

發明專利說明書

※申請案號：095111922

※IPC分類：

一、發明名稱：

增加碳管中金屬觸媒粒子吸附量之方法

二、中文發明摘要：

本發明提供一種增加碳管中金屬觸媒粒子吸附量之方法，其係對碳管進行純化步驟，包括以熱退火處理去除碳管上之非晶質含碳粒子，及以微波消化酸處理去除存留之金屬觸媒，再將純化完成之碳管置於含氯鉑酸之乙二醇溶液中，以熱程溫脫附方法脫附氯鉑酸中之氫氣及氯氣，並還原金屬觸媒粒子使其吸附於碳管之中。藉由熱程溫脫附製程的處理，本發明可有效增加碳管中金屬觸媒粒子的附著度與吸附量，並使其均勻分布於碳管的間隙、中空管內及表面。

三、英文發明摘要：

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第二圖

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

10... 碳管

12... U型管

14... 氣閥

16... 熱導檢測器

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

[0001] 本發明係關於一種增加碳管中金屬觸媒粒子吸附量之方法，特別是關於一種以熱程溫脫附技術增加碳管中金屬觸媒粒子吸附量之方法。

【先前技術】

[0002] 隨著工業發展及人口數不斷攀升，地球上僅存之資源逐漸減少，人類勢必進入新一波的能源危機，因此可重覆使用的再生能源已成為近年來極欲發展的重點技術。其中燃料電池係將儲存於燃料及氧化劑中的化學能透過電極反應直接轉換為電能的發電裝置，若依所使用的電解質來分類，燃料電池大約可分為下列五種：

[0003] 1. 高分子膜燃料電池(Polymer Electrolyte Fuel Cell, PEFC; Solid Polymer Electrolyte Fuel Cell, SPEFC)或質子交換膜燃料電池(Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC)

[0004] 2. 鹼性燃料電池(Alkaline Fuel Cell, AFC)

[0005] 3. 磷酸燃料電池(Phosphoric Acid Fuel Cell, PAFC)

[0006] 4. 熔融碳酸鹽燃料電池(Molten Carbonate Fuel Cell, MCFC)

[0007] 5. 固態氧化物燃料電池(Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)，

[0008] 與一般電池不同的是燃料電池並非儲存能源，而是轉換能源，因此具有低污染及高能源轉換率之優點。

[0009] 對燃料電池而言，電極是燃料氧化和氧化劑還原的電化學反應發生的場所，需具備多孔隙結構，並置有觸媒(catalyst)以催化反應。目前廣為使用且性能可靠之電極材料為微米至奈米級的碳電極，其具有表面積大(>75m²/g)的優點，能讓氣體燃料通過，而觸媒材料的選擇則需考慮高分散度下的均勻性、催化活性與安定性，通常以穩定性佳的金屬如鉑(Pt)為首選。鉑觸媒粒子可分解作為燃料之氫分子(H₂)為氫原子(H)，使其吸附於碳電極上，故增加碳電極上鉑觸媒粒子的吸附量可提高氫分子分解為氫原子的效率，即增加燃料電池的儲氫能力，因而增進其工作效率，在電池工作的過程中，儲氫能力無疑是決定燃料電池工作效能的關鍵因素。

[0010] 習知於碳電極上沉積鉑金屬觸媒粒子之方法包括濺鍍法及溶膠凝膠法。濺鍍法屬於鍍膜方式，其係用於製作大表面積的金屬、玻璃或高分子基材等的披覆，以強化電子特性，利用電漿所產生的離子對被濺鍍物體(濺鍍靶)，即碳電極的轟擊(bombardment)，使電漿內具有的欲鍍物鉑金屬粒子沉積到碳電極上形成薄膜；溶膠凝膠法是濕化學方式中的一種，其係將鉑金屬化合物於溶劑中與水發生反應而逐漸凝膠化，以一定的速度進行提拉，使碳管上附著一層溶膠，經加熱後即可得到鉑金屬粒子的薄膜，然而一般以濺鍍或溶膠凝膠法將鉑金屬觸媒粒子沉積於碳管上的作法會有附著度差之缺點，且金屬觸媒粒子僅分散於碳管表面，無法有效提昇燃料電池的儲氫能力。

