第一章 序論

1.1 前言

能源在人類的生活中扮演著舉足輕重的角色，可以說人類文明的發展都是依賴著能源，每當在能源有所突破性的技術，往往都是人類文明的大躍進。在現今這個科技發達的時代，人類的過度開發使得地球上天然的能源石油、煤氣等等皆面臨著消耗殆盡的情況，所以開發新的能源是迫在眉睫。燃料電池是一種高效率且低污染的一種新興能源技術，未來將要以燃料電池做為新世紀能源突破與創新。

一般人認為最早的燃料電池是誕生在1839年 William R. Grove爵士的「氣體電池」實驗，而更嚴謹的說法應該說是 1839 年 C. F.Schonbein 教授首度發現了燃料電池的電化學反應；而直到 1960 年代才真正應用在航太技術上，1980 年代後才進入民生市場開發。

燃料電池是將化學能轉變成電能的一種機構，與一般的傳統電池差別在於燃料電池本身並不具有活性物質與能量儲存容器，其本身 只是一個具催化性的轉換元件，所以與其稱之為「電池」，不如稱其為「發電機」來的恰當。構成燃料電池的基本元件包括電極、電解質隔膜與集電器。

科技演變至今，燃料電池也發展出相當多的種類，分類的方式也不盡相同，如果以電解質的不同來加以區分，可分為鹼性燃料電池（AFC）、磷酸燃料電池（PAFC）、質子交換膜燃料電池（PEMFC）、熔融碳酸鹽燃料電池（MCFC）及固態氧化物燃料電池（SOFC），詳細見

Fig. 1-1。

近年來科技發展迅速，各種小型的電子產品相對問世，而隨著電子產品的功能越來越強大，所需要供應的電力也越來多，現階段所使用的鋰電池漸漸不敷使用，更加速了微小型可攜式的燃料電池的開發與應用，現階段被使用來做為可攜式燃料電池的主要分為 PEM（Proton Exchange Membrane）系統與直接甲醇燃料電池（DMFC）系統，此兩種皆屬於 PEMFC 系統。

甲醇是在常溫常壓下最簡單的有機液體化合物，不但便於儲存、產量豐富且價格也相當便宜，是一種很理想的燃料。以甲醇當作燃料目前有兩種進料的方式：其一是將甲醇利用改質器成為富氫氣體後進入氫氧燃料電池發電；另一種則是將甲醇直接注入燃料電池發電，直接甲醇燃料電池（DMFC）即是此種方式。基本運作原理見 Fig. 1-2。

DMFC 主要的技術包括：1）水的管理，2）甲醇滲透（cross-over）的控制，3）陽極二氧化碳氣泡的排除，4）高活性化時極化損失和觸媒的負載。在水的管理上，與 PEM 系統相較，雖然一般來說 DMFC 因為使用甲醇溶液做為燃料因此不須考慮陽極的濕潤，但是 DMFC 的問題卻在陰極的水處理上。(1-1)式是理想 DMFC 的全反應方程式：

$$CH_3OH + 1.5O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O \qquad (1.1)$$

由式中可以發現每一莫耳的甲醇反應將會產生二莫耳的水，以現今燃料皆使用較低濃度甲醇溶液而言，水的擴散方向永遠是從陽極向陰極端擴散，直到陰極端產生淹水的情形。而在陰極產生的水分為水蒸氣及接觸環溫冷凝後的液態水，所以使得處理上更為麻煩。為了防止這種破壞效

能的淹水現象，可從雙極板流道設計，液氣分離的機制，或使用高濃度甲醇來造成水的 back diffusion 來改善陰極淹水的情形。本研究從陰極之流道板之設計上，利用毛細作用來排除凝結水。

1.2 文獻回顧

影響 DMFC 效能的性質有很多，其中在陰極水處理的設計上，佔有很大的影響力，此處將探討利用陰極雙極板對於流場流道的設計來進行外部循環機制所進行的水處理，及利用其他的機制所進行水回收的文獻。

雙極板的設計，除了要導電之外，其內部的流道結構，主要是提供燃料、氣體以及反應的產物水等的通道。就陰極而言是要提供反應所需要的空氣和反應所產生的水的通道，因此面對著如何降低流阻與減少電阻等問題，產生了各種流道的設計。

