

國立臺灣大學工學院高分子科學與工程學研究所
碩士論文

Institute of Polymer Science and Engineering

National Taiwan University

Master Thesis

奈米碳管改質聚乙烯醇複材特性研究

與甲醇燃料電池的應用

The application of Poly (vinyl alcohol)/carbonnanotube
composite in Methanol Fuel cell

陳文祥

Wen-Xiang Chen

指導教授：陳兆勛 博士

Advisor: Chao-Hsun Chen, PH.D.

中華民國 101 年 7 月

July, 2012

國立臺灣大學 (碩) 博士學位論文
口試委員會審定書

奈米碳管改質聚乙烯醇複材特性研究

與甲醇燃料電池的應用

The application of Poly (vinyl alcohol)/carbonnanotube
composite in Methanol Fuel cell

本論文係陳文祥君 (學號 R99549023) 在國立臺灣大學高分子科學與工程學系、所完成之碩士學位論文，於民國 101 年 7 月 24 日承下列考試委員審查通過及口試及格，特此證明

口試委員：

陳兆勳

(簽名)

(指導教授)

邱文英

謝國煌

系主任、所長

林江珍

(簽名)

(是否須簽章依各院系所規定)



誌謝

在此我要特別感謝我的指導教授陳兆勛教授，在碩士二年給予我非常多的教導與研究的指教，使我瞭解研究上如何將理論與實驗正確執行。另外特別感謝我的口試委員邱文英教授、謝國煌教授，願意百忙當中抽空給予我論文上的指教與建議，使我的論文更加完整。

本人在校期間，承蒙恩師陳兆勛教授的照顧與教導，給予我許多創新的想法與學科學的態度，讓我不但學到相關領域的專業知識，也讓我瞭解如何從構想成為計畫，再從計畫完整的執行，使我收穫良多。

至於我摯愛的家人，謝謝我父母願意讓我在實驗研究上，給予我最大的支持與鼓勵，並且在實驗結束後貼心照顧，非常感謝他們。以及我姊姊與妹妹的鼓勵與打氣，讓我在沮喪的時候能持續支持我。

我還要感謝實驗室的同學東陞，雖然做不同題目，卻一起為實驗室打拼，感謝界甫同學，在我實驗不順時給予我建議，感謝天民學長的課業協助，以及忠澤同學的辛苦。感謝大學與研究所的同學柏徵與子儀，給予我很多的建議和幫助，也和我分享許多事情，感謝玳玳、益誠同學與炎儒學長的幫助，感謝台科大的胡先生在萬能拉力機的協助。

最後要特別感謝在我實驗過程中幫助、照顧我的人，因為你們的幫忙，讓我順利完成碩士學業，在此要誠摯的向你們說聲謝謝。

文祥 於台大 2012 年夏天

中文摘要

燃料電池是現今替代能源的一個重要研究議題，因為它方便攜帶，燃料容易取得，而且不會排放破壞環境的廢棄物，是很有潛力的新一代能源，但是目前燃料電池成本昂貴，如何利用較低的成本，製造高效率的燃料電池，是許多研究的方向。

本實驗將奈米碳管用硫酸與硝酸進行磺酸化改質，使碳管壁上結合親水磺酸根，在超音波震盪可以均勻分散在水中。我們將奈米碳管溶於聚乙烯醇/聚磺酸化苯乙烯溶液中，依照不同成分加以編號，混和均勻後再溶液倒入塑膠培養皿中，烘乾成膜。之後利用戊二醛做交聯劑，在聚乙烯醇薄膜表面進行縮合交聯反應，交聯後的薄膜能在水中不被水解，最後薄膜浸泡鹽酸溶液以增加薄膜的質子含量。

我們進行聚乙烯醇複材的特性分析，包括離子傳導度，飽和含水率，甲醇滲透度、拉伸強度的測試，最後以本實驗室研發的燃料電池系統進行電池效能測試，實驗結果發現，添加聚磺酸化苯乙烯能有效增加薄膜的質子傳導度，較純 PVA 膜增加 10 倍，並且有效減低質子傳導的阻礙。添加奈米碳管後，薄膜機械強度較純 PVA 增加 2.5 倍，甲醇滲透率減低至 $7.07 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ ，較 Nafion 117 的 $1.86 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ 低許多，並使含水率提高。電池性能方面，添加奈米碳管有效使燃料使用率提高至 99%，有效阻絕甲醇滲透到陰極而造成電流降低，而電池效率為 18%。在成本、效能上都表現優異。

關鍵字：聚乙烯醇、聚磺酸化苯乙烯、奈米碳管、甲醇燃料電池、質子交換膜

ABSTRACT

The energy problems are serious topic this days. The fuel cell is a potential energy in the future, because people get the fuel-methanol easily, and the cell is light, easy to take, and we won't make any pollution to the environment.

In this research, we used sulfuric acid and nitric acid to make the carbon nanotube sulfonated. The wall of tube are full of sulfonated bonds, and we solved the tube into water with ultra-sonic vibration. Than we solve the nanotube into PVA/PSSNa solution, and pull the solution into plastic dish. After drying , the solution change into membrane, we put the membrane in hydrochloric acid/glutaraldehyde/acetone solution, in order to make the polymer membrane cross-linked. Than we put the cross-linked membrane in hydrochloric acid.

The membrane was analysed , included water consist, ion conductivity, methanol permeation, tensile strength, and cell test. The membrane ion conductivity was improve with adding PSSNa, and decrease the resistance of ion conduction. The ultimate strength and water consist of membrane was improved with adding carbon nanotube and decrease the methanol permeation. In fuel cell testing, the fuel efficiency was increase to 99% with adding carbon nanotube. The cell efficiency is 18%, with low cost.

Keyword : PVA 、 PSSNa 、 carbon nanotube 、 DMFC 、 porton exchange membrane

目錄

誌謝	i
中文摘要	ii
ABSTRACT	iii
目錄	iv
圖目錄	vii
表目錄	viii
第一章 緒論	1
1.1 前言	1
1.2 燃料電池的發展	2
第二章 文獻回顧	4
2.1 奈米探管介紹	4
2.1.1 奈米探管的發現	4
2.1.2 奈米碳管的分類	5
2.2 奈米碳管的製備	6
2.3 奈米碳管與高分子複合材料	8
2.3.1 奈米碳管的分散	8
2.3.2 以奈米碳管強化高分子材料	10
2.4 燃料電池	11
2.4.1 質子交換燃料電池	11
2.4.2 直接甲醇燃料電池	12

2.4.3	目前甲醇燃料電池的發展.....	14
2.5	質子傳導膜.....	14
2.5.1	質子傳導膜的傳導機制.....	14
2.5.2	Nafion 質子傳導膜.....	16
2.5.3	有機高分子質子傳導膜.....	16
2.6	聚乙烯醇質子傳導膜.....	17
2.6.1	聚乙烯醇介紹.....	17
2.6.2	聚乙烯醇在質子傳導膜的應用.....	18
第三章	實驗部分.....	20
3.1	實驗藥品.....	20
3.2	實驗儀器.....	21
3.3	薄膜的製備.....	22
3.3.1	奈米碳管的改質.....	22
3.3.2	聚乙烯醇薄膜製備.....	23
3.3.3	聚乙烯醇/磺酸化奈米碳管複和材料製備.....	23
3.3.4	聚乙烯醇/磺酸化奈米碳管/聚磺酸化苯乙烯複和材料製備.....	23
3.3.5	化學交聯反應.....	24
3.3.6	不同成分的薄膜製備.....	25
3.4	測試與分析.....	26
3.4.1	含水飽和率.....	26
3.4.2	質子導電度.....	26
3.4.3	甲醇滲透度.....	27



3.4.4	抗張拉伸強度.....	28
3.4.5	薄膜表面型態分析.....	28
3.4.6	甲醇燃料電池應用.....	29
第四章	結果與討論.....	33
4.1	PVA/PSSNa/CNT 複材的製備.....	33
4.1.1	PVA 的性質.....	33
4.1.2	奈米碳管的分散.....	33
4.1.3	聚磺酸苯乙烯的添加.....	33
4.1.4	PVA 薄膜的交聯.....	34
4.2	含水飽和率.....	34
4.3	離子導電度.....	35
4.4	甲醇滲透度.....	36
4.5	抗張拉伸強度.....	36
4.6	薄膜表面型態分析.....	37
4.7	甲醇燃料電池應用.....	38
4.7.1	填充式甲醇燃料電池表現.....	38
4.7.2	循環燃料槽式燃料電池表現.....	40
第五章	結論.....	41
第六章	參考文獻.....	43



圖目錄

Fig. 2.1	(a) C60 (b) C70 (c) 內含一 La 金屬原子的 C82 (d) 單壁奈米碳管 (e) 多壁奈米碳管	5
Fig. 2.2	雷射氣化法	6
Fig. 2.3	化學器相沈積法	6
Fig. 2.4	添加界面活性劑共聚高分子 PS-PAA 使奈米碳管增加分散性	8
Fig. 2.5	質子交換膜燃料電池工作原理	11
Fig. 2.6	直接甲醇燃料電池工作原理	12
Fig. 2.7	氫離子在質子交換膜內傳遞途徑	16
Fig. 2.8	Nafion 的結構	16
Fig. 2.9	Nafion 離子聚酯植入 PVA/幾丁聚酯的反應機制	18
Fig. 2.10	將 PVA 接支上奈米碳管的反應機制	19
Fig. 2.11	兩種磺酸化機制 (a) PVA 磺酸化 (b) 奈米碳管磺酸化	19
Fig. 3.1	改質後乾燥的奈米碳管	54
Fig. 3.2	改質奈米碳管利用超音波震盪前後	54
Fig. 3.3	不同成分的 PVA/PSSNa/CNT 薄膜予以編號	55
Fig. 3.4	利用鎳電極片完整夾住貼平薄膜， 並在兩端施加電壓，以得到薄膜電阻	55
Fig. 3.5	甲醇滲透度測試系統	56
Fig. 3.6	依照 ASTM D638 Type V 標準裁切的薄膜試片	56
Fig. 3.7	萬能拉力機	57

Fig. 3.8	電池組內部	58
Fig. 3.9	甲醇燃料電池檢測系統	58
Fig. 3.10	甲醇燃料電池系統架構圖	59
Fig. 3.10	交聯反應圖	60
Fig. 4.1	PVA/PSSNa 複材在不同磺酸化奈米碳管含量下的含水率比較圖	61
Fig. 4.2	PVA/PSSNa 複材在不同磺酸化奈米碳管含量下的離子傳導度比較圖	61
Fig. 4.3	PVA/PSSNa 複材在不同磺酸化奈米碳管含量下的甲醇滲透率比較圖	62
Fig. 4.4	PVA/PSSNa 複材在不同磺酸化奈米碳管含量的極限強度 (單位 Kgf) 比較圖	62
Fig. 4.5	PVA/PSSNa 複材在不同磺酸化奈米碳管含量下的極限強度伸張度比較圖	63
Fig. 4.6	PVA 與碳管產生氫鍵數較少，所以拉動薄膜時，碳管的牽制力較低	63
Fig. 4.7	純 PVA 薄膜 ZSM (變焦實體顯微鏡) 影像	64
Fig. 4.8	PVA : PSSNa=3 : 1 複材薄膜 ZSM 影像	64
Fig. 4.9	0.05% 奈米碳管/PVA 複材薄膜 ZSM 影像	65
Fig. 4.10	PVA : PSSNa=3 : 1/0.05% 奈米碳管複材薄膜 ZSM 影像	65
Fig. 4.11	A (PVA) B (PVA : PSSNa=3 : 1) C (PVA : PSSNa=3 : 1, 奈米碳管 0.02%) 薄膜填充甲醇電池測試電流-時間圖	66
Fig. 4.12	燃料電池放電極化曲線	67
Fig. 4.13	薄膜 C (PVA : PSSNa=3:1, 奈米碳管 0.02 wt%) 燃料電池放電曲線	67
Fig. 4.14	薄膜 A (純 PVA) 薄膜 B (PVA : PSSNa=3 : 1) 薄膜 C (PVA : PSSNa=3 : 1, 碳管 0.02 wt%) 循環甲醇燃料電池電壓-電流圖比較	68

表目錄

Table 4.1	PSSNa/PVA 薄膜在不同 CNT 比例下的飽和含水率	50
Table 4.2	PSSNa/PVA 薄膜在不同 CNT 比例下的離子傳導度	50
Table 4.3	PSSNa/PVA 薄膜在不同 CNT 比例下的甲醇滲透率	51
Table 4.4	PSSNa/PVA 薄膜在不同 CNT 比例下的極限強度	51
Table 4.5	甲醇-水混和溶液比重-重量濃度換算表.....	52
Table 4.6	不同組成 PSSNa/PVA/CNT 薄膜下的電池放電效率	53



第一章 緒論

1-1 前言

能源問題不斷困擾全球人民，隨著石油的價格飆漲，許多國家紛紛尋求轉型的能源，然而為了兼顧環境保護，使地球生態永續生存，環保而又可以量產的能源逐漸受到重視，石化能源的地區分佈不均，例如中東產生大量石油，許多國家為了爭取而發動戰爭，又或者必須開採深海的石油能源，而汙染海洋生態，燃燒石化能源所產生的廢棄汙染，汽機車燃燒石油產生一氧化碳、二氧化碳溫室氣體使地球溫度日益上升，南北極冰山溶解造成海平面上升，或者硝化物產生的光化學煙霧影響人體健康，許多以前沒見過的文明並開始流行。近年來，各國對於二十一世紀新型能源產生需求，近年來又因為科技發達，製造業與大量的人口意味著更多能源的需求，如果只靠現今的石化產量，能源很快會枯竭。

目前大多數人類使用的能量來自熱能的轉化，例如燃燒石油發電或產生機械能，但是這種能量的轉換非常沒有效率，而且還產生大量廢氣或廢棄物使環境遭受破壞，人的健康也受到影響，例如氮化物、硫化物造成雨水酸化，氨氣使水中魚蝦等生物死亡，因此尋找永續再生能源成為我們重要課題，其中最受到關注的就是燃料電池，燃料電池是一種利用電化學產生電能的電池，有別其他替代能遠需要由熱能轉換，燃料電池是將化學能直接轉為電能，所以效率提高並不受到卡諾熱循環的限制（卡諾熱循環只有 60%）燃料電池排放少量二氧化碳（只有一般發電廠的 40%），不產生污染大氣的硫化物、氮化物，是相當環保的替代能源，由於以上性質，燃料電池被選為最有潛能，即須發展的永續能源主力，受到各國的重視。

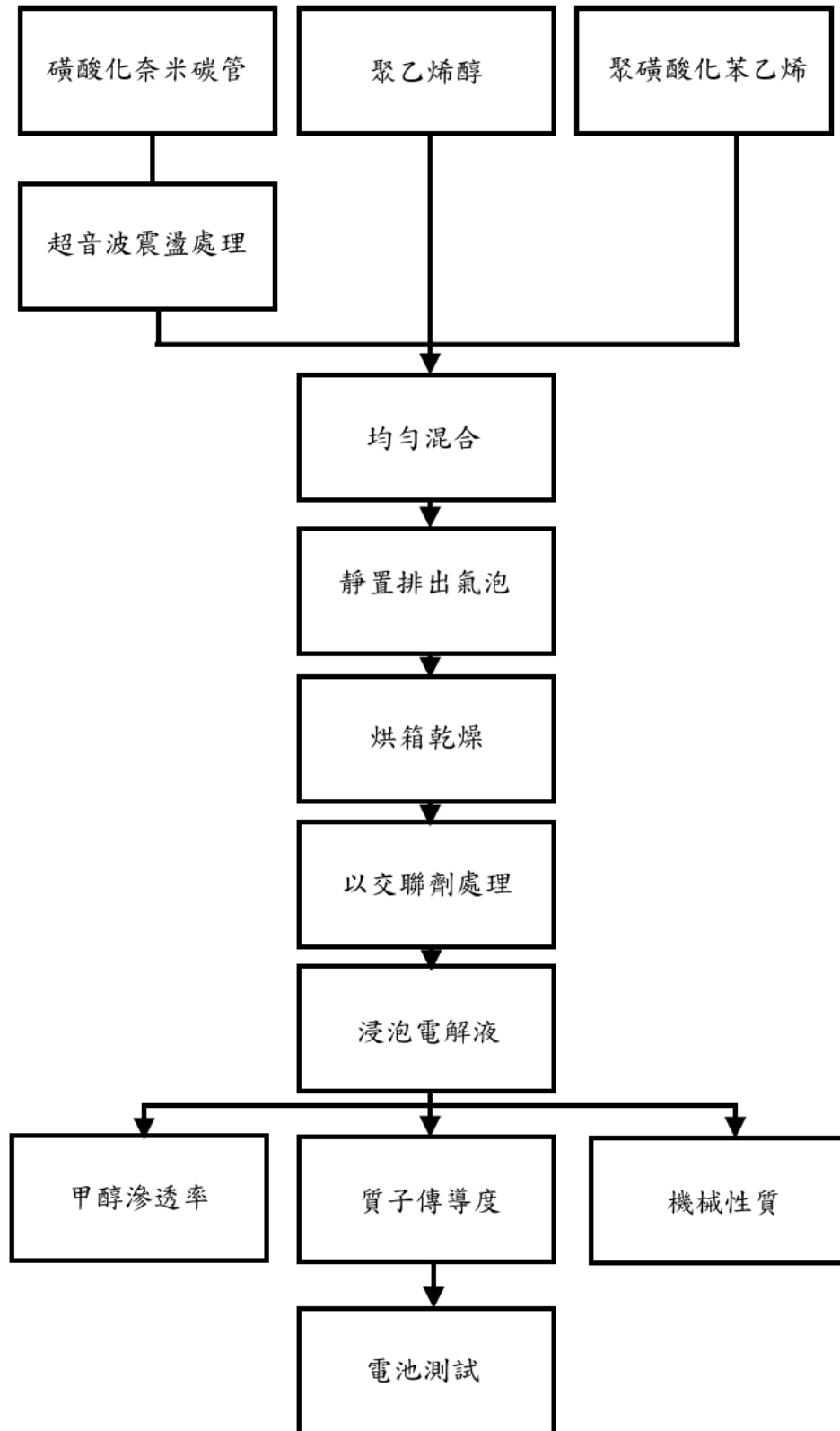
1-2 燃料電池的發展

燃料電池最早是在 1839 年由英國人 W.R.Grove 在做電解水的逆反應時，偵測到電流的產生，這是世界上最早的化學發電報告。到了 1889 年，L.Mond 和 C.Langer 利用沾有電解質的多孔膜做為電池隔膜，並以鉑黑回催化劑，氫和氧做為燃料和氧化劑，工作電流密度為 $3.5\text{mA}/\text{cm}^2$ ，輸出電壓為 0.73V ，現代燃料電池的雛形已經演變出來，1923 年 A.Schmid 推出多孔氣體擴散層的概念，F.T.Bacon 在 1932 年提出雙孔電極結構概念，進而開發了中溫型鹼性燃料電池，在 1968 年美國 NASA 阿波羅太空船採用鹼性燃料電池，並成功登陸月球，直到 1997 年，燃料電池完成 100 多次太空任務，1960 年代美國通用電氣利用質子交換膜製作燃料電池的隔膜，並拿來利用在飛船的電力來源，隨著接下來科學家的努力，燃料電池的功率達到 $700\text{W}/\text{kg}$ ，成為未來交通工具的最佳動力來源。

