

開發車用聚合物電解質燃料電池 之高性能陰極材料



技術總結報告



開發車用聚合物電解質燃料電池 之高性能陰極材料 技術總結報告



編輯 Editors

黎偉華先生 Mr Waiwah LAI

楊浩鈺先生 Mr Haoyu YANG

王陳劼先生 Mr Chenjie WANG

盧匡行先生 Mr Honghang LO

Published by

香港生產力促進局

香港九龍達之路 78 號生產力大樓

The Hong Kong Productivity Council

HKPC Building, 78 Tat Chee Avenue, Kowloon, Hong Kong

Copyright©2025

香港生產力促進局

The Hong Kong Productivity Council

版權所有 翻印必究 All Rights reserved.

No part of this publication may be reproduced in any form, whether in electronic retrieval system or otherwise, without the prior written permission of the publisher.

致謝 Acknowledgement

感謝香港汽車零部件工業協會，香港創新科技及製造業聯合總會
香港汽車服務業聯會，新力環保科技有限公司，松栢電池廠有限公司
與香港城市大學物理學系的支持。(以上排名不分先後)

Thank you for the support from the Hong Kong Auto Parts Industry Association, Federation of Innovative Technologies and Manufacturing Industries, Federation of Automobile Services Industry Hong Kong, Sunny EP Technology Ltd, Chung Pak Batteries Works Ltd, as well as the Department of Physics of City University of Hong Kong. (List above is in no particular order)

該技術總結報告乃創新科技署撥款資助的創新科技基金項目中的其中一項成果。
在此總結報告上的資料，或項目成員表達的任何意見、結論建議及展現的成果，
並不代表香港特別行政區政府或創新科技署的觀點。

This technology summary is a publication under the ITF project which is funded by the Innovation and Technology Commission. Any opinions, findings, conclusions or recommendations expressed in this handbook (or by members of this project team) do not reflect the views of the Government of Hong Kong Special Administrative Region or the Innovation and Technology Commission.

序言

燃料電池作為一種高效且環保的新能源技術，近年來受到廣泛關注。隨著全球能源危機與環境污染問題日益嚴峻，燃料電池憑藉其零排放、高能量轉換效率等優勢，逐漸成為電動車輛動力的新來源。目前，主流的燃料電池催化劑通常採用碳作為載體，再負載鉑金屬於其上。然而，在燃料電池的長期運行過程中，鉑顆粒與碳載體之間的附著力會逐漸減弱，且碳載體的電化學耐腐蝕性亦會下降，進而影響燃料電池的整體壽命與性能穩定性。

基於上述挑戰，本研究以先進的催化劑製備技術開發出一種新型高性能陰極材料，旨在同時提升電極的催化效率與抗腐蝕能力。透過對催化劑原材料作出合理的優化設計，能有效增強鉑顆粒與碳載體之間的結合力，從而提升催化活性與穩定性。該材料不僅能顯著延長燃料電池的使用壽命，且具備低成本製備的優勢，展現出在車輛及其零部件領域的廣泛應用潛力。

此外，原材料成本、加工成本及投資成本的顯著降低，亦有助於推動氫燃料電池技術的規模化生產與商業化進程。本技術總結報告將基於本團隊的研究成果，有系統地介紹所研發之新型陰極材料的製備方法、作用機制及性能表現，並深入剖析其技術要點與應用前景。

目 錄

| | |
|------------------------------------|----|
| 1 簡介 | 7 |
| 1.1 燃料電池的工作原理 | 8 |
| 1.2 燃料電池的電解質 | 9 |
| 1.2.1 質子交換膜燃料電池 (PEMFC) | 9 |
| 1.2.2 陰離子交換膜燃料電池 (AEMFC) | 9 |
| 1.3 燃料電池的電極材料 | 10 |
| 1.4 催化劑 | 11 |
| | |
| 2 鉑 / 石墨催化劑製備和性能測試 | 12 |
| 2.1 納米石墨載體的製備及分析表徵 | 14 |
| 2.1.1 實驗方法 | 14 |
| 2.1.2 實驗結果及分析 | 15 |
| 2.1.3 小結 | 16 |
| 2.2 鉑 / 石墨催化劑的製備與微觀結構表徵 | 17 |
| 2.2.1 實驗方法 | 17 |
| 2.2.2 實驗結果及分析 | 18 |
| 2.2.3 小結 | 25 |
| 2.3 鉑 / 石墨催化劑的氧還原反應活性及性能穩定性 | 26 |
| 2.3.1 實驗方法 | 26 |
| 2.3.2 實驗結果及分析 | 29 |
| 2.3.3 小結 | 33 |

| | | |
|------------|-------------------------|----|
| 2.4 | 膜電極的製備及氫燃料電池性能表徵 | 34 |
| 2.4.1 | 實驗方法 | 34 |
| 2.4.2 | 實驗結果及分析 | 37 |
| 2.4.3 | 小結 | 40 |
| 2.5 | 結論 | 40 |
| 3 | 膜電極製備及氫燃料電池包組裝測試 | 41 |
| 3.1 | 技術簡介 | 42 |
| 3.2 | 電池測試治具 | 42 |
| 3.2.1 | 電池治具型號及參數 | 43 |
| 3.2.2 | 電池治具零部件列表 | 43 |
| 3.2.3 | 電極材料 | 44 |
| 3.2.4 | 電極製備 | 45 |
| 3.2.5 | 膜電極製備 | 45 |
| 3.2.6 | 雙極板設計加工 | 46 |
| 3.2.7 | 電堆組裝 | 46 |
| 3.2.8 | 陰極供氣及熱管理系統組裝 | 48 |
| 3.3 | 電堆輸出功率檢測 | 48 |
| 3.3.1 | 測試設備 | 48 |
| 3.4 | 試驗結果 | 49 |
| 4 | 總結 | 51 |

1

簡介

1.1 燃料電池的工作原理

現今隨著化石能源的逐漸枯竭，以及人們對清潔、綠色和低碳排放能源的開發與探索，研究人員逐步發現燃料電池在改變能源結構方面具有巨大的應用前景。燃料電池是一種將燃料的化學能直接轉化成電能的電化學反應裝置，具有能量轉換效率高、負載響應快速、環境污染小以及運作噪音低等優勢。因此在交通運輸領域有廣泛的應用前景。然而燃料電池目前性能受到電催化反應緩慢的化學動力學限制，因此需要開發有效降低燃料電池化學反應活化能的高效催化劑。

燃料電池一般是三文治結構，分別由正極 (Anode)、電解質、負極 (Cathode) 和外部電路四個部分構成。其工作原理如下圖所示：

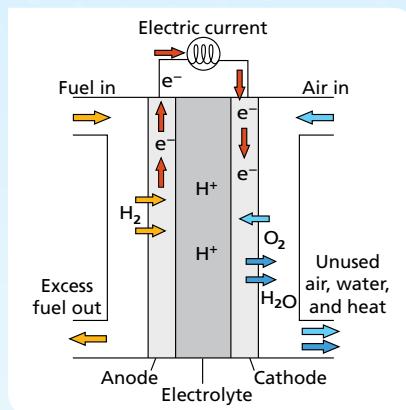


圖1 燃料電池的工作原理

在陽極，燃料作為還原劑被氧化，同時釋放出電子；在陰極，氧化劑與電子結合，發生還原反應，通過電解液傳輸將載荷離子釋放吸收，電子則通過外部電路從陽極傳輸到陰極並形成迴路輸出電力。

基於電解質的不同分類，燃料電池可以分為幾種類別：水基鹼性燃料電池 (AAEMFC)、質子交換膜燃料電池 (PEMFC)、陰離子交換膜燃料電池 (AEMFC)，直接甲醇燃料電池 (DMFC) 和磷酸燃料電池 (PAFC) 等。為了解決初期開發燃料電池並使用液態電解質時面臨的龐大體積、驚人重量等限制發展的因素，現代燃料電池採用固體氧化物、熔融鹽電解質或者聚合物電解質等技術，以期望能取代傳統電解質溶液作為電池內部傳輸離子的內部迴路。同時，若果想提高燃料電池的工作效率，就必須提升內部離子傳輸的速度和效率。

1.2 燃料電池的電解質

聚合物電解質電池是一種新興的燃料電池子分類。聚合物電解質（即離子交換膜）可實現燃料電池內部的離子傳輸，從而完成電池內部的離子迴路的同時阻擋膜兩側物質的相互滲透，從而分隔開燃料和氧化劑。因此質子交換膜 (PEM) 是聚合物電解質燃料之中最重要的部分。它的工作原理是氫氣在負極失去電子，電子經由外部電路流向正極，形成電流；而離子交換膜到達正極，便可以吸附於催化劑上的氧氣分子反應獲得最終產物，即水分子。根據不同的導電離子，聚合物電解質膜燃料電池亦可以分為兩個大類：質子交換膜燃料電池及鹼性陰離子交換膜燃料電池。

1.2.1 質子交換膜燃料電池 (PEMFC)

質子交換膜之中的離子官能團大致分為以下幾種： $-\text{SO}_3^{2-}$ ； $-\text{PO}_3\text{H}^-$ ； $-\text{COO}^-$ ； $-\text{PO}_3^{2-}$ ； $-\text{C}_6\text{H}_4\text{O}^-$ 等。目前常見的質子交換膜是磺酸型質子交換膜 ($-\text{SO}_3^{2-}$)。此類質子交換膜具有良好的機械性能，熱穩定性和化學穩定性。

然而，由於質子交換膜的製備條件較為嚴苛，它有著較高的生產成本。這使得其價格高昂，使得這種質子交換膜的大規模應用受到了限制。此外，基於燃料電池的工作溫度為 60 - 80 °C，並需在強酸環境中工作，因此即便使用昂貴的惰性金屬催化劑 (Pt, Ru) 等，也容易受到 CO_2 毒化，嚴重影響了催化劑的催化性能。

1.2.2 鹼性陰離子交換膜燃料電池 (AEMFC)

鹼性陰離子交換膜燃料電池的運行溫度較低，因此，這種燃料電池的工作條件具有更大的優勢。鹼性陰離子交換膜燃料電池內部以傳輸 OH^- 離子的方式導電，在鹼性環境下亦有更高的化學反應速率。因此陰離子交換膜是該類燃料電池的關鍵部件，直接決定了燃料電池的運行效率。

1.3 燃料電池的電極材料

膜電極組件 (MEA) 是發生電催化反應的具體位置，同時承擔著傳輸電化學反應多相物質（電子、質子、反應氣體和水）的功能。膜電極組件是大量催化活性點位的聚集地，通常由五個關鍵部件：陽極氣體擴散層 (GDL)、陽極催化層 (CL)、質子交換膜 (PEM)、陰極催化層 (CL) 和陰極氣體擴散層 (GDL) 組成，並以膜電極組件為中心疊加組成的對稱結構。作為質子交換膜燃料電池的核心部件，膜電極對電池的性能、穩定性以及壽命都有著決定性的影響。

催化層主要由催化劑和電解質離聚物交聯堆疊構成，屬於多孔電極結構。其中離聚物在催化層內的交聯分佈既構築了質子傳輸通道，又保障了電極結構的穩固。在催化層的微觀結構中，離聚物形成納米薄膜層並吸附於催化劑表面，形成大量的催化反應活性點位。此後，反應氣體擴散並進入三相界面（電子導電相、質子導電相和氣相）結構，再穿過離聚物納米薄膜，到達催化活性位點後才能參與反應。此外，這種結構還承擔著反應過程中傳輸三相物質的功能。據此，電催化反應的活躍程度不單單依賴催化劑本身的活性，同時也要依賴電極內部的物質傳輸功能，即：氣體傳輸能力、質子傳導能力和電子傳導能力。催化層是燃料電池整體性能輸出的主要部位，其設計與改進主要圍繞離聚物、添加劑和催化層結構展開相關研究。

