

# 在觸媒層中添加 SiO<sub>2</sub> 奈米球改善燃料電池低濕度的操作性能之研究

## Improvement of the fuel cell performance at low-humidity conditions by adding SiO<sub>2</sub> nanoparticles into the catalyst layer

Chien-Yao Huang (黃健曜)<sup>1</sup>, Lung-Yu Sung (宋隆裕)<sup>2</sup>, Shu-Mei Ho (何淑梅)<sup>2</sup>, Rong-Fuh Louh (駱榮富)<sup>3</sup>

<sup>1</sup>逢甲大學綠色能源科技碩士學位學程

<sup>2</sup>工業技術研究院 綠能與環境研究所

<sup>3</sup>逢甲大學材料科學與工程學系

\*Email: [rflouh@fcu.edu.tw](mailto:rflouh@fcu.edu.tw)

**摘要**—本研究首先利用溶膠凝膠(Sol-gel)法製備單一分散且高均勻性的 SiO<sub>2</sub> 奈米球(平均粒徑50~70 nm)，並使用電泳披覆法(EPD)將SiO<sub>2</sub> 奈米球塗佈於質子交換膜燃料電池(PEMFC)陽極觸媒層表面，以進行其表面親水性的改質。吾人主要探討 Pt/C/SiO<sub>2</sub> 親水性觸媒層對 PEMFC 電池在低濕度條件下對發電性能之影響。使用電泳披覆法將Pt/C/SiO<sub>2</sub> 觸媒均勻沉積於碳紙(10BC)表面，以製成氣體擴散電極(GDE)，再以熱壓法將GDE與Nafion膜(N212)壓製為膜極組(MEA)。透過水攝取量(Water Uptake)及接觸角測試以評估 Pt/C/SiO<sub>2</sub> 觸媒層的親水性能力，並使用場發射電子顯微鏡(FE-SEM)、元素分析(EDS)來觀察 Pt/C/SiO<sub>2</sub> 觸媒層的表面結構及元素比例與分佈情形。最後在各種相對濕度(RH%)條件下測試燃料電池之放電極化及交流阻抗，並觀察燃料電池產電效能與電池內部阻抗之變化行為。實驗結果顯示，適量的 SiO<sub>2</sub> 奈米球塗佈於 Pt/C 觸媒層將明顯改善觸媒層的親水性質，並有效提升PEMFC膜極組的自增濕能力與低濕度環境之產電效能及使用壽命。

**Keywords：**質子交換膜燃料電池(PEMFC)、SiO<sub>2</sub> 奈米球、低加濕(Low Humidity)環境、自增濕(Self-Humidifying)、膜極組(MEA)。

### 一、前言

質子交換膜燃料電池(Proton Exchange Membrane Fuel Cell; PEMFC)屬一種能源直接轉換的裝置，它不需經過燃燒程序即可透過電化學反應方式將燃料中的化學能直接轉換電能，因此它具有高效率與低污染的特性。近年來 PEMFC 已廣泛應用於可攜式電力系統、定置型發電系統及運輸動力系統等領域，因此它需符合不同的操作溫度範圍。操作 PEMFC 時，氫氣(H<sub>2</sub>)由陽極端進入並經觸媒催化分解成氫離子(H<sup>+</sup>)及電子(e<sup>-</sup>)，H<sup>+</sup>離子通過質子交換膜與陰極側的氧分子(O<sub>2</sub>)、電子(e<sup>-</sup>)在觸媒催化下形成水，而電子則由外部電路作功放電後傳輸至陰極。目前 PEMFC 中以磺酸高分子膜 Nafion 為廣泛使用之質子交換膜材料，當 PEMFC 運轉發電時，H<sup>+</sup>離子需藉由水分子為載體透過 Nafion 膜中進行傳遞，一般使用 Nafion 膜的燃料電池其操作條件需在相對濕度 100% RH 環境下始可供應足夠的水含量，以便達到較佳的發電效能，其中水分子的供應來源包括陰極電化學反應生成水與反應氣體經外部增濕系統獲得適量的水分。

