

# 中華民國第 54 屆中小學科學展覽會 作品說明書

---

高中組 化學科

第三名

040203

以氧化聚合法將聚 3,4-二氧乙基噻吩修飾於不同奈米材料並應用在直接甲醇燃料電池

學校名稱：國立武陵高級中學

作者： 高二 詹歲仁 高二 劉玟慶	指導老師： 林勝立
-------------------------	--------------

關鍵詞：聚 3,4-二氧乙基噻吩(PEDOT)、

直接甲醇燃料電池(DMFC)、氧化聚合法

## 摘要

此研究探討不經由其他複雜製程而直接以氧化聚合法將 PEDOT 修飾於不同結構與導電度的材料 PEDOT/ TiO<sub>2</sub>、PEDOT/CNT、PEDOT/XC-72 作為直接甲醇燃料電池(DMFC)的觸媒載體對其發電效率與觸媒品質的影響。本研究比較以不同奈米材料作為 PEDOT 修飾的材料對於穩定觸媒的效果以及觸媒性質的影響。

研究結果發現，經PEDOT修飾的奈米材料在甲醇的氧化電位數值表現上與觸媒品質高於未修飾者，顯示出本實驗加入的修飾藥品與實驗方法有助於提升直接甲醇燃料電池的工作效能，將來可被運用於燃料電池上。

# 壹、研究動機

## 一、動機

在高中化學的能源章節中提到，目前常用的發電方式如火力、核能，由於其轉換至電能的過程繁複而在轉換過程中無形損失了五成以上的能量。這明顯造成了過多的浪費，但在該單元中所提到目前仍處於研究階段的「燃料電池」有著高能量轉換效率(約七~八成)的特性，如此高的能源轉換效率為目前能源科技發展的重要趨勢。

而其中直接甲醇燃料電池(DMFC)所具有的低污染性、高發電效率、方便攜帶與補充燃料以及高能源密度等特性被視為未來最具潛力的能量來源。因此我們著手進行直接甲醇燃料電池的相關研究，得知目前直接甲醇燃料電池的觸媒(鉑)價格太高，所以採用其他的奈米材料作為觸媒載體，以增加觸媒有效使用率，降低其價格，但良好的觸媒載體必須具備高表面積、高電化學穩定性、高質子與電子導電度的條件。

在高中化學的先進材料章節中提到導電高分子的相關特性，因此我們想藉由摻雜導電高分子以提高觸媒載體的導電度，接著在高中化學的無機化合物的章節中提到金屬可與具有孤對電子之陰離子或分子藉由配位共價鍵相結合，可藉由此種鍵結來增加觸媒與載體間的作用力(如圖 1)，以穩定觸媒增加使用壽命，因此我們採用 PEDOT(具有較多孤對電子的導電高分子)來修飾觸媒載體。

除此之外 PEDOT 分子有以下特性：(1)可藉由  $\pi - \pi$  bonding 增加金屬鉑與觸媒載體間的作用力(2)PEDOT 具有官能化奈米材料的效果，使整個複合式奈米觸媒的分散程度增加，提升觸媒催化活性。

最後我們查詢相關研究發現大多數研究都是先利用聚苯磺酸鈉作為界面活性劑分散 EDOT(如圖 5)，再進行反應，或是經由一些複雜的製程來製備 PEDOT，花費過多的時間與成本。針對此缺點，我們嘗試只使用有機溶劑將 EDOT 分散，接著直接進行聚合反應，將 PEDOT 修飾在觸媒載體上，並探討以此方法製成的不同觸媒間的差異。

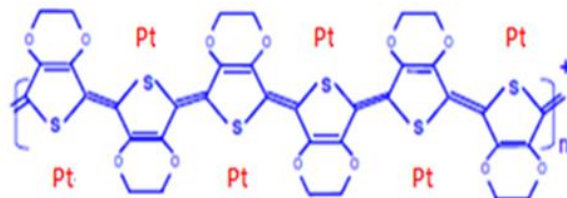


圖 1 PEDOT 與觸媒間的作用示意圖

## 二、文獻探討與實驗原理

### (一) 直接甲醇燃料電池

直接甲醇燃料電池利用觸媒催化劑，將燃料經由化學能直接轉換成電能的裝置。在眾多燃料電池系統中，直接甲醇燃料電池為潛力十足的一種，甲醇毒性低且在室溫時為液體，能量密度(3800 kcal/l)較氫氣(360 kcal/l 1atm)來的高，其結構由圖 2 為三部分，陽極端、陰極端與中間分隔陰陽兩極的質子交換膜。由於發電過程為氧化還原連鎖反應，所以此三部分皆交互影響，任一元件若效率不足，則反映至整個電池上而效能不足。本研究中所提及的觸媒為陽極觸媒，為催化甲醇氧化的反應位置(以黑色線條框住的部分)。

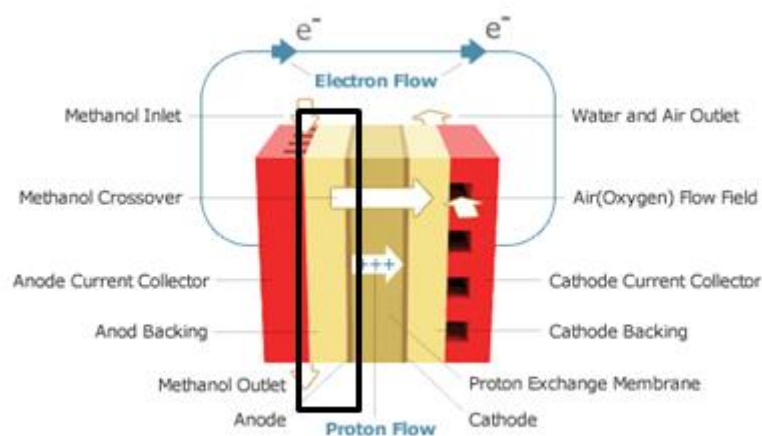


圖 2 直接甲醇燃料電池的結構示意圖

本研究在陽極觸媒層所使用的燃料電池組件是以觸媒/Nafion 的混合漿料塗抹在碳紙上，並將其以熱壓的方式固定於質子交換膜(Nafion)上，而陰極觸媒層亦使用相同方式來製作，接著將燃料電池的模組組裝起來即可完成。



圖 3 (a)碳紙(b)質子交換膜(Nafion)(c)觸媒層固定於質子交換膜

## (二) 直接甲醇燃料電池的觸媒載體

直接甲醇燃料電池系統中，觸媒進行催化甲醇，將甲醇氧化成二氧化碳、質子與電子。(圖 4)良好的觸媒載體必須具備高表面積、高電化學穩定性、高質子與電子導電度的條件。觸媒金屬與載體間的作用力，可以改善觸媒本身的電化學活性與耐久性。觸媒載體在燃料電池中具有相當大的影響，包括成本、催化能力，甚至是壽命等皆與載體的選用關係密切。觸媒載體包含奈米結構的傳統碳材與金屬氧化物，而在此就著重於和本研究有關的氧化鈦與奈米碳管(CNT)進行詳細說明。

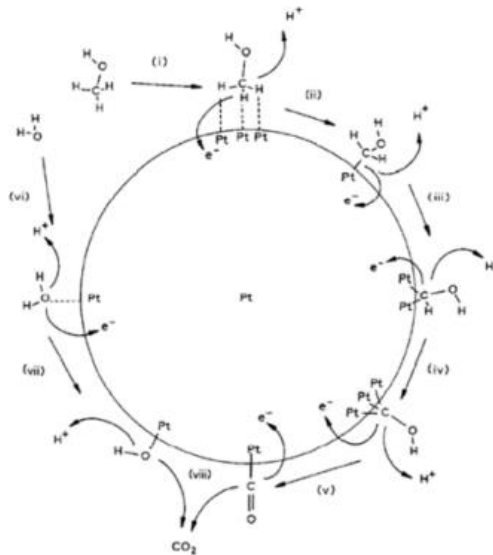


圖 4 甲醇在鉑觸媒上的反應途徑

## (三) 氧化鈦

鈦金屬氧化物在酸性環境中具有良好的電化學穩定性，此特色可以幫助提升電極本身的穩定度，使電極在長時間反應下不易發生質變，此外，根據 M. Hepel et al.和 M. Wang et al.做的研究，使用鉑合金或鈀做為觸媒金屬乘載於氧化鈦載體上，無論是在氧還原或醇類氧化皆有所幫助，M. Hepel et al.利用鉑鈦合金沉降在具有奈米孔隙的氧化鈦膜上並進行甲醇催化，發現能有效抑制鉑金屬之毒化，而達到增加耐久性的效果，將二氧化鈦薄膜放置於鉑金屬與 Nafion 膜之間，燃料電池的效能較沒添加二氧化鈦的樣品增加。

