

2023 年臺灣國際科學展覽會 優勝作品專輯

作品編號 030011

參展科別 化學

作品名稱 塑膠發電 - PLA 降解之燃料電池研究

得獎獎項 三等獎

就讀學校 中正國防幹部預備學校

指導教師 許瑋育

作者姓名 吳東澤

關鍵詞 PLA、降解、乳酸燃料電池

作者簡介



我叫吳東澤，我來自基隆，從國中開始我自己一個人到高雄讀書。雖然過程中有苦也有樂，但這也培養了我獨立發現與解決問題的個性。我對科學一直有著高度興趣，也喜歡動手實作。上國中開始接觸到更深入的自然學科，引發我思考是否能用所學知識解決生活上的問題。為了解決 PLA 塑膠產品對環境的影響，我開始找資料並和老師討論，經過多次的嘗試和實驗後，有了這份研究的結果。我的作品在經歷高雄市與全國科展的考驗，分別獲得了第二與第一名的榮耀。希望接著能有機會向世界介紹我的研究。

摘要

本實驗主要將 PLA 塑膠產品以水解降解、光降解方式形成小分子乳酸單體或其寡聚物，作為燃料電池之燃料，使其再循環產生能量，減少塑膠產品對環境之汙染。PLA 降解之方法，可將 PLA 浸泡於低濃度氫氧化鈉溶液或照射 UV 光進行前處理再置入乙醇中，或直接放入高濃度氫氧化鈉中並加熱將其迅速降解，後者可於 5 分鐘內將市售 PLA 產品完全降解。以上述 PLA 降解溶液作為燃料電池之燃料，同時以自製氧氣供應裝置提供氧氣，作為電池兩極。電極為鍍鉑鎳鉻絲，電解液為 0.7M 氫氧化鈉溶液，電壓可達 0.85V。PLA 雖為生物可分解性塑膠，現今仍主要以燃燒方式處理，此迅速降解 PLA 之方法可解決目前使用後處理之困境。同時本實驗為首次利用乳酸作為化學燃料電池之燃料，並成功使其產生電力，此研究可提供 PLA 塑膠分解與利用之新思維。

Abstract

To reduce the environmental pollution caused by plastic products, biodegradable materials like polylactic acid (PLA) are gradually replacing fossil-based polymers nowadays. Although PLA claims to be a biodegradable plastic, it is still mainly processed by burning. We aim to degrade PLA products into small molecular and turn it into lactate fuel cell. In the research, PLA products are transformed into lactic acid monomers or oligomers mainly through hydrolytic degradation and photodegradation. The two main ways to degrade PLA are as follows. First, PLA is immersed in a low concentration of sodium hydroxide solution or irradiated by UV light for pretreatment, and the object is then put in ethanol to degrade. Second, PLA could be degraded immediately in a high concentration of sodium hydroxide. The latter method can degrade PLA merchandise within 5 minutes. To provide a high concentration of oxygen, we design a self-made oxygen supply device, which can improve battery performance. To form the lactate fuel cell, the degraded solution of PLA mentioned above is used as the fuel cell anode, and self-made oxygen as the cathode. Also, we found that the voltage of our lactic acid fuel cell can reach 0.85V as long as we use platinum-plated nickel-chromium wire as electrode. This method of rapidly degrading PLA can solve the current predicament of post-processing, and reduce the environmental pollution caused by burning plastic products. Meanwhile, it is the first time people use lactic acid as the fuel of chemical fuel cell, and successfully generate power. This research can provide new ideas for the decomposition and utilization of PLA plastic.

壹、前言

一、研究動機

能源發展與環保議題是現在社會上的幾大問題之一，塑膠產品在日常生活中普遍使用。由於高分子材料無法於自然界中有效降解，因此近年來生物可降解性塑膠，如聚乳酸(Polylactic acid, PLA)也被廣泛應用於塑膠杯、塑膠吸管等產品。隨手可得的 PLA 產品雖然號稱具有生物降解性，但其被降解的時間與條件是否如同商品標榜的易降解，的確值得探討。同時聚乳酸成分為有機聚合物，試想其降解成為小分子單體後，是否能進一步的利用價值，希望能達到更高的原子使用效率，以達綠色化學之目標。

二、研究目的

本實驗為達綠色化學之永續，尋求最有效率之 PLA 降解方法。並在降解後以乳酸小分子作為燃料電池之燃料，使其可藉由塑膠垃圾提供穩定電力。

- (一)、為了尋找 PLA 降解最有效率的方法，本實驗測試不同溶液及溫度條件，並進一步深入了解其降解後之物理性質。
- (二)、為了提高降解率及縮短降解所需時間，進一步改良水溶液降解步驟，期望能獲得最佳化降解效果。
- (三)、降解後之 PLA 溶液可進一步再充分利用，作為燃料電池之燃料，以達循環永續之效益。

三、文獻回顧

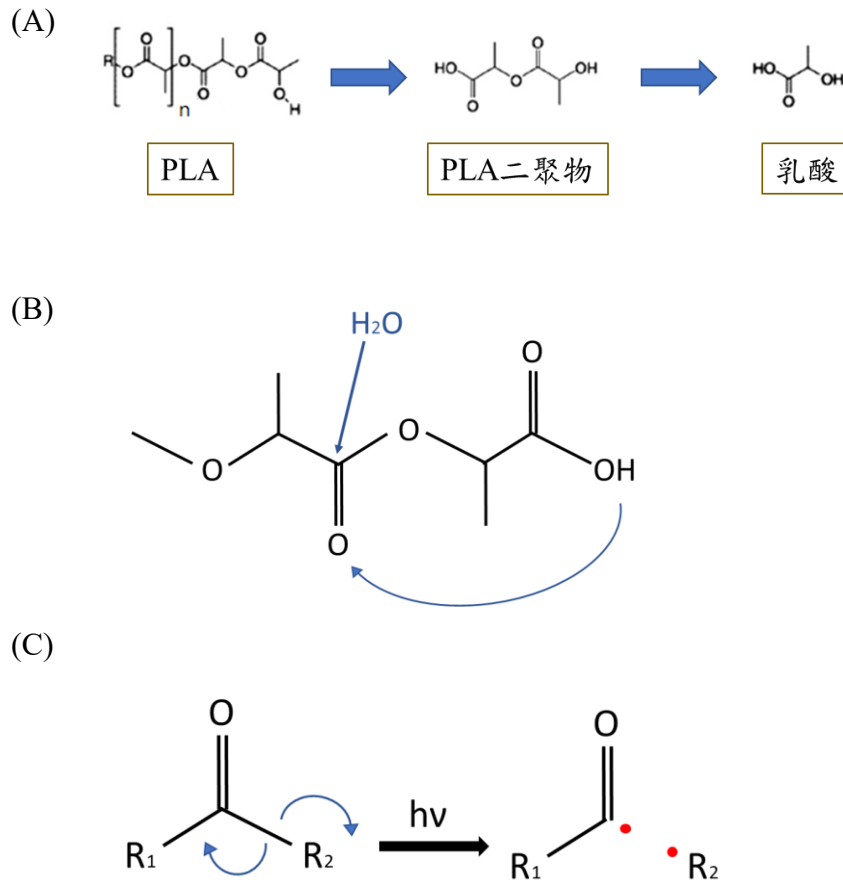
(一)、PLA 及其降解

聚乳酸(Polylactic acid, PLA)，主要成分來自於玉米或其他碳水化合物。相對於其他不可降解之塑膠材料，其生物可降解性可解決為人類濫用塑膠產品造成環境破壞的窘境。PLA 目前廣泛應用於包裝、運輸等產品中。

PLA 為一有機聚合物，理想上可透過將其酯鍵打斷降解為寡聚物，最終降解成乳酸[1]。PLA 的降解目前主要有四大方向：降解降解、光降解、酵素降解、微生物降解。其中降解降解目前已知乙醇、鹼性溶液及相關有機衍生物可對其產生較佳的降解效果[2]，同時溫度的變化亦對 PLA 降解產生重要的影響[3]。聚合物光降解反應是由於聚合物骨架吸收紫外光輻射產生的光化學反應，當 UV 光照射 PLA 時產生離子進一步使聚合物斷鏈[4]。

PLA 的降解需要很長的一段間，數據中顯示 PLA 在經過 60 週降解降解，分子量僅能下降約 60%左右[5]，而紫外光照射 8 天後，其中

質量也僅減低約 7%[6]。



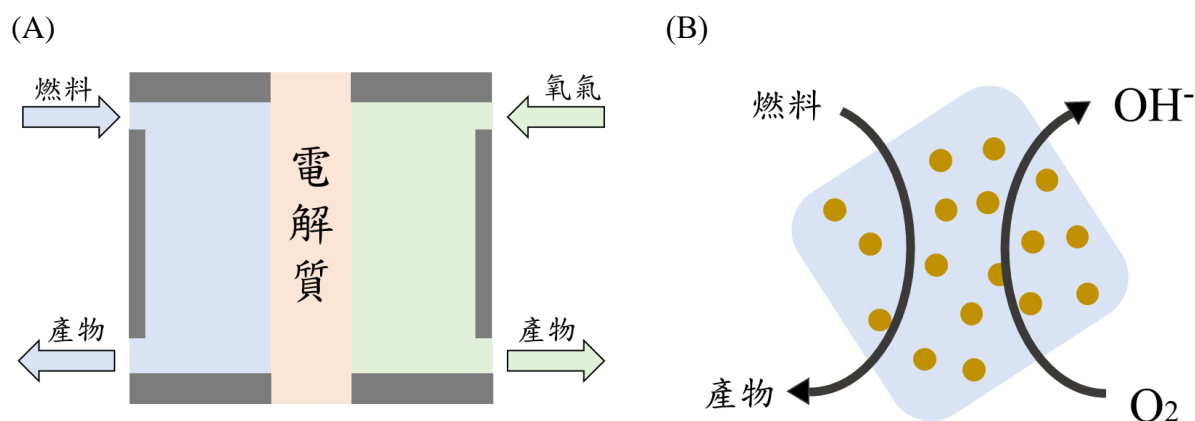
圖一、(A) PLA 由大分子聚合物降解為二聚物，進一步分解成小分子乳酸

(B) PLA 的水解機制[2]

(C) PLA 的光降解機制[2]

(二)、液體燃料電池

燃料電池可直接將燃料中的化學能轉為電能，在持續供應燃料的情況之下可不間斷地提供電力，過程中也不似一般化學電池產生有害汙物。目前常見燃料電池為氫氧燃料電池、甲醇燃料電池等。其中氫氧燃料電池須以質子交換膜作為分隔，但由於氫氣不易大量儲存及攜帶。因此另一種常見的燃料電池則是直接將液體作為燃料電池之燃料，但由於液體燃料易大量穿越電解質膜使得電池性能下降，為改善此種情況通常將電池於鹼性條件下操作[7]。為進一步提升燃料電池反應速率，則需探討燃料電池的電解質、陰陽極觸媒等，目前市售已開發完備之燃料電池常見電解質有：氫氧化鉀、全氟化薄膜等。觸媒部分多以碳支撐白金觸媒或碳支撐鈦觸媒或其他金屬觸媒為主[8]。

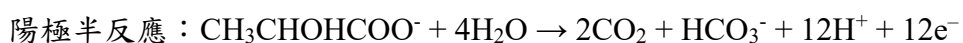


圖二、(A) 液態電解質直接液體燃料電池示意圖

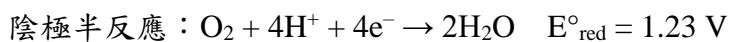
(B) 燃料電池觸媒催化示意圖

(三) 乳酸燃料電池

根據文獻目前乳酸運用於燃料電池多為生物性燃料電池，以酵素進行催化使其產生電力[9]。但較少文獻提及以化學方法催化之乳酸燃料電池。乳酸-氧氣燃料電池根據其陰陽極半反應可得知理論電壓 0.89V。



$$E^\circ_{\text{ox}} = -0.34 \text{ V}$$



貳、研究方法或過程

一、研究器材及藥品

(一) 研究器材

| 名稱 | |
|-------|-------|
| 容量瓶 | 三用電表 |
| 樣品瓶 | 紫外燈箱 |
| 電子天平 | pH 計 |
| 恆溫水浴槽 | 水質檢測計 |
| 烘箱 | 正立顯微鏡 |
| 電源供應器 | |

