

奈米碳材於燃料電池機能的增強性研究

李源弘¹ 李富生¹ 王義雄¹ 吳玉祥²

¹國立台灣大學材料科學與工程學系暨研究所

²中華技術學院機械工程學系

摘要

近年來由於高分子電解質型燃料電池，其陽極白金觸媒易被一氧化碳毒化，且有運作溫度低，陰極過電壓大，電池效率損失大的缺點。而利用本實驗室所自製含 C₆₀ 自然衍生性石墨碳材料，由於其擁有質量輕、高強度，高韌性，可撓曲，高表面積，表面曲度大，高熱導度，導電性佳等特性及良好儲氫性能，且擁有良好的觸媒效果，因此將其利用於改善高分子電解質型燃料電池陽極材料，藉以增加陽極反應活性以及藉由 C₆₀ 與碳微管均勻分散白金觸媒降低白金粉末的使用量，再以電解產生氫氣做為燃料來源，期望製作出套裝模式的高分子電解質型燃料電池，提升燃料電池整體能量效率及機能性，又由於電動汽機車所需的電源需加配超電容的大電流、高能量效率及大功率的機能性強化，如此更可擴大該奈米碳材料的應用領域，因應高速充放電的需求，所以進一步應用此型燃料電池於電動汽機車之能源，解決能源短缺與環保問題。

關鍵字：燃料電池、奈米碳材、C₆₀、碳微管、超電容、高速充放電、白金觸媒

一、前言

高分子電解質型燃料(PEFC)因為低溫型燃料電池，具有電流大、能量大、能量效率高、及在室溫下具有 80% 的功率等特點，因此，目前許多工業先進國家均投入開發。使用固態高分子電解質的明顯優點，便是避免液體電解液的滲漏以簡化電池組的結構設計以及封裝。

而高分子電解質型燃料電池(PEFC)的實用化，單憑以前的技術改良來解決還是困難。且陽極白金觸媒易被 CO 毒化無法動作、活性容易降低而需要大量使用，為了降低電池成本，開發新觸媒是必要的。

本實驗之研究目的為：(一) 利用自製含 C₆₀ 的碳微管自然衍生性碳石墨材料作為改善陽極材料及電極材料，增進陽極反應速率。(二) 將此碳石墨材料用於改善觸媒層之觸媒效果以降低白金粉末的使用量。(三) 以電解產生氫氣做為燃料來源，製作出具有超電容特性 - 充放電快、電流大與能量效率高等的燃料電池，提升燃料電池整體效率進

而應用於電動汽機車。

二、實驗方法

- 1、先將鑄鐵置入高週波誘導爐內熔融，並昇溫至約 1600 。待鑄鐵完全熔融，依次加入硼鐵並分別調整融熔鐵中的硼含量 10000ppm 以下。
- 2、以除渣劑去除鐵融熔液雜質，添入低結晶性之碳材料(滲碳劑)作為滿足碳固溶限之用，攪拌使其均勻分散。
- 3、待鐵碳融熔液中碳含量達過飽和狀態時，開始降溫，此時即有高結晶性石墨碳粉末浮游物析出，攪拌鐵碳融熔液並取出大量析出的石墨粉末，(此時溫度約為 1200)。
- 4、將所得的石墨粉末進行過篩，去除過大的鐵屑殘渣，秤重並計算回收率。
- 5、將所得石墨粉末材料，分別填入載台(Holder)中，並與載台表面平高，進行 X 光繞射實驗。
- 6、所得的石墨粉末以球磨機球磨 24hr，再

以 200mesh 篩網過篩,所得為不酸洗的人工石墨。

- 7、其後將部份石墨粉末以 3M HCl 酸洗 24hr, 去除其去其所含雜質, 再以去離子水清洗至中性, 其後過濾、乾燥, 所獲得之高結晶石墨則為酸洗的人工石墨 (經過酸洗處理代號為 H)。
- 8、將此人工石墨進行研磨 過篩以得到所需的粉末, 而後將此粉末進行 BET 表面吸附、SEM、X 光繞射儀、拉曼光譜儀等相關實驗。
- 9、運用電化學分析方式(循環伏安法)測定人工石墨的氫含量。採三極式電化學循環伏安法測試, 工作極為人工石墨極片、對極為白金, 參考極為 Ag/AgCl, 電解液為 1M H₂SO₄。設定掃描條件, 工作範圍為-0.5V 0.5V, 掃描速率 2Mv/s、5Mv/s 及 10Mv/s, 循環次數 5 次, 利用電腦紀錄電壓電流變化。
- 10、將石墨製作成二極式電容器, 以電化學循環伏安法在操作電壓-1.0V—1.0V, 掃描速率 30Mv/s 下分析。

