

非白金觸媒的製備及質子交換膜燃料電池應用

Synthesis of Non-platinum Electrocatalyst and Its' Application in PEMFC

潘思蓉^{a*}、林有銘^a、劉尚斌^b

^a工業技術研究院 南分院 奈米粉體與薄膜科技中心

^b中央研究院 原子與分子科學研究所

*Email: itriA00433@itri.org.tw

摘要

本研究以非白金之陰極觸媒材料，透過新型三維網絡奈米孔洞碳材的合成，並有效摻雜氮原子改質，以取代白金作為陰極觸媒。以三聚氰胺及甲醛為碳源前驅物，以三嵌段共聚物界面活性劑及矽酸鈉作為模版，製備高含氮量之碳矽(C-Si)複合物，在不同溫度下碳化(700、800、900°C)，去除矽模板後形成含氮之孔洞性碳材料，並將其應用於質子交換膜燃料電池之陰極材料。將此觸媒直接作為質子交換膜燃料電池的電極材料，在硫酸水溶液中測試其氧氣還原(ORR)催化效能，以線性掃描法(Linear Sweep Potential; LSV)測定觸媒氧氣還原活性，掃描電位的範圍由1.0~0V (vs. Ag/AgCl)，掃描速率為1mV/s。以氧氣飽和的硫酸水溶液作為電解質，旋轉盤電極作工作電極，在不同旋轉速率進行實驗。由線性掃描結果可得氧氣還原的起始電位(E_{onset})及氧氣還原傳遞電子數 n (overall number of electrons transferred in ORR)。研究結果顯示，此碳材在ORR中的傳遞電子數最高可近似於4.0，顯示以含氮碳材取代非白金觸媒對氧氣還原有其催化效果。

Keywords: N-doped porous carbon、PEMFC、C-Si composite、ORR

一、前言

觸媒在分子電解質燃料電池裡扮演不可或缺的角色，其功能為降低反應活化能，使反應可有效進行。近年來許多文獻指出，含氮的碳材料有利於提高其擔載金屬之分散性以及電化學特性[1-3]，這是因為氮的官能基為電子的供給者，而合成電極材料時希望鉑(Pt)金屬的 Pt^0 能高於 Pt^{2+} 如此才有助於還原反應，故如能在電極材料上有含氮的官能基更有助於鉑(Pt)金屬的還原反應。然而，多數合成方法均繁複且耗時，因此本計畫利

用含氮量極高(66.6%)的三聚氰胺(melamine; $C_3H_6N_6$)為碳源前驅物，以一步合成的方式製備高含氮量之碳-矽(C-Si)複合物，去除矽模板後形成含氮之孔洞性碳材料，並將其應用於質子交換膜燃料電池之陰極材料。在材料合成方面，首先合成三聚氰胺甲醛樹脂寡聚物(melamine formaldehyde resin oligomers; MFRO)做為主要碳源，以三嵌段共聚物界面活性劑(triblock copolymer surfactant: P123)做為軟模版，並以水玻璃(sodium silicate)做為硬模版，利用共凝聚法(co-condensation)方式合成C-Si複合物。之後，再將C-Si複合物在不同溫度(600、700、800及900 °C)下碳化，並移除氧化矽模板，得到不同條件下合成之孔洞性碳材料。最後將各含氮碳材，在未負載金屬觸媒的條件下，直接做為質子交換膜燃料電池的電極材料，並測試其對氧氣還原反應(oxygen reduction reaction; ORR)之催化效能。

探討觸媒活性的電化學測試方法有循環伏安法(Cycle voltammetry; CV)以及線性掃描法(Linear Sweep; LSV)。為了有效測量觸媒活性，在觸媒表面的Nafion層需為薄薄一層，Watanabe等人則使用旋轉盤電極(Rotating disk electrode; RDE)來測量觸媒活性[4]。Schmidt以及Mailard使用薄膜旋轉電極及多孔性旋轉電極法來測試氧氣還原反應的觸媒活性[5-7]。在薄膜旋轉電極或多孔性旋轉電極法，將玻璃碳電極上塗佈觸媒層及Nafion層，內層為觸媒層而外層為Nafion層，而反應在觸媒表面發生，此薄膜或多孔旋轉電極可類比於燃料電池電極的薄膜理論(thin-film model)，所得的反應動力電流密度可作為觸媒活性之指標[8]。