[0011] 有鑑於此，本發明係針對上述之問題，提出一種可有效增加碳管中金屬觸媒粒子吸附量

之方法，以進一步提高燃料電池之儲氫能力與工作效能。

【發明內容】

- [0012] 本發明之主要目的係在提供一種增加碳管中金屬觸媒粒子吸附量之方法，其係對碳管進行純化步驟，再以熱程溫脫附方法還原金屬觸媒粒子，使其分散於碳管中，以增加附著度及吸附量。
- [0013] 本發明之另一目的係在提供一種可使碳管中金屬觸媒粒子均勻分布之方法，當碳管進行熱程溫脫附步驟時，金屬觸媒粒子會被還原並帶入碳管之間隙、中空管內及表面，均勻分佈於碳管之中。
- [0014] 為了達到上述目的，本發明之增加碳管中金屬觸媒粒子吸附量之方法係先去除碳管上非晶質含碳粒子及碳管成長時所存留之金屬觸媒，再將碳管置於含氯鉑酸之溶液中，以熱程溫脫附方法脫附氯鉑酸中的氫氣及氧氣，並還原金屬觸媒粒子，使其吸附於碳管之間隙、中空管內及表面。
- [0015] 底下藉由具體實施例配合所附之圖式詳加說明，當更容易瞭解本發明之目的、技術內容、特點及其所達成之功效。

【實施方式】

- [0016] 本發明係提供一種增加碳管中金屬觸媒粒子吸附量之方法，其中碳管可為多層管壁奈米碳管(Multi Wall Carbon Nanotube)、單層壁奈米碳管(Single Wall Carbon Nanotube)或角型碳管(Carbon Nanohorn)，請參考第一圖之本發明一實施例之步驟流程圖，其係以一多層管壁奈米碳管為試樣，首先如步驟S10所示，以快速升溫之熱退火處理去除奈米碳管試樣上之非晶質含碳粒子，再於步驟S12中以微波消化酸處理去除奈米碳管成長時存留的金屬觸媒，其係利用離子傳導及偶極距轉動傳遞能量至酸性溶液中，藉由輻射方式加熱溶液，可快速且有效地溶解殘留於奈米碳管中之金屬觸媒且不破壞碳管的管壁結構，其中本實施例所使用之酸性溶液係硝酸(HNO₃)溶液，當強酸溶液作用時，硝酸會將奈米碳管的末端打開，使奈米碳管之中空管內腔及管壁與管壁之間隙均可於稍後的熱程溫脫附(Temperature Programmed Desorption, TPD)步驟中容納更多的氫分子進入，並作為氫儲存吸附之部位。其中步驟S10及步驟S12之目的係對奈米碳管進行純化，去除低價值的碳混合物，以得到純度較高的奈米碳管，並利於後續步驟的進行。
- [0017] 接著將純化完成之奈米碳管置於含氯鉑酸(H₂PtCl₆·6(H₂O))之乙二醇(Ethylene Glycol)溶液中，如步驟S14所示，氯鉑酸於乙二醇溶液中所佔之重量百分比(wt.%)約為40%，並於步驟S16中以熱程溫脫附方法將氯鉑酸中之氫氣及氧氣抽出，同時還原鉑金屬觸媒分子，使其吸附於奈米碳管之間隙、中空管內及表面上，均勻散佈至奈米碳管之中，並增加金屬觸媒的附著度及吸附量，以增進奈米碳管的儲氫能力。
- [0018] 第二圖為步驟S16之熱程溫脫附方法之裝置示意圖，在室溫下加熱並攪拌置於含氯鉑酸之乙二醇溶液中的奈米碳管約30分鐘，並以100°C的溫度烘乾約4天後，將烘乾完之奈米碳管10置於U型管12中並透過氣閥14通入氫氣，同時也可加入氦氣(He)作為穩定之用，通入之氫氣流量每秒約為0.4~0.8毫升，於本裝置中可藉由氣閥14調節氣體流量，並以一熱導檢測器(Thermal Conductivity Detector, TCD)16透過熱電阻與氣體間的熱交換與熱平衡檢測氣體濃度。在通入氫氣之後，升溫至熱程溫脫附之製程溫度以抽出氯鉑酸中的氫器及氧氣，並還原氯鉑酸中之鉑金屬觸媒粒子，使其吸附於奈米碳管10上，完成熱程溫脫附之步驟，通常製程溫度係300°C~500°C。
- [0019] 為了比較經本發明之熱程溫脫附處理前後之奈米碳管上鉑金屬的含量，我們使用掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope, SEM)觀察奈米碳管表面結構及晶形變化，其係以電子束掃描碳管試片的表面，並將表面產生之訊號加以收集經放大處理後，輸入到同步掃描之陰極射線管(CRT)，以顯現碳管試片圖形之影像；另外也可以穿隧式電子顯微鏡(Transmission Electron Microscope, TEM)來觀察奈米碳管的結構，其工作原理為將電子穿過碳管試片，顯示其內部狀態，並經電磁透鏡系統的透鏡放大效應得到高倍率的影像。第三圖為未經本發明之熱程溫脫附製程處理之奈米碳管於掃描式電子顯微鏡下之影像圖，而第四圖為經熱程溫脫附處理後之奈米碳管的影像圖，並以X-光繞射儀(XRD)與X-光光電子能譜(XPS)鑑定碳管上之觸媒為鉑金屬粒子，由兩圖比較後可以看出，經熱程溫脫附處理後，鉑金屬觸媒粒子被還原帶入碳管之間隙、中空管內及表面，且均勻分佈於碳管之中，證實本發明可有效增加碳管中金屬觸媒粒子之吸附量。
- [0020] 利用上述之熱程溫脫附方法脫附氯鉑酸中之氫氣及氧氣，並還原鉑觸媒粒子，可使其散佈於奈米碳管上並增加其附著度與吸附量，因此本發明可有效解決習知技術中金屬觸媒粒子附著度差且僅分散於碳管表面之問題，並提昇燃料電池的儲氫能力及工作效能。
- [0021] 另外，實施例中所揭示之氣體濃度、種類、溶液種類、操作溫度及時間等，係本發明於實驗中所採用之較佳實施數據，非為限定本發明之範圍者，藉由實施例說明本發明之特點，其目的在使熟習該技術者能瞭解本發明之內容並據以實施，而非限定本發明之專利範圍，故，凡其他未脫離本發明所揭示之精神所完成之等效修飾或修改，仍應包含在以下所述之申請專利範圍中。

