

Pt 觸媒載體效應在加濕氫燃料中微量 CO 去除影響

呂志興^{*a}、陳政群^a、莊舒媛^{a,b}、鍾佳君^a、黃家銘^a、張文昇^a

^a 工業技術研究院綠能與環境研究所

^b 明志科技大學材料工程系

*E-mail:CHLeu@itri.org.tw

摘要

氫氣供應來自重組氣體(reformed gas)，微量 CO 造成質子交換膜燃料電池(PEMFC)電極毒化，在實際操作上，加入少量空氣(air breeding)防止電極毒化，因空氣導入可能導致電極觸媒燒結風險。本研究在燃料電池之氣體流道板洗積一層高活性 Pt 觸媒，不會影響電極原本特性，有效將微量 CO 去除，降低電極觸媒燒結風險；因電池處於高濕條件下，嘗試改變不同親疏水性觸媒載體，探討載體對 CO 去除的影響。實驗結果顯示，高濕條件下 CO 去除，活性金屬與載體間作用決定反應活性，載體之親疏水性並無明顯影響，反應氣體中氫氣及水有助於提升 CO 氧化反應；在標準單電池條件下，導入約 100 ppm CO 之重組氣體，電池控制 65 接近飽含水蒸氣下，可以有效控制 CO 濃度低於 5 ppm。

關鍵字: 重組氣體；燃料電池；CO；Pt 觸媒；載體

一、前言

質子交換膜燃料電池(Proton Exchange Membrane Fuel Cells)係直接利用氫氣(H₂)與氧氣(O₂)產生乾淨電力的一種裝置，而氫燃料來源主要還是源自化石燃料重組產氫，不管是移動式電源或是定置型發電系統，線上供氫技術相形重要。不過化石燃料重組產氫，重組後去除 CO 氣體後仍含有微量 CO，另外當燃料電池實用上可能進行變載操作，製氫量變化可能導致 CO 含量較不穩定。宋隆裕等人[1]研究顯

示，即使是 Pt/Ru 電極觸媒，約 50 ppm CO 氫燃料導入質子膜燃料電池，20 分鐘後的電流密度衰退 80 % 以上，所以一般建議低於 10 ppm CO。基於上述不確定因素造成 CO 可能過高，進入燃料電池之重組氣體燃料中，還是加入約 2-5 % 空氣防止 CO 電極毒化，直接加入的空氣在電極上進行 CO 氧化，不過估計 400 個氧分子，僅一個與吸附 CO 反應[2]，大部分與 H₂ 進行燃燒反應，H₂ 燃燒不但會降低燃料效率，可能同時造成電極觸媒顆粒燒結，因此電極反應效能隨時間而衰退。

為了改善上述問題，防止電極觸媒顆粒燒結而造成活性衰退，在電極觸媒前進行 CO 氧化反應，Uribe 等人[3, 4]提出將非貴重金屬氧化物，置於陽極碳紙上，透過觸媒在 80 下進行氧化反應，100 ppm CO 需要加入 6 % 空氣，最主要優點是採用非常便宜材料觸媒。Shi 等人[5, 6]在氣體擴散層上置放上 Pt 或 Au 顆粒，加入 2 % 空氣，有效抑制 CO 毒化，不過部分活性金屬因疏水處理遭受覆蓋，加上 Pt 或 Au 於碳載體上並非具有最佳活性，因此使用的活性金屬量過多。

基於上述做法可能影響電極本身特性包括導電或親疏水性，本研究使用高活性 CO 氧化觸媒，洗積於氣體流道上，不會影響電極特性，有效降低 CO 濃度低於 5 ppm，基於反應屬於高濕條件，探討親疏水性載體是否有助於微量 CO 氧化反應的進行。

二、實驗方法

2.1 洗積氣體流道板觸媒製備

修飾 Pt 觸媒採用含浸法來製備，使用三種支撐載體 Al_2O_3 、BP2000(C)及 BN 製得觸媒代號分別為 C45、C46 及 C47，再將觸媒粉末配製成液漿，洗積至單電池 $5 \times 5 \text{ cm}$ 氣體流道板之流道，如圖一所示。

