

臺灣二〇〇八年國際科學展覽會

科 別：化學

作 品 名 稱：燃起新契機-燃料電池電極材料性質之探討

學校 / 作者：國立臺中第一高級中學
國立臺中第一高級中學

洪從罡
郭丁元

作者簡介



我是洪從罡，就讀國立台中第一高級中學數理資優班三年級。

我喜歡參與科學活動，從諸多參與的活動中，增長科學的知識和興趣。我從小學就參加科展，到了高中之後，有更多的機會參與自然科學競賽及進行更深入的科學研究。從國小的自然啟蒙，到之前參與的競賽，以及此次的國際科展，都令我的求學過程與科學無法分離。在與科學接觸的過程中，我覺得科學的進步就是人類思考的進步，自然科學的基礎都是建立在思考上，因此在科學之外，我還接觸圍棋、橋牌、數學等訓練，以增進自己的基礎能力，其中圍棋棋齡已逾十年，橋牌亦有多次得獎紀錄。

這份科展作品，我要感謝吳宗明教授、謝美惠老師的細心指導，一路上在研究過程中支持我的家人和同學，還有一起進行研究的夥伴。

作者簡介



我是郭丁元，一個對數理方面有興趣的學生，目前就讀國立台中一中三年級。

這次能參加國際科展，或許是源自對科學的一份熱愛，從國中開始接觸「科學展覽」，便發覺自然廣大的領域，著實令人著迷。升上高中後，也有不少機會能參與競賽，拓展自己狹隘的視野。相較個人的競賽，我覺得科展是一種團隊合作的結晶，長時間默契的培養與研究，也迫使自己要不斷激盪創新的想法，「科學展覽」為他人所認為的荒謬，開展一扇廣闊的窗。

除了科學的範疇外，我對音樂也稍有涉獵，提供我日常生活的休閒娛樂，不管是聆賞古典樂，還是唱歌自娛，皆能為生活增添不少趣味，也能靜下繁忙的心，沉澱混亂的思緒，為未來的路途，點一盞明燈。

Abstract

Based on environmental protection and new energy development, the energy containing low pollution and having high efficiency becomes more popular. The fuel cell is an emerging technology, which is the reason why it is considered as Green energy. However, high-price membrane electrode assembly (MEA) inhabits the development of fuel cell. Among these components in MEA, platinum-based electrode leads the most cost. We select the multi-walled carbon nanotubes (MWNTs) as catalyst support to improve electrode material performance and reduce Pt utilization. But the particle size and dispersion of platinum as well as character of catalyst support may significantly affect the efficiency of electrode.

壹、摘要：

燃料電池因為具備低排放污染、低噪音及高轉換效率等環保特性，故被稱為綠色能源，可取代內燃機作為發電之能源系統。然而燃料電池中觸媒粒徑大小、分散情形以及使用不同的觸媒載體，均有可能會影響其電觸媒的催化效能，所以我們以「觸媒粒徑大小」、「觸媒分散情形」為主軸，著手以下的研究。本實驗在不同的酸鹼值下製備燃料電池的電極材料，並以電子顯微鏡等器材，觀察已披覆在電極上白金觸媒的特性，探討不同酸鹼環境對白金觸媒粒徑大小的影響，並探究白金觸媒粒徑大小與其發電效率的關係。

貳、研究動機：

在高一基礎化學的第四章「生活中的能源」中，提到燃料電池為新興的綠色能源，而且理論上可以達到 100% 的發電效率，因此引起了我們的興趣，其低污染、高效能的特性對於現今的能源危機和環保問題，提出一個有效的解決方案。但目前燃料電池所能提供的電壓值無法滿足工業需求，所以並不是很普及。

我們想藉由改善電極材料，來提升燃料電池的效能，白金觸媒是燃料電池觸媒的首選，而奈米碳管的特性也能使非勻相催化的面積增大，也就是增加其反應速率，所以我們希望能藉由結合奈米碳管及白金觸媒來提升燃料電池的發電效能，以改善能源危機，相信對於地球的永續發展能有所幫助。

參、研究目的：

- 一、認識並了解奈米碳管的應用及電極材料製成的原理
- 二、探討在不同環境中，所合成白金觸媒之粒徑大小與酸鹼值的關係
- 三、白金觸媒之粒徑大小對奈米碳管電極材料導電性能之影響
- 四、探討電極材料的氧化還原電位與酸鹼值的關係

肆、研究器材：

- 一、合成電極材料使用之儀器：
 - (一) 冷凝器
 - (二) 超音波震盪儀
 - (三) 加熱攪拌器

二、分析儀器：

(一) 穿透式電子顯微鏡：

穿透式電子顯微鏡具有極高的穿透能力及高解析度，已成為材料科學研究上極有效的工具之一。根據電子與物質作用所產生的訊號，能將所接收的電子轉換成像，來作微細組織和晶體結構的研究。