二、實驗方法及儀器

2.1.1 觸媒製備

在高含氮孔洞材料製備 (preparation of carbon) 方面，主要參考陳佳婷[9]等人的著作，利用有機-無機自

組裝(organic-inorganic self-assembly)方式合成高含氮碳材料，碳源為三聚氰胺甲醛樹脂寡聚物(Melamine-formaldehyde resin oligomer, MFRO)，軟性模板使用P123高分子、硬模板則使用矽酸鈉。首先取6 g的P123與60 ml去離子水在60 °C下混合至完全溶解成P123水溶液。而合成三聚氰胺甲醛樹脂步驟是將50 ml 甲醛與40.8 ml水混合，利用NaOH調整pH，再加入30 g三聚氰胺，置於60°C，攪拌30分鐘後得澄清的預聚物。持續攪拌1.5小時進行成長反應後，樣品呈現乳白狀的三聚氰胺甲醛樹脂溶液，將之與P123溶液混合，攪拌2.5小時後得到P123-三聚氰胺甲醛樹脂溶液。取13.5 g矽酸鈉水溶液與150 ml去離子水混合後得到矽源溶液。將矽源溶液與P123-三聚氰胺甲醛樹脂溶液混合後，取2.85 ml醋酸加入上述P123-三聚氰胺甲醛樹脂溶液，利用稀醋酸調控至pH=6.0，維持60 °C攪拌24小時後得到高分子-矽複合物。過濾樣品後，將粉體移入烘箱中烘乾。將乾燥後的碳矽複合物，送入高溫爐進行高溫石墨化，其石墨化溫度分別為700、800及900°C，將不同溫度下石墨化的碳材分別命名為NOMC700、NOMC800及NOMC900，碳化後的產物以5%的氫氟酸水溶液攪拌12小時以除去矽模板再以大量去離子水清洗過濾，產物烘乾後即可得高含氮孔洞碳材料。

2.1.2 電極漿料配置

取 5mg 的含氮孔洞碳材與 2.5ml D.I water 以磁石攪拌約 30 分鐘。放入超音波振盪器中振盪 30 分鐘。取約 10 μ l 樣品溶液滴在旋轉棒表面的白金電極上，放入 60 °C烘箱乾燥 1 小時。在乾燥後的電極表面滴上 10 μ l、1wt%的 Nafion solution，待乾掉後即可進行電化學實驗。

2.2 實驗設備及裝置

工作電極(working electrode)採用玻璃碳電極，參考電極(reference electrode)為商用 Ag/AgCl 電極，對電極(counter electrode)為白金片。恆電位儀為 Metrom Autolab M101。旋轉電極將以轉速控制器調整轉速並與恆電位儀連接，測試同時以電腦紀錄實驗數據。

循環伏安法一般用於測量燃料電池催化劑的活性。在CV測量中，在兩個電壓間來回掃描燃料電池系統電位，並同時測量電流響應，此法可觀察電化學反應機制之速率半定量分析[10]。由此法可得觸媒在電極上的活性、動力學與速率等性質。半電池掃描將在0.5M 硫酸水溶液中進行，掃描範圍為-0.25~1V vs. Ag/AgCl。掃描速率為50mV/s，掃描圈數至少40圈或電化學圖形

不再變化為止。

線性掃描法同樣是以掃描電位而得到氧化/還原電流的方法。根據欲了解的反應，在特定電位範圍內，以極緩慢的速率進行單次的線性掃描，可得氧化或還原反應的LSV圖(Linear sweep voltammogram)。欲探討觸媒對氧氣還原反應的活性，掃描電位的範圍由1.0~0V，掃描速率為1mV/s。以氧氣飽和的硫酸水溶液作為電解質，並且可以旋轉盤電極作工作電極，在不同旋轉速率進行實驗。

