200926497

發明專利說明書

（本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫）

※ 申請案號：96147016

※ 申請日期：96.12.10　※IPC 分類：H01M 8/06 (2006.01)

一、發明名稱：（中文/英文）

燃料電池重組器觸媒的合成方法

二、申請人：（共 1 人）

姓名或名稱：（中文/英文）

元智大學

代表人：（中文/英文）彭宗平

住居所或營業所地址：（中文/英文）

桃園縣中壢市遠東路 135 號

國　籍：（中文/英文）中華民國

三、發明人：（共 3 人）

姓　名：（中文/英文）

1. 陳庭悅
2. 鍾順章
3. 吳和生

國　籍：（中文/英文）

1-3. 中華民國

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項☐第一款或☐第二款規定之事實，其事實發生日期為：　年　月　日。

☐ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號　順序註記】

☐ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號　順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料　【格式請依：寄存機構、日期、號碼　順序註記】

國外生物材料　【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼　順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種觸媒的合成方法，尤指燃料電池重組器觸媒的合成方法。

【先前技術】

近年來由於環境保護意識的抬頭，加上能源銳減、石油日益枯竭的危機，迫使人們不得不重視能源危機的問題，使得非石化能源的燃料電池(Fuel cell)越來越受到重視。過去幾十年，國際上燃料電池技術突破性發展，燃料電池除了具高效率、原料易取得及污染性低等優勢之外，另外在廢棄物方面，也僅產生熱和水，可大量減少空氣受到汙染的影響，這使得燃料電池被認為最具有潛力之能源方式。正因為如此，燃料電池已逐漸取代傳統發電機及內燃機，而被廣泛運用於發電及交通工具上。

燃料電池依電解質不同而有不同的種類，分磷酸型（ PAFC, Phosphate Fuel Cell ）、熔融碳酸鹽型（ MCFC, Melt Carbonate Fuel Cell ）、固態氧化物型（ SOFC, Solid Oxide Fuel Cell ）、與質子交換膜型（ PEMFC, Proton Exchange Membrane Fuel Cell ）等。

目前以PEMFC所謂高分子電解質燃料電池(PEMFC)研究最深，是指其電解質是使用高分子薄膜所組成的燃料電池，高分子

薄膜為一種絕緣體，具有傳導氫離子功能，可隔絕陰極和陽極的反應氣體，氣體通常為氫氣和氧氣。發展至今，在10千瓦以下的燃料電池以質子交換膜燃料電池（PEMFC）的技術最為成熟。

燃料電池中必備之要素為氧氣及氫氣。氧氣可直接取至大氣，而氫氣可利用太陽能、水力發電方式電解產生氫氣，但是由於受到環境及技術障礙，遲遲無法突破。再加上利用電解反應產生氫氣不易儲存，且在運送上可能發生不穩定或是爆炸的可能性，因此目前傾向利用燃料製程器(fuel processor)中的重組器(reformer)將碳氫化合物(如甲烷、甲醇、天燃氣、輕油等富氫化合物)經燃燒反應方式取得氫氣，可藉此避免氫氣在儲存、填充和運送上安全性等問題考量，只需填充碳氫化合物原料於重組器來製造氫氣，隨後氫氣再提供給燃料電池即可，一氣呵成。

碳氫化合物之中，以甲醇的燃料品質較高(硫含量<5ppm)，易貯存、運輸等優點，亦可在低溫下重組反應(約200℃~350℃)，高溫型的燃料電池需操作在1000℃，因此不適合應用在交通工具上，所以在小型燃料電池當中甲醇較其它碳氫化合更適合做氫氣的來源，故目前應用最廣。

使用甲醇重組器雖可提高安全性，但是仍有許多地方有待改善，譬如應用在車用引擎上啟動性與反應性太慢、設計大型價格昂貴、燃料選擇性少、CO含量過高等缺點，這都導致它無法商業化，種種缺憾有待未來一同研究改善。

完整的燃料重組系統中，不僅包括重組器、仍有高溫與低溫轉移反應器以及CO氧化器。這其中，為了避免CO毒化燃料電池之觸媒，因此設計重組系統時必須盡量降低CO濃度至10ppm以下。2002年Gervasio提到，對於一個理想蒸氣重組反應，除了尋找一個高氫產率的觸媒之外，也希望能將一氧化碳選擇率控制於1%以下，之後再利用其它純化，如水氣轉移反應(WGSH)、部分氧化選擇反應(PrOX)或其它反應將一氧化碳濃度降低至10ppm以下(Gervasio et al., 2002)，而避免一氧化碳毒化燃料電池組觸媒(Oetjen et al.,1996; Mukerjee et al., 1999)。另外，重組器的醇類濃度大於5000ppm時，亦會毒化電池組的陽極觸媒，因此醇類的轉化率必須高於95 vol%，甚至99 vol%以上。

若重組反應的溫度高於300℃時，觸媒容易產生劣化的情形，但是溫度低於200℃時，則無法發揮銅觸媒的活性，因此，一般銅觸媒於甲醇蒸氣重組反應的操作溫度約為200~300℃。另外，當甲醇轉化率達百分之百時，如只考慮氫氣、一氧化碳和二氧化碳，則氫氣體積百分率應為75vol%，剩餘25vol%為CO及CO_2，比起部分氧化反應最高40vol%、自動熱能重組反應50vol%的氫氣濃度高出許多，故甲醇重組反應比起其它反應擁有此高濃度氫氣的優勢，而且CO濃度最低(0.3~1vol%)，如此只須經過PrOX反應即可將CO濃度降至10ppm以下，可以省略WGSH反應步驟。

甲醇重組反應會因進料不同而有所改變，大致區分成：

(a) 蒸氣重組反應(Steam Reforming Reaction, SR)

蒸氣重組反應是利用水蒸氣與一氧化碳反應取得 CO_2 及 H_2，一方面可提高氫氣產量，另一方面亦可減少 CO 產生。

$$CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 3H_2 \quad \triangle H=+49.7kJ/mol \quad (1-1)$$

在(1-1)反應中，為了使甲醇和水蒸氣反應，所以必須在充分吸熱環境下進行，這使得反應過程中需要外界提供熱能並加熱一段時間，這使得利用此種反應所製成的燃料電池，無法在低溫條件下快速啟動，加上得考慮絕熱效率，成本也相對提高，使得蒸氣重組反應存在著很大的缺點(Ma et al., 2000)。

在(1-2)反應中，則屬於放熱反應，而隨著另一個水媒氣轉化反應(water-gas-shift reaction, WGSR)，但所產生的熱氣仍無法完全提供蒸氣重組反應(Peppley et al., 1999)。

