

第一章 緒論

1.1 奈米材料簡介

奈米材料的研究係針對尺度在 1~100 nm 材料的製造技術和物理化學的性質，此類材料頗受現今科技領域研究者的重視。利用奈米材料來命名開始於 20 世紀的 80 年代，將奈米材料的顆粒尺寸定義為 1~100 nm。

1987 年，日本豐田研究所成功研發 Nylon 6 和黏土(Clay)的奈米高分子複合材料，從而開啟奈米材料的研究風潮[1]。1990 年 7 月在美國巴爾的摩舉辦國際第一屆奈米科學技術學術會議，正式將奈米材料科學劃分為材料科學的另一全新分支。近年來，由於奈米材料表現出不同於以往傳統塊狀材料的物理特性，使得各國科學家們對此現象大感興趣，並積極投入研發的工作。

近年來隨著奈米技術的進步，對於奈米材料的結構與製造的瞭解亦隨之提升，而奈米材料係指材料在三維空間中至少有一維處在奈米尺度的範圍內或以其作為基本單元所構成之材料。奈米材料依結構可分為三類[2]：

- (1) 零維 (zero-dimension) 奈米材料：是指材料的長、寬、高三維尺度都在奈米尺寸內，如奈米粒子。
- (2) 一維 (one-dimension) 奈米材料：是指材料的寬和高在奈米尺寸內，形狀似長條狀，如奈米絲、奈米桿、奈米管、奈米線等。

(3) 二維 (two-dimension) 奈米材料：指材料僅有高在奈米尺寸內，形狀似平面，如奈米薄膜。

此外，當材料的特徵尺度降低到奈米尺度時，其具有與一般固體晶相或非晶相結構不同之原子結構，會出現小尺寸效應、量子效應、表面效應、量子穿隧效應等，而使材料本身出現明顯不同於常規材料的新性質[3]，如表 1-1：

表 1-1 奈米材料特性簡介

特 性	內 容
量子尺寸效應	當微粒尺寸下降到一定值時，費米能階附近的電子能階由準連續能階變成分立能階，光譜值向短波方向移動，此種現象稱為「量子尺寸效應」。
小尺寸效應	因物質粒子的尺寸縮小，而使物質的各種性質(如磁性、表面活性等)產生變化和差異的效應，即稱為「小尺寸效應」。
表面效應	奈米粒子表面原子數與粒子內總原子數間的比值，隨著粒子粒徑變小而急遽增大，使得表面原子的性質對粒子所呈現的各種巨觀行為具有決定性的作用和影響，因此導致粒子的許多性質隨著粒徑變化而發生改變。此因表面原子作用所衍生的效應稱為「表面效應」。
量子穿隧效應	在古典力學，當能障的高度比粒子的能量大時，粒子是無法越過能障的，然而，根據量子力學原理，此時粒子穿過能障出現在另一側的機率並不為零，此現象稱為「穿隧效應」。

利用這些特性，將各種奈米材料應用在各領域上，皆受到極大之重視，如生物醫學、能源科技、環境保護、電子元件等應用。

金屬奈米材料在應用的考量上，最直接的就是催化性質的應用，

因為金屬奈米材料具有高的表面積與體積的比值，與不同的表面原子的排列結構，因而呈現特殊的催化性質。以目前台灣的研究現況來看，此項研究需結合化學及化工兩方面的人才加以整合，雖然化學家已經可以利用簡單的化學合成方式，來製造不同金屬的奈米材料，但是未來發展仍需化工方面人才的加入，進而開發金屬奈米材料更多新的催化性質，特別是應用在精細化學品的製造。此外，金屬奈米材料在生化上的應用也早已被發現，例如，金奈米粒子在去氧核糖核酸標記上(Labeling)的應用，因為二十一世紀生化產業將是一項重大的工業，所以預計金屬奈米材料在生化上的應用，仍有寬廣的研究空間。

1.2 奈米碳管結構與特性

1991 年 Sumio Iijima 以穿透式電子顯微鏡研究石墨的表面電極時，意外地發現多層壁奈米碳管(multi-walled carbon nanotubes, MWCNTs)[4]，兩年後他又觀察到單層壁奈米碳管(single-walled carbon nanotubes, SWCNTs)的結構，這是除了鑽石、石墨與 C₆₀ 之外，類似一維空間的管狀結構，亦是碳的另外一種新形式，它的特殊結構及獨特電子、機械與化學性質，開啟碳研究的一個新方向。

奈米碳管的結構主要是由單層或多層未飽和的石墨層所構成，中央部份是由多個六邊形的格子所組成的平面所圍成的同心圓筒，而在末端是由半球形或多面的五邊形所圍成，每一個碳原子皆為 sp² 的混成軌域，圖 1-1 呈現 C₆₀ 與單層壁奈米碳管的結構[5]。

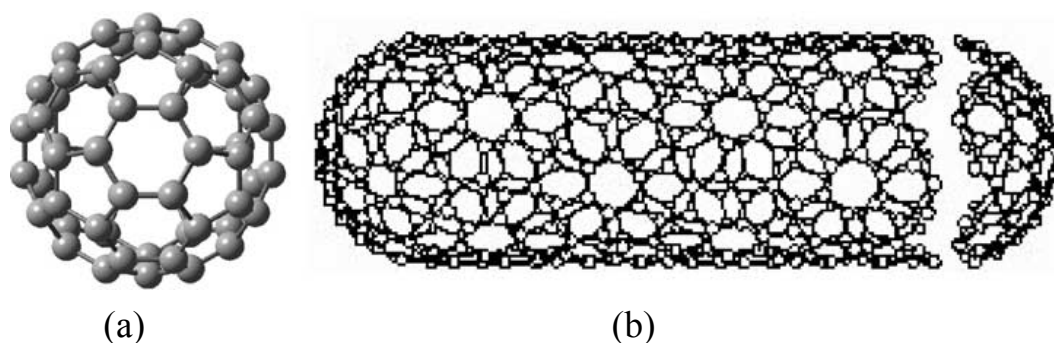


圖 1-1 (a) C₆₀ 與 (b) 單層壁奈米碳管的結構

而多層壁奈米碳管的是由二至數十層同心軸石墨層所構成，其管壁的石墨層間距為 0.34 奈米，與平面石墨層的間距一樣，如圖 1-2[6]。飯島澄男在 1992 年發表關於奈米碳管彎曲現象的研究指出，當石墨層中出現正五邊形或正七邊形的結構而不再只有正六邊形時，便會產生彎曲，奈米碳管之末端之所以有類似半圓的封閉型態，就是因為含有非正六邊形的結構。不管是單層壁或多層壁奈米碳管，其管子的前後末端此類似半圓形的碳結構基本上與碳六十相似，使整個碳管成為一個封閉結構，故奈米碳管也是碳簇的成員之一 [7]。

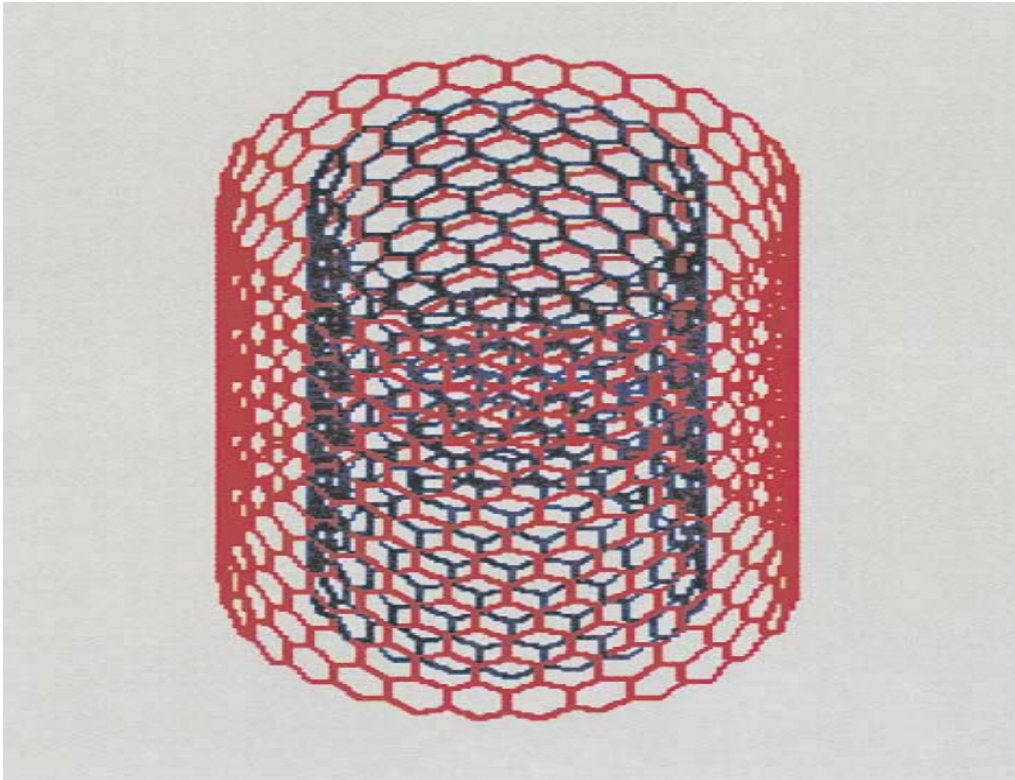


圖 1-2 多層壁奈米碳管的結構

以發展情勢來看，奈米碳管雖然還在實驗室階段，不過未來將是應用性很高的新材料；綜合奈米碳管之性質具有[8]：

- (1) 密度輕，SWCNTs 約為 0.8 g/cm^3 ，MWCNTs 約為 1.8 g/cm^3 ，強度/密度比約為鋼的 100 倍以上。
- (2) 比表面積大($10 - 20 \text{ m}^2/\text{g}$)，明顯大於多孔性碳(數百 cm^2/g)。
- (3) 耐化學品，熱安定性高。
- (4) 可官能基化，具有觸媒催化性質。

1.3 奈米碳管活化處理的重要性

奈米碳管的製備方法很多(如電弧氣化法，化學氣相沉積法，雷射蒸發法…等)，但現在大量製備的奈米碳管都有共同的缺點，就是

沒有合適的孔洞結構和更大的比表面積，導致嚴重限制了它在一些領域上的應用，特別是在電容器、儲氫材料、吸波材料等方面，因此有必要對奈米碳管進行合適的活化處理[9,10]，以提高奈米碳管的比表面積，改變微觀形貌，調整孔洞結構，進一步擴展奈米碳管的應用。

目前奈米碳管的活化較常利用酸處理，使用硝酸不僅可以提高奈米碳管的純度，除掉非結晶碳和殘留的金屬顆粒，而且能改變奈米碳管的形貌結構，同時還能在表面引入一些極性官能基。

1.4 奈米碳管的成長機制

奈米碳管的成長機制是研究奈米碳管中最根本的問題，目前一般的理論都只有解釋使用催化劑成長的製程，而對不使用催化劑成長機制的解釋卻是鮮少著墨。利用過渡金屬元素作為成長碳結構時的催化劑已有相當的歷史，在電弧放電系統中，首先以催化劑來成長奈米碳管，當時並不清楚催化劑在成長碳管時所扮演的角色為何，只知道在電弧放電系統中加入催化劑似乎有助於單層奈米碳管的成長。然而化學汽相沉積法在 1996 年首度合成奈米碳管之後[11]，催化劑在化學氣相沉積法中的使用幾乎已成為必備的技巧之一。通常多層奈米碳管其成長過程有下列三個步驟[12]：

- (1) 有機氣體如乙炔、乙烯等分子經受熱在鎳金屬觸媒顆粒上裂解 [13]，因鎳金屬顆粒上存在許多不同取向的晶面，而每一個面對

裂解的碳-氫分子之吸附與活化能力均不相同。當碳-氫分子(C_nH_m)與鎳金屬觸媒表面接觸後即行斷鍵，此刻碳便向鎳金屬顆粒之內部擴散而氫則由表面逸出[14]。對不飽和的碳氫分子而言，這個過程為極強之放熱反應，因而快速的增加鎳金屬觸媒表面吸附位置的溫度，同時增加鎳金屬觸媒表面對碳分子的溶解度。

- (2) 經由表面擴散進入鎳金屬觸媒顆粒中的碳超過飽和濃度時，即會由表面下以穩定的狀態析出，此為一吸熱反應。因而碳在進入與析出的鎳金屬觸媒顆粒中建立溫度梯度，使得後續的碳能藉此熱驅動力擴散穿越整顆鎳金屬觸媒粒子。
- (3) 若觸媒粒子表面過度的積碳，使擴散速率不足或超過奈米碳管成核及成長速率時，其表面即會被探索封閉及堆積而停止後續成長。

1.5. 奈米碳管的應用

由於奈米碳管有許多新的性質，如質量輕、高強度、高韌性、可撓曲性、高表面積、高熱傳導性、導電度特異等，因此衍生了許多新的應用。近年來，奈米碳管廣泛應用於微電子裝置 (tiny electronic devices)、場射顯示器(field emission display, FED)、具有導電性與高強度的複合物、能量儲存與轉換裝置、電化學感測器、探針 (AFM tips) 等[15]；因此，在未來的科學研究上，有很高的發展潛力。

1.6 鎳負載在奈米碳管上的表面型態

單原子鎳在石墨與奈米碳管壁上有三個不同的位置，而這些位置分別：(i) 一個鎳原子直接在一個碳原子上 (ii) 鎳原子在碳結構中六角形上的中心點 (iii) 鎳原子在碳與碳之間的位置，如圖 1-3 所示 [16]：

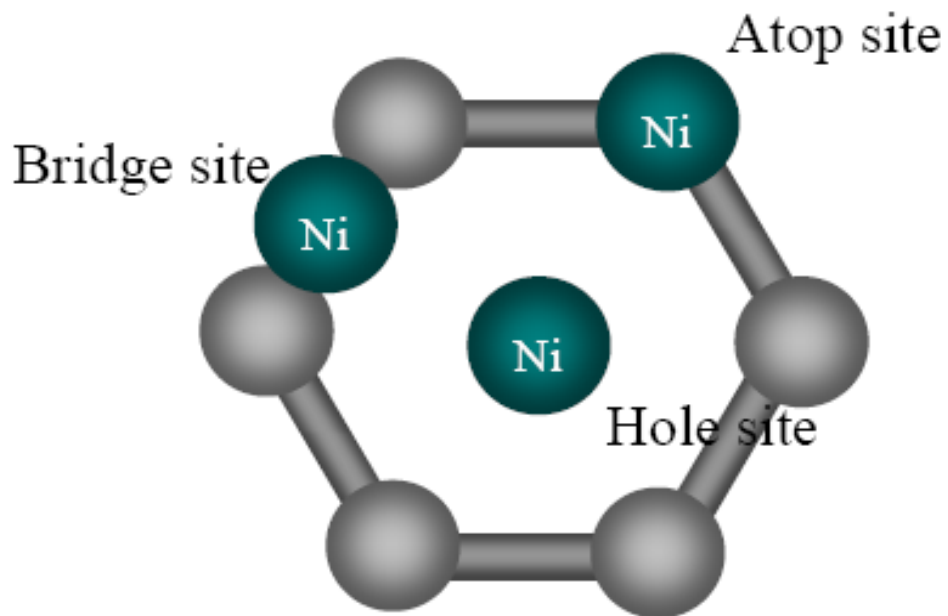


圖 1-3 鎳原子在碳上三個不同的位置

而鎳原子在多壁奈米碳管的堆積方式，分別為鎳原子直接在一個碳原子上(Atop Site)與鎳原子在碳與碳之間的位置(Bridge site)，如圖 1-4 所示，由於鎳原子在碳結構中六角形上的中心處(hole site)，會讓多壁奈米碳管產生不穩定的情況，不易在 hole site 上形成 [16]。

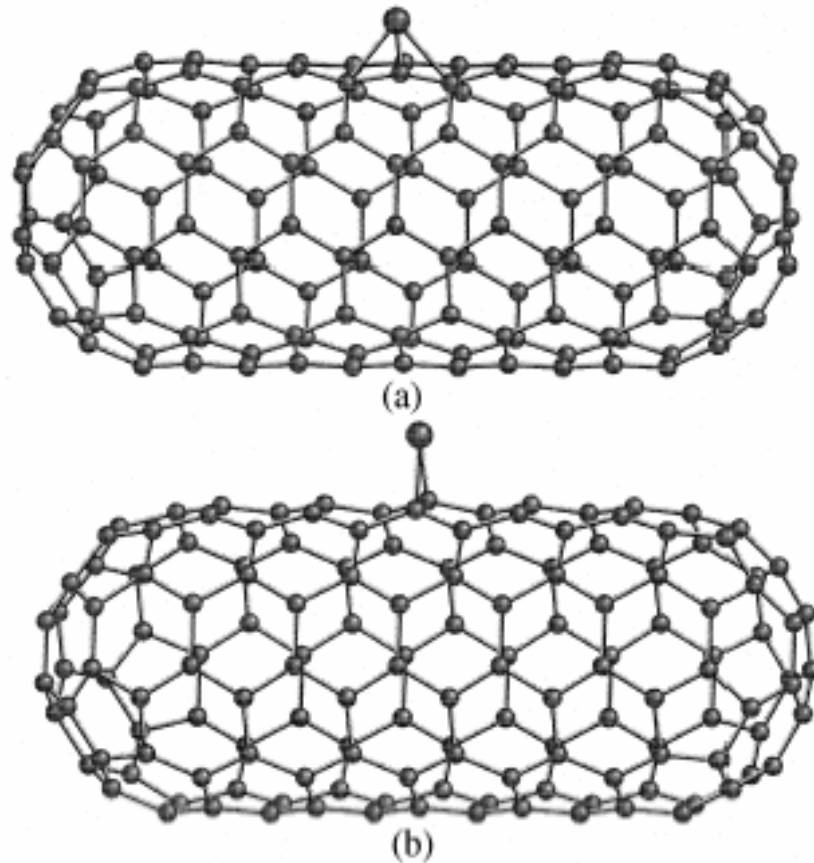


圖 1-4 鎳原子在多壁奈米碳管的堆積方式。(a) Atop Site ;
(b) Bridge site 。

1.7 金屬負載於奈米碳管的製備法

許多研究者一直在探討如何將一些金屬或其化合物沉積在奈米碳管表面上，早期利用被沉積的金屬元素熔化成液體並直接潤濕或分散於奈米碳管表面上，但 Ebbesen 等[17]的研究顯示僅少數的低表面張力之液體能潤濕於奈米碳管表面；也有使用某些所謂“敏化劑”對預氧化的惰性奈米碳管表面進行修飾[18]；但更多的研究是利用化學還原沉積法，將被沉積金屬的化合物負載於經預氧化的奈米碳管表面上，必要時再經後續還原處理。如 Ni/CNTs 的製備，採用化學還原沉

積法，將少量 Ni 負載分散到多層壁奈米碳管上,製備出 Ni 修飾多層奈米碳管複合材料，該材料上沉積 Ni 顆粒的粒徑在 10 nm 左右，其對 H₂ 的吸附活化能力比純多層 CNTs 大為提高，也對一些氫化反應呈現較佳的催化活性；而該材料也能做為促進劑，提升其他觸媒在氫化反應的催化活性。

1.8 文獻回顧

1.8.1 Ni/MWCNTs 催化碳-碳雙鍵氫化反應

鎳負載於碳質載體上是常見的觸媒，許多研究經常用於奈米碳管上來進行一些'氫化反應、羰基化反應等用途[19,20]，提升各種反應的催化效果。

在 Ni/MWCNTs 催化碳-碳雙鍵氫化方面，Yuechao Tang 等人[21]使用 Ni/MWCNTs 觸媒，探討檸檬醛 (citral)的氫化反應。發現 0.14 克的 24% Ni/MWCNTs，在 80°C 與 1.0MPa 壓力下檸檬醛的轉化率高達 72.7%，主產物香茅醛(Citronellal)選擇率 86.9 %。

Hongxiao Yang 等人[22]利用不同方法製備鎳負載於奈米碳管，在 160°C 進行苯氫化反應，氫氣和苯的莫耳比為 4.8，獲知經由還原後的鎳填充於奈米碳管的觸媒(Ni-filled-CNTs)，苯的轉化率可達 60%，且不會因反應時間而明顯的衰退；而未還原的觸媒，苯的轉化率只達到 34%左右。因而 Ni/MWCNTs 觸媒對碳-碳雙鍵的氫化反應，呈現良好的催化效果。

1.8.2 苯乙烯氫化反應

觸媒應用於氫化反應十分廣泛，例如金屬鈀、鉑、鎳等的觸媒常應用在烷類的氫化反應[21, 22]。苯乙烯氫化反應可得到乙苯，乙苯在工業上有許多用途，包括作為溶劑或稀釋劑、製造合成橡膠、汽車及航空、醋酸纖維素等。

余林等人[23]利用兩種不同方法製備的金屬鎳為觸媒，在 70°C 與 1.2×10^6 Pa 的高壓反應中進行苯乙烯氫化反應，苯乙烯的轉化率可達 32.17 與 57.08%。

Magdalena Hofman 等人[24]利用不同的碳質載體來製備 5%Pd/C_N (C_N :在充氮氣下的碳質)觸媒，進行苯乙烯催化反應，發現使用褐煤 (brown coal) 為載體，在 300°C 時的苯乙烯轉化率可達 36.8%，而使用亞煙煤(subbituminous coal)製備的 5%Pd/C_N 觸媒，在 800°C 時的苯乙烯轉化率只有 17.4~32.4%左右。

Rohana Adnan 等人[25]利用溶膠凝膠法(sol-gel method)製備 SnO₂ 觸媒，在不同的溫度與氨水(NH₄OH)濃度條件下，觀察苯乙烯的催化效果，獲知在 70°C 時，隨著 NH₄OH 濃度 (3.20~5.34 M)的增加，苯乙烯轉化率逐漸下降，而在 5.34~10.67 M 的 NH₄OH 濃度範圍中，苯乙烯轉化率逐漸提高，且 NH₄OH 濃度為 10.67 M 時，苯乙烯轉化率可達 72%，有不錯的催化效果。此外，隨著溫度的上升，苯乙烯轉化率也跟著提高，而溫度在 90°C 時，NH₄OH 濃度為 3.20M 的情況下，苯乙烯轉化率可達 54%。

1.9 研究動機與目的

觸媒常用於不飽和碳氫化合物(unsaturated hydrocarbons)及芳香烴(aromatic hydrocarbons)的加氫反應、不飽和脂肪酸(fatty acid)的氫化、烷類製氫(hydrogen production)以及一氧化碳與二氧化碳的氫化反應等。

氫化觸媒可分為貴重金屬及非貴重金屬，主要為第 VIII B 族過渡元素，其中鎳是最早使用於氫化反應觸媒之一 [26]。負載鎳金屬的觸媒，廣泛的應用於工業上，例如：芳香族的氫化、蒸氣重組與碳氫化合物之異構化。這些觸媒通常可用含浸法、化學還原沉積法或共沉澱等方法製備，在每一步驟(包括乾燥、鍛燒、還原等)的製備過程中，都會影響觸媒的性質與形態[27]。

含鎳觸媒由於價格低廉、抗硫性強，很多研究常拿來做氫化反應。然而純的金屬鎳觸媒保存在空氣中，比表面積會很快的降低，使催化活性也跟著降低；而在常溫下的水中，容易產生結塊，金屬分散度差，導致比表面積損失 70%左右[28]，所以金屬鎳比較適合負載在支撐物，藉此提高催化活性。本論文利用金屬鎳負載在奈米碳管上，使在氫化反應中呈現較佳的催化活性，也克服鎳觸媒的缺點。

而本論文採用酸處理後的多壁奈米碳管作為載體，負載鎳後形成 Ni/MWCNTs 的觸媒，鑑定其物理化學性質，再對苯乙烯的氫化作一系列的探討。

第二章 實 驗

2.1 實驗試劑

2.1.1 反應試劑

(1) 苯乙烯 (styrene) : Aldrich 公司產品, 分子式 C_8H_8 , 純度大於 99%。

2.1.2 載體與化學試劑

(1) 多層奈米碳管 (Multi-walled carbon nanotubes, MWCNTs) : 東成昌公司, 純度95%, 管徑為20~40 nm, 管長5~15 μm , 黑色粉末狀。

