



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I450764 B

(45)公告日：中華民國 103 (2014) 年 09 月 01 日

(21)申請案號：100148816

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 12 月 27 日

(51)Int. Cl. : **B01J37/02 (2006.01)****B01J32/00 (2006.01)****C01B3/00 (2006.01)****B01J21/04 (2006.01)**

(71)申請人：財團法人工業技術研究院 (中華民國) INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE (TW)

新竹縣竹東鎮中興路 4 段 195 號

(72)發明人：郭家宏 KUO, CHIA HUNG (TW)；黃蒨芸 HUANG, CHIEN YUN (TW)；黃軍儒 HUANG, CHUN JU (TW)

(74)代理人：洪澄文；顏錦順

(56)參考文獻：

TW 200513546A

TW 200618863A

審查人員：林峯州

申請專利範圍項數：14 項 圖式數：8 共 0 頁

(54)名稱

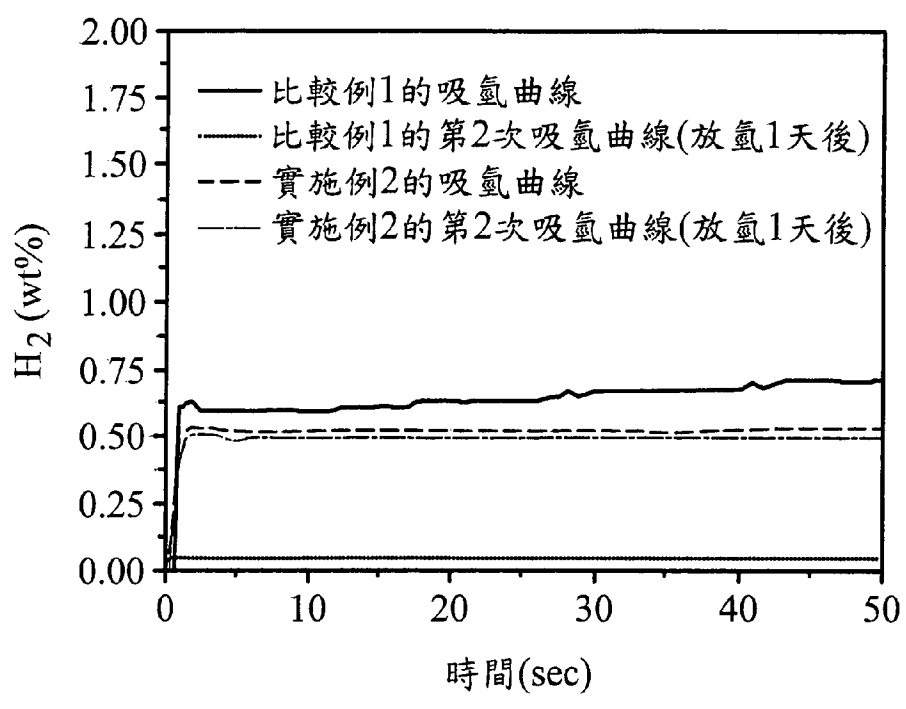
儲氫複材與其形成方法

HYDROGEN STORAGE COMPOSITES AND METHODS FOR MANUFACTURING THE SAME

(57)摘要

本發明提供之儲氫複材之形成方法，包括：將觸媒粒子均勻披覆於載體之表面上，以形成複合觸媒；以及將複合觸媒鑲嵌至儲氫材料之表面上，以形成儲氫複材。

Disclosed is a method of forming a hydrogen storage composite, including uniformly covering catalyst particles on the surface of a support to form a hybrid catalyst, and embedding the hybrid catalyst on the surface of a hydrogen storage material to form a hydrogen storage composite.



第 6 圖

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：(5014896)

※申請日：

※IPC 分類：

B01J 37/62 (2006.01)

37/60 (2006.01)

C01B 3/60 (2006.01)

B01J 21/04 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

儲氫複材與其形成方法

Hydrogen storage composites and methods for
manufacturing the same

二、中文發明摘要：

本發明提供之儲氫複材之形成方法，包括：將觸媒粒子均勻披覆於載體之表面上，以形成複合觸媒；以及將複合觸媒鑲嵌至儲氫材料之表面上，以形成儲氫複材。

三、英文發明摘要：

Disclosed is a method of forming a hydrogen storage composite, including uniformly covering catalyst particles on the surface of a support to form a hybrid catalyst, and embedding the hybrid catalyst on the surface of a hydrogen storage material to form a hydrogen storage composite.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 6 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：無。

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。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於儲氫材料，更特別關於其採用的觸媒態樣。

【先前技術】

氫能為潔淨的能源選擇，其關鍵技術之一就是安全且低成本地儲存與輸送氫氣。由於鋼瓶高壓氫氣儲運以及液態氫儲運的方式存在著儲氫密度低、安全性差、耗能、及成本高的問題，因此最具潛力的儲氫方式乃是以金屬或合金材料儲存氫。儲氫合金的原理是利用外界環境的溫度、及/或壓力改變，使合金吸收氫氣而形成合金氫化物。當需要利用氫氣時，再由合金氫化物釋放氫氣。儲放氫氣的過程如擴散、相變、及化合等階段，均受到熱效應與速度的限制而不易爆炸。

利用金屬氫化物作為儲氫媒介的優點為貯氫密度高、安全程度高、以及氫氣釋放純度高。然而目前儲氫合金的缺點在於高儲氫量的合金如鎂基合金，其吸放氫動力差，放氫操作溫度仍過高(鎂基合金一般需要 300°C 以上才能放氫)，大幅降低其實用性。綜上所述，目前亟需可在較低的溫度下吸放氫的儲氫複材，以利未來氫能源之運用。

