

微波輔助製備Pt-Ni/RGO電極材料於直接甲醇燃料電池之研究

學生姓名:黃姿潔
指導老師:施焜耀博士
國立屏東大學 應用化學系

Abstract

本研究主要目的在尋找以微波輔助製備鉑與其他金屬合成二元合金觸媒石墨烯於直接甲醇燃料電池電極觸媒材料之研究，實驗共分為四部份，第一部份，使用微波輔助乙二醇還原法製備觸媒材料，並以拉曼及FT-IR判定二元合金觸媒晶體結構。第二部份，藉由循環伏安法(CV)之硫酸量測，尋求觸媒最低使用量。第三部份，不同比例二元合金觸媒複合於石墨烯上及以最佳比例進行微波功率改變。

研究中以恆電位儀量測觸媒之電催化特性，以顯微拉曼光譜儀樣品之定性分析，用掃描式電子顯微鏡(SEM)分析抗菌材料之表面形態及粒徑大小，以X光繞射儀(XRD)分析奈米材料之晶體結構。

關鍵字：石墨烯、Pt-Ni、微波輔助合成

Introduction

社會經濟快速發展和人口逐漸增加，對於自然發展過程不斷加快，空氣汙染、能源枯竭和二氧化碳引起全球關注，氣候變遷等生存環境問題日漸凸顯。因此開發清潔高效能新型能源技術代替傳統能源顯得相當重要，其中又以燃料電池具有高效率、無汙染等優點，被視為極有前途的新型能源技術。

直接甲醇燃料電池藉由內部觸媒層的觸媒，進行化學能轉變成電能反應，觸媒之選擇為燃料電池發展的重要因素。最常用的觸媒材料是碳擔載貴金屬Pt，其中複合金屬奈米粒子的碳材料中，影響程度最大的為金屬顆粒於碳材料上的分散性、粒徑等，進而決定其電催化性能。

本研究採用微波還原氧化石墨烯，得到不同還原程度的還原氧化石墨烯(RGO)以FT-IR、Raman作特性分析再將還原氧化石墨烯複合鉑奈米粒子，製備直接甲醇燃料電池之觸媒電極材料，藉由SEM、XRD、CV分析其表面形態、晶體結構及電化學性質。

