

出國報告（出國類別：國際研討會）

出席「2019 年全球聚合物和複合材料會議 (PCM 2019)」心得報告

服務機關：國防大學理工學院化學及材料工程學系

姓名職稱：文職教授 汪成斌

派赴國家：泰國

出國期間：108 年 7 月 7 日至 7 月 12 日

報告日期：108 年 7 月 19 日

摘要

2019 年全球聚合物和複合材料會議 (PCM 2019) 於 2019 年 7 月 8 - 11 日在泰國曼谷帕色哇公主飯店的會議廳舉行，是學者、研究人員和業界人員研討聚合物、複合材料及其應用等領域之跨學科的國際研究平台，為重要的國際會議之一。前一屆會議在日本成功地舉辦，共有來自 35 個國家和地區的 190 名與會者參與。會議共舉行四天，為遠到者著想，第一天僅安排報到、註冊 (13:00 至 17:00)；第二、三天則行程滿檔 (08:30 至 18:30)，計有大會專題演講，各相關主題(機械、摩擦學和吸附性能；生物材料和生態友好製程；電氣、光學特性及感測設備；聚合物及複合材料合成，鑑定和性質；醫療應用；纖維、奈米線和其他填料之複合材料等)之邀請講座，另提供口頭和壁報論文之發表；第四天安排旅遊 (另需繳費)。吸引了超過 200 名來自世界各地的學者，包括巴西、拉脫維亞、美國、義大利、菲律賓、法國、英國、荷蘭、南非、波蘭、印度、卡達、羅馬尼亞、葡萄牙、阿爾及利亞、西班牙、智利、馬來西亞、埃及、土耳其、丹麥、阿聯酋、泰國、韓國、日本、中國、台灣等。此研討會投稿論文分口頭報告及壁報展示，為一中型國際會議。在會議中專注聆聽各國學者之學術演講內容，並於茶敘時間進一步深入主題詳細探討相關問題並交換意見。本次會議提供一個相當好的知識交流及合作的聯網平台，各國學者齊聚一堂研討各種先進材料領域最新之信息和發展近況，以便開拓新的研究領域、未來發展方向及其優先順位。另藉由參與此次會議，與各國專家學者交換研究心得及寶貴研究經驗之傳承，可做為本實驗室日後研究之參考。

筆者感謝科技部之經費補助本人成行，計發表乙篇口頭報告論文：“Synthesis and Application of $\text{CoO}_x\text{-ZrO}_2$ Composite Oxide as Highly Active Catalyst on the Steam Reforming of Ethanol”，達到與各國學者切磋交流的機會，真是獲益良多。

目次

頁碼

壹、 會議目的	4
貳、 會議過程	4
參、 會議心得	8
肆、 建議事項	8

壹、 會議目的

2019 年全球聚合物和複合材料會議 (PCM 2019) 於 2019 年 7 月 8 - 11 日在泰國曼谷帕色哇公主飯店的會議廳舉行，為一跨學科國際會議。PCM 會議旨在為學術專家和參與者提供一個相當好的知識交流平台，作為經驗的交流。將各國學者齊聚一堂研討各種先進工程技術領域近期之成果、新穎應用於未來科學之進展和技術信息，並傳達新的研究領域和國際未來發展方向及其優先順位。藉由學術的發展與腦力激盪，並借鑒實證研究和概念的見解，彼此分享聚合物和複合材料各方面的研究成果，並討論可能遭遇到的實際挑戰和採用最佳的解決方法，以達到知識共享、成果交流之目標。依個別專長領域同步進行一系列學術研究成果之發表及新知討論，以便了解最新進展和技術信息，歷年來相關之學術研討會及專題討論會，皆對該學術領域有深遠的影響及貢獻。因此，藉由此次學術交流進而瞭解國際未來研究發展方向及趨勢，並與各國專家學者交換研究心得及吸取他人寶貴經驗是很不錯的體驗，將可做為日後研究題材之訂定。

貳、 會議過程

2019年7月8 - 11日在泰國曼谷帕色哇公主飯店會議廳舉行的PCM會議為一中型國際研討會，參加人員超過200員，分別來自世界各國之學術單位、民間機構、專家學者及研究人員參與為期二天之學術論文發表討論會。大會所討論之範圍很廣，包含材料科學及工程、化學工程、土木工程、環境工程、電子/電機工程、生物及醫學工程、應用科學、機械工程等，與會者多為各國在該領域學有專精之研究員、工程師、技術員、教授、研究生與學者。本次台灣與會人數約15員（包含工研院、台科大、北醫、萬能科大、長庚、中央、雲科大、成大及國防大學等），初估參與之教授、技術員及研究生約有百人，於研討會期間與各國學者相互密切交流之下獲益良多。二天與會期間過程十分順利，由於每天議程都有不同主題分別在三個會議廳同時進行，因而無法全面顧及，謹將本人出席參與的部分簡要介紹如下。

7月8日（報到、註冊）

為遠到者著想，大會第一天僅安排報到、註冊（13:00至17:00），另有安排一歡迎宴，惟需額外繳費而未出席。報到後至會場附近的朱拉隆功大學（CU，Chulalongkorn University）逛了一圈，本來會議安排在朱拉隆功大學舉行，因場地另有他用而改在帕色哇公主飯店會議廳舉行。朱拉隆功大學位於曼谷暹羅(Siam Area)地區，是泰國最古老的大學，被尊為「全國最有威望的大學」。2018年QS世界大學排名中，朱拉隆功大學排在世界第245位，在上榜的泰國大學中排名第一，聲望相當於我們國內的台灣大學。大學擁有19個學院、3個研究生院、1個分校、14個研究所、2個教育中心和2個附屬學校，其中還包含石油與石油化工學院，開授石油化工技術碩士課程/博士課程、高分子科學碩士課程/博士課程和石油技術碩士課程，是泰國最好的大學之一，吸引許多資優生就讀。校園占地3000多畝，其中約1/3出租給商業大公司，而出租的收入則是學校年收資金的穩定來源。校園內共有約200座的建築樓，包括了大禮堂、教學樓、實驗室、圖書館、住宿樓等。