2.2 H_2 及 CO 氧化測試

採用反應氣體包括 11 % H_2 、44 ppm CO (N_2 balance)、873 ppm CO (N_2 balance)和 104 ppm CO (CH_4 (~ 2.8 %)、 CO_2 (~ 15.6 %)、 N_2 (~ 36.5 %)and H_2 (balance))，反應氣體流量為 200 ml/min，再依反應條件需求加入不同空氣量，而含水氣測試是控制增濕器溫度來控制，部分測試以程溫條件(40-90 °C, 1 °C/min)下進行，反應物濃度使用 TCD 及 NDIR 分析儀監測 H_2 及 CO 濃度的變化。

三、結果與討論

3.1 支撐載體親水特性

本研究選用三種不同特性載體，圖二為室溫飽和水蒸氣條件下隨時間之吸水量，其中 BN 幾乎不吸水，而 BP2000 碳材及 Al_2O_3 的吸水量隨時間增加而增加，一天後 BP2000 吸水量超過 Al_2O_3 一倍以上，達到預期選擇不同載體對水吸附量之差異性。

3.2 H_2 及 CO 氧化能力

修飾 Pt 觸媒在不同載體上對 H_2 氧化能力如圖三，當加入氧氣為 0.1 % 時，看不出明顯能力差異，隨著加入氧氣量增加，可以區別出 H_2 氧化能力依序為 $\text{C45} > \text{C46} > \text{C47}$ 。

修飾 Pt 觸媒在不同載體上對 CO 氧化能力如圖四，CO 濃度為 873 ppm 加入 0.2 % 氧氣時，CO 濃度隨溫度升高均呈現下降趨勢，C46 與 C47 觸媒之 CO 氧化活性不佳且相當，而 C45 觸媒 CO 氧化活性遠高於 C46 及 C47 觸媒；當 CO 濃度降至 44 ppm 加入 0.2 % 氧氣時，與 873 ppm CO 濃度反應結果趨勢類似(圖五)， O_2/CO 比例提昇，C46 及 C47 觸媒相對

轉化效率提升，而 C45 觸媒可以完全去除 CO[7]。

維持 CO 濃度為 44 ppm，加入 0.2 % 氧氣及 40 °C 加濕下，C46 和 C47 觸媒對 CO 氧化活性增加，而且顯現出活性差異(圖六)，結果顯示微量水氣確實有助於 CO 氧化[8]，C47 觸媒載體吸水能力較差，當水氣尚未達到覆蓋活性中心程度，水氣接近活性中心濃度相對較少時，CO 氧化能力增加效應相較 C46 觸媒較少，此條件下 CO 氧化活性依序為 $\text{C45} > \text{C46} > \text{C47}$ 。

從上述實驗結果推測，載體具有親水官能基似乎有利於 CO 氧化，C46 及 C47 觸媒載體表面並沒有親水性官能基，低溫時水氣有助於 CO 氧化進行。相較於 Au/TiO_2 觸媒，低溫時 CO 氧化具有極佳活性，在文獻提出之反應機構中[9]，活性中心存在親水之氫氧基，有助於 CO 氧化，不過當低溫加入水氣時，會產生遮蔽活性中心效應，不利 CO 氧化[10]，直到溫度上升至水氣不會產生遮蔽活性中心，反應活性隨溫度而回升。修飾 Pt 觸媒(C45)並沒有明顯受到水氣影響，隨溫度增加仍然維持極佳活性，如果運用於濕度較高環境，修飾 Pt 觸媒優於 Au/TiO_2 觸媒。

3.3 重組氣條件 CO 去除

重組氣中含有氫氣，進行 CO 氧化時，同時會進行氫氣氧化，一般期望進行選擇性氧化 CO，如此減少氫氣損耗[8, 11-13]。圖七為 C45 觸媒在 40 °C 加濕下加入 0 %、0.2 % 及 0.4 % 氧氣，重組氣含約 100 ppm CO 經反應後 CO 殘餘量與溫度關係圖，未加氧氣時即可以將 CO 降至 20 ppm 以下，加入 0.2 % 氧氣以上可以將 CO 降至 5 ppm 以下，未加氧氣條件下，可以進行 CO 氧化反應，顯示配製重組氣含有微量氧氣，比較 C45、C46 及 C47 觸媒，在此條件下對 CO 反應活性(圖八)，CO 氧化活性順序為 $\text{C45} > \text{C46} > \text{C47}$ ，大致與前面反應結果相符。

