

中華民國 第 50 屆中小學科學展覽會
作品說明書

高中組 生活與應用科學科

040813

鹼性直接甲醇燃料電池及其構造對效率之影響

學校名稱：國立臺南第一高級中學

作者： 高二 王建鑫 高二 郭振榮	指導老師： 張睿中 鄭淑君
-------------------------	---------------------

關鍵詞：鹼性直接甲醇燃料電池、聚乙烯醇、擴散層

摘要

本文利用簡單的方法製作出鹼性直接甲醇燃料電池，陽極觸媒電極組件係利用電鍍法製成，陰極空氣電極組件使用催化劑 MnO_2 粉末、碳黑粉末與 PTFE 粉末混合而製成，半透膜部分則使用 PVA。

本文還探討了電池元件組合方式與電池效率之間的關係，由實驗結果可以發現，當電池內部含有半透膜時，電池內電阻會增加，但是也會有效提升電池輸出電壓。此外，電池陰極空氣電極的碳黑含量也會直接影響電池的效率。

本文中所製作出的燃料電池，效果最好者，功率可達 588.49mW/g ，電壓值可達 0.63V 。而相較於直接甲醇燃料電池陰陽兩極皆須使用鉑黑作為催化劑，我們所製作出的鹼性直接甲醇燃料電池只有陽極觸媒需要使用昂貴的鉑黑。

Abstract

In this paper, we employed an effortless method to fabricate the alkaline direct methanol fuel cell. The catalyst anode unit is prepared by electroplate method, the air cathode unit is fabricated by mixing MnO_2 powder, carbon black powder and PTFE powder. The semipermeable membrane is prepared by PVA.

We also discuss the relationship between the construction of the cell and cell efficiency. According to the experiment result, when there is the semipermeable membrane in the cell, the inner resistance of cell will rise up, but it will improve the voltage as same time. In addition, the composition of carbon black in the air cathode of the cell, is relative to performances of the cell.

The fuel cell we fabricated in this paper, the efficiency of the best cell is about 588.49mW/g, and the voltage is about 0.63V. Compete with the direct methanol fuel cell, there are platinum black in both the anode and the cathode, the alkaline direct methanol fuel cell we fabricated only the cathode had to use expensive platinum black.

第一章 前言

1.1 實驗動機

在力倡節能減碳的時代，各國無不致力尋找潔淨且具有經濟效益的替代能源。而燃料電池由於直接利用氧化還原的方式直接將燃料中的化學能轉換成電能，效率遠比一般傳統的火力發電還要好，所產生的物質也比較低污染性且具有再生性，是目前最為理想的能源之一。

然而在文獻^[1]中常見到的氫氧燃料電池，不但具有一定體積，且作為燃料的氫氣又是十分易燃且危險的氣體，如果考慮到攜帶使用上的方便，氫氧燃料電池有其限制性。

於是在查詢其他文獻^[4]後，發現有一種被稱為直接甲醇燃料電池 (Direct methanol fuel cell, DMFC)，最符合期待中的易攜帶性以及燃料安全性。然而 DMFC 所使用的陰陽極觸媒皆是昂貴的鉑黑，且隔離陰陽電極的半透膜又是使用昂貴且不易取得的 Nafion117，所以能夠設計出成本較為低廉且攜帶方便的燃料電池即為主要的實驗目標。

1.2 實驗目的

1. 設計較為便於攜帶的燃料電池。
2. 參考文獻，設計成本較為低廉的燃料電池。
3. 探討燃料電池的內部構造對燃料電池效率的影響。

第二章 實驗原理

2.1 鹼性燃料電池 (Alkaline DMFC) 工作原理

一般直接甲醇燃料電池以 Pt/Ru 合金觸媒來作為陽極材料，Pt 為陰極，電解液則為 0.5M~1M 的硫酸溶液，並以質子半透膜(Nafion117)區隔陰陽極的化學環境。在陽極進行甲醇的氧化反應，放出電子及 H^+ ， H^+ 經由質子半透膜流入陰極與氧氣進行氧氣還原反應，以達成一次放電的循環^[5]，如圖 2-1。

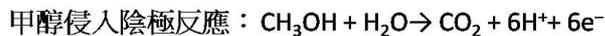
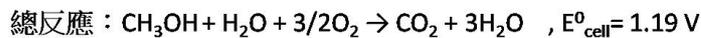
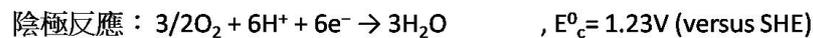
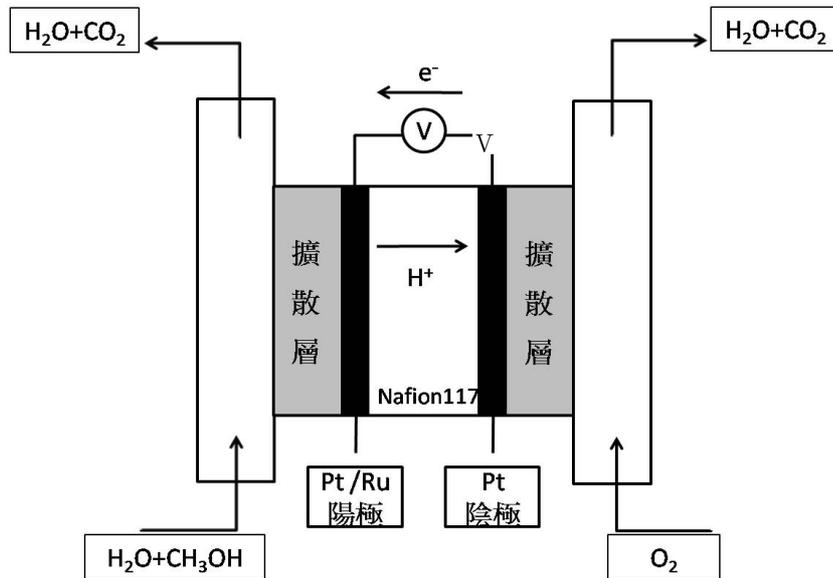


