

奈米氧化鈦構形控制對乙醇轉氫效率研究

Morphology Control of Cerium Oxide Nanocrystal and Its Effect to Ethanol Reforming Reaction

研究生：蕭偉印

Student : WeiYing Shiao

指導教授：李積琛 博士

Advisior: ChiShen Lee



A Dissertation
Submitted to Institute of Applied Chemistry
National Chiao Tung University
in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of
Master of Science
In
Applied Chemistry

June 2006

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十五年六月

奈米氧化鈮構形控制對乙醇轉氫效率研究

學生：蕭偉印

指導教授：李積琛 博士

國立交通大學應用化學研究所

摘要

本實驗利用共沉澱法合成出氧化鈮奈米纖維，以及水熱合成法合成出氧化鈮奈米粒子，奈米柱及奈米方塊，並且使用掃描及穿透式電子顯微鏡鑑定其奈米結構以及晶體成長方向，其中氧化鈮奈米纖維為多晶結構，氧化鈮奈米柱是由兩組{110}及一組{100}晶面組成之柱狀體，而氧化鈮奈米方塊是由三組{100}晶面組成之正方形方塊。

經過使用上述合成之奈米氧化鈮晶體，在添加重量百分比5%的鎔金屬，經過測試乙醇轉換裂解產氫實驗，發現與不加控制構形及所暴露晶面的氧化鈮比較，明顯有較佳的轉換效率，在相同情況下，利用傳統涵浸法所得催化劑之氫氣選擇率約116%，而利用氧化鈮奈米柱所製成催化劑可提高10%氫氣選擇率。而上述奈米構形催化劑在長時間催化反應後由於結構穩定性不佳，使得催化效率不能維持。

Morphology Control of Cerium Oxide Nanocrystal and It Effect to Ethanol Reforming Reaction

Student: WeiYing Shiao

Advisor: Dr.Chishen Lee

Institute of Applied Chemistry

National Chiao Tung University

Abstract

In this study , two methods, including (1) coprecipitation and (2) hydrothermal processes, were carried out to generate CeO₂ nanocrystals with various shapes. On the basis of on the SEM study, the first method only produced polycrystalline CeO₂ whereas the second method can generate rod and cube shape of CeO₂. According to the TEM images , we found that the predominantly exposed planes are {001} in cerium oxide nanocubes . The predominantly exposed planes are {001} and {110} in cerium oxide nanorods .

The catalytic activity for the conversion of ethanol to hydrogen have been carried out using the 5% wt Rh/CeO₂ as the catalysts with as-synthesized CeO₂ rods and cubes. The results from H₂ selectivity, the effect of C/O ratio and stability test indicate that the cerium oxide which exposed planes under controlled more active than catalyst with irregular shape of CeO₂ particles . Under the same condition , hydrogen selectivity of the cerium oxide nanorod catalyst is 10% higher than that of the catalyst prepared by impregnation method whose hydrogen selectivity is about 116% . However , the H₂ selectivity for catalyst with rod and cube CeO₂

gradually decrease after 24 hours, indicating the {100} and {110} surface are not stable at high temperature .



誌謝

首先我想感謝的是我的指導老師，李積琛老師，老師在就讀研究所的兩年當中，對於學生的研究都是支持並細心指導，不會因為做錯便有所苛責，而老師讓學生自己去找答案並在一旁提點的指導方式，讓我們學到的是尋找答案的方式以及思考模式更是受益良多。

再來我要感謝實驗室的博班學長:王明芳，陳奎伯，黃文亨以及吳明誠，因為我的個性比較怪，容易鑽牛角尖，胡思亂想，有他們的包容以及細心開導，在實驗室裡面過的很自在，也很開心。

再來在實驗上，也感謝所有幫過忙的人，其中陳月枝老師以及林亞玄學長在整個實驗系統的架設與分析上給予莫大的幫助，如果沒有陳老師的幫助，也許就不會有這篇論文的寫成。

最後感謝的是大毛，每天跟我一起吃飯，還幫我買便當，陪我聊天，聽我發牢騷，如果沒有他，可能每天都會臭著一張臉做實驗，謝謝你，謝謝大家。

目錄

中文摘要	i
英文摘要	ii
誌謝	iv
目錄	v
表目錄	viii
表目錄	ix
第一章 緒論	1
1-1 實驗緣起	1
1-2 乙醇催化產氫原理	3
1-3 氧化鈮簡介	4
1-4 已知氧化鈮奈米晶體	6
1-4-1 二氧化鈮奈米粒子	6
1-4-2 二氧化鈮奈米柱	7
1-4-3 二氧化鈮奈米方塊	9
第二章 奈米結構分析法及轉換效率計算法介紹	10
2-1 奈米結構分析法	10
2-1-1 掃描式及穿透式電子顯微鏡	10
2-2 轉換效率計算法	12

2-2-1 最大氫氣選擇率(Hydrogen Selectivity)	12
2-2-2 定量測量方式	12
2-2-3 轉換效率計算法	15
第三章 實驗方法	17
3-1 實驗藥品	17
3-2 儀器設備	18
3-3 實驗步驟	19
3-3-1 利用 IA IIA 鹵化鹽共沉澱合成氧化鈰奈米纖維	19
3-3-2 利用水熱法合成二氧化鈰奈米柱及奈米方塊	19
3-3-3 粉末分析	19
3-3-4 掃描式電子顯微鏡分析	19
3-4-5 穿透式電子顯微鏡分析	20
3-4-6 催化劑製備	20
3-4-7 轉換效率測試系統	20
3-4-8 氣相層析儀分析設置	22
第四章 結果討論	23
4-1 利用 IA IIA 鹵類共沉澱法合成奈米氧化鈰	23
4-1-1 實驗簡介	23
4-1-2 不同鹽類對氧化鈰晶體構形的影響	22

4-2 利用水熱法合成氧化鈰奈米柱	28
4-2-1 實驗步驟	28
4-2-1 氢氧化納濃度對合成之影響	28
4-3 利用水熱法合成氧化式奈米方塊	33
4-3-1 實驗簡介	33
4-3-2 氢氧化鈉濃度對合成之影響	33
4-3-3 穿透式顯微鏡分析	35
第五章 乙醇轉氣催化效率測試	37
5-1 催化測試系統	37
5-2 反應氣體與催化劑接觸時間	39
5-3 碳氧比值對催化效率影響	40
5-3-1 實驗原理	40
5-3-2 實驗結果	40
5-4 結果與討論	44
5-5 結論	45
參考文獻	46
附錄(1)固態反應列表	48

表目錄

表 2-2-1 热導偵測器訊號對真實訊號誤差	14
表 2-2-2 热導偵測器訊號對真實訊號誤差	15
表 3-1-1 實驗藥品	17
表 4-1-1 反應列表	23
表 4-2-1 氢氧化鈉濃度與所得產物	28
表 4-2-2 氧化鉛層間距列表	32
表 4-3-1 氢氧化鈉濃度對反應結果	33
表 5-1-1 分析氣體滯留時間	37



圖目錄

圖 1-3-1 氧化鈦晶體結構圖	4
圖 1-4-1 二氧化鈦奈米粒子穿透視顯微鏡照片	6
圖 1-4-2 二氧化鈦晶體成長形成八面體	7
圖 1-4-3 二氧化鈦奈米柱	8
圖 1-4-4 二氧化鈦奈米柱穿透視電子顯微鏡圖及晶面示意圖	8
圖 1-4-5 二氧化鈦奈米方塊穿透式電子顯微鏡圖	9
圖 2-1-1 掃描式電子顯微鏡構照示意圖	11
圖 2-1-2 穿透式電子顯微鏡構造示意圖	11
圖 2-2-1 氬氣濃度對熱導偵測器訊號圖	13
圖 2-2-2 氬氣濃度對熱導偵測器訊號圖	13
圖 2-2-3 氬氣濃度對熱導偵測器訊號圖	14
圖 2-2-4 氬氣濃度對熱導偵測器訊號圖	15
圖 3-4-1 汽化及反應系統示意圖	21
圖 4-1-1 a 、b、c、d 分別為表 4-1-1 所列編號 a 、b、c、d 之產物掃描式電子顯微鏡觀測結果	24
圖 4-1-2 e 、f、g、h 分別為表 4-1-1 所列編號 e 、f、g、h 之產物掃描式電子顯微鏡觀測結果	25
圖 4-1-3 使用氯化鈉鹽類共沉澱所得氧化鈦粉末繞射圖	26

圖 4-1-4 使用氯化鎂共沉澱所得粉末繞射圖	26
圖 4-1-5 使用氯化鈉鹽類共沉澱所得氧化鈰穿透式電子顯微鏡圖	27
圖 4-2-1 a、b、c、d 分別為 1M 、2M 、3M 、4M 氢氧化納濃度下， 所得產物經掃描式電子顯微鏡觀測圖形	29
圖 4-2-2 a、b、c、d 分別為 5M 、10M 、15M 、15M 氢氧化納濃度 下，所得產物經掃描式電子顯微鏡觀測圖形	30
圖 4-2-3 氧化鈰奈米柱穿透式顯微鏡圖	31
圖 4-2-4 氧化鈰奈米柱粉末繞射圖	31
圖 4-2-5 氧化鈰奈米柱製成催化劑之圖	32
圖 4-3-1 a、b、c、d、e、f 分別表示 1M 、2M 、3M 、5M 、10M 、15M 電子顯微鏡圖	34
圖 4-3-2 氧化鈰奈米方塊穿透視顯微鏡圖暨選區繞射圖	35
圖 4-3-3 奈米氧化鈰方塊粉末繞射圖	36
圖 4-3-4 氧化鈰奈米方塊製成催化劑之掃描式電子顯微鏡圖	36
圖 5-1-1 測試及分析系統圖	38
圖 5-2-1 改變流速對氫氣選擇率之影響	39
圖 5-3-1 不同碳氧比值對轉換效率之影響	41
圖 5-3-2 不同催化劑在 C/O 值 0.7 下之氫氣選擇率	41
圖 5-3-3 催化劑穩定性測試結果	41

圖 5-3-4 奈米方塊催化劑經過 24 小時反應之掃描式電子顯微鏡圖 42

圖 5-3-5 奈米柱催化劑經過 24 小時反應之掃描式電子顯微鏡圖 42



第一章 緒論

1-1 實驗源起

在石油短缺的今天，再生能源的研究已成為熱門議題，再加上京都議定書所提到對於地球暖化現象的控制，未來新能源必須能控制並減少二氧化碳的產生，目前已有不少研究提及利用生質酒精作為未來可再生能源，由於生質酒精來自於植物光合作用，即使燃燒亦不會如化石燃料般排放多餘二氧化碳於空氣中，加速地球暖化，合於京都議定書規範，再者，乙醇可由自然界植物發酵生成，來源不至於匱乏，更是符合再生能源的需求。

目前已有不少研究針對由乙醇熱裂解或是蒸氣改質方式得到氫氣，其中多數反應皆需要催化劑催化反應進行，催化劑的選擇更是多樣化，由銅¹，鈷²，鎳³到貴重金屬⁴如鉑，銠，鈀，釤...等，但如果單獨使用金屬催化劑容易因為反應過程產生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)⁴，氧化鋯(ZrO_2)³，氧化鈰(CeO_2)^{3, 5}，氧化鑭(La_2O_3)⁶...等，以降低催化劑毒化現象，而在以上不同金屬以及氧化物搭配下，催化方向，活性及反應產物亦不相同⁷，如何使反應專一化，使氫氣產率提升等研究目前都在進行中。其中最具突破性的發現，莫過於L.D. Schmidt在2004年Science期刊⁸中所提及利用鉑金屬(Rh)及氧化鈰(CeO_2)，在有水的情況下，可以進行自身放熱的乙醇產氫反應，亦即表示在反應過程中僅需提供少量額外能量來使乙醇裂解產氫，更具突破性的發現乃是，此反應過程中由於水的加入反應，除了乙醇分子中的氫原子可以被轉化成氫氣，甚至連水分子中的氫原子亦可以轉換成氫氣而有額外的氫氣生成。

然而，在Schmidt的論文⁸中提到，其所使用的催化劑製造方式為傳統的涵浸法，並未針對催化劑的構形或大小進行研究，有鑑於近年來

顯微觀測技術的進步，各種奈米材料競相研發出現，由於奈米材料表面積增加，表面活性亦隨材料大小尺度鉅幅減少而加強，奈米材料將會為催化劑研究帶來衝擊性的影響，如果能針對奈米材料對催化活性的影響研究，也許是一項可行的研究。

不少理論計算指出⁹⁻¹¹曾經提出在氧化鈦結構中，{100}、{110}以及{111}三個晶面中以{100}表面能最高，{111}表面能最低，而的確實驗結果¹²得到在自然不加干擾的長晶環境下，由於{111}表面能最低最穩定，易生成由四組{111}晶面構成的八面體。

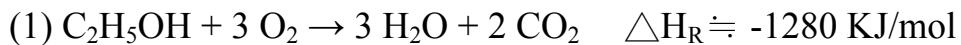
而表面能的高低是否影響催化效率？Hao-Xin Mai在他的著作¹³中提到他利用水熱法合成出僅暴露出{100}晶面的氧化鈦奈米方塊以及暴露出{100}及{110}晶面的氧化鈦奈米柱，在經過針對氧氣儲存能力(Oxygen Storage Capacity)的實驗，發現相對於未加控制晶面及晶粒大小的氧化鈦粉末，氧化鈦奈米方塊氧氣儲存能力高出約三倍，而氧化鈦奈米柱更高出氧化鈦奈米方塊約一點五倍，而氧氣儲存能力可視為氧化鈦在做為催化劑時，調節催化劑表面氧氣濃度能力的指標。

在Kebin Zhou的著作¹⁴中更提到利用氧化鈦奈米粒子(為不控制其所暴露晶面之粉末)以及氧化鈦奈米柱(與上述氧化鈦奈米柱相同構形且暴露相同晶面)進行對一氧化碳氧化反應(CO Oxidation)氧化鈦奈米柱在比氧化鈦奈米粒子在比正常溫度攝氏350度低約攝氏一百度之溫度(225°C)，即可發生反應，由此可見其催化活性遠高於氧化鈦奈米粒子。

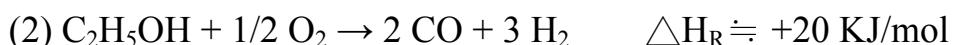
有鑑於此，在本項研究中，企圖將氧化鈦顆粒奈米化，檢測其是否能增加在乙醇催化產氫反應中的催化活性，進一步，更嘗試利用控制其不同奈米構形，暴露出不同的氧化鈦晶面，來測試不同晶面對催化能力的影響。

1-2 乙醇催化產氫原理¹⁵⁻¹⁷

在正常情況下，乙醇直接和氧氣反應燃燒：



但是D. K. Liguras¹⁸ 提到將乙醇汽化混和氧氣通過加熱到攝氏 500 度含鎳的氧化鑭(La_2O_3)表面時，乙醇進行將部份氧化反應(partial oxidation reaction):



產生的一氧化碳在有水的情況下加上適當的催化環境可進行 Water-Gas shift reaction 但此反應並非完全反應，其反應視所使用催化劑以及催化環境不同而有程度上不同：



L. D. Schmidt⁸ 提到利用氧化鋨加入百分之五的銠金屬為催化劑可將總反應導向一自身放熱反應，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起始時預熱催化劑，再汽化乙醇混和空氣及水蒸氣通過催化劑，其中不僅可得到一莫耳乙醇分子中所含三莫耳氫氣，更可將水分子中的氫還原得到額外還原來自水分子中的氫氣，理論上一莫耳乙醇在有水及氧氣反應將可以得到五莫耳氫氣。

