

基材對 Pt 觸媒之材料特性和電化學效能影響

江右君*, 吳帛軒, 岳恒屹

元智大學機械工程學系, 桃園 320, 台灣

*Email: ycchiang@saturn.yzu.edu.tw

摘要

質子交換膜燃料電池(Proton exchange membrane fuel cells, PEMFCs)可直接將氫氣和氧氣利用電化學反應轉換成水而發電,具有攜帶方便、操作溫度低與電流密度高之優點。然而在PEMFCs的商品化上,仍面臨成本太高、膜電極組之耐久性不佳等挑戰。其中,最主要的關鍵之一即為電化學觸媒。目前已知Pt/C觸媒是氧還原反應的最佳觸媒,但仍有還原速率慢、成本高等問題。一般而言,可利用縮小Pt粒徑、改善Pt粒子披覆在基材上之分散性等,以提升Pt在基材上之活性面積。由於奈米碳管(CNTs)具有化性安定、機械性質強、導電性良好、比表面積高等特性,為提高Pt觸媒的有效利用率以進一步降低使用量,選擇CNTs作為觸媒載體應為可行的應用。因此,本研究利用微乳化製程-反微胞法合成奈米Pt觸媒,使用多壁CNTs作為Pt粒子的載體,並與商用Pt/C (Carbon black)比較。微乳化製程係藉由界面活性劑去形成微胞機制;因此,反微胞法可有效改善粒子大小的均勻性,並控制成核生長形態。研究發現,Pt/CNTs之Pt粒子平均粒徑為 1.9 ± 0.99 nm,小於商用Pt/C (1.96 ± 0.50 nm)。沈積在CNTs表面之Pt的結晶化程度較佳,且Pt/CNTs之抗氧化能力遠高於商用Pt/C。但Pt之化態分佈並未受到基材不同而有顯著差異,均以零價Pt最多,分別占52 (Pt/CNTs)和53 (Pt/C) at. %。由循環伏安法分析結果發現,Pt/CNTs和Pt/C之電化學活性面積(ECSA)分別約為55 和46 m^2/g ,在循環操作600圈後,ECSA的衰減率分別約為8 % (Pt/CNTs)和33 % (Pt/C)。由材料特性分析和電化學分析結果顯示,CNTs可使Pt粒子均勻分佈,並展現極佳的電化學活性和穩定性。

關鍵詞：白金(Pt)觸媒；基材；奈米碳管；電化學活性

1 前言

在可攜式和定置型的應用上,質子交換膜燃料電池(Proton exchange membrane fuel cells, PEMFCs)被視為最具潛力的能源技術之一。可直接將氫氣和氧氣利用電化學反應轉換成水而發電,與其他燃料電池相較,具有攜帶方便、操作溫度低與功率密度高之優點[1-2]。然而在PEMFCs的商品化上,目前還面臨許多挑戰,例如:成本太高、膜電極組之耐久性不佳等[3-4]。其中,最主要的關鍵技術之一即為電化學觸媒。在燃料電池中,氧極的氧還原反應(Oxygen reduction reaction, ORR)速率低是低溫燃料電池效能受限的主要因素之一。目前已知Pt/C觸媒是ORR的最佳觸媒,但仍有還原速率慢、成本高等問題,阻礙了低溫燃料電池的量產和商業化。因此,開發價格合理、活性高、耐久性佳的ORR電化學觸媒,並進一步提升Pt的利用率將可加促燃料電池的商業化。

一般而言,有兩種方式可以增加觸媒活性利用率,其一為減小奈米Pt粒徑,另一方法為改善觸媒披覆在基材上之分散性,二者均可提高Pt在基材上之活性面積。目前文獻研究中對於觸媒的基材,大部份集中在具有高比表面積的碳黑(Carbon black)、奈米碳纖維、或奈米碳管(Carbon nanotubes, CNTs)等。由於CNTs具有化性安定、機械性質強、導電性良好、比表面積高等特性,為提高Pt觸媒的有效利用率以進一步降低使用量,選擇CNTs作為觸媒載體為一個可行的應用。

文獻研究已提出許多奈米Pt粒子之合成方法,包括含浸法[5]、多元醇製程[6]、物理濺鍍法[7]、氣體還原法[8]等。這些方法均可成功在基材上披覆Pt粒子,但粒子容易產生團聚或是無法有效的去掌控成核性。然而另一技術-微乳化製程,則可以有效的改善粒子大小的均勻性並控制成核生長形態。微乳化製程係藉由界面活性劑去形成微胞機制。界面活性劑為一種雙性分子,可分為親水性及疏水性兩部分(一般親水性為有極性的一端,而長碳鏈為疏水性端)。當界面活性劑溶於水中時,

