

臺灣二〇〇三年國際科學展覽會

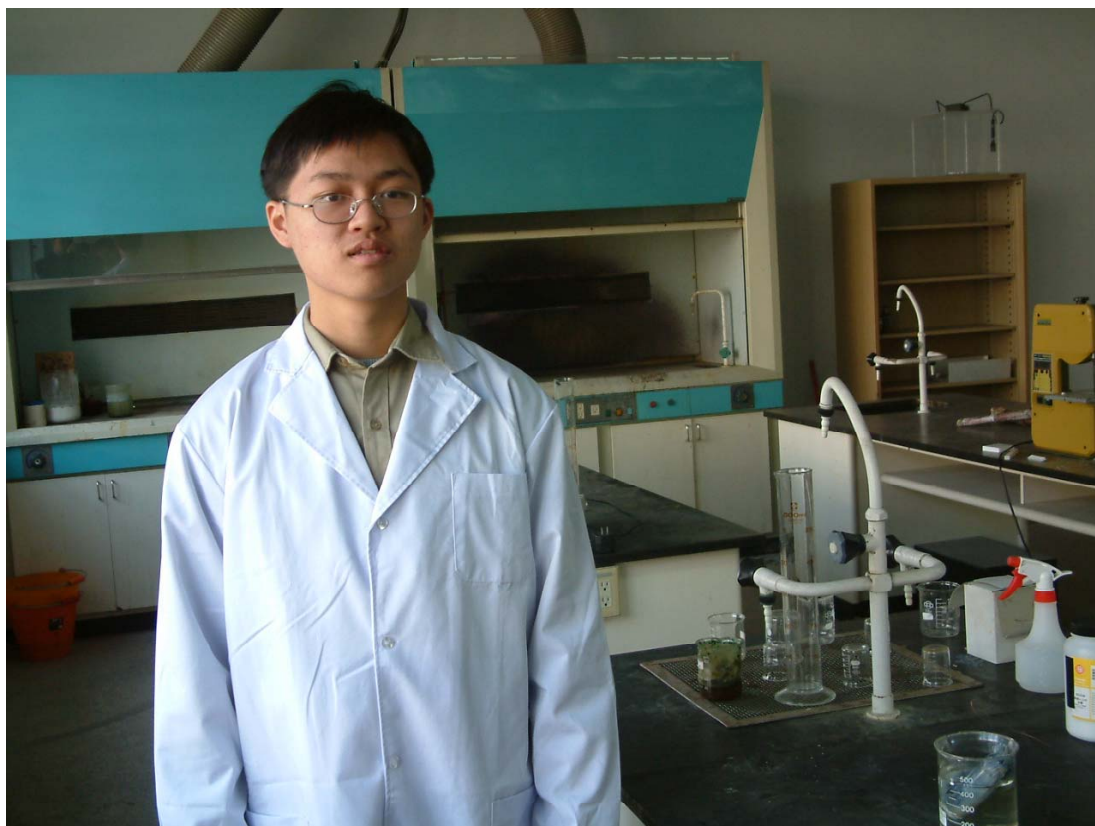
科 別：化學科

作品名稱：低溫二次燃料電池

學 校：國立臺南第一高級中學

作 者：王衍修

作者簡介



我是王衍修，你也可以只叫我 Calvin。我於 1986 年 7 月 8 日生於高雄市，成長於高雄縣一個不靠海的純樸鄉—湖內。

我從小就培養閱讀的興趣，並作廣泛的閱讀。這也是為何我學無所精的理由—乍看之下像是什麼都會，事實上都只在皮毛的階段而已。

進入南一中就讀後，在偶然的機緣下接觸了科展的領域並不可自拔的愛上科學研究。我十分感激我的指導教師—鄧明聖老師，對我粗線條和錯誤的百般包容。

藉著實驗，也讓我了解到若要成爲一名優秀的科研工作者不僅要有毅力、更需要有細心的態度。因爲整個實驗的關鍵往往在於不起眼的小地方。

I'm Yen-hsiu Wang , or you can just call me "Calvin". I was born in Kaohsiung City in July 8, 1986, but grew up in a continental and rural country, Hunei , in Kaohsiung County.

I cultivated my interest in reading in early years, and did the extensive reading. That's why I have nothing to master-I seem to know everything but actually I am in the ABC stage of it.

After entering Tainan First Senior High , I unexpectedly contacted the field of science fair and fell in intensive love with scientific researching soon after. I'm very thankful to my instructor, Mr. Deng, for his great tolerance of my carelessness and mistakes.

By doing the experiment, I came to realize that it takes not only perseverance but also carefulness to be a good science researcher. He is supposed to pay full attention to every detail, even to a tiny one.

低溫二次燃料電池

壹、摘要

一、中文摘要：

本實驗係以台灣常見之數種植物(甘蔗、橡膠、破布子、苦苓)乾餾所成之多孔性碳棒鍍上銅和拷上 Chitin 為電極兼電容，而以 $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ 為電解液，製成化學電池。希望能研究出一低污染、低成本、能在常溫下經濟運作、並具有教學演示功能之電池。

二、英文摘要：

This research is based on the porous carbons which are made of several Taiwanese common plants (including: sugarcane, babul, Sabastan Plum Cordia [Cordia dichotoma Forst], and Chinaberry tree [Melia azedach L.]) by means of destructive distillation. The copperplating porous carbons later covered with Chitin functions as an electrode as well as capacitance. Along with $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ electrolyte, an accumulator is then produced. The chief objective of this research is to produce an accumulator with low class of pollution and low cost, which is able to function economically under the normal atmospheric temperature. Also, this accumulator can serve as a teaching demonstration.