1-3 氧化鈦簡介¹⁹

氧化鈦特殊的化學性質，使得其用途十分廣泛。由於其對一氧化碳及硫化物的氧化催化活性極高，更可催化甲醇裂解以及WGS反應，因此經常被用來當作催化劑。更因為其具有氧氣儲存，釋放的性質，通常利用它來控制整體催化劑表面的氧氣濃度而使用在汽車排氣管裡的三向催化劑(Three-Way Catalysts)，因其可用來同時將引擎內燃燒未完全產生的一氧化碳(CO)，碳氫化合物，以及氮氧化物(NO_x)催化使之氧化所以稱之。此外也可製成化學機械研磨(Chemical Mechanical Polishing)用的漿料(原理為利用含氧化鈦之漿料將欲研磨物表面不平處發生化學反應，使之鬆散易脫落，再進一步將其磨除)²⁰。

氧化鈦晶體結構如圖 1-3-1 所示，為 CaF_2 類型的Fluorite結構，鈦原子為面心立方堆積，而氧原子則填滿其中的八個八面體空隙，三軸長各為 5.41\AA ，空間群為 $Fm\bar{3}m$ 。

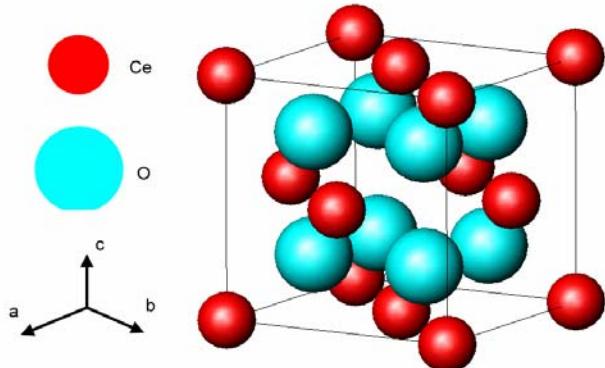
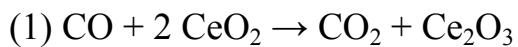


圖 1-3-1 氧化鈦晶體結構圖

鈦的電子組態為 $[\text{Xe}]4\text{f}^15\text{d}^16\text{s}^2$ ，在 Ce^{4+} 時電子組態與 Xe 相同， Ce^{3+} 時電子組態為 $[\text{Xe}]6\text{s}^1$ (因 6s 軌域半填滿)亦可穩定存在，因此 Ce 可以輕易在三價/四價轉換，所以氧化鈦可視作二氧化鈦以及三氧化二鈦固態溶液。化學式為： CeO_{2-x} ， $0 \leq x \leq 0.5$ 。在大氣中，氧氣充足情況下多

傾向為 CeO_2 ，表面部分則為 Ce_2O_3 。

當氧化鈦在適當條件下，與一氧化碳接觸則行下列反應：



而 Ce_2O_3 再和空氣中氧氣反應：



由上列二式可知，氧化鈦可儲存及釋放氧，因此氧化鈦對一氧化碳的氧化具有極大活性，可利用來減輕汽機車排放廢氣中的一氧化碳含量，而值得注意的是(2)式可逆向進行，利用此性質，在固態氧化物燃料電池中(Solid State Fuel Cell)可以擔任利用氧原子傳遞電流的材料

²¹。



1-4 已知氧化鈮奈米晶體

1-4-1 二氧化鈮奈米粒子

Z. L. Wang 在 2003 年的文獻¹²提出，在二氧化鈮結構中，經過理論計算得知 $\{1\ 0\ 0\}$ 表面能最高， $\{1\ 1\ 1\}$ 表面能最低，因此在自然不加干擾的長晶環境下，易生成由四組 $\{1\ 1\ 1\}$ 晶面構成的八面體，如圖 1-4-1 所示，在晶體開始成長時， $\{1\ 1\ 1\}$ 及 $\{1\ 0\ 0\}$ 共同構成變形之八面體球狀粒子，但晶體持續成長至接近微米尺度時，由於 $\{1\ 1\ 1\}$ 晶面成長速度較快，便形成八面體形狀的奈米粒子如圖 1-4-2。

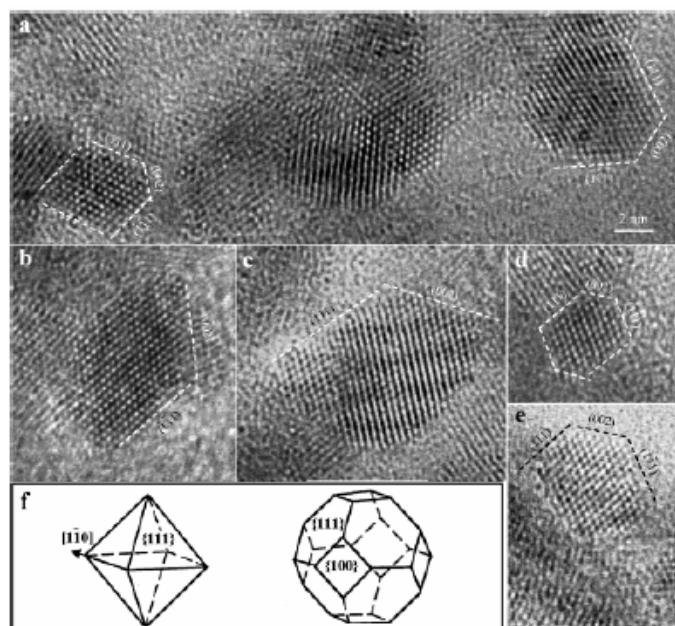


圖 1-4-1 二氧化鈮奈米粒子穿透視顯微鏡照片¹²

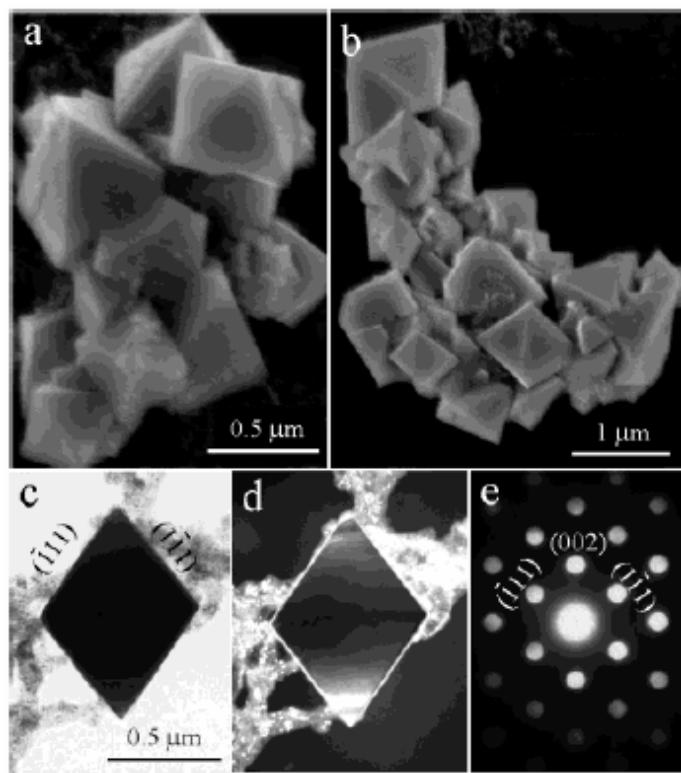


圖 1-4-2 二氧化鈦晶體成長形成八面體¹²



1-4-2 二氧化鈦奈米柱

Aurelien Vantomme²² 在 2005 年提出利用氨水使氯化鈦變成氫氧化鈦沉澱，並加入界面活性劑(溴化十六烷基三甲基銨)在水熱法環境下可合成長度 150-400 奈米，寬度 10-25 奈米的二氧化鈦奈米柱，如圖 1-4-3 所示，其晶體成長方向為[1 1 0]。

其優點在於奈米柱大小分佈均勻，且可大量合成，但是缺點在於界面活性劑難以去除，因此Kebin Zhou提出使用氫氧化鈉¹⁴使硝酸鈦沉澱析出為氫氧化鈦，在高濃度氫氧化鈉(2M)的水熱環境下即可合成類似大小的二氧化鈦奈米柱，如圖 1-4-4 所示，且此奈米柱為一由兩組(1 1 0)及一組(1 0 0)晶面構成之短柱體。

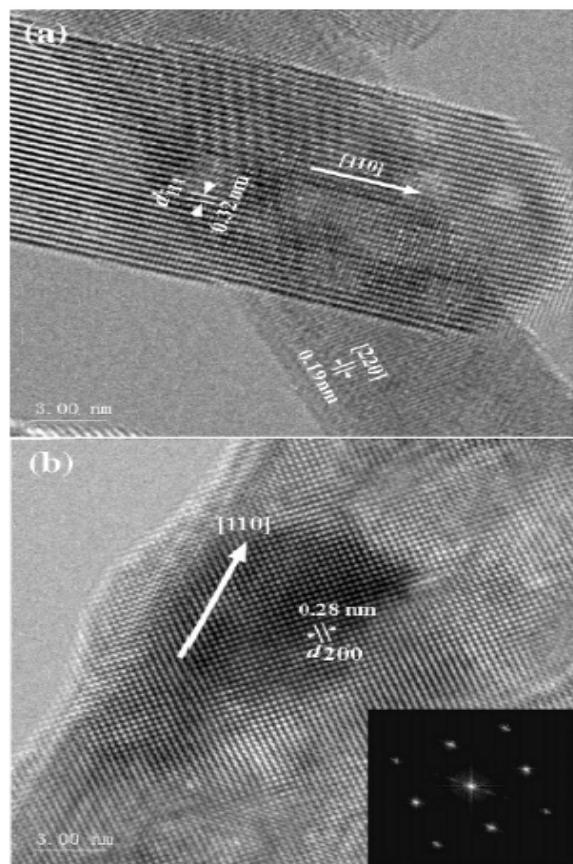


圖 1-4-3 二氧化鈦奈米柱²²

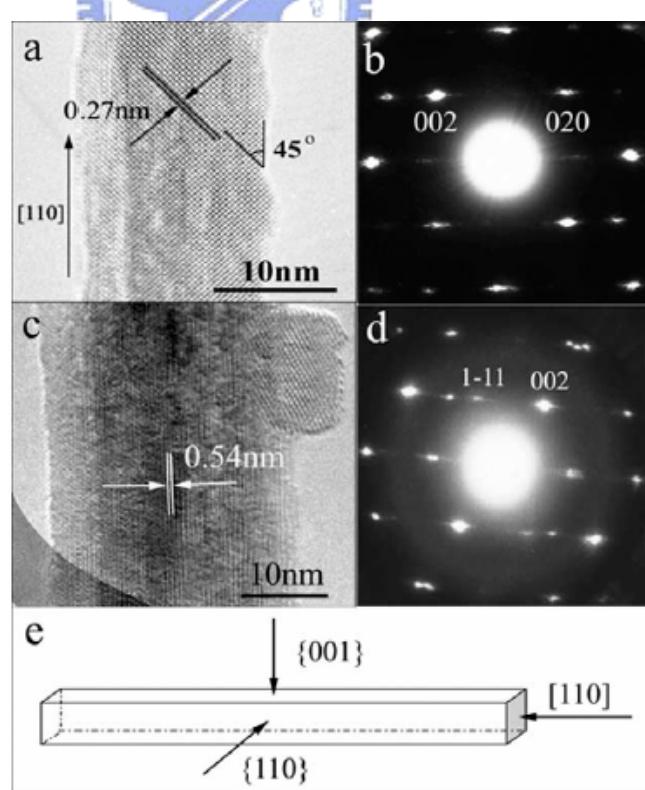


圖 1-4-4 二氧化鈦奈米柱穿透式電子顯微鏡圖及晶面示意圖¹⁴

1-4-3 二氧化鈦奈米方塊

Hao-Xin Mai 在 2005 年的著作¹³中提出，利用與 1-4-2 類似水熱環境，加長反應時間，可使產物變成二氧化鈦奈米方塊，其中邊長為 40 奈米，其方塊六個面都是 {100} 晶面。

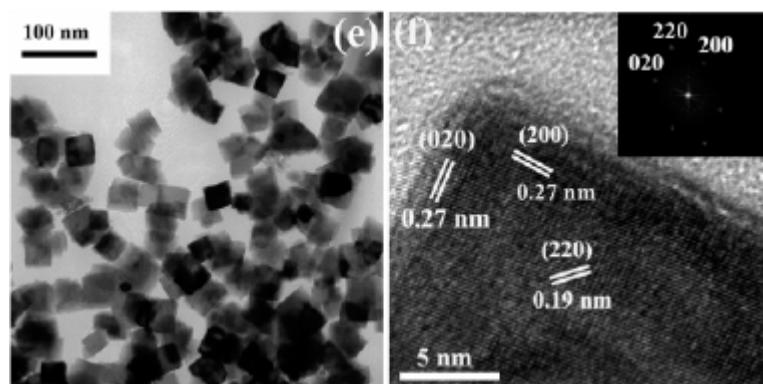


圖 1-4-5 二氧化鈦奈米方塊穿透式電子顯微鏡圖¹³



第二章奈米結構分析法及轉換效率計算法介紹

2-1 奈米結構分析法²³

在本實驗中奈米結構直接觀測均採用掃描式及穿透式電子顯微鏡。

2-1-1 掃描式及穿透式電子顯微鏡

掃描式電子顯微鏡利用 de Broglie 波動理論：

$$\lambda_e = h / mv = 12.2 / (V)^{1/2} (\text{\AA}) \text{ 或 } (1 \times 10^{-10} \text{ m})$$

在 1 萬伏特的加速電壓下將可得到波長 0.12\AA 亦即是波長為 1.2×10^{-11} 公尺的電子束，再將此電子束經過聚焦投射到所需觀測樣品上，經過反射後，再利用置於樣品上側方的訊號接受器接收二次電子等訊號再經電腦分析即可得到影像訊號(圖 2-1-1)，而穿透式電子顯微鏡所不同的是在於電子束是直接穿透樣品將影像投射在下方的螢光板上(圖 2-1-2)，因此可得到原子排列的干涉影像，並利用計算原子層間距，得到樣品的晶體成長方向，或是可利用已經聚焦的電子束，直接照射樣品，進行選區電子繞射(SAED)，利用所得繞射圖形，亦可得到相關晶體資訊。

