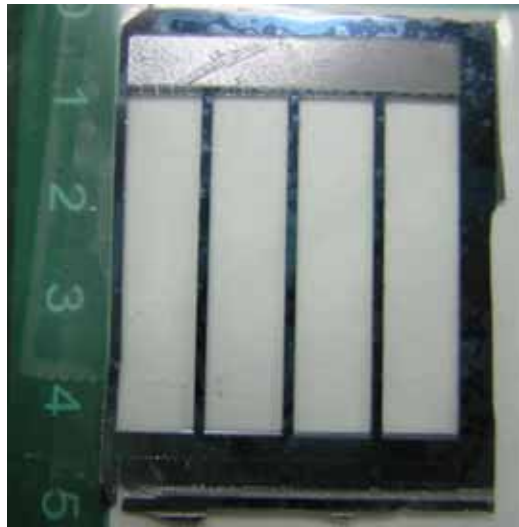


第四章 實驗結果與討論

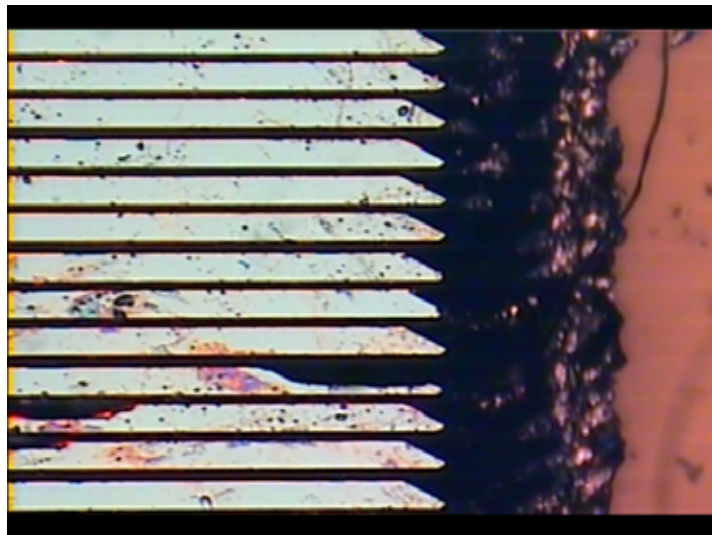
4.1 液氣分離流道之製備與組裝

液氣分離流道原本打算使用雙面 ICP 深蝕刻，這樣可以避免因側向蝕刻破壞流道，但由於背面的兩塊面積比例相差太大，造成 ICP 蝕刻速率差異過大，使得大區域的蝕刻深度已經達到目標，而小孔的蝕刻深度卻可能連一半都不到，而 ICP 機台無法吃穿，是以也不能繼續蝕刻下去，否則大區域的地方則會先吃穿，因此造成排氣孔無法蝕穿 wafer。

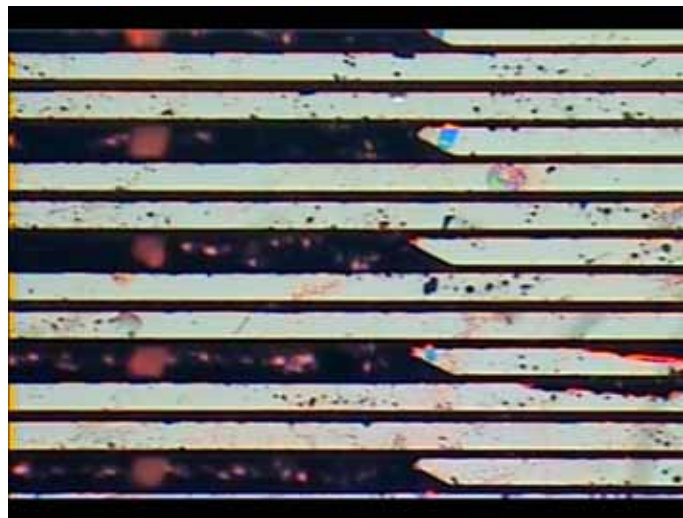
於是必須將整個製程將以改良，首先使用 ICP 在背面進行深蝕刻，為了避免之前所發生的問題，則先將大區域蝕刻的光阻先不進行曝光顯影的動作，僅曝光排氣孔之部分，深蝕刻大約到 300 μm ，然後再進行原本的 KOH 製程，雙面對準並曝光顯影後使用 KOH 蝕刻，完成流道結構。另一種方法是繼續進行兩次 ICP 蝕刻(正反面)，這樣的優點是可以將流道蝕刻的很漂亮，而不會有側向蝕刻的問題，不過總共三次的 ICP 蝕刻太過曠日費時，以及所需費用昂貴，而且 ICP 機台不能吃穿的要求下，無論如何最後還是需要進行短時間的濕蝕刻，是以我們沒採用這方法。而最後使用 ICP +KOH 製程蝕刻出來的流道結構如圖 Fig. 4.1 所示。