(2) 硝酸 (nitric acid) : Aldrich 公司產品, 分子式 HNO_3 , F.W.=63.01, 重量百分率=65%。

(3) 乙二醇 (ethylene glycol) : Aldrich 公司產品, 分子式 $C_2H_6O_2$, F.W.=62.06, 純度大於 99%。

(4) 六水合氯化鎳 (Nickel(II) Chloride hexahydrate) : Aldrich 公司產品, 分子式 $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, F.W.=237.71, 純度 98%。

(5) 水合肼 (Hydrazine Hydrate) : Aldrich 公司產品, 分子式 $N_2H_4 \cdot H_2O$, F.W.=50.06, 純度大於 99%

(6) 氫氧化鈉 (Sodium Hydroxide) : SHOWA 公司產品, 分子式 $NaOH$, F.W.=40.00, 純度 96%

(7) 乙醇(Ethanol) : 景明化工公司, 分子式 C_2H_5OH , F.W.=46.07, 純度大於 99%

(8) 去離子水 : 使用 Sybron/Barstead NaNO II 製造去離子水

2.1.3 其他實驗試劑

- (1) 氫氣(H₂)：東洋氣體公司，純度 99.99%。
- (2) 氮氣(N₂)：東洋氣體公司，純度 99.99%。
- (3) 空氣(Air)：東洋氣體公司，純度 99.99%。
- (4) 氦氣(He)：東洋氣體公司，純度 99.99%。
- (5) 一氧化碳(CO)：東洋氣體公司，純度 99.99%。

2.2 實驗儀器

- (1) 固定床流動反應器：本實驗室裝設。
- (2) 氣相層析儀：HP 6890N Network GC System，安捷倫科技公司產品，層柱 HP-FFAP (50 m × 0.2 mm × 0.3 μm)。
- (3) 數據積分處理系統：SISC，訊華公司產品。
- (4) X 射線繞射儀：Shimadzu XRD-6000，日本島津公司產品 (東海大學化工系)。
- (5) 物裡吸附儀：System ASAP 2020，Micromeritics 公司產品。
- (6) 高解析度場發射掃描式電子顯微鏡 (FE-SEM)：JEOL JSM-7000F (東海大學化工系)。
- (7) 熱重/示差熱分析儀：TG / DTA 6200，日本 SII 公司產品。

2.3 觸媒製備

2.3.1 MWCNTs 的酸處理[29]

取 1 克的 MWCNTs 與 300 mL 的 4 M 硝酸溶液加入混合，並且持

續攪拌 6 小時，再將該混合物抽氣過濾，並以去離子水洗滌數次，使該混合物盡量達到中性，放至烘箱在 80⁰C 溫度下烘乾一整夜，得到經酸處理後固體 MWCNTs 粉末。

2.3.2 X%Ni/MWCNTs 的製備

分別取 0.179 克、0.358 克、0.608 克、1.22 克六水合氯化鎳，各別加入 30 mL 的去離子水使其溶解，再將溶液加入 100 mL 的乙二醇，藉以作為溶劑，然後加入 1 克經酸處理過的 MWCNTs，經攪拌混合，並且加熱到 70⁰C，再緩慢加入 30 mL 的水合肼與 30 mL 的 1 M 氫氧化鈉，並且維持溫度 70⁰C，加以攪拌混合，持續 1 小時，再將該混合物抽氣過濾，並以乙醇與去離子水洗滌數次，使該混合物盡量達到中性，放至烘箱在 80⁰C 溫度下烘乾一整夜，製備成四種不同比例之(X%)Ni/MWCNTs，X= 4.4、8.8、15、30。

2.4 觸媒性質鑑定

2.4.1 X-射線粉末繞射光譜儀 (Powder X-ray Diffraction, XRD)

利用 X-射線繞射儀(Rigaku D/MAX-IIA)測得繞射位置與強度來偵測 MWCNTs 與 Ni/MWCNTs 觸媒的結構性與金屬粒徑大小。以 Cu 靶 K α line 為光源，波長 1.54 Å，工作電壓 40 KV，工作電流 35 mA，掃描速度 1.0 deg/min，MWCNTs 的掃描範圍 10[°]~ 60[°]，

Ni/MWCNTs 的掃描範圍 10[°]~100[°]，由圖譜中可以得到繞射位置與強

度。金屬粒徑大小可藉由繞射面之繞射峰，取訊號的半高寬值再經由 Debye-Scherrer 的公式計算：

$$S = K \lambda / \beta \cos \theta$$

其中，S：金屬顆粒大小

K：常數項 (0.89)

λ ：X-ray 光源的波長

β ：繞射峰的半高寬值 (radian)

θ ：繞射角度 (degree)

2.4.2 熱重散失與觸媒吸放熱之測定

熱重量分析儀 (Thermogravimetric Analyzer, TGA) 是用於量測樣品材料在特定溫度範圍下其重量變化情形的儀器，具有程序溫度控制的加熱爐及溫度控制器，將樣品放置於加熱爐內的一個微天平上，觀察物質在升溫過程中之重量變化；紀錄熱重量曲線，以質量作為縱坐標，溫度或時間作為橫坐標來做圖，如圖 2-1。而熱重量分析儀可用來研究物質隨重量變化而產生的物理和化學變化，可連續記錄失重曲線、具有高解析度與高靈敏度能簡便量測重量隨溫度的變化。本實驗室使用的儀器為 TG/DTA 6200，還可測定樣品隨程式升溫之能量吸放熱情形。

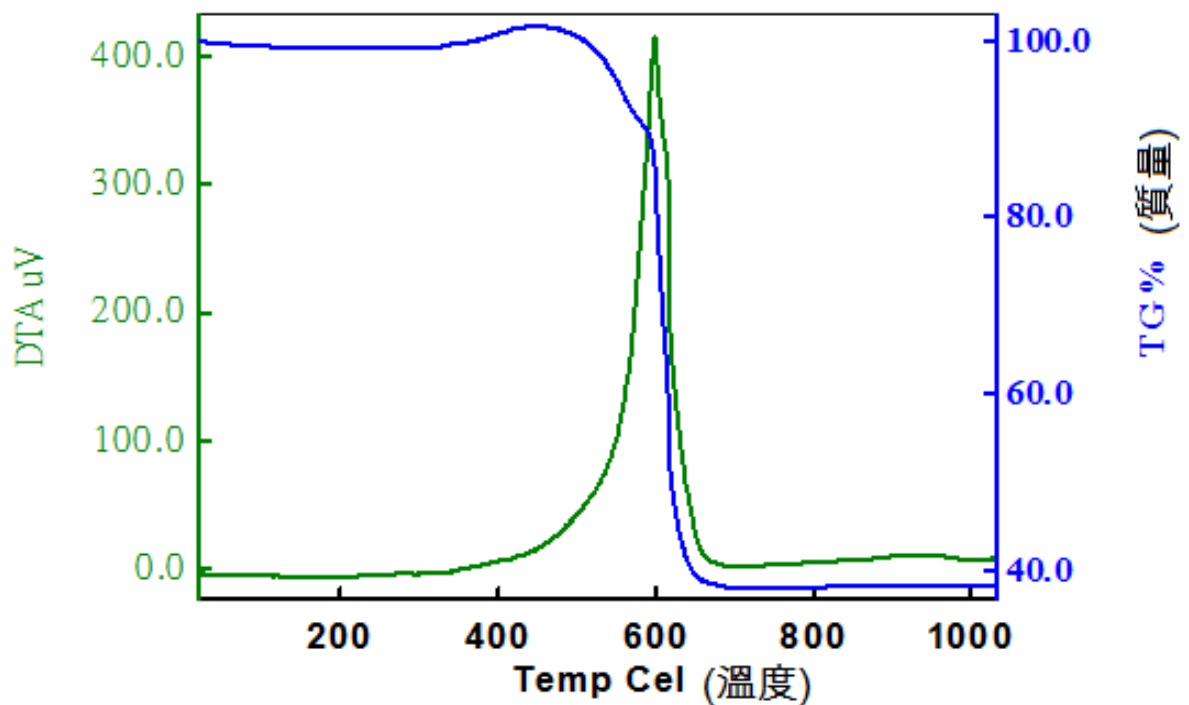


圖 2-1 熱重量/差式熱分析(TG/DTA)圖譜

實驗過程如下：

稱取 5 毫克的觸媒，置於歸零後的白金盤中，在空氣環境下升溫速率為 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，起始溫度為 50°C ，終點溫度為 1000°C ，由紀錄器連續記錄其重量與能量的變化情形。

2.4.3 高解析度場發射掃描式電子顯微鏡 (Field-emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM)

1942 年 Zworykin 等人首先以掃描式電子顯微鏡(SEM)觀察厚試片訊號，迄今利用電子顯微鏡觀察試片影像的解析度已經極高，可以清晰的觀察起伏程度較大的樣品，儀器構造如圖 2-2 所示[30]。場發射

掃描式電子顯微鏡的電子槍為冷陰極場發射式，由於高電場所發射之電子束與能量散佈相當小、亮度高，解析度較傳統掃描式電子顯微鏡來得高。場發射掃描式電子顯微鏡的原理是由電子槍發射電子束，經由磁透鏡聚焦後，經過遮蔽孔洞選擇電子束的尺寸，再透過物鏡打在試片上激發出二次電子，由訊號接收器截取二次電子，經電腦的處理顯示於螢幕上。因此，藉由場發射掃描式電子顯微鏡的測定，可以清晰的觀察觸媒的表面細微的結構及型態。

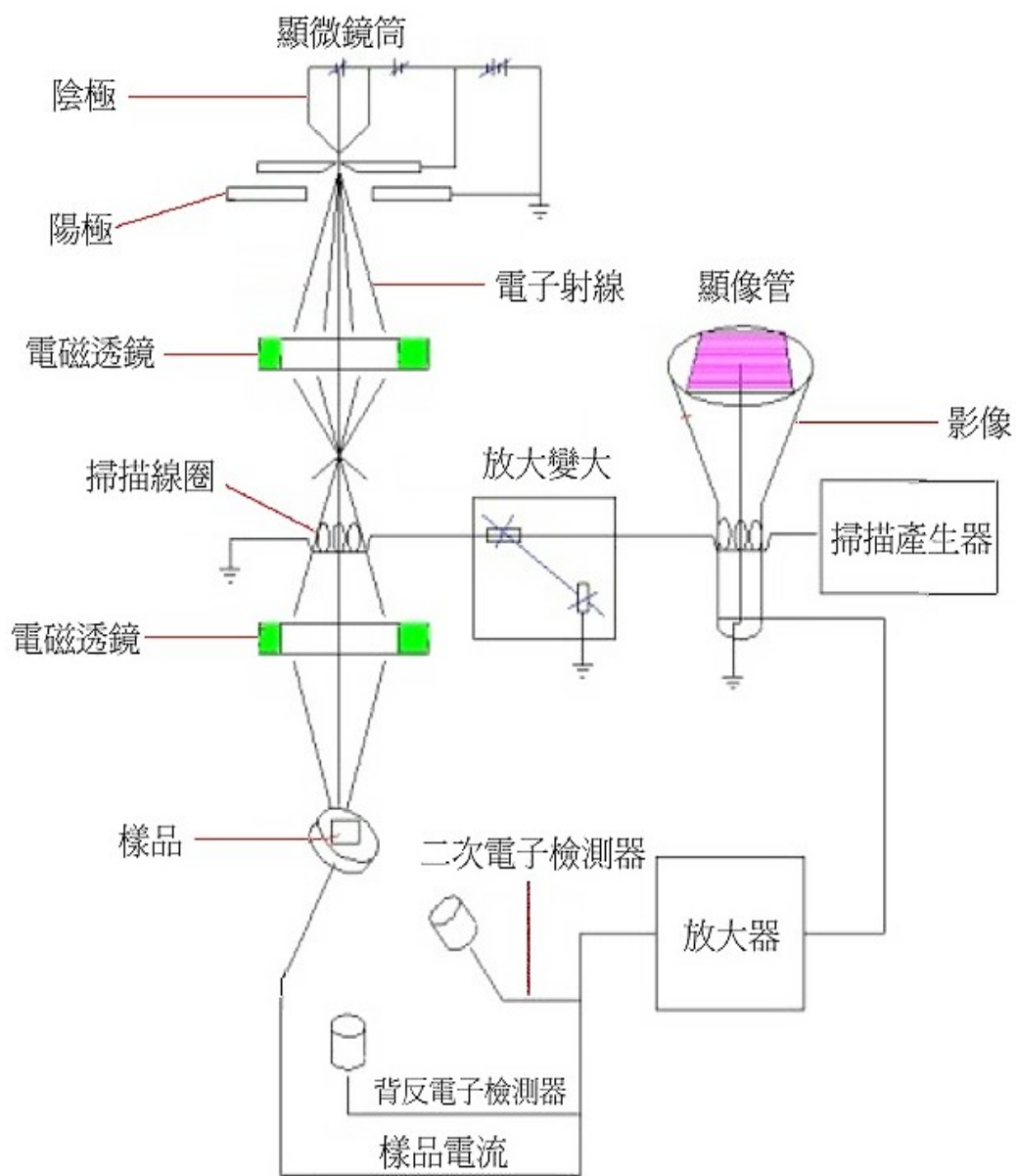


圖 2-2 掃描式電子顯微鏡基本構造圖

2.4.4 觸媒比表面積、孔洞體積與孔洞大小測定

觸媒可利用物理吸附來估算總表面積、孔洞大小及其分佈，而物理吸附是由凡得瓦吸引力、如偶極與偶極間之相互作用力與感應偶極力等所產生。一般物理吸附的吸附量與溫度成反比而與濃度或壓力成正比，吸附的速率迅速但吸引力較弱且大部分都是放熱反應，其值大小約為 10–15 kcal/mole 與凝結熱相近似，並且可利用抽真空和加熱法來恢復原狀。

為了瞭解反應物分子擴散進入多孔性觸媒顆粒內部的難易程度以及觸媒孔洞之總體積與孔洞大小之分佈，本實驗利用氮氣等溫吸附-脫附儀進行量測，裝置如圖 2-3，實驗步驟如下：

1. 取 0.2 克樣品裝於試管中，再將其小心裝於 Degas Port 並鎖緊，裝上加熱包，Cold Trap 的液態氮杯裝至八分滿，準備進行 Degas。
2. 設定電腦 Degas 的參數檔後進行 Degas 步驟。
3. Degas 完成後取下加熱包，待樣品試管降回室溫後取下並秤量實際重量。
4. 將樣品試管裝於 Analysis Port，設定電腦分析參數檔後進行分析。
5. 分析完成後由電腦數據可得知孔洞大小及 BET 表面積等資訊。

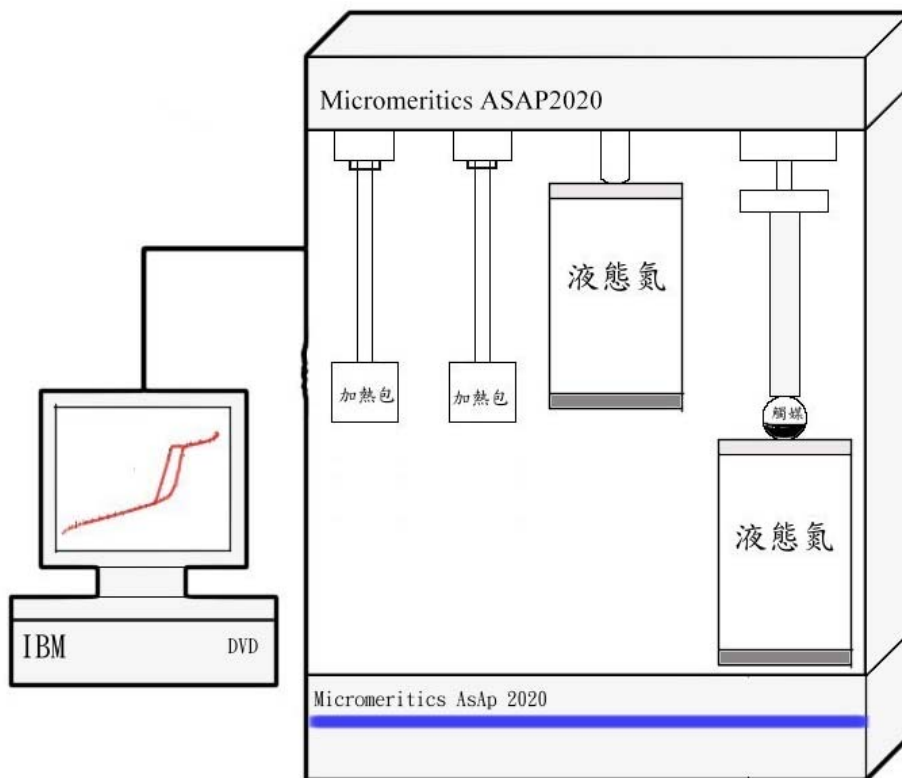
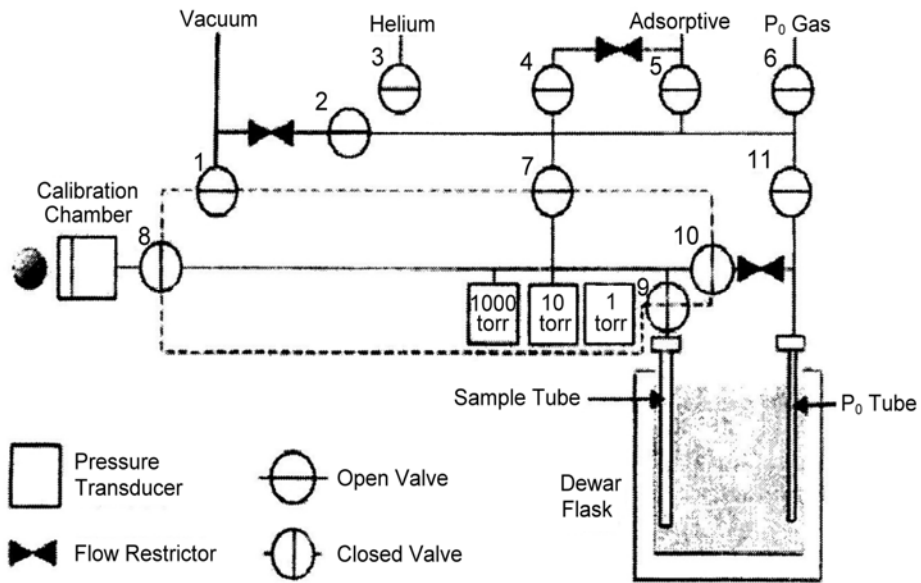


圖 2-3 Micromeretics ASAP 2020 物理吸附儀儀 [31]

常見的等溫吸附曲線(adsorption isotherm)，是指在恆溫狀態下，某種氣體被吸附的量與壓力(或進料濃度)達到平衡時，將兩者繪製成關係曲線圖稱之。它可提供分子吸附在表面的程度與狀態，亦可估算固體表面積等訊息。在量測 BET 總表面積時，以 1938 年由布蘭奈爾 (Brunauer)、艾曼 (Emmett) 及泰勒 (Teller) 所提出的方法最普通也最為常用，而 BET 法基本上是由蘭格米奧(Langmuir)吸附為出發點，然後將其推廣為多層吸附，其理論有 6 項假設(1)吸附位置的數目是固定的 (2)第二層吸附在第一層上面，而第三層則是形成在第二層上面，依次類推 (3)吸附物質間無交互作用力 (4)每一層的吸附熱是固定的 (5)除第一層外，其它層的吸附熱等於凝結熱 (6)力學達平衡。考慮多層吸附氣體分子，並將其總和加起來，可得到下列式子：

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_M C} + \frac{(C - 1)P}{V_M C P_0}$$

其中 P_0 ：實驗溫度下，吸附氣體之飽和壓力

V ：壓力為 P 時之吸附氣體體積

V_M ：單層完全吸附時之氣體體積

C ：與氣體吸附熱和凝結熱有關之常數

根據 $P/V(P_0 - P)$ 對 P/P_0 作圖所得的直線，則

$$S \text{ (斜率)} = (C - 1)/V_M C$$

$$I \text{ (截距)} = 1/V_M C$$

由此可得 V_M ，並進一步求得表面積。

再藉由以下公式可得知表面積：

$$S_{BET} = \frac{V_M \times N_A \times A_m}{V_{mol}}$$

其中 N_A ：Avogadro's 數 (6.0224×10^{23} molecules mol⁻¹)

A_m ：被吸附物分子的截面積，氮氣的值是 0.162 nm²

V_M ：單層吸附之氣體莫耳體積

V_{mol} ：氣體莫耳體積

根據 B. E. T. (Brunauer-Emmett-Teller) 原理，利用氮氣等溫吸附-脫附儀測得氮氣的吸附量，進而算出觸媒的比表面積，裝置如圖 2-4[32]。

對於較小孔隙的孔徑分佈測量，通常利用氣體的吸附或脫附與相對壓力間的關係來進行。以 BJM (Barrett-Joyner-Halenda) 方法的條件下分析各樣品脫附曲線，得到關係如下：

$$V_p = \pi (L_p) [D_{avg}/2]^2 10^{16} \text{ cm}^2 / A^2$$

其中 V_p ：孔洞體積

L_p ：孔洞長度

D_{avg} ：平均孔洞直徑

A ：被吸附物係數；取自 BJH 吸附表

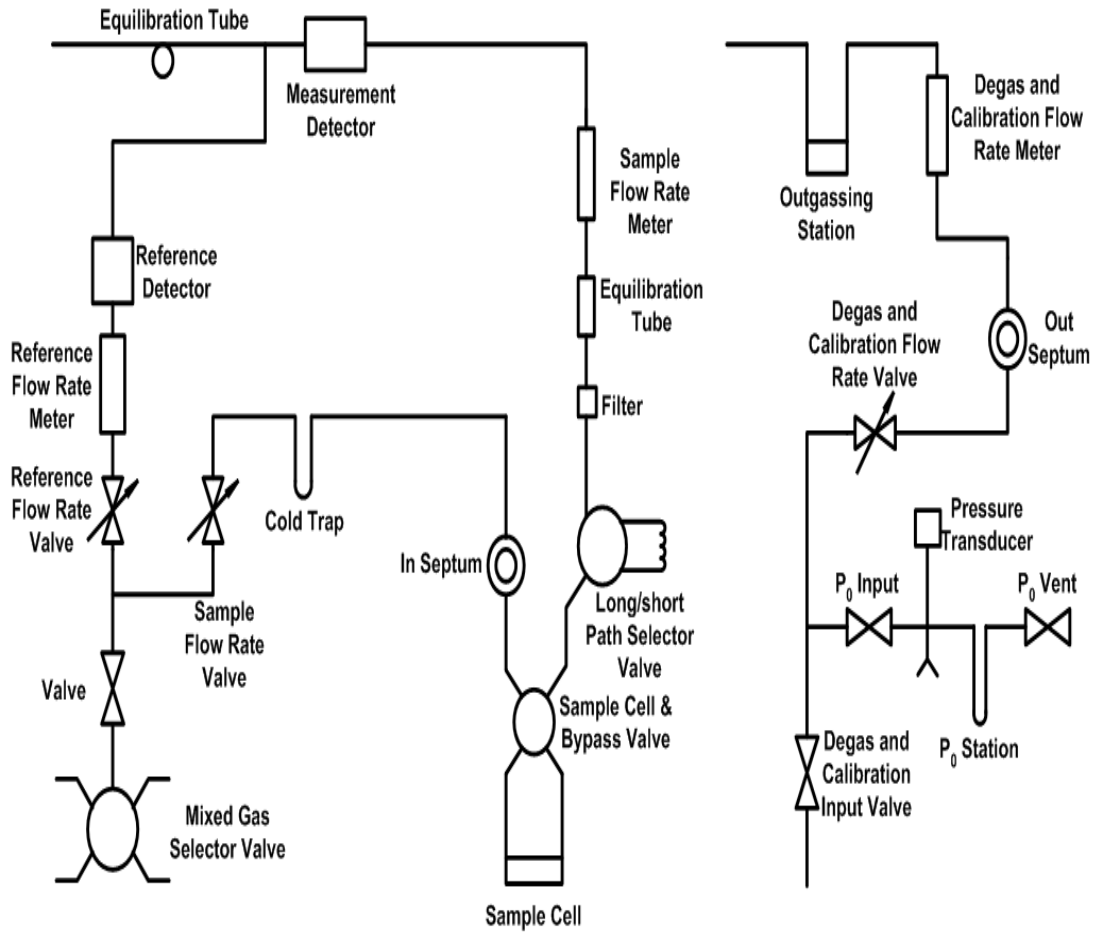


圖 2-4 氮氣物理吸附的儀器裝置圖

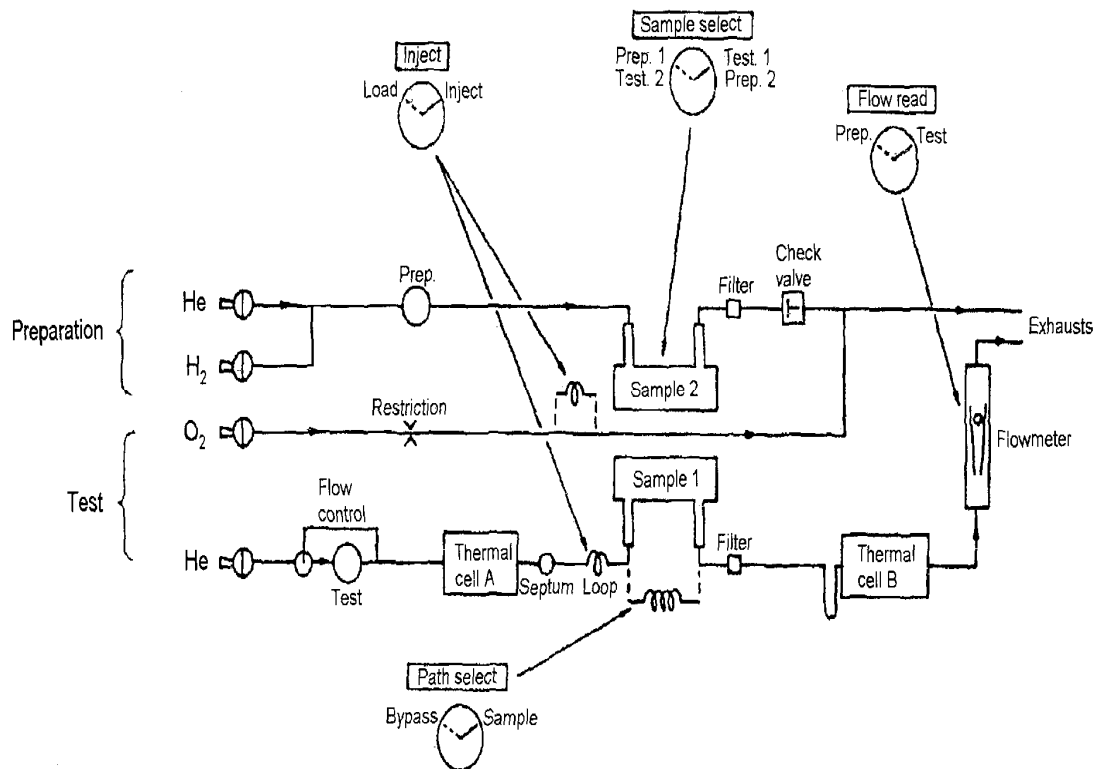


圖 2-5 化學吸附的儀器裝置圖

[錄自化學吸附儀操作說明書]