為了提升燃料電池的性能，有研究人員選擇採用數學方法設計梯度化分佈的陰極催化層。綜合考慮鉑納米顆粒的粒徑和鉑/碳催化劑的負載量，部分研究人員選擇在靠近膜區域的催化層選擇較大的鉑顆粒，來獲得更大的電化學比表面積，減輕鉑的損失；在靠近氣體擴散層的區域，大的鉑顆粒溶解速度會加快，因此從膜到氣體擴散層的方向，鉑納米顆粒的粒徑應要以平滑的幅度減小。

面對燃料電池商業化逐漸步伐加快的現狀，許多研究團隊都致力於減少貴金屬鉑 (Pt) 的用量。要降低鉑的用量，便需要對鉑催化層中離聚物的分佈有更高的要求。有研究發現 Nafion 離聚物的側鏈磺酸基團會降低鉑表面的反應活性，同時，納米尺度的離聚物層會限制氧氣的傳輸，阻礙氧氣到達三相位點並參與反應。因此減少 Nafion 離聚物層的厚度成為了提高低鉑膜的電極性能的策略之一。另外，可以利用氨 (NH_3) 對碳載體進行改性，而氮 (N) 掺雜碳載體對於催化劑本身的活性並無提升，但是氮摻雜載體可通過庫侖相互作用使得離聚物均勻分佈，最終降低氧傳質的阻力並導致活性被提高。另外，還有通過降低離聚物在鉑表面的覆蓋率，在低濕度環境下展現出更高的功率密度。此外，採用具有更高氧滲透率的離聚物製備催化層也是一種可行路線。

催化層中離聚物、添加劑和結構等因素均可以影響鉑基膜電極的性能。因此，降低鉑含量及調整貴金屬催化層的結構，並實現高功率密度、高效水管理的膜電極，是發展低成本燃料電池的重大挑戰。

1.4 催化劑

燃料電池之中的催化劑系統是燃料電池高效運轉的關鍵因素。傳統的燃料電池一般採用貴金屬鉑作為催化劑。鉑具有優異的催化活性和化學穩定性，但是鉑的高成本和稀缺性成為了限制其大規模商業化應用的主要因素。為降低鉑的用量，部分研究者開發了鉑基合金，如鉑-鈷 (Pt-Co)、鉑-鎳 (Pt-Ni) 等，這些合金催化劑在保持高催化活性的同時，降低了鉑的使用量。然而這種催化劑仍然面臨著鉑顆粒溶解後重新聚集以及一氧化碳 (CO) 中毒，即被一氧化碳 (CO) 影響，造成催化劑的活性下降甚至失去活性等一系列問題。

近年來，燃料電池研發領域的焦點之一就是催化劑的研究。鉑/石墨催化劑可以在提高催化活性、增強穩定性和耐久性、良好的熱管理以及降低生產成本等方面有良好的表現。通過這些方面的改進，鉑/石墨催化劑能顯著提升燃料電池的性能，推動其在交通、固定電力和便攜式電源等領域的應用。目前在燃料電池的生產過程中所使用的質子交換膜催化劑大多為鉑基催化劑。這種催化劑由於成本高昂，導致燃料電池生產成本較高，因此無法滿足新興市場對控制燃料電池成本的需求。同時傳統的鉑基催化劑的耐久性亟待提升，在長期使用的場景下容易發生鉑顆粒溶解後重新聚集以及受一氧化碳中毒等問題，不但降低了催化劑的使用壽命，亦增加了燃料電池的維護成本。

本項目著力於開發具有優異的催化活性和化學穩定性的催化劑材料，並將其應用於燃料電池的電極之中，以滿足高催化效率、低生產成本以及耐腐蝕性能良好的催化劑材料。鉑/石墨催化劑具有較高的催化活性，可以顯著提高燃料電池的工作性能。此外，鉑/石墨催化劑亦具有良好的化學穩定性，尤其是在酸性環境下仍可保持穩定，能提升燃料電池的使用壽命及減少其維護成本。開發這種材料可以顯著提升燃料電池的運行效率，實現高效穩定的發電應用，此項技術能為燃料電池於新能源汽車等領域發展打下堅實基礎，具有非常廣闊的發展前景和良好的市場競爭力。

2

鉑 / 石墨催化劑製備和 性能測試

我們通過本項目研究，開發了鉑/石墨陰極催化劑材料製備理論與技術，並以此製備了膜電極組件，使用該組件進行了氫燃料電池的功率和耐久度測試。本章節將從納米石墨載體的製備表徵、鉑/石墨催化劑的製備表徵及性能分析、膜電極的組裝及燃料電池性能測試這三方面進行分析。

2.1 納米石墨載體的製備及分析表徵

2.1.1 實驗方法

採用酸性刻蝕方法製備納米石墨粉體，刻蝕溶液為濃硫酸、濃硝酸和高氯酸的混合溶液，三者的體積比為6:1:1。將質量濃度為 $25\text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$ 的商用微米級球狀石墨粉體浸置於上述溶液中，並進行刻蝕合成過程（裝置如圖2.1所示）。在通風櫥內，使用三孔圓底燒瓶盛載溶液，將其放置於恆溫油浴鍋中並進行磁力攪拌，使反應充分均勻地進行，同時通過回流裝置以避免溶液於反應時蒸發。刻蝕溫度為 $80\text{--}150\text{ }^\circ\text{C}$ ，時間為2小時。刻蝕完成後，靜置燒瓶並使其自然冷卻，之後將溶液移入離心管中，並作離心處理。去除剩餘酸性溶液後，再對合成出來的石墨粉體進行至少5次離心清洗，轉速為每分鐘8000–10000轉，每次為3分鐘。經過 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 真空乾燥12小時後，即可獲得刻蝕處理後的石墨粉體樣品。同時，採用掃描電子顯微鏡（SEM）觀察石墨樣品的微觀形貌表徵（如圖2.2）。



圖2.1 石墨刻蝕裝置的實物圖

2.1.2 實驗結果及分析

採用 2.1.1 章所述的酸性刻蝕方法，所製備的石墨粉體樣品微觀形貌如圖 2.2 所示。可見石墨原料呈球狀，尺寸均不超過 $5\text{ }\mu\text{m}$ (圖 2.2a)。經過 80°C 刻蝕後，石墨仍然為球狀，尺寸約減小了 $1\text{--}2\text{ }\mu\text{m}$ (圖 2.2b)。不過，當刻蝕溫度上升到 100 到 150°C 時 (圖 2.2c-2.2e)，石墨已經變為碎片化，且觀察不到本來的球狀形貌。當刻蝕溫度為 150°C 時 (圖 2.2f)，可見石墨的局部形貌中，球狀石墨受到明顯的破壞。因此刻蝕石墨時的溫度不宜太高，超過 100°C 後，石墨的球狀形貌及結構較容易被破壞，因此可以使用 80°C 的溫度進行酸性刻蝕。

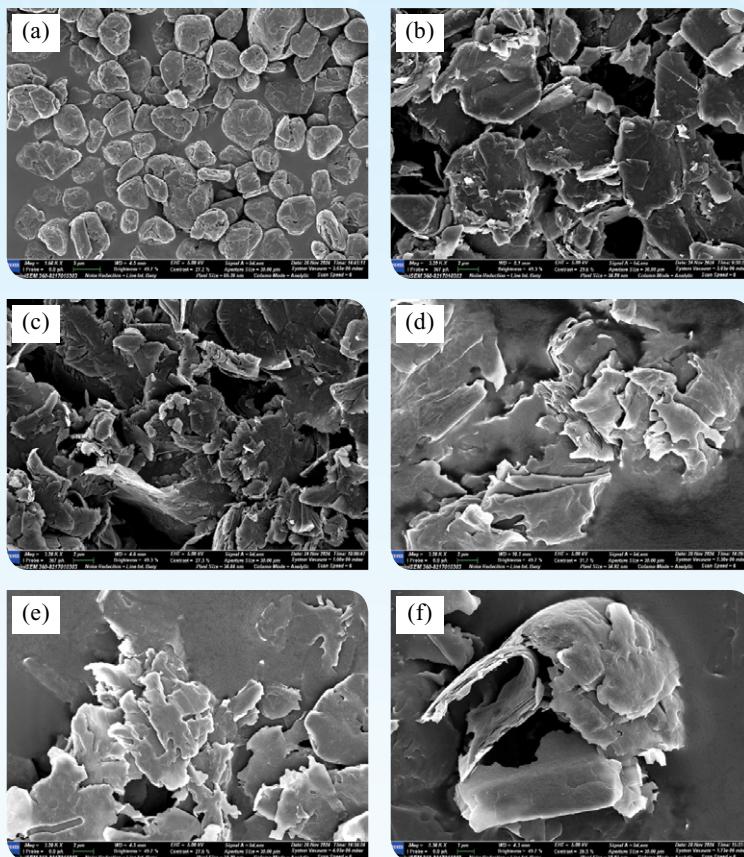


圖 2.2 不同溫度下刻蝕 2 小時後的石墨的表面微觀形貌圖：
(a) 原始樣品；(b) 80°C ；(c) 100°C ；(d) 120°C ；(e, f) 150°C

在 80°C 下刻蝕 6 小時的石墨微觀形貌如圖 2.3a 所示，可看出刻蝕後的石墨樣品為細小球狀顆粒，尺寸約為不超過 200 nm 。同時，將該石墨樣品在濃度為 $0.1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HClO_4 溶液中浸泡 30 小時，浸泡於酸性溶液後的石墨的微觀形貌如圖 2.3b 所示，可看出其微觀形貌與浸泡前並無明顯差異，說明刻蝕後獲得的納米石墨樣品在酸性條件下有著較佳的化學穩定性，有望作為適合在酸性條件下使用的催化劑載體。

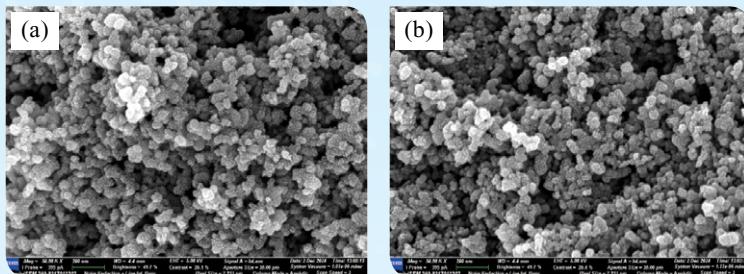


圖 2.3 在 80°C 下刻蝕 6 小時後的石墨的表面微觀形貌圖

2.1.3 小結

對商用的微米級球狀石墨進行酸性刻蝕處理後，分析了刻蝕溫度和刻蝕時間對石墨微觀形貌的影響，可以獲得粒徑少於 200 nm 的納米石墨樣品。同時該石墨樣品在酸性條件下有著良好的化學穩定性，有望作為適合在酸性條件下使用的催化劑載體。

