

具熱致動式氣泡移除機制之直接甲醇燃料電池設計與製作
Design and fabrication a direct methanol fuel cell with the thermo
pneumatic bubble removal mechanism
管衍德¹、黃敏翔¹、吳峰豪¹、宋旻峰²
Yean-Der Kuan¹, Min-Shiang Huang¹, Fong-Hao Wu¹, and Min-Feng Sung¹

¹ 國立勤益科技大學冷凍空調與能源系

¹ Department of Refrigeration, Air Conditioning and Energy,
National Chin-Yi University of Technology

E-mail : ydkuan@ncut.edu.tw

E-mail : gino79419@gmail.com

E-mail : fonghaowu@gmail.com

² 國立勤益科技大學精密製造科技研究所

² Graduate Institute of Precision Manufacturing,
National Chin-Yi University of Technology

E-mail : song221@gmail.com

NSC : 101-2628-E-167-001-MY3

摘要

本研究主要為開發出一款具熱致動式氣泡移除機制之直接甲醇燃料電池(Direct Methanol Fuel Cell, DMFC)。其原理係利用物體熱脹冷縮，藉由供給電力於微機電技術製作的加熱片，用以對於液體腔體中介質進行加熱膨脹，擠壓聚二甲基矽氧烷(Polydimethylsiloxane, PDMS)流道，進而對於陽極流道內液體燃料進行壓縮，迫使流道中 CO₂ 氣泡往出口端流動，用以改善陽極流道氣泡滯留之問題與提升電池效能。

關鍵字詞：直接甲醇燃料電池、聚二甲基矽氧烷、微機電系統、氣泡移除機制、熱致動式

Abstract

This paper mainly develops a type of direct methanol fuel cell (DMFC) with with the thermo pneumatic micropump bubble removal mechanism. The methodology is to apply the theory of thermal expansion and contraction of a body. When the electricity is sent to the heating plate fabricated by micro electro mechanical systems (MEMS) technique, the media in the liquid cavity is heated and expands, and further squeeze the polydimethylsiloxane (PDMS) flow channel. Then the anode liquid fuel is compressed and carbon dioxide bubbles is forced to move forward to the outlet. Such that it is bale to improve the bubble retard problem and enhance the cell performance.

Keywords: Direct Methanol Fuel Cell, Polydimethylsiloxane, Micro Electro Mechanical Systems, Bubble Removal Mechanism, Thermo Pneumatic

1. 前言

近年來，因能源短缺的問題，世界各國都積極的尋找新的替代能源，也因環保意識的抬頭，人們爭相往綠色能源發展，相對的開發新興的替代能源，變成目前世界各國的當務之急。在眾多替代能源就屬燃料電池最受注目，其中又以質子交換膜燃料電池(Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC)因具有轉換效率高、低噪音、啟動時間短等特點適合應用於移動式電源，尤其又以交通工具更是備受注目。PEMFC 中直接甲醇燃

料電池(Direct Methanol Fuel Cell, DMFC)因具有系統簡單、燃料補充容易、接近室溫操作等優點 [1]，被認為是最適合應用於各種攜帶式電力，且 DMFC 系統能夠提供比鋰離子電池更高的能量密度和電池壽命[2]，因此極適合使用在 3C 及周邊產品的替代能源。DMFC 的基本工作原理以下作一簡述，DMFC 以甲醇做為燃料來源，甲醇水溶液進入陽極流道，部分的甲醇水溶液經由擴散層擴散到活化觸媒層反應分解出六個帶正電的氫離子(H⁺)與六個電子(e⁻)，氫離子經由高分子薄

膜傳遞到陰極觸媒層；而電子則從陽極端內部導至外部，經由外部電路傳遞到負載作功後到達陰極端。氧氣從陰極流道進入陰極擴散層，並經由擴散到達陰極觸媒層，此時，氧氣與陽極測分解出的氫離子與電子產生電化學反應，生成少量二氧化碳、水與電能[3]。

一般為使 DMFC 擁有較高且穩定的輸出會採用主動式供給液體及氣體。然而陽極端在電化學反應之後會產生副產物二氧化碳，如果氣泡型態的二氧化碳不能有效的去除將會導致陽極流道遭到堵塞，使得燃料輸送受到阻礙[4]，有鑑於此擬開發出一款具熱致動式主動移除氣泡之直接甲醇燃料電池，藉由主動移除氣泡達到穩定燃料電池輸出之功效。

