

國 立 交 通 大 學

機 械 工 程 學 系

碩 士 論 文

質 子 交 換 膜 燃 料 電 池 內

水 傳 輸 之 暫 態 分 析

Transient Analysis of Water Transport in Proton
Exchange Membrane Fuel Cells

研 究 生：陳建堯

指 導 教 授：曲 新 生 教 授

中 華 民 國 九 十 三 年 六 月

質子交換膜燃料電池內 水傳輸之暫態分析

研究生：陳建堯

指導教授：曲新生

國立交通大學機械工程學系

摘要

本文使用數值模擬來探討質子交換膜內水傳輸的現象，研究著重在氣體擴散層、觸媒層及質子交換膜內水濃度分佈的暫態行為。在質子交換膜內主要考慮擴散效應與電滲透效應對液態水傳輸所造成的影响；而在氣體擴散層與觸媒層內的氣態水傳輸，則僅考慮擴散作用的影響。而在質子交換膜與觸媒層的介面處，則以質子交換膜的吸水(water uptake)特性來處理。利用多個不同的操作條件設定，來探討不同操作條件對電池內水傳輸現象的影響。

研究結果顯示速率常數的大小對質子交換膜內水含量分佈的影響很大，較大的速率常數會使得薄膜內水含量較高，且到達大致平衡所需的時間也較短。在加濕量不足的情況下，質子交換膜內的水含量不但明顯偏低，連達到平衡所需的時間也大為增長。另外，不同的質子交換膜厚度，也會對薄膜內的水含量分佈有很大的影響，在質子交換膜厚度較薄的情形下，薄膜內的水含量分佈較平均也較高，而達到平衡所需的時間明顯較短。

Transient Analysis of Water Transport in Proton Exchange Membrane Fuel Cell

Student : Jian-Yao Chen

Advisor : Hsin-Sen Chu

Institute of Mechanical Engineering
National Chiao Tung University

ABSTRACT

A one-dimensional, isothermal, transient mathematical model is adopted to investigate the transient water transport behavior in membrane of the proton exchange membrane fuel cell (PEMFC). The water transport in the membrane is affected by diffusion of water and the electro-osmotic drag. The water concentration distribution in catalyst layer and gas diffusion layer concerns only the diffusion of water. The investigation of water transport transient behavior affected by different operating conditions is made at this study.

The results show that the influence of different operating conditions on water transport behavior is significant. With higher humidification rate constant, k , the magnitude of membrane water content is higher and the time needed to achieve the water content balance is less. The water content of membrane reduces and time needed to reach stable is longer when the humidification is not sufficient. When the thickness of membrane is thinner, the water content of membrane is more uniform and higher, and the time for the water content become stable is shorter.

誌謝

在研究所的兩年內，學到了真正做學問所應有的態度和方法，同時也懂得如何去收集資料來自己去解決問題。誠摯的感謝恩師 曲新生教授在百忙之餘，仍細心指導我課業上的疑惑，恩師治學嚴謹的態度讓學生受益良多。

感謝陳朝光教授、陳發林教授、宋齊有教授、顏維謀教授及鄭金祥教授在口試時所提出的寶貴意見，使本文內容能更充實完整。感謝學長姊世國、時明、木勝、建評及純怡，在平時生活及課業上的照顧。同時感謝實驗室同學又綸、源鍵及學弟在平時生活及課業上的交流。此外感謝男籃隊友，讓我在研究之餘，與你們一起練球及並肩作戰，讓我的研究生活更加多采多姿。

最後感謝我的家人，沒有你們精神和物質上的支持，我是絕對無法完成碩士學業的。



目 錄

中文摘要	i
英文摘要	ii
誌謝	iii
目錄	iv
表目錄	vi
圖目錄	vii
符號說明	xii
一、緒論	1
1.1 燃料電池之發展歷史與簡介	1
1.2 燃料電池的基本原理	1
1.3 燃料電池的種類	2
1.4 燃料電池的極化性能曲線	6
1.5 文獻回顧	8
1.6 本文探討主題	16
二、理論分析	22

2.1 基本假設	22
2.2 統御方程式	22
2.2.1 薄膜內之水傳輸方程式	23
2.2.2 氣體擴散層內的水傳輸方程式	24
2.2.3 觸媒層內的水傳輸方程式	25
2.3 初始條件	26
2.4 邊界條件	27
三、數值方法	30
3.1 有限差分法	30
3.2 穩態條件	32
四、結果與討論	36
4.1 格點驗證	36
4.2 結果分析	37
五、結論和建議	74
5.1 結論	74
5.2 建議	75
參考文獻	76

表 目 錄

表 4-1 各參數之值 44



圖 目 錄

圖 1-1 單一薄膜電極裝置之質子交換膜燃料電池的立體示意圖 ..	17
圖 1-2 質子交換膜之電極反應與電荷流動示意圖	18
圖 1-3 質子交換膜燃料電池組	19
圖 1-4 工研院能資所之燃料電池測試系統	20
圖 1-5 燃料電池極化曲線圖	21
圖 2-1 物理模型示意圖	29
圖 3-1 第 i 個格點的格點劃分	33
圖 3-2 Explicit method 的格點示意圖	34
圖 3-3 數值計算流程圖	35
圖 4-1 位置格點測試結果圖	45
圖 4-2 時間格點測試結果圖	46
圖 4-3 操作條件為 k 為 0.01cm/s ，陰陽極入口氣態水相對加濕濃度 為 100%，薄膜厚度為 $100\mu\text{m}$ ，在四種不同操作電流密度下， 各層內水濃度之穩態分佈圖	47
圖 4-4 操作條件為 k 為 0.005cm/s ，陰陽極入口氣態水相對加濕濃度 為 100%，薄膜厚度為 $100\mu\text{m}$ ，在四種不同操作電流密度下， 各層內水濃度之穩態分佈圖	48
圖 4-5 操作條件為 k 為 0.001cm/s ，陰陽極入口氣態水相對加濕濃度 為 100%，薄膜厚度為 $100\mu\text{m}$ ，在四種不同操作電流密度下， 各層內水濃度之穩態分佈圖	49

圖 4-6 操作條件為 k 為 0.01cm/s , 陰陽極入口氣態水相對加濕濃度為 80%, 薄膜厚度為 $100\mu\text{m}$, 在四種不同操作電流密度下, 各層內水濃度之穩態分佈圖	50
圖 4-7 操作條件為 k 為 0.01cm/s , 陰陽極入口氣態水相對加濕濃度為 60%, 薄膜厚度為 $100\mu\text{m}$, 在四種不同操作電流密度下, 各層內水濃度之穩態分佈圖	51
圖 4-8 操作條件為 k 為 0.01cm/s , 陽極入口氣態水相對加濕濃度為 100%, 陰極入口氣態水相對加濕濃度為 80%, 薄膜厚度為 $100\mu\text{m}$, 在四種不同操作電流密度下, 各層內水濃度之穩態分佈圖	52
圖 4-9 操作條件為 k 為 0.01cm/s , 陽極入口氣態水相對加濕濃度為 100%, 陰極入口氣態水相對加濕濃度為 60%, 薄膜厚度為 $100\mu\text{m}$, 在四種不同操作電流密度下, 各層內水濃度之穩態分佈圖	53
圖 4-10 操作條件為 k 為 0.01cm/s , 陰陽極入口氣態水相對加濕濃度為 100%, 薄膜厚度為 $150\mu\text{m}$, 在四種不同操作電流密度下, 各層內水濃度之穩態分佈圖	54
圖 4-11 操作條件為 k 為 0.01cm/s , 陰陽極入口氣態水相對加濕濃度為 100%, 薄膜厚度為 $50\mu\text{m}$, 在四種不同操作電流密度下, 各層內水濃度之穩態分佈圖	55
圖 4-12 操作條件為 k 為 0.01cm/s , 陰陽極入口氣態水相對加濕濃度為 100%, 薄膜厚度為 $100\mu\text{m}$, 薄膜內水含量分佈隨時間之變化圖	56

圖 4-13 操作條件為 k 為 0.005cm/s ，陰陽極入口氣態水相對加濕濃度為 100% ，薄膜厚度為 $100\mu\text{m}$ ，薄膜內水含量分佈隨時間之變化圖	57
圖 4-14 操作條件為 k 為 0.001cm/s ，陰陽極入口氣態水相對加濕濃度為 100% ，薄膜厚度為 $100\mu\text{m}$ ，薄膜內水含量分佈隨時間之變化圖	58
圖 4-15 操作條件為 k 為 0.01cm/s ，陰陽極入口氣態水相對加濕濃度為 80% ，薄膜厚度為 $100\mu\text{m}$ ，薄膜內水含量分佈隨時間之變化圖	59
圖 4-16 操作條件為 k 為 0.01cm/s ，陰陽極入口氣態水相對加濕濃度為 60% ，薄膜厚度為 $100\mu\text{m}$ ，薄膜內水含量分佈隨時間之變化圖	60
圖 4-17 操作條件為 k 為 0.01cm/s ，陽極入口氣態水相對加濕濃度為 100% ，陰極入口氣態水相對加濕濃度為 80% ，薄膜厚度為 $100\mu\text{m}$ ，薄膜內水含量分佈隨時間之變化圖	61
圖 4-18 操作條件為 k 為 0.01cm/s ，陽極入口氣態水相對加濕濃度為 100% ，陰極入口氣態水相對加濕濃度為 60% ，薄膜厚度為 $100\mu\text{m}$ ，薄膜內水含量分佈隨時間之變化圖	62
圖 4-19 操作條件為 k 為 0.01cm/s ，陰陽極入口氣態水相對加濕濃度為 100% ，薄膜厚度為 $150\mu\text{m}$ ，薄膜內水含量分佈隨時間之變化圖	63
圖 4-20 操作條件為 k 為 0.01cm/s ，陰陽極入口氣態水相對加濕濃度為 100% ，薄膜厚度為 $50\mu\text{m}$ ，薄膜內水含量分佈隨時間之變化圖	64

- 圖 4-21 操作條件為 k 為 0.01cm/s , 陰陽極入口氣態水相對加濕濃度 100%, 薄膜厚度為 $100\mu\text{m}$, 由一初始操作電流密度切換到另一操作電流密度後, 達到穩態所需要之時間 65
- 圖 4-22 操作條件為 k 為 0.005cm/s , 陰陽極入口氣態水相對加濕濃度 100%, 薄膜厚度為 $100\mu\text{m}$, 由一初始操作電流密度切換到另一操作電流密度後, 達到穩態所需要之時間 66
- 圖 4-23 操作條件為 k 為 0.001cm/s , 陰陽極入口氣態水相對加濕濃度 100%, 薄膜厚度為 $100\mu\text{m}$, 由一初始操作電流密度切換到另一操作電流密度後, 達到穩態所需要之時間 67
- 圖 4-24 操作條件為 k 為 0.01cm/s , 陰陽極入口氣態水相對加濕濃度 80%, 薄膜厚度為 $100\mu\text{m}$, 由一初始操作電流密度切換到另一操作電流密度後, 達到穩態所需要之時間 68
- 圖 4-25 操作條件為 k 為 0.01cm/s , 陰陽極入口氣態水相對加濕濃度 60%, 薄膜厚度為 $100\mu\text{m}$, 由一初始操作電流密度切換到另一操作電流密度後, 達到穩態所需要之時間 69
- 圖 4-26 操作條件為 k 為 0.01cm/s , 陽極入口氣態水相對加濕濃度 100%, 陰極入口氣態水相對加濕濃度 80%, 薄膜厚度為 $100\mu\text{m}$, 由一初始操作電流密度切換到另一操作電流密度後, 達到穩態所需要之時間 70
- 圖 4-27 操作條件為 k 為 0.01cm/s , 陽極入口氣態水相對加濕濃度 100%, 陰極入口氣態水相對加濕濃度 60%, 薄膜厚度為 $100\mu\text{m}$, 由一初始操作電流密度切換到另一操作電流密度後, 達到穩態所需要之時間 71

圖 4-28 操作條件為 k 為 0.01cm/s ，陰陽極入口氣態水相對加濕濃度
100%，薄膜厚度為 $150\mu\text{m}$ ，由一初始操作電流密度切換到
另一操作電流密度後，達到穩態所需要之時間 72

圖 4-29 操作條件為 k 為 0.01cm/s ，陰陽極入口氣態水相對加濕濃度
100%，薄膜厚度為 $80\mu\text{m}$ ，由一初始操作電流密度切換到另
一操作電流密度後，達到穩態所需要之時間 73



符號說明

a 水活性

$c_{i,j}$ 各層內的水濃度(mol/cm^3)

D^m 質子交換膜內水擴散係數 (cm^2/s)

$D^{(0)}$ 質子交換膜水擴散係數之泰勒展開式常數項(cm^2/s)

$D^{(1)}$ 質子交換膜水擴散係數之泰勒展開式第一階項(cm^2/s)

D_w^b 氣體擴散層內氣態水擴散係數 (cm^2/s)

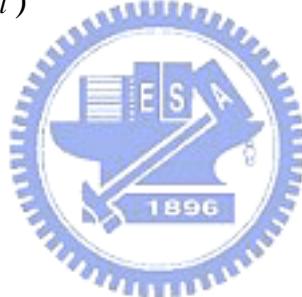
D_w^k 觸媒層內氣態水擴散係數 (cm^2/s)

F 法拉第常數 (C/mol)

I 電流密度 (A/cm^2)

J_{H_2O} 水通量($mol/cm^2 \cdot s$)

k 速率常數(cm/s)



M_w 水的分子量(g/mol)

\bar{r} 平均孔徑大小(cm)

R 萬用氣體常數($J \cdot mol/K$)

w 水傳輸係數

$w^{(0)}$ 質子交換膜水滲透係數之泰勒展開式常數項

$w^{(1)}$ 質子交換膜水滲透係數之泰勒展開式第一階項

希臘字母

λ 薄膜內水含量($mol H_2O/mol SO_3^-$)

ζ_j j 物種在混合物中所佔之莫爾分率

ξ 電化學反應速率(A/cm^3)

ε_d 氣體擴散層中孔隙度

ε_c 觸媒層中孔隙度

上標

c 觸媒層

d 氣體擴散層

g 氣態

ℓ 液態

m 質子交換膜



一、緒論

1.1 燃料電池之發展歷史與簡介

燃料電池的發展最早可以追溯到西元 1839 年，由一個英國法官 Sir William Grove 所發明的，但是其工作的原理，則是由任教於 Basle 大學的 Christian Friedrich Schönbein 教授所發現的[1]。但在當時，由於內燃機的盛行，所以並未受到太大的重視。到了 20 世紀初，由於用電量的增加，燃料電池的發展開始慢慢受到重視。一直到 20 世紀中期，美國太空計畫中採用了燃料電池作為其重要的能源供應系統，因而引起了人們對燃料電池的重視，而展開了一系列的研究。

現今由於環境污染的問題相當嚴重，使得環保意識抬頭，加上石油的產量日益枯竭。使得發展替代性能源變得刻不容緩，由於燃料電池有著低污染、效率高、原理簡單和安靜等優點，因此世界各國莫不投注大量的財力與精力於發展燃料電池上。



1.2 燃料電池的基本原理

燃料電池是一種能量的轉換裝置，將原本儲存於燃料與氧化物中之化學能，利用電化學反應，使之轉換成可供利用之電能。

燃料電池的構造，主要可以分為三個部分：陽極(anode)、陰極(cathode)和電解質(electrolyte)。其中陰極和陽極通常由具導電性之多孔性材質製成，這是為了讓反應物能進入電池內部產生反應，且能傳遞反應中所產生的電子。而電解質的主要功能為傳遞離子讓反應完成。而其陰陽極的反應，隨著不同類型的燃料電池，有著些許的差異。以質子交換膜燃料電池為例，陽極的反應式為：



其中氫離子經由電解質，通過薄膜，最後到達陰極；而電子經由外部電路到達陰極後，與氧氣在陰極發生如下化學反應：



其整個反應式為：



這個化學反應的 Gibbs 自由能的大小為-237 kJ/mol，如果能全部轉換成電能，可以得到電池的理論電壓為 1.23 V。當然由於其他如活化過電位或因歐姆阻抗所造成的電位損失等種種因素，電池實際操作所得的電位，一定會低於理論值。

1.3 燃料電池的種類

燃料電池依其電解質的材料與輸入的燃料之不同，大致可以分為下面幾類[2]：

(1) 鹼性燃料電池 (Alkaline fuel cell, AFC)

鈣性燃料電池是用在太空計畫的燃料電池之一，像是阿波羅任務、太空避難所計畫等。此燃料電池電解質是液態的氫氧化鉀，以循環的方式來運作，不僅可以防止氣體的洩漏，還有冷卻的效果。多孔性電極則是以鎳或氧化鎳來作為主材料，其電極的反應式為：



鹼性燃料電池是所有燃料電池中效率最高的，但其技術上的困難點在於，在燃料與氧化劑的使用上必須要用純的氣體，不然會因為不純的氣體中夾雜的二氧化碳造成電解質的中毒現象，造成燃料電池無法使用。也由於這個限制，使得鹼性燃料電池的應用範圍受到極大的限制。

(2) 質子交換膜燃料電池 (Proton exchange membrane fuel cell, PEMFC)

質子交換膜燃料電池，也稱之為固態聚合物電解質燃料電池 (Solid polymer electrolyte fuel cell)，是以質子交換膜作為電解質。此種燃料電池是一種低溫的燃料電池，通常操作溫度在 $85^\circ\text{C} \sim 105^\circ\text{C}$ 。質子交換膜燃料電池亦是應用在太空計畫上的燃料電池之一，像是雙子星計畫等。因為此種燃料電池在反應後會產生純水，所以也可提供太空人日常生活的飲用水。由於當時電解質所用的薄膜是聚苯乙烯硫礦酸鹽的聚合物。此種聚合物並不安定，無法提供燃料電池持續且穩定的運轉，因此在後來的太空計畫中能源的供應，改以鹼性燃料電池來代替。

質子交換膜燃料電池領域中，主要的突破是杜邦公司(Dupont)發展出的 Nafion 薄膜，此種薄膜主要是以聚四氟乙烯為基礎構造，不僅比先前的聚苯乙烯硫礦酸鹽聚合物安定，且還有更高的傳導性。接著 Ballard 公司與 Dow 公司也各發展出不同的薄膜，不過由於造價較高，因此現在大部分商用的質子交換膜燃料電池，還都是使用杜邦公司所研發的 Nafion 薄膜。

質子交換膜燃料電池的兩電極皆是多孔性的氣體擴散電極，以確保燃料與氧化劑可充分的供應到觸媒層以產生反應。在電極與質子交換膜交界面塗著一層白金觸媒以促使化學反應產生，如同先前提到一氧化碳的問題，除了加入釤金屬外，還可將氫氣改為過氧化氫，或是在氫氣中混入空氣以使一氧化碳氧化成二氧化碳。最新的方法是提供一電流脈衝給電極，迫使一氧化碳氧化，這是電壓損失最小的方法。

在觸媒層中，觸媒粒子要和碳板與電解質直接三相的接觸，以促使化學反應發生後，質子與電子能順利的傳遞。若輸入的氫氣有加入水汽，則觸媒層附近抗水的支撐層就必須設計得較嚴密些，以防止氣孔被水淹沒。為了維持薄膜的水含量，可以在輸入的氫氣中加入水汽，或是直接用多孔狀的芯連接薄膜來控制薄膜的含水量。

(3) 甲醇燃料電池 (Direct methanol fuel cell, DMFC)

此種燃料電池構造主要和質子交換膜燃料電池是一樣的，區別在於甲醇燃料電池用的燃料不是氫氣而是甲醇，且用的觸媒不是白金，而是白金、釤和碳的混合物。優點在於甲醇較氫氣容易取得，且可用在公共設施上。由於甲醇燃料電池是沿用質子交換膜燃料電池的結構，薄膜的部分無法阻止甲醇的滲透，故會產生甲醇從陽極跑到陰極和陰極觸媒反應的情形，稱為甲醇橫越現象(Methanol cross-over)。目前解決的方法有：(i)加厚薄膜厚度(ii)將陰極的觸媒換成不會和甲醇反應的觸媒。

(4) 磷酸燃料電池 (Phosphoric acid fuel cell, PAFC)

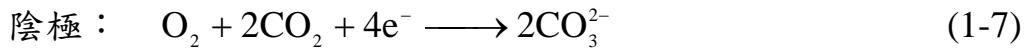
就商業化來說，磷酸燃料電池是所有燃料電池中最先進的。此種燃料電池主要用在固定式的發電廠中，工作從分散發電廠的電力負擔到負責啟動發電廠都有。其反應式和質子交換膜燃料電池同。主要的優

點有建造簡單，還有在熱、化學與電化學三方面的高穩定性，以及在運轉溫度下液態磷酸電解質低活潑性等。其電解質是存放在碳化矽母體(SiC matrix)中的液態磷酸，故在長期運轉下會有腐蝕與電解質洩漏等問題。在電極方面，磷酸燃料電池所使用的電極與質子交換膜燃料電池的電極結構中，除了抗水的支撐層設計較嚴密外，其餘皆非常相似。這是為了避免液態的磷酸電解質跑入電極中，產生電極的氣體輸送孔被電解質淹沒的現象，而造成效率的降低。

(5) 熔融碳酸鹽燃料電池 (Molten carbonate fuel cell, MCFC)

熔融碳酸鹽燃料電池是從二十世紀中期開始發展的，由於它的運轉溫度較高($600^{\circ}\text{C} \sim 700^{\circ}\text{C}$)，不僅可以在燃料電池內部進行燃料重組的過程，還可配合發電廠整體系統的設計將廢熱回收利用以提高其效率。而且，這麼高的運轉溫度使得電極的化學反應將不再像低溫燃料電池一般需要貴重的金屬觸媒，故可以降低燃料電池的成本。

熔融碳酸鹽燃料電池的電解質是鋰和鈉的熔融混合液，此電解質存放於鋁或陶瓷製的母體(Matrix)中，以維持穩定。在電極方面，陽極是鎳和鉻的合金，陰極則是氧化鎳，其電極的化學反應式為：



熔融碳酸鹽燃料電池雖然不需用到昂貴的金屬觸媒，但由於它運轉時的溫度較高，在燃料電池的材料選擇方面需要考慮到因溫度而產生的一些附帶性的影響，像是熱膨脹、熱應力等問題。而目前能使用的材料，像是鉻、鐵、鎳的合金，造價都非常昂貴，因此在材料的價格方

面也是待克服的問題。

(6) 固態氧化物燃料電池 (Solid oxide fuel cell, SOFC)

SOFC 的電解質為固態的氧化鋯，因此是固態與氣態的兩相系統，不會產生觸媒層被淹沒、氧氣還原反應速度緩慢等問題。SOFC 的運轉溫度較高($800^{\circ}\text{C} \sim 1000^{\circ}\text{C}$)，不但不需昂貴的觸媒，還可利用其高溫進行內部燃料重組過程，可惜較難找到合適且便宜的材料來製造。在電極方面，陽極為鎳與陶瓷的混合材料(YSZ-Ni)，陰極為P型的半導體材料，其電極的電化學反應式為：



在 SOFC 的串連設計上有平板式和圓管式兩種。平板式的優點為：成本較低、效率較高、組裝容易。缺點為：不易找到好的連接材料與密封劑。圓管式的優點為：不需要密封劑，且有較高的穩定性。在這六種燃料電池中，質子交換膜燃料電池由於在低溫時具有較高的能源密度、啟動快速、無污染、無腐蝕性電解質溢出之危險以及所需空間較小等優點，故適用於車輛的動力裝置和小型的家用發電機等，因此近年來成為燃料電池研發工作的重點。

1.4 燃料電池的極化性能曲線

燃料電池在實際使用時，會因為某些因素，會使得其所能利用的電壓無法達到與理論值一樣的大小，如圖 1-5 所示。其中主要的損失可分為活化損失、歐姆損失、燃料穿越與內電流及質傳限制所造成的

損失。

(1) 活化損失(Activation losses)

由於在電極表面產生電化學反應的速度很慢，必須提供一部份的電壓來驅使電化學反應的發生，使電子進出電極。其所需的電壓大小，依各種反應的不同而不同。其值大小可由下式決定：

$$V = E - A \left(\frac{i}{i_0} \right) \quad (1-10)$$

其中 E 為理論最高的開路電壓， A 是一個與溫度和電荷傳輸係數(charge transfer coefficient)有關的常數，而 i_0 是交換電流密度，其大小依不同化學反應而有所不同。而整個活化所造成的電壓損失，則是將陰極和陽極的壓損相加，如下所示：


$$\text{Activation Voltage drop} = A_a \ln \left(\frac{i}{i_{0a}} \right) + A_c \ln \left(\frac{i}{i_{0c}} \right) \quad (1-11)$$

由上式可以發現，如果要減少活化所造成的電壓降，最好的方法就是提高其交換電流密度。因此，可以利用提高反應溫度來提高其交換電流密度。另外使用較有效率的觸媒，提高電極的表面粗糙度，也能減少因活化造成的電壓下降。

(2) 燃料穿越與內電流(Fuel crossover and internal currents)

燃料穿越是指在電池運作的過程中，有少部分的氫氣，會直接從陽極擴散通過電解質，而到達陰極，並直接與氧氣發生反應，而無法產生電流，這樣就會有部分的氧氣被浪費掉。而當有一個氫分子直接從陽極擴散通過電解質到達陰極，就等於浪費了兩個電子，也就可以

視為有兩個電子直接從電池的內部流過，而不是通過外部電路流動，因此與之相對而言，可以將其稱作內電流。

(3) 歐姆損失(Ohmic losses)

歐姆損失產生的原因就是因為電流通過電阻，而消耗掉的能量，因此想要減低這項損失，最直接有效的方法，就是降低電極的電阻。而所能改善的方法，就是想辦法去改善電極的材料與設計，使用導電係數較高的材料；良好的設計以減少接觸電阻的產生。

(4) 質傳或濃度造成的損失(Mass transport or concentration losses)

濃度變化造成的損失是因為，反應發生時，會消耗掉反應物，使得反應物的濃度產生變化，導致電壓下降。而質傳限制所造成的電壓降，則是當操作電流密度高時，由於反應物補充的速度不足以提供反應的需求，使得電壓因此而下降，最後甚至會有極限電流的產生。[3-5]



1.5 文獻回顧

在薄膜內部的水傳輸性質與水濃度分布狀況，Okada 作了一系列的探討，針對薄膜的性能與操作條件和污染物對薄膜性能的影響。

Okada 之研究團隊 [6] 在 1996 年發展出陽極端薄膜的一維水濃度擴散與電滲透拉力(Electro-osmotic drag)的數學平衡模式，並使用兩種邊界條件來探討不同操作條件對質子交換膜中水濃度分布之影響，發現電流密度和水的傳遞參數對薄膜中水濃度分布的情形影響最大。另外，當薄膜在受到外來污染物污染時，則薄膜的效能會受到很大的影響。在 1998 年，Okada [7-8] 在實驗與模擬結果中發現當質子交換膜受到污染時，水分子將不再是經由氫離子運送到陰極，而是親水性更強的污染物離子取代。由於當薄膜受到污染物離子的影響後，會使得電滲透的效應增強，但水擴散係數和薄膜的飽和水含量卻下

降。此現象將使得質子交換膜的脫水現象提早發生，而造成電流密度的降低。其後 Okada [9] 將數學模式推展到整個薄膜，且搭配實際實驗所得到的數據來計算，發現各個影響薄膜性能的參數中，以薄膜厚度和加濕的條件，對薄膜性能影響最大。1999 年 Okada [10-11] 再將先前對質子交換膜所發展出的數學模式，推展至整個薄膜，且分別考慮污染物從陽極或陰極進入，並假設一有限厚度之污染區，來考慮電池內的污染物對整體效能的影響。其結果顯示污染物由陰極進入對薄膜之影響較由陽極進入為大，且在相同污染物濃度的情形下，污染物聚集在薄膜和陰極的介面所產生的影響最嚴重，其次是聚集在陽極和薄膜的交界處，而污染物平均的分布在薄膜內的影響最小。而當有污染物產生時，質子交換膜的厚度和電流密度的大小將對整體的效能有決定性的影響。所以我們應盡量避免有污染物進入薄膜之中，以免影響燃料電池的性能。



燃料電池中水和熱的管理是非常重要的，其會對燃料電池的性能會有很大的影響。薄膜中的含水量對電池的性能有著很大的影響，Eakerling 等人[12]提出了一個模型，探討薄膜在受到電滲透的作用力和毛細壓力的交互作用下，薄膜內部水質傳的平衡情形。其結果顯示此數學模式之預測值比一維濃度擴散與電滲透阻力(Electro-osmotic drag)的數學平衡模式還要更接近實驗值，故以此數學模式來對質子交換膜內傳輸現象做模擬應較為理想。質子交換膜的含水情形決定傳遞氫離子時所造成的電位損失，尋找適當的操作條件以減少質子交換膜的電位損失亦為其重點之一。Bernardi 和 Verbrugge [13] 發展出一個描述陰極端薄膜、觸媒層和氣體擴散層的數學模式。研究重點放在陰極之極化特性，水在質子交換膜和觸媒層的輸送與觸媒的利用率。計算結果顯示在質子交換膜維持濕潤飽和的狀態