2.2 鉑 / 石墨催化劑的製備與微觀結構表徵

2.2.1 實驗方法

2.2.1.1 鉑/石墨催化劑的製備

以 2.1 章節所製備的石墨為支撐基體，並採用乙二醇相氧化工藝，嵌入納米鉑催化劑後，即可作為用於加快陰極化學反應過程的鉑/石墨燃料電池催化劑。具體流程如下：

1. 秤取適量納米石墨粉，並放入三孔圓底燒瓶中。加入 20 ml 乙二醇溶液，以磁力攪拌至少 30 分鐘；
2. 以六水氯鉑酸 ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 作為鉑元素的來源。以乙二醇為溶劑，配製鉑元素的濃度為 $15 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$ 的鉑乙二醇溶液，然後以逐滴方式將 1.5 ml 的溶液加入步驟 1 的溶液中，以磁力攪拌至少 4 小時；
3. 加入適量氫氧化鈉 (NaOH) 至上述溶液中，使溶液 pH 值超過 13；
4. 攪拌完成後，將裝有反應溶液的三孔圓底燒瓶放入通風櫥內，於恆溫油浴鍋中施加磁力攪拌，反應溫度為 140°C ，時間為 3 小時。同時，使用回流裝置（類似於圖 2.1 所示）以避免反應溶液的蒸發損失。在反應過程中持續通入保護氣體（氮氣）以防金屬納米顆粒被氧化。
5. 反應結束後，靜置燒瓶於空氣中，並使其自然冷卻。用丙酮、去離子水和乙醇，以每分鐘 10000 轉的速度離心清洗反應物表面的分散劑，持續 5 分鐘。此方法可獲得顆粒結構、形貌及組分可控，分佈均勻、密度高的納米複合材料。

2.2.1.2 鉑/石墨催化劑的組分及微觀結構表徵

利用採用電感耦合等離子體光譜 (ICP) 方法測定催化劑產物中的金屬鉑 (Pt) 的含量。同時，採用 X 射線衍射儀 (XRD)、掃描電子顯微鏡 (SEM)、透射電子顯微鏡 (TEM) 等技術對催化劑產物進行微觀結構、組分和顯微形貌分析。其中，XRD 和 SEM 所測定的是催化劑產物原始樣品；TEM 樣品是通過將溶於乙醇中的催化劑產物均勻分散到碳膜上而製備得出。

2.2.2 實驗結果及分析

2.2.2.1 催化劑產物的組分分析

為了製備出不同鉑質量分數的催化劑，本項目研究選取了三種不同添加量 (100 mg, 50 mg, 25 mg) 的納米石墨粉進行鉑/石墨催化劑的製備，催化劑樣本分別標記為 Pt/G-100、Pt/G-50 和 Pt/G-25。圖 2.4 顯示了三種催化劑樣本的 XRD 圖譜，可看出三種產物中主要的相均為鉑和石墨組成，亦成功合成出由納米石墨負載的三種不同的鉑單質催化劑。

採用電感耦合等離子體光譜 (ICP) 方法測定催化劑產物中的金屬鉑 (Pt) 的質量分數，Pt/G-100、Pt/G-50 和 Pt/G-25 催化劑中的鉑含量分別為 22.49 %、36.14 % 和 48.66 %，如表 2.1 所示。本實驗的所有催化劑樣本中的鉑含量均不低於 10 wt.%，此外，降低石墨粉的添加量能提升在鉑/石墨催化劑中，鉑金屬的質量佔比。

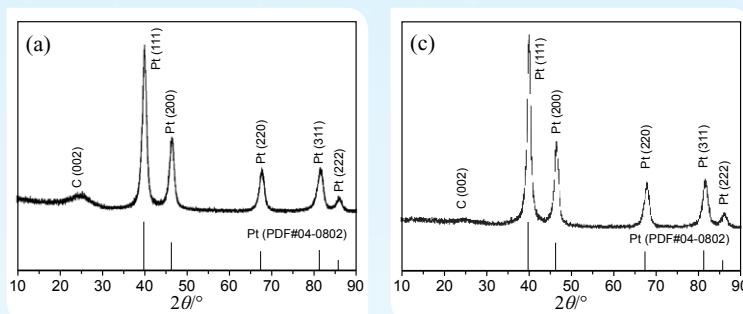


圖 2.4 催化劑產物 (a) Pt/G-100 ; (b) Pt/G-50 ; (c) Pt/G-25 的 XRD 圖譜

| 樣品 | 合成工藝參數 | 石墨添加量 | 鉑 |
|----------|---------------|--------|--------|
| Pt/G-100 | 140 °C - 3 小時 | 100 mg | 22.49% |
| Pt/G-50 | 140 °C - 3 小時 | 50 mg | 36.14% |
| Pt/G-25 | 140 °C - 3 小時 | 25 mg | 48.66% |

表 2.1 不同石墨添加量下催化劑產物中的鉑含量

2.2.2.2 催化劑產物的微觀形貌表徵

採用掃描電子顯微鏡 (SEM) 觀察上述 Pt/G-100、Pt/G-50 和 Pt/G-25 樣本的表面微觀形貌，如圖 2.5 所示。由圖 2.5a 到 2.5c 可看出，三種鉑/石墨催化劑樣本的顆粒都較為均勻細小 (粒徑均不超過 200 nm)，其中微觀形貌無明顯差異。這說明石墨的添加量會影響催化劑中的鉑質量佔比，但不會明顯地影響樣本的微觀形貌。

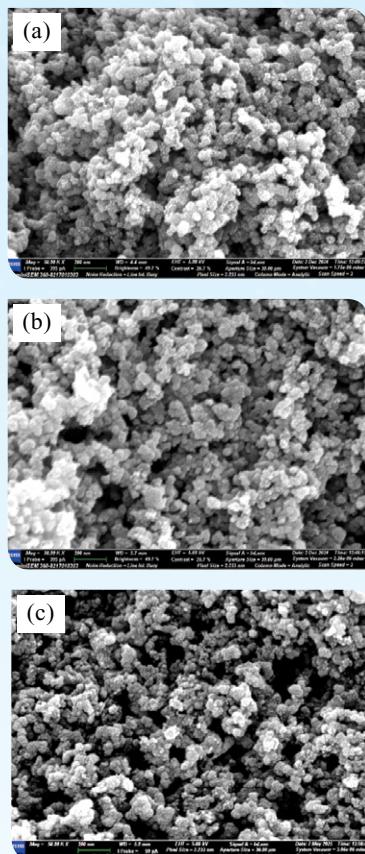


圖 2.5 催化劑產物 (a) Pt/G-100；(b) Pt/G-50；(c) Pt/G-25 的表面掃描形貌圖

採用透射電子顯微鏡 (TEM) 進一步觀察上述樣本的組成和微觀形貌。圖 2.6 – 2.8 分別為 Pt/G-100、Pt/G-50 和 Pt/G-25 三種催化劑材料的透射電子顯微鏡 (TEM) 圖像。可以明顯地觀察出三種材料均含有鉑金屬顆粒 (圖中黑色小點)，且均為納米級尺寸 (不超過 10 nm)，而且鉑金屬顆粒相對均勻地分散在納米石墨載體的表面 (圖中灰色小圓片)，有利於展現良好的催化活性。此外，也可以觀察出納米石墨載體的平行晶格條紋，說明石墨仍保有良好的結晶性。

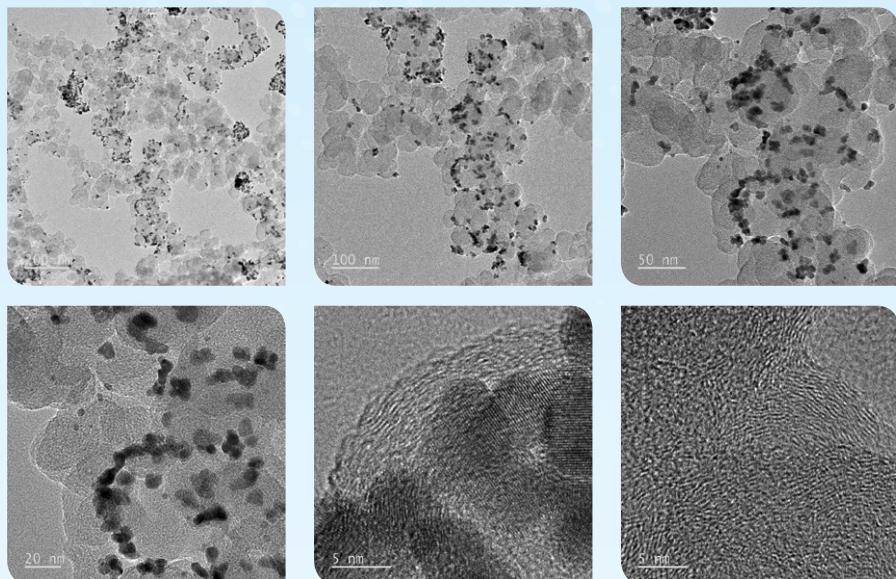


圖 2.6 Pt/G-100 催化劑的 TEM 形貌圖

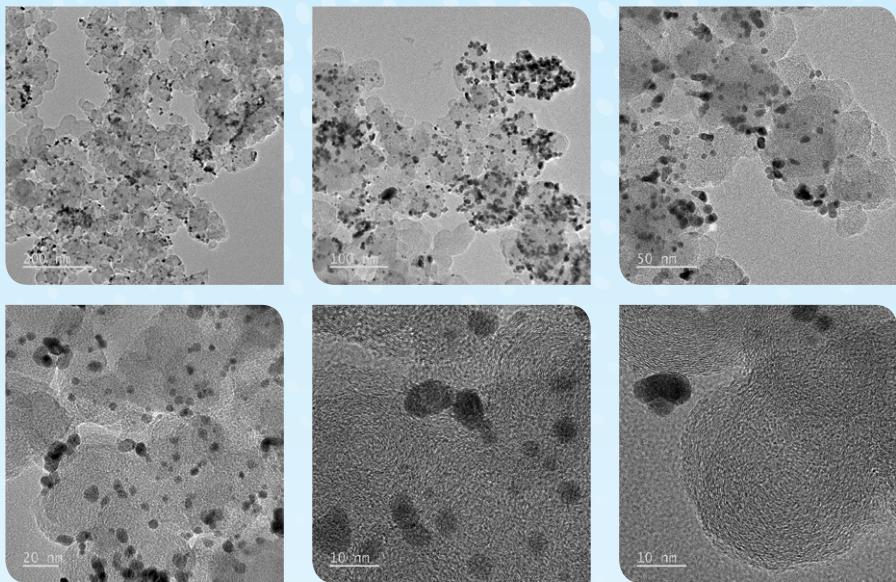


圖 2.7 Pt/G-50 催化劑的 TEM 形貌圖

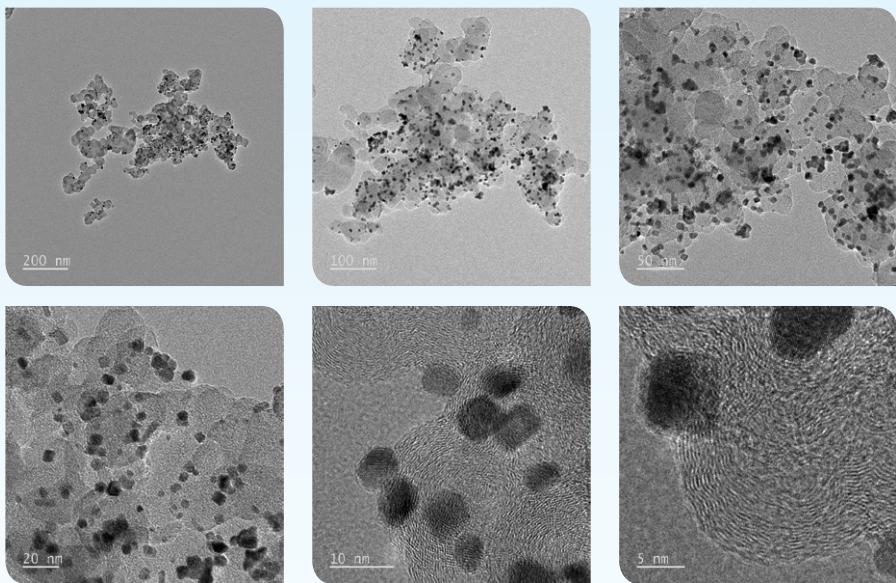


圖 2.8 Pt/G-25 催化劑的 TEM 形貌圖

2.2.2.3 酸性環境下浸蝕30小時後的催化劑產物的微觀形貌表徵

採用掃描電鏡 (SEM) 觀察上述 Pt/G-100 、 Pt/G-50 和 Pt/G-25 三種催化劑樣本在濃度為 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HClO_4 溶液中浸蝕 30 小時後的表面微觀形貌，如圖 2.9a – 2.9c 所示。可看出浸蝕後的催化劑顆粒尺寸和微觀形貌並沒有發生明顯改變，說明該鉑 / 石墨催化劑樣本在酸性環境下亦具有良好的結構和化學穩定性。