PEMFC 為了獲得良好的 H<sup>+</sup>離子傳導率及較佳的功率輸出密度，僅依靠陰極產生的水分仍然不充足，一般需藉由外部加濕裝置提供適度的水分，卻也擴大了

PEMFC 系統的複雜度。因此，如何改善或提升 PEMFC 在低加濕環境的操作性能是目前相當重要的研究議題。近年來，PEMFC 組件改質以提升低加濕操作效能相關研究已日趨增多，可歸納其中幾個研究方向計有：在 Nafion 製膜過程中進行表面親水性改質處理、於觸媒中添加親水性材料、與在 GDL 及 MPL 中改變疏水劑濃度等，藉此提升膜電極(MEA)的自增濕能力(Self-humidifying)。Su 等人[1]提出以自製 Pt/SiO<sub>2</sub>/C 親水性材料添加於 PEMFC 陽極觸媒層中，當電池發電運轉時，陰極端經電化學反應生成水經由 Nafion 膜逆擴散(Back Diffusion)作用傳至陽極端，此時親水性材料將達到一定的飽和水含量，如此可有效提升 MEA 的自增濕能力。另外，Choi 等人[2]利用反微乳方法製備粒徑 48 nm 的 SiO<sub>2</sub> 奈米球，再以超聲波輻射合成法將製備好的粒徑 1.4 nm Pt 奈米粒沉積於自製 SiO<sub>2</sub> 奈米球，最後與奈米碳粉載體混合製成 Pt/SiO<sub>2</sub>/C 觸媒，此種設計所製得的 Pt/SiO<sub>2</sub>/C 觸媒中所含 SiO<sub>2</sub> 奈米球則無需經過表面改質處理，即可合成具高分散性的低加濕混合觸媒。Tsai 研究團隊[3]改變膜極組(MEA)中 PTFE 含量，藉此控制陰陽兩極 PTFE 疏水劑的不同濃度，當電池操作於低加濕環境時，在陰極端生成水以逆擴散方式進入陽極端，Tsai 等人的研究結果指出氣體擴散層(GDL)與微孔層(MPL)分別需 40 與 30 wt% 的 PTFE 含量方可達到最

佳低加濕效果。Huang[4]等人則將自製聚磺酸苯乙烯(PANF)薄膜經過酸處理後，與 MEA 熱壓研製成新型的親水性膜極組，其其中 PANF 膜經過硫酸改質處理後，置入氣體擴散層與觸媒層間，使得到一最佳低加濕電池發電參數。

PEMFC 若操作於低加濕環境下可歸納出幾項優點，包括簡化 PEMFC 系統體積與重量、控制系統複雜度、及製作成本。本研究主要針對 PEMFC 陽極觸媒親水性改質，以溶膠凝膠(Sol-gel)方法製作單一分散且高均勻性的  $\text{SiO}_2$  奈米球(50~70 nm)，並與商用 Pt/C 觸媒(E-TEK)混合研製成 Pt/C/ $\text{SiO}_2$  觸媒，再以電泳披覆(EPD)技術將此類觸媒沉積於 SGL-10BC 碳紙表面，接著再與 Nafion 膜熱壓研製成 MEA 膜極組。吾人期望藉由陰極生成水經逆擴散至陽極端，使之與高比表面積親水性奈米氧化矽球達成適度的飽和水含量情形，藉此提升 MEA 自增濕能力。圖 1 為本研究所提出 PEMFC 具有自我增濕能力的膜極組結構示意圖。

