

臺灣二〇〇八年國際科學展覽會

科 別：工程學

作 品 名 稱：評估不同有機酸用於燃料電池之可行性

得 獎 獎 項：第二名

加拿大正選代表：加拿大 2008 年科學展覽會

學校 / 作者：臺北市立麗山高級中學
臺北市立麗山高級中學

蕭凱中
謝佑生

作者簡介



我是蕭凱中，就讀於麗山高級中學，總是不侷限於學校課業的我參予了許多能充實自我的課外活動，其中在學校推廣下當然也少不了國際科展這種國際大賽，儘管過程中有成功有失敗，有時還得做到沒日沒夜，但在參與競賽期間的總總過程也讓我成長了不少，也希望好的過程還要能有好的成果。

我是謝佑生，目前就讀麗山高級中學二年級，很高興學校的專題課程給我做研究的這個機會，讓我有一次如此寶貴的經驗，雖然研究的其間經歷了許多困難，但只要看到我們的成果一點一滴慢慢累積起來，就感覺是值得的，希望以後有機會還可以參加類似的活動，也感謝這段期間給予我鼓勵的各位師長和朋友

摘要

本研究主要著重在以三極式電化學測試探討不同有機酸燃料甲酸、草酸、檸檬酸與不同觸媒 Pt/C、PtRu/C、PtPd/C 在陽極電極的氧化反應之研究。從 CV 圖可得知，分子量較低的甲酸有較低的氧化電位。以 CV 與 LSV 圖可知，以較高的氧化電流區分，是以 PtRu/C 為三種觸媒中最適合當陽極電極的；若以穩定度區分，則以 PtPd/C 為最佳。我們挑選 PtRu/C 此觸媒進行燃料電池放電性能測試，得到的電流不高，原因在於配置的甲酸溶液為 1M，甲酸在 PtRu/C 電極反應太快，質傳推動力不足，使得燃料供應不足，造成電位迅速下降。

Abstract

This main target of this study is using three-electrode cells to choose which Formic Acid, Oxalic Acid or Citric Acid and Pt/C, PtRu/C or PtPd/C are better for fuel cell. From CV test, Formic acid which structure is simple has the lowest oxidation potential. Combine CV with LSV, if we focus on current, PtRu/C is the best catalyst for fuel cell. But if we focus on Stability, PtPd/C has the best of them. We choose PtRu/C to do the cell performance test. The current density isn't enough high, this is because the concentration of formic acid is just 1M. Oxidation reaction of formic acid on PtRu/C is very fast. Mass transfer driving isn't enough for this high reaction rate, so the potential drop is very fast.

一、前言

(一)、研究動機

由於全球經濟快速的發展，對能源的需求亦逐漸提高，大量生產、消費的結果，也挑戰了大自然的自我復原能力，所造成的污染及資源消耗，甚至危害了人類的永續發展。能源危機和環境保護是現在全球共通的問題，開發高效能且低污染的新能源是當務之急，其中化學電池中的燃料電池所釋放的產物(CO_2 和 H_2O)對環境不會有太大影響又加上化學能可以直接轉換成電能，較無能量轉換過程中的損耗，所以能量轉換率極高，另外具有噪音低、污染低及用途廣等多項優點。由上述特性可知，燃料電池將成為新一代替代能源中，最具潛力的發電技術。

從文獻中發現直接甲醇燃料電池在操作過程中，甲醇從陽極滲透到陰極會造成整體燃料電池之開環電位下降，使得整體的效能不能預期，藉此希望尋找數種有機酸最為替代甲醇作為燃料的可行性探討。

(二)、研究目的

- 1、比較不同有機酸做為燃料電池之燃料的研究
- 2、不同觸媒對燃料電池效能之影響探討

二、研究方法或過程

(一)、實驗流程圖與原理

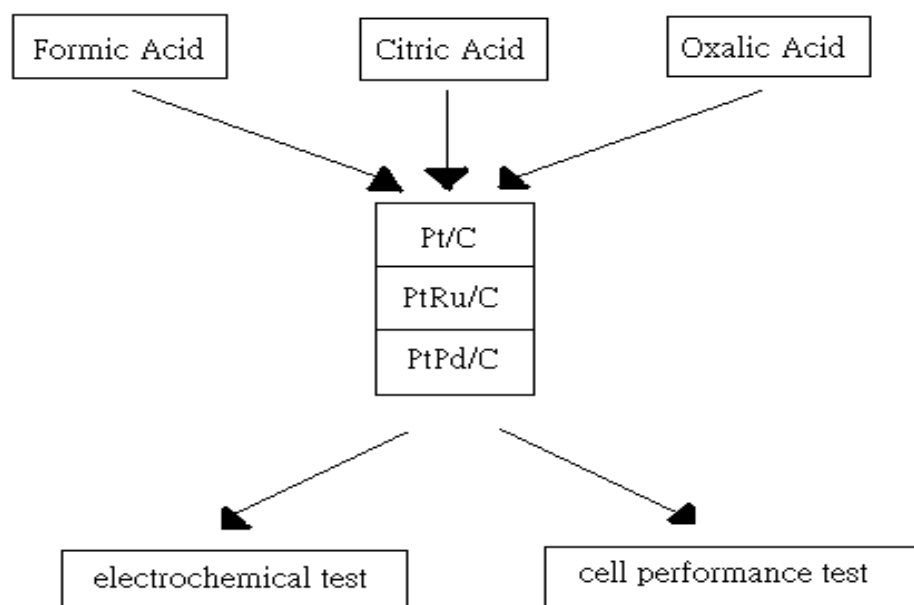


圖2.1 實驗流程圖

1. 電化學測試(Electrochemical Test)

A. 循環伏安法 (Cyclic Voltammetry, CV)

CV 儀是一個三極恆電位儀,在工作電極和參考電極之間控制電位,工作電極產生的電流經由輔助電極流入電流分析器

對於不同之分析物，其分子軌域與能階變化均不太相同。伏安法主要是藉由我們對分析物施加一電位後，觀察其電流之變化，再藉由電位與電流的關係圖，可以得到電化學相關的資訊。電流的產生，主要是由於電子轉移所造成的，因此對於不同的分析物而言，由於其分子軌域能階的不同，發生反應的電位也有所不同。而循環伏安法之原理，則是藉由工作電極提供一三角波形式的電位掃描，當電位掃描到

一特定的地方時，溶液中之分析物種便開始發生氧化或還原反應的現象。因而我們可藉由發生的電位來作為分析物的定性分析，以及電流的大小來作為分析物的定量分析。

B. 線性掃瞄(Linear sweep voltammetry, LSV)

施加一個極慢的掃瞄速度可得到一極化曲線，如圖2.2。接近平衡

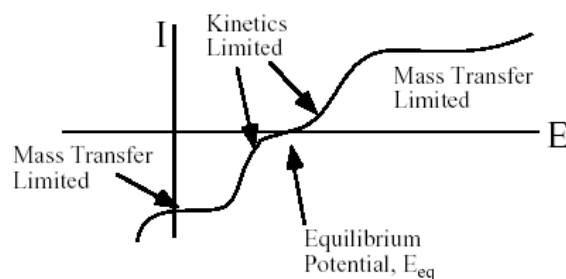


圖2.2 極化曲線之各反應示意圖

電位為動力控制(Kinetic limited)區，在此區域內包含了濃度極化及歐姆極化，由於此區電位極小，化學反應極慢，質量傳遞速度相對而言比較快，不會影響到電極動力，其質傳效率可忽略不計。歐姆極化為內電阻造成，包括導線電阻、工作電極與參考電極間的距離，此可由實驗上去控制，將其影響減到最低而盡量避免掉。而極化活化區屬於極片上本身的電化學活性，因此可利用極化曲線測量不同條件下電化學活性。

2. 燃料電池放電測試

極化曲線可分成三部分：(1)活性極化區(activation polarization region)，由於界面阻力(interface resistance)造成在低電流範圍的效率下

降；(2)歐姆極化區(ohmic polarization region)，為內部之歐姆阻力，而使效率隨著電流增加呈線性的下降；(3)濃度極化區(concentration polarization region)，高電流密度下之電極界面反應物的消耗所導致之電位下降，而造成效率的下降。

