

流道板上添加不同比例白金觸媒提升直接甲醇燃料電池發電效率之研究

Performance Enhancement of Direct Methanol Fuel Cells by Adding Pt Catalyst on Fuel Channels

駱文傑¹、郭益樺²、陳冠辰²

^{1,2} 國立勤益科技大學冷凍空調與能源系

E-mail: wjluo@ncut.edu.tw

NSC: 101-2221-E-167-010

¹教授, ²碩士研究生

摘要

本研究以 Pt/C 作為陰陽極流道板上觸媒，以不同比例加入於 PDMS (Polydimethylsiloxane) 作為流道板的基材，並以不鏽鋼作為雙極板的基材，在不同的甲醇燃料進料溫度下進行其效能之量測。實驗得知，甲醇燃料進料溫度升高對效能提升有幫助，推測甲醇隨著溫度增高，活性會跟著大增，有助於氧化反應。使用未添加白金觸媒的 PDMS 流道板其最大功率密度可達到 $13.949 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 為最佳。於 PDMS 流道中加入觸媒後，使用不鏽鋼材質的雙極板其最大功率密度可達 $21.5 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。與未加觸媒前相較之下，功率密度有較大幅度的提升如此看來，PDMS 流道板中加入觸媒能有效的提升直接甲醇燃料電池的發電效能。

關鍵字詞：直接甲醇燃料電池、PDMS 流道板、觸媒

Abstract

In this study, different proportions of Pt catalyst were added on anode and cathode channels made of PDMS (Polydimethylsiloxane) in order to increase the catalytic reaction of the fuel and further enhance the output of the DMFCs under various operating temperature of the fuel and with wide and narrow fuel channels. From the experimental results, it is found that, under the same operating conditions, the performance of the DMFCs with Pt catalyst added on their channels is always superior to that of the DMFCs without catalyst added. With the increase in the adding proportion of Pt catalyst on the fuel channels, the output of the DMFCs can be greatly enhanced. The enhancement of 20% to 70% for the DMFCs with Pt catalyst added on the channels can be reached under the operation conditions investigated.

Keywords: DMFCs, Polydimethylsiloxane, Catalyst

1. 前言

燃料電池可將化學能轉換為電能，而其低污染、高效率等特性被視為具環保的新替代能源，陽極燃料部分使用甲醇水溶液取代活性高具危險性的氫氣，不僅可以省去外部的重組器也不需要使用氣瓶來儲存燃料。將燃料電池的系統簡化提高直接甲醇燃料電池的實用性，成為現今微型燃料電池發展的主流。

直接甲醇燃料電池 Direct Methanol Fuel Cell (DMFC)，與其他形式燃料電池相較之下，DMFC 具有燃料易於攜帶、啟動時間短及燃料補充方便等優點。

直接甲醇燃料電池陽極端進料為甲醇水溶液，而陰極端進料為空氣或純氧。反應時會發生電化學反應，反應過程如圖 1 所示。

(1) 甲醇水溶液進入陽極的觸媒層進行電

催化氧化反應。

- (2) 生成二氧化碳和氫離子並釋放出電子。
- (3) 電子經由外部電路傳導至陰極，氫離子則透過質子交換膜擴散至陰極表面。
- (4) 由陽極傳導至陰極的電子和氫離子與空氣中的氧氣在陰極觸媒層發生還原反應產出水和熱。

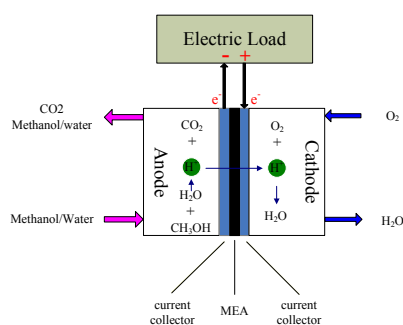


圖 1 燃料電池工作原理

1.1 文獻回顧

S. Baranton 等人 [1] 使用鐵酞菁 (Iron phthalocyanines) 觸媒添加在陽極端，在輸送濃度 5M 的甲醇水溶液的條件下，比較 PANI-FeTsPc/C (正極) 和 Pt/C (陰極) 觸媒在直接甲醇燃料電池的量測，得到較大的功率密度。結果顯示，在 Pt 添加鐵酞菁與傳統的 Pt 觸媒條件比較下，使用鐵酞菁觸媒，燃料電池功率密度有明顯的提升。

