

國立交通大學

機械工程學系

碩士論文

應用團塊理論分析一氧化碳毒化效應對
PEMFC 暫態性能之影響



Transient Analysis of CO Poisoning effect to Cell
Performance of PEMFC Using Agglomerate Model

研究生：洪家瑜

指導教授：曲新生 教授

中華民國九十五年六月

應用團塊理論分析一氧化碳毒化效應對 PEMFC 暫態性能之影響

Transient Analysis of CO Poisoning effect to Cell Performance of PEMFC Using Agglomerate Model

研究生：洪家瑜

Student : Chia-Yu Hung

指導教授：曲新生

Advisor : Hsin-Sen Chu

國立交通大學
機械工程學系
碩士論文



A Thesis

Submitted to Department of Mechanical Engineering

National Chiao Tung University

In Partial Fulfillment of the Requirements

For the Degree of

Master

In

Mechanical Engineering

June 2006

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國 九十五年 六月

國立交通大學

博碩士論文全文電子檔著作權授權書

本授權書所授權之學位論文，為本人於國立交通大學 機械工程 系所
熱流 組， 94 學年度第 2 學期取得碩士學位之論文。

論文題目：應用團塊理論分析一氧化碳毒化效應對 PEMFC 暫態性能之影響

指導教授：曲新生

同意 不同意

本人茲將本著作，以非專屬、無償授權國立交通大學與台灣聯合大學系統圖書館：基於推動讀者間「資源共享、互惠合作」之理念，與回饋社會與學術研究之目的，國立交通大學及台灣聯合大學系統圖書館得不限地域、時間與次數，以紙本、光碟或數位化等各種方法收錄、重製與利用；於著作權法合理使用範圍內，讀者得進行線上檢索、閱覽、下載或列印。

論文全文上載網路公開之範圍及時間：

本校及台灣聯合大學系統區域網路

中華民國立即公開

校外網際網路

中華民國立即公開

授權人：洪家瑜

親筆簽名：洪家瑜

中華民國 95 年 6 月 16 日

國立交通大學

博碩士紙本論文著作權授權書

本授權書所授權之學位論文，為本人於國立交通大學機械工程系所
熱流組，94學年度第2學期取得碩士學位之論文。

論文題目：應用團塊理論分析一氧化碳毒化效應對PEMFC暫態性能之影響

指導教授：曲新生

■ 同意

本人茲將本著作，以非專屬、無償授權國立交通大學，基於推動讀者間「資源共享、互惠合作」之理念，與回饋社會與學術研究之目的，國立交通大學圖書館得以紙本收錄、重製與利用；於著作權法合理使用範圍內，讀者得進行閱覽或列印。

本論文為本人向經濟部智慧局申請專利(未申請者本條款請不予理會)的附件之一，申請文號為：_____，請將論文延至____年____月____日再公開。

授權人：洪家瑜

親筆簽名：洪家瑜

中華民國 95 年 6 月 16 日

國家圖書館博碩士論文電子檔案上網授權書

ID:GT009314541

本授權書所授權之論文為授權人在國立交通大學工學院機械工程系所
熱流組94學年度第2學期取得碩士學位之論文。

論文題目：應用團塊理論分析一氧化碳毒化效應對 PEMFC 暫態性能之影響

指導教授：曲新生

茲同意將授權人擁有著作權之上列論文全文（含摘要），非專屬、無償授權國家圖書館，不限地域、時間與次數，以微縮、光碟或其他各種數位化方式將上列論文重製，並得將數位化之上列論文及論文電子檔以上載網路方式，提供讀者基於個人非營利性質之線上檢索、閱覽、下載或列印。

※ 讀者基於非營利性質之線上檢索、閱覽、下載或列印上列論文，應依著作權法相關規定辦理。

授權人：洪家瑜

親筆簽名：洪家瑜

民國95年6月16日



國立交通大學

論文口試委員會審定書

本校 機械工程 學系碩士班 洪家瑜 君

所提論文(中文) 應用團塊理論分析一氧化碳毒化效應對

PEMFC 暫態性能之影響

(英文) Transient Analysis of CO Poisoning effect to Cell

Performance of PEMFC Using Agglomerate Model

合於碩士資格水準、業經本委員會評審認可。

口試委員：盧定水

顏維謀

曲新告

指導教授：曲新告

系主任：傅武雄 教授

中華民國 95 年 6 月 15 日

應用團塊理論分析一氧化碳毒化效應對 PEMFC 暫態 性能之影響

研究生：洪家瑜

指導教授：曲新生

國立交通大學機械工程學系

摘要

本研究主要，針對質子交換膜燃料電池中陽極觸媒層內之一氧化碳毒化現象進行理論分析。使用之理論模式為包含團塊模式與毒化模式之暫態傳輸行為，並給定邊界條件，求得一氧化碳毒化在觸媒層內氫氣、一氧化碳、覆蓋率、電流密度的分佈情形與達穩態所需的時間。研究中主要是改變不同的一氧化碳濃度、觸媒層厚度以及觸媒顆粒半徑的改變，來探討不同條件對電池內部所產生之影響。

研究結果顯示，隨著一氧化碳濃度愈低，氫氣含量越高時，電池系統啟動後，需較長的時間達到穩態。在相同 $20\ \mu\text{m}$ 觸媒層厚度下，Agglomerate 模式，探討氫氣、一氧化碳濃度和覆蓋率的分佈情況時，仍可看出在 $20\ \mu\text{m}$ 厚的觸媒層處，有明顯擴散現象，但 Homogeneous 模式下，探討氫氣、一氧化碳濃度和覆蓋率的分佈情況時，只能看出在 $10\ \mu\text{m}$ 厚的觸媒層處，有明顯擴散現象。然而，在改變觸媒顆粒半徑及觸媒層厚度情況下，觸媒半徑在 10nm 和觸媒層厚度在 $10\ \mu\text{m}$ 時，電流密度均達到一個最佳值。

Transient Analysis of CO Poisoning effect to Cell Performance of PEMFC Using Agglomerate Model

Student : Chia-Yu Hung

Advisor : Hsin-Sen Chu

Department of Mechanical Engineering

National Chiao Tung University

Abstract

The behavior of poisoning phenomena in the anode catalyst layer for polymer electrolyte fuel cells were considered in this study. According to boundary conditions, computational solutions of hydrogen, carbon monoxide concentration, preferentially adsorbing to the platinum surface and current density in catalyst layer and the time to reach stability were obtained by using agglomerate model and langmuir model. Our discussion focuses on the effects of different carbon monoxide concentration, catalyst layer thickness, and catalyst pellet radius on the performance of polymer electrolyte fuel cells.

The results show that a long steady state can be achieve using pure hydrogen at a relatively low CO content. At the same thickness of the anode catalyst layer for both model, this phenomena of hydrogen, carbon monoxide concentration and coverage rate are concentrated within the outermost $20 \mu\text{m}$ of the active layer in the agglomerate model, diffusing and absorbing into the inner part of the active layer, but the homogeneous model are concentrated within the outermost $10 \mu\text{m}$ of the active layer. However, in the situation of different catalyst layer thickness and catalyst pellet size, the thickness of $10 \mu\text{m}$ and the pellet radius of 10nm has the maximum current density.

誌 謝

研究所裡求學的期間，感謝吾師 曲新生不辭辛勞地指導，不管是在課業以及生活上，均讓學生受益良多，尤其是從事研究的過程中，所應抱持的求學態度與解決問題的方法，讓學生得以順利完成論文。

感謝陳發林教授、宋齊有教授、顏維謀教授以及鄭金祥教授，在報告時所提出的建議以及平時在學業上的指正與教導。另外，感謝實驗室裡學長姐，在課業與生活上的照顧。還有實驗室學弟們在課業上的互相討論，在課業之餘一起運動，讓我在研究所的生活能更充實。最後感謝我的家人，因為他們的支持，讓我能全心全意投入學業當中。



目錄

中文摘要	i
英文摘要	ii
誌謝	iii
目錄	iv
表目錄	vii
圖目錄	viii
符號說明	xii
第一章 緒論	1
1.1 前言	1
1.2 燃料電池的發展	2
1.3 燃料電池的應用	3
1.3.1 燃料種類	3
1.3.2 燃料電池的關鍵技術	5
1.4 質子交換膜燃料電池(PEMFC).....	7
1.4.1 燃料電池的基本原理	7
1.5 文獻回顧	8

1.5.1 Pseudo-Homogeneous 觸媒層數學模式.....	9
1.5.2 Heterogeneous 觸媒層數學模式	11
1.5.3 陽極觸媒層毒化數學模式	13
1.6 本文探討主題	16
第二章 理論分析	22
2.1 基本假設	22
2.2 統御方程式	22
2.2.1 濃度分佈	22
2.2.2 觸媒表面覆蓋率	25
2.2.3 傳輸電流密度與離子相電位	26
第三章 數值方法	29
3.1 有限差分法	29
3.2 收斂條件	30
第四章 結果與討論.....	31
4.1 數值方法之驗證	31
4.1.1 格點測試	31
4.1.2 實驗驗證	32
4.2 比較兩種數學模式下一氧化碳毒化之暫態效應.....	32

4.3 Agglomerate 模式下一氧化碳毒化之穩態效應	35
第五章 結論與建議.....	65
5.1 結論	65
5.2 建議	66
參考文獻	67



表目錄

表 1-1 燃料電池的主要氫供給來源[3~7].....	17
表 4-1 基本操作參數.....	38



圖目錄

圖 1-1	能源趨勢圖[1].....	18
圖 1-2	燃料電池示意圖	19
圖 1-3	燃料電池系統簡圖[2].....	20
圖 1-4	Agglomerate 模式之質子交換膜半電池示意圖	21
圖 2-1	物理模型示意圖	28
圖 4-1	為陽極觸媒層中，極化曲線的格點測試結果圖。	40
圖 4-2	驗證 Chen et al. [42]在一氧化碳濃度 100ppm、氫氣濃度 100%下，電池暫態極化曲線分佈圖。	41
圖 4-3	Agglomerate model 在 10ppm 一氧化碳和 75%氫氣、觸媒層厚度 20 μ m 下，氫氣濃度隨觸媒層厚度之暫態變化曲線。	42
圖 4-4	Homogeneous model 在 10ppm 一氧化碳和 75%氫氣、觸媒層厚度 20 μ m 下，氫氣濃度隨觸媒層厚度之暫態變化曲線。	43
圖 4-5	Agglomerate model 在 10ppm 一氧化碳和 75%氫氣、觸媒層厚度 20 μ m 下，一氧化碳濃度隨觸媒層厚度之暫態變化曲線。	44

- 圖 4-6 Homogeneous model 在 10ppm 一氧化碳和 75% 氫氣、觸媒層厚度 $20\mu\text{m}$ 下，一氧化碳濃度隨觸媒層厚度之暫態變化曲線。.....45
- 圖 4-7 Agglomerate model 在 10ppm 一氧化碳和 75% 氫氣、觸媒層厚度 $20\mu\text{m}$ 下，氫氣覆蓋率隨觸媒層厚度之暫態變化曲線。.....46
- 圖 4-8 Homogeneous model 探討在 10ppm 一氧化碳和 75% 氫氣、觸媒層厚度 $20\mu\text{m}$ 下，氫氣覆蓋率隨觸媒層厚度之暫態變化曲線。.....47
- 圖 4-9 Agglomerate model 在 10ppm 一氧化碳和 75% 氫氣、觸媒層厚度 $20\mu\text{m}$ 下，一氧化碳覆蓋率隨觸媒層厚度之暫態變化曲線。.....48
- 圖 4-10 Homogeneous model 在 10ppm 一氧化碳和 75% 氫氣、觸媒層厚度 $20\mu\text{m}$ 下，一氧化碳覆蓋率隨觸媒層厚度之暫態變化曲線。.....49
- 圖 4-11 Agglomerate model 在 10ppm 一氧化碳和 75% 氫氣、觸媒層厚度 $20\mu\text{m}$ 下，一氧化電流密度隨觸媒層厚度之暫態變化曲線。.....50
- 圖 4-12 Homogeneous model 在 10ppm 一氧化碳和 75% 氫氣、

觸媒層厚度 20 μm 下，一氧化碳電流密度隨觸媒層厚度之暫態變化曲線。.....	51
圖 4-13 Agglomerate model 探討在 10ppm 一氧化碳和 75% 氫氣、觸媒層厚度 20 μm 下，氫氣電流密度隨觸媒層厚度之暫態變化曲線。.....	52
圖 4-14 Homogeneous model 探討在 10ppm 一氧化碳和 75% 氫氣、觸媒層厚度 20 μm 下，氫氣電流密度隨觸媒層厚度之暫態變化曲線。.....	53
圖 4-15 Agglomerate model 在 10ppm 一氧化碳和 75% 氫氣、觸媒層厚度 20 μm 下，一氧化碳及氫氣覆蓋率對電流密度之暫態變化曲線。.....	54
圖 4-16 Agglomerate model 在 10ppm 一氧化碳和 75% 氫氣、觸媒層厚度 20 μm 下，一氧化碳及氫氣覆蓋率對電流密度之暫態變化曲線。.....	55
圖 4-17 操作條件為理想電位 1.2V、10ppm 一氧化碳和 75% 氫氣，觸媒層厚度為 20 μm 下的電池極化曲線圖。	56
圖 4-18 操作條件為理想電位 1.2V、10ppm 一氧化碳和 75% 氫氣，觸媒層厚度為 20 μm 下的功率曲線圖。.....	57
圖 4-19 操作條件為理想電位 1.2V、100ppm 一氧化碳和 75%	

氫氣，觸媒層厚度為 20 μm 下的電池極化曲線圖。	58
圖 4-20 操作條件為理想電位 1.2V、100ppm 一氧化碳和 75% 氫氣，觸媒層厚度為 20 μm 下的功率曲線圖。59
圖 4-21 在 10ppm 一氧化碳 75%與 40%的氫氣和 100ppm 一 氧化碳 75%與 40%氫氣下達穩態時的電池極化曲線 圖。60
圖 4-22 在 10ppm 一氧化碳 75%與 40%的氫氣和 100ppm 一 氧化碳 75%與 40%氫氣下達穩態時的功率曲線圖。61
圖 4-23 在 10ppm 一氧化碳和 75%氫氣、觸媒層厚度 20 μm 、 觸媒顆粒半徑 100nm 及不同 Nafion Phase 厚度下， 電流密度隨位置之穩態變化曲線圖。62
圖 4-24 在 10ppm 一氧化碳、75%氫氣、觸媒層厚度 20 μm 、 Nafion 半徑 1000nm 及不同觸媒顆粒半徑下，電流密 度隨位置之穩態變化曲線圖。63
圖 4-25 在不同一氧化碳、75%氫氣、觸媒層厚度 20 μm 、Nafion 半徑 1000nm、觸媒顆粒半徑 100nm 及操作電壓 0.6V 下，不同觸媒層厚度與電流密度之穩態變化曲線圖。64

符號說明

- a : 每單位體積觸媒的表面積(cm^2/cm^3)
- C : 濃度(mole/cm^3)
- D : 擴散係數(cm^2/s)
- F : 法拉第常數(Faraday constant) (C/mol)
- i : 電流密度(A/cm^2)
- n : 電子數
- R : 理想氣體常數 ($\text{atm cm}^3/\text{mol K}$) (式 2-3) ; ($\text{J}/\text{mol K}$) (式 2-5)
- T : 溫度(K)
- m : 觸媒質量 ($\text{mg Pt}/\text{cm}^2$)
- r : 觸媒顆粒半徑 (cm)
- H : 亨利常數
- L : 觸媒層厚度 (cm)
- t : 時間 (s)
- S : 源項 ($\text{mol}/\text{s cm}^3$)
- V : Nafion 體積分率
- T : 溫度 (K)
- k : 反應速率常數 ($1/\text{s}$)
- E : 有效因子

- X : 莫耳分率
- P : 大氣壓力 (atm)
- K : 吸附速率常數
- b : 脫附速率常數
- x : 座標位置 (μm)

希臘字母

- α : 傳輸係數
- ε : 孔隙率
- η : 離子相電位(V)
- θ : 覆蓋率
- δ : Nafion phase 厚度 (cm)
- β : Thiele modulus
- ξ : 觸媒表面的面積密度與法拉第常數的乘積
- κ : 離子傳導係數



上標

- g : 氣體
- Agg : 團塊

下標

A : 陽極

eff : 有效值

ref : 參考值

i : 氫氣或一氧化碳

Pt : 觸媒 (白金)

N : Nafion phase

r : 外部

CL : 觸媒層



第一章 緒論

1.1 前言

邁入 21 世紀以來，科技進步帶動人類經濟活動的快速發展，各種經濟活動製造出多樣產品，富裕人類之生活。目前人類所享受的生活便利性，可以說是來自各種不同形式的能源消耗，這些人類生活中使用的能源絕大部分是來自化石能源。如圖 1-1 所示 AAPPS Bulletin[1] 在 2003 年的報告指出，隨著人口的增加，化石能源從 2010 後開始逐年遞減，預測石油蘊藏量可能僅可以再供人類使用半個世紀。因此如何節約能源，提高能源使用效率，並善用再生能源即成為現今能源科技發展的主流。

如今資源的濫用造成了地球環境的嚴重破壞，使得生態環境遭受到極大威脅，其程度遠超過自然復原的能力，如此一來，不僅危害到現代人類的的生活，也會影響到後代子孫的福祉。舉例而言，二氧化碳的過度排放，造成大氣的溫室效應，影響到氣候的變化。根據聯合國 1996 年氣候變化綱要公約(UNFCCC)之評估報告指出，人類若不對此現象採取任何防制措施，全球平均地面氣溫於 2100 年時，將比 1990 年時增加攝氏兩度，海平面因而上升 50 公分，此將會嚴重影響地球之生態環境。

因此，新一代的潔淨能源技術在本世紀之後將非常蓬勃，例如，潮汐、地熱、太陽能、風能等其發電技術均有顯著進步，不過最具發展潛力的潔淨能源科技為氫能源(Hydrogen energy)。特別是燃料電池的技術，很有可能成為二十一世紀最重要的能源科技之一。在 2000 年 9 月號的「經濟學人雜誌(Economist)」更提到，燃料電池與資訊科

技、生物科技並列為目前最重要的三大科技。所以，深受美國、歐洲及日本等先進國家的重視，其均投入大量的經費及人力在燃料電池相關研究上，使二十一世紀能成為氫能源經濟的時代。

1.2 燃料電池的發展

燃料電池於 1839 年由英國人發明，但直到 1960 年代美國才應用於太空計畫(NASA)中，阿波羅號(Apollo)及雙子星(Gemini)太空船即是利用燃料電池作為動力，NASA 最先是選定 PEFC 機組的燃料電池，但是因當時的電解質壽命過短，因而改用 AFC。之後氣體研究所(Gas Research Institute, GRI)開始支持 International Fuell Cell(IFC)公司發展 PAFC，經歷 1960~70 年代的 TARGET 計畫(12.5kW)及 1970~80 年代的 GRI/DOE 計畫(40kW)，並在 1980 年代發展 200kW 燃料電池，而能源部(Department of Energy, DOE)和電力研究所(Electric Power Research Institute, EPRI)也相繼投入，並興建 4MW 及 11MW 展示電廠，以及 1994 年 200KW 的初期商業化。能源部(DOE)、氣體研究所(GRI)和電力研究所(EPRI)也於 1980 年開始研發 MCFC 與 SOFC。此外運輸部(Department of Transport, DOT)也支持 PAFC 的推廣以及攜帶型 PEFC 及 DMFC 的發展。近年來的燃料電池用途包括可攜帶式小型電力、車輛動力及發電廠，而美國則積極發展在燃料電池車輛方面。

反觀國內則是由經濟部能委會與工研院能資所開始，近年來，出現了更多研究團隊，如中科院材料所、工研院材料所與原委會，且由於台灣經濟研究院、經濟部、國科會熱流學門大力地支持，學術界關於質子交換模燃料電池相關的基礎研究與應用相繼出現。這種結合產官學的燃料電池研究風潮正逐漸蔓延出去。

1.3 燃料電池的應用

燃料電池的開發，最初是以運用於大型集中式發電裝置為主要重點，但目前現場型、家用型發電機組之實用化與商業化，有後來居上的傾向。適合裝設此種發電機組之場所，舉例而言，如一般住宅、旅館、醫院、商店、辦公大樓、公寓、工廠等等，以供應全部或特定電力需求。家用型燃料電池機組可以替代或補充一般電網提供之電力，適合一般住宅、小型商用設備（譬如：冷凍櫃）及工業設施（譬如：臨時工程用電）。一般而言，家用型燃料電池機組包括三部分如圖 1-2；第一部分是燃料處理器（Fuel processor），內含燃料電池重組器（Fuel reformer）和一氧化碳清理器，燃料可用天然氣、甲醇等含氫氣成份較高之燃料，經過重組後產生氫氣。一氧化碳清理器則是減低一氧化碳之濃度（降至 50ppm 以下），防止白金觸媒（Platinum catalyst）產生中毒現象。第二部分是質子交換膜燃料電池組，主要是利用電化學原理產生電力。第三部份是電力整流裝置（Power conditioner），即將燃料電池產生之低電壓直流電轉換成高電壓交流電，方便電力之使用。