Fig. 1-3【1】歸納了現今較常見到的幾種 PEMFC 的流場設計。Fig. 1-3(a)所顯示的為平行流道（parallel flow plate），其優點為因沒有幾何的消耗，所以流阻較小，但是未經處理過的流道容易因為陰極產生的水而造成堵塞，而使反應的空氣無法進入部分區域而造成 MEA 反應區域的不均勻，以致造成電池的效能下降。Fig. 1-3(b)則為巴拉德公司在 1992 年所提出的蜿蜒流道（serpentine flow field）的示意圖，此種流場的設計特點在其反應氣體的進出口需有較大的壓力差，但也有較佳的排水能力。而當要進行較大功率的燃料電池堆之設計時，需要較高流量的燃料氣體，在此種設計之下可以適當的增加流道的數目形成多流道的蜿蜒流

場。Fig. 1-3(c)為通用汽車專利設計的幾何形狀示意圖，因為看起來類似單管的平行流道與蜿蜒流道的結合，所以又稱作鏡射型蜿蜒流場（mirror serpentine flow field）或是對稱型蜿蜒流場（symmetric serpentine flow field），此種流場通常配合燃料電池堆的冷卻系統一起設計。Fig. 1-3(d)為一種不連續的流道設計，稱為指叉型流場（interdigitated flow field），它的形狀看起來就像是用兩隻手的手指以平行的方式交錯但並沒有接觸，手指的部分代表著氣體流道，而手指間的空隙則象徵著雙極板中間的支撐肋條，這樣子的流場設計會使得進口反應氣體在行進到流道終點時，必須強制進入肋條下方的電極觸媒層，如此以來將可以增加反應的機會，提高電池的效能，除此之外，此設計的陰極排水功能相當好，但卻需要甚大的壓力降。根據分析結果顯示【3】，此型的流場，其壓力降為平行流道設計的 100~300 倍，造成將會消耗更多的泵功而影響整體的效能。近來 Morgan fuel cell 公司【4】根據此種流場發展出了來的（biomimetic flow field），實驗證實指叉型流場其功率達到峰值時比蜿蜒型流場高 16%。Fig. 1-3(e)可以看成是兩組平行流場所交互構成的均勻網格流場，此時原本與氣流方向平行的肋條變成了一根根的支柱，流道部分，可以全空，也可以放入導電的多孔性介質，例如金屬網，用來增加與電極觸媒接觸的面積，增加電化學反應。Fig. 1-3(f)則是進一步省去流道，直接將金屬網貼附在雙極板上。Fig. 1-3(e)與 Fig. 1-3(f)的設計多半運用在小功率的燃料電池上，因為使用此兩種設計，其流場上的反應氣體無法有效的均勻分佈，當高功率的輸出時，化學反應將會集中於燃料電池的中心反應，燃料電池的四周因為氣體分佈不均勻而無法充分反應，而中心區域在水大量的產生時卻容易堵塞造成效能下降。

將平行流道運用在陰極，一直以來都會因為水的堵塞而造成性能下降。Tüber et al.【5】在 2003 年的研究中，設計了一個實驗，觀察 PEMFC 陰極使用平行流道，水的傳輸行為。其流道材質使用不銹鋼，流道寬 1.5mm，深 1mm。如 Fig. 1-4 所示，在空氣流量為 150ml/min 的情形下，分別列出 5 分鐘、25 分鐘、30 分鐘流道內積水的情形，其實驗結果發現隨著時間累積，水慢慢生成會從水珠變成水柱而堵塞流道無法排除，造成效能的衰退

Yang et al.【6】在 2004 年，設計了一個材質為不銹鋼鍍金、流道尺寸為寬深均為 1mm 的流道板，應用在 PEMFC 上。Fig. 1-5 為他們觀察到水在流道中生成的過程：首先，液態水會慢慢從 GDL 滲出而後在表面形成小水珠；然後，水珠漸漸擴大而接觸到流道壁面；逐漸水會在流道壁面形成液膜，而後部分的水會被移除到出口。他們指出，親水性的流道是水能夠移除的主因，但當液膜過厚時，流道將會被堵塞而無法將水移除。

鐘國濱等人【7】在 2004 年，在直接甲醇燃料電池上，針對不同流道設計（蛇行、平行、網格式）之特性，分析陰陽極反應差異，於陰陽極採用相同及不同之流道交叉測試比對，藉以得到最佳與最穩定的性能組合。實驗以 SGL 之石墨板為材料，加工成三種不同流道型式分別放於陰陽極兩端，進行長時間定電流交叉測試。Fig. 1-6 中將九種組合根據陰極流道型式分成三大區塊。蛇行流道用於陰極（深黑色區塊），雖其壓降較大，但有較好的質傳以及排水性，故性能較佳；而淺灰色區塊中陽極使用不同流道，陰極為平行流道其性能皆由於無法有效率的排除

陰極端的水，導致質傳較差因此性能急速下降，由此可知電池性能好壞與穩定性與否與陰極流道有密切關係。其研究結果顯示，在陽極使用平行流道、陰極使用蛇行流道的情形下效能會最好且穩定。

