

2011 年臺灣國際科學展覽會

優勝作品專輯

編號：030001

作品名稱

燃料電池用之磺酸化 SEBS-奈米粒子複合膜製備與性質研究

得獎獎項

二等獎

新加坡正選代表:2011 年新加坡科技展覽會

作者姓名：呂家揚

就讀學校：臺北市立麗山高級中學

指導教師：藍偉瑩、張堯卿

關鍵字：質子交換膜、SSEBS、磷酸鋅

作者簡介



我是呂家揚，就讀麗山高中二年級，從來沒想過自己會踏上研究領域的這條路，直到進入這個以科學為重的學校，才有了改變。學校專題研究課程，給了我一個機會讓我對科學有了更深一層的認識，在這個研究過程中，我學到了很多。雖然十分辛苦但是收穫良多，我曾本來一上台就不會說話的人，經過老師的訓練轉變成能應答的人。做科展固然很辛苦，但是能從這件事終獲得許多能帶走的技能，我覺得我很幸運能有機會可以進入這個旅程。

摘要

聚 苯 乙 烯 (S)- 聚 乙 烯 (E)- 丁 二 烯 -1(B)- 聚 苯 乙 烯 (S) (polystyrene-block-poly(ethylene-ran-butylene)-block-polystyrene, 簡稱SEBS)是目前直接甲醇燃料電池的質子交換膜研究中常用於與Nafion比較的膜材。Nafion的價格昂貴，且其高甲醇滲透率將造成電極毒化，故本研究探討不同製程與添加不同奈米粒子所製作之質子交換膜特性，以有效降低甲醇滲透。結果發現，添加之ZrP為層狀結構，增加甲醇通過親水區域端的難度，能有效阻擋甲醇滲透。且藉由磺酸根官能基團，以及本身帶有質子傳導性質，所以與Nafion的PTC數據差距不大，因此C/P值較Nafion高。未來可改變不同磺酸化程度，並在SSEBS內添加不同奈米粒子，並對於質子交換膜的持久性及實際應用之探討。

Abstract

For direct methanol fuel cells (DMFC), Nafion is the mostly used proton exchange membrane (PEM) to conduct proton from cathode to anode. However, its high cost, environmental malignity and high methanol permeability causing the loss of cell voltage severely limit successful commercialization of DMFC. In this study, we try to prepare composite PEMs based on sulfonated poly (styrene-block- (ethylene-ran-butylene)-block-styrene) (SSEBS), a cheap and environmental friendly polymer, possessing highly suppressed methanol permeability and enhanced selectivity via the incorporation of inorganic nanoparticles in the proton conduction channels of the SSEBS membrane. The research found the layered structure of ZrP can block methanol crossover the most effectively. The addition of ZrP via ion-exchange method also enhanced the PTC in comparison with the pristine SSEBS, leading to much improved C/P. ZrPSSEBS not only improve PTC but also block the methanol permeability. We can prepare the membrane ourselves for the practical utilities, and analyze the performance of the membrane. Furthermore, by changing the sulfonic degree of the SSEBS to observe the membrane properties. The related research can be applied in the DMFC and the desalination of the sea water.

壹、前言

一、研究動機

近年來，石化能源的有限性一直被人們重複提起，加上環保意識抬頭，讓許多國家決定開發新的替代能源。燃料電池因其室溫操作、原料儲存運送方便、無需充電等優勢，藉由化學能轉換為電能，而達到低汙染，為近年可攜式能源研究上的熱門話題。

聚苯乙烯(S)-聚乙烯(E)-丁二烯-1(B)-聚苯乙烯(S) (polystyrene-block-poly(ethylene-ran-butylene)-block-polystyrene，簡稱SEBS)是目前直接甲醇燃料電池(direct methanol fuel cell, DMFC)的質子交換膜研究中常用於Nafion比較的膜材。Nafion的價格昂貴，且其高甲醇滲透率將造成電極毒化，故本研究試圖以SEBS膜材改善高甲醇滲透率的問題，並添加無機奈米粒子來提高質子交換膜的性質。

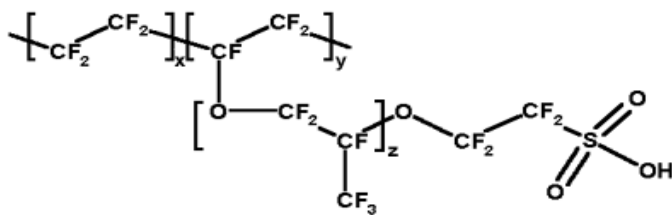


圖 1-1
Nafion之化學結構圖

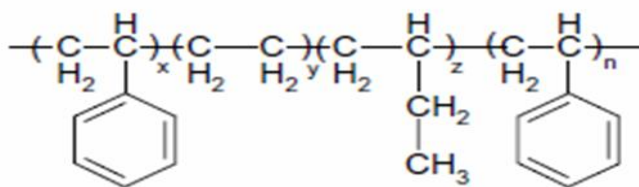


圖 1-2
SEBS之化學結構圖

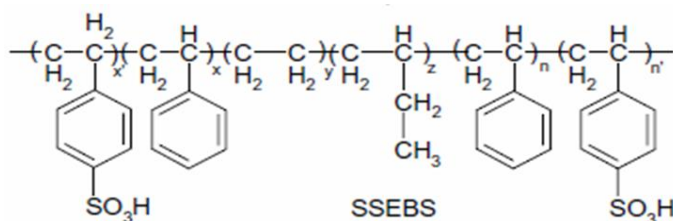


圖 1-3
磺酸化SEBS化學結構圖

二、研究目的

由上述討論中，本研究目的如下：

1. 比較不同奈米粒子所製作出的質子交換膜之性質。
2. 比較不同製程所製作出的質子交換膜之性質。

貳、研究過程與方法

一、藥品與儀器

質子交換膜的性質	
吸水率(WU)	藉此了解膜的尺寸穩定度和質子傳導特性。
電導度(PTC)	藉此了解質子在SSEBS的親水區域端內是否有受阻礙。
離子交換(IEC)	藉此得知SSEBS內有多少磺酸根上的H ⁺ 被置換，並和PTC相互對應。
甲醇滲透率(MeOH)	觀測甲醇滲透的速率。
C/P值	判斷膜性質的程度，比較膜的優劣。
檢定方式	
XRD	鑑定複合膜內無機物結構
IR	官能基團吸收峰。
TEM	觀察膜內部的奈米粒子分布情形，藉由此圖解釋數據。
主要藥品	
SSEBS	磺酸根的解離常數高，且SEBS機械性質高。
ZrP	本身帶有質子傳導能力。具有層狀結構，較能抵擋甲醇滲透。
TiO ₂	具有球狀結構。



圖 2-1 X-Ray



圖 2-2 傅立葉轉換紅外線分析儀

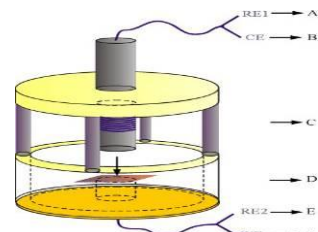


圖 2-3 交流阻抗分析儀



圖 2-4 甲醇滲透率測裝置



圖 2-5 SEM



圖 2-6 TEM

二、前製實驗：製作磺酸化SEBS

1. 實驗設計

利用(R. A. Weiss, Ashish Sent, C. L. Willis and L. A. Pottick, 1991)找到的方法，即是將 SEBS 置入於酸劑中均勻攪拌，進行反應，最後再加入有機溶劑溶解。

2. 實驗步驟

- (1).先取藥品 SEBS 10 公克和二氯乙烷 130 毫升置於三頸瓶中攪拌，並升溫至 50°C(為了溶解 SEBS)。
- (2).取 5.7 毫升硫酸進行攪拌、無水醋酸 22.5 毫升和二氯乙烷 50 毫升置於雙頸瓶中攪拌，並控制溫度於 4°C 以下，反應 1 小時。
- (3).1 小時後，將②杯溶液置於①杯溶液中攪拌，並升溫至 50°C，反應 5 小時。
- (4).5小時後，加入異丙醇終止反應，以沸水清洗2小時並乾燥溶劑，取得磺酸化SEBS。