## (四) 奈米碳管

奈米碳管其特殊結構產生較高的導電性，且具有較大的表面積，碳奈米管因具有非定域化的pi電子與金屬的d電子作用，其結果則產生優異的電催化能力，由於碳奈米管為管狀結構，經過特殊的製備可建構出一有序的觸媒層，此結構能幫助質子和電子的傳遞，進而使電池效能增加，這現象亦可從碳奈米線上看得到。

## (五) 導電聚合物

**導電聚合物**是一種具導電性的高分子聚合物，又稱導電塑膠與導電塑料，最簡單的例子是聚乙炔。當高分子結構擁有延長共軛雙鍵，離域  $\pi$  鍵電子不受原子束縛，能在聚合鏈上自由移動(圖 5)，經過摻雜後，可移走電子生成空穴，或添加電子，使電子或空穴在分子鏈上自由移動，從而形成導電分子。常見的導電聚合物有聚苯胺、聚吡咯、聚乙炔、聚噻吩和聚對苯乙炔，以及它們的衍生物。

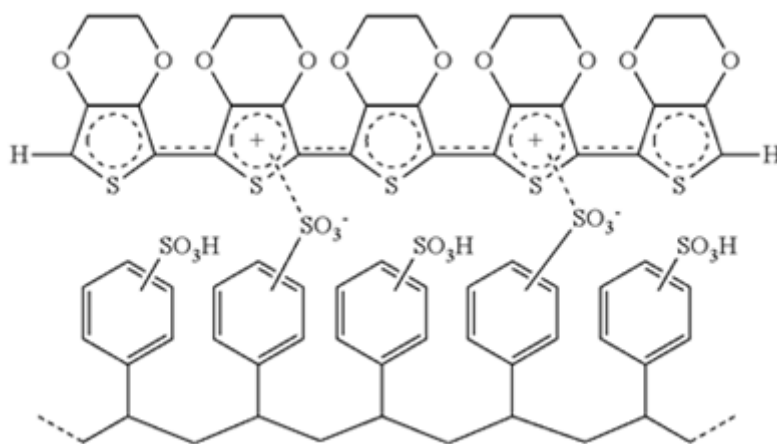


圖 5 PEDOT 的共軛  $\pi$ -軌道

## (六) PEDOT 的氧化聚合反應

本研究採用氧化聚合的方式將 EDOT 在不同的奈米材料上聚合成 PEDOT，而在氧化聚合反應中可分為四步驟。(如圖 6)第一步驟，由於在氧化劑的作用下 EDOT 中硫原子上的電子發生轉移，使其帶一個正電荷；第二步驟，兩個被氧化的 EDOT 分子發生效合作用；第三步驟，兩個經由偶合作用的 EDOT 分子各脫去一個氫離子，以形成較為穩定的共軛  $\pi$  系統；最後，不斷地重複先前的步驟 PEDOT 的聚合度也就逐漸地增加。

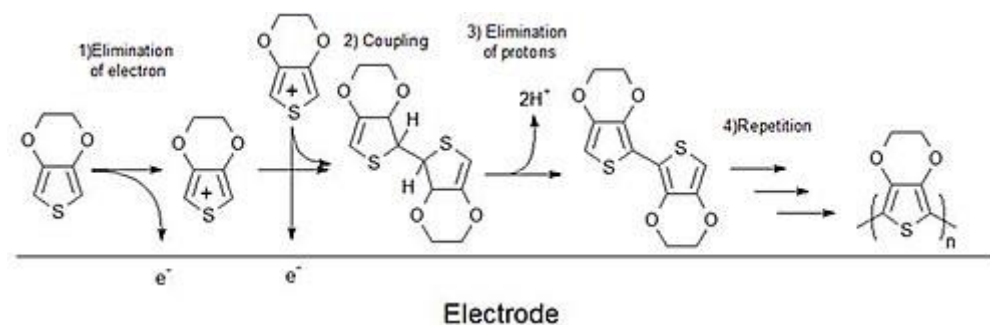


圖 6 PEDOT 的氧化聚合反應步驟示意圖

附帶一提，本研究合成的 PEDOT 大多是以交錯的排列方式來聚合，如果分子以並列的排列方式來聚合，會因為分子間斥力的增加而使得 PEDOT 不穩定。

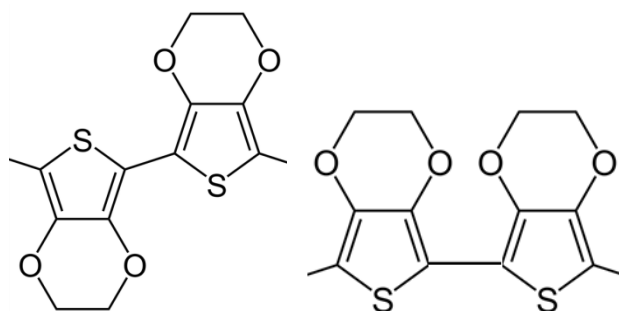


圖 7 兩種 PEDOT 單體分子排列方式(左為交錯排列，右為並列排列)

### (七)醇類還原法

以鉑氯酸為金屬前驅物，利用乙二醇同時為溶劑與還原劑雙作用，添加觸媒載體，利用迴流法或是微波加熱法等加熱方式即可。

醇類還原法較常使用黏度高的乙二醇為溶劑，因此有助於分散，故亦有人將金屬先行還原之後再添加載體吸附金屬顆粒，乙二醇在反應過程中，能與金屬進行螯合可作為保護劑的角色，因此能形成大小均勻的徑粒分布。

### (八)觸媒最適粒徑大小

甲醇燃料電池的奈米觸媒粒徑大小會影響其催化效果，當觸媒粒徑減小其觸媒表面積雖會增加，但粒徑太小時(<2nm)會使一些觸媒本身的性質改變且易陷入奈米材料的微孔，使其催化效果下降。然而，當觸媒粒徑太大時(>5nm)其觸媒表面積會下降，使其催化活性下降。故觸媒粒徑大小控制在 2-5nm 可產生最好的觸媒催化效果。

### (九)奈米碳管的改質與純化

由於初製之奈米碳管本身含有許多的雜質，例如金屬催化劑顆粒以及一些無定型碳、石墨碎片等，這些雜質的存在會影響到奈米碳管之品質，因此於改質前必須經過純化處理。而本實驗所採用的酸處理法，透過奈米碳管在硝酸的溶液中，加熱回流攪拌，並過濾以純水清洗至 pH 值中性得到官能化的奈米碳管，使奈米碳管擁有較多的羥基和羧基官能團，提高多層奈米碳管的表面活性和親水性。

## 貳、研究目的

- 一、鑑定以氧化聚合的合成方式是否可成功地將 PEDOT 修飾在奈米材料上，並探究以不同材料製成的觸媒載體對觸媒造成差異的因素。
- 二、研究不同奈米材料作為 PEDOT 修飾的材料對於觸媒的電化學性質之影響，並探究以不同材料製成的觸媒載體差異的因素。
- 三、研究不同奈米材料作為 PEDOT 修飾的材料對於觸媒的抗 CO 毒化率之影響，並探究以不同材料製成的觸媒載體差異的因素。
- 四、比較摻雜 PEDOT 後的觸媒載體對原先以未摻雜 PEDOT 的奈米材料作為觸媒載體的觸媒的電化學性質之影響。
- 五、以鑑定結果與電化學測試結果探究其作用原理，並探討其未來展望。

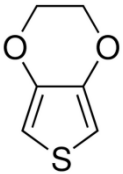
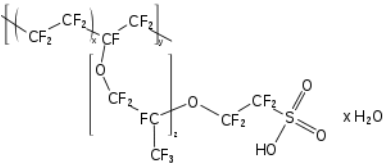


## 參、研究設備及器材

### (一) 實驗器材

電子天秤(小數點以下四位)	磁石攪拌加熱器	圓底瓶
迴流加熱裝置	超音波振盪器	燒杯
量筒	微量吸管	安全吸球
分度吸量管	電腦	樣本瓶
刮勺	研鉢與杵	定量瓶

### (二) 實驗藥品

TiO <sub>2</sub> 奈米粉末(P-25) ; Degussa	3,4 -二氧乙基噻吩(EDOT) ; M=142.18 ; Aldrich 	鉑氯酸 ; H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> · 6H <sub>2</sub> O, 99.9 %; M = 409.81 ; Aldrich
乙二醇; HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH, 99 % ; M= 62.07 ; Aldrich	無水乙醇; H <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH, ≥ 99.5 % ; M= 46.07 ; Aldrich	氯化鐵; FeCl <sub>3</sub> , 99 %; M= 162.2 ; Aldrich
硫酸 ; H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 95- 97 % ; M= 98.08 ; Aldrich	去離子水	奈米碳管(CNT)
甲醇 ; CH <sub>3</sub> OH, ≥ 99.9 %; M= 32.04; Sigma-Aldrich	奈米碳黑(XC-72) ; Degussa	商用觸媒; 20% Pt on Vulcan XC-72 ; E-TEK
Nafion ; 5 wt. % in lower aliphatic alcohols and water, contains 15-20% water ; Aldrich 	溴化鉀 ; KBr; M= 119 ; Aldrich	乙腈; CH <sub>3</sub> CN, ≥ 99.5 %; M= 41.05 ; Aldrich