下，質子交換膜電阻在高電流密度($>0.2A/cm^2$)會造成顯著的電位損失，且陰極氧氣還原所造成的電位損失在整個操作範圍都十分重要。水的傳輸由壓力梯度及電位梯度所造成，並會受到電池操作條件的影響。Bernardi 和 Verbrugge 的另一項研究 [14] 包含了陽極觸媒層、質子交換膜、陰極觸媒層和陰極氣體擴散層的輸送及反應行為。其研究結果顯示必須有 20% 以上的空間允許氣體傳送以避免過低的電流密度，而質子交換膜失水亦會導致電池性能降低。在實際操作範圍內，不需提供額外的水份給電池，因為在陰極反應所產生的水份可使質子交換膜產生足夠的濕潤。Singh 等人[15]接著 Bernardi 和 Verbrugge [14] 所發展出的數學模式進一步推廣到二維的系統，來探討二維效應對質傳現象的影響，其研究指出當考慮二維的狀況時，電池的電壓會略微下降，而因濃度造成的極化現象會在較低電流密度的情況下就發生。Springer 等人 [16] 提出一個一維等溫的模型，並利用實驗所測得的數據，使用了水擴散係數、電滲透係數和薄膜電傳導係數等薄膜水含量的函數，所得到的水分子與氫離子傳輸的比值遠小於實際測量得到的電滲透係數。同時也發現當操作電流密度提高時，薄膜的電阻也會提高。此外，Springer 等人 [17] 其他的研究也指出，陰極若是以空氣為燃料，則質子交換膜電位損失僅佔總體電位損失的一小部份，陰極電位損失為整體電位損失的主要貢獻。若以氧氣進行反應，因陰極電位損失相對減少，故而質子交換膜電位損失更顯重要。然而在實際操作狀況下，考慮成本因素，皆以空氣為反應氣體。因此陰極電位損失為整體電池組電位損失的主要部份。Fuller 和 Newman [18] 的研究主要探討電池的水處理和熱處理的問題。和以往模式不同點是他們使用濃溶液理論(Concentrated solution theory)來描述質子交換膜內的輸送行為。另外，他們也考慮了電池系統和其外在

環境的熱傳問題。在電池組中，反應氣體流經氣體擴散層的表面，由於反應消耗，其濃度會逐漸降低，因此輸出電流密度會因氣體通道位置不同而有所不同，他們把此現象列入考慮，因而導出了二維模式。Bradean 等人[19]提出了一個陰極處的半電池數學模式，主要在探討不同的操作條件以及不同的參數下，對電池性能的影響。研究發現擴散作用是陰極處最主要的質傳效應，而氣態水的過飽和現象會和諸如陰極厚度、反應速率等參數有很大的關係。Wang 等人[20]針對各個不同參數對電池性能的影響，作了一些實驗研究，變化的參數包括有操作溫度、加濕溫度和操作壓力等，並同時和模擬的結果互相驗證。發現當在加濕量充足的情形下，操作溫度愈高性能愈好，但在操作溫度超過加濕溫度的情況下，操作溫度愈高，反而性能愈差。另外，在陰極改變加濕溫度，並不會對電池的性能造成太大的影響。Dannenberg 等人[21]提出一個數學模式來探討不同加濕條件、劑量比和冷卻效果對電池性能之影響。研究結果指出，電池在有足夠的加濕量、固定的溫度及剛好比完全消耗高一點的劑量比下會有較高的性能表現。Ge 和 Yi [22]針對順向流和逆向流兩種不同的流動模式來探討其對電池性能的影響，研究指出當有充足的加濕時，兩種流動模式並沒有什麼差異，但在加濕不足的情況下，使用逆向流會得到較佳的電流密度分佈。Shimpalee 和 Dutta [23]發展了一個三維的數學模型來預測電池內溫度的分佈和電化學反應所產生的熱對電池性能的影響。結果指出電池性能不僅受到入口加濕條件和一些起始設定(如薄膜厚度和電池電壓等)的影響，也會受到電池內逐漸升高的溫度影響。

Nguyen [24] 在 1993 年發展出一維的數學模式，其中包含了探討薄膜中由於擴散和電滲透現象所造成的水傳輸，及流道中固態和氣態間的熱傳和水的蒸發或凝結所吸收或放出的潛熱。其研究結果指出，

當處於高電流密度的狀況時($>1A/cm^2$)，薄膜中的歐姆損失會佔了電池中的電壓損失內的極大一部分，且從陰極處反向擴散回來的水，並不足以提供保持薄膜的濕潤，所以會造成薄膜內電阻的上升。因此，為了將歐姆損失降到最低，陽極處的氫氣需要加濕，當陰極利用空氣代替純氧作燃料時，也需要加濕。另外在 1998 年由實驗的方法 [25] 得到直接利用液體水注入加濕及使用交叉式流道(Interdigitated flow field)可以有效改善保持薄膜足夠的濕潤度。其中也提到了使用交叉式流道的幾個優點：提高反應物的傳輸效率，也提高產物從觸媒層移除的速度；增加薄膜的濕潤度和傳導係數等。另外 Nguyen [26] 在這年也同時發表了一篇接續前一個數值模式的論文，但增加了因壓力梯度造成水穿過薄膜的對流效應，以及沿著流道的溫度分佈等。研究結果指出當對陽極加濕及增加陽極和陰極間的正向壓力梯度可以幫助改善電池的性能，另外為了有效防止薄膜乾化，有效的將多餘的熱量移除也是相當重要的，而交流式熱交換器的效果較佳。接著 Nguyen 又提出了交叉式流道的二維數學模式 [27]，這個理論模式是用來描述在多孔性電極中氣態物種的分佈情形，而預測電極產生的電流密度與各參數間之關係。結果指出當使用交叉式流道時，會使得擴散層的厚度大為減少；而當陰極使用空氣時，電池的平均電流密度會隨著較大的空氣流率、較薄的電極和較窄的擋板寬度而增加。在 1999 年時，Nguyen [28] 提出了一個二維多物種之兩相流模式來描述使用交叉式流道的燃料電池，其中利用 Darcy's law 來描述氣態物質的傳輸，而液態水在多孔性電極內的移動，則是靠著氣體流動所造成的剪力和毛細力。發現流道進出口間的壓力差較大，電極性能會有較佳的表現，那是因為氧氣的提供效率和液態水的移除效果都會較高的緣故。另外也發現電極的厚度應該有一最佳化的值，而當流道的尺寸固定時，較

多的流道數目和較短的檔板厚度，會使得電池有較佳的性能。接著在 2001 年，Nguyen [29] 又提出了一個用來描述使用傳統式流道的燃料電池之二維兩相流多物種暫態模式，利用多成分的擴散方程式來描述氣體的傳輸，而液態水的毛細流動則用 Darcy's law 來描述。研究發現陰極的性能和液態水的動態表現有著決定性的影響，尤其是在高電流密度的狀況下。而只要能夠更有效的將液態水移除，如改變操作溫度；減少擴散層的厚度；或是較高的孔隙度等，就能提升電池的性能。另外在陰極的物質傳輸現象中，液態水的傳輸現象是最慢的，因此也是質傳受限的一個主要因素。在 2003 年 Nguyen [30] 經由實驗，找出一種適用於交叉式流道燃料電池的有效液態水管理的方法，利用控制每個電池的出氣口，使得在任何時間下，只有一個出氣口可以排氣，以確保氣體會流經每個單電池。測試的結果指出，當使用這個方法時，每個單電池的最高功率可以從 0.26 W/cm^2 提升到 0.50 W/cm^2 。同年，Nguyen [31] 又提出了一篇探討陰極遭液態水淹沒(flooding)的效應，利用三維的數學模式，來描述這個現象。發現因稀釋或反應而消耗掉所造成的氧氣濃度的改變，會強烈的影響沿著流道方向的電流密度分布。而如較高的操作溫度、較大的當量流率，或者是較少的進氣加濕量等有利於靠蒸發來將液態水移除之操作條件，都能使沿流道方向的電流密度分布更為均勻。

Wang 和 Cheng [32] 在 1996 年提出了一個描述在多孔性材質中的多相多物種的數學傳輸模式，這個物理模型只用了由傳統兩相流模式所推導而得的守恆方程式來描述這個多相的混合物，以提供一個較簡化的模式來描述在多孔性材質中複雜的多相傳輸現象。Gurau 等人 [33] 在 1998 年提出了一個二維全電池的數學模式，藉著求解傳輸方程式，以得到不同操作條件下的極化曲線，輸入的參數為實際電池所

能控制的參數，計算得到沿著流道和氣體擴散層介面的氧氣莫耳分率分布和沿著薄膜和觸媒層介面的電流密度分布都呈現非線性的分布。Gurau 等人 [34] 將氣體擴散層與觸媒層的孔隙度。因考慮反應所產生的水，而以有效孔隙度的方式加進數學模式中，而發展出一維的半電池數學模式。他們將氣體擴散層分成三層孔隙度為常數的平行層以求得解析解。他們發現觸媒層中的孔隙度對於電池的極限電流值的影響非常微小，能產生化學反應之觸媒層的厚度會隨著電流密度逼近極限值而從整個觸媒層區域往與氣體擴散層的交界面遞減。觸媒層內的液態水會對操作電流密度低於極限值的極化曲線有所影響，尤其是在擴散效應是限制反應速率的區域。Um 等人[35]發展出一個暫態多維的數學模式來模擬質子交換膜燃料電池，這個數學模式包含了電化學動力學、電流的分佈和多種成分的傳輸，計算的範圍包含流道、氣體擴散層、觸媒層和薄膜，其模擬結果與實驗數據相當吻合。發現陽極端氫氣的稀釋作用會限制了氫氣的傳輸，使得電流密度下降，影響到電池的性能。

Wang 等人[36]提出了一個二維的兩相流數學模式，來描述燃料電池陰極端氣態水和液態水的分佈情形，探討在給定一固定的空氣入口速度，陰極開始產生兩相流的極限電流密度值，作為判斷兩相流是否會產生的因素，另外也發現，在親水性的結構內其兩相流產生的區域，毛細作用是造成水傳輸的最主要機制。You 和 Liu [37]在 2002 年提出了一個在陰極端的兩相流傳輸模式，同時探討在兩相流的情況下，水和熱管理的情形。研究結果指出電流密度、操作溫度和陰極加濕溫度，對兩相流的分佈有較大的影響。Berning 和 Djilali [38]在 2003 年提出了一個三維多相多物種的數學模式，同時考慮了物質傳輸和熱傳的效應。在氣體擴散層內，液態水的傳輸主要考慮黏性力和毛細壓

力的作用。發現液態水產生的量和氣體擴散層本身的材料特性有很大的關係，尤其是可穿透性的影響最大，且會隨著操作電流的變化而有非線性的變化。Siegel 等人[39]提出一個二維的數學模式其中包含液態水的傳輸，把水定義了三種存在形式，研究結果指出液態水的產生會降低電池的性能，主要的影響在於增加了歐姆阻抗及增加了反應氣體的傳輸限制。Berg 等人[40]在 2004 年發表了一篇關於水管理的論文，其中特別使用了一個新的參數，用來描述薄膜吸水的速率，其研究指出氧氣會擴散進入薄膜內，在質傳損失上有相當的重要性。Kulikovsky [41]發表了一篇關於水傳輸的論文，指出薄膜中的水含量與其擴散係數的大小有很大的關係，當薄膜太乾時，其性能將會受到很大的影響。Mazumder 和 Cole [42-43]提出了一個三維的數學模式，分別探討在有無液態水產生的情況下，燃料電池的性能影響。發現液態水的產生對電池的性能影響很大，另外三維的效應對區域的飽和度有很大的影響。另外指出，雖然電滲透力對區域飽和度的影響很大，但對電池整體性能的影響並不明顯。Janssen [44]發展了一個穩態二維的數學模式來描述質子交換膜燃料電池內水傳輸的行為。研究指出電極的材料性質與薄膜的材料性質一樣都會對整體的傳輸現象有所影響。

薄膜內的水含量多寡，會對薄膜本身的電阻有所影響，因此薄膜內水份的傳輸現象與性質，也會對電池的效率產生影響。Zawodzinski 等人[45]以實驗的方式得到 Nafion 117 薄膜在 30°C 時的一些與水傳輸有關的性質，包含有薄膜的吸水(water uptake)特性、擴散係數、質子傳導率及電滲透係數等參數。Hinatsu 等人[46]也是以實驗的方法來決定薄膜的吸水特性，得到薄膜在浸泡於 25°C 到 130°C 的液態水中的吸水性質，另外也作了薄膜在 80°C 的水蒸氣中，不同相對濕度下相

對應的水含量。Futerko 和 Hsing[47]推導出一個模式來描述薄膜內水含量變化的情形，利用兩個與溫度相關的參數，來與之前實驗所得到的數據作比較。

1.6 本文探討主題

由文獻回顧中得知，大部分的文獻所探討的都是穩態下電池的性能，和物質的濃度分布變化。對於暫態的分析，則相當缺乏，故本文想要對燃料電池中的水濃度分布，作一個暫態的分析，探討其水濃度分布到達穩態所需的時間及在不同條件下水濃度之分布情形。

本文將擴充 Okada 研究團隊所作的薄膜內水濃度分布之穩態分析，另外再加上氣體擴散層和觸媒層的質傳效應，推導出水濃度分布的一維暫態模式且利用數值方法來進行模擬。



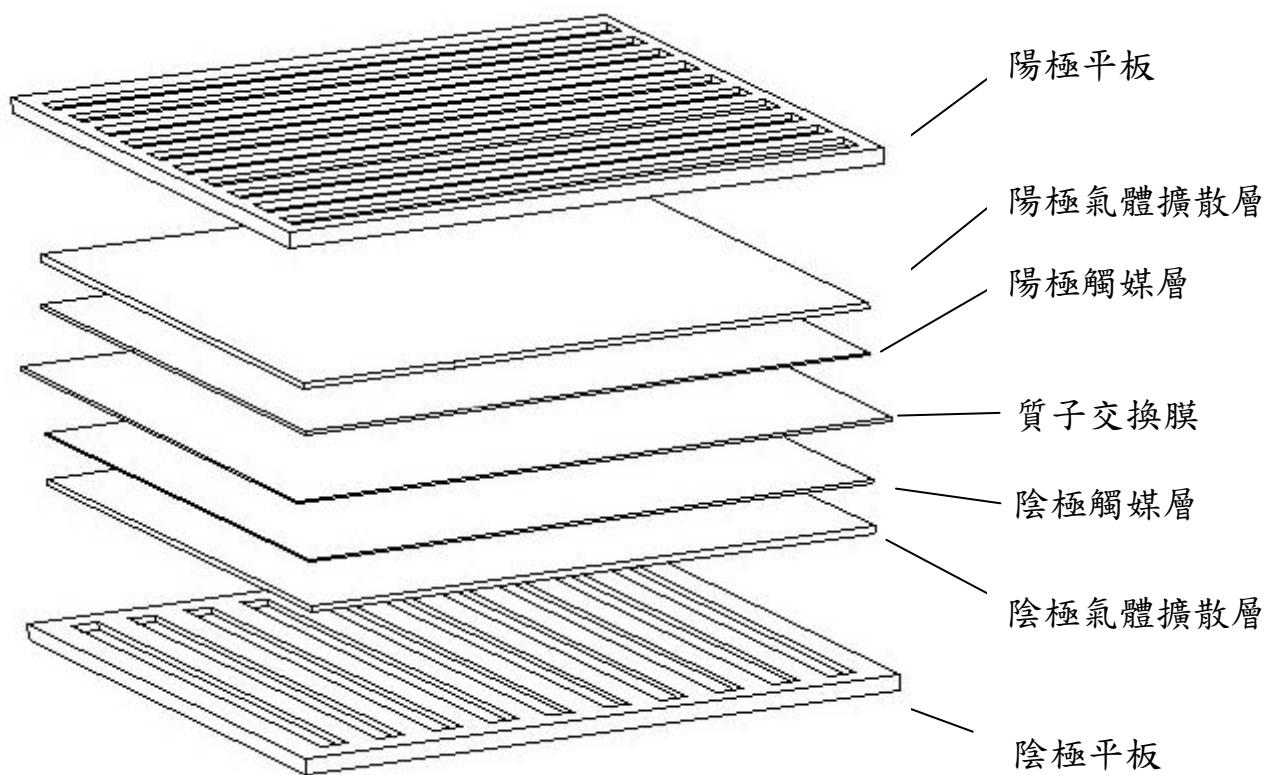


圖 1-1 單一薄膜電極裝置之質子交換膜燃料電池的立體示意圖

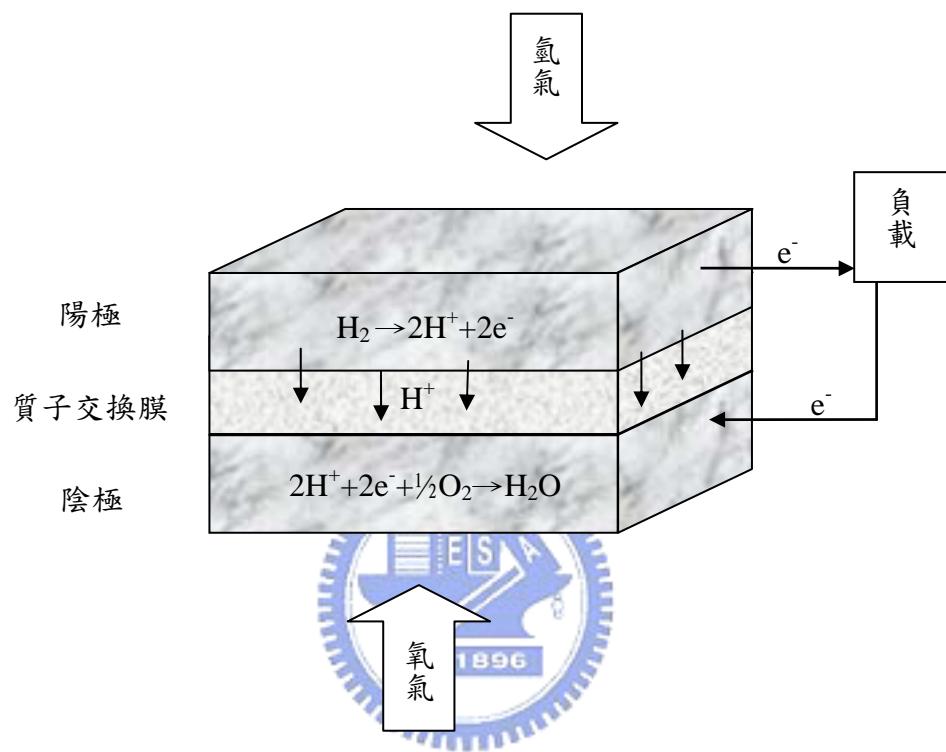


圖 1-2 質子交換膜之電極反應與電荷流動示意圖

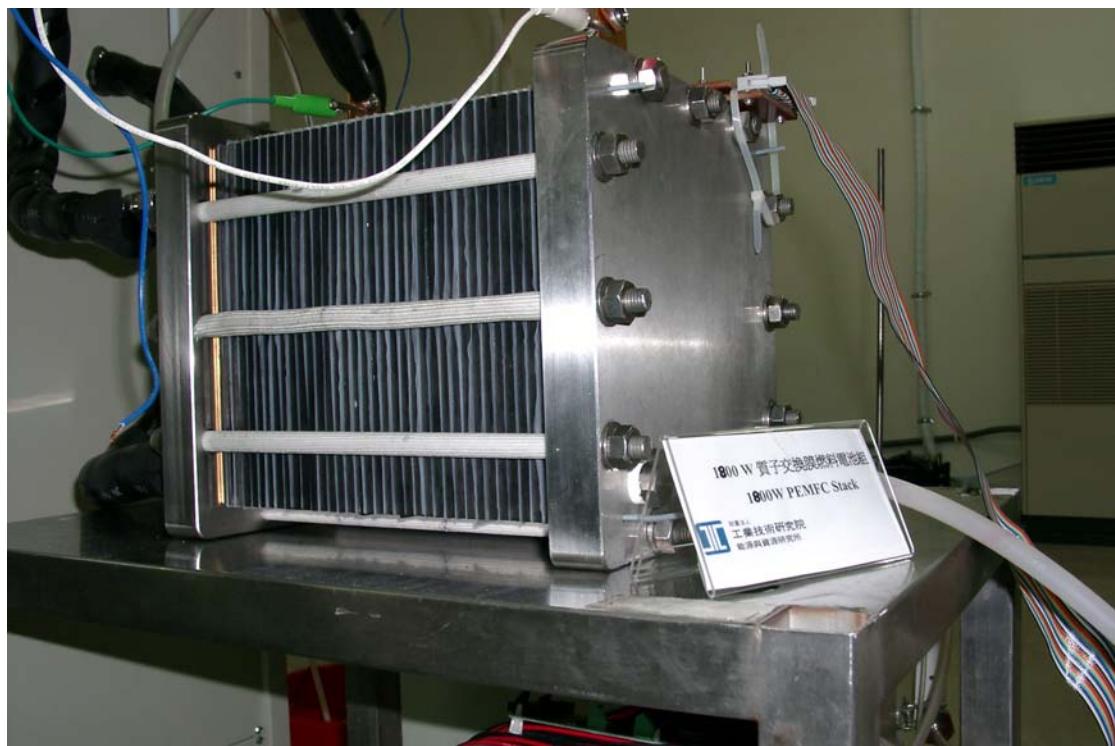


圖 1-3 質子交換膜燃料電池組

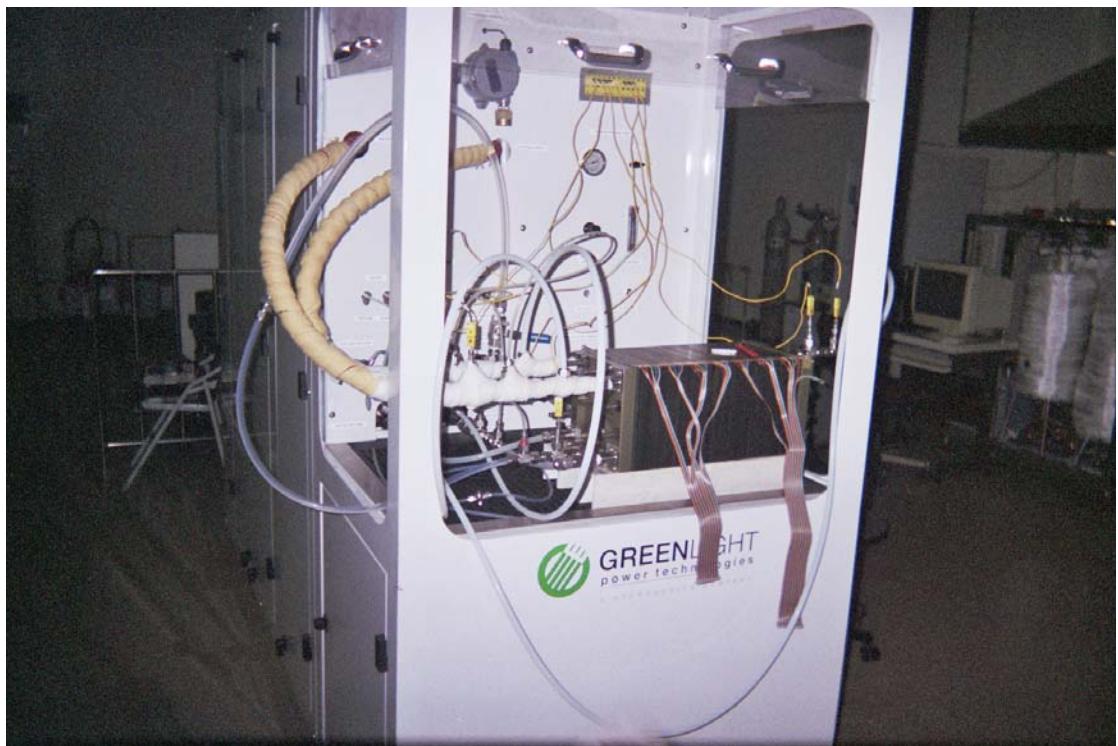


圖 1-4 工研院能資所之燃料電池測試系統

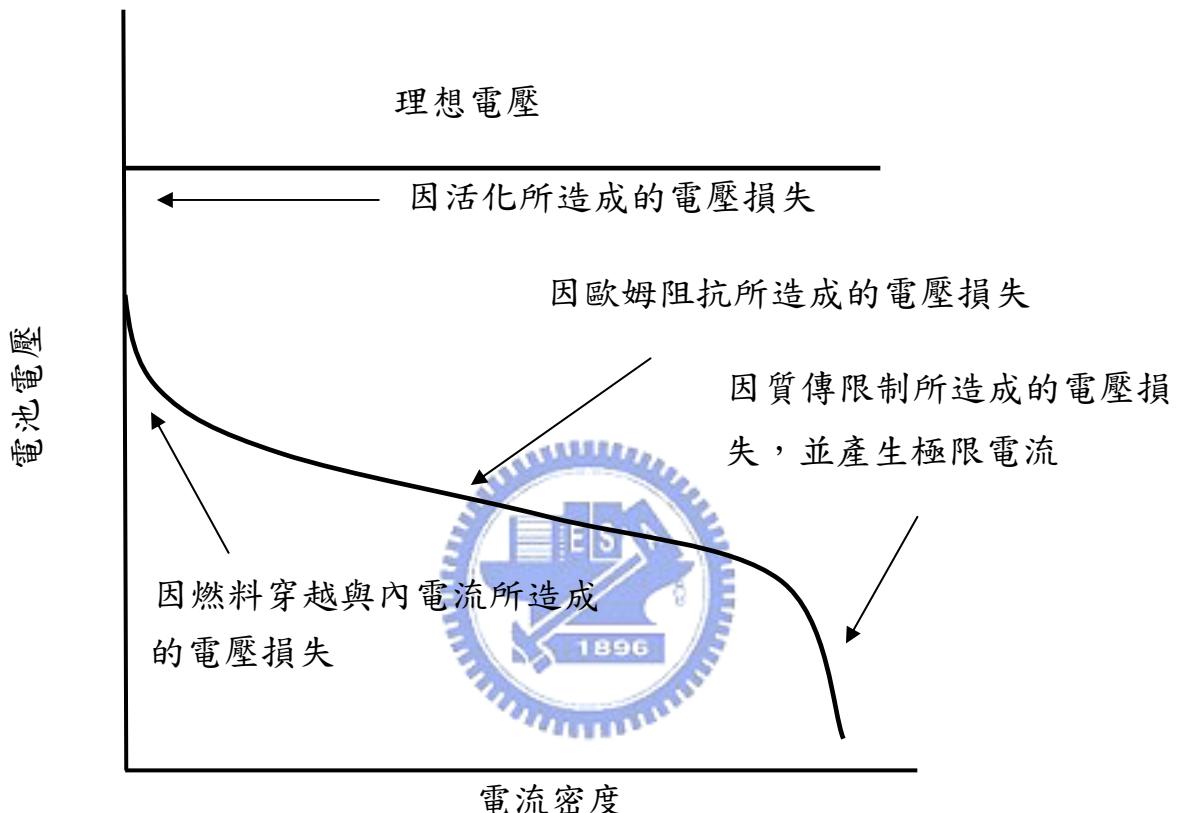


圖 1-5 燃料電池極化曲線圖

二、理論分析

2.1 基本假設

本文所要探討的是燃料電池中薄膜、氣體擴散層和觸媒層內水濃度到達穩態所需的時間，及在暫態與穩態下之水濃度的分佈情形。由於薄膜、觸媒層與氣體擴散層的厚度與長寬相比下小了許多，因此可以視為一維的系統。故本文先作以下的基本假設來簡化問題：

1. 空間為一維直角座標系統。
2. 系統處於一恆溫狀態。
3. 在觸媒層和氣體擴散層中，擴散是唯一的傳輸模式。
4. 考慮巨觀均勻模式。
5. 假設薄膜的體積不會因水合的現象而產生變化，即薄膜的厚度為一常數。
6. 假設只有在陰極觸媒層有電化學反應的產生。
7. 假設在氣體擴散層與觸媒層僅有氣態水的存在，並允許氣態水以超飽和(supersaturated)的形式存在。