貳、內文

一. 實驗動機：

燃料電池為近來之熱門題材，然其通常需在高溫下方能進行，又其多為一次性，加以電極多半以價格不低之金屬(如鉑)製成，且儲存氫氧之槽既笨重又易爆且昂貴不易製(尤其是氫，因其極易外洩)，使其應用和普及性大受影響。故筆者想以植物莖幹乾餾後所得之多孔性碳棒做為儲存槽，以物理和化學吸附之方式儲存由電解液解離之氫、氧或其他具還原性之離子。期望能達

到可於低溫下重複充放電的燃料電池，以降低其危險性，提高其商業上之應用性。

二. 實驗目的:

- 1、尋找最適合之植物，其內部碳之結構及孔隙可吸附最大量之氫、氧，且動作電壓穩定，可重複使用。
- 2、尋找最適合之充電電壓和時間使效率達到較高水平
- 3、測試不同之鍍層(鉑、銅)何者之充放電較理想
- 4、測試其是否能達到有商業上利用於低耗電的電器上之利用價值

三. 實驗器材:

- 1、鋁箔、恆溫槽、漆包線、三用電錶、塑膠管、濃 H₂SO₄、植物的莖幹
- 2、定電壓電路、定電流電路
- 3、介面卡及科學工作站軟體
- 4、銅觸媒化試藥:
 - (1) 靈敏化溶液(室溫):1L 純水加入 10~20g SnCl₂ 及 15~25gHCl
 - (2) 活性化溶液(18~25°C):1L 純水加入 12~20gAgNO₃ 及 15~25g NH₃ · H₂O
- 5、銅的電鍍液(g/L, 20~35°C): CuSO₄ · 5H₂O 10g、NaKC₄H₄O₆ 40g、NaOH 10g、HCHO 37% 10~20ml(ml/L)
- 6、鉑的電鍍液(60°C): Pt(NH₃)₄Cl 16mM、HCHO 37% 20g(g/L)

四、研究原理：

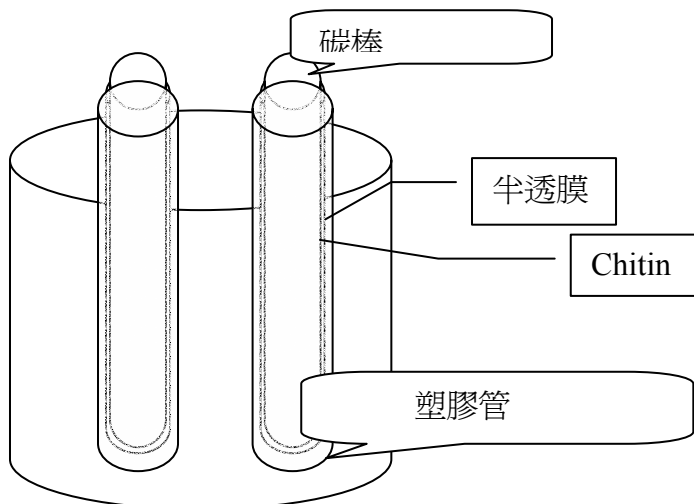
$$\text{安培—時效率 (Ampere per hour)} = \frac{E_o \times t_i}{E_i \times t_o}$$

E_o ：放電總電量 E_i ：充電總電量 t_o ：放電時間 t_i ：放電時間

五、實驗步驟：

(一)電池之製備：

- (1) 鐵管內含以鋁箔包住之植物莖幹，以黏土密封兩端實施乾餾
- (2) 鍍銅—請見〈電鍍法〉
- (3) 醋酸纖維膜一端封閉，先將 2、之碳棒置入後倒入 Chitosan 溶液，同時加入 NaOH 溶液，置於 NaOH 溶液中使 Chitosan 還原
- (4) 將 3. 之電極套入塑膠管中
- (5) 將 4. 之電極 2 個黏合放入燒杯中
- (6) 將杯內充入 1M NaOH 溶液



(電池槽操作圖)

(二) 電池之測定：

- (1) 取(一)6. 之電池
- (2) 接上直流電源和定電壓電路充電
- (3) 同時每秒鐘測量一次電流、電壓，以測定其輸入的電量(庫侖)
- (4) 充飽後移除直流電源，開始放電，每秒鐘測量一次電流、電壓，以測定其輸出的電量(庫侖)、開路電流、平均放電電流
- (5) 以 3.、4. 所得的資料計算其安培—時效率