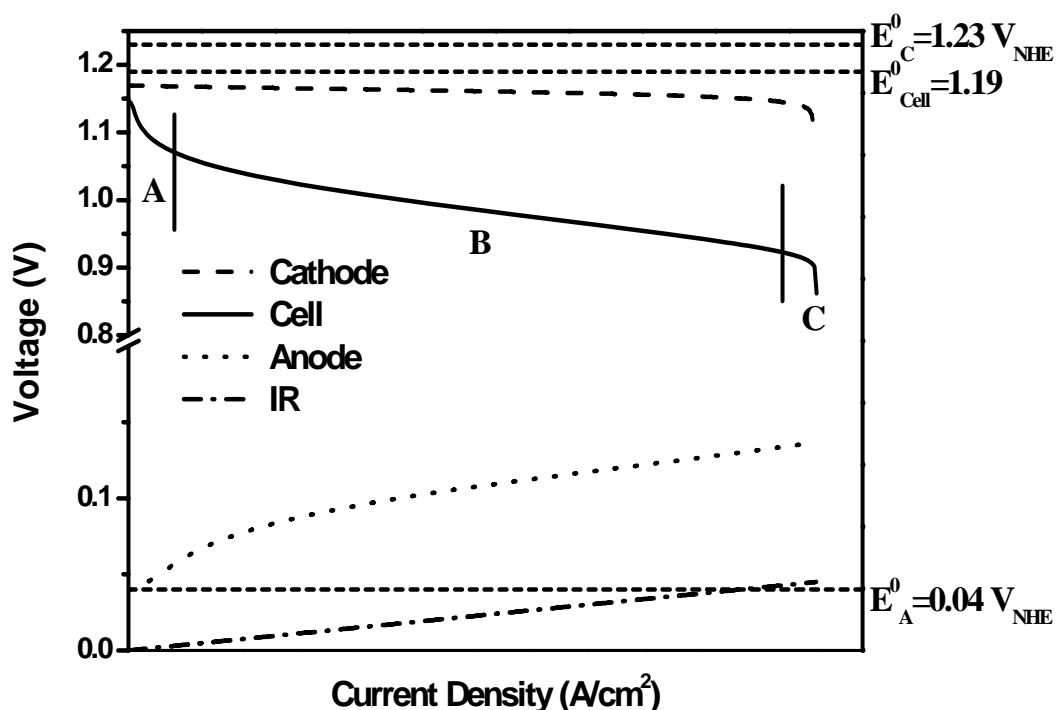


圖2.3 直接甲醇燃料電池之極化曲線

(二)、實驗方法

1. 實驗設備

器材部分：

1. 燃料電池單體
2. 燃料電池放電測試系統
3. 電化學測試系統
4. 烘箱
5. 熱壓機

6. 精密電子天平
7. 磁石攪拌器
8. 超音波震盪器
9. 去離子水機

耗材部份：

1. 甲酸
2. 檸檬酸
3. 草酸
4. 過氧化氫
5. 乙醇
6. 硫酸 (98%)
7. 三氧化二鋁
8. 高壓氮氣
9. 高壓氧氣
10. Pt/C (商業化觸媒)
11. PtRu/C (商業化觸媒)
12. PtPd/C (自製觸媒)
13. Nafion®半透膜(Nafion®117)
14. Nafion®溶液(5wt%)
15. 碳布
16. 二次去離子水

2. 電化學測試

A. 製備工作電極

a. 調製漿料

以固定 Pt (20%)含量分別稱取適當的觸媒 Pt/C、PtRu/C、PtPd/C，並混合 Nafion 溶液和乙醇。

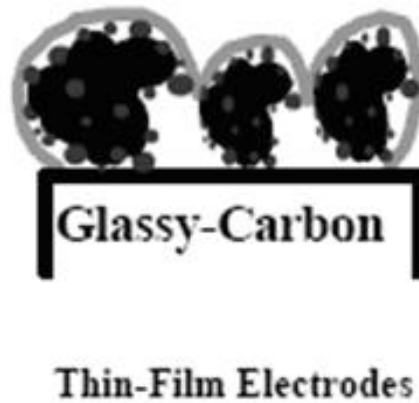


圖 2.4 觸媒漿料塗佈在 Glassy-Carbon 上

b. 清理工作電極

先用乙醇輕輕擦拭工作電極

→以少許的 DI 水和少量的三氧化二鋁在培養皿上順時鐘轉一分鐘

→在加點 DI 水和三氧化二鋁後逆時鐘轉一分鐘

→用 DI 水把表面三氧化二鋁清去

→工作電極和輔助電極放入超純水超音波震盪 5 分鐘

c. 滴 7 μ L 觸媒漿料於工作電極的反應區上再放置烘箱內 1 分鐘

B. 電化學測試裝置

a. 取 227.2727ml 之 0.5M 硫酸水溶液和 22.7272 之 1M 有機酸水溶液倒入 Cell 中

b. 裝上輔助電極 工作電極 參考電極 (輔助電極在溶液中需全部泡入，但盡量避免白金線侵入)

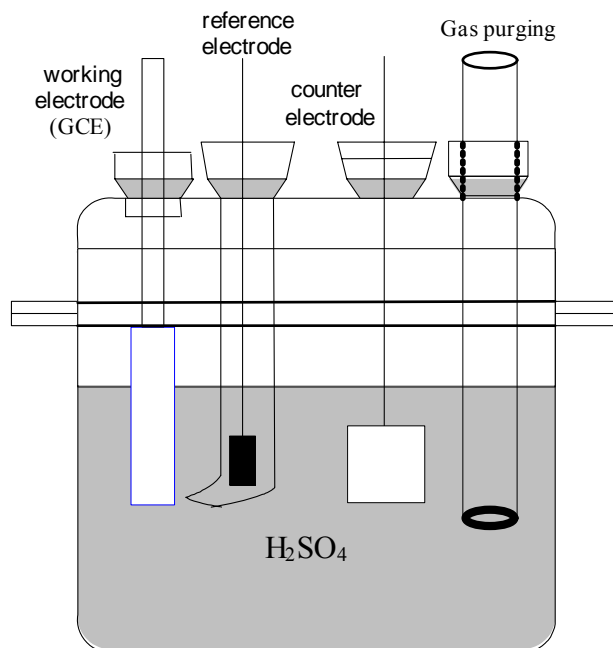


圖 2.5 電化學測試裝置圖

C. 測試方法

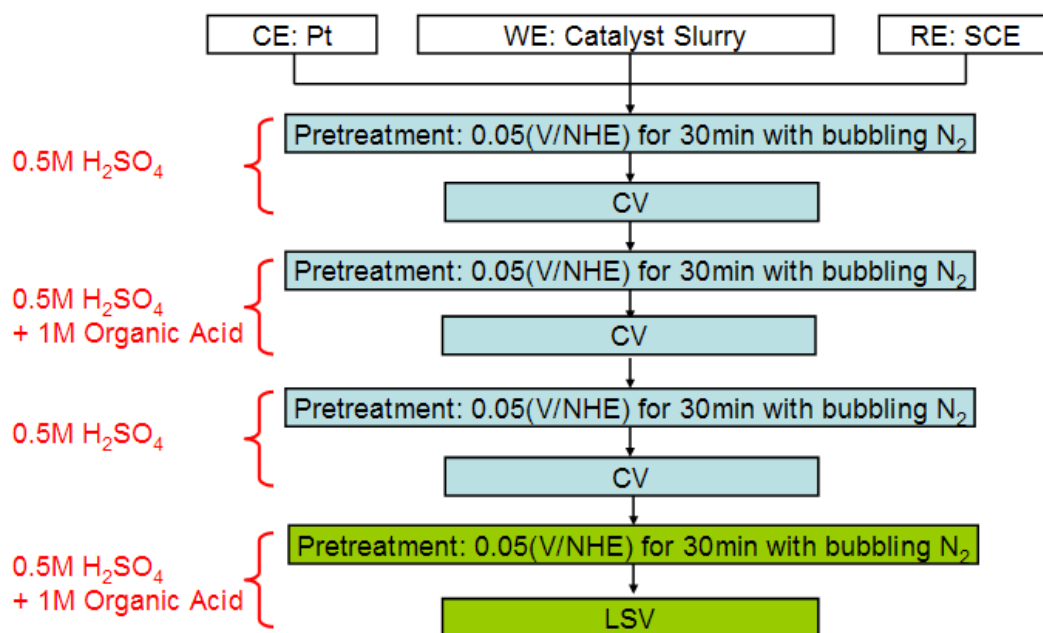


圖 2.6 電化學測試流程圖

a. CV

掃描範圍：0.05~1.1~0.05(V/NHE)

掃描速度：5mv/s 、 10mv/s 、 25mv/s 、 50mv/s

掃描圈數：10 圈

b. LSV

掃描範圍：0.0~1.2(V/NHE)