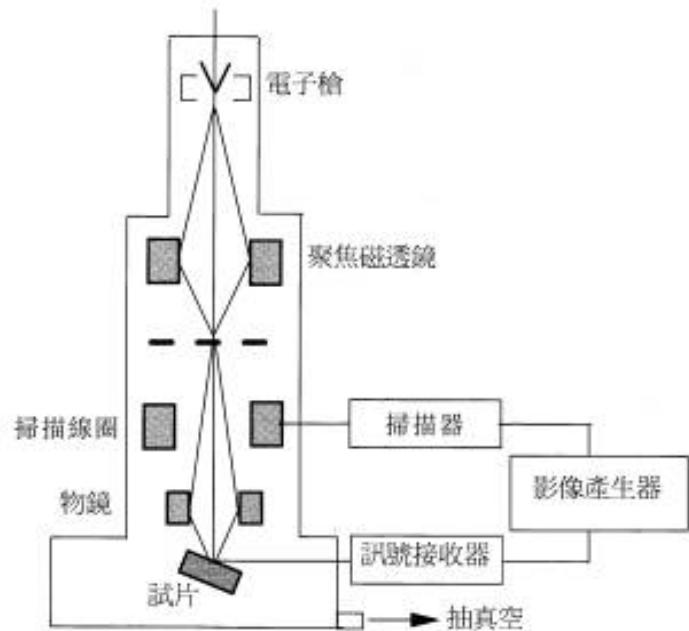


圖 2-1-1 掃描式電子顯微鏡構照示意圖²³

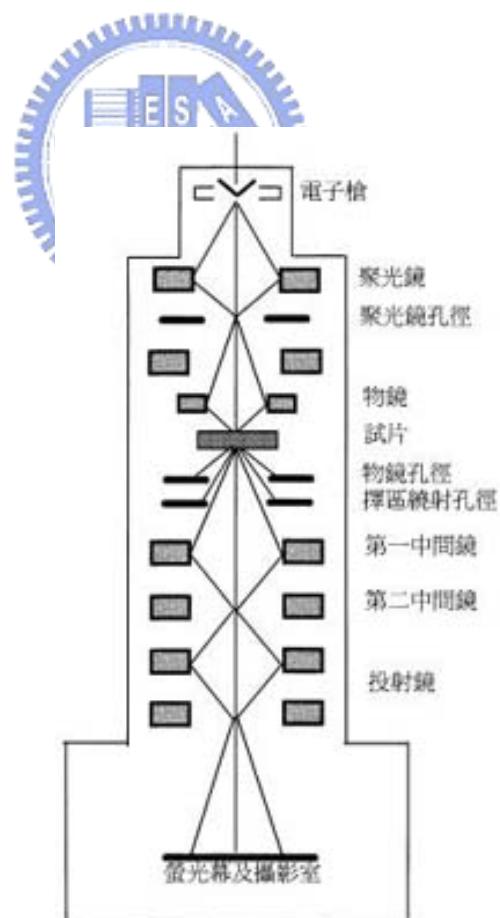


圖 2-1-2 穿透式電子顯微鏡構造示意圖²³

2-2 轉換效率計算法⁸

2-2-1 最大氫氣選擇率(Hydrogen Selectivity)

由前述乙醇轉換氫氣的反應式：



假設一莫耳的乙醇經過催化，將有五莫耳的氫氣生成，但是三莫耳氫氣是來自乙醇分子提供，兩莫耳由水分子提供，最大氫氣選擇率為：(乙醇提供之三莫耳氫氣+水提供之兩莫耳氫氣) / (乙醇提供三莫耳氫氣) = 5 / 3 = 166%。

2-2-2 定量測量方式

本實驗反應後氣體分析測量採用氣相層析儀，利用氣相層析儀首先針對欲分析之氫氣、氮氣，製作檢量線，得到儀器訊號對氣體莫耳數之公式，藉此分析並定量氣體。

定量方式為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(Mass Flow Rate)並流經相同管線混和得到所需特定氫氣及氮氣莫耳比例之氣體再經由氣相層析儀自動進樣分析，分別對氫氣及氮氣訊號峰面積積分，經過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反應關係圖，再畫出檢量線得到兩者相關公式，即可利用所得到公式(圖 2-2-1，圖 2-2-2)來分析欲分析氣體中氫氣及氮氣所佔比例。

在首次分析時，氫氣及氮氣濃度變化範圍為 0% 到 100%，假使氫氣佔 X% 則氮氣佔(1-X)% 在此範圍內取十點作分析而得到下列兩校正曲線圖。

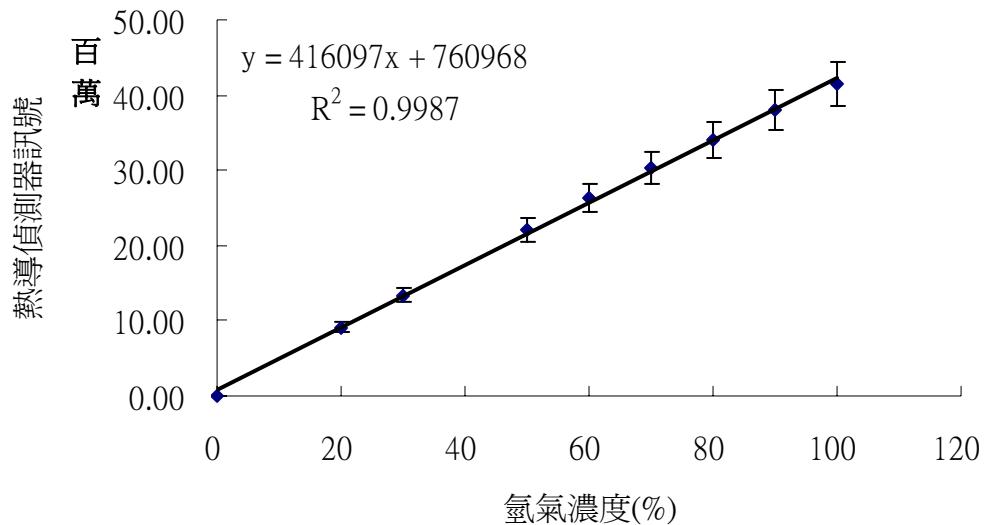


圖 2-2-1 氢氣濃度對熱導偵測器訊號圖

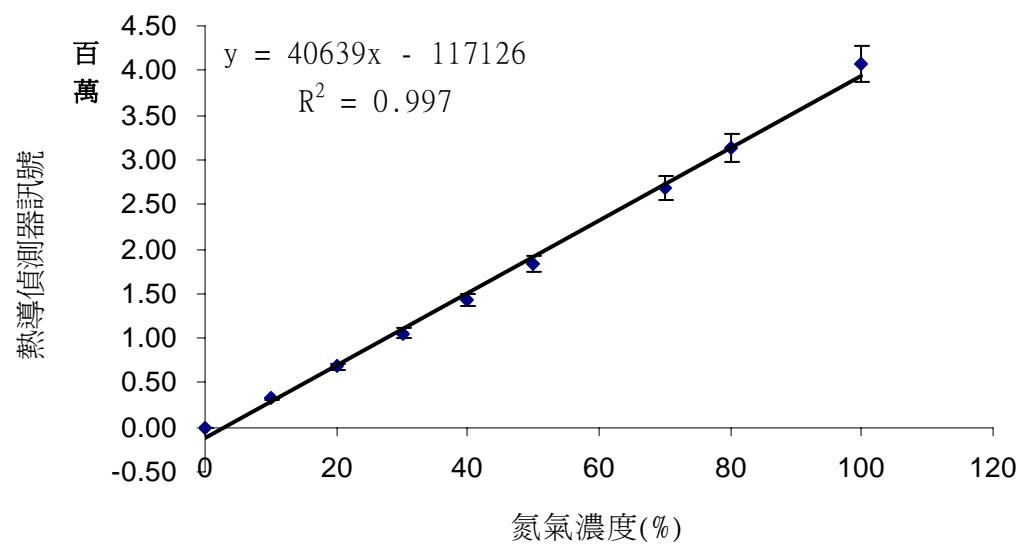


圖 2-2-2 氮氣濃度對熱導偵測器訊號圖

但是若依上圖所得公式換算之特定濃度下熱導偵測器訊號，則發現將有 10%左右的誤差值出現，以下為儀器真實訊號及經公式換算訊號誤差列表：

表 2-2-1 热導偵測器訊號對真實訊號誤差

氣體莫耳濃度(%)	H ₂ 誤差(%)	N ₂ 誤差(%)
0	0	0
10	12.3	-23.5
20	12.2	-17.8
30	10.6	-14.9
40	9.6	-12.1
50	9.7	-8.7
60	8.5	-5.1
70	7.5	-4.1
80	6.1	-2.3
90	5.1	1.7
100	3.8	1.5

而在真實實驗中發現，氫氣及氮氣在產物氣體中所佔比例各約在 40% 上下波動，故重新選定校正範圍，在 40% 到 60% 之間，取五點作校正，得到下列校正曲線圖

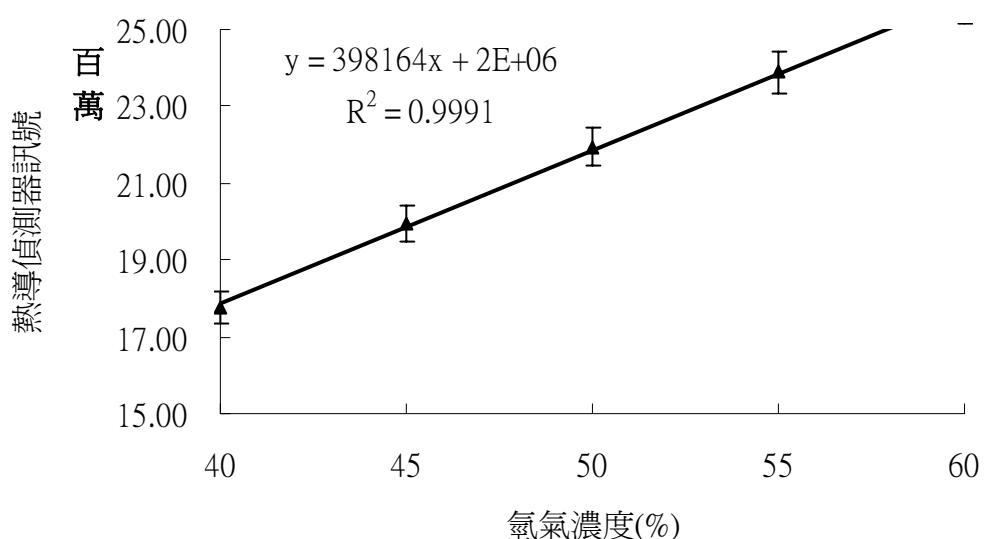


圖 2-2-3 氢氣濃度對熱導偵測器訊號圖

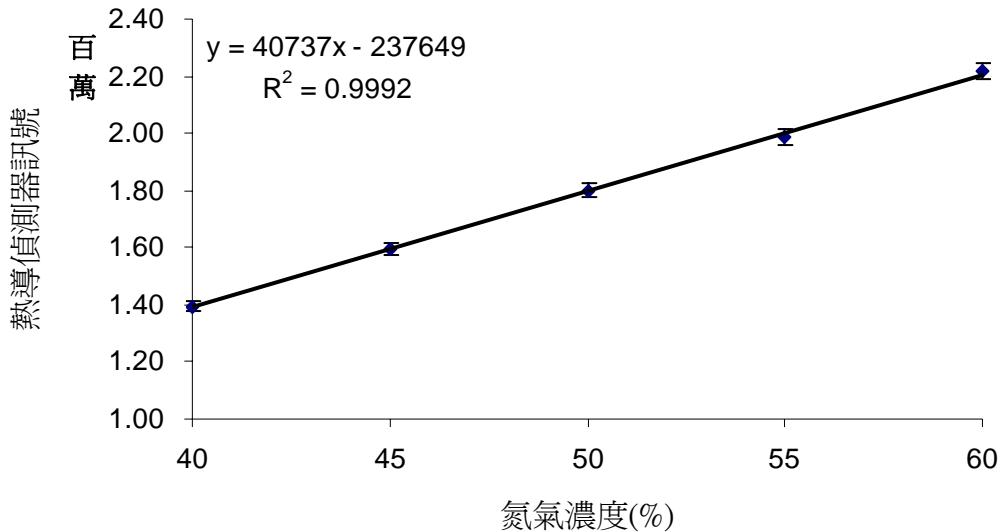


圖 2-2-4 氮氣濃度對熱導偵測器訊號圖

而由檢量線公式換算之訊號值和真實訊號值比較發現其誤差範圍下降至百分之一以下，由此可知，當進行氣體濃度對儀器訊號校正時其檢量線公式之 R^2 應高於 0.999 方可利用此公式進行氣體組成分析。

表 2-2-2 热導偵測器訊號對真實訊號誤差

氣體濃度(%)	H_2 誤差(%)	N_2 誤差(%)
40	-1.3	2.3
45	-0.3	2.0
50	-0.2	2.1
55	-0.4	1.2
60	-0.1	2.3

而經由趨勢線所得校正公式如下：

$$(1) \text{ 氮氣莫耳比例} = (\text{熱導偵測器訊號} - 2 \times 10^6) / (398164)$$

$$(2) \text{ 氮氣莫耳比例} = (\text{熱導偵測器訊號} + 237649) / (40737)$$

2-2-3 轉換效率計算法

假設由上述所得公式計算反應後氣體中含 A % 氢氣，B % 氮氣，而乙醇進樣為 C(莫耳/分鐘)，空氣中所含氮氣比例為 D%，則轉換效率為： $(A / 3 \times C) * (D / B)$ ，其中 $(A / 3 \times C)$ 表示氮氣每分鐘產生莫耳數

除以乙醇每分鐘進樣莫耳數之三倍(因一莫耳乙醇可取得三莫耳氫氣)，而再乘上 (D / B) 是因為氣相層析儀僅針對產物氣體濃度及組成分析，無法進行產物氣體體積測量(因反應過後氣體膨脹)，所以 A 不能代表氫氣真正產生量，需利用氮氣進行體積校正。

試舉一例說明，假設通入之氣體其所含氣體組成為 79% 氮氣，21% 氧氣其流速為 0.5 SLPM(Standard Liter Per Minute 標準狀態下每分鐘流量一公升 將其值除以 22.4 將可得到氣體莫耳數), 固定碳氧比值 (C/O ratio) 為 0.7，而產物氣體中經過分析其氮氣訊號值為通入氣體之 2.03 倍，即可認定為出口流速為入口流速之 2.03 倍，因氮氣濃度被稀釋 2.03 倍，換算出出口流速為每分鐘 1.025 SLPM，藉由檢量線公式可得到產物氣體中氫氣所佔比例為 37.15%，兩者相乘再除以 22.4 換算成每分鐘輸出之氫氣莫耳數之後再除以每分鐘通入之乙醇莫耳數之三倍即是氫轉換選擇率為 111%。



第三章 實驗方法

3-1 實驗藥品

表 3-1-1 實驗藥品

編號	藥品	英文藥名	分子式	純度	廠商
1	硝酸氫鈰	Cerium ammonium nitrate	$(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$	99.5%	Alfa Aesar
2	硝酸鈰	Cerium nitrate(III)	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99.5%	Alfa Aesar
3	草酸鈰	Cerium oxalate(III)	$\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$	99.9%	Alfa Aesar
4	氧化鈰	Cerium oxide(IV)	CeO_2	99.5%	Alfa Aesar
5	氯化鈰	Cerium chloride(III)	CeCl_3	99.5%	Alfa Aesar
6	氫氧化鈉	Sodium hydroxide	NaOH	99%	J.T.Baker
7	硝酸銨	Rhodium nitrate(III)	$\text{Rh}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	99.9%	Alfa Aesar
8	氯化銨	Rhodium chloride(III)	RhCl_3	99.9%	Alfa Aesar
9	氯化鋰	Lithium chloride(I)	LiCl	99%	Alfa Aesar
10	氯化鈉	Sodium chloride	NaCl	99%	Alfa Aesar
11	氯化鉀	Potassium chloride	KCl	99%	Alfa Aesar
12	氯化鎂	Magnesium chloride	MgCl_2	99%	Alfa Aesar
13	氯化鈣	Calcium chloride	CaCl_2	93%	Alfa Aesar
14	氯化鋇	Strontium chloride	SrCl_2	95%	Alfa Aesar
15	氯化鋇	Barium chloride	BaCl_2	99.95%	Alfa Aesar
16	乙醇	Ethanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	99.9%	J.T.Baker
17	四氯化鉑	Platinum chloride (IV)	PtCl_4	99.9%	Alfa Aesar

