過長時間催化反應的 SEM 圖	52
圖 3-28	5% Ru+3% Ir/10% CeO ₂ /Al ₂ O ₃ 催化劑經過長時間催化反應的 XRD 圖	53
圖 3-29	5% Ru+3% Ir/10% CeO ₂ /Al ₂ O ₃ 催化劑經過長時間催化反應的 EDS 圖	53
圖 3-30	乙醛莫耳濃度對質譜儀分析訊號圖	54

表目錄

表 1	燃料電池種類.....	5
表 2	實驗藥品.....	16
表 3	製備催化劑所使用之金屬鹽類.....	25
表 4	5% _w M/SiO ₂ 催化劑測試結果.....	29
表 5	5% _w M/ZrO ₂ 催化劑測試結果.....	29
表 6	5% _w M/ Al ₂ O ₃ 催化劑測試結果.....	30
表 7	5% _w M/10%CeO ₂ /Al ₂ O ₃ 催化劑測試結果.....	30
表 8	副產物中乙醛濃度分析.....	55



第一章 緒論

1-1 燃料電池簡介

西元 1839 年，英國法官 William Grove 爵士，在一項電解水的實驗中，發現從實驗的逆反應中可以得到電力的可能性¹，原理為將氫氣及氧氣分別在鉑電極的陰陽兩極，透過電化學反應可將化學能轉化成電能，但因為當時所產生的電能微小以及鉑電極昂貴且不易製作，所以並不受到重視。

1959 年，英國劍橋大學 Francis T. Bacon 教授製作出一個功率 5kW 的燃料電池組，在利用高壓氫氣以及氧氣，在攝氏 150 度的實驗環境下，順利發電，且能夠推動日常生活所使用之機械，才使得這技術逐漸走出實驗室。

在美俄太空競賽的年代，燃料電池更受到矚目，西元 1961 年更成為美國太空計畫的動力來源，美國太空總署(NASA)選擇使用氫氣為燃料的鹼性燃料電池(AFC)為太空梭動力供應系統，西元 1970 年出名的阿波羅 X III 即用此系統；因為燃料電池主要副產物為純淨的水，因此也成為太空人飲水用的維生系統。

隨著 1970 年代的能源危機與 1980 年代開始高漲的環保意識，燃料電池開始被人考慮應用於地面上的生活，以提昇能源使用效率及減輕環境的負擔。最近因為不同型式的燃料電池被開發出來，不僅提昇了燃料電池的發電性能，也發展了燃料電池的應用領域，從筆記型電腦、行動電話電池，


大到發電廠、社區用電，都有燃料電池發展的空間。



1-2 燃料電池特性與種類

自從工業革命之後，對石化燃料的需求急速增加，當石油能源的日益枯竭以及嚴重的溫室效應等問題，全球各國都日漸重視替代能源。燃燒石化燃料所排放的廢氣，除了有毒廢氣之外，所含的二氧化碳以及氮化物是導致溫室效應的主要原因。因此在國際上也針對溫室效應與環保議題簽訂了京都議定書，以規範各國溫室氣體排放量。

依據 BP Statistical Review of World Energy² 統計，現今石油消耗速度過快，依照地球上石油儲存量最多只夠使用 50 年左右。因此尋求替代能源也成為各國的研發目標。而其中燃料電池為極具競爭性以及極具潛力的新能源，而燃料電池具有下列數項優點：

- 
- (A) **低污染**：燃料電池比一般發電方式更為清潔，而且燃料選擇範圍相當廣，如氫氣、天然氣、甲醇、甲烷等，若用氫氣作為燃料，其排放物是可供飲用的水和可以利用的熱能。而且燃料電池並沒有火力發電所產生的硫與氮的化合物污染問題，更沒有核能發電所產生的核廢料處理問題。
- (B) **高效率**：因為燃料電池為直接將燃料中的化學能轉換成電能，故不受熱力學上卡諾循環的限制。在直接由化學能轉換成電能的反應中，不需經過能量轉換損失，有相當高的能量轉換率，理論上能高於 45%，若在利用汽電共生，效率則可高於 80%。

(C)低噪音：燃料電池發電主體不含迴轉機件，主要噪音來自氣體與液

體供應系統的輸送以及散熱風扇雜音，噪音量不大於 55 分貝，

與傳統發電方式相比，所產生的噪音問題相對小很多。

(D)用途廣：燃料電池所能提供的電力範圍廣泛(1W~1000MW)，因此

可應用的產品也多，小至筆記型電腦大至百萬瓦發電廠，都在適

用範圍內。燃料電池可模組化，依照供電範圍以及使用環境組裝

成所需大小，可發展於社區發電系統。

(E)免充電：一般電池為將能源貯藏於電池本體中，使用完畢後即捨棄

或重新充電，以恢復電力。而燃料電池能源是由燃料中的化學能

所提供，不含在電池本體結構中，只要燃料的供應源源不絕，燃

料電池便可以不停的發電。



目前燃料電池分類以電解質、操作溫度、觸媒來作為區分標準，現今

燃料電池大致分為下列幾種：鹼性燃料電池(Alkaline Fuel Cell)、質子交換

薄膜燃料電池(Proton Exchange Membrane Fuel cell)、磷酸燃料電池

(Phosphoric Acid Fuel cell)、熔融碳酸鹽燃料電池(Molten Carbonate Fuel

Cell)以及固態氧化物燃料電池(Solid Oxide Fuel Cell)。

電池種類	鹼性 AFC	質子交換膜 PEMFC	磷酸 PAFC	熔融碳酸鹽 MCFC	固態氧化物 SOFC
電解質	KOH	全氟磺酸膜	H ₃ PO ₄	(Li-K)CO ₃	Y ₂ O ₃ +ZrO ₂
陽極	C(含Pt)	C(含Pt)	C(含Pt)	Ni(含Cr,Al)	金屬(Ni,Zr)
陰極	C(含觸媒)	C(含Pt)鉑黑	C(含Pt)	NiO	金屬氧化物
導電離子	OH ⁻	H ⁺	H ⁺	CO ₃ ²⁻	O ²⁻
操作溫度 (°C)	R.T.~200	R.T. ~ 100	170~220	600~700	800~1000
燃料	純氫	混合氫氣	混合氫氣	混合氫氣	混合氫氣
氧化劑	純氧	氧氣空氣	空氣	空氣	空氣
特性	低腐蝕性 及低溫 較 易選擇材 料	功率高 體積小 重量輕	高度發展 成本高 廢熱利用 低	反應時可循 環使用CO ₂ 廢熱可利用	高溫反應 不需利用觸 媒催化
規模(kW)	1~100	1~300	1~2000	250~2000	1~100

表 1 燃料電池種類

其中固態氧化物燃料電池(SOFC)因操作溫度本身為高溫環境，需使用堅硬的陶瓷材料當作電解質，且因為高溫操作，具有更快的反應速率，而且可自行在電池內部產生燃料重組反應，在燃料選擇範圍較為廣泛，可直接採用天然氣、煤氣和碳氫化合物當作燃料來源。且因為不需使用貴重金屬當作催化劑，可降低成本，加上電池本身為全固體結構，70%為氧化物，故可延長燃料電池運行壽命。在高溫操作環境下，更可高溫廢熱在利用，汽電共生，總效率高達 80%以上。

Solid Oxide Fuel Cell

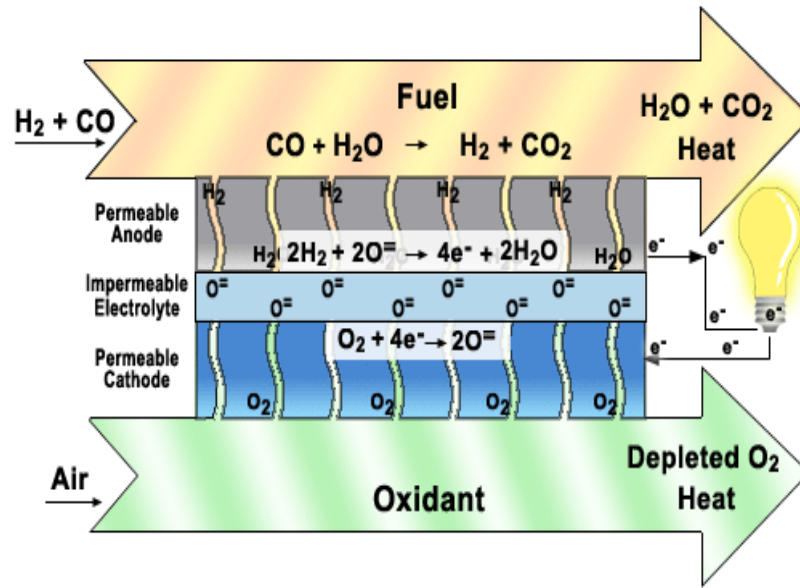


圖 1-2-1 固態氧化燃料電池示意圖



1-3 實驗源起與動機

氫氣為燃料電池主要反應物，如何製取氫氣以及儲備氫氣為研究重點。常見製備氫氣的方法有多種，例如以水為原料，利用太陽能產生的電力電解水生成氫氣和氧氣；以天然氣和化石燃料^{3,4,5}為原料，經由水和一氧化碳反應產生氫氣與二氧化碳(Water-Gas Shift Reaction)；以動植物廢料為原料，鎳、錫和鋁合金^{6,7}為催化劑，通過高分子碳水化合物氫液態轉型製取氫氣；使用醇類^{8,9}、酸類、烷類^{10,11,12}等碳氫化合物為原料，在水蒸氣重組反應中改質產生氫氣。在儲存氫以及運送氫現今多為利用高壓鋼瓶，但其成本、體積、重量、安全性等因素並不太有利，其中的成本、體積、重量、安全性尚需經由一連串的試驗與測試，對於燃料電池的發展是相當不利。

乙醇分子含六個氫原子，無毒性，且易於取得與運輸，其來源來自於植物光合作用，在經過發酵，在生質能使用上，不會排放多餘的二氧化碳於環境中^{13,14}，見圖 1-3-1。而且可直接利用其自發性放熱蒸氣改質反應 (Autothermal Steam Reforming)製備氫氣，可解決燃料電池中氫氣燃料補給與儲存的問題。且用蒸氣改質，不需消耗額外的能源再製備，故此方法逐漸受到研究單位的重視。

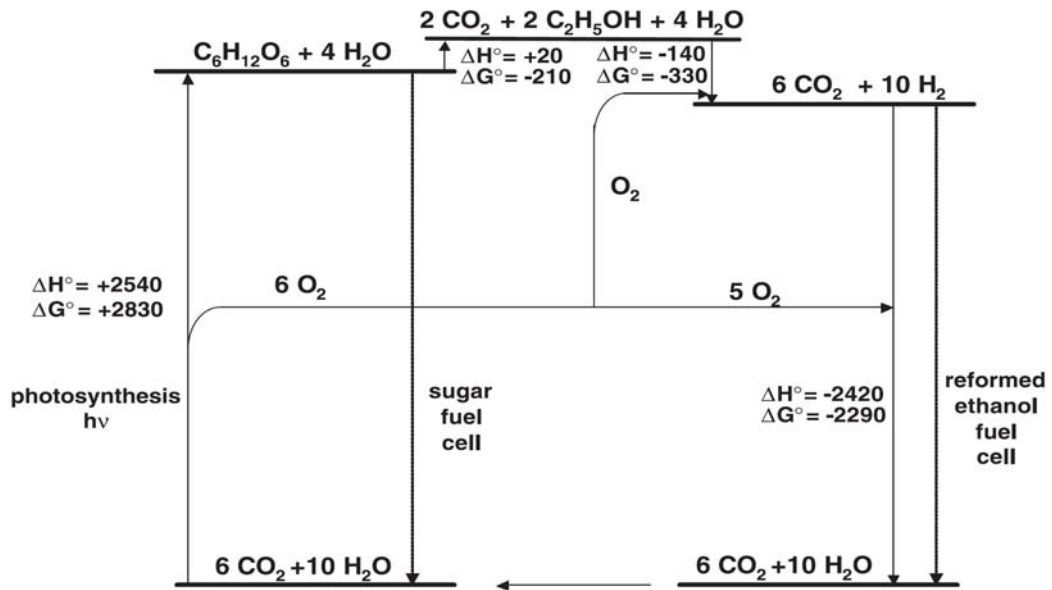


圖 1-3-1 生產乙醇、產氫之示意圖¹³

由乙醇熱裂解或是蒸氣改質方式得到氫氣，目前有不少針對此方面進行的研究，其中多數反應皆為需要催化劑才能進行催化反應，催化劑的種類更是多樣化，由銅¹⁵、鈷¹⁶、鎳¹⁷到貴重金屬^{18,19}，如鉑^{6,20}、銻^{21,22,23}、鈮²¹、鈮^{24,25}...等金屬，但研究顯示單純金屬並無法有效促進產氫效率，需額外加入適當的支撐物(Supporting Materials)，來降低反應過程中產生的積碳或是一氧化碳氣體造成催化劑毒化而失效。目前傾向添加氧化物如氧化鋁(Al_2O_3)²⁶、氧化鋯(ZrO_2)¹⁵、氧化鈾(CeO_2)¹⁷、氧化鋅(ZnO)^{16,27}、氧化鏷(La_2O_3)²⁸等，來降低催化劑毒化現象且提高催化效率。下圖²⁹畫圈者為已嘗試使用於催化劑之元素。

Group	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
Period																			
1	1																	2	
	H																	He	
2	3	4											5	6	7	8	9	10	
	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
3	11	12											13	14	15	16	17	18	
	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
4	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	
	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
5	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	
	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
6	55	56	*	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
	Cs	Ba		Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	87	88	**	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118
	Fr	Ra		Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Uuu	Uub	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo
*Lanthanoids			*	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70		
				La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb		
**Actinoids			**	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102		
				Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No		

圖 1-3-2 已被使用於乙醇改質反應之催化劑元素²⁹

而在上列不同金屬以及氧化物搭配下，催化活性、方向以及反應產物亦大不相同，如何使反應專一化，使氫氣產率提高等研究額外受到重視。其中以貴重金屬搭配適合氧化物的研究，除了可降低碳沉積含量，還可產生自發性放熱蒸氣改質，而最具突破性的研究，為 L. D. Schmidt³⁰ 在 2004 年 Science 期刊中發表利用浸泡法將 5% 銠金屬 (Rh) 配合二氧化鈰 (CeO₂)，在有水的條件下，可以進行自身放熱的乙醇裂解產氫反應，表示在反應過程中只需提供少量額外能量來使反應進行，此反應過程由於水的加入反應，除了乙醇分子中的氫原子可以被轉化成氫氣之外，甚至連水分子中之氫原子亦可被轉換成為氫氣，有更多的氫氣產率。

故此，以尋找穩定、便宜且可提昇氫氣產率的催化劑為研究方向，經

由電腦理論計算³¹，銠(Rh)金屬與銱(Ir)金屬皆有較好的氧化還原能力，由實驗結果得知，銱金屬(Ir)具有長時間穩定且較便宜的特性，可取代貴重金屬銠(Rh)，在本實驗論文中，主要探討使用銱金屬於催化劑上來進行乙醇轉氫的測試，分析對氫氣選擇率的影響變化以及反應條件。



1-4 常見催化劑之介紹

1-4-1 非貴重金屬催化劑

鈷跟鎳為常見之非貴重金屬催化劑，其中鈷金屬在催化過程中能打斷碳與碳之間的鍵結³²，且在不同載體上，其氫氣選擇率大不相同，依序為 $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Co}/\text{ZrO}_2 > \text{Co}/\text{MgO} > \text{Co}/\text{SiO}_2$ 。

而鎳金屬在工業中亦常使用於化學反應中，在乙醇催化產氫的反應中，鎳金屬對打斷碳-碳鍵及氫-氧鍵有較高的活性，常使用於脫氫反應，可促使氫原子變成氫分子。且在不同載體上，其氫氣選擇率也有不同的表現，依序為 $\text{Ni}/\text{ZnO} > \text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3 > \text{Ni}/\text{MgO} > \text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 。但鎳金屬常最令人困擾的問題為碳沉積相當嚴重，催化劑之催化能力會隨著反應時間增長而下降。

List of ethanol steam reforming over non-noble metal catalyst

Catalyst	Support	Temperature (K)	Steam/ethanol molar ratio	Ethanol conversion (%)	Hydrogen selectivity (%)	Reference	
Ni (20 wt%)	La_2O_3	773	3:1	35	70	[13]	
		1073		~ 100	95		
	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	973		77	87		
		1073		100	96		
Ni (20.6 wt%)	Y_2O_3	523	3:1	81.9	43.1	[23]	
Ni (16.1 wt%)	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$			76	44		
Ni (15.3 wt%)	La_2O_3			80.7	49.5		
Ni (35 wt%)	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	773	6:1	100	91	[24]	
Ni (3.8 wt%)	Al_2O_3 (heat treatment at 823 K)	723	3:1	96.6	61.5	[28]	
		923		100	89.0		
	Al_2O_3 (heat treatment at 973 K)	723		100	0		
		823		99.2	67.3		
		923	100	87.4			
Ni (10 wt%)	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	923	8:1	100	78.2	[29]	
				100	82.2		
	MgO	100		89.3			
	La_2O_3	100		89.1			
Co (10 wt%)	ZnO	623	4:1	100	73.4	[38]	
				(75 h)			
Co (10 wt%), addition with Na	ZnO	673	13:1	100	72.1	[39]	
				Na (0.06 wt%)	100		73.4
				Na (0.23 wt%)	100		74.2
		Na (0.78 wt.%)		100	74.2		
Co (8 wt%)	Al_2O_3	673	3:1	74	60-70	[41]	
				(18 wt%)	99		63-70
(8 wt%)	SiO_2			89	62-70		
(18 wt%)				97	69-72		

圖 1-4-1 嘗試用於乙醇蒸氣改質之非貴重金屬³²

1-4-2 貴重金屬催化劑

貴重金屬鉑、銻、鈀、鈦等金屬已經廣泛被討論及研究，D. K. Liguras³³提出在不同重量百分比及不同實驗溫度下，乙醇轉換效率以銻金屬最為出色，而鈦金屬在重量百分比比較高的情況下，也有較高的催化活性，但鈦金屬有較嚴重的碳沉積問題，亦會產生副產物乙烯。研究指出，貴重金屬催化劑如果在載體上有較好的分散性，可以有效增加催化劑之催化活性³²。