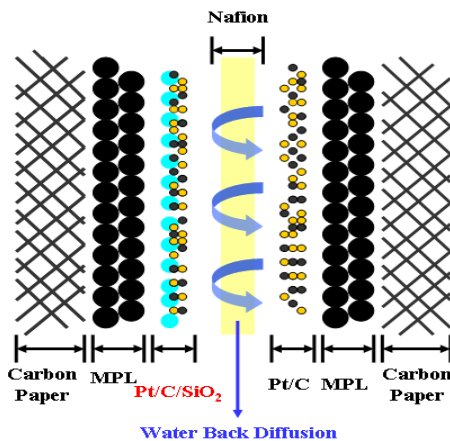


圖 1. PEM 燃料電池陽極親水性觸媒改質及自增濕結構示意圖。

## 二、實驗方法

### 2.1 Pt/C/ $\text{SiO}_2$ 觸媒及 GDE 製備

奈米  $\text{SiO}_2$  的製備主要分為乾式與濕式兩種製程，溶膠凝膠法為目前製備  $\text{SiO}_2$  微球的重要製程之一，其主要以無機鹽或金屬醇鹽為前驅體(Precursor)，經水解縮合過程後得到所需的材料。本實驗分別以四乙基矽氧烷(TEOS)為前驅物、乙醇( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ )為溶劑、以氨水( $\text{NH}_4\text{OH}$ )為催化劑，並依據不同的實驗條件配製不同量的溶劑，以  $70^\circ\text{C}$  隔水加熱反應 4 小時即形成平均粒徑 50~70 nm 的  $\text{SiO}_2$  奈米球。

接著，取約 0.15 g 商用 Pt/C 觸媒粉體(E-TEK 40 wt% Pt，碳載體 Vulcan XC-72)與自製  $\text{SiO}_2$  奈米球粉體混合加入 150 ml 乙醇溶劑中，並添加適量 5 wt% Nafion 溶液，再以超音波均質機混合震盪形成分散性良好的電

泳披覆用之 Pt/C/ $\text{SiO}_2$  懸浮液。使用高壓電源供應器提供穩定直流電場，以進行 EPD 沉積製程。本研究選用 Pt 金屬箔片(Foil)為相對電極(CE)，並以 10BC 碳紙為工作電極(WE)，其中 CE 與 WE 兩者的工作距離為 2.5 cm。本實驗所使用的 EPD 外加電場強度為 280 V/cm。最後經過真空熱處理步驟，製備為燃料電池氣體擴散電極(GDE)。

### 2.2 單電池組裝與性能測試

使用熱壓機將製備好的 GDE 與質子膜(DuPont，型號 N212)熱壓後製成五層結構膜電極(5-Layers MEA)，進一步組裝成單一燃料電池，此單電池需完成活化程序後，方可進行各種性能測試。本實驗使用小型 PEMFC 單電池，其中觸媒反應面積達  $9\text{ cm}^2$ ，主要的分析項目包括燃料電池極化曲線測試、EIS 交流阻抗分析等，其中詳細的電池規格及測試條件陳列於表 1。

表 1. 本研究使用測試電池規格及實驗條件。

項目	規格
GDL	SGL-10BC
Catalyst	E-TEK Pt/C
PEM membrane	N212
Cell Temp.	$45^\circ\text{C}$
Humidifier Temp. at Anode ( $^\circ\text{C}$ )	45, 38, 32, < 30
Humidifier Temp. at Cathode ( $^\circ\text{C}$ )	$45^\circ\text{C}$
$\text{H}_2/\text{Air}$ Stoich. ratio	1.5X/3.0X
$\text{H}_2/\text{Air}$ Pressure	Ambient

