

中華民國第 63 屆中小學科學展覽會  
作品說明書

---

高中組 工程學(二)科

052411

以微波輔助水熱法製備鐵鈷合金觸媒應用於陰  
離子交換膜燃料電池

學校名稱：新北市立板橋高級中學

作者： 高二 陳宥齊	指導老師： 黃韶韻
---------------	--------------

關鍵詞：鐵鈷合金、非鉑系觸媒、陰離子交換膜燃料  
電池

## 摘要

本實驗使用微波輔助水熱法製備鐵鈷合金。先以不同比例製備鐵鈷合金觸媒並測量其催化效能，比較它們的粒徑、活性後，取最適比例探討合成溫度對催化效能之影響。最後嘗試利用氮摻雜的方式提升效能。經由 XRD 分析可知合成的鐵鈷合金為  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 、 $\text{FeCo}_2\text{O}_4$  屬於尖晶石結構。在 SEM-EDS 分析後可知，使用鐵：鈷為 1：2 的比例，其合金粒徑最小。在合成溫度的實驗中，經由 XRD、SEM-EDS 分析後，發現使用  $120^\circ\text{C}$ 、 $140^\circ\text{C}$  作為合成溫度，樣品無法完全形成鐵鈷合金。由極化曲線得知，使用鐵：鈷為 1：2 的比例，合成溫度為  $160^\circ\text{C}$  製備的觸媒，其觸媒活性最好。其最大高率可達  $36 \text{ mW/cm}^2$ 。鐵鈷合金氮摻雜還原出的氮不多，且形成的碳氮化合物覆蓋活性位點，使效能不升反降，因此須再調整合成參數。

## 壹、前言

### 一、研究動機

老師曾在化學課堂上介紹鹼性燃料電池的裝置，只需要氫氣和氧氣便可以發電，副產物僅為水而已。而所需的氫則可來自任何能分解出氫氣的碳氫化合物。燃料電池的原理早在 1938 年被提出，並於之後被製作出來。由於燃料電池需要觸媒來促進氫氣、氧氣發生反應，其中又以鉑系觸媒效果最好。但此觸媒缺點為價格昂貴且珍稀，因此興起我尋找高效益觸媒的想法。 $\text{Co}^{3+}$  是個活性優良的離子，但必須和  $\text{Co}^{2+}$  同時出現，形成合金可以進一步提高  $\text{Co}^{3+}$  的比例。形成出的合金為尖晶石結構，混合價態陽離子又可以讓電子轉移的活化能下降，達成催化的效果。燃料電池的分類眾多，尤其以鹼性燃料電池的轉換效率最高，由於其電解質容易與二氧化碳形成碳酸鹽類讓電池效率大幅下降。而陰離子交換膜燃料電池將其中的電解質替換成固態膜，可減少碳酸鹽類的產生，減緩二氧化碳的毒化。本實驗先以微波輔助水熱法製備鐵鈷合金，後以氮摻雜的方式提升其效能，並於全電池測試中探討其催化效能。

## 二、研究目的

### (一) 製備鐵鈷合金觸媒。

1. 改變鐵鈷合金比例對鐵鈷合金結構和性質的影響。
2. 改變合成溫度對鐵鈷合金結構和性質的影響。

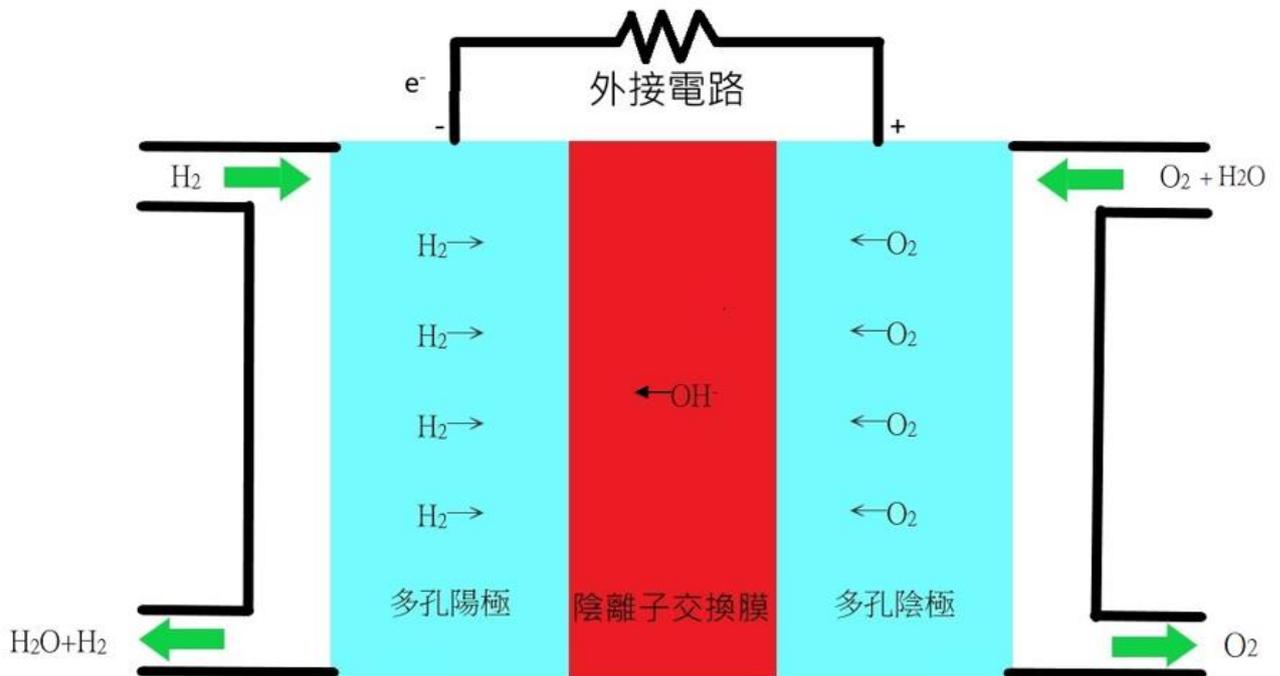
### (二) 探討氮摻雜對催化效能的影響。

## 三、文獻回顧

### (一) 陰離子交換膜燃料電池原理

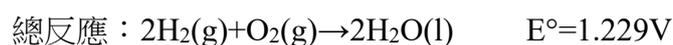
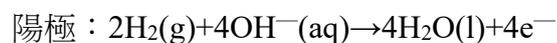
陰離子交換膜燃料電池能量來源為外部供給的氫氣及氧氣。氫氣與氧氣分別在燃料電池的陽極觸媒和陰極觸媒上反應。只要不斷對燃料電池供給氣體，便可以不斷提供電力。

氫氣自陽極進入，經陽極觸媒作用後與氫氧根形成水與電子。電子經外電路流回陰極，並在陰極與水及氧氣反應形成氫氧根離子。水與反應剩下的氫氣、氧氣從出口離開，氫氧根離子經陰離子交換膜流回陽極。其詳細原理如圖一所示：



圖一、燃料電池原理示意圖

反應式如下：



燃料電池是利用電化學的方式將燃料化學能轉為電能，故有以下特點：

1. 效率高：燃料電池直接將化學能轉為電能，其效率在 40%~60%之間。
2. 噪音低：燃料電池結構簡單且沒有轉動元件，可以安靜地將化學能轉換成電能。
3. 污染低：燃料電池以氫氣為主要燃料，運作時無污染，唯一產物為純水。發電時也不需燃燒，幾乎無排放廢氣的問題。

燃料電池在操作時，電極會發生一連串物理、化學反應，例如：氣體解離、脫離、溶解和電子的傳遞等障礙。為了使電極上的反應能夠繼續，就必須消耗自身能量來克服阻力。此舉便會造成電位損失，無法維持在理想電壓下操作。此現象稱為極化現象。根據產生的原因可分為以下三種：

1. 活性極化（**activation polarization**）：主要為電極表面剛要啟動電化學反應時，呈現的速率遲鈍現象。活性極化直接與電化學反應速率有關，所以又稱電化學極化。
2. 濃差極化（**concentration polarization**）：當燃料電池在高電流狀態時，燃料氣體與氧化劑須適時地移動至表面，才能維持高電荷交換情況，一旦燃料氣體與氧化劑來不及提供，便發生濃差極化。
3. 歐姆極化（**ohmic polarization**）：歐姆阻抗主要來自離子在電解質內遷徙及電子在電極移動時的阻抗。基本上電解質與電極阻抗都遵循歐姆定律。影響歐姆極化的關鍵因素為燃料電池的內電阻。

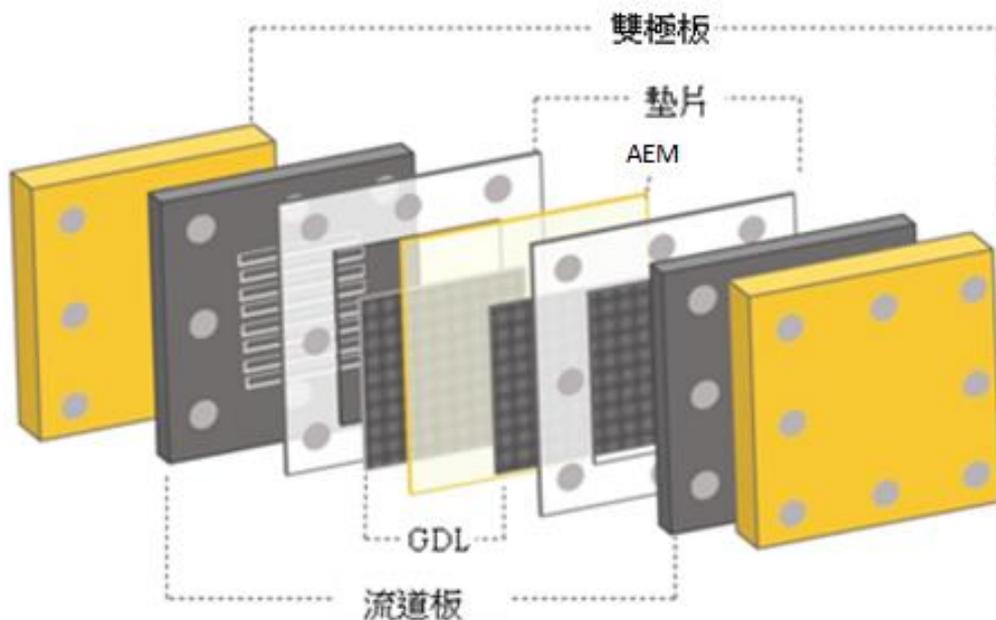
## （二）陰離子交換膜燃料電池之相關元件介紹

陰離子交換膜電池主要由雙極板、流道板及中間的膜電極組（**Membrane Electrode Assembly, MEA**）組成，如圖二所示，其單電池元件如圖三所示，組裝後的單電池如圖四所示。膜電極組是由氣體擴散層（**Gas Diffusion Layer, GDL**）、觸媒層（**Catalyst Layer, CL**）和陰離子交換膜（**Anion Exchange Membrane, AEM**）組成。以下為陰離子交換膜燃料電池結構介紹：

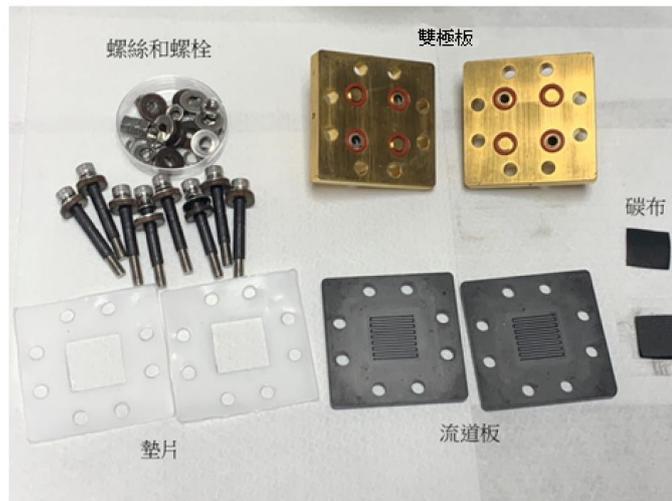
1. 雙極板：雙極板包含端板和集電板。端板具有強大的機械性質，可以將各電池組件，壓密、壓實，減少電池阻抗，外圍黏上加熱板，能讓電池加熱到適當的溫度。集電板可以收集並傳導電流至外部。
2. 流道板：流道板可讓氣體均勻的分佈在觸媒層上，常使用的材料為石墨，其擁有導

電性與收集電流的能力。由於電池工作為放電反應，流道板也具備導熱與抗腐蝕的能力。

3. 氣體擴散層：通常為多孔性材質，常使用具有導電性及疏水性的碳布，可幫助增加氣體與觸媒層的接觸面積，並將反應後電子傳至外部電路。
4. 觸媒層：觸媒的功用在於降低電化學的活化能，陽極端通入的氫氣會於觸媒上產生氫吸脫附和解離。而陰極端通入的氧氣，經觸媒層會還原成氫氧根離子，再傳至陽極與氫氣反應產生水。其電化學反應途徑分成兩種：當氧氣得到兩個電子時，會產生超氧化氫的反應中間體，然後還原成氫氧根離子；另一種為直接得到四個電子，產生氫氧根離子。觸媒層通常具有以下特點：
  - (1) 觸媒平均分散在接觸氣體的表面，可降低阻抗，產生最大的電流密度。
  - (2) 氣體滲透率高，可讓反應速率趨近於穩定。
  - (3) 確保電解質與觸媒接觸，讓離子能順利傳導。
5. 陰離子交換膜：陰離子交換膜為一種半透膜，由高分子聚合物和帶正電的陽離子基團組成。在摻雜鹼性電解質後，可以選擇性的傳導陰離子，並且防止氣體外洩。