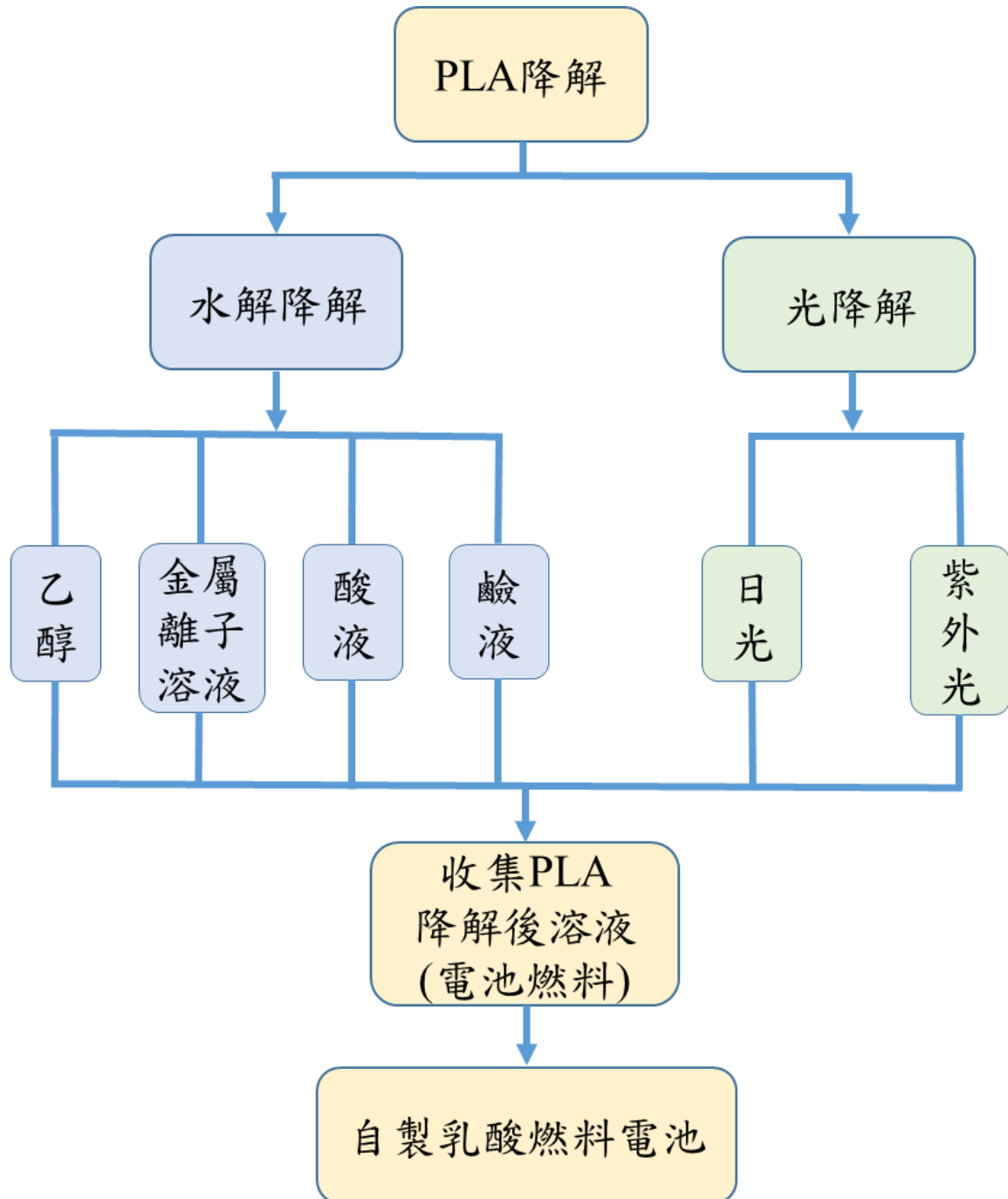
(二) 藥品

| 名稱 | | | | |
|------|-----|-----|------|------|
| 乙醇 | 硫酸鋅 | 硫酸鈉 | 乳酸 | 磷酸 |
| 氫氧化鈉 | 硝酸鉀 | 甘油 | 六氯鉑酸 | 過氧化氫 |
| 硫酸銅 | 硫酸鈉 | 鹽酸 | 硫酸 | 二氧化錳 |

(三) 材料

| 名稱 |
|-----------|
| 市售 PLA 吸管 |
| 鎳鉻絲 |
| 塑膠針筒 |

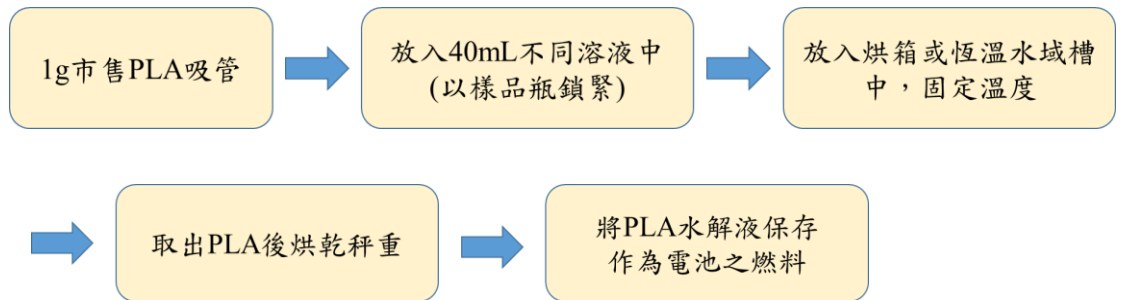
二、研究流程



三、研究步驟

(一)、PLA 降解

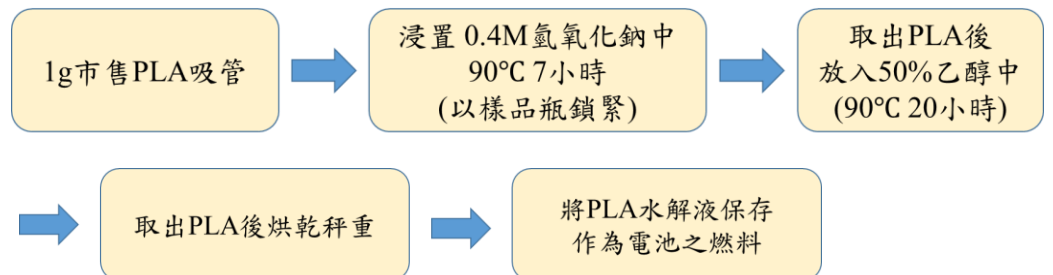
1. 水解降解



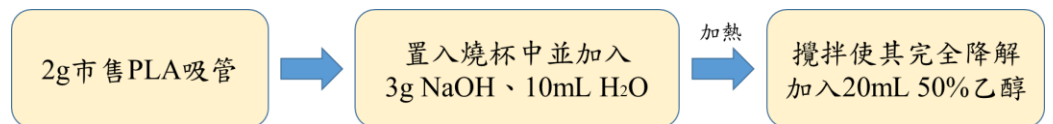
- (1) 為探討不同溶液對市售 PLA 吸管之分解效果，在步驟中分別以乙醇、常見酸溶液、鹼溶液、金屬離子溶液、有機溶液作為主要水解溶液。
- (2) 為探討溫度對 PLA 水解降解之影響效果，分別以常溫、50°C、70°C、90°C 作為變因。

2. 改良式水解降解

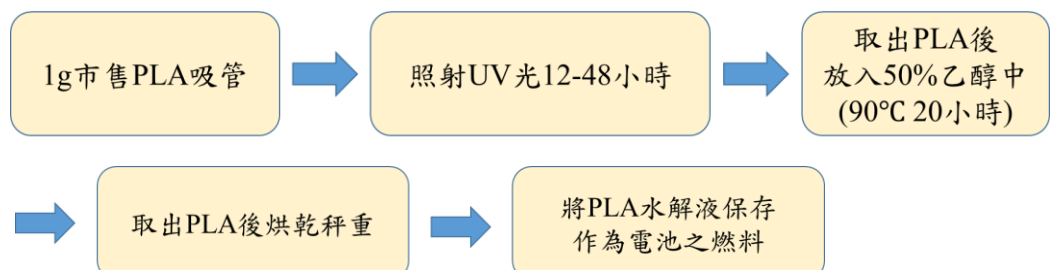
- (1) 以低濃度氫氧化鈉進行前處理，再於乙醇中降解



- (2) 以高濃度氫氧化鈉直接降解

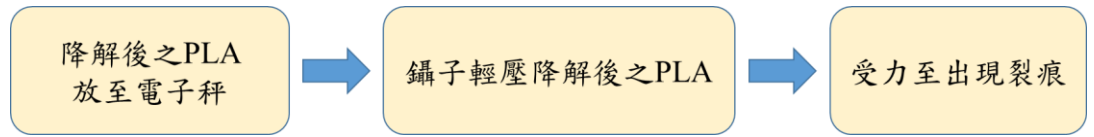


3. 光降解

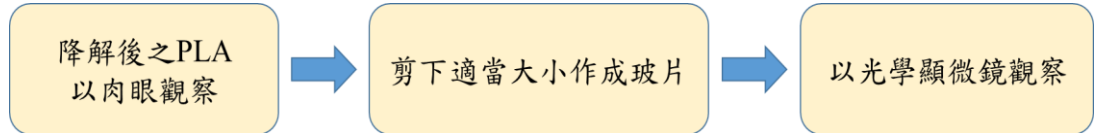


4. 降解後 PLA 結構性質探討

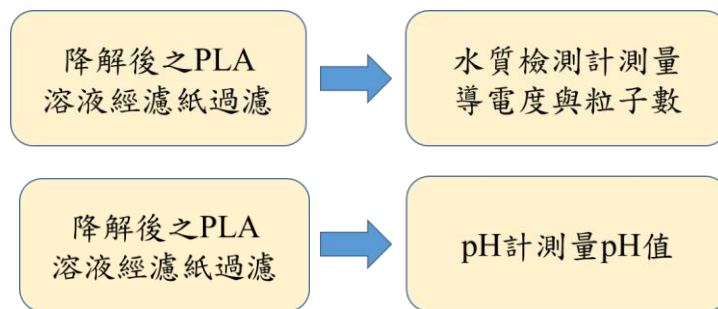
(1) PLA 結構粉碎力度測試：



(2) PLA 表面結構觀察：



(3) PLA 降解後水溶液之酸鹼度、導電度、粒子數探討：



(二)、乳酸燃料電池

1. 自製燃料電池

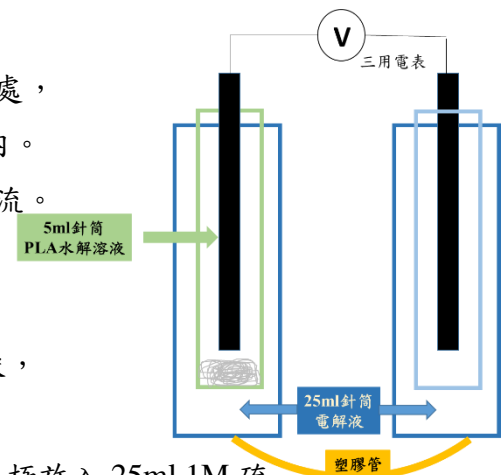
(1)取兩隻 25ml 空針筒，以塑膠軟管連接，填入電解液。

(盡量避免氣泡產生)

(2)另取兩隻 5ml 針筒，將棉花塞住針筒尖端處，

填入燃料及去離子水並放入 25 ml 空針筒內。

(3)於 5ml 針筒內置入電極，並測量電壓及電流。



2. 電極製備：於鎳鉻絲鍍鉑

(1)取 20 公分長之鎳鉻絲，以吸管捲成螺旋狀，

並保留 6~10cm。

(2) 將鎳鉻絲連接電源供應器正極、碳棒接負極放入 25ml 1M 硫酸中，通電 0.2A 10 秒。

(3) 取六氯鉑酸 0.08g 溶於 20ml 1M 鹽酸中(為 Pt/HCl)。

(4) 將清洗好之電極放入 Pt/HCl 中，接上電源供應器。

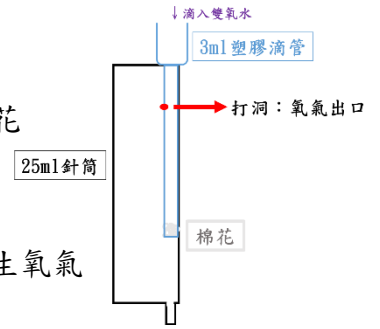
(鎳鉻絲連接負極、碳棒連接正極)，通電 0.02A 30 分鐘。

(5) 取出鍍完鉑的鎳鉻絲，並放入 1M 硫酸中清洗 30 秒。

(6) 洗淨後放入去離子水保存。

3. 自製氧氣供應裝置

- (1) 取一隻 3ml 塑膠滴管剪除頭尾，於尾端塞入棉花
- (2) 在 2ml 處打一小洞，以利氧氣釋出
- (3) 將塑膠滴管黏至燃料電池 25ml 針筒內壁
- (4) 加入適量二氧化錳，逐漸滴入雙氧水，使其產生氧氣



