

國立交通大學

機械工程學系

碩士論文

一氧化碳及二氧化碳毒化對質子交換膜

燃料電池性能影響之暫態分析



Transient Analysis of CO and CO<sub>2</sub>

Poisoning to Cell Performance of PEMFC

研究生：呂孟熹

指導教授：曲新生 教授

中華民國九十五年六月

一氧化碳及二氧化碳毒化對質子交換膜燃料電池性能  
影響之暫態分析

Transient Analysis of CO and CO<sub>2</sub> Poisoning to Cell  
Performance of PEMFC

研究生：呂孟熹

Student : Meng-Xi Lu

指導教授：曲新生

Advisor : Hsin-Sen Chu

國立交通大學

機械工程學系



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 2005

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：一氧化碳及二氧化碳毒化對質子交換膜燃料電池性能影響之暫態  
分析

指導教授：曲新生

同意  不同意

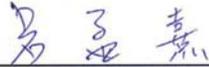
本人茲將本著作，以非專屬、無償授權國立交通大學與台灣聯合大學系統圖書館：基於推動讀者間「資源共享、互惠合作」之理念，與回饋社會與學術研究之目的，國立交通大學及台灣聯合大學系統圖書館得不限地域、時間與次數，以紙本、光碟或數位化等各種方法收錄、重製與利用；於著作權法合理使用範圍內，讀者得進行線上檢索、閱覽、下載或列印。

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	<input checked="" type="checkbox"/> 中華民國立即公開
校外網際網路	<input checked="" type="checkbox"/> 中華民國立即公開

授權人：呂孟熹

親筆簽名：



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：一氧化碳及二氧化碳毒化對質子交換膜燃料電池性能影響之暫態  
分析

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：呂孟熹

親筆簽名：呂孟熹

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:GT009314553

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：一氧化碳及二氧化碳毒化對質子交換膜燃料電池性能影響之暫態分  
析

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：呂孟熹

親筆簽名：呂孟熹

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 呂孟熹 君

所提論文(中文) 一氧化碳及二氧化碳毒化對質子交換膜

燃料電池性能影響之暫態分析

(英文) Transient Analysis of CO and CO<sub>2</sub>

Poisoning to Cell Performance of PEMFC

合於碩士資格水準、業經本委員會評審認可。

口試委員：盧定昶 \_\_\_\_\_

顏維謀 \_\_\_\_\_

曲新生 \_\_\_\_\_

指導教授：曲新生 \_\_\_\_\_

系主任：傅武雄 教授

中華民國 95 年 6 月 15 日

# 一氧化碳及二氧化碳毒化對質子交換膜燃料電池性能 影響之暫態分析

研究生：呂孟熹

指導教授：曲新生

國立交通大學機械工程學系

## 摘要

二氧化碳毒化相對於一氧化碳毒化對質子交換膜燃料電池所造成的影響較弱，然而在一些較好的重組器，由於一氧化碳含量較低 (<10 ppm)，二氧化碳毒化變的明顯重要。本論文利用數值模擬計算，探討質子交換膜燃料電池在陽極觸媒層受到一氧化碳及二氧化碳毒化後，其內部氫氣、一氧化碳之濃度、白金表面覆蓋率、電流密度分佈的暫態行為。在陽極觸媒層內，由於一氧化碳會與白金形成穩定的鍵結，造成氫氣的使用率下降，因此主要考慮氫氣與一氧化碳因吸附、脫附以及電化學氧化行為造成在白金表面覆蓋率的改變。而二氧化碳毒化主要是藉由逆向水氣轉移反應，進而影響燃料電池的性能。研究中主要是改變不同的氫氣、一氧化碳及二氧化碳濃度，來探討不同氣體成分條件下對於燃料電池內部所產生之現象。

研究結果顯示，在  $P_H=0.8$  atm， $P_{CO_2}=0.2$  atm，通入一氧化碳濃度為 10 ppm，電流密度由  $1.262$  A/cm<sup>2</sup> 降到  $0.908$  A/cm<sup>2</sup>，約下降 28%。當一氧化碳濃度為 50 ppm，電流密度由  $0.49$  A/cm<sup>2</sup> 降到  $0.4$  A/cm<sup>2</sup>，約下降 18%，因此隨著一氧化碳濃度的上升，二氧化碳毒化現象會減弱。亦即，二氧化碳毒化只在一氧化碳濃度較低時，才會較明顯。

# Transient Analysis of CO and CO<sub>2</sub> Poisoning to Cell Performance of PEMFC

Student : Meng-Xi Lu

Advisor : Hsin-Sen Chu

Department of Mechanical Engineering

National Chiao Tung University

## Abstract

The effects of variable CO and CO<sub>2</sub> concentrations on the performance of PEMFC were investigated. The CO<sub>2</sub> poisoning is a minor source of performance losses compared to CO poisoning in general conditions. The significance of CO<sub>2</sub> poisoning, however, emerges in presence of low CO concentration (<10 ppm), e.g., with good fuel reforming systems. It is well accepted that the reverse water gas shift reaction (RWGS) is the main effect of the CO<sub>2</sub> poisoning effects, through which a large part of the catalytic surface area becomes inactive due to hydrogen dissociation. The mechanism of CO poisoning lies in the preferential adsorbing of CO to the platinum surface and the blocking of active sites of hydrogen. These phenomena were described with adsorption, desorption, and electro-oxidation processes of CO and hydrogen in present work.

The results showed that, by contaminating the fuel with CO of 10 ppm at the condition of  $P_H=0.8$  atm and  $P_{CO_2}=0.2$  atm, the current densities was lowered 28% of non-poisoned performance. With 50 ppm CO, the performance drop was 18%. For reformed gas, CO<sub>2</sub> poisoning had the largest effect when the CO content was small.

## 誌謝

I came, I saw, I conquered! 研究所短短兩年裡，所獲得遠比書本上的知識要多，那就是吾師 曲新生為學處世的態度。老師要求一件事不僅要做好，還要做到最好。滿招損，謙受益。學習任何新事物要把自己當作是一個小孩，才能學的扎實。態度往往決定一個人的成功。在此特別感謝吾師在學業上、生活上的啟蒙，這將使我一輩子受用不盡。

此外特別感謝顏維謀教授，在 meeting 時所提出的建議及學業上的指正與教導。另外，感謝實驗室裡學長姊世國、時明、建評、木勝、聖琰、為琦、東洲、清益學長及純怡學姊，在課業上及生活上的照顧。最重要的還要感謝跟我一起共患難的同學家瑜、智堡及子淵，還有學弟式堯、榮祥和祥哲，做研究是孤獨的，因為有你們我並不孤獨。

最後感謝我的家人，因為你們造就了現在的我。父親總是再三告誡我為人處世要謙遜恭俾，要懂得飲水思源。小時後，幫母親洗碗，母親告訴我水槽四周也要整理乾淨，這樣才稱得上洗碗。這件事一直影響著我，教誨我處事不可魯莽，要心思縝密，圓融完善。感謝你們的養育之恩。另外，特別感謝姑姑呂月裡、姑丈吳文發及伯父呂丁旺對我的照顧，你們猶如再造父母，對我的疼愛我會永遠牢記在心。感謝我的妹妹孟亭及弟弟孟俊，你們永遠都是我的驕傲。最後感謝我的女友裴芸，我的喜怒哀樂妳總是第一個分享，謝謝妳的陪伴，讓我的生活更加多采多姿。

# 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
一、緒論 .....	1
1.1 燃料電池的發展 .....	1
1.2 燃料電池的原理 .....	3
1.3 燃料電池的種類 .....	6
1.3.1 低溫燃料電池 .....	6
1.3.2 中溫燃料電池 .....	8
1.3.3 高溫燃料電池 .....	8
1.4 文獻回顧 .....	10
1.5 研究動機 .....	13
2.1 數學模式 .....	22

2.2 基本假設 .....	25
2.3 統御分程式 .....	25
2.3.1 濃度分佈 .....	26
2.3.2 觸媒表面覆蓋率 .....	26
2.3.3 電流密度分佈 .....	27
2.4 起始條件 .....	28
2.5 邊界條件 .....	28
<b>三、數值方法 .....</b>	<b>33</b>
3.1 CRANK-NICOLSON METHOD .....	33
3.2 RUNGE-KUTTA METHOD .....	35
3.3 收斂條件 .....	35
<b>四、結果與討論 .....</b>	<b>39</b>
4.1 一氧化碳毒化效應 .....	39
4.2 二氧化碳毒化效應 .....	41
<b>五、結論與建議 .....</b>	<b>64</b>
5.1 結論 .....	64
5.2 建議 .....	65
<b>參考文獻 .....</b>	<b>66</b>

