中華民國 第49 屆中小學科學展覽會

作品說明書

高中組 化學科

第三名

040217

小心「觸」電—PEMFC 觸媒效能探討

學校名稱:國立臺中第一高級中學

作者:	指導老師:
高二 鄭煒騰	薛朋雨
高二 張凱鈞	王文杰
高二 陳政文	

關鍵詞:氫氧燃料電池、鉑觸媒、電化學

作品名稱

小心「觸」電-PEMFC 觸媒效能探討

摘要

燃料電池以鉑棒做為陰極和陽極,其價格昂貴且效能不理想。本實驗探究影響鉑與碳黑 間的相關變因。由實驗結果發現最佳條件:鉑含量 20wt%催化效率最好;而震盪時間會影響 觸媒的分布,其中以震盪 3 小時表現最好;還原溫度可以改變反應速度,以 80℃的效能最佳; 還原劑的種類更直接地影響前驅物還原的效果,其中甲醇的還原力比乙醇高。經檢視觸媒的 TEM 照片,我們發現造成觸媒效能低落的元兇為「成核反應」,過多的鉑會聚集成塊而降低 表面積;震盪越久使顆粒細小、表面能上升聚集成團;還原溫度高使得反應速率快,溶液中 出現大量、細小的鉑晶核,使得鉑顆粒的表面積/體積比太高,非常不安定,讓其更容易聚集, 也影響反應效率。

壹、 研究動機

在高一基礎化學的第四章「生活中的能源」中提到了這項新穎的能源利用方式。然而燃料電池有許多種類,我們將研究目標放在最近廣泛討論的氫氧質子交換膜燃料電池上,它是目前最有可能會在日常生活中直接影響我們生活的燃料電池。影響這類燃料電池表現的有觸媒、質子交換膜以及流場的設計等等,其中我們希望藉由改善觸媒材料來提升燃料電池的表現。

在觸媒材料的演進中,有一項重大革命——導入碳來作爲載體,替代傳統的鉑棒,有效 地提升催化表面積,使效能大大改善。然而近年來鉑載量依然不斷降低,而效能亦不停上升, 觸發我們想要探究的動機,因爲我們認爲效能越好的原因絕對不是鉑載量變少。於是我們利 用改變鉑與碳黑的質量比、震盪時間、還原劑種類及還原溫度來探討到底是什麼因素影響了 鉑觸媒的粒徑大小和分布以及這些情況對燃料電池效能的影響。

貳、 研究目的

- 一、了解氫氧燃料電池的運作及觸媒的製作原理、方式
- 二、探討不同鉑/碳黑質量比觸媒的效能
- 三、反應物的震盪時間對觸媒分佈以及效能的影響
- 四、還原製程溫度對觸媒粒徑大小及燃料電池效能之影響
- 五、不同還原劑對觸媒的粒徑大小及燃料電池效能之影響

參、 研究設備及器材

- 一、藥品材料
- (一)氯鉑酸(H₂PtCl₆),來自:Aldrich;純度:99.95%;FW=409.82
- (二)碳黑,來自:CARBOT;規格:VulcanXC-72
- (三)蒙脫土(Montmorillonite),來自:Nanocor;純度:99.9%
- (四)氫氧化鈉(NaOH(a)),來自:聯工化學;純度:97%;FW=40.00
- (五)甲醇(CH₃OH),來自:聯工化學;純度:99%;FW=32.04
- (六)乙醇(C2H5OH),來自:聯工化學;純度:95%;FW=46.07
- (七)Nafion®質導液,來自:Aldrich;純度:5%
- (八)疏水碳布,來自:E-Tek
- (九)Nafion®112,來自:Dupont
- (十)硫酸(H₂SO₄),來自:聯工化學;純度:99%;FW=98.08
- (十一)雙氧水(H₂O₂),來自:聯工化學;純度:35%;FW=34.02
- (十二)氫氣(H2),來自:東洋氣體;純度:99.9%;FW=2.02
- (十三)氧氣(O₂),來自:東洋氣體;純度:99.9%;FW=32.00
- 二、儀器設備
- (一)電子天平
- (二)微吸量計
- (三)超音波震盪機

