

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

觸媒於清潔能源之應用及其毒化機制評估 研究成果報告(精簡版)

計畫類別：個別型
計畫編號：NSC 97-2622-E-040-002-CC3
執行期間：97年08月01日至98年07月31日
執行單位：中山醫學大學職業安全衛生學系暨碩士班

計畫主持人：曾惠馨

處理方式：本計畫涉及專利或其他智慧財產權，研究成果報告(精簡版)2年後可公開查詢

中華民國 98年10月31日

行政院國家科學委員會補助產學合作研究計畫成果精簡報告

計畫名稱：觸媒於清潔能源之應用及其毒化機制評估

計畫類別： 先導型 開發型 技術及知識應用型

計畫編號：NSC 97-2622-E-040-002-CC3

執行期間：2008年08月01日至2009年07月31日

執行單位：中山醫學大學

計畫主持人：曾惠馨

共同主持人：

計畫參與人員：林依杏

摘要

本研究中，將針對合作廠商所開發的燃料電池陽極端或陰極端，進行最適操作條件與毒化機制評估，實驗參數如：氫氣、氧氣、一氧化碳的進氣濃度，燃料電池工作溫度等。觸媒於反應前後亦將進行FESEM、XRD、BET等特性分析。

擔持不同金屬的觸媒，在燃料電池裡執行的效能大小分別為： $Pt > Pt_{0.75}Co_{0.25} > Pt_{0.5}Co_{0.5}$ 。但當系統在含有 100ppm 的 CO 環境下，其效能 $Pt_{0.75}Co_{0.25}/XC-72 > Pt/XC-72 > Pt_{0.5}Co_{0.5}/XC-72$ 。綜合上述，經改質過後的雙金屬觸媒應用於質子交換膜燃料電池中，擁有較高之 CO 抵抗能力。

關鍵詞：清潔能源、觸媒、燃料電池、一氧化碳毒化

Abstract

In this study, the transient behavior of a PEM fuel cell fed on simulated reformat containing diluted hydrogen and trace quantities of carbon monoxide (CO) will be experimentally investigated. The catalysts will be characterize by FESEM, XRD and BET before and after investigated.

The catalytic activity of bimetallic catalysts follows the sequences of $Pt > Pt_{0.75}Co_{0.25} > Pt_{0.5}Co_{0.5}$. With the presence of CO in the fuel gas, the catalytic activity of the bimetallic catalysts are in the following order as $Pt_{0.75}Co_{0.25}/XC-72 > Pt/XC-72 > Pt_{0.5}Co_{0.5}/XC-72$.

In conclusion, the experimental results indicate that $Pt_{0.75}Co_{0.25}/XC-72$ catalyst used in PEMFC shows a good electrocatalytic activity for hydrogen oxidation and high ability for CO tolerances.

Keywords: Clean energy; Catalyst; Fuel cell; Carbon monoxide poisoning

一、前言

燃料電池 (fuel cell)，是一種發電裝置，但不像一般非充電電池一樣用完就丟棄，也不像充電電池一樣，用完須繼續充電，燃料電池正如其名，是繼續添加燃料以維持其電力，所需的燃料是「氫」，其之所以被歸類為新能源，原因就在此。

燃料電池是以電的化學效應來進行發電，其與電化學電池的差異性在於：乾電池、鹼性電池、鉛蓄電池等電化學電池都是以正負極金屬的活性高低差來產生電位差的電的化學發電機，通稱為“伏打電池”。燃料電池則是以具有可燃性的燃料與氧反應產生電力，以特殊催化劑使燃料與氧發生反應產生二氧化碳 (CO₂) 和水 (H₂O)；燃料的選擇性非常高，包括純氫氣、甲醇、乙醇、天然氣，甚至於現在運用最廣泛的汽油，都可以做為燃料電池燃料；傳統上，利用可燃性燃料發電的方式，係將這些可燃性物質經過燃燒以加熱水、並使水沸騰後再使水蒸氣推動渦輪發電，轉換效率通常只有約 30%。而燃料電池是以特殊催化劑使燃料與氧發生反應，因不需推動渦輪等發電器具，也不需將水加熱至水蒸氣再經散熱變回水，所以能量轉換效率高達 70% 左右，比一般發電方法高出了約 40%；此外，燃料電池的副產物為水，二氧化碳排放量較一般方法低，是一種低污染性的能源。