(三) 電鍍法：

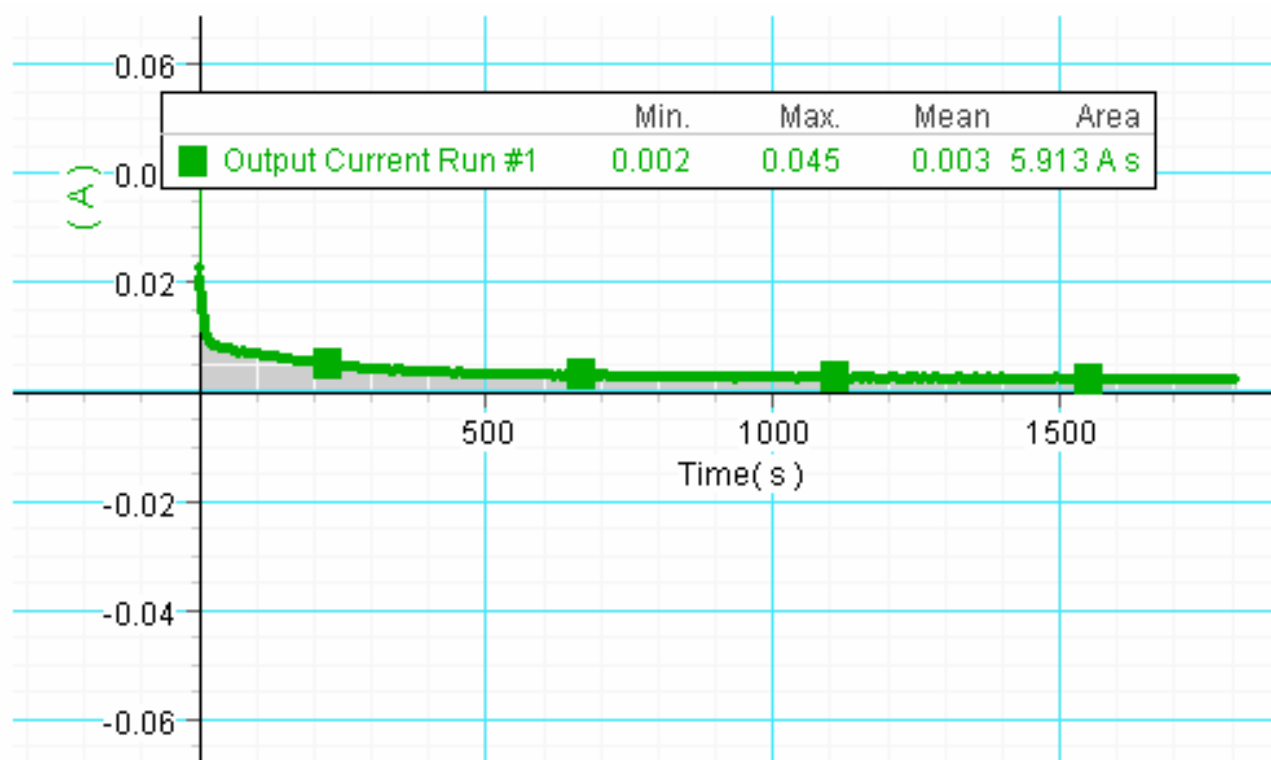
1、鍍銅

- (1) 碳棒以漆包線固定後置入靈敏化溶液 5~10 分鐘，取出以清水清洗後，再浸入活性化溶液 3~5 分鐘。
- (2) 其清洗，置入電鍍液中 10~20 分鐘

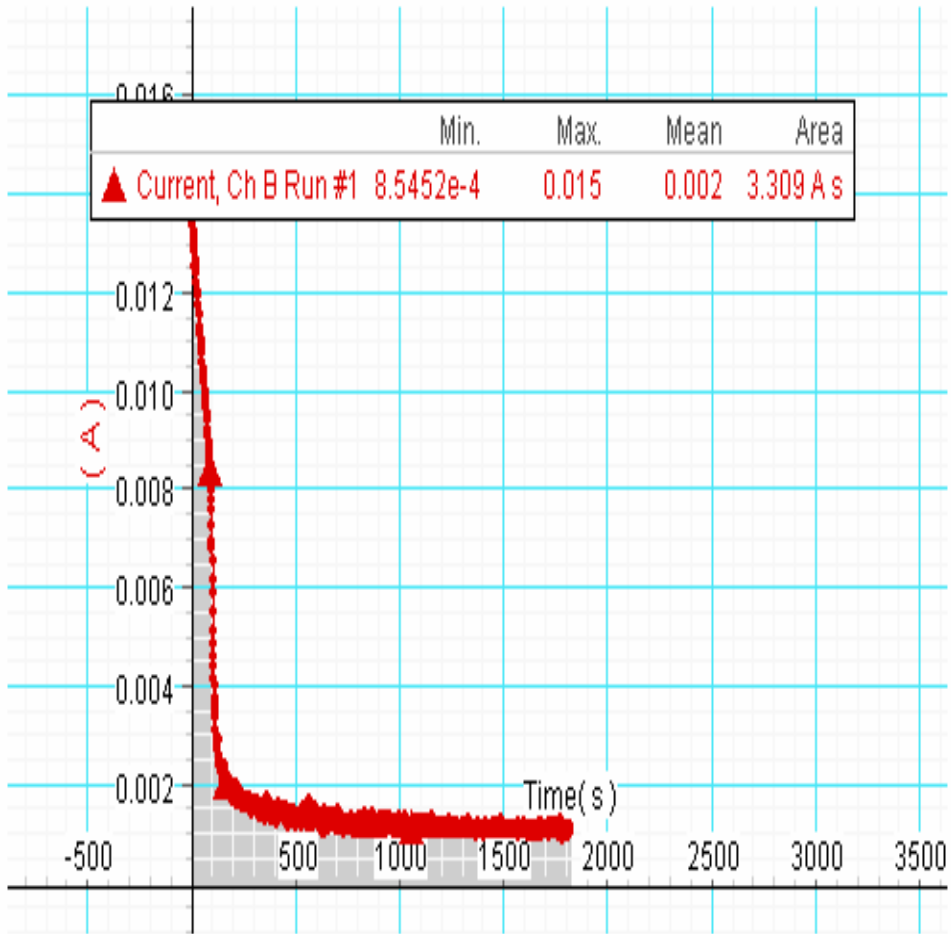
2、鍍鉑

- (1) 將欲鍍物以超純水沖洗浸泡 0.5hr
- (2) 浸入 16mM Pt (NH₃)₄Cl₂ 置於 40°C 之恆溫槽中 2hrs
- (3) 以超純水沖洗後，浸入 0.3mM NaBH₄ 置於 40°C 之恆溫槽中 0.5hr
- (4) 沖洗晾乾即成