## 三、實驗結果與討論

### 3.1 自製 $\text{SiO}_2$ 奈米球及 Pt/C/ $\text{SiO}_2$ 觸媒層微結構分析

本研究利用溶膠凝膠法製備  $\text{SiO}_2$  奈米球，經由 FE-SEM 顯微結構圖觀察出此奈米球呈現單一分散且均勻性極佳的  $\text{SiO}_2$  球體，圖 2(a)顯示其平均粒徑為 50~70 nm。吾人以 EPD 法將預混合配製好已含有  $\text{SiO}_2$  奈米球的 Pt/C/ $\text{SiO}_2$  觸媒粉體漿料沉積於碳紙表面，並可由 FE-SEM 顯微結構分析結果如圖 2(b)所示，發現自製  $\text{SiO}_2$  奈米球(50~70 nm)的平均粒徑與商用 XC-72 碳黑載體顆粒(40~50 nm)粒徑相仿，使得  $\text{SiO}_2$  奈米球更容易填充進入並堆積於碳黑觸媒載體的孔隙中，並可有效降低  $\text{SiO}_2$  奈米球與 Nafion 膜直接接觸，且不會受到微量  $\text{SiO}_2$  奈米球的存在而阻撓了微孔層、觸媒層與質子膜之間所構成的氫離子傳導路徑，因此能確保觸媒電極不易形成高電阻的現象。同時觀察到經由 EPD 法所製備的 Pt/C/ $\text{SiO}_2$  觸媒層的奈米觸媒粉體分佈相當均勻一致，並經由圖 3 的 EDS 元素分析圖譜證實  $\text{SiO}_2$  與 Pt 的成分之存在，其成分所佔的比例為 3.36/31.29 wt%。

### 3.2 親水性觸媒層水攝取量分析

吾人先以水蒸氣浴法分析自製 Pt/C/ $\text{SiO}_2$  觸媒層對



水的攝取量(Water Uptake)情形，並使用下列方程式計算水的攝取量：

Water uptake (%) = (W<sub>water</sub> / W<sub>dry</sub>) × 100%

其中 W<sub>water</sub> 為攝取水的重量(mg)；W<sub>dry</sub> 乾燥後碳紙重量(mg)。圖 4 表示利用上述方程式所計算出具有不同比例添加的 SiO<sub>2</sub> 奈米球觸媒層之水攝取量變化情形。結果顯示 SiO<sub>2</sub> 的含量與水攝取量略呈線性關係。圖 4 指出若未添加 SiO<sub>2</sub> 奈米球的測試樣品的水攝取量為 13%，原因是 10BC 碳紙表面的微孔層本身具有孔洞結構，而添加 0.15 g 的 SiO<sub>2</sub> 奈米球於觸媒粉體漿料時，其觸媒層的水攝取量則可達到 21%，由於碳紙的微孔層之孔洞結構含有親水性的 SiO<sub>2</sub> 奈米球，如此有利提升水分攝取。由以上結果可得知自製 Pt/C/SiO<sub>2</sub> 親水性觸媒材料能有效地提升觸媒層對於水攝取量的表現。

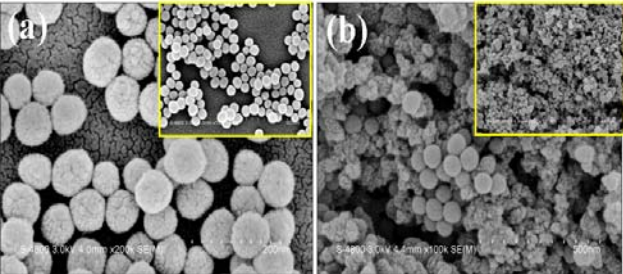
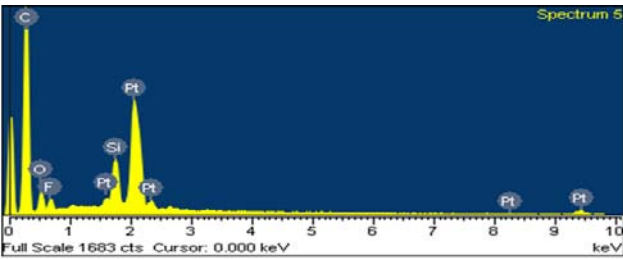


圖 2. 以 Sol-gel 法製備 SiO<sub>2</sub> 奈米球及 EPD 法製備 Pt/C/SiO<sub>2</sub> 觸媒層之 FE-SEM 顯微結構。