【發明內容】

本發明一實施例提供一種儲氫複材，包括：複合觸媒，包括觸媒粒子均勻披覆於載體之表面上；以及儲氫材料；其中複合觸媒鑲嵌於儲氫材料之表面上。

本發明一實施例提供一種儲氫複材之形成方法，包括：將觸媒粒子均勻披覆於載體之表面上，以形成複合觸媒；以及將複合觸媒鑲嵌至儲氫材料之表面上，以形成儲氫複材。

【實施方式】

本發明提供之儲氫複材之形成方法如下。首先，將觸媒粒子 11 均勻披覆於載體 13 表面上，以形成複合觸媒 15，如第 1 圖所示。在本發明一實施例中，觸媒粒子 11 可為銀、鈀、鎳、鉻、金、鉑或銅，且觸媒粒子之尺寸介於 10nm 至 100nm 之間。若觸媒粒子 11 之尺寸過大，則催化活性較低。若觸媒粒子 11 之尺寸過小，則無法於合成的過程中穩定形成。在本發明一實施例中，載體 13 可為氧化鋁、氧化鈦、氧化鋯、氧化鈷或多孔碳材，且載體 13 之尺寸介於 100nm 至 1 μ m 之間。若載體 13 之尺寸過大，則披覆上去的金屬觸媒粒子較粗而降低催化活性。若載體 13 之尺寸過小，則不容易將金屬觸媒粒子披覆於載體表面。在本發明一實施例中，觸媒粒子 11 與載體 13 之重量比介於 1:100 至 1:10 之間。若觸媒粒子之比例過高，則觸媒顆粒不易均勻分散於載體表面而形成團聚、粗化。若觸媒粒子之比例過低，則催化活性較差。

將觸媒粒子 11 均勻披覆於載體 13 表面上，以形成複合觸媒 15 的方法可為無電鍍法。舉例來說，可先調配觸媒鹽類溶液作為化學鍍液，接著將表面已進行敏化處理後的載體含浸於化學鍍液中。之後加入還原劑使觸媒鹽類還原

成金屬觸媒並披覆於載體表面上。藉由調整還原劑濃度、反應酸鹼值、反應時間、以及反應溫度，可控制披覆於載體表面的觸媒粒子之數量與尺寸，進而得到複合觸媒。敏化載體表面之敏化劑可為 SnCl_2 。觸媒的鹽類溶液可為銀、鈦、鎳、鉻、金、鉑或銅之化合物(可能為鹵化物或錯合物)。還原劑可為葡萄糖、次磷酸鈉、或聯氨。還原劑濃度介於 0.05M 至 0.5M 之間。若還原劑之濃度過高，則會造成金屬觸媒粒子生成過快而導致其粒徑粗化或顆粒團聚。若還原劑之濃度過低，則還原能力不足，會造成金屬觸媒粒子的生成量過低。上述無電鍍的反應時間介於 5 分鐘至 30 分鐘之間。若無電鍍的反應時間過長，則生成的金屬觸媒數量太多而容易造成顆粒團聚或粗化。若無電鍍的反應時間過短，則生成的金屬觸媒數量過少，而造成催化活性不佳。上述無電鍍的反應溫度介於 15°C 至 75°C 之間。若無電鍍的反應溫度過高，則導致金屬觸媒生成速率過於劇烈而使生成量過高。若無電鍍的反應溫度過低，則造成反應速率過慢而不易生成觸媒粒子。在本發明一實施例中，可採用 SnCl_2 之酸性溶液敏化氧化鋁載體，使 Sn^{2+} 離子吸附至載體表面。接著將敏化後之氧化鋁載體加入由 NaOH 、 NH_4OH 和 AgNO_3 所形成的銀氨水溶液中，使 Sn^{2+} 氧化成 Sn^{4+} 而 Ag^+ 還原成 Ag 。接著可再加入還原劑葡萄糖，則使更多的 Ag^+ 還原並披覆於氧化鋁載體的表面上。以無電鍍法使離子還原為奈米等級的金屬粒子於載體表面上，可避免奈米觸媒於高溫熱處理下產生凝聚的問題。藉由均勻分散於載體表面的方式可維持觸媒的高比表面積，進而增加其反應活

性。

接著將複合觸媒 15 鑲嵌至儲氫材料 17 之表面上，以形成儲氫複材 19，如第 2 圖所示。儲氫材料 17 可為鎂、氫化鎂、或鎂基合金如 $Mg_{1-x}A_x$ ，A 係 Li、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Y、Zr、Nb、Mo、In、Sn、Si、B、C、或 Be，且 $0 < x \leq 0.3$ 。在本發明一實施例中，複合觸媒 15 與儲氫材料 17 之重量比介於 1:100 至 1:10。若複合觸媒 15 之比例過高，則會佔據整體材料系統中太多的重量而損失一些儲氫量。若複合觸媒 15 之比例過低，則對於儲放氫反應的催化活性不足。

將複合觸媒 15 鑲嵌至儲氫材料 17 之表面上，以形成儲氫複材 19 的方法可為高能球磨法。舉例來說，可將複合觸媒 15 與儲氫材料 17 置於球磨罐中，於氫氣下進行球磨製程以形成儲氫複材 19。球磨珠可為碳化鎢或不鏽鋼，其直徑介於 1mm 至 5mm 之間。若球磨珠之直徑過小，則研磨能量較低而機械嵌合的效率較差。若球磨珠之直徑過大，則容易在研磨珠與研磨罐之間的空隙產生死角，而使部分粉體無法充分被磨珠撞擊而嵌合。球磨珠與複合觸媒 15 及儲氫材料 17 之重量比介於 10:1 至 50:1 之間。若複合觸媒 15 及儲氫材料 17 之比例過高，則研磨、嵌合的效率較差。若複合觸媒 15 及儲氫材料 17 之比例過低，則容易造成研磨珠的磨耗。球磨方式可為行星式旋轉、攪拌或振盪，且球磨製程歷時 0.25 至 1.5 小時。若球磨製程歷時過短，則機械嵌合的效果較差。若球磨製程歷時過長，則可能造成觸媒金屬從載體表面脫落，並與儲氫材料產生合金