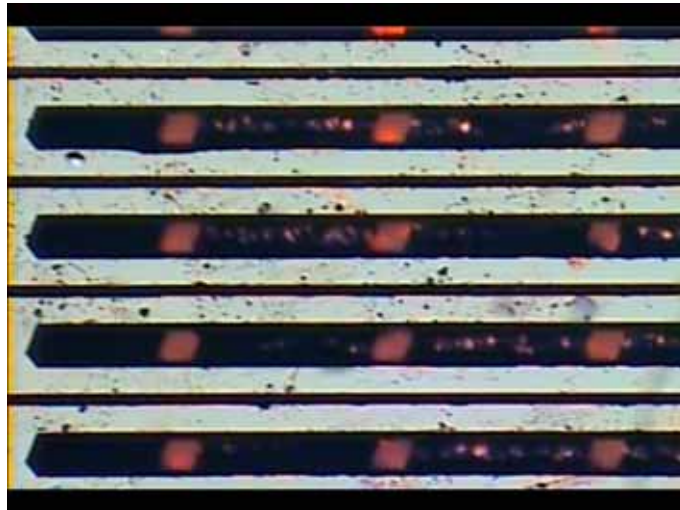
(a)液氣分離結構整體圖



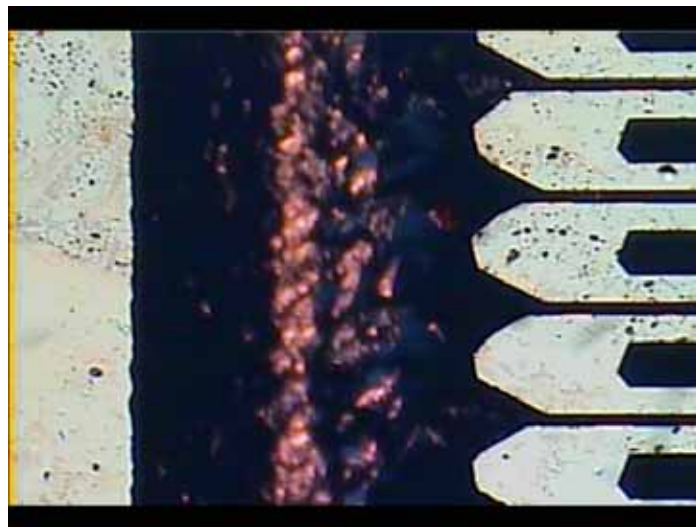
(b)液氣分離端(前端)



(c)液氣相流道



(d)排氣孔



(e)燃料回收段

Fig. 4.1 液氣分離流道結構圖

完成流道結構後，進行氣相流道的斥水性處理，從背面用噴霧器注入鐵氟龍溶液後，使用氣泡水來模擬反應，觀察其液氣分離之現象，結果亦可發現如同本實驗室 Lee and Wong[15]所觀察到的現象一樣，具有液氣分離的效果，而整體吸收氣泡的速度也相當的快速，在約半秒之內完成，如 Fig. 4.2 所示。