三、結果與討論

由循環伏安圖譜可看出：以 NOMC 作為觸媒反應無論在氫氣氧化及氧氣還原均可看出其催化效果，如圖 1 所示。而在 700°C 碳化下的碳材 NOMC700，在循環伏安圖譜上表現出較為明顯的電容現象，而 NOMC800 及 NOMC900 則無此結果，推測含氮碳材經愈高溫碳化後，增加碳材本身的表面積，測試時使得反應物及生成物更容易進出，因而減少擴散阻礙。

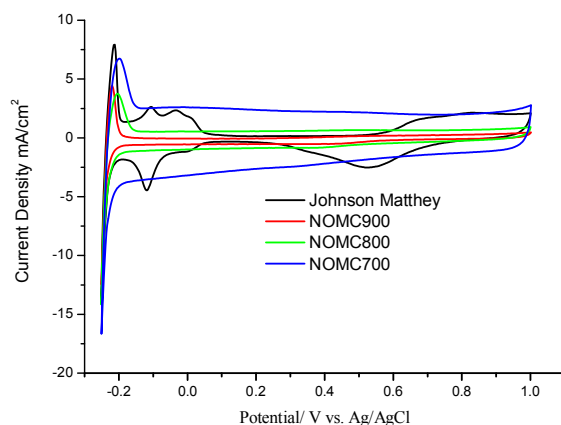


圖 1：自製觸媒與商用觸媒氧氣還原峰循環伏安圖

一般而言，氧氣還原的電子轉移數均符合 Koutecky-Levich first-order reaction equation:

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_d} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{B\omega^{\frac{1}{2}}} \dots\dots\dots(1)$$

$$B = 0.62nFCD^{\frac{2}{3}}v^{\frac{-1}{6}} \dots\dots\dots(2)$$

$$\omega = 2\pi N \dots\dots\dots(3)$$

其中， i_k 與 i_d 分別表示電極表面的反應動力電流與質傳電流， N 為線性旋轉速率。在固定電極電位 E 下 i_k 為定值，不受電極轉速影響， i_d 則受電極轉速而變。以 i^{-1}

對 $w^{1/2}$ 作圖，當電極轉速趨於無限大時，電極表面擴散層厚度可以忽略，反應為動力控制，可由斜率計算出氧氣還原傳遞電子數 n (overall number of electrons transferred in ORR)。

利用線性掃描法可看出各觸媒氧氣還原反應的起始電位(E_{onset})，如圖 2、圖 3 及表 1 所示。商用觸媒 JM 仍有較正的起始電位，而 NOMC 需較高的還原電位方能使氧氣還原反應發生，約在 0.4V 左右。由圖 2 可看出：NOMC900 的 E_{onset} 在 0.475V，在自製觸媒中有最高的起始電位。半波電位($E_{1/2}$)則是計算當電流達極限電流之一半時的電位，相較於起始電位(E_{onset})，半波電位有考慮觸媒在後續電位上電流的發展。將各觸媒的半波電位整理於表中，JM 的半波電位約在 0.58V，NOMC900 的半波電位在 0.35V。由表可看出，起始電位與半波電位的結果相符。

由圖 2 以 NOMC900 線性掃描圖譜為例，其所計算的 Koutecky-Levich first-order reaction equation 如附圖之公式，再由(2)式可由斜率計算出氧氣還原之電子轉移數 n ，計算於表 1。商用觸媒的電子轉移數計算結果為 4.27，略超過理論值 4，因此推算誤差值約在 7% 左右。而高含氮碳材 NOMC900 的電子轉移數可達 3.34。