2.2 統御方程式

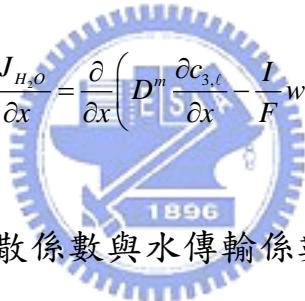
本文之物理模型圖，如圖 2-1 所示。將座標原點設於陽極氣體擴散層之邊緣，原點到陽極氣體擴散層與陽極觸媒層的交界面之厚度為 A；原點到陽極觸媒層與薄膜的交界面之厚度為 B；原點到薄膜與陰極觸媒層之交界面的厚度為 C，原點到陰極觸媒層與陰極氣體擴散層的交界面之厚度為 D，原點到陰極氣體擴散層的邊緣之厚度為 E，則薄膜、觸媒層與氣體擴散層內水傳輸之統御方程式表示如下：

2.2.1 薄膜內之水傳輸方程式

考慮薄膜內的水傳輸是由反向的擴散和電滲透效應所構成的，因此在薄膜內的水通量 J_{H_2O} 可以表示如下：

$$J_{H_2O} = -D^m \frac{\partial c_{3,\ell}}{\partial x} + \frac{I}{F} w \quad (2-1)$$

其中 D^m 為薄膜內的水擴散係數， $c_{3,\ell}$ 為薄膜內之水濃度， i 為通過薄膜的電流密度， w 為薄膜內因電滲透效應而使水向電流流動方向移動的水傳輸係數， F 為法拉第常數(Faraday constant)。薄膜內水濃度某個位置隨時間的變化可表示為：



$$\frac{\partial c_{3,\ell}}{\partial t} = -\frac{\partial J_{H_2O}}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D^m \frac{\partial c_{3,\ell}}{\partial x} - \frac{I}{F} w \right) \quad (2-2)$$

因為薄膜內的水擴散係數與水傳輸係數會隨著薄膜內水濃度的不同而有所變化，因此將這兩個係數以薄膜內水濃度的泰勒展開式來表示：

$$D^m = D^{(0)} + D^{(1)}c_{3,\ell} + D^{(2)}c_{3,\ell}^2 + \dots \quad (2-3)$$

$$w = w^{(0)} + w^{(1)}c_{3,\ell} + w^{(2)}c_{3,\ell}^2 + \dots \quad (2-4)$$

將方程式(2-3)與(2-4)代入方程式(2-2)，再經過整理後可以得到

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_{3,\ell}}{\partial t} &= \left[D^{(0)} \frac{\partial^2 c_{3,\ell}}{\partial^2 x} - \frac{I}{F} w^{(1)} \frac{\partial c_{3,\ell}}{\partial x} \right] \\ &\quad + \left[D^{(1)} c_{3,\ell} \frac{\partial^2 c_{3,\ell}}{\partial^2 x} + D^{(1)} \left(\frac{\partial c_{3,\ell}}{\partial x} \right)^2 - \frac{2I}{F} w^{(2)} c_{3,\ell} \frac{\partial c_{3,\ell}}{\partial x} \right] + \dots \end{aligned} \quad (2-5)$$

在方程式(2-5)中，由於等號右邊第一個中括號以後的項，其 order 遠小於第一個中括號內的項，因此為了簡化問題，等號右邊的項中，只考慮第一個中括號內的項，則方程式(2-5)可以簡化成

$$\frac{\partial c_{3,\ell}}{\partial t} = D^{(0)} \frac{\partial^2 c_{3,\ell}}{\partial^2 x} - \frac{I}{F} w^{(1)} \frac{\partial c_{3,\ell}}{\partial x} \quad (2-6)$$

由方程式(2-6)可知，我們可以將水擴散係數假設為常數，而水滲透係數則需考慮以薄膜內水濃度展開之泰勒展開式之常數項與一階微分項。

2.2.2 氣體擴散層內的水傳輸方程式

在氣體擴散層內水濃度的傳輸情形，假設只考慮擴散效應對水濃度分佈的影響。由於氣體擴散層的平均孔徑遠比分子的平均自由路徑為大，所以在氣體擴散層中氣態水的傳輸行為，可用 Binary diffusion 來描述。則在氣體擴散層內的水通量可表示如下：

$$J_{H_2O} = -D_w^b \nabla c_{i,g} \quad (2-7)$$

其中 D_w^b 之值可由下式決定：

$$\frac{\varepsilon_d^{1.5}}{D_w^b} = \sum_j \frac{\zeta_j}{D_{wj}^b} \quad (2-8)$$

其中 ε_d 為氣體擴散層的孔隙度， ζ_j 為 j 物種在混合物中所佔之莫爾分率，而 D_{wj}^b 代表的是水和 j 物種的成對擴散係數(binary diffusion

coefficient)。

將之帶入質量守恆方程式，可以得到水在氣體擴散層內的擴散方程式為：

$$\varepsilon_d \frac{\partial c_{1,g}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D_w^b \frac{\partial c_{1,g}}{\partial x} \right] \quad 0 < x < A \quad (2-9)$$

$$\varepsilon_d \frac{\partial c_{5,g}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D_w^b \frac{\partial c_{5,g}}{\partial x} \right] \quad D < x < E \quad (2-10)$$

其中 $c_{1,g}$ 和 $c_{5,g}$ 分別代表陽極和陰極氣體擴散層內氣態水之濃度。

2.2.3 觸媒層內的水傳輸方程式

在觸媒層的水傳輸現象，同樣只考慮擴散的效應，但由於觸媒層的孔徑較小，水分子在移動時產生的碰撞已經從原來分子間的碰撞，變成由分子與孔壁間的碰撞為主，所以用 Knudsen diffusion 來描述其中的擴散現象。則在觸媒層內的水通量可表示如下：

$$J_{H_2O} = -D_w^k \nabla c_{i,g} \quad (2-11)$$

其中 Knudsen 擴散係數之值可由下式決定：

$$D_w^k = \psi \bar{r} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_w}} \quad (2-12)$$

其中 ψ 是一個修正係數， \bar{r} 是平均的孔徑大小， M_w 是水的分子量， R 是萬用氣體常數。

然後將之帶入質量守恆方程式，我們可以得到在陽極處的擴散方程式為：

$$\varepsilon_c \frac{\partial c_{2,g}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D_w^k \frac{\partial c_{2,g}}{\partial x} \right] \quad A < x < B \quad (2-13)$$

在陰極處的觸媒層，因為有電化學反應的發生，而產生水，且假設所產生的水會均勻的分布在陰極的觸媒層內，因此其擴散方程式表示為：

$$\varepsilon_c \frac{\partial c_{4,g}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D_w^k \frac{\partial c_{4,g}}{\partial x} \right] + \frac{\xi}{2F} \quad C < x < D \quad (2-14)$$

其中 ε_c 為觸媒層中的孔隙度，而 $C_{2,g}$ 和 $C_{4,g}$ 分別代表陽極和陰極觸媒層中的氣態水濃度， ξ 是電化學反應速率。



2.3 初始條件

假設在時間一開始時，薄膜、觸媒層和氣體擴散層內之水濃度分佈，可由在某一初始操作電流密度下，所得到的穩態水濃度分佈，作為其起始條件：

$$t=0 : \quad c_{i,j}(x,0) = c_{i,j}^0(x) \quad (2-15)$$

其中 $c_{i,j}^0(x)$ 代表在某一初始操作電流密度下，各層達到水平衡後之水濃度分佈。當 $i=1,2,4,5$ 時， $j=g$ ，表示在氣體擴散層和觸媒層中氣態水之濃度分佈；當 $i=3$ 時， $j=\ell$ ，表示在薄膜內的液態水濃度分佈。

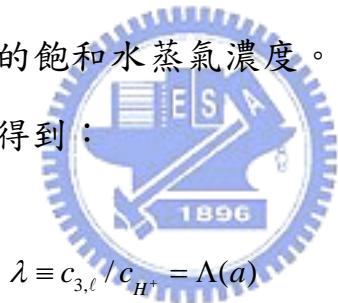
2.4 邊界條件

在模型的最外面兩個邊界，給予其一固定相對濕度的加濕量，而在氣體擴散層和觸媒層的介面，其邊界條件則設定為水濃度連續和水通量連續。而在觸媒層和質子交換膜間的介面，則利用薄膜的吸水特性來處理。

當質子交換膜的周遭處於某一氣態水的濃度下，則其內的水含量會與周遭的氣態水的水活性(water activity)有關，水活性 a 的定義如下：

$$a = c_{i,g} / c_g^{sat} \quad (2-16)$$

其中 c_g^{sat} 為某一溫度下的飽和水蒸氣濃度。則薄膜內的水含量 λ 可由 sorption isotherm $\Lambda(a)$ 得到：



$$\lambda \equiv c_{3,\ell} / c_{H^+} = \Lambda(a) \quad (2-17)$$

其中 c_{H^+} 是薄膜內質子的莫爾濃度，而 $\Lambda(a)$ 可由實驗的數據所得到的經驗公式[41]得到，其實驗數據是用 Nafion 117 在 80°C 下所測得的：

$$\Lambda = 0.3 + 6a [1 - \tanh(a - 0.5)] + 3.9\sqrt{a} \left[1 + \tanh\left(\frac{a - 0.89}{0.23}\right) \right] \quad (2-18)$$

則模型中各邊界之邊界條件如下所示：

$x=0$:

$$c_{1,g} = c_{in} \quad (2-19)$$

$x = A$:

$$c_{1,g} = c_{2,g} \quad (2-20)$$

$$D_w^b \frac{\partial c_{1,g}}{\partial x} = D_w^k \frac{\partial c_{2,g}}{\partial x} \quad (2-21)$$

$x = B$:

$$D_w^k \frac{\partial c_{2,g}}{\partial x} = k [Ca - c_{3,\ell}] \quad (2-22)$$

$$k [Ca - c_{3,\ell}] = -D^{(0)} \frac{\partial c_{3,\ell}}{\partial x} + \frac{i}{F} [w^{(0)} + w^{(1)} c_{3,\ell}] \quad (2-23)$$

$x = C$:

$$k [Cc - c_{3,\ell}] = D^{(0)} \frac{\partial c_{3,\ell}}{\partial x} - \frac{i}{F} [w^{(0)} + w^{(1)} c_{3,\ell}] \quad (2-24)$$

$$D_w^k \frac{\partial c_{4,g}}{\partial x} = k [Cc - c_{3,\ell}] \quad (2-25)$$

$x = D$:



$$c_{4,g} = c_{5,g} \quad (2-26)$$

$$D_w^k \frac{\partial c_{4,g}}{\partial x} = D_w^b \frac{\partial c_{5,g}}{\partial x} \quad (2-27)$$

$x = E$:

$$c_{5,g} = c_{in} \quad (2-28)$$

其中 c_{in} 代表提供的加濕水濃度， k 代表由於液態水的濃度差造成水進出薄膜的速率常數， Ca 和 Cc 分別代表薄膜與陽極和陰極觸媒層交界處，與觸媒層的氣態水濃度平衡之液態水濃度，其值可由下式得到：

$$Ca = c_{H^+} \Lambda \left(\frac{c_{2,g} \Big|_{x=B}}{c_w^{sat}} \right) \quad (2-29)$$

$$Cc = c_{H^+} \Lambda \left(\frac{c_{4,g} \Big|_{x=C}}{c_w^{sat}} \right) \quad (2-30)$$

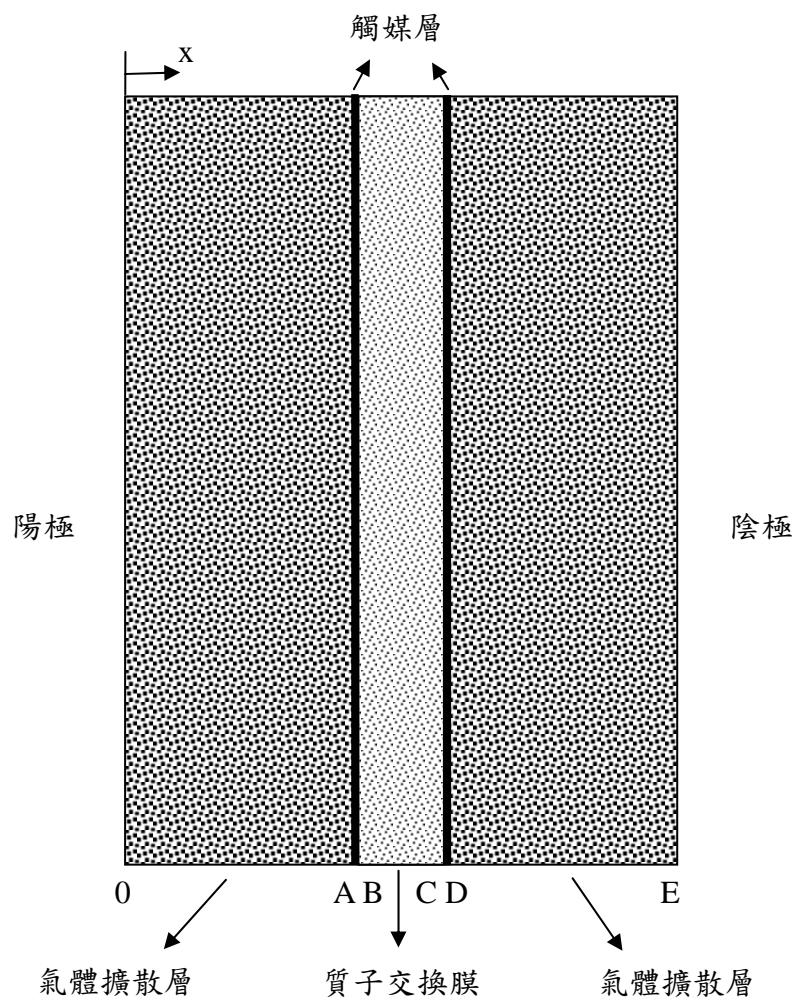


圖 2-1 物理模型示意圖

三、數值方法

上述的統御方程式為一組與時間和位置有關的偏微分方程式，而我們可以用數值方法來求其解，一般常用的方法是利用有限差分法來將微分方程式化成代數式，來得到解答。許多計算流體力學 (computational Fluid Dynamics) 和數值熱傳 (Numerical Heat Transfer) 的書籍都有介紹關於利用有限差分法解微分方程式的內容。

3.1 有限差分法

對於一個函數 $f(x)$ ，可以對其作兩種不同方向的泰勒展開(Taylor series expansion)，其結果分別為：

$$f(x + \Delta x) = f(x) + \Delta x \frac{\partial f}{\partial x} + \frac{(\Delta x)^2}{2!} \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + \frac{(\Delta x)^3}{3!} \frac{\partial^3 f}{\partial x^3} + \dots \quad (3-1)$$

$$f(x - \Delta x) = f(x) - \Delta x \frac{\partial f}{\partial x} + \frac{(\Delta x)^2}{2!} \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} - \frac{(\Delta x)^3}{3!} \frac{\partial^3 f}{\partial x^3} + \dots \quad (3-2)$$

將上述兩式相減，可以得到：

$$f(x + \Delta x) - f(x - \Delta x) = 2\Delta x \frac{\partial f}{\partial x} + 2 \frac{(\Delta x)^3}{3!} \frac{\partial^3 f}{\partial x^3} + \dots \quad (3-3)$$

經過整理，可以得到函數 f 對變數 x 一次微分的表示式為：

$$\frac{\partial f}{\partial x} = \frac{f(x + \Delta x) - f(x - \Delta x)}{2\Delta x} + O(\Delta x)^2 \quad (3-4)$$

其中 $O(\Delta x)$ 為誤差項的總和，經由如圖 3-1 的格點劃分後，可以將(3-1)以另一種形式表示成：

$$\left. \frac{\partial f}{\partial x} \right|_i = \frac{f_{i+1} - f_{i-1}}{2\Delta x} + O(\Delta x)^2 \quad (3-5)$$

這個用來將微分式轉換成代數式的方法稱為中央差分法。相同的將(3-1)式和(3-2)式相加，並經過整理後可以得到：

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} = \frac{f(x + \Delta x) - 2f(x) + f(x - \Delta x)}{(\Delta x)^2} + O(\Delta x)^2 \quad (3-6)$$

或是：

$$\left. \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \right|_i = \frac{f_{i+1} - 2f_i + f_{i-1}}{(\Delta x)^2} + O(x)^2 \quad (3-7)$$

以上用了中央差分法來處理函數 f 對變數 x 一階微分和二階微分的項，則欲求得於格點 i 的微分項，可以經由格點 $i+1$ 和 $i-1$ 所構成的代數式而得。所以我們對於統御方程式中濃度對位置變數 x 的微分項，用誤差型態為 (Δx) 的中央差分處理之。

另外，對於統御方程式中濃度對時間變數 t 的一階微分項，則用前差分來處理，則其一階微分項可以表示成：

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{f_i^{n+1} - f_i^n}{\Delta t} + O(\Delta t)^2 \quad (3-8)$$

則利用這三種差分法，可以用 Explicit method 來解這組偏微分方程式，由圖 3-2 可知其是由第 n 個時間點的三個已知值來求得第 $n+1$ 個時間點的一個位置的值。

但使用 Explicit method 這個方法來解偏微分方程式，要注意必須

滿足 $\frac{D\Delta t}{(\Delta x)^2} \leq \frac{1}{2}$ 這個限制條件，這樣所算出來的解才會穩定(stable)。

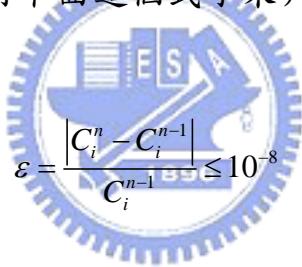
另外在邊界條件的處理上，則採用誤差型態為 $(\Delta x)^2$ 的前差分和後差分的方法。則一階微分項可以表示為：

$$\left. \frac{\partial f}{\partial x} \right|_i = \frac{-f_{i+2} + 4f_{i+1} - 3f_i}{2\Delta x} + O(\Delta x)^2 \quad (3-9)$$

$$\left. \frac{\partial f}{\partial x} \right|_i = \frac{3f_i - 4f_{i-1} + f_{i-2}}{2\Delta x} + O(\Delta x)^2 \quad (3-10)$$

3.2 穩態條件

當濃度不隨著時間的變化而改變時，就是到達了穩態，而要判別是否達到穩態，則可利用下面這個式子來判定：



$$\varepsilon = \frac{|C_i^n - C_i^{n-1}|}{C_i^{n-1}} \leq 10^{-8} \quad (3-11)$$

其中 C_i^{n-1} 為 C_i^n 的前一個時間的濃度，當每一層中的濃度都滿足滿足(3-11)式，則可將系統視為已經到達穩態。

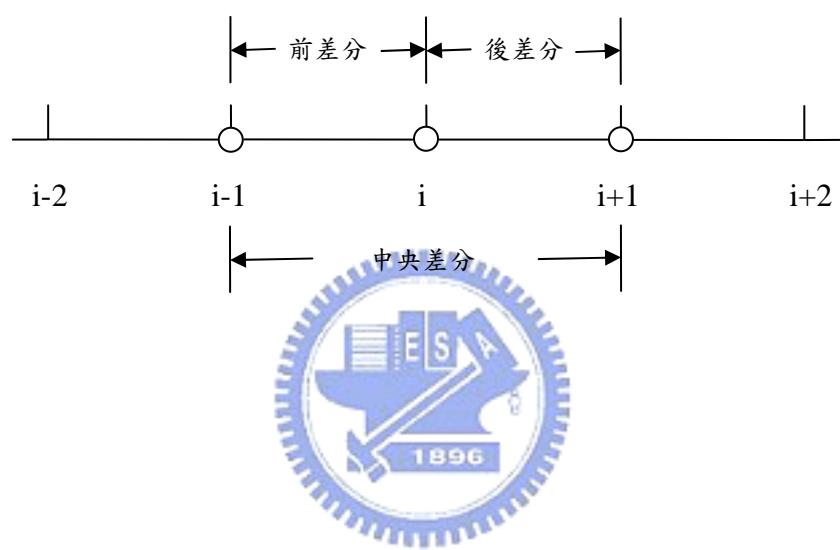


圖 3-1 第 i 個格點的格點劃分

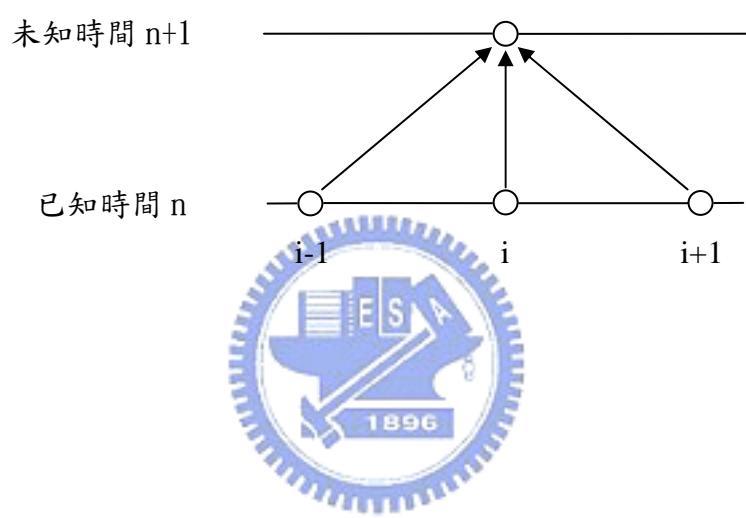


圖 3-2 Explicit method 的格點示意圖

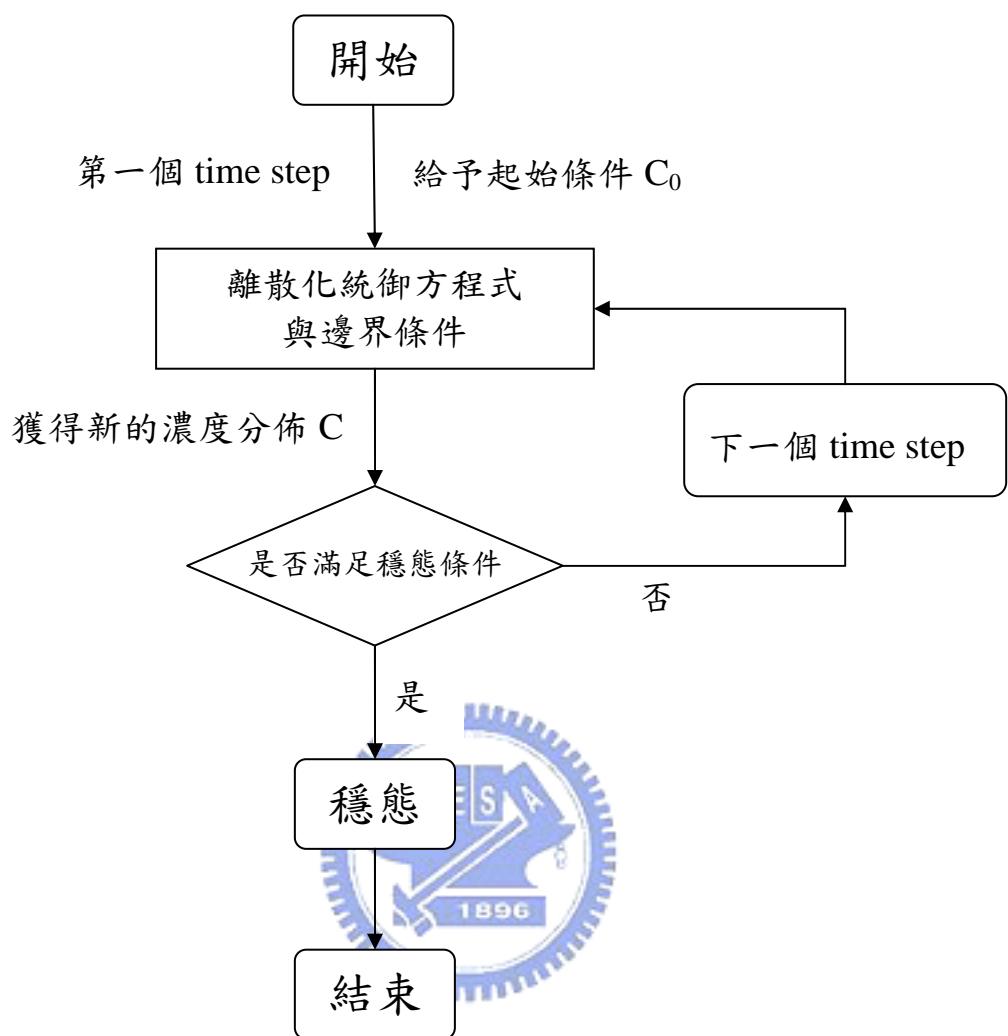


圖 3-3 數值計算流程圖

四、結果與討論

本文數值計算乃依據前述章節之基本假設、理論分析及邊界條件，建立數值計算模型及格點劃分，並且以指定的數值方法，配合表 4-1 的參數輸入值，進而求得電池內部液態水濃度隨時間不同而變化的分佈狀態，並求得其各種不同條件下，水濃度分佈到達穩態所需要的時間。

4.1 格點驗證

為了使內部網格區分的大小、多寡，不至於影響到最後結果的正確性。因此，往往在實行數值模擬方法之前，格點測試的工作有其必要性。而網格空間分佈主要有準確性、數值穩定性和花費時間等三大考量。通常而言，網格區分越細密，則所計算出來的值也會越精確，相對地花費時間也較多。但在某些特殊情況下，網格區分太細密，會因數值上四捨五入誤差(Round-off error)和網格變形的緣故，反而會導致結果的不正確及數值的不穩定現象。因此可藉由格點測試的工作，在有限的電腦資源中尋得網格分佈的最佳化：即為利用最少量的網格數，且其存在著最小的變形量，以獲得相同結果的正確解。

圖 2-1 所示為操作電流密度 $0.75 A/cm^2$ ，氣態水的加濕量為飽和水蒸氣的條件下，達到穩態後，水濃度的分佈情形，先將 $\frac{D\Delta t}{(\Delta x)^2}$ 的值固定為 0.4884，做了五種不同的位置格點數目，發現其濃度的分佈在位置格點數為 233、353 和 705 時，所得到的結果幾乎相同，而位置格點數為 89 與 177 時，與另外三組位置格點數所得到的結果有些微的差異。所以本文取位置格點數 233 做為物理模型的格點分佈。

在得到最佳的位置格點數目後，接著要測試時間格點數變化對數

值運算結果的影響。因此在固定位置格點數的狀況下，改變 $\frac{D\Delta t}{(\Delta x)^2}$ 的值，也就是改變時間的格點分佈。本文取了四組不同的比值，分別為 0.4884、0.2442、0.1221 和 0.06105，來測試時間格點分佈的影響，操作條件同樣是在操作電流密度 $0.75 A/cm^2$ ，氣態水的加濕量為飽和水蒸氣的條件下，達到穩態後，水濃度的分佈情形。所得到的結果如圖 4-2 所示，其中四組比值所得到的結果幾乎相同，表示改變時間的格點分佈對計算所得的結果影響不大，所以為了節省運算所需的時間，本文將以 $\frac{D\Delta t}{(\Delta x)^2} = 0.4884$ 做為時間格點分佈的依據。

4.2 結果分析

圖 4-3 所示為操作條件 k 為 $0.01 cm/s$ ，陰陽極入口氣態水相對加濕濃度為 100%，薄膜厚度為 $100 \mu m$ ，在四種不同操作電流密度下，各層內水濃度之穩態分佈。圖中最左邊的圖是代表陽極側的氣體擴散層和觸媒層內的氣態水濃度分佈，中間的圖則是薄膜內液態水含量的分佈，最右邊的是陰極側氣體擴散層和觸媒層內氣態水濃度分佈。從圖中可以發現，在薄膜內由於電滲透力的作用會使得其靠陽極側的水含量會較低，而當電流密度愈大時，電滲透的效應愈明顯，薄膜兩端水含量的差異愈大。由於靠近陽極處的薄膜水濃度較低，因此陽極端氣體擴散層和觸媒層內的氣態水濃度會逐漸下降，以補充薄膜不足的水分。而在陰極處的情形剛好相反，一方面由於靠近陰極端的薄膜水濃度較高，且陰極觸媒層會由於產生電化學反應生成水，也使得陰極觸媒層的水濃度較入口加濕的濃度還高。圖 4-4 和圖 4-5 所示的是 k 分別為 $0.005 cm/s$ 與 $0.001 cm/s$ ，陰陽極入口氣態水相對加濕濃度為 100%，薄膜厚度為 $100 \mu m$ ，在四種不同操作電流密度下，各層內水