2.5 催化反應

本論文是利用氫氣和苯乙烯在 Ni 金屬負載於多壁奈米碳管的觸媒之催化下，直接合成乙基苯，其操作步驟如下：

2.5.1 固定床流動式催化反應

- (1) 取適量的觸媒以 1:10 的比例跟玻璃砂均勻混合，裝入玻璃反應管中，如圖 2-7(a)。
- (2) 將反應管置於加熱系統中，如圖 2-6 (b)。
- (3) 通入 30 ml/min 氫氣同時將反應器加熱至 400°C，並持平 2 小時

進行還原，同時去除水氣與雜質。

- (4) 將溫度降至反應溫度，持平一個小時。
- (5) 取苯乙烯利用微量注射器進料，在特定溫度下進行反應，反應器的下端接上冷凝器，定期收集液體產物，再注入氣相層析儀進行分析，如圖 2-7。

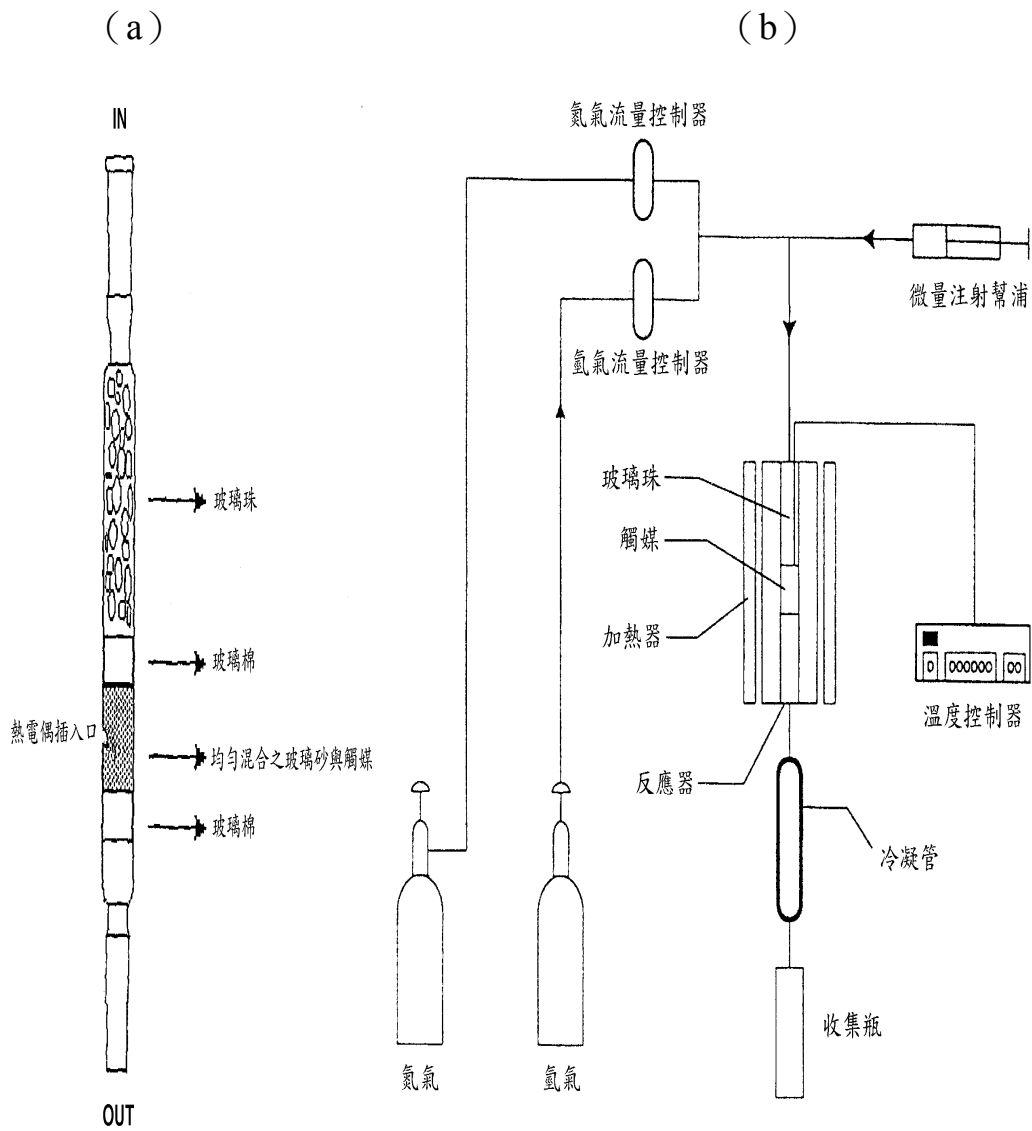


圖 2-6 固定床裝置圖。(a) 反應管裝置圖；(b) 催化反應裝置圖

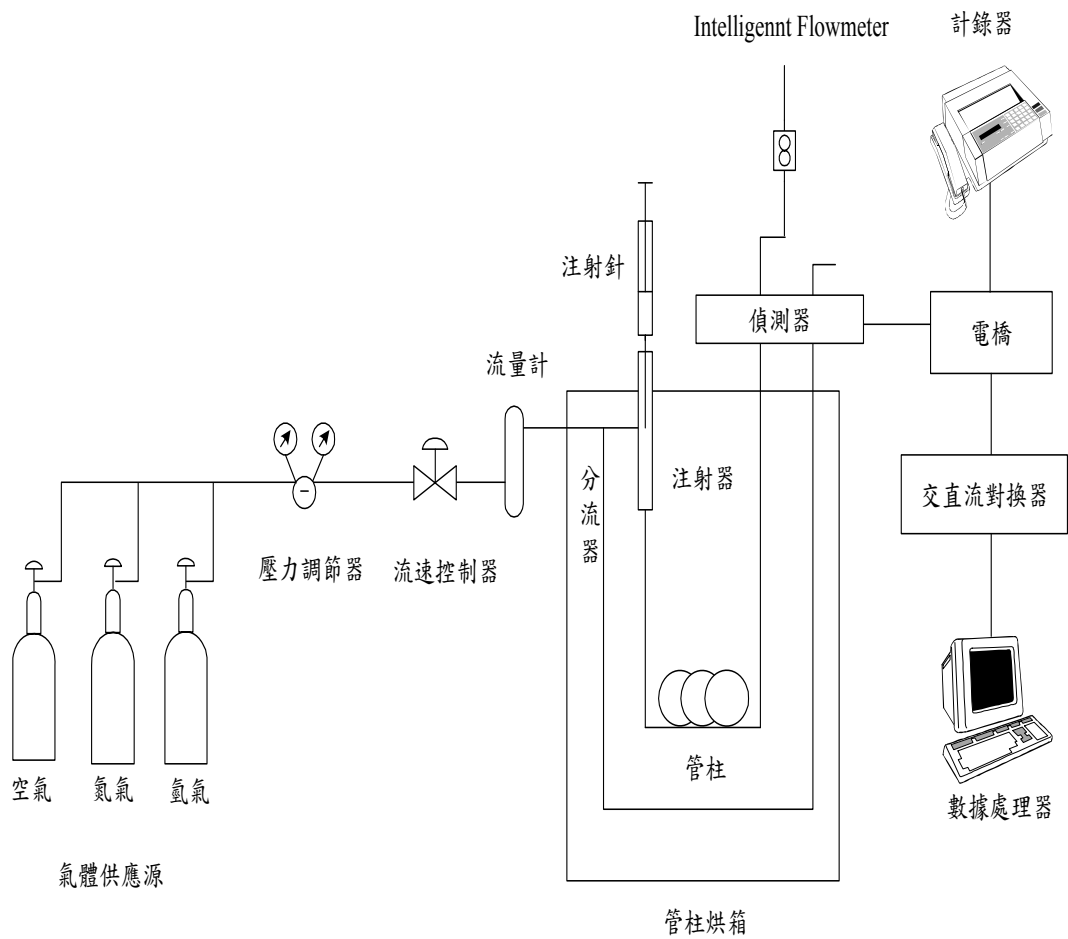


圖 2-7 氣相層析儀裝置圖

2.5.2 產物之鑑定

利用 GC-MS 來鑑定產物的種類。本論文探討反應物為苯乙烯 (styrene)，使用 MWCNTs 負載於不同 Ni 金屬的比例當觸媒來進行反應。GC 分析條件及 FID 靈敏度因素分別列於表 2-1、2-2。圖 2.8 為反應之 GC 圖譜。

表 2-1 苯乙烯氫化反應之 GC 分析條件

HP 6890N GC System	
分離管柱	HP-FFAP, 50 m × 0.2 × 0.33 μm
注射/偵測溫度	220/220°C
偵測器	FID
攜帶氣體	氮氣
氣體流速	50ml/min
爐體溫度	起始溫度：100°C(持平 1 min)；升溫速率：10°C/min； 最終溫度：160°C(持平 2 min)

表 2-2 反應物及其產物分子量和 FID 靈敏度因素

氫化反應	反應物與產物/分子量	滯留時間(min) Retention time	相對靈敏度 Sensitivity
苯乙烯	Styrene 苯乙烯/104.2	4.68	1
氫化反應	Ethylbenzene 乙苯/106.17	3.72	1.085

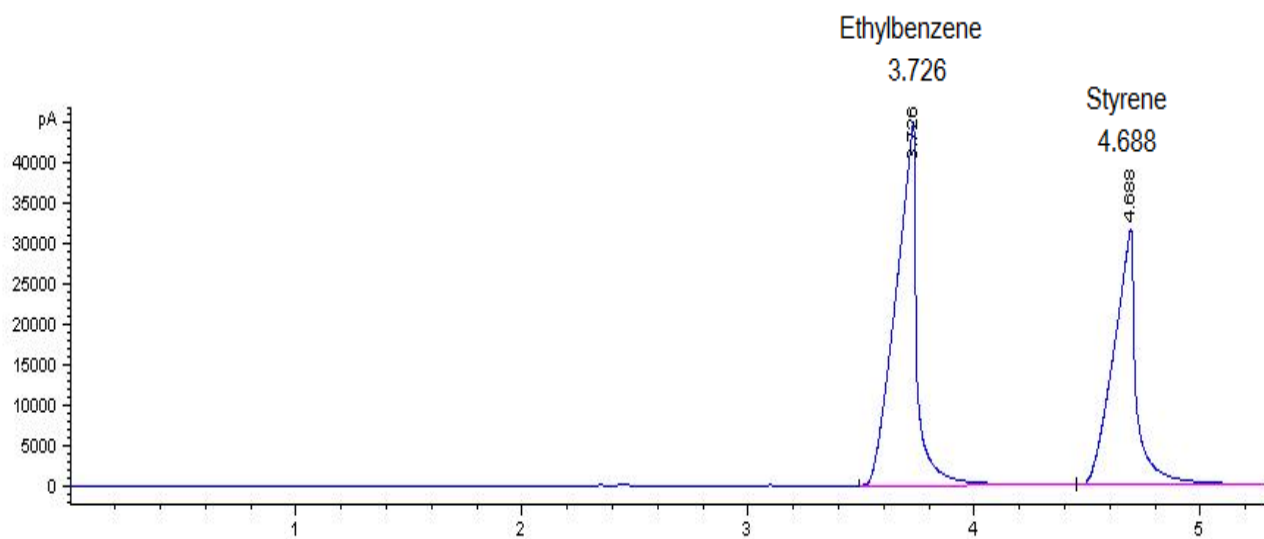


圖 2-8 反應物與產物之 GC 圖譜

第三章 結果與討論

3.1 觸媒物理性質

3.1.1 觸媒晶體的測定

利用 X 射線繞射儀(XRD)探討觸媒的結構。圖 3-1-1 為酸處理前後 MWCNTs 的 XRD 圖譜，圖譜 3-1-1 (a)為未酸化處理的 MWCNTs 的特徵波峰，圖中可以看出許多不明的雜訊波峰，可能是一些結晶碳和殘留的金屬顆粒；經由酸處理後，許多不明的雜訊不再出現，顯示酸處理後的 MWCNTs 具有明顯的特徵波峰，(002)、(040)代表晶格繞射面，與文獻相符合[33]。

圖 3-1-2 (a)~(d)呈現 X% Ni/MWCNTs 之特徵波峰，(002)、(111)、(200)、(222)代表其晶格繞射面，其中(002)為 MWCNTs 的特徵波峰，而(111)、(200)、(222)為 Ni 的特徵波峰，與文獻相符合[34]。而先前 MWCNTs 的(040)的特徵波峰，與鎳的(111)訊號重疊，故無加以標示。

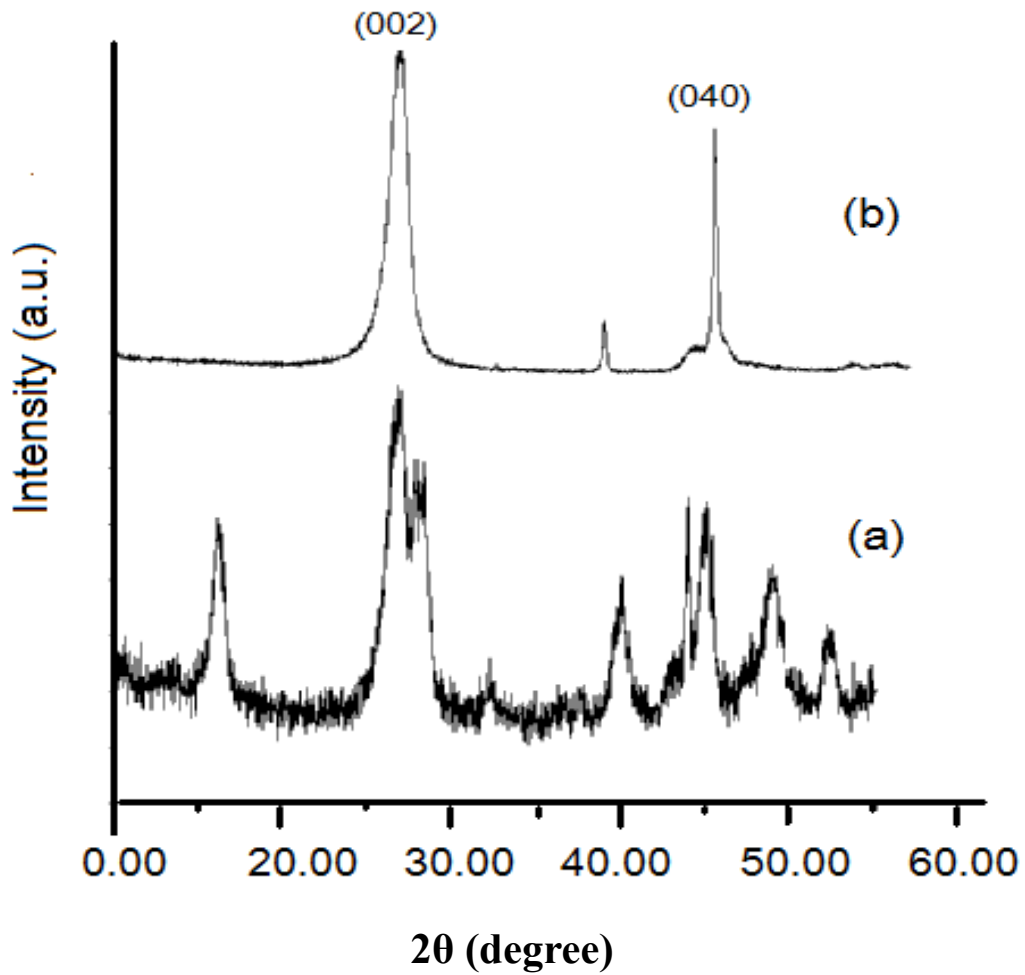


圖 3-1-1 酸處理前後 MWCNTs 之 XRD 圖譜

(a) 未經酸處理的 MWCNTs ; (b) 酸處理後的 MWCNTs

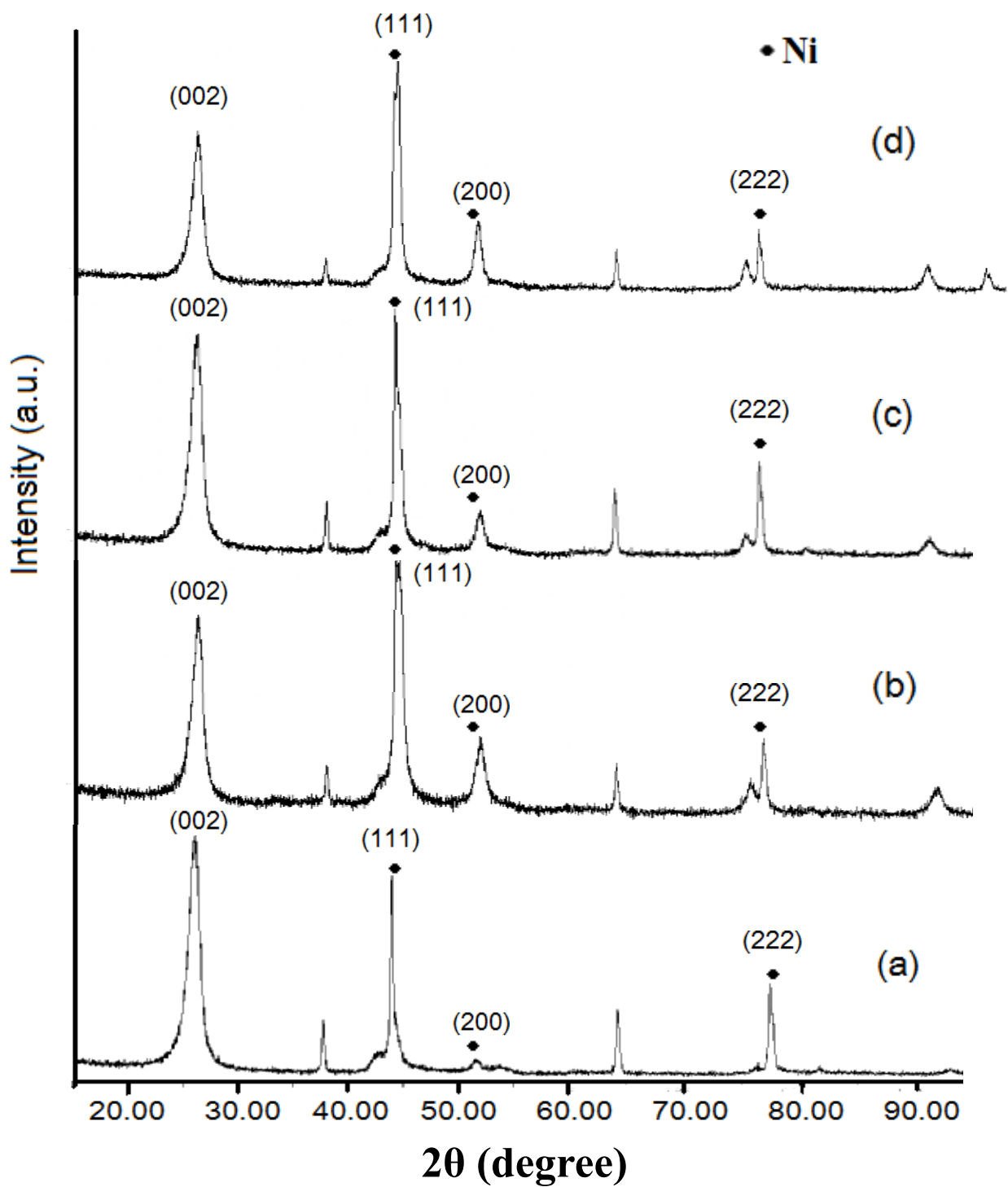


圖 3-1-2 MWCNTs 負載不同的比例的鎳之 XRD 圖譜

(a) 4.4 % Ni/MWCNTs ; (b) 8.8 % Ni/MWCNTs ;

(c) 15 % Ni/MWCNTs ; (d) 30 % Ni/MWCNTs

3.1.2 觸媒比表面積、孔洞體積與孔洞大小分佈

本實驗室採用物理吸附儀 (Micromeretics ASAP2020/C) 來測量觸媒的各項物性數據，鑑定項目包括觸媒比表面積、吸附-脫附曲線、孔洞面積、孔洞體積。表 3-1 列出各種觸媒的物理性質，而微小孔洞體積係針對孔洞直徑 < 4 nm 的孔洞之體積，由此表可觀察到，在酸處理過後的 MWCNTs，比未酸處理 MWCNTs 所得到的比表面積還要高，原因是奈米碳管受到酸的刻蝕裁切的緣故，使 N_2 吸附量增加。而在 Ni/MWCNTs 的方面，4.4%wt Ni 含量的觸媒，有比較大的比表面積，而表面積大小會影響催化活性，孔洞體積也有些微的提高。

經由氮氣吸附-脫附的曲線，可以判別該觸媒孔洞的類型，大致上可分為五大類型，其型式可參考圖 3-1-3。這種區分法是由布蘭奈爾 (Brunaur)、坦明 (Deming)、坦明 (Deming) 和泰勒 (Teller) 所提出，稱之為 BDDT 分類[35]。