$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2 \text{ (WGSR)}, \quad \triangle H=-41.1kJ/mol \quad (1-2)$$

在(1-3)反應中，一氧化碳會經由甲醇分解反應(methanol decomposition reaction, MDR)產生，並且由於此反應速率最緩慢，而為速率決定步驟(rate determining step)，故無法忽略(Seiichiro et al., 1999; Yasuyuki et al., 1998)。

$$CH_3OH \rightarrow CO + 2H_2 \text{ (MDR)}, \quad \triangle H=+92.0\ kJ/mol \quad (1-3)$$

WGSR 和 MDR 兩種方法都會使得反應變得相當複雜且難以控制，為了能事先預測出產物濃度，針對重組反應在不同情況下的反應動力學逐漸被重視，未來可利用速率動力式去預測產物濃

度，目前也正快速發展。

(b) 部分氧化反應(Partial Oxidation Reaction, POR)

$CH_3OH + 0.25O_2 \rightarrow 0.5CO + 0.5CO_2 + 2H_2$, $\triangle H=-50.8kJ/mol$ (1-4)

整個(1-4)反應為放熱反應，反應會依不同甲醇及氧氣的比例進行，氧的比例愈高，放熱愈劇烈，因此外界不需額外提供熱能，預熱時間可忽略，反應加快 ; 反應器的設計也比較簡單，僅考慮氧氣與進料的比例即可。雖說增加啟動時間，但是由於放熱使溫度升高不利反應進行，轉化效果減弱，加上氧氣易與空氣中氮氣形成 NOx 等化合物，氫氣產率降低。除此之外，反應亦會伴隨著甲醇分解反應及 CO 與 O_2 的(1-5)與 (1-6)燃燒反應

$CH_3OH \rightarrow CO + 2H_2$, $\triangle H=+92.0\ kJ/mol$ (1-5)

$CO + O_2 \rightarrow CO_2$, $\triangle H=-283.0\ kJ/mol$ (1-6)

燃燒反應的放熱量更大，如果無法適時將熱量去除，反應受到限制情況更嚴重，加上溫度控制不易，反應速率常數易發生變化，動力學推演的困難度也相對提高(Cubeiro et al., 1998; Edwards et al., 1998)。

(c) 自動熱能重組反應(Autothermal Reforming Reaction, ATR)

$CH_3OH + 0.25O_2 + 0.5H_2O \rightarrow CO_2 + 2.5H_2$, $\triangle H=-71.4kJ/mol$ (1-7)

此反應器設計主要是將蒸氣重組和部份氧化反應(b)結合，一方面可利用部份氧化反應產生的熱提供蒸氣重組反應所需，不再由外界提供熱能，可加快重組反應速率;另一方面則利用蒸氣重組帶來的高效率彌補整組反應器的效能，彼此有互補功效，也解決了熱量得失問題。蒸氣重組反應被啟動後，調整甲醇、水蒸氣及氧氣的比例，隨後反應可再轉化成高效能水蒸氣重組反應即可。雖然看似簡單，但仔細觀察反應卻是錯綜複雜、變化多端，裡頭所含的反應機構多種，包含了上述所介紹的各種反應，如果要加以控制，將會遇到不小困難，而且控制進料的設計成本也會相對提高(Ma et al., 1996)。

(d) **電漿重組反應(Plasma Reforming Reaction, PR)**

電漿重組器是利用熱電漿離子將短鏈碳氫化合物直接轟擊解離成氫氣，因此基本上與使用之燃料種類無關，且不像一般觸媒式重組器容易受到污染毒害。使用高動能電漿燃料分子鍵結打斷需要大量能量，如分解甲烷(CH_4)之能量則為 18kcal/mol。通常一個重組器都是希望要求能使用多種類的燃料才能達到多工的效果，電漿重組器具有這方面的優點，不過太依賴電力提供能量，是最大的缺點 (吳和生等人, 2002)。

一般來說，進行重組反應時大多採用價格昂貴的貴重金屬(如 Pt、Ru 等)作為觸媒，但是事實上觸媒可以連結於不同的擔體上，使得其形態發展趨於多樣化。因此，對甲醇重組反應來說，就可

選用價格低廉的 $Cu/ZnO/Al_2O_3$ 作為觸媒。不過，不同觸媒製程對觸媒活性也有相當的影響，因此尋找出觸媒在不同合成方法、環境條件以及比例上調配的最大的效益為各界所追求的目標。

關於以 $Cu/ZnO/Al_2O_3$ 觸媒進行重組反應與脫氫反應、觸媒活性衰退、觸媒合成，已有許多文獻存在，簡單介紹如下：

1995 年，Elliot 等人利用共沉澱法合成出的 $Cu/ZnO/Al_2O_3$ 可以將所產生的 $CO-H_2$ 進行大量水蒸氣重組反應轉變成 CO_2-H_2，因此幫助了減少 CO 生成，避免觸媒受到毒化且發現在銅鋅觸媒中添加鋁的成份，對於觸媒的穩定性及壽命有明顯的提升。

2002 年，Yongtaek 等人發現 $Cu/ZnO/Al_2O_3$ 觸媒在水的比例增加，約 43%以上，有助於加速反應且可減少副產物 dimethyl ether, methyl ether, methyl formate, methane 及一氧化碳的生成降至 1%以內；此外也提出反應過量的水分子及溫度提升，約高於 250℃溫度，可以有效的與碳原子鍵結，可防止積碳的現象。

$Cu/ZnO/Al_2O_3$ 觸媒於脫氫反應之應用

1911 年，Amphlett 等人的研究中發現，其實甲醇合成反應與甲醇蒸氣重組反應的逆反應是類似的。過去幾十年針對甲醇合成方式已有許多相關研究發表，而以 Cu/ZnO 為基礎觸媒對反應最具有活性，雖然對於活性位置及 ZnO 角色扮演仍存有爭議，但一般接受 ZnO 做為銅觸媒支撐材料。銅鋅觸媒也開始被使用於甲醇蒸氣重組反應實驗及應用。

1989 年，Cheng 及 Isogai 等人在蒸氣重組反應中加入 $Cu/ZnO/Al_2O_3$ 觸媒，發現除了貴重金屬觸媒之外，銅觸媒也為呈現出高活性金屬；然而在反應時卻易產生衰退情形，主要原因在於其低熔點(1083℃)，以致於發生燒結(sintering)現象，使得銅觸媒表面積下降，反應位置減少。為了增加觸媒壽命，許多高熔點之金屬氧化物，如 Cr_2O_3、CoO、ZnO 及 MgO 等也被嘗試添加於銅觸媒上來抑制燒結現象。