2. 研究方法

2.1 熱致動式氣泡移除機制設計概念

本研究參考近年來期刊之設計與製作方式，Kim 等人提出利用銦錫氧化物(Indium Tin Oxide, ITO)與鐳(Pr)於矽基板上製作加熱器並以空氣做為受熱介質，進而擠壓二甲基矽氧烷(Poly-dimethylsiloxane, PDMS)之閥道，進而帶動液體流動，研究成果在直流電壓 55V、6Hz 時，流量可達 78nl/min[5]。Jang 等人提出應用微機電製程中的化學氣相層積(Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition, PECVD) 與氣相蝕刻(Gas-Phase Etching, GPE)方法，製作出熱致動式微泵，於 25V、5Hz 流量可達 3.1ul/min[6]。Jun 等人提出以鈦(Ti)、金(Au)做為加熱器，並以空氣做為受熱介質進而擠壓 PDMS 之流道，於 3.5V 操作時四秒內流量可達 116nl[7]。

參閱上述期刊本研究設計之熱致動式氣泡移除機制係利用物體熱漲冷縮之原理，搭配可撓性 PDMS 流道使得流道得以受力讓氣泡順利向出口排出。設計之熱量來源以電極加熱金屬線，金屬線將熱傳導至液體介質當中，液體因受熱而膨脹使得左側 PDMS 流道變形，流道中燃料受擠壓迫使氣泡移動並移除流道之外，當停止加熱流道則慢慢回復原先深度讓燃料得以順暢通過，其動作原理如圖 1 所示。

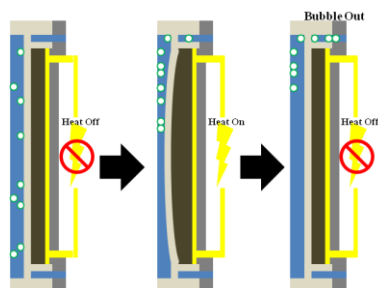


圖 1：熱致動式氣泡移除機致動作原理

2.2 製作方法

根據上述概念，本研究開發可分為二大方向，一為製作可撓性 PDMS 流道、二為利用微機電製程製作輕量化加熱片。首先從 PDMS 流道開始著手其流程如圖 2 所示。為方便加工模具使用壓克力(Polymethacrylate, PMMA)作為基底進行加工，先以 AutoCAD 繪製需求圖形再將圖形匯入加工軟體當中選擇加工範圍並轉存為 NC 碼，以 CNC 雕刻機進行加工。將液態 PDMS 與硬化劑以 10:1 比例均勻攪拌並靜置 20 分鐘，待空氣氣泡消散為止，靜置後將液態 PDMS 澆注模具中，接續放置進旋轉塗佈機以轉速 100rpm 旋轉 1 分鐘，讓 PDMS 可以在模具中填滿。塗佈結束之後將其放入真空烘箱中抽真空到真空度 30cm-Hg 再破真空，反覆此動作至模具中 PDMS 殘餘氣泡完全移除，最後以 85°C、真空度 50cm-Hg 烘烤 2 小時，硬化後將其自模具中取出即可得如圖 3 所示的 PDMS 流道。

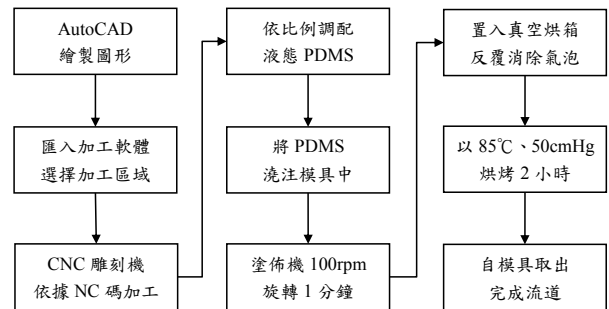


圖 2：PDMS 流道製作流程

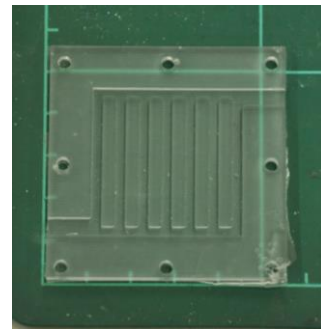


圖 3：PDMS 流道

接續以微機電製作加熱片，流程如圖 4 所示，首先將環氧樹脂玻璃纖維板裁切成 6 吋晶圓大小經過清洗確認表面沒有髒汙，於基板上旋塗六甲基二矽胺(Hexamethylene Disiloxane, HMDS)增加板材與光阻之間的附著性，接續塗佈正光阻 AZ4620 厚度 5μm，完成後以平板加熱器軟烤將光阻表面多餘有機溶劑除去，再基板上覆蓋設計的圖形光罩以曝光機將圖形定義在光阻上，曝光完成後將其放進顯影劑中因為正光組的特性受