Element	C K	O K	F K	Si K	Pt M
Weight%	53.74	6.92	3.68	3.36	31.29

圖 3. 親水性 Pt/C/SiO<sub>2</sub> 觸媒層 EDS 定性元素分析。

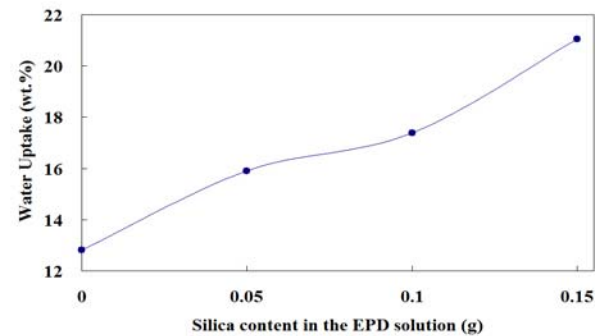


圖 4. 自製 Pt/C/SiO<sub>2</sub> 親水性觸媒材料的水攝取量與添加不同比例 SiO<sub>2</sub> 奈米粉體之變化關係。

3.3 燃料電池極化曲線(IV)及電化學組抗(EIS)性能分析

經觸媒層水攝取量分析後，吾人將自製含有 Pt/C/SiO<sub>2</sub> 親水性觸媒電極與 Nafion 膜熱壓後組裝成單電池測試樣品，其陽極端觸媒中 Pt 負載量約 0.3 mg/cm<sup>2</sup>，SiO<sub>2</sub> 添加量為 0.15 g；陰極端電極則使用商用 GDE (Johnson-Matthey，Pt 負載量為 0.4 mg/cm<sup>2</sup>)，同時與無添加 SiO<sub>2</sub> 奈米球之 Pt/C 觸媒單電池組進行性能比對，兩者樣品分別操作於相對濕度 100、70、50、30% RH 等陽極增濕環境進行測試。圖 5 的燃料電池極化曲線指出，在未添加 SiO<sub>2</sub> 的觸媒電極樣品操作在相對濕度大於 50% RH 的放電效能相當穩定，當燃料電池操作電壓為 0.6 V 的平均電流密度可達到 453 mA/cm<sup>2</sup>，而此電池操作於相對濕度小於 30% RH 時，其電流密度僅達 365 mA/cm<sup>2</sup>，其中電池效率的衰退程度高達 19%，顯示此燃料電池於低加濕環境下操作時，陽極端所提供的水分有明顯之不足，因此造成 H<sup>+</sup> 離子無法順利傳遞於 Nafion 質子膜中。再者，倘若吾人持續進行低相對濕度環境(30% RH)的長時間操作測試，將會預期該電池效能的衰退尤其顯著。圖 6 表示為添加 SiO<sub>2</sub> 奈米球的觸媒電極之單電池極化曲線，當此電池操作在高相對濕度(> 50% RH)，其操作電壓 0.6 V 能達到平均電流密度為 583 mA/cm<sup>2</sup>，即使在低相對濕度條件下(30% RH)，操作電壓 0.6 V 亦能達到電流密度 551 mA/cm<sup>2</sup>，表示減少相對濕度所帶來電池效能的衰退程度較不明顯(約降低 5% 左右)。上述結果表示燃料電池操作時陰極端的反應生成水經由質子膜逆擴散至陽極端，若吾人於陽極端添加的 SiO<sub>2</sub> 奈米球將可有效將水分攝取並保留於陽極側，形成適當的飽和水含量，大大協助 H<sup>+</sup> 離子的傳遞。兩種燃料電池的不同陽極端觸媒材料(Pt/C 與 Pt/C/SiO<sub>2</sub>)進行單電池測試所得各項數據包括開路電壓(OCV)、操作電壓 0.6 V 的輸出電流密度(I<sub>0.6V</sub>)、操作電壓 0.6 V 的輸出功率密度(W<sub>0.6V</sub>)分別陳列於表 2。