1970 年，Klisurski 等人用不同的單一金屬氧化物進行甲醇氧化生二氧化碳反應，比較其活性。發現二氧化碳生產速率及二氧化碳選擇率隨著觸媒還原性的增加而增加，氧化物順序為 $CuO > Co_3O_4 > Mn_2O_3 > NiO > Fe_2O_3 > V_2O_5$。

1988 年，Matsukata 等人提出 Cu/Al 在甲醇水蒸氣重組反應的活性是高於 Cu/ZnO 系觸媒。即使 Cu/ZnO 觸媒當時已被廣泛應用於甲醇水蒸氣重組反應，並表現出不錯活性。

1992 年，Pepe 等人以 2-丙醇脫氫為反應式，發現 ZnO 的加入有助於提高轉化數(TOF, turnover frequency)，而會使還原溫度稍微下降有利於 Cu(Ⅱ)的還原。而在 450K~540K 反應時，會同時有脫氫和脫水的反應存在，可能原因是氫與氧化鋅形成 ZnH-OH 之化合物，或 Zn^{2+}-O^{2-}存在於氧化鋁之擔體上有助於活化氫分子，因此可能存在 H^+ - H^-，H^-有利於 Cu(Ⅱ)變成 Cu(0)，而低銅比例之 $Cu/ZnO/Al_2O_3$ 觸媒活性較純銅觸媒為高，但若只有單獨的氧化鋅存

在則沒有此種效用，故其推論應為銅與氧化鋅的作用力。用不同比例 $Cu/ZnO/Al_2O_3$ 為觸媒，發現反應溫度低於 440K 時此觸媒僅有脫氫的活性，且速率常數與 Cu(0) 活性表面積成正比。所以認 Cu(0) 為反應之活性中心。

1995 年，Elliot 等人利用共沉澱法製備 $Cu/ZnO/Al_2O_3$ 可以將所產生的 $CO-H_2$ 進行蒸氣重組反應轉變成 CO_2-H_2，因此幫助了減少 CO 生成，避免觸媒受到毒化且發現在銅鋅觸媒中添加鋁的成份，對於觸媒的穩定性及壽命有明顯的提升。

1998 年，Graeme 等人發現銅鋅觸媒含有較高的銅分散度、金屬表面積及較小的活性觸媒粒徑，因此可得到高的甲醇轉化率。在這些研究中 Cu/ZnO 觸媒則是利用不同比例的 $Cu(NO_3)_2$ 及 $Zn(NO_3)_2$ 前趨物混合製備而成。

2001 年，Toyir 等人利用含浸法製備 Cu/ZnO 的觸媒用於甲醇合成的反應上，ZnO 有四項功用：(1)有 Al_2O_3 的存在下，ZnO 展現耐高溫的功能且降低銅原子在高溫長時間的反應操作下所造成聚集的現象；(2)使銅有較高的分散性；(3)使銅粒子不易被進料的雜質(硫化物)所毒化；(4)抑制甲醇再轉變為二甲醚。而擔體種類對活性的影響很人，CO/H_2 合成甲醇而言，活性之比較為 $Cu/ZnO/Al_2O_3$(CZA)＞$Cu/ZnO/SiO_2$(CZS)＞Cu/ZnO/活性碳(CZC)，但對 $CO/H_2/CO_2$ 則較無影響。

$Cu/ZnO/Al_2O_3$ 觸媒活性衰退

1989 年，Cheng 及 Isogai 等人提出觸媒退化的原因為銅分子的燒結，其產生原因主要是在高溫狀態(400℃左右)，銅分子間的阻抗降低，銅分子互相聚集而形成顆粒較大銅粒子。此燒結會使得觸媒活性基粒徑變大，表面積減少，直接得影響觸媒活性。因此有不少科學家研究如何防止此現象發生，除了將溫度降低之外，增加或改變促進劑成為被討論的對象。許多高熔點之金屬氧化物，如 Cr_2O_3、CoO、ZnO 及 MgO 等也被嘗試添加於銅觸媒上來抑制燒結現象，以增加觸媒壽命。

1995 年，Iswasa 等人發現對於觸媒活性退化，主要由於兩個因素，一個是銅的燒結現象，另一個則是積碳累積。其中當含碳物質被加熱分解時會造成積碳的產生，它的出現會影響活性基位置被佔據以及孔洞堵塞，碳沉積在觸媒及表面，而碳的形成涉及了多變的物理及化學結構，有石墨及其它結晶狀態，比較特別的是，在某些擔體或是小顆粒的金屬觸媒上會出現呈絲狀積碳，長度皆小於 0.5μm, 而且金屬顆粒存會在絲狀的積碳的頂端，伴隨成長。如前所提，水的比例增加，約百分之 50 以上，有助於加速反應並減少副產物產生，此外反應過量的水分子在 250℃以上，可以有效的與碳原子鍵結，可防止積碳的現象。

2005 年 Kawamura 等人利用共沉澱法製備 $Cu/ZnO/Al_2O_3$ 觸媒，指出觸媒活性與銅表面積有關，當加入 ZnO 之後會提高銅金屬的分散度而增加活性。另外也指出 pH 值對觸媒活性有相關影響，當

pH=8.8時，溶液中 OH^- 增加，能有效阻止銅金屬聚集成銅礦且分解銅結晶結構使活性與穩定度增加。

2005年Agrwal等人研究中指出積碳作用產生時會覆蓋銅金屬活性位置，造成甲醇脫附，進而使重組反應速率下降。其中利用XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)分析出主要積碳物質為石墨與 CO_3。

$Cu/ZnO/Al_2O_3$觸媒合成

1996年，Jingfa等人利用草酸共沉澱法製備 $Cu/ZnO/Al_2O_3$ 進行 CO_2 與 H_2 合成甲醇的反應，發現可以得到較高活性。在製備過程中，銅與鋅之間產生作用，可生成同晶形狀的銅鋅粒子，此種結構的結晶對於甲醇合成反應有重要的影響。

1997年，Sun等人提出鋁的加入可使銅鋅粒子進一步形成更小的非晶向的粒子，它們不僅使得活性提高，也增加了甲醇的選擇率。主要因為它能提升10~60%銅粒子的表面積。