圖 2-1 直接甲醇燃料電池示意圖

由於質子穿透膜 Nafion117 不能有效阻隔甲醇自陽極滲透進陰極，造成甲醇在陰極干擾氧氣還原反應而使電壓降低^[5]，且由於美國杜邦 (Dupont) 公司所生產的 Nafion117 極為昂貴，所以電解液改採

用鹼性電解液、半透膜使用離子半透膜的鹼性直接甲醇燃料電池也就因應而生^[7]。

鹼性直接甲醇燃料電池可分成兩部分，一邊為進行甲醇氧化的觸媒陽極，另一邊則為進行氧氣與水還原反應的陰極空氣電極（Air cathode），其陰陽極的反應與其工作示意圖如圖 2-2。

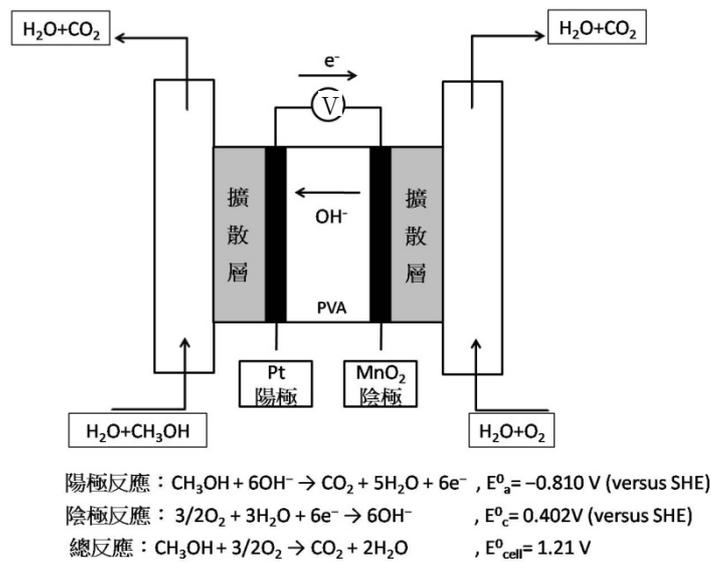


圖 2-2 鹼性直接甲醇燃料電池示意圖及陰陽極反應

2.2 電池內電阻對於電池輸出電壓之影響

燃料電池	理論電壓(V)	操作電壓(V)
PEMFC	1.23	0.8-0.9
DMFC	1.18	0.4-0.5
AFC	1.23	0.9-1.0
PAFC	1.23	0.7
MCFC	1.15	0.8-0.9
SOFC	1.15	0.95

(†所列數值僅供參考，實際值隨操作條件而異)^[4]

表 1-1 燃料電池的電極反應

燃料電池實際的輸出電壓低於理論值(如表 1-1 理論電壓)。造成

輸出電壓的損失原因可分為三項：1. 緩慢的電化學反應所造成的陰陽極活性過電位的損失(activation overpotential, $\eta_{a,act} + \eta_{c,act}$)；2. 電池內阻損失(η_{IR})；3. 反應物在陰陽極表面濃度降低所造成的濃差過電位損失(concentration overpotential, $\eta_{a,conc} + \eta_{c,conc}$)

所以電池實際輸出電壓可以由式 1-1 來表示：

$$E = \phi_c - \phi_a \\ = (\phi_c^\circ - \phi_a^\circ) - (\eta_{a,act} + \eta_{c,act}) - (\eta_{a,conc} + \eta_{c,conc}) - \eta_{IR} \quad (\text{式 1-1})$$

當中內阻損失又可以以式 1-2 實際輸出電壓與內電阻的關係表示：

$$V = I \varepsilon - IR_{ir} \quad (\text{式 1-2})$$

其中 V 為電池實際測得的輸出電壓， ε 為電池的理論電壓， I 為輸出電流， R_{ir} 為電池內電阻。所以從式 1-2 中可以看出，如果電池地內電阻 R_{ir} 越小，則輸出電壓 V 就越可以接近理論電壓 ε ，因此如何降低電池的內電阻是十分重要的。

而本文中所製作的鹼性直接燃料電池，由於陰極所使用的 MnO_2 為一種不導電的物質，且所使用的離子半透膜 PVA 也是一種不導電的物質，所以主要的內電阻來自於這兩部分，因此本文針對這兩部分做出不同設計，以討論內電阻對於電池效率的影響。

2.2.1 陰極空氣電極組件對電池效率之影響

由於陰極空氣電極組件中所使用的催化劑為 MnO_2 ，是一種不導

電的物質，所以會增加電池的內電阻，但是我們發現，如果在 MnO_2 粉料當中加入碳黑粉末可以改善其導電能力。

因此在本文中，我們在 MnO_2 粉料中加入不同含量比率的碳黑，以探討陰極空氣電極組件的構造對電池效率的影響。

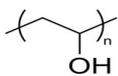
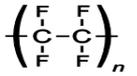
2.2.2 離子半透膜組件對電池效率之影響

由於離子半透膜係由聚乙烯醇(PVA)所構成，聚乙烯醇是非離子型的線型高聚物，由於其長鏈上有羥基(-OH)，所以氫氧根離子(OH⁻)可以利用其上的羥基傳導，但是氫氣、氧氣以及二氧化碳等非極性氣體則無法穿透 PVA 膜。聚乙烯醇為一高分子聚合物且不具有導電性，同樣也會影響電池的內電阻，所以在本文中亦討論半透膜的有無對於電池內電阻與效率之影響。