到紫外光照射的光阻將會被除去，顯影完成後基板上會出現明顯的圖形，接續使用去離子水將顯影劑清洗乾淨並置於平板加熱器上將表面水氣去除，再以顯微鏡確認圖形是否與設計相同並檢查表面是否有殘餘水氣或顯影劑，確認完成後就能置入熱蒸鍍機中生成金屬層；本研究使用之熱蒸鍍機工作原理是將待蒸鍍物品置於腔體內上方，下方擺放鎢舟將金屬錠置於其中，為避免雜質干擾金屬層的純度在蒸鍍前需將腔體內以幫浦抽至真空度達 $5e^{-5}$ torr，接續將鎢舟通以高電流並可藉由改變電流來控制金屬鍍率，鎢舟內金屬錠受高熱融化進而蒸發為氣體，金屬氣體向上漂浮往待鍍物品表面附著，利用此原理得到需求的金屬層。蒸鍍完成後將附有金屬的基板浸入丙酮中舉離圖形之外多於金屬並以超音波震盪機輔助加速舉離，結束後裁切成需求的外觀及完成微機電加熱片如圖 5 所示。

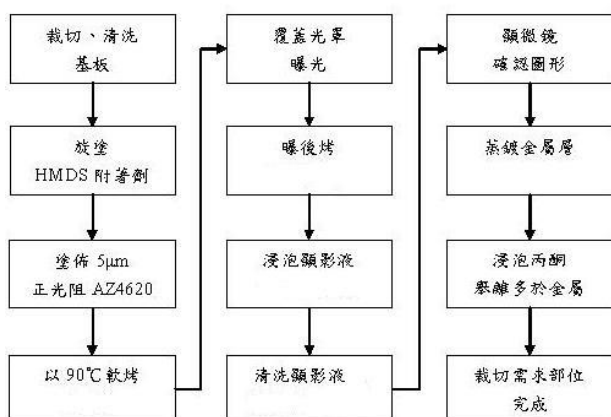


圖 4：微機電加熱片製作流程

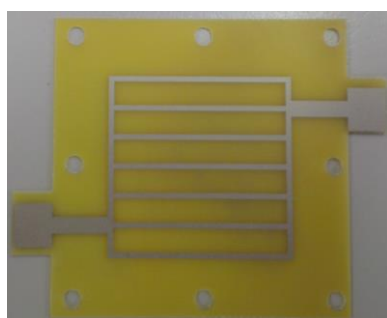


圖 5：微機電加熱片

完成上述兩種裝置接續將其整合進單電池治具當中，本研究開發出具熱致動式氣泡移除機制單電池分解圖如圖 6 所示，陽極端分別有端板、加熱片、介質儲存腔體與 PDMS 流道；陰極端則有端板與 PMMA 流道。研究使用之膜電極組(Membrane Electrode Assembly, MEA)是杜邦公司生產之 Nafion-117(180µm)，有效反應面積為 35mm

×35mm，集電板採用 SUS316 不鏽鋼製作而成並於表面電鍍鎳增加其抗腐蝕性，為使 MEA 於治具中均勻受力電池周圍使用 3mm 螺絲進行鎖合。組裝時依分解圖所示依序組裝，並以扭力扳手將螺絲螺帽鎖合至 8kgf-cm 為止，完成如圖 7 所示之單電池實體圖，組裝結束後於端板將受熱介質矽油注入腔體之中即可開始測試。

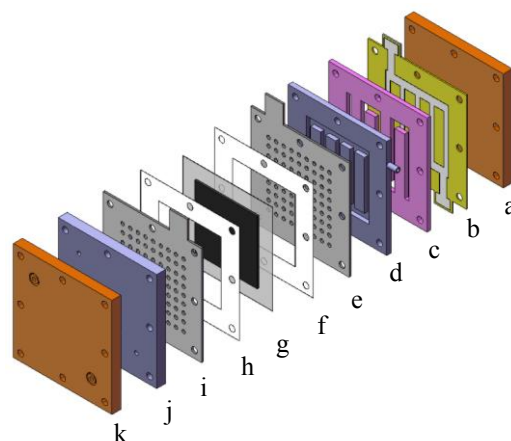


圖 6：具熱致動式氣泡移除機制單電池分解圖 (a.端板、b.加熱片、c.儲存腔體、d.PDMS 流道、e.集電板、f.防水墊片、g.MEA、h.防水墊片、i.集電板、j.陰極流道板、k.端板)