親水端朝外與水分子接觸而將疏水端部分包覆 (oil-in-water) 以減少水和碳氫鍵的接觸面積，此現象稱為微胞 (Micelle)；反之，若 water-in-oil 則稱為反微胞 (Reverse micelle)[9]。

為探討CNTs和傳統碳球作為奈米Pt粒子基材的影響，因此本研究於商購CNTs表面進行氧化改質，再利用反微胞法於碳管表面沈積Pt奈米粒子；Pt/C (20 wt. %)則購自Johnson Matthey。比較基材不同時，Pt觸媒所展現之材料和電化學特性的差異。

2 研究方法

2.1 商用奈米碳管的氧化處理

本研究使用之商用多壁奈米碳管 (Multi-walled CNTs) 係購自力準國際企業有限公司，由於純CNTs的表面化性相當安定，導致Pt粒子不易沈積或容易產生團聚現象。因此，本研究將碳管表面予以氧化處理。選用強度較弱的檸檬酸 (Citric acid, $C_6H_8O_7$) 作為氧化劑，期望在表面官能基化的過程中仍可避免CNTs表面結構的破壞。氧化流程是先將200 mg的CNTs加入3 ml檸檬酸水溶液中 (1.6 mM)，以超音波振盪處理1 hr後，放入100°C烘箱中乾燥24 hr。接著在300°C Muffle furnace中處理30 min，即完成氧化程序。此檸檬酸氧化的樣本稱為cCNT。

2.2 Pt/CNTs合成

本研究選用反微胞法 (reverse micelle) 製備Pt/CNTs樣本，流程如圖1所示。其中Pt的重量百分比設定為20 wt. %。選用 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 為Pt的前驅物，其反應過程牽涉到 $PtCl_6^{2-}$ 離子的相轉移以及後續的還原反應[10]。取3 ml的 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 水溶液 (0.08 M)，加入4 ml四辛基溴化銨 (tetra-n-octylammonium bromide, ToAB, $N(C_8H_{17})_4Br$) 溶液 (445 mg溶於4 ml的甲苯)。在室溫下劇烈攪拌30 min，使水溶液中的 $PtCl_6^{2-}$ 離子轉移到甲苯中；其中ToAB扮演相轉換催化劑的角色。將橙色有機層取出，加入450 mg的十二烷基硫醇 (1-dodecanethiol, DDT, $n-C_{12}H_{25}SH$)，利用超音波振盪器處理30 min，形成微乳化溶液。接著加入適量氧化過的CNTs，並持續振盪1 hr，使碳管均勻分散。接著將甲酸鈉 (sodium formate) 溶液 (680 mg溶於10 ml的去離子水) 緩慢滴入上述混合液中 (60°C、磁石攪拌)，滴完後持續攪拌2 hr。以濾紙過濾後，蒐集固體物，先以乙醇洗除過量的十二烷基硫醇 (DDT)，再利用大量的去離子水 (80°C) 去除殘留的甲酸鈉。清洗好的產物先在100°C烘箱中乾燥24 hr

後，置於管狀高溫爐內，在氫氣中以800°C熱處理2 hr。所合成之樣本命名為Pt/cCNT。本研究亦選購商用Pt/C (Johnson Matthey, 20 wt. %) 作為比較之用。

2.3 特性分析

本研究利用高解析穿透式電子顯微技術 (High resolution transmission electron microscopy, HRTEM, Tecnai G2, 200 kV)、熱重分析法 (Thermalgravimetric analysis, TGA, TA Instrument 5100)、X光繞射光譜技術 (X-ray diffraction, XRD, MAC Science, MXP18) 和X光光電子能譜技術 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS, ESCALAB 250) 來進行觸媒樣本的材料物化特性分析。以瞭解樣本的內部顯微結構、繞射晶格、Pt含量、抗氧化能力、結晶化程度、表面元素及化態等。