Guoxiong Wang 等人 [2] 使用 Ketjen Black EC 300J 具有極高的介孔面積和導電的特性，因為這些特性所以被用來作為一個陰極的觸媒，以提高的直接甲醇燃料電池的性能。Ketjen Black EC 300J 陰極觸媒添加到 Pt/C，觸媒粒子的分散程度增加，並提高了 Pt 的利用率。

V. Baglio 等人 [3] 在低溫度的製備過程中，使用溶膠和初溼含浸法 (incipient wetness impregnation) 的基礎下，把 Pt 觸媒與過渡金屬 (Fe, Cu 和 Co) 加以研製，得到 Pt-Fe/C、Pt-Co/C 與 Pt-Cu/C 等陰極觸媒，上述的觸媒共同特點是有小的金屬顆粒尺寸和低的凝聚度。實驗結果顯示 Pt-Fe/C 的觸媒在催化活性及甲醇耐受性都優於 Pt/C，Pt-Co/C，Pt-Cu/C 觸媒；Pt-Fe 觸媒在氧氣還原的情況下，吸附甲醇殘留物的剝離分析有更好的

甲醇耐受性和催化活性增強。

Ren-Bin Lin [4] 以旋轉電極及循環伏安法探討 Nafion 與 Pt/C 製備混合觸媒電極上的電催化氫氧化反應。結果顯示，Nafion 會阻擋白金的活性位置，隨著 Nafion/Pt 比例的增加，電化學活性表面積會下降。在相同 Nafion/Pt 比例下，電化學活性表面積會隨著白金負載量增加而呈線性增加。

2. 電池製作與性能測試

2-1 流道製作

1. PDMS 調製：將矽樹脂 (A 劑) 與固化劑 (B 劑) 以 10:1 的重量比例調配後加入不同重量比例之觸媒均勻攪拌，總克數為 35 公克。觸媒部分也是依此方法製作，在 PDMS 加入不同濃度 (0.03%、0.06%、0.09%) 的白金觸媒，其添加的克數分別為 0.01 克、0.02 克與 0.03 克。

2. 真空處理：在前一步驟混合 AB 劑時會產生出大量的氣泡，所以將攪拌後的 PDMS 放置於真空腔體內做真空處理使氣泡完全消失。

3. 注模與固化：將母模放置一平衡之載台，接著將經過真空處理後的 PDMS 注入母模，注入前先使用玻璃板將母模中央流道部分隔絕，之後把摻有觸媒的 PDMS 注入其中，未添加觸媒的 PDMS 注滿流道外部，然後將玻璃板取出，放置於加熱板上，以 70°C 溫度烘烤約 30-40 分鐘，即可完成 PDMS 之固化。

4. 翻模：把固化後的 PDMS 從母模中脫離，其過程應以緩慢的速度進行，避免 PDMS 主體被撕裂或是表面粗糙度變差。如圖 2 所示。

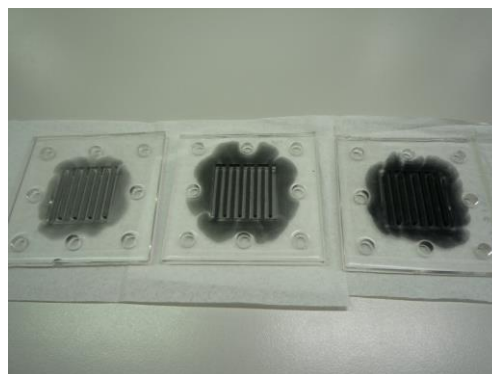


圖 2 不同濃度觸媒之流道板

2-2 直接甲醇燃料電池架構

1.端板：選用壓克力板作為燃料電池兩端之端板，實驗所使用之壓克力端版的尺寸為 8cm x 8cm。

2.陰陽極流道板：使用 PDMS 材料，流道尺寸分別為 2.0mm、0.8mm，以及分別在流道中加入觸媒。

3.防水墊片：使用鐵弗龍素材(PTFE)，功能為防止甲醇水溶液由陽極洩漏至陰極。

4.電極板：可耐酸蝕及導電性較佳的合金鋼。

5.膜電極組：採用杜邦(Dupont)公司所製造的 Nafion117，機械強度較強。

將上述之物品以膜電極組(MEA)為中心向外對稱放置防水墊片、陰極與陽極流道板最後為壓克力端板，以扭力鉸手壓力磅數為 10 磅將電池周遭螺絲組鎖固及組裝成一完整的燃料電池組。如圖 3 所示。

