

第二章 文獻回顧

2-1 直接甲醇燃料電池結構

圖 2-1 為直接甲醇燃料電池單電池的構造，其基本組成包含了中間的膜電極組(membrane electrode assembly, MEA)，兩側的雙極流場板(bipolar field plate)。MEA 為整個燃料電池的核心部分，主要的電化學反應皆在 MEA 中的觸媒層進行反應，因此 MEA 的電極製程與整體的放電效能息息相關。雙極流場板則是燃料流入及液態水排出的孔道，設計不良的雙極板會讓電池在短暫運作後，便因電極泡在液態水中及氣泡堵塞住燃料流入孔，而無法繼續使用。以下先就膜電極組的結構，以及各層的功能加以介紹。



2-1-1 MEA 的結構

MEA 的基本構造為一層高分子的質子交換膜(Polymer Exchange Membrane)然後於兩側塗上 Nafion 溶液，再與兩側的氣體擴散層熱壓而成。根據包含層數不同而有 3、5、7 層的差別如圖 2-2 所示，一般可分為：

三層 MEA 構造：質子交換膜、與側觸媒層

五層 MEA 構造：質子交換膜、兩側觸媒層、氣體擴散層

七層 MEA 構造：質子交換膜、兩側觸媒層、氣體擴散層、密封墊

圈

2-1-2 質子交換膜

質子交換膜的基本功能為隔絕兩側的電極，便避免產生短路的現象，但氫離子卻可藉著遷移(migration)、擴散(diffusion)來穿越交換膜完成整個電化學反應。現今DMFC所使用的質子交換膜與PEMFC一樣，為多孔性全氟磺酸膜，主要為DuPont 公司所開發出來的Nafion 系列。但甲醇會藉由擴散和電遷移的方式由陽極穿過交換膜而到達陰極，導致在陰極產生混合電位，因而增加了陰極極化現象，以及多餘的燃料損失，使得DMFC的發電效率下降^[7-9]。質子交換膜對於電池性能的影響在於：交換膜的離子導電度以及甲醇滲透率。使用較厚的交換膜可以減低甲醇滲透現象，但卻會降低膜的導電度、增加電池歐姆極化的產生，而較薄的交換膜雖有著較低的電阻，但卻易使甲醇在未反應的情況下，即往陰極滲透過去。故發展新型專為DMFC所設計的質子交換膜有其必要性。

2-1-3 陽極電極

陽極電極層依其功能的不同可分為觸媒層(catalyst layer)與氣體擴散層(gas diffusion layer ; GDL)。一般是將鉑與碳黑的觸媒漿料經由噴塗^[9]、漿塗^[10, 11]至氣體擴散層上使兩層結合在一起。

- a. 觸媒層：此處為電化學反應發生的地方。DMFC 中的陽極觸媒目前多使用鉑與鈳的合金在與碳黑混和增加反應面積，鈳的功能為能幫助水解來還原被毒化的鉑觸媒。
- b. 氣體擴散層：。陽極的甲醇水溶液藉由壓差擴散穿過氣體擴散層到達觸媒層進行反應，而所產生的二氧化碳也需要透過氣體擴散層排出。在 DMFC 中因為有氣態的二氧化碳與液態的甲醇同時存在，使得氣體擴散層的材料變得相當重要，因氣態的二氧化碳會在甲醇溶液中形成氣泡，堵塞住燃料進入的孔道，而破壞了電池運型的性能。傳統上多使用碳布或碳紙做為氣體擴散層，碳布中產生的氣泡較碳紙來得小，因在碳紙中表面張力會增加碳紙與氣泡的摩擦力，因而產生較多的氣泡而堵塞燃料流道。而碳布因其孔隙結構而使得氣泡較小，但卻會使得甲醇滲透的現象較為嚴重。通常我們會在碳布中加入 PTFE 的疏水劑，使碳布呈現疏水性而有助於液-氣兩相的輸送，但 PTFE 為高分子