化。利用機械力研磨的撞擊方式，可將複合觸媒 15 直接鑲嵌於儲氫材料 17 的表面上，使觸媒可以發揮催化活性，讓儲氫材料 17 在較低的溫度下有效地進行放氫。由於已先行將觸媒粒子 11 披覆於載體 13 表面，除了有助於均勻分散觸媒粒子 11 外，更可形成保護界面，降低觸媒粒子 11 在高能球磨中與儲氫材料 17 合金化的可能性。此外，可進一步選用堅硬的奈米陶瓷粉體作為載體 13，在球磨製程中可以充當助磨劑來撞擊儲氫合金，使儲氫複材 19 產生晶界與缺陷而有利氫原子擴散。當複合觸媒 15 透過機械力的方式與儲氫材料 17 的表面達成固相接合時，即可於兩相的交界處提供氫原子擴散的路徑，而有助於降低吸放氫的活化能障。另一方面，鑲嵌於儲氫材料 17 表面的載體 13 之氧離子亦有機會在表面形成微弱的氫鍵吸引力，來幫助儲氫材料 17 儲存的氫由內部釋放出來。

為了讓本發明之上述和其他目的、特徵、和優點能更明顯易懂，下文特舉數實施例配合所附圖示，作詳細說明如下：

【實施例】

實施例 1

首先將 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉體進行敏化處理 (Sensitization Processing)。敏化劑的調配是取 0.4g 的 SnCl_2 溶解於 34 ml 的去離子水中，此時 SnCl_2 會水解產生 $\text{Sn}(\text{OH})_2\text{Cl}$ 白色沉澱，再滴入 3ml 之 1N 的 HCl 水溶液直至整體溶液澄清即可使用。而後將 2g 之 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉體(大明株式會社, TM-DAR)

浸入上述調配好的敏化劑中，於室溫下攪拌 5 分鐘，使 Sn^{2+} 離子吸附在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉體表面上，再利用離心方式去除濾液以得敏化之 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉體。將敏化後的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉體浸入由 30mL 之 0.9N 的 $\text{NaOH}_{(l)}$ 、35mL 之 2N 的 $\text{NH}_4\text{OH}_{(l)}$ 以及 30mL 之 0.3N 的 $\text{AgNO}_3_{(l)}$ 所形成的銀氨水溶液中，並加入含有 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 的還原劑溶液。這時粉體表面上的 Sn^{2+} 離子會將銀離子還原而吸附在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉體表面，而含 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 的溶液則強化銀的還原反應，待反應 5 分鐘的時間後，將粉體以離心方式收集，則得到複合觸媒 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$ ，其 X 光繞射圖譜如第 3A 圖所示，且其 TEM 影像如第 3B 圖所示。

將上述複合觸媒 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$ 以機械力的方式，將其鑲嵌於氫化鎂的儲氫材料上。首先將氫化鎂與複合觸媒 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$ 以重量百分比 92:8 的比例混合後，再將混合後的粉體與碳化鎢磨球以球粉重量比 32:1 的方式填入碳化鎢研磨罐體中，並充填氫氣。將研磨罐置入震盪球磨機 (SPEX CertiPrep®, Inc., 8000M) 中以 30 分鐘的時間進行球磨撞擊，進而將複合觸媒 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$ 鑲嵌於氫化鎂的表面上，形成儲氫複材。上述儲氫複材於 140°C 下之吸氫/放氫量對時間的曲線如第 4 圖所示。上述吸放氫測試採用 Sievert 系統，在密閉且固定的容積內放入儲氫材料，藉由量測充放氫過程中氣體壓力的變化量來推知儲放氫量。吸氫測試所採用的氫氣壓力為 20 atm，放氫測試所採用的氫氣壓力低於 1atm。由於本實驗的 Sievert 系統僅能得吸氫曲線，故放氫的量測則是由材料於第一次吸氫後，讓材料

於 $< 1\text{atm}$ 的壓力環境下充分放氫一天，而後量測其第二次吸氫曲線來判斷該材料的放氫量。

實施例 2

首先將 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉體進行敏化處理 (Sensitization Processing)。敏化劑的調配是取 5g 的 SnCl_2 溶解於 7.5 mL 之 37% 的 $\text{HCl}_{(l)}$ 中，再將整體溶液以去離子水稀釋至 50mL 後即可使用。而後將 2g 之 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉體(大明株式會社，TM-DAR)浸入上述調配好的敏化劑中，於室溫下攪拌 5 分鐘，使 Sn^{2+} 離子吸附在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉體表面上，再利用離心方式去除濾液以得敏化之 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉體。將敏化後的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉體浸入 45mL 的氯化鈹水溶液中，該溶液的調配乃是取 1g 的 PdCl_2 溶解於 30 ml 之 37% 的 $\text{HCl}_{(l)}$ 中，再將整體溶液以去離子水稀釋至 100mL 後即可使用。這時粉體表面上的 Sn^{2+} 離子會將鈹離子還原而吸附在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉體表面，待反應 5 分鐘的時間後，將粉體以離心方式收集，則得到複合觸媒 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Pd}$ ，其 X 光繞射圖譜如第 5A 圖所示；其 TEM 分析影像則如第 5B 圖所示。在第 5B 圖中，虛線框 51 標示的深色部份為還原後的鈹金屬，而其餘淺色的部份為 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉體。