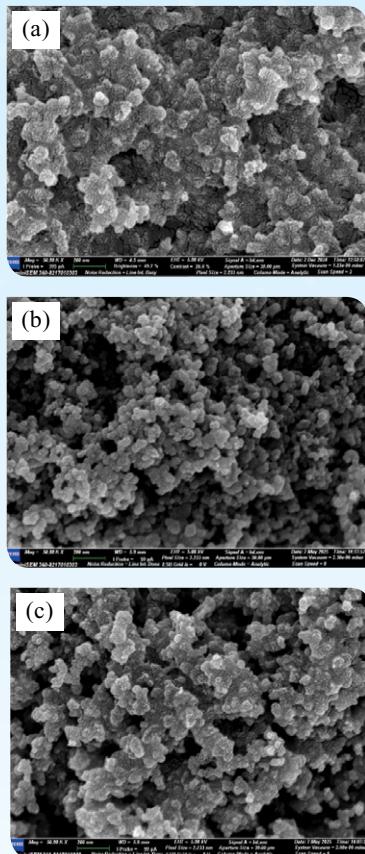


圖 2.9 浸蝕 30 小時後催化劑產物的表面掃描形貌圖：(a) Pt/G-100 ；(b) Pt/G-50 ；(c) Pt/G-25

圖 2.10 - 2.12 分別顯示了上述 Pt/G-100、Pt/G-50 和 Pt/G-25 三種催化劑樣本在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 濃度的 HClO_4 溶液中浸蝕 30 小時後的 TEM 形貌圖。由下圖可以看出，浸蝕後的催化劑顆粒尺寸和微觀形貌並沒有發生明顯改變，顯示出良好的結構和化學穩定性；同時，也可以觀察到納米石墨載體的平行晶格條紋，說明石墨保有良好的結晶性，也顯示製備得到的鉑/石墨催化劑材料在酸性環境下具有良好的耐腐蝕性能。此外，可以觀察到納米級的鉑金屬顆粒相對均勻地分散在納米石墨載體表面，表示上述的三種樣本中，鉑催化劑和納米石墨載體之間有著良好結合力，均展現出良好的力學穩定性。

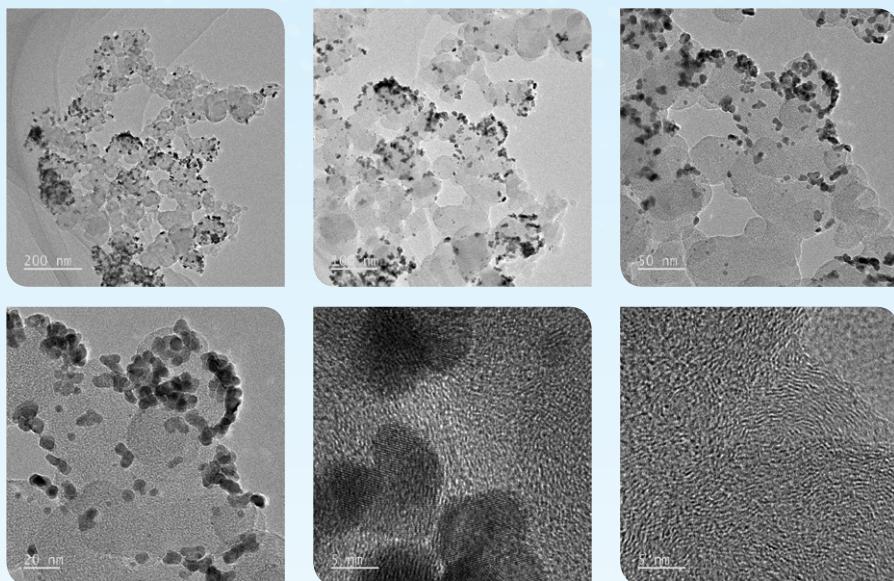


圖 2.10 浸蝕 30 小時後的 Pt/G-100 催化劑的 TEM 形貌圖

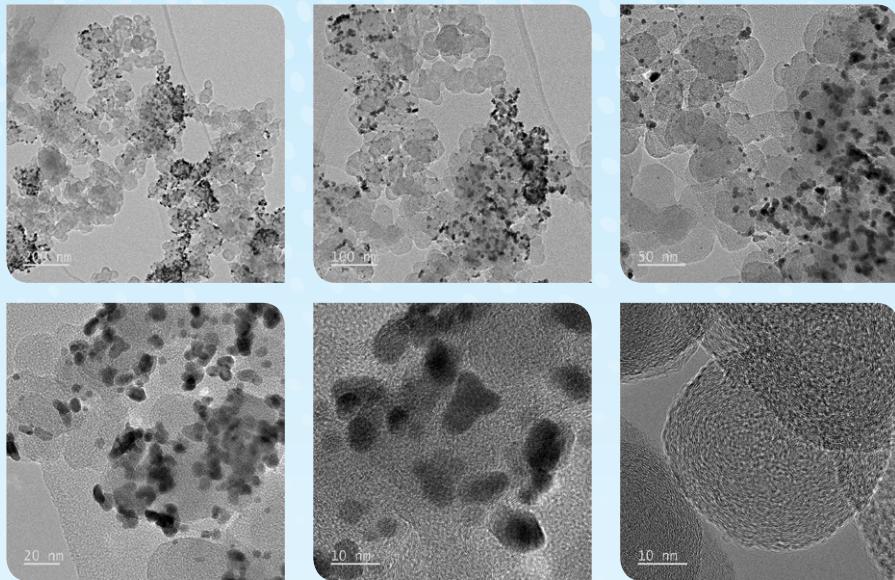


圖2.11 浸蝕30小時後的Pt/G-50催化劑的TEM形貌圖

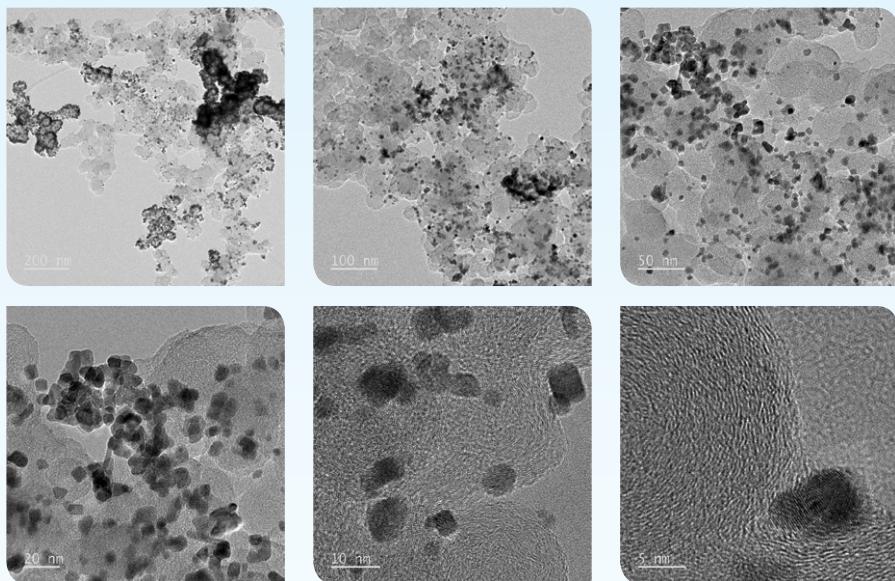


圖2.12 浸蝕30小時後的Pt/G-25催化劑的TEM形貌圖

2.2.3 小結

通過乙二醇相氧化工藝製備出三種不同的鉑/石墨催化劑樣本，即 Pt/G-100 (鉑含量 22.49 wt.%)、Pt/G-50 (鉑 36.14 wt.%) 和 Pt/G-25 (鉑 48.66 wt.%)。SEM 和 TEM 分析說明，三種鉑/石墨催化劑材料的顆粒均勻細小 (粒徑均不超過 200 nm)，能明顯觀察到納米級的鉑金屬顆粒 (尺寸不超過 10 nm) 且相對均勻地分散在納米石墨載體表面，石墨亦保有良好的結晶性。此外，在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 濃度的 HClO_4 溶液中浸蝕 30 小時後，上述三種樣本的顆粒尺寸和微觀形貌沒有明顯改變，顯示在酸性條件下，樣本均具有良好的結構和化學穩定性，亦具有結晶性和耐腐蝕性能。此外，可觀察到鉑金屬顆粒相對均勻地分散在石墨載體的表面，顯示鉑催化劑和石墨載體之間有良好結合力以及力學穩定性。

2.3 鉑 / 石墨催化劑的氧還原反應活性及性能穩定性

2.3.1 實驗方法

2.3.1.1 電催化劑墨水及電極的製備

2.2 章節所述的 2.5 mg 催化劑粉體加入去離子水和異丙醇的混合溶液中，再加入 10 μL 的 5.0 wt.% Nafion 溶液，然後放置冰水浴中並以磁力攪拌 30 分鐘，從而獲得催化劑墨水溶液。之後，在玻碳圓盤電極（直徑為 5 mm）表面滴塗適量墨水（墨水中的鉑載量約為 $24 \mu\text{g}_{\text{Pt}} \cdot \text{cm}^{-2}$ ），然後在紅外燈下烘乾，在玻碳電極的表面成膜後備用，如下圖 2.13 所示。



圖2.13 催化劑墨水在玻碳電極表面成膜圖像

2.3.1.2 電催化劑墨水及電極的製備

結合旋轉圓盤電極 (RDE)，利用三電極電解池對樣本進行電化學性能測試，工作電極採用塗有催化劑塗層的 RDE 玻碳電極圓盤，輔助電極為石墨棒，參照電極為 Ag/AgCl 電極（浸置於飽和 KCl 溶液中），電解液為 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 濃度的 HClO_4 ，並需要提前測試出 Ag/AgCl 參比電極相對於可逆氫電極 (RHE) 的電極電位，本測試中參比電極的電位為 0.273V vs. RHE，測試裝置如圖 2.14 所示。



