



防蝕工程

期刊網址：<http://www.anticorr.org.tw>



利用脈衝式電鍍法製備鉑鎳合金觸媒應用於提升質子交換膜燃料電池陰極端之氧氣還原效能

PtNi Alloy Catalyst for Oxygen Reduction Reaction in Proton Exchange Membrane Fuel Cell by a Pulse Electrodeposition Technique

卓冠秀*¹、葉宗光¹、王美雅²

Kuan-Hsiu Cho*¹, T. K. Yeh², M. Y. Wang³

中文摘要

本研究利用脈衝式電鍍法製備鉑鎳二元觸媒於成長奈米碳管之碳布上，應用於質子交換膜燃料電池之陰極端以提升氧氣還原反應效能。奈米碳管藉由化學氣相沉積法成長於碳布上以增加電極表面積，試片經親水處理後，先後以脈衝式電鍍法於奈米碳管上沉積金屬鎳與白金顆粒；純鉑之單元觸媒(Pt/CNTs)亦以脈衝式電鍍法製備做為對照組。

在測試方面透過在 0.1M 過氧酸溶液中進行循環伏安法(CV)及旋轉電極的線性掃描伏安法(LSV)做為電化學特性分析，結構與組成透過 SEM、XPS 及 ICP-MS 觀測；根據旋轉電極測試結果，PtNi/CNTs 之極限電流密度可到達 24 mA/cm²；同時，PtNi/CNTs 之起始電位(onset potential)比起商用 Pt/C 更早發生，顯示 PtNi 二元觸媒的表現優於商用觸媒，其可能原因為藉由 Ni 的添加造成 Pt 對於含氧物質吸脫附行為的改變，進而提升氧氣還原之效率。

關鍵詞：鎳鉑二元觸媒；奈米碳管；電化學沉積法；氧氣還原反應；質子交換膜燃料電池；MOST104-3113-E007-002；積體化高效能甲醇重組式複合有機無機磷酸燃料電池系統(II)。

收到日期：2017 年 7 月 31 日

修訂日期：2018 年 8 月 14 日

接受日期：2018 年 10 月 13 日

¹ 國立清華大學工程與系統科學系

¹ Dept. of Engineering and System Science, National Tsing Hua University

² 清華大學原子科學技術發展中心

² Nuclear Science and Technology Development Center, National Tsing-Hua University

*聯絡作者：grace82021900@gmail.com

Abstract

In this study, Pt-Ni binary alloy catalysts supported on carbon nanotubes (PtNi/CNTs) were developed for enhancing the oxygen reduction reaction (ORR) efficiency for proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) application by electrodeposition procedure. The CNTs were directly grown on carbon cloths by chemical vapor deposition method and the specimen were treated with hydrophilic process. The nickel nanoparticles were deposited on CNTs by pulse electro-planting in acid solution, and then the platinum particles were reduced on them by pulse electro-planting in base solution to form binary alloy catalysts. Electrochemical characteristics of the PtNi/CNTs catalyst were investigated via cyclic voltammetry analysis and rotating disk electrode test in 0.1 M perchloric acid. Structure and elementary composition were measured by SEM, XPS and ICP-MS. In ORR test, the limiting current density of PtNi/CNTs could reach to 24 mA/cm², while that of commercial Pt/C was 10 mA/cm². It was found that the limiting current density and onset potential of PtNi/CNTs specimen were better than those of commercial Pt/C specimen. The outcome signified better PtNi alloy catalyst in adsorption and desorption behavior of oxygen to increase the ORR rate.

Keywords: PtNi binary catalysts; Carbon nanotubes; Electrodeposition; ORR, PEMFC.

