

CNTs 於直接甲醇燃料電池中 CO₂ 氣泡移除之應用

The Application of CNTs on CO₂ Bubble Removal in DMFC

林峻霆、陳順林、曾繁根

Chun-Ting Lin, Soon-Lin Chen, Fan-Gan Tseng

直接甲醇燃料電池為近年來可攜式能源研究上的熱門議題，在直接甲醇燃料電池朝向被動式、微型化、高功率密度發展的趨勢中，因高電流密度所伴隨的陽極高 CO₂ 產生率，使得 CO₂ 氣泡移除議題更顯重要。本文從直接甲醇燃料電池的原理開始，介紹微米流道內幫助 CO₂ 移除之設計及表面處理，最後提出以奈米碳管修飾電極幫助 CO₂ 被動移除的觀點，CO₂ 移除效率對電催化反應電流的影響也一併討論。

Direct methanol fuel cell (DMFC) has been a hot issue in portable energy source recently. Passive operation, micro-size, and high power density is the trend of DMFC development. High CO₂ production rate is accompany with high current density, so that the CO₂ bubble removal issue would be more critical. This paper starts from the principle of DMFC and reviews several micro channel designs and surface treatments that facilitate CO₂ bubble removal. Also, this paper proposes that carbon nanotubes, CNTs, modified electrodes can facilitate CO₂ bubble removing passively. The influence of CO₂ bubble removing efficiency on electrocatalytic current is also discussed in this paper.

一、前言

直接甲醇燃料電池 (direct methanol fuel cell, DMFC) 為近年來可攜式能源研究上的熱門議題，許多以 DMFC 為二次能源或一次能源的筆記型電腦、行動電話等原型機種亦逐漸推出。相較於鋰電池，DMFC 有毋需充電的優勢；相較於以氫氣進料的質子交換膜燃料電池 (proton exchange membrane fuel cell, PEMFC)，DMFC 因為進料來源為甲醇，此液態進料特性並無氫氣爆炸的疑慮，其

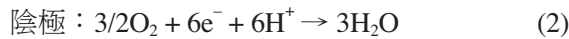
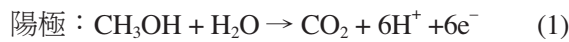
單位體積能量儲存率亦高於氫燃料電池。DMFC 的反應機制無異於電化學電池，卻可藉著微機電技術 (micro electro mechanical system, MEMS) 達成微型化的目的，最終應用於可攜式商品上。

在 DMFC 的研究中，電極內的雙相流反應長久以來均為其重要一環。陽極半電池反應中，二氧化碳 (carbon dioxide, CO₂) 氣泡為甲醇氧化反應的主要產物，在近年來 DMFC 朝向被動式、微型化發展的趨勢中，CO₂ 氣泡移除議題更顯重要。本文從 DMFC 的原理開始，介紹微米流道內幫助 CO₂

移除之設計及表面處理，最後提出以奈米碳管 (carbon nanotubes, CNTs) 表面處理電極幫助 CO₂ 移除的觀點，還有 CO₂ 移除效率對電催化反應電流的影響也一併進行討論。

二、DMFC 工作原理

DMFC 構造分為陽極 (anode)、陰極 (cathode) 及質子交換膜 (membrane)，如圖 1 所示。目前多以鉑鈦等合金為陽極反應觸媒，鉑為陰極反應觸媒，電極反應式如下：