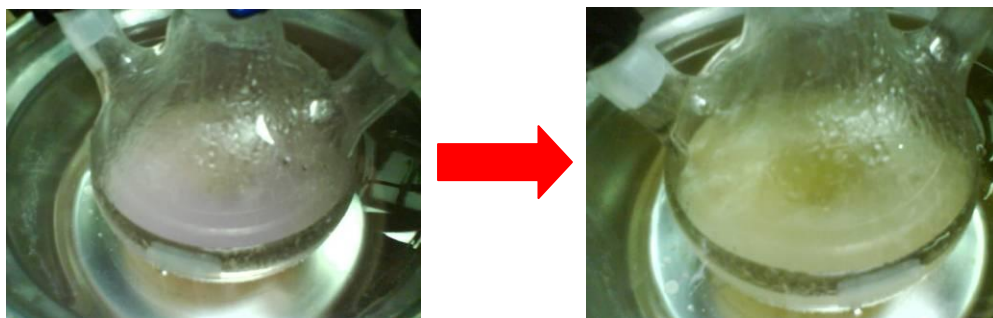


圖 2-7 步驟(3)的顏色變化

三、製備複合膜

1. 實驗設計

利用不同方法將奈米粒子與質子交換膜進行合成，使得奈米粒子能夠進入質子交換膜內的親水通道中。

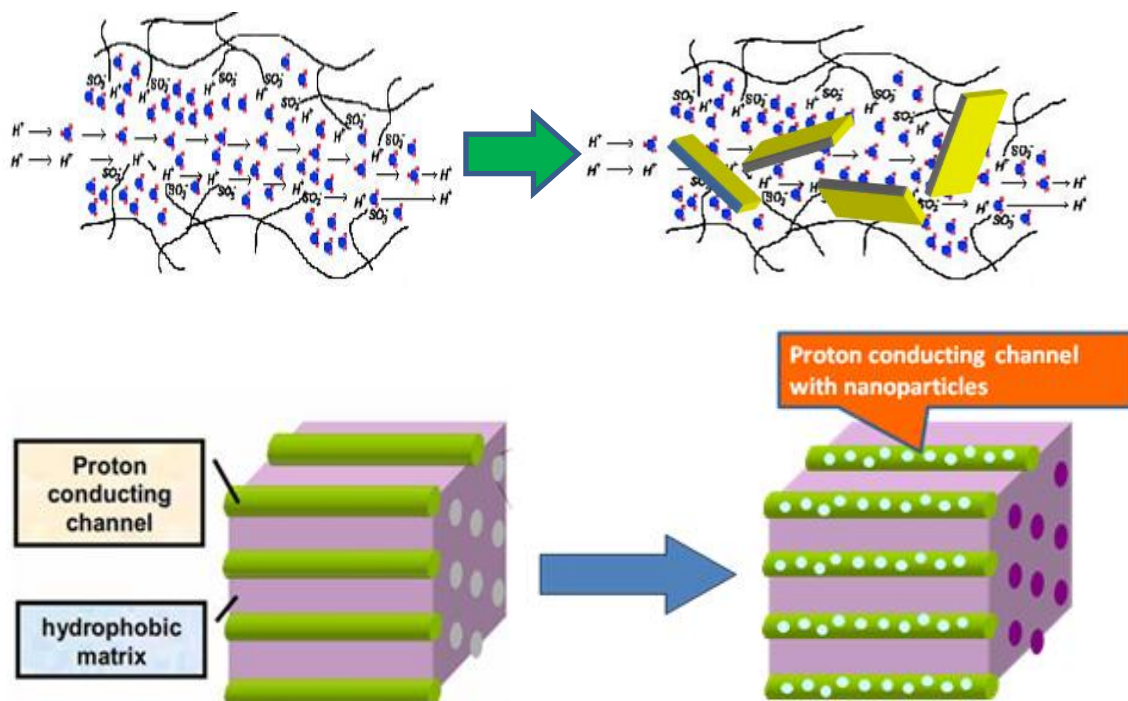


圖 2-8 實驗設計示意圖

2.實驗流程

(1).方法一-前驅物法

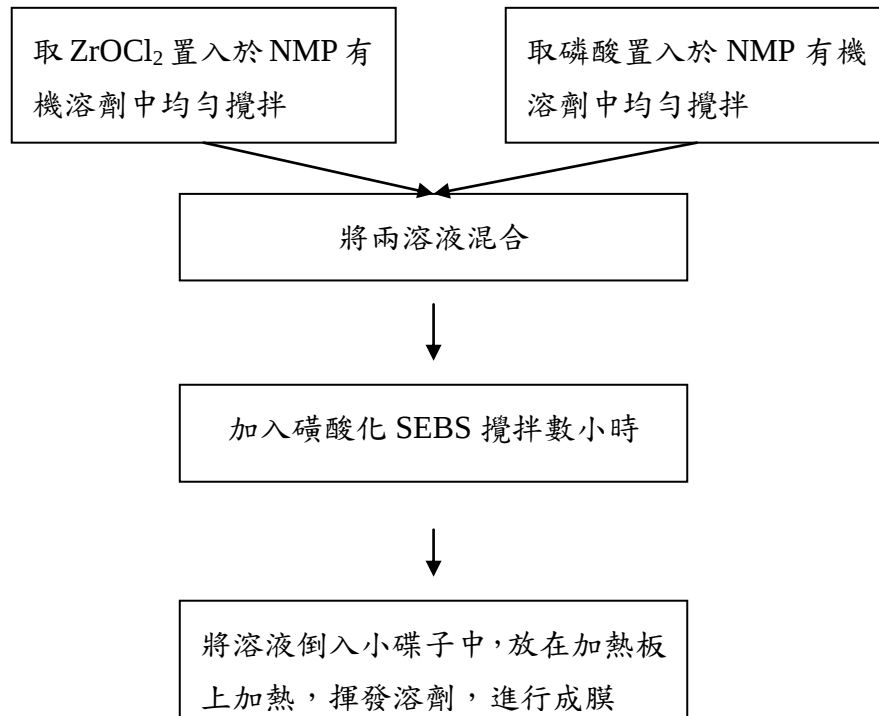


圖 2-9 實驗流程圖

(2).方法二-離子交換法

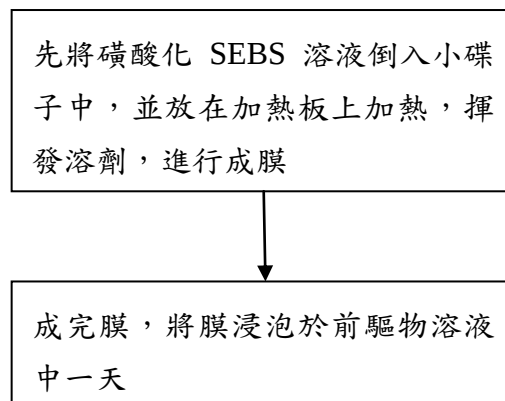


圖 2-10 實驗流程圖

(3).酸化過程

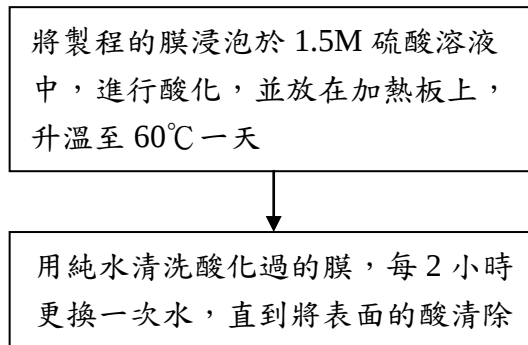


圖 2-11 實驗流程圖

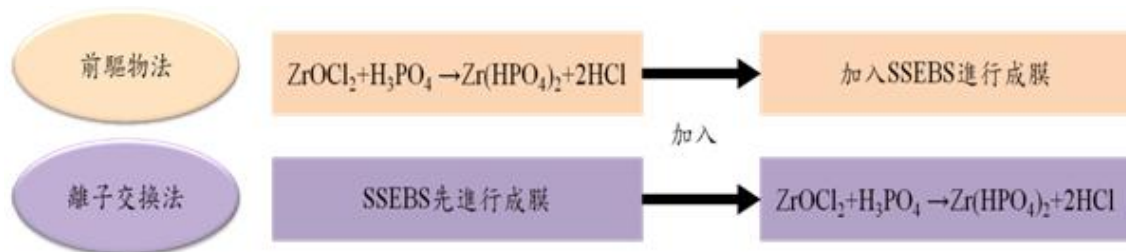


圖 2-12 製膜流程圖

(4).膜厚的控制方法

使用鋁箔紙覆蓋小碟子上方，並戳幾個小洞，以便溶液揮發。

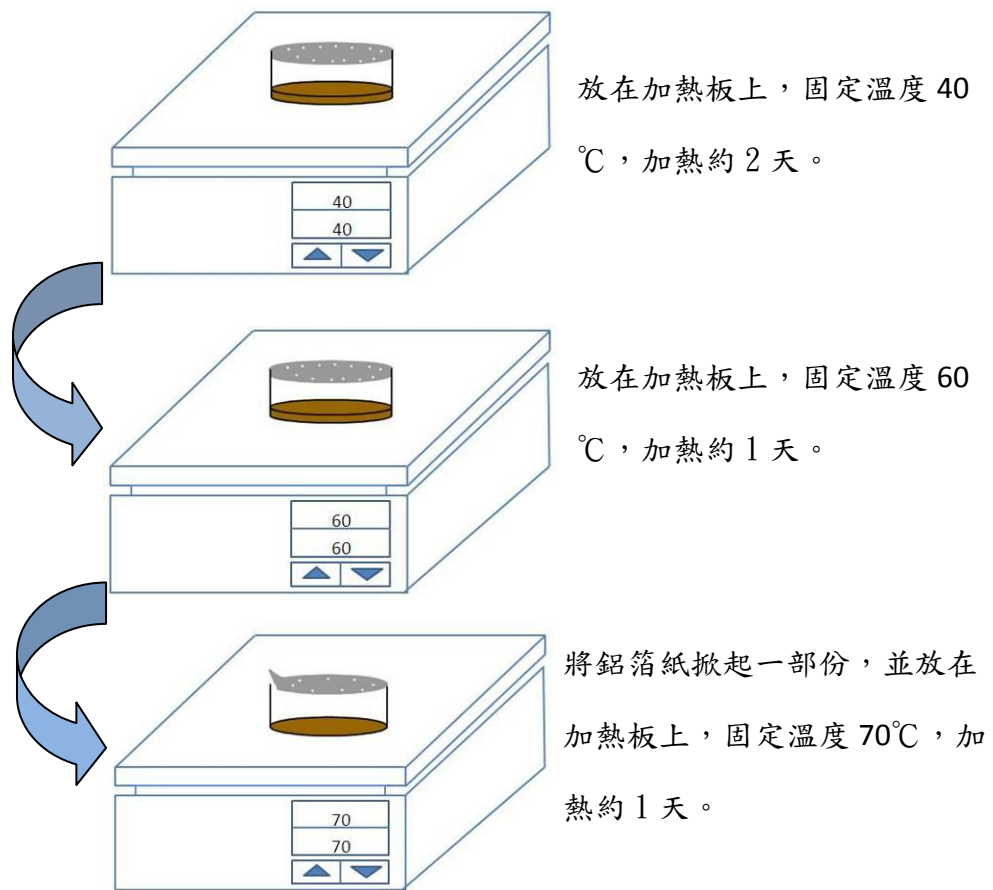


圖 2-13 實驗示意圖



1wt%SSEBS

3wt%SSEBS

5wt%SSEBS

圖 2-14 成膜圖片

四、比較不同奈米粒子製作出的質子交換膜之性質(研究目的一)

1. 奈米粒子ZrP

(1).將ZrPSSEBS質子交換膜浸泡在氫氧化鈉中進行離子交換。

(2).將先前的ZrPSSEBS質子交換膜的重量和離子交換後的重量相減，