1.3.1 燃料種類

燃料電池以氫作為燃料，其來源包含從水之電解取得，以及可從甲醇、乙醇、天然氣、汽油、柴油、煤油、煤等含氫能源，利用「燃料重組器」來分離出氫氣，因此現有燃料電池之燃料來源非常多樣，甚至還有用生物能或垃圾掩埋場、廢水處理場產生的沼氣（甲烷）來重組氫。

用水電解取氫的方法大都是先利用太陽能、風力或其他可再生能

源來發電，再用其電能來電解水。此種方法從純粹的能源利用觀點來看，雖然不具任何效益，不過在沙漠、離島等偏遠地區為儲存光能、風力，還是有其一定的作用。以下介紹各種燃料的特性如表 1-1：

氫：平常為無色無味無臭的氣體，質輕、能源密度小，儲存、運送不便，且具爆炸的危險性，不需重組器就可和空氣直接進行發電反應。**甲醇 (Methanol)**：有機，有毒，可燃性無色液體，沸點 64.5°C ，溶於水或酒精等，化學式為 CH_3OH ，石化業的中游原料，可用天然氣為原料所產生的 CO 和由 H_2 構成的合成氣體在觸媒的觸發作用下，精製而成。戴姆勒和福特汽車等公司看好這種燃料，不過需要加 300°C 以上的水蒸氣來使其產生反應，所以裝置就很難縮小。且具毒性與腐蝕性，搬運與保管需要小心等缺點。**汽油**：揮發性的可燃性液體，由含 $\text{C}_5\sim\text{C}_{10}$ 的碳氫化合物組成。Royal Dutch Shell 與美國 Exxon Mobil 等石油公司主張採用此一燃料，因為可以利用現有供應設施，不過要從其中取出氫比甲醇更為困難，一般需要 900°C 的水蒸氣，因此加溫到能讓車子開始走動需要花十分鐘的時間。GM 嘗試以此為燃料，正研究設法降低啟動速度，又豐田、日產與雷諾等也加重這方面的研究。**甲烷 (Methane)**：有機，無臭無味無色氣體，較空氣輕，化學式為 CH_4 。天然氣中含有大量此物質，天然氣從採取到液化的過程，必須先除去塵埃、硫磺、碳酸氣和水分等雜質，因此 LPG 要比汽、煤油乾淨。從甲烷取出氫和汽油一樣困難，故家庭或辦公室的自備發電機雖可利用現有的天然氣供應網，但用在汽車就有困難了。**環己烷**：芳香族碳氫化合物，不用水蒸氣就可以用較低溫度取出氫，可利用和汽油一樣的供應設備，不過具毒性。

1.3.2 燃料電池的關鍵技術

燃料電池的關鍵技術有：燃料儲存技術、燃料重組器、電解質材料、觸媒技術、隔離版、反相器、起動技術（起動時間從一小時到半小時縮短為一分鐘）、防凍技術、系統控制、熱交換系統、溫溼度控制、空壓器、燃料多樣與廢熱利用等。

（一）燃料儲存技術

燃料電池若要使用純氫時，雖然可不需燃料重組，但卻需考慮氫氣的供給方式。目前已知的氫氣儲存方式有高壓氫筒、液化氫和儲氫合金等。

高壓氫筒普通使用 150 氣壓，儲存同量的氫氣容積要較其他方式大上許多，重量同時也隨之增加，若提高氣壓以增加儲存量，危險性則又跟著提升。液化氫的儲氫量雖較高壓氫筒大上六倍，但溫度需降到負 253°C，並需要花費能源與隔熱、冷卻容器，不適用於一般家庭與車輛，且具爆炸性。

儲氫合金是用釧、鈾、鈮、鋰、鈦、鈳、鎂等稀有吸氫金屬和鐵、鈷、鎳、鋁、銅、錳等幾乎不吸氫金屬構成，儲氫量介於前兩者之間，使用的氣壓低，安全性也就提高。問題是成本高、重量重，儲氫量達不到理想標準，因此各國的科學家都在積極開發新配方，以提高氫的重量儲存比。

此外新的儲氫材料開發方向，目前正朝石墨與碳奈米材料發展，此外，含氫溶液的新研發最近也有大突破，以日本工學院大學須田精二郎教授為首的集團開發出氟化氫溶液，含氫量高達 10% 左右，不僅容易分離出氫，且可重複使用。

（二）燃料重組技術：

從天然氣或其他油品重組氫需經脫硫、重組、CO 轉換、CO 去除等手續才能取得純淨的氫、重組的方式有水蒸氣重組法 (Steam reformer)、部分氧化法 (Partial oxidation reactor) 等。

水蒸氣重組法由將水和燃料蒸發的氧化器、執行重組的重組器、供應熱能給氧化器和重組器的觸媒燃燒器，以及在轉換反應時降低 CO 濃度的 CO 選擇氧化器等構成，其開發重點在簡單、耐用、小型與低成本化等，而關鍵技術在觸媒的開發與系統的整合。大阪瓦斯是這方面的技術領導者，其開發的觸媒去硫技術能降到現有的千分之一左右，達十億分之一 (1ppb) 以下。

部分氧化法由美國業者所開發，方式是一面燃燒甲醇，一面重組氫，熱效率較前法差，且溫度高達 800°C，所以不能採用輕質的鋁材料。不過直接燃燒甲醇的發熱和重組吸熱能夠平衡運作，因此具有能迅速因應起動和負載變化的優點。

(三) 電解質材料技術

電解質是左右燃料電池性能的關鍵材料，最接近實用化的固體高分子燃料電池所用的離子交換膜，目前是以杜邦開發的磺酸類氟膜 (Nafion 膜) 為主，供應商有杜邦、W.L. Gore Associates、旭化成和旭硝子等。離子交換膜主要注重的是使用強度，燃料電池用的交換膜為增加離子的傳導性，除注重強度外，更注意膜厚，各家業者都正試製更薄的產品，目前 Core 開發的新產品有 10~20 微米厚的膜。另外，Nafion 膜使用溫度限制在 80~90°C，耐溫性差、壽命短，發電效率無法大幅提高，因此許多研究機構正研發高溫用替代薄膜。日本積水化學與產業技術總研等已開發出以辛烷和己烷為原料的耐熱膜 (350°C)，若能商品化，不僅可提升發電效率與廢熱的使用，而且可直接燃燒分離氫時產生的 CO，減少觸媒的中毒。另外以陶瓷或玻璃

薄膜取代高分子薄膜的下一代技術也正由西門子西屋、BMW 和日本學者分別開發中，加熱溫度需達 1000°C ，發電效率雖高達 60%，但需採用昂貴的耐熱材料。若能降低加熱溫度到 600°C 左右，則商業化的可能性將大幅提高。

1.4 質子交換膜燃料電池(PEMFC)

基於能源與環境保護的觀點，燃料電池值得研究、運用與推廣，因此其化學反應原理、電池特性以及應用層面，將探討如下：

1.4.1 燃料電池的基本原理

燃料電池的運作原理，就是電池含有陰陽兩個電極，而兩個電極間則為具有滲透性的薄膜所構成。氫氣由燃料電池陽極進入，氧氣(或空氣)則由陰極進入燃料電池。經由催化劑的作用，使得陽極的氫原子分解成兩個氫質子 (Proton) 與兩個電子 (Electron)，其中質子藉由電解液傳遞到薄膜的另一邊，電子則經由外電路形成電流後到達陰極。也就是說，燃料電池為一電化學裝置，可將反應物(燃料與氧化物)中氫氧之化學內能通過電極反應直接轉化為電能、廢熱、水，因此為一能量轉換裝置，而非能量儲存裝置。

故以質子交換膜燃料電池為例，以氟磺酸型固體聚合物為電解質，純氫氣或者經重組器所得出的氫氣為燃料、空氣或者純氧為氧化劑，Pt/C 或 Pt-Ru/C 為電催化劑。

薄膜兩側分別供應氫氣與氧氣，氫原子含有一個質子及一個電子，質子被氧吸引形成水分子，因此燃料電池唯一液體是水，腐蝕性問題相當小，同時其操作溫度在 80°C 至 100°C 的燃料電池，具有可在室溫下快速啟動、無電解質液流失、易組裝生產、水易排出及操作壽

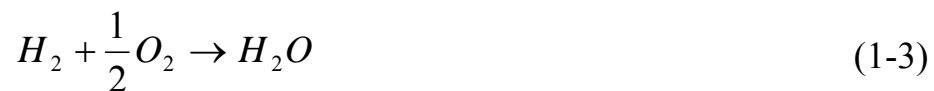
命長的優點，目前是最受注目的一型燃料電池如圖 1-3。其陽極的半反應式為：



其中氫離子經由電解質到達陰極端，而電子則是經由外部迴路傳遞，兩者皆到陰極端的觸媒層與氧氣進行發生如下還原反應：



其總反應式為：



因此，在一大氣壓下，其化學反應之 Gibbs 自由能的大小為：

$$\Delta g = \Delta h - T\Delta s = -237.2kJ \quad (1-4)$$

若化學能完全轉換成電能，則其電池的理想電壓為：

$$\Delta E = -\frac{\Delta G}{nF} = 1.23V \quad (1-5)$$

但實際上電池電壓會受到活化、歐姆、濃度過電位的損失，所以實際開迴路電壓值會小於理想電壓值。然而，觸媒白金價格昂貴，若減少其使用量，電池性能必受到影響。再者，白金容易與一氧化碳反應而發生中毒現象，因此比較不適合用在大型發電廠，而適合作為汽車動力來源。

1.5 文獻回顧

燃料電池的研究中，一般主要可分為三種等級來探討：1.燃料電池及週邊系統、2.燃料電池組、3.單電池，對於燃料電池系統而言，主要是由巨觀觀點來探討每個系統的組成，包括：系統整合、系統設

計等。對於燃料電池組以及單電池而言，則主要利用微觀的模式，來探討在電池中更複雜的現象以及性能的好壞，尤其 Wood et al. [8]年針對燃料電池作兩千小時的實驗研究後，藉由循環伏安法量得結果發現，造成電池性能下降的主要因素為觸媒層中特性的改變，因此，為了對質子交換膜燃料電池中的觸媒層更加瞭解，本章將對於觸媒層方面進行相關文獻的探討。

1.5.1 Pseudo-Homogeneous 觸媒層數學模式

1997 年 Broka and Ekdunge [9]比較 Film 數學模式和 Agglomerate 數學模式分別對陰極側的質子交換膜燃料電池的影響，結果顯示，Film 數學模式隨著反應層的增加，在高電流密度下，過電位也隨之增加，其極限電流密度減少，因為質傳的障蔽提高且質子的傳導率也被限制住；而用 Agglomerate 數學模式時，其極限電流密度因與 Agglomerate 的外表面有比例關係，所以，當反應層的厚度增加，反而會增加了極限電流密度。

2001 年 You and Liu [10]探討質子交換膜燃料電池中，陰極觸媒層各種參數間的影響，結果發現，當過電位(η)為 0.35 時，電流密度達到極限電流密度，因為由氧氣的質傳所造成的，同時，氧氣濃度在較靠近觸媒層與薄膜界面處即消耗完畢；當質子傳導率(κ)為 $0.5\Omega\text{cm}^{-1}$ 時，在觸媒層一半處($\xi=0.5$)即有 90%的電流產生，因此，判斷在 $\xi=0.75$ 、 $\kappa=0.5$ 時，可有較好的性能出現，另外，還探討孔隙度與觸媒表面的反應面積對觸媒層性能的影響，當孔隙度(ε)為 0.35 時，可使全部觸媒層均勻反應完全，而當反應面積(A_v)為 1.4×10^5 時，也可造成叫均勻的電化學反應。

2004 年 Song et al. [11]利用四種參數分別為 Nafion 含量、Pt 負載、觸媒層厚度和孔隙度，探討陰極觸媒層之最佳化設計，數值分析顯示當只改變四個參數中的一個時，厚度對觸媒層性能影響最大，其最佳值為 $13.0972\mu\text{m}$ ；當改變四個參數中的兩個時，厚度和 Pt 負載量可使觸媒層的電流密度達到最高性能，最佳值為 $2.2807\mu\text{m}$ 和 $0.044\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

2004 年 Wang et al. [12]則主要探討 Nafion 的含量對質子交換膜燃料電池電極極化曲線的影響，結果得知，在 Nafion 含量均勻分佈的情況下，其最佳值為 35wt%，另外，當靠近氣體擴散層與薄膜層邊，Nafion 含量分別為 30wt%和 40wt%時，能夠減少在觸媒層中的電位損失大約 3~5%，因為，較低的 Nafion loading 量減少了觸媒層與氣體擴散層界面孔隙被阻塞的可能性，使產生的水容易排除，而較高的 Nafion loading 量增加了薄膜與觸媒層界面處的接觸面積，改善了質子的傳輸阻抗，進而提升電池性能。

2004 年 Jeng et al. [13]利用無因次化法，描述質子交換膜燃料電池陰極觸媒層的三個參數，分別為氧氣還原反阻抗(π_I)、質子傳導阻抗(π_K)和氧氣擴散阻抗(π_D)，了解發生在觸媒層的複雜現象。模擬得知，當 π_D 增加五倍的基本值時，表示氧氣通透率下降，使得在觸媒層中間其還原反應即停止，氧氣濃度瞬間消耗完畢，而電流密度也迅速達到穩態，但當 π_D 改為五分之一倍的基本值時，還原反應的量與氧氣的濃度均勻分佈在觸媒層中，而電流密度則呈現平滑曲線達到穩態。

1.5.2 Heterogeneous 觸媒層數學模式

1995 年 Bultel et al. [14] 探討質子交換膜燃料電池中反應層的質傳現象，結果發現，氫氣的氧化反應主要是由擴散所控制，而觸媒顆粒的幾何形狀並不會對氧氣的還原反應有太大的影響，但對電化學反應速率卻有很大的限制。在 1997 年 Bultel et al. [15] 延續 1995 年的模式，加入了歐姆阻抗對反應層的性能影響，結果發現，當觸媒粒子間距離少於 10 倍的觸媒直徑時，觸媒顆粒的影響只能從電化學中看出，同時因為加入了歐姆阻抗效應，使傳統的數學模式更能產生精準的結果。又於 1998 年，Antoine et al. [16] 延續 1995 年的數學模式，加入了擴散效應，研究結果發現，當考慮氧氣的還原反應時，觸媒顆粒的分佈或者如何排列影響並不大，反而是觸煤顆粒的有效反應面積為主要因素，另外，當觸煤顆粒比較小的時候，氫氣會有不錯的氧化反應。而在 1999 年 Bultel et al. [17] 所延伸的數學模式，只針對反應層的濃度來探討，因此，其通用性稍嫌不足。後來在 2000 年，Bultel et al. [18] 將文獻[16]的數學模式複雜化，探討質子交換膜燃料電池中反應層濃度和過電位的分佈，研究結果發現，球形擴散的機制和歐姆阻抗的下降，對於電流密度會有很大的影響。

1998 年 Gloaguen et al. [19] 所考慮的 Agglomerate 數學模式係沿 Bultel et al. [14] 的數學模式，但不同的地方在於文獻[19]並非僅單一考慮觸媒顆粒，而是針對整個觸媒層對電池性能的影響，因此探討質子交換膜燃料電池中 Micro-homogeneous 和 Agglomerate 的數學模式對氧氣還原反應的影響。研究結果發現，沒有孔隙存在的 Micro-homogeneous 數學模式，其擴散造成的過電位並不如預期的正確，而有孔隙存在的 Agglomerate 數學模式，其得到較合理的過電位

值。

2002 年 Genevey et al. [20] 探討熱、質量和電子傳遞在質子交換膜燃料電池陰極觸媒層的暫態分析，結果發現，在較高的孔隙率和觸媒顆粒的含量可有利於提升電池性能，而較高的電池溫度對觸媒層性能有負面的影響，且同時證明了當極限電流密度接近薄膜與觸媒層界面時，氧氣濃度會趨近零。

2004 年 Wang et al. [21] 在質子交換膜燃料電池的陰極觸媒層中，考慮了氧氣還原反應、質子在聚合電解質傳遞、氧氣藉由擴散通過氣孔以及熔融態的氧氣在電解質中擴散等效應的球型 Flooded-agglomerate 數學模式，結果得知，靠近氣體擴散層邊的觸媒層，若增加其觸媒層孔隙度，碳含量和疏水性時，會增加氧氣和電子的傳輸現象，而靠近薄膜邊的觸媒層，若減少區域的孔隙度，增加 Nafion 的含量及親水性時，會改善質子傳輸現象。

2004 年 Song et al. [22] 利用多層 Agglomerate 數學模式探討質子交換膜中，陰極觸媒層隨著不同 Agglomerate 尺寸，Agglomerate 孔隙度和次層孔隙度的性能研究，結果發現，當 Agglomerate 尺寸與次層孔隙度由氣體擴散層向薄膜遞減時，會使陰極電位提升，因為 Agglomerate 半徑減少，會增加其在陰極觸媒層內的電流密度而增加了電流生成量，另外，當次層孔隙度減少時，會增加反應面積，改善性能，而當 Agglomerate 孔隙度逐漸遞增時，也會使陰極電位提升，因為增加了氧氣的擴散量。

2004 年 Wang et al. [23] 建立了兩種不同成分球型的 Agglomerate 數學模式，一種是混合碳與觸媒粒子和 PFSI 的結構；另一種是混合碳與觸媒粒子和水充滿孔隙的結構，探討質子傳遞深度、表面電位、Agglomerate 的半徑以及氧氣濃度相互間的影響，結果發現，當從

Agglomerate 表面往內部移動時，局部電位增加、電化學反應減少、氧氣濃度降低外，另外，當 Agglomerate 的半徑縮短時，其局部電位、氧氣濃度、電化學反應均有提升的效果，同時，針對 PFSI 與水的 Agglomerat 兩種模式作比較，得知後者具有較大的有效因子，表示氧氣反應均勻。

2004 年 Lin et al. [24]建立了一為穩態，兩相流及等溫的質子交換膜燃料電池陰極半電池模式，其中觸媒層是利用 Thin-film-agglomerat 數學模式的方法表示，探討在氣體擴散層和觸媒層所產生的 Flooding 現象對電池性能的影響，結果得知，在觸媒層厚度約 $13\mu\text{m}$ 時，電池性能最好，因為其厚度薄，所以水排除的速度快，不易累積而產生 Flooding 影響性能，但當厚度大於 $13\mu\text{m}$ 時，除了造成更多水產生外，離子的過電位、Nafion phase 的阻抗均會增加，而使電池型能下降。

2002 年 Siegel et al. [25]利用 CFDdesign 和 FEMAP 探討二維質子交換膜燃料電池性能的研究，結果發現，當過電位在 0.5V 時，觸媒層孔隙度有最佳值為 0.04，而若觸媒層較薄時，會造成擴散阻抗的增加。2003 年 Siegel et al. [26]延續 2002 年的研究，再加入了液態水的傳輸，結果發現，有 20%~40%的水會從陰極傳遞到薄膜內，使得電池性能並不如未考慮液態水時來的高，換句話說，考慮液態水的傳輸是必要的，否則燃料電池的性能研究並不準確。

1.5.3 陽極觸媒層毒化數學模式

由於質子交換膜燃料電池適合低溫情況下操作，即使一氧化碳濃度很低(10~100ppm)仍然對陽極觸媒層氫氣的氧化反應及電池的輸出功率有很嚴重的影響。因此，1987 年 Dhar et al. [27]利用簡單的 Temkin

model 及實驗，探討一氧化碳毒化對陽極電位的影響，結果發現，一氧化碳的表面覆蓋率隨著不同溫度會和一氧化碳及氫氣的比值取自然對數會有線性關係，再與實驗數據作比對後其結果趨近吻合。另外，還計算出一氧化碳吸附時的標準自由能以及標準熵分別為-14.5到-12.1kcal/mol 和-39cal/molK，故一氧化的覆蓋的確會造成氫氣氧化反應的困難。到 1996 年 Bellows et al. [28]把二氧化碳效應一起考慮進去，探討在使用高效率的純氫燃料下對燃料電池的影響，得知一氧化碳的電氧化反應對於白金(Pt)的一氧化碳容忍度有很重要的影響且會隨溫度增加而電氧化反應跟著增加，而同時發現一氧化碳會比二氧化碳更快吸附在白金上，所以造成極化損失的量也遠大於二氧化碳吸附時嚴重。