1-2 研究動機與目的

本研究利用聚乙烯醇與聚磺酸化苯乙烯增加其質子傳導度，之後再加入不同比例的奈米碳管增加其機械強度與減低甲醇滲透度，實驗首先將奈米碳管磺酸化，使奈米碳管可均勻分散在水相中，接著再加入聚乙烯醇混合，達到最佳複材效果，並分析其機械性質與甲醇滲透度和含水率，再隨著不同比例的聚磺酸化苯乙烯加入複材薄膜中，進行質子傳導度與薄膜應用於電池量測。

製備聚乙烯醇/聚磺酸化苯乙烯/奈米碳管質子交換膜與其特性研究



第二章 文獻回顧

2-1 奈米探管介紹

2-1-1 奈米探管的發現

奈米碳管是由碳所組成的管狀結構，結構中每個碳都是 SP_2 結合，碳與碳之間的鍵結是用 σ 鍵結合，奈米碳管有非常獨特的機械、電子、光電熱和化學特性，奈米碳管是非常堅韌的物質，機械強度極大，材料經過反覆彎曲也不易斷裂，單壁奈米碳管 (Single-walled nanotube SWNT) 的機械強度是鋼的 10~100 倍，重量卻只有鋼的六分之一，是一種機械性質好，材質輕的材料[2]。

在 1985 年由 R.E. Smalley 博士進行石墨氣化實驗所發現碳的圓球結構，即富勒烯 (Fullerene)，而在 1991 年飯島博士在合成富勒烯的過程中，發現了碳的中空纖維結構，即是奈米碳管[2-3]。圖 2-1 是碳的各種結構 (a) 碳六十 (b) 碳七十 (c) 碳 82 合金屬原子 (d) 單壁奈米碳管 (e) 多壁奈米碳管

奈米碳管在被發現後，讓全球科學界非常感興趣，因為奈米碳管有很高的比表面積，可以應用在能源或儲存氣體相關的研究領域，並且因為奈米碳管是一維的奈米材料，在奈米碳管的軸向展現出很高的熱傳導以及低電阻特性，而且也是很好的補強材料，奈米碳管擁有很高的楊式係數 (young's modulus) 和抗張強度 (strength)，因為奈米碳管的比重小，只要加少量奈米碳管就可以大大增強材料的效果[2]。

2-1-2 奈米碳管的分類

奈米碳管可以定義為將石墨層捲成圓桶狀的無缺陷之單層管狀物質（單層奈米碳管 SWCNT）或層層包疊成的多層管狀物（多層奈米碳管 Multi-walled carbon nanotube MWCNT）由研究發現，單層奈米碳管的直徑比較細，約為數奈米左右，大多數為 0.8-2 奈米，多層奈米碳管則由二到幾十層的同心管疊套而成，直徑約為 4 奈米到數十奈米，奈米碳管的長度可以從數微米到數毫米，其長徑比(aspect ratio) 約為 1000 以上，是一維的碳材料[2-3]。

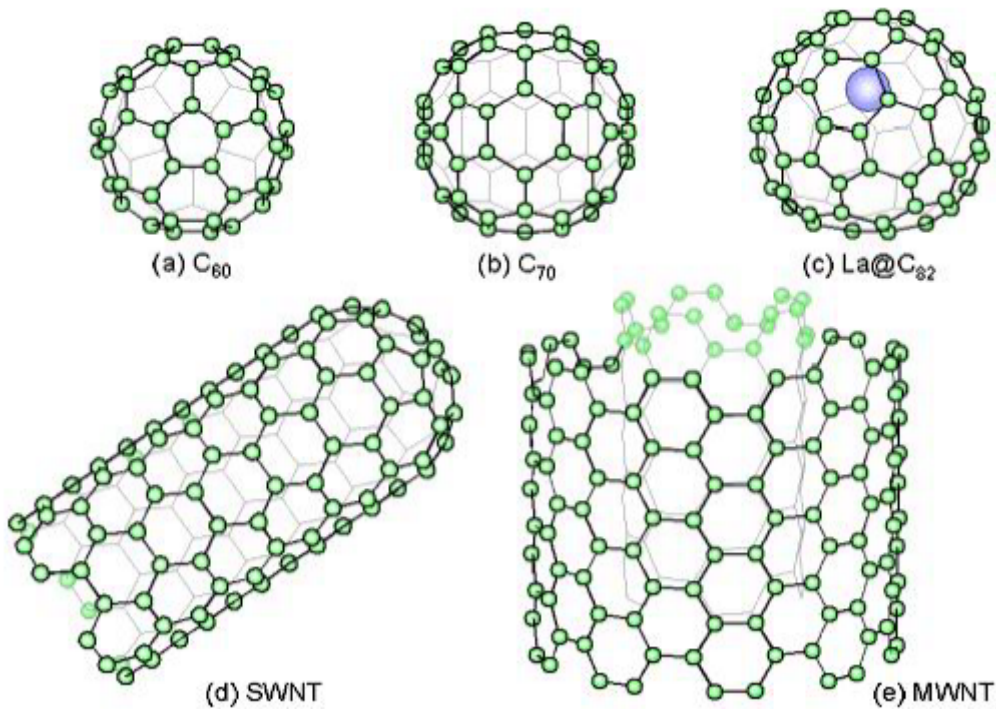


圖 2-1 (a) C₆₀ (b) C₇₀ (c) 內含一 La 金屬原子的 C₈₂

(d) 單壁奈米碳管 (e) 多壁奈米碳管

2-2 奈米碳管的製備[2]

雷射氣化法 (Laser ablation method)

原來的製程是用來合成碳 60，由 R. E. Smalley 所發現。裝備如圖 2-2 所示。製作原理是將石墨靶材置高溫反應爐中的石英管內（約 1,200°C），之後填充氬氣，當雷射聚焦打在石墨靶材上，石墨靶材表面上的碳便會氣化，藉由流動的惰性氣體將其帶到爐外的銅水冷收集器上，就可以收集到奈米碳管。

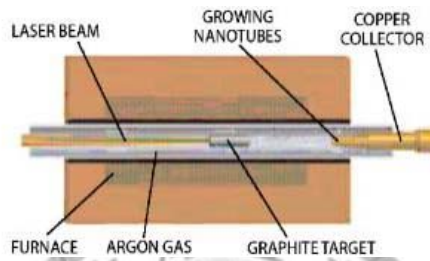


圖 2-2 雷射氣化法

化學氣相沉積法 (CVD)

這是目前製備單層奈米碳管最有效率的方法，與雷射氣化法同為現今獲得大量高品質奈米碳管的主要方法，可應用於大面積的生產或擁有多種產物型態的特質。如圖 2-3 所示，反應主要原理乃將甲烷，乙炔，乙烯，苯等碳氫化合物的氣體，通入高溫石英爐中反應（約 1,000~1,200°C），碳氫化合物會因高溫催化分解成為碳，吸附在催化劑基板表面沉積成長。本實驗所採用的碳管是用化學氣相沉積法製備。

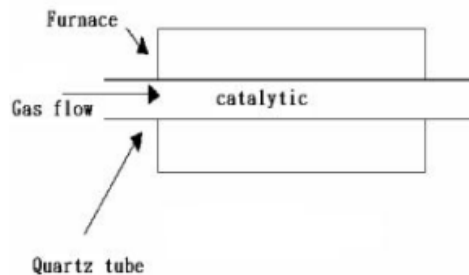


圖 2-3 化學器相沈積法

電弧放電法 (Arc-discharge)

電弧放電法是飯島 (Iijima) 博士所發現，是最早被使用來合成奈米碳管的製造方法。此法主要是在陽極碳棒中心添加金屬催化劑 (如鐵，鎳，鈷) 後，將整個系統進行抽真空後再通入惰性氣體，接著通入驅動電壓及電流，然後將兩極緩慢靠近，直到兩極之間產生電弧，陽極的碳與金屬在被高溫氣化後，會沉積在陰極石墨棒表面，此時所得的陰極沉積物即產生碳管。



2-3 奈米碳管與高分子複合材料

2-3-1 奈米碳管的分散

由於奈米碳管有很好的特性，本身密度低而且高長寬比，是很好的添加材料，奈米碳管是由數百萬的碳所組成的巨大分子，結構上有 Π 電子形成強大的凡得瓦力，因此碳管很容易糾結在一起，也幾乎沒有可以溶解碳管的溶液，也因此造成碳管難以應用[7]，所以在奈米碳管的應用上，首先要解決分散不好的問題。

奈米碳管的分散方法分為物理方法與化學方法，物理方法是指利用超音波震盪及高剪切力分散，然而當外力移除時，碳管仍會糾結在一起[6]，所以分散碳管也常以化學方法輔助。

化學方法分為兩種，共價改質法與非共價改質法，非共價鍵改質法為改變奈米碳管與溶劑間的吸引力，最常見的是陰離子、陽離子與中性介面活性劑[8]，如圖 2-4，因為介面活性劑鏈段上具有親疏水兩端，疏水端和碳管吸附，親水端則可以提升碳管的分散性，研究發現，當介面活性劑濃度在臨界微胞濃度(Critical micelle concentration, CMC)以上時，會包覆碳管表面，親水端向外，可以增加分散性，如圖所示。但是使用介面活性劑需注意使用量，若太多可能降低奈米碳管的導電性。

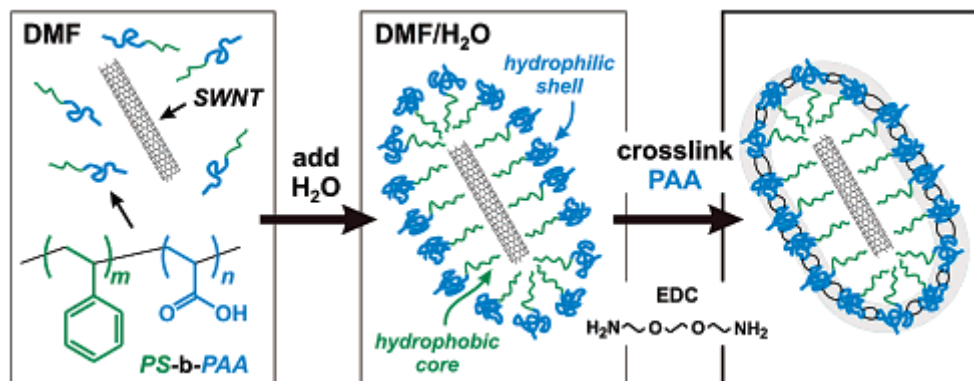


圖 2-4 添加介面活性劑共聚高分子 PS-PAA 使奈米碳管增加分散性[8]

共價改質法則是將碳管管壁上的碳-碳雙鍵進行化學反應，常見改質方法酸化法是利用強酸溶液可以化學切斷奈米碳管，有了開口(opening)的奈米碳管頂端含有一定數量的官能基團，像是羧基、羰基等，進而幫助碳管分散[9]，Smalley 等人利用硫酸：硝酸=3：1 的混合酸液，經超音波震盪處理後，可以將奈米碳管切短，切斷碳管的目的是為增加在碳管壁或末端反應成羧基、羰基及醇基的比例進而讓碳管分散。酸化改質法是許多碳管處理的前處理，之後的改質如醯氯化、異氰化、磺酸化、及自由基反應等等，視所需來改質。

在奈米碳管的應用研究中，多數是利用化學方法與物理方法並用，例如使用修飾過表面改質的奈米碳管搭配物理震盪，或是加入界面活性劑並震盪，以幫助分散情形，藉以提昇溶解度，以增加碳管的應用價值。



2-3-2 以奈米碳管強化高分子材料

添加在聚合物基材中加強機械性質的強化材，其材料的條件如下[10-11]1.良好的機械性質 2.很高的長徑比(aspect ratio)，可確保應力的傳遞(stress transfer)3.可繞性(flexibility)，可與各種形狀的材料結合。奈米碳管的長徑比約在 100~1000 以上，而且有優異的機械性質與可繞性，是理想的強化材[12-17]。

製作奈米碳管複材並達到效果，有兩個重要因素[18]：第一點是基材與強化材之間有高度的應力傳遞，基材與強化材之間要有一定程度的介面鍵結，如果介面間存有孔洞或是微裂縫因而造成應力集中和受力不均，就沒辦法發揮奈米碳管的強化作用[19]。第二點是奈米碳管在基材中要均勻分散，如果分散不均，碳管容易糾結，使得基材不能完整包覆碳管，這樣當材料受到應力時，會由碳管束內開始破損，碳管便脫離碳管束，造成複材機械強度的下降[21]。要讓奈米碳管或碳纖維均勻分散在基材內，目前常見的方法有利用超音波分散[22-24]、機械球磨[25]、進行高分子表面改質並包覆碳管[26]等，另外為了增強基材與奈米碳管間的介面鍵結與包覆程度，則有碳管的鍵結化學官能基化[27-28]與界面活性劑混合[29-30]等方法。

2-4 燃料電池

燃料電池是將化學能轉為電能的能源，因為發電效率高，產生的副產物不破壞環境，是近年來替代能源的研究重點。

2-4-1 質子交換燃料電池[31-33]

質子交換膜燃料電池中的主要 MEA 結構主要是由質子交換薄膜(Proton Exchange Membranes)、觸媒層(Catalyst Layer)與氣體擴散層(Gas Diffusion Layer)所組成，其原理是燃料氫氣注入氣體流道時會經由氣體擴散層到達觸媒層產生電化學反應，如圖 2-5，氫氣(H_2)會被分觸媒解為氫離子(H^+)和電子(e^-)，電子經由外電路產生電流，氫離子穿透質子交換膜到達觸陰極媒層與電子(e^-)跟氧氣(O_2)發生反應產生水與熱。依照理論值可產生 1.229 伏特電壓。

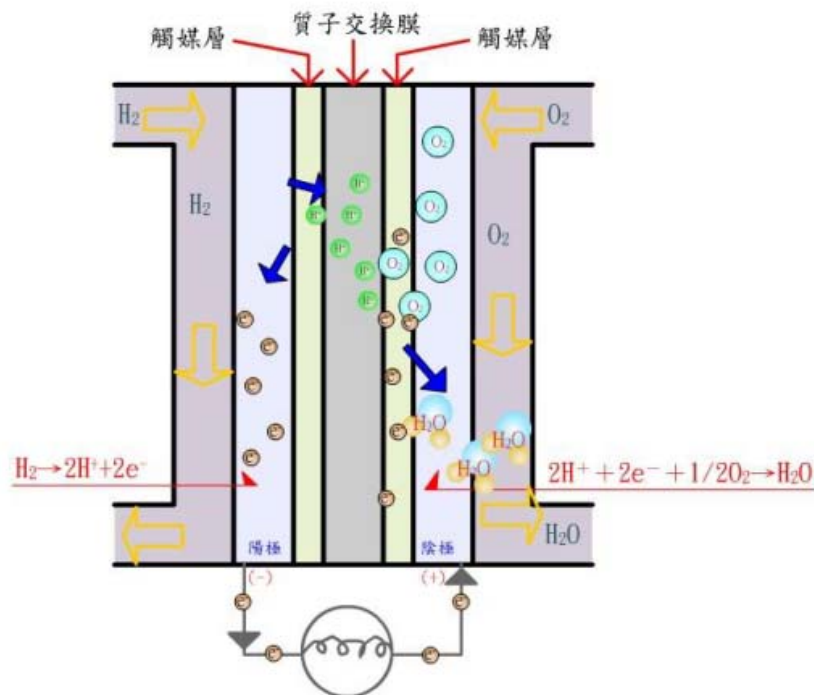
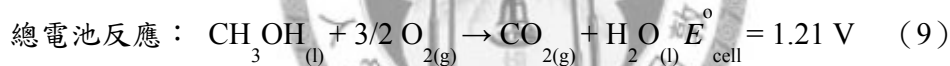


圖 2-5 質子交換膜燃料電池工作原理

2-4-2 直接甲醇燃料電池[34-36]

質子交換膜燃料電池因為氫氣的不穩定性，且攜帶需要很大的容器，甲醇燃料電池於是形成，甲醇的攜帶方便，可以像石油，瓦斯一般以管線配送，而且轉換效率高，產生的產物是水，甲醇易於取得，都是未來電子商品或汽機車很有潛力的替代能源[74]。但目前甲醇燃料電池價格昂貴，且甲醇滲透度過大造成放電減少，都是有待克服的議題[63-65]。

甲醇燃料電池操作原理是將甲醇燃料注入陽極酸性電解液中，在觸媒催化下氧化產生二氧化碳與氫離子（式 1），氫離子穿透質子傳導膜移動到陰極，在陰極與氧氣反應生成水（式 8），總反應方程式如（式 9） [54]。



標準狀態下，DMFC 的標準電位差（electromotive force, emf）為 1.21 V，但因為甲醇氧化不完全會產生甲醛或甲酸，所得到的電動勢通常較理論值為低。

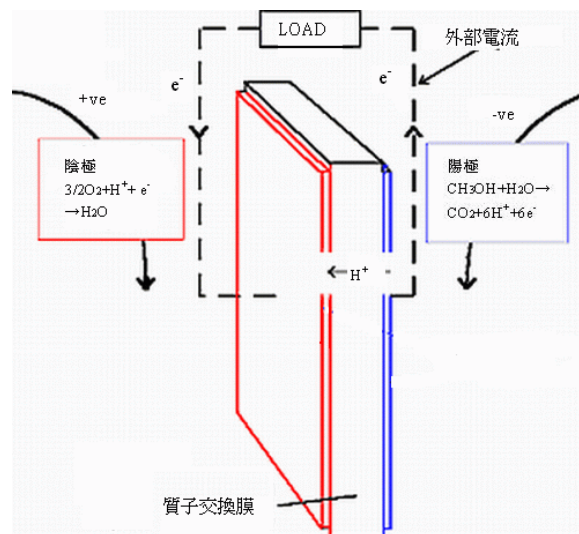


圖 2-6 直接甲醇燃料電池工作原理[34]

2-4-3 目前甲醇燃料電池的發展

甲醇燃料電池目前常用的質子交換膜是 Nafion 薄膜[55-56] (一種氟樹脂高分子膜), Nafion 薄膜雖然有高質子傳導度, 但是其價格昂貴 (800~1000 美金/m²) 且甲醇滲透度高[57-59], 造成產生的電池效應低, 造成甲醇滲透主要原因有二, 一個是陽極陰極之間的滲透壓, 另一原因是兩槽的甲醇濃度差, 當甲醇滲透發生, 甲醇在陰極與陰極觸媒產生反應, 在陰極形成電子, 進而使整體電位下降, 也因為甲醇沒有在陽極產生電位, 造成燃料的浪費, 使燃料使用率下降[37]。