便就可求得離子交換率(IEC)。

(3).另比較其吸水率(WU)、電導(PTC)率及甲醇滲透率(MeOH)。

2. 奈米粒子TiO₂

(1).先用sol-gel法製作TiO₂。

(2).將磺酸化SEBS的純膜置入TiO₂溶液中進行離子交換法。

(3).將TiO₂/SSEBS質子交換膜做吸水率(WU)、電導率(PTC)、離子交換率(IEC)、甲醇滲透率(MeOH)、C/P值比較。

五、比較不同製程所製作出的質子交換膜之性質(研究目的二)

1. 取相同濃度(5%wt)之磷酸鋁奈米粒子，分別以前趨物法及離子交換法製備質子交換膜。

2. 比較其吸水率、導電率、離子交換率及甲醇滲透率的差異。



圖2-15 步驟流程圖

參、研究結果與討論

一、前製實驗：製作磺酸化SEBS

1. 利用紅外線分析儀，分析官能基團。

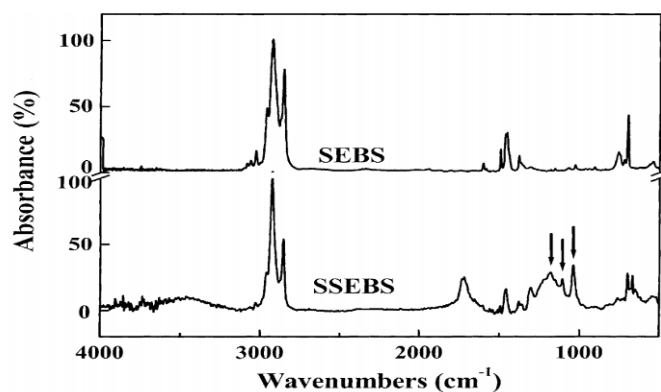


圖 3-1 磺酸化 SEBS 之紅外線分析圖

討論：由圖可得知，在 1105 cm^{-1} 和 1038 cm^{-1} 有很明顯的波峰，對應資料數據，為苯環上的磺酸根官能基團。

二、比較不同奈米粒子所製作出的質子交換膜之性質(研究目的二)

1. 選用奈米粒子-磷酸鋁→利用紅外線分析儀，分析官能基團。

討論：由圖3-2可知，發現磷酸鋁/磺酸化SEBS在 1100 cm^{-1} 左右有一個明顯的波峰，綜合磺酸化SEBS和磷酸鋁的波線，並對應資料上的數據，在 1100 cm^{-1} 左右的波峰為磷酸上的POH官能基團，因此，推論磺酸化SEBS上已附有磷酸鋁。