2001 年 Springer et al. [29]才首先提出一氧化碳完整的數學模式，模式包括一氧化碳的吸附、脫付及電化學反應的項，描述了當陽極氣體同時存在氫氣及一氧化碳時，進入到陽極觸媒層的物理機制及化學反應，造成了電流密度的改變，同時也影響到整體的電池性能。同年，Baschuk and Li [30]整合 1995 到 1998 年的文獻和結果 [27,31~33]，了解到一氧化碳吸附在白金上的反應是很複雜的，尤其在低溫下為電位和一氧化碳濃度的函數，另外還提到主要有三種方法可減緩一氧化碳的影響（1）使用合金的白金觸媒，（2）較高的電池操作溫度，（3）加入氧化物氣體或者空氣。然而第一種方法價格無法有效降低，第二種方法則必須考慮到 Nafion 膜乾化及耐熱的問題，因此第三種方法目前看來是較為實際。因此在 2001 年 Murthy et al. [34]設定電池操作溫度 70°C、反應面積 25cm²、500 和 3000ppm 的一氧化碳含量、PRIMEA Series 5561 的 MEA 膜以及兩種不同 GDM 的操作情況下，利用空氣吹入法(Air-bleed)探討對質子交換膜燃料電池的影

響。結果得知，通入 5% 的空氣、500ppm 的一氧化碳毒化達穩態時，造成電流密度少於 $0.6\text{A}/\text{cm}^2$ ，而 3000ppm 的一氧化碳毒化時，即使通入 15% 的空氣其電流密度仍無法有效改善，大約在操作電壓為 0.6V，電流密度只達到 $200\text{mA}/\text{cm}^2$ 。

2003 年 Chan et al. [35] 將 Springer et al. [29] 的一氧化碳模式加入 Bernardi et al. [36,37] 的全電池模式，探討穩態、不同一氧化碳濃度下、過電位與覆蓋率的分不情形，以及極化性能曲線圖。同年 Baschuk and Li et al. [38] 利用 Langmuir-Hinshelwood 機制探討陽極毒化半電池模式，改善了文獻[29,36,37]所使用較簡化的模式來描述的缺點，且結合了氧氣輸入法(O_2 -bleed)的模式。研究結果發現，當 100ppm 一氧化碳情況下，陽極的過電位不超過 0.2V 而加入 O_2 -bleed 後可很明顯看出陽極過電位大幅提升，最高達 0.55V。因此，可知陽極過電位對一氧化碳的毒化是很明顯的。另外提到，為了降低價格，就必須減低白金的使用量，因此若能有效利用 O_2 -bleed 或者 Air-bleed 而改善電池因毒化造成的性能下降時，觸媒的及電池整體的價格就有機會下降。同年，Baschuk et al. [39] 更進一步利用非等溫、多維的模式加入吸附、脫附及電化學的反應探討一氧化碳、氫氣和氧氣的全電池模式，結果發現溫度的改變對電池電流密度的影響不大，反而是當一氧化碳濃度在 20ppm 下，得知增加操作壓力會增加低電流密的值，但相對在高電流密度的地方就會降低。

到了 2004 年 Zhou and Liu [40] 利用 3-D 模式，探討 CO 毒化的問題，其中提到了藉由三維模式所發現的新現象無法容易的從一般過去一維、二維的模式來解釋。在 50ppm 下，隨著通入足夠的氫氣，電池性能會因為陽極流率的減少而增加，且在一個合理的範圍下，電池性能會隨著陽極氣體擴散層的孔隙比減少而增加，因為孔隙比的減少

降低了質傳損失而增加電池性能。

1.6 本文探討主題

由以上的文獻回顧，我們可知質子交換膜燃料電池中，利用 Agglomerate 的模式如圖 1-4，探討關於觸媒層毒化的現象非常缺乏，所以本文特別針對這部分加以研究，更進而探討暫態下 Agglomerate 的毒化現象對陽極觸媒層的影響。文獻中所提到的 Thiele's modulus[41]以及有效反應因子，最原始推導是由單一顆觸媒粒子而來，因此，本文中針對 Thiele's modulus[41]的推導過程中，加入了均勻毒化的項，來代表陽極觸媒毒化現象。



表 1-1 燃料電池的主要氫供給來源[3~7]

類別	優點	缺點
氫氣	有害物質的排放量少，不需要重組器可達到輕量化，且可迅速啟動，發電效率高	氫氣較難處理，需要龐大儲氫桶。建設供氫的基礎設施需花巨大成本。
甲醇	原料較豐富，容易廉價取得。較其他燃料容易分出氫。	具毒性，處理時需要小心重組時會產生 CO 等副產物、啟動需花 4~5 分鐘
汽油、煤油	可利用既有的汽油加油站，容易普及，處理也較方便	重組溫度高，較難分離出氫。需要去除硫磺等雜質。啟動費時，效率較低。
甲烷(天然氣)	可從食品、農業廢棄物來製造	重組溫度和汽、煤油一樣高。也必須除去硫磺等雜質。
氫和金屬的化合物水溶液	可常溫下分離出氫。可重複使用。可將全套系統小型化。	必須先設置供應設備及建立生產體制。容器需要耐腐蝕加工。
環己烷(六氫化苯)	可在較低溫度下分離出氫。可利用汽油的供應設備	具毒性

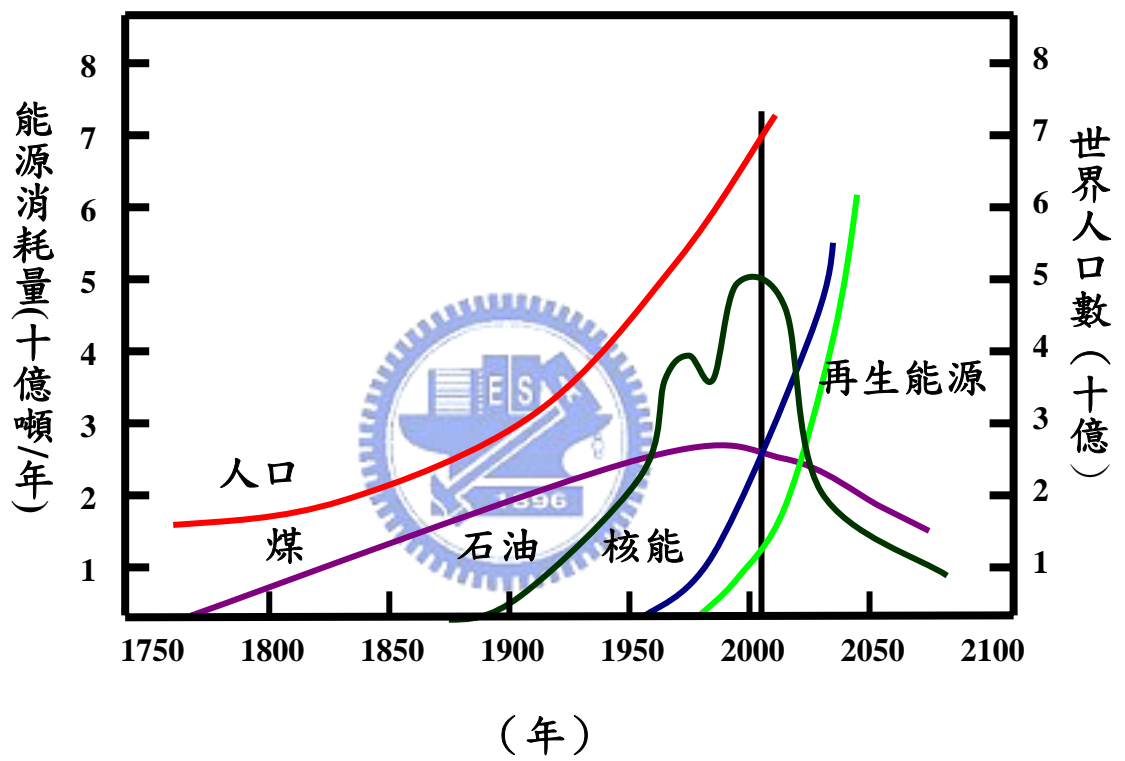


圖 1-1 能源趨勢圖[1]

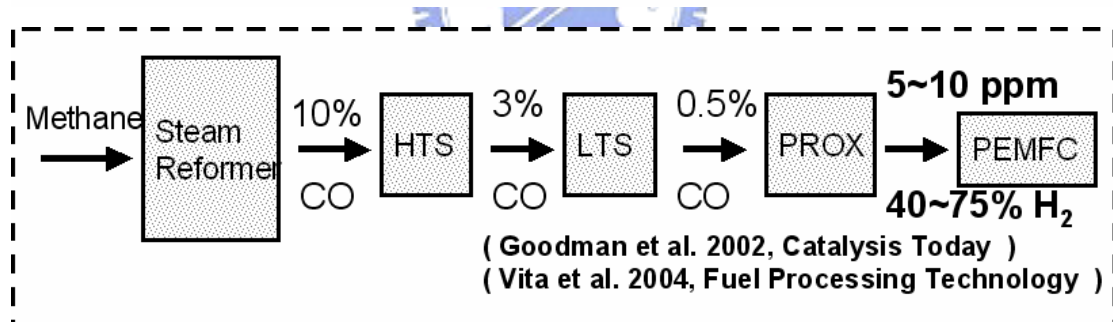
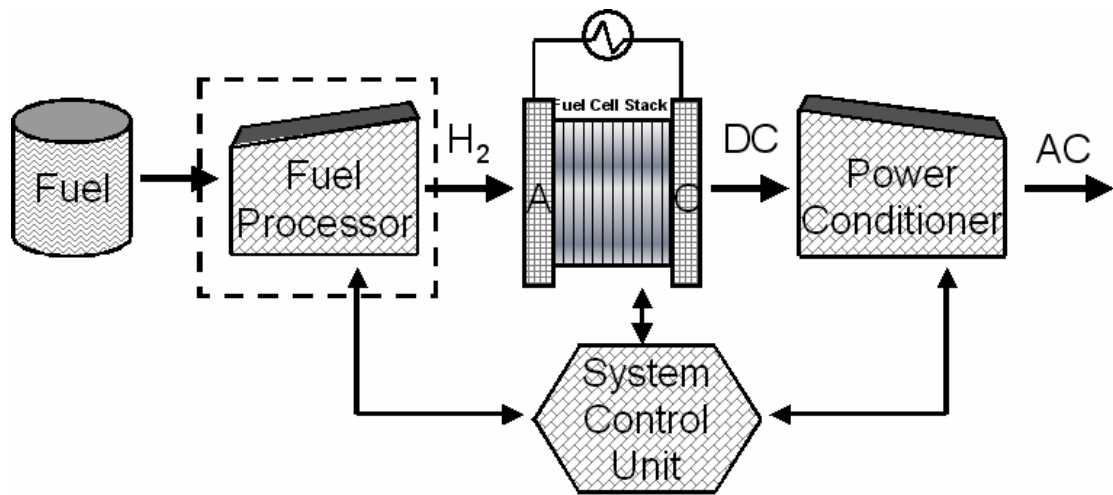


圖 1-2 燃料電池系統簡圖

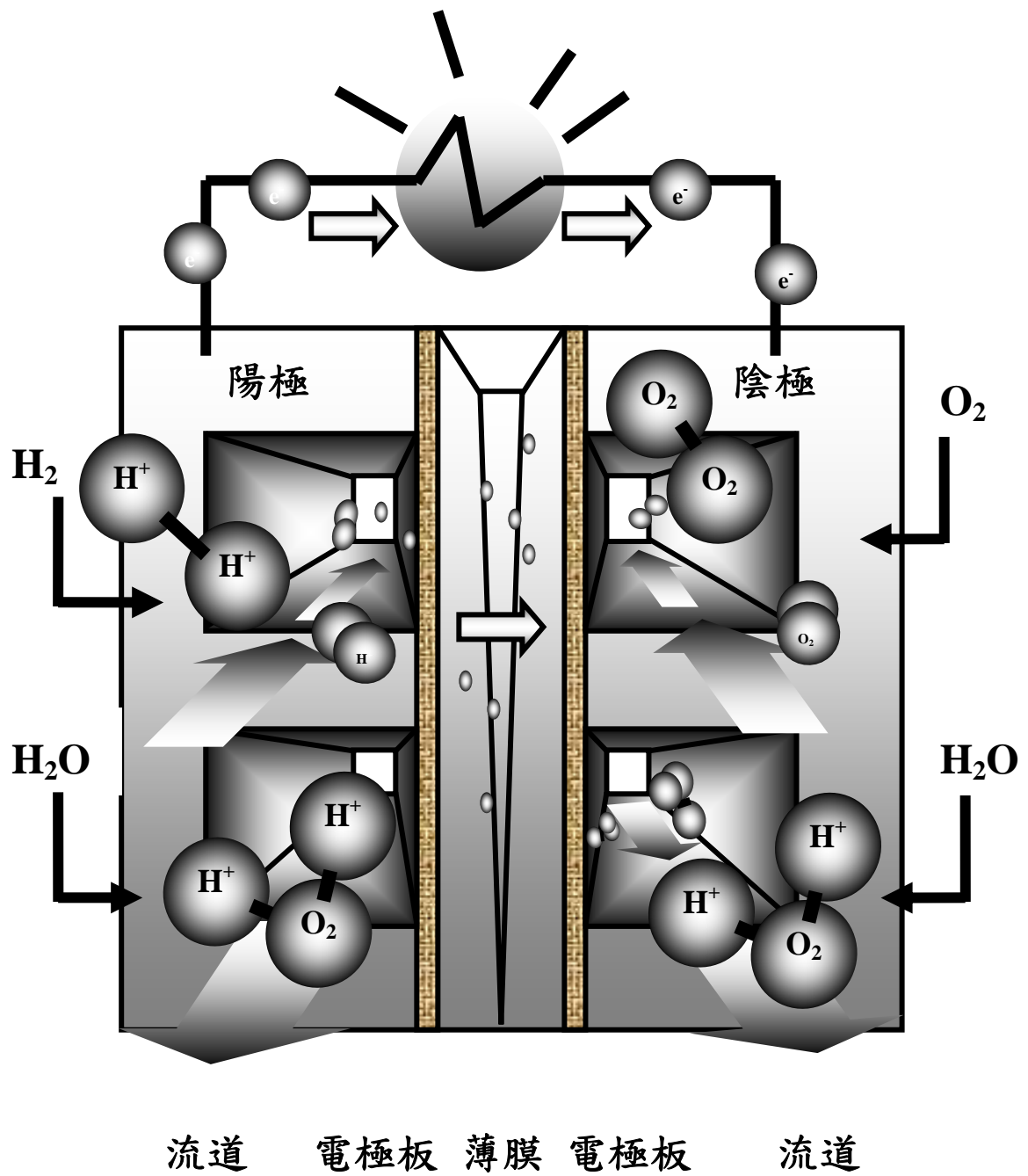


圖 1-3 燃料電池示意圖[2]

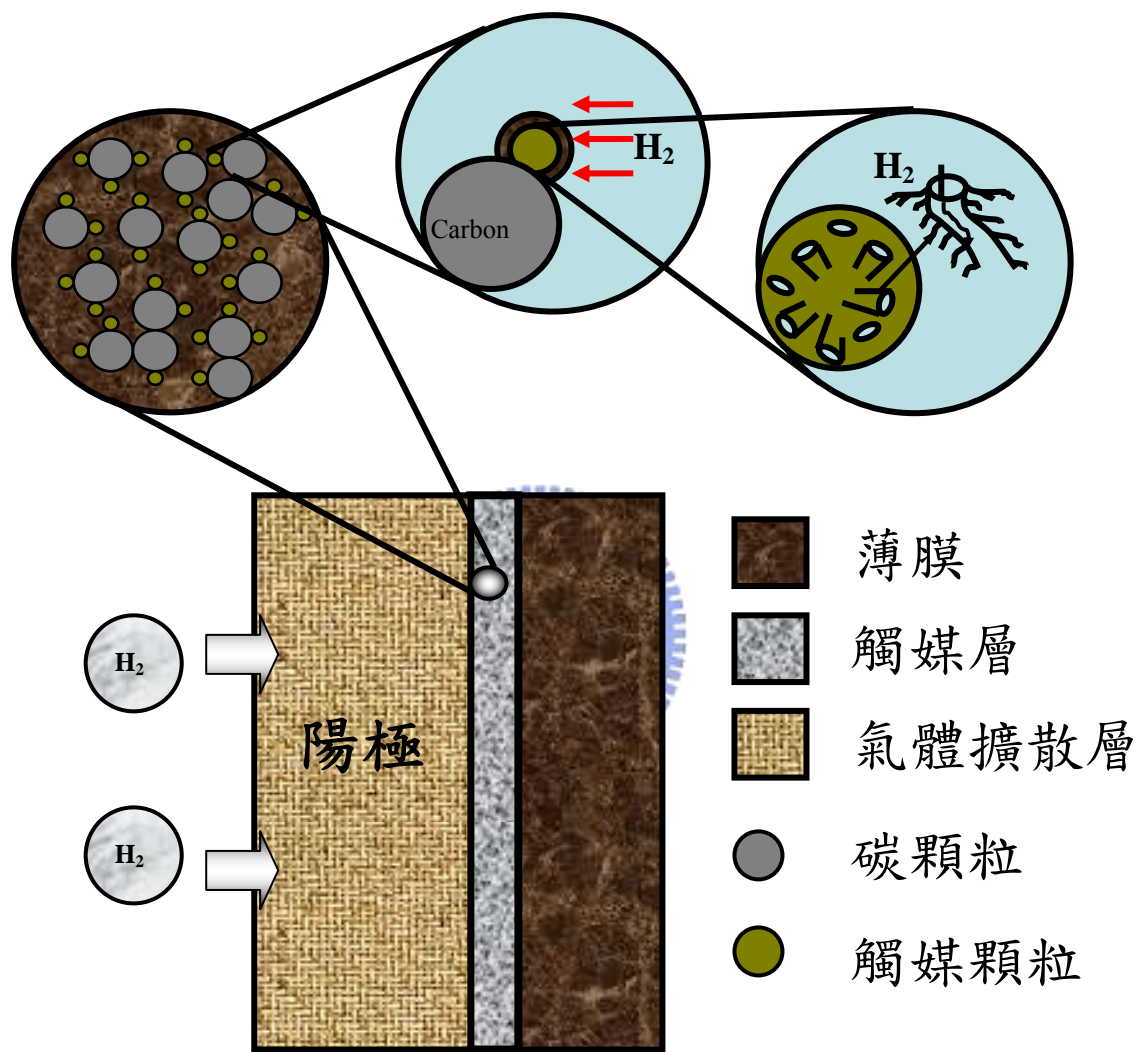


圖 1-4 Agglomerate 模式之質子交換膜半電池示意圖

第二章 理論分析

2.1 基本假設

本文利用團塊理論探討陽極觸媒層內部一氧化碳毒化現象，對質子交換膜燃料電池暫態性能的影響。此裝置只探討一層陽極觸媒多孔性材質，如圖 2-1 所示。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。
2. 不考慮兩相流的影響。
3. 在 Nafion 相裡的離子傳導為常數。
4. 陽極觸媒層為均勻等溫
5. 電子在碳顆粒的傳導遠高於離子在 Nafion 相中的傳導。
6. 空間內的氣體為理想氣體。
7. 觸媒顆粒為均勻分佈。
8. 在觸媒顆粒上為均勻毒化。



2.2 統御方程式

探討陽極觸媒層之座標系統。如圖 2-1 所示。本文將座標原點設於陽極氣體擴散層與觸媒層的界面處，原點到質子交換膜厚度為 L ，則其各物質傳輸以及毒化之統御方程式如下：

2.2.1 濃度分佈

實際上，觸媒層內部是以團塊的方式緊密靠在一起，團與團之間可能會有裂縫以提供氧氣的傳輸，因此，當氧氣到達團塊周圍時，其必先溶解在觸媒層內的 Nafion 相後，再經由擴散的機制，到達白金

表面產生電化學反應，其表示式如下：

$$\varepsilon_{CL} \frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\varepsilon_{CL} D_{eff,i}^g \frac{\partial C_i}{\partial x} \right) - S_i \quad (2-1)$$

其中，有效擴散係數可由下列表示之：

$$D_{eff,i}^g = D_i^g [(1 - \varepsilon_{CL}) V_N]^{1.5} \quad (2-2)$$

其中， C_i 為氫氣或一氧化碳濃度、 D_i^g 為氫氣或一氧化碳的擴散係數、 ε_{CL} 為觸媒層孔隙度、 V_N 為 Nafion 的體積分率。而式 (2-1) 中的 S_i 為電化學反應的源項其可表示為：

$$S_i = \left(\frac{\frac{RTC_i}{H_i}}{\frac{\delta_N}{a_r^{Agg} D_i^g} + \frac{1}{k_{A,i} E_A}} \right) \quad (2-3)$$