更進一步在 C45 觸媒在不同加濕程度加

入 0 % 及 0.2 % 氧氣下，重組氣含約 100 ppm CO 經反應後 CO 殘餘量關係圖(圖九)，沒加入氧氣條件隨著濕度增加至接近飽和 65 % 濕度，CO 殘餘量會增加至 40 ppm 以上，如果加入 0.2 % 氧氣時，可以控制 CO 殘餘量低於 5 ppm。

圖十比較 C45、C46 及 C47 觸媒在不同加濕程度加入 0.2 % 氧氣下，重組氣含約 100 ppm CO 經反應後 CO 殘餘量關係圖，C47 觸媒在低濕條件下，無法將 CO 殘餘量降至 10 ppm 以下，而 C46 觸媒在 50 % 以下加濕，均可與 C45 觸媒將 CO 殘餘量降至 3 ppm 以下，當加濕溫度再提升至 60 % 時，C46 觸媒也無法將 CO 殘餘量降至 10 ppm 以下，但 C45 觸媒在接近 65 % 飽和水氣下，仍可將 CO 殘餘量降至 5 ppm 以下。

從上述結果得知，載體疏水性並沒有利於高濕時 CO 氧化反應，顯示載體疏水能力效應並不明顯，載體與活性金屬作用產生對 CO 氧化能力佔較重要角色；由於高濕低溫環境下，水氣可能遮蔽活性中心，當濕度較高時，活性中心旁載體疏水性並沒有預期明顯影響水氣遮蔽效應，除了反應床溫度升高可以減少水氣遮蔽效應外，活性中心反應產生的熱也可以直接減緩活性中心水氣遮蔽效應，其中包括 CO 及氫氣氧化，以重組氣進行微量 CO 氧化，當氫氣氧化量較大時，氫氣氧化所放的熱比 CO 氧化所放的熱大，反而有助於防止水氣遮蔽效應，雖然希望進行高選擇性進行 CO 氧化反應，但在高濕條件下，氫氣氧化反而有助於 CO 氧化。

C46 觸媒單純 CO 氧化能力與 C47 觸媒相當，40 % 加濕下，兩者活性均提升，但 C46 觸媒 CO 氧化能力優於 C47 觸媒，加上 C46 觸媒氫氣氧化能力明顯優於 C47 觸媒，當在重組氣條件下 40 % 加濕，氫氣氧化效應減緩活性中心水氣遮蔽效應，C47 觸媒 CO 氧化能力明顯不及 C46 和 C45 觸媒，40 % 加濕下，C46 觸媒維持與 C45 觸媒 CO 氧化能力相當，當濕度逐漸增加，氫氣氧化能力差異顯現出抗濕能

力，所以高濕條件下，C45 觸媒更優於 C46 觸媒。

Au/TiO₂ 觸媒雖然在低溫時，對 CO 具有極佳氧化能力，當水氣存在時，活性中心水氣遮蔽效應明顯，選擇性 CO 氧化較佳狀態下，氫氣氧化能力較差，不利於高濕條件。運用於重組氣微量 CO 去除，在低溫條件下，Au/TiO₂ 觸媒加入 2 % 空氣，即使在 40 % 加濕條件下，都無法有效將 CO 殘餘量控制在 10 ppm 以下；修飾 Pt 觸媒加入 1 % 空氣，接近 65 % 飽和水蒸氣條件下，有效將 CO 殘餘量控制在 5 ppm 以下。

四、結論

修飾 Pt 觸媒使用三種不同親水性質載體，觸媒載體在室溫吸水能力為 C46 > C45 > C47，在氫氣氧化能力方面則為 C45 > C46 > C47，而 CO 氧化能力方面，未加濕條件下為 C45 > C46 > C47，但加濕後則為 C45 > C46 > C47。

重組氣條件下加濕進行 CO 去除，只有 C45 觸媒在 65 % 接近水蒸氣飽和狀態，將 CO 濃度降至 10 ppm 以下，顯示載體親水性並沒明顯影響加濕條件下 CO 氧化，活性金屬與載體交互作用影響 CO 及氫氣氧化能力反而較為顯著，氫氣氧化能力可以減緩活性中心水氣遮蔽效應，有利於高濕條件 CO 氧化。