1997年，Jingfa等人利用草酸共沉澱法製備 $Cu/ZnO/Al_2O_3$ 進行 CO_2 與 H_2 合成甲醇的反應，發現可以得到較高活性。在製備過程中，銅與鋅之間產生作用，可生成同晶體形狀的銅鋅粒子，此種結構的結晶對於甲醇合成反應有重要的影響。之後，同年Sun提出，鋁的加入可使銅鋅粒子進一步形成更小的非晶向的粒子，它們不僅使得活性提高，也增加了甲醇的選擇率。主要因為它能提升10~60%銅粒子的表面積。

2000 年，Ma 等人開始針對觸媒合成過程中，鍛燒氧化的時間對觸媒有何影響。其中發現觸媒經分段的鍛燒後活性提高，並且比較氧氣、空氣及氮氣作為鍛燒氣體時，氧氣可得到較好結果。推論分段鍛燒可避免加熱過高或過久，造成觸媒燒結，而氧氣便從中扮演更多及更好的氧化劑的角色。

2001 年，Wensheng 等人利用 SEM、EDS、XRD 等相關儀器觀察草酸共沉澱法及尿素沉澱法合成 $Cu/ZnO/Al_2O_3$ 表面結構，可發現後者銅粒子易於鋅表面聚集，造成銅表面積下降，除此之外，測反應活性時，也得到較差結果。

2002 年，Agrell 等人利用微乳化法製造 Cu/ZnO 當觸媒，而此法與傳統的共沉澱法比較，在 BET 的表面積上，微乳化法(30-70 wt% Cu)其表面積為 22~36 m^2/g 低於共沉澱法所製之觸媒的 BET 表面積(約 $60m^2/g$)，然而微乳化法所製備之觸媒在甲醇部份氧化的反應上顯現高的氫氣及二氧化碳選擇性。當在 O_2/CH_3OH (莫耳比) =0.1 時，利用微乳化觸媒做反應，在 185℃時就開始有氫氣的產生，然而沉澱法所製備觸媒在同一狀況下做反應卻是在 215℃才開始有氫氣的生成，而在 TPR 實驗中得知利用微乳化法製備銅鋅觸媒，其還原波峰會有拖曳現象，他們認為是因為少有的銅和氧化鋅間有強烈的交互作用(strong interaction)所致。

2005 年，鐘順章發現以草酸共沉澱法製得銅觸媒分散性佳，所製得觸媒的重量百分比為 $Cu/ZnO/Al_2O_3$=15:15:5，另外又找出在

最佳溫度240℃下，得到甲醇轉化率為97.6%，氫氣產生速率為0.67 mole/h/g，濃度為58.89 vol%，一氧化碳產生速率為2.469 mmole/h/g，濃度為0.2163 vol%。

為了讓燃料電池能夠被應用至攜帶型電子裝置中，因此目前迫切需要發展攜帶型重組器，此攜帶型重組器稱為微型燃料重組器(micro-reformer)。為了將此應用在筆記型電腦中，重組反應必須具備低溫、啟動快速且反應活性高之條件，其中必要條件為在反應溫度160~220℃下，甲醇轉化率大於90%，一氧化碳濃度在1%以下，氫氣濃度則在50%以上。因此，很明顯地可以發覺，鍾順章所提出的觸媒合成方法，雖然帶有著相當良好的反應結果，但是其最佳溫度為240℃，並不適合於攜帶型重組器。為此，本發明主要的在於低溫下找出最符合微型燃料重組器條件之觸媒。

此外，在文獻中主要是以固定溫度高溫下煅燒與還原銅觸媒，但是這卻容易使得銅金屬燒結。為改善此問題，在本發明方法中，主要是採用多段式升溫，而避免此問題產生。另外，以空氣為載流氣體能大幅提高二氧化碳選擇率。

【發明內容】

本發明主要目的在於，探討用Ce與Cr改質$Cu/ZnO/Al_2O_3$觸媒，並探討在固定$Cu/ZnO/Al_2O_3$觸媒重量比為15:15:5時，對於甲醇重組反應的影響。

在本發明觸媒合成方法中，仍採用草酸共沉澱法，但先探討

以不同 pH 值製備 $Cu/ZnO/Al_2O_3$ 觸媒，並以氫氣的產生速率為標準，得到最適化的反應之銅觸媒。接者，添加第四種金屬(Ce、Cr)於 $Cu/ZnO/Al_2O_3$ 觸媒中，尋找出 200℃ 低溫下最佳反應活性。

於反應時則控制觸媒量為 0.2~0.3g、進料組成 H_2O/CH_3OH 莫耳比為 1.2、反應溫度 200℃ 至 260℃ 及重量時空速率(WGSH, weight hourly space velocity)6.13(1/h)的條件下，載氣選擇為空氣，其含量為 20 SCCM。並將觸媒以 ASAP(BET)、XRD、TPR、SEM 等儀器進行觸媒特性的鑑定，以便鑑別最佳條件參數。

由不同 pH 值製備 $Cu/ZnO/Al_2O_3$ 觸媒進行甲醇蒸氣重組反應可發現以 pH 7 擁有最大產氫濃度 64.4vol%，此觸媒活性最佳，BET 測得最大觸媒表面積為 41.13m^2/g，銅觸媒活性面積為 7.62m^2/g cat.，觸媒粒徑為 2.40nm，分散度為 6.25%，活性值(A_A)為 175.0 mmol/h/g cat.與週轉頻率 (TOF) 為 0.115s^{-1}。

以製備 pH 7 之 $Cu/ZnO/Al_2O_3$ 觸媒為基礎添加 CeO_2 與 Cr_2O_3 時，而得知加入 CeO_2，會對一氧化碳濃度有抑制作用，這主要在於 CeO_2 能使水氣轉移反應往逆反應進行。添加 Cr_2O_3 能提高甲醇轉化使得在甲醇重組反應在觸媒重量百分比 $Cu/ZnO/Al_2O_3/Cr_2O_3$=15:15:5:1 的作用下，於反應溫度 200℃ 時甲醇轉化率為 91.7%，氫氣濃度為 50.5vol%，產氫速率為 0.524mol/h/g，一氧化碳濃度為 0.323vol%，一氧化碳生成速率為 2.66mmol/h/g，二氧化碳選擇率為 98.5%為最佳反應狀態，在觸媒性質鑑定方面，銅粒子粒徑為