3-2 儀器設備

1. 粉末繞射儀 : Bruker AXS D8 Advance (Leipzig Germany)
2. 掃描式電子顯微鏡 : Hitachi S-4700 (Tokyo Japan)
3. 穿透式電子顯微鏡 : Philips TECNAI 20
4. 高溫爐 : Lindberg /Blue
5. 水熱罐 : 造奕企業社
6. 氣體流量計 : Alicat Scientific: MC-500SCCM-D , MC-5SLPM-D ,
MC-10SLPM-D
7. 氣相層析儀 : Thermo Trace GC 2000
8. 質譜儀 : Thermo Trace DSQ Mass Spectrometer
9. 注射式幫浦 : Core Parmer 60061
10. 熱電偶溫度計 : YSC Thermometer YS-1300K
11. 酸鹼度計 : Suntex Micprocessor PH Meter SP2200
12. 超音波震碎機 : Misonix Ultrasonic Cell disruptor XL2000
13. 離心機 : Hettich Zentrifugen EBA20

3-3 實驗步驟

3-3-1 利用 IA, IIA 鹵化鹽共沉澱合成氧化鈰奈米纖維

本實驗首先利用去離子水將不同比例之 IA 與 IIA 鹵化鹽與草酸鈰混和溶解，再利用高溫爐加熱去水使鹵化鹽及草酸鈰沉澱，之後加以攝氏四百度高溫分解草酸鈰為二氧化鈰，再用去離子水洗去鹵化鹽，便可得到產物。

3-3-2 利用水熱法合成二氧化鈰奈米柱及奈米方塊¹⁴

本實驗首先利用去離子水調配不同濃度之氫氧化鈉水溶液，以及硝酸($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)鈰水溶液，在固定攪拌子轉速(500RPM)情況下，將硝酸鈰水溶液倒入氫氧化鈉水溶液中，經過十分鐘攪拌，倒入水熱罐之鐵弗龍內罐密封，置於高溫爐以不同條件加熱，反應過後，利用離心機以及去離子水反覆清洗至溶液呈中性，乾燥之後便可得到產物。

3-3-3 粉末分析

將反應後所的之粉末，經過研磨，利用粉末繞射儀進行繞射，繞射角度(2θ) 5° - 60° ，所得繞射圖譜以EVA軟體處理，並從 Joint Committee Powder Diffraction Standards (JCPDS) 資料庫中比對是否為二氧化鈰，經過確認後，可利用謝樂公式(Scherrer Formula)，針對(111)繞射峰之半高寬進行初步的產物顆粒大小鑑定。

$$\text{謝樂公式(Scherrer Formula) : } D = (0.89 * \lambda) / (B * \text{Cos}\theta)$$

D:粉末顆粒大小

λ :繞射光源波長(本實驗使用銅靶 $\text{K}\alpha$ ，為 1.54\AA)

B:繞射峰半高寬(弧度)

θ :繞射角度

3-3-4 掃描式電子顯微鏡分析

將碳膠帶黏於樣品銅座，再將產物粉末塗佈在碳膠上，利用攝氏

50 度烘箱烘乾，且用真空系統抽去剩餘水氣，即可進入機台觀測。

3-4-5 穿透式電子顯微鏡分析

取少量產物粉末置於 10 毫升樣品瓶中，加入 8 毫升乙醇，置於超音波震盪器中震盪一小時，再將液體滴在銅網上，待乾燥後以真空系統抽真空至少四小時，方可進入機台觀測。

3-4-6 催化劑製備⁸

將所得之奈米二氧化鈰粉末 0.2 公克，置於 20 毫升樣品瓶中，加入 15 毫升乙醇及 0.0157 公克硝酸銠(熱解後可得 0.01g 銠金屬為氧化鈰 5% 重量)，利用超音波粉碎機連續粉碎一小時，再放入比表面積(300 m^2/g)，顆粒大小約 1.4~1.0 公厘之氧化鋁顆粒，利用攝氏 50 度烘箱烘乾，放入高溫爐以攝氏 500 度加熱一小時使硝酸銠分解即可。

3-4-7 轉換效率測試系統

在轉換效率測試系統方面，最大之困難在於如何將乙醇以及水的混合物完全汽化並通過催化劑，經過數次嘗試，設計出如圖 3-4-1 的反應系統，圖中的汽化瓶為不繡鋼製，其上方有三個連接口由左至右分別為：催化反應管，進氣噴頭，以及溫度探測器。

左方的反應管為石英所製，以承受反應時高達攝氏七百度以上的高溫，管內填充有 1.5 公分的催化劑，兩端再加以石英棉固定，中間的進氣噴頭連接經由氣體流量控制器輸出之空氣以及注射式幫浦輸出之乙醇與水，三者混合物，將其均勻噴灑於罐內，右邊溫度探測器用來監測汽化瓶內溫度，控制汽化瓶外的高溫爐加熱溫度，使罐內溫度維持攝氏兩百度，當罐內液體汽化通過左邊反應管內催化劑，此時氣體溫度約兩百度，通過催化劑時，反應迅速起始，由於反應生成氣體量遠大於通入氣體量，所以出氣流速遠大於進氣流速，在石英管後方為一冷凝器，將反應後產生之水蒸氣冷凝之後再由氣相層析儀進行分析。

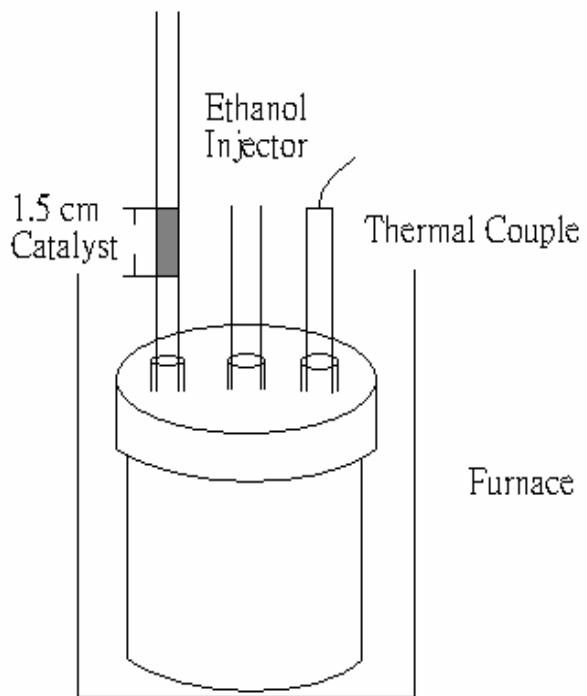


圖 3-4-1 汽化及反應系統示意圖



3-4-8 氣相層析儀分析設置

氣相層析所用管柱為 CARBOXEN 1010 PLOT Capillary Column 長度 30 公尺，內徑 0.53 毫米，分析時溫度條件為管柱所在烘箱攝氏 45 度，樣品注射口溫度攝氏 200 度，熱導偵測計(TCD Detector)燈絲溫度攝氏 350 度，熱導偵測計本體溫度攝氏 200 度，攜帶氣體為氬氣，每次注入樣品氣體為 10 毫升，攜帶氣體流速 72 毫升每分鐘，混合後取分流 1/24 注入管柱，即注入管柱氣體為 3 毫升，單次分析時間為十分鐘，每次測試結束需經過一分鐘溫度平衡，方可進行下一次測試



第四章 結果討論

4-1 利用 IA IIIA 鹽類共沉淀法合成奈米氧化鈦

4-1-1 實驗簡介

本實驗最初之構想在於將可熱分解之鈦化合物與 IA, IIIA 鹽類共溶於水，再將水蒸乾使其沉澱，期望藉結晶析出時，IA, IIIA 鹽類對鈦化合物的晶體成長方向產生影響，加上 IA, IIIA 鹽類可加水溶解去除，便可得到產物。

4-1-2 不同鹽類對氧化鈦晶體構形的影響

在不同鹽類對氧化鈦晶體構形的影響共嘗試了如表 4-1-1 所列八種，其中以氯化鋰，氯化鈉及氯化鎂的實驗出現特殊構形的氧化鈦。

表 4-1-1 反應列表

編號	鹽類	結構
a	LiCl	cubic
b	NaCl	cubic
c	KCl	cubic
d	MgCl ₂	hexagonal
e	CaCl ₂	tetragonal
f	SrCl ₂	cubic
g	KOH	orthorhombic
h	NaOH	orthorhombic

表 4-1-1 所列各項實驗均以鹽類:草酸鈦=8:1(重量比)，鹽類重量為兩公克，以 20 毫升去離子水溶解後，在攝氏六十五度下蒸乾再以攝氏四百度分解草酸鈦，圖 4-1-1, 4-1-2 為所得產物利用掃描式電子顯微鏡觀測所得之結果。

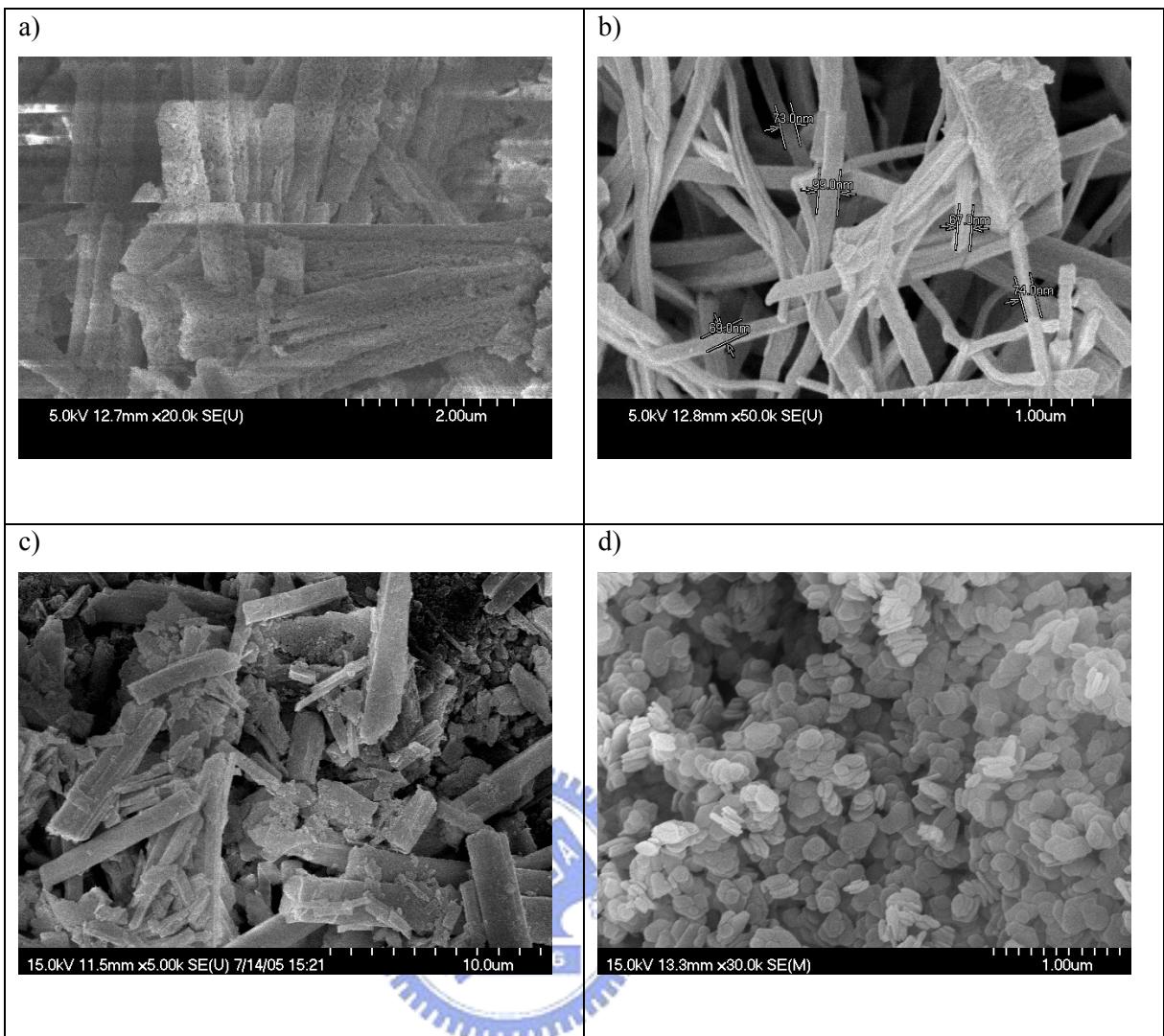


圖 4-1-1 a 、b、c、d 分別為表 4-1-1 所列編號 a 、b、c、d 之產物掃描式電子顯微鏡觀測結果

- (a) 如圖可見氧化鈦呈長條狀，但表面不平整估計因為鋰原子而造成
- (b) 如圖可見氧化鈦呈現寬 60 奈米長度 1 到 2 微米之纖維狀
- (c) 如圖可見氧化鈦雖略具長方形外觀，但不規則
- (d) 如圖可見產物為六角形薄片，厚度 20 奈米但並非氧化鈦而是氫氧化鎂為主，參雜部分氧化鈦在內

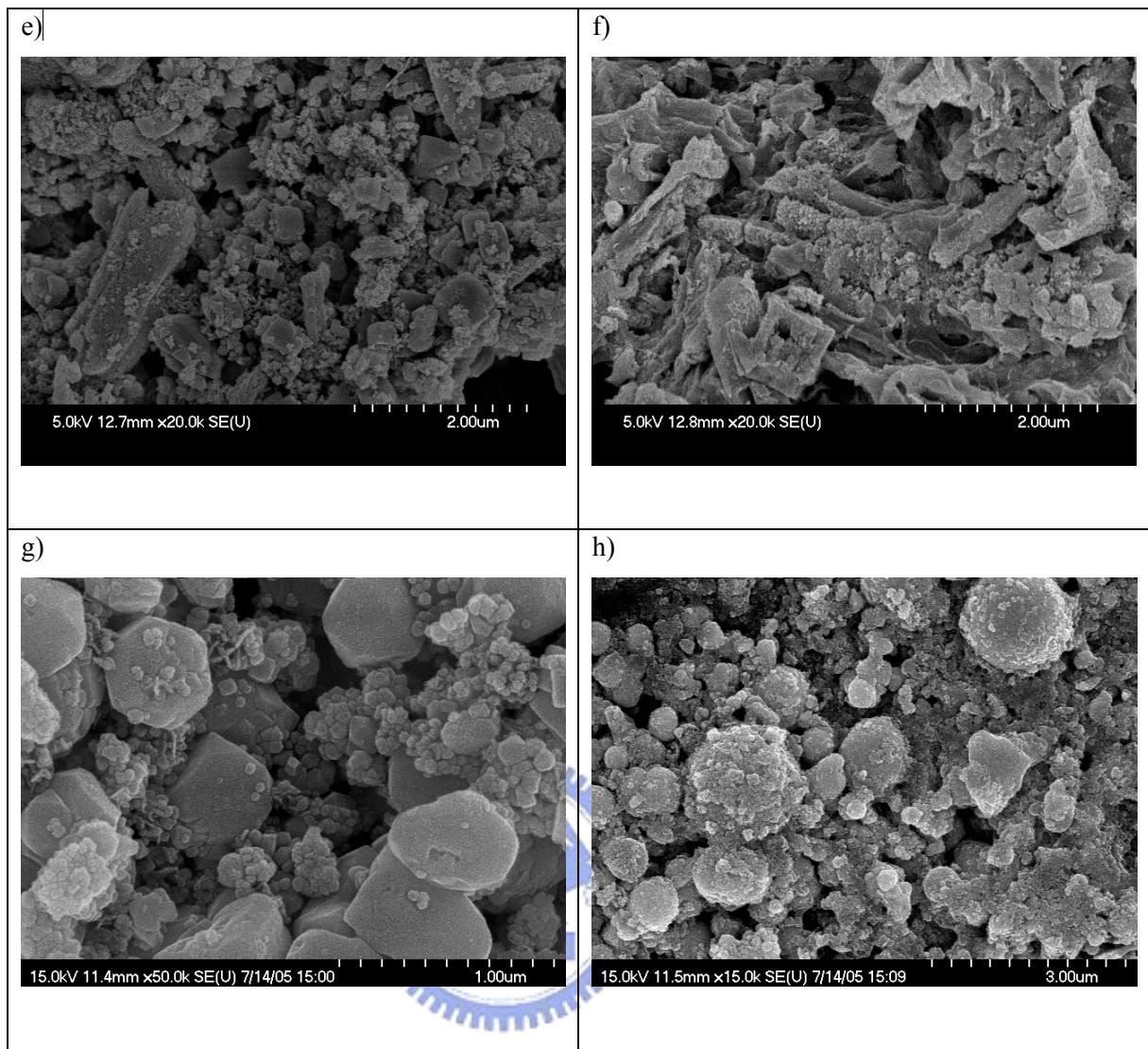


圖 4-1-2 e、f、g、h 分別為表 4-1-1 所列編號 e、f、g、h 之產物掃描式電子顯微鏡
觀測結果

(e~f) 如圖可見氧化鈦呈不規則形狀

其中以使用氯化鋰，氯化鈉，以及氯化鎂出現特殊形狀之氧化鋨，
在使用氯化鋰所得的實驗結果中可以看出氧化鋨為規則性的長柱狀，
但表面並不光滑呈現凹凸不平狀，而使用氯化鈉的實驗結果，氧化鋨
呈現長條狀，其寬度大小約為 60 奈米，長度在 1 到 2 微米之間，經由
穿透式電子顯微鏡觀測得知其為多晶結構，在使用氯化鎂的實驗結果
中可以看到大小約 100 奈米，而厚度約在 20 到 30 奈米的六角形平板，
經過粉末繞射實驗及 EDX 證實其為氫氧化鎂($Mg(OH)_2$)之晶體為主，
但含少量氧化鋨。