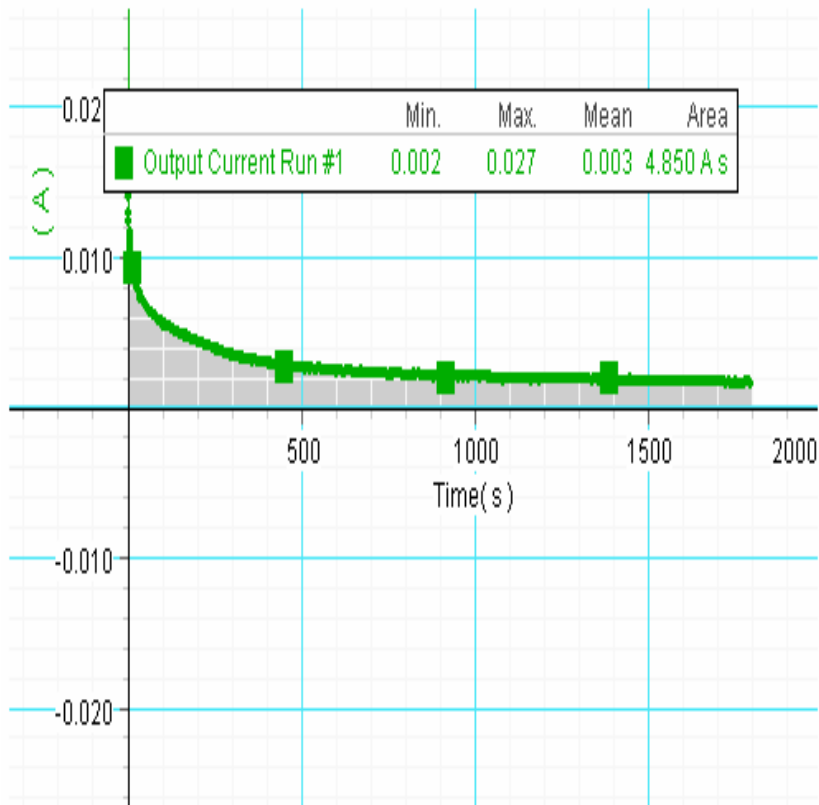
六、實驗結果：



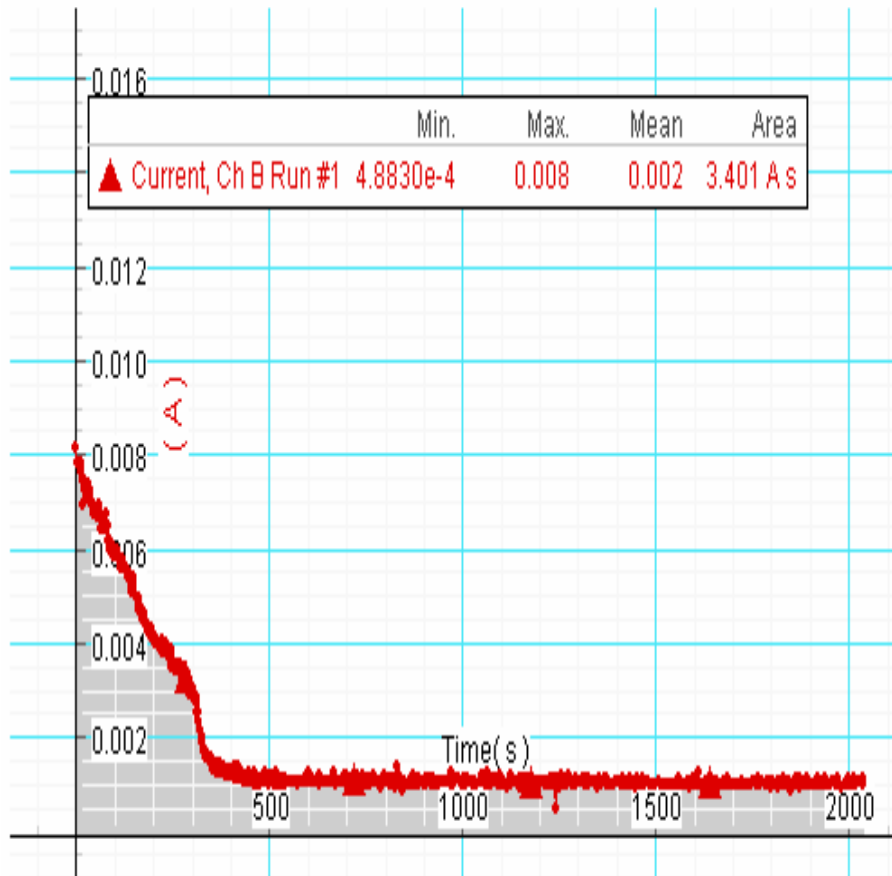
圖(一) 包覆酸化 Chitin 溶液的甘蔗第一次充電



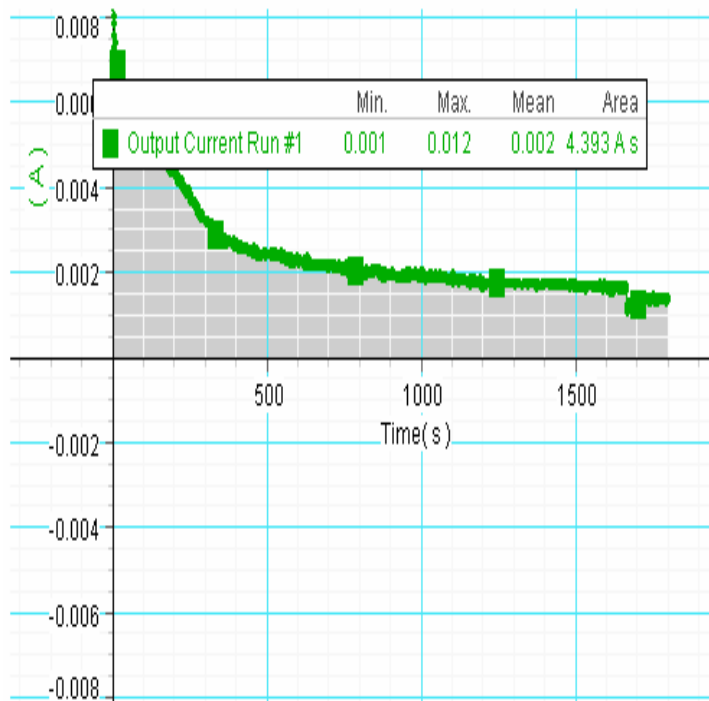
圖（二）包覆酸化 Chitin 溶液的甘蔗第一次放電



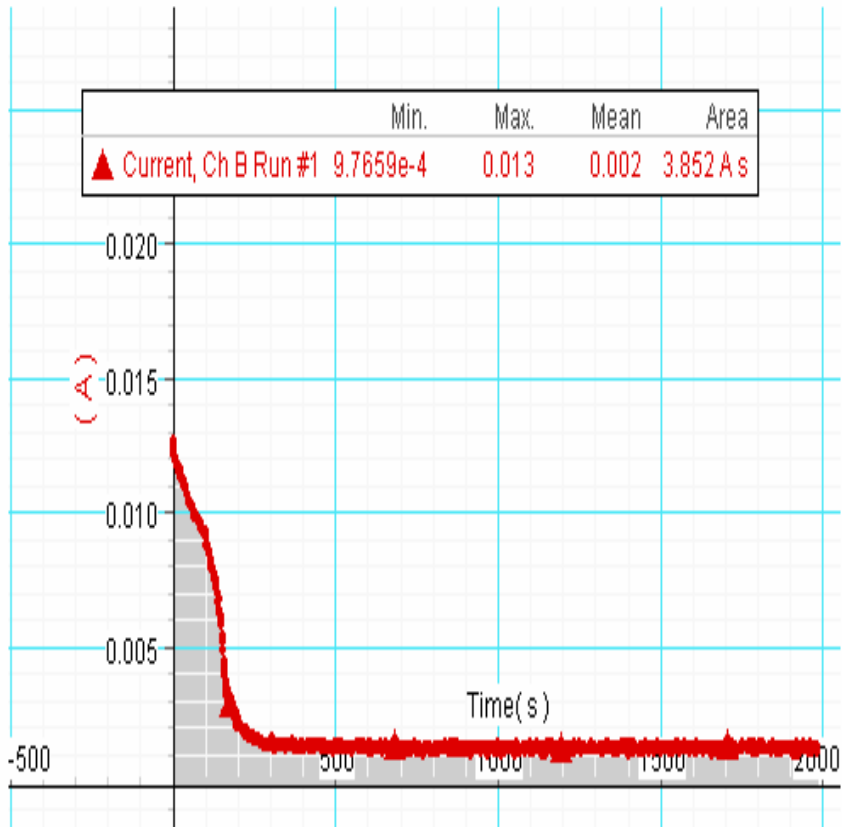
圖（三）包覆酸化 Chitin 溶液的甘蔗第四次充電



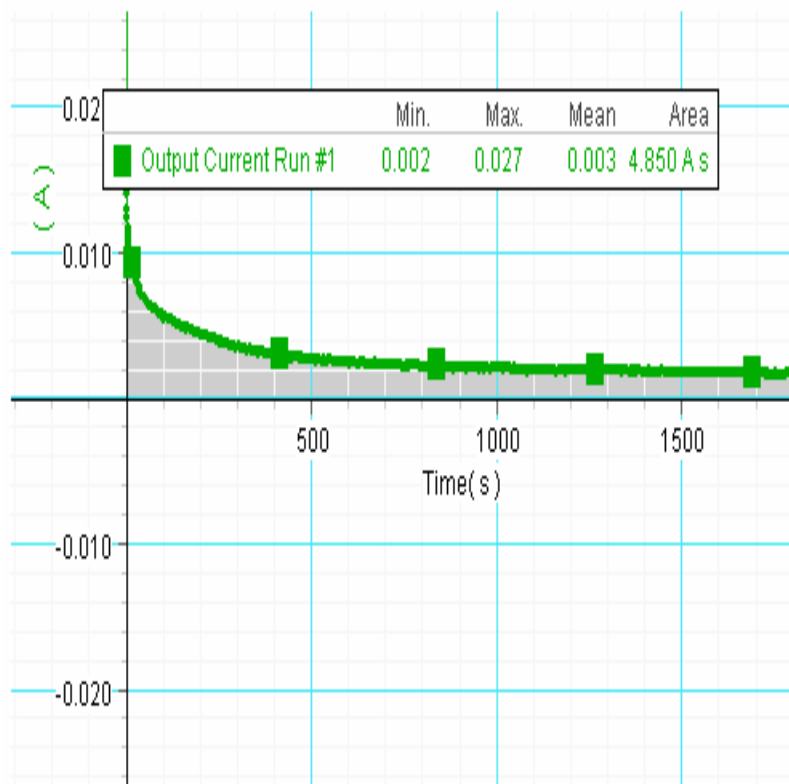
圖（四） 包覆酸化 Chitin 溶液的甘蔗第四次放電



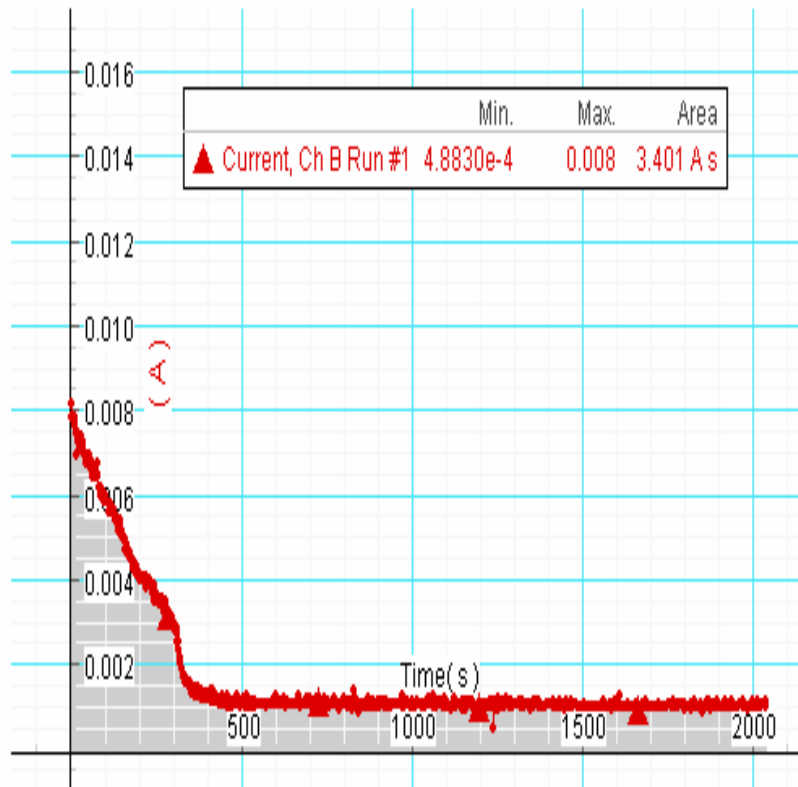
圖（五） 包覆酸化 Chitin 溶液的甘蔗第三次充電



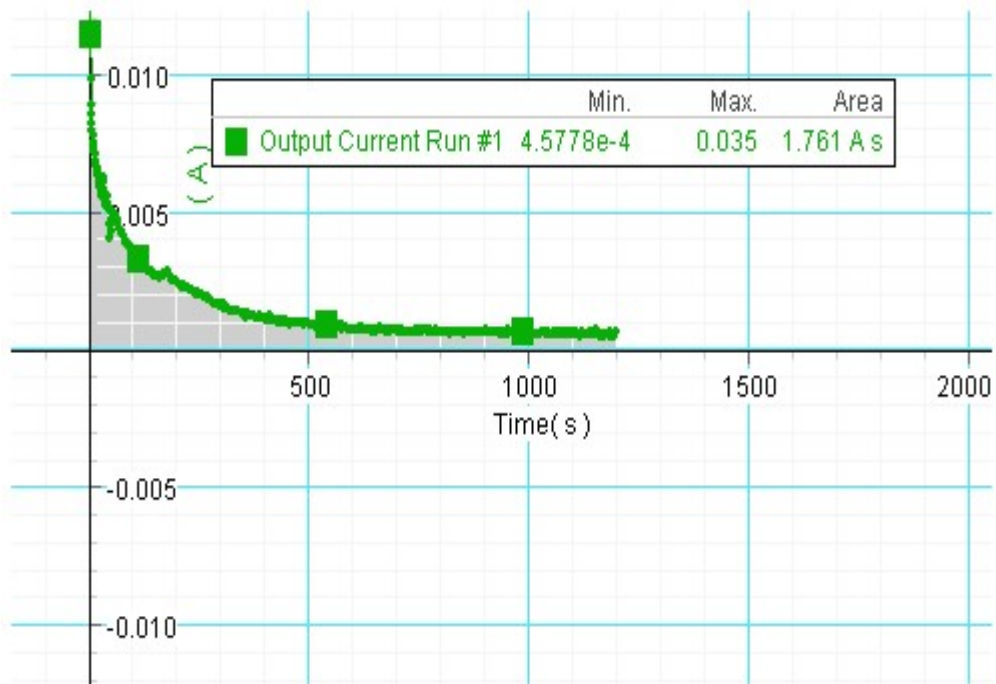
圖（六）包覆酸化 Chitin 溶液的甘蔗第三次放電



圖（七）包覆酸化 Chitin 溶液的甘蔗第二次充電



圖（八）包覆酸化 Chitin 溶液的甘蔗第二次放電



