

臺灣二〇〇七年國際科學展覽會

科 別：化學

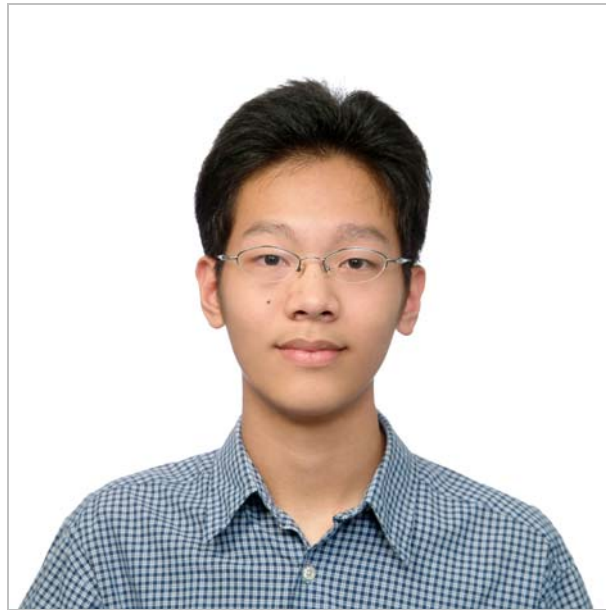
作 品 名 稱：甲醇氧化物對直接甲醇燃料電池發電效能的影響

得 獎 獎 項：佳作

學校 / 作者：臺北市立麗山高級中學
臺北市立麗山高級中學

金英喆
李韋勳

作者簡介



金英喆



李韋勳

我們是麗山高中的金英喆、李韋勳，對科學的熱衷與興趣是我們投入科展的原因，原本我們分屬不同的研究，分別是研究高溫超導與分子模擬，但一年後進展均不順利，在一次偶然的機會中我們研究之餘討論起學弟妹的燃料電池課程，並對燃料電池普及的一些問題感到興趣，所以決定一起合作研究這新題目，雖然爲了實驗常夜宿實驗室並走遍台灣北中南各大學、研究機構的相關系所，並且遇到許多技術上的問題，但是這無礙我們對研究的熱忱，找出問題克服問題是我們對實驗所抱持的理念，我們也希望未來能學以致用。

Abstract 英文摘要

The purpose of this paper is to study the roles of formic acid and formaldehyde playing in the Direct Methanol Fuel Cells(DMFCs).The assumption is now widely accepted that the Oxidation-reduction intermediate of cell like formic acid and formaldehyde will hinder the reaction of DMFCs.

At first, we recorded data which measured the efficiency of DMFCs working under the different temperature of fuel, then we recorded data which measured the efficiency of DMFCs working under the different consistency. In the end, we compared the data we recorded before and chose the best reaction environment as standard environment for the future experiment.

Then we discover intermediate has positive effect on DMFCs. we separately put formic acid and formaldehyde into fuel, and we discover the efficiency is better than before. For example, the volt stability and volt intensity of DMFCs are better. The above conclusion is mainly based on open current volt, equally volt and electric current density which is the standard of evaluation.

中文摘要

本實驗主要探討甲酸、甲醛等雜質在直接甲醇燃料電池中扮演的角色，一般認為甲酸等是甲醇在電池中反應的中間產物，大多數人認為這些中間產物會阻礙燃料電池的反應。

而我們先針對了甲醇在各種溫度下電池的效能先做出了圖表，並使用不同濃度的甲醇燃料來測量電池的效能並與之前溫度的圖表做比較，選出最合適的直接甲醇燃料電池反應環境作為添加雜質實驗的標準環境。

接下來我們在研究過程中發現，其實中間產物可能對電池有正面的效果，我們發現甲酸、甲醛等對直接甲醇燃料電池的電源輸出有正面的影響，例如電壓穩定性與電壓強度的增強。

在研究中，我們將甲酸等加入燃料電池的燃料(甲醇)內，模擬甲醇因不當保存而產生的雜質，針對添加物的濃度做些調整，以電池的開路電壓(OCV)、平均輸出電壓、以及單位面積的電流密度作為評比電池效能的標準，並找出甲酸等對燃料電池效能的影響，並進一步找出最適合的電池燃料配置。

壹、研究動機：

在高一的时候，基礎化學課程的時候，老師提到化學電池，其中龍騰版課本提到，燃料電池是將含能量的燃料直接經過電化學反應來生成有用的電力，其理論上能源的轉換率可達100%，就是這個100%，讓我們對它產生了強烈的興趣，漸漸的就開始想到研究關於燃料電池的主題。

在我們一步步找尋關於燃料電池資料的同時，我們所收集到關於產業界的消息，產業界一直希望能將直接甲醇燃料電池慢慢地普及化，然而普及化的阻礙主要是出在以下幾點：

1. 電池的觸媒非常的昂貴
2. 無法確定燃料的純度與可用性
3. 平均電池輸出電流密度偏低

再來就是普及化之後會面臨到的一些不可預料因素，其中的一個部份，就是甲醇若不當保存時，將會慢慢產生化學變化而產生甲酸及甲醛，然而我們就針對這點產生了興趣，在找尋過許多的論文之後，發現竟然沒有關於燃料保存不當而產生雜質方面的研究資料，所以我們就決定了我們的研究方向，並設計了以下的實驗。