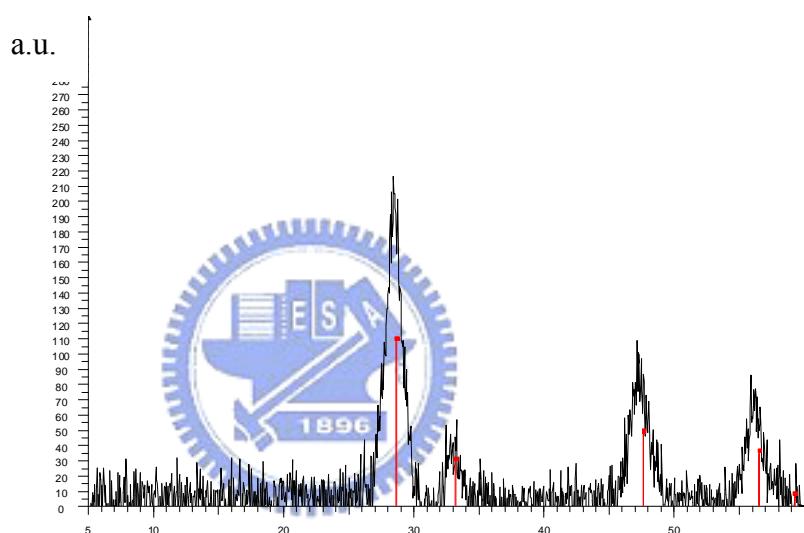


圖 4-1-3 使用氯化鈉鹽類共沉澱所得氧化鋨粉末繞射圖

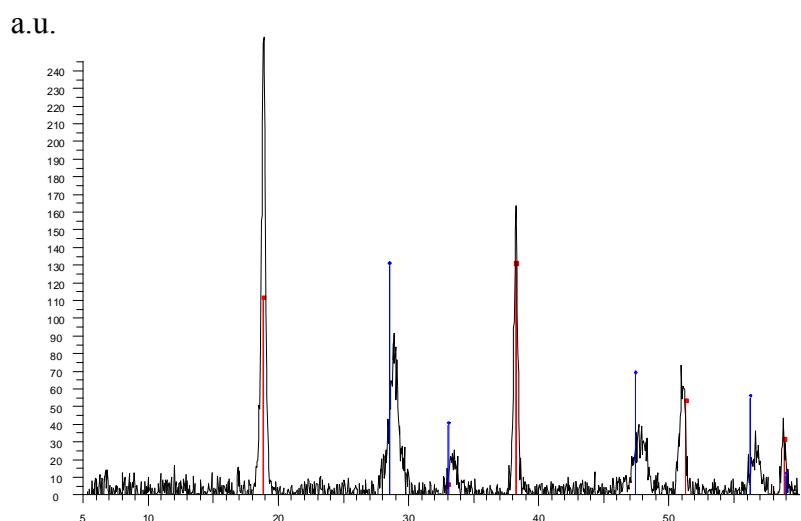


圖 4-1-4 使用氯化鎂共沉澱所得粉末繞射圖，為氫氧化鎂及氧化鋨混和物

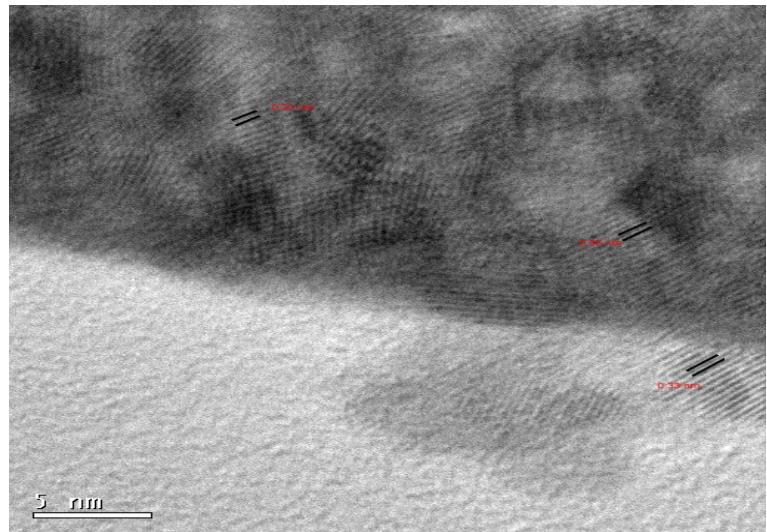


圖 4-1-5 使用氯化鈉鹽類共沉澱所得氧化鈰穿透式電子顯微鏡圖
由圖中明顯看出為多晶結構



4-2 利用水熱法合成氧化鈰奈米柱

4-2-1 實驗步驟

本實驗主要利用 10 毫升氫氧化鈉溶液滴入 0.5 克硝酸鈰溶於 6 毫升去離子水之溶液(以下反應列表所指為最後溶液氫氧化鈉濃度)，生成氫氧化鈰奈米粒子，並利用在水熱環境中，氫氧化鈰奈米粒子在鹼性環境下自組裝成寬 20-30 奈米，長 100-200 奈米之氫氧化鈰(Ce(OH)_3)奈米柱，經過高溫爐攝氏 300 度氧化脫水生成氧化鈰奈米柱晶體。

4-2-2 氢氧化鈉濃度對合成之影響

本實驗主要參考 Kebin Zhou 在 2005 所發表文獻¹⁴，欲合成類似之氧化鈰奈米柱，發現使用相同氫氧化鈉濃度下，無法得到重複實驗結果，進而改變氫氧化鈉濃度，發現在原始文獻所提及之 2M 氢氧化鈉濃度下，無法合成，需至少在 5M 濃度下，方可出現柱狀氧化鈰奈米柱，依濃度變化之實驗結果如表 4-2-1，以下反應皆相同在水熱環境下加熱十小時，所得產物。

表 4-2-1 氢氧化鈉濃度與所得產物

濃度	結果
1M	奈米粒子
2M	奈米粒子
3M	奈米粒子
4M	奈米粒子
5M	奈米粒子及奈米柱
10M	奈米柱為主
15M	奈米柱

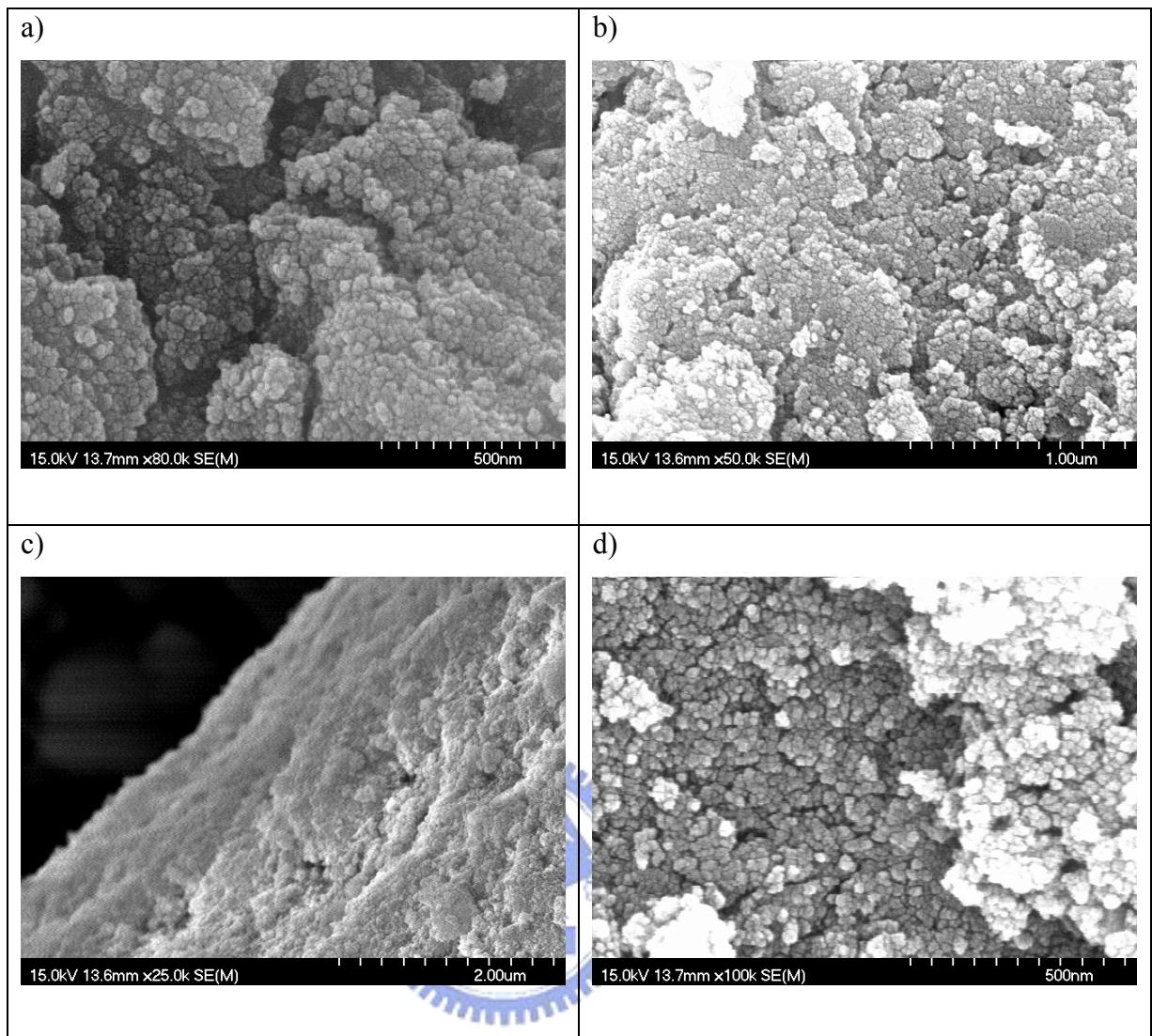


圖 4-2-1 a、b、c、d 分別為 1M 、2M 、3M 、4M 氫氧化納濃度下，所得產物經掃描式電子顯微鏡觀測圖形，均為不規則粒子狀
(a~d) 氧化鈮奈米粒子，顆粒大小約 20~30 奈米

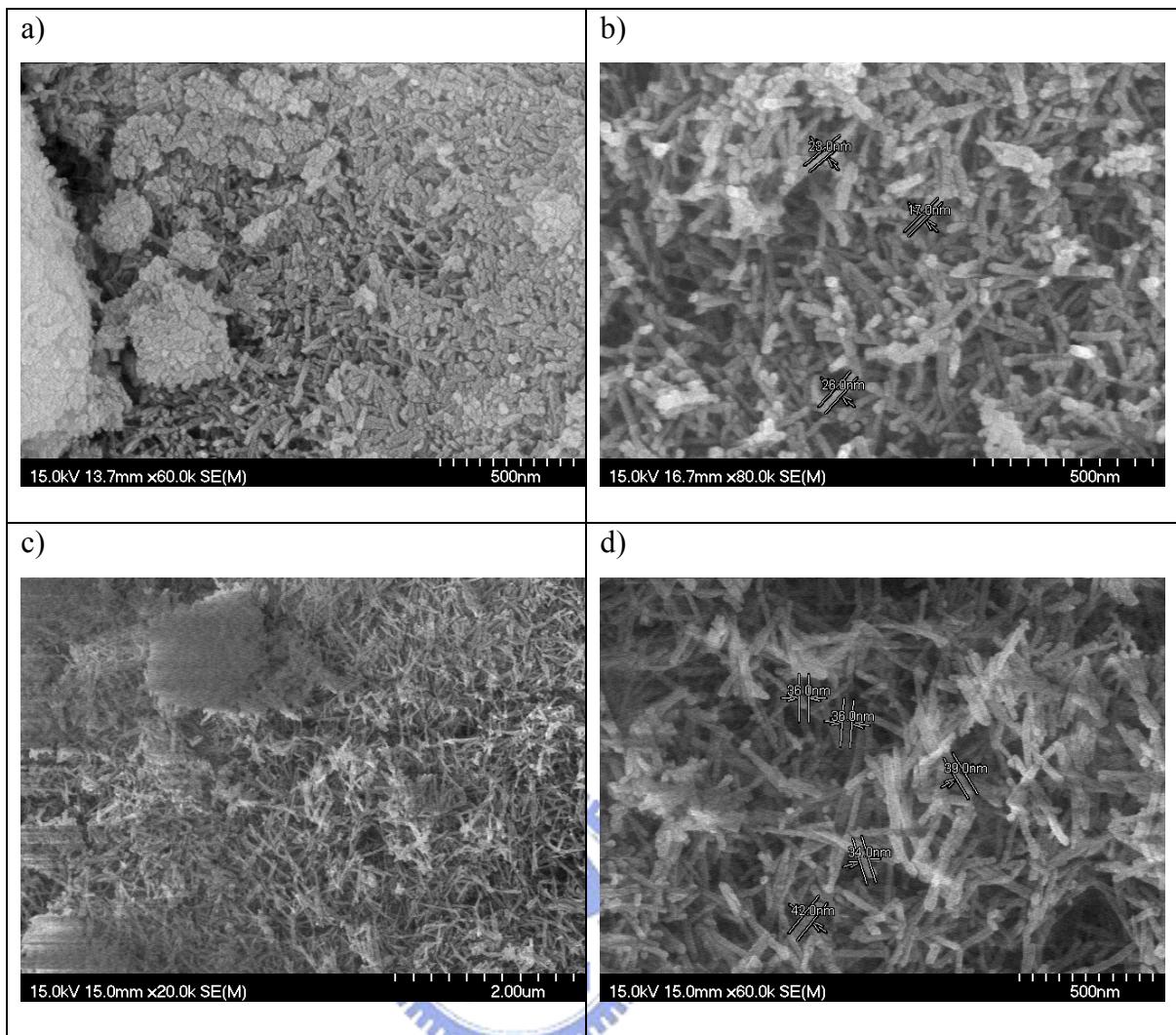


圖 4-2-2 a、b、c、d 分別為 5M 、10M 、15M 、15M 氢氧化鈉濃度下，所得產

物經掃描式電子顯微鏡觀測圖形，5M 時開始出現柱狀物

- (a) 出現部份氧化鈦奈米柱
- (b) 氧化鈦奈米柱成為主要產物
- (c) 氧化鈦奈米柱成為主要產物但在高氫氧化鈉濃度下奈米柱寬度變寬
- (d) 氧化鈦奈米柱成為主要產物但在高氫氧化鈉濃度下奈米柱寬度變寬