# 表目錄

表 1-1	不同產氫方式之現況[29].....	15
表 1-2	移動式儲氫系統目標[30].....	16
表 4-1	基本操作參數 .....	44



# 圖目錄

圖 1-1	世界主要能源市場需求趨勢圖[1]	17
圖 1-2	質子交換膜化學式結構示意圖	18
圖 1-3	燃料電池示意圖	19
圖 1-4	燃料電池極化曲線圖	20
圖 1-5	產氫途徑	21
圖 2-1	燃料重組程序圖	30
圖 2-2	燃料電池動力系統程序圖[29]	31
圖 2-3	物理模型示意圖	32
圖 3-1	Crank-Nicolson method 格點分佈示意圖	37
圖 3-2	Crank-Nicolson scheme 示意圖	38
圖 4-1	觸媒層內氫氣濃度達穩態之格點測試圖	46
圖 4-2	CO 濃度 0 ppm，觸媒層內氫氣覆蓋率之穩態分佈圖	47
圖 4-3	CO 濃度 0 ppm，觸媒層內氫氣產生之電流密度之穩態分佈圖	48
圖 4-4	CO 濃度 100 ppm，觸媒層內氫氣濃度分佈隨時間之變化圖	49
圖 4-5	CO 濃度 100 ppm，觸媒層內一氧化碳濃度分佈隨時間之變化圖	50
圖 4-6	CO 濃度 100 ppm，觸媒層內氫氣覆蓋率分佈隨時間之變化	

圖.....	51
圖 4- 7 CO 濃度 100 ppm，觸媒層內一氧化碳覆蓋率分佈隨時間之 變化圖 .....	52
圖 4- 8 CO 濃度 100 ppm，觸媒層內氫氣產生之電流密度分佈隨時 間之變化圖 .....	53
圖 4- 9 CO 濃度 100 ppm，觸媒層內一氧化碳產生之電流密度分佈 隨時間之變化圖 .....	54
圖 4- 10 在不同 CO 濃度下，觸媒層內之電流密度損失百分比 .....	55
圖 4- 11 不同二氧化碳濃度，觸媒層內氫氣產生之電流密度達穩態 之分佈圖 .....	56
圖 4- 12 不同氣體成份，觸媒層內氫氣產生之電流密度達穩態之分 佈圖 .....	57
圖 4- 13 在 $P_H=0.75\text{atm}$ ， $P_{CO_2}=0.25\text{atm}$ ，CO 濃度 20 ppm，觸媒層內 氫氣覆蓋率分佈隨時間之變化圖 .....	58
圖 4- 14 在 $P_H=0.75\text{atm}$ ， $P_{CO_2}=0.25\text{atm}$ ，CO 濃度 20 ppm，觸媒層內 一氧化碳覆蓋率分佈隨時間之變化圖 .....	59
圖 4- 15 在 $P_H=0.75\text{atm}$ ， $P_{CO_2}=0.25\text{atm}$ ，CO 濃度 20 ppm，觸媒層內 氫氣產生之電流密度分佈隨時間之變化圖 .....	60
圖 4- 16 在 $P_H=0.8\text{atm}$ ， $P_{CO_2}=0.2\text{atm}$ ，不同 CO 濃度，觸媒層內氫氣	

覆蓋率之穩態分佈圖 .....	61
圖 4- 17 在 $P_H=0.8\text{atm}$ , $P_{CO_2}=0.2\text{atm}$ , 不同 CO 濃度 , 觸媒層內一氧 化碳覆蓋率之穩態分佈圖 .....	62
圖 4- 18 在 $P_H=0.8\text{atm}$ , $P_{CO_2}=0.2\text{atm}$ , 不同 CO 濃度 , 觸媒層內氫氣 產生之電流密度之穩態分佈圖 .....	63



## 符號說明

- $a$  : 每單位體積觸媒所含有之表面積 ( $cm^2 cm^{-3}$ )
- $B_i$  : 物種  $i$  之塔佛斜率 ( $v$ )
- $b_{i,ads}$  : 物種  $i$  之脫附速率常數 ( $atm$ )
- $C_i$  : 物種  $i$  之濃度 ( $mole cm^{-3}$ )
- $D_i$  : 物種  $i$  之擴散係數 ( $cm^2 s^{-1}$ )
- $\Delta E_H$  : 氫氣之活化能 ( $J mole^{-1}$ )
- $F$  : 法拉第常數 ( $C mole^{-1}$ )
- $\Delta G_{CO}$  : 一氧化碳之吉柏氏自由能 ( $J mole^{-1}$ )
- $i$  : 電流密度 ( $A cm^{-2}$ )
- $I$  : 操作電流密度 ( $A cm^{-2}$ )
- $k_{i,ads}$  : 物種  $i$  之吸附速率常數 ( $A cm^{-2} atm^{-1}$ )
- $k_{i,ox}$  : 物種  $i$  之電化學反應速率常數 ( $A cm^{-2}$ )
- $k_{rs}$  : 逆向水氣轉移反應速率常數 ( $A cm^{-2} atm^{-1}$ )
- $L_C$  : 與觸媒層入口處之間的距離 ( $\mu m$ )
- $n_i$  : 物種  $i$  之電子數
- $P$  : 壓力 ( $atm$ )
- $R$  : 理想氣體常數 ( $J mole^{-1} K^{-1}$ )
- $r$  : 一氧化碳吸附之交互作用參數 ( $J mole^{-1}$ )

$s_i$  : 物種  $i$  之化學計量數

$T$  : 溫度(K)

$t$  : 時間(s)

$V_0$  : 開迴路電壓(v)

$V$  : 電位(v)

$X$  : 莫耳分率

$Z$  : 位置座標( $\mu m$ )

## 希臘字母

$\alpha$  : 傳輸係數

$\beta$  : 一氧化碳吸附之對稱因子

$\varepsilon$  : 孔隙率

$\rho$  : 觸媒表面的面積密度與法拉第常數的乘積( $C cm^{-2}$ )

$\lambda$  : 每單位一氧化碳所影響的範圍

$\theta_i$  : 物種  $i$  觸媒表面積之覆蓋率

$\phi$  : 電位(v)

$\eta$  : 電位(v)

$\kappa$  : 質子傳導係數( $m\Omega cm^{-1}$ )

$\sigma$  : 電子傳導係數( $m\Omega cm^{-1}$ )



## 上標

0 : 起始值

*c* : 觸媒層

*in* : 觸媒層入口處

## 下標

0 : 起始值

a : 陽極

act : 活化極化

c : 陰極

con : 濃度極化

cell : 電池

eff : 有效值

*i* :  $H_2$  OR  $CO$

lim : 極限值

ohmic : 歐姆極化

ss : 穩態 (*steady state*)



# 一、緒論

## 1.1 燃料電池的發展

隨著 20 世紀工業的顯著發展，人類大舉開發地球上的資源，造成地球上能源速率急速上升消耗。關於各種能源使用年限，依據英國石油能源統計年鑑《BP Statistical Review of World Energy 2005》的調查，天然氣約 67 年，煤炭約 164 年，而目前使用最廣的石油僅約 40 年。如圖 1-1[1]所示，現今化石燃料依然是支配全球能源使用最重要的來源，且石油將保持最大消費燃料，雖然其佔有世界能源需求量比例輕微地下降，從 2002 的 39%到 2025 的 38%，但石油需求預計每年上升 1.7%，從 2002 年的每天 78 百萬桶到 2015 年的每天 103 百萬桶，到 2025 年的每天 119 百萬桶。世界能源總署(World Energy Council)預估，從 2010 年初期起，全球石油年產量將到達最高峰而後開始逐年遞減。另外，燃燒化石燃料排放大量的二氧化碳，為全球溫室效應的主因，使得地球暖化之問題日益嚴重。為了減緩全球暖化現象，聯合國於 1997 年制定了「京都議定書」，要求世界各國減緩溫室氣體的排放，並對溫室氣體減量的幅度和時程提出承諾。2005 年 2 月 16 日「京都議定書」正式生效，而該議定書限制二氧化碳排放之規範，將直接衝擊各國之能源產業結構，也影響各國經濟發展及國際競爭力。藉此，很清楚人類於能源問題上面臨兩大問題：化石能源產量減少所造成的能源不足及全球暖化，如何提高能源設備使用效率，以及開發非化石能源，實為目前減緩全球暖化及尋求永續能源發展之首要目標。

建立在化石燃料的經濟時代即將結束。世界上第一流的地質學家

們相信在下一個 10 年，石油的產量將到達最高峰。事實上，不管是下個 10 年或是 40 年，沒有多大的差別，屆時，石油將供不應求，且石油價格會快速水漲船高。氫成為取代化石燃料最重要的希望，這就是未來氫經濟。氫為地球上最充裕的元素，且無污染，氫經濟被視為是乾淨能源未來的關鍵。而燃料電池便是氫經濟下的產物，藉著氫氣燃料與氧氣之電化學反應，直接由化學能轉換成電能之燃料電池，不僅不會排放有害氣體，且能源效率高、原理簡單、低噪音和應用範圍廣泛等優點，使得燃料電池成為未來解決能源問題的重要技術。