其中， R 為理想氣體常數、 T 為電池操作溫度、 δ_N 為 Nafion phase 的厚度、 a_r^{Agg} 為每單位團塊體積的外表面積、 $k_{A,i}$ 為氫氣或一氧化碳的反應速率常數、 E_A 為有效因子。其中 a_r^{Agg} 、 $k_{A,i}$ 及 E_A 分別可由式 (2-4)、(2-5) 及 (2-6)

$$a_r^{Agg} = \frac{2}{(r_{Pt} + \delta_N)} (1 - \varepsilon_{CL}) \quad (2-4)$$

$$k_{A,i} = \frac{a_{Pt}^{Agg} i_{ref}}{nFC_{i,ref}} \left(\exp\left(\frac{\alpha_A F}{RT} \eta_i\right) \right) \quad (2-5)$$

$$E_A = \frac{3\theta_i}{\beta} \left(\frac{1}{\tanh(\beta)} - \frac{1}{\beta} \right) \quad (2-6)$$

其中， r_{Pt} 為觸媒顆粒半徑、 a_{Pt}^{Agg} 為每單位團塊體積的觸媒表面積、 i_{ref} 為參考電流密度、 F 為法拉第常數、 $C_{i,ref}$ 為氫氣或一氧化碳的參考濃度、 η_i 為氫氣或一氧化碳離子相電位、 θ_i 為氫氣或一氧化碳覆蓋率、 n 為電子數、 α_A 為陽極傳輸係數、 β 為 Thiele modulus。而 a_{Pt}^{Agg} 及 β 可分別由式 (2-7) 及 (2-8) 表示成：

$$a_{Pt}^{Agg} = \frac{a_{Pt} m_{Pt}}{L(1 - \varepsilon_{CL})} \quad (2-7)$$

$$\beta = \frac{r_{Pt}}{3} \sqrt{\frac{k_{A,i} \theta_i}{D_{eff,i}^g}} \quad (2-8)$$

a_{Pt} 為每單位觸媒質量的表面積、 m_{Pt} 為每單位面積的觸媒質量、 L 為觸媒層厚度。

擴散方程式的邊界條件如下：

$$C_i^g = C_i^g \quad x = 0 \quad (2-9a)$$

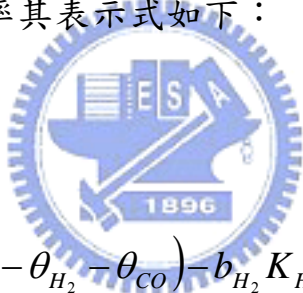
$$D_i \frac{dC_i^g}{dx} = 0 \quad x = L \quad (2-9b)$$

初始條件如下：

$$C_i^g(x,0) = 0 \quad t = 0 \quad (2-10c)$$

2.2.2 觸媒表面覆蓋率

當陽極觸媒層同時存在氫氣與一氧化碳時，氫氣與一氧化碳為了進行化學反應，會與空出來的白金表面進行吸附、脫附以及電化學反應產生電流，因此，對傳統的 Butler-volmer 方程式導入 Agglomerate 模式中，並修正毒化對觸媒顆粒覆蓋的效率因子，故影響到白金表面氫氣與一氧化碳的覆蓋率其表示式如下：



$$\xi \frac{d\theta_{H_2}}{dt} = K_{H_2} X_{H_2} P(1 - \theta_{H_2} - \theta_{CO}) - b_{H_2} K_{H_2} \theta_{H_2} - n_{H_2} F \left(\frac{\frac{RTC_{H_2}}{H_{H_2}}}{\frac{\delta_N}{D_{H_2}^g} + \frac{a_r^{Agg}}{R_{A,H_2} E_A}} \right) \quad (2-11)$$

$$\xi \frac{d\theta_{CO}}{dt} = K_{CO} X_{CO} P(1 - \theta_{H_2} - \theta_{CO}) - b_{CO} K_{CO} \theta_{CO} - n_{CO} F \left(\frac{\frac{RTC_{CO}}{H_{CO}}}{\frac{\delta_N}{D_{CO}^g} + \frac{a_r^{Agg}}{R_{A,CO} E_A}} \right) \quad (2-12)$$

ξ 為觸媒表面的面積密度與法拉第常數的乘積， K 、 b 分別代表吸附和脫附速率常數， X 為莫耳分率， P 為大氣壓力。等式左邊代表覆蓋率隨時間的變化，等式右邊由左至右分別代表氫氣與一氧化碳的吸

附項、脫附項與電化學反應造成之消耗項。


則覆蓋率的初始條件如下：

$$\theta_{H_2}(0) = 0 \quad (2-13a)$$

$$\theta_{CO}(0) = 0 \quad (2-13b)$$

2.2.3 傳輸電流密度與離子相電位

在觸媒層中，由於受一氧化碳毒化的影響，觸媒表面覆蓋氫氣與一氧化碳兩種氣體，又因為本文假設 Agglomerate 中均勻充滿 Nafion 相，因此只考慮離子造成的傳輸電流密度和離子相電位為主而未考慮電子的影響，所以氫氣與一氧化碳電化學反應所產生的傳輸電流密度統御方程式如下：



$$\frac{di}{dx} = \frac{di_{H_2}}{dx} + \frac{di_{CO}}{dx} = n_{H_2} F \left(\frac{\frac{RTC_{H_2}}{H_{H_2}}}{\frac{\delta_N}{a_r^{Agg} D_{H_2}^g} + \frac{1}{k_{A,H_2} E_A}} \right) + n_{CO} F \left(\frac{\frac{RTC_{CO}}{H_{CO}}}{\frac{\delta_N}{a_r^{Agg} D_{CO}^g} + \frac{1}{k_{A,CO} E_A}} \right) \quad (2-14)$$

其中第一項代表氫氣反應產生的傳輸電流密度，第二項則代表一氧化碳的傳輸電流密度。而離子相電位的統御方程式如下：

$$\frac{d\eta_i}{dx} = \frac{i}{\kappa}$$

其中 κ 為離子傳導係數。

則觸媒層的電流和相電位邊界條件如下：

$$i = 0 \qquad x = 0 \qquad (2-15a)$$

$$\eta_i = 0 \qquad x = 0 \qquad (2-15b)$$



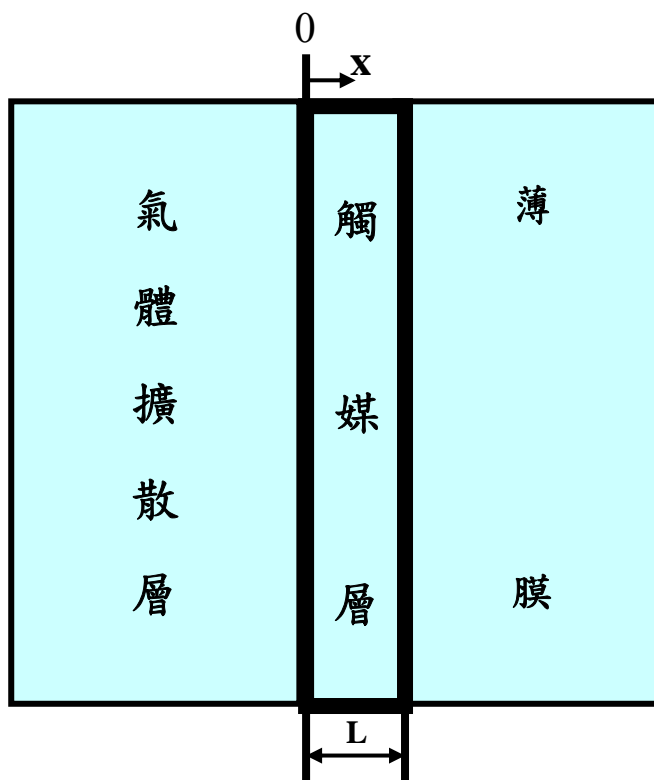


圖 2-1 物理模型示意圖

第三章 數值方法

由於上述之統御方程式中具有非線性項，不易獲得解析解，所以本文藉由數值計算來加以求解。一般解常微分方程式的數值方法多採用有限差分法，許多計算流體力學 (Computational fluid dynamics) 和數值熱傳 (Numerical heat transfer) 的書籍都有介紹一些有限差分法來解常微分方程式。

3.1 有限差分法

首先我們先來介紹有限差分法如何的使用在一個二階常微分方程式：

$$\frac{d^2 f}{dx^2} + a(x) \frac{df}{dx} = b(x) \quad \text{for } x_1 \leq x \leq x_2 \quad (3-1)$$



其中 $a(x)$ 與 $b(x)$ 是一已知的函數。我們將 x 區域分成 $(m+1)$ 個間隔，接著定義下列標記法：

$$\begin{aligned} f_i &= f(x_i) & \text{for } i = 1, 2, \dots, m \\ \Delta x_i &= x_{i+1} - x_i & \text{for } i = 1, 2, \dots, m-1 \end{aligned} \quad (3-2)$$

其中 x_i ， $i = 1, 2, \dots, m$ ，是在 x 區域中連續的 m 個點。

所以經過有限中央差分法之後，一個二階常微分方程式可以表示為

$$\frac{f_{i+1} - 2f_i + f_{i-1}}{\Delta x_i^2} + a(x) \cdot \frac{f_{i+1} - f_{i-1}}{2\Delta x_i} = b(x) \quad (3-3)$$

移項整理過後可以得到

$$\left(1 + \frac{a(x) \cdot \Delta x}{2}\right) f_{i+1} - 2f_i + \left(1 - \frac{a(x) \cdot \Delta x}{2}\right) f_{i-1} = b(x) \cdot \Delta x^2 \quad (3-4)$$

由上述步驟，我們得到 $m-1$ 個聯立的代數方程式，只需再求解三角對角矩陣系統便可得到(3-4)式的數值解。

3.2 收斂條件

在需要處理許多方程式、矩陣時，而又受陷於儲存及運算空間不足時，疊代法 (Iterative method) 的是最佳的選擇，其利用第一次運算結果去解第二次的值，在利用第二次運算結果求得第三次的值...，如此不斷重複疊代直達到所要求的收斂條件為止，其流程如圖 xx 所示。疊代法收斂與否的取決，可由下列式子來做判定

$$\epsilon_{\text{error}} = \left| \frac{a - a^*}{a^*} \right| \quad (3-5)$$

其中 a 為運算後的值， a^* 為先前的值。接下來依照使用者所需條件 γ ，做為收斂的條件：

$$\epsilon_{\text{error}} < \gamma \quad (3-6)$$

第四章 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及收斂條件當作計算方法。求解 Agglomerate 模式下陽極觸媒層毒化時，氫氣與一氧化碳濃度場、覆蓋率、電流密度與極化曲線圖的分佈情形。

4.1 數值方法之驗證

以數值方法計算物理模型，通常必須經過實驗量測的數據或引用曾發表在公認的學術期刊的論文，來支持個人的研究方法。Chen et al. [42] 探討在質子交換膜燃料電池中，受到一氧化碳毒化且加入了 Air-bleed 的效應後，對電池性能曲線的影響。因此，本文將針對此篇論文一氧化碳毒化的部分來做驗證，在數值模擬方面，採用 Laasonen implicit 方法來求解。

4.1.1 格點測試

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 4-1 所示為陽極觸媒層中，極化曲線的格點測試結果圖，本文分別做三組不同格點的極化曲線，以其找出最佳化的格點分佈，由圖中可看出，401 與 501 格點分佈所呈現的極化曲線誤差 1% 以下，而 301 格點分佈的電流密度卻與其他兩組格點分佈所呈現出的相差較多，而再基於計算時間上的考量，本文在此採用每層 401 個格點作為物理模型格點取決依據。

4.1.2 實驗驗證

圖 4-2 驗證 Chen et al. [42] 在一氧化碳濃度 100ppm、氫氣濃度 100% 下，電池暫態極化曲線分佈圖，從圖中可知，因為受到一氧化碳毒化的影響，在操作電壓為 0.6V 時，電流密度從第一秒大約 1.6 A/cm² 到達穩態為 1508 秒左右時降至 0.2 A/cm²。此驗證結果與 Chen et al. [43] 在 100ppm 一氧化碳與 100% 的氫氣濃度相較之下趨勢相吻合。

4.2 比較兩種數學模式下一氧化碳毒化之暫態效應

圖 4-3、4-4 探討在 10ppm 一氧化碳和 75% 氫氣、觸媒層厚度 20 μ m 下，氫氣濃度隨觸媒層厚度之暫態變化曲線。圖 4-3 為 Agglomerate 模式下的曲線分布，可知氫氣濃度隨厚度的方向因與觸媒反應產生電流密度而遞減，但隨時間達到穩態時，因觸媒顆粒受到一氧化碳吸附減少了可和氫氣反應的面積，使氫氣濃度必須更往薄膜方向的觸媒顆粒擴散，尋找反應而延遲了氫氣濃度的消耗。圖 4-4 為 Homogeneous 模式下的曲線分佈圖，其物理現象與圖 4-3 相同，但氫

氣濃度隨厚度方向改變大約 $10\ \mu\text{m}$ 以內時，濃度即被消耗完畢，而圖 4-3 卻持續消耗到 $20\ \mu\text{m}$ 厚度。從實際情況來探討，圖 4-3 的現象代表氫氣有能力擴散到觸媒層深處而使得在 $10\sim 20\ \mu\text{m}$ 的觸媒沒有浪費掉，但圖 4-4 的情況剛好相反，在 $10\ \mu\text{m}$ 以後觸媒似乎完全用不到而浪費掉。若從數學模式上來討論，因 Homogeneous 模式缺少考慮在觸媒層內部實際上的複雜機制，例如：氣-固相的界面化學、液-氣象的傳輸現象等，因此其氫氣的消耗只限於 Butler-Volmer 電化學方程式，所以其表現出的現象也較為簡化，而 Agglomerate 模式有把觸媒層內部複雜機制較完整的描述，所以其結果會與實際接近。

圖 4-5、4-6 探討在 10ppm 一氧化碳和 75% 氫氣、觸媒層厚度 $20\ \mu\text{m}$ 下，一氧化碳濃度隨觸媒層厚度之暫態變化曲線。圖 4-5 為 Agglomerate 模式下的曲線分佈圖，可知一氧化碳濃度隨厚度方向因脫附、電化學反應而遞減。但隨時間達穩態的過程中，第一秒因一氧化碳的分子量大於氫氣，所以擴散較慢，使得吸附造成毒化現象還沒開始，當到達 2000 秒時，很明顯的看出，因一氧化碳吸附在白金上後，強走了氫氣的反應面積且形成很強的鍵結不容易脫附而造成一氧化碳濃度的累積。圖 4-6 為 Homogeneous 模式下的曲線分佈圖，其物理現象與圖 4-5 雷同，但時間從 10 秒開始，一氧化碳的脫附現象很明顯而圖 4-5 的脫附現象並不明顯。若從數學模式上來討論，在相同的操作條件下，圖 4-6 因一氧化碳濃度只單純受 Butler-Volmer 電化學方程式的影響，而在一氧化碳脫附時並不像使用 Agglomerate 模式來模擬時，有多考慮了 Nafion phase 的介質、觸媒尺寸等因素的阻礙，所以脫附現象明顯，反之，Agglomerate 模式極不明顯。

圖 4-7、4-8 探討在 10ppm 一氧化碳和 75% 氫氣、觸媒層厚度 $20\ \mu\text{m}$ 下，氫氣覆蓋率隨觸媒層厚度之暫態變化曲線。圖 4-7 為

Agglomerate 模式下的曲線分佈圖，可知氫氣的覆蓋率隨厚度方向因吸附及電化學反應而遞減，但隨時間達穩態的過程中，一氧化碳毒化越來越嚴重，使氫氣的覆蓋率逐漸降低。圖 4-8 為 Homogeneous 模式下的曲線分佈圖，其物理現象和圖 4-7 相似，但其氫氣覆蓋率最後只覆蓋到 $10\ \mu\text{m}$ 左右即無法在繼續覆蓋，代表觸媒層只被利用到 $10\ \mu\text{m}$ 以下，而 Agglomerate 模式卻可覆蓋到 $20\ \mu\text{m}$ 且覆蓋率最後趨近平衡狀態。

圖 4-9、4-10 探討在 10ppm 一氧化碳和 75%氫氣、觸媒層厚度 $20\ \mu\text{m}$ 下，一氧化碳覆蓋率隨觸媒層厚度之暫態變化曲線。圖 4-9 為 Agglomerate 模式下的曲線圖，可知一氧化碳的覆蓋率隨厚度方向因一氧化碳的脫附不易而逐漸累積到達平衡狀態，且隨時間達穩態時，覆蓋因累積而慢慢上升到 0.9 左右。圖 4-10 為 Homogeneous 模式下的曲線分佈圖，隨時間愈達穩態時，愈可看出大約在 $5\ \mu\text{m}$ 的觸媒層厚度處，有一個峰直接著即產生所謂脫附，使覆蓋率有些微的減少，其結果和圖 4-6 現象吻合且原因相同。圖 4-11、4-12 與前相同的操作條件下，可看出兩種模式計算出的一氧化碳電流密度均很小，大約在 $10^{-8}\sim 10^{-10}$ 之間。又圖 4-13、4-14 為氫氣的電流密度圖均都在 $1\ \text{A}/\text{cm}^2$ 以上，因此往後的討論即忽略一氧化碳所產生的電流密度，只以氫氣的電流密度為主。

圖 4-15，4-16 探討在 10ppm 一氧化碳和 75%氫氣、觸媒層厚度 $20\ \mu\text{m}$ 下，一氧化碳及氫氣覆蓋率對電流密度之暫態變化曲線。圖 4-15 為 Agglomerate 模式下，氫氣覆蓋率隨電流密度改變的曲線，由圖中可看出往電流密度增加的方向氫氣的覆蓋率會降低，以時間為 300 秒來看，大約電流密度在 $1.25\ \text{A}/\text{cm}^2$ 處，氫氣覆蓋率急速下降且能產生出的電流密度也已經不多，其原因由前途 4-7 可知氫氣覆蓋率

在觸媒層厚度大約 15μ 時，變化趨勢開始平緩表示氫氣的吸附和脫附達到一個接近平衡的狀態。另外，氫氣覆蓋率隨時間達穩態越來越低，同時電流密度也越來越低，其最主要的原因還是由於一氧化碳的吸附，減少了氫氣的電化學反應，由圖 4-16 即可明顯看出來。

圖 4-17, 4-18 操作條件為理想電位 1.2V、10ppm 一氧化碳和 75% 氫氣，觸媒層厚度為 $20\mu\text{m}$ 下的電池極化曲線圖，以操作電壓為 0.6V 為準，當開始時間為一秒時，毒化可以說還沒開始，其原因在圖 4-5 有說明，此時電流密度大約在 $1.4\text{A}/\text{cm}^2$ ，經過 4692.316 秒後達穩態，其電流密度大約為 $0.8\text{A}/\text{cm}^2$ 。而圖 4-18 是功率與電流密度的關係圖，由圖中到達穩態那條曲線來看，雖然電流密度最大到 $1.1\text{A}/\text{cm}^2$ ，但實際使用電流密度時，最好的範圍應該是在高電流密度區的百分之 75% 才是最恰當，因此大約在 $0.8\text{A}/\text{cm}^2$ 左右。

圖 4-19, 4-20 操作條件為理想電位 1.2V、100ppm 一氧化碳和 75% 氫氣，觸媒層厚度為 $20\mu\text{m}$ 下的電池極化曲線圖，以操作電壓為 0.6V 為準，在時間為 1 秒時，其電流密度大約 $1.4\text{A}/\text{cm}^2$ ，經過 1660.176 秒到達穩態情況時，其電流密度只剩 $0.1\text{A}/\text{cm}^2$ 不到，由此看出 100ppm 的一氧化碳毒化對電池性能的影響真的很大，所以目前質子交換膜燃料電池一氧化碳的容忍度已經有辦法小於 50ppm。從圖 4-20 的功率圖可更明顯看出電池幾乎沒有電流量可用了。

4.3 Agglomerate 模式下一氧化碳毒化之穩態效應

圖 4-21, 4-22 探討在 10ppm 一氧化碳 75% 與 40% 的氫氣和 100ppm 一氧化碳 75% 與 40% 氫氣下達穩態時的電池極化曲線圖，由圖 4-21 中可知，操作電壓固定在 0.6V，一氧化碳濃度越高且氫氣濃度越低的情況，其電流密度越小，反之，一氧化碳濃度越低且氫氣濃