1.85nm，分散度為8.10%，活性值為175.5 mmol/h/g cat.與轉化頻率為0.255s^{-1}。

關於本發明之優點與精神可以藉由以下的發明詳述及所附圖式得到進一步的瞭解。

【實施方式】

在本發明燃料電池觸媒的合成方法中，主要是加入金屬(可為Ce或Cr)至Cu/ZnO/Al_2O_3，而進行觸媒合成，以增強燃料電池的甲醇自熱式重組反應(主要是對一氧化碳濃度有抑制作用、在低溫下提高甲醇轉化率)。不過，影響觸媒在反應過程中的活性大小與製備過程中許多變因有關，例如pH值、煅燒溫度、還原溫度與篩析觸媒篩網(mesh)數，或者放大製備觸媒產量等，因此底下除了清楚說明燃料電池觸媒的合成方法以外，更會提出最佳的製程參數。

草酸共沉澱法合成觸媒：

1. 將$Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5H_2O$、$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$、$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$、$Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$與$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$在室溫下分別溶於乙醇中配製成1 kmol/m^3溶液後，取適當比例混合為100 cm^3溶液且攪拌均勻，使觸媒Cu/Zn/Al/Ce(Cr)重量百分比為15:15:5:0~10。
2. 混合溶液與過量20%的草酸(1 kmol/m^3)反應，使沉澱作用完全。
3. 使用氨水(25% NH_3)將混合溶液pH值控制在pH 6~ pH 8。
4. 將沉澱物經由抽氣過濾法過濾且置於100℃烘箱中烘乾18小時，其中乾燥目的在於去除物理吸附的水分子。

5. 將乾燥之觸媒進行篩析步驟，以便控制觸媒顆粒大小，其篩網 mesh 數為 60~80 之間。

6. 觸媒在完成之前必須經過煅燒步驟，此步驟目的在於使硝酸銅經由熱分解形成氧化銅，此外還能增強觸媒的機械強度與強化金屬與擔體間作用力。本實驗使用 O_2（ 100 cm^3/min ），並藉由程式升溫方式煅燒觸媒先驅物，其程式升溫步驟如下：

開始 $\xrightarrow{30分鐘}$ 150℃ $\xrightarrow{25分鐘}$ 150℃ $\xrightarrow{20分鐘}$ 200℃ $\xrightarrow{25分鐘}$ 200℃ $\xrightarrow{20分鐘}$ 250℃ $\xrightarrow{25分鐘}$ 250℃ $\xrightarrow{20分鐘}$ 300℃ $\xrightarrow{3小時}$ 300℃ 。

7. 最後利用 10% H_2/N_2（ 100 cm^3/min ）還原觸媒，使氧化銅還原成銅，其中升溫步驟為：

開始 $\xrightarrow{5^oC/分鐘}$ 300℃ $\xrightarrow{3小時}$ 300℃ 。

以草酸共沉澱法合成出觸媒之後，首先將觸媒放置在直徑 1cm 長度為 15cm 石英管，再將此石英管置入電熱加熱式反應床，藉由熱電偶探測且控制溫度。其中觸媒重量為 0.2~0.3g，此外在石英管中於觸媒上方及下方放置石英棉。觸媒下方石英棉可固定觸媒位置，而觸媒上方石英棉則具有避免觸媒在反應過程中噴出之功用。

使用進料為甲醇與水的混合溶液，其中水/甲醇莫耳比為 1.2。藉由注射幫浦注射甲醇水溶液進入反應器中，注射速率為 2.2 cm^3/h。起初甲醇水溶液先進入蒸發器(130℃)蒸發成氣體且混合均勻後，接著進入觸媒反應床中，反應溫度控制在 200~300℃ 之間且

在大氣壓下反應。經過觸媒反應之後連接冷凝管使得未反應完的甲醇冷凝下來，並且氣體繼續通入氣相層析儀分析混合氣體。在過程中以電熱式加熱帶與絕熱棉包裹管路，避免液體在管路中遇到空氣中的冷空氣而冷凝。

在重組反應中，對於選擇載氣之考量，一般多使用惰性氣體做為甲醇重組反應之攜帶氣體，如氦氣、氮氣等，以避免載氣參與反應，但是不管使用何種惰性氣體，一但使用將會使成本及重量提高，因此若能設法利用空氣來取代，則載氣取自於大自然，如此不僅可以降低成本，而且也不用擔心會有消耗殆盡的問題。為此，在本發明重組反應中，可使用空氣為載流氣體，其流量為20SCCM (cm^3/min)，其中氧氣與甲醇莫耳比為 0.269。其中對於甲醇來說，計算出重量時空速率 (space velocity)為 6.13WHSV (weight hourly space velocity, h^{-1})。

請參閱第 1A~1C 圖，第 1A~1C 圖為本發明參數條件之示意圖。如第 1A 圖所示，在反應溫度為 240℃ 下，不同 pH 值對甲醇重組反應的影響。由此圖可發現 pH 值對於甲醇轉化率以及二氧化碳選擇率上並無明顯改變，都能維持在 95%以上，但是在氫氣濃度上有較明顯的差異。pH 7 之觸媒相較於 pH 6 觸媒與 pH 8 之觸媒能提高氫氣濃度至 64.4vol%，因此 pH 7 之觸媒是較佳的參數條件之一。

第 1B 圖為固定 Cu/ZnO/Al_2O_3 含量 15:15:5 時，在不同 CeO_2 含量下，對於反應溫度之變化圖。由圖可知隨著溫度增加，甲醇轉

化率會提高，而氫氣濃度與一氧化碳濃度也會增加，因此二化碳選擇率則會下降。其中也可看出 CeO_2 含量對於重組反應的影響，CeO_2 含量增加則甲醇轉化率提高，但是相較於 $Cu/ZnO/Al_2O_3$ 觸媒來說，對甲醇轉化率上並無幫助。此外，經檢測發現，在 $Cu/ZnO/Al_2O_3$ 觸媒中加入 CeO_2 並沒有提高銅的分散度，而且可以發現 CeO_2 加入反而增強 ZnO 的結晶結構使得觸媒表面積下降，造成反應性不佳。

此外，可得知一氧化碳濃度隨溫度增加，上升趨勢較 $Cu/ZnO/Al_2O_3$ 觸媒低，因此造成二氧化碳選擇率較高，其中主要原因在於 CeO_2 添加可加速水氣轉移反應的逆反應。2006 年 Patel 與 Pant 提出相同理論，$Cu/ZnO/Al_2O_3$ 觸媒中加入 CeO_2 能使得水氣轉移反應偏向逆反應進行。另外也提出 CeO_2 於還原步驟中，會將部份 CeO_2 還原成 Ce，當甲醇重組反應進行時會產生 O_2 幫助積碳氣化，因此積碳作用較小，穩定性高。