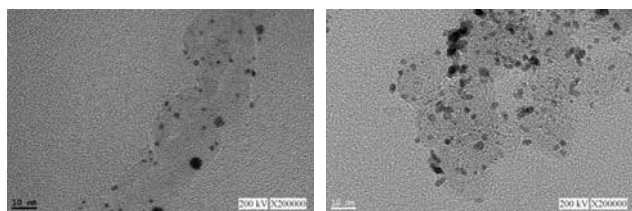
2.4 電化學特性分析

在Pt/CNTs樣本之觸媒漿料配製上，觸媒及Nafion的重量比例設定在3:1，加入異丙醇及少量的去離子水，以超音波振盪器處理4 hr即可得觸媒漿料。其中，Nafion (陽離子導體) 係來自Nafion solution (DuPont, DE-520, 5 wt%)。電化學特性分析以循環伏安技術 (cyclic voltammetry, CV) 為主，CV分析是利用循環伏安儀 (CH Instrument, Model 611C) 所得到的I-V curves來評估。電解質為 H_2SO_4 (0.5 M)、電位範圍自-0.2 ~ 1.0 V、掃描頻率為20 mV/s。掃描次數設定為600 cycles、解析度為0.001 V，全程在氫氣環境下操作。電化學量測是使用傳統三電極的電池：以飽和甘汞電極 (Saturated calomel electrode, SCE) 為參考電極，Pt為輔助電極，觸媒樣本為工作電極。使用glassy carbon作為工作電極 (直徑5 mm)，清洗乾淨且風乾後，使用微量滴管將適量觸媒漿料小心滴在glassy carbon中央，經自然風乾後，即完成工作電極製作。

3 結果與討論

圖1a為經檸檬酸氧化的奈米碳管 (cCNT) 表面沈積Pt粒子之HRTEM影像，由圖可發現檸檬酸氧化並不會改變或破壞奈米碳管原有結構，奈米Pt顆粒可均勻沈積在cCNT表面，未出現團聚情況。圖1b為商用Pt/C (JM) 之HRTEM影像，可清楚發現Pt粒子均勻分佈在碳球表面。Pt的粒徑大小分佈如圖2a-b所示，Pt/cCNT之Pt粒徑介於0-6 nm間，平均為 1.90 ± 0.99 nm，和Pt/C之Pt粒徑介於0-4 nm間，平均為 1.96 ± 0.50 nm。從粒徑分析結果可知，經過氧化的cCNT能夠有效地控制沈積在表面的Pt粒徑，使Pt粒子較小。可能原因為：檸檬酸氧化導致碳管表面加入含氧官能基，此含氧官能基在碳管表面可作為配位基，有利於捕集含有 Pt^{4+} 的反微

胞。如此，即可在碳管表面固定且均勻分散反微胞，一旦加入還原劑後即可使 Pt 還原且均勻分佈在碳管表面，亦可避免 Pt 粒子聚集的現象。



(a) Pt/cCNT

(b) Pt/C

圖 1: 觸媒樣本之 HRTEM 影像

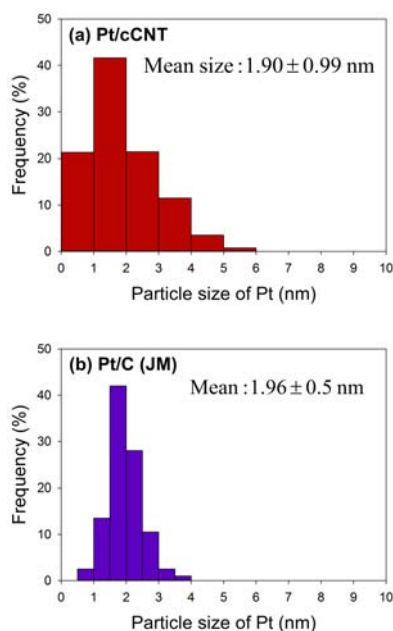


圖 2: 觸媒樣本之 Pt 粒子的顆粒大小分佈

圖 3 為 Pt/cCNT 和 Pt/C 樣本的 TGA 和 DTG 分析圖譜，可發現商用 Pt/C 觸媒大約在 414°C 即出現最大質量損失(圖 3b)。反之，Pt/cCNT 之最大質量損失溫度仍可維持約 549°C (圖 3a)，雖然 CNT 和 cCNT 之最大質量損失溫度可達 621°C 和 648°C (未顯示於此)。由 TGA 結果可發現以奈米碳管為奈米 Pt 粒子的基材，具有較佳的抗氧化能力；同時，碳管氧化雖可提升基材的抗氧化能力，但 Pt 粒子的沈積會降低樣本的穩定性，使樣本的抗氧化能力稍降。各樣本在 800°C 下的殘留量分別為 23.7 (Pt/cCNT)、20.37 (Pt/C)、和 2.2 (cCNT) wt. %；因為基材本身會有灰份殘留(可能為金屬觸媒、或其他不純物等)，因此 Pt/C 或 Pt/cCNT 的殘留量高於理論 20 wt. %。在樣本均勻分佈的假設下，本研究由 cCNT 和 Pt/cCNT 的 TGA 殘留量，估算 Pt 的含量約 22 wt. %。而商用 Pt/C (JM) 則由 ICP-AES 分析得知其 Pt 的重量百分比約為 18.3 wt. %。