度愈高時，電流密度越大且一氧化碳濃度高氫氣濃度低時，愈容易達到穩態，換句話說電池很快就被毒化而減少壽命，反之。圖 4-22 可看出毒化後的結果，其性能的確很差！

圖 4-23 探討 10ppm 一氧化碳和 75%氫氣、觸媒層厚度 $20\ \mu\text{m}$ 、觸媒顆粒半徑 100nm、不同 Nafion phase 厚度下，電流密度隨位置之穩態變化曲線圖。由圖中可看出，當 Nafion phase 厚度在 10000nm 時，電流密度只剩下 $0.2\text{A}/\text{cm}^2$ ，主要原因是因為當 Nafion phase 過厚時，氫氣傳輸的阻抗增加不容易與白金表面產稱化學反應，而使電流密度值很小。隨著厚度減少到 100nm 時，可看出電流密度逐漸上升，其電流密度值大約在 $1.3\text{A}/\text{cm}^2$ 左右。

圖 4-24 探討 10ppm 一氧化碳和 75%氫氣、觸媒層厚度 $20\ \mu\text{m}$ 、Nafion 半徑 1000nm、不同觸媒顆粒半徑下，電流密度隨位置之穩態變化曲線圖。由圖中可看出，當觸媒顆粒半徑尺寸在 1000nm 時，電流密度約為 $0.9\text{A}/\text{cm}^2$ 左右，隨著半徑的減少到 10nm 時，可看出電流密度升高到約 $1.3\text{A}/\text{cm}^2$ 其主要原因在於觸媒顆粒越小表反應面積增加。但當半徑持續減小至 1nm 時，發現電流密度反而降至約 $1.1\text{A}/\text{cm}^2$ 。因此，本研究結果發現觸媒顆粒尺寸半徑在 10nm 時，有最高的電流密度。主要原因在於觸媒尺寸變小時，會增加與氫氣反應產生電流的表面積，但當尺寸太小或者太大時，因為相對於 Nafion 的阻抗過大以及反應面積量不夠的情況下，而造成電流密度的下降。

圖 4-25 探討在不同一氧化碳、75%氫氣、觸媒層厚度 $20\ \mu\text{m}$ 、Nafion 半徑 1000nm、觸媒顆粒半徑 100nm 及操作電壓 0.6V 下，不同觸媒層厚度與電流密度之穩態變化曲線圖。由圖中可看出，以 $10\ \mu\text{m}$ 的觸媒層厚度為準，隨著觸媒層厚度增加的方向電流密度持續減少，主要因為歐姆阻抗的增

加，而隨著觸媒層厚度減少的方向電流密度仍減少，主要的原因是因為觸媒層的總反應量減少了。所以本研究結果發現，觸媒層在 $10\ \mu\text{m}$ 時，有最佳的厚度。



表 4-1 基本操作參數

參數	符號	值
觸媒層厚度	L	0.002 cm
電池溫度	T	358 K
陽極壓力	P	3 atm
觸媒層孔隙度	ε_{CL}	0.06 [24]
傳輸係數	α	0.5
氫氣反應之電子數	n	2
氫氣擴散係數	$D_{H_2}^g$	$1.9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$
一氧化碳擴散係數	D_{CO}^g	$1.5 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$
觸媒顆粒半徑	r_{Pt}	$1 \times 10^{-6} \text{ cm}$
Nafion 膜厚度	δ_N	$1 \times 10^{-4} \text{ cm}$
觸媒顆粒內的 Nafion 體積分率	V_N	0.39 [24]
觸媒表面積	a_{Pt}	8000 1/cm
參考電流密度	i_{ref}	$3 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ [26]
參考氫氣濃度	$C_{H_2,ref}$	5.66×10^{-6}
參考一氧化碳濃度	$C_{CO,ref}$	3.45×10^{-3}
離子導電度	κ	$0.556 \times 10^{-1} \text{ S/cm}$
觸媒表面的面積密度與法拉第	ξ	0.5 C/cm^2

常數的乘積		
氫氣吸附速率常數	K_{H_2}	100 A/cm ² atm
氫氣脫附速率常數	b_{H_2}	0.5 atm [29]
一氧化碳吸附速率常數	K_{CO}	10 A/cm ² atm [29]
一氧化碳脫附速率常數	b_{CO}	2.75 x 10 ⁻⁹ atm



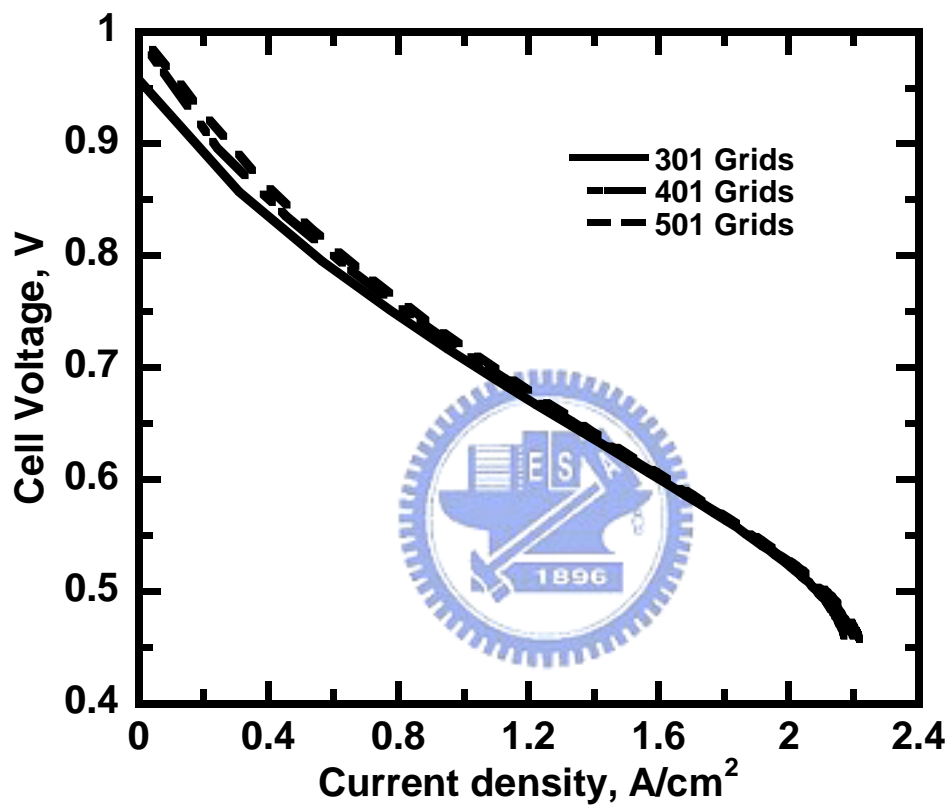


圖 4-1 為陽極觸媒層中，極化曲線的格點測試結果圖。

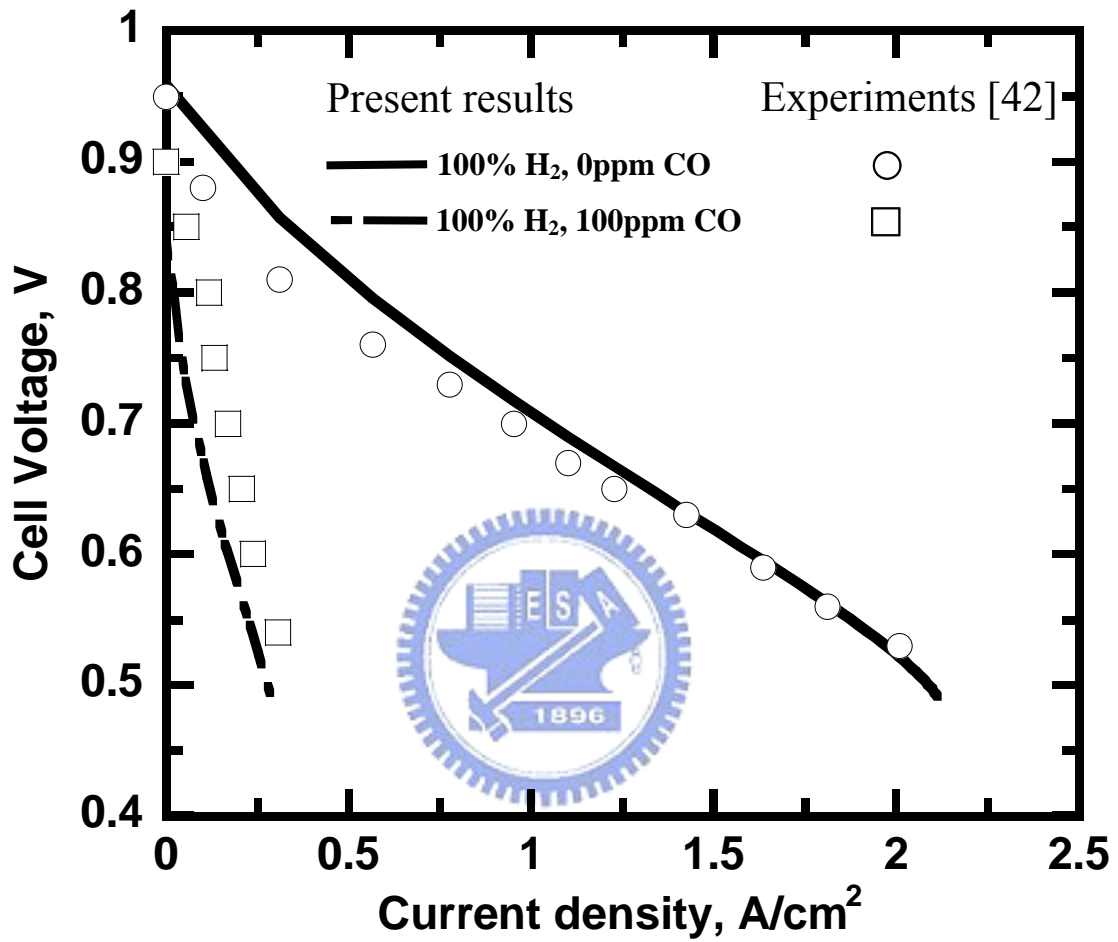


圖 4-2 驗證 Chen et al. [42]在一氧化碳濃度 100ppm、氫氣濃度 100%下，電池暫態極化曲線分佈圖。

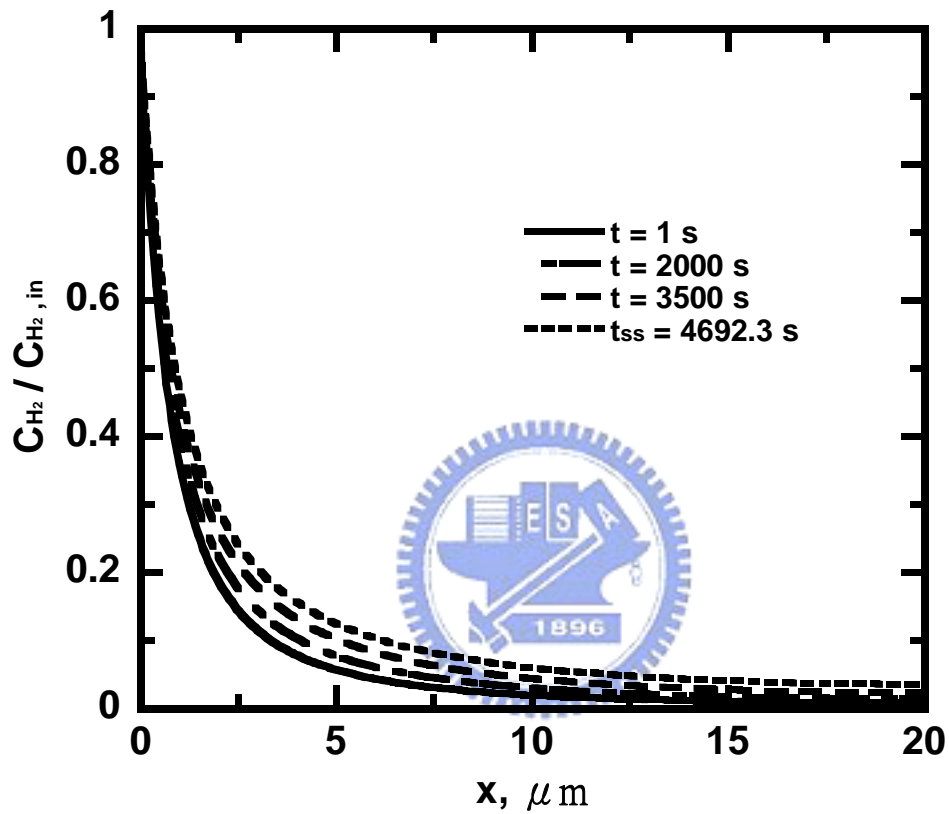


圖 4-3 Agglomerate model 在 10ppm 一氧化碳和 75% 氫氣、觸媒層厚度 $20 \mu m$ 下，氫氣濃度隨觸媒層厚度之暫態變化曲線。

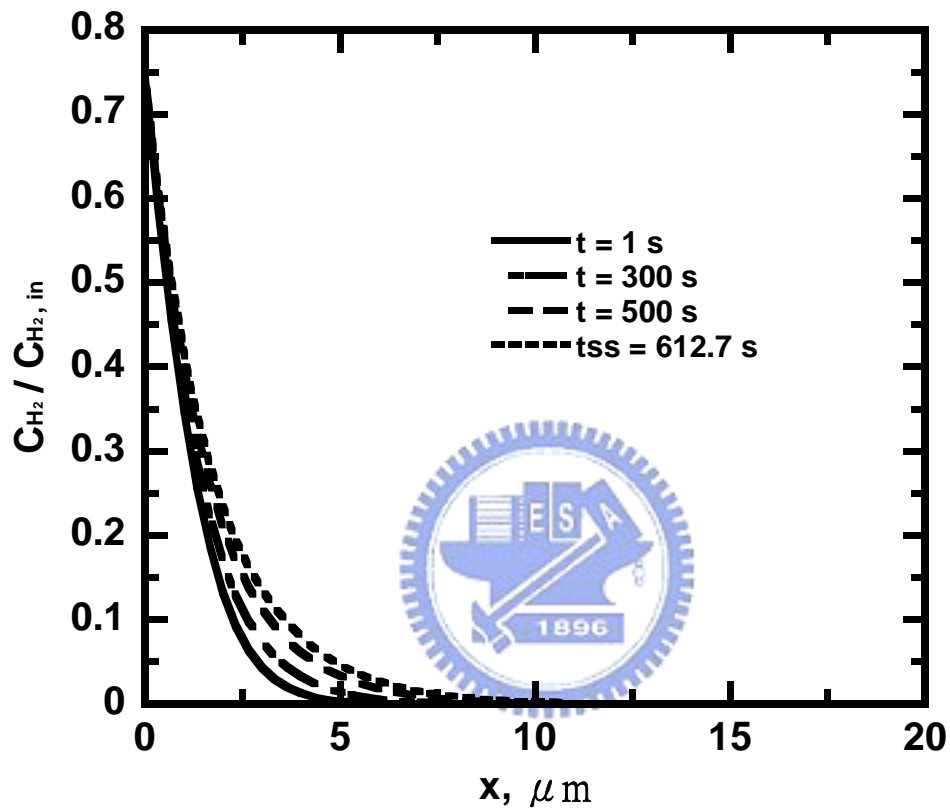


圖 4-4 Homogeneous model 在 10ppm 一氧化碳和 75% 氫氣、觸媒層厚度 $20 \mu\text{m}$ 下，氫氣濃度隨觸媒層厚度之暫態變化曲線。

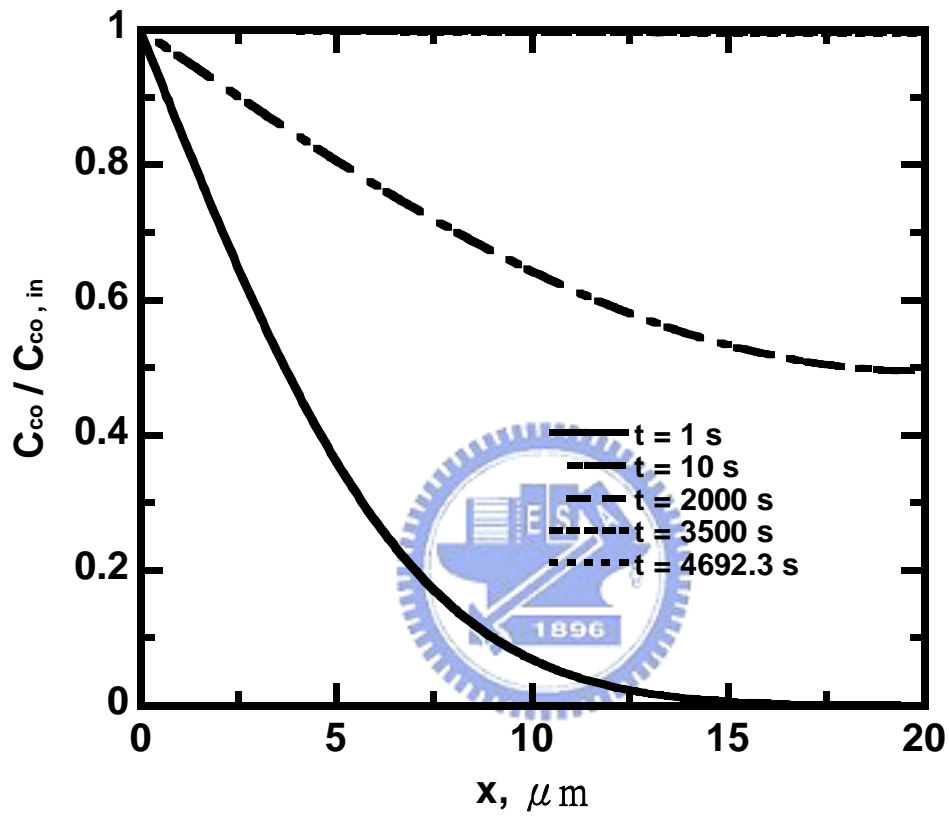


圖 4-5 Agglomerate model 在 10ppm 一氧化碳和 75% 氫氣、觸媒層厚度 $20 \mu\text{m}$ 下，一氧化碳濃度隨觸媒層厚度之暫態變化曲線。

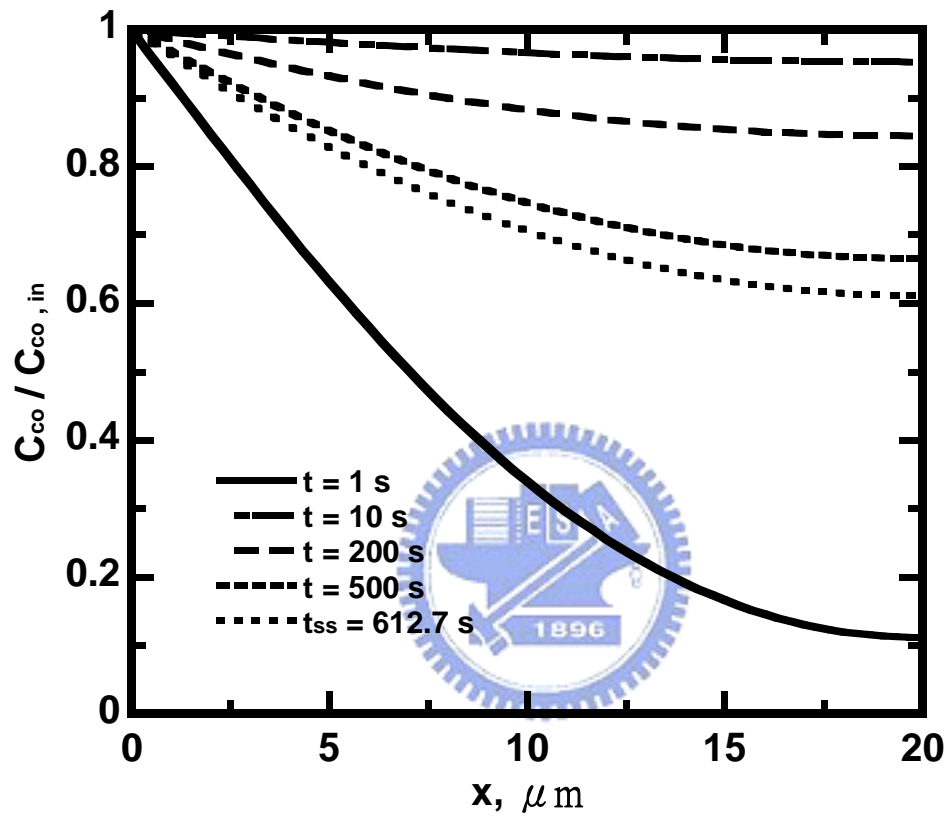


圖 4-6 Homogeneous model 在 10ppm 一氧化碳和 75% 氫氣、觸媒層厚度 $20 \mu\text{m}$ 下，一氧化碳濃度隨觸媒層厚度之暫態變化曲線。