這五大類型吸附等溫曲線，可分為：

Type I：典型微孔型固體 (microporous solids) 的吸附等溫曲線，又稱作藍格米奧式 (Langmuir type)。此現象是由於相對壓力遠小於 1 時，吸附氣體已將所有孔隙填滿。因此，漸近線所代表的值是相對於微孔洞體積。這種吸附型式常見於含微小孔隙的多孔性物質，如矽膠、活性碳和沸石等。

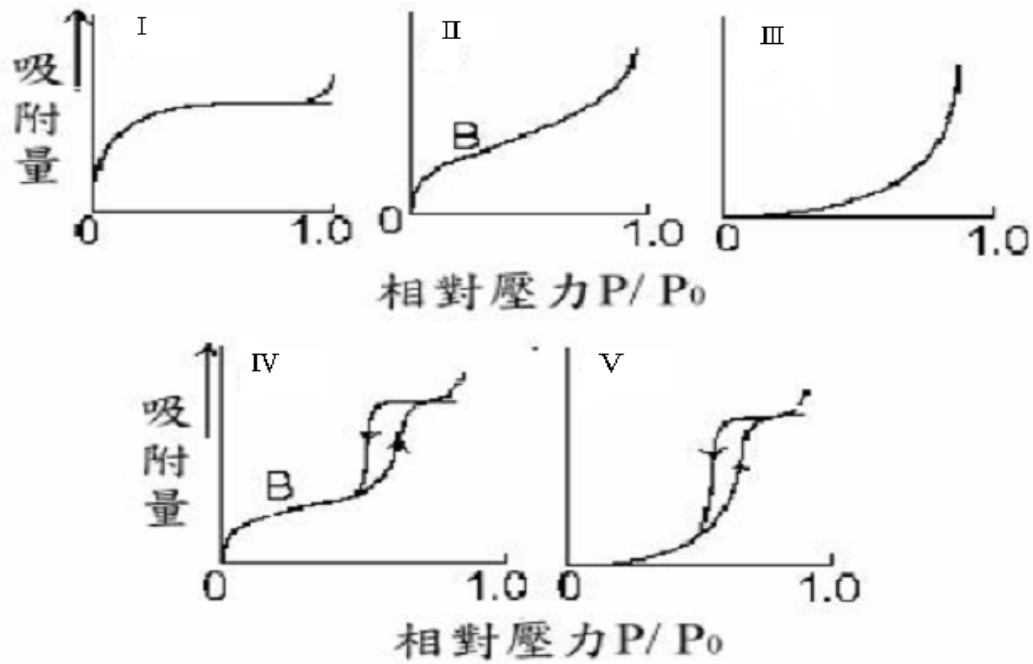
Type II：典型無孔型固體 (non-porous solids) 的吸附等溫曲線，有時被稱作乙型 (sigmoid) 或 S 型 (S shaped) 等溫曲線，此等溫

曲線常發生在無孔性結構物質。圖中的彎曲點 knee (B 點)，代表單層完全覆蓋。

Type III：無孔型固體或巨孔型固體 (macroporous solids)的吸附等溫曲線，屬於凹型的吸附等溫曲線，沒有類似第二類型中的 B 點；這種型式的等溫曲線很少見，只有在吸附力薄弱下才會發生。

Type IV：典型中孔型固體 (mesoporous solids)的吸附等溫曲線，通常發生於不規則孔洞大小之多孔性物質，當相對壓力 P/P_0 增加時，會先有單層吸附飽和之 B 點出現，相對壓力持續增加，發生毛細管凝結現象(capillary condensation)，使吸附量大增而產生遲滯現象，其遲滯曲線可用來分析觀察孔洞分佈。

Type V：中孔型固體或微孔型固體的吸附等溫曲線，此類型與 Type III 相似，但在 P/P_0 值高時，會有毛細管凝結現象。這種類型的吸附類型很少見。



圖

3-1-3 五種不同型態之吸附 - 脫附等溫曲線

一般而言，Type IV 與 Type V 較常出現遲滯迴路(hysteresis)的現象，這是由不同孔洞形狀所造成的，在狹縫形狀孔洞的條件下最為明顯。舉例來說，孔洞入口較為狹小且內部廣大，內部的廣大空間容易填滿而從狹小的瓶口蒸發出去，使孔洞發生吸附時的平衡蒸氣壓會比蒸發時的平衡蒸氣壓大，產生 hysteresis 的現象。由 de Boer 將其分成五類[35]。

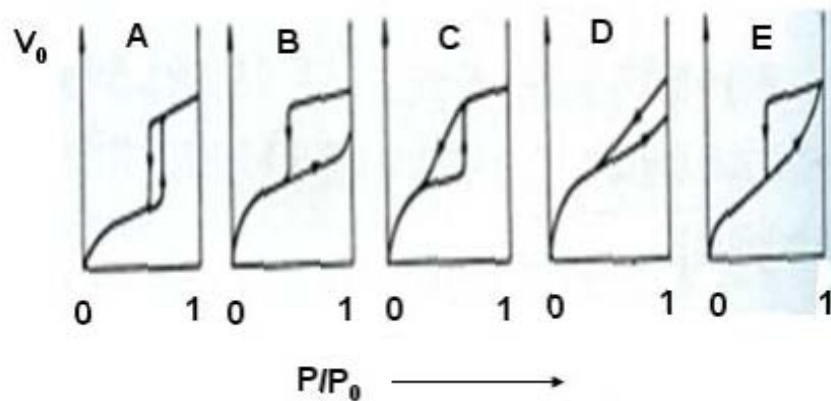


圖 3-1-4 五種不同 hysteresis 圖形

由圖 3-1-5 (a) 與圖 3-1-6 (a) 可以觀察到 MWCNTs 屬於第 IV 型之吸附等溫曲線，在 P/P_0 在小於 0.4 時， N_2 吸附量隨分壓的升高逐漸增加，此時進行單層吸附和之 B 點出現。當 P/P_0 在 0.4-1.0 之間時，產生明顯的遲滯曲線，這個現象是因為 N_2 在孔洞內產生毛細管凝聚作用使得 N_2 的吸附量快速增加，脫附時礙於管狀孔道，相同分壓下 N_2 脫附較慢產生遲滯現象，這種情況類似於 de Boer 所提出的五種遲滯曲線之 A 型。而圖 3-1-5 (b) 與圖 3-1-5 (b) 的孔徑分布圖，可發現 MWCNTs 的孔洞分佈中，大部份尺寸介於 10~100 nm，此為碳管間之交錯處形成的孔洞 [36]，而少部份分佈於 2~4 nm 為碳管本身之內徑。

依照圖 3-1-5 (a) 與圖 3-1-6 (a) 這兩圖來看，酸處理後的 MWCNTs 所呈現的相對壓力較高處 ($P/P_0 > 0.8$)，遲滯現象發生後， N_2 的吸附量比未酸處理 MWCNTs 來的多，此現象是因為酸洗過程中洗去碳管表面、末端或其孔道內部的一些非結晶碳和殘留的金屬顆粒，導致 N_2 的吸附量增加。

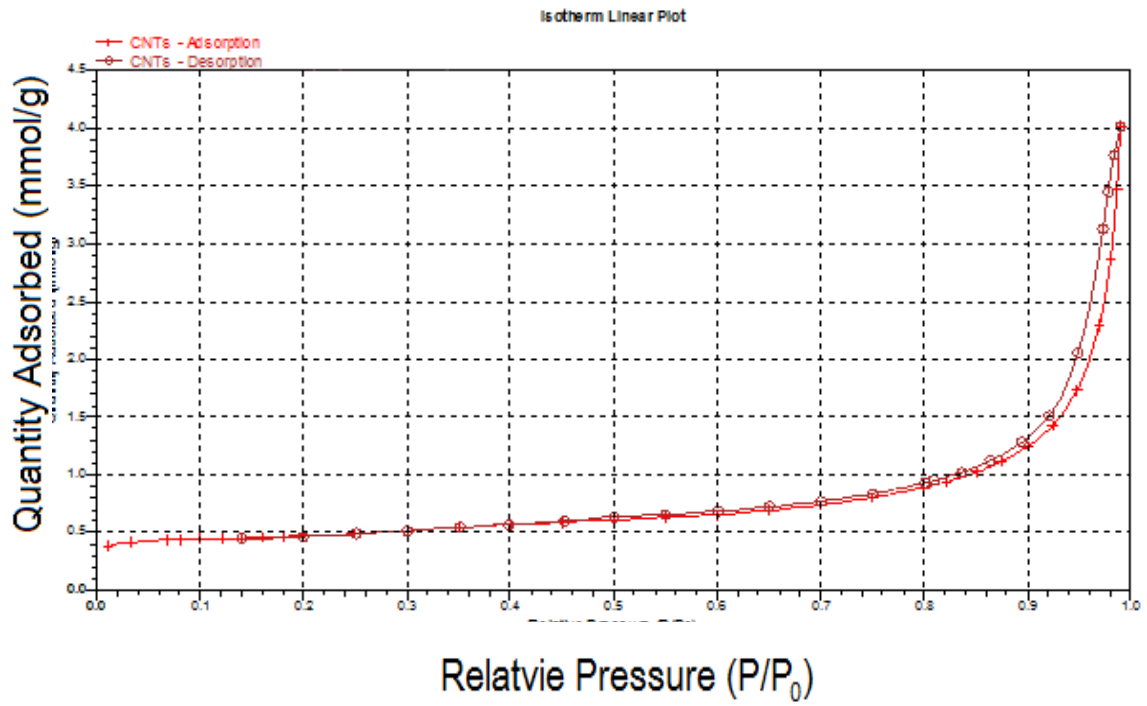
圖 3-1-7 至圖 3-1-10 分別呈現 4.4%、8.8%、15% 與 30% Ni/MWCNTs 的等溫吸附-脫附曲線及孔洞分佈圖。這些圖(a)皆有陡峭的曲線，顯示負載鎳後的 MWCNTs，同樣具有中孔洞的結構，相對壓力在 0.4 之後的吸附量開始增加，顯示了氮氣在孔洞內發生毛細管凝聚現象，而毛細管凝聚現象的陡峭程度可研判樣品孔洞大小與分散均勻性，曲

線越陡表示孔洞分佈越均勻，間接可以說明 Ni/MWCNTs 孔洞分佈相當均勻；而圖 3-1-7 至圖 3-1-10 的(b)，孔洞分布與酸處理後的 MWCNTs 類似。

表 3-1 各種觸媒之比表面積、孔洞面積、孔洞體積

觸媒種類	比表面積 (m ² /g)	孔洞面積 (m ² /g)	微小孔洞體積 (cm ³ /g)	平均孔洞體積 (cm ³ /g)
未酸處理 MWCNTs	35.8	21.2	0.0101	0.134
酸處理後 MWCNTs	41.4	12.4	0.0058	0.137
4.4% Ni/MWCNTs	40.2	14.5	0.0068	0.139
8.8% Ni/MWCNTs	34.3	10.8	0.0050	0.141
15% Ni/MWCNTs	35.5	14.8	0.0069	0.120
30% Ni/MWCNTs	33.2	10.8	0.0051	0.115

(a)



(b)

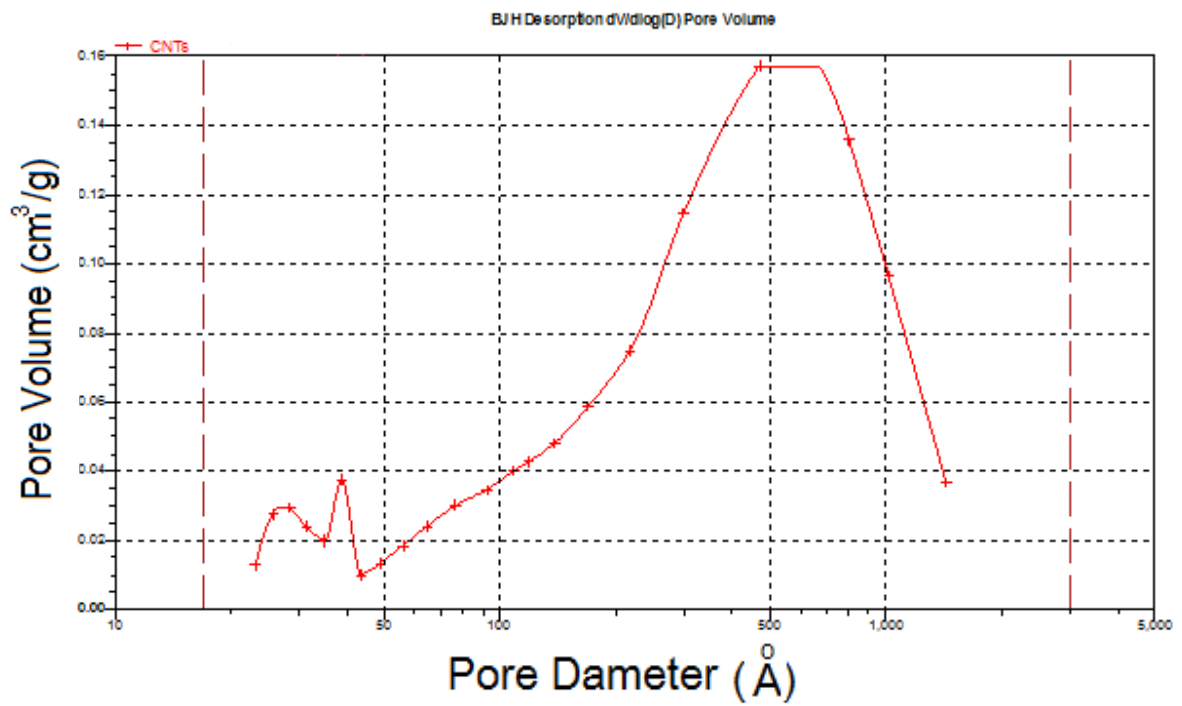
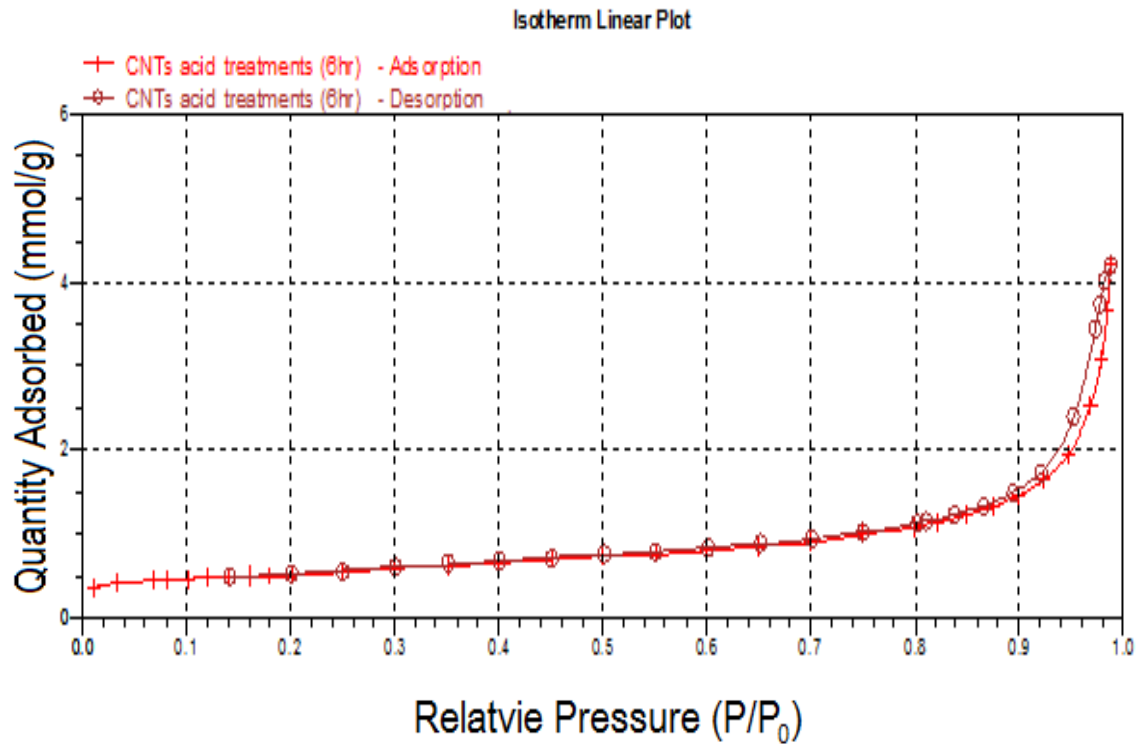


圖 3-1-5 未經酸處理 MWCNTs 觸媒之(a)等溫吸附 - 脫附曲線

(b) 孔徑直徑分佈圖

(a)



(b)

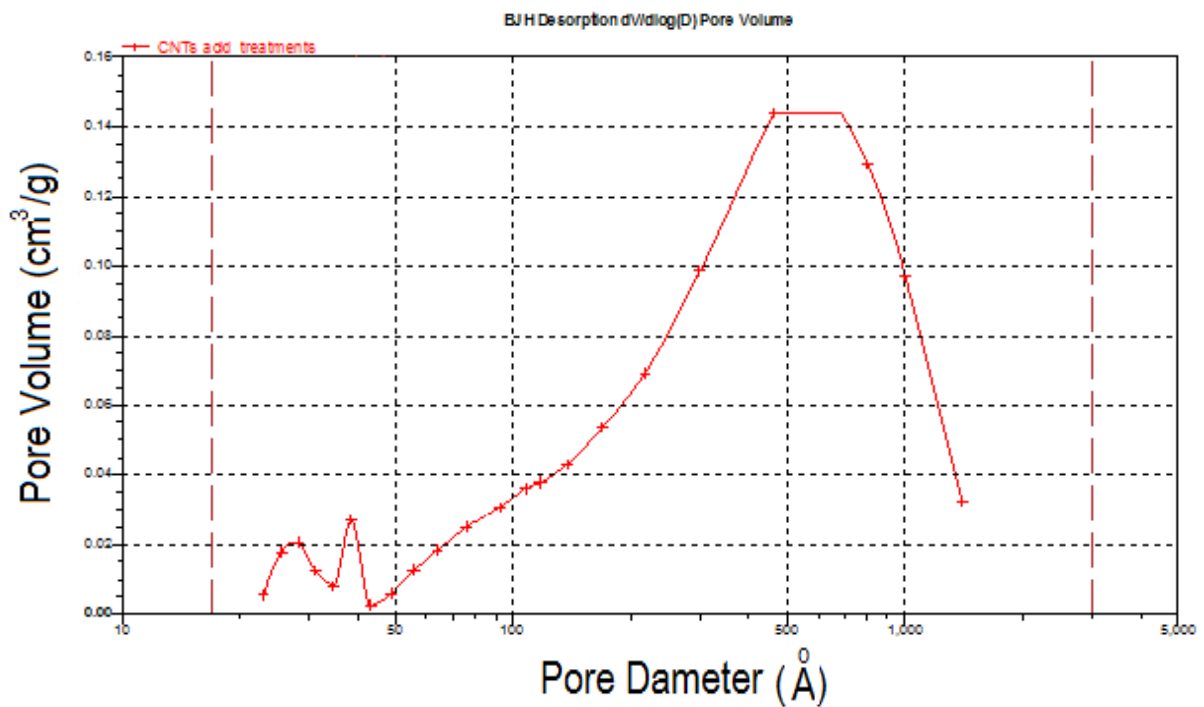
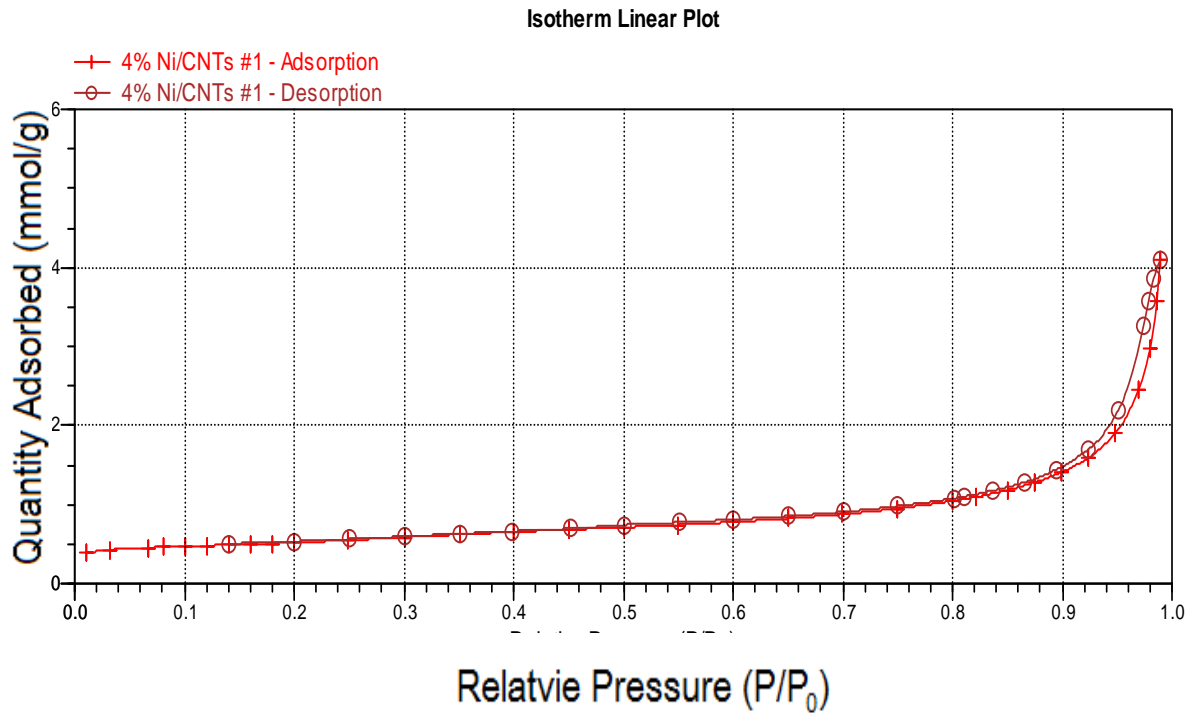


圖 3-1-6 酸處理後 MWCNTs 觸媒之(a)等溫吸附-脫附曲線

(b) 孔徑直徑分佈圖

(a)



(b)

