

跨領域永續研究整合型計畫:

臺灣國立大學系統年輕學者創新性合作計畫執行報告格式

申請單位	國立雲林科技大學
總計畫主持人	楊錫杭
總計畫名稱 (中文)	零碳排之氨氣燃料電池發電膜組開發
總計畫名稱 (英文)	Development of ammonia fuel cell module with zero-carbon emission
子計畫主持人	楊錫杭、楊沛欣、管衍德
中文摘要	<p>本計畫研究以氨氣直接作為陽極之燃料的鹼性膜燃料電池 (AEMFC)，並以建構低成本高效率之氨鹼性膜燃料電池組。其氣體擴散層 (gas diffusion layer, GDL) 中所需之碳材料近年來的多使用商用活性碳粉 (例如 Vulcan 或 Ketjen Black)，與疏水性聚合物黏合劑 (例如 PTFE、PVDF) 混和製成油墨或漿料後塗布在碳基材 (例如碳紙或碳布)，然而在氨氣燃料電池雖然組件大致上和 AEMFC 相同，但效率較低而需改善，本實驗使用不同的奈米碳材料，由於它們可調整的孔隙率、孔徑分佈、潤濕性以及結構設計，能夠開發出最適合氨氣燃料電池反應的觸媒，使其使用在鹼性膜燃料電池作為發電模組，進行其可實證系統。</p>
英文摘要	<p>This project aims to investigate the use of ammonia as a direct fuel for an alkaline membrane fuel cell (AEMFC) and to construct a low-cost, high-efficiency ammonia alkaline membrane fuel cell assembly. In recent years, commercial activated carbon powders such as Vulcan or Ketjen Black, along with hydrophobic polymer binders such as PTFE and PVDF, have been commonly employed in the gas diffusion layer (GDL) carbon materials. These materials are mixed to form inks or pastes and then applied</p>

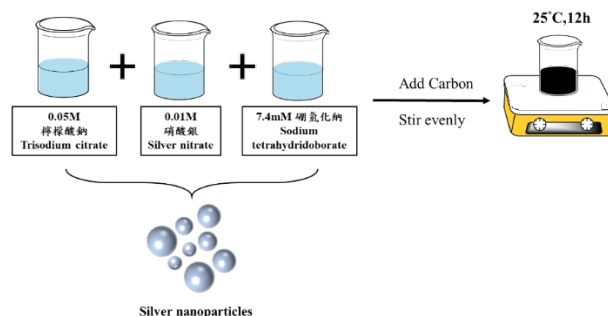
to carbon-based substrates like carbon paper or cloth. However, in ammonia fuel cells, although the components are generally similar to AEMFC, the efficiency is lower and needs improvement.

In this experiment, various nano-sized carbon materials are used due to their adjustable porosity, pore size distribution, wettability, and structural design. This allows for the development of catalysts that are most suitable for ammonia fuel cell reactions. The goal is to utilize these catalysts in alkaline membrane fuel cells as power generation modules, paving the way for a demonstrable system with enhanced efficiency.

執行方法
及步驟

2.1 觸媒製備

本實驗使用不同的奈米孔洞碳材料作為載體，包括商業碳黑 Vulcan XC-72R (Cabot)、MOF-199 (Metal-organic framework-199)、ZIF-67 (Zeolitic-imidazolate framework-67)、ZIF-8 (Zeolitic-imidazolate framework-8) 衍生探材料。如圖 1，這些碳材料分別使用濕潤法，將銀承載於碳上，首先，準備 0.05M 的檸檬酸鈉、並添加 0.01M 的硝酸銀和 74 mM 的硼氫化鈉，並且強烈攪拌。然後，將 200 mg 的碳材料分散到此溶液中。接下來在攪拌 12 小時，最後將懸浮液在過濾和多次用去離子水洗淨至中性 pH 並取其粉末，在 80°C 的烘箱中乾燥 12 小時蒐集到催化劑粉末，分別命名為 Ag/C-XC-72R、Ag/C-MOF-199、Ag/C-ZIF-67、Ag/C-ZIF-8。



硝酸銀與硼氫化鈉產生反應(還原)→Silver nanoparticles.
通過檸檬酸鈉來抑制奈米粒子團聚→Silver nanoparticles are mixed uniformly with carbon.