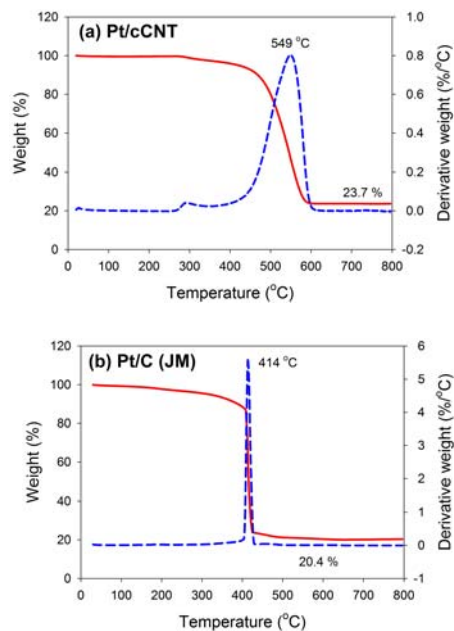


圖 3: 觸媒樣本之熱重分析(TGA)結果

圖 4 為 Pt/cCNT 和 Pt/C 樣本的 XRD 分析圖譜，由分析結果可發現在 cCNT 上沈積之 Pt 粒子的結晶化程度較佳，二者均可清楚觀察到 Pt(111)、Pt(200)、Pt(220)、和 Pt(311)等 Pt 的特徵峰，呈現典型的 Pt 面心立方(f.c.c.)結構。而在 C 結構的部份，可發現 Pt/C 樣本上的 C(002)特徵峰極微弱；反之，Pt/cCNT 樣本則可明顯觀察到 C(002) Peak。顯示奈米碳管的結晶化程度優於碳黑，而且碳管氧化應不會破壞其特性。

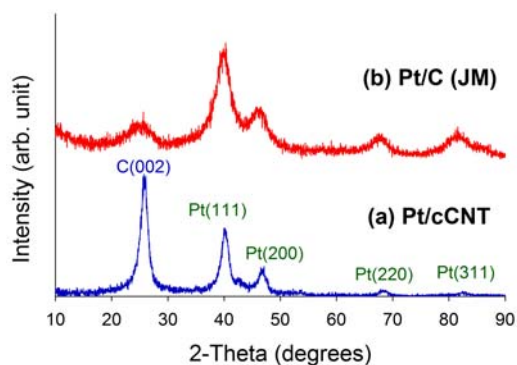


圖 4: 觸媒樣本的 XRD 分析結果

樣本的 XPS 全能譜圖顯示，二樣本表面均出現 C1s、O1s、和 Pt4f；原子比例(atomic ratio, at. %)分別為 97.3 : 2.0 : 0.7 (Pt/cCNT)和 91.2 : 5.9 : 2.9 (Pt/C)。碳黑之表面氧原子含量明顯較高，顯示抗氧化能力較差，與 TGA 分析結果相符。圖 5 和表 1 為 Pt/cCNT 和 Pt/C 樣本之 XPS Pt4f 高解析分析結果，共解析出 3 組 doublets；分別在 71 和 74.35 eV (Pt^0)、72.4 和 75.75 eV (Pt(II))、74.9 和 78.25 eV (Pt(IV))。可發現二樣本在三種 Pt 化態的比例十分相近，所還原沈積的 Pt 粒子的化態主要為 Pt^0 (> 50 %)，依序分別為 Pt(II) 和 Pt(IV) 。