如上所述，質子交換膜燃料電池擁有相當大的潛力，但其燃料中所含的污染物 (如 CO) 卻會對觸媒電極產生毒化作用，致使催化作用降低，更可能退化至不能使用。因此，如何評估及改善質子交換膜燃料電池的觸媒毒化現象，為目前燃料電池發展上待克服之關鍵技術。

本產學合作研究計畫之合作廠商-異能科技 (eVionyx Taiwan) 為美國紐

約私人之新能源技術開發公司 (eVionyx Inc.) 於 1999 年在台成立之子公司。美商異能公司擁有燃料電池及鋅鎳電池等多項關鍵技術及專利，而台灣異能科技則從事環保綠色能源產品之商品化，並專注於亞太地區市場之開發。目前台灣異能科技公司已將空氣極、鎳極、鋅極等電極自動化生產線建置完成、開始生產，並於 2007 年 1 月取得國外上市公司燃料電池關鍵元件 (空氣電極) 訂單，故台灣異能科技，已將國內燃料電池之技術發展逐步邁向商品化之階段。

目前台灣異能科技公司所面臨之問題如下：(1) 已商品化之空氣電極，因選用大氣作為陰極反應物 (氧氣) 的供應源，而使得大氣中所含 CO₂ 與 H₂O 等氣體易引起電解液碳酸鹽化及漏液等問題；(2) 另有發展中之質子交換膜燃料電池，易因氫氣進氣中所含的 CO 氣體，而導致觸媒毒化等，此兩種現象皆易促使導致電池失活。

因此，本產學合作研究計畫之合作廠商目前正面臨空氣電極之觸媒毒化問題而待解決。故本研究之目的，即對台灣異能科技所生產之空氣電極，進行觸媒毒化機制及使用效能評估，利用本研究室購買中之燃料電池工作站，進行空氣電極 (陽極) 之放電電壓、電流密度評估，並針對觸媒進行物化特性分析，分析項目如晶像結構分析 (XRD method)，或 X 射線能量散佈分析儀 (EDS) 等，藉由觸媒於反應前電子組態等變化情形，以進一步評估其毒化機制，並做為功能改善之參考依據。

二、研究材料及方法

1. 觸媒製備

本實驗使用含浸法來擔持活性相金屬，所選擇之金屬前驅物質為氯化鈷和六氟鉑酸。含浸步驟係將金屬前驅

物質先溶於水溶液中，待前驅物完全溶解後將其倒入碳黑中，在常溫下以電磁攪拌器持續攪拌均勻，接著放入油浴槽中(70°C)予以加熱，並攪拌至成粉末狀。隨即放入乾燥箱中以110°C乾燥24小時，接著進行鍛燒，其目的乃藉由高溫促使活性相與擔體間產生化學性的鍵結，增加觸媒機械強度，且亦可去除觸媒表面可發揮性及不安定之物質以避免干擾實驗結果。

2. 膜電極組的製備：本研究主要採用傳統型的方式來製備膜電極組。
3. 觸媒特性分析：藉由 FESEM、XRD 及 BET，對觸媒進行分析探討，並加以整合。
4. 性能測試：利用電化學測試法，藉由電子負載器對單電池進行電流 vs. 時間 (I-t Curve)、電流 vs. 功率 (I-W Curve)、以及塔弗曲線 (Tafel test, I-V Curve) 等量測方式。

三、結果與討論

1. 膜電極組性能測試分析

為了探討不同熱壓壓力的影響，在熱壓溫度與時間的控制上，分別設定為135°C與90秒，以100Kg/cm²和140Kg/cm²兩種不同壓力來壓製膜電極組。圖1為不同熱壓壓力的I-V性能曲線圖，觀察圖1發現以100Kg/cm²與140Kg/cm²壓製的膜電極組，在一開始時，輸出的電壓值相似，但隨著輸出的電流密度增大時，兩組電極組的輸出電壓開始出現了明顯的差距，以100Kg/cm²壓製的膜電極組效能較優於以140Kg/cm²壓製的膜電極組，探究其原因，推測為中電流密度下所受到的過電壓來源主要為歐姆過電壓，由於過高的熱壓操作壓力使得電極內部孔隙受到了壓縮，阻礙了電子與離子的傳遞，所以致使電壓及功率降低，因此在以試驗

