

國立交通大學

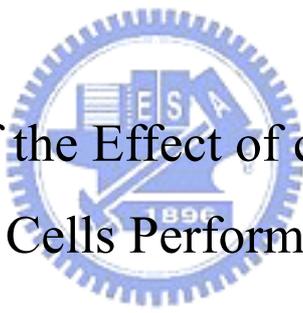
機械工程學系

碩士學位論文

氯化鹽類對質子交換膜燃料電池

性能影響之研究

Investigations of the Effect of chlorides on PEM
Fuel Cells Performances



研究生：劉又綸

指導教授：曲新生 教授

中華民國九十三年六月

氯化鹽類對質子交換膜燃料電池

性能影響之研究

研究生：劉又綸

指導教授：曲新生

國立交通大學機械工程學系

摘要

本文探討使用含有氯化鹽類之陰極燃料氣體，對質子交換膜燃料電池性能影響之研究。利用超音波震盪器將含有氯化鹽類的水溶液震盪成霧氣與陰極氣體混合，改變氯化鹽水溶液的濃度即可改變混和氣體內鹽分的濃度。結果顯示：五小時實驗測試，氯化鈉並不會因為濃度增加而影響電池之性能；另外，電流密度的改變也不會對燃料電池的性能造成影響。而氯化鈣，在低電流密度時，濃度的變化對燃料電池性能影響並不顯著，但當電流密度增加，濃度影響隨之提高，當電流密度越大而濃度越大，對燃料電池的性能影響的越嚴重。

累積操作時間氯化鹽類的燃料電池實驗，在定電流密度 $1\text{A}/\text{cm}^2$ ，操作 108 小時後，由線性方程式可計算出氯化鈉實驗衰減率為 -1.082 mV h^{-1} ；而氯化鈣實驗衰減率為 -3.446 mV h^{-1} 。另由極化曲線可觀察出，氯化鈣比氯化鈉對燃料電池性能影響較大，其造成性能下降的機制主要因腐蝕產生歐姆阻抗的增加及濃度極化的損失。氯化鹽類會影響直子交換膜內物種的傳輸行為。

Investigations of the Effect of chlorides on PEM Fuel Cells Performances

Student : You-Lun Liu

Advisor : Hsin-Sen Chu

Department of Mechanical Engineering

National Chiao Tung University

ABSTRACT

This study presents an investigation of the proton exchange membrane fuel cell performances with the presence of chlorides in the cathode gas. Moisturized by the ultrasonic vibrator, the sodium chloride and calcium chloride were fed into the supply oxidant gas at different elevated concentrations. The results of five-hours testing show that the exist of sodium chloride in the cathode gas has no sensible influence on the cell performance for the set operation currents, while in the case of calcium chloride, the decay of output voltage increases with increasing operating current density.

The degradation rate of the cell voltage is -1.082 mV h^{-1} and -3.446 mV h^{-1} for 108 hours operation of cell with sodium chloride and calcium chloride in the cathode gas respectively at the current density of 1 A/cm^2 . The polarization curves indicate that the mechanisms of the performance decay are mainly due to the ohmic and mass transport overpotentials that arise from the increasing of cell resistance and the hindrance of the passage for the reaction species by the existence of chlorides in the cathode gas.

誌 謝

時光飛逝，兩年的碩士生涯即將結束，轉瞬間從學校畢業了，這段日子對我而言不僅僅是學問上的訓練，人格的磨練更為深重。回想這充實的兩年，學校的研究室及工研院中榮廠成為我生活的一部份，儘管曾經失落孤單過，但是最後換成的是成長的推力。這些成長，最要感謝的是恩師 曲新生教授在這些日子以來的悉心教導及諄諄教誨，不僅讓我在課業及研究上多所獲益，在待人處事各方面多了一份體認，讓我開闊了視野，吸收了領先的資訊，是我生涯中最充實、收穫最多的一段日子。

感謝 陳朝光教授、陳發林教授、顏維謀教授、宋齊有教授及鄭金祥教授於口試過程中，所給予的指導和建議，讓本文的內容能更為完備。再來感謝工研院能資所新興能源組燃料電池與氫能研究室 顏貽乙博士、林祥輝博士、宋隆裕先生、蔡銘晃先生、何淑梅小姐、林錦燦先生、許雅意先生、張玉清先生及林賜岱先生等研究員，在實驗過程中的幫助及指導，最後才能完成此論文。此外，感謝研究室中世國、時明、木勝、建評及純怡等學長姐於學業及專業知識上給予諸多的建議及教導，而同窗好友建堯、源鍵和學弟們於生活及課業上的相互扶持，使我的研究所生活更豐富。

最後，僅將此文獻給我的父母及家人，因為你們的支持與陪伴，讓我能順利的完成課業而不至於孤單，也讓我在遇到挫折時能有繼續的堅持下去的動力。感謝關心我的朋友們，沒有你們的存在，不會有今日我的成果。希望與你們一同分享這份喜悅，對你們致上萬分的謝意，謝謝。

目 錄

中文摘要	i
英文摘要	ii
誌謝	iii
目錄	iv
表目錄	viii
圖目錄	ix
符號說明	xi
一、緒論	1
1.1 燃料電池發展之歷史與簡介.....	1
1.2 燃料電池的優點.....	3
1.2.1 高效率	3
1.2.2 可靠性.....	3
1.2.3 良好的環境效益.....	3
1.2.4 良好的操作性能.....	4
1.2.5 發展潛力	4

1.3 燃料電池的種類.....	5
1.3.1 液態電解質燃料電池	5
1.3.2 固態電解質燃料電池	6
1.4 文獻回顧.....	9
1.4.1 質子交換膜燃料電池之水管理.....	9
1.4.2 質子交換膜燃料電池之熱管理.....	15
1.4.3 薄膜內的水傳輸現象	17
1.5 研究動機及目的.....	19
二、理論分析	21
2.1 燃料電池的基本原理.....	21
2.2 燃料電池極化性能曲線.....	22
2.2.1 燃料穿越與內電流	22
2.2.2 活化極化	22
2.2.3 歐姆極化	23
2.2.4 濃度極化	23
三、實驗設備與分析	30
3.1 標準測試燃料電池.....	30
3.1.1 電池構造與規格	30

3.1.2 電池組裝流程	32
3.2 實驗設備	33
3.2.1 測試機台	33
3.2.2 混合瓶	33
3.2.3 掃描式電子顯微鏡	34
3.2.4 X 射線能量散佈分析儀	35
3.3 實驗步驟	36
3.4 誤差分析	37
3.5 氣體氯化鹽類濃度分析	37
四、結果與討論	50
4.1 電池活化	50
4.2 氧氣與空氣之比較	50
4.3 超音波增濕法與加溫增濕法比較	51
4.4 氯化鹽類對性能影響之研究	52
4.4.1 濃度與電流密度的影響	52
4.4.2 累積時間影響	53
4.5 氯化鹽類對燃料電池的影響機制	55

五、結論與建議75

參考文獻77



表 目 錄

表3-1. 測試機台之電子負載規格	39
表3-2. 測試機台主要硬體規格	39
表3-3. 燃料電池測試系統規格	40
表3-4. 誤差分析表	40
表3-5. 調配一公升不同濃度氯化鹽水溶液重量與氯化鹽重量表	41
表3-6. 陰極氣體為空氣，體積流率為 1000 sccm，每小時消耗重量參數 表	41
表3-7. 陰極氣體為氧氣，體積流率為 500 sccm，每小時消耗重量參數 表	42
表4-1. 無氯化鹽類與有氯化鹽類實驗，陰陽兩極的接觸電阻值	59



圖 目 錄

圖 1-1 燃料電池的應用範圍之概括圖	20
圖 2-1 氫氧燃料電池構造示意圖	25
圖 2-2 單一薄膜電極裝置之質子交換膜燃料電池的立體示意圖	26
圖 2-3 工業技術研究院能源與資源研究所中氫能源應用研究組所研 發出之 3 KW 之燃料電池組	27
圖 2-4 工業技術研究院能源與資源研究所中氫能源應用研究組所研 發出之 3 KW 燃料電池組的電池組與測試機台	28
圖 2-5 理想與真實之極化性能曲線圖	29
圖 3-1 標準測試之單一薄膜電極裝置的質子交換膜燃料電池組裝前 的配件圖	43
圖 3-2 標準測試之單一薄膜電極裝置的質子交換膜燃料電池	44
圖 3-3 標準電池組裝流程圖	45
圖 3-4 燃料電池測試機台組	46
圖 3-5 測試機台管路配置流程示意圖	47
圖 3-6 氯化鹽類混合瓶示意圖	48
圖 3-7 混合瓶實體圖	49
圖 3-8 超音波震盪器	49
圖 4-1 電池活化過程之極化性能曲線圖	60
圖 4-2 為定化學計量比，比較氧氣與空氣之極化性能曲線圖	61
圖 4-3 為定體積流率比，比較氧氣與空氣之極化性能曲線圖	62

圖 4-4 為比較超音波增濕法與加溫增濕法之性能曲線.....	63
圖 4-5 利用超音波增濕法加濕陰極氣體，並探討不同溫度下之性能曲線.....	64
圖 4-6 不同氯化鈉濃度與操作電流條件下，時間與電壓的關係圖..	65
圖 4-7 不同氯化鈣濃度與操作電流條件下，時間與電壓的關係圖..	66
圖 4-8 陰極為純空氣，一天運作 12 小時，定電流密度 1 A/cm^2 ，累計時間與電壓的關係圖	67
圖 4-9 陰極為 10043 ppm NaCl/Air，定電流密度 1 A/cm^2 ，一天運作 12 小時之累計時間與電壓的關係圖	68
圖 4-10 陰極為 9391 ppm CaCl_2 /Air，定電流密度 1 A/cm^2 ，一天運作 12 小時之累計時間與電壓的關係圖	69
圖 4-11 為氯化鈉與氯化鈣混合空氣為陰極燃料實驗過後，其陰極側雙極板與集電板之間所產生的銅綠。(a) 氯化鈉實驗；(b) 氯化鈣實驗.....	70
圖 4-12 為無氯化鹽類與有氯化鹽類的氣體擴散層在 SEM 下所拍攝的結構圖。(a) 無氯化鹽類；(b) 氯化鈉；(c) 氯化鈣.....	71
圖 4-13 為無氯化鹽類與有氯化鹽類的氣體擴散層在 EDS 下所分析的成分種類含量圖。(a) 無氯化鹽類；(b) 氯化鈉；(c) 氯化鈣	72
圖 4-14 為氯化鈉實驗，濃度為 10043 ppm NaCl/Air，累積操作時間之極化曲線圖.....	73
圖 4-15 為氯化鈣實驗，濃度為 9391 ppm CaCl_2 /Air，累積操作時間之極化曲線圖.....	74

符號說明

a : 於電流密度為 1 A/cm^2 時的過電位值

b : 塔弗斜率

C : 濃度(mole/cm^3)

D : 擴散係數(m^2/s)

E : 電壓(V)

F : 法拉第常數(Faraday constant)

ΔG_f : 吉柏自由能(Gibbs free energy)

I : 電流(A)

J : 電流密度(mA/cm^2)

J_L : 極限電流密度(mA/cm^2)

M : 重量(gw)

N : 電子-電洞對數目

n : 每分子燃料傳導電子數

P : 功率(W)

R : 電阻(Ω)

T : 溫度($^\circ\text{C}$)

t : 累計操作時間(hour)

V : 電壓(V)

\dot{V} : 體積流率(sccm)



希臘字母

η ：過電位電壓(V)

δ ：擴散層厚度(cm)

下標

a：陽極

act：活化極化(Activation polarization)

B：溶液本體

c：陰極

cell：電池

conc：濃度極化(Concentration polarization)

g：每小時消耗掉的氣體

L：極限(Limit)

oc：開電路(Open circuit)

ohm：歐姆極化(Ohmic polarization)

S：電極表面

s：一公升氯化鹽水溶液內的氯化鹽

W：一公升氯化鹽水溶液

w：每小時消耗掉的氯化鹽水溶液



一、緒論

1.1 燃料電池發展之歷史與簡介

現有能源的最大問題是大量的消耗化石燃料，其生產及消耗所排放的污染物，會造成對環境的破壞，也使得自然環境的復原能力無法負荷，造成公害污染、資源銳減，甚至危及人類世代的永續發展，為了減緩和防止破壞環境，限制化石燃料的使用以及積極推廣再生能源為良好的解決方案。但是，目前在實用化方面還存在許多問題。例如：風力發電已經在歐洲的某些地區應用，但是台灣由於受地形和氣候條件的限制，要普及推廣還是很困難。太陽能發電系統不僅效率低，而且成本也居高不下，還不能普及。在眾多能源轉換裝置中，燃料電池的優點最為突出，因其原理簡單且不易受外在環境因素影響，受到了大家的重視。

燃料電池的歷史可以追溯到 19 世紀中期，利用電化學原理的能源轉換系統(燃料電池)已經發明。眾多的文獻都將燃料電池的發明歸功於英國法官 Grove [1]，其於西元 1839 年使用兩個鉑電極電解硫酸時注意到，析出的氣體（氫和氧）具有電化學活性，並在兩極產生約 1V 的電壓差。1894 年，Ostwald [2]以熱力學理論證明燃料的低溫電化學氧化優於高溫燃燒，電化學電池的能量轉換效率高於內燃機。但是，在當時的環境下，因為內燃機的盛行，使得人們對於燃料電池的研究並無太大的興趣。

一直到了 20 世紀初，人們期望將化石燃料的化學能直接轉變為電能，一些傑出的物理化學家，如 Nernst、Harber 等，對直接碳氧燃料電池做了許多努力，但他們的研究受到當時材料技術水平的限制 [3]。1920 年以後，由於在低溫材料性能研究方面的成功，對氣體擴

散電極的研究重新開始。1933 年，Baur 設想一種電化學系統，在室溫下用鹼性電解質以氫為燃料。20 世紀中期，英國人 Bacon 對包括多孔電極在內的鹼性電極系統進行了研究。成功地開發多孔鎳電極，並創造了第一個千瓦級鹼性燃料電池系統，美國太空計畫採用了 Bacon 的燃料電池為其計畫中的重要能源供應系統，引起了人們對這項能源系統的重視，而展開了一連串的研究與實驗。

因為宇宙航行數量的減少，燃料電池的研究開發經歷了短暫的低潮，由於 70 年代初的石油危機，燃料電池的研究發展出現了新的浪潮，研究項目逐年增多，並且注重能源利用率及環境影響。到了 70 年代中期燃料電池技術的發展有了新的方向。已在空間利用方面達到最高水平的鹼性燃料電池，逐步被磷酸燃料電池的廣泛研究開發所取代。燃料電池的最大突破是質子交換膜燃料電池的發展，質子交換膜燃料電池雖然早在 60 年代就已出現，卻未被用到空間技術上，對其重視程度也不及鹼性燃料電池。隨著對新型膜和催化劑的不斷研究，已研製出具有高功率密度的膜。

以歷史上看，人類社會的永續發展問題正面臨嚴峻挑戰。人們只醉心於使用廉價的化石燃料，大力開發火力發電技術。如果沒有新型的能源動力，世界將從目前的能源短缺很快走向能源枯竭。為解決經濟發展及科技進步與能源短缺及環境污染之間日益加劇的矛盾，發展清潔、高效率的新能源技術和動力系統已經成了十分緊迫的任務。而在諸多能源替代方案中，燃料電池技術係因其效率高、原理簡單、低污染和安靜這四大優點脫穎而出，成為眾所矚目的焦點。在這眾多的驅動力之下，促成了燃料電池這幾年的快速發展。

目前，燃料電池必須解決的問題是電池性能提升、提高電池壽命、降低昂貴的膜及排熱、排水等輔助系統的價格。

1.2 燃料電池的優點

燃料電池之所以受世人矚目，是因為它具有其他能量產生裝置不可比擬的優越性，主要表現在高效率、可靠性、良好的環境效益、良好的操作性能及發展潛力等方面[4~7]。

1.2.1 高效率

因為燃料電池利用氫與氧的化學反應產生電流，由化學能轉變為電能與熱能的步驟非常簡單，燃料電池可將燃料能量的 85~90% 轉化為可利用的電和熱。這樣的能量是史無前例的，而且燃料電池的效率與其規模無關，因而在保持高燃料效率時，燃料電池可在其半額定功率下運行。燃料電池在發電的同時可產生水及蒸氣，其電熱輸出比約為 1.0，而汽輪機為 0.5。這表示在相同電負荷下，燃料電池的熱載為燃燒發電機的 2 倍。



1.2.2 可靠性

與燃燒渦輪機循環系統或內燃機相比，燃料電池的轉動構件很少，因而系統更加安全可靠。燃料電池從未發生過像燃燒渦輪機或內燃機因轉動機構失靈而發生危險事故，燃料電池系統發生的惟一事故就是效率降低。

1.2.3 良好的環境效益

當今世界的環境問題已到了威脅人類生存和發展的程度。環境污染的發生，多是由於燃料的使用，尤其大氣污染物絕大多數來自於各種燃料的燃燒過程。因此，解決環境問題的關鍵是要從根本上解決能源結構問題，研究開發清潔能源技術，而燃料電池正是符合這一環境需求的高效潔淨能源。

普通火力發電廠排放的廢棄物有顆粒物(粉塵)、硫氧化物(SO_x)、氮氧化物(NO_x)、碳氫化合物(HC)以及廢水、廢渣等。燃料電池發電廠排放的氣體污染物僅僅為最嚴格的环境標準的十分之一，溫室氣體CO₂的排放量也遠小於火力發電廠。燃料電池中燃料的電化學反應副產物是水，其量極少，與大型蒸汽機發電廠所用大量的冷卻水相比，明顯少得多。燃料電池排放的廢水不僅量少，而且比一般火力發電廠排放的廢水清潔的多。所以燃料電池不僅消除或減少水污染問題，也無須設置廢氣控制系統。

由於沒有像火力發電廠那樣的噪音源，燃料電池發電廠的工作環境非常安靜。又由於不產生大量廢棄物(如廢水、廢氣及廢渣)，燃料電池發電廠的佔地面積也少。燃料電池是各種能量轉換裝置中危險性最小的，這是因為它的規模小，無燃燒循環系統，污染物排放量少。燃料電池的环境友好性是使其具有極強生命力和長遠發展潛力的主要原因。

1.2.4 良好的操作性能

燃料電池具有其它技術無可比擬的優良操作性能，這也節省了運行費用。燃料電池發電廠的電力控制系統可以分別獨立地控制有效電力和無效電力。控制了發電參數，就可以使電壓及頻率的輸送損失最小化，並減少儲備電量及電容、變壓器等輔助設備的數量。燃料電池還可輕易校正由頻率引起的各種偏差，這一特點提高了系統的穩定性。燃料電池系統具有良好的部分負載性能，可對輸出負荷快速響應。

1.2.5 發展潛力

燃料電池在效率上的突破，使其可與所有的傳統發電技術競爭。相比之下，其它傳統的發電技術，如汽輪機、內燃機等，由於價格、污染等問題，其發展似乎走到了盡頭。

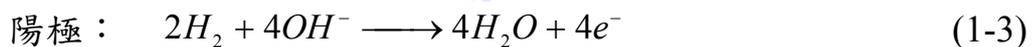
1.3 燃料電池的種類

燃料電池的分類方式主要是以電解質材料的使用與輸入的燃料不同來區分的，依其電解質型態的不同分類如下[8]：

1.3.1 液態電解質燃料電池

(1) 鹼性燃料電池 (Alkaline fuel cell, AFC)

鹼性燃料電池是用在太空計畫的燃料電池之一，像是阿波羅任務、太空避難所計畫等。此燃料電池電解質是液態的氫氧化鉀，以循環的方式來運作，不僅可以防止氣體的洩漏，還有冷卻的效果。多孔性電極則是以鎳或氧化鎳來作為主材料，其電極的反應式為：



鹼性燃料電池是所有燃料電池中效率最高的，但其技術上的困難點在於，在燃料與氧化劑的使用上 必須要用純的氣體，不然會因為不純的氣體中夾雜的二氧化碳造成電解質的中毒現象，造成燃料電池無法使用。也由於這個限制，使得鹼性燃料電池的應用範圍受到極大的限制。

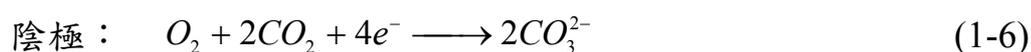
(2) 磷酸燃料電池 (Phosphoric acid fuel cell, PAFC)

就商業化來說，磷酸燃料電池是所有燃料電池中最先進的。此種燃料電池主要用在固定式的發電廠中，工作從分散發電廠的電力負擔到負責啟動發電廠都有。其反應式和質子交換膜燃料電池相同。主要的優點有建造簡單，還有在熱、化學與電化學三方面的高穩定性，以及在運轉溫度下液態磷酸電解質低活潑性等。其電解質是存放在碳化矽母體(SiC matrix)中的液態磷酸，故在長期運轉下會有腐蝕與電解質洩漏等問題。在電極方面，磷酸燃料電池所使用的電極與質子交換膜燃料電池的電極結構中，除了抗水的支撐層設計較嚴密外，其餘皆非常相似。這是為了避免液態的磷酸電解質跑入電極中，產生電極的氣體輸送孔被電解質淹沒的現象，而造成效率的降低。

(3) 熔融碳酸鹽燃料電池 (Molten carbonate fuel cell, MCFC)

熔融碳酸鹽燃料電池是從二十世紀中期開始發展的，由於它的運轉溫度較高(600°C~700°C)，不僅可以在燃料電池內部進行燃料重組的過程，還可配合發電廠整體系統的設計將廢熱回收利用以提高其效率。而且，這麼高的運轉溫度使得電極的化學反應將不再像低溫燃料電池一般需要貴重的金屬觸媒，故可以降低燃料電池的成本。

熔融碳酸鹽燃料電池的電解質是鋰和鈉的熔融混合液，此電解質存放於鋁或陶瓷製的母體(Matrix)中，以維持穩定。在電極方面，陽極是鎳和鉻的合金，陰極則是氧化鎳，其電極的化學反應式為：



熔融碳酸鹽燃料電池雖然不需用到昂貴的金屬觸媒，但由於它運轉時的溫度較高，在燃料電池的材料選擇方面需要考慮到因溫度而產生的一些附帶性的影響，像是熱膨脹、熱應力等問題。而目前能使用

的材料，像是鉻、鐵、鎳的合金，造價都非常昂貴，因此在材料的價格方面也是待克服的問題。

1.3.2 固態電解質燃料電池

(1) 質子交換膜燃料電池 (Proton exchange membrane fuel cell, PEMFC)

質子交換膜燃料電池，也稱之為固態聚合物電解質燃料電池(Solid polymer electrolyte fuel cell)，是以質子交換膜作為電解質。此種燃料電池是一種低溫的燃料電池，通常操作溫度在 $85^{\circ}\text{C} \sim 105^{\circ}\text{C}$ 。質子交換膜燃料電池亦是應用在太空計畫上的燃料電池之一，像是雙子星計畫等。因為此種燃料電池在反應後會產生純水，所以也可提供太空人日常生活的飲用水。由於當時電解質所用的薄膜是聚苯乙烯磺酸鹽的聚合物。此種聚合物並不安定，無法提供燃料電池持續且穩定的運轉，因此在後來的太空計畫中能源的供應，改以鹼性燃料電池來代替。

質子交換膜燃料電池領域中，主要的突破是杜邦公司(Dupont)發展出的 Nafion 薄膜，此種薄膜主要是以聚四氟乙烯為基礎構造，不僅比先前的聚苯乙烯磺酸鹽聚合物安定，且還有更高的傳導性。接著 Ballard 公司與 Dow 公司也各發展出不同的薄膜，不過由於造價較高，因此現在大部分商用的質子交換膜燃料電池，還都是使用杜邦公司所研發的 Nafion 薄膜。

質子交換膜燃料電池的兩電極皆是多孔性的氣體擴散電極，以確保燃料與氧化劑可充分的供應到觸媒層以產生反應。在電極與質子交換膜界面塗著一層白金觸媒以促使化學反應產生，如同先前提到一氧化碳的問題，除了加入鈦(Ru)金屬外，還可將氫氣改為過氧化氫，或是在氫氣中混入空氣以使一氧化碳氧化成二氧化碳。最新的方法是

提供一電流脈衝給電極，迫使一氧化碳氧化，這是電壓損失最小的方法。

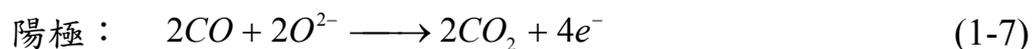
在觸媒層中，觸媒粒子要和碳板與電解質直接三相的接觸，以促使化學反應發生後，質子與電子能順利的傳遞。若輸入的氫氣有加入水汽，則觸媒層附近抗水的支撐層就必須設計得較嚴密些，以防止氣孔被水淹沒。為了維持薄膜的水含量，可以在輸入的氫氣中加入水汽，或是直接用多孔狀的芯連接薄膜來控制薄膜的含水量。