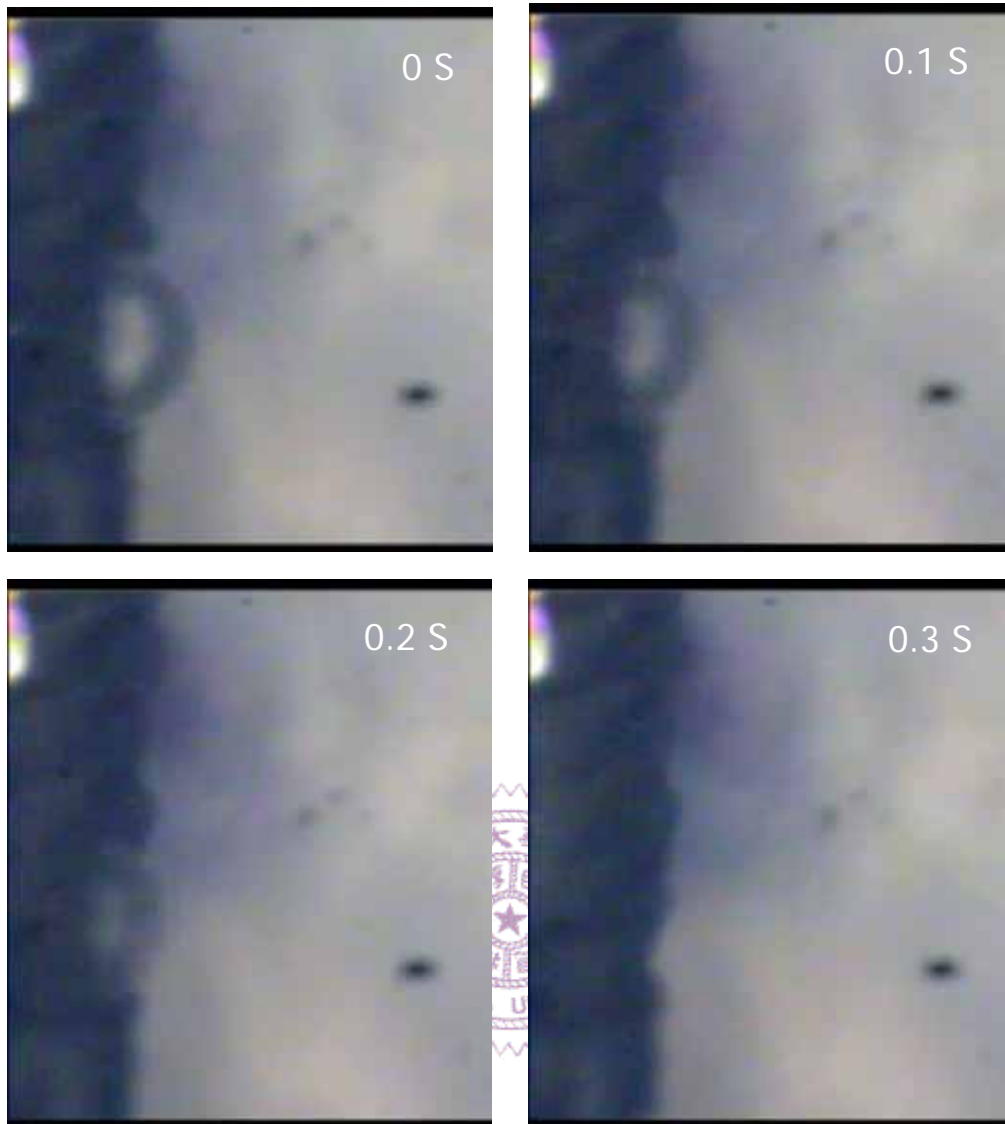


Fig. 4.2 排氣流道之氣泡排除過程

由於使用濕蝕刻的關係，液氣分離流道的前端側蝕的情況相當嚴重，而且流道寬度相當狹小，進而導致拍攝時抓不到流道和流道壁的差異，另外，由於注入液體時候液面會震盪(有些液體由夾縫中流走)，導致焦距無法抓準確，使得畫面不是很清晰。

接下來我們將液氣分離流道結構進行組裝，組裝時須先觀察斥水性穿透膜的排氣能力，以證明另一方向亦可以達到排氣的作用，是以

我們將先組裝碳紙以及流道結構(Fig. 4.3)，下方先不安裝 MEA，將顯微鏡反置由下而上來觀察是否有明顯排氣的現象，觀察結果如圖

Fig. 4.4 所示。

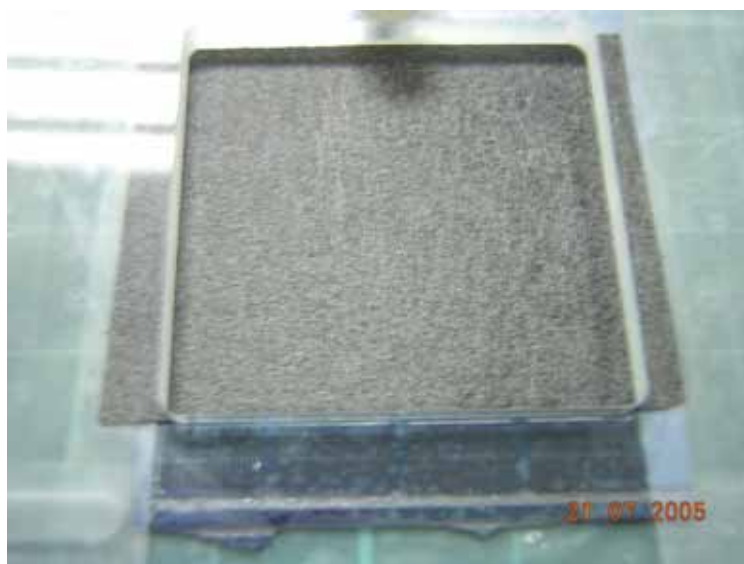


Fig. 4.3 流道結構與碳紙組裝圖

下一步是組裝整體結構，卻發現一些問題；首先是封裝上面，由於流道結構中的反應區域是一個兩面吃穿的結構，是以液體並不可能很順利的全部向尾端的液氣分離區移動，很多液體會因為毛細力的關係，往各元件夾縫中流動，可預期會對效能造成相當大的影響。考慮使用封膠以及加重壓的方式來嘗試改進，而封膠僅能封住外端區域，使液體不會外洩，但是對內部的液體的竄流並無法阻止；而使用加重壓方式時，雖然矽晶圓本身強度足夠，但因為本身 MEA 就不是一個非常平整的材質，而在有稍微不平整的區域上加壓，矽晶圓的低韌度非常容易造成整個流道結構被壓碎。

