

第一章 緒論

1-1 前言

自從煤炭和石油的發現，加上工業革命的產生，使得我們的生活有了巨大的改變。隨著科技的進步，人類對於能源的需求也就日益增加，但現今被大量開發使用的化石燃料(煤、原油、天然氣)，估計在二十一世紀中期便會消耗殆盡，而且過去一個世紀大量使用的化石燃料所產生的二氧化碳、氮化物、硫化物會對環境產生巨大的影響，例如：溫室效應(大氣中的二氧化碳吸收太陽輻射而使溫度上升)、酸雨(空氣中的硫化物、氮化物經過反應被雲、霧吸收降下形低於 PH5.6 的酸雨, 進而改變生態環境)。因此 1997 年 12 月，159 個國家簽訂了所謂的” 京都協議書”，明訂於 2008~2012 年之間要減少二氧化碳等六種氣體的排放量, 而這六種氣體正是過去一個世紀人類大量使用化石燃料所排放出來的，因此尋找取代傳統化石燃料的新興能源便成了 21 世紀重要的課題。

傳統的發電方式為先將燃料燃燒(將化學能轉換為熱能)，在經由熱傳將能量傳給水，形成蒸汽推動渦輪帶動發電機轉換為電能(熱能轉換為機械能再轉換為電能)，70%以上的能量在多次能量轉換過程中耗損，發電功率僅為 25~35%，因此發展新型發電技術有其必要性。

燃料電池具有效率高、噪音低、污染低、進料廣、用途多、多元化等種種優點，使其被視為新一代能源的解決方案。燃料電池是直接將化學能轉換為電能，發電功率高達 40~60%，且環境衝突低，幾乎不排放氮化物與硫化物二氧化碳的排放量也較傳統發電廠減少 40%，故被視為是二十一世紀首選的潔淨、高效新能源，世界各國無不投入大量的資金與人力進行燃料電池之研究。台灣地狹人稠，96%的能源皆仰賴國外進口，為了國家的永續發展，發展燃料電池的氫能發電是唯一的解決方案。目前市場上已有使用燃料電池的汽車以及 3C 產品出現。其中以甲醇為燃料的直接甲醇型燃料電池(Direct Methanol Fuel Cell ; DMFC)具有系統結構簡單、體積能量密度高、啟動時間短、運行可靠性高、以及燃料補充方便等優點，因此可作為 PDA、筆記型電腦、手機等可攜式微型電子產品的電力來源。

燃料電池的能量密度理論上可為鋰離子電池的五至十倍以上(因不同系統而異)，目前技術上已可達三至五倍；此外，燃料電池無須電源充電，完全擺脫充電的負擔與限制，取而代之的補充供電燃料僅需數秒鐘時間，為使用者提供極大的方便。因此，對微小型燃料電池而言，龐大的市場誘因和特性優勢，勢必大幅加速相關技術的成熟發展。



圖 1-1 各種燃料電池於商業上的應用

[www.fuelcells.org/ ; www.fuelcelltoday.com/]

1-2 燃料電池的種類

燃料電池的種類可以依其使用燃料、工作溫度、電解質等來區分。以下我們把燃料電池分為六大類：

- (1). 質子交換膜燃料電池 (proton exchange membrane fuel cell ; PEMFC)
- (2). 鹼性燃料電池 (alkaline fuel cell ; AFC)
- (3). 磷酸燃料電池 (phosphoric acid fuel cell ; PAFC)
- (4). 熔融碳酸鹽燃料電池 (molten carbonate fuel cell ; MOFC)
- (5). 固體氧化物燃料電池 (solid oxide fuel cell ; SOFC)
- (6). 直接甲醇燃料電池 (direct methanol fuel cell ; DMFC)

各種燃料電池的特性列於表 1-1^[1]。其中 PEMFC 與 DMFC 兩種燃料電池為目前研究的重點, 前者可作為運輸工具的電力來源, 如一般的自小客車與公車。目前 TOYOTA、Ford、通用汽車、Mercedes-Benz 等多家汽車公司相繼投入大量的資金用於發展新一代的燃料電池電動汽車, 而中國目前也在推廣“873 計畫”, 目的在於開發新型的燃料電池汽車, 做為大眾運輸的工具。後者因其體積較小, 故能廣泛應用於微型 3C 產品上, 如手機、筆記型電腦等。

直接甲醇燃料電池的最大特點在於它使用液態甲醇為燃料來源, 因此不需要改質器, 整個發電系統能實現簡便、小型輕量化。此

外液態甲醇體積能量密度約為液態氫的三至四倍，儲存與運送遠較氫氣方便及安全，且取得容易，成本低，因此目前市場一片看好直接甲醇燃料電池為未來可攜式電子產品電力來源之主流。