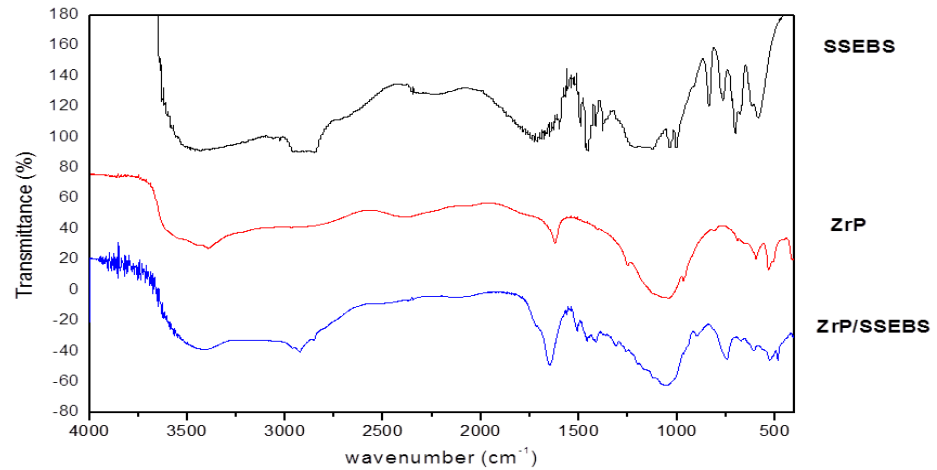


圖 3-2 磷酸鋯/磺酸化 SEBS 之紅外線分析圖

2.選用不同濃度的奈米粒子磷酸鋯→利用 X-Ray，鑑定複合膜內無機物結構。

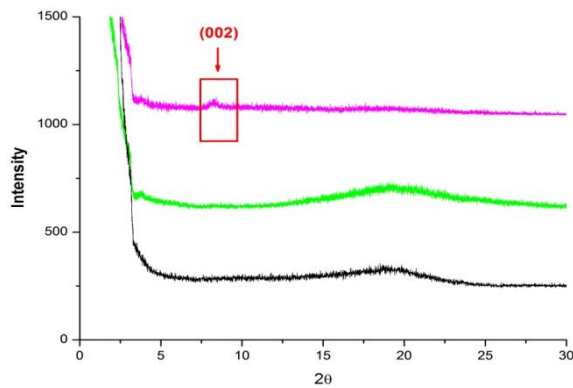


圖 3-3 X-Ray

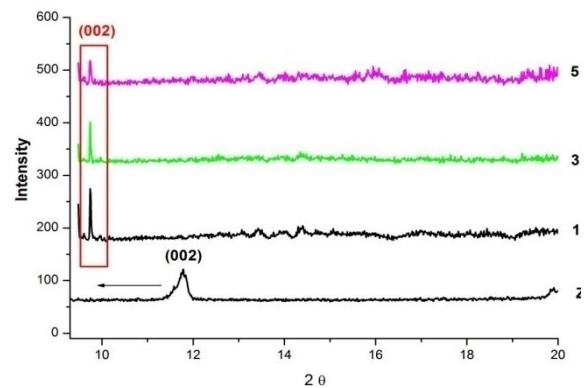


圖 3-4 WAXS

討論：由圖 3-3 可知，發現隨著 ZrP 添加量越高，ZrP(002)平面發生繞射的貢獻也隨之越強。由此可確認添加的 ZrP 粒子有進入質子交換膜中。由圖 3-4 可知，ZrP(002)平面繞射峰從原本 11.8° 變成 9.7° ，經由布拉格公式得知 ZrP 的層間距被 SSEBS 拉開，形成差層。

表 3-1 ZrP 和 ZrPSSEBS 之層距數據表

樣品	2 θ	層距 (D-spacing)
磷酸鋁	11.8	7.5 Å
磷酸鋁/磺酸化 SEBS	9.74	9.1 Å

布拉格定理： $n\lambda=2d\sin\theta$ ；其中 n 為第幾級繞射，通常為 1，而 λ 為 X-RAY 的波長，通常為一定值(0.154nm)；d 為 D-spacing(層距)。所以 θ 越小，d 越大。

表 3-2 40mol%磺酸化程度-前驅物法-不同濃度 ZrP 之數據表

樣品	loading	WU (wt%)	PTC (S/cm)	IEC (m mol/g)	MeOH (cm ² /s)	C/P (S s/cm ³)
SSEBS (DS=40%)	純	87%	0.044	0.94	4.45×10^{-6}	0.98
	1wt%	86%	0.037	0.64	3.16×10^{-6}	1.2
ZrPSSEBS	3wt%	113%	0.031	0.65	1.53×10^{-6}	2
	5wt%	411%	0.028	0.57	2.66×10^{-6}	1.1

備註：Loading(wt%) 濃度；WU(%) 吸水率；PTC(S cm⁻¹) 導電度(西門子/公分)；IEC(m mol/g) 離子交換率(毫莫耳/克)；MeOH(cm² s⁻¹) 甲醇滲透率(每單位平方公分/秒)；C/P(S s · cm⁻³)。

3.不同濃度之磷酸鋁奈米粒子複合膜之比較

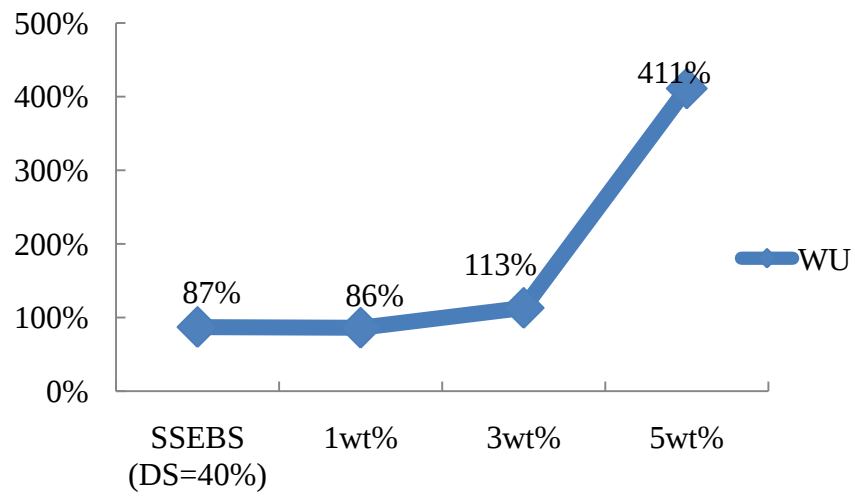


圖 3-5 吸水率曲線圖

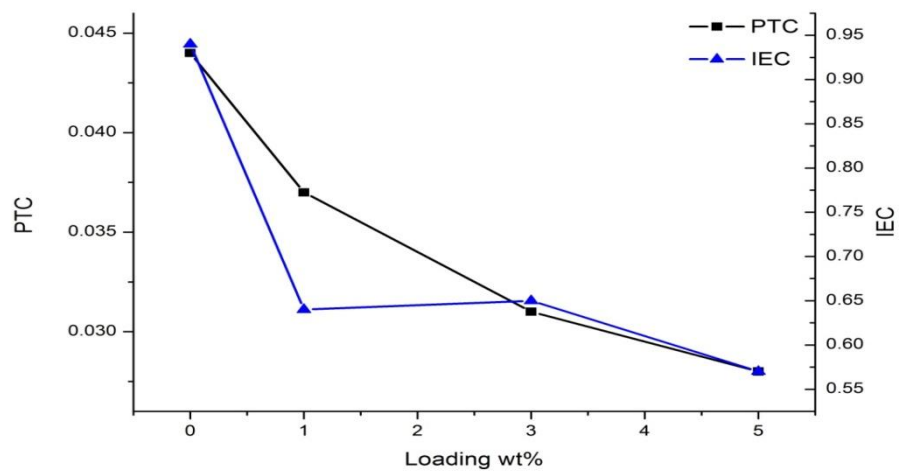


圖 3-6 電導率和離子交換率曲線疊圖

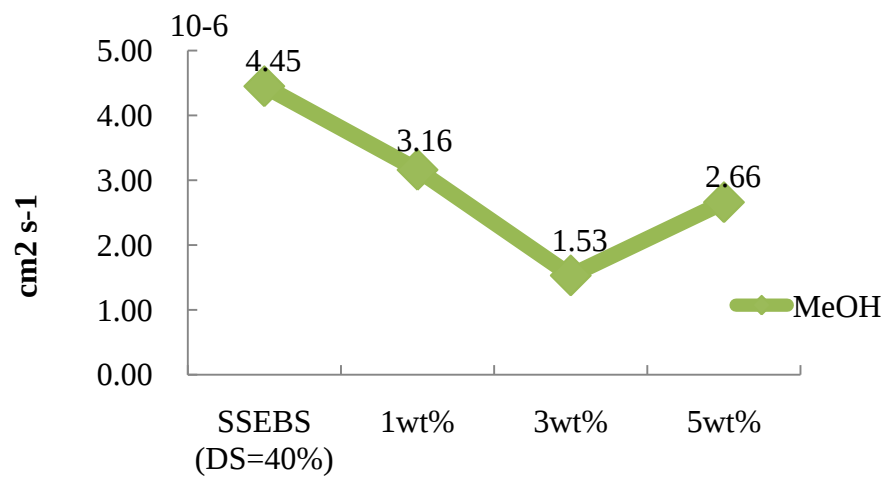


圖3-7 甲醇滲透率曲線圖



圖3-8 C/P值

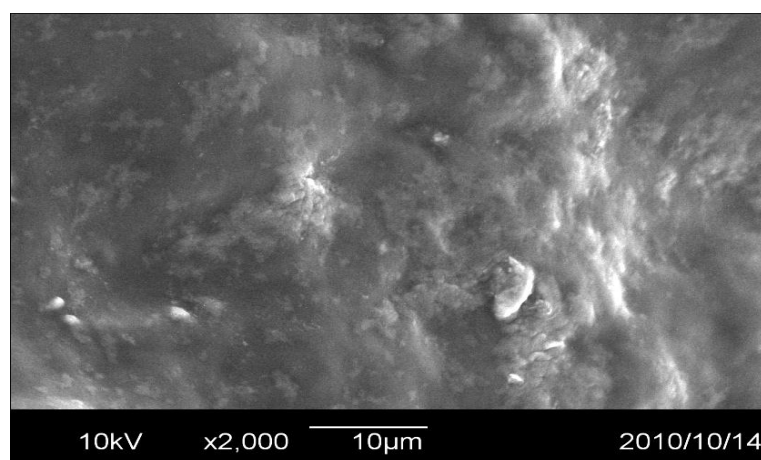


圖3-9 5wt%-之ZrPSSEBS SEM圖

討論：(1).由圖3-5發現，添加ZrP奈米粒子越多，吸水率就越高。因為表面無機物之OH根就越含量越高，吸水率就會越高。

(2).由圖3-6發現，添加ZrP奈米粒子越多，電導率和離子交換率就越低。推論親水區域之質子亦容易受ZrP顆粒阻擋，能讓離子通過的量就較少，所以電導率和離子交換率就會較低。