List of ethanol steam reforming using noble metal catalyst

Catalyst	Support	Temperature (K)	Steam/Ethanol molar ratio	Ethanol conversion (%)	Hydrogen selectivity (%)	Reference
Rh (1 wt%)	γ-Al ₂ O ₃	1073	3:1	100	~ 95	[14]
(2 wt%)				100	~ 96	
Ru (1 wt%)				42	~ 55	
(5 wt%)				100	~ 96	
Pt (1 wt%)				60	~ 65	
Pd (1 wt%)				55	~ 50	
Rh (5 wt%)	γ-Al ₂ O ₃		8.4:1	100% at the beginning 43% 100 h after operation	Unknown	[15]
Rh (3 wt%)	MgO	923	8.5:1	99 (10h)	91	[17]
Pd (3 wt%)				10 (10h)	70	
Ni (21 wt%)				42 (10h)	97	
Co (21 wt%)				55 (10h)	92	
Ru (1 wt%)	CeO ₂	723	Not known	Above 90%	57 (20 min) 25 (100 min)	[18]
Rh (1 wt%)					82 (20 min) 56 (80 min)	
Rh (2 wt%)	CeO ₂	573	8:1	58.5	59.7	[22]
		673		100	66.3	
		723		100	69.1	
	ZrO ₂	573	100	57.4		
		723	100	70.3		

圖 1-4-2 嘗試用於乙醇蒸氣改質之貴重金屬³²

1-4-3 氧化鈾 (CeO₂) 之介紹

CeO₂ 為 CaF₂ 類型之氟石結構 (Fluorite)，鈾原子為面心立方堆積，氧原子則填滿其中八個八面體空隙，三軸長各為 5.41 Å，鈾的電子組態為 [Xe]4f¹5d¹6s²，Ce⁴⁺ 時的電子組態與 Xe 相同，Ce³⁺ 時電子組態為 [Xe]6s¹ 亦可穩定存在 (因 6s 軌域半填滿)，因此 Ce 有兩種氧化態，分別為 CeO₂ 與

Ce_2O_3 ，容易氧化還原，可輕易在三價與四價之間轉換，所以氧化鈰可是作為 CeO_2 與 Ce_2O_3 固態溶液化學式： CeO_{2-x} ， $0 \leq x \leq 0.5$ ³⁴。在不同環境下，鈰原子可藉由價數的轉換特性而有儲氧與釋氧的功能(Oxygen Storage Capacity, OSC)³⁵，故常被使用於控制催化劑表面的氧濃度，因此可用作三相催化劑(3-way Catalyst)，使引擎未燃燒完全所產生的一氧化碳、氮氧化物及碳氫化合物完全氧化。故利用此性質，在固態氧化物燃料電池中，亦以 CeO_2 擔任氧原子傳遞電流的材料，且研究指出， CeO_2 可有效促進醇類之蒸氣改質反應(Steam Reforming)³⁶⁻³⁹ 和 WGS^{40,41} 反應。

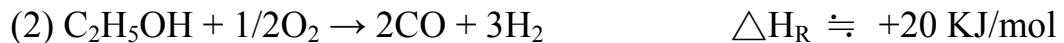


1-5 乙醇催化產氫原理⁴²⁻⁴⁴

正常情況下，乙醇會直接和氧氣反應燃燒：



而 D. K. Liguras⁴⁵ 指出，將乙醇汽化混和氧氣通過加熱到攝氏 500 度的催化劑(Ni/La₂O₃)表面時，乙醇會進行部份氧化反應(Partial Oxidation Reaction)：



此反應所產生的一氧化碳在有水的情況下，在適當的催化環境可進行

Water-Gas Shift Reaction：



L. D. Schmidt 提到利用 5%Rh/CeO₂(為重量百分比)當作催化劑，可將此總反應導向為自發性放熱反應，合併上列反應式(2)、(3)可得到：



總反應為放熱反應，因此催化此反應僅需在反應初期預熱催化劑，再汽化乙醇與水，與空氣均勻混合之後通過催化劑。且由反應式得知，理論上一莫耳乙醇可以得到五莫耳氫氣，其中一莫耳乙醇提供三莫耳的氫氣，參與反應的水分子提供兩莫耳的氫氣。

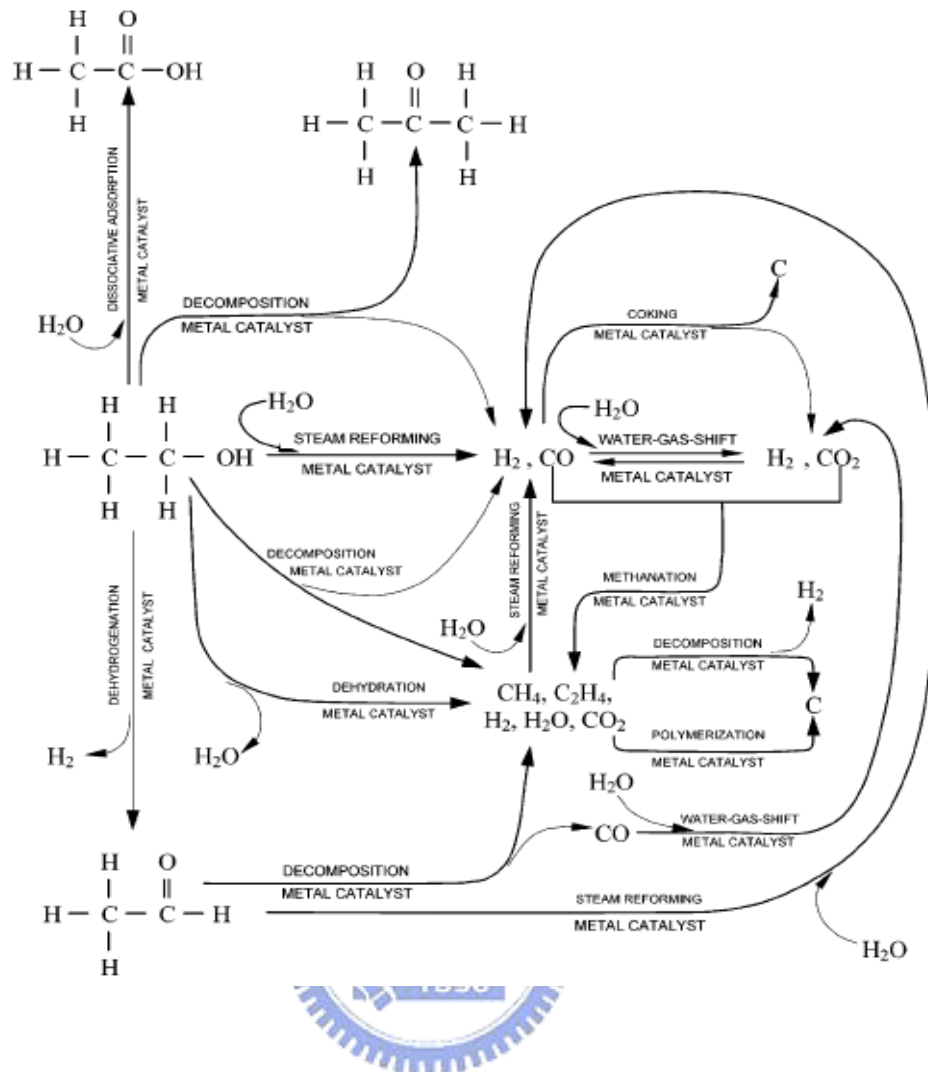


圖 1-5-1 在金屬催化劑上進行乙醇改質可能反應路徑⁴⁶。

第二章 實驗儀器與方法

2-1 實驗藥品

編號	藥品	化學式	純度	廠商
1	硝酸亞鈾	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99%	Alfa Aesar
2	氧化鋯	ZrO_2	99%	Alfa Aesar
3	氧化矽	SiO_2	99%	Alfa Aesar
4	硝酸鈷	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99.5%	Alfa Aesar
5	硝酸鎳	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	98%	Alfa Aesar
6	硝酸銅	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	99.5%	Alfa Aesar
7	氯化鈦	$\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	99.9%	STREM
8	氯化銠	$\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	99.5%	Alfa Aesar
9	氯化銱	$\text{IrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	99.5%	Alfa Aesar
10	氯化鈀	PdCl_2	99.5%	SIGMA-Aldrich
11	四氯化鉑	PtCl_4	99.9%	Alfa Aesar
12	硝酸銀	AgNO_3	99.5%	Alfa Aesar
13	四氯金酸	HAuCl_4	99.9%	Alfa Aesar
14	乙醇	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	99.9%	J.T.Baker
15	乙醛	CH_3CHO	99.5%	Alfa Aesar

表 2 實驗藥品

2-2 實驗設備

2-2-1 X 光粉末繞射儀 (X-ray diffraction)

使用型號為 Bruker AXS D8 Advance(Leipzig Germany)，機台是以銅靶 $K\alpha$ ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$)作為繞射光源。原理為 X 光進入晶體中產生繞射，在特定角度與特定層間距，會有干涉現象，經由數據可解析出晶體結構。樣品經過前置，操作電壓為 40 KV，電流為 40 mA，繞射角度(2θ)為 15° - 80° ，利用 X 光粉末繞射儀，檢測樣品是否具備特徵峰，得到的繞射圖譜以 EVA 軟體處理，在比對 Joint Committee on Powder Diffraction Standards(JCPDS)資料庫來判別產物。



2-2-2 表面積分析儀(Brunauer-Emmett-Teller ; BET)

使用 Brunauer-Emmett-Teller NOVA 1000e 表面積分析儀，實驗時秤取樣品約 0.4 g 左右，放入石英管，加熱至攝氏 150 度下兩個小時之後取下樣品，在 77 K 的溫度下測量，經過公式換算，即可得到表面積值。

2-2-3 場發射掃描式電子顯微鏡(Field Emission Scanning Electron Microscope)

本研究是使用高解析冷場式場發射掃描式電子顯微鏡，型號為 JEOL JSM-7401F(日本)，電子槍為 cold field emission type，附有能量散射分析光譜儀可提供全能譜定性分析原子序 5-92 的元素。

量測方法為將碳膠黏於儀器專用銅座，再將微量產物塗佈在碳膠上，

利用攝氏 50 度烘箱烘乾，且用真空系統抽去剩餘水氣，再視待測物之電子導電度選擇鍍鉑所需時間，鍍鉑完畢後即可進入機台觀測。



圖 2-2-1 場發射掃描式電子顯微鏡裝置圖

2-2-4 乙醇汽化槽

實驗時，催化劑放置於石英製的反應管內，才可承受反應時高達攝氏 700 度以上的高溫。在管內填充 1.5 公分的催化劑，兩端以石英棉固定，另外為了因應不同催化劑於不同預熱溫度(Preheating Temperature)會產生反應，因此在催化反應管外部架設加熱器來預熱催化劑以加快反應進行。連接汽化槽的進氣噴頭是經由氣體流量控制器輸出空氣，以及 HPLC pump 輸出的乙醇水溶液，混和後均勻噴灑至槽內，而熱偶溫度偵測器為監測汽化槽內溫度，控制汽化槽外的加熱帶，使內部溫度維持攝氏 150 度，此時氣體通過催化劑為氣相，反應會迅速進行。

由於反應進行中，會有大量高溫氣體產生，因此在後方加裝抽氣裝置，

使出口流速遠大於進氣流速，而石英管後方另外架設冷凝器，使反應生成之水蒸氣及其他副產物冷卻，在通入氣相層析儀分析。

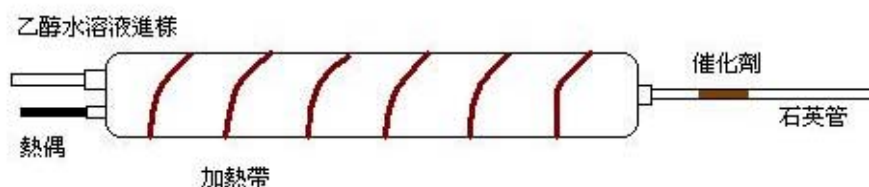


圖 2-2-2 乙醇水溶液汽化槽

2-2-5 氣相層析質譜儀(GC/MS)

氣相層析儀分析原理，主要是先將樣品氣化後注入至層析管柱，經由攜帶氣體(Carrier Gas，氦氣、氮氣等)帶動樣品通過分離用管柱，利用分析物與管柱之間作用力的不同，造成行進速度上的不同而達到分離的效果。因為不同物質與管柱之間有不同的作用力，因此需先知道分析物之特性，選擇適當的管柱進行分離。

本研究使用型號為 Thermo Trace GC 2000，使用分析毛細管柱(Capillary Column)為 Supelco，USA 公司所生產的 CarboxenTM 1010 POLT Fused Silica，管柱長度 30 公尺，內徑 0.53 毫米，所使用偵測系統為熱導偵測器(Thermal Conduction Detector，TCD)，並搭配分流/非分流(Split/Splitless)毛細管層析注入系統及電子流速控制器(Electronic Pressure Control)。分析前，需先將層析儀預熱，其中熱導偵測器燈絲溫度為攝氏 350 度，偵測器本體溫度為攝氏 200 度，樣品注射口溫度為攝氏 200 度。開始

注入樣品後，分析條件為烘箱為攝氏 50 度，攜帶氣體為超高純度氬氣(Ar gas)，流速 3 mL/min，每次注入氣態樣品 10 mL，攜帶氣體流速 72 mL/min，均勻混合後取 1/24(即為 3 mL)注入層析管柱，單次分析時間為 10 min，每次分析結束後需要經過 1 min 的溫度平衡，才可進行下次分析。利用熱導偵測器之偵測訊號經過積分，將訊號面積對氣體濃度作檢量線，即可作為氣體濃度分析之依據。

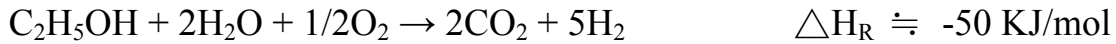
另外通入質譜儀(DSQ)的層析管柱為 Supel-Q™ PLOT，管柱長度 30 公尺，內徑 0.32 毫米，能夠分離 C1-C4 的碳氫化合物，攜帶氣體為超高純度氬氣(He gas)，通入 DSQ 質譜後得到的圖譜，經由內建圖庫比對，可判別出產物組成及含量。



2-3 轉換效率計算法

2-3-1 最大轉換效率³⁰

前述乙醇催化轉氫反應式：



由此化學反應式可知，一莫耳的乙醇經過催化反應，理論上可以得到五莫耳的氫氣，除了由乙醇分子提供的三莫耳氫氣，另外有兩莫耳的氫氣是由水分子提供，因此定義最大氫氣選擇率為：

$$\begin{aligned} & (\text{乙醇提供之三莫耳氫氣} + \text{水提供之兩莫耳氫氣}) / (\text{乙醇提供三莫耳氫氣}) \\ & = 5/3 = 166\%。 \end{aligned}$$



2-3-2 定量測量方法

本實驗採用氣相層析儀來分析反應後產生的氣體，再進行氣體分析之前，需先利用氣相層析儀對欲分析之氫氣及氮氣製作檢量線，得到儀器訊號對氣體莫耳數之公式，藉此檢量線來分析並且定量氣體。

實驗利用兩組氣體質量流量控制器(Mass-Flow Controller)分別控制氫氣及氮氣之質量流速，進而控制氫氣及氮氣比例。過程中氫氣及氮氣會流經相同管線，混和後可得到所需特定莫耳比例之氫氣與氮氣的混和氣體。再經由氣相層析儀自動進樣分析，可分別得到氫氣及氮氣訊號峰面積積分，經由變動兩者氣體組成比例，即可得到氫氣及氮氣濃度對氣相層析儀之熱導偵測器訊號之反應關係圖。在分別計算兩種氣體的檢量線，即可

得到兩者相關公式，利用此公式來分析反應過後之氣體中，氫氣及氮氣的含量比例。

在實驗中發現，氫氣及氮氣在產物氣體中，所含比例在 30%到 70%之間波動，因此選定此範圍作氣體校正公式，假使氫氣含量 X%，則氮氣含量 (1-X)%，在此範圍選取五點作分析，可得到校正曲線圖：