(2) 甲醇燃料電池 (Direct methanol fuel cell, DMFC)

此種燃料電池構造主要和質子交換膜燃料電池是一樣的，區別在於甲醇燃料電池用的燃料不是氫氣而是甲醇，且用的觸媒不是白金，而是白金、鈦和碳的混合物。優點在於甲醇較氫氣容易取得，且可用在公共設施上。由於甲醇燃料電池是沿用質子交換膜燃料電池的結構，薄膜的部分無法阻止甲醇的滲透，故會產生甲醇從陽極跑到陰極和陰極觸媒反應的情形，稱為甲醇橫越現象(Methanol crossover)。目前解決的方法有：*(i)*增加厚薄膜厚度*(ii)*將陰極的觸媒換成不會和甲醇反應的觸媒。

(3) 固態氧化物燃料電池 (Solid oxide fuel cell, SOFC)

SOFC 的電解質為固態的氧化鋯，因此是固態與氣態的兩相系統，不會產生觸媒層被淹沒、氧氣還原反應速度緩慢等問題。SOFC 的運轉溫度較高(800°C~1000°C)，不但不需昂貴的觸媒，還可利用其高溫進行內部燃料重組過程，可惜較難找到合適且便宜的材料來製造。在電極方面，陽極為鎳與陶瓷的混合材料(YSZ-Ni)，陰極為 P 型的半導體材料，其電極的電化學反應式為：





在 SOFC 的串連設計上有平板式和圓管式兩種。平板式的優點為：成本較低、效率較高、組裝容易。缺點為：不易找到好的連接材料與密封劑。圓管式的優點為：不需要密封劑，且有較高的穩定性。

在這六種燃料電池中，質子交換膜燃料電池由於在低溫時具有較高的能源密度、啟動快速、無污染、無腐蝕性電解質溢出之危險以及所需空間較小等優點，故適用於車輛的動力裝置和小型的家用發電機等，因此近年來成為燃料電池研發工作的重點 [9-11]。圖 1-1 所示為工業技術研究院能源與資源研究所提供之各種燃料電池的優點與應用範圍的概括圖，由圖可看出，質子交換膜燃料電池應用範圍是其中最為廣泛的，且多適用於可移動型的小型動力能源。



1.4 文獻回顧

1.4.1 質子交換膜燃料電池之水管理

質子交換膜燃料電池在反應進行時，氧在陰極還原生成水。由法拉第定律可知，燃料電池的電流密度與反應產物—水，兩者有著對應的關係。Srinivasan 等人 [12] 的實驗結果顯示，在不同的電流密度條件下，在陰極反應所產生的水量隨著電流密度的上升也逐漸增大。Okada 等人 [13] 的研究結果顯示，在較小的電流密度下，質子交換膜燃料電池具有較大的水遷移率，相反地當電流密度較大時，水遷移率卻隨之下降，同時陰極生成產物的水量卻是增大的，這勢必造成電池在較小電流密度工作時產生缺水，而在較大電流密度工作時又形成淹水現象(Flooding)。

操作溫度對質子交換膜燃料電池中水平衡的影響，主要顯現在水對空氣中的飽和蒸氣壓以及水在質子交換膜中蒸氣壓的影響。Bernardi [14] 採用一維熱質傳模式探討氣體擴散層的水平衡，預測質子交換膜燃料電池中水平衡與操作環境的關係，其結果發現隨著電池操作溫度的升高，保持水平衡所必須的電流密度也隨之增大，這是因為溫度升高會造成水飽和蒸氣壓的增大，導致通過蒸發離開電池的水量增加，因而只有提高電流密度，增加通過電化學反應產生的水量才能維持水平衡。同時電池在實際操作時，反應氣體的加濕能幫助調節電池內水平衡。Bernardi 和 Verbrugge [15] 提出一數學模式，其中氣體輸送方面應用先前推導的結果 [14]，在質子交換膜部份則採用 Verbrugge 和 Hill [16] 所發展的模式。他們將傳統的多孔電極理論加以修正，提出質子交換膜與多孔性電極的重疊區，稱為觸媒層。研究重點放在陰極之極化特性、水在質子交換膜和觸媒層的輸送與觸媒的利用率。計算結果顯示在質子交換膜維持濕潤飽和的狀態下，質子交換膜電阻在高電流密度(大於 2 A/cm^2)會造成顯著的電位損失，為極限電流密度，且陰極氧氣還原所造成的電位損失在整個操作範圍都十分重要。水的傳輸由壓力梯度及電位梯度所造成，並會受到電池操作條件的影響。Bernardi 和 Verbrugge 的另一項研究 [17] 包含了陽極觸媒層、質子交換膜、陰極觸媒層和陰極氣體擴散層的輸送及反應行為。其研究結果顯示必須有 20% 以上的空孔隙給予氣體傳送以避免過低的電流密度，而質子交換膜失水亦會導致電池性能降低。在實際操作範圍內，不需提供額外的水份給電池，因為在陰極反應所產生的水份可使質子交換膜產生足夠的濕潤。Singh 等人 [18] 接著 Bernardi 和 Verbrugge [17] 所發展出的數學模式進一步推廣到二維的系統，提出二維等溫等壓數學模式，探討二維系統中各項參數對其電池性能的

影響。其結果顯示二維比一維模式有較低的電池電壓，且在低電流密度時，會有嚴重的濃度極化和加濕的必要。同時指出氧氣消耗速率的降低會提高陰極過電位，導致電池性能的下降。

Springer 等人 [19] 提出一維絕熱穩態的全電池數學模式，探討電池性能與水傳輸物理現象的關係。其結果發現薄膜內的水含量會隨著電流密度的增大而減少，所以薄膜在電流密度大時會發生乾化現象。同時，薄膜電阻會隨著電流密度與薄膜厚度的增加而增加，但其隨著氫氣之化學計量數與極板加濕溫度的增加而減少。另外也發現每個質子的淨水通率僅達完全水合狀態之薄膜水滲透係數的十分之一，這是因為電池在實際操作時，部分的水會從陰極逆擴散到陽極，因此薄膜內只考慮水滲透係數是不正確的。另外，Springer 等人 [20] 探討陰極和陰極氣體擴散層的反應及輸送行為。在其論文中提到陰極若是以空氣為燃料，則質子交換膜電位損失僅佔總體電位損失的一小部份，陰極電位損失為整體電位損失的主要貢獻。若以氧氣進行反應，因陰極電位損失相對減少，故而質子交換膜電位損失更顯重要。然而在實際操作狀況下，考慮成本因素，皆以空氣為反應氣體。因此陰極電位損失為整體電池組電位損失的主要部份。和其它研究者不同之處，是他們調查了觸媒層厚度的均勻性對電位損失的影響。計算結果顯示當觸媒層的厚度均勻性降低時，陰極的電位損失反而減少。主要原因為在觸媒層較薄的區域因質傳阻力變低而提升了電極的性能。事實上，在觸媒層極度不均勻的情況下，薄的區域會因觸媒數量不足而導致反應速率變低，厚的區域會因質傳阻力而使電位損失增加，導致電極之整體性能降低。這現象卻是他們所忽略的。

Nguyen 和 White [21] 利用質量守恆和能量守恆定律，提出一個二維的質子交換膜燃料電池的水和熱管理模式，其主要的結論是：在

高電流密度時(大於 1 A/cm^2)，薄膜的歐姆損失是電池過電位(Overpotential)的主要部分，且在高功率密度下，從陰極擴散到陽極的水分已不能維持膜的水飽和狀態，使得膜的電阻增大，為了減小歐姆損失，陽極氣體必須增濕；而且當以空氣代替純氧時，陰極氣體也必須增濕。反應氣體的濕化程度對質子交換膜的導電性能有著很大的影響。Yi 和 Nguyen [22] 針對 Nguyen 和 While [21] 所發展出的數學模式再做擴充，將原本假設是均勻溫度的固態部分的溫度變化考慮進去，發現產生的熱必須要有效率的移除，以避免質子交換膜的局部脫水現象。Natarajan 和 Nguyen [23] 以 Stephan-Maxwell 方程式做為出發點，發展出二維兩相流多物種傳輸之暫態理論模式，探討在傳統流道型態下之多孔性材質內部的傳輸現象，其結果指出陰極側的性能隨著操作溫度的上升而增加；在低電流密度時，氣體加濕情形對整體效能影響不大；增加孔隙度和減少氣體擴散層厚度可以增加陰極處之效能。

由於質子交換膜燃料電池操作過程中要產生水，因此有效水管理的目標就是如何利用並控制這部分的水。Wood 等人 [24] 採用一種新型的氣體流道設計，即所謂的“交叉式(Interdigitated)”流道，改善了水在質子交換膜燃料電池中的平衡，對於傳統流道設計，反應氣體是靠擴散到達觸媒層，而改進設計後，反應氣體是靠強制對流到達觸媒層，這可明顯改善反應氣體的利用率，同時採用新型的流道設計，當氣體在流道中流動時，由於強制對流產生的剪切力還可以帶走大部分擴散層中滯留的水，降低電極被淹水的可能性，進而改善了電池性能。Yi 和 Nguyen [25] 以此流道推導出一個二維且氣體流道幾何形狀複雜的數學模式。此數學模式描述陰極氣體擴散層與氣體交叉式流道中，多物種氣體經由擴散與對流兩種方式傳輸到觸媒層的傳輸行為。

其結果顯示增加流道內的流速，或是用較薄的電極和較窄的流道分隔區可提高電池電流密度。其後，He 等人 [26] 再將先前 Yi 和 Nguyen 的數學模式 [25] 推廣成可模擬流道內含有兩相流的傳輸模式，發現較高的流道流速不僅可增加氧氣的傳輸速率，還可更有效的將液態水帶走。而對於固定厚度的電極來說，增加流道的數量並使用較窄的流道分隔區可提高電池電流密度。曾建穎 [27] 探討質子交換膜燃料電池流道中，加入擋板對燃料氣體以強制對流的方式進入擴散層的效率影響。研究中發現，當擋板完全堵住流道時，燃料氣體進入擴散層的質量流率最大，隨著擋板間隙的變大其值會漸小，若在流道中增加擋板的數量，氧氣氣體在擋板位置下方的觸媒層邊界上，其氧氣通量效果特別好，尤其是第一個擋板位置處，氧氣通量最高。另外，在流道中間位置處的擋板，其擋板下方觸媒層邊界上的氧氣通量會隨著流道中擋板數之增加而遞減。陳基業 [28] 以交叉型流道進行陰極流道的改良，探討交叉型流道板在實際操作上的優點。結果顯示，電池性能會隨著陰極入口燃料流量的增加、陰極入口燃料溫度的增加及電池溫度的增加而提升，但電池溫度不得高於或等於陽極入口氣體溫度，否則會因無法加濕電池而造成性能下降。

Watanabe 等人 [29,30] 在研究質子交換膜中的水平衡問題時發現，當採用較薄的質子交換膜(如 Nafion 112)為電解質時，膜兩側會發生輕微的氫和氧的滲漏，於是他們提出一種改變膜結構的方法來改善膜內的含水量。這種方法的基本原理是將超細鉑微粒(1~2 μm)高度分散於 Nafion 膜中，使膜兩側微量滲漏的氫和氧在這些鉑微粒表面催化反應變成水，進而使膜內保持一定的含水量，避免由外部增濕帶來的麻煩。

Wang 和 Cheng [31] 在 1996 年提出多相多種物種之質傳方程式，分析在多孔性材質內部之質傳行為。隨後在 2000 年由 Um 等人 [32] 利用有限體積計算流體力學方式，分析二維全電池模型，主要探討當使用重組器時，陽極處通入稀釋氫氣的重量百分比對性能的影響，結果指出通入的氫氣比例愈高，電流密度愈大。Wang 等人 [33] 於 2001 年提出二維兩相流模式，研究在電池內部陰極處氣體擴散層內之質傳狀態，找出電池操作下兩相流發生之特徵電流值，及氧氣分佈和液態水分佈情形。You 和 Liu [34] 於 2002 年提出更完整的二維模式，分析發生兩相流時之流場分佈情形和內部液態水流動情況，其結果指出，當操作溫度愈大，液態水的生成愈少，入口氣體增濕溫度愈高，液態水生成愈早發生，可提供設計者和使用者更實際的操作狀況。

Okada 等人 [35] 提出一維的薄膜線性水傳輸數學模式，分析薄膜內的水濃度分布、淨水通量與薄膜電阻的變化情形。其結果顯示電流密度、加濕參數與薄膜厚度對水濃度的影響最大，且陽極加濕可明顯改善薄膜的乾化問題。另外，也指出即使在薄膜表面受污染也會造成嚴重的乾化現象。之後，Okada 分別提出陽極側受污染 [36] 與陰極側受污染 [37] 的一維線性水傳輸方程式，假設有兩種污染分布，分析在穩態時薄膜內水濃度的分布、淨水通量與薄膜電阻的變化情形。其結果發現：薄膜的效能會因為受到污染而降低，且兩種污染分布對薄膜性能的改變很相近；同時也指出陰極側受污染之影響會大於陽極側受污染，而局部污染比均勻污染影響更大。所以在操作電池時，應避免污染離子進入薄膜內，尤其避免陰極側受污染。

Chu 等人 [38] 針對質子交換膜燃料電池中薄膜電極裝置內部傳輸現象進行分析與研究，引入陰極氣體擴散層層數不同且各層孔隙度

為常數，和其孔隙度分佈為不同的連續函數兩種不同概念來進行探討。結果顯示，增加陰極氣體擴散層層數對於整體燃料電池效能的影響並不顯著，而陰極氣體擴散層中不同孔隙度分佈對於電池整體效能的影響，在高表面過電壓時是不可忽視的。此外，極化曲線的極限電流密度值會隨著氣體擴散層中孔隙度的增大而遞增，而功率密度曲線的最高值亦會隨著氣體擴散層中孔隙度的增大而遞增。劉駿達 [39] 提出一維質子交換膜燃料電池的兩相流模式。結果顯示：(1)液態水佔據孔隙體積的影響並不顯著；(2)質子交換膜燃料電池性能會隨著孔隙度的增加、較薄的氣體擴散層厚和較低的操作溫度而上升；(3)最大功率密度和氣體擴散層孔隙度呈一指數型態的關係式；(4)最大功率密度和氣體擴散層厚度呈一線性型態的關係式。

1.4.2 質子交換膜燃料電池之熱管理

質子交換膜燃料電池在燃料電池中屬於低溫型電池($<100^{\circ}\text{C}$)，但其操作溫度仍高於環境溫度，應維持在 $80\sim 100^{\circ}\text{C}$ 之間，否則各種極化都將增強，造成電池性能惡化。為此，進入電池內部的反應氣體一般都要進行預熱，該過程往往與加溼過程同步進行。另一方面，考慮到燃料電池的實際工作效率，質子交換膜燃料電池產生的能量中仍有 $40\sim 50\%$ 是以熱能形式散出的，因此當電池正常工作時，仍需採取適當的措施對電池進行冷卻。換句話說，質子交換膜的熱管理與其水管理有很大程度是相互影響的。Rowe 和 Li [40] 針對單一質子交換膜燃料電池系統發展出一維非等溫的數學模式，探討各種不同的設計與操作條件對於熱反應、水管理以及電池性能的影響，其結果發現電池內部溫度的分佈會受到電極內水的相變化之影響。在較低的操作溫度時，電池內部溫度的最高值會較大。部分濕潤的反應氣體會使得薄膜的水含量降低，而造成薄膜的質子傳輸阻抗增加，導致電池效能的降

低。Fuller 和 Newman [41] 利用濃溶液理論，對陽極、陰極和質子交換膜內分別採用 Stefan-Maxwell 方程，配合熱量守恆定律提出了一個質子交換膜燃料電池中水和熱平衡的二維數學模式，解釋了熱管理與水平衡之間的相互關係，其主要結論為：(1)膜的水含量對熱量的排出速率很敏感，由於氣體熱容小，熱量傳遞稍有變化，電池溫度就會發生很大改變，如熱量不能及時排出，就容易造成質子交換膜燃料電池局部升溫，使膜失水，進而引起電池性能下降；(2)水平衡管理必須考慮熱傳遞，熱傳遞是控制質子交換膜燃料電池穩定工作的一個關鍵因素，由於需要熱傳遞迅速隨電流密度的變化而變化，使得溫度控制更加困難。

Yi 和 Nguyen [22] 針對 Nguyen 和 While [21] 所發展出的數學模式再做擴充，將原本假設是均勻溫度的固態部分的溫度變化考慮進去，提出一個描述質子交換膜燃料電池沿流道方向上壓力、溫度分布及不同熱交換方式對電池性能影響的模式。文中認為有效的散熱對於防止電池溫度過高及質子交換膜局部失水十分必要。當採用水冷進行散熱時，逆向(相對於反應氣體流動方向)熱交換的效果明顯好於正向熱交換和自然對流熱交換的效果。

Amphlett 等人 [42,43] 對 Ballard 公司之質子交換膜燃料電池機組(編號為 Ballard Mark IV)之性能進行電腦模擬研究。其數學模式組合了由基礎輸送現象機制所推導的方程式及一些簡化的經驗式。以 Stefan-Maxwell 方程式來描述多成份氣體質傳現象，以 Nernst 方程式來定義熱平衡位能，以 Tafel 方程式來說明過電壓和電流密度的關係，以 Nernst-Planck 方程式來計算電池內電阻。事實上，這種以基礎質傳及反應觀點所推導的機制模式無法合適地模擬電池組的性能，主

要因為在模式推導的過程中仍然使用不少假設。此外，某些在電池組操作時所顯現的現象，在模式中並未考慮。

吳宏一 [44] 針對質子交換膜燃料電池中薄膜內部之水熱進行分析與研究。研究結果顯示，當陰極側溫度增加時，薄膜陽極側的乾化情形會減緩。增加陽極側溫度時，薄膜陽極側的乾化情形，會更加嚴重。綜合上述兩種溫度分佈情形，薄膜兩側之最佳操作溫度為陰極側需為高溫，而陽極側需為低溫。另外，在極高的電流密度下，薄膜內溫度分佈會較不均勻，而產生熱應力集中現象，使薄膜破裂。張開泰 [45] 建立了一維理論模式，探討質子交換膜燃料電池內溫度變化對其性能之影響。結果顯示，若入口氣體的溫度一樣時，則電池內部的溫度變化不明顯，故對電池的影響不大。當電池的操作溫度上升時，電池的性能會下降，反之，當電池的操作溫度下降時，電池的性能會上升。若改變陰陽極入口溫度，則研究發現，當陽極入口溫度上升時，電池的性能會上揚，而陰極的入口溫度下降時，電池的性能會變好。

1.4.3 薄膜內的水傳輸現象

薄膜內的水傳輸包括陽離子從陽極因電滲力將水拖到陰極的電滲現象(Electro-osmosis)，以及水濃度差造成水從陰極回到陽極的逆擴散現象(Back-diffusion)。Xie 和 Okada [46] 提出離子的傳輸除了靜電效應(Electrostatic effect)對水產生水合作用外，同時也因水合作用後離子的大小對水產生推的效應(Pumping effect)。其結果發現：離子愈小，水滲透係數愈大，其原因為愈小的離子水合半徑愈大，推的效應也愈明顯；但斥水性離子則相反，離子半徑愈大，水滲透係數愈大，其原因為斥水性離子水合能力差，故愈大的離子，推的效應才會越明顯。Zawodzinski 等人 [47,48] 發現薄膜內水含量的增加，會使擴散

效應更明顯。之後，Okada 等人 [49] 也發現水擴散係數隨著離子價數的減少與離子在薄膜內移動性(Mobility)的提高而增加。

蘇昱光 [50] 以數值模擬，針對在質子交換膜燃料電池中薄膜內之水傳輸現象進行理論分析。使用之理論模式為包含擴散效應與電滲效應之暫態傳輸方程式，並考慮給定邊界水濃度或質通量兩種不同邊界條件，求得水濃度在薄膜內的分布情形與薄膜內水濃度達穩態所需之時間；同時也探討薄膜受污染對水傳輸所造成之影響。研究結果顯示，暫態傳輸情況時，薄膜水濃度達穩態之時間隨電流密度之增加而遞增，且電流密度愈大時，薄膜的乾化現象愈嚴重，尤其以陽極側為最。當薄膜受到外來離子污染時，將會造成薄膜內水濃度嚴重的乾化，且會延長水濃度達穩態之時間，而陰極側受污染對薄膜性能的影響比陽極側大。

由於薄膜製造過程，使得薄膜內有其他非 H^+ 陽離子存在，或者電池在操作時，因為輸入氣體含有不潔陽離子、不純的加溼蒸氣及氣體腐蝕流道等因素，會造成薄膜內受到污染。因此 Okada 等人分別提出 Ca [51]; Na [52]; Fe、Ni、Cu [53] 及 Li、K、Rb、Cs [54] 等陽離子對薄膜的影響其結果發現：

- (1) 薄膜對這些陽離子比 H^+ 有較佳的親和力，其大小順序： $Fe > Ca > Ni > Cu > Cs > Rb > K > Na > Li$ 。由此可知，薄膜易受其他陽離子的污染，且當價數及原子量愈高，親和力愈強。
- (2) 當薄膜受到污染時，導致薄膜內的水含量、導電率、 H^+ 傳輸數及水的滲透性(permeability)快速下降。
- (3) 薄膜的水滲透係數隨著污染離子增加而急遽提升，但是水擴散係數隨著污染離子增加而迅速減少，故質子交換膜內電滲透效應大

於逆擴散效應，造成薄膜內陽極的水比陰極少。所以薄膜受到污染時，其乾化程度會更加嚴重，造成電池性能的嚴重下降。

1.5 研究動機及目的

台灣位處於太平洋西側，為一海島地形四面環海，海岸線長達 1,137 公里，在海上大氣與海水面產生局部相互交感結果，當海水波浪破碎成浪花之際，極小的水滴向空中射出而形成，此等噴射出來知小水滴再藉擴散作用擴散至空中，由海潮風將帶有海水鹽霧及飛砂向內陸吹移，其中鹽分(NaCl 和 CaCl_2 等)含有量可達 0.046 ~ 0.455 % [55]。當夏季颱風或東北季風來臨時，鹽霧向內陸散佈可達 25~55 公里之遙。假使未來燃料電池使用在沿海地區，其陰極燃料氣體必須使用含有氯化鹽類的空氣。此外，水下載具逐漸利用燃料電池，在使用陰極燃料氣體時也可能會含有氯化鹽類的存在，若在以上情形使用含有氯化鹽類之陰極燃料氣體，是否會對燃料電池造成某種程度的影響？另外環境污染的影響，造成空氣中會存在游離金屬離子，且燃料電池的集電板與端板多為金屬材料，在長時間的操作下，這些材料可能因為腐蝕也會產生金屬離子，這些金屬離子隨著氣體進入電池內部薄膜[51-54]，薄膜內有其他非 H^+ 陽離子存在，或者電池在操作時，因為輸入氣體含有不潔陽離子、不純的加溼蒸氣及氣體腐蝕流道等因素，會造成薄膜內受到污染，對薄膜內的水含量、薄膜的導電度、水傳輸係數等有相當的影響。所以本文特別針對陰極氣體中氯化鹽類含量濃度變化加以研究，探討陰極氣體中含有不同氯化鹽類種類及含量濃度對於質子交換膜燃料電池整體效能之影響及影響的機制。