有些人為了使陰極的水處理更為完善，在針對 PEMFC 系統的設計上做了一些改變。Ge et al.【8】在 2004 年的研究中，以平行流道做為陰極流場板，並在流場板的上下兩端各加上一條海綿(見 Fig 1-7)，如此可使得陰極反應產生的水能夠藉由海綿而均勻分佈到整個流場板，一來水的 back diffusion 更均勻，使得陽極的乾氫氣潮濕，也因此讓陰極不會產生淹水的情形。對效能都有提升的現象。但如此設計，則會造成被海綿覆蓋到的地方，有可能會減少空氣與 MEA 的有效反應面積。

Sugiura et al.【9】在 2005 年的設計中，將陰極流場板的流道區分為 oxidant gas channels 和 waste channels(見 Fig. 1-8)。然後在 waste channels 上植入一成分為 60%不鏽鋼的多孔性材質，做為 WAL（water absorption layer），運作時，陰極產生的水會吸附於 WAL 而形成液相流道，由 waste channels 將液態水帶走，如此設計可以有效達成液氣兩相分離，解決因堵塞造成淹水的情形。然而當 waste channels 被液態水所填滿時，將阻隔氣體進入反應，相對的也減少了有效的反應面積。

羅士謹【10】在 2004 年設計了一個微型直接甲醇燃料電池廢液氣自發性回收裝置。此設計利用氣體擴散控制的自我組裝單分子層在二氧化矽晶圓表面上形成一具親疏水梯度性質的表面，此特性之表面可對微液珠產生驅動力量。水蒸氣在此表面上凝結成液珠後，被表面產生的毛細壓差帶開，並由後端建構的毛細微流道將液體導流至一多孔性的液體

集中區。

在微型的燃料電池中，除了水的問題外，還要考慮能量消耗的問題，因為產生的電量不足以驅動太耗功的幫浦，所以有些設計就為了解決此問題而產生。Mench et al.【11】在 2001 年提出了一個設計構想，藉由本身的電化學反應來自己驅動運作的微型直接甲醇燃料電池。在陰極端出口的濕空氣比進口的乾空氣為輕而形成自然對流，利用浮力來驅動氣流和循環(Fig. 1-9)。研究中指出，經過計算，當操作溫度為攝氏 80 度時，以流道長度為參數的當量比可計算得出 2，甚至更高的數值，而足以維持陰極的運作。但此是計算結果尚待證實，尤其當操作溫度低於 80 度時水凝結就會發生。

陳孟壕【12】在 2005 年設計了一個新型多段式流道運用在微型直接甲醇燃料電池的陰極上，他用微機電的製程製作出微流道(Fig. 1-10)。利用進氣流的吹動與流道角落對水的毛細吸附力，兩者相輔相成的作用下，可以在不使用幫浦的情況下，觀察到流道不會出現堵塞及淹水的現象，以及水膜在流道中呈波動式的輸送行為。

賴威任【13】在 2006 年針對 DMFC 的陰極設計了一個尺寸為寬 0.5mm、深 1mm 的打穿不銹鋼流道板，下方再覆蓋一片玻璃平板，以觀察水在流道中的輸送行為。Fig. 1-11 顯示水珠的形成、聚集與傳輸的過程。其發現到水會在流道肋條底面和玻璃平板之間所形成的毛細縫細作輸送，即使在低空氣流量下，陰極不致被水堵塞而造成性能下降。

總括來說，蜿蜒式流道及指叉型流場的設計比較於平行式流道有較佳的移除水能力及較大的功率輸出，但相對的也因為此能力來自於流場

較大的壓力差，所以需要額外提供動力去克服這些壓降，造成能量損失，因此在小尺寸小功率的燃料電池的選擇，必須使額外輔助的動力能越小越好。

1.3 研究目的

在直接甲醇燃料電池中性能穩定度是非常重要的，有些流道組合形式，能在短時間內輸出高性能，但由於質傳、排水以及排氣性的差異，導致在極化曲線的測試下，會有不同的結果。現今直接甲醇燃料電池在陰極的流道設計上，為了防止水的堵塞造成性能的下降及不穩定，大多使用蛇行流道來做為陰極的流場，主因在使用平行流道做為陰極的設計雖然有壓降較小較不耗功的優點，卻容易發生凝結水堵塞陰極的現象。本研究的目的則在設計一具有充分毛細力的平行流道，在較小的空氣流量與壓力降下，能夠將陰極凝結水排除，維持燃料電池穩定的性能。