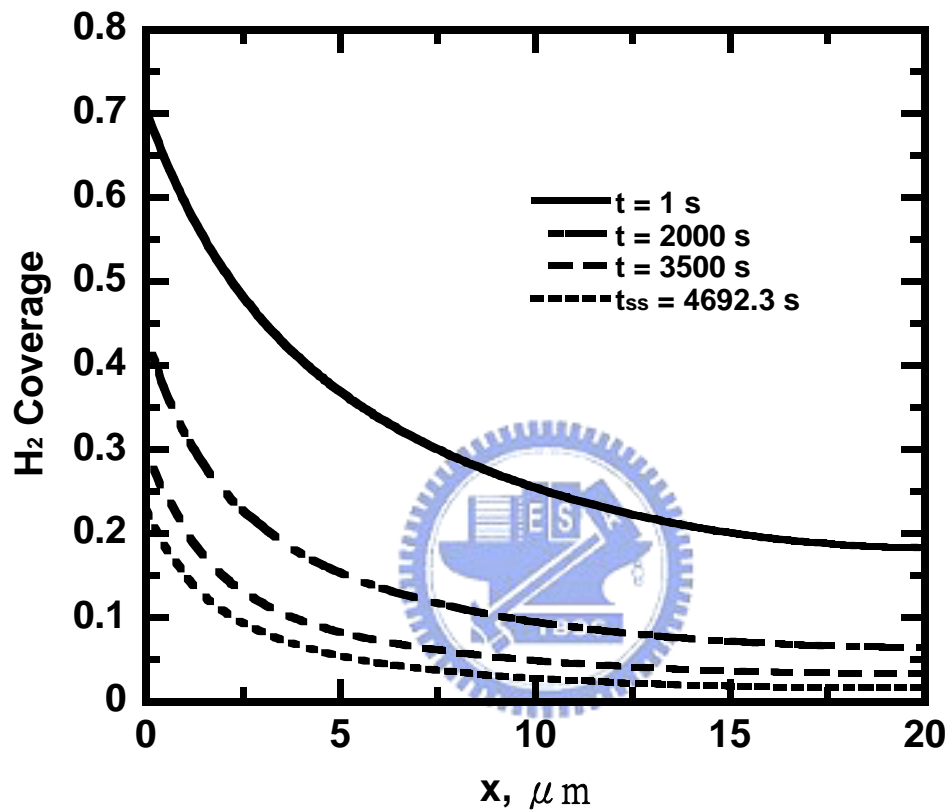


圖 4-7 Agglomerate model 在 10ppm 一氧化碳和 75% 氫氣、觸媒層厚度 $20 \mu\text{m}$ 下，氫氣覆蓋率隨觸媒層厚度之暫態變化曲線。

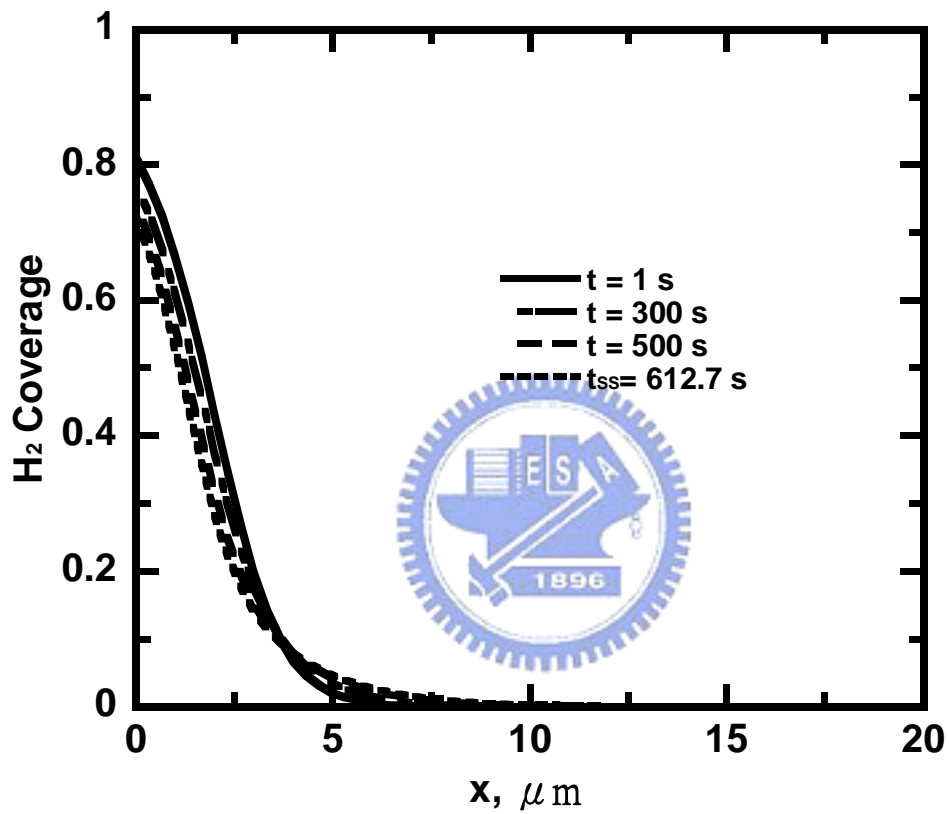


圖 4-8 Homogeneous model 探討在 10ppm 一氧化碳和 75% 氫氣、觸媒層厚度 $20 \mu\text{m}$ 下，氫氣覆蓋率隨觸媒層厚度之暫態變化曲線。

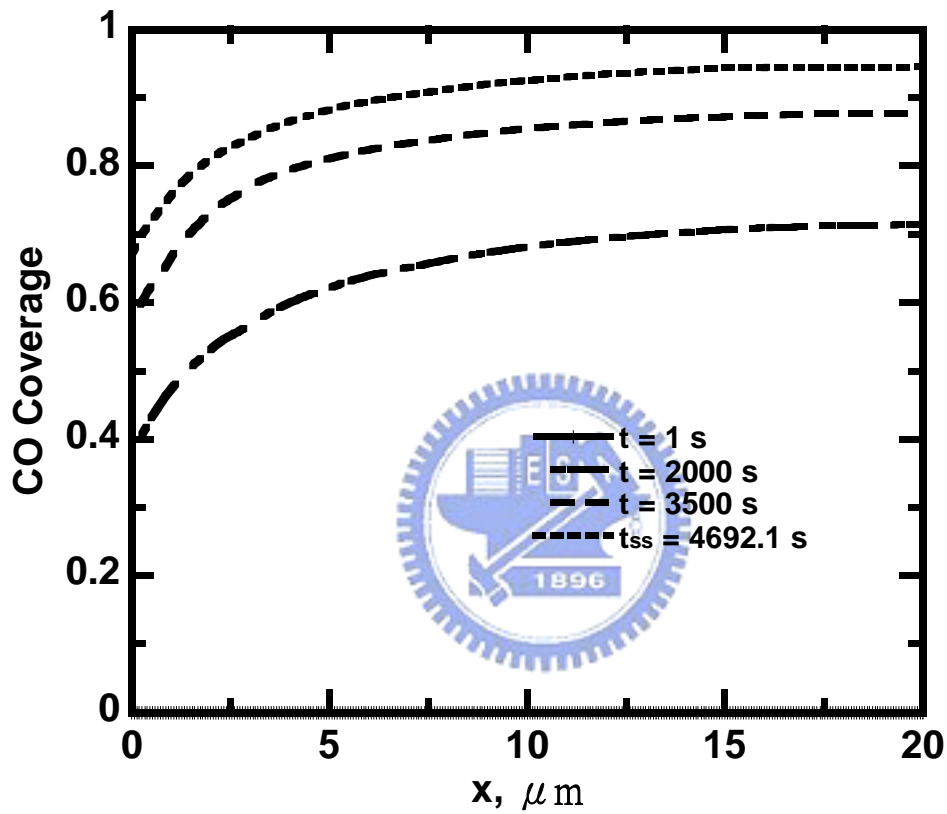


圖 4-9 Agglomerate model 在 10ppm 一氧化碳和 75% 氫氣、觸媒層厚度 $20 \mu\text{m}$ 下，一氧化碳覆蓋率隨觸媒層厚度之暫態變化曲線。

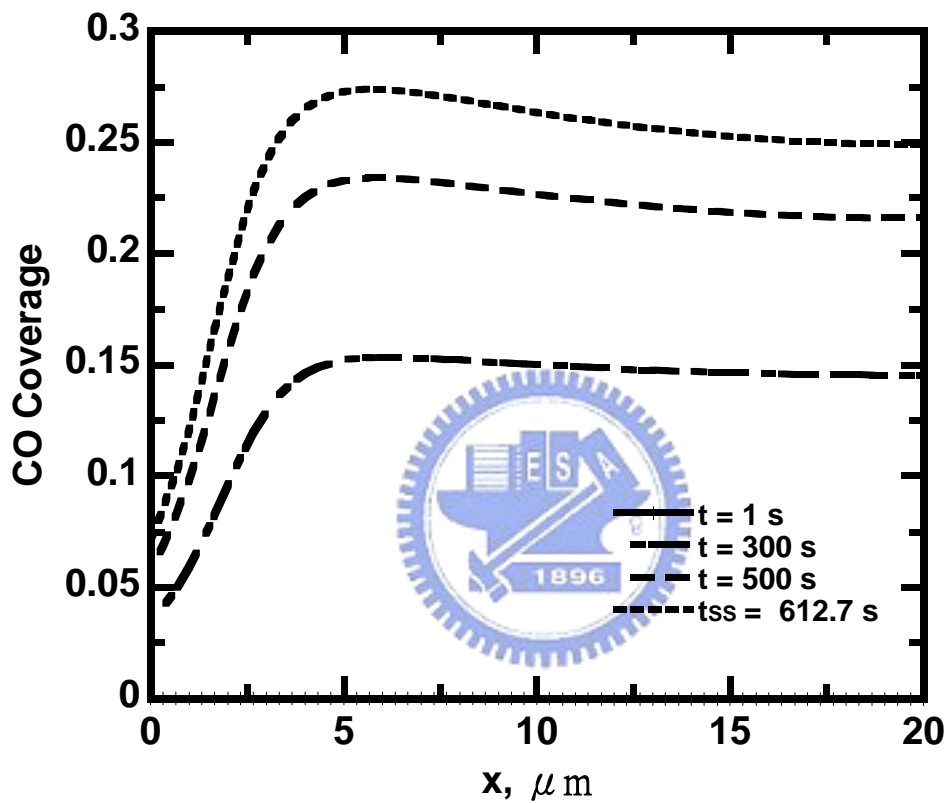


圖 4-10 Homogeneous model 在 10ppm 一氧化碳和 75%氫氣、觸媒層厚度 $20\ \mu\text{m}$ 下，一氧化碳覆蓋率隨觸媒層厚度之暫態變化曲線。

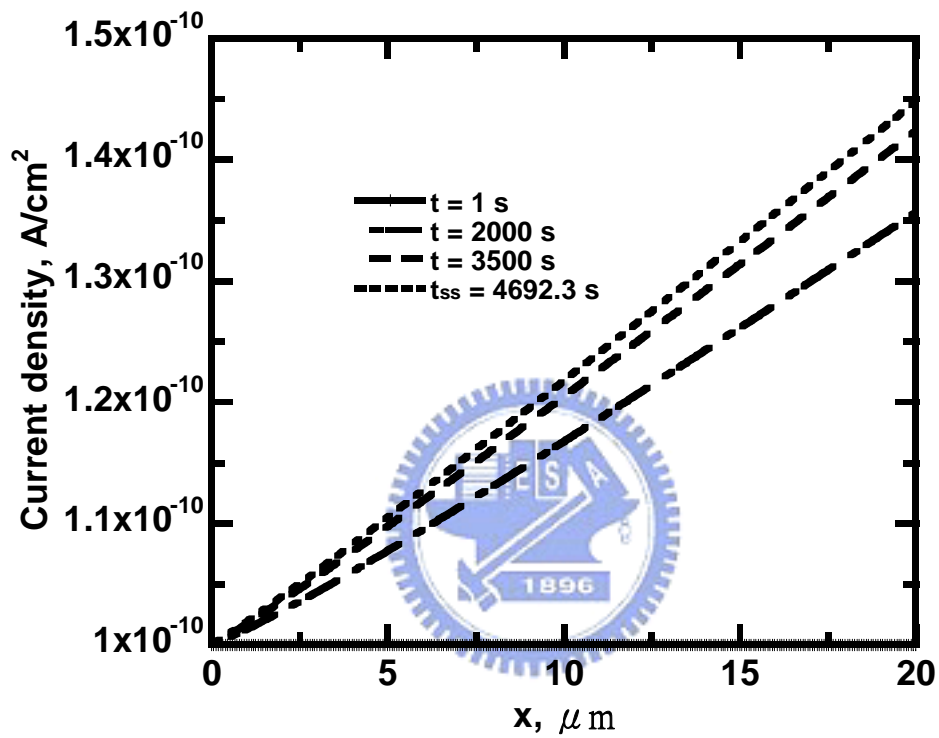


圖 4-11 Agglomerate model 在 10ppm 一氧化碳和 75% 氫氣、觸媒層厚度 20 μm 下，一氧化電流密度隨觸媒層厚度之暫態變化曲線。

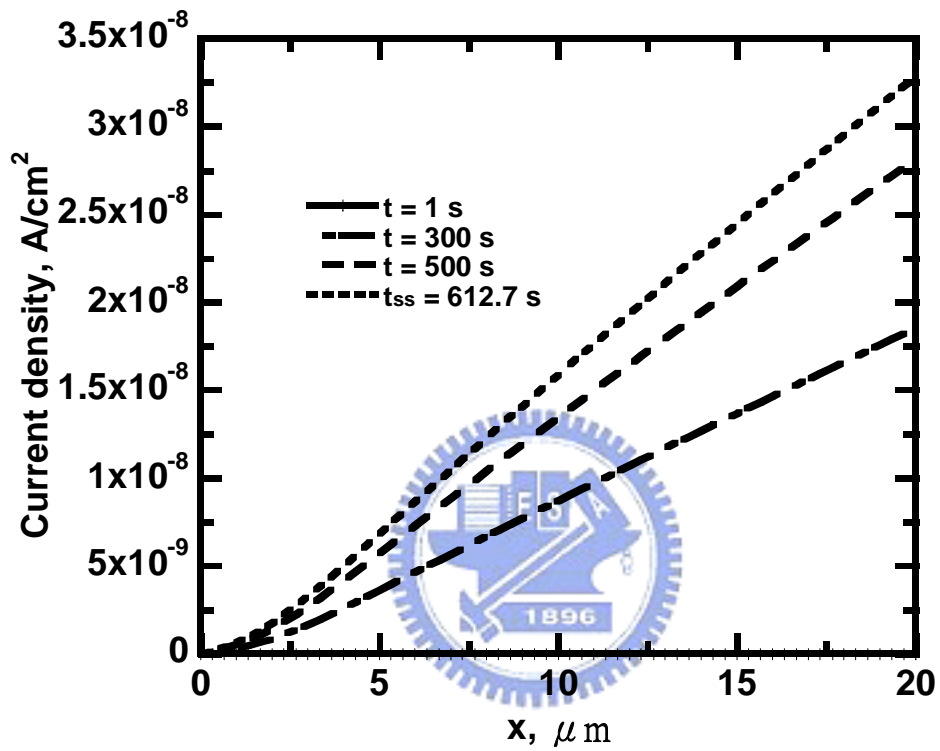


圖 4-12 Homogeneous model 在 10ppm 一氧化碳和 75%氫氣、觸媒層厚度 $20\ \mu\text{m}$ 下，一氧化碳電流密度隨觸媒層厚度之暫態變化曲線。

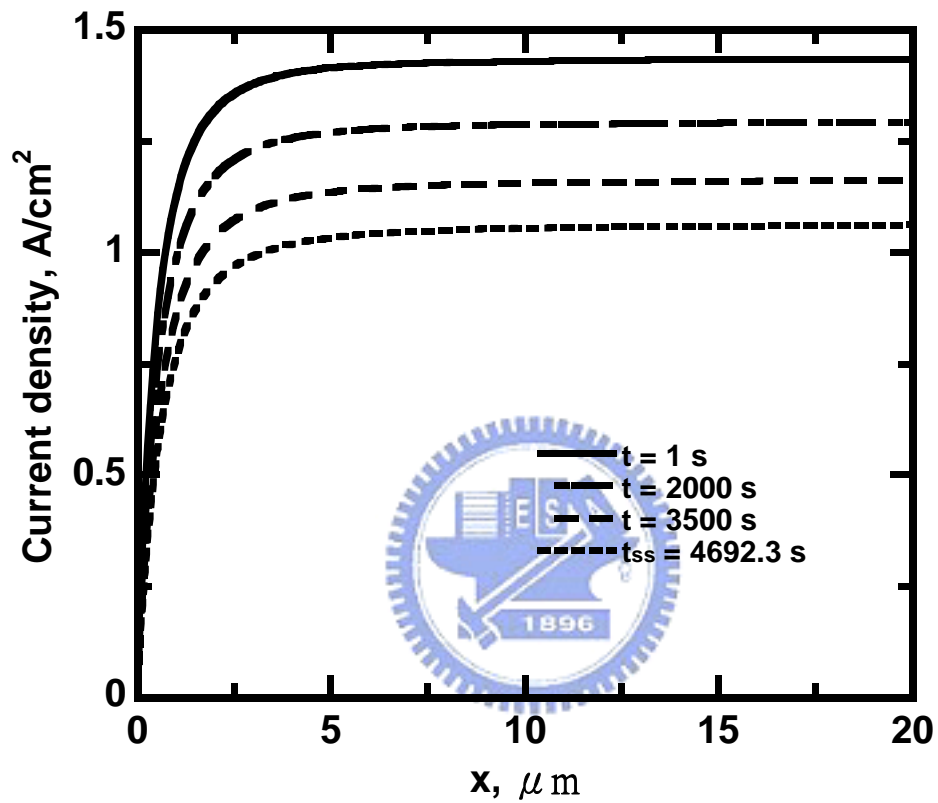


圖 4-13 Agglomerate model 探討在 10ppm 一氧化碳和 75% 氫氣、觸媒層厚度 $20\ \mu\text{m}$ 下，氫氣電流密度隨觸媒層厚度之暫態變化曲線。

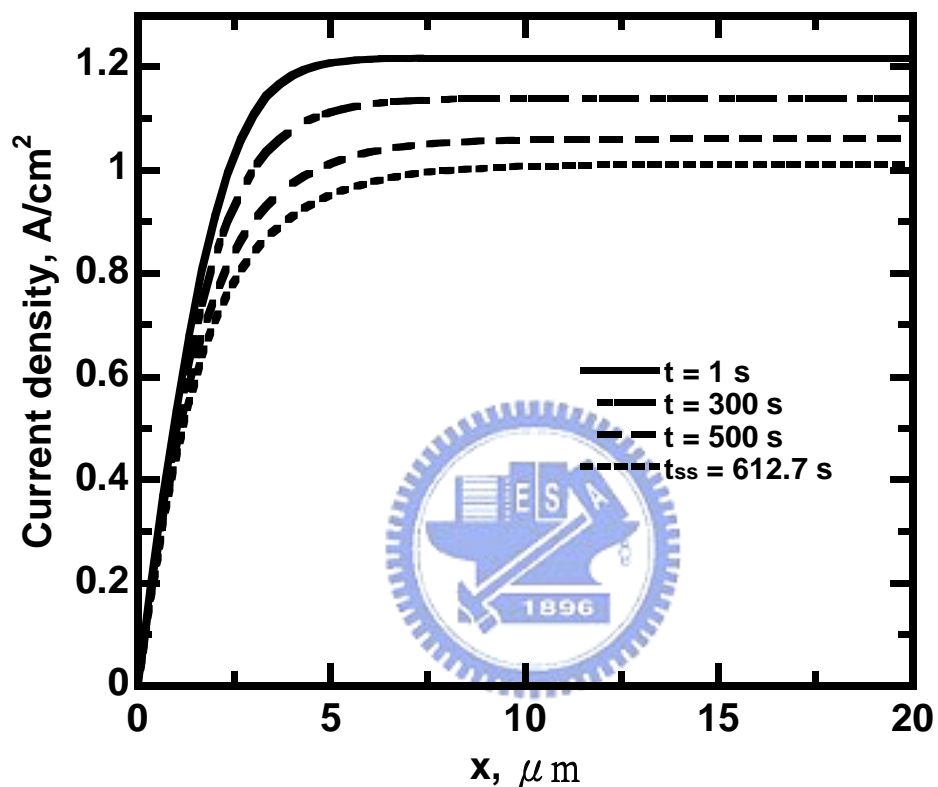


圖 4-14 Homogeneous model 探討在 10ppm 一氧化碳和 75% 氫氣、觸媒層厚度 $20\ \mu\text{m}$ 下，氫氣電流密度隨觸媒層厚度之暫態變化曲線。