將上述複合觸媒 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Pd}$ 以機械力的方式，將其鑲嵌於氫化鎂的儲氫材料上。首先將氫化鎂與複合觸媒 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Pd}$ 以重量百分比 92:8 的比例混合後，再將混合後的粉體與碳化鎢磨球以球粉重量比 32:1 的方式填入碳化鎢研磨罐體中，並充填氫氣。將研磨罐置入震盪球磨機 (SPEX CertiPrep®, Inc., 8000M) 中以 30 分鐘的時間進行球

磨撞擊，進而將複合觸媒 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Pd}$ 鑲嵌於氫化鎂的表面上，形成儲氫複材。上述儲氫複材於 140°C 下之吸氫/放氫量對時間的曲線如第 6 圖所示。上述吸放氫測試採用 Sievert 系統，在密閉且固定的容積內放入儲氫材料，藉由量測充放氫過程中氣體壓力的變化量來推知儲放氫量。吸氫測試所採用的氫氣壓力為 20 atm ，放氫測試所採用的氫氣壓力低於 1 atm 。放氫的量測是讓材料於第一次吸氫後，使材料於 $< 1\text{ atm}$ 的壓力環境下充分放氫一天，而後量測其第二次吸氫曲線來判斷該材料的放氫量。

比較例 1

取 100 重量份的氫化鎂置於 140°C 下，其吸氫/放氫量對時間的曲線如第 4 及 6 圖所示。由第 4 及 6 圖可知，未添加觸媒的氫化鎂在 140°C 下幾乎無法放氫，而表面鑲嵌有複合觸媒之氫化鎂則維持穩定的放氫量。上述吸放氫測試採用 Sievert 系統，在密閉且固定的容積內放入儲氫材料，藉由量測充放氫過程中氣體壓力的變化量來推知儲放氫量。吸氫測試所採用的氫氣壓力為 20 atm ，放氫測試所採用的氫氣壓力低於 1 atm 。放氫的量測是讓材料於第一次吸氫後，使材料於 $< 1\text{ atm}$ 的壓力環境下充分放氫一天，而後量測其第二次吸氫曲線來判斷該材料的放氫量。

雖然本發明已以數個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，當可作任意之更動與潤飾，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】

第 1 圖係本發明一實施例中，複合觸媒的示意圖；

第 2 圖係本發明一實施例中，儲氫複材的示意圖；

第 3A 圖係本發明一實施例中，複合觸媒 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$ 之 X 光繞射圖譜；

第 3B 圖係本發明一實施例中，複合觸媒 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$ 之 TEM 影像；

第 4 圖係本發明之實施例與比較例之觸媒的吸氫/放氫量對時間的曲線圖；

第 5A 圖係本發明一實施例中，複合觸媒 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Pd}$ 之 X 光繞射圖譜；

第 5B 圖係本發明一實施例中，複合觸媒 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Pd}$ 之 TEM 影像；以及

第 6 圖係本發明之實施例與比較例之觸媒的吸氫/放氫量對時間的曲線圖。

【主要元件符號說明】

11~觸媒粒子；

13~載體；

15~複合觸媒；

17~儲氫材料；

19~儲氫複材；

51~虛線框。

七、申請專利範圍：

1. 一種儲氫複材，包括：

一複合觸媒，包括一觸媒粒子均勻披覆於一載體之表面上；以及

一儲氫材料；

其中該複合觸媒鑲嵌於該儲氫材料之表面上，

其中該載體包括氧化鋁、氧化鈦、氧化鈮、或氧化鈷。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之儲氫複材，其中該觸媒粒子包括銀、鈮、鎳、鉻、金、鉑、或銅，且該觸媒粒子之尺寸介於 10nm 至 100nm 之間。