中100Kg/cm²壓製的膜電極組效能較好，藉由此研究程序後續之研究上將以100Kg/cm²為其所操作之熱壓壓力。

依據熱壓壓力的探討結果，在溫度與熱壓壓力的選擇上，分別設定為135°C與100Kg/cm²，再以90秒、180秒，和300秒三種不同熱壓時間來探討壓製膜電極組之時間參數。圖2為不同熱壓時間I-V性能曲線圖，由圖2中可以查看到在相同的電流密度下，輸出的電壓值大小與熱壓時間的關係為180秒>90秒>300秒，推測其原因，可能因高分子結晶熔化的過程較為緩慢，所以在長時間(300秒)的熱壓下，使得結晶熔化的程度較高，降溫後產生的結晶與原先的結構有所差異，進而影響了質子的傳遞(Gebel et al.,1987)。而短時間(90秒)的熱壓條件下，發現膜電極組的結合度較差，因此經過幾次長時間的反覆操作後，電極與高分子之間便會出現剝離的現象，因此造成電池效能不佳，藉此實驗測試結果在後續實驗上熱壓時間將選用180秒為所操作之熱壓時間。

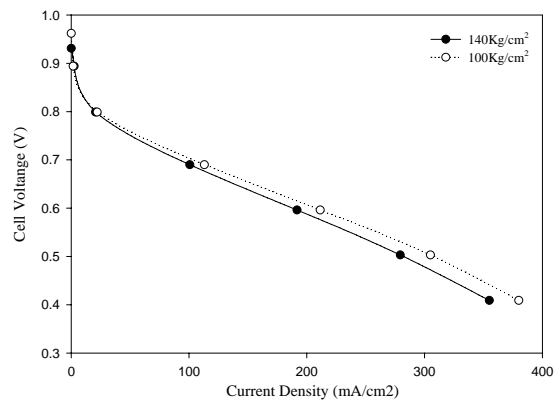


圖1 不同熱壓壓力 I-V 性能曲線圖
(T_{cell}: 35°C、O₂: 99.99%、H₂: 99.99%、100 ml/min、H₂O: 78% RH)

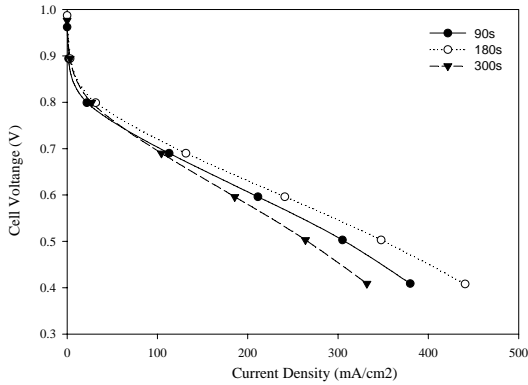


圖 2 不同熱壓時間 I-V 性能曲線圖
(T_{cell} : 35°C 、 O_2 : 99.99%、 H_2 : 99.99%、
100 ml/min、 H_2O : 78% RH)

2. BET

圖 3 為不同雙金屬觸媒之孔徑分佈圖。BJH 方程式計算出的孔徑分佈圖，可以明顯觀察到本研究所使用之觸媒為中孔洞材質。另外，經由 BET 方程式計算 XC-72、 $\text{Pt}_{0.5}\text{Co}_{0.5}/\text{XC-72}$ $\text{Pt}_{0.75}\text{Co}_{0.25}/\text{XC-72}$ ，和 $\text{Pt}/\text{XC-72}$ 的比表面積分別為 $240.8238\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $137.4721\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $145.3719\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $186.7394\text{ m}^2/\text{g}$ ，發現經過改質後的觸媒比表面積與微孔的數量皆有減少的趨勢，金屬負載於 XC-72 後總比表面積減少，係因活性向佔據 XC-72 擔體表面之因素，且隨著 Pt/Co 比例增加總比表面積越小之趨勢，推測因金屬於還原過程中，金屬微粒擴散至 XC-72 洞裡成長所致。

