

臺灣二〇〇八年國際科學展覽會

科 別：化學

作 品 名 稱：直接乙醇燃料電池之觸媒層研究

得 獎 獎 項：佳作

學校 / 作者：臺北市立第一女子高級中學 花如萱
臺北市立第一女子高級中學 鄭毓璿

作者簡介



鄭毓璿，北一女中高三生。遵守鄭板橋之名言「難得糊塗」、健談，熱愛物理，擅長以無比的耐心挑戰冗長的算式，曾為地球科學社成員。

花如萱，北一女中高三生。愛裝酷、少言，擅長以冷靜的態度看別人誤入自己惡搞的圈套，曾為跆拳道社社員。

從物理專研一路誤打誤撞闖入化學的世界裡，跟原先預想的頗有差距，但學到了很多，儘管是在沒有很多化學實驗經驗的情況下學到的，付出的代價包括一支滴量管。

直接乙醇燃料電池之觸媒層研究

Investigation of Catalysts for Direct Ethanol Fuel Cell Application

一、摘要

直接乙醇燃料電池以酒精與氧氣透過氧化還原反應產生電能，但化學反應緩慢，需利用觸媒以增加其速率。本實驗目的在於盡可能找出一個表現最佳的觸媒。

本實驗利用活性碳粉作為觸媒（鉑、錫）的載體，以酸性（ HNO_3 ）與鹼性（ NaOH ）環境分別處理碳粉，再以含浸法與多元醇含浸法將觸媒還原。我們得到以 HNO_3 處理的碳粉無法保有原碳粉的型態，較利用 NaOH 處理為差。在觸媒製備方面，多元醇含浸法還原效果比含浸法可得到較小的觸媒尺寸，在本實驗中，溶液中鉑與加入的碳粉重量比為 3:7 時，可得到最大的反應面積。此外，當鉑與錫原子數比為 4:1 時，可得到最大的乙醇氧化電流。

Direct ethanol fuel cell is a kind of power source which generates electrical power by a redox reaction involving ethanol fuel and oxygen. However, this reaction takes place slowly; therefore, catalyst is needed to improve its activity. The goal of this project is to get an optimize catalysts ratio to obtain the best catalyst activity.

Activated carbon is used as the support of catalyst (platinum and tin) particles in this project, which is pre-treated in acid (HNO_3) and alkaline (NaOH) solutions respectively. Then, the precursor is reduced by impregnation and EG-impregnation. We learned that activated carbon pre-treated with NaOH activates better than which pre-treated with HNO_3 because the latter bear less resemblance than the former. As for the catalyst, the results of EG-impregnation show smaller size of catalyst particles than those of impregnation. In this project, when the ratio of the weight of platinum and activated carbon added into the solution is 3:7, we can get the largest surface area. In addition, when the ratio of the amount of platinum and tin atoms is 4:1, we can get the largest current of ethanol oxidation.

二、內文

〈一〉前言

1、研究動機

「能源」這個議題一直被廣泛地討論，因而有許多的科學家或是公司往不同方向研發或尋找理想的能源替代品，燃料電池就是其一。燃料電池具有（1）低污染，（2）不需充電，只需更換燃料即可再使用，與（3）高發電效率的優點。目前燃料電池種類大致有六種，其中以質子交換膜燃料電池（Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC）與直接甲醇燃料電池（Direct Methanol Fuel Cell, DMFC）因具有操作溫度低與啟動快速的優點，被視為未來最具發展潛力的能源來源。雖然 PEMFC 擁有較大輸出功率的優點，但其燃料為氫氣，具有燃料儲存不易與安全性顧慮的缺點。而 DMFC 現今的應用項目為低輸出功率需求的電子產品，例如日本東芝（Toshiba）公司出產的利用 DMFC 的 MP3。

DMFC 與直接乙醇燃料電池（Direct Ethanol Fuel Cell, DEFC）中皆有一層觸媒，目的是為了讓燃料加速氧化以提供質子到陰極。觸媒層以碳材為載體，在碳材的孔洞上則有鉑顆粒附著。但由於在燃料氧化的過程中，燃料會和鉑形成 Pt-C=O ，使得反應難以再度進行，這種現象稱為白金毒化（圖一）。因此，為了使 C=O 去除，在觸媒層上會利用雙元合金觸媒（binary alloy catalyst），例如 DMFC 的 Pt-Ru 雙元合金觸媒與 DEFC 的 Pt-Sn 雙元合金觸媒。

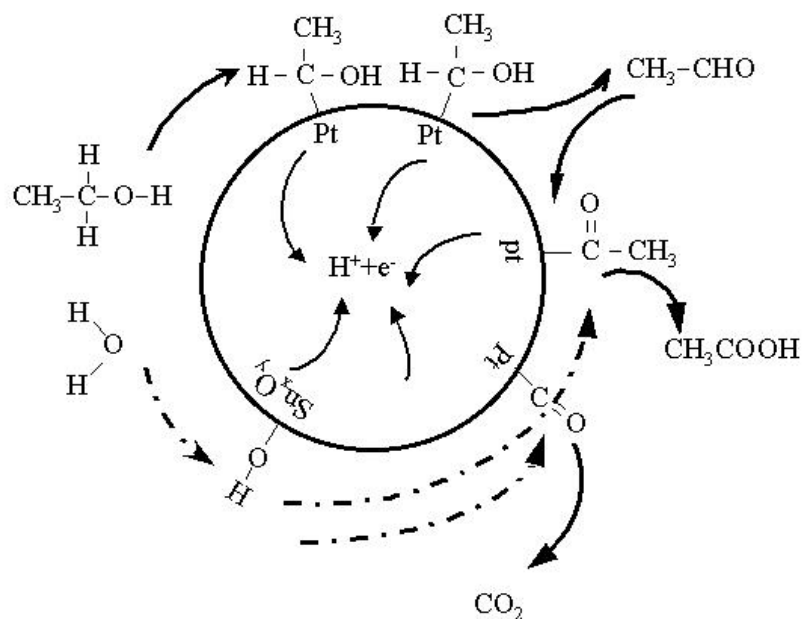


圖 1 酒精在 PtSn 催化劑上可能的反應路徑

相對於甲醇而言，乙醇由於氫含量較多，可以提供較甲醇大的能量密度，同時乙醇也較甲醇或其他結構較短的醇類（如乙二醇）安全。此外，甲醇為石油工業的副產品，而乙醇可由甘蔗等含有醣類的植物發酵而成，在製成過程中比甲醇產生更少的環境污染。