7月9日（大會第一天）

大會第一天安排了幾場精彩的邀請講座。第一場聆聽了英國劍橋大學Peter W R Beaumont教授的演講「結構複合材料之微觀力學研究進展」，自五十年前發現碳纖維以來，工業上廣泛應用之複合材料性能如複合結構的耐久性，尚未有明確量化之分析，主因是缺乏對複合材料結構完整性之理解。結構完整性的探討需要從各方面切入，如微觀結構之最適化、智能製造、材料製程中掌握大尺寸結構之最佳化機械性能和可靠性等，則可避免往後因材料結構瓦解所造成的災難和苦惱。經五十年的複合材料研究，現在可利用豐富的實驗數據及研發的技能和理解，將各學科整合並應用分析程序及各種物理與數學建立的模式的計算分析，包括優化研究和計算機計算模式，可用來預測大尺寸材料結構之壽命，並基於風險評估和驗證方法重新評估當前的設計理念和未來的設計策略。目標是充分利用建立的模式，採用優化的計算方法和數值技術解決廣泛的實際工程問題及預測能力，期能優化複合材料之加工和設計、結構完整性和卓越性能。這正是目前最熱門大數據分析應用在材料工程的實例，獲得在座聆聽者熱

烈掌聲，是跨學科、工業部門和生命週期階段來共同解決複合材料所遭遇的問題，從概念階段到結構設計、績效評估和壽命預測處理，最後到組件成品的過程。雖然此專題演講與本實驗室的研究領域差異極大，不過，專心聽講仍是有收穫的，可增長知識。

第二場聆聽了日本大阪大學Mitsuru Akashi教授的演講「如何利用高分子科學挑戰三維組織工程」，自從1991年Decher提出逐層(LbL)製程技術，透過材料之靜電作用力可製造出多層膜聚合物，將此技術應用於具有奈米/微米尺寸聚合物膜的基板進行表面的修飾及控制是非常受矚目的新發展，依所需的表面特性已大量延伸至生物醫學領域的基礎和應用研究。另利用分子間較弱作用例如凡得瓦耳力引入聚合物分子間具規律構型的特徵，則可將LbL組裝技術進一步拓展其領域及應用性。Mitsuru Akashi團隊已成功以LbL製程技術應用於立體規律聚合物的模板聚合系統、具表面立體規律控制的生物學性質、具生物降解奈米材料的形貌控制以及應用噴墨印表快速製造立體複合物，並創建具有類似人體結構和功能的人造三維(3D)組織。人造組織即是組織工程和模式組織的合併應用，此植入組織的關鍵挑戰在於藥物分析測定中之相容性。Mitsuru Akashi團隊於2007年發表了一種簡單的3D細胞的製造，藉由細胞外基質蛋白間之親和作用性質，以LbL製程技術在細胞表面製造出具層狀結構的纖維連接蛋白-明膠奈米薄膜。此3D細胞不同於細胞之聚集，是基於聚合物科學而使用弱作用力的學理以LbL系統建構，顯示人造組織之結構及其功能性已可掌控，相信未來在生物醫學領域的應用研究將會有突破性的發展。這是科技應用在生物醫學領域的實例，非常精彩，在座者莫不讚嘆。本實驗室目前正在進行具層狀結構的複合材料及其應用於環境污染物偵測及消除，此演講可提供我們從新思考，可進一步利用材料間存在之本質作用力性質，設計出具特殊性質的層狀複合材料，希望能有所突破。

7月10日(大會第二天)

也許有些參與學者已於昨天完成發表，第二天與會人數少了很多，今天安排的都是口頭報告，分別於三個場地進行。我的口頭報告「Synthesis and Application of $\text{CoO}_x\text{-ZrO}_2$ Composite Oxide as Highly Active Catalyst on the Steam Reforming of Ethanol」安排在今天中午(12:00 -

12:15)，吸引了約30員聆聽者。依據材料在乙醇重組之個別性能，我們選擇了 $\text{CoO}_x\text{-ZrO}_2$ 複合材料，並可在材料製備過程中控制活性成分（ CoO_x ）的物種，進行一系列材料性質鑑定、乙醇重組活性評估、乙醇重組機制探討。藉此機會呈現我們的成果，在聆聽者提問、自我答辯過程中達到與各國學者切磋交流的機會，確實獲益匪淺。綜整各學者提供之建議如下：活性物種如何影響乙醇重組路徑及活性需再配合原位光譜分析確認、乙醇重組產氫機制需詳細探討並做修正、 $\text{CoO}_x\text{-ZrO}_2$ 複合材料用於乙醇重組壽命需進行評估、 $\text{CoO}_x\text{-ZrO}_2$ 複合材料電子顯微鏡及電子能譜分析需加強。感謝各學者之建議，擬於暑假期間將實驗數據薄弱部份加強並設計新的實驗，增添有利之證據，並逐一將文章撰寫完成並投稿相關期刊。

在分項演講聆聽了泰國朱拉隆功大學Suwabun Chirachanchai教授講述「甲殼素表面改質用於水系中生物相關之應用」，甲殼素（CS）是唯一天然豐富的陽離子多醣體，結構中含有活性羥基和胺基，除了具有生物降解性和生物相容性功能外，亦可進行生物活性及潛在生物相關之應用。令人苦惱的是CS除了溶於羧酸外，幾乎不溶於所有的溶劑，使其在生物相關之應用受到限制，長期以來如何著力於CS表面改質是很重要的課題。針對目前該實驗室的研究方向，Suwabun Chirachanchai教授介紹了簡單的CS功能化的方法，以達成在生物醫學的應用。Suwabun Chirachanchai團隊選擇了NHS（N-羥基琥珀酰胺）及HOBt（羥基苄基三唑）添加劑設法與CS結合行成可溶於水的複合物，則此材料有利於與功能分子綴合，提升在生物相關之應用潛能。他們成功開發了用於磁性奈米顆粒的CS-PNIPAM（MNP）、用於抗原檢測的CS-金奈米顆粒、CS-PNIPAM交叉網狀構型水凝膠等，配合精細的鑑定及分析化學結構，惟因時間沒掌控好，應用研究著墨較少。總結該演講展示整體工作的概念，包括具體結果的呈現，顯示甲殼素仍然是一種重要的生物衍生聚合物，可用於有價值的生物相關應用。我們實驗室目前準備製得含羥基、胺基功能化的碳量子點並開發其應用性，正好可以選用甲殼素當作先驅物，因Suwabun Chirachanchai教授報告完旋即離開，錯過當面請教的時機，回國後將搜尋並閱讀Suwabun Chirachanchai教授發表的系列文章，再構思研究方向。