(二) 熱重分析儀 (TGA)：

TGA 測量的是材料在一定環境條件下，其重量隨溫度或時間的變化，目的是研究材料的熱穩定性和組份。

(三) 恆電位分析儀：

電化學三極式量測與分析設備。(觸媒材料量測溶液環境：0.25M 硫酸+1M 甲醇水溶液)。

(四) X 光繞射儀(XRD)：

X 光繞射儀主要是利用 X 光繞射分析法，分析電極材料所構成的成分，來確定是否有鉑金吸附在碳管上。



三、實驗材料

(一) 多層奈米碳管 (multi-wall carbon nanotubes)

來自：深圳納米港有限公司

平均直徑：20~40 nm；平均長度：0.5~500 μm ；純度 $\geq 95\%$

羧化處理 12 小時

(二) 乙二醇 (Ethylene Glycol, EG)

來自：TEDIA；純度：99.9%；FW=62.07

(三) 四氯化鉑(PtCl_4)

來自：ACROS；純度：99%

(四) 氫氧化鈉 (Sodium hydroxide, NaOH)

來自：SHOWA；純度：96%；FW=40.00

(五) 鹽酸 (Hydrochloric acid)

來自：SHOWA；純度：35%；FW=36.46

(六) 甲醇 (Methyl Alcohol)

來自：TEDIA；純度：99.9%；FW=32.04

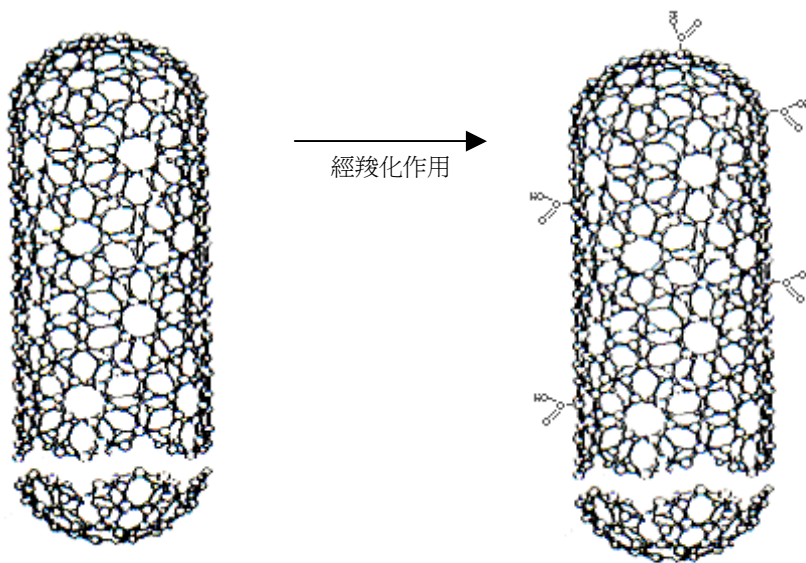
(七) 硫酸 (Sulfuric acid, H_2SO_4)

來自：SHOWA；純度：97% FW=98.08

伍、研究原理：

一 奈米碳管羧基化：

由於奈米碳管本身具有微弱的凡得瓦力，使得碳管與碳管間容易互相吸引聚集不易分散，無法在複合材料中展現其優異的性質。且碳管表面的化學惰性相當高，不易與其他化合物產生作用力，鍵結只附著於奈米碳管表面，因此無法均勻地使白金觸媒與奈米碳管相結合，所以藉由羧化程序降低碳管表面的惰性並賦予碳管更佳之溶解、分散性質，以增加碳管之應用性。



二 還原含浸法：

(一) 原理：

還原含浸法是將欲合成元素的無機錯合物，與奈米碳管載體混合後，再加入還原劑形成溶液，經過分散攪拌後，以穩定的溫度，並且控制反應時間使其還原，過濾水洗烘乾後，即可得到電極材料。而還原劑一般是使用液態的多元醇(Ployol)，而目前較常用的多元醇為乙二醇、二甘醇或此兩者的混合液。一般所使用的載體是二氧化鈦、氧化鐵或氧化鈷等，而這次實驗我們所使用的載體是奈米碳管。

(二) 還原步驟：

1. 第一步驟是將起始的無機錯合物溶解，形成中間產物後，藉由蒸餾或迴流法使水分蒸發。
2. 第二步驟為溶解中間產物並於溶液中進行還原反應，同時將反應中產生的揮發性有機物質蒸發，最後金屬粒子會自發性地發生「成核反應」，並且白金觸媒的粒徑會逐漸增加，而生成奈米微粒。

