

# 熱處理之三聚氰胺-維生素 B12 非貴金屬觸媒應用於 質子交換膜燃料電池陰極端之研究

林郁娟<sup>1\*</sup>、王丞浩<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>國立台灣科技大學 材料科學與工程學系

Tel:(02)2730-3715, Email: chwang@mail.ntust.edu.tw

國科會計畫編號：NSC-101-2221-E-011-047-MY3

<sup>\*</sup>碩士研究生, <sup>\*</sup>教授, <sup>\*</sup>聯絡作者

近年來由於溫室氣體日漸上升，造成全球暖化效應，再者石油能源問題每況愈下，因此，零污染且具再生性的綠色能源變成現今最重要議題，而燃料電池便是一種產物只有水的綠色能源。但由於白金觸媒昂貴，造成無法普及化之問題，因此，發展低價格高效能的非白金觸媒之研究，並且應用於質子交換膜燃料電池 (PEMFC) 中。

本研究在以探討氮含量對非白金觸媒的氧還原性影響，本實驗以三聚氰胺與維生素 B12 相混後再經過熱處理後，並以電化學測試此觸媒之氧氣還原反應之能力，發現在加 150 mg 時的三聚氰胺有最佳的氧氣還原效果，其電子轉移數為 3.95 而 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 之產率為 2.5%。再利用 XPS 分析其觸媒表面氮含量與氮/碳比，強烈影響氧氣還原反應之活性，可見氮含量再觸媒中占有重要的角色。

**關鍵字：**三聚氰胺，維生素 B12，氧氣還原反應，質子交換膜燃料電池  
6-10]。

## 一. 前言

近年來，世界各國正極力投入燃料電池之相關研究，尤其是致力於研究陰極觸媒材料，希望藉此能找到價格低而效能高的非白金觸媒，以代替原有的白金觸媒。

由於不同因素會影響氧氣還原反應，包含：在過渡金屬中摻雜含氮量的多寡、過渡金屬之種類、觸媒結構、碳載體的表面特性...等。而從許多文獻報導可得知，觸媒表面之含氮量多寡是主要影響 ORR 之活性且增加含氮量也可直接改善 ORR 之活性。因此，本實驗探討三聚氰胺與環氮金屬錯合物維生素 B12 混合附載於多孔活性碳 XC-72R 上[1-4]，利用三聚氰胺當氮之前驅物並藉由不同之氮/碳比[5]，經由熱處理之方法，比較氮含量的多寡，在 ORR 中會影響觸媒活性[4,

## 二. 實驗方法

### 2.1 觸媒配置

本實驗合成之陰極觸媒三聚氰胺與環氮金屬錯合物維生素 B12 混合分成二步驟來介紹。第一步驟是先合成觸媒，取 100 mg 維生素 B12，加入 10 ml 乙醇當分散劑，振盪 30 分鐘，再加入 400 mg XC-72R 和不同重量之三聚氰胺置入於摻有維生素 B12 之溶液裡並振盪 30 分鐘，其三聚氰胺不同重量分別為 50, 100, 150 和 200 mg。最後再置入迴旋濃縮儀，此步驟為移除溶劑，得到粉體，再將粉體置入通氮氣高溫鍛燒爐中，其鍛燒條件為 700 度，升溫速率為每分鐘上升 20 度，持溫 2 小時。

第二步驟即配製觸媒 Ink，在 0.1M 過氧酸水溶液中測試觸媒氧氣還原反應(oxygen reduction reaction)之能力，利用旋轉環盤電極 RRDE(PINE，面積

0.237 cm<sup>2</sup>)來測試觸媒之電化學反應性。製配 Ink 方法為觸媒:去離子水=160 mg :20 ml 再以滴管吸取 40 µl 之觸媒水溶液，滴在旋轉環盤電極上之玻璃化石墨(glassy carbon)中間部份，待乾燥，再以滴管吸取 5µl Nafion (0.1 wt%)滴至旋轉環盤電極，待乾燥後再進行電化學測試[11]，之後再利用分析儀器來探討。