貳、研究目的：

1. 氧化雜質對直接甲醇燃料電池效能的影響
2. 尋找最適合的直接甲醇燃料電池反應條件
3. 探討雜質在直接甲醇燃料電池中的角色
4. 探討最適合推廣至市面上的直接甲醇燃料電池

參、研究設備及器材：

項目	規格
1. 石墨製燃料電池單體	反應面積 2*2cm
2. 壓克力製燃料電池單體	反應面積 2*2cm
3. 烘箱	溫度>100°C
4. 熱壓機	溫度>130°C，壓力>100kgf/cm ²
5. 液體幫浦	1 cc/min 至 10 cc/min 微調間隔<1 cc/min
6. 氣體流速計	0.5 l/min 至 15 l/min 微調間隔<500 cc/min
7. 燃料預熱瓶	500cc 藥品瓶一只
8. 熱水浴	水溫 20~80°C
9. 電子溫度計	測量範圍(0~100°C)
10. 高壓氧氣	壹瓶 (最大壓力 120kgf/cm ²)
11. 橡皮管	數米
12. 電子天平	小數下兩位
13. 精密電子天平	小數下四位
14. 磁石攪拌器	壹台
15. 超音波震盪機	壹台
16. 去離子水機	壹台
17. PASCO 測試儀器	壹台
18. 電子式電流計	壹台
19. 四面式不鏽鋼刮刀	壹只
20. 自製方形不鏽鋼刮刀	壹組

耗材部份：

項目	用途
1. 甲醇 (95 vol%)	→Nafion 前處理.觸媒製造.反應
2. 硫酸 (98 %)	→MEA 製造
3. Nafion®半透膜(Nafion®117)	→MEA 製造
4. Nafion®溶液(5wt%)	→MEA 製造黏著
5. 碳布(非疏水處理)	→MEA 製造
6. 碳布(疏水處理)	→MEA 製造
7. 奈米級碳粉(碳黑)	→MEA 製造
8. 二次去離子水(大量)	→全部過程所需之清潔
9. 甲醛 (37%)	→模擬氧化雜質
10. 甲酸	→模擬氧化雜質

肆、研究過程或方法

1. 以定溫、定濃度的燃料，添加不同濃度的雜質做電池效能的測試
2. 以定溫、定雜質濃度的情況下，改變甲醇濃度做電池效能的測試
3. 以定濃度、定雜質的情況下，改變進料溫度做電池效能的測試
4. 分析數據並找出最佳反應條件

MEA 的製作：

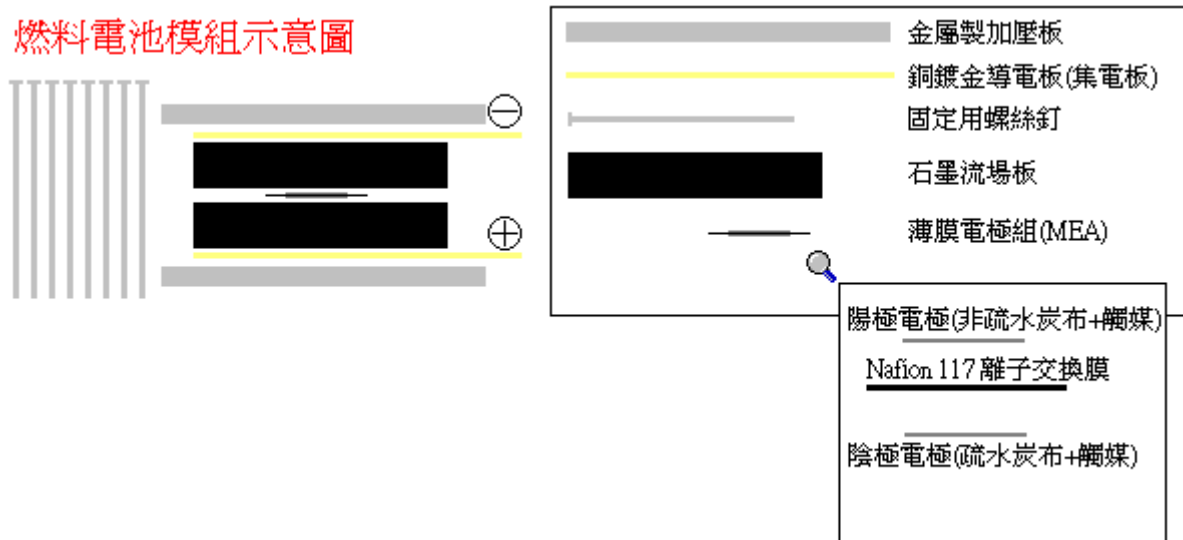
Nafion®117 前處理

1. 將 Nafion®117 泡入 95% 甲醇中兩小時待用
2. 將 Nafion®117 泡入去離子水中並超音波震盪 10 分鐘
3. 將 Nafion®117 泡入 5% 雙氧水煮沸一小時待用
4. 將 Nafion®117 泡入去離子水中並超音波震盪 10 分鐘
5. 將 Nafion®117 泡入 1M 硫酸水溶液煮沸一小時待用
6. 將 Nafion®117 泡入去離子水中並超音波震盪 10 分鐘
7. 將 Nafion®117 泡入去離子水中保存直到製作 MEA 時