2、研究目的及研究問題

藉由高中生適合操作的實驗方法，探討直接乙醇燃料電池中，觸媒層金屬含量及重量比與發電效能的關係，並儘可能找到一個最佳的比例。

- A. 比較用不同條件處理過的碳粉的比表面積大小。
- B. 利用含浸法處理碳粉，並觀察其結果。
- C. 利用多元醇含浸法處理碳粉，並探討不同環境下處理的碳粉的差異。

〈二〉研究方法或過程

1、研究設備與器材

A. 實驗藥品

- a. 去離子水
- b. 商用活性碳 Vulcan XC-72
- c. 氫氧化鈉 (NaOH)
- d. 硝酸 (HNO₃)
- e. 氯鉑酸 (H₂PtCl₆·6H₂O，分子量約為 518)
- f. 氯化錫 (SnCl₄·5H₂O，分子量約為 351)
- g. 乙二醇 (HOCH₂CH₂OH)
- h. 全氟磺酸高分子質子交換膜 (Nafion®，為美國 DuPont 公司的產品)
- i. 硫酸 (H₂SO₄)
- j. 乙醇 (C₂H₅OH)

B. 實驗儀器

a. 加熱板(圖 2)



圖 2

b. 高溫爐(圖 3)



圖 3

c. 真空烘箱(圖 4)



圖 4

d. 抽氣機(圖 5, 圖 6)



圖 5



圖 6 利用抽氣機之過濾裝置

C. 分析儀器

a. 掃描式電子顯微鏡 (SEM) (圖 7)



圖 7 SEM 的實際照片 (JEOL JSM-6700F)

本實驗以 SEM 觀察碳粉表面鉑或錫觸媒的型態，其原理為利用入射電子束與樣品間的相互作用，經電子控制與成像系統將激發的二次電子與反射電子訊號放大處理後，將試片表面任一點產生的訊號強度，一一對應到螢光幕上對應點的強度，透過螢光幕呈現試片表面的形貌與特徵。

b. 比表面積與孔洞分析儀 (Surface Area and Porosity Analyzer, BET) (圖 8)

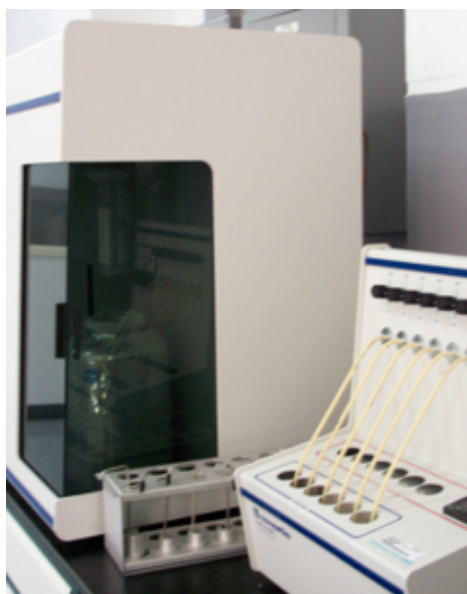


圖 8 BET 的實際照片 (Micrometry Tristar)

本實驗使用 BET 測量碳材的表面積，其原理為利用氮氣的吸脫附，測量樣品的表面積與孔洞分布範圍。

c. 三極式電化學分析系統(圖 10，圖 11)

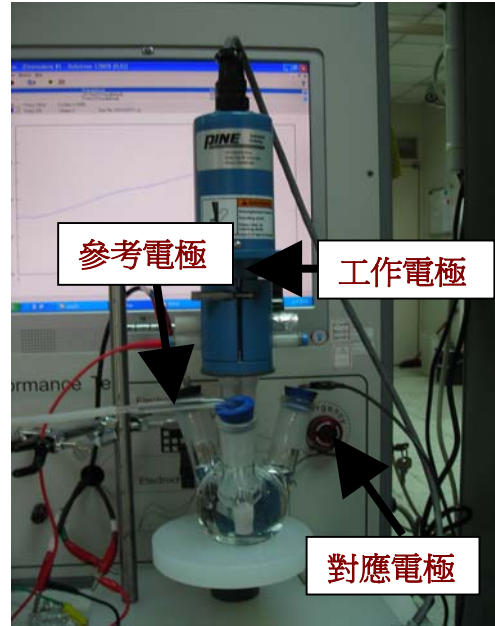
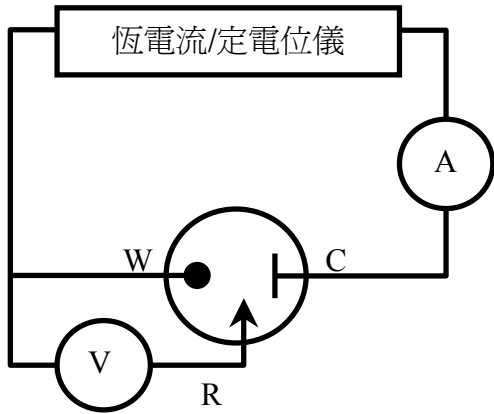