2-5 質子傳導膜

2-5-1 質子傳導膜的傳導機制

在質子交換膜燃料電池的操作系統中，陽極會發生氧化反應，產生氫離子，氫離子會透過質子交換膜來傳遞，直到陰極產生還原反應。因此質子的傳導在電池內扮演重要角色，經由文獻發現，質子在膜內傳導的主要影響因素如下：

- 1.溫度：溫度上升，質子活性增加，動能增加，會增快質子傳到陰極的速度。
- 2.離子交換量：膜內磺酸根在電池內扮演提供正負離子的角色，也是質子通行的重要角色。
- 3.膜含水率：質子傳遞需要水做介質，所以含水量的多寡影響電池的效能。

燃料電池中，甲醇被觸媒氧化後，氫離子會以下列幾種狀態存在[38]

- (1) H_3O^+ (Hydronium)，在這個結構中，氫離子的價數相等。
- (2) H_5O_2^+ (Zundel ion) 是由兩個水與一個氫離子所組成。
- (3) H_9O_4^+ (Eigen ion)：是由 H_3O^+ 與三個強鍵結的水分子組成。

氫離子在質子傳導膜的傳遞機制如下，如圖 2-7[39]：

- (1)表面傳遞機制 (Surface transport mechanism)：

Hydronium 會利用膜內親水離子官能基進行跳躍傳遞 (Hopping Mechanism)，因此親水官能基越多，越有助質子傳遞。

- (2) 主體傳輸機制 (Bulk transport mechanism)

Hydronium 在膜內與水分子形成 Zundel ion 或是 Eigen ion，然後利用擴散方式傳遞，在主體傳輸中，膜內含水量的多寡影響最大。

以上兩種機制是最常在膜內質子傳輸的方式，以上兩種機制的總合就呈現在電池表現。氫離子隨著膜內環境的不同會用不同方式傳導，在質子孔道內狹小且充滿親水離子基時（如： SO_3^- ），氫離子會以表面傳遞方式傳導，當孔道寬大，氫離子距離離子基團很遠，這種情況就會產生主體傳輸。目前薄膜發生甲醇滲透，也是利用主體傳輸的方式擴散，因此目前許多研究方向是設計薄膜結構，使膜內表面傳輸比主體傳輸更大。

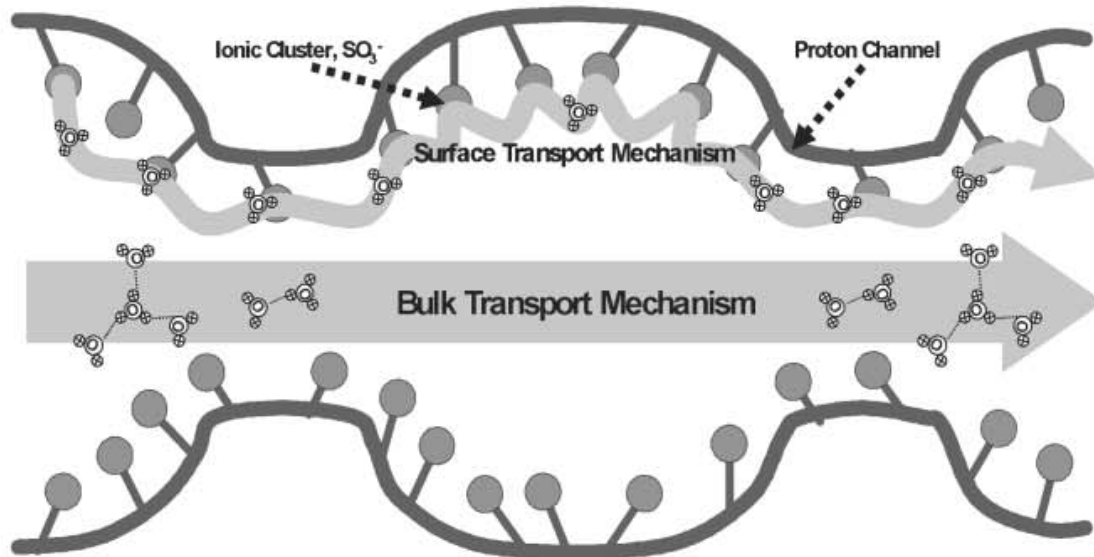
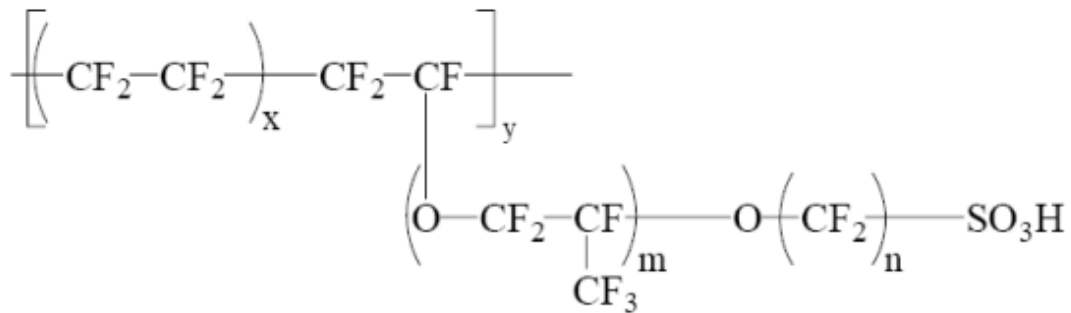


圖 2-7 氫離子在質子交換膜內傳遞途徑[39]

2-5-2 Nafion 質子傳導膜

目前最普遍的質子交換膜是由杜邦公司研發的全氟離子交換膜 Nafion 膜，各種 Nafion 膜有不同的代號，代號所代表的是膜厚，離子傳導度在 80°C 可達 0.2 S/cm，是相當高的離子傳導度，Nafion 的結構如圖 2-7 所示，主鏈是由疏水性聚四氟乙烯組成，支鏈是醚基氟碳化物，支鏈的尾端則是親水的磺酸根 -SO₃H 結構。Nafion 的主鏈能結晶，提供薄膜的機械性質，之鏈有 -SO₃H，可以產生讓氫離子傳導的通道[40]。



Nafion [®] 117	$m \geq 1, n = 2, x = 5 \sim 13.5, y = 1000$
Flemion [®]	$m = 0, 1, n = 1 \sim 5$
Aciplex [®]	$m = 0, 3, n = 2 \sim 5, x = 1.5 \sim 14$
Dow membrane	$m = 0, n = 2 \sim 5, x = 3.6 \sim 10$

圖 2-8 Nafion 的結構[41]

2-5-3 有機高分子質子傳導膜

因為 Nafion 的成本昂貴，且甲醇滲透度過高，現在已有許多其他高分子質子傳導膜被研發，通常研發的方向是讓高分子之鏈接上磺酸根，以增加質子傳導通道，另外加一些無機物使甲醇滲透度降低，這些薄膜通常以 sol-gel 法製備[66-73]。常見到的高分子質子傳導膜如下：

- 1.Sulfonated Poly(arylene ether)[42]
- 4.sulfonated polyimides[43-45]
- 5.sulfonated poly(etheretherketone)s[46-47]
- 6.sulfonated polybenzimidazoles[48-49]
7. sulfonated poly(vinyl alcohol)

2-6 聚乙烯醇質子傳導膜

2-6-1 聚乙烯醇介紹

聚乙烯醇（PVA）是由聚醋酸乙烯樹酯水解而成，分子鏈上有許多 OH 基，是非常高水溶性的高分子，其水溶性受到製備時水解程度而影響，如果水解程度低，PVA 分子鏈上仍有許多醋酸根，排列較不緊密，水分子容易滲入，所以很好溶解，如果水解程度高，分子排列緊密，甚至形成結晶，會使水溶性下降，需要加溫攪拌才可以溶解。

PVAP 很好加工，容易製備成膜，且機械伸張力強，且分子鏈上 OH 基容易進行酯化或縮醛反應，因此被廣泛用在各種工業上。

2-6-2 聚乙烯醇在質子傳導膜的應用

在 2009 年 Zhang 等人，將 Nafion 的離子聚酯與 PVA/幾丁聚醣複材結合[53]，應用在甲醇燃料電池的質子交換膜中，Nafion 離子聚酯成功植入薄膜 PVA 中，並有效提升薄膜的質子傳導度，並且發現在 PVA：幾丁聚醣成分比 1：1 實有最好的質子傳導度，且甲醇滲透度也比 Nafion 低，該薄膜有潛力成為替代 Nafion 的材料。

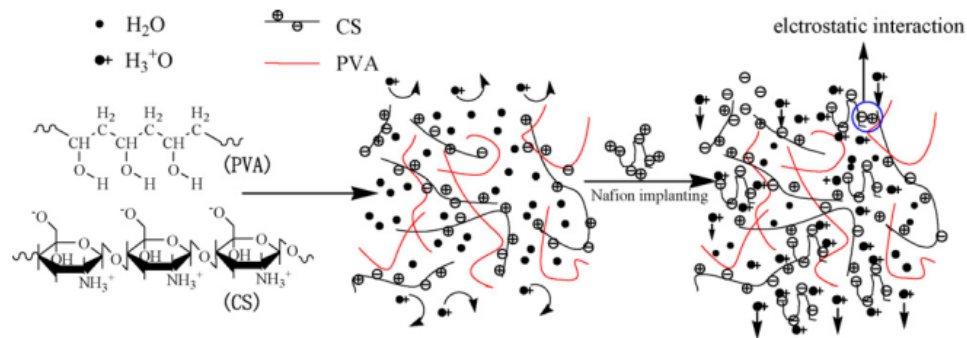


圖 2-9 Nafion 離子聚酯植入 PVA/幾丁聚醣的反應機制[53]

在 2011 年 Yoon 等人將磺酸化奈米碳管與氟化蒙脫土與 PVA 結合成質子交換膜[52]，薄膜展現良好的熱性質，含水率可達 45%，蒙脫土在材料扮演重要角色，且影響薄膜的膨潤現象，質子傳導度可達 10^{-2} S/cm ，甲醇滲透度為 $2.08 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。

在 2011 年，Lue 等人將 PVA 與奈米碳管接上化學鍵結[50]，使 PVA 產生奈米碳管的官能基，接支率約 25%，薄膜含水率大幅提昇，將複材浸入 KOH 鹼性溶液後，有接支奈米碳管的薄膜的離子傳導度大幅增加，且奈米碳管有效阻止甲醇滲透，將薄膜進行鹼性甲醇燃料電池測試，可以在 2M 的甲醇溶液， 60°C 產生 0.86V 的電壓，與 39 mWcm^{-1} 的電流強度，其效果比未接支奈米碳管的薄膜更好

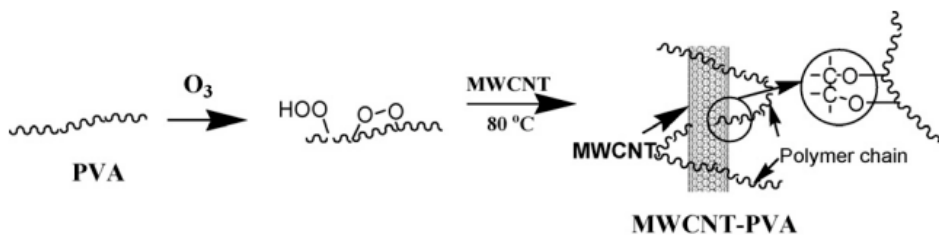


圖 2-10 將 PVA 接支上奈米碳管的反應機制[50]

在 2011 年，Kim 等人將用戊二醛交聯的磺酸化 PVA 與磺酸化的奈米碳管混摻 [51]，應用在甲醇燃料電池質子傳導膜中，以降低甲醇的滲入，實驗發現磺酸化奈米碳管的羧酸根與磺酸根會和 PVA 上的氫氧根交聯，加入少量的磺酸化奈米碳管有助於薄膜的質子傳導與離子交換量，因為磺酸化碳管上有磺酸根，最佳的質子傳導度可達 0.075S/cm ，且甲醇滲透度降到 $3.32 \times 10^{-9} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ 。

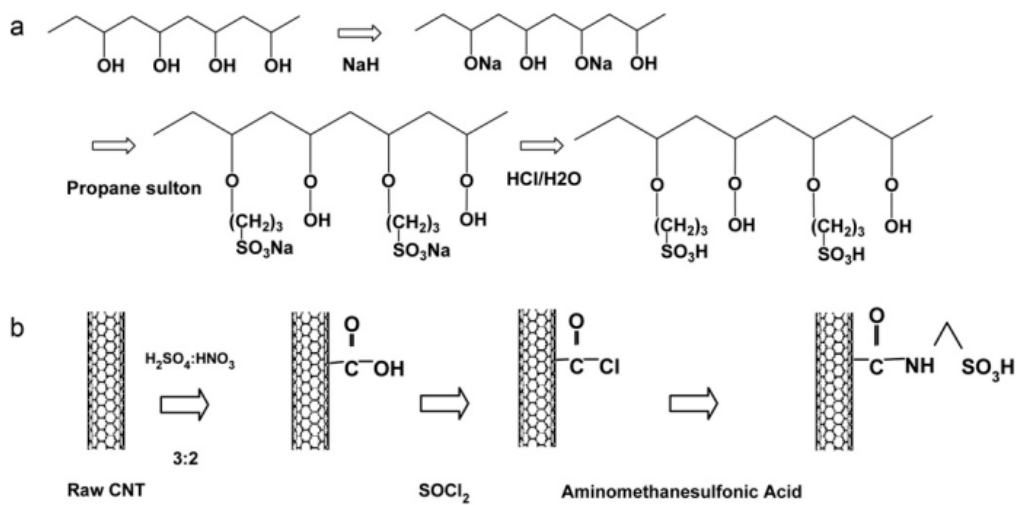


圖 2-11 兩種磺酸化機制 (a) PVA 磺酸化 (b) 奈米碳管磺酸化[51]

第三章 實驗部分

3-1 實驗藥品

1. poly(vinyl alcohol) 88% hydrolyzed M.W. 88000 廠商：ACROSS
2. carbon nanotube 廠商：匡元 D：10-20nm L：5-15 μm
3. poly(sodium 4-styrenesulfonate) M.W. 70000 廠商：ACROSS
4. Glutaraldehyde solution in water 濃度：25wt% 廠商：城乙化工
5. Hydrochloric acid：97% 廠商：城乙化工
6. Acetone 濃度：99.5% 廠商：城乙化工
7. Acetic acid 濃度：80% 廠商：城乙化工
8. Sulfuric acid：97% Showa
9. Nitric acid：70% 日本試藥



3-2 實驗儀器

1. 精密秤重儀

型號：Precisa 52A

單位：台大應力所

2. 萬能拉力機

型號:Orientec RTA-1T

單位：台科大材料工程所

3. 萬用數字電表

型號：HP 3478A Multimeter

Fluke 45 Dual Meter

單位：台大應力所

4. 超音波震盪機

型號：DADI DA-968

單位：台大應力所

5. 絕緣阻抗測試機

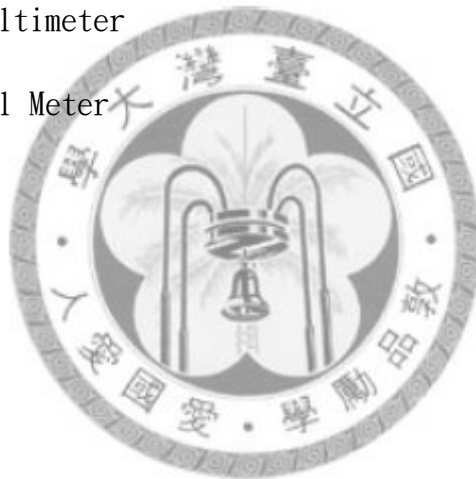
型號：EXTECH 380366

單位：台大應力所

6. 白金濺鍍機

型號：JEOL JFC-1600 Auto Fine Coater

單位：台大高分子所



3-3 薄膜的製備

本實驗架構是將未改質的碳管利用硫酸與硝酸進行磺酸化，並抽氣過濾後烘乾收集。利用 solution-process 製程膜，將聚乙烯醇溶解於水中，並加入不同比例的聚磺酸化苯乙烯，與不同比例的改質奈米碳管均勻混合，再將溶液烘乾成膜，烘乾的膜利用交聯劑進行表面交聯，再浸泡電解液中，進行膜性質分析，與電池測試分析。

3-3-1 奈米碳管的改質

1. 將 0.25g 的多層奈米碳管浸泡在 9g 硫酸與 3g 硝酸混和溶液中，在 80°C 以鋁箔覆蓋瓶口進行反應
2. 將奈米碳管溶液用濾紙過濾，並利用去離子水沖洗到濾紙表面 pH 值約為 7
3. 將過濾的奈米碳管放入烘箱，烘烤 24 小時，乾燥後剝入收集瓶中，可得到乾燥的改質奈米碳管，如圖 3-1



3-3-2 聚乙烯醇薄膜製備

1. 配置 10wt% 的聚乙烯醇水溶液（以 2g 聚乙烯醇溶入 20ml 水中）加熱至 100°C 攪拌，直到變成透明溶液
2. 將溶液到入塑膠培養皿，靜置一天待氣泡完全浮出來
3. 將培養皿放入烘箱以 50°C 烘乾，烘乾後薄膜自動剝落

3-3-3 聚乙烯醇/磺酸化奈米碳管複和材料製備

1. 配置 10wt% 的聚乙烯醇水溶液（以 2g 聚乙烯醇溶入 20ml 水中）加熱至 100°C 攪拌，直到變成透明溶液
2. 取適量改質奈米碳管加入玻璃罐蒐集瓶中，加滿去離子水，以 50 Hz 進行超音波震盪，待奈米碳管均勻分散，如圖 3-2
3. 將分散後的奈米碳管溶液加入聚乙烯醇溶液中，加熱攪拌均勻，分別配置含奈米碳管量 0%、0.5%、0.05% 的聚乙烯醇溶液
4. 將溶液到入塑膠培養皿，靜置一天等氣泡完全浮出來
5. 將培養皿放入烘箱以 50°C 烘乾，烘乾後薄膜自動剝落

3-3-4 聚乙烯醇/磺酸化奈米碳管/聚磺酸化苯乙烯複和材料製備

1. 配置 10 wt% 聚乙烯醇與不同比例聚磺酸化苯乙烯水溶液加熱至 100°C 攪拌，直到變成透明溶液，分別配置重量比 0:1 和 3:1 和 5:1 和 7:1 的 PVA 比 PSSNa 溶液
2. 取適量改質奈米碳管加入玻璃罐蒐集瓶中，加滿去離子水，以 50 Hz 進行超音波震盪，待奈米碳管均勻分散
3. 將分散後的奈米碳管溶液加入聚乙烯醇溶液中，加熱攪拌均勻，分別配置含奈米碳管量 0%、0.5%、0.05% 的聚乙烯醇溶液
4. 將溶液到入塑膠培養皿，靜置一天等氣泡完全浮出來
5. 將培養皿放入烘箱以 50°C 烘乾，烘乾後薄膜會自動剝落