(三) 還原含浸法的優缺點：

還原含浸法的優點是過程簡單，且載體選擇沒有限制，缺點是會造成觸媒粒徑的分布不均勻，且顆粒較大，使活性下降。

三 析出沈澱法：

析出沈澱法是先把載體投入水中，然後加入白金的前驅物（無機錯合物），例如四氯化鉑，並控制 pH 值在 8~9 之間，載體上產生的氫氧根前驅物在載體上沉澱，使得前驅物與載體的接觸部分更大。此法的優點在於所有的白金顆粒都會出現在載體的表面上，而不會被包埋進去，粒徑分布窄，且表面積在 50 平方米／克以上。（缺點是載體的選擇有限，並非所有金屬都適用此方法，故本實驗不使用此法）

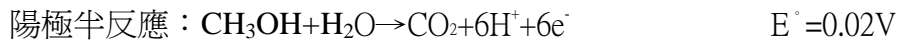
四 質子交換燃料電池(PEMFC)基本發電原理：

燃料電池主要由陰陽兩極半反應產生電能，陽極燃料甲醇氧化及陰極氧氣還原，而產生電流，過程如下：

(一) 燃料從儲存系統傳送到陽極觸媒反應中心。

- (二) 燃料吸附在觸媒表面。
- (三) 燃料進行電催化氧化過程，生成質子與電子(若以甲醇為燃料時，則同時生成一氧化碳中間產物，一氧化碳在觸媒表面與氧化劑反應生成二氧化碳(CO₂))。
- (四) 質子經由質子交換透膜傳送至陰極，電子再經由外電路傳送。
- (五) 質子、電子與氧分子再進行催化反應成水，完成產生電能程序。

以甲醇為燃料之電池將化學能轉換為電能的半反應如下：



甲醇燃料電池的優點：

- (一) 甲醇為低廉且化學穩定的液體
- (二) 方便攜帶
- (三) 燃料在觸媒作用下起電化反應，氧化成二氧化碳及產生水，是一種相當乾淨的能源

甲醇燃料電池的缺點：

- (一) 甲醇在陽極氧化所產生的中間產物一氧化碳會毒化電極，使觸媒逐漸喪失效果
- (二) 液體燃料甲醇容易滲透質子交換膜造成效能的下降。

五 熱重分析儀

熱重分析儀是藉由加熱奈米碳管與白金觸媒電極材料，使其中的碳管受熱分解，產生二氧化碳後散逸，最後剩下的就是吸附在碳管表面的白金觸媒，藉由測量所剩下的鉑金屬質量，再換算百分率，就可以得知鉑金屬吸附在奈米碳管上的情形。

六 恆電位分析儀

為了觀察所製備白金觸媒的活性，循環伏安法 (Cyclic Voltammetry, CV) 分析為一有效分析方法，主要用於定量分析：施加一線性循環的掃描電位，當施加電位到反應所需的電位時，觸媒會對反應產生氧化還原反應，並將反應電流產生，從低電位往高電位掃描，由於甲醇脫氫出來的電子，會產生一個氧化反應，反應時的中間產物二氧化碳或是一氧化碳，將在此位置產生一個氧化峰，當有氧化峰產生時，表示有發生反應。

陸、研究過程及方法：

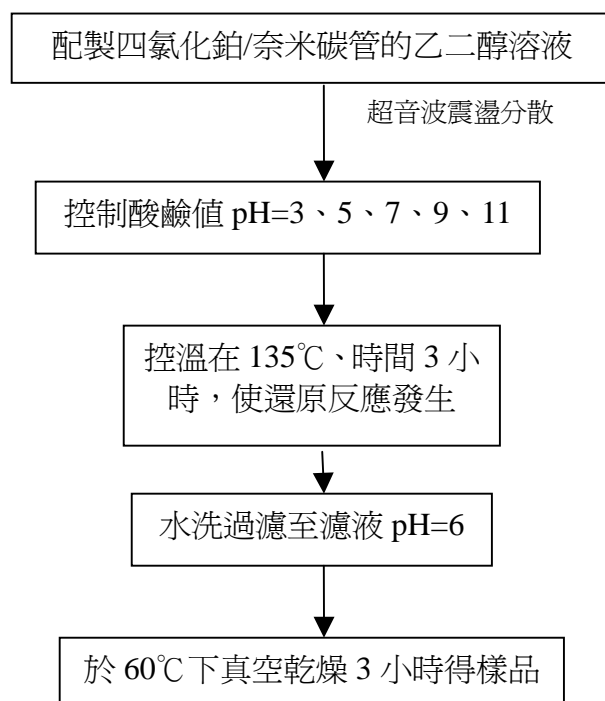
一 羧化改質奈米碳管

- (一) 以 100 毫升純硝酸溶液在密閉環境進行迴流，控制油浴溫度 160°C 於高溫沸騰狀態下。
- (二) 加入多層奈米碳管，迴流處理時間分別為 12 小時。
- (三) 以大量去離子水過濾水洗處理，直到濾液的 pH=6，並將多餘的硝酸液完全去除。
- (四) 進行真空乾燥三小時後得樣品。