## 2.2 實驗儀器

### 2.2.1 恆電位分析儀(Potentiostat)

本實驗使用電化學儀器型(biologic,VSP)，三極式電極來進行觸媒電化學量測，分別為工作電極(Working electrode)，而工作電極及是觸媒進行電化學反應之電極，逆電極(Counter electrode)為鈍態白金電極，參考電極(Reference Electrode，相對於標準氫電極電位為0.245V)，電解液為0.1M過氯酸。

### 2.3. 方程式

本實驗利用下列公式(1)及(2)計算出電子轉移數 $n$ 值及反應中間體%  $H_2O_2$

$$n = \frac{4I_D}{I_D + \left(\frac{I_R}{N}\right)} \quad \text{.....(1)}$$

$$\%H_2O_2 = \frac{(4-n) \times 100}{2} \quad \text{.....(2)}$$

$I_D$  : Disk current density

$I_R$  : Ring current density

$N$  : RRDE collection efficiency (0.383)

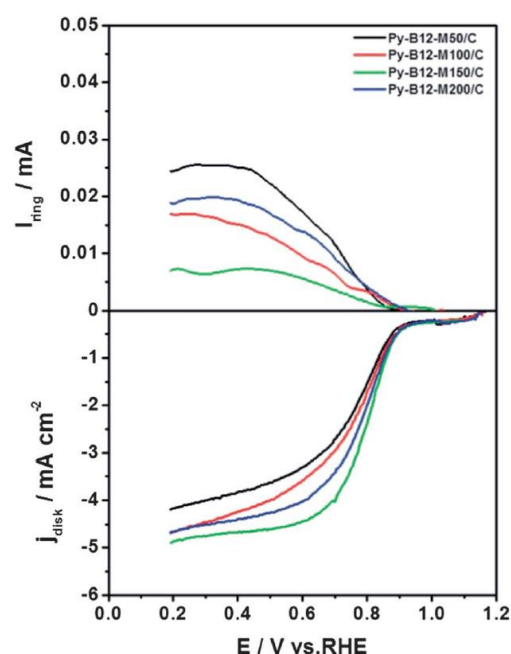
$n$  : electron transfer number

## 三. 結果與討論

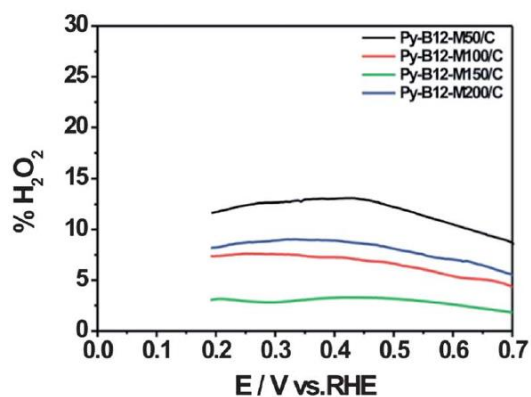
在氧氣還原反應中，非白金觸媒因反應中間體的產生，而導致觸媒的催化能力變差，於是吾人利用盤環旋轉電極 (RRDE) 比較自製三種觸媒的

氧氣還原反應的活性。 $I_{Disk}$  和  $I_{Ring}$  之間的關係利用式(1)和(2)計算出電子傳遞數( $n$ )和中間體( $H_2O_2$ )之產生率。公式中之  $I_D$  為  $I_{Disk}$ ， $I_R$  即是  $I_{Ring}$ ，而  $n$  即是代表電子傳遞數， $N$  則是表示收集效率，可經由電化學電子可逆度的測試中得出，而本實驗所用之 RRDE 之  $N$  為 0.383。