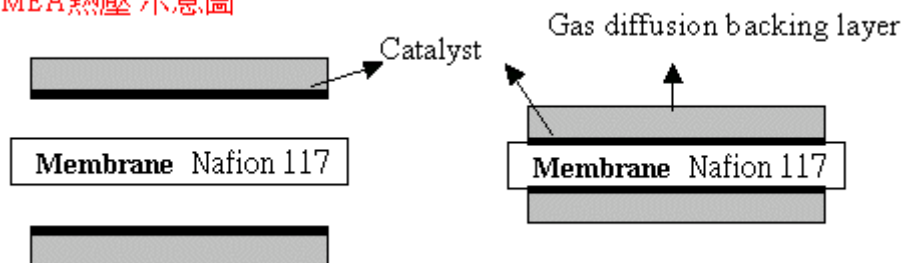
MEA 製作：

1. 以精密電子天平量取適量觸媒(25mg/each)
2. 加入 IPA(均質劑).Nafion solution(兩者皆為 10mg 觸媒/0.1ml)
3. 將觸媒漿料分裝於小罐子並以均質機攪拌 10~20min(或以超音波震盪器震盪一小時)
(同時將疏水與非疏水炭布切至適當大小 $\gg 2*2\text{cm}^2 \rightarrow$ "先烘乾後秤重")
4. 將未使用觸媒漿料以均質機攪拌至塗布前
5. 塗佈時加熱避免漿料穿透(60°C~80°C 底溫)同時啟動熱壓機並加熱
6. 塗佈後烤乾(約一分鐘即可)秤塗布量
7. 塗佈 OK 之後在熱壓前均勻噴上 Nafion solution(0.1CC 以內)
8. 陰乾兩片炭布並注意清潔(勿有灰塵)同時開始模擬熱壓機使用步驟
9. 以錶壓 60kgf/cm^2 上下溫皆為 120C 熱壓 180 秒
(因達不到設定溫度故可以將溫設為 125 度)
10. 小心分離塑膠膜!!
11. 將 MEA 放入去離子水中保存(或以塑膠封膜包覆保存)

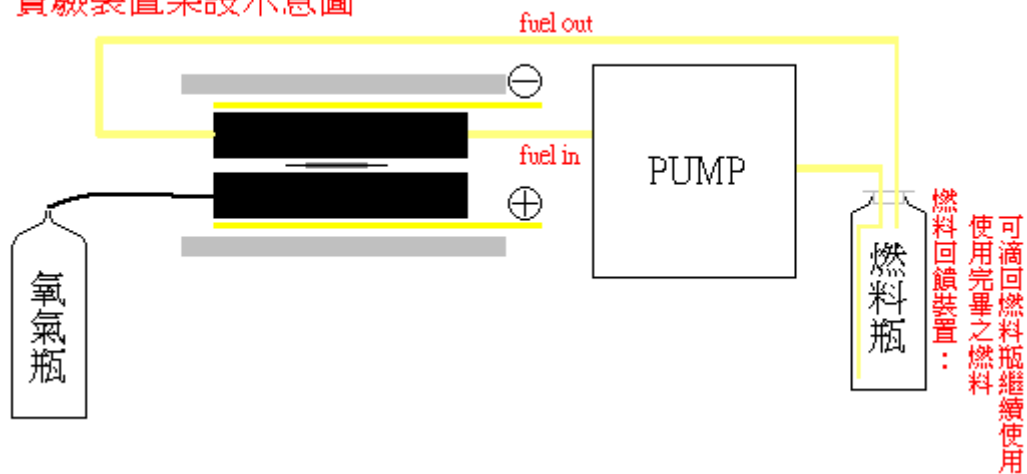
燃料電池模組示意圖



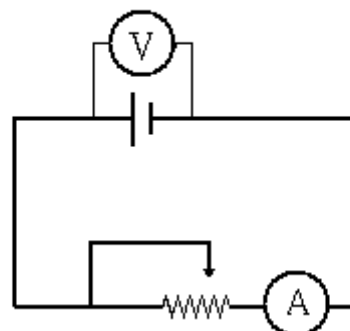
MEA熱壓 示意圖



實驗裝置架設示意圖



電池輸出功率測試電路圖：



伍、研究結果

我們在查資料的過程中，一度以為甲醛可能會阻斷甲醇氧化，造成電池中的氧化反應速率降低，進而導致燃料電池的輸出功率下降，或甚至可能對燃料電池的薄膜電極組（MEA）造成傷害，但是非常慶幸的，我們並沒有碰到這些嚴重的問題，但是我們還是碰到了許多小小的問題（例如有時候無負載時電壓不超過 0.1Volt,但接上負載後卻瞬間昇壓至 0.5-0.6Volt），經詢問工研院研究員之後推斷可能是因為陰極部份淹水所造成，但目前還未確定實際原因。

但是對於加入氧化雜質(甲醛)的實驗組別來講，在同樣的反應條件下，輸出電壓有明顯的提升，而且整體的輸出功率也比對照組來的高。

我們可以由放電電壓表(圖一)與(圖二)比較後發現，在未加入甲醛的對照組中，DMFC 的輸出電壓大約為 0.34~0.38Volt，加入一毫莫耳的甲醛之候，電壓有小幅度的提昇，在最佳情況下，電壓可以高達 0.45Volt 以上，就輸出電壓的部份而言，大約提升了 18%。