(3).由圖3-7發現，隨著ZrP添加量越多，甲醇滲透率有下降的趨勢，但在 3wt%ZrPSSEBS 時 甲 醇 滲 透 率 是 最 低 ， 而 到 5wt%ZrPSSEBS有回升的現象。推論此原因為奈米粒子的聚集造成ZrP於SSEBS內部分散不均，亦可從圖3-5得知5wt%之ZrPSSEBS吸水率高、膜性質較差進而導致較高之甲醇滲透率。且吸水率隨著ZrP添加量而上升，膜的機械性質也隨之下降。

(4).由圖3-8發現，3wt%ZrPSSEBS為最高。

(5).由圖3-9發現，5wt%之ZrPSSEBS有聚集且奈米粒子分布不均的現象。

表3-3 40mol%磺酸化程度-離子交換法- ZrP和TiO₂之數據表

sample(DS=40%)	WU (wt%)	PTC (S/cm)	IEC (m mol/g)	MeOH (cm ² /s)	C/P (S s/cm ³)
SSEBS (DS=40%)	87%	0.044	0.94	4.45×10 ⁻⁶	0.98
ZrPSSEBS	86%	0.063	1.01	3.8×10 ⁻⁷	16
TiO ₂ /SSEBS	98.50%	0.042	0.53	8.7×10 ⁻⁷	4.8