Fuel Cells

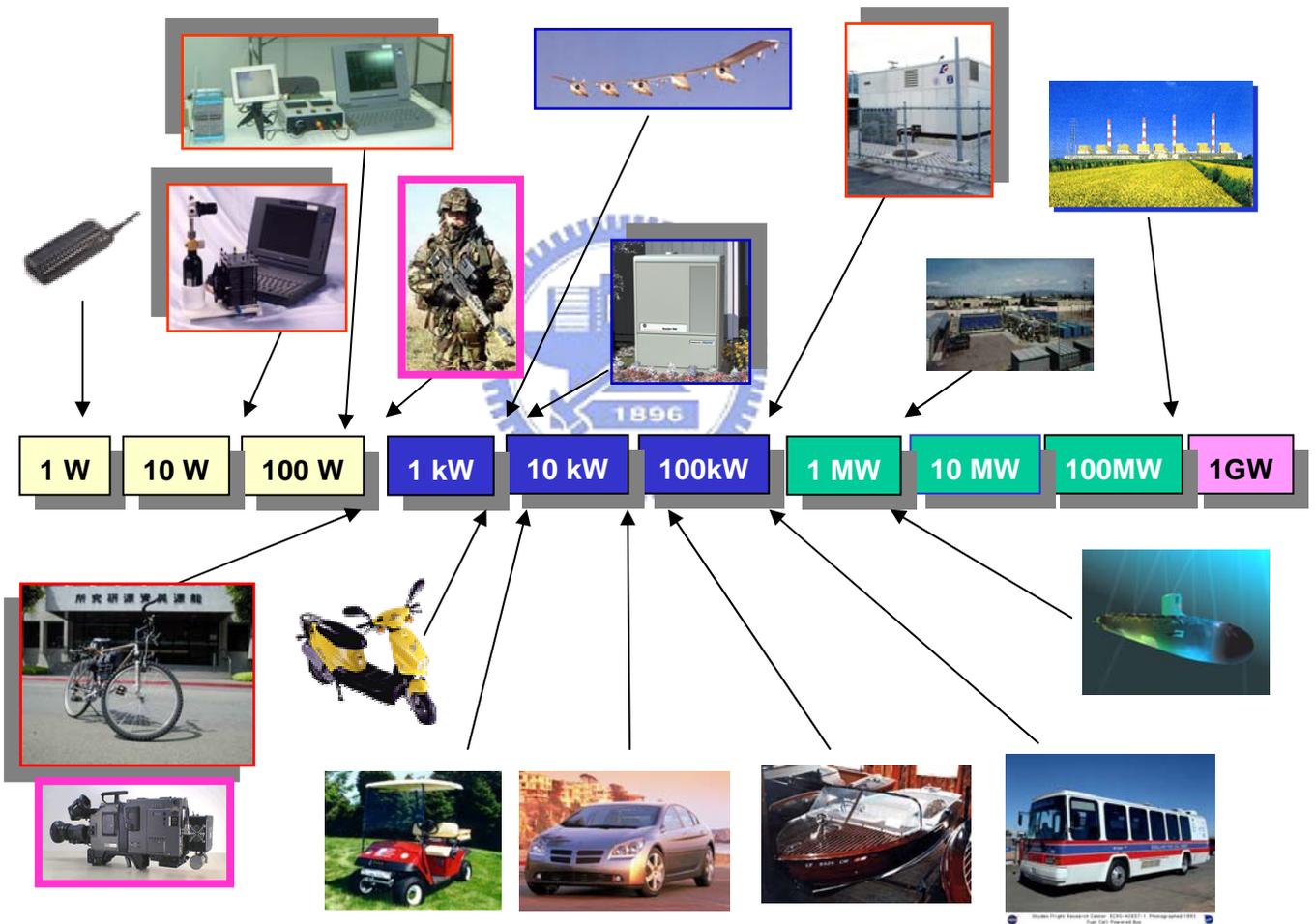
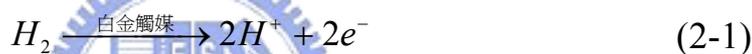


圖 1-1 燃料電池的應用範圍之概括圖[工研院能資所提供]

二、理論分析

2.1 燃料電池的基本原理

燃料電池為一藉由電化學反應將儲存於燃料內的化學能轉換成電能的一種發電裝置。其主要構造包含有陽極(Anode)、電解質(Electrolyte)和陰極(Cathode)三大部分，如圖 2-1 所示典型的單個燃料電池的構造。其中陽極與陰極為了能讓反應物通過參與反應並傳送反應生成的電子，大多採用多孔性的材質且可導電性的材料。電解質為反應發生之橋樑，主要能使陽極反應產生之陽離子藉此構造傳至陰極發生反應，因燃料電池的種類不同而有不同類型。若以質子交換膜燃料電池為例，其化學反應在陽極為：



而氫離子經由電解質和電子經由電線移至陰極後和氧氣作用產生水，其反應式為：



理論上，此化學反應所釋放出的化學能若處於熱力學上之可逆狀態時，其所有的化學能將完全轉換成電能，但由熱力學第二定律可知，此化學反應必為不可逆的反應，故必定有部分的化學能會轉化成熱能。圖 2-2 為單一薄膜電極裝置之質子交換膜燃料電池的立體示意圖，從圖中可看到薄膜電極裝置共分為陽極氣體擴散層、陽極觸媒層、質子交換膜、陰極觸媒層與陰極氣體擴散層五層，此裝置在電池中被陽極與陰極平板分別由上下夾住，而氧氣與氫氣則分別由陰極與陽極平板上之渠道進入薄膜電極裝置內以產生反應。圖 2-3 中所示則為工業技術研究院能源與資源研究所中氫能源應用研究組所研發出

之 3 KW 之燃料電池組。圖 2-4 為 3 KW 燃料電池組的測試機台與電池組。

2.2 燃料電池極化性能曲線

燃料電池進行中主要是利用電化學反應將化學能(自由能)轉為電能，其產生之電壓與自由能的關係如下：

$$V_{oc} = \frac{-\Delta G_f}{nF} \quad (2-3)$$

其中 V_{oc} 為氫燃料電池開電路電壓值(Open circuit voltage, OCV)； ΔG_f 為吉柏自由能(Gibbs free energy)； n 為每分子燃料傳導電子數； F 為法拉第常數(Faraday constant)。

理想的電壓是指外電流無限小、電極反應速度無限大、電池上的反應物質毫無阻力地進行電極反應，產生或得到的電子立即輸送或反應消耗，因而保持電池表面的帶電狀態不變。而實際電極反應時不可能沒有阻力，電流也不是無限小，因而產生過電位。根據電池反應過程阻力的性質劃分為四種極化類型，如圖 2-5 所示：

2.2.1 燃料穿越與內電流(Fuel crossover and internal current)

此能量損失源自燃料穿越電解質之浪費以及電子通過電解質之傳導，此效應一般不大，但在低溫電池較明顯。

2.2.2 活化極化(Activation polarization)

為了使反應能順利進行，所加的電壓必須大於平衡狀態之值，意即氫離子與電子分離時需吸收能量，破壞兩者之間的化學鍵結能量，藉以克服能量障礙，使反應得以進行，此多外加的電壓極為活化過電

位(Activation overpotential)。活化過電位通常與電極物質的活性有關，電極表面上所吸附的物質或氣體也會造成活化過電位的增加。提高反應溫度、使用面積密度極高的觸媒等方式可減少其活化過電位。

活化過電位值的計算是根據著名的塔弗(Tafel)半經驗公式：

$$\eta_{act} = a + b \log J \quad (2-4)$$

其中， η_{act} 為活化過電位； J 為電流密度；常數 a 相當於電流密度為 1 A/cm^2 時的過電位值，它與電極材料、電極表面狀態、溶液組成及溫度都有關係； b 稱為塔弗斜率，其數值在各種金屬上的變化不大。

2.2.3 歐姆極化(Ohmic polarization)

歐姆極化是由電解質中的離子或電極中的電子導電阻力引起的，所造成的能量損耗稱之為歐姆過電位(Ohmic overpotential)。可藉由高導電度的電池材料、減少薄膜厚度、改善薄膜等方式改善歐姆過電位的影響。由歐姆定律給出相應的過電位為

$$\eta_{ohm} = IR \quad (2-5)$$

其中， I 為通過電池的電流； R 為總電池電阻，包括電子、離子及接觸電阻。

2.2.4 濃度極化(Concentration polarization)

濃度極化是由緩慢的擴散過程引起的，由於擴散緩慢(擴散阻力較大)，反應氣體(或產物)不能即時到達(或離開)電極表面，使反應難以進行，也使電極表面附近的反應氣體貧化(或產物累積)，與本體濃度發生偏離，造成電壓上的損失。通常發生在高電流密度區域，造成燃料電池性能大幅降低。可藉由提高反應氣體的壓力、減少觸媒層厚度、減少質傳的傳輸長度方式來減少其損失。

濃度過電位(Concentration overpotential)的計算，計算式如下：

$$\eta_{conc} = \frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{J}{J_L} \right) \quad (2-6)$$

其中， J_L 為極限電流密度。電流密度 J 的值可由描述擴散性質的費克(Fick)第一定律給出

$$J = \frac{nFD(C_B - C_s)}{\delta} \quad (2-7)$$

其中， C_B 為溶液本體濃度； C_s 為電極表面濃度； δ 為擴散層厚度； D 為擴散係數。極限電流密度 J_L 是反應物在電極表面處的濃度為零時所對應的最大電流密度。在 $C_s = 0$ 時，

$$J_L = \frac{nFDC_B}{\delta} \quad (2-8)$$

由以上各種過電位組成，可算出工作電壓為

$$E_{cell} = V - \eta_{act} - \eta_{ohm} - \eta_{conc} \quad (2-9)$$

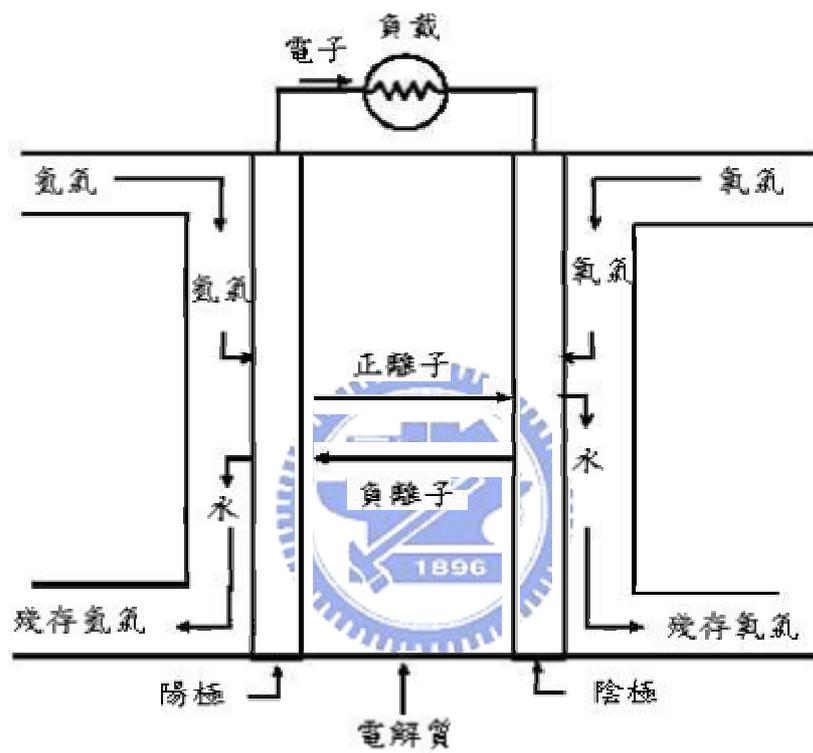


圖 2-1 氫氧燃料電池構造示意圖

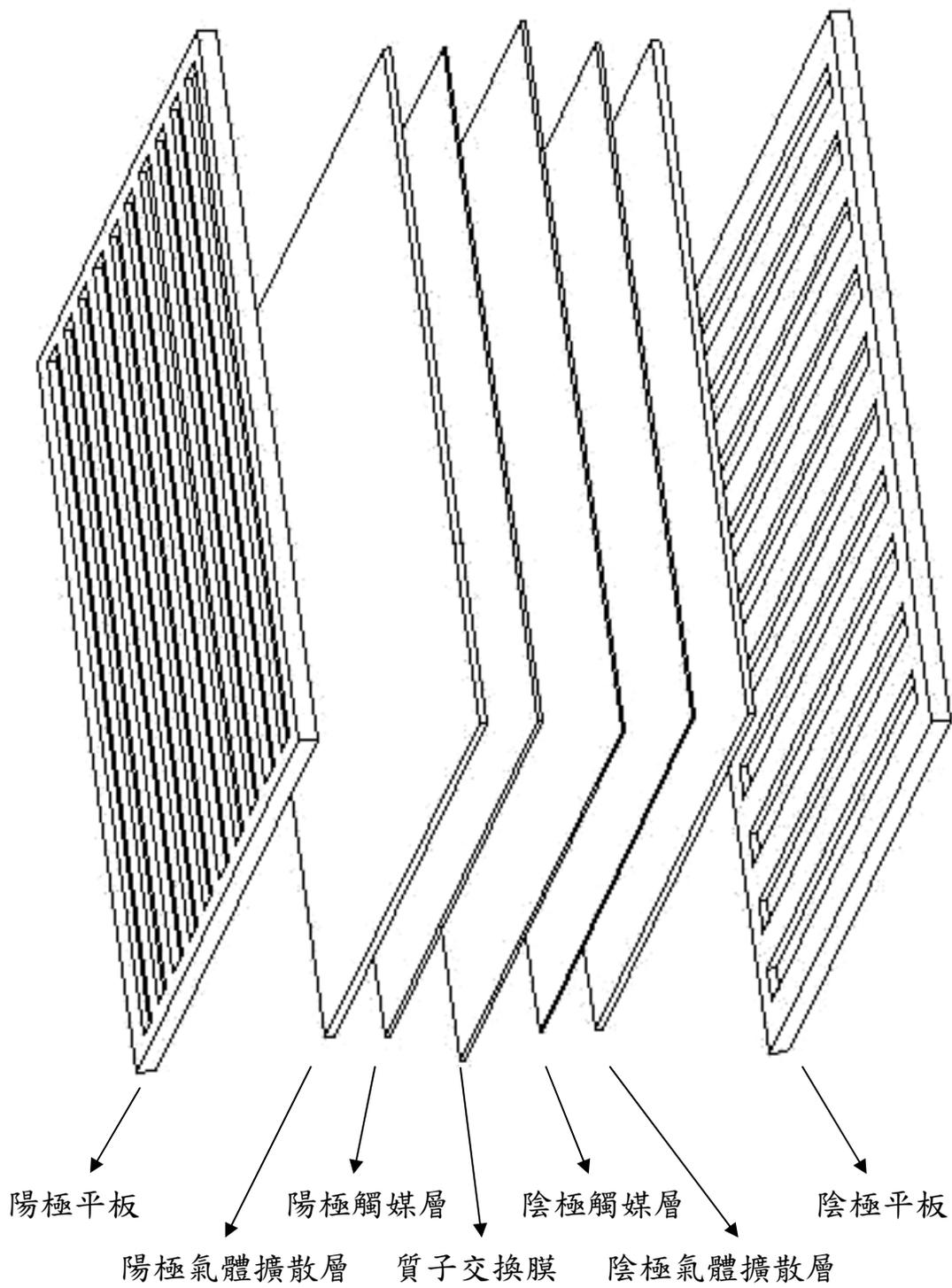


圖 2-2 單一薄膜電極裝置之質子交換膜燃料電池的立體示意圖

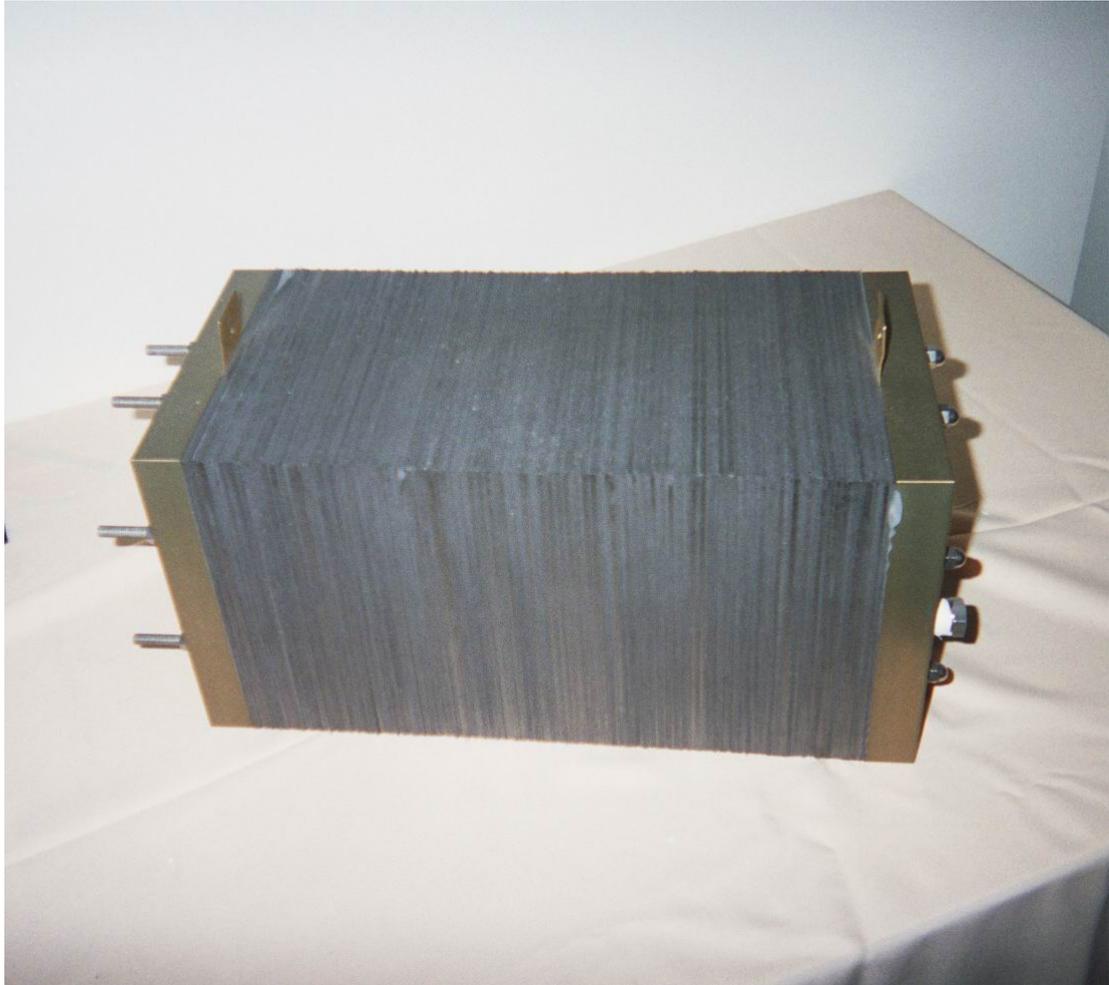


圖 2-3 工業技術研究院能源與資源研究所中氫能源應用研究組所研發出之 3 KW 之燃料電池組

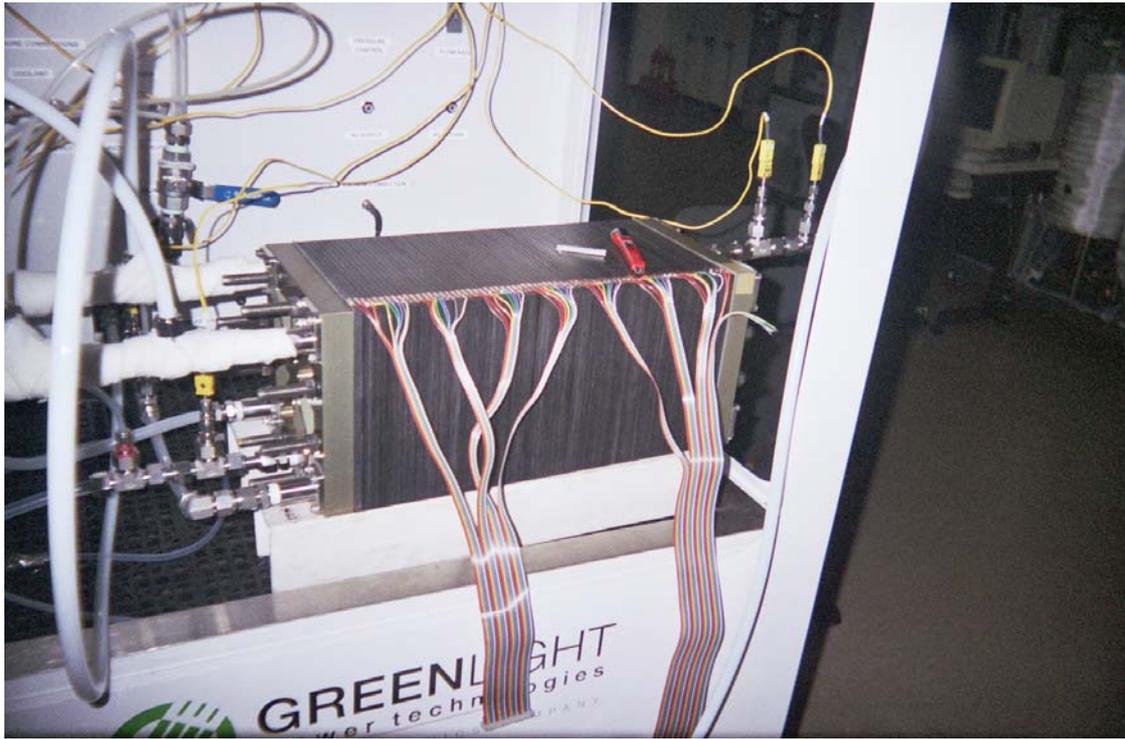


圖 2-4 工業技術研究院能源與資源研究所中氫能源應用研究組所研發出之 3 KW 燃料電池組的電池組與測試機台

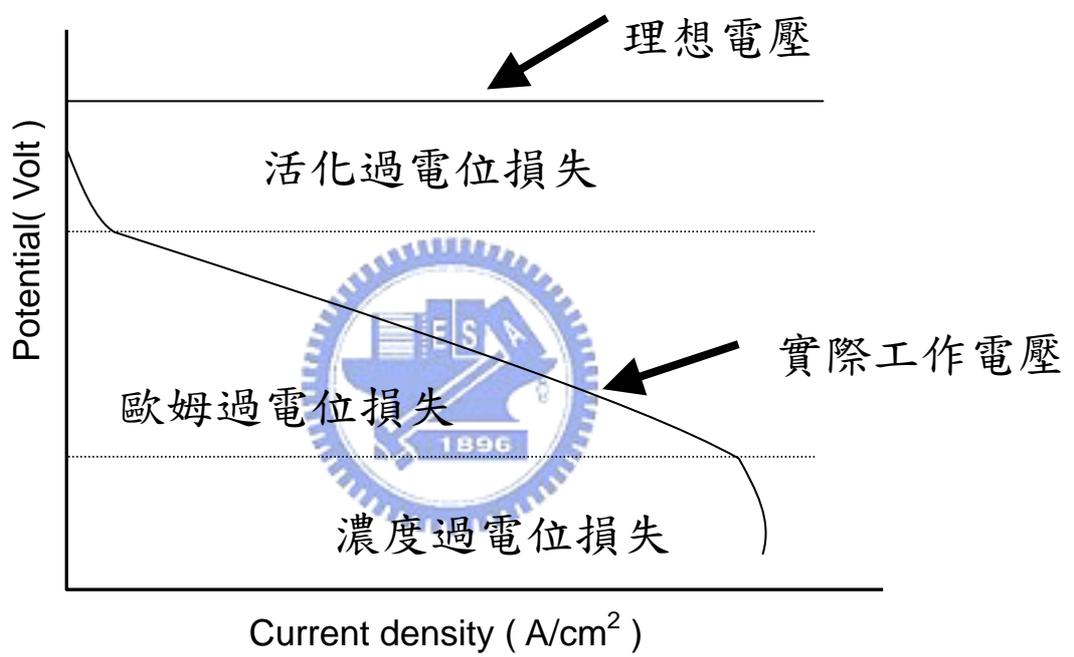


圖 2-5 理想與真實之極化性能曲線圖

三、實驗設備與分析

3.1 標準測試燃料電池

本研究所使用的標準測試質子交換膜燃料電池為工業技術研究院能源與資源研究所設計製造，圖 3-1 為標準測試之單一薄膜電極裝置的質子交換膜燃料電池組裝前的配件圖，由圖中可清楚看到薄膜電極裝置、碳板上之氫氣與氧氣的輸入流道與集電板，而當單一薄膜電極裝置的質子交換膜燃料電池組裝完成後則如圖 3-2 所示。其材料規格及組裝流程如下：

3.1.1 電池構造與規格

(1) 質子交換膜(Membrane)

質子交換膜是質子交換膜燃料電池的關鍵部分，它直接影響電池性能與壽命。質子交換膜為具有離子導電能力的離子交換樹脂或氧化物製成，其主要功能為傳導離子和分隔氧化劑與還原劑(如氧氣和氫氣)，它可以耐受隔膜兩側反應氣體較大的壓力差，且不允許有電子導電，否則會導致電池內漏電而降低電池效率。目前，質子交換膜燃料電池大部分所採用的是全氟磺酸型質子交換膜質子交換膜。標準測試燃料電池所使用的質子交換膜為 GORE-TEX[®] 所生產製造，型號為 PRIMRA 5621，其反應面積為 $5 \times 5 \text{ cm}^2$ 。