以上反應式中蘊含幾項物理問題：

- (1) 觸媒效能：甲醇在陽極的反應是一連串脫氫的過程，在第四個氫離子脫附後，Pt 表面便被 CO 佔據，形成 Pt-(CO)_{ads}，而失去催化能力。目前對抗毒化的主要方法為二元合金的添加，普遍採用的 PtRu，對於毒化有顯著的抑制效果⁽¹⁾。
- (2) 陽極氣體移除：陽極反應物 (甲醇與水) 皆為液態，但是產物卻是氣態的二氧化碳，若其停留於觸媒表面時間過長，或聚集於流道中，便會阻礙甲醇氧化質傳路徑 (請參見圖 2 所示)。如何加速氣泡的脫離、避免流道內氣泡阻塞，並縮小氣泡成核址，皆為處理陽極質傳的重要議題。另外，陰極的反應物為氣相的氧，但生成物為液態水，同樣有覆蓋觸媒表面的質傳問題。
- (3) 甲醇滲透：DMFC 的質子交換膜之組成大多是水，而甲醇溶於水，所以當質子交換膜兩側有一甲醇濃度梯度時，又電池內流體隨著 H⁺ 移

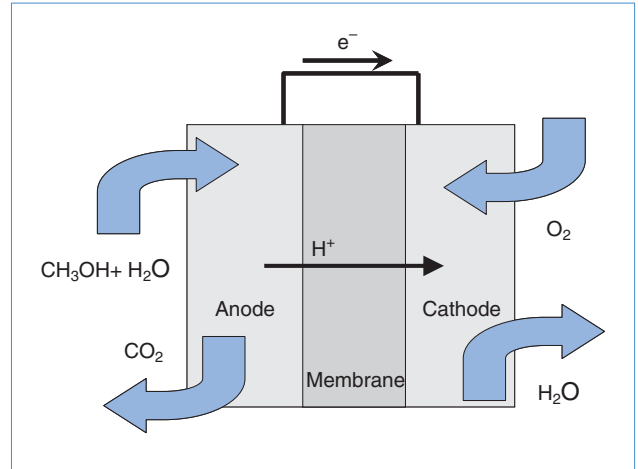


圖 1. DMFC 構造圖。

動至陰極時，便會造成甲醇滲透的問題。此擴散至陰極的甲醇，會在陰極的白金觸媒上進行氧化反應，造成一混合電位效應 (mix potential effect)，大幅降低電池效能。

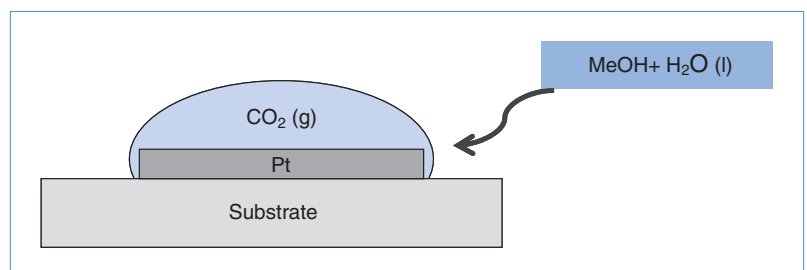
- (4) 微型化議題：上述問題在微型化 DMFC 中有更複雜的變化，特別是流體的特性。微尺度下表面張力影響較重力為大，電極的流道設計及表面處理更顯重要。另外，傳統擴散層如多孔碳基材等亦不利於微型化，擴散層設計及觸媒層的塗佈均為設計的重點。

三、流道內的 CO₂ 氣泡移除方法

電化學反應的進行大致可分為下列幾個簡單的步驟：反應物擴散或對流至觸媒表面、觸媒催化反應、生成物的移除。任何一個步驟都可能成為阻礙反應進行速率的決定步驟。目前已經有許多論文討論 DMFC 全電池系統內 CO₂ 聚集現象對電池效能

圖 2.