在氫氣產生方面，與甲醇轉化率具有相同趨勢，皆隨溫度上升而上升，且反應溫度到達 240℃ 時，氫氣濃度與產生速率到達穩定值。但是仍不及 $Cu/ZnO/Al_2O_3$ 觸媒之氫氣濃度與產率。整體而言，CeO_2 含量為 10wt%時與 $Cu/ZnO/Al_2O_3$ 觸媒有相同活性，包括甲醇轉化率、氫氣濃度與氫氣產生速率，而唯一不同點在於加入 CeO_2 能降低一氧化碳濃度與產生速率，此結果對於甲醇重組器而言很重要，過多的一氧化碳會毒化燃料電池之電極，因此必須控制一氧化碳濃度越小越好，最低標準在 1%以下。而 Ce10 觸媒在溫度

260℃下，一氧化碳濃度僅0.336vol%遠小於$Cu/ZnO/Al_2O_3$觸媒0.716 vol%。

第1C圖為固定$Cu/ZnO/Al_2O_3$含量15:15:5時在不同Cr_2O_3含量下對於反應溫度之變化圖。圖中得知隨溫度增加甲醇轉化率、氫氣濃度、一氧化碳濃度皆會增加，而二氧化碳選擇率則下降。比較不同Cr_2O_3含量對重組反應的影響可知Cr_2O_3加入對甲醇轉化率有幫助，$Cu/ZnO/Al_2O_3/Cr_2O_3$ 觸媒能在低溫下進行重組反應時使轉化率緩慢下降，因此對於氫氣產生速率而言能保持一穩定值，但是相對於一氧化碳生成量來看，比起$Cu/ZnO/Al_2O_3$觸媒有偏高的趨勢。而隨著Cr_2O_3含量的增加，甲醇轉化率下降，反而不利於重組反應進行，在重組器中過量的甲醇也會毒化電極，因此最低甲醇轉化率必須達到90%以上才符合微量型燃料重組器之標準。

對於二氧化碳選擇率上可看出，Cr10在二氧化碳選擇率上，隨著溫度增加下降趨勢較為緩和。原因在於當Cr增加時，觸媒中的Cr_2O會形成Cr^{2+}與$CuCrO_4 \cdot 2CuO$幫助甲醇直接氧化成二氧化碳與水（Wang et al., 2002)。因此造成二氧化碳選擇率較高。

圖中可歸納出一結果，鉻的添加有利於甲醇轉化率提升，但是對於一氧化碳生成並沒有抑制作用，因此可知反應路徑上偏向於甲醇裂解反應，使得甲醇轉化成一氧化碳與氫氣的速率增加。整體而言，Cr_2O_3含量不可太高，Cr1觸媒在200℃反應時甲醇轉化率能到達91.7%，氫氣濃度為50.5vol%，一氧化碳為0.323vol%，

二氧化碳選擇率為 98.5%為最佳反應狀態。與圖 3-8 XRD 圖譜相比對有相同結果，Cr1 觸媒銅粒徑最小，分散度最佳，因此反應性最好。

由以上實驗數據可知，Cr_2O_3 添加比起 CeO_2 更具有反應性，因此比較 Cr_2O_3 含量對於反應性的影響，找出最佳 Cr_2O_3 含量。Cr_2O_3 含量過多時甲醇轉化率明顯下降，而二氧化碳選擇率能保持穩定不下降，氫氣濃度隨著 Cr_2O_3 含量增加也趨於一穩定值。所以得知 Cr1 擁有最佳反應活性。

藉由以上較佳具體實施例之詳述，係希望能更加清楚描述本發明之特徵與精神，而並非以上述所揭露的較佳具體實施例來對本發明之範疇加以限制。相反地，其目的是希望能涵蓋各種改變及具相等性的安排於本發明所欲申請之專利範圍的範疇內。

【圖式簡單說明】

第 1A~1C 圖為本發明參數條件之示意圖。

【主要元件符號說明】

無

五、中文發明摘要：

本發明燃料電池重組器觸媒的合成方法主要使用鈰(Ce)與鉻(Cr)對 $Cu/ZnO/Al_2O_3$ 觸媒進行改質，並以草酸共沉澱法合成觸媒。經研究指出，若添加 CeO_2 時，對於重組反應的一氧化碳濃度有抑制作用；若添加 Cr_2O_3 時，可在低溫下提高甲醇轉化率。若觸媒重量百分比為 $Cu/ZnO/Al_2O_3/Cr_2O_3=15:15:5:1$，反應溫度 200℃ 時，甲醇轉化率高達 91.7%，氫氣濃度為 50.5vol%，產氫速率為 0.524mol/h/g，一氧化碳濃度為 0.323vol%，一氧化碳生成速率為 2.66mmol/h/g，二氧化碳選擇率為 98.5%，最符合微量型重組器之需求。

六、英文發明摘要：

十、申請專利範圍：

1、 一種燃料電池觸媒重組器的合成方法，包含：

加入金屬至$Cu/ZnO/Al_2O_3$，而進行觸媒合成，以增強燃料電池的甲醇自動熱能重組反應。

2、 申請專利範圍第1項所述之燃料電池觸媒的合成方法，其中金屬可為Ce或Cr。

3、 如申請專利範圍第1項所述之燃料電池觸媒的合成方法，其中燃料電池觸媒比例為$Cu/ZnO/Al_2O_3$/金屬 = w:x:y:z時，w=15; x=15; y=5; $0 \leqq z \leqq 10$。

4、 如申請專利範圍第2項所述之燃料電池觸媒的合成方法，其中進一步包含：

將$Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5H_2O$、$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$、$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$、$Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$與$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$分別溶於乙醇中，而形成混和溶液，並使Cu/Zn/Al/Ce或Cr重量百分比為15:15:5:0~10；

藉著草酸使混和溶液產生屬於觸媒前驅物的沉澱物；

利用鹼性溶液控制混合溶液在pH6~9；

從混合溶液取出沉澱物，並乾燥沉澱物；以及

鍛燒、還原沉澱物成觸媒。

5、 如申請專利範圍第4項所述之燃料電池觸媒的合成方法，其中鹼性溶液為氨水(25% NH_3)。

6、 如申請專利範圍第4項所述之燃料電池觸媒的合成方法，其中乾燥沉澱物時，是以100℃、18小時烘烤沉澱物，去除物理吸附水分子。

7、 如申請專利範圍第4項所述之燃料電池觸媒的合成方法，其中鍛燒沉澱物時，是通入氧氣進行多段式升溫鍛燒沉澱物。

8、 如申請專利範圍第7項所述之燃料電池觸媒的合成方法，其中多段式升溫為：

開始 $\xrightarrow{30分鐘}$ 150 ℃ $\xrightarrow{25分鐘}$ 150 ℃ $\xrightarrow{20分鐘}$ 200 ℃ $\xrightarrow{25分鐘}$ 200℃ $\xrightarrow{20分鐘}$ 250℃ $\xrightarrow{25分鐘}$ 250℃ $\xrightarrow{20分鐘}$ 300℃ $\xrightarrow{3小時}$ 300℃。