第三章 實驗部份

3.1 實驗藥品及設備

3.1.1 實驗藥品

藥品名稱	化學式	藥品廠商
碳黑(XC-72)	C	Showa
四氯化鉑	PtCl ₄	ACROS
鹽酸	HCl	島久藥品
氫氧化鉀	KOH	島久藥品
甲醇	CH ₃ OH	聯工化學
聚乙烯醇(PVA)		ACROS
聚四氟乙烯(PTFE)		ACROS
乙醇	C ₂ H ₅ OH	台糖
二氧化錳	MnO ₂	片山試藥

3.1.2 實驗設備

天平：OHAUS adventure, AR3130

超音波震盪器：DELTA, DC300H

加熱板：SBS A-160V

三用電錶：YUANSHIN

3.2 實驗方法

本實驗係利用聚四氟乙烯 (PTFE) 混合碳黑以及二氧化錳粉末製作成薄型陰極空氣電極，並且以電鍍的方式在不鏽鋼網上鍍上一層鉑黑作為陽極，最後在陰陽極中間置入一層離子半透膜，壓製成一組薄型的鹼性直接甲醇燃料電池，並且測試電池構造設計與其效率之關聯。

3.2.1 陰極空氣電極的製作

陰極空氣電極組件的製作方法，係參考自陳昱如等人所發表的文獻^[3]。

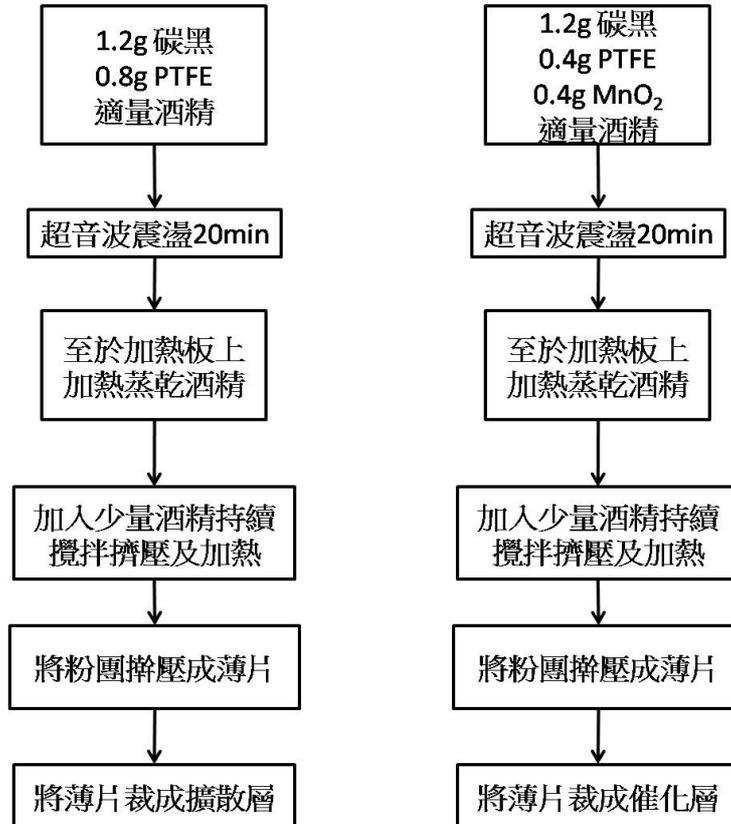


圖 3-1 擴散層及催化層製作流程簡圖

1. 先取一 50mL 的乾淨燒杯，於其中加入 1.2g 的碳黑及 0.8g 的 PTFE 粉末，並加入適量酒精，置於超音波震盪器中震盪攪勻 20 分鐘。之後置於加熱板上加熱蒸乾酒精並且使粉料黏聚，接著再次加入少量酒精，一邊加熱一邊攪拌擠壓粉料，使其纖維化並且黏聚成團。將黏土團自燒杯中取出，並且擀壓成厚度約 0.4mm 的薄片，此即為擴散層。
2. 再另取一 50mL 的乾淨燒杯，於其中加入 1.2g 的碳黑、0.4g 的 PTFE 粉末及 0.4g 的二氧化錳粉末，並加入適量酒精，置於超音波震盪器中震盪攪勻 20 分鐘。之後置於加熱板上加熱蒸乾酒精並且使粉料黏聚，接著再次加入少量酒精，一邊加熱一邊攪拌擠壓粉料，使其纖維化並且黏聚成團。將黏土團自燒杯中取出，並且擀壓成厚度約 0.4mm 的薄片，此即為催化層。
3. 取擴散層及催化層，於兩層間夾入一片適當大小的不鏽鋼網，並且於擴散層及催化層上反覆施加壓力，使其可以密和貼附於不鏽鋼網上。接著依圖 3-2 分別組裝不同構造的陰極空氣電極。

