

燃燒

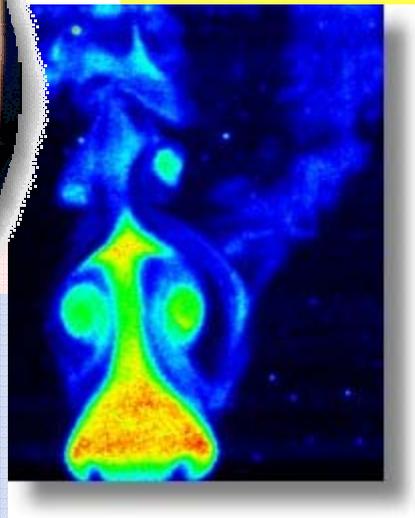
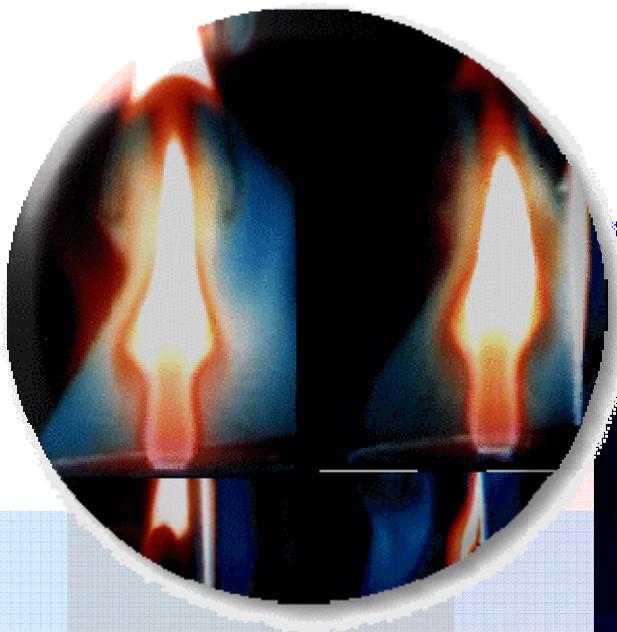
Combustion Quarterly



中華民國燃燒學會
The Combustion Institute of R.O.C

季刊

74



中華民國一百年八月

Vol. 20, No. 3

燃燒季刊

Combustion Quarterly

第二十卷 第三期

中華民國一百年八月出版

Vol. 20, No.3

August 2010

目錄

CONTENTS

編輯札記	1
	江鴻龍、陳維新
磁控濺鍍製備鈦-氮化不鏽鋼高溫選擇性吸收膜	2
	張秉宏、莊瑞誠、李天源
硼氫化合物放氫行為研究	13
	蔡幸芬、許雅意
酒精汽油對機車排放氣態污染物影響探討	23
	姚永真、沈克鵬、蔡俊鴻、張開駿
氣化廠中除硫後之錳金屬硫化物在高溫氧化再生後下之特性分析	36
	柯子星、薛欣達
鉑/多壁奈米碳管作為燃料電池電化學觸媒之研究	45
	江右君、邱昭瑞
連續培養微藻固碳及生產生質燃料潛力之研究	59
	薛欣達、柯子星、陳幸慧、朱信
徵稿說明	71

編輯札記

「燃燒季刊」是我國燃燒/能源領域的代表性刊物，也成功地扮演著實務應用及學術理論交流之平臺，廣受產官學研相關領域專業人士之重視。本期共刊登六篇專業論文，分別來自大專院校、工業技術研究院綠能與環境研究所等單位之研究成果。工研院張秉宏、莊瑞誠、李天源等團隊，以不鏽鋼(SUS321)和鈦(Ti)雙靶材，利用磁控反應性濺鍍方法製備鈦-氮化不鏽鋼(Ti-SSN)太陽能選擇性吸收膜。研究結果發現使用耐高溫之氮化不鏽鋼薄膜與鈦金屬摻雜，並經光學薄膜設計，預期透過氮化不鏽鋼之材料特性，可使元件在高溫的環境下($\sim 300^{\circ}\text{C}$)操作使用；工研院蔡幸芬及許雅意研究員，針對五項硼氫化合物，經由不同燃料量及溶液濃度與參數之調變，進行水解釋氫反應，並分析其氫氣釋放趨勢與行為表現。研究結果顯示硼氫化鈉經水解反應之瞬間釋氫流量反應最快，另以累積放氫量則以硼氫化鋰較佳，其成果對氫能使用有極大上助益；工研院姚永真博士與沈克鵬博士及成功大學蔡俊鴻博士與張開駿研究團隊，探討酒精混合汽油對機車排放氣態污染物影響。以乙醇做為含氧添加劑確實為影響機車引擎污染物排放因素之一，對基準污染物及部份有機性氣態污染物減量具有正面助益；高鳳數位內容學院柯子星教授及成功大學永續環境科技研究中心薛欣達博士，以自行製備之錳金屬氧化物為標的，探討除硫後之錳金屬硫化物在高溫氧化再生後下之特性分析，結果發現經過再生後再進行脫硫之吸收劑利用率明顯下降；元智大學江右君教授與邱昭瑞研究生，利用反微胞法於氧化的多壁奈米碳管(CNTs 和N-doped CNTs or CNx)表面合成奈米Pt 粒子，探討不同碳管結構對觸媒活性之影響。研究結果發現，Pt 可均勻分散在碳管表面，平均粒徑介於3-5 nm。且碳管特性的差異將影響Pt 沉積的效果及所產生之觸媒之電化學活性和燃料電池效能；成功大學薛欣達博士、陳幸慧及朱信教授與高鳳數位內容學院柯子星教授等研究團隊，於連續進流方式(稀釋率 0.06 h^{-1})培養微藻*Thermosynechococcus sp.* CL-1之固碳特性及生產生質燃料潛力。結果顯示在 CO_2 生物固定速率為 $917\text{ mg L}^{-1}\text{ d}^{-1}$ 時，油脂的生產速率為 $150\text{ mg L}^{-1}\text{ d}^{-1}$ 。碳水化合物之最大產率亦為 $150\text{ mg L}^{-1}\text{ d}^{-1}$ ，而蛋白質之最大產率則為 $240\text{ mg L}^{-1}\text{ d}^{-1}$ 。而生質燃料產出上，於高溫可產 CO 及 H_2 之合成氣為主，而低溫則以甲烷及乙醇為主。由此窺見微藻具固碳及衍生生質燃料之潛力。

整體而言，本期內容涵蓋複合材料、氫能及生質能源、脫硫材料、燃料電池、生物固碳等多元題材，相信本刊讀者可從這些文章中獲得寶貴資訊，也請繼續支持及踴躍投稿本季刊，共同推動燃燒與能源科技之研究交流。

副總編輯 江鴻龍

總編輯 陳維新

磁控濺鍍製備鈦-氮化不鏽鋼高溫選擇性吸收膜

Prepare of Ti-SSN high-temperature solar selective absorber by magnetron sputtering

張秉宏¹、莊瑞誠²、李天源³

Bing-Hung Chang, Rei-Cheng Juang, and Tien-Yuan Li

工業技術研究院 綠能與環境研究所

Green Energy and Environment Research Laboratories, Industrial Technology Research Institute

摘要

本研究以不鏽鋼(SUS321)和鈦(Ti)雙靶材，利用磁控反應性濺鍍方法製備鈦-氮化不鏽鋼(Ti-SSN)太陽能選擇性吸收膜。在真空濺鍍製程中，調整氮氣流量在 5 和 10 sccm 及濺鍍功率 100 W 下，使電漿轟擊出不鏽鋼靶中之金屬原子並通入之氮氣產生反應，生成氮化不鏽鋼(SSN)薄膜。同時控制另一鈦靶材之濺鍍功率 100~350 W，形成不同鈦金屬分率之氮化不鏽鋼薄膜，即陶金薄膜(Cermet film)。並以橢圓儀分析其光學常數，進行多層選擇性吸收膜之匹配模擬。實驗製備鈦-氮化不鏽鋼薄膜吸收率達 0.88，並接近理論模擬值 0.90。由於使用耐高溫之氮化不鏽鋼薄膜與鈦金屬摻雜，並經光學薄膜設計，預期透過氮化不鏽鋼之材料特性，可使元件在高溫的環境下(~300°C)操作使用。

關鍵字: 高溫選擇性吸收膜、氮化不鏽鋼、磁控濺鍍

Abstract

This paper presents a method to prepare Ti-SSN solar selective absorbing coatings by reactive sputtering using stainless steel (SUS321) and titanium (Ti) target. Stainless steel nitride (SSN) thin films were produced under fixed nitrogen gas flow, 5 and 10 sccm, power of Stainless steel target, 100 W. The power of titanium target was adjusted from 100 to 350 W, and produced Ti-SSN ceramic-metal composite (cermet) thin films. The refractive index (n) and extinction coefficient (k) of the cermet composite layers prepared in Ti doping were determined by spectroscopic ellipsometry. The Ti-SSN solar selective absorbing films have solar absorptance of 0.88. A theoretical solar absorptance of 0.90 was achieved by selecting an appropriate combination of three solar absorbing layers. The experimental results agreed well with the theoretical calculations. This study proved the possibility of preparing high temperature (~300°C) solar selective absorbing coatings by using stainless steel and

¹ 工業技術研究院綠能與環境研究所，副研究員，E-mail:csw92@itri.org.tw

² 工業技術研究院綠能與環境研究所，研究員

³ 工業技術研究院綠能與環境研究所，副工程師

titanium target.

Keywords: high-temperature selective absorber, stainless steel nitride, magnetron sputtering

一、前言

在史特林引擎太陽熱發電系統中，集熱部分是使用太陽能選擇性吸收膜，將太陽光轉換成熱再轉換成電。因為鍍製之吸收膜必須放置在外界環境中，因此在高溫的大氣環境下必須非常穩定。高效率之光熱轉換吸收膜必須同時在其要求之操作溫度下具有高吸收率及低放射率，因此薄膜需在 2.5 μm 波長範圍以下具低反射率，以及在 2.5 μm 波長範圍以上具高反射率。高溫選擇性吸收膜之所適合之操作溫度會影響截止波長之設計位置，若以 800 $^{\circ}\text{C}$ 為吸收膜之設計目標，則截止波長需設計在 1600 nm 之波長位置才能得到低放射率，但同時會犧牲一部分的吸收率。

選擇性吸收膜之結構設計在 1990 年開始建立，提出太陽能選擇性吸收膜的雙陶瓷合金層結構，即金屬-氮化鋁(M-AlN)和金屬-氧化鋁(M-Al₂O₃) [1,2]，此為使用一種新型的雙靶材直流電磁控管電漿濺鍍技術 (Novel two-target DC magnetron plasma sputtering technology) 來製備太陽能選擇性吸收膜，可得到非常高的光熱轉換效率。傳統之吸收膜製程大部份均為雙靶產生複合膜，例如不鏽鋼與鋁的雙靶材製程，可製作陶瓷金屬膜(Cermet)做為選擇性吸收膜。適當的金屬陶瓷複合膜厚度與金屬分率，可在太陽能輻射區域表現出高吸收而對熱輻射(紅外線區域)表現出高反射型態，該複合物沈積在對紅外線反射的金屬基材上可以形成太陽能選擇性吸收膜。目前學術文獻中以 Barshilia 學者在 2008 年發表之 TiAlN/AlON 結構之吸收膜具有最佳之性能，在高溫 600 $^{\circ}\text{C}$ 下需具有良好熱穩定性，吸收率=0.946，放射率=0.07[3]。目前商業化高溫太陽能選擇性吸收膜之性能要求須在 600 $^{\circ}\text{C}$ 下需具有良好熱穩定性，其吸收率>0.9 以及放射率<0.1。

工研院在太陽熱能的研究團隊已利用真空濺鍍法製作不鏽鋼/氮化不鏽鋼(SS/SSN)之太陽能選擇性吸收膜[4]。不鏽鋼塊材與靶材在常溫常壓下具化學惰性，抗氧化不易與其他物質發生反應。而在真空濺鍍製程中，將不鏽鋼材料做為靶材，調整特定氣氛及功率即可使電漿轟擊出不鏽鋼中的原子與通入之反應氣體產生反應，並沉積於基板上形成不鏽鋼/氮化不鏽鋼吸收膜。此不鏽鋼靶材的真空濺鍍製程幾乎無靶材毒化問題，不須投入防毒化設備，可確保長時間濺鍍操作，並增加製程上的穩定性，降低真空濺鍍製程的操作與硬體設置成本。

為了提升太陽能選擇性吸收膜之耐高溫性能，在耐高溫之氮化不鏽鋼薄膜中選擇摻雜鈦金屬粒子，並經光學薄膜設計，可對 1600nm 波長以上的光開始具有高反射之特性，即降低元件在高溫操作下的熱損失，可提升集熱效果[5]。同時為氮化不鏽鋼之材質，可使元件在高溫的環境下操作使用。高溫太陽能選擇性吸收膜必須同時具備對可見光與近紅外光波段(300~1800nm)高吸收，對遠紅外光波段(>1800nm)高反射之光學特性外。同時，必須具備能忍受高溫環境下(300~800 $^{\circ}\text{C}$)

的操作穩定性。

二、研究方法

2.1 磁控濺鍍系統

本研究中主要以磁控濺鍍系統來製Ti-SSN薄膜，此真空系統可區分為腔體、進氣、抽氣、DC or RF Power supply 供給電力並配有雙靶材電極等五部分，該真空濺鍍裝置如圖1所示。其中，基材放置器可以旋轉並可調整轉速。此真空濺鍍系統除了可對金屬或陶瓷材質之靶材進行鍍膜，亦可選擇單靶或雙靶製程，並同時通入惰性或反應氣體來產生電漿或進行反應性濺鍍。

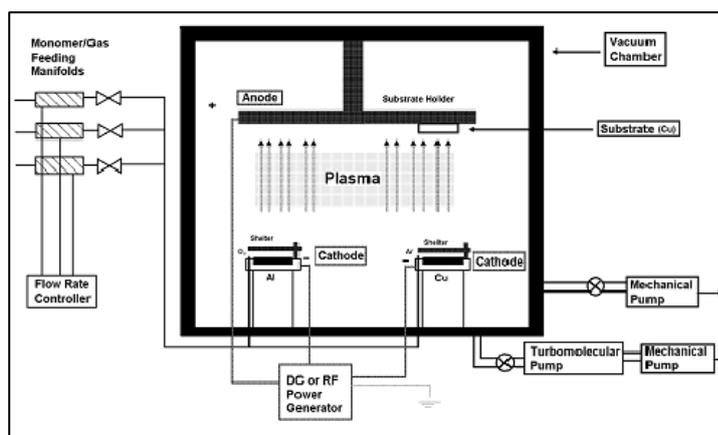


圖 1、磁控濺鍍真空系統示意圖

2.2 Ti-SSN 高溫選擇性吸收膜製備

本實驗以不鏽鋼靶(SUS321)和鈦雙金屬靶材，利用真空反應性濺鍍製作太陽能選擇性吸收膜。在真空濺鍍製程中，以 SUS321 材質為靶材，調整特定反應氣體(氮氣)分率及濺鍍功率即可使電漿轟擊出 SUS321 金屬原子(Fe, Ni, Cr, Ti)薄膜，被擊出之金屬原子與通入之氮氣產生反應，生成氮化不鏽鋼薄膜。同時控制另一鈦靶材之原子濺擊程度，使鈦金屬摻雜於氮化不鏽鋼薄膜中，在不同濺鍍功率與特定氮氣分率條件下，產生不同鈦金屬摻雜量與不同之氮化程度，沉積於基板上形成金屬陶瓷複合膜，即陶金膜。此不鏽鋼陶金膜對太陽光有很好的吸收效果，並依據不鏽鋼材質特性估計耐溫程度達 300°C 以上。同時為了在高溫的操作環境下使用，薄膜在 1600 nm 以上波長需具有高反射特性。Ti-SSN 薄膜之濺鍍參數列於表 1，不鏽鋼靶以 RF 電源供應轟擊，鈦靶則以 DC 電源供應轟擊，並通入 5-10 sccm 之氮氣進行反應性濺鍍，依各膜層之濺鍍速率控制鍍膜時間在 20-60 分鐘，使濺鍍之薄膜厚度約在 80 nm 左右，以利進行之後的儀器分析。

表 1、實驗參數規劃表

Sputtering condition	
Target	Stainless steel 321、Ti
Substrate	Glass
RF power (SS)	100 W
DC power (Ti)	0、100、150、250 and 350 W
Sputtering pressure	6 mTorr
Ar gas flow rate	40 sccm
N ₂ gas flow rate	N10 series : 10 sccm N5 series : 5 sccm
Sputtering time (Thickness)	20-60 min (>80 nm)

2.3 Ti-SSN 高溫選擇性吸收膜光學分析

薄膜的光學常數分析是利用橢圓儀(Spectroscopic Ellipsometry, J.A. Woollam, M-2000V)進行量測[6],該測量波長範圍 370-1000nm,並以不同入射角度(55°, 65°, and 75°) 下擷取橢圓參數值—振幅(Ψ)與相位(Δ)之量測值。因為 Ti-SSN 材料具有吸收特性,所以也需測量薄膜之穿透率(T%)進行擬合以增加準確性。待橢圓儀測量得到之數據(Ψ , Δ 和 T%),套入設備內建之有效介質理論計算(Bruggerman Effective Medium Approximation, BEMA),再建立數學之擺盪模型(General Oscillator model)來與量測結果進行擬合,即可得到各單層陶金薄膜之光學常數及膜厚。

三、結果與討論

3.1 Ti-SSN 單層膜橢圓儀分析結果

在橢圓儀的基本光學物理原理的廣泛應用下,將一束線偏振光打在樣品表面,偏振光被樣品反射後其偏振狀態將發生變化。根據所測量的偏振態的變化(包括幅度和相位)可以推導出材料的屬性。在測量完成以後,需要對採集資料進行分析來判定材料的光學常數、膜層厚度,以及其他感興趣的參數。如圖 2 所示,資料分析過程包含很多步驟,首先需要建立一個模型來描述被測量的樣品,它應該包含連基底在內的每一層材料,在所測量的光譜範圍內,每一層膜都用一個膜厚和一系列光學常數來描述,對未知的材料屬性可以先給一個初始估計值。最簡單的模型無非是一個均勻組成的基底材料,表面既沒有粗糙度也沒有被氧化,接著利用模型來推算出在同等測量條件(角度、波長)下的期待值。從數學運算的角度來說,依照模型的理論描述而推導出來的方程非常繁瑣,即使是像單層膜在一個基底上相對的簡單模型演算起來也非常複雜。由於不鏽鋼材質的組成為 Fe、Cr、Ni 不同金屬組成配比而成,在氮反應氣氛下所形成的各類氮化物金屬之複

合結構十分複雜。在橢圓儀數據分析中，先利用有效介值理論，可將膜層的材質視為金屬與陶瓷膜所複合之膜層，此所製備之膜層特性將為此兩種材質之特性的複合，亦為不同比例之陶金膜層。接著建立擺動震盪模型來擬合偏振光傳達至此一系列膜層後，得到電磁波之擺動震盪的運動變化結果。

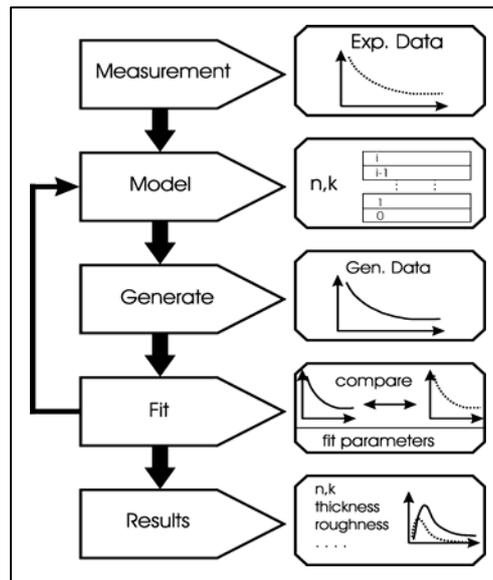


圖 2、橢圓儀分析流程圖

Ti-SSN 薄膜之橢圓儀分析結果列於表 2。在 MVF(metal volume fraction) 列中之金屬分率有代表不鏽鋼和鈦之金屬體積分率，係在分析過程中選用最合適之 BEMA 模型所造成之差異，對分析結果無影響。在表 2(a)中膜層皆以 Lorentz 模型進行擬合，鍍膜速率約 1-7 nm/min。在表 2(b)中，較低金屬分率之膜層以 Lorentz 模型進行擬合，金屬分率較高之膜層則以 Drude 和 Lorentz 模型進行擬合，鍍膜速率約 4-10 nm/min。

表 2、不同鈦靶材濺鍍功率薄膜之橢圓儀分析結果

(a) 氮氣流量 10 sccm

sample No.	n10t000=SSN	n10t100	n10t150	n10t250	n10t350
MVF(%)	SS 10.349	Ti 9.23	SS 32	SS 24.7	Ti 30
osc model	L	2L	2L	3L	2L
rough (nm)	0.946	0	7.433	10.632	7.2
thickness (nm)	82.25	193.664	71.21	113.732	154.971
mse	9.827	25.26	5.281	9.561	8.386

(b) 氮氣流量 5 sccm

sample No.	n5t100	n5t150	n5t250	n5t350
MVF(%)	SS 35	SS 35	SS 30.82	30.6
osc model	3L	3L	D+2L	D+2L
srough (nm)	73919	10.597	13.609	0
thickness (nm)	83.627	106.018	167.453	199.638
mse	4.228	4.599	5.317	5.372

圖 3 為不同濺鍍功率及氮氣流量下，Ti-SSN 薄膜之沉積速率。Ti-SSN 薄膜接隨著鈦靶材功率之增加而有較高之沉積速率。圖 4 是在氮氣流量 10 sccm 下，改變鈦靶材之濺鍍功率之(a)折射率、(b)消光係數隨光譜之變化。在圖 4(a)中，當鈦靶濺鍍功率 150W 下有平均全波段較高之折射率，故為此系列膜層當中最合適當做高金屬分率(High metal volume fraction, HMVF)吸收層；當鈦靶濺鍍功率 0W(即 SSN 薄膜)有較低之折射率，故適合當做低金屬分率(Low metal volume fraction, LMVF)吸收層或是做為抗反射層。在圖 4(b)中，當鈦靶功率增加時薄膜之消光係數亦跟著上升。圖 5 為氮氣流量 5 sccm 下，改變鈦靶材之濺鍍功率其(a)折射率、(b)消光係數隨光譜之變化。在圖 5(a)中，當鈦靶濺鍍功率 100W 下有平均全波段較高之折射率，故為此系列膜層當中最合適當做高金屬分率吸收層。在圖 5(b)中，薄膜之消光係數在近紅外光波段仍隨著鈦靶功率之增加而增大。

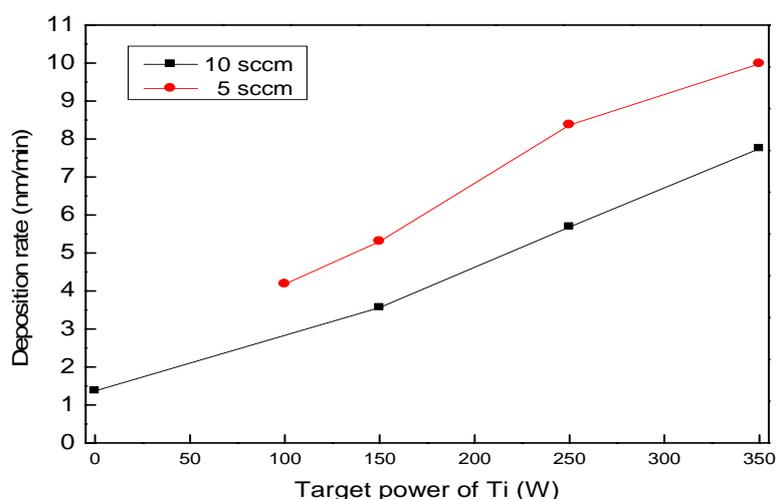


圖 3、不同濺鍍功率及氮氣流量下，Ti-SSN 薄膜之沉積速率

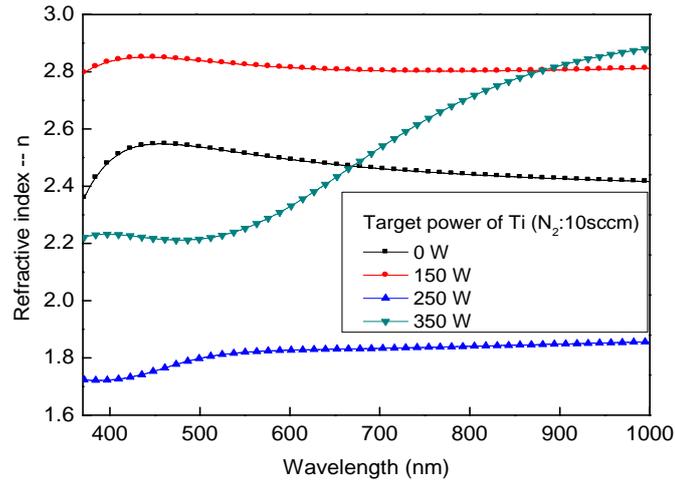


圖 4 (a)

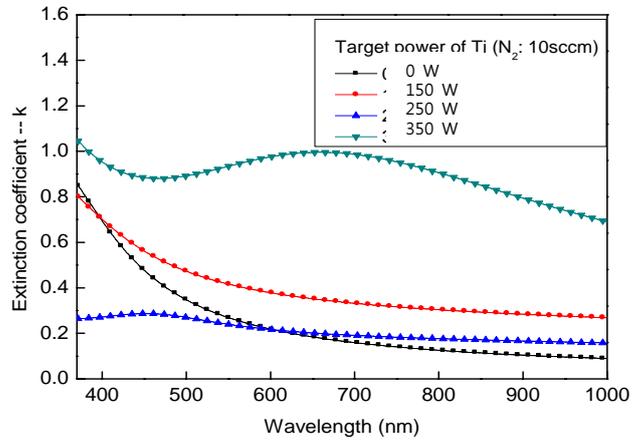


圖 4 (b)

圖 4、在氮氣流量 10 sccm 下，改變鈦靶材之濺鍍功率其折射率(a)、消光係數(b)之變化

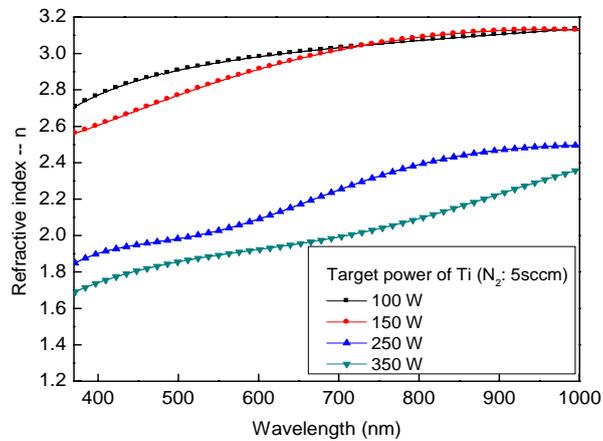


圖 5 (a)

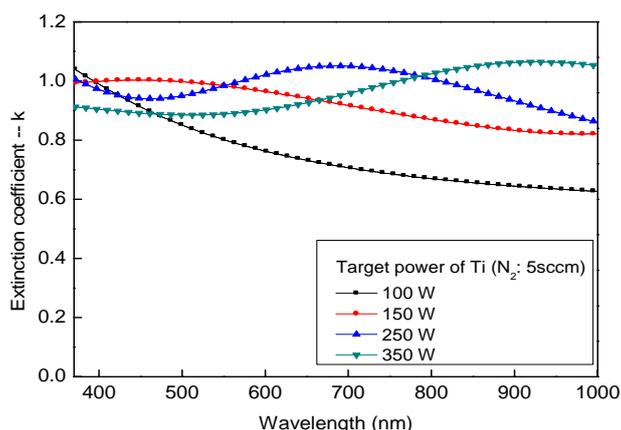


圖 5 (b)