1. 前言

燃料電池為一種新興能源，其中能夠於低溫環境下操作的質子交換膜燃料電池(PEMFC)優點更包含低汙染、能量轉換率、輕便以及只要提供燃料便能不間斷發電的便利性^[1,2]，然而儘管有這些優點，PEMFC 的效率卻受限於陰極氧氣還原反應，其反應動力低落以至於其為主導 PEMFC 效率之主因^[3-5]，在操作期間甚至占所有效能損失的 80%，而在 Pt 觸媒表面作用時，還可能會有額外約 0.3-0.4V 的陰極過電位^[6-7]。

Pt 為目前發現催化氫氣氧化與氧氣還原效能最好的金屬材料，然而其也有高成本與 CO 毒化問題^[8-9]。為降低氧環原反應之活化能並降低 Pt 金屬之用量，許多文獻致力於研究二元及三元合金觸媒以取代單一白金觸媒之使用。Ramesh 與 Shukla 等人^[10]提出 Pt-Pd 與 Pt-Ru 電極(4 wt% Pd 或 Ru, 6 wt% Pt)交換電流密度為單一 Pt 觸媒電極 20 倍；而 Couturier 等人^[11]，發現 Pt-Ta 及 Pt-Cr-Ta 旋轉電極，在溫度 55-70°C 之實驗條件下進行氧氣還原反應，其交換電流密度比單一 Pt 電極大 3 倍；Mukerjee 等人^[12]亦利用 Pt-Cr/C/Nafion、Pt-Co/C/Nafion、Pt-Ni/C/Nafion 電極(5 wt % Cr、

Co 或 Ni, 15 wt % Pt)進行氧氣還原反應，發現相同電位下二元觸媒電流密度比 Pt/C/Nafion 電極高 5-20 倍。

目前二元及三元合金觸媒被廣泛研究之原因在於加入第二、第三種金屬期望改變 Pt 觸媒之表面電子組態及防止觸媒顆粒的聚集。而最常被拿來和 Pt 形成合金的金屬為過渡金屬，如：Fe、Co、Ni 等，一般被認為其能提供的 d-軌域電子空缺為最多，與 Pt 形成合金後能加強氧的吸附並促使氧還原反應加速進行。另外，由於氧還原反應為速率決定步驟，因此使用二元或三元合金觸媒的另一個目的則是減少中間產物(H₂O₂)形成的形成。因此，除了合金種類的選擇之外，還必須考慮到該合金觸媒的組成、電子組態等，對氧還原的電化學反應的影響。本研究欲透過 Pt 加入過渡金屬 Ni 來達到提升觸媒催化效率之成果。

2. 實驗方法

2.1 觸媒載體製備與親水處理

本研究所使用之觸媒載體為直接成長於碳布之奈米碳管，利用熱化學氣相沉積方法將其佈植於碳布上。首先利用電子槍蒸鍍法依序均勻沈積

30 nm 鈦、15 nm 鎳之金屬層於碳布表面，濺鍍鈦層當做碳布與鎳層之間的黏著層，鎳層則充當成長奈米碳管之催化劑。先將石英管腔體抽真空去除其他氣體，通入氫氣及氬氣並維持管內氣壓為 20 torr，開始升溫至 650 °C 做退火處理；接著再加入乙炔做為碳源產生熱裂解並在鎳球的催化下成長奈米碳管，最後爐冷取出製備完成的奈米碳管電極(CNTs/CC)做為觸媒載體。

由於製備後的試片(CNTs/CC)呈現疏水狀態，因此本研究在三極式系統中使用循環伏安法，於含飽和氧之 2 M H₂SO₄ 溶液中將試片做親水化處理。在三極系統中 CNTs/CC 為工作電極，面積為 1 cm²，白金鈦網為輔助電極、飽和甘汞電極為參考電極，掃描電位範圍為 -0.25 V_{SCE} 至 1.25 V_{SCE}，掃描速率為 100 mVs⁻¹，循環 100 次，操作溫度則維持在 30 °C。經過 50 分鐘的親水化處理後，使親水官能基之氧基物種與碳結合，在奈米碳管表面形成親水表面使之能與電鍍液接觸。

2.2 Ni 顆粒製備

本製程以雙電位脈衝式電化學沉積法製備 Ni 顆粒，使用上述之三極式系統進行電鍍。電鍍液為 20 mM 氯化鎳、10 mM 硼酸與 10 mM 硼酸之混合水溶液，使用 -1 V_{SCE} 持續 2 秒進行還原反應、0.95 V_{SCE} 持續 1.5 秒提供時間讓溶液中之鎳離子擴散至試片表面，固定累積庫倫量至 -1.2 C 以沉積鎳金屬，製備完後以去離子水洗淨試片表面進行後續 Pt 沉積製程。