(四)熱迴流裝置、冰水機

(五)烘箱

(六)熱壓機

(七)電化學測試儀(Fuel Cell System)

(八)穿透式電子顯微鏡(TEM)

(九)X 光繞射儀(XRD)

肆、 研究過程及方法

一、實驗原理

(一)還原含浸法:

1.原理:

還原含浸法是將欲合成元素的無機錯合物,與載體混合後,再加入還原劑形成溶 液,經過分散攪拌後,以穩定的溫度,並且控制反應時間使其還原,過濾水洗烘乾後, 即可得到電極材料。

2.還原步驟:

(1)第一步驟是將起始的無機錯合物溶解,形成中間產物後。

(2)第二步驟為溶解中間產物並於溶液中進行還原反應,同時將反應中產生的揮發性有機 物質蒸發,最後金屬粒子會自發性地發生「成核反應」,並且白金觸媒的粒徑會逐漸 增加,而生成奈米微粒。

3.還原含浸法的優缺點:

還原含浸法的優點是過程簡單,且載體選擇沒有限制,缺點是會造成觸媒粒徑的分 布不均匀,且顆粒較大,使活性下降。(註一)

(二)燃料電池發電原理

氫氣由燃料電池的陽極進入,氧氣則由陰極進入燃料電池。經由催化劑(比如鉑)的作用, 使得陽極的氫原子分解成兩個氫離子(proton)與兩個電子(electron),其中質子被氧「吸引」 到薄膜的另一邊,電子則經由外電路形成電流後,到達陰極。在陰極催化劑作用下,氫、氧 離子及電子,發生反應形成水分子,因此水可說是燃料電池唯一的排放物。(表一:氣體在陰 陽極的反應方程式(催化劑以鉑爲例)(如下圖一)

陽極	$H_2+Pt \rightarrow Pt-H_2$
	Pt-H₂+Pt→Pt-H+ Pt-H
	Pt-H+ Pt-H→2Pt+2H ⁺ +2e ⁻
陽極全反應	$H_{2(g)} \rightarrow 2H^+ + 2e^-$
陰極	$Pt+O_2+H^+_{(aq)}+e^- \rightarrow Pt-O_2H$
	$Pt-O_2H+H^+_{(aq)} + e^- \rightarrow Pt-O+H_2O$
	$Pt-O+H^+_{(aq)} + e^- \rightarrow Pt-OH$
	$Pt-OH+H^+_{(aq)}+e^- \rightarrow Pt+H_2O$
陰極全反應	$O_{2(g)}$ +4 $H^+_{(aq)}$ +4 e^- >2 H_2O
總反應式	$2H_{2(g)} + O_{2(g)} \rightarrow 2H_2O$



(三)穿透式電子顯微鏡(Transmission electron microscopy, TEM) 1. 簡介:

把經加速和聚集的電子束投射到非常薄的樣品上,電子與樣品中的原子碰撞而改變 方向,從而產生立體角散射。散射角的大小與樣品的密度、厚度相關,因此可以形成明 暗不同的影像。通常,透射電子顯微鏡的解析度為 0.1~0.2nm,放大倍數為幾萬~百萬 倍,用於觀察超微結構,即小於 0.2μm、光學顯微鏡下無法看清的結構。

2.成像原理:

穿透式電子顯微鏡的成像原理可分為三種情況:

- (1)吸收像:當電子射到質量、密度大的樣品時,主要的成相作用是散射作用。樣品上質量厚度大的地方對電子的散射角大,通過的電子較少,像的亮度較暗。早期的透射電子顯微鏡都是基於這種原理。
- (2)繞射像:電子束被樣品繞射後,樣品不同位置的繞射波振幅分佈對應于樣品中晶體各部分不同的繞射能力,當出現晶體缺陷時,缺陷部分的繞射能力與完整區域不同,從 而使繞射缽的振幅分佈不均匀,反映出晶體缺陷的分佈。
- (3)相位像:當樣品薄至 100Å 以下時,電子可以傳過樣品,波的振幅變化可以忽略,成 像來自於相位的變化。