圖 2.14 催化劑墨水在玻碳電極表面成膜圖像

首先在電解液中通入 30 分鐘的氰氣 (Ar) 以獲得惰性氛圍，然後清潔催化劑電極表面，測試條件為 1.2 到 0.3V vs. RHE，掃描速率為 $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ，並進行 100 次循環。然後，在電解液中通過 CV (Cyclic Voltammogram) 方法測定催化劑的電化學活性比表面積 (ECSA)，測試條件為 1.2 – 0.09 V vs. RHE，掃描速率為 $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ，並進行 5 次循環，期間催化劑電極為靜置狀態。此後，在電解池中預先通入氧氣，持續 30 分鐘，對 RDE 電極表面進行線性極化掃描 (LSV)，測試條件為 1.0 到 0.1 V vs. RHE，掃描速率為 $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ，電極轉速為每分鐘 1600 轉，可初步觀察出氧還原反應發生的初始電位情況。此外，可透過控制不同的電極轉速，測定催化劑電極的線性極化掃描曲線，進而計算得出氧還原反應的得失電子數、動力學電流、及催化劑的質量活性等動力學參數。

2.3.1.3 電催化劑的性能穩定性測試

為了測試出樣本的催化性能穩定性，可以對其進行加速老化測試 (Accelerated degradation test, ADT) 以評估載體的穩定性。在氮氣氛圍下，利用靜態三電極體系，對催化劑電極表面進行CV掃描，測試條件為1.0 – 1.5 V vs. RHE及500 mV · s⁻¹，並分別進行5000或10000次循環。

對加速老化後的催化劑電極表面進行清潔，然後再進行線性極化掃描以測試出催化活性，並與初始電極的性能進行比較及分析，以得出電極表面性能的變化值。

2.3.1.4 電化學反應參數計算

本次計算中涉及的電流密度是通過電流與RDE圓盤電極的表觀面積的比值計算得到。氧還原反應 (ORR) 的極限電流密度 i_L (A · cm⁻²) 可通過Levich公式計算得出：

$$i_L = 0.201 nFD_0^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} C_0^0 \quad (1)$$

其中，n為反應得失電子數，F為法拉第常數 (96500 C · mol⁻¹)， C_0 (1.2 × 10⁻⁶ mol · cm⁻³) 和 D_0 (1.67 × 10⁻⁵ cm² · s⁻¹) 分別為O₂在0.1 mol · L⁻¹濃度的HClO₄溶液中的溶解度和擴散係數， ν 為電解液的運動黏度 (Kinematic viscosity)， w 為電極轉速 (rpm)。

氧還原反應的動力學電流密度 i_k (A · cm⁻²) 可通過Koutecky-Levich公式計算得到：

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_L} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{B\omega^{1/2}} = \frac{1}{i_k} + B^{-1} \omega^{-1/2} \quad (2)$$

$$B = 0.201 nFD_0^{2/3} \nu^{-1/6} C_0^0 \quad (3)$$

通過公式 (1)、(2) 和 (3) 即可以得到 i^{-1}

$W^{1-1/2}$ 的關係曲線，進而計算得到曲線的斜率 B^{-1} 的值，最終計算得到反應的得失電子數 n 。所製備的催化劑電極樣品在一定電極電位下的質量活性 (Mass Activity, MA) 可通過公式計算得到：

$$MA = \frac{i_k}{W_{Pt}} \quad (4)$$

其中， W_{Pt} ($\mu\text{g}_{\text{pt}} \cdot \text{cm}^{-2}$) 為催化劑上的鉑載量。

2.3.2 實驗結果及分析

2.3.2.1 三種鉑/石墨催化劑的氧還原反應活性對比分析

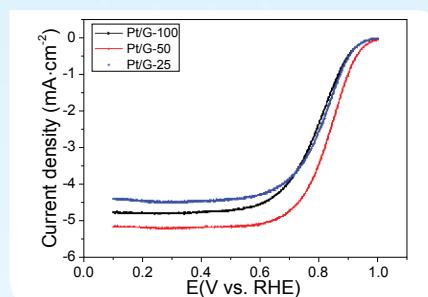


圖2.15 三種催化劑電極的線性極化掃描 (LSV) 曲線

圖2.15為Pt/G-100、Pt/G-50和Pt/G-25三種催化劑電極樣本的線性極化掃描 (LSV) 曲線，可看出Pt/G-50的極限擴散電流 (i_d) 和氧還原反應起始電位均明顯高於Pt/G-100和Pt/G-25，顯示Pt/G-50催化劑樣本比Pt/G-100和Pt/G-25催化劑樣本有著更高的氧還原反應催化活性。

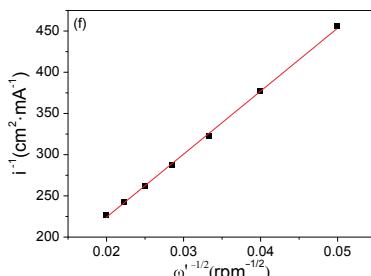
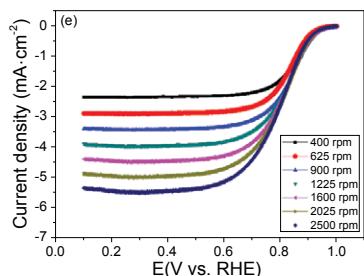
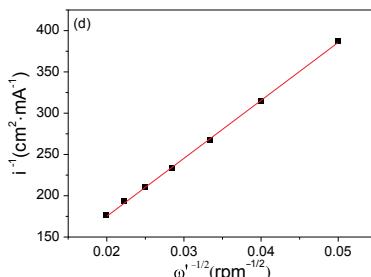
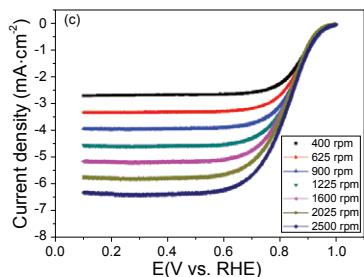
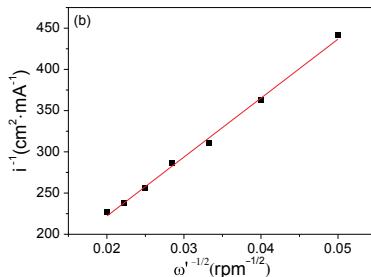
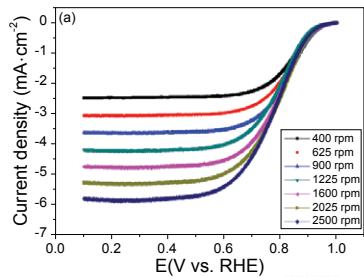


圖 2.16 不同轉速下三種催化劑電極的線性極化掃描 (LSV) 曲線以及 0.7 V 下的電流密度 ($1/i$) 和轉速 ($\omega^{1/2}$) 關係曲線：(a, b) Pt/G-100；(c, d) Pt/G-50；(e, f) Pt/G-25

圖 2.16 分別表示上述三種催化劑電極在不同轉速下的線性極化掃描曲線（圖 2.16a, c, e），並得出了在 0.7 V 電極電位下電流密度 ($1/i$) 與轉速 ($\omega^{1/2}$) 之間的關係曲線（圖 2.16b, d, f）。根據公式 (2) 及 (3) 可以得出氧還原反應的得失電子數 (n)，進而根據公式 (4) 可以計算得到催化劑的動力學電流密度 (i_k) 和質量活性 (MA) 的值，詳見下表 2.2。

| Sample | $\phi_{1/2}$ / V | n | i_d (mA·cm ⁻²) | i_k (mA·cm ⁻²) @0.7V | MA (A·mg _{Pt} ⁻¹) @0.7V |
|----------|------------------|------|------------------------------|------------------------------------|----------------------------------------------|
| Pt/G-100 | 0.797 | 4.04 | 4.809 | 12.800 | 0.541 |
| Pt/G-50 | 0.836 | 4.11 | 5.208 | 28.296 | 1.197 |
| Pt/G-25 | 0.815 | 3.99 | 4.495 | 14.196 | 0.600 |

表2.2 不同催化劑電極的半波電位 ($\phi_{1/2}$)、得失電子數 (n)、極限擴散電流 (i_d) 和在 0.7 V 下的動力學電流 (i_k) 及質量活性 (MA)

由表2.2 可看出，Pt/G-100、Pt/G-50 和 Pt/G-25 電極表面發生氧還原反應的得失電子數均約為 4，可見三種電極表面都能夠直接發生失電子反應，具有良好的催化活性。由表中也可以看出 Pt/G-50 電極的半波電位 $\phi_{1/2}$ 、 i_k 和 MA 的值分別為 0.836 V、28.296 mA·cm⁻² 和 1.197 A·mg_{Pt}⁻¹，高於 Pt/G-100 和 Pt/G-25 樣本；比較 Pt/G-100 和 Pt/G-25，兩者之間的 $\phi_{1/2}$ 、 i_k 和 MA 值則相差不大，這表示 Pt/G-50 電極的氧還原反應活性明顯高於 Pt/G-100 和 Pt/G-25 電極。當在同一單位面積內有相同的鉑載量時，鉑元素在鉑/石墨催化劑顆粒中的質量分數 (f) 越小，則 RDE 電極表面的催化劑層厚度 (l_c) 越大，可能會使界面的氧氣傳遞阻力過大，使濃差過電位增大，進而影響電極的催化反應活性；而 f 值越大，則 l_c 值越小，這或會造成催化活性總面積過小，電化學極化過大，活化過電位增大也進而影響電極的催化反應活性。

因此，由於氧還原反應的陰極過電位（即電極的催化活性）是取決於活化過電位與濃差過電位的兩者協同作用，應設定在鉑/石墨催化劑顆粒中，鉑的質量分數 (f) 在適當範圍之內。另外亦發現 Pt/G-50 (f=36.14%) 電極的氧還原反應活性明顯高於 Pt/G-100 (f= 22.49%) 和 Pt/G-25 (f= 48.66%)。

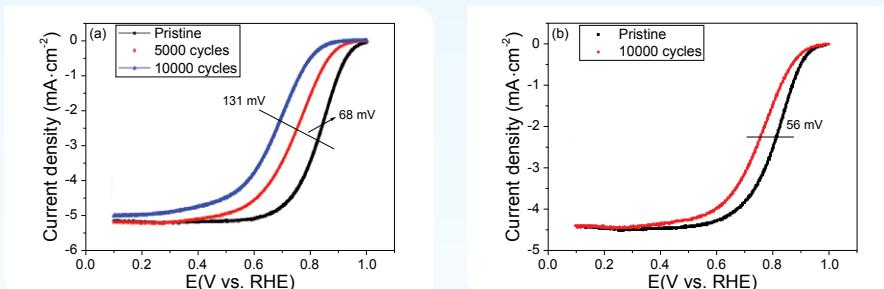


圖2.17 加速老化測試處理前和後的 Pt/G-50 (a) 和 Pt/G-25 (b) 催化劑電極的線性極化掃描 (LSV) 曲線

此外，利用三電極體系對 Pt/G-50 和 Pt/G-25 兩種催化劑進行 CV 掃描，以加速腐蝕催化劑載體，加速老化測試條件為 1.0 到 1.5 V vs. RHE，500 mV·s⁻¹，循環 5000 或 10000 次。圖 2.17a 和 2.17b 分別為測試前後的 Pt/G-50 和 Pt/G-25 催化劑電極的線性極化掃描 (LSV) 曲線。可以看出加速老化處理後的樣本與原始電極的電極極限擴散電流密度 (i_{d}) 相差不大，並以此可得出加速老化處理前後的電極的半波電位值 ($\phi_{1/2}$)，詳見下表 2.3。

| 樣品 | $\phi_{1/2} / \text{V}$ (初始值) | $\phi_{1/2} / \text{V}$ (5000 次循環後) | $\phi_{1/2} / \text{V}$ (10000 次循環後) |
|---------|-------------------------------|----------------------------------------|-----------------------------------------|
| Pt/G-50 | 0.836 | 0.768 | 0.705 |
| Pt/G-25 | 0.815 | / | 0.759 |