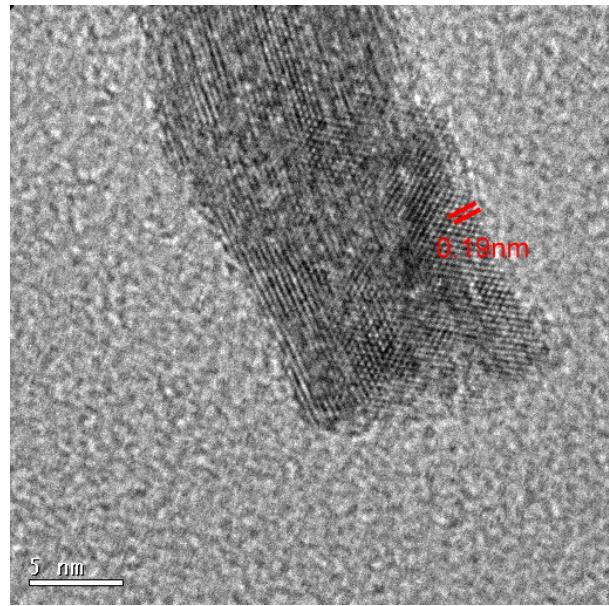


圖 4-2-3 氧化鈮奈米柱穿透式顯微鏡圖，成長方向為[1 1 0]

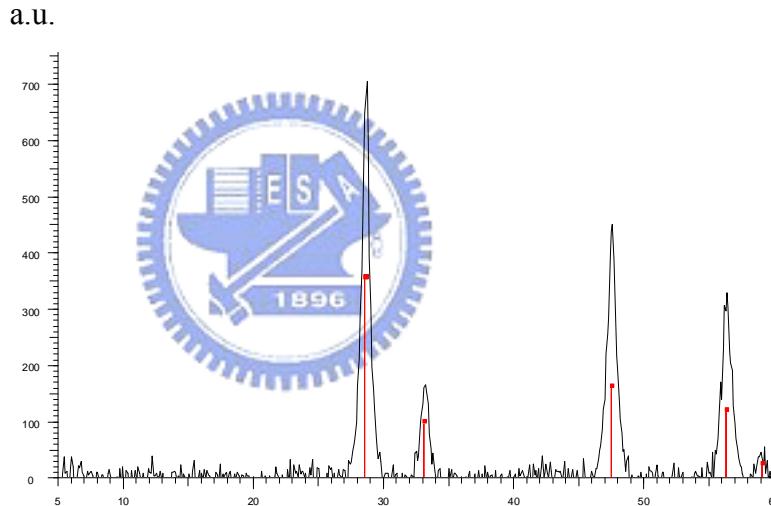


圖 4-2-4 氧化鈮奈米柱粉末繞射圖

由掃描式電子顯微鏡觀測可知，當氫氧化鈉濃度低於 5M 下，無法得到柱狀產物，當氫氧化鈉濃度高於 5M 時，奈米柱寬度隨濃度略為增加，氫氧化鈉濃度 10M 之產物其(1 1 1)繞射峰半高寬為 1.01° ，經過謝樂公式計算大小為 7.33 奈米，而實際掃描式電子顯微鏡觀測寬度為 20-30 奈米，長度為 100-200 奈米，而穿透式顯微鏡分析可得到其成長方向層間距為 1.9\AA ，故其奈米柱晶體成長方向為 [2 2 0]，與原始論文結果相符合，稍後將以 10M 濃度之產物進行催化效率測試。

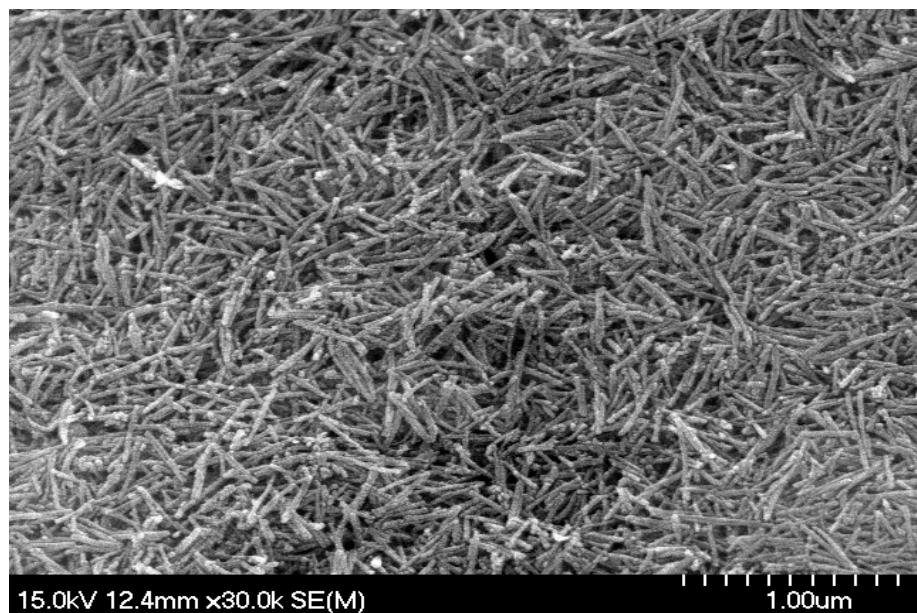


圖 4-2-5 氧化鈮奈米柱製成催化劑於氧化鋁顆粒上之掃描式電子顯微鏡圖

表 4-2-2 氧化鈮 d spacing 表

d spacing (Å)	(h k l)
3.1248	1 1 1
2.7062	2 0 0
1.9135	2 2 0
1.6319	3 1 1
1.5264	2 2 2
1.3531	4 0 0
1.2416	3 3 1
1.2102	4 2 0
1.1048	4 2 2

4-3 利用水熱法合成氧化式奈米方塊

4-3-1 實驗簡介

本實驗為 4-2 實驗之衍生，在合成氧化鈰奈米柱過程，發現有部分疑似立體方塊產物，經過延長水熱反應時間為四十八小時，提高反應溫度為攝氏 150 度，可以得到邊長為 40 奈米之氧化鈰方塊。

4-3-2 氢氧化鈉濃度對合成之影響

在合成出氧化鈰奈米方塊之後，希望藉由改變反應條件以控制方塊大小，首先改變的為氢氧化鈉濃度，以下所列之反應皆為改變最終溶液之氢氧化鈉濃度，再置入水熱罐內以攝氏 150 度反應 48 小時所得，所得產物利用去離子水清洗至中性。

表 4-3-1 氢氧化鈉濃度對反應結果

氫氧化鈉濃度	結果
1M	奈米粒子
2M	奈米粒子
3M	奈米粒子
5M	奈米方塊逐漸成形
10M	奈米方塊
15M	奈米方塊

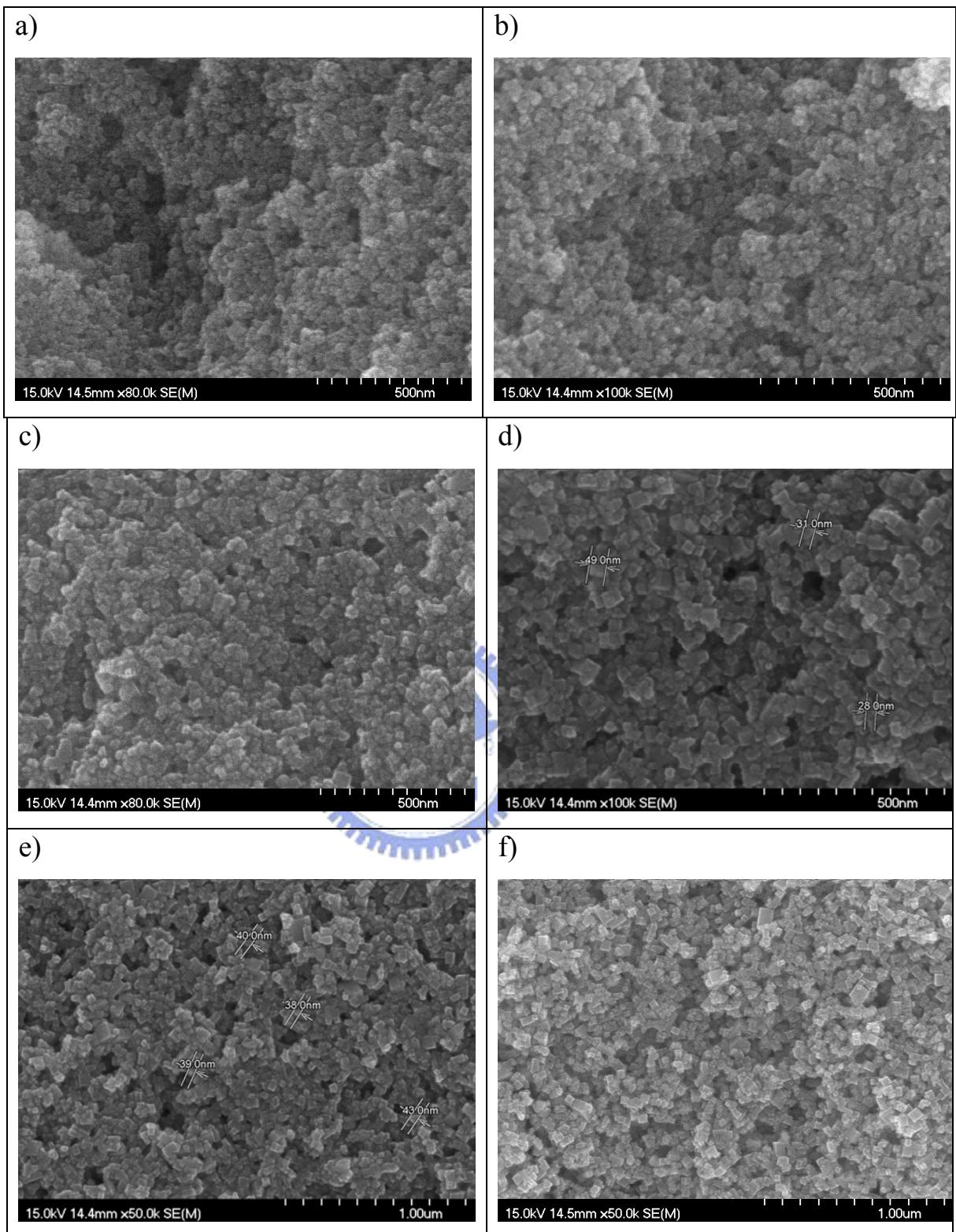


圖 4-3-1 a、b、c、d、e、f 分別表示 1M、2M、3M、5M、10M、15M 電子顯微鏡圖

- (a) 氧化鈦奈米粒子
- (b) 氧化鈦奈米粒子
- (c) 氧化鈦奈米粒子

- (d) 奈米方塊逐漸成形
- (e) 氧化鈰方塊成為主要產物大小約為 40 奈米
- (f) 氧化鈰奈米方塊但其大小較 10M 氢氧化鈉濃度時略大

由掃描式電子顯微鏡觀測結果可知在低於 5M 氢氧化鈉濃度下，奈米方塊無法形成，而高於 5M 情況下，氫氧化鈉濃度對方塊大小亦無顯著影響，其反應時間較氧化鈰奈米柱長且生成產物直接為氧化鈰並非氫氧化鈰($\text{Ce}(\text{OH})_3$)，在經過粉末繞射後，氫氧化鈉 10M 之產物其(111)繞射峰半高寬為 0.372° ，經過謝樂公式推算，其粒子大小為 24.2 奈米，而掃描式電子顯微鏡觀測其正方體邊長為 40-50 奈米，而在催化效率轉換實驗中，以氫氧化鈉 10M 下的產物為催化劑，其邊長為 40 奈米。

4-3-3 穿透式顯微鏡分析

合成氧化鈰奈米方塊之後，藉由穿透式電子顯微鏡以及選區電子繞射來鑑定所合成之方塊的六個晶面，發現氧化鈰方塊，三軸成長方向層間距皆為 2.7\AA ，故可知其成長方向為 [200] (參照表 4-2-2)，六個晶面都是 (100) 面。

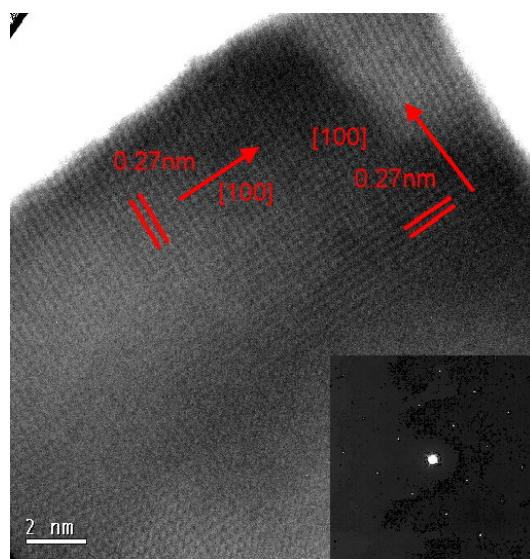


圖 4-3-2 氧化鈰奈米方塊穿透式顯微鏡圖暨選區繞射圖(右下)