誌謝

承蒙經濟部能源局經費資助，才能順利進行本文研究，謹此致謝。

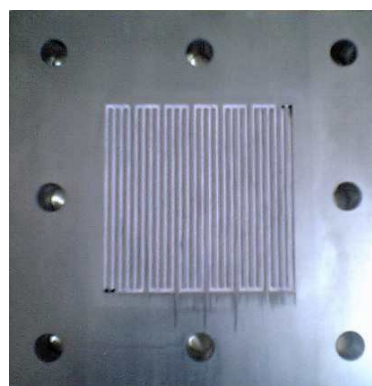
參考文獻

- [1] L.-Y. Sung, B.-J. Hwang, K.-L. Hsueh, F.-H. Tsau, "Effects of anode air bleeding on the performance of CO-poisoned proton-exchange membrane fuel cells," *J. Power Sources*, **195**, 1630 (2010).
- [2] R.J. Bellows, E. Marucchi-Soos, R.P.

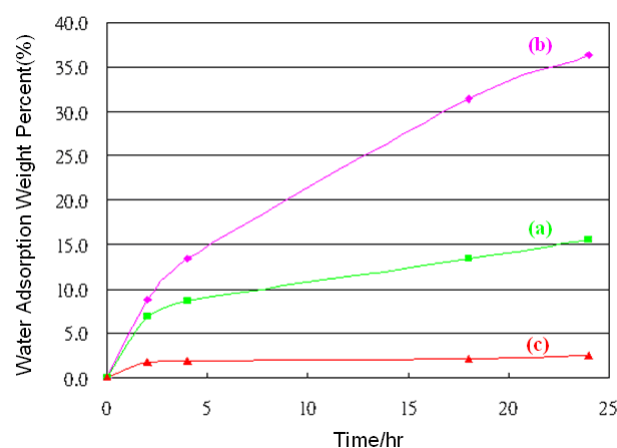
- Reynolds, "The mechanism of CO mitigation in proton exchange membrane fuel cells using dilute H_2O_2 in the anode humidifier," *Electrochem. Solid-State Lett.*, **1**, 69 (1998).
- [3] F. A. Uribe, J. A. Valerio, F. H. Garzon, T. A. Zawodzinski, *Electrochem. Solid-state Lett.*, **7** (10), A376(2004).
- [4] F. A. Uribe, T. A. Zawodzinski, to The Regents of the University of California, "Fuel cell anode configuration for CO tolerance," WO, 02091504(A1) (2002).
- [5] W. Shi, M. Hou, Z. Shao, J. Hu, Z. Hou, P. Ming, B. Yi, "A novel proton exchange membrane fuel cell anode for enhancing CO tolerance," *J. Power Sources*, **174**, 164 (2007).
- [6] W. Shi, B. Yi, M. Hou, Z. Shao, P. Ming, H. Jun and Z. Hou, to Dalian Inst Chem & Physics, "Method for enhancing CO resistance performance of fuel cell with proton exchange film," CN101383416(A) (2007).
- [7] A. Manasilp, E. Gulari, "Selective CO oxidation over Pt/alumina catalysts for fuel cell applications," *Appl. Catal. B: Environ.* **37**, 17 (2002).
- [8] E. D. Park, D. Lee, H. C. Lee, "Recent progress in selective CO removal in a H_2 -rich stream," *Catal. Today* **139**, 280 (2009).
- [9] H. H. Kung, M. C. Kung, C. K. Costello, "Supported Au catalysts for low temperature CO oxidation," *J. Catal.*, **216**, 425 (2003).
- [10] 呂志興、陳政群、鍾佳君、宋隆裕、張文振、楊昌中, "Au/ TiO_2 觸媒在燃料電池氫燃料中微量 CO 去除", 第 29 台灣區觸媒與反應工程研討會論文。
- [11] E.-Y. Ko, E. D. Park, K. W. Seo, H. C. Lee, D. Lee, S. Kim, "A comparative study of

catalyst for the preferential CO oxidation in excess hydrogen", *Catal. Today* **116**, 377 (2006).