2.3 Pt 顆粒製備

Ni 顆粒製備完後，同樣利用脈衝式電鍍法沉積 Pt 觸媒於已沉積 Ni 之試片上，電鍍溶液為 1mM 氯鉑酸 (H₂PtCl₆·6H₂O) 與 0.05M 氫氧化鉀之混合水溶液，提供 2.5 秒之 -0.9 V_{SCE} 還原電位與 0.5 秒之 -0.6 V_{SCE} 擴散電位，電鍍 250 圈。製程結束後便得到承載於碳管上的 PtNi 二元觸媒。

2.4 結構分析與電化學特性分析

利用掃描式電子顯微鏡(JEOL JSM 6330F)與能量色散 X-射線光譜(EDS) 分析觸媒形貌與分布狀況；在電化學分析方面則是經由循環伏安法與線性掃描伏安法分別於 0.1 M 除氧及飽和氧過氯酸溶液中進行測試，線性掃描伏安法透過旋轉電極在轉速為 1600 rpm 下進行。

3. 結果與討論

圖 1 為成長奈米碳管前後之碳纖維對照圖，利用熱化學氣相法並以乙炔做為碳源，直接成長奈米碳管(CNTs)於碳布上，碳管直徑約 60~80 nm，長度約 5 μm，均勻且茂密地佈滿在碳布纖維表面上，使電極表面積有效增加；多壁奈米碳管提供一定的機械強度並具高導電能力降低電子傳遞之歐姆損失，為良好的觸媒載體。

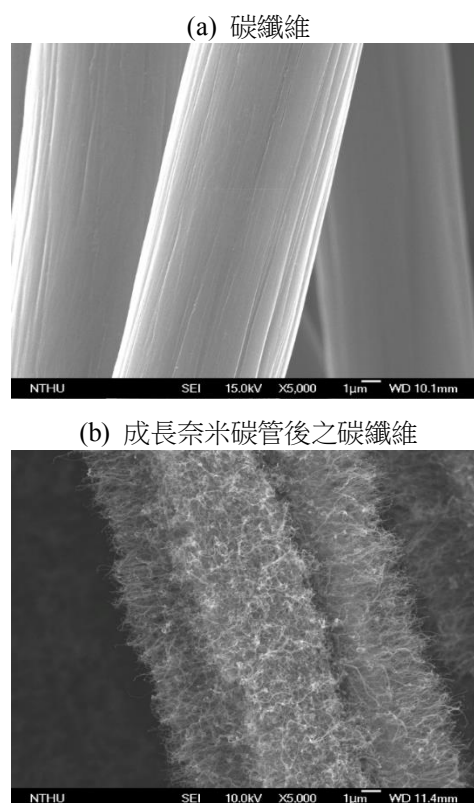


圖 1 成長奈米碳管前後之碳纖維 SEM 對照圖。

Figure 1 SEM images of carbon fiber before and after growing of carbon nanotube.

圖 2(a)為 PtNi 二元觸媒之 SEM 圖，由圖 1(a)中可以發現 Ni 金屬同時以球狀與鱗片狀沉積於碳管表面，而在圖 1(b)中可以看到鱗片狀之鎳金屬幾乎包覆整個碳管，預期能夠提供大面積之 Ni 金屬以利後續 Pt 觸媒沉積在 Ni 表面，提高形成二元觸媒之機會。

圖 3 為電鍍 Pt 後之 SEM 圖，由圖中可以看到在球狀 Ni 顆粒外有小顆粒 Pt 沉積，但碳管上本來預期能夠提供大面積 Pt 沉積之鱗片狀 Ni 消失，推測可能是 Pt 鍍液之酸鹼值或電鍍電位選擇造成 Ni 不穩定而溶解。雖然如此，由圖 4 之 EDS 分析依然可以發現 Ni 與 Pt 金屬之分布均勻，未來將持續研究 Pt 電鍍參數以期望包覆碳管之鱗片狀 Ni 能夠留存，增加二元觸媒之數量。