圖 5、在氮氣流量 5 sccm 下，改變鈦靶材之濺鍍功率其折射率(a)、消光係數(b)之變化

3.2 Ti-SSN 多層膜模擬設計和製作

Ti-SSN 多層選擇性吸收膜其各層之鍍製參數列於表 3。高金屬分率層選用表 2(b)之 N5T100，鍍製 17 分鐘；低金屬分率層選用表 2(a)之 N10T150，鍍製 32 分鐘；抗反射層以 SSN 鍍製 35 分鐘。表 4 為 Ti-SSN 多層選擇性吸收膜製作結果，模擬結果其吸收率可達 0.9，但是因為 Ti-SSN 製程為雙靶共濺鍍，增加電漿中組成之複雜性，以致不易控制各單層膜之再現性，造成實際鍍膜和模擬結果有差異，實際鍍製之吸收膜其吸收率為 0.88，放射率為 0.14。欲使實際鍍製 Ti-SSN 多層膜之吸收率與模擬結果更接近，未來可利用折射率更低之材料作為抗反射層，以提高吸收率。

表 3、Ti-SSN 多層選擇性吸收膜其各層之鍍製參數

Layer	N ₂ % (N ₂ /Ar)	Thickness(nm) / Time (min)	Power (W)
HMVF (N5T100)	11% (5/40)	75 nm / 17 min	RF 100 for SS321 DC 100 for Ti
LMVF (N10T150)	20% (10/40)	30 nm / 32 min	RF 100 for SS321 DC 150 for Ti
AR (SSN)	20% (10/40)	55 nm / 35 min	RF 100 for SS321

表 4、多層選擇性吸收膜製作結果

Sample No. : TS	Layer
	AR(SSN)
	LMVF(Ti-SSN)
	HMVF(Ti-SSN)
	$\alpha_{\text{simu}}/\alpha_{\text{exp.}} : 0.90 / 0.88$ $\varepsilon : 0.14$

3.3 Ti-SSN 多層膜高溫測試

將前述所製作之 Ti-SSN 多層選擇性吸收膜放置於高溫爐 400°C 下，烘烤 1 小時。因為此台高溫爐只能設定溫度，無法設定升溫速率，所以圖 6 之高溫爐操作溫度是以計時器紀錄其達各溫度時所需之時間，從室溫升至 400°C 大約需要 30 分鐘，至於高溫爐降溫則是打開腔門，使其自然降溫至室溫。表 5 為 Ti-SSN 多層膜高溫測試後結果，由表 5 中的照片中可以發現經高溫測試後，Ti-SSN 多層膜有褪色的現象發生，吸收率由 0.88 稍微降至 0.86，放射率由 0.14 降低至 0.09。Ti-SSN 多層膜經高溫測試後，在放射率部份，Ti-SSN 多層膜的放射率呈下降趨勢，對整個薄膜的性能提升是有助益的。但是吸收率部分，推測為 Ti-SSN 多層膜中的 SSN 抗反射層並無發揮抗氧化的功用，導致 Ti-SSN 多層膜結構在高溫下被氧化而破壞，最終使得 Ti-SSN 多層膜之吸收率小幅下降。

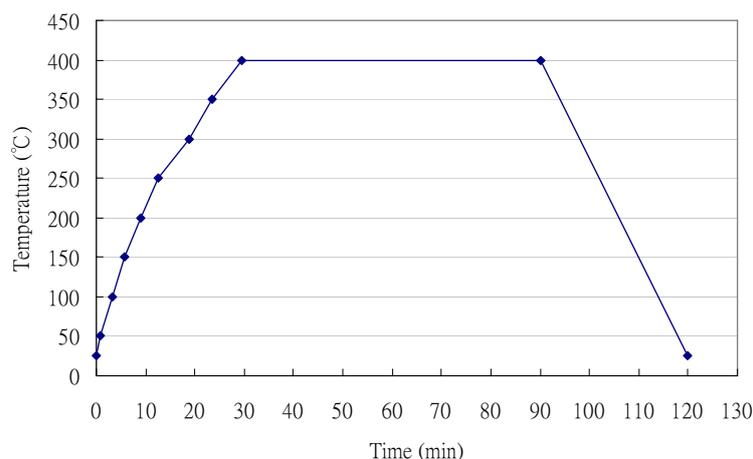


圖 6、高溫爐之操作溫度

表 5、Ti-SSN 多層膜高溫測試後結果

Sample No. : TS		Layer
 before	 after	AR(SSN)
		LMVF(Ti-SSN)
		HMVF(Ti-SSN)
		$\alpha : 0.88 \rightarrow 0.86$ $\varepsilon : 0.14 \rightarrow 0.09$

四、結論

Ti-SSN 多層膜經高溫測試後，發現目前設計之薄膜結構熱穩定性尚有改進空間，在文獻中發現有些高溫吸收膜之結構設計，是在各膜層間加入防擴散層並且在最外層加鍍抗氧化層以加強吸收膜之熱穩定性。所以未來可在鍍製過程中於各層中間加入適當之陶瓷膜做為防擴散層或抗氧化層，但膜厚必須經過模擬設計使其光學作用為無效層才不致影響整體吸收膜之吸收性能。在提升 Ti-SSN 高溫選擇性吸收膜效率方面，未來可選用其他材質之抗反射膜，降低在可見光波段之反射率，以提升整體之吸收性能，以及改善金屬反射層之光學設計，使其結構可以承受高溫，同時也能維持低放射率。期待可降低元件在高溫操作下的熱損失，提升集熱效果，並以氮化不鏽鋼之材料特性，使元件可在高溫的環境下操作使用。

五、致謝

本研究承經濟部能源局能源研究發展基金贊助完成，謹此誌謝。

六、參考文獻

1. Zhang, Q. C., Direct Current Magnetron Sputtered W-AlN Cermet Selective Surfaces, *Journal of Vacuum Science & Technology A*, Vol.15, pp. 2842-2846, 1997.
2. Zhang, Q. C., Recent Progress in High-temperature Solar Selective Coatings, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol.62, pp. 63-74, 1997.
3. Barshilia, H. C., Selvakumar, N., Rajam, K. S., and Biswas, A., Spectrally Selective NbAlN/NbAlON/Si₃N₄ Tandem Absorber for High-temperature Solar Applications, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 92, pp. 495-504, 2008.
4. Juang, R.C., Yeh, Y.C., Chang, B.H., Chen, W.C., and Chung, T.W., Preparation of Solar Selective Absorbing Coatings by Magnetron Sputtering from a Single Stainless Steel Target, *Thin Solid Films*, Vol. 518, pp. 5501-5504, 2010.

5. 李正中，*薄膜光學與鍍膜技術*，藝軒出版社，桃園，pp. 133-144，2006。
6. 陳宏彬，*橢圓偏光儀之原理與應用*，*儀科中心簡訊*，第 80 期，pp. 12-13，2007。

硼氫化合物放氫行為研究

Research of hydrogen discharge performance for borane

蔡幸芬¹、許雅意²

Shing-Fen Tsai, Ya-Yi Hsu

工業技術研究院 綠能與環境研究所

Green Energy and Environment Research Laboratories, Industrial Technology
Research Institute

摘要

氫能源開發基於氫氣具有低污染、潔淨的優勢，且具有使用在汽車燃料上之潛力，為減少溫室氣體排放不可或缺的一環。化學儲氫材料中之硼氫化合物具有高儲氫量，經由適當的活化機制轉換為氫氣釋出，透過燃料電池即可發電。本研究中選用硼氫化鈉、硼氫化鋰、硼氫化鉀、硼氫化鈣及硼氫化鎂等五項化學氫化物材料，乃是基於硼氫化合物中之硼氫化鋰、硼氫化鉀、硼氫化鈣及硼氫化鎂等，分別具有 18.4wt%、7.4 wt%、12wt%及 15wt%之高儲氫量。研究實驗中針對五項硼氫化合物，經由不同燃料量及不同水溶液濃度之參數調變，進行水解放氫反應試驗，並分析其氫氣釋放趨勢進而探討其行為表現。實驗結果顯示，於 10g 燃料量及 2 wt%水溶液濃度下，經水解反應呈現之瞬間流量反應趨勢，說明硼氫化鈉之放氫反應行為屬最快速者，且硼氫化鈉、硼氫化鋰、硼氫化鉀三者之反應趨勢較相近，而硼氫化鈣及硼氫化鎂則呈現平緩相似之放氫趨勢。另一方面，對於累積放氫量而言，硼氫化鈉、硼氫化鋰、硼氫化鉀則分別釋放 0.65L、0.73L、0.45L 之氣體量，其中以硼氫化鋰釋出之氣體量略高。

關鍵字：硼氫化合物、高儲氫量、水解反應

Abstract

Hydrogen energy utilization exhibits low pollution and clean features, and it is possible to fuel a car. Based on these characters, therefore, it will play a role of reducing greenhouse effect. Borane as a chemical hydrogen storage material has high hydrogen content, can release hydrogen with appropriate catalyst, and then to power devices through a fuel cell. Lithium borohydride (LiBH_4), Potassium borohydride (KBH_4), Calcium borohydride ($\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$), Magnesium borohydride ($\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$) and Sodium borohydride (NaBH_4) were investigated in this research because of their high hydrogen capacities - LiBH_4 :18.4wt%, KBH_4 :7.4wt.% , $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$:12wt%, and 15wt% for $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$. We studied their hydrogen release rate by given various fuel weight and aqueous concentration through hydrolysis reaction experiments. The results show

¹ 工業技術研究院綠能與環境研究所，副研究員，E-mail: HF@itri.org.tw

² 工業技術研究院綠能與環境研究所，副研究員

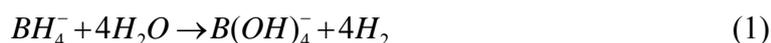
NaBH₄ has highest hydrogen release rate with the 10g of fuel weight at 2 wt% aqueous concentration. NaBH₄, LiBH₄, and KBH₄ have similar hydrogen release rate, while Ca(BH₄)₂ and Mg(BH₄)₂ have slower rates. Besides, in terms of the hydrogen volume as released, the volume of hydrogen released from LiBH₄ is higher than those of the other two, the volumes of which are LiBH₄:0.73L, NaBH₄:0.65L, KBH₄:0.45L. Keyword: Borane, High hydrogen capacity, Hydrolysis reaction

一、前言

氫能源之技術研發目標以美國能源部(US DOE)提出之車用單位重量儲氫量 9 wt% 為技術目標，其可運用之儲氫材料一般可分類為金屬儲氫材料(metal hydride)，化學儲氫材料(chemical hydride)和吸附型儲氫材料(sorption material) [1]。其中化學儲氫為攜帶式能源的燃料供給源之一，其放氫原理乃運用化學氫化物本身或是結合水中之氫原子，經由反應特性將氫氣於適當環境條件下釋放，同時於後端結合整體開發系統，產生足以供應需求之電源應用。因此各界學者關注於儲氫量提升之課題上，冀望成就氫氣之可攜性、便利性及安全性，於此契機下化學氫化物以其自身具有之高含氫量，則亦同等顯現其氫氣釋放之潛力。

硼氫化合物擁有豐富之儲氫含量，為極具潛力之化學儲氫材料，近年來相關儲氫材料之研究，因其硼氫化鈉於水解放氫反應時，遭遇反應過程之用水量需大過於實際參與反應之水量數倍，以致放氫反應系統之整體儲氫量下降等問題，引發各界對於硼氫化物之關注研發。其中硼氫化鋰(Lithium borohydride、LiBH₄)、硼氫化鉀(Potassium borohydride、KBH₄)、硼氫化鈣(Calcium borohydride、Ca(BH₄)₂)及硼氫化鎂(Magnesium borohydride、Mg(BH₄)₂)等皆有相關之探討研究，而其中硼氫化鈣及硼氫化鎂之熱分解放氫亦有多方探討。

硼氫化鈉、硼氫化鋰、硼氫化鉀、硼氫化鈣及硼氫化鎂等硼氫化物，其儲氫量分別為 10.6wt%、18.4wt%、7.4wt%[2]、12wt%及 15wt%[3]，其中 LiBH₄、Ca(BH₄)₂、Mg(BH₄)₂ 皆具有高於 10.6wt%之儲氫量，遠高於 NaBH₄ 之儲氫量，為極具開發潛力之化學氫化物材料。然而 KBH₄ 則與 NaBH₄ 同樣具有高還原性，且為工業製程中普遍使用之原料，為一原料豐沛之儲氫材料，再者 KBH₄ 及 NaBH₄ 之水解反應如反應式 (1) 所示，可藉由催化觸媒控制其水解反應，作為氫氣來源之供應端[4]。



對於 LiBH₄ 因其為硼氫化合物中分子量較輕者，具有改善減輕儲氫燃料重量，於水解反應時 LiBH₄ 與 2 mole 水量進行反應，可獲得純淨氫氣之釋放。文獻中以不同 H₂O/LiBH₄ 反應摩耳比例進行分析，顯示當 H₂O/LiBH₄ 反應比例為 0.33 及 2 時，其分別會獲得 LiBO₂ 及 LiBO₂ · 2H₂O 副產物，而於兩者比例間將會獲得混合兩者之副產物。同時於水解反應中，H₂O/LiBH₄ 反應摩耳比例於 0.33

~2 間，隨其比例增加放氫重量密度亦隨之增長，當 $H_2O/LiBH_4=1.3$ 時放氫量達 7.4wt% 為最大值，隨之反應依摩耳比例增加而放氫重量密度呈現遞減趨勢[5]。

硼氫化鎂具有 15 wt% 之氫氣含量，以加熱放氫時其氫氣釋放溫度約為 100K，具有低溫放氫之優勢，卻仍存在合成不易之困難，文獻提出之合成方法有二，一為以 $LiBH_4$ 添加 $MgCl_2$ ，於 DSC 及 XRD 分析中顯現其可反應生成 $Mg(BH_4)_2$ 及 $LiCl$ [6]，另一為以 $MgCl_2$ 與 $NaBH_4$ 混合反應生成 $Mg(BH_4)_2$ [7]。另一方面，其加熱放氫反應乃分為兩階段進行，首先為 $Mg(BH_4)_2$ 加熱產出 $MgH_2+2B+3H_2$ ，約於 563K 發生反應，接著為 MgH_2 受熱於大於 590K 下生成 $Mg+H_2$ ，與 $LiBH_4$ 添加 MgH_2 同樣具有兩階段之釋氫特性，而 $Mg(BH_4)_2$ 之放氫溫度則較 $LiBH_4$ 略低。

H.-W. Li 等人於 $Mg(BH_4)_2$ 反應系統中，以球磨處理方式改善氫化物之微結構及表面特性，以求促進氫化物之放氫反應，但於 DTA(differential thermal analysis)分析中顯示，球磨方式對於 $Mg(BH_4)_2$ 之結晶體未造成影響。同時，於實驗中以 TG(Thermogravimetry)及 DTA 分析驗證， $Mg(BH_4)_2$ 可於 535K 溫度下開始釋放氫氣，並於 800K 溫度條件下放氫達 13.7wt%[7]。試驗中並以 $TiCl_3$ 、 TiO_2 、 TiB_2 、 TiH_2 及 Ti 等為添加劑，於 TG 分析中顯示，當添加 $TiCl_3$ 時可有效將放氫起始溫度自 535K 降至 361K，對於放氫量添加 $TiCl_3$ 為 13.3wt%，而添加 TiH_2 則可達 13.6 wt%。

本研究中針對硼氫化合物為燃料，於催化觸媒提供活化環境下，以反應液體濃度及燃料量等參數進行反應特性試驗，探討硼氫化合物之放氫潛力及反應趨勢行為。

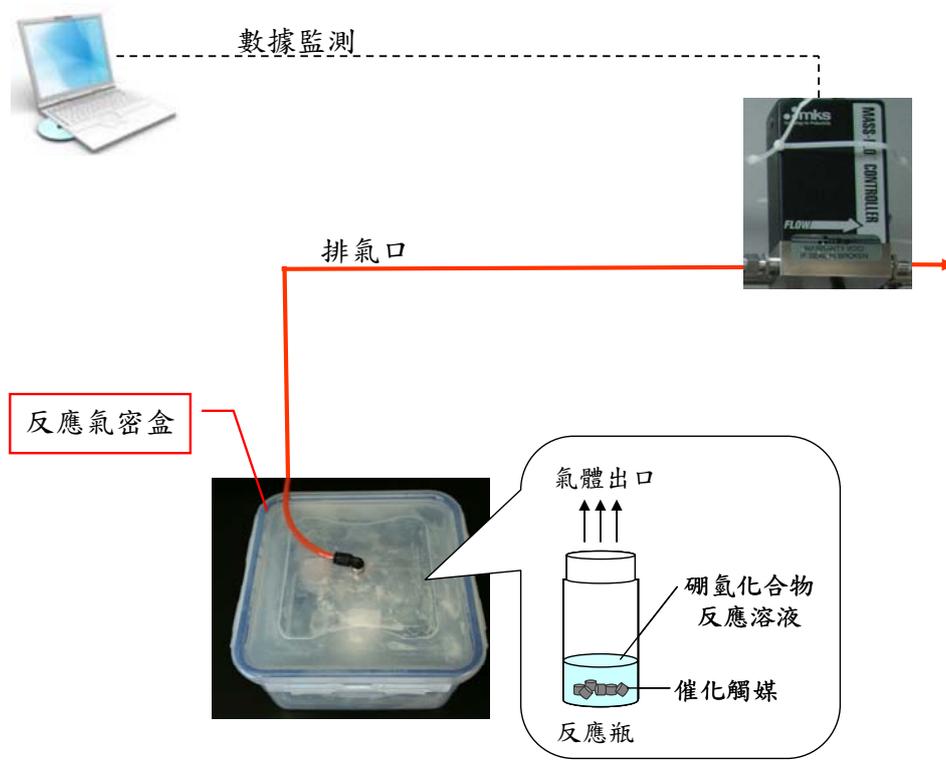
二、實驗設備與研究方法

本研究試驗乃藉由放氫測試平台進行，以氣體流量質量控制計(1179A MKS，流量量測範圍為 0~3000 SCCM)為瞬間氣體流量之量測工具，並透過訊號資料擷取(Lab Jack U12)以及程式轉換記錄介面，將所需之數據以訊號傳輸線路傳遞至

個人電腦進行即時紀錄。試驗中選用之硼氫化物包含硼氫化鈉(Sodium borohydride、 $NaBH_4$ 、98%、大陸製工業級試藥)、硼氫化鋰(Lithium borohydride、 $LiBH_4$ 、95%、Alfa Aesar)、硼氫化鉀(Potassium borohydride、 KBH_4 、99.9%、Aldrich)、硼氫化鈣(Calcium borohydride、 $Ca(BH_4)_2$ 、Aldrich)及硼氫化鎂(Magnesium borohydride、 $Mg(BH_4)_2$ 、95%、Aldrich)等五項化學氫化物材料。分別於 1g、5g 及 10g 等不同燃料量下，探討放氫趨勢與燃料量多寡之關係，再者於 3 wt%、5 wt% 及 10 wt% 等不同水溶液濃度下，進行放氫行為特性探討。

實驗採用之測試裝置系統如圖一所示。實驗中採用水溶液型態進行試驗，首先秤取需求量之硼氫化合物及去離子水量，於電磁攪拌器(台製 MS-90)下充分攪拌溶解為水溶液燃料型態，並選用 Ru/Al_2O_3 (Ruthenium on alumina、0.5 wt% loading、3.2mm pellets、Aldrich)為放氫試驗之催化觸媒，於硼氫化合物水溶液與催化觸媒接觸時，啟動放氫水解反應試驗。隨即於氣體排放口以氣體流量計讀取

瞬間流量數據，並記錄於電腦監測軟體中，待反應完成後進行數據分析，並判讀其反應趨勢及計算分析累積產氫量。



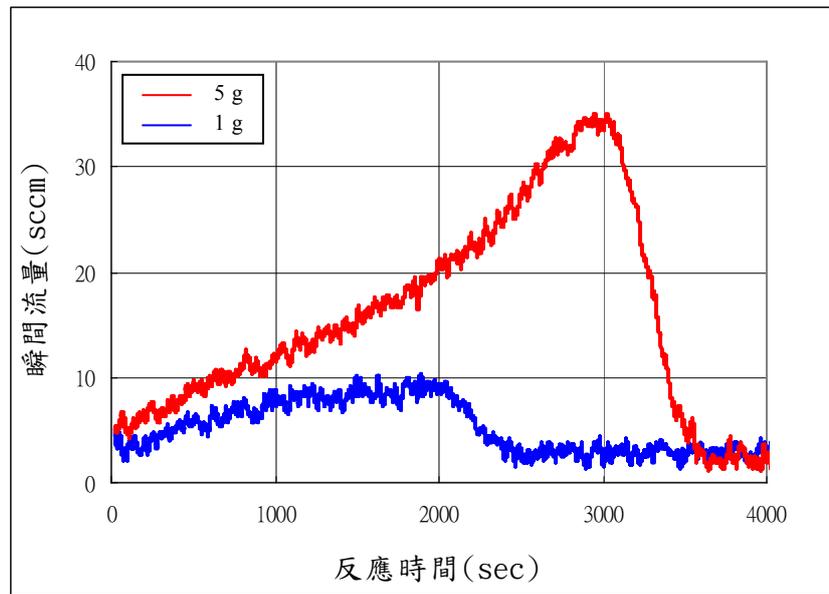
圖一、水解反應測試裝置系統圖

三、結果與討論

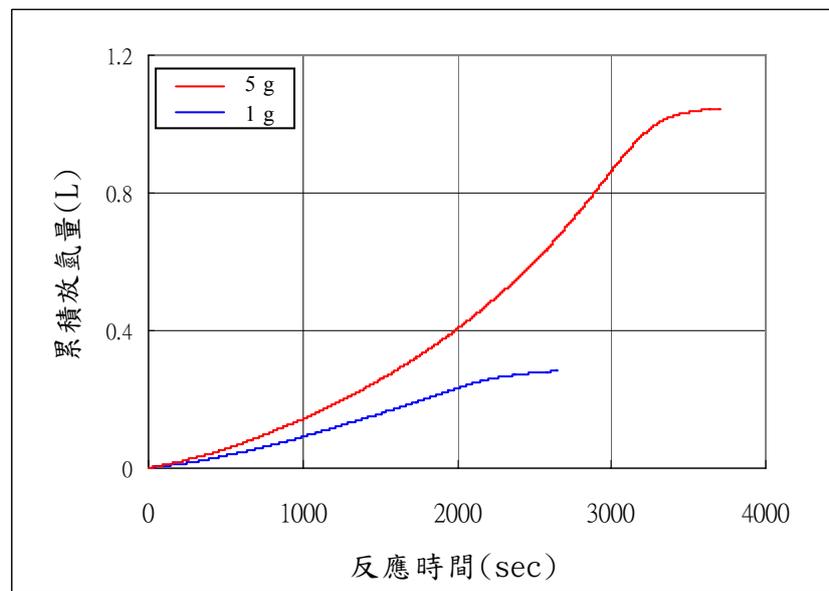
針對硼氫化合物進行水解反應試驗，選用硼氫化鈉(Sodium borohydride、 NaBH_4)、硼氫化鋰(Lithium borohydride、 LiBH_4)、硼氫化鉀(Potassium borohydride、 KBH_4)、硼氫化鈣(Calcium borohydride、 $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$)及硼氫化鎂(Magnesium borohydride、 $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$)為試驗燃料，並以反應液體濃度及燃料量等參數進行反應特性試驗。試驗方法為採用 $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 觸媒於反應器中接觸反應，透過釋氫速率之量測及記錄，分析判讀反應之進行變化趨勢，以及反應氣體釋出之累積量。

硼氫化鉀水溶液之放氫反應，首先採用 10 wt%濃度之水溶液，於 5g 及 1g 不同燃料量條件下，進行試驗結果顯示，5g 燃料量之反應趨勢明顯表現出高於 1g 燃料量，5g KBH_4 燃料量放氫瞬間流量最高約可達 45 sccm，而 1g KBH_4 燃料量之放氫瞬間流量最高則約達 10 sccm，其放氫趨勢如圖二所示。反應趨勢初始呈現緩步上升，伴隨反應時間之增加其釋出氣體之流量亦逐步增大，達最高氣體瞬間流量後則轉為逐步下降之趨勢，此一放氫行為趨勢較硼氫化鈉水溶液燃料相似。另一方面，對於累積放氫量於 5g 燃料條件下約達 1.02L，相對於 1g 燃料量下累積之氣體量 0.28L，估算其累積氣體量 5g 燃料試驗量約為 1g 燃料試驗量之

3.64 倍。其累積放氫量之趨勢比較圖如圖三所示。



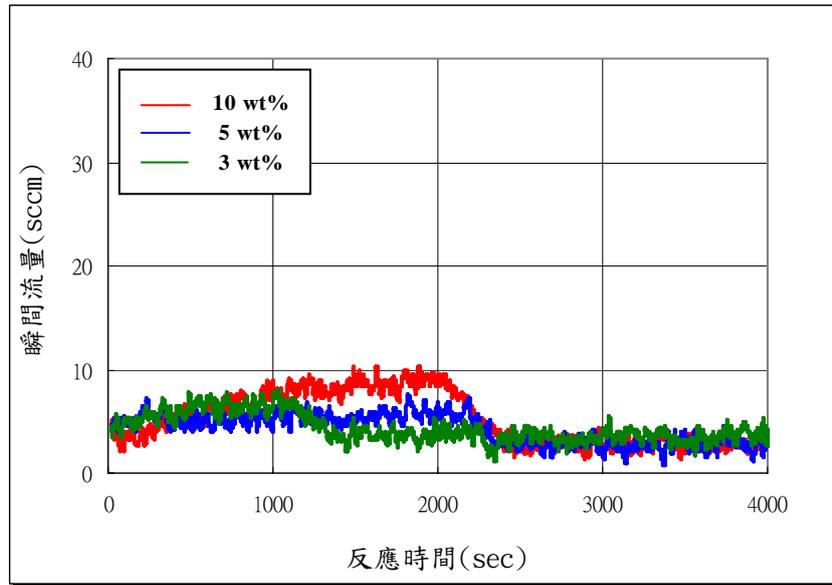
圖二、KBH₄水溶液 10wt%濃度下不同燃料量之反應趨勢



圖三、KBH₄水溶液 10wt%濃度下不同燃料量之累積放氫量

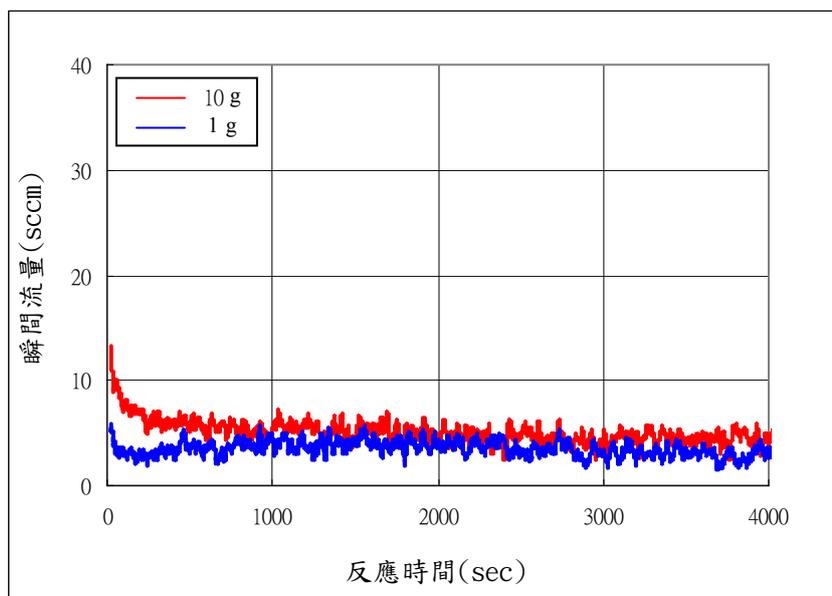
另一方面，採用不同硼氫化鉀水溶液濃度進行放氫試驗，分別選用 10 wt%、5 wt%、3 wt%之濃度，於 1g 燃料量條件下進行試驗。結果顯示，10 wt% KBH₄ 水溶液之放氫瞬間流量約可達 10 sccm，其反應時間約 2400 sec 結束，而 5 wt% 及 3 wt% KBH₄ 水溶液之放氫瞬間流量皆約達 8 sccm，其中 5 wt% KBH₄ 水溶液之反應時間亦約達 2400 sec，而 3 wt% KBH₄ 水溶液之反應時間則約於 1400 sec