圖二、陰離子交換膜燃料電池結構示意圖 (reference10)



圖三、單電池元件

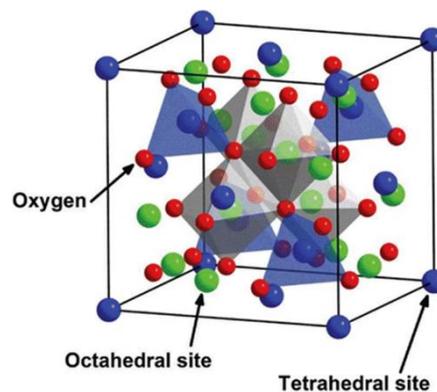
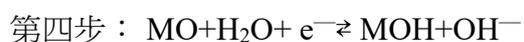
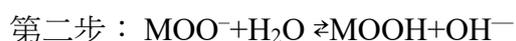
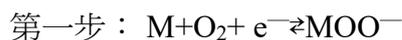


圖四、組裝後之單電池樣貌

### (三) 鐵鈷合金

$\text{Co}^{3+}$  為活性良好的離子，但在自然中無法單獨出現，必須和  $\text{Co}^{2+}$  同時存在，合成合金後可以將  $\text{Co}^{3+}$  的比例提高。鐵為少數能作為氧還原 (Oxygen Reduction Reaction, ORR) 的過渡金屬觸媒，且它與鈷的晶格常數相近，易形成合金。本實驗將六水三氯化鐵及六水二氯化鈷混合後，加入草酸當作穩定劑、氫氧化鈉當作還原劑，合成後經過濾洗，可得  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 、 $\text{FeCo}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Co}_x\text{O}_y$ 、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的混合物。其中  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 、 $\text{FeCo}_2\text{O}_4$  為

尖晶石結構 (spinel)，如圖五所示。在  $\text{FeCo}_2\text{O}_4$  中， $\text{Fe}^{2+}$  佔據四面體位點 (Tetrahedral site)， $\text{Co}^{3+}$  佔據八面體位點 (Octahedral site)。反之，在  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  中， $\text{Co}^{2+}$  佔據四面體位點 (Tetrahedral site)， $\text{Fe}^{3+}$  佔據八面體位點 (Octahedral site)。立方尖晶石結構具有較良好的氧還原活性，原因在於結構中混合價態的陽離子可以為氧吸脫附提供反應位點。此外，不同的價態陽離子會產生極化躍遷，能夠用更低的活化能進行電子轉移，達到催化的作用。其之後在鹼性環境中的 ORR 反應步驟如下所示：



圖五、尖晶石結構 (reference8)

#### (四) 微波輔助水熱法

微波屬於能量較低之電磁波。當極性分子在微波場中，分子偶極矩隨磁場之高震動開始高速旋轉，旋轉時分子摩擦產生熱能。由於此加熱方式是從分子內部開始的，故系統內的溫度會比環境溫度大上許多。與傳統水熱法的不同在於能量傳遞的方式，傳統水熱法是經接觸將熱能傳導至溶液中，而微波輔助水熱法是利用輻射的方式可減少能量損失，並節省大量時間。本實驗將六水三氯化鐵、六水二氯化鈷和氫氧化鈉放入微波水熱罐中進行加熱，如圖五所示。不過此方法快速、熱源集中，容易使觸媒生長顆粒過大，故實驗中加入草酸當作穩定劑，減緩觸媒顆粒還原的能力。



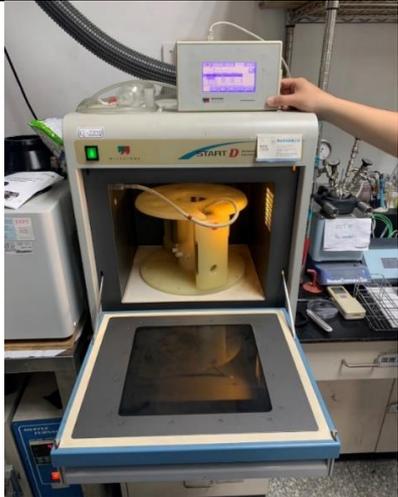
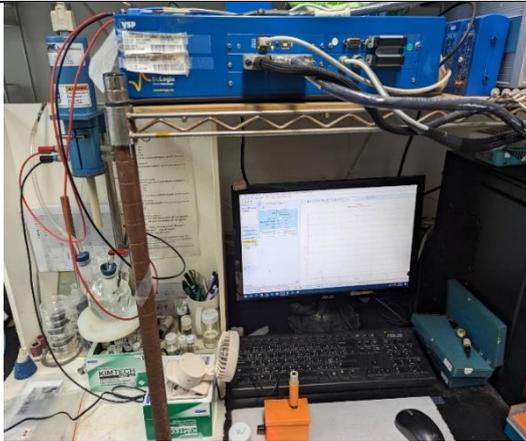
圖六、微波水熱罐

#### (五) 氮摻雜於過渡金屬

非貴金屬觸媒，例如：鎳、鐵、鈷、錳、鋁皆可催化 ORR 反應。1964 年，Jasinski 發現非貴金屬活性中心的金屬離子連接四個氮原子的 Metal-N<sub>4</sub> (M-N<sub>4</sub>) 螯合物，可以有效催化 ORR 反應。經分解後合成的觸媒結構不同，可在碳載體上合成 M-N 配位，使用較簡單的金屬、氮、碳前驅物來合成良好活性的 ORR 觸媒。在非貴金屬觸媒的選擇上，大多選擇鐵、鈷進行 M-N<sub>4</sub> 合成，其原因為鐵、鈷在熱處理時較容易與氮形成配位點，且其觸媒擁有更高的活性和穩定性。故本實驗使用在原先鐵鈷合金的基礎上，再加入尿素作為氮源進行氮摻雜，提升觸媒的 ORR 活性。

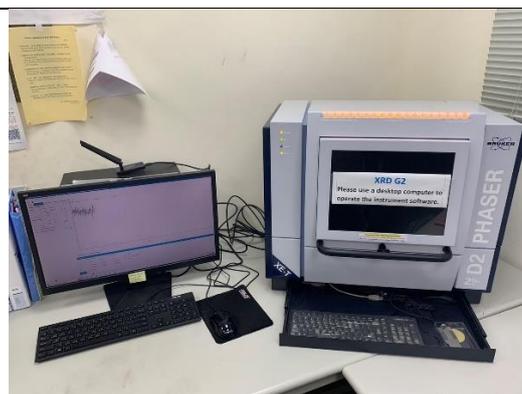
## 貳、研究設備及器材

### 一、研究器材

器材	
	
微波水熱爐 (Microwave Digestion System)	抽濾設備
	
超音波震盪機	恆電位分析儀 (BioLogic SP-150)



場發射掃描式電子顯微鏡 (FSEM)



X 光繞射儀 (XRD)



冷凍乾燥機



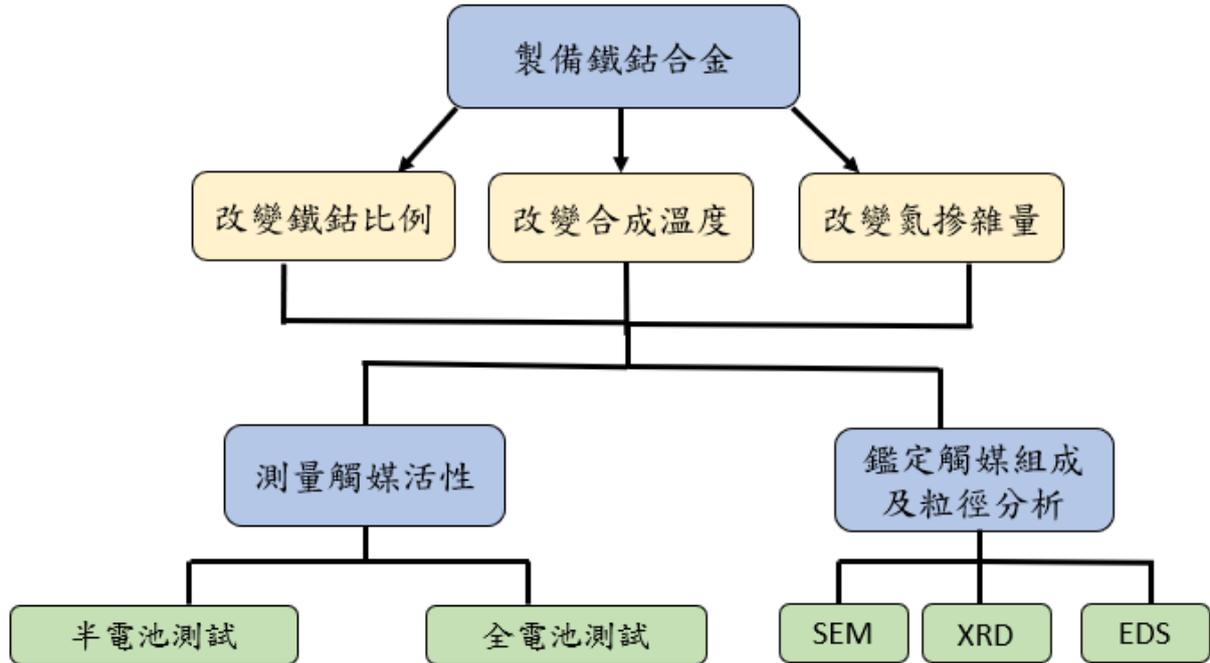
燃料電池測試機台

## 二、研究藥品

六水三氯化鐵, ferric chloride hexahydrate $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 99%	六水二氯化鈷, cobalt chloride hexahydrate $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ >98%
氫氧化鈉, sodium hydroxide NaOH >99%	草酸, oxalic acid $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 99.5%
氫氧化鉀, potassium hydroxide KOH >99%	碳粉 (XC-72), carbon C
陰離子交換膜 (Sustainion® X37-50RT)	尿素, Urea $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$
白金碳黑 (Alfa Aesar, 40wt%Pt on carbon black)	丙醇, propanol $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$
	Nafion 5%

## 參、研究過程或方式

### 一、實驗流程圖。



### 二、製備鐵鈷合金觸媒。

#### (一) 改變鐵鈷合金比例對催化效能的影響。

改變鐵鈷的比例可以有無數種排列組合的結果，為了使樣品總金屬重量達到 100 mg，以方便配置，故使用以下比例作為代表。如表 2 所示。本實驗的操縱變因與控制變因如表 1。

表 1

不同鐵鈷比例之操縱變因與控制變因

操縱變因	鐵鈷莫耳比
控制變因	合成溫度
控制變因	總金屬重量
控制變因	加熱時間
控制變因	草酸加入量

表 2

不同鐵鈷比例之藥品配置克數一覽表

	六水三氯化鐵	六水二氯化鈷	鐵鈷莫耳數比	鐵、鈷總重
樣品 A	482.14 mg	0 mg	—	100 mg
樣品 B	325 mg	132.113 mg	2:1	100 mg
樣品 C	245 mg	199.185 mg	1:1	100 mg
樣品 D	165 mg	268.29 mg	1:2	100 mg
樣品 E	0mg	403.38 mg	—	100 mg

1. 取前驅物置入微波罐。
2. 加入 0.5 M 草酸 0.75 mL，再加入 1 M NaOH 調整至鹼性環境。
3. 將樣品放入微波罐後置於微波爐，加熱 16 min 至 160°C 並持續 160°C 1hr。
4. 取出樣品抽濾處理，置於冷凍乾燥機乾燥 2 hr。
5. 將樣品放入培養皿中，樣品命名如表 2。

(二) 以鐵、鈷莫爾數比 2 : 1 改變合成溫度製備鐵鈷合金。

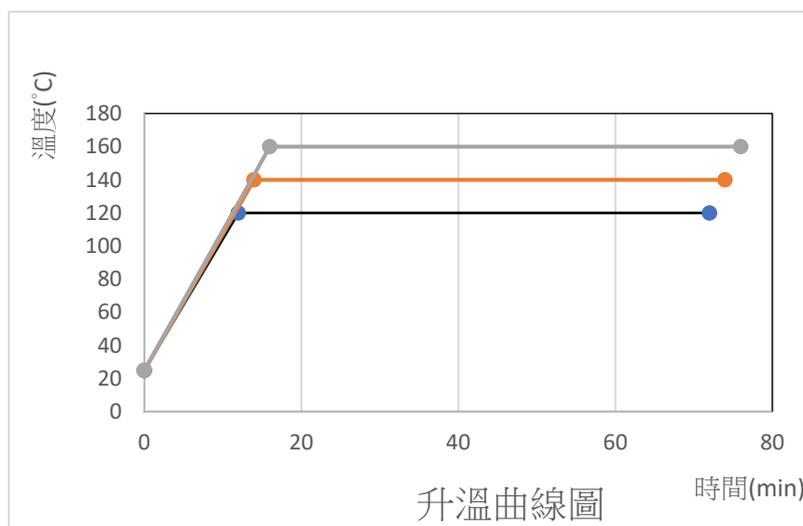
本實驗的操縱變因與控制變因如表 3。

表 3

不同合成溫度之操縱變因與控制變因

操縱變因	合成溫度
控制變因	鐵鈷莫爾比
控制變因	總金屬重量
控制變因	草酸加入量

1. 分別以 120°C、140°C、160°C 製備鐵鈷合金。
  - (1) 取 268.29 mg 六水二氯化鈷和 165 mg 六水三氯化鐵混合，置入微波罐。
  - (2) 加入 0.5 M 草酸 0.75 mL，再加入 1 M NaOH 調整至鹼性環境。
  - (3) 將樣品放入微波罐後置於微波爐，分別加熱 12min、14min、16 min 至 120°C、140 °C、160°C 並持續溫度 1hr。微波加熱升溫曲線如圖七所示。