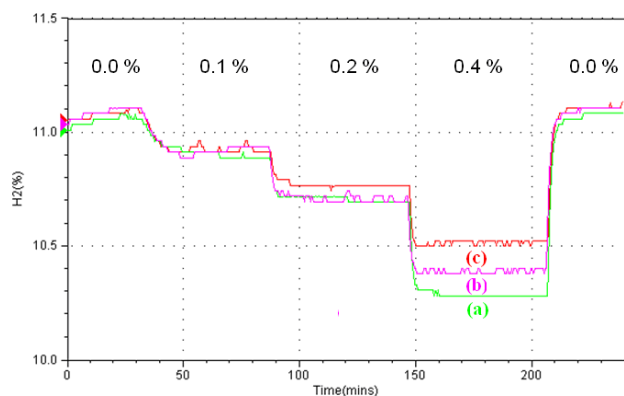
- [12] K.-Y. Kim, J. Han, S. W. Nam, T.-H. Lim, H.-I. Lee, "Preferential oxidation of CO over CuO/CeO₂ and Pt-Co/Al₂O₃ catalysts in micro-channel reactors," *Catal. Today* **131**, 431 (2008).
- [13] P. Naknam, A. Luengnaruemitchai, S. Wongkasemjit, S. Osuwan, "Preferential catalytic oxidation of carbon monoxide in presence of hydrogen over bimetallic AuPt supported on zeolite catalysts," *J. Power Sources* **165** 353 (2007).



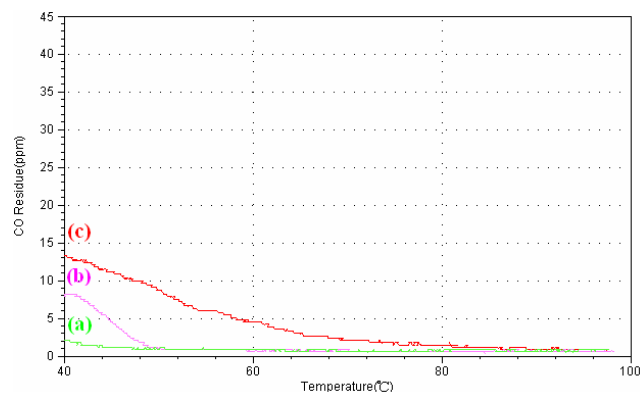
圖一 洗積觸媒之氣體流動板



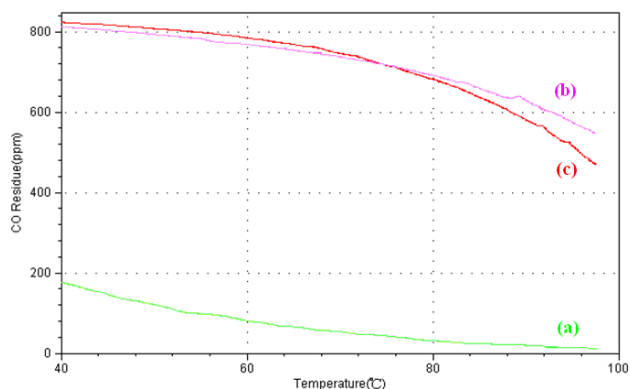
圖二 室溫飽和蒸氣下(a) Al_2O_3 (b)BP2000 (c)BN 載體隨時間之吸水重量百分比變化圖



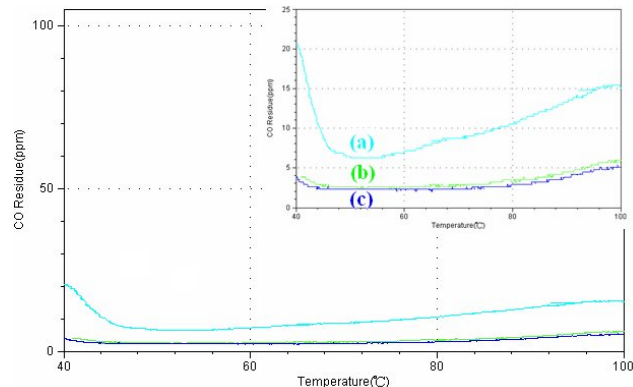
圖三 11 % H_2 加入 0.0 %, 0.2 %, 0.4 % 氧氣下，經(a)C45 (b)C46 (c)C47 觸媒反應後氫氣濃度的變化圖。



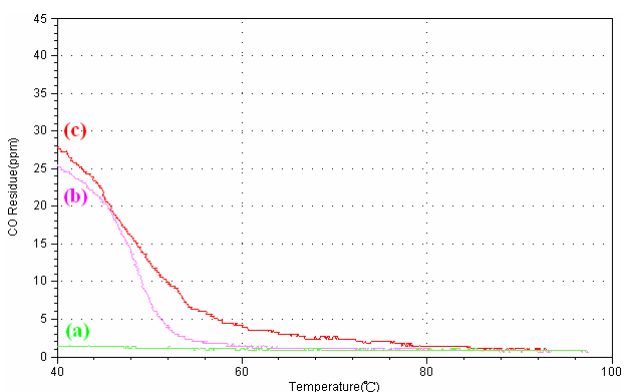
圖六 44 ppm CO 在 N_2 中，加入 0.2 % 氧氣及 40 增濕下，經(a)C45 (b)C46 (c)C47 觸媒反應後 CO 殘餘濃度隨溫度之變化圖。