三、結果與討論

1. BET 表面積測試

Table 1 與 Table 2 為酸洗處理前後人工石墨做 BET 表面積測試之結果。由酸洗處理後人工石墨的表面積會稍稍增大推斷, 石墨孔洞間的雜質有可能藉由酸洗處理而被洗出, 但若與多孔質活性碳表面積 (1000m²/g~2500 m²/g)相比, 此人工石墨的表面積顯得相當低, 平均約 20 m²/g~30 m²/g, 平均孔徑上此人工石墨約 100 Å, 大於多孔質活性碳(5Å~20 Å)。

2. 場發射電子顯微鏡

由圖一可觀察到石墨發達的片狀結構, 圖二則可發現類似樹枝狀物的奈米結構物, 推測這可能是由於硼於石墨製程中的加入引發特殊機械研磨效應給予富勒烯及碳微管生成的驅動力, 進而從片狀結構長出微碳管。

3. X 射線繞射儀

圖三、圖四為將人工石墨經 X 射線繞

射所得數據以 Rietveld Method 精算, 並計算石墨化度及菱方晶及六方晶比例, 並由圖一中可發現有良好的石墨化程度, 對於電容量的提升有很大的幫助在硼加入 2000ppm 時達到 90.35%。圖四中菱面晶與六方晶比例亦隨硼加入量而增加, 在 2000ppm 之後則趨於下降, 菱方晶的產生可能由於製程中硼的加入造成機械研磨效應而引發, 亦推測碳微管因此而產生, 硼加入量的差異則導致機械研磨效應的程度亦不同。

4. 拉曼光譜儀

圖五為拉曼光譜 SP2 峰偏移位置與硼加入量的關係, 發現由硼的加入使得石墨拉曼特性峰 1581cm⁻¹ 逐漸偏移至硼加 1000ppm 時偏移位置最大。

5. 電化學測試(循環伏安法)

將掃描速率外差至零的時候其電量為參考點, 由二次電池與電容器的電容量比較如圖六由此可推測含氫量大為奈米碳管多所致, 而奈米碳管多對於電池電容量提升有直接的影響。

5. 超電容測試

由圖七中可發現在約 0.3V 有一氧化峰出現, 此為人工石墨特性峰, 利用此圖形積分可獲得此電容器的電容量, 電容量約在 50 120 F/G, 可見 TABLE 3 能量密度約在 5 8Wh/Kg, 功率密度約在 20 40Kw/Kg。於實驗中, 石墨碳材製程其析出物並不只是單純石墨相, 由於製程中加入硼元素而造成特殊物理化學效應, 產生包含碳微管的衍生物, 且發現此石墨材料應用於電池上可獲得高能量密度和良好的充放電效果, 且具有良好的觸煤作用。

四、結論

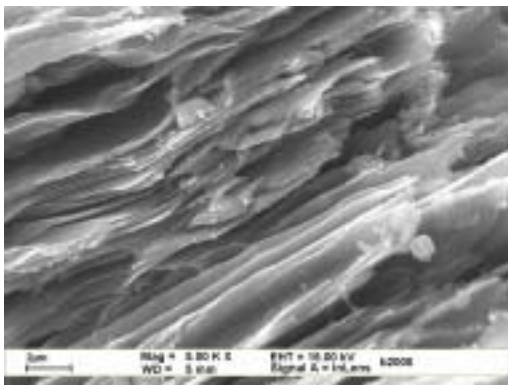
1. 此人工石墨具高石墨化程度, 應用於電池陽極材料其電容量大大提升並優於一般電池陽極材料, 故此人工石墨可作為燃料電池