材料，但過量的 PTFE 將使得氣體擴散層的電阻質增加而降低了導電能力。

2-1-4 陰極電極

陰極電極的結構與陽極相同，皆是由碳布或碳紙的氣體擴散層與觸媒層的結合，但陰極觸媒層僅使用鉑作為反應催化劑。在陰極的觸媒層中，氧分子與外電路的電子及穿越交換膜的氫離子發生反應產生水，此步驟較陽極反應來得緩慢，因此一般而言陰極的觸媒含量較陽極來得多。此外 DMFC 的陰極反應會產生大量的液態水，因此陰極的水管理變得相當重要，水管理若沒做好，將使得電極泡在水中(flood phenomenon)，而使得電池無法繼續使用。

2-1-5 雙極流場板

雙極板又稱為流場板(flow field plates)、集電器(current collectors)。功能為燃料的注入孔道與氣體排出的通道以及收集電流，需具有高機械強度、低電阻、抗腐蝕、熱的良導體幫助散熱等特性，一般多使用無孔石墨作為雙極板的材料。

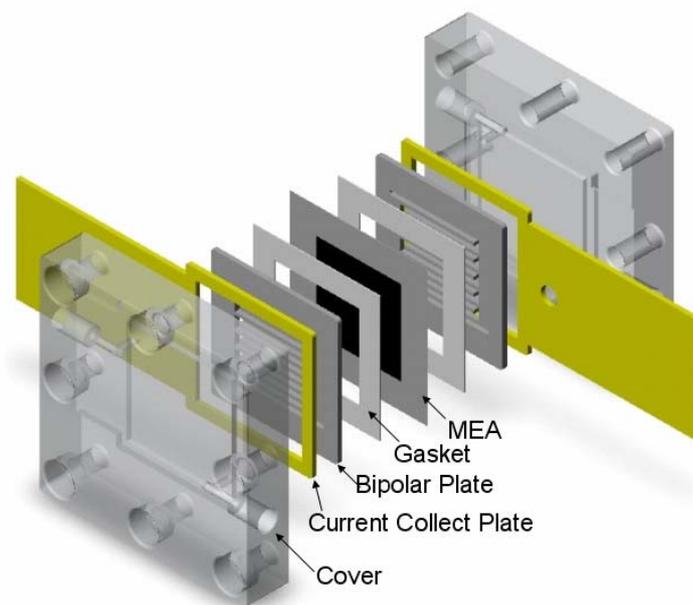


圖 2-1 DMFC 單電池構造

[<http://www.me.ust.hk/~mezhaio/research/image/>]

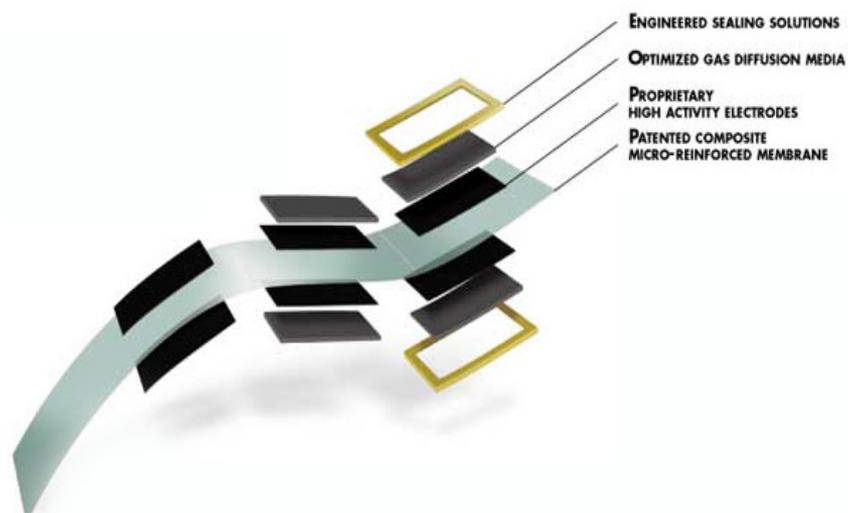


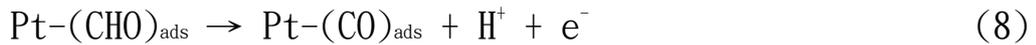
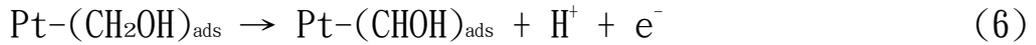
圖 2-2 膜電極組(MEA)構造