濃度之穩態分佈。其與圖 4-3 之差異在於 k 值的不同，而 k 值的大小代表薄膜與外界有濃度差時，其平衡速度的大小。由三個圖的比較可以發現，當 k 值較小時，由於氣態水被薄膜吸入的速度較慢，因此陽極端觸媒層的水濃度較高，而薄膜靠陽極端的水含量由於補充的速度較慢，跟較高 k 值的情況顯比明顯水含量較低。而在靠近陰極端則剛好相反，由於薄膜靠陰極端的水含量很高，因此水會向陰極的觸媒層傳遞，故當 k 值較低時，陰極端薄膜水含量會較高，而陰極端觸媒層的氣態水濃度則較低。圖 4-6 是 k 為 0.01cm/s ，陰陽極入口氣態水相對加濕濃度為 80% ，薄膜厚度為 $100\mu\text{m}$ ，在四種不同操作電流密度下，各層內水濃度之穩態分佈。其與圖 4-3 之不同在於陰陽極入口的加濕相對濃度較低，這使得在較低的操作電流密度時，陽極端所提供的加濕量不足，反倒由薄膜將水傳向觸媒層，但在高電流密度時，由於電滲透效應的作用，使得靠陽極端薄膜內水含量降低，而所提供的氣態水才有加濕到薄膜的作用，但整體而言薄膜的水含量大幅的下降，這對電池的性能會造成不好的影響。圖 4-7 是 k 為 0.01cm/s ，陰陽極入口氣態水相對加濕濃度為 60% ，薄膜厚度為 $100\mu\text{m}$ ，在四種不同操作電流密度下，各層內水濃度之穩態分佈。很明顯陽極的入口加濕濃度太低，變成反而是薄膜將水傳向陽極觸媒層，完全沒有達到加濕的效果，使得薄膜內的水含量降得相當低。圖 4-8 是 k 為 0.01cm/s ，陽極入口氣態水相對加濕濃度為 100% ，陰極入口氣態水相對加濕濃度為 80% ，薄膜厚度為 $100\mu\text{m}$ ，在四種不同操作電流密度下，各層內水濃度之穩態分佈。其與圖 4-3 相比，除了由於陰極端的氣體擴散層與觸媒層的氣態水濃度由於加濕濃度的不同而明顯較低外，在薄膜內的水含量差異並不大，唯在操作電流密度較低時，薄膜內水含量會比較低，但其水含量的分佈較為均勻平緩。圖 4-9 所示

為 k 是 0.01cm/s ，陽極入口氣態水相對加濕濃度為 100% ，陰極入口氣態水相對加濕濃度為 80% ，薄膜厚度為 $100\mu\text{m}$ ，在四種不同操作電流密度下，各層內水濃度之穩態分佈。發現由於陰極所提供的水蒸氣濃度較低，所以薄膜靠陰極處的水含量較低，整體薄膜的水含量也較低。圖 4-10 是操作條件 k 為 0.01cm/s ，陰陽極入口氣態水相對加濕濃度為 100% ，薄膜厚度為 $150\mu\text{m}$ ，在四種不同操作電流密度下，各層內水濃度之穩態分佈。發現當薄膜厚度較厚時，因薄膜內靠陽極端需要較多的水分來補充，所以陽極端的氣態水濃度會較低，而陰極端的氣態水濃度則較高。薄膜內的水含量整體而言，在厚度較厚的情況下，其水含量會比較低。圖 4-11 與圖 4-10 操作條件之差異為薄膜厚度為 $50\mu\text{m}$ ，當在較低的操作電流密度時，薄膜內的水含量很高，使得水分反而向陽極端傳輸，而當操作電流密度提高後，由於電滲透效應的影響，使得薄膜靠陽極端的水含量下降，則陽極所提供的氣態水才又有達到加濕的效果。在薄膜厚度較薄時，薄膜內整體的水含量較高也較平均。

圖 4-12 所示為操作條件 k 為 0.01cm/s ，陰陽極入口氣態水相對加濕濃度為 100% ，薄膜厚度為 $100\mu\text{m}$ ，薄膜內水含量隨時間變化的分佈圖。使用操作電流密度為 0.1A/cm^2 時，達到穩態的水含量分佈作為其初始條件，然後將電流密度變化為 1.0A/cm^2 ，來觀察薄膜內水含量對時間的變化。可以看到當電流密度變大之後，在很短的時間內，薄膜的水含量就有很大的變化，受到電滲透效應的影響，靠陽極端的水含量持續的下降，而靠陰極端的水含量則持續的增加。而時間接近過了 1 秒之後，靠陰極端的水含量大致已經達到了平衡，變化已經不大，而陰極端的水含量仍繼續下降，但下降的幅度也越來越小，也漸趨於平衡。圖 4-13 與圖 4-14 所示為操作條件為陰陽極入口氣態水相

對加濕濃度為 100%，薄膜厚度為 $100\mu\text{m}$ ， k 分別為 0.005cm/s 與 0.001cm/s 下，薄膜內水含量隨時間變化的分佈圖。其與圖 4-12 的差異在於 k 值的大小不同，可以發現靠陰極端的水含量分佈會隨著 k 值的變小，使得在接近達到平衡時水含量的分佈比較穩定，這是由於當 k 值較大時，表示薄膜與外界水的交換能力較強，則容易受到些微的外界氣態水濃度變化，就快速的產生反應，因此雖然達到大致穩定的速度較快，但也容易繼續有小幅度的變動。圖 4-15 所示為操作條件 k 為 0.01cm/s ，陰陽極入口氣態水相對加濕濃度為 80%，薄膜厚度為 $100\mu\text{m}$ ，薄膜內水含量隨時間變化的分佈圖。由圖中可以發現，在時間一開始時由於電滲透效應的影響，仍然是靠陽極端的水含量下降，而靠陰極端的水含量上升，但到了時間經過 2 秒之後，由於陰陽極兩端的水含量的差距太大，此時逆向的擴散效應開始產生作用，使得陽極的水含量開始漸漸的回升。這在圖 4-16 中可以觀察得更明顯，其陰陽極入口氣態水相對加濕濃度為 60%，可以發現在陽極的加濕濃度不足時，薄膜內的水含量分佈會由逆向擴散效應所主導，所以其變化的速度很小，因此薄膜內水含量達到平衡的時間會增長許多。圖 4-17 所示為操作條件 k 為 0.01cm/s ，陽極入口氣態水相對加濕濃度為 100%，陰極入口氣態水相對加濕濃度為 80%，薄膜厚度為 $100\mu\text{m}$ ，薄膜內水含量隨時間變化的分佈圖。可以發現當將陰極端所提供的加濕水濃度降低之後，陰極端達到穩定的速度會慢一點，但其達到穩定的趨勢較為穩定，不會一直有微小的變化。但如圖 4-18 所示，當將陰極入口氣態水相對加濕濃度降到 60% 後，在時間剛開始時，由於陽極端的水含量較陰極為高，因此水分反而會向陰極擴散，但隨著時間的變化，由於操作電流密度的增大，反應產生的水分漸漸彌補了一開始陰極所提供的較低加濕濃度的不足，使得陰陽極的水含量差異太大，

於是逆向的擴散又開始產生作用，讓陽極的水濃度又開始慢慢升高，因此薄膜內水含量達到平衡的時間又會增長許多。圖 4-19 所示為操作條件 k 為 0.01cm/s ，陰陽極入口氣態水相對加濕濃度為 100% ，薄膜厚度為 $150\mu\text{m}$ ，薄膜內水含量隨時間變化的分佈圖。當薄膜厚度增加後，由於電滲透效應的作用，靠陽極端薄膜的水含量會持續的下降，而陰極端的水含量會上升，但當其兩端的濃度差過大後，逆向的擴散作用開始發生，由於薄膜的厚度太大，使得加濕所提供的水分量來不及補充逆向擴散作用所需的水分，因此陰極端的水含量也開始隨著時間下降。圖 4-20 所示為操作條件 k 為 0.01cm/s ，陰陽極入口氣態水相對加濕濃度為 100% ，薄膜厚度為 $50\mu\text{m}$ ，薄膜內水含量隨時間變化的分佈圖。當薄膜的濃度變短時，薄膜內的水含量分佈變化得十分快速且穩定，且薄膜內的水含量分佈也明顯較為平均。

圖 4-21 所示為操作條件在 k 為 0.01cm/s ，陰陽極入口氣態水相對加濕濃度為 100% ，薄膜厚度為 $100\mu\text{m}$ 下，由一初始操作電流密度切換到另一操作電流密度後，達到穩態所需要之時間。其中橫軸代表的是起始的電流密度，而三條曲線分別代表所切換的三個不同電流密度，而縱軸相對應的就是由某一起始電流密度切換到另一電流密度，達到平衡後所需之時間。而達到平衡的定義為薄膜內水含量到達其穩態時水濃度的 98.5% 為準。將圖 4-21 與圖 4-22 及圖 4-23 相互比較可以發現當 k 值較大時，切換電流為 1.0A/cm^2 所需的時間會較長一些，這是因為當電流密度較大時，陽極端薄膜內的水含量較低，而 k 值較大時，薄膜與外界交換水的能力較強，因此會一直有小幅度的變化，使得達到平衡的時間較長一些，但實際上到達粗略的平衡時間會較短。圖 4-24 為操作條件在 k 為 0.01cm/s ，陰陽極入口氣態水相對加濕濃度為 80% ，薄膜厚度為 $100\mu\text{m}$ 下，由一初始操作電流密度切換

到另一操作電流密度後，達到穩態所需要之時間。發現當加濕的濃度降低時，連薄膜達到平衡的時間也會增加，這對電池的表現是一個不好的影響。尤其是在較低操作電流密度的狀況下，因為當操作電流密度小時，電滲透效應的影響也會變小，使得薄膜內水含量的變化主要由逆向的擴散效應所影響，靠陽極端薄膜內的水含量會持續上升。但在較高的操作電流密度時，因為電滲透的效應較強，所以逆向擴散效應的影響減少許多，所以所需的時間反而較短。圖 4-25 的陰陽極入口相對加濕濃度為 60%，其餘操作條件與圖 4-24 相同，其結果顯示在更低的加濕條件下，達到穩態的時間也更長了。這是由於陽極端的加濕濃度太低，所以薄膜內兩端的水含量差太大，所以薄膜內水含量的分佈主要受到逆向擴散效應的影響，所以達到平衡所需的時間大為增長。所以當加濕濃度不足的情形下，不但會使得薄膜的水含量不足，也會使得電池內水平衡所需的時間增長，這兩項影響都是對電池不利的。圖 4-26 所示的是操作條件在 k 為 0.01cm/s ，陽極入口氣態水相對加濕濃度為 100%，陰極入口氣態水相對加濕濃度為 80%，薄膜厚度為 $100\mu\text{m}$ 下，由一初始操作電流密度切換到另一操作電流密度後，達到穩態所需要之時間。與圖 4-21 相比較，發現在電流密度切換到 0.5 A/cm^2 時，所需的時間會比較長，但在切換到高電流密度時，從很低的起始電流密度開始，反而需要較短的時間。這同樣是因為在較低操作電流密度的時候，電滲透效應的影響較小的緣故，一旦由逆向擴散效應來主導薄膜內水含量的分佈時，達到平衡所需的時間就會較長。圖 4-27 的操作條件是在 k 為 0.01cm/s ，陽極入口氣態水相對加濕濃度為 100%，陰極入口氣態水相對加濕濃度為 60%，薄膜厚度為 $100\mu\text{m}$ 。發現其所需的時間會比圖 4-21 與圖 4-16 大上許多，顯示當氣態水加濕的程度不足時，會使得薄膜內水含量達到穩態的時

間大為增長。但控制讓陰極加濕濃度低於陽極的加濕濃度時，會使得在高電流密度下達到穩態的時間縮短。圖 4-28 的操作條件是 k 為 0.01cm/s ，陰陽極入口氣態水相對加濕濃度為 100% ，薄膜厚度為 $150\mu\text{m}$ 。與圖 4-21 比較可以發現，當薄膜的厚度增加時，其內水含量達到平衡的時間，會有明顯的增加，而其所需時間隨起始電流密度變化的趨勢，則是變化不大。



表 4-1 各參數之值

參數	符號	值
陽極壓力	P_a	3 atm
陰極壓力	P_c	3 atm
電池溫度	T_{cell}	$80^\circ C$
氣體擴散層厚度	L_d	0.03 cm
觸媒層厚度	L_c	0.002 cm
質子交換膜厚度	L_m	0.01 cm
氣體擴散層之有效孔隙度	ε^d	0.4
觸媒層之有效孔隙度	ε^c	0.3
質子交換膜之有效孔隙度	ε^m	0.28
質子交換膜水擴散係數之泰勒展開式常數項	$D^{(0)}$	$1.25 \times 10^{-5}\text{ cm}^2/\text{s}$
質子交換膜水滲透係數之泰勒展開式常數項	$w^{(0)}$	0.0
質子交換膜水滲透係數之泰勒展開式第一階項	$w^{(1)}$	128.32
氣體擴散層水擴散係數	D^d	$2.13 \times 10^{-5}\text{ cm}^2/\text{s}$
觸媒層水擴散係數	D^c	$1.39 \times 10^{-5}\text{ cm}^2/\text{s}$

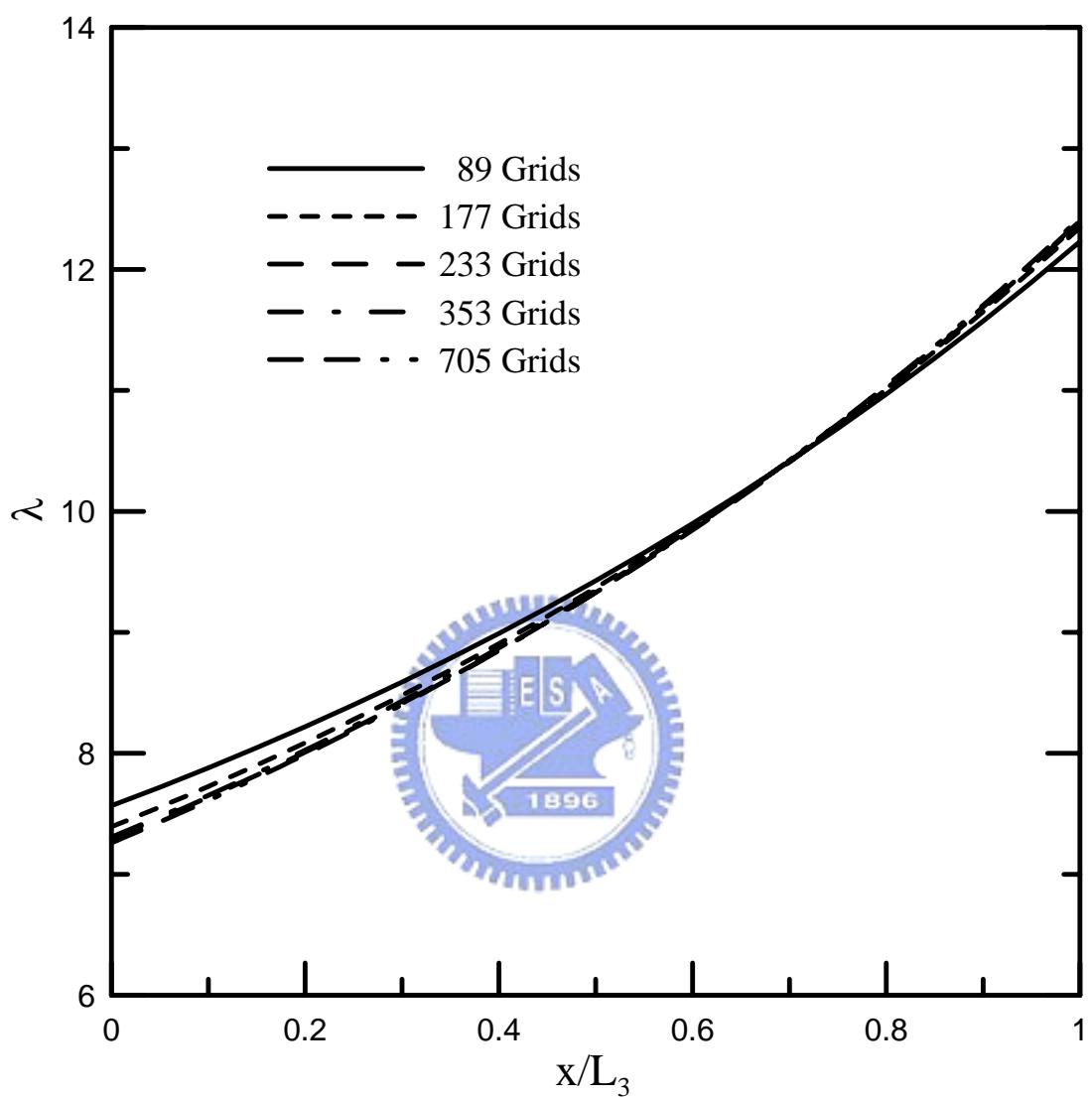


圖 4-1 位置格點測試結果圖

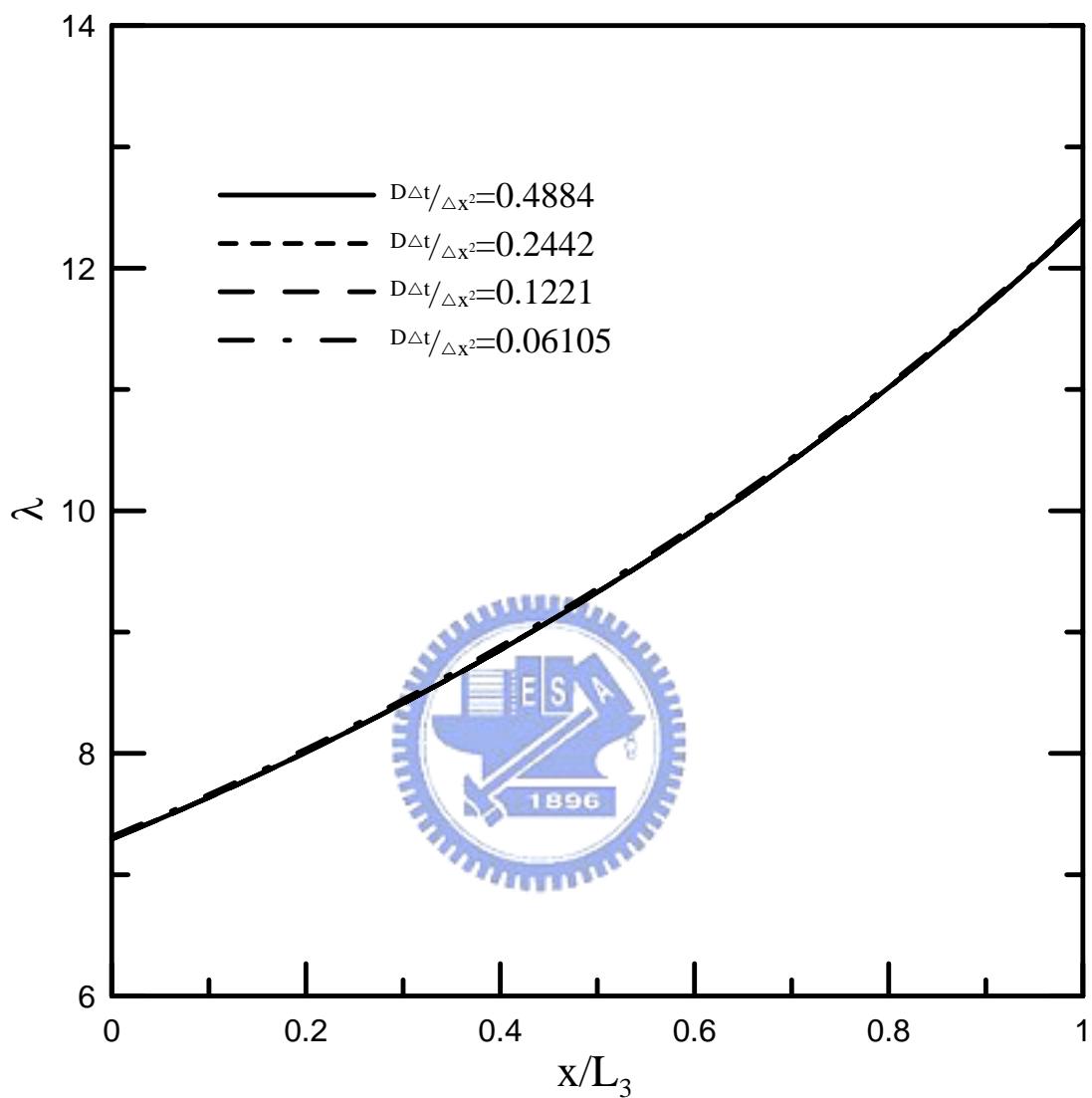


圖 4-2 時間格點測試結果圖

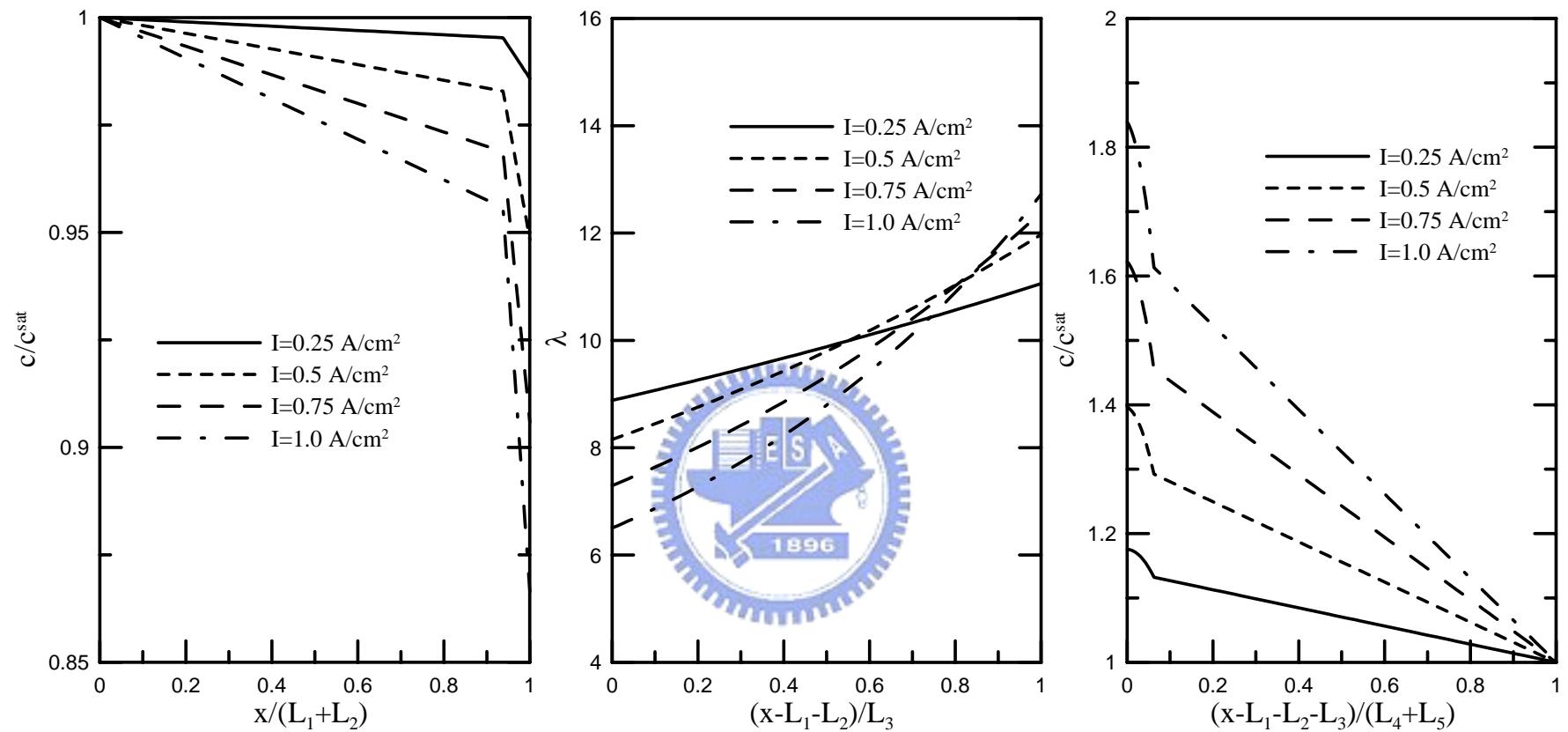


圖 4-3 操作條件為 k 為 0.01 cm/s ，陰陽極入口氣態水相對加濕濃度為 100% ，薄膜厚度為 $100\mu\text{m}$ ，在四種不同操作電流密度下，各層內水濃度之穩態分佈圖。

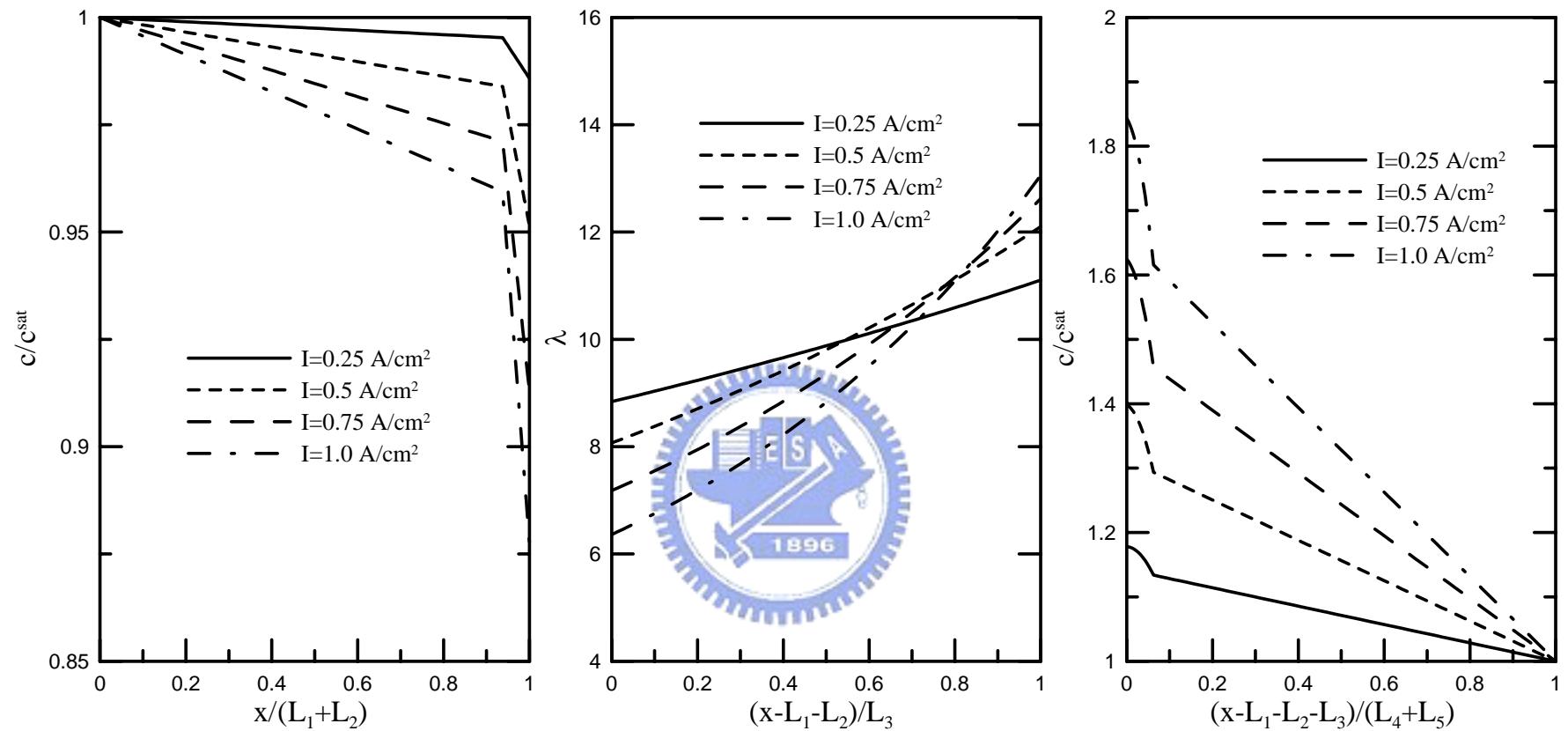


圖 4-4 操作條件為 k 為 0.005cm/s ，陰陽極入口氣態水相對加濕濃度為 100% ，薄膜厚度為 $100\mu\text{m}$ ，在四種不同操作電流密度下，各層內水濃度之穩態分佈圖。

