

第二章 背景介紹

2.1 直接甲醇燃料電池（DMFC）之基本結構

一個基本的直接甲醇燃料電池（DMFC）所具有的結構如下（如圖 Fig. 2-1【10】）：

2.1.1 質子交換膜（PEM）

燃料在陽極經過催化解離出的氫離子透過質子交換膜來到陰極，現在一般 DMFC 通常採用杜邦公司所生產的 Nafion 膜來作為質子交換膜。PEM 本身所具有的離子導電度和甲醇滲透率對 DMFC 的性能有很大的影響，當甲醇滲透率過高會造成陰極的毒化且使甲醇使用率過低而降低整體效能；而 PEM 的導電度則又受到厚度的影響，越薄電阻越低，但相對也使得甲醇滲透率提高【14】。

2.1.2 觸媒層

影響 DMFC 性能的性質之一是甲醇電催化觸媒的設計。觸媒層位在 PEM 與 GDL 之間，燃料和氧氣會在觸媒層上經由催化進行氧化還原的反應。一般 DMFC 陽極採用的是 Pt-Ru 雙元合金觸媒，可有效改善一氧化碳毒化陽極而造成效能下降情形。陰極因沒此毒化的問題，則通常只採用 Pt 做為觸媒的材質。

2.1.3 氣體擴散層（GDL）

氣體擴散層（gas diffusion layer，GDL）位在觸媒層外，顧名思義它必須具有多孔性的結構形成氣體通路，使得氣體能藉由它擴散進

出電極；它也必須具有良好的導電能力，能將陽極反應產生的電子經由外電路傳導到陰極形成迴路。

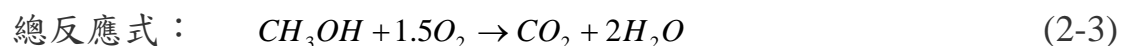
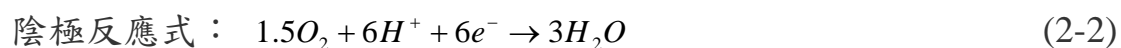
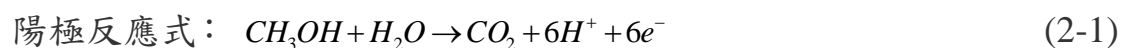
2.1.4 雙極板

雙極板位在陽極與陰極的 GDL 外，在 DMFC 裡扮演著導引氣流和集電的角色。設計雙極板需要注意它的材料性質及內部流道設計，它需要能夠集電，散熱，抗腐蝕性及阻擋氣體，現在一般使用的材料有石墨板、金屬板等。

2.2 DMFC 之工作原理

2.2.1 電極反應方程式

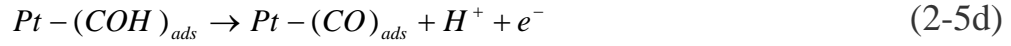
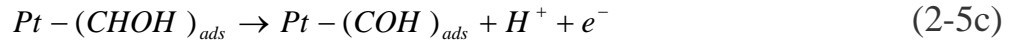
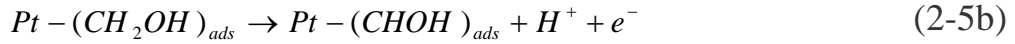
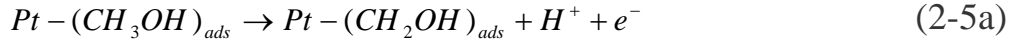
DMFC 的基本工作原理見 Fig. 1-2，將甲醇溶液注入陽極，甲醇溶液會在陽極經由觸媒的催化進行反應，而產生二氧化碳、氫離子及電子，氫離子經過 PEM 到達陰極觸媒層的表面，與陽極所產生經由外部電路來到陰極的電子以及空氣中的氧氣，進行還原反應而產生水。甲醇在 DMFC 中總的化學反應和直接燃燒甲醇是相同的。電極的反應方程式與總反應方程式如下：