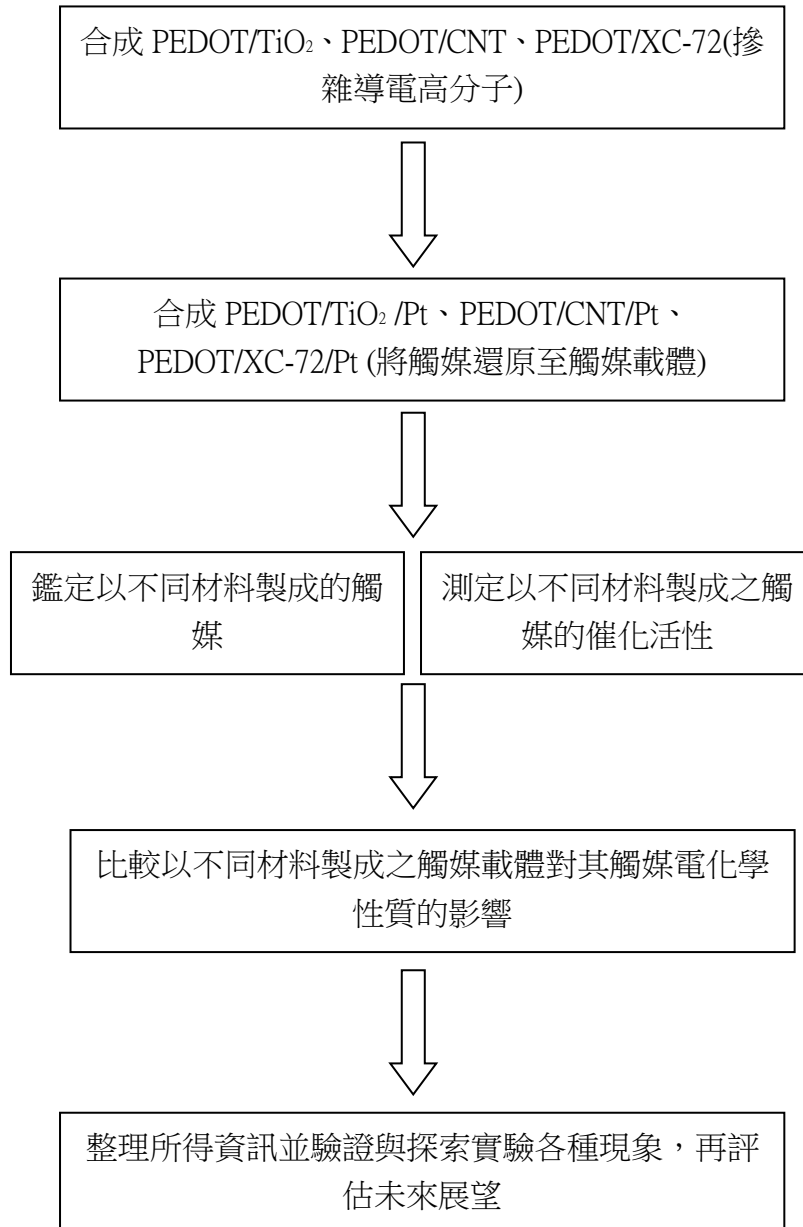
### (三) 實驗儀器

高解析掃描穿透式電子顯微鏡	CHI Instrument Model 611B電化學測試平台	粉末X光繞射儀
紅外線光譜儀		

## 肆、研究過程或方法

### 一、研究流程

#### (一)實驗大綱



## (二) 鑑定與測量觸媒性質

### 1. 鑑定部分

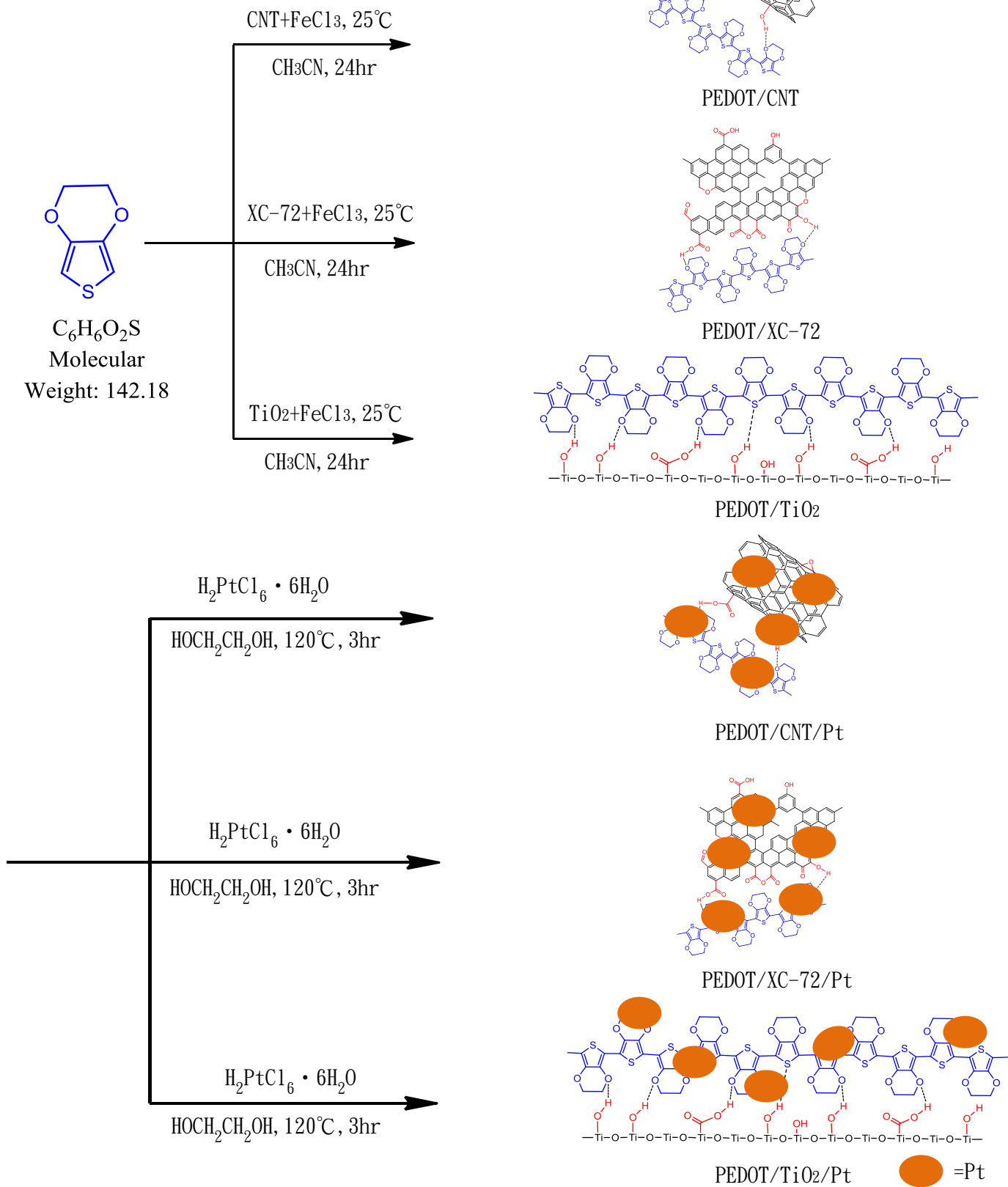
- (1) 以紅外線吸收光譜儀(FTIR)鑑定 PEDOT 是否有修飾在奈米材料上。
- (2) 以高解析掃描穿透式電子顯微鏡(HRSTEM)觀測經 PEDOT 修飾後的表面形貌分析。
- (3) 以 X-光粉體繞射儀(PXRD)鑑定金屬觸媒是否有還原到觸媒載體上，並計算金屬觸媒的平均粒徑。