CO₂ 氣泡佔據觸媒 (Pt) 表面阻礙質傳路徑示意圖。



的影響，其主要研究方向有：改變陽極流道設計，以幫助 CO₂ 氣泡移除，減輕氣泡阻塞⁽²⁻⁴⁾；改變擴散層親疏水條件，觀測不同條件下氣泡移除或累積狀況^(5,6)；改變全電池操作條件，如溫度、壓力、傾斜角度與進料速度等，進行電池操作參數調控，觀測 CO₂ 移除行為與電池性能關係^(7,8)；亦有利用化學方法增加陽極 CO₂ 的溶解度，以解決氣體移除的問題⁽⁹⁾。

P. Argyropoulos 等人於 1999 年首先以即時觀測的方式，觀察 DMFC 中 CO₂ 氣泡的累積現象，並藉由流道設計的改良，試圖解決 CO₂ 阻塞的問題⁽²⁾。其研究結果顯示，在低進料流速下氣泡有較嚴重的阻塞現象。J. Zhang 等人於 2007 年⁽⁶⁾ 針對陽極擴散層的親水化處理進行探討，發現有親水處理的擴散層其 CO₂ 氣泡較小且連續，也得到較好的全電池性能。

2005 年時 H. Yang 等人⁽⁷⁾ 針對主動式 DMFC 之電池角度、溫度及甲醇流速等參數進行探討，發現隨著電流密度的提高，CO₂ 氣泡於流道內的聚集狀況更加嚴重，而提高甲醇流速有助於縮小氣泡體積。2007 年 Q. Liao 等人⁽⁸⁾ 亦針對主動式 DMFC 陽極溫度、壓力、甲醇流速及甲醇濃度等參數進行全電池效能探討，發現高甲醇進料流速、高溫度有助於縮小 CO₂ 氣泡體積及增加移除效率，電池效能也因之提升。

其他設計如 C. Litterst 等人於 2006 年提出了 T 型流道設計，利用壓力差將氣泡帶往流道漸擴處，以幫助 CO₂ 氣泡移除⁽¹⁰⁾；K. Scott 等人於 2001 年提出使用不鏽鋼網作為擴散層結構，藉由調整網目

數、網目形狀，可以幫助 CO₂ 氣泡的移除⁽³⁾。這些 DMFC 陽極設計大都聚焦於微米的流道尺度，或是擴散層表面化學性質的改變。

四、CNTs 修飾電極上的氣泡移除觀測

1. CNTs 修飾電極上氣泡脫離行為之觀測

除了上述在流道內對 CO₂ 的即時移除狀況進行探討外，亦有在觸媒層尺度的研究成果。隨著奈米科技的進展，方向性奈米材料如 CNTs，因為其大比表面積的優勢，被廣泛地應用於 DMFC 觸媒載體上⁽¹¹⁻¹³⁾，圖 3 為矽基及碳布等材料上所成長之多壁 CNTs (multiwall CNTs, MWCNTs) 之掃描式電子顯微鏡 (scanning electron microscope, SEM) 影像，CNTs 在觸媒層尺度對 CO₂ 氣泡移除的潛力也逐漸被發掘。

2005 年 R. X. Zhuang 等人⁽¹⁴⁾ 以矽基上修飾 CNTs 為載體，蒸鍍白金於雙氧水反應產生氧氣泡，以模擬 DMFC 陽極 CO₂ 的生成，發現氧氣泡於 CNTs 修飾電極上具有約 25 μm 的脫離粒徑；在同樣實驗條件下，碳布載體其氧氣泡脫離粒徑約 90 μm。C. T. Lin 等人於 2008 年時⁽¹⁵⁾ 在不同基材上蒸鍍白金，於硫酸環境中施加 -0.3 V (SSCE) 定電位，觀察氫氣泡脫離行為，電極表面影像如圖 4 所示。研究結果顯示在 CNTs 修飾之矽基電極上有約 50 μm 的氫氣泡脫離尺寸，相較於無 CNTs 修飾之矽基載體上氫氣泡有 150 μm - 1 mm 的脫離尺寸，此研究結果呼應了 R. X. Zhuang 於雙氧水環境中的發現。