圖 1、催化劑製備圖

2.2 奈米孔洞碳材料合成

MOF-199 按照班流程進行合成，首先 7.28 克的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 溶解在 40 mL 的甲醇，另外 3.5 g of H_3BTC (benzene-1, 3, 5-tricarboxylic acid) and 0.7 g of PVP (polyvinylpyrrolidone) 均勻溶解在 40 mL 的甲醇當中，接著兩者溶液迅速混和並劇烈攪拌 10 分鐘，放置到 30°C 的環境下 3.5 小時，沉澱物透過多次離心洗滌之後烘乾則可以獲得 MOF-199 藍色粉體。並在高溫氮氣爐於 800°C 鍛燒 2 小時得 MOF-199 derived carbon。

ZIF-67 按照一般流程合成，0.873 克 cobalt nitrate hexahydrate 溶解於 30 mL 的甲醇，另外 0.984 克的 2-methylimidazole 溶解於 10 克的甲醇，兩杯溶液迅速混合後劇烈搖晃 3 分鐘後在室溫下放置 12 小時，之後以多次離心取出沉澱物後烘乾取得 ZIF-67 晶體。並在高溫氮氣爐於 800°C 鍛燒 2 小時得 ZIF-67 derived carbon。

ZIF-8 按照一般流程合成，0.873 克六水硝酸鋅溶解於 30 mL 的甲醇，另外 0.984 克的 2-methylimidazole 溶解於 10 克的甲醇，兩杯溶液迅速混合後劇烈搖晃 3 分鐘後在室溫下放置 12 小時，之後以多次離心取出沉澱物後烘乾取得 ZIF-8 晶體。並在高溫氮氣爐於 800°C 鍛燒 2 小時得 ZIF-8 derived carbon。

2.3 觸媒塗布

將各類樣品以 Ag/C:IPA:DI Water= 1:10:10, Ag/C: Ionomer (20wt% Nafion) = 80:20, 載量 $1.0 \text{ mg}/\text{cm}^2$, 以圖 2 的方式塗布至碳紙上 (碳能碳紙)，陰極使用觸媒則使用 Pt/C:IPA:DI Water =1:10:10, Pt/C: Ionomer(5wt% XB-7) =80:20, 載量 $0.8 \text{ mg}/\text{cm}^2$ 塗布，塗布時將碳紙置放在 80°C 的加熱板上，分別以逆時針的方向塗布，完成後的儲存方式是將塗布層向下，浸泡至 1M KOH 中(48hr)，浸泡中須注意有無氣泡在塗布層上(避免塗佈層未均勻浸泡 KOH)。



圖 2、觸媒塗布流程

2.4 材料分析

所製備樣品的形態學特徵是透過兩種不同的技術進行檢測：掃描電子顯微鏡 (SEM)，使用 JEOL JSM-6701F 儀器。進行 X 射線繞射圖譜分析時，使用 Rigaku 的 MiniFlex-600 X 射線繞射儀器，裝備有銅 $K\alpha$ 輻射源。拉曼光譜是使用 Renishaw (英格蘭 Wharton Anderch) 的 Invia 拉曼顯微鏡進行的，配備了 633 奈米雷射源。進行氮吸附-脫附測量時，採用了 Quantachrome 的 autoSorb iQ-TPX 儀器。具體表面積是使用 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 理論分析。

2.5 燃料電池組裝測試

燃料電池組裝使用 HEPHAS FCT 單電池測試製具，FAA-3-30 作為陰離子交換膜，活性電極面積為 36 cm^2 。在 40°C 的電池溫度下運行，使用濕潤的 H_2 或氮氣和 O_2 。燃料電池測試系統和模組的照片如圖 3。

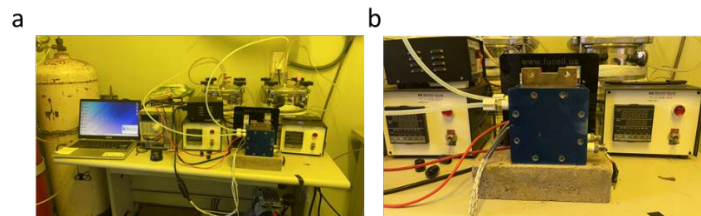


圖 3、(a)燃料電池測試系統和(b)燃料電池測試模組

成果與績效

3. 執行結果

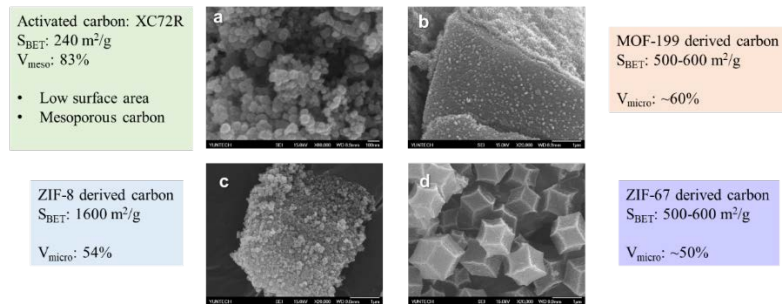


圖 4、XC-72R、MOF-199 derived carbon、ZIF-8 derived carbon、ZIF-67 derived carbon 的 SEM 圖和氮氣吸脫附測試結果