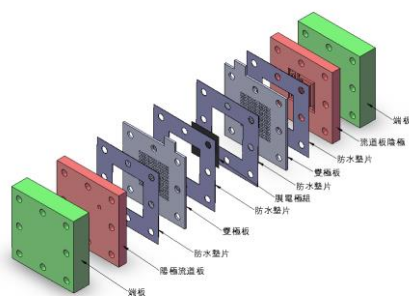


圖 3 燃料電池單電池結構圖

2-3 實驗步驟

如圖 4 所示，膜電極組經活化過程後，將電子式直流負載機依照陽極接負端，陰極接正端的方式，連接在燃料電池上。以定電壓模式給予 0.6V~0.2V 負載，每階段間隔 0.05V 時間為 1 分鐘，並紀錄電壓及電流，繪出 I-P curve 及 I-V curve 曲線，並計算出電流密度與功率密度分佈曲線。

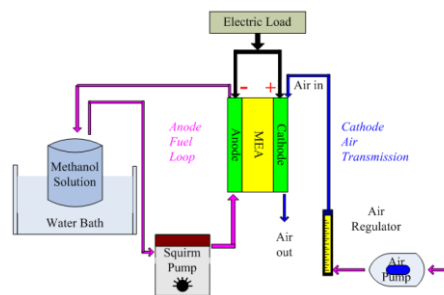


圖 4 實驗裝置示意圖

2-4 實驗設備

1.電子磅秤：型號為 TB-214 最大負載重量為 220g，其準確度可至小數點後四位。

2.加熱板(Hot Plate)：型號為 HP-303D 可從室溫加熱至 350°C。

3.恆溫水槽：可從室溫加熱至 200°C。

4.蠕動式幫浦：型號為 MP-1000，流量精度 ±2%，流量 (10~1450)*2ml/hr，輸出壓力 169kPa(2kg/cm²)，可同時正反兩個方向輸送。

5.浮子式流量計：流體為空氣，流量為 0cc/min~1110cc/min，誤差值 2%。

6.電子式直流負載機：型號為 Chroma63030，且具有定電壓、定電流、定電阻及定瓦數 4 種固定的操作負載，頻寬為 1k、10k、100k、1M 及 20MHz 的雜訊量測。

7.電子式微歐姆機：型號為 HIOKI 3560，可量測交流和直流，量測範圍從 mΩ-kΩ。

3. 結果與討論

本實驗在甲醇水溶液濃度 10%、流量 10cc 的條件下，使用兩種不同尺寸的流道，流道寬度分別為 2.0mm 和 0.8mm 進行兩種不同實驗之比較，在 PDMS 流道之中加入不同重量比例之白金觸媒，再配合上不同的溫度參數(30°C、40°C、50°C、60°C、70°C)針對上述使用不同濃度白金觸媒的流道進行直接甲醇燃料電池的效能測試。

3-1 未添加觸媒之流道板

表 1、圖 5、圖 6 來看我們發現到兩種不同尺寸的流道，功率密度皆會隨著溫度的上升而隨之增加，最大功率密度都發生在操作溫度為 70°C

時，在 2.0mm 的流道最大功率密度可達 $13.949 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ ，而 0.8mm 流道中最大為 $10.856 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。兩者相較之下 2.0mm 的效率優於 0.8mm。

表 1 電極板為不鏽鋼板時不同流道寬度下在不同溫度中之最大功率密度值

溫度 流道	30°C	40°C	50°C	60°C	70°C
2.0mm	10.986	11.830	12.565	13.408	13.949
0.8mm	7.894	8.759	9.516	10.164	10.856