燃料電池的歷史，始自 1839 年英國的 Grove 的「氣體電池 (Gas voltaic battery)」實驗[2]，而實際上，燃料電池的電化學效應為 1838 年任教於貝索大學 (University of Basle) 的教授 Schönbein 所發現。Grove 的氣體電池基本構想是來自於水的電解實驗。Grove 認為將氧氣和氫氣反應就有可能逆轉電解過程而產生電。然而當時只是證明燃料電池是可行的一項重要事實，自此經過約 120 年後，燃料電池才開始有實用化之進展。首先，1959 年的 Bacon 博士採用濃厚氫氧化鉀水溶液為電解質，試做鹼性燃料電池 (AFC)，1960 年 Grubb 等人開發使用陽離子交換膜氫氧燃料電池 (SPFC)。前者用於阿波羅 (Apollo) 太空船，後者則用於雙子星 (Gemini) 5 號。因此可說燃料電池之實用化隨著太空科技的開發而開始展開。

自 1973 年發生石油危機後，世界各國普遍認知到能源的重要性。能源幾乎與永續發展中的所有領域都有錯綜複雜的關係，預測在不久的將來，世界能源消耗仍將大幅上升，這對人類將是一個新的挑戰，而解決這些挑戰的主要方法就是積極開發新的替代能源。能源工程及環境保護關係著 21 世紀人類文明的發展，是否能以現行化石燃料為主的碳能循環，逐步朝向氫能循環發展，燃料電池扮演著重要的

角色，且可能成為 21 世紀的重要能源裝置。

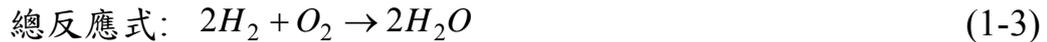
## 1.2 燃料電池的原理

燃料電池並非蓄電的裝置，而是一種發電機，藉由電化學反應，自化學能直接產生電能。相對的，傳統的熱機發電係由石油或天然氣等化石燃料產生電之機械或系統，可以說是將化石燃料具有的化學能轉換成電能的設備。換言之，由化學能→熱能→機械能→電能之幾個階段的能量轉換過程產生電。因此，傳統的熱機發電必須先將燃料之化學能燃燒轉換成熱能，再利用熱能製造出高壓高溫的水蒸氣來推動渦輪機作功，使熱能轉換為機械能，最後再將機械能轉換為電能。在這一連串的能量轉換過程中，不僅會產生噪音與造成汙染，同時由熱力學第二定律可知，在每一次的能量轉換過程中會造成損失而降低發電效率。相較之下，燃料電池發電是直接將燃料的化學能轉換成電能，因此，能量轉換的步驟較少、效率高，過程中不會產生汙染，且沒有轉動元件所以噪音低。

質子交換膜燃料電池主要結構包含有陽極（Anode）、電解質（Electrolyte）和陰極（Cathode）三大部分，如圖 1-3。陽極和陰極材料皆採用多孔性材質，陽極傳送氫氣，而陰極傳送氧氣，在電極上發生電化學反應。其中反應產生的質子經由電解質而抵達陰極，而電子則從陽極經外電路到達陰極形成迴路，且反應生成物水以及未完全反應的氫氣與氧氣經由電極出口排出。

以質子交換膜燃料電池為例，其化學式如下：





燃料電池係由電化學反應將化學能轉換成電能，因此，不受限於傳統熱機的卡諾（Carnot）效率限制，若處於可逆狀態下，其化學能將全部轉換成電能。然而由熱力學第二定律可知，此化學反應必為不可逆的反應，故一定會有部分的化學能轉換成為熱能。而藉由熱力學的 Gibbs 函數，又稱為 Gibbs 自由能，可以計算出燃料電池的電動勢（ $E_n$ ，Electromotive potential）。

自由能與理想電位數學關係式：

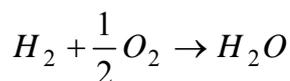
一般而言，自由能的變化量  $\Delta g < 0$  時，化學反應才能夠自然發生，此自由能的變化量就是此系統在可逆狀態下所作的最大功：

$$-\Delta g = w_R \quad (1-4)$$

當燃料電池的電化學反應中，其自由能改變量全部轉換為電功時可以表示為：

$$-\Delta g = w_R = Q \cdot E_n = nF \cdot E_n \quad (1-5)$$

以氫氧燃料電池為例，其反應式如下：



單位莫耳的自由能改變量可以表示為：

$$\Delta g = (\Delta g)_{H_2O} - (\Delta g)_{H_2} - \frac{1}{2}(\Delta g)_{O_2} \quad (1-6)$$

因此，理想電位可以寫成：

$$E_n = \frac{-\Delta g}{2F} = 1.23 V \quad (1-7)$$

燃料電池的理想電壓為 1.23V，但是隨著不同的操作電流密度，會有不同的電池電位損失產生，造成電池壓無法維持理想電壓，如圖 1-4 所示，而這幾類電位損失可分為燃料穿越與內電流的損失、活化過電位、歐姆過電位以及濃度過電位所造成損失。

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

當電池在操作過程中，由於質子交換膜的阻隔效果不良，或是使用液態甲醇做為燃料時，特別容易發生，當陽極燃料進入陰極時，會直接與氧氣產生燃燒反應，消耗燃料，恐有安全之虞，由於一個氫氣分子可分解成為兩個電子，因此當氫氣從內部通過時即視為內電流通過，而非實際上之電流。

### (2) 活化過電位 (Activation overpotential)

在低電流密度時，反應速率慢，又同時需要額外的能量克服活化能，使化學反應發生，因此會有較多的活化過電位損失，為了要減低活化過電位，一般會使用白金做為觸媒與提高電池操作溫度。活化損失可表示如下：

$$\eta_{act} = A \ln \left( \frac{i}{i_0} \right) \quad (1-8)$$

$A$  為與溫度及傳輸係數有關的常數  $i_0$  代表交換電流密度，使用觸媒相當於降低  $A$  值，而提高操作溫度相當於降低  $A$  與  $i_0$  值。

### (3) 歐姆過電位 (Ohmic overpotential)

當電流密度增大，電池在穩定的環境下操作時，此時電位損失的主要來源為各個電池組件所造成的歐姆電阻，稱為歐姆過電位，這些歐姆電阻的來源，還包括接觸電阻，因此在組裝上，會選擇薄、低阻抗、組裝時提高扭力來改善。歐姆損失可表示如下：

$$\eta_{ohmic} = IR \quad (1-9)$$

$I$  為電池之操作電流密度， $R$  為系統之總歐姆電阻。

#### (4) 濃度過電位 (Concentration overpotential)

最後，當電池在高電流密度下操作時，由於反應速率快，外界所提供的氣體可能不足以彌補如此快的氣體消耗，因此達到極限電流密度，此時稱為質傳或濃度過電位。其表示如下：

$$\eta_{con} = \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{i}{i_{lim}}\right) \quad (1-10)$$

$i_{lim}$  代表極限電流密度， $R$  是理想氣體常數， $T$  為電池操作溫度， $n$  為反應過程產生之電子數， $F$  為法拉第常數。

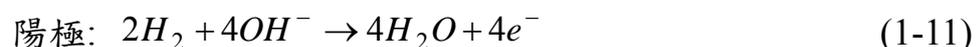
燃料電池的發展以降低各個極化損失以及延長極限電流密度為主，而通常燃料電池的運作，會以極限電流的 75%，作為操作電流，因此當電池的極限電流越大，對於使用上越有效益。

## 1.3 燃料電池的種類

### 1.3.1 低溫燃料電池

#### 1. 鹼性燃料電池 (Alkaline Fuel Cell, AFC)

AFC 以氫氧化鉀 (KOH) 溶液為電解質，操作溫度在 60~200 °C 之間。是用在太空計畫的燃料電池之一，為所有燃料電池中效率最高的，然而使用燃料限制非常嚴格，必須通入純的燃料氣體，及純的氧化劑。此外，AFC 電解質的腐蝕性強，造成電池壽命較短，使得鹼性燃料電池的應用範圍受到極大的限制。其電極反應式為：





## 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又稱為固態聚合物電解質燃料電池，是以質子導體之氟樹脂係離子交換膜為電解質。操作溫度一般為 80~100 °C，應用領域廣大，與其他燃料電池相較起動性與小型、輕量化具有壓倒性的優勢。

在此領域中，主要的突破是由於杜邦公司 (Dupont) 發展出的 Nafion 薄膜，此種薄膜主要是以聚全氟磺酸 (polymerized perfluorosulfonic acid, PFSA) 膜，不僅比先前的聚苯乙烯磺酸鹽的聚合物安定，且延長了電池壽命並有效地解決了電池生成水被污染的問題。我們可以將 Nafion 膜分成三個區域如圖 1-2:

(a) 主幹: 由類似鐵氟龍的結構所組成，結構強韌而穩定，能夠有效地分隔陽極氫氣與陰極的空氣。(b) 離子簇: 由亞硫酸根離子與氫離子、水分子等組成，又稱質子交換側，此團簇區域吸入水，而質子一面伴隨著水，一面經由磺酸基自陽極移往陰極。(c) 側鏈: 其主要功用為連結主幹分子與離子簇。在開發上 PEMFC 也面臨到一些問題。其中之一為成本，因其所使用的材料昂貴，且在電極與質子交換膜界面塗著一層白金觸媒以促使化學反應產生，造成價格難以大幅降低。第二為高性能化及長壽命化。因其所通入的燃料中含有一氧化碳，促使白金觸媒被一氧化碳所吸附造成燃料電池的性能嚴重下降，此即為一氧化碳毒化問題。除此之外，水管理對質子交換膜燃料電池的性能亦具有關鍵性的影響，水管理意指平衡薄膜中水合作用及水氾濫現象的避免。存在著兩種互相矛盾的需求，為了使高分子聚合物的電解質含有充分的水含量，進而促進質子傳導能力，可以降低燃料電

池的歐姆極化。然而，過多的水將會堵住觸媒層及氣體擴散層的孔洞，導致嚴重的水氾濫現象，缺乏適當的水管理，將使得燃料電池內水呈現不平衡的狀態，造成膜脫水（Dewatering）、電汲水氾濫（Flooding）、或是反應氣體被水蒸氣稀釋（Dilution）等負面效應。

### 3. 直接甲醇燃料電池 (Direct Methanol Fuel Cell, DMFC)

直接甲醇燃料電池係自 1990 年代開始研發之新型燃料電池。此種電池只需注入甲醇與水，在室溫下發電。由於構造簡單，可製作成超小型之發電設備。甲醇 1 分子可以產生 6 個電子，因此理論上可以製作能量密度高之燃料電池。由於甲醇燃料電池是沿用質子交換膜燃料電池的結構，薄膜部分無法阻止甲醇的滲透，造成甲醇從陽極跑到陰極和陰極觸媒發生反應的情形，稱之為甲醇穿透（Methanol cross-over）。其次，是燃料（陽極）之反應速度慢，因此欲改善直接甲醇燃料電池之性能，尚需解決這些問題。其電極的反應式如下



### 1.3.2 中溫燃料電池

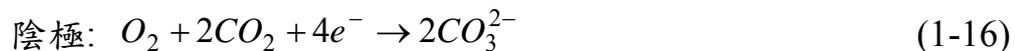
#### 磷酸燃料電池 (Phosphoric Acid Fuel Cell, PAFC)

就商業化的角度，磷酸燃料電池為所有燃料電池中最先進的。其電解質為液態磷酸，故在長期運轉下會有腐蝕與電解質洩漏的問題。此種燃料電池主要用在固定式的發電廠中，其反應式和質子交換膜燃料電池相同。具有建造簡單、低污染、低噪音等優點。且因其商用機能以達信賴性及耐久性的目標，使得磷酸燃料電池對防止地球暖化有很大的貢獻，甚至作為商用電力系統停電時之輔助電源而備受矚目。

### 1.3.3 高溫燃料電池

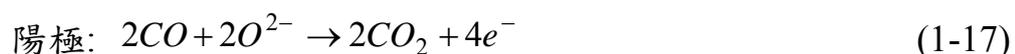
## 1. 熔融碳酸鹽燃料電池 (Molten Carbonate Fuel Cell, MCFC)

熔融碳酸鹽燃料電池為高溫型燃料電池，操作溫度一般在 650°C 左右，發電效率高，可以降低燃料使用量或二氧化碳氣體排放量。適合中、大型分散電源，將成為未來重要發電方式之一。其電解質為鋰和鈉的熔融混合液，其電極的化學反應式如下：



## 2. 固態氧化物燃料電池 (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)

固態氧化物燃料電池的電解質為固態的氧化鋯，其操作溫度較高約為(800~1000°C)，不需採用白金等貴金屬，電極反應速度也可以相當快，還可以利用高溫所排放的廢熱，供給燃料重整反應用，有效將熱再轉換成燃料。在電極方面，陽極為鎳與陶瓷的混合材料，陰極為 P 型的半導體材料。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。缺點為不容易找到好的連接材料與密封劑。而圓管式的優點為不需要密封劑，且有較高的穩定性。然而 SOFC 的製作也是相當具有挑戰性的工作，因其室溫與運轉溫度差造成材料中性質熱膨脹，導致使用狀態易產生破裂。而且，為使電性連接性良好，因此界面之接觸相當重要，此外，為了不使二種氣體混合，電解質與連接板必須緻密。因此兩種材料要如何配置也是 SOFC 電池堆的關鍵技術之一。其電極的化學反應式為：



在這六種燃料電池中，質子交換膜燃料電池由於在低溫運轉下能

有較高的能源密度、啟動快速、無污染、無腐蝕性電解質溢出的危險以及體積小等優點，適合用在車輛的動力裝置和可攜帶式的電子產品，因此近年來成為燃料電池的研發重點。

## 1.4 文獻回顧

化石燃料製氫為現階段最主要的製氫方法，例如蒸氣重整法 (Steam reforming)、部分氧化法 (Partial oxidation) 及結合上述兩種方法的 (Autothermal reforming) 等。然而經由重整器所產生出來的燃料會含有 10~100 ppm 的一氧化碳，其中，一氧化碳的濃度達 5~10 ppm 時 [3]，即會造成燃料電池性能下降，其主要機制是由於一氧化碳對於白金觸媒的鍵結能力高於氫氣，使得有效的觸媒反應空間被其佔據，造成反應電流量下降。目前有許多的實驗及數值文獻都朝著改善燃料電池對一氧化碳的容忍度及降低重組氣體的一氧化碳濃度，是主要的研究方向。

現今，白金仍然為質子交換膜燃料電池的最佳觸媒。然而 PEMFC 的操作溫度大約在 60~100°C 之間，這樣的操作溫度之下一氧化碳將會吸附在白金觸媒上，因而減少了白金觸媒的反應端並造成電池性能的下降。為了改善對一氧化碳的容忍度採用合金的方法，此種方法是加入二或三種的金屬至白金觸媒上。其中 Pt-Ru 為商業化的燃料電池中最常用來當作 PEMFC 的觸媒，這是因為 Pt-Ru 對一氧化碳有很好的容忍度。

Gastiger et al. [4] 發現最佳的 Pt-Ru 合金混合比例為 1:1，Yu et al. [5] 則利用實驗研究 Pt-Ru 合金觸媒的結構組成。他們利用內外兩層的觸媒來製作一各完整的觸媒層，外層使用 Pt-Ru 合金，內層則使用 Pt，

發現這樣的做法較傳統的 Pt-Ru 合金觸媒具有更高的一氧化碳容忍度及較好的性能。亦或直接将擴散層作為過濾器[6]，上述兩種方法都是利用 Ru 金屬的高氧化能力，在一氧化碳尚未進入觸媒層之前，將其氧化成二氧化碳。

然而使用貴金屬將使得製作成本提高，因此部分學者將研究重點放在受一氧化碳毒化後，如何使其性能再回復，一般都是以氧化一氧化碳為目標，主要有以下三種方法：

1.加入氧化物(Oxidant-bleeding) [7-11]：將通入陽極的氣體，混合 1% 的氧化氣體，如空氣、氧氣或過氧化氫，這類氣體可以幫助一氧化碳氧化成二氧化碳，二氧化碳對於白金的鍵結能力較低，同時又可以減少一氧化碳濃度，因此可減緩毒化程度，但是在高電流密度時，其性能無法恢復，需要更多的白金反應端才能使空氣吹離法有效地減緩一氧化碳毒化，且需要額外的控制系統，亦造成系統的複雜化。

2.自發性氧化(Self-oxidation) [3,12]：在電池在操作過程中，要直接將電池內部的一氧化碳氧化成二氧化碳，必須在高電池電壓的情況之下，才有足夠之過電位使反應發生，因此，當電池維持在高電流密度的情況下操作，如果有一氧化碳進入電池內部，為了維持電池的高電流密度，陽極過電位勢必上升，雖然會造成電池性能的下降，但也可以進一步將一氧化碳氧化，這個方式可以讓電池的結構更簡單，不過卻需要在高電流密度之下操作，讓使用範圍受到限制。