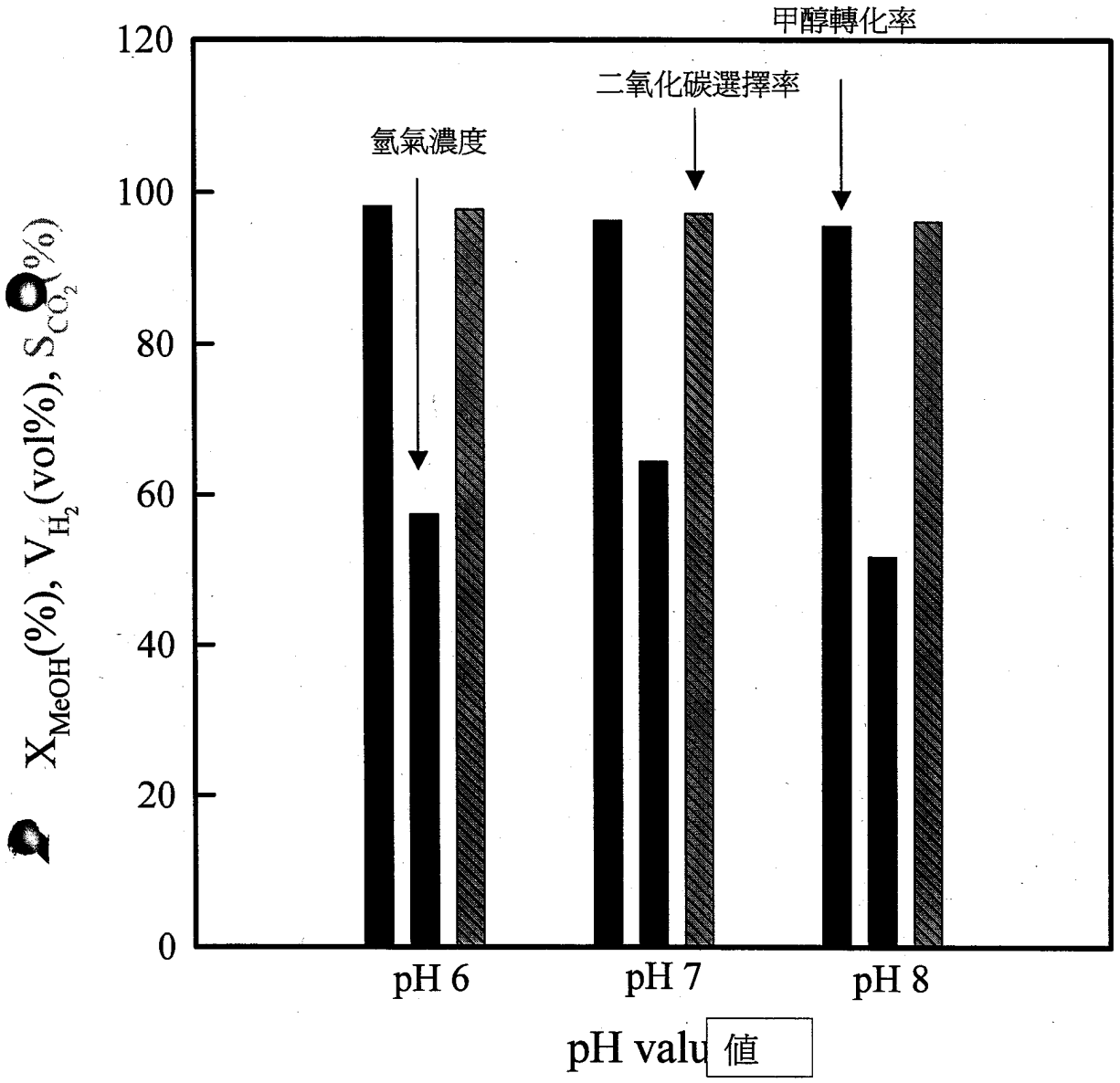
9、 如申請專利範圍第4項所述之燃料電池觸媒的合成方法，其中還原沉澱物成觸媒時，以10% H_2/N_2 (100 cm^3/min)還原觸媒，而使氧化