3-3-5 化學交聯反應

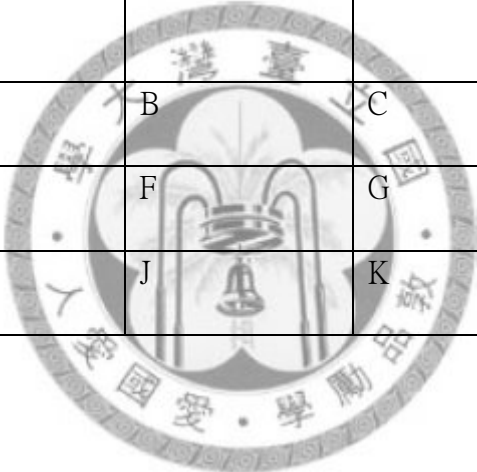
1. 配置 3wt% 的戊二醛/丙酮溶液 (5.6 g 戊二醛溶於 52ml 丙酮裡)，在交聯劑滴入 5ml 鹽酸進行催化，將高分子薄膜浸泡交聯劑 3 小時，戊二醛能在酸的催化條件下，將兩個醛基聚乙烯上的 OH 基進行縮合反應，形成醚類的化學鍵結，產生交聯的效果，如圖 3-11
2. 交聯後的薄膜以去離子水沖洗，再浸泡入去離子水中數天，去除表面醛類



3-3-6 不同成分的薄膜製備

為瞭解不同成分的薄膜對薄膜特性與電池效率的影響，我們將不同比例的 PSSNa 與奈米碳管的 PVA 薄膜，分為 12 組，並標明代號，如圖 3-3，其代號與成分如下表：

PVA:PSSNa				
奈米碳管重量 %	1 : 0	3 : 1	5 : 1	7 : 1
0%	A	B	C	D
0.2%	E	F	G	H
0.02%	I	J	K	L



3-4 測試與分析

3-4-1 含水飽和率

水分子在質子傳導中扮演介質的作用[38]，含水量太少可能使質子傳導困難，所以要探討不同比例 PSSNa 與奈米碳管對含水量的影響，實驗步驟是先將交聯後的薄膜放入去離子水中浸泡一天，取出薄膜後將薄膜表面殘餘溶劑吸乾，進行稱重，再將膜放入 50°C 烘箱烘乾，烘乾後稱重。其含水飽和率的計算如下：

$$\text{含水飽和率} = \frac{\text{濕膜重} - \text{乾膜重}}{\text{乾膜重}} \times 100\%$$

3-4-2 質子導電度

質子傳導度的公式如下：

$$\sigma = \frac{L}{R \times A}$$

σ 為離子傳導度 (S/cm)

L 為厚度 (cm)

R 為阻抗 (歐姆)

A 為電極面積 (cm²)

阻抗是電路中電阻、電容對交流電形成的阻礙統稱，用於衡量交流電流通時的阻礙，任何絕緣體可以視為電路中電阻與電容的組合。絕緣阻抗測試器是許多測試電氣設備絕緣特性的常用儀器，儀器原理類似耐壓測試器，它可以將最高達

1000V 直流或交流電壓施加在代測物的兩端[76]，藉由測得的電阻電流(I_r)進行放大得到電容電流(I_c)，如圖 3-12，進而求出阻抗值。

實驗步驟：

1. 先將交聯後的高分子膜浸泡 1M 鹽酸溶液一天，以確保薄膜內含氫離子
2. 將高分子薄膜夾於兩片電極片之間，並用絕緣實驗夾夾住穩定，以確保薄膜與電極接觸良好，將兩端電極皆上絕緣電阻測試，如圖 3-4
3. 打開電阻測試器，確定電路沒有短路，並按下測試鍵，待數值固定後記錄阻抗值
4. 將高分子薄膜的阻抗 (R) 代入公式中，可得離子傳導度

3-4-3 甲醇滲透度

造成甲醇從陽極滲透到陰極的原因主要有濃度梯度的差異，這種濃度梯度會造成分子擴散，第二個原因是薄膜兩側滲透壓不同所造成的擴散，測試甲醇滲透度的設備是由兩塊 70ml 的壓克力槽所構成，中間夾著待測的質子傳遞膜。

實驗步驟：

先將薄膜浸泡於去離子水中平衡，平衡後將薄膜夾在兩個壓克力槽中。將一邊 (B 槽) 壓克力槽注入 70ml 的去離子水，另一邊 (A 槽) 注入 70ml 含 50 vol% 的甲醇水溶液，實驗過程中，利用軟木塞將兩個槽的注水口封住，避免溶液揮發，如圖 3-5。甲醇會在兩個槽之間因為濃度梯度擴散，接著每隔 15 小時抽取 B 槽樣品 1ml 並稱重，得到溶液的比重，最後利用甲醇-水溶液比重/重量濃度換算表 (表 4-5)，得到樣品的甲醇重量濃度，經過計算再得到甲醇的莫耳濃度，將濃度和時間

代入以下公式，可得到甲醇滲透參數

$$C_B = \frac{PC_A A}{V_{BL}} (t - t_0)$$

C_B ：B 槽中的甲醇濃度 (M)

C_A ：A 槽中的初始甲醇濃度 (M)

P ：甲醇滲透率 (cm^2/s)

A ：擴散面積 (cm^2)

t ：滲透時間 (s)

L ：薄膜的厚度 (cm)

3-4-4 抗張拉伸強度

將薄膜裁切成 ASTM D 美國材料測試協會標準形狀 ASTM D638 Type V，利用拉力機破壞樣品並分析受力與伸張過程，可以得知物品的物性，包括伸長度，應力，應變等。其中伸長度的公式如下：

$$\text{伸長度}(\%) = \frac{\text{薄膜長度變化}}{\text{薄膜原長}}$$

實驗步驟：

薄膜裁切成 ASTM D638-Type V 的形狀，如圖 3-6，以 10mm/min 在室溫下拉伸，如圖 3-7。試片包括含不同比例的 PSSNa 與 CNT 的聚乙烯醇薄膜，代號 A-L，可測得伸張量與最大強度。

3-4-5 薄膜表面型態分析

變焦實體顯微鏡 (ZSM) 的解析度可達 0.5 微米，對於大面積的材料而言，可

以看出材料內的排列型態趨勢，是許多結晶、金屬化學常用的觀察顯微鏡，本實驗利用變焦立體顯微鏡可看出奈米碳管的分散情形、高分子鏈的排列型態，實驗方法為將交聯完的薄膜烘乾後，放置在顯微鏡載台，調整焦距至電腦螢幕顯示清晰影像，並將影像儲存。

3-4-6 甲醇燃料電池應用

3-4-6-1 充填式燃料電池：

將浸泡去離子水的薄膜取出，置於稀鹽酸溶液中使薄膜內含有氫離子，再將薄膜夾於燃料電池組中，本實驗燃料電池組的架構如下：

1. 電極：10 × 1 cm² 的鎳電極片，利用白金濺鍍機鍍上 10 nm 厚的白金觸媒。
2. 燃料：2 M 甲醇溶液
3. 電解液：3 % 體積濃度的稀鹽酸溶液
4. 紀錄裝置：

將燃料電池陰極與陽極接上 HP 3478A 或 Fluke 45 萬用電表，電表經由 GPIB-USB 連接埠與電腦結合，電腦利用 Labview 軟體紀錄量測到的電壓或電流。

實驗步驟：

1. 將電池依照壓克力外殼、陽極電極、質子交換膜、陰極電極壓克力外殼順序組裝完成，如圖 3-8
2. 將電池串聯 HP3478A 萬用電表與 50 歐姆的負載，並用 GPIB-USB 連接埠連接電腦與萬用電表

3. 開啟電腦內 Labview 測試軟體，進行電壓記錄
4. 將陰極槽注入電解液 10ml
5. 將陽極槽到入燃料電解混合溶液 20ml
6. 記錄電流值，並儲存數據

電池效率計算：

根據文獻[20]記載，甲醇燃料電池效率是由熱力學效率 (thermodynamic efficiency)，燃料使用率 (fuel efficiency) 操作電壓效率 (voltaic efficiency) 所組成，公式如下：

$$\eta = \eta_{rev} \eta_{voltaic} \eta_{fuel}$$

熱力學效率所代表的是最大化學能轉為電能的效率，25°C 時為 97%，而操作電壓效率的計算公式如下， V_{cell} 為操作電壓， ΔE 為標準電化學電位，其值為 1.2V，舉例來說，如果操作電流為 0.4V，則操作電壓效率為 33%

$$\eta_{voltaic} = \frac{W_{act}}{W_{max}} = \frac{-nFV_{cell}}{\Delta g} = \frac{-nFV_{cell}}{-nF\Delta E} = \frac{V_{cell}}{\Delta E}$$

燃料電池中，燃料使用率主要受到甲醇穿透程度的影響，其公式如下：

$$\eta_{fuel} = \frac{I}{I + I_{x\over}} ,$$

所代表的是實際產生的電流 (I) 比上實際電流 (I) 與穿透到陰極的甲醇所產生的逆電流 ($I_{x\over}$) 總和，燃料使用率由甲醇滲透率計算，例如已知甲醇滲透率為 $5.21 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ ，操作時間為 400s，陽極甲醇濃度為 2M，薄膜厚度為 0.042 cm，將條件帶入以下甲醇滲透率公式

$$\Delta C_B \times V_B = P \times C_A \times A \times \Delta t / L = 1.58 \times 10^{-4} \text{ mole}$$

可得 1.58×10^{-4} mole 的甲醇分子進入陰極，若陰極的體積為 10 ml，則陰極濃度為 0.015M，並假設甲醇濃度與產生電流成正比，將濃度代入燃料使用率公式，則燃料使用率為 99.2%。

3-4-6-2 循環燃料槽式燃料電池：

循環燃料槽式燃料電池，代表甲醇燃料自陽極處循環，將副產物帶離並保持甲醇濃度，在陰極處利用空氣幫浦輸入空氣，提供陰極充足氧氣進行還原。本實驗架構如圖 3-9、圖 3-10：

1. 電極： $10 \times 1 \text{ cm}^2$ 的鎳電極片，利用白金濺鍍機鍍上 10 nm 厚的白金觸媒。
2. 燃料：2 M 甲醇溶液
3. 電解液：3 % 體積濃度的稀鹽酸溶液
4. 紀錄裝置：



將燃料電池接上 HP 3478A 與 Fluke 45 萬用電表，電表經由 GPIB-USB 連接埠與電腦結合，電腦利用 Labview 軟體紀錄量測到的電壓或電流。

實驗步驟：

1. 取出 PVA 薄膜，組裝電池組
2. 確認各接頭鎖緊，防止溶液洩漏
3. 將電池置於循環系統，將各管路接妥
4. 將電池串聯可變電阻（將電阻調至最小值），串聯 FLUKE45 以量測電流，並聯 HP3478A 以量測電壓

5. 配置 200 ml 2M 甲醇電解液 (180 ml 稀鹽酸溶液, 16 ml 甲醇)
6. 陰極槽倒入稀鹽酸電解液, 開啟空氣幫浦, 利用閥門調整空氣輸送至適當值
7. 電腦接上 USB-GPIB 接頭, 使電腦與儀器連接, 開啟 Labview 的電池測試軟體, 按下” run” 開始記錄 V、I、P
8. 確認甲醇槽出口閥關閉, 將甲醇電解液倒入甲醇槽, 蓋上蓋子
9. 打開出口閥, 開啟甲醇輸送幫浦
10. 調整電阻, 使電阻增大, 觀察電流、電壓、功率的變化
11. 記錄最大功率的 I、V 值, 記錄最大操作 I、V 值
12. 按下” STOP” 將數據存取



第四章 實驗結果與討論

4-1 PVA/PSSNa/CNT 複材的製備

4-1-1 PVA 的性質

一開始並未考量 PVA 的分子量與聚合度，最早使用的是低聚合度的 PVA 原料，低聚合度 PVA 的特性是很容易溶於水中，加熱溫度只要 80°C 就可以完整溶解於水中，但在製備薄膜時，低聚合度 PVA 太脆，烘乾後形成的薄膜很容易裂開、脆化，這樣的性質很不適合用在質子交換膜的加工。因此製備質子交換膜要選擇較高的 PVA 聚合度，分子量約 88000。高聚合度的 PVA 需要加更多的水，以及加熱更高的溫度（約 120°C）才能溶解於水中，形成的溶液黏度較高，高聚合度 PVA 在形成薄膜後，薄膜性質堅硬，比較有韌性，適合用來質子交換膜的加工。

4-1-2 奈米碳管的分散

奈米碳管的磺酸化是影響碳管分散的最重要因素，因為碳管表面的凡德瓦力很強，碳管很容易糾纏在一起，造成許多碳管加工的不方便。目前最常使用的方式是將碳管表面進行改質處理，再以超音波震盪分散，分散後的碳管溶液在肉眼是看不到的，但是溶液成墨黑色，成功分散的碳管就是溶液中沒有任何黑色顆粒。

4-1-3 聚磺酸苯乙烯的添加

為了增加 PVA 薄膜的磺酸根，以提供質子傳遞的通道，我們加入聚磺酸苯乙烯 (PSSNa)，添加後混和溶液呈淡黃色，且有助 PVA 溶解，溶解速度加快。添加 PSSNa 的薄膜烘乾後為透明，含水後薄膜呈乳白色 (PVA 膜含水為透明)，且 PSSNa/PVA 含水機械硬質差，薄膜很容易捲曲，破裂，造成加工的不方便。

4-1-4 PVA 薄膜的交聯

因為 PVA 含有親水氫氧根，未交聯的 PVA 薄膜放入水中會馬上溶解，為了讓薄膜在水中或電解液中仍維持完整的膜，需要用醛類在薄膜表面縮和反應，使高分子交聯，交聯的程度與催化劑酸的添加、交聯時間、戊二醛的濃度有很大的影響。交聯後，薄膜的機械性質提升，但交聯過久會造成質子難以透過。

4-2 含水飽和率

由圖 4-1 可以看到不同成分 PVA 薄膜含水量，純 PVA 薄膜含水量低，主要原因可能是 PVA 分子鏈排列緊密，PVA 的玻璃轉移溫度約在 60°C ，在實驗烘乾成膜時加熱約 $55^{\circ}\text{C}\sim 60^{\circ}\text{C}$ ，可能因此有結晶排列發生，含水量太低，難以讓氫離子用擴散移動的方式傳導，添加 0.02% 奈米探管後薄膜含水率提升很少，在 0%、12.5%、25% 的薄膜含水率甚至比未添加碳管的薄膜低，代表少量碳管沒有撐開高分子的鏈，甚至有可能阻礙水分的滲入。由圖表可以發現，添加 PSSNa 有助於含水率的提升，由於 PVA 的 OH 基與 PSSNa 鏈上的 SO_3 都有親水性，可能原因是 SO_3 親水性較強，或是 PSSNa 的支鏈較大（苯環接上磺酸根），添加 PSSNa 的薄膜排列較不緊密，造成水分容易進入薄膜，當添加 0.2% 奈米碳管時，含水率大幅提升，吸水的重量是薄膜重量的 1.5~2 倍，可能原因是大量碳管破壞原來 PVA 的結晶排列，使高分子鏈排列較鬆散，奈米碳管並撐開高分子鏈的空間，使水分容易進入薄膜，含水率是氫離子進行擴散傳遞的重要角色，因此添加奈米碳管在氫離子擴散傳遞時有很大幫助。

4-3 離子導電度

目前所知 Nafion 的最佳離子傳導度為 $2.6 \times 10^{-2} \text{S/cm}$ ，是目前質子交換膜最大的離子傳導度，本實驗 PVA 添加 PSSNa 的目的是為了增加薄膜內的磺酸根，使氫離子（主要以 Hydronium 存在）可以在薄膜內進行躍遷傳導，由圖 4-2，本實驗所得離子傳導度最大為 10^{-4}S/cm ，仍與 Nafion 有些差距，主要原因是磺酸根的含量過少，Nafion 的主鏈上最多每 6 個單體可以有一組磺酸根支鏈，本實驗所增加的磺酸根只有存在於 PSSNa，PVA 並沒有任何磺酸根的官能基，因此離子傳導效果較差，然而如果將 PVA 上的 OH 官能基用磺酸根取代，例如磺酸化 PVA，雖然可以增加離子傳導度，卻會破壞原有 OH 基對隔離甲醇的功效，進而增加甲醇滲透度。本實驗置備的薄膜隨著 PSSNa 的添加，離子傳導度有增加的趨勢，是因為 PSSNa 提供磺酸根使氫離子傳導，其結果與最初的實驗構想相符。

除了 PSSNa 的添加，我們加入奈米碳管是為了減少甲醇滲透，並且瞭解添加奈米碳管對離子傳導度的影響，由圖 4-2 可知，添加奈米碳管明顯減少離子傳導度，而且隨著添加的量增加，離子傳導度下降越多，其主要原因是 1：奈米碳管管壁上沒有磺酸根，無法提供氫離子傳導通道，當加入越多不能提供氫離子傳遞的材料，材料本身的離子傳導通道減少，使氫離子傳導困難，2：奈米碳管撐開高分子的排列空間，使氫離子與磺酸根通道的距離變大，氫離子沒辦法用躍遷方式傳遞，使離子傳導度減少。另外當 PVA 只添加碳管，未添加 PSSNa，離子傳導度卻有明顯提升，是因為碳管將 PVA 分子鏈撐開，使氫離子容易以主體傳導的方式，隨著水分一起擴散移動，此時添加 PSSNa 後，因為改變氫離子的傳導方式（從主體傳導方式轉成磺酸根孔道的表面傳導方式）而碳管不利於表面傳導，所以使氫離子的傳導度下降。

4-4 甲醇滲透度

目前 Nafion117 的甲醇滲透率為 $1.86 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ ，為 Nafion 系列甲醇滲透度最低的薄膜，PVA 材質本身有良好的甲醇阻隔性，因此在未添加任何材質的純 PVA 已經有有相同級數的甲醇滲透率 $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ ，如圖 4-3，甲醇滲透率受薄膜內分子鏈自由移動的空間大小影響，如果分子鏈容易移動，則甲醇有許多孔道可以穿透到薄膜，所以本實驗添加奈米碳管的主要功用，是用來限制高分子鏈的自由移動空間，並且讓奈米碳管阻擋甲醇分子的穿透，由圖 4-3 來看，奈米碳管的添加確實使甲醇滲透率下降，並且在 0.2% 的奈米碳管有最佳的甲醇阻絕效果（級數至 10^{-10} ，幾乎沒有任何的甲醇穿透），因為奈米碳管有效分散，越多碳管限制越多高分子鏈的移動，因此阻隔甲醇的效果越好。另外發現到 PSSNa 的添加也有些微的降低甲醇滲透度，可能的原因是 PSSNa 高分子鏈排列更緊密，限制更多高分子鏈的移動空間，使薄膜的甲醇滲透度下降。由下表發現，當奈米碳管與 PSSNa 配合時，有最佳的甲醇隔絕效果，可能原因是 PSSNa 有效阻絕水分子和甲醇分子的擴散，只讓氫離子以表面移動的方式從磺酸根孔道通過，而使甲醇滲透率更下降。