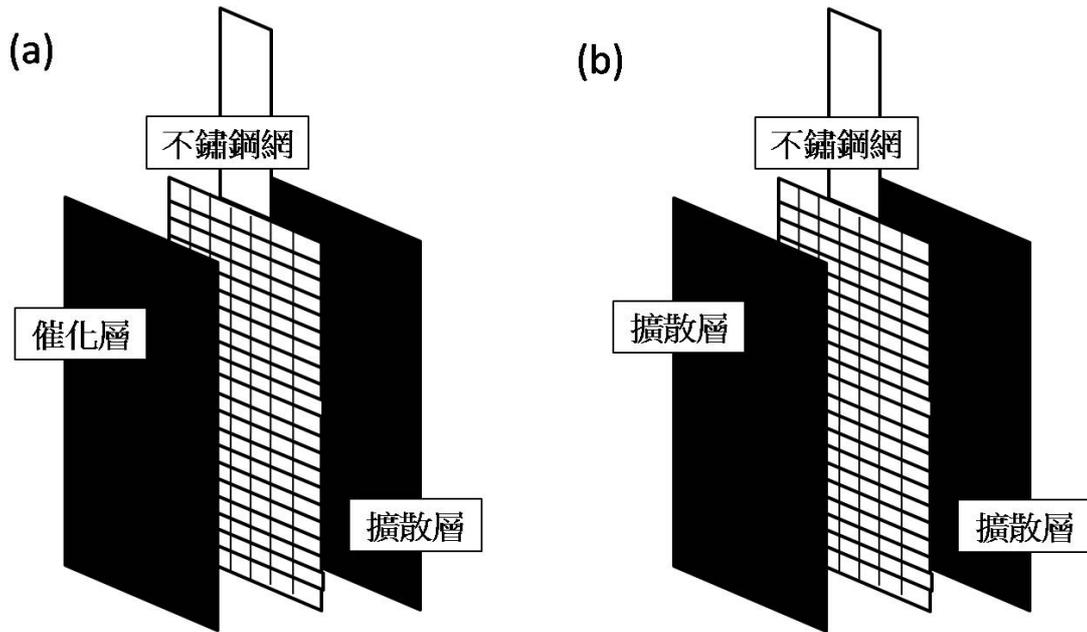


圖 3-2 陰極空氣電極組件製作圖，(a)催化層疊合擴散層、(b)擴散層疊合擴散層

3.2.2 陽極觸媒電極的製作

陽極觸媒電極的製作係參考文獻^[1]中電鍍的方式製成。

1. 預先以 250mL 的定量瓶配製 1M 的鹽酸，接著取出 25mL 的 1M 鹽酸，溶入 0.1g 的四氯化鉑(PtCl_4)，以此作為電鍍液。
2. 取一片適當大小的不鏽鋼網，將欲電鍍的部分浸入電鍍液中，並且使其與電源供應器的負極連接，接著電源供應器的正極接上石墨棒，進入電鍍液中，打開電源供應器將電壓調至 1.5V，通電 10 分鐘，即可製作出表面覆有鉑黑的不鏽鋼網，以此作為陽極的觸媒電極。

3.2.3 離子半透膜的製作

離子半透膜的製作方法系參考自 Yang et al.所發表的文獻^[7]。

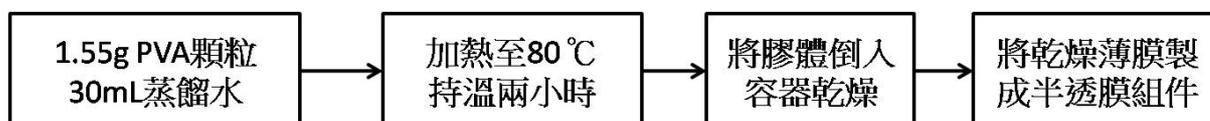


圖 3-3 離子半透膜的製作流程簡圖

1. 取一 50mL 的乾淨燒杯，加入 1.55g 的 PVA 顆粒，接著加入約 30mL 的蒸餾水。
2. 將燒杯至於加熱板上加熱至 80°C，持溫兩小時，使溶液呈現透明膠體狀。
3. 將此透明膠體倒入一乾淨的培養皿內，並且使透明膠體的厚度大約維持在 0.2~0.4mm 之間，接著在膠體液面上放置兩片剪裁成適合大小的濾紙，最後將培養皿放置於乾燥處靜置二天，使透明膠體乾燥成膜。
4. 將已乾燥的 PVA 膜自培養皿中小心撕下，並且沿著預先放置好的濾紙邊緣剪下。將兩片濾紙覆有 PVA 膜的一面互相貼合，並且沾點微量的蒸餾水使其緊密黏合，如圖 3-4，此即為離子半透膜組件。