結束，顯示其隨濃度增加氣體釋放量亦略微增加。其反應趨勢如圖四所示。



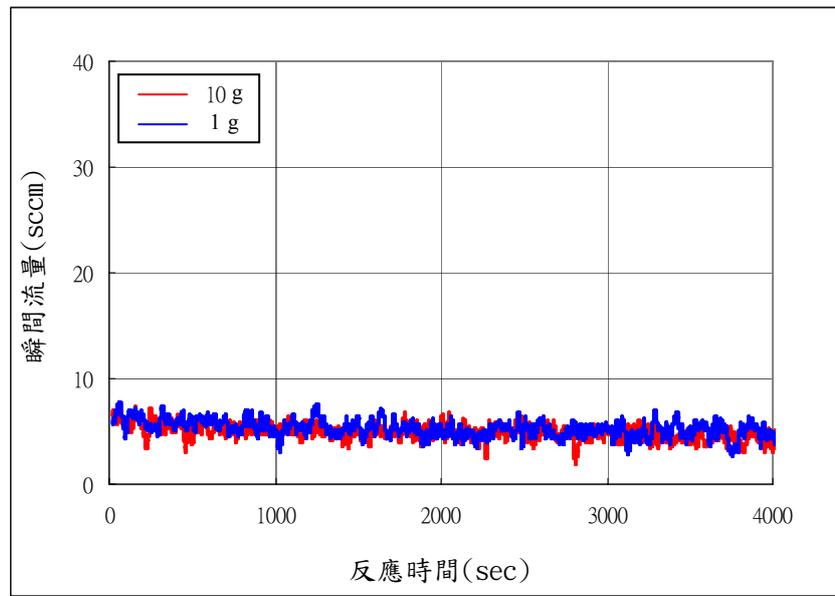
圖四、1g KBH_4 水溶液於不同濃度下之反應趨勢

對於硼氫化鈣水溶液之放氫反應，則採用 2wt% 濃度之水溶液，於 10g 及 1g 不同燃料量條件下進行試驗。實驗結果顯示，10g 燃料量之反應趨勢僅略高於 1g 燃料量，其放氫瞬間流量約維持於 5 sccm 上下，其反應趨勢圖如圖五所示。10g 燃料量之反應趨勢於放氫瞬間流量及釋出氣體量上，皆未能隨燃料量增加而等比例增加，顯現其水解反應之障礙。

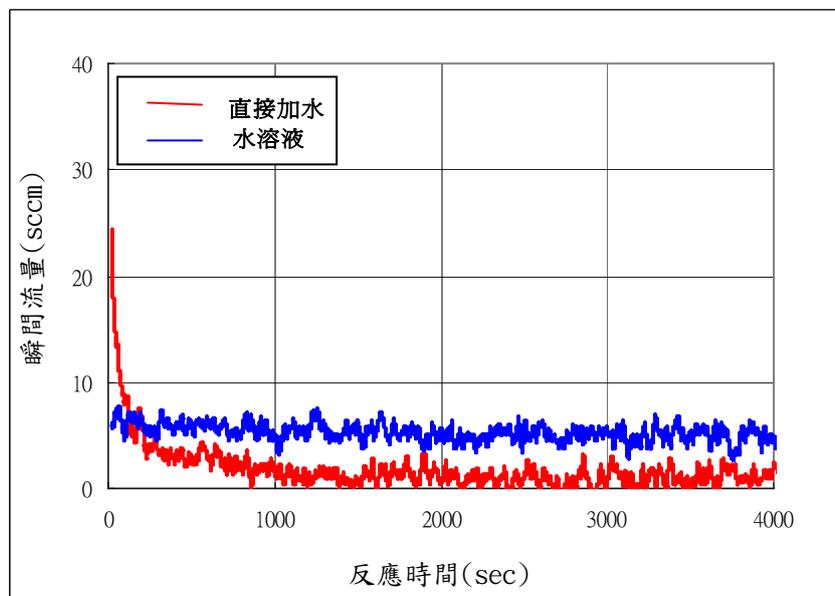


圖五、 $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ 水溶液 2wt% 濃度下不同燃料量之反應趨勢

硼氫化鎂水溶液之放氫反應，亦採用 2wt% 濃度之水溶液，於 10g 及 1g 不同燃料量條件下，進行試驗結果顯示，10g 燃料量與 1g 燃料量之反應趨勢相近，其放氫瞬間流量約維持於 5 sccm，其反應趨勢圖如圖六所示。硼氫化鎂水溶液之配置過程中，當試藥粉末與去離子水接觸時即釋放出氣體，因此以水溶液進行放氫反應之試驗並未獲得客觀之反應趨勢。進而採用試藥粉末於密閉系統中，直接與去離子水接觸下，進行氣體釋放之量測，獲得如圖七所示之趨勢，有較水溶液狀態略高之氣體釋放量，唯其值仍不利於後端氣體應用。

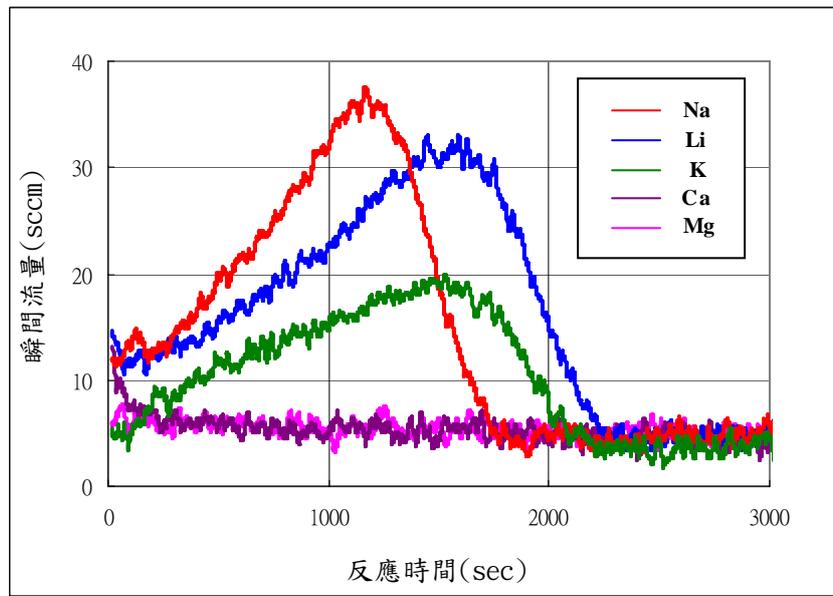


圖六、 $Mg(BH_4)_2$ 水溶液 2wt% 濃度下不同燃料量之反應趨勢

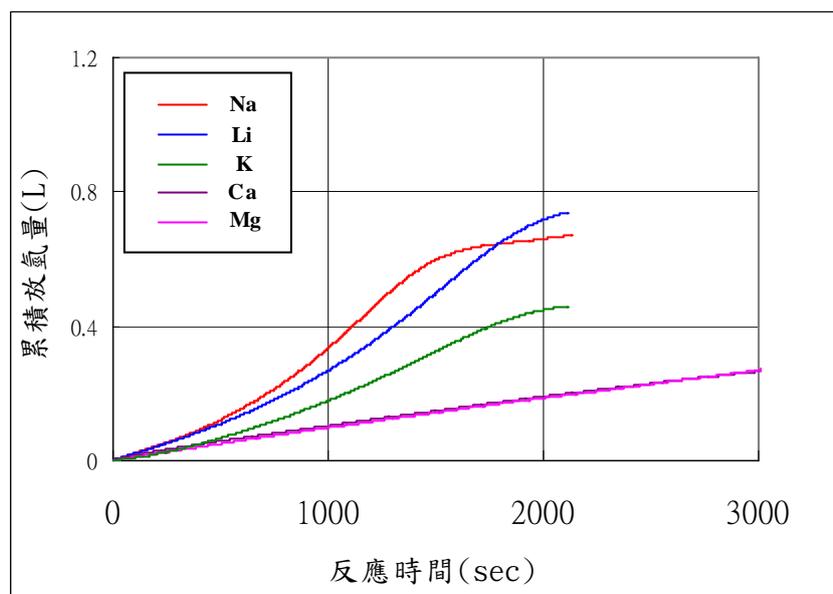


圖七、2wt% $Mg(BH_4)_2$ 於不同形式下之放氫反應趨勢

硼氫化合物中硼氫化鈉、硼氫化鋰、硼氫化鉀、硼氫化鈣及硼氫化鎂等五項化合物，於 10g 燃料量之 2 wt% 水溶液條件下，經水解反應呈現之瞬間流量反應趨勢如圖八所示，顯示硼氫化鈉之放氫反應為最快速者，且硼氫化鈉、硼氫化鋰、硼氫化鉀三者之反應趨勢較相近，而硼氫化鈣及硼氫化鎂則呈現平緩相似之放氫趨勢。如圖九所示，對於硼氫化合物之累積放氫量而言，硼氫化鈉、硼氫化鋰、硼氫化鉀分別約釋放 0.65L、0.73L、0.45L 之氣體，其中則以硼氫化鋰釋出之氣體量略高。



圖八、不同硼氫化物之放氫趨勢比較圖 (10g 燃料量之 2 wt% 水溶液)



圖九、不同硼氫化物之累積放氫量 (10g 燃料量之 2 wt% 水溶液)

四、結論

硼氫化合物基於硼氫基中富含之氫原子，引起各界高度關注並紛紛投入於相關放氫行為探討，以開發其高儲氫量之潛力。針對硼氫化鈉、硼氫化鋰、硼氫化鉀、硼氫化鈣及硼氫化鎂等五項化合物，進行其水解反應儲氫效能探討，經實驗結果分析發現：

1. 實驗結果顯示硼氫化鈣及硼氫化鎂水溶液燃料，經活性觸媒催化後釋出之氣體流量值並不利於後端應用。而且硼氫化鈣及硼氫化鎂之放氫行為特性，則明顯呈現平緩之放氫趨勢。
2. 硼氫化合物放氫行為特性分析發現，硼氫化鈉、硼氫化鋰、硼氫化鉀三者之反應趨勢較相近，其趨勢初始呈現緩步上升，伴隨反應時間之增加其釋出氣體之流量亦逐步增大，達最高氣體瞬間流量後則轉為逐步下降之趨勢。
3. 硼氫化合物中硼氫化鈉、硼氫化鋰、硼氫化鉀、硼氫化鈣及硼氫化鎂等，於 10g 燃料量之 2 wt% 水溶液條件下，經水解反應呈現之瞬間流量反應趨勢，顯示硼氫化鈉之放氫反應為最快速者。
4. 針對累積放氫量而言，硼氫化鈉、硼氫化鋰、硼氫化鉀分別約釋放 0.65L、0.73L、0.45L 之氣體，其中以硼氫化鋰釋出之氣體量略高。

五、誌謝

本研究計畫（100—D0211）承蒙經濟部能源局提供研究經費，謹表誌謝。

六、參考文獻

1. 蔡幸芬、谷傑人，化學儲氫技術之發展現況，*化工資訊與商情*，第 63 期，pp. 94-101，2008。
2. Verdahl, N., Hartman M. R., Jenkins, T., DeVries, D. J., Rush, J. J., and Udovic, T. J., Reorientational Dynamics of NaBH_4 and KBH_4 , *Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 114, pp. 10027-10033, 2010.
3. Majzoub, E. H., and Rönnebro, E., Crystal Structures of Calcium Borohydride: Theory and Experiment, *Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 113, pp. 3352-3358, 2009.
4. Damjanovic, L., Bennici, S., and Auroux, A., A Direct Measurement of the Heat Evolved During the Sodium and Potassium Borohydride Catalytic Hydrolysis, *Journal of Power Sources*, Vol. 195, pp. 3284-3292, 2010.
5. Kojimaa, Y., Kawaia, Y., Kimbarab, M., Nakanishib, H., and Matsumotob, S., Hydrogen Generation by Hydrolysis Reaction of Lithium Borohydride, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 29, pp. 1213-1217, 2004.
6. Matsunaga, T., Buchter, F., Miwa, K., Towata, S., Orimo, S., and Zuttel, A., Magnesium Borohydride: A New Hydrogen Storage Material, *Renewable Energy*, Vol. 33, pp. 193-196, 2008.

7. Li, H. W., Kikuchi, K., Nakamori, Y., Miwa, K., Towata, S., and Orimo, S., Effects of Ball Milling and Additives on Dehydriding Behaviors of Well-crystallized $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$, *Scripta Materialia*, Vol. 57, pp. 679-682, 2007.

酒精汽油對機車排放氣態污染物影響探討

Air Pollutant Emissions from Motorcycles Fuelled by Ethanol-Gasoline Blends

姚永真¹、沈克鵬²

Yung-Chen Yao and Keh-Perng Shen
工業技術研究院綠能與環境研究所

Environmental and Safety Technology Division, Industrial Technology Research Institute

蔡俊鴻³、張開駿⁴

Jiun-Horng Tsai and Kai-Jiun Chang
國立成功大學環境工程學系

Department of Environmental Engineering, National Cheng Kung University

摘要

乙醇具有高辛烷值、含有氧原子且可由再生有機物生產製造等特點，已為各國研究最廣之替代燃料之一；我國於 2005 年全國能源會議結論亦訂定生質酒精發展目標，預計於 2025 年全面供應 E10 酒精汽油。國際間使用酒精汽油對車輛污染排放影響之研究甚多，唯測試車輛多為汽車引擎，僅有少數以機車為測試對象。本篇文章乃彙整國外內使用酒精汽油對機車引擎廢氣排放研究成果，探討酒精混合汽油對機車排放氣態污染物影響。

多數研究顯示與市售 95 無鉛汽油相較，於四行程機車引擎使用不同混合比例酒精汽油(E10 或 E15)，可使尾氣排放之 CO、THC、苯、甲苯、乙苯及二甲苯產生不同程度地減量，但對 NO_x 及多環芳香烴化合物排放影響則有不一致結果。所有研究皆指出使用乙醇做為汽油含氧添加劑，會大幅增加乙醛排放，且隨汽油中乙醇添加比例增高而增加。

酒精汽油所致機車尾氣基準污染物排放除與乙醇高含氧量特性有關外，亦與空燃比具有相當關係；苯、甲苯、乙苯及二甲苯等揮發性有害空氣污染物排放則和油品所含芳香烴含量有關；乙醛排放主要係為醇類於燃燒過程部分氧化所致。使用乙醇做為含氧添加劑確實為影響機車引擎污染物排放因素之一，對基準污染物及部份有機性氣態污染物減量具有正面助益，然所造成的乙醛高排放於臭氧生成潛勢及人體健康影響則需有更多實測數據予以評估。此外，彙整相關研究結果顯示於化油器機車適用之酒精汽油為乙醇添加量低於 20 vol% 者；若使用乙醇含量高於 20 vol% 以上之酒精混合汽油時，須經特別設計調整空燃比，以達到較好燃燒條件。

關鍵字：酒精汽油、四行程機車、基準污染物、有機性氣態污染物

¹ 工業技術研究院綠能與環境研究所，研究員，E-mail: yoyao@itri.org.tw

² 工業技術研究院綠能與環境研究所，正工程師

³ 國立成功大學環境工程學系，教授

⁴ 國立成功大學環境工程學系，碩士

Abstract

Ethanol is the most widely employed biofuel and many countries have established or have planned to promote ethanol gasoline. The quantification of pollutant emissions has mostly been done with passenger cars, and studies related to the effects of ethanol-blended gasoline on the emission of air pollutants for small engine capacity (less than 150 cm³) motorcycles are rather limited. This article concerns the use of ethanol as a gasoline additive, at levels around 10 vol% (E10) as well as a 15 vol% blend (E15). By reviews of the literatures, the effects of ethanol-gasoline blends on air pollutant emissions from four-stroke motorcycles are presented.

In most of literatures, the results of ethanol-gasoline fuel were compared to the commercial unleaded gasoline as reference fuel. The experimental data indicated that addition of ethanol may reduce emissions of CO, THC, benzene, toluene, ethylbenzene, and xylene, but some instances of comparable or higher emissions on NO_x and polycyclic aromatic hydrocarbons. E10/E15 is observed to cause higher emissions of acetaldehyde than the commercial unleaded gasoline, and acetaldehyde increased with increasing ethanol content.

The presence of excess oxygen during combustion has a significant effect on emissions of CO, THC, and various oxygenated hydrocarbons. The high oxygen content in ethanol-gasoline blend may affect the AFR, and also result in variations in the combustion process and air pollutant emissions. In addition, the fuel aromatic content will influence the emissions of organic air pollutants. Acetaldehyde is mainly produced through the partial oxidation of ethanol.

In brief, this study showed that using ethanol-gasoline blends (E10/E15) can reduce motorcycle emissions in criteria pollutants and some organic air pollutants. However, in view of ozone-forming potential and toxicity, the use of ethanol-gasoline blends needs more evaluation, especially in the case of high ethanol content. Moreover, high ethanol content gasoline (> 20 vol%) may not be suitable for motorcycles due to its high octane number. Motorcycle engines shall be designed to adjust air-fuel ratio to achieve better combustion conditions while using high ethanol content gasoline as fuel.

Keywords: ethanol-gasoline blends, four-stroke motorcycles, criteria air pollutants, organic air pollutants

一、前言

影響車輛尾氣排放之主要原因可分為引擎型態(含車輛污染控制元件)與燃油品質等兩大類別。引擎型態所致污染排放可透過引擎技術發展、廢氣排放控制系統,以及嚴格排放標準來主導。油品成份則對車輛排放廢氣有立即影響,若能

提供相對優質燃油給車輛引擎配合使用，便能於降低尾氣排放發揮功效。油品成分中芳香烴含量、苯含量、含氧量、硫含量等皆對尾氣排放具相當影響，芳香烴含量影響尾氣 CO、THC 及 VOC 排放，苯含量高低會影響車輛蒸散及尾氣排放，含氧量則以含氧添加劑加入汽油中增加辛烷值，或使引擎運轉為稀油燃燒 (lean-fuel)，對 CO、THC 及 NO_x 排放具影響，硫含量則因燃燒後易使觸媒毒害進而影響廢氣處理效率。

過去十年間，由於石油短缺及車輛運輸造成的溫室氣體排放議題備受關注，替代燃料之重要性日益彰顯；許多國家皆在推動替代燃料使用，包括美國、巴西、歐盟及澳洲等地[1]。在眾多替代燃料中，生質酒精頗受全球矚目；乙醇具有高辛烷值、含有氧原子且可由再生有機物生產製造等特點，已為各國研究最廣之替代燃料之一。許多國家都建立或規劃推廣酒精汽油[2]，巴西自 2007 年後法定汽油為含 25%酒精及 75%汽油之混合汽油(E25)，美國亦於數個州及地方全面供應酒精含量 10%之混合汽油(E10) [3]。我國於 2005 年全國能源會議結論已訂定生質酒精發展目標，2025 年目標為 10%汽油以生質酒精(E10)替代，並於 2007 年起開始推廣 E3 酒精汽油使用，預計於 2011 年發油量達 10 萬公秉並於所有加油站全面供應 3%酒精汽油，2025 年全面供應 E10 酒精汽油。

使用酒精汽油對車輛污染排放影響之文獻甚多，然測試車輛多為汽車引擎[4-8]，僅有少數為機車測試研究[9,10]。由於汽機車引擎設計有所差異，機車引擎設計較為簡單容易，引擎動力特性容易控制，進排氣機構不如汽車複雜，而影響油料燃燒效率，對尾氣污染排放亦會造成差異。亞洲國家中機車總數超過一千萬輛之國家依序為中國大陸、印度、泰國、印尼、台灣及越南，且兩輪或三輪車(小排氣量二行程或四行程汽油引擎)約佔總車輛數之 50-90%，交通工具類型及比例與歐美國家迥異；使用酒精汽油已為各國推動替代燃料之重要油品之一，考量機車與汽車引擎存有差異性，於小排氣量機車引擎使用酒精汽油可能所致空氣污染排放特徵具重要性。

本篇文章乃先回顧各國目前酒精汽油發展，再彙整國外內使用酒精汽油對機車引擎廢氣排放研究成果，探討酒精汽油對機車 CO、THC 及 NO_x 等基準污染物及有機性氣體污染物排放影響，提供後續油品管制及機車引擎性能與尾氣排放控制技術研究發展之參考。

二、各國酒精汽油發展現況

近年來隨著原油價格頻頻飆漲，提高了替代燃料需求性，於汽油添加乙醇、甲醇、異丙醇等含氧有機物成為推廣使用對環境具利益之替代燃料。自從巴西以甘蔗產製乙醇提供做為燃料使用，乙醇遂成為全世界最可能使用之車用替代燃料(即酒精汽油)；乙醇汽油研究產出亦最多。純乙醇燃料提供極優之性能且 HC 及毒性物質排放量低，然極少直接做為車輛燃料使用，通常乃和汽油混配。一般來說，以添加 3 到 20 vol%乙醇之酒精汽油最為廣泛使用，乙醇視為含氧添加劑使用於汽油中；高含量乙醇之酒精汽油(如：E85)才視為與汽油不同之車用燃料。目前

世界主要國家乙醇摻入汽油現況整理如表 1 所示。

表 1、主要國家推廣酒精汽油之比例

酒精添加比例		推廣國家
E3	3%酒精+97%汽油	日本
E5	5%酒精+95%汽油	歐盟、印度
E10	10%酒精+90%汽油	美國、澳洲、大陸、泰國、阿根廷
E20~25	20-25%酒精+80-75%汽油	巴西
E85	85%酒精+15%汽油	美國、瑞典
E93	97%酒精+3%汽油	巴西

2010 年世界最大之乙醇燃料製造國為美國及巴西，其生產量分別達 13.2 億加侖及 6.92 億加侖，佔全球產量(約 23 億加侖)之 88% [11]，德國、西班牙、法國、瑞典、中國、泰國、印度、加拿大、澳洲等國家亦由於強烈誘因及工業發展需求，逐步開始酒精產製工業。表 2 為 2007 年至 2010 年各主要乙醇產製國之產量及占全球比例。

表 2、2007 年至 2010 年各主要乙醇產製國之產量

國家或地區	乙醇產量(百萬加侖/年)			
	2010 年	2009 年	2008 年	2007 年
美國(United States)	13,230	10,600	9,000	6,499
巴西(Brazil)	6,921	6,578	6,472	5,019
歐盟(European Union)	1,177	1,039	734	570
中國(China)	542	542	502	486
泰國(Thailand)		435	90	79
加拿大(Canada)	357	291	238	211
印度(India)		92	66	53
哥倫比亞(Colombia)		83	79	75
澳洲(Australia)	66	57	26	26
其他(Other)		247		
全球產量	22,947	19,535	17,335	13,102

資料來源: [11]

1. 美國

美國使用車用酒精汽油有近 30 年的歷史，2005 年時通過之美國能源政策法案 (Energy Policy Act)，訂定生質燃料需求目標於 2012 年達 75 億加侖/年。2005 年美國國會通過可再生燃料標準 (Renewable Fuels Standard, RFS)，要求在汽油加入特定數量的可再生燃料，約 50% 之汽油需添加乙醇，乙醇添加劑之使用量於 2012 年預計達到 80 億加侖。另外，在 2007 年主張實施「10 年減 20」(Twenty in Ten) 計畫，希望 10 年內能透過強制使用生質酒精和其他替代能源，達成減少汽油消耗量 20%。

美國之生質酒精主要係利用玉米來提煉，為世界最大生產國家；一般推廣之酒精汽油是將 5% 至 15% 的乙醇添加於 95% 至 85% 汽油中 (E5~E15)，並以乙醇含量低於 10% 之混合汽油為主 [12]。全美目前已有約 2,430 座加油站供應車用酒精汽油，除 Alaska、Hawaii、New Hampshire、Maine、Rhode Island、Vermont 等州外，其餘各州皆有加油站供應酒精汽油，供應之酒精汽油可達乙醇含量 85% [13]。

2. 巴西

巴西是農業大國，利用生產甘蔗之優勢發展乙醇替代汽油燃料，2010 年巴西生產之生質酒精產量約 6.92 億加侖，占全球乙醇產量之 30%，僅次於美國，亦為全球最大的乙醇出口國 [14]。巴西政府自 1977 年起即強制於汽油中添加 20% 乙醇 (E20)，推行至今，已成為全世界推廣酒精汽油之領先國家；目前 (2011 年) 法令訂定巴西全國可使用之汽油為添加 18~25% 乙醇之混合汽油 (E18~E25)，並已沒有汽車使用純汽油為燃料。

此外，巴西車輛製造業為配合政府推行酒精汽油政策，於 1979 年成功製造出世界首輛適用汽油、酒精，或酒精與汽油任意比率混合的彈性燃料汽車 (Flex Fuel Vehicle, FFV)，2003 年正式導入市場後，FFV 已完全商業化 [15]；2010 年底時，FFV 汽車及輕型商用車之車輛數已達 1,200 萬輛。除 FFV 外，巴西近年來著重於彈性燃料機車 (flex-fuel motorcycles) 研發，自 2009 年 3 月 Honda 公司推出第一款彈性燃料機車以來，累計至 2010 年底已銷售約 52 萬輛，佔巴西機車總年銷量之 18%。

3. 歐洲

為因應京都議定書以及減緩全球暖化趨勢，2003 年歐盟通過生質燃料指令，要求歐盟國家 2005 年生質燃料消耗量須佔運輸燃料比例之 2%，2010 年提高至 5.75%，2020 年目標期望可達到 8%。歐洲生質酒精消耗較大的國家包括：德國、瑞典、法國及西班牙，其中瑞典為歐洲推動酒精汽油之領導國，要求所有加油站需供應至少一種替代燃料，而酒精汽油為多數加油站的選擇。2007 年時瑞典供應生質酒精約有 1,200 座加油站，每百萬人擁有 131 座生質酒精汽油加油站，為全歐第一；德國亦已於國內供應 E50 及 E85 酒精汽油，德國境內約有 190 座加油站供應酒精汽油 [16,17]。表 3 為歐洲主要國家供應生質酒精加油站數量。

表 3、歐洲主要國家供應生質酒精之加油站數量

國家	加油站數量(站)	加油站數/10 ⁶ persons
瑞典(Sweden)	1,200	131.26
法國(France)	211	3.27
德國(Germany)	193	2.35
瑞士(Switzerland)	40	5.27
愛爾蘭(Ireland)	29	6.84
英國(United Kingdom)	22	0.36

4. 台灣

我國能源 99%仰賴進口，為提高能源供應自主性及符合國際減碳規範，行政院於 2001 年通過「再生能源發展條例」草案，獎勵發展適宜國內環境及具潛力之再生能源；並於 2009 年 6 月 12 日完成立法。2006 年再核定「發展綠色能源－推動生質燃料執行方案」，其中無水之生質酒精(Bioethanol)係利用農林植物所產生之生質能源(Bioenergy)，可以取代國內汽機車使用的汽油燃料。為加速推廣國內生質酒精發展，經濟部能源局於 2006 年 10 月撰提「推動生質酒精執行計畫書」，生質酒精(或酒精汽油)之推動目標分為三大階段[18]：