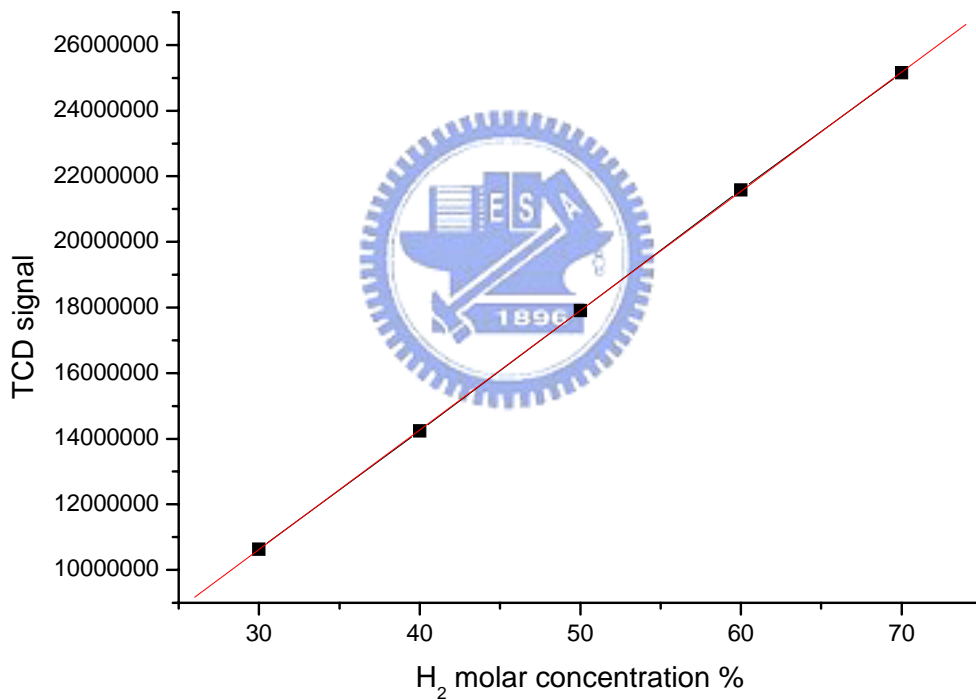


圖 2-3-1 氫氣莫耳濃度對熱導偵測器偵測訊號圖

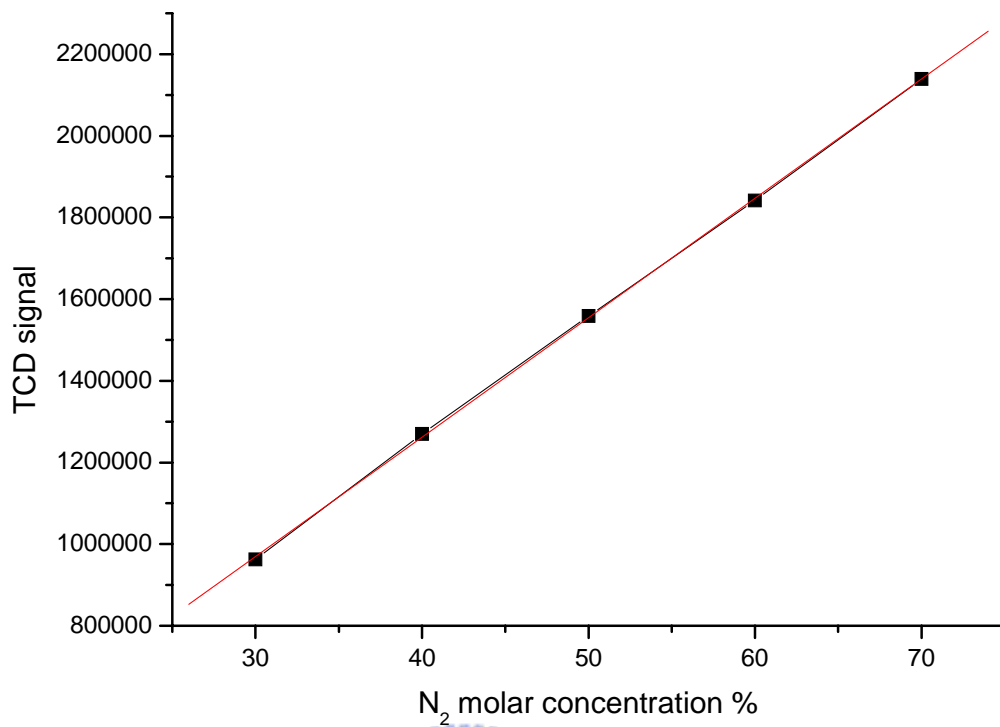


圖 2-3-2 氮氣莫耳濃度對熱導偵測器偵測訊號圖

所得到校正公式為：

$$\text{氫氣：} y = 363850.8 * x - 289769.8$$

$$\text{氮氣：} y = 92237.1 * x + 29242.6$$

$$\text{故氫氣莫耳比例} = (\text{熱導偵測器訊號} + 289769.8) / 363850.8$$

$$\text{氮氣莫耳比例} = (\text{熱導偵測器訊號} - 29242.6) / 92237.1$$

2-3-3 轉換效率計算法

假設經由上述公式結果所計算出來的反應後氣體中，氫氣莫耳含量為 A%，氮氣莫耳含量為 B%，而乙醇進樣條件為 C(莫耳/分鐘)，空氣中含有氮氣比例為 D%，則轉換效率為： $(A/3*C)*(D/B)$

其中 $(A/3*C)$ ：為氫氣每分鐘所產生莫耳數除以乙醇每分鐘進樣莫耳數之三倍(一莫耳乙醇可取得三莫耳氫氣)

(D/B) ：為氣體體積校正項，因為氣相層析儀僅針對氣體濃度及組成分析，無法進行氣體體積測量，且反應過後氣體膨脹，所以需要利用氮氣進行體積校正。

假設通入混和空氣所含 79%氮氣，21%氧氣，空氣流速為 0.5 SLPM(Standard Liter Per Minute，標準狀態下每分鐘氣體體積流量一公升，將其值除以 22.4 可得到氣體莫耳數)，假設由氣相層析儀分析後的結果得知，氮氣訊號值為通入氣體的 2.03 倍，表示出口流速為入口流速的 2.03 倍，由於氮氣濃度被稀釋成 2.03 倍，經換算可得出口氣體流速為 1.025 SLPM，藉由檢量線公式可得到產物氣體中氫氣所含莫耳比例為 37.15%，兩者相乘後在除以 22.4，換算成每分鐘輸出之氫氣莫耳數，再除以每分鐘通入乙醇莫耳數之三倍，即為氫氣轉換選擇率。

2-4 催化劑的製備

2-4-1 不同過渡金屬吸附於常使用的氧化物

選取常使用於乙醇裂解反應之過渡金屬 Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au，吸附在常見的氧化物來製作實驗用催化劑，其中金屬重量百分比為氧化物的 5%。選用氧化物為 SiO₂、ZrO₂、Al₂O₃。

選用下列金屬鹽類配置水溶液：

Co(NO ₃) ₂	Ni(NO ₃) ₂	Cu(NO ₃) ₂
RhCl ₃	PdCl ₂	AgNO ₃
IrCl ₃	PtCl ₄	HAuCl ₄

表 3 製備催化劑所使用之金屬鹽類

M/SiO₂：先秤取適量的金屬鹽類，均勻溶解於去離子水中，在此溶液中加入 1g，粒徑大小 1.0-1.4 mm 的 SiO₂ 顆粒，靜置 30 分鐘後放入攝氏 50 度烘箱烘乾樣品，待此樣品烘乾之後，置於氧化鋁製舟型坩堝中，放入管狀爐高溫爐中，在攝氏 600 度，氫氣流速 0.2 SLPM 的實驗條件下還原一小時，即可得到 5%M/SiO₂ 的催化劑。


而 M/ZrO₂、M/Al₂O₃ 亦是利用此方法，還原金屬後即可得到不同金屬吸附於不同氧化物上的催化劑顆粒。

2-4-2 製備 M/CeO₂/Al₂O₃

(1) 鍛燒程序：

本方法為在氧化鋁表面合成重量百分比為氧化鋁之 10% 的二氧化鈰，首先秤取 0.252 g 硝酸鈰，溶於去離子水中，利用超音波震盪使其均勻溶解，之後加入 1 g，比表面積 1000 m²/g，粒徑大小 1.0-1.4 mm 的 Al₂O₃ 顆粒，靜置 30 分鐘後放入攝氏 50 度烘箱烘乾樣品。待樣品烘乾之後置入高溫爐中以攝氏 500 度燒結五個小時，即可得到淺黃色 10%CeO₂/Al₂O₃ 催化劑顆粒。

(2) 還原程序：



選取適量的金屬鹽類，均勻溶解於去離子水中，並在此溶液中加入前述方法製作之 CeO₂/Al₂O₃ 顆粒 1.1 g，靜置 30 分鐘後放入攝氏 50 度烘箱烘乾樣品，待樣品烘乾之後，置於氧化鋁製舟型坩堝中，放入管狀爐高溫爐中，在攝氏 600 度，氫氣流速 0.2 SLPM 的實驗條件下還原一小時。即可得到 5%M/10%CeO₂/Al₂O₃ 催化劑顆粒，其中金屬含量為相對於二氧化鈰之重量百分比 5%。

2-5 乙醇轉氫催化效率測試

2-5-1 催化系統測試

本實驗主要分析催化劑過乙醇轉氫測試後，各氣體對在管柱中滯留時間。在氣體進樣方面，採用六向閥自動進樣裝置，可固定每次進樣氣體體積量以及樣品注入時間，利用熱導偵測器訊號積分，對此作氣體分析標準。

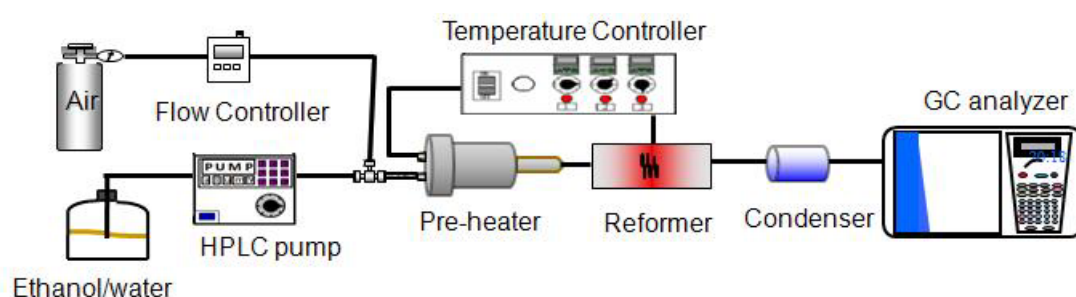


圖 2-5-1 乙醇轉氫測試系統圖

2-5-2 反應氣體於催化劑接觸時間

本實驗採用 1/4 英吋石英管作為催化反應管，催化劑填充量固定為填入石英管 1.5 cm 長，測試前述方法所製作的催化劑，利用改變氣體流速所得到的氫氣選擇率變化，來選取最佳反應氣體流速。

2-5-3 碳氧比值對催化效率影響

在催化反應進行中，通入混和空氣(79%氮氣+21%氧氣)，乙醇水溶液混和蒸氣，其中氧氣為進行 1-5 所提到反應式(2)部份氧化反應(Partial Oxidation Reaction)所需氣體，而水蒸氣則為進行 1-5 所提到反應式(3)WGS

反應(Water-Gas Shift Reaction)所需氣體，乙醇則為轉氫反應必需物。由前述公式得知，氧氣含量對於測試效率結果影響相當大，主要是因為氧氣含量過高，將不易進行 1-5 的反應式(2)部份氧化反應，而會傾向於進行反應式(1)全氧化反應，而使得氫氣產量下降，若反應後仍有氧氣存在，更會與產生之氫氣再反應，使催化效率下降。

因此進行相關實驗，定義碳氧比值(CO ratio)為乙醇中碳原子數除以乙醇及氧氣中所含氧原子數，利用改變碳氧比值，測試再不同情況下的氫氣轉換率，來得到最佳催化條件。

2-5-4 長時間穩定度測試

本實驗為測試樣品再經過長時間蒸氣改質催化反應之後，催化劑催化效率的影響變化，及催化劑的穩定度表現。

2-5-5 乙醇轉氫催化反應之副產物

利用 GC/MS，製作主要副產物之校正曲線，利用檢量線公式計算主要副產物之濃度。

第三章 結果與討論

3-1 不同過渡金屬在常見的氧化物上催化測試結果

在此系列實驗中，主要測試為常使用於催化反應之過渡金屬吸附在不同載體上所呈現的催化反應效率。

1. 5% M/SiO_2

依照 2-2-4 所述方法填充催化劑，測量 5% M/SiO_2 ，可得知氫氣選擇率為：

Co : 1.6%	Ni : 0.2%	Cu : 0.2%
Rh : 49.6%	Pd : 0.3%	Ag : 0.3%
Ir : 50.6%	Pt : 1.2%	Au : 4.4%

表 4 5% M/SiO_2 催化劑測試結果

2. 5% M/ZrO_2

依照之前所述方法填充催化劑，測量 5% M/ZrO_2 ，可得知氫氣選擇率為：

Co : 2.8%	Ni : 0.3%	Cu : 9.7%
Rh : 41.0%	Pd : 12.5%	Ag : 5.1%
Ir : 61.4%	Pt : 15.1%	Au : 7.1%

表 5 5% M/ZrO_2 催化劑測試結果

3. 5%M/Al₂O₃

依照之前所述方法填充催化劑，測量 5%M/ Al₂O₃，可得知氫氣選擇

率為：

Co : 2.6%	Ni : 1.7%	Cu : 5.5%
Rh : 50.0%	Pd : 12.8%	Ag : 2.7%
Ir : 56.6%	Pt : 20.8%	Au : 11.6%

表 6 5%M/ Al₂O₃ 催化劑測試結果

4. 5%M/10%CeO₂/Al₂O₃

依照之前所述方法填充催化劑，測量 5%M/10%CeO₂/Al₂O₃，可得知

氫氣選擇率為：

Co : 20.2%	Ni : 27.3%	Cu : 20.3%
Rh : 90.5%	Pd : 26.9%	Ag : 15.0%
Ir : 97.3%	Pt : 53.7%	Au : 17.6%

表 7 5%M/10%CeO₂/Al₂O₃ 催化劑測試結果

由測試結果可知，在前三種不同的氧化物的條件下，不同金屬的催化效率也不盡相同，吸附在前三種氧化物上，Rh、Pt、Ir 有較高的氫氣選擇率。而在第四個實驗(5%M/10%CeO₂/Al₂O₃)的結果中，Rh 以及 Ir 的氫氣選擇率更高，而在此我們選用改變 Ir 的重量百分比、通入空氣流速、碳氫比(CO ratio)作為一系列的研究。

3-2 利用浸泡法製作催化劑

3-2-1 Ir/10%CeO₂/Al₂O₃

本實驗主要使用硝酸銻溶入乙醇中利用超音波震盪使其均勻溶解，接著加入 1g 氧化鋁顆粒於此溶液中並放入烘箱烘乾樣品，在將樣品進行高溫燒結。

接著再秤取適量 IrCl₃ 加入去離子水使其溶解，並將前製樣品放入此溶液中使其吸附，再進行燒結及還原步驟。

3-2-2 5%Rh+Ir/10%CeO₂/Al₂O₃

本實驗主要使用硝酸銻溶入乙醇中利用超音波震盪使其均勻溶解，接著加入 1g 氧化鋁顆粒於此溶液中並放入烘箱烘乾樣品，在將樣品進行高溫燒結。

接著在秤取適量 Rh 金屬鹽類及 Ir 金屬鹽類加入去離子水使其溶解，並將前製樣品放入此混和溶液中使其吸附，再進行燒結及還原步驟。

3-2-3 5%Ru+Ir/10%CeO₂/Al₂O₃

本實驗主要使用硝酸銻溶入乙醇中利用超音波震盪使其均勻溶解，接著加入 1g 氧化鋁顆粒於此溶液中並放入烘箱烘乾樣品，在將樣品進行高溫燒結。

接著在秤取適量 Ru 金屬鹽類及 Ir 金屬鹽類加入乙醇使其溶解，並將前製樣品放入此混和溶液中使其吸附，再進行燒結及還原步驟。

3-3 乙醇轉氫之催化效率測試

3-3-1 不同重量百分比金屬 Ir 之催化效率變化

本實驗主要測試由浸泡法製成之 3%Ir/10%CeO₂/Al₂O₃、5%Ir/10%CeO₂/Al₂O₃ 及 7%Ir/10%CeO₂/Al₂O₃ 催化劑，改變 Ir 金屬吸附之重量百分比，在碳氫比值(C/O)為 0.7，氣體流速 0.5 SLPM 的實驗條件下進行，其中 SLPM 表示流速為每分鐘通過標準狀態下的氣體體積公升量。

由圖 3-1，測試結果可知 5%Ir/10%CeO₂/Al₂O₃ 催化劑在流速空氣 0.5SLPM 及碳氫比值為 0.7 的實驗條件下可以得到最高氫氣選擇率為 66.9%，3%Ir/10%CeO₂/Al₂O₃ 的催化劑則為 62.5%，7%Ir/10%CeO₂/Al₂O₃ 的催化劑為 64.6%。



(A) 掃描式電子顯微鏡分析(Scanning Electron Microscopy)：

圖 3-2 為 5%Ir/10%CeO₂/Al₂O₃ 催化劑的 SEM 圖，由圖可知 5%Ir/10%CeO₂/Al₂O₃ 表面有明顯粒子及孔隙分佈。

(B) X 光粉末繞射儀分析(X-ray powder diffraction pattern, XRD)：

圖 3-3 為 5%Ir/10%CeO₂/Al₂O₃ 的 XRD 圖。

(C) 能量分散式光譜儀分析(Energy Dispersive Spectrum，EDS)：

圖 3-4 為 5%Ir/10%CeO₂/Al₂O₃ 的 EDS 圖，由圖可知其樣品中除了有鋁(Al)、氧(O)、鈾(Ce)、銱(Ir)等訊號外，亦有少量碳元素訊號，其餘訊號為鍍鉑(Pt)所得。