掃描速度：1mv/s

工作電極轉速：1600rpm

掃描圈數：1 圈

3. 燃料電池放電測試

A.Nafion®117 前處理

a.將 Nafion®117 泡入 5%雙氧水煮沸一小時待用

b.將 Nafion®117 泡入去離子水中並超音波震盪 10 分鐘

c.將 Nafion®117 泡入 1M 硫酸水溶液煮沸一小時待用

d.將 Nafion®117 泡入去離子水中並超音波震盪 10 分鐘

e.將 Nafion®117 泡入去離子水中保存直到製作 MEA 時

B. MEA 製作

a.擴散層：

將觸媒層固定於高分子電解質薄膜上，使其不會於反應進行中脫落；同時，可讓氣體擴散至觸媒層。

b.觸媒層：

為氧化還原反應發生處。其作用為降低反應起始需要的活化能，與加速反應速率。

c. 高分子電解質薄膜：

傳遞陽極反應產生的質子（Proton， H^+ ）至陰極，與透過外電路的電子結合，讓電池的全反應能持續進行。

其中觸媒層與高分子電解質薄膜通常會熱壓成一片，稱為 MEA(薄膜電極組)。

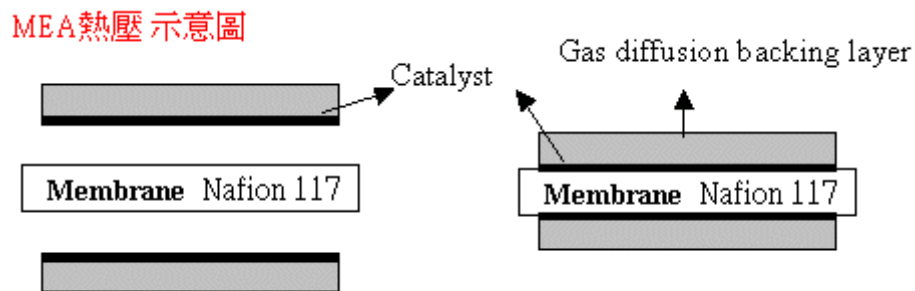


圖 2.7 MEA 熱壓示意圖

C. 組裝燃料電池

集電板（常用的材料為金屬與石墨兩種）將膜電極組夾住，並以固定扭力鎖緊，以導引反應產生的電流至外部線路或負載。

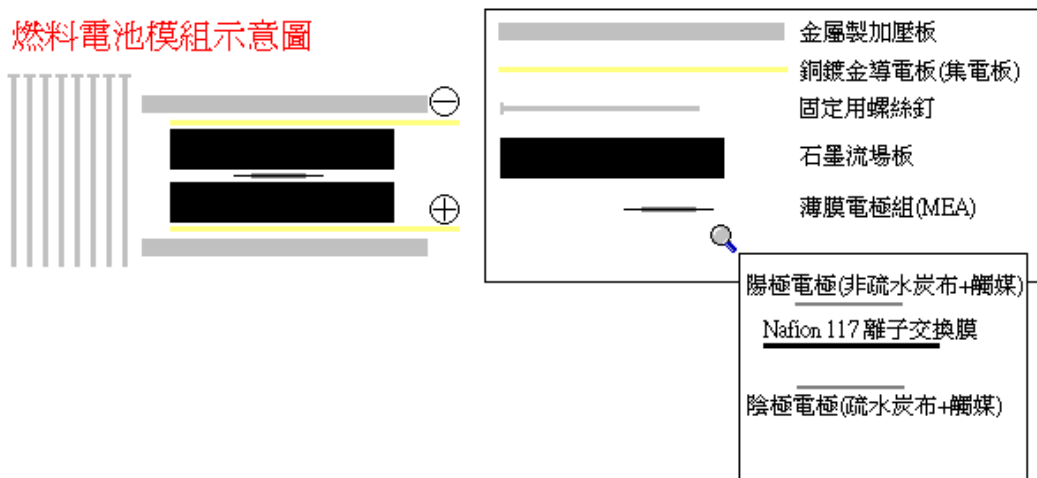


圖 2.8 燃料電池模組示意圖

D. 放電測試系統組裝

- a. 將單電池組裝入電池放電測試系統中。
- b. 對陰極管路通入氮氣進行系統測漏的工作，待確定管路已完全密封後通入氧氣；陽極通入有機酸溶液。
- c. 設定電池本體溫度、有機酸進料溫度及氧氣進料溫度，設定電池溫度 50°C ，有機酸溶液溫度 50°C ，氧氣溫度 25°C 。
- d. 以氧氣側為陰極，有機酸側為陽極，連接到電子負載機 (electronic load) 上。
- e. 以 0.3V 定電壓活化1小時。
- f. 待電池放電電流達穩定後，於開環電位(open circuit)下操作 30 分鐘，記錄其電位，接著由高電壓至低電壓進行測試，此時高電壓的設定不可高於開環電壓，低電壓都設定在 0.3V ，即獲得電池放電之極化曲線。

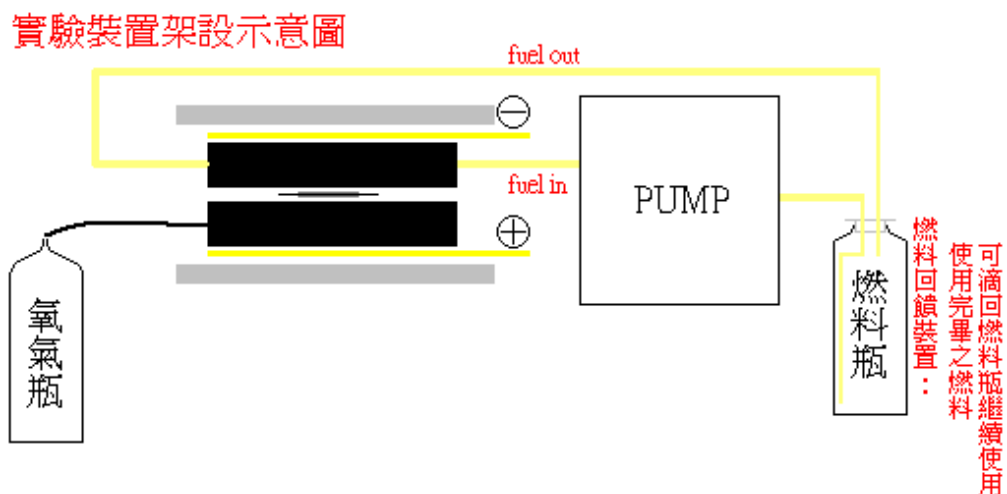


圖 2.9 放電測試系統組裝示意圖

三、研究結果與討論

(一)、不同有機酸在燃料電池之氧化反應比較

此次實驗我們選擇了甲酸、草酸、檸檬酸三種有機酸做為燃料，在分別使用 Pt/C 和 PtRu/C 兩種觸媒做 CV 測試後，發現用兩種不同的觸媒所作之 CV 測試數據顯示三種有機酸之間的效能趨勢大致相同(圖 4-1、圖 4-2)。檸檬酸在 Pt 與 PtRu 觸媒下的不同電位產生的氧化還原反應不明顯，推測是因為檸檬酸的結構過於龐大且複雜，因此不易在我們的系統中產生氧化還原反應。至於草酸在兩種觸媒中的氧化電位皆大於 0.8V，如應用於燃料電池上所得的電池電壓會相當小。而甲酸的氧化電位相對之下則比草酸低許多，且有較高之氧化電流之產生，故為此三種有機酸中較適合應用於燃料電池系統。

