

第一章 緒 論

1.1 前言

隨著科技快速的發展，人類日常生活因而日益便捷與舒適，但能源需求也急速增加。目前使用的主要能源是來自石油和煤炭等的石化燃料(fossil fuel)，然而地球儲存的資源有限，若繼續大量的使用，科學家們指出，以現有的能源資源儲量與消耗速率，預計在四、五十年後石油就會消耗殆盡，煤也只能供人類使用200年左右，而且使用石化燃料的燃燒過程中，會產生許多污染物，例如：懸浮微粒、氮氧化物、碳氫化合物、一氧化碳等，它們是導致溫室效應、酸雨、臭氧層面積減少和光化學煙霧形成的主要原因，對人體與地球自然環境造成嚴重傷害。

為了使人類免於氣候暖化所帶來的威脅，1997年12月，在日本京都召開的《聯合國氣候變化框架公約》締約方第三次會議透過了旨在限制各個國家溫室氣體排放量以抑制全球暖化的《京都議定書》。《京都議定書》規定，到2010年，所有國家的二氧化碳等6種溫室氣體的排放量，要比1990年減少5.2%，而在2005年2月16日，《京都議定書》正式生效。

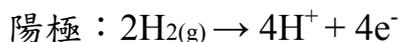
因此，基於環境生態保護及能源危機，目前各種潔淨能源科技正蓬勃發展中，希望讓碳系能源退出舞台而以非碳系能源取代之，為了

地球能永續生存，必須尋找乾淨又環保的能源資源，其中包括了再生能源，像是風力、水力、太陽能及氫能源等，而「燃料電池」即是一種典型運用氫能源的例子，發展至今，由於其具有高效率、無污染的優勢，成為目前全球各國積極投入研究的領域，所以燃料電池已然被視為最有潛力的發電系統。

1.2 燃料電池簡介

1.2.1 燃料電池發展歷史

世界上第一個燃料電池的雛形，是由英國人William R. Grove於1839年所建構，其構造如圖1-1所示[1]。操作方式是先以外加電源連接兩根白金棒與試管，置於水槽中。兩根試管由於水的電解，分別產生氫氣與氧氣。若將外加電源更換成負載，此時，因為兩端之氫氣與氧氣存在自由能差，氫氣端進行氧化反應，而氧氣端進行還原反應，其反應式分別為：



由於當時所產生的電能相當的小，僅能使電流計的指針稍微的偏轉，因此沒有受到重視。

1889年Ludwig Mond及Charles Langer以工業煤氣與空氣為反應

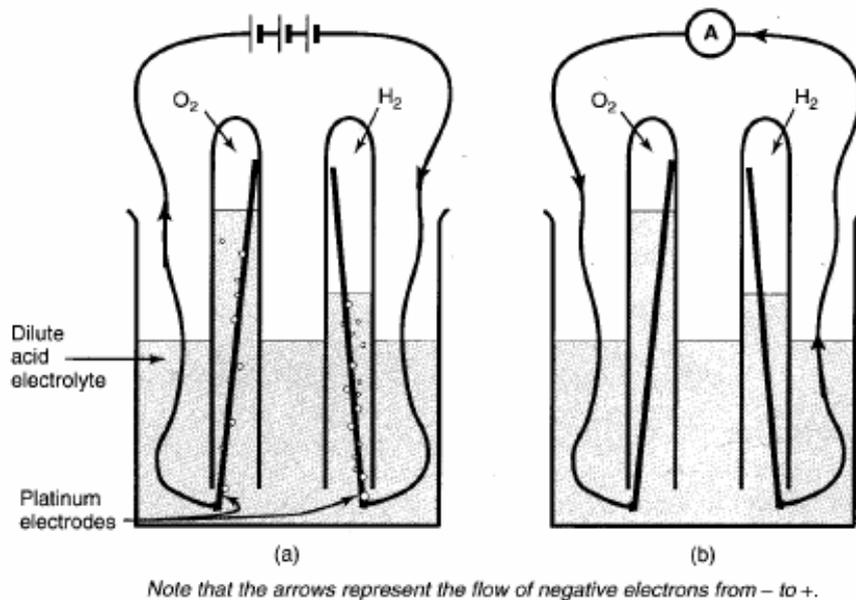


圖 1-1 燃料電池雛形[1]