[<http://gore.com/fuelcells/anoverview.html>]

電池的總反應為甲醇的完全氧化：



根據吸附假設^[5]，甲醇在鉑觸媒表面詳細的反應機制為：



由此可知陽極反應機制相當複雜，在完成六個電子轉移的過程中，會生成眾多中間產物，當最後一個質子離開鉑表面後會形成與一氧化碳結合的中間產物 $\text{Pt}-(\text{CO})_{\text{ads}}$ ，此時鉑本身會失去氧化甲醇的能力而形成”鉑觸媒毒化現象”(Poison effect)，為了解決這個問題，因此我們在陽極加入過渡金屬(Sn、Ru、Re、Mo)作為第二觸媒來協助水分子的活化與解離，進而幫助 $\text{Pt}-(\text{CO})_{\text{ads}}$ 還原回鉑顆粒。



目前也有嘗試使用三元觸媒作為陽極反應催化劑，而陰極則多使用鉑單一觸媒來催化反應。

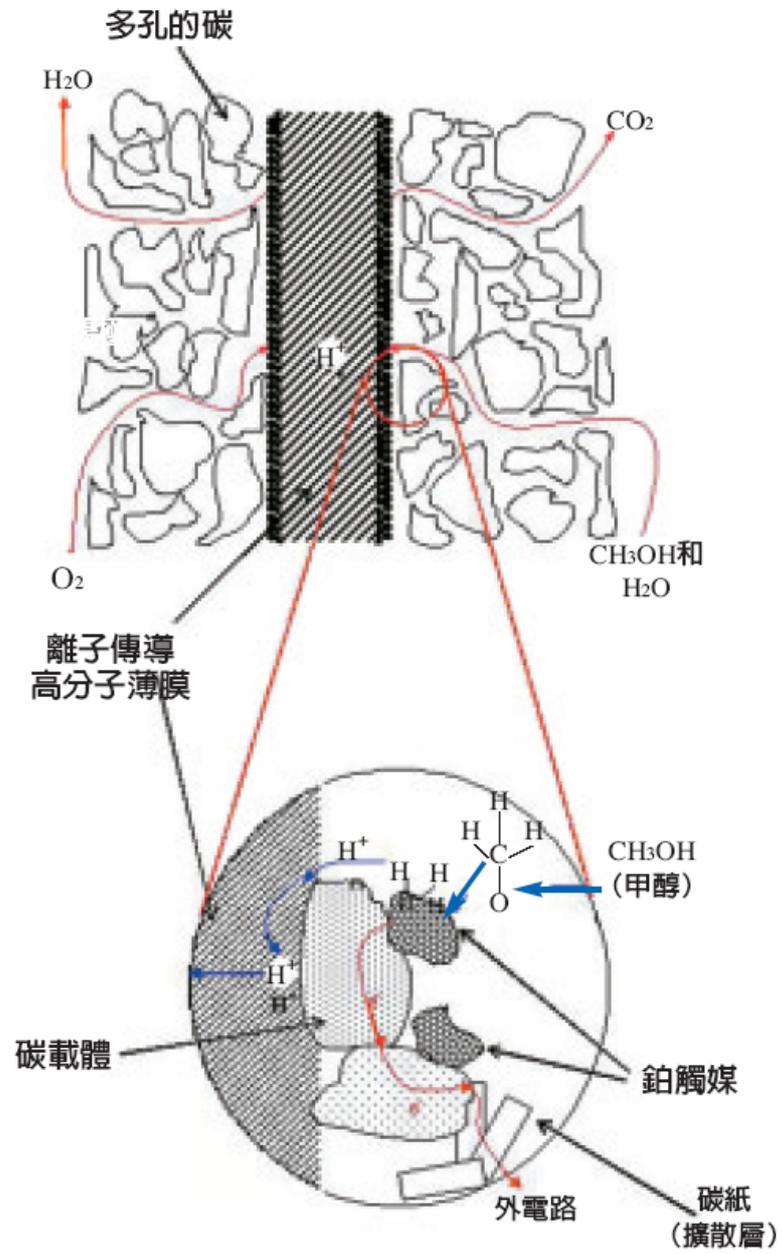


圖 2-4 DMFC膜電極組反應機制^[38]

2-3 奈米碳管

多壁奈米碳管 (multi wall carbon nanotubes ; MWCNT)於 1991 年被日本 NEC 的 Iijima 教授發現後^[13]，隨即引起了廣泛的研究，因 MWCNT 具有質量輕、高強度、高韌性、可撓曲、高表面積、表面曲度大、高熱導度、導電性特異等特性，因此在燃料電池觸媒載體^[14, 15, 16]、儲氫材料^[17, 18, 19]、場發射顯示器^[20, 21]、超級電容器^[22]等領域上具有極佳的應用潛力。

奈米碳管是由六角型的二維石墨層依不同的方向捲成三維的中空管狀，其原子排列的方式可用 (n, m) 表示，如圖 2-5。而根據所包圍的層數不同可分為單壁奈米碳管(single wall carbon nanotube ; SWCNT)、多壁奈米碳管如圖 2-6 所示。

由於碳管高表面積的特性，SWCNT 與 MWCNT 都被嘗試用來作為 DMFC 觸媒的載體^[23, 24]，但根據實驗結果，以 MWCNT 作為載體時，觸媒反應面積以及電池性能的表現均優於 SWCNT^[25]，這是由於 MWCNT 多壁結構上的粗糙缺陷有助於鉑顆粒的吸附，因此接下來我所進行的實驗皆是以多壁奈米碳管作為 DMFC 陰極觸媒的載體。