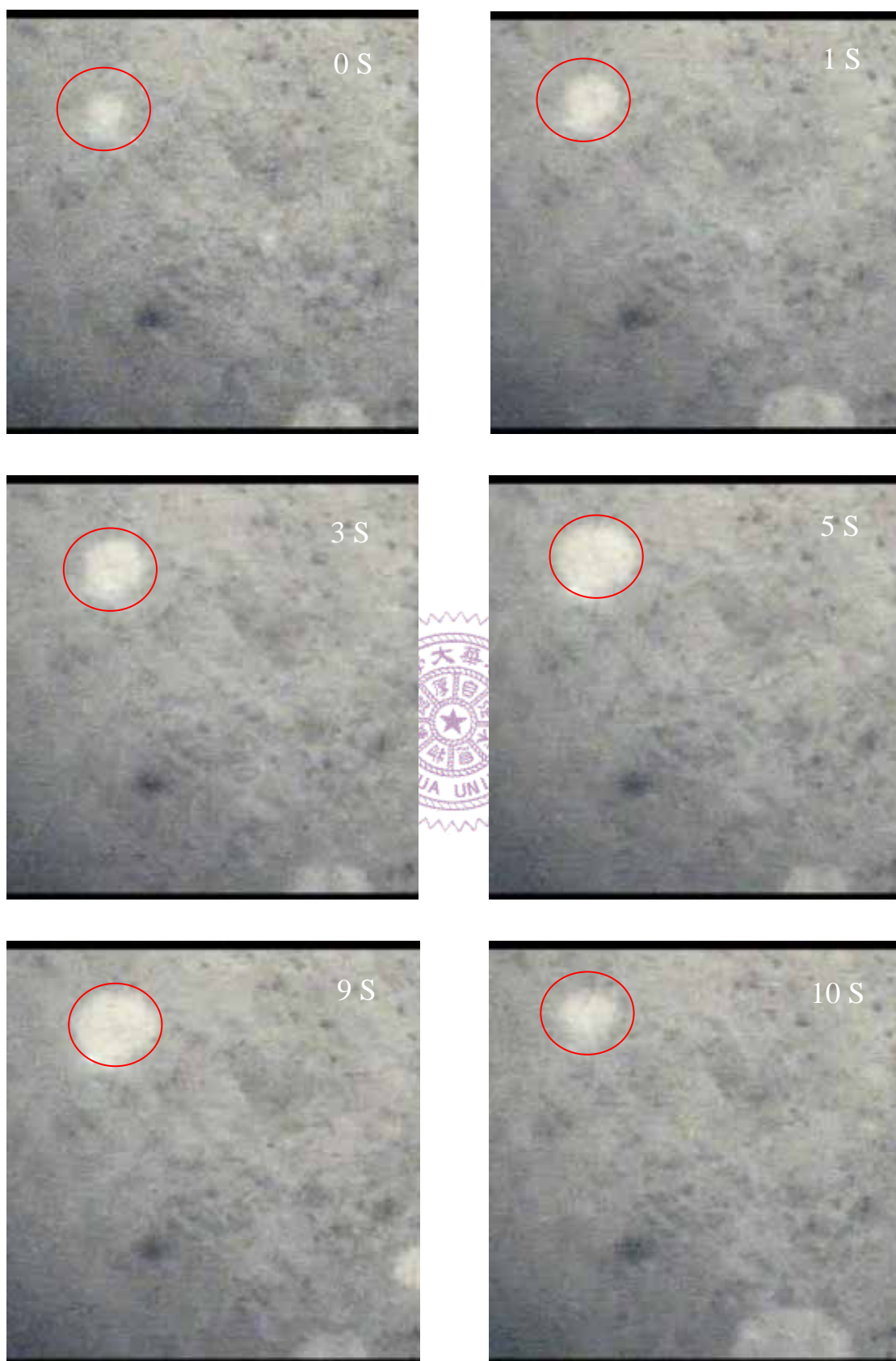


Fig. 4.4 碳紙排氣觀察

其次是集電能力的問題，原本常見的DMFC都是使用石墨作為流道材質，在加壓增加貼合性上不成問題，而矽材質的流道結構如前所述，並不能使用這種方式，而且矽本身的導電能力較石墨來的更差，勢必需要另外加以改進；是以我們嘗試使用不鏽鋼網置放在陰陽極兩端，作為導電用的拉線，可是由於整個結構不能施以太大壓力，而不鏽鋼網本身的強度也不夠，很容易彎曲，所以不鏽鋼網和MEA貼合會發生不緊密的問題，造成無法順利集電，若是使用剛性的不鏽鋼板等材料，卻會有無法排氣排水等問題，而且會減小反應面積進而造成效能降低。另一方法是在流道結構上鍍金以利導電，直接由流道結構負責集電，但是本身設計時為了增加反應面積，實際上流道結構和MEA貼合的地方只有三個肋的部份，接觸面太小能夠增進的效能就相對有限，而在微型燃料電池上，卻不太可能犧牲太多反應面積去換取集電能力；且MEA本身使用的GDL也仍然有不小的電阻值，試著測試不同GDL材質之電阻值，測試條件為相同 $3.3 \times 3.3 \text{ cm}^2$ 的面積，使用三用電錶測量其對角線的電阻值，最後結果如Table. 4.1 所示。

Table. 4.1 不同 GDL 之電阻值

GDL	不鏽鋼網鍍金	碳紙	不鏽鋼網	碳布	未處理碳布
電阻值	2.7Ω	3.4Ω	3.8Ω	4.1Ω	$15-20 \Omega$

於是我們想到直接在陽極端使用熱壓不鏽鋼網或是鍍金的不鏽鋼網來作為 GDL，以期增進其導電能力，所遇到的問題在 4.2 節會有更一步的討論。

4.2 陽極端不同 GDL 之觀察

我們將比較三種不同的 GDL，分別是斥水性的碳布、親水性的不鏽鋼網以及更親水的鍍金不鏽鋼網。首先先觀察五層 MEA 組，可以發現碳布 GDL 上僅出現少量的微小氣泡，經過一長時間反應後，會發現有局部地區產生一大氣泡，由於碳布為斥水性的緣故，氣泡會被碳布吸附在其表面上，此現象是因若有足供氣泡排出的出口，則附近累積的二氧化碳氣體會優先在此處排出，而形成個別較大的氣泡；不過第二次實驗時卻又沒發現此一現象，重複性並不顯著；效能測試結果如 Fig. 4.5，從圖得知效能依然不理想，代表集電方法仍須加以改進。

接下來同時觀察不鏽鋼網以及不鏽鋼網鍍金的排氣現象(Fig. 4.6)，以及測試其效能(Fig. 4.7)，在觀察中我們可以明顯發現到，使用不鏽鋼網可以明顯看出氣泡產生，相對於碳布的氣泡產生就不明顯，而鍍金的不鏽鋼網冒泡泡的速度比沒有鍍金的來的明顯且快速，不過仍然有氣泡鎖附在網目上，更進一步使用顯微鏡來觀察氣泡被吸