的陽極材料之一。

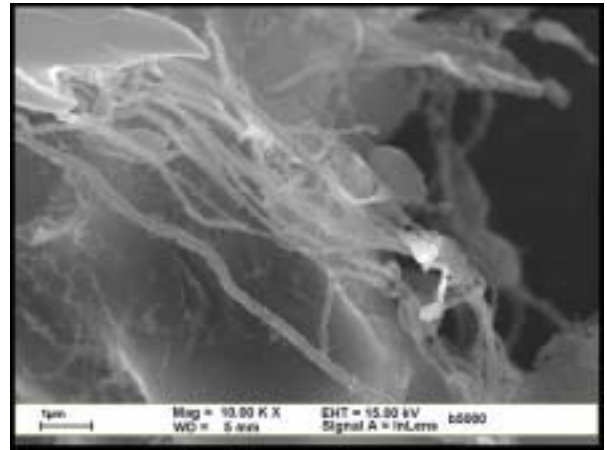
2.由於現今環保問題，能源的使用需絕對乾淨，在此，此型石墨材燃料電池所採用燃料又為最乾淨的能源—氫能源，故將其應用於解決電動車的能源問題亦為一個發展方向。

五、參考文獻

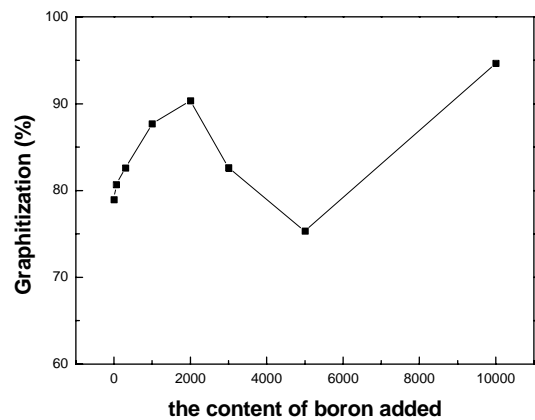
- 1.薛泓岳，”具特殊物理化學性質之高質化石墨材料的應用研究”，國立台灣大學材料科學與工程學研究所，碩士論文(2001)。
- 2.潘冠彰，”硼元素對於含自然衍生性 C₆₀ 及微碳管新石墨製程的影響”，國立台灣大學材料科學與工程學研究所，碩士論文(2000)。
- 3.W. Kratschmer, L. D. Lamb, K. Fostropoulos, D. R. Huffman, Nature, 374(1990) 354.
- 4.Huang, L. G. L., de K. Mayer, U. Stimming and I. C. Vinke, Journal of Power Sources, 71(1998)p.302.
- 5.Chiba, R., F. Yashimura and Y. Sakurai, Solid State Ionics, 124(1999)p.281-288.
- 6.M. Watanabe, H. Uchida, and M Emori, J. Electrochem. Soc., 145, 1137(1998).