4-5 抗張拉伸強度

圖 4-4 是不同材料的極限強度，所謂極限強度是指材料出現破裂之前，所承受的應力，因為薄膜在電池組內受到甲醇流過，如果薄膜強度太小，很可能因為甲醇流動的衝擊而破壞，並且電池組的加工過程容易與否也受到薄膜強度的影響，本實驗在 PVA 內添加奈米碳管，為的是增加薄膜的機械強度，使其受到外力不容易變形，在 PVA 膜未經交聯，薄膜的抗張係數很低，只要稍微施力就可以使薄膜

變形，由圖可知，純 PVA 薄膜的極限強度很低，但是添加奈米碳管後極限強度也未增加，主要原因是 PVA 與奈米碳管產生的氫鍵鍵結較少，即使奈米碳管極限強度很大，但是 PVA 沒有和奈米碳管連結，所以拉動時，PVA 部分仍然很容易產生變形，因此純 PVA 混摻碳管並無法改善材料的機械強度。由圖可知，當添加 PSSNa 後的薄膜及限強度增強 2-5 倍，主要原因是碳管與 PSSNa 產生較多氫鍵鍵結，薄膜受到碳管機械強度的補強，當拉動薄膜時，PVA/PSSNa 與碳管一起被拉動，因此可以得到較大的機械強度，如圖 4-6，當添加的 PSSNa 含量越多，極限強度增加的越大，是因為碳管與 PSSNa 鍵結的越多，碳管更能補強材料的強度。總體而言，純 PVA 材料加入碳管並不能補強機械強度，但是添加 PSSNa 後碳管可以有效提升薄膜的機械強度。

由下表薄膜伸張度與不同成分薄膜的圖 4-5，很明顯看出 PVA 的伸張度最大，代表純 PVA 薄膜擁有很好的彈性，雖然抗張強度低，但是薄膜彈性好，在加工時比較不容易破裂，相對其他薄膜的伸張度，添加奈米碳管與 PSSNa 後，薄膜伸張度減小，也代表比較脆，在加工時很容易裂開，添加 PSSNa 後變得脆化，可能原因是 PSSNa 支鏈上有一苯環，苯環可以增加高分子的機械強度，確會降低高分子的彈性，所以添加 PSSNa 的薄膜彈性降低。添加奈米碳管降低彈性，是因為奈米碳管雖然機械強度很強，增加了薄膜的硬度，碳管卻會破壞高分子鏈的糾結，使薄膜彈性降低。

4-6 薄膜表面型態分析

由圖 4-7 的純 PVA 薄膜 OM 影像，我們觀察到純 PVA 膜有較高的順向性，排列方向較一致，這代表有些許結晶，這樣的方向性，也有可能使材質的拉伸性質不同，

因為 PVA 並非液晶材質，所以不會在薄膜上看到晶球等形狀，然而 PVA 排列的順向性，則代表高分子鏈在烘乾過程中，已經提升到玻璃轉移溫度，所以使高分子鏈產生有序的排列。

圖 4-8 是 PVA 添加 PSSNa 的 OM 顯微鏡影像，由於 PSSNa 本身較難結晶，因為其支鏈上有較硬的苯基，使得分子鏈移動不易，也因為 PSSNa 上有較硬的鏈，圖像中顯示的 PSSNa 鏈段較短且較直，由圖中我們發現，a 由於 PSSNa 的量已達到 25%，所以這個混和複材沒有結晶排列的存在，而且因為 PSSNa 的破壞，使 PVA 高分子排列的順向性已經消失。

圖 4-9 為添加奈米碳管的 PVA 薄膜型態，我們發現 PVA 在添加探管後，仍能維持其順向的排列特性，主要原因是碳管的尺寸較大，不會深入 PVA 的鏈段內，破壞高分子鏈的排列，這也代表添加奈米碳管能相容於 PVA 分子鏈，不會產生團聚的現象，由圖 4-9 我們看到奈米碳管能徹底分散在 PVA 薄膜內，表示改質成功，不會使碳管產生團聚現象，由圖中顯示為奈米碳管束或奈米碳管。

圖 4-10 為奈米碳管/PSSNa/PVA 的混摻複材，由 OM 影像我們觀察到 PVA 的順向性已經被 PSSNa 破壞，所以排列沒有規則，而奈米碳管可以相容，均勻的混和在薄膜中，沒有造成團聚，而在管壁處我們發現，薄膜高分子對碳管有不同的吸引力，因此在管壁處的分分子鏈產生特殊的排列，可能原因是 PSSNa 的磺酸根與碳管上的羧酸相容，或產生氫鍵，使管壁上的高分子鏈排列特殊。

4-7 甲醇燃料電池應用

4-7-1 填充式甲醇燃料電池表現：

根據下表各種薄膜的電流與時間做圖 4-11，我們發現純 PVA 薄膜在一開始的

時間提升很高的電流，但也在短時間內下降，主要原因是 PVA 薄膜一開始有浸泡酸液增加薄膜的氫離子含量，當薄膜表面的氫離子在電池剛接上的時候跑到陰極與觸媒產生還原反應，進而產生電流，但是因為 PVA 內質子通道太少，所以質子通過薄膜量很少，使電路循環減小，因此很快就從最高電流降到最低值，並且因為 PVA 的甲醇滲透度相較加入 PSSNa 與碳管的薄膜高，因此甲醇很快的穿透薄膜，並且在陰極產生電流，抵銷陽極產生的電流，因而使電流快速降低。添加 PSSNa/PVA 的薄膜 B，因為薄膜內能產生氫離子通道，使陽極甲醇所產生的氫離子，可以透過薄膜進入陰極，而在陰極與氧氣產生還原反應，因此薄膜 B 可以產生一穩定的電流，在一開始的時候電流上升到最高，之後下降，主要原因是一開始燃料添加入陽極，甲醇只在陽極產生氧化反應，並產生電流，但是沒有添加奈米碳管的薄膜甲醇滲透率較高，甲醇容易跑到陰極產生氧化反應，因此產生的逆的電流使操作電流減小，最後探討添加 PSSNa/PVA/CNT 的薄膜 C，薄膜 C 的啟動時間較慢，主要原因是注入燃料的速度沒有固定，當甲醇注入電池後，薄膜 C 的電流穩定沒有下降，可能的原因是碳管發揮阻擋甲醇的作用，使甲醇只在陽極反應，因此產生的電流穩定且比較高。整體比較起來，我們發現沒有 PSSNa 的 PVA 薄膜不能發揮電池的功效，沒有添加碳管的薄膜，甲醇滲透度太高影響電流效果。由表 4-6 的電池操作電壓效率來看，操作電壓受到氧氣濃度、甲醇濃度、白金觸媒與電池內組影響，添加 PSSNa 的 B 膜 C 膜提供氫離子通道，使氫離子傳導內阻減小，因此可以得到較大操作電壓。添加奈米碳管使薄膜甲醇不易滲透，提高燃料使用率，也使總電池效率較高

4-7-2 循環燃料槽式燃料電池表現

在循環甲醇燃料電池的放電測試中，沒有電流時的電壓為理想電壓，又稱為開環電壓，而與理想電位產生偏移的差異叫做極化，由於電池本身有歐姆極化、活化極化、濃度極化，使電池的實際輸出電壓會比理想值更低。

首先分析單一電池電流電壓圖所提供的資訊，一般燃料電池隨著放電時不同的電流與電壓，在電池內所主導的極化有所不同，如圖 4-12 所示一般電池的極化曲線，當電壓小時，電池的阻抗受到陽極的燃料與催化劑濃度影響，及濃度極化，如果燃料來不及供應氧化反應，則濃度極化提高，當負載增加，電壓與電流成直線正比，此時極化現象受到電池內的歐姆主導，當電壓升到最大值，電池的阻抗來自電化學反應的活化能，因此不同薄膜所影響的放電效果，主要是阻抗極化，由圖 4-13 可知，本實驗的放電電壓-電流圖符合一般燃料電池的放電曲線。

我們將不同薄膜的放電電壓電流圖做比較，由圖 4-14 可知，薄膜 A 的開環電壓偏低，主要原因是薄膜 A 沒有提供氫離子傳導的途徑，質子要穿越薄膜困難，增加了電池內的歐姆極化，使放電電壓偏低，B 膜與 C 膜的磺酸根提供氫離子的通道，所以開環電壓較大，而 C 膜（PVA/PSSNa 添加 0.02% 奈米碳管）的開環電壓較 B 膜（添加 PVA/PSSNa）大，主要原因是改質的奈米碳管上有磺酸根，也提供氫離子穿越的通道，所以傳導的氫離子更多，另外討論電流-電壓的中間曲線，由於中間曲線的斜率是由電池歐姆阻抗主導，因此由圖可知 A 膜的電池內歐姆阻抗較大，使電流快速下降，薄膜 C 電池較符合理想電池的放電曲線。

第五章 結論

由不同組成比例的聚磺酸苯乙烯、磺酸化奈米碳管以溶液混摻法 solution-process 組成的聚乙烯醇複合薄膜，並利用鹽酸/丙酮/戊二醛的交聯劑進行表面交聯，經過含水量、機械強度、甲醇滲透度、離子導電度的分析，與電池的測試，在電池測試中，我們進行持久性電流-時間的分析，與電池內薄膜對電池極化的影響，我們可以得到以下結論：

1. 含水量測試中，奈米碳管與聚磺酸化苯乙烯的添加有助提高含水量，奈米碳管的含量決定含水量的提升，添加 0.2 wt% 奈米碳管對含水率的提升可達 200%
2. 離子傳導度分析，添加聚磺酸化苯乙烯有助提供薄膜內磺酸根氫離子傳導通道，因此離子傳導度較高，添加奈米碳管使分子鏈空間增加，使離子傳導度下降
3. 甲醇滲透度分析中，添加奈米碳管 0.02 wt% 可以看出明顯的甲醇隔絕效果，甲醇滲透率可達 $5.21 \times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{s}$ ，添加 0.2wt% 奈米碳管可達 $7.07 \times 10^{-10} \text{cm}^2/\text{s}$ ，比 Nafion 117 甲醇滲透率 $1.86 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$ 低許多
4. 機械強度分析，同時添加聚磺酸苯乙烯與奈米碳管的薄膜可以產生最大抗張強度，其效果比單一材料的添加好，奈米碳管含量超過 0.02wt%，其添加量影響抗張強度較少，添加聚磺酸苯乙烯使材料彈性降低

5. 電池測試中，添加奈米碳管的薄膜由於有較佳甲醇隔絕性，可以使甲醇使用率提升，產生穩定且持久的電流，電池效率較未添加奈米碳管的薄膜大，添加聚磺酸化苯乙烯可以提供氫離子穿透薄膜的孔道，降低電池內薄膜的歐姆極化，產生較高的開環電壓



第六章 參考文獻

- [1] A. B. Smith, C. D. Jones, and E.F. Roberts, “Article Title,” *Journal*, Publisher, Location, pp. 1-10, Date.
- [2] 許明發、郭文雄， “奈米碳管科技” ，國興出版社，2004 年 1 月。
- [3] Mick Wilson, Kamali Kannangara, Geoff Smith, Michelle Simmons, Burkhard Raguse, “Nanotechnology Basic Science and Emerging Technologies.”, ISBN 986-7688-28-7
- [4] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* 1991 ; 354 : 56-58.
- [5] Iijima S, Ichihashi T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature* 1993 ; 363 : 603-5.
- [6] Huang, W., Lin, Y., Taylor, S., Gaillard, J., Rao, A. M., and Sun, Y. P., Sonication-assisted functionalization and solubilization of carbon nanotubes. *Nano Letters* 2 (3), 231-234 (2002).
- [7] 鄧至均，黃彥璋，馬振基， 奈米碳管之分散及表面官能基化技術. *化工資訊與商情* 75, 26-36 (2009).
- [8] Kang, Y. and Taton, T. A., Micelle-encapsulated carbon nanotubes: a route to nanotube composites. *Journal of the American Chemical Society* 125 (19), 5650-5651 (2003).
- [9] Liu, J., Rinzler, A. G., Dai, H., Hafner, J. H., Bradley, R. K., Boul, P. J., Lu, A., Iverson, T., Shelimov, K., and Huffman, C. B., Fullerene pipes. *Science* 280 (5367), 1253 (1998).
- [10] Chamla KK. *Composite Materials*. Springer-Verlag New York.1987.

- [11] Delmonte J. Technology of Carbon and Graphite Fiber Composites. Van Nostrand Reinhold Co. New York. 1981.
- [12] Hone J. Phonons and thermal properties of carbon nanotubes. Topics in Applied Physics 2001 ; 80 : 273-86.
- [13] Wilander JW, Vornhagen LC, Rinzler AG, Smalley RE, Dekker C. Electronic structure of atomically resolved carbon nanotube. Nature 391.59-62.
- [14] Saito R, Fujita M, Dresselhaus G, Dresselhaus MS. Electronic structure of chiral
- [15] grapheme tubules. Applied Physics Letters 1992 ; 60 : 2204-6.
- [16] Ajayan PM, Stephan O, Colliex C, Trauth D. Aligned Carbon Nanotube Arrays Formed
- [17] By Cutting A Polymer Resin-Nanotube Composite. Science 1994 ; 265 : 1212-4.
- [18] Breuer O, Sundararaj U. Big Returns From Small Fibers: A Review of Polymer/Carbon Nanotube Composites. Polymer Composites 2004 ; 25 : 630-45.
- [19] Lau KT, Hui D. Effectiveness of using carbon nanotubes as nano-reinforcements for advanced composite structures. Carbon 2002 ; 40 : 1605-6. ;
- [20] Two-phase microfluidics, heat and mass transport in direct methanol fuel cells
Author(s): G. Lu & C.-Y. Wang
- [21] Schadler LS, Giannaris SC, Ajayan PM. Load transfer in carbon nanotube epoxy composites. Applied Physics Letters 1998 ; 73 : 3842-4.
- [22] Sennett M, Welsh E, Wright JB, Li WZ, Wen JG, Ren ZF. Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polycarbonate. Applied Physics A 2003 ; 76 : 111-3.
- [23] Biercuk MJ, Llaguno MC, Radosavljevic M, Hyun JK, Johnson AT, Fischer JE.

Carbon nanotube composites for thermal management. *Applied Physics Letters* 2002 ; 80 : 2767-9.

- [24] Pirlot C, Willems I, Fonesca A, Nagy JB, Delhalle J. Preparation and Characterization of Carbon Nanotube/Polyacrylonitrile Composites. *Advanced Engineering Materials* 2002 ; 4 : 109-14.
- [25] Kim YA, Hayashi T, Fukai Y, Endo M, Yanagisawa T, Dresselhaus MS. Effect of ball milling on morphology of cup-stacked carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters* 2002 ; 355 : 279-84.
- [26] Tucknott R, Yaliraki SN. Aggregation properties of carbon nanotubes at interfaces. *Chemical Physics* 2002 ; 281 : 455-63.
- [27] Hirsch A. Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Angewandte Chemie International Edition* 2002 ; 281 : 455-63.
- [28] Velasco-Santos C, Martinez AL, Lozada-Cassou M, Alvarez-Castillo A, Castano VM. Chemical functionalization of carbon nanotubes through an organosilane. *Nanotechnology* 2002 ; 13 : 495-8.
- [29] Bahr JL, Tour JM. Highly Functionalized Carbon Nanotubes Using in Situ Generated Diazonium Compounds. *Chemistry of Materials* 2001 ; 13 : 3823-4.
- [30] Georgakilas V, Kordatos K, Prato M, Guldi DM, Holzinger M, Hirsch A. Organic Functionalization of Carbon Nanotubes. *Journal of the American Chemical Society* 2002 ; 124 : 760-1.
- [31] 燃料電池：原理與應用 Fuel cells ; the principles and applications / 衣寶廉編著
- [32] 燃料電池：新世紀能源 / 林昇佃等合著

- [33] 燃料電池：未來的動力 / 賴耀宗譯
- [34] H. Dohle, J. Mergel, D. Stolten, J Power Sources 2002, 111, 268
- [35] Methanol fuel cell systems : advancing towards commercialization / Dave Edlund
- [36] Fuel cell technology handbook / edited by Gregor Hoogers
- [37] X. M. Ren, T. E. Springer, T. A. Zawodzinski, S. Gottesfeld, J Electrochem Soc 2000, 147, 466
- [38] K. D. Kreuer, On the complexity of proton conduction phenomena, Solid state ionics, 136-137, 149-160 (2000)
- [39] S. P. Tung and B. J. Hwang, “Synthesis and characterization of xP 2O5-(100-x)SiO 2 glass electrolytes prepared by accelerated sol-gel process with water/vapor management”, J. Membr. Sci. 241, 315-323 (2004)
- [40] T. Schultz, S. Zhou, and K. Sundmacher, “Review: Current status of and recent developments in the direct methanol fuel cell, Chem. Eng.
- [41] 邱志豪，聚苯咪唑合成及薄膜性質，元智大學化工系 (2004)
- [42] K. Miyatake, Y. Chikashige, M. Watanabe, Macromolecules 2003, 36, 9691.
- [43] Y. Yin, J. H. Fang, Y. F. Cui, K. Tanaka, H. Kita, K. Okamoto, Polymer 2003, 44, 4509
- [44] J. H. Fang, X. X. Guo, S. Harada, T. Watari, K. Tanaka, H. Kita, K. Okamoto, Macromolecules 2002, 35, 9022.
- [45] N. W. Li, S. B. Zhang, J. Liu, F. Zhang, Macromolecules 2008, 41, 4165.
- [46] S. Xue, G. P. Yin, Eur Polym J 2006, 42, 776.
- [47] Y. Kozawa, S. Suzuki, M. Miyayama, T. Okumiya, E. Traversa, Solid State Ionics 2010, 181, 348.
- [48] C. J. Zhao, H. D. Lin, M. M. Han, H. Na, J Membrane Sci 2010, 353, 10.
- [49] R. Wycisk, J. K. Lee, P. N. Pintauro, J Electrochem Soc 2005, 152, A892.