Experimental Procedure

本研究分為三部分：

(1)製備還原氧化石墨烯(RGO)：

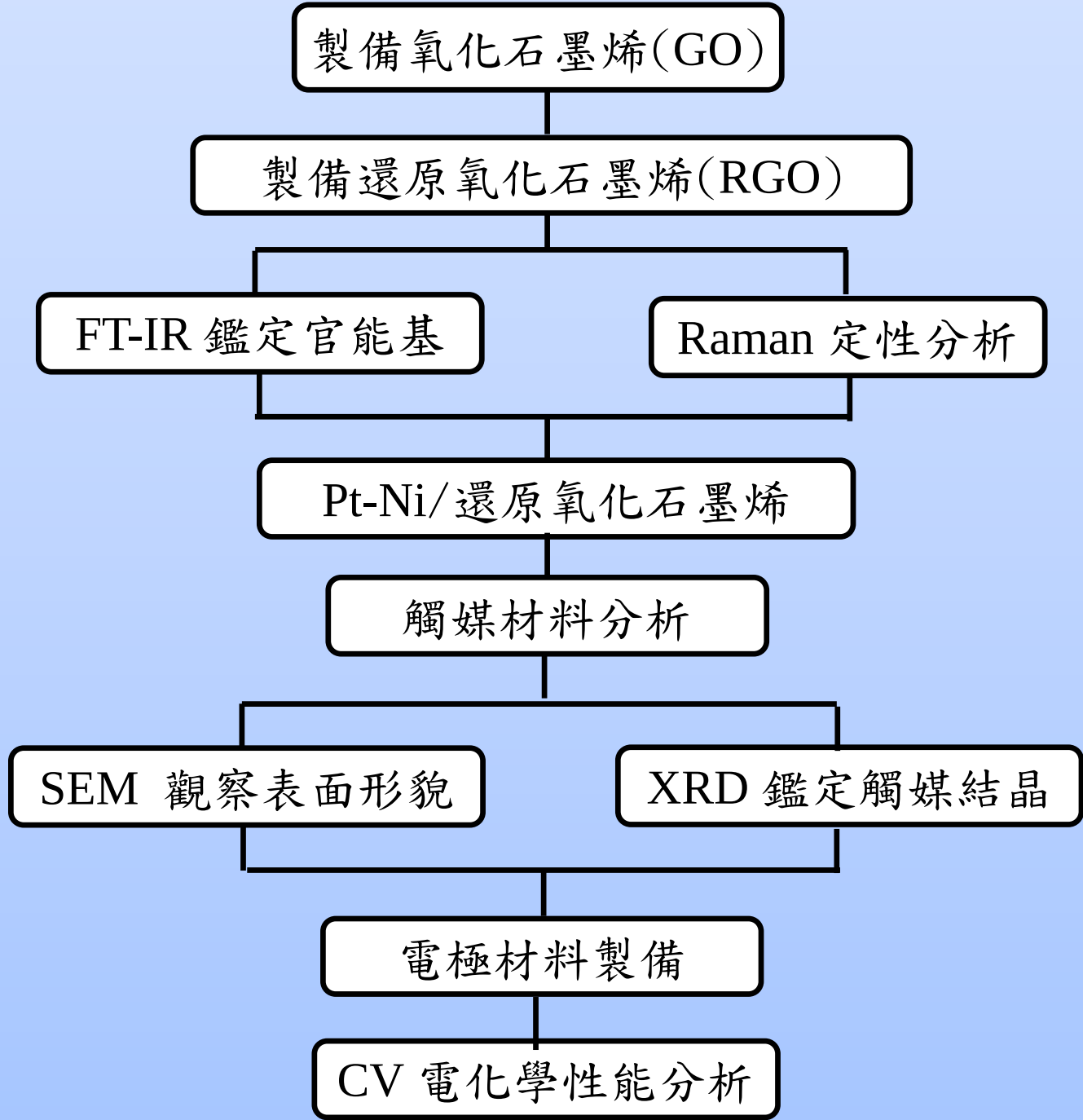
本研究以修飾的Hummers方法製備氧化石墨烯(GO)，氧化石墨烯(GO)經過微波輔助快速還原，並以Raman、FT-IR鑑定其材料特性。