3. 如申請專利範圍第 1 項所述之儲氫複材，其中該載體之尺寸介於 100nm 至 1 μ m 之間。

4. 如申請專利範圍第 1 項所述之儲氫複材，其中該複合觸媒中，該觸媒粒子與該載體之重量比介於 1:100 至 1:10 之間。

5. 如申請專利範圍第 1 項所述之儲氫複材，其中該儲氫材料包括鎂、氫化鎂、或鎂基合金。

6. 如申請專利範圍第 1 項所述之儲氫複材，其中該複合觸媒與該儲氫材料之重量比介於 1:100 至 1:10 之間。

7. 一種儲氫複材之形成方法，包括：

將一觸媒粒子均勻披覆於一載體之表面上，以形成一複合觸媒；以及

將該複合觸媒鑲嵌至一儲氫材料之表面上，以形成一儲氫複材，

其中該載體包括氧化鋁、氧化鈦、氧化鋯、或氧化鈷。

8. 如申請專利範圍第 7 項所述之儲氫複材之形成方法，其中該觸媒粒子包括銀、鈮、鎳、鉻、金、鉑、或銅，且該觸媒粒子之尺寸介於 10nm 至 100nm 之間。

9. 如申請專利範圍第 7 項所述之儲氫複材之形成方法，其中該複合觸媒中，該觸媒粒子與該載體之重量比介於 1:100 至 1:10 之間。

10. 如申請專利範圍第 7 項所述之儲氫複材之形成方法，其中該載體之尺寸介於 100nm 至 1 μ m 之間。

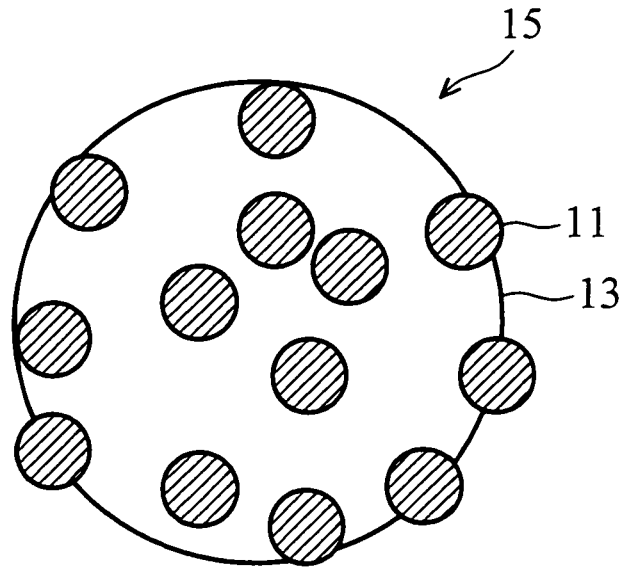
11. 如申請專利範圍第 7 項所述之儲氫複材之形成方法，其中該複合觸媒與該儲氫材料之重量比介於 1:100 至 1:10 之間。

12. 如申請專利範圍第 7 項所述之儲氫複材之形成方法，其中該儲氫材料包括鎂、氫化鎂、或鎂基合金。

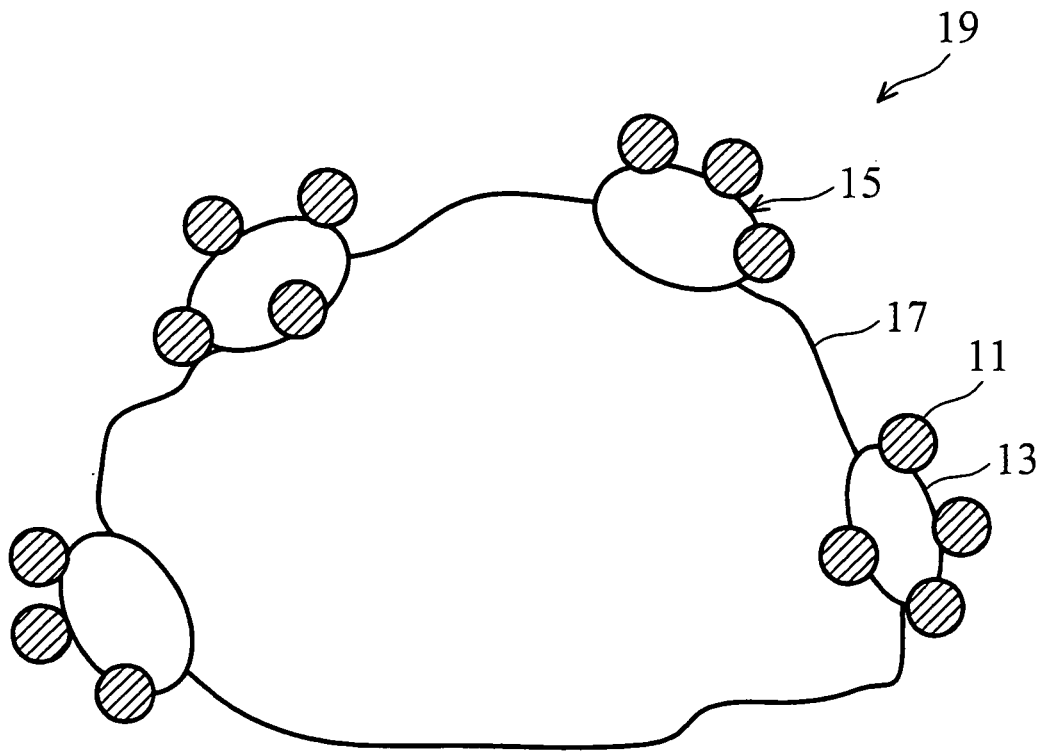
13. 如申請專利範圍第 7 項所述之儲氫複材之形成方法，其中將該觸媒粒子均勻披覆於該載體之表面上，以形成該複合觸媒之步驟係一無電鍍法，且在該無電鍍法前先敏化該載體表面。

14. 如申請專利範圍第 7 項所述之儲氫複材之形成方法，其中將該複合觸媒鑲嵌至該儲氫材料之表面上，以形成該儲氫複材之步驟係一高能球磨法。

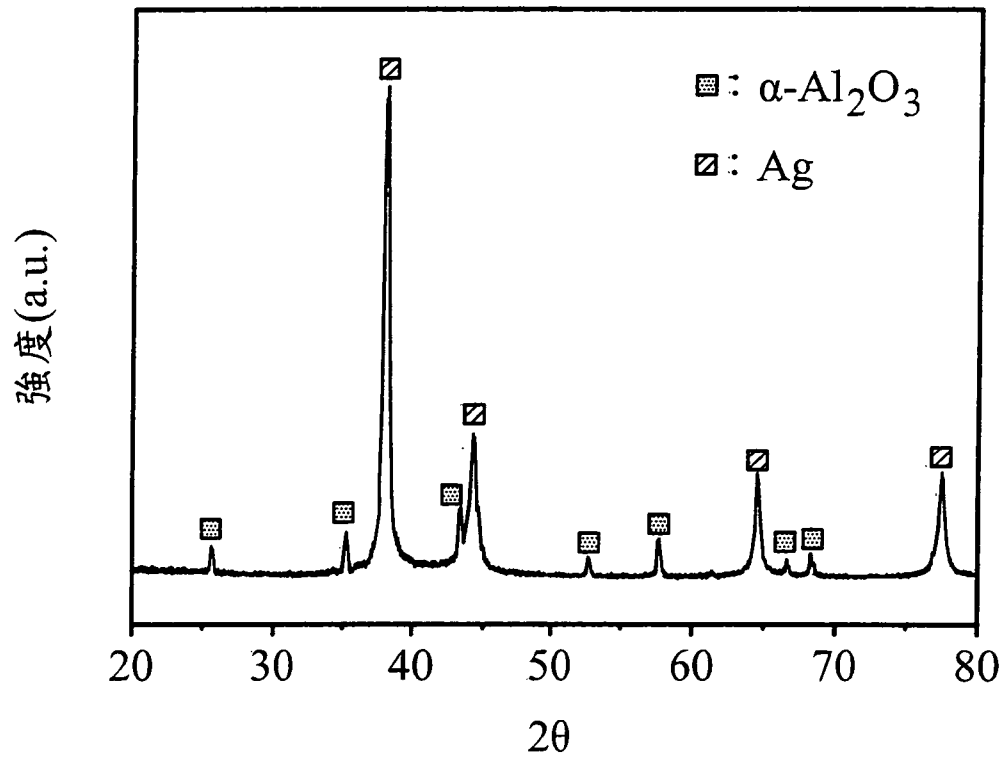
八、圖式：(如後所示)



