



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201021908 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 06 月 16 日

(21)申請案號：098110178

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 03 月 27 日

(51)Int. Cl.：

B01J23/56 (2006.01)

B01J23/648 (2006.01)

B01J21/06 (2006.01)

H01M4/90 (2006.01)

(30)優先權：2008/12/05 美國 12/315,684

(71)申請人：國立臺灣科技大學(中華民國) NATIONAL TAIWAN UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY (TW)

臺北市大安區基隆路 4 段 43 號

(72)發明人：黃炳照 HWANG, BING JOE (TW)；杜景順 DO, JING SHAN (TW)；林智汶 LIN, CHI WEN (TW)；李志甫 LEE, JYH FU (TW)；胡少剛 HU, SHAO KANG (TW)；陳景翔 CHEN, CHING HSIANG (TW)；顏世杰 YEN, SHIH CHIEH (TW)

(74)代理人：詹銘文；蕭錫清

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：7 共 16 頁

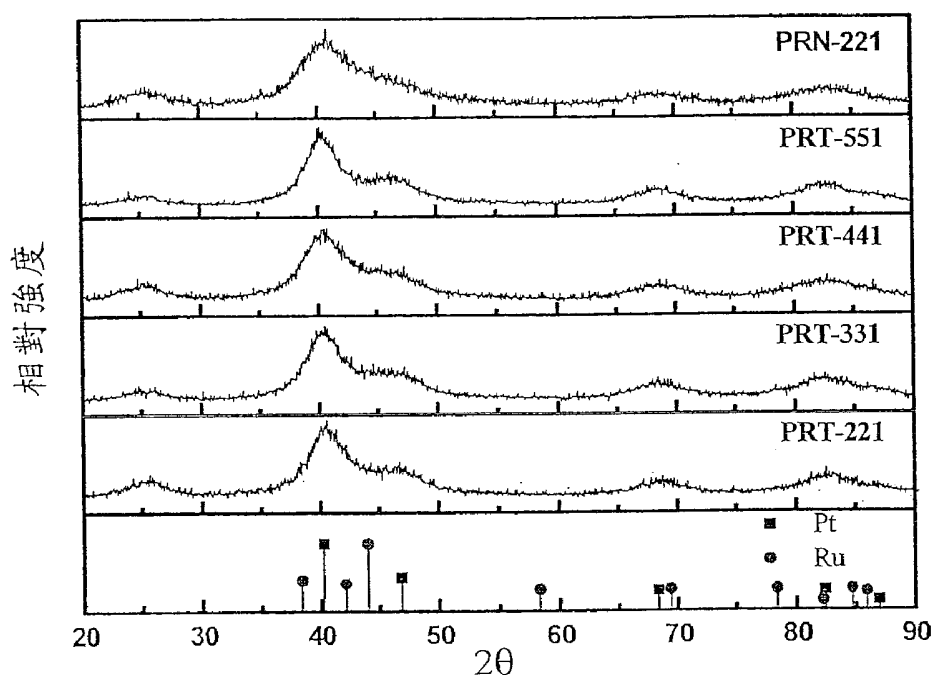
(54)名稱

電極用複合觸媒材料與使用此觸媒之電化學元件

COMPOSITE CATALYST FOR ELECTRODE AND ELECTROCHEMICAL CELL USING THE SAME

(57)摘要

本發明提供一種供電極與電化學元件使用的複合觸媒材料，包括用於脫氫反應的鉑，用於解離水分子的元素 E，以及穩定元素 E 用的材料 MO_x ，其中 x 介於 0 至 3 之間。





(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201021908 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 06 月 16 日

(21)申請案號：098110178

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 03 月 27 日

(51)Int. Cl.：

B01J23/56 (2006.01)

B01J23/648 (2006.01)

B01J21/06 (2006.01)

H01M4/90 (2006.01)

(30)優先權：2008/12/05 美國 12/315,684

(71)申請人：國立臺灣科技大學(中華民國) NATIONAL TAIWAN UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY (TW)

臺北市大安區基隆路 4 段 43 號

(72)發明人：黃炳照 HWANG, BING JOE (TW)；杜景順 DO, JING SHAN (TW)；林智汶 LIN, CHI WEN (TW)；李志甫 LEE, JYH FU (TW)；胡少剛 HU, SHAO KANG (TW)；陳景翔 CHEN, CHING HSIANG (TW)；顏世杰 YEN, SHIH CHIEH (TW)

