

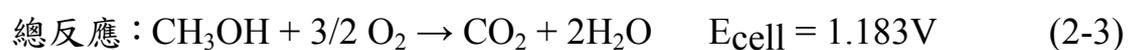
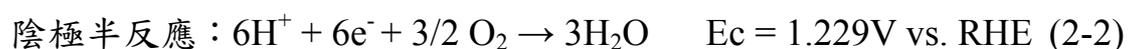
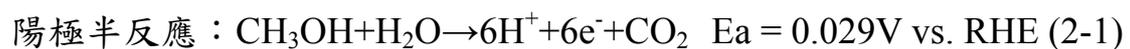
第二章 文獻探討與研究動機

2.1 直接甲醇燃料電池工作原理

直接甲醇燃料電池(Direct methanol fuel cell, DMFC)陽極進料為甲醇水溶液，陰極為氧氣或空氣，反應時牽涉到電荷轉移及質量與能量的傳送，其產生電能之過程如下(圖2-1[9])：

- (1)將加溫至燃料電池操作範圍(約60°C~130°C)的甲醇與水混合液傳送至陽極觸媒。
- (2)甲醇被吸附在陽極觸媒表面。
- (3)甲醇進行連續電催化脫氫反應，生成電子、氫離子與CO₂(在反應中會生成CO，但大部分的CO會與其它中間產物反應，變成CO₂)。
- (4)氫離子通過質子交換膜到達陰極。
- (5)陽極產生的電子靠外電路的連接傳導至陰極。
- (6)穿越過薄膜的氫離子與陰極的氧與外電路所提供的電子結合成水。

其化學反應式如下：



由於極化現象及陽極氧化不完全所導致的一氧化碳中毒，以及甲醇滲透的影響，使得輸出電壓比理論值小很多，只有約0.4~0.8V之間。

在燃料電池裡，膜電極組(Membrane Electrode Assembly, MEA)被稱作燃料電池的心臟，而化學反應僅會發生在MEA中同時存在有反應物、觸媒及質子交換膜的三相點(Triple-phase site)上，且此三相點還必須具有傳導電子的能力，所以質子交換膜與觸媒層接觸面的特性，是非常重要的影響因素。其中的關鍵在於如何使觸媒顆粒均勻的塗佈在膜或載體上，同時要使活性觸媒與反應物及質子交換膜三方面保持密切的接觸。