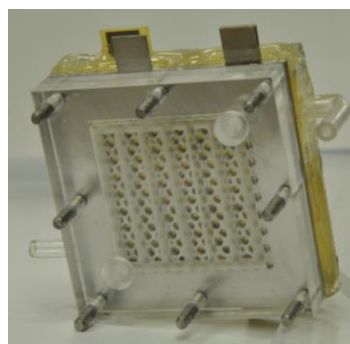


圖 7：具熱致動式氣泡移除機制之單電池實體圖

2.3 測試平台與方法

本研究為測試自製之 DMFC 治具性能，設計出一套測試平台系統，此系統分為實驗儀器設備與性能量測擷取系統兩部份，實驗儀器設備包括：恆溫水槽、蠕動式幫浦、空氣幫浦、浮子式流量計，能夠讓 DMFC 在可控之操作條件下進行實驗；性能量測擷取系統包括：直流負載機、電池內阻計、電腦與數據擷取軟體，藉由軟體自動擷取數據減少人為操作造成的實驗誤差，平台架設圖如圖 8 所示。

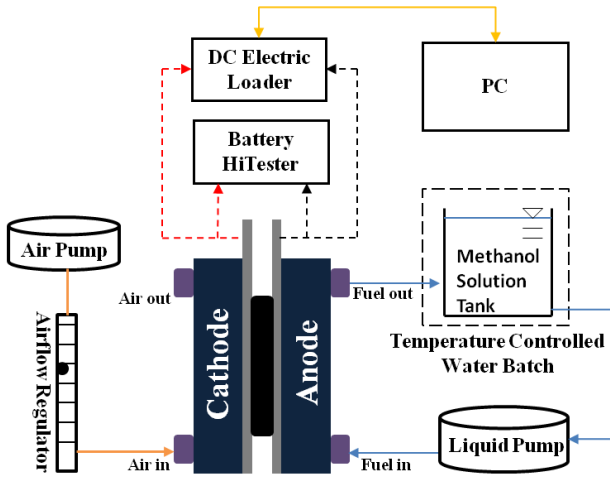


圖 8：測試平台架構

本研究除了開發出一款具氣泡移除機制之 DMFC 外，亦會在相同操作環境下對一般 DMFC 作效能測試並比較之間差異，為減少實驗誤差及確認 MEA 是否於實驗中損壞，使用一款外觀尺寸長 90mm、寬 50mm、高 90mm 的石墨致具做為測試基準，測試流程如圖 9 所示，先以石磨治具進行活化並量測一組基礎極化曲線，之後再更換為研究設計之致具進行測試，結束後更換回石墨治具再次量測極化曲線，並與先前基礎曲線做比較差異值在 5% 內才能接續下次實驗，若大於該值則將電池重新活化重新比較，重覆此流程至該次實驗結束。

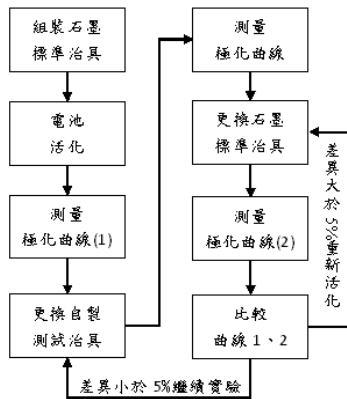


圖 9：測試流程

3. 結果與討論

本研究選用之受熱膨脹介質為矽油，首先探討矽油受熱膨脹對 PDMS 流道擠壓之狀況，藉由高速攝影機拍攝可以觀測到更清楚之結果，由圖 10 所示在第 40 秒時 PDMS 流道已有膨脹變形，在第 70 秒更是明顯，在觀測中發現矽油在 5V@0.25A 操作下第 20 秒底層 PDMS 已有變形之趨勢，接續使用上述之參數進行效能測試。