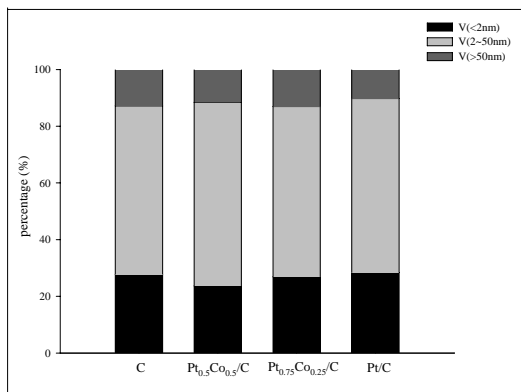


圖 3 不同雙金屬觸媒之孔徑分佈

3. FESEM

圖 4 至圖 7 分別為 XC-72 擔體，雙金屬觸媒 $\text{Pt}_{0.5}\text{Co}_{0.5}/\text{XC-72}$ 、 $\text{Pt}_{0.75}\text{Co}_{0.25}/\text{XC-72}$ ，和單金屬觸媒 $\text{Pt}/\text{XC-72}$ 的表面型態分析圖。圖 5 和圖 6 為不同附載量的雙金屬觸媒，可以發現表面主要亦呈現圓形顆粒為主，由於其表面被覆 Pt 為主要操作變數，以 XC-72 擔體為載體，進行觀察，研究以不同附載量的金屬，但在其分散過程中，經由電子顯微鏡 (SEM) 觀察其為微結構，可看出 $\text{Pt}_{0.75}\text{Co}_{0.25}$ 活性相顆粒 $>$ $\text{Pt}_{0.5}\text{Co}_{0.5}$ 活性相顆粒 $>$ Pt 活性相顆粒，這是由於在分散過程中出現了凝團現象，可能發生電雙層影響，造成其粉體與液體間之界面電位差發生，由於顆粒表面帶電，產生庫倫吸引力，吸引溶液中的異電離子聚集於其表面，以平衡表面電位，達成電中性，造成吸附層，產生對抗顆粒接近及聚團作用，吸附兩個或是數個顆粒，產生顆粒團聚。其中 $\text{Pt}_{0.75}\text{Co}_{0.25}$ 活性相顆粒，可明顯看出有團聚現象發生。