二 製成電極材料－奈米白金觸媒的還原

- (一) 秤取羧化後的奈米碳管 50mg 溶於乙二醇溶劑 50ml 中。
- (二) 將步驟(一)的混合溶液放入超音波震盪儀，震盪 1.5 小時。
- (三) 秤取白金前驅化合物四氯化鉑 (PtCl_4) 30mg 溶於乙醇溶劑 1ml 中，並以加熱攪拌器攪拌。
- (四) 將步驟(三)的溶液緩緩逐滴加入步驟(二)的混合液中，將 pH 值控制在 3，再放入超音波震盪儀中，震盪 1.5 小時。
- (五) 將步驟(四)的溶液接上迴流裝置，並控制油浴溫度在 135°C ，進行三小時，使四氯化鉑還原成金屬鉑吸附在奈米碳管表面。(註：氮氣保護下操作此實驗，以避免有機副產物的生成。)
- (六) 抽氣過濾後，並以去離子水洗至濾液之 pH 值=6，除去多餘的乙二醇還原劑。
- (七) 過濾完畢之樣品置於真空烘箱，溫度設定 60°C ，並加熱 3 小時，除去多餘水分，製得一組電極材料。
- (八) 重複上述步驟(一)至(七)，但分別將 pH 值控制在 5、7、9、11，製成不同酸鹼值下另外的四組電極材料。

實驗流程圖如下



白金觸媒還原製備之流程圖

三 檢測儀器操作：

(一) 穿透式電子顯微鏡：

進行 TEM 分析前，先將樣品經超音波震盪分散在藥用酒精中，滴於表面鍍碳的銅網上，待銅網上溶劑乾燥即可進行 TEM 分析觀察。(銅網的作用為傳導電子，避免電子束打在樣品後持續累積電荷於樣品上)

(二) 熱重分析儀：

先將步驟二所做的五組電極材料放入熱重分析儀中，再將溫度調到 100°C 維持三十分鐘，以去除水氣，之後再慢慢加熱，直到螢幕上所顯示的圖形，大約都維持在同一水平面上為止。

(三) 恆電位分析儀：

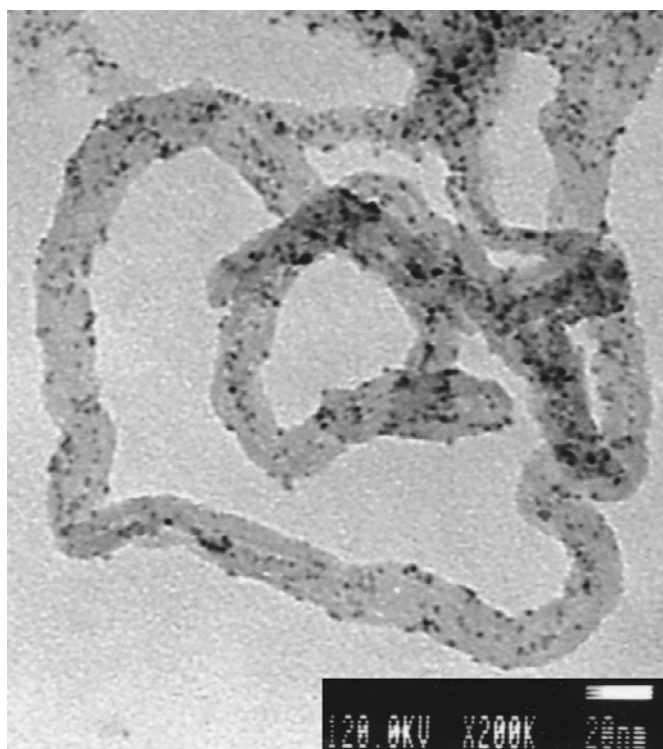
分別將所製成的五組電極材料，置於 1 M 的甲醇及 0.25 的硫酸溶液中，利用循環伏安法，以 20mV/s 的掃描速度掃描，掃描範圍為 0V~1.1V，直到所施加的循環電位結束後，再將所繪出的 CV 圖形進行分析。