(四) X 光繞射(X-ray diffraction)

以觀測 X 射線穿過樣品後的散射強度為基礎,並根據散射角度、極化度和入射 X 光 波長對實驗結果進行分析。

粉末繞射:是一種獲得晶體(微晶)結構的方法,所用樣品為多晶態或粉末固態晶 體。粉末繞射通常用於鑒定未知物質,方法是將繞射數據與繞射數據國際中心

(International Centre for Diffraction Data,ICDD)中的繞射資料庫進行比較。這一技術可用於鑒定非均一態的固體混合物,確定其中含量相對豐富的晶態物質。



(圖二, Pt 的 X 光繞射圖)

(五)電化學極化區域(如下圖三)

1.活化極化區域(I)

主要是因為電極表面剛要啓動電化學反應時,所呈現速率遲鈍的現象。活化極化直 接與電化學反應速率有關,因此又稱電化學極化,影響此階段電壓降低的主要原因是來 自於觸媒吸附與脫附動力學。

2.歐姆極化區域(Ⅱ)

歐姆阻抗主要來自離子在電解質內遷徙以及電子在電極移動時的阻抗。基本上,電 解質與電極阻抗均遵循歐姆定律,因此可表示成V=I·R。影響此時電池性能的關鍵因 素爲燃料電池的內電阻,包括電解質膜之離子交換阻抗以及電極與池體材料間的(如石 墨)接觸阻抗等。

3.濃度極化區域(Ⅲ)

當燃料電池處於高電流狀態時,燃料氣體與氧化劑必須適時地移動至電極表面(觸 媒所在的位置)上,才能夠維持高電荷交換情形,一旦燃料氣體與氧化劑來不及提供, 也就是在電極表面無法維持適當反應物濃度時,則發生濃度極化。(註三)



二、實驗設計

本實驗由觸媒製作的流程中,選取四個較有可能影響觸媒表現的因素進行測試,分別為:(一)Pt/C質量比、(二)震盪時間、(三)還原溫度及(四)還原劑種類。簡述於下表:

實驗一:控制碳黑與鉑的質量比,比較其對效能的影響。				
變因 Pt/C 質量比 震盪時間 還原溫度 還原劑				
А	20wt%	3hr	80°C	CH ₃ OH
B 30wt% 3hr 80°C CH ₃ OH		CH ₃ OH		
C 10wt% 3hr 80°C CH ₃ OH				

預測:鉑含量如果較高應該有助於觸媒效能的表現

實驗二:比較氯鉑酸與碳黑的震盪時間對分散程度、效能的影響。				
變因 Pt/C 質量比 震盪時間 還原溫度 還原劑				
А	20wt%	3hr	80°C	CH ₃ OH
D	20wt%	1hr	80°C	CH ₃ OH
E	20wt%	5hr	80°C	CH ₃ OH

預測:震盪能使鉑前驅物與碳黑分佈地更爲均匀,提升觸媒的表現

實驗三:探討還原溫度對燃料電池效能的影響。				
變因 Pt/C 質量比 震盪時間 還原溫度 還原劑				
А	20wt%	3hr	80°C	CH ₃ OH
F 20wt% 3hr 60°C CH ₃ OF		CH ₃ OH		
G	20wt%	3hr	90℃(已沸騰)	CH ₃ OH

預測:溫度上升可以改變反應速度,在同樣時間內還原較多的鉑顆粒

實驗四:試驗不同還原劑造成的影響。				
變因 代號				
А	20wt%	3hr	80°C	CH ₃ OH
Н	20wt%	3hr	80°C	C2H5OH
Ι	20wt%	3hr	85°C	C2H5OH

預測:不同的醇類當做還原劑時,將會有不同的氧化還原途徑

三、實驗流程

(一)製作觸媒流程圖:







(圖四)

(圖五)



(圖六)

(圖七)



(圖八)

(圖九)

(三)測試(如圖九)

1.開啓檢測儀器的軟體,使用軟體將通入的氫氣、氧氣流量設定在100c.c.