圖七、不同溫度之微波加熱升溫曲線圖

(4) 取出樣品抽濾處理並置於冷凍乾燥機乾燥 2 hr。

(5) 分別將加熱到 120°C、140°C、160°C 的樣品命名為樣品 F、樣品 G 和樣品 H。

三、探討氮摻雜對催化效能的影響。

(一) 探討氮摻雜量對催化效能的影響。

本實驗的操縱變因與控制變因如表 4。藥品配置如表 5

表 4

不同氮摻雜量之操縱變因與控制變因

操縱變因	尿素添加量
控制變因	鐵鈷莫爾比
控制變因	總金屬重量
控制變因	草酸加入量

表 5

不同氮摻雜量之藥品配置克數一覽表

	六水三氯化鐵	六水二氯化鈷	尿素添加量
樣品 I	165 mg	268.29 mg	500mg
樣品 J	165mg	268.29 mg	1000mg

1. 取前驅物置入微波罐。

2. 加入 0.5 M 草酸 0.75 mL、尿素和 50mg 碳粉，再加入 1 M NaOH 調整至鹼性環境。

3. 將樣品放入微波罐後置於微波爐，加熱 16 min 至 160°C 並持續 160°C 1hr。
4. 取出樣品抽濾處理，置於冷凍乾燥機乾燥 2 hr。
5. 將樣品放入培養皿中，分別將樣品命名為樣品 I 及樣品 J。

## 肆、研究結果與討論

一、製備鐵鈷合金觸媒。

(一) 改變鐵鈷合金比例對鐵鈷合金結構和性質的影響。

### 1. XRD 分析圖

X 光繞射儀可用於分析觸媒的晶體結構，如結晶度、平均粒徑等。其原理為利用特徵 X 光在多晶體試片上產生建設性干涉，以符合布拉格公式，如圖八所示。公式如下：

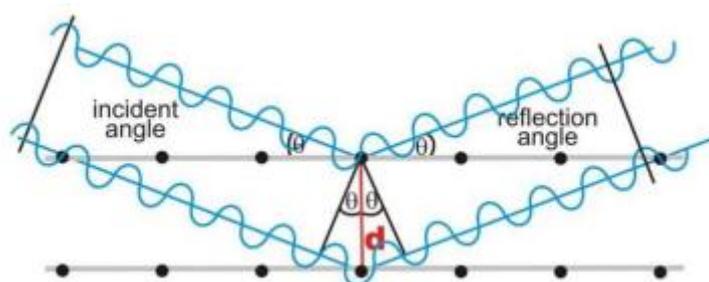
$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

其中  $n$  為整數， $\lambda$  為 X 光波長， $d$  為晶體平面之間距。

此外，也可以透過觀察繞射峰的半高寬值（Full width at half maximum，FWHM），配上謝樂公式（Sherrer equation）可得知晶粒大小，公式如下：

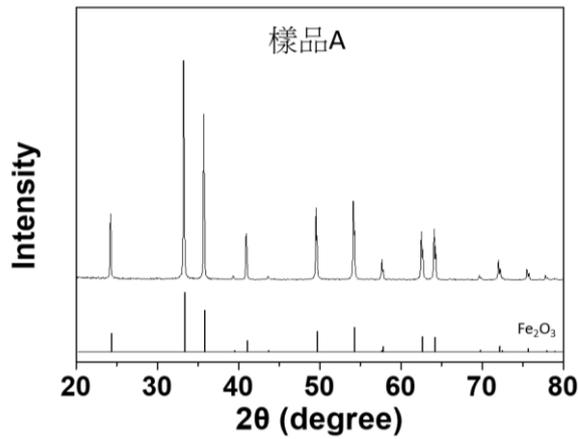
$$d = \frac{0.9 \times \lambda}{\beta \times \cos \theta}$$

其中， $d$  為晶體的尺寸； $\lambda$  為 X 射線波長； $\beta$  為最高繞射峰值的半高寬； $\theta$  為布拉格角。

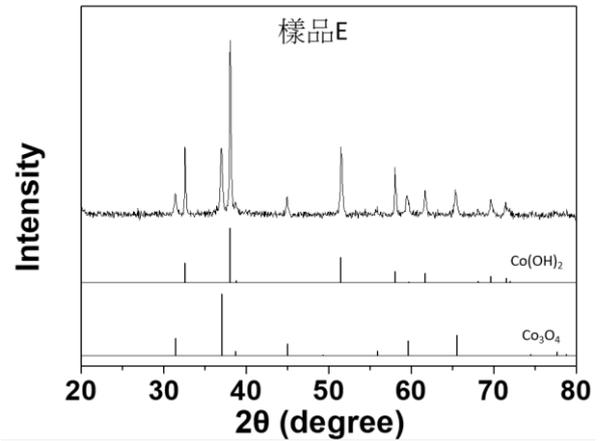


圖八、X 光繞射示意圖（reference10）

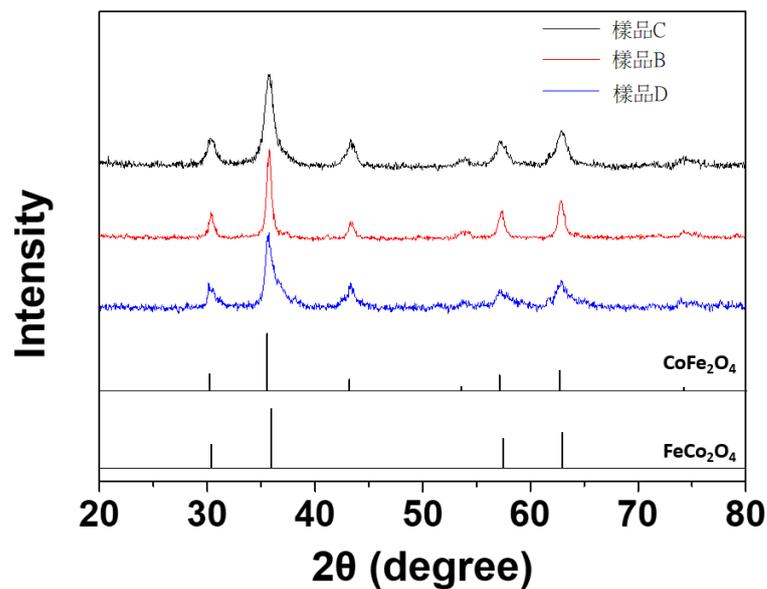
將繞射峰強度與繞射峰位置作圖，可作為分析晶體結構的依據，每個晶體的繞射峰強度與位置都不盡相同，且具有獨特性。可利用 XRD 資料庫 JCPDS（Joint committee on powder diffraction standard）做定性分析。



圖九、樣品 A XRD 分析圖



圖十、樣品 E XRD 分析圖



圖十一、不同比例鐵鈷合金樣品 B、C、D XRD 分析圖

XRD 分析可以藉由 JCPDS 的資料庫分析出樣品的組成，圖九的主要繞射角度在  $24.2^\circ$ 、 $33.2^\circ$ 、 $35.7^\circ$ 、 $40.9^\circ$ 、 $49.6^\circ$ 、 $54.2^\circ$ 、 $62.6^\circ$ 、 $64.1^\circ$  有明顯繞峰，可知其為  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 。圖十的則分別為  $31.3^\circ$ 、 $36.9^\circ$ 、 $44.9^\circ$ 、 $59.5^\circ$ 、 $65.4^\circ$  以及  $32.5^\circ$ 、 $38.0^\circ$ 、 $51.5^\circ$ 、 $58.0^\circ$ 、 $61.7^\circ$ ，各代表  $\text{Co}_3\text{O}_4$  及  $\text{Co}(\text{OH})_2$ 。圖十一之繞射角度為  $30.1^\circ$ 、 $35.4^\circ$ 、 $43.1^\circ$ 、 $53.4^\circ$ 、 $57.0^\circ$ 、 $62.6^\circ$ 、 $74.0^\circ$  以及  $30.5^\circ$ 、 $36.1^\circ$ 、 $57.6^\circ$ 、 $63.0^\circ$ ，經過對比，可知樣品 B、C 和 D 主要由  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  和  $\text{FeCo}_2\text{O}_4$  組成，可證實使用微波輔助水熱法可得鐵鈷合金。觀察各樣品最高繞射峰值的半高寬可看出非合金的晶粒皆大於合金。且在合金中，樣品 D 的半高寬最小，樣品 B 的最大。觀察各樣品最高峰值的半高寬，可看出非合金的最小（樣品 A、樣品 E），代表它的結晶性最好，晶粒最大。反之，合金（樣品 B、樣品 C、樣品 D）最高峰值的半高寬較大，代表其結晶性最

差，晶粒較小。其中，又以樣品 D 之晶粒最小。之後將以 SEM 分析圖佐證。在圖十六中會發現每個曲線皆大同小異，意味著樣品 B、樣品 C、樣品 D 皆為  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 、 $\text{FeCo}_2\text{O}_4$  的混合物。