2.2.2 甲醇電催化氧化機制

受到電極動力學的限制，甲醇在電極上的催化反應相當的複雜。由陽極的反應來看，一個甲醇分子反應生成二氧化碳須轉移六個電

子，此一過程反應動力學較弱，因此必須要經由其他的反應途徑來加速反應，即利用電催化觸媒。目前一般是利用 Pt 基電觸媒可以達到反應所需的活性和化學穩定性。甲醇在 Pt 觸媒表面上反應機制是【1】：



上述反應步驟隨著質子和電子的產生和遷徙而依序進行著，當最後一個質子離開 Pt 的表面後，便形成了與 Pt 原子吸附的一氧化碳中間產物 $Pt-(CO)_{ads}$ ，此時 Pt 本身將會因為無法進行任何的電催化反應而造成毒化的現象。為了解決 CO 吸附在 Pt 觸媒上的問題，須設法將 Pt 觸媒上的 CO 氧化成 CO_2 然後離開觸媒表面，讓下一個甲醇分子能夠繼續在 Pt 觸媒上進行反應。但是讓 CO 反應所需的氧原子來自於水，為了讓水分子在觸媒上進行吸附與活化，因此設計了新型的觸媒以便在 Pt 觸媒表面附近提供活性氧進行 CO 的氧化反應。目前常見的就是採用雙元合金觸媒 Pt-Ru。

2.3 DMFC 中水的生成

在 DMFC 運作中，陰極所產生的水，主要來自三個原因：1) 經由電化學反應所生成的水，2) 當質子穿透 MEA 時藉電滲透力所挾

帶的水，3) 甲醇溶液的 cross-over。現在假設 DMFC 在 imA/cm^2 下運作，分別計算由這三個現象在陰極端產生水的影響。

1) 電化學反應：

$$\text{因 } imA/cm^2 = 0.001i(C/s \text{ cm}^2) = (6.242 \times 10^{15})i(e/s \text{ cm}^2) \quad (2-6)$$

由陰極的反應式(2-2)可以知道會有 6 個電子經由外部電路來到陰極反應出 3 個水，所以 $e : H_2O = 2 : 1$ 。因此水的生成率為：

$$P_{H_2O,E} = (3.121 \times 10^{15})i(e/s \text{ cm}^2) = (3.4 \times 10^{-4})i(g/h \text{ cm}^2) \quad (2-7)$$

2) 電滲透力：

根據 Ren and Gottesfeld【15】的觀察，每當一個質子從陽極穿透 MEA 到陰極時，會挾帶 2~3 個水分子一起穿透。現在假設是 3 個水來做計算，水的生成率為：

$$P_{H_2O,P} = (3.4 \times 10^{-4})i(g/h \text{ cm}^2) \times 3 = 2.04 \times 10^{-3}i(g/h \text{ cm}^2) \quad (2-8)$$

3) 甲醇溶液的滲透

DMFC 中，燃料甲醇有可能會從陽極擴散到陰極而直接進行氧化反應，而不會產生任何的電輸出，假設有 30% 的甲醇滲透，根據(2-3)式，水的產生率為：

$$P_{H_2O,C} = (1.13 \times 10^{-4})i(g/h \text{ cm}^2) \times 30\% \times 2 = 6.8 \times 10^{-5}i(g/h \text{ cm}^2) \quad (2-9)$$

從(2-7)~(2-9)來看，陰極水主要來源為電滲透力，其次為電化學反應、最後是甲醇溶液的滲透。

2.4 陰極微流道中之驅動力

2.4.1 毛細力與表面張力

在微小尺寸中，表面張力的影響變得相對重要。因此在微小型的燃料電池中，陰極微流道中的毛細力與表面張力，成為驅動水流動的重要因素之一。

根據 Bo number 的定義，重力與表面張力的關係式為：

$$Bo = \frac{\Delta\rho g d^2}{\sigma} \quad (2-10)$$

其中， $\Delta\rho$ 為液體和氣體的密度差， σ 為表面張力， g 為重力加速度， d 是水珠的直徑。室溫下，當水珠的直徑小於 1 mm，重力的影響會比表面張力小一個層級。因此，當尺寸越來越小，表面張力相對於重力的影響會越來越明顯。

