

第一章 緒論

1.1 前言

1838 年 W. R. Grove[1]發明了一種“wet-cell”電池，他利用白金和鋅作為兩電極，並將白金電極浸入硝酸、鋅電極則浸入硫酸鋅溶液之中；發現到此一“電池”產生了約 12 安培電流、1.8 伏特電壓，此為燃料電池(Fuel Cell)的最先雛形。

到了 1960 年代時，美國太空總署(NASA)將燃料電池作為太空梭上的電力來源，而帶起了研究燃料電池之風潮；時至今日，我們可以看到許許多多不同樣式的燃料電池，他們的電極、電解液種類以及操作溫度皆不盡相同，用以作為不同需求電力供應上；大約可分為：AFC (Alkaline Fuel Cell)、PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cell)、MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell)、SOFC (Solid Oxide Fuel Cell)以及 PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel cell)。

燃料電池是利用經由化學變化所產生的電子轉移，內部基本構造有兩個極板(陰、陽極)、電解液或是交換膜(用以傳輸離子)以及觸媒(加速反應進行)。

燃料電池在現今成為熱門話題的主因乃是因為其污染性極低，甚至理想可以達到零污染；而和傳統的電力供應系統來比較，除了污染

性低以外，還有高能量密度、高效益、低操作溫度以及啟動反應時間快速等優點。

隨著科技的日新月異，可攜式的高科技產品紛紛問世，而擁有眾多優點的燃料電池亦被考慮作為可攜式系統的電力來源，主要分為 PEM 和 DMFC(Direct Methanol Fuel Cell)兩大種類；這兩類皆屬於 PEMFC 系統，其最大差異性在於燃料的種類不同，其中 PEM 系統是用氫氣做為燃料，而 DMFC 系統則使用甲醇做為燃料。相比來說，DMFC 系統使用甲醇為燃料較 PEM 系統的氫氣擁有更高的能量密度(單位體積能產生的能量)、產物為無污染性的水和二氧化碳(PEM 系統產物僅有水)且甲醇的可攜帶性以及安全性遠高於 PEM 系統的所需的燃料氫氣。雖然 PEM 系統亦可使用改質器(reformer)分解丁烷[2]等碳氫化合物產生氫氣，可以避免直接儲存氫氣的危險性，不過仍有有效反應過低、熱損失等問題，技術上還有待克服。若是使用裂解甲烷方式產氫[3]，則有操作溫度過高，設備過大不便攜帶等缺點。是以在現今在可攜式系統能量供給上面，仍以 DMFC(直接甲醇燃料電池)為主要方向。下圖 Fig. 1.1 為簡單示意 DMFC 之構造。

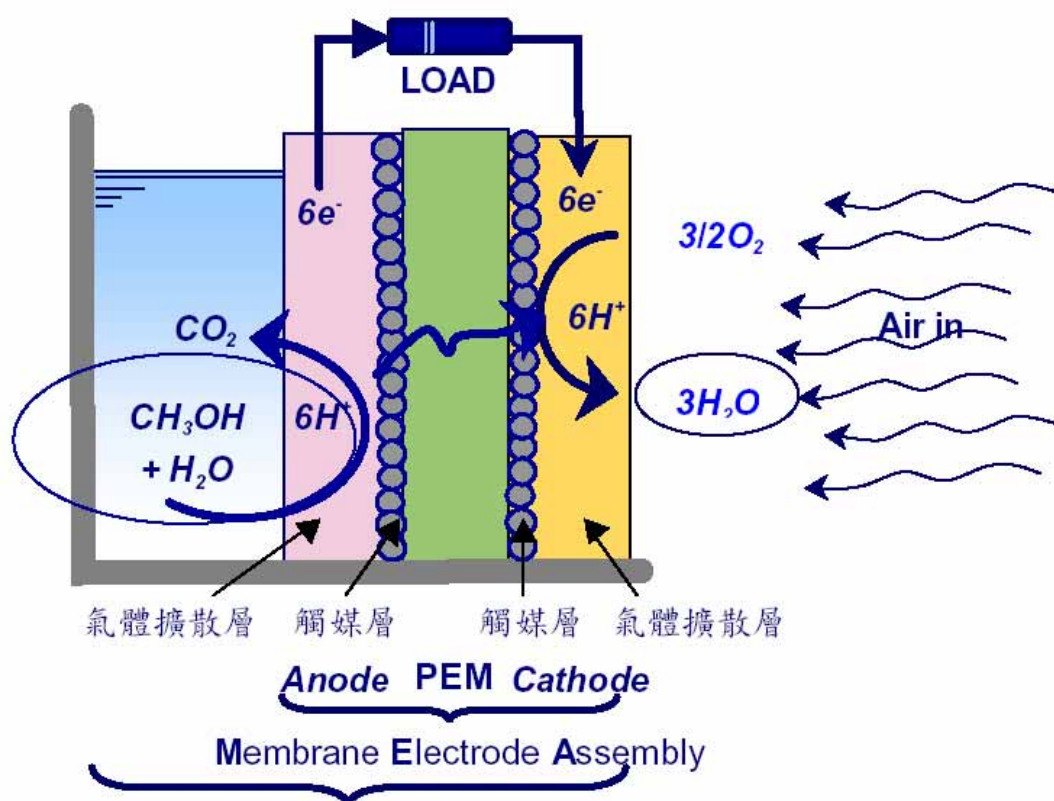
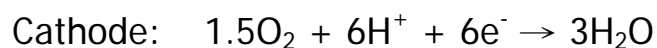
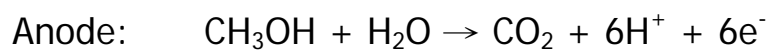