(四) X 光繞射儀(XRD)：

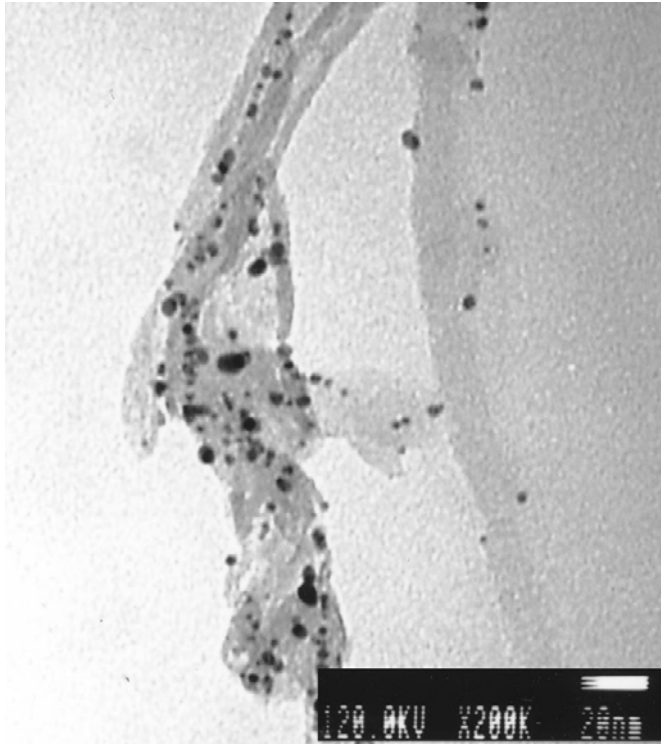
將五組電極材料放置在 X 光繞射儀，X 光繞射儀會提供 X 光射線，分析一較大區域，而獲得一整體的結果，再從 X 光繞射圖進行分析。