物，試圖發展出燃料電池之雛形，並首次將其命名為「FUEL CELL」。之後由於內燃機的問世與石油的大量開採，加上當時材料科學及電極動力學的瓶頸，所以導致燃料電池的發展為之停滯。上世紀50年代，英國劍橋大學的Bacon教授利用高壓氫、氧氣體製造了功率為5 kW的燃料電池，工作溫度為 150°C ，並隨後建造了一個具有6 kW功率，使用高壓氫氧燃料電池的發電裝置。而50年代後期美俄的太空競賽，美國太空總署(NASA)為了尋找一種高單位功率的發電機，由於核能的危險性高、傳統發電機的重量太重，而太陽能的發電功率太低且不方便，因此積極地發展燃料電池技術。在太空計劃的催生下，1960年代雙子星號(Gemini)的太空任務中，燃料電池成為主要電力來源，又由於燃料電池反應產生的副產物為純水，因此燃料電池也解決了太空人

在外太空重要的飲水問題。1973年能源危機之後，全球各國積極地尋找替代新能源下，燃料電池又再次受到矚目。

1.2.2 燃料電池的特色

燃料電池是一種可連續提供電力的化學反應器，具有以下幾個優點[2]：

(1)低污染：燃料的選擇廣泛，如氫氣、甲烷和天然氣等，若以氫氣為燃料，其產物為水，無污染之虞；若以甲烷、天然氣為燃料，由於其為含碳之燃料，所以產物中含有二氧化碳，但由於發電效率高，所以二氧化碳之比例相對降低，且 NO_x 和 SO_x 等之污染物其濃度極低。再者，燃料電池比一般傳統火力發電方式更乾淨，沒有硫與氮的化合物的問題，更沒有核能發電核廢料處理的問題。此外，燃料電池之發電原理並不需要機械驅動，所以主要之噪音來自於氣體與液體供應系統內之送風機、泵浦和風扇等，與傳統之發電方式相比，產生的噪音微乎其微。目前之技術可使200 kW之電廠於一公尺外僅有四十分貝。

(2)高效率：因為燃料電池直接將燃料中的化學能轉換成電能，不受熱力學上卡諾循環之限制，效率較一般熱機高出許多。跟其他的發電方式比較，燃料電池的發電方式不需經過層層的轉換損失，有相當高的轉換效率，理論上能量轉換效率可達60%以上。此外，高溫型燃

料電池若配合廢熱利用，其理論之淨發電效率可達80%以上，十分具有潛力。

(3)用途廣：燃料電池所能提供的電力範圍相當廣泛，小至手機大至百萬瓦發電廠，都在其適用範圍內。燃料來源極廣，只要含有氫原子的石化能源如石油、天然氣、煤炭、沼氣、酒精與甲醇等，通過一個轉換器，都可作為燃料電池的能源進料。燃料電池亦可結合核能、生質能、太陽能、風能等發電技術，把能源儲存起來，以便需要時使用。

(4)免充電：一般電池是將能量貯於電池本體中，用完後即捨棄或充電後再重複使用。燃料電池是由燃料中的化學能提供能源，燃料並不含有在電池本體結構中，因此只要持續不斷地供給燃料，燃料電池便可以不停地供電。

1.2.3 燃料電池的種類

燃料電池依電解質的不同，可區分為鹼性燃料電池(Alkaline Fuel Cell, AFC)、質子交換膜燃料電池(Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC)、直接甲醇燃料電池(Direct Methanol Fuel Cell, DMFC)、磷酸燃料電池(Phosphoric Acid Fuel Cell, PAFC)、熔融碳酸鹽燃料電池(Molten Carbonate Fuel Cell, MCFC)、固態氧化物燃料電池(Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)等六種[3]，其中以PEMFC與DMFC因具有操