Fig. 1.1 DMFC 構造示意圖[4]

雖然 DMFC 總觀來說目前應用在可攜式系統的開發上較受到重視，但是仍然面臨許多挑戰以及需要克服的地方，其中之一為陽極端產物二氧化碳排出問題。由下列化學反應式可知 DMFC 在陽極端反應會產生二氧化碳：



產生的二氧化碳如果不能順利排除，將會滯留在氣體擴散層(GDL)或燃料流道之中，妨礙甲醇和觸媒層的反應，進而減低反應效率，導致電力供應下降，文獻[5,28]研究中描述觀察陽極端因二氧化碳氣泡

導致流道阻塞的現象；因此，陽極端必須配置二氧化碳排除器來解決此問題。而對於在使用 μ DMFC(微型直接甲醇燃料電池)來做電力供應的可攜式系統上，二氧化碳排除問題相對更加嚴重，因為尺度變小後氣泡更難以排除，以及節省能源利用而須限制採用主動式排除法的能量消耗，例如，以自然力(浮力、密度、表面張力等)來做為排除機制已有多人提出。其中包括採用浮力讓二氧化碳自然排除，但此法相對限制住燃料電池擺設的方向，僅能利用在定置型系統上。是以研發低耗能且兼具未使用燃料回收的二氧化碳多向性分離器是本研究的目標之一。

另一方面，在 Liu, et al. [6]的研究中也指出，陽極端使用導電性較好的不鏽鋼纖維布來取代碳紙或是碳布，能夠獲得更大的效能 (Fig. 1.2)；不鏽鋼網具有良好的抗腐蝕性、導電性以及材料剛性，但是親水性則不是甚佳；在傳統上陽極端 GDL 常使用斥水性材質的碳布或是碳紙，由於斥水性質的緣故，氣泡容易卡在觸媒層和 GDL 之間無法排出，相對亦可能會對效能造成影響，是以本研究另一方面將嘗試使用不鏽鋼網以及不鏽鋼網表面鍍金(較佳的親水性)來作為陽極端 GDL(陰極端則仍使用碳紙)，來觀察其氣泡排除之反應。