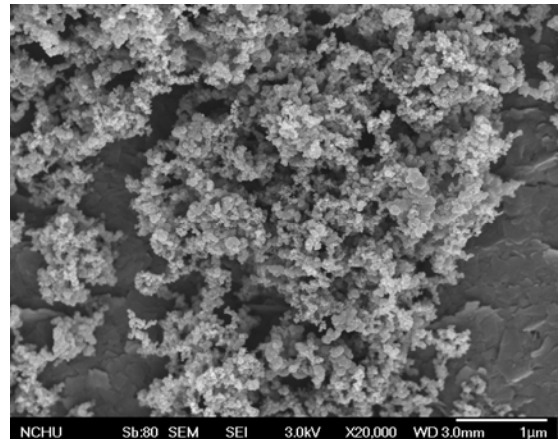


圖 4 XC-72 表面形態圖

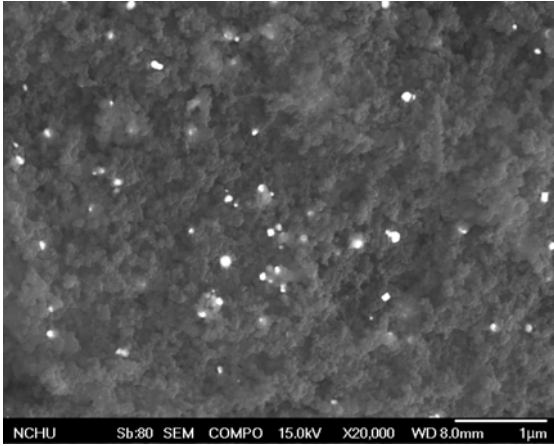


圖 5 $Pt_{0.5}Co_{0.5}/XC-72$ 表面形態圖

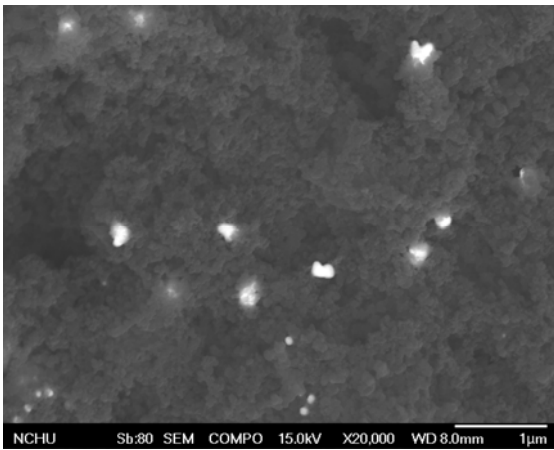


圖 6 $Pt_{0.75}Co_{0.25}/XC-72$ 表面形態圖

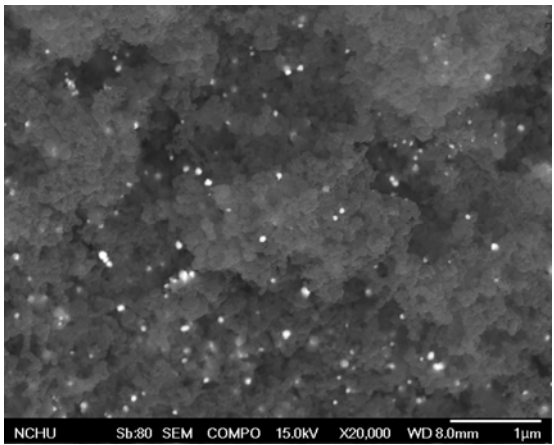


圖 7 $Pt/XC-72$ 表面形態圖

4. XRPD 結晶型態分析

圖 8 分別為鉑金屬與鉑雙金屬之觸媒，於反應測試前之 XRPD 繞射圖。由 XRPD 繞射圖譜位置顯示，可以看出 $Pt_{0.5}Co_{0.5}/XC-72$ 與 $Pt_{0.75}Co_{0.25}/XC-72$ 觸

媒的金屬結晶型態與 $Pt/XC-72$ 的特徵峰位置類似，分別在 ($2\theta=39^\circ$, 111)、($2\theta=46^\circ$, 200)、($2\theta=68^\circ$, 220)，和 ($2\theta=81^\circ$, 311)，但 $Pt_{0.5}Co_{0.5}/XC-72$ 與 $Pt_{0.75}Co_{0.25}/XC-72$ 觸媒的特徵波峰相較於 $Pt/XC-72$ 觸媒的波峰減弱了不少，其原因係可能由於 Co 完全地併進入 Pt 的晶體結構內形成了合金，或者是 Co 混雜地分布在鉑的位置上，但也亦有可能是非晶氧化產生出的結果(Takako et al., 1999; Zeng et al., 2005; Xiong et al., 2005; Yu et al., 2005)。

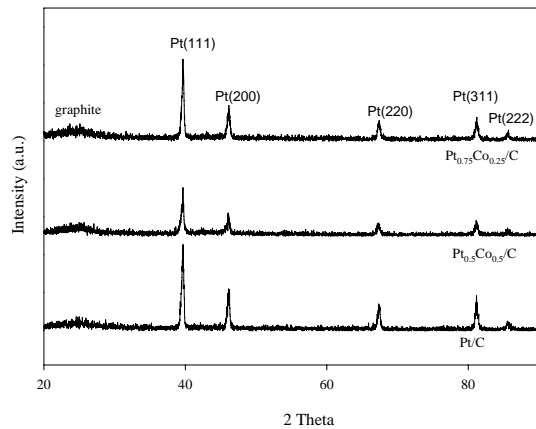


圖 8 不同雙金屬觸媒之 XRPD 圖

5. EDS 組成分析

圖 9 與圖 10 為雙金屬觸媒之能量散射圖譜，從圖 9 中可以看出觸媒表面上擁有 Pt 與 Co 元素的存在，顯示經過製備後，Pt 與 Co 有成功的附載在碳擔體上；察看圖 10，可以看到擁有元素成分 Pt 與 Co，可推斷 PtCo 前驅物在製備過程中，有成功的披覆在碳擔體上面；由以上分析結果我們可得知所欲製備的金屬活性相，皆有成功的負載在碳擔體上。