參、 會議心得

本研討會為一跨領域的中型國際會議，主題涵蓋機械、摩擦學和吸附性能；生物材料和生態友好製程；電氣、光學特性及感測設備；聚合物及複合材料合成，鑑定和性質；醫療應用；纖維、奈米線和其他填料之複合材料等的工程師、技術員、教授、研究生與學者，依各別專長領域進行一系列學術成果之發表及新知探討。參加人員為世界各國之專家學者，此研討會投稿論文分口頭報告及壁報展示，共計150餘篇。大會所討論之範圍很廣，包含土木工程、材料工程、材料設計、環境科學與工程、能源、光學及感測、生物醫學及應用科學領域等，大會所安排之相關論述主題均十分具有參考價值，是一成功的國際會議。

本人參與此次會議並口頭發表乙篇論文，透過與各國不同領域學者間之經驗交流，於提問、辯答間各取所需，達到知識分享之精進功效，並積極與各國學者交換彼此之經驗及研究內容而達學術交流之目的。本次會議提供一個相當好的知識交流平台，可藉由此學術交流進而瞭解全球未來研究發展方向及趨勢，真是受益良多。

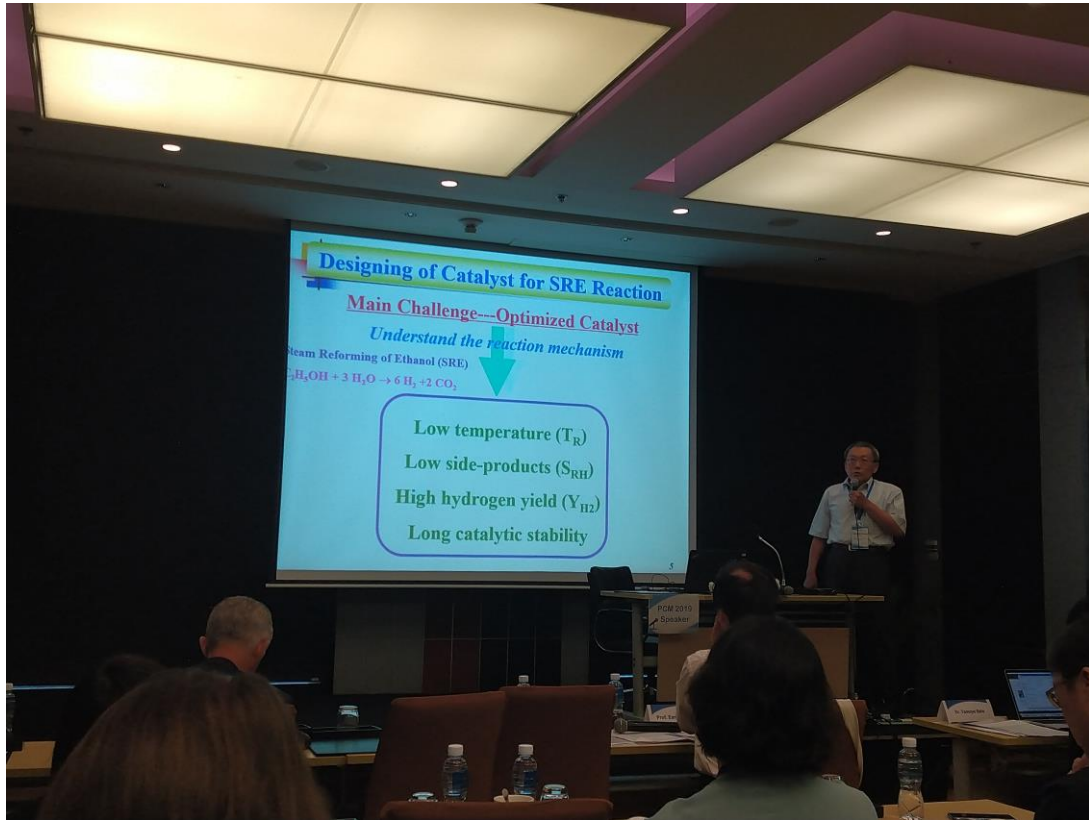
肆、 建議事項

2019 年全球聚合物和複合材料會議 (PCM 2019) 於 2019 年 7 月 8 - 11 日在泰國曼谷帕色哇公主飯店的會議廳舉行，為一跨領域的國際會議。探討範圍包含土木工程、材料工程、材料設計、環境科學與工程、能源、光學及感測、生物醫學及應用科學領域等，值得相關研究人員與學者參與。這次研討會台灣計有工研院、台科大、北醫、萬能科大、長庚、中央、雲科大、成大及國防大學等單位人員出席，參與之教授、技術員及研究生約有 15 人。出席國際學術會議是大學辦學績效評估中非常重要的參考指標，各校應積極鼓勵研究生及老師踴躍出席國際學術會議，以呈現研究實力及成果。本人參加這次會議，發現除主辦國，中國、印度、韓國等國家之出席人數亦多，鄰近亞洲國家重視科學研究與發展之態度值得學習。科技部應提供更多的經費補助，鼓勵教授及研究生參與，以增加國內專家學者參與機會，藉此吸收國際新知並分享研究成果，相信對國內各方面之研發及學術聲望的提昇必有所助益。願以此次的與會心得與大家分享，本次研討會攜回會議論文冊乙本。

作者發表之論文

Synthesis and Application of $\text{CoO}_x\text{-ZrO}_2$ Composite Oxide as Highly Active Catalyst on the Steam Reforming of Ethanol







*Synthesis and Application of $\text{CoO}_x\text{-ZrO}_2$
Composite Oxide as Highly Active Catalyst
on the Steam Reforming of Ethanol*

Chen-Bin Wang

National Defense University, Taiwan

**The 6th Global Conference on Polymer and
Composite Materials (PCM 2019)**

07/10/2019

1

Current Energy Production

Majority of current energy needs are supplied
by **combustion of fossil fuels**.