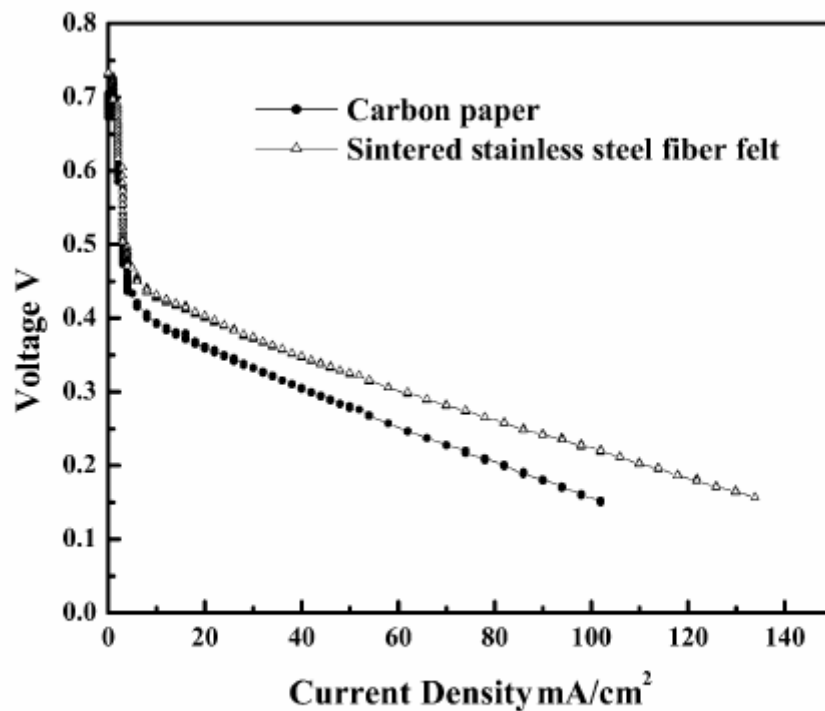


Fig. 2. The polarization curves of air-breathing DMFC using various anodic diffusion backing.

Fig. 1.2 不銹鋼網較碳紙有較好的性能 [6]

1.2 文獻回顧

自從 1922 年 DMFC 理論建立以來，在大尺寸 DMFC 上排除二氧化碳氣泡的技術在學術界以及業界上都被廣泛的討論以及研究，常見用來處理二氧化碳氣泡的組件有 Heat Exchanger[7]、Gas Scrubber[8] 以及 filter element[9] 等。

而在 μ DMFC 分離氣泡上，Tsai and Lin[10]設計了一個用表面能量(surface energy)來分離的氣泡過濾器(Fig. 1.3)。

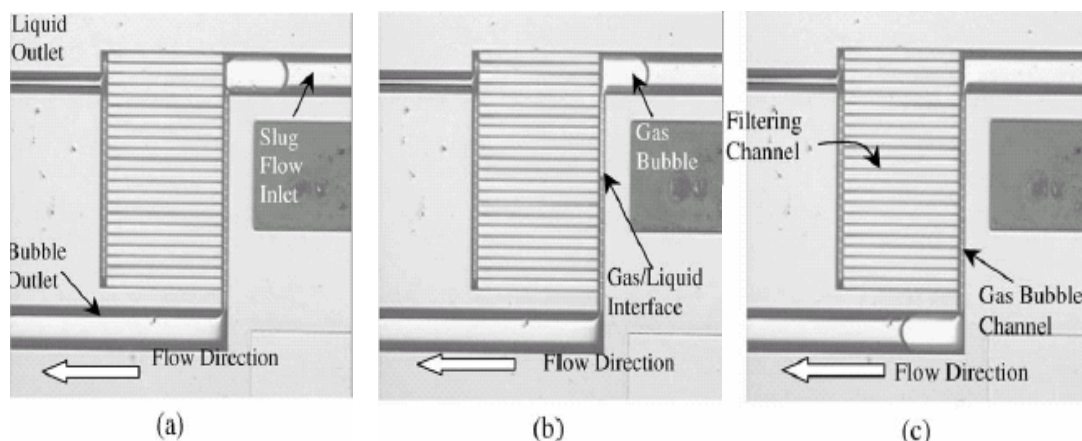


Fig. 1.3 用 nozzle-diffuser pump 操作之氣泡過濾器 [10]

由 Fig. 1.3 可以發現當氣泡靠近較窄的親水性流道時，表面能會使得液體進入流道，而氣泡無法進入而走入下方的氣相通道，達成液氣分離的目的。雖然並非為了 μ DMFC 而做出的設計(原型設計是個 micro-mixer separator)，但是其設計想法亦可應用在我們 μ DMFC 的液氣相分離器上。

Meng, et al.[11]利用物體的親斥水性製造應用於生醫上的呼吸機制(breathing mechanism)，其設計結構如 Fig. 1.4 所示，在內部表面和流道都為親水性材質，僅在孔洞表面以及附近區域為斥水性，這樣設計可以防止呼吸器因為震動或是突然的加壓而使得液體外洩，而氣體亦可以因浮力作用順利排出，此實驗利用碳酸鈉加上弱硫酸產生二氧化碳氣泡，孔洞直徑為 $50\mu\text{m}$ ，而實驗結果如 Fig. 1.5 所示。由此設計我們可以看出兩個明顯的重要參數，孔洞大小和洩漏壓力，之間的關係。孔洞大時，氣體流出容易，相對的液體也容易洩露(洩漏