住之現象(Fig. 4.8)，由圖可發現，大部分氣泡都被鎖在編織的交點上，這可能是因為不銹鋼線交接處表面張力較強的原因，而在效能方面上，不銹鋼網鍍金的效能亦略優於沒有鍍金的不銹鋼網；另一方面，由於我們時間以及設備的限制，使用的鍍金方式比較簡陋，因此鍍金效果相對的並不良好，圖 Fig. 4.9 為 SEM 下不銹鋼網鍍金與否的差異，可以明顯發現鍍金的效果並不理想，預期使用電鍍的方式能夠獲得較好的鍍金表面，以及更佳效果。

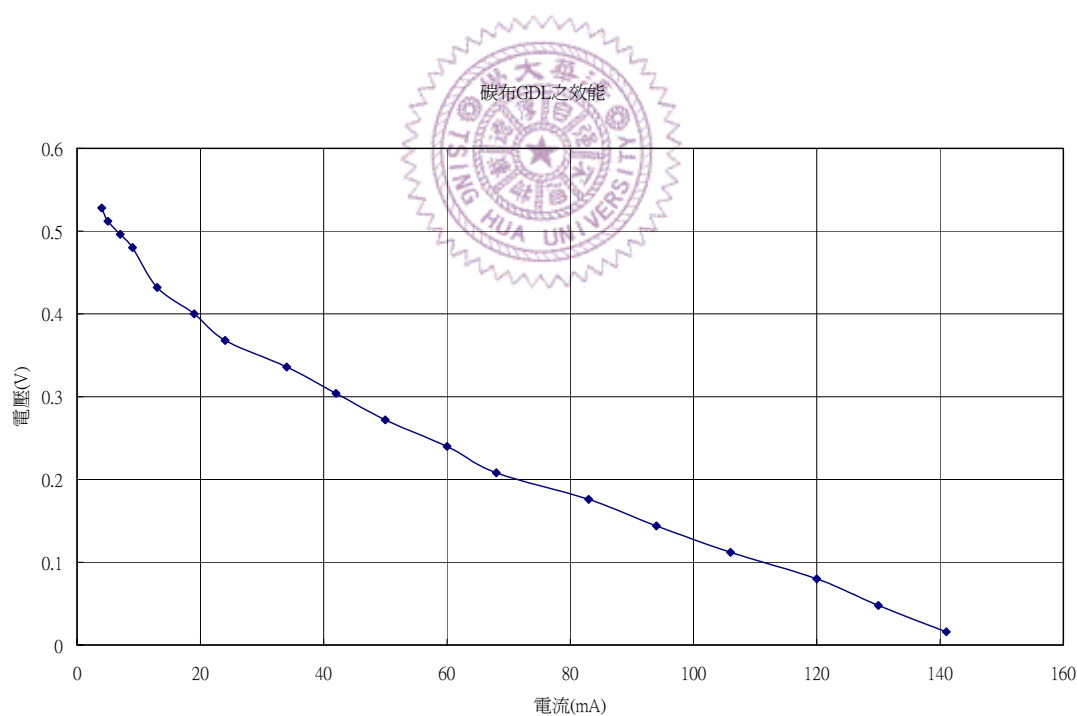
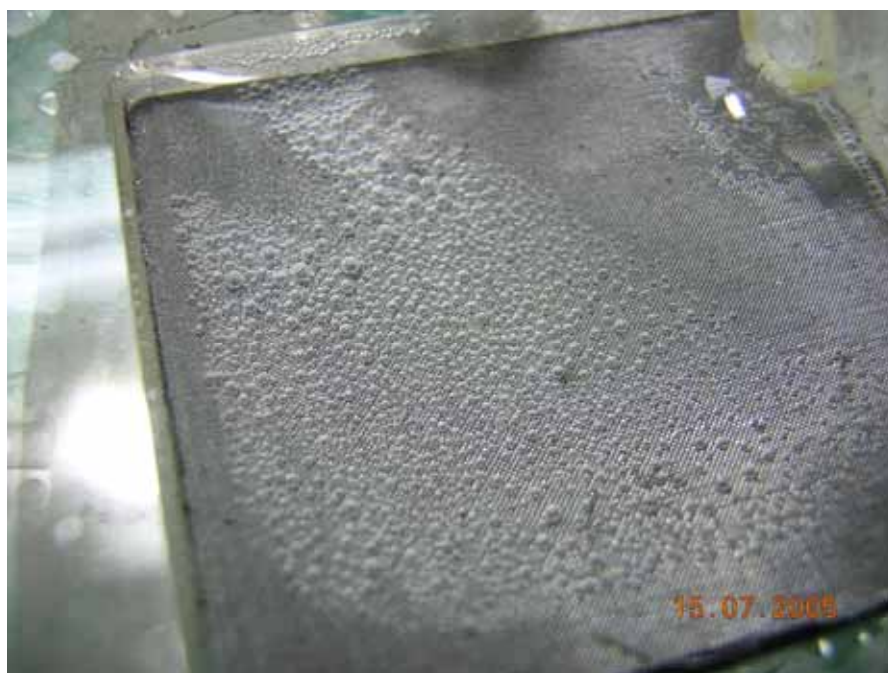
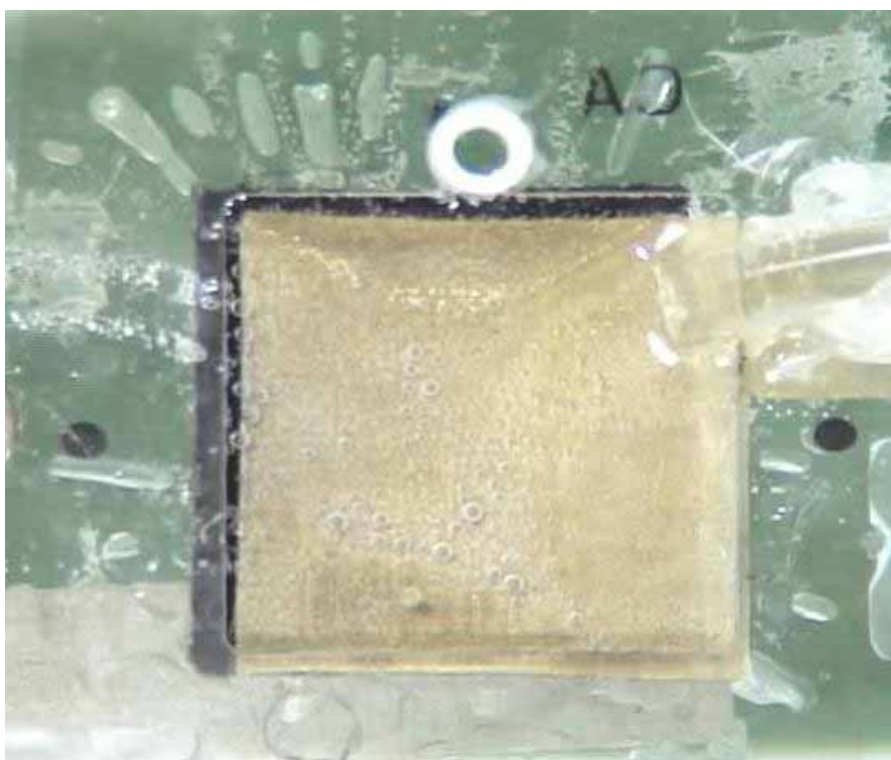