銅還原成銅，並採用預定升溫模式，該升溫模式為：

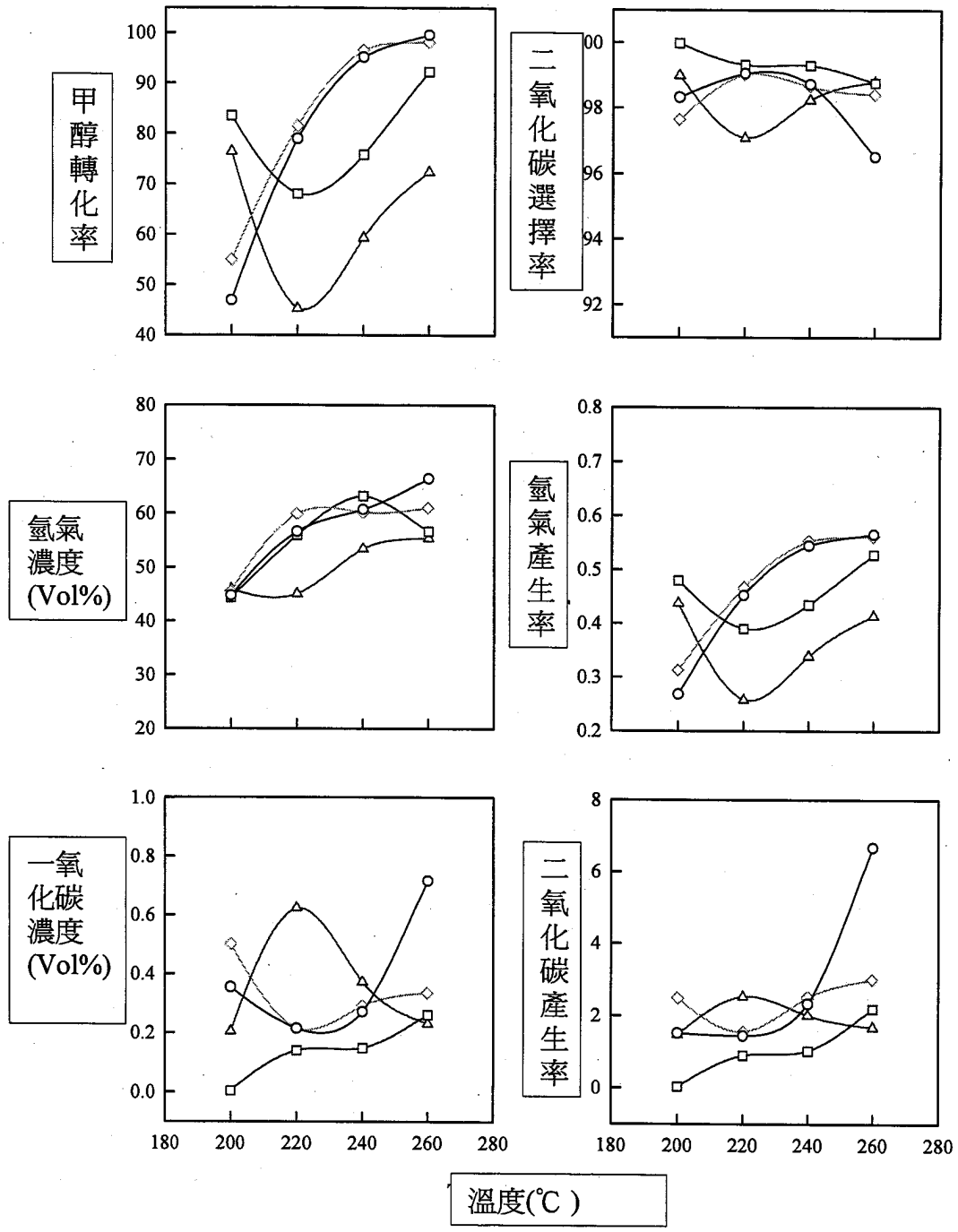
開始 $\xrightarrow{5^{\circ}C/\text{分鐘}}$ 300℃ $\xrightarrow{3\text{小時}}$ 300℃ 。

10、如申請專利範圍第4項所述之燃料電池觸媒的合成方法，其中進一步包含：

在乾燥沉澱物之後，利用篩網(mesh)數為60~80之間的篩網進行篩析，以便控制觸媒顆粒大小。

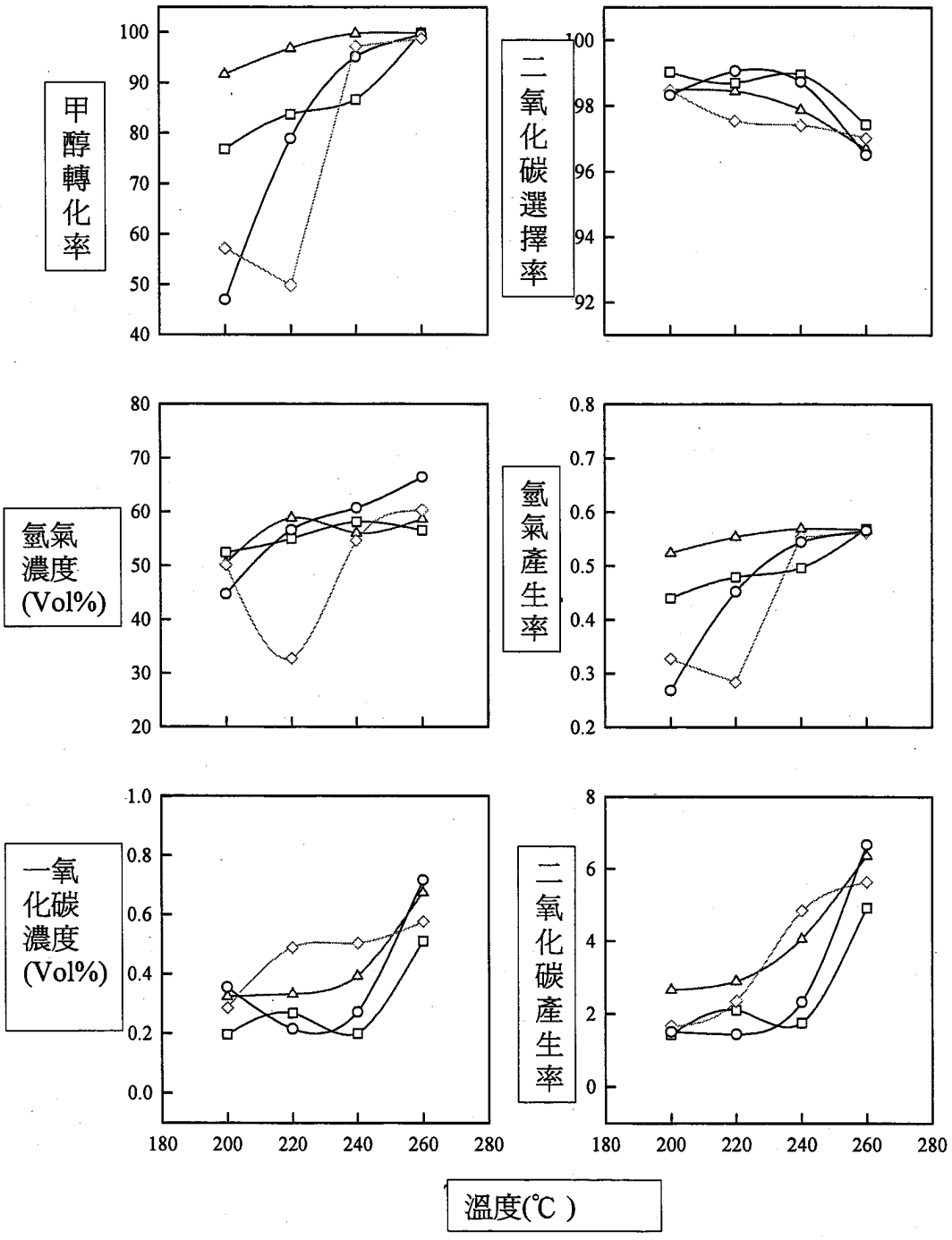

甲醇轉化率
二氧化碳選擇率
氫氣濃度
120
100
80
60
40
20
0
X_{MeOH}(%), V_{H_2}(vol%), S_{CO_2}(%)
pH 6
pH 7
pH 8
pH valu 值

第1A圖



(O)0, (△)Ce1, (□)Ce5, (◇)Ce10

第1B圖



(O)0, (△)Cr1, (□)Cr5, (◇)Cr10

第1C圖

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 1C ）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：