3.電流脈衝(Current-pulsing) [12-14]：這個方法所運用到的原理，是當電池受到一氧化碳毒化的時候，就讓電池產生一電流脈衝，此時陽極過電位瞬間提高，提高至足以把白金表面覆蓋之一氧化碳氧化，這樣不但可以消除覆蓋之一氧化碳，又不會造成額外的能量浪費，不過缺點是會造成控制系統的複雜化，雖然如此，在安全性、效率與使

用範圍，整體上比上述兩種方式好。在操作的過程中，尋求脈衝之最佳震幅、頻率以及循環時間的最佳化，是其重點。

燃料電池在理論分析方面，起初以發展半電池模式為基礎，Bernardi and Verbrugge[15]提出一數學模式，將傳統的多孔性電極理論加以修正，提出質子交換膜與多孔性電極的重疊區，稱之為觸媒層。而 Gurau et al. [16]將氣體擴散層與觸媒層中因反應所產生的水以有效孔隙度方式考慮進他們的數學模式中，發展出一維半電池數學模式。他們發現觸媒層中的孔隙度，對於電池的極限電流值影響非常微小，產生化學反應之觸媒層的厚度，將會隨著電流密度逼近極限值而從整個觸媒層區域往氣體擴散層的交界面遞減。而後 Bernardi and Verbrugge[17]更發展出完整的全電池模式，且 Wang et al. [18] 和 Yu and Liu [19]等人更加入複雜的兩相流數學模式。

在 1996 年 Wang and Cheng [20]提出多相多物種之質傳方程式，分析在多孔性材質內部之質傳行為。隨後在 2000 年由 Um et al. [21]利用有限體積計算流體力學方式，分析二維全電池模型，主要探討當使用重組器時，陽極處通入稀釋氫氣的重量百分比對性能的影響，其結果指出通入氫氣的比例越高，電流密度越大。然而卻一直未有對質子交換膜中的一氧化碳毒化現象加以探討的數學模式出現。

直到 2001 年 Springer et al. [22]首先提出描述一氧化碳毒化的數學模式，方程式中描述了當陽極所通入的氣體同時存在氫氣與一氧化碳時，在觸媒表面受到吸附、脫附以及電化學反應之影響，觸媒表面積因氫氣與一氧化碳覆蓋隨時間改變的情形，而這覆蓋率的改變將影響到電池所產生的電流量，而其中速率常數的取決，以及速率常數與覆蓋率之間關係式的發現，都使得理論與實驗的關係性更為準確。2003 年 Chan et al. [23]，將 Springer et al. [22]的一氧化碳毒化數學模

式與 Bernardi and Verbrugge[15,17]的全電池模式結合，解出燃料電池在穩態、不同一氧化碳濃度下，氣體濃度與覆蓋率的分佈情形，在此算是第一次完成全電池模式一氧化碳毒化的數學計算，但是由於 Bernardi and Verbrugge[15,17]的數學模式屬於早期的理論，因此在模型建立上還有更進一步可改善的空間。2004 年 Bhatia and Wang[24]引用文獻[22]中一氧化碳毒化的數學模式，探討不同一氧化碳濃度下對燃料電池性能的影響，並且加入暫態的效應，忽略一氧化碳所產生的電流密度，只解陽極觸媒層，沒有考慮厚度的效應，所以無法深入探討觸媒表面覆蓋率的情形，而且理論模式也過於簡化。

2004 年 Liu and Zhau[25]等人利用 CFD 套裝軟體，探討經由重組器出來的燃料對三維質子交換膜燃料電池性能之影響，並考慮一氧化碳毒化效應，然而未詳細探討三維和一、二維不同模式下所造成的物理現象。而在 2002 年 Bruijn et al. [26]更探討二氧化碳所造成的毒化現象，且發現當溫度升高時，使用 Pt-Ru 合金作為觸媒會比 Pt 觸媒有更好的二氧化碳容忍力。隨後於 Janssen[27]更在一氧化碳毒化模式中加入二氧化碳毒化之數學模式，發現二氧化碳只有在低電流密度之下才會對電池性能造成影響，而在高電流密度時，一氧化碳則為主要的影響因素。在 2005 年 Batisa et al. [28]更利用水氣移轉反應器及甲烷化反應器，減緩一氧化碳毒化，然上述兩種反應器機制和二氧化碳有強烈的關係。

## 1.5 研究動機

燃料電池，不僅不會排放有害氣體，且能源效率高、原理簡單、低噪音和應用範圍廣泛等優點，使得燃料電池成為未來解決能源問題

的重要技術。而現今燃料電池的研究方向大多致力在降低燃料電池成本及性能的提升。又因其所使用的燃料為氫氣，故對於氫氣的產生、儲存及運輸亦為目前急需解決的問題，如表 1-1[29]、1-2[30]及圖 1-5 所示。所以目前製氫最可行的方法是經由重組器來產生氫氣，然而經由重組器出來的氣體會產生約 70~75 % 的氫氣、20~25 % 的二氧化碳以及含有 10~100 ppm 的一氧化碳，且因一氧化碳比氫氣更易與白金觸媒形成鍵結，故會和氫氣爭奪其白金觸媒反應端，造成燃料電池的性能大幅下降。

因此為了提高燃料電池的性能，必須對重組器出來的氣體加以分析研究。一般毒化現象只有探討一氧化碳所造成的影響，甚少有對二氧化碳的毒化現象加以考慮，然而二氧化碳會經由逆向水氣轉移反應產生一氧化碳，進而對燃料電池性能造成影響。況且二氧化碳的含量會造成氫氣燃料的稀釋效應及利用損失，因此本文除了研究一氧化碳毒化所造成的影響，亦加入二氧化碳毒化數學模式，並藉著數值模擬方法希望能更清楚了解其毒化現象對質子交換膜燃料電池所造成的影響。

表 1- 1 不同產氫方式之現況[29]

Process	Energy Required (kWh/Nm <sup>3</sup> )		Status of Technology	Efficiency [%]	Costs Relative to SMR
	Ideal	Practical			
Steam methane reforming (SMR)	0.78	2-2.5	Mature	70-80	1
Methane/NG pyrolysis			R&D to mature	72-54	0.9
H <sub>2</sub> S methane reforming	1.5		R&D	50	<1
Landfill gas dry reformation			R&D	47-58	~1
Partial oxidation of heavy oil	0.94	4.9	Mature	70	1.8
Naphta reforming			Mature		
Steam reforming of waste oils			R&D	75	<1
Coal gasification (TEXACO)	1.01	8.6	Mature	60	1.4-2.6
Partial oxidation of coal			Mature	55	
Steam-iron process			R&D	46	1.9
Chloralkali electrolysis			Mature		
Grid electrolysis of water	3.54	4.9	R&D	27	3-10
Solar & PV-electrolysis of water			R&D to mature	10	>3
High-temperature electrolysis of water			R&D	48	2.2
Thermochemical water splitting cycles			Early R&D	35-45	6
Biomass gasification			R&D	45-50	2.0-2.4
Photobiological			Early R&D	<1	
Photolysis of water			Early R&D	<10	
Photoelectrochemical decomposition of water			Early R&D		
Photocatalytic decomposition of water			Early R&D		

表 1-2 移動式儲氫系統目標[30]

	Gravimetric H <sub>2</sub> density	Volumetric H <sub>2</sub> density	System Cost
Units	kWh/kg (wt. % H <sub>2</sub> )	kWh/L (kg H <sub>2</sub> /L)	\$/kWh (\$/kg H <sub>2</sub> )
US-DOE Goal (2015)	3 (9%)	2.7 (0.081)	\$2 (67)
US-DOE Goal (2010)	2 (6%)	1.5 (0.045)	\$4 (133)
<u>US-DOE Goal (2007)</u>	<u>1.5 (4.5%)</u>	<u>1.2 (0.036)</u>	<u>\$6 (200)</u>
Chemical Hydrides	1.4	1.0	\$8
Complex Metal Hydrides(*Projection)	0.8*	0.6*	\$16
Liquid H <sub>2</sub>	1.7	1.2	\$6
10,000 psi gas	1.6	0.8	\$18
5,000 psi gas	1.9	0.5	\$15