柒、研究結果：

一、顯微照片：

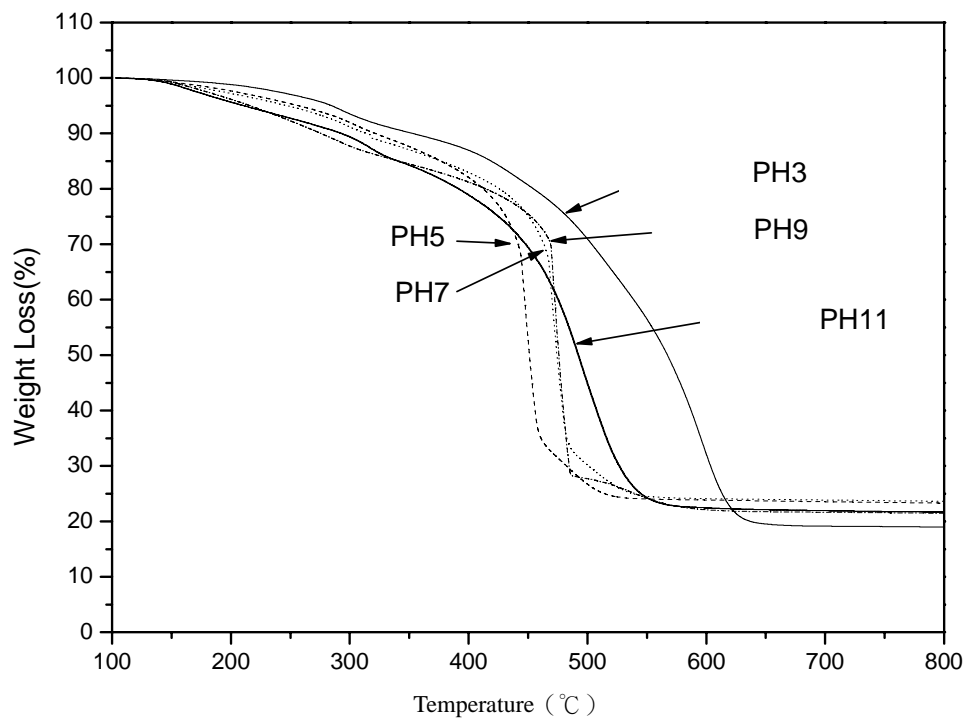


圖一：pH 值=3



圖二：pH 值=7

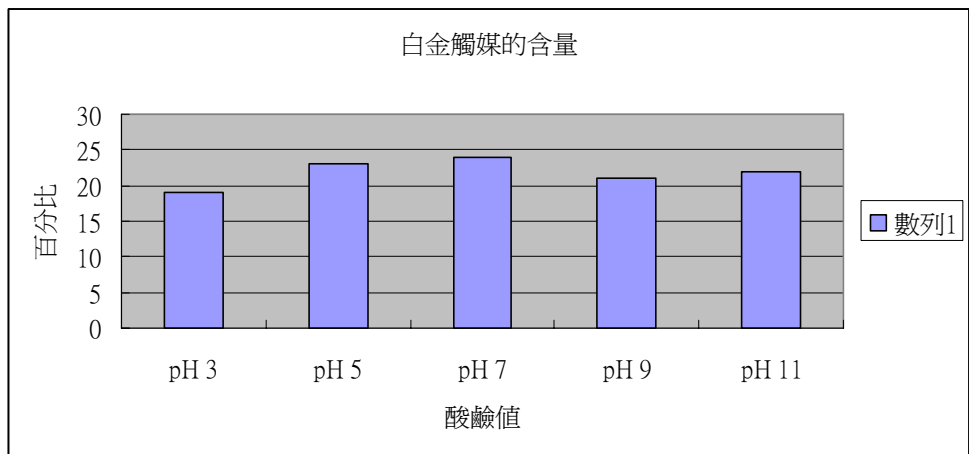
二、熱重分析儀 (TGA)：



圖三：電極材料中白金觸媒含量分析圖

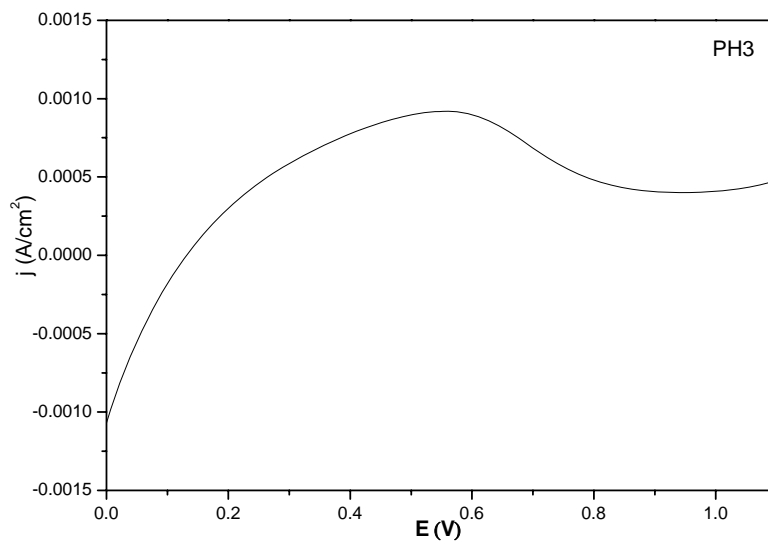
樣品	白金含量(%)
pH=3	19
pH=5	23
pH=7	24
pH=9	21
pH=11	22