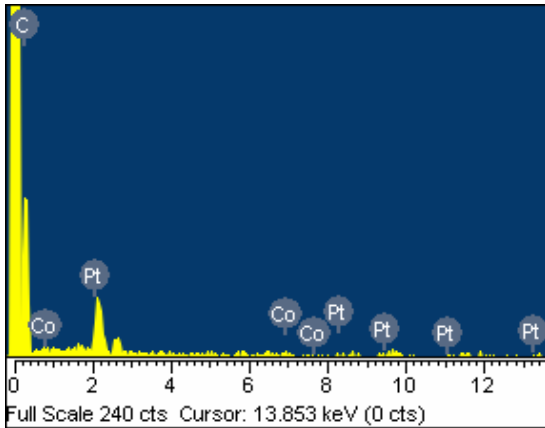


圖 9 Pt_{0.5}Co_{0.5}/XC-72 觸媒之能量散射圖譜

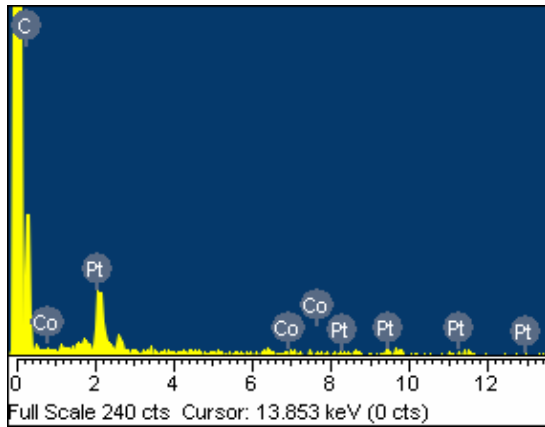


圖 10 Pt_{0.75}Co_{0.25}/XC-72 觸媒之能量散射圖譜

6. 雙金屬觸媒之性能測試分析

圖 11 為不同雙金屬觸媒的 I-V 性能曲線圖，觀察圖 11 發現在相同電流密度時，輸出的電壓值為 Pt/XC-72 > Pt_{0.75}Co_{0.25}/XC-72 > Pt_{0.5}Co_{0.5}/XC-72，探究其原因，推測雖然 Co 的添加雖可取代部分 Pt 使其具有活性，但就氧化電位活性來說，並無法完全取代掉鉑。但單金屬鉑易受 CO 毒化而失去活性，因此依據文獻 (Yu et al., 2002; Zeng et al., 2005; Garcia et al., 2008; Pereira et al., 2009) 所述，在 CO 的抵抗上，常選用雙金屬觸媒來抵抗 CO 的毒化效應，於下節將針對 CO 毒化來做探討。

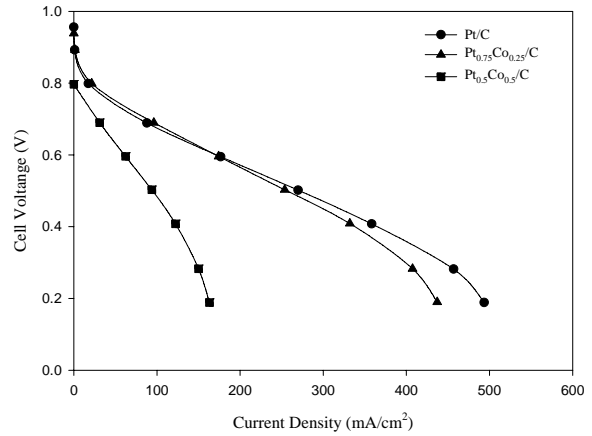


圖 11 不同雙金屬觸媒之 I-V 性能曲線圖 (T_{cell}: 35°C、O₂: 99.99%、H₂: 99.99%、100 ml/min、H₂O: 78% RH)