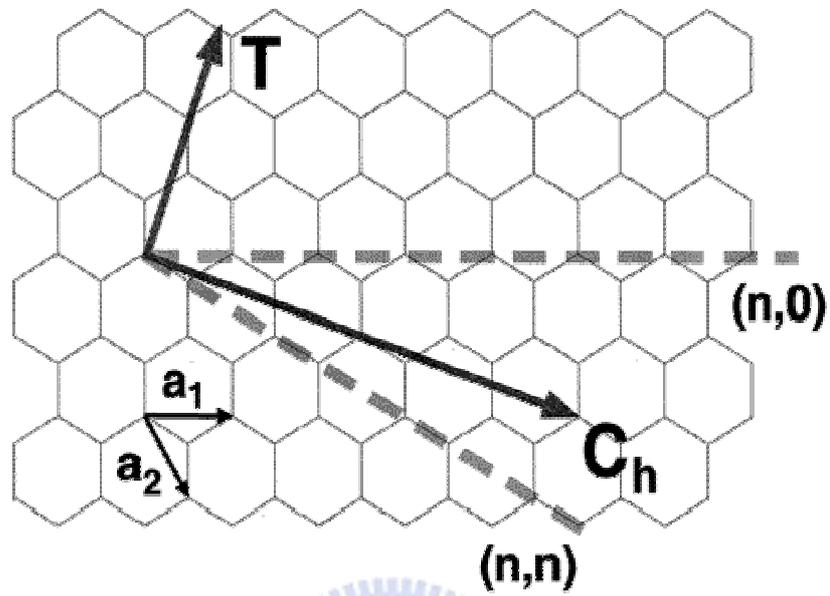


圖 2-5 奈米碳管捲曲的方式

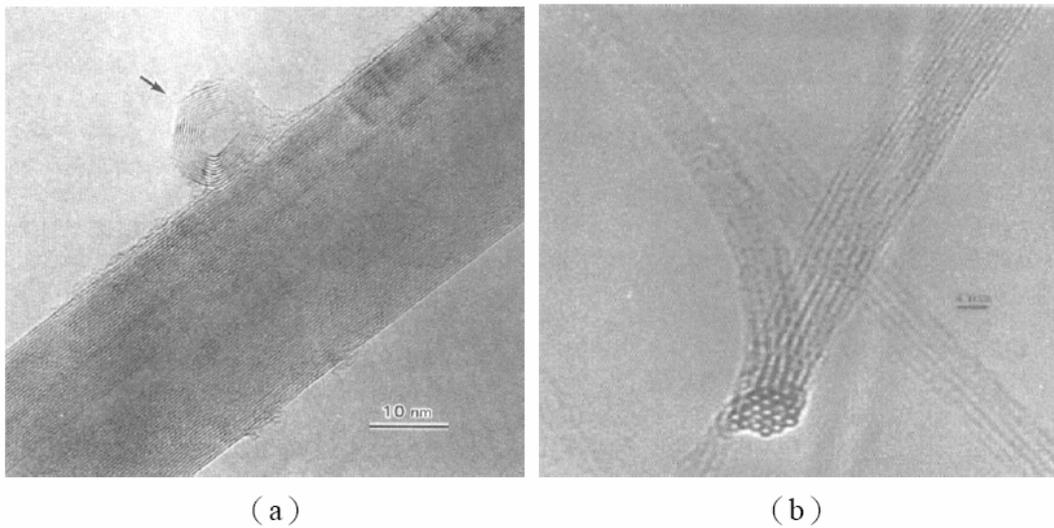


圖 2-6 (a)多壁奈米碳管 (b)單壁奈米碳管^[26]

2-4 奈米碳管的製備方法

奈米碳管的合成有許多種方法，但大致上可分為下列三種：

1. 電弧放電法 (Arc Discharge Method)
2. 雷射剝蝕法 (Laser Ablation Method)
3. 化學氣相沈積法 (Chemical Vapor Deposition)

(1) 電弧放電法

電弧放電法是Iijima在合成C60時無意中發現碳管所使用的合成方法，亦是最早被使用來合成奈米碳管的製程方法。其基本原理為在陽陰極均放置一石墨棒，且在陽極石墨棒放置生成碳管的觸媒 (Fe, Co, Ni)，然後系統抽至真空後再通入鈍氣，接著導入15~30V的驅動電壓及50~130A的電流，然後將陽極等速緩慢靠近陰極，當兩電極距離夠小時，會於兩極間會產生弧光放電的現象(溫度