根據 Sherrer equation，公式如下：

$$d = \frac{0.9 \times \lambda}{\beta \times \cos \theta}$$

可得知各晶粒大小，如表 6。

表 6

不同鐵鈷比例之合金晶粒大小一覽表

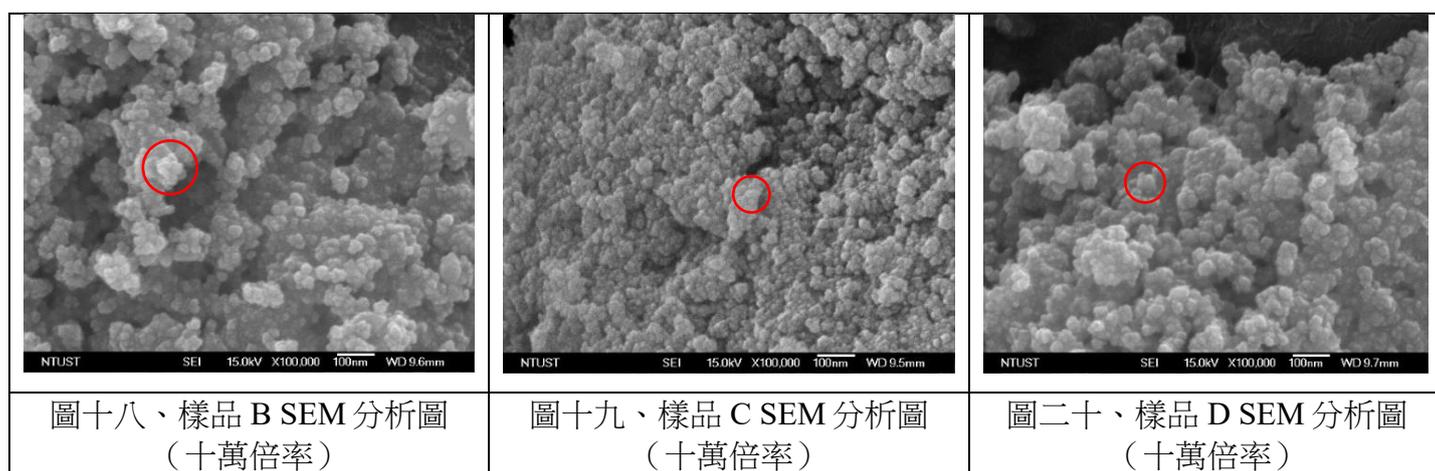
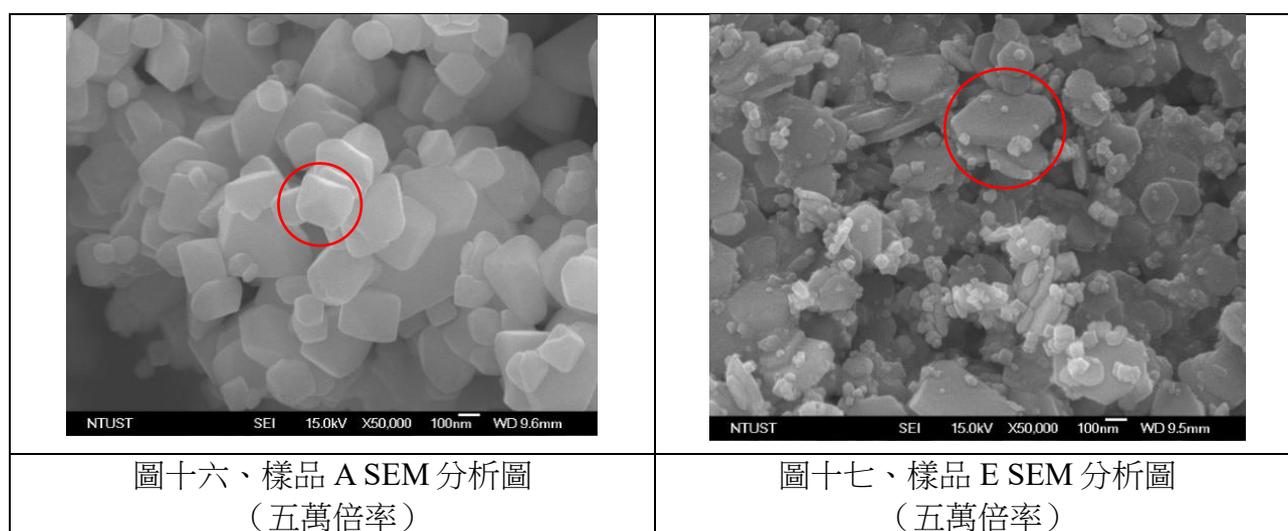
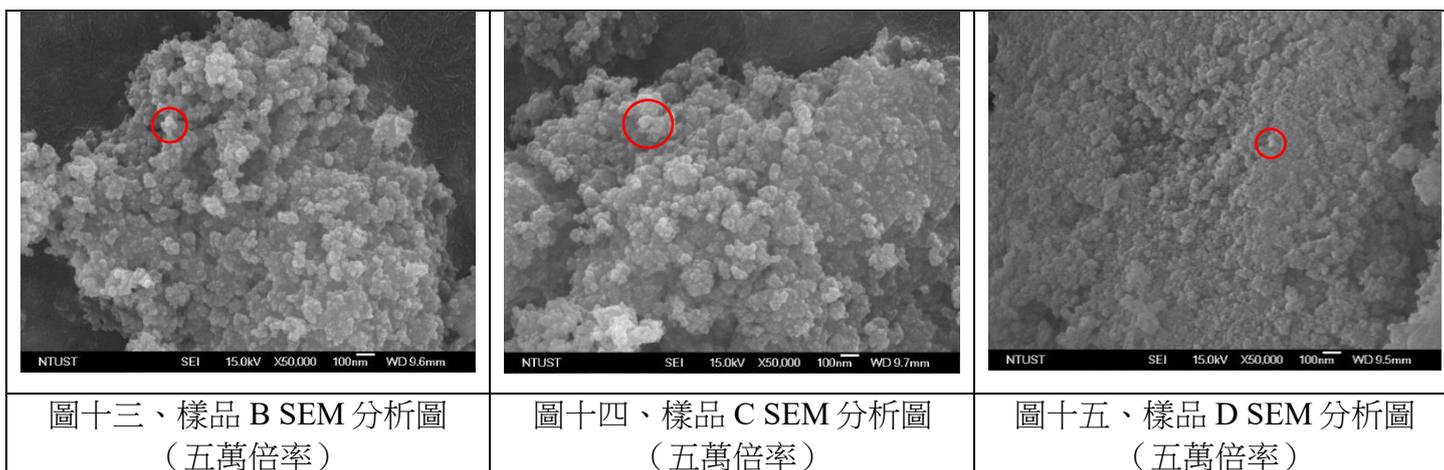
Catalyst	Grain size (nm)
樣品 B	11.17
樣品 C	8.53
樣品 D	6.74

## 2. SEM 分析圖

場發射掃描式電子顯微鏡的原理為電子槍因場發射原理產生高能電子束，再以物鏡聚焦在試片上，並利用掃描線圈偏折電子束，對試片進行掃描。電子束撞擊試片會產生二次電子和背散射電子，試片上方有訊號偵測器，可以偵測這兩種訊號。由於試片表面凹凸不停的結構造成電子產生量不同，所以可從接收到的電子，觀測出樣品的立體成像。圖十二為場發射掃描式電子顯微鏡儀器。



圖十二、場發射掃描式電子顯微鏡儀器圖。



SEM 分析可以看到觸媒的形貌。由圖十三~十七中可知在五萬倍率下，合金（樣品 B、C、D）相較於非合金（樣品 A、E）擁有較小的顆粒尺寸。樣品 A 在五萬倍率下形狀類似長方形，推測由單一化合物組成，從 XRD 分析中可得知其為  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 。而樣品 E 中可看見兩種不同粒徑之顆粒，從 XRD 的分析圖中可知為  $\text{Co}(\text{OH})_2$  和  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 。樣品 D 與其他合金樣品在

同樣的十萬倍率大小可看出其有著較小粒徑，也與圖十一吻合。經由 XRD、SEM 分析可發現，合金中，鈷的比例佔越多，生長出的顆粒尺寸越小。樣品 A、E 沒有使用十萬倍率分析是由於氧化物的導電性不好，在五萬倍率下圖像已有些許模糊，十萬倍率下此問題可能會更為嚴重。

### 3. EDS 分析表

表 7

不同鐵鈷比例之 EDS 分析表

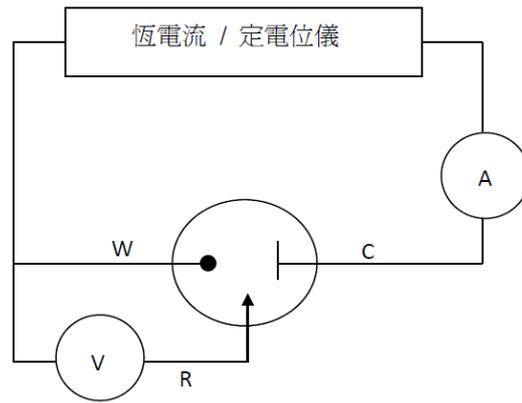
	樣品 A	樣品 B	樣品 C	樣品 D	樣品 E
氧原子百分比	59.29	43.80	61.52	60.73	63.38
鐵原子百分比	40.71	39.77	21.05	14.81	0
鈷原子百分比	0	16.44	17.43	24.47	36.62
氧重量比	29.44	18.01	30.88	29.98	31.96
鐵重量比	70.56	57.09	36.89	25.52	0
鈷重量比	0	24.9	32.23	44.5	68.04

EDS 分析可以很快的分析出樣品所含的元素及種類，但是各元素之間的比例並沒有絕對的精準，只能分析出各元素比例的趨勢。大部分的樣品都接近當初放入的比例，除樣品 B 之誤差在 7% 左右，剩下的樣品誤差皆在 5% 以內。

### 4. 半電池測試 ORR 極化曲線圖

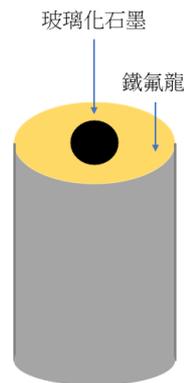
(1) 恆電位儀 (Potentiostat)：恆電位儀是目前最廣泛應用在電化學分析上的儀器。

為使溶液中帶電的離子被兩極吸附，須將此電位測定系統處於平衡狀態。因此在測電化學分析時，大多採用三極式電化學系統與恆電位儀搭配使用。三極式電化學系統如圖二十一所示。其中，W 為工作電極(working electrode)、R 為參考電極(reference electrode)、C 為輔助電極(counter electrode)。工作電極為電化學反應進行的位置；而參考電極是用來描述工作電極之電位的參考點。由於電解槽要維持電中性，必須使用輔助電極上的電化學反應來維持電中性。



圖二十一、三極式電化學系統示意圖 (reference10)

(2) 旋轉圓盤電極 (Rotating disk electrode, RDE)：中間的圓盤為玻璃化石墨，外圍由鐵氟龍構成。利用其旋轉的性質，增加氧氣的擴散速率。圓盤可以測量觸媒的反應電流，藉此判斷觸媒的活性。如圖二十二所示：



圖二十二、旋轉圓盤電極示意圖

(3) 製備出的樣品在進行半電池測試時，由於觸媒為粉狀，比較難掌握電極表面的實際負載量，故會將觸媒配成墨水。

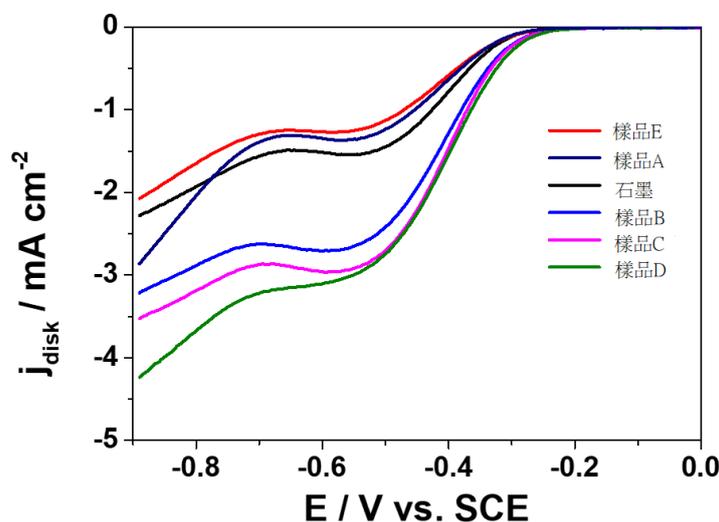
a. 墨水的配方如表 8 所示：

表 8

不同鐵鈷比例之半電池測試墨水配方表

碳粉	10mg
觸媒	35mg
水	5mL
丙醇	5mL
5% nafion	200 $\mu$ L

- b. 依序將觸媒替換成樣品 A、樣品 B、樣品 C、樣品 D 和樣品 E。
- c. 將墨水滴至電極表面，可得電極表面負載量約為  $41.35\mu\text{g}/\text{cm}^2$  用於半電池測試。
- d. 從半電池測試中可得 ORR 極化曲線。

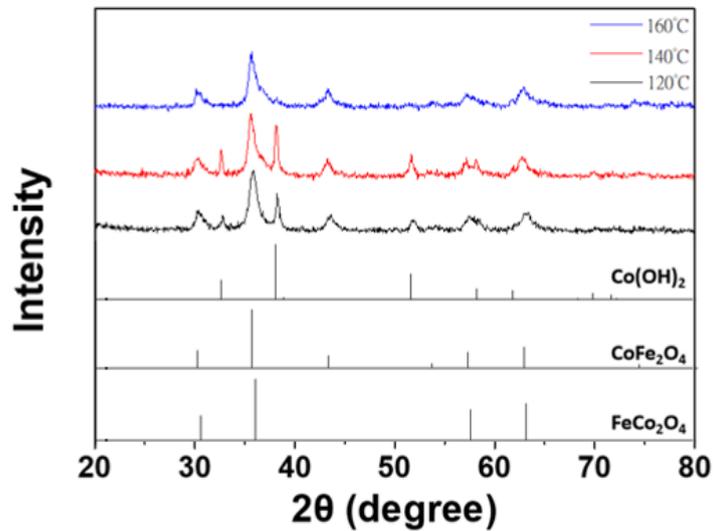


圖二十三、不同比例之 ORR 極化曲線圖

ORR 極化曲線圖可以比較各觸媒的活性。圖二十三以玻璃碳作為電極，在表面附載觸媒，觀察在不同的掃描電位下，各樣品輸出的電流密度。由起始電位可知樣品 D 的起始電位較低，可以在電位較低的情況下發生電化學反應，且在掃描電位到達 0.9 時，樣品 D 之極限電流最大，也意味著它的活性最好。其他樣品的活性皆不為最佳，故在之後的實驗中不再進行使用。觀測各曲線中段，趨於平緩，其產生原因為金屬氧化物導電性不足，但不影響極限電流的大小。文獻指出，當鈷的含量增加，其形成的觸媒表面積較大，且會增加合金的缺陷。 $\text{Co}^{3+}$  的濃度增加，可提供更多活性位點，並提升觸媒的活性。