### 2. 觸媒電化學測試部分

- (1) 在三電極系統下進行循環伏安法(Cyclic Voltammetry)測試甲醇氧化活性(MOR)可測試觸媒抗毒化性以及觸媒催化效能。本實驗配置 0.1M 硫酸水溶液與 0.1M 硫酸混合 3vol.%的甲醇溶液作為電解液。在實驗之前先通入氮氣 30 分鐘以去除溶液中的氧氣，以避免影響實驗偵測。測試甲醇氧化時預先以 0.1M 硫酸水溶液進行清掃掃描，以掃除鉑金屬觸媒表面因接觸空氣而形成的氧化層，接著才進行觸媒甲醇氧化活性測定。本實驗設定掃描速率為 50mV/sec，掃描範圍為-0.25~1.0V。在正向掃描過程中，在 0.5V 出現的是甲醇氧化訊號，可展現甲醇催化活性。在反向掃描過程中，在 0.4V 出現的訊號，則是甲醇未完全氧化成二氧化碳而形成的中間產物。

(三)實驗步驟

1.實驗反應式



## 2.製備 PEDOT/CNT/Pt

- (1)將 1 克未經處理的 CNT 加入裝有 250 毫升的 8M 濃硝酸中，在 60 度下攪拌 4 小時。
- (2)接著將產物以純水清洗並過濾至中性 pH 值得到官能化的奈米碳管。
- (3)最後將其濾餅至於 60 度的烘箱進行 12 小時的烘乾，即可得到官能化的奈米碳管粉末。
- (4)將 625 毫克的官能化奈米碳管加入 50 毫升的乙腈中，並將 250 毫克聚 3,4 -二氧乙基噻吩 (EDOT)逐滴加入溶液中，進行 1 小時的超音波震盪後再進行 1 小時的攪拌。
- (5)將 10 毫莫耳的  $\text{FeCl}_3$  在冰浴 30 分鐘後的條件下溶解於前一步驟的混合液中，進行氧化聚合反應。
- (6)將混合液進行連續 24 小時的攪拌，再將產物(PEDOT/CNT)以體積比為 4:1:1 的去離子水、甲醇、丙酮的混合液清洗多餘的低分子聚合物或其他雜質。
- (7)最後將其濾餅至於 80 度的烘箱進行 2 小時的烘乾，即可得到 PEDOT/CNT 粉末。
- (8)將 100 毫克的 PEDOT/CNT 複合物加入 75 毫升的乙二醇中，接著進行 30 分鐘的超音波震盪。
- (9)加入 2.5 毫升的 30wt% 的鉑氯酸再攪拌 30 分鐘，接著進行 1 小時的超音波震盪。
- (10)進行 3 小時的 120 度迴流反應並持續攪拌。
- (11)最後以 1500 毫升的去離子水進行抽氣過濾，以清洗多餘的離子或低分子聚合物，再將其濾餅置於 80 度的烘箱進行乾燥，即得到 PEDOT/CNT/Pt 的複合式奈米觸媒。

## 3.製備 PEDOT/XC-72/Pt

- (1)將 625 毫克的奈米碳黑加入 50 毫升的乙腈中，並將 250 毫克聚 3,4-二氧乙基噻吩(EDOT)逐滴加入溶液中，進行 1 小時的超音波震盪後再進行 1 小時的攪拌。
- (2)將 10 毫莫耳的  $\text{FeCl}_3$  在冰浴 30 分鐘後的條件下溶解於前一步驟的混合液中，進行氧化聚合反應。
- (3)將混合液進行連續 24 小時的攪拌，再將產物(PEDOT/XC-72)以體積比為 4:1:1 的去離子水、甲醇、丙酮的混合液清洗多餘的低分子聚合物或其他雜質。

- (4)最後將其濾餅至於 80 度的烘箱進行 2 小時的烘乾，即可得到 PEDOT/XC-72 粉末。
- (5)將 100 毫克的 PEDOT/XC-72 複合物加入 75 毫升的乙二醇中，接著進行 30 分鐘的超音波震盪。
- (6)加入 2.5 毫升的 30wt%的鉑氯酸再攪拌 30 分鐘，接著進行 1 小時的超音波震盪。
- (7)進行 3 小時的 120 度迴流反應並持續攪拌。
- (8)最後以 1500 毫升的去離子水進行抽氣過濾，以清洗多餘的離子或低分子聚合物，再將其濾餅置於 80 度的烘箱進行乾燥，即得到 PEDOT/XC-72/Pt 的複合式奈米觸媒。

#### 4.製備 PEDOT/TiO<sub>2</sub>/Pt

- (1)將 625 毫克的 TiO<sub>2</sub>加入 50 毫升的乙腈中，並將 250 毫克聚 3,4 -二氧乙基噻吩(EDOT)逐滴加入溶液中，進行 1 小時的超音波震盪後再進行 1 小時的攪拌。
- (2)將 10 毫莫耳的 FeCl<sub>3</sub>在冰浴 30 分鐘後的條件下溶解於前一步驟的混合液中，進行氧化聚合反應。
- (3)因為 TiO<sub>2</sub>nanopowder 為白色的粉末，故可藉由其顏色變化來判斷反應是否完成：白色→綠色→藍色(如圖 8)



圖 8 PEDOT 形成於 TiO<sub>2</sub>的反應過程示意圖

- (4)將混合液進行連續 24 小時的攪拌，再將產物(PEDOT/TiO<sub>2</sub>)以體積比為 4:1:1 的去離子水、甲醇、丙酮的混合液清洗多餘的低分子聚合物或其他雜質。
- (5)最後將其濾餅至於 50 度的烘箱進行 2 小時的烘乾，即可得到 PEDOT/TiO<sub>2</sub>粉末。
- (6)可藉由過濾、烘乾之後得到的產物顏色來判斷 PEDOT 是否有成功包覆在 TiO<sub>2</sub>上：白色→藍色(如圖 9)

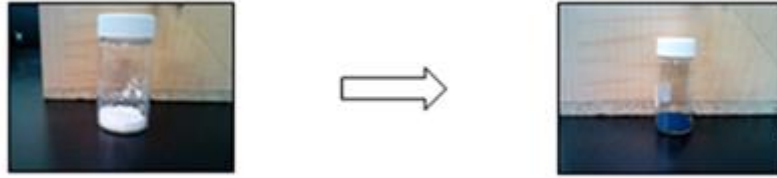


圖 9 TiO<sub>2</sub>經 PEDOT 包覆後的產物顏色變化示意圖

(7)將 100 毫克的 PEDOT/TiO<sub>2</sub>複合物加入 75 毫升的乙二醇中,接著進行 30 分鐘的超音波震盪。

(8)加入 2.5 毫升的 30wt%的鉑氯酸再攪拌 30 分鐘,接著進行 1 小時的超音波震盪。

(9)進行 3 小時的 120 度迴流反應並持續攪拌。

(10)最後以 1500 毫升的去離子水進行抽氣過濾,以清洗多餘的離子或低分子聚合物,再將其濾餅置於 80 度的烘箱進行乾燥,即得到 PEDOT/TiO<sub>2</sub>/Pt 的複合式奈米觸媒。

(11)可藉由過濾、烘乾之後得到的產物顏色來判斷觸媒是否有成功還原在 PEDOT/TiO<sub>2</sub>上:藍色→黑色(如圖 10)