溫度類型	低溫燃料電池（60～200°C）		中溫燃料電池（160～220°C）	高溫燃科電池（600～1000°C）	
電解質類型	鹼性燃料電池（AFC）	質子交換膜燃料電池（PEMFC）	磷酸燃料電池（PAFC）	熔融碳酸鹽燃料電池（MCFC）	固態氧化物燃料電池（SOFC）
應用	太空飛行、國防、車輛	汽車、可攜式電力、住家電源	熱電合併電廠	熱電合併電廠、複合電廠	熱電合併電廠、複合電廠、住家電源
優點	低污染、電效率高、維護需求低	低污染排放、低噪音、啓動快	低污染、低噪音	能源效率高、低噪音、具有內重整能力	能源效率高、低噪音、具有內重整能力
缺點	燃料與氧化劑限制嚴格、壽命短、造價高	與常規發電技術相比價格昂貴	價格昂貴，發電效率相對較低	啓動時間長、電解液具腐蝕性	啓動時間長、對材料的要求非常嚴苛
導電離子	氫氧根離子（OH^-）	氫離子（H^+）	氫離子（H^+）	碳酸根離子（CO_3^{2-}）	氧離子（O^{2-}）
反應方程式 陽極	$H_2+2OH^- \rightarrow 2H_2O+2e^-$	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$H_2+CO_3^{2-} \rightarrow H_2O+CO_2+2e^-$	$H_2+O^{2-} \rightarrow H_2O+2e^-$ $CO+O^{2-} \rightarrow CO_2+2e^-$
反應方程式 陰極	$\frac{1}{2}O_2+H_2O+2e^- \rightarrow 2OH^-$	$\frac{1}{2}O_2+2H^++2e^- \rightarrow H_2O$	$\frac{1}{2}O_2+2H^++2e^- \rightarrow H_2O$	$\frac{1}{2}O_2+CO_2+2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$	$\frac{1}{2}O_2+2e^- \rightarrow O^{2-}$
燃料	純氫	氫氣、甲醇	氫氣	氫氣、天然氣、煤氣、沼氣	氫氣、天然氣、煤氣、沼氣
氧化劑	純氧	空氣、氧氣	空氣、氧氣	空氣、氧氣	空氣、氧氣
發電效率	60～70%	43～58%	37～42%	＞50%	50～65%
水管理	蒸發排水	蒸發排水＋動力排水	蒸發排水	氣態水	氣態水
熱管理	反應氣體散熱＋電解質循環散熱	反應氣體散熱＋獨立冷卻劑循環散熱	反應氣體散熱＋獨立冷卻劑循環散熱	內重整吸熱＋反應氣體散熱	內重整吸熱＋反應氣體散熱