(二) 改變合成溫度對鐵鈷合金結構和性質的影響。

1. XRD 分析圖



圖二十四、不同合成溫度之樣品 F (120°C)、G (140°C)、H (160°C) XRD 分析圖

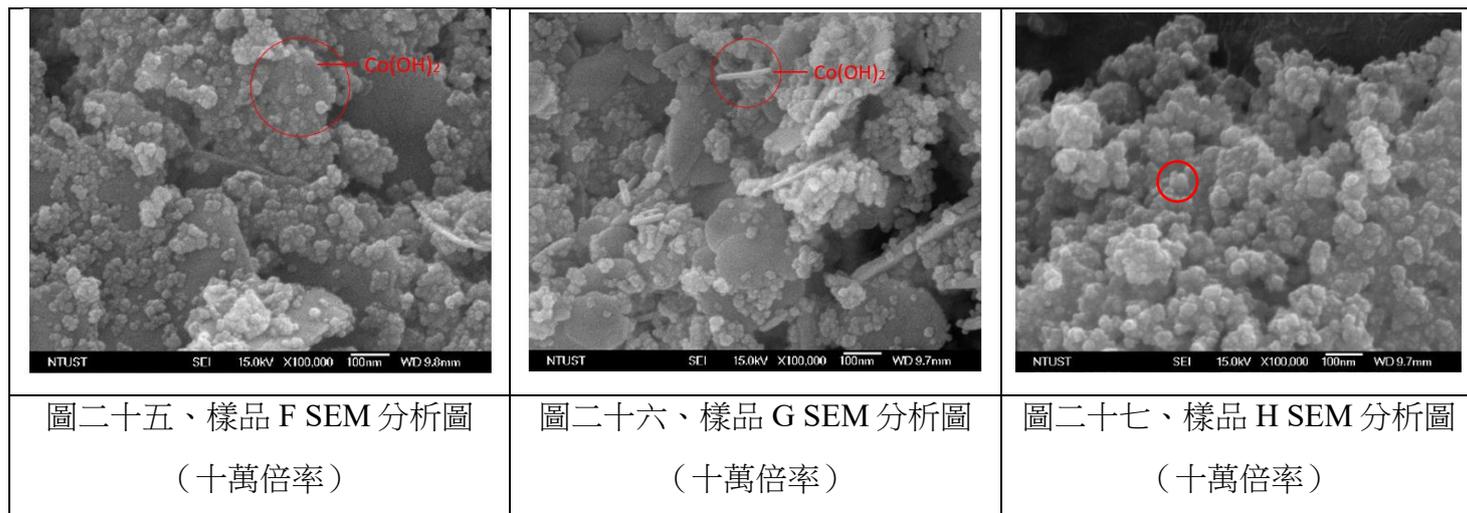
圖二十四中繞射角度為 30.1°、35.4°、43.1°、53.4°、57.0°、62.6°、74.0°以及 30.5°、36.1°、57.6°、63.0°，經過對比，可知樣品 F、G 和 H 由  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 、 $\text{FeCo}_2\text{O}_4$  組成，不過樣品 F、G 多出繞射角度 32.5°、38.0°、51.5°、58.0°、61.7°的訊號，對比後可知其為  $\text{Co(OH)}_2$ 。由上述數據可知，在合成溫度為 120°C、140°C 下，有些鈷並沒有與鐵形成合金，而是形成了  $\text{Co(OH)}_2$ 。產生的原因可能為氯化鈷溶液與氫氧化鈉反應所致。根據 Sherrer equation 得知晶粒大小如表 10，透過表 10 可看出，以 120°C、140°C 為合成溫度合成出的樣品，相較於 160°C 樣品大了 10nm，推測是因為生長出的氫氧化鈷顆粒較大，增加樣品 F、G 之平均尺寸。

表 9

不同合成溫度之晶粒大小一覽表

Catalyst	Grain size (nm)
樣品 F	16.1
樣品 G	16.8
樣品 H	6.74

## 2. SEM 分析圖



圖二十五、樣品 F SEM 分析圖  
(十萬倍率)

圖二十六、樣品 G SEM 分析圖  
(十萬倍率)

圖二十七、樣品 H SEM 分析圖  
(十萬倍率)

由圖二十五~二十七中可知在十萬倍率下，能明顯看出使用 120°C、140°C 作為合成溫度會產生不同於樣品 H 的顆粒。從 XRD 分析出的結果發現多出  $\text{Co}(\text{OH})_2$  的訊號，推測此大顆片狀顆粒為  $\text{Co}(\text{OH})_2$ ，而較小的則是鐵鈷合金。而以 160°C 作為合成溫度製備出的樣品無法觀察到此現象。故可推論以 120°C、140°C 作為合成溫度無法完全形成尖晶石結構。在樣品 G 中發現了除了片狀  $\text{Co}(\text{OH})_2$  以外的柱狀結構，推測是因為  $\text{Co}(\text{OH})_2$  不耐高溫，片狀顆粒遭到破壞而形成的，也可以解釋為何樣品 G 的片狀顆粒較小。

## 3. 半電池測試 ORR 極化曲線圖

(1) 配置墨水用於半電池測試，墨水的配方如表 10 所示：

表 10

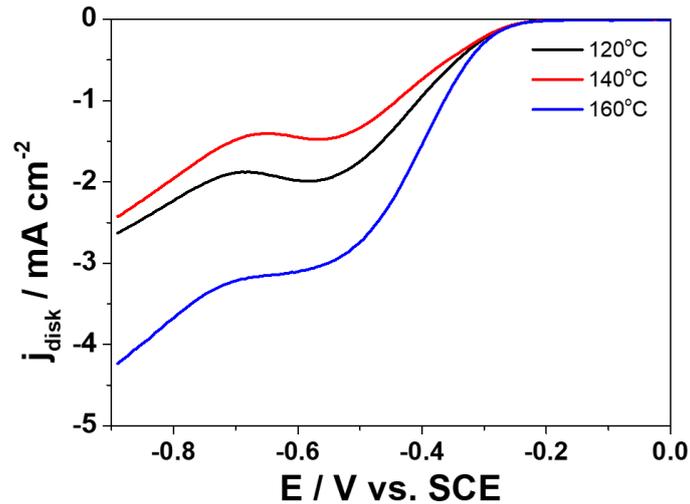
不同合成溫度之半電池測試墨水配方表

碳粉	10mg
觸媒	35mg
水	5mL
丙醇	5mL
5% nafion	200 $\mu$ L

(2) 依序將觸媒替換成樣品 F、樣品 G 和樣品 H。

(3) 將墨水滴至電極表面，可得電極表面負載量約為 41.35 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  用於半電池測試。

(4) 從半電池測試中可得 ORR 極化曲線。



圖二十八、不同合成溫度之樣品 F (120°C)、G (140°C)、H (160°C) ORR 極化曲線圖

圖二十八同樣以玻璃碳作為電極，在表面附載觸媒，觀察在不同的掃描電位下，各樣品輸出的電流密度。由起始電位可知樣品 H 的起始電位較低，可以在電位較低的情況下發生電化學反應，且在掃描電位到達 0.9 時，樣品 H 之極限電流最大。而樣品 F (120°C) 的極限電流優於樣品 G (140°C)。從 XRD 分析中可以看出，樣品 F、G 沒有完全形成鐵鈷合金，且有著合成溫度越高，生長晶粒越大的趨勢。生長的晶粒越大，其表面積便越小，反應面積下降，效能降低。

#### 4. 全電池測試。

電池測試機台可量測全電池之效率，透過調整不同陰極與陽極之氣體流量、溫度與溼度等參數設定，根據極化曲線來分析電池性能，如圖二十九為燃料電池測台。

進行全電池測試前，要將觸媒配成墨水塗佈到碳布電極上，反覆塗佈、烘乾後才能使觸媒不易從電極上脫落。

(1) 墨水的配方如表 11 所示：

表 11

全電池測試墨水配方表

碳粉	4mg
樣品 D	6mg
水	5mL
丙醇	5mL
5% nafion	200 $\mu$ L

(2) 電極前處理。

- a. 使用毛筆沾上墨水，於碳布上水平、鉛直塗佈各兩次。
- b. 放入乾燥機中，在 50°C 的溫度下烘 10 min。
- c. 重複上述步驟直至墨水塗佈完全。

(3) 電池組裝。

- a. 將陰離子交換膜浸泡在 1M KOH 溶液 48 h。
- b. 將雙極板、流道板、墊片、碳布、陰離子交換膜依序接合，組裝成單電池。
- c. 將扭力扳手扭力值設為 2N-M，鎖合單電池。
- d. 將單電池接上測試機，後接上進氣管、排氣管、溫度探針等。如圖二十九所示。



圖二十九、燃料電池測台

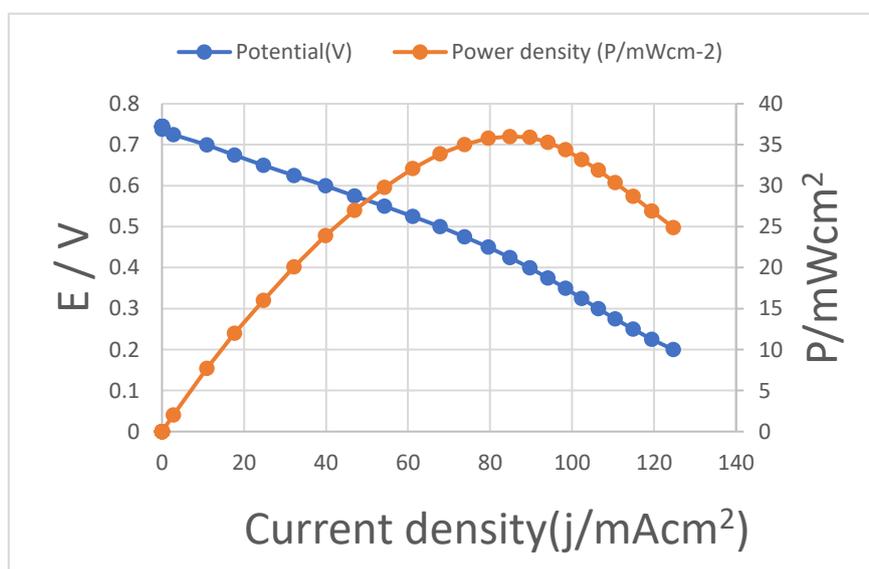
- e. 設定參數如表 12，並等待電池溫度到達設定值。

表 12

全電池參數一覽表

陽極 (Anode)		陰極 (Cathode)	
燃料	氫氣	燃料	氧氣
氣體供給速率	600sccm	氣體供給速率	300sccm
增濕瓶	80°C	增濕瓶	80°C
電池溫度：60°C			

f. 溫度到達後，開始進行性能測試。

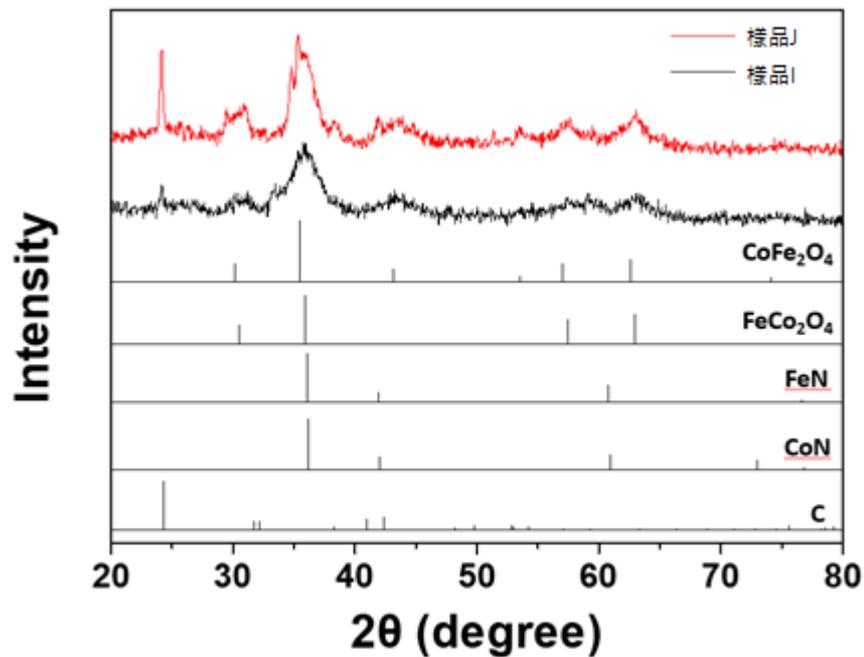


圖三十、鐵鈷合金之陰離子交換膜燃料電池極化曲線

全電池測試極化曲線圖，如圖三十所示。藍色曲線為電位，橘色曲線為功率密度。反應的起始電位約落在 0.75V，最大功率密度約落在 36 mW/cm<sup>2</sup>。可證實以此鐵鈷合金當作燃料電池觸媒是可行的。不過，目前看來效果不是很理想，和鉑系觸媒相比，效能還有一段落差。未來可以以此為基礎，調整參數，進一步提升其效能。