(74)代理人：詹銘文；蕭錫清

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：7 共 16 頁

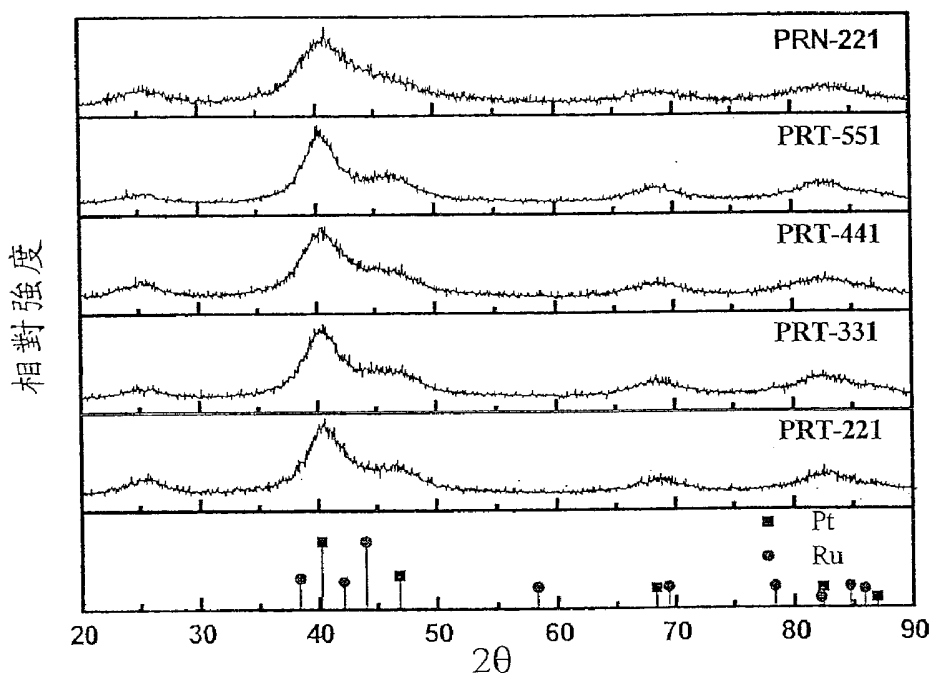
(54)名稱

電極用複合觸媒材料與使用此觸媒之電化學元件

COMPOSITE CATALYST FOR ELECTRODE AND ELECTROCHEMICAL CELL USING THE SAME

(57)摘要

本發明提供一種供電極與電化學元件使用的複合觸媒材料，包括用於脫氫反應的鉑，用於解離水分子的元素 E，以及穩定元素 E 用的材料 MO_x ，其中 x 介於 0 至 3 之間。



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明是有關於一種再生能源與電化學科技，且特別是有關於一種複合電極觸媒材料，以及一種包括具有此複合電極觸媒材料之電極的電化學元件，例如是燃料電池或直接甲醇燃料電池電化電池(DMFC)。

【先前技術】

在新能源科技之中，燃料電池的未來大有可為，而最有希望的燃料電池種類之一為直接甲醇燃料，因為與使用氫為燃料之燃料電池相比，甲醇便宜、安全、容易儲存和運送，且由於為碳數最少的醇，其電化學活性也較高。在文獻中直接甲醇燃料電池的系統裏，陽極觸媒材質通常包括鉑(Pt)，然而，在低溫時，甲醇於純鉑電極上無法完全氧化而產生一氧化碳，其對觸媒之活性點有強化學吸附而使觸媒毒化。因此，造成甲醇的氧化程度和陽極之電化學性能皆大幅下降。

以直接甲醇燃料電池的純鉑陽極來說，其觸媒會因甲醇的不完全氧化而易受毒化，致使純鉑陽極之發展受到限制。所以，許多人開始研究像是 PtRu 的雙金屬觸媒，但是，PtRu 觸媒在電化學反應中有 Ru 溶出的問題。

【發明內容】

有鑑於此，本發明提供一種供電極用的複合觸媒材料，以降低解離水分子用的元素在電化學反應中的溶出。

本發明並提供一種使用本發明之複合觸媒材料作為電極的電化學元件。

本發明之複合觸媒材料包括脫氫反應用的鉑，解離水分子用的元素 E 及穩定元素 E 的材料。

解離水分子用的元素 E 可分解水分子形成羥基，其有助於化學吸附之一氧化碳的氧化作用，而可恢復鉑的活性點。元素 E 可選自由鈦(Ru)、銑(Rh)、鈀(Pd)、銥(Ir)、鎳(Ni)、鈷(Co)、鐵(Fe)、鉬(Mo)、鉻(Cr)、銅(Cu)及錫(Sn)所組成的族群。

另外，穩定 E 用的材料與解離水分子用的元素 E (例如鈦)之間有強的交互作用，而可抑制元素 E 自複合觸媒材料中溶出。再者，此穩定用材料可以是純元素或氧化物，在此以 MO_x 表示，其中 x 介於 0 至 3 之間。另一方面，元素 M 可選自由鋁(Al)、鈦(Ti)、鉭(Ta)、鈾(Ce)、釔(Y)、銮(Zr)、鈮(Nb)、釷(Gd)、釷(Sm)、鐳(La)及矽(Si)所組成的族群，其與鈦之間有強的交互作用。