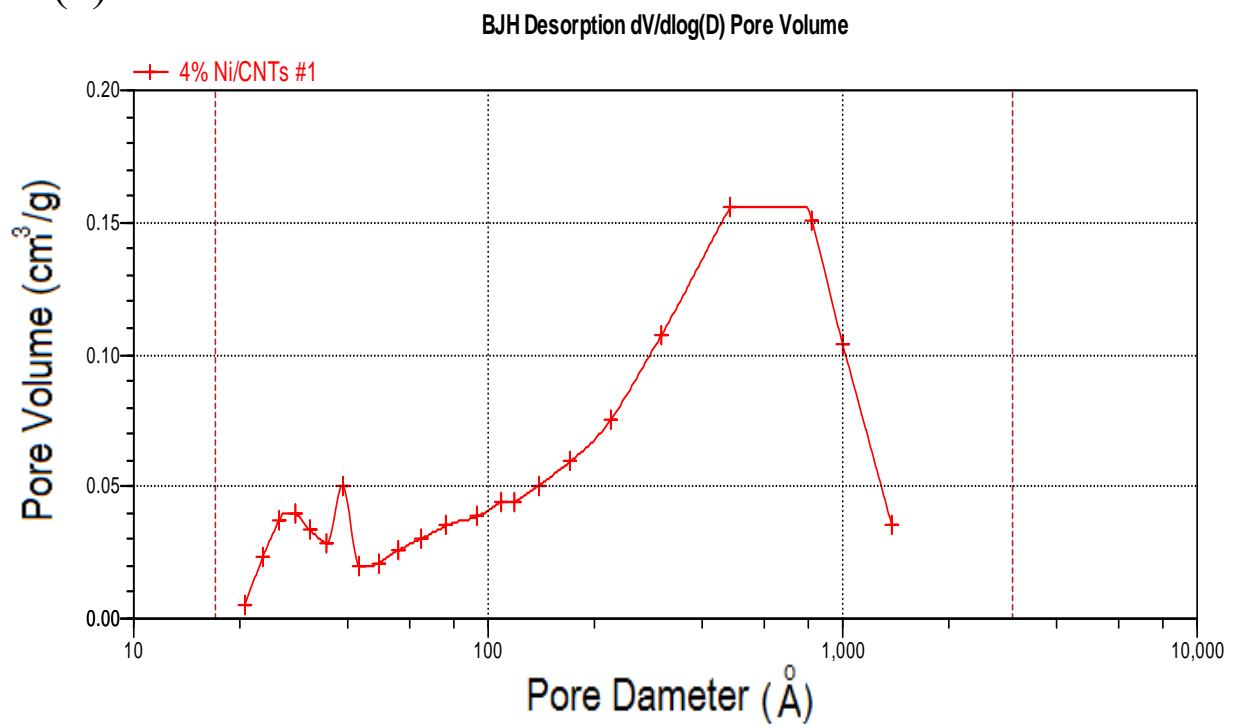
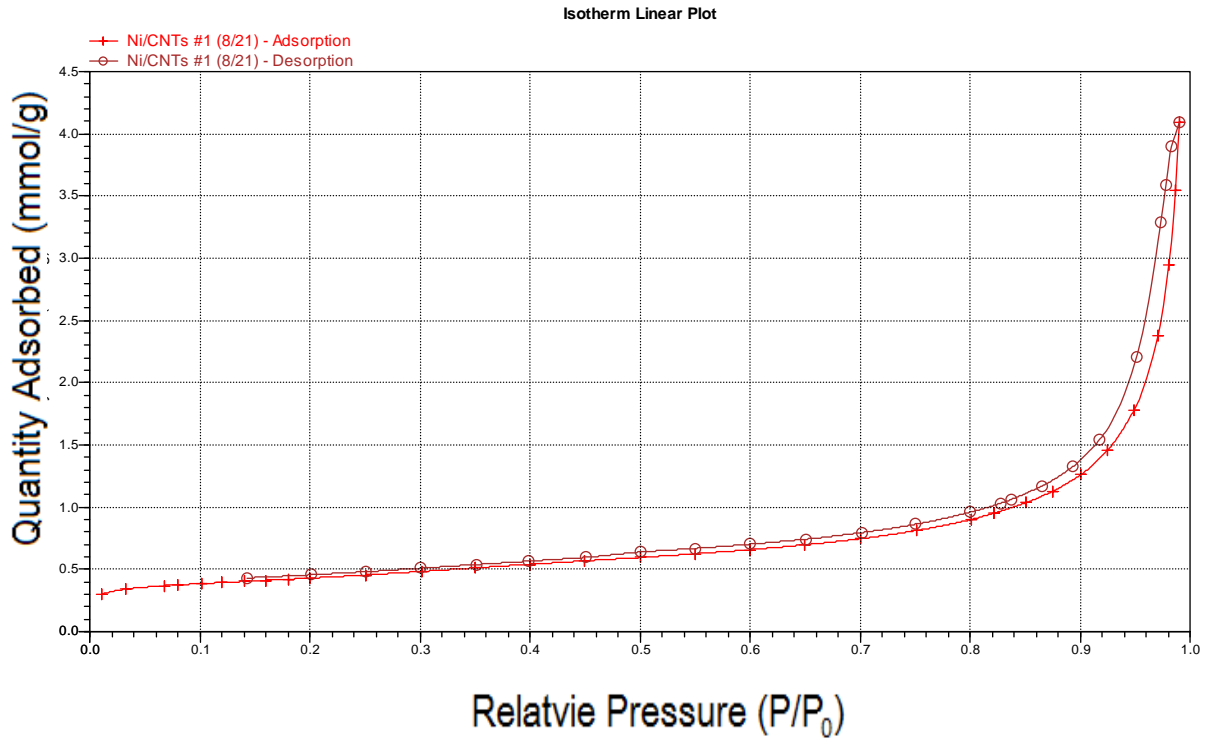


圖 3-1-7 4.4% Ni/MWCNTs 觸媒之(a)等溫吸附 - 脫附曲線

(b) 孔徑直徑分佈圖

(a)



(b)

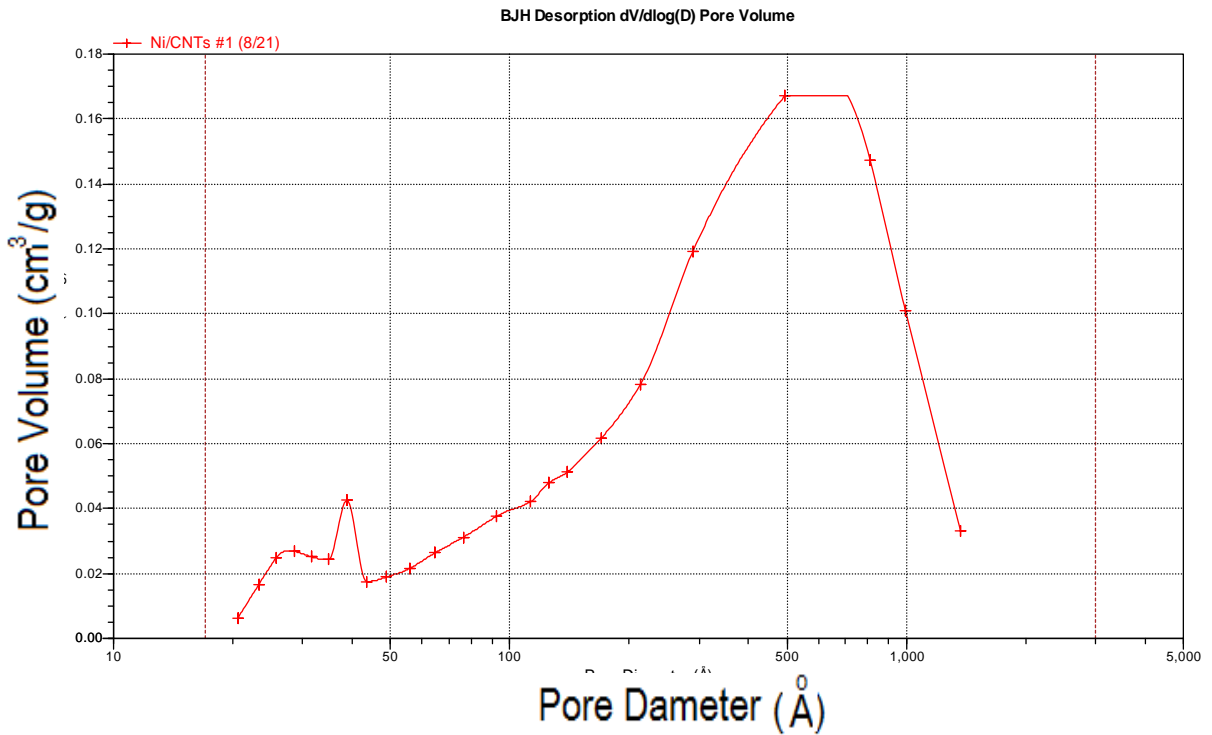
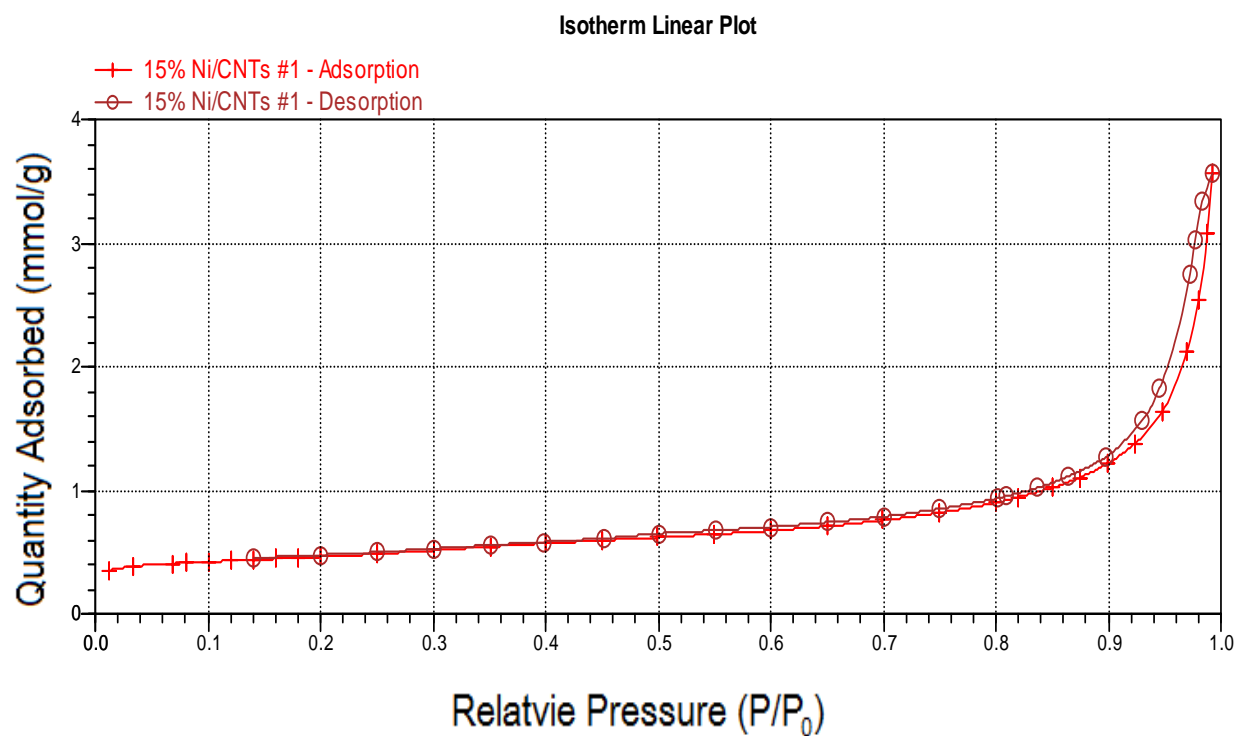


圖 3-1-8 8.8% Ni/MWCNTs 觸媒之(a)等溫吸附 - 脫附曲線

(b) 孔徑直徑分佈圖

(a)



(b)

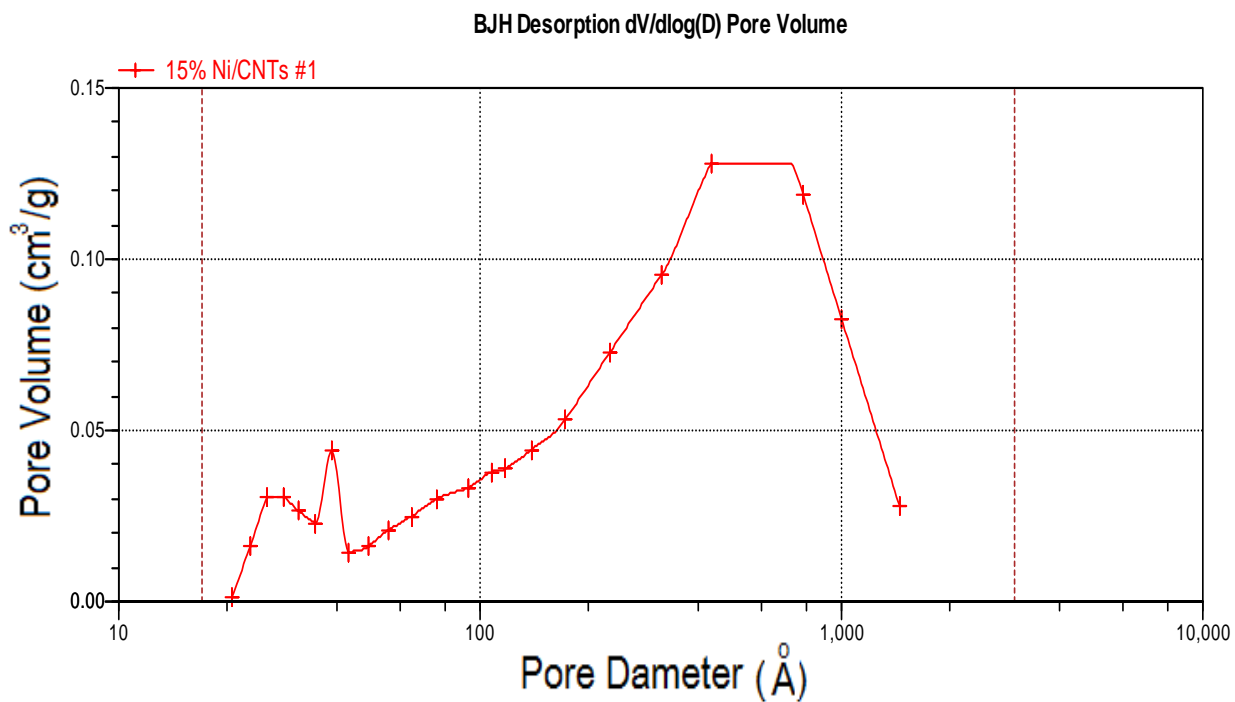
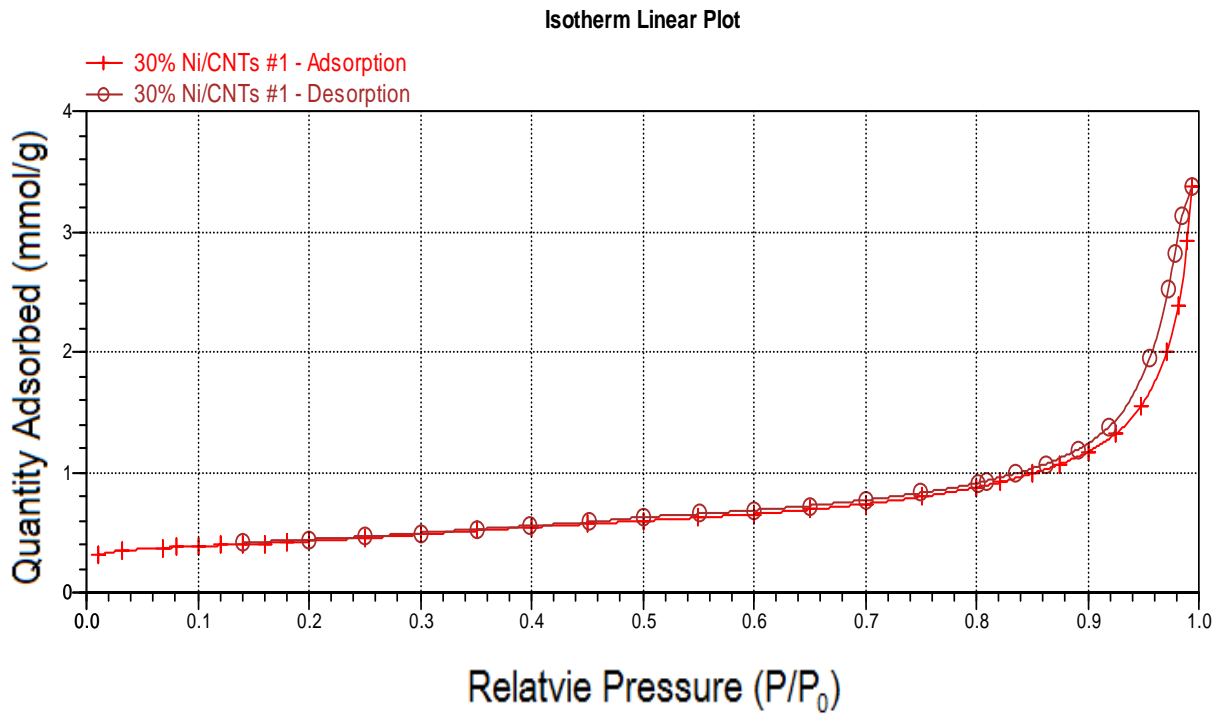


圖 3-1-9 15% Ni/MWCNTs 觸媒之(a)等溫吸附 - 脫附曲線

(b) 孔徑直徑分佈圖

(a)



(b)

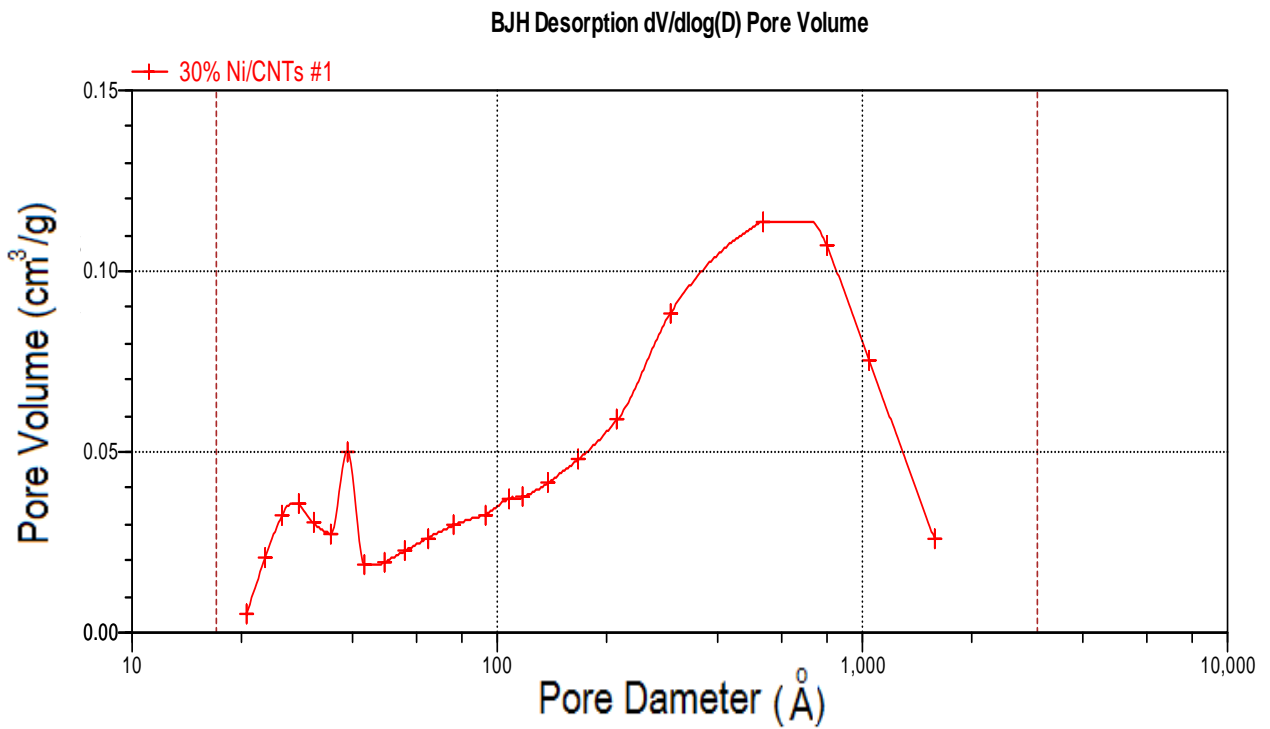


圖 3-1-10 30% Ni/MWCNTs 觸媒之(a)等溫吸附 - 脫附曲線

(b)孔徑直徑分佈圖

3.1.3 觸媒之熱穩定性

觸媒之熱穩定性關係到反應之狀態，一般常用於研究材料之耐熱程度的方法為熱重分析 (TGA)。由文獻可知碳管在升溫過程中穩定性優於活性碳，通常碳表面缺陷處越多或是碳材本身殘存之金屬物質越多，越是容易在空氣加熱下氣化 [36]。

圖 3-1-11 與圖 3-1-12 為酸處理前後的 MWCNTs 之 TG/DTA 圖譜，由這兩圖可以看出，隨著溫度的增加，在第一段水平線上取點可看到重量散失剩下 90.43 % 與 99.70 %，此部分屬水分之散失。接著在 663 °C 與 696 °C 有一放熱峰，可以看出酸處理後 MWCNTs 的熱穩定性較高，也顯示奈米碳管在此溫度下，會逐漸氣化而散失重量，如果溫度高達 700 °C 以上時，使碳材完全氣化成 CO 或 CO₂。而第二段水平線上取點下，可以看出這兩圖的重量散失下有些微的差異，在圖 3-1-11 的未酸處理前 MWCNTs 中，所殘存的重量散失有 17.30 %；而圖 3-1-12 酸處理後的 MWCNTs，所殘存的重量散失有 2.90 %，而這些殘存的量，可能是一些非結晶碳和殘留的金屬顆粒，或者製備碳管時還殘留在碳管內外的金屬催化劑。由這兩圖可知，經由酸處理後，可以除掉許多非結晶碳和殘留的金屬顆粒。

圖 3-1-13 至圖 3-1-16 分別為 4.4%、8.8%、15% 與 30% Ni/MWCNTs 之 TG/DTA 圖譜，可以看出負載 Ni 之後，催化了碳管氧化燃燒，使碳管的熱穩定性降低，原本圖 3-1-12 酸處理後的 MWCTs 有 696 °C 之

放熱峰，負載 Ni 之後的 MWCTs，耐熱溫度降低到 601~665°C 之間；而在熱重分析方面，在第一段水平線上取點的重量，如前題所提，是由碳管氣化所造成的重量散失。而在第二段水平線上取點的重量，可以看出隨鎳金屬含量增加，氣化後殘存之重量從 6.10 % 增加到 40.4 %，，可推測這部分所剩之物質為 NiO 和 Ni 金屬的產生。