二、探討氮摻雜對催化效能的影響。

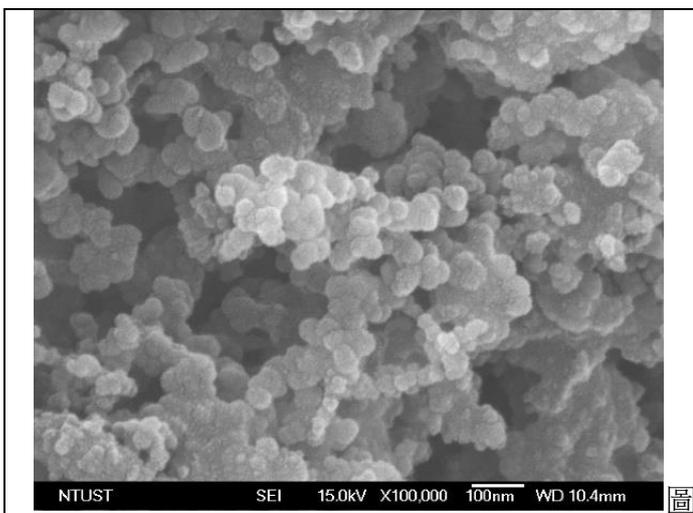
### 1. XRD 分析圖



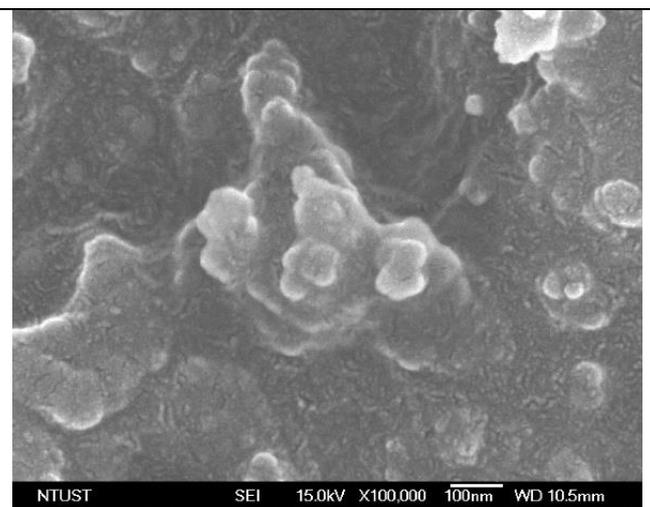
圖三十一、不同氮摻雜量樣品 I、樣品 J XRD 分析圖

由圖三十一可得知，加入尿素後產生了  $36.7^\circ$ 、 $42.7^\circ$ 、 $62.0^\circ$  及  $36.5^\circ$ 、 $42.4^\circ$ 、 $61.6^\circ$  的訊號，分別是  $\text{FeN}$  及  $\text{CoN}$ 。在 XRD 分析中，峰通常是狹長型的，在相同角度範圍訊號很強，但如果結晶性差、有多個結晶面在近似角度附近就會形成一個橫跨數個角度的峰。在圖三十一中峰所涵蓋的角度範圍橫跨了  $5^\circ$  左右，只能推測可能有  $\text{FeN}$  和  $\text{CoN}$  產生。

### 2. SEM 分析圖



三十二、樣品 I SEM 分析圖（十萬倍率）



圖三十三、樣品 J SEM 分析圖（十萬倍率）

由圖三十二、圖三十三可知，樣品表面為金屬氧化物，但是樣品 J 的表面觸媒沒有粒粒分明，疑似被不明物體包覆住，其原因推測是由於水熱法是高溫高壓環境下合成，碳表面有很大機率被腐蝕，被腐蝕掉的碳元素會跟罐內的氮氧反應，而樣品 J 有比較多氮源，所以碳跟氮會結合成類似薄膜披覆在觸媒顆粒表面。

### 3. EDS 分析表

表 13

不同氮摻雜量之 EDS 分析表

	樣品 I	樣品 J
氧原子百分比	12.72	16.85
鐵原子百分比	1.13	1.08
鈷原子百分比	2.58	1.61
氮原子百分比	0.09	0.36
碳原子百分比	83.48	80.11
氧重量比	14.30	19.36
鐵重量比	4.43	4.32
鈷重量比	10.70	6.83
氮重量比	0.09	0.36
碳重量比	70.48	69.13

由表 13 可看出，還原出的氮並沒有很多，即使加入多一倍的氮源，氮的比例皆不到 1%，需要再調整合成的參數，造成金屬的比例下降的原因為加入了碳粉作為載體，整體質量增加，而放入的金屬質量不變所致。而碳的比例很高的原因為加入的尿素也有含碳，再合成中一併被還原出來。

#### 4. ORR 極性曲線圖

由於合成時已使用碳粉作為載體，故在配製墨水時不再加入碳粉。

(1) 配置墨水用於半電池測試，墨水的配方如表 14 所示：

表 14

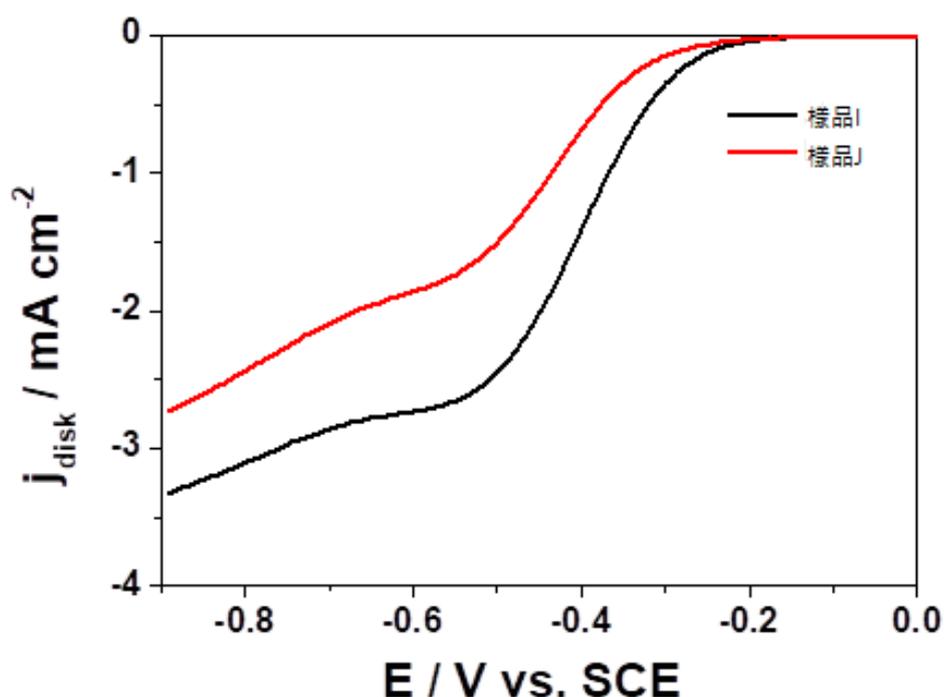
不同氮摻雜量之半電池測試墨水配方表

觸媒	35mg
水	5mL
丙醇	5mL
5% nafion	200 $\mu$ L

(2) 依序將觸媒替換成樣品 I、樣品 J。

(3) 將墨水滴至電極表面，可得電極表面負載量約為 41.35 $\mu$ g/cm<sup>2</sup> 用於半電池測試。

(4) 從半電池測試中可得 ORR 極化曲線。



圖三十四、不同氮摻雜量之樣品 I、樣品 J ORR 極化曲線圖

圖三十四顯示以玻璃碳作為電極，在表面附載觸媒，觀察在不同的掃描電位下，各樣品輸出的電流密度。相較於先前合成的樣品，透過氮摻雜處理的樣品其起始電位較未經氮摻雜處理的樣品低，不過在此兩經處理過後的樣品，極限電流反而下降。原因可能是由於兩個樣品尿素加入過多，造成反效果。而樣品 J 加入了比樣品 I 更多的尿素，從 SEM 分析可知道

表面被碳氮氧化化合物覆蓋，使得觸媒活性點被包覆，且加入更多尿素後，再合成完後還原出的氮的比例也沒有增加很多，使此樣品摻入氮之後，其效能不升反降，未來可以調整參數，使還原出的氮增加，並在加入的氮量與效能達成一個平衡。

## 伍、結論

- 一、本研究以不同比例製備鐵鈷合金，使用 XRD、SEM 分析後可知，相較於其他合金，以鐵：鈷=1：2 製備的樣品可擁有最小的粒徑。由半電池測試也可看出，此樣品有著最低的起始電位和最大的極限電流。
- 二、以不同合成溫度製備鐵鈷合金可知，以 160°C 為合成溫度製備樣品，樣品的尺寸最小，且有利於尖晶石結構的形成。而在還未完全形成尖晶石結構的樣品中，有著合成溫度越高，樣品顆粒越大的趨勢。
- 三、取鐵：鈷=1：2、合成溫度為 160°C 製備出的樣品進行全電池測試，其最大功率密度可達 36 mW/cm<sup>2</sup>。
- 四、添加不同量的尿素進行氮摻雜可知，放入的尿素太多造成反效果，且過多的尿素會造成表面形成碳氮氧化化合物覆蓋活性位點降低催化效能。

## 陸、未來展望

本研究合成的尖晶石結構穩定性不佳，可能是墨水條配比例不適當，亦或是此結構無法長時間保持活性。未來可以嘗試最佳化墨水的配方比例，以及尋找更多合適的金屬形成高熵合金，此合金具有更好的穩定性以及更高的活性。在加入氮源進行氮摻雜的實驗中，還原出的氮含量不高，且形成的碳氮氧化化合物覆蓋原先尖晶石結構的活性位點造成效果下降，未來可調整合成環境的參數，也可改變合成方法，如：化學氣相沉積法改善此問題。

## 柒、參考文獻資料

1. 黃鎮江 (2022)。燃料電池。全華圖書股份有限公司。
2. 張滌方 (2009)。非鉑系觸媒應用在鹼性燃料電池中氧氣還原反應之研究[未出版之碩士論文]。國立交通大學材料科學與工程學系。
3. 韋玟卉 (2022)。鐵基奈米核殼結構之觸媒應用於陰離子交換膜燃料電池[未出版之碩士論文]。國立台灣科技大學材料科學與工程學系。
4. 王剴勤 (2020)。低鉑觸媒到非鉑觸媒應用於燃料電池[未出版之碩士論文]。國立台灣科技大學材料科學與工程學系。
5. 賴宏宇 (2023)。二元合金觸媒應用於鹼性陰離子交換膜燃料電池研究[未出版之碩士論文]。國立中興大學精密工程研究所。
6. Jasinski, R. (1964). A New Fuel Cell Cathode Catalyst. *Nature*, 201(4925), 1212–1213.
7. George Lisensky,\* Fabian Dauzvardis, and Tess Jacquez.(2021). Inexpensive Alkaline Fuel Cell for Introductory Chemistry Classes. *Journal of Chemical Education*,98,2387-2391.
8. Xiaoming Ge, Afriyanti Sumboja, Delvin Wuu, Tao An, Bing Li, Fu Wei Thomas Goh, Tzi Sum Andy Hor, Yun Zong, and Zhaolin Liu . (2015) .Oxygen reduction in alkaline media: from mechanisms to recent advances of catalysts. *ACS Catalysis*, 5 (2015) 4643-4667.
9. Chao Wei, Zhenxing Feng, Günther G. Scherer, James Barber, Yang Shao-Horn, Zhichuan J. Xu. (2017) .Cations in Octahedral Sites: A Descriptor for Oxygen Electrocatalysis on Transition-Metal Spinels. *Advanced Materials*, 29 (2017) 1606800.
10. Guan-Cheng Chen, Tadele Hunde Wondimu, Hsin-Chih Huang, Kai-Chin Wang, Chen-Hao Wang\*. (2019) .Microwave-assisted facile synthesis of cobalteiron oxide nanocomposites for oxygen production using alkaline anion exchange membrane water electrolysis,44,10174-10181.

## 【評語】 052411

此作品使用微波輔助水熱法製備尖晶石結構鐵鈷氧化物觸媒(非鉑觸媒)應用於陰離子交換膜燃料電池之電極材料。微波裝置由於具有高效能能源集中，用在輔助水熱法確實可以提昇傳統製程之耗能問題，因此，以此技術為出發點兼具其新穎性。惟整體研究應以微波輔助水熱法為主要研究，探討觸媒電極材料製備後之性能提升，至於氮摻雜之研究引入與發電性能特性稍嫌薄弱，且氮摻雜實驗結果發現提升催化效果不佳，顯示研究成果應用價值有限，同時將使作品成果呈現發散現象，建議可多加以聚焦，待確認觸媒材料優化性質後，再予以進行氮摻雜技術之引入研究，方可朝向提升高效能觸媒電極材料研究之體現。作品內說明製備之材料屬於合金觸媒，但這部分須修正，應屬於尖晶石結構之金屬氧化物材料。

## 作品海報

以微波輔助水熱法製備鐵鈷合金觸媒  
應用於陰離子交換膜燃料電池

# 摘要

本實驗使用微波輔助水熱法製備鐵鈷合金。探討鐵鈷合金比例和溫度對催化效能的影響，並組裝進電池進行測試，再使用氮摻雜的方式嘗試提升效能。經由分析可知使用**鐵：鈷為1：2的比例且合成溫度為160°C**製備的觸媒效能最好，功率密度可達到**36 mW/cm<sup>2</sup>**。而氮摻雜處理過的觸媒，活性位點被遮蓋造成效能不升反降，須調整參數改進之。

## 研究動機

- 老師在課堂介紹鹼性燃料電池裝置，興起我對於燃料電池的興趣。
- 鉑系觸媒珍稀且昂貴，讓我思考有無其他高效益的觸媒。

## 研究目的

- 製備鐵鈷合金結構觸媒。
  - 改變鐵鈷合金比例對鐵鈷合金結構和性質的影響。
  - 改變合成溫度對鐵鈷合金結構和性質的影響。
- 探討氮摻雜對催化效能的影響。
  - 探討氮摻雜量對催化效能的影響