作溫度低與啟動快速的優點，而被視為未來最具發展潛力的能源來源。若依操作溫度來區分，也可分為高溫型($>300^{\circ}\text{C}$)、中溫型($150\sim 300^{\circ}\text{C}$)及低溫型($<150^{\circ}\text{C}$)燃料電池。表1-1為六種主要燃料電池之基本特性比較[4]。接下來針對不同型式燃料電池的特性，作一較詳細的說明：

(1)鹼性燃料電池(AFC)

鹼性燃料電池起源於1902年，在1932年由Dr. Francis T. Bacon開始發展，一般被運用於人工衛星、航太及軍事用途上。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。鹼性燃料電池是所有燃料電池中效率最高的，但若有二氧化碳混入陰極或陽極氣體，會與鹼液生成碳酸鹽類而沈積在多孔性電極上[5]，而造成污染導致性能下降，甚至無法使用。因此所使用的燃料限制嚴格，必須以純氫作為陽極燃料，以純氧作為陰極的氧化劑；且電解質腐蝕性強，電池壽命短，也由於這些限制，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(PAFC)

PAFC因其使用之電解質為100%濃度之磷酸而得名。操作溫度大約為 150 到 220°C 之間，因以濃磷酸為電解質，所以電池性能不受二氧

化碳的影響，因此可將空氣直接提供給陰極，陽極進料(如天然氣、甲醇)必須要重組，燃料氣體中CO的濃度必須小於0.5%，避免觸媒中毒。此PAFC利用碳化矽粉末製成母材，吸附高濃度磷酸充當電解質使用。為了提高電極反應度，須以白金做為觸媒。電極係以白金均勻塗佈其上之碳紙為之，電池汰換時可考慮將白金回收，以降低製造成本。目前磷酸燃料電池設備費用居高不下之主因在於使用昂貴之碳系材料。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。

(3) 熔融碳酸鹽燃料電池(MCFC)



此為以熔融態的熔融碳酸鹽為電解質的燃料電池，以鹼金屬(鋰、鈉、鉀)碳酸鹽為電解質，此等鹽類只有在熔融狀態時，方能發揮離子傳導之功能，故操作溫度必須在熔點以上，介於600~700°C之間，屬於高溫型燃料電池。因為其反應溫度高且使用非白金系的觸媒[6]，使其進料的範圍非常廣泛，可採用有混雜一氧化碳的氫氣做為燃料而增加其應用範圍。因為操作溫度高，廢熱可回收再使用，其發電效率高者可達75到80%，非常適合於中央集中型發電廠。

(4) 固態氧化物燃料電池(SOFC)

固態氧化物燃料電池是用氧化鈣、氧化釷等安定化的氧化鋯之類

固體氧離子導電體為電解質的高溫型燃料電池，操作溫度高達1000°C，與融熔碳酸鹽燃料電池相比，同樣不需要用到價格昂貴的貴金屬，不同的是因為其採用固體作為電解質，而沒有融熔碳酸鹽燃料電池所面對的電解液滲漏及腐蝕問題。此種燃料電池的發電量，可從1萬千瓦，到20萬千瓦都有，主要用在需要大容量直流電力的自用發電，或用為電力事業的基本負荷或中負荷電源。

(5) 質子交換膜燃料電池(PEMFC)

質子交換膜燃料電池(PEMFC)與直接甲醇燃料電池(DMFC)，其電解質均為質子交換膜，此種燃料電池是一種低溫的燃料電池，通常操作溫度在85°C~105°C。質子交換膜燃料電池發展中最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公司也各自發展出不同的薄膜，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。此種型式的燃料電池所遇到的主要問題是在於其陽極對一氧化碳相當敏感，微量的一氧化碳即會造成嚴重的電池性能衰退[7]，且在大電流操作下會造成陰極電極表面的泛溢(Flooding)現象進而增加電池操作的阻抗。

表1-1 六種主要燃料電池之基本特性比較[4]