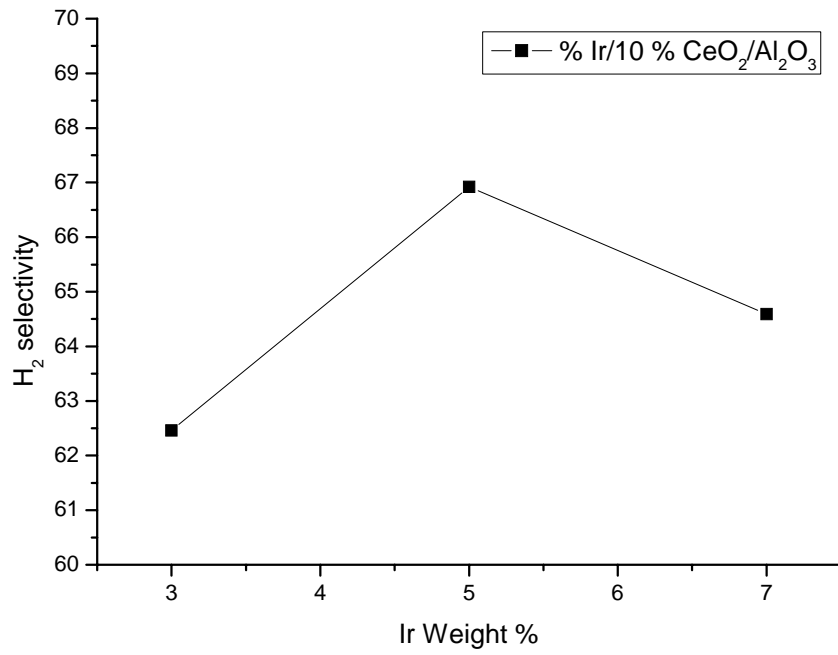


圖 3-1 不同重量百分比之 Ir/10%CeO₂/Al₂O₃ 之催化效率比較圖

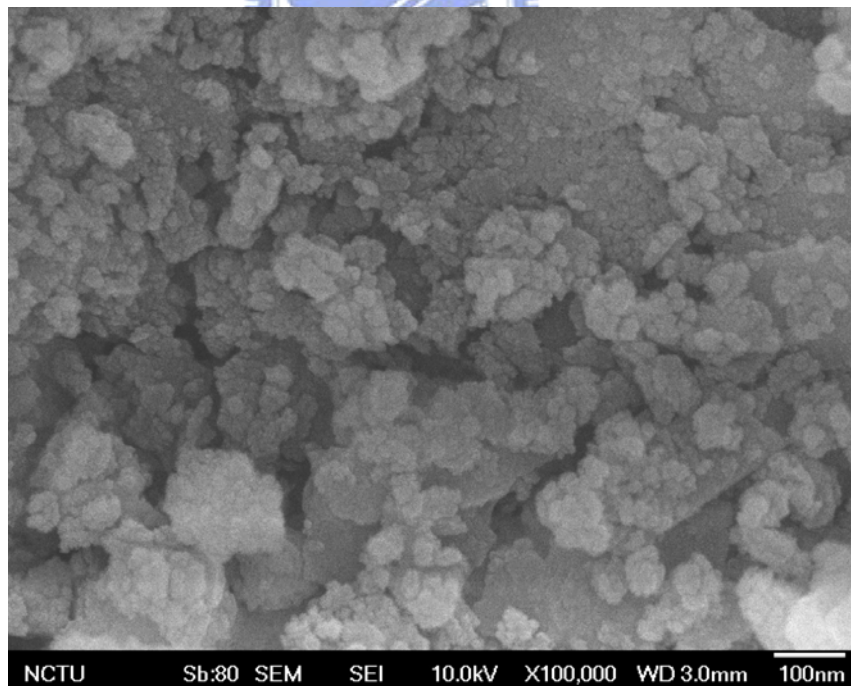


圖 3-2 5%Ir/10%CeO₂/Al₂O₃ 催化劑的 SEM 圖

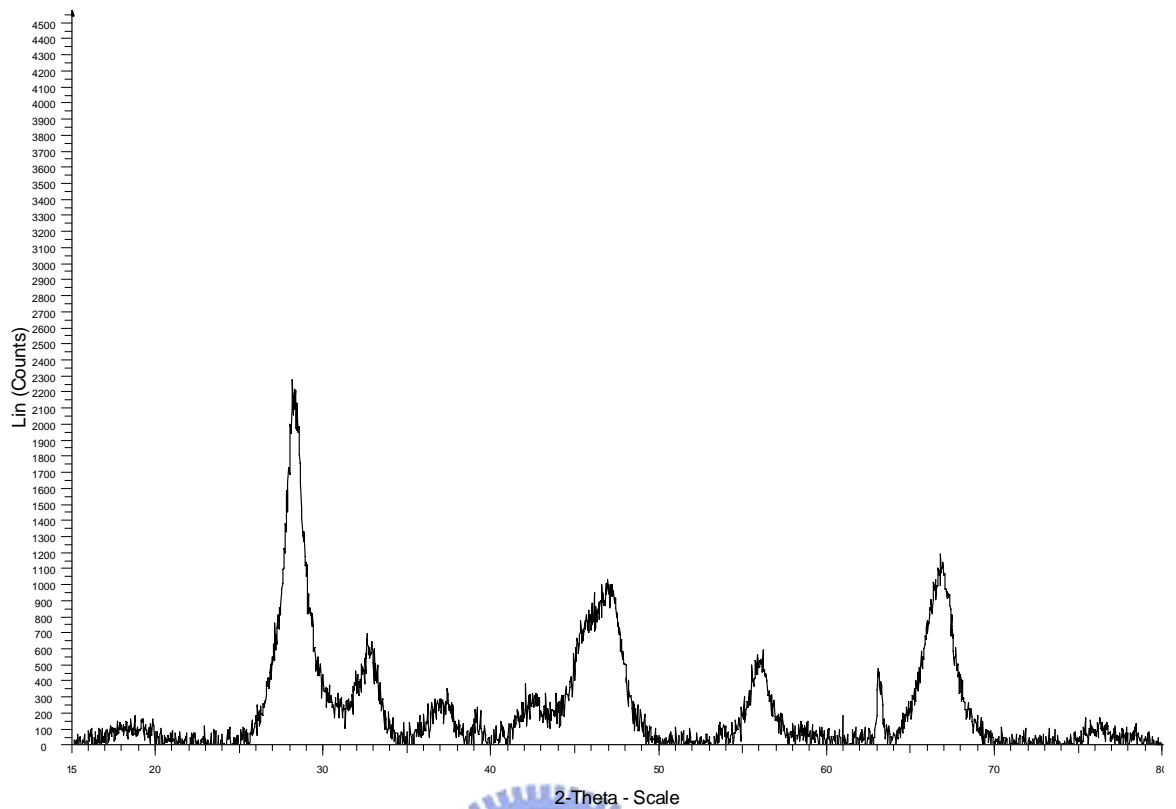


圖 3-3 5%Ir/10%CeO₂/Al₂O₃ 催化劑的 XRD 圖

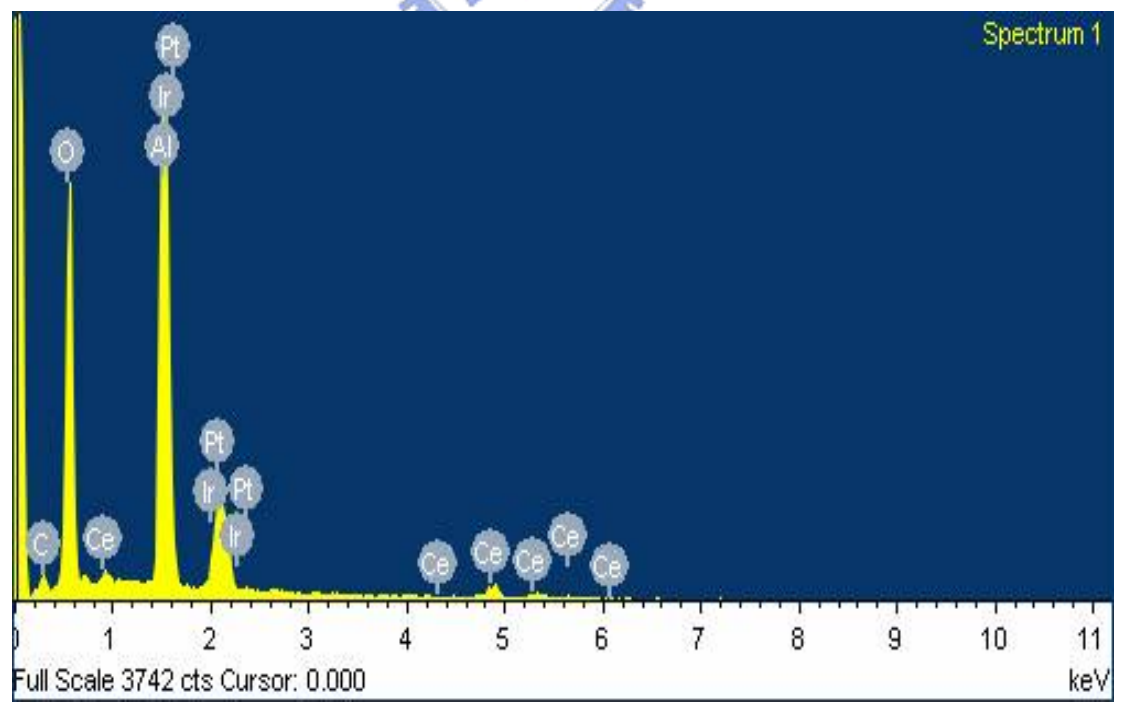
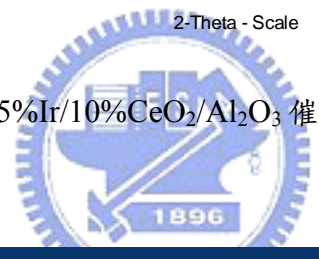


圖 3-4 5%Ir/10%CeO₂/Al₂O₃ 催化劑的 EDS 圖

3-3-2 反應時間與催化劑接觸時間對催化效率影響

在本實驗中，選擇 5%Ir/10%CeO₂/Al₂O₃ 催化劑當作測試樣品，改變氣體流速，由 0.4 SLPM 到 0.8 SLPM 時所得到的氫氣選擇率之變化。

由圖 3-5，測試結果可知 5%Ir/10%CeO₂/Al₂O₃ 催化劑在流速 0.6 SLPM 下可以得到最高氫氣選擇率 93.3%。

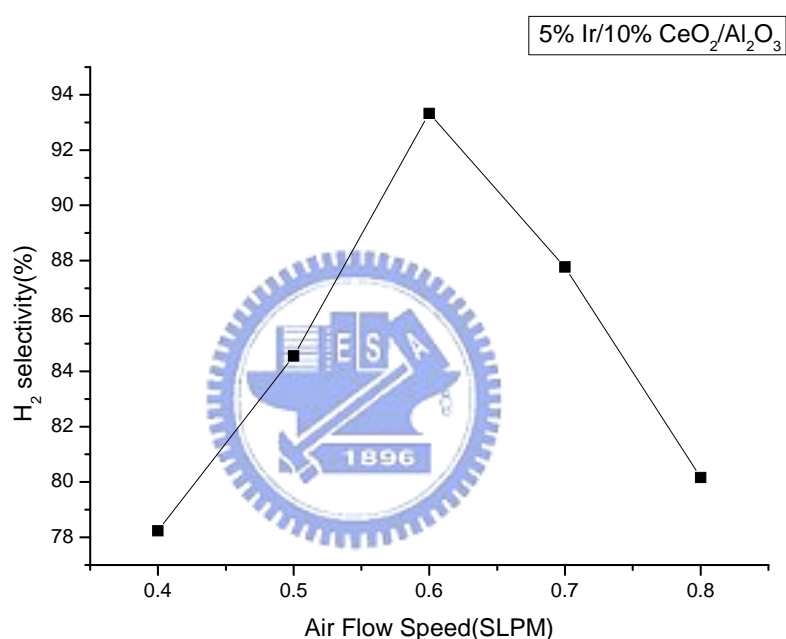


圖 3-5 5%Ir/10%CeO₂/Al₂O₃ 催化劑改變空氣流速對催化效率影響

3-3-3 碳氫比值對催化效率之影響

由前述實驗中，可以發現在空氣流速 0.6 SLPM 下有最高氫氣選擇率，因此在此實驗為空氣流速 0.6 SLPM 條件下進行。

在本實驗中，所有測試均為一小時內乙醇轉氫選擇率之平均值，其中碳氫比值變化由 0.4 到 0.8，共測試三項催化劑，分別為 3%Ir/10%CeO₂/Al₂O₃

與 5%Ir/10%CeO₂/Al₂O₃ 及 7%Ir/10%CeO₂/Al₂O₃ 催化劑。

圖 3-6 為 3%Ir/10%CeO₂/Al₂O₃ 催化劑改變碳氫比值對催化效率影響。

圖 3-7 為 5%Ir/10%CeO₂/Al₂O₃ 催化劑改變碳氫比值對催化效率影響。

圖 3-8 為 7%Ir/10%CeO₂/Al₂O₃ 催化劑改變碳氫比值對催化效率影響。

圖 3-9 為三種催化劑共同比較圖。

測試結果可知此三種催化劑皆在 C/O=0.6 時，可以得到最高氫氣選擇率，分別為 97.2%、101.4%及 104.4%。

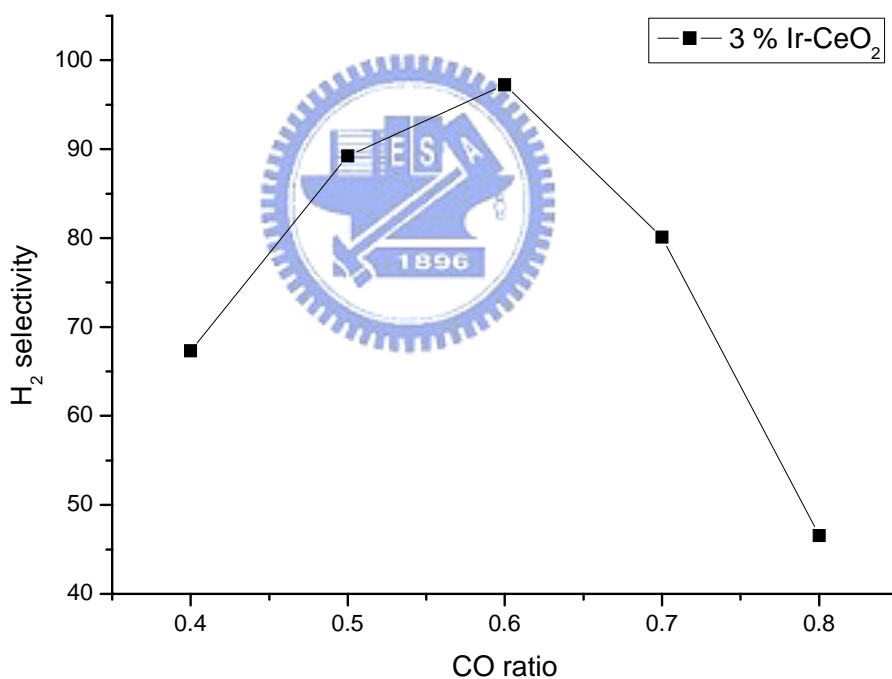


圖 3-6 3%Ir/10%CeO₂/Al₂O₃ 催化劑改變碳氫比值之催化效率變化

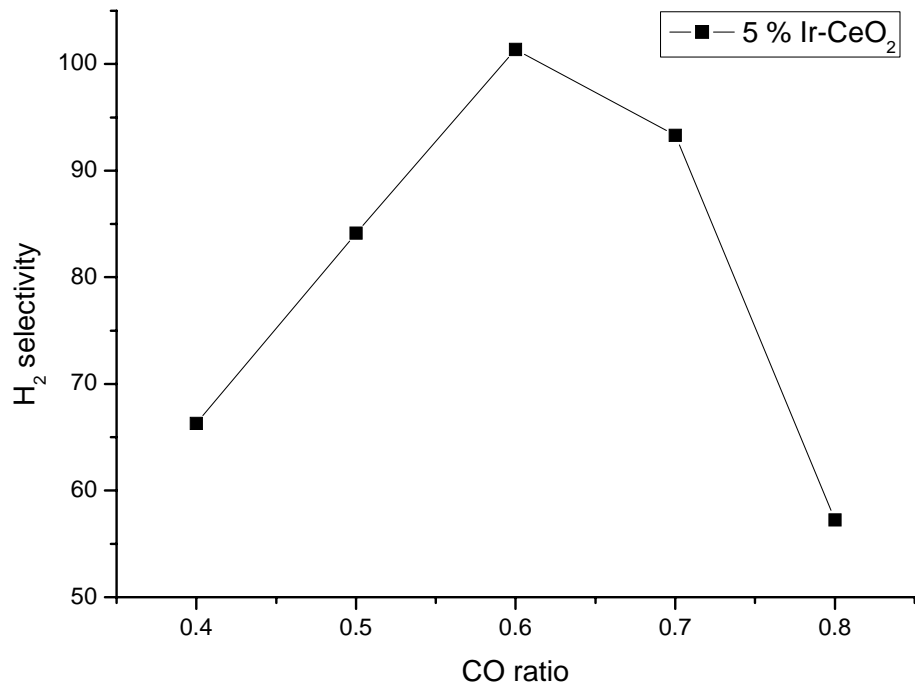


圖 3-7 5%Ir/10%CeO₂/Al₂O₃ 催化劑改變碳氫比值之催化效率變化

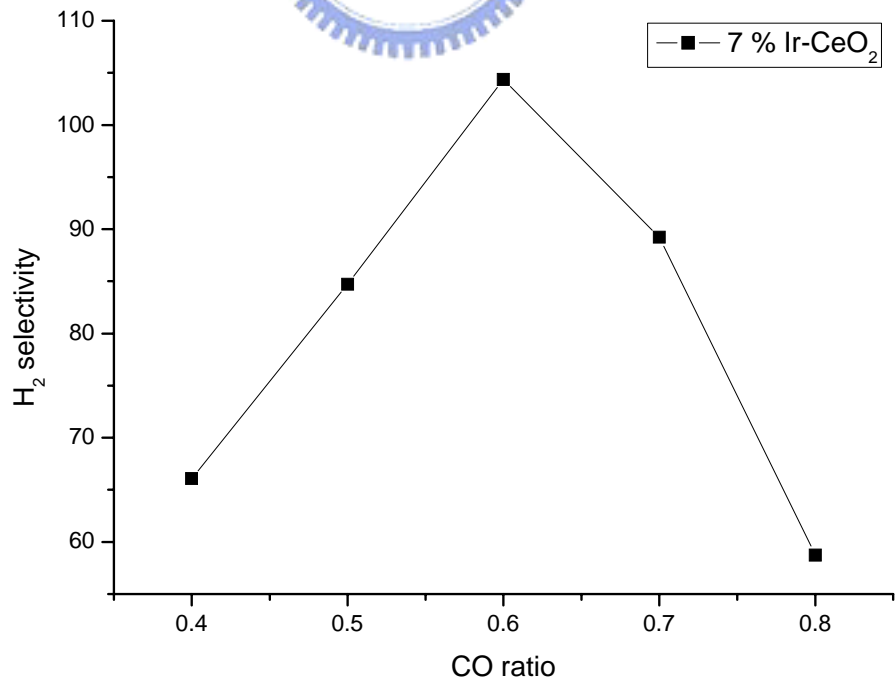


圖 3-8 7%Ir/10%CeO₂/Al₂O₃ 催化劑改變碳氫比值之催化效率變化

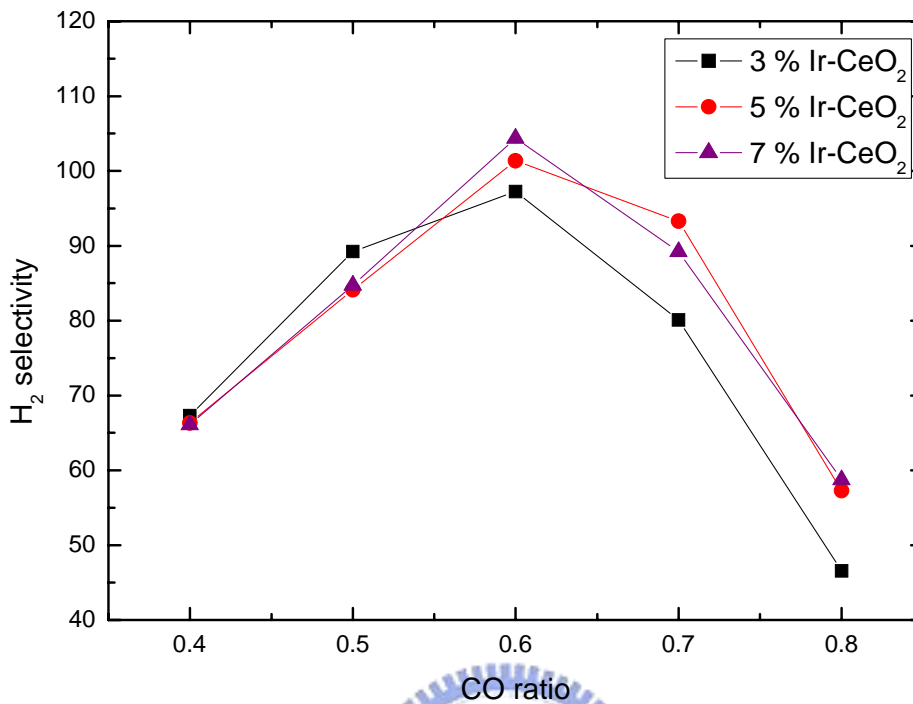


圖 3-9 3、5、7%Ir/10%CeO₂/Al₂O₃ 催化劑改變碳氫比值之催化效率變化

3-3-4 長時間穩定度(Long-term Stability)測試

(A) 在本實驗中，選擇 3%Ir/10%CeO₂/Al₂O₃ 催化劑當作實驗樣品，測試此催化劑在長時間條件下氫氣選擇率的穩定度，由圖 3-10 測試結果可以得知催化劑經過長時間反應條件下，大致上呈現穩定且沒有明顯的下降。