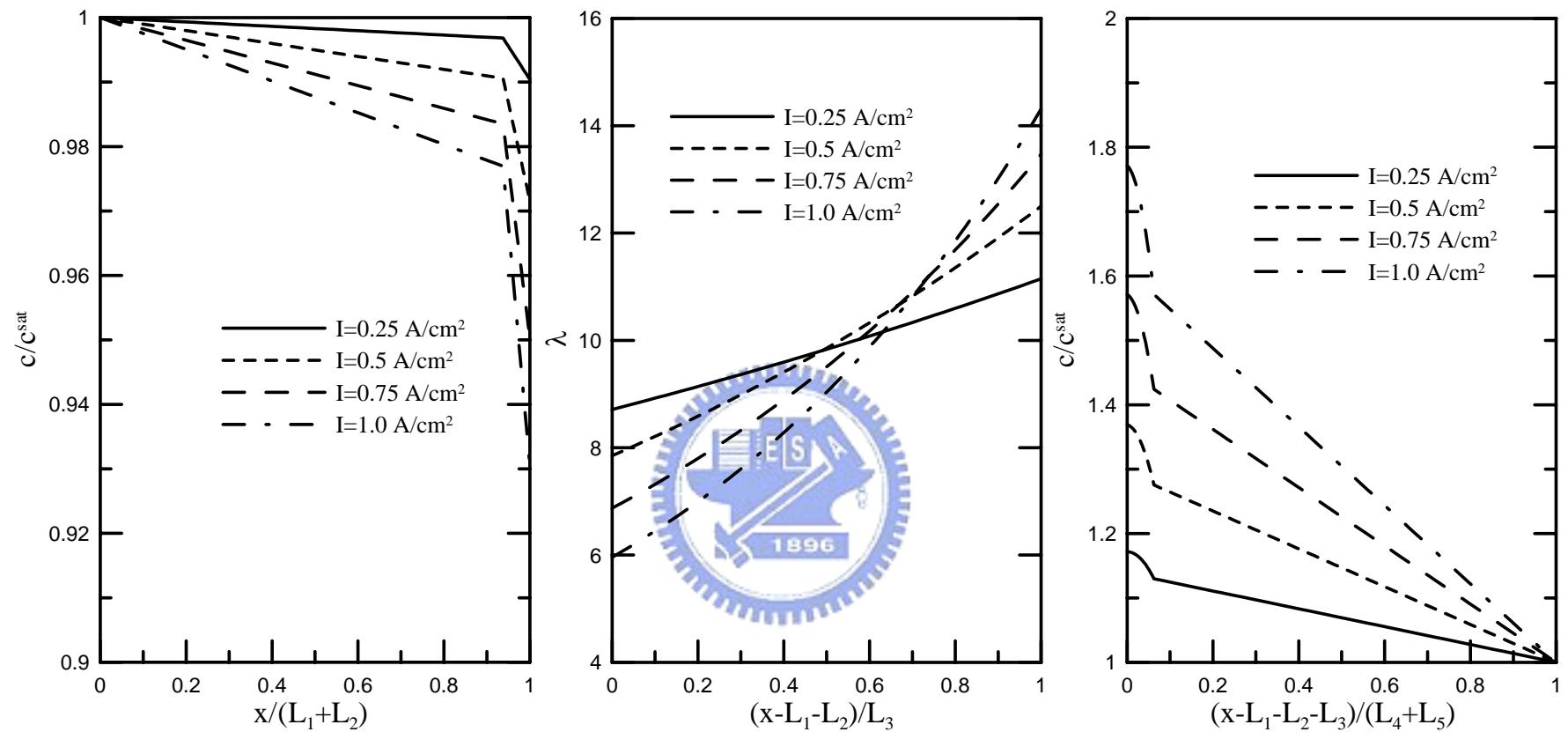


圖 4-5 操作條件為 k 為 0.001cm/s ，陰陽極入口氣態水相對加濕濃度為 100% ，薄膜厚度為 $100\mu\text{m}$ ，在四種不同操作電流密度下，各層內水濃度之穩態分佈圖。

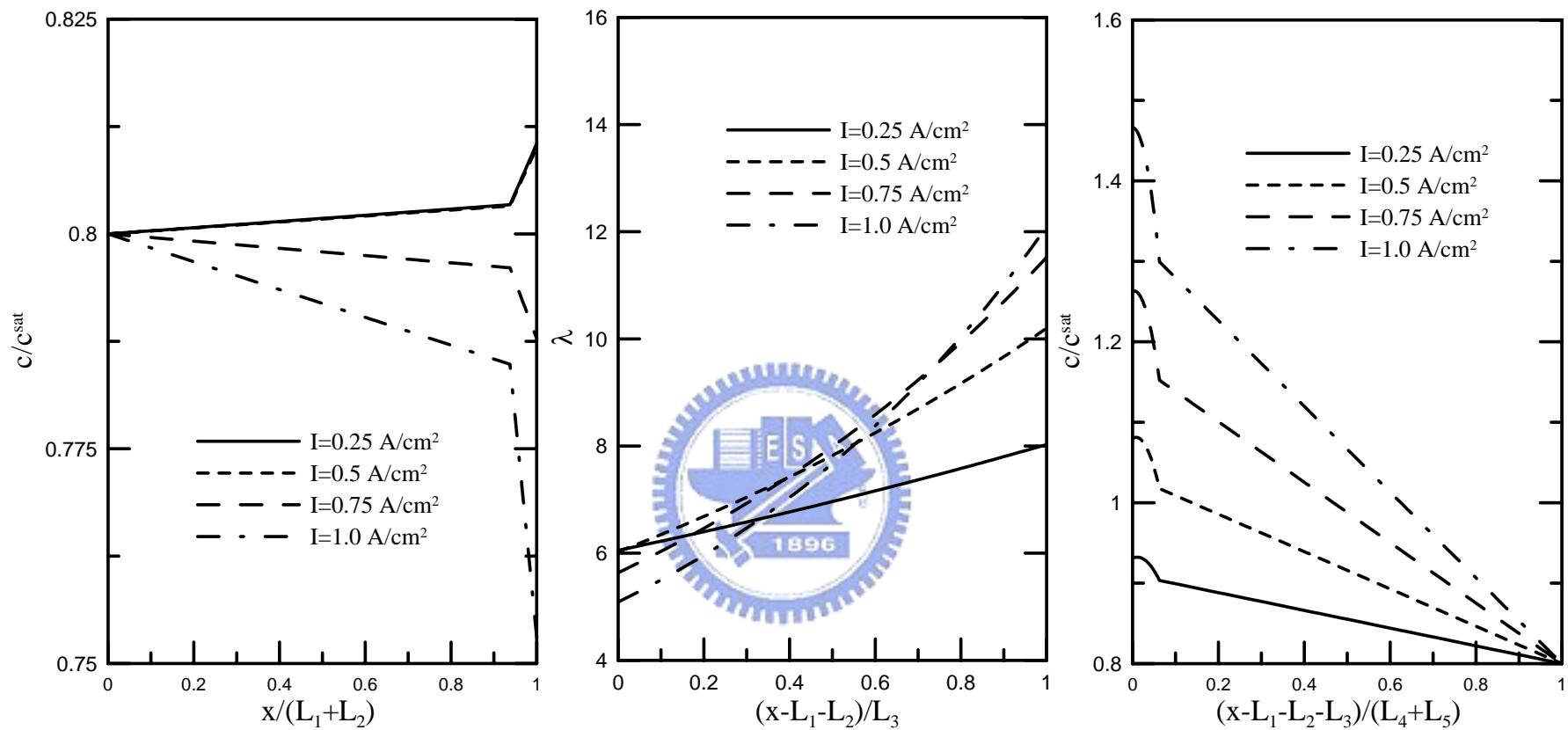


圖 4-6 操作條件為 k 為 0.01 cm/s ，陰陽極入口氣態水相對加濕濃度為 80% ，薄膜厚度為 $100\mu\text{m}$ ，在四種不同操作電流密度下，各層內水濃度之穩態分佈圖。

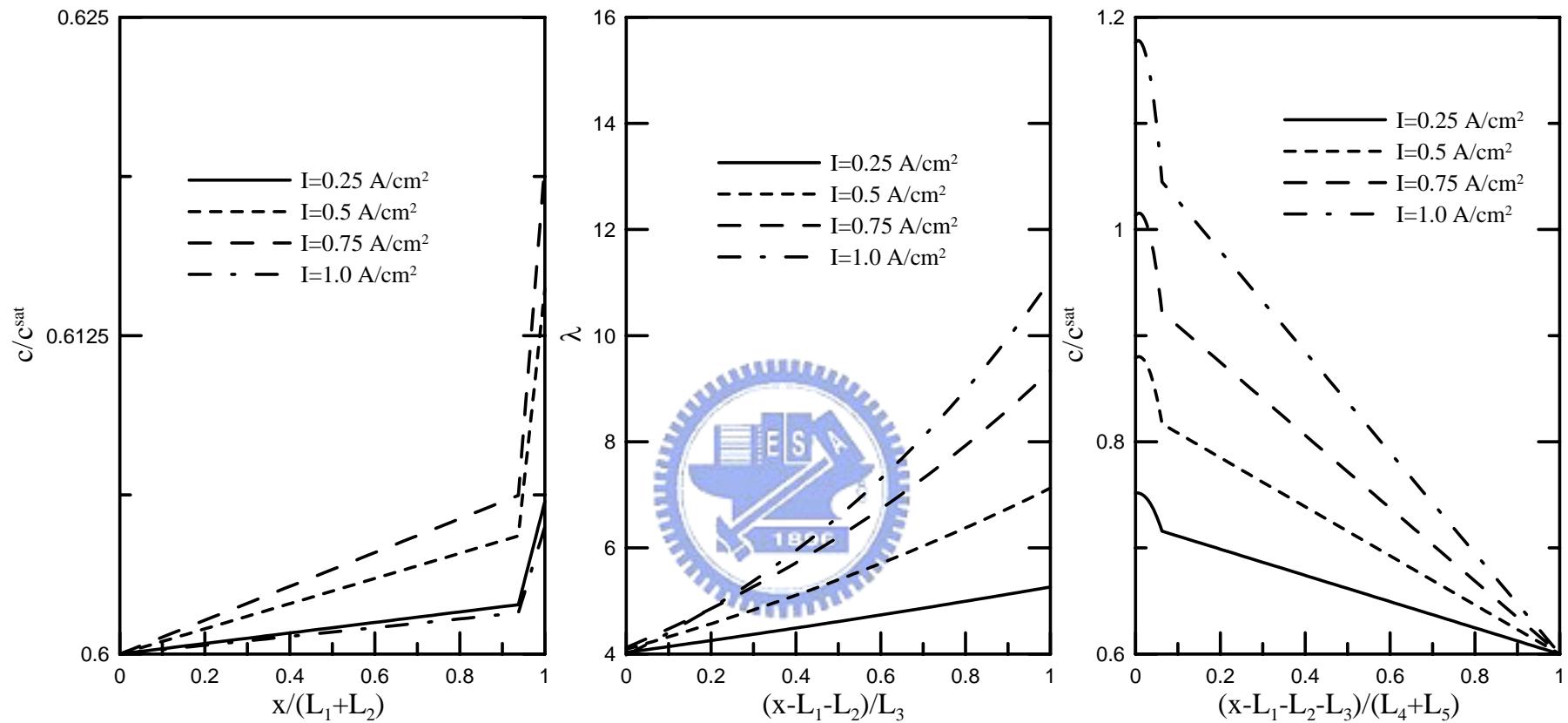


圖 4-7 操作條件為 k 為 0.01cm/s ，陰陽極入口氣態水相對加濕濃度為 60% ，薄膜厚度為 $100\mu\text{m}$ ，在四種不同操作電流密度下，各層內水濃度之穩態分佈圖。

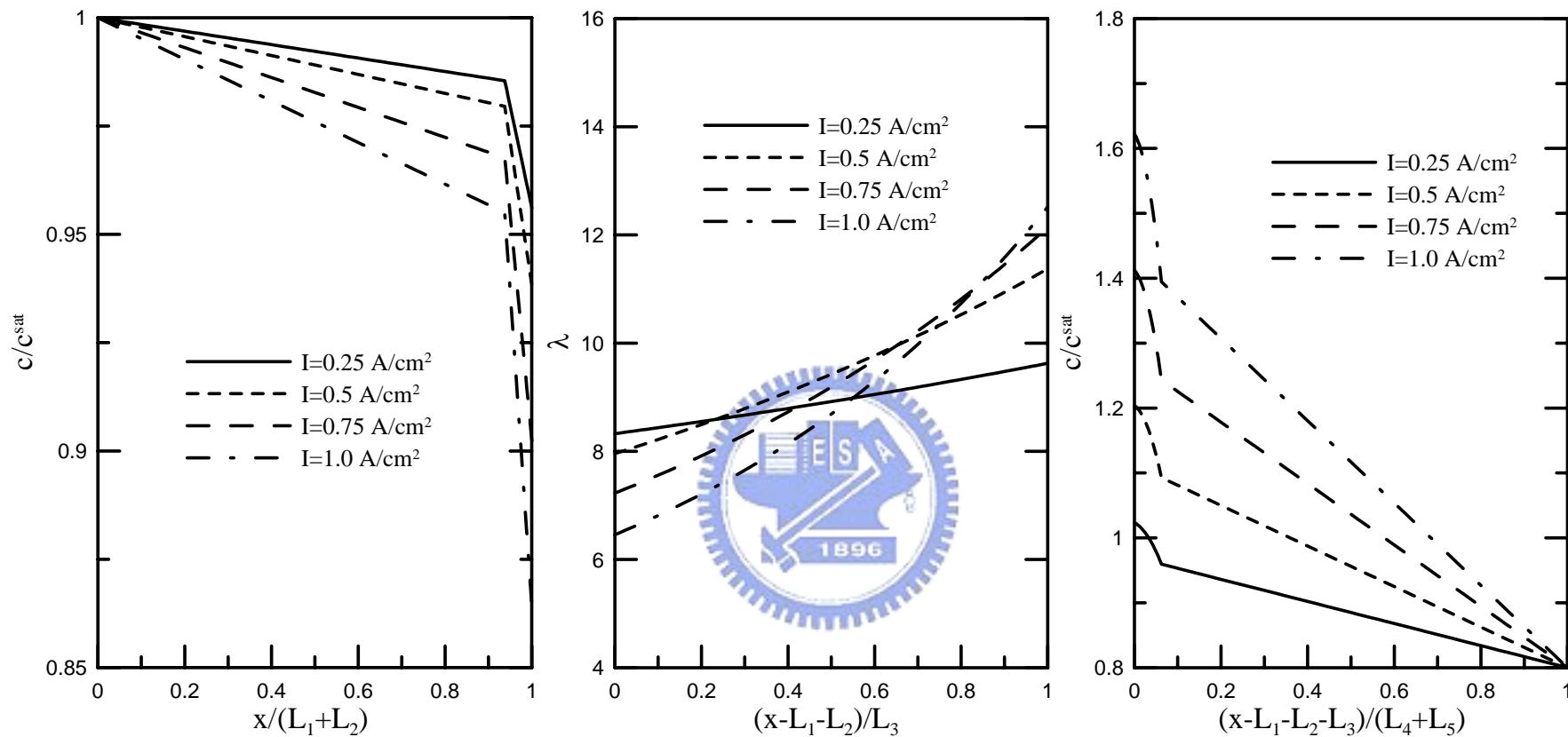


圖 4-8 操作條件為 k 為 0.01cm/s ，陽極入口氣態水相對加濕濃度為 100% ，陽極入口氣態水相對加濕濃度為 80% ，薄膜厚度為 $100\mu\text{m}$ ，在四種不同操作電流密度下，各層內水濃度之穩態分佈圖。

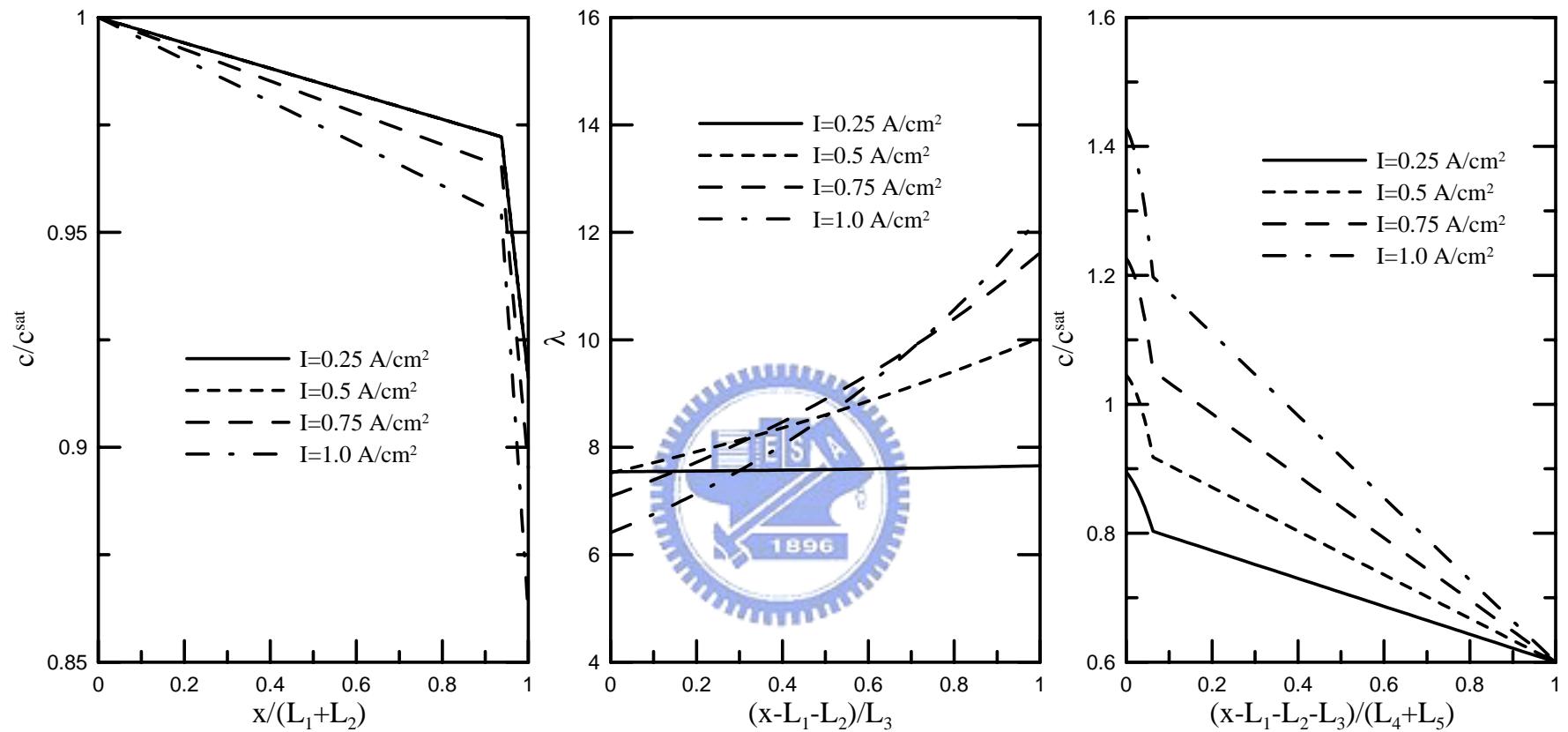


圖 4-9 操作條件為 k 為 0.01 cm/s ，陽極入口氣態水相對加濕濃度為 100% ，陽極入口氣態水相對加濕濃度為 60% ，薄膜厚度為 $100\mu\text{m}$ ，在四種不同操作電流密度下，各層內水濃度之穩態分佈圖。

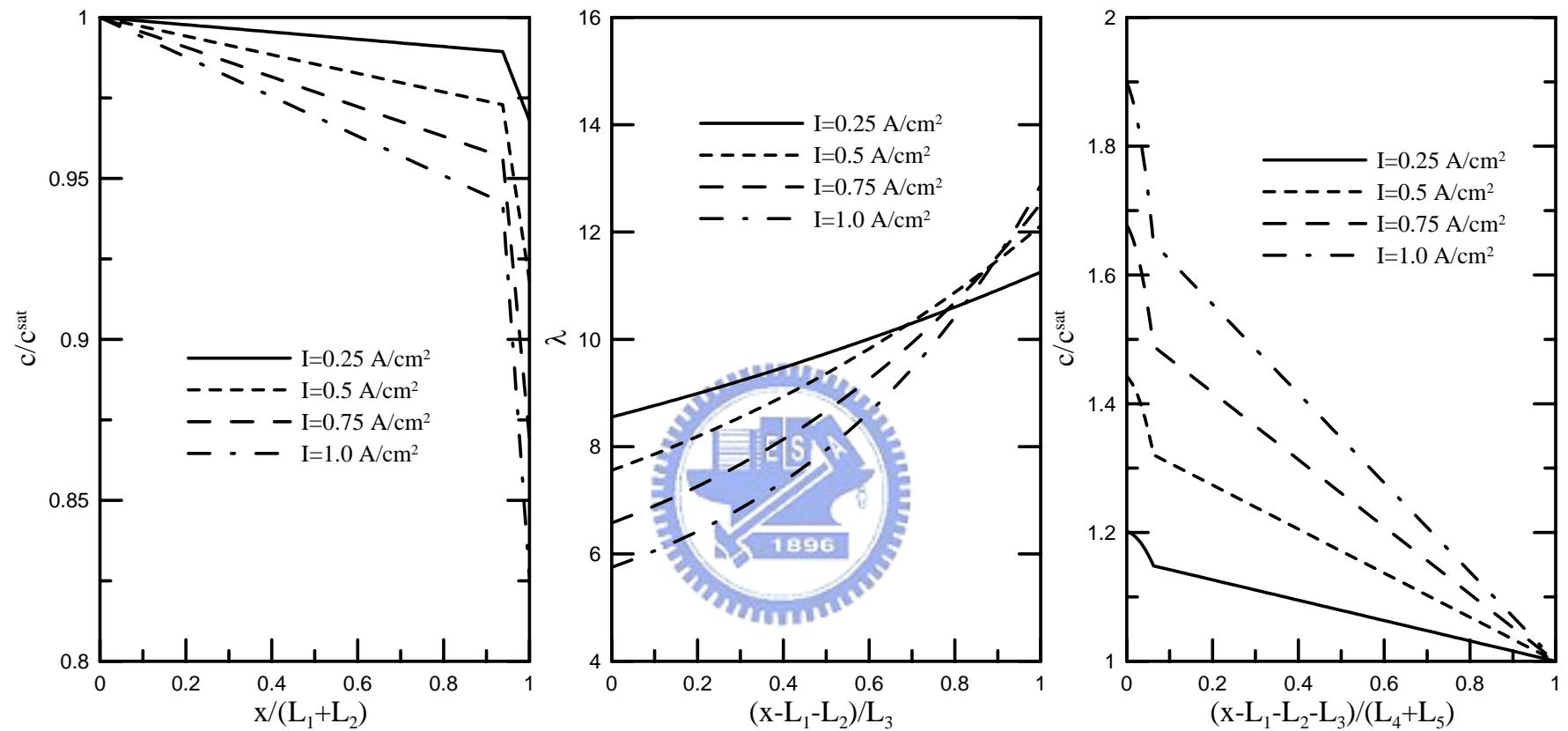


圖 4-10 操作條件為 k 為 0.01 cm/s ，陰陽極入口氣態水相對加濕濃度為 100% ，薄膜厚度為 $150\mu\text{m}$ ，在四種不同操作電流密度下，各層內水濃度之穩態分佈圖。

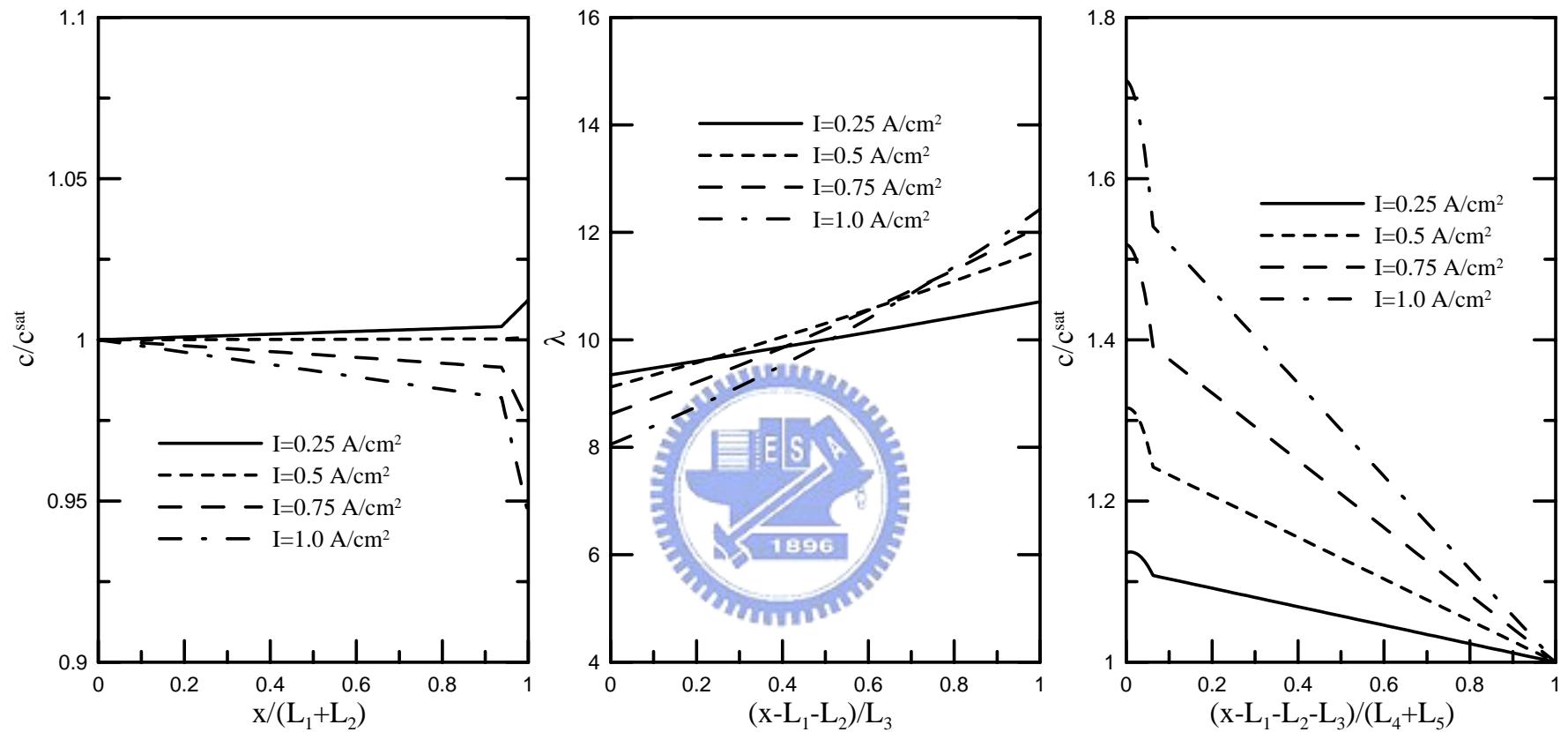


圖 4-11 操作條件為 k 為 0.01 cm/s ，陰陽極入口氣態水相對加濕濃度為 100% ，薄膜厚度
為 $50\mu\text{m}$ ，在四種不同操作電流密度下，各層內水濃度之穩態分佈圖。