2.將預定的電壓設在初始電壓之上

3.活化時,一個點2秒,測試30圈

4.測試時,一個點5秒,測試4圈,去極值後取平均值

伍、 研究結果

一、計算方式:輸出電流(A)÷反應面積(5cm²)=單位面積輸出電流(A/cm²)

單位面積輸出電流(A/cm²)×輸出電壓(V)=單位面積輸出功率(W/cm²)

- 二、測試設定:我們將陰、陽極的溫度均訂在 60℃,是由於測試時此溫度為 Nafion 膜表現 最好的時候,僅改變燃料電池本身的溫度,以此完整地測試觸媒在各個不同溫度下的效 能特性。
- 三、結果與討論:
- (一)實驗一:控制碳黑與鉑的質量比,比較其對效能的影響。

Pt/C 質量比(%)	電池本體的溫度(℃)	單位面積功率(W/cm²)
	30	0.159866
100/(())	40	0.192941
1070(C)	50	0.202842
	60	0.196352
	30	0.304928
200/(4)	40	0.315578
20%0(A)	50	0.325304
	60	0.340954
30%(B)	30	0.233366
	40	0.247117
	50	0.304086
	60	0.309538



(↑圖十,A 觸媒之 TEM 照片)

(↑圖十一,B觸媒之 TEM 照片)





(↑圖十二,C觸媒之TEM照片)
 (↑圖十三,ABC 觸媒 XRD 比較圖)
 1.圖十四~圖十七:20%(A)、30%(B)、10%(C)觸媒分別於電池溫度為 30℃、40℃、50℃、60℃的電壓-電流密度曲線









(圖十六)





(圖十七)

2.圖十八~圖二十一:20%(A)、30%(B)、10%(C)觸媒分別於電池溫度為 30℃、40℃、50℃、 60℃的電功率-電流密度曲線



超音波震盪時間(hr)	電池本體的溫度(℃)	單位面積功率(W/cm²)
11 (D)	30	0.120771
	40	0.144556
	50	0.171554
	60	0.198374
	30	0.304928
	40	0.315578
SII(A)	50	0.325304
	60	0.340954
5hr(E)	30	0.108410
	40	0.111398
	50	0.121862
	60	0.148285

(二)實驗二:比較氯鉑酸與碳黑的震盪時間對分散程度、效能的影響。







(↑圖二十四,E 觸媒之 TEM 照片)

(↑圖二十五,ADE 觸媒 XRD 比較圖)

1.圖二十六~圖二十九:震盪 3hr(A)、1hr(D)、5hr(E)觸媒分別於電池溫度為 30℃、40℃、50℃、 60℃的電壓-電流密度曲線



2.圖三十~圖三十三: 震盪 3hr(A)、1hr(D)、5hr(E)觸媒分別於電池溫度為 30℃、40℃、50℃、 60℃的電功率-電流密度曲線



(三)實驗三:探討還原溫度對燃料電池效能的影響。

前驅物還原時的溫度(℃)	電池本體的溫度(℃)	單位面積功率(W/cm²)
	30	0.223725
	40	0.238075
00 C (F)	50	0.241779
	60	0.322733
80°C(A)	30	0.304928
	40	0.315578
	50	0.325304
	60	0.340954
90℃(已沸騰) (G)	30	0.182947
	40	0.203692
	50	0.229715
	60	0.234560



(↑圖三十四,A 觸媒之 TEM 照片)



(↑圖三十五,F觸媒之 TEM 照片)





 (↑圖三十六,G觸媒之TEM照片)
 (↑圖三十七,AFG 觸媒 XRD 比較圖)
 1.圖三十八~圖三十九:80°C(A)、60°C(F)、90°C(已沸騰)(G)還原觸媒分別於電池溫度為 30°C、40°C、50°C、60°C的電壓-電流密度曲線