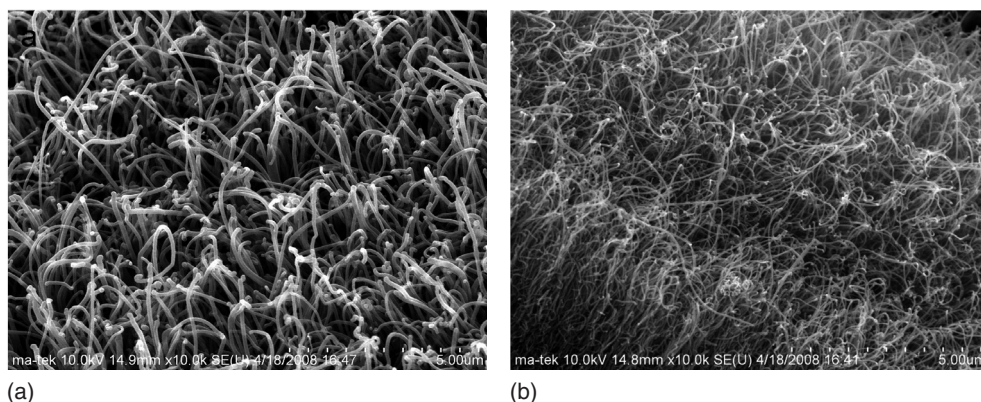


圖 3.
(a) 矽基成長之 MWCNTs，
(b) 碳布成長之 MWCNTs
的 SEM 影像。

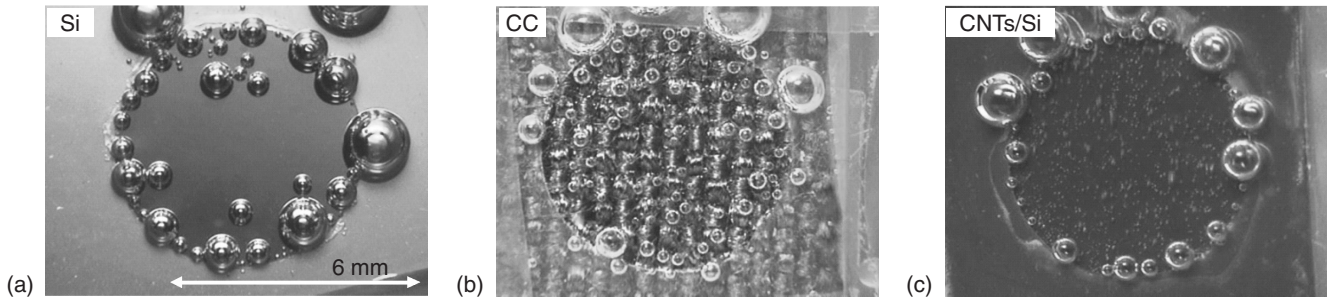


圖 4. 不同基材蒸鍍 Pt 於 0.5 M H₂SO₄ 環境施加 -0.3 V (SSCE) 之電極影像⁽¹⁵⁾。

J. M. Chang 等人在 2007 年⁽¹⁶⁾ 提出利用原子力顯微鏡 (atomic force microscope, AFM) 的距離—力曲線 (force to distance curve, f-d curve) 之技巧，在雙氧水環境中，比較有無 CNTs 修飾之矽基電極上的氧氣泡脫離行為，發現 CNTs 修飾電極上的氧氣泡脫離尺寸約數百奈米，其氣泡生命週期約 24 秒，以力學方式證實了 CNTs 修飾電極上有較小的氣泡脫離尺寸。

2. 氣泡脫離對電池效能的影響

氣泡脫離速度對法拉第電流的影響可以由 Cottrell 方程式解釋，定電壓下當化學反應達到擴散控制時，法拉第電流行為可以下式表示⁽¹⁷⁾：

$$i(t) = i_d(t) = \frac{nFAD_0^{1/2}C_0^*}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad (3)$$