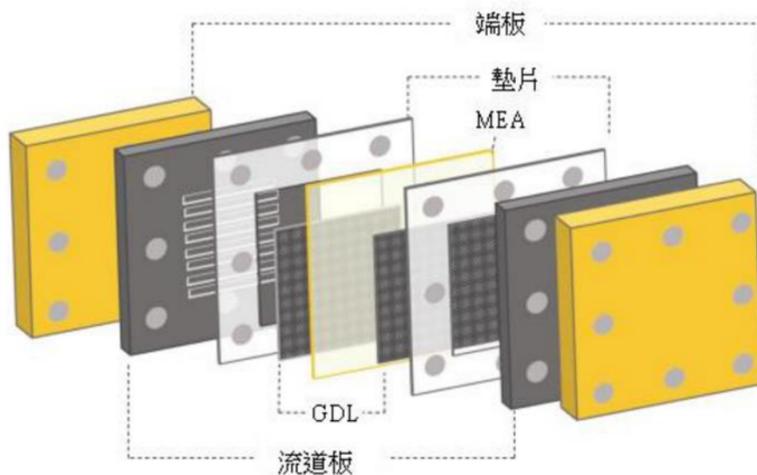
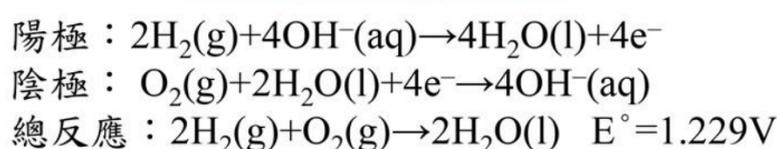
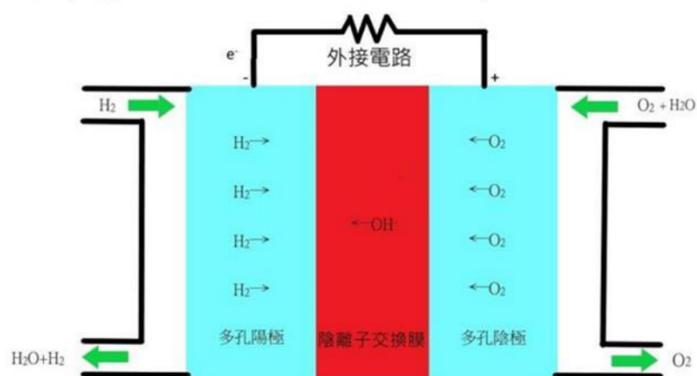
## 文獻探討

### 微波輔助水熱法

微波屬於能量較低之電磁波。當極性分子在微波場中，分子偶極矩隨磁場之高震動開始高速旋轉，旋轉時分子摩擦產生熱能。

### 陰離子交換膜燃料電池

陰離子交換膜電池主要由端板、流道板及中間的膜電極組 (MEA) 構成。其中，膜電極組又由氣體擴散層、觸媒層和陰離子交換膜組成。

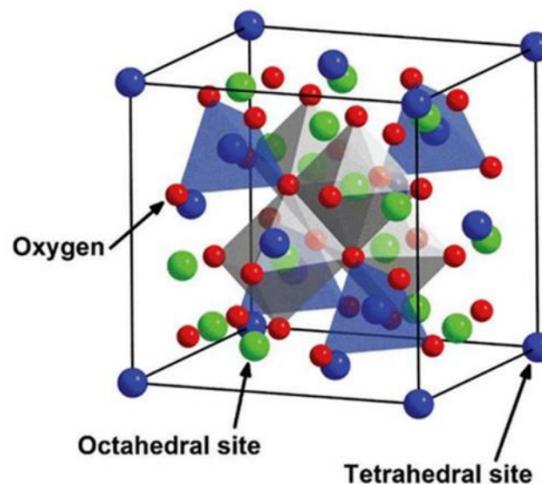


### 鐵鈷合金

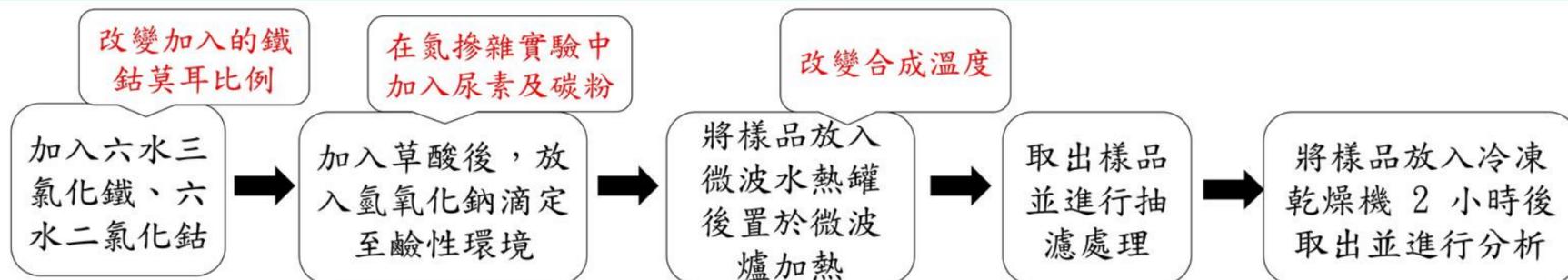
$\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 、 $\text{FeCo}_2\text{O}_4$  為尖晶石結構，立方尖晶石結構具有較良好的氧還原活性，原因在於結構中混合價態的陽離子可以為氧吸脫附提供反應位點。此外，不同的價態陽離子會產生極化躍遷，能夠用更低的活化能進行電子轉移。

### 氮摻雜於過渡金屬

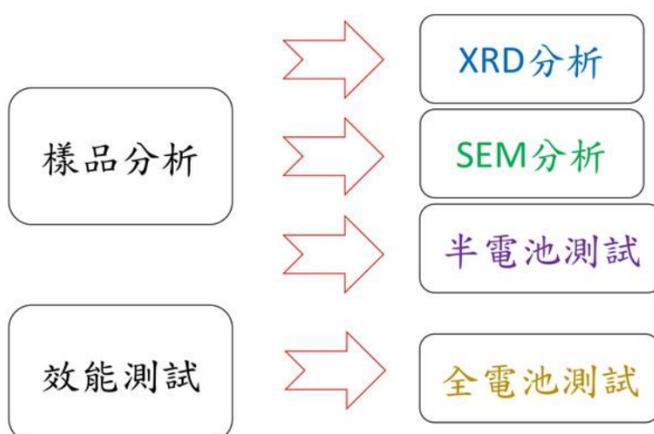
非貴金屬活性中心的金屬離子連接四個氮原子的 Metal-N4 (M-N4) 螯合物，可以有效催化 ORR 反應。可使用較簡單的金屬、氮、碳前驅物來合成良好活性的 ORR 觸媒。



## 研究過程或方式



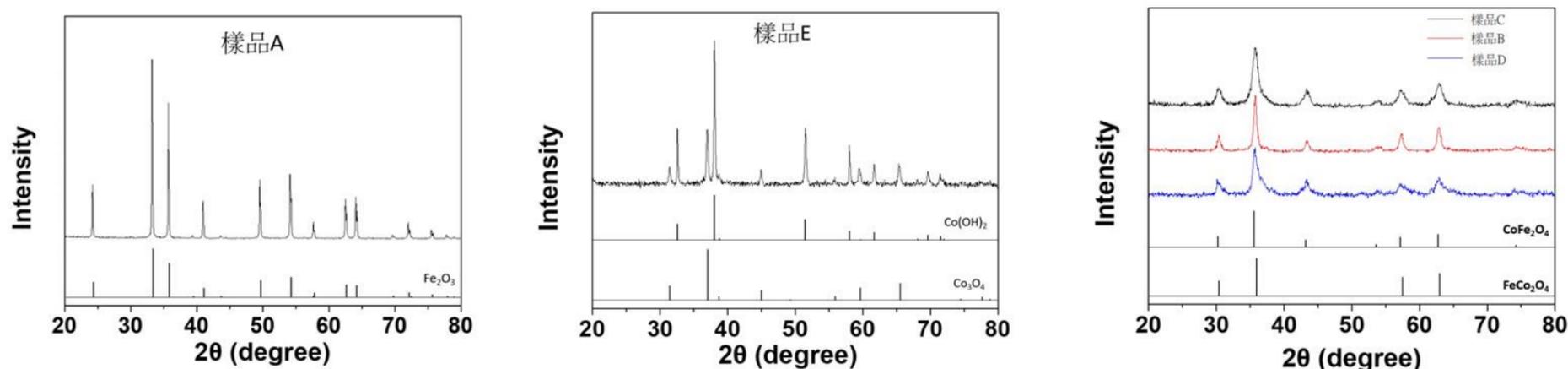
	樣品A	樣品B	樣品C	樣品D	樣品E	樣品F	樣品G	樣品H	樣品I	樣品J
加入金屬	Fe	Fe:Co =2:1	Fe:Co =1:1	Fe:Co =1:2	Co	Fe:Co =1:2				
合成溫度	160°	160°	160°	160°	160°	120°	140°	160°	160°	160°
加入尿素	0	0	0	0	0	0	0	0	0.5g	1g



## 一、製備鐵鈷合金

### (一) 改變鐵鈷合金比例對鐵鈷合金結構和性質的影響

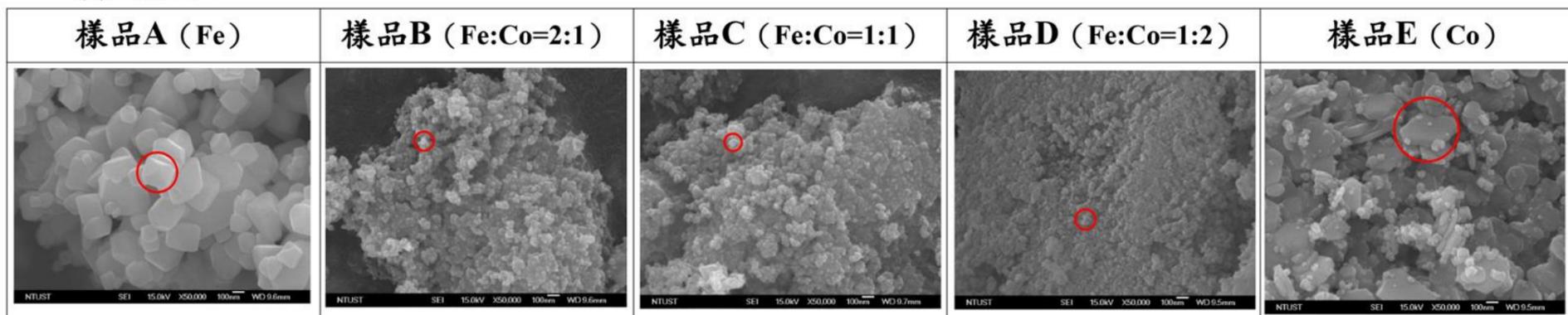
#### 1. XRD分析圖



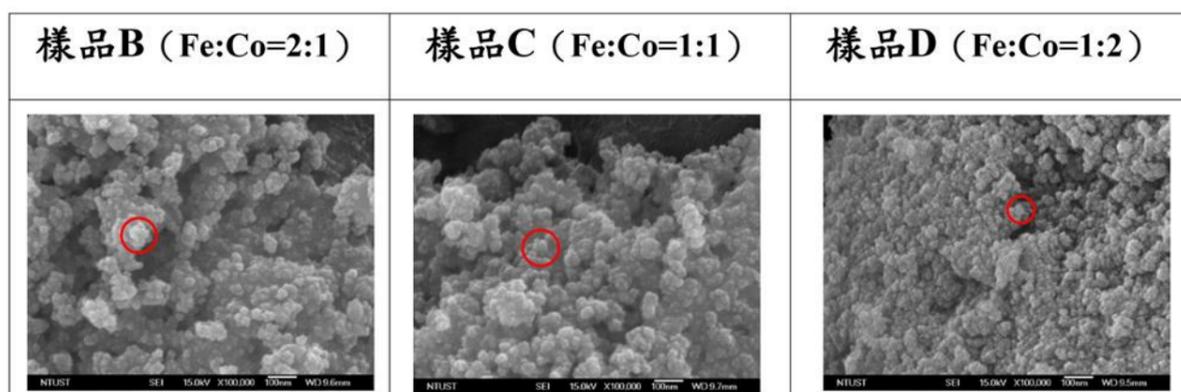
使用微波輔助水熱法可製備鐵鈷合金，且結構為尖晶石結構。由最高繞射峰值的半高寬可看出合金樣品的晶粒較小。

#### 2. SEM分析圖

##### (1) 五萬倍率



##### (2) 十萬倍率



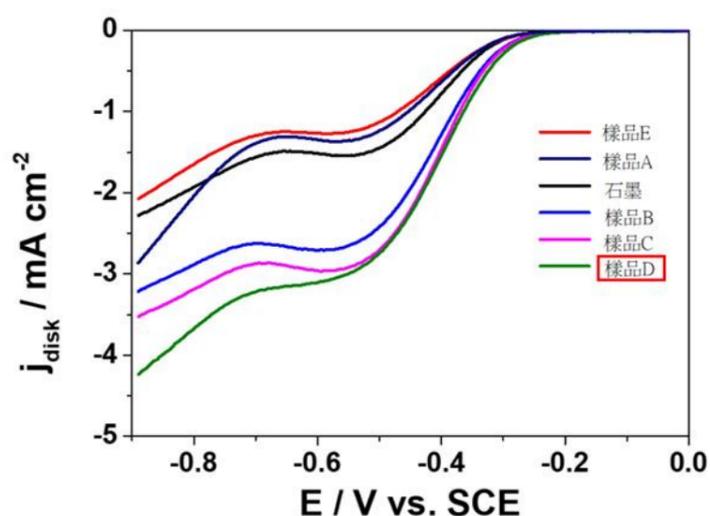
在五萬倍率下，合金樣品（樣品B、C、D）相較於非合金樣品（樣品A、E）擁有較小的粒徑。且在十萬倍率下，可看出**樣品D**的粒徑最小。