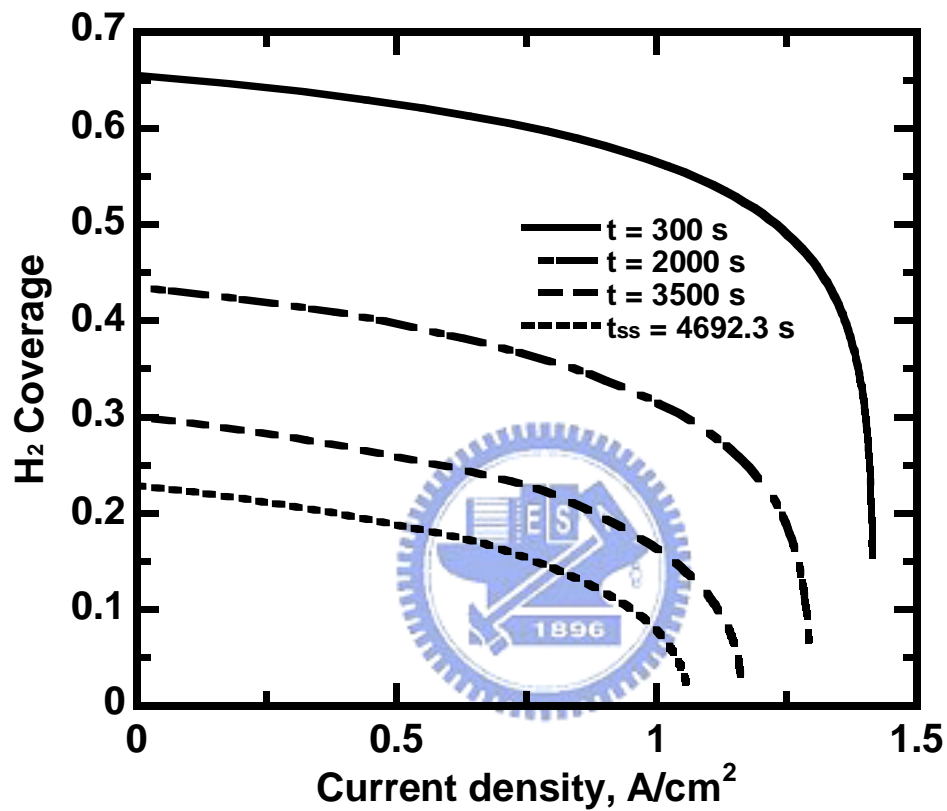


圖 4-15 Agglomerate model 在 10ppm 一氧化碳和 75% 氫氣、觸媒層厚度 $20 \mu\text{m}$ 下，一氧化碳及氫氣覆蓋率對電流密度之暫態變化曲線。

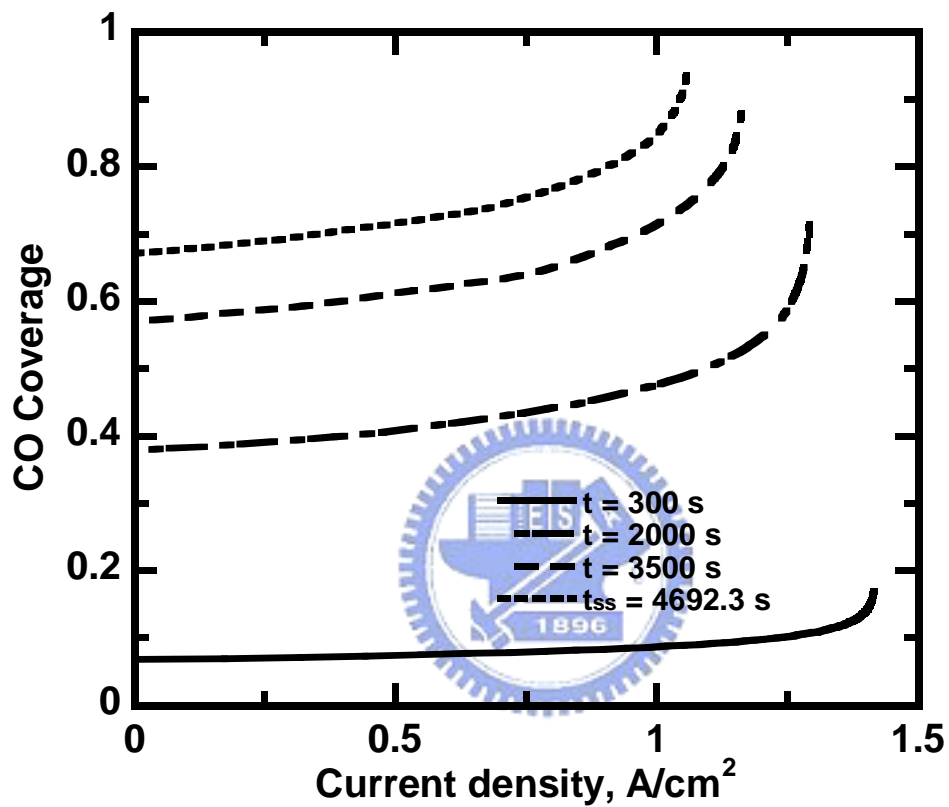


圖 4-16 Agglomerate model 在 10ppm 一氧化碳和 75% 氫氣、觸媒層厚度 $20\ \mu\text{m}$ 下，一氧化碳及氫氣覆蓋率對電流密度之暫態變化曲線。

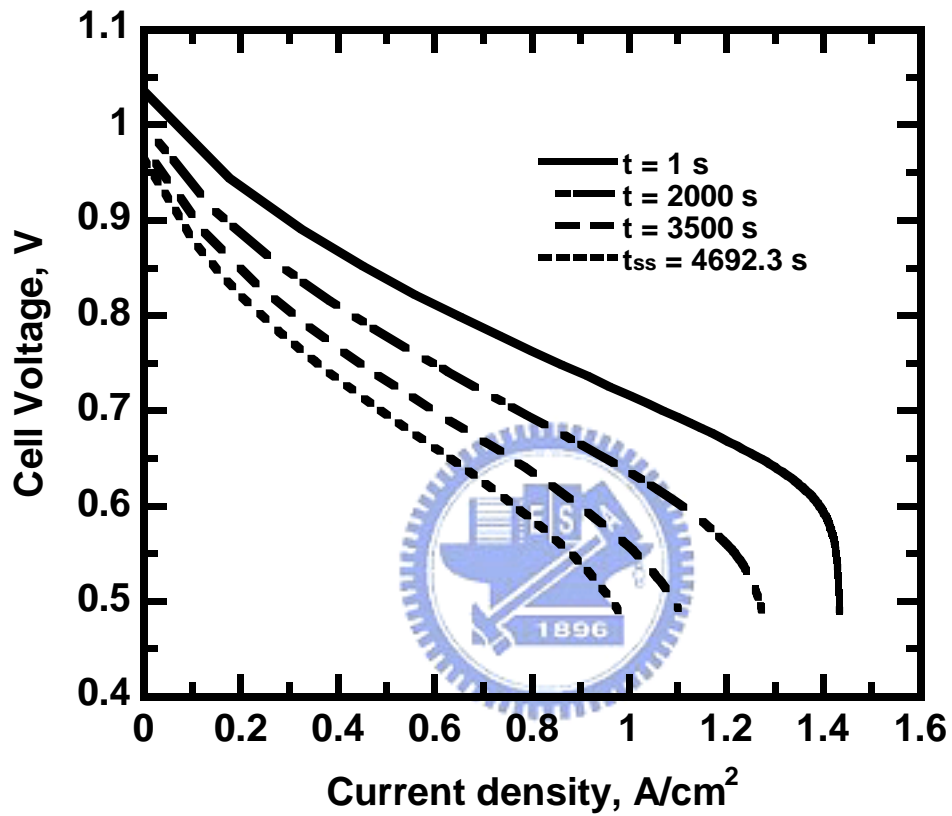


圖 4-17 操作條件為理想電位 1.2V、10ppm 一氧化碳和 75% 氫氣，觸媒層厚度為 20 μm 下的電池極化曲線圖。

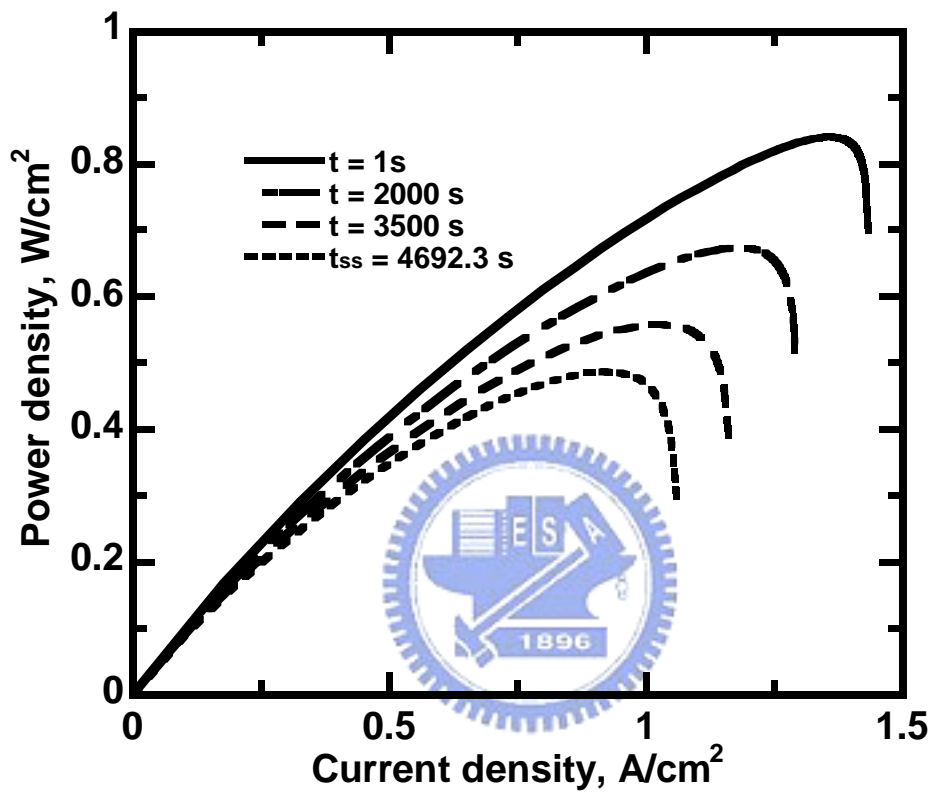


圖 4-18 操作條件為理想電位 1.2V、10ppm 一氧化碳和 75% 氫氣，觸媒層厚度為 20 μ m 下的功率曲線圖。

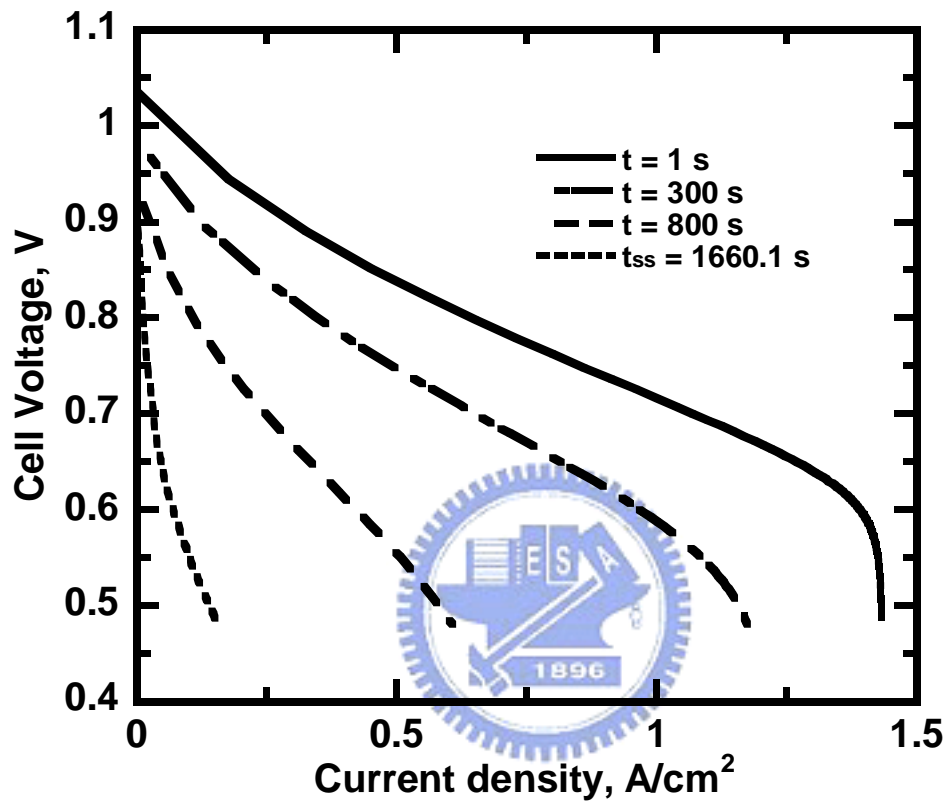


圖 4-19 操作條件為理想電位 1.2V、100ppm 一氧化碳和 75% 氫氣，觸媒層厚度為 $20 \mu\text{m}$ 下的電池極化曲線圖。

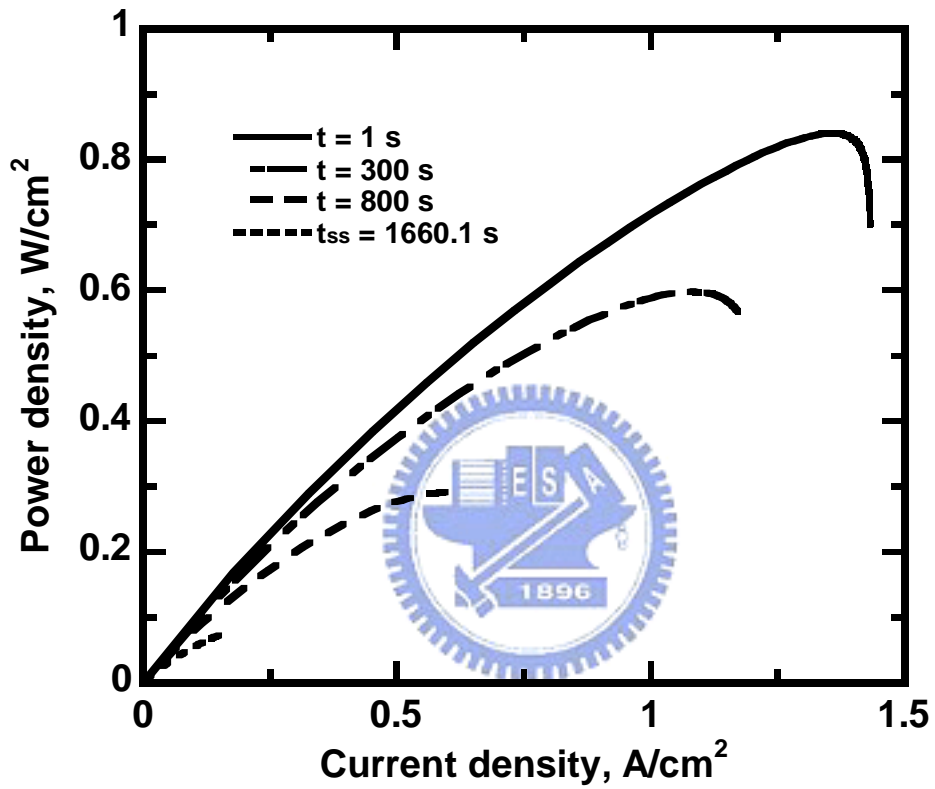


圖 4-20 操作條件為理想電位 1.2V、100ppm 一氧化碳和 75% 氫氣，觸媒層厚度為 20 μm 下的功率曲線圖。

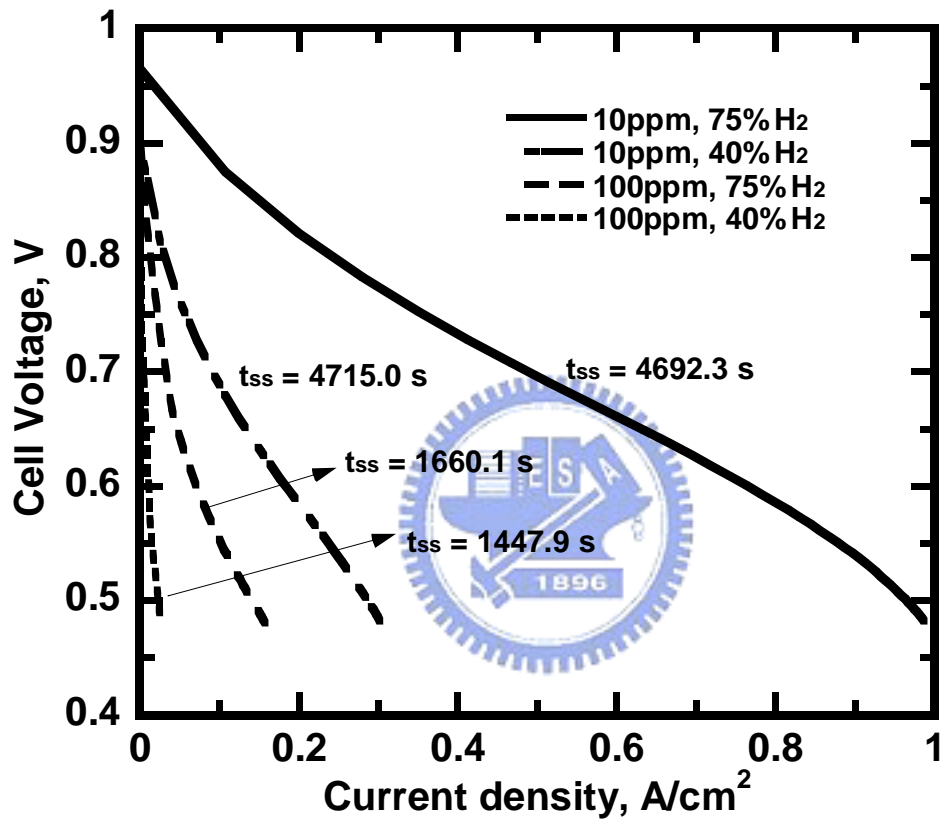


圖 4-21 在 10ppm 一氧化碳 75%與 40%的氫氣和 100ppm 一氧化碳 75%與 40%氫氣下達穩態時的電池極化曲線圖。

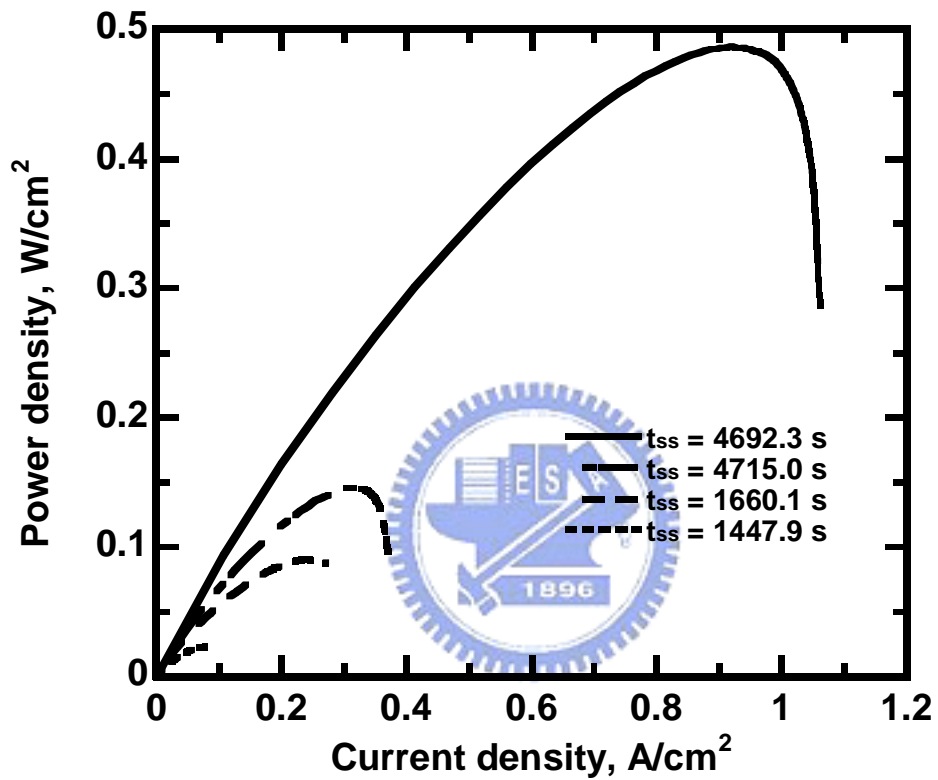


圖 4-22 在 10ppm 一氧化碳 75%與 40%的氫氣和 100ppm 一氧化碳 75%與 40%氫氣下達穩態時的功率曲線圖。

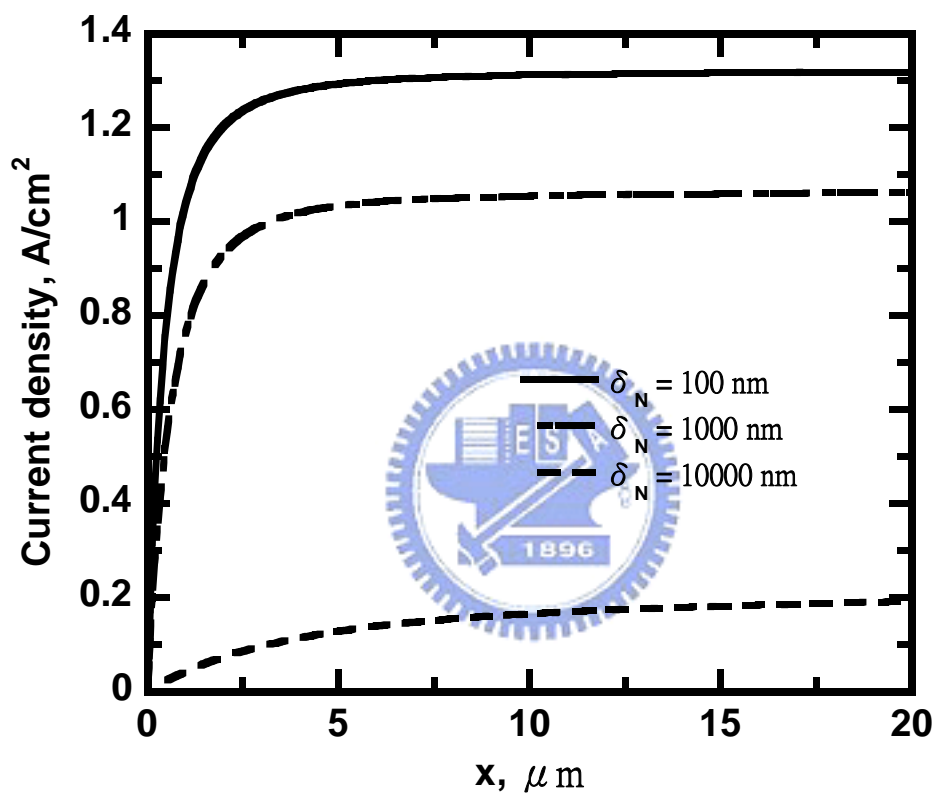


圖 4-23 在 10ppm 一氧化碳和 75% 氫氣、觸媒層厚度 $20 \mu\text{m}$ 、觸媒顆粒半徑 100nm 及不同 Nafion Phase 厚度下，電流密度隨位置之穩態變化曲線圖。