(2)鉑-鎳奈米粒子與還原氧化石墨烯複合：

以微波輔助快速合成的Pt-Ni/RGO複合材料，採用乙二醇還原法，經過微波輔助處理及過濾後得到產物，真空乾燥得到Pt-Ni/ RGO複合材料。

(3)分析電極的催化特性：

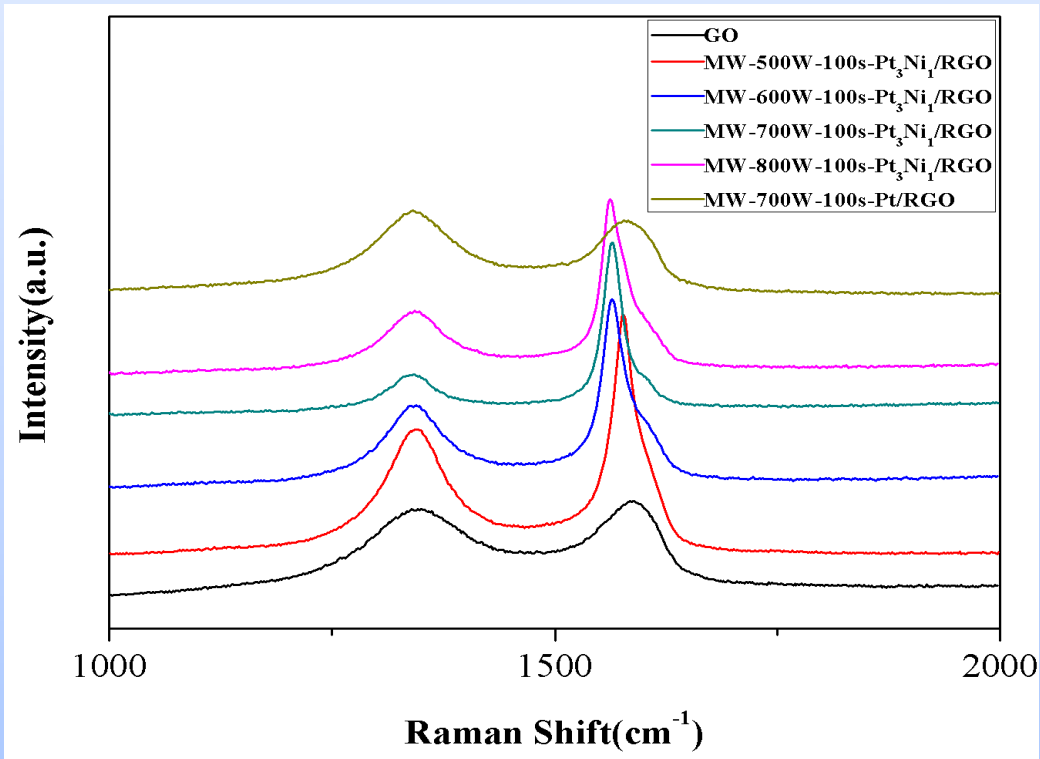
使用循環伏安法進行硫酸的氫脫附催化活性測試，以SEM、XRD、電化學分析各觸媒結構與電性質。