4.不同奈米粒子複合膜之比較

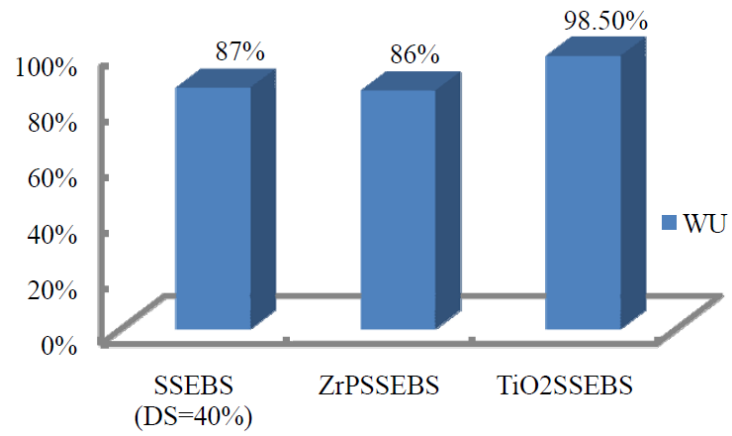


圖3-10 吸水率長條圖比較

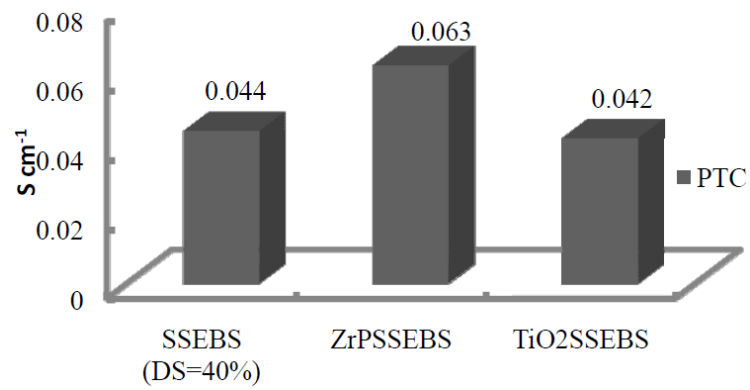


圖3-11 電導度長條圖比較

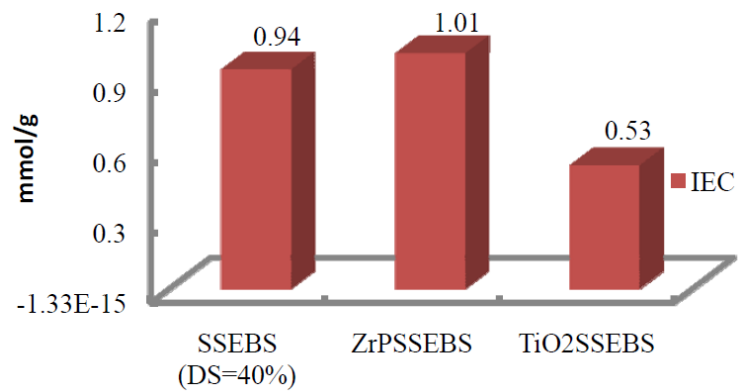


圖3-12 離子交換率長條圖比較

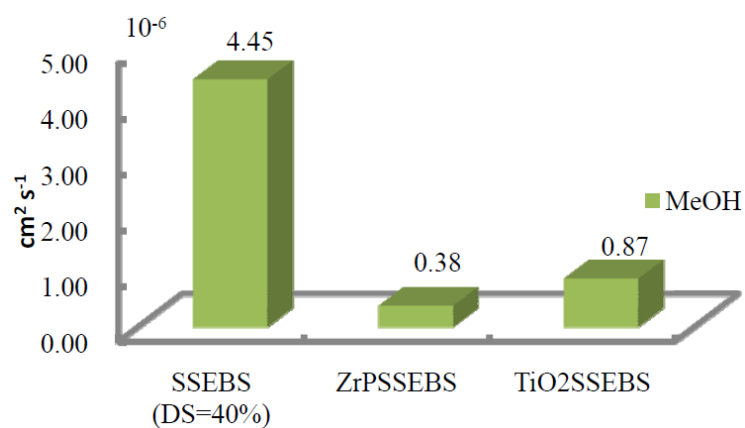


圖3-13 甲醇滲透率長條圖比較

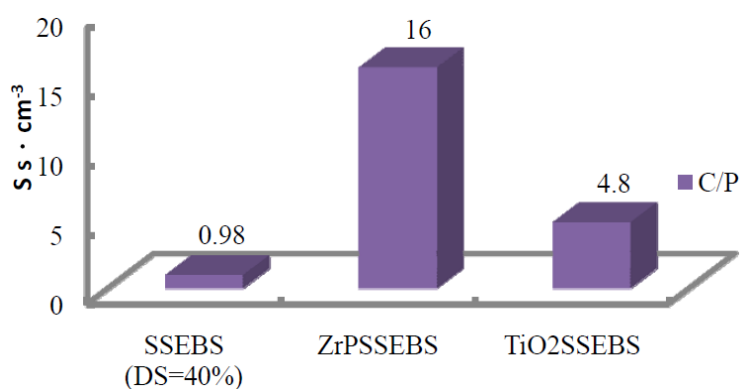


圖3-14 C/P值長條圖比較

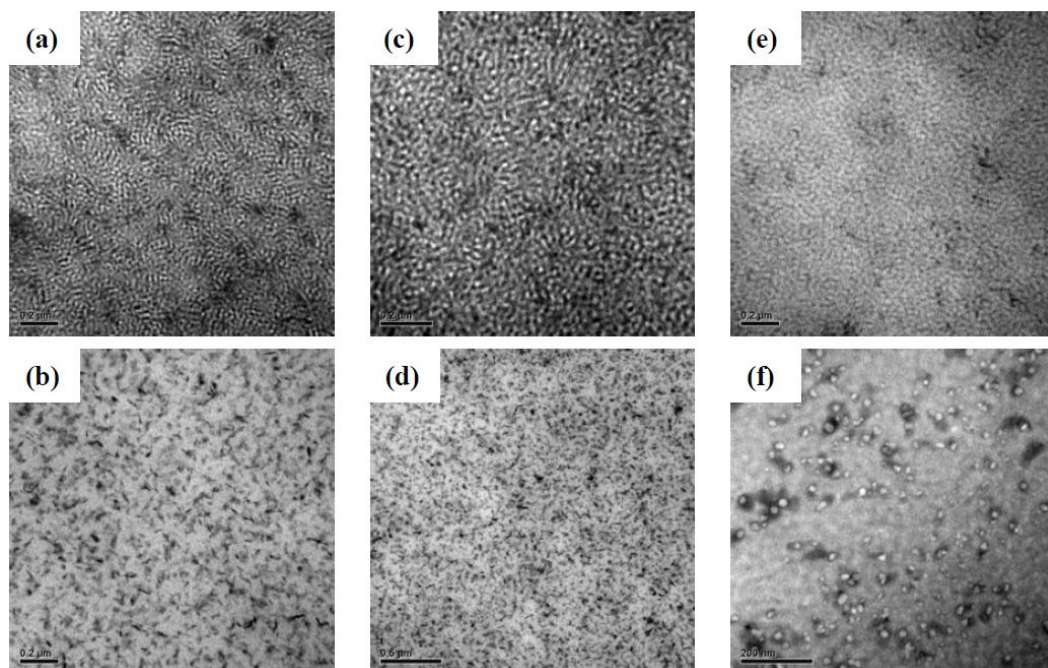


圖3-15 (a)~(d)為ZrPSSEBS TEM圖(e)~(f)為TiO₂/SSEBS TEM圖

討論：

- (1).由圖 3-10 可發現，三者的吸水率差異不大。因為三張質子交換膜都是先成膜，而後兩張
- (2).再浸泡於前驅物溶液中，所以奈米粒子大多進入親水區域中，因此吸水率相近。
- (3).由圖 3-11 和圖 3-12 可發現，ZrPSSEBS 的電導度最佳。由文獻五得知 ZrP 本身帶有質子傳導能力。
- (4).由圖 3-13 可發現，ZrPSSEBS 的甲醇滲透率最低。推測 ZrP 為層狀結構較能阻擋甲醇滲透。
- (5).由圖 3-14 可得知，ZrPSSEBS 因高電導度和低甲醇滲透，所以 C/P 最高。

表 3-4 40mol%磺酸化程度-前驅物法和離子交換法- ZrP 之數據表

sample(DS=40%)	WU (wt%)	PTC (S/cm)	IEC (mmol/g)	MeOH (cm ² /s)	C/P (S s/cm ³)
5wt%(precursor)	411%	0.028	0.57	2.66×10^{-6}	1.1
5wt%(ion-exchange)	86%	0.063	1.01	3.8×10^{-7}	16