Fig. 4.5 用碳布為 GDL 之效能



(a)不銹鋼網 GDL 之排氣現象



(b)鍍金不銹鋼網 GDL 之排氣現象

Fig. 4.6 親水性 GDL 排氣現象之觀察

不銹鋼網GDL效能

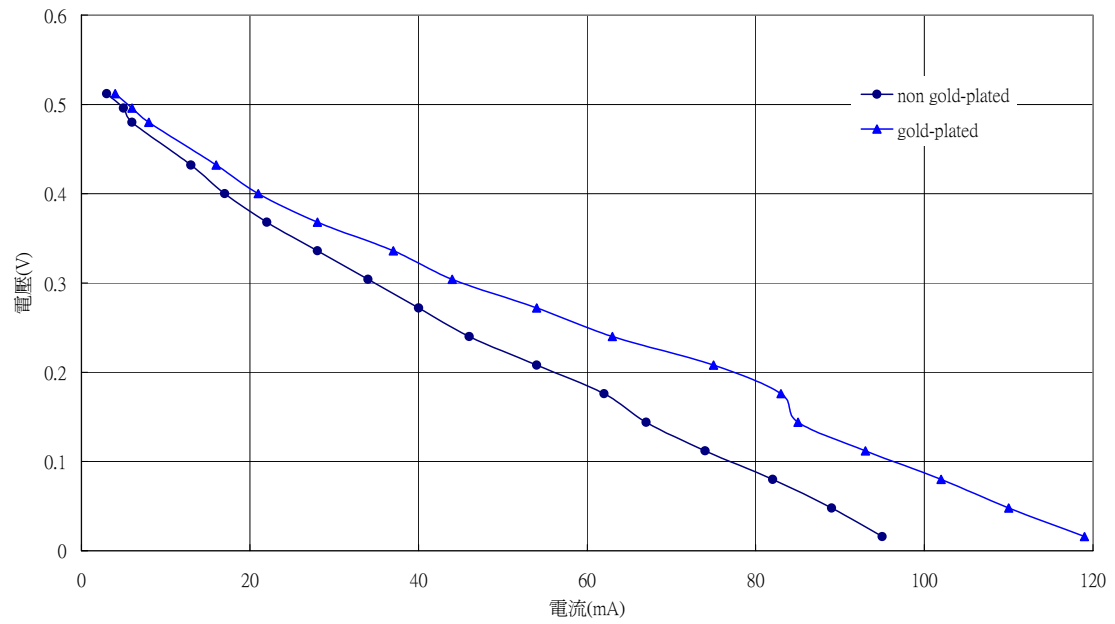
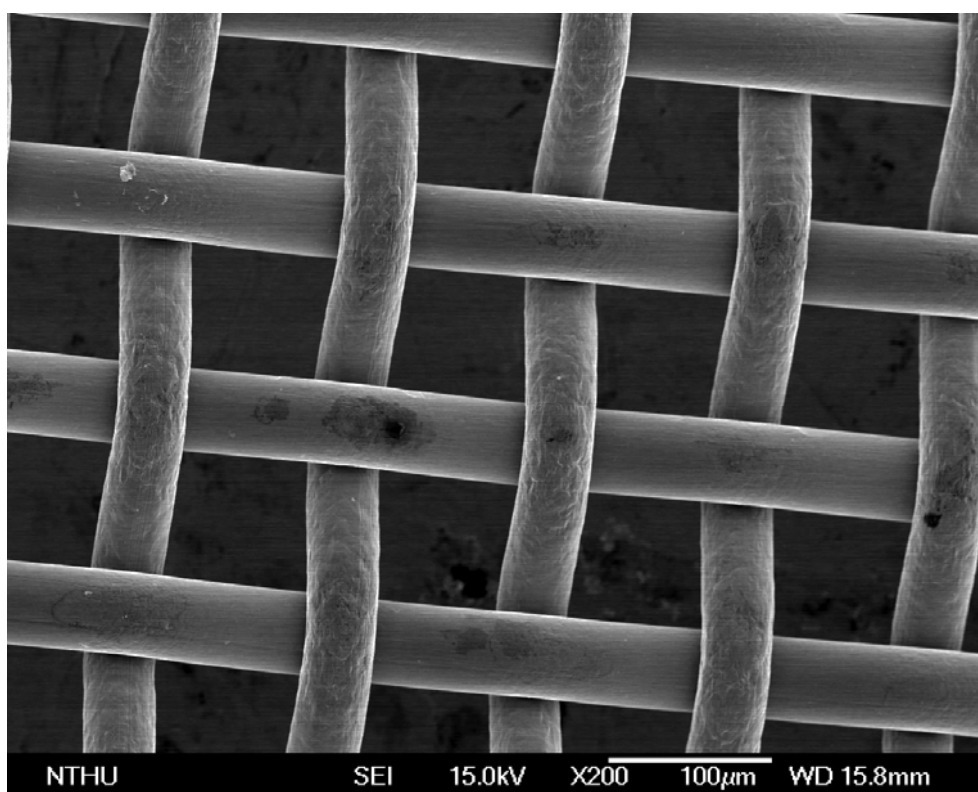