參、研究結果與討論

一、降解溶液及溫度對降解率之影響

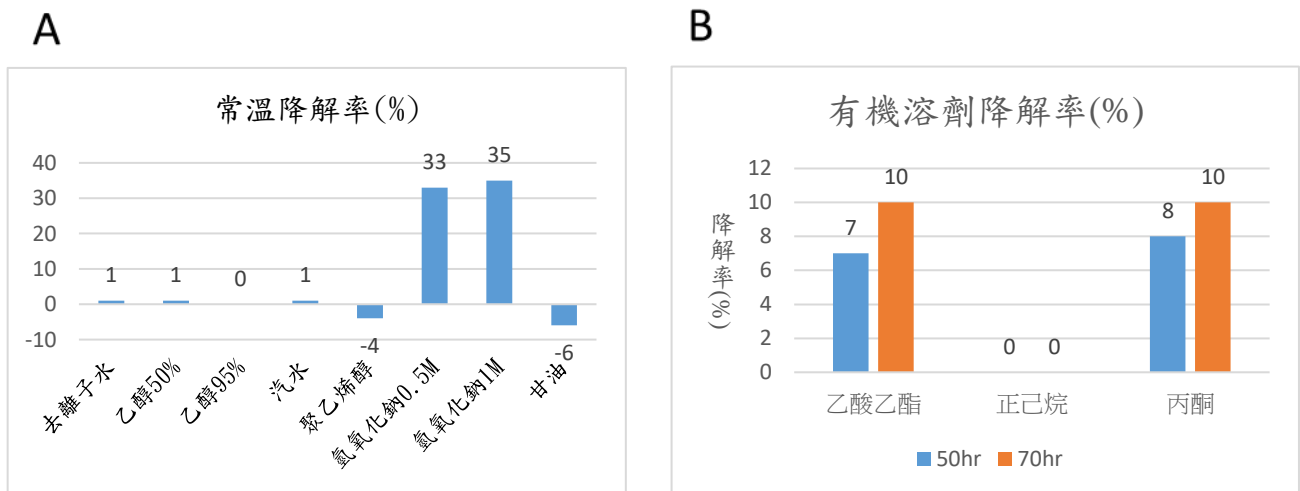
(一) 降解溶液種類對降解率之影響

在常溫時以常見的溶液(去離子水、50%乙醇、95%乙醇、汽水、聚乙烯醇、0.5M 氫氧化鈉、1M 氫氧化鈉、甘油、丙酮、正己烷、乙酸乙酯)，作為降解之主要溶液，降解率之計算為：

$$\text{降解率} = \frac{\text{PLA 減少重}}{\text{PLA 原重}} \times 100\%。$$

在靜置 40 小時後氫氧化鈉降解率明顯

較其他溶劑 高可達 35%左右其他溶液降解率約 0-1%，推測鹼性物質氫氧化鈉對於 PLA 降解有較明顯幫助。又 1M 氫氧化鈉降解率高於 0.5M 氫氧化鈉，隨著濃度增加可以提高降解效果。其中甘油與甘油降解率為負值，主因為上述溶液可結合或附著在 PLA 的表面，導致降解後重量增加(圖三、A)。丙酮、正己烷、乙酸乙酯的部分在靜置 40 小時後沒有明顯的改變，因此後續靜置至 50 小時與 70 小時。丙酮和乙酸乙酯降解率約 10%而正己烷幾乎沒有發生降解，推測由於丙酮和乙酸乙酯為極性分子，而正己烷是非極性分子，因此丙酮和乙酸乙酯有較佳的降解能力。(圖三、B)

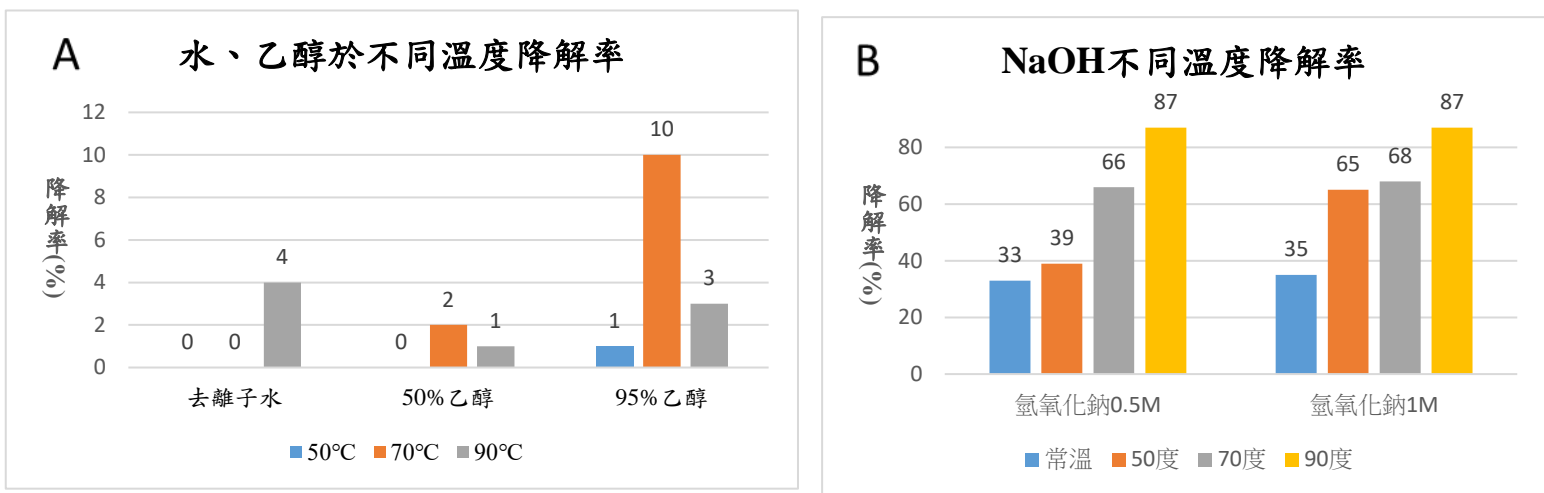


圖三、(A) 於常溫不同溶液靜置 40 小時後降解率

(B) 於常溫有機溶液靜置 50、70 小時後降解率

(二) 溫度對降解率之影響

為獲得最佳降解溫度，以上述實驗中降解率較佳及文獻中提及的：去離子水、50%乙醇、95%乙醇、0.5M 氫氧化鈉、1M 氫氧化鈉等溶液分別靜置於 50°C、70°C、90°C 溫度下 40 小時。發現在各種溶液中降解率大多隨著溫度的增加而有所提升，70°C 時乙醇降解 PLA 相較其他溫度有較突出的表現(圖四、A)。以氫氧化鈉作為降解液時，對 PLA 有較佳的降解效果，同時降解率會隨著溫度增加而有所提升，實驗證實 90°C 時降解效果可達 87%，未來實驗將以此作主要降解之溫度條件。(圖四、B)

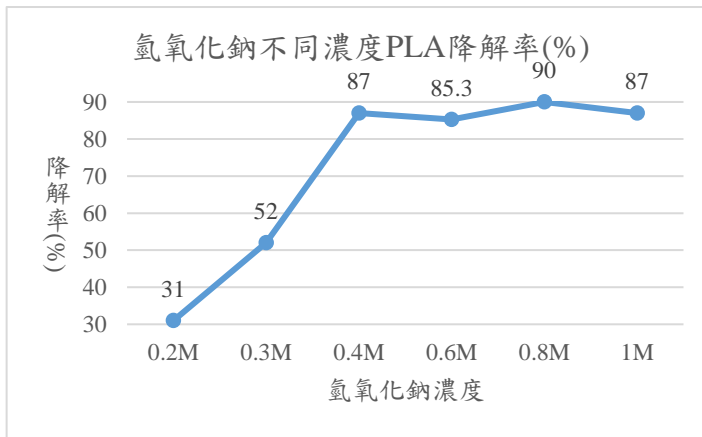


圖四、(A)不同溶液於 50°C、70°C、90°C 溫度條件下靜置 40 小時後降解率
(B)PLA 於氫氧化鈉溶液以不同溫度條件下靜置 40 小時後降解率

二、以氫氧化鈉作為降解液降解 PLA

(一) 氫氧化鈉溶液濃度對降解率之影響

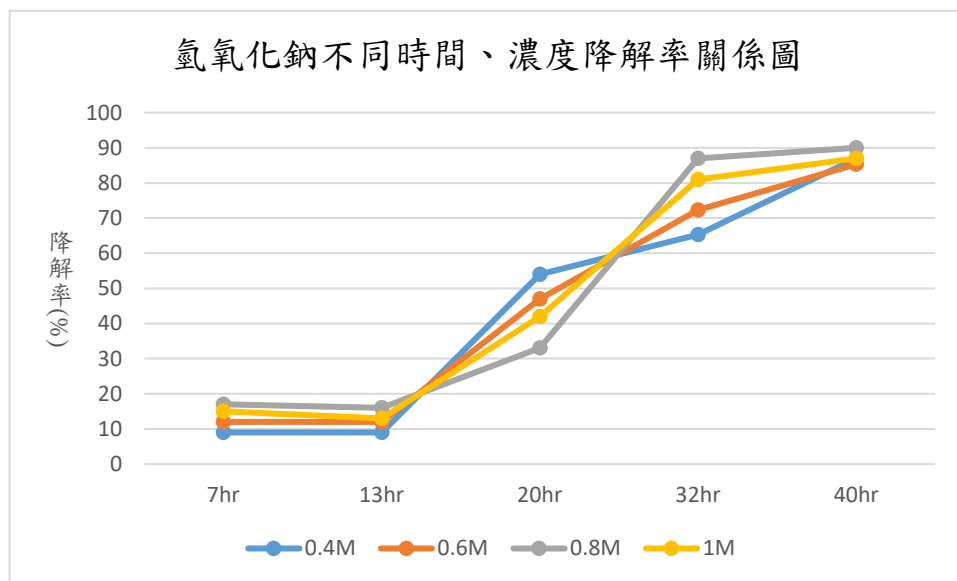
為了解溶液氫氧化鈉濃度對 PLA 降解率的影響，以降解效果最佳的氫氧化鈉作為主要降解溶液。分別配置 0.2M、0.3M、0.4M、0.6M、0.8M、1.0M、1.2M 的氫氧化鈉溶液，於 90°C 溫度條件下靜置 40 小時。實驗結果得知氫氧化鈉濃度 < 0.4M 時 PLA 降解率與氫氧化鈉濃度呈現正相關，當氫氧化鈉濃度 > 0.4M 時，PLA 降解率開始維持在一定範圍內(85~90%) 不再持續顯著上升。(圖五)



圖五、不同濃度氫氧化鈉降解率

(二) 靜置於氫氧化鈉溶液時間對降解率的影響

為進一步探討氫氧化鈉溶液對 PLA 結構破壞時間點，分別將 PLA 於 90°C 下靜置 7 小時、13 小時、20 小時、32 小時、40 小時。前 13 小時降解率均無顯著提高，推測 13 小時前氫氧化鈉溶液僅破壞 PLA 表面結構，並未徹底打斷鍵結。超過 13 小時 PLA 開始逐漸被降解成較小分子，因此降解率開始提高。13 小時之後隨著時間的增加 PLA 在氫氧化鈉溶液中降解效果也隨之提升，經 40 小時降解後，氫氧化鈉溶液均可達到接近 90% 的降解效果。(圖六)

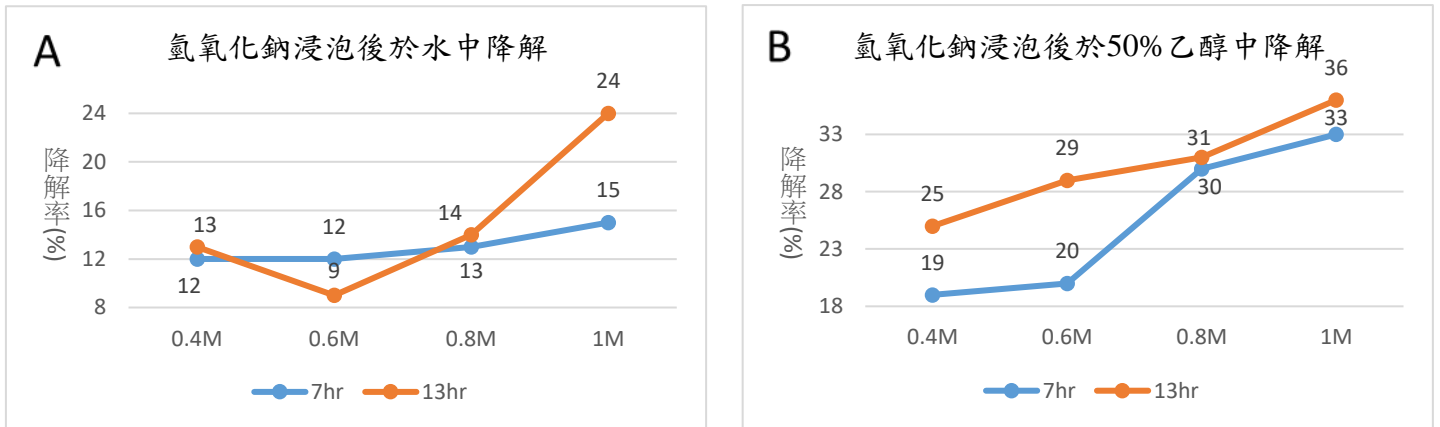


圖六、PLA 分別於 0.4M、0.6M、0.8M、1M 氫氧化鈉溶液降解不同時間(7 小時、13 小時、20 小時、32 小時、40 小時)降解率

(三) 以氫氧化鈉溶液先對 PLA 進行初步破壞，再放入水或乙醇中降解

由於水及乙醇對環境較無危害，因此試想是否能先讓 PLA 在氫氧化鈉溶液中進行初步破壞，再放入水或乙醇中降解。由上一步實驗中

得知前 13 小時降解率僅有 10~20%，因此先將 PLA 於氫氧化鈉中浸泡 7 或 13 小時作為前處理，再進一步放入水或乙醇中降解。PLA 直接於水與乙醇中幾乎不降解(圖四、A)，經氫氧化鈉前處理後降解率可分別提升至 24%(圖七、A)、36%(圖七、B)。隨著浸泡於氫氧化鈉時間及濃度增加，降解率也隨之提高，代表氫氧化鈉能使 PLA 結構初步破壞使水或乙醇等溶液得以順利將聚合物降解。