壓力過小)；若是孔洞過小，大氣泡滯留在洞口無法排出，喪失掉排氣的功能。

然而由於微型結構所能做出的孔洞要塗上斥水性材料有其困難度，若流體(如甲醇)濃度較高則具有較低表面張力以及較小的接觸角(contact angle)性質，所以此呼吸機制有其極限的洩漏壓力存在，操作壓力如果高於此極限，則不可避免的產生洩漏問題。

於是 Meng, et al.[12]改進了原本設計，將原本作於矽晶圓上的斥水性孔洞改成用斥水性穿透膜(hydrophobic membrane, Fig. 1.6)取代，利用 MEMS 技術設計流道並加裝一微型泵(nano-pump)，如 Fig. 1.7 所示；發現可以成功的提高洩漏壓力。其實驗結果顯示可以成功的抵抗 10M 濃度甲醇以及操作壓力在 35psi 下而不洩漏。

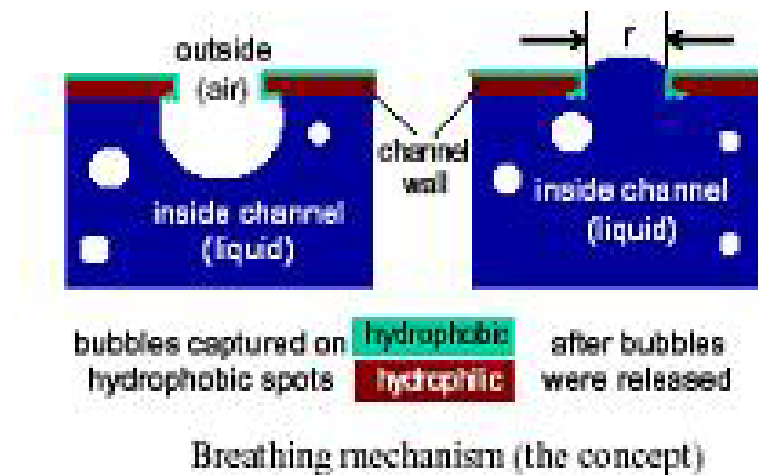


Fig. 1.4 呼吸機制(Breathing mechanism)結構