圖 10：PDMS 流道變形觀測圖

根據圖 9 之實驗流程，本研究測試環境參數為室內溫度 26°C、燃料溫度 55°C、陽極流速 5cc min⁻¹、陰極 1L min⁻¹。加熱片啟動頻率為通以 5V@0.25A、20 秒，停止通電散熱 20 秒重覆此流程。研究測試出具熱制動式氣泡移除機制單電池與一般 PMMA 單電池差異性如下圖 11 所示，由圖上可看出在單電池 0.4V 操作下效能差異開始出現，隨著負載增加氣泡產生量變多氣泡移除機制效果越趨明顯。

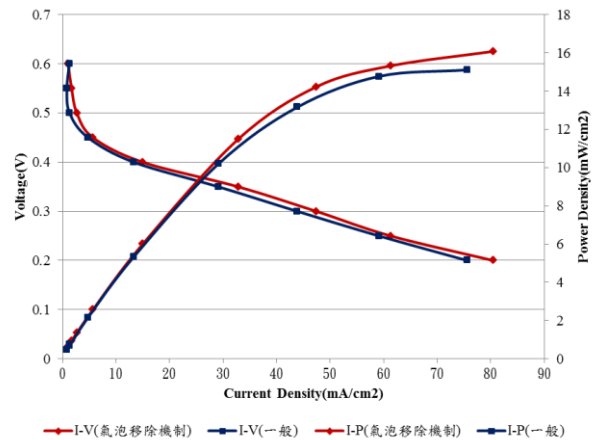


圖 11：I-V-P 極化曲線圖

由表 1 可更清楚看出兩者差異性在低負載氣泡生成量不多時兩者效能相當接近，當在最大功率密度操作下具氣泡移除機制的單電池效能可提升 6.4%。

表 1：效能整理表

Load Voltage (V)	一般 PMMA 單電池 OCV: 0.728 V 阻抗: 54.239 mΩ		熱制動式氣泡移除單電池 OCV: 0.724 V 阻抗: 56.418 mΩ	
	電流密度 (mA/cm ²)	功率密度 (mW/cm ²)	電流密度 (mA/cm ²)	功率密度 (mW/cm ²)
0.6	1.288	0.773	1.061	0.637
0.55	0.848	0.466	1.714	0.943
0.5	1.341	0.671	2.694	1.347
0.45	4.793	2.157	5.714	2.571
0.4	13.331	5.332	15.02	6.008
0.35	29.122	10.193	32.816	11.486
0.3	43.888	13.167	47.429	14.229
0.25	59.093	14.773	61.306	15.327
0.2	75.572	15.114	80.408	16.082

4. 結論

本研究成功開發出一款利用熱制動力移除氣泡之直接甲醇燃料電池，利用微機電製程製作出輕型加熱片搭配可撓性 PDMS 流道與矽油得以順利將副產物 CO₂ 氣泡往出口移除，藉由本機制單電池在高負載下可有效提升效能達 6.4%，未來應用於多電池模組可有效讓 DMFC 有更穩定的效能輸出。

5. 誌謝

本研究為國家科學委員會單位編號 NSC 101-2628-E-167-001-MY3 之計畫，由於國科會的支持，使本計畫得以順利進行，特此致上感謝之意。

6. 參考文獻

1. J. Larminie, A. Dicks, Fuel Cell Systems Explained, John Wiley & Sons Ltd., New Jersey, 2003.
2. G. Aydinli, N. S. Sisworahardjo and M. S. Alam, "Reliability and Sensitivity Analysis of Low Power Portable Direct Methanol Fuel Cell", The International Conference on "Computer as a Tool", 2007, pp. 1457-1462.
3. 黃鎮江, 燃料電池, 第三版, 臺灣, 滄海書局, 2008
4. G. Q. Lu, and C. Y. Wang, ".Electrochemical and flow characterization of a direct methanol fuel cell", Journal of Power Sources, Vol. 134, 2004, pp.33-40.
5. J. H. Kim, K. H. Na, C. J. Kang and Y. S. Kim, "A disposable thermopneumatic actuated micropump stacked with PDMS layers and ITO-coated glass", Sensors and Actuators Vol.120, 2004, pp.365-369.
6. W. I. Jang, C. A. Choi, C. H. Jun, Y. T. Kim, M. Esashi, "Surface micromachined thermally driven micropump", Sensors and Actuators, Vol. 115, 2004, pp.151-158.
7. D. H. Jun, W. Y. Sim, S. S. Yang "A novel constant delivery thermopneumatic micropump using surface tensions", Sensors and Actuators, Vol. 139, 2007, pp.210-215.