- [50] Wen-Han Pan , S. Jessie Lue Alkali doped polyvinyl alcohol/multi-walled carbon nano-tube electrolyte for direct methanol alkaline fuel cell W.-H. Pan et al. / Journal of Membrane Science 376 (2011) 225–232
- [51] Sungjin Yun, Hyun gu Im, Yusun Heo, Joo heon Kim Crosslinked sulfonated poly(vinyl alcohol)/sulfonated multi-walled carbon nanotubes nanocomposite membranes for direct methanol fuel cells Journal of Membrane Science 380 (2011) 208– 215
- [52] Jatindranath Maiti, Nitul Kakati, Seok Hee Lee, Seung Hyun Jee, Young Soo Yoon PVA nano composite membrane for DMFC application Solid State Ionics 201 (2011) 21–26
- [53] Yuwei Zhang , Zhiming Cui , Changpeng Liu , Wei Xing , Jiujun Zhang Implantation of Nafion[®] ionomer into polyvinyl alcohol/chitosan composites to form novel proton-conducting membranes for direct methanol fuel cells Journal of Power Sources 194 (2009) 730–736
- [54] A.V. Tripkovic, K.D. Popovic, B.N. Grgur, B. Blizanac, P.N. Ross, N.M. Markovic, Methanol electro-oxidation on supported Pt and Pt–Ru catalysts in acid and alkaline solutions, Electrochem. Acta 47 (2002) 3707–3714.
- [55] C. Xu, A. Faghri, X.L. Li, Development of a high performance passive vapor-feed DMFC fed with neat methanol, J. Electrochem. Soc. 157 (2010) B1109–B1117.
- [56] B.C.H. Steele, A. Heinzl, Materials for fuel-cell technologies, Nature 414 (2001) 345–352.
- [57] X. Wei, M.Z. Yates, Control of Nafion/poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) composite membrane microstructure to improve performance in direct methanol fuel cells, J. Electrochem. Soc. 157 (2010) B522–B528.

- [58] W. Li, A. Manthiram, M.D. Guiver, B. Liu, High performance direct methanol fuel cells based on acid–base blend membranes containing benzotriazole, *Electrochem. Commun.* 12 (2010) 607–610.
- [59] S.H. Seo, C.S. Lee, A study on the overall efficiency of direct methanol fuel cell by methanol crossover current, *Appl. Energy* 87 (2010) 2597–2604.
- [60] C.C. Yang, S.J. Chiu, K.T. Lee, W.C. Chien, C.T. Lin, C.A. Huang, Study of poly(vinylalcohol)/titanium oxide composite polymer membranes and their application on alkaline direct alcohol fuel cell, *J. Power Sources* 184 (2008) 44–51.
- [61] Y. Xiong, Q.L. Liu, Q.G. Zhang, A.M. Zhu, Synthesis and characterization of cross-linked quaternized poly(vinyl alcohol)/chitosan composite anion exchange membranes for fuel cells, *J. Power Sources* 183 (2008) 447–453.
- [62] C.C. Yang, S.J. Chiu, W.C. Chien, Development of alkaline direct methanol fuel cells based on crosslinked PVA polymer membranes, *J. Power Sources* 162(2006) 21–29.
- [63] G.Q. Lu, C.Y. Wang, T.J. Yen, X. Zang, *Electrochem. Acta* 49 (2004) 821.
- [64] A. Blum, T. Duvdevani, M. Philosoph, N. Rudoy, E. Peled, *J. Power Sources* 117 (2003) 22.
- [65] S.C. Kelley, G.A. Deluga, W.H. Smyrl, *Electrochem. Solid-State Lett.* 3 (2000) 407
- [66] M. Tatsumisago, T. Minami, *J. Am. Ceram. Soc.* 72 (1989) 484.
- [67] M. Tatsumisago, K. Kishida, T. Minami, *Solid State Ion.* 59 (1993) 171.
- [68] M. Tatsumisago, H. Honjo, Y. Sakai, T. Minami, *Solid State Ion.* 74 (1994) 105.
- [69] A. Matsuda, H. Honjo, M. Tatsumisago, T. Minami, *Chem. Lett.* (1998) 1189.
- [70] T. Kanzaki, A. Matsuda, Y. Kotani, M. Tatsumisago, T. Minami, *Chem. Lett.*

(2000) 1314.

- [71] A. Matsuda, T. Kanzaki, Y. Kotani, M. Tatsumisago, T. Minami, *Solid State Ion.* 139 (2001) 113.
- [72] A. Matsuda, T. Kanzaki, K. Tadanaga, M. Tatsumisago, T. Minami, *Electrochim. Acta* 47 (2001) 939.
- [73] A. Matsuda, T. Kanzaki, K. Tadanaga, M. Tatsumisago, T. Minami, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 110 (2002) 131.
- [74] L.D. Paulson, *Computer* 36 (2003) 10.
- [75] Lange's Handbook of Chemistry, 10th ed
- [76] TECHNICAL BULLETIN — 012a Principles of Insulation Testing



		含水率			
PSSNa 含量 碳管含量	0%	12.5%	16.6%	25%	
	0%	49%	91%	85%	107%
	0.02%	40.2%	68.1%	95%	66%
	0.2%	141%	178%	167%	244%

表 4-1 PSSNa/PVA 薄膜在不同 CNT 比例下的飽和含水率

		離子傳導度 (S/cm)				
PSSNa 含量 碳管含量	0%	12.5%	15%	18%	25%	
	0%	2.65E-07	2.19E-04	2.60E-04	2.8E-4	3.60E-04
	0.02%	3.17E-06	9.02E-05	1.24E-04	1.42E-4	1.28E-04
	0.2%	1.12E-04	2.78E-05	3.05E-05	4.85E-4	5.05E-05

表 4-2 PSSNa/PVA 薄膜在不同 CNT 比例下的離子傳導度

		甲醇滲透率 (cm ² /s)			
PSSNa 含量 破管含量	0%	12.5%	16.6%	25%	
	0%	2.46E-06	2.32E-06	1.70E-06	1.71E-06
0.02%	2.96E-06	1.24E-06	6.71E-07	5.21E-07	
0.2%	4.57E-07	3.25E-07	2.78E-08	7.07E-10	

表 4-3 PSSNa/PVA 薄膜在不同 CNT 比例下的甲醇滲透率

		極限強度 (Kgf)			
PSSNa 含量 破管含量	0%	12.5%	16.6%	25%	
	0%	0.847	1.627	1.245	1.007
0.02%	0.492	1.206	1.412	2.668	
0.2%	0.48	1.053	1.152	2.5	

表 4-4 PSSNa/PVA 薄膜在不同 CNT 比例下的極限強度

% wt methanol	% vol methanol	$d_{15.6^{\circ}\text{C}/4^{\circ}\text{C}}$	$d_{0^{\circ}\text{C}/4^{\circ}\text{C}}$	$d_{10^{\circ}\text{C}/4^{\circ}\text{C}}$	$d_{20^{\circ}\text{C}/4^{\circ}\text{C}}$	freezing temp °C
0	0	0.99908	0.99984	0.9997	0.9982	0
1	1.25	0.99728	0.9981	0.998	0.9965	
2	2.5	0.99543	0.9963	0.9962	0.9943	
3	3.75	0.9937	0.9946	0.9945	0.9931	
3.9	5	0.9938				- 2.2
4	4.99	0.99198	0.993	0.9929	0.9914	
5	6.22	0.99029	0.9914	0.9912	0.9896	
6	7.45	0.98864	0.9899	0.9896	0.988	
7	8.68	0.98701	0.9884	0.9881	0.9863	
8	9.91	0.98547	0.987	0.9865	0.9847	
8.1	10	0.9872				- 5.0
9	11.13	0.98547	0.9856	0.9849	0.9831	
10	12.35	0.98241	0.9842	0.9834	0.9815	
11	13.56	0.98093	0.9829	0.982	0.9799	
12	14.77	0.97945	0.9816	0.9805	0.9784	
12.2	15	0.981				- 8.3
13	15.98	0.97802	0.9804	0.9791	0.9768	
14	17.18	0.9766	0.9792	0.9778	0.9754	
15	18.38	0.97518	0.978	0.9764	0.974	
16	19.58	0.97377	0.9769	0.9751	0.9725	
16.4	20	0.975				- 11.7
17	20.77	0.97237	0.9758	0.9739	0.971	
18	21.96	0.97096	0.9747	0.9726	0.9696	
19	23.15	0.96955	0.9736	0.9713	0.9681	
20	24.33	0.96814	0.9725	0.97	0.9666	
20.6	25	0.968				- 15.6
21	25.51	0.96673	0.9714	0.9687	0.9651	
22	26.69	0.96533	0.9702	0.9673	0.9636	
23	27.86	0.96392	0.969	0.966	0.9622	
24	29.03	0.96251	0.9678	0.9646	0.9607	
24.9	30	0.964				- 20.0
25	30.19	0.96108	0.9666	0.9632	0.9592	

表 4-5 甲醇-水混和溶液比重-重量濃度換算表[75]

	薄膜 A (PVA)	薄膜 B (PVA : PSSNa=3:1)	薄膜 C (PVA : PSSNa=3:1 CNT=0.2wt%)
燃料使用率	95.2%	96.6%	98.4%
操作電壓效率	8.3%	16.6%	20%
電池效率	7.66%	15.5%	18%

表 4-6 不同組成 PSSNa/PVA/CNT 薄膜下的電池放電效率





圖 3-1 改質後乾燥的奈米碳管



圖 3-2 改質奈米碳管利用超音波震盪前後



圖 3-3 不同成分的 PVA/PSSNa/CNT 薄膜予以編號，圖中薄膜還未進行交聯反應

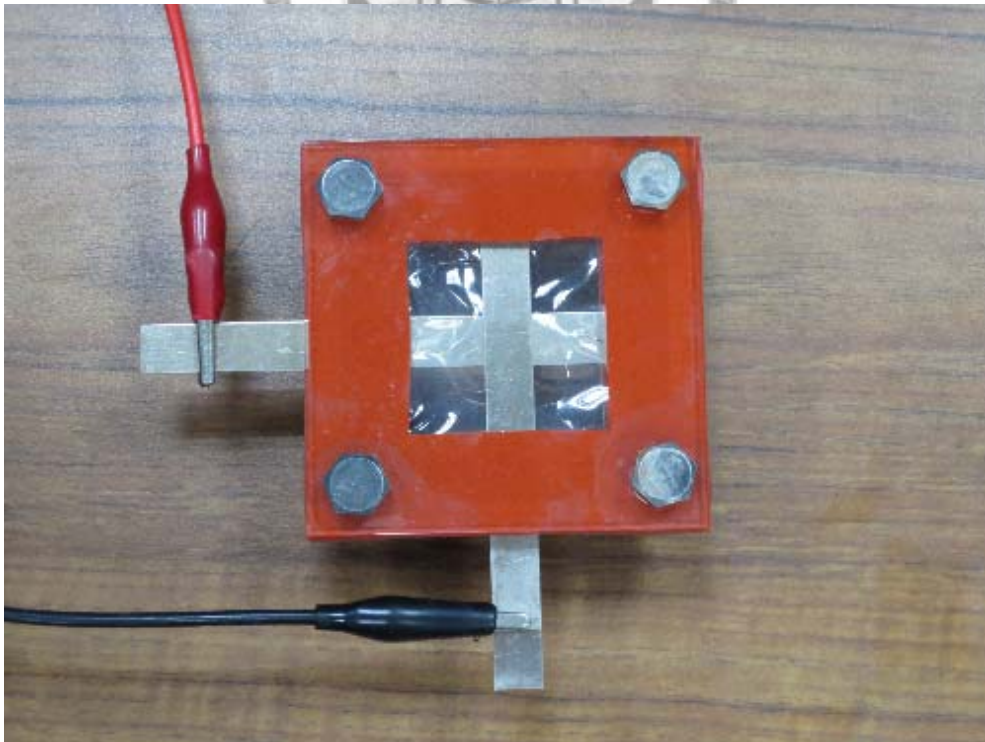


圖 3-4 利用鎳電極片完整夾住貼平薄膜，

並在兩端施加電壓，以得到薄膜電阻

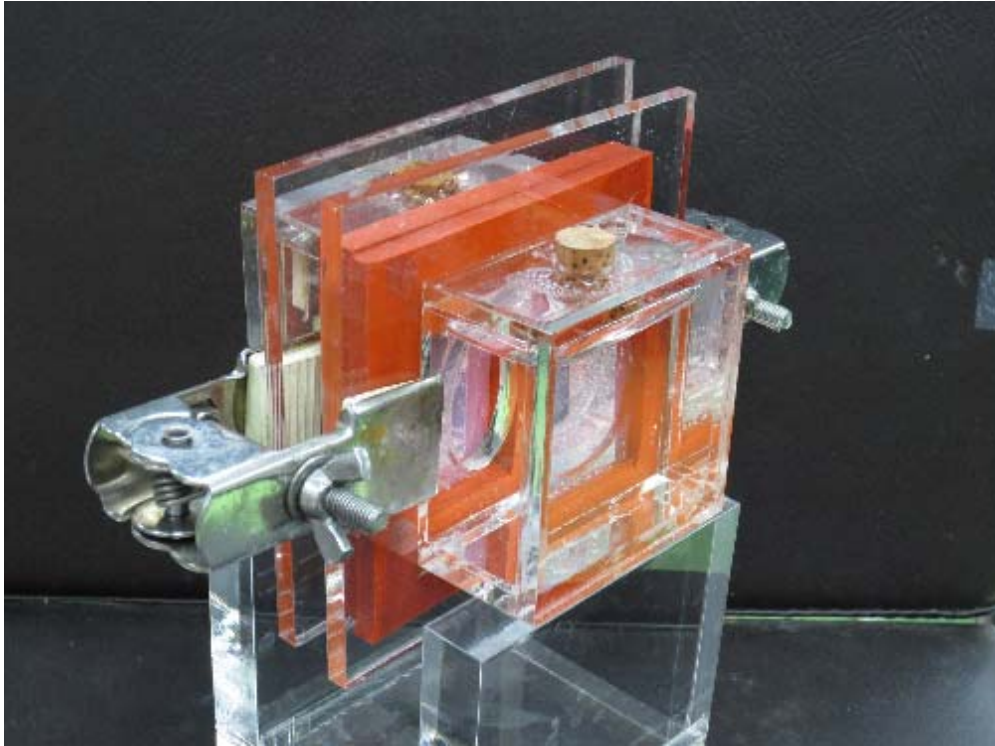


圖 3-5 甲醇滲透度測試系統

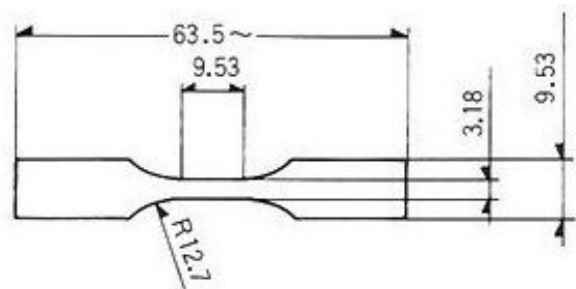
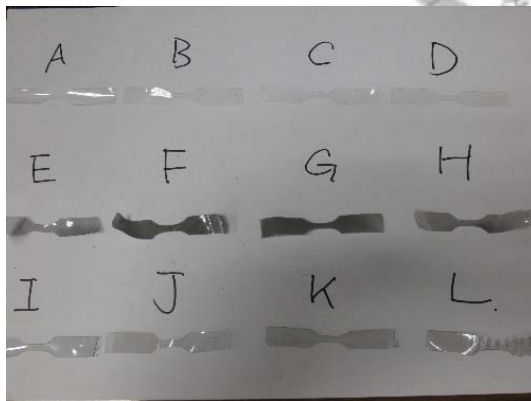
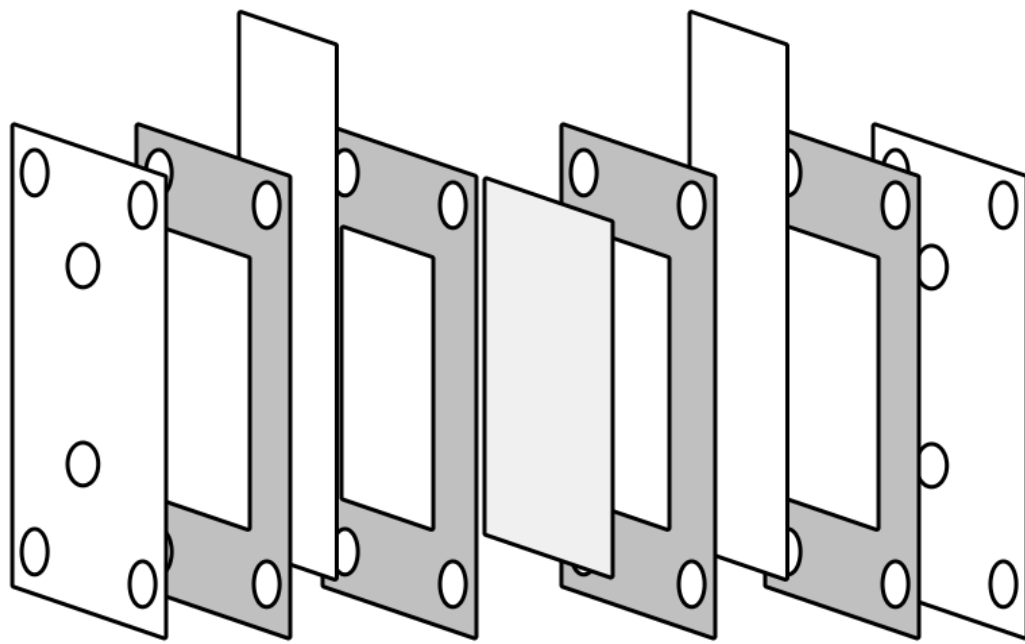