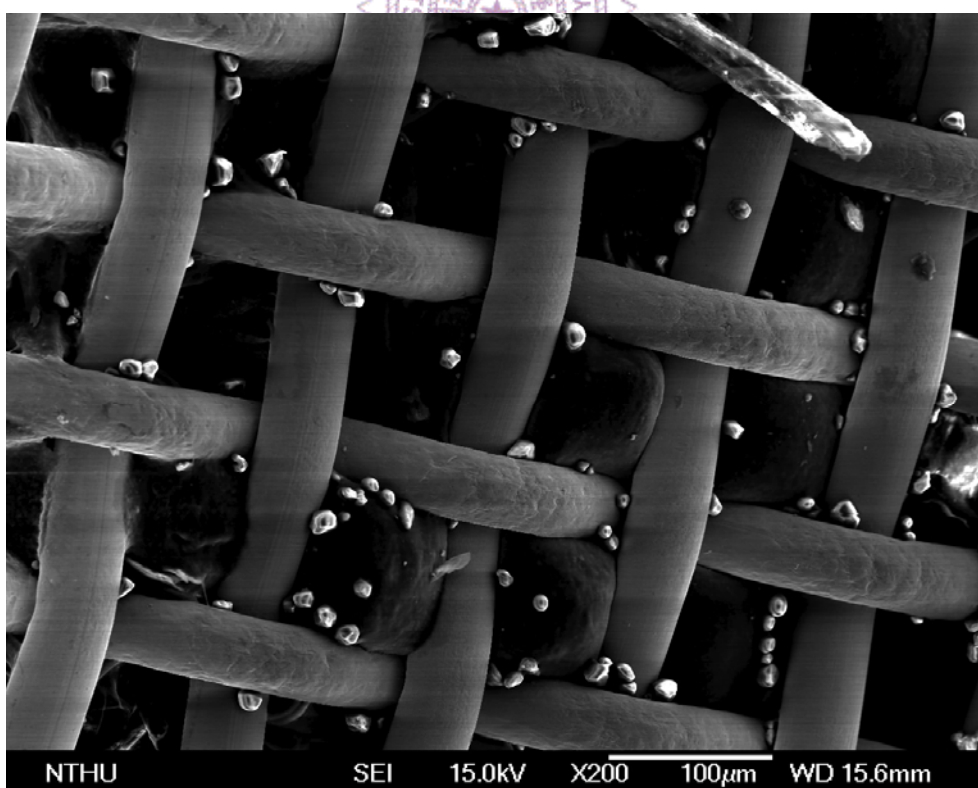
Fig. 4.7 不銹鋼網鍍金與否之效能比較



Fig. 4.8 顯微鏡下氣泡被不銹鋼網鎖住之現象



(a) 鍍金前不銹鋼網



(b) 鍍金後不銹鋼網

Fig. 4.9 不銹鋼網鍍金前後

此外，在實驗效能測試途中，發現一現象；在測試五層 MEA 效能時，將原本做為空氣供給的風扇關閉，改成自然對流，發現最大電流會瞬間提高 10mA 左右，測量陰極的反應溫度，溫度上升了大約 10°C 上下(30°C 變成 40°C)，推測是因為提高了反應溫度，使得效能上昇；而改成測試不銹鋼網 GDL 時，一開始沒有打開風扇，使用自然對流，卻發現所測得的電流數值飄動很大，無法穩定，試著打開風扇，改成強制對流後，電流數值馬上變穩定，並且比原來自自然對流所測得的電流數值都來的大，亦大約提升了 10mA，不過陰極表面溫度大約降了 12-15°C (不銹鋼網 44.5°C-32.2°C、不銹鋼網鍍金 39°C-25.7°C)，推測原因可能為氧氣供給比較充足，反應比較充足，效能上昇；不過拿兩個來相比對，就會發現似乎有些許的衝突，其可能不同的原因或許是碳紙和碳布的孔隙度差異；碳布孔隙大，是以空氣僅需以自然對流的方式就能夠通過孔隙達到觸媒層進行反應，所以不需要強制對流，相對的，碳紙的孔隙相當小，造成空氣中的氧氣無法順利穿過到達觸媒層，影響反應能力，所以必須使用風扇進行強制對流。

在測試一陣子以後，會發現GDL上出現黑色物質，如Fig. 4.10 所示，後來重複實驗時，會發現僅有黑色的區域會發現很多小氣泡，顯示此區域反應發生的非常劇烈，而其他地方卻沒有反應(未看見氣泡)，是以推測黑色物值應該為原本固定住的觸媒，因為熱壓不銹鋼