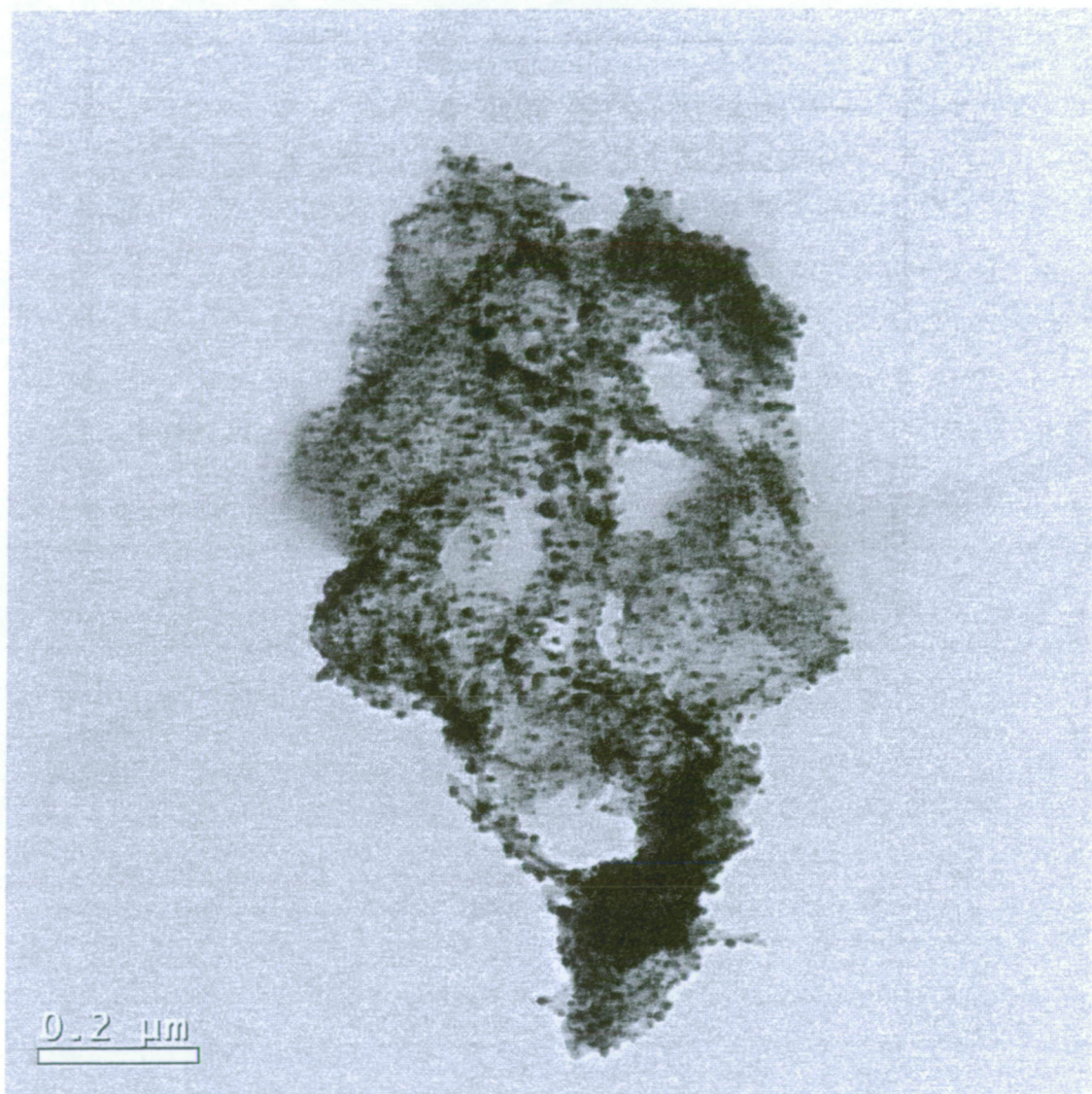
第 1 圖



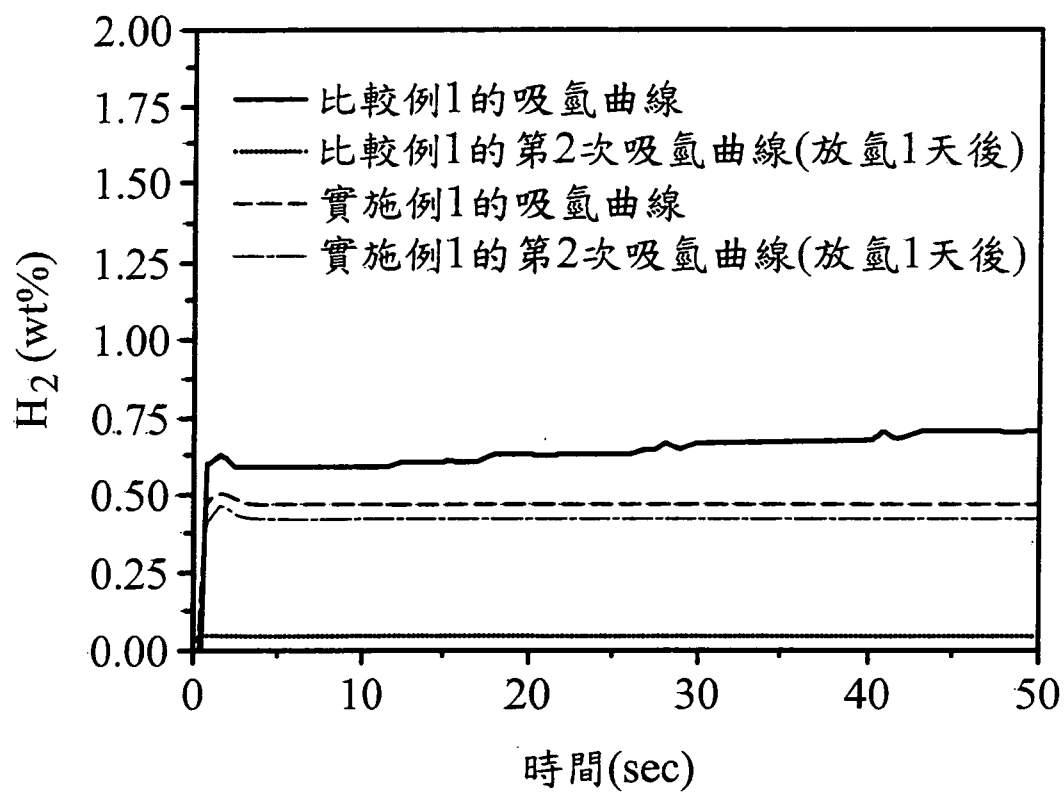
