

## 第二章 理論背景與設計想法

### 2.1 微小化的影響

在大尺度(macro-scale)設計之中，二氧化碳氣泡會因浮力的作用而離開 DMFC 的觸媒層，但是在微尺度(micro-scale)設計中，卻往往發現氣泡很容易在觸媒層的縫隙中所卡住，無法順利排出，其原因乃是由於作用在氣泡上的浮力和表面張力達到平衡，使得二氧化碳的氣泡被困在觸媒層中無法排出。

隨著尺寸的縮小，線力(line force)的影響能力開始明顯上升，甚至開始超越過體力(volume force)，如Fig. 2.1 所示，而之前所提到的表面張力是屬於一種線力( $\sim L^1$ )，浮力則屬於一種體力( $\sim L^3$ )。

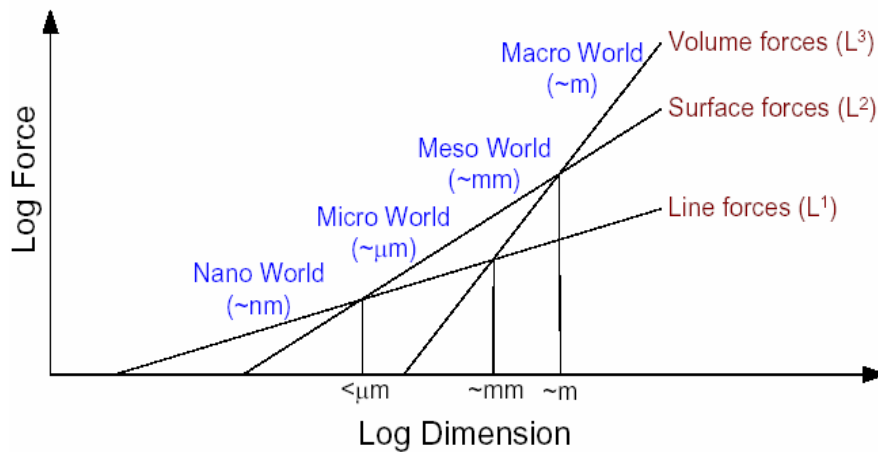


Fig. 2.1 在各種尺度下，線力、面力和體力之關係圖[14]

假設在水中的二氧化碳氣泡附著於觸媒表面且接觸角為  $90^\circ$ ，若氣泡僅受到浮力和表面張力影響，當表面張力影響高過於浮力時，氣泡會被抓在表面無法排除，可寫成下列關係式：

$$\gamma \times 2\pi R \geq \rho \times g \times \frac{4}{3}\pi R^3 \times \frac{1}{2} \quad (2.1)$$

其中  $\gamma$  為水的表面張力， $\gamma=0.0728(\text{N/m})$ ； $\rho$  為水的密度， $\rho=999(\text{kg/m}^3)$ ，所以當  $R \leq 4.7 \text{ mm}$  時，氣泡就會被表面張力所抓住。根據文獻[5,15,16]中所表示，在許多低電流  $\mu\text{DMFC}$  中所產生的氣泡尺寸明顯小於  $4.7 \text{ mm}$ ，所以在  $\mu\text{DMFC}$  設計的時候，表面張力的影響變成一重要不可忽視的部份。

## 2.2 接觸角和表面張力

文獻[17~20]中從分子與分子的觀點來解釋表面張力的成因，分子間相互吸引達到平衡狀態，而位於液體表面的分子則因空氣分子密度相對於液體分子密度差異過大，幾乎僅有液面分子間的相互作用力(跟空氣分子的作用力可忽略)，如 Fig. 2.2 所示，造成液面分子互相吸引力增強，此一現象稱之為表面張力，在尺度越小的液面下越容易發生。

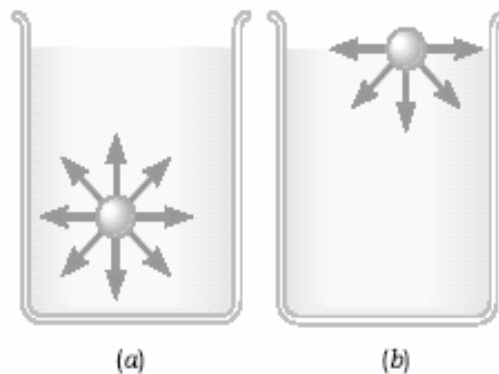


Fig. 2.2 表面張力之成因[20]

氣泡或是液滴的形狀也和表面張力息息相關，若是一個液滴附著

於一個親水性表面時，其分子間內聚力會小於表面對於此液滴之吸附力，故呈現較為平坦的形狀(接觸角小)；相反的若是附著於斥水性表面，則內聚力高於吸附力，則液滴呈現類似球形的形狀(接觸角大)，如圖 Fig. 2.3 所示。相對的，若氣泡附著在一個親水性表面時，其接觸角會較大，斥水性材質則會較小。