圖（九）包覆酸化 Chitin 溶液的橡膠第一次充電

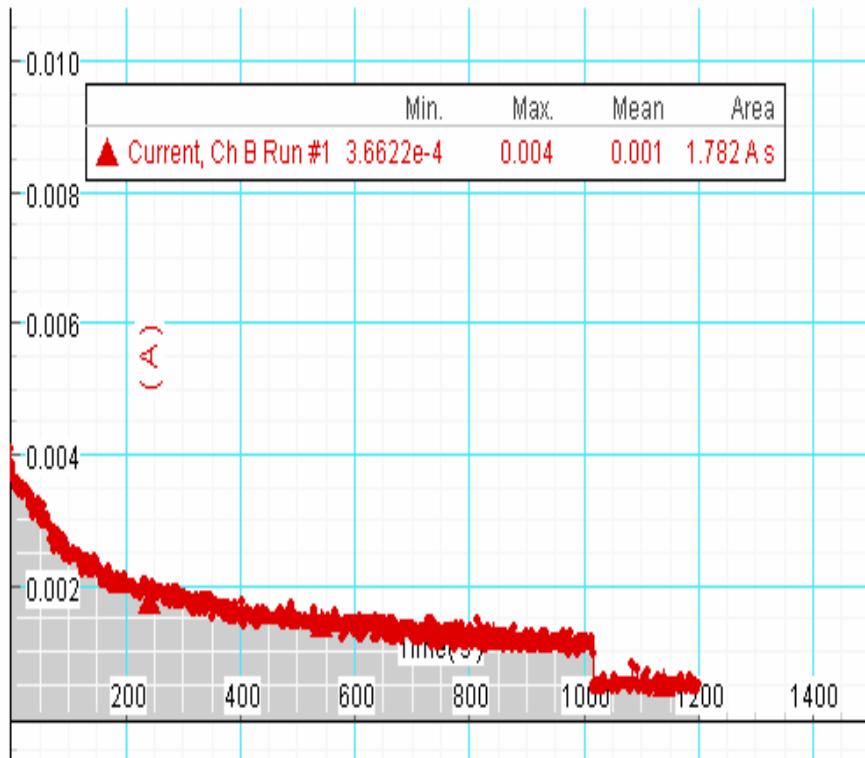


圖 (十) 包覆酸化 Chitin 溶液的橡膠第一次放電

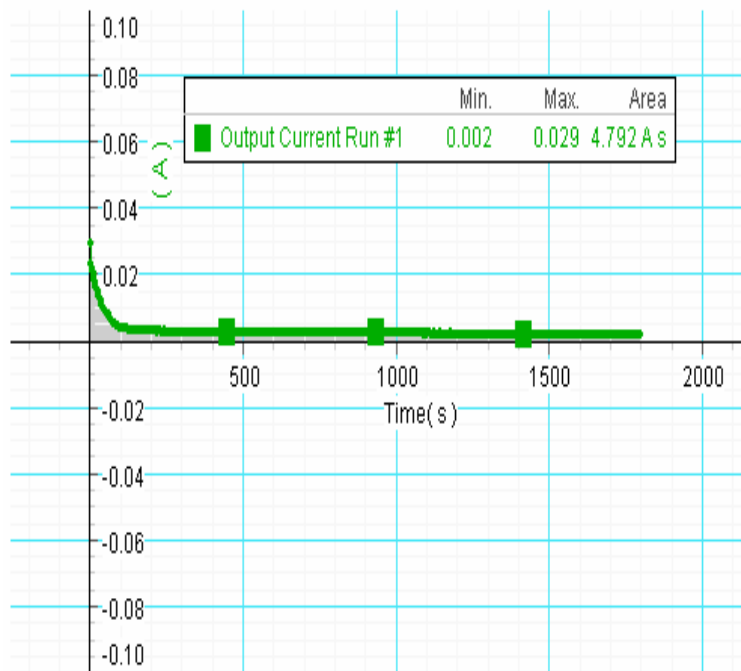


圖 (十一) 包覆酸化 Chitin 溶液的橡膠第二次充電

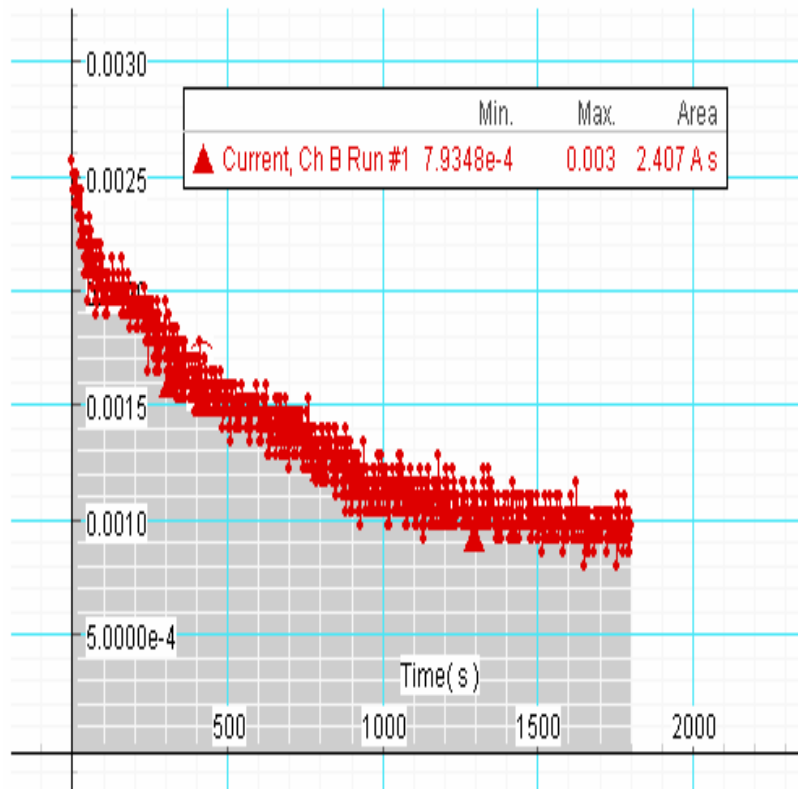


圖 (十二) 包覆酸化 Chitin 溶液的橡膠第二次放電

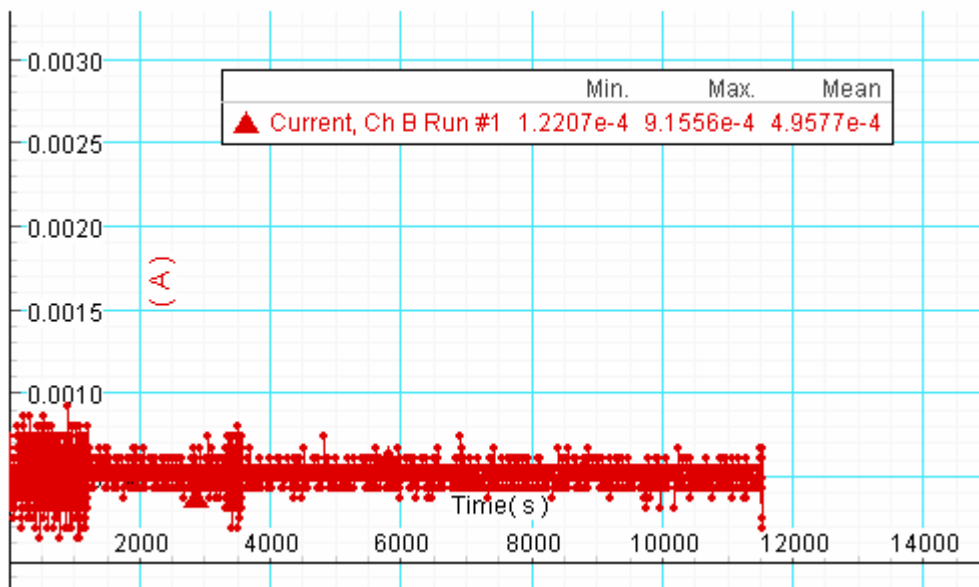


圖 (十三) 介面卡的背景電流

包覆酸化 Chitin 溶液之甘蔗電極

物種/編號		充電均 電流 A	充電總 電量 E	時間 t(sec.)	放電均 電流 A	放電總 電量 E	時間 t(sec.)	安培-時 效率%
甘蔗/No. 1	第一次	0.003	5.913	1800	0.003	3.309	1800	56
甘蔗/No. 1	第二次	0.003	6.605	2100	0.002	3.569	1950	58
甘蔗/No. 1	第三次	0.002	4.393	1800	0.002	3.852	2000	79