- (1)第一階段：2007-2008 年施行綠色公務車計畫，以位於台北市公務機關之公務車輛優先使用 E3 (添加 3%生質酒精於汽油中)，目標推廣量為 770 公乘，主要使用農委會所生產之生質酒精，並以進口為輔。
- (2)第二階段：2009 年實行都會區 E3 計畫，於北高兩市全面供應 E3 汽油，目標推廣量為 1.2 萬公乘/年，以國內自產之能源作物產製生質酒精為主，進口為輔，料源生產交由台糖評估、規劃。
- (3)第三階段：2011 年全國全面供應 E3，目標推廣量為 10 萬公乘，但考量車輛適用性，加油站將同時販售酒精汽油及傳統汽油。

表 4 為我國推動酒精汽油之發展階段。

表 4、我國推動酒精汽油發展階段

	2007-2008 年	2009 年	2011 年
推廣策略	綠色公務車計畫	都會區 E3 計畫	全面供應 E3
目標推廣量	770 公秉	1.2 萬公秉	10 萬公秉
料源	國內料源優先	國內料源優先	開放自由市場
執行重點	<ul style="list-style-type: none"> 鼓勵台北市公務機關車輛使用，並開一般適用車輛選用 優先使用農委會試量產國產酒精，不足部份以進口酒精補充 	<ul style="list-style-type: none"> 於北高兩市加油站供應 E3 酒精汽油 優先使用農委會試量產國產酒精，不足部份以進口酒精補充 提供價差補助，提高市場誘因 	<ul style="list-style-type: none"> 加油站同時供應傳統汽油及 E3 酒精汽油 採自由市場機制，開放進口 提升生產技術，降低成本，並規劃市場誘因
生產規劃	農委會（農試所）	台糖公司自行評估規劃生產	鼓勵台糖/台肥等業者設置量產廠

資料來源: [18]

三、酒精汽油對機車尾氣排放空氣污染物之影響

如前所述，酒精汽油已為許多國家替代燃料推動重點，國內亦已訂定酒精汽油發展期程，階段性推動國內酒精汽油使用。有鑒於國內車輛結構以機車為主要交通工具，瞭解未來推動酒精汽油使用可能對機車引擎所致空氣污染物排放影響甚為重要。彙整所收集文獻資料，機車引擎使用之酒精混合汽油範圍由 E3 (添加 3%酒精於汽油)至 E25 (添加 25%酒精於汽油)間，並以 E10 (添加 10%酒精於汽油)及 E15 (添加 15%酒精於汽油)有較多研究；測試機車則以四行程化油器引擎為主，並可分為加裝觸媒與無觸媒二類型。本節乃彙整所收集之國內外使用 E10 及 E15 酒精汽油為燃料對四行程化油器機車尾氣排放空氣污染物相關研究結果，提供參考。

1. 基準污染物排放影響

一般而言，與市售汽油(E0 或 95 無鉛汽油)相較，新機車使用 E10 酒精汽油具有較低之機車尾氣一氧化碳(CO)排放[9,10,19,20]，然而 CO 減量比例隨測試機車不同而有不同比例，然減量皆可達到 10%以上；使用 E15 亦呈現 CO 減量情形[10,19]。使用中機車以 E15 為測試油之結果亦顯示於不同里程之機車皆具 CO 減量效果[21]。CO 排放降低主要係因乙醇高含氧特性改善燃燒。

於機車尾氣碳氫化合物(THC)排放上，新機車使用 E10 酒精汽油多呈現 THC 減量情形，與市售汽油相比，THC 排放降低可達 20 %以上[9,10,20]；但於固定汽油辛烷值(RON 95)之酒精汽油研究上，THC 排放減量未如預期，使用 E15 時

僅有小幅減量(< 3%)[19]。使用中機車以 E15 為測試油之結果顯示於低里程(11,000 公里)具 THC 減量效果，然於中里程(28,000 公里)及高里程機車(28,000 公里)無明顯變化[21]。乙醇之含氧特性使碳氫化合物氧化作用比在空氣時更為有效，為主要排放減量原因。由於乙醇具有較高辛烷值，添加乙醇比例愈多油品辛烷值愈高，但為控制辛烷值於定值時，其它油品組成份勢必有所變動，其他汽油成份(如：芳香烴、環烷類)亦影響 THC 排放[21]。

使用酒精汽油對機車尾氣 NO_x 排放影響結果並不一致，新機車研究結果顯示與市售汽油比較，使用 E10 或 E15 可降低 NO_x 排放[9,10,19]，E15 有較高減量，但與 CO 或 THC 減量比例相較，NO_x 排放減量相對較低；但有一研究[20]指出使用 E10 會增加新機車尾氣 NO_x 排放。於未調整引擎空燃比情形下，由於乙醇蒸發潛熱大於汽油，降低混合氣進氣溫度，間接影響燃燒室溫度，控制燃燒生成 NO_x (thermal NO_x)產生，因此降低 NO_x 排放[10,19]。

此外，化油器機車引擎使用乙醇含量超過 20 vol%之酒精混合汽油，會使空燃比變為稀薄燃燒狀態(空燃比大於 1.1)，反而會造成大量之 CO 及 THC 排放[10,19]。因此，於化油器機車使用乙醇含量高於 20 vol%以上之酒精混合汽油時，須經特別設計調整空燃比以達到較好燃燒條件。

整體而言，多數研究顯示與市售汽油相較，不同混合比例酒精汽油使用於四行程機車引擎時，可使尾氣排放之 CO 及 THC 產生不同程度地減量，但對 NO_x 則有不同結果；除了乙醇之高含氧量特性外，基準污染物排放亦與空燃比具有相當關係。表 5 為四行程機車使用酒精汽油之基準污染物排放影響彙整。

2.有機性氣態污染物排放影響

許多有機性氣態污染物為臭氧生成前驅物，包括揮發性有機化合物(Volatile organic compounds, VOCs)及醛酮化合物(Carbonyls)，與 NO_x 產生光化反應形成臭氧，大氣中約有 90 %之臭氧前趨物質是由車輛所排放。而許多有機性氣態污染物為已知對人體健康具有危害之化合物，多種車輛排放之有機性氣態污染物已被美國聯邦環保署歸類於已知或懷疑為人體致癌物，如：苯、1,3-丁二烯、甲醛及乙醛。此外，屬半揮發性有機物之多環芳香烴化合物(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs)亦已被證實為具致突變性或致癌性之物質，車輛排放則為 PAHs 重要來源之一。本小節乃彙整機車引擎使用酒精汽油所排放特定揮發性有機物、醛酮化合物及多環芳香烴化合物之影響研究進行說明。

彙整相關機車與酒精汽油文獻，VOCs 及醛酮化合物等有機性氣態污染物排放研究甚少，主要討論物種以苯、甲苯、乙苯、二甲苯、乙醛為主。所有研究[9,21-23]皆顯示機車使用 E10 或 E15 會造成乙醛排放大幅增加，增加比例超過 50%，甚至高達 2 倍以上，乙醛排放並隨汽油中添加乙醇含量比例增加而增加。乙醛不存在於油品成份中，為油品燃燒不完全之產物；主要係為 E10 汽油中所含乙醇部分氧化所生成，油品中氧含量於燃燒過程中對乙醛形成具有助益；直鏈狀碳氫化合物斷裂產生之 C₂ 自由基亦強化了乙醛生成[24]。

一般而言，新或舊機車使用 E10 或 E15 之苯、甲苯、乙苯及二甲苯排放較

市售無鉛汽油為低，且隨乙醇添加比例增加而有更多減量[9,21-23]。苯、甲苯、乙苯及二甲苯存在於油品組成份中，車輛尾氣排放苯、甲苯、乙苯及二甲苯可能來自未燃油品成份。而苯排放除受油品芳香烴含量及苯含量影響外，其他油品成份(如：烷化芳香烴、環己烷等)亦會於燃燒過程中因去烷基化(dealkylation)生成苯自由基後，再與氫結合形成苯，增加尾氣中苯排放，此反應於缺氧狀態下更為重要[25]；甲苯亦可能由此機制生成。乙苯則可能為汽油中所含甲苯及二甲苯失去氫或甲烷後形成 $\Phi\text{-CH}_2$ ，再與甲基(methyl)反應而形成；二甲苯則主要來自未燃汽油中所含二甲苯成份[24]。當以乙醇為含氧添加劑時具有提高辛烷值功能，因此可降低油品成分中芳香烴含量；此外，乙醇具高含氧量特性，可促進燃燒，對降低車輛引擎尾氣中苯、甲苯、乙苯及二甲苯之排放具有助益。

於多環芳香烴化合物研究顯示，於四行程機車使用 E10 所致總 PAHs 濃度較市售汽油為高[26]，另一研究成果則指出使用 E3 為燃料有較低總 PAHs 濃度[27]；以乙醇做為汽油含氧添加劑對 PAHs 排放濃度影響仍待進一步確認；然無論使用市售汽油或酒精汽油，主要排放 PAHs 皆以 Naphthalene (Nap)及 Acenaphthylene (AcPy)為主，佔氣相 PAHs 之 95%以上。若將引擎廢氣中所排放之 PAHs 濃度換算成以 BaP_{eq} 毒性當量濃度來看，添加 10%乙醇之油品所致 BaP_{eq} 濃度較市售汽油高出約 7 倍，使用 E3 亦有約 5 倍 BaP_{eq} 濃度[26]。

整體而言，多數研究顯示與市售汽油相較，使用乙醇做為汽油含氧添加劑，可使四行程機車引擎尾氣苯、甲苯、乙苯、二甲苯排放降低，且隨乙醇添加比例增加而降低，但會大幅增加乙醇排放及可能增加 PAHs 排放，對提高臭氧生成潛勢及人體健康具有影響。表 6 為四行程機車使用酒精汽油之有機性氣態污染物排放影響彙整。

表 5、四行程化油器機車使用酒精汽油對基準污染物排放影響

文獻	測試機車及條件	測試油	排放變化 ^{*1}		
			CO	THC	NOx
Jia et al., 2005	四行程新車/無觸媒 ECE 全程	E10	↓ (31)	↓ (32)	↓ (6)
陳, 2005	四行程新車/無觸媒 怠速	E10/E15	↓ (39~80)	↓ (12~20)	↓ (9~17)
Lin and Liu, 2008	四行程新車 ECE 全程	E10	↓ (23~76)	↓ (27~30)	↑ (24~57)
Yao et al., 2009	四行程新車/無觸媒 ECE 全程	E10/E15	↓ (13~32)	NS ^{*2}	↓ (16~33)
張, 2010	四行程使用中機車/低里程 (11,000 公里)/無觸媒 ECE 全程	E15	↓ (47)	↓ (20)	↑ (11)

註: 1. 排放變化為與市售汽油相較，”↓”表示減量，”↑”表示增量，()數值為變化比例(%)

2. “NS”表示無明顯排放變化

四、機車使用酒精汽油之臭氧生成潛勢與健康危害評析

酒精汽油發展已為政府既定政策方向，可以預期未來將有一定比例車輛選擇酒精汽油為燃料，然以空氣品質或民眾健康影響之角度而言，酒精汽油所致影響程度為何？本節即彙整相關文獻，提供機車使用酒精汽油所致排放對臭氧生成潛勢與健康危害可能影響做為參考。

表 6、四行程化油器機車使用酒精汽油對有機性氣態污染物排放影響

文獻	測試機車及條件	測試油	排放變化 ^{*1}				
			苯	甲苯	乙苯	二甲苯	乙醛
陳, 2002	四行程機車 ECE 全程	E15	↓	↓	↓	↓	---*2
Jia et al., 2005	四行程新車/無觸媒 ECE 全程	E10	↓	↓	↓	↓	↑
Yao et al., 2011	四行程新車/無觸媒 ECE 全程	E10/E15	↓	↓	↓	↓	↑↑
張, 2010	四行程使用中機車/ 低里程/無觸媒 ECE 全程	E15	↓	↓	↓	↓	↑↑

註: 1. 排放變化為與市售汽油相較，”↓”表示減量，”↑”表示增量

2. “---“表示未量測或無資料

張(2010)針對不同累計里程機車使用 E15 為燃料，相對於市售汽油之污染物臭氧生成潛勢(Maximum Incremental Reactivity, MIR)分析顯示，VOCs 中烷烴及芳香烴等族群排放具較佳改善效益，使得烷烴及芳香烴族類對臭氧貢獻度減少，然因為乙醇燃燒不完全而導致乙醛排放大幅增加，乙醛屬高光化學反應物質，導致臭氧生成潛勢增加；與市售汽油相較，里程高於 25,000 公里之機車使用 E15 為燃料所致臭氧生成潛勢(g-O₃ /km)增加 6-16%。此外，酒精汽油成份之烯烴含量較市售油為高，亦會使引擎尾氣中烯類排放比例增加，烯類為高光化反應性 VOC，比烷烴類與芳香烴類在光化反應上具較高臭氧潛勢，亦可能導致較高臭氧生成潛勢。

以吸入性健康危害角度來看，Yao et al. (2011)及張(2011)以六種移動源有害空氣污染物(苯、甲苯、乙苯、二甲苯、甲醛及乙醛)評估結果顯示，於新舊機車使用 E15 酒精汽油所致危害影響趨勢不盡相同；E15 於新機車排放所致吸入致癌權重與急性危害權重(acute effects)較市售汽油為高，但慢性危害(chronic effects)則較市售汽油為低；使用中機車則呈現使用 E15 於致癌性、急性危害及慢性危害皆較市售汽油為低。然無論新車或使用中機車，酒精汽油所致苯、甲苯、乙苯、二甲苯排放對毒性危害影響皆不及乙醛排放影響，乙醛之高排放量及較低健康限值為造成較高危害之原因。然需注意的是，除油品成份效應外，機車累積里程數

增加仍為影響引擎廢氣危害性權重重要因素之一。

五、結論

經濟部能源局執行「推動生質酒精執行計畫書」規劃於民國 100 年全面提供酒精含量 3%之汽油，目前雖未全面推動，然面臨國際油價不穩定與氣候變遷議題之重要性，美國、歐盟、日本、澳洲等主要國家仍積極投入生質酒精發展，訂定生質酒精產製與供應目標，巴西更於國內全面使用含乙醇汽油且已不再供應純汽油給車輛使用。由此可見，使用酒精汽油已為未來車用燃油趨勢。機車為台灣、中國大陸及東南亞國家最主要之交通工具之一，機車引擎使用酒精汽油所致空氣污染排放特徵研究，對擁有大量機車數之地區及國家於研訂油品管制及移動源污染管制策略時具有重要參考價值。

彙整國外內使用酒精汽油對機車引擎廢氣排放研究成果顯示，使用添加乙醇 20 vol%以下之汽油(E10 或 E20)可減少 CO 及 THC 排放，減量比例通常隨著乙醇添加比例增加而增加；然對 NO_x 排放影響則不一致，然排放變化不如 CO 及 THC 明顯。使用酒精汽油所致基準污染物排放除乙醇高含氧量特性有關外，亦與空燃比具有相當關係。對有機性氣態污染物排放研究則指出不同混合比例酒精汽油(E10 或 E15)使用於四行程機車引擎時，可使苯、甲苯、乙苯及二甲苯產生不同程度地減量，減量比例隨著乙醇添加比例增加而增加；然會大幅增加乙醛排放，主要係由於醇類於燃燒過程部分氧化所致。酒精汽油對機車排放總 PAHs 濃度影響亦有不一致結果，於汽油中以乙醇做為含氧添加劑對 PAHs 排放濃度影響仍待進一步確認；然無論使用市售汽油或酒精汽油，主要排放 PAHs 皆以 Naphthalene 及 Acenaphthylene 為主。此外，於化油器機車使用乙醇含量高於 20 vol%以上之酒精混合汽油時，須經特別設計調整空燃比以達到較好燃燒條件。

整體而言，使用乙醇做為含氧添加劑確實為影響機車引擎污染物排放因素之一，對基準污染物及部份有機性氣態污染物減量具有正面助益，然若考量臭氧生成潛勢及人體健康影響，則需有更多實測數據予以評估，爾後推行酒精汽油，須考慮不同乙醇摻配比例於空氣品質及危害影響之效應，仍待更多研究再深入確認。

六、參考文獻

1. Charles, M.B., Ryan, R., Ryan, N., and Oloruntoba, R., Public Policy and Biofuels: The Way Forward? *Energy Policy*, Vol. 35, pp. 5737-5746, 2007.
2. Niven, R.K., Ethanol in Gasoline: Environmental Impacts and Sustainability Review Article, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 9, pp. 535-555, 2005.
3. RFA , Climate of Opportunity, *2010 Ethanol Industry Outlook*. Retrieved 2010-04-1, Renewable Fuels Association, Washington, DC. http://www.ethanolrfa.org/industry/outlook/RFAoutlook2010_fin.pdf, 2010.

4. AQIRP, *Auto/Oil Air Quality Improvement Research Program: Program Final Report*. Coordinating Research Council, Atlanta, GA, 1997.
5. Al-Farayedhi, A.A., Al-Dawood, A.M., and Gandhidasan, P., Effects of Blending Crude Ethanol with Unleaded Gasoline on Exhaust Emissions of SI eEngine. SAE Technical Paper Series, 2000-01-2857, *Society of Automotive Engineers*, Warrendale, PA, 2000.
6. Hsieh, W.D., Chen, R.H., Wu, T.L., and Lin, T.H., Engine Performance and Pollutant Emission of an SI Engine Using Ethanol-Gasoline Blended Fuels. *Atmospheric Environment*, Vol. [http://www.ingentaconnect.com/content/els/13522310/2002/00000036/00000003/art00508 - aff_1#aff_136](http://www.ingentaconnect.com/content/els/13522310/2002/00000036/00000003/art00508-aff_1#aff_136), pp. 403-410, 2002.
7. Al-Hasan, M., Effect of Ethanol-unleaded Gasoline Blends on Engine Performance and Exhaust Emission, *Energy Conversion and Management*, Vol. 44, pp. 1547-1561, 2003.
8. He, B.Q., Wang, J.X., Hao, J.M., Yan, X.G., and Xiao, J.H., A Study on Emission Characteristics of an EFI Engine with Ethanol Blended Gasoline Fuels. *Atmospheric Environment*, Vol. 37, pp. 949-957, 2003.
9. Jia, L.W., Shen, M.Q., Wang, J., and Lin, M.Q., Influence of Ethanol-gasoline Blended Fuel on Emission Characteristics from a Four-stroke Motorcycle Engine, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 123, pp. 29-34, 2005.
10. 陳厚良，替代性燃料-汽醇對機車引擎排放特性之研究，*國立屏東科技大學碩士論文*，2005。
11. Lichts, F.O., Industry Statistics: 2010 World Fuel Ethanol Production. *Renewable Fuels Association*. <http://www.ethanolrfa.org/pages/statistics#E>, 2011.
12. Renewable Fuels Association, *2011 Ethanol Industry Outlook: Building Bridges to a More Sustainable Future*. <http://www.ethanolrfa.org>, 2011.
13. *National Ethanol Vehicle Coalition*, <http://www.e85refueling.com/>
14. Biofuels in Brazil: Lean, green and not mean. *The Economist*. 2008.06.26.
15. Lemos, W., Brazil's Flex-fuel Car Production Rises, Boosting Ethanol Consumption to Record Highs. *ICIS Chemical Business*. <http://www.icis.com/Articles/2007/11/12/9077311/brazils-flex-fuel-car-producti-on-rises-boosting-ethanol-consumption-to-record-highs.html>, 2007.
16. Scandinavia Gets Serious on Global Warming. *The Progressive*. 2007.07.
17. Kroh, E., FFVs Flourish in Sweden. *Ethanol Producer Magazine*. http://www.ethanolproducer.com/article.jsp?article_id=4463, 2008.
18. 梁啟源、鄭睿合，我國推動生質酒精發展之長期政策及策略，*臺灣銀行季刊* 第六十一卷第一期，2010。

19. Yao, Y.C., Tsai, J.H., and Chiang, H.L., Effects of Ethanol-blended Gasoline on Air Pollutant Emissions from Motorcycle, *Science of the Total Environment*, Vol. 407, pp. 5259-5264, 2009.
20. Lin, F.K.T., and Liu, T.C., A Study of Carbureted Motorcycle Exhaust Emissions Using Gasoline-ethanol Blended Fuels. 2008-32-0021 (SAE) / 20084721 (JSAE), 2008.
21. 張開駿，汽油含氧量及芳香烴含量對四行程機車排放氣態污染物之影響，國立成功大學環境工程學系碩士論文，2010。
22. Yao, Y.C., Tsai, J.H., and Chiang, H.L., Emissions of Organic Air Toxics from a Four-stroke Motorcycle by Using Ethanol-blended Gasoline, *Environmental Engineering Science*, Vol. 28, pp. 147-158, 2011.
23. 陳婉菁，機車使用汽醇燃料排放揮發性有機物及臭氧前驅物分析研究，國立中興大學農業機械工程學系碩士論，2002。
24. Zervas E., Montagne X., and Lahaye J., Emission of Alcohols and Carbonyl Compounds from a Spark Ignition Engine: Influence of Fuel and Air-fuel Equivalence Ratio, *Environmental Science & Technology*, Vol. 36, pp. 2414-2421, 2002.
25. Zervas E., Montagne X., and Lahaye J., The Influence of Gasoline Formulation on Specific Pollutant Emissions, *Journal of the Air & Waste Management Association*, Vol. 49, pp. 1304-1314, 1999.
26. 游育欣，車用汽油中替代含氧添加劑種類及含量對機車引擎排放多環芳香烴化合物之影響，嘉南藥理科技大學環境工程與科學系碩士論文，2005。
27. 管大緯，酒精汽油對機車引擎排放多環芳香烴化合物之特性研究，嘉南藥理科技大學環境工程與科學系碩士論文，2007。

氣化廠中除硫後之錳金屬硫化物在高溫氧化再生後下之 特性分析

High temperature oxidation behavior of manganese sulfide from gasification plants

柯子星¹

Tzu-Hsing Ko

高鳳數位內容學院休閒事業管理系

Department of Leisure and Recreation Management, Kao Fong College of Digital

Contents

薛欣達²

Hsin-Ta Hsueh

國立成功大學環境永續科技研究中心

Sustainable Environment Research Center, National Cheng Kung University

摘要

煤炭氣化是由許多平行反應及連續反應將固態煤轉化為氣體產物，反應非常的複雜且無法完全被定義出。據目前的了解，煤炭氣化後之主要產物為 H₂、CO、CO₂、CH₄、N₂、H₂S 以及少量的不純物，這些不純物則包括焦油、氮氧化物以及氯化氫等等。其中 H₂、CO、CH₄ 便是氣渦輪機的主要燃料，硫化物以及其他不純物必須在進入氣渦輪機前去除，以保護氣渦輪機，同時亦可減少對環境的衝擊。煤炭中所含的硫份在氣化的過程中，大部分會轉化為硫化氫，當硫化氫進入氣渦輪機時會造成機具腐蝕，同時硫化氫也會在氣渦輪機中被進一步氧化而生成二氧化硫。為了減少淨化過程中能量的損失，硫化氫淨化單元以高溫乾式技術為佳，其中以金屬氧化物在高溫下吸收硫化氫，為較受重視的除硫技術。

高溫氧化再生程序是高溫乾式除硫技術中非常重要的一環，透過高溫氧化再生程序可使反應後之金屬硫化物再生為金屬氧化物，大幅節省金屬吸收劑的製備成本。本研究以自行製備之錳金屬氧化物為標的，探討除硫後之錳金屬硫化物在高溫氧化再生後下之特性分析，結果發現經過再生後再進行脫硫之吸收劑利用率明顯下降。由孔洞分析數據推論吸收劑再生後有燒結的情形。XPS 圖譜進一步確認吸收劑中殘留之硫為硫酸根及亞硫酸根。最後在 XRD 圖譜中發現再生後之吸收劑只剩下 γ -Al₂O₃ 特性波峰。

關鍵字：煤炭氣化複循環發電、硫化氫、高溫固態吸收、高溫氧化再生、硫酸根及亞硫酸根

¹ 高鳳數位內容學院休閒事業管理系，副教授，Email: hsingko@gmail.com

² 國立成功大學環境永續科技研究中心，助理研究員

Abstract

The supply of petroleum and natural gas is getting significantly limited. Therefore, technologies that use the most abundant energy-coal to improve the efficiency of energy production are finding their niches. Integrated Gasification Combined Cycle (IGCC) is one of the advanced techniques to solve environmental and economic problems caused by using coal. Hot gas clean up of hydrogen sulfide (H₂S) is a crucial issue in the development of the IGCC system. Nowadays, all commercial IGCC power plants utilize wet processes to clean up sulfur containing syngas. However, syngas, cooled by the wet processes would decrease the thermal efficiency of the system significantly. Thus, a high temperature cleaning of sulfur containing gases by dry techniques is hot for the researchers in this field. In addition, high temperature oxidation regeneration is a very important process in IGCC plants. Through a high temperature oxidation regeneration process, the cost for preparation of metal sorbents can be largely saved and thus, decrease the overall operation cost. The main objective of this study is focused on the high temperature oxidation regeneration behavior of manganese sulfide. The characterizations of sulfided Mn sorbent were analyzed by N₂ adsorption, XPS and XRD. Results showed that the SO₄²⁻ and SO₃²⁻ were the main species after high temperature oxidation regeneration.