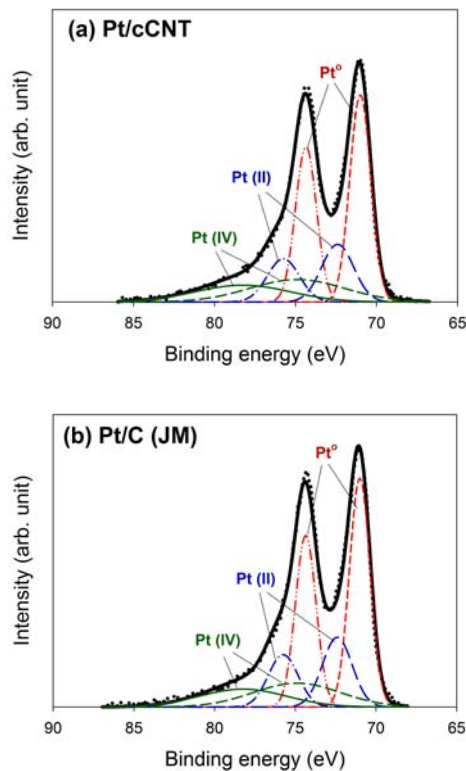


圖 5：觸媒樣本的 XPS Pt4f 高解析分析結果

表 1：樣本之 XPS Pt4f 高解析分析結果(at. %)

| Sample | Binding energy (eV) | | | | | |
|-----------|---------------------|-------|---------|-------|---------|-------|
| | Pt ⁰ | | Pt (II) | | Pt (IV) | |
| | 71 | 74.35 | 72.4 | 75.75 | 74.9 | 78.25 |
| Pt/cCNT | 29.8 | 22.4 | 12.7 | 9.5 | 14.6 | 11.0 |
| Pt/C (JM) | 30.4 | 22.8 | 13.4 | 10.0 | 13.4 | 10.0 |

圖 6 為各樣本之循環伏安圖譜，可發現在 -0.2 ~ 0.1 V 範圍出現典型的氫氣吸/脫附峰。Pt/cCNT 和 Pt/C (JM) 分別在第 100 和 30 圈後才出現穩定電化學活化，將以此作為基準活性。經計算結果，Pt/cCNT 和 Pt/C (JM) 的 ECSA 分別約為 55 和 46 m²/g，顯示 Pt/cCNT 的電化學活性優於商用 Pt/C (JM)。圖 6 亦顯示了 CV 的長期測試結果(30th ~ 600th cycles)，可判斷樣本的電化學穩定性。各圖之 ECSA 的計算結果，示如表 2。在 600 cycles 後，ECSA 的衰減率依次為 Pt/cCNT (8 %) < Pt/C (JM) (33 %)。此研究結果顯示，與商用 Pt/C (JM) 相較，利用反微胞法所合成的 Pt/cCNT 具有較大的電化學活性，而在電化學活性的穩定度上也顯著優於 Pt/C (JM)。

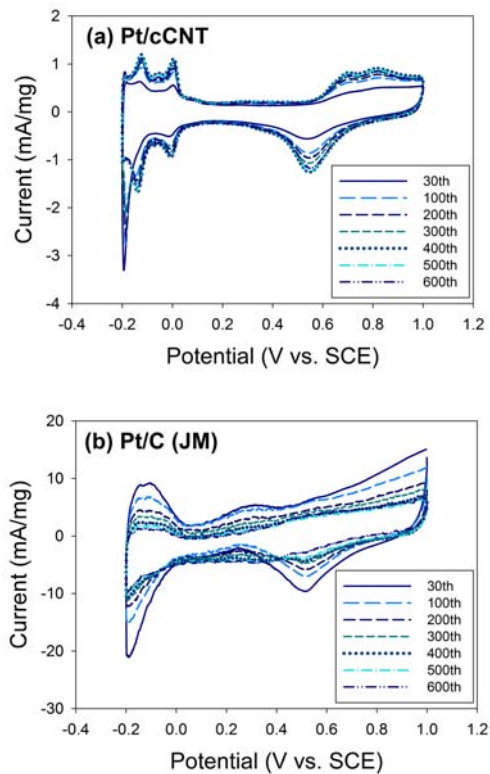


圖 6：觸媒樣本之循環伏安曲線

表 2：樣本之 ECSA(m²/g)及衰退率(%)

| Sample | Parameter | 30 th | 100 th | 200 th | 300 th | 400 th | 500 th | 600 th |
|---------|--------------------------|------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Pt/cCNT | ECSA (m ² /g) | 48 | 55 | 52 | 53 | 52 | 52 | 51 |
| | Degradation (%) | — | — | 5 | 4 | 6 | 6 | 8 |
| Pt/C | ECSA (m ² /g) | 46 | 40 | 34 | 33 | 33 | 33 | 31 |
| | Degradation (%) | — | 13 | 26 | 28 | 29 | 28 | 33 |