約4000k)，此時陽極的碳與觸媒進行高溫氣化並沉積在陰極石墨棒表面，此時可在陰極收集到煤灰(soot)、非晶質碳、石墨微粒及奈米碳管等碳的產物，經過適當的精鍊後便可收集到所需要的奈米碳管。經由此方法所製造出來的多為單壁奈米碳管。

(2) 雷射剝蝕法

此方法與電弧放電法相似。將石墨靶材混合鈷、鎳等金屬，放置在石英腔體中加熱至1200°C，接著通入氬氣，並以高能雷射照射，使

石墨氣化後，可在冷卻的銅柱上收集到黑色的碳堆，經過精鍊後可得到70%以上的單壁奈米碳管。

(3)化學氣相沈積法

CVD 是將反應物以氣體形式通入腔體中，經由氧化，還原或與基板反應之方式進行化學反應，其生成物藉由擴散作用而沈積基板上。根據其幫助反應能量來源的不同可大致分為熱裂解化學氣相沈積法與微波電漿氣相沈積法。

熱裂解化學氣相沈積法是先在基材上沈積一層過渡金屬的觸媒，然後放入高溫爐內退火形成奈米級顆粒，再通入碳氫化合物的反應氣體，然後在高溫爐管內反應(900~1200°C)，此時碳氫化合物會因熱裂解還原出碳，接著吸附在基材上，並與基材上的過渡金屬觸媒反應生成碳管。