電池種類	鹼液 (AFC)	磷酸 (PAFC)	熔融碳酸鹽 (MCFC)	固態氧化物 (SOFC)	質子交換膜 (PEMFC)	直接甲醇 (DMFC)
電解質	KOH	H ₃ PO ₄	LiCO ₃ - K ₂ CO ₃	ZrO ₂	高分子*	高分子
陽極	Pt/C	Pt/C	Cr, Al/Ni	Ni/ZrO ₂	Pt, Ru/C	Pt, Ru/C
陰極	Metal/C	Pt/C	NiO	Sr/LaMnO ₄	Pt/C	Pt/C
流動離子	OH ⁻	H ⁺	CO ₃ ²⁻	O ²⁻	H ⁺	H ⁺
操作溫度	室溫~90°C	180~205°C	-650°C	800~1000°C	室溫~90°C	室溫~130°C
操作壓力	<60psia	<120psia	<120psia	常壓	<30psia	<75psia
反應物	高純度氫氣	混合氫氣	混合氫氣	混合氫氣	混合氫氣	甲醇
可用燃料	精煉氫氣, 電解副產氫 氣	天然氣、甲 醇、輕油、 沼氣	天然氣、甲 醇、石油、煤 炭	天然氣、甲 醇、石油、 煤炭	天然氣、甲 醇、輕油	甲醇
氧化劑	O ₂ 、空氣	O ₂ 、空氣	O ₂ 、空氣	O ₂ 、空氣	O ₂ 、空氣	O ₂ 、空氣
陽極反應	H ₂ +2OH ⁻ → 2H ₂ O+2e ⁻	H ₂ →2H ⁺ +2e ⁻	H ₂ +CO ₃ ²⁻ →H ₂ O+CO ₂ +2e ⁻	H ₂ +O ²⁻ → H ₂ O+2e ⁻	H ₂ →2H ⁺ +2e ⁻	CH ₃ OH+H ₂ O →CO ₂ +6H ⁺ +6 e ⁻
陰極反應	1/2O ₂ +H ₂ O +2e ⁻ →2OH ⁻	1/2O ₂ +2H ⁺ + 2e ⁻ →H ₂ O	1/2O ₂ +CO ₂ + 2e ⁻ →CO ₃ ²⁻	1/2O ₂ +2e ⁻ →O ²⁻	1/2O ₂ +2H ⁺ + 2e ⁻ →H ₂ O	3/2O ₂ +6H ⁺ + 6e ⁻ →3HO ₂
全反應	H ₂ +1/2O ₂ → H ₂ O	H ₂ +1/2O ₂ → H ₂ O	H ₂ +1/2O ₂ → H ₂ O	H ₂ +1/2O ₂ → H ₂ O	H ₂ +1/2O ₂ → H ₂ O	CH ₃ OH+3/2O ₂ →CO ₂ +2H ₂ O
池體材料	金屬	石墨	鎳、不銹鋼	陶瓷	石墨、金屬	石墨、金屬
特性	需使用高純 度氫氣做為 燃料。 低腐蝕性及 低溫，較易 選擇材料。	進氣中 CO 會導致觸媒 中毒。 廢熱可利用。	不受進氣 CO 影響。 反應時需循環 使用 CO ₂ ，廢 熱可利用。	不受進氣 CO 影響。 高溫反應不 需依賴觸媒 的特殊作 用。 廢熱可利用。	功率密度高， 體積小，重量 輕。 低腐蝕性及低 溫，較易選擇 材料。	不需使用燃料 重組器，系統 簡化。 發電效率低， 且甲醇會穿透 高分子膜。
電池內重 組可能性	不可能	可能	非常可能	非常可能	不可能	不需要
起動時間	<0.1h	1~4h	5~10h	5~10h	<0.1h	<0.1h
發電效率	40%	40%	50%	50%	40%	30%
領先廠商	IFC	IFC	ERC	西屋電氣	Ballard	JPL/Giner
技術進展	80kW	11MW	2MW	10kW	250kW	1kW