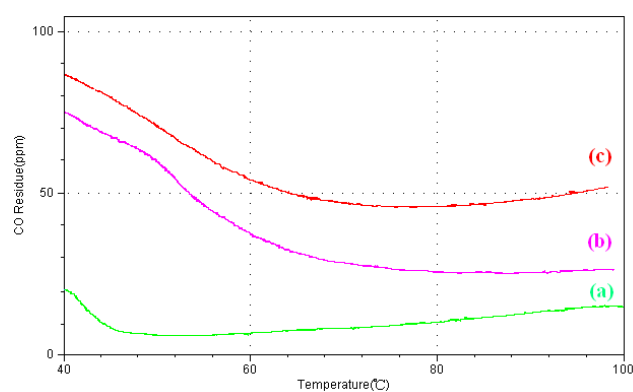
圖四 873 ppm CO 在 N_2 中，加入 0.2 % 氧氣下，經(a)C45 (b)C46 (c)C47 觸媒反應後 CO 殘餘濃度隨溫度之變化圖。



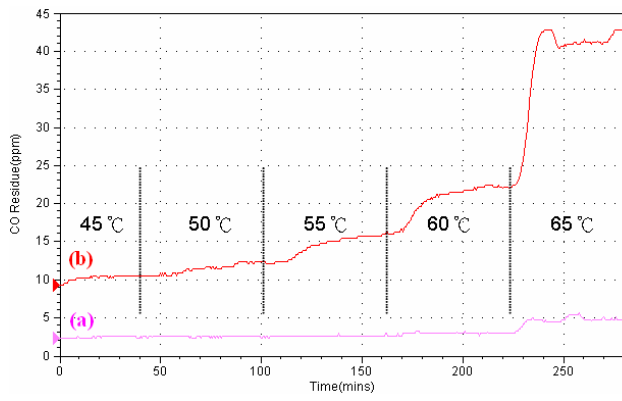
圖七 C45 觸媒在 40 加濕下加入(a) 0 % (b) 0.2 % (c) 0.4 % 氧氣時，重組氣含約 104 ppm CO 經反應後 CO 殘餘量與溫度關係圖。



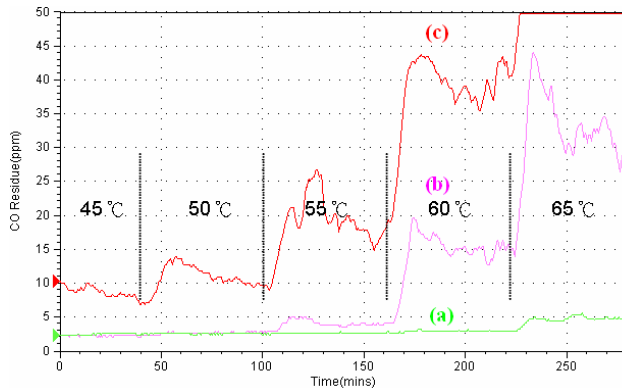
圖五 44 ppm CO 在 N_2 中，加入 0.2 % 氧氣下，經(a)C45 (b)C46 (c)C47 觸媒反應後 CO 殘餘濃度隨溫度之變化圖。



圖八 在 40 加濕下未加入氧氣時，重組氣含約 104 ppm CO 經(a) C45 (b) C46 (c) C47 觸媒反應後 CO 殘餘量與溫度關係圖。



圖九 重組氣含 104 ppm CO 在 45-65 °C 加濕條件，加入(a) 0.0 % (b) 0.2 % 氧氣時，經 C45 觸媒在 65 °C 反應後 CO 之殘餘濃度。



圖十 重組氣含 104 ppm CO 在 45-65 °C 加濕條件，加入 0.2 % 氧氣，經(a)C45 (b) C46 (c)C47 觸媒在 65 °C 反應後 CO 之殘餘濃度。