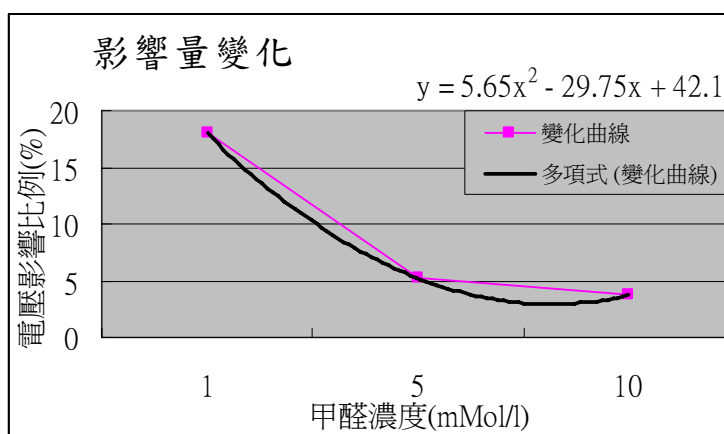
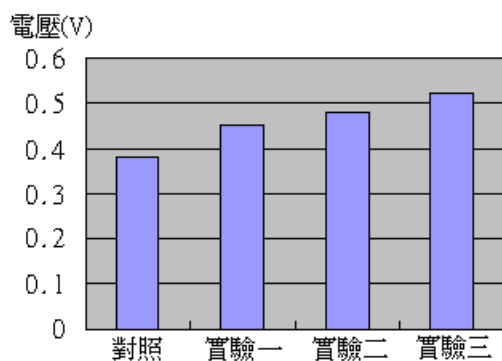
我們進而實驗更高濃度的甲醛，看看是否有正向的相關。