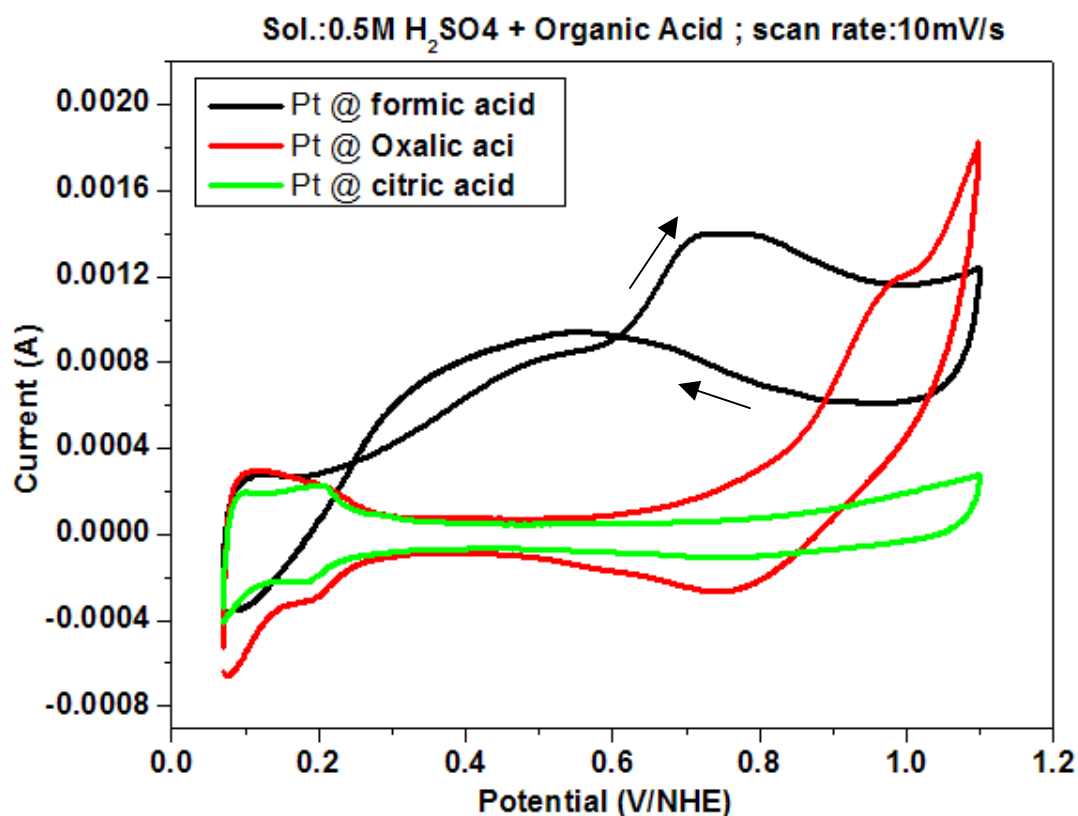


圖 3.1 不同有機酸在 Pt/C 下之 CV 圖

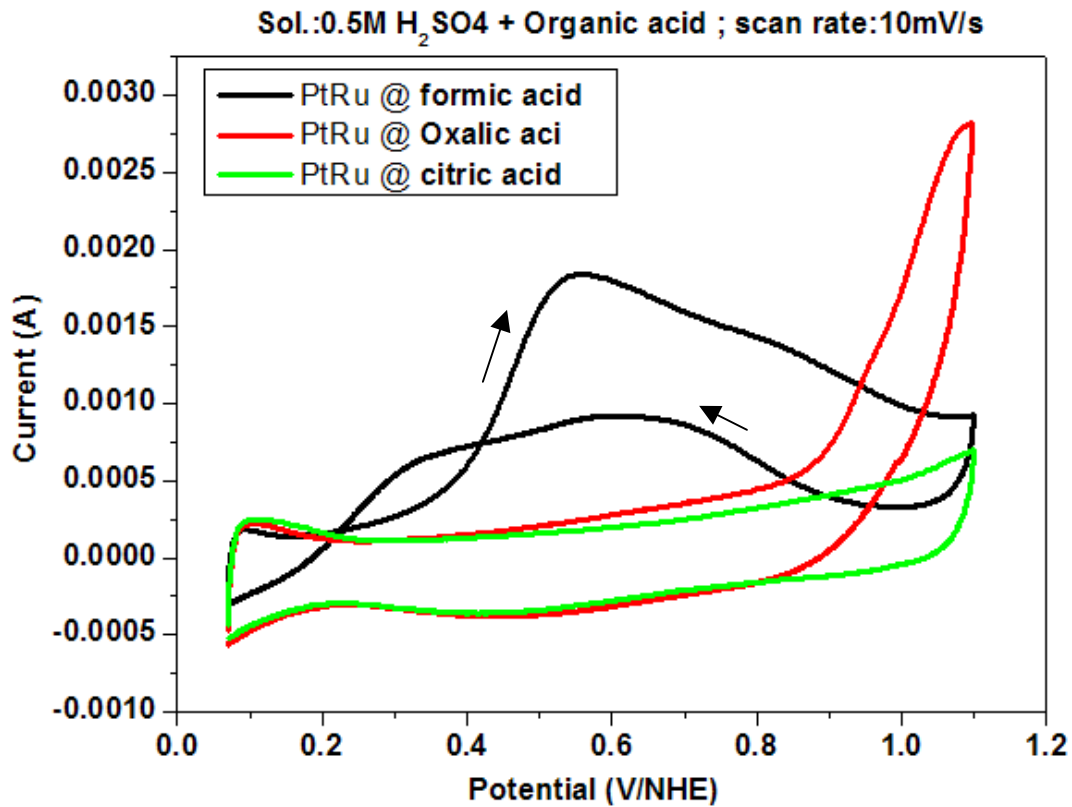


圖 3.2 不同有機酸在 PtRu/C 下之 CV 圖

(二)、不同觸媒在甲醇燃料電池之氧化反應比較

從不同有機酸比較的實驗結果中，挑選可被觸媒催化，且反應效能較佳的甲酸做為燃料，並測試 Pt/C、PtRu/C、PtPd/C 三種觸媒對其反應之影響後發現除了先前做過的 Pt/C、PtRu/C 以外，PtPd/C 也有催化甲酸的能力，如圖 3.3 所示。而催化效果以氧化峰來看的話，PtRu/C 在 0.53V 為最低，Pt/C 的氧化峰在 0.72V 次之，而 PtPd/C 最差為 0.82V，由圖 3.4 亦可之，PtRu/C 所產生的氧化電流最高，是個適合甲酸燃料電池之觸媒。

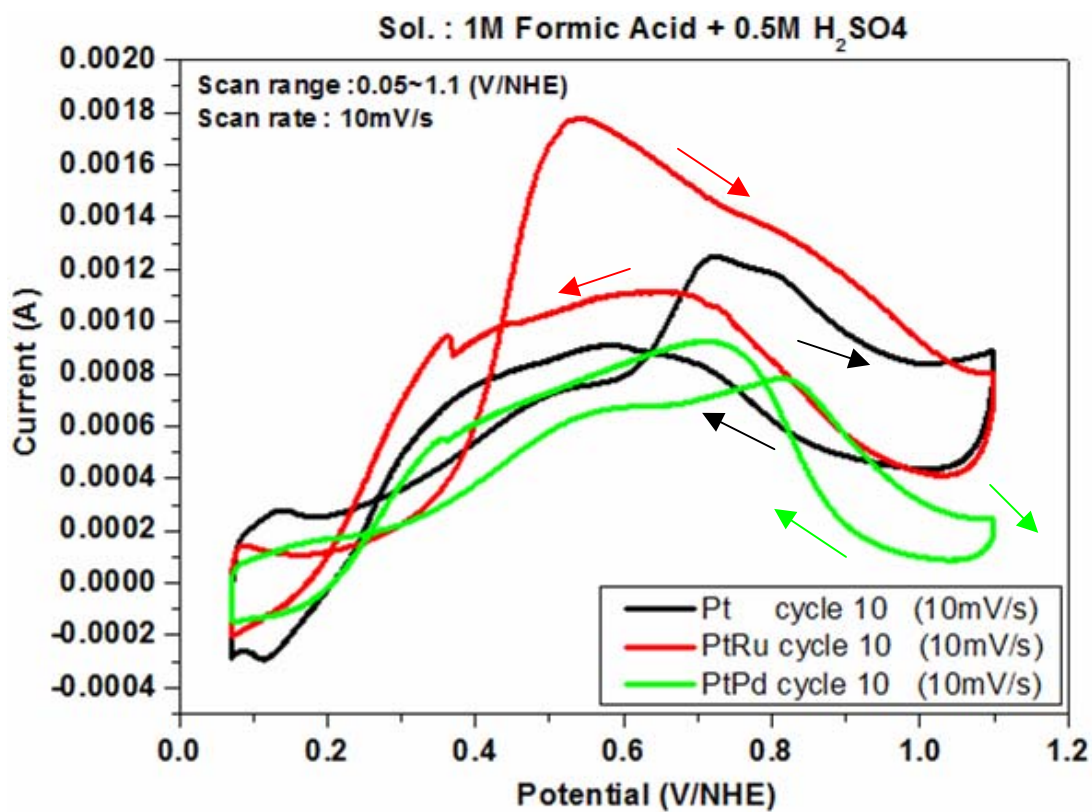


圖 3.3 不同觸媒下對甲酸氧化之 CV 圖

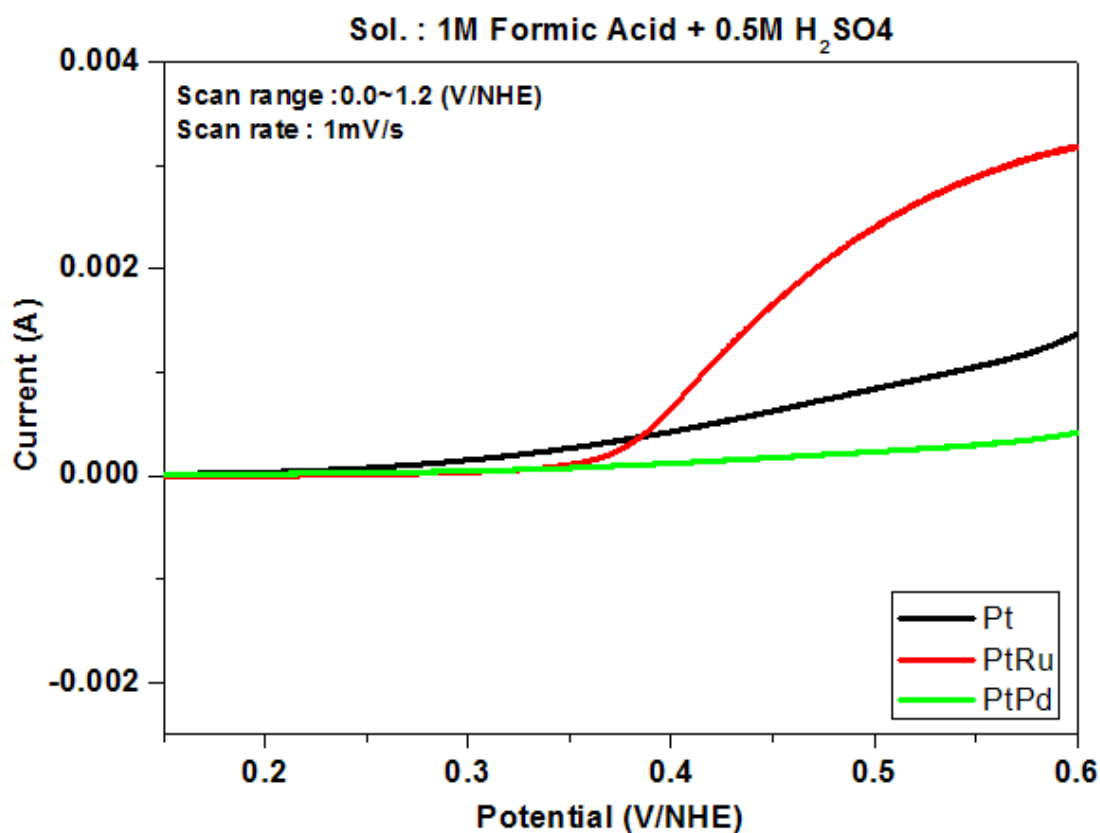


圖 3.4 不同觸媒下對甲酸氧化之 LSV 圖

藉由在測試前後以硫酸做背景實驗中發現，Pt/C 在甲酸反應過後與反應前比較，Pt 在 0.05~0.3V 氫之吸附脫附特徵峰與在 1.1V 處，Pt-OH 皆有電流下降的發生，是因為 Pt 氧化後有略為溶解於溶液中的現象，如圖 3.5 所示。PtRu 則更為嚴重，在做完甲酸催化後，氫氧化鈦(Ru-OH)的還原峰趨於平緩，顯示大量的 Ru 脫離觸媒本體，跑到溶液中變成離子態，且其 CV 也趨向於 Pt 之圖。反倒是 PtPd 相對於前兩者則較無變化，穩定性相當的高。