表 2.3 加速老化測試前後 Pt/G 催化劑電極的半波電位 ($\phi_{1/2}$)

由表 2.3 可看出，Pt/G-50 電極的半波電位 $\phi_{1/2}$ 為 0.836 V，經過分別 5000 及 10000 次循環後，其半波電位降至 0.768 V 及 0.705 V，降幅約為 68 mV 及 131 mV。此外，Pt/G-25 電極的半波電位為 0.815 V，經過 10000 次循環後，其半波電位降至 0.759 V，降幅約為 56 mV。

上述結果顯示，Pt/G-50 比 Pt/G-25 電極的初始半波電位及氧還原反應活性更高，但經過加速老化後，Pt/G-50 的半波電位有更大的降幅，說明 Pt/G-25 電極的性能相對更穩定。由於同一單位面積下有相同鉑載量時，Pt/G-50 電極的催化劑層會更厚，石墨載體含量更高，因此加速老化測試後的 Pt/G-50 電極催化活性會有更大的下降幅度。同時，Pt/G-25 電極在 10000 次循環後的半波電位值有較少降幅，故具有相對穩定的性能。

2.3.2.2 酸性環境下浸蝕30小時後鉑/石墨催化劑的氧還原反應活性及穩定性分析

圖2.18a為Pt/G-25電極在 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HClO_4 溶液中浸蝕30小時前後的線性極化掃描 (LSV) 曲線，可見催化劑電極在浸蝕前和浸蝕後的線性極化掃描曲線基本重合，表示其氧還原反應活性變化不大，故此酸性浸蝕不會影響催化劑的催化性能，具有良好的化學和電化學穩定性。圖2.18b為酸性浸蝕過程中催化劑電極的開路電位隨時間變化的曲線，可看出催化劑電極的開路電位 (E_{oc}) 從初始的1.009 V降到30小時後的0.972 V，開路電位的變化不大，只降低了約3.67%，這顯示鉑/石墨催化劑電極表面在酸性浸蝕30小時的過程中，具有良好的化學和電化學穩定性。

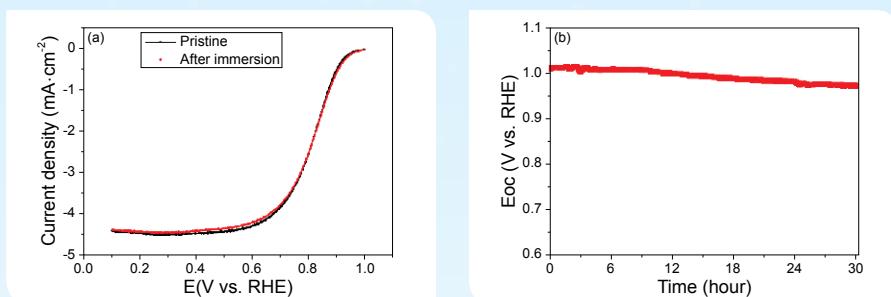


圖2.18 Pt/G-25電極在 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HClO_4 溶液中浸蝕30小時前後的
(a) LSV曲線以及(b) 浸蝕過程中電極開路電位隨時間的變化曲線

2.3.3 小結

使用三電極電解池及RDE裝置測試了Pt/G-100、Pt/G-50和Pt/G-25三種催化劑電極樣本的氧還原反應活性，並進行了加速老化 (ADT) 測試，通過不同轉速下的線性極化掃描 (LSV) 曲線計算了氧還原反應的半波電位 $\phi_{1/2}$ 、得失電子數n、動力學電流密度 i_{k} 和質量活性MA的值，顯示三種催化劑電極表面都具有良好的催化活性，而且Pt/G-50電極的氧還原反應活性明顯高於Pt/G-100和Pt/G-25。加速老化測試結果也表示，

Pt/G-50電極相比，Pt/G-25電極有更佳的性能穩定性，此外，酸性浸蝕30小時前後的鉑/石墨催化劑電極的線性極化掃描曲線基本重合，同時催化劑電極表面的開路電位 (E_{oc}) 相對穩定，顯示酸性浸蝕處理不會影響催化劑的催化性能，同時此鉑/石墨催化劑電極具有良好的化學和電化學穩定性。

2.4 膜電極的製備及氫燃料電池性能表徵

2.4.1 實驗方法

2.4.1.1 膜電極的製備及氫燃料電池的組裝

以章節 2.3.1.1 的方法，將 Pt/G-50 或 Pt/G-25 鉑 / 石墨樣本製成陰極催化劑墨水，墨水中離聚物與催化劑碳載體的質量比 (I : C) 為 $0.8:1$ 。採用噴塗工藝，將水噴塗在燃料電池質子交換膜的表面，形成陰極催化層。選取商用的質子交換膜，品牌為 Gore，厚度為 $8\mu\text{m}$ ，噴塗完成後的膜面積為 $5\text{cm} \times 5\text{cm}$ 。此後，在質子交換膜的另一面噴塗商用的 Pt/C60 作為陽極催化劑，陽極的鉑載量為 $0.12\text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ ，從而得到催化劑塗層膜 (Catalyst Coated Membrane, CCM)。之後，在催化劑塗層膜兩側加入商用的多孔碳紙或碳布作為氣體擴散層，品牌為科德寶，型號為 H24CX483，厚度為 $250\mu\text{m}$ ，採用點膠方式貼合擴散層，使之加工成氫燃料電池膜電極。然後在膜電極兩側加上流場板等附件，並組裝成氫燃料電池，圖 2.19 為組裝後的膜電極和氫燃料電池的實物圖。

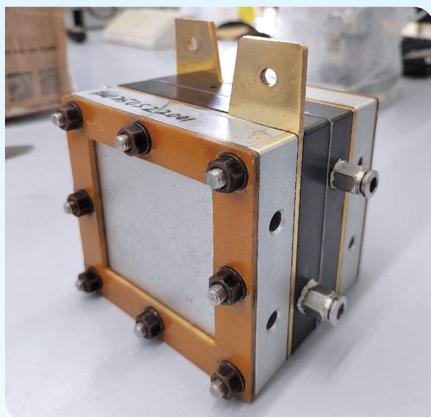
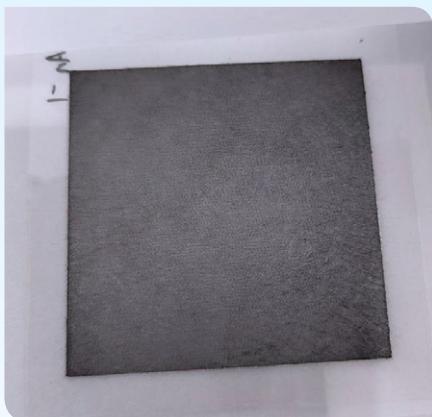


圖 2.19 膜電極和氫燃料電池的實物圖

由於目前商用的鉑/碳作為陰極催化劑的鉑載量一般為 $0.4\text{--}0.5\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ ，因此本實驗先採用 Pt/G-50 或 Pt/G-25 催化劑樣品製備了膜電極，當選用 Pt/G-50 (鉑 36.14 wt.%) 時，陰極催化劑的鉑載量為約 $0.48\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ ，陰極催化劑層膜厚約為 $40\text{ }\mu\text{m}$ 。由於考慮到界面氧氣傳質阻力因素，目前陰極催化劑層膜的厚度一般不應超過 $20\text{ }\mu\text{m}$ ，從而提升氫燃料電池的功率密度，因此後續實驗

再對 Pt/G-50 催化劑製得的膜電極樣本進行單電池性能測試。此外，選用 Pt/G-25 (鉑 48.66 wt.%) 時，陰極催化劑的鉑載量為約 $0.4\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ ，陰極催化劑層膜厚約為 $15\text{ }\mu\text{m}$ 。由於其厚度低於 $20\text{ }\mu\text{m}$ ，符合目前主流的應用條件，因此後續實驗只對以 Pt/G-25 催化劑製得的膜電極樣品及氫燃料電池進行功率密度和產品耐久性等測試。

2.4.1.2 氢燃料電池的功率密度和耐久性測試

Pt/G-25 鉑/石墨陰極催化劑加工得到膜電極組件，並組裝作氫燃料電池後，對其進行功率和耐久性測試。參照國標《GB/T 20042.5-2009 質子交換膜燃料電池第五部分》的膜電極測試方法，進行功率測試（單電池極化曲線測試及電化學活性面積測試）；同時，參照美國能源部《Fuel Cell Technical Team Roadmap》的燃料電池性能測試方法，進行催化劑載體耐久性測試，採用 Rigor 燃料電池測試台，圖 2.20 為氫燃料電池樣本的現場測試圖。



圖 2.20 氢燃料電池性能的現場測試圖片

氫燃料電池的測試如下：

- (1) 極化曲線測試：當電池溫度為 70 °C 時，陰極及陽極測試濕度均為 80% RH；當電池溫度為 75 °C 時，陰極及陽極測試濕度均為 90% RH。氫氣和空氣的計量比為 1.5 : 2.5，出口背壓為 0.1 MPa。在規定的電池操作條件下，採取恆定電流方式，並記錄相應的電壓值，然後繪製出極化曲線。
- (2) 電化學活性面積測試：按照國標要求，電池溫度為 75 °C，氫氣 (H_2) 為恆流量 10 sccm，氮氣 (N_2) 為恆流量 10 sccm，出口背壓為 0 MPa，陰極及陽極測試濕度均為 100% RH，採用的 CV 掃描電位範圍為 1.2–0.05 V vs. RHE，掃描速率為 $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 。鉑催化劑的電化學活性比表面積 (ECSA) 可通過電極表面氫吸附面積的電荷量 (Q_H , C) 計算求得，計算公式如下：

$$(3) \quad ECSA_{Pt} (m^2 \cdot g_{Pt}^{-1}) = \left[\frac{Q_H}{AW_{Pt}Q_{H-Pt}} \right] \times 10^6 \quad (5)$$

- (4) 其中， Q_{H-Pt} 為光滑的鉑電極表面氫吸附面積的電荷量 ($2.10 \text{ C} \cdot \text{m}^{-2}$)，A 為 RDE 電極的幾何表面面積 (0.19625 cm^2)。
- (5) 催化劑載體耐久性測試：當電池溫度為 70 °C，氫氣 (H_2) 為恆流量 200 sccm，氮氣 (N_2) 為恆流量 200 sccm，出口背壓為 0 MPa 和陰極及陽極測試濕度均為 100% RH 時，在 1.0 到 1.5 V vs. RHE 的電位範圍下，對燃料電池膜電極陰極催化劑進行 CV 循環掃描，以加速催化劑載體的腐蝕過程。掃描速率為 $500 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ，循環次數分別為 0、500、1000 和 1500 次；然後對電池進行極化曲線和電化學活性面積測試。
- (6) 膜電極在酸性環境下運行的性能穩定性測試：當氫燃料電池在 0.6 V 下恆定運作時，膜電極的陰極一側會出現氫離子 (H^+) 的吸附，此時鉑/石墨陰極催化劑會長期處於酸性環境中，因此通過測試膜電極在恆電壓 0.6V 下（在酸性環境下）運行時的性能，同時也可以觀察出鉑/石墨陰極催化劑性能穩定性。期間電池溫度為 70 °C，陰極及陽極的測試濕度均為 80% RH，氫氣和空氣的計量比為 1.5 : 2.5，出口背壓為 0.1 MPa，測定電池電壓為 0.6 V 時電池的電流密度隨時間的變化曲線，測試時間為 30 小時。