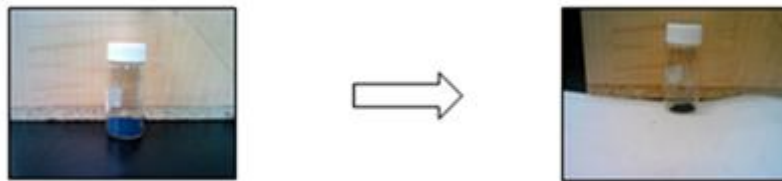


圖 10 PEDOT/TiO<sub>2</sub>經觸媒還原後的產物顏色變化示意圖

## 5.觸媒漿料配置與工作電極製備

(1)將 2.5 毫克的觸媒至於 0.5 毫升的微量離心管,並添加 0.5 毫升的乙醇與 25 微升的 5wt%的 Nafion 溶液。

(2)接著進行 30 分鐘的超音波震盪後,以微量滴管取 6 微升的觸媒漿料於玻璃碳旋轉電極上,待其乾燥後即可進行電化學測試。

## 伍、研究結果與討論

### 一、鑑定結果

(一) 鑑定 PEDOT 是否有修飾在不同奈米材料上

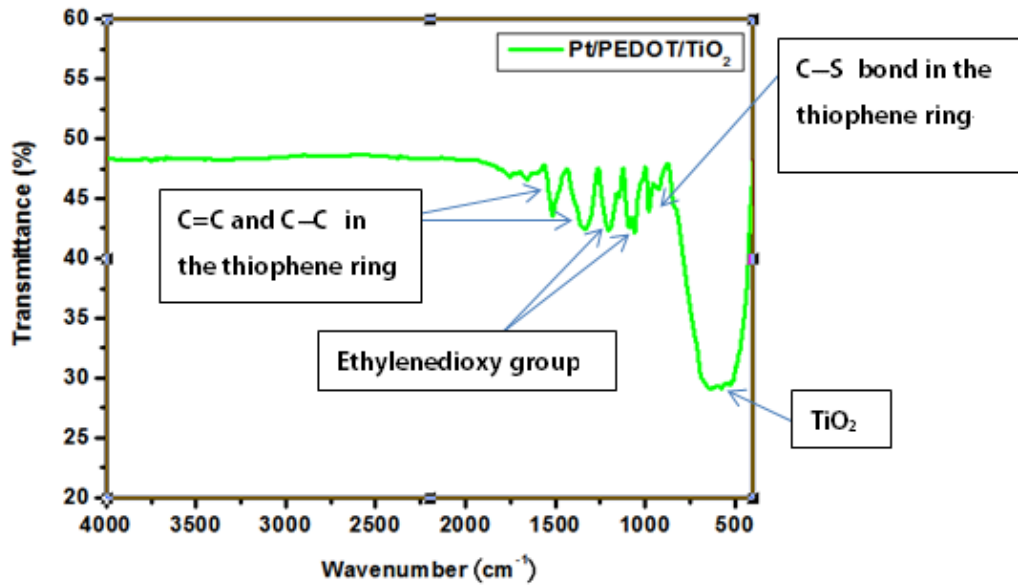


圖 11 PEDOT/TiO<sub>2</sub>/Pt 之 FTIR 吸收光譜

我們以紅外線吸收光譜儀鑑定不同的觸媒藉由偵測到的官能基來鑑定 PEDOT 是否有修飾在奈米材料上。而下表 1 為 FTIR 在 PEDOT 不同位置所代表的鍵結吸收，由圖 11 的 PEDOT/TiO<sub>2</sub>/Pt 之 FTIR 吸收光譜結果圖可知在其觸媒上具有明顯的 PEDOT 不同位置的鍵結吸收，顯示出 PEDOT 是有成功修飾在 TiO<sub>2</sub> 上。

Wavenumber(cm-1)	Assignments
1518, 1483, 1339	C=C and C-C in the thiophene ring(stretching)
1213, 1093	Ethylenedioxy group (stretching)
978, 842, 691	C-S bond in the thiophene ring (vibration)

表 1 FTIR 在 PEDOT 不同位置所代表的鍵結吸收



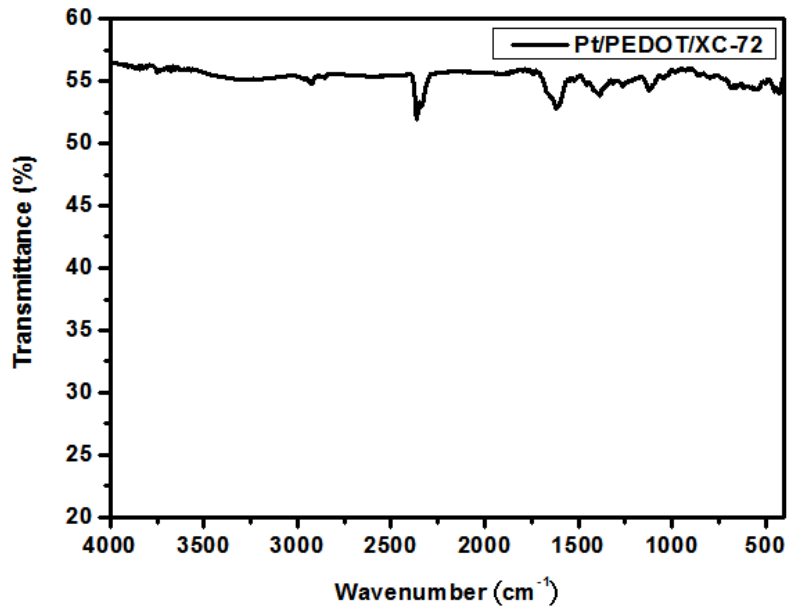


圖 12 PEDOT/XC-72/Pt 之 FTIR 吸收光譜

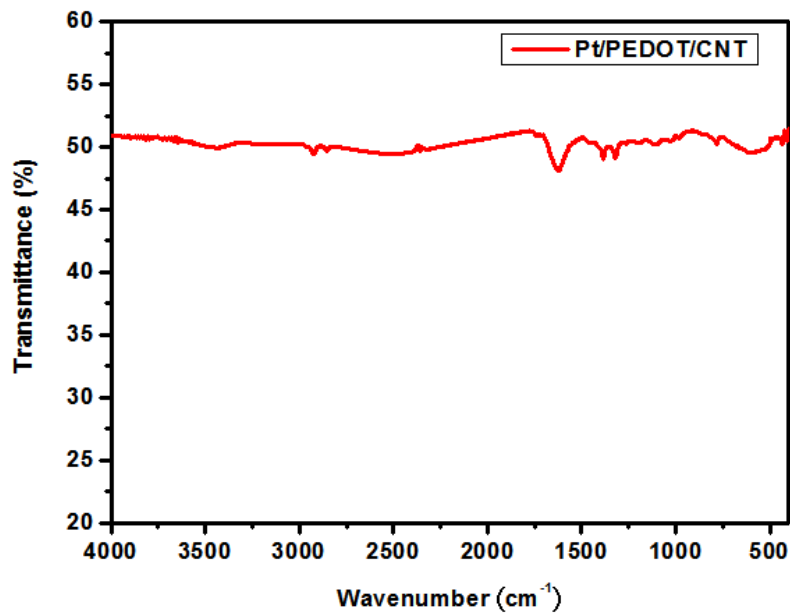


圖 13 PEDOT/CNT /Pt 之 FTIR 吸收光譜

而由圖12、圖13可知 PEDOT/CNT /Pt 與 PEDOT/XC-72/Pt 的 FTIR 吸收光譜較 PEDOT/TiO<sub>2</sub>/Pt 更為不明顯，但仍可看見其結果圖上有 PEDOT 上噻吩環碳-碳雙鍵與單鍵的伸縮吸收，仍可顯示出 PEDOT 是有成功修飾在 CNT 與 XC-72 上。而會得到此不明顯的結果圖，主要是因為 CNT 與 XC-72 為黑色的奈米材料，所以會導致較低的透光率差異，進而使 FTIR 吸收光譜變得不明顯。

(二)鑑定金屬鉑是否有還原在觸媒載體上

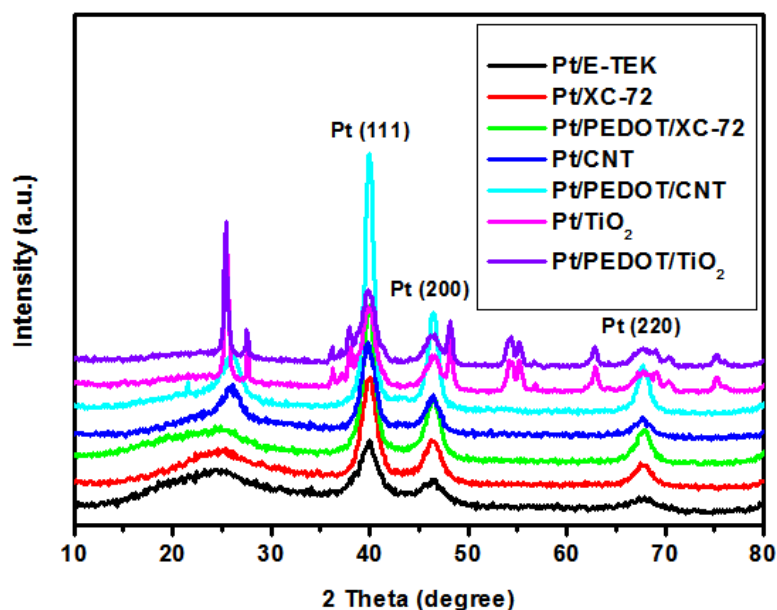


圖 14 不同觸媒表面 XRD 結果

我們以 XRD 測定觸媒品質與分布情況，圖 14 中金屬鉑的特徵峰分別為  $39.6^\circ$  為(111)、 $46.1^\circ$  為(200)以及  $67.6^\circ$  (220)，其晶體結構均為面心立方，此訊號說明了金屬鉑均有還原在觸媒載體上。在繞射波強度方面，以 PEDOT 修飾 CNT 與 XC-72 所製成的觸媒繞射波強度較無修飾的 CNT 與 XC-72 所製成的觸媒為大，顯示出經過 PEDOT 修飾後的 CNT 與 XC-72 可形成較為完整的觸媒晶體，由此可知 PEDOT 的修飾有助於 CNT 與 XC-72 形成較為穩定的觸媒，提升觸媒品質。