♥ **Reliance on non-renewable sources**

♥ **Dependence on imported supplies**

♥ **High levels of harmful emissions**



Environmental impact is enormous

2

Global Energy Challenges

Supply clean fuels
 Increase energy efficiency
 Eliminate environmental pollution
 Develop sustainable energy source



Hydrogen energy

Biomass

Catalysts for fuel processing

3

Hydrocarbon fuels for hydrogen production

Fuel	Source	T _R (°C)	Advantage	Disadvantage
CH ₄ & Petroleum	Fossil fuel	> 600	Mature technology for large scale production	High T _R & Coking Storage
CH ₃ OH	Syn. gas	~ 300	Low T _R Low cost	Slight toxicity
C ₃ H ₅ O ₃	Biomass	> 500	Renewable	High price & T _R , Coking, Side products
C ₂ H ₅ OH	Biomass	300 ~ 500	Renewable	High price & Coking Side products

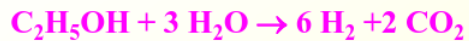
4

Designing of Catalyst for SRE Reaction

Main Challenge---Optimized Catalyst

Understand the reaction mechanism

Steam Reforming of Ethanol (SRE)



Low temperature (T_R)

Low side-products (S_{RH})

High hydrogen yield (Y_{H_2})

Long catalytic stability

5

Considerations on the designing of reforming catalyst

1. **Cobalt-based catalysts have superior ethanol steam reforming performance due to their high activity for C–C bond cleavage.**

Applied Catalysis A : General 355 (2009) 69-77

2. **One of the key disadvantages for Co-based catalysts is the deactivation caused by coke formation.**

Chemical Engineering Journal 145 (2008) 25-31

Journal of Catalysis 261 (2009) 66-74

3. **Zirconium oxide has high thermal stability.**

Journal Molecular Catalysis A : Chemical 163 (2000) 27-42

4. **Zirconia can provide oxygen.**

Journal of Catalysis 251 (2007) 153-162

6

Literature reported on the SRE over cobalt catalysts

Catalysts	Co-species	H ₂ O/EtOH ratio	GHSV (h ⁻¹)	Activity			Ref	
				T _R (°C)	C _{EtOH} (%)	S _{H₂} (%)		S _{CO} (%)
Co/V ₂ O ₅	Co ₃ O ₄	13	5000	450	100	53.5	<i>Journal of Catalysis</i> (2002)	
Co/ZnO(1)	Co ₃ O ₄	13	5000	450	100	66		
Co/ZnO(2)	Co ₃ O ₄	13	5000	450	100	71.3		
Co/CeO ₂	Co ₃ O ₄	13	5000	450	93	69.6		
Co ₃ O ₄	Co ₃ O ₄	6	5000	400	100	72.8	<i>Catalysis Today</i> (2007)	
Co/ZrO ₂	Co, Co ₃ O ₄	10	5000	500	100	70	3	<i>Green Chem</i> (2007)
Co ₃ O ₄ /CeO ₂ -C	Co	3	10000	450	100	69.9	8.9	<i>Catalysis Today</i> (2007)
Co ₃ O ₄ /CeO ₂ -I	Co	3	10000	450	83	66.7	5.6	
Co/ZnO	Co, CoO	13	5000	350	100	73.3	0.4	<i>Journal of Catalysis</i> (2003)
CoO _x	CoOOH	13	22000	350	100	72	0.39	Our

7

Motivation

1. Preparation of CoO_x-ZrO₂ composite oxides to lower the SRE temperature, get higher H₂, and lower byproducts.
2. Resist the formation of coke.
3. Evaluation the SRE activity of various Co-species.

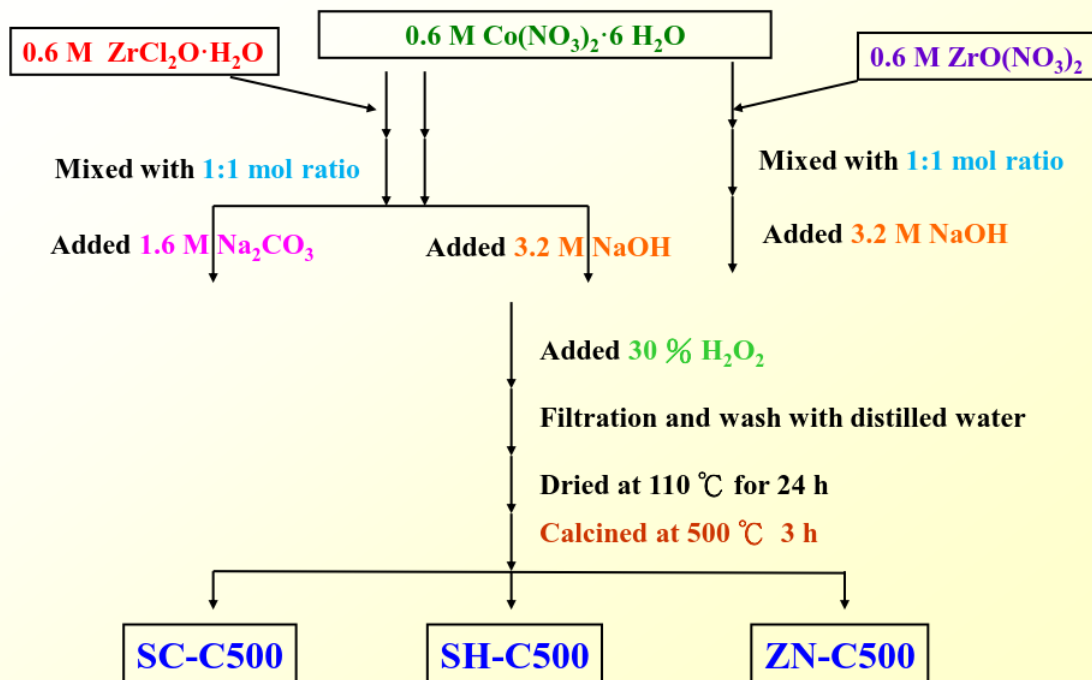
8

Preparation of $\text{CoO}_x\text{-ZrO}_2$ Composite Materials

Composite	Zr- precursor	Precipitant	Composition
SH-C500	$\text{ZrCl}_2\text{O}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	NaOH	Co_3O_4 、 ZrO_2
SC-C500	$\text{ZrCl}_2\text{O}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Na_2CO_3	Co_3O_4 、 ZrO_2
ZN-C500	$\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$	NaOH	Co_3O_4 、 ZrO_2