2.圖四十二~圖四十五:80℃(A)、60℃(F)、90℃(已沸騰)(G)還原觸媒分別於電池溫度為 30℃、40℃、50℃、60℃的電功率-電流密度曲線



(四)實驗四:試驗不同還原劑造成的影響。

所使用的還原劑	電池本體的溫度(℃)	單位面積功率(W/cm²)
	30	0.304928
	40	0.315578
CH3ON(A)	50	0.325304
	60	0.340954
	30	0.125812
C ₂ H ₅ OH(80°C)	40	0.149954
(H)	50	0.187400
	60	0.192576
	30	0.122130
C ₂ H ₅ OH(85°C)	40	0.1271296
(I)	50	0.132288
	60	0.1273692



(↑圖四十六,A 觸媒之 TEM 照片)



(↑圖四十七,H 觸媒之 TEM 照片)





 (↑圖四十八,I觸媒之TEM 照片)
 (↑圖四十九,AHI 觸媒 XRD 比較圖)
 1.圖五十~圖五十三:CH₃OH(A)、C₂H₃OH(80°C)(H)、C₂H₃OH(85°C)(I)還原觸媒分別於電池溫 度為 30°C、40°C、50°C、60°C 的電壓-電流密度曲線。









(圖五十二)



(圖五十三)

2.圖五十四~圖五十七: CH₃OH(A)、C₂H₅OH(80℃)(H)、C₂H₅OH(85℃)(I)還原觸媒分別於電池 溫度為 30℃、40℃、50℃、60℃的電功率-電流密度曲線



- 一、從最大功率輸出,我們可以得知,20wt%的觸媒表現最好,但是與我們的預測並不相符,我們預測應該是 30wt%的觸媒表現最好,因為單位面積含鉑的量最多。在(圖十三)中我們可以清楚地看出,30wt%的觸媒所含的鉑的確是最多的,在(圖十一)我們可以看到:30wt%的觸媒鉑聚集成一大塊,所以導致其表面積沒有 20wt%的多,我們認為可能是因為比例較高導致溶液中凝結核太多易使成核反應過於激烈所致;20wt%的觸媒(圖十)中,鉑既細小又廣泛分布,是效能好的關鍵。至於 10wt%的觸媒(圖十二),因為其單位面積的鉑載量不多,所以效能最差。
- 二、 我們原先預測:震盪時間越久,會讓鉑在碳黑上分布地越均勻,減少鉑顆粒的聚集, 能有效的進行催化反應,效能也越好,可是實驗結果卻大不相同。

首先看到(圖二十五),我們發現震盪時間並不會對鉑在量產生顯著的影響。接著, 從 TEM 照片中,震盪 5 小時的觸媒的聚集情況反而比 1 小時的還糟,從(圖二十四)可以 清楚地看出其聚集的嚴重程度。我們認為應該是因爲震盪過久使其顆粒細小,表面積/ 體積比太高,表面能過高,使得鉑顆粒非常不安定,而在反應結束後發生聚集,此反應 一發不可收拾,因爲顆粒越大顆粒間作用力也越大,更容易結合成更大的顆粒,所以才 會造成如此的結果。

三、 由測定出來的最大功率來看,我們可以得知80℃還原的觸媒效能最佳,而我們原 先預測的結果是還原溫度越高則還原效果越好,因為溫度越高則分子的動能越高、碰撞 頻率增加,越容易進行反應。

從(圖三十七)中我們發現鉑載量幾乎相同,所以我們推定還原溫度提升所影響的條件為反應速度,對鉑載量的影響微乎其微。從(圖三十六)中,我們發現90℃還原的觸媒, 鉑顆粒嚴重聚集。這種現象必須以成核理論來解釋。從結晶成核觀點而言,如果還原鉑 的溫度越高,則粒徑會越小。而且溫度越高,反應速率越快,造成溶液中可形成顆粒之 晶核會越多而且越小,但太小的鉑顆粒會使其表面能提高,導致鉑顆粒傾向聚集形成較 大的顆粒以降低表面能而穩定,所以我們可以發現在(圖三十六)裡鉑的聚集較嚴重。