圖一 實驗流程圖

Discussion

(一)拉曼光譜的定性分析



圖三不同Pt₃Ni₁/RGO之Raman圖

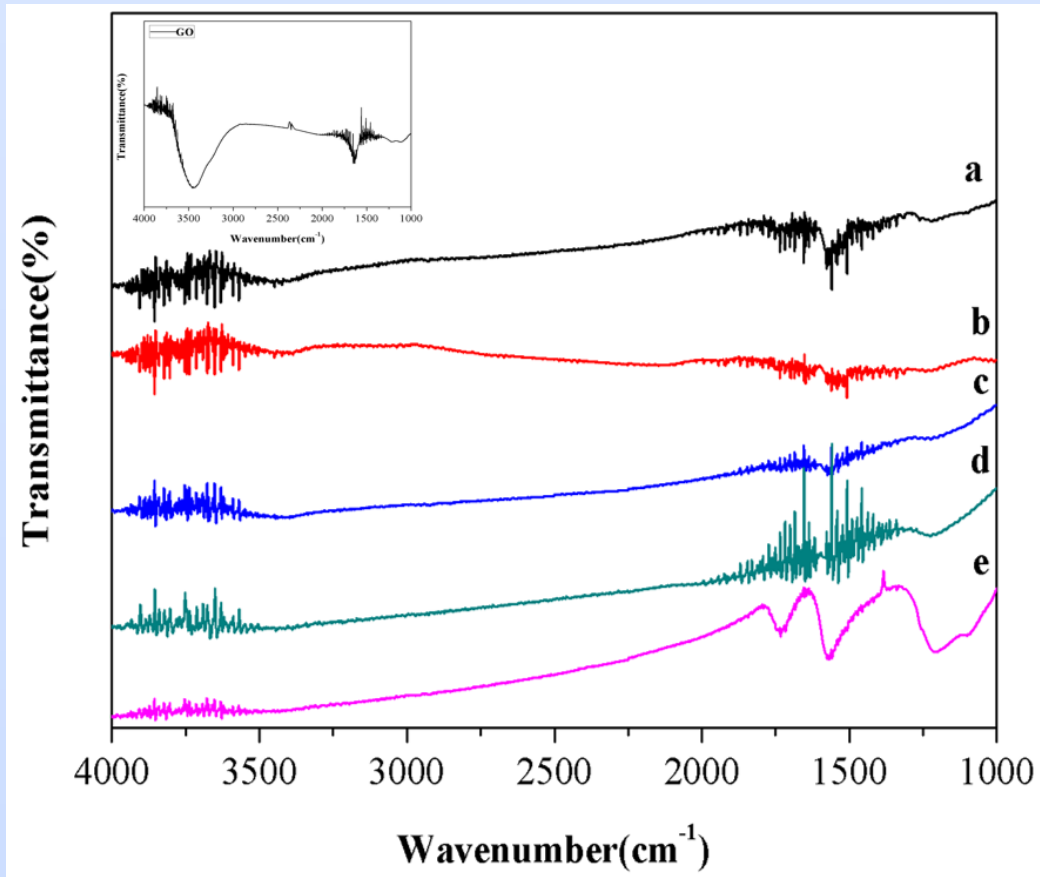
Discussion

由表一得知GO、500W、600W、700W、800W、Pt/RGO之I_D/I_G分別為0.93、0.52、0.43、0.22、0.34、1.13，經文獻得知，I_D/I_G比值越小，表示石墨化程度越高，因此，隨著微波功率的增加，I_D/I_G有遞減之趨勢並且對應G band上發生的藍移現象，因同時大量的氧化石墨烯恢復成石墨階層結構，將原本拉電子的官能基(C-O)還原成C-H，故G band產生藍移，將原本拉電子的官能基(C-O)還原成C-H，故G band產生藍移，可以得知GO已成功還原成RGO