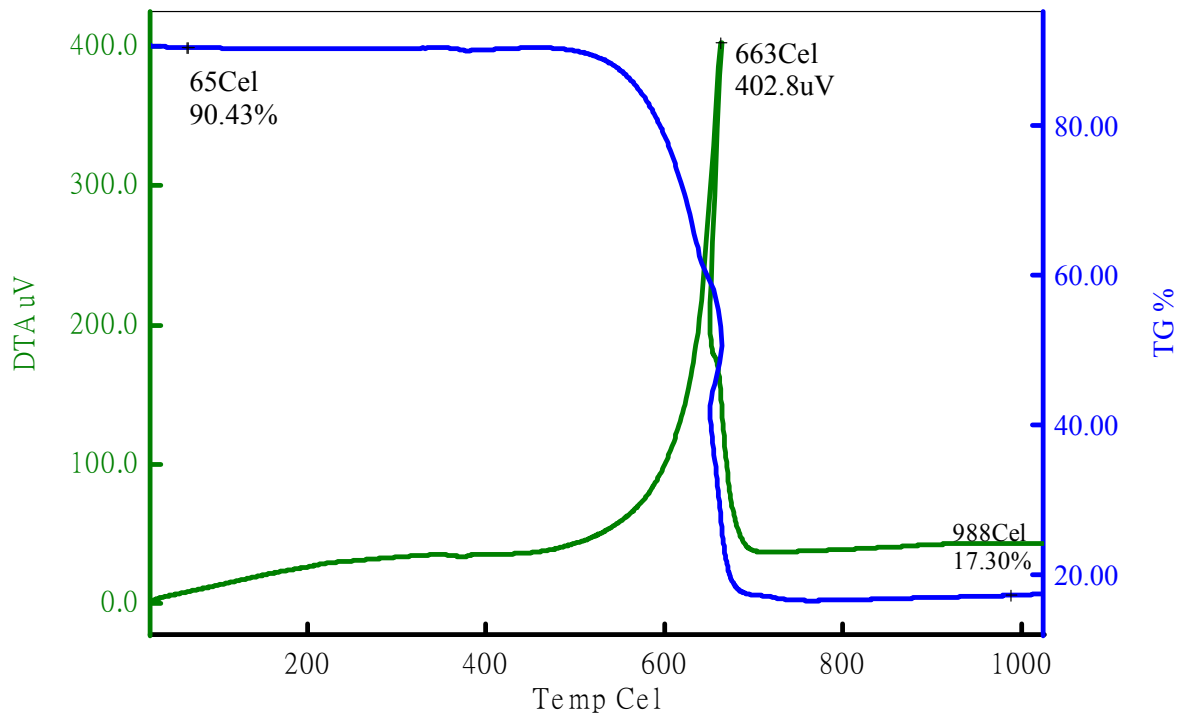


圖 3-1-11 未經酸處理 MWCNTs 之 TG/DTA 圖譜

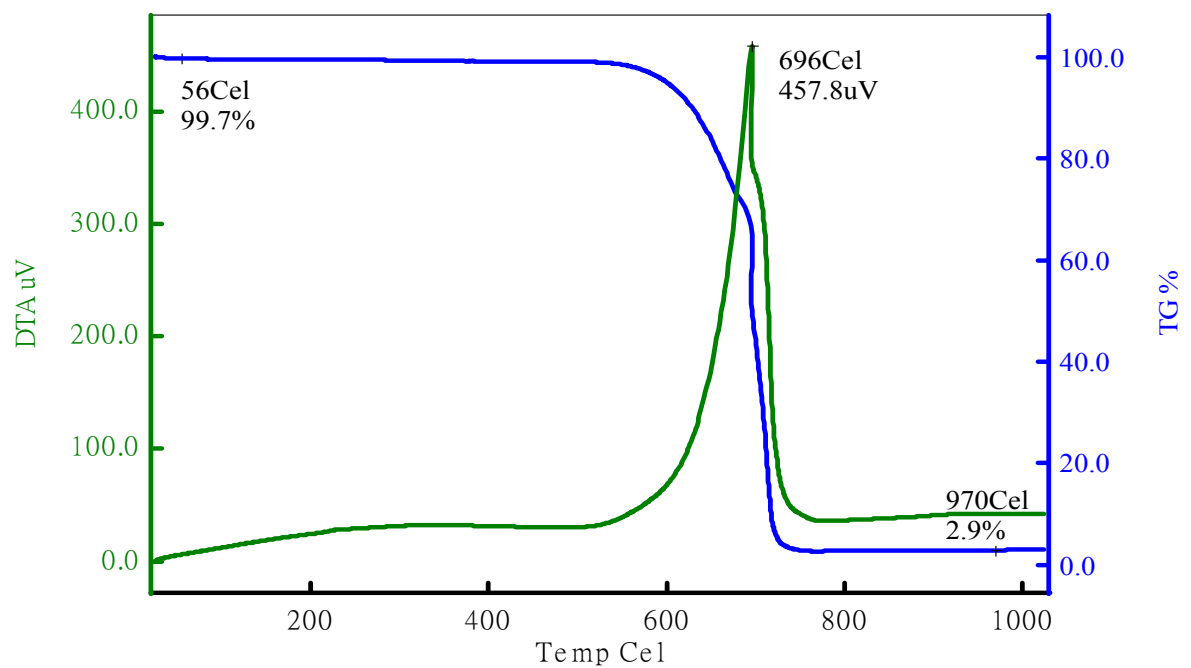


圖 3-1-12 酸處理後 MWCNTs 之 TG/DTA 圖譜

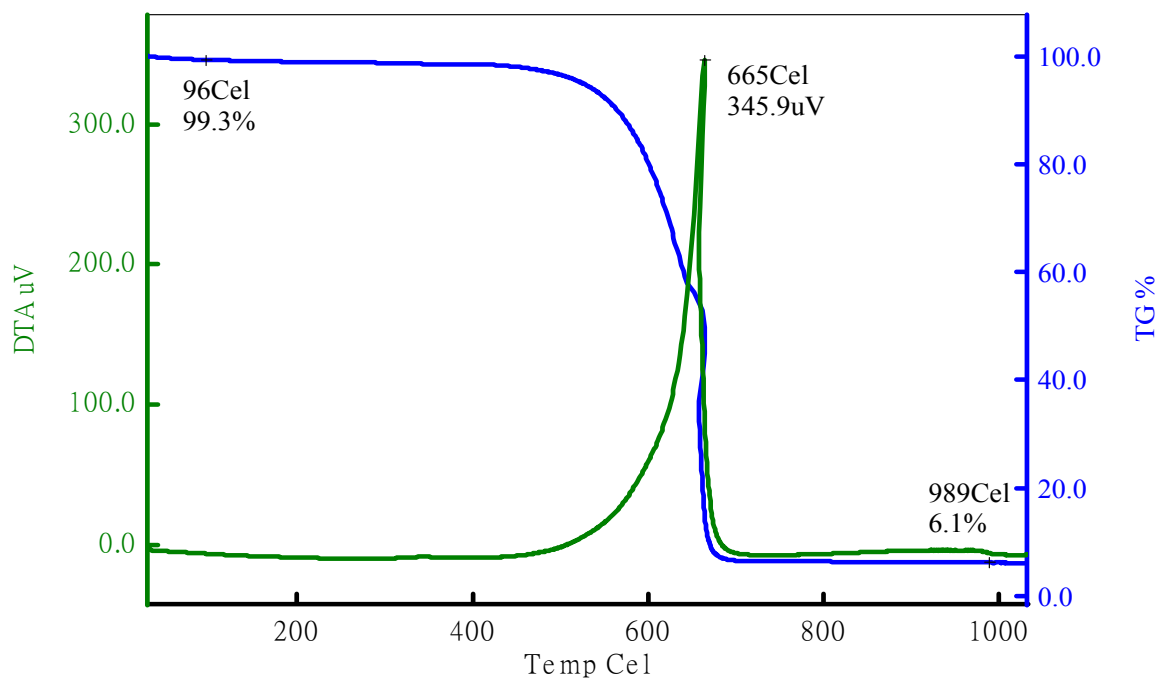


圖 3-1-13 4.4% Ni/MWCNTs 之 TG/DTA 圖譜

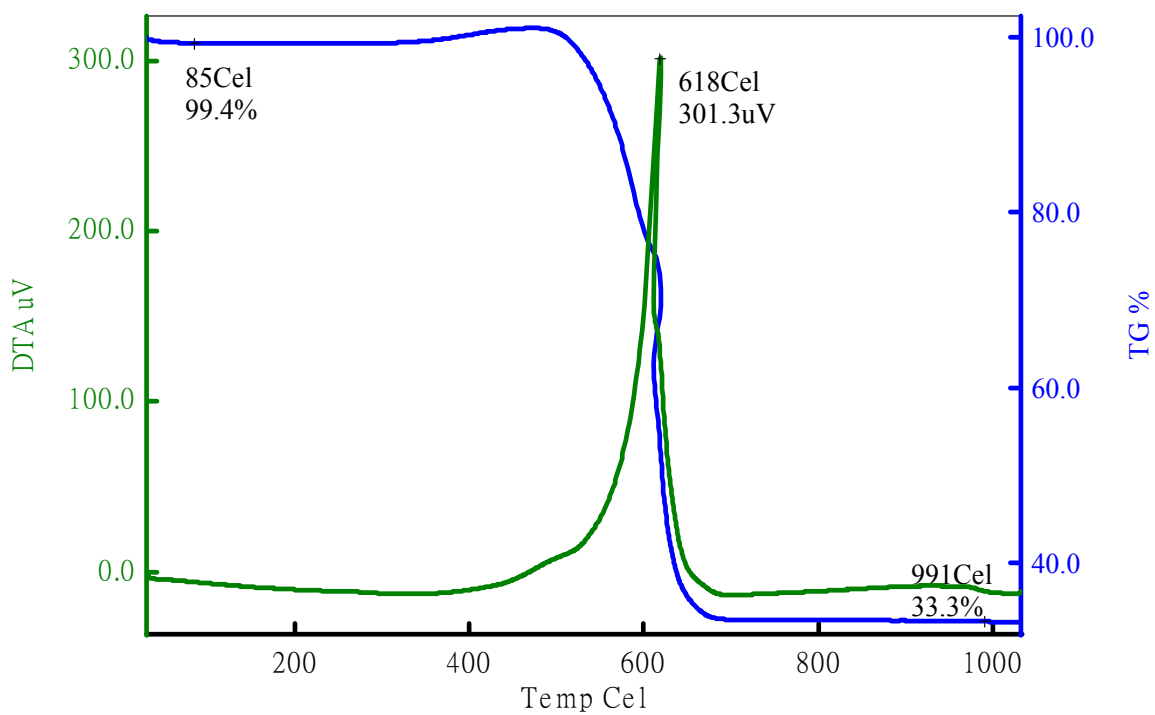


圖 3-1-14 8.8% Ni/MWCNTs 之 TG/DTA 圖譜

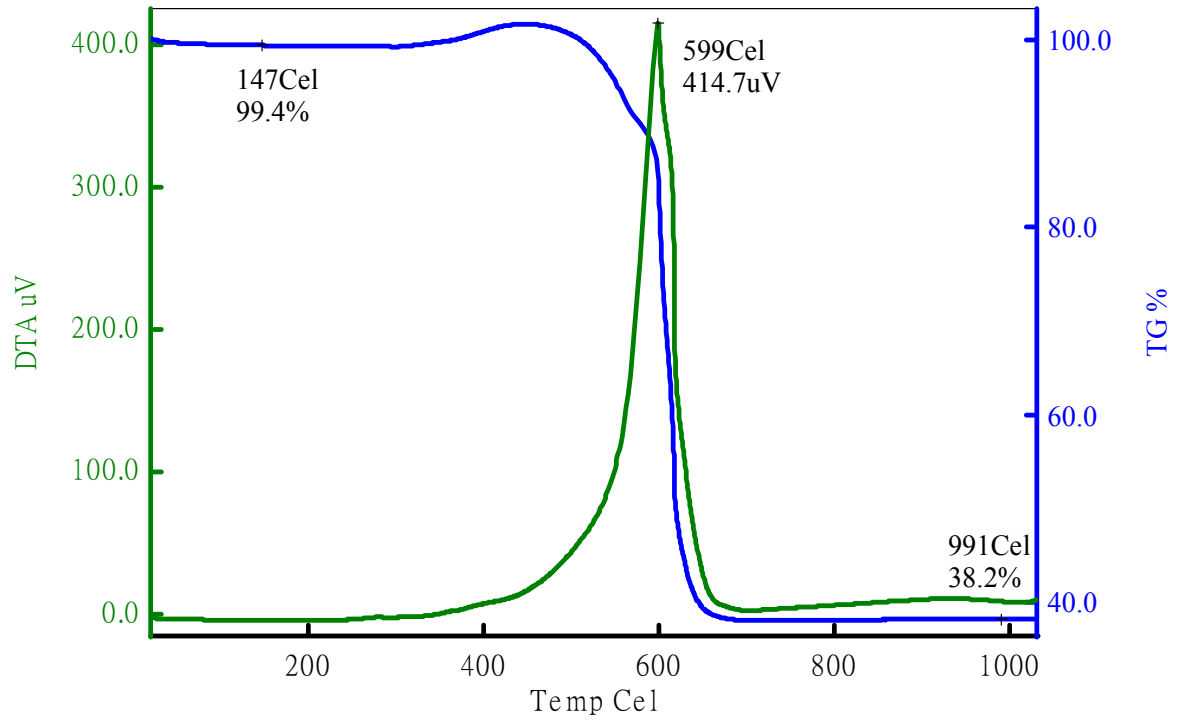


圖 3-1-15 15% Ni/MWCNTs 之 TG/DTA 圖譜

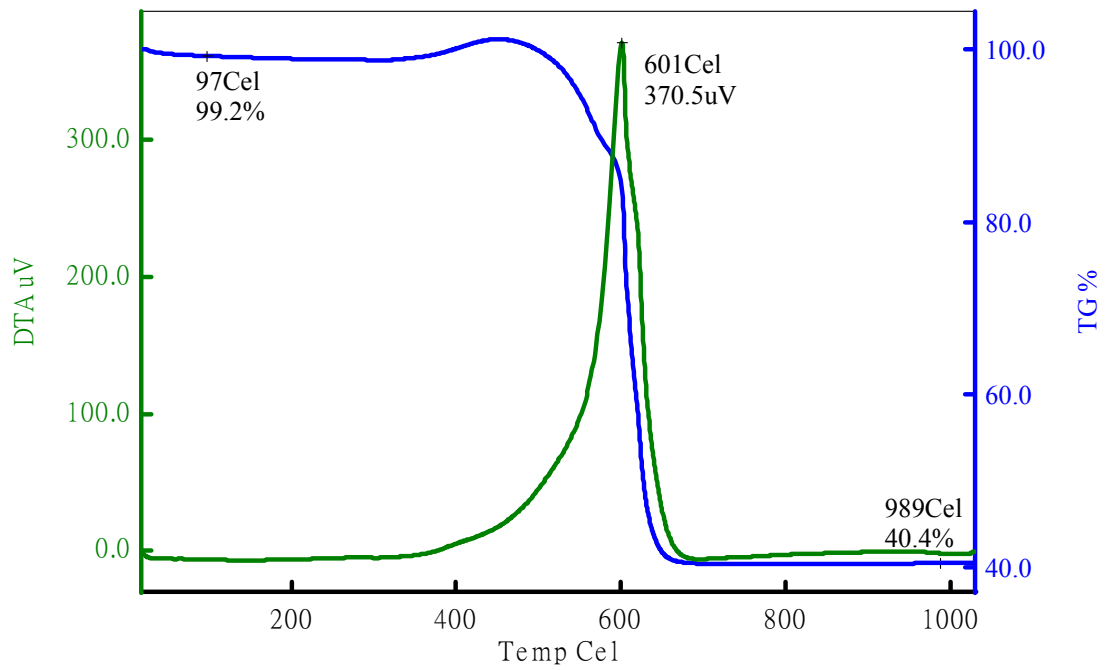


圖 3-1-16 30% Ni/MWCNTs 之 TG/DTA 圖譜

3.1.4 高解析度場發射掃描式電子顯微鏡影像

掃描式電子顯微鏡(SEM)的原理是利用電子束照射觸媒粉末，掃描時藉由高能的電子束和樣品表面作用，經由顯像管成像，進而觀察觸媒的表面型態。由於掃描方向與角度的不同而表現出不同區域的相對明亮度，因而顯現出樣品不平整的區域或凹痕，為觸媒表面特性提供良好的資訊，故由 SEM 的照片得知樣品的表面型態。

圖 3-1-17 與圖 3-1-18 為酸處理前後 MWCTs 在倍率 20000 與 50000 下所拍攝 SEM 圖，由這兩圖可看出碳管管徑大約在 60nm 左右，而未經過酸處理的 MWCNTs，呈現完整的管狀型態，但經過酸處理後的 MWCNTs，有部分些微的碳管與碳管間之聚集，是因為產生少量的 C-O-C、-OH、-COOH、-COO⁻ 等官能基團[37]，使奈米碳管間所受到氫鍵的影響較大；而本身奈米碳管之間也有凡得瓦力的存在，所以在未酸化的奈米碳管也會有聚集現象，不過碳管間聚集的情況較少，與其他文獻的結構相類似[38]。

圖 3-1-19 至圖 3-1-22 呈現 MWCNTs 負載不同比例 Ni 的 SEM 圖，由這些圖可以看出，比先前的 MWCNTs 表面要來的粗糙，而且呈現部分塊狀結晶，推測為 Ni 金屬的結晶顆粒。而在 15%與 30%的 Ni/MWCNTs 呈現塊狀結晶部分較多，也最為明顯。

表 3-2 由 XRD 與 SEM 鑑定所得之鎳金屬顆粒大小對照，XRD 是經由 Deby-Scherrer 公式($S = 0.89\lambda / \beta \cos\theta$ ；S 為顆粒大小、 λ 為波長、 β 為波鋒的半高寬)來計算出鎳金屬的顆粒大小，而 XRD 儀器波

長為 0.154 nm，可得到顆粒大小大致分布在 8~18nm 之間，而 SEM 所拍攝之顆粒約在 8-65 nm，由於負載較多的鎳金屬觸媒，容易產生較多的塊狀白點，不易區分內部中較小的顆粒，因此量測到的顆粒較大。經由表 3-2 結果，可以知道鎳金屬顆粒大小約在 8-65 nm 之間。

表 3-2 由 XRD 與 SEM 鑑定所得之金屬顆粒大小對照

觸媒種類	XRD			SEM
	米勒指數 (h k l)	2θ (degree)	半高寬 (radians)	Ni 顆粒 (nm)
4.4 % Ni/MWCNTs	(2 0 0)	51.6	0.0145	10.6
	(2 2 2)	77.5	0.0137	12.9
8.8 % Ni/MWCNTs	(2 0 0)	51.8	0.0128	12.0
	(2 2 2)	77.4	0.0101	17.6
15 % Ni/MWCNTs	(2 0 0)	51.8	0.0156	9.88
	(2 2 2)	77.5	0.0119	14.9
30 % Ni/MWCNTs	(2 0 0)	51.7	0.0131	11.7
	(2 2 2)	77.4	0.0102	17.4

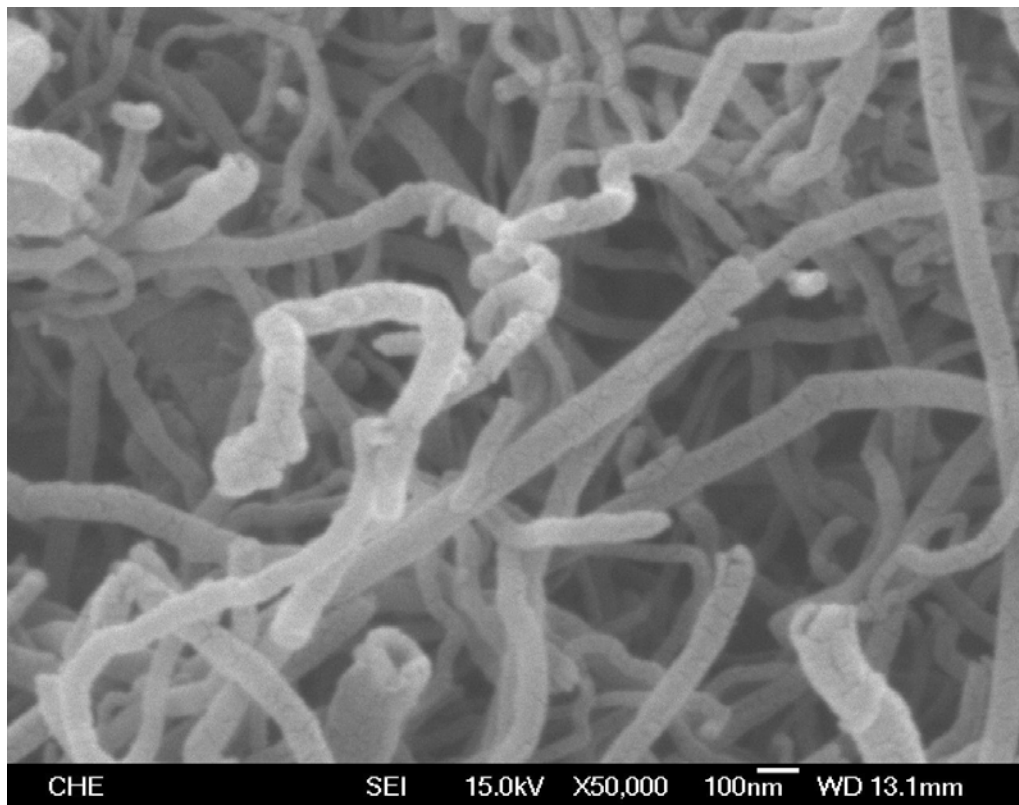


圖 3-1-17 未經酸處理 MWCNTs 之 SEM 圖譜

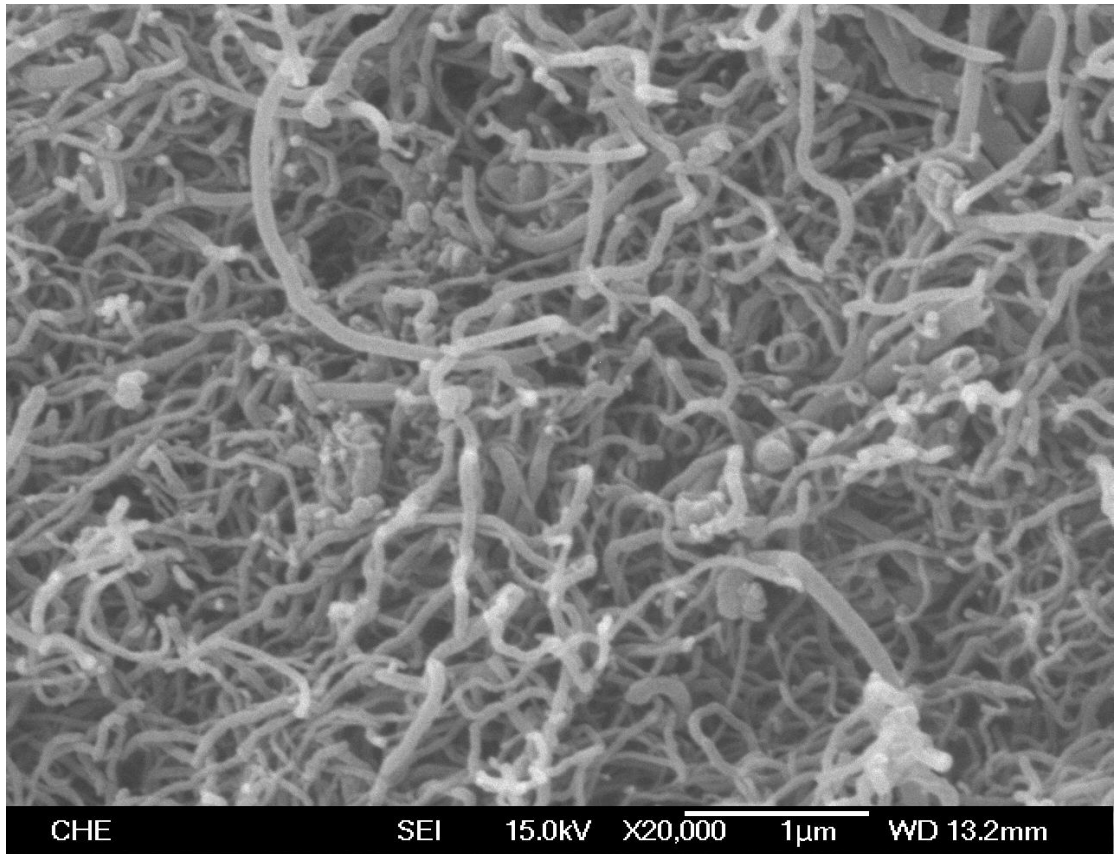


圖 3-1-18 酸處理後 MWCNTs 之 SEM 圖譜

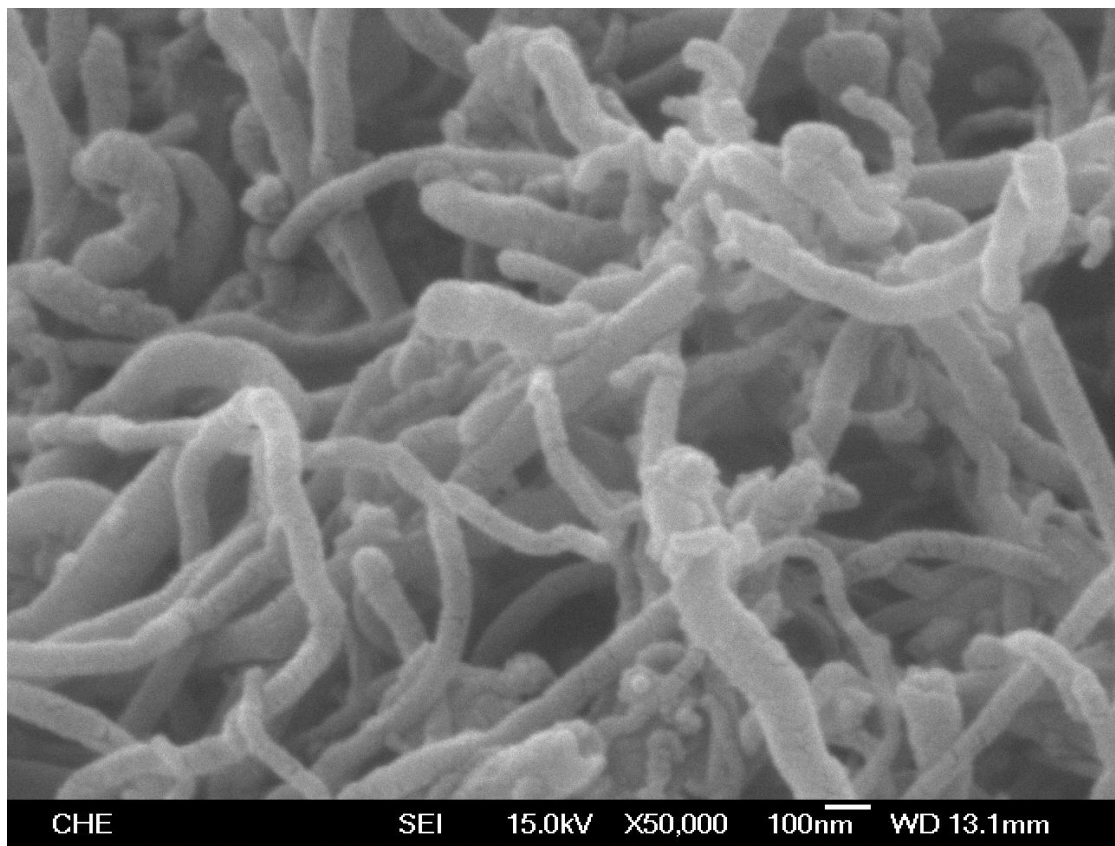
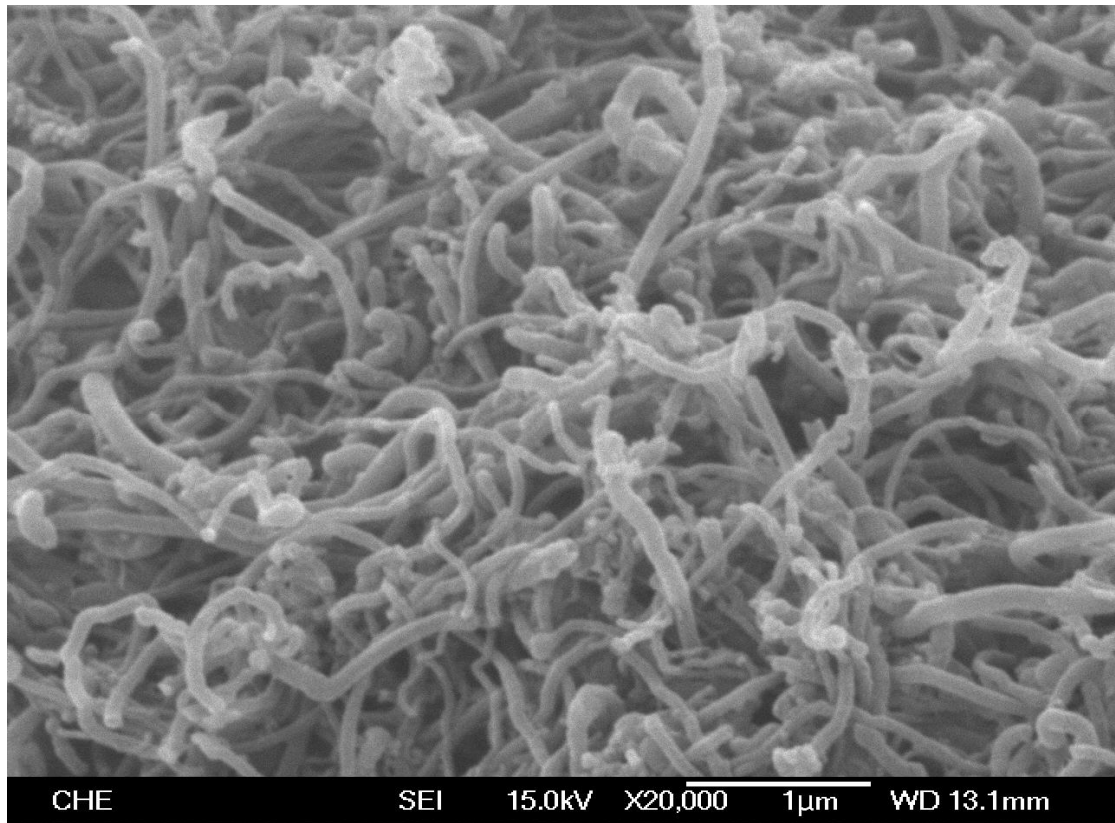