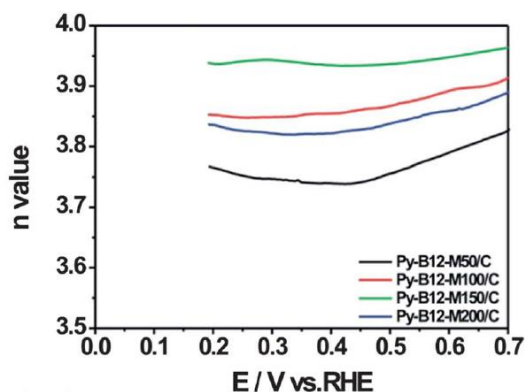
從電化學中氧氣還原反應得到的結果，如圖一至三為 py-B12-M50/C，py-B12-M100/C，py-B12-M150/C 及 py-B12-M200/C 在 0.1M 的過氯酸水溶液中做 RRDE 測試結果。從高低電位可得知，kinetic range 及 mass-transfer range 皆能看出 py-B12-M150/C 其活性是最好的。經由方程式(1)(2)分別計算出此觸媒在氧氣還原下之電子轉移數  $n=3.95$ ，已接近 4 個電子轉移反應路徑而  $H_2O_2$ %之含量為 2.5%。



圖一、在 0.1 M HClO<sub>4</sub> 1600 rpm 之陰極氧氣還原反應做 RRDE 測試，其掃描速率為 10 mV/s，在飽和氧氣下測試

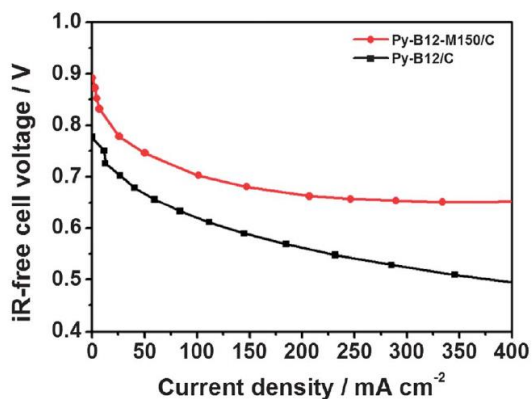


圖二、由公式(2)得到陰極氧氣還原反應的過氧化氫產率



圖三、由公式(1)得到陰極氧氣還原反應的電子轉移數

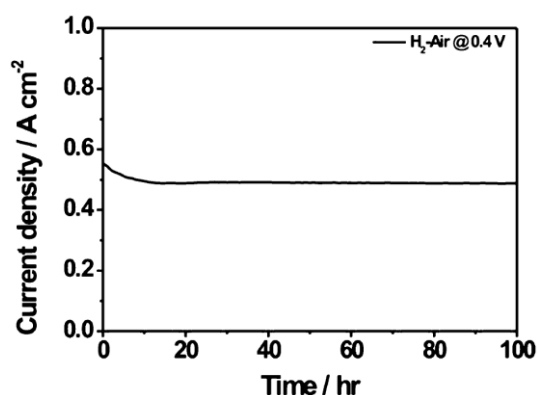
使用 py-B12-M150/C 和 py-B12/C 當作陰極觸媒做全電池測試，由極化曲線可以得知，假設忽略電池內阻 [8]，其 py-B12-M150/C 所測得之電池效能會比 py-B12/C 來的好，如圖四所示。



圖四、py-B12-M150/C 和 py-B12/C 之

極化曲線應用在 PEMFC: 操作溫度 70 度; 背壓 1atm (通  $H_2$  和  $O_2$ ); 陽極使用 Pt/C 其 loading 量為  $0.25 \text{ mg cm}^{-2}$ ; 陰極端觸媒其 loading 量為  $6.0 \text{ mg cm}^{-2}$ ; 膜使用 Nafion 212

最後本實驗使用 py-B12-M150/C 在飽和氧氣下進行 100 小時穩定度測試，如圖五所示。經過 100 小時後，其 py-B12-M150/C 之衰退率只有 6.5% 比 py-B12/C 之衰退幅度來的小。