其中 n 為電荷轉移數 (charge number)， i_d 為極限擴散電流 (diffusion limited current)， F 為法拉第常數 (Faraday constant)， A 為電極總表面積 (electrode surface area)， D_0 為反應物擴散係數 (diffusion coefficient)，

$$C_0(x, 0) = C_0^*$$

如果只考慮 CO₂ 氣泡占據電極表面積的效應， $i(t)$ 對於 A 存在正比關係，即電極面積的動態行為可以直接顯示於電流上。而 CNTs 表面處理電極其侷限氣泡脫離尺寸的物理現象，正好可應用於 CO₂ 氣泡移除的設計上。S. K. Wang 等人在 2007 年⁽¹⁸⁾

以 CNTs 修飾之矽基電極蒸鍍白金，進行循環伏安法半電池測試，觀察甲醇氧化峰電流及電位對溫度、濃度、掃描速率的變化趨勢，發現隨著溫度、濃度、掃描速率的增加，CNTs 修飾矽基載體之峰電流密度沒有如平面矽基載體之飽和現象。CNTs 修飾電極之峰電流密度呈現之線性趨勢，主要歸因於高的 CO₂ 氣泡移除效率，使電極在高反應速率下仍可保有相對固定的觸媒反應面積，而平面矽基於高反應速率下，則因氣泡佔據反應表面積越趨嚴重，而造成峰電流密度飽和之趨勢，此結果間接證實了 CNTs 修飾電極其較迅速的氣泡移除能力。

本研究利用化學法沉積白金奈米顆粒於 CNTs 修飾之親水碳布 (carbon cloth, CC) 電極，簡稱為 Pt/CNTs/CC，藉由施加一高於甲醇完全氧化起始電位之定電位 0.6 V (SCE)，使電極表面產生 CO₂ 氣泡，同時紀錄甲醇氧化反應的電流及電極表面氣泡影像⁽¹⁹⁾，系統架設如圖 5 所示。結果顯示有 CNTs 修飾之碳布電極具高頻電流震盪頻率 (圖 6)，並伴

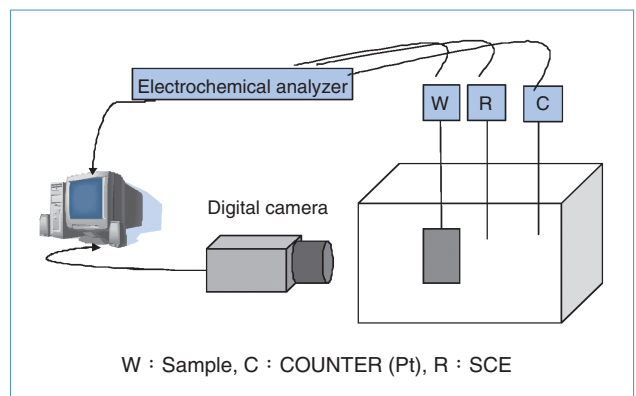


圖 5. 電化學配合光學即時觀測系統示意圖⁽¹⁹⁾。

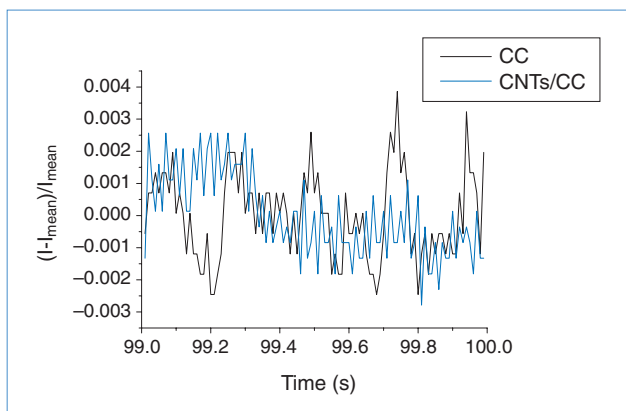


圖 6. 不同工作電極上沉積白金於 0.5 M H₂SO₄ + 1 M CH₃OH, 60 °C 環境施加 0.6 V (SCE), 100 秒內電流振盪隨時間變化趨勢圖⁽¹⁹⁾。