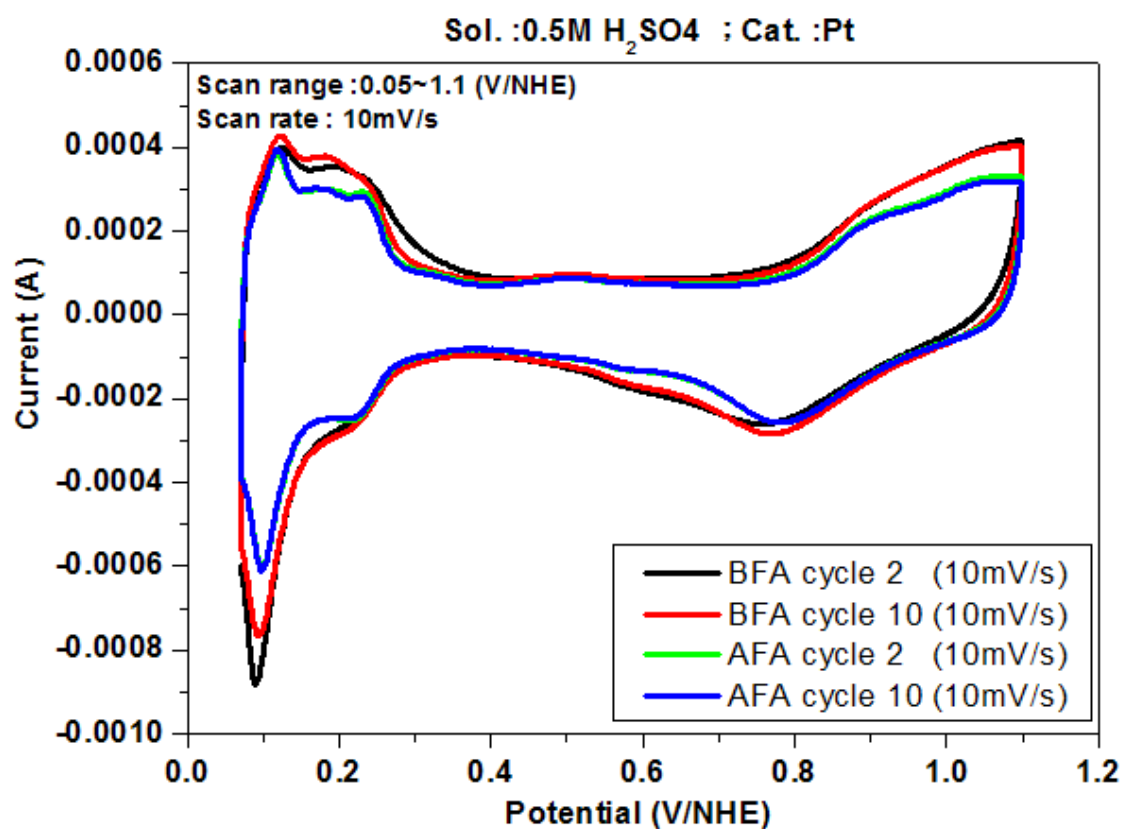


圖 3.5 Pt 穩定性 CV 圖

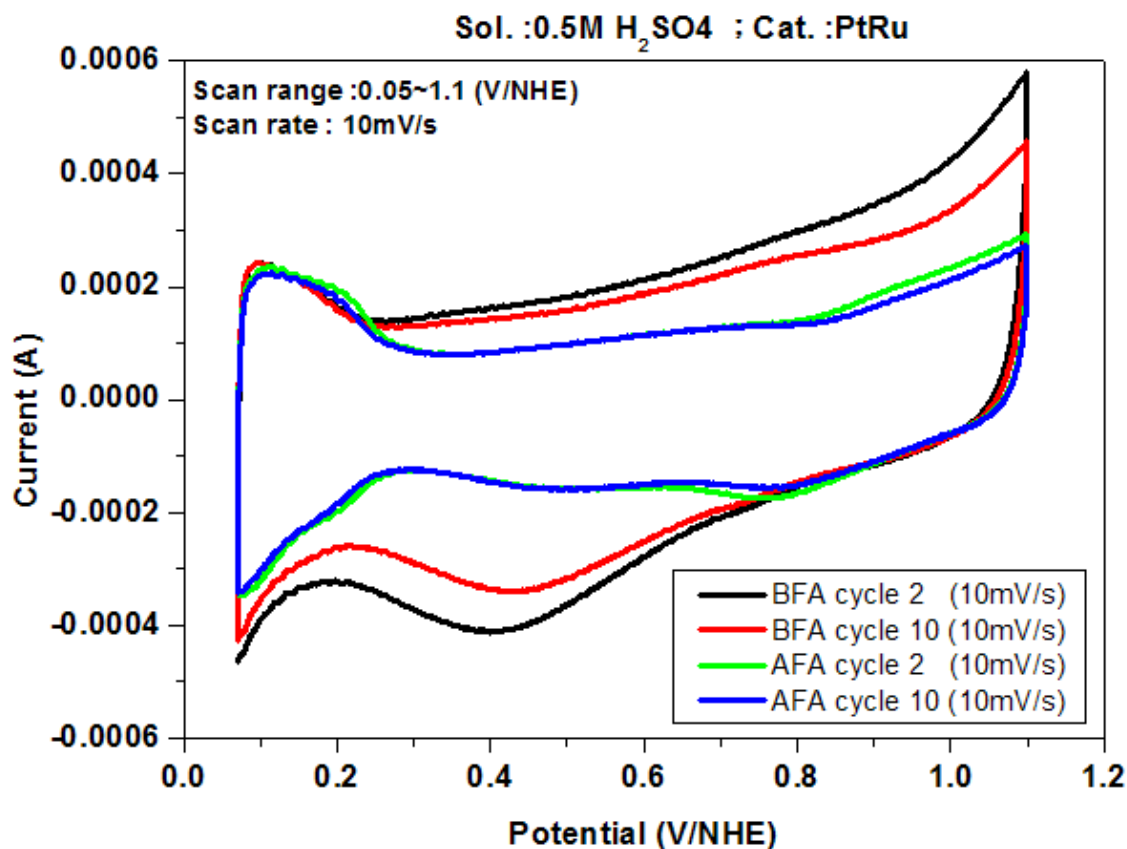


圖 3.5 PtRu 穩定性 CV 圖

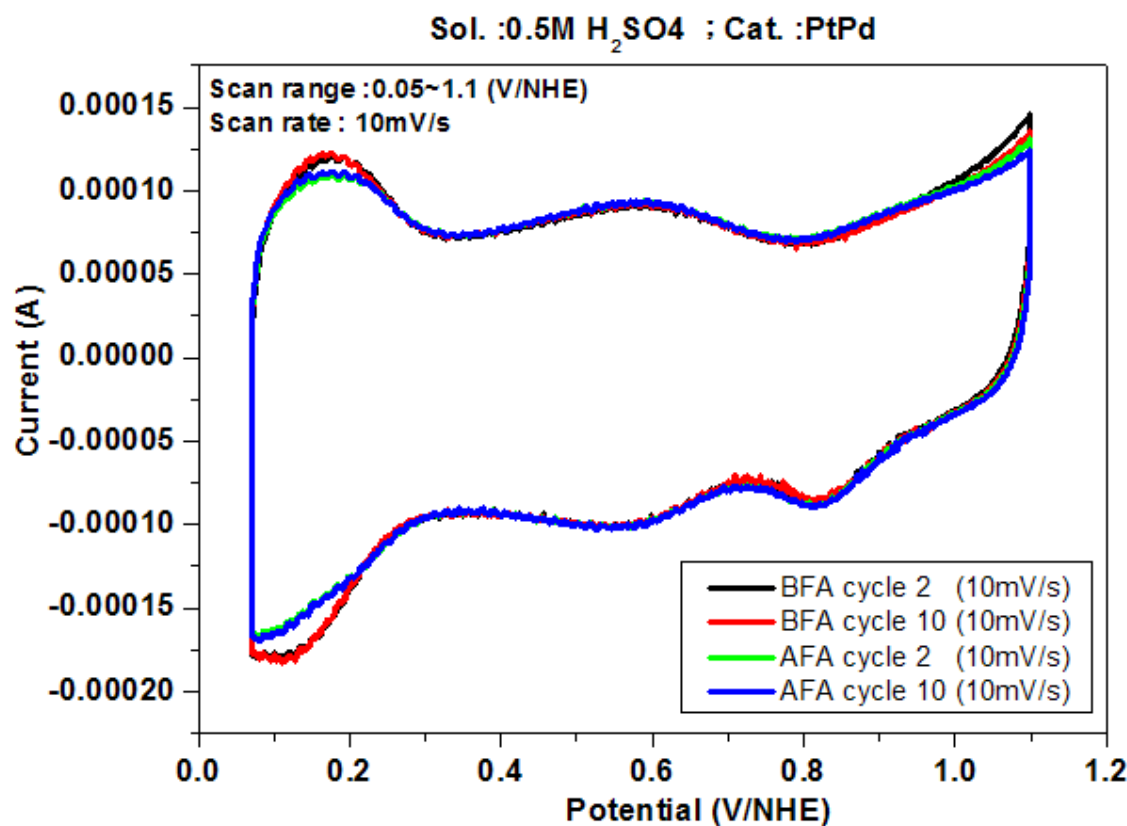


圖 3.5 PtPd 穩定性 CV 圖

(三)、甲酸燃料電池放電測試

有以上電化學測試的結果，我們選用 PtRu/C 作為燃料電池的陽極，通入的燃料為甲酸，陰極為氧氣，其得到之放電極化曲線，如圖 3.6 所示。OCP 為 0.6V，且在低電壓時，曲線亂跑，代表濃度極化區，電極表面反應物消耗快速，燃料不足造成此電位急速下降。