單位： $\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$

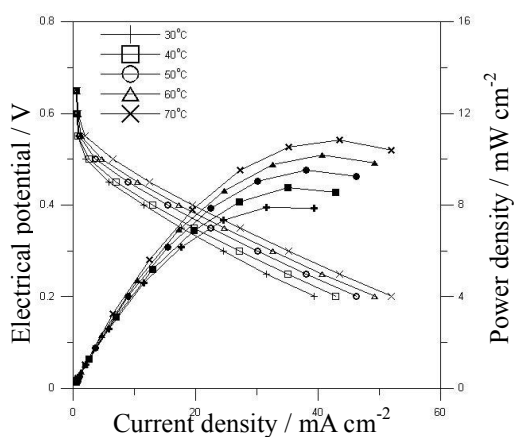


圖 5 不鏽鋼板在不同溫度下流道為 0.8mm 時極化曲線

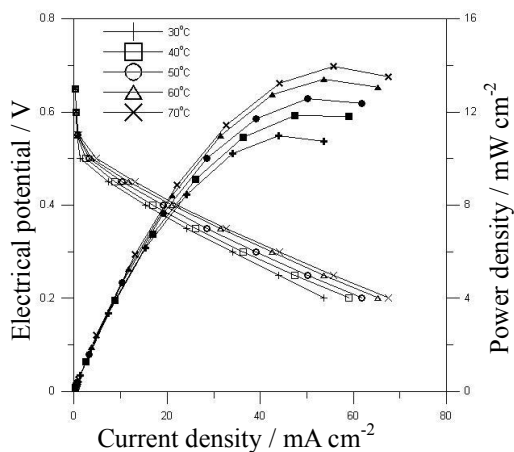


圖 6 不鏽鋼板在不同溫度下流道為 2.0mm 時極化曲線

3-2 在流道中加入 0.03%白金觸媒

從表 2 中可以看到兩種不同尺寸流道之功率密度皆隨著溫度的上升而有增加的趨勢，在流道為 2.0mm 時能得到最大功率密度為 $19.658 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$

$\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ ，但在流道為 0.8mm 中最大功率密度發生在 60°C 的時候可達 $16.003 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。由圖 7、8 與圖 5、6 比較，在流道中加入觸媒後，效能與原本未加觸媒的流道相比有明顯的提升。

表 2 流道加入 0.03%觸媒時不同流道寬度下在不同溫度中之最大功率密度值

溫度 流道	30°C	40°C	50°C	60°C	70°C
2.0mm	13.356	15.208	16.505	18.274	19.658
0.8mm	11.094	12.997	14.554	16.003	13.041

單位： $\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$

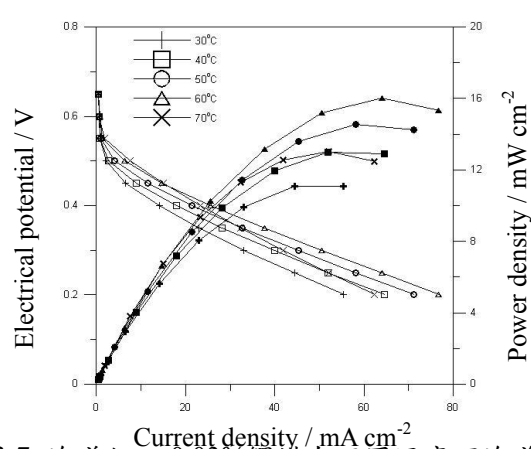


圖 7 流道加入 0.03%觸媒在不同溫度下流道為 0.8mm 時極化曲線

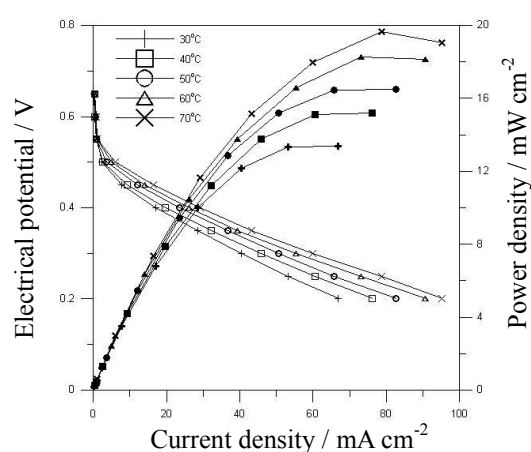


圖 8 流道加入 0.03%觸媒在不同溫度下流道為 2.0mm 時極化曲線

3-3 在流道中加入 0.06%白金觸媒

由表 3 與圖 9、10 中可看到尺寸較大的流道 2.0mm 的效率優於小尺寸 0.8mm 的效能，隨著溫度提升效能也跟著增加，尤其在 2.0mm 流道中較

為明顯，其最大功率密度可達 $20.956 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

表 5 流道加入 0.06% 觸媒時不同流道寬度下在不同溫度中之最大功率密度值

溫度 流道	30°C	40°C	50°C	60°C	70°C
2.0mm	13.365	15.571	18.404	19.896	20.956
0.8mm	11.799	14.360	14.844	15.398	15.761