(2) 觸媒層(Catalyst layer)

在觸媒層中，氫氣從分子轉變為原子，再放出電子成為離子的整個電化學反應。觸媒層的表面與反應氣體經由化學吸附作用(Chemisorption)產生化學鍵，此吸附的反應速率取決於反應氣體與觸媒層表面的碰撞頻率，在燃料電池中最常用的觸媒催化劑為鉑(Pt)。

為提高鉑的利用率和減少鉑的用量，鉑均以奈米級顆粒形式高分散地擔載到導電、抗腐蝕的載體上，至今最常用的載體為乙炔碳黑。而本實驗所使用標準測試電池的觸媒層為 GORE-TEX[®] 所生產製造，在陽極側的鉑與鈦(Ru)合金擔載含量為 0.45 mg/cm^2 ，陰極側的鉑合金擔載含量為 0.6 mg/cm^2 ，觸媒層與質子交換膜總厚度為 $35 \mu\text{m}$ 。

(3) 氣體擴散層(Gas diffusion layer)

氣體擴散層是燃料電池的重要組成構造，反應氣體需經過擴散層才能到達觸媒層參與電化學反應，因此擴散層應具有高孔隙率和適當的孔分佈，且必須有一定的疏水性，目的是提供通道讓反應氣體平均擴散至觸媒層，同時也將在觸媒層反應產生的產物(主要指陰極產物)——水，排到雙極板的流道中。這層氣體擴散層也具有傳導電子的作用，目前常見的有兩種類型：碳布與碳紙。標準測試電池所使用的氣體擴散層為 GORE-TEX[®] 所生產製造，其類型為碳布組織，面積為 $5 \times 5 \text{ cm}^2$ ，厚度為 0.4 mm 。

(4) 雙極板(Bipolar plate)

雙極板是影響電池功率密度和製造成本的另一個重要因素，燃料電池需要用雙極板來傳遞反應氣體，並排出反應產物。雙極板的表面刻有許多的流道，目的為了傳遞氣體和反應物，而流道面的雙極板部分與氣體擴散層緊密結合，形成電子通道。其材料通常是碳或碳複合材料，近年來也有人開發出金屬材料的雙極板。標準測試電池所使用的氣體擴散層為 UCAR 所生產製造，其材質為石墨板，整體面積為 $10 \times 10 \text{ cm}^2$ 。在中間部分刻有流道，流道的設計為蛇型矩形流道，其流道寬深皆為 1 mm ，流道分布面積為 $5 \times 5 \text{ cm}^2$ ，雙極板的厚度為 1 cm 。

(5) 氣封墊(Gasket)

燃料電池為多層結構組成，在兩層雙極板中間夾有膜電極組(MEA)，膜電極組包含兩層氣體擴散層與兩層觸媒層及一層質子交換膜，由於氣體擴散層、觸媒層與質子交換膜的面積皆小於雙極板，所以會造成在接面處反應氣體的洩漏，尤其使用氫與氧的燃料電池，可能會發生爆炸的危險。所以必須在兩個雙極板中間加入一氣封墊，防止反應氣體洩漏。標準測試電池所使用的氣封墊為 GORE-TEX[®] 所生產製造，其形狀為白色方形環狀，材質為鐵氟龍(Teflon)製造，外圈的長寬各為 10 cm，內圈的長寬各為 5 cm。

(6) 集電板(Collector plate)與端板(End plate)

集電板的功用為收集與傳導電子，提供外部電路所需之電壓，此所用的材質為紅銅表面以鍍金處理，以減少與雙極板間的接觸電阻及抗腐蝕性，其大小為 $10 \times 10 \text{ cm}^2$ ，厚度為 0.4 cm；端板的功用是為了固定電池，提供電池一穩定的支撐，利用兩片端板加上螺栓將電池主要構造夾持，使得電池成為一完整體，其材質為鋁合金 7075，大小為 $10 \times 10 \text{ cm}^2$ ，厚度為 1 cm。

3.1.2 電池組裝流程

標準測試電池在實驗前需將各構造組裝起來，如圖 3-3 所示，其組裝流程步驟如下：

- (1) 先取出一片端板，將八支螺栓分別插入位於端板上的八個固定位置上。
- (2) 將一片集電板對齊八支螺栓重疊於端板上。
- (3) 將刻有流道的雙極板同(2)之方法放於集電板上。

- (4) 然後照順序：氣封墊 \Rightarrow 氣體擴散層 \Rightarrow 觸媒層 \Rightarrow 質子交換膜 \Rightarrow 觸媒層 \Rightarrow 氣體擴散層 \Rightarrow 氣封墊放入。
- (5) 再順著由(3)到(1)的步驟，將所有電池構造重疊完成。
- (6) 將螺帽鎖在螺栓上，標準測試電池即組裝完成。在此必須注意螺帽鎖的方法必須以對角方式鎖於螺栓上，且每一螺帽所鎖的扭力必須相等，扭力皆為 $120 \text{ kgf} \cdot \text{cm}$ ，此因防止電池產生某處應力集中，而影響電池性能。

3.2 實驗設備

3.2.1 測試機台

本實驗所使用之測試機台為工業技術研究院能源與資源研究所中氫能源應用研究組所設計製造，其外觀如圖 3-4 所示。此測試機台構造包括電子負載器、溫控器(含溫度顯示器與熱電偶)、加熱器、流量控制器、流量顯示器、增濕水瓶(含液位顯示器)、背壓調壓閥及背壓壓力表，詳細規格列於表 3-1、3-2 與 3-3。由電腦程式控制流入電池的氣體體積流率與操作溫度等參數，經量測系統量測電壓、電流等數值後，再經由電腦程式做運算得到所需要的參數，其管路配置流程示意圖如圖 3-5 所示。

3.2.2 混合瓶

為了能讓氯化鹽類與氧氣混合，設計一個含有超音波震盪器與混合室的密閉瓶子。利用超音波震盪器，將氯化鹽類水溶液震盪成微小水分子，此水分子聚集成霧狀，於混合室中與氧氣或空氣均勻混合後

進入燃料電池內部，模型示意圖如 3-6 所示。圖 3-7 為混合瓶實體圖，由圖中可以觀察震盪器將水震盪成霧狀之情形。

超音波震盪器如圖 3-8 所示，震盪成水霧的原理為：超聲信號傳輸到做厚度振動的壓電陶瓷振子上，振子的機械振動傳給水，在靠近液體表面處，有強烈超音波束(Ultrasonic beam)的聚焦作用，使水面產生隆起，形成超音波噴泉(Ultrasonic geyser)，並在隆起的周圍發生空化現象(Cavitation)，由這種空化作用產生的衝擊波將以振子的振動頻率不斷反覆振動，使在水面上產生有限振幅的表面張力波，而使液體震盪形成水霧氣(Aerosol)。

3.2.3 掃描式電子顯微鏡(Scanning electron Microscope, SEM)

掃描式電子顯微鏡的基本原理與電視之運作在基本上是類似的，係利用加熱燈絲所發出來的電子束，經柵極(Wehnelt cylinder)聚焦，形成一約幾十 μm 大小之點光源，在陽極之加速電壓的作用下，經過 2~3 個電磁透鏡所組成的電子光學系統，匯聚成一細小約幾個 nm 之電子射束，再聚焦至試件表面。由於在末端透鏡上裝有掃描線圈，使電子射束在試件上掃描，而藉高能電子射束與物質之交互作用，產生各種訊號，如二次電子(secondary electrons, SE)、背向散射電子(backscattered electrons, BE)、吸收電子(absorbed electrons, AE)、透射電子(transmitted electrons, TE)、X 射線(X-ray)及陰極螢光(cathode luminescence)等。

訊號經由適當之檢測器(detector)接收後經放大器放大，然後送到顯像管上成像。由於掃描線圈上的電流與顯像管相對應偏轉線圈上的電流是同步的，因此，試件表面上任意點所產生之訊號與顯像管之螢光屏上對應點的亮度一一對應。藉著逐點成像的原理，利用電子束在

試件上掃描，打在試件上的每一點，螢光屏上即出現一亮點與之對應，且隨著相對應檢視器所接收訊號之強弱，而有不同之亮點。因之，試件之特徵、形貌及由此亮點組合成像，皆可一一表現出來。此 SEM 設備申請使用於私立南開技術學院自動化工程系。

3.2.4 X 射線能量散佈分析儀 (Energy dispersive x-ray spectrometer, EDS)

掃描式電子顯微鏡(SEM)附加的 X 射線能量散佈分析儀，已成為材料科學研究上非常重要的工具。當我們再電子顯微鏡觀察有趣的組織時，可以使用 X 射線能量散佈分析儀，在短短數分鐘時間，完成選區的定性或定量化學成分分析。選區的大小與電子顯微鏡的種類有關，掃描式電子顯微鏡的選區範圍可以小於 1 μ m。

X 射線能量散佈分析儀，在矽偵測器位於兩塊加了偏壓的金屬極之間，為表面積約 300 mm² 的矽晶，表層為鋰(Li)之擴散層。在液態氮 77K 及高真空度之環境下，此矽晶成半導體之偵測器；當電子顯微鏡的試片受電子束碰撞而產生特性的 X 射線(characteristic X-rays)，這些特性的 X 射線經過一個薄層的鈹窗(beryllium windows)而達到矽偵測器時，由於離子化而產生電子—電洞對。電子—電洞對的數目(N^*)與 X 射線光子的能量(E)成正比，如下式：

$$N^* = \frac{E}{E_1} \quad (3-1)$$

在溫度 77K 時，矽晶產生一電子—電洞對所需要的平均能量 $E_1 = 3.8$ eV。在矽偵測器所產生的電流由於加偏壓而從矽偵測器測出，在經由一場效電晶體來計數。這輸出的電壓經過放大，最後由一多頻道分析器依脈波的振幅大小加以分離和儲存。這些能量光譜直接由電腦系統

來處理、儲存或直接顯示，也可以繪圖機畫出 X 射線光譜的強度—能量圖。

3.3 實驗步驟

本實驗所固定的操作溫度 T 為 65°C ，陽極增溼溫度 T_a 為 80°C ，陰極增溼溫度 T_c 為常溫；陽極反應氣體為氫氣，體積流率 $\dot{V}_a = 500$ sccm；陰極反應氣體為氧氣時，體積流率 $\dot{V}_c = 500$ sccm，為空氣時，體積流率 $\dot{V}_c = 1000$ sccm。實驗流程步驟如下：

- (1) 先將機台上供應氣體管線接上電池，再將負載與量測的電線接於集電板，在此必須注意電池之極性，黑色線接陽極，紅色線接陰極。並將熱電偶及加熱棒插入適當的位置。
- (2) 將連接氧氣(或空氣)、氮氣與氫氣的高壓氣鋼瓶管路開關打開，再將管壓調節閥調至 100 psig 以下，打開管路閥門使氣體導入機台中。氮氣的目的是為了在提供反應氣體(氫與氧)給電池前與結束後，用氮氣進行清洗淨化(purge)的動作，將機台管路及電池內部的雜質與水隨著氮氣而沖刷出去，淨化時間約 5 分鐘。
- (3) 將增濕水瓶水量加到八分滿。開啟測試機台及電腦電源，將電腦內控制程式打開，設定操作溫度 $T_{cell} = 65^{\circ}\text{C}$ 、陽極增溼溫度 $T_a = 80^{\circ}\text{C}$ ，氫氣體積流率 $\dot{V}_a = 500$ sccm 及氧氣體積流率 $\dot{V}_c = 500$ sccm 或是空氣流率 $\dot{V}_c = 1000$ sccm。此時氮氣開始進入電池，進行操作前清洗進化的動作。
- (4) 打開機台上的反應氣體管路閥門，執行程式讓反應氣體開始進入電池管路，此時氮氣停止供應，之後等待溫度到達所設定之值。

同時，也開啟超音波加濕機的電源，使震盪水氣量達到穩定狀態，估計達到穩定狀態需 3 分鐘。

- (5) 待系統穩定後，將此時電壓紀錄下來，此電壓為開電路電壓(open circuit voltage, OCV)。啟動電壓負載，之後可按照不同的測試條件，以進行電池性能測試。
- (6) 測試完畢後，在電池內部還會有殘餘的氫氣與氧氣，為防止殘餘氣體在電池內部反應，因此在測試完成後，電池需以氮氣再度進行清靜淨化的動作約 10 分鐘。完成後即可關閉測試機台與氣體。

3.4 誤差分析

任何的實驗量測都會有誤差的產生，這是在工程上量測無法避免的，造成誤差的來源包括所使用的方法與設備、環境條件及操作者等，此時我們必須合理的估算量測誤差值，本實驗測試機台誤差校正，為工研院能源與資源所所校正誤差，將結果如表 3-4 所示。

3.5 氣體氯化鹽濃度分析

為了得知進入電池內部鹽分濃度多寡，必須計算氯化鹽水溶液消耗量，所以必須先得知氯化鹽類之分子量。氯化鈉(NaCl)分子量 58.5 克，氯化鈣(CaCl_2)分子量 111 克。在調配各種不同濃度氯化鹽水溶液時，需紀錄其一公升體積的鹽水溶液重量。再以等比例法計算出每小時消耗鹽水溶液內氯化鹽所佔的重量，同時查表查得陰極燃料氣體在常溫下的密度，在標準狀態下氧氣密度為 1.429 g/L，空氣密度為 1.293 g/L，將氣體的體積換算出氣體的重量的重量。將消耗掉的氯化鹽重量除以

混合氯化鹽類氣體重量總合，即為氣體內氯化鹽重量比，單位為 PPM。其計算公式如下：

$$\text{氯化鹽類濃度(PPM)} = \frac{M_w \times \frac{M_s}{M_w}}{M_g + M_w} \times 10^6 \quad (3-6)$$

其中 M_w 為一公升氯化鹽水溶液的重量； M_w 為每小時消耗掉的氯化鹽水溶液的重量； M_g 為每小時消耗掉的氣體重量， M_s 為一公升氯化鹽水溶液內氯化鹽的重量。本實驗為了將濃度表示簡單化，將實驗中所量測之值及平均列於表 3-5、3-6 及 3-7，故之後之濃度表示皆為平均濃度。



表 3-1 測試機台之電子負載規格

電子負載型號	HP 6060B
電 流	0 ~ 60 A
電 壓	0 ~ 50 V
功 率	300 W Max.
反應時間	小於 1 sec

表 3-2 測試機台主要硬體規格

硬體名稱	數 量	廠 牌	規 格 / 型 號
溫 控 器 (含溫度顯示器 與熱電偶)	3	Omega	CN76120 25 ~ 95 °C
加 熱 器	4	Watlow	—
流量控制器	2	Brooks	氫氣：0 - 5 slpm ± 1% FS 空氣：0-10 slpm ± 1% FS
流量顯示器	1	Protec PC-540	同流量控制器
增濕水瓶 (含液位顯示器)	2	自行設計 製造	容量：1000 cc 壓力：5Kgf/cm ²
背壓調壓閥	2	Tescom	250 psi Max.
背壓壓力表	2	IK	0 ~ 150 psi

表 3-3 燃料電池測試系統規格

硬體名稱	數量	廠牌	規格 / 型號
排水閥	2	SMC	AW30-03BDG
Switching Power Supply	1	—	5V, 100A, 500W
19" 儀器架	1	整合	RA3070-0
電磁閥	3	Burkert	061317X 501062S
控制電路板	1	能資所自製	—
加水瓶	1	能資所自製	—

表 3-4 誤差分析表

設備名稱	使用範圍	誤差值
電壓	0 ~ 50 V	-0.7375 %
電流	0 ~ 60 A	0.7375 %
流量計(氫氣)	2000 sccm 以內	-0.14 %
流量計(氧氣)	2000 sccm 以內	-0.042 %
溫控器(氫氣)	25 ~ 100 °C	-0.46 %
溫控器(氧氣)	25 ~ 100 °C	-0.29 %
溫控器(電池)	25 ~ 100 °C	0 %
誤差值	±1.185 %	

表 3-5 調配一公升不同濃度氯化鹽水溶液重量與氯化鹽重量表

氯化鹽水溶液濃度	M _w (公克)	M _s (公克)
0.1M NaCl	1000.1	5.85
1M NaCl	1036.9	58.5
2M NaCl	1074.1	117
0.1M CaCl ₂	1003.7	11.1
0.5M CaCl ₂	1036.5	55.5



表 3-6 陰極氣體為空氣，體積流率為 1000 sccm，每小時消耗重量參數表

氯化鹽水溶液濃度	操作電流	M _w (公克)	M _g (公克)	濃度 (PPM)
1M NaCl	25A	16.8	77.58	10043
0.5M CaCl ₂	25A	16.5	77.58	9391

表 3-7 陰極氣體為氧氣，體積流率為 500 sccm，每小時消耗重量參數表

氯化鹽 水溶液 濃度	操作電 流	M _w (公克)	M _g (公克)	濃度 (PPM)	平均濃度 (PPM)
0.1M NaCl	20A	13.4	42.87	1393	1409
	35A	13.7	42.87	1417	
	50A	13.7	42.87	1417	
1M NaCl	20A	10.8	42.87	11353	11323
	35A	11.2	42.87	11686	
	50A	10.3	42.87	10929	
2M NaCl	20A	10.1	42.87	20770	20546
	35A	10.1	42.87	20770	
	50A	9.7	42.87	20099	
0.1M CaCl ₂	20A	13.3	42.87	2619	2634
	35A	13.5	42.87	2649	
	50A	13.4	42.87	2634	
0.5M CaCl ₂	20A	11.1	42.87	11013	10960
	35A	11.2	42.87	11091	
	50A	10.8	42.87	10775	