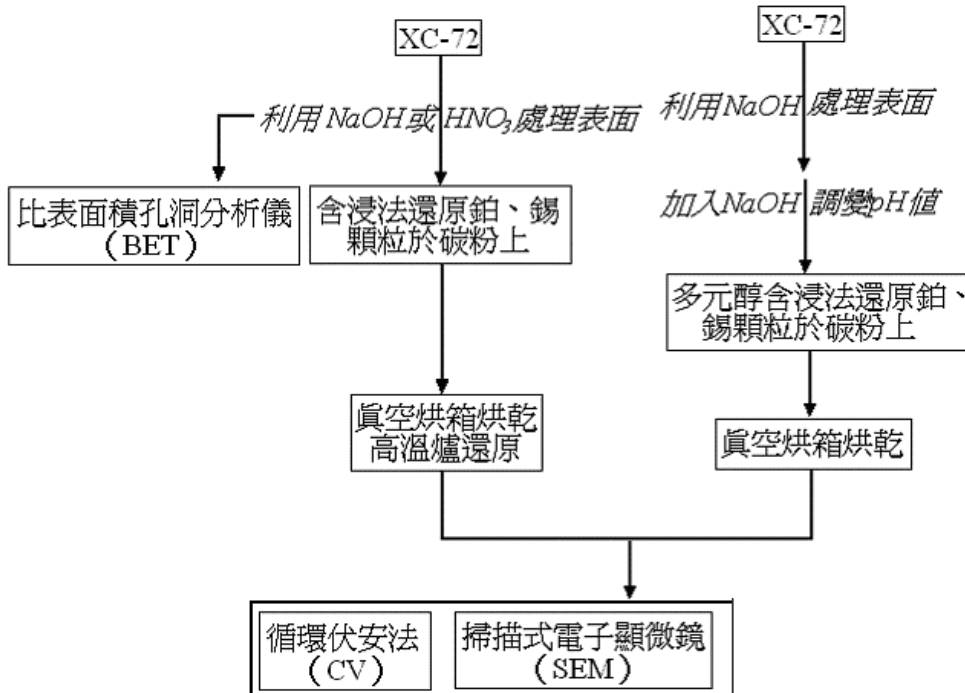
圖 9 三極式電化學分析系統示意圖

圖 10 三極式電化學分析系統實際照片

本實驗利用循環伏安法 (cyclic voltammetry, CV) 測量碳粉的電性。利用 CorrWare 程式與三極式電化學分析系統，可以測量碳粉的氫吸附面積、甲醇被鉑氧化以及鉑被毒化的情形。

三極式電極包含工作電極 (working electrode, W)、參考電極 (reference electrode, R) 與對應電極 (counter electrode, C, 或稱逆電極)。工作電極是電化學反應主要進行位置，待測物放於此處以進行檢驗。參考電極是描述電極之電位參考點。對應電極由一條白金線組成，主要功能為平衡電荷。

2、研究流程



A. 在鹼性溶液與酸性溶液兩種環境下處理碳粉。處理碳粉的目的主要是讓碳粉的表面上的雜質去除，降低對實驗的影響，並在碳粉表面製造缺陷，增加碳粉的粗糙度。

a. 鹼性溶液 ($\text{NaOH}_{(\text{aq})}$)

- (1) 取 5M 的 $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ 100 毫升與 2 克碳粉於燒杯中，利用磁石混合均勻。
- (2) 加熱 0.5M 的 $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ 1 公升至 75°C 。加熱的目的是使反應加速。
- (3) 用步驟 2. 的 $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ 滴定步驟 1. 中的溶液，溶液最終 pH 值需為 7.5。
- (4) 滴定後，過濾溶液。
- (5) 將過濾出來的碳粉置入真空烘箱，在 120°C 的真空環境下烘 2 小時。
- (6) 將碳粉置於坩堝中，放入高溫爐中加熱。利用 Ar (或 N_2)。加熱的過程為：溫度先以每分鐘 5°C 的速率上升至 700°C ，維持在 700°C 兩小時後，再以每分鐘 20°C 的速率下降至 25°C 。碳粉在高溫爐中的目的是為了要將碳粉上的雜質去除，提高碳化程度。

b. 酸性溶液 ($\text{HNO}_3_{(\text{aq})}$)

- (1) 將 14 毫升的 $\text{HNO}_3_{(\text{l})}$ 、6 毫升的去離子水和 2 克的碳粉放入燒瓶中。
- (2) 使用迴流裝置將配製好的溶液在沸騰的狀態下迴流七小時。
- (3) 過濾溶液。
- (4) 烘乾碳粉。

B. 含浸法 (impregnation)

此方法中，我們以水為溶劑，以 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 為前驅物 (precursor)，藉由這兩種藥品解離出來的離子將鉑與錫附著在碳粉上。

- a. 將 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.053 克加入 20.5 毫升的去離子水中，配成 0.005M 的溶液。
- b. 把用 $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ 製備的碳粉 0.2 克加入溶液中，用磁石攪拌兩小時。
- c. 過濾溶液後，將碳粉烘乾。
- d. 將碳粉置於坩堝中，放入高溫爐內，利用氫氣在 350°C 的溫度下，將碳粉上的 Cl 還原出來。還原時間為兩小時。
- e. 在步驟 1. 的溶液中分別加入 0.013 克、0.023 克、0.046 克的 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，重複步驟 a.~d.。