圖 5 為循環伏安法測試結果，溶液為 0.1 M 除氧過氧酸溶液，定溫 30°C 之環境下以 50 mV/s 的掃描速率在 -0.3 至 $0.8 V_{SCE}$ 進行掃描 -0.3 至 $0.05 V_{SCE}$ 的區間為氫之吸脫附區； 0.05 至 $0.2 V_{SCE}$ 為電雙層區域；而 0.2 至 $0.8 V_{SCE}$ 為氧之吸脫附區。

圖 6 為線性掃描伏安法測試，測試溶液為含飽和氧之 0.1M 過氧酸溶液，由 $0.8 V_{SCE}$ 往負向掃描到 $0 V_{SCE}$ ，掃描速率為 10 mV/s。根據測試曲線，PtNi 有較高的反應起始電位代表其能有效降低氧氣還原反應之活化能；電流密度方面亦是 PtNi 表現較佳，為商用觸媒之 1.4 倍，主要貢獻來自 PtNi 之低表面阻抗、大活性表面積與高觸媒活性。

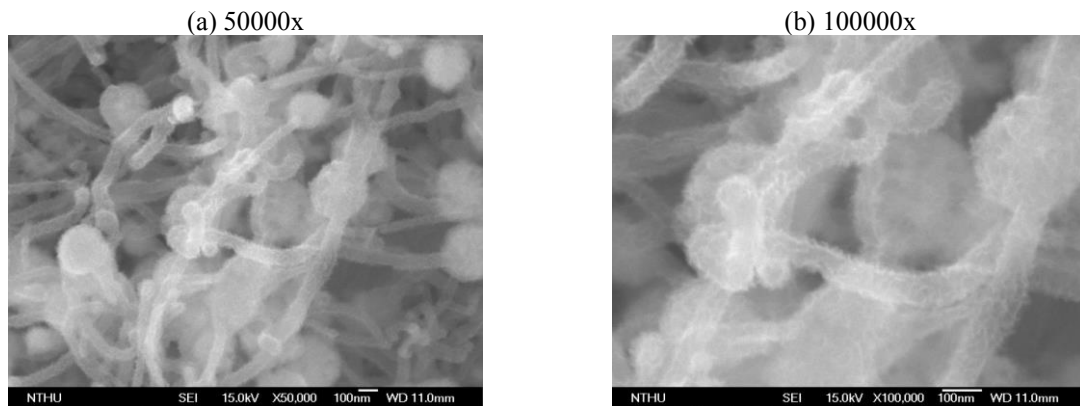


圖 2 不同倍率之 Ni 金屬 SEM 圖。
Figure 2 SEM images of Ni at different magnifications.

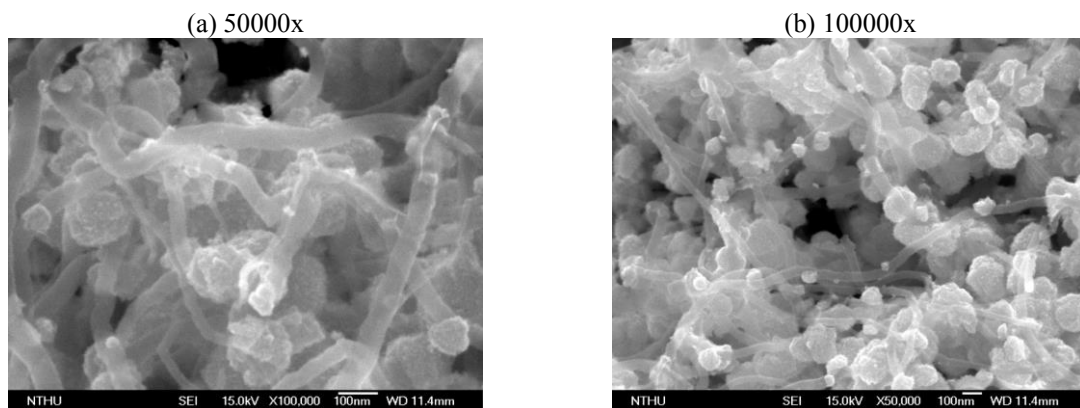


圖 3 不同倍率之 PtNi 觸媒 SEM 圖。
Figure 3 SEM images of PtNi at different magnifications.