微波電漿氣相沈積法(Microwave Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition ; MPECVD)是使用電漿激發來取代高溫爐加熱作為反應能量的來源，因此反應溫度較低(500~700°C)。目前此方法廣泛應用於半導體製程上。本方法能生成大面積均勻的多壁奈米碳管，表 2-1 為微波電漿法與其他合成奈米碳管方法之比較。

表 2-1 微波電漿系統與其他生長CNT方法之比較^[27]

	溫度	純度	管長	特點
電弧放 電法	>3000°C	低 10-20%	短 <1 μm	產能最快，但雜質最多
雷射剝 離法	~1200°C	高 70%	短 <1 μm	管徑分佈 1~2nm, 設備最貴
熱裂解 化學 氣相沈 積法	>900°C	適中	可控 制	設備最便宜，適用範圍廣
微波電 漿化學 氣相沈 積法	<700°C	高 >90%	可控 制	適合直接在電子製程，長垂直 排列多壁奈米碳管

2-5 循環伏安法

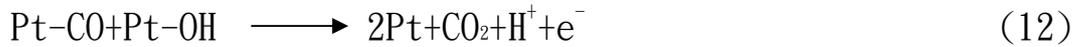
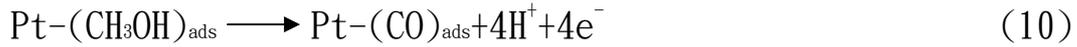
伏安法為在加強指示電極或工作電極之濃度極化現象下，施加一外加電壓，來量測電位與電流的函數關係。通常為了增強極化現象，大多數在伏安法中所使用的工作電極為表面積只有數平方毫米的微電極。伏安法能應用在不同介質中對氧化還原反應進行基礎的研究工作、發生在表面上的吸附行為、與發生在化學改良電極之表面上的電荷轉移機制^[33]。

在本實驗中，我們利用循環伏安法來測量鉑觸媒吸附以及脫附氫離子的能力，並量測鉑觸媒能進行反應的有效面積^[28, 30]。藉此來比較不同的觸媒披覆製程對於觸媒有效利用面積的影響。

圖 2-7 為鉑與碳黑的混合物於硫酸溶液中進行氫氣吸附脫附反應之 CV 圖。藉著公式^[29]我們可推算出鉑顆粒的有效反應面積。其中 Q_H 為氫原子吸附的電荷量，即圖片中陰影部分的面積。210 為鉑元素的單位電荷量，其單位為 $\mu C/cm^2$ 。 S_{pt} 為鉑觸媒有效反應面積。

$$S_{pt} = Q_H/210 \quad (9)$$

此外我們也使用循環伏安法來量測鉑觸媒氧化甲醇溶液的能力，並比較不同觸媒披覆製程下，鉑觸媒氧化甲醇溶液所獲得最大電流值的差異。圖 2-8 為以循環伏安法量測鉑觸媒氧化甲醇溶液的圖。一般來說，基本的反應為：



一開始甲醇分子會吸附於鉑觸媒表面，接著分解產生中間產物一氧化碳，而一氧化碳較甲醇易於吸附在鉑觸媒表面，形成 Pt-CO。而在 0.75V 左右時，水分子會被鉑觸媒氧化生成 Pt-OH，Pt-OH 會與 Pt-CO 反應，生成 CO₂ 以及鉑顆粒。因此在量測的過程中會產生許多二氧化碳的氣泡。