表一 微波時間固定為100秒之不同功率的I_D/I_G比值

Sample	GO	500W	600W	700W	800W	Pt/RGO
I _D /I _G	0.93	0.52	0.43	0.22	0.34	1.13

(二)以FT-IR鑑定GO及RGO官能基

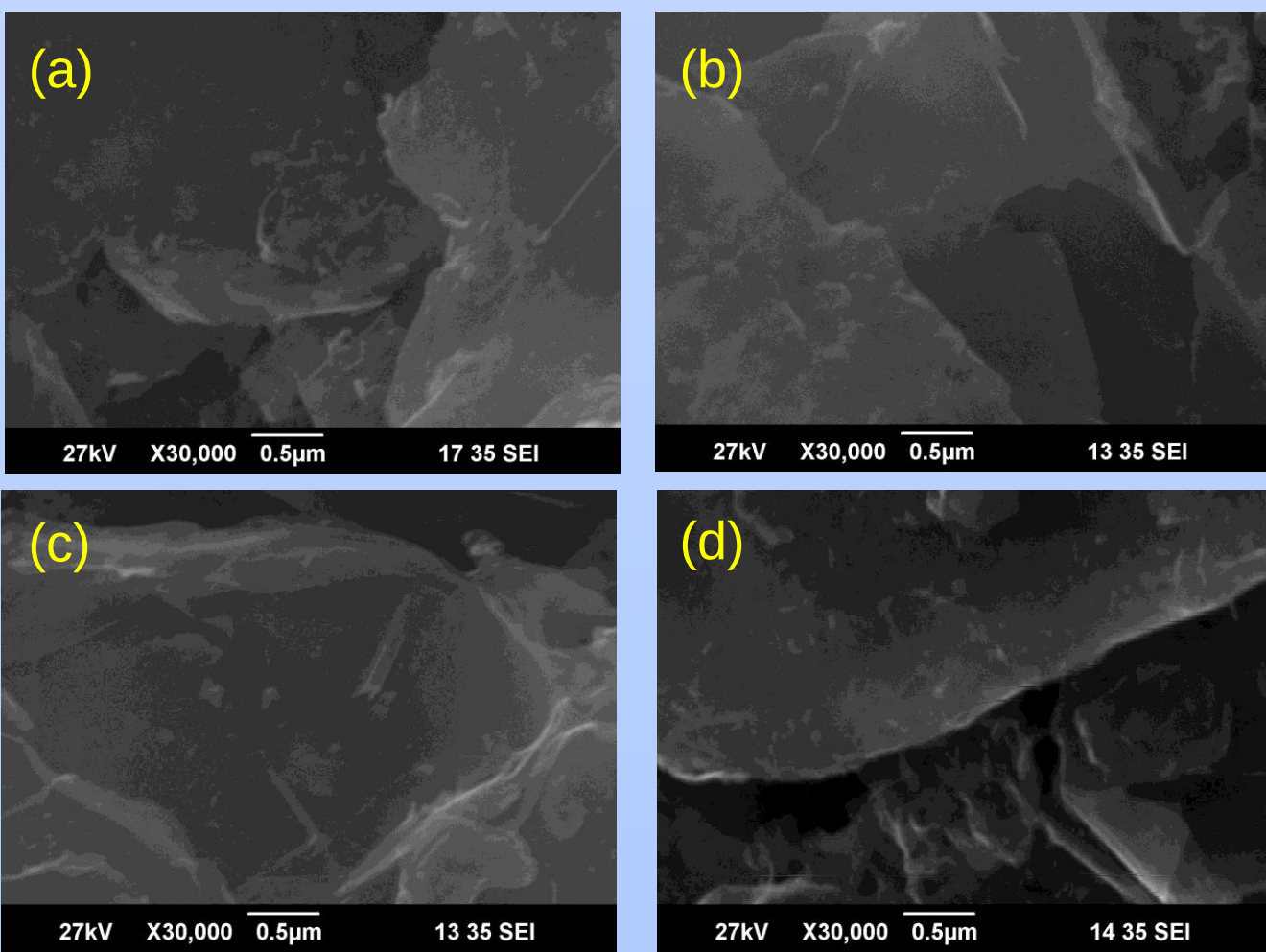


圖三不同微波功率Pt₃Ni₁/RGO之FTIR圖
(a)500W(b) 600W(c) 700W(d) 800W(e) Pt/RGO

圖三為FT-IR顯示在GO和RGO的特徵峰位置，GO在波數3424 cm⁻¹有強烈及明顯的的吸收峰為O-H伸展，波數在1739 cm⁻¹為C=O伸展鍵，1625 cm⁻¹為C=C間吸收振動峰，1382 cm⁻¹為C-O伸展鍵。

RGO波數在3453 cm⁻¹、1610 cm⁻¹、1563 cm⁻¹及1384 cm⁻¹分別為O-H、C=O、C=C、C-O官能基的特徵峰，在波數1610 cm⁻¹的C=O吸收峰及波數3453 cm⁻¹的O-H伸展鍵，此兩處的含氧官能基強度明顯降低，由此得知GO已還原成RGO。