本發明更提供一種電化學元件，例如燃料電池或直接甲醇燃料電池，其包括上有前述複合觸媒材料的一電極。

藉由加入上述 MO_x 至複合觸媒材料，可以有效降低鈦在電化學反應中的溶出，因而維持了觸媒防止毒化的能力，同時在某些情況還能增強其催化能力。

除了穩定的效果之外，上述材料 MO_x 在某種程度上能夠在其表面形成羥基，其有助於一氧化碳之氧化。

為讓本發明之上述和其他目的、特徵和優點更明顯易懂，下文特舉較佳實施例，並配合所附圖式，做詳細說明如下。

【實施方式】

本發明之複合觸媒材料中，元素 E 可為表面具有解離水分子產生之羧基的元素，且可選自由鈳、銻、鉍、鉍、鎳、鈷、鐵、鈳、鉻、銅及錫所組成的族群，且 MO_x 可為元素或氧化物。當 x 為 0 時， MO_x 為元素，可選自由鋁、鈦、鈹、鈾、鈮、鈳、鈳、鈳、鈳、鈳、鈳及矽所組成的族群。當 x 不為 0 時， MO_x 可為化學計量氧化物或非化學計量氧化物，其中元素 M 是選自上述族群。

另外，鉑和元素 E 與元素 M 之莫耳比率較佳是介於 1:0.0001 至 1:10 之間，鉑與元素 E 之莫耳比率較佳介於 10:1 至 1:10 之間，且複合觸媒之平均粒徑通常介於 0.5 奈米至 1000 奈米之間。

在包括上述族群中的元素及其氧化物的添加物 MO_x 的範圍中，Ti、 TiO_2 、Nb 和 Nb_2O_5 為較佳者。當添加物為零價 Ti，則 $M=Ti$ 、 $x=0$ ；當添加物為 TiO_2 ，則 $M=Ti$ 、 $x=2$ ；而當添加物為 Ti 與 TiO_2 之混合物，則 $M=Ti$ 、 $0<x<2$ 。當添加物為零價 Nb，則 $M=Nb$ 、 $x=0$ ；當添加物為 Nb_2O_5 ，則 $M=Nb$ 、 $x=2.5$ ；而當添加物為 Nb 與 Nb_2O_5 之混合物，則 $M=Nb$ 、 $0<x<2.5$ 。舉例來說，在下述一實施例(PRT211)中， $M=Ti$ 、 $x=0$ 。

本發明之配製電極的複合觸媒材料之一實施例中，最後的還原反應可藉由氫氣進行。準備固體混合物的過程可包括下列步驟。首先，提供 H_2PtCl_6 溶液和 $RuCl_3$ 溶液，並將 $NaHSO_3$ 分別加入 H_2PtCl_6 溶液與 $RuCl_3$ 溶液中。將元素 M 的氯化物溶解於溶劑中，以製作其溶液。接著，混合 H_2PtCl_6

溶液、 RuCl_3 溶液和 M 氯化物之溶液以形成混合溶液，加入 H_2O_2 水溶液至混合溶液，同時滴入 NaOH 溶液至混合溶液以將酸鹼值維持在 5 左右。然後，加熱並迴流混合溶液以得沉澱物，再清洗、乾燥沉澱物，並以還原劑還原之。

在上述過程中，混合溶液可在 $30\sim 120\text{ }^\circ\text{C}$ 的溫度下進行約 8 小時的迴流，且還原反應可使用 H_2/Ar 混合氣體作為還原劑，在 $100\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$ 下進行 2~6 小時。

<PRT (PtRuTi)型複合觸媒材料之配製>

四種 PRT 型複合觸媒材料 PRT221 (莫耳比 $\text{Pt}:\text{Ru}:\text{Ti}=2:2:1$)、PRT331 ($\text{Pt}:\text{Ru}:\text{Ti}=3:3:1$)、PRT441 ($\text{Pt}:\text{Ru}:\text{Ti}=4:4:1$)和 PRT551 ($\text{Pt}:\text{Ru}:\text{Ti}=5:5:1$)分別由下述方式配製。首先，分別配製含 1.4646×10^{-4} 莫耳 H_2PtCl_6 的 7.5 毫升水溶液以及具有 1.4646×10^{-4} 莫耳 RuCl_3 的 7.5 毫升水溶液，並在這兩種水溶液各自中加入 0.3033 公克的 NaHSO_3 ，其中含鉑水溶液中會形成鉑複合體。接著，將對應所需莫耳比“ $\text{Pt}:\text{Ru}:\text{Ti}$ ”的特定量 TiCl_4 溶於 10 毫升純水，並將所得 TiCl_4 溶液、 H_2PtCl_6 溶液及 RuCl_3 溶液完全混合，再加入適量碳黑，並對混合溶液進行 30 分鐘的超音波震盪。然後，加入 11 毫升的純 H_2O_2 溶液至混合溶液，同時慢慢滴入 1M 的 NaOH 溶液使酸鹼值保持在 5 左右。接著使混合液在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 下迴流 8 小時以形成沉澱物，再清洗、乾燥和收集沉澱物，然後以 10 %的 H_2/Ar 氣體在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 下還原此沉澱物 2 小時。

PRT221、PRT331、PRT441 和 PRT551 各自的 X 光粉末繞射圖譜見於圖 1，而 PRT221 之穿透型電子顯微鏡(TEM)影像則見於圖 2。