1.2.4 燃料電池的發電比較

各種燃料電池的功率、優勢及其應用如圖1-2所示[8]。

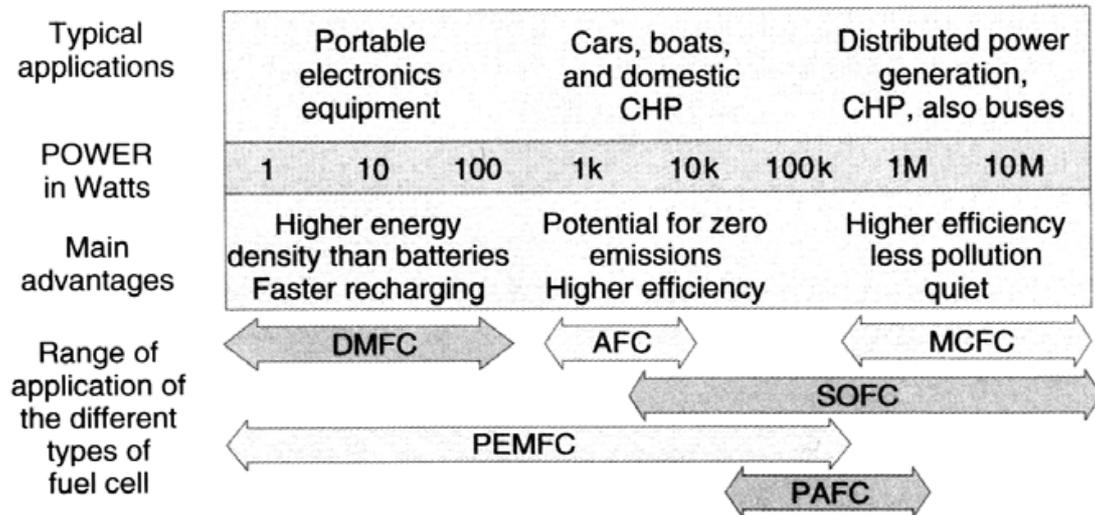


圖1-2 各種燃料電池之應用範圍[8]

1.3 直接甲醇燃料電池

直接甲醇燃料電池(Direct Methanol Fuel Cell, DMFC)，主要的組成為氣體擴散層(Gas Diffusion Layer, GDL)、觸媒層(Catalyst Layer, CL)、高分子電解質薄膜(Proton Exchange Membrane, PEM)，如圖 1-3 所示[1]。

此三部分亦稱為薄膜電極組(Membrane Electrode Assembly, MEA)。薄膜電極組(MEA)是直接甲醇燃料電池(DMFC)的核心元件，也是組成電池組(stack)的基本單元。它的構造類似三明治，中間是一層質子交換膜(PEM)，兩側為觸媒電極層(陰極與陽極)。此觸媒電極具有雙層結構，即氣體擴散層(GDL)與觸媒層(CL)。

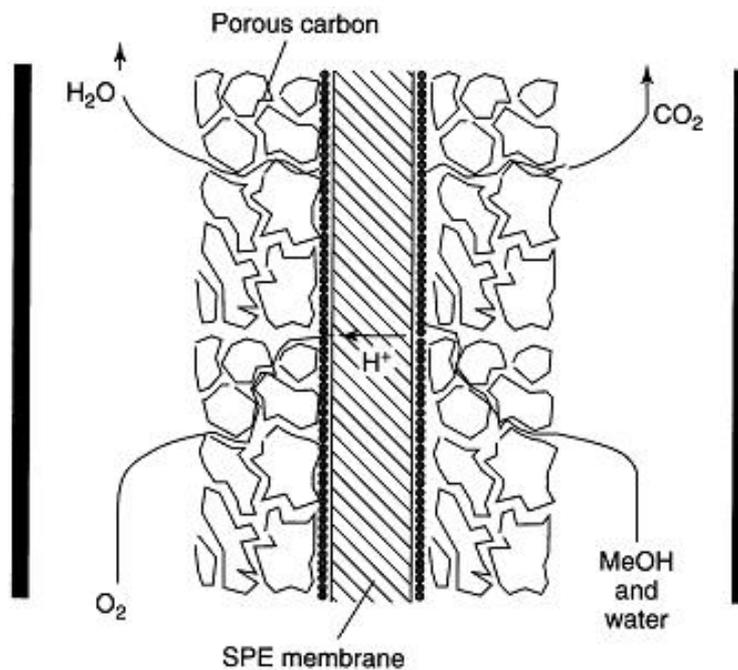


圖 1-3 直接甲醇燃料電池示意圖[1]