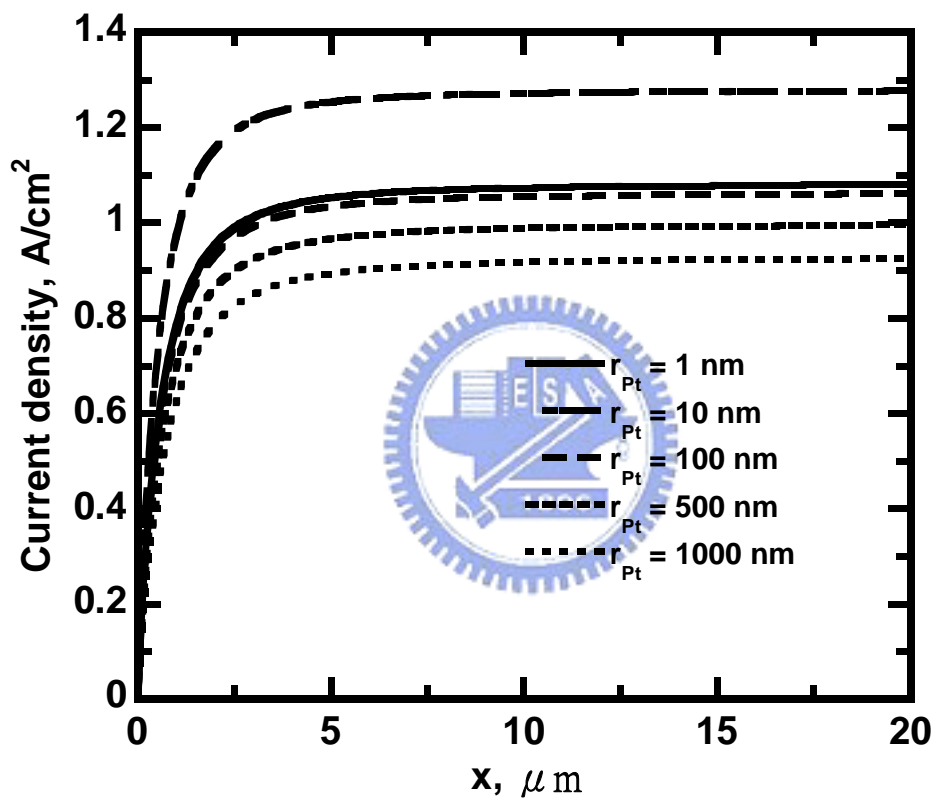


圖 4-24 在 10ppm 一氧化碳、75%氫氣、觸媒層厚度 $20 \mu\text{m}$ 、Nafion 半徑 1000nm 及不同觸媒顆粒半徑下，電流密度隨位置之穩態變化曲線圖。

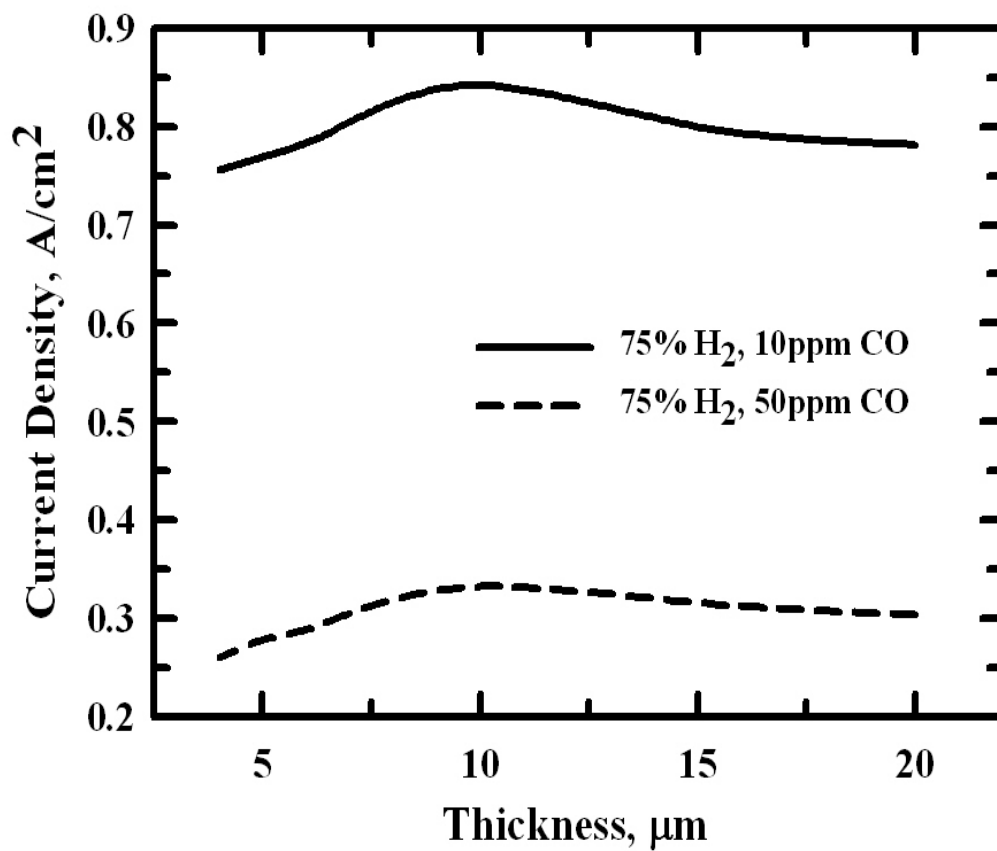


圖 4-25 在不同一氧化碳、75%氫氣、觸媒層厚度 $20\ \mu\text{m}$ 、Nafion 半徑 1000nm 、觸媒顆粒半徑 100nm 及操作電壓 0.6V 下，不同觸媒層厚度與電流密度之穩態變化曲線圖。

第五章 結論與建議

從 1987 年開始到 2005 年間，從實驗中證實了一氧化碳毒化對電池性能影響很大，但過去十年來，對於陽極觸媒層毒化在數學模式上的描述，主要是以 Pseudo-homogeneous 模式來探討，其不考慮觸媒內部的特性，如：氣-固的介面電化學、液-氣的界面傳輸等，因此把觸媒層當作界面（Interface）來處理，只單純考慮 Butler-volmer 化學方程式。但實際上的觸媒層內卻有三相均存在的複雜結構，因此，本文利用 Broka et al. [9] 的 Agglomerate 理論加入了毒化與暫態的效應後，希望能藉由本文提供未來再發展一氧化碳毒化的電池模式時，更能精準模擬實際觸媒層的情況。

5.1 結論

本文探討的是利用團塊理論加入一氧化碳毒化效應後，受到一氧化碳毒化時，氫氣和一氧化碳濃度、覆蓋率以及電流密度在陽極觸媒層內的暫態分佈情形，同時，比較不同模式下受毒化影響的差異性。主要討論參數包括：不同一氧化碳濃度、Nafion phase 厚度及觸媒顆粒尺寸所造成的影響，經由數值運算後，可以獲得以下結論：

1. 在 Agglomerate 模式下，氫氣、一氧化碳濃度和覆蓋率的電化學反應仍可擴散到 $20\ \mu\text{m}$ 厚的觸媒層內反應面積上，但在 Homogeneous 模式下，氫氣、一氧化碳濃度和覆蓋率的電化學反應卻無法擴散到 $20\ \mu\text{m}$ 厚的觸媒層內反應面積上，最多達 $10\ \mu\text{m}$ 處即反應結束。

2. 由固定操作電壓在 0.6V 時，當一氧化碳濃度越高、氫氣含量越低時電流密度愈小，且越快到達穩態即產生毒化，使電池性能壽命降低。
3. 電流密度會隨著 Nafion phase 半徑下降而上升減少，當達到 100nm 時，電流密度達到約 $1.3\text{A}/\text{cm}^2$ 左右。
4. 當觸媒顆粒半徑在 10nm 時，電流密度達到一個最大值約 $1.3\text{A}/\text{cm}^2$ 左右。
5. 觸媒層最佳厚度大約在 $10\ \mu\text{m}$ 左右。

5.2 建議

1. 未來將電池從一層求解到三層，擴大成陽極觸媒層、薄膜、陰極觸媒層，同時利用 Agglomerate 模式加入毒化效應，如此更能接近實際的燃料電池結構。
2. 擴展成三層後，在加入兩相流的效應同時在考慮薄膜內受到污染的情況，如此更能完整了解燃料電池內的各種條件之分佈情形。
3. 接續前面兩點的研究，在把如何改善毒化以及如何提升毒化容忍度的數學模式考慮進去，相信對電池性能掌握及提升會有更大的幫助。

参考文献

1. AAPPS Bulletin, Vol. 13, No.3, 2003.
2. C. Song, "Fuel processing for low-temperature and high-temperature fuel cells changes, and opportunities for sustainable development in the 21st century," Catalysis Today, Vol. 77, pp. 17-49, 2002.
3. T.V. Choudhary and D.W. Goodman, "CO-free fuel processing for fuel cell applications," Catalysis Today, Vol. 77, pp. 65-78, 2002.
4. V. Recupero, L. Pino, M. Cordaro, A. Vita, F. Cipiti and M. Lagana, "CO clean-up transient device integrated to a preferential oxidation reactor for PEMFCs electric vehicles," Fuel Processing Technology, Vol. 85, pp. 1445-1452, 2004.
5. A.F. Ghenciu, "Review of fuel processing catalysts for hydrogen production in PEMFCs system," Current Opinion in Solid State and Materials Science, Vol. 6, pp. 389-399, 2002.
6. M. Echigo, N. Shinke, S. Takami and T. Tabata, "Performance of a natural gas fuel processor for residential PEMFCs system using a novel CO preferential oxidation catalyst," J. Power Source, Vol. 132, pp. 29-35, 2004.
7. J. Mathiak, A. Heinzl, J. Roes, T. Kalk, H. Kraus and H. Brandt, "Coupling of a 2.5kW steam reformer with a 1 kW PEMFCs," J. Power Sources, Vol. 131, pp. 112-119, 2004.
8. J. Xie, D.L. Wood, D.M. Wayne, T.A. Zawodzinski, P. Atanassov and R.L. Borup, "Durability of PEMFCs at high humidity conditions," J. Electrochemical Society, Vol. 152, No.1, pp. A104-A113, 2005.
9. K. Borcka and P. Ekdunge, "Modelling the PEMFCs cathode," J. Applied Electrochemistry, Vol. 27, pp. 281-189, 1997.

10. L.X. You and H.T. Liu, "A parametric study of the cathode catalyst layer of PEMFCs using a pseudo-homogeneous model," *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 26, pp. 991-999, 2001.
11. D.T. Song, Q.A. Wang, Z.S. Liu, T.C. Navessin, M.C. Eikerling and S. Holdcroft, "Numerical optimization study of the catalyst layer of PEMFCs cathode," *J. Power Sources*, Vol. 126, pp. 104-111, 2004.
12. Q.A. Wang, M.C. Eikerling, D.T. Song, Z.S. Liu, T.C. Navessin, Z.S. Xie and S. Holdcroft, "Functionally graded cathode catalyst layers for PEMFCs – I. theoretical modeling," *J. Electrochemical Society*, Vol. 151, No.7, pp. A950-A957, 2004.
13. K.T. Jeng, C.P. Kuo and S.F. Lee, "Modeling the catalyst layer of a PEMFCs cathode using a dimensionless approach," *J. Power Sources*, Vol. 128, pp. 145-151, 2004.
14. Y. Butel, P. Ozil, R. Durand and D. Simonsson, "Study of mass transfer within the active layer of PEMFCs electrodes at the particle level," *Electrochemical Society Proceedings*, Vol. 95, pp. 34-47, 1995.
15. Y. Butel, P. Ozil, and R. Durand, "Modeling the mode of operation of PEMFCs electrodes at the particle level: influence of ohmic drop within the active layer on electrode performance," *J. Applied Electrochemistry*, Vol. 28, pp. 269-276, 1998.
16. O. Antoine, Y. Butel, R. Durand and P. Ozil, "Electrocatalysis, diffusion and ohmic drop in PEMFCs: particle size and spatial discrete distribution effects," *Electrochimica Acta*, Vol. 43, pp. 3681-3691, 1998.
17. Y. Butel, P. Ozil, and R. Durand, "Modeling of mass transfer within the PEMFCs active layer: limitations at the particle level," *J. Applied Electrochemistry*, Vol. 29, pp. 1025-1033, 1999.
18. Y. Butel, P. Ozil, and R. Durand, "Concentration and potential

- distributions in the active layer of PEMFCs electrodes,” *J. Applied Electrochemistry*, Vol. 30, pp. 1369-1376, 2000.
19. F. Gloaguen, P. Convert, O. Gamburgzev, O.A. Veleev and S. Srinivasan, ”An evaluation of the macro-homogenous and agglomerate model for oxygen reduction in PEMFCs,” *Electrochimica Acta*, Vol. 43, pp. 3767-3772, 1998.
 20. A. Parthasarathy, S. Srinivasan and A. Appleby, “Temperature dependence of the electrode kinetics of oxygen reduction at the platinum/nafion interface – A microelectrode investigation,” *J. Electrochemical Society*, Vol. 139, No.9, pp. 2530-2537, 1992.
 21. Q.A. Wang, D.T. Song, T.C. Navessin, S. Holdcroft and Z.S. Liu, “A mathematical model and optimization of the cathode catalyst layer structure in PEMFCs,” *Electrochimica Acta*, Vol. 50, PP. 725-730, 2004.
 22. D.T. Song, Q.A. Wang, Z.S. Liu, T.C. Navessin and S. Holdcroft, “Numerical study of PEMFCs cathode with non-uniform catalyst layer,” *Electrochimica Acta*, Vol. 50, pp. 731-737, 2004.
 23. Q.A. Wang, M.C. Eikerling., D.T. Song and Z.S. Liu, “Structure and performance of different types of agglomerates in cathode catalyst layers of PEMFCs,” *J. Electroanalytical Chemistry*, Vol. 573, pp. 61-69, 2004.
 24. G.G. Lin, W.S. He. and T.V. Nguyen, “Modeling liquid water effects in the gas diffusion and catalyst layers of the cathode of a PEMFCs,” *J. Electrochemical Society*, Vol. 151, No.12, pp. A1999-A2006, 2004.
 25. N.P. Siegel, M.W. Ellis, D.J. Nelson, and M.R. Spakovsky, “Single domain PEMFCs model based on agglomerate catalyst geometry,” *J. Power Sources*, Vol. 115, pp. 81-89, 2003.
 26. N.P. Siegel, M.W. Ellis, D.J. Nelson, and M.R. Spakovsky, ”A

- two-dimensional computational model of a PEMFCs with liquid water transport,” J. Power Sources, Vol. 128, pp. 173-184, 2004.
27. H.P. Dhar, L.G. Christner and A.K. Kush, “Nature of CO adsorption during H₂ oxidation in relation to modeling for CO poisoning of a fuel cell anode,” J. Electrochemistry Society, Vol. 134, No.12, pp. 3021, 1987.
 28. R.J. Bellows, E.P. Marucchi and D.T. Buckley, “Analysis of reaction kinetics for carbon monoxide and carbon dioxide on polycrystalline platinum relative to fuel cell operation,” Index Engineer Chemistry Residual, Vol. 35, pp. 1235-1242, 1996.
 29. T.E. Springer, T. Rock, T.A. Zawod and S. Gotte, “Model for PEMFCs operation on reformat feed,” J. Electrochemistry Society, Vol. 148, pp. A11-A23, 2001.
 30. J.J. Baschuk and X.G. Li, “Carbon monoxide poisoning of PEMFCs,” Int. J. Energy Research, Vol. 25, pp. 695-713, 2001.
 31. H.A. Gasteiger, N.M. Markovic, and P.N. Ross, “Electrooxidation of CO and H₂/CO mixtures on a well characterized PtSn electrode surface,” J. Physical Chemistry, Vol. 99, pp. 8945-8949, 1995.
 32. M. Gotz and H. Wendt, “Binary and ternary anode catalyst formulations including the elements W, Sn and Mo for PEMFCs operated on methanol or reformat gas,” Electrochimica Acta, Vol. 43, No.24, pp. 3637-3644, 1998
 33. M. Gotz and H. Wendt, “Preparation and evaluation of cocatalyst systems for anodic oxidation of methanol in PEMFCs,” Fuel Cell Seminar Abstracts, Vol. 1, pp. 616-619, 1998.
 34. M. Murthy, M. Esayian, A. Hobson, S. MacKenzie, W.K. Lee and J.W. Van, “Performance of a polymer electrolyte membrane fuel cell exposed to transient CO concentrations,” J. Electrochemical Society, Vol. 148, pp. A1141-A1147, 2001.

35. S.H. Chan, S.K. Jiang, and S. Pul, "A mathematical model of polymer electrolyte fuel cell with anode CO kinetics," *Electrochemical Acta*, Vol. 48, pp. 1905-1919, 2003.
36. D.M. Bernardi and M.W. Verbrugge, "Mathematical model of a gas diffusion bounded to a polymer electrolyte," *J. Electrochemical Society*, Vol. 37, pp. 1151-1163, 1991.
37. D.M. Bernardi and M.W. Verbrugge, "Mathematical model of a solid polymer electrolyte fuel cell," *Journal of Electrochemical Society*, Vol. 139, pp. 477-2490, 1992.
38. J.J. Baschuk and X.G. Li, "Modelling Co poisoning and O₂ bleeding in a PEMFCs anode," *Int. J. Energy Research*, Vol. 27, pp. 1095-1116, 2003.
39. J.J. Baschuk, A.M. Rowe, X.G. Li, "Modeling and simulation of PEMFCs with CO poisoning," *Transactions of the ASME, Journal of Energy Resources Technology*, Vol. 125, June 2003.
40. T. Zhou, H. Liu, "A 3D model for PEMFCs operated on reformat e ," *J. Power Sources*, Vol. 138, pp. 101-110, 2004.
41. J.C. James and V.M. Arvind, "Chemical reaction and reactor engineering," New York, 1987.
42. C.H. Chen, C.C. Chung, H.H. Lin and Y.Y. Yan, "Improvement of CO tolerance of PEMFCs by an air-bleeding technique," *The 3rd International Conference on Fuel Cell Science, Engineering and Technology*, 2005.