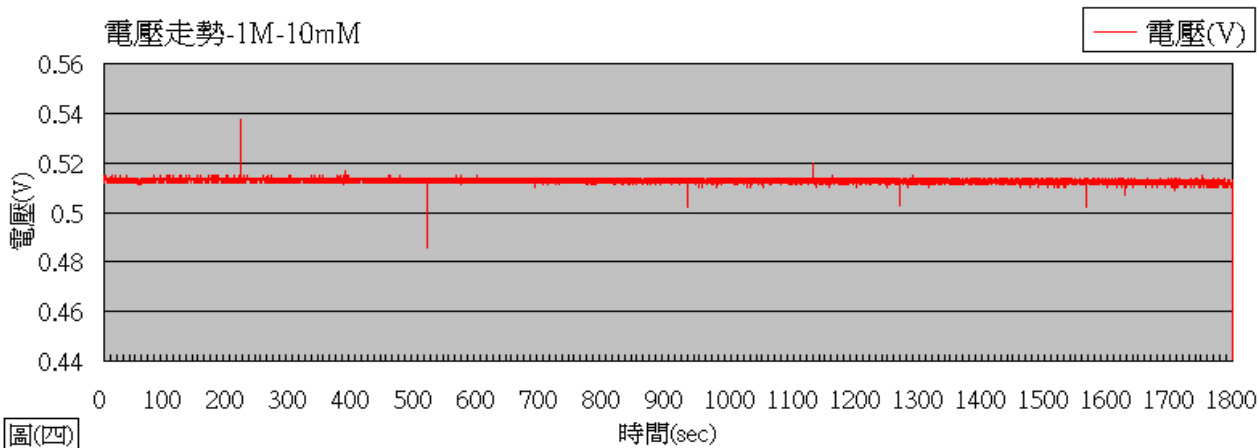
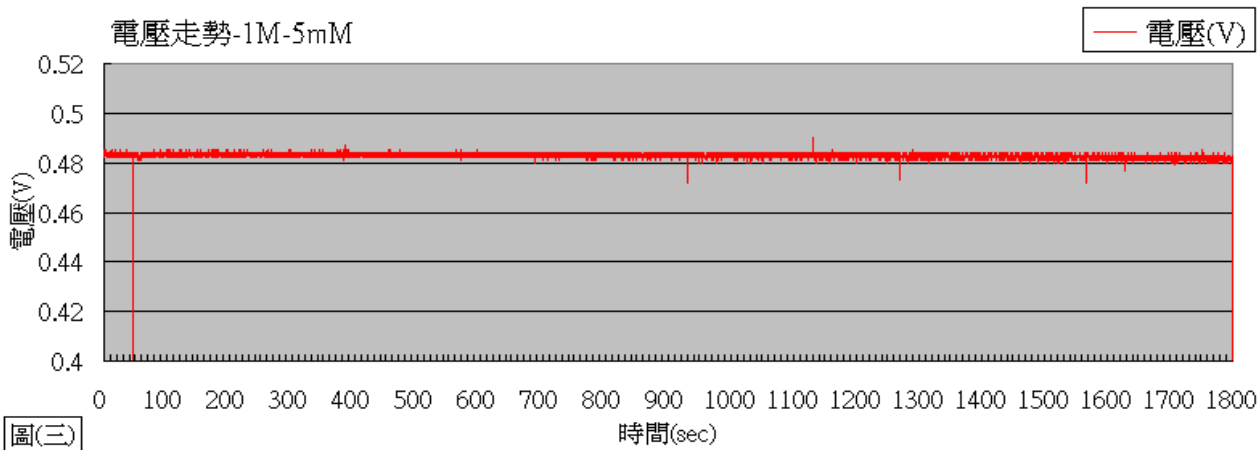
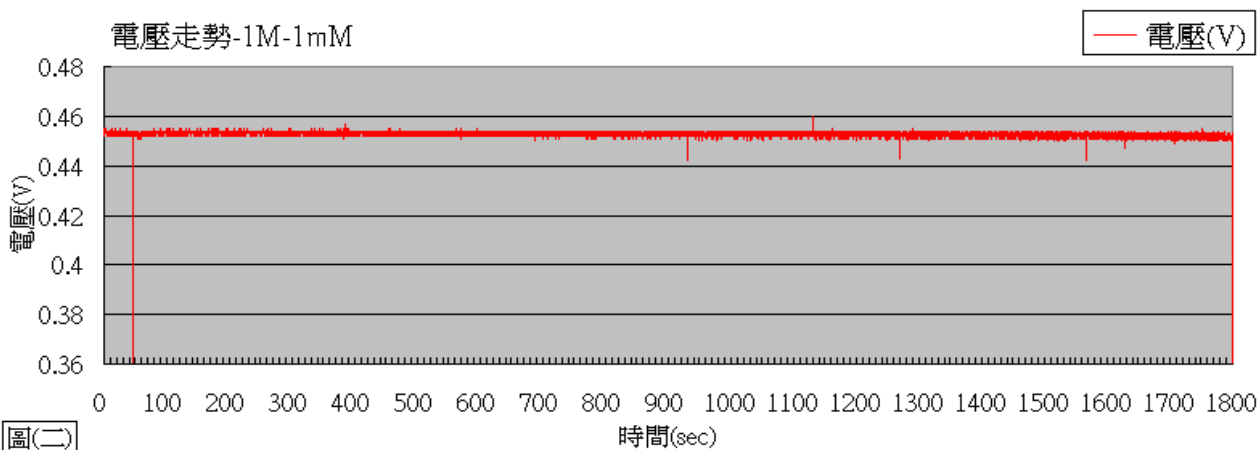
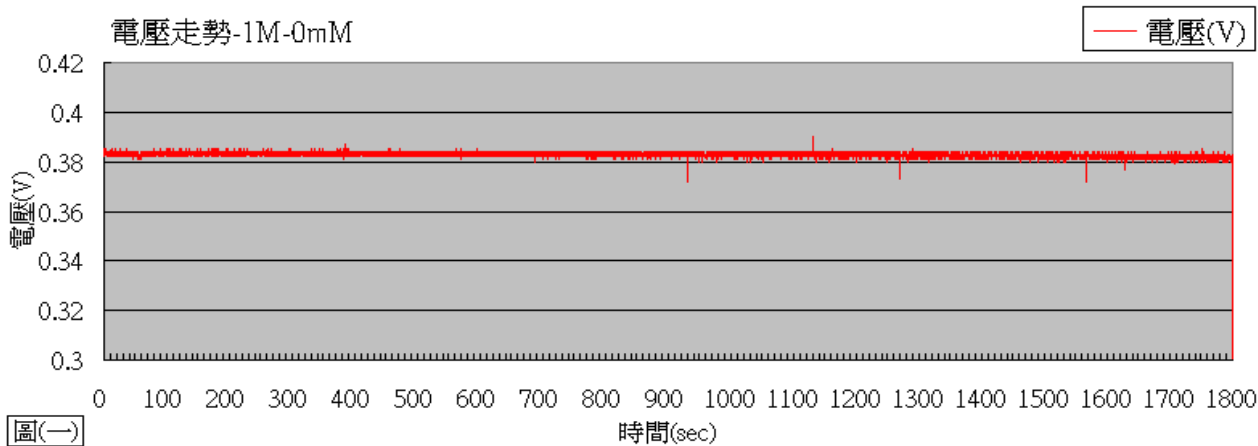
我們可以由放電電壓表(圖一)與(圖三)比較後發現，加入五毫莫耳的甲醛之候，電壓有較大幅度的提昇，在最佳情況下，最高電壓可以高達 0.48Volt 以上，就輸出電壓的部份而言，大約提升了 26%。

我們可以由放電電壓表(圖一)與(圖四)比較後發現，加入十毫莫耳的甲醛之候，電壓有更大幅度的提昇，在最佳情況下，最高電壓可以高達 0.52Volt 以上，就輸出電壓的部份而言，大約提升了 37%。

表一：實驗組與對照組之比較

組別	對照組	實驗組一	實驗組二	實驗組三
燃料成分 (甲醇-甲醛濃度)	1M-0mM	1M-1mM	1M-5mM	1M-10mM
輸出電壓(平均值)	0.38V	0.45V	0.48V	0.52V
電壓比較(與對照組)	100%	118%	126%	137%
平均影響(%/mM)	--	18%	5.2%	3.7%





陸、討論：

※ 製作不良的薄膜電極組：

經過了長時間的實驗之後，我們發現甲醛對提升直接甲醇燃料電池的電壓有顯著的影響，但是我們將電池送至工研院做樣品的檢測之後發現，此片 MEA 的電壓電流曲線 (I V 曲線) 所顯示的訊息中，可發現沒有任何實質上的價值。在 (圖五) 中可以發現，由圖形可看出，放電功率相當低，檢查了一下 OCV(開路電壓)，一開始量測時大約有 0.55V，不過隨著時間過去會漸降至 0.38V 左右，原因還不是很清楚，應該跟電極的製作流程有關，我們在思考是否因為我們在分散觸媒的時候，使用到超音波震盪，可能因為超音波的震波將奈米鉑觸媒由觸媒載體上震落，使得反應時有許多甲醇未經催化即穿透 Nafion117 薄膜，造成甲醇穿透效應。