1.3.1 氣體擴散層(Gas Diffusion Layer, GDL)

此擴散層與反應氣體相接觸，主要作用為提供氣體進出觸媒層的通道，並充當觸媒層結構支撐體與收集電流之用。氣體擴散層通常是由多孔碳布或碳紙所製作而成，厚度約為 0.2 ~ 0.5 mm。

在 DMFC 中，GDL 肩負著將電子傳導到外部迴路以及將中間產物 CO₂ 從觸媒層排出 MEA 中的任務，所以一個好的 GDL 必須有優良的電子傳導能力與親疏水性。

1.3.2 觸媒層(Catalyst Layer, CL)

此層的厚度約為 5 ~ 40 μm，其組成主要包含活性觸媒、導電度高的碳載體、Nafion 溶液等。CL 為燃料電池電化學反應最主要的場

所，反應物(CH₃OH、H₂O、O₂)需不斷供應，生成物(H₂O、CO₂)及熱量須有效率地排出，才能確保燃料電池正常運作。CL 的厚度要適中，厚度薄，電子傳輸阻抗低，但觸媒含量不足；厚度太厚，會使反應氣體的擴散路徑變得太長而降低電池性能。

1.3.3 高分子電解質薄膜(Proton Exchange Membrane, PEM)

質子交換膜的主要特性是隔絕電子穿透，但可使陽離子通過抵達陰極，藉由水分子與氫離子結合，通過高分子膜 SO₃⁻根(亞硫酸根離子)的傳遞，使得氫離子很容易的被水攜帶穿越薄膜。當高分子薄膜內水分子較多時，氫離子易溶較多的水分子，因此氫離子與水分子結合附著於 SO₃⁻根之分子團越大，越容易透過兩 SO₃⁻根之間傳遞。換言之，氫離子從陽極端要穿越高分子膜到達陰極端之阻抗越低，即高分子膜之離子導電度越高。

美國 DuPont 公司推出的全氟磺酸高分子質子交換膜(Nafion)具有優異的穩定性與高質子傳導率，其結構如圖 1-4 所示，可分為[1]：

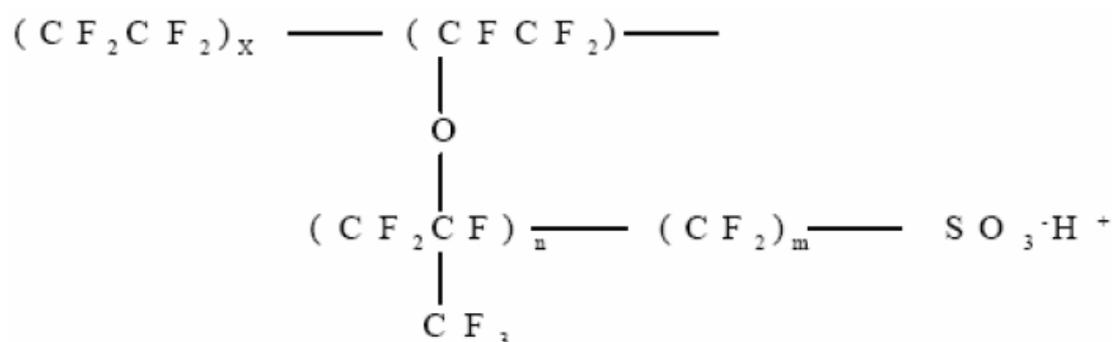


圖1-4 聚氟磺酸鹽結構式

(1)主幹：由類似鐵氟龍結構($(-\text{CF}_2-)_n$)所組成，結構強韌而穩定，即便厚度只有幾十個 μm ，仍然能夠有效地分隔陽極反應物與陰極反應物。

(2)離子簇：由亞硫酸根離子(SO_3^-)與氫離子(H^+)、水分子等固定離子或相對離子所組成的「離子簇」，又稱為質子交換側。

(3)側鏈：側鏈結構為 $-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ ，它的功用是連結主幹分子與離子簇。