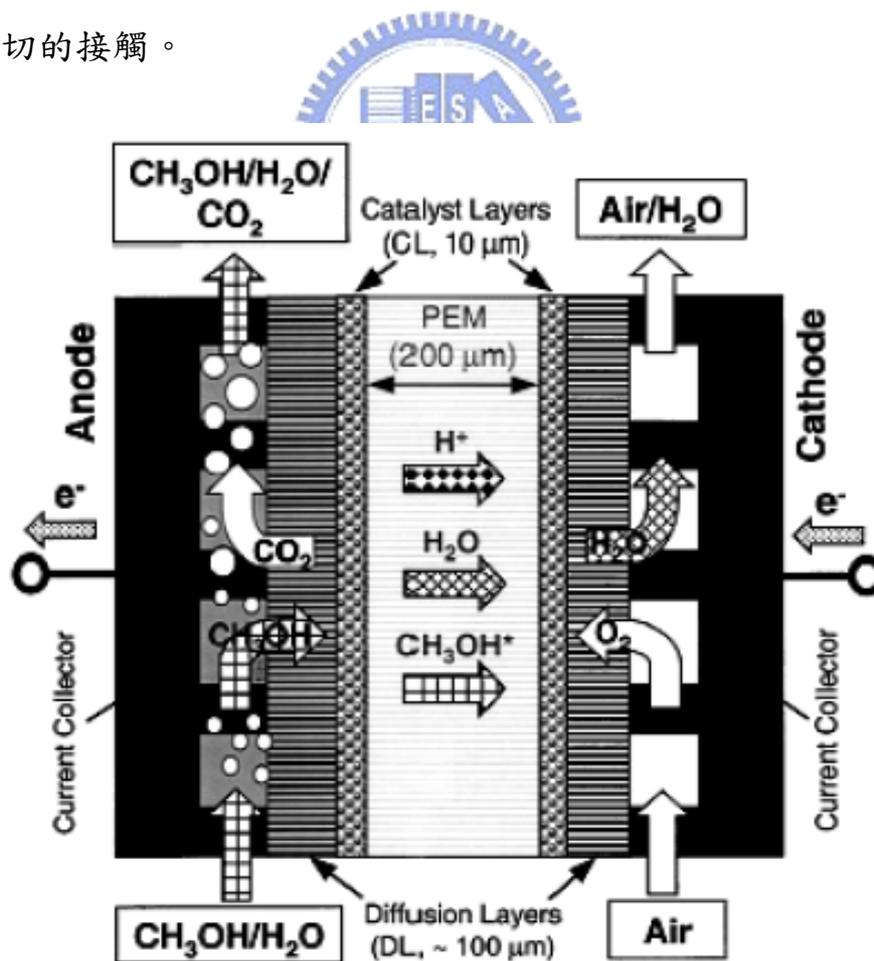


圖2-1 直接甲醇燃料電池發電原理[9]

2.2 陽極觸媒催化甲醇的反應機制

至今很多有關DMFC的研究均專注於尋求高活性的催化劑。適合用於DMFC中陽極的催化劑首先須具備對電子的轉移反應有極高的活性；再者必須可以容忍強酸的電解質環境；最後對於燃料氧化所產生的中間物都能有一定的容忍度。目前研究顯示，Pt金屬觸媒用來催化 H_2 、CO、hydrocarbon和alcohols等具有極佳的活性，是很適合的催化劑。

但是很不幸的，在使用甲醇為燃料的DMFC系統時，會因為甲醇氧化過程中所產生的副產物CO與Pt觸媒形成相當強的雙鍵結構，使得Pt觸媒上的活性位置(activity site)減少，進而使得Pt觸媒對甲醇的氧化能力減弱，造成電催化效率降低，也就是所謂的CO毒化現象。在1981年Beden等人指出CO毒化現象是由於Pt觸媒會與CO產生化學吸附，導致在Pt觸媒表面形成一層CO的吸附層，如此會阻擋了甲醇氧化反應的進行。除此之外，由文獻光譜資料如EMIRS(electromodulated infrared spectroscopy)、FT-IR和Mass的結果顯示，COH和COOH等官能基在甲醇氧化的過程中也可能存在於Pt觸媒的表面，而這些官能基同樣會影響催化劑的效能。甲醇氧化所形成的中間物在Pt觸媒表面可能形成的鍵結模式如圖2-2[10]所示，這些反應都會直接或間接影響Pt觸媒的催化效能。

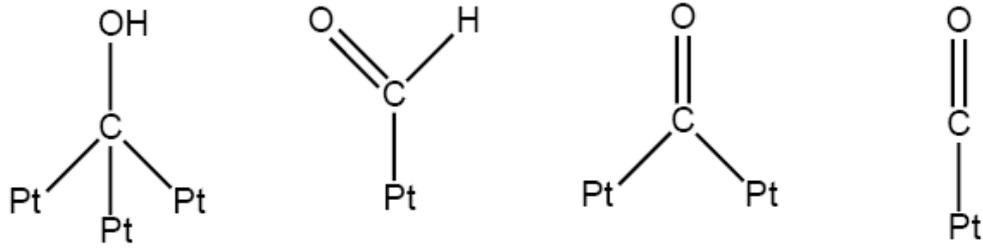
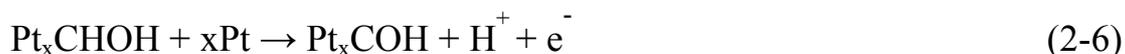
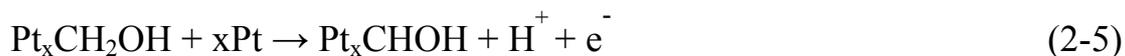
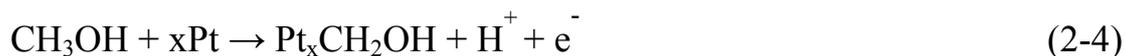