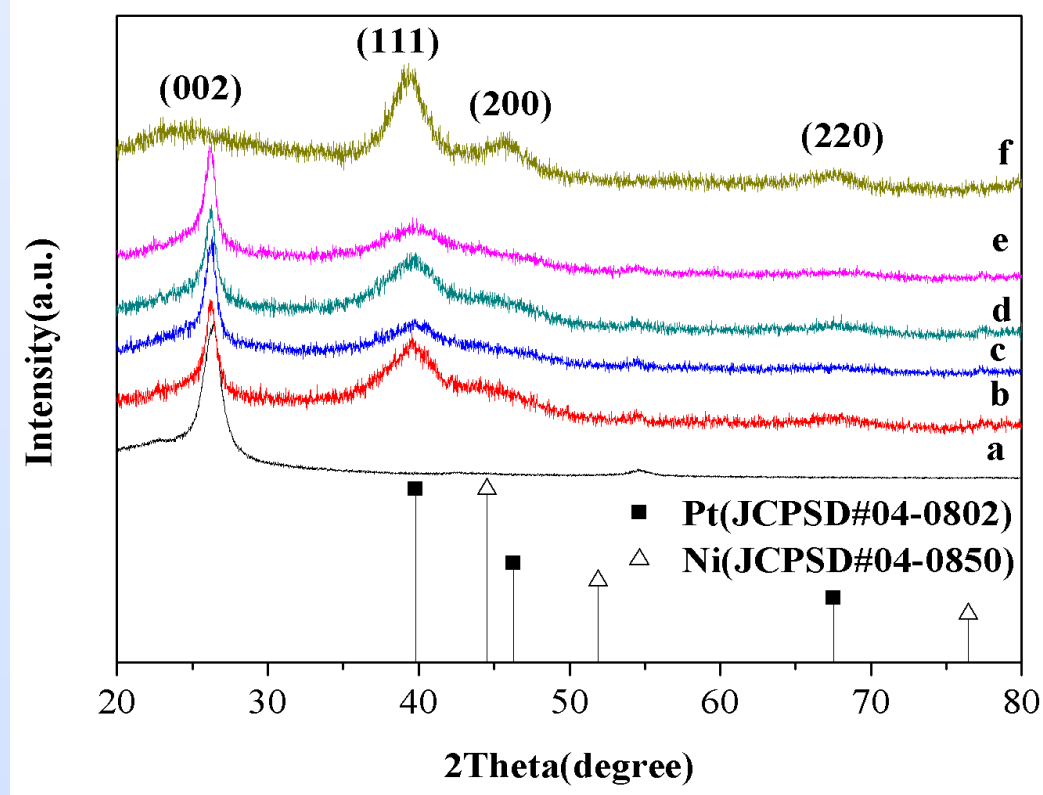
(三)以掃描式電子顯微鏡觀測觸媒載體之形態



圖四不同微波功率Pt₃Ni₁/RGO之SEM圖
(a)500W (b) 600W (c) 700W (d) 800W

以不同微波功率將氫鉑酸鉀水溶液和氯化鎳水溶液經乙二醇還原成Pt-Ni二元合金奈米粒子並分散於RGO的表面或嵌入到RGO片層結構之中，從圖四(a)、(b)、(c)、(d)之SEM圖可觀察到RGO表面形態為層狀結構，且可清楚看到有較薄的邊緣和明顯之皺褶，這些皺褶與片狀結構皆可使奈米粒子分散均勻無團聚現象，且增加表面積有更好的催化活性。

