

鈷觸媒製備用於硼氫化鈉水解產氫之動力學研究

潘泉亦、黃鈺君、陳逸航*

Department of Chemical and Materials Engineering, Tamkang University

淡江大學化學工程與材料工程學系

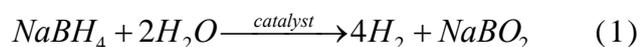
國科會計畫編號：NSC100-2221-M-032-060

摘要--本研究探討利用離子交換法製備鈷觸媒，並研究製備配方不同時，對硼氫化鈉水解產氫之動力學參數研究。鈷觸媒製備過程分為兩步驟，以陽離子交換樹脂作為觸媒載體進行鈷離子交換，再以還原劑將鈷離子還原在樹脂載體上形成金屬態之觸媒。觸媒製備之參數為：陽離子交換樹脂種類、離子交換時間、還原劑濃度、還原劑添加速率、還原劑 pH 值。而離子交換時間以量測 pH 值來確定離子交換已達到飽和容量，在離子交換 10 分鐘後 pH 值達 0.5 趨於穩定離子交換達飽和。使用硼氫化鈉作為還原劑，還原劑添加的濃度影響觸媒的附載量。改變還原劑添加的速率以 50ml 一次添加及以 20ml/min 添加，由 SEM 可觀察出前者觸媒表面結構孔洞較大結構鬆散，後者表面結構孔洞較小較結構緊密。由產氫實驗數據以 Langmuir-Hinshelwood 模式回歸求得動力學參數，使用前者觸媒反應活化能為 73.39kJ/mol，使用後者觸媒反應活化能較小。

關鍵字：鈷觸媒、硼氫化鈉、動力學

一、前言

近年來新能源的開發越受重視，由於化石能源的衰竭及溫室效應的日趨嚴重。氫能為乾淨又無碳排放的能源來源而受到重視。化學儲氫物硼氫化鈉 (NaBH₄) 理論儲氫量高達 10.8wt% 為很好的能源攜帶者。貴金屬觸媒如鈦、白金用於硼氫化鈉水解產氫，可以加快氫氣的產生。但由於成本較高，本研究將探討非貴金屬—鈷觸媒[1]的製備方法：表面結構與產氫效能之關係。



二、鈷觸媒製備與產氫實驗

2.1 鈷觸媒製備及活化

觸媒製備使用強酸型陽離子交換樹脂 Amberlite IR-120 (Supelco) 為觸媒載體，氯化亞鈷 (CoCl₂, Sigma-Aldrich) 為鈷觸媒前驅物，硼氫化鈉 (NaBH₄, Uniregion bio-tec) 為還原劑，氫氧化鈉 (NaOH, Shimakyu)。觸媒製備分為兩階段，第一階段先將 IR-120 樹脂顆粒放入

氯化亞鈷水溶液中，持續攪拌一小時進行離子交換。接著以去離子水重複清洗將，其他未鍵結的 Co²⁺ 沖洗乾淨，並以乾淨的去離子水進行攪拌一天確定去除殘餘的 Co²⁺。第二階段以硼氫化鈉作為還原劑將 Co²⁺/IR-120 還原成 Co/IR-120，最後以蒸餾水清洗乾淨並烘乾備用。

2.2 硼氫化鈉水溶液產氫實驗

圖 1 為硼氫化鈉水解產氫實驗裝置圖。將製備完成之鈷觸媒放入反應器內，反應器預先放入恆溫水槽中，預熱並控制溫度，再將硼氫化鈉水溶液注入反應器中，當反應開始產生的氫氣引入上方集水瓶，排出的水以天平秤重並連接電腦紀錄。



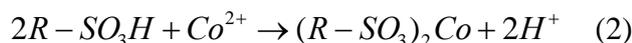
圖 1、硼氫化鈉產氫實驗裝置圖

Fig. 1 sodium borohydride hydrogen generation systems

三、觸媒製備分析

3.1 鈷離子交換變數分析

AmberliteIR-120 離子交換樹脂為強酸型陽離子交換樹脂，可以交換所有的陽離子，交換容量為 1.8 meq/mL，帶有官能基磺酸根 $-SO_3H$ 。在氯化亞鈷水溶液中， Co^{2+} 會進行離子交換，將磺酸根上的 H^+ 取代，此時鈷離子以離子鍵結的方式附在載體上，反應由式(2)表示：