圖 3-1 標準測試之單一薄膜電極裝置的質子交換膜燃料電池組裝前的配件圖

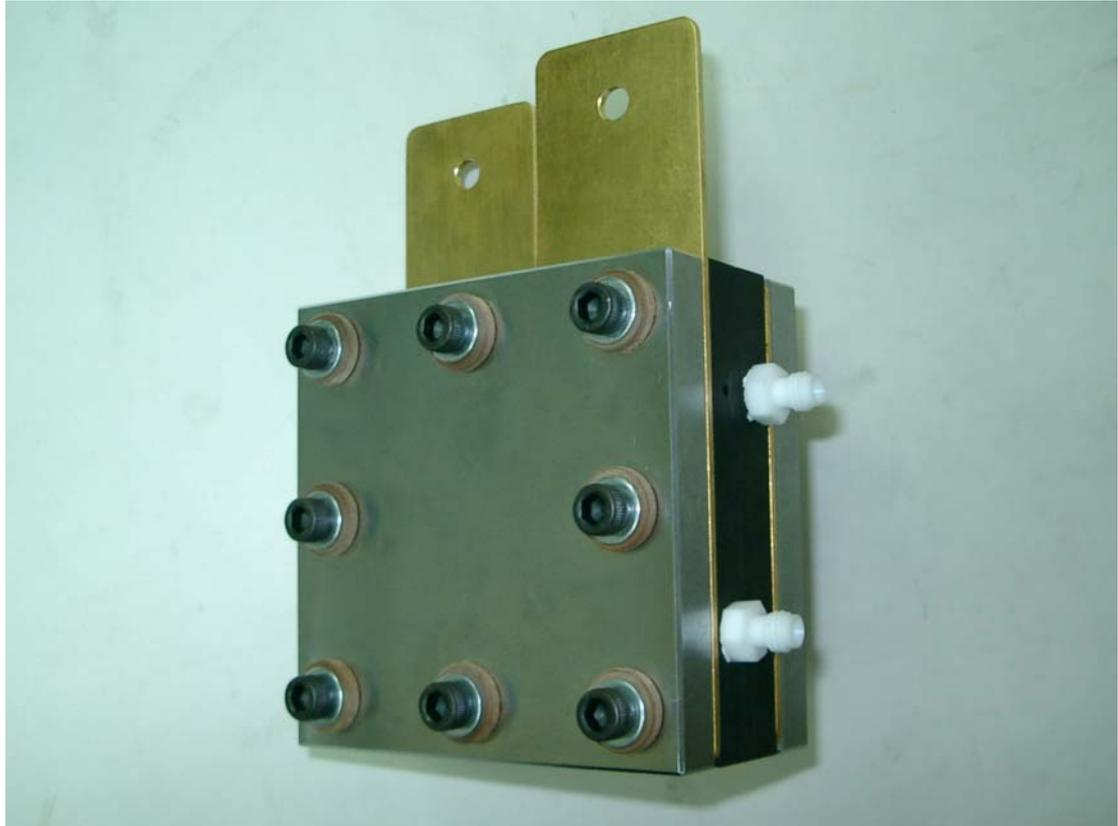


圖 3-2 標準測試之單一薄膜電極裝置的質子交換膜燃料電池

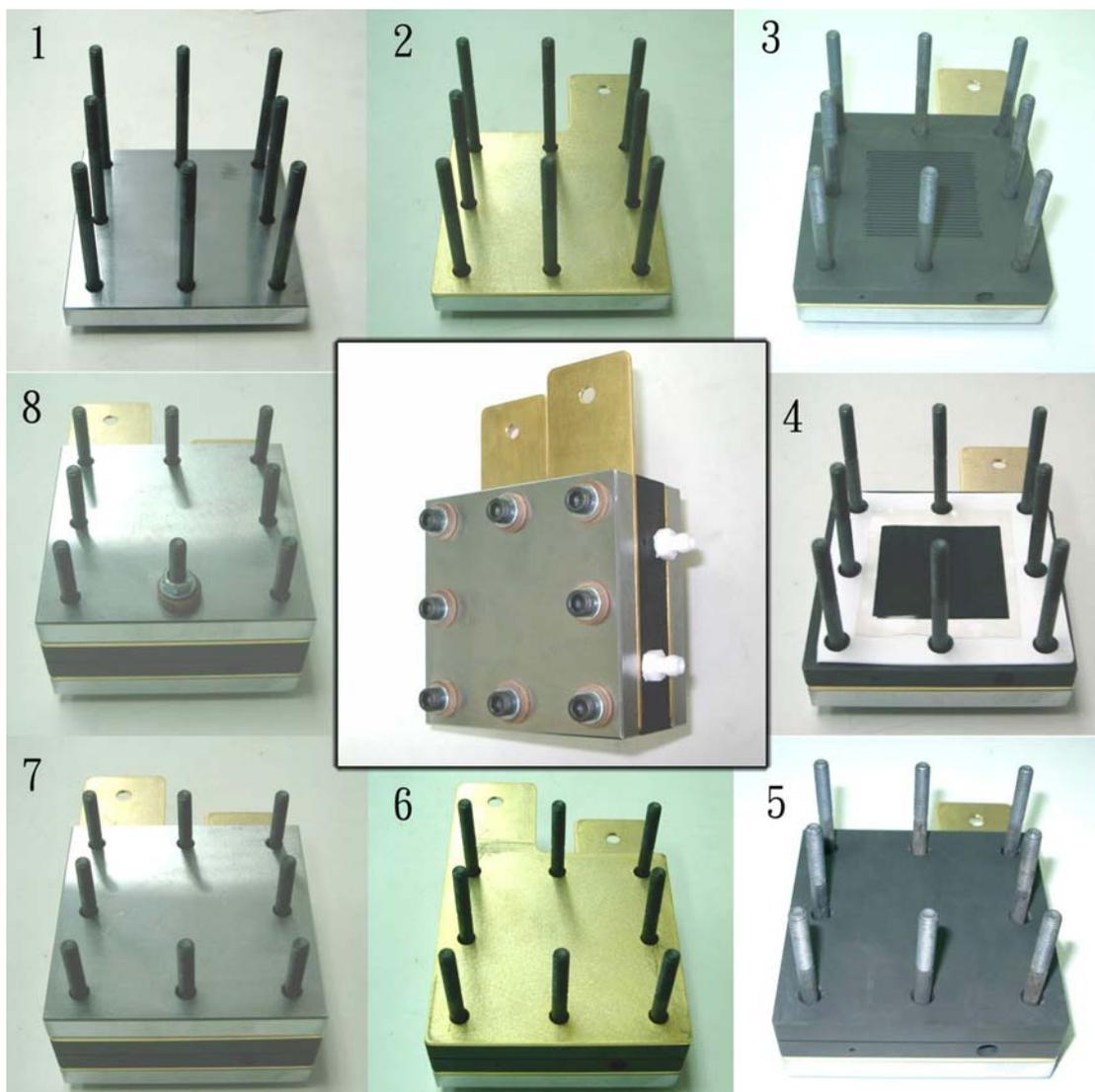


圖 3-3 標準電池組裝流程圖



圖 3-4 燃料電池測試機台組

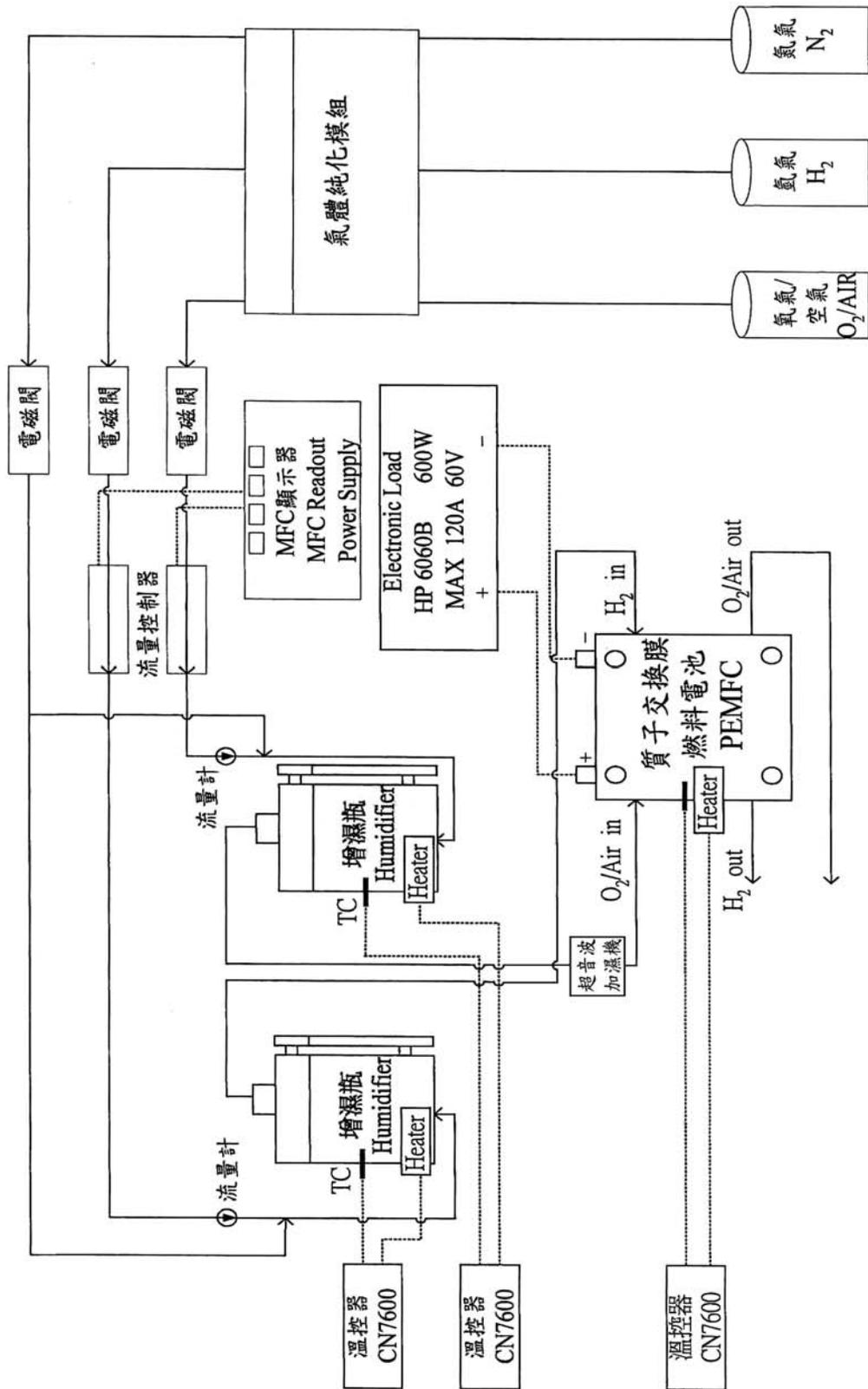


圖 3-5 測試機台管路配置流程示意圖

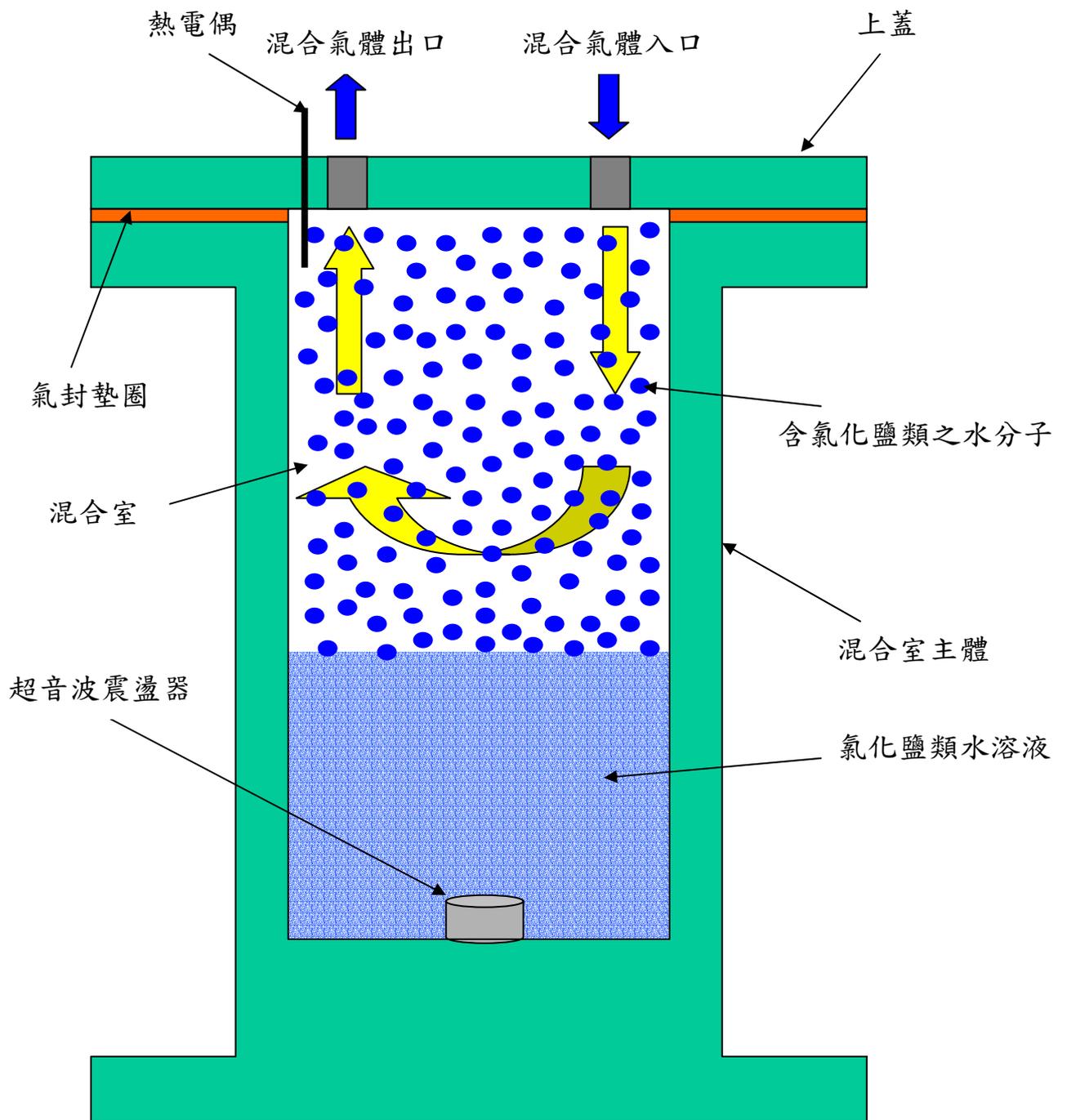


圖 3-6 氯化鹽類混合瓶示意圖



圖 3-7 混合瓶實體圖



圖 3-8 超音波震盪器

四、結果與討論

4.1 電池活化

圖 4-1 為電池活化過程之極化性能曲線圖。每個新組裝完成之質子交換膜燃料電池在實驗量測數據前，必須經過活化電池的動作。活化電池的目的是經由反應產生的水以及氣體增濕所帶入電池的水，將質子交換膜增濕至飽和狀態，以達到最高的質子傳輸率。在觸媒層同樣因為不斷的化學反應進行，將鉑與氣體的反應接觸面積增大，使得反應速率加快。由極化性能曲線可看出燃料電池的質子交換膜是否達到水飽和的狀態。圖 4-1 第 1~4 條曲線為第一天活化隨機所量測而得的，第 5~8 為第二天活化隨機所量測而得。由圖中可以發現在第一天活化過程，電池的性能隨著時間而提昇，也就是說其性能曲線的高低為 $4 > 3 > 2 > 1$ ；到了第二天電池的性能提昇到穩定的狀態，5~8 的性能曲線變化不大，所以可以判斷活化電池時間兩天以足夠讓質子交換膜達到水飽和狀態，使得電池性能達到穩定，可以進行電池的條件測試。

由第二章得知，電池極化性能曲線圖在高電流密度時，會因化學反應加快，觸媒層產生大量的水堵塞氣體擴散層的孔隙，稱為水淹漬 (Flooding)，造成反應氣體無法到達觸媒層，氣體不足以供應電池產生反應，所以發生明顯的電壓降，產生極限電流。但是本實驗測試機台的電子負載器最高額定電流為 60 A，使得無法將電流密度提高，故本實驗所量測出的極化性能曲線圖無法觀察到高電流密度時所造成的電壓降。

4.2 氧氣與空氣之比較

圖 4-2 為定化學計量比，比較氧氣與空氣之極化性能曲線圖。電池操作溫度 $T_{cell} = 65\text{ }^{\circ}\text{C}$ ；陽極為氫氣，增濕溫度 $T_a = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ；陰極為氧氣或空氣，增濕溫度 $T_c = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ；化學劑量比 $\text{H}_2 : \text{O}_2 = 1.5 : 2.0$ 。由圖中可看出使用氧氣當陰極反應氣體的電池性能比使用空氣的性能較高。這是因為空氣中的氧含量約為五分之一，所以比不上純氧氣進入電池內反應的量。

圖 4-3 為定體積流率比，比較氧氣與空氣之極化性能曲線圖。電池操作溫度 $T_{cell} = 65\text{ }^{\circ}\text{C}$ ；陽極為氫氣，增濕溫度 $T_a = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ；陰極為氧氣或空氣，增濕溫度 $T_c = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ；氫氣體積流率為 500 sccm；氧氣與空氣體積流率皆為 500 sccm。發現與圖 4-2 的結果相似，但是使用空氣的電池在電流密度為 0.8 A/cm^2 時，產生電壓突降。這是由於在較高電流密度時，化學反應加快，所給予的空氣流率不足供應電池進行反應所造成。



4.3 超音波增濕法與加溫增濕法比較

由於多數增濕法使用加溫方式，提高氣體的水蒸氣分壓，增加進入電池內部氣態水的含量。而本實驗因為超音波震盪器為電子電路設備，無法在高於五十度的環境下運作，否則會造成電路燒毀的情形發生，故本實驗使用超音波震盪器增濕法，陰極側採用不加溫方式，此增濕法進入燃料電池內部的水為液態。圖 4-4 為超音波增濕法與加溫增濕法之極化性能曲線圖。設定電池操作溫度 $T_{cell} = 65\text{ }^{\circ}\text{C}$ ；陽極燃料氣體為氫氣，該側增濕溫度 $T_a = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ；陰極燃料氣體為氧氣，其增濕溫度 $T_c = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，而超音波增濕法陰極側不加溫；氫氣與氧氣體積流率皆為 500 sccm。由圖中比較兩增濕法的燃料電池性能，兩者的極

化性能曲線之間的差距甚小，代表超音波增濕法所震盪的水霧，被陰極氣體帶入也可對電池作加濕的動作，其性能並不遜於加溫增濕法。

另外，又利用超音波增濕法，找尋最合適的燃料電池操作溫度。我們改變溫度條件為 40~80 °C，去探討在不同操作溫度對電池的影響。由圖 4-5 看出，在 40~60 °C 之間，溫度升高電池性能也隨之提升，到達 65 °C 時，電池的性能曲線最佳。溫度再升高後，性能開始下降，到 80 °C 時，因為質子交換膜的水分開始蒸發，影響了質子傳輸能力，使得電池的性能大幅下降。

4.4 氯化鹽類對性能影響之研究

台灣位處於太平洋西側，為一海島地形四面環海，由海潮風將帶有海水鹽霧及飛砂向內陸吹移，其中鹽分含有量可達 0.046 ~ 0.455 %。當夏季颱風或東北季風來臨時，鹽霧向內陸散佈可達 25~55 公里之遙。當燃料電池使用空氣做為陰極燃料時，這些鹽分對於燃料電池會造成如何的影響，所以本實驗在探討氯化鹽類對於燃料電池在不同成分氯化鹽、不同鹽分濃度、不同操作電流的條件下，探討燃料電池性能的影響。另外再對電池做累積操作時間之測試，觀察當燃料電池持續處於有鹽分的環境下，對燃料電池產生的影響。

4.4.1 濃度與電流密度的影響

本實驗模擬在五個小時內，探討不同氯化鹽類濃度及不同電流密度對燃料電池性能之影響，陽極燃料氣體為氫氣，體積流率為 500 sccm，增濕溫度為 80 °C；陰極燃料氣體為氯化鹽類混合氧氣，濃度為表 3-7 所示，氧氣體積流率為 500 sccm，增濕溫度不加溫；燃料電池的操作溫度為 65 °C。圖 4-6(a)~(c)為氯化鈉實驗在不同電流密度下，其性能的變化情形，改變三種電流密度為 0.8、1.4 及 2 A/cm²。

由結果發現五個小時內，不同濃度及不同電流密度對燃料電池的影響並不明顯；圖 4-7(a)~(c)為氯化鈣實驗在不同電流密度與濃度下，其性能的變化情形。圖中發現，氯化鈣實驗會隨電流密度的增加對於電池性能的影響增大，且濃度增加時，在低電流密度並不明顯，但是隨著提高電流密度，其濃度不同造成的影響愈大。

4.4.2 累積時間影響

本實驗探討操作時間與燃料電池性能之間的關係，模擬燃料電池一天實際操作 12 小時、停止 12 小時，定操作電流密度為 1 A/cm^2 ，陽極燃料氣體為氫氣，體積流率為 500 sccm，增濕溫度為 80°C ；陰極燃料氣體為氯化鹽類混合空氣，濃度為表 3-6 所示，空氣體積流率為 1000 sccm，增濕溫度不加溫；燃料電池的操作溫度為 65°C 。

本實驗先進行無氯化鹽類的純空氣測試，操作條件如同上列所示。圖 4-8 為陰極氣體使用純空氣測試，間斷運行累積 108 小時，累積時間與電壓的關係圖。從開始到 24 小時電池性能緩慢持續的提升，代表電池雖已經過活化階段，但是仍會有部分質子交換膜未飽和濕潤，故在運作前幾天仍會有性能上升現象發生。24 小時後，電池性能逐漸趨於穩定，雖有小幅的震盪，但是在 84 小時後性能又回復至之前的穩定狀態。我們將實驗數據求一適合的線性方程式，得

$$V = -7.954 \times 10^{-6} t + 0.541 \quad (4-1)$$

V 為電壓， t 為累計時間。由此線性方程式可計算出其衰減率為 $-7.954 \mu\text{V h}^{-1}$ ，此值顯示單位時間內電壓變化很小，表示用純空氣進行運作，在 108 小時以內，燃料電池可以穩定的運作，其性能不會有衰減的現

象發生。以線性方程式估計，使用純空氣的燃料電池壽命約為 68000 小時後，此燃料電池電壓會為零伏特。

我們將氯化鈉混合到空氣中，做為陰極燃料氣體，氯化鈉濃度由表 3-6 所示，為 10043 ppm NaCl/Air，與上述同樣的模擬情況，燃料電池一天運作 12 小時、停止 12 小時，量測累積時間與電壓變化的關係。圖 4-9 為陰極燃料氣體使用混合氯化鈉空氣，累積時間與電壓變化之關係圖。與圖 4-6 相同將量測數據做一適合的線性方程式得

$$V = -1.082 \times 10^{-3} t + 0.601 \quad (4-2)$$

觀察實驗數據，開始電壓為 0.601 V，在開始到 20 小時之間，電壓表現相當穩定，不會隨著時間呈現下降的趨勢。在 20 小時之後，電壓呈現一線性的下降趨勢，經過累積 108 小時之後，電壓為 0.49 V，電壓降約為 0.111 V。再由線性方程式可估算出其衰減率為 -1.082 mV h^{-1} ，所以當含有氯化鈉的空氣進入燃料電池中，會對電池性能產生影響。以線性方程式估計，使用氯化鈉的混合空氣當陰極燃料氣體的燃料電池壽命約為 555 小時，此燃料電池電壓到達零伏特。

另外，將氯化鈣混合到空氣中，當成陰極燃料氣體，氯化鈣濃度由表 3-6 所查，為 9391 ppm CaCl_2/Air ，同樣的模擬燃料電池一天運作 12 小時、停止 12 小時，量測累積時間與電壓變化的關係，得到圖 4-10 的累積時間與電壓變化之關係圖。同樣的將量測到的數據做一適合的線性方程式為

$$V = -3.446 \times 10^{-3} t + 0.553 \quad (4-3)$$

由圖中觀察實驗數據，開始電壓為 0.553 V，隨著運作時間增長，電壓逐漸降低，但是在約 100 小時後，其下降幅度開始漸緩。經過累積 108 小時之後，電壓為 0.18 V，電壓降為 0.37 V。再由線性方程式可計算出其衰減率為 -3.446 mV h^{-1} ，所以當含有氯化鈣的空氣進入燃料電池中，會對電池性能產生影響，而且影響程度遠大於氯化鈉所造成的影響。以線性方程式估計，使用氯化鈣的混合空氣當陰極燃料氣體的燃料電池壽命約為 160 小時，此燃料電池電壓為零伏特。

4.5 氯化鹽類對燃料電池的影響機制

本實驗經長時間累積實驗測試，發現在陰極側雙極板與集電板部分，會有氧化銅(銅綠)的產生，造成原因為陰極側為混合氯化鹽類的空氣，如果集電板的鍍金鍍的不均勻，會造成局部地區的加速腐蝕，增加雙極板與集電板之間的接觸電阻，影響了電池的整體性能。圖 4-11 為氯化鈉與氯化鈣混合空氣為陰極燃料實驗過後，其陰極側雙極板與集電板之間所產生的銅綠。由圖中看出，以氯化鈉實驗所產生的銅綠較氯化銅實驗所產生的面積大，原因為兩組實驗所用之集電板不同，鍍金層分佈的也不相近，造成彼此之間的差異。實驗後，我們將陰陽極兩側的雙極板與集電板拿去做接觸電阻之測試，測試設備可直接使用測試機台上的電子負載器，其功能也能轉換為電源供應器。我們設定電子負載器供應 25A 電流，此值為累計時間實驗中所換算而得。將所量測得到的值附於表 4-1。由表中可看出，兩組實驗過後陽極側雙極板與集電板之間的接觸電阻變化不大，但是在陰極側的接觸電阻變化相當大，尤其以氯化鈉實驗來說，其陰極側的電壓差增加約 0.106V，與實驗時電壓下降 0.111V 相比較，其陰極接觸電阻所影響的範圍為 95.4%；而氯化鈣的實驗，其陰極側的接觸電阻增加約

0.007V，與實驗時電壓下降 0.37V 相比較，其陰極側接觸電阻影響幅度為 1.89%。由此可見，氯化鈉實驗所造成的電壓降，是由於集電板所產生的銅線造成其接觸電阻增加所致，對於其他部分影響，如氣體擴散層、觸媒層及質子交換膜的影響並不大，約僅有 1.9%。而氯化鈣其接觸電阻所影響的範圍甚小，代表其內部影響劇烈。

實驗後，將氣體擴散層即碳布，拿去做掃描式電子顯微鏡(SEM)及 X 射線能量散佈分析儀(EDS)的分析拍攝。首先，圖 4-12(a)~(c)為無氯化鹽類與有氯化鹽類的碳布在 SEM 下所拍攝的結構圖。由上面三張圖發現在碳布裡的碳纖維都有附著物依附在上，為了明白此附著物的成分，同時做 EDS 的分析，結果顯示為圖 4-13(a)~(c)。

圖 4-13(a)為無氯化鹽類實驗的碳布，經過 EDS 分析過後，其大部分成分為碳(C)，其次為氟(F)，碳的成分是由於碳布裡面主要構造為碳纖維。另外，有些碳布也會經過疏水處理，將碳布浸漬於聚四氟乙烯(PTFE)中，再加溫使之乾化附著，此步驟能增加碳布排水的功能。所以另一種分析出來的氟就是 PTFE 的主要成份。

圖 4-13(b)為氯化鈉實驗的碳布，同樣經過 EDS 分析過後，一樣發現有碳及氟的存在，另外也出現了鈉(Na)的元素存在，代表氯化鈉會被殘留在碳布上，可能因為電池溫度將水分蒸發，使得氯化鈉結晶在碳布上，所以會造成碳布內的孔隙變小，且因附著於碳纖維上，也會降低碳布裡的導電性。不過由於鈉的含量不多，所以碳布裡有鈉的存在對燃料電池整體性的影響並不大。

圖 4-13(c)為氯化鈣實驗的碳布，將之經過 EDS 分析，單單只有兩種碳與氟的存在，未見到鈣(Ca)的存在，原因氯化鈣為一強力吸水劑，它會隨著水份進入電池內部，不易結晶附著於碳布上。

由實驗數據證明加入氯化鹽類，如氯化鈉及氯化鈣，皆會對燃料電池的性能產生影響，只是其影響程度不一。Okada[56]提出離子影響燃料電池有三種機制：

第一種影響機制是直接影響到質子交換膜的性質，如：薄膜的離子傳導率、水含量及氫質子(H^+)傳輸數目等。影響原因為外來離子之親水性不及氫質子，同時外來離子較易以庫倫作用力與薄膜內的磺酸根(sulfonic acid group)離子結合，並因為其產生高分子結構交聯反應導致薄膜體積收縮，在多陽離子系統中氫質子遷移率隨著外來離子濃度增加而下降，因薄膜電阻過電位之變化而使歐姆極化情況加遽。第二種影響機制為外來離子會影響薄膜中水濃度，薄膜的水電滲透係數隨著污染離子增加而急遽提升，但是水擴散係數隨著污染離子增加而迅速減少，故質子交換膜內電滲透效應大於逆擴散效應，造成薄膜陰極側的水不易回流至陽極側而造成失水乾化情況，而使電池性能的嚴重下降。第三種影響機制為增加陰極觸媒層的活化能，因為在陰極觸媒層之白金觸媒與高分子聚合體(薄膜相)界面，外來離子會使得離子與水分子結構產生變化，由於此高分子結構影響白金表面之電荷轉移過程，造成所需要的活化過電位提高，電池的性能也受到影響。

實驗上可以量測出燃料電池的極化性能曲線圖，此圖可以判別出燃料電池的主要影響機制及程度。圖 4-14 為氯化鈉實驗，濃度為 10043 ppm NaCl/Air，累積操作時間之極化曲線圖。 $T_{cell} = 65\text{ }^{\circ}\text{C}$ ；陽極為氫氣， $T_a = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ；流率 $H_2 = 500\text{ sccm}$ ， $Air = 1000\text{ sccm}$ 。由圖中，在低電流密度區($<0.05\text{ A/cm}^2$)為活化極化的區域，此區影響的機制為上述第三種類型。在活化極化區域後為歐姆極化區，此區代表的是 MEA 與雙極板等的電阻影響，為第一與二種影響機制。實驗中，隨著操作時間的增加，對於活化極化的差異並不明顯，到了較高的電流

密度，時間的影響漸漸浮現，由之前證明氯化鈉實驗其造成電壓降的原因，有 95% 是因為陰極雙極板與集電板之間的接觸電阻影響，剩餘的影響為質子交換膜內受離子影響的機制產生的性能下降。

圖 4-15 為氯化鈣實驗，濃度為 9391 ppm CaCl_2/Air ，累積操作時間之極化曲線圖。 $T_{cell} = 65^\circ\text{C}$ ；陽極為氫氣， $T_a = 80^\circ\text{C}$ ；流率 $\text{H}_2 = 500$ sccm， $\text{Air} = 1000$ sccm。在低電流密度區，隨著操作時間增加，其電壓降幅也隨之增加，可判斷在陰極觸媒層會因為氯化鈣的影響而增加其活化能，與氯化鈉相比較，鈣離子的電子價數為正 2 價，鈉離子的電子價數為正 1 價，故鈣離子對高分子構造的結合力較鈉離子較大，造成鈣離子對燃料電池活化極化影響較大的原因。在歐姆極化的影響分析上，由於氯化鈣實驗的陰極接觸電阻影響並不明顯，所以整體來說氯化鈣以對質子交換膜影響較為劇烈，在 72 小時與 108 小時的極化曲線圖發現有極限電流的產生，表示薄膜受污染的情況越來越嚴重，與 Okada [56] 裡的結果鈣離子對質子交換膜的影響大於鈉離子，得到相同之結論。