圖 4 分別為 XC-72R、MOF-199 derived carbon、ZIF-8 derived carbon、ZIF-67 derived carbon，其 BET 比表面積分別為 240、500-600、1600、500-600 m^2/g ，其中 ZIF-8 derived carbon 擁有最高的比表面積和微孔比例，

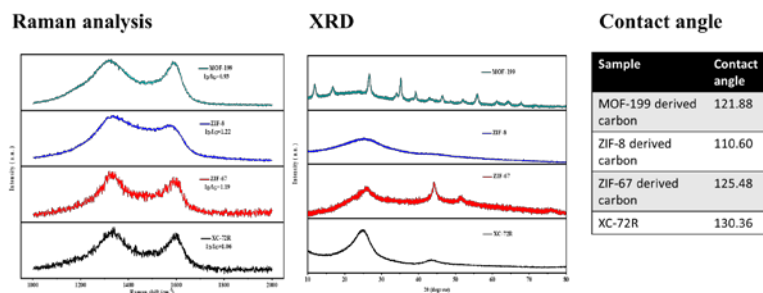


圖 5、XC-72R、MOF-199 derived carbon、ZIF-8 derived carbon、ZIF-67 derived carbon 的拉曼測試、XRD 分析和接觸角分析

拉曼光譜 (圖 5) 顯示所有樣品都有兩個位於 1350 和 1599 cm^{-1} 附近的峰值，分別為無序碳 (D band) 的 A_{1g} 振動模式和有序石墨碳 (G band) 的 E_{2g} 振動模式。通常 D band 對應於無序/有缺陷的結構，D band 的存在是由於結構變形、雜原子摻雜、晶格缺陷或化學活化。G band 是指碳管上六環平面的拉伸振動，與石墨化結構有關。D band 和 G band 的強度比 I_D/I_G 通常反映了石墨化的程度，當 I_D/I_G 越小則石墨化程度越高。XC-72R、MOF-199 derived carbon、ZIF-8 derived carbon、ZIF-67 derived carbon 的 I_D/I_G 值分別為 1.06、0.93、1.22 和 1.19，可以發現 MOF-199 derived carbon 有著最小的 I_D/I_G 值，而 ZIF-8 derived

carbon、ZIF-67 derived carbon 則差異不大。在 XRD 分析中可以觀察在 2θ 為 25° 和 43° 的位置有較弱的衍射峰，分別歸因於石墨碳的(002)以及(100)平面，這表示所有的碳樣品主要是部分石墨化的無定形碳形式，而 MOF-199 derived carbon 則留有大量的金屬峰訊號，ZIF-67 derived carbon 則留有 Co 的訊號，ZIF-8 derived carbon 則沒有金屬峰訊號。在接觸角測試當中，XC-72R、MOF-199 derived carbon、ZIF-8 derived carbon、ZIF-67 derived carbon 分別為 130.36、121.88、110.60、125.48，其中以 ZIF-8 derived carbon 最小，而 ZIF-67 derived carbon 最接近商用 XC-72R。四種樣品的元素分析如表 1，其中可以發現 XC-72R 和 MOF-199 derived carbon 的 C 含量很高，ZIF-8 和 ZIF-67 derived carbon 則擁有較低的 C 含量，ZIF-8 derived carbon 只有 47.65 at.% 的 C，O 含量很高，有 16.86 at.%，ZIF-67 derived carbon 則擁有 12.24 at.% 的 Co。

表 1、XC-72R、MOF-199 derived carbon、ZIF-8 derived carbon 的元素分析結果

XC-72R			MOF-199 derived carbon		
Element	Weight %	Atomic %	Element	Weight %	Atomic %
C	95.28	96.49	C	98.50	99.71
O	4.52	3.43	Cu	1.50	0.29
S	0.19	0.07			
Ag	0.01	0.00			
ZIF-8 derived carbon			ZIF-67 derived carbon		
Element	Weight %	Atomic %	Element	Weight %	Atomic %
C	41.45	47.65	C	56.25	83.53
N	35.17	34.67	N	3.32	4.23
O	19.53	16.86	Co	40.43	12.24
Zn	3.85	0.81			