圖五、100 小時穩定度測試：操作溫度 70 度; 背壓 1atm (通  $H_2$  和  $O_2$ ); 陽極使用 Pt/C 其 loading 量為  $0.25 \text{ mg cm}^{-2}$ ; 陰極端觸媒其 loading 量為  $6.0 \text{ mg cm}^{-2}$ ; 膜使用 Nafion 212

#### 四. 結論

使用維生素 B12 與含氮量豐富之三聚氰胺，並藉由物理混合再經由熱處理後，並以 RRDE 測試發現，py-B12-M150/C 有較佳的活性以及良好的穩度性。

#### 五. 誌謝

本論文為國科會計編 NSC-101-2221-E-011-047-MY3 之計畫，由於國科會的支持，使本計畫得以順利進行，特此致上感謝之意。

## 六. 參考文獻

- [1] S.-T. Chang, H.-C. Hsu, H.-C. Huang, C.-H. Wang, H.-Y. Du, L.-C. Chen, J.-F. Lee, K.-H. Chen, Preparation of non-precious metal catalysts for PEMFC cathode from pyrolyzed vitamin B12. *Int. J. Hydrogen Energy*, 37 (2012) 13755-13762.
- [2] B. Rajesh, Z. Piotr, A class of non-precious metal composite catalysts for fuel cells. *Nature*, 443 (2006) 63-66.
- [3] B. Wang, Recent development of non-platinum catalysts for oxygen reduction reaction. *J. Power Sources*, 152 (2005) 1-15.
- [4] Z. Chen, D. Higgins, A. Yu, L. Zhang, J. Zhang, A review on non-precious metal electrocatalysts for PEM fuel cells. *Energy Environ. Sci.*, 4 (2011) 3167-3192.
- [5] G. Lalande, R. Côté, D. Guay, J.P. Dodelet, L.T. Weng, P. Bertrand, Is nitrogen important in the formulation of Fe-based catalysts for oxygen reduction in solid polymer fuel cells? *Electrochim. Acta*, 42 (1997) 1379-1388.
- [6] J.-i. Ozaki, S.-i. Tanifuji, A. Furuichi, K. Yabutsuka, Enhancement of oxygen reduction activity of nanoshell carbons by introducing nitrogen atoms from metal phthalocyanines. *Electrochim. Acta*, 55 (2010) 1864-1871.
- [7] C. Médard, M. Lefèvre, J.P. Dodelet, F. Jaouen, G. Lindbergh, Oxygen reduction by Fe-based catalysts in PEM fuel cell conditions: Activity and selectivity of the catalysts obtained with two Fe precursors and various carbon supports. *Electrochim. Acta*, 51 (2006) 3202-3213.
- [8] F. Jaouen, S. Marcotte, J.-P. Dodelet, G. Lindbergh, Oxygen Reduction Catalysts for Polymer Electrolyte Fuel Cells from the Pyrolysis of Iron Acetate Adsorbed on Various Carbon Supports. *J. Phys. Chem. B*, 107 (2003) 1376-1386.
- [9] F. Jaouen, F. Charretier, J.P. Dodelet, Fe-Based Catalysts for Oxygen Reduction in PEMFCs: Importance of the Disordered Phase of the Carbon Support. *J. Electrochem. Soc.*, 153 (2006) A689-A698.
- [10] D. Villers, X. Jacques-Bédard, J.-P. Dodelet, Fe-Based Catalysts for Oxygen Reduction in PEM Fuel Cells: Pretreatment of the Carbon Support. *J. Electrochem. Soc.*, 151 (2004) A1507-A1515.
- [11] 雙環氮有機金屬錯合物應用於質子交換膜燃料電池, 國立台灣科技大學:材料科學與工程學系, 傅彥鈞, 2012.