圖 Fig.2-2 所示的一個長方形流道內的毛細力，可以由下面的式子計算求得。首先，毛細流道內的全部能量可以表示為：

$$E_S = xw\gamma_{s_1l} + xh\gamma_{s_2l} + xh\gamma_{s_3l} + xw\gamma_{s_4l} + (L-x)w\gamma_{s_1a} + (L-x)h\gamma_{s_2a} + (L-x)h\gamma_{s_3a} + (L-x)w\gamma_{s_4a} \quad (2-11)$$

其中 γ 為單位面積的表面能。接著再考慮一顆固體表面上的水珠，(如圖 Fig. 2-3)，由楊氏方程式 (Young's eq.) 我們可以得到表面能和接觸角的關係式為：

$$\gamma_{sa} = \gamma_{sl} + \gamma_{la} \cos\theta \quad (2-12)$$

其中 θ 為固體與液體的接觸角。將上式帶入(2-11)，可以得到：

$$E_S = -(xw\gamma_{la} \cos\theta_1 + xh\gamma_{la} \cos\theta_2 + xh\gamma_{la} \cos\theta_3 + xw\gamma_{la} \cos\theta_4) + Lw\gamma_{s_1a} + Lh\gamma_{s_2a} + Lh\gamma_{s_3a} + Lw\gamma_{s_4a} \quad (2-13)$$

將(2-13)對 x 微分，我們可以得到作用在毛細柱狀流體 x 方向的等效

力 F 為

$$F_{capi} = \Delta P_{la} \cdot w \cdot h = -\frac{dE_s}{dx} = w\gamma_{la} \cos \theta_1 + h\gamma_{la} \cos \theta_2 + h\gamma_{la} \cos \theta_3 + w\gamma_{la} \cos \theta \quad (2-14)$$

最後我們可以得到越過液體和氣體接觸面的壓力降為

$$\Delta P_{la} = \frac{\gamma_{la}}{h} (\cos \theta_1 + \cos \theta_4) + \frac{\gamma_{la}}{w} (\cos \theta_2 + \cos \theta_3) \quad (2-15)$$

從上面推導出的式子可以得出毛細力與接觸角和流道尺寸的關係式。當(2-15)式為正，流道對液體具有吸引力，為親水性流道，而且流道的尺寸越小，毛細吸引力越大。反之，當(2-15)式為負值，流道為斥水性。

2.4.2 對流力

根據 Larminie and Dicks 【16】的計算，我們可以得到 DMFC 中電流的輸出量與空氣使用率的關係式為：

$$Charge = 4F \times \text{amount of } O_2 \quad (2-16)$$

$$O_2 \text{ usage} = I\lambda / 4000F \text{ (moles sec}^{-1}\text{)} \quad (2-17)$$

其中 λ 為氧化劑的化學當量比。對陽極做類比可以得到：

$$MeOH \text{ usage} = I\lambda / 6000F \text{ (moles sec}^{-1}\text{)} \quad (2-18)$$

將“Air usage”和“ $L \text{ sec}^{-1}$ ”帶入式子做變換得到：

$$Air \text{ usage} = I\lambda M_{air} / 840F \rho_{air} \text{ (m}^3 \text{ sec}^{-1}\text{)} \quad (2-19)$$

$$= 3.056 \times 10^{-7} \times I\lambda \text{ (L sec}^{-1}\text{)} \quad (2-20)$$