表 4-1 無氯化鹽類與有氯化鹽類實驗，陰陽兩極的接觸電阻值

	總電壓差 (V)	陽極集電 板與碳板 電壓差 (V)	陽極接觸 電阻 (mΩ)	陰極集電 板與碳板 電壓差 (V)	陰極接觸 電阻 (mΩ)
無氯化 鹽類	0.027	0.005	0.22	0.007	0.28
氯化鈉	0.140	0.007	0.28	0.113	4.52
氯化鈣	0.037	0.006	0.24	0.013	0.52

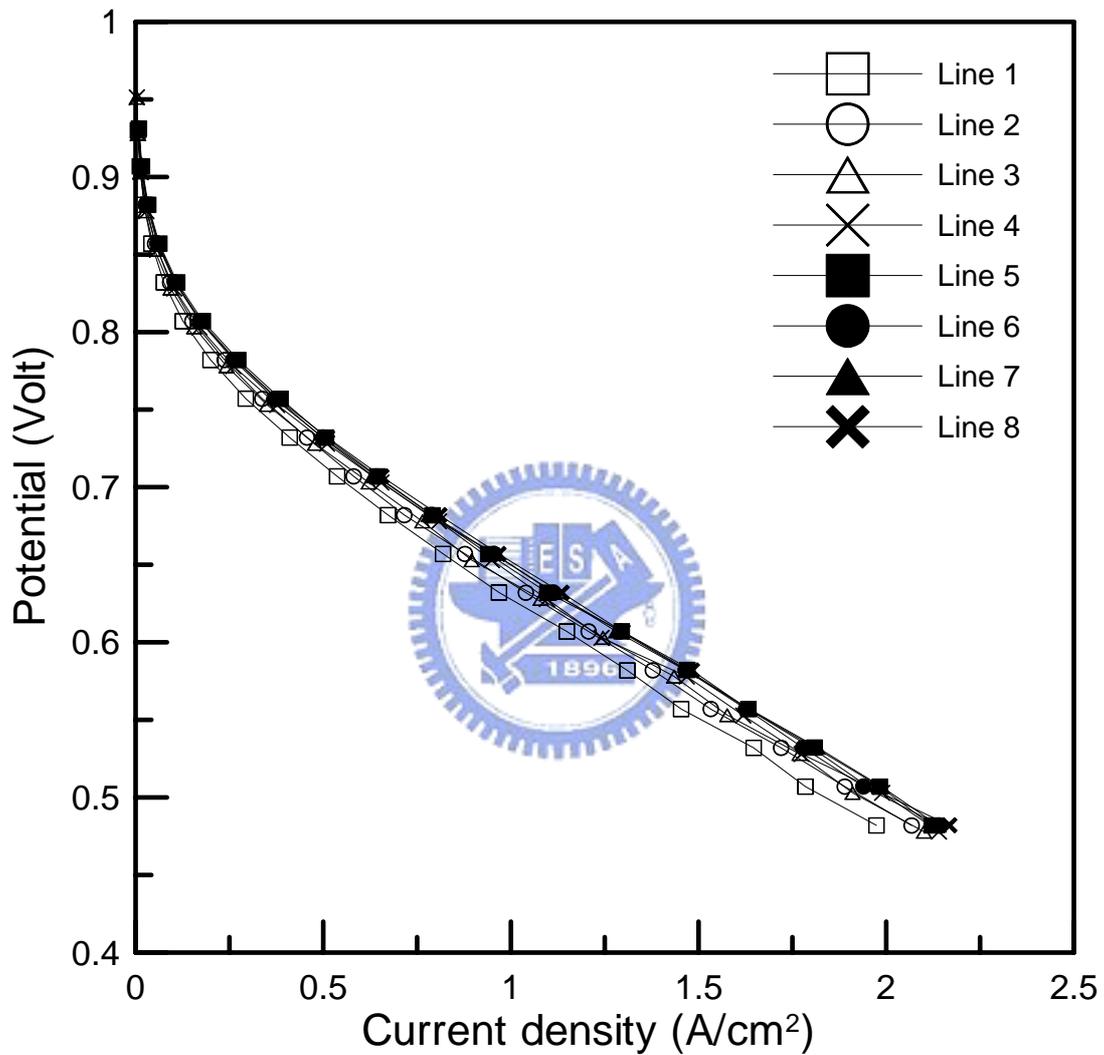


圖 4-1 電池活化過程之極化性能曲線圖。電池操作溫度 $T_{cell} = 65\text{ }^{\circ}\text{C}$ ；陽極為氫氣，增濕溫度 $T_a = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ；陰極為氧氣，增濕溫度 $T_c = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ；化學劑量比 $\text{H}_2 : \text{O}_2 = 1.5 : 2.0$ ；1~4 為第一天所量測之數據；5~8 為第二天所量測之數據。

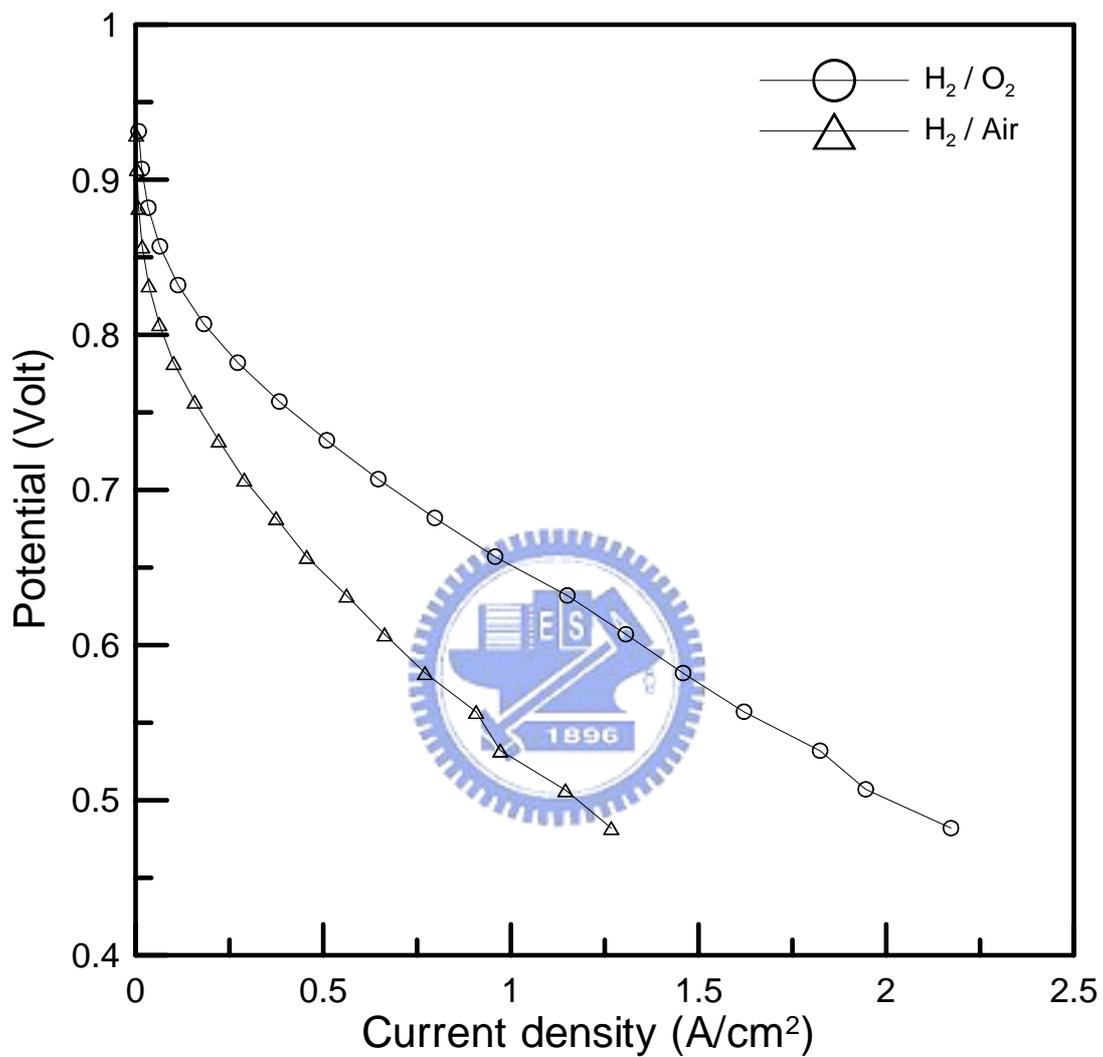


圖 4-2 為定化學計量比，比較氧氣與空氣之極化性能曲線圖。電池操作溫度 $T_{cell} = 65\text{ }^{\circ}\text{C}$ ；陽極為氫氣，增濕溫度 $T_a = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ；陰極為氧氣或空氣，增濕溫度 $T_c = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ；化學劑量比 $\text{H}_2 : \text{O}_2 = 1.5 : 2.0$ 。

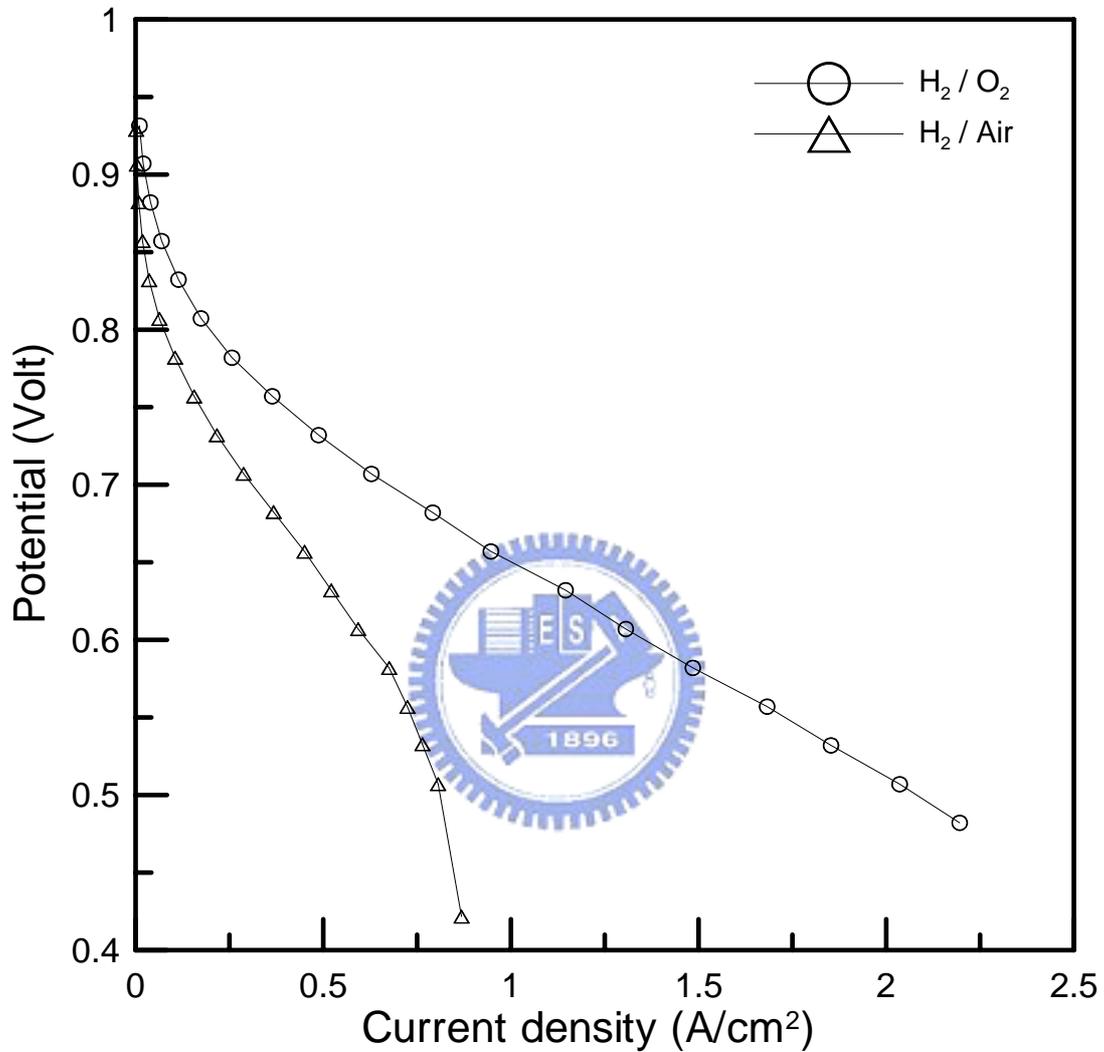


圖 4-3 為定體積流率比，比較氧氣與空氣之極化性能曲線圖。電池操作溫度 $T_{cell} = 65\text{ }^{\circ}\text{C}$ ；陽極為氫氣，增濕溫度 $T_a = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ；陰極為氧氣或空氣，增濕溫度 $T_c = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ；氫氣體積流率為 500 sccm；氧氣或空氣為 500 sccm。

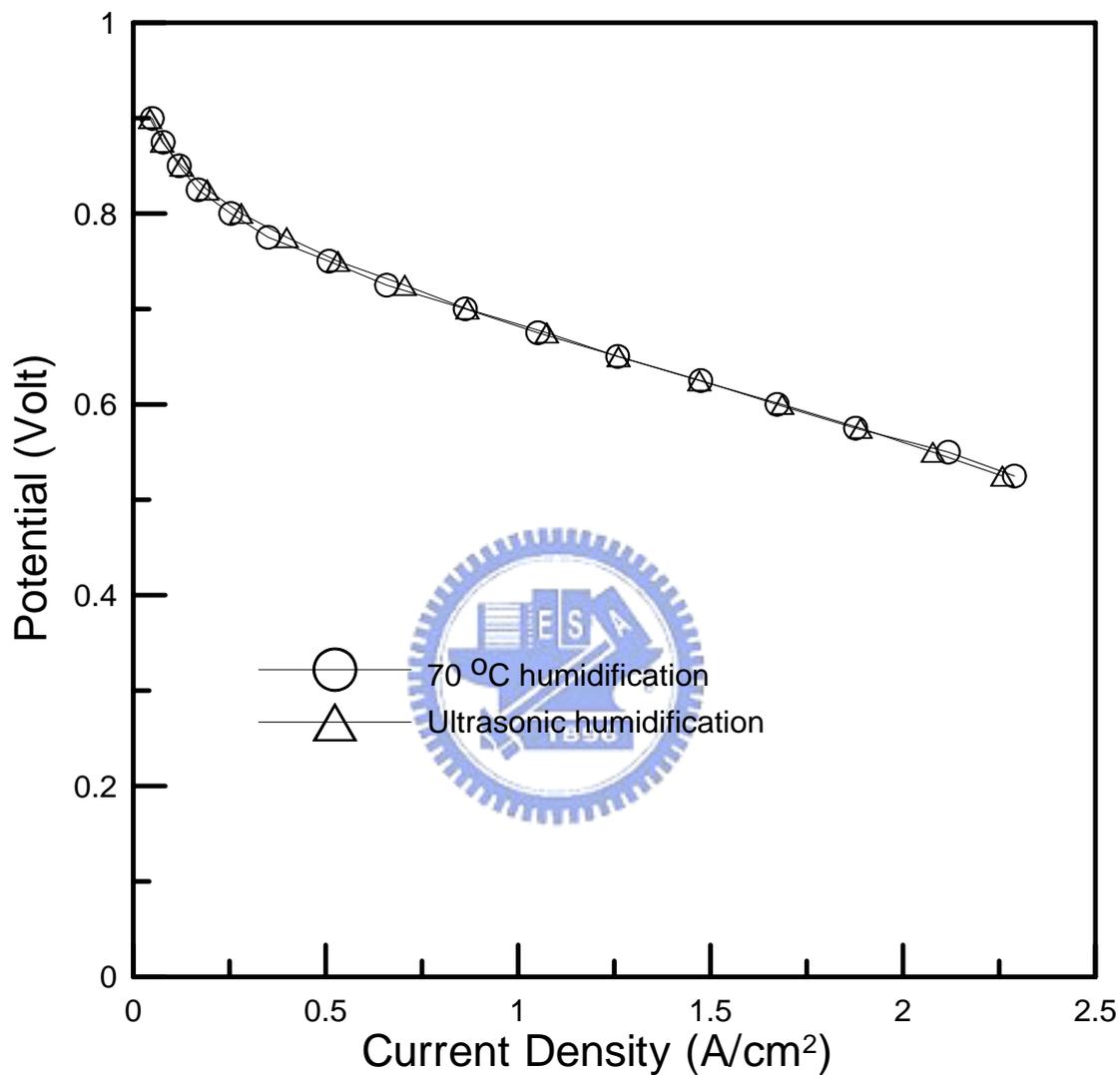


圖 4-4 為比較超音波增濕法與加溫增濕法之性能曲線。電池操作溫度 $T_{cell} = 65\text{ }^{\circ}\text{C}$ ；陽極為氫氣，增濕溫度 $T_a = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ；陰極為氧氣，加溫增濕溫度 $T_c = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，超音波增濕法為常溫；氫氣體積流率為 500 sccm；氧氣為 500 sccm。

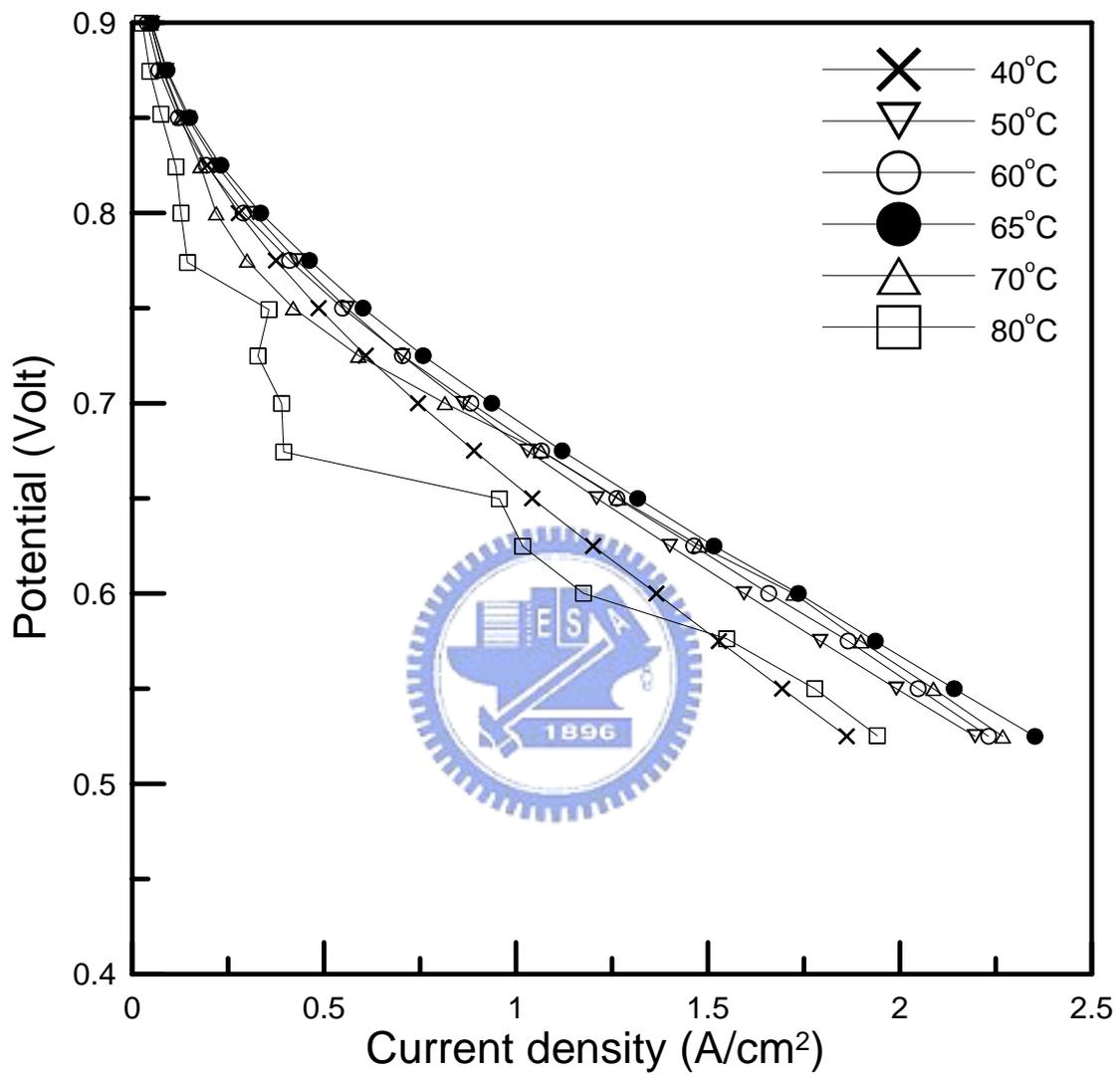


圖 4-5 利用超音波增濕法加濕陰極氣體，並探討不同溫度下之性能曲線。電池操作溫度 $T_{cell} = 65^\circ\text{C}$ ；陽極為氫氣，增濕溫度 $T_a = 80^\circ\text{C}$ ；陰極為氧氣；氫氣體積流率為 500 sccm；氧氣為 500 sccm。

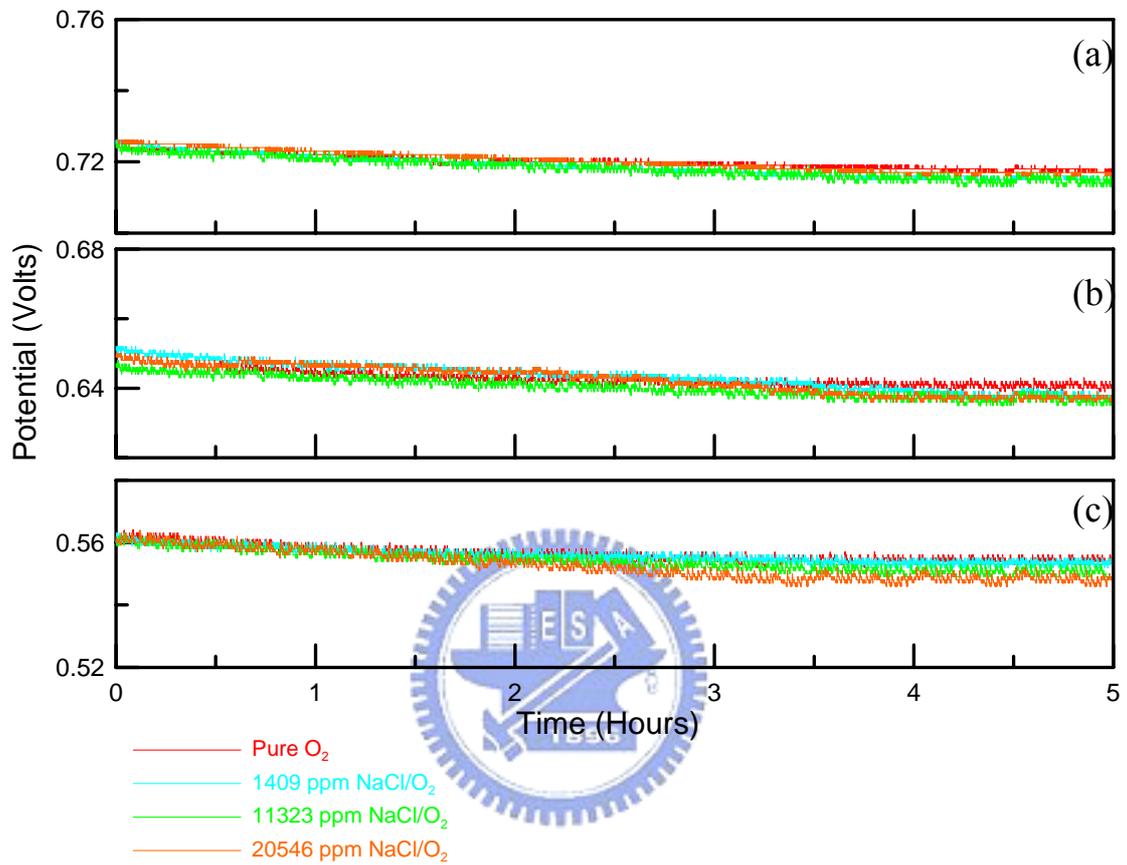


圖 4-6 不同氯化鈉濃度與操作電流條件下，時間與電壓的關係圖。 $T_{cell} = 65\text{ }^{\circ}\text{C}$ ；陽極為氫氣， $T_a = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ；陰極為氧氣，流率 $\text{H}_2 = 500\text{ sccm}$ ， $\text{O}_2 = 500\text{ sccm}$ 。 (a) 0.8 A/cm^2 ；(b) 1.4 A/cm^2 ；(c) 2 A/cm^2 。