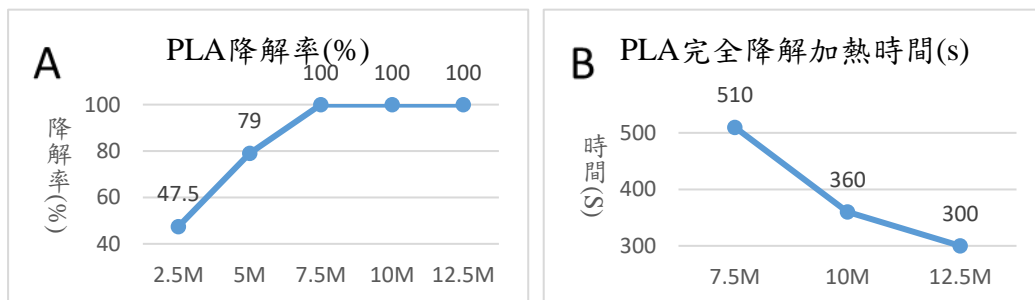


圖七、(A) PLA 分別於 0.4M、0.6M、0.8M、1M 氫氧化鈉溶液浸泡 7 小時或 13 小時，再於水中降解 20 小時降解率

(B) PLA 分別於 0.4M、0.6M、0.8M、1M 氫氧化鈉溶液浸泡 7 小時或 13 小時，再於 50 醇中降解 20 小時降解率

(四) 提高氫氧化鈉濃度及加熱溫度使 PLA 完全降解

實驗中得知在氫氧化鈉濃度 $> 0.4M$ 時，PLA 降解率最高可達 90%，但降解時間仍需 40 小時左右。因此設想是否能再縮短降解時間並增加降解率，因此改良上述降解實驗，提高氫氧化鈉濃度至 2.5M、5M、7.5M、10M、12.5M，並直接加熱使 PLA 快速降解。當濃度提升至 7.5M 時便可完全降解 PLA(圖八、A)，且隨濃度提升，完全降解時間也隨之下降，於 12.5M 時可迅速於 5 分鐘內降解完畢(圖八、B)。根據文獻，目前 PLA 實際仍以主要以燃燒方式做使用後之處理，本實驗研究此方法可使 PLA 於短時間內完全降解，未來可作為 PLA 使用後之處理參考方式。



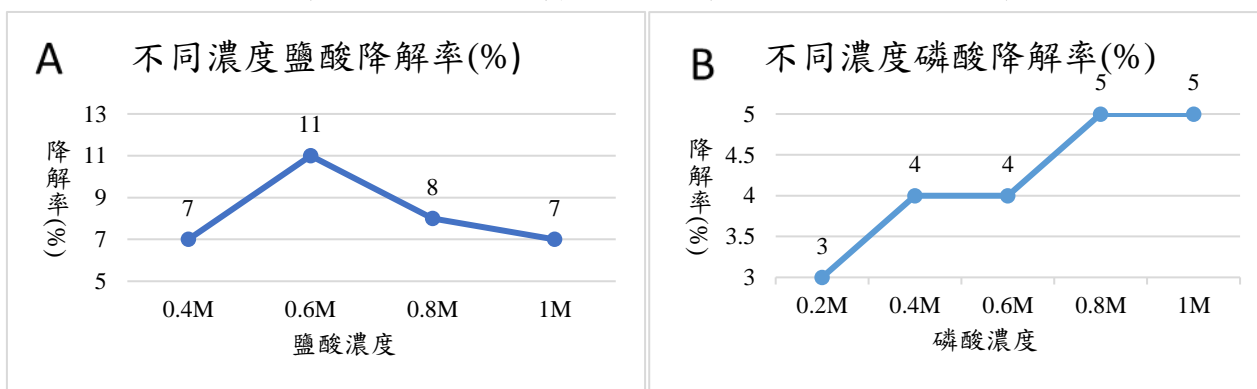


圖八、(A) 以改良式方法使 PLA 於高濃度氫氧化鈉中降解
 (B) PLA 於高濃度氫氧化鈉中完全降解
 (C) PLA 完全降解情形

三、酸與金屬鹽類水溶液對 PLA 降解率的影響

(一) 酸與鹽酸濃度對降解率的影響

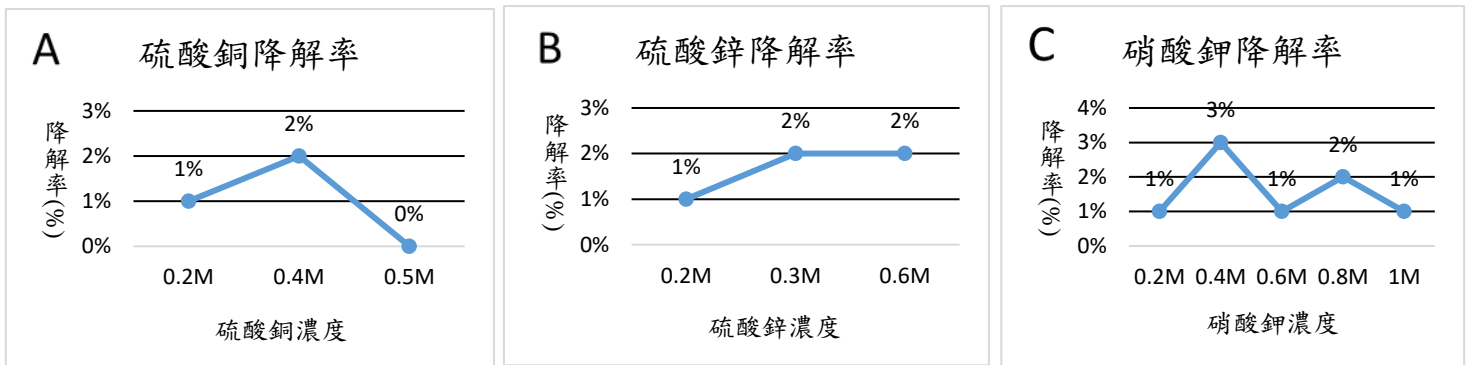
以酸性溶液降解 PLA，其中鹽酸降解率最高僅有 11%(圖九、A)。磷酸中降解率高僅有 5%(圖九、B)。推測強酸可能相對弱酸有較好的降解效果。PLA 降解率會隨著磷酸濃度增加而上升，鹽酸則維持 7%~11%，若持續提高濃度可能得以增加降解效果，但因其降解率不如氫氧化鈉，故後續實驗仍以氫氧化鈉水溶液為主要降解溶液。



圖九、(A) PLA 於不同濃度鹽酸降解率
 (B) PLA 於不同濃度磷酸降解率

(二) 硫酸銅、硫酸鋅、硝酸鉀對 PLA 的降解效果

硫酸銅在濃度 0.4M 的降解率最好較其他濃度佳，但其濃度與降解率並非呈現正相關，且降解率均低於 5% (圖十、A)。硫酸鋅在濃度 0.3M 時降解率不再上升，推測濃度 0.3M 可能已達降解極限，且降解率只有 2% (圖十、B)。硝酸鉀在濃度 0.4M 時，降解效果最佳，但濃度與降解率並非呈現正相關，總觀而言硝酸鉀水溶液中 PLA 降解率均 < 5%。推測銅、鋅、鉀離子對 PLA 降解直接幫助不大(圖十、C)。

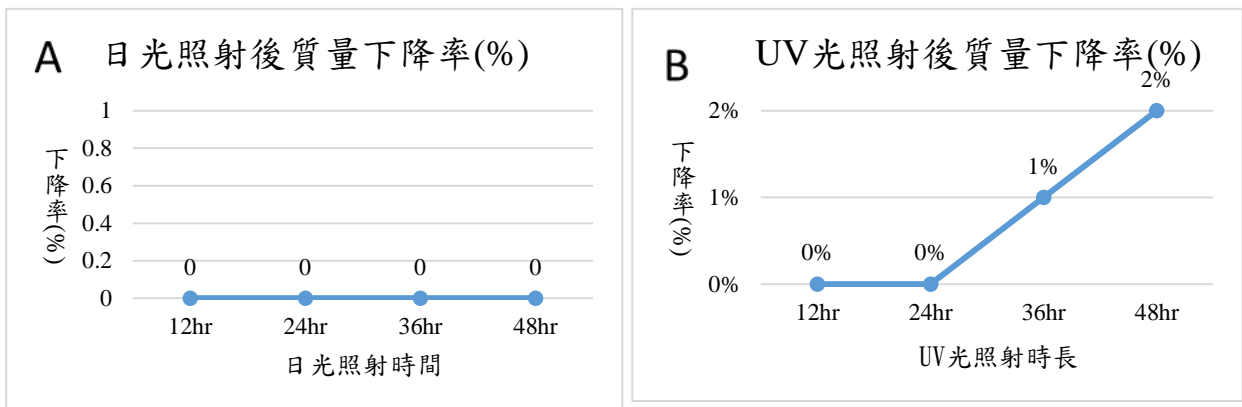


圖十、(A) PLA 於不同濃度硫酸銅降解率
 (B) PLA 於不同濃度硫酸鋅降解率
 (C) PLA 於不同濃度硝酸鉀降解率

四、光降解 PLA

(一) 照射日光與 UV 光對 PLA 降解效果

以重量和外觀而言，PLA 經日光照射 48 小時內都沒有明顯變化(圖十一 A)。PLA 經照 UV 光後，外觀亦無明顯變化，但以鑷子取出 PLA 時可感受到 PLA 會因為施力過度而脆裂，可推測 PLA 表面結構已有被破壞，且隨時間增加 PLA 質量會微量下降 (圖十一、B)。

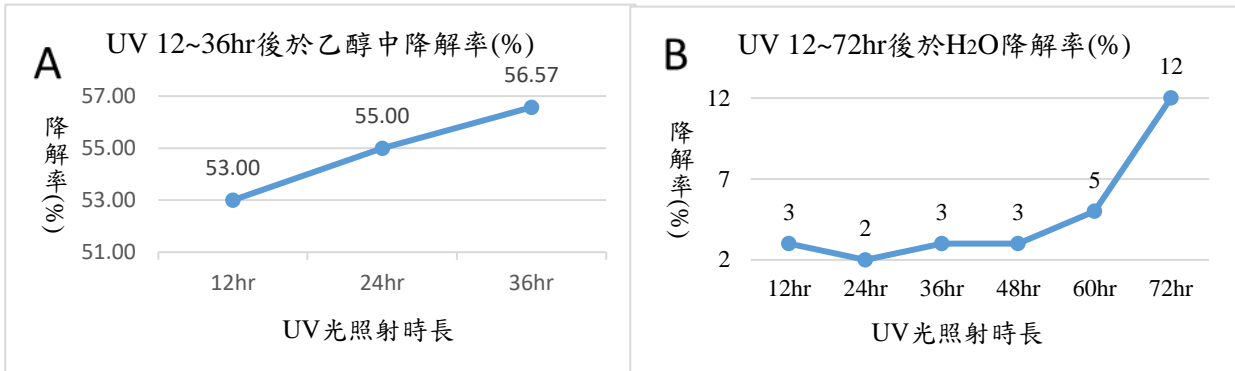







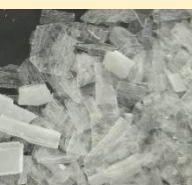
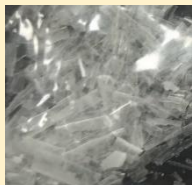

圖十一、(A) PLA 經日光照射後質量下降率
 (B) PLA 經紫外光照射後質量下降率

(二) PLA 以 UV 光照射前處理後於水、乙醇中降解

由於 UV 光照射後 PLA 重量和外觀沒有直接明顯改變，但在結構上可能已產生變化，因此後續實驗將以 PLA 照射 UV 光進行前處理，再使用水及乙醇進行降解，以提升 PLA 降解效果。PLA 照射 UV 光後以乙醇降解，其降解率可達 55% 以上，比原本僅用乙醇之降解率 3% 大幅提升。隨著照射 UV 光時長增加 PLA 降解率呈線性上升 (圖十二、A)。照射 UV 光後以水作降解溶劑，隨 UV 光照射時間降解率漸增，最高可達 12% (圖十二、B)。直接觀察 PLA 經 UV 光照射前