然而以 PEDOT 修飾 TiO<sub>2</sub> 所製成的觸媒繞射波強度與無修飾的 TiO<sub>2</sub> 所製成的觸媒幾乎沒有差異，且其繞射波強度較其他觸媒為小，顯示 TiO<sub>2</sub> 形成的觸媒相較於其他的碳材還來得不完整，由此可知 PEDOT 的修飾無法使 TiO<sub>2</sub> 形成較為穩定的觸媒，不影響觸媒品質。

利用圖 14 的不同觸媒表面 XRD 結果，可經由 Williamson-Hall Plot 的方法計算得到表 2 的不同觸媒的粒徑大小。

Sample	Particle size(nm)
Pt/E-TEK	2.4
Pt/XC-72	3.38
Pt/PEDOT/XC-72	4.03
Pt/CNT	3.67
Pt/PEDOT/CNT	4.89
Pt/TiO <sub>2</sub>	4.09
Pt/PEDOT/TiO <sub>2</sub>	4.13

表 2 不同觸媒的粒徑大小

由表 2 可知所有觸媒的粒徑大小都在 2 到 5 奈米的最適觸媒粒徑大小(因為若粒徑太小時，觸媒對於奈米材料的穩定度不高，而容易剝落；若粒徑太大時，觸媒的催化效果會下降)的範圍之內，顯示出選擇以醇類還原法將觸媒還原到觸媒載體上是適合的。

### (三)觸媒的結構鑑定

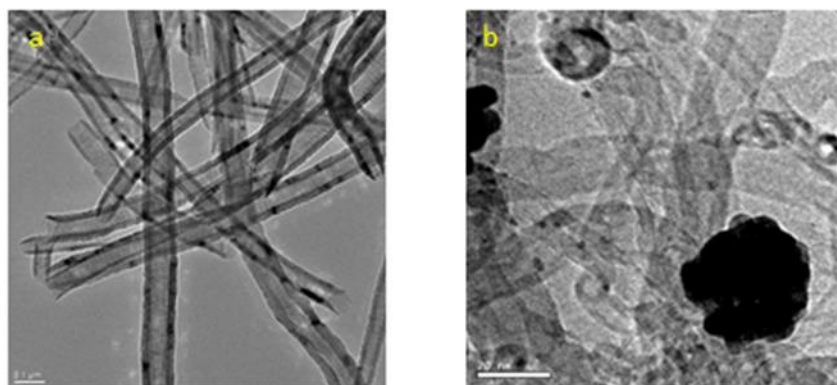


圖 15 (a)CNT 與(b)CNT/PEDOT/Pt 之 HRTEM 結果圖(右圖中黑色部分為鉑金屬)

由圖 15-a 中可知未經 PEDOT 包覆的奈米碳管具有清晰可見的邊緣，而圖 15-b 中經 PEDOT 包覆的奈米碳管其碳管邊緣會有一層模糊的影像，由此 HRTEM 圖可以證明本研究合成的 PEDOT 確實有包覆在奈米碳管的表面，形成 Core-Shell 之結構。

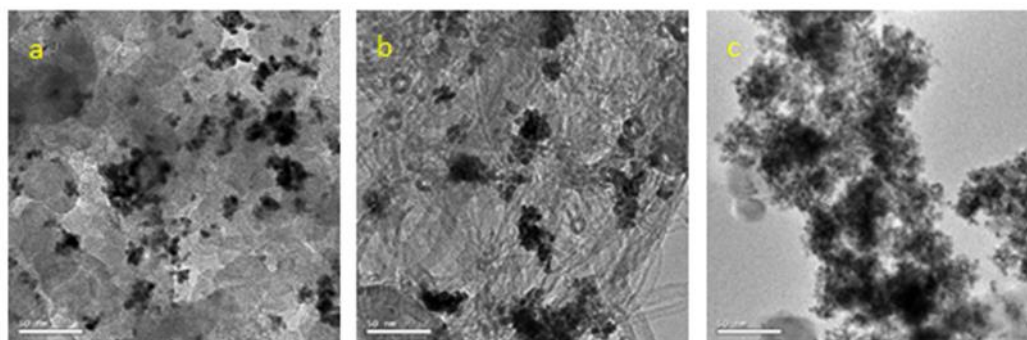


圖 16 (a)XC-72/PEDOT/Pt (b)CNT/PEDOT/Pt (c) TiO<sub>2</sub>/PEDOT/Pt 之 HRTEM 結果圖

由圖 16 中可知觸媒在 XC-72 與 TiO<sub>2</sub> 中較 CNT 的分散程度好，顯示出經 PEDOT 包覆後的非管狀結構奈米複合物具有較好的觸媒分散，而此實驗結果推測是 CNT 表面多為平滑的石墨結構，使得 CNT 與金屬甚至是 PEDOT 之間的作用力微弱(圖 19)，進而造成觸媒的集中使其分散程度下降。而 XC-72 與 TiO<sub>2</sub> 具有較多的官能基團可與金屬之間形成較大的作用力(圖 20、21)，使其具有較好的觸媒分散。

## 二、觸媒電化學測試結果

### (一) 氫的吸脫附

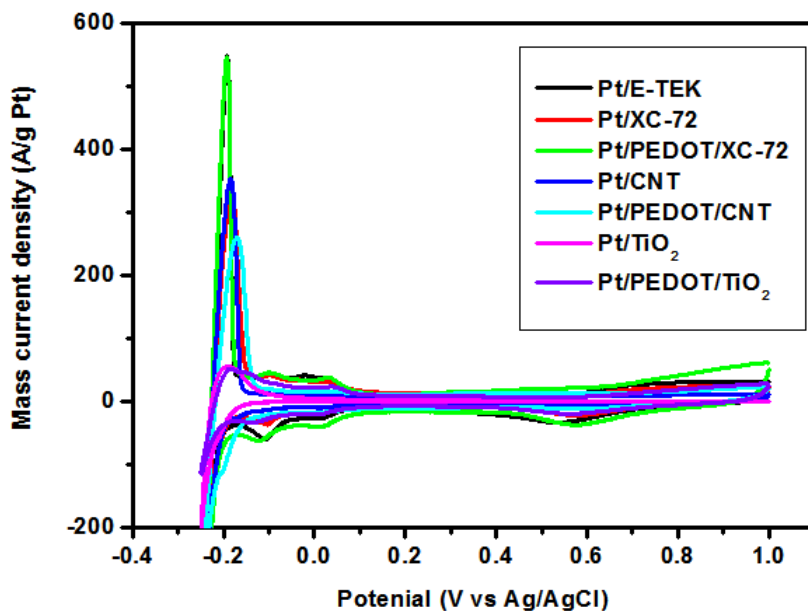


圖 17 不同觸媒在 0.5M 硫酸催化下得到氫的吸脫附

觸媒活性優劣取決於觸媒的活性面積大小，圖 17 顯示出不同觸媒之氫的吸脫附實驗結果，氫的吸脫附範圍約在-0.2~0.1V 正像掃描為氫脫附訊號，反向掃描為氫吸附訊號，由公式計算可得到表 3 的各觸媒之電化學活性面積。

Sample	ECSA (m <sup>2</sup> /g)
Pt/E-TEK	97.5
Pt/XC-72	79.4
Pt/PEDOT/XC-72	101.3
Pt/CNT	92.7
Pt/PEDOT/CNT	85.1
Pt/TiO <sub>2</sub>	28.4
Pt/PEDOT/TiO <sub>2</sub>	48

表 3 不同觸媒的電化學活性面積

由表 3 中的各觸媒之電化學活性面積可知  $\text{TiO}_2$  與 XC-72 經過 PEDOT 修飾後具有較高的活性面積，顯示出其觸媒使用效率提高。而 CNT 經過 PEDOT 修飾後並沒有具有較高的活性面積，此實驗結果可由圖 16 的 HRTEM 結果圖之分析結果一致，顯示出 CNT 表面光滑的石墨結構因為與 PEDOT 以及金屬觸媒僅有微弱的作用力(圖 19)，使其只有較少的 PEDOT 包覆在 CNT 表面，且造成 CNT 的觸媒分散程度較低，使其電化學活性面積較低。