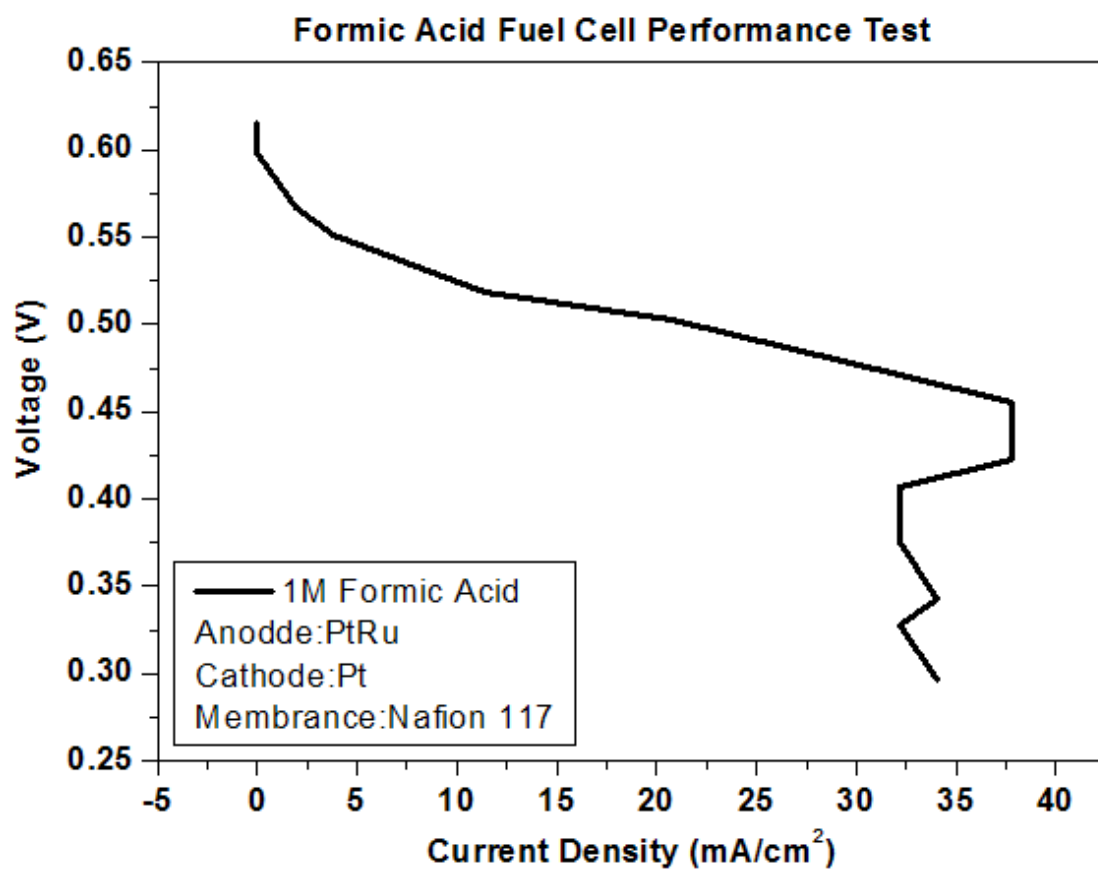


圖 3.6 甲酸燃料電池放電極化曲線

四、結論與應用

(一)、燃料電池陽極的氧化電位要越低越好，這樣所形成的電池電位，才能提高。而由 CV 圖我們可得知，燃料的種類受限於分子的結構與大小，分子量愈大的有機酸越難被催化，甚至完全沒有催化作用，如檸檬酸。而隨著機構的簡單化，所得到的氧化電位會隨之下降。

(二)、不同觸媒對於燃料之氧化機制是不會相同的，由 CV 低電位掃到高電位看來，Pt/C 與 PtPd/C 有較相似的趨勢，其氧化峰分成好幾階段，代表反應有可能伴隨著化學反應的發生，形成中間物，再進行氧化；而 PtRu/C 只有一個氧化峰，可能只有甲酸進行單純的電化學氧化還原反應。

(三)、以 LSV 圖來看，Pt/C 與 PtPd/C 雖有較低的起始氧化電位，但所產生的氧化電流過低；PtRu/C 的起始電位相對於其他觸媒高了點，但所產生之氧化電流卻相當可觀，以此觀點為 PtRu/C 較優於其他兩者。但是以穩定性觀點來看，PtRu/C 的穩定性最差，Ru 在高電壓操作，會有溶解的效應，且其溶解的速率相當快，使得觸媒的結構隨著時間趨向於單純只有 Pt 的結構，效率也跟著降低。

(四)、由文獻得知，甲酸在高濃度的情況下才會較高的電流密度 (Current Density)，而我們使用的為 1M 的甲酸溶液，由於燃料濃度的不足使得質傳推動力不足，所能產生的電流太小，無法顯現出其真正效率。

(五)、甲酸燃料電池擁有低滲透的優勢，能提高電池電位，相對使用的電流可以較甲醇燃料電池之濃度來得高，未來可以嘗試提高甲酸燃料的濃度進行電池放電測試，來判斷甲醇燃料電池的可行性。

五、參考文獻

1. 李軒誠，2001，質子交換膜燃料電池研究—MEA 的製程與應用
國立中山大學 機械工程研究所
2. 呂俊逸，2000，質子交換膜燃料電池研究—MEA 的製造和性能分析
國立中山大學 機械工程研究所
3. 陳文豪，2004，直接甲醇燃料電池陽極觸媒在不同製備條件的特性分析
國立清華大學 工程與系統科學系
4. 張宜翔，2004，直接甲醇燃料電池理論模式的建立和特性模擬研究
國立清華大學 工程與系統科學系
5. 張開泰，2003，質子交換膜燃料電池內溫度分佈對其性能影響之分析
國立交通大學 機械工程研究所
6. 陳慕辰，2004，直接甲醇燃料電池陰陽兩極之阻抗分析
國立成功大學 化學工程系研究所
7. 廖明祥，2002，質子交換膜燃料電池含溫濕度控制之參數最佳化分析與電池製作
國立中山大學 機械與機電工程研究所
8. 劉敦耀，2007，Electrochemical Measurement as Powerful Tools to Characterize Pt and PtRu-based Catalyst Precisely for DMFC Application
國立台灣科技大學 化學工程系

9. 顏世杰 , 2007 , 金屬氧化物添加劑對 PtRu 觸媒穩定性和甲醇
氧化活性影響 國立台灣科技大學 化學工程系
10. C. Ricea, S. Haa, R. I. Masela,* , P. Waszczukb, A.
Wieckowskib, Tom Barnard, 2002, “Direct formic acid fuel
cells” , Journal of Power Sources 111 (2002) 83 - 89

評語

- 1) 本作品主要著重在以三極式電化學測試，來探討不同有機酸燃料(甲酸，草酸，檸檬酸)與不同觸媒(Pt/C,PtRu/C,PtPd/C)在陽極電極的氧化反應之研究。實驗結果證實，以較高的氧化電流區分，PtRu/C 為三種觸媒中最適合當作陽極電極。
- 2) 本作品成功製作出 EGFET 之 DNA 感測器，且其靈敏度高達 $1\text{aM}(10^{-18}\text{M})$ ，較前人的研究成果(10^{-15}M)更提升了 3 個量級，是相當不錯的科展作品。
- 3) 本作品若能完成 prototype，則作品將更完美。

Feasibility evaluation on various organic acids applied in fuel cells

Abstract

The principle objective of this study is aimed at using a three-electrode cell to examine the suitability of various organic acids towards producing clean energy via electro-oxidation on a series of Pt-based catalysts, to replace methanol as a fuel. The results showed that a fuel cell using formic acid catalyzed with PtRuTi/C slurry would provide efficient operation.