隨有小而迅速氣泡脫離的現象 (圖 7), Pt/CNTs/CC 及 Pt/CC 電極上的平均氣泡脫離粒徑分別為 47 μm 及 148 μm。

根據 Cottrell 方程式, $i(t)$ 對於 A 存在正比關係, 故 $\Delta i(t)$ 正比於 ΔA , 在一個高 CO₂ 氣泡脫離頻率的電極上, 可以預見高電流震盪頻率; 同理在一個有大尺寸氣泡脫離現象的電極上, 其電流震盪振幅也會是較大的。此實驗結果顯示, CNTs 修飾電極除了增加反應表面積以外, 尚有加快瞬間表面積釋放之重要因素。在定電壓測試 100 秒時間內, 電流隨著時間變化如圖 8 所示, 有 CNTs 修飾之電極除了平均電流較高外, 其 100 秒的電流下降程度為 9.9%, 相較於無修飾碳布的 20.1% 降幅明顯地輕微許多, 此即為氣泡移除效率直接反映在電流穩定程度的證據。

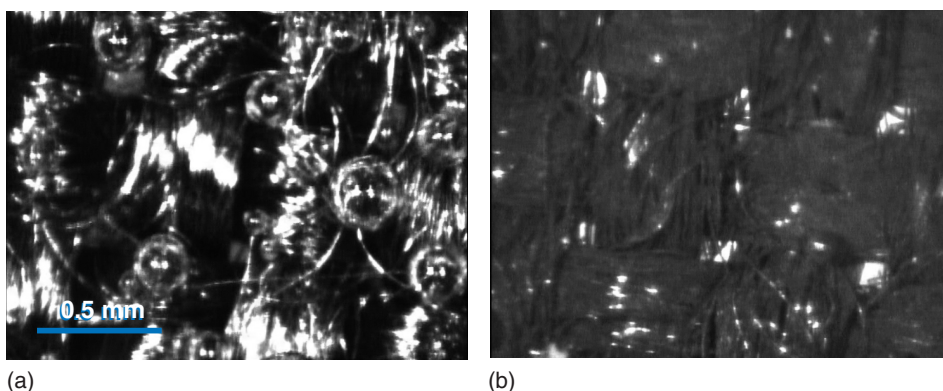


圖 7.
(a) Pt/CC、(b) Pt/CNTs/CC 施加 0.6V (SCE) 之即時電極影像, 操作環境為 0.5 M H₂SO₄ + 1 M CH₃OH, 60 °C⁽¹⁹⁾。

五、結論

在 DMFC 趨向微型化、被動式、高甲醇氧化能力發展的今天, 陽極 CO₂ 氣泡移除會是可預見的挑戰。本篇論文回顧陽極 CO₂ 氣泡移除之設計, 包含擴散層表面親水處理、流道設計及方向性奈米材料應用於電極氣泡移除的可行性。

如何利用奈微米結構的巧妙搭配設計, 在被動式操作條件下同時兼顧近觸媒層與流道的氣體移除效率增進, 縮小氣泡附著尺寸、加快氣泡的脫離速度, 將是未來被動式 DMFC 陽極設計的重要議題。