(B) 掃描式電子顯微鏡分析(Scanning Electron Microscopy)：

圖 3-11 為 3%Ir/10%CeO₂/Al₂O₃ 催化劑在經過長達 65 小時催化反應後的 SEM 圖，可以看出在催化劑表面上有些許的群聚以及碳沉積於

催化劑表面上。

(C) X 光粉末繞射儀分析(X-ray powder diffraction pattern, XRD) :

圖 3-12 為 3%Ir/10%CeO₂/Al₂O₃ 催化劑在經過 65 小時催化反應後的 XRD 圖。

(D) 能量分散式光譜儀分析(Energy Dispersive Spectrum , EDS) :

而圖 3-13 為 3%Ir/10%CeO₂/Al₂O₃ 催化劑在經過 65 小時催化反應後的 EDS 圖譜分析，可以發現跟催化反應進行前相比，碳元素含量的增長並不明顯。

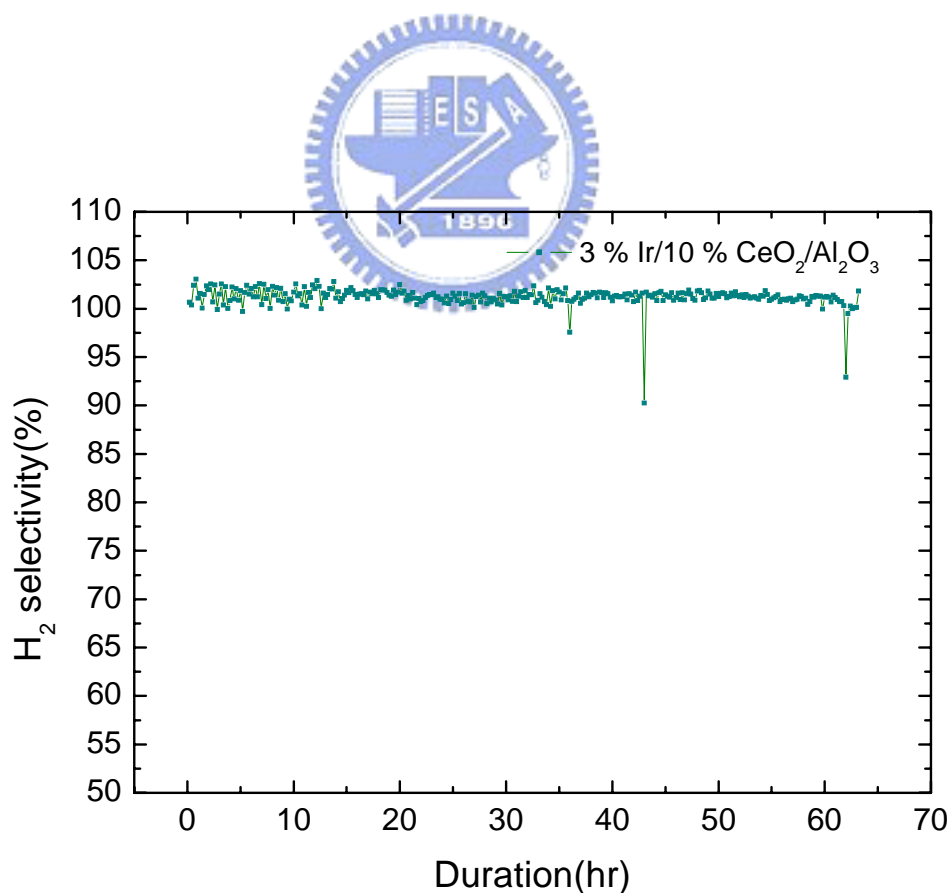


圖 3-10 3%Ir/10%CeO₂/Al₂O₃ 催化劑長時間效率變化圖

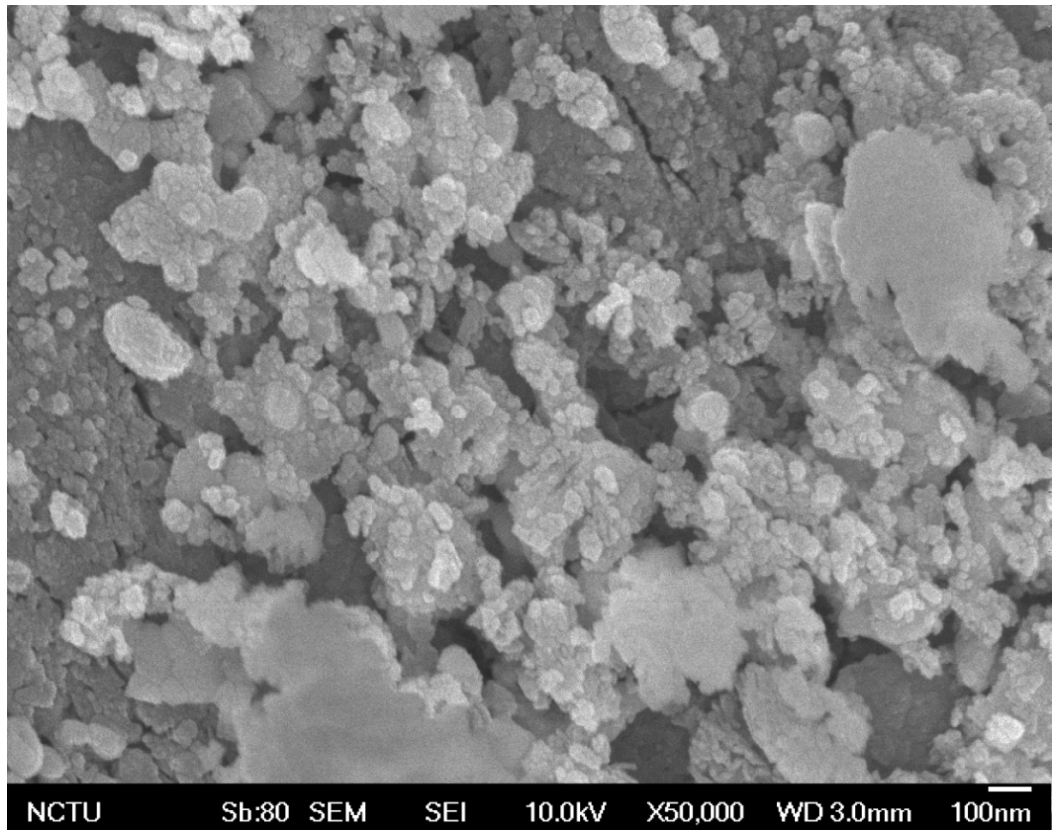


圖 3-11 3%Ir/10%CeO₂/Al₂O₃ 催化劑經過長時間催化反應後的 SEM 圖

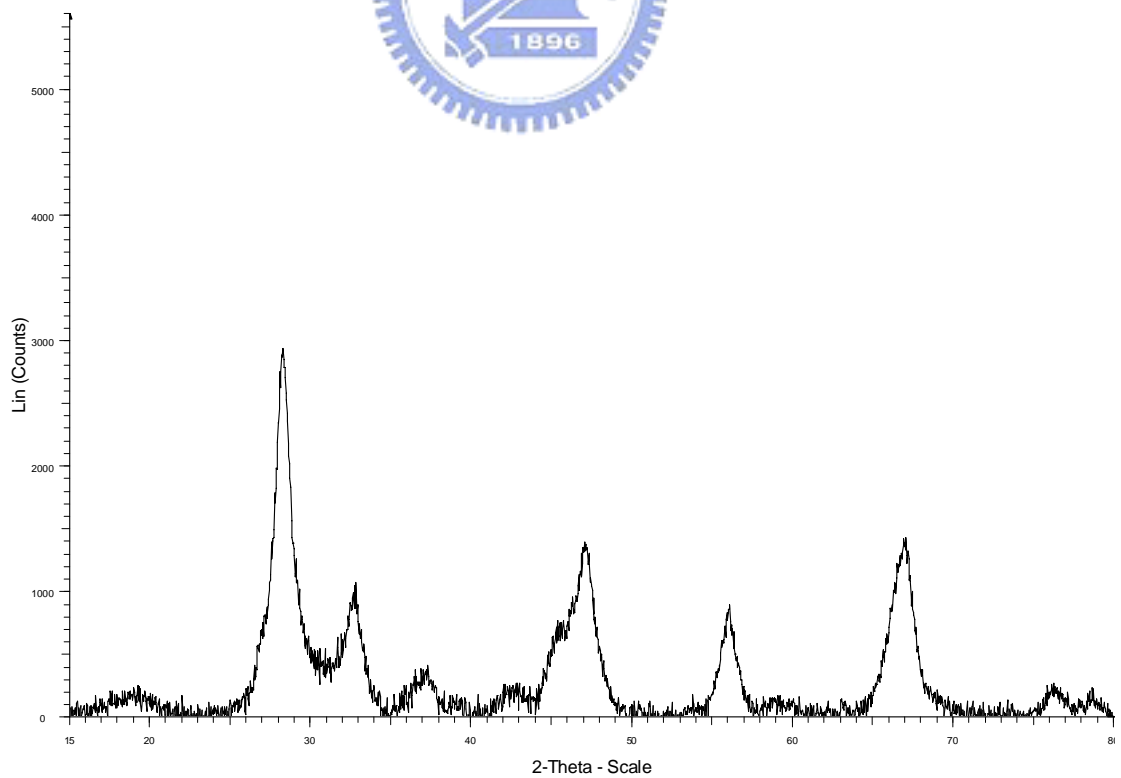


圖 3-12 3%Ir/10%CeO₂/Al₂O₃ 催化劑經過長時間催化反應後的 XRD 圖

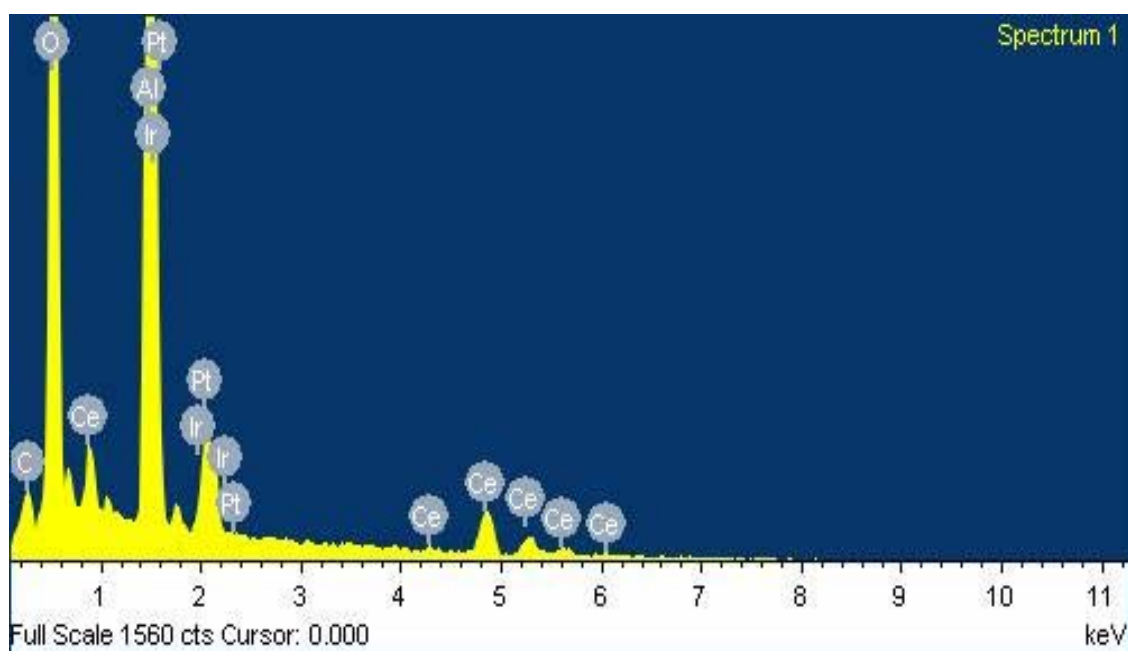


圖 3-13 3%Ir/10%CeO₂/Al₂O₃ 催化劑經過長時間催化反應後的 EDS 圖



3-4 利用 Ir 長時間穩定之優勢搭配 Rh 及 Ru 金屬於催化反應

3-4-1 5%Rh/10%CeO₂/Al₂O₃ 搭配不同重量百分比 Ir 金屬

在此實驗中，由 5%Rh/10%CeO₂/Al₂O₃ 分別搭配 1%、2%、3%及 4%Ir 進行乙醇轉氫催化效率測試，並在不同的碳氫比值條件下比較。

圖 3-14 測試結果可知在 C/O = 0.7 的條件下，四種不同催化劑均有最大值，且在此條件下 5%Rh+1%Ir/10%CeO₂/Al₂O₃ 催化劑有最大值 104.3%。