隨著時間的增加 Co^{2+} 交換的量增加，磺酸根 $-SO_3H$ 上的 H^+ 被交換下來的量也增加，水溶液中的 H^+ 濃度也跟著增加。為了確認 Co^{2+} 交換達樹脂的飽和交換容量，測量水溶液 pH 值隨著時間的變化由圖 2 所示，交換 10 分鐘過後，水溶液中的 pH 值達 0.5 穩定不再變化，可以確認離子交換已達飽和，表示所有樹脂顆粒官能基上都已鍵結著鈷離子。

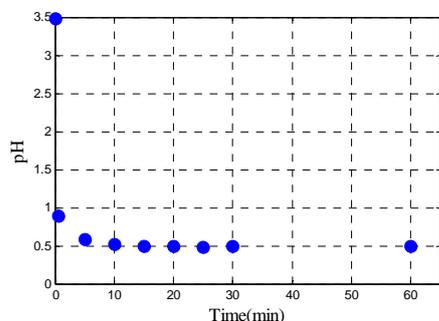


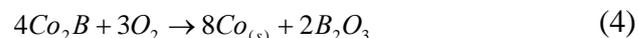
圖 2、離子交換溶液 pH 值對時間變化圖

Fig. 2 pH value of the ion-exchange solution with time

3.2 鈷離子還原變數分析

以硼氫化鈉作為還原劑還原鈷離子得到的硼化鈷來做為硼氫化鈉水解產氫的觸媒是非常快速又簡便的方法。在 Liu *et al.*, 2009[1] 及 Zhu *et al.*, 2012[2] 中提到，在含氧的環境下，還原產物為金屬鈷或是氧化鈷的形式存在。而鈷離子的還原反應，對於還原時的操作條件非常敏感，影響到鈷觸媒還原之變數為： BH_4^-/Co^{2+} 莫爾比、還原時的溫度、添加的方法、

溶液 pH 值、還原劑添加速率[3]。硼氫化鈉還原鈷離子的反應可由式(3)-(5)來表示。



觸媒製備中，鈷離子還原的部分，利用改變還原劑濃度、還原劑添加速率、還原劑 pH 值，固定 25°C 水浴的環境下，來比較觸媒表面的結構以及觸媒在樹脂載體上的負載量。

還原劑濃度:分別以 5 wt% 及 10 wt% 硼氫化鈉水溶液來進行還原反應。表 1 中可得前者較後者觸媒負載量較低，而由圖 3(a) 中 SEM 圖可看到前者觸媒表面形成坑洞凹凸的狀態，並無完全覆蓋而露出原本樹脂的表面。在進行還原反應的同時硼氫化鈉也會進行水解反應，在兩種反應同時進行下，5 wt% 硼氫化鈉的量並無法完全還原所有的鈷離子。在此還原劑的濃度以 10 wt% 來與改變其他變數作比較。

還原劑添加速率:硼氫化鈉濃度皆為 10 wt% 分別以不同添加速率來進行還原反應，一次添加 50 ml 還原劑，另一以蠕動幫浦控制還原劑添加速率以 20 ml/min 的速率添加。表 1 中可看出前者的負載量 9.6 wt%，後者的負載量 6.4 wt%。圖 3(c) 可看前者出細部構造排列較鬆散孔洞較多，圖 3(e) 後者細部構造排列較緊密，在表面上有許多約 20 nm 的微結構。前者一次添加大量還原劑，造成樹脂表面 Co^{2+} 在短時間內，快速還原排列較為鬆散孔洞較多，後者逐量添加還原劑，造成結構上排列較緊密產生許多微結構。

還原劑 pH 值:硼氫化鈉水溶液中，添加氫氧化鈉來調整還原劑 pH 值，以 10 wt% 硼氫化鈉水溶液以及 10 wt% 硼氫化鈉+5 wt% 氫氧化鈉水溶液兩者 pH 值各為 10.45 及 12.96。表 1 中前者負載量 9.6 wt%，後者負載量 11.2 wt%。圖 3(b) 前者表面有剝落現象(c)細部構造孔洞明顯，圖 3(f) 後者表面包覆完整(g)細部構造排列緊