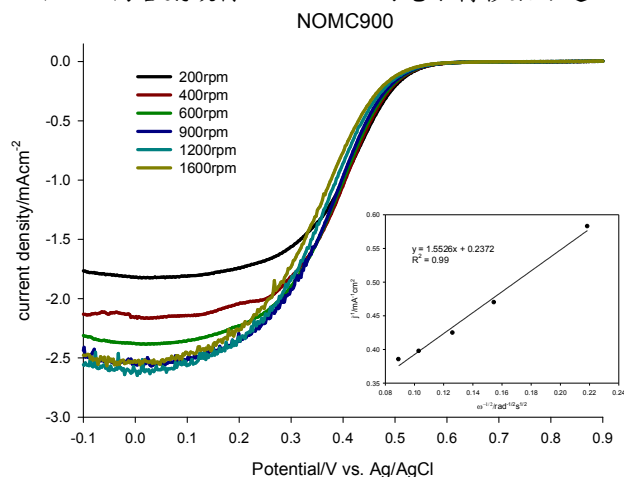


圖 2：觸媒 NOMC900 線性掃描圖譜

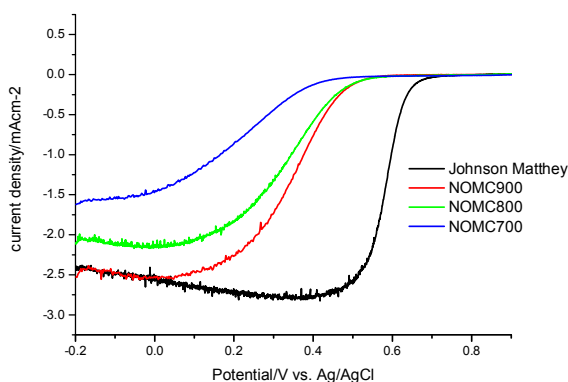


圖 3：各觸媒在 1600rpm 的線性掃描圖譜

表一：各觸媒之活性參數

sample	E (V) ^a	n ^b	E _{1/2} (V) ^c
Johnson Matthey	0.645	4.27	0.5836
NOMC900	0.475	3.34	0.3484
NOMC800	0.469	3.04	0.3316
NOMC700	0.381	3.02	0.2237

a: onset potential

b: n:overall number of electrons transferred in ORR

c: half-wave potential

四、結論

以高含氮碳材 NOMC 作為燃料電池陰極觸媒，在半電池測試結果，以較高溫碳化處理的觸媒對於氧氣還原有較高的活性。高溫石墨化的過程有助於提升碳材石墨化的程度而使導電度上升。而電子轉移數、起始電位及半波電位，與商用觸媒相比之有落差，考慮其成本較白金低廉，因此仍有其發展性。

五、參考文獻

1. Gorgulho, H. F., Goncalves, F., Pereirab, M. F. R., Figueiredo, J. L., "Synthesis and Characterization of Nitrogen-doped Carbon Xerogels" *Carbon*, **47** 2032(2009).
2. Strelko, V. V., Kuts, V. S., Thrower, P. A., "On the Mechanism of Possible Influence of Heteroatoms of Nitrogen, Boron and Phosphorus in a Carbon Matrix on the Catalytic Activity of Carbons in Electron Transfer Reactions" *Carbon*, **38**, 1499 (2000).
3. Boehm, H. P., in: *Carbon Materials for Catalysis*. P. Serp, J. L. Figueiredo, Eds. Chapter 7, Hoboken, NJ: Wiley (2009), p.219–65.
4. E. Higuchi, H. Uchida, M. Watanabe, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **583** (2005) 69-76.

5. T.J. Schmidt, H.A. Gasteiger, G.D. Stab, P.M. Urban, D.M. Kolb, R.J. Behm, Journal of The Electrochemical Society, 145 (1998) 2354-2358.
6. U.A. Paulus, T.J. Schmidt, H.A. Gasteiger, R.J. Behm, Journal of Electroanalytical Chemistry, 495 (2001) 134-145.
7. F. Maillard, M. Martin, F. Gloaguen, J.M. Leger, Electrochimica Acta, 47 (2002) 3431-3440.
8. Y.D. Qian, W. Wen, P.A. Adcock, Z. Jiang, N. Hakim, M.S. Saha, S. Mukerjee, J. Phys. Chem. C, 112 (2008) 1146-1157.
9. 陳佳婷、洪錦德、喻寧亞、駱安亞、劉尚斌；高含氮量孔洞碳材的製備及其在質子交換膜燃料電池電極之應用。第二十九屆台灣區觸媒與反應工程研討會論文。
10. 燃料電池基礎, 趙中興, 全華圖書, 2008.10