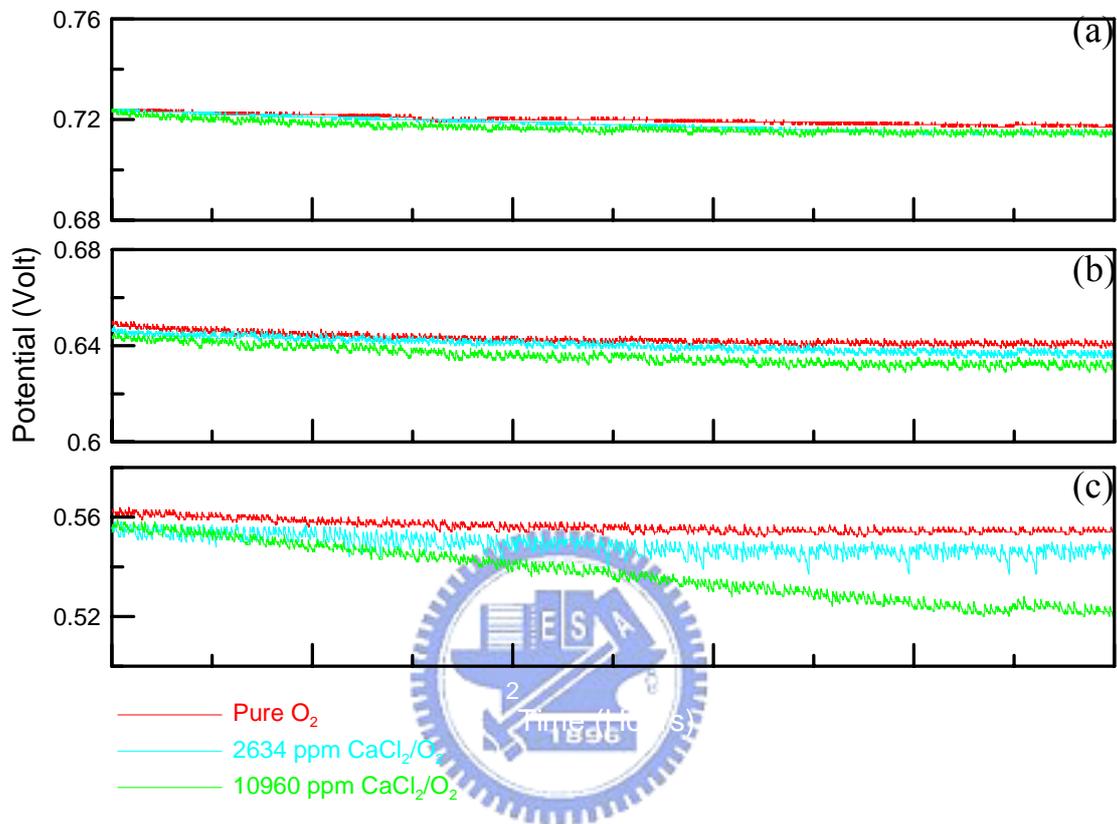


圖 4-7 不同氯化鈣濃度與操作電流條件下，時間與電壓的關係圖。 $T_{cell} = 65\text{ }^{\circ}\text{C}$ ；陽極為氫氣， $T_a = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ；陰極為氧氣，流率 $\text{H}_2 = 500\text{ sccm}$ ， $\text{O}_2 = 500\text{ sccm}$ 。(a) 0.8 A/cm^2 ；(b) 1.4 A/cm^2 ；(c) 2 A/cm^2 。

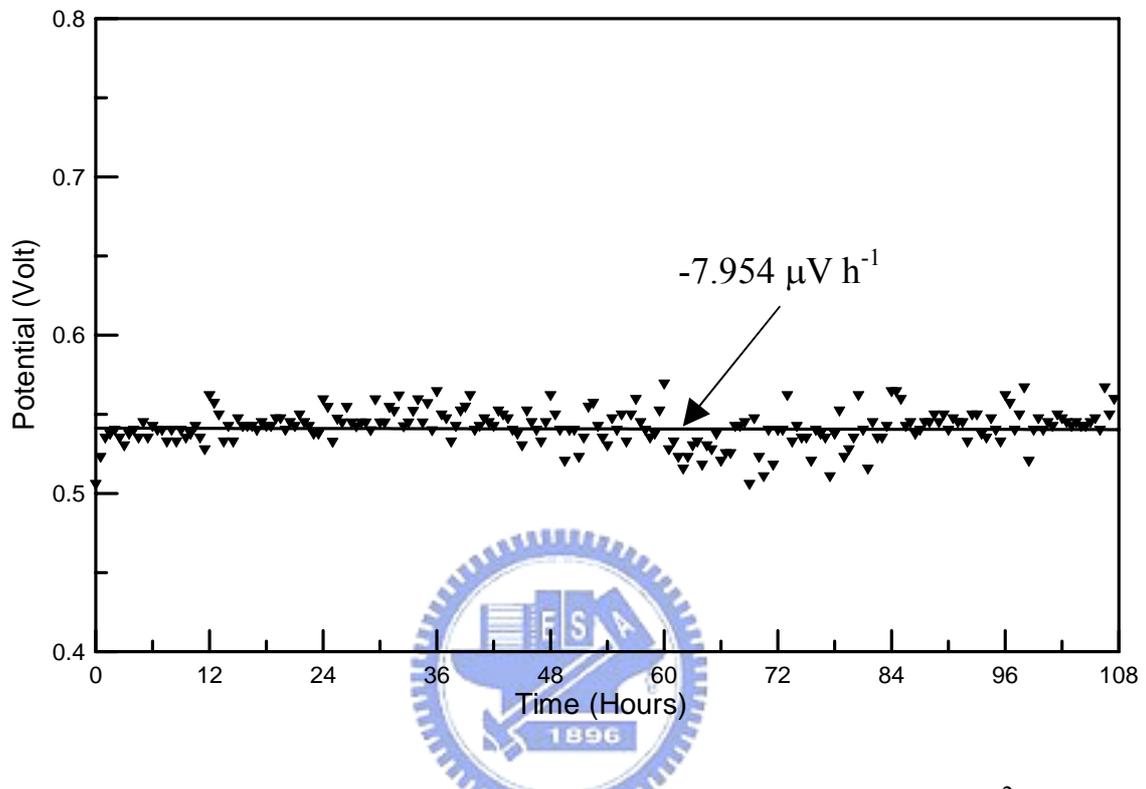


圖 4-8 陰極為純空氣，一天運作 12 小時，定電流密度 1 A/cm^2 ，累計時間與電壓的關係圖。 $T_{cell} = 65 \text{ }^\circ\text{C}$ ；陽極為氫氣， $T_a = 80 \text{ }^\circ\text{C}$ ；流率 $\text{H}_2 = 500 \text{ sccm}$ ， $\text{Air} = 1000 \text{ sccm}$

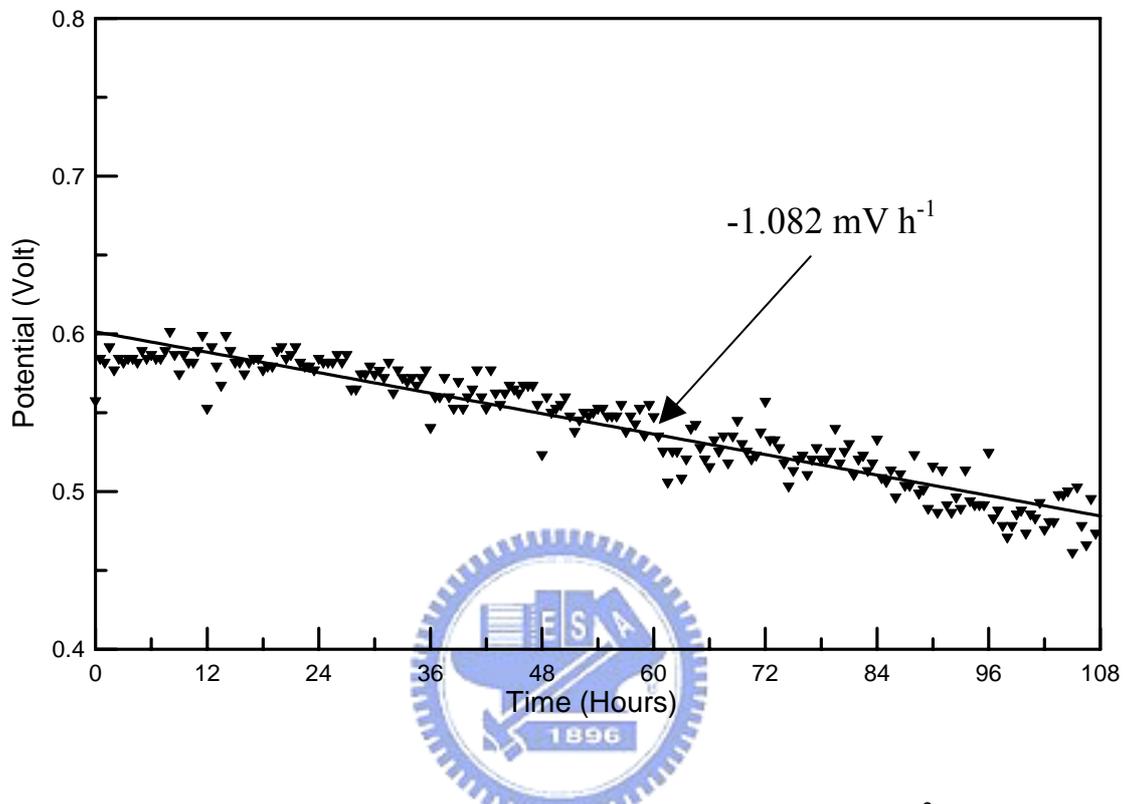


圖 4-9 陰極為 10043 ppm NaCl/Air，定電流密度 1 A/cm^2 ，一天運作 12 小時之累計時間與電壓的關係圖。 $T_{cell} = 65 \text{ }^\circ\text{C}$ ；陽極為氫氣， $T_a = 80 \text{ }^\circ\text{C}$ ；流率 $\text{H}_2 = 500 \text{ sccm}$ ， $\text{Air} = 1000 \text{ sccm}$ 。

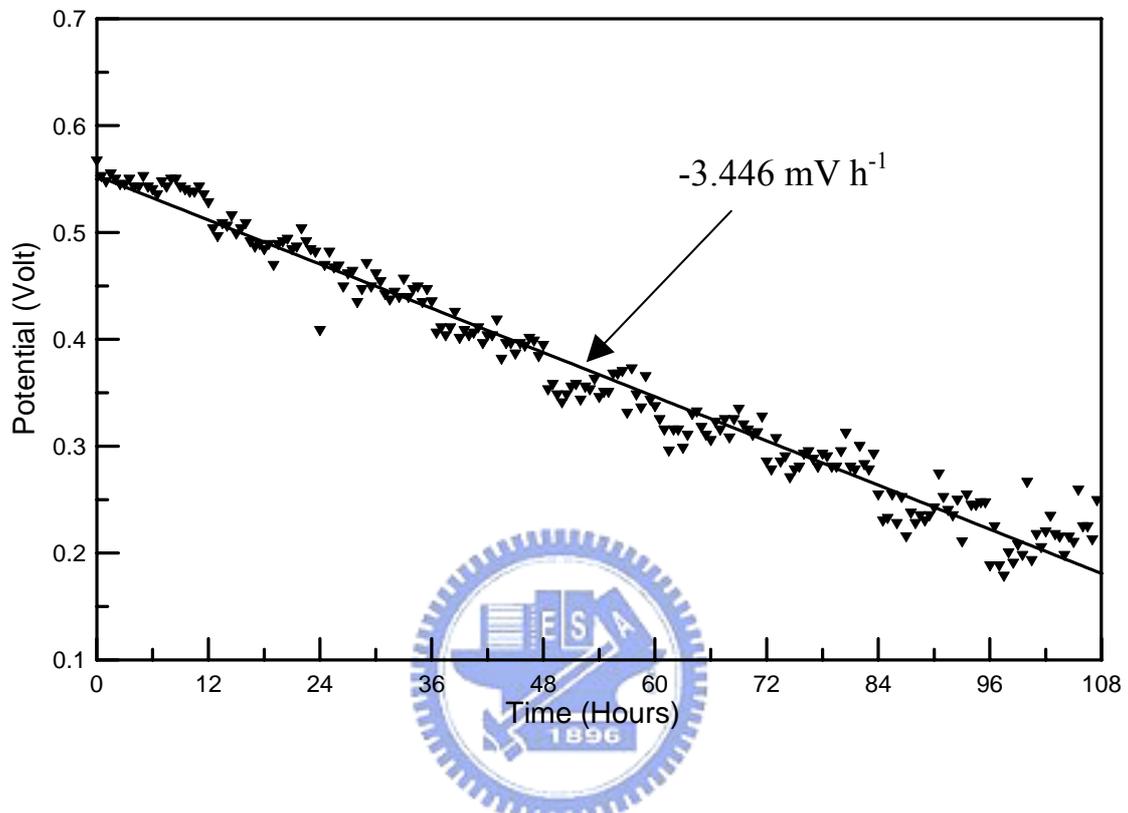
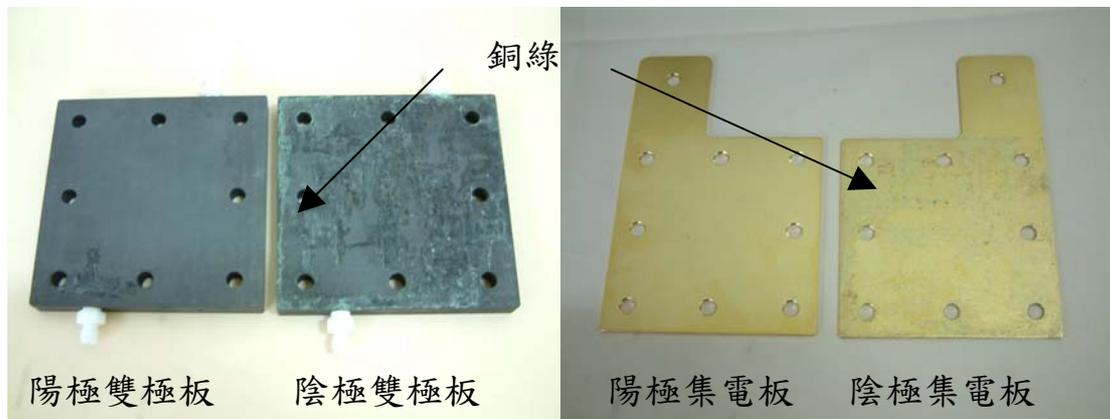
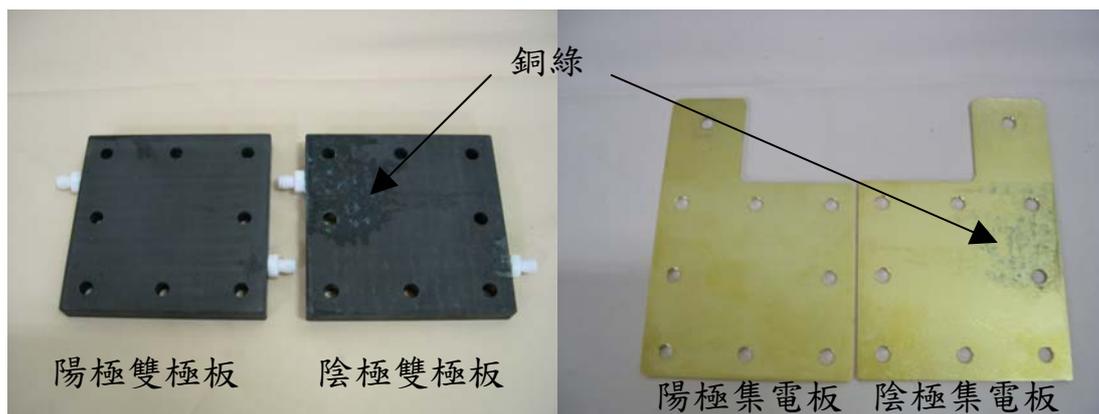


圖 4-10 陰極為 9391 ppm CaCl₂/Air，定電流密度 1 A/cm²，一天運作 12 小時之累計時間與電壓的關係圖。 $T_{cell} = 65\text{ }^{\circ}\text{C}$ ；陽極為氫氣， $T_a = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ；流率 H₂ = 500 sccm，Air = 1000 sccm。



(a)



(b)

圖 4-11 為氯化鈉與氯化鈣混合空氣為陰極燃料實驗過後，其陰極側雙極板與集電板之間所產生的銅綠。(a) 氯化鈉實驗；(b) 氯化鈣實驗。

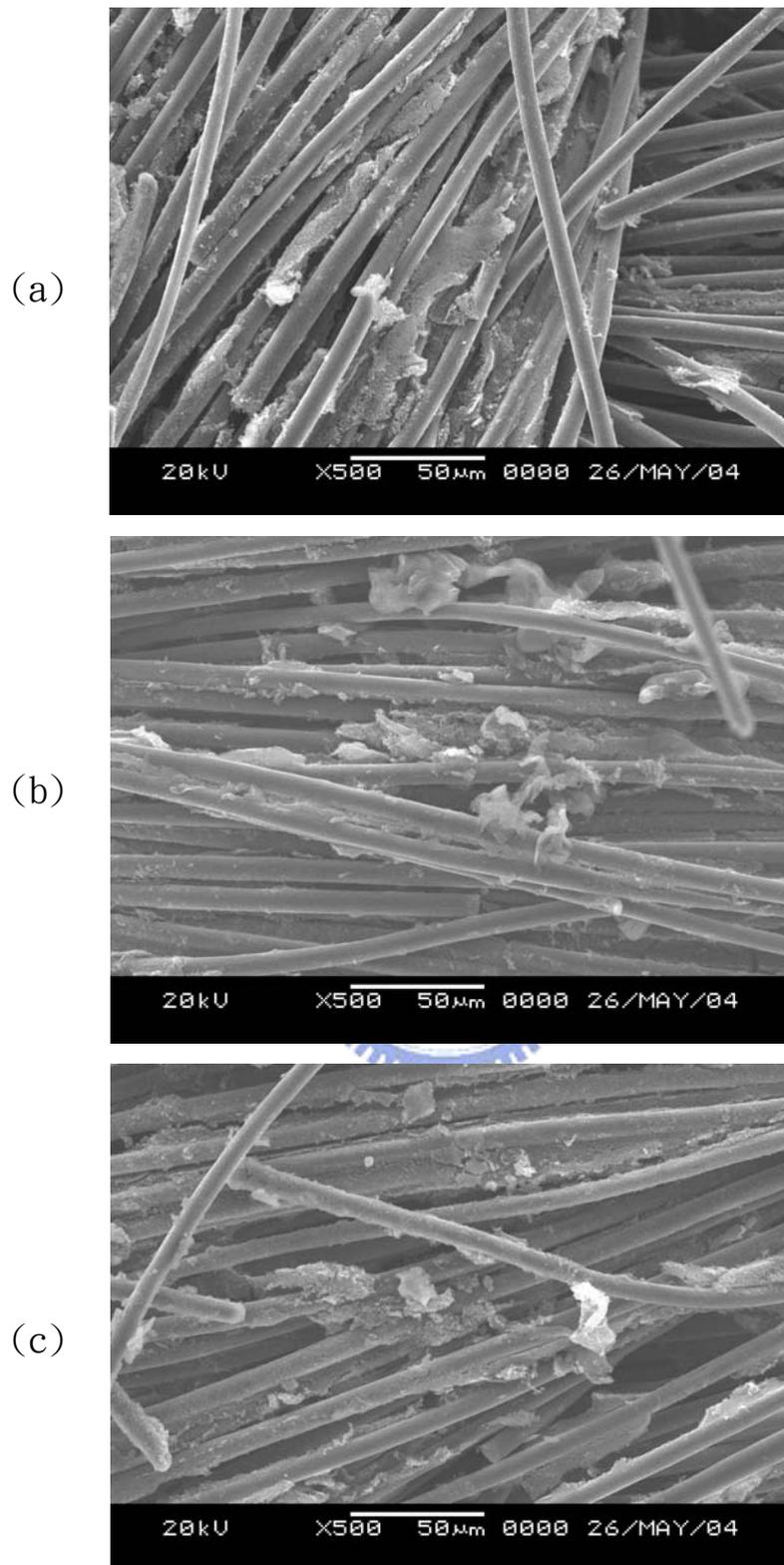
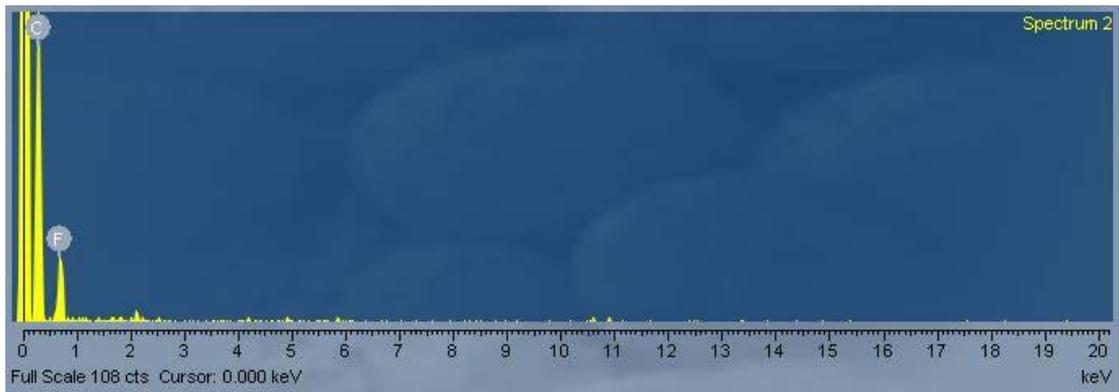
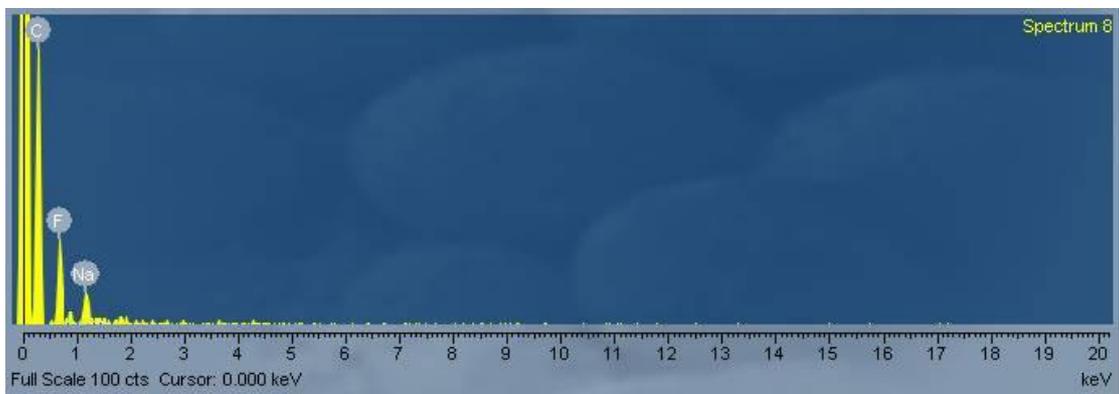


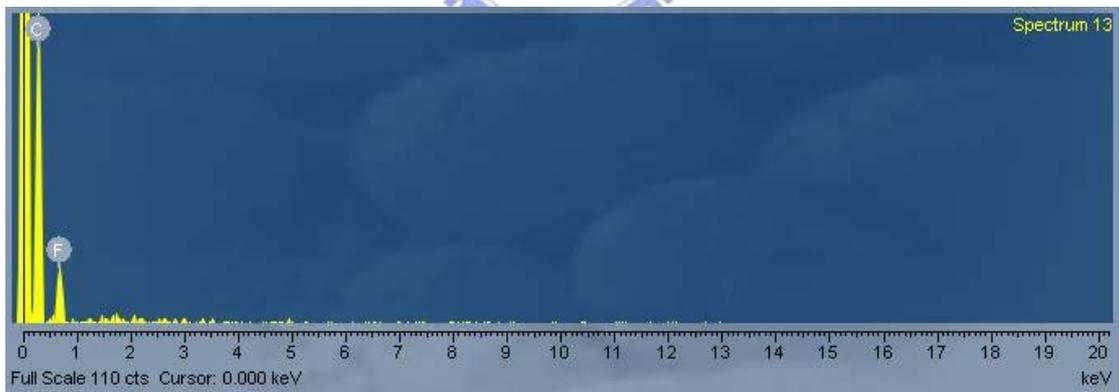
圖 4-12 為無氯化鹽類與有氯化鹽類的氣體擴散層在 SEM 下所拍攝的結構圖。(a) 無氯化鹽類；(b) 氯化鈉；(c) 氯化鈣。