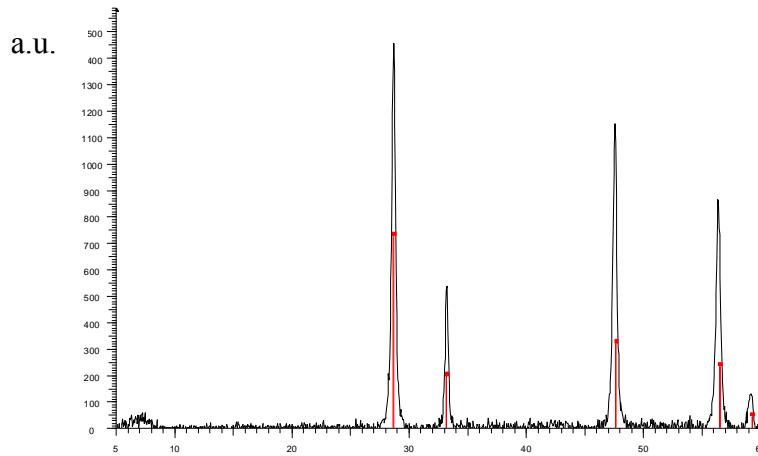


圖 4-3-3 奈米氧化鈦方塊粉末繞射圖

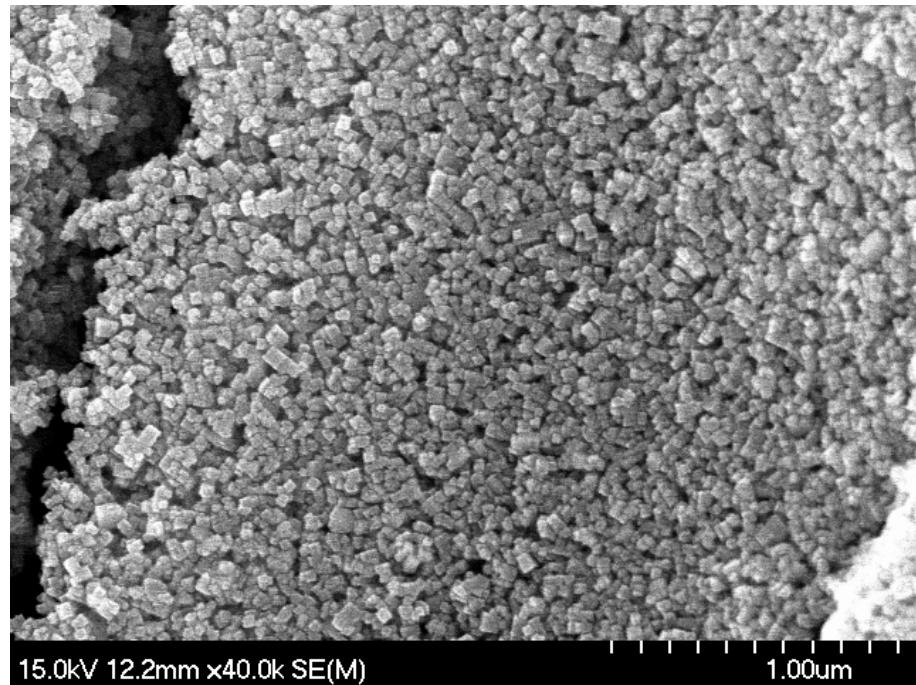


圖 4-3-4 氧化鈦奈米方塊製成催化劑於氧化鋁顆粒上之掃描式電子顯微鏡圖

第五章 乙醇轉氮催化效率測試

5-1 催化測試系統

催化系統整體如圖 5-1-1 所示，其中反應器部分如前文所述，而在進樣分析部分，樣品進樣採用六向閥自動進樣裝置，可固定每次氣體進樣體積以及樣品注入時間，利用熱導偵測計偵測之訊號經過積分，將訊號波形面積對氣體濃度作檢量線，以此作為氣體濃度分析，而各氣體對管柱滯留時間如表 5-1-1 所示：

表 5-1-1 分析氣體滯留時間

氣體	滯留時間(S)
氫氣	3.32
氧氣	3.82
氮氣	4.71



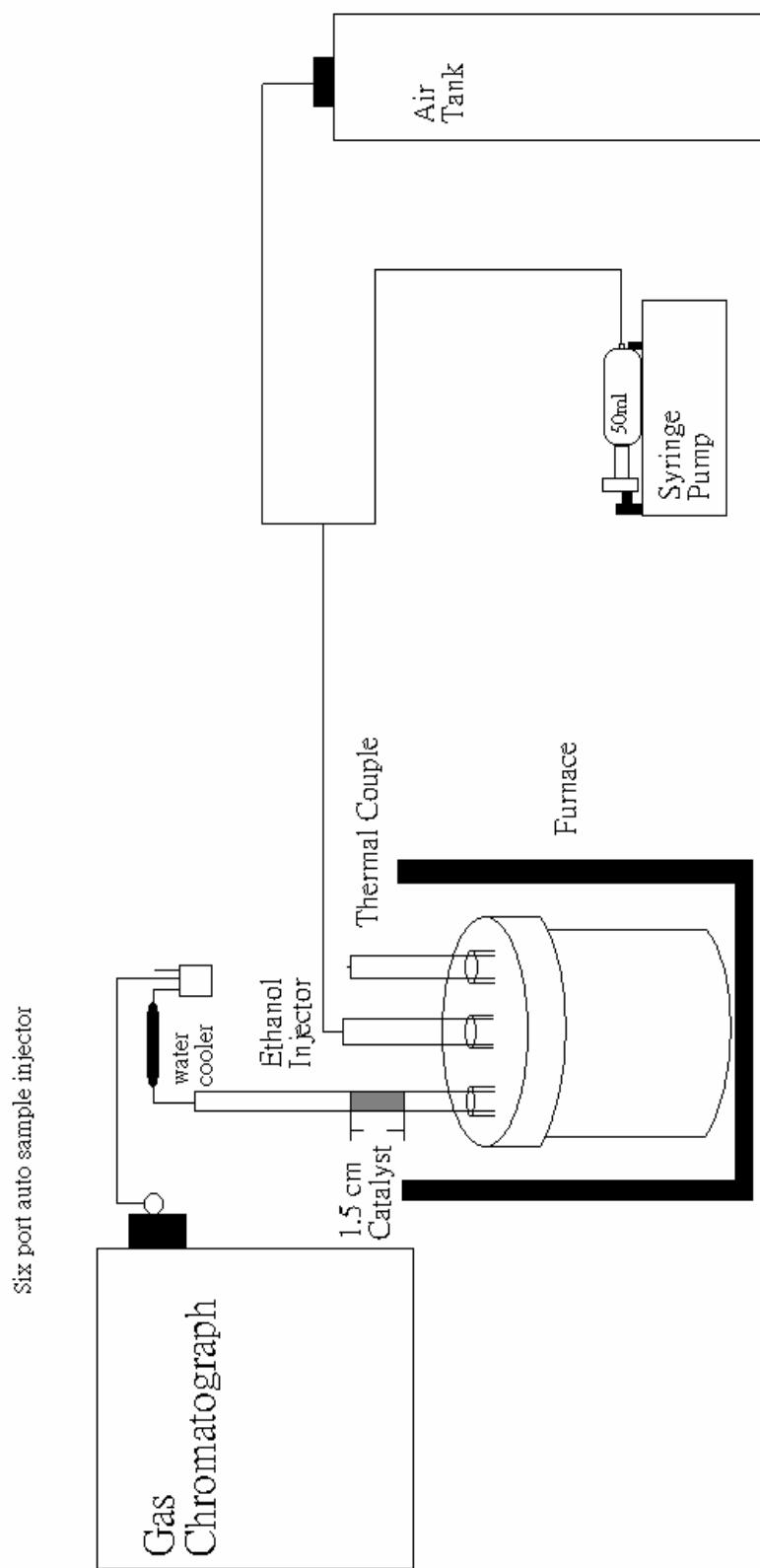


圖 5-1-1 測試及分析系統圖

5-2 反應氣體與催化劑接觸時間

在Schmidt的論文⁸中提及，此催化反應的接觸時間約為 10 毫秒，而可以控制接觸時間的方式為控制流速，提高流速，將可減短反應氣體與催化劑接觸時間，在本實驗中採用內徑 1/4 英吋石英管為催化反應管，其中催化劑填充量固定為填入石英管 1 公分長，在實驗中發現當反應進行時，催化劑會因為高溫而發出紅色光，但並非 1 公分長的催化劑都在發光，因此無法利用催化劑體積來計算所需氣體流速，便利用改變流速並觀察氫氣選擇率來偵測最佳反應流速，如表 5-2-1 所示，為涵浸法製成之催化劑，改變氣體流速由 0.4SLPM到 0.6SLPM時所得到的氫氣選擇率變化，其中 1SLPM表示流速為每分鐘通過標準狀態下的氣體一公升，可以明顯看出在流速 0.6SLPM下可以得到最高氫氣選擇率。

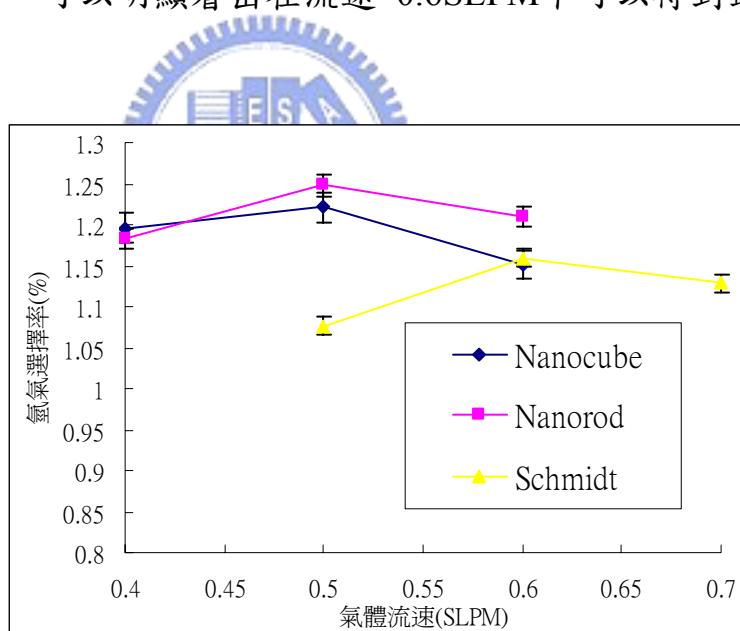


圖 5-2-1 改變流速對氫氣選擇率影響

而利用控制氧化鈮構形之催化劑進行效率測試時，發現不同催化劑亦需要不同之氣體流速，由上列圖表可知，不同催化劑所需之流速亦不相同，此後的實驗將會根據本節所測試之最佳流速，來進行氫氣選擇率測試。

5-3 碳氧比值對催化效率影響^{16, 24, 25}

5-3-1 實驗原理

在進行催化反應時，通入氣體為空氣(79%氮氣+21%氧氣)，水蒸氣，以及乙醇蒸氣，其中氧氣為進行 1-2 所提到反應式(2)之部分氧化反應(Partial Oxidation Reacton)所需氣體，而水蒸氣為 1-2 中所提到反應式(3)的 WGS 反應(Water-Gas Shift Reaction)所需氣體之一，乙醇則為反應所需原料，在反應過程中氧氣含量多寡對於反應結果影響十分之大，主要是因為當氧氣含量過高，將不易進行 1-2 中之反應式(2)反而較易進行反應式(1)的全氧化反應，使氫氣產量下降，加上若在反應後仍有氧氣存在亦可能會與氫氣再反應，消耗產生之氫氣使催化效率下降，因此為進行此相關實驗，定義碳氧比值(C/O ratio)為乙醇及氧氣中所含碳原子總數除以所含氧原子總數，假設為純乙醇蒸氣則碳氧比值為 2，若乙醇與氧氣摩耳數比為 2:1，則碳氧比值為 1，利用改變碳氧比值測試在不同情況下的氫氣轉換效率，希望能得到最佳反應條件。

5-3-2 實驗結果

本實驗中，所有不同的碳氧比值，均測試在一小時內的氫氣轉換效率平均值，其中碳氧比值變化由 0.5 到 1.0，共測試三項催化劑，分別為涵浸法製成之催化劑，以及奈米氧化鈮方塊，奈米氧化鈮柱，其中氧化鈮含量均為 0.1 克而銠金屬含量為氧化鈮重量 5%。由測試結果可知(圖 5-3-1)在氧化鈮奈米柱及奈米方塊在碳氧比值為 0.7 時，可得到最佳轉換效率，而涵浸法所得催化劑，在碳氧比值 0.6 時，可得到最高效率，而在三種不同催化劑中，可以看出利用奈米氧化鈮奈米柱製成之催化劑效率最高，在碳氧比值 0.7 時，可以達到 125%。