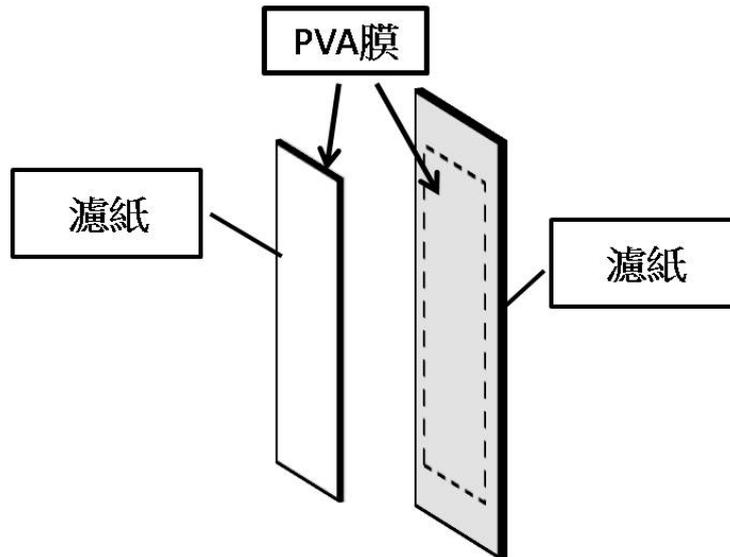


圖 3-4 離子半透膜組件的製作

3.2.4 電池組裝

1. 預先以壓克力板製作電池組件的各零件，零件的平面設計圖

如圖 3-5。

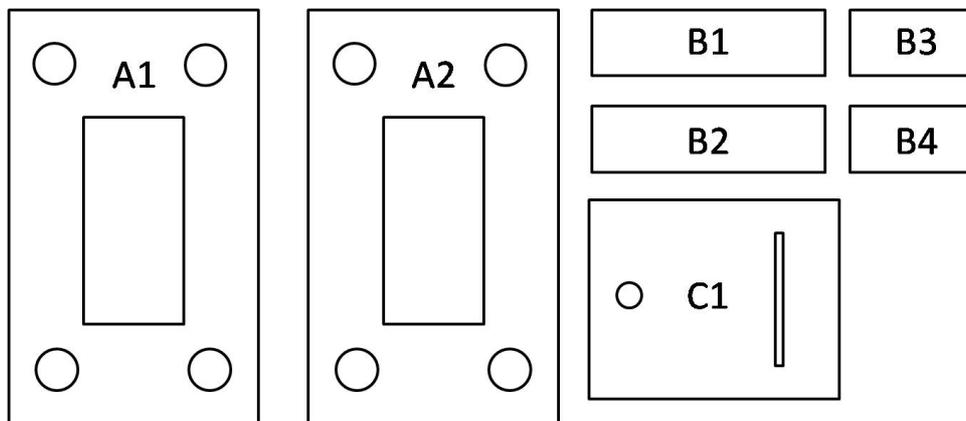


圖 3-5 電池組件的各零件設計圖

2. 將壓克力板的各零件以及預先製作好的陰極空氣電極組件、

離子半透膜組件以及陽極觸媒電極依序組合，如圖 3-6。

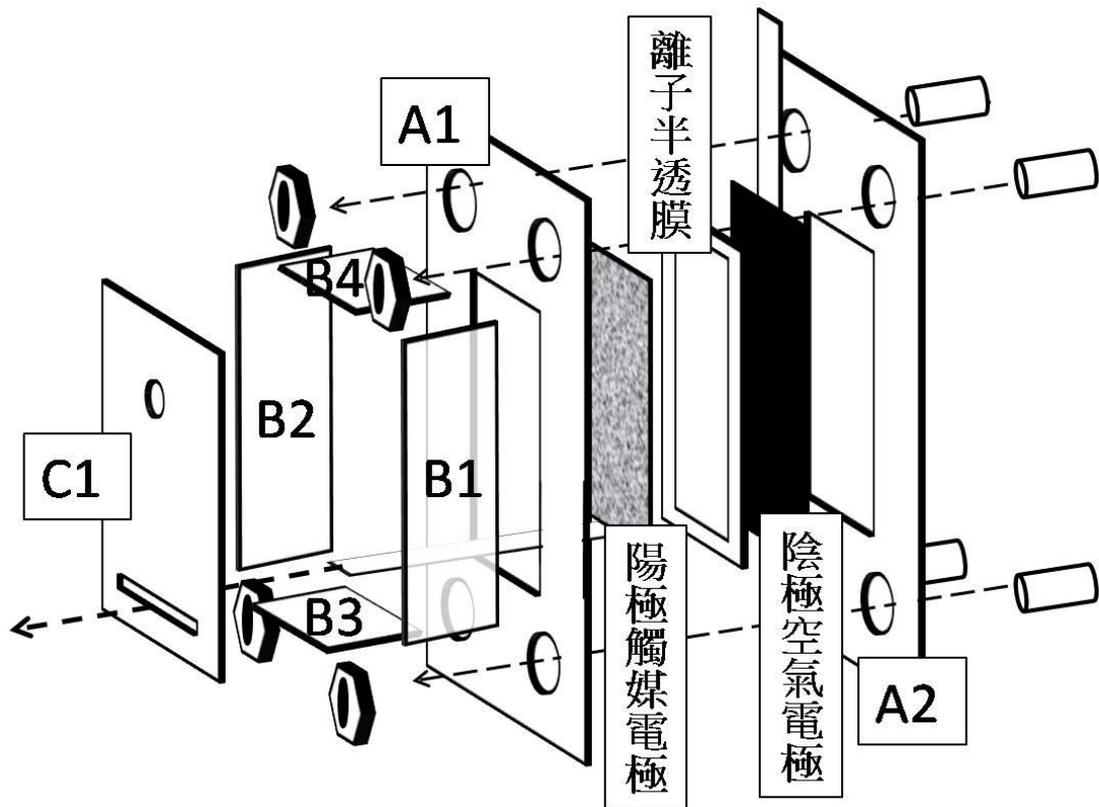


圖 3-6 電池組件製作圖

- 其中陽極觸媒電極的末端由 C1 零件上的狹縫伸出，以作為與導線連結的部分。B、C 零件組以氣仿黏著於 A 組零件上，最後將 A1、A2 零件以螺絲及螺帽鎖緊。若電池組件有漏液之情形，可於 A1、A2 零件之間夾入一圈橡皮筋，以達到防漏的效果。最後將電池的陰陽極與三用電表連接，並且由 C1 零件上的小孔加入燃料液（10vol% 甲醇的 1M KOH 溶液），測量電阻、電流及電壓。

3.2.5 電池組件構造與效率之探討

將電池組件組合好之後，將內部的半透膜組件以及陰極空氣電池組件以不同的方式組合，依照圖 3-7 的方式，可得六種不同的組件。分別將燃料液通入電池組件中，測得不同的電阻、電流及電壓數值。