處理及後續再置入 50%乙醇中降解後其表面狀態，可發現此時降解後外觀上出現明顯的裂痕並碎裂成小片段且透光度有明顯的下降(圖十二、C)。



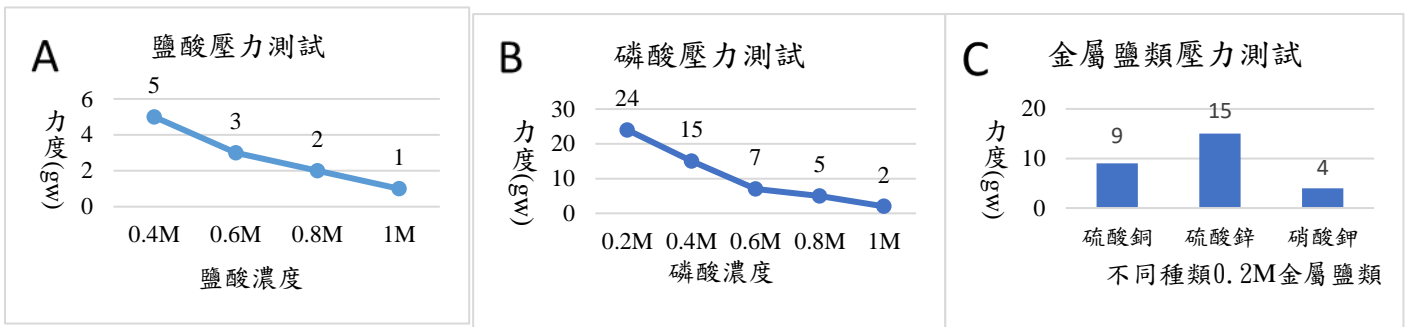
| 圖十二、C | UV 12hr | UV 24hr | UV 36hr | UV 48hr |
|--------------------------|---|---|--|---|
| 照射 UV 光後外觀狀態 |  |  |  |  |
| 照射 UV 光前處理後於 50%乙醇降解外觀狀態 |  |  |  |  |

圖十二、(A) PLA 照射 UV 光 12~36 小時前處理後，放入乙醇中降解
 (B) PLA 照射 UV 光 12~72 小時前處理後，放入水中降解
 (C) PLA 照射 UV 光與接續於乙醇降解後外觀狀態

五、PLA 降解後各項性質探討

(一) PLA 降解後粉碎力度探討

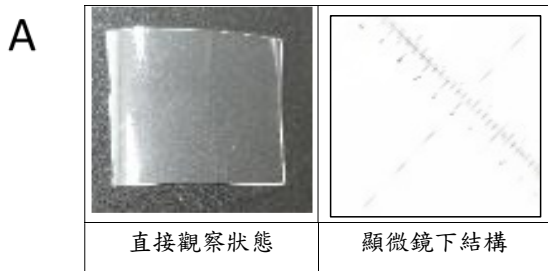
為了解前述實驗對 PLA 降解後表面結構破壞程度，因此對降解後碎片進行粉碎力度測試。其中探討溫度變因及照射 UV 光對 PLA 的破壞較小，因此在對其做粉碎力度探討時發現大部份以鑷子往下壓仍呈現有彈性的狀態(測試結果於附錄表一~四中呈現)。酸、鹼溶液對 PLA 的結構破壞十分顯著，鹽酸及磷酸不須很大外力即可碎裂，且隨著濃度提升，所需粉碎力度逐漸下降(圖十三、A, B)。氫氧化鈉溶液則是不需施加任何外力直接粉碎成粉末(附錄表十七)。金屬粒子可對 PLA 造成結構上的破壞使其脆化，在實驗時只需使用 15gw 以下的力就可使粉碎。(圖十三、C)



圖十三、(A) 於鹽酸降解後 PLA 粉碎所需力度
 (B) 於磷酸降解後 PLA 粉碎所需力度
 (C) 於金屬鹽類水溶液降解後 PLA 粉碎所需力度

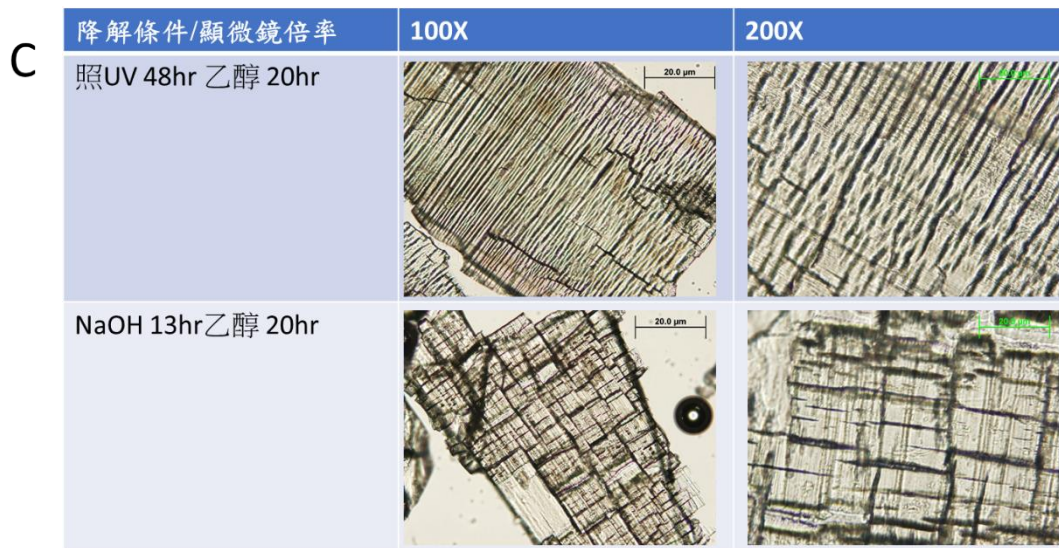
(二) PLA 降解後表面結構觀察

為了解 PLA 經照射 UV 光或氫氧化鈉前處理後再以乙醇進行降解與其表面結構關係，以肉眼及光學顯微鏡觀察 PLA 初始(圖十四、A)及降解後(圖十四、B, C)表面狀態、結構。經光學顯微鏡進一步觀察後可發現照射 UV 光後 12-28 小時顯微鏡下均看不出表面結構有明顯改變，接著在乙醇中降解後，發現隨著前處理照射 UV 光時間增加開始有規律且明顯裂痕出現，推測 UV 光可平均的對 PLA 進行結構破壞(圖十四、C)。而氫氧化鈉前處理後再降解的 PLA，表面結構產生較不規則裂痕，可知透過氫氧化鈉使其降解機制和照射 UV 有明顯差異。



B

| 顯微鏡倍率 10X | UV 12hr | UV 24hr | UV 36hr | UV 48hr |
|-----------|---------|---------|---------|---------|
| 照射 UV 光 | | | | |
| 乙醇降解後 | | | | |



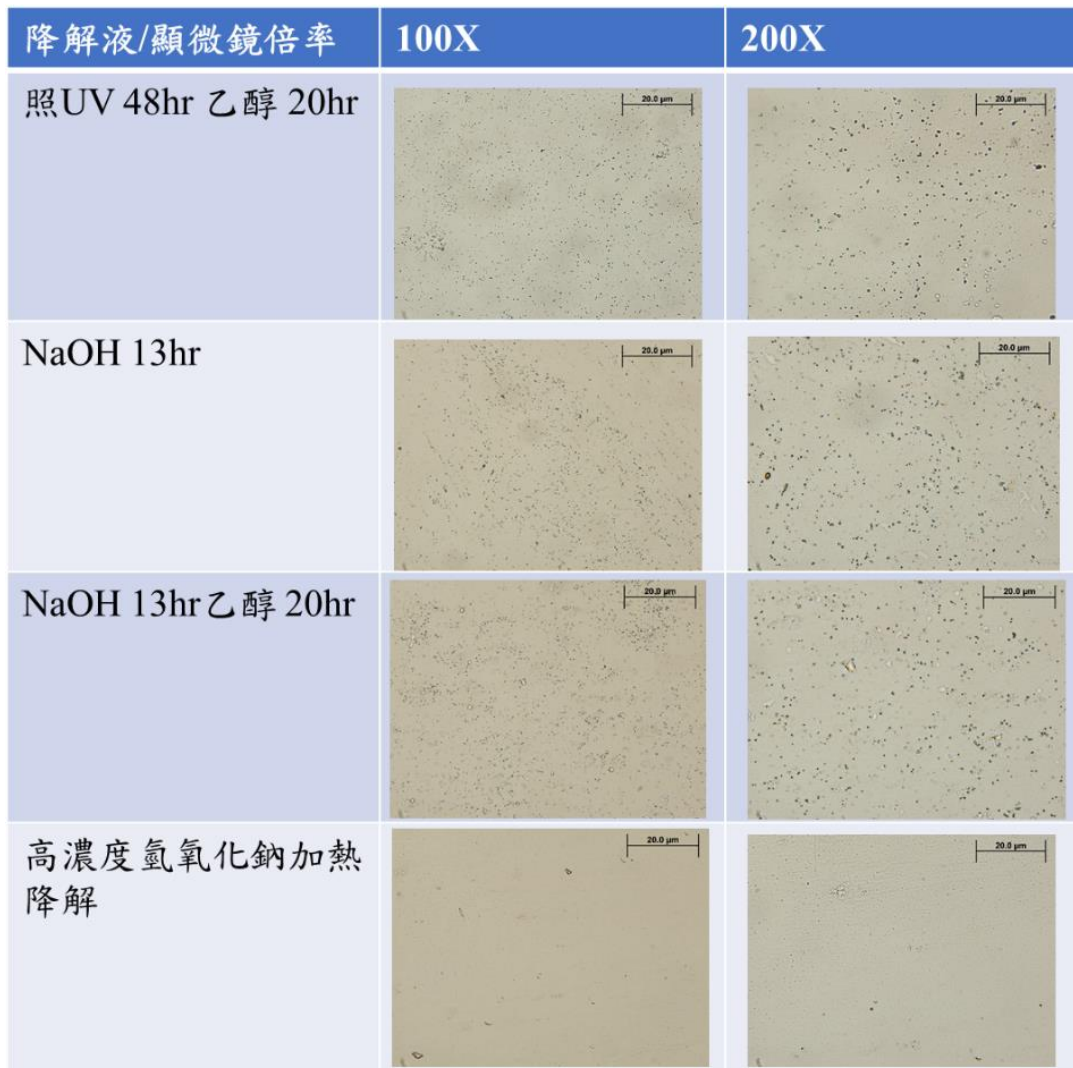
圖十四、(A) PLA 吸管初始狀態直接或於顯微鏡觀察其結構

(B) PLA 於照射 UV 光 12-48 小時前處理與後續放入乙醇中降解顯微鏡 10X 觀察結果

(C) PLA 於照射 UV 光或氫氧化鈉前處理並續放入乙醇中降解顯微鏡 100X、200X 觀察結果

(三) PLA 降解後降解液觀察

為了解 PLA 在降解後之溶液中粒子大小分布情形，以光學顯微鏡觀察前述實驗中最佳的降解方式之降解溶液。發現只經氫氧化鈉降解後之溶液其中的粒子相較於照射 UV 光及氫氧化鈉降解後於乙醇中降解之溶液較大，推測是因為經過乙醇進行後處理之後其中的乳酸粒子被較均勻的破壞(圖十五)。而高濃度氫氧化鈉加熱降解其溶液中並無發現可見的粒子，推測是其方法可將 PLA 完全破壞(圖十五)。

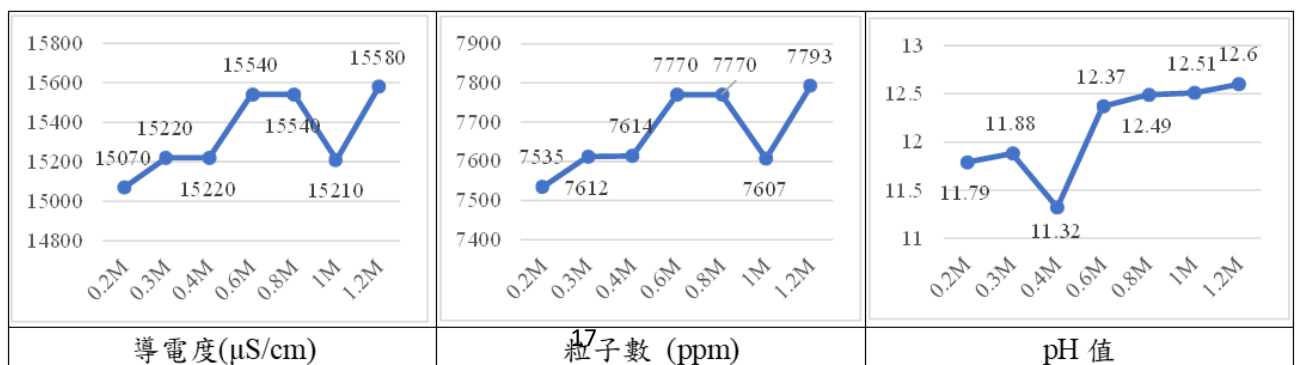


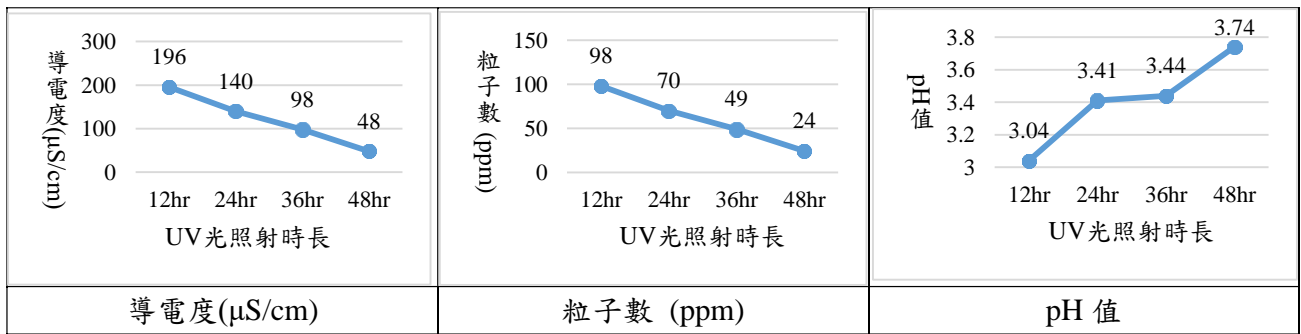
圖十五、經不同方法將 PLA 降解後其溶液以光學顯微鏡觀察之結果

(四) PLA 降解後水溶液之酸鹼度、導電度、粒子數探討

為探討 PLA 在降解後降解液中相關性質，使用 pH 值計及水質檢測計，來檢測其酸鹼度、導電度、粒子數。PLA 經氫氧化鈉溶液降解及 UV 光前處理再於乙醇中降解後之降解液的 pH 值均會隨著降解率的增加而下降，推測溶液中可能已經有乳酸被降解出，因此 pH 值較原本溶液低。(圖十六)。在導電度及粒子數部分，水質檢測計僅能得知水中離子數量多寡，但 PLA 分解之降溶液中應該有乳酸單體，及其寡聚物(2~6 個乳酸聚合)，故無法真實得知粒子數變化(圖十六)。