(A) 掃描式電子顯微鏡分析(Scanning Electron Microscopy)：

圖 3-15 為 5%Rh+1%Ir/10%CeO₂/Al₂O₃ 催化劑的 SEM 圖，由圖可知在催化劑表面粒子分佈均勻，且沒有群聚現象。

(B) X 光粉末繞射儀分析(X-ray powder diffraction pattern, XRD)：

圖 3-16 為 5%Rh+1%Ir/10%CeO₂/Al₂O₃ 的 XRD 圖。

(C) 能量分散式光譜儀分析(Energy Dispersive Spectrum, EDS)：

圖 3-17 為 5%Rh+1%Ir/10%CeO₂/Al₂O₃ 的 EDS 圖，由圖可明顯判別出銦(Rh)、鈾(Ce)的訊號，亦有少量的銱(Ir)及碳(C)。

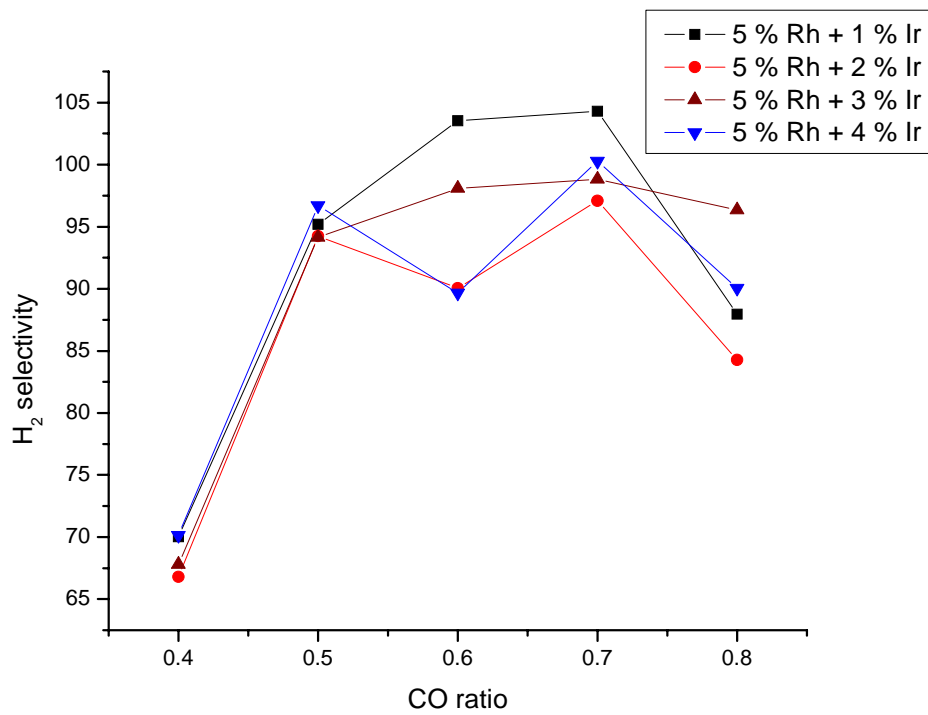


圖 3-14 5%Rh/10%CeO₂/Al₂O₃ 與 Ir%的催化劑在不同碳氫比值下催化效率圖

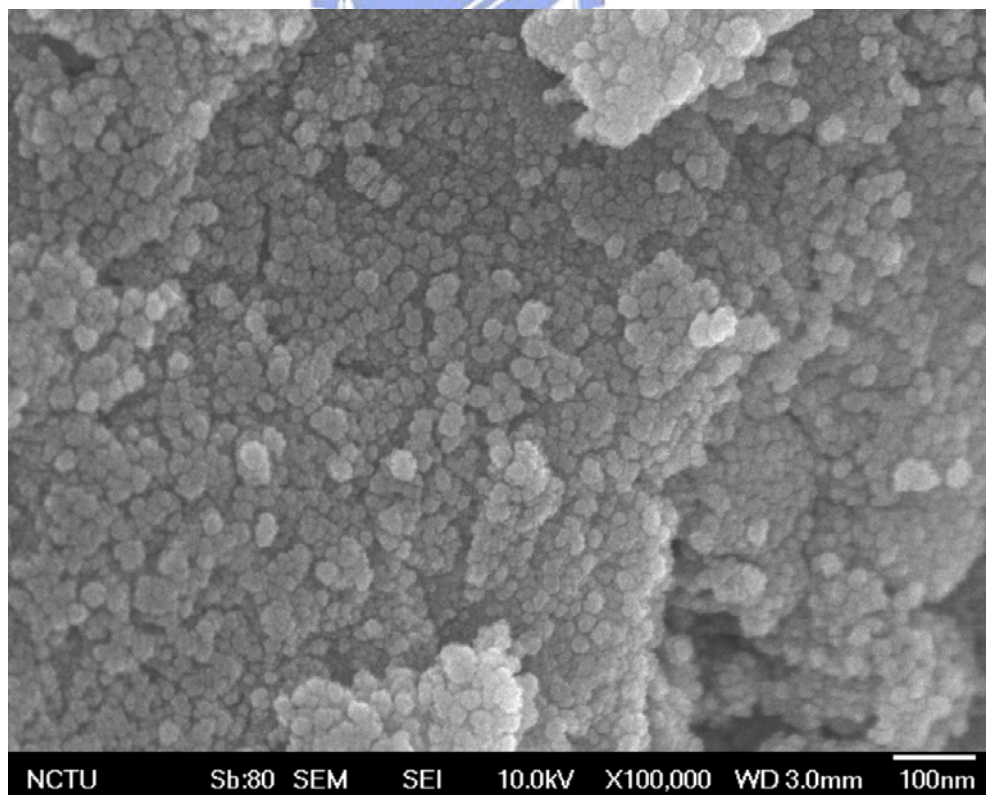


圖 3-15 5%Rh+1%Ir/10%CeO₂/Al₂O₃ 催化劑的 SEM 圖

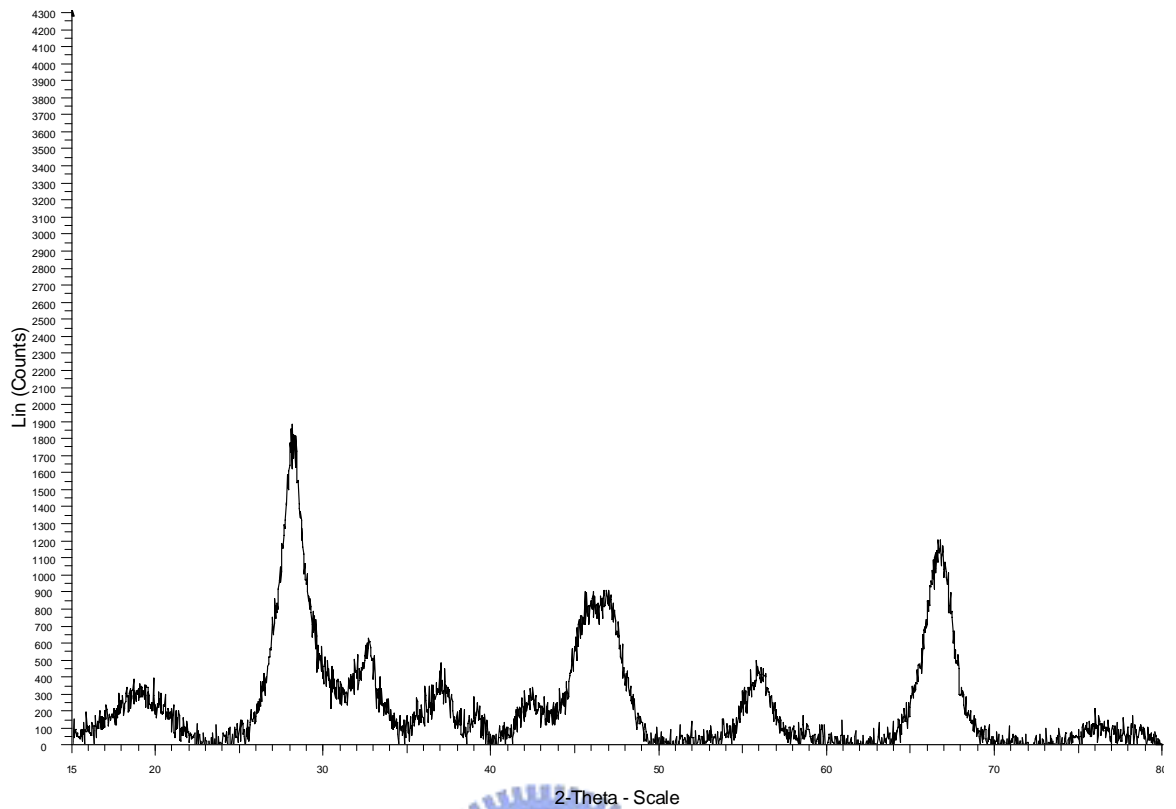


圖 3-16 5%Rh+1%Ir/10%CeO₂/Al₂O₃ 催化劑的 XRD 圖

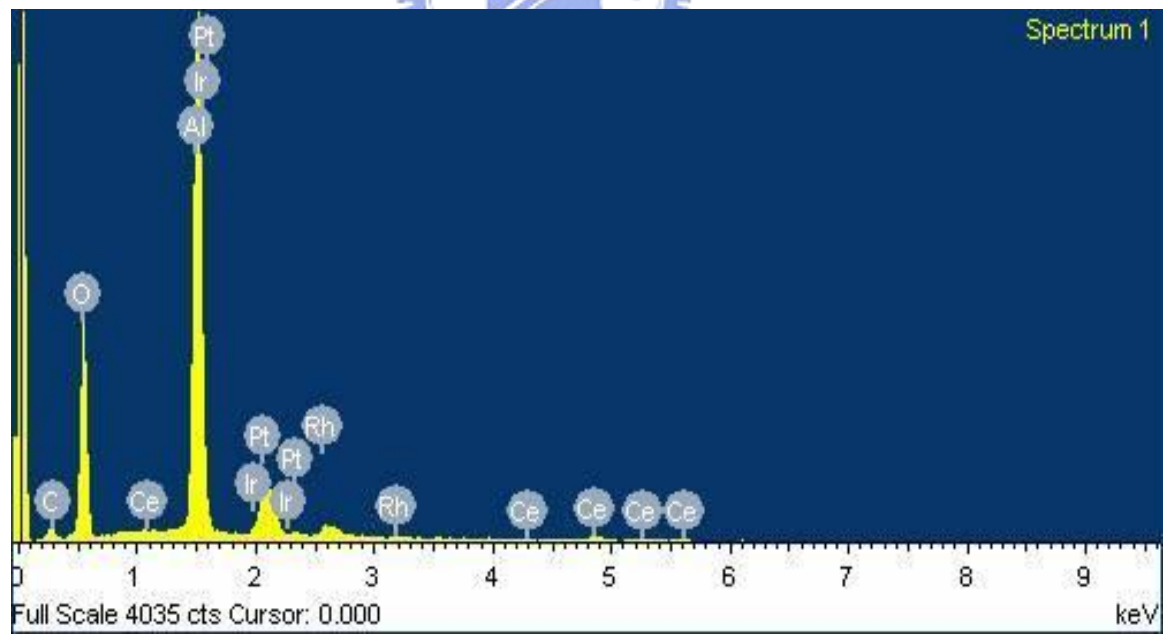


圖 3-17 5%Rh+1%Ir/10%CeO₂/Al₂O₃ 催化劑的 EDS 圖

3-4-2 5%Ru/10%CeO₂/Al₂O₃ 搭配不同重量百分比 Ir 金屬

在此實驗中，由 5%Ru/10%CeO₂/Al₂O₃ 分別搭配 1%、2%、3%及 4%Ir 分別進行乙醇轉氫催化效率測試，並在不同的碳氫比值條件下比較。

圖 3-18，測試結果可知在 C/O = 0.6 的條件下，四種不同催化劑均有最大值，且在此條件下 5%Ru+3%Ir/10%CeO₂/Al₂O₃ 催化劑有最大值 106.3%。

(A) 掃描式電子顯微鏡分析(Scanning Electron Microscopy)：

圖 3-19 為 5%Ru+3%Ir/10%CeO₂/Al₂O₃ 催化劑的 SEM 圖，由圖可知在催化劑表面粒子分佈均勻，但有少許群聚現象。

(B) X 光粉末繞射儀分析(X-ray powder diffraction pattern, XRD)：

圖 3-20 為 5%Ru+3%Ir/10%CeO₂/Al₂O₃ 的 XRD 圖。

(C) 能量分散式光譜儀分析(Energy Dispersive Spectrum, EDS)：

圖 3-21 為 5%Ru+3%Ir/10%CeO₂/Al₂O₃ 的 EDS 圖，由圖可明顯判別鈦(Ru)、鈰(Ce)的訊號，亦有少量的銱(Ir)及碳(C)。

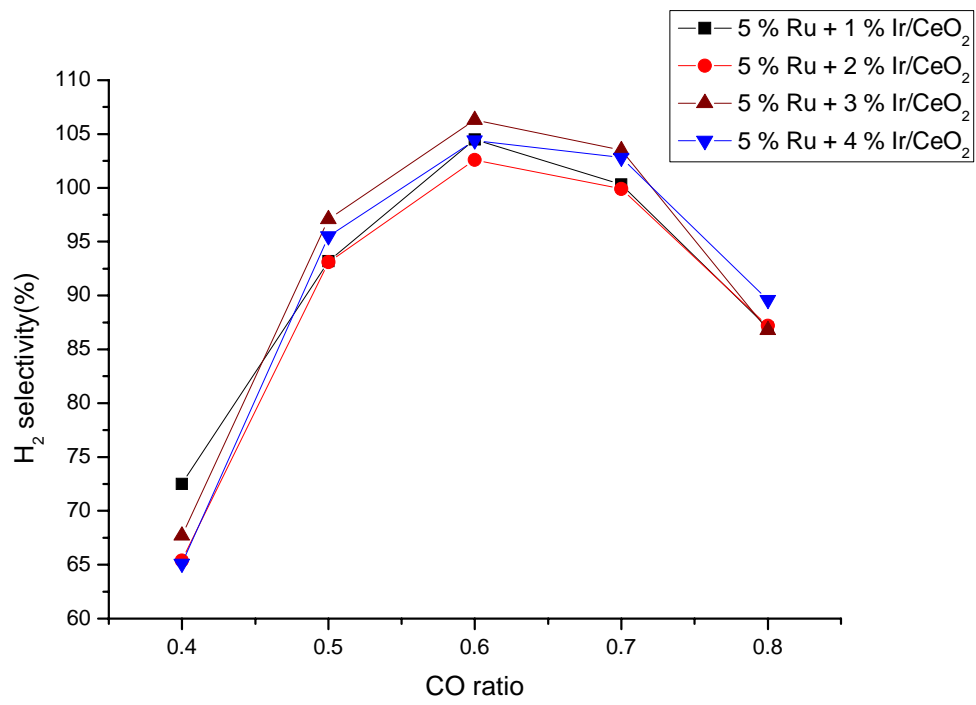


圖 3-18 5%Ru/10%CeO₂/Al₂O₃ 與 Ir⁰的催化劑在不同碳氫比值下催化效率圖

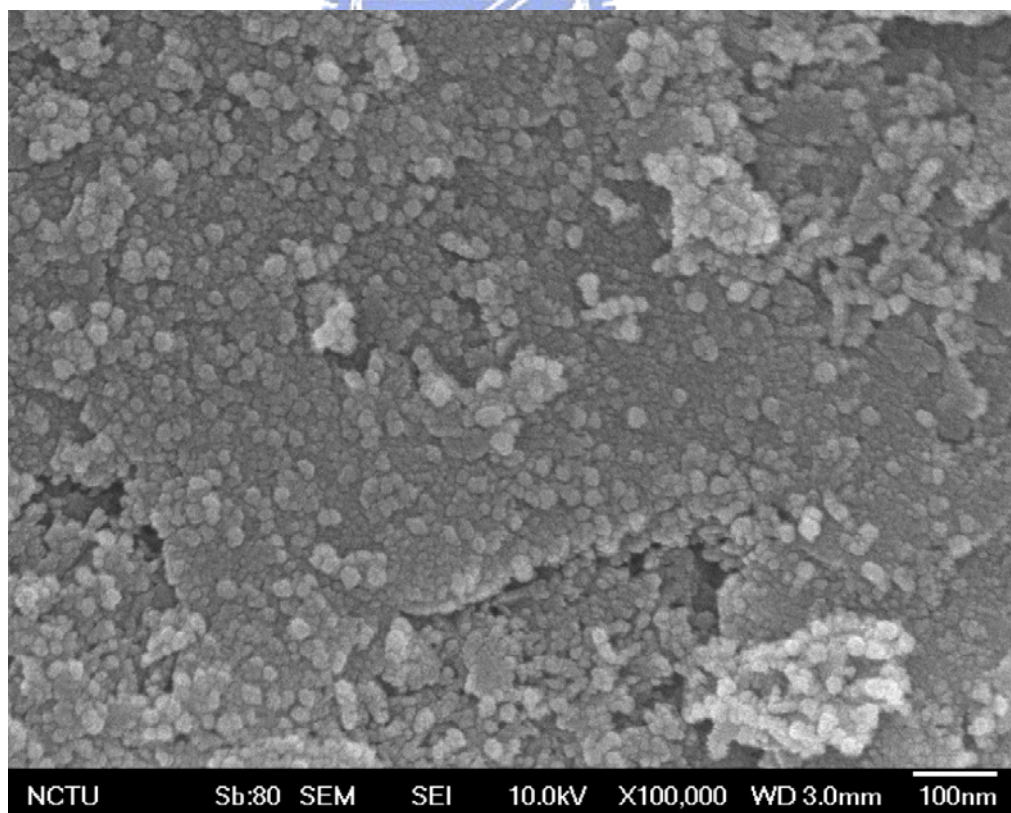


圖 3-19 5%Ru+3%Ir/10%CeO₂/Al₂O₃ 催化劑的 SEM 圖

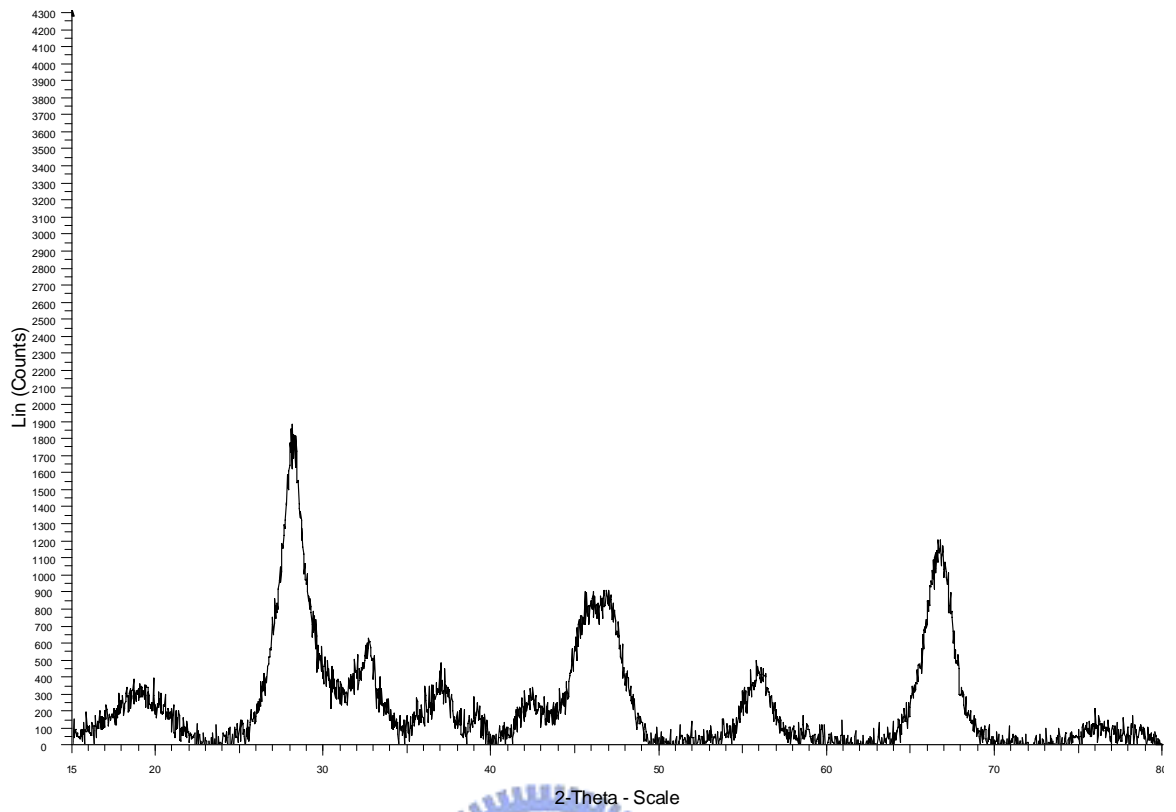


圖 3-20 5%Ru+3%Ir/10%CeO₂/Al₂O₃ 催化劑的 XRD 圖

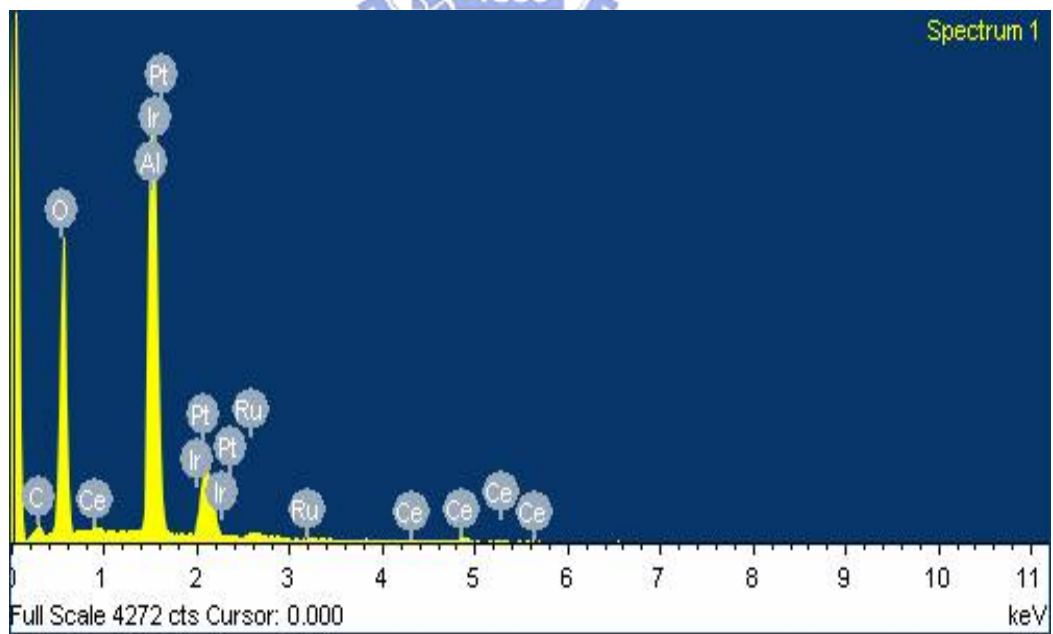


圖 3-21 5%Ru+3%Ir/10%CeO₂/Al₂O₃ 催化劑的 EDS 圖

3-4-3 長時間穩定度(Long-term stability)測試

1. 5%Rh+1%Ir/10%CeO₂/Al₂O₃

(A) 圖 3-22 為 5%Rh+1%Ir/10%CeO₂/Al₂O₃ 催化劑經過長達 45 小時乙醇轉氫反應的效率測試結果。由測試結果可知催化效率在長時間反應下有稍微下降的趨勢，但在長時間反應下依然有穩定的催化表現。