Keyword: IGCC, hydrogen sulfide, dry techniques, Mn sorbent, SO₄²⁻ and SO₃²⁻

一、前言

煤炭氣化複循環發電技術(IGCC, Integrated Gasification Combined Cycle)無論在技術成熟性、能源效率與其環保節能性皆具優勢，是目前較可行的新能源發電技術。煤炭氣化技術之研發，乃在氣化過程中煤炭經熱分解後和水蒸氣作用可產生可燃性煤氣，所生成的煤氣去除污染物後，再送至渦輪機組發電。重要的是IGCC發電廠造成之環境污染很少，譬如：煤中之灰份形成無污染顧慮之slag排出，去除SO_x、NO_x較傳統燃煤發電機組容易且設備體積較小，廢水及溫排水量較少。此外IGCC對煤質的要求較低，低品質之煤炭亦可使用，可降低發電成本。

在IGCC發電系統中，煤炭先在高壓高溫之氣化爐中轉化為合成氣(Syngas)或稱為粗煤氣(raw coal gas)，所生成的煤氣經去除污染物後，再送至渦輪機組發電。由氣化爐出來的合成氣含有一定量的雜質，主要有粉塵、硫化氫、硫化羰、焦油與氯化氫等，不但會腐蝕設備，更會使整體發電之淨熱效率減少。因此IGCC發電程序必須包含有效的硫化氫脫除設備，來滿足環保法規要求以及保護氣渦輪機組件免受硫化氫的腐蝕[1]。

在煤炭氣化過程中，硫化氫(Hydrogen sulfide, H₂S)是最常見的氣態污染物，由於硫化氫具腐蝕性，因此在有效利用煤炭氣化氣之前，必須將硫化氫進行淨化，以避免H₂S腐蝕IGCC系統中氣渦輪機組件。硫化氫的去除技術依其操作溫度及處理方式，可分為低溫濕式及高溫乾式二種。雖然目前已有相當多商業化之濕

式硫化氫去除技術，然而濕式除硫必須用水來冷卻煤氣，有用水量及造成系統熱效率降低的缺點。乾式除硫技術是以在高溫下利用固體金屬氧化物和硫化氫作用形成金屬硫化物，再經氧化還原等程序形成硫回收利用，可大幅提高煤炭氣化發電熱效率，並且可以減少熱交換器的腐蝕、沖蝕及產生的沉澱物，為未來淨化設備之趨向，也是目前世界各國積極研發的方向[2]。

Westmoreland 等人曾使用熱力學方法在諸多金屬氧化物中篩選出 28 種用在高溫脫硫最有潛力的單一金屬氧化物，之後的相關研究多以此研究為基礎。在這 28 種有潛力的金屬氧化物中，以 Zn、Fe、Cu、Mn、Co、Mo 及 V 系的金屬最受矚目[3]。一般來說單一金屬氧化物較難符合實際脫硫的需求，因此通常將多種金屬氧化物混合做成混合型吸收劑，或是將活性金屬附載在惰性物質上成為載體型吸收劑，以提供更好的脫硫效能。混合多種金屬氧化物使之更具脫硫活性是許多研究者共同的目標，同時也是最困難的課題。

熱力學分析結果顯示，氧化錳為具高溫脫硫潛力之金屬氧化物之一，加上氧化錳在高溫下仍能保持穩定不易被還原成元素態錳金屬，因此漸漸受到重視。Bakker 等人將氧化錳與氧化鋁形成 $MnAl_2O_4$ 晶相，研究結果顯示此吸收劑不僅可去除煤氣中的 H_2S 也可去除 HCl 及 HF ；且極為穩定，脫硫—再生循環次數至少可達 110 次[4]。雖然錳系吸收劑穩定性佳，但是與 H_2S 反應之平衡濃度高，因此需搭配其他金屬氧化物使用以降低反應出口濃度[5]。

有鑑於此，本研究探討以自行製備之錳金屬氧化物負載於吸收劑來吸收處理硫化氫，主要探討除硫後之錳金屬吸收劑在高溫氧化再生後下之物化特性，藉由一系列的分析儀器進一步瞭解錳金屬吸收劑之氧化再生特性。

二、研究方法

2-1 實驗設備

本實驗裝置主要設備分為下列幾個部份：硫化氫廢氣模擬系統、反應爐體系統、氣體採樣分析系統等三大部份。

2-2 硫化氫廢氣模擬系統

本實驗廢氣模擬系統包括：氣體鋼瓶及質量流量控制器(mass flow meter)等。反應氣體和稀釋用之氮氣在混合器內混合而配製成硫化氫模擬氣體。本實驗皆以質量流量控制器來控制反應氣體和氮氣之流量，可使流量及濃度較為穩定。本研究係模擬KRW實廠之煤炭氣化氣，主要組成為1% H_2S 、15% H_2 、30% CO 、10% H_2O 、44% N_2 。

2-3 石英反應管

以石英材質製成，長85 cm、內徑1.5 cm、外徑1.8 cm。在反應管內距進氣口45 cm 處以一個燒結石英盤為支撐，石英盤上先鋪設一層石英棉再填入厚度約1 cm、重3 g之土樣，以避免土樣顆粒阻塞石英盤上的細孔而產生過大之壓力降，同時避免土樣漏出。床體正上方設置一支量測溫度之熱電偶(K

typethermocouple), 熱電偶可隨吸收劑床高度而上下移動調整, 一般來說, 操作溫度都以所量測床體上方的廢氣進流溫度(inlet temperature)表示。

2-4 採樣分析系統

硫化氫廢氣模擬氣體經過吸收劑反應床後便進入氣體採樣分析系統, 本實驗主要之定量及定性工具為 SHIMADZU GC-14B。此 GC 以毛細管層析管柱來層析分離樣品。毛細管管柱後端連接火焰螢光偵測器(Flame Photometric Detector)。FPD 對含硫化合物之分析較敏感, 因此使用其來分析硫化氫。

2-5 吸收劑製備

製備前將 γ - Al_2O_3 放入 120°C 的烘箱乾燥12個小時, 目的在去除 γ - Al_2O_3 載體上的水分及雜質。含浸前先測試所需完全潤濕 γ - Al_2O_3 的去離子水量, 得到大約每5g的 γ - Al_2O_3 需10.8 ml的去離子水。由於使用之硝酸鹽皆含結晶水, 因此製備吸收劑時實際量取之水量應為10.8 ml扣除結晶水量。為得到5wt % Mn金屬含量的觸媒, 經計算將1.2587g $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (純度97%)(內含0.36 ml結晶水), 溶解於10.44 ml的去離子水形成硝酸錳溶液, 再淋灑於5g之 γ - Al_2O_3 載體上, 充分攪拌並使 γ - Al_2O_3 完全潤濕, 並置於室溫12小時使硝酸錳溶液充分滲入孔洞中, 再將其放入 120°C 烘箱中乾燥24小時。

最後將上述製備完成乾燥過之吸收劑於 700°C 的高溫爐反應管中通入空氣鍛燒2小時, 為求吸收劑的均勻性, 將多次鍛燒完成之吸收劑混合, 以確保吸收劑反應之再現性。

三、結果與討論

3-1 錳吸收劑多次脫硫-再生活性試驗

許多研究指出吸收劑可以藉由通入空氣而再生, 但是由於再生為劇烈之放熱反應因此容易造成燒結、碎裂等現象而使再生後之吸收劑脫硫效能降低, 也就是說吸收劑之活性通常會隨脫硫-再生循環次數增加而逐漸降低。本研究為了解自製之 $\text{Mn}_2\text{O}_3/\gamma$ - Al_2O_3 吸收劑在長期操作下活性衰退之情形, 在 $\text{H}_2\text{S}=10,000$ ppm, $\text{CO}=30\%$, $\text{H}_2=20\%$, $\text{N}_2=49\%$, 脫硫溫度= 700°C ; 以及再生溫度= 700°C , 氧氣濃度5%, 再生時間2小時條件下進行五次脫硫-再生循環, 其結果如圖1所示。

由圖中發現新鮮之吸收劑可完全被利用, 吸收劑利用率大於100%。但是經過一次再生後再進行脫硫之吸收劑利用率即降至77.6%, 然而再經過另外四次再生後吸收劑利用率並無明顯下降, 利用率大約都維持在75%~79%左右。同時由實驗中發現, 吸收劑經過再生後再進行高溫脫硫反應時會在反應初期有大量二氧化硫被偵測到。

初步推測造成上述活性衰退現象的原因可能是: 在再生劇烈放熱的情況下吸收劑發生燒結的現象, 以致於再生後之吸收劑脫硫效能降低。也可能是在再生的過程中, 硫化錳沒有被有效的氧化成氧化錳, 而是生成硫酸錳或亞硫酸錳, 而降

低活性，同時硫酸錳或亞硫酸錳會在脫硫過程初期分解成二氧化硫而被GC偵測到。

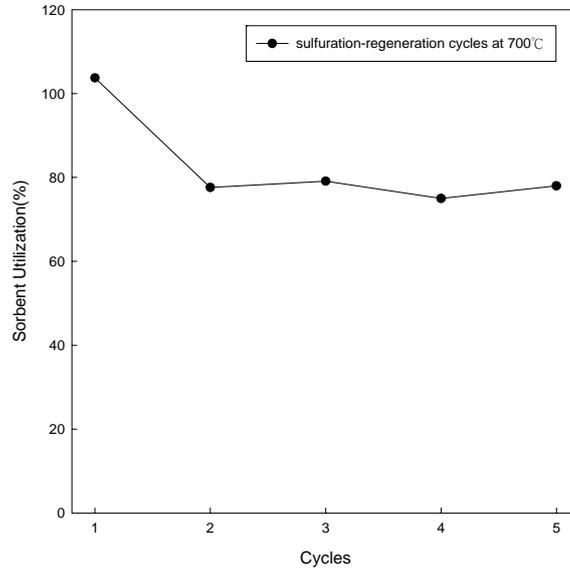


圖 1、脫硫-再生循環對吸收劑利用率之影響

3-2 吸收劑孔洞分析

圖2(a)為新鮮、第一次脫硫、再生一次、第五次脫硫以及再生五次吸收劑之等溫吸附曲線圖。由圖中發現所有等溫吸附曲線皆屬於Type II型態，為擁有中孔(mesopore)及大孔(macropore)之粉粒體材料，說明脫硫-再生循環並未明顯影響吸附行為。

表1為脫硫-再生循環前後吸收劑之BET表面積、孔洞體積與平均孔徑數值。圖2(b)為經標準化之BET表面積、孔洞體積與平均孔徑的測值整理，圖中縱軸所列之BET表面積、孔洞體積與平均孔徑均為已除上新鮮吸收劑數值之標準化座標。

由圖2(b)發現經一次循環後吸收劑之BET表面積及孔洞體積均會明顯下降，但是經五次循環之吸收劑其BET表面積及孔洞體積卻與第一次循環相當，並無明顯再下降；而平均孔洞直徑則是相反，在第一次再生時平均孔洞直徑明顯變大，但經五次循環之吸收劑其平均孔洞直徑則與第一次再生之吸收劑測值相當，並無明顯增大。造成此現象之原因可能是因為脫硫係在高溫下進行，因此在第一次脫硫時吸收劑上較小之孔洞因燒結而減少；同時因為再生為劇烈之放熱反應，因此吸收劑在脫硫緊接第一次再生時，小孔洞因燒結而持續減少，因為小孔洞因高溫燒結，因此平均孔洞直徑便會增大，同時BET表面積及孔洞體積均會明顯下降。而經五次循環後之吸收劑其BET表面積、孔洞體積與平均孔徑的測值與第一次再生後相當，可能是因為吸收劑中容易發生燒結之小孔洞差不多已經完全在第一次再生時因高溫而發生燒結，因此在第一次再生後吸收劑孔洞特性便維持穩定。

經比較後發現圖 1 和圖 2(b)有相同之趨勢，即測值在第一次脫硫及再生時與新鮮吸收劑有明顯落差，但之後測值即持平而無明顯變化。因此推論經再生後之吸收劑活性下降可能是因為 BET 表面積及孔洞體積減少而使氣固相接觸變少；也可能是活性金屬因燒結而改變晶相失去活性或是因燒結而被包覆在吸收劑內層因而失去反應活性。

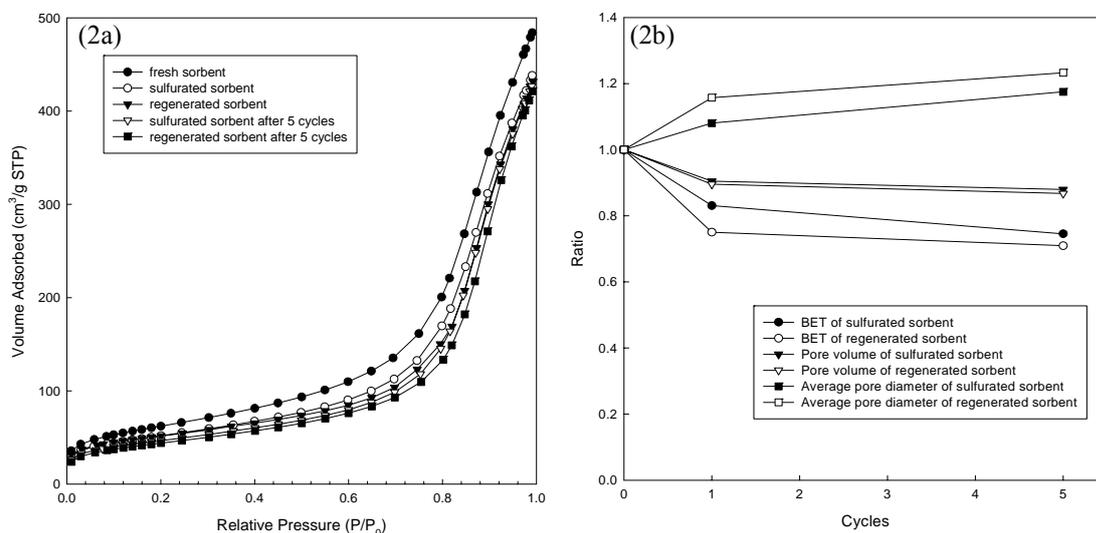


圖 2、吸收劑之等溫吸附曲線圖(2a)與脫硫-再生循環前後表面積、孔洞體積與平均孔徑變化圖(2b)

表 1、吸收劑之 BET 表面積、孔洞體積與平均孔徑測值

Sorbent \ Characteristics	BET Surface Area(m ² /g)	Pore Volume(cm ³ /g)	Average Pore Diameter(Å)
fresh sorbent	224.31	0.75	112.84
sulfurated sorbent	186.32	0.68	121.91
regenetated sorbent	168.30	0.68	130.59
sulfurated sorbent after 5 cycles	167.24	0.66	132.61
regenerated sorbent after 5 cycles	159.13	0.66	139.20

3-3 X 射線繞射分析(XRD)

為了解脫硫-再生循環對晶相的影響，將新鮮、第一次脫硫、再生一次、第五次脫硫以及再生五次吸收劑進行 X 射線繞射分析，其結果如圖 3 所示。由圖 3 可發現再生後之吸收劑及再生後脫硫之吸收劑只剩下 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 之晶相較為明顯，而錳金屬的特性波峰則不顯著，並且和雜訊參雜在一起而無法判讀。同時比較圖中新鮮(A)、再生一次(C)、以及再生五次(E)吸收劑 XRD 圖譜可發現再生後吸收劑中之錳金屬未回到原本之 Mn_2O_3 晶相，而是形成其他無定形金屬化合物，而無法被鑑定出來。由以上結果推論再生後之吸收劑活性明顯下降，也可能和再生後錳金屬晶相改變有關。

3-4 X射線光電子光譜分析(XPS)

由於再生後及再生後脫硫之吸收劑無法由 XRD 圖譜鑑定出化合物形態，因此將再生一次及第五次脫硫之吸收劑進行 X 射線光電子光譜分析。在束縛能 160~175 eV 之範圍對再生一次及第五次脫硫之吸收劑作細部掃描，其結果分別如圖 4 及圖 5 所示。

由圖 4 發現第一次再生之吸收劑中有 SO_4^{2-} 存在，由此可證明在再生的過程中，硫份並未完全脫出，而是以硫酸根形式存在於吸收劑中。因此推論第一次再生後之吸收劑活性大幅下降，可能和錳金屬和硫酸根結合為硫酸錳有關。

圖 5 為第五次脫硫之吸收劑細部掃描圖。由於脫硫過程中硫化氫會被錳金屬吸收形成硫化錳，所以由圖中明顯發現 S^{2-} 波峰明顯提高，但是依在圖中發現 SO_4^{2-} 及 SO_3^{2-} 之特性波峰，這可能是因為再生過程中形成的硫酸根及亞硫酸根並未在脫硫過程中被破壞因而繼續存在於吸收劑中，並且造成吸收劑效能衰退。

四、結論

本研究以自行製備之錳金屬氧化物為標的，探討除硫後之錳金屬硫化物在高溫氧化再生後下之特性分析，結果發現經過再生後再進行脫硫之吸收劑利用率明顯下降。由孔洞分析數據推論吸收劑再生後有燒結的情形。XPS 圖譜進一步確認吸收劑中殘留之硫為硫酸根及亞硫酸根。最後在 XRD 圖譜中發現再生後之吸收劑只剩下 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 特性波峰。

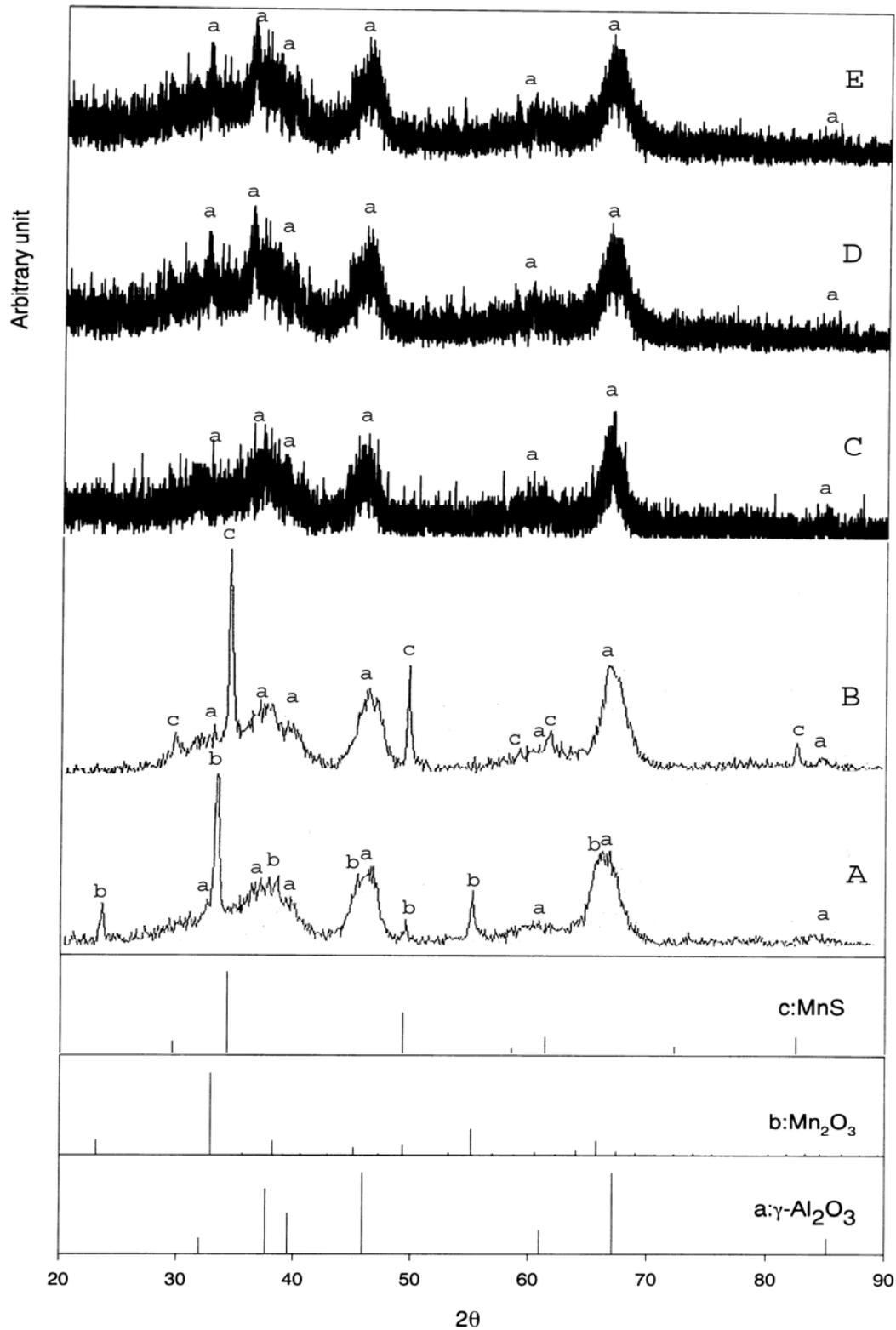


圖 3、新鮮、第一次脫硫、再生一次、第五次脫硫以及再生五次吸收劑之 XRD 圖譜(A 為新鮮吸收劑，B 為第一次脫硫之吸收劑，C 為再生一次之吸收劑，D 為第五次脫硫之吸收劑，E 為再生五次之吸收劑)

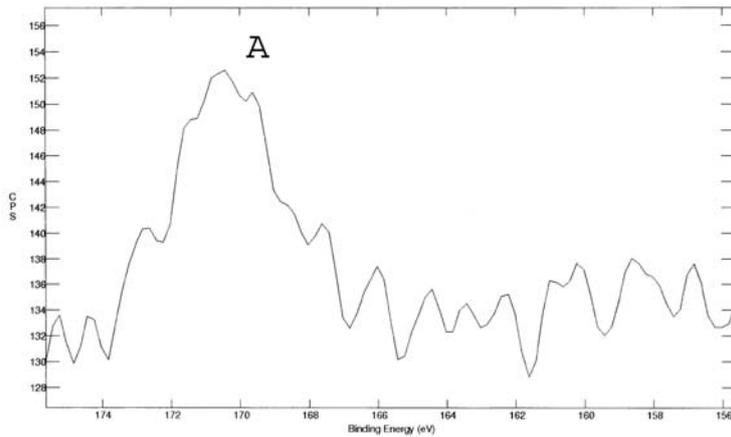


圖 4、第一次再生吸收劑細部掃描圖譜

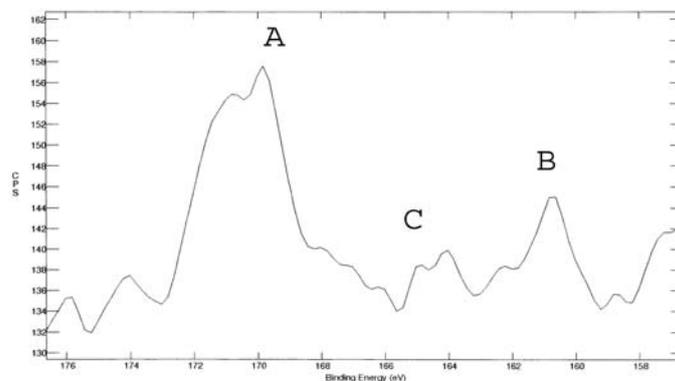


圖 5、第五次脫硫吸收劑細部掃描圖
(A : SO_4^{2-} , B : S^{2-} , C : SO_3^{2-})

五、參考文獻

1. 徐恆文，煤炭氣化技術發展趨勢，*燃煤新技術研討會*，2001。
2. 朱信、曾明宗，煤炭企劃複循環發電機組可行性之研究，*工業技術研究院能源與資源研究所、台灣電力公司電力綜合研究所研究計畫期末報告*，pp. 26-29，1991。
3. Westmoreland, P. R., and Harrison, D. P., Evaluation of Candidate Solids for High-Temperature Desulfurization of Low-Btu Gasses. *Environmental Science and Technology*, Vol. 10, pp. 659-661, 1976.
4. Bakker, W. J. W., Kapteijn, F., and Moulijn, J. A., A High Capacity Manganese-based Sorbent for Regenerative High Temperature Desulfurization with Direct Sulfur Production Conceptual Process Application to Coal Gas Cleaning. *Chemical Engineering Journal*, Vol. 96, pp. 223-235, 2003.
5. Alonso, L., and Palacios, J. M., Performance and Recovering of a Zn-doped Manganese Oxide as a Regenerable Sorbent for Hot Coal Gas Desulfurization. *Energy & Fuel*, Vol. 16(6), pp. 1550-1556, 2002.

鈎/多壁奈米碳管作為燃料電池電化學觸媒之研究

Study of platinum/multi-walled carbon nanotubes as cathodic electrocatalysts for proton exchange membrane fuel cells

江右君¹、邱昭瑞²

Yu-Chun Chiang and Chao-Jui Chiu

元智大學機械工程學系

Department of Mechanical Engineering, Yuan Ze University, Taoyuan, Taiwan

摘要

電化學觸媒之活性為主要影響質子交換膜燃料電池性能的關鍵因素之一，而 Pt/C 觸媒已知為目前應用上活性最佳的觸媒。但 Pt 成本相當高；因此，如何提升其利用率和耐久性乃為目前研發的重點。本研究利用反微胞法於氧化的多壁奈米碳管(CNTs 和 N-doped CNTs or CNx)表面合成奈米 Pt 粒子，探討不同碳管結構對觸媒活性之影響。研究結果發現，Pt 可均勻分散在碳管表面，平均粒徑介於 3-5 nm。碳管的特性會影響沈積在表面之 Pt 的化態。CNx 的純化不會影響表面含氮官能基的種類和比例，且可提高其反應性。但純化後的 CNx 利用反微胞法於其表面沈積 Pt 粒子時，會出現碳管斷裂的現象。導致觸媒樣本的阻抗增加，進而影響燃料電池效能。本研究所合成之最佳觸媒是以 CNTs 為基材的樣本，其 ESA 可達 47.7 m²/g，400 cycles 後的衰減率約 5.2 %，Pt 利用率可達 93 %；燃料電池效能為 560 mA/cm² @ 0.6 V，最大功率密度可達 815 mW/cm²。

關鍵詞：奈米碳管、電化學觸媒、反微胞法、活性、燃料電池

Abstract

The activity of electrocatalysts is crucial to the performance of proton exchange membrane fuel cells and Pt/C nanoparticles are widely used catalysts with high activity at present. However, the cost of Pt is too high. Therefore, improvement of the Pt utilization and durability is of great interest recently. The Pt nanoparticles deposited on multi-walled carbon nanotubes (CNTs and N-doped CNTs or CNx) using reverse micelle method were prepared in this study and the effects of the properties of nanotubes were discussed. The results showed that Pt nanoparticles with a mean size of 3 – 5 nm were uniformly dispersed on the surface of nanotubes. The properties of nanotubes will affect the chemical states of Pt nanoparticles. The purification of CNx is insignificant to the types and distribution of nitrogen-containing functional groups and could increase the activity of nanotubes. But the purified CNx was cut during the synthesis process of Pt nanoparticles, this resulted in increase of impedance and

¹元智大學機械工程學系，助理教授，E-mail: ycchiang@saturn.yzu.edu.tw

²元智大學機械工程學系，碩士班研究生

decrease in performance of fuel cells. The best electrocatalyst in this study was CNTs-based, which had an electrochemical surface area (ESA) of 47.7 m²/g with a decay of 5.2 % after 400 cycles and a Pt utilization of 93 % , and a fuel cell performance of 560 mA/cm² @ 0.6 V and 815 mW/cm².