<配製 PRN (PtRuNb)型複合觸媒材料>

一種 PRN 型複合觸媒材料 PRN211 (Pt:Ru:Nb=2:2:1) 可由下述方法配製。首先，分別配製含 1.4646×10^{-4} 莫耳 H_2PtCl_6 的 7.5 毫升水溶液及含 1.4646×10^{-4} 莫耳 RuCl_3 的 7.5 毫升水溶液，並在這兩種溶液各自中加入 0.3033 公克的 NaHSO_3 ，其中含鉑水溶液中會形成鉑複合體。接著，將對應所需莫耳比 “Pt:Ru:Nb” 的特定量 NbCl_5 溶於 10 毫升純水，並將所得 TiCl_4 溶液、 H_2PtCl_6 溶液及 RuCl_3 溶液完全混合，再加入適量碳黑，並對混合溶液進行 30 分鐘的超音波震盪。然後，加入 11 毫升的純 H_2O_2 溶液至混合溶液，同時慢慢滴入 1M 的 NaOH 溶液使酸鹼值保持在 5 左右。接著使混合液在 100°C 下迴流 8 小時以形成沉澱物，再清洗、乾燥和收集沉澱物，然後以 10 % 的 H_2/Ar 氣體在 300°C 下還原此沉澱物 2 小時。

PRN221 的 X 光粉末繞射圖同樣見於圖 1，而其 TEM 影像則是見於圖 3。

<極化曲線測試>

電極觸媒之電化學催化活性可由電極電位與甲醇氧化電流密度之間的關係來評估，此關係則以觸媒之甲醇氧化極化曲線來表示。因此，不同觸媒在甲醇氧化作用中的催化表現差異可藉由測量該些觸媒的極化曲線而得知。

圖 4 繪示本發明各實例之電極複合觸媒材料與商品化 PtRu 觸媒“JM30” (Johnson Matthey 公司生產) 在 10 % 甲醇溶液中所分別得到的甲醇氧化極化曲線。此實驗的比電流密度定義為每一毫克鉑提供的電流，且電位對應於標準氫

電極(NHE)。另外，在測量極化曲線之前，有先在 0.05V 電壓下對電極上的觸媒進行 30 分鐘的測試。

從圖 4 可清楚了解本發明中觸媒“PRT221”的比電流密度明顯高於習知 PtRu 觸媒“JM30”，且 PRT331、PRT441 及 PRT551 的比電流密度大約與 JM30 相同，因此，PRT221 在甲醇的觸媒氧化作用中有相對較佳的表現。

<觸媒穩定性測試>

為了測試觸媒中鈳的溶出效應，上述觸媒 JM30、PRT221~PRT551 和 PRN221 各自以定電位的方式在直接甲醇燃料電池中作測試。於此實驗中，每種觸媒皆與一個電極結合，且此電極被當作直接甲醇燃料電池的陽極使用，而在 0.644V/NHE (NHE：標準氫電極)下操作 80 小時。之後，利用觸媒的 X 光吸收分析以獲得在鈳的 K-edge 吸收之 X 光近緣結構(X-ray Near-Edge Structure, XANES)光譜和傅立葉轉換 k^2 -加權(k^2 -weighted)延伸 X 光吸收精細結構(Extended X-ray Absorption Fine Structure, EXAFS)光譜。接著，將所使用觸媒之 XANES 光譜之吸收邊緣躍升量(edge jump)值與沒有使用的觸媒之 XANES 光譜之吸收邊緣躍升量值相比，以得到電化學反應所造成的鈳含量的改變。同時，所使用觸媒之 EXAFS 光譜也與沒有使用的觸媒之 EXAFS 相比，其結果如下。

圖 5 繪示商品化觸媒 JM30 在定電位操作 80 小時前後之鈳 K-edge 之傅立葉轉換光譜圖。從圖 5 可清楚得知，習知觸媒 JM30 之傅立葉轉換光譜圖有著明顯改變，表示

其結構與組成已產生變化。圖 6 和圖 7 分別繪示 PRT221 與 PRN221 複合觸媒材料之電極在定電位操作 80 小時前後之鈳 K-edge 之傅立葉轉換光譜圖。由圖 6 與圖 7 可清楚得知傅立葉轉換光譜圖並無明顯差異，顯示其結構與組成並無明顯變化。

另外，JM30、PRT221-PRT551 和 PRN221 各別的鈳溶出百分比整理於表 1 之中。如表 1 所示，以 PtRu 為基底的電極在添加 Ti、TiO₂、Nb 或 Nb₂O₅ 時，可以有效抑制鈳在高電位操作時之溶出現象，其中以 PRT221 的效果尤佳。依上所述，PRT221 在甲醇的觸媒氧化作用及抑制鈳溶出方面都有良好效果。另一方面，也可以清楚得知加入 Ti 之效果優於加入 Nb 之效果。