Fig. 1-1 常見燃料電池基本特性之比較【1】

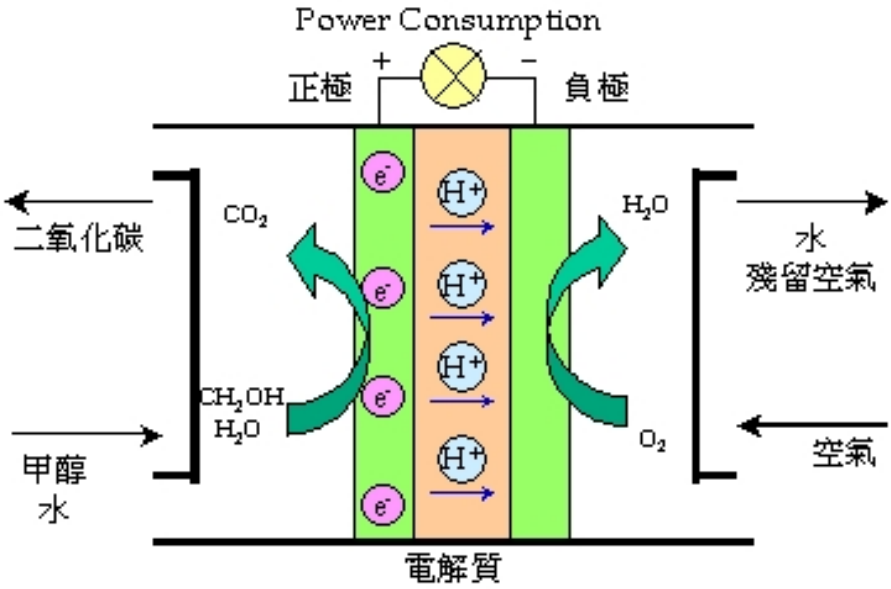

Fig. 1-2 DMFC 的基本運作原理示意圖【2】

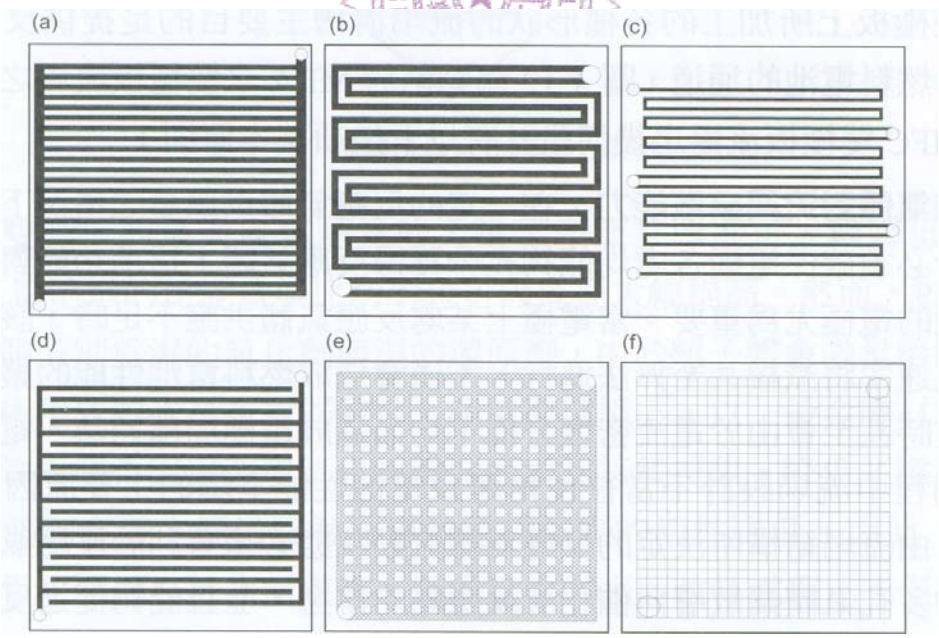

Fig. 1-3 PEMFC 雙極板常見流場設計(a)平行流道 (b)蜿蜒流道(巴拉德公司專利) (c)對稱蜿蜒流道(通用汽車專利) (d)指叉型流道 (e)網格型流場 (f)金屬網流場【1】