※ 電極毒化效應：

在薄膜電極組上面的反應大致如下表：

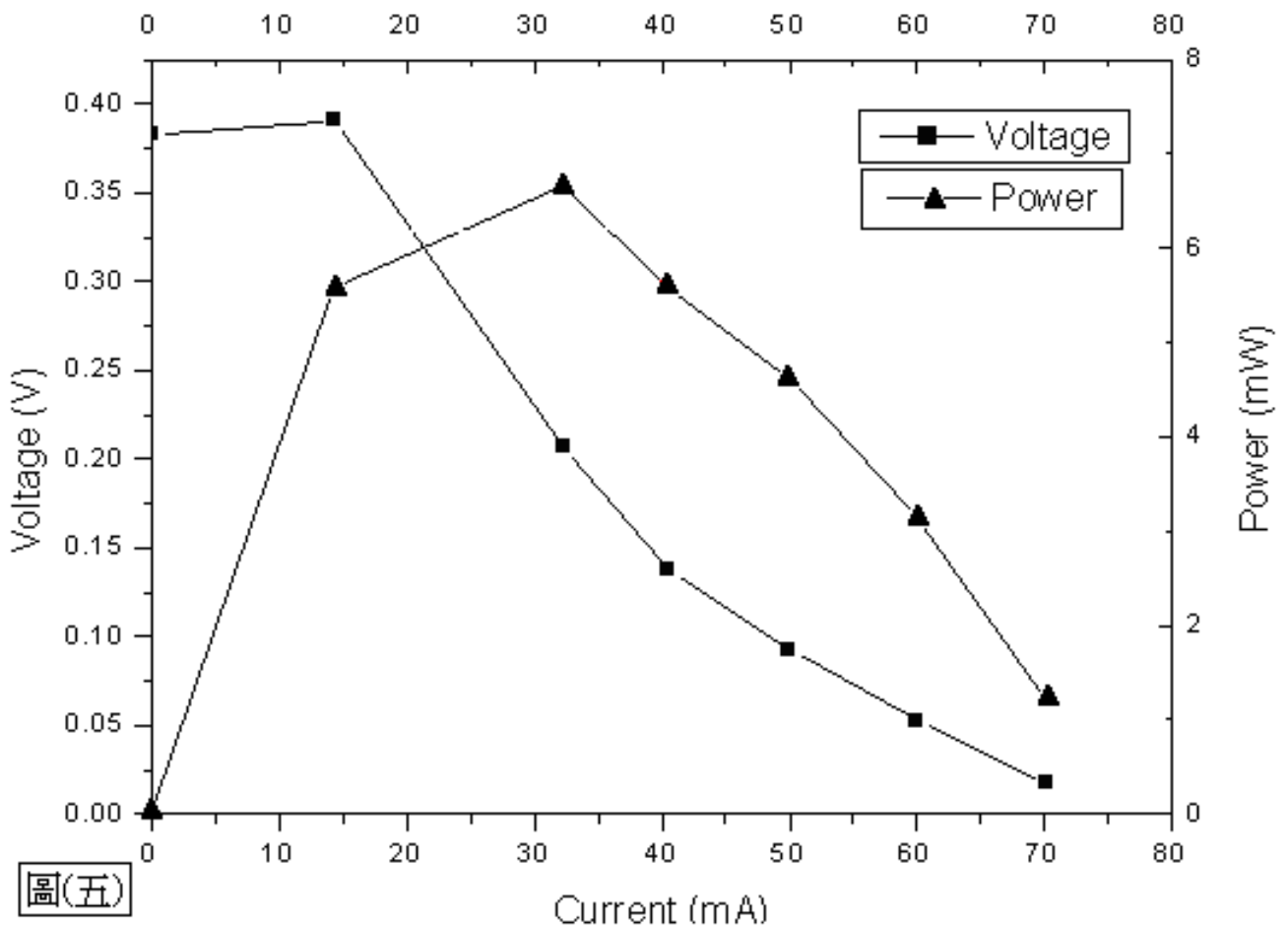
在陽極的部份，甲醇吸附於鉑觸媒上，脫下四個氫離子之後，中間產物(一氧化碳)將會毒化鉑觸媒(形成 $\text{Pt}-(\text{CO})_{\text{ads}}$)，此時要靠鈦觸媒幫助鉑觸媒解毒，方法是提供活性氧給一氧化碳氧化成二氧化碳並離開鉑觸媒，此時鈦觸媒就可以派上用場了，鈦觸媒的功用在於協助水分子活化分離，同時放出兩個氫離子，並提供氧原子給一氧化碳，幫助氧化，並離開鉑觸媒。

陽極部份	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{O}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array} + \text{H}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{O}}}-\text{H} \longrightarrow \text{O}=\text{C}=\text{O} + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$
陰極部分	$6\text{H}^+ + \frac{3}{2}\text{O}=\text{O} + 6\text{e}^- \longrightarrow 3\text{H}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{O}}}-\text{H}$
總反應	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{O}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array} + \frac{3}{2}\text{O}=\text{O} \longrightarrow 2\text{H}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{O}}}-\text{H} + \text{O}=\text{C}=\text{O}$
甲醇吸附	
鈦觸媒解毒	