Keywords: carbon nanotubes, electrocatalyst, electrochemical surface area, activity, fuel cell

一、前言

質子交換膜燃料電池(Proton exchange membrane fuel cells, PEMFCs)可利用電化學反應直接將氫氣和氧氣轉換成水而發電，近年來受到廣泛注意。PEMFCs具有攜帶方便、操作溫度低與電流密度高等優點[1-2]。然而PEMFCs的商品化仍面臨許多挑戰，例如：成本高、膜電極組之耐久性不佳等[3-4]。其中，提高電化學觸媒的活性和穩定性為現階段PEMFCs開發的主要關鍵技術之一，而Pt/C為目前PEMFCs系統最廣為使用的觸媒。

然而在PEMFCs的操作條件下，披覆在碳黑表面的Pt粒子容易聚集成大顆粒或溶解至電解質中[5]；碳黑本身也容易產生腐蝕現象[6]，尤其在Pt存在下，更可能加快腐蝕速率[7]。一般而言，欲增加Pt觸媒的活性可考慮減小Pt的粒徑或改善Pt粒子在基材上之分散性；而觸媒的粒徑大小和分散性與合成技術、合成條件和基材特性有關。目前文獻研究中對於觸媒的基材，大部份集中在具有高比表面積的碳黑、奈米碳纖維、或奈米碳管(Carbon nanotubes, CNTs)等。由於CNTs具有化性安定、機械性質強、導電性良好、比表面積高等特性，因此選擇CNTs作為Pt的載體應可有效提高Pt的利用率，並進一步降低Pt的使用量。

Pt粒子之合成方法包括含浸法[8]、多元醇製程[9]、物理濺鍍法[10]、氣體還原法[11]和微乳化製程[12]等。其中微乳化製程可成功在基材上披覆Pt粒子，且可有效改善粒子的均勻性並控制成核生長形態，備受矚目。微乳化製程係由界面活性劑形成微胞機制，界面活性劑為一種雙性分子，具有親水性及疏水性兩端(一般，親水性為有極性的一端，而長碳鏈為疏水性端)。當界面活性劑溶於水中時，親水端朝外與水分子接觸而將疏水端部分包覆，以減少水和碳氫鏈的接觸面積，此現象(oil-in-water)稱為微胞(Micelle)；反之，若water-in-oil則稱為反微胞(Reverse micelle)[13]。微胞生成初期通常呈球狀，可利用界面活性劑濃度或系統溫度等因素來控制微胞的形狀和大小，以間接控制Pt粒徑與形貌。Lin et al. [14]即利用反微胞法、以十二烷基硫酸醇作為界面活性劑，在CNTs表面成功合成出平均粒徑為1-3 nm且活性高的Pt觸媒。

因CNTs表面化性安定，為增強Pt粒子與CNTs表面的交互作用，可將CNTs表面進行修飾，以增加表面官能基團。常用的方式包括氧化[15]、硫酸化[16]、胺化[17]等等。這些官能基團可作為活性位置，促進Pt粒子的沈積。此外，在CNTs結構中直接摻雜氮原子形成CN_x也是一種改質的方式。此乃因氮原子的摻雜產生額外的碳原子擴散路徑；而碳管六圓環結構中碳原子被氮原子取代即為吡啶氮結

構缺陷，可增加Pt披覆性與電化學活性[18]。因此，本研究利用反微胞法在氧化的多壁奈米碳管(Multi-walled carbon nanotubes, MWCNTs)表面合成奈米Pt粒子，探討不同碳管結構(CNTs與CN_x)之影響；合成溫度選定為800 °C [14]。利用材料檢測技術分析觸媒的特性，進一步分析電化學活性與交流阻抗，並評估燃料電池的效能。期望藉由MWCNTs為載體，有效提升Pt觸媒的利用率、活性和穩定性，以達到成本降低的目標。

二、研究方法

2.1 氧化 CNTs 與 CN_x 之製備

本研究使用之 CNTs 樣本是由匡元生化科技公司所提供的 MWCNTs (型號 L-MWCNT-2040)，碳管直徑約 20 - 40 nm、長度約 5 - 15 μm、比表面積約 40 - 300 m²/g、純度 ≥ 95 %。此外，CN_x 樣本是在實驗室利用化學氣相沈積法自行合成，使用 Acetonitrile 當做碳源，Ferrocene 當做催化劑前驅物，兩者以 Fe/C = 1 / 73 (wt.) 進行混合。注入速率為 1.2 ml/h，反應溫度為 900 °C，載流氣體為 Ar 和 5 % H₂/Ar。為除移 CN_x 中的 Fe 觸媒，乃利用 2.6 M 之 HNO₃ 以索式流洗 1 天，將樣本予以純化。為改善 Pt 與碳管間的交互作用，乃將碳管予以 Citric acid 氧化。將 200 mg 的碳管加入 Citric acid 水溶液中(500 mg 的 Citric acid 溶於 3 ml 的去離子水)，以超音波振盪器處理 1 h 後，放入烘箱中乾燥。接著在 Muffle furnace 中以 300 °C 處理 30 min，即完成氧化程序。經氧化的 CNTs、CN_x 和純化後的 CN_x 樣本分別稱為 CNT1、CNT2 和 CNT3。

2.2 Pt/CNTs 和 Pt/CN_x 之合成

本研究使用反微胞法製備Pt/CNTs和Pt/CN_x樣本[14]，其中Pt之含量設定為20 wt. %。取2 ml的H₂PtCl₆·6H₂O水溶液(0.05 M)，加入4 ml tetra-n-octylammonium bromide (ToAB)溶液(445 mg ToAB溶於4 ml的Toluene)。在室溫下劇烈振盪30 min，使水溶液中的PtCl₆²⁻離子轉移到Toluene中；其中ToAB 扮演相轉換催化劑的角色。將橙色有機層取出，加入適量氧化過的碳管，利用超音波振盪器處理1 h，使碳管均勻分散。接著將550 mg 1-dodecanethiol加入混合液中，再持續振盪30 min，形成微乳化溶液。將Sodium formate溶液(680 mg Sodium formate溶於10 ml的去離子水)緩慢滴入上述混合液中(60 °C、超音波振盪)，滴完後持續振盪2 h，接著放在室溫下靜置24 h。以濾紙過濾後，收集固體物，先以乙醇洗除過量的1-dodecanethiol，再利用大量的去離子水(60 °C)去除殘留的Sodium formate。清洗後的產物先在100 °C烘箱中乾燥24 h後，置於管狀高溫爐內，在800 °C、Ar環境中熱處理3 h，即完成觸媒樣本製備。

2.3 材料特性分析

本研究分別利用high resolution transmission electron microscopy (HRTEM, JEOL JEM-2100)、Inductively coupled plasma – atomic emission spectrometry (ICP-AES, HORIBA / JOBIN YVON JY 2000-2)、和 X-ray photoelectron

spectroscopy (XPS, ESCA PHI 1600)等分析，瞭解樣本的內部微結構、Pt含量和表面元素組成及化態等材料物化特性。

2.4 燃料電池效能測試

膜電極組(Membrane electrode assembly, MEA)之製備係採用 CCM (Catalyst coated membrane)方式。以 Pt/C (E-TEK, 20 wt. %)為氫極觸媒，自製觸媒為氧極觸媒。將觸媒樣本和 Nafion solution (DuPont, DE-520, 5 wt. %)混合，其中觸媒樣本:Nafion=3:1 (重量比)。加入少量異丙醇及去離子水後，利用超音波震盪 4 h，使均勻混合即完成觸媒漿料配製。接著利用噴槍將觸媒漿料均勻噴塗在 Nafion 212 (Ion Power)膜兩側，活性面積為 5 cm^2 ，氫氧極觸媒負荷(Loading)均為 0.5 mg/cm^2 。接著在兩端各放置一氣體擴散層(SGL 10BC)，以三明治方式組成膜電極組，未進行熱壓。組合成單電池後，進行燃料電池效能測試。

本研究使用之燃料電池測試平台為 100W/A fuel cell integrated fuel cell Test station (Scribner, 850 e)。電池溫度設定為 80°C ，氫氧極之氣體加濕(100%)溫度亦為 80°C ，氫氣以 200 sccm 流率注入陽極端，氧氣以 400 sccm 流率注入陰極端，未使用背壓。活化流程是在定電壓(0.6 V 與 0.4 V)下分別進行 30 min，其中陽極使用氫氣(200 sccm)、陰極使用氧氣(400 sccm)；重覆以上步驟 6 次即完成活化程序。極化曲線(I-V curve)的量測是以定電壓方式進行，數據點記錄方式從 OCV 到 0.3V，每次變化 0.02 V，每點電壓維持 5 分鐘，每 15 秒取 1 個數據點，接著將數據點取平均整理後繪製成極化曲線。

2.5 電化學特性分析

觸媒的電化學特性分別利用半電池和單電池的循環伏安法(Cyclic Voltammetry, CV)分析。在半電池部份，是使用傳統三電極的電池：以銀/氯化銀電極(Ag/AgCl)為參考電極，Pt wire為輔助電極，觸媒樣本為工作電極。觸媒漿料的配製如同2.4節，以Glassy carbon作為工作電極之基板，使用筆刷將觸媒漿料均勻塗佈在基板，塗佈面積為 $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 。以循環伏安儀(CH Instrument, 613C)量測I-V curves，實驗過程是在氮氣環境中進行，電解質為 H_2SO_4 (0.5M)、初始電位始至 0.0 V、掃瞄電位範圍自 -0.4 - 0.8 V、掃瞄頻率為 20 mV/s、掃描次數設定為 400 cycles、解析度為 0.001 V。

單電池的 CV 測試是利用 2.4 節所製備的單電池，其中電池陽極端相當於半電池中之參考電極，陰極端為工作電極，進行測試前兩極需先通氫氣(100 sccm)使電池電壓降至 0.5 V，再將陽極氣體轉換為氫氣(100 sccm)、陰極端持續通入氫氣(100 sccm)直至電壓降至 0.1 V 以下，方可進行測試，此步驟可避免電池內有氧氣存在造成電池內部短路。掃描電位範圍自 0 ~ 1.23 V、以每秒 20 mV 之掃描速率進行測試，進行 400 cycles 循環掃描。

電化學交流阻抗頻譜分析(Electrochemical impedance spectroscopy, EIS)技術可用來量測燃料電池阻抗頻率相依性，利用正弦交流電位當做擾動訊號去偵測電池之電流或電位反應，從反應中解析出所需阻抗訊息，進而針對燃料電池特性，

如膜材、觸媒、氣體擴散層進行分析討論。本研究使用之等效電路如圖 1 所示，用以模擬單電池內部結構運作情況。各元件所代表意義分別為： R_{ohm} 為膜材阻抗值， $R_{ct,Anode}$ 與 $R_{ct,Cathode}$ 各代表陽極與陰極電荷轉移阻抗值， $CPE_{,Anode}$ 與 $CPE_{,Cathode}$ 分別為陽極與陰極常相位角元件。單電池交流阻抗分析量測之掃描頻率設定從 10000 ~ 0.1 Hz，而掃描電壓設定在 0.8 V，0.6 V 與 0.4 V，可各別分析出觸媒樣本於單電池內之歐姆阻抗、電荷轉移阻抗與質傳阻抗。

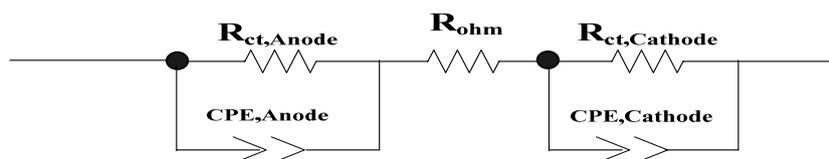


圖 1、等效電路圖

三、結果與討論

3.1 材料特性分析

3.1.1 HRTEM 影像

圖 2 為各樣本之 HRTEM 影像和 Pt 顆粒大小分佈圖，可發現 Pt 粒子為奈米尺度且可均勻分佈在基材表面；CNx 基材為竹結狀結構，管徑約為 60 nm。此結果顯示還原溶液中的 $HCOO^-$ 可提供電子，使 Pt 離子還原為金屬；而 1-dodecanethiol 的使用可形成單分子膜，在溶液中抑制 Pt 成核匯聚，使還原的 Pt 可均勻分散在碳管表面。以 CNTs 為基材所合成出之 Pt 平均粒徑大小為 3.39 ± 2.21 nm；而以 CNx 和純化後樣本為基材所合成出之 Pt 平均粒徑約為 3.13 ± 1.24 和 4.21 ± 1.55 nm。可發現三樣本之平均 Pt 粒徑均介於 3 – 5 nm 之間，以 Pt/CNT2 最小。但 CNx 的純化似乎會導致碳管在後續的 Pt 合成過程中出現破裂情形，反而使得 Pt 平均粒徑最大。值得注意的是，以 CNx 系列基材合成出之樣本的標準偏差較小，推估可能是吡啶氮之缺陷使奈米 Pt 粒子大小較均勻。

3.1.2 ICP-AES 分析

由 ICP-AES 分析結果發現，Pt/CNT1、Pt/CNT2 和 Pt/CNT3 樣本中的 Pt 含量分別為 24.2、23.1 和 30.5 wt. %。Pt/CNT1 和 Pt/CNT2 觸媒之 Pt 含量接近理論值 (20 wt. %)，但以純化後 CNx 為基材之觸媒的 Pt 含量與理論值差距較大。此結果可能是因為觸媒合成時，純化後的 CNx 出現斷裂現象，導致部份碳材流失、質量減少而使 Pt 含量偏高。

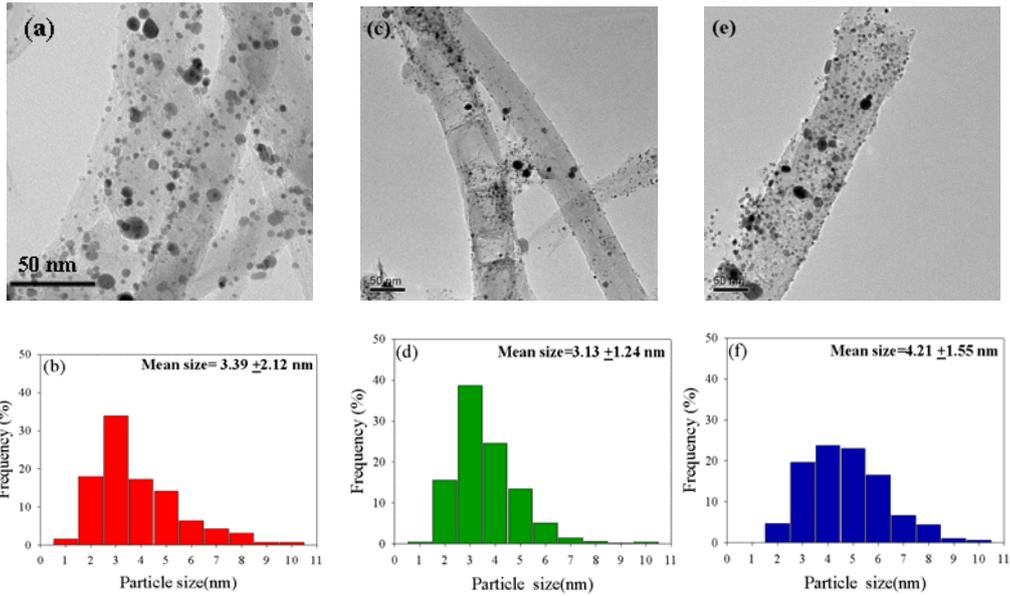


圖 2、觸媒樣本之 HRTEM 影像和 Pt 粒徑分佈。(a, b) Pt/CNT1、(c, d) Pt/CNT2、(e, f) Pt/CNT3

3.1.3 XPS 分析

各樣本之 XPS 全能譜分析結果，示如圖 3。可發現各樣本表面均含有 Pt、C 和 O 原子；其 O/C 比值分別為 7.5 (Pt/CNT1)、9.2 (Pt/CNT2) 和 7.6 (Pt/CNT3)。可得知未經純化之 CN_x 具有較高的 O/C 比值，且氮含量以 Pt/CNT2 較多，約為 1.7 at.%。

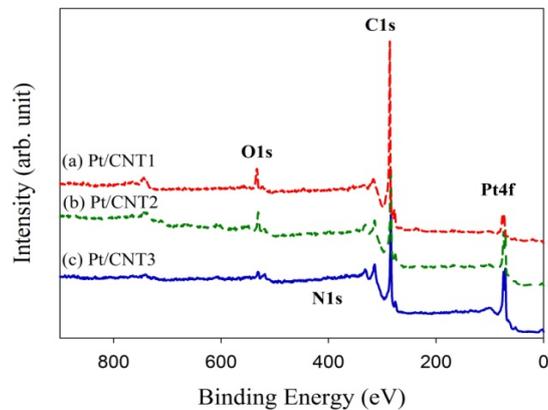


圖 3、各樣本之 XPS 全能譜圖

CN_x 基材系列樣本的 XPS N 1s 之高解析圖譜如圖 4 所示，所解析出的可能含氮官能基種類和原子比例整理如表 1 所示。至多可解析出 6 種含氮官能基，可能因碳管氧化之故，以 NO₂ 之含量最多。其餘含氮官能基中以環狀氨基團較多，如 Pyrrolic or amine moieties (400.1 eV) 和 Pyridine-type N (398.4 eV) 等。此二樣本的含氮官能基種類和含量比例接近，但 Pt/CNT3 多了 Shake-up satellites，顯示純化後的 CN_x 與 Pt 間的交互作用應較強。因此，純化可提升 CN_x 的反應性，但不致於影響含氮官能基團。

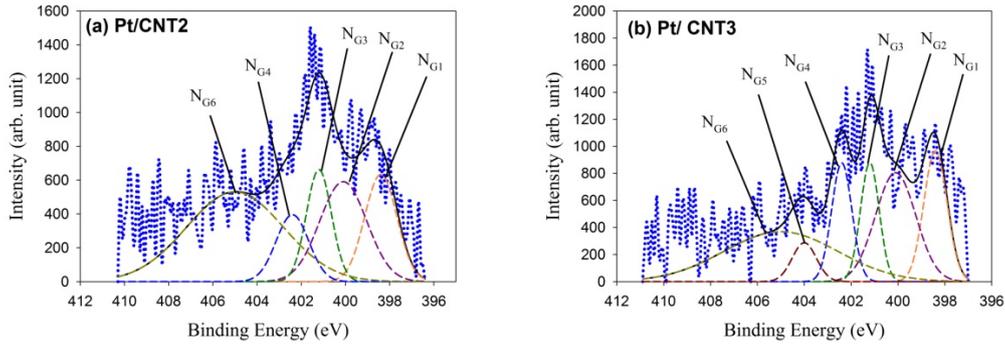


圖4、以CN_x為基材之樣本的XPS N 1s高解析圖譜

表1、以CN_x為基材之樣本的XPS N 1s解析之可能官能基種類與含量 (at. %)

Sample	Binding energy (eV)					
	398.4 (NG1)	400.1 (NG2)	401.2 (NG3)	402.4 (NG4)	404 (NG5)	405 (NG6)
	Pyridine-type N	Pyrrolic or amine moieties	Quaternary N	Pyridine -N oxides	Shake-up satellites	NO ₂
Pt/CNT2	15.8	21.5	12.9	10.0	—	39.8
Pt/CNT3	16.3	23.5	11.9	12.8	5.0	30.4

XPS Pt4f的高解析分析結果，示如圖5和表2，可解析出三對的doublets，分別位於Binding energy (B.E.) = 71、74.3、72.2、75.8、76.4 和78.2 eV。位於71和74.3 eV的doublets為Pt⁰、在72.2和75.8 eV的doublets為Pt(II)、在76.4和78.2 eV的doublets為Pt(IV)。由表2可發現Pt⁰的含量介於60 - 74%，其中Pt/CNT2 > Pt/CNT1 > Pt/CNT3；三樣本皆存在下列趨勢：Pt⁰ >> Pt(II)或Pt(IV)。對於Pt/CNT1和Pt/CNT2，Pt(IV) > Pt(II)；反之，對於Pt/CNT3，則是Pt(II) > Pt(IV)。此結果顯示，與CNTs相較，若CN_x的結構可保持完整，則沈積在表面的Pt具有較高的金屬態。但若CN_x的結構出現斷裂情形，則所沈積之Pt的金屬態比例將會降低。

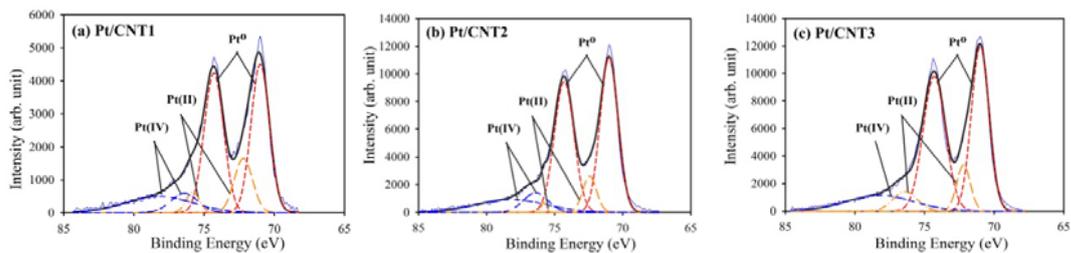


圖5、各樣本之XPS Pt 4f 高解析圖譜

表2、各樣本XPS Pt 4f所解析之可能官能基種類與含量 (at. %)

Sample	Possible chemical state (B.E., eV)					
	Pt ⁰		Pt (II)		Pt (IV)	
	71	74.3	72.2	75.8	76.4	78.2
Pt/CNT1	32.7	32.2	12.0	3.5	6.3	13.3
Pt/CNT2	38.4	35.4	6.9	0.6	6.6	12.1
Pt/CNT3	30.4	29.3	13.9	13.0	—	13.4

3.2 電化學特性分析

3.2.1 半電池CV分析

半電池的CV分析可瞭解觸媒的電化學活性，各樣本掃描達穩定後的第一圈CV圖譜，比較如圖6a。在電位介於 -0.4 ~ -0.1 V範圍清楚出現氫氣的吸/脫附峰，並可看出以CNT為基材合成的樣本具有較明顯之特徵峰。在0.4 V左右，開始逐漸有氧化膜的生成；而在0.2 - 0.8 V間，亦有明顯的Pt氧化還原峰對出現。其中以Pt/CNT1與Pt/CNT3在較高電位能使氧還原，顯示還原能力較佳。而以CN_x為基材之樣本(Pt/CNT2和Pt/CNT3)的電雙層較厚，可能因碳管為竹節狀結構，容易於電極表面存在非法拉第電流，故具較大之電容供充放電。各樣本所計算得之電化學活性面積(Electrochemical surface area, ESA)，示如表3，分別為47.7 m²/g (Pt/CNT1)、43.6 m²/g (Pt/CNT2)和40.2 m²/g (Pt/CNT3)；各樣本在400 cycles後的ESA衰減率(圖6b)分別為5.2 % (Pt/CNT1)、13.8 % (Pt/CNT2)和9.2 % (Pt/CNT3)。此結果顯示，Pt/CNT1之ESA最大且衰減率最小，以純化後CN_x為基材的樣本之ESA雖然最低但衰減率卻優於CN_x。

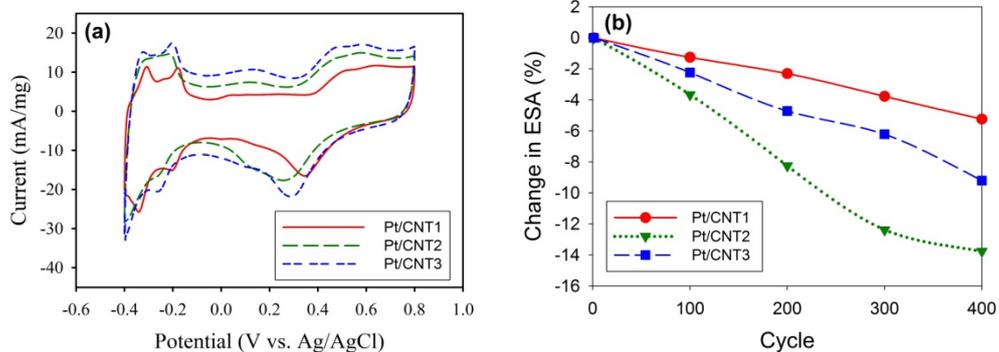


圖6、各樣本之半電池CV圖譜。(a) 1st cycle；(b) ESA衰減率

表3、各樣本之半電池電化學活性面積

Sample	ESA (m ² /g)				
	1 st	100 th	200 th	300 th	400 th
Pt/CNT1	47.7	47.1	46.6	45.9	45.2
Pt/CNT2	43.6	42.0	40.0	38.2	37.6
Pt/CNT3	40.2	39.3	38.3	37.7	36.5

3.2.2 單電池CV分析

觸媒樣本之半電池 CV 分析可得知理論的活性面積，而單電池的 CV 分析始可看出在燃料電池模式下觸媒真正可展現的電化學活性；二者的比例即可估算觸媒的利用率。圖 7a 為各樣本之單電池 CV 圖譜(穩定後的第一圈)，圖譜形態明顯與半電池不同，在 0 - 0.2 V 出現氫吸/脫附峰，約在 0.8 V 出現氧之還原峰。表 4 列出 Pt/CNT1、Pt/CNT2 和 Pt/CNT3 在單電池模式下的 ESA，分別約為 44.5、34.5 和 37.9 m²/g。各樣本在 400 cycles 後之 ESA 衰退率(圖 7b)分別約為 13.9、13.6 和 12.1 %；除了 Pt/CNT2 與半電池模式結果接近外，其餘二樣本均遠大於半電池的結果。將單電池的 ESA 除以半電池的 ESA 即可估算 Pt 的利用率，可得 Pt/CNT1、Pt/CNT2 和 Pt/CNT3 之 Pt 利用率分別約為 93、79 和 94 %。

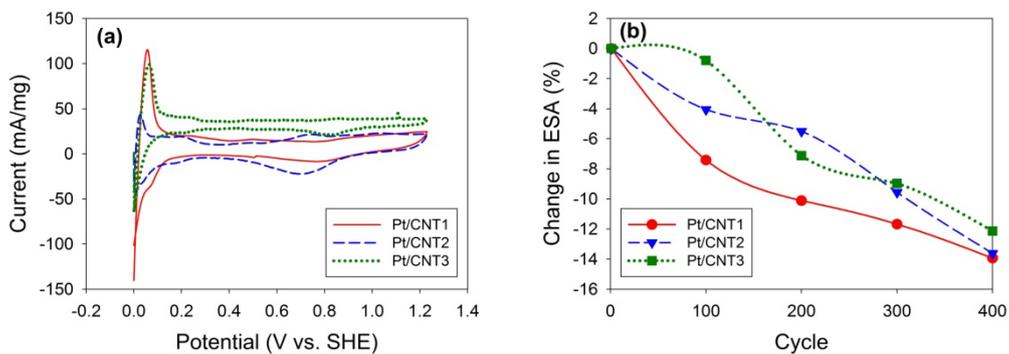


圖7、各樣本之單電池CV圖譜。(a) 1st cycle；(b) ESA衰退率

表4、各樣本之單電化學活性面積

Sample	ESA (m ² /g)				
	1 st	100 th	200 th	300 th	400 th
Pt/CNT1	44.5	41.2	40	39.3	38.3
Pt/CNT2	34.5	33.1	32.6	31.2	29.8
Pt/CNT3	37.9	37.6	35.2	34.5	33.3

3.2.3 單電池EIS分析

單電池 EIS 分析結果經等效電路擬合後，可得知膜材阻抗(R_{ohm})，陽極、陰極觸媒電荷轉移阻抗($R_{ct, Anode}$ 、 $R_{ct, Cathode}$)、和觸媒電荷轉移之電雙層電容(CPE-T,CPE-P)等訊息。在不同電壓下進行交流阻抗分析，可各別瞭解活化區域(0.8 V)、歐姆區域(0.6 V)、或質量傳輸區域(0.4 V)的阻抗。圖 8 為各樣本在不同電壓下之交流阻抗圖譜，等效電路擬合結果示如表 5。各樣本在不同電壓下的膜材阻抗值接近(介於 $0.09 - 0.13 \Omega\text{-cm}^2$)，隨著電壓的降低而減少。圖 8a 顯示觸媒之化學動力學活化區(0.8 V)，Pt/CNT1 的阻抗較陽極的 Pt/C (E-TEK)低；反之，以 CNx 為基材之觸媒的阻抗均高於陽極的 Pt/C (E-TEK)。於 0.6 V 下之交流阻抗圖譜(圖 8b)可反應出歐姆阻抗，陰極觸媒的阻抗均高於陽極的 Pt/C (E-TEK)。陰極觸媒的氧還原反應中，電荷轉移阻抗依序為 Pt/CNT1 ($0.111 \Omega\text{-cm}^2$) < Pt/CNT2 ($0.120 \Omega\text{-cm}^2$) << Pt/CNT3 ($0.591 \Omega\text{-cm}^2$)。在 0.4 V 下可看出質傳區之交流阻抗值(圖 8c-d)，與 0.8 和 0.6 V 的曲線型態差異較大的是此三樣本均出現氧氣擴散項，但現有等效電路似乎無法滿足 Pt/CNT3 的擬合。就三樣本的電阻值大小而言，類似前面二個電壓的趨勢，仍以 Pt/CNT1 的阻抗最低($0.04 \Omega\text{-cm}^2$)。整體而言，Pt/CNT3 的阻抗值均遠大於其他樣本，此結果可能反應出純化後 CNx 之碳管結構在反微胞法觸媒合成過程受到破壞而斷裂，導致觸媒的活化能提高、阻礙電荷傳遞及質量傳送。