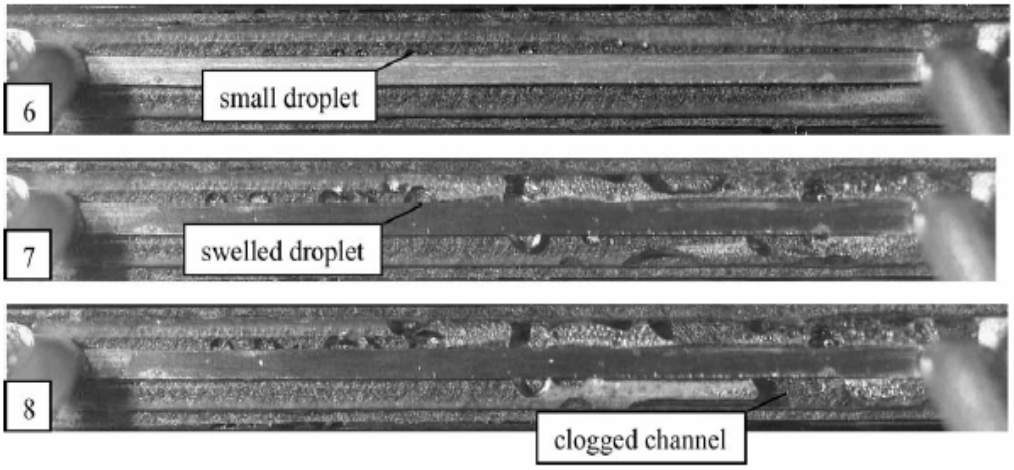

Fig. 1-4 PEMFC陰極搭配平行流道，水在流道中的行為，5 min (6), 25 min (7) and 30 min (8) 【5】

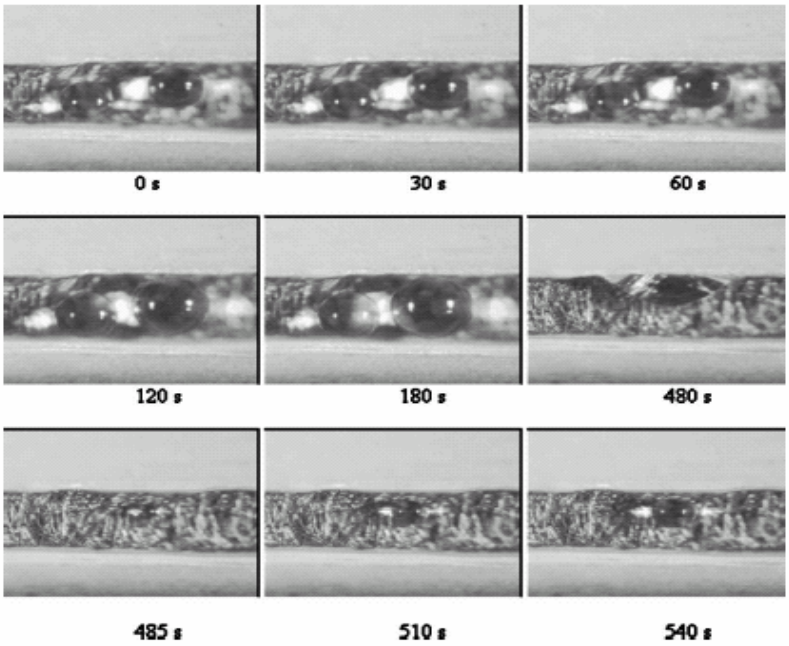

Fig. 1-5 PEMFC 陰極流道內水珠的生成過程【6】

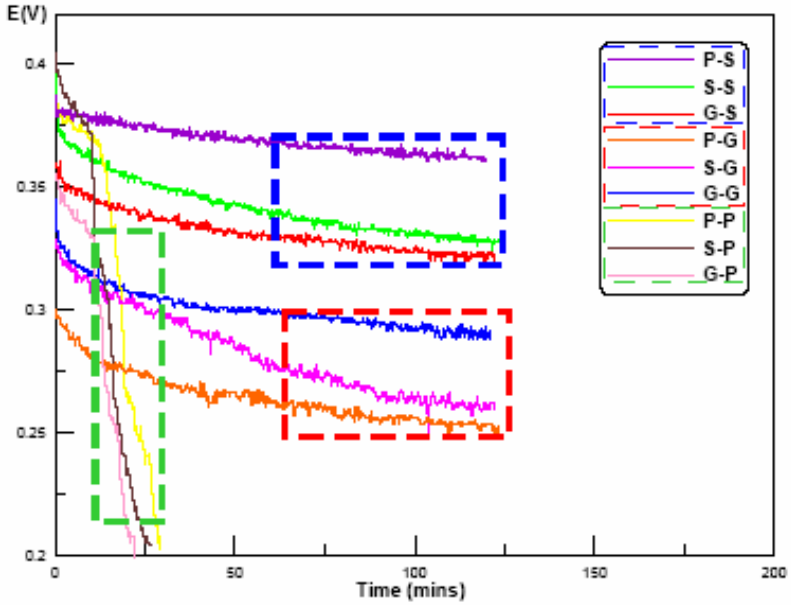

Fig. 1-6 不同形式流道長時間測試（70℃,O2 150cc/min , MeOH(2M) 2cc/min，3.8A）【7】

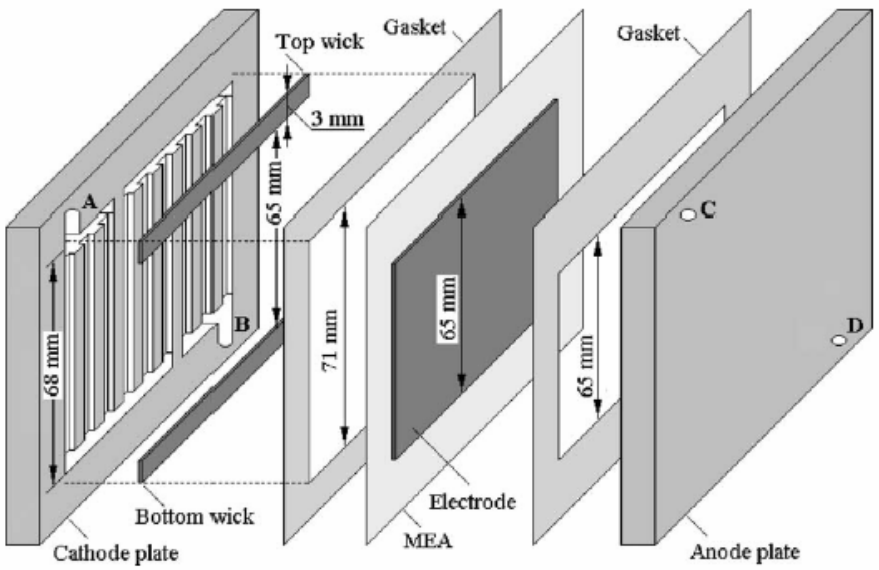