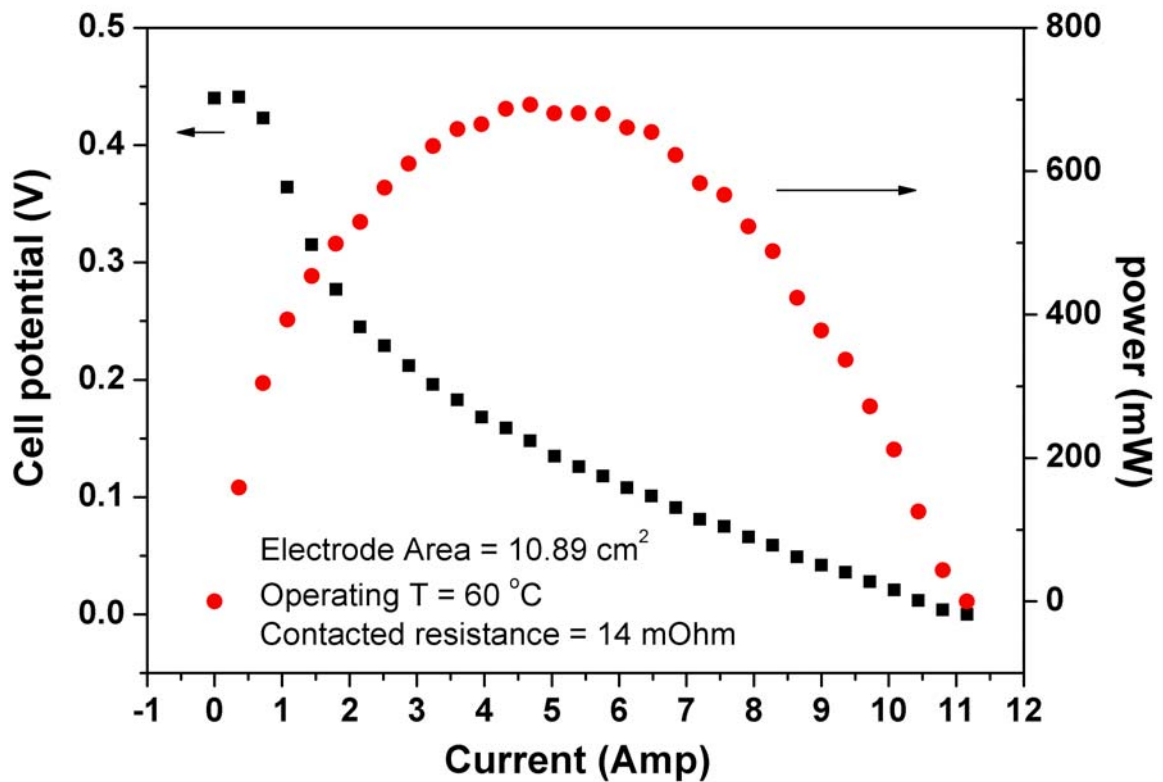
※ MEA 高阻抗問題：

稍微測試一下 MEA 的阻抗之後，大約有 15M Ω 左右，經詳細檢查各部份後，確定應是質子傳導膜部份幾乎絕緣。雖然說質子傳導膜是電子的不良導體，但因其可傳導質子，因此一般在實驗室製作的 MEA，阻抗大多為數十至數百 Ω 左右(質子傳導的速度較慢，因此阻抗是 Ω 級的)。我們的這個 MEA 有如此高的阻抗，可能是 MEA 的結構受到損壞，或是因為 Nafion[®]117 的結構受到不明因素的損壞，使得其傳導質子的官能基受到損壞，導致現在的問題發生。

※ 雖然此片 MEA 阻抗過高，但阻抗並未因加入甲醛而提升，可以推測甲醛並不會對 MEA 的阻抗造成明顯的影響。



※以下是最新製作 MEA 的 IV 曲線圖，我們可以從圖中發現，本片 MEA 的輸出功率較上一張明顯大增，是因為在電極部分我們的反應面積由 4CM^2 提升到了 10.89CM^2 由本張圖可以明顯看出 OCV 大約落在 0.45V 左右，電池內阻約為 14mOhm ，但因為熱壓失敗，所以本片 MEA 在做完 IV 曲線圖後放電效能急遽下降，但是由後續做得的放電電壓而言，與上一張比較後可得知，添加甲醛有助於提高放電電壓，因此可以推得添加甲酸甲醛有助於提升燃料電池的放電電壓。



柒、結論：

- ※只要極微量的甲醛即可以對 DMFC 的輸出電壓造成顯著的正面影響
- ※溫度越高效能越好，但因甲醛化性問題選定 50°C
- ※添加甲酸甲醛有助於提升燃料電池放電電壓，但是否有助於放電效能還有待確認
- ※本組 MEA 的生命週期短是目前在技術上最需要提升的問題

捌、參考資料及其他

MEA 的製作流程：

國立成功大學 化學工程系研究所 陳慕辰 碩士論文

直接甲醇燃料電池陰陽兩極之阻抗分析

Impedance Analysis for Anode and Cathode of Direct Methanol Fuel Cell

Sep, 2004

基本概念：

燃料電池的基本概念

燃料電池近代發展

玖、誌謝

感謝台灣科技大學化工系黃炳照教授實驗室協助製作 IV 曲線圖與改輛 MEA 指導
感謝國立清華大學工程與系統科學系蔡春鴻教授實驗室協助 MEA 製作與技術指導
感謝工研院化工所研究員張嵩駿協助製作 IV 曲線圖以及研究方向指導