(a)無氯化鹽類



(b)氯化鈉



(c)氯化鈣

圖 4-13 為無氯化鹽類與有氯化鹽類的氣體擴散層在 EDS 下所分析的成分種類含量圖。(a) 無氯化鹽類；(b) 氯化鈉；(c) 氯化鈣。

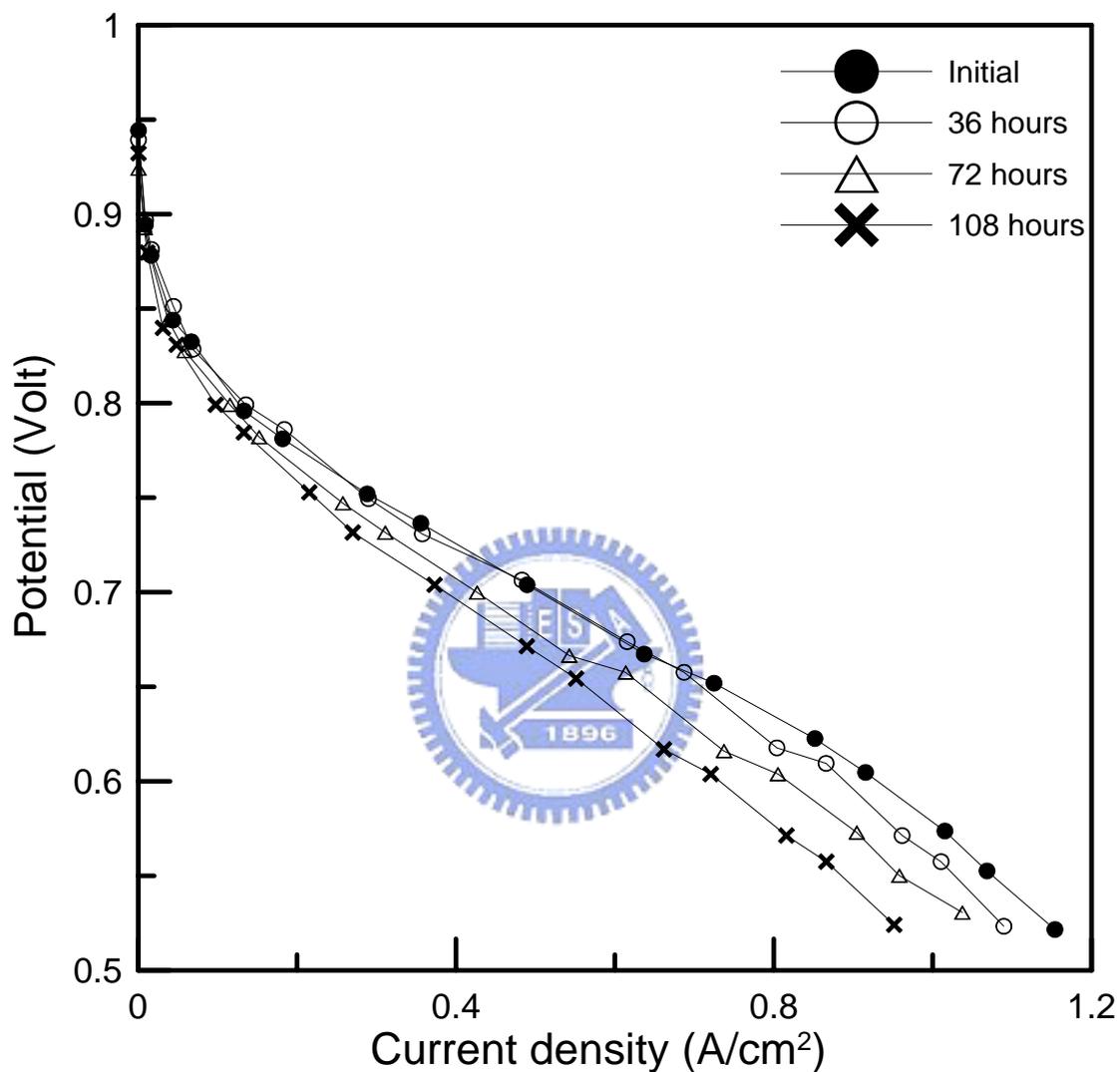


圖 4-14 為氯化鈉實驗，濃度為 10043 ppm NaCl/Air，累積操作時間之極化曲線圖。 $T_{cell} = 65\text{ }^{\circ}\text{C}$ ；陽極為氫氣， $T_a = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ；流率 $\text{H}_2 = 500\text{ sccm}$ ，Air = 1000 sccm。

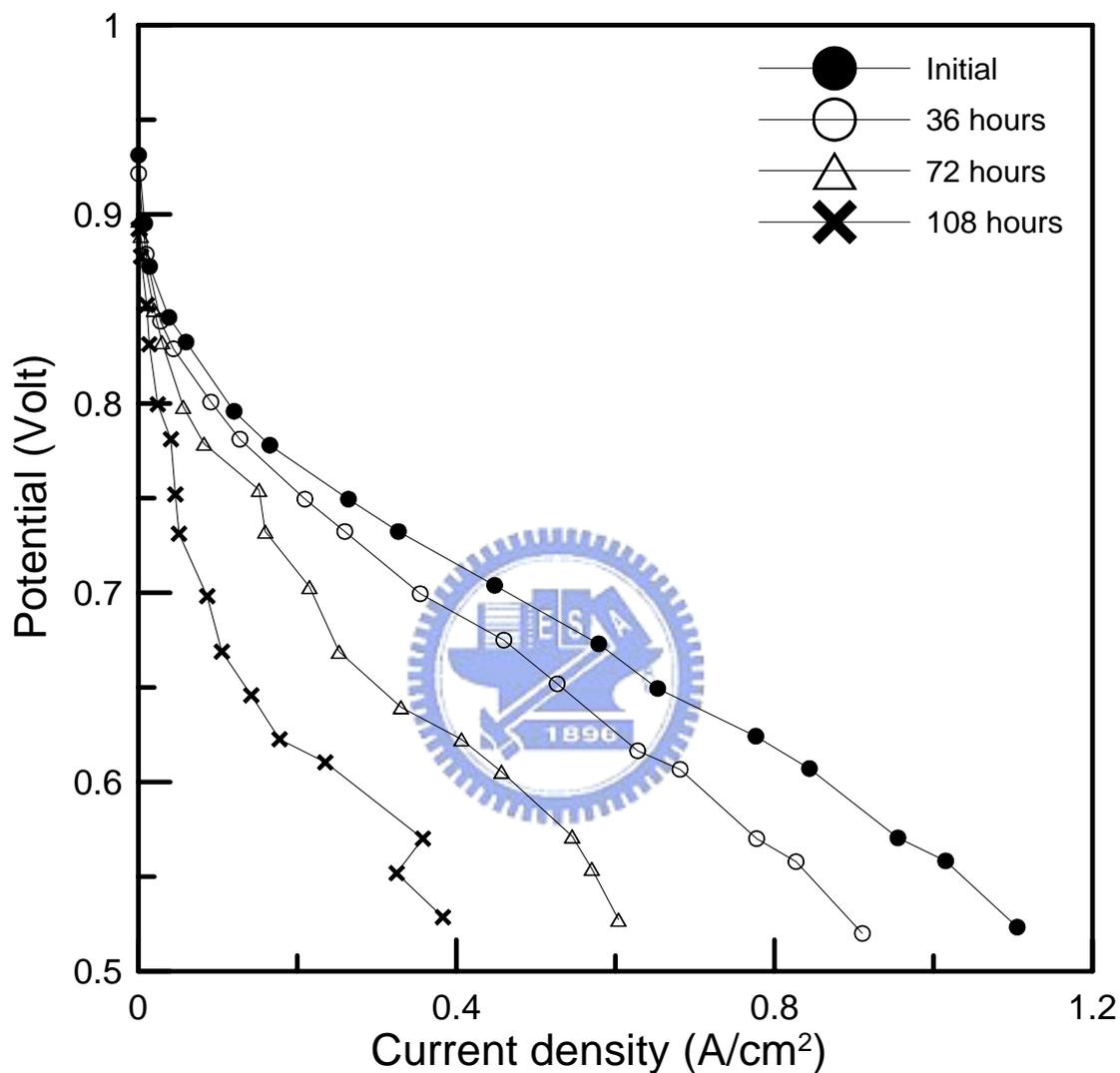


圖 4-15 為氯化鈣實驗，濃度為 9391 ppm CaCl_2/Air ，累積操作時間之極化曲線圖。 $T_{cell} = 65^\circ\text{C}$ ；陽極為氫氣， $T_a = 80^\circ\text{C}$ ；流率 $\text{H}_2 = 500 \text{ sccm}$ ， $\text{Air} = 1000 \text{ sccm}$ 。

五、結論與建議

本實驗旨在探討於沿海地區空氣中含有氯化鹽類，當這些空氣做為燃料電池陰極燃料氣體時，對燃料電池整體的性能影響，並探討造成燃料電池性能下降的原因，以做為未來海岸邊使用燃料電池的依據。本實驗先探討短時間內，電流密度與濃度對燃料電池的性能影響程度。再之後固定濃度與電流密度，探討累積長時間操作，對燃料電池壽命性的影響。最後分析氯化鹽類造成燃料電池性能衰退之機制。本實驗整理以下幾點結論：

1. 短時間之氯化鈉實驗，燃料電池性能並不會因為濃度增加而影響電池之性能；另外，電流密度的改變也不會對燃料電池的性能造成影響。
2. 短時間之氯化鈣實驗，在低電流密度時，濃度的變化對燃料電池性能影響並不顯著，但當電流密度增加，濃度效應隨之提高，當電流密度愈大而濃度愈大，對燃料電池的性能下降的越嚴重。
3. 累積長時間無氯化鹽類的燃料電池實驗，在經過 108 小時後，其性能仍然維持一穩定狀態，無衰退的現象發生。以線性方程式估計，使用純空氣的燃料電池壽命約為 68000 小時，此燃料電池電壓會為零伏特。
4. 累積長時間氯化鈉的燃料電池實驗，在起初 20 小時保持一穩定電壓，過後燃料電池性能呈線性的下降，以線性方程式估計，555 小時，電池電位會到 0V 左右。探討影響原因，主要是氯化鈉加速陰極集電板的腐蝕，大大增加了陰極端的接觸電阻，接觸電阻增加的電壓差佔降低性能的 95%；氯化鈉對質子交換膜內部機制影響並不顯著。

5. 累積長時間氯化鈣的燃料電池實驗，從開始就對燃料電池造成影響，直到約 100 小時下降逐漸有趨緩的現象，表示影響電池的機制達到一個飽和值。由於鈣離子進入膜中與磺酸根結合，降低傳導氫質子的能力，同時減少質子交換膜的導電度。而其陰極側增加的接觸電阻影響只佔性能衰退的 2%，所以以膜裡的影響最為嚴重。以線性方程式估計，160 小時，電池電位會到 0V 左右。

綜合上述結果，得到結論為氯化鈣對電池的影響較氯化鈉嚴重，不過由於實際狀況下氯化鈣的濃度相當小，本實驗是以高濃度加速衰退，觀察影響程度來進行，未來如有機會可以進行低濃度的測試，並將測試時間增加，以求得燃料電池的最高壽命時間。另外，海邊含有的氯化鹽類尚有許多，如氯化鉀(KCl)及氯化鎂(MgCl₂)等，未來都可以加以探討，結果可提供燃料電池的發展性。



參 考 文 獻

1. Grove, W. R., "On a New Voltaic Combination", *Philos. Mag.*, Vol. 14, No. 31, pp. 127, 1938.
2. Ostwald, W., *Z. Elektrochemie*, Vol. 1, pp. 122, 1894.
3. Kordesch, K. and Simader, G., "Fuel Cells and Their Applications", Weinheim, Germany, VCH, 1996.
4. Ledjeff-Hey, K. and Heinzl, A., "Critical issues and future prospects for solid polymer fuel cells", *J. Power Sources*, Vol. 61, No. 1-2, pp. 125-127, 1996.
5. Sjunnesson, L., "Utilities and their investments in fuel cells", *J. Power Sources*, Vol. 71, No. 1-2, pp. 41-44, 1998.
6. Bosio, B., Costamagna, P., Parodi, F. and Passalacqua, B., "Industrial experience on the development of the molten carbonate fuel cell technology", *J. Power Sources*, Vol. 74, No. 2, pp. 175-187, 1998.
7. De Geeter, E., Mangan, M., Spaepen, S., Stinissen, W. and Vennekens, G., "Alkaline fuel cells for road traction", *J. Power Sources*, Vol. 80, No. 1-2, pp. 207-212, 1999.
8. Larminie, J. and Dicks, A., *Fuel Cell Systems Explained*, John Wiley & Sons, LTD, 2001.
9. Mosdale, R. and Srinivasan, S., "Analysis of Performance and of Water and Thermal Management in Proton Exchange Membrane Fuel Cells," *Electrochimica Acta.*, Vol. 40, No. 4, pp. 413-421, 1995.
10. Costamagna, P. and Srinivasan, S., "Quantum Jumps in the PEMFC Science and Technology from the 1960s to the Year 2000 Part I. Fundamental Scientific Aspects," *J. Power Sources*, Vol. 102, No. 1-2, pp. 242-252, 2001.

11. Costamagna, P. and Srinivasan, S., "Quantum Jumps in the PEMFC Science and Technology from the 1960s to the Year 2000 Part II. Engineering, Technology Development and Application Aspects," *J. Power Sources*, Vol. 102, No. 1-2, pp. 253-269, 2001.
12. Srinivasan, S., Velev, O. A., Parthasarathy, A., Manko, D. J., and Appleby, A. J., "High Energy Efficiency and High Power Density Proton Exchange Membrane Fuel Cells-Electrode Kinetics and Mass Transport", *J. Power Sources*, Vol. 36 ,pp. 299-320, 1991.
13. Okada, T., Xie, G. and Meeg M., "Simulation for water management in membranes for polymer electrolyte fuel cells", *Electrochimica Acta.*, Vol. 43, No. 14-15, pp. 2141-2155, 1998.
14. Bernardi, D. M., " Water-Balance Calculation for Solid - Polymer - Electrolyte Fuel Cells," *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 137, No. 11, pp. 3344-350, 1990.
15. Bernardi, D. M. and Verbrugge, M. W., " Mathematical Model of a Gas diffusion Electrode Bonded to a Polymer Electrolyte," *AICHE Journal*, Vol. 37, No. 8, pp. 1151-1163, 1991.
16. Verbrugge, M. W. and Hill, R. F., " Transport Phenomena in Perfluorosulfonic Acid Membranes during the Passage of Current," *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 137, No. 4, pp. 1131-1138, 1990.
17. Bernardi, D. M. and Verbrugge, M. W., " A Mathematical Model of Solid-Polymer-Electrolyte Fuel Cell," *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 139, No. 9, pp. 2477-2490, 1992.
18. Singh, D., Lu, D. M. and Djilali, N., " A Two-Dimensional Analysis of Mass Transport in Proton Exchange Membrane Fuel Cells," *Int. J. Engineering Science*, Vol. 37, No. 4, pp. 431-452, 1999.

19. Springer, T. E., Zawodzinski, T. A. and Gottesfeld, S., “ Polymer Electrolyte Fuel Cell Model,” J. Electrochem. Soc., Vol. 138, No.8, pp. 2334-2342, 1991.
20. Springer, T. E., Wilson, M. S. and Gottesfeld, S., “ Modeling and Experimental Diagnostics in Polymer Electrolyte Fuel Cells,” J. Electrochem. Soc., Vol. 140, No. 12, pp. 3513-3526, 1993.
21. Nguyen, T. V. and White, R. E., “ A Water and Heat Management Model for Proton-Exchange-Membrane Fuel Cells,” J. Electrochem. Soc., Vol. 140, No. 8, pp. 2178-2189, 1993.
22. Yi, J. S. and Nguyen, T. V., “ An Along-the-Channel Model for Proton Exchange Membrane Fuel Cells,” J. Electrochem. Soc., Vol. 145, No. 4, pp. 1149-1159, 1998.
23. Natarajan, N. and Nguyen, T. V., “ A Two-Dimensional, Two-Phase, Multicomponent, Transient Model for the Cathode of a Proton Exchange Membrane Fuel Cell Using Conventional Gas Distributors,” J. Electrochem. Soc., Vol. 148, No. 12, pp. 1324-1335, 2001.
24. Wood, D. L., Yi, J. S. and Nguyen, T. V., “Effect of Direct Liquid Water Injection and Interdigitated Field on the Performance of Proton Exchange Membrane Fuel Cells”, Electrochim. Acta, Vol. 43, No. 24, pp. 3795-3809, 1998.
25. Yi, J. S. and Nguyen, T. V., “ Multicomponent Transport in Porous Electrodes of Proton Exchange Membrane Fuel Cells Using the Interdigitated Gas Distributors,” J. Electrochem. Soc., Vol. 146, No. 1, pp. 38-45, 1999.
26. He, W., Yi, J. S. and Nguyen, T. V., “ Two-phase Flow Model of the Cathode of PEM Fuel Cells Using Interdigitated Flow Fields,” AIChE Journal, Vol. 46, No. 10, pp. 2053-2064, 2000.

27. 曾建穎, “燃料電池新型流道之設計”, 私立華梵大學機電工程研究所碩士學位論文, 2003。
28. 陳基業, “交叉型流道設計對質子交換膜燃料電池性能之影響”, 私立華梵大學機電工程研究所碩士學位論文, 2003。
29. Watanabe, M., Uchida, H., Emori, M., “Analyses of self-humidification and suppression of gas crossover in Pt-dispersed polymer electrolyte membranes for fuel cells”, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 145, No. 4, pp. 1137-1141, 1998.
30. Watanabe, M., Uchida, H., Emori, M., “Polymer electrolyte membranes incorporated with nanometer-size particles of Pt and/or metal-oxides: Experimental analysis of the self-humidification and suppression of gas-crossover in fuel cells”, *J. Phy. Chem. B*, Vol. 102, No. 17, pp. 3129-3137, 1998.
31. Wang, C. Y., and Cheng, P., “A multiphase mixture model for multiphase, multicomponent transport in capillary porous media—I. Model development,” *Int. J. Heat Mass Transfer*, Vol. 39, No. 17, pp. 3607-3618, 1996.
32. Um, S., Wang, C. Y. and Chen, K. S., “ Computational Fluid Dynamics Modeling of Proton Exchange Membrane Fuel Cells,” *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 147, No. 12, pp. 4485-4493, 2000.
33. Wang, Z. H., Wang, C. Y., and Chen, K. S., “Two-phase flow and transport in the air cathode of proton exchange membrane fuel cells,” *J. Power Sources*, Vol. 94, pp. 40-50, 2001.
34. You, L., and Liu, H., “A two-phase flow and transport model for the cathode of PEM fuel cells,” *Int. J. Heat Mass Transfer*, Vol. 45, pp. 2277-2287, 2002.

35. Okada, T., Xie, G. and Tanabe, Y., “Theory of Water Management at the Anode Side of Polymer Electrolyte Fuel Cell Membranes”, J. Electroanal. Chem., Vol. 413, pp. 49-65, 1996.
36. Okada, T., “Theory for Water Management in Membranes for Polymer Electrolyte Fuel Cells. Part 1. The Effect of Impurity Ions at the Anode Side on the Membrane Performances”, J. Electroanal. Chem., Vol. 465, pp. 1-17, 1999.
37. Okada, T., “Theory for Water Management in Membranes for Polymer Electrolyte Fuel Cells. Part 2. The Effect of Impurity Ions at the Cathode Side on the Membrane Performances”, J. Electroanal. Chem., Vol. 465, pp. 18-29, 1999.
38. Chu, H. S., Yeh, C. and Chen, F., “Effects of porosity change of gas diffuser on performance of proton exchange membrane fuel cell”, J. Power Sources, Vol. 123, No. 1, pp. 1-9, 2003.
39. 劉駿達, “應用兩相流模式分析質子交換膜燃料電池陰極氣體擴散層參數影響”, 國立交通大學機械工程研究所碩士學位論文, 2003。
40. Rowe, A., and Li, X., “Mathematical Modeling of Proton Exchange Membrane Fuel cells,” J. Power Sources, Vol. 102, No. 1-2, pp. 82-96, 2001.
41. Fuller, T. F. and Newman J., “ Water and Thermal Management in Solid-Polymer-Electrolyte Fuel Cells,” J. Electrochem. Soc., Vol. 140, No. 5, pp. 1218-1225, 1993.
42. Amphlett, J. C., Baumert, R. M., Mann, R. F., Peppley, B. A., Roberge, P. R. and Harris, T. J., “ Performance Modeling of the Ballard Mark IV Solid Polymer Electrolyte Fuel Cell – I. Mechanistic Model Development,” J. Electrochem. Soc., Vol. 142, No. 1, pp. 1-8, 1995.

43. Amphlett, J. C., Baumert, R. M., Mann, R. F., Peppley, B. A., Roberge, P. R. and Harris, T. J., “ Performance Modeling of the Ballard Mark IV Solid Polymer Electrolyte Fuel Cell – II. Empirical Model Development,” J. Electrochem. Soc., Vol. 142, No. 1, pp. 9-15, 1995.
44. 吳宏一, “質子交換膜燃料電池中薄膜水濃度與溫度之分析”, 國立台灣大學應用力學研究所碩士學位論文, 2003。
45. 張開泰, “質子交換膜燃料電池內溫度分佈對其性能影響之分析”, 國立交通大學機械工程研究所碩士學位論文, 2003。
46. Xie, G. and Okada, T., “Pumping Effects in Water Movement Accompanying Cation Transport across Nafion 117 Membranes”, Electrochim. Acta, Vol. 41, pp. 1569-1571, 1996.
47. Zawodzinski, T. A., Derouin, C., Radzinski, S., Sherman, R. J., Smith, V. T., Springer, T. E. and Gottesfeld, S., “Water Uptake by and Transport through Nafion 117 Membranes”, J. Electrochem. Soc., Vol. 140, pp. 1041-1047, 1993.
48. Zawodzinski, T. A., Davey, J., Valerio, J. and Gottesfeld, S., “The Water Content Dependence of Electro-Osmotic Drag in Proton-Conducting Polymer Electrolytes”, Electrochim. Acta, Vol. 40, pp. 297-302, 1995.
49. Okada, T., Xie, G., Gorseth, O., Kjelstrup, S., Nakamura, N. and Arimura, T., “ Ion and Water Transport Characteristics of Nafion Membranes as Electrolytes,” Electrochimica Acta, Vol. 43, No. 24, pp. 3741-3747, 1998.
50. 蘇昱光, “質子交換膜燃料電池薄膜內水傳輸之暫態分析”, 國立台灣大學應用力學研究所碩士學位論文, 2003。

51. Okada, T. and Nakamura, N., “Ion and Water Transport Characteristics in Membranes for Polymer Electrolyte Fuel Cells Containing H^+ and Ca^{2+} Cations”, J. Electrochem. Soc., Vol. 144, pp. 2744-2750, 1997.
52. Okada, T., Moller-Holst, S., Gorseth, O. and Kjelstrup, S., “Transport and Equilibrium Properties of Nafion Membranes with H^+ and Na^+ Ions”, J. Electroanal. Chem., Vol. 442, pp. 137-145, 1998.
53. Okada, T., Ayato, Y., Yuasa, M. and Sekine, I., “The Effect of Impurity Cations on the Transport Characteristics of Perfluorosulfonated Ionomer Membranes”, J. Phys. Chem. B, Vol. 103, pp. 3315-3322, 1999.
54. Okada, T., Satou, H., Okuno, M. and Yuasa, M., “Ion and Water Transport Characteristics of Perfluorosulfonated Ionomer Membranes with H^+ and Alkali Metal Cations”, J. Phys. Chem. B, Vol. 106, pp. 1267-1273, 2002.
55. 郭寶章，“桃園海岸之防風林消長、鹽害為害與稻作生產相關文獻之析釋”，中華林學會，台北市，民82。
56. Okada, T., *Handbook of Fuel Cells — Fundamentals, Technology and Applications*, John Wiley & Sons, LTD, Ch. 48, 2003.