密孔洞較少。後者添加氫氧化鈉可抑制硼氫化鈉水解反應，使更多的硼氫化鈉用在鈷離子的還原反應上，形成較高的負載量。

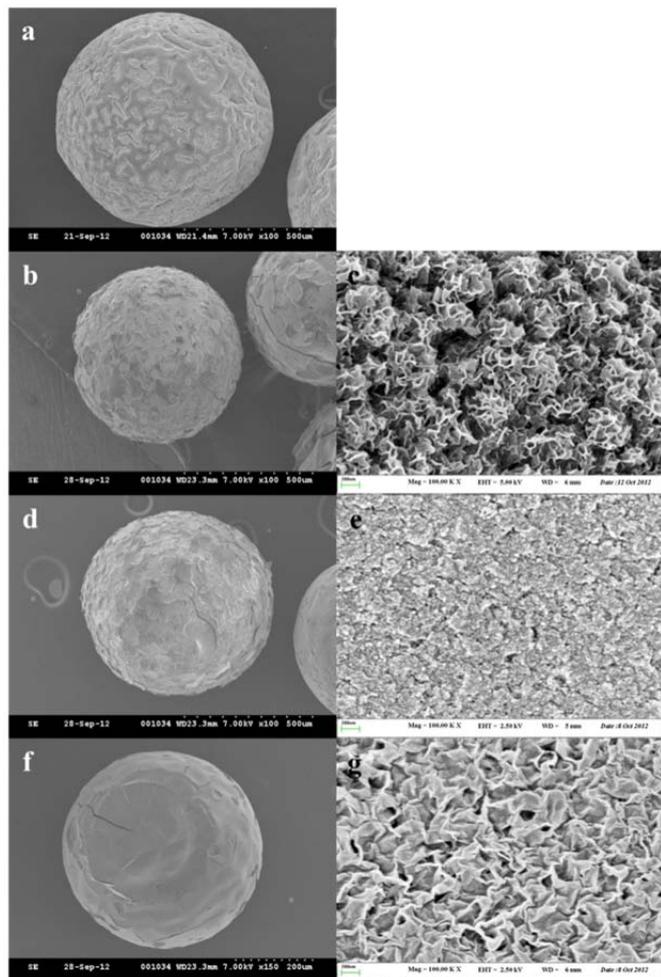


圖 3、觸媒表面 SEM 圖

Fig. 3 SEM morphologies of the Co/IR-120 particles

四、硼氫化鈉水解產氫觸媒動力式分析

硼氫化鈉水溶液水解產氫實驗，藉由實驗數據與質量平衡方程式，求得觸媒動力學參數。不同觸媒有不同的動力學模式被提出零階、一階和 Langmuir-Hinshelwood[4]。

改變反應溫度進行實驗，以迴歸動力式。實驗使用批次反應器，在固定反應操作溫度與反應器體積下，批次反應器程式如式(6)：

$$V_0 \cdot \left(\frac{dC_A}{dt} \right) = r_A \cdot W_{cat} \quad (6)$$

其中 V_0 為反應器內液相體積(L)、 C_A 為硼

氫化鈉濃度 (mole/L)、 r_A 為反應速率 (mole/gcat/min)、 W_{cat} 為觸媒重量(g)。假設硼氫化鈉水解反應為 Langmuir-Hinshelwood 動態，可由式(7)表示：

$$r_A = -k_{L-H} \cdot \frac{K_a \cdot C_A}{1 + K_a \cdot C_A} \quad (7)$$

其中 k_{L-H} 為 L-H 反應速率常數 (mole/gcat/min)、 K_a 吸附常數(L/mole)。氫氣產生速率如式(8)：

$$F_{H_2} = -4 \cdot r_A \cdot W_{cat} \quad (8)$$

其中 F_{H_2} 為產氫速率(mole/min)。給定一操作溫度、硼氫化鈉初始濃度、反應液相體積、觸媒重量、反應速率常數及吸附常數，可藉由式(6)-(8)計算得到氫氣流量，與實驗氫氣流量做比較，如圖 4 所示。

利用實驗求得在不同溫度下，的氫氣流量數據，求得反應速率常數及吸附常數。反應速率常數可由阿瑞尼式方程式 (Arrhenius equation) 表示：

$$k = k_0 \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (9)$$

再利用最小平方法，將阿瑞尼式取對數後進行線性迴歸，分別可找到頻率因子(k_0)與活化能(E)，數據迴歸結果如表 1 所示。

利用熱力學平衡常數與吉布斯自由能之變化(Gibbs free energy)可以找出標準狀態下焓(Enthalpy)跟熵(Entropy)的變化。

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (10)$$

熱力學平衡常數

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_a \quad (11)$$

將式(10)整理得式(12)

$$\ln K_a = \frac{-\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (12)$$

其中 ΔG^0 為吉布斯自由能變化(J)、 ΔH^0 為標準狀態下焓變化、 ΔS^0 為標準狀態下熵變化 (J/K)、 R 為氣體常數(J/mole/K)、 T 為操作溫度 (K)。再利用最小平方法進行線性迴歸，分別