圖 3-1-19 4.4% Ni/MWCNTs 之 SEM 圖譜

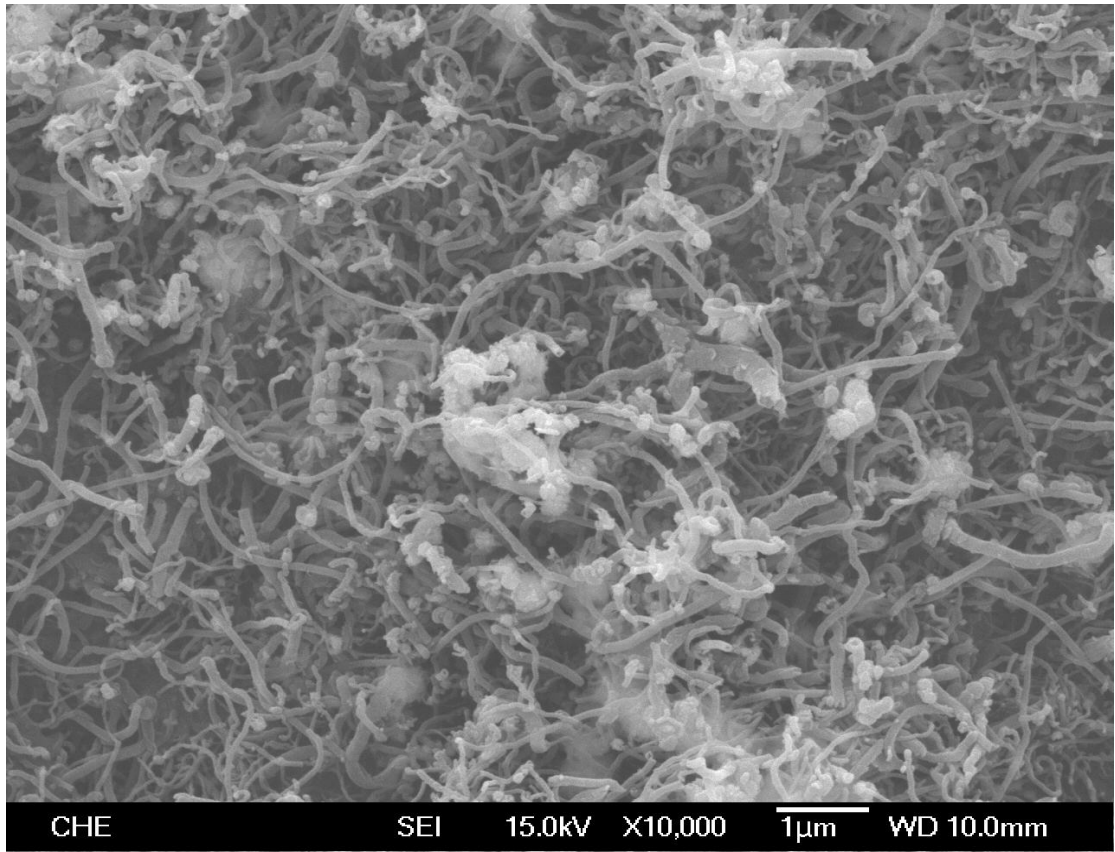


圖 3-1-20 8.8% Ni/MWCNTs 之 SEM 圖譜

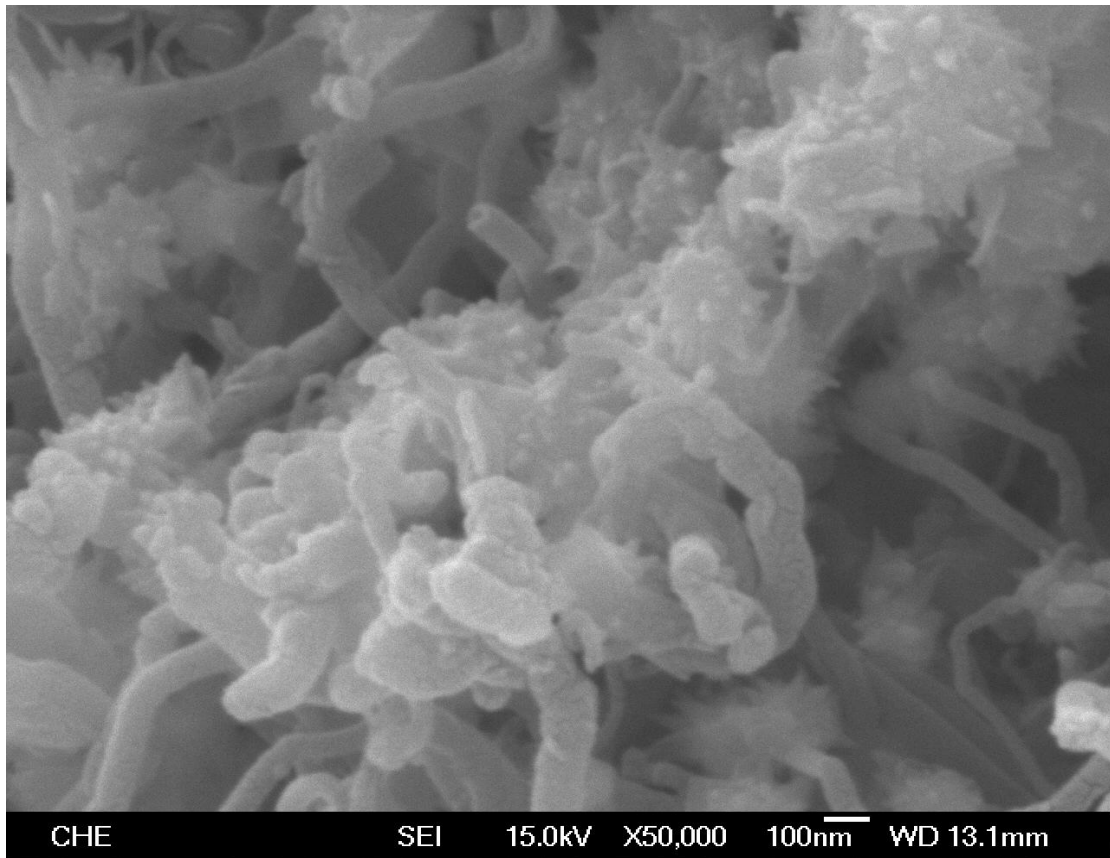
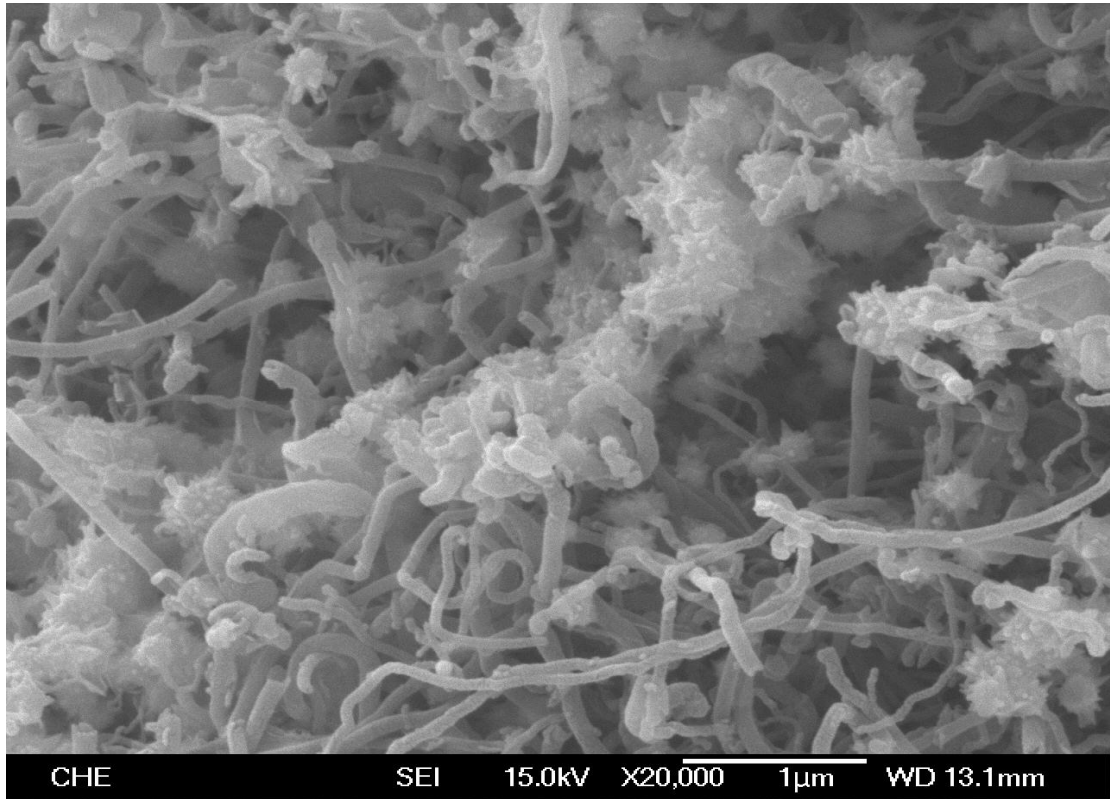


圖 3-1-21 15% Ni/MWCNTs 之 SEM 圖譜

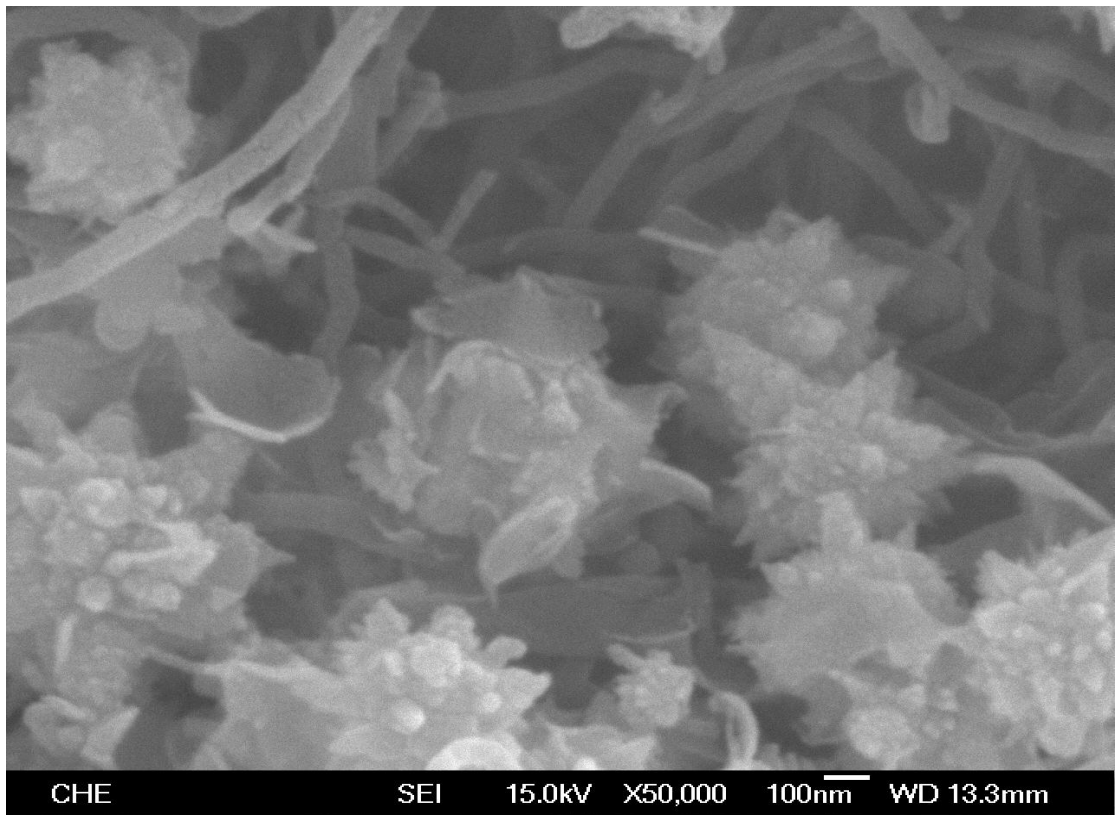
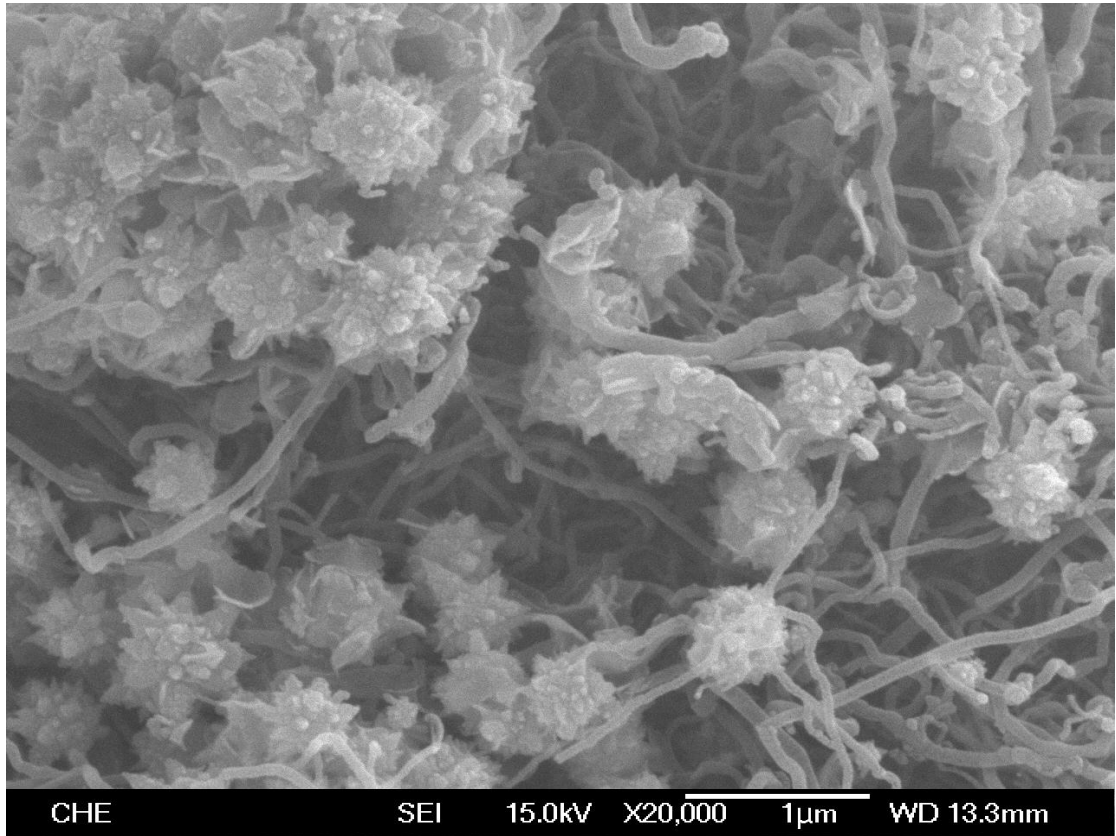
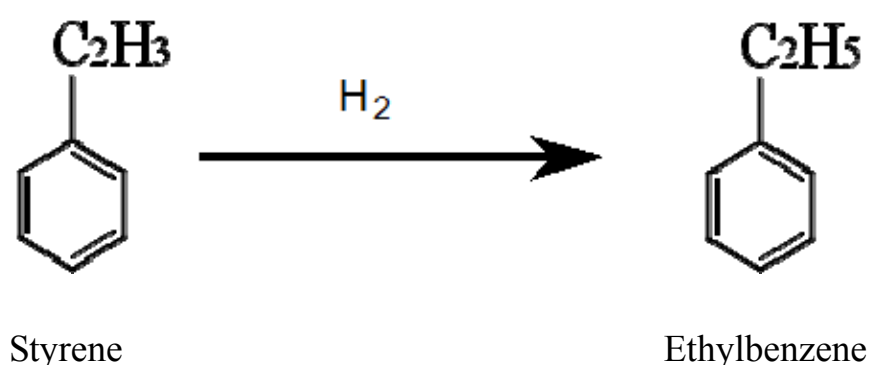


圖 3-1-22 30% Ni/MWCNTs 之 SEM 圖譜

3.2 苯乙烯在固定床流動反應器之氫化反應

本論文採用固定床反應器，於一大氣壓下進行苯乙烯的氫化反應，產物為乙苯(Ethylbenzene)。利用金屬含量、反應溫度、氫氣流速、接觸時間為變因，來探討對苯乙烯氫化反應之影響。

苯乙烯氫化反應方程式：



苯乙烯的轉化率跟產率的計算公式如下：

苯乙烯轉化率 (mol%) =

(消耗的苯乙烯莫耳數/進料的苯乙烯莫耳數)× 100%

乙苯產物的產率 (mol%) =

(乙苯莫耳數/進料的苯乙烯莫耳數)× 100%

可以經由圖 2-8 的反應物與產物之 GC 圖譜看出，只有苯乙烯與乙苯的特徵波峰，沒有其他產物的生成，所以產物的選擇率皆達到 100%，因而苯乙烯轉化率即為乙苯的產率。

3.2.1 反應溫度對苯乙烯氫化反應之影響

圖 3-2-1 為 8.8% Ni/MWCNTs 觸媒，在 1atm，W/F 為 0.384 g·h/mol，氫氣流速 21 ml/min，以及氫氣/苯乙烯莫耳比 2 的條件下，探討不同的反應溫度對催化反應之影響。在通入反應物苯乙烯以前，先通氫氣 30ml/min 於 400°C 持平兩小時，此步驟是將觸媒完全還原，再降回反應溫度進行反應。

由圖 3-2-1 中發現反應溫度在 130°C~170°C 時，隨著溫度的升高，苯乙烯的轉化率也跟著提高，而乙苯的選擇率皆為 100%，而觸媒的衰退情況則變化不大。在反應溫度 150°C，載流時間 = 15min 情況下，轉化率高達 80% 以上。通常在高溫下可提供分子足夠的動能，增加碰撞頻率，使反應物和觸媒表面之活性點出現更多的有效碰撞，克服能障，進而提高反應活性。而圖 3-2-1 的反應溫度對苯乙烯催化之影響，隨著溫度的升高，使轉化率有提高的趨勢。

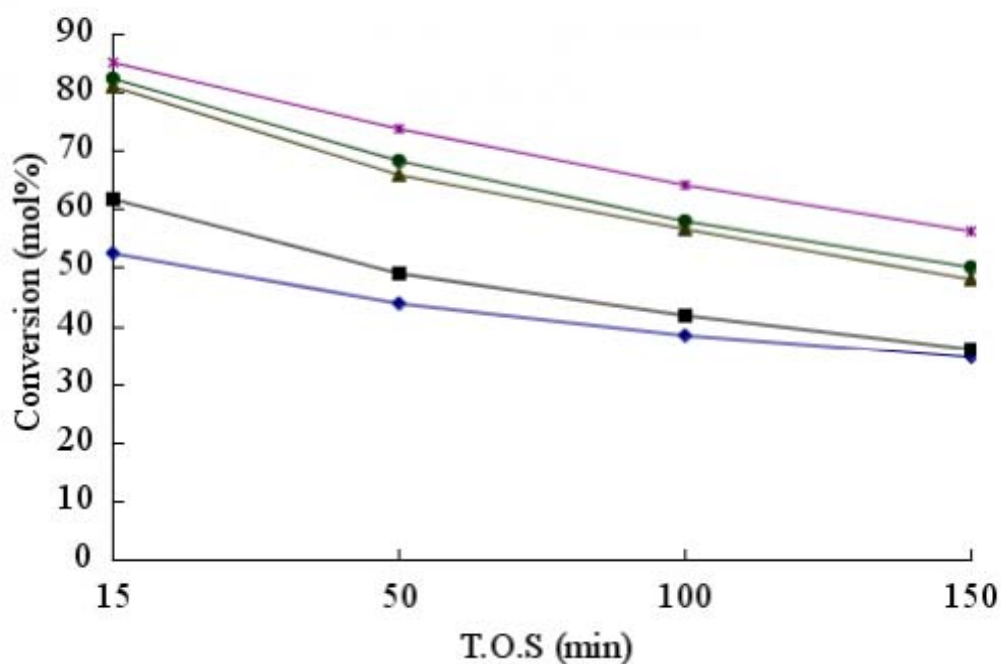


圖 3-2-1 反應溫度對苯乙烯轉化率的影響

反應條件：8.8% Ni/MWCNTs；W/F = 0.384 g·h/mol；1atm；

氫氣流速 = 21 ml/min；氫氣/苯乙烯莫耳比為 2。

反應溫度 130°C(◆)；140°C(■)；150°C(▲)；160°C(●)；170°C(*)