圖2-2 甲醇氧化所形成的中間物在Pt表面可能形成的鍵結模式[10]

要解決 CO 毒化問題通常可朝兩方面著手：(1)降低 CO 濃度；(2)發展比 Pt 更能抗 CO 的金屬觸媒。在降低 CO 濃度方面，可以在陽極通入少量的 O_2 ，幫助 CO 氧化為 CO_2 ，但此法可能會對觸媒電極有不好的影響，例如催化劑氧化。

在發展抗CO的觸媒方面，傾向於研發雙金屬觸媒，就是以Pt為主要金屬，搭配另一種或多種以上的金屬製成觸媒，研究含Pt的數種雙金屬Pt-M觸媒的性質，例如Pt-Sn、Pt-Ru、Pt-Pd和Pt-Os等。Watanabe、Motoo與Ross等人認為雙金屬會增加活性的原因是金屬M扮演著氧化CO的角色。Watanabe解釋了這催化的機構為雙功能機構(bifunctional mechanism)：假設Pt觸媒先與甲醇進行一系列脫氫反應，最後在Pt觸媒表面形成如圖2-2的鍵結模式，另外一個金屬M選擇性地吸附水分子，形成 $M-OH_{ads}$ 中間物，此中間物會與 Pt_x-CO 反應，幫助吸附在Pt觸媒表面的CO氧化成 CO_2 ，使得Pt觸媒表面可以恢復原有的活性位置與甲醇進行反應，其推測的反應機構如下所示：



$x = 1\sim 3$, $\text{M} = \text{Ru}, \text{Sn}, \text{Pd}$ and Os etc.

在這些研究之中，含有原子組成比為 1：1 的 Pt-Ru 雙金屬觸媒被認為在 DMFC 系統中對 CO 有最佳的容忍度，且對氧化甲醇的活性最有助益[11]。

2.3 合成奈米顆粒的方法

一般奈米粒子的製備法可大略分成物理法和化學法兩類[12]，物理法包括了物理氣相沈積法(PVD)、雷射消融法、金屬氣相合成法等；化學法則有化學氣相沈積法(CVD)、含浸法、膠體法、電鍍法、電泳法、溶膠凝膠法等。物理法製備前後化學組成不變，利用這些方法將塊材微細化，再藉由固相經氣相析出的過程控制粒徑大小；而化學法是由前驅物(Precursor)之還原反應得到金屬粒子，藉由控制反應條件或加入高分子保護劑等得到小尺寸的金屬顆粒，各種製備方法都有其適合應用的領域與優缺點。由於本論文會使用到含浸法、膠體法與電泳沈積法，所以接下來將主要介紹這三種製備奈米顆粒的方法。

2.3.1 含浸法(Impregnation method)

針對文獻上看到的含浸還原法整理如表 2-1[13-32](僅摘錄一部分)，其方法為先含浸載體於前驅物一段時間，再加入還原劑進行還原。還原方式可分為兩種，一種為濕式還原，常用的還原劑包含 NaBH_4 [13-15]、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ [16-18]、 N_2H_4 [19-21]、 HCOOH [22-24]、 LiBH_4 [25]、 NaHCO_3 [25]等，其中還原劑的強弱對顆粒的大小影響甚鉅[26]；另一種為乾式還原，常用的方法有 H_2 , 200°C [27-29]、 H_2 10%， N_2 90%， 450°C [30-32]，以上兩種方法雖皆可簡單的製備觸媒顆粒，但是沉積量不容易控制是其最大的缺點之一。

2.3.2 膠體法(Colloidal method)