表一：白金觸媒含量

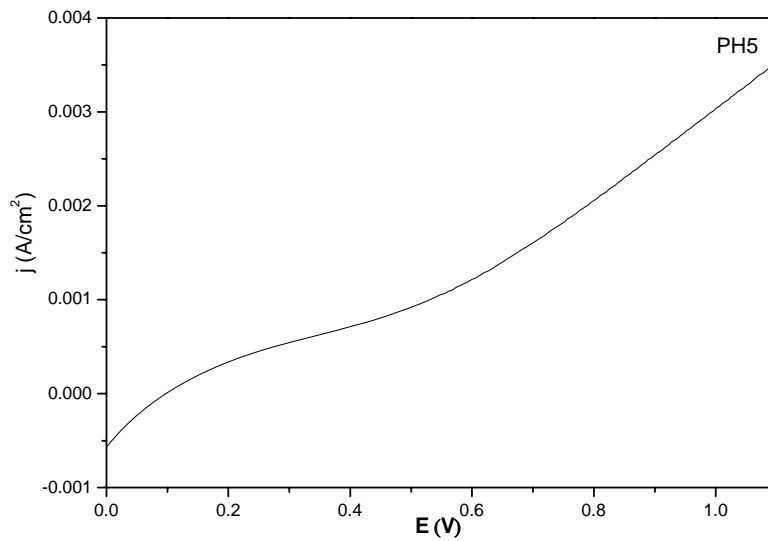


表二：白金觸媒含量比較表

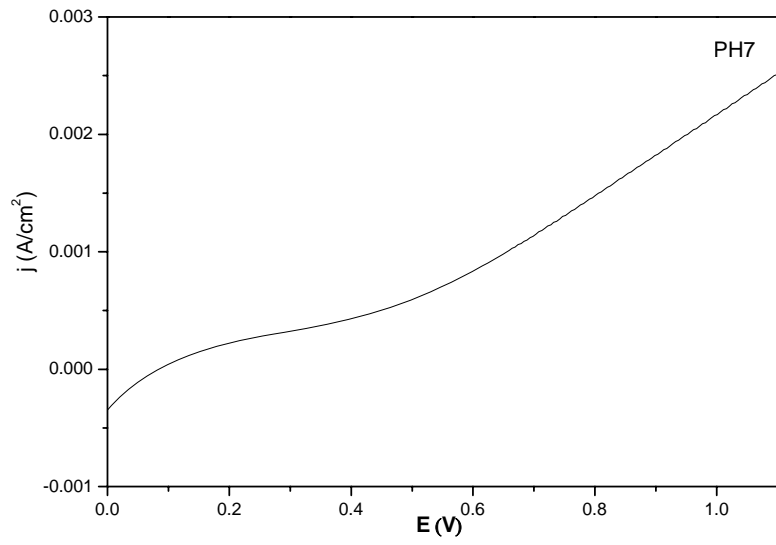
二、恆電位分析儀



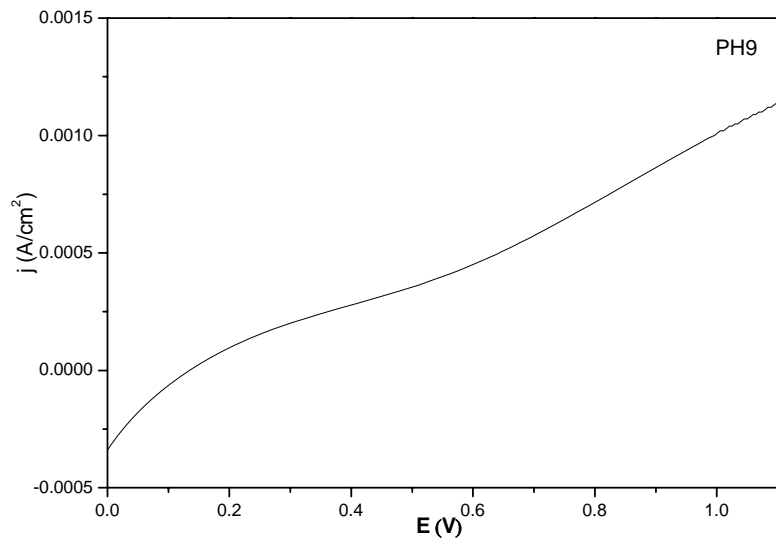
圖四：pH 值為 3 的 CV 圖形



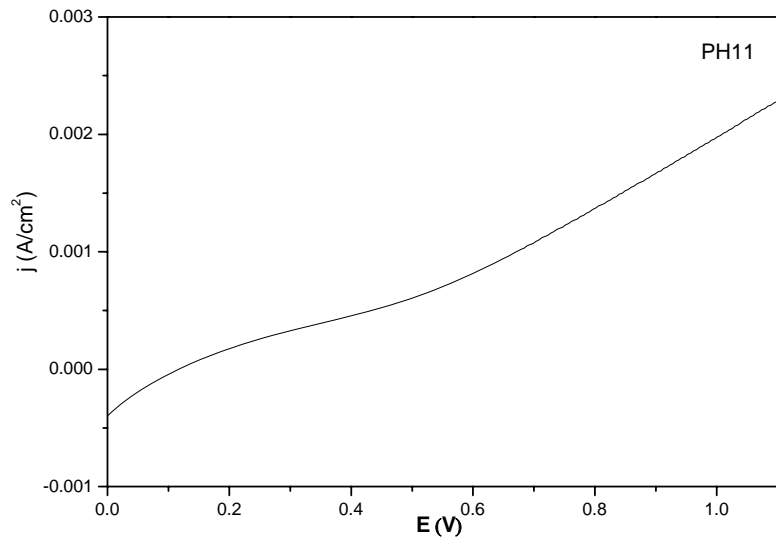
圖五：pH 值為 5 的 CV 圖形



圖六：pH 值為 7 的 CV 圖形

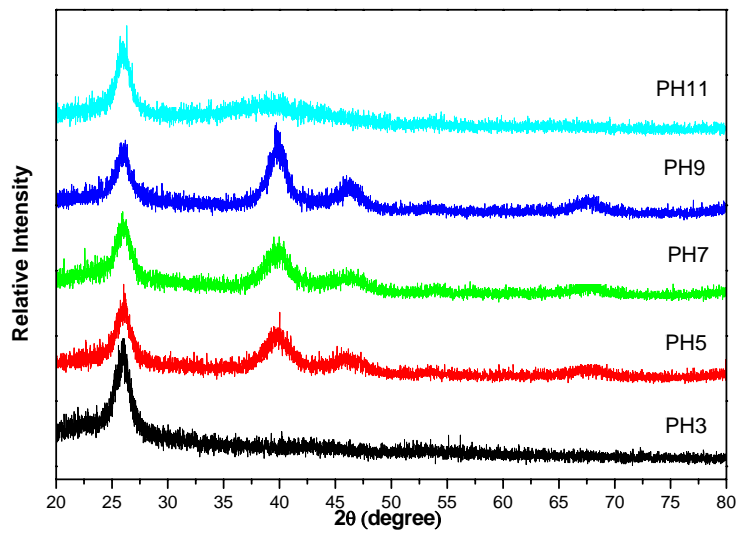


圖七：pH 值為 9 的 CV 圖形



圖八：pH 值為 11 的 CV 圖形

四、X 光繞射儀 (XRD)



圖九：五組電極材料的 XRD 測量結果

捌、討論：

一 酸鹼值對奈米白金觸媒粒徑大小之影響

本研究以四氯化鉑為白金觸媒的前驅物，在愈酸性環境下，白金愈容易還原出來，但根據反應的特性，若碳管表面已經有白金披覆，則後來還原的白金會以原本的白金觸媒顆粒為核成長。在酸性環境下，白金還原的速率較快，故同時有較多個點進行還原；但在鹼性環境下，還原速率較慢，故較少點進行還原，又四氯化鉑為定量，所以酸性條件下生成的白金觸媒大小比鹼性環境小，其分佈也較鹼性環境均勻，除了酸鹼值外，溫度亦會影響成核的數目及還原的速率，但不在本研究的研究範圍內。

二 還原環境酸鹼值對白金觸媒吸附情形之影響

本實驗在不同的酸鹼值下，進行白金觸媒的還原，由不同酸鹼值下並不會影響白金吸附的情形，上圖一是以熱重分析儀所分析五組樣品的結果，加熱在不同酸鹼值中所合成的電極材料，觀察圖一可發現，曲線最後都停在差不多的水平面，再加上表一，得知在各種不同的酸鹼值中，奈米碳管所吸附上的鉑金屬的量都差不多，大約 20% 左右。

三 恆電位分析圖