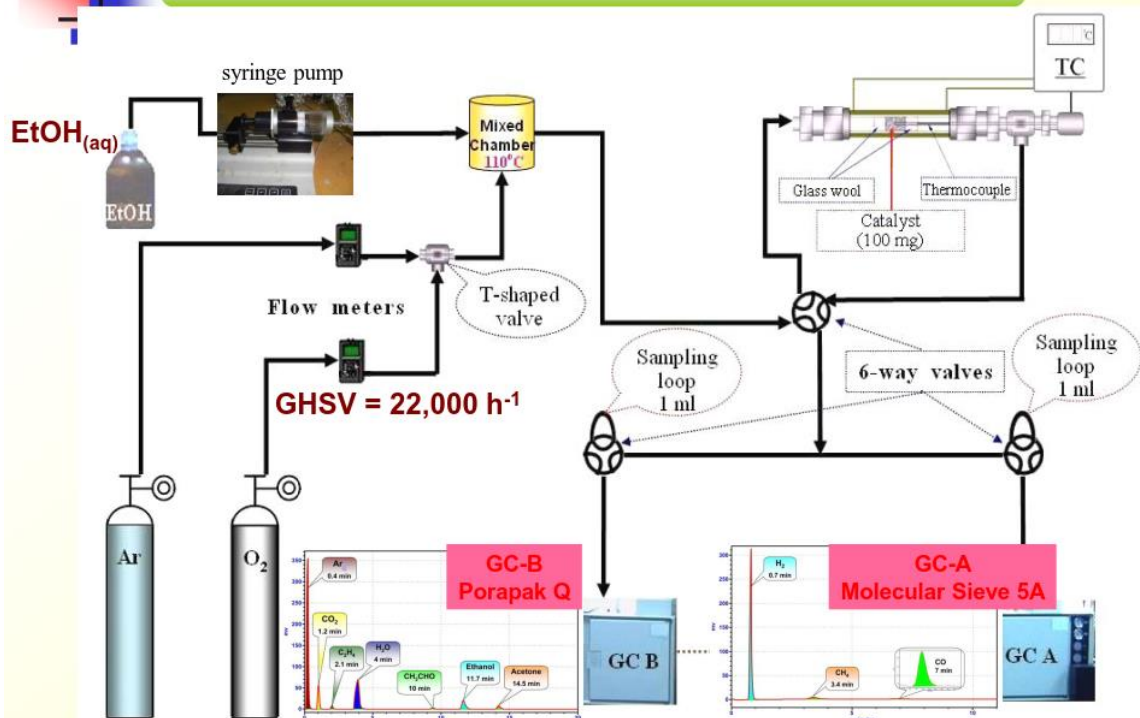
9

Preparation of $\text{CoO}_x\text{-ZrO}_2$: Co-precipitation-oxidation



10

Reforming of Ethanol Reaction System



11

Catalytic Performance on the SRE Reaction

Chooses the best preparation parameter

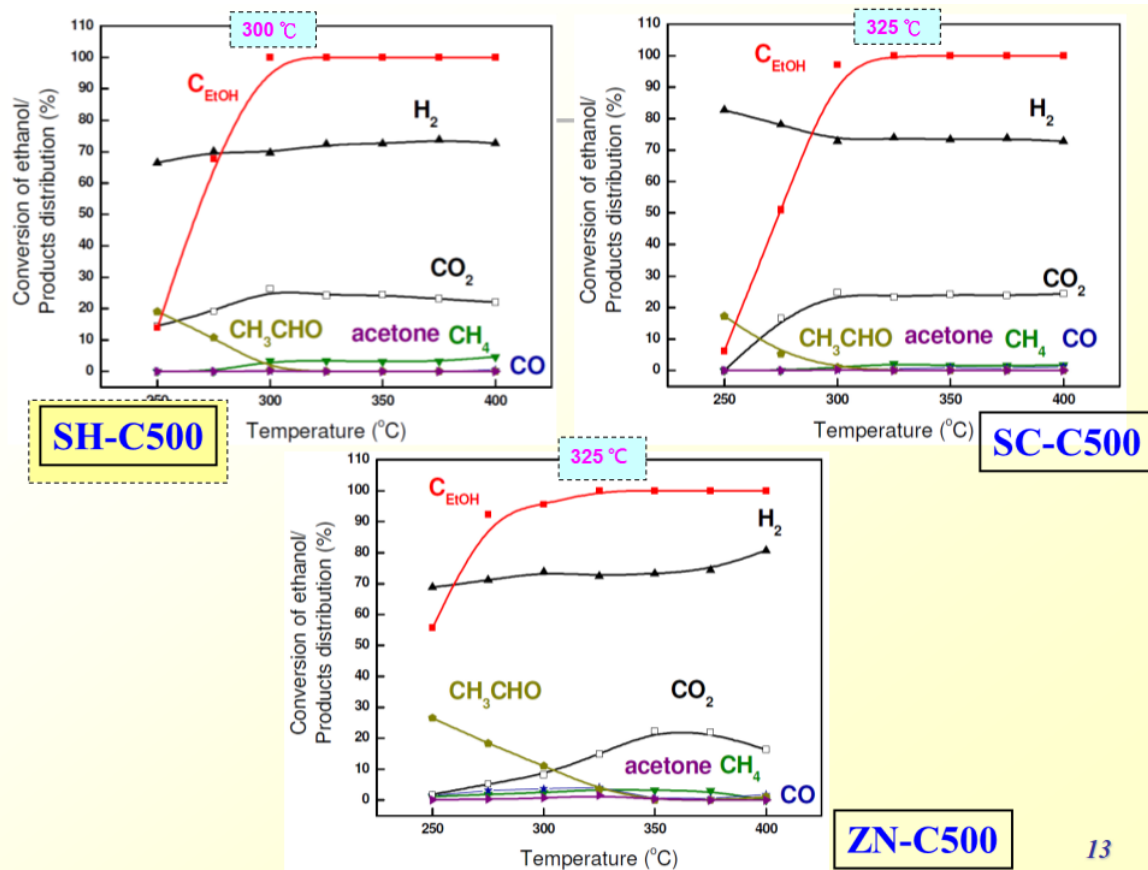
Precursor, Precipitant,

Ratio of Co/Zr,

Calcined and Reduction T

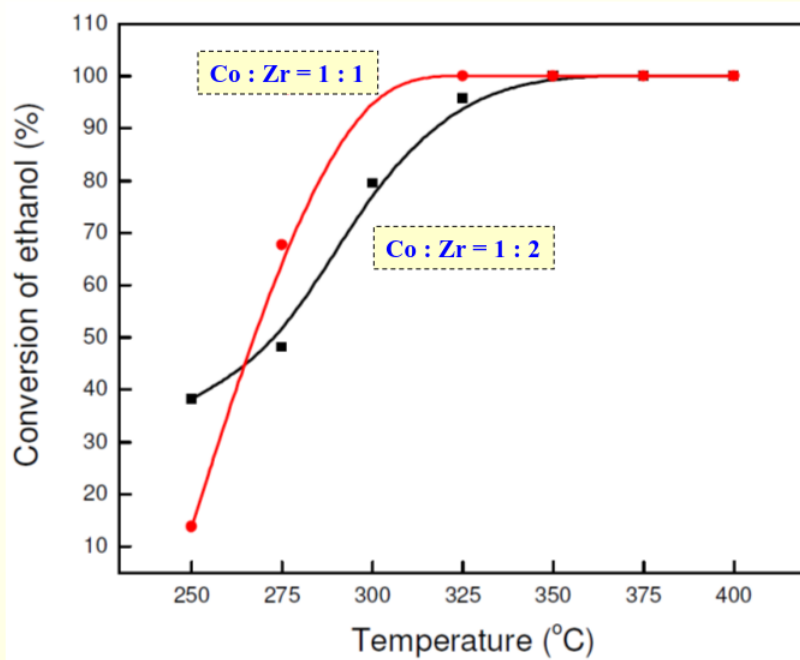
Influence of Co-Species

12



13

Effect of Co/Zr Ratio



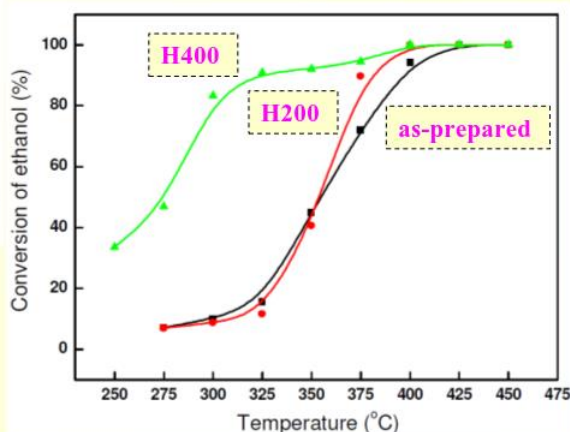
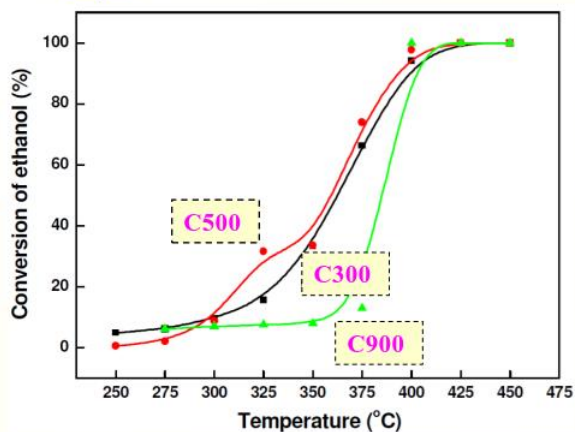
14

Pretreatment for SH series composite oxides

Name of Composites	Pretreatment (°C)		Composition	
	Calcination	Reduction	CoO _x	ZrO ₂
as-prepared	—	—	CoOOH	am-ZrO ₂
H200	—	200	Co ₃ O ₄	t-ZrO ₂
H400	—	400	Co ₃ O ₄ , Co	t-ZrO ₂
C300	300	—	Co ₃ O ₄	t-ZrO ₂
C300H400	300	400	Co ₃ O ₄ , Co	t-ZrO ₂
C500	500	—	Co ₃ O ₄	t-ZrO ₂
C500H400	500	400	CoO, Co	t-ZrO ₂
C500H600	500	600	Co	t-ZrO ₂
C700H400	700	400	Co	t-ZrO ₂ , m-ZrO ₂
C700H600	700	600	Co	t-ZrO ₂ , m-ZrO ₂
C900	900	—	CoO	t-ZrO ₂ , m-ZrO ₂
C900H400	900	900	Co	m-ZrO ₂