目前DMFC普遍採用與PEMFC相同的Nafion膜具有較高的甲醇滲透率，因此部分甲醇在未反應下即通過膜向陰極滲透，如此，不但消耗了多餘的甲醇燃料，還會造成陰極極化阻抗的大幅度增加，降低了直接甲醇燃料電池的性能。此外直接甲醇燃料電池所使用的電催化劑為鉑，鉑顆粒在催化甲醇反應過程中，會與中間產物一氧化碳產生緊密結合，吸附了一氧化碳的鉑顆粒會失去催化甲醇的能力，使得有效反應觸媒的比例下降。而甲醇在DMFC陽極上氧化的反應機制較其他氫-氧燃料電池氫化反應來得複雜，反應動力學也較弱。一般而言，以傳統製程製作DMFC電極的貴金屬觸媒使用量為PEMFC電極的數十倍乃至數百倍之多，然而觸媒的利用率卻不到10%^[2]，而且鉑金屬相當昂貴，也造成商業化上的困難，因此發展新型的電解質膜和改善一氧化碳毒化現象以及增加鉑觸媒有效利用面積是目前直接甲醇燃料電池研究的三大重點。

表 1-1 燃料電池的六大分類

類型	電解質	導電離子	工作溫度 (°C)	燃料	氧化劑	技術狀態	應用領域
鹼性燃料電池	KOH	OH ⁻	50~200	純氧	純氧	1~100kW 高度發展高效	航太, 特殊地面應用
質子交換膜燃料電池	全氟磺酸膜	H ⁺	室溫~100	氫氣, 重組氫	空氣	1~300kW 高度發展 需降低成本	電動車和潛艇動力源, 可移動動力源
直接甲醇燃料電池	全氟磺酸膜	H ⁺	室溫~100	CH ₃ OH 等	空氣	1 ~ 1000kW 正在開發。關鍵: 高活性純氧化墊催化劑; 阻醇滲透質子交換膜; 微型電池結構	微型移動動力源
磷酸燃料電池	H ₃ PO ₄	H ⁺	100~200	重組氣	空氣	1~2000kW 高度發展 成本高, 餘熱利用價值低	特殊需求, 區域性供電
熔融碳酸鹽燃料電池	(Li, K) CO ₃	CO ₃ ²⁻	650~700	淨化煤氣, 天然氣, 重組氣	空氣	250~2000kW 正在進行現場實驗, 需延長壽命	區域性供電
固體氧化物燃料電池	氧化釷、穩定的氧化鋯	O ²⁻	900~1000	淨化煤氣, 天然氣	空氣	1~200kW 電池結構選擇, 開發廉價製備技術	區域供電, 聯合循環發電

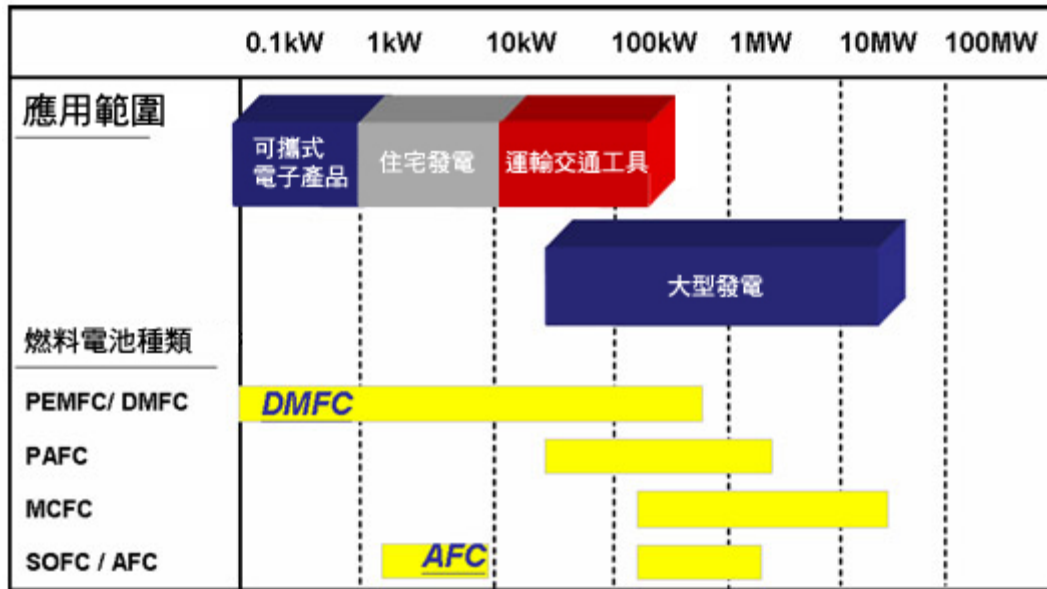


圖 1-2 燃料電池應用範圍

[<http://www.antig.com>]