網的緣故，使得觸媒鬆脫，導致觸媒被甲醇溶液沖走；而Liu, et al. [6] 文獻中指出他們有長達 30 小時的life time，比較其差異性可以發現，最大差別在於不銹鋼網的組成方法，我們使用的是編織的不銹鋼網，他們則使用所謂fiber felt的燒結不銹鋼網，可能是因為使用高溫燒結的fiber felt非編織網的平整度較好，而使用編織的不銹鋼網可能會因為不平整的關係，局部會壓壞了附著觸媒的載體，造成了觸媒的鬆脫。此外，熱壓的參數是否正確，文獻[27]指出，熱壓的壓力宜在 5-100 kg/cm²之內，然而碳紙和不銹鋼網所需的熱壓參數應該不會相同，是以可能要經過多次的測試，才能將其效能找到最佳值，亦可能就不會造成觸媒脫落的現象。

最後，實驗出來的效能低落是我們急需改進的地方，無論是使用杜邦公司的五層 MEA，或是自己壓製的不銹鋼網為 GDL 的 MEA，都發現與許多文獻上所寫的效能仍有很大差距，歸納原因可能是集電能力的不足，因為觀察所需，不可能將 MEA 覆蓋金屬或石墨溝槽，造成集電能力的下降，之後應採用高強度的不銹鋼板挖空，來試著將效能提升；再者，由於本實驗一直處於開放環境下，本身 MEA 溫度始終沒有足夠的高，在不用風扇使用自然對流供氣的方式，MEA 溫度也大約僅在 40°C 左右，操作溫度低亦會造成效能的低落。

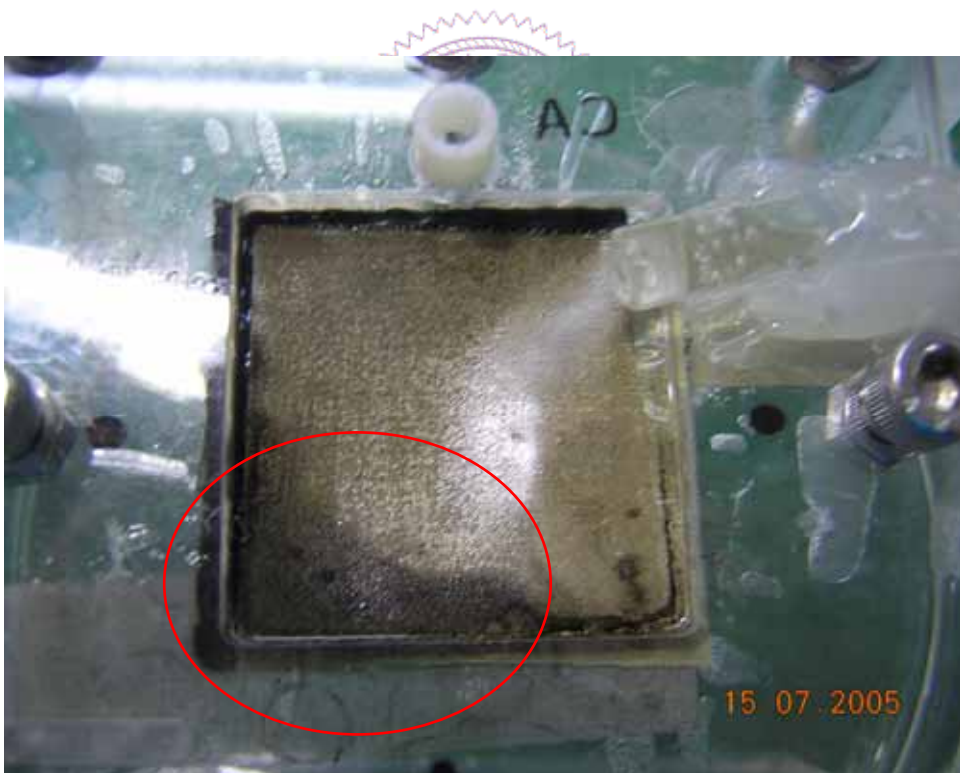


Fig. 4.10 GDL 上出現觸媒鬆脫