藥品安全資訊：

甲醇(Methyl Alcohol) @MSDS086

同義名稱：木精(WOOD SPIRIT、WOOD ALCOHOL、CARBINOL、METHYLOL、METHYL ALCOHOL、METHYL HYDRATE、METHYL HYDROXIDE、MONOHYDROXYMETHANE)

健康危害效應： 會造成視覺損害，甚至失明。會由皮膚吸收達中毒量。大量暴露會致死。

環境影響： 對水中生物具高毒性。

物理性及化學性危害： 輕微酒精味。液體和蒸氣易燃。蒸氣可能造成閃火。

特殊危害： 白天甲醇起火看不見火焰。

物性化性：

物質狀態：液體	形狀：透明無色流動液體
顏色：無色	氣味：輕微酒精味
pH 值：—	沸點/ 沸點範圍：< 64.7 °C
分解溫度：—	閃火點： °F 12 °C 測試方法： () 開杯 (✓) 閉杯
自燃溫度：385 °C	爆炸界限：6.0 % ~ 36.5 %
蒸氣壓：160 mmHg @30°C	蒸氣密度：1.1
密度：0.79 (水=1)	溶解度：全溶 (水)

硫酸(Sulfuric acid) @MSDS112

同義名稱： BATTERY ACID、HYDROGEN SULFATE、DIHYDROGEN SULFATE、ELECTROLYTE ACID、

SPIRIT OF SULFUR、SULPHURIC ACID、OIL OF VITRIOL MATTLING ACID

健康危害效應： 吸入或食入可能致死，會腐蝕眼睛、皮膚、呼吸道，可能造成失明、肺水腫（症狀可能延遲發生），含硫酸的無機酸霧滴具致癌性。

環境影響： —

物理性及化學性危害： 本身不會燃燒，但高溫會分解產生毒氣如硫氧化物。與很多無機或有機化學品接觸，可能導致火災或爆炸，與金屬接觸會釋出易燃氫氣，與水會劇烈反應。

特殊危害： —

物性化性：

物質狀態：液體	形狀：油性、吸溼性
顏色：無色至暗褐色	氣味：無味，加熱有窒息味
pH 值：0.3(1N 溶液)	沸點/ 沸點範圍：274 °C
分解溫度：340 °C	閃火點： / 測試方法： () 開杯 () 閉杯
自燃溫度：—	爆炸界限： /
蒸氣壓：< 0.3 mmHg @25°C	蒸氣密度：3.4
密度：1.839 (水=1)	溶解度：全溶 (水)

甲醛(Formaldehyde) @MSDS062

同義名稱：蟻醛、甲醯醛、氧代甲烷(FORMALIN、FORMIC ALDEHYDE、METHANAL、METHYL ALDEHYDE、METHYLENE OXIDE、OXOMETHANE)，市售品通常為37% 或56% 水溶液，加入0.5% 到15% 的甲醇當穩定劑以免甲醛聚合。**健康危害效應：**嚴重刺激鼻、眼睛、呼吸系統。可能引起肺水腫。疑似致癌物、致畸胎。

環境影響：釋放至土壤、水中，會生物分解掉。

物理性及化學性危害：液體和蒸氣易燃。可能產生聚合，火場中容器可能破裂或爆炸。

特殊危害：—

物性化性：

物質狀態：液體、氣體	形狀：澄清狀液體
顏色：無色	氣味：強烈辛辣味
pH 值：2.8-4.0	沸點/ 沸點範圍：97(37%) °C
分解溫度：—	閃火點：°F 50 °C 測試方法：() 開杯 () 閉杯
自燃溫度：—	爆炸界限：7 % ~ 73 %
蒸氣壓：6.3 KPa at 38 °C	蒸氣密度：1.03
密度：1.098(37%) (水=1)	溶解度：55 g/100ml (水)

過氧化氫(Hydrogen Peroxide)

同義名稱：雙氧水(DIHYDROGEN DIOXIDE、HYDROGEN DIOXIDE、HYDROPEROXIDE、HYDROGEN PEROXIDE)

健康危害效應：吞食可能致命、腐蝕眼睛和皮膚。

環境影響：—

物理性及化學性危害：為強氧化性物質，與可燃物接觸會造成起火爆炸。高溫會迅速分解，與許多化學品會起激烈爆炸性反應，可能形成爆炸性過氧化物。

特殊危害：—

物性化性：

物質狀態：液體	形狀：澄清狀液體
顏色：無色，刺激性	氣味：無味
pH 值：4.6(35%)	沸點/ 沸點範圍：152 °C
分解溫度：—	閃火點：°F / °C 測試方法：() 開杯 () 閉杯
自燃溫度：/	爆炸界限：/
蒸氣壓：0.38 mm Hg @30 °C(35%)	蒸氣密度：1.2
密度：1.29(70%) (水=1)	溶解度：全溶 (水)

評語

- 一、 本作品配組 DMFC，以 Nafion 做塗佈基材，塗佈奈米碳粉製作 Membrane Electrode Array (MEA)。
- 二、 反應加入甲醛或甲酸有助電池輸出，但是意外發現，可惜沒有任何說明與根據。
- 三、 電池製作頗具心思，成品也有功效。