C. 多元醇含浸法

在此法中，利用乙二醇當還原劑，優點為乙二醇容易移除並且產物粒徑分布較小。乙二醇在室溫下是弱還原劑，經過適當加熱後，乙二醇會由醇類變為乙二醛，進而變為乙二酸，這個過程為氧化反應(如圖 11)，同時，鉑和錫就會在乙二醇中被還原出來。在多元醇法中加入氫氧化鈉，當 pH 值大於 12 時可得到類似加入保護基 (分散劑) 的效果，其鉑金屬奈米顆粒尺寸約在 1.5 nm 左右。

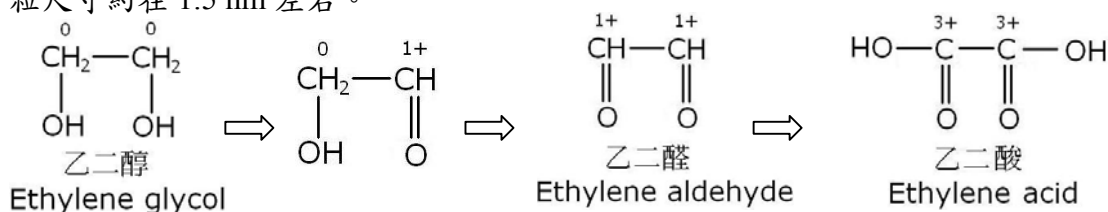


圖 11 乙二醇氧化為乙二酸的過程

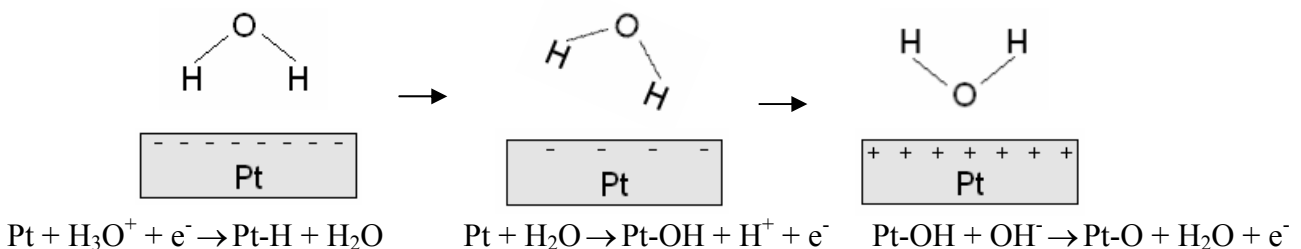
a. 鉑原子與碳粉在溶液中的重量比為 1:9 (10wt% Pt/C)

- (1) 將 24.6 毫克的 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 加入 20 毫升的乙二醇中。
- (2) 把用 $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ 處理過的碳粉 0.082 克加入溶液中。
- (3) 加入氫氧化鈉使溶液的 pH 值介於 11 至 12 之間。
- (4) 使用迴流裝置將配製好的溶液在 150°C 的溫度下迴流兩小時。
- (5) 過濾溶液，並將過濾出來的碳粉烘乾。

- b. 鉑原子與碳粉在溶液中的重量比為 1:4 (20wt% Pt/C)
- (1) 將 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.1036 克加入 20 毫升的乙二醇中，配成 0.01M 的溶液。
 - (2) 將用 $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ 處理過的碳粉 0.156 克加入溶液中。
 - (3) 加入氫氧化鈉使溶液的 pH 值介於 11 至 12 之間。
 - (4) 使用迴流裝置將配製好的溶液在 160°C 的溫度下迴流兩小時。
 - (5) 過濾溶液，並將過濾出來的碳粉烘乾。
 - (6) 在步驟(1)的溶液中加入 0.0702 克 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ，重複步驟 1.~5.。(20wt% Pt/C，Pt:Sn = 1:1)
 - (7) 在步驟(1)的溶液中加入 0.0351 克 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ，重複步驟 1.~5.。(20wt% Pt/C，Pt:Sn = 2:1)
 - (8) 在步驟(1)的溶液中加入 0.0176 克 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ，重複步驟 1.~5.。(20wt% Pt/C，Pt:Sn = 4:1)
- c. 鉑原子與碳粉在溶液中的重量比為 3:7 (30wt% Pt/C)
- (1) 將 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.1036 克加入 20 毫升的乙二醇中，配成 0.01M 的溶液。
 - (2) 將用 $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ 處理過的碳粉 0.091 克加入溶液中。
 - (3) 加入氫氧化鈉使溶液的 pH 值介於 11 至 12 之間。
 - (4) 使用迴流裝置將配製好的溶液在 160°C 的溫度下迴流兩小時。
 - (5) 過濾溶液，並將過濾出來的碳粉烘乾。
- d. 鉑原子與碳粉在溶液中的重量比為 1:1 (50wt% Pt/C)
- (1) 將 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.1036 克加入 20 毫升的乙二醇中，配成 0.01M 的溶液。
 - (2) 將用 $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ 處理過的碳粉 0.039 克加入溶液中。
 - (3) 加入氫氧化鈉使溶液的 pH 值介於 11 至 12 之間。
 - (4) 使用迴流裝置將配製好的溶液在 160°C 的溫度下迴流兩小時。
 - (5) 過濾溶液，並將過濾出來的碳粉烘乾。
 - (6) 在步驟 1.的溶液中加入 0.232 克的 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ，重複步驟 1.~5.。(50wt% Pt/C，Pt:Sn = 1:1)