(B) 掃描式電子顯微鏡分析(SEM)：

圖 3-23 為 5%Rh+1%Ir/10%CeO₂/Al₂O₃ 催化劑經過長時間催化反應的 SEM 圖，由圖可看出經過 45 小時反應後，催化劑表面顆粒粒徑變大，且有群聚的現象。

(C) X 光粉末繞射儀分析(XRD)：

圖 3-24 為 5%Rh+1%Ir/10%CeO₂/Al₂O₃ 催化劑經過長時間催化反應的 XRD 圖。

(D) 能量分散式光譜儀分析(EDS)：

圖 3-25 為 5%Rh+1%Ir/10%CeO₂/Al₂O₃ 催化劑經過長時間催化反應的 EDS 圖，經由元素分析，發現跟催化反應進行前(圖 3-17)相比，碳元素含量的增長相當明顯，可以說明在催化劑表面有嚴重的碳沉積現象。

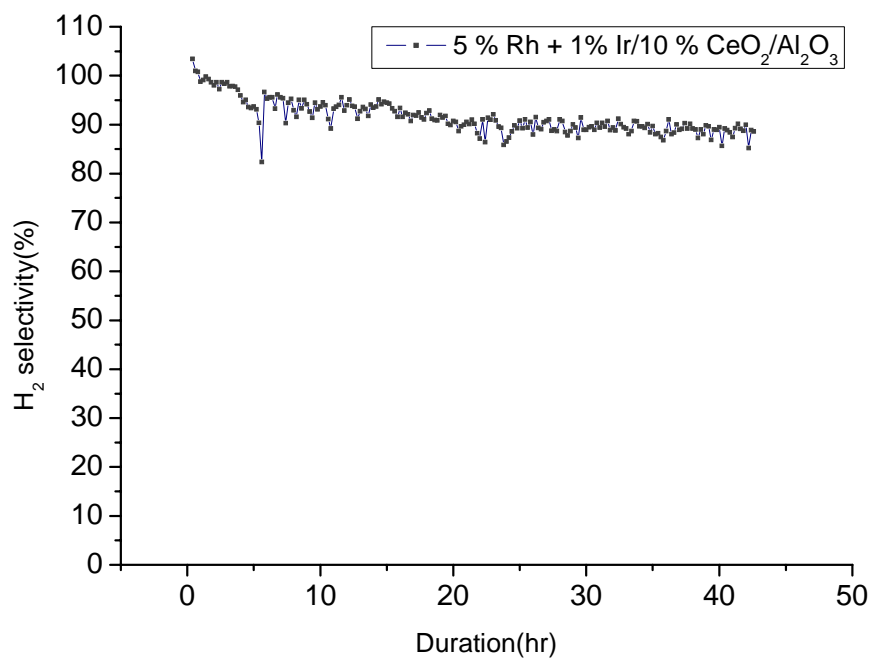


圖 3-22 5%Rh+1%Ir/10%CeO₂/Al₂O₃ 催化劑長時間效率變化圖

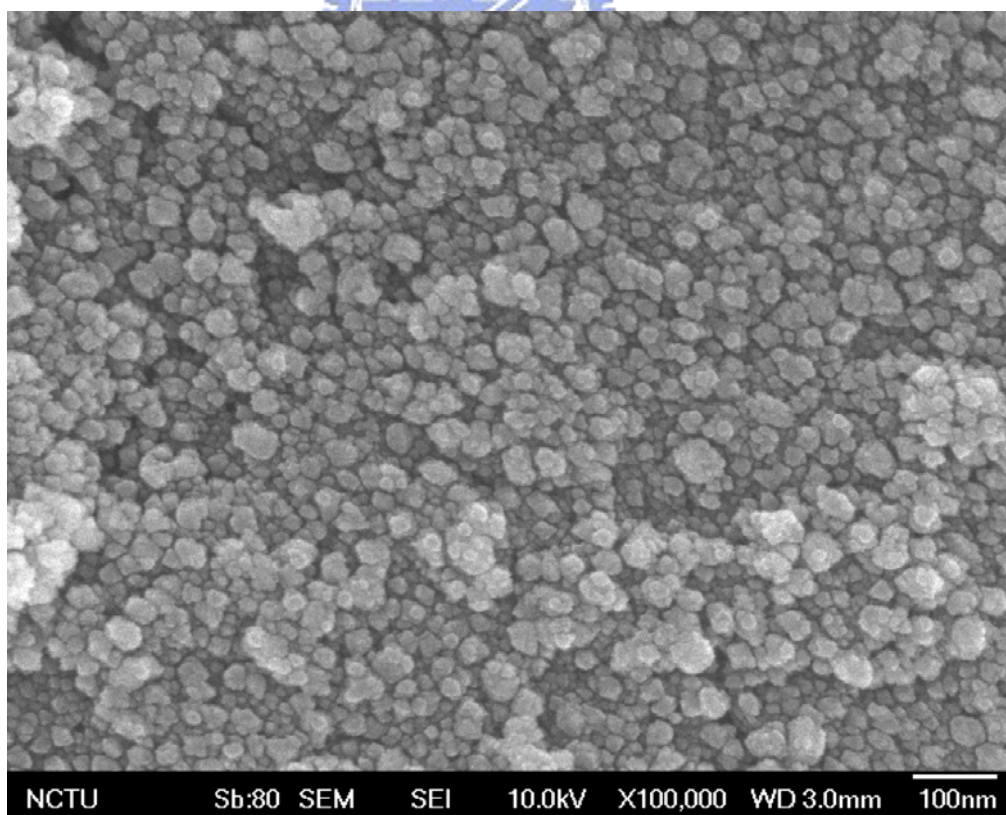


圖 3-23 5%Rh+1%Ir/10%CeO₂/Al₂O₃ 催化劑經過長時間催化反應後的 SEM 圖

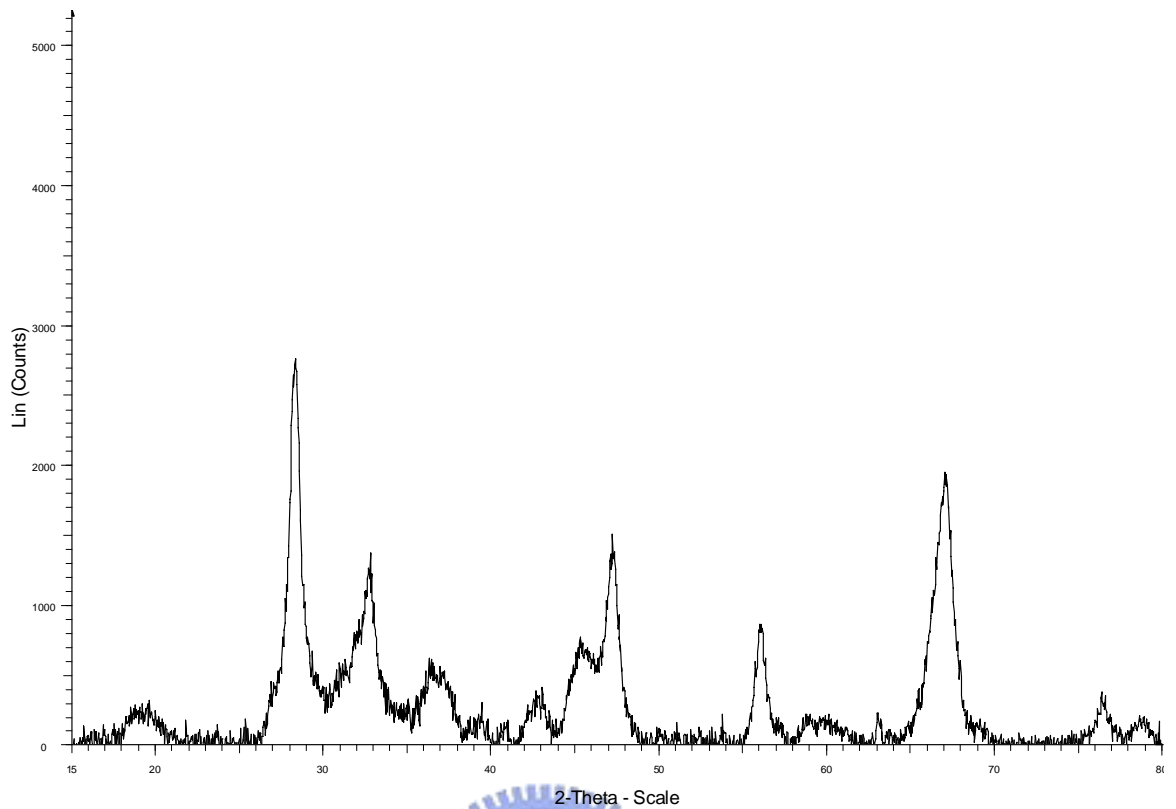


圖 3-24 5%Rh+1%Ir/10%CeO₂/Al₂O₃ 催化劑經過長時間催化反應的 XRD 圖

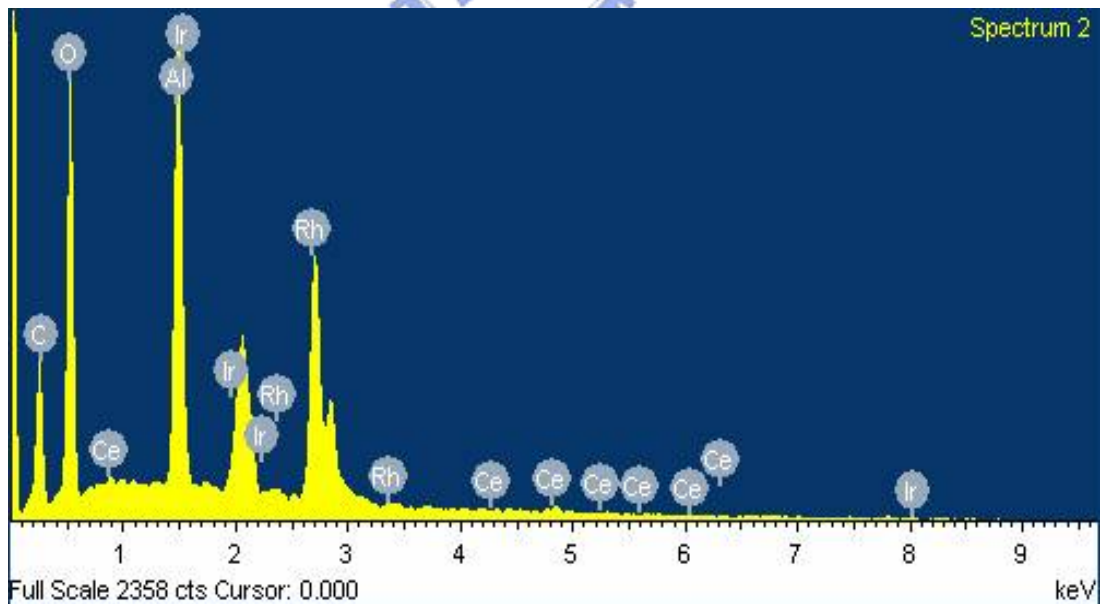


圖 3-25 5%Rh+1%Ir/10%CeO₂/Al₂O₃ 催化劑經過長時間催化反應的 EDS 圖

2. 5%Ru+3%Ir/10%CeO₂/Al₂O₃

(A) 圖 3-26 為 5%Ru+3%Ir/10%CeO₂/Al₂O₃ 催化劑經過長時

間乙醇轉氫效率測試。由測試結果可知催化效率在長時間反應下有明顯下降的趨勢，且有不穩定的催化效率。

(B) 掃描式電子顯微鏡分析(SEM)：

圖 3-27 為 5%Ru+3%Ir/10%CeO₂/Al₂O₃ 催化劑經過長時間催化反應的 SEM 圖，由圖可看出經過 50 小時反應後，催化劑表面顆粒粒徑變大，且有群聚的現象。

(C) X 光粉末繞射儀分析(XRD)：

圖 3-28 為 5%Ru+3%Ir/10%CeO₂/Al₂O₃ 催化劑經過長時間催化反應的 XRD 圖。



(D) 能量分散式光譜儀分析(EDS)：

圖 3-29 為 5%Ru+3%Ir/10%CeO₂/Al₂O₃ 催化劑經過長時間催化反應的 EDS 圖，經由元素分析，發現跟催化反應進行前(圖 3-21)相比，碳元素含量的增長相當明顯，可以說明在催化劑表面有嚴重的碳沉積現象。