#### 3. EDS分析表

	樣品A	樣品B	樣品C	樣品D	樣品E
氧原子百分比	59.29	43.80	61.52	60.73	63.38
鐵原子百分比	40.71	39.77	21.05	14.81	0
鈷原子百分比	0	16.44	17.43	24.47	36.62
氧重量比	29.44	18.01	30.88	29.98	31.96
鐵重量比	70.56	57.09	36.89	25.52	0
鈷重量比	0	24.90	32.23	44.50	68.04

樣品皆有符合當初放入的比例。

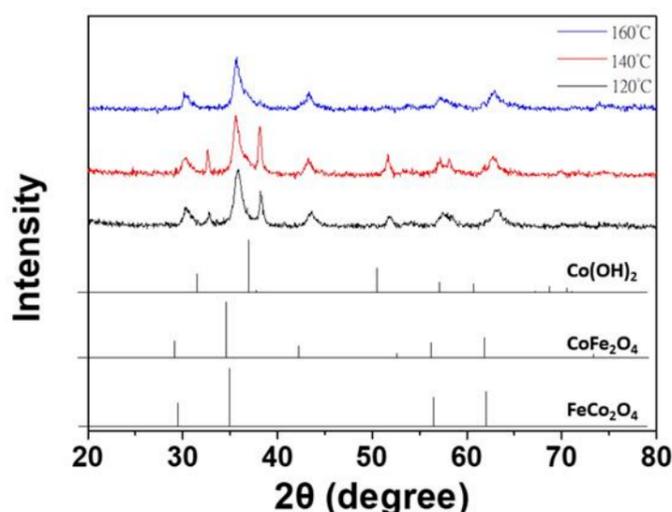
#### 4. ORR極化曲線圖



由起始電位可知**樣品D**的**起始電位**較低，且其**極限電流**最大。

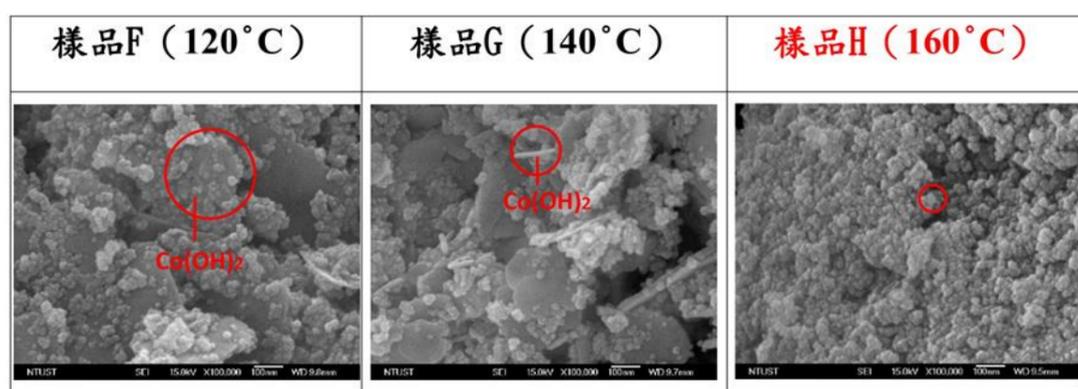
### (二) 改變合成溫度對鐵鈷合金結構和性質的影響

#### 1. XRD分析圖



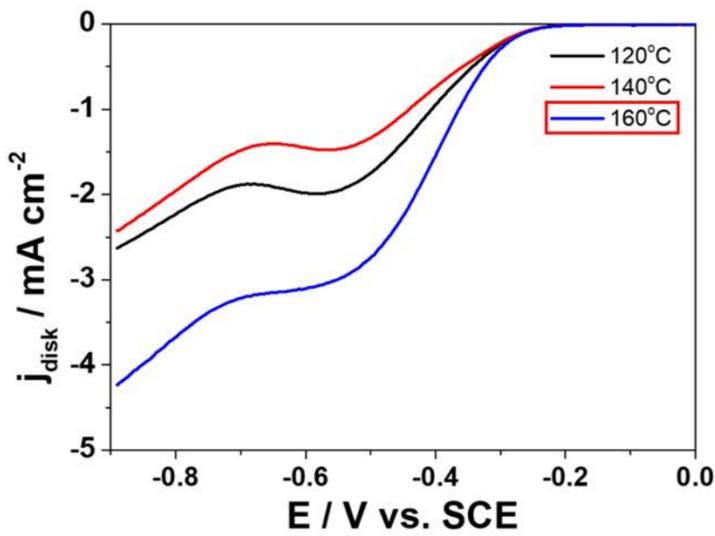
由分析可知**樣品F、G**多出**Co(OH)<sub>2</sub>**的訊號。

#### 2. SEM分析圖



在十萬倍率下，能明顯看出使用**120°C、140°C**作為合成溫度會產生不同於**樣品H**的顆粒。

3. ORR極性曲線圖

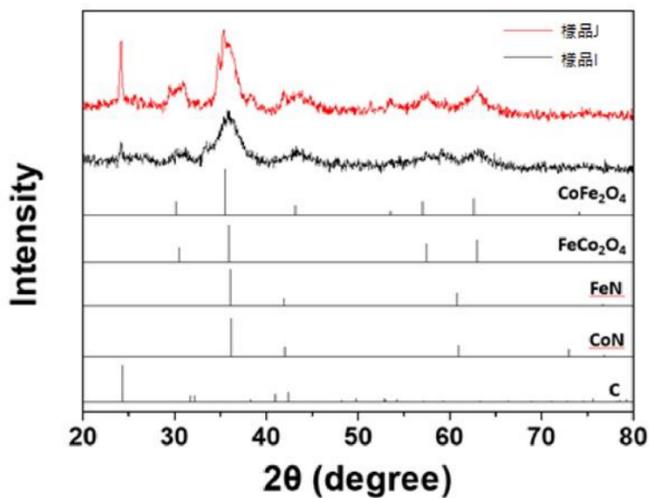


樣品H (160°C) 的起始電位最低，極限電流也最大。

二、探討氮摻雜對催化效能的影響

(一) 探討氮摻雜量對催化效能的影響

1. XRD分析圖



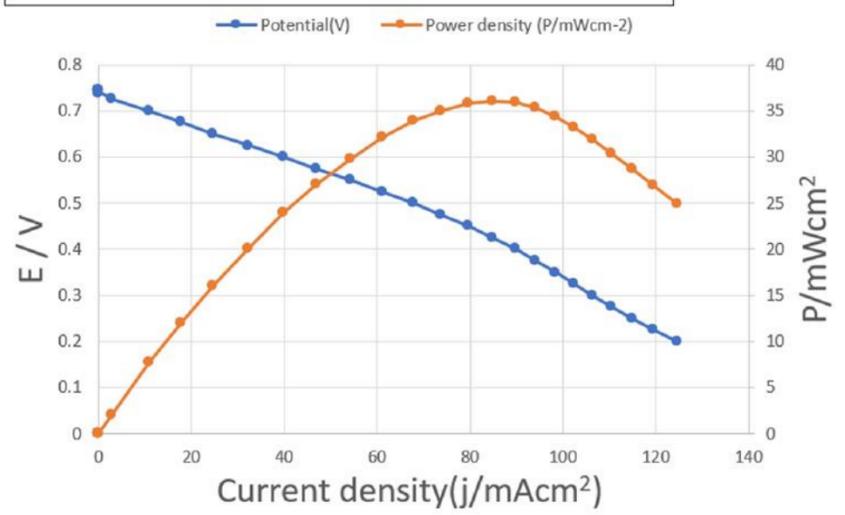
繞射峰涵蓋的角度範圍橫跨了5°左右，只能推測樣品可能產生了FeN、CoN。

3. EDS分析圖

	樣品I	樣品J
氧原子百分比	12.72	16.85
鐵原子百分比	1.13	1.08
鈷原子百分比	2.58	1.61
氮原子百分比	0.09	0.36
碳原子百分比	83.48	80.11
氧重量比	14.30	19.36
鐵重量比	4.43	4.32
鈷重量比	10.70	6.83
氮重量比	0.09	0.36

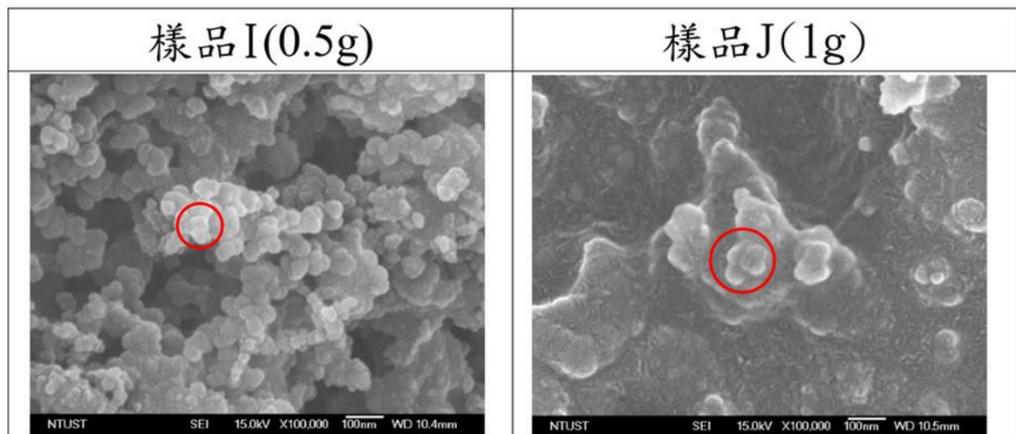
還原出的氮比例極少，而碳的比例很高的原因為加入碳作為載體且尿素也會還原成碳。

(三) 於全電池測試中探討其最佳效能



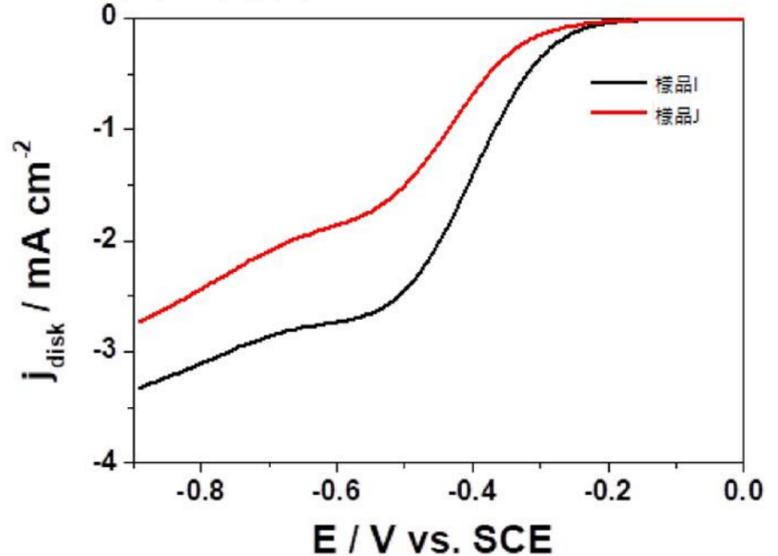
觸媒的最大功率密度約落在36 mW/cm<sup>2</sup>。

2. SEM分析圖



加入過多的尿素使得樣品表面被碳氮氧化合物薄膜包覆。

4. ORR極性曲線圖



兩樣品的性能皆比未經氮摻雜處理之樣品差，且氮摻雜量越多的樣品，效果越不好。需調整合成參數。

結論

- 一、經由分析後可知，相較於其他合金樣品，以鐵：鈷=1：2製備的樣品可擁有最小的粒徑，及最好的活性。
- 二、在合成溫度的實驗可知，以160°C為合成溫度製備樣品，樣品的粒徑最小，且有利於尖晶石結構的形成。
- 三、以鐵：鈷=1：2、合成溫度為160°C製備出的樣品進行全電池測試，其最大功率密度可達36 mW/cm<sup>2</sup>。
- 四、添加不同量的尿素進行氮摻雜可知，且過多的尿素會造成表面形成碳氮氧化合物覆蓋活性位點降低催化效能。

未來展望

- 一、提升鐵鈷合金觸媒之穩定性。
- 二、最佳化氮摻雜的合成參數
- 三、尋找其他金屬合成合金的可能性。

參考文獻

- Guan-Cheng Chen, Tadele Hunde Wondimu, Hsin-Chih Huang, Kai-Chin Wang, Chen-Hao Wang\*. (2019). Microwave-assisted facile synthesis of cobalt-iron oxide nanocomposites for oxygen production using alkaline anion exchange membrane water electrolysis, 44, 10174-10181.
- Chao Wei, Zhenxing Feng, Günther G. Scherer, James Barber, Yang Shao-Horn, Zhichuan J. Xu. (2017). Cations in Octahedral Sites: A Descriptor for Oxygen Electrocatalysis on Transition-Metal Spinels. Advanced Materials, 29 (2017) 1606800.