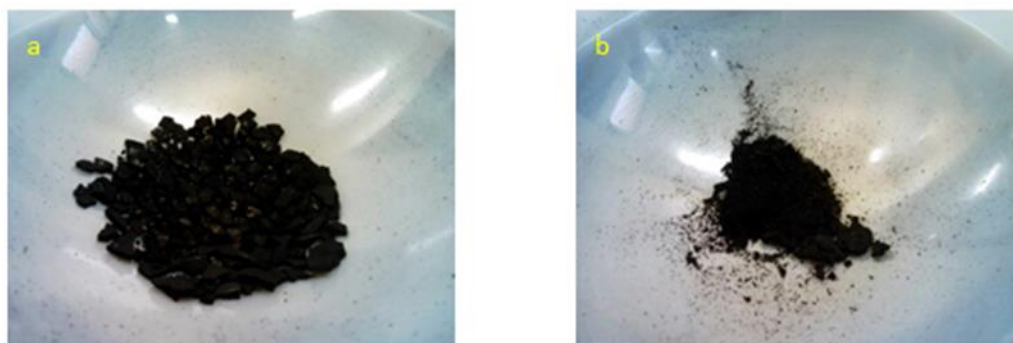


圖 18 (a)CNT/PEDOT/Pt(b)XC-72/PEDOT/Pt 經過濾烘乾後由濾餅取下的產物

對於 CNT/PEDOT/Pt 所測得偏低的電化學活性面積可用另一種方式來解釋，圖 18 為 CNT/PEDOT/Pt 與 XC-72/PEDOT/Pt 經過濾烘乾後由濾餅取下的產物圖，由圖中可見 CNT/PEDOT/Pt 的結構明顯較 XC-72/PEDOT/Pt 緊密，較難將其磨碎，推測酸處理的效果不佳，使 CNT 表面官能基少且易聚集並結晶(亦可由圖 16-b 看得出來)。

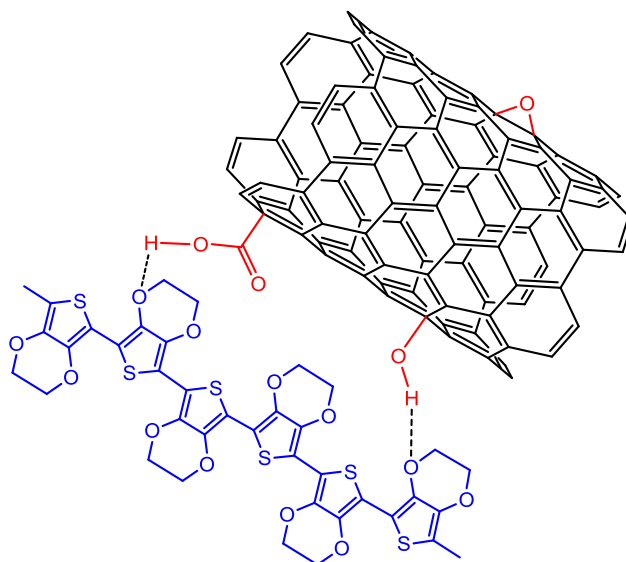


圖 19 CNT 與 PEDOT 作用之假想圖

由於 CNT 表面有少量因受酸處理後所產生的羥基、醚基以及羧基，較其他奈米材料所具有的官能基少且多為平滑的石墨結構，這些表面因素造成 CNT 與 PEDOT 間的作用力較其他奈米材料來得弱。

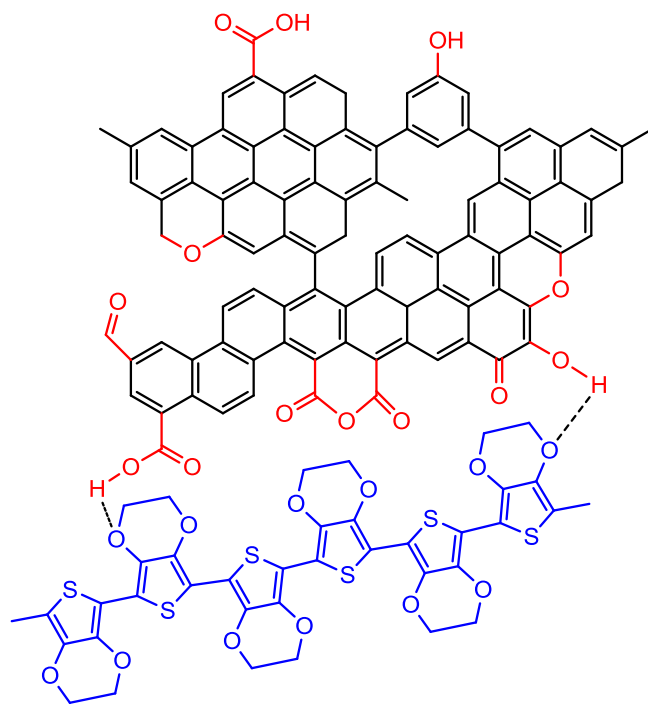


圖 20 XC-72 與 PEDOT 作用之假想圖

而在 XC-72 表面具有羥基、醚基、羧基、內酯基以及醛基等多種官能基，且其官能基數目較 CNT 來得多，且表面結構也較 CNT 來得複雜、崎嶇，使 XC-72 較 CNT 更能與 PEDOT 作用，有助於合成完整的觸媒。

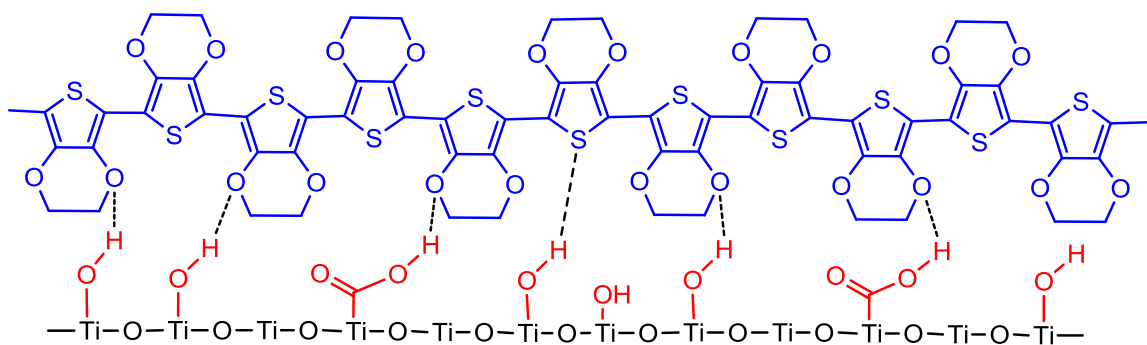


圖 21  $\text{TiO}_2$  與 PEDOT 作用之假想圖

在  $\text{TiO}_2$  表面具有較多的羥基以及其他少量官能基，使得 PEDOT 容易與其作用，亦有助於合成完整的觸媒。

(二) 甲醇氧化活性

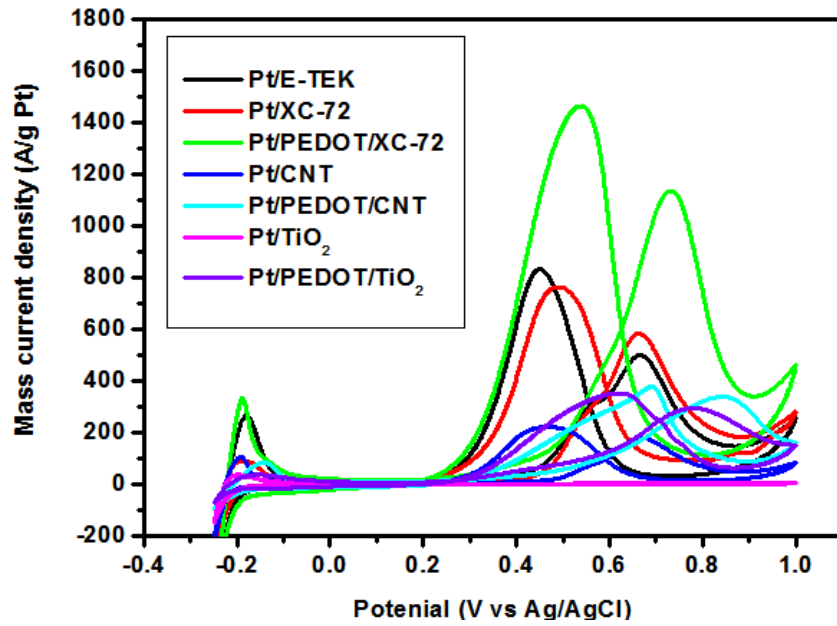


圖 22 不同觸媒在 0.5M 甲醇催化下得到氧化

由圖22不同觸媒的催化活性測試結果，由此測試結果可得下表4不同觸媒的最大電流密度。

Sample	Max Current density (A/g Pt)
Pt/E-TEK	500
Pt/XC-72	582.9
Pt/PEDOT/XC-72	1136.1
Pt/CNT	179.9
Pt/PEDOT/CNT	338.3
Pt/TiO <sub>2</sub>	non
Pt/PEDOT/TiO <sub>2</sub>	293.7