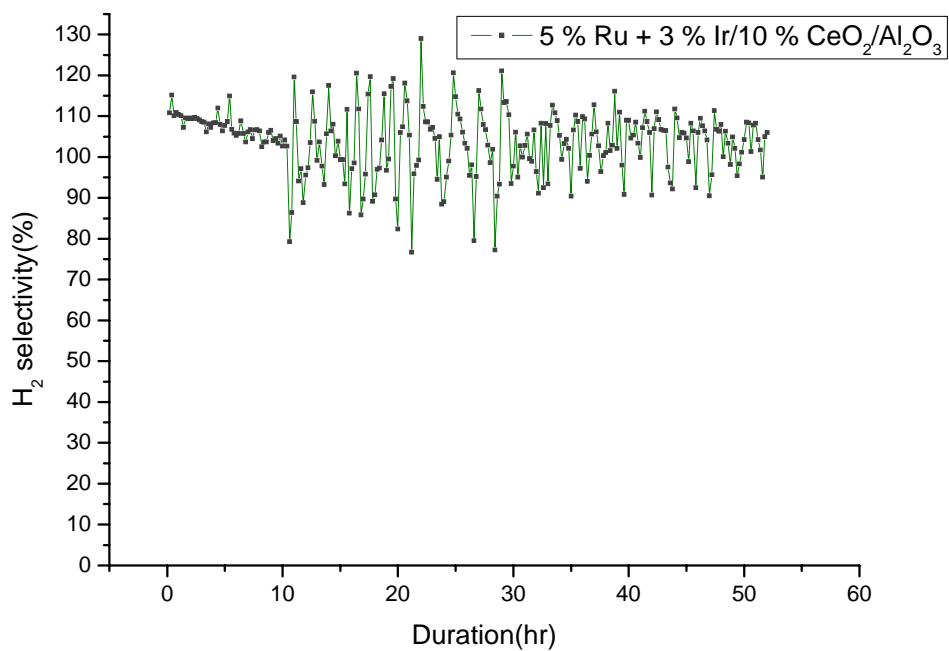


圖 3-26 5%Ru+3%Ir/10%CeO₂/Al₂O₃ 催化劑長時間效率變化圖

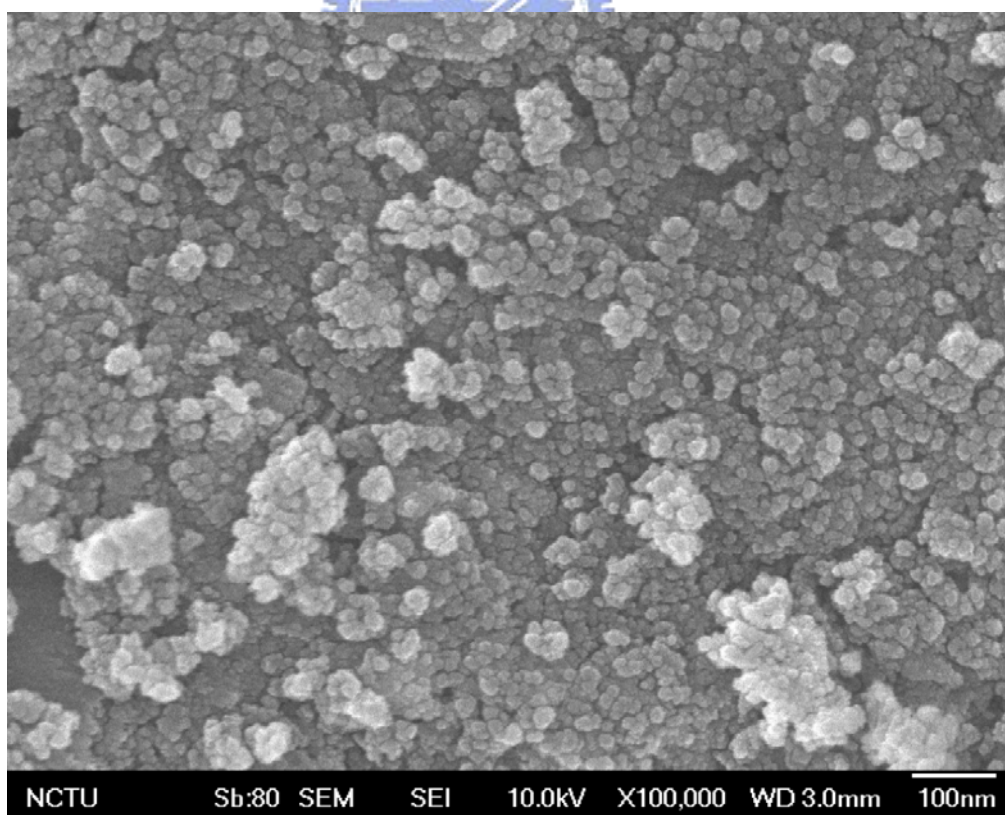


圖 3-27 5%Ru+3%Ir/10%CeO₂/Al₂O₃ 催化劑經過長時間催化反應的 SEM 圖

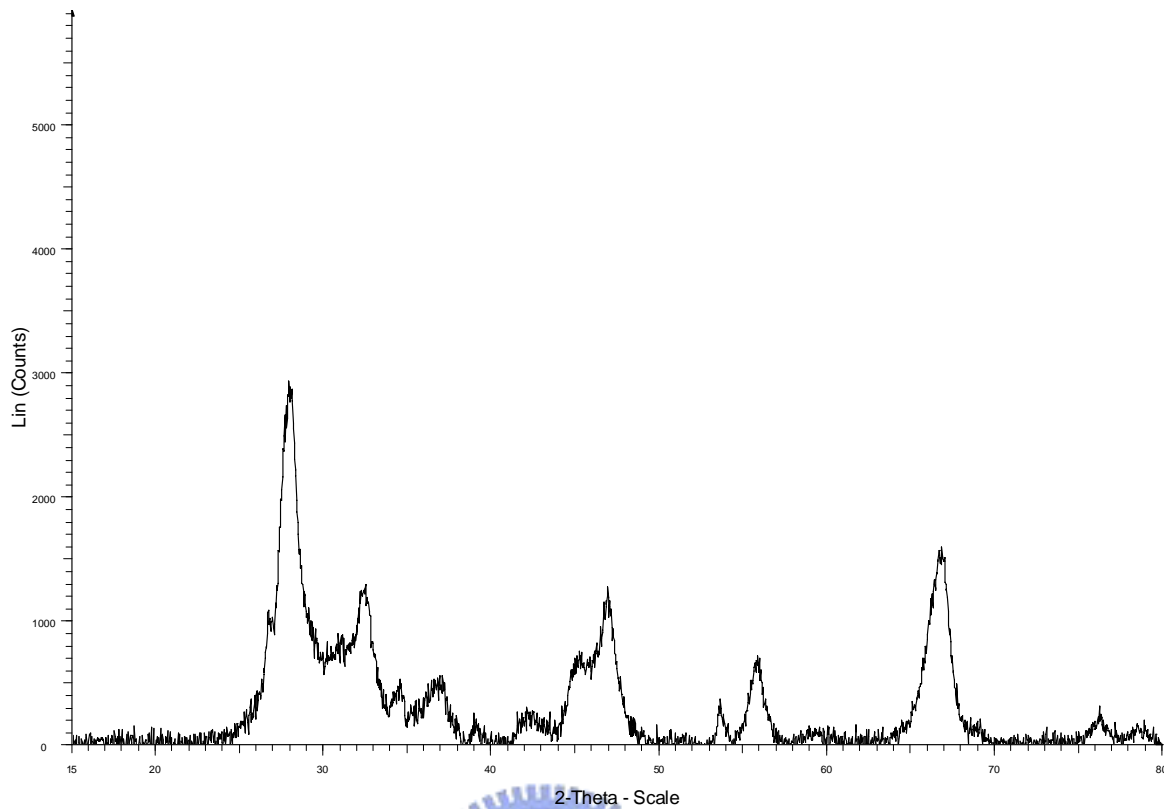


圖 3-28 5%Ru+3%Ir/10%CeO₂/Al₂O₃ 催化劑經過長時間催化反應的 XRD 圖

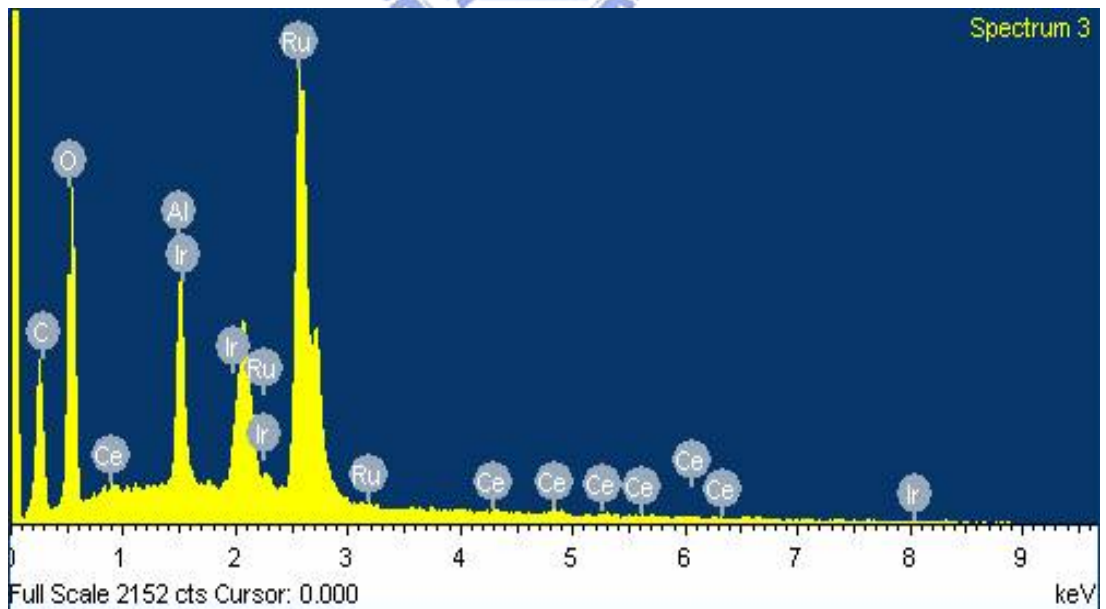


圖 3-29 5%Ru+3%Ir/10%CeO₂/Al₂O₃ 催化劑經過長時間催化反應的 EDS 圖

3-5 經過催化反應產生主要副產物濃度分析

上述實驗之催化反應後產生的副產物，經過 GC/MS 分析，對照資料庫，發現副產物為水、未反應完全的乙醇以及乙醛，在此針對乙醛進行濃度檢量線的製作來計算乙醛在副產物中的含量。

在真空鋼瓶內灌入 10%乙醛蒸氣及 90%高純度氫氣，利用此混和氣體，依照 2-3-2 所敘述的方法來製作濃度校正曲線，當進行氣體濃度對儀器訊號校正時其檢量線公式之 R^2 值高於 0.995 即可利用此公式進行氣體組成分析。

圖 3-30 即為乙醛蒸氣對質譜分析儀訊號之檢量線圖，訂定 Y 軸截距為 0，所得到校正曲線公式為： $y = 1.833E^7 * x + 2.938E^7$ ； $R^2 = 0.9966$

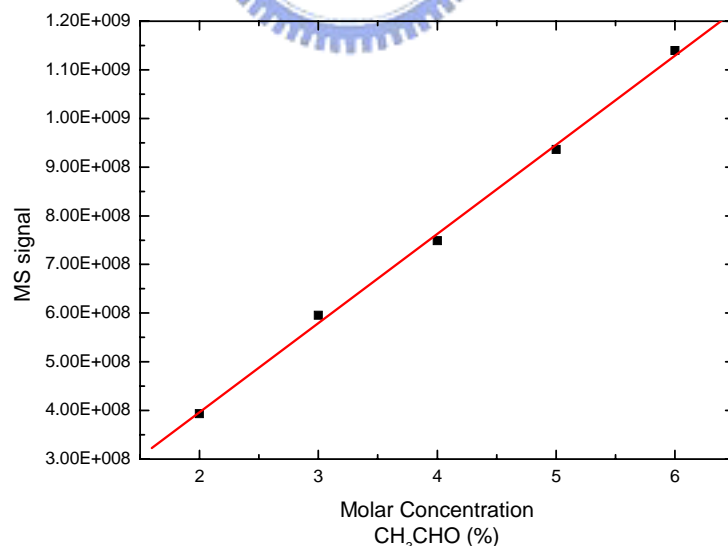


圖 3-30 乙醛莫耳濃度對質譜儀分析訊號圖

利用此校正曲線公式，使用內插法，對 GC/MS 訊號進行濃度分析，在

前述表現良好之催化劑的發現副產物中乙醛含量相當稀少。

如表 3-5-1，此論文中主要探討之催化劑，5%Ir/10%CeO₂/Al₂O₃、5%Rh+1%Ir/10%CeO₂/Al₂O₃ 及 5%Ru+3%Ir/10%CeO₂/Al₂O₃ 的副產物分析。

催化劑	乙醛濃度
5%Ir/10%CeO ₂ /Al ₂ O ₃	0.40%
5%Rh+1%Ir/10%CeO ₂ /Al ₂ O ₃	0.35%
5%Ru+3%Ir/10%CeO ₂ /Al ₂ O ₃	1.53%

表 8 副產物中乙醛濃度分析



第四章 結論

在本論文中，先選取常用於乙醇轉質之過渡金屬，吸附在不同的氧化物上，測量催化效率的改變。可以發現銠金屬(Rh)、鉑金屬(Pt)與銱金屬(Ir)有較高的氫氣選擇率，因此在本論文後半部主要是對銱金屬(Ir)進行系列研究，並衍伸搭配常使用於催化劑的銠金屬(Rh)與鈳金屬(Ru)。經過乙醇轉質催化測試，發現 Ir/10%CeO₂/Al₂O₃ 催化劑在空氣流速 0.6 SLPM，碳氧比值為 0.6 的條件下，3、5、7%Ir/CeO₂/Al₂O₃ 皆有最佳氫氣選擇率，且效率非常相近，為 101±3%。

而在長時間測試催化劑穩定度的實驗中，可以發現利用傳統浸泡法製作的 Ir/10% CeO₂/Al₂O₃ 有相當穩定的轉換效率輸出，但若是搭配銠金屬(Rh)或鈳金屬(Ru)於二氧化鈾(CeO₂)上，在長時間的穩定度實驗測試中，轉換效率依然會有稍微下降的趨勢。由掃描式電子顯微鏡觀測以及元素分析，可以發現催化劑表面粒子有聚集現象，EDS 也顯示催化劑經過長時間的催化反應，會有碳沉積問題，碳元素含量也明顯的增加。

目前有不少研究以添加鈳金屬(Ru)來提升催化劑的氫氣選擇率，而此論文也證明銱金屬(Ir)對長時間催化反應的穩定度有顯著的幫助，符合理論計算的結果³¹。希望未來可以研究出如何利用較為便宜的金屬元素取代貴重金屬，並可提升乙醇改質實驗的催化反應穩定度與氫氣選擇率。

參考文獻

1. J. M. Leger, C. Lamy, Ber. Bunsenges. *Phys. Chem.*, **1990**, 94, 1021.
2. <http://www.bp.com>
3. R. Subramanian, L. D. Schmidt, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44, 302.
4. J. J. Krummenacher, K. N. West; L. D. Schmidt, *Journal of Catalysis*, **2003**, 215, 332.
5. P. J. Dauenhauer, B. J. Dreyer, N. J. Degenstein, L.D. Schmidt, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, 5864.
6. F. Donsi, K. A. Williams, L. D. Schmidt, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, 44, 3453.
7. D.A. Henning, L.D. Schmidt, *Chemical Engineering Science*, **2002**, 57, 2615.
8. I. Nobuhiro, N. Wataru, M. Tomoyuki, F. Shinoichiro, A. Masahiko, T. Nobutsune. *J. Chem. Eng. Jpn.*, **2004**, 37, 286.
9. Y. H. Chin, R. Dagle, J. Hu, A. C. Dohnalkova, Y. Wang. *Catal. Today*, **2002**, 77, 79.
10. A. Berman, R. K. Karn, M. Epstein. *Appl. Catal. A-Gen.*, **2005**, 282, 73.
11. R. J. Farrauto, Y. Liu, W. Ruettinger, O. Ilinich, L. Shore, T. Giroux. *Catal. Rev.*, **2007**, 49, 141.
12. L. S. Feio, C. E. Hori, S. Damyanova, F. B. Noronha, W. H. Cassinelli, C. M. P. Marques, J. M. C. Bueno. *Appl. Catal. A-Gen.*, **2007**, 316, 107.
13. N. F. Athanasios, I. K. Dimitris, E. V. Xenophon. *Chem. Commun.*, **2001**, 851.
14. K. L. Dimitris, I. K. Dimitris, E. V. Xenophon. *Appl. Catal. B-Environ.*, **2003**, 43, 345.
15. V.S. Bergamaschi, F.M.S. Carvalho, C. Rodrigues, D.B. Fernandes, *Chem. Eng. J.*, **2005**, 112, 153-158.
16. Jordi Llorca, Jean-Alain Dalmon, Pilar Ram'irez de la Piscina, Narc'is Homs, *Appl. Catal. A-Gen.*, **2003**, 243, 261.
17. D. Srinivas, C.V.V. Satyanarayana, H.S. Potdar, P. Ratnasamy, *Appl. Catal. A-Gen.* **2003**, 246, 323.
18. J. R. Salge, G.A. Deluga, L.D. Schmidt, *Journal of Catalysis*, **2005**, 235, 69.

- 19.V. Fierro, O. Akdimb, H. Provendier, C. Mirodatos, *J. Power Sources* 2005, 145, 659.
- 20.R. P. O'Connor, L. D. Schmidt, *AIChE*, **2002**, 48, 6, 1241.
- 21.A. Jhalani, L.D. Schmidt, *Catalysis Letter*, **2005**, 104,3-4, 103.
- 22.R. P. O'Connor, E. J. Klein, L. D. Schmidt, *Applied Catalysis A: General*, 203, 238, 29.
- 23.E. C. Wanat, K. Venkataraman, L. D. Schmidt, *Applied Catalysis A: General*, **2004**, 276, 155.
- 24.P. Massa, F. Ivorra, P. Haure, F. M. Cabello, R. Fenoglio, *Catalysis Communications*, **2007**, 8, 424.
- 25.X. Zhang, K.Y. Chan, *Chem. Mater.*, **2003**, 15, 451.
- 26.A. Kaddouri, C. Mazzocchia, *Catal. Commun.*, **2004**, 5, 339.
- 27.J. Llorca, N. Homs, J. Sales, P. R. de la Piscina. *J. Catal.*, **2002**, 209, 306.
- 28.A. N. Fatsikostas, D. I. Kondarides, X.E. Verykios. *Chem. Commun.* ,**2001**, 851.
- 29.A. Haryanto, S. Fernando, N. Murali, S. Adhikari. *Energy Fuels*, **2005**, 17, 2098.
- 30.G.A. Deluga, J.R.Salge, L.D. Schmidt, X.E. Verykios, *Science*, **2004**, 303, 993.
- 31.Jeng-Han Wang, C. S. Lee, and M. C. Lin, *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 6681–6688
- 32.Meng Ni, Dennis Y.C. Leung, Michael K.H. Leung, *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (2007) 3238– 3247.
- 33.D. K. Liguras, D. I. Kondarides, X. E. Verykios. *Appl. Catal. B-Environ.*, **2003**, 43, 345.
- 34.C. W. K. Alaric, K. L. Weng, C. Luwei, P. A. Thiam, L. Jianyi, B. F. G. Johnson, K. Tetyana. *Catal. Commun.*, **2008**, 9,170.
- 35.C. Padeste, N. W. Cant, D. L. Trimm. *Catal. Lett.*,**1993**, 18, 305.
- 36.顏駿翔 添加 Mn/ γ -Al₂O₃ 於觸媒濕式氧化程序處理 2,4-二氯酚水溶液之研究；國立中山大學環境工程研究所碩士論文，2001。
- 37.J. C.. *SAE*, **1978**, 780, 199.
- 38.H. S. Gandhi, A. G. Piken, H. K. Stepien, M. Shelef, R. G. Delosh, M. E.

- Heyde, *SAE*, **1977**, 770, 166.
- 39.K. Kikuchi, S. Gakkaishi. *Platinum Met. Rev.*, **1974**, 16, 95.
- 40.B. Harrison, A. F. Diwell, C. Hallett. *Platinum Met. Rev.*, **1988**, 32.
- 41.G. Kim. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res.*, **1982**, 21, 267.
- 42.A. N. Fatsikostas, D. I. Kondarides, X. E. Verykios, *Chem. Commun.* **2001**, 851.
- 43.A. N. Fatsikostas; D. I. Kondarides; X. E. Verykios, *Catal. Today* **2003**, 75, 145.
- 44.S. Cavallaroet, *Energy Fuels*, **2000**, 14, 1195.
- 45.D. K. Liguras, K. Goundani, X. E. Verykios, *J. Power Sources* in press.
- 46.A. Haryanto, S. Fernando, N. Murali, S. Adhikari. *Energy Fuels*, **2005**, 19, 2098.