【圖式簡單說明】

- [0026] 第一圖為本發明一實施例之步驟流程圖。
- [0027] 第二圖為本發明之熱程溫脫附方法之裝置示意圖。
- [0028] 第三圖為未經本發明之熱程溫脫附製程處理之奈米碳管於掃描式電子顯微鏡下之影像圖。
- [0029] 第四圖為經本發明之熱程溫脫附製程處理後之奈米碳管於掃描式電子顯微鏡下之影像圖

【主要元件符號說明】

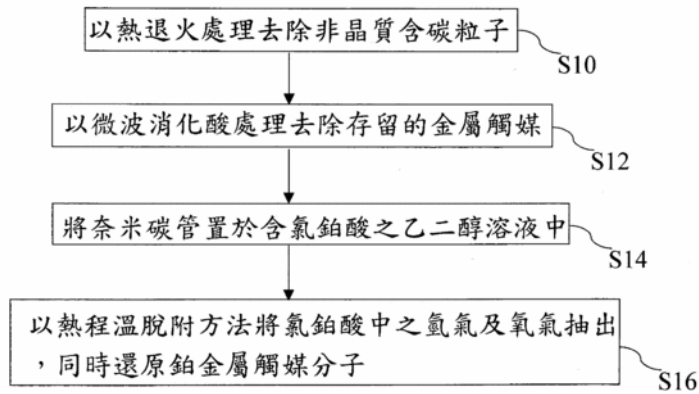
- [0022] 10 . . . 碳管
- [0023] 12 . . . U型管
- [0024] 14 . . . 氣閥