在圖四、圖五、圖六、圖七、圖八，是各電極材料在甲醇燃料、酸性環境中所測得的標準電位 CV 曲線圖，恆電位分析儀從低電位往高電位掃描，發現只有在圖四中，pH 值等於三時才有出現明顯的氧化峰，而在其他 pH 值時並沒有出現氧化峰的現象，所以在酸性的環境中所合成的白金觸媒，比其他較鹼性環境下所合成的觸媒反應較佳，所以較酸的環境下所還原出的白金觸媒具有較佳的催化活性。

四 選擇羧化奈米碳管的優點

一般的奈米碳管即具有高導電性、高比表面積的特性，但碳管和碳管之間會因為其表面的凡得瓦力作用，容易聚集纏繞成團聚狀，並且降低其分散性，不易進行反應。所以我們利用經由羧化後的奈米碳管，會使其表面結構較易產生氧化作用，經過羧化的碳管，因為其表面的完整結構被破壞，使碳管與碳管之間的引力減小，也增加了奈米碳管的分散性，較易進行實驗。

玖、結論：

- 一 在不同的酸鹼值下，以四氯化鉑為前驅物所做的實驗中，發現披覆在奈米碳管上的白金顆粒，在還原環境酸鹼值愈趨酸性時，所還原的白金顆粒粒徑愈小，分布的程度愈均勻。
- 二 在甲醇燃料電池中，扮演催化劑角色的鉑，在異相催化的條件下，接觸面積愈大則效能愈高。而電極材料上的白金顆粒愈小，分布的範圍愈大，有助於反應的催化。換句話說，即白金觸媒於酸性環境下還原時，其反應的活性愈高。

拾、參考資料：

- 一 劉康宇，白金觸媒/奈米碳管電極材料之製備與研究，國立中興大學材料工程所碩士論文，2006
- 二 鄭耀宗，燃料電池電動汽車，工業材料，193 期，2003/1，p77
- 三 黃朝榮 林修正，燃料電池的心臟-電極膜組，科學發展，367 期，2003/7，p26
- 四 陳陵援 林修正，燃料電池中的觸媒，科學發展，370 期，2003/10，p24

拾壹、附錄：



照片一：
溶在酒精中的四氯化鉑



照片二：
奈米碳管的乙二醇溶液



照片三：進行還原的四氯化鉑與奈米碳管



照片四：迴流裝置局部



照片五：迴流裝置局部

評語

本計畫以羧化的奈米碳管作為電極材料，用在燃料電池上。製作的羧化奈米碳管應進行光譜測定、電化學數據的測定，原理及數據說明都應加強，結論不夠確實。