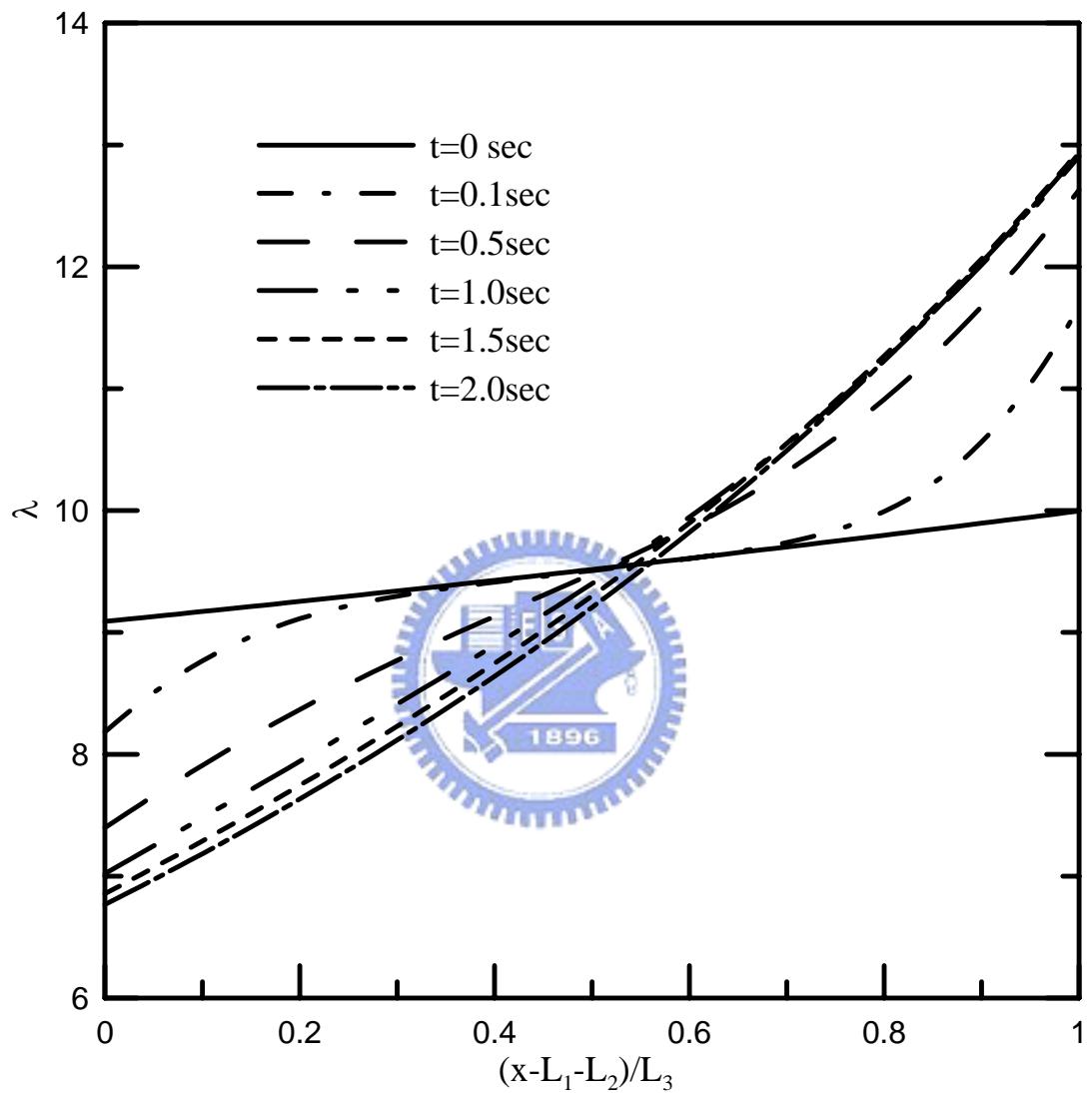


圖 4-12 操作條件為 k 為 0.01cm/s ，陰陽極入口氣態水相對加濕濃度 100% ，薄膜厚度為 $100\mu\text{m}$ ，薄膜內水含量分佈隨時間之變化圖。

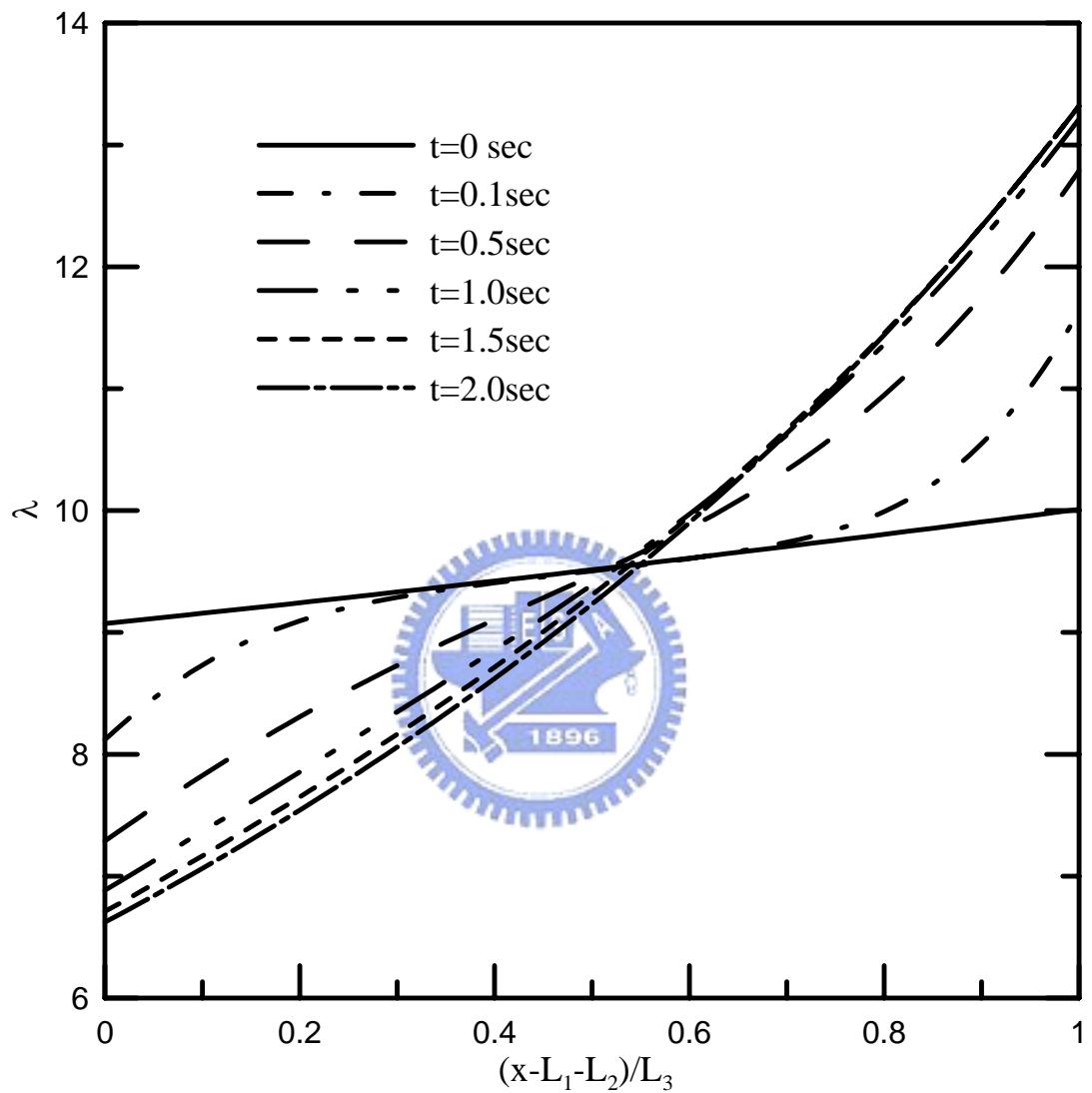


圖 4-13 操作條件為 k 為 0.005cm/s ，陰陽極入口氣態水相對加濕濃度 100% ，薄膜厚度為 $100\mu\text{m}$ ，薄膜內水含量分佈隨時間之變化圖。

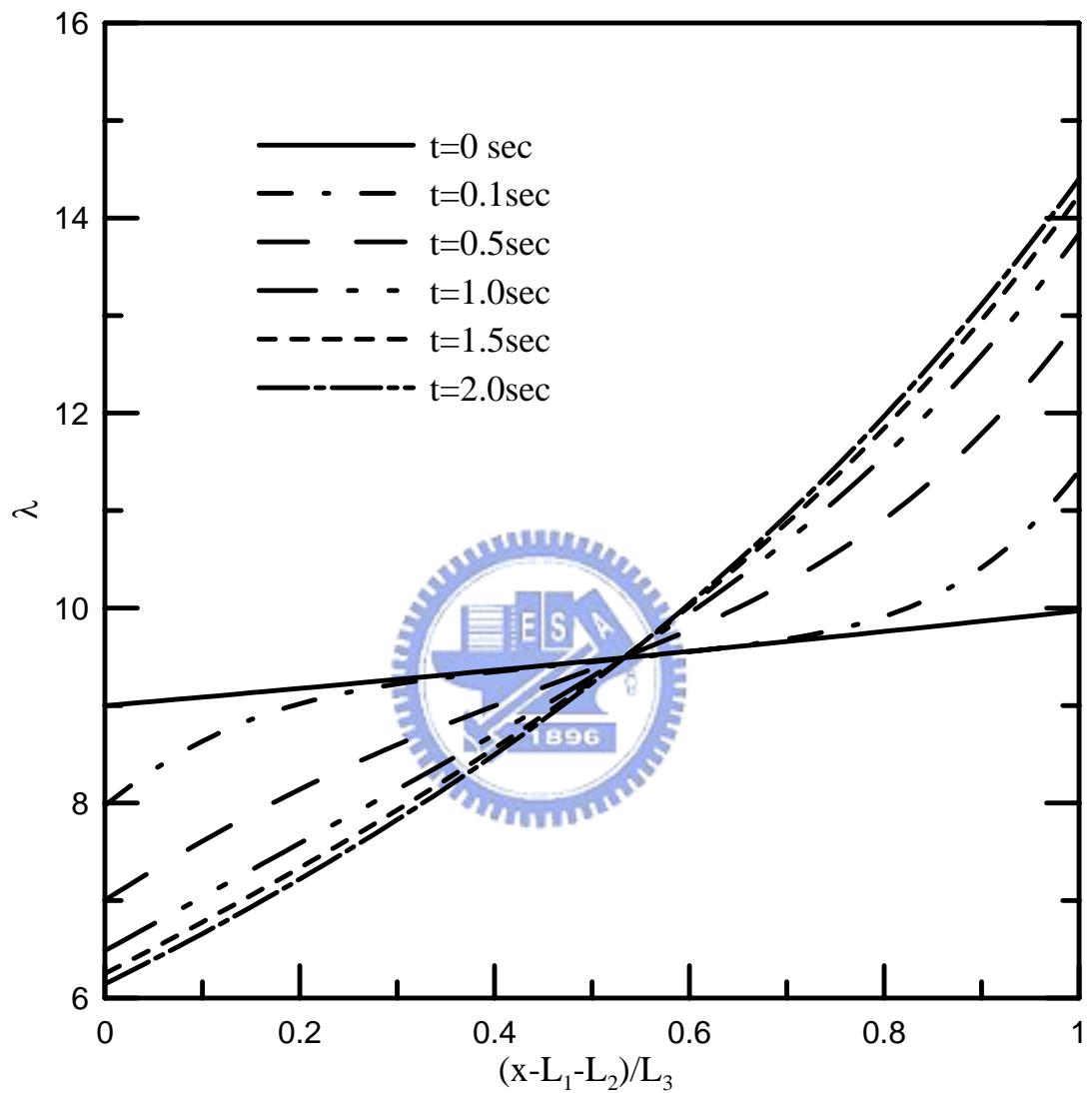


圖 4-14 操作條件為 k 為 0.001cm/s ，陰陽極入口氣態水相對加濕濃度 100% ，薄膜厚度為 $100\mu\text{m}$ ，薄膜內水含量分佈隨時間之變化圖。

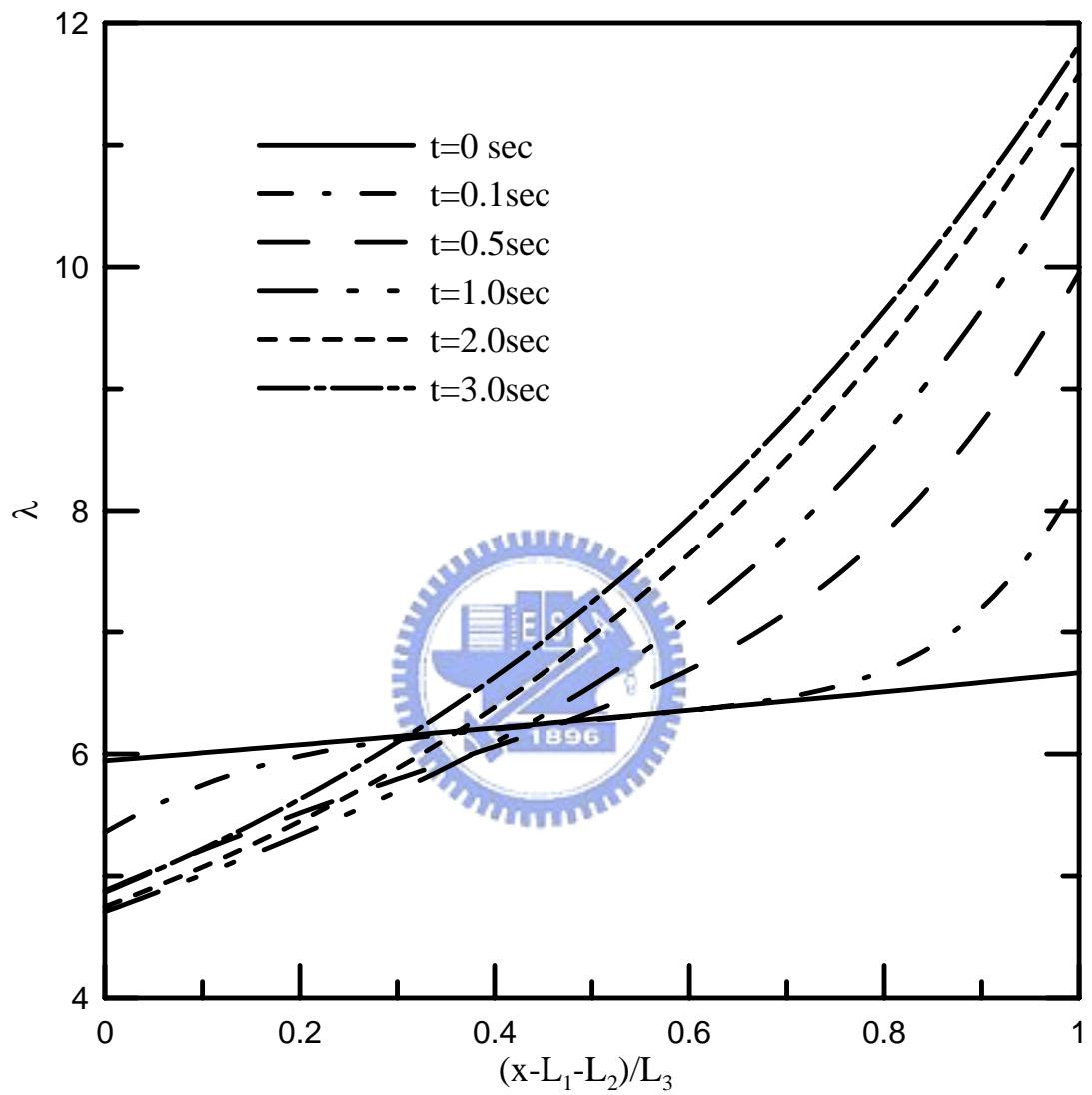


圖 4-15 操作條件為 k 為 0.01cm/s ，陰陽極入口氣態水相對加濕濃度 80% ，薄膜厚度為 $100\mu\text{m}$ ，薄膜水內含量分佈隨時間之變化圖。

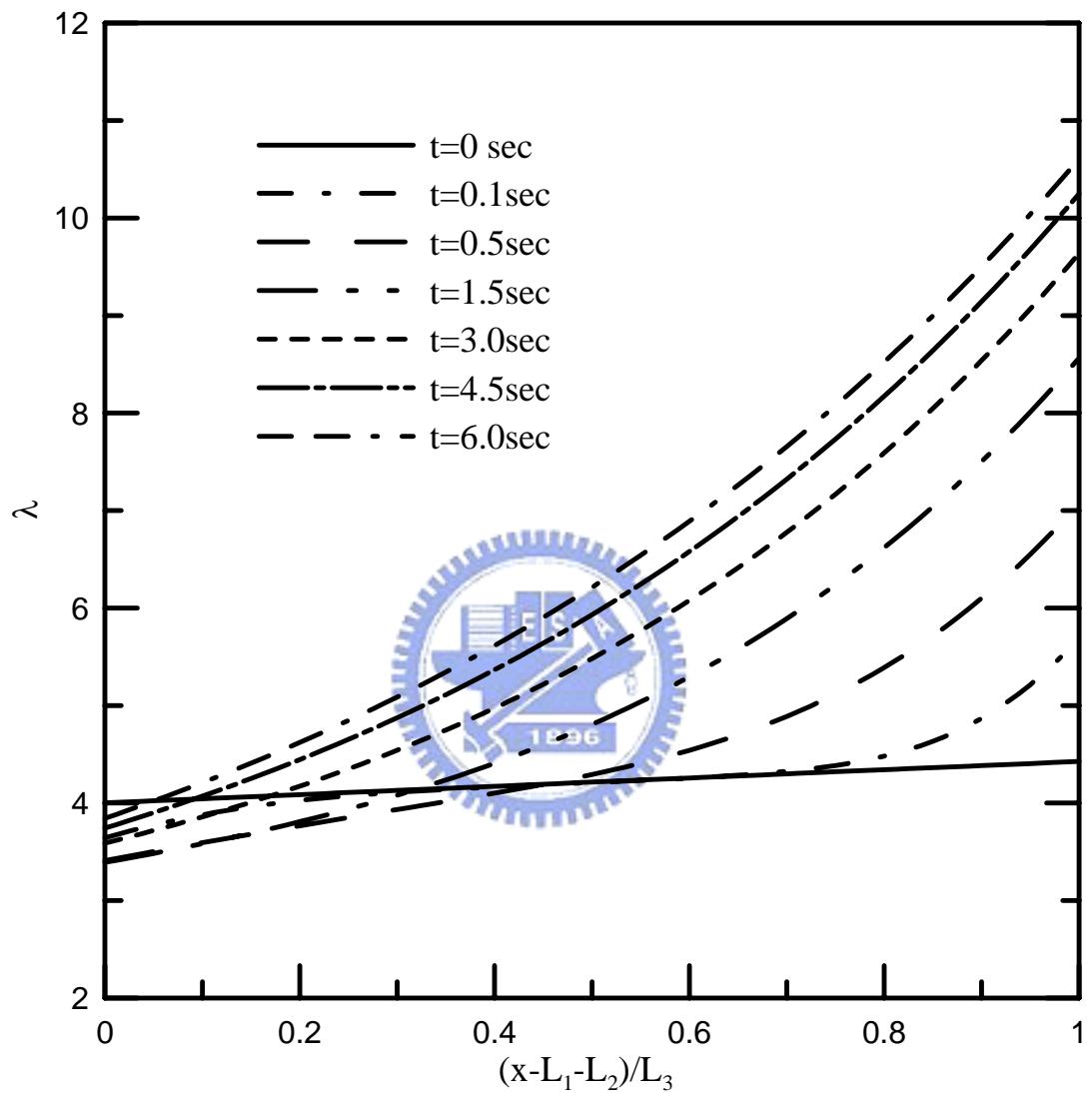


圖 4-16 操作條件為 k 為 0.01cm/s ，陰陽極入口氣態水相對加濕濃度 60% ，薄膜厚度為 $100\mu\text{m}$ ，薄膜內水含量分佈隨時間之變化圖。

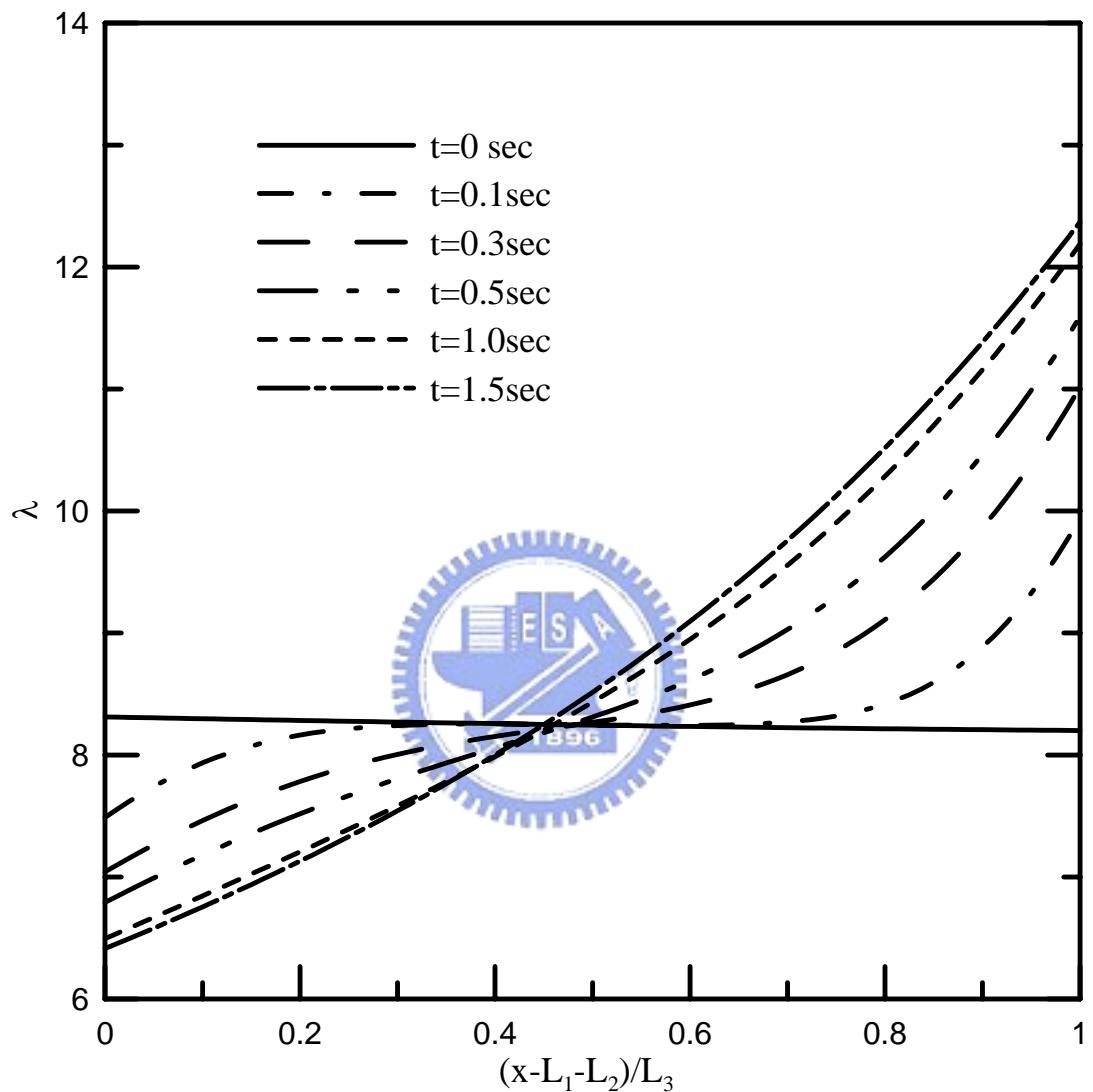


圖 4-17 操作條件為 k 為 0.01cm/s ，陽極入口氣態水相對加濕濃度 100% ，陰極入口氣態水相對加濕濃度 80% ，薄膜厚度為 $100\mu\text{m}$ ，薄膜內水含量分佈隨時間之變化圖。

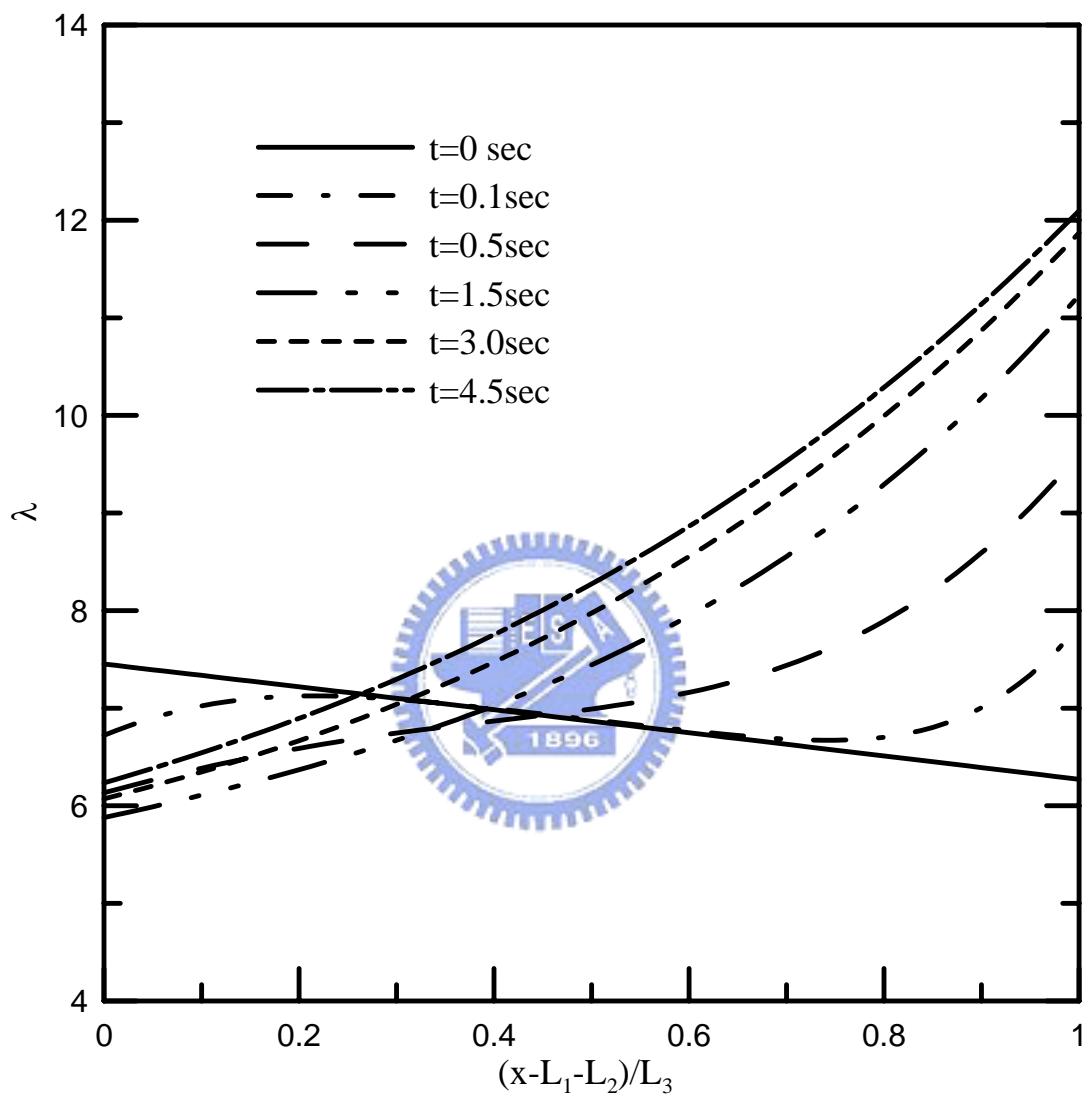


圖 4-18 操作條件為 k 為 0.01cm/s ，陽極入口氣態水相對加濕濃度 100% ，陰極入口氣態水相對加濕濃度 60% ，薄膜厚度為 $100\mu\text{m}$ ，薄膜內水含量分佈隨時間之變化圖。