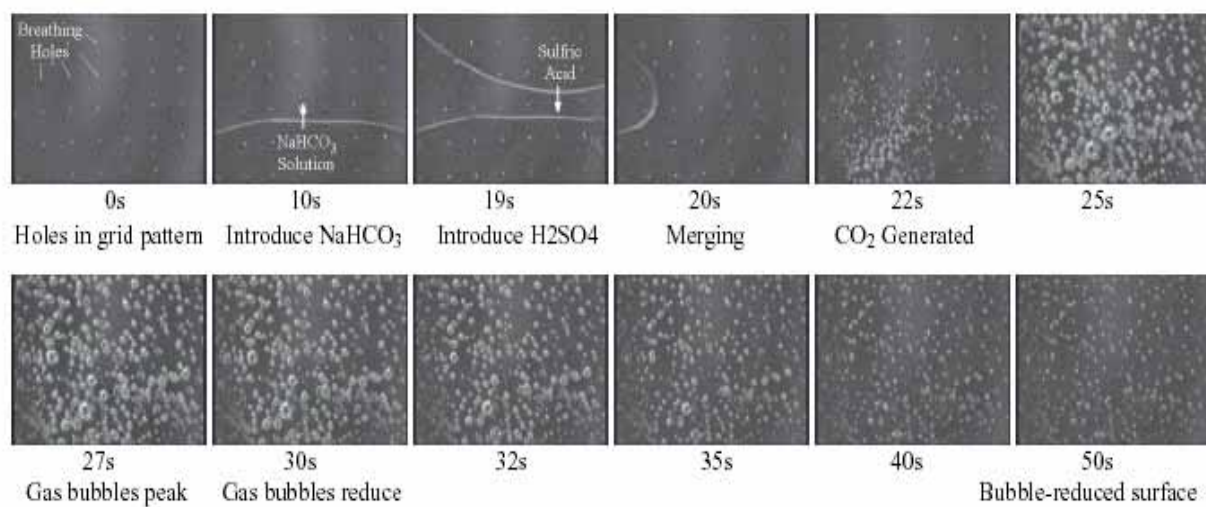


Fig. 1.5 呼吸機制實驗結果

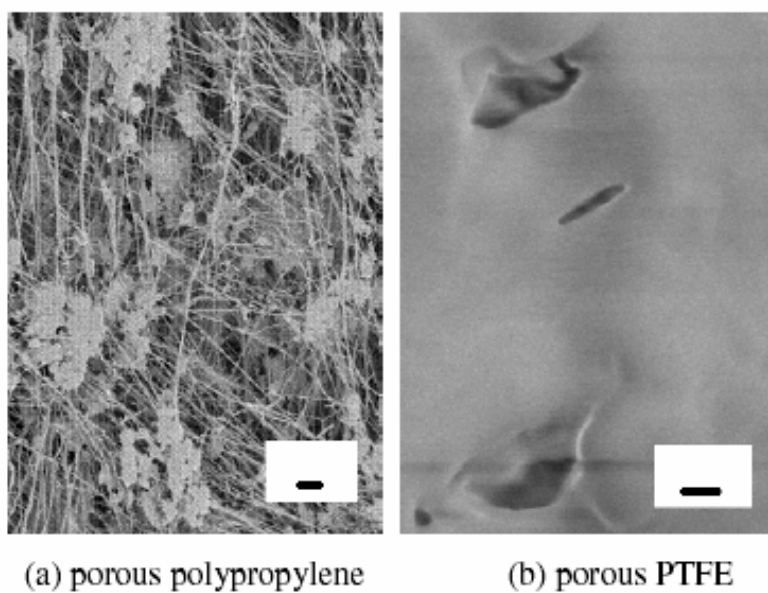


Fig. 1.6 斥水性穿透膜(hydrophobic membrane)

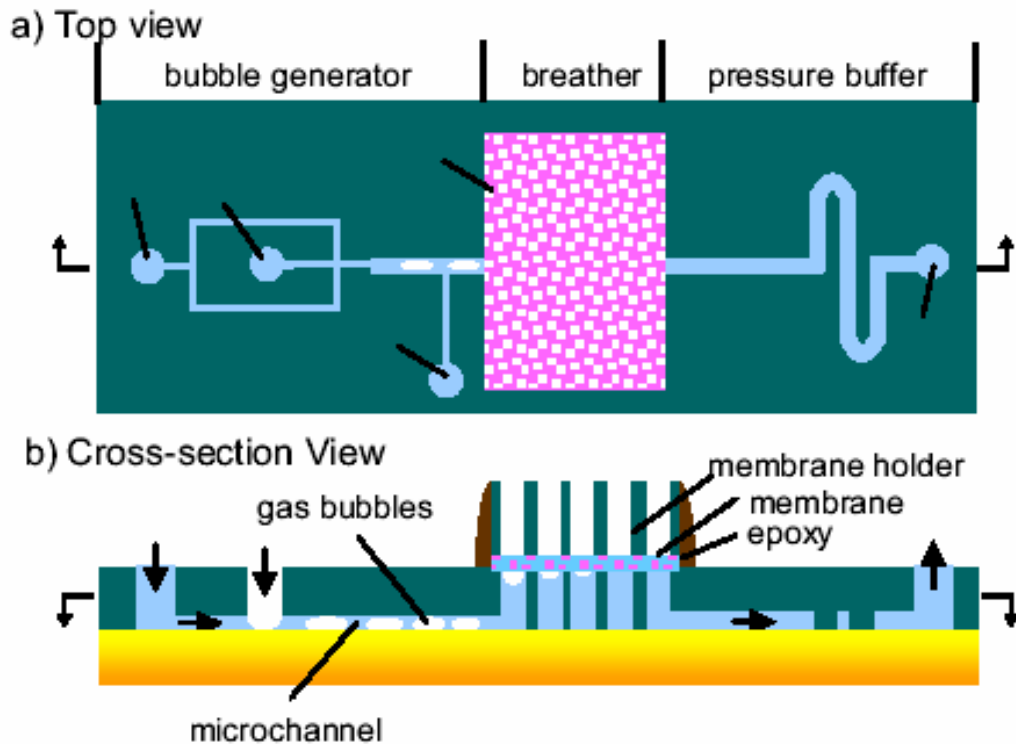


Fig. 1.7 使用穿透膜之呼吸機制結構

Fig. 1.8 為另外一種形式的分離器[13,14]，利用兩片晶片結合而成，上層為尺寸較大的氣相排出孔，下層則液相流道結構；上層使用斥水處理以防止液體進入並使空氣順利排出，下層孔洞部份使用親水處理，得以迅速吸附液體，並另加一微型電動泵驅動以及微型閥件組合；此分離器可以應用在 μ DMFC 系統上，並且除了二氧化碳排除之外，另兼具有將未反應甲醇回收利用的功能。但缺點是依然只有單向排出性的限制。