甘蔗/No. 1	第四次	0.002	4.85	1800	0.002	3.401	2050	62
甘蔗/No. 1	平均	0.003	5.440	1875	0.002	3.533	1950	64

表 (一)

包覆鹼化 Chitin 凝膠之甘蔗電極

物種/編號		充電均 電流(A)	充電總 電量 E	時間 t(sec.)	放電均 電流 A	放電總 電量 E	時間 t(sec)	安培-時 效率(%)
甘蔗/No. 1	第一次	0.010	66.189	6400	0.007	44.347	6400	67
甘蔗/No. 1	第二次	0.011	70.145	6400	0.007	43.309	6400	62
甘蔗/No. 1	第三次	0.009	56.605	6400	0.006	36.569	6400	64
甘蔗/No. 1	第四次	0.010	64.393	6400	0.007	38.852	6400	61
甘蔗/No. 1	平均	0.010	64.333	6400	0.0068	40.769	6400	64

表 (二)

包覆酸化 Chitin 溶液之橡膠電極

物種/編號		充電均 電流 A	充電總 電量 E	時間 t(sec)	放電均 電流 A	放電總 電量 E	時間 t(sec.)	安培-時 效率%
橡膠/No. 1	第一次	0.001	1.782	1200	0.001	1.761	1200	99
橡膠/No. 1	第二次	0.003	4.792	1800	0.001	2.407	1800	50
橡膠/No. 1	第三次	0.002	1.362	900	0.001	0.972	840	76
橡膠/No. 1	第四次	0.002	17.023	6400	0.001	10.384	6400	61
橡膠/No. 1	平均	0.002	6.239	2575	0.001	3.881	2560	72

表 (三)

八、實驗討論：

- 1、依據表 (一)、表 (二) 所得之數據，於鹼性狀態下甘蔗能獲得相當大的電流(約 0.01A)，且效率亦不錯(60~70%)，並且重複使用不會對其效率和電流造成影響，且十分穩定。因為鹼化膠態狀況下 Chitin 能極快速螯合離子而大幅提高 $[Cu^{2+}]$ 靠近電極濃度，從而提升其極化電位，並同時使離子路徑減少，降低能量損耗、提高效率；於酸化狀態下之電極無法達到如此大之電流，是因 Chitin 於酸化溶液狀態下螯合離子之能力不強，而大幅降低