4 結論

研究發現，Pt/CNTs之Pt粒子平均粒徑為 1.9 ± 0.99 nm，小於商用Pt/C (1.96 ± 0.50 nm)。沈積在CNTs表面之Pt的結晶化程度較佳，且Pt/CNTs之抗氧化能力遠高於商用Pt/C。但Pt之化態分佈並未受到基材不同而有顯著差異，均以零價Pt最多，分別占52 (Pt/CNTs)和53 (Pt/C) at. %。由循環伏安法分析結果發現，Pt/CNTs和Pt/C之電化學活性面積(ECSA)分別約為55 和 46 m²/g，在循環操作600圈後，ECSA的衰減率分別約為8 % (Pt/CNTs)和33 % (Pt/C)。由材料特性分析和電化學分析結果顯示，CNTs可使Pt粒子均勻分佈，並展現極佳的電化學活性

和穩定性。研究發現，Pt/CNTs之Pt粒子平均粒徑為 1.9 ± 0.99 nm，小於商用Pt/C (1.96 ± 0.50 nm)。沈積在CNTs表面之Pt的結晶化程度較佳，且Pt/CNTs之抗氧化能力遠高於商用Pt/C。但Pt之化態分佈並未受到基材不同而有顯著差異，均以零價Pt最多，分別占52 (Pt/CNTs)和53 (Pt/C) at. %。由循環伏安法分析結果發現，Pt/CNTs和Pt/C之電化學活性面積(ECSA)分別約為55 和46 m^2/g ，在循環操作600圈後，ECSA的衰減率分別約為8 % (Pt/CNTs)和33 % (Pt/C)。由材料特性分析和電化學分析結果顯示，CNTs可使Pt粒子均勻分佈，並展現極佳的電化學活性和穩定性。

致謝

感謝經濟部學界能源科技專案-「次kW級高溫低濕PEMFC技術開發與產業應用計畫」經費補助。

References

- [1] J. Larminie, A. Dick. Fuel Cell Systems Explained, 2nd ed., John Wiley & Sons Ltd., UK, 2003.
- [2] D. Linden, T. B. Reddy. Handbook of Batteries, 3rd ed., McGraw-Hill, USA, 2002.
- [3] M. F. Mathias, R. Makharia, H. A. Gasteiger, J. J. Conley, T. J. Fuller, C. J. Gittleman, S. S. Kocha, D. P. Miller, C. K. Mittelsteadt, T. Xie, S. G. Yan, P. T. Yu. “Two Fuel Cell Cars In Every Garage?”, *Electrochemical Society Interface*, **14**, pp. 24-35, 2005.
- [4] H. A. Gasteiger, S. S. Kocha, B. Sompalli, F. T. Wagner. “Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs”, *Applied Catalysis*, **B56**, pp. 9-35, 2005.
- [5] T. C. Deivaraj, J. Y. Lee. “Preparation of Carbon-supported PtRu Nanoparticles for Direct Methanol Fuel Cell Applications – A Comparative Study”, *Journal of Power Sources*, **142**, pp. 43-49, 2005.
- [6] J. H. Wee, K. Y. Lee, S. H. Kim. “Fabrication methods for low-Pt-loading electrocatalysts in proton exchange membrane fuel cell systems”, *Journal of Power Sources*, **165**, pp. 667–677, 2007.
- [7] H. Oh, J. Oh, H. Kim. “Modification of polyol process for synthesis of highly platinum loaded platinum–carbon catalysts for fuel cells”, *Journal of Power Sources*, **183**, pp. 600–603, 2008.
- [8] L. B. Okhlopkova, A. S. Lisitsyn, V. A. Likholobov, M. Gurrath, H. P. Boehm. “Properties of Pt/C and Pd/C catalysts prepared by reduction with hydrogen of adsorbed metal chlorides Influence of pore structure of the support”, *Applied Catalysis*, **A204**, pp. 229–240, 2000.
- [9] 張濤洧、張文翔、游竣翔、劉鎮維，奈米級鉑材料的合成及應用，*Chemistry (The Chinese Chemical society, Taipei)*, **65(1)**, pp. 27-33, 2007.
- [10] J. F. Lin, V. Kamavaram, A. M. Kannan. “Synthesis and characterization of carbon nanotubes supported platinum nanocatalyst for proton exchange membrane fuel cells”, *Journal of Power Sources*, **195**, pp. 466–470, 2010.