表 1

	測試前的 鈳/鉑比	測試後的 鈳/鉑比	鈳溶出比例(%)= (前-後)/前×100
JM30	1.3353	1.1454	14.22
PRT221	0.9317	0.9118	2.14
PRT331	0.9892	0.9375	5.22
PRT441	1.0171	0.9719	4.44
PRT551	0.9267	0.8664	6.52
PRN221	1.2314	1.1258	8.58

雖然本發明已以較佳實施例揭露如上，然其並非用以限定本發明，任何熟習此技藝者，在不脫離本發明之精神和範圍內，當可做些許之更動與潤飾，因此本發明之保護

範圍當視後附之申請專利範圍所界定者為準。

【圖式簡單說明】

圖 1 顯示本發明各實例之複合觸媒材料的 X 光粉末繞射譜。

圖 2 為本發明一實例之複合觸媒材料 PRT221 (Pt:Ru:Ti= 2:2:1)之 TEM 影像。

圖 3 為本發明另一實例之複合觸媒材料 PRN221 (Pt:Ru:Nb=2:2:1)之 TEM 影像。

圖 4 顯示本發明各實例之電極複合觸媒材料與商品化 PtRu 觸媒“JM30”分別在 10%甲醇溶液中所得到的甲醇氧化極化曲線。

圖 5 繪示商品化觸媒 JM30 在定電位操作 80 小時前後之鈦 K-edge 之傅立葉轉換光譜圖。

圖 6 繪示複合觸媒 PRT221 在定電位操作 80 小時前後之鈦 K-edge 之傅立葉轉換光譜圖。

圖 7 繪示複合觸媒 PRN221 在定電位操作 80 小時前後之鈦 K-edge 之傅立葉轉換光譜圖。

【主要元件符號說明】

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：98110178

BolJ 23/56 (2006.01)

※申請日：98.03.27

※IPC 分類：

BolJ 23/648 (2006.01)

BolJ 21/06 (2006.01)

一、發明名稱：

HolM 4/0 (2006.01)

電極用複合觸媒材料與使用此觸媒之電化學元件
COMPOSITE CATALYST FOR ELECTRODE AND
ELECTROCHEMICAL CELL USING THE SAME

二、中文發明摘要：

本發明提供一種供電極與電化學元件使用的複合觸媒材料，包括用於脫氫反應的鉑，用於解離水分子的元素 E，以及穩定元素 E 用的材料 MO_x ，其中 x 介於 0 至 3 之間。

三、英文發明摘要：

A composite catalyst for an electrode is described, including platinum for dehydrogenation, an element E for water dissociation, and a material MO_x for stabilization of the element E, wherein x ranges from 0 to 3.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：圖 1

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

七、申請專利範圍：

1.一種複合觸媒材料，包括脫氫反應用之鉑，解離水分子用之一元素 E，以及穩定該元素 E 用的一材料 MO_x ，其中 M 為一元素，且 O 表示氧原子。

2.如申請範圍第 1 項所述之複合觸媒材料，其中該材料 MO_x 會抑制該複合觸媒材料中該元素 E 之溶出，且 x 介於 0 至 3 之間。

3.如申請範圍第 1 項所述之複合觸媒材料，其中該元素 M 是選自由鋁、鈦、鉭、鈾、鈷、鎳、鈳、釷、釷、釷及矽所組成的族群。

4.如申請範圍第 3 項所述之複合觸媒材料，其中 M 為鈦，且 x 介於 0 至 2 之間。

5.如申請範圍第 3 項所述之複合觸媒材料，其中 M 為鈳，且 x 介於 0 至 2.5 之間。

6.如申請範圍第 1 項所述之複合觸媒材料，其中鉑和該元素 E 相對該元素 M 之莫耳比率介於 1:0.0001 至 1:10 之間，且鉑與該元素 E 之莫耳比率介於 10:1 至 1:10 之間。

7.如申請範圍第 1 項所述之複合觸媒材料，其中該材料 MO_x 與該元素 E 之間有足夠強的交互作用，而得以穩定該元素 E。

8.如申請範圍第 1 項所述之複合觸媒材料，其中該元素 E 是選自由鈉、鉍、鈹、鉍、鎳、鈷、鐵、鉬、鉻、銅及錫所組成的族群。

9.如申請範圍第 1 項所述之複合觸媒材料，其平均粒徑介於 0.5 奈米至 1000 奈米之間。

10.一種電化學元件，包括其上有如申請範圍第 1~9 項中任一項所述之複合觸媒材料的一電極。

201021908 式:

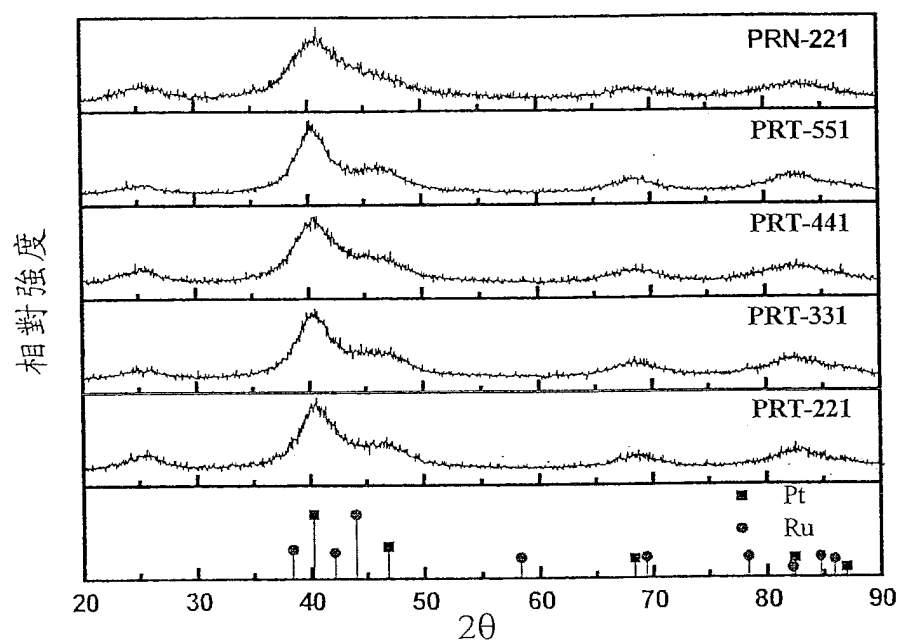


圖 1

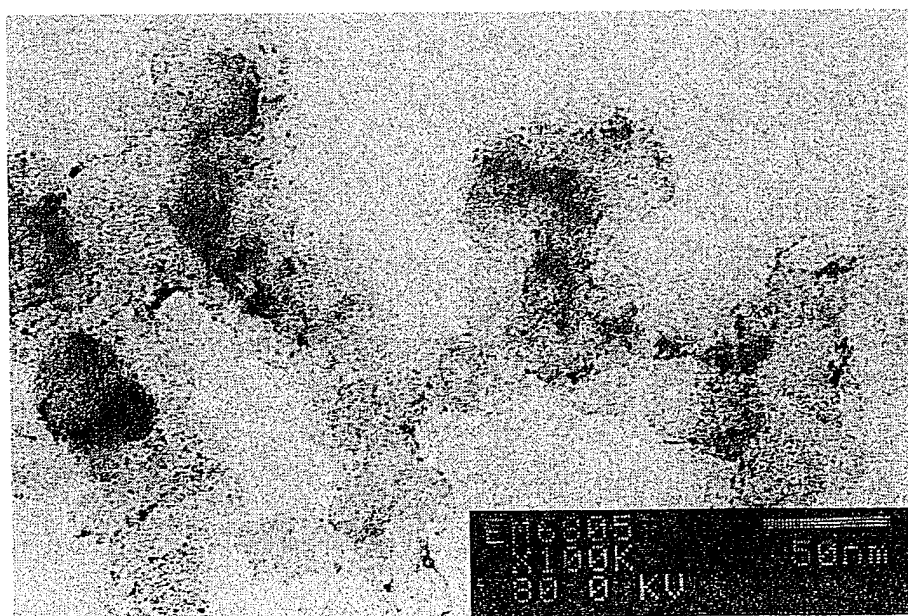


圖 2

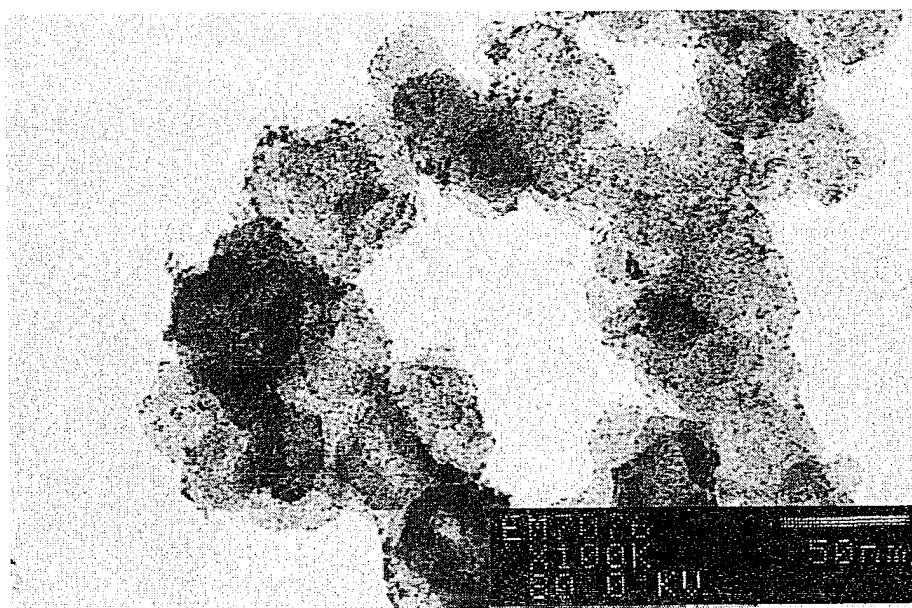


圖 3

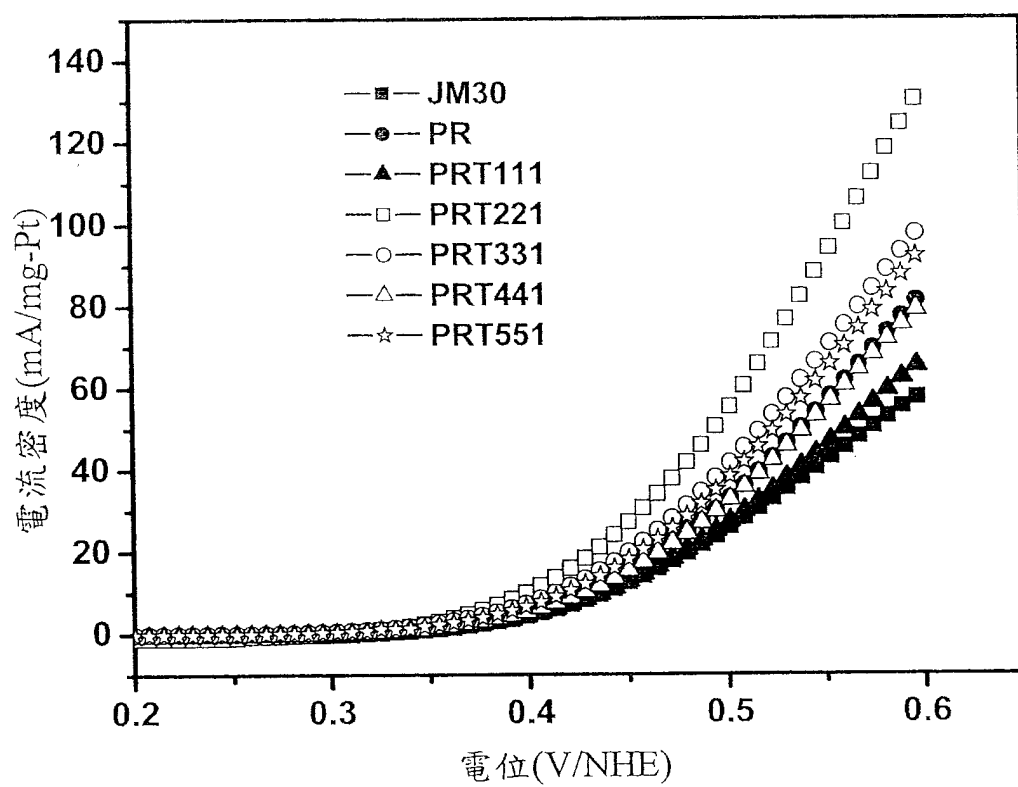


圖 4

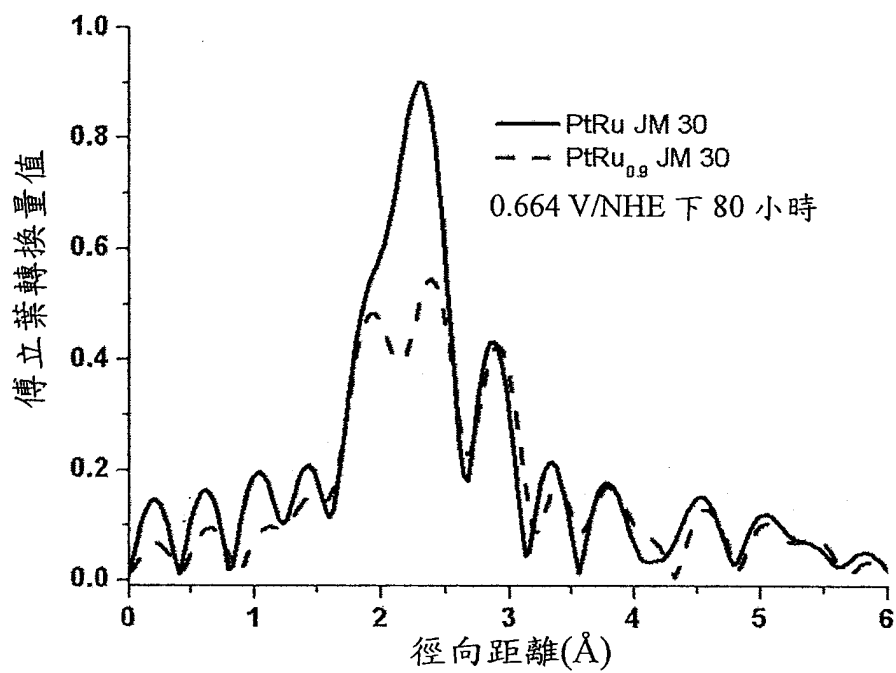


圖 5

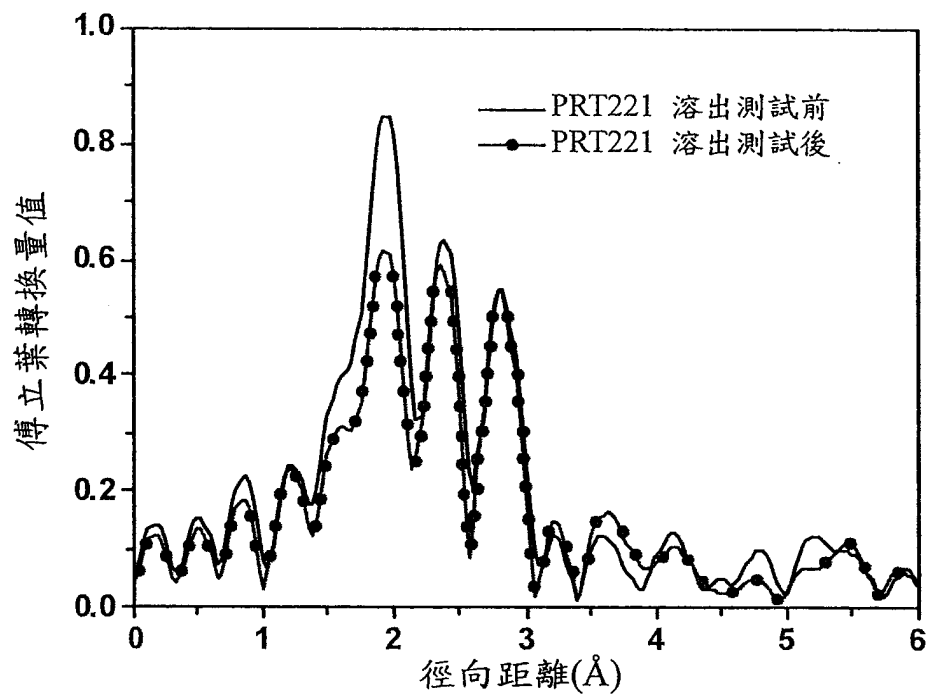


圖 6

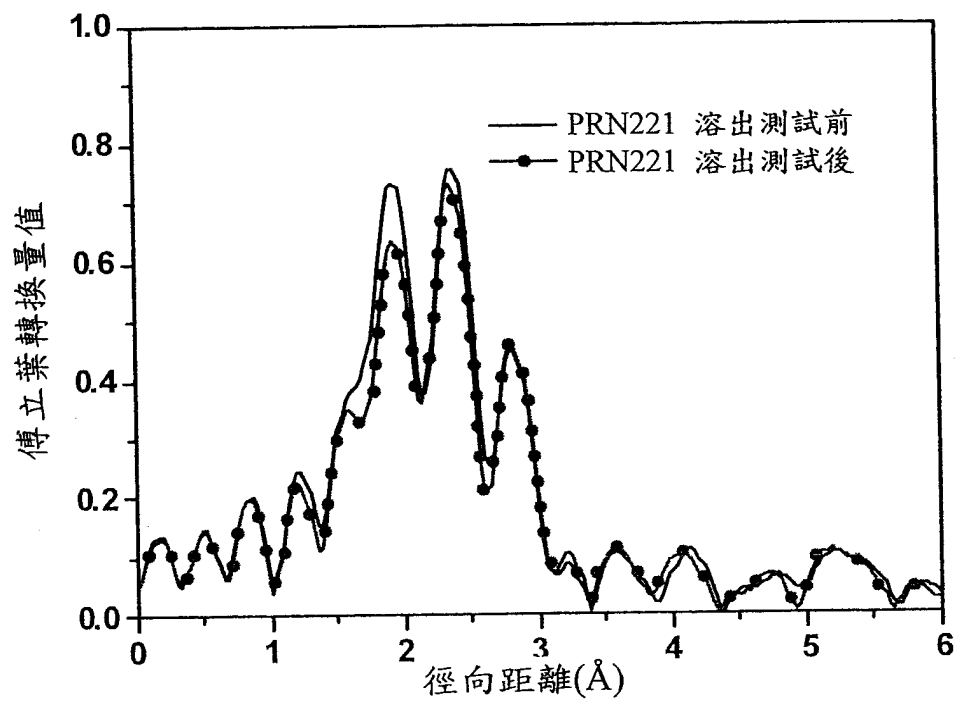


圖 7

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：98110178

B01J 23/56 (2006.01)

※申請日：98.03.27

※IPC 分類：

B01J 23/648 (2006.01)

B01J 21/06 (2006.01)

H01M 4/00 (2006.01)

一、發明名稱：

電極用複合觸媒材料與使用此觸媒之電化學元件
COMPOSITE CATALYST FOR ELECTRODE AND
ELECTROCHEMICAL CELL USING THE SAME

二、中文發明摘要：

本發明提供一種供電極與電化學元件使用的複合觸媒材料，包括用於脫氫反應的鉑，用於解離水分子的元素 E，以及穩定元素 E 用的材料 MO_x ，其中 x 介於 0 至 3 之間。

三、英文發明摘要：

A composite catalyst for an electrode is described, including platinum for dehydrogenation, an element E for water dissociation, and a material MO_x for stabilization of the element E, wherein x ranges from 0 to 3.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：圖 1

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無