Watanabe et al.[33]及 Swathirajan et al.[34]所提出的方法，先以亞硫酸氫鈉與氯鉑酸反應，再加入雙氧水氧化生成氧化鉑膠體，之後立即加入氯化鈦並且繼續添加雙氧水來氧化生成氧化鈦，最後加入適量載體(碳黑顆粒)使氧化鉑與氧化鈦共吸附於碳黑顆粒上，並通入氫氣加以還原，以獲得金屬態觸媒顆粒。膠體法所製成之觸媒粒徑較小，可提供較大表面積。

而後期陸續有其他文獻發表了不同的還原劑可以兼有保護劑的功能，像是 Bönnemann et al.所用的 $\text{NOct}_4[\text{BEt}_3\text{H}]$ [35]、 $(\text{C}_8\text{H}_{17})_4\text{NDCTA}$ [36]、Paulus et al.所用的 $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ [37]與 Kim et al.所用的 1-Propanol/PVP

表 2-1 含浸還原法製備觸媒文獻整理[13-32]

前驅物	還原劑	反應條件	載體
H ₂ PtCl ₆ 、RuCl ₃	NaBH ₄	2hr	Vulcan XC-72
Pt(NH ₃) ₂ (NO ₂) ₂ RuCl ₃	H ₂	2hr	Vulcan XC-72
H ₂ PtCl ₆ 、RuCl ₃ RhCl ₃ 、NiCl ₃	NaBH ₄	2M	Activated Carbon
H ₂ PtCl ₆	NaBH ₄	5 倍貴金屬重	Activated Carbon
PdCl ₂	NaBH ₄	0.5 M	Nafion 117
Pt(NH ₃) ₄ Cl	H ₂	180°C	C
H ₂ PtCl ₆	H ₂	300°C for 2hr	Ru/C
H ₂ PtCl ₆	H ₂	220°C for 2hr	Graphite
H ₂ PtCl ₆	H ₂ NaBH ₄ Formic Acid	N/A	Vulcan XC-72
H ₂ PtCl ₆ 、RuCl ₃	Formic Acid	N/A	Vulcan XC-72

N/A : not available

[38]，但是這些合成方法皆過於複雜，且有些有機金屬分子甚至帶有毒性。直到 Liu et al.提出使用乙二醇做為還原劑兼保護劑[39]，合成方式簡單、快速又可以得到不錯的效果。因此，本論文便採用乙二醇作為含浸法與膠體法中的還原劑、保護劑兼溶劑的三重角色。

2.3.3 電泳沈積法(Electrophoretic deposition, EPD)

最早研究電泳沈積理論的為 Hamaker and Verwey[40]，在其研究中指出欲成功達到電泳沈積，溶液必須是穩定的膠體溶液。他們亦發現在電極表面沈積層，其性質和一高黏度流體類似，Sarkar 和 Nicholson[41]亦認為膠體粒子在電場作用下會在電極表面產生不穩定膠體粒子，而在電極表面凝聚沈積，形成一類似高黏度流體沈積層。Koelmans 和 Overbeek[42-43]在研究極性有機溶劑膠體電泳沈積後，提出沈積機制。他們認為在外加電場作用下，電極表面附近離子濃度較高，依照電雙層理論，當溶液離子濃度增加後會使膠體粒子電雙層厚度收縮，而降低粒子的 zeta 電位(ζ potential)，因而破壞其穩定度，使其在電極表面凝聚沈積下來。他們曾由實驗數據，計算出電極表面附近離子濃度確實大到足以使膠體粒子凝聚沈積下來。

EPD 於 19 世紀初開始被研究及發展，而在近 40 年來主要是應用於傳統陶瓷製程技術[44-46]，以沈積無機氧化物的顆粒或薄膜，所以這方面的既有文獻已累積並發展甚久，然而將 EPD 運用在沈積金屬奈米顆粒的研究上相對地就明顯稀少，Clasen et al.利用 EPD 沈積 CdS/Se 奈米顆粒在具有奈米孔洞的玻璃上[47-48]；Subramanian et al.則使用 EPD 將 Au、Pt 和 Ir 金屬顆粒沈積在奈米結構的 Ti 膜上[49]。