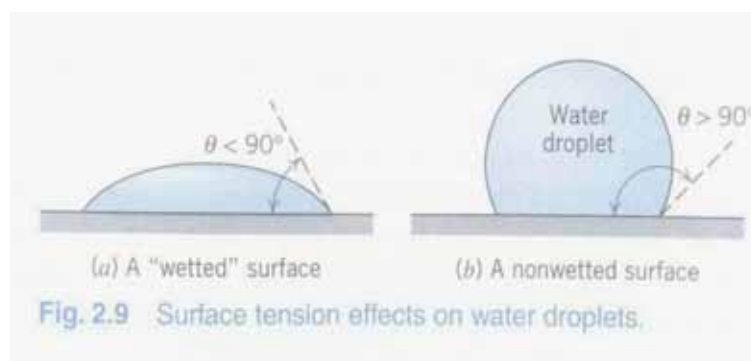


Fig. 2.3 親斥水性表面和接觸角之關係[21]

## 2.3 楊氏拉普拉斯方程式

氣泡的大小決定於其表面張力和內部氣體壓力達成平衡，如 Fig. 2.4 所示。

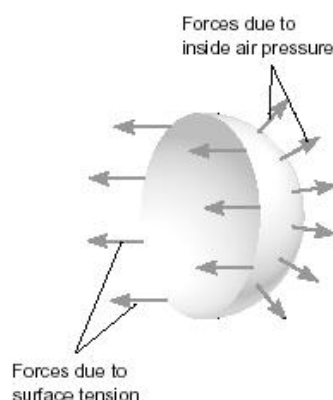


Fig. 2.4 表面張力和氣體壓力達成平衡[20]

楊氏拉普拉斯方程式(*Young-Laplace eq.*)顯示氣體壓力差與氣泡

本身半徑與表面張力之關係，如 Eq. 2.2 所示：

$$\Delta P = \sigma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (2.2)$$

若氣泡在平常氣壓下假設為完美的球體，半徑不變( $R_1=R_2=R$ )，則Eq. 2.2 可化簡為：

$$\Delta P = \frac{2\sigma}{R} \quad (2.3)$$

這結果顯示出球型的氣泡在液體中會被困住的條件。

假設在水中氣泡的接觸角為  $\theta$ ，氣泡的表面張力為  $T = \frac{2\sigma \cdot \sin \theta}{R}$ 。

根據 Eq. 2.3，在有接觸角  $\theta$  下，其壓力差可以表示成：

$$\Delta P = \frac{2\sigma \cdot \sin \theta}{R} \quad (2.4)$$

若液體中的氣泡是處於一反浮力(anti-buoyancy)方向之孔洞，如 Fig. 2.5(a)所示，Eq. 2.4 則可以表示成：

$$P_{liq} - P_{gas} \approx \frac{2\sigma \cdot \sin \theta}{R} + P_b \quad (2.5)$$

其中之  $P_b$  為浮力。

當孔洞附近是斥水性表面時，接觸角  $\theta$  會小於  $90^\circ$ ，所以Eq. 2.5 中的  $\frac{2\sigma \cdot \sin \theta}{R}$  項會減小，因此氣泡會更容易被排出，僅留下一小部分因表面張力、浮力、 $P_{liq}$ 和 $P_{gas}$ 達到平衡後所剩氣體。

當液體中的氣泡是處於一共浮力(co-buoyancy)方向之孔洞，如 Fig. 2.5(b)所示，浮力相反的幫助氣泡排出。

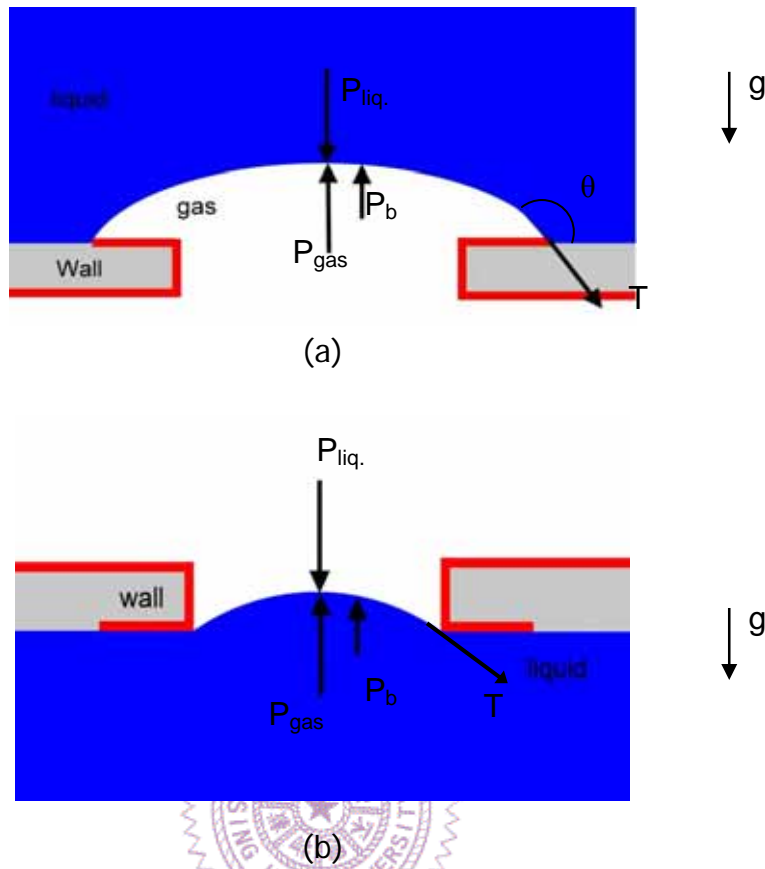


Fig. 2.5 不同孔洞壓力和表面張力示意圖[13]