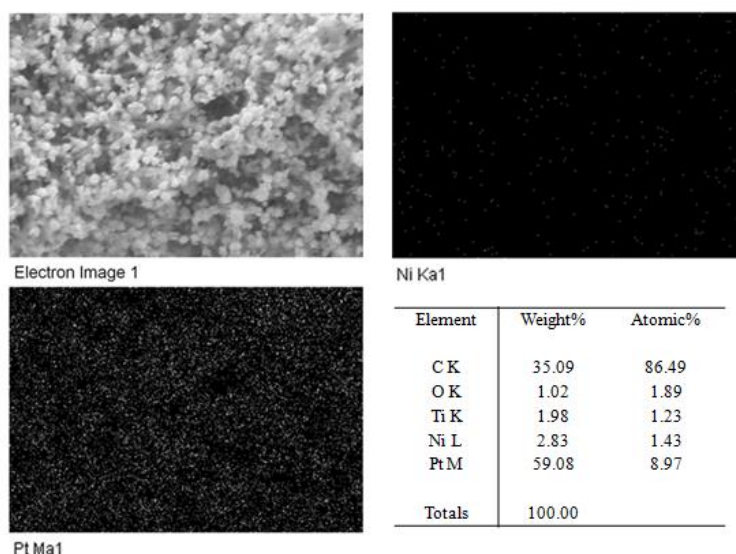


圖 4 PtNi 觸媒之 EDS 分析結果。
Figure 4 EDS analysis of PtNi catalyst.

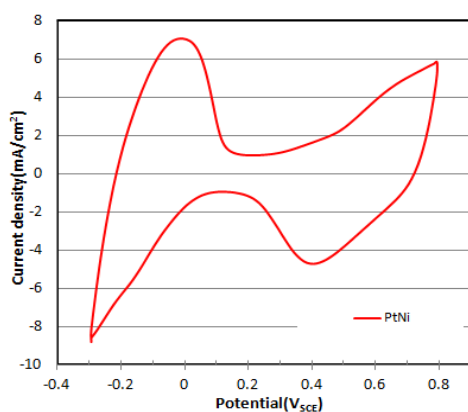


圖 5 PtNi 之 CV 曲線，測試溶液為 0.1M 除氧過氯酸溶液，掃描速率 50 mV/s。
Figure 5 Cyclic voltammogram of PtNi in deoxygenized 0.1 M HClO₄ solution and under scan rate 50mV/s.

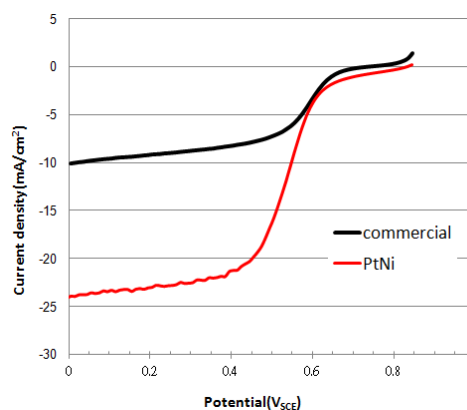


圖 6 PtNi 及商用 Pt/C 之 LSV 曲線，測試溶液為 0.1M 飽和氧過氯酸溶液，掃描速率 10 mV/s，轉速為 1600 rpm。
Figure 6 Linear sweep voltammogram of PtNi and commercial Pt/C in oxygenized 0.1 M HClO₄ solution, under scan rate 10mV/s and the rotation speed of RDE is 1600 rpm.