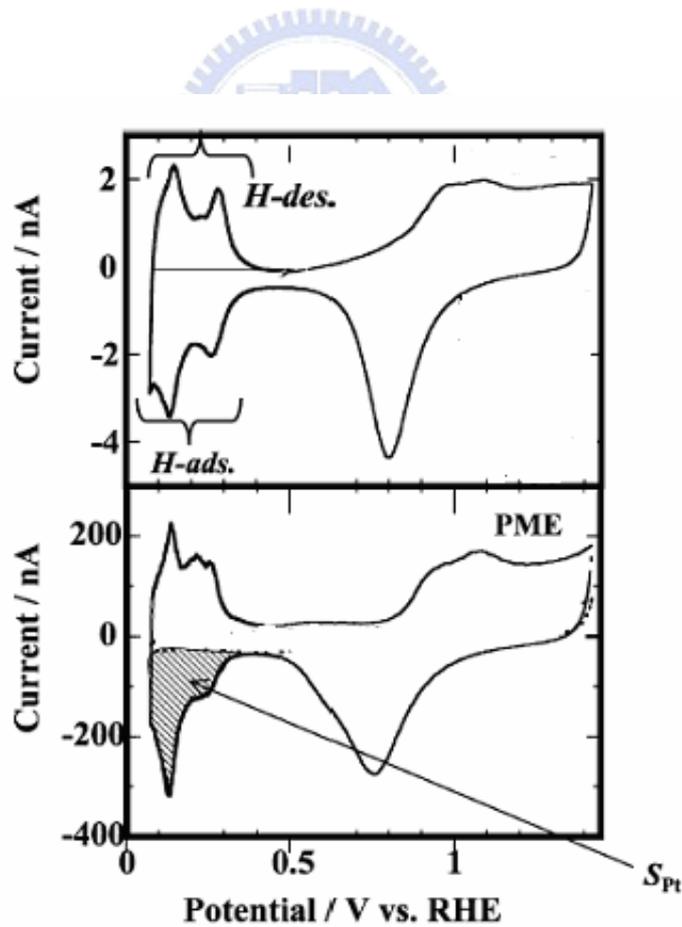


圖 2-7 鉑於硫酸溶液中反應之 CV 圖

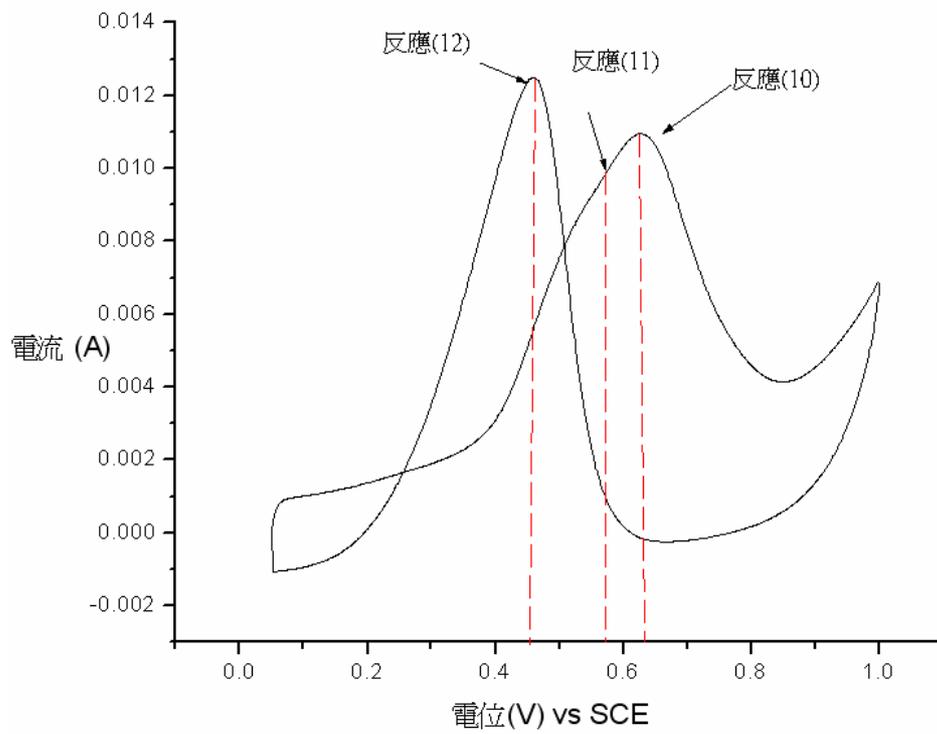


圖 2-8 鉑於甲醇水溶液中反應之 CV 圖