四、 我們預期因為甲醇的還原力比乙醇高,所以在其他條件不變下還原出來的鉑顆粒是 會比乙醇還原的觸媒多的,而事實證明我們的想法並沒有錯,但接著我們嘗試將溫度拉 高,因爲還原劑的性質不同,或許在不同溫度下的表現會比較好,於是我們將乙醇的還 原溫度調升至逼近沸點的85℃,由(圖四十九)可以看出的確還原出較乙醇80℃時更多的 鉑,然而從(圖四十八)可以發現發生了非常嚴重的聚集,有些地方甚至是一大片的鉑顆粒 非常緊密地堆疊在一起,是這個觸媒表現差的主要原因。

23

柒、 結論

一、各觸媒比較表

變因	觸媒	影響	推估原因
	10wt%	鉑顆粒較少	比例較低致使顆粒較少
Pt/C比例	20 wt%	鉑顆粒細小且分布均勻	比例適中
	30 wt%	有些許巨大塊狀的鉑顆粒	凝結核多使成核反應較激烈
	1hr	鉑顆粒分布較不均勻	震盪不足使其分布不均
震盪時	3hr	鉑顆粒細小且分布均勻	震盪時間適中
間	間 51 約冊始款取住政人士		顆粒細小使得表面能太大促使鉑顆
Shr	5111	如积14190%未以力411个均	粒聚集
	60°C	鉑顆粒較稀疏(少)	溫度低能量較少較不易反應
還原溫	80°C	鉑顆粒細小且分布均勻	溫度適中
度 90℃	00°C	始 野岩 古 取 佳 田 免	還原溫度高使其反應速度快、顆粒
	<u> </u>	小、晶核多,容易成核	
	CH ₃ OH	鉑顆粒細小且分布均勻	甲醇還原力較強
還原劑	C ₂ H ₅ OH(80°C)	鉑顆粒很少	乙醇還原力較弱
	C ₂ H ₅ OH(85°C)	鉑顆粒嚴重聚集	成核嚴重

二、在了解各種條件所造成的影響之後,可以在經由各項變因的搭配,將鉑顆粒盡可能地縮 小,並使其分布的均匀,一方面可以降低鉑的用量,降低觸媒的價格,另一方面可以提 升燃料電池的輸出功率,達到更廣泛應用的目的。

捌、 參考資料及其他

- 一、洪從罡、郭丁元(民 97)。燃起新契機-燃料電池電極材料性質之探討。臺灣二 0 0 八年 國際科學展覽會作品。台中市。
- 二、台灣燃料電池資訊網(民 97)。<u>http://www.tfci.org.tw/Fc/index.asp</u>
- 三、黃鎭江(民 93)。燃料電池。台北市:全華。
- 四、N.Yousfi-Steiner, Ph.Mocoteguy, D.Candusso, D.Hissel, A.Hernandez, A.Aslanides.(2008).*A review on PEM voltage degradation associated with water management:Impacts, influent factors and characterization.* Journal of Power Sources 183 (2008), 260 – 274.
- 五、National Energy Technology Laboratory/ U. S. Department of Energy(2006).*Fuel Cell Handbook*. Lightning Source Inc.
- 六、吳彥然(民 92)。**小型質子交換膜燃料電池白金觸媒研究**。國立清華大學材料科學工程學 系碩士論文,新竹市。
- 七、熊居政(民93)。**奈米化白金觸媒在燃料電池之電極材料上佈置方法及電化學測試之研 究**。中國文化大學材料科學與製造研究所碩士論文,台北市。
- 八、呂俊逸(民 88)。**質子交換膜燃料電池研究—MEA 的製造和性能分析**。國立中山大學機 械工程學系研究所碩士論文,高雄市。
- 九、王朝松(民94)。**以超音波結合含浸法製備質子交換膜燃料電池觸媒之研究**。南台科技大 學機械工程系碩士論文,台南縣。
- 十、維基百科--氯鉑酸(民 98)。 http://zh.wikipedia.org/w/index.php?title=%E6%B0%AF%E9%89%91%E9%85%B8&variant=zh-tw

【評語】040217

本件作品系統化地對四項變因,質量比、震盪時間、溫度與 還原劑的種類,對觸媒的影響作了探討。作者在實驗設計表 現良好,如果在數據的分析與解釋能審密思考彼此間的關 係,會有更好的發現。