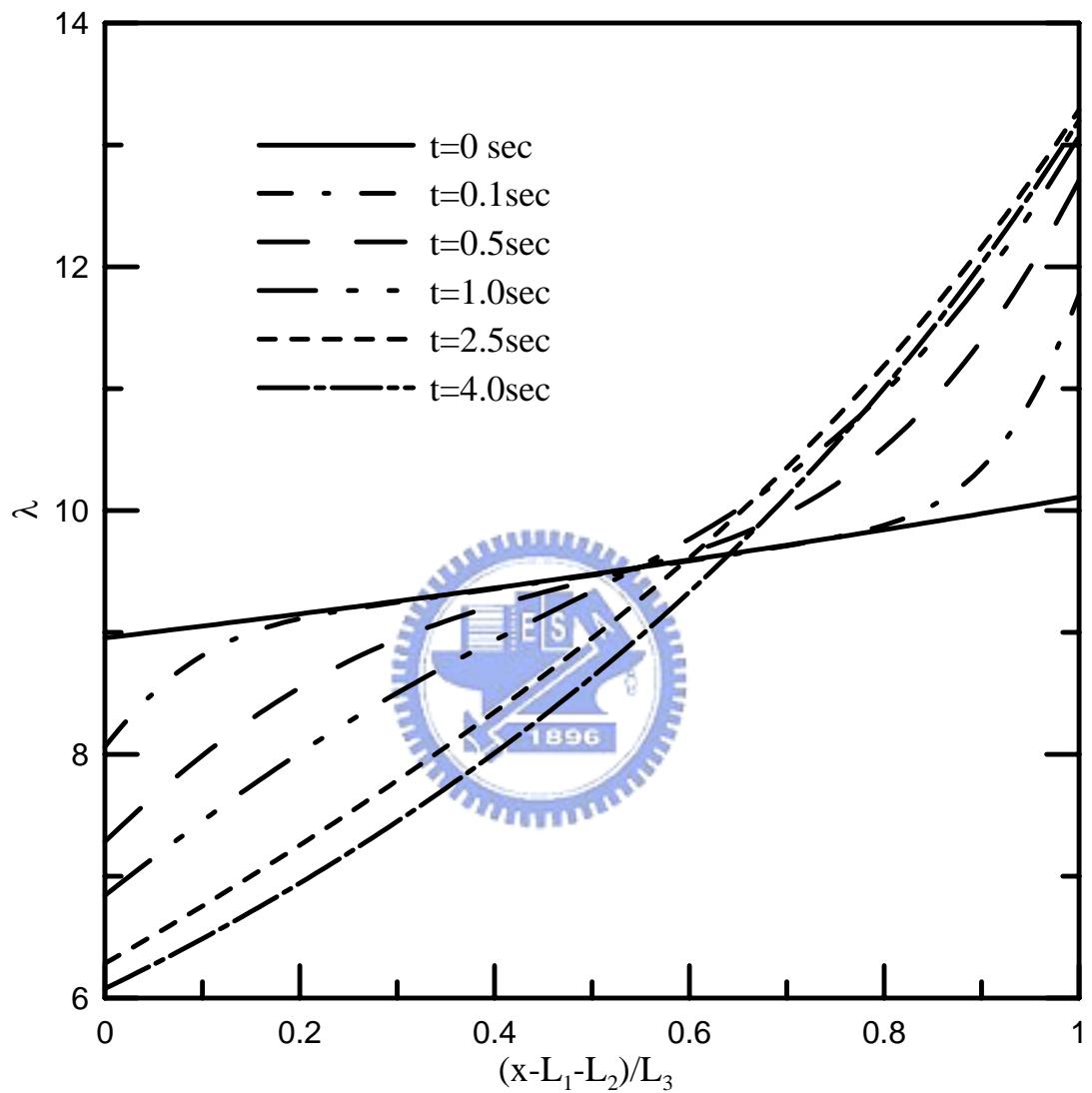


圖 4-19 操作條件為 k 為 0.01cm/s ，陰陽極入口氣態水相對加濕濃度 100% ，薄膜厚度為 $150\mu\text{m}$ ，薄膜內水含量分佈隨時間之變化圖。

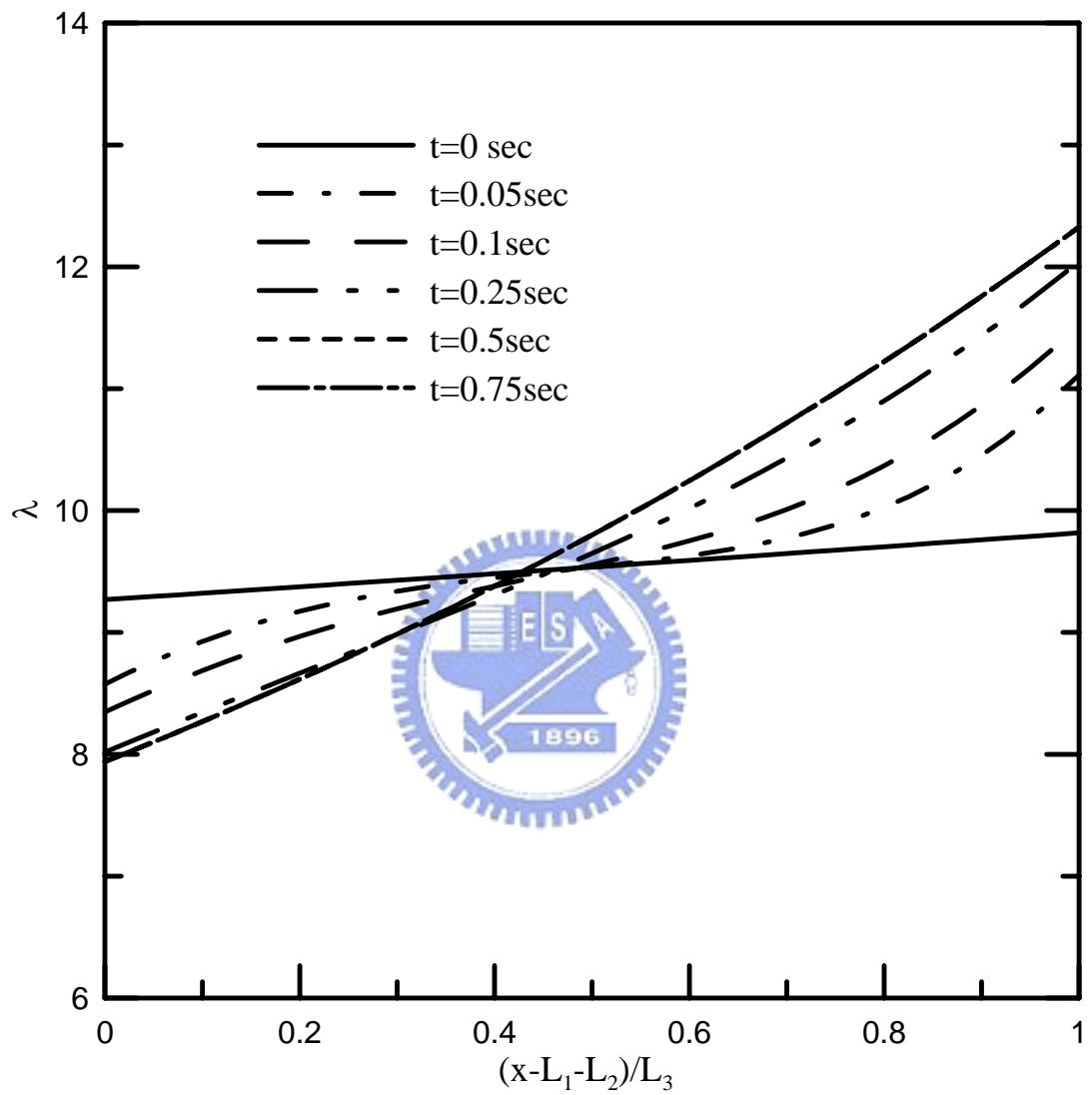


圖 4-20 操作條件為 k 為 0.01cm/s ，陰陽極入口氣態水相對加濕濃度 100% ，薄膜厚度為 $50\mu\text{m}$ ，薄膜內水含量分佈隨時間之變化圖。

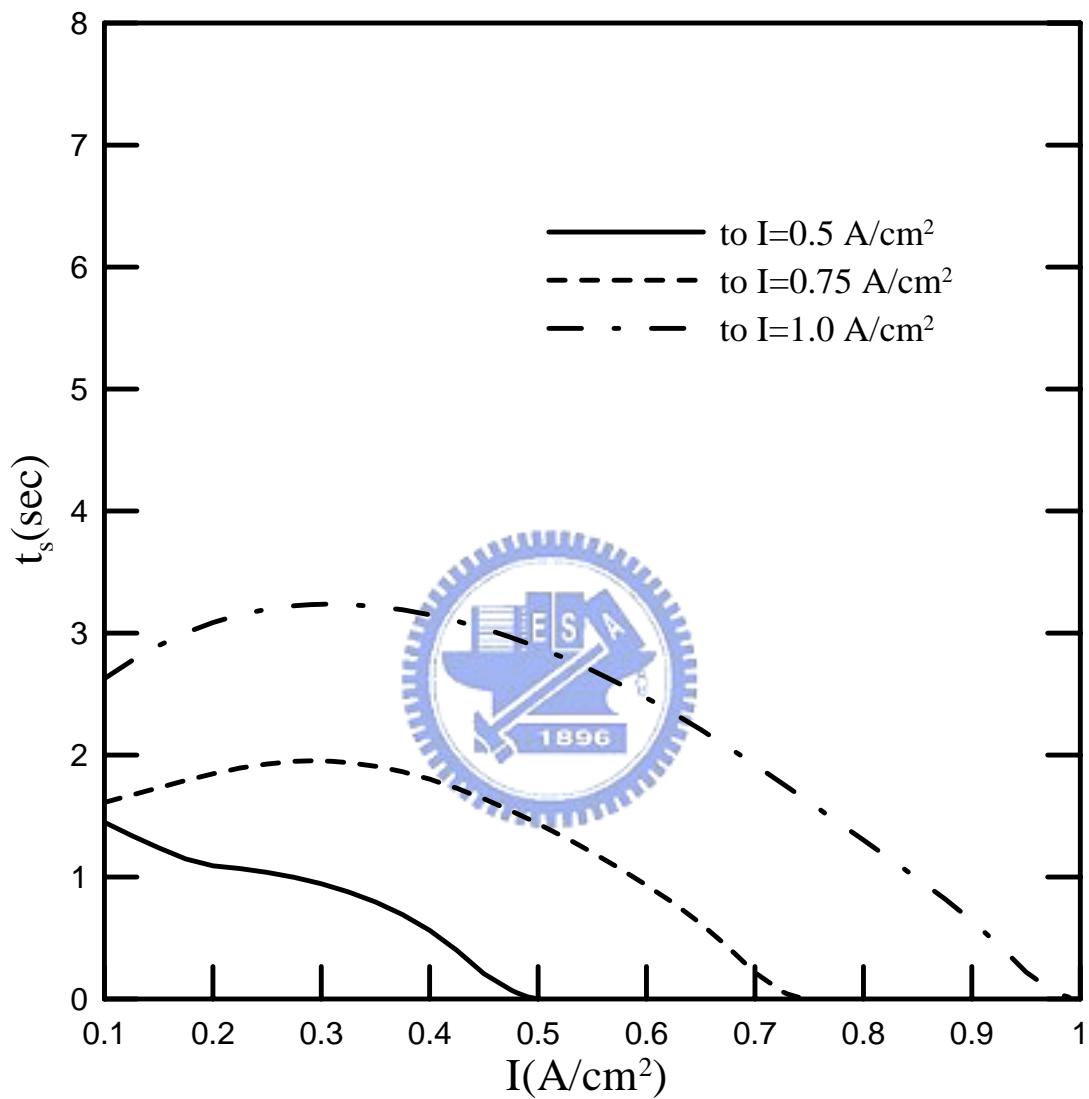


圖 4-21 操作條件為 k 為 $0.01\text{cm}/\text{s}$ ，陰陽極入口氣態水相對加濕濃度 100%，薄膜厚度為 $100\mu\text{m}$ ，由一初始操作電流密度切換到另一操作電流密度後，達到穩態所需要之時間。

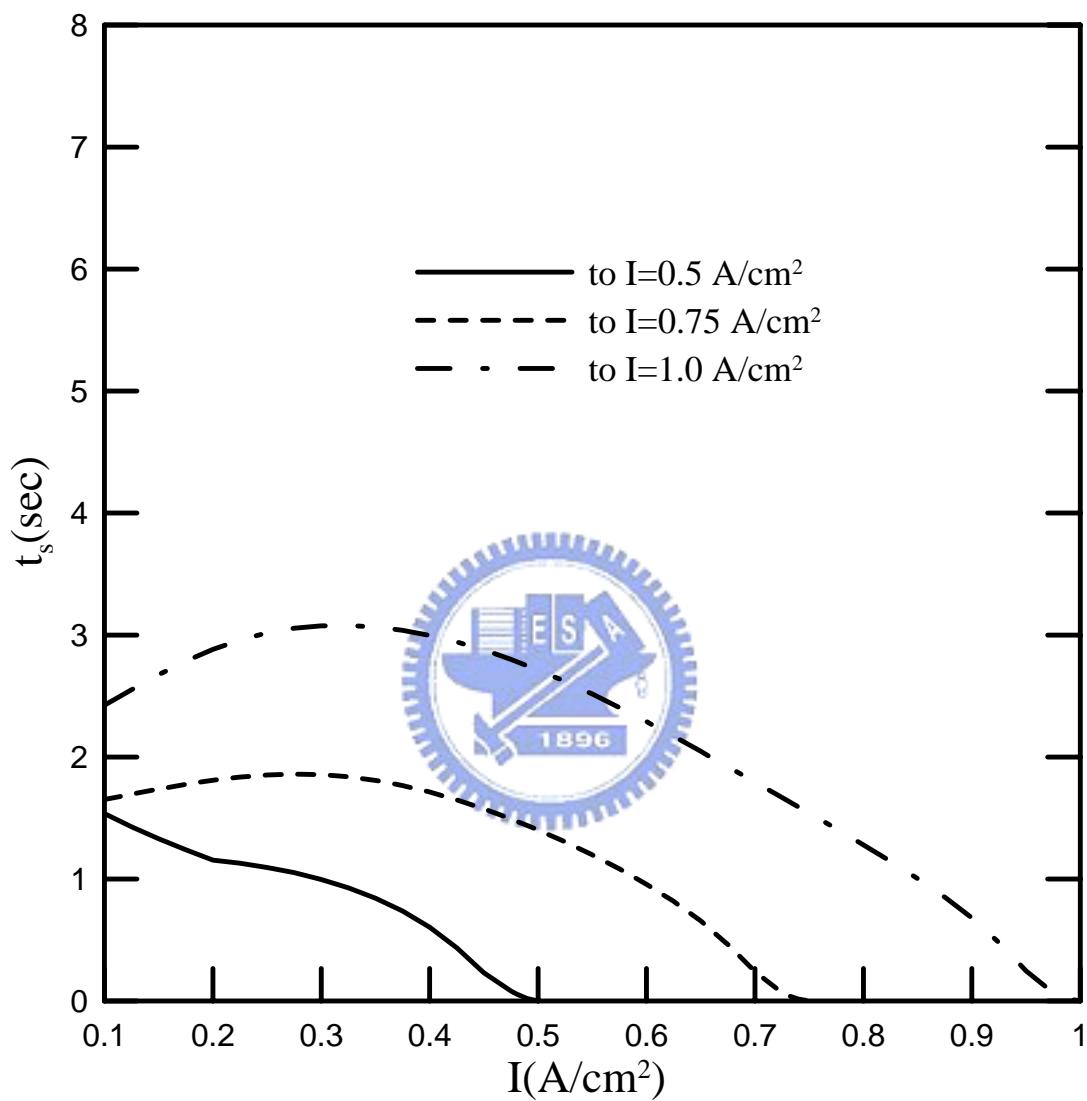


圖 4-22 操作條件為 k 為 $0.005\text{cm}/\text{s}$ ，陰陽極入口氣態水相對加濕濃度 100% ，薄膜厚度為 $100\mu\text{m}$ ，由一初始操作電流密度切換到另一操作電流密度後，達到穩態所需要之時間。

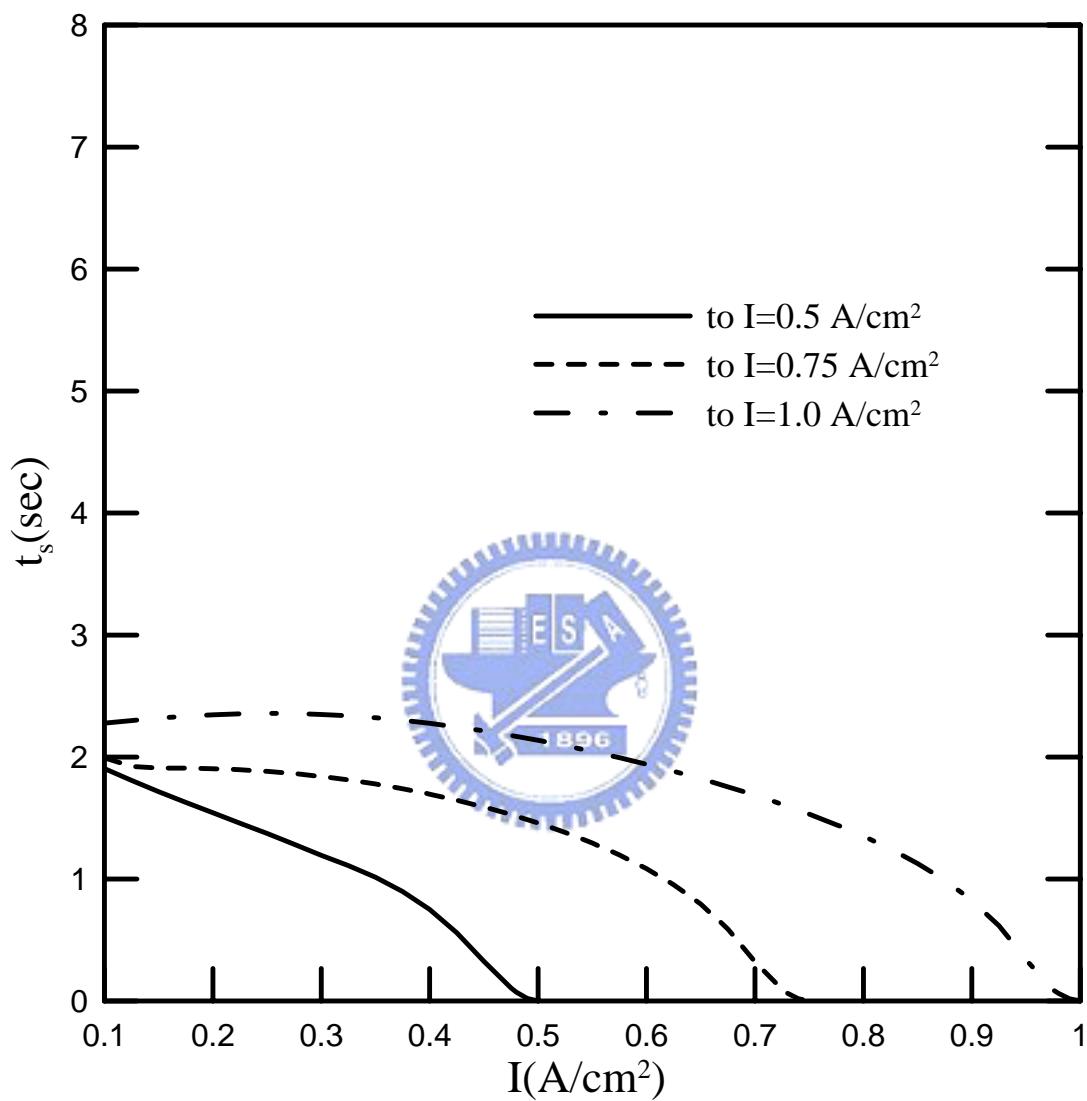


圖 4-23 操作條件為 k 為 $0.001\text{cm}/\text{s}$ ，陰陽極入口氣態水相對加濕濃度 100% ，薄膜厚度為 $100\mu\text{m}$ ，由一初始操作電流密度切換到另一操作電流密度後，達到穩態所需要之時間。

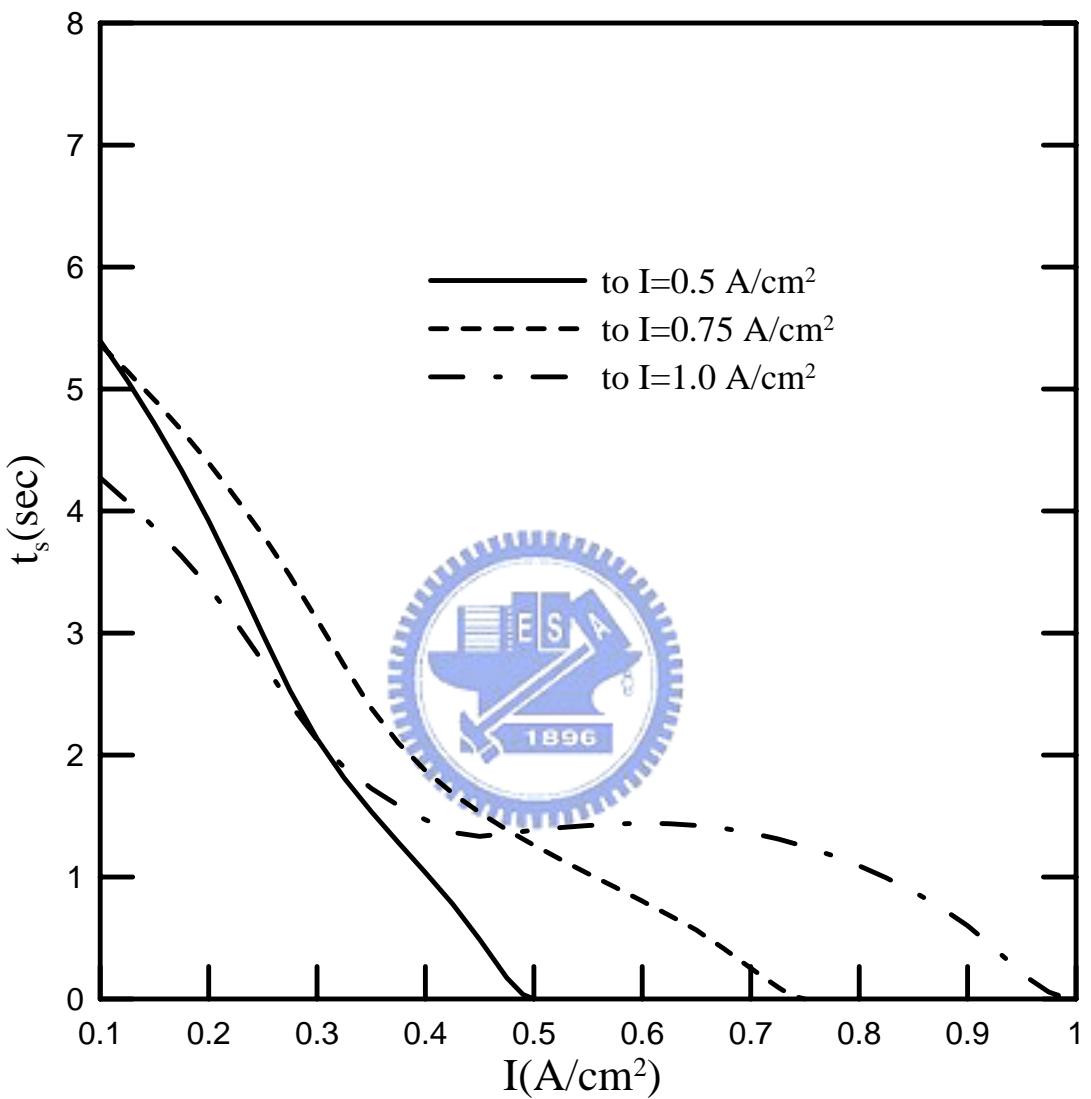


圖 4-24 操作條件為 k 為 $0.01\text{cm}/\text{s}$ ，陰陽極入口氣態水相對加濕濃度 80%，薄膜厚度為 $100\mu\text{m}$ ，由一初始操作電流密度切換到另一操作電流密度後，達到穩態所需要之時間。

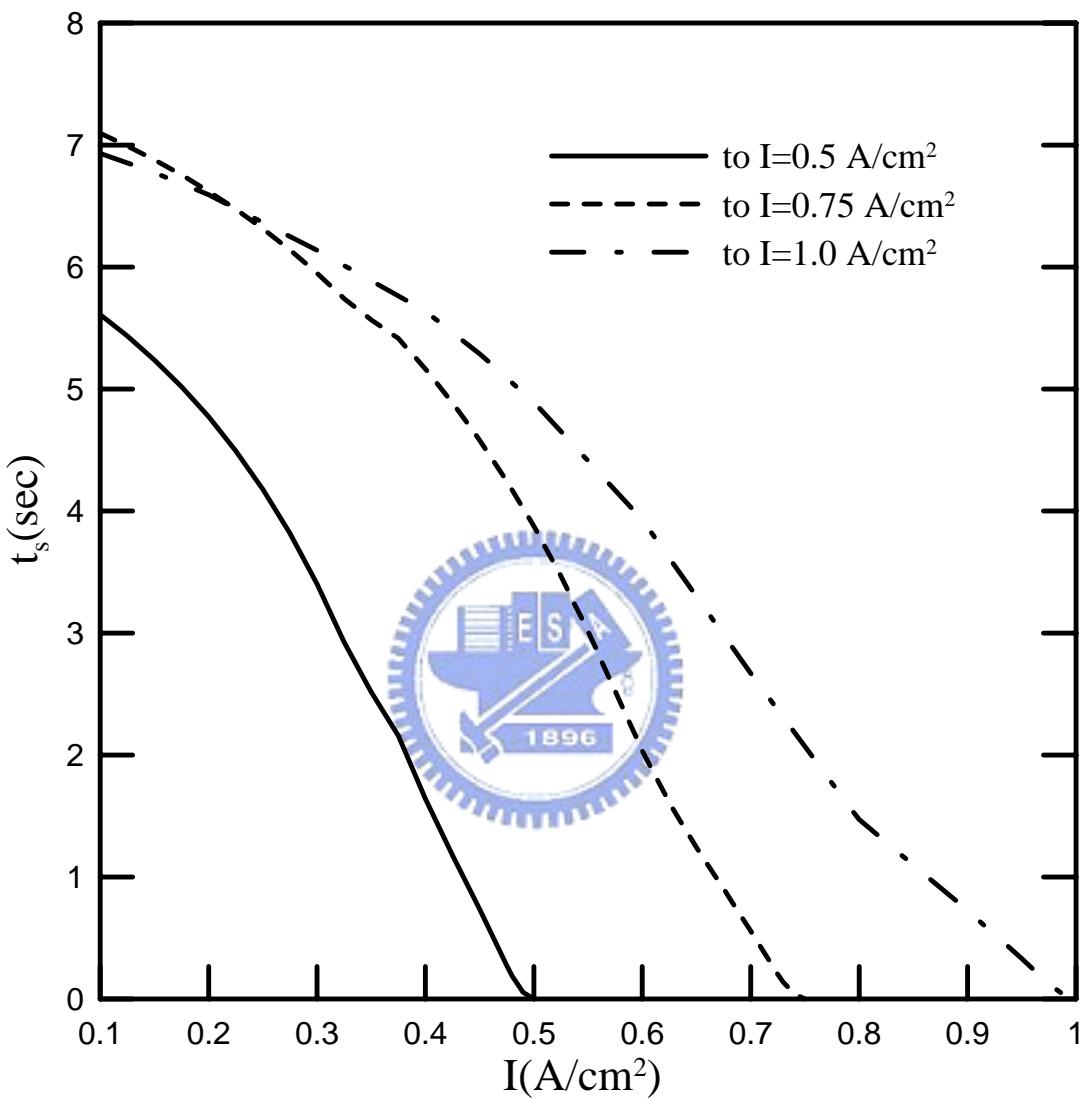


圖 4-25 操作條件為 k 為 $0.01\text{cm}/\text{s}$ ，陰陽極入口氣態水相對加濕濃度 60% ，薄膜厚度為 $100\mu\text{m}$ ，由一初始操作電流密度切換到另一操作電流密度後，達到穩態所需要之時間。

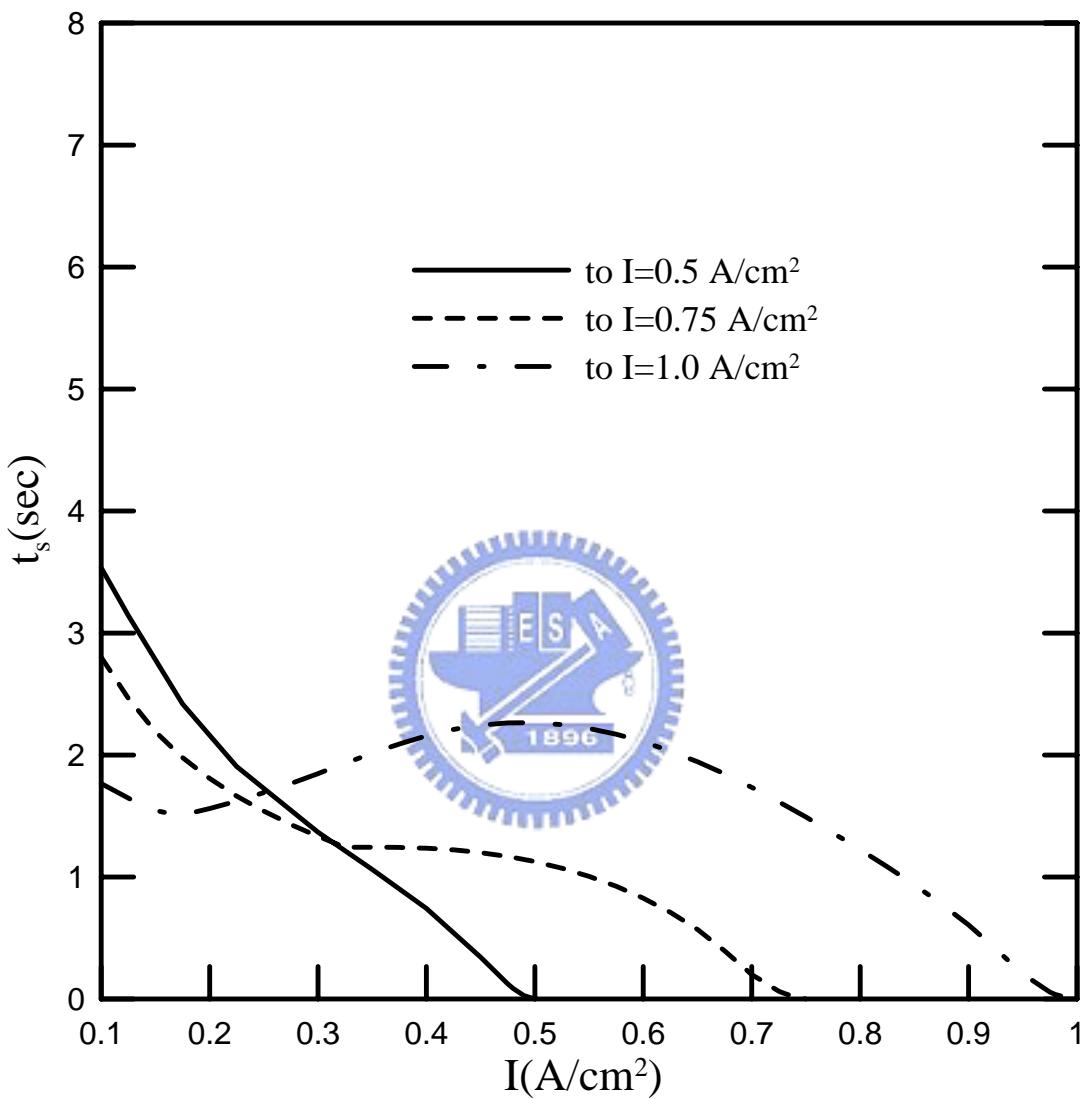


圖 4-26 操作條件為 k 為 $0.01\text{cm}/\text{s}$ ，陽極入口氣態水相對加濕濃度 100% ，陰極入口氣態水相對加濕濃度 80% ，薄膜厚度為 $100\mu\text{m}$ ，由一初始操作電流密度切換到另一操作電流密度後，達到穩態所需要之時間。