表 4 不同觸媒的最大電流密度



由表4的最大電流密度測試結果可知此三種奈米材料經 PEDOT 修飾之後具有較大的最大電流密度，顯示出 PEDOT 的修飾可提升奈米材料的催化活性，而由先前的實驗結果可知 PEDOT 的修飾雖然無法使奈米碳管具有較好的活性面積與觸媒分散程度，但 PEDOT 的修飾可使奈米碳管的催化活性提高，顯示出 PEDOT 的修飾仍可提升奈米材料的導電度使其具有較好的催化活性，此現象可在 Pt/TiO<sub>2</sub> 與 Pt/TiO<sub>2</sub>/PEDOT 最大電流密度測試結果中發現，無修飾 PEDOT 的 Pt/TiO<sub>2</sub> 不具有任何催化活性，但用 PEDOT 修飾之後則可得到 293.7 A/g Pt 的最大電流密度，甚至比未經 PEDOT 修飾的奈米碳管(179.9 A/g Pt)具有更高的最大電流密度。

而經由圖 21 的實驗結果可經由計算得到下表 5 不同觸媒所具有的抗 CO 毒化率。

Sample	$I_f/I_b$ CO-tolerance
Pt/E-TEK	0.54
Pt/XC-72	0.61
Pt/PEDOT/XC-72	0.53
Pt/CNT	0.52
Pt/PEDOT/CNT	0.62
Pt/TiO <sub>2</sub>	non
Pt/PEDOT/TiO <sub>2</sub>	0.5

表 5 不同觸媒的抗 CO 毒化率

由表 5 的不同材料抗 CO 毒化率之實驗結果可知奈米材料的結構與種類無關，且 PEDOT 的修飾亦不影響抗 CO 毒化率。

## 陸、結論

- 一、就紅外線吸收光譜儀鑑定所得結果(圖 11 至圖 13)而言，本實驗所採用的氧化聚合法可成功地將 PEDOT 修飾在不同的奈米材料上。
- 二、就觸媒表面 XRD 結果(圖 14)而言，PEDOT 的修飾有助於 CNT 與 XC-72 形成較為穩定的觸媒，提升觸媒品質。然而 PEDOT 的修飾不影響 TiO<sub>2</sub>的觸媒品質，推測是因為 TiO<sub>2</sub>表面所具有的官能基團和 PEDOT 間有較大的作用力，使其易包覆在 TiO<sub>2</sub>表面(氧化聚合的反應速率較快)，進而使 PEDOT 分布不均，使其對金屬的影響變小。
- 三、就觸媒表面 XRD 結果計算出的不同觸媒的粒徑大小(表 2)而言，本實驗還原的觸媒粒徑大小皆在 2 到 5 奈米的最適觸媒粒徑大小，顯示出以醇類還原法將觸媒還原到觸媒載體上是適合的。
- 四、就觸媒的結構分析(圖 16)而言，經過 PEDOT 的修飾後觸媒在 XC-72 與 TiO<sub>2</sub>中較 CNT 的分散程度好，因為 CNT 表面多為平滑的石墨結構，使得 CNT 與金屬甚至是 PEDOT 之間的作用力微弱，進而造成觸媒的集中使其分散程度下降。而 XC-72 與 TiO<sub>2</sub>具有較多的官能基團可與金屬之間形成較大的作用力，使其具有較好的觸媒分散。
- 五、就觸媒氫的吸脫附測試結果(圖 17)而言，經過 PEDOT 修飾後可提高 TiO<sub>2</sub>與 XC-72 的電化學活性面積，顯示出其觸媒使用效率提高。但 CNT 經過 PEDOT 修飾後並沒有具有較高的電化學活性面積，推測是 CNT 表面光滑的石墨結構與 PEDOT 僅有微弱的作用力，使其只有較少的 PEDOT 包覆在 CNT 表面，進而造成 CNT 的觸媒分散程度較低，使其電化學活性面積較低。
- 六、就甲醇氧化活性的測試結果(圖 22)而言，經過 PEDOT 的修飾後 XC-72 與 CNT 的觸媒最大電流密度都有所提高，而無修飾 PEDOT 的 Pt/TiO<sub>2</sub> 原來不具有任何催化活性，但用 PEDOT 修飾之後則可得到 293.7 A/g Pt 的最大電流密度，此測試結果都顯示出 PEDOT 的修飾可提升奈米材料的導電度使其具有較好的催化活性。
- 七、就不同觸媒的抗 CO 毒化率結果(表 5)而言，此三種奈米材料經過 PEDOT 的修飾後皆不影響觸媒的抗 CO 毒化率。

## 柒、未來展望

本研究使用聚 3,4 -二氧乙基噻吩(PEDOT)修飾在 TiO<sub>2</sub>、CNT 以及 XC-72 作為直接甲醇燃料電池(DMFC)的觸媒載體對其發電效率與觸媒品質的影響。

從實驗結果可以發現以 PEDOT 修飾奈米材料後都會比無修飾的奈米材料所製成的觸媒有較好的觸媒品質以及催化活性，當 XC-72 經由 PEDOT 修飾後具有較商用觸媒(E-TEK)還好的催化活性，而 CNT 雖未達到商業級觸媒的效果，但在未來可稍微修改製備方法，像是加入鉑氯酸時以較小的針筒微量加入反應(鉑氯酸/乙二醇溶液與微量吸管間的吸附力較大，容易因施力過大使其加入反應的量過多)，減少過多觸媒自我聚集；或是修改 CNT 純化方法，增加其表面積與表面官能基數量，以提升材料的活性。顯示一般奈米材料以 PEDOT 修飾而不用經複雜製程製備就有潛力達到商業級觸媒的效果。

然而在用量方面，本實驗只採用 PEDOT：奈米材料=1：2.5 的重量比來進行研究，未來可嘗試使用不同比例的重量比來研究 PEDOT 的修飾對觸媒的影響；在修飾物性質方面，本研究只採用 PEDOT 作為觸媒載體的修飾物，未來可嘗試將 PEDOT 的化學性質進行修改，像是藉由氫溴酸或氫碘酸將 PEDOT 的醚官能基裂解成醇官能基，以增加其親水性使其觸媒易與燃料進行反應，增加觸媒催化活性。

## 捌、參考資料與其他

我們非常感謝中央大學的幫助讓我們得以完成此研究，也非常感謝諸柏仁教授與林妍好學姐的幫助與指導，使我們學習到許多實驗技巧與研究精神，讓我們受益良多，在此我們致上最高的敬意與感謝。

- 1.Dasaroyong Kim, Yeonseok Kim, Kyungwho Choi, Jaime C. Grunlan, and Choongho Yu(2009)Improved Thermoelectric Behavior of Nanotube-Filled Polymer Composites with Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Poly(styrenesulfonate)
- 2.Jongwoon Parka, Ari Leeb, YounchanYimc, EunmiHanb(2010) Electrical and thermal properties of PEDOT:PSS films doped with carbon nanotubes
3. Ana Karina CuentasGallegos , Marina E. Rincón(2006) Carbon nanofiber and PEDOT-PSS bilayer systems as electrodes for symmetric and asymmetric electrochemical capacitor cells
- 4.L. <sup>a</sup>Bert<sup>o</sup> Groenendaal, Friedrich Jonas, Dieter Freitag, HaraldPielartzik, and John R. Reynolds(2000) Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and Its Derivatives: Past, Present, and Future

5.S. Vinod Selvaganesh A J. Mathiyarasu A K. L. N. Phani A V. Yegnaraman(2007)Chemical Synthesis of PEDOT - Au Nanocomposite

6. K. Lotaa, V. Khomenkob, E. Frackowiaka(2011) Capacitance properties of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/carbonnanotubes composites

7.E. Frackowiak , V. Khomenko , K. Lota , F. B´eguin(2005)Supercapacitors based on conducting polymers/nanotubes composites

8. 圖 2 直接甲醇燃料電池的結構示意圖，取自：

[http://www.daviddarling.info/encyclopedia/D/AE\\_direct\\_methanol\\_fuel\\_cell.html](http://www.daviddarling.info/encyclopedia/D/AE_direct_methanol_fuel_cell.html)

9. 圖 4 甲醇在鉑觸媒上的反應途徑，取自：

<http://activity.ntsec.gov.tw/activity/race-2/2012/pdf/030028.pdf>

10. 圖 5 PEDOT 的共軛  $\pi$ -軌道，取自：<http://www.google.com/patents/US8310509>

11. 圖 6 PEDOT 的氧化聚合反應步驟示意圖，取自：

<http://www.rubycon.co.jp/de/products/topics/t005.html>

## 【評語】 040203

### 優點：

- (1) 主題具環保及實用性。
- (2) 研究成果豐富，科學性和研究方法佳。

### 可改進之處：

- (1) 學生在現場表達和問題回答上較不清楚。
- (2) 解釋結果或現象可再加強。