單位： $\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$

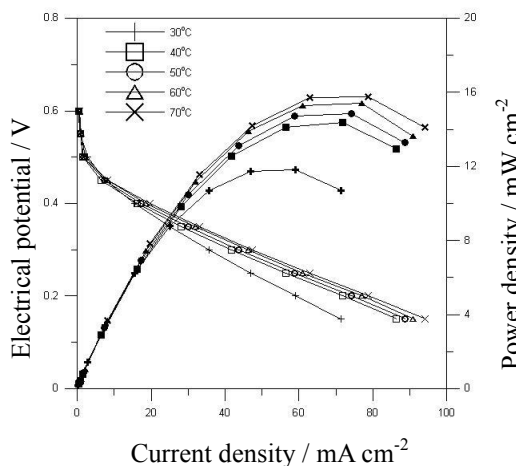


圖 9 流道加入 0.06% 觸媒在不同溫度下流道為 0.8mm 時極化曲線

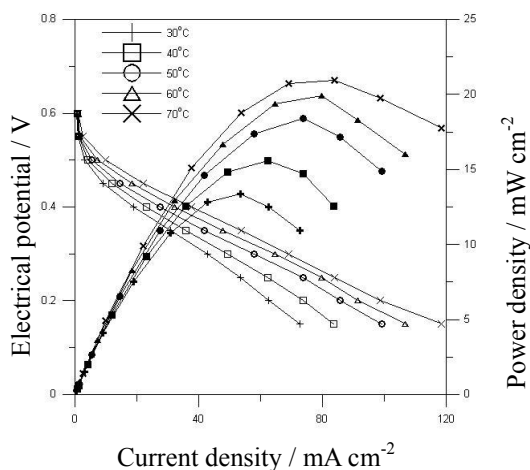


圖 10 流道加入 0.06% 觸媒在不同溫度下流道為 2.0mm 時極化曲線

3-4 在流道中加入 0.09% 白金觸媒

由表 4 與圖 11、12 中可看到尺寸較大的流道 2.0mm 的效率優於小尺寸 0.8mm 的效能，隨著溫度提升效能也跟著增加，尤其在 2.0mm 流道中較為明顯，其最大功率密度 $21.5 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

表 4 流道加入 0.09% 觸媒時不同流道寬度下在不同溫度中之最大功率密度值

溫度 流道	30°C	40°C	50°C	60°C	70°C
2.0mm	15.636	16.89	18.81	20.13	21.5
0.8mm	12.35	14.87	15.73	16.5	17.44

單位： $\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$

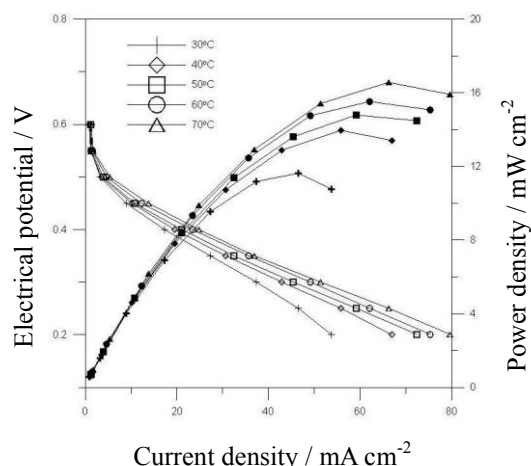


圖 11 流道加入 0.09% 觸媒在不同溫度下流道為 0.8mm 時極化曲線

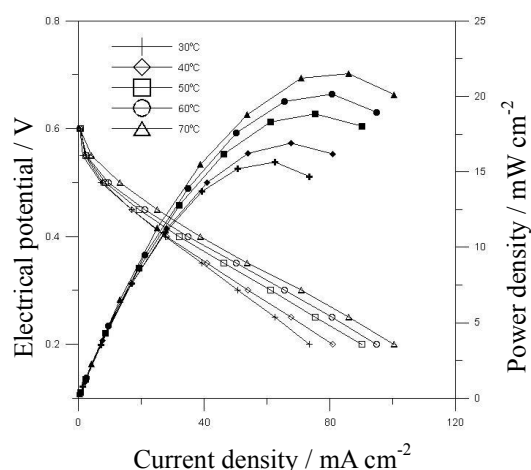


圖 12 流道加入 0.09% 觸媒在不同溫度下流道為 2.0mm 時極化曲線

3-5 不同比例濃度觸媒比例在不鏽鋼板之功率密度增值百分比

由表 5 功率密度增值百分比來看，將未加觸媒的流道做為比較的基準，我們發現到在流道內加入的觸媒比例愈高，其功率密度增加的百分比

愈高。在流道 2.0mm 中，操作溫度愈高其增值百分比愈高。而在流道 0.8mm 裡，加入不同比例的觸媒量，其最高增值百分比則發生在 40°C 及 60°C 時。表示未添加觸媒前的發電效率很差，在隨著觸媒的加入後，效率才有所明顯的提升。