從以上的討論，DMFC 陰極端微流道中，排除水的驅動力可包括毛細力和對流力，即

$$F_{net} = F_{cap} + F_{conv} \quad (2-21)$$

所以如何做出有效的設計來利用毛細力與對流力這兩種驅動
力，以達到移除陰極產生水的目的，是本研究的重點。



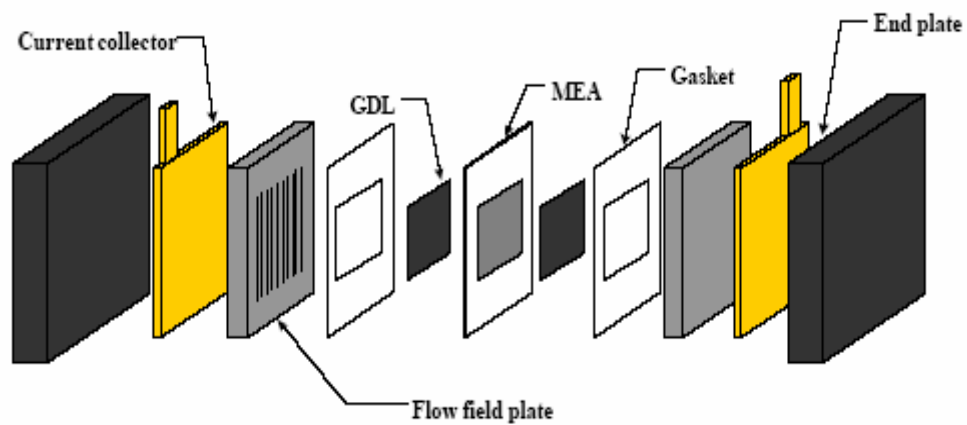


Fig. 2-1 DMFC 的構造示意圖【10】

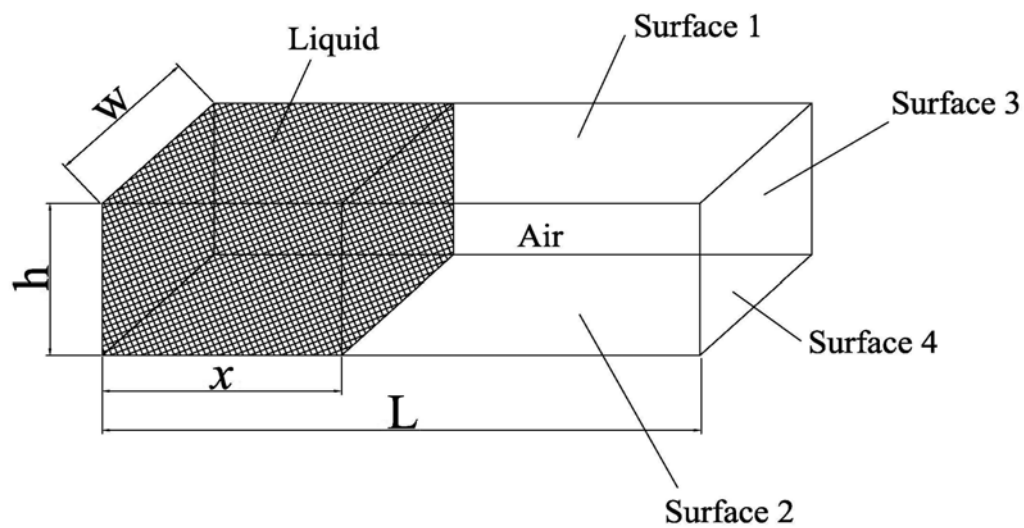


Fig. 2-2 微小的長方形流道示意圖

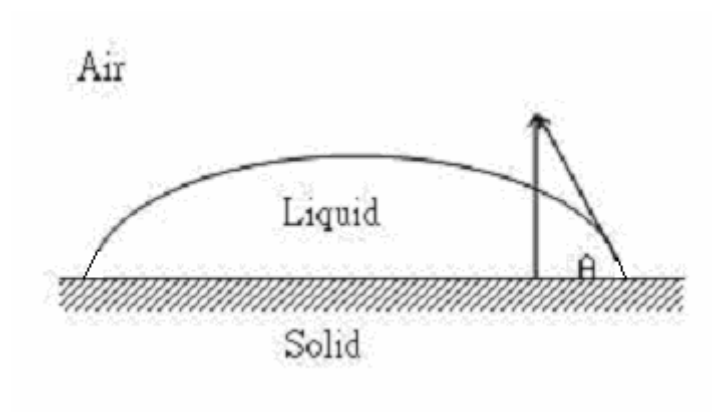


Fig. 2-3 固、液、氣三態的接觸角示意圖