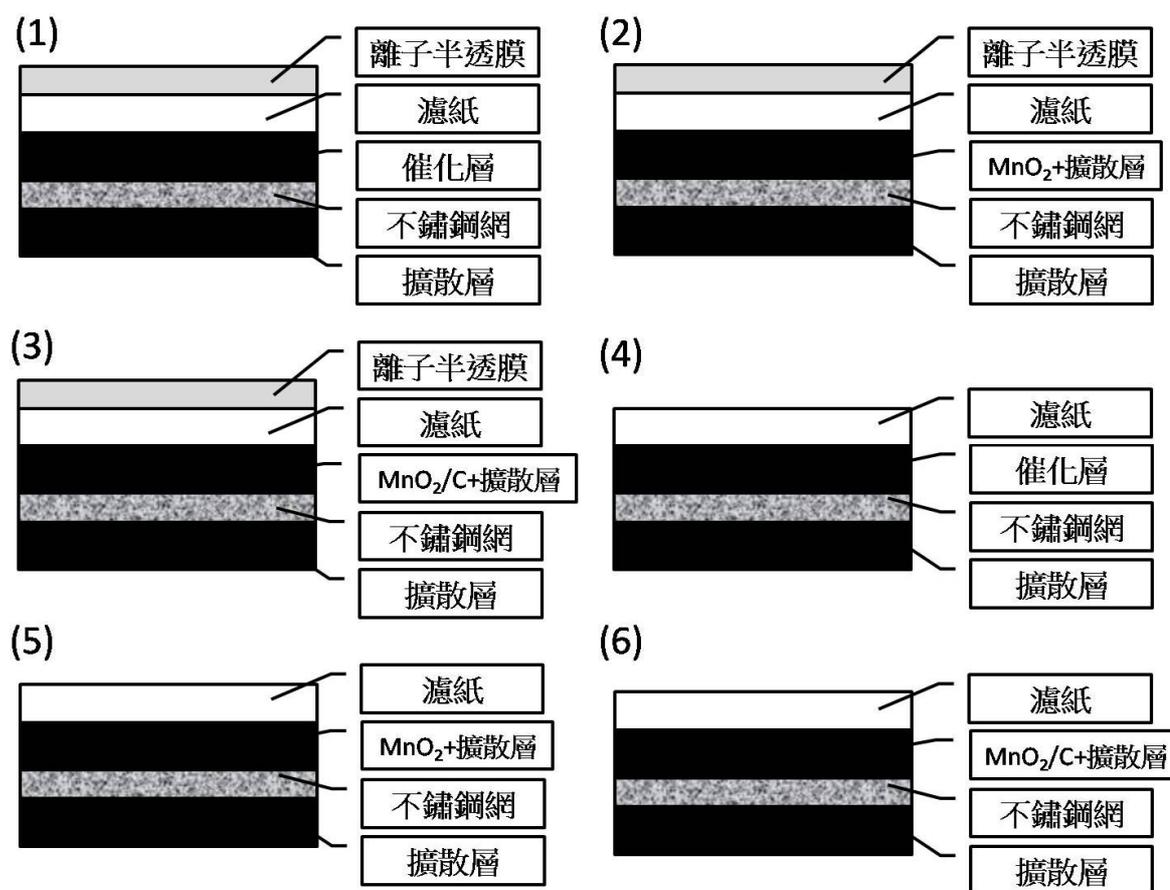


圖 3-7 以不同方式組合的電池組件

在圖 3-7 中，(1)、(4)電池使用的陰極空氣極為圖 3-2 中所示的(a)型電極。而(2)、(5)電池則使用圖 3-2 中所示的(b)型電極，電極預先秤重，之後將 MnO₂ 粉末溶於酒精中滴在電極表面，待乾之後再次秤重電極，以計算 MnO₂ 的塗布量。(3)、(6)電池亦使用圖 3-2 中所示的

(b) 型電極，並且以同樣的方式，在表面塗布 MnO_2 :碳黑=1:4 的混合粉末，並且稱重計算 MnO_2 的使用量。(1)、(2)、(3)電池組件中均有使用 PVA 離子半透膜，而(4)、(5)、(6)電池組件中則均未使用 PVA 離子半透膜。

第四章 結果與討論

4.1 陰極空氣電極的製作

圖 4-1 為製作出的陰極空氣電極組件。圖上方的為圖 3-1 所示的 (a) 電極，而圖下方則為圖 3-1 所示的 (b) 電極。所製做出的電極組件，總厚度皆約在 1mm，且電極表面平滑完整。

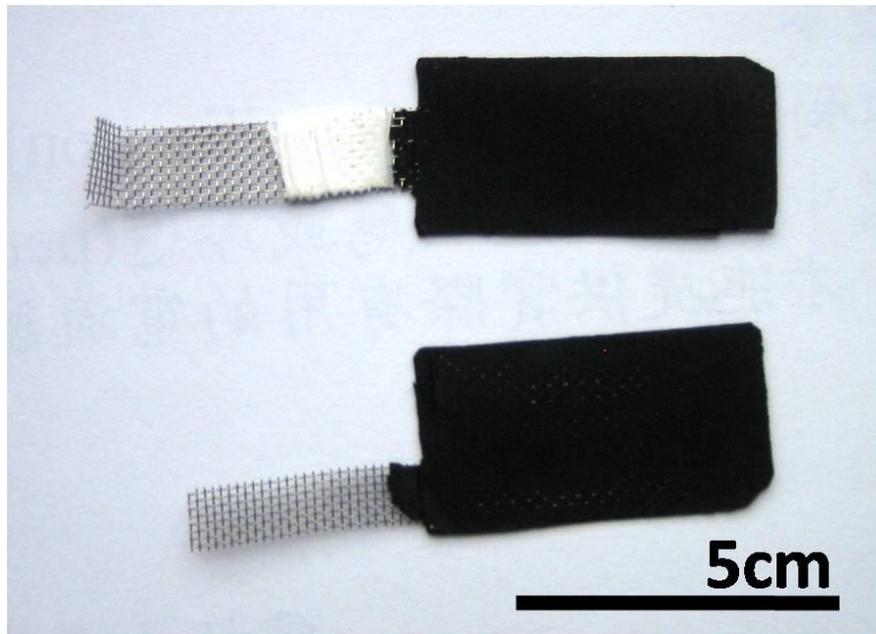


圖 4-1 陰極空氣電極

4.2 陽極觸媒電極的製作

圖 4-2 為製作出的陽極觸媒電極，可以由圖中看出，有電鍍一層鉑黑的不鏽鋼網部分，呈現無光澤的黑色粉末層。不鏽鋼網在電鍍之前預先如圖中折出形狀，若在電鍍完成後再進行折曲，可能會造成鉑黑剝落。