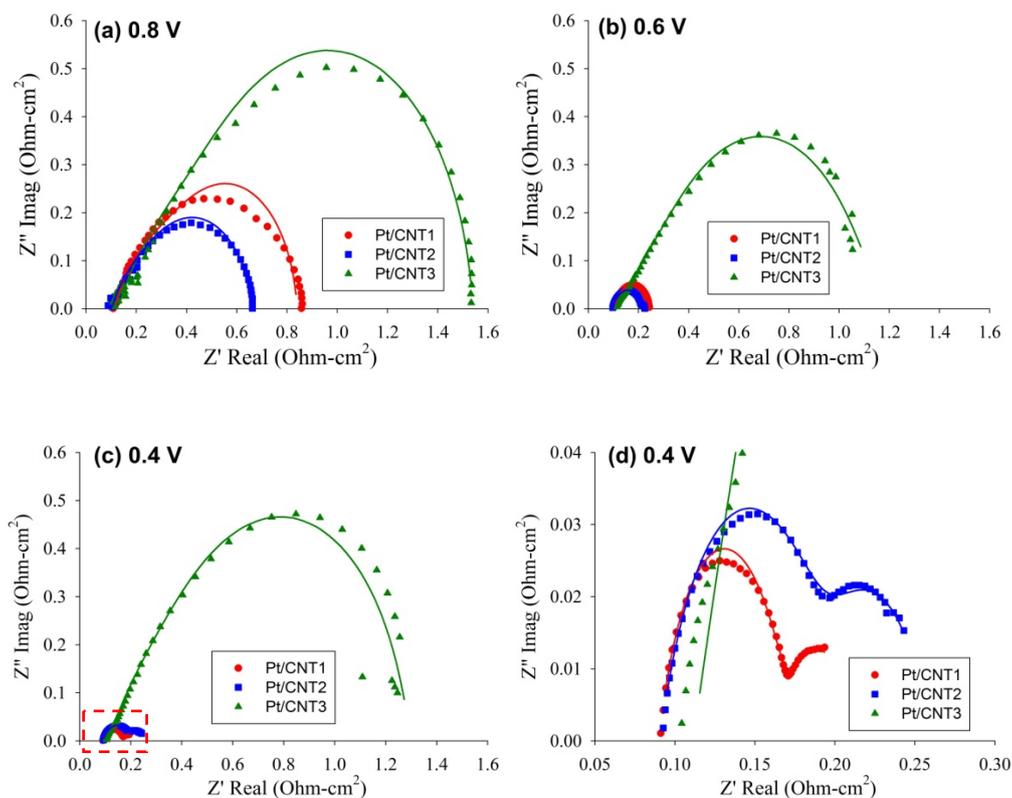


圖 8、各樣本在不同電壓下之交流阻抗分析擬合結果

表5、各樣本於不同電壓下之交流阻抗分析擬合結果

Voltage (V)	Sample	Membrane	Anode			Cathode		
		R_{ohm} ($\Omega\text{-cm}^2$)	R_{ct} ($\Omega\text{-cm}^2$)	CPE-T ($F\text{-cm}^2$)	CPE-P ($F\text{-cm}^2$)	R_{ct} ($\Omega\text{-cm}^2$)	CPE-T ($F\text{-cm}^2$)	CPE-P ($F\text{-cm}^2$)
0.8	Pt/CNT1	0.115	0.407	1.064	4.927	0.319	1.0113	3.647
	Pt/CNT2	0.103	0.175	2.186	3.389	0.389	1.649	4.360
	Pt/CNT3	0.127	0.509	2.299	3.345	0.907	2.03	4.952
0.6	Pt/CNT1	0.107	0.0236	0.12	5.28	0.111	0.490	4.450
	Pt/CNT2	0.0965	0.007	433.6	6.295	0.120	1.736	3.654
	Pt/CNT3	0.111	0.489	4.758	4.901	0.591	9.15	2.545
0.4	Pt/CNT1	0.090	0.079	1.497	3.713	0.040	281	3.523
	Pt/CNT2	0.091	0.066	210.2	3.165	0.102	3.789	3.398
	Pt/CNT3	0.111	0.566	4.991	3.193	0.628	3.615	5.175

3.3 燃料電池效能測試

圖9為各樣本之燃料電池效能測試結果，其中以Pt/C (E-TEK, 20 wt.%)為氫極觸媒，自製觸媒(Pt/CNT1、Pt/CNT2或Pt/CNT3)為氧極觸媒，觸媒Loading量均為 0.5 mg/cm^2 。從極化曲線可得知，Pt/CNT1和Pt/CNT2的效能可媲美商用Pt/C (E-TEK, 未顯示於此)，同時以CNT為基材之效能又優於CNx。在0.6 V時電流密度分別為560和538 mA/cm^2 ；最大功率密度分別為815和700 mW/cm^2 。但Pt/CNT3在0.6 V之電流密度僅有228 mA/cm^2 ，最大功率密度也只有157 mW/cm^2 。參考EIS的分析結果，此現象可歸因於Pt/CNT3具有最大的阻抗。

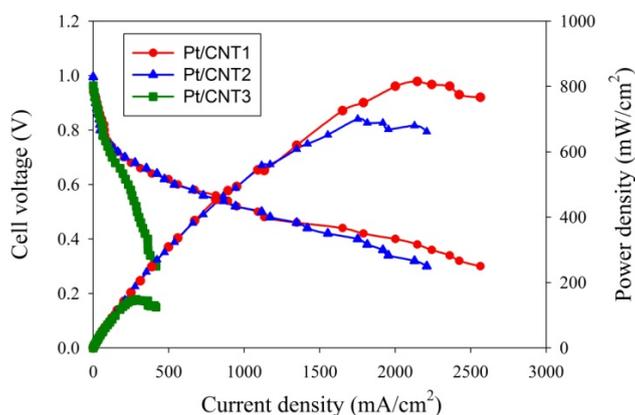


圖9、燃料電池極化曲線。氫極 — 觸媒：Pt/C (E-TEK, 20 wt. %)、loading： 0.5 mg/cm^2 、 H_2 ：200 sccm；氧極 — 觸媒：Pt/CNTs (本研究自行合成)、loading： 0.5 mg/cm^2 、 O_2 ：400 sccm；電池溫度： $80 \text{ }^\circ\text{C}$ ；陰陽極加濕(100%)溫度： $80 \text{ }^\circ\text{C}$

四、結論

本研究成功利用反微胞法在氧化的 CNTs 和 CNx 表面均勻沈積奈米 Pt 粒子，平均 Pt 粒徑大小介於 3 - 5 nm。未經純化之 CNx 具有較高的 N1s 和 O/C 比，但含氮官能基的種類和比例不受純化的影響，不過純化後可提高碳管的反應性。含氮官能基團中以 NO₂ 最多、其次為環狀氮基團。與 CNTs 相較，若 CNx 的結構可保持完整，則沈積在表面的 Pt 具有較高的金屬態。但若 CNx 的結構出現斷裂情形，則所沈積之 Pt 的金屬態比例將會降低。本研究所合成之觸媒的 ESA 介於 40–48 m²/g，在 400 cycles 後的衰減率約 5–14%，Pt 利用率可達 79-94%。以 CNx 為基材的觸媒阻抗，稍高於以 CNTs 為基材的阻抗值。而由於 CNx 的石墨層數較少，因此利用反微胞法於純化後的 CNx 表面沈積 Pt 粒子時，在連續的超音波振盪和後續的熱處理下，會出現碳管斷裂的現象。導致觸媒樣本的阻抗增加，進而影響燃料電池效能。因此，以 CNTs 為基材之樣本具有最佳的燃料電池效能(560 mA/cm² @ 0.6 V)，最大功率密度可達 815 mW/cm²。而以 CNx 為基材之樣本的電流密度和最大功率密度約有 CNTs 的 96%和 86%。研究結果顯示碳管特性的差異將影響 Pt 沉積的效果及所產生之觸媒之電化學活性和燃料電池效能。未來可再進一步探討以 CNTs 為基材之觸媒的燃料電池耐久性測試，以評估實際運用的可行性。

五、參考文獻

1. Larminie, J. and Dick, A., *Fuel Cell Systems Explained*, 2nd ed., John Wiley & Sons Ltd., UK, 2003.
2. Linden, D. and Reddy, T. B., *Handbook of Batteries*, 3rd ed., McGraw-Hill, USA, 2002.
3. Mathias, M. F., Makharia, R., Gasteiger, H. A., Conley, J. J., Fuller, T. J., Gittleman, C. J., Kocha, S. S., Miller, D. P., Mittelsteadt, C. K., Xie, T., Yan, S. G. and Yu, P. T., Two Fuel Cell Cars in Every Garage, *Electrochemical Society Interface*, Vol. 14, pp. 24-35, 2005.
4. Gasteiger, H. A., Kocha, S. S., Sompalli, B. and Wagner, F. T., Activity Benchmarks and Requirements for Pt, Pt-alloy, and Non-Pt Oxygen Reduction Catalysts for PEMFCs, *Applied Catalysis*, Vol. B56, pp. 9-35, 2005.
5. Borup, R., Meyers, J., Pivovar, B., Kim, Y. S., Mukundan, R., Garland, N., Myers, D., Wilson, M., Garzon, F., Wood, D., Zelenay, P., More, K., Stroh, K., Zawodzinski, T., Boncella, J., McGrath, J. E., Inaba, M., Miyatake, K., Hori, M., Ota, K., Ogumi, Z., Miyata, S., Nishikata, A., Siroma, Z., Uchimoto, Y., Yasuda, K., Kimijima, K. I. and Iwashita, N., Scientific Aspects of Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability and Degradation, *Chemical Review*, Vol. 107, pp. 3904-3951, 2007.
6. Kangasniemi, K. H., Condit, D. A. and Jarvi, T. D., Characterization of Vulcan

- Electrochemically Oxidized under Simulated PEM Fuel Cell Conditions, *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 151(4), pp. E125-E132, 2004.
7. Roen, L. M., Paik, C. H. and Jarvi, T. D., Electrocatalytic Corrosion of Carbon Support in PEMFC Cathodes, *Electrochemical and Solid-State Letters*, Vol. 7(1), pp. A19-A22, 2004.
 8. Poh, C. K., Lim, S. H., Pan, H., Lin, J. and Lee, J. Y., Citric Acid Functionalized Carbon Materials for Fuel Cell Applications, *Journal of Power Sources*, Vol. 176, pp. 70-75, 2008.
 9. Deivaraj, T. C. and Lee, J. Y., Preparation of Carbon-supported PtRu Nanoparticles for Direct Methanol Fuel Cell Applications - a comparative study, *Journal of Power Sources*, Vol. 142, pp. 43-49, 2005.
 10. Wee, J. H., Lee, K. Y. and Kim, S. H., Fabrication Methods for Low-Pt-loading Electrocatalysts in Proton Exchange Membrane Fuel Cell Systems, *Journal of Power Sources*, Vol. 165, pp. 667-677, 2007.
 11. Oh, H., Oh, J. and Kim, H., Modification of Polyol Process for Synthesis of Highly Platinum Loaded Platinum-carbon Catalysts for Fuel Cells, *Journal of Power Sources*, Vol. 183, pp. 600-603, 2008.
 12. Okhlopkova, L. B., Lisitsyn, A. S., Likholobov, V. A., Gurrath, M. and Boehm, H. P., Properties of Pt/C and Pd/C Catalysts Prepared by Reduction with Hydrogen of Adsorbed Metal Chlorides. Influence of Pore Structure of the Support, *Applied Catalysis*, Vol. A204, pp. 229-240, 2000.
 13. 張浩洧、張文翔、游竣翔、劉鎮維，奈米級鉑材料的合成及應用，*Chemistry (The Chinese Chemical society, Taipei)*, Vol. 65(1), pp. 27-33, 2007.
 14. Lin, J. F., Kamavaram, V. and Kannan, A. M., Synthesis and Characterization of Carbon Nanotubes Supported Platinum Nanocatalyst for Proton Exchange Membrane Fuel Cells, *Journal of Power Sources*, Vol. 195, pp. 466-470, 2010.
 15. Gasteiger, H. A., Panels, J. E., and Yan, S. G., "Dependence of PEM fuel cell performance on catalyst loading," *Journal of Power Sources*, 127, 162-171, 2004.
 16. Kim, Y. T. and Mitani, T., Surface Thiolation of Carbon Nanotubes as Supports: A Promising Route for the High Dispersion of Pt Nanoparticles for Electrocatalysts, *Journal of Catalysis*, Vol. 238, pp. 394-401, 2006.
 17. Ellison, M. D. and Gasda, P. J., Functionalization of Single-walled Carbon Nanotubes with 1,4-Benzenediamine Using a Diazonium Reaction, *Journal of Physical Chemistry*, Vol. C112, pp. 738-740, 2008.
 18. Terrones, M., Ajayan, P. M., Banhart, F., Blase, X., Carroll, D. L., Charlier, J. C., Czerw, R., Foley, B., Grobert, N., Kamalakaran, R., Kohler-Redlich, P., Rühle, M., Seeger, T., and Terrones, H. N-doping and Coalescence of Carbon Nanotubes:

Synthesis and Electronic Properties, *Applied Physics*, Vol. A74, pp. 355-361, 2002.

連續培養微藻固碳及生產生質燃料潛力之研究

Potentials on carbon biofixation and biofuel production using continuous microalgae cultivation

薛欣達¹

Hsin-Ta Hsueh

國立成功大學永續環境科技研究中心

Sustainable Environment Research Center, National Cheng Kung University

柯子星²

Tzu-Hsing Ko

高鳳數位內容學院休閒事業管理系

Department of Leisure and Recreation Management, Kao Fong College of Digital

Contents

陳幸慧³、朱信⁴

Hsin-Hui Chen, Hsin Chu

國立成功大學環境工程學系

Department of Environmental Engineering, National Cheng Kung University

摘要

以光合微生物進行二氧化碳固定及生質能源產出係十分有潛力之課題。其中 *Thermosynechococcus sp.* CL-1 (TCL-1) 係由溫泉篩選出來之藍綠菌可有效利用溶解性無機碳(dissolved inorganic carbon, DIC)做為碳源。因此本研究以連續進流方式(稀釋率 0.06 h^{-1})，探討不同含碳濃度對微藻生長之影響；另外，細胞中之脂質、碳水化合物可做為生質能源之前趨物，因此，亦探討在不同進流 DIC 濃度下生質組成、固碳率、生質體產率之變化。本研究最後亦以熱重分析儀模擬熱裂解程序搭配質譜儀進行生質體還原氣氛下之熱特性及氣化產物之分析，以了解該生質體可能之生質燃料潛力。結果顯示，在 TCL-1 之 DIC 及 DIN 皆未受限制下， CO_2 的固碳速率為 $917 \text{ mg L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ ，而最大脂質、碳水化合物及蛋白質產率分別為 150、150 及 $240 \text{ mg L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ 。以 TG-MS 進行在還原氣氛下之熱重及產物分析，結果發現在低溫條件(300°C 左右)有 CH_4 及 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 之生成，可直接作為燃料，而高溫($>700^\circ\text{C}$)，則有利於合成氣(H_2 及 CO)之生成。在未來培養條件優化下，應可做為良好的生質燃料生產平台。

關鍵字：生物固碳、連續培養、熱裂解、生質燃料

Abstract

There is a great potential to assimilate CO_2 and produce bio-energy from cellular

¹ 國立成功大學永續環境科技研究中心，助理研究員，E-mail: adathen@mail.ncku.edu.tw

² 高鳳數位內容學院休閒事業管理系，副教授

³ 國立成功大學環境工程學系，碩士

⁴ 國立成功大學環境工程學系，教授

component by utilizing carbon fixation of photosynthetic microorganisms. The thermophile strain, *Thermosynechococcus* sp. CL-1 (TCL-1), previously isolated from a hot spring in Taiwan, was feasible for using dissolved inorganic carbon (DIC) from the scrubber with regard to “hot” flue gas and used in the present study. Continuous culture system (dilution rate is 0.06 h^{-1}) was used and fed by simulated absorbent from scrubber with carbonate/bicarbonate as C source (DIC, 50°C) while nitrate as N source (dissolved inorganic nitrogen, DIN). Lipid and carbohydrate of cellular component, which can be used as bio-energy precursors, and their productivities as function of various feeding DIC concentrations are quantified. Additionally, Thermogravimetric mass spectrometric (TG-MS) analysis on TCL-1 biomass was carried out to see the gaseous pyrolysis products.

The maximal productivities of lipid, carbohydrate, and protein are 150, 150, and $240 \text{ mg L}^{-1} \text{ d}^{-1}$, respectively, while CO_2 uptake rate is $917 \text{ mg L}^{-1} \text{ d}^{-1}$. Two gaseous bio-fuels, CH_4 and $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, can be produced by TCL-1 pyrolysis at around 300°C based on TG-MS analysis while the syngas (H_2 and CO) can be produced at the temperature higher than 700°C . The process of bio-fuel precursor production via CO_2 bio-fixation with a cyanobacterium strain TCL-1 under various conditions can be expected.

Keyword: Carbon biofixation, Continuous culture, Pyrolysis, Biofuel

一、前言

京都議定書係針對溫室氣體之減量，尤其是二氧化碳之排放。另外，全球急待解決的議題還有食物及能源短缺的問題。光合微生物可藉由光合固碳來生產食物及能源，為同時降低上述問題(全球暖化、食物及能源短缺)的重要途徑。有關光合微生物之生物固碳，由台灣溫泉所篩選出之嗜熱微藻 *Thermosynechococcus* sp. CL-1 (TCL-1)已在批次實驗中被證實與化學吸收 CO_2 有良好的整合[1,2]。此外，該微藻碳水化合物之含量與溶解性無機碳(dissolved inorganic carbon, DIC)之關係，亦在批次培養中被驗證[1]。一般來說，批次培養在操作上較連續培養簡單。然而，在批次培養中的培養條件(如營養濃度、酸鹼值)會隨著培養時間改變而造成生質組成可能隨時改變，而難以精確定義培養條件與生質組成之關係。既然以 DIC 為碳源之連續培養之研究十分有限，且操作上較批次培養更為準確，本研究即以連續培養來探討不同進流 DIC 濃度下之固碳速率、生質燃料前趨物(脂質、碳水化合物)或食物(蛋白質)之生產速率，以做為未來應用之基礎。

有關食物或藥物之生產，已有良好操作下之連續培養生產的例子。例如，以 *Anabaena* sp. ATCC 33047 來進行異營性培養 exopolysaccharide (EPS)[3]，探討稀釋率、氮源、氯化鈉、空氣流速、溫度及光照之影響，結果得到最佳產率為 $1.1 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ 。另外，以 *Scenedesmus almeriensis* 做為幾丁質的來源[4]，針對稀釋率、光照及溫度進行探討，可得到最大細胞產率及幾丁質產率分別為 870 及 4.77 mg

$L^{-1} d^{-1}$ 。而若干以微藻生產多元不飽和脂肪酸之研究也接續發表[5-8]。在生質能源方面，由於微藻生質組成中之脂質及碳水化合物可分別做為生質柴油及生質酒精之前趨材料，因此，高含量或高產量的培養在此一層面是相當重要的。而連續培養即是一個相當好的方式。

有許多途徑可將生質體轉化為生質燃料，包括有裂解、發酵、整合熱化學/生物程序等[9,10]。針對裂解程序，不但可以直接製造生質燃料，亦可生產合成氣做為生物程序利用或供 Integrated Gasification Combined Cycle (IGCC)之用。因此，為了分析 TCL-1 生質體之生質潛力，裂解實驗及分析其產生的裂解產物則有其必要性[11]。值得注意的是，裂解前水份的去除關乎能源效率，是十分重要的。而水份去除的技術也持續地發展中。例如，太陽烘乾器相較於人工乾燥器係以免費的熱源、降低操作損失，為目前有趣的發展議題[12]。除水後的生質體應用於生質能源，大多以油脂萃取及轉酯化為第一步，而殘餘物質可用於其它熱化學或生物化學進一步製造其它生質燃料。然而，由於油脂萃取程序的高花費以及不環保，以未萃取油脂之生質體直接用以生質燃料生產亦是相當好的選擇[13]。熱重分析儀搭配質譜儀(TG-MS)可詳盡地用以不同溫度段生質體裂解產物之研究[9,14,15]，因此，本研究以先前所提連續固碳之所產之生質體樣本進行生質燃料潛力之研究。

二、研究方法

2.1 微生物材料

藍綠菌株 TCL-1 係由台灣東部之金崙溫泉(pH 9.3、62°C)篩選而得[9]。培養基採用 Modified Fitzgerald medium，其組成為($mg L^{-1}$) 496 $NaNO_3$ 、39 K_2HPO_4 、75 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 、27 $CaCl_2$ 、58 Na_2SiO_3 、6 $FeC_6H_5O_7$ 、6 citric acid、1 EDTA 及 1 $mL L^{-1}$ Caffron solution [16]。

2.2 生長條件

實驗示意圖如圖 1 所示。生物反應器係 bubble column 型式，其高 400 mm、內徑 69 mm、外徑 70 mm 以及工作體積 1 L。實驗在培養箱(FH-130w)中進行並控溫。光照強度係在與二排燈源最近之反應器表面處以 Lux meter (TM 50000, TOMEL)進行測定，其光強度為 10 klx。培養基之混合係以磁石攪拌器進行控制，並避免細胞之沈澱，實驗過程以 $50 mL min^{-1}$ 之 N_2 進行曝氣，以避免氧氣的累積。

固定 pH 值 9.5 之 DIC 濃度係以 $NaHCO_3$ 及 Na_2CO_3 進行混合調製而成，以模擬煙道氣吸收液之含碳培養基，濃度範圍介於 28 至 113 mM 之間。另外，氮源以硝酸氮配置初始濃度為 5.8 mM，整體培養基進流之稀釋率為 $0.036 h^{-1}$ 。初始 $OD_{680 nm}$ 約為 0.2。實驗中 pH 不進行控制。

2.3 分析

$OD_{680 nm}$ 係以 UV-Visible spectrophotometer (Lambda 35, Perkin Elmer, USA) 進行每天 2 次之測定，而培養液之 pH 也在同一時段進行測定。細胞乾重係以 0.45 μm 濾紙過濾前後之乾重(105 °C 隔夜乾燥)除以過濾體積進行計算。吸光值與乾

重之間的關係可以經由迴歸後求得。

測定用之乾燥生質體係先以離心機 (U-32R, BOECO, Germany) 在 6,000 rpm 下離心 15 min; 以二段水進行鹽份清洗, 相同程序重覆 3 次。最終得到的生質體以 vacuum freeze-dryer (FDU-1200, EYELA, Japan) 進行冷凍乾燥以做為後續細胞組成之分析。

冷凍乾燥後生質體之粗脂肪係以 methanol/chloroform (1:2) 之溶出液進行乾燥秤重而得[17]。萃取過程以超音波進行 5 分鐘, 並收集 3,000 g 離心 10 分鐘之上澄液。碳水化合物之含量則以在 485 nm 波長下以比色法來進行[18]。而蛋白質含量則是以染劑鍵結後以 595 nm 波長下進行比色法來求得[19]。

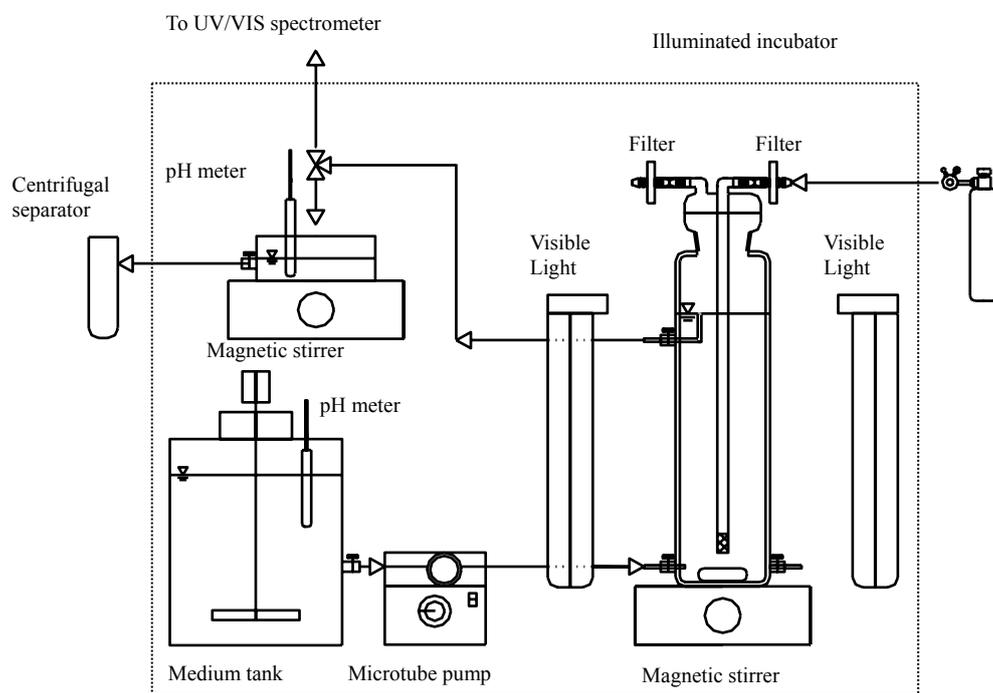


圖 1、研究設備示意圖

2.4 生質體裂解實驗

生質體裂解實驗係以熱重分析(TG)搭配微分掃描熱卡計(DSC)(NETZSCH, Germany)進行。在通氮氣 100 mL min^{-1} 下, 溫度以 $10^\circ\text{C min}^{-1}$ 之升溫條件由室溫加熱至 900°C 進行 10 mg 之凍乾藻體之熱裂解反應。DTG (derivative thermogravimetry)也就是重量相對於時間的微分, 用以辨別某些溫度段之反應發生及速率。而質譜儀(MS)(QUADSTAR 422)與 TG-DSC 進行結合, 用以連續分析溫度反應所產生的氣體產物。而在二者間以恆溫系統控溫 200°C 以避免氣體之沈降。MS 之掃描模式用以初期鑑別產氣之質量範圍, 掃描範圍為 0 至 266。接著以多元離子偵測模式(multiple ion detection mode)針對特定之質量進行分析。

三、結果與討論

3.1 不同 DIC 進流濃度下的連續培養

既然以 DIC 方式提供碳源的連續培養的研究是相當少的，加上連續培養又可提供既定條件下穩定的生質體組成(在穩態下)，因此，本研究以此做為未來固碳及生質燃料前趨物產出的應用基礎。

如表 1 所示，穩態下的細胞濃度與 DIC 進流濃度有關。細胞產量在進流濃度由 28 mM 上升至 85 mM 條件下，由 259 mg L⁻¹ d⁻¹ 上升至 657 mg L⁻¹ d⁻¹ (DIN 濃度為 5.8 mM；稀釋率為 0.036 h⁻¹)。而當 DIC 進流濃度上升至 113 mM 時，穩態下的細胞濃度則與 85 mM 條件下的結果相似。顯示 DIC 進流濃度所平衡至光合反應器中的碳源已達飽和，亦即未有較 85 mM 條件下有較高的生長速率。值得一提的是，在這些操作條件下達穩態的 pH 值係介於 9.1 與 10.8 之間。根據先前批次培養的研究中[2]，在此 pH 值範圍下，不會影響 TCL-1 的生長速率或有相似的生長速率。另外，TCL-1 的生質體碳含量大約在 40%左右[1,2,9]。如表 1，以此碳含量進行計算，當 DIC 進行濃度由 28 mM 上升至 113 mM，碳的去除率由 36%下降至 22%；碳的攝取率則由 104 上升至 250 mg-C L⁻¹ d⁻¹(亦即由 381 上升至 917 mg-CO₂ L⁻¹ d⁻¹)。以工研院能源與環境研究所調查資料來看，2007 年台灣由於燃燒所產生的 CO₂ 量為 268,881,000 噸。以本研究之固碳量(以 900 mg-CO₂ L⁻¹ d⁻¹)來進行推估，假設養藻池池深為 30 cm(透光性考量)進行計算，養殖面積為 1,000 km²(約台灣土地面積的 2.8%)則可完全固定台灣所產的 CO₂。然而此一高溫藻需要在夏季及搭配煙道氣的熱源才能達到較好的功效。

表 1、進流不同 DIC 濃度連續培養 TCL-1 固碳效率及生質體產率

Feeding DIC concentration (mM)	Cell or cellular component productivity*, mg L ⁻¹ d ⁻¹ (content, %) at the steady state				Carbon removal efficiency [§] (%)
	Cell	Lipid	Carbohydrate	Protein	
28	259	73 (28.2 ± 5)	23 (10.4 ± 2.4)	59 (22.8 ± 4.3)	36
57	501	142 (28.3 ± 6.7)	125 (25 ± 1.2)	162 (32.3 ± 10)	34
85	657	149 (22.7 ± 1.6)	155 (23.6 ± 4.7)	247 (37.6 ± 12.5)	30
113	639	123 (19.3 ± 2.6)	153 (24 ± 1.3)	238 (37.2 ± 9.7)	22