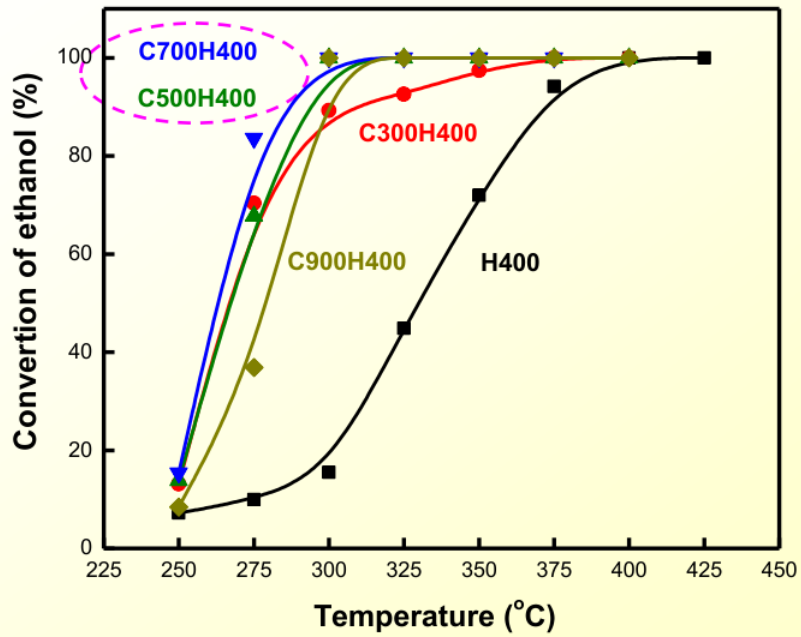
15

Effect of Calcined and Reduction T



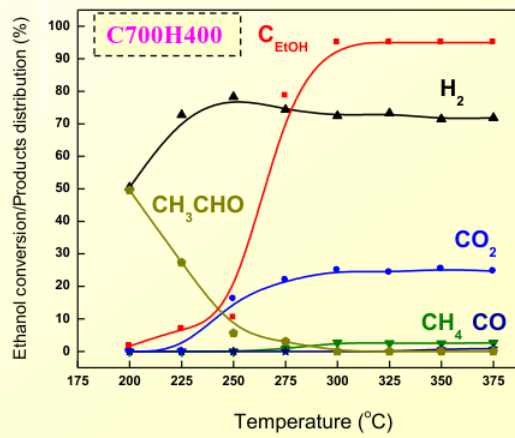
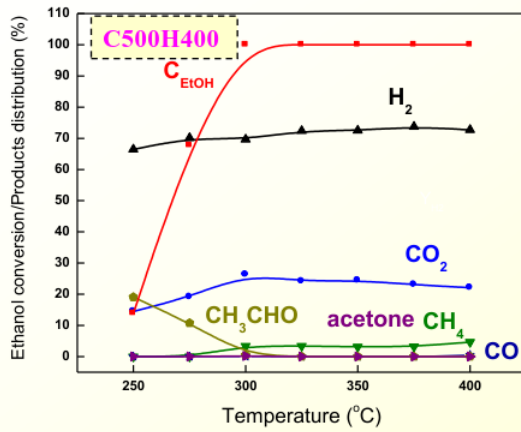
16

Combination of Calcination and Reduction



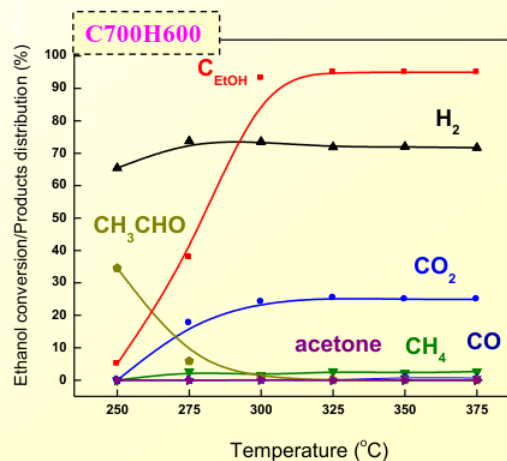
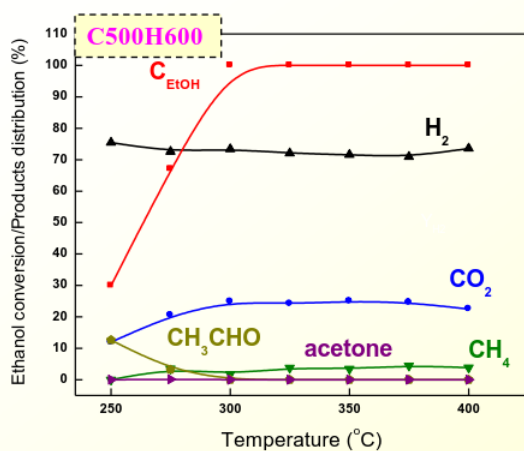
17

Combination of Calcination and Reduction



18

Combination of Calcination and Reduction



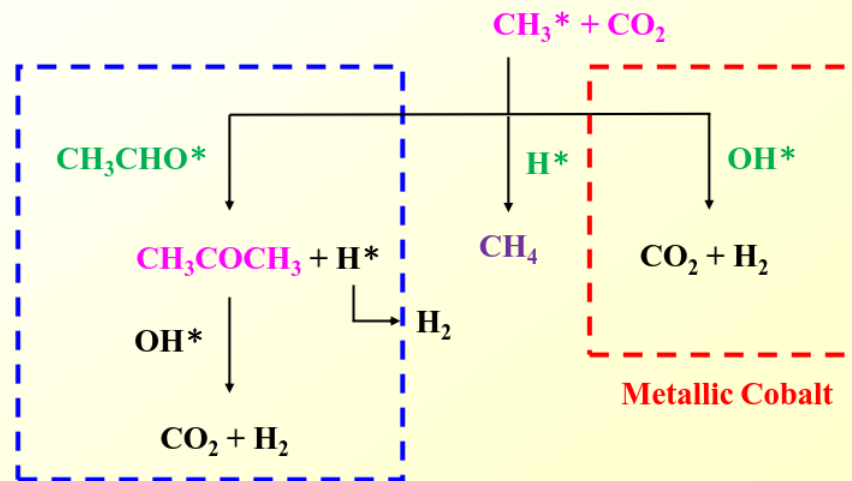
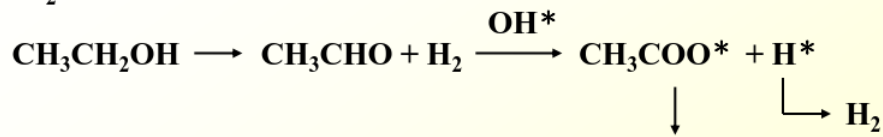
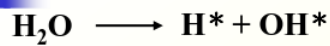
19