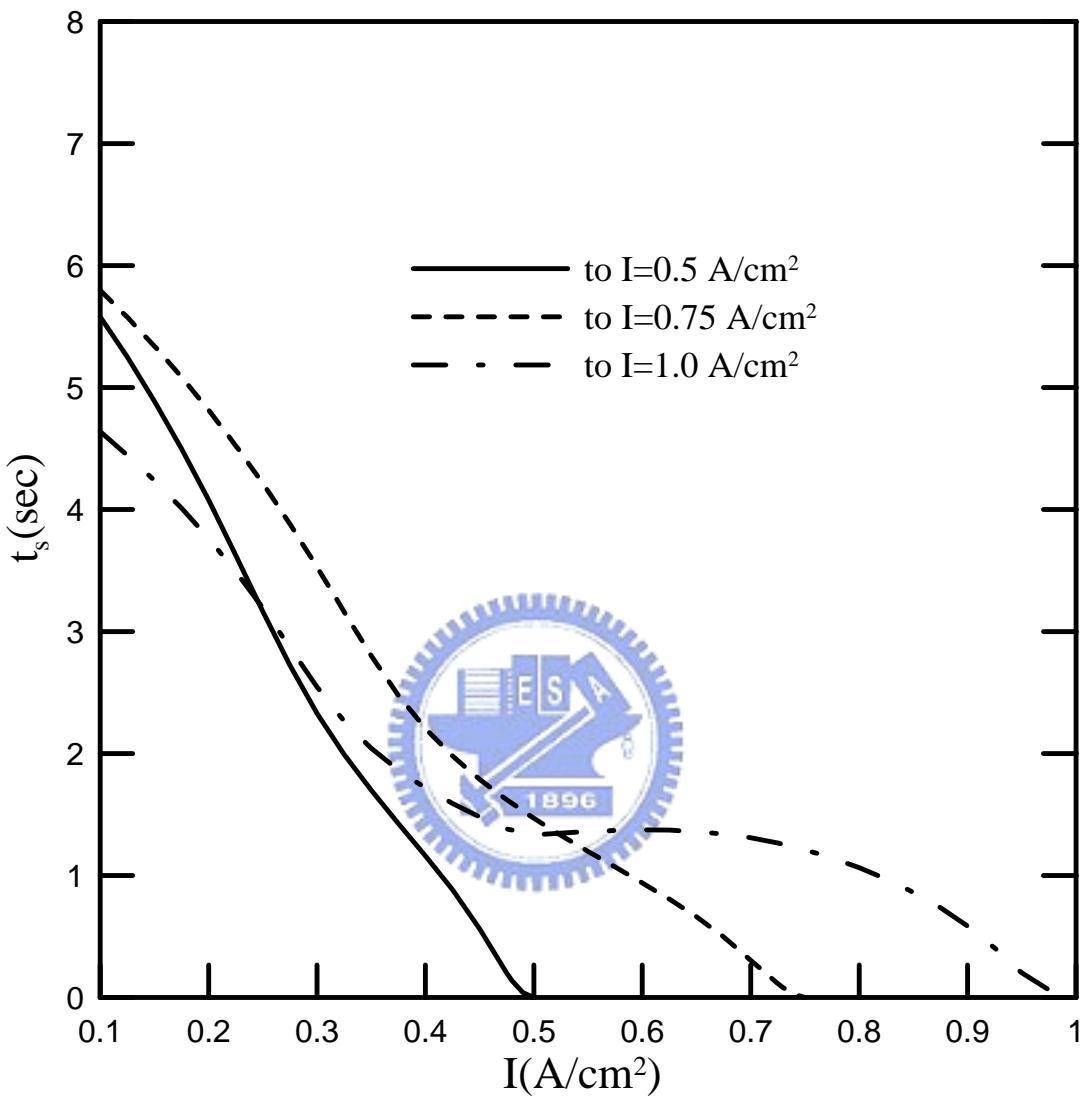


圖 4-27 操作條件為 k 為 $0.01\text{cm}/\text{s}$ ，陽極入口氣態水相對加濕濃度 100% ，陰極入口氣態水相對加濕濃度 60% ，薄膜厚度為 $100\mu\text{m}$ ，由一初始操作電流密度切換到另一操作電流密度後，達到穩態所需要之時間。

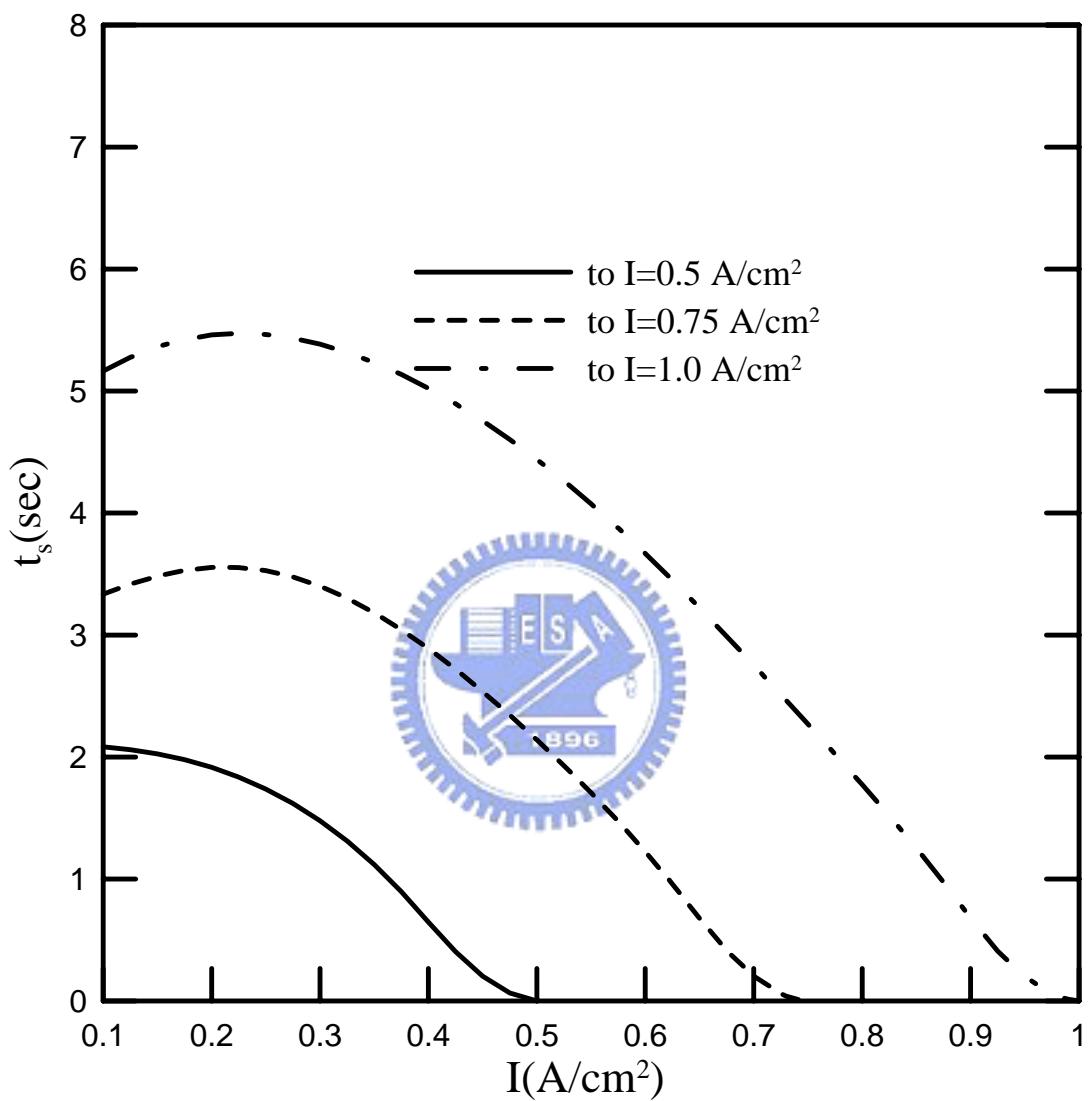


圖 4-28 操作條件為 k 為 $0.01\text{cm}/\text{s}$ ，陰陽極入口氣態水相對加濕濃度 100%，薄膜厚度為 $150\mu\text{m}$ ，由一初始操作電流密度切換到另一操作電流密度後，達到穩態所需要之時間。

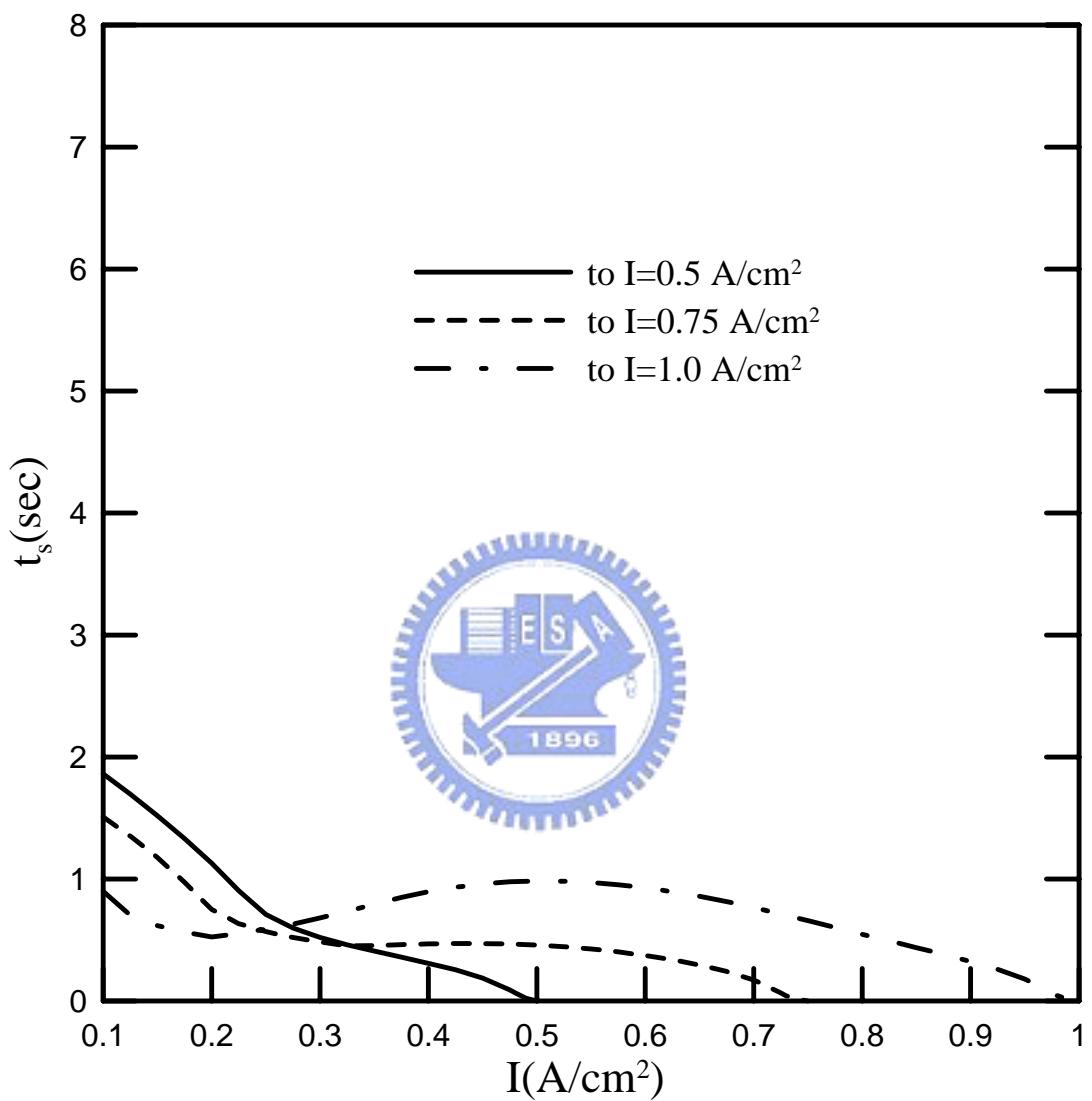


圖 4-29 操作條件為 k 為 $0.01\text{cm}/\text{s}$ ，陰陽極入口氣態水相對加濕濃度 100% ，薄膜厚度為 $50\mu\text{m}$ ，由一初始操作電流密度切換到另一操作電流密度後，達到穩態所需要之時間。

五、結論與建議

本文所探討的是質子交換膜燃料電池內，陽極氣體擴散層、陽極觸媒層、質子交換膜、陰極觸媒層及陰極氣體擴散層內，氣態水濃度與液態水含量的穩態分佈，及其暫態的行為。本文用真實的物理尺寸作為分析的模型，並參考可靠文獻的參數作為本文各參數的依據。再配合不同的操作條件，研究不同條件對薄膜內水含量分佈之影響，因為薄膜內水含量之分佈，對電池的性能有著很大的影響，因此希望藉著本研究，對未來燃料電池的設計有所助益。

5.1 結論

本文分析的是一維暫態下燃料電池內的水傳輸現象，探討薄膜內水含量受到電滲透效應及擴散作用的影響，氣體擴散層及觸媒層內的氣態水僅考慮擴散作用的情形下，探討不同操作條件對水傳輸現象的影響，經過數值模擬的結果，可以獲得以下的結論：

- 速率常數 k 的大小，對水傳輸的現象有很大的影響，在 k 值較大時，薄膜向外界交換水分的能力較強，因此薄膜內的水含量較為平均。而當 k 值下降時，因電滲透效應所造成靠近陰極處薄膜的水含量上升，其多餘的水分較難傳送到陰極處的觸媒層及氣體擴散層。相同的，薄膜靠陽極端的水含量補充的速度，也是由 k 值的大小來決定，因此當 k 值較小時，薄膜靠陽極端的水含量也較低。而 k 值大小在影響薄膜的暫態行為上，主要是影響其在最後接近平衡時，由於較高的 k 值對些微的變化較為敏感，因此會一直有微量的變化，但基本上其到達大致穩定的速度會較快。因此總結來看， k 值較大對電池的性能應該是較好的影響。
- 在兩端加濕條件相同時，可以發現降低加濕濃度，對薄膜的水含

量分佈與達到穩態的時間，都有明顯不良的影響。尤其是當陽極相對加濕濃度為 60% 時，其完全沒有達到對薄膜產生加濕的效果。

3. 在單獨降低陰極的相對加濕濃度為 80% 時，薄膜在各操作電流密度下達到穩態的水含量分佈差異不大，在操作電流密度從 0.1 A/cm^2 變化到 1.0 A/cm^2 的狀況下，其達到穩定的時間甚至較陰極相對加濕濃度為 100% 時更短。但當降低陰極的相對加濕濃度到 60% 時，薄膜內的穩態水含量分佈明顯較低，且薄膜內水含量到達平衡的時間明顯增長。因此，提供足夠的加濕水濃度，對電池的性能有很大的好處。
4. 在變化薄膜的厚度方面，可以發現當薄膜厚度愈小，薄膜水含量的分佈會愈均勻也愈高，且薄膜內水含量達到平衡所需的時間也會明顯的較短。因此，薄膜厚度較薄對薄膜的性能而言是較好的。



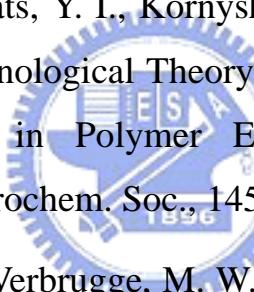
5.2 建議

對於未來如要拓展本研究有以下幾點建議：

1. 可再加入沿著流道方向水濃度的變化引入模式中，並拓展為二維的分析模式。
2. 在氣體擴散層和觸媒層內，其可能會有液態水的產生，因此可拓展為兩相流模式，來對電池內水傳輸的行為作進一步的分析。
3. 建立實驗量測系統，以便與模擬所得的結果相互比較，以進一步的對現今使用的參數作調整，來增進模擬結果的準確性，以求能對燃料電池的水管理作更有效的分析。

參考文獻

1. Carrette, L., Friedrich, K. A., and Stimming, U., 2001, "Fuel Cells - Fundamentals and Applications," *Fuel Cells*, 1, pp. 5-39.
2. Larminie, J. and Dicks, A., 2001, *Fuel Cell Systems Explained*, John Wiley & Sons, LTD.
3. Costamagna, P. and Srinivasan, S., 2001, "Quantum Jumps in the PEMFC Science and Technology from the 1960s to the Year 2000 Part I. Fundamental Scientific Aspects," *J. Power Sources*, 102, pp. 242-252.
4. Costamagna, P. and Srinivasan, S., 2001, "Quantum Jumps in the PEMFC Science and Technology from the 1960s to the Year 2000 Part II. Engineering, Technology Development and Application Aspects," *J. Power Sources*, 102, pp. 253-269.
5. Mehta, V. and Cooper, J. S., 2003, "Review and Analysis of PEM Fuel Cell Design and Manufacturing," *J. Power Sources*, 114, pp. 32-53
6. Okada, T., Xie, G., and Tanabe, Y., 1996, "Theory of Water Management at the Anode Side of Polymer Electrolyte Fuel Cell Membranes," *J. Electroanal. Chem.* 413, pp. 49-65.
7. Okada, T., Møller-Holst, S., Gorseth, O., and Kjelstrup, S. 1998, "Transport and Equilibrium Properties of Nafion Membranes with H⁺ and Na⁺ ions." *J. Electroanal. Chem.* 442, pp. 137-145
8. Okada, T., Xie, G., Gorseth, O., Kjelstrup, S., Nakamura, N., and Arimura, T., 1998, "Ion and Water Transport Characteristics of Nafion Membranes as Electrolytes," *Electrochimica Acta*, 43, pp. 3741-3747.

- 
9. Okada, T., Xie, G., and Meeg, M., 1998, "Simulation for Water Management in Membranes for Polymer Electrolyte Fuel Cells," *Electrochimica Acta*, 43, pp. 2141-2155.
 10. Okada, T., 1999, "Theory for Water Management in Membranes for Polymer Electrolyte Fuel Cells-Part 1. The Effect of Impurity Ions at the Anode Side on the Membrane Performances," *J. Electroanal. Chem.*, 465, pp. 1-17.
 11. Okada, T., 1999, "Theory for Water Management in Membranes for Polymer Electrolyte Fuel Cells-Part 2. The Effect of Impurity Ions at the Cathode Side on the Membrane Performances," *J. Electroanal. Chem.*, 465, pp. 18-29.
 12. Eikerling, M., Kharkats, Y. I., Kornyshev, A. A., and Volkovich, Y. M., 1998, "Phenomenological Theory of Electro-osmotic Effect and Water Management in Polymer Electrolyte Proton-Conducting Membranes," *J. Electrochem. Soc.*, 145, pp. 2684-2699.
 13. Bernardi, D. M. and Verbrugge, M. W., 1991, "Mathematical Model of a Gas diffusion Electrode Bonded to a Polymer Electrolyte," *AICHE Journal*, 37, pp. 1151-1163.
 14. Bernardi, D. M. and Verbrugge, M. W., 1992, "A Mathematical Model of Solid-Polymer-Electrolyte Fuel Cell," *J. Electrochem. Soc.*, 139, pp. 2477-2490.
 15. Singh, D., Lu, D. M., and Djilali, N., 1999, "A Two-Dimensional Analysis of Mass Transport in Proton Exchange Membrane Fuel Cells," *Int. J. Engineering Science*, 37, pp. 431-452.
 16. Springer, T. E., Zawodzinski, T. A., and Gottesfeld, S., 1991, "Polymer Electrolyte Fuel Cell Model," *J. Electrochem. Soc.*, 138, pp. 2334-2342.

17. Springer, T. E., Wilson, M. S., and Gottesfeld, S., 1993, "Modeling and Experimental Diagnostics in Polymer Electrolyte Fuel Cells," *J. Electrochem. Soc.*, 140, pp. 3513-3526.
18. Fuller, T. F. and Newman J., 1993, "Water and Thermal Management in Solid-Polymer-Electrolyte Fuel Cells," *J. Electrochem. Soc.*, 140, pp. 1218-1225.
19. Bradean, R., Promislow, K., and Wetton, B., 2002, "Transport Phenomena in the Porous Cathod of a Proton Exchange Membrane Fuel Cell," *Numerical Heat Transfer, Part A*, 42, pp. 121-138.
20. Wang, L., Husar, A., Zhou, T., and Liu, H., 2003, "A Parametric Strdy of PEM Fuel Cell Performances," *Int. J. Hydrogen Energy*, 28, pp. 1263-1272.
21. Dannenberg, K., Ekdunge, P., and Lindbergh, G., 2000, "Mathematical Model of the PEMFC," *J. Appl. Electrochem.*, 30, pp. 1377-1387.
22. Ge, S. H. and Yi, B. L., 2003, "A Mathematical Model for PEMFC in Different Flow Modes," *J. Power Sources*, 124, pp. 1-11.
23. Shimpalee, S. and Dutta, S., 2000, "Numerical Prediction of Temperature Distribution in PEM Fuel Cells," *Numerical Heat Transfer, Part A*, 38, pp. 111-128.
24. Nguyen, T. V. and White, R. E., 1993, "A Water and Heat Management Model for Proton-Exchange-Membrane Fuel Cells," *J. Electrochem. Soc.*, 140, pp. 2178-2186.
25. Wood, D. L., Yi, J. S., and Nguyen, T. V., 1998, "Effect of Direct Liquid Water Injection and Interdigitated Flow Field on the Performance of Proton Exchange Membrane Fuel Cells," *Electrochimica Acta*, 43, pp. 3795-3809.

26. Yi, J. S. and Nguyen, T. V., 1998, "An Along-the -Channel Model for Proton Exchange Membrane Fuel Cells," *J. Electrochem. Soc.*, 145, pp. 1149-1159.
27. Yi, J. S. and Nguyen, T. V., 1999, "Multicomponent Transport in Porous Electrodes of Proton Exchange Membrane Fuel Cells Using the Interdigitated Gas Distributors," *J. Electrochem. Soc.*, 146, pp. 38-45
28. He, W., Yi, J. S., and Nguyen, T. V., 2000, "Two-phase Flow Model of the Cathode of PEM Fuel Cells Using Interdigitated Flow Fields," *AICHE Journal*, 46, pp. 2053-2064.
29. Natarajan, D. and Nguyen, T. V., 2001, "A Two-Dimensional, Two-Phase, Multicomponent, Transient Model for the Cathode of a Proton Exchange Membrane Fuel Cell Using Conventional Gas Distributor," *J. Electrochem. Soc.*, 148, pp. A1324-A1335
30. Nugyen, T. V. and Knobbe, M. W., 2003, "A Liquid Water Management Strategy for PEM Fuel Cell Stacks," *J. Power Sources*, 114, pp. 70-79
31. Natarajan, D and Nguyen. T. V., 2003, "Three-Dimensional Effects of Liquid Water Flooding in the Cathode of a PEM Fuel Cell," *J. Power Sources*, 115, pp. 66-80
32. Wang, C. Y. and Cheng, P., 1996, "A Multiphase Mixture Model for Multiphase, Multicomponent Transport in Capillary Porous Media—I. Model Development," *Int. J. Heat Mass Transfer*, 39, pp. 3607-3618
33. Gurau, V., Liu, H., and Kakac, S., 1998, "Two-Dimensional Model for Proton Exchange Membrane Fuel Cells," *AICHE Journal*, 44, pp. 2410-2422.

34. Gurau, V., Barbir, F., and Liu, H., 2000, "An analytical Solution of a Half-Cell Model for PEM Fuel Cells," *J. Electrochem. Soc.*, 147, pp. 2468-2477.
35. Um, S., Wang, C. Y., and Chen, K. S., 2000, "Computational Fluid Dynamics Modeling of Proton Exchange Membrane Fuel Cells," *J. Electrochem. Soc.*, 147, pp. 4485-4493.
36. Wang, Z. H., Wang, C. Y., and Chen, K. S., 2001, "Two-Phase Flow and Transport in the Air Cathode of Proton Exchange Membrane Fuel Cell," *J. Power Sources*, 94, pp. 40-50
37. You, L. and Liu, H., 2002, "A Two-Phase Flow and Transport Model for the Cathode of PEM Fuel Cells," *Int. J. Heat Mass Transfer*, 45, pp. 2277-2287
38. Berning, T. and Djilali, N., 2003, "A 3D, Multiphase, Multicomponent Model of the Cathode and Anode of a PEM Fuel Cell," *J. Electrochem. Soc.*, 150, pp. A1589-A1598.
39. Siegel, N. P., Ellis, M. W., Nelson, D. J., and von Spakovsky, M. R., 2004, "A Two-Dimentonal Computational Model of a PEMFC with Liquid Water Transport," *J. Power Sources*, 128, pp.173-184.
40. Berg, P., Promislow, K., Pierre, J. St., Stumper, J., and Wetton, B., 2004, "Water Management in PEM Fuel Cells," *J. Electrochem. Soc.*, 151, pp. A341-A353.
41. Kulikovsky, A. A., 2003, "Quasi-3D Modeling of Water Transport in Polymer Electrolyte Fuel Cells," *J. Electrochem. Soc.*, 150, pp. A1432-A1439.
42. Mazumder, S. and Cole, J. V., 2003, "Rigorous 3-D Mathematical Modeling of PEM Fuel Cells-I. Model Predictions without Liquid

- Water Transport," J. Electrochem. Soc., 150, pp. A1503-A1509.
43. Mazumder, S. and Cole, J. V., 2003, "Rigorous 3-D Mathematical Modeling of PEM Fuel Cells-I. Model Predictions with Liquid Water Transport," J. Electrochem. Soc., 150, pp. A1510-A1517.
44. Janssen, G. J. M., 2001, "A Phenomenological Model of Water Transport in a Proton Exchange Membrane Fuel Cell," J. Electrochem. Soc., 148, pp. A1313-A1323.
45. Zawodzinski Jr., T.A, Derouin, C., Radzinski, S., Sherman, R.J., Smith, V. T. Springer, T. E., and Gottesfeld, S., 1993, "Water Uptake by and Transport Through Nafion® 117 Membranes," J. Electrochem. Soc., 140, pp. 1041-1047.
46. Hinatsu, J. T., Mizuhata, M., and Takenaka, H., 1994, "Water Uptake of Perfluorosulfonic Acid Membranes from Liquid Water and Water Vapor," J. Electrochem. Soc., 141, pp. 1493-1497.
47. Futerko, P. and Hsing, I-M., 1999, "Thermodynamics of Water Vapor Uptake in Perfluorosulfonic Acid Membranes," J. Electrochem. Soc., 146, pp. 2049-2053.
48. Hoffmann, K. A. and Chiang, S. T., 1993, *Computational Fluid Dynamics for Engineers: Volume 1*, Engineering Education System.
49. 蘇昱光, 2003, "質子交換膜燃料電池薄膜內水傳輸之暫態分析,"
國立台灣大學應用力學研究所碩士論文