表 1、觸媒製備及特性比較表

Table 1 Preparation and catalytic properties

| | 還原劑 | pH | 添加速率 | Loading wt% | K_0 (mole/g-min) | E_a (kJ/mole) | ΔH^0 (kJ/mol) | ΔS^0 (kJ/mole-K) |
|---|------------------------------------------------|-------|-------------|----------------|-----------------------|--------------------|--------------------------|-----------------------------|
| 1 | 50ml 5wt% NaBH ₄ | 10.01 | 50 ml(once) | 9.3 | - | - | - | - |
| 2 | 50ml 10wt% NaBH ₄ | 10.45 | 50 ml(once) | 9.6 | 2.22×10^9 | 73.39 | -21.7 | -0.049 |
| 3 | 50ml 10wt% NaBH ₄ | 10.45 | 20 ml/min | 6.4 | 3.65×10^8 | 68.57 | -21.7 | -0.056 |
| 4 | 50ml 10wt% NaBH ₄ + 5wt% NaOH | 12.96 | 50 ml(once) | 11.2 | 7.43×10^8 | 70.48 | -35.9 | -0.1 |

可找到 ΔH^0 為標準狀態下焓變化、 ΔS^0 為標準狀態下熵變化，數據迴歸結果如表 1 所示。

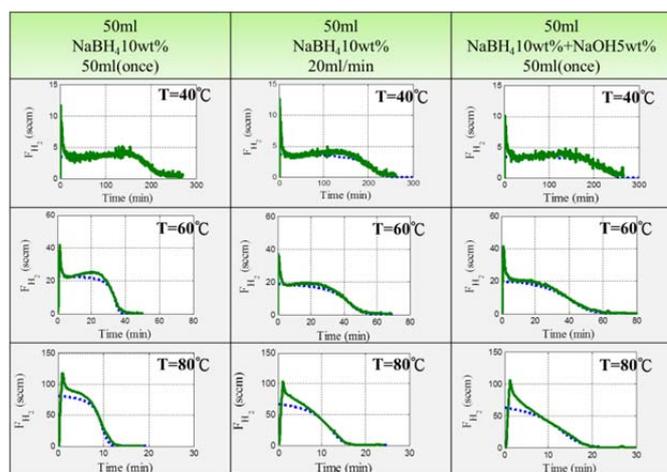


圖 4、產氫實驗結果與模擬比較圖

Fig. 4 Experimental data with simulation

觸媒還原變數改變還原劑添加速率時，以 20 ml/min 添加還原之觸媒，在 60°C 及 80°C 之表現較差，產氫平台略低。改變還原劑 pH 值時，pH 值較高者之觸媒，在 80°C 之產氫表現較差。

五、結果與討論

本研究的主要目的為改變觸媒製備方法，探討觸媒表面結構及觸媒表現之關聯性。改變觸媒還原參數，還原劑濃度、還原劑添加速率、還原劑 pH 值，以 SEM 觀察觸媒表面結構之變化。以硼氫化鈉水解產氫實驗，改變不同操作溫度產氫之實驗數據，迴歸鈷觸媒之動力學參

數。由結果顯示，改變還原劑添加速率，雖然產氫表現略差，但從觸媒負載量來看，較低的觸媒負載量並沒有使觸媒表現太差，因觸媒表面許多約 20 nm 的微結構形成較大的比表面積。改變還原劑 pH 值，添加氫氧化鈉使還原反應較完全，觸媒負載量較大，但觸媒表面孔洞結構較少、比表面積較小，使得觸媒表現較差。

六、參考文獻

- [1] Liu, C. H., Chen, B. H., Hsueh, C. L., Ku, J. R., Tsau, F. H. and Hwang, K. J., "Preparation of Magnetic Cobalt-based Catalyst for Hydrogen Generation from Alkaline NaBH₄ Solution," *Int. J. Hydrogen Energy*, **91**, 368 (2009).
- [2] Zhu, J., Li, R., Wu, Y. and Kou, X., "Facile Hydrogen Generation Using Colloidal Carbon Supported Cobalt to Catalyze Hydrolysis of Sodium Borohydride," *J. Power Sources*, **211**, 33 (2012).
- [3] Lu, J., Dreisinger, D. B. and Cooper, W. C., "Cobalt Precipitation by Reduction with Sodium Borohydride," *Hydrometallurgy*, **45**, 305 (1997).
- [4] Zhang, J. S., Delgass, W. N., Fisher, T. S. and Gore, J. P., "Kinetics of Ru-catalyzed Sodium Borohydride Hydrolysis," *J. Power Sources*, **164**, 772 (2007).