1-3 研究動機

由於鉑觸媒催化甲醇溶液的反應動力學較弱，因此為了加強反應速率，故必須增加反應的作用面積，並減少使用貴重金屬的量，一般都是將鉑觸媒做成約2~5nm的鉑顆粒，因為顆粒小至奈米級尺度，白金失去原有金屬光澤而呈現黑色，故稱為鉑黑。而為了進一步增加反應面積，並且增加其分散性，目前多使用碳黑(Vulcan XC-72R)。碳黑顆粒尺寸為40nm，且有著較高的表面積($240 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)，但鉑顆粒容易陷在碳黑顆粒之間的晶界缺陷中，這類的鉑顆粒便失去了催化甲醇的能力，因無法形成有效的三相反應介面(觸媒、電解質、反應物)，如圖1-3^[3]。無法反應的鉑觸媒便是一種成本上的浪費。因此我們在本實驗中藉由微波電漿化學沈積法，在碳布上生長多壁奈米碳管來改善此現象。並使用兩種不同的披覆製程，將鉑觸媒均勻的披覆於碳管表面，並比較在不同披覆製程下，鉑觸媒有效使面積的大小，希望藉由碳管的高表面積，以及獨特的物理性質，能增加鉑觸媒有效反應面積，降低觸媒使用量。

一般把鉑顆粒披覆在載體表面的方式可分為：

1. 離子濺鍍法：離子濺鍍法利用高能量粒子(通常為由電場加速的正離子)衝擊固態靶的表面，靶原子與這些高能粒子交換能量後，由表面飛出，沈積在基材，形成薄膜，這種方法稱為濺鍍

2. 聚醇法：把載體放在 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 與乙烯乙二醇(ethylene glycol ; EG solution)的混合水溶液中，再將溶液加熱使鉑顆粒還原於載體之上 [4, 5] 。

在本研究中，我們利用微波電漿輔助化學沈積法 (MPECVD) 在碳布上生長出奈米碳管作為鉑觸媒的載體，因奈米碳管並沒有如碳黑一般的缺陷會使鉑顆粒失去反應能力，且具有高表面積及良好的電子傳輸能力，使得鉑觸媒有效利用面積能大大增加，進而降低鉑觸媒的使用量，增加商業化的可能性。接著分別利用物理濺鍍及聚醇法的方式，將鉑金屬披覆到碳管上面，這樣便形成了 DMFC 的陰極電極層。最後使用循環伏安法來量測我們所製作的電極與甲醇反應的能力，及鉑金屬顆粒對於氫氣吸附脫附的能力。進而研究不同的鉑金屬批覆製程對燃料電池性能的影響。另外，我們對碳管進行了酸化表面改質，希望藉由表面改質的方式，使得碳管捕捉鉑觸媒的能力增加。

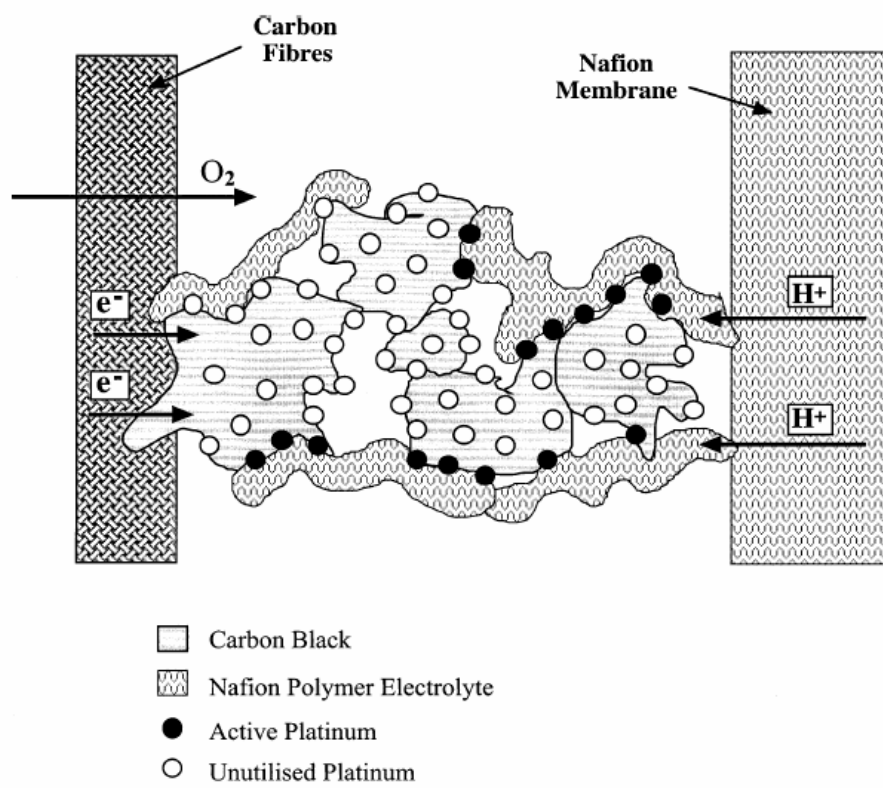


圖 1-3 90%的鉑顆粒未能發揮催化能力