A



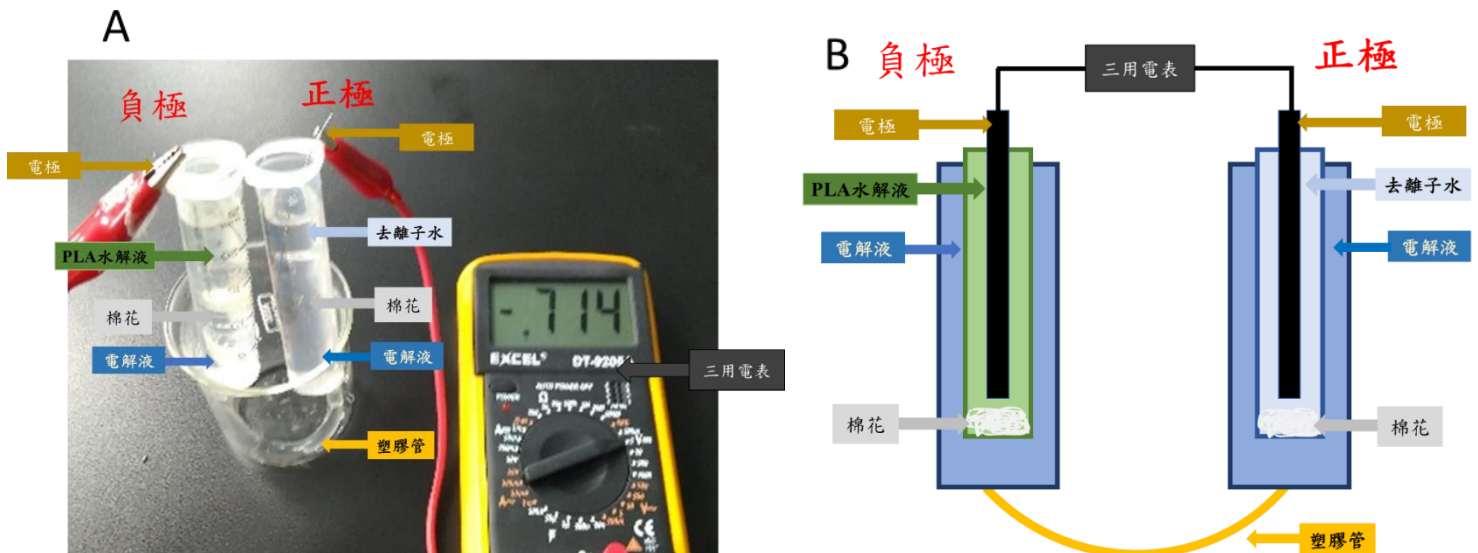


圖十六、(A) 氫氧化鈉降解 PLA 之降解液溶液酸鹼度、導電度、粒子數
(B) UV 光照射後於乙醇中降解後溶液酸鹼度、導電度、粒子數

六、乳酸燃料電池

(一) 製備燃料電池

將塑膠針筒連接如圖十七，兩個 5mL 小針筒內分別填入燃料電
燃料及去離子水，兩個 25mL 大針筒內填入電解液並以塑膠管連接。

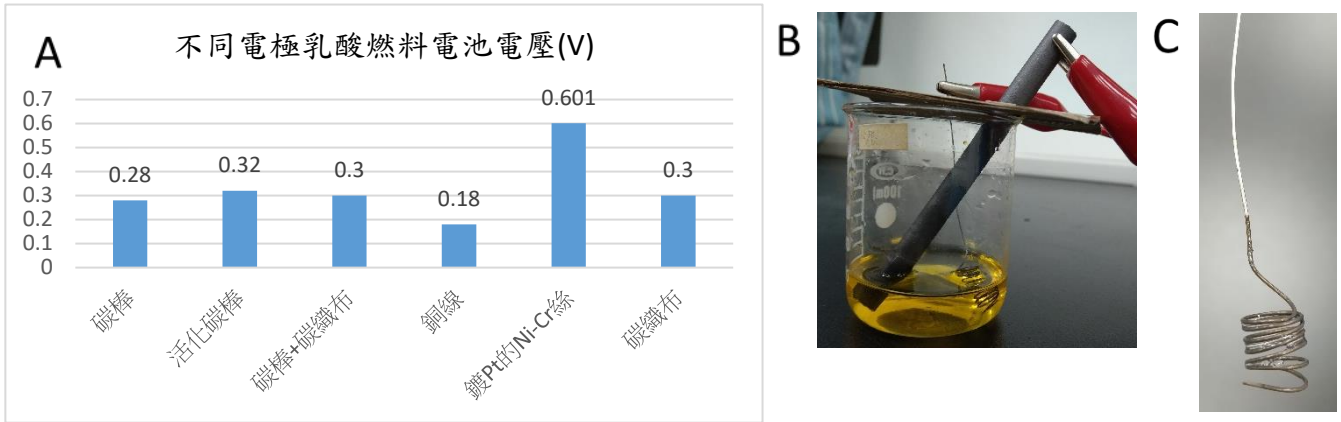


圖十七、(A) 自製燃料電池裝置
(B) 自製燃料電池裝置示意圖

(二) 找乳酸燃料電池最佳電極

為獲得最佳燃料電池之效能，本實驗室驗不同種類之電極。發現由碳棒作為電極電壓為 0.28V，經燃燒使其活化後可上升至 0.32V。市售之碳織布為較均勻材質之材料，以此作為電極電壓可達 0.3V。後試用在碳棒外包裹碳織布之方式，依然只得到 0.3V 之電壓，並無再明顯增加。接著採用金屬作為電極，銅線電極的電壓為 0.18V(圖十八)相較其他電極來說較不理想，可能因為金屬銅對乳酸釋出電子較無幫助，

因此進一步搜尋文獻發現鉑金屬對電子釋放的催化效果較佳。採取鍍鉑的鎳鉻絲作為電極時(圖十八、B, C)，電壓值可大幅提升至 0.6V。因此鍍鉑的鎳鉻絲將作為此燃料電池之電極。

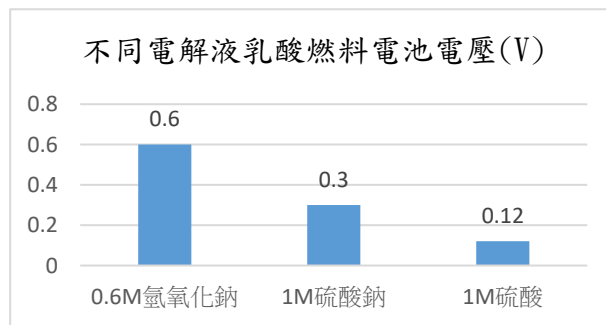


圖十八、(A) 以不同電極測試自製燃料電池
(B) 將鎳鉻絲鍍鉑之實驗裝置
(C) 將鎳鉻絲鍍鉑後之結果

(三) 找乳酸燃料電池最佳電解液

為獲得最佳燃料電池之效能，本實驗室驗不同種類之電解液。分別以氫氧化鈉、硫酸與硫酸鈉作為電解液。結果明顯發現以 0.6M 氫氧化鈉溶液作為燃料電池之電解液，效果較其他兩種電解液佳。

(圖十九)

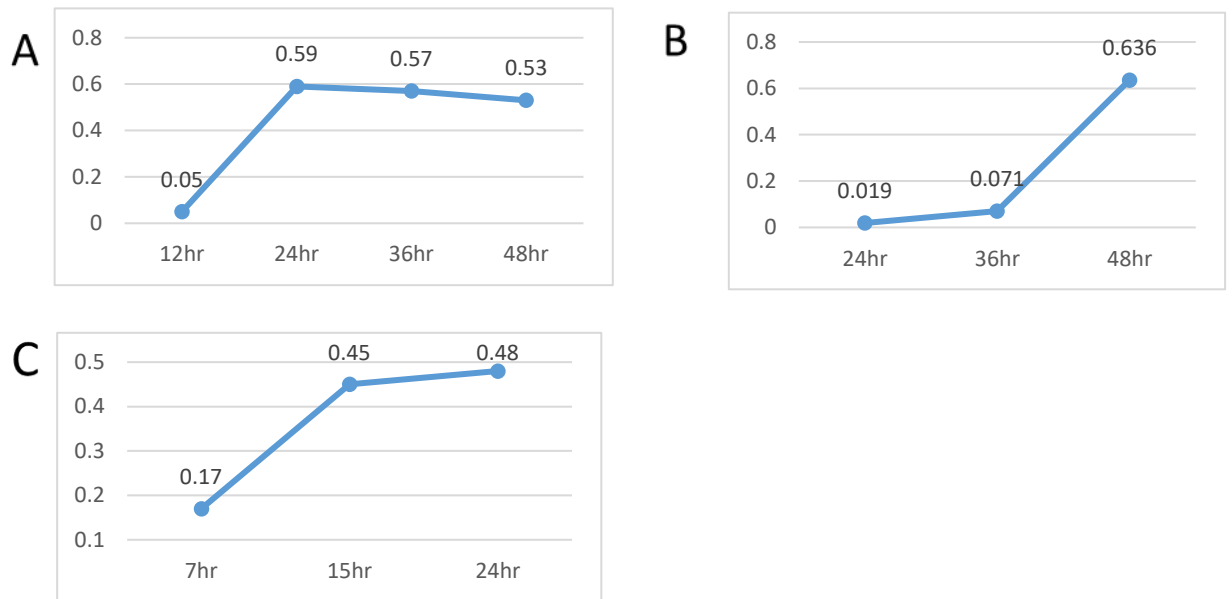


圖十九、以不同電解液對乳酸燃料電池進行測試

(四) PLA 降解液為電池燃料

上述尋找燃料電池之最佳條件實驗，燃料電池之燃料均為市售 88% 乳酸。為達成本實驗之目標，在此處將燃料改為自製之 PLA 降解液。以「UV 光照射或氫氧化鈉」前處理後分別於水、乙醇中降解之 PLA 降解液進行電池測試。UV 光照射與氫氧化鈉前處理時間越久，PLA 降解率越高(圖十二、A)，作為電池燃料時電壓越高，最高可達到

0.6V(圖二十)。推測降解率和溶液中可成為燃料的乳酸單體或其寡聚物的量呈正相關，因此未來可簡單由降解率推斷溶液是否能成為較佳的電池燃料。

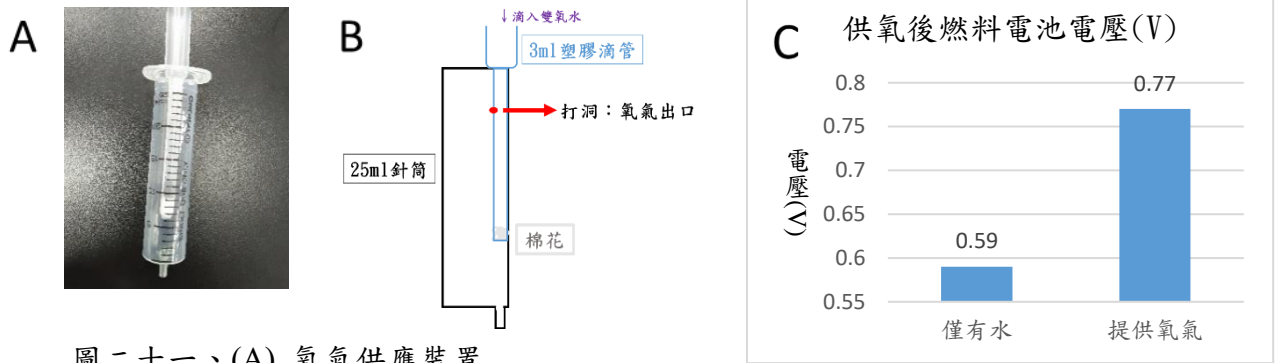


圖二十、(A) 分別照射 UV 光 12、24、36、48 小時進行前處理，再於水中進行降解之降解液，作為 PLA 燃料電池之燃料產生之電壓值
 (B) 分別照射 UV 光 24、36、48 小時進行前處理，再於乙醇中進行降解之降解液，作為 PLA 燃料電池之燃料產生之電壓值
 (C) 分別以氫氧化鈉浸泡 7、15、24 小時進行前處理，再於乙醇中進行降解之降解液，作為 PLA 燃料電池之燃料產生之電壓值