[0025] 16 . . . 熱導檢測器

七、申請專利範圍：

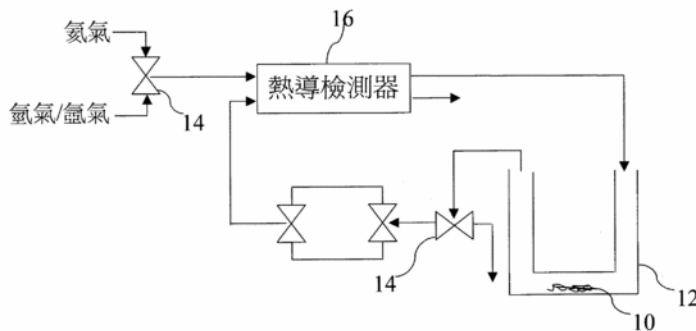
1. 一種增加碳管中金屬觸媒粒子吸附量之方法，包括下列步驟：去除碳管上之非晶質含碳粒子及存留之金屬觸媒；將該碳管置於含氯鉑酸之溶液中；以及以熱程溫脫附方法脫附該氯鉑酸中之氫氣及氧氣，並還原該氯鉑酸中之金屬觸媒粒子使其吸附於該碳管中。
2. 如申請專利範圍第1項所述之增加碳管中金屬觸媒粒子吸附量之方法，其中該碳管為多層管壁奈米碳管、單層壁奈米碳管或角型奈米碳管。
3. 如申請專利範圍第1項所述之增加碳管中金屬觸媒粒子吸附量之方法，其中該非晶質含碳粒子係利用熱退火處理去除。
4. 如申請專利範圍第1項所述之增加碳管中金屬觸媒粒子吸附量之方法，其中該存留之金屬觸媒係利用微波消化酸處理去除。
5. 如申請專利範圍第4項所述之增加碳管中金屬觸媒粒子吸附量之方法，其中該微波消化酸處理所使用之強酸溶液係硝酸溶液。
6. 如申請專利範圍第1項所述之增加碳管中金屬觸媒粒子吸附量之方法，其中含該氯鉑酸之該溶液係乙二醇溶液。
7. 如申請專利範圍第1項所述之增加碳管中金屬觸媒粒子吸附量之方法，其中該金屬觸媒粒子係鉑觸媒粒子。
8. 如申請專利範圍第1項所述之增加碳管中金屬觸媒粒子吸附量之方法，其中該熱程溫脫附方法包括：加熱並攪拌置於該含氯鉑酸之溶液中之該碳管；烘乾該碳管；將該烘乾之碳管置於U型管中並通入氫氣；以及升溫至製程溫度以脫附該氯鉑酸中之氫氣及氧氣。
9. 如申請專利範圍第1項所述之增加碳管中金屬觸媒粒子吸附量之方法，其中該氯鉑酸於該溶液中所佔之重量百分比約為40%。
10. 如申請專利範圍第8項所述之增加碳管中金屬觸媒粒子吸附量之方法，其中該加熱並攪拌之過程係於室溫下進行約30分鐘。
11. 如申請專利範圍第8項所述之增加碳管中金屬觸媒粒子吸附量之方法，其中該碳管係以100°C之溫度烘乾約4天。
12. 如申請專利範圍第8項所述之增加碳管中金屬觸媒粒子吸附量之方法，其中該通入之氫氣流量係每秒0.4-0.8毫升。
13. 如申請專利範圍第8項所述之增加碳管中金屬觸媒粒子吸附量之方法，其中該製程溫度係300~500°C。

八、圖式：



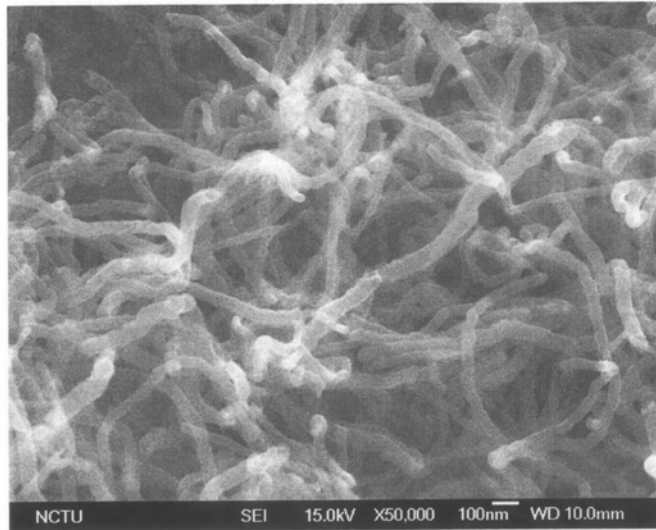
第一圖

第一圖



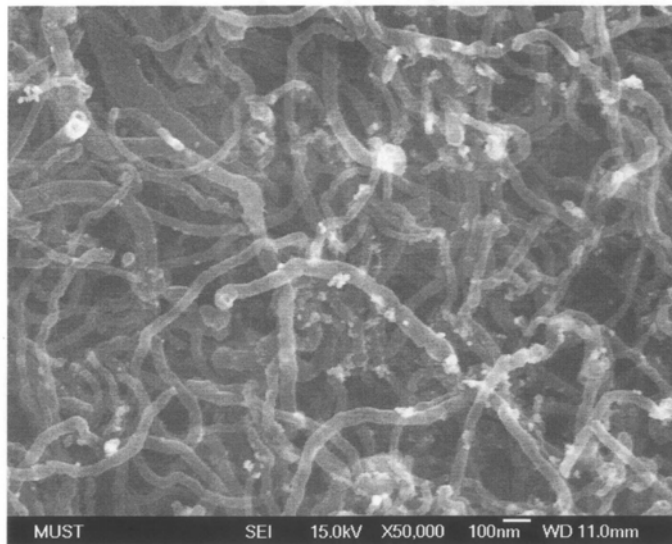
第二圖

第二圖



第三圖

第三圖



第四圖

第四圖