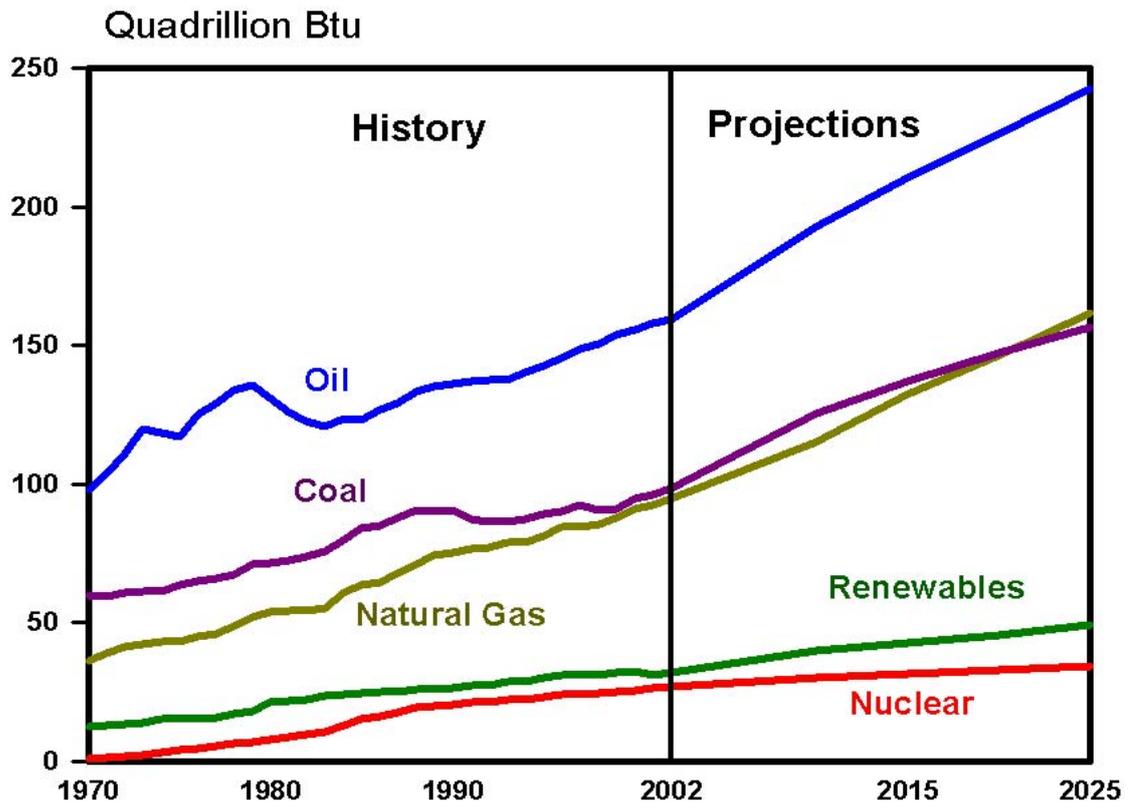


圖 1- 1 世界主要能源市場需求趨勢圖[1]