由於利用電泳方式製備直接甲醇燃料電池中所需的金屬觸媒層

的研究實屬寥寥無幾，所以本研究首次嘗試利用膠體法結合電泳沈積法來製備鉑鈳奈米顆粒於碳載體上。

2.4 研究動機

根據本實驗室過去的研究[50]，曾使用 PVD 法將鉑鈳材與鈳鈳材共同濺鍍沈積觸媒顆粒在奈米碳管上，發現觸媒顆粒只能沈積在奈米碳管的頭部，而無法深入到奈米碳管的根部。這使得奈米碳管的表面積利用率降低，如圖 2-3 所示，且造成顆粒聚集，降低觸媒顆粒的表面活性。而被包覆在內層的觸媒顆粒無法跟外面反應物接觸參與反應，造成觸媒的負載量雖增加但活性並沒有因此而提高。

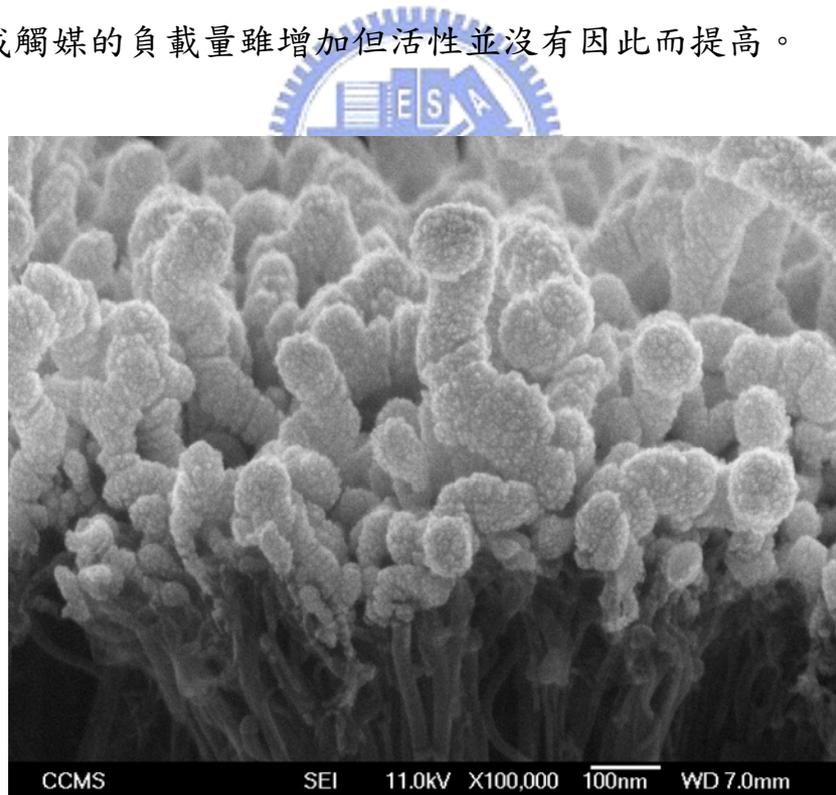


圖 2-3 PVD 濺鍍鉑鈳顆粒於奈米碳管上

本實驗室進而改用化學法中的含浸還原法來合成觸媒顆粒，雖然控制 pH 值為鹼性的環境下可以合成出 2~3 nm 大小的奈米顆粒，可

是，在觸媒顆粒與奈米碳管在反應的過程中，兩者個別的表面電位皆帶負電而互相排斥，導致觸媒顆粒在奈米碳管上的負載量很低。因此，本研究提出兩個方法嘗試解決這個問題，一個是使用界面活性劑來修飾奈米碳管的表面特性，此處選用的是十二烷基硫酸鈉；另一個方法是前面所介紹過的膠體法，將其與電泳沈積法結合，期待可增加奈米觸媒在奈米碳管上的負載量又能維持奈米觸媒的粒徑介於 2~3 nm 之間。