Introduction

World-wide energy crisis and stringent environmental protection laws impulse the investigations on alternative energy technologies in place of the traditional fossil fuels. One of the possible solutions is the fuel cell. Fuel cells use methanol as a fuel which results in the formation of water and CO₂ only and thus they provide clean energy. Despite of significant improvements in fuel cell technology, problems such as inflammability, poisoning and methanol crossover in the use of methanol based fuel cells are yet to be solved. In this study, some organic acids are chosen to evaluate the feasibility of using them as potential fuels in fuel cells.

Purposes

The electro-oxidation of various organic acids on anode catalysts of the fuel cell is the main focus of this study. We tested the electro-oxidation of three organic acids with different catalysts to understand how both fuels as well as catalysts could affect the overall efficiency of fuel cells. We hope the suitability of common organic acids as substitutes for methanol and helpful to solve inflammability and methanol crossover problems.

Experimental

A. Structure of fuel cell module

1. Metal press plate: Anchor structure of fuel cell [Fig.1].
2. Current collector plate: Output current to the external circuit
3. Graphite flow field plate: Allows fuel to flow through fluid path in fuel cell.
4. Diffusion layer: Fixes catalyst layer onto Nafion and helps gas to diffuse into the catalyst layer.
5. Catalyst layer: Oxidation/ reduction processes occur in this layer. Catalysts reduce the activation energy requirement of the process and accelerate its speed.
6. Nafion: Delivers protons produced by the anode to the cathode and incorporates electronics from external circuit to maintain fuel cell reaction

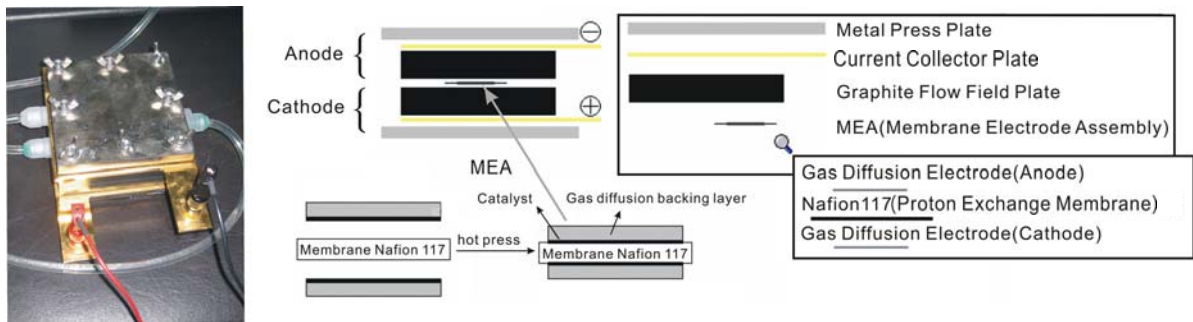


Fig.1 Structure of fuel cell module

B. Experimental plan

The experiment follows the schematic of experimental plan [Fig.2]. Test the catalyst and organic acids efficiency with cyclic voltammetry device, next observe the variability of the background- 0.5M sulfuric acid before and after reaction to figure the stable of catalyst. Choose the better one to record the polarization curve at last.

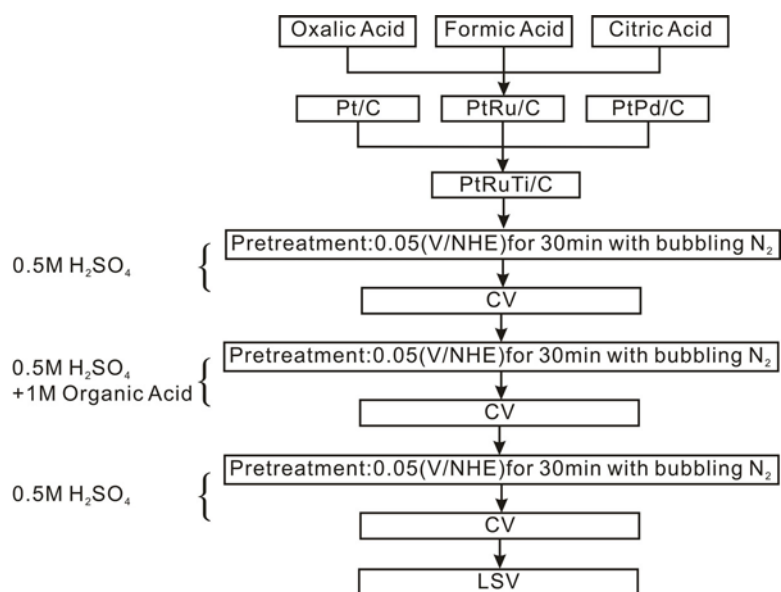


Fig.2 Schematic of Experimental plan

C. Experimental principle

1. Cyclic Voltammetry (CV)

Cyclic Voltammetry device is consisted of three electrodes, working, reference and counter electrode. Through controlling the potential difference between working and reference electrode, the current resulted from the oxidation/reduction characteristics of the analytic matters could be measured by counter electrode. The electrochemical property of analytic matter is depended on the molecular orbital and energy level. When applied potential between working and reference electrode is large enough to cause electron to transient to exciting stage, oxidation of the analytic matter occurs. By analyzing current- potential graph, the electrochemical information of analytic matters is acquired.

2. Linear Sweep Voltammetry (LSV)

Linear Sweep Voltammetry device provide a potential sweep of 1mv/s to observe the reaction activity in special place.

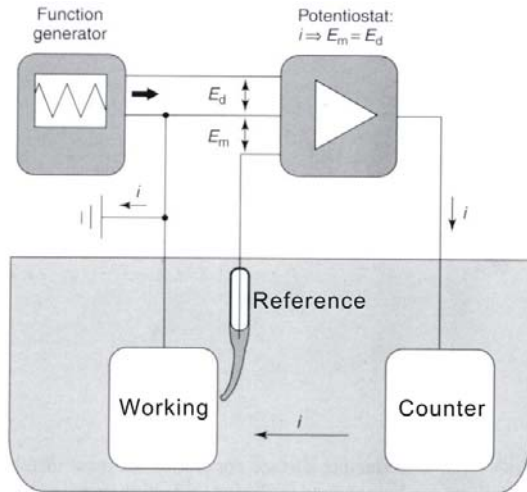


Fig.3 Electrochemical setup

Results and Discussion

A. Catalytic oxidation various organic acids

Three kinds of organic acids, oxalic acid, formic acid and citric acid, were chosen to be fuels in this experiment. According to the result of cyclic voltammetry with the Pt/C catalyst [Fig. 4, Fig.5]. The oxidation/reduction response of citric acid with different catalyst was not significant due to the structure of citric acid is complicated and large. On the other hand, oxidation potential of oxalic acid was over 0.8 volt. If we adopted oxalic acid on the fuel cell, it might produce lower output voltage, and the efficiency was not enough. The oxidation potential of formic acid was lower than that of oxalic acid, so the efficiency of formic acid is better. Therefore, formic acid was chosen to be the optimal fuel among these three organic acids.

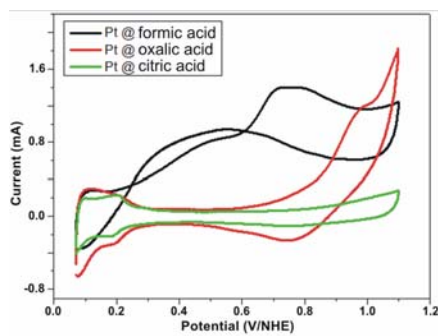


Fig.4 CV curve of different acids
(Sol: 0.5M H₂SO₄+1M organic acid; Cat: Pt/C)

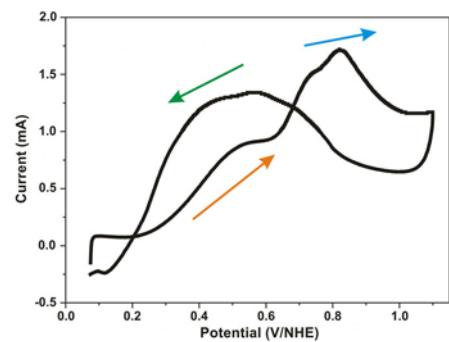


Fig.5 CV curve of formic acid
(Sol: 0.5M H₂SO₄+1M formic acid; Cat: Pt/C)

B. Catalytic mechanism

Formic acid oxidation displays a dual pathway [Fig.8]. When formic acid is absorbed on Pt, it will both eject two protons and take on electrons to become CO₂, or eject a H₂O to become intermediate CO which is then oxidized into CO₂. The second pathway is more common, but the Pt-CO bonding is very strong and prone to Pt poisoning, so we must use Pt-OH to dissolve. [Fig.9]

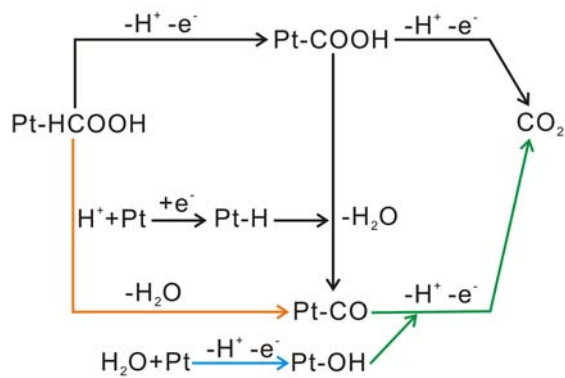


Fig.6 Dual pathway of formic acid oxidation

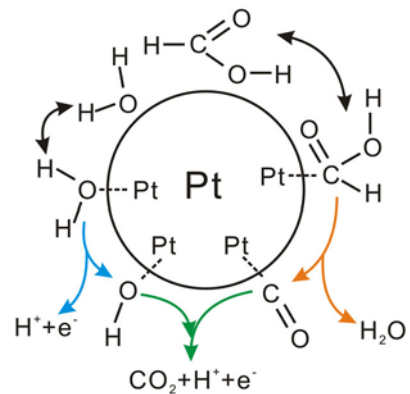


Fig.7 Catalytic mechanism of oxidation of formic acid

C. Effect of different catalysts

The dual catalyst is used to detoxify the Pt in methanol fuel cells. Therefore, we tested formic acid with three kinds of catalysts, Pt/C, PtRu/C, and PtPd/C, commonly used in methanol fuel cells for efficacy [Fig.6,7]. We concluded the oxidation potential of Ru-OH is lower than Pt-OH. In order to get the electrochemical information accurately, we did LSV test. The result of that show the catalytic activity of PtRu/C catalyst is highest in fuel cells.