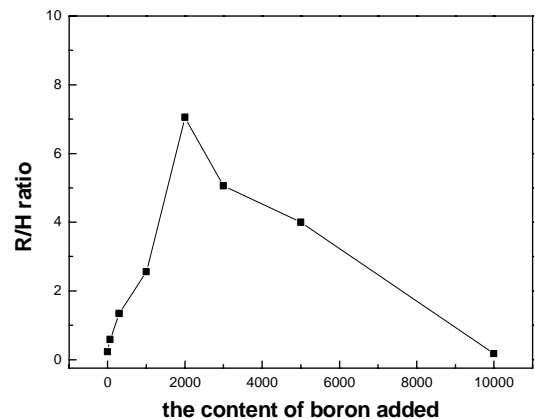
圖一、未加硼之析出石墨電子顯微鏡圖。



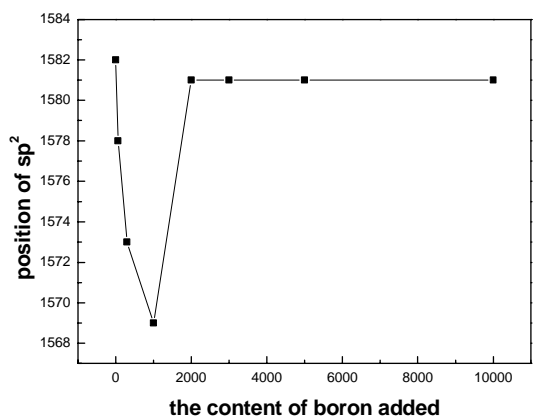
圖二、加入硼之析出石墨電子顯微鏡圖。



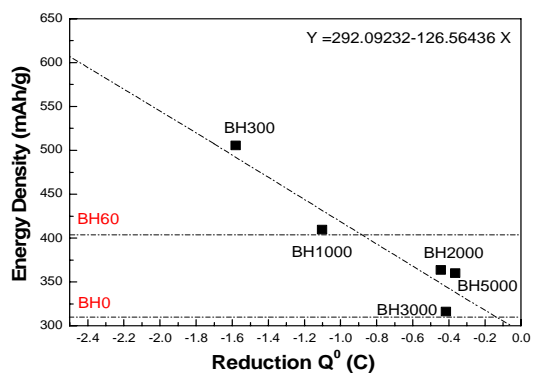
圖三、硼加入量與石墨化度關係圖



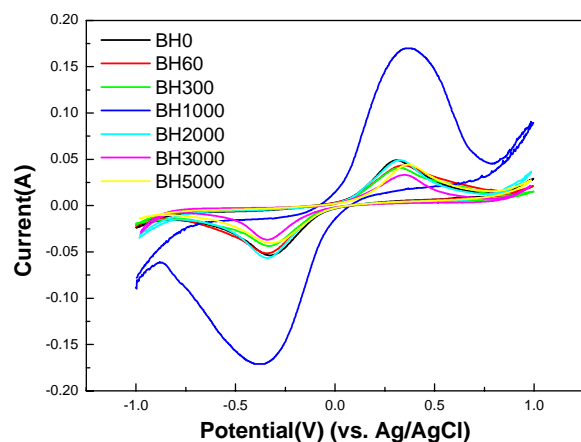
圖四、硼加入量與菱面晶/六方晶比例關係圖。



圖五、硼加入量與 sp^2 拉曼特性峰偏移位置關係圖。



圖六 掃描速率零之還原電量與電池能量密度關係圖



圖七、酸洗處理後人工石墨之循環伏安圖

Table 1 BET 表面積測試結果

	BET SA (m ² /g)	Pore Vol. (cm ³ /g)	Pore Size		Average pore diameter(Å)
			Meso (%)	Micro (%)	
B0	21.29	0.066	97.8	2.2	124.82
B60	15.43	0.046	95.0	5.0	120.02
B300	7.78	0.022	92.8	7.2	114.17
B1000	17.94	0.061	95.5	4.5	134.97
B2000	25.31	0.065	81.8	18.2	110.33
B3000	24.36	0.056	85.3	14.7	113.66
B5000	25.25	0.068	92.6	7.4	108.64

Table 2 BET 表面積測試結果

	BET SA (m ² /g)	Pore Vol. (cm ³ /g)	Pore Size		Average pore diameter(Å)
			Meso (%)	Micro (%)	
BH0	27.66	0.080	97.9	2.3	116.19
BH60	15.49	0.047	96.4	3.6	120.33
BH300	9.58	0.029	97.3	2.7	120.10
BH1000	27.31	0.085	99.0	1.0	124.85
BH2000	21.77	0.052	88.6	11.4	96.46
BH3000	20.39	0.049	90.4	9.6	97.19
BH5000	32.03	0.069	87.7	12.3	87.14

Table 3 酸洗處理後人工石墨超高電容性能

	BH0	BH60	BH300	BH1000	BH2000	BH3000	BH5000
Capacitance (F/g)	65.58	70.58	66.67	114.92	55.43	45.09	59.38
ESR (Ω)	0.358	0.277	0.434	0.265	0.365	0.173	0.262
Energy Density (Wh/kg)	4.55	6.49	4.63	7.98	6.78	7.03	5.65
Power Density (kW/kg)	21.82	28.2	18.00	39.31	35.46	25.56	22.36