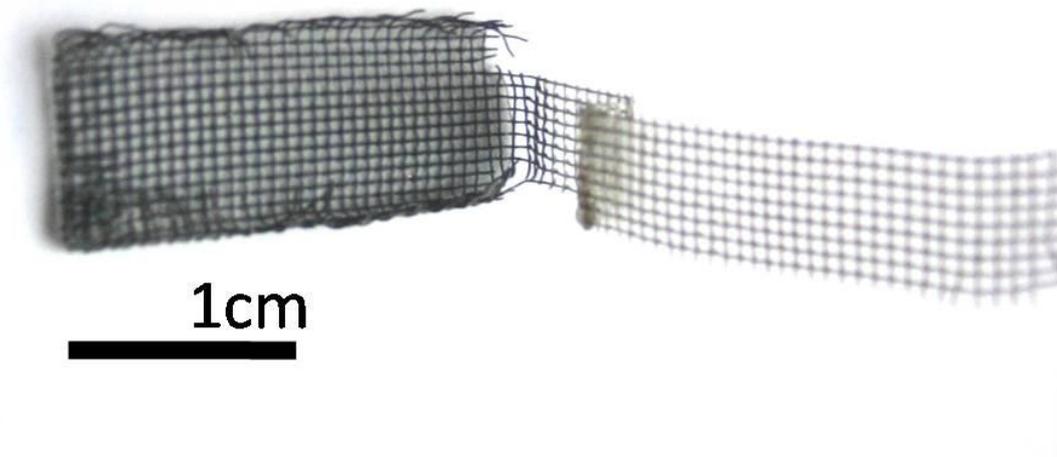


圖 4-2 陽極觸媒電極

4.3 離子半透膜的製作

圖 4-3 為製作出的 PVA 離子半透膜組件，由 PVA 製成的半透膜在乾燥時十分強韌，但是在遇水後會稍稍軟化，可是依然可以保有其完整性。

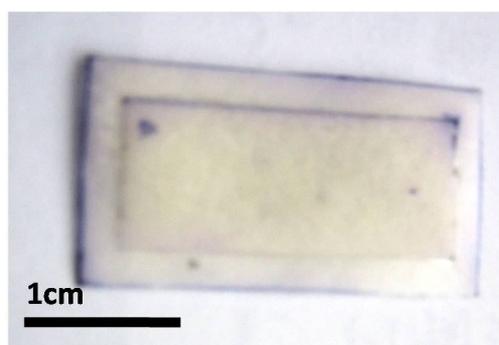


圖 4-3 離子半透膜組件

4.4 電池組裝

圖 4-4 為組裝完成的電池，周圍可以以長尾夾夾住，以防電解液測漏。



圖 4-4 組裝完成的鹼性直接甲醇燃料電池

4.5 電池組件構造與效率之探討

將圖 3-5 所示的各型裝置，分別填充入燃料液，並且記錄其電阻、電流以及電壓，並且記錄各裝置所用的 MnO_2 重量，可得表 4-1。

裝置編號	MnO_2 重量(g)	電阻值(Ω)	電流值(mA)	電壓值(V)
(1)	0.054	91.6	17.3	0.54
(2)	0.143	80.4	42.1	0.78
(3)	0.037	79.0	32.8	0.63
(4)	0.054	75.5	32.0	0.55
(5)	0.187	75.4	33.6	0.54
(6)	0.025	75.3	39.0	0.53

表 4-1 各組電池裝置所含 MnO_2 以及其電阻、電流及電壓資料

由表 4-1 中可以看出，裝置(1)~(3)有使用半透膜，其電阻都較未使用半透膜的裝置(4)~(5)要來得高，這說明了半透膜是一不導電的物質，存在於電池構造中會明顯增加電池的內電阻。而單獨比較裝置

(1)~(3)可以發現裝置(3)有最低的電阻值，這是由於裝置(3)所使用的陰極空氣電極的催化層部分，係使用 MnO_2 及碳黑粉末混合物，雖然 MnO_2 本身不導電，但是由於加入碳黑之後可以幫助導電能力，所以使裝置(3)是有半透膜的裝置中電阻最低的，而裝置(1)由於催化層中除了 MnO_2 以及碳黑之外還多了不導電的 PTFE 聚合物，所以也使其電阻值增加，裝置(2)則因為碳黑添加量較少，所以電阻值也較大。同樣的趨勢可以在未使用半透膜的裝置(4)~(6)中發現，與裝置(3)使用同樣陰極空氣電極組裝方式的裝置(6)，也是未使用半透膜的裝置中，電阻值最小的。

而輸出電壓表現方面，則可以發現有使用半透膜的裝置(1)~(3)的電壓，比未使用半透膜的裝置(4)~(6)要高。半透膜對於輸出電壓的貢獻，可能是源自於半透膜可以阻隔來自陰極的氧氣滲透入陽極的鉑黑觸媒電極，而在陽極進行氧氣還原反應 (Oxygen reduction reaction, ORR) ^[6]，造成輸出電壓下降，所以有加入半透膜的裝置，其電壓表現會較好。