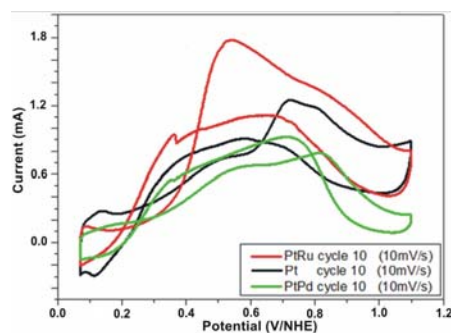


Fig.8 CV curve of different catalysts
(Sol: 0.5M H₂SO₄+1M formic acid)

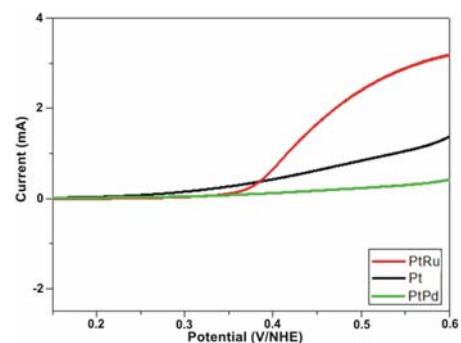


Fig.9 LSV curve of different catalysts
(Sol: 0.5M H₂SO₄+1M formic acid)

D. Stability of catalysts

We established that Pt/C and PtPd/C efficiency doesn't significantly decline by observing blank experiments with sulfuric acid before and after

oxidation with formic acid [Fig.10,11]. The results show that the Pt/C and PtPd/C catalysts are stable with little dissolving, but the efficiency of PtRu/C is strongly affected and is similar to that of the Pt/C [Fig.12], as a significant portion of the Ru catalyst has been dissolved.

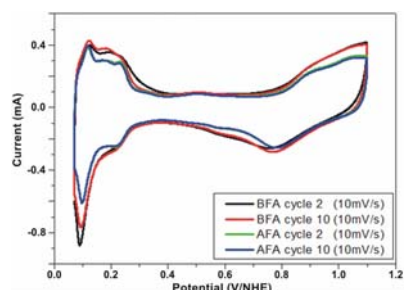


Fig.10 CV curve of Pt/C stability (Sol: 0.5M H₂SO₄; Cat: Pt/C)

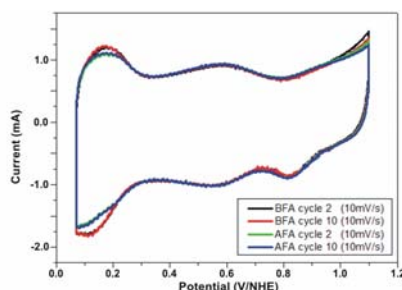


Fig.11 CV curve of PtPd/C stability (Sol: 0.5M H₂SO₄; Cat: PtPd/C)

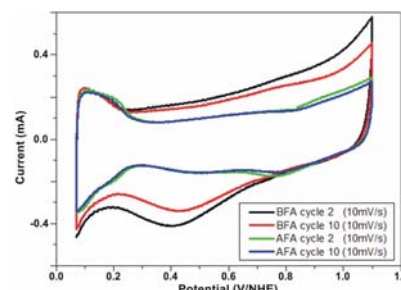


Fig.12 CV curve of PtRu/C stability (Sol: 0.5M H₂SO₄; Cat: PtRu/C)

E. Mechanism of Ru catalyst dissolution

When we applied a cyclic potential sweep on electrode, the trivalent Ru can be oxidized to tetravalent Ru and further to hexavalent Ru at higher potential. The hexavalent Ru can be reduced to tetravalent Ru and further to trivalent Ru or to zero-valent Ru at negative potential sweep. As the tetravalent Ru is more prone to dissolution, then Ru catalyst be dissolved into the solution and become useless [Fig.13].

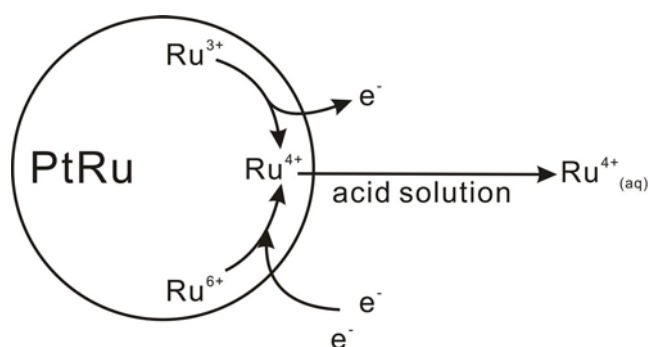


Fig.13 Diagram of Ru catalyst dissolution

F. PtRuTi/C ternary catalyst

In methanol fuel cell applications, TiO₂ has been added as a ternary catalyst during the synthetic production of PtRu/C. TiO₂ can prevent Ru dissolution and reduce catalyst particle size. Ru dissolved seriously, however, when it is used with formic acid oxidation [Fig.14]. The reason of that may be that the acidic environment of formic acid furthers the dissolution of Ru. On the

other hand, smaller catalyst particles also means better catalyzing properties [Fig.15,16]. The maximum current happens at 0.7 volt from the LSV. The efficiency of the PtRuTi catalyst is 2.5 times better than that of the PtRu catalyst at this potential.

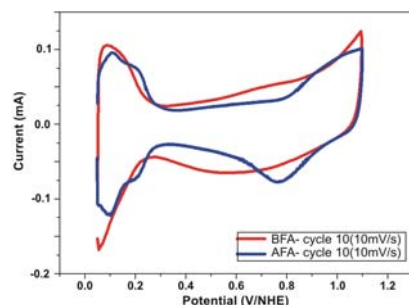


Fig.14 CV curve of PtRuTi/C stability (Sol: 0.5M H₂SO₄; Cat: PtRuTi/C)

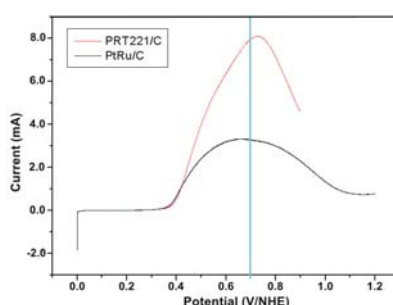


Fig.15 LSV curve of different catalysts (Sol: 0.5M H₂SO₄+1M formic acid)

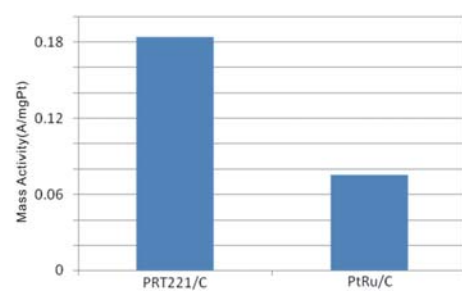


Fig.16 Mass Activity of formic acid oxidation

Conclusions

Organic acids with simple molecular structures have lower oxidation potential and more suitable for fuel cells. The present results show that formic acid is a good choice to replace methanol. It has higher efficiency when used with a PtRuTi/C catalyst. However, the catalyst will be dissolved easily in the acidic environment. If we can overcome the catalyst dissolution problem, formic acid has potential as a good alternative fuel in the future.

References

1. C. Rice, S. Ha, R. I. Masel, A. Wieckowski (2003). Catalysts for Direct Formic Acid Fuel Cells. *Journal of Power Sources* 115, 229-235.
2. J. M. Anglada, M. Torrent-Sucarrat (2004). The Gas-Phase Hydrogen Bond Complexes between Formic Acid with Hydroxyl Radical: A Theoretical Study. *CHEMPHYSCHEM* 5,183-191.
3. P. Waszczuk, T. M. Barnard, C. Rice, R. I. Masel, A. Wieckowski (2002). A Nanoparticle Catalyst with Superior Activity for Electro-oxidation of Formic Acid. *Electrochemistry Communications* 4, 599-603.
4. Cun Cun Ai Andra (2007). Electrochemical Measurement as Powerful Tools to Characterize Pt and PtRu-based Catalyst Precisely for DMFC Applications (Department of Chemical Engineering, National Taiwan University of Science and Technology).