七、改良乳酸燃料電池

(一) 燃料電池增加氧氣供應裝置

以去離子水作為氧氣供應來源來接收電子，其氧氣濃度較低，因此設想是否能自行設計氧氣供應裝置提高氧氣濃度(圖二十一、A，B)，以提高燃料電池之效能。陰極為水之燃料電池其電壓為 0.59V，增加氧氣供應裝置提高氧氣濃度後可使電壓提升至 0.77V(圖二十一、C)。因此將自製燃料電池陰極提供氧氣後能有效提升電壓值。



圖二十一、(A) 氧氣供應裝置

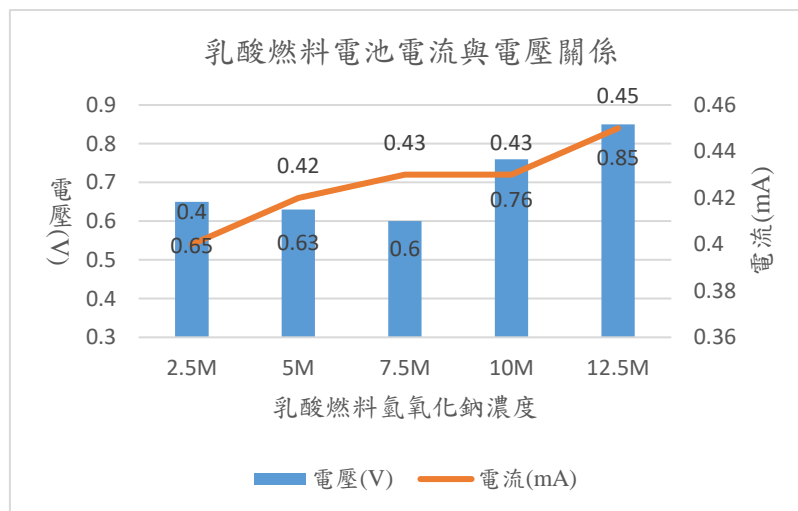
(B) 氧氣供應裝置示意圖

(C) 燃料電池陰極是否增加氧氣供應裝置之電壓比較

(二) 完全降解之 PLA 降解液為電池燃料

為能更進一步提升燃料電池之效能，使用完全降解之 PLA 降解液為燃料電池之燃料。可將電壓由原本 0.77V 再提升至 0.85V。

(圖二十二)

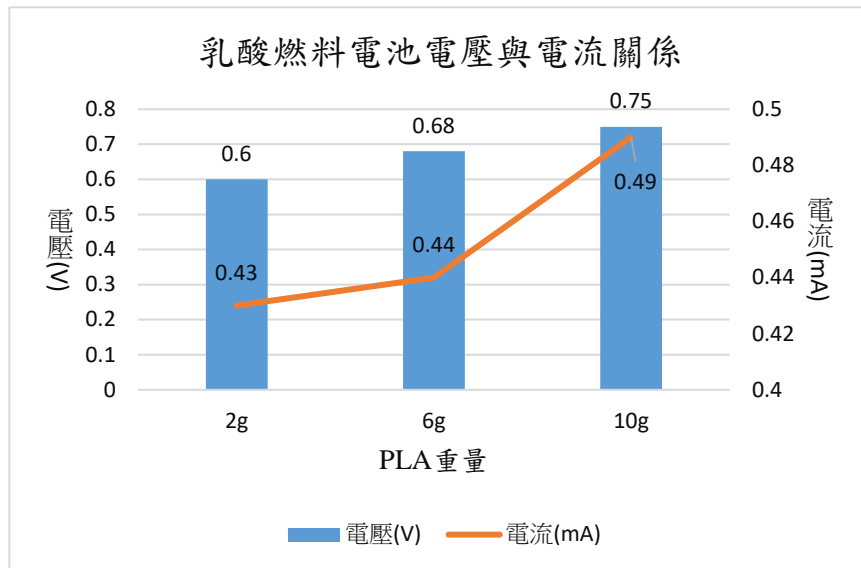


圖二十二、以不同濃度氫氧化鈉降解 PLA 作為燃料之乳酸燃料電池電流與電壓關係

(三) 提升燃料電池燃料中 PLA 濃度

以更多克數的 PLA 在 7.5M 氫氧化鈉溶液中進行降解，再度提升燃料電池中乳酸小分子之濃度，發現燃料中降解的 PLA 增加可加快電池之反應速率，提升電池電壓，達到較高之電池效率。

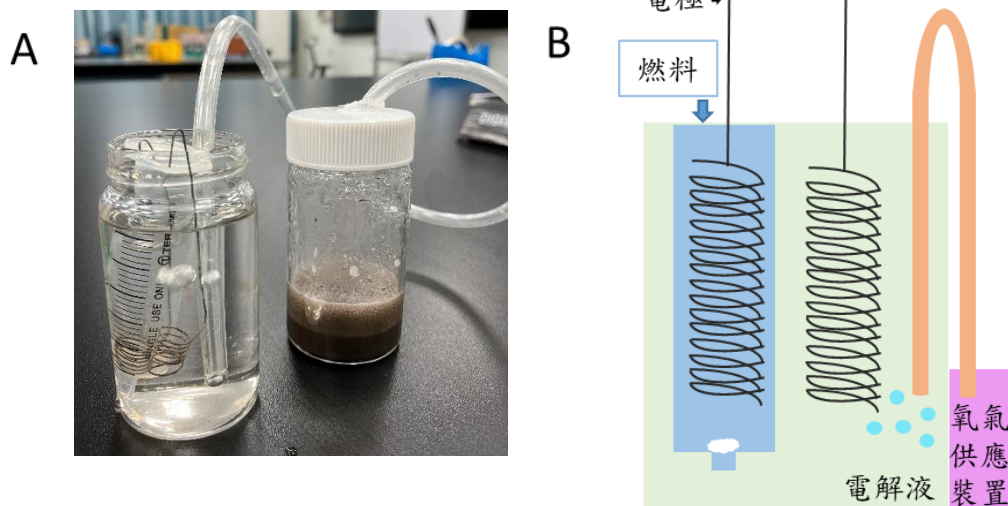
(圖二十三)



圖二十三、不同質量之 PLA 完全降解作為燃料之乳酸燃料電池電流與電壓關係

(四) 改良燃料電池成一便利式系統

為提升使用上之便利性，試圖將原本由針筒連接的陰陽極改良成在樣品瓶中反應。將 5mL 小針筒內放入電極，放置於樣品瓶中。並於樣品瓶中加入 0.7M 氫氧化鈉作為電解質，接著放入另一個電極，最後於小針筒內倒入燃料。另外以一條軟管連接氧氣供應瓶(內有雙氧水經二氧化錳催化)，作為氧氣供應裝置。即可成為一便利式乳酸燃料電池系統。此系統之單一電池亦可提供約 0.7V 之電壓及 0.4mA 之電流。

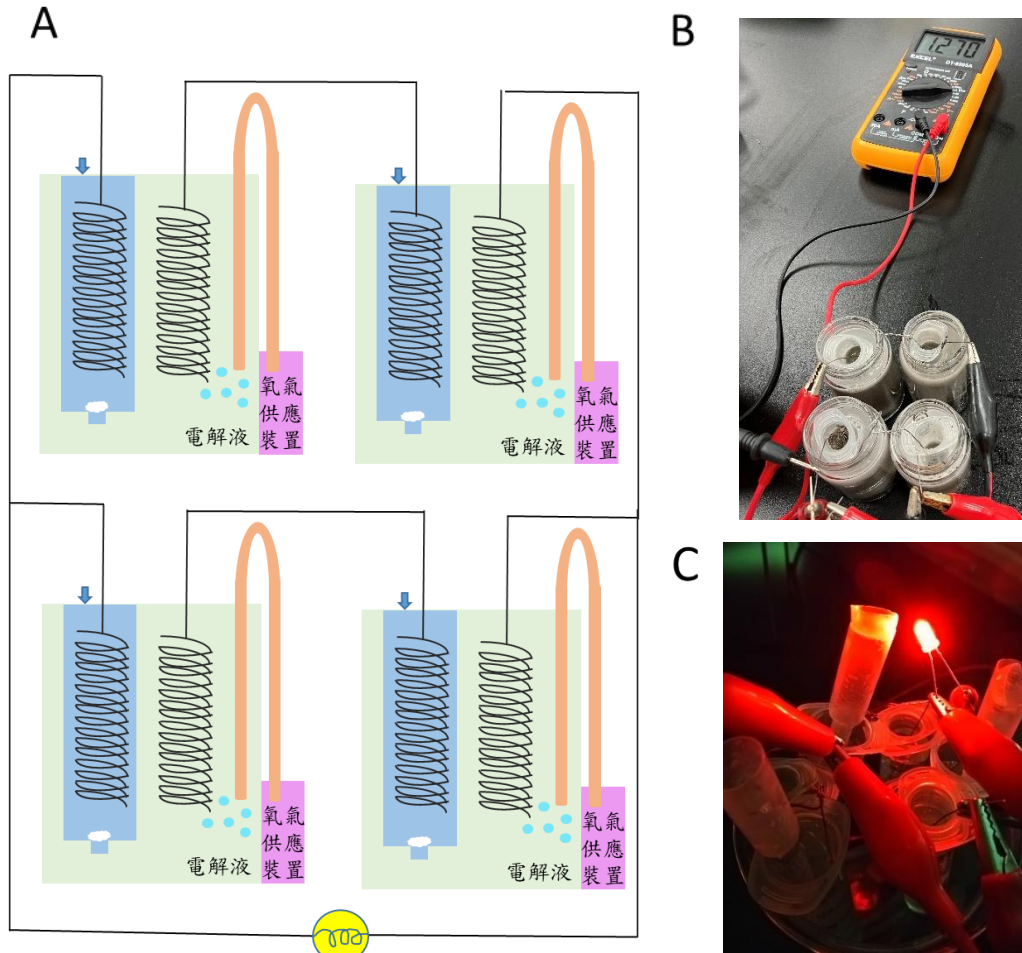


圖二十四、(A) 便利式乳酸燃料電池系統

(B) 便利式乳酸燃料電池系統示意圖

(五) 並聯多組燃料電池使 LED 燈發亮

由於單一組燃料電池電壓及電流都較低，因此試串並聯多組燃料電池。當串聯兩個燃料電池成電池組時(圖二十五、A)，電壓可達 1.27V(圖二十五、B)。同時將並聯兩組電池組時，電流可達 1.01mA 可成功使 LED 燈順利發亮(圖二十四、C)，可持續供電約 10 分鐘。



圖二十四、(A) 燃料電池組之實驗裝置示意圖

(B) 串連兩個燃料電池使之成為電池組，並聯兩電池組

(C) 電池組使 LED 燈發亮情形

肆、結論與應用

一、PLA 降解

(一) 水解降解

1. PLA 水解降解目前以氫氧化鈉溶液為最佳，隨溫度及濃度提升，降解率也隨之增加。在低濃度條件下 < 0.4M 時降解率隨濃度呈線性上升，0.4~1.0M 時降解率則無明顯改變。
2. 高氫氧化鈉濃度至約 7.5M 時，可於短時間內將 PLA 完全降解。如此一來可輕易解決 PLA 分解之困境。

3. PLA 直接置入乙醇或去離子水中降解效果均不佳，但先經適當前處理(浸泡氫氧化鈉、照射 UV 光)後可有良好的水解效果，水解後乙醇水溶液 pH 值下降至 3~4 之間，代表的確有小分子乳酸被分解出。
4. PLA 經氫氧化鈉前處理後，表面結構有不規則的破壞，因此可知氫氧化鈉對於 PLA 的破壞可能不一定有規律性。
5. PLA 降解液中 pH 值和粒子數呈現負相關，溶液中可解離之乳酸小分子越少，酸性越低，pH 值越高。
6. 金屬離子(銅、鋅、鉀)對 PLA 結構仍有些微改變，但對降解較無明顯助益。

(二) 光降解

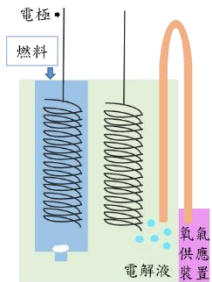
1. 照射紫外光，對 PLA 表面結構有規則性的破壞。
2. PLA 於紫外光照射處理後，再置入水或乙醇可有效提升降解率

二、乳酸燃料電池

- (一) 本實驗以
 - (1) 電極：鎳鉻絲鍍鉑
 - (2) 電解液：0.7M 氫氧化鈉溶液
 - (3) 燃料：高濃度氫氧化鈉加熱降解 PLA 溶液
 - (4) 負極：自製氧氣供應裝置

可獲得最佳電池效果

- (二) 改良式乳酸燃料電池可於單一系統內反應，使用上僅需不斷添加燃料，即可持續提供電力。



三、未來展望

PLA 雖為生物可分解性塑膠，但現今實際仍主要以燃燒方式處理，本實驗找出可完全降解 PLA 之可行方法，期望未來能設計出一循環式回收系統，短時間內降解 PLA，製造出 PLA 專屬回收發電設備，達成資源循環再利用。

伍、參考文獻

- [1] E.castro-aguirre. (2016). Poly(Lactic Acid)—Mass Production, Processing, Industrial Applications, and End of Life. *Advanced Drug Delivery Reviews, Volume 107*, 333–366.
- [2] Mariatti jaafar. (2020). A Review on Degradation Mechanisms of Polylactic Acid: Hydrolytic, Photodegradative, Microbial, and Enzymatic Degradation. *Polymer Engineering And Science*.
- [3] B. ndazi. (2011). Characterization of Hydrolytic Degradation of Polylactic

Acid/Rice Hulls Composites in Water at Different Temperatures. *EXPRESS Polymer Letters*, 5(2), 119–131.