7. 雙金屬觸媒對 CO 抵抗性能測試

圖 12 為 Pt/XC-72 在 CO 毒化下之電流隨時間變化曲線圖 (I-t curve)，對電池進行 I-t 性能曲線圖分析，可以得知觸媒對於氫氣的利用效率，由圖中可以發現，當通入濃度為 100ppm 的 CO+H₂ 達 10 分鐘後，電流密度開始急遽的下降，推測觸媒的活性位已被 CO 毒化，取代氫氣與鉑結合，因而使活性下降，持續通入 CO 進入電池的陽極端，發現約在 50 分鐘後達到穩定，電流密度不再下降，其原因可能為被 CO 毒化的觸媒已達到一定的極限值，因此再持續的通入 CO，電流密度也不會再變化。以此為基礎比較通入毒化氣體 (CO) 時的毒化情況。

觀察圖 13，當毒化達到穩定後的觸媒 I-V 性能曲線圖，從圖 13 中發現，在相同的電流密度下輸出的電壓值 Pt_{0.75}Co_{0.25}/XC-72 > Pt/XC-72 > Pt_{0.5}Co_{0.5}/XC-72，且於 0.4V 的電壓下，雙金屬 Pt_{0.75}Co_{0.25}/XC-72 觸媒之電流密度較單金屬 Pt/XC-72 觸媒高約 7mA/cm²，可推論於 100ppm CO 毒化環境下雙金屬觸媒 Pt_{0.75}Co_{0.25}/XC-72，具有最佳之 CO 抵抗能力，依據文獻 (Pereira et

al.,2006;Zeng et al.,2007)中所述,推測為摻入的 Co 金屬,改變鉑的 5d 微觀結構,進而與其發生相互反應,使得 CO 在合金表面上的吸附狀態發生改變,減弱了吸附鍵的強度,進而達到降低 CO 的吸附量。

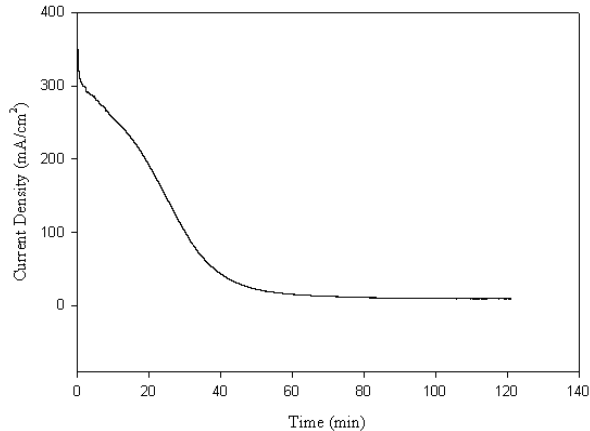


圖 12 Pt/XC-72 在 CO 毒化下之 I-t 性能曲線圖

(T_{cell} : 35°C、 O_2 : 99.99%、 $H_2+100ppmCO$ 、100 ml/min、 H_2O : 78% RH)

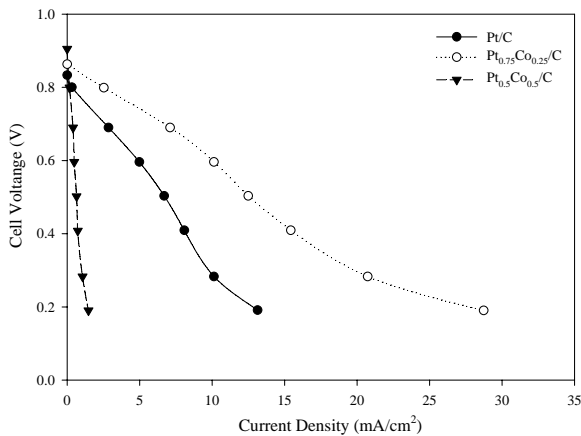


圖 13 通入CO氣體50分鐘後不同雙金屬觸媒之I-V性能曲線圖

(T_{cell} : 35°C、 O_2 : 99.99%、 $H_2+100ppmCO$ 、100 ml/min、 H_2O : 78% RH)