3.2.2 金屬含量對苯乙烯氫化反應之影響

利用負載不同 Ni 金屬百分比之觸媒在 140°C 進行催化反應，藉此獲知 Ni 金屬含量與催化結果的關係。

圖 3-2-2 顯示不同 Ni 金屬含量的 MWCNTs 之催化結果，可以看出一系列的觸媒皆有明顯衰退情形。從 Ni 金屬含量 4.4% 增加至 8.8% 時，轉化率增加許多；而 Ni 金屬含量再增加至 15% 與 30% 時，轉化率有下降的情況，原因可從先前 SEM 圖看出 15% 與 30% 的

Ni/MWCNTs 有團聚結晶情形較多，降低催化效果，因而 8.8% 的 Ni/MWCNTs 具有最佳的轉化率。

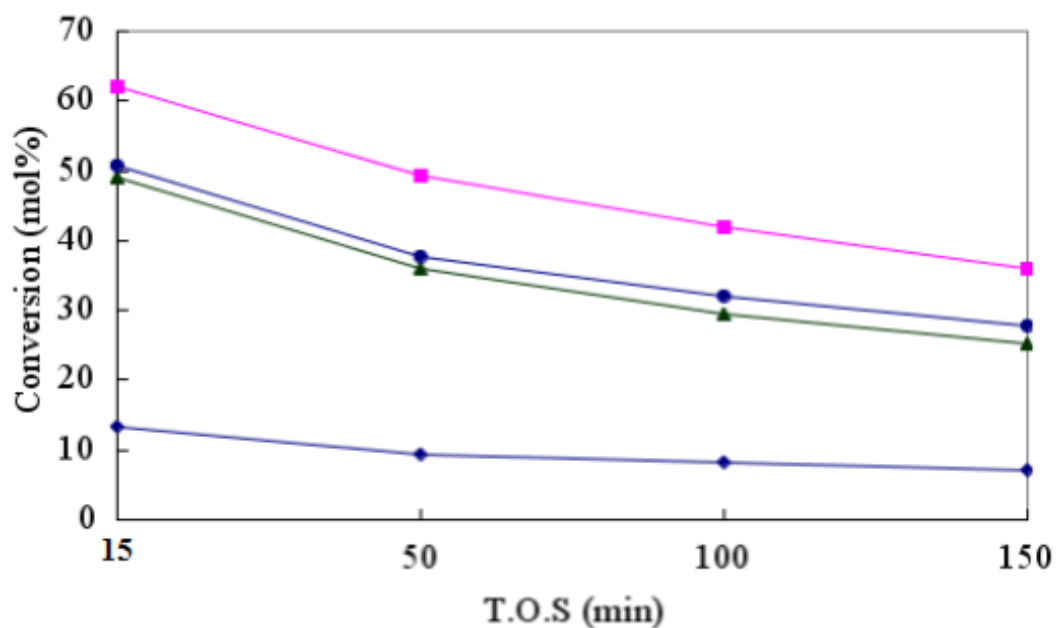


圖 3-2-2 金屬含量對苯乙烯轉化率的影響

反應條件：1atm；140°C；W/F = 0.384 g·h/mol；氫氣流速 =

21 ml/min；氫氣/苯乙烯莫耳比為 2。

4.4% Ni/MWCNTs(◆)；8.8% Ni/MWCNTs(■)；15% Ni/MWCNTs

(●)；30% Ni/MWCNTs(▲)

3.2.3 接觸時間對苯乙烯氫化反應之影響

圖 3-2-3 8.8% Ni/MWCNTs 觸媒，在 1atm，反應溫度 140°C，氫氣流速 21 ml/min，氫氣/苯乙烯莫耳比為 2 條件下，顯示接觸時間

(W/F)對催化反應之影響。圖中可明顯看出隨著接觸時間(W/F)變大，轉化率從 62 %提高到 87%。

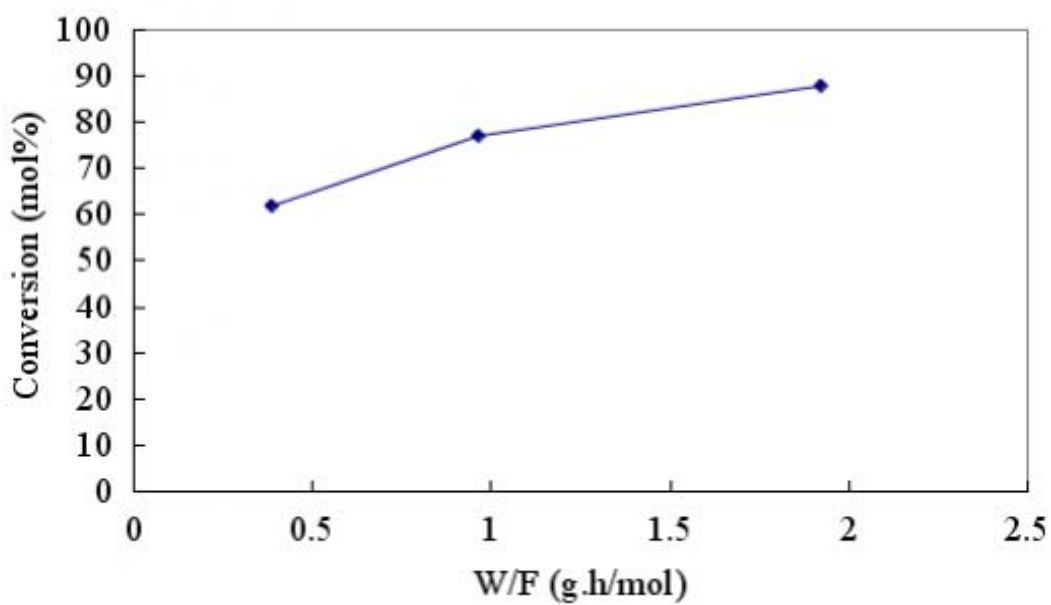


圖 3-2-3 接觸時間對苯乙烯轉化率的影響

反應條件：8.8% Ni/MWCNTs；140°C；1atm；T.O.S = 15 min；

氫氣流速= 21 ml/min；氫氣/苯乙烯莫耳比為 2。

3.2.4 氫氣流速對苯乙烯氫化反應之影響

使用 8.8% Ni/MWCNTs 觸媒，在反應溫度 140°C，接觸時間(W/F) 0.384 g·h/mol 的條件下，探討氫氣流速對苯乙烯氫化反應之影響，如圖 3-2-4 所示發現隨著氫氣流速的增加，苯乙烯的轉化率也跟著提高，不過轉化率提高幅度不大，除了氫氣流速 10.5 ml/min 提高到 21 ml/min 之間有明顯上升外，而在氫氣流速 21 ml/min 至 42 ml/min 的

轉化率只有 60%~70%之間。可見氫氣流速的改變，亦即氫氣/苯乙烯莫耳比大於 2 時，對苯乙烯轉化率的影響不大。

鎳金屬本身在表面上容易吸附與解離的作用，所以氫氣會被鎳金屬進行表面吸附，然後產生解離作用，最後以氫原子的型態遷移到 MWCNTs 身上，即產生這種氫溢流現象(spillover)[39]，這種吸附情況容易使氫氣吸附越多，形成活性氫也就越多，產生局部的高度分壓。通常壓力越高，觸媒對物質的催化活性越好，所以對常壓下的苯乙烯氫化反應上，使苯乙烯的轉化率也會有所提升。

由於 Ni/MWCNTs 產生氫溢流現象的情況，如果氫氣流速變慢，產生局部的高度分壓也就越低，相對的苯乙烯轉化率也會隨之降低，所以氫氣流速的快慢會對苯乙烯的催化反應有所影響。

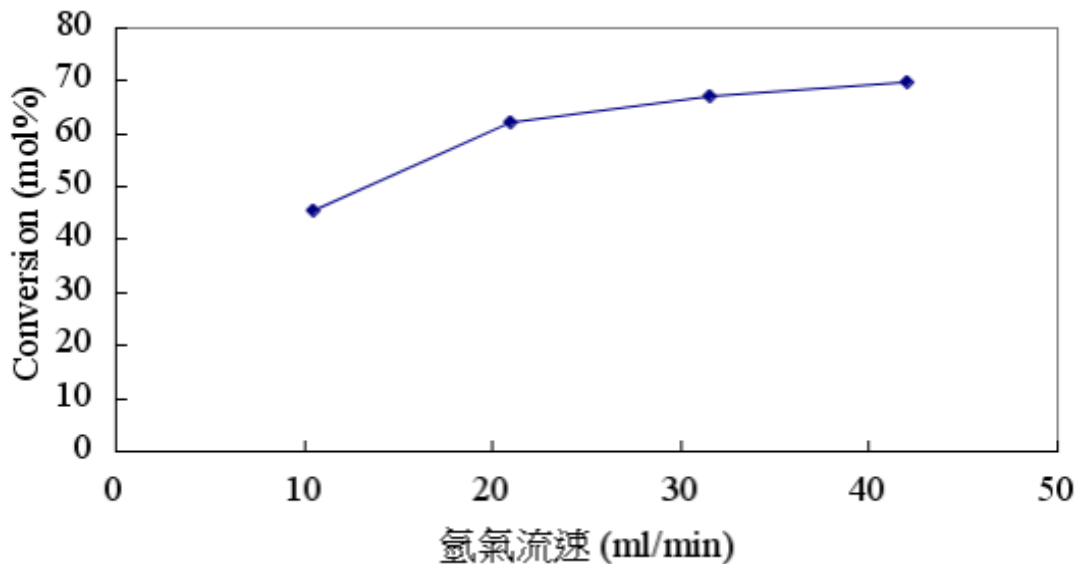
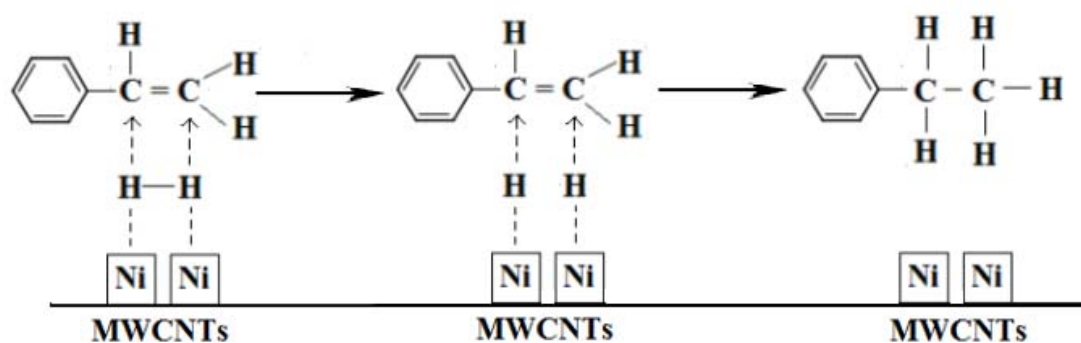


圖 3-2-4 氫氣流速對苯乙烯轉化率的影響

反應條件：8.8% Ni/MWCNTs；1atm；140°C；T.O.S = 15 min；W/F = 0.384 g·h/mol。

先前提到鎳金屬容易吸附氫氣，產生許多氫原子，所以在苯乙烯上的碳-碳雙鍵上(C=C)的兩端原子同時吸附氫原子，使 C=C 原子間的 π 鍵的鍵能逐漸削弱，反之碳上吸附氫原子越多，形成碳氫之間 (C-H) 的 σ 鍵，使 σ 鍵能逐漸增強，最後從觸媒上進行表面脫附，形成碳-碳單鍵。而苯環本身是屬於穩定的型態，所以在苯環 C=C 雙鍵上不易與氫氣發生反應，所以在苯乙烯在氫化反應中，會形成乙苯的型態 [40]。

苯乙烯的碳-碳雙鍵上氫化反應：



(C=C 的 π 鍵逐漸減弱) (氫氣分解成氫原子) (C-H 的 σ 鍵已經形成)

第四章 結 論

1. MWCNTs 經由酸處理後，可除掉一些非結晶碳和殘留的金屬顆粒，生成較純的 MWCNTs。其比表面積明顯大於未經酸處理的 MWCNTs。
2. MWCNTs 經由酸處理後，有部分的碳管與碳管間之聚集，因而改變部分的奈米碳管之形貌結構。
3. 根據 XRD、TGA 和 SEM 的測定，可知鎳金屬確實負載於 MWCNTs 上，且呈現部分塊狀結晶。
4. 當反應溫度在 130°C~170°C 時，隨著溫度的升高，苯乙烯的轉化率也跟著提高，而乙苯選擇率皆為 100%。
5. 進行苯乙烯氫化反應時，隨著觸媒之鎳金屬比例增加至 8.8 wt% 時，發現轉化率最大，由於 Ni 金屬含量高於 8.8 wt% 比例的 Ni/MWCNTs 呈現明顯的團聚結晶，導致催化效果下降，因此 8.8% 的 Ni/MWCNTs 具有最佳的催化活性。
6. Ni/MWCNTs 對苯乙烯的氫化反應，改變氫氣流速，當氫氣/苯乙烯莫耳比大於 2 時，對催化效果的影響不顯著。

參考文獻

1. T. Jiang, Y. Wang, J. Yeh, Z. Fan, E. Polym. J. 41 (2005) 459.
2. 廖舜宇，東海大學應用化學研究所碩士論文，2009.
3. 伊邦躍，奈米時代，五南出版社，2002.
4. S. Iijima, Nature 354 (1991) 56.
5. C. Wang, Z.-X. Guo, S. Fua, W. Wu, D. Zhu, Prog. Polym. Sci. 29 (2004) 1079.
6. C. Li, T.-W. Chou, Comp. Sci. Technol. 63 (2003) 1517
7. 郭文雄，逢甲大學航太與系統工程學系碩士論文，2008.
8. 劉士瑜，國立雲林科技大學電子工程研究所碩士論文，2004.
9. K. Jurewicz, K. Babe, R. Pietrzak, Carbon 44 (2006) 2368.
10. C.-H. Chena, C.-C. Huangb, Int. J. Hydrogen Energy 32 (2007) 237.
11. H. Dai, A. G. Rinzer, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert, R. E. Smalley, Chem. Phys. Lett. 260 (1996) 471.
12. 劉俊佑，國立雲林科技大學電子與資訊工程研究所碩士論文，2003.
13. R. S. Wagner, W. C. Ellis, Appl. Phys. Lett. 4 (1964) 89.
14. N. M. Rodriguez, J. Mater. Res. 8 (1993) 3233 .
15. R. H. Baughman, A. A. Zakhidov, W. A. Heer, Science 297 (2002) 787.
16. 葉鴻彥，大同大學材料工程研究所碩士論文，2007.

17. T. Ebbesen, W. Wetting, J. Phys. Chem. Solids 57 (1996) 951.
18. L. M. Ang, T. S. A. Hor, G. Q. Xu, Carbon 38 (2000) 363.
19. T. Hou, L. Yuan, T. Ye, L. Gong, J. Tu, M. Yamamoto, Y. Torimoto, Q. Li, Int. J. Hydrogen Energy 34 (2009) 9095.
20. 宋維君，燃料化學學報，2007年12月，第6期，763頁。
21. Y. Tang, D. Yang, F. Qin, J. Hu, C. Wang, H. Xu, J. Solid State Chem. 182 (2009) 2279
22. H. Yang, S. Song, R. Rao, X. Wang, Q. Yu, A. Zhang, J. Mol. Catal. A : Chem. 323 (2010) 33.
23. 王雪濤，余林，彭蘭喬，孫明，許潔瑜，余倩，余堅，功能材料，2008年，第3期，519頁。
24. M. Hofman, L. Wachowski, React. Kinet. Catal. Lett. 92 (2007) 355.
25. R. Adnan, N. A. Razana, I. A. Rahman, M. A. Farrukh, J. Chin. Chem. Soc. 57 (2010) 222.
26. H. C. Brown, C. A. Brown, J. Am. Chem. Soc. 85 (1963) 1003.
27. C. L. Thomas, "Catalytic Processes and Proven Catalysts" Academic Press, London 1970.
28. 范崇政，吳佑實，張庶元，中國科學技術大學學報，1995年，第25期，500頁。
29. H. Liu, G. Cheng, R. Zheng, Y. Zhao, C. Liang, J. Mol. Catal. A : Chem. 230 (2005) 17.

30. 陳力俊，"材料電子顯微鏡"，精密儀器發展中心，台北，1999.
31. 邱志鴻，東海大學應用化學研究所碩士論文，2006.
32. 黃靖傑，東海大學應用化學研究所碩士論文，2010.
33. K. Ding, G. Yang, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 2319.
34. X. Zhang, W. Jiang, D. Song, J. Liu, F. Li, *Mater. Lett.* 62 (2008) 2343.
35. 吳榮宗，"工業觸媒概論"，黎明書局，新竹，1989.
36. P. Serp, M. Corrias, P. Kalck, *Appl. Catal. A* 253 (2003) 337.
37. 王育洋，東海大學應用化學研究所碩士論文，2010.
38. Q. Jiang, M. Z. Qu, G. M. Zhou, B. L. Zhang, Z. L. Yu, *Mater. Lett.* 57 (2002) 988.
39. 廖曉寧，胡長元，李風儀，*化工新型材料*，2006年9月，第9期，40頁.
40. 吳纓，葛修濤，焦健，肖建平，范崇正，*中國科學技術大學學報*，2006年8月，第4期，500頁.

附錄

催化反應之實驗數據

苯乙烯在固定床流動反應器之氫化反應

1. 反應溫度對苯乙烯氫化反應之影響
2. 鎳金屬含量對苯乙烯氫化反應之影響
3. 接觸時間對苯乙烯氫化反應之影響
4. 氫氣流速對苯乙烯氫化反應之影響

苯乙烯在固定床流動反應器之氫化反應

1. 反應溫度對苯乙烯氫化反應之影響

反應物：苯乙烯		觸媒重量：0.01g
觸媒種類：8.8%Ni/MWCNTs		接觸時間：0.384 g· h/mol
反應溫度：130°C		氫氣流速：21ml/min
收集方式：液針收集		
載流時間 (min)	轉化率 (mol%)	產率 (mol%)
15	52.5	52.5
45	43.8	43.8
90	38.5	38.5
150	34.8	34.8

反應物：苯乙烯		觸媒重量：0.01g
觸媒種類：8.8%Ni/MWCNTs		接觸時間：0.384 g· h/mol
反應溫度：140°C		氫氣流速：21ml/min
收集方式：液針收集		
載流時間 (min)	轉化率 (mol%)	產率 (mol%)
15	62.0	62.0
45	49.2	49.2
90	42.0	42.0
150	35.9	35.9

反應物：苯乙烯		觸媒重量：0.01g
觸媒種類：8.8%Ni/MWCNTs		接觸時間：0.384 g· h/mol

反應溫度：150°C		氫氣流速：21ml/min
收集方式：液針收集		
載流時間 (min)	轉化率 (mol%)	產率 (mol%)
15	81.0	81.0
45	66.0	66.0
90	56.7	56.7
150	48.1	48.1

反應物：苯乙烯		觸媒重量：0.01g
觸媒種類：8.8%Ni/MWCNTs		接觸時間：0.384 g· h/mol
反應溫度：160°C		氫氣流速：21ml/min
收集方式：液針收集		
載流時間 (min)	轉化率 (mol%)	產率 (mol%)
15	82.3	82.3
45	68.2	68.2
90	58.0	58.0
150	50.3	50.3

反應物：苯乙烯		觸媒重量：0.01g
觸媒種類：8.8%Ni/MWCNTs		接觸時間：0.384 g· h/mol

反應溫度：170°C		氫氣流速：21ml/min
收集方式：液針收集		
載流時間 (min)	轉化率 (mol%)	產率 (mol%)
15	85.2	85.2
45	73.7	73.7
90	64.4	64.4
150	56.5	56.5

2. 鎳金屬含量對苯乙烯氫化反應之影響

反應物：苯乙烯		觸媒重量：0.01g
觸媒種類：4.4%Ni/MWCNTs		接觸時間：0.384 g· h/mol
反應溫度：140°C		氫氣流速：21ml/min
收集方式：液針收集		
載流時間 (min)	轉化率 (mol%)	產率 (mol%)
15	13.2	13.2
45	9.28	9.28
90	8.11	8.11
150	7.13	7.13

反應物：苯乙烯		觸媒重量：0.01g
觸媒種類：8.8%Ni/MWCNTs		接觸時間：0.384 g· h/mol

反應溫度：140°C		氫氣流速：21ml/min
收集方式：液針收集		
載流時間 (min)	轉化率 (mol%)	產率 (mol%)
15	62.0	62.0
45	49.2	49.2
90	42.0	42.0
150	35.9	35.9

反應物：苯乙烯		觸媒重量：0.01g
觸媒種類：15%Ni/MWCNTs		接觸時間：0.384 g· h/mol
反應溫度：140°C		氫氣流速：21ml/min
收集方式：液針收集		
載流時間 (min)	轉化率 (mol%)	產率 (mol%)
15	49.1	49.1
45	35.9	35.9
90	29.5	29.5
150	25.1	25.1

反應物：苯乙烯		觸媒重量：0.01g
觸媒種類：30%Ni/MWCNTs		接觸時間：0.384 g· h/mol

反應溫度：140°C		氫氣流速：21ml/min
收集方式：液針收集		
載流時間 (min)	轉化率 (mol%)	產率 (mol%)
15	50.7	50.7
45	37.6	37.6
90	32.1	32.1
150	27.9	27.9

3. 接觸時間對苯乙烯氫化反應之影響

反應物：苯乙烯		觸媒重量：0.01g
觸媒種類：8.8%Ni/MWCNTs		接觸時間：0.384g· h/mol
反應溫度：140°C		氫氣流速：21ml/min
收集方式：液針收集		
載流時間 (min)	轉化率 (mol%)	產率 (mol%)
15	62.0	62.0
45	49.2	49.2
90	42.0	42.0
150	35.9	35.9

反應物：苯乙烯		觸媒重量：0.025g
觸媒種類：8.8%Ni/MWCNTs		接觸時間：0.962 g· h/mol

反應溫度：140°C		氫氣流速：21ml/min
收集方式：液針收集		
載流時間 (min)	轉化率 (mol%)	產率 (mol%)
15	77.1	77.1
45	69.1	69.1
90	64.2	64.2
150	60.2	60.2

反應物：苯乙烯		觸媒重量：0.05g
觸媒種類：8.8%Ni/MWCNTs		接觸時間：1.92 g· h/mol
反應溫度：140°C		氫氣流速：21ml/min
收集方式：液針收集		
載流時間 (min)	轉化率 (mol%)	產率 (mol%)
15	87.9	87.9
45	78.8	78.8
90	73.1	73.1
150	69.9	69.9

4. 氫氣流速對苯乙烯氫化反應之影響

反應物：苯乙烯		觸媒重量：0.01g
觸媒種類：8.8%Ni/MWCNTs		接觸時間：0.384g· h/mol
反應溫度：140°C		氫氣流速：10.5ml/min
收集方式：液針收集		
載流時間 (min)	轉化率 (mol%)	產率 (mol%)
15	45.5	45.5
45	42.5	42.5
90	35.2	35.2
150	30.9	30.9

反應物：苯乙烯		觸媒重量：0.01g
觸媒種類：8.8%Ni/MWCNTs		接觸時間：0.384g· h/mol
反應溫度：140°C		氫氣流速：21ml/min
收集方式：液針收集		
載流時間 (min)	轉化率 (mol%)	產率 (mol%)
15	62.0	62.0
45	49.2	49.2
90	42.0	42.0
150	35.9	35.9

反應物：苯乙烯		觸媒重量：0.01g
觸媒種類：8.8%Ni/MWCNTs		接觸時間：0.384g· h/mol
反應溫度：140°C		氫氣流速：31.5ml/min

收集方式：液針收集		
載流時間 (min)	轉化率 (mol%)	產率 (mol%)
15	67.2	67.2
45	51.3	51.3
90	44.6	44.6
150	39.7	39.7

反應物：苯乙烯 觸媒種類：8.8%Ni/MWCNTs 反應溫度：140°C 收集方式：液針收集		
載流時間 (min)	轉化率 (mol%)	產率 (mol%)
15	69.7	69.7
45	59.9	59.9
90	48.7	48.7
150	43.6	43.6

觸媒重量：0.01g
 接觸時間：0.384g· h/mol
 氫氣流速：42ml/min