圖 3-6 依照 ASTM D638 Type V 標準裁切的薄膜試片



圖 3-7 萬能拉力機



壓克力外殼 矽膠板 鍍鉑鎳電極 矽膠板 質子交換膜 矽膠板 鍍鉑鎳電極 矽膠板 壓克力外殼

圖 3-8 電池組內部

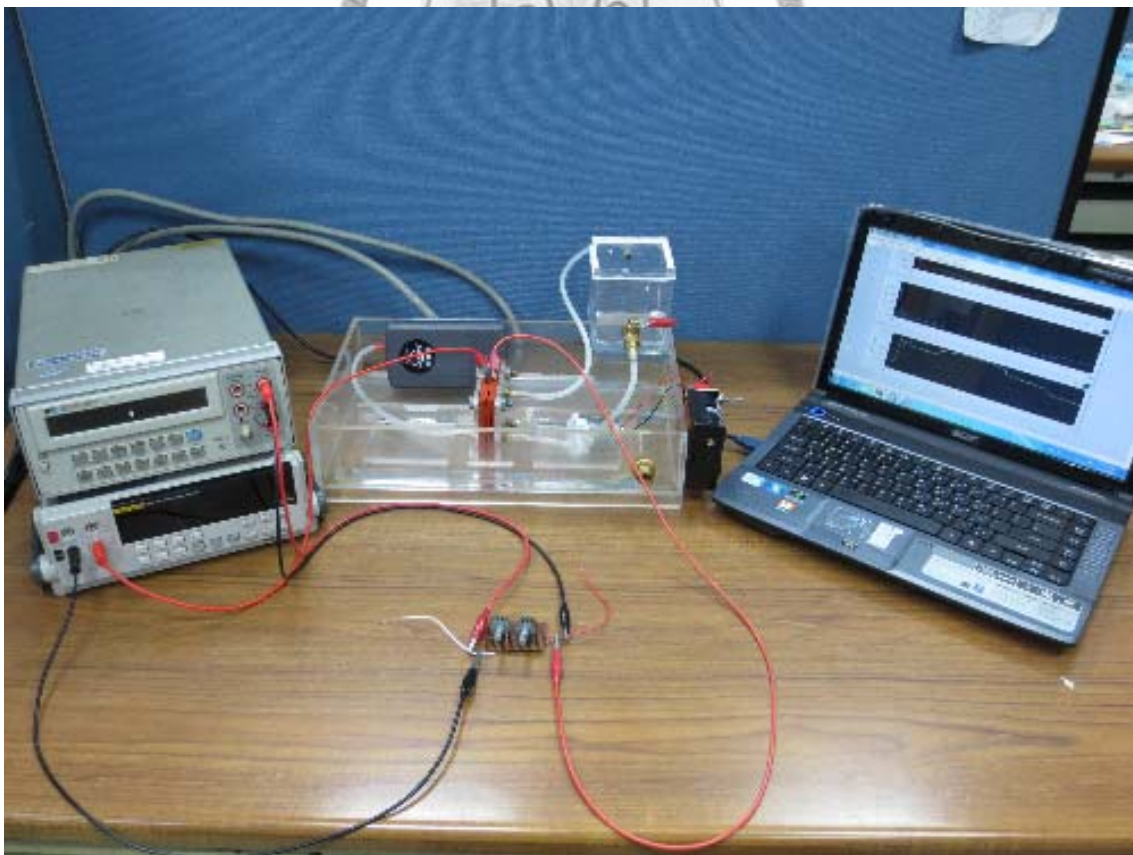


圖 3-9 甲醇燃料電池檢測系統

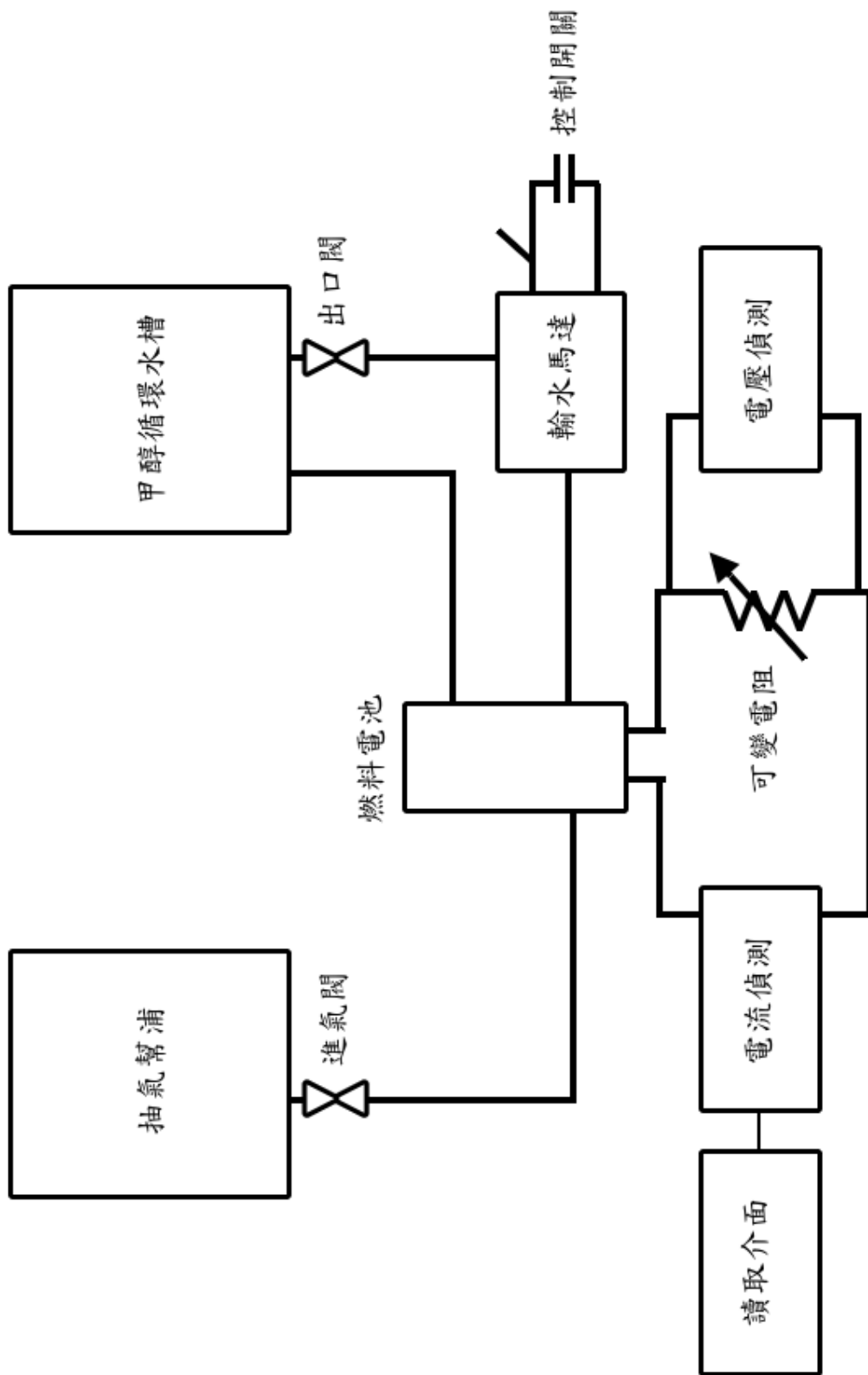


圖 3-10 甲醇燃料電池系統架構圖

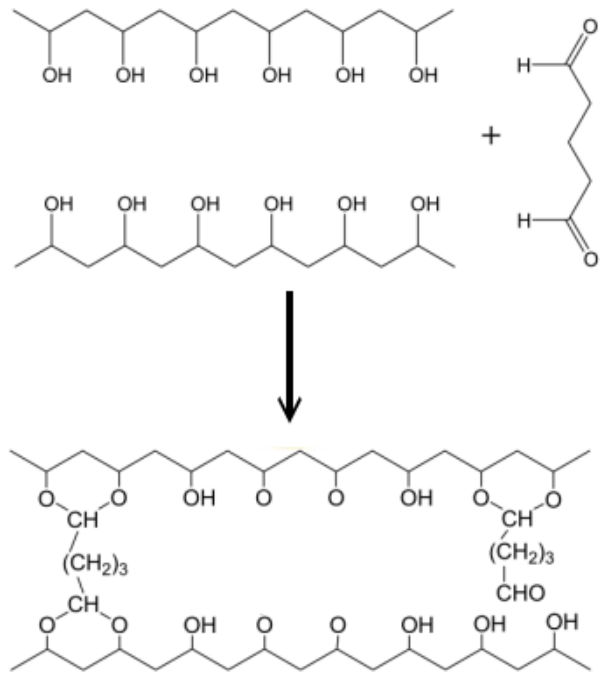


圖 3-11 聚乙炔醇與戊二醛交聯反應

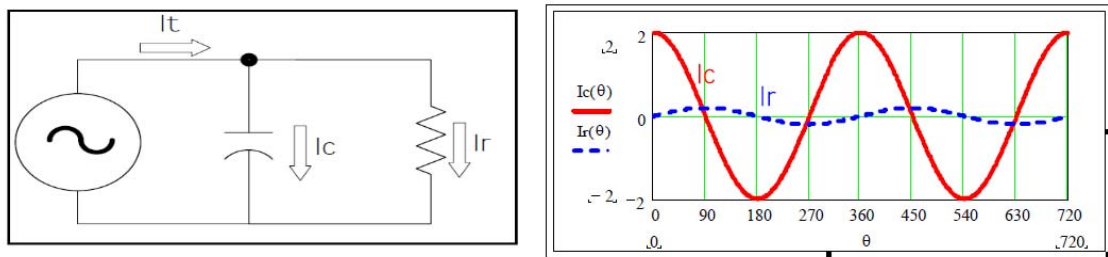


圖 3-12 左：絕緣體可視為電路中電阻、電容的組合

右：絕緣阻抗測試器可藉由測得的電阻電流(I_r)放大得到電容電流(I_c)