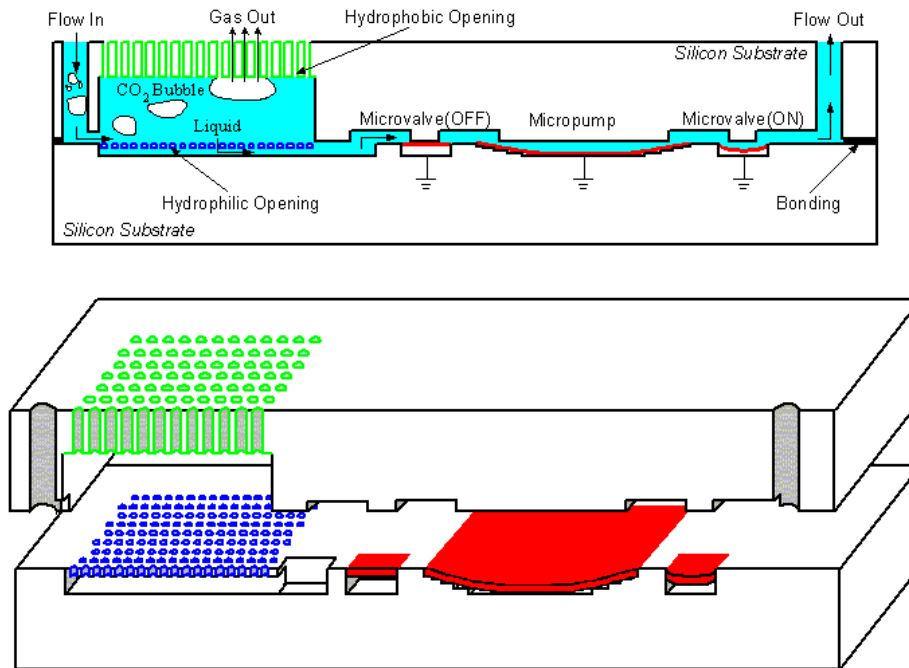


Fig. 1.8 μ DMFC 系統之分離器

本實驗室，Lee and Wong [15]設計了另一類型的二氧化碳分離器(Fig. 1.9)，其結構分為兩大區域，其中平板區域上有許多的微型孔洞(50 或 100 μ m)，並加以斥水性處理，而流道部份，設計出交錯的液氣流道，並加以用不同表面張力處理(液體流道親水處理、氣體流道斥水處理)，氣相流道尾端封壁但內部開孔以排除氣體，而液相流道則可讓燃料通過，並預計由微泵來驅動回收；其實驗結果可以發現交錯流道區域成功地分離液氣流體(Fig. 1.10)並排出氣泡；且在平面區域的孔洞也能有效地排出鎖住氣泡。

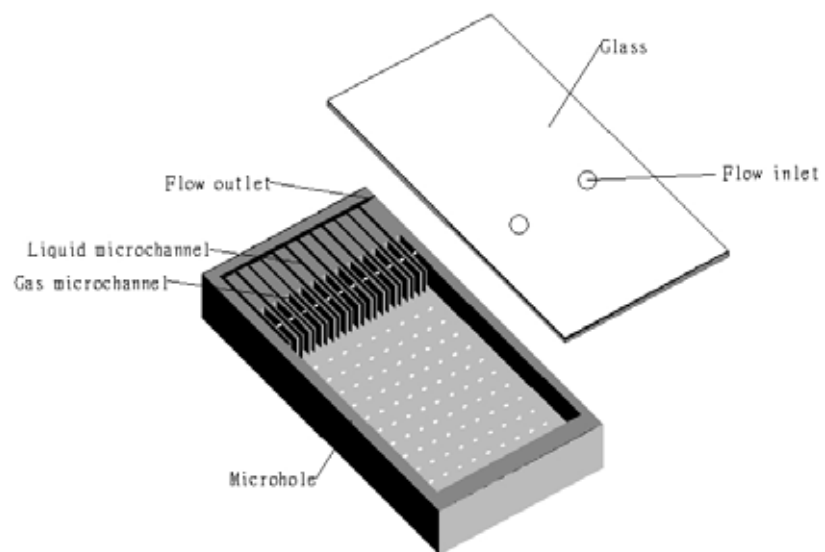


Fig. 1.9 二氧化碳分離器 [15]