4. 結論

本研究嘗試利用脈衝式電鍍法分別電鍍 Ni 與 Pt 於奈米碳管上，由 SEM 圖可發現球狀與鱗片狀之 Ni 金屬可提供大量表面積供 Pt 沉積並形成二元觸媒，目前成功電鍍在 Ni 金屬上之 Pt 顆粒小於 5 nm，且由 EDS 分析發現 Ni 與 Pt 均勻分

佈於試片上。電化學分析方面，透過循環伏安法及線性掃描伏安法測試中發現，當觸媒具有 Ni 存在時，其能幫助 Pt 有更良好的分散性並增加觸媒催化效率，因此 PtNi 二元觸媒在 onset potential 及電流密度的表現較商用觸媒良好。

參考文獻

- [1] “Enhancement of the Electroreduction of Oxygen on Pt Alloys with Fe, Ni, and Co”, T. Toda, H. Igarashi, H. Uchida, and M. Watanabe, *J. Electrochem Soc.*, 146 (1999) p.3750.
- [2] “Influence of Oxide on the Oxygen Reduction Reaction of Carbon-Supported Pt–Ni Alloy Nanoparticles”, T. Y. Jeon, S. J. Yoo, Y. H. Cho, K. S. Lee, S. H. Kang, and Y. E. Sung, *J. Phys. Chem. C*, 113 (2009) p.19732.
- [3] “Designer Platinum Nanoparticles: Control of Shape, Composition in Alloy, Nanostructure and Electrocatalytic Property”, Z. M. Peng, and H. Yang, *Nano Today*, 4 (2009) pp.143-164.
- [4] “Towards the Computational Design of Solid Catalysts”, J. K. Norskov, T. Bligaard, J. Rossmeisl, and C. H. Christensen, *Nat. Chem.* 1 (2009) pp.37-46.
- [5] “Electrocatalyst Approaches and Challenges for Automotive Fuel Cells”, M. K. Debe, *Nature*, 486 (2012) pp.43-51.
- [6] “Advanced Platinum Alloy Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction”, C. Wang, N. M. Markovic, and V.R. Stamenkovic, *ACS Catal.* 2 (2012) p.891.
- [7] “Preparation of Carbon-supported Nanosegregated Pt Alloy Catalysts for the Oxygen Reduction Reaction Using a Silica Encapsulation Process to Inhibit the Sintering Effect during Heat Treatment”, H.-S. Oh, J.-G. Oh, W. H. Lee, and H. Kim, *J. Mater. Chem.*, 22 (2012) p.15215.
- [8] “Development of Highly Active and Stable Non-precious Oxygen Reduction Catalysts for PEM Fuel Cells Using Polypyrrole and a Chelating Agent”, H.-S. Oh, J.-G. Oh, B. Roh, I. Hwang, and H. Kim, *Electrochem. Commun.*, 13 (2011) p.879.
- [9] “Enhanced Activity of Pt-based Electrocatalysts for Oxygen Reduction via a Selective Pt Deposition Process”, T. Y. Jeon, N. Pinna, S. J. Yoo, S.-H. Yu, S.-K. Kim, S. Lim, D. Peck, D.-H. Jung, and Y. E. Sung, *J. Electroanal. Chem.*, 662 (2011) p. 70.
- [10] “Preparation and Characterization of Carbon-Based Fuel-cell Electrodes with Platinum-group Bimetallic Catalysts”, K. V. Ramesh, P. R. Sarode, S. Vasudevan, and A. K. Shukla, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 223 (1987) pp.91-106.
- [11] “Electrocatalysis of the Hydrogen Oxidation and of the Oxygen Reduction reactions of Pt and Some Alloys in Alkaline Medium”, G. Couturier, D. W. Kirk, P. J. Hyde, and S. Srinivasan, *Electrochimica Acta*, 32 (1987) pp.995-1005.
- [12] “Role of Structural and Electronic Properties of Pt and Pt Alloys on Electrocatalysis of Oxygen Reduction - An In Situ XANES and EXAFS Investigation”, S. Mukerjee, S. Srinivasan, M. P. Soriaga, and J. Mcbreen, *Journal of the Electrochemical Society*, 142 (1995) pp.1409-1422.