0.036 h⁻¹ of dilution rate, 5.8 mM of Feeding DIN concentration, 50°C of cultivation temperature, 10 klx of illumination intensity

*Productivity (mg L⁻¹ d⁻¹) = mass (mg L⁻¹) * dilution rate (h⁻¹) * 24 h d⁻¹

§Carbon removal efficiency (%) = [cell mass * 0.4 / (feeding DIC concentration * 12)] * 100%

另外，不同進流 DIC 濃度之培養達穩態後的生質組成亦有所差異。如圖 2 所

示，當進流 DIC 濃度由 28 mM 上升至 113 mM，穩態下 TCL-1 之粗脂肪含量由 28% 下降至 19%，此一條件下也反應了高濃度的 DIC 進流濃度可能因其它營養鹽受限而使得油脂的合成酵素受到限制。然而，由於細胞產量係由 259 上升至 657 mg L⁻¹ d⁻¹，因此粗脂肪的最大產量發生在進流 DIC 濃度 85 mM 下的穩態為 150 mg L⁻¹ d⁻¹。此一產率略高於先前以小球藻 *Chlorella sp.* 進行半批次實驗最優化的結果 [20]。經濟部能源局統計台灣 2008 年的油耗量為 45,525,700 kL。以本研究之結果來推估(假設池深為 30 cm、養殖面積為 1,000 km²)，則一年可生產 20,531,250 kL 的生質柴油。其產量將近 2008 年油耗量的一半。

以 TCL-1 含碳水化合物來看(如圖 2)，隨著 DIC 進流濃度由 28 mM 上升至 57 mM，其含量亦由 10% 上升至 25%。這說明了在 DIC 進流濃度為 28 mM 條件下，低碳源濃度導致了碳水化合物合成上的限制。然而當 DIC 進流濃度大於 58 mM 時，穩態下的 TCL-1 碳水化合物量則維持在 25% 左右。這個結果也顯示在沒有碳及氮限制條件下，生質體組成的變異不大。如表 1 所示，最大的碳水化合物產量大約為 150 mg L⁻¹ d⁻¹，此時 DIC 進流範圍在 85 至 113 mM 之間，而稀釋率則為 0.036 h⁻¹。雖然先前研究以 *Anabaena sp.* ATCC 33047 生產 exopolysaccharide (EPS) 的最大產量為 1.1 g L⁻¹ d⁻¹ [3]，遠大於本研究碳水化合物的產量。然而，該研究的生產條件為異營而非自營，而異營的產量也通常遠大於自營的培養。

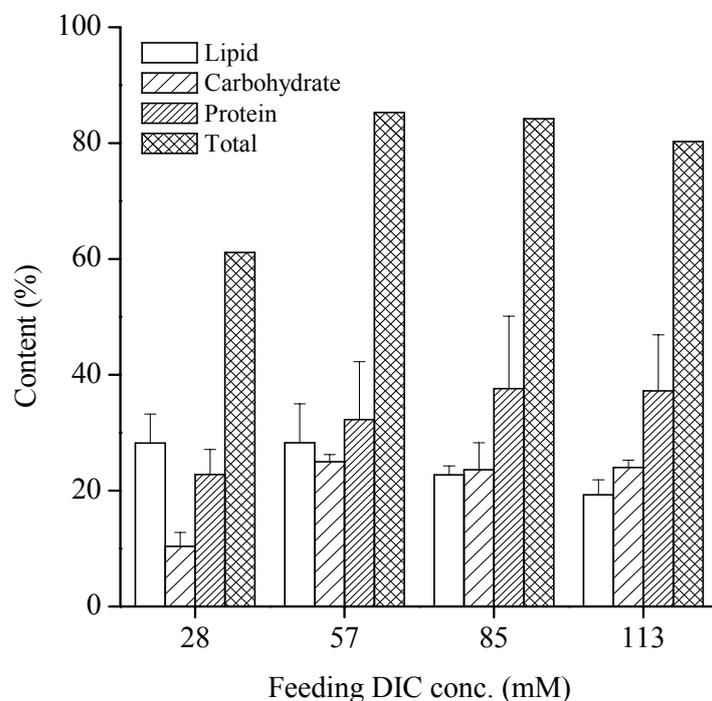


圖 2、不同進流 DIC 濃度達穩態之生質體組成差異

依蛋白質生產的觀點來看，如圖 2 所示，當進流 DIC 濃度由 28 mM 上升至 85

或 113 mM 時，穩態下 TCL-1 蛋白質含量由 22% 上升至 37%。此一結果顯示當進流 DIC 濃度低於 58 mM 時，蛋白質之合成可能受限於碳源而非氮源。最大蛋白質產率發生在 DIC 進流濃度為 85 mM 及 113 mM 時，係 $240 \text{ mg L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ 。依食物觀點來看，TCL-1 可提供如藻藍蛋白等優良的蛋白質，但若做為燃料，直接燃燒由於 fuel- NO_x 潛勢較高，較為不利。若以裂解方式，則有產生 HCN 及 NH_3 等毒性物質的疑慮[21]。

3.2 生質體熱裂解及產氣分析

為了了解 TCL-1 熱裂解之特性及產製氣態燃料之潛力，我們選定以碳水化合物含量較高之生質體(亦即進流 DIC 濃度 85 mM、DIN 濃度 5.8 mM 及稀釋率 0.06 h^{-1} 下穩態之產物)進行 TG-MS 之實驗。

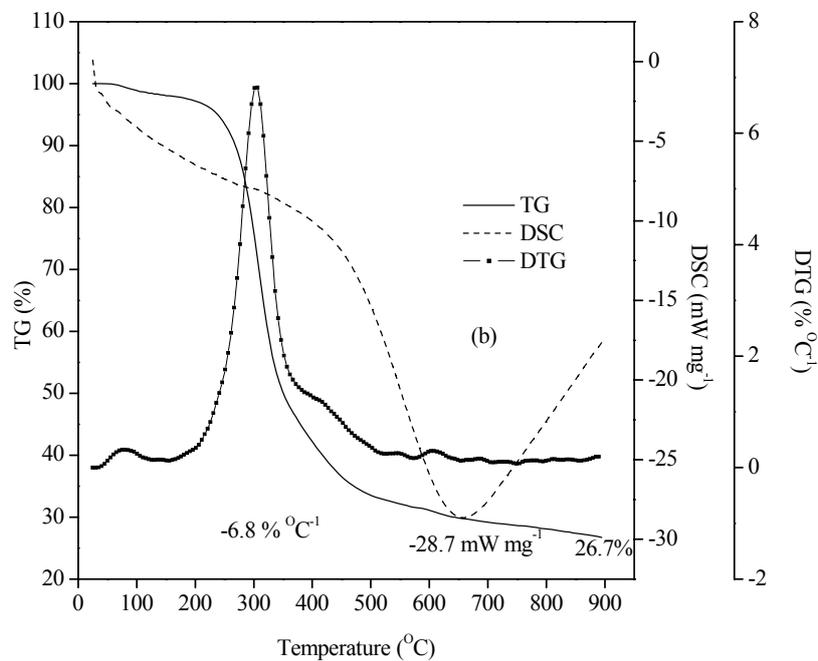


圖 3、生質體熱裂解之 TG、DSC 及 DTA

如圖 3 所示，由 TGA 所分析的 DTG 曲線顯示主要裂解溫度波峰發生在 300 °C(溫度範圍為 250-380 °C)，速率為 $6.8 \% \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 。這個溫度範圍佔整體損失的 50%。為了了解熱裂解反應所生成的氣體產物質量範圍，MS 先以掃描模式進行質量由 0-226 範圍之掃描。結果發現，熱裂解產氣之質量位置，主要發生在 2、15、18、27、28、44，而 150-226 則無顯著波峰。根據資料庫及先前之研究資料，質量數 2、15、18、28 及 44 可被分別鑑別為 H_2 、 CH_4 、 H_2O 、 CO 及 CO_2 ，而質量數 27 則為 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ [15]。依圖 4a 來看， H_2 主要發生的溫度點在 719 °C，而次要的發生溫度點則在 300 °C。如圖 4b， CO 濃度隨著裂解的溫度點上升而上升。以 CO 與 H_2 之結果來看，可應用在生物程序(或合成氣發酵)之層面，或應用在 Integrated

Gasification Combined Cycle (IGCC)之系統上。但因 H_2 需較高的裂解溫度產生，此一程序需操作至較高溫度。

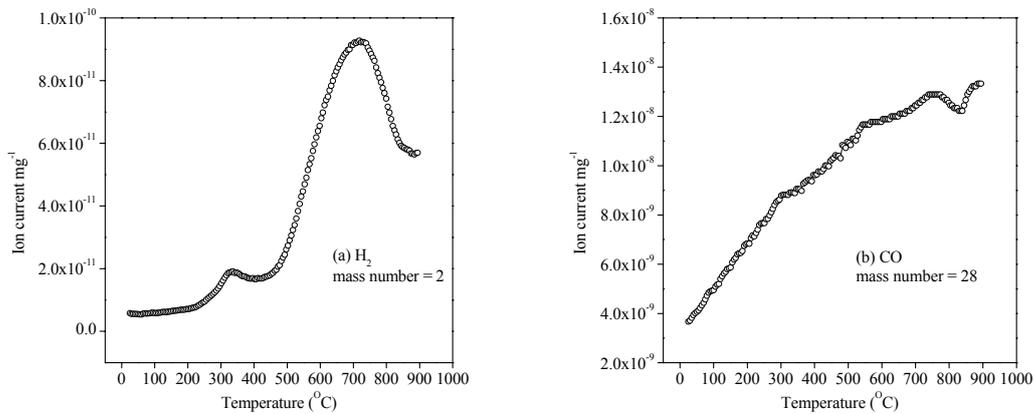


圖 4、生質體熱裂解產氣分析(a) H_2 (b) CO

如圖 5a 之結果來看，甲烷氣生成溫度主要在 $300^\circ C$ 左右，此一溫度點亦是前述重量損失最大的位置(如圖 3 之 DTG 波峰)，此氣態產物主要應來自於脂質及碳水化合物之貢獻。而次要的溫度點大約在 $500^\circ C$ ，而其重要性則遠小於 $300^\circ C$ 之生成溫度點，其溫度點亦與圖 3 之重量損失之發生點(DTG 波峰)一致。另外，如圖 5b 所示，乙醇之生成溫度亦主要在 $300^\circ C$ 左右，次要的生成溫度則在 $450^\circ C$ 。依甲烷氣及乙醇可直接利用於氣體或液體燃料的觀點來看，TCL-1 之生質體可在低溫條件下生成可利用之生質燃料。

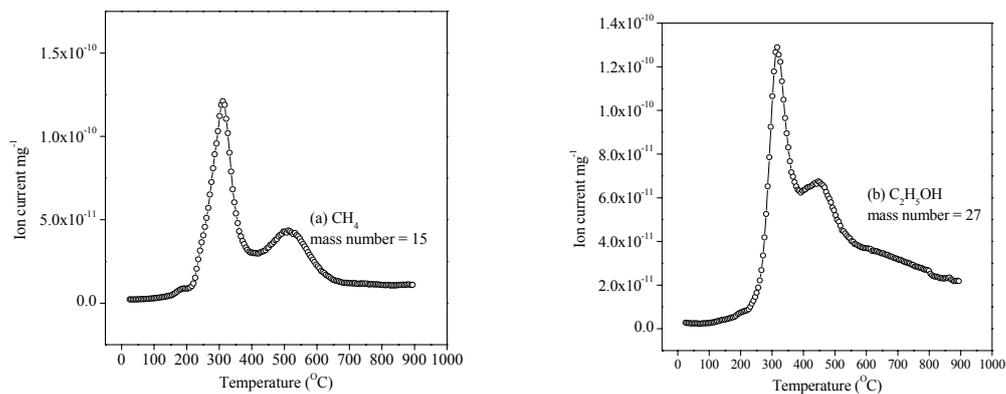


圖 5、生質體熱裂解產氣分析(a) CH_4 (b) C_2H_5OH

如圖 6a，水之波峰主要在 $300^\circ C$ 左右，次要的生成溫度則在 $100^\circ C$ 左右。 $300^\circ C$ 左右之生成水，可能生成機制來自於生質體裂解生成甲烷與乙醇的同時所合成之水或部分的結晶水，而在 $100^\circ C$ 左右則以未凍乾完全之表面水為主。另外，如圖 6b， CO_2 主要波峰亦發生在 $300^\circ C$ 左右，生成機制，亦可能與生質體裂解生成甲烷與乙醇的機制有關。次要生成溫度點則是在 $620^\circ C$ 左右。值得注

意的是，此部分所產的水與 CO₂ 可再次進入光合作用的系統，而使該光合固碳及生質燃料生產形成一個很好的循環。

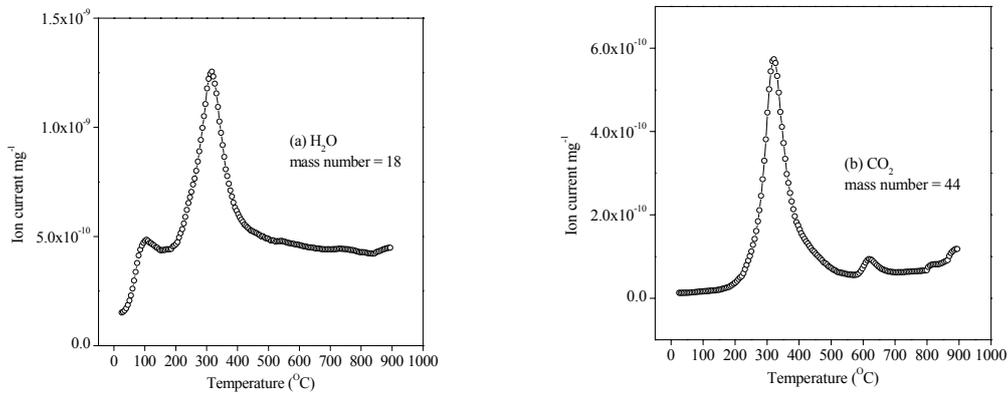


圖 6、生質體熱裂解產氣分析(a) H₂O (b) CO₂

3.3 固碳及生質體熱裂解程序之 C 元素定性流佈

如圖 7 所示，本研究係以模擬吸收煙道氣中 CO₂ 之吸收液做為連續培養 TCL-1 之 C 源，因此，由燃燒產生之 CO₂ 由氣相經吸收(absorption)至液相再由微藻藉光合作用(photosynthesis)進行生物碳化(carboxylation)至固相(生質體)，生質體中 C 存在於 5C 醣、6C 醣、脂質與蛋白質中的 C。而在生質體熱裂解時，依高低溫可分別生成不同的主要物質，亦即高溫(>700 °C)主要生成 H₂ 及 CO，可做為合成氣供給如 IGCC 或醱酵系統使用；在低溫條件下(~300 °C)會形成 CH₄ 及 C₂H₅OH，可直接做為燃料使用，在此同時伴隨生成的氣相 CO₂ 可再次進行吸收液中。當然，不若是合成氣或燃料使用後，亦會再次產生氣相之 CO₂，則亦可再次進入吸收液中進行碳循環。而此一流佈中的每一個循節皆有效率上的極限，此一極限亦是整體能量與經濟評估是否合用的重要關鍵。

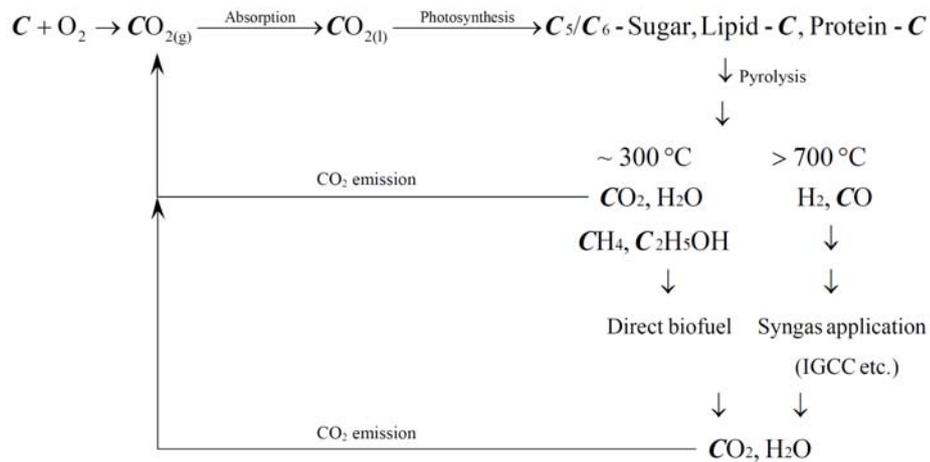


圖 7、固碳及生質體熱裂解程序之 C 元素定性流佈

四、結論

此研究以微藻 *Thermosynechococcus* sp. CL-1 進行固碳及生質燃料產生進行了初步的研究。首先，以 DIC 做為碳源進行連續培養提供了與傳統煙道氣吸收塔固碳提供了一個良好的平台，可用以將二氧化碳由氣相轉至液相再轉入固相，並且生成高能物質進行再利用。在 CO₂ 生物固定速率為 917 mg L⁻¹ d⁻¹ 時，油脂的生產速率為 150 mg L⁻¹ d⁻¹。碳水化合物之最大產率亦為 150 mg L⁻¹ d⁻¹，而蛋白質之最大產率則為 240 mg L⁻¹ d⁻¹。以熱裂解之方式來生質燃料，在高溫段 (>700 °C) 以生產 CO 及 H₂ 之合成氣為主，而低溫段 (250-380 °C) 則以生產甲烷及乙醇之生質燃料為主。當然，在不同的培養環境下，如不同稀釋率、氮源濃度、鹽度、光照等條件尚未有全面性的探討。然而，此一研究已看見微藻在固碳及生質燃料產出之潛力。

誌謝

本研究感謝國科會在經費之支助 (NSC95-2218-E-006-019, NSC96-2218-E-006-295 及 NSC96-EPA-Z-110-001)

五、參考文獻

1. Hsueh, H. T., Li, W. J., Chen, H. H., Chu, H., Carbon Bio-fixation by Photosynthesis of *Thermosynechococcus* sp. CL-1 and *Nannochloropsis Oculata*, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, Vol. 95, pp. 33-39, 2009.
2. Hsueh, H. T., Chu, H., and Yu, S. T., A Batch Study on the Bio-fixation of Carbon Dioxide in the Absorbed Solution from a Chemical Wet Scrubber by Hot Spring and Marine Algae, *Chemosphere*, Vol. 66, pp. 878-886, 2007.
3. Moreno, J., Vargas, M. A., Olivares, H., Rivas, J., and Guerrero, M. G., Exopolysaccharide Production by the Cyanobacterium *Anabaena* sp. ATTC 33047 in Batch and Continuous Culture, *Journal of Biotechnol*, Vol. 60, pp. 175-182, 1998.
4. Sánchez, J. F., Fernandez-Sevilla, J. M., Acien, F. G., Ceron, M. C., Perez-Parra, J., and Molina-Grima, E., Biomass and Lutein Productivity of *Scenedesmus Almeriensis*: Influence of Irradiance, Dilution Rate and Temperature, *Applied Microbiology and Biotechnology*, Vol. 79, pp. 719-729, 2008.
5. Carvalho, A. P., and Malcata, F. X., Effect of Culture Media on Production of Polyunsaturated Fatty Acids by *Pavlova Lutheri*, *Cryptogamie Algologie*, Vol 21(1), pp. 59-71, 2000.
6. Meireles, L. A., Guedes, A. C., and Malcata, F. X., Increase of the Yields of Eicosapentaenoic and Docosahexaenoic Acids by the Microalga *Pavlova Lutheri* Following Random Mutagenesis, *Biotechnology Bioengineering*, Vol. 81 (1), pp. 50-55, 2003.

7. Meireles, L. A., Guedes, A. C., and Malcata, F. X., Lipid Class Composition of the Microalga *Pavlova Lutheri*: Eicosapentaenoic and Docosahexaenoic Acids, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Vol. 51(8), pp. 2237-2241, 2003.
8. Carvalho, A. P., and Malcata, F. X., Optimization of Omega-3 Fatty Acid Production by Microalgae: Crossover Effects of CO₂ and Light Intensity under Batch and Continuous Cultivation Modes, *Journal of Marine Biotechnology*, Vol. 7(4), pp. 381-388, 2005.
9. Hsueh, H. T., Chu, H., and Chang, C. C., Identification and Characteristics of a Cyanobacterium Isolated from a Hot Spring with Dissolved Inorganic Carbon, *Environmental Science & Technology*, Vol. 41, pp. 1909-1914, 2007.
10. Brown, R. C., Hybrid Thermochemical/Biological Processing, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, Vol. 137, pp. 947-956, 2007.
11. Charpenay, S., Serio, M. A., Bassilakis, R., and Solomon, P. R., Influence of Maturation on the Pyrolysis Products from Coals and Kerogens. 1. Experiment, *Energy & Fuels*, Vol. 10, pp.19-25, 1996.
12. Ferreira, A. G., Maia, C. B., Cortez, M. F. B., and Valle, R. M., Technical Feasibility Assessment of a Solar Chimney for Food Drying, *Solar Energy*, Vol. 82(3), pp.198-205, 2008.
13. Tran, H. L., Hong, S. J., and Lee, C. G., Evaluation of Extraction Methods for Recovery of Fatty Acids from *Botryococcus Braunii* LB572 and *Synechocystis* sp. PCC 6803, *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, Vol. 14(2), pp. 187-192, 2009.
14. Yang, H. P., Yan, R., Chin, T., Liang, D. T., Chen, H. P., and Zheng, C. G., Thermogravimetric Analysis-Fourier Transform Infrared Analysis of Palm Oil Waste Pyrolysis, *Energy Fuels*, Vol. 18, pp. 1814-1821, 2004.
15. Worasuwannarak, N., Sonobe, T., and Tanthapanichakoon, W. J., Pyrolysis Behaviors of Rice Straw, Rice Husk, and Corncob by TG-MS Technique, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 78, pp.265-271, 2007.
16. Takeuchi, T., Utsunomiya, K., Kobayashi, K., Owada, M., Karube, I. J., Carbon Dioxide Fixation by a Unicellular Green Alga *Oocystis* sp, *Journal of Biotechnology*, Vol. 25, pp. 261-267, 1992.
17. Holm-Hansen, O., Coombs, J., Volcani, B. E., and Williams, P. M., Quantitative Micro-determination of Lipid Carbon in Microorganisms, *Analytical Biochemistry*, Vol. 19, pp. 561-568, 1967.
18. DuBois, M., Gilles, K. A., Hamilton, J. K., Rebers, P. A., Smith, F., Colorimetric Method for Determination of Sugars and Related Substances, *Analytical Chemistry*, Vol. 28, pp. 350-356, 1956.
19. Bradford, M. M., A Rapid and Sensitive Method for the Quantitation of

Microgram Quantities of Protein Utilizing the Principle of Protein-dye Binding, *Analytical Biochemistry*, Vol. 72, pp. 248-254, 1976.

20. Hsieh, C. C., and Wu, W. T., Cultivation of Microalgae for Oil Production with a Cultivation Strategy of Urea Limitation, *Bioresource Technology*, Vol. 100, pp. 3921-3926, 2009.
21. Tian, F. J., Yu, J. L., McKenzie, L. J., Hayashi, J., and Li, C. Z., Conversion of Fuel-N into HCN and NH₃ During the Pyrolysis and Gasification in Steam: A Comparative Study of Coal and Biomass, *Energy Fuels*, Vol. 21(2), pp. 517-521, 2007.

徵稿說明

下列專欄，歡迎大家耕耘：

1. 專題研究--分為五大方向，分別為「能源發展與應用」、「動力設施與燃燒」、「防火與消防」、「燃燒科技發展」、「空污控制與生物效應」。
2. 燃燒科技交流--燃燒應用技術、新技術或新產品介紹、疑難討論與經驗交流、國內外相關研究機構介紹、國內外相關學會、機構、團體之動態等，相關研討會論文摘要或全文、燃燒現象照片等。
3. 燃燒論壇--開放討論基本燃燒現象、基本燃燒原理及燃燒詞彙定義等。
4. 即時資訊--政府相關政策、國內外相關科技資訊、研討會或相關活動訊息等即時之動態資訊。能源委員會、環保署、國科會、消防署等相關機構委託執行計畫之研究成果介紹等。
5. 其他--讀者意見迴響交流與燃燒相關之其他任何訊息或稿件。

來稿請寄本會【[電子信箱](#)】或

【700 台南市中西區樹林街2段33號，綠色能源科技學系 陳維新教授 收
e-mail：vwhchen@gmail.com；Tel：(06) 2605031】

投稿須知

1. 文字：稿件應以中文或英文撰寫，中文文字之字型應為標楷體字，英文文字字型應為Times New Rome。
2. 題目：應力求簡潔且能充分表達論文之重要概念，請附中、英文題目各一式，英文題目請附於中文題目之後。
3. 作者：請附上中、英文之作者姓名、服務單位及職稱。作者之服務單位及職稱請以附註之方式書寫同一頁之末端，若作者為兩個人以上者，請以不同之符號標示之。
4. 摘要：以簡明扼要之方式表達論文之內容。無論以中文或英文撰寫，一律附上500字以內之中、英文摘要各一份。英文摘要請置於中文摘要之後。
5. 字型大小：題目以12pt 黑體字，摘要、前言、文章內容之標題請以12pt 黑體字，作者介紹及文章內容以12pt 標楷體字書寫之。
6. 關鍵字：中英對照關鍵字，最多以5個為限。
7. 圖表說明：圖說與表說應統一使用中文或英文，圖標題應在圖之下方；表標題應在表之上方。

8. 參考文獻：（列於正文之後，書寫時請依於文章中出現之先後順序排列）
Combustion Quarterly Vol. 52 17 No. 2 May 2008
- (1) 書籍：作者，書名，出版社，出版地，頁數，年。
中文如：柯清水，*石油化學概論*，正文書局，臺北，pp. 183-191，1992。
英文如：K. Owen and T. Coley, *Automotive Fuel Reference Book*, 2nd ed.,
Society of Automotive Engineers, pp. 551-587, 1997.
- (2) 期刊論文：作者，篇名，期刊名稱，卷期，頁數，年。
中文如：葉江榮，鍋爐高溫腐蝕，*台電工程月刊*，第276期，pp. 10-18，
1979。
英文如：J. T. Kummer, Catalysts for Automobile Emission Control, *Progress
in Energy and Combustion Science*, Vol. 6, pp. 177-199, 1981.
- (3) 研討會：作者，篇名，研討會論文集，出版者，頁數，年月或年。
中文如：萬皓鵬，汽電共生系統效率提升技術，*2002 汽電共生系統技術
研討會論文集*，經濟部能源委員會，pp. 84-91，91年4月。
英文如：C. K. Law, Dynamics of Stretched Flames, *Twenty-Second
Symposium (International) on Combustion*, The Combustion
Institute, pp. 1381-1402, 1988.

燃燒季刊 2011.08

發行單位：中華民國燃燒學會

發行人：施聖洋

總編輯：陳維新

副總編輯：江鴻龍、侯順雄、陳建中、蔡建雄（依姓氏筆畫排列）

編輯：江金龍、朱力民、吳志勇、吳明勳、吳耿東、洪榮芳、
姜庭隆、郭振坤、梁智創、楊授印、楊進丁、管衍德、
趙裕、蔡欣倫、劉國基、蘇崇輝（依姓氏筆畫排列）

秘書：許耀文

發行地址：32001桃園縣中壢市中大路300號

國立中央大學工學院能源研究中心

電話：(03) 4267354 ; 4267391

中華民國八十一年十二月創刊

中華民國一百年八月出版

局版台誌號第玖玖零捌號