Fig. 1-7 Schematic of the cell structure with two strips of absorbent wicks【8】

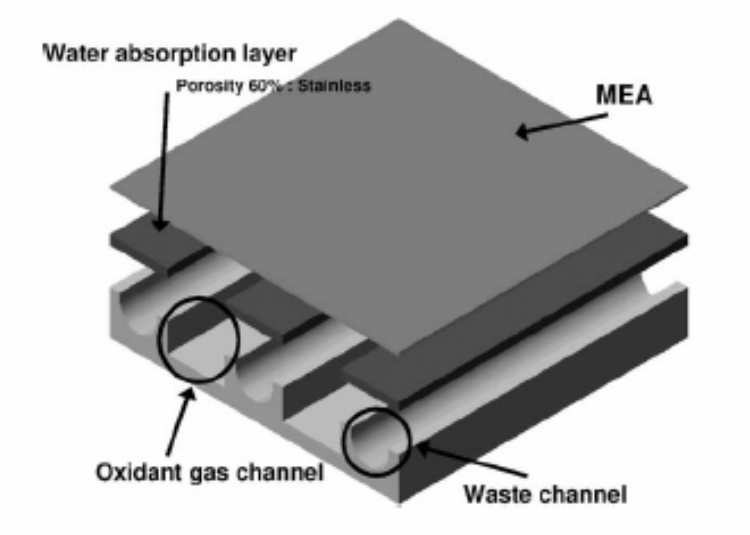

Fig. 1-8 Schematic diagram of the cathode separator with thewater absorption layer and the waste channel.【9】

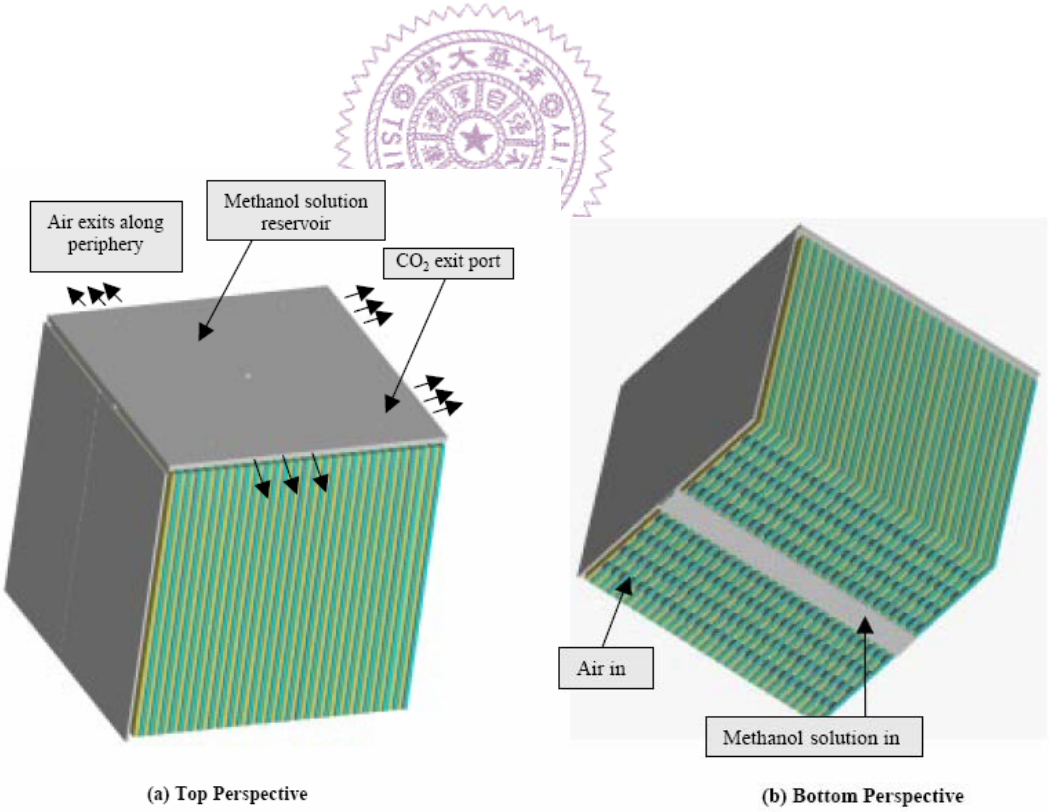

Fig. 1-9 Schematic of proposed 1 cm3 Direct Methanol Fuel Cell (DMFC) from different perspectives【11】