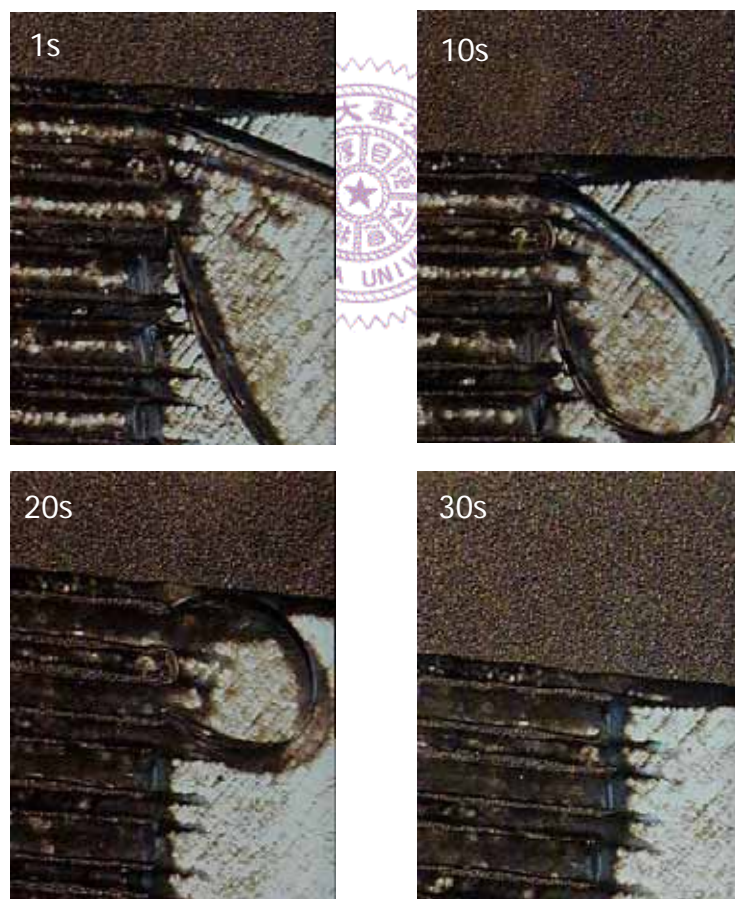


Fig. 1.10 二氧化碳氣泡分離進入液相流道 [15]

另一方面陽極端使用金屬網來當作 GDL 則尚未成熟，而且影響效能的參數亦相當複雜，Liu, et al. [5]提出使用不銹鋼纖維布(fiber felt)(Fig. 1.11)可以增進效能，用非編織成型的不銹鋼網孔隙也可以做到相當於碳紙的孔隙度，不過具有更佳的電導性以及材料強度；SCOTT, et al. [16]更進一步提出了使用不同網目數、不同網目形狀的不銹鋼網會造成整體效能影響以及氣泡容不容易被困在網目中 (Fig. 1.12)。而 Allen, et al. [17]則提出使用鈦金屬網作為 GDL 並在上面直接鍍上 Pt Ru 觸媒，此將 GDL 和觸媒層兩層直接做在一起，可以兼顧親水性以及效能，亦可避免熱壓 GDL 時對觸媒層造成不當的影響 (Fig. 1.13)。