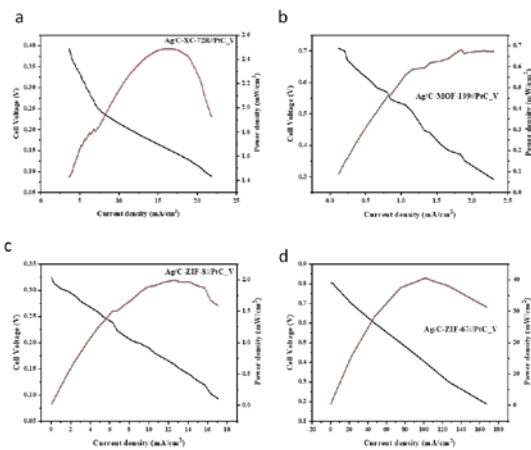
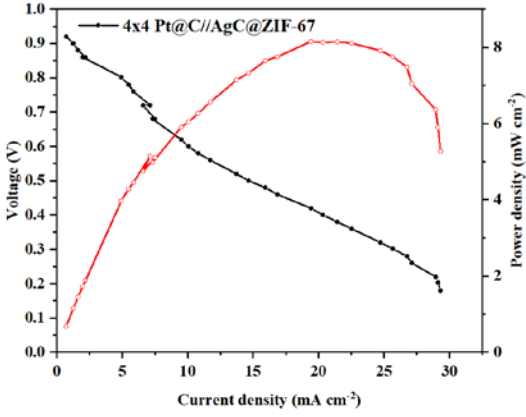


圖 6、使用 XC-72R、MOF-199 derived carbon、ZIF-8 derived carbon、ZIF-67 derived carbon 作為觸媒的氫氣鹼性燃料電池之功率密度曲線

圖 6 顯示了使用各類 Ag/C 和 Pt/C 作為催化劑，單電池的極化和功率密度曲線。此單電池在純 H₂ 和 O₂ 下以 40 °C 操作。峰值功率密度分別為 2.49 mWcm⁻²、0.67 mWcm⁻²、1.56 mWcm⁻² 和 31.33 mWcm⁻²。初始電壓和功率密度普遍均低，應為 AEMFC 流道過窄，尚未最佳化所導致，但在相同的實驗條件下仍可以發現 Ag/C-ZIF-67//PtC 擁有最高的電流密度和最高的功率密度，綜合上述材料分析，可以發現 ZIF-67 derived carbon 擁有適當的孔洞比率，微孔比例為 50%，因此其餘的中孔和大孔則有 50%，其碳屬於無序碳並且接觸角角度和商用地最為接近，並且擁有大量的 Co 金屬含量，可能有助於催化反應，因此我們將此組合應用在安氣燃料電池當中，如圖 7，初始電壓可以達 0.9V，電流密度和功率密度可以到達：29 mA/cm² 和 8.15 mW/cm²，儘管初期效能受到流道限制，但這結果顯示出 Ag/C-ZIF-67//PtC 組合在催化效能上的潛在優勢。將來的工作將朝著優化流道設計和進一步改進材料性能方向進行，以提高整體燃料電池性能。

	 <p>圖 7、使用 ZIF-67 derived carbon 作為觸媒的氨氣鹼性燃料電池之功率密度曲線</p> <p>本研究結果發表於臺灣國立大學系統研發工作圈 112 年成果發表會</p>
<p>對永續議題之貢獻</p>	<p>這項研究的結果對於開發氨鹼性膜燃料電池的高效率和低成本組件具有實際應用價值，同時也為可再生能源轉換和氫能源技術的可持續發展做出了有益的貢獻。</p>
<p>結論與建議</p>	<p>本研究對氨鹼性膜燃料電池 (AEMFC) 的氫氣和氨氣作為燃料的應用進行了深入的探討。透過使用不同的奈米孔洞碳材料，包括商業碳黑 Vulcan XC-72R、MOF-199 衍生碳、ZIF-8 衍生碳和 ZIF-67 衍生碳，作為觸媒的載體，研究了其對氨氣燃料電池性能的影響。實驗結果顯示，ZIF-67 衍生碳在催化效能上表現出潛在的優勢，其具有適當的孔洞比率、微孔比例和 Co 金屬含量，使其在鹼性燃料電池中展現出較高的電流密度和功率密度。未來的工作可以進一步優化流道設計，以提高整體燃料電池性能，尤其是針對初期效能受到流道限制的問題進行改進，進一步深入研究各種奈米孔洞碳材料的特性，以更全面地了解其對催化效能的影響，並尋求更適合特定應用的材料，在實驗中考慮其他因素，如溫度和壓力的影響，以更全面地評估氨鹼性膜燃料電池組件的性能。</p>
<p>附件</p>	

備註：

1. 本報告內容以5至10頁為限。
2. 報告繳交時請提供電子檔各1份至總計畫主持人所屬學校之研發處承辦人及本案承辦學校承辦人。