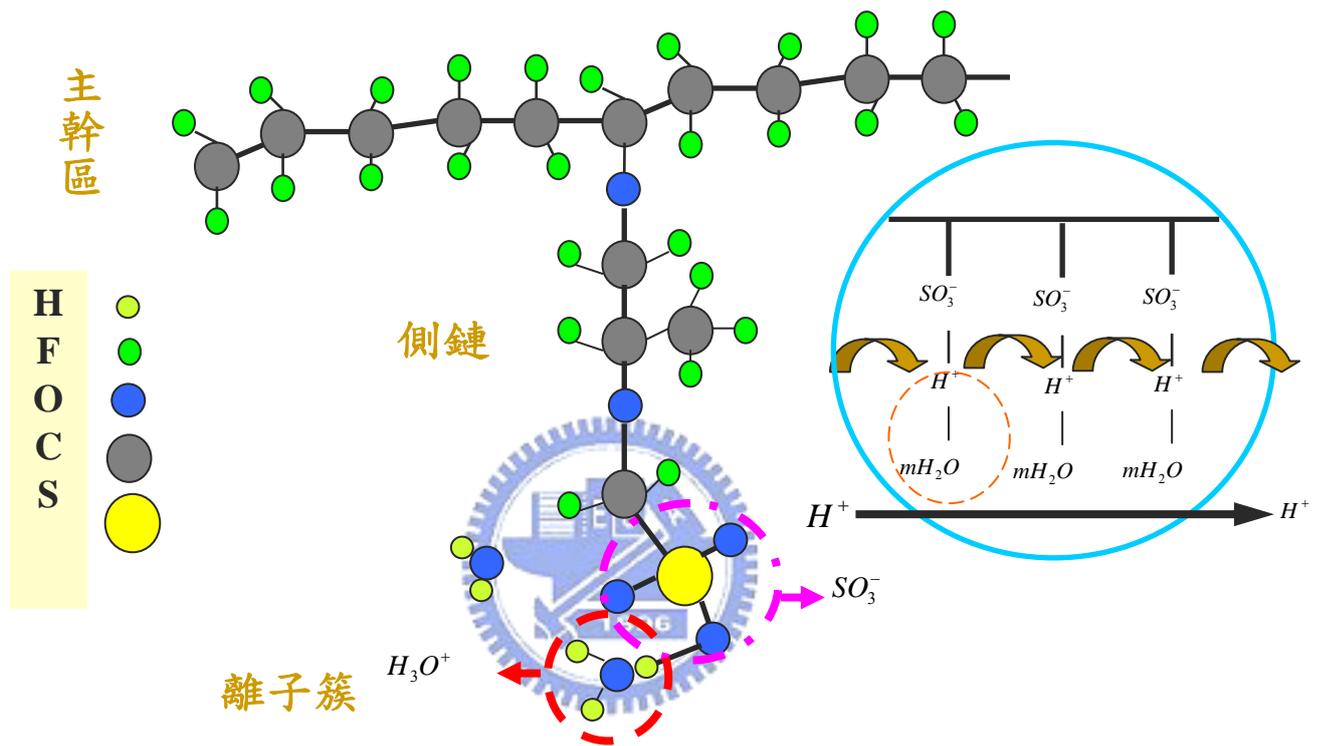


圖 1-2 質子交換膜化學式結構示意圖

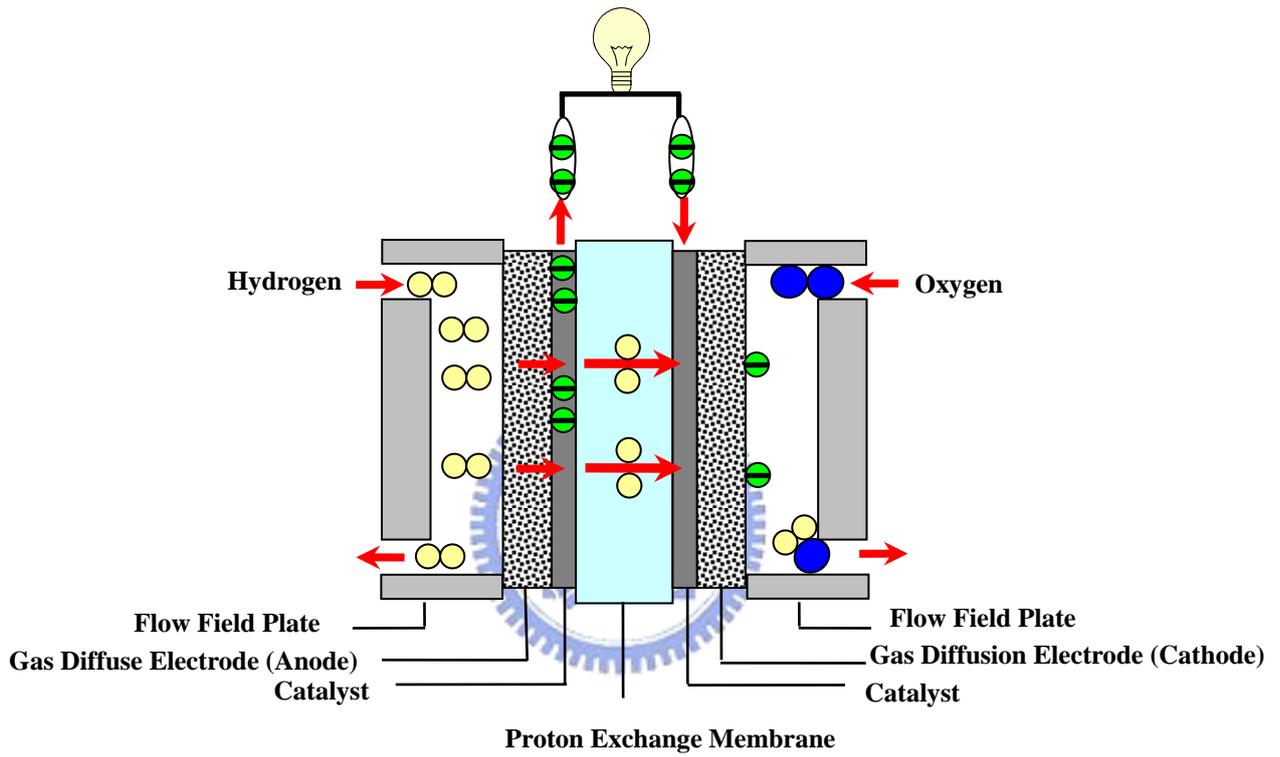


圖 1-3 燃料電池示意圖

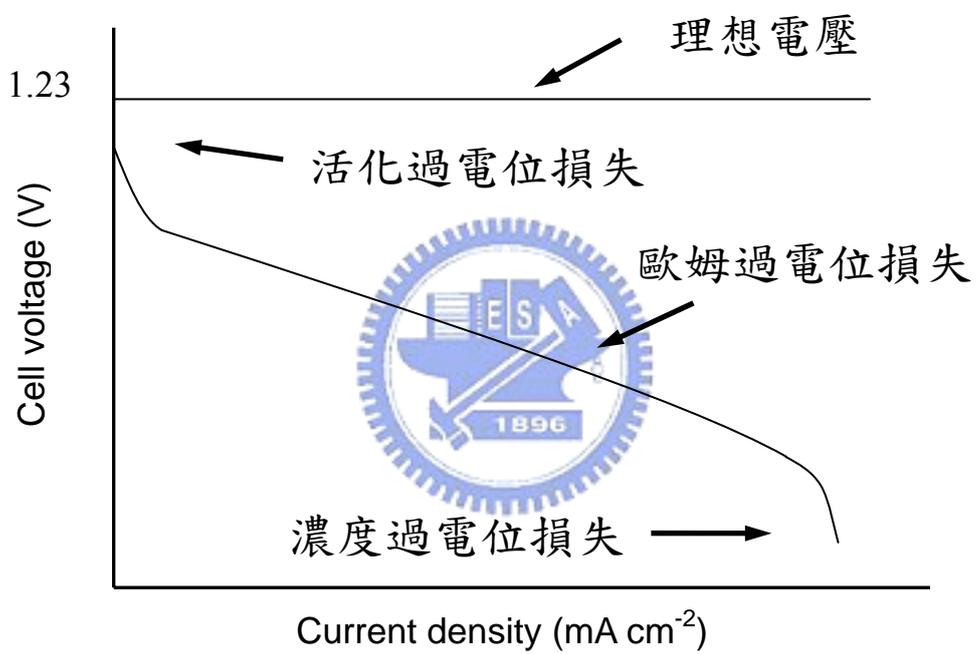


圖 1-4 燃料電池極化曲線圖

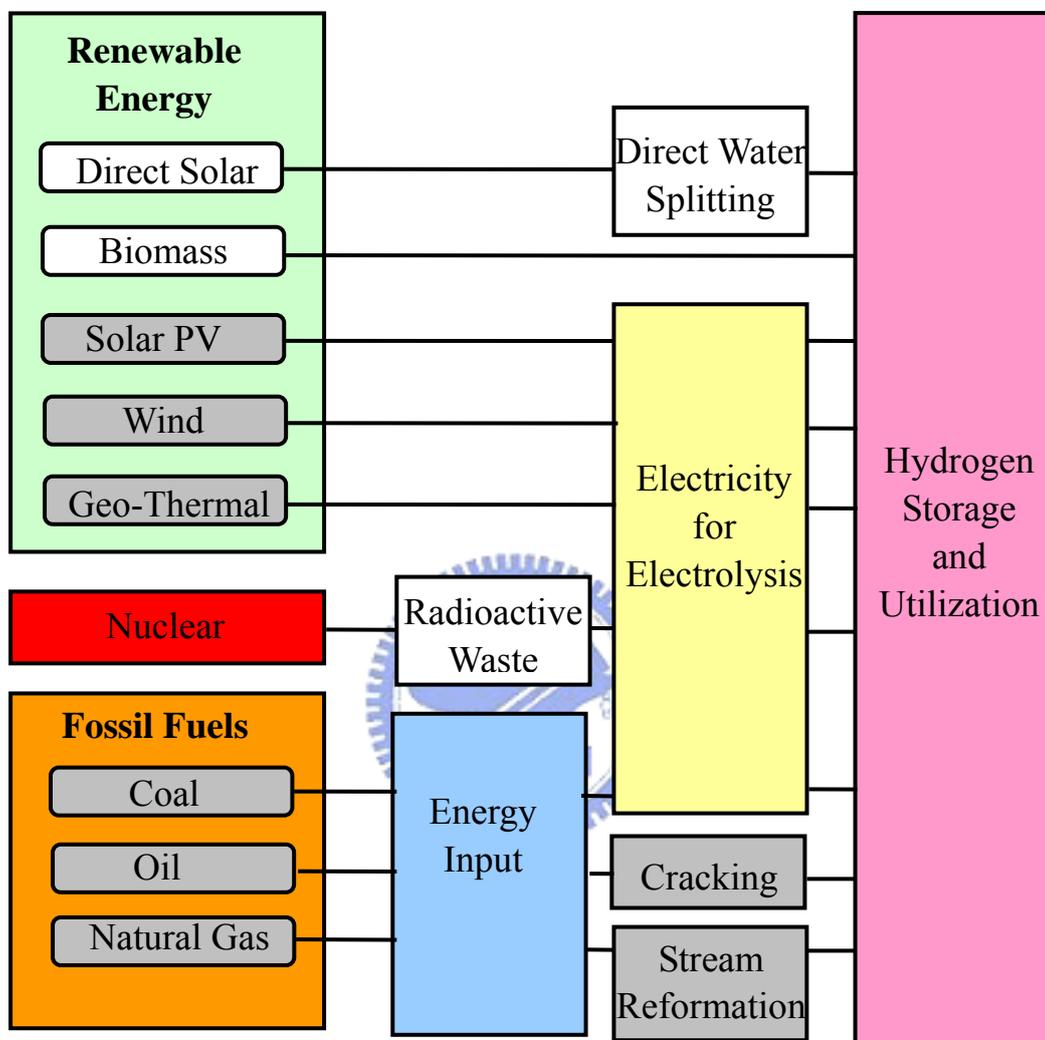


圖 1-5 產氫途徑

## 二、理論分析

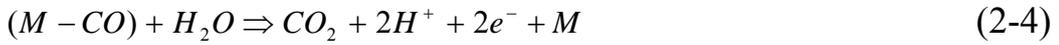
### 2.1 數學模式

就目前的現況而言，設施，亦即使用現有的天然氣供應系統，經由定置型之 PEM 燃料電池，多使用現有的基礎環境重組器來產生氫氣，重組器重組程序如圖 2-1 所示。圖 2-2 為燃料電池動力系統程序圖[29]。然而經由重組器產生出來的氣體會產生約 74%的氫氣、25%的二氧化碳以及含有 1~2%的一氧化碳[31]。經由一選擇性的氧化過程，可以使一氧化碳濃度降到約 2~100 ppm，但即使如此亦會造成嚴重的一氧化碳毒化。早在 1988 年 Gottesfeld and Pafford[32] 就已做出實驗證實，一氧化碳影響電池性能衰退的機制，在於毒化陽極觸媒層內之白金，一氧化碳會與白金形成穩定之鍵結，造成氫氣可以利用之空間減小，且由於一氧化碳幾乎不會產生電流密度，因此一旦氫氣的使用率下降，將直接會影響到電池的發電量，而其解決的發法，是在電池被毒化的過程當中加入 1~4%的氧氣到陽極的燃料中，這樣的方法可以有效地減緩一氧化碳毒化，也就是所謂的空氣吹離法。

在 1987 年 Dhar et al. [33]發展一套經驗公式，可以用來量測半電池中的一氧化碳覆蓋率，主要是探討磷酸燃料電池在不同的溫度及不同的一氧化碳濃度下其電池性能受一氧化碳毒化的情形。發現一氧化碳的覆蓋率在不同的溫度之下，會和  $\ln[\text{CO}]/[\text{H}_2]$  呈線性關係。

直到 2001 年 Springer et al. [22]由化學反應的角度，首先提出描述一氧化碳毒化的數學模式，方程式中描述了當陽極所通入的氣體同時存在氫氣與一氧化碳時，在觸媒表面會受到吸附、脫附以及電化學反應之影響，並假設二氧化碳及氮氣為鈍氣，不會參與觸媒表面的化

學作用，其化學反應式如(2-1)~(2-4)式。而 2004 年 Janssen[27]引用 Springer et al. [22]的一氧化碳毒化數學模式，並加入二氧化碳的毒化效應，其中二氧化碳的毒化來源主要是來自於逆向水氣轉移反應 (Reverse water gas shift reaction, RWGS)，其化學式如(2-5)式，可以視作(2-4)式的逆反應。