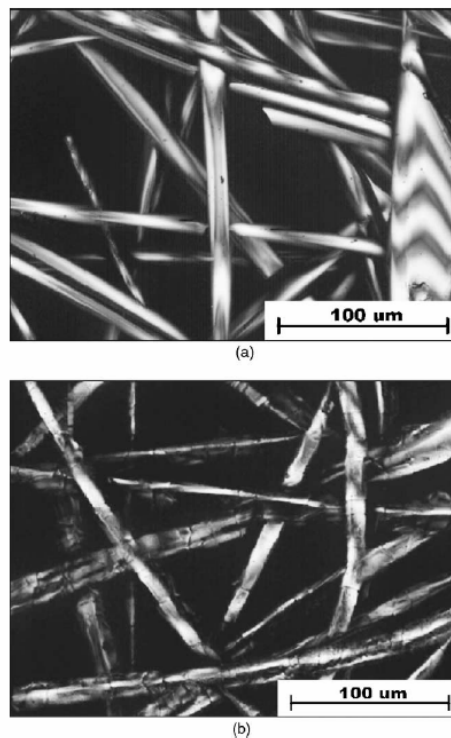


Fig. 3. Micrographs of various gas diffusion backing (a) carbon paper; (b) sintered stainless steel fiber felt.

Fig. 1.11 非編織成型不銹鋼纖維布和碳布比較 [5]

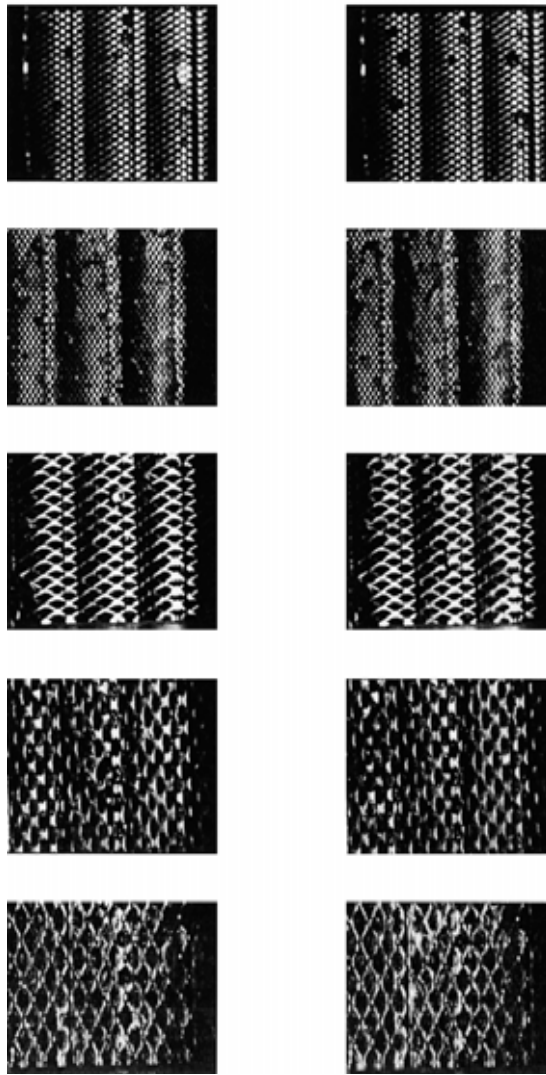


Fig. 1.12 不同網目以及形狀對於氣泡的影響 [16]

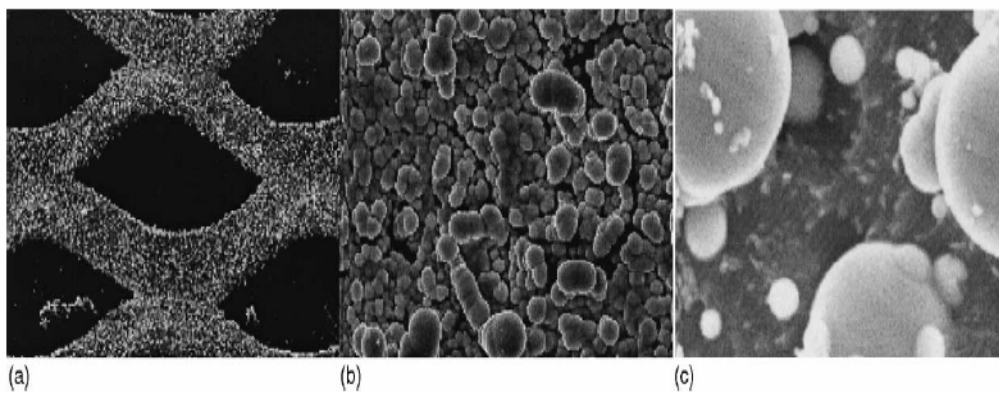


Fig. 2. (a-c) SEM images of the Pt-Ru catalysts as electrodeposited on Ti mesh support.

Fig. 1.13 SEM 下鈦網鍍觸媒之情形 [17]