利用表中電流值以及電壓值相乘，可以計算出各組裝置的功率，得出表 4-2 以及圖 4-5。

裝置編號	功率(mW)
(1)	9.34
(2)	32.84
(3)	20.66
(4)	17.60
(5)	18.14
(6)	20.67

表 4-2 各組電池裝置的功率

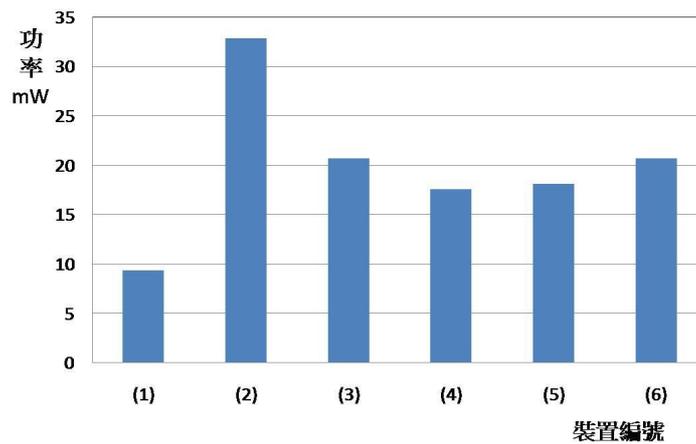


圖 4-5 依照表 4-2 所繪製的長條圖

依照表 4-2 以及圖 4-5 可以得知裝置(2)有最好的功率，其次為裝置(6)及裝置(3)，但是由於裝置(2)也含有較多的 MnO_2 ，所以為了考慮到 MnO_2 的影響，必須將表 4-2 的數據加以正規化 (Normalize)，除以 MnO_2 重量，得出表 4-3 以及圖 4-6。

裝置編號	功率/ MnO_2 重量(mW/g)
(1)	173.00
(2)	229.64
(3)	558.49
(4)	325.93
(5)	97.03
(6)	826.80

表 4-3 各組裝置正規化後的功率

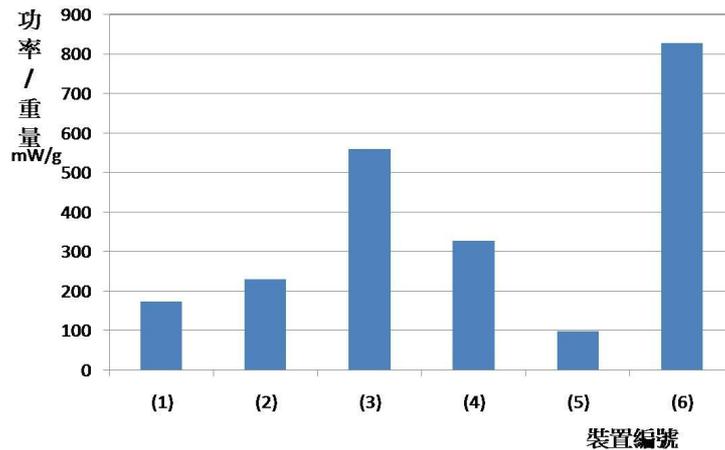


圖 4-6 依照表 4-3 所繪製的長條圖

由表 4-3 以及圖 4-6 可以得知裝置(3)以及裝置(6)有較好的功率表現，這可能與它們和同系列裝置比較，有較小的內電阻值有關。由於有較小的內電阻值，使得裝置(3)以及裝置(6)可以有較好的電流值和電壓值的表現，所以使得它們功率表現較好，加上兩者所使用的 MnO_2 量又較小，表示它們可以使用較少的 MnO_2 來得到較好的輸出功率表現。

單獨比較裝置(6)及裝置(3)，可以發現裝置(6)的功率遠比裝置(3)好上許多，達到 826.80mW/g ，但是如果比較兩者電池輸出電壓的表現，可以發現裝置(3)的電壓 0.63V 比裝置(6)的電壓 0.53V 要高，而裝置(6)的電壓更是系列裝置中表現最差的，這表示在實際選用電池時，同時具備有高輸出功率以極高電壓表現的裝置(3)是較為理想的燃料電池。

第五章 結論

5.1 結論

我們成功地利用簡單且低成本的方式製作了一組具有效能的鹼性直接甲醇燃料電池，與傳統的直接甲醇燃料電池相比，鹼性直接甲醇燃料電池只有陽極需要使用昂貴的鉑黑，陰極的部分則直接使用便宜的 MnO_2 ，不像傳統直接甲醇燃料電池必須陰陽極皆使用昂貴的鉑黑。此外，半透膜的部分使用了便宜的 PVA 作為半透膜的材料，不必再使用 Nafion117 這種高價的聚合物。

我們還針對了電池內部結構對於電池效率影響，由結果可以發現，半透膜的存在會明顯提高電阻，但是同時也提高電池的輸出電壓，可能與半透膜能夠有效阻隔陰陽極的化學反應有關。另外，陰極空氣電極組件的導電能力與整組電池的輸出功率也有直接的影響，陰極空氣電極組件的導電能力越好，電池功率也越高。

而所製作出來的鹼性燃料電池裝置系列中，效果最好的裝置，輸出電壓可達 0.63V，輸出功率則可達到 558.49mW/g。

5.2 未來展望

吾人將繼續研究陰極的製程方式，並且改善電池組裝方式以解決漏液問題，進而更加提升電池功率以及電池放電續航力。

第六章 參考資料

- [1]. 台大化學系普化教學組，直接甲醇燃料電池，2008
- [2]. 李卓翰、蔡青霖、劉國印，燃料電池的製作與研究，2002
- [3]. 陳昱如、黃莉娟、張建和、陳楷濬，用空氣發電-鋅空氣電池性質探討
- [4]. Carrette, L.; Friedrich, K. A.; and Stimming, U.; *Fuel Cell* 1(2001) 1.
- [5]. B.L. Garcia, V.A. Sethuraman, J.W. Weidner, R.E. White, R. Dougal, *Journal of Fuel Cell Science and Technology* 1 (2004) 43–48.
- [6]. Takako T.; Hiroshi I.; Hiroyuki U.; Masahiro W., *J. Electrochem. Soc.*, 1999, 146, 3750-3756
- [7]. C.-C. Yang, *J. Membr. Sci.* 288 (2007) 51.

【評語】 040813

本作品針對鹼性直接甲醇燃料電池的製作和構造作研究，充分掌握對燃料電池先進技術的脈動。惟未能清楚的瞭解現在的文獻研究進度，比較其間的差異，作品創新性有待改善，若能充分瞭解現行研究成果，予以改進，更有實用價值。