2.4.2 實驗結果及分析

2.4.2.1 氢燃料電池的功率密度分析

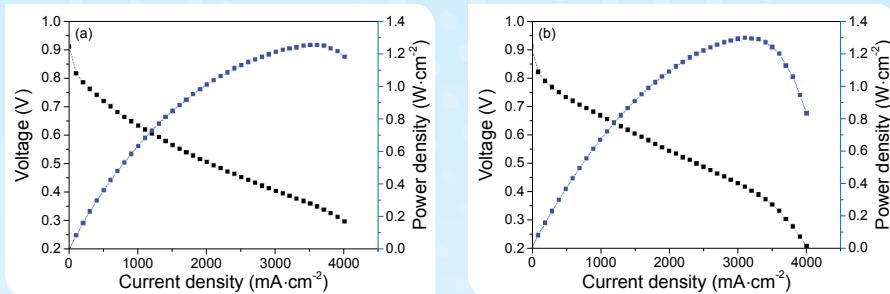


圖 2.21 不同電池溫度下單電池的極化曲線和功率密度曲線：(a) 70 °C；(b) 75 °C

參照國標《GB/T 20042.5-2009》對氫燃料電池樣品進行了單電池極化曲線測試，同時計算了不同電流密度下對應的功率密度值。圖 2.21a 和 2.21b 分別是運作溫度為 70 °C 和 75 °C 時的單電池極化曲線，以及功率密度曲線。可見當電池溫度為 70 °C 和 75 °C 時，單電池的最大功率密度分別約為 1.253 和 1.296 W · cm⁻²。上述結果顯示適當地升高電池運作溫度有利於提升電壓和功率密度。不過當電池溫度過高時，可能會使質子交換膜難以保持穩定的結構，進而破壞其運作效能。對於本次研究的質子交換膜來說，其運作溫度不應超過 80 °C。

2.4.2.2 氢燃料電池的耐久性分析

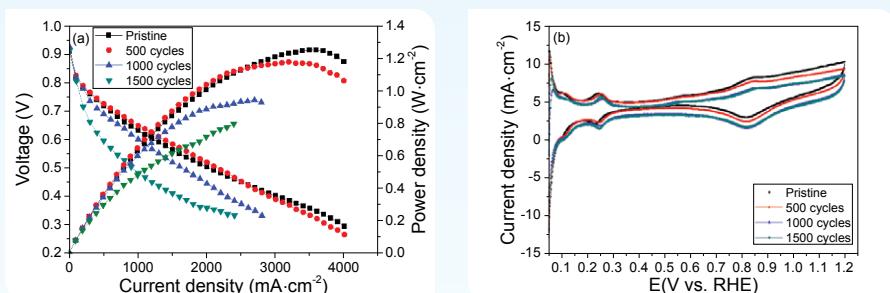


圖 2.22 加速老化測試後 (a) 單電池極化曲線和功率密度曲線，
和 (b) 用於膜電極陰極催化劑的電化學活性比表面積測試 CV 曲線

| 老化循環次數 | 功率密度峰值 (W · cm ⁻²) | 鉑質量活性 (W · mg _{Pt} ⁻¹) | 電池電壓(V) @1500 mA · cm ⁻² | ECSA值 (m ² · g _{Pt} ⁻¹) |
|--------|-----------------------------------|------------------------------------------------|----------------------------------------|------------------------------------------------------------|
| 0 | 1.253 | 3.132 | 0.564 | 16.30 |
| 500 | 1.180 | 2.950 | 0.584 | 16.41 |
| 100 | 0.945 | 2.362 | 0.520 | 14.18 |
| 1500 | / | / | 0.411 | 13.70 |

表2.4 加速老化測試 (ADT) 後燃料電池的功率密度及電化學活性比表面積 (ECSA) 值

參照《Fuel Cell Technical Team Roadmap》中的燃料電池性能測試方法，評估氫燃料電池中催化劑樣品的耐久性。圖2.22a為不同循環次數下加速老化測試後的單電池極化曲線和功率密度曲線，可得出當循環次數分別為0、500和1000次時，單電池的最大功率密度為1.253，1.180和0.945 W · cm⁻²，同時計算得到單位質量下，鉑的最大功率密度分別為3.132，2.950和2.362 W · mg_{Pt}⁻¹，如表2.4所示。與初始狀態相比，500和1000循環後的最大功率密度分別下降約5.83%和24.6%。上述結果顯示，電池的最大功率密度在500次循環後的變化不大，但超過1000次循環後，電池的功率密度明顯下跌。如表2.4所示，當循環次數分別為0、500、1000和1500次時，單電池在1500 mA · cm⁻²的電流密度時的電池電壓為0.564，0.584，0.520和0.411 V。

同時，圖2.22顯示了經過不同的加速老化測試後，用於膜電極陰極催化劑的化學活性比表面積 (ECSA) 測試的CV曲線。根據公式(5)可以計算得出，如表2.4所示，當進行0、500、1000及1500次循環時，膜電極陰極催化劑的化學活性比表面積分別為16.30，16.41，14.18和13.70 m² · g_{Pt}⁻¹。這表示經過500次循環後，膜電極陰極催化劑的化學活性比表面積和電池電壓比初始時略有增加，但經過1000和1500次循環後，則分別下降了約13.0%和16.0%，於1500 mA · cm⁻²電流密度下的電池電壓則分別下降約44mV和53mV。因此Pt/G-25陰極催化劑的使用壽命可超過500次循環，但超過1000次循環後，化學活性比表面積和電池電壓則有明顯的下降。由此可見，以Pt/G-25製成的單電池樣品在500次循環加速老化測試後，其化學活性比表面積、電池電壓和功率密度均相對保持穩定。

此外由圖2.22a可看出，經過500次循環後的單電池在低電流密度($< 2500 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)下運作時，電池電壓比起初略有提升，而在高電流密度($> 2500 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)下運作時則有所下降。可能由於在500次加速老化後，催化劑石墨載體被腐蝕的同時也使更多鉑催化劑顆粒直接接觸反應氣體，進而提升鉑催化劑的電化學活性比表面積並降低電極的極化(即減少電極的活化過電位)，影響了電極的催化活性，使單電池在低電流密度之下增加了工作電壓。而當電池在高電流密度下運作時，電極的催化活性受到傳質極化(即濃差過電位)的影響，此時已腐蝕的陰極催化劑石墨載體或會增加氧氣的傳質阻力，最終導致電壓出現明顯的下降。

2.4.2.3 氢燃料電池膜電極在酸性條件下運作的性能穩定性分析

由於氫燃料電池在恆定電壓下運作時，膜電極的陰極一側會出現氫離子(H^+)的持續吸附，此時鉑/石墨陰極催化劑就會處於酸性環境中，因此通過測試膜電極在恆電壓0.6V及酸性環境下運作的性能穩定性，也可以測得鉑/石墨陰極催化劑樣本的穩定性。圖2.23顯示了電壓為0.6 V時，單電池樣本的電流密度隨時間變化的曲線，測試時間持續30小時。由下圖2.23可看出，單電池的電流密度從初時的 $1308 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 下降至30小時後的 $1263 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ，下降幅度僅約為3.4%且其變化不大，因此可見本研究中的Pt/G-25膜電極樣品可在酸性條件下穩定運作至少30小時。

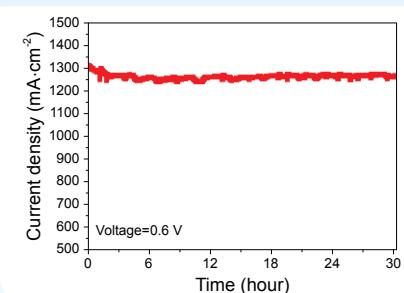


圖2.23 在恆電壓0.6 V下，單電池的電流密度隨時間變化的曲線

2.4.3 小結

本研究將自製的鉑/石墨陰極催化劑加工成膜電極組件，並測試了氫燃料電池的功率和耐久性。參照國標《GB/T 20042.5-2009 質子交換膜燃料電池測試方法》進行了功率測試（單電池極化曲線及電化學活性面積測試）；同時，參照《Fuel Cell Technical Team Roadmap》燃料電池性能測試方法進行了催化劑載體耐久性測試，在經過500次循環後，發現膜電極陰極催化劑的最大功率密度略有下跌、而電化學活性比表面積和電池電壓均略有增加，但超過1000次循環後，最大功率密度、電化學活性比表面積值和電池電壓則有較為明顯的下降。可見膜電極及單電池樣品在測試500次循環後的電化學活性比表面積、電池電壓和功率密度值均相對保持穩定，因此本次研究的Pt/G-25陰極催化劑樣品的使用壽命能超過500次循環。此外，當燃料電池在0.6 V恆電壓及酸性條件下運行30小時期間，電池電流密度的變化不大，可保持穩定運作至少30小時。

2.5 結論

通過完成納米石墨載體的製備及分析表徵、鉑/石墨催化劑製備、表徵及性能分析和膜電極的組裝及燃料電池性能測試的實驗內容，製作出具有良好催化活性和穩定性能的鉑/石墨催化劑，並將鉑/石墨陰極催化劑樣品加工成膜電極組件，並安裝到氫燃料單電池中，分析了功率密度和耐久性，以及膜電極在酸性條件下的性能穩定性。基於上述測試，本次研究所製備的膜電極燃料電池具備可實用化的耐久性和適應性。

3

膜電極製備及氫燃料 電池包組裝測試

3.1 技術簡介

在燃料電池的組件中，催化劑是用於質子交換膜燃料電池中，進行氧化還原反應時不可或缺的一環。傳統燃料電池中常用的催化劑為鉑催化劑。鉑具有優異的催化活性和化學穩定性，但是鉑的高成本和稀缺性成為了限制其大規模商業化應用的主要因素。

因此，單獨的鉑催化劑無法滿足下一代產品提升催化活性和降低生產成本的需求。為降低鉑的用量，部分研究者開發了鉑基合金，如鉑-鈷 (Pt-Co) 合金、鉑-鎳 (Pt-Ni) 合金等，這些合金催化劑在保持高催化活性的同時，降低了鉑的使用量。目前在燃料電池生產過程中所使用的質子交換膜催化劑大多為鉑基催化劑。然而這種催化劑仍然面臨著鉑顆粒溶解後重新聚集以及受一氧化碳 (CO) 影響造成的催化劑活性下降甚至失去活性。這會降低催化劑的使用壽命，增加燃料電池的維護成本。

綜上所述，本項目的目標是開發一種催化活性高、化學穩定性和耐久性好、成本較低的燃料電池用催化劑。

本章節中，將通過燃料電池測試所研發的催化劑的性能及其在燃料電池中的運行表現。

3.2 電池測試治具

3.2.1 電池治具型號及參數

本實驗採用單電池治具型號是A-FCSS02，參數如下表3.1所示。

| 治具類型 | 反應物 | 工作溫度 | 加熱功率 | 端板材料 | 集電器 / 墊片材料 | 流場板 |
|-------|------------------------------------|--------------|-----------|------|---------------------|-----------------------|
| PEMFC | H ₂ 、O ₂ 、空氣 | +10°C 至 90°C | 220V，100W | 氧化鋁 | 鍍金銅 / 聚醯亞胺膜 矽膠膠帶 | 陽極 - 石墨板； 陰極 - 石墨板 |