D. 循環伏安法

循環伏安法利用工作電極電壓的改變，測量碳粉提供的電壓，接著利用 CorrWare 程式繪圖，作為碳粉表現的參考。



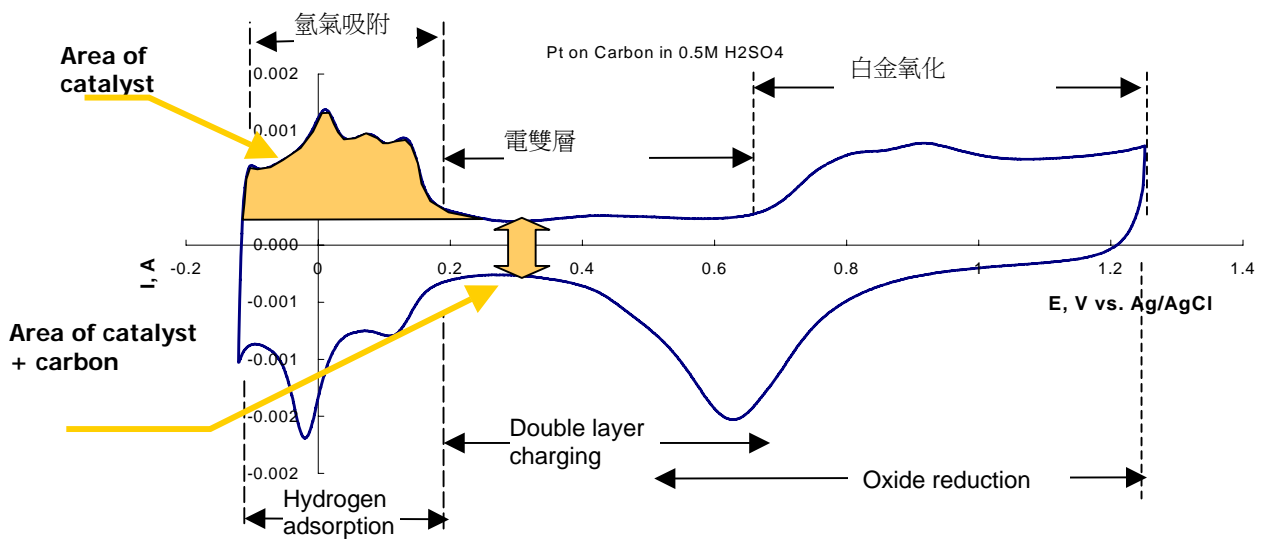


圖 12 CV 圖與鉑表面化學反應之對應圖

式中的 H_3O^+ 來自 1M 的硫酸水溶液。在 1M $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{aq})}$ 的電解質下作循環伏安法的測試，藉由氫吸附面積可換算得知催化活性。

如圖 13，紅色部分的曲線表示氫的吸附。計算氫吸附面積的公式為：

$$\text{氫吸附面積} = \frac{\text{紅色部分面積}}{210} \times 10^6$$

。式中「紅色部分面積」可利用 CorrView2 程式計算。

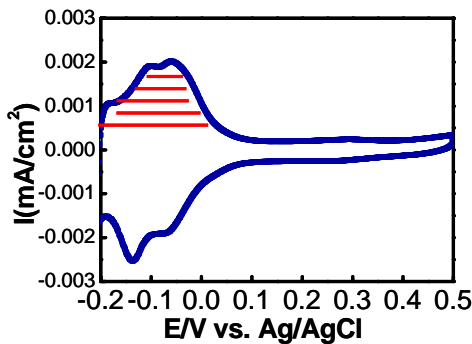


圖 13 碳粉在 1M 硫酸水溶液中以 10mV/s 進行測試

此外，亦可利用伏安循環法，在 1M 的硫酸與乙醇中測量酒精氧化與白金毒化的情形。

如圖 14，乙醇氧化的峰越高越好，這樣代表這種觸媒能夠提供的電量越大。而白金毒化的峰越低越好，這樣代表白金被毒化的程度越小。

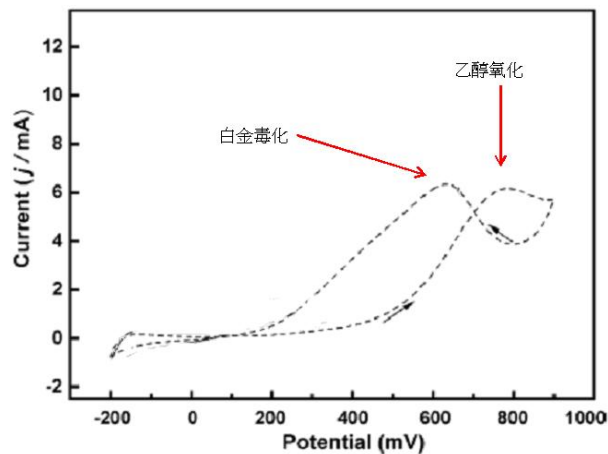


圖 14 CV 圖中，乙醇氧化與白金毒化對應的峰

測試方法：

- a. 將 0.01 克的碳粉、0.08 毫升的乙二醇與 0.08 毫升的 Nafion[®] 混合。
- b. 將 10 μ l 的該溶液滴在工作電極上。
- c. 待溶液乾後，將工作電極裝在測試台上。
- d. 將 1M H₂SO_{4(aq)} 倒入一四口燒瓶中，放置在測試台上。
- e. 調整測試台，使工作電極浸入 H₂SO_{4(aq)} 中。
- f. 將參考電極、對應電極及曝氣管裝好。
- g. 將氮氣通入溶液中。
- h. 開啟 CorrWare 程式，檢驗碳粉在 H₂SO_{4(aq)} 中的表現。
- i. 將 1M H₂SO_{4(aq)} 改為 1M H₂SO_{4(aq)}+C₂H₅OH，檢驗碳粉在溶液中的表現。