第 2 圖



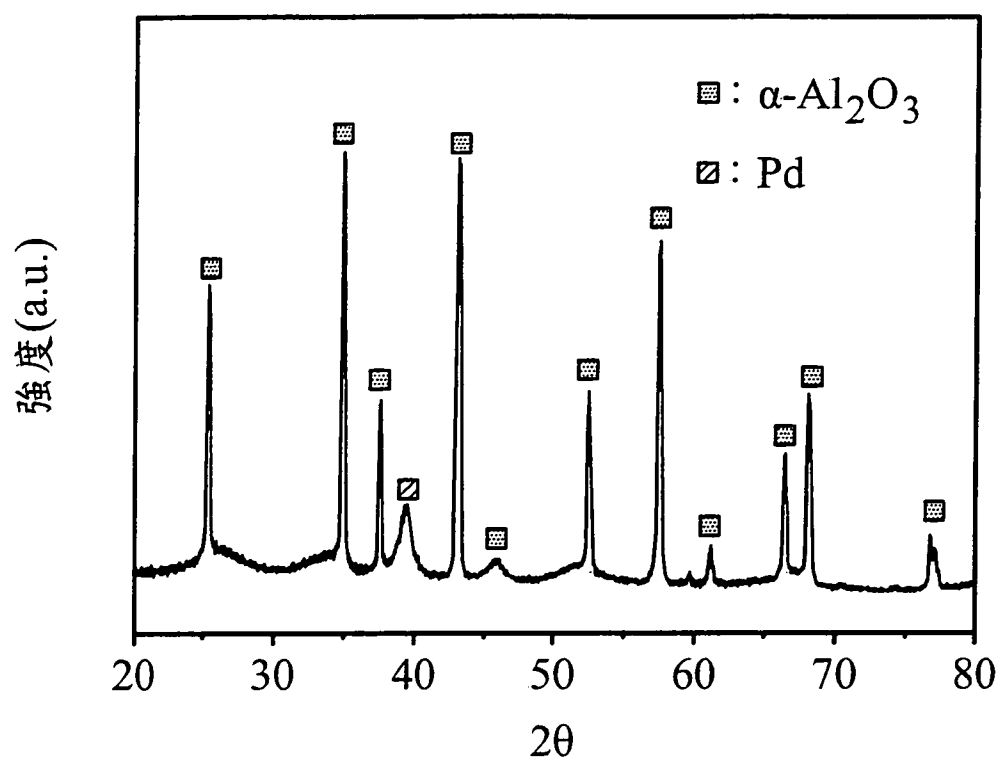
第3A圖



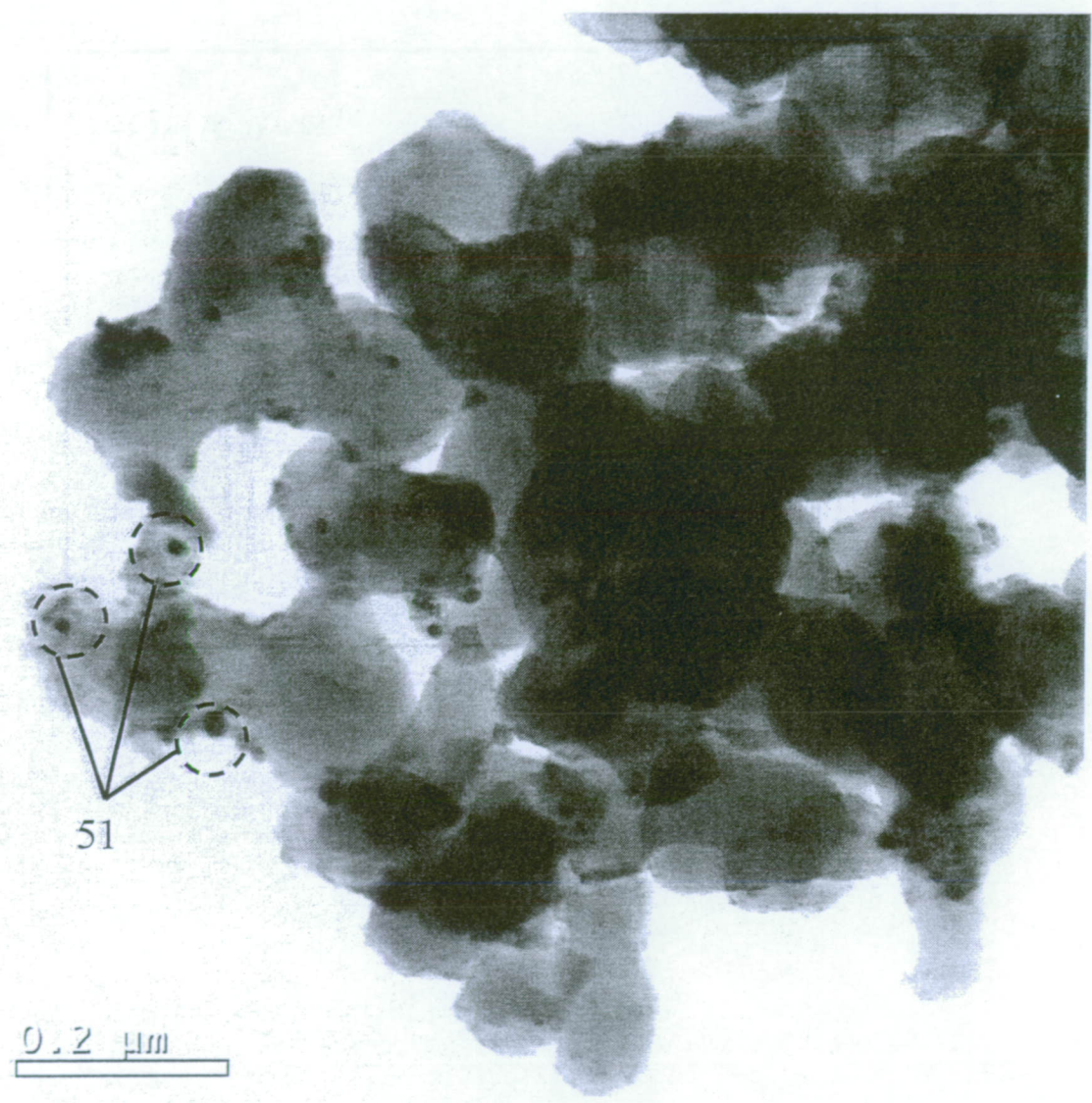