5.比較不同製程所製作出的質子交換膜之性質

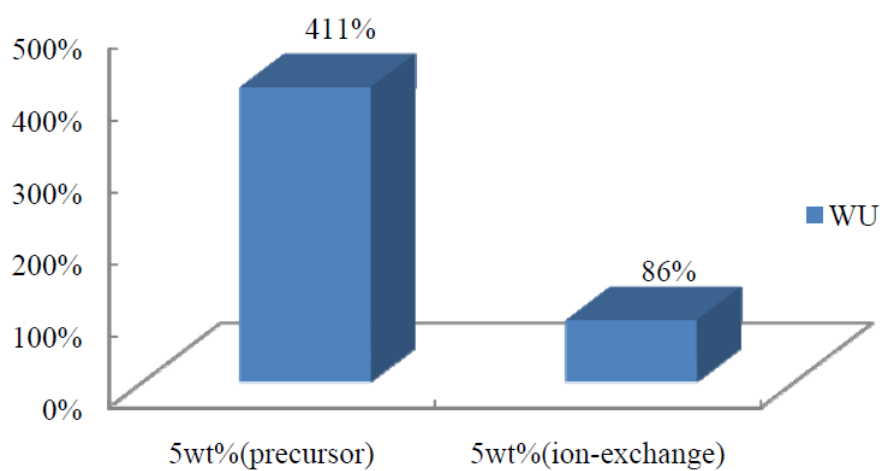


圖3-16 吸水率長條圖比較

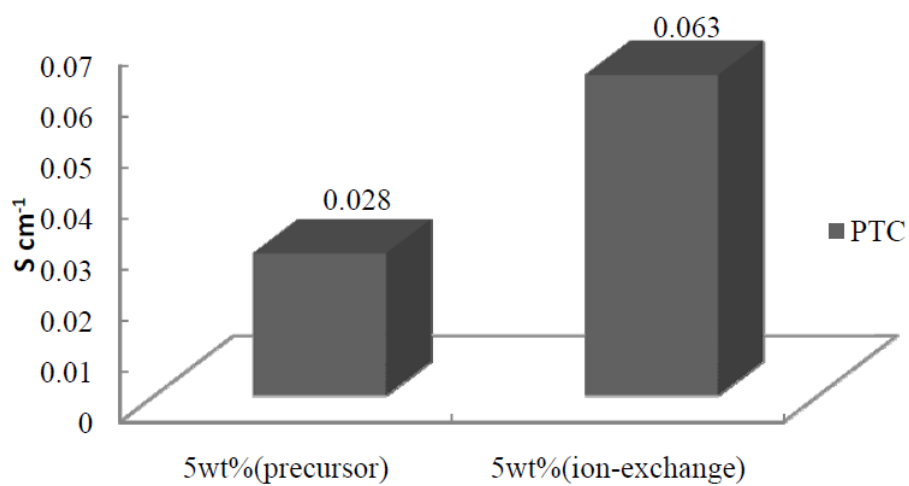


圖3-17 電導度長條圖比較

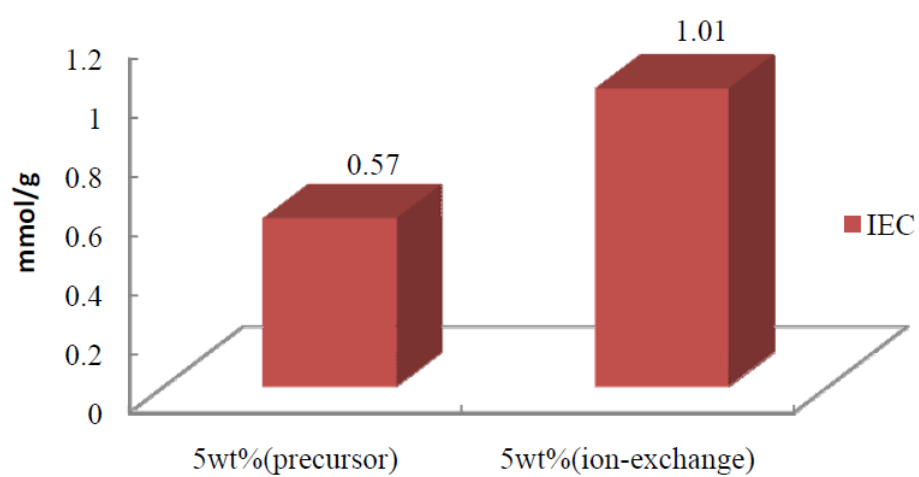


圖3-18 離子交換率長條圖比較

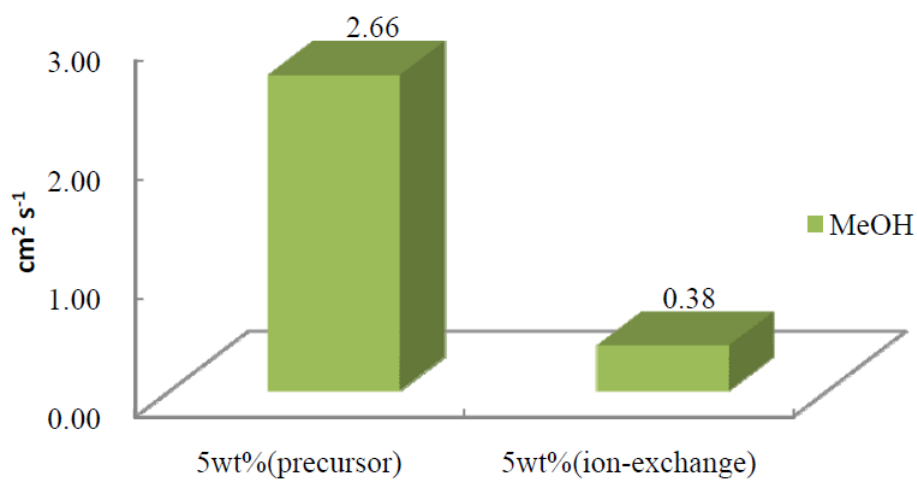


圖3-19 甲醇滲透率長條圖比較

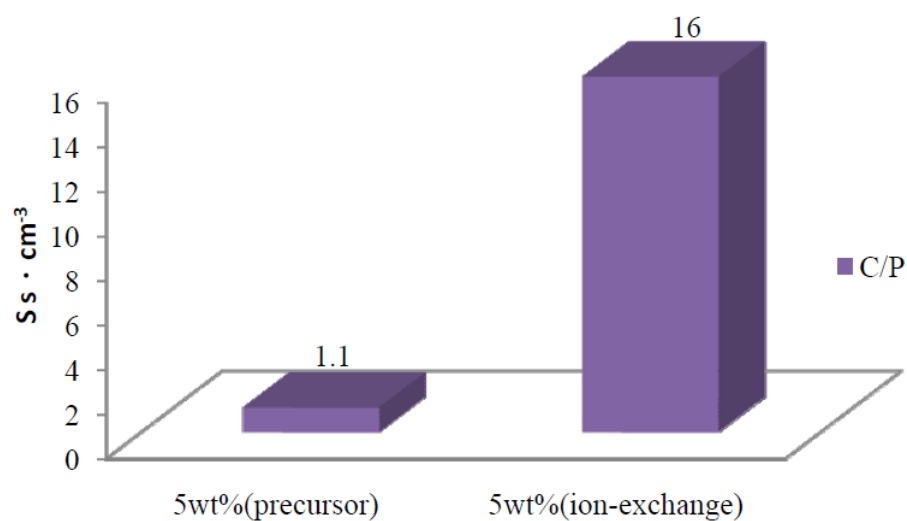


圖3-20 C/P值長條圖比較

討論：

- (1).由圖3-16可發現，前驅物法的吸水率較離子交換法高4.5倍。ZrP不一定都在親水區域中，而有些在疏水端中，且ZrP本身有良好的吸水性，而造成吸水率過高的情形。
- (2).由圖3-17和圖3-18可發現，離子交換法的電導度和離子交換率較低。推測粒子無法完全局限在親水區域中，而因此破壞此通道，造成電導度和離子交換率下降。

(3).由圖3-19可發現，前驅物法的甲醇滲透率較離子交換法高7倍。

前驅物法的吸水率高、膜性質較差進而導致較高之甲醇滲透率。

(4).由圖3-20可得知，離子交換法ZrPSSEBS因高電導度和低甲醇滲透，所以C/P最高。

表3-5 選出每一組中C/P最高的膜與Nafion比較

sample	WU (wt%)	PTC (S/cm)	IEC (mmol/g)	MeOH (cm ² /s)	C/P (S s/cm ³)
Nafion	24.80%	0.1	0.91	4.85×10^{-6}	2.18
ZrPSSEBS(3wt%)	113%	0.031	0.65	1.53×10^{-6}	2
ZrPSSEBS	86%	0.063	1.01	3.8×10^{-7}	16
TiO ₂ SSEBS	98.50%	0.042	0.53	8.7×10^{-7}	4.8