〈三〉研究結果及討論

1、研究結果

A. 碳材

a. SEM

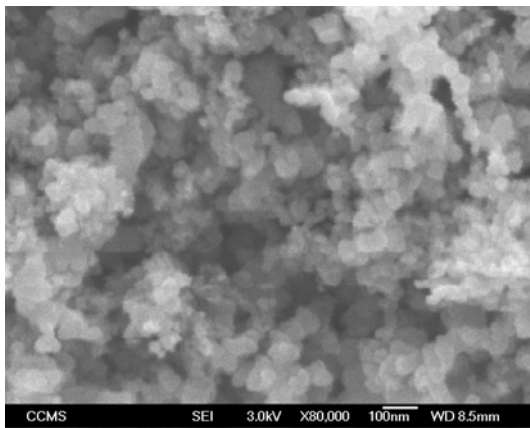


圖 15 以 NaOH 處理過的碳粉

圖 16 以 HNO₃ 處理過的碳粉

如圖 15，以 NaOH 處理過的碳粉仍保有原本碳粉的形貌，孔洞分布均勻。而以 HNO₃ 處理過的碳粉（圖 16）則已成片狀，看不出有孔洞分布。

b. BET

經過實際測量，XC-72 的表面積是 237m²/g，而 NaOH 處理過的碳粉是 235m²/g，HNO₃ 處理過的碳粉則是 130m²/g。

B. 觸媒

- a. 含浸法：因數據皆不理想，故以 Pt:Sn = 1:1 作為代表

(1)SEM

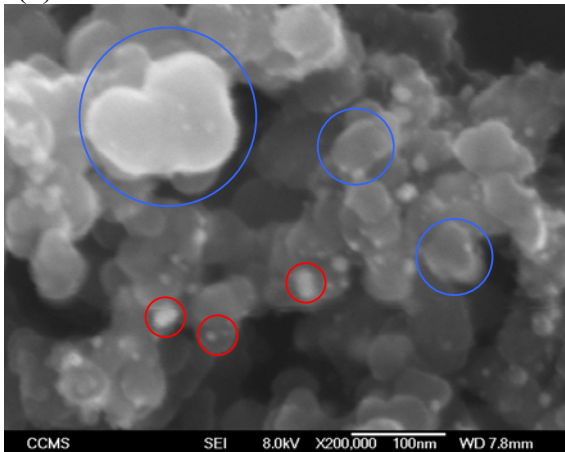


圖 17

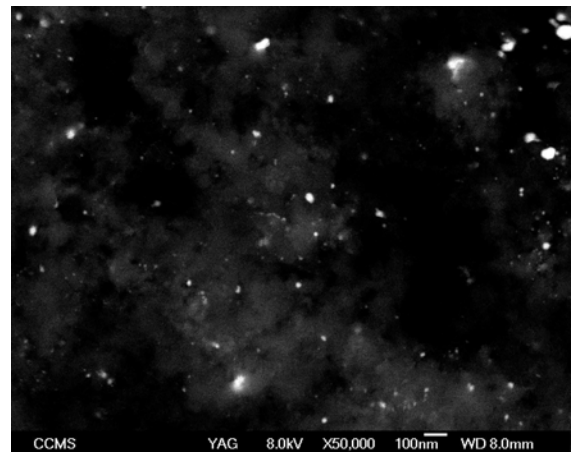


圖 18

圖 17 為 Pt:Sn = 1:1 的碳粉的 SEM 圖。金屬以紅色圓圈標示，碳粉以藍色圓圈標示。圖 18 為碳粉用 SEM 作背向散射的圖片。圖中的亮點即為金屬顆粒。