第 3B 圖



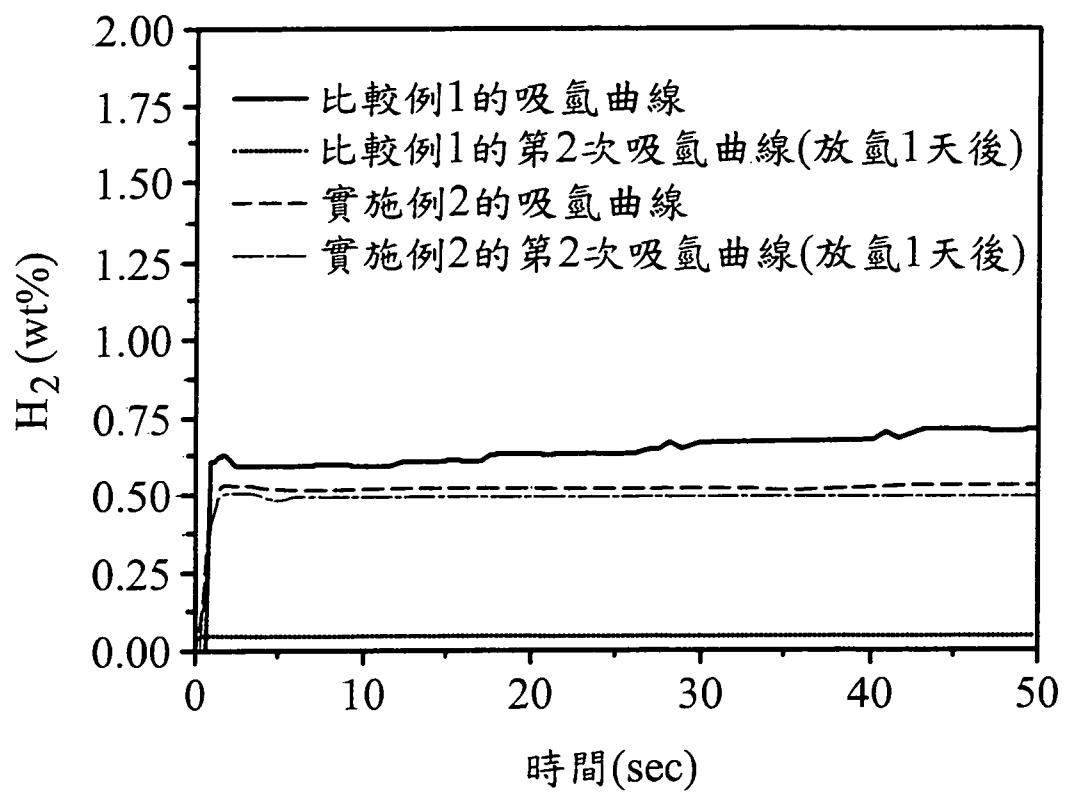
第 4 圖



第5A圖



第 5B 圖



第 6 圖