Preferential Condition on the SRE Reaction

Name of Composites	Co-Species	100% EtOH Conversion (°C)	Content of Acetone
as-prepared	CoOOH	425	High (> 10 %)
H200	Co ₃ O ₄	400	High (> 10%)
H400	Co ₃ O ₄ Co	400	Low (< 3 %)
C300	Co ₃ O ₄	425	High (< 10 %)
C300H400	Co ₃ O ₄ Co	375	Low (< 3%)
C500	Co ₃ O ₄	425	High (> 10 %)
C500H400	CoO Co	300	Low (< 0.2 %)
C500H600	Co	300	Low (< 0.2 %)
C700H400	Co	300	-
C700H600	Co	325	Low(< 0.1 %)
C900	CoO	400	High (> 10 %)
C900H400	Co	300	-

20

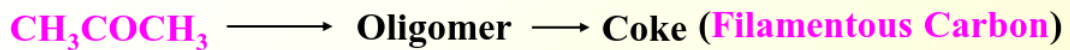
Reaction Pathways of SRE



Cobalt oxide : CoOOH , Co_3O_4 , CoO

21

Mechanism of Carbon Deposition



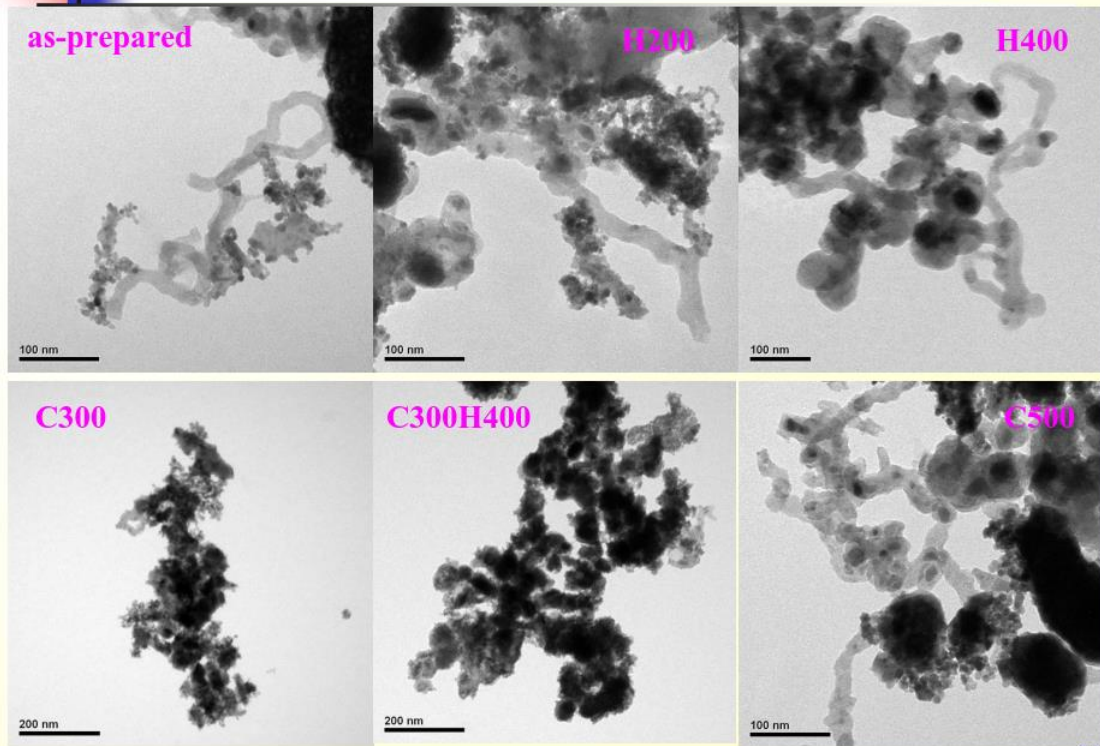
Preferred for CoO_x



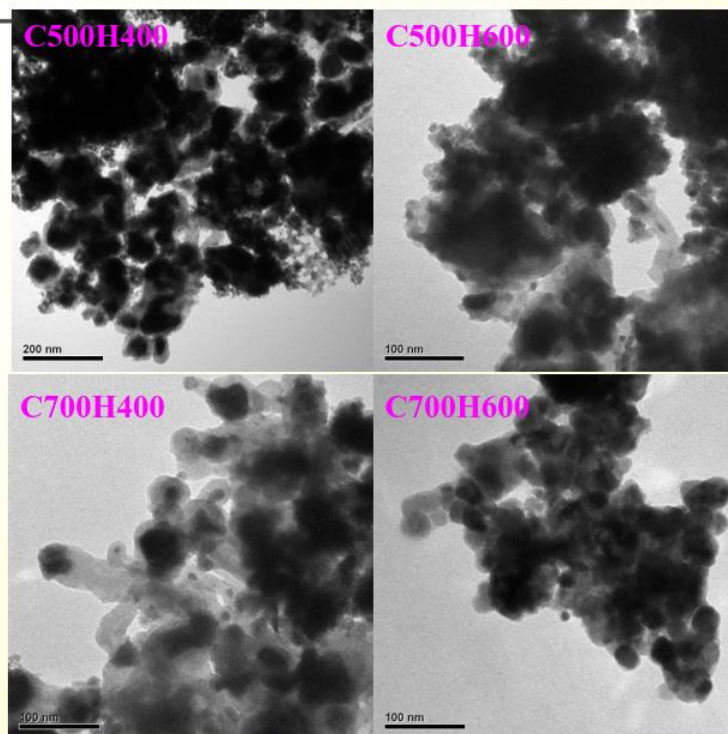
Preferred for Co metal

22

TEM Images of Used Composites



TEM Images of Used Composites





Conclusions

1. **The preparation parameters and the cobalt content will affect activity.**
2. **Co-species can influence the activity. Metallic cobalt (Co) is more active than cobalt oxides (CoOOH, Co₃O₄ and CoO).**
3. **Co-species can influence the reaction pathways of SRE. Cobalt oxide causes the formation of acetone via condensation. Metallic cobalt can promote steam reforming of acetaldehyde.**
4. **Metallic cobalt and well crystallization of ZrO₂ can enhance the activity.**

25



Acknowledgments



Ruei-Ci Wu Chi-Yang Teng Josh Y.Z. Chiou
Shen-Wei Yu Hsin-Hua Huang Chen-Lung Chuang

*Supported by Ministry of Science and
Technology of the Republic of China*

MOST 107-2113-M-606-001-

26