(四)以X-ray diffraction (XRD) 量測觸媒晶相結構

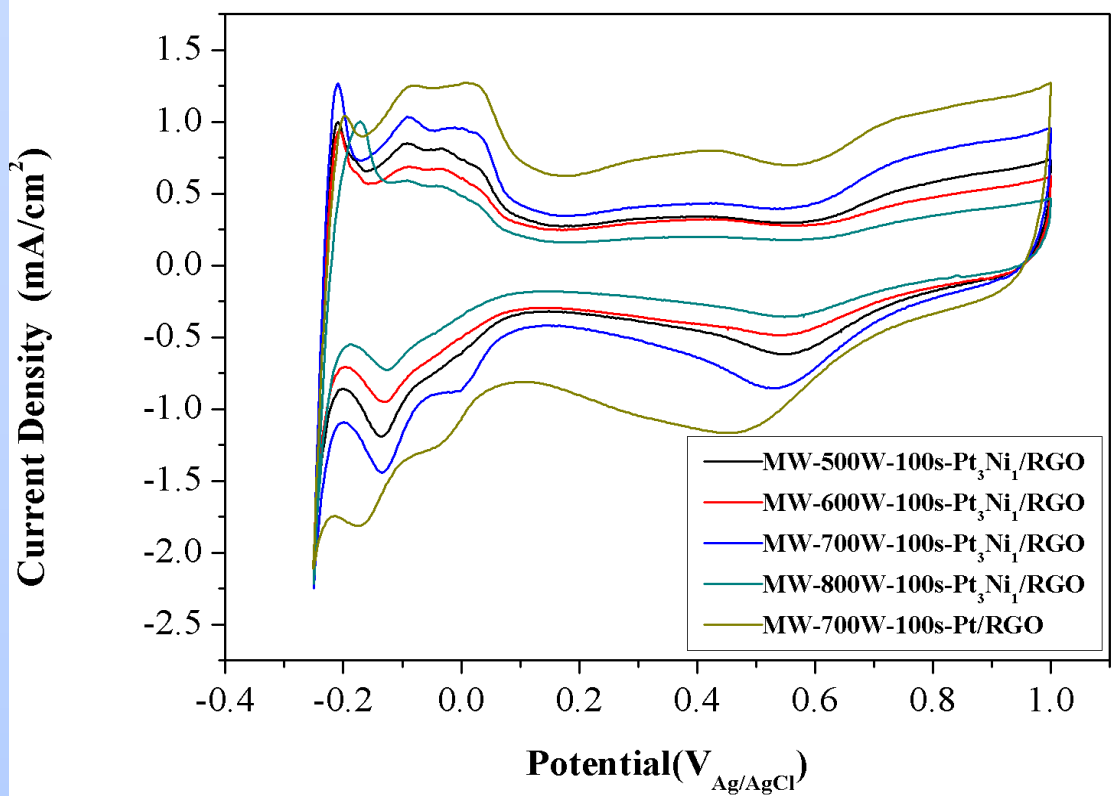


圖五不同微波功率之Pt₃Ni₁/RGO之XRD圖

(a) GO (b) 500W (c) 600W (d) 700W (e) 800W (f) Pt/RGO

圖五中可以看出GO在2θ=26°左右有一個明顯的繞射峰，此峰為C(002)的特徵繞射峰，且所有樣品在繞射峰2θ=39.6°、45.2°、67.5°有繞射峰，分別代表Pt(111)、Pt(200)、Pt(220)晶面，而在2θ=26°的繞射峰有明顯降低，表明GO已還原成RGO。

(五)以循環伏安法量測電極材料特性



圖六 不同載體製備電極材料之甲醇CV測試圖

圖六為不同微波功率Pt₃Ni₁/RGO之CV硫酸圖，從圖中左上方部份的氫脫附區可得表二之活性表面積。以700W還原之Pt₃Ni₁/RGO觸媒有較高的電化學活性表面積，氫脫附面積為253.05 m²/g，是由於700W還原的觸媒粒徑較小。

sample	500W	600W	700W	700W	Pt/RGO
ESA(m ² /g)	167.9	103.5	253.0	124.2	136.2

Conclusion

- 1.本研究以不同微波瓦數將已修飾過Hummers方法製備之GO還原成RGO，經由Raman光譜及FT-IR圖譜得知，以700W之微波瓦數能得到還原程度較高之還原氧化石墨烯。
- 2.以循環伏安法(CV)測試結果顯示，以還原氧化石墨烯為載體之觸媒材料，硫酸脫附面積效率提升，且有良好的轉化效果，推測是由於還原氧化石墨烯之高比表面積有助於觸媒金屬散，以及複合雙金屬也能幫助提高轉換效率。
- 3.本研究只以100s極短的時間，成功做出良好的觸媒轉換材料，之後可以運用在直接甲醇燃料電池和抗菌材料等等。

Reference

- [1] Rodney S. Ruoff , Microwave assisted exfoliation and reduction of graphite, (2010)
- [2] Chunming Wang, Department of Chemistry, Lanzhou University, Lanzhou 730000,P.R.China,Int. J. Electrochem.Sci., 7 (2012)
- [3] Chien-Shiun Liao.Chien-Tsao Liao. Ching-Yu Tso.Hsiou-Jeng Shy, Microwave-polyol synthesis and electrocatalytic performance of Pt/grapheneNanocomposites,(2011)