$[Cu^{2+}]$ 靠近電極濃度，從而降低其極化電位，電量損耗、降低安培時效率，且可能使電解液因酸檢中和鹼性變小，電阻變大，輸出電壓及充電電流都降低。

- 2、根據圖（一）~圖（十二）、表（一）~表（三）及苦苓、破布子(皆鍍銅)於條件相同時之放電平均電流均十分接近背景電流（0.0005A），分別為 0.00052 A、0.00054 A，且放電開路電流亦僅為 0.00074A、0.00079 A，故知此 2 種植物電流太小(應用性低)。又與甘蔗、橡膠比較得一結論：同條件下，植物莖所含汁液多者，其平均電流和開路電流均明顯較大；依觀察結果，所含汁液多者乾餾後其孔隙大小及數目皆較多，因此在化學電鍍後其金屬表面積較大，而使得其內電阻較小，作用面積較大。
- 3、由於鍍鉑過於昂貴，不符合本實驗之宗旨。本實驗重複鍍兩次鉑並測量電極電阻，發現電阻過高；使用橡膠、苦苓、破布子當電極在與鍍銅電極相同的條件下之放電開路電流僅分別為 0.00064 A、0.00054A、0.00054A。且均電流過小，以致介面卡無法偵測。由以上兩點推測，所含之鉑量 ($[Pt^+]$ 16mM)過少，即鉑之平均覆蓋率相當低，無法與鍍銅($[Cu^{2+}]$ 91.7mM)在同情況下相比(硫酸銅較氯化四氨亞鉑便宜許多)，故甘蔗將不做鍍鉑之工作。
- 4、在充放電的實驗中，筆者發現若以 2V 的電壓進行充電後，其安培時效率只在 10% 左右，可見在放電時氧並沒有進行還原，可能是銅無法催化氧還原成水的反應，即 $H_2O \rightleftharpoons H_2 + \frac{1}{2} O_2$ 常溫下為不可逆反應；若以 1V 的電壓進行充電，其安培時效率較佳（都超過 50%），但在此電壓下水無法電解為氧，並且充電後用三用電表測量鍍銅之一組，發現不論何種植物均為 0.6V（此電壓和氫氧化合為水的電位差較多，而和銅離子的還原電位接近），且充電時發現 Chitin 和電解液皆漸藍，研判應是 Cu^{2+} ，故充放電反應實為 $2H_2O_{(l)} + 2Cu_{(s)} \rightleftharpoons 2H_{2(g)} + O_{2(g)} + 2Cu^{2+}_{(aq)}$ ；即電池為氫銅電池。

- 5、普通的直流電電鍍，所生的鍍層活性較小，故筆者採用化學電鍍，因其所形成之 Cu 鍍層相當活潑，充放電容易，可提升瓦時效率，但化學電鍍之鍍層也因此易氧化；依我們實驗之結果，化學電鍍之鍍層無法穩定存在於強酸強鹼和空氣下，故需立刻於鹼性環境下覆蓋 Chitin
- 6、由於 Chitin 在鹼性中十分穩定，且螯合重金屬離子能力較 EDTA 為高、且 EDTA 無法製成膠狀。故用 Chitin 作為蓄電槽中之膠態螯合劑，螯合解離之 Cu^{2+} 。
- 7、因 Chitin 膜為半透膜，不允許氣體通過。故將其覆蓋於碳棒外，防止電解出之氣體外洩(連 H_2 亦很難滲透)。
- 8、由於 Cu 被氧化為 Cu^{2+} ，使原鍍於其上之 Chitin 失去立足點，極易造成漂浮狀，且易脫落，使脫落之部分所含之電量浪費。故筆者改用套帶填塞之方式避免之（見操作附圖）。
- 9、由於 Chitin 溶液為強酸性，故若不於倒入 Chitin 時同時倒入 NaOH，會使最初還原於碳棒表面之膠狀 Chitin 再度溶解(因鹼量太少，平衡時仍為酸性)，且酸性之 Chitin 無螯合 Cu^{2+} 之能力。同理亦必需將封好之電極置入 NaOH 溶液中，使其完全還原成鹼性的 Chitin。
- 10、若將剛鍍好 Cu 之碳棒置於 NaOH(aq)中過久(僅約一天也會)，其一端會膨脹。且乾餾甘蔗時，因其表皮與內層之組織結構不同，造成在乾餾過程中極易因膨脹係數不一導致龜裂，需以文火乾餾超過 2 小時，且採自然降溫之方法方可將龜裂程度減至最低；但乾餾時間不可大於 4 小時，否則不但龜裂更形嚴重、且會因灰化導致易碎(即強度不足)；同樣之理由亦會導致電極在乾燥狀態和濕潤狀態互換時易產生裂縫。

九、實驗展望：

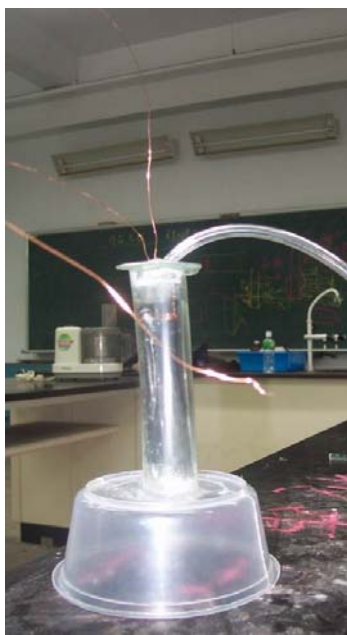
希望能找到一理想之植物和電鍍層之搭配，除電壓、穩定性及安培時效率和放電時間長外，其產量大、生長期短和價格低，具有量產化之商業價值。甚至於可將其電解液與 Chitin 膠體混和後倒入小硬塑膠杯內，並以柏

油封閉杯口，製成如乾電池狀，提高其攜帶之便利性，提升其商業價值。

十、參考書目

- 1、田福助編，電化學—基本原理與應用，初版，中華民國，五洲出版社印行，p262~p267 1988,
- 2、熊楚強、王月 主編，邱念華 審訂，電化學，初版，中華民國，文京圖書有限公司出版，大揚出版社 總經銷，1996
- 3、郁仁貽編譯，實用理論電化學(修訂本)，初版，中華民國，徐氏基金會出版，p436,1996
- 4、陳運造 著，野生觀賞植物(二)，初版，中華民國，渡假出版社 發行，p155, May/30/1999

十一、附錄



實驗電池實物圖