6.選出每一組中C/P最高的膜與Nafion比較

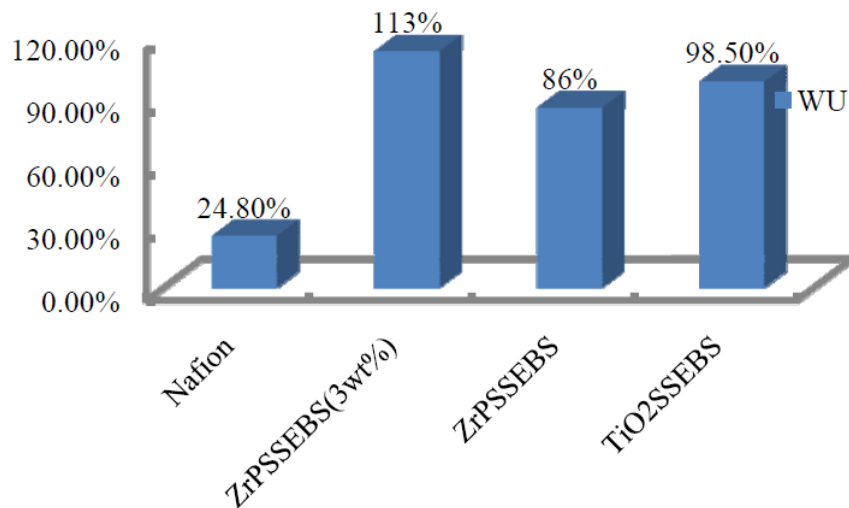


圖3-21 吸水率長條圖比較

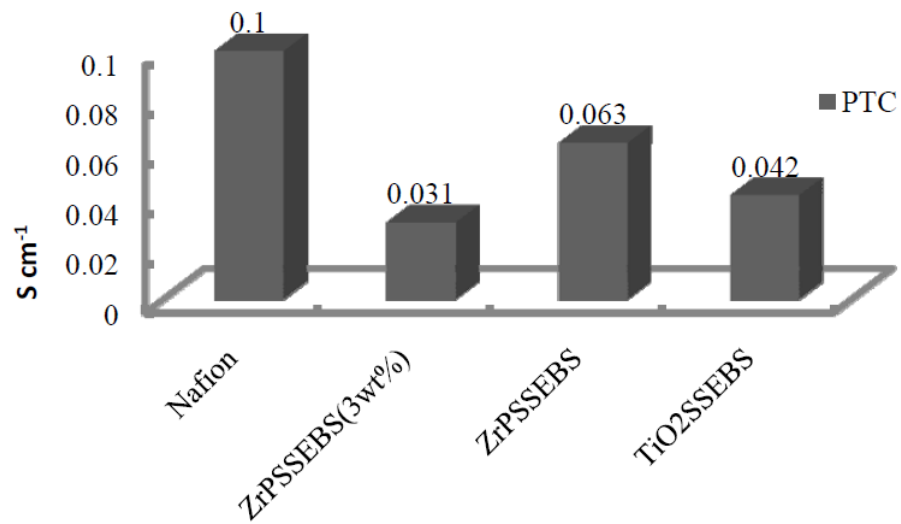


圖3-22 電導度長條圖比較

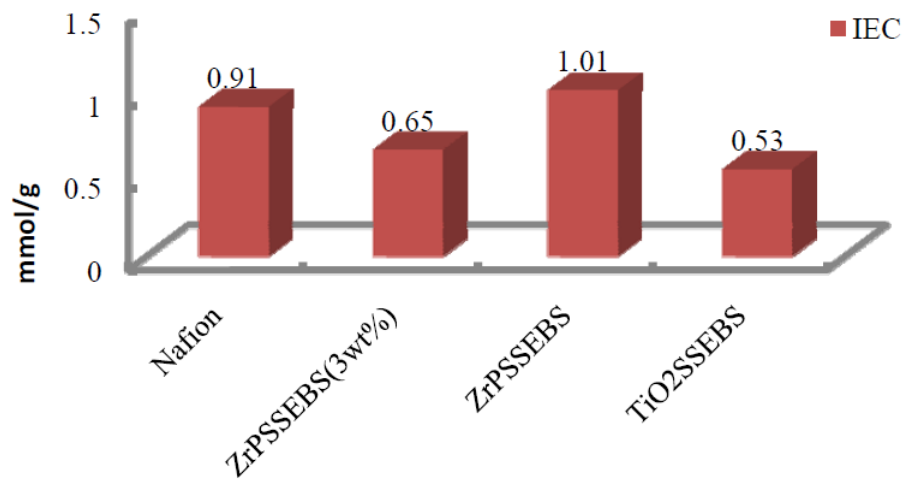


圖3-23 離子交換率長條圖比較

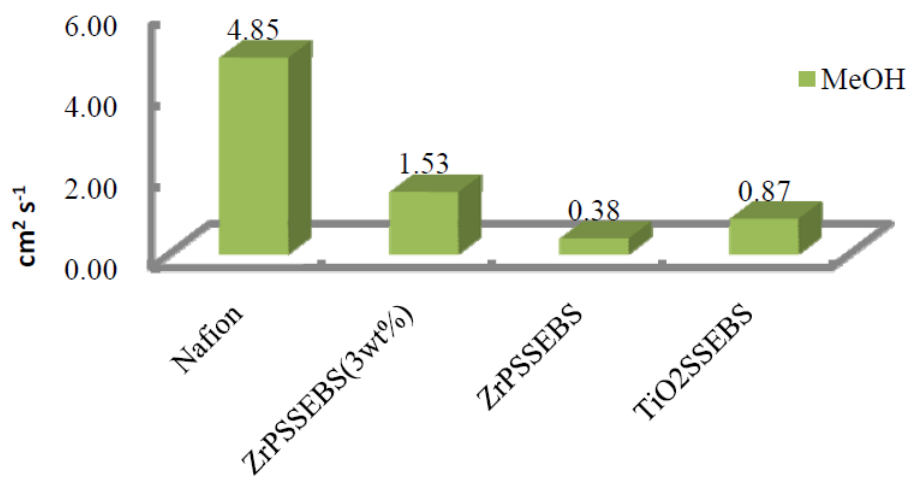


圖3-24 甲醇滲透率長條圖比較

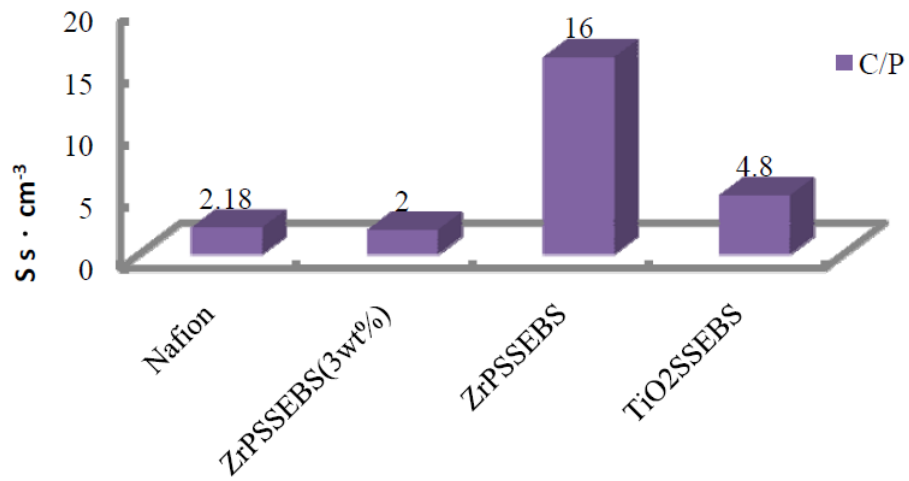


圖3-25 C/P值長條圖比較

討論：

- (1).ZrP為層狀結構，增加甲醇通過親水區域端的難度，能有效阻擋甲醇滲透。且藉由磺酸根官能基團，以及本身帶有質子傳導性質，所以與Nafion的PTC數據差距不大，因此C/P值較Nafion高。

肆、結論

- 一、 當 ZrPSSEBS 濃度從1wt%漸增至3wt%時，奈米粒子ZrP於膜中較易阻擋甲醇滲透，使其滲透率下降。
- 二、 使用離子交換法時，添加奈米粒子 ZrP 和 TiO_2 於膜中皆可有效降低甲醇滲透率。
- 三、 ZrP為層狀結構，故添加於膜時，其有阻擋甲醇滲透的效果，較球狀結構之 TiO_2 佳。
- 四、 添加奈米粒子 ZrP於40mol%SSEBS膜之親水區域端中，以前驅物法和離子交換法比較質子交換膜特性時，離子交換法較佳。
- 五、 本研究與Nafion相較質子交換膜特性，可知以離子交換法與奈米粒子ZrP製成複合膜，可有效阻止甲醇滲透，並提升C/P值約8倍。

伍、未來展望

ZrPSSEBS 不僅提高了電導度，也有效阻擋甲醇滲透。我們可以把自製的複合膜作為實際應用，並分析其性能。此外，藉由改變磺化程度，來比較複合膜之性能差異。而這相關研究可以應用於直接甲醇燃料電池和海水淡化。

陸、文獻探討

- 一、 王中衛(2007)。聚偏二氟乙烯/二氧化矽之有機/無機混成質子交換膜的製備與特性之研究。國立雲林科技大學化學工程研究所碩士論文。
- 二、 王佳田(2007)。新穎環烯烴共聚物/陽離子型光起始劑質子交換膜之物性及電學性質研究。國立台灣科技大學高分子工程研究所碩士論文。

- 三、 吳佩蓉(2009)。Processing, characterization and properties of conducting polyaniline-sulfonated SEBS block copolymers.取自
eshare.stut.edu.tw/EshareFile/2009_12/2009_12_879a9d19.ppt(2010年9月20日)。
- 四、 林昇佃、余子隆、張幼珍(2006)。燃料電池-新世紀能源。台北市，滄海書局。
- 五、 F.Bauer,M.Willert-Porada(2005)。Characterisation of zirconium and titanium phosphates and direct methanol fuel cell (DMFC) performance of functionally graded Nafion(R) composite membranes prepared out of them。Journal of Power Sources 145,101–107
- 六、 R. A. Weiss, Ashish Sent, C. L. Willis and L. A. Pottick(1991)。Block copolymer ionomers:Synthesis and physical properties of sulphonated poly(styrene-ethylene/butylene-styrene)。POLYMER, 32(10), 1867~1874.
- 七、 Hongying Hou, Gongquan Sun, Zhimou Wu, Wei Jin, Qin Xin (2008).Zirconium phosphate / Nafion115 composite membrane for high-concentration DMFC。INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY, 33, 3402~3409.
- 八、 G. Alberti and M. Casciola.(2003)。COMPOSITE MEMBRANES FOR MEDIUM-TEMPERATURE PEM FUEL CELLS。Annu. Rev. Mater. Res. 33:129–54.
- 九、 J.Kim , B.Kim , B.Jung.(2002)。Proton conductivities and methanol permeabilities of membranes made from partially sulfonated Polystyrene-block-poly(ethylene-ran-butylene)-block-polystyrene

copolymers ◦ Journal of Membrane Science 207,129–137.

- 十、 Won.J,Choi.S.W,Kang.Y.S, et al.(2003)Structural characterization and surface modification of sulfonated polystyrene–(ethylene–butylene)–styrene triblock proton exchange membranes ◦ Journal of Membrane Science 214,245–257.
- 十一、 G.Alberti,M.Casciola,D.Capitani et al.(2007)Novel Nafion-zirconium phosphate nanocomposite membranes with enhanced stability of proton conductivity at medium temperature and high relative humidity. Electrochimica Acta 52,8125–8132.
- 十二、 Grot .W.G, Rajendran.G (1999) ◦ MEMBRANES CONTAINING INORGANIC FILLERS AND MEMBRANE AND ELECTRODE ASSEMBLIES AND ELECTROCHEMICAL CELLS EMPLOYING SAME ◦ US Patent 5,919,583.

評語

本計劃旨在將甲醇燃料電池的質子交換膜作改質研究。以前驅物法及離子交換法把磺酸化之 SEBS 膜附加奈米粒子的二氧化鈦或磷酸鋯，結果顯示前驅物法添加磷酸鋯的薄膜，有較好的甲醇滲透阻抗效應。符合綠能產業主題，研究成果嘉。