四、結論

本研究探討不同比例之 PtCo 對 CO 之抵抗能力,找出對於污染物 CO 而言,擁有較高抵抗能力的電極觸媒。僅就本研究結果提出下列幾點結論,以作為後續研究發展之參考:

1. 改質過後的雙金屬觸媒,其表面積有漸少之趨勢,由 XRD 之結果發現雙金屬觸媒 $Pt_{0.75}Co_{0.25}/XC-72$ 、 $Pt_{0.5}Co_{0.5}/XC-72$ 與單金屬 $Pt/XC-72$ 觸媒的特徵波峰位置幾乎相同;且由 EDS 組成分析,可觀察到觸媒表面上擁有 Pt 元素、Co 元素,和 W 元素的存在,可知前驅物在製備過程中,有成功的附載在碳擔體上面。
2. 不同的雙金屬觸媒,當測試條件為相對溼度 78%,電池反應為溫度 35°C,在相同的電流密度下輸出的電壓值,以單金屬觸媒鉑的效果最佳,顯示 Co 雖皆具有活性,但其氧化電位活性仍不及於鉑。但當系統在含有 100ppm 的 CO 環境下,持續通入 CO 氣體,至穩定後(通入 CO 50 分鐘後),在相同的電流密度下觀察輸出的電壓值, $Pt_{0.75}Co_{0.25}/XC-72 > Pt/XC-72 > Pt_{0.5}Co_{0.5}/XC-72$,且於 0.4V 的電壓下, $Pt_{0.75}Co_{0.25}/XC-72$ 雙金屬觸媒之電流密度較 $Pt/XC-72$ 單金屬觸媒高約 $7mA/cm^2$ 。顯示雙金屬觸媒應用於質子交換膜燃料電池中,擁有較良好之 CO 抵抗能力。

參考文獻

- Garcia, A. C., Paganin, V. A., & Ticianelli, E. A. (2008). CO tolerance of PdPt/C and PdPtRu/C anodes for PEMFC. *Electrochimica Acta*, 53, 4309–4315.
- Pereira, L. G. S., Paganin, V. A., & Ticianelli, E. A. (2009). Investigation of the CO tolerance mechanism at several Pt-based bimetallic anode electrocatalysts in a PEM fuel cell. *Electrochimica Acta*.
- Pereira, L. G. S., Santos, F. a. R. d., Pereira, M. E., Paganin, V. A., & Ticianelli, E. A. (2006). CO tolerance effects of tungsten-based PEMFC anodes. *Electrochimica Acta*, 51, 4061–4066.
- Takako Toda, Hiroshi Igarashi, Hiroyuki Uchida, & Watanabe, M. (1999). Enhancement of the Electroreduction of Oxygen on Pt Alloys with Fe, Ni, and Co. *J. Electrochem. Soc.*, 146(10), 3750-3756
- Xiong, L., & Manthiram, A. (2005). Effect of Atomic Ordering on the Catalytic Activity of Carbon Supported PtM (M = Fe, Co, Ni, and Cu) Alloys for Oxygen Reduction in PEMFCs. *J. Electrochem. Soc.*, 152(4), A697-A703
- Yu, P., Pemberton, M., & Plasse, P. (2005). PtCo/C cathode catalyst for improved durability in PEMFCs. *Journal of Power Sources*, 144(1), 11-20.
- Yu, H., Hou, Z., Yi, B., & Lin, Z. (2002). Composite anode for CO tolerance proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 105(1), 52-57.
- Zeng, J., & Lee, J. Y. (2005). Effects of preparation conditions on performance of carbon-supported nanosize Pt-Co catalysts for methanol electro-oxidation under acidic conditions. *Journal of Power Sources*, 140(2), 268-273.
- Zheng, H. T., Li, Y., Chen, S., & Shen, P. K. (2006). Effect of support on the activity of Pd electrocatalyst for ethanol oxidation. *Journal of Power Sources*, 163(1), 371-375.