表 2. 不同相對濕度操作條件下 Pt/C 與 Pt/C/SiO<sub>2</sub> 觸媒電極性能比較。

RH %	Pt/C (Anode CL)			Pt/C/SiO <sub>2</sub> (Anode CL)		
	OCV	I <sub>0.6V</sub>	W <sub>0.6V</sub>	OCV	I <sub>0.6V</sub>	W <sub>0.6V</sub>
100	0.904	464	0.278	0.927	581	0.348
70	0.909	443	0.265	0.926	586	0.351
50	0.902	454	0.272	0.928	583	0.350
30	0.890	365	0.219	0.935	551	0.330

I<sub>0.6V</sub>：電池操作電壓在 0.6 V 下其電流密度(mA/cm<sup>2</sup>)

W<sub>0.6V</sub>：電池操作電壓在 0.6 V 下其功率密度(W/cm<sup>2</sup>)

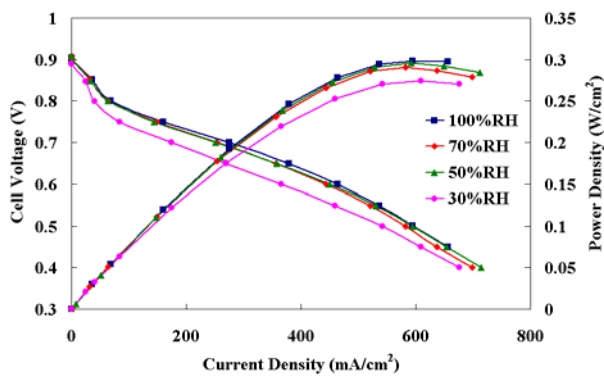


圖5. 陽極Pt/C觸媒電極操作於不同相對濕度環境的燃料電池極化曲線。

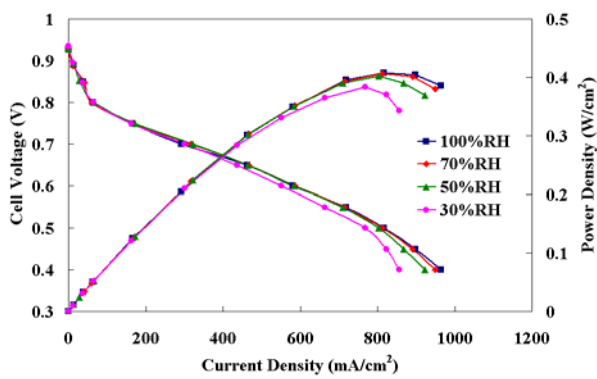


圖6. 陽極Pt/C/SiO<sub>2</sub>觸媒電極操作於不同相對濕度環境的燃料電池極化曲線。

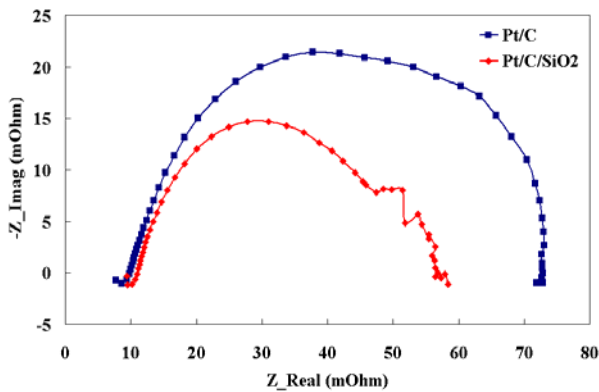


圖7. Pt/C與Pt/C/SiO<sub>2</sub>陽極觸媒電極EIS電化學交流阻抗分析(@0.6 V與100%RH)。

吾人藉由電化學阻抗分析頻譜儀量測具有親水性SiO<sub>2</sub>奈米球的膜極組之電化學特性。圖7的EIS電化學交流阻抗分析結果表明，Pt/C與Pt/C/SiO<sub>2</sub>陽極觸媒的燃料電池之內電阻( $R_{\Omega}$ )未有明顯之差異，兩者的內電阻值皆為10 mΩ左右，由於這兩種單電池測試樣品的組裝與膜熱壓製程條件相同，但當燃料電池發電反應時，陽極Pt/C/SiO<sub>2</sub>觸媒電極的電荷轉移電阻 $R_{CT}$  (58 mΩ)小

於傳統Pt/C之陽極觸媒電極 (72 mΩ)。由於吾人進行EIS電化學交流阻抗分析測試條件為相對濕度100% RH，且SiO<sub>2</sub>奈米球具有良好親水性的緣故，能增進微孔層、觸媒層與Nafion膜間所構成的氫離子傳導路徑，加上吾人採用EPD法可製作出分佈均勻性佳的Pt/C/SiO<sub>2</sub>觸媒層，使含有Pt/C/SiO<sub>2</sub>陽極觸媒之燃料電池可以整體有效地降低電荷轉移電阻。