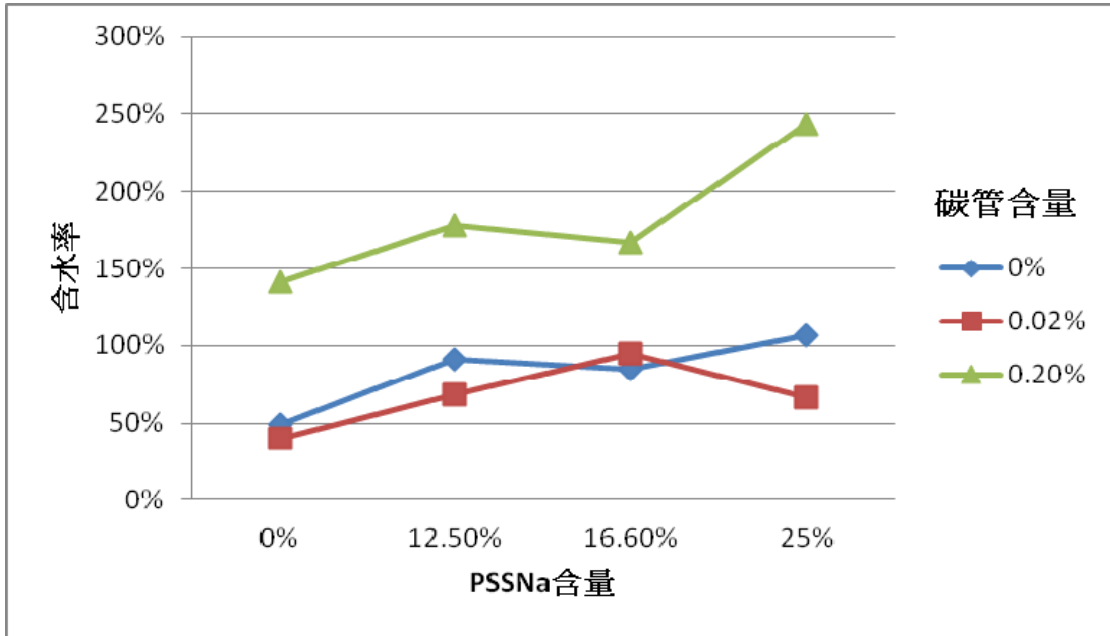


圖 4-1 PVA/PSSNa 複材在不同磺酸化奈米碳管含量下的含水率比較圖

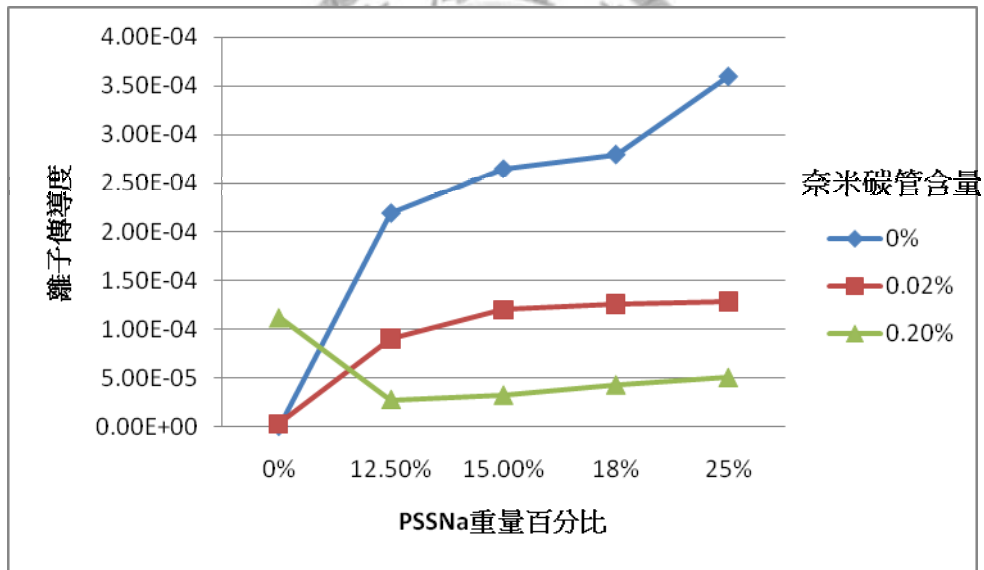


圖 4-2 PVA/PSSNa 複材在不同磺酸化奈米碳管含量下的離子傳導度比較圖

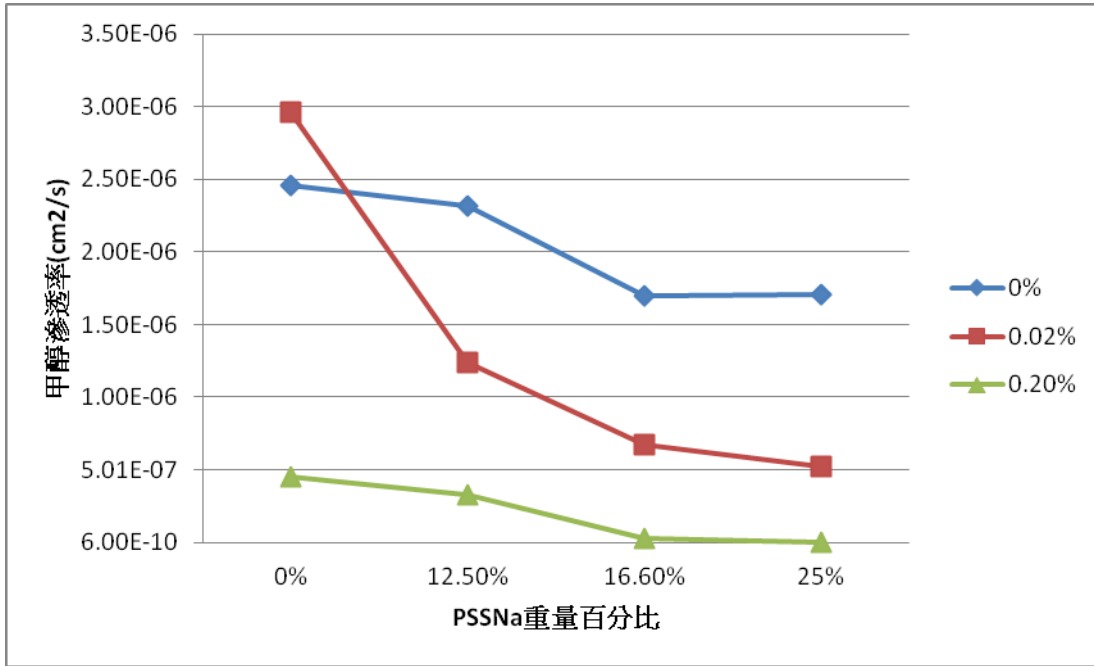


圖 4-3 PVA/PSSNa 複材在不同磺酸化奈米碳管含量下的甲醇滲透率比較圖

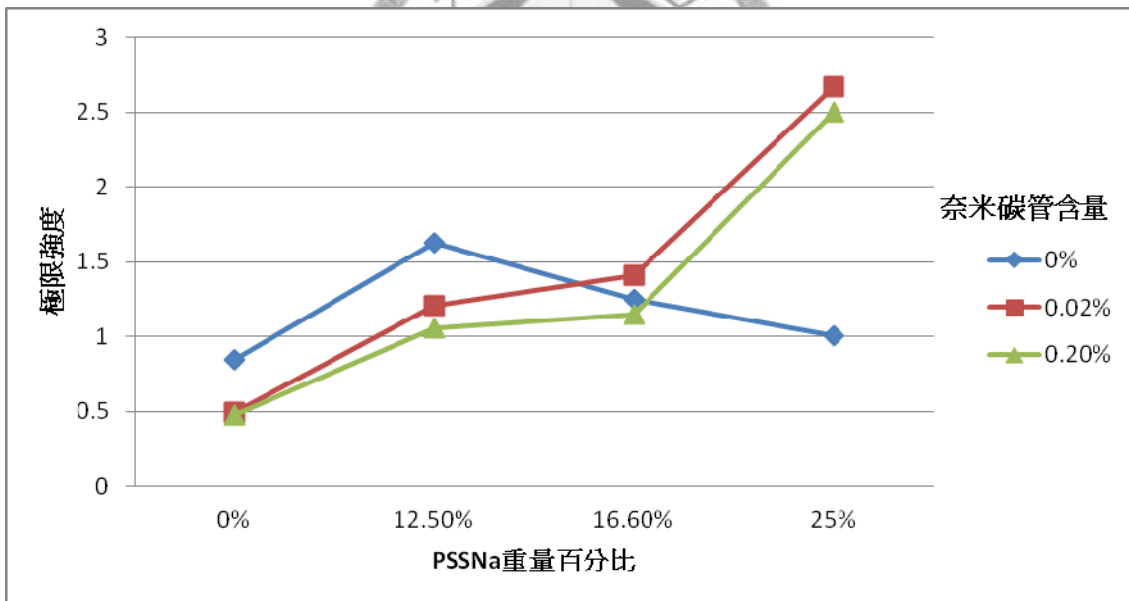


圖 4-4 PVA/PSSNa 複材在不同磺酸化奈米碳管
含量下的極限強度 (單位 Kgf) 比較圖

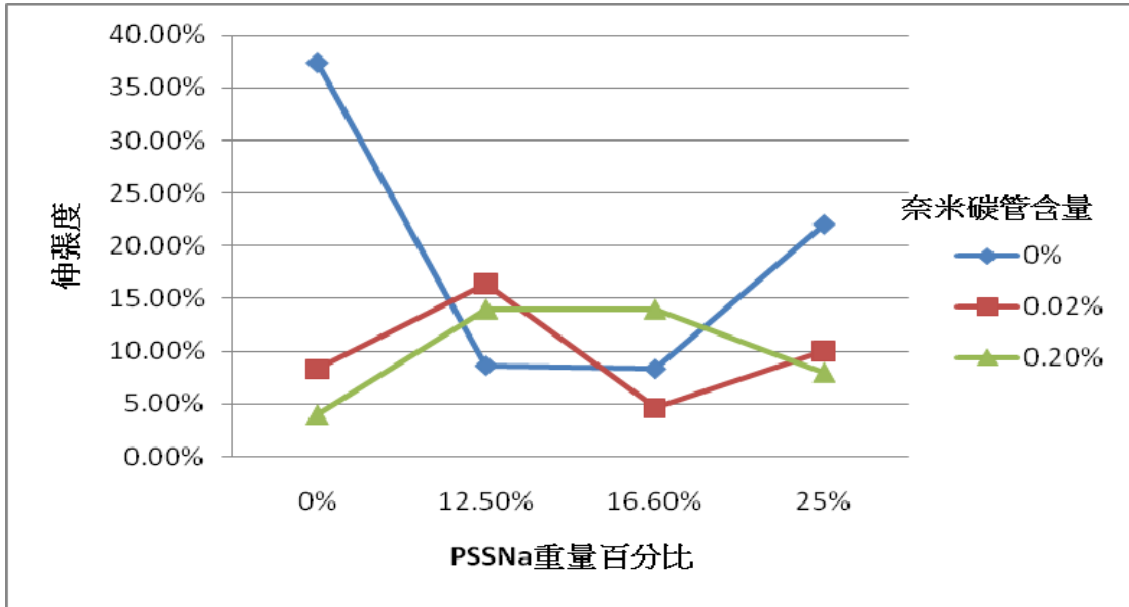


圖 4-5 PVA/PSSNa 複材在不同磺酸化奈米碳管含量下的極限強度伸張度比較圖

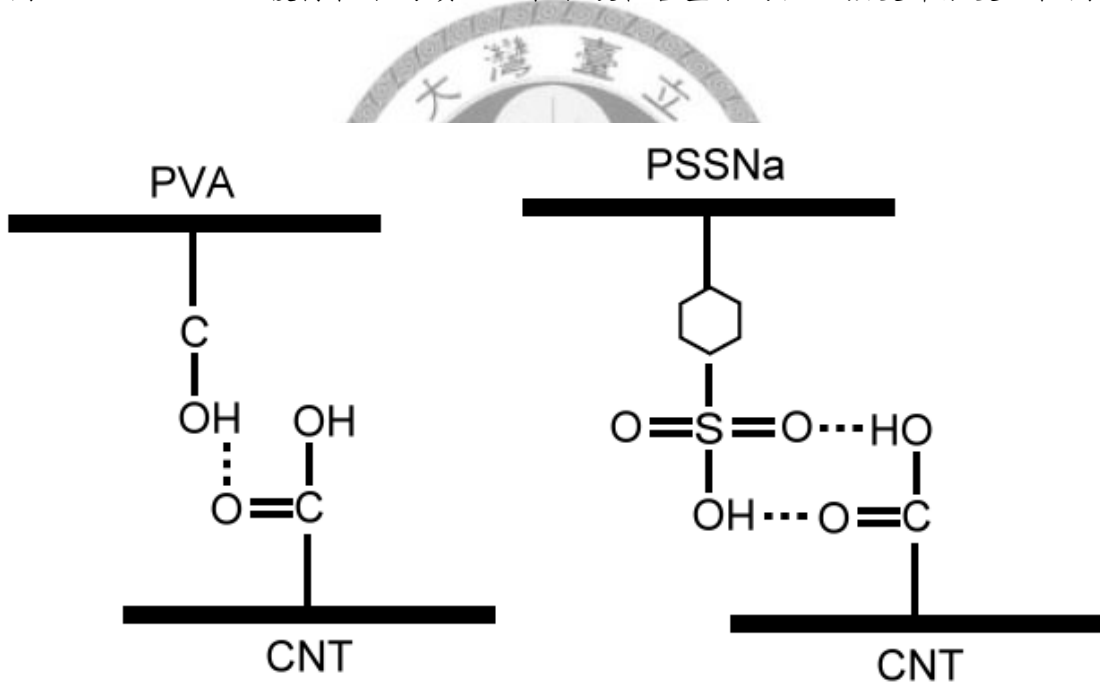


圖 4-6 PVA 與碳管產生氫鍵數較少，所以拉動薄膜時，碳管的牽制力較低，

PSSNa 與碳管牽制力較強，因此可以互補機械性質

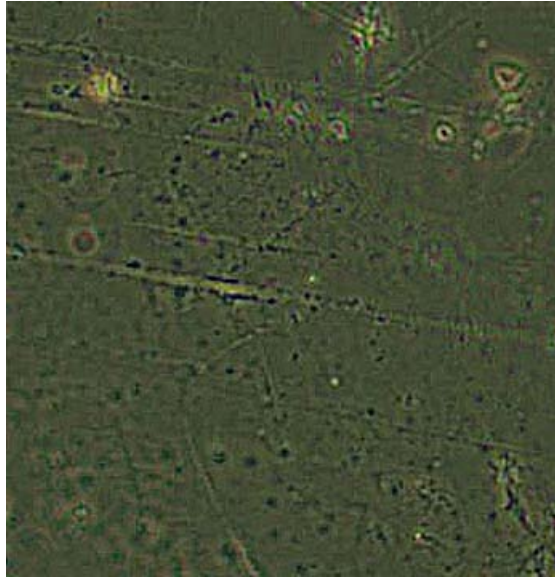


圖 4-7 純 PVA 薄膜 ZSM (變焦實體顯微鏡) 影像 (尺寸為 $50\ \mu\text{m}$)

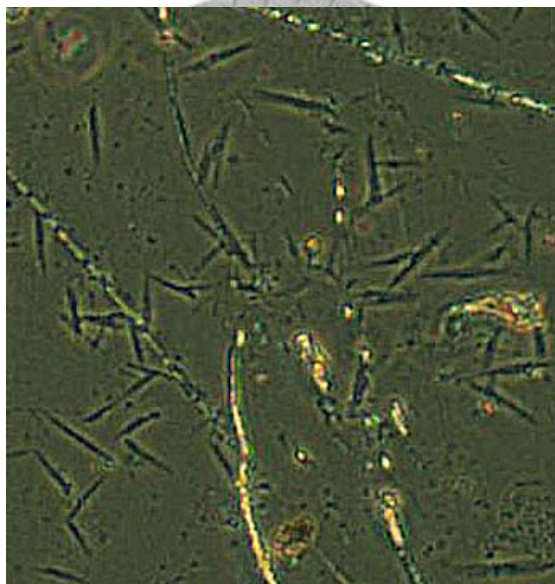


圖 4-8 PVA : PSSNa=3 : 1 複材薄膜 ZSM 影像 (尺寸為 $50\ \mu\text{m}$)

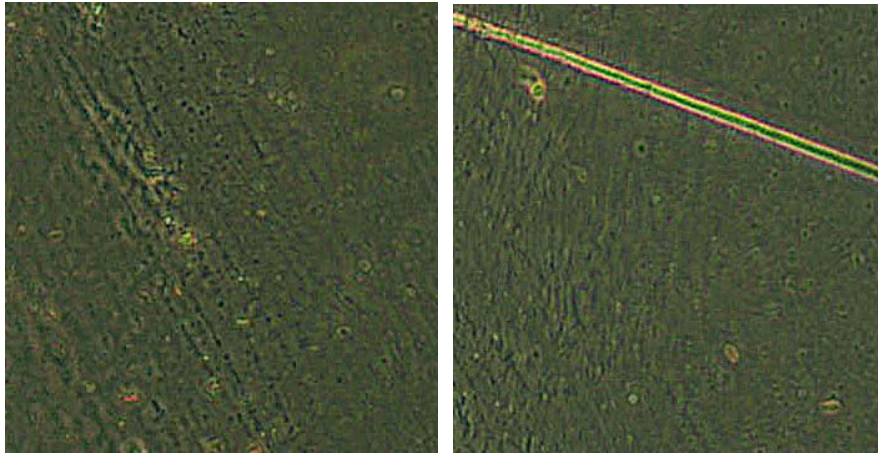


圖 4-9 0.05% 奈米碳管/PVA 複材薄膜 ZSM 影像 (尺寸為 $50\mu\text{m}$)



圖 4-10 PVA : PSSNa=3 : 1/
0.05% 奈米碳管複材薄膜 ZSM 影像 (尺寸為 $50\mu\text{m}$)

0.05% 奈米碳管複材薄膜 ZSM 影像 (尺寸為 $50\mu\text{m}$)

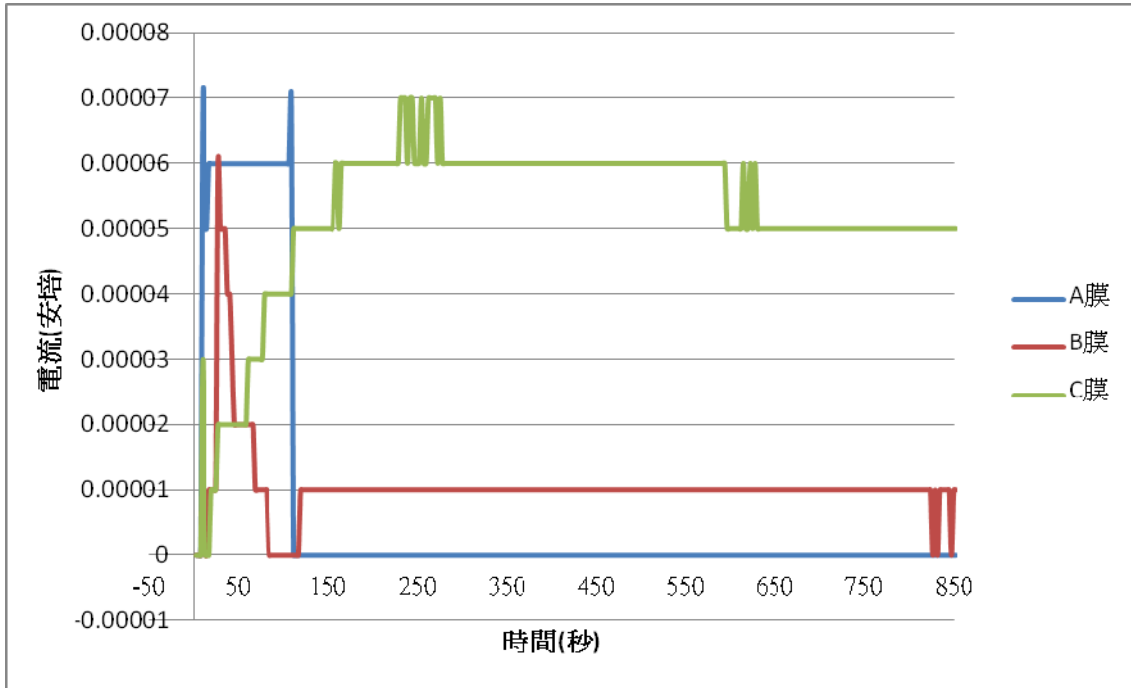
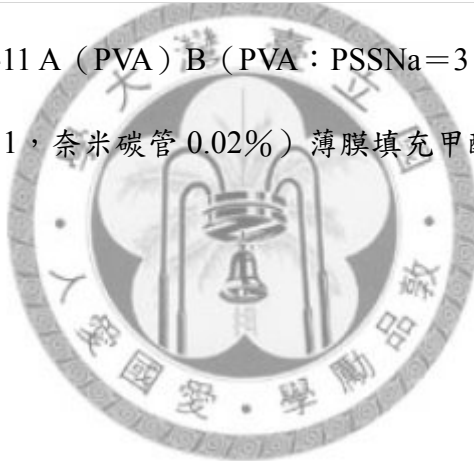


圖 4-11 A (PVA) B (PVA : PSSNa=3 : 1)

C (PVA : PSSNa=3 : 1, 奈米碳管 0.02%) 薄膜填充甲醇電池測試電流-時間圖



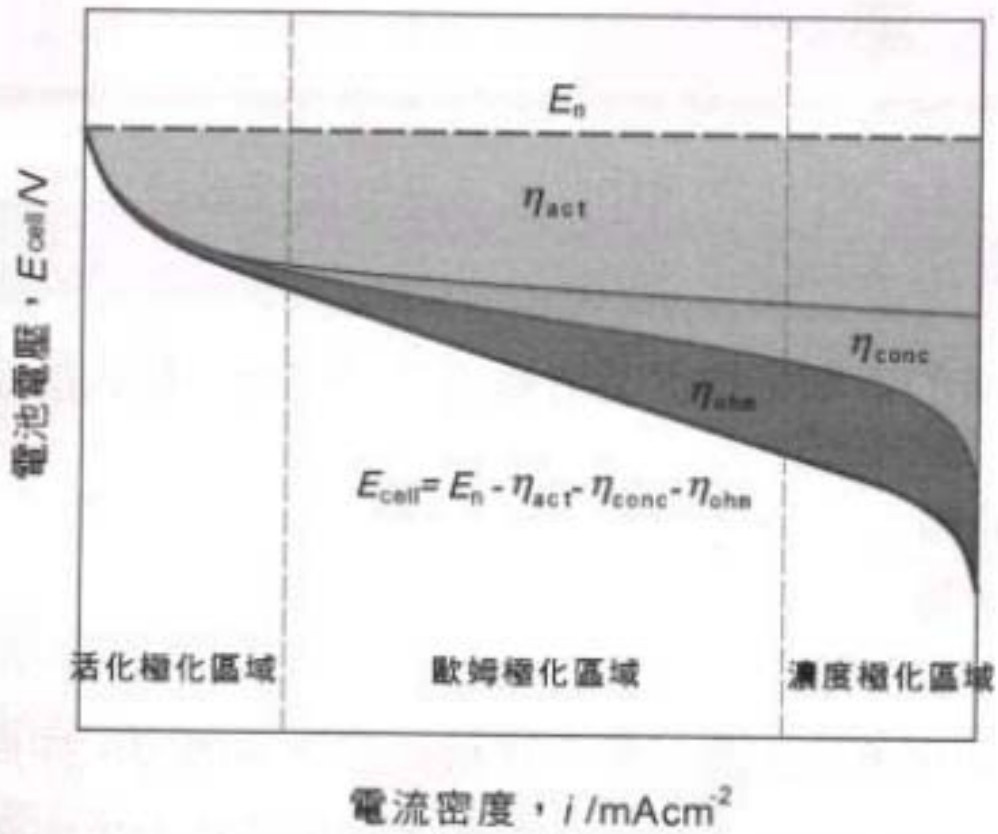


圖 4-12 燃料電池放電極化曲線

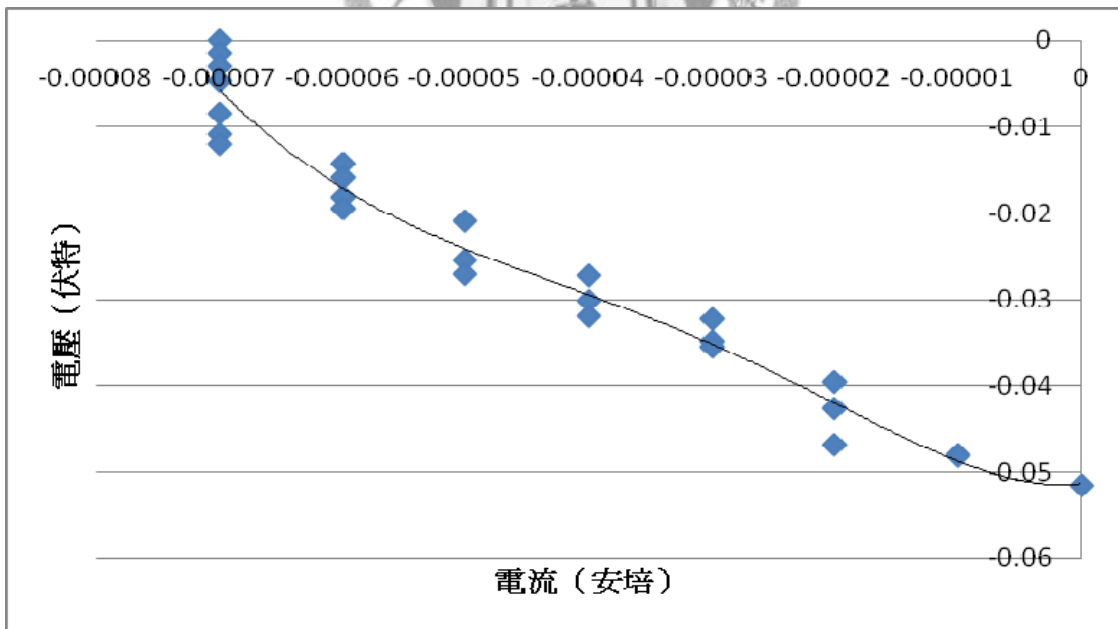


圖 4-13 薄膜 C (PVA : PSSNa=3:1, 奈米碳管 0.02 wt%) 燃料電池放電曲線

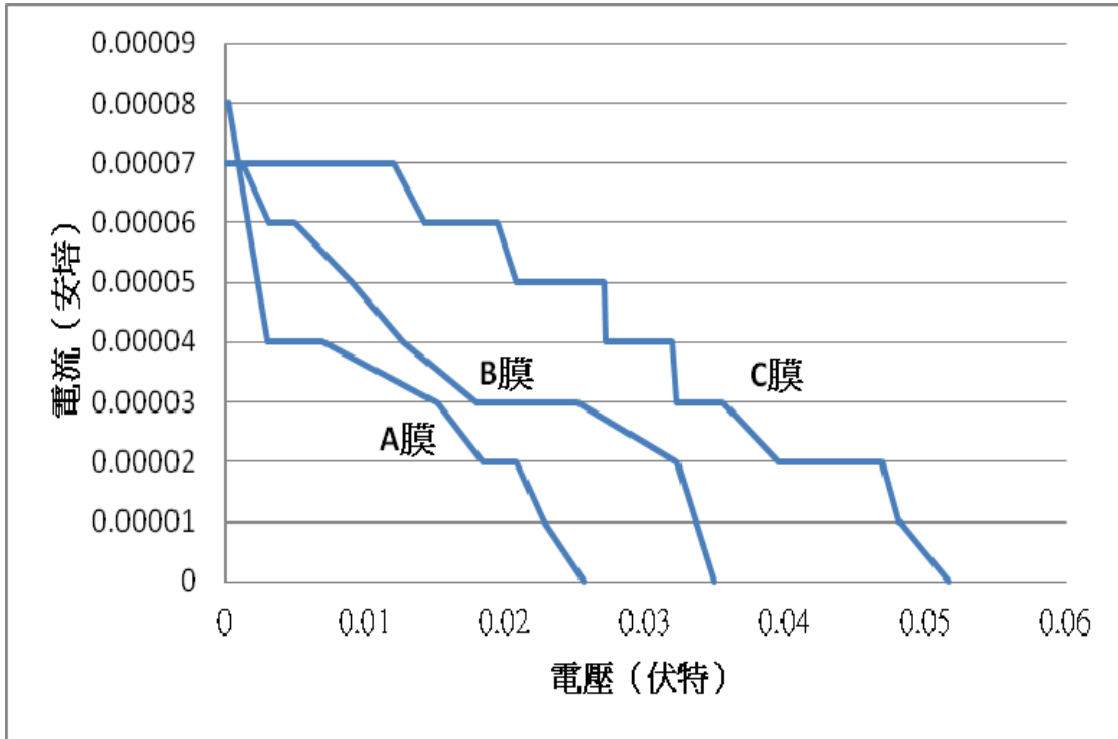


圖 4-14 薄膜 A (純 PVA) 薄膜 B (PVA : PSSNa=3 : 1) 薄膜 C (PVA : PSSNa=3 : 1, 碳管 0.02 wt%) 循環甲醇燃料電池電壓-電流圖比較