表3.1 A-FCSS02 單電池治具參數

3.2.2 電池治具零部件列表

| 名稱 | 數量 | 單位 | 規格與說明 |
|-----------------------------------------|----|----|-------------------------------------------------------------|
| 氣密墊片 Sub-gasket | 2 | 片 | 材質：鐵氟龍玻纖布 尺寸：150 μm |
| | 2 | 片 | 材質：鐵氟龍玻纖布 尺寸：250 μm |
| | 2 | 片 | 材質：FEP 尺寸：100 μm |
| 七層膜電極 7-layer Electrolyte | 1 | 片 | 陽極氣體擴散層 + 五層膜電極 (邊框 + 催化劑塗層膜 + 邊框) + 陰極氣體擴散層 |
| 氣密墊片切割範本 Sub-gasket Template | 1 | 片 | 材質：壓克力 |
| 邊框切割範本 Border Template | 1 | 片 | 材質：壓克力 |
| 石墨板／流道板 Graphite Flow Field Plate | 2 | 片 | 材質：高性能密封石墨流道板 |
| 集流板／導電板 Current Collector | 2 | 片 | 材質：鍍金銅集流板 |
| 端板 End plate | 2 | 塊 | 材質：氧化鋁 含 8 根螺栓墊片組 (M6x65mm) 4 組卡套接頭 |
| 加熱棒 Heating Rod | 1 | 份 | 加熱功率：220V，100W |
| PFA管 PFA tube | 2 | 份 | OD 5.0mm x ID 3.0mm x 15cm OD 3.175mm x ID 1.58mm x 15cm |
| O形圈 O-ring | 1 | 份 | OD 8.03mm x ID 4.47mm x W 1.78mm x 10 |

表3.2 電池治具零部件列表

3.2.3 電極材料

3.2.3.1 電極催化劑

採用本研究所開發的高性能鉑載量 Pt/G-100，Pt/G-50 及 Pt/G-25 催化劑作為測試材料。測試材料樣本如下圖 3.1 所示。



圖 3.1 高性能鉑載量催化劑材料

3.2.3.2 配置漿料

本次測試使用自主研發的漿料配方，通過採用高壓薄膜分散技術，使漿料得到有效穩定的粒徑、黏度、固含量等參數。



圖 3.2 漿料配置

3.2.4 電極製備

採用狹縫塗佈方式進行催化劑塗層膜 (Catalyst Coated Membrane, CCM) 塗佈 (如圖3.3)，該塗佈技術在載量控制和厚度控制方面具有良好的表現，可製備出平整均勻的膜電極。

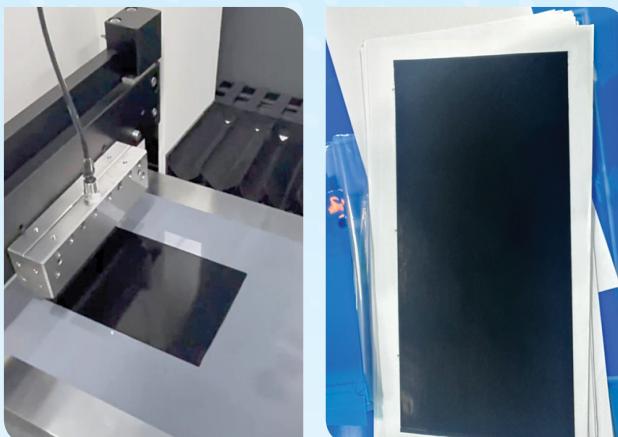


圖3.3 電極製備

3.2.5 電極製備

採用狹縫塗佈方式進行催化劑塗層膜 (Catalyst Coated Membrane, CCM) 塗佈 (如圖3.3)，該塗佈技術在載量控制和厚度控制方面具有良好的表現，可製備出平整均勻的膜電極。



圖3.4 測試用膜電極

3.2.6 雙極板設計加工

參考膜電極的尺寸，並自行設計出雙極板（如圖3.5）。雙極板採用石墨材質，其板型和流道均為標準設計，因此在氣體分配以及熱管理方面有著優異表現。



圖3.5 石墨雙極板

3.2.7 電堆組裝

為了達致輕量化要求，電堆端板採用鋁合金陽極氧化工藝，絕緣板採用四氟材質，極流板採用銅材質。下圖3.6為製備電堆時的實驗室場景。



圖3.6 電堆製備

組裝時，把7片雙極板及6片膜電極交錯放置成一疊，再於外側依序再放上集流板、絕緣板、及端板，兩側各一片。堆放各個部件後，用壓緊機壓緊電堆，然後安裝螺栓進行緊定。組裝過程如下圖3.7a-e所示。



圖3.7a-e 電堆組裝流程

3.2.8 陰極供氣及熱管理系統組裝

電堆的熱管理系統採用高速可調控風扇系統，通過帶動氣流流動，有效同步實現為陰極側供氣和對整體電堆進行散熱，如圖3.8。



圖3.8 電堆熱管理裝置

3.3 電堆輸出功率檢測

3.3.1 測試設備

電堆輸出功率的測試設備為美國 Scribner 氢燃料電池測試系統 (如圖 3.9)。



圖3.9 電堆功率測試設備

電堆的連接設置如下圖3.10所示。

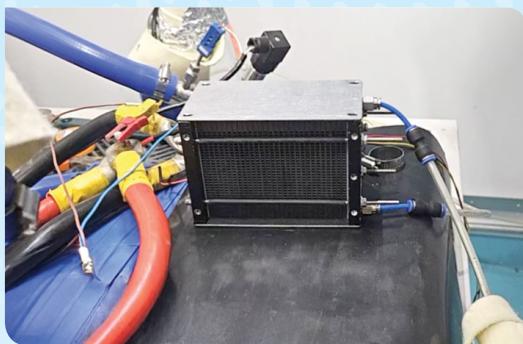


圖 3.10 電堆功率測試設備連接設置

3.4 試驗結果

本次試驗中一共測試了兩種電堆，包括膜電極有效活性面積為 $4.2\text{cm} \times 6.5\text{cm}$ 的電堆，以及膜電極有效活性面積為 $3.5\text{cm} \times 7\text{cm}$ 的電堆。以上兩種電堆的輸出功率性能如下表 3.3 和表 3.4 所示。

| 電流 (A) | 電壓 (Ω) | 每平方厘米功率 ($\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$) | 單片功率 (W) | 電堆功率 (W) |
|-----------|--------------------|------------------------------------------------|-------------|-------------|
| 0 | 0.971 | 0 | 0 | 0 |
| 0.05 | 0.825 | 0.04125 | 1.126125 | 6.75675 |
| 0.1 | 0.81 | 0.081 | 2.2113 | 13.2678 |
| 0.2 | 0.786 | 0.1572 | 4.29156 | 25.74936 |
| 0.3 | 0.772 | 0.2316 | 6.32268 | 37.93608 |
| 0.4 | 0.749 | 0.2996 | 8.17908 | 49.07448 |
| 0.5 | 0.732 | 0.366 | 9.9918 | 59.9508 |
| 0.6 | 0.711 | 0.4266 | 11.64618 | 69.87708 |
| 0.7 | 0.69 | 0.483 | 13.1859 | 79.1154 |
| 0.8 | 0.671 | 0.5368 | 14.65464 | 87.92784 |
| 0.9 | 0.648 | 0.5832 | 15.92136 | 95.52816 |

表 3.3 有效活性面積為 $4.2\text{cm} \times 6.5\text{cm}$ 電堆的輸出功率

| 電流 (A) | 電壓 (Ω) | 每平方厘米功率 (W · cm ⁻²) | 單片功率 (W) | 電堆功率 (W) |
|-----------|-----------|------------------------------------|-------------|-------------|
| 0 | 0.968 | 0 | 0 | 0 |
| 0.05 | 0.821 | 0.04105 | 1.005725 | 6.03435 |
| 0.1 | 0.806 | 0.0806 | 1.9747 | 11.8482 |
| 0.2 | 0.781 | 0.1562 | 3.8269 | 22.9614 |
| 0.3 | 0.767 | 0.2301 | 5.63745 | 33.8247 |
| 0.4 | 0.743 | 0.2972 | 7.2814 | 43.6884 |
| 0.5 | 0.726 | 0.363 | 8.8935 | 53.361 |
| 0.6 | 0.706 | 0.4236 | 10.3782 | 62.2692 |
| 0.7 | 0.684 | 0.4788 | 11.7306 | 70.3836 |
| 0.8 | 0.665 | 0.532 | 13.034 | 78.204 |
| 0.9 | 0.641 | 0.5769 | 14.13405 | 84.8043 |

表3.4 有效活性面積為3.5cm × 7cm電堆的輸出功率

通過測試得出本項目研發的高性能催化劑在燃料電池中能夠提供充足的輸出功率，具備實用化的潛力。

4

總結

在當前全球尋求能源轉型及可持續發展的背景下，氫燃料電池技術被視為一種相當具潛力的清潔能源解決方案。氫燃料電池技術的優勢在於能夠提供高效能、零排放的電力，從而可減少對化石燃料的依賴。催化劑是燃料電池的運作中不可或缺的關鍵材料，它能加快氫氣和氧氣的反應速度，提高電池的發電效率。可是，傳統的燃料電池催化劑的原材料主要依賴於鉑等貴金屬，雖然具有優異的催化性能，但因其高昂的材料成本，此材料大幅限制了燃料電池的商業化進程，並難以進一步推動氫能源應用的普及化。此外，傳統催化劑在經過長時間運行後，容易出現鉑顆粒溶解再團聚而導致性能衰退等問題，化學穩定性和耐久性均有待改善。有見及此，提高燃料電池的性能並同時降低成本的研究便成為當前技術開發的重點。設計出更高催化活性、更佳穩定性、更低成本的新型催化劑材料成為了業界亟待解決的問題。

為了應對此挑戰，我們開發了一種可應用於聚合物電解質燃料電池的新型鉑/石墨催化劑材料，可提升其性能並具有比低於傳統催化劑的成本。首先，通過酸性刻蝕方法製備石墨基體，接著利用乙二醇氧化工藝將納米鉑催化劑嵌入石墨基體中。這種嵌入技術不僅提高了催化劑的分散程度和穩定性，還能顯著加快陰極的氧還原過程，從而提升了燃料電池的整體效率。此材料和製備技術可以提高催化活性、化學穩定性和耐久性，同時有效降低生產成本，為氫燃料電池的廣泛應用提供了更多可能性。

為了確定材料的質量，我們採用了電感耦合等離子體光譜 (ICP) 來測定鉑元素的含量，並使用X射線衍射儀 (XRD)、掃描電子顯微鏡 (SEM)、透射電子顯微鏡 (TEM) 等技術對材料的微觀結構、組分和顯微形貌進行詳細分析。亦進行了加速老化測試以得悉催化劑材料的耐久度。為了測得材料的性能，我們亦製備了電極材料，並置入電堆中進行發電測試。測試結果驗證此材料具備實用潛力，並能夠提供充足的輸出功率，為氫燃料電池的商業化應用奠定了基礎。

展望未來，鉑/石墨催化劑材料在燃料電池領域的應用前景相當廣闊，且可以為全球能源轉型提供強而有力的支持。此催化劑材料能夠降低燃料電池的生產和運行成本，有望對燃料電池的研究發揮重要作用，亦可促進燃料電池在全球市場中進一步的推廣和普及化。在交通領域中，此材料可協助氫能車發展成為未來綠色交通的重要一部分，在能源系統領域中，此材料亦可推動燃料電池在分佈式發電系統中的廣泛應用，有助實現可持續發展的目標。我們相信，隨著技術的不斷完善和應用範圍的擴大，氫燃料電池將有助推動全球向低碳、環保的未來邁進。敝局將會於未來的研究中繼續專注於提高燃料電池催化劑的性能和穩定性，以促進氫燃料電池技術的全面發展。