#### 四、結論

本研究利用溶膠凝膠(Sol-gel)法完成高均勻性SiO<sub>2</sub>奈米球的製備，此奈米球平均粒徑約為50~70 nm，同時使用電泳披覆(EPD)及熱壓法製成氣體擴散電極(GDE)及膜電極(MEA)，其中觸媒層的主要成份為Pt/C/SiO<sub>2</sub>。由實驗結果顯示，Pt/C/SiO<sub>2</sub>觸媒層對水的攝取量與SiO<sub>2</sub>奈米球含量呈線性關係，且經過SiO<sub>2</sub>奈米球處理的MEA，其燃料電池的IV性能較不受濕度變化影響，且可有效減緩電池在低濕度條件下(30% RH)的衰退率(< 5%)。另外，由EIS測試可知以EPD所製成的Pt/C/SiO<sub>2</sub>觸媒其電池的電荷轉移阻抗是明顯低於傳統Pt/C觸媒，這表示Pt/C/SiO<sub>2</sub>觸媒具有較佳親水特性，但它對電池的內阻影響並不大。本研究未來將持續進行Pt/C/SiO<sub>2</sub>電極在低濕度的長時間發電效率與耐久性測試。

#### 五、誌謝

本文作者由衷感謝逢甲大學校重點研究計畫(08G27202)的經費支助與工研院綠能所及能源局計畫對本研究的各項技術協助，同時也感謝逢甲大學貴重儀器中心同仁對材料實驗分析所提供的支援。

#### 六、參考文獻

- [1] H.-N. Su, L.-. Yang, S.-J. Liao, Q. Zeng, "Membrane electrode assembly with Pt/SiO<sub>2</sub>/C anode catalyst for proton exchange membrane fuel cell operation under low humidity conditions", *Electrochim. Acta*, 55, pp. 8894-8900, 2010.
- [2] I. Choi, K.G. Lee, S.H. Ahn, D.H. Kim, O.J. Kwon, J.J. Kim, "Sonochemical synthesis of Pt-deposited SiO<sub>2</sub> nanocomposite and its catalytic application for polymer electrolyte membrane fuel cell under low-humidity conditions", *Catalysis Communications*, 21, pp. 86-90, 2012.
- [3] J.-C. Tsai, C.-K. Lin, "Effect of PTFE content in gas diffusion layer based on Nafion/PTFE membrane for low humidity proton exchange membrane fuel cell", *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 42, pp. 945-951, 2011.
- [4] Y.F. Huang, A.M. Kannan, C.S. Chang, C.W. Lin, "Development of gas diffusion electrodes for low relative humidity proton exchange membrane fuel cells", *Int. J. Hydrogen Energy*, 36, pp. 2213-2220, 2011.