參考文獻

1. B. Beden, F. Kadirgan, C. Lamy, and J. M. Leger, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **127**, 75 (1981).
2. P. Argyropoulos, K. Scott, and W. M. Taama, *Electrochimica Acta*, **44**, 3575 (1999).
3. K. Scott, P. Argyropoulos, P. Yiannopoulos, and W. M. Taama, *Journal of Applied Electrochemistry*, **31**, 823 (2001).
4. H. Yang and T. S. Zhao, *Electrochimica Acta*, **50**, 3243 (2005).
5. G. Q. Lu and C. Y. Wang, *Journal of Power Sources*, **134**, 33 (2004).
6. J. Zhang *et al.*, *Journal of Power Sources*, **168**, 453 (2007).
7. H. Yang, T. S. Zhao, and Q. Ye, *Journal of Power Sources*, **139**, 79 (2005).
8. Q. Liao, X. Zhu, X. Y. Zheng, and Y. D. Ding, *Journal of Power Sources*, **171**, 644 (2007).
9. M. D. Lundin and M. J. McCready, *Journal of Power Sources*, **172**, 553 (2007).
10. C. Litterst, S. Eccarius, C. Hebling, R. Zengerle, and P. Koltay, *Journal of Micromechanics and Microengineering*, **16**, S248 (2006).
11. M.-C. Tsai, T.-K. Yeh, and C.-H. Tsai, *Electrochemistry Communications*, **8**, 1445 (2006).

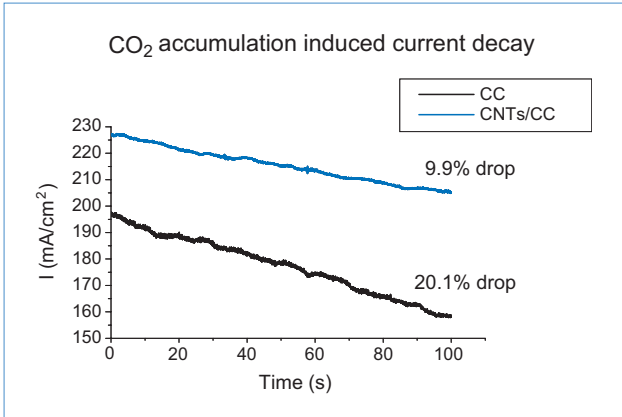


圖 8. 不同工作電極上沉積白金於 0.5 M H₂SO₄ + 1 M CH₃OH，60 °C 環境施加 0.6 V (SCE)，100 秒內電流隨著時間變化之趨勢圖⁽¹⁹⁾。

12. M.-C. Tsai, T.-K. Yeh, Z.-Y. Juang, and C.-H. Tsai, *Carbon*, **45**, 383 (2007).
13. M. C. Tsai, T. K. Yeh, C. Y. Chen, and C. H. Tsai, *Electrochemistry Communications*, **9**, 2299 (2007).
14. R.-X. Zhuang, F. G. Tseng, Y. S. Wu, and S. K. Wang, *The 22nd National Conference on Mechanical Engineering*, Taiwan (2005).
15. C. T. Lin, S. L. Chen, and F. G. Tseng, *Asia-Pacific Conference of Transducers and Micro-Nano Technology*, Taiwan (2008).
16. J. M. Chang, F. G. Tseng, and C. C. Chieng, *International Conference on Multiphase Flow*, Germany (2007).
17. A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd ed., John Wiley & Sons (2001).
18. S. K. Wang, F. G. Tseng, T. K. Yeh, and C. C. Chieng, *Journal of Power Sources*, **167**, 413 (2007).
19. C. T. Lin, 國立清華大學碩士論文 (2008).



林峻霆先生為國立清華大學工程與系統科學碩士，現任國家實驗研究院儀器科技研究中心助理研究員。

Chun-Ting Lin received his M.S. in engineering and system science from Nation Tsing Hua University. He is currently an assistant researcher at Instrument Technology Research Center, National Applied Research Laboratories.



陳順林先生為美國紐約科技大學機械碩士，現任中山科學研究院材料暨光電研究所副工程師。

Soon-Lin Chen received his M.S. in mechanical engineering from the Polytechnic University of New York, USA. He is currently an associate engineer in the Materials & Electro-Optics Research Division at Chung Shan Institute of Science & Technology.



曾繁根先生為美國加州大學洛杉磯分校機械博士，現任國立清華大學工程與系統科學系教授。

Fan-Gan Tseng received his Ph.D. in mechanical engineering from the University of California, Los Angeles, USA. He is currently a professor in the Department of Engineering and System Science at National Tsing Hua University.