[4] Michael niaounakis. (2015). *Biopolymers: Applications and Trends* (1st Edition). William Andrew Publishing.

[5] Yan-bing lu. (2012). Effect of TiO₂ Nanoparticles on the Long-Term Hydrolytic Degradation Behavior of PLA. *Polymer Degradation and Stability*, 97(5), 721–728.

[6] Weihan. (2018). Free-Standing Polylactic Acid/Chitosan/Molybdenum Disulfide Films with Controllable Visible-Light Photodegradation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 558, 488–494.

[7] Xingwenyu. (2016). A Membraneless Alkaline Direct Liquid Fuel Cell (DLFC) Platform Developed with a Catalyst-Selective Strategy. *Journal of Power Sources*, 331, 340–347.

[8]科學發展 2003 年 10 月 370 期 24-27

[9] Isaoshitanda. (2021). Paper-Based Lactate Biofuel Cell Array with High Power Output. *Journal of Power Sources*, 489, 229533.

[10] 國立台灣大學化學系. (1990). *大學普通化學實驗*. 國立台灣大學出版中心.

陸、附表

表一、以溫度及溶液變因進行粉碎力度測試結果

| | 水 | 乙醇 95% | 乙醇 50% | 膠水 | 甘油 | 汽水 | NaOH 1M | NaOH 0.5M |
|------|-----|--------|--------|------|-----|------|---------|-----------|
| 常溫 | 有彈性 | 有彈性 | 有彈性 | 有彈性 | 太硬 | 有彈性 | 已粉碎 | 105g |
| 50°C | 有彈性 | 有彈性 | 有彈性 | 有彈性 | 太硬 | 有彈性 | 有彈性 | 已粉碎 |
| 70°C | 有彈性 | 有彈性 | 有彈性 | 有彈性 | 太硬 | 235g | 30g | 60g |
| 90°C | 4g | 有彈性 | 70g | 815g | 有彈性 | 175g | 8g | 已粉碎 |

表二、以 UV 光照射 PLA 後進行粉碎力度測試結果

| 照光時長 | 12hr | 24 hr | 36 hr | 48 hr |
|---------|------|-------|-------|-------|
| 日光 | 有彈性 | 有彈性 | 有彈性 | 有彈性 |
| UV 光(g) | 有彈性 | 有彈性 | 43 | 37 |

說明：(一) 有彈性：施力於 PLA 時，PLA 可彎曲。在電子秤能承受最大克數(2100g)內不會斷裂。

(二) 太硬：施力於 PLA 時，PLA 不可彎曲。

(三) 已粉碎：PLA 已完全碎成極小片段，不須再施加力量。


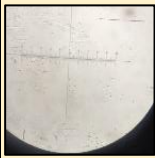
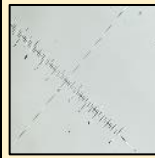
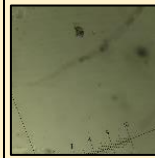
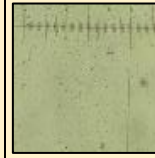
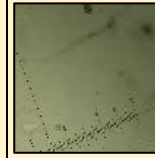


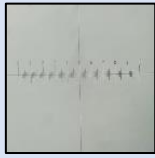
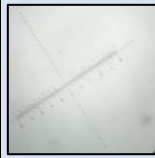
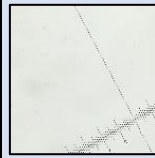


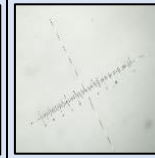

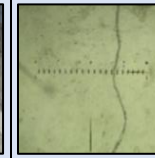




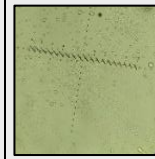
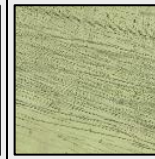
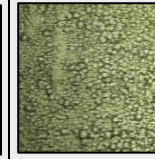
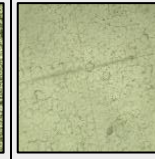

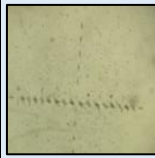
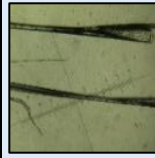
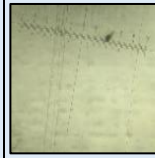
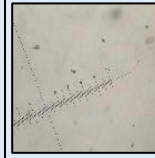
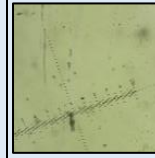


表三、以酸鹼溶液降解 PLA 後進行粉碎力度測試結果

| | | | | | |
|-------|------|------|------|------|----|
| 溶液濃度 | 0.2M | 0.4M | 0.6M | 0.8M | 1M |
| 磷酸(g) | 24 | 15 | 7 | 5 | 2 |
| 鹽酸(g) | X | 5 | 3 | 2 | 1 |
| NaOH | 已粉碎 | | | | |






表四、以 0.2M 金屬鹽類降解 PLA 後進行粉碎力度測試結果

| | | | |
|--------|-----|-----|-----|
| 金屬鹽類 | 硫酸銅 | 硫酸鋅 | 硝酸鉀 |
| 粉碎力(g) | 9 | 15 | 4 |

表五、以溫度及溶液變因降解 PLA 其表面結構狀態

| 溶液 | 水 | 50%乙醇 | 95%乙醇 | 甘油 | 汽水 | 膠水 | 0.5M NaOH | 1M NaOH |
|------|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 常溫 |  |  |  |  |  |  |  |  |
| | 較不透光 | 有小裂痕 | 較不透光 | 有小裂痕 | 有小黑點 | 有小黑點 | 較不透光 | 完全降解 |
| 50°C |  |  |  |  |  |  |  |  |
| | 較不透光 | 較不透光 | 較不透光 | 較不透光 | 較不透光 | 較不透光 | 有大裂痕 | 有細裂痕 |
| 70°C |  |  |  |  |  |  |  |  |
| | 有小黑點 | 較不透光 | 很多黑點 | 較不透光 | 有小黑點 | 大量細痕 | 茂密黑點 | 有小黑點 |
| 90 |  |  |  |  |  |  |  |  |
| | 很多黑點 | 很多黑點 | 明顯裂痕 | 很多黑點 | 有小黑點 | 很多黑點 | 明顯裂痕 | 凹凸不平 |

表六、以酸、鹼溶液為變因降解 PLA 其表面結構狀態

| | | | | | |
|------------------|---|---|--|---|---|
| 濃度 | 0.2M | 0.4M | 0.6M | 0.8M | 1M |
| 磷酸外觀變化 (直接觀察) |  |  |  |  |  |
| 磷酸外觀描述 | 降解後呈扭曲狀、透明度下降 | | | | |

| | | | | | |
|---------------------|---------------------|--|--|--|--|
| NaOH 外觀變化 (直接觀察) | | | | | |
| NaOH 外觀描述 | 降解後成粉狀、透明度下降、質量明顯下降 | | | | |

表七、照射日光降解 PLA 其表面結構狀態

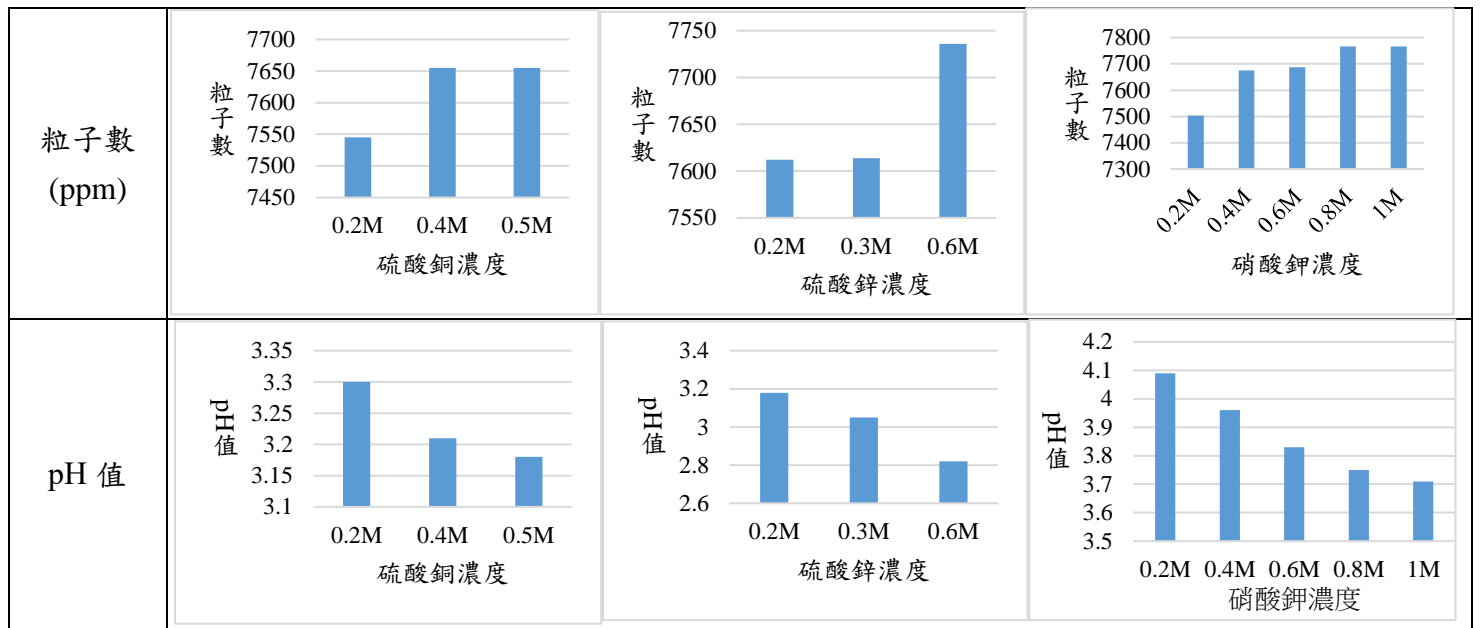
| | | | | |
|---------------|-----------|------|------|------|
| 日光照射時長 | 12hr | 24hr | 36hr | 48hr |
| 照射日光後外觀狀態 | | | | |
| 外型描述 | 外觀上均無明顯變化 | | | |
| 照射日光後顯微鏡下觀察結果 | | | | |
| 觀察描述 | 光滑 | 光滑 | 光滑 | 有小裂痕 |

表八、(A)金屬鹽類溶液降解 PLA 其表面結構狀態

| | | | |
|-------------------|---------|----------|---------|
| 金屬鹽類種類 | 硫酸銅 | 硫酸鋅 | 硝酸鉀 |
| 表面結構變化 (顯微鏡觀察) | | | |
| 外觀變化 (直接觀察) | | | |
| 外觀描述 | 長條狀/不透明 | 長條狀/向內彎曲 | 長條狀/不透明 |

(B) 金屬鹽類溶液降解 PLA 其溶液相關性質

| | | | |
|------------------------------------|--------------|--------------|--------------|
| 溶液種類 | 硫酸銅 | 硫酸鋅 | 硝酸鉀 |
| 導電度 ($\mu\text{S}/\text{cm}$) | <p>硫酸銅濃度</p> | <p>硫酸鋅濃度</p> | <p>硝酸鉀濃度</p> |



【評語】 030011

本研究是將聚乳酸(PLA)降解成乳酸單體或其寡聚物，再探討乳酸作為化學燃料電池之燃料，是一項新穎的環保、具有循環再利用的概念。實驗數據與實驗變因豐富，整體的研究十分完整。建議將此作品的研究結果與乳酸燃料電池文獻報導的數據做比較。