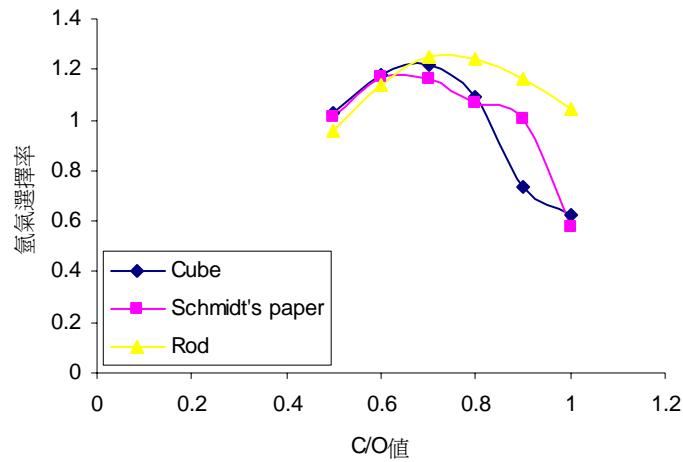


圖 5-3-1 不同碳氧比值對轉換效率之影響

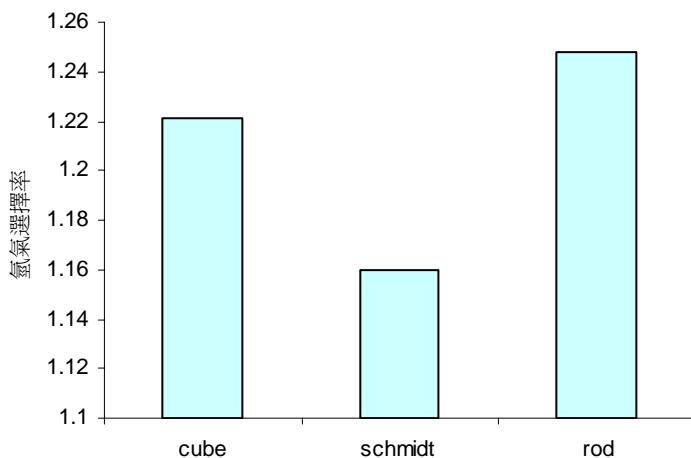


圖 5-3-2 不同催化劑在 C/O 值 0.7 下之氫氣選擇率

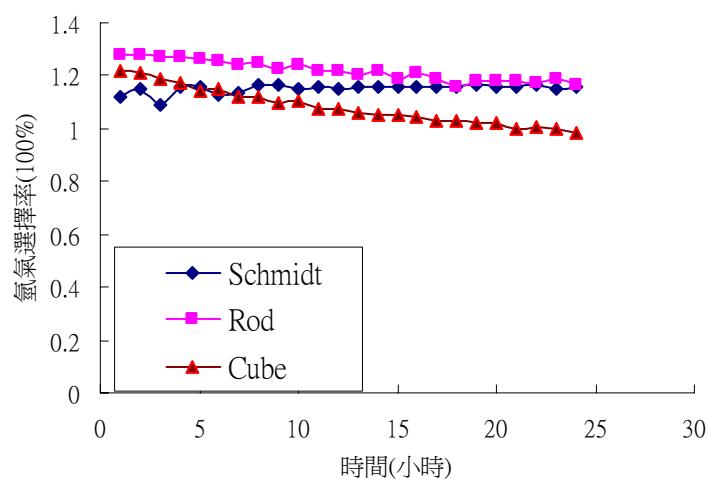


圖 5-3-3 催化劑穩定性測試結果

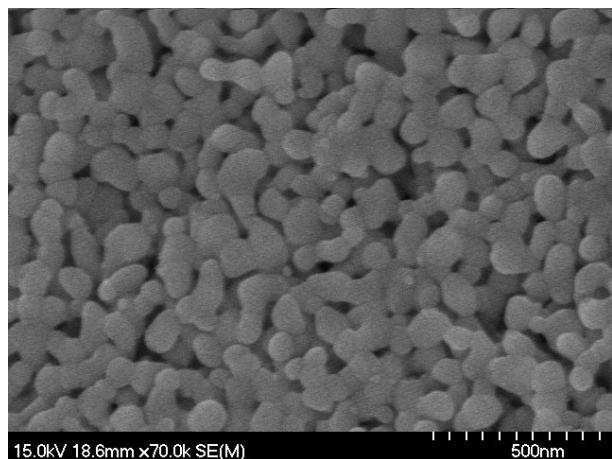


圖 5-3-4 奈米方塊催化劑經過 24 小時反應之掃描式電子顯微鏡圖

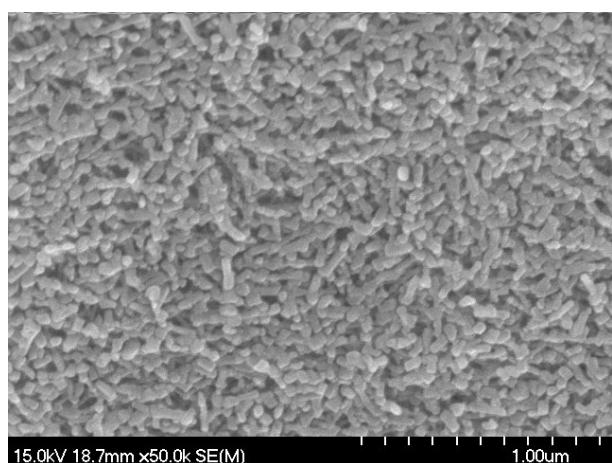


圖 5-3-5 奈米柱催化劑經過 24 小時反應之掃描式電子顯微鏡圖

5-4 結果與討論

在本實驗中，所測試的三種催化劑，其中氧化鈦奈米柱為由一組{100}晶面以及兩組{110}晶面構成之柱狀物，氧化鈦奈米方塊為由三組{100}晶面構成之正方形，氫轉換效率測試可得之奈米柱氧化鈦轉換效率最高，氧化鈦奈米柱次之，未控制構形催化劑(涵浸法)最低，的確控制暴露不同晶面的氧化鈦的確對轉換效率有顯著的影響，氫氣選擇率變化可達到 10%，而相對於傳統涵浸法催化劑製法，改變氧化鈦奈米構形的確可以提升催化效能，使氫氣選擇率提高 10%，但根據理論計算⁹⁻¹¹，{100}面活性最高，其催化效能應該最高，實際情況並未如此，推測與其表面積並不相同所致，此論點在Hao-Xin Mai的著作¹³中亦有提到，Mai 測試氧化鈦奈米柱以及氧化鈦奈米方塊的氧氣儲存能力(Oxygen Storage Capacity)發現氧化鈦奈米柱高於氧化鈦奈米方塊，但經過考慮表面積之後，將氧氣儲存能力除以個別的表面積(BET Surface)發現氧化鈦奈米方塊略高於氧化鈦奈米柱，與理論計算相符合，在本實驗中氧化鈦奈米柱氫氣選擇率高於氧化鈦奈米方塊應是相同原因。

而在長時間測試催化劑穩定度實驗中，可以發現涵浸法製成之催化劑，其氫氣選擇率經過二十四小時催化實驗後，並未有明顯降低氫氣選擇率情況發生，而包含{100}及{110}，晶面之氧化鈦奈米柱則降低至與涵浸法催化劑相同，只包含{100}晶面之奈米方塊氧化鈦則明顯降至 100%，其效率降低程度亦與其各晶面表面能高低成相對關係，由於奈米氧化鈦方塊中{100}晶面表面能最高，穩定度相對較低，在約攝氏 800 度的高溫下逐漸轉換成其他相對較穩定的面導致氫氣選擇率降低，而奈米氧化柱中含{110}，其相對來說較{100}穩定，故其氫選擇率降低程度亦較小，由掃描式電子顯微鏡觀測亦觀察

到明顯的外形改變。

由此可知,雖然改變其奈米構形可已經增進氫選擇率但是無法長時間穩定,但是為何奈米方塊氧化鈮之氫選擇率會降至較涵浸法之催化劑(未控制氧化鈮暴露晶面)低,則需進一步進行反應前後催化劑組成及表面晶面方能得知。



5-5 結論

在本實驗中,合成出氧化鈮奈米柱以及奈米方塊,並將其加入 5% 銥(Rh)金屬製成催化劑,與傳統涵浸法製成之氧化鈮含 5% 銥(Rh)金屬之催化劑一起進行乙醇催化產氫效率比較。其中以氧化鈮奈米柱所得到氫選擇率最高為 126%,而以傳統涵浸法得到之催化劑其氫氣選擇率為 116%,和文獻上之結果相符合,氧化鈮奈米方塊製成之催化劑氫氣選擇率則居中,為 122%。

然而由長時間催化測試結果可知,具奈米構形之催化劑,在經過反應進行中的高溫環境下,其構形無法維持,導致效率下降,如要進一步研究如何穩定其奈米構形,可嘗試加入氧化鋯(ZrO_2),使之形成氧化鈮氧化鋯固態溶液之奈米結構,此部分研究仍待進行中。



參考文獻

1. V.S. Bergamaschi; F.M.S. Carvalho; C. Rodrigues; D.B. Fernandes, *Chem. Eng. J.* 2005, 112, 153-158.
2. Jordi Llorca; Jean-Alain Dalmon; Pilar Ramírez de la Piscina; Narcís Homs, *Appl. Catal. A-Gen.* 2003, 243, 261-269.
3. D. Srinivas; C.V.V. Satyanarayana; H.S. Potdar; P. Ratnasamy, *Appl. Catal. A-Gen.* 2003, 246, 323-334.
4. V. Fierro; O. Akdimb; H. Provendier; C. Mirodatos, *J. Power Sources* 2005, 145, 659-666.
5. J.R. Salge; G.A. Deluga; L.D. Schmidt, *J. Catal.* 2005, 235, 69-78.
6. Athanasios N. Fatsikostas; Dimitris. I. Kondarides; Xenophon E. Verykios, *Catal. Today* 2002, 75, 145-155.
7. Agus Haryanto; Sandun Fernando; Naveen Murali; Sushil Adhikari, *Energy & Fuels* 2005, 19, 2098-2106.
8. G. A. Deluga; J. R. Salge; L. D. Schmidt; X. E. Verykios, *Science* 2004, 303, 993.
9. Zongxian Yang; Tom K. Woo, *J. Chem. Phys.* 2004, 120, 16.
10. Karl Sohlberg; Sokrates T. Pantelides; Stephen J. Pennycook, *J. Am. Chem Soc.* 2001, 123, 21.
11. Dean C. Sayle; S. Andrada Maicaneanu; Graeme W. Watson, *J. Am. Chem Soc.* 2002, 124, 11429-11439.
12. Zhong Lin Wang; Xiangdong Feng, *J. Phys. Chem. B* 2003, 107, 13563-13566.
13. Hao-Xin Mai; Ling-Dong Sun; Ya-Wen Zhang; Rui Si; Wei Feng; Hong-Peng Zhang; Hai-Chao Liu; Chun-Hua Yan, *J. Phys. Chem. B* 2005, 109, 24381.
14. Kebin Zhou; Xun Wang; Xiaoming Sun; Qing Peng; Yadong Li, *J. Catal.* 2005, 229, 206-212.
15. A. N. Fatsikostas; D. I. Kondarides; X. E. Verykios, *Chem. Commun.*

- 2001, 851.
16. A. N. Fatsikostas; D. I. Kondarides; X. E. Verykios, *Catal. Today* 2003, 75, 145.
 17. S. Cavallaroet, *Energy Fuels* 2000, 14, 1195.
 18. D. K. Liguras; K. Goundani; X. E. Verykios, *J. Power Sources* in press.
 19. D. K. Liguras; D. I. Kondarides; X. E. Verykios, *Appl. Catal. B-Environ.* 2003, 43, 345-354.
 20. Tetsuya Hoshino; Yasushi Kurata; Yuuki Tarasaki; Kenzo Susa, *J. Non-Cryst. Solids* 2001, 283, 129-136.
 21. H. Yokokawa; T. Horita, N. S.; K. Yamaji; M.E. Brito; Y.-P. Xiong; H. Kishimoto, *Solid State Ion.* 2004, 174, 205-221.
 22. Aurelien Vantomme; Zhong-Yong Yuan; Gaohui Du; Bao-Lian Su, *Langmuir* 2005, 21, 1132-1135.
 23. 謝詠芬; 何快容, 材料分析技術在積體電路製程中的應用.
 24. E.C. Wanat; K. Venkataraman; L.D. Schmidt, *Appl. Catal., A* 2004, 276, 155-162.
 25. D.A.Henning; L.D.Schmidt, *Chem. Eng. Sci.* 2002, 57, 2615-2625.

附錄(1) 固態反應列表(碩一所進行之固態實驗列表)

編號	實驗比例	反應溫度(°C)	結果
1	FeAgInSe3	800	AgInSe ₂ ,FeSe Fe ₇ Se ₈
2	FeAgInSe3.5	800	AgInSe ₂ ,FeSe ₂ ,Fe ₃ Se ₂
3	FeAgInSe4	800	AgIn ₅ Se ₈ ,AgInSe ₂ Fe ₇ Se ₈
4	CoAgInSe3	800	AgInSe ₂ ,Co
5	CoAgInSe3.5	800	AgInSe ₂ ,CoSe ₂
6	CoAgInSe4	800	AgInSe ₂ ,In ₂ Se ₃
7	ZnAgInSe3	800	AgInSe ₂ ,ZnInSe ₂ ,Se
8	ZnAgInSe4	800	AgIn ₅ Se ₈ ,AgInSe ₂ ,ZnSe
9	ZnAgIn5Se9	800	AgIn ₅ Se ₈ ,ZnSe
10	RuAgInSe3	800	AgIn ₅ Se ₈ ,RuSe ₂
11	RuAgInSe3.5	800	AgIn ₅ Se ₈ ,RuSe ₂
12	MoAgInSe4	600	AgInSe ₂ ,MoSe ₂
13	MoAgInSe5	600	AgInSe ₂ ,MoSe ₂
14	MoAgInSe6	600	AgInSe ₂ ,MoSe ₂
15	WAgInSe4	600	AgInSe ₂ ,WSe ₂
16	WAgInSe5	600	AgInSe ₂ ,WSe ₂
17	WAgInSe6	600	AgInSe ₂ ,WSe ₂
18	TaAgInSe3.5	600	AgInSe ₂ ,TaSe ₂
19	TaAgInSe4	600	AgInSe ₂ ,TaSe ₂
20	TaAgInSe4.5	600	AgInSe ₂ ,TaSe ₂ ,TaSe ₃
21	SrAg2In2Se4	670	AgInSe ₂ ,In ₂ Se ₃ ,SrSe
22	SrAg2In10Se16	670	AgIn ₅ Se ₈ ,InSe
23	SrAg2In2Se5	670	AgInSe ₂ ,SrSe, AgIn ₅ Se ₈
24	SrAg2In10Se17	670	AgIn ₅ Se ₈ ,SrSe
25	SrAgIn3Se6	670	SrSe, AgInSe ₂
26	SrAgIn7Se12	670	AgInSe ₂ ,SrSe
27	SrAuIn2Se4	670	In ₂ Se ₃ ,SrSe,Au
28	SrAuIn4Se7	670	In ₂ Se ₃ ,SrSe,Au
29	SrAu2In2Se4	670	In ₂ Se ₃ ,SrSe,Au
30	SrGe2In8Se9	800	InSe,SrIn ₂ Se ₄ ,GeSe

編號	實驗比例	反應溫度(°C)	結果
31	MgAuIn4Se7	800	MgSe,In ₂ Se ₃
32	Er4In5Se13	800	ErSe ₂ ,Er ₂ Se ₃ ,In ₂ Se ₃
33	Er3InSe6	800	ErSe ₂ ,Er ₂ Se ₃ ,In ₂ Se ₃
34	Ce4In5S13	800	CeS ₂ ,In ₂ S ₃
35	Ce3InS6	800	CeS ₂ ,InS
36	CeIn3S6	800	CeS ₂ ,In ₂ S ₃
37	Bi3AgIn8Se17	600	AgInSe ₂ ,In ₂ Se ₃ ,Bi ₂ Se ₃
38	Bi2Ag4In8Se17	600	AgInSe ₂ ,In ₂ Se ₃ ,Bi ₂ Se ₃
39	Bi2Ag2In6Se13	600	AgInSe ₂ ,In ₂ Se ₃ ,Bi ₂ Se ₃
40	Sb3AgIn8Se17	600	AgInSe ₂ ,In ₂ Se ₃
41	Sb2Ag4In8Se17	600	AgInSe ₂ ,In ₂ Se ₃
42	Sb2Ag2In6Se13	600	AgInSe ₂ ,In ₂ Se ₃ ,AgIn ₅ Se ₈
43	Er4In5S13	600	ErS ₂ ,Er ₂ S ₃ ,In ₂ S ₃
44	Er3InS6	600	ErS ₂ ,Er ₂ S ₃ ,In ₂ S ₃
45	ErIn3S6	600	ErS ₂ ,In ₂ S ₃
46	SbInSe3	600	In ₂ Se ₃ ,Sb ₂ Se ₃
47	Sb3In5Se12	600	In ₂ Se ₃ ,Sb ₂ Se ₃ ,InSb
48	Sb2In4Se9	600	In ₂ Se ₃ ,Sb ₂ Se ₃ ,InSe
49	AgSnInSe4	600	In ₂ Se ₃ ,SnSe,AgInSe ₂
50	AgSn2In4Se8	600	In ₂ Se ₃ ,SnSe,AgInSe ₂
51	AgSn2In2Se4	600	InSe,SnSe
52	ErPbIn2Se5.5	600	PbSe,In ₂ Se ₃ ,ErSe ₂
53	ErPb2In4Se9.5	600	PbSe,In ₂ Se ₃ ,ErSe ₂
54	Er2PbIn2Se7	600	PbSe,In ₂ Se ₃ ,ErSe ₂
55	Tb4In5Se13	1050	Tb ₂ Se ₃ ,InSe
56	Tb3InSe6	1050	Tb ₂ Se ₃ ,InSe
57	Tb5In3Se12	1050	Tb ₂ Se ₃ ,InSe
58	MnPb4Ga8Se17	850	PbGa ₂ Se ₄ ,PbSe,MnGa ₂ Se ₄
59	Mn2Pb3Ga8Se17	850	PbGa ₂ Se ₄ ,PbSe,MnGa ₂ Se ₄
60	Mn3Pb2Ga8Se17	850	PbGa ₂ Se ₄ PbSe,MnGa ₂ Se ₄

編號	實驗比例	反應溫度(°C)	結果
61	Mn4Pb1Ga8Se17	850	GaSe,PbGa ₂ Se ₄ PbSe,MnGa ₂ Se ₄
62	Mn1Pb1Ga10Se17	850	GaSe,PbGa ₂ Se ₄ PbSe,MnGa ₂ Se ₄
63	Mn5Pb1Ga8Se17	850	GaSe,PbGa ₂ Se ₄ PbSe,MnGa ₂ Se ₄
64	AgPb4Ga8Se17	850	PbGa ₂ Se ₄ ,Gs ₂ Se ₃ ,PbSe
65	Ag2Pb3Ga10Se17	850	PbGa ₂ Se ₄ ,Gs ₂ Se ₃ ,PbSe
66	Ag3Pb2Ga8Se17	850	PbGa ₂ Se ₄ ,Gs ₂ Se ₃ ,PbSe
67	Ag1Pb4Ga8Se17	850	PbGa ₂ Se ₄ ,Gs ₂ Se ₃ ,PbSe,AgGaSe ₂