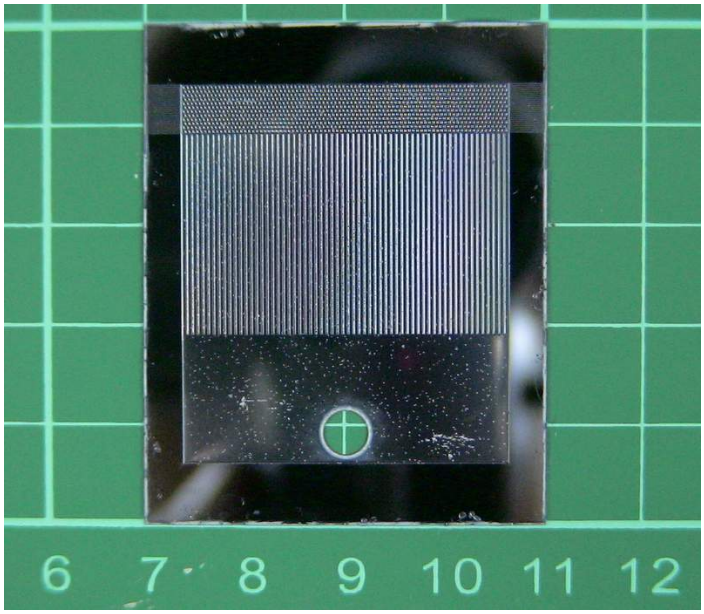

Fig. 1-10 流場配置圖（unit：cm）【12】

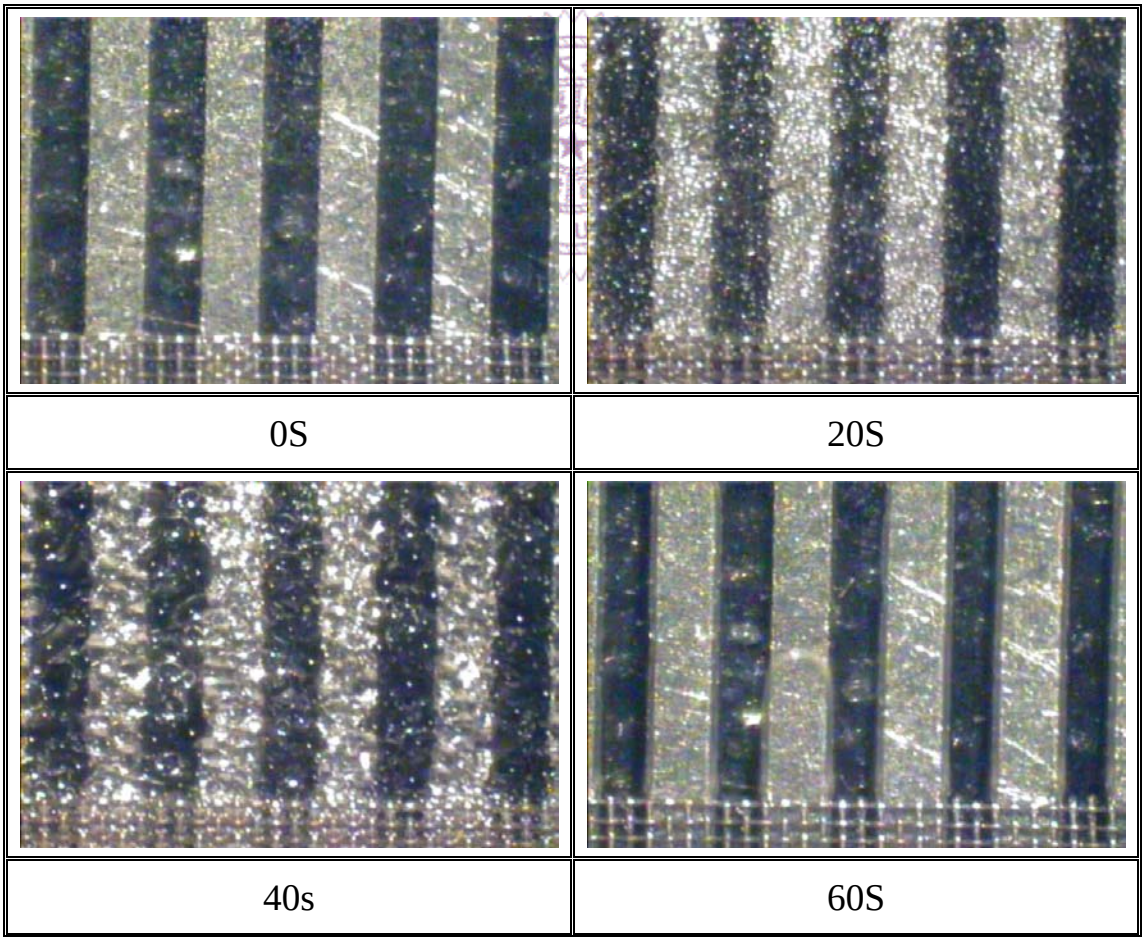

Fig. 1-11 水在流道中的輸送【13】