表 5 電極板為不鏽鋼板時不同觸媒比例在不同流道與不同溫度下的功率密度增值百分比

觸媒比例 \ 溫度		30°C	40°C	50°C	60°C	70°C
0.03%	2.0mm	21.57	28.55	31.36	36.29	40.93
	0.8mm	40.54	48.38	52.94	57.45	20.13
0.06%	2.0mm	21.65	31.62	46.47	48.39	50.23
	0.8mm	49.47	63.95	55.99	51.50	45.18
0.09%	2.0mm	42.33	42.77	49.7	50.1	54.13
	0.8mm	56.45	69.8	65.3	62.33	60.65

功率密度增值計算式： $\frac{E_x - E_p}{E_p} \times 100\%$ ，E 為功率密度值，X 為不同白金觸媒比例，E_p 為未添加白金觸媒時功率密度值。(單位:%)

4. 結論

本研究的重點方向為在 PDMS 流道板內加入不同比例濃度的白金觸媒，比較其效能差異性。而在 PDMS 流道中加入 0.09% 白金觸媒後，測得最大功率密度可達 21.5 mW · cm⁻²。與未添加觸媒的 PDMS 流道板測得最大功率密度 13.949 mW · cm⁻² 相較之下，功率密度提升了 20 到 70 個百分比。在流道之中加入觸媒，其目的是增加流道板與膜電極組的發電反應，所以對直接甲醇燃料電池而言，效率的提升是有幫助的。現階段白金觸媒的價格仍昂貴，為降低成本可採用相同效果且價格較低廉的觸媒替代，亦是未來的研究方向。

5. 誌謝

本論文感謝國科會計畫 NSC 101-2221-E-167-010 的經費補助，由於國科會的支持，使本計畫得以順利進行，特此致上感謝之

意。

6. 參考文獻

- [1]S. Baranton, C. Coutanceau, J.-M. L'eger, C. Rouxb, P. Capron "Alternative cathodes based on iron phthalocyanine catalysts for mini- or micro-DMFC working at room temperature" *Electrochimica Acta* 51 517-525, 2005
- [2]GuoxiongWang, Gongquan Sun, Qi Wang, SuliWang, Junsong Guo, Yan Gao, Qin Xin, "Improving the DMFC performance with Ketjen Black EC 300J as the additive in the cathode catalyst layer" *Journal of Power Sources* 180 176-180, 2008
- [3]V. Baglio, A. Stassi, A. Di Blasi, C. D'Urso, V. Antonucci, A. S. Aric`o "Investigation of bimetallic Pt-M/C as DMFC cathode catalysts" *Electrochimica Acta* 53 1360-1364, 2007
- [4]Ren-Bin Lin "Kinetics of Hydrogen Oxidation Reaction on Electrodes Prepared with Nafion and Pt/C Catalysts" *Hua Kang Journal of Engineering Chinese Culture University* 27 71-76, 2011
- [5]Y. H. Seo, Y. H. Cho "A miniature direct methanol fuel cell using platinum sputtered microcolumn electrodes with limited amount of fuel" *IEEE*, pp. 375-378, 2003
- [6]Zhaobin Wei, Suli Wang, Baolian Yi, Jianguo Liu, Likang Chen "Influence of Electrode Structure on the Performance of a Direct Methanol Fuel Cell" *Journal of Power Sources*, vol.106, 364-369, 2002
- [7]Pei-Yu Ku "Improvement on the performance of the anode catalyst in DMFC by using urchin-like PtRuSn/C catalysts" *National Cheng Kung University Master's Dissertation*, 2008
- [8] G. Pe´rez, E. Pastor, C.F. Zinola "A novel Pt/Cr/Ru/C cathode catalyst for direct methanol fuel cells (DMFC) with simultaneous methanol tolerance and oxygen promotion" *International Journal of Hydrogen energy* 34 9523-9530, 2009