b. 多元醇含浸法

(1) SEM

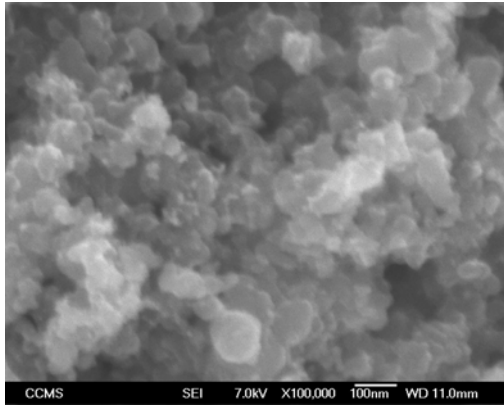


圖 19 50wt% Pt/C

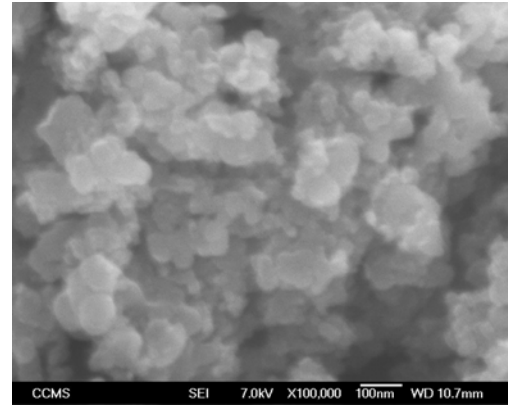


圖 20 50wt% Pt/C Pt:Sn = 1:1

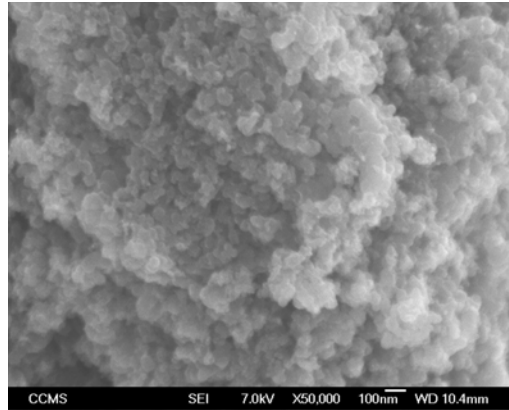


圖 21 20wt% Pt/C

(2) CV

(a) 鉑的重量百分比不同，且碳粉上沒有錫。

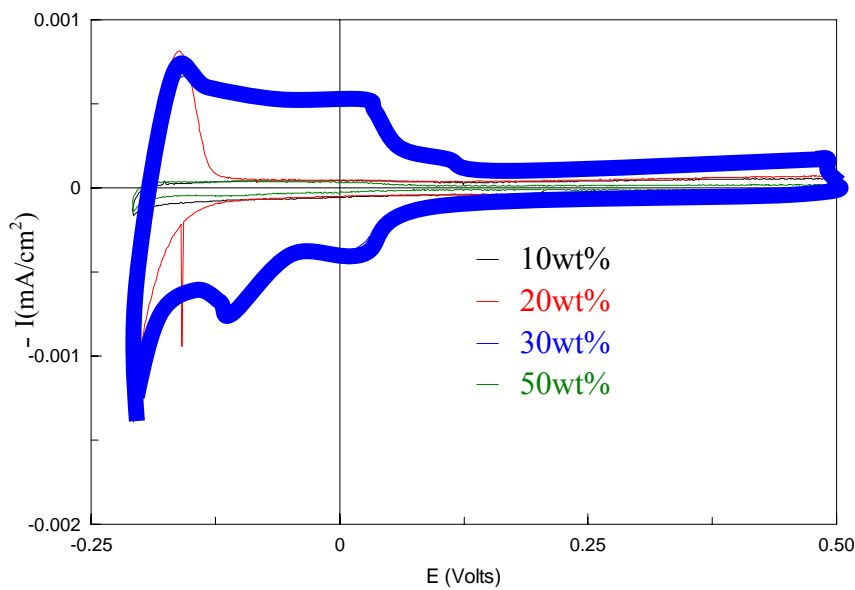


圖 22

圖 22 是不同條件下處理的碳粉在 1M H₂SO_{4(aq)} 的環境下，以 10mV/s 進行 CV 的測量。

(b) 鉑的重量百分比相同 (20wt%)，但鉑與錫的莫耳數比不同。

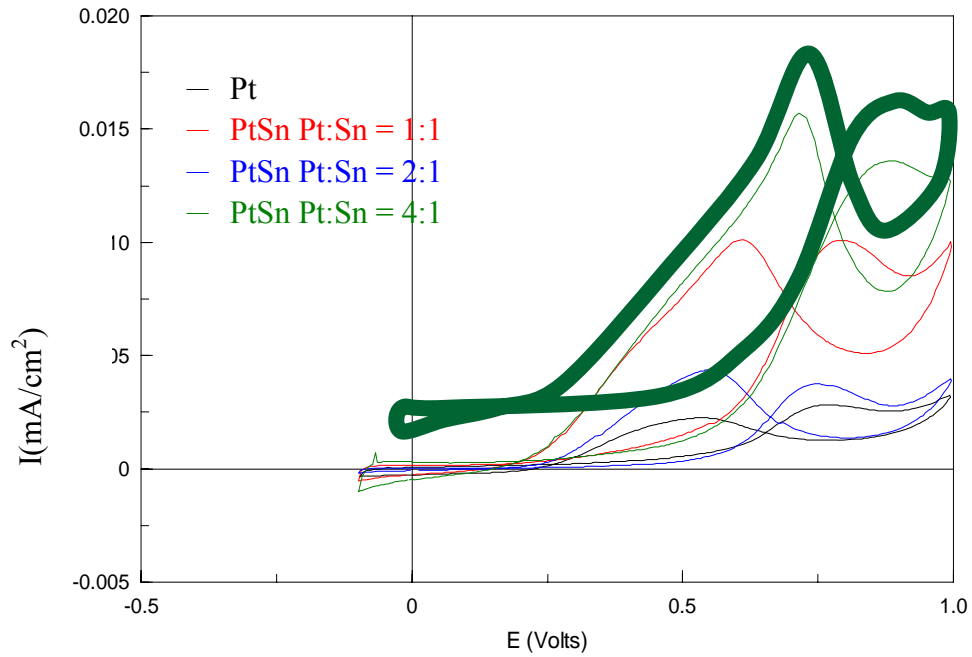


圖 23

從圖 23 可知，就乙醇氧化的峰來說，以 Pt:Sn = 4:1 最高；但同時，Pt:Sn = 4:1 白金毒化的峰也較高。

(c) 鉑與錫的莫耳數比相同 (1:1)，但鉑的重量百分比不同 (20wt%與 30wt%)。

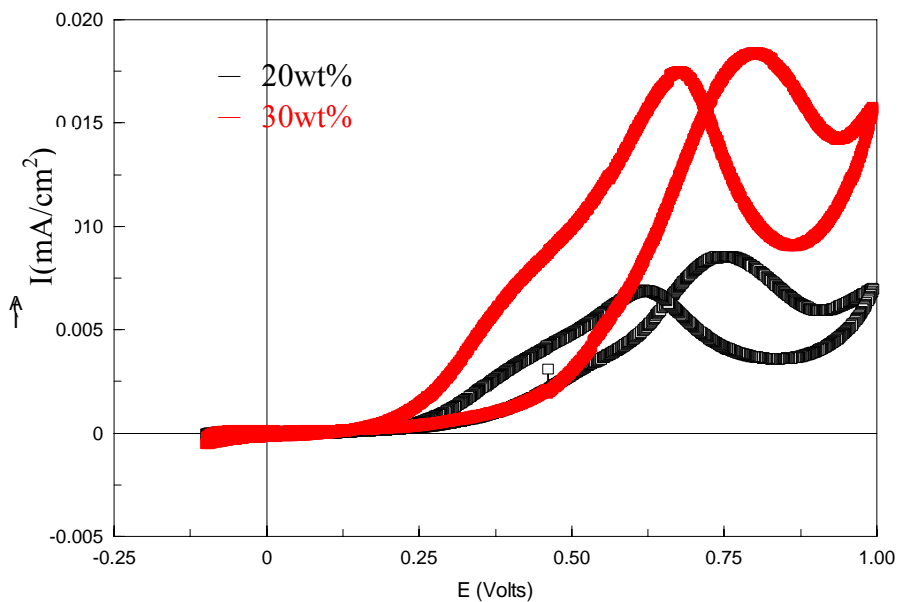


圖 24 Pt:Sn=1:1

由圖 24 可以很明顯地看到，鉑 30wt%的碳粉在乙醇中有較良好的表現。

2. 討論

A. 碳材

透過 SEM 與 BET 的分析，我們得知利用 NaOH 製備碳粉較 HNO₃ 理想，因利用 NaOH 製備的碳粉有較大的表面積，也就是說此碳粉上可以附著較多的金屬，因此，在多元醇含浸法的實驗中，皆以利用 NaOH 製備的碳粉作為載體。

B. 觸媒

a. 含浸法

由 SEM 圖可以看到有金屬顆粒附著在碳粉上，這表示利用含浸法可以成功地將金屬顆粒附著於碳粉上，而金屬的顆粒皆約大於 10 個奈米。較理想的金屬顆粒大小為數個奈米，本實驗利用含浸法做出來的碳粉顯然金屬顆粒過大。這個有可能是因為還原的溫度過高，造成鉑顆粒的聚集。

b. 多元醇含浸法

(1)CV

(a) 鉑的重量百分比不同，且碳粉上沒有錫。

經過計算可得知，30wt% Pt/C 的氫吸附面積和其它的碳粉有明顯的差異。很明顯地，30wt% Pt/C 的氫吸附面積比其他的高出許多，這可能是因為該條件下的碳粉擁有最佳的鉑-碳粉重量比與顆粒分布。鉑的量夠多使氫的吸附達到大量，而顆粒分布均勻使氫吸附面積變大。10wt% Pt/C 的白金量很顯然地不夠多，而 20wt% Pt/C 的白金量也略少。50wt% Pt/C 的鉑重量比其他的為多，但氫吸附面積反而最小，這是因為鉑的含量過多，鉑的聚集十分嚴重，換句話說，鉑的顆粒太大，使得它接觸氫的面積變小了。

(b) 鉑的重量百分比相同 (20wt%)，但鉑與錫的莫耳數比不同。

本實驗原先推測鉑與錫的莫耳數比為 1:1 的碳粉會有較佳的表現，然而，CV 的表現以鉑錫莫耳數比 4:1 為最佳。可能的原因有顆粒大小、幾何分布、金屬特性、製備過程等，但確切原因有待探討。

(c) 鉑與錫的莫耳數比相同 (1:1)，但鉑的重量百分比不同 (20wt%與 30wt%)。

很明顯地，若鉑為 30wt%，在鉑與錫的莫耳數為 1:1 的條件下，有較 20wt% 為高的白金毒化與乙醇氧化的電位。這項結果可能與第 1 項推論相關，即在鉑與碳粉重量比為 3:7 時，鉑顆粒大小與分布情形最佳，而錫的分布情形亦類似。

〈四〉、結論與應用

本實驗使用處理過的 XC-72 碳粉作為直接乙醇燃料電池觸媒載體，從 SEM 與 BET 的分析資料顯示，以 NaOH 處理碳粉會得到不錯的效果。

使用含浸法與多元醇含浸法還原鉑、錫顆粒於碳粉上，我們找到一個最接近最佳的觸媒製備方法。綜合 CV 的資料可知，使用多元醇含浸法還原鉑、錫顆粒較使用含浸法為小。而在多元醇含浸法中，當碳粉中的鉑重量為整體重量的百分之三十時，可能由於尺寸較小，可以得到最大的反應面積。此外，我們得到當鉑與錫比例為 4:1 時會有最大的氧化電流，但進一步的原因目前尚待研究。

〈五〉、參考文獻

1. 黃鎮江 (2003)。燃料電池。台北：全華科技圖書股份有限公司。
2. Handbook of Fuel Cell, 6th Edition. EG&G Technical Services Inc., Virginia, USA (2002).
3. Bard, Faulkner (2003). Electrochemical Methods, 2nd Edition. John Wiley & Sons Inc., NY, USA.
4. W.J. Zhou, S.Q. Song, W.Z. Li, Z.H. Zhou, G.Q. Sun, Q. Xin, S. Douvartzides, P. Tsiakaras. Direct ethanol fuel cells based on PtSn anodes: the effect of Sn content on the fuel cell performance. *Journal of Power Sources* 140 (2005) 50 – 58.
5. Luhua Jiang, Gongquan Sun, Zhenhua Zhou, Weijiang Zhou, Qin Xin. Preparation and characterization of PtSn/C anode electrocatalysts for direct ethanol fuel cell. *Catalysis Today* 93 – 95 (2004) 665 – 670
6. Weijiang Zhou, Zhenhua Zhou, Shuqin Song, Wenzhen Li, Gongquan Sun, Panagiotis Tsiakaras, Qin Xin. Pt based anode catalysts for direct ethanol fuel cells. *Applied Catalysis B: Environmental* 46 (2003) 273 – 285
7. Luhua Jiang, Gongquan Sun, Shiguo Sun, Jianguo Liu, Shuihua Tang, Huanqiao Li, Bing Zhou, Qin Xin. Structure and chemical composition of supported Pt–Sn electrocatalysts for ethanol oxidation. *Electrochimica Acta* 50 (2005) 5384–5389

評語

本計畫旨在合成 Pt/Sn 燃料電池催化劑，研究過程嚴謹，合成的部分很確實，但是產物鑑定的部分較草率，Pt 或 Sn 的結構也不夠清楚，可以進一步研究。

花同學，very impressive.