(2-1)式代表氫氣在白金觸媒表面所造成的吸附與脫附之現象，(2-3)式則代表一氧化碳在白金表面的吸附與脫附現象，前二式只是單純的代表與白金觸媒之間的吸附與脫附現象，而接下來的(2-2)式則是氫氣電化學反應之現象，代表氫氣消耗產生電流，同樣的(2-4)式，代表一氧化碳消耗產生電流，而(2-5)式則是代表二氧化碳經由逆向水氣轉移反應，使得吸附在白金觸媒表面的氫氣脫離，因此數學模式的建立，就在利用氫氣、一氧化碳與二氧化碳在白金表面的化學反應，而用來描述氫氣、一氧化碳與二氧化碳的質量守恆現象，其數學方程式表示如下：

$$\rho \frac{d\theta_H}{dt} = k_{H,ads} X_{H_2} P(1 - \theta_H - \theta_{CO}) - b_{H,ads} k_{H,ads} \theta_H - k_{rs} X_{CO_2} P \theta_H^2 - 2k_{H,ox} \theta_H \sinh\left(\frac{\eta_a}{B_{H_2}}\right) \quad (2-6)$$

$$\rho \frac{d\theta_{CO}}{dt} = k_{CO,ads} X_{CO} P(1 - \theta_H - \theta_{CO}) \exp\left(-\frac{\beta r \theta_{CO}}{RT}\right) - b_{CO,ads} k_{CO,ads} \theta_{CO} \exp\left(-\frac{[1-\beta]r\theta_{CO}}{RT}\right) + k_{rs} X_{CO_2} P \theta_H^2 - 2k_{CO,ox} \theta_{CO} \sinh\left(\frac{\eta_a}{B_{CO}}\right) \quad (2-7)$$

(2-6)式，左邊第一項代表氫氣在白金表面的覆蓋率隨著時間的改變量，右邊第一項代表氫氣吸附的增加量，右邊第二項代表氫氣脫附的減少量，右邊第三項代表由 RWGS 所造成氫氣脫附的減少量，右邊第四項則代表電化學反應之消耗量；(2-7)式，則是代表一氧化碳在白金表面所牽涉到的化學反應，與(2-6)式意義相同，但不同的是右邊第三項代表由 RWGS 所造成氫氣脫附的增加量。而在(2-7)式右邊第一項及第二項所乘上的指數函數為引用 Li and Baschuk[10]對 Springer et al. [24]的一氧化碳毒化所做的修正，差別在於 Springer et al. 對一氧化碳的吸附及脫附項所採用的是較簡單的 Langmuir kinetics，而 Li and Baschuk 所採用的是 Temkin kinetics，兩者之間的差別在於 Langmuir model 沒有計算先前已經吸附的一氧化碳對吸附過程所造成的影響。在數學模式發展出來之後，Springer et al.開始尋找適當之反應速率常數，為的是要與實驗現象相符合，在過程中，Springer et al.又更進一步發現，氫氣吸附的速率常數與一氧化碳脫附的速率常數與一氧化碳在觸媒表面的覆蓋率有關，因此更準確的與實驗值相符合，在往後的研究當中成為了一氧化碳毒化的理論模式基礎，如 2004 年，Wang 等人[24]，所解出之暫態現象即是引用 Springer et al. [24]，所發展出來的數學模式。

本文主要研究的範圍為陽極觸媒層，除了加入二氧化碳毒化數學模式，在一氧化碳的吸附及脫附項則採用 Temkin model，並且加入暫態的效應，且考慮觸媒層厚度的效應。由於加入了厚度的效應，因此電流密度的求解不能單純的引用 Springer et al.在覆蓋率方程式中之

電流密度項，而且傳統解純氫氣之 Butler-Volmer 方程式也不再適用，必須對覆蓋率與白金單位體積所含有之面積去進行修正，計算出電流密度之分布情形，希望在未來能作為拓展成一氧化碳毒化之全電池模式的數學基礎。

## 2.2 基本假設

本文所要探討的是當燃料電池受到一氧化碳毒化後，陽極觸媒層內氫氣與一氧化碳的濃度分布、觸媒表面覆蓋率以及到達穩態所需要的時間，因此，主要考慮的範圍定在陽極觸媒層部分( $0 \leq z \leq L_c$ )，主要包含的假設如下：

1. 一維之卡氏座標系統。
2. 電池處於恆溫狀態。
3. 氣體為理想氣體。
4. 多孔性材質之孔隙為均勻分佈。
5. 擴散為唯一的傳輸模式。
6. 陽極觸媒層內考慮氫氣及一氧化碳之傳輸行為。
7. 假設陽極過電位為一定值。



## 2.3 統御方程式

本文所使用之物理模型如圖 2-3 所示，由於一氧化碳毒化現象主要影響的區域是陽極觸媒層，因此，將探討的區域定在陽極觸媒層部分，原點定在陽極氣體擴散層與陽極觸媒層之交界處， $z$  點定為陽極觸媒層與薄膜交界點。

以下分別介紹氣體濃度分佈、白金表面覆蓋率、傳輸電流密度所使用的方程式。

### 2.3.1 濃度分佈

在陽極觸媒層內，氫氣與一氧化碳的濃度分佈，主要受到擴散與電化學反應的影響，在隨著位置與時間的分佈可表示如下：

$$\text{H}_2 : \quad \varepsilon_c \frac{\partial C_{\text{H}_2}}{\partial t} = \varepsilon_c D_{\text{H}_2} \frac{\partial^2 C_{\text{H}_2}}{\partial z^2} - \frac{di_{\text{H}_2}}{dz} \left( \frac{s_{\text{H}_2}}{n_{\text{H}_2} F} \right) \quad (2-8)$$

$$\text{CO} : \quad \varepsilon_c \frac{\partial C_{\text{CO}}}{\partial t} = \varepsilon_c D_{\text{CO}} \frac{\partial^2 C_{\text{CO}}}{\partial z^2} - \frac{di_{\text{CO}}}{dz} \left( \frac{s_{\text{CO}}}{n_{\text{CO}} F} \right) \quad (2-9)$$

其中  $\varepsilon_c$  代表孔隙率、 $D$  為擴散係數、 $i$  是所產生之電流密度、 $s$  是化學計量數、 $n$  代表電量、 $F$  則是法拉第常數，第一項代表控制體積內濃度隨時間變化的增加量，第二項代表經由擴散作用進出控制體積濃度的變化量，第三項則是代表參與電化學反應所造成之濃度消耗量。



### 2.3.2 觸媒表面覆蓋率

當陽極觸媒層同時存在氫氣、一氧化碳與二氧化碳時，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，影響到白金表面氫氣與一氧化碳的覆蓋率，而二氧化碳會進行逆向水氣轉移反應，使得吸附在白金觸媒表面的氫氣脫離，而進行這些化學程序的難易程度，取決於各個過程所中所涉及到的速率常數，其表示式如下：

$$\rho \frac{d\theta_H}{dt} = k_{H,ads} X_{\text{H}_2} P (1 - \theta_H - \theta_{\text{CO}}) - b_{H,ads} k_{H,ads} \theta_H - k_{rs} X_{\text{CO}_2} P \theta_H^2 - 2k_{H,ox} \theta_H \sinh \left( \frac{\eta_a}{B_{\text{H}_2}} \right) \quad (2-10)$$

$$\rho \frac{d\theta_{CO}}{dt} = k_{CO,ads} X_{CO} P (1 - \theta_H - \theta_{CO}) \exp\left(-\frac{\beta r \theta_{CO}}{RT}\right) - b_{CO,ads} k_{CO,ads} \theta_{CO} \exp\left(-\frac{[1-\beta]r\theta_{CO}}{RT}\right) + k_{rs} X_{CO_2} P \theta_H^2 - 2k_{CO,ox} \theta_{CO} \sinh\left(\frac{\eta_a}{B_{CO}}\right) \quad (2-11)$$

$\rho$  為觸媒表面的面積密度與法拉第常數的乘積， $F$  為法拉第常數， $k$ 、 $b$  代表速率常數， $X$  為莫耳分率， $P$  為壓力， $\beta$  為一氧化碳吸附的對稱因子， $r$  為一氧化碳吸附的交互作用參數， $\eta_a$  為陽極過電位， $B$  為塔佛斜率， $R$  為萬用氣體常數， $T$  代表電池溫度。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吸附的增加量，脫附的減少量，第三項代表由 RWGS 所造成氫氣脫附的變化量，右邊第四項則代表電化學反應造成之消耗量。

另外，氫氣吸附的速率常數與一氧化碳脫附的速率常數與一氧化碳在觸媒表面的覆蓋率有關，因此可表示如下：

$$k_{H,ads} = k_{H0,ads} \cdot \exp\left[-\frac{\delta(\Delta E_H)}{RT} \left(1 - \exp\left(\frac{\lambda \theta_{CO}}{\theta_{CO} - 1}\right)\right)\right] \quad (2-12)$$

$$b_{CO,ads} = b_{CO0,ads} \cdot \exp\left[\frac{\delta(\Delta G_{CO})}{RT} \theta_{CO}\right] \quad (2-13)$$

其中  $\Delta E_H$  代表氫氣吸附所需之活化能、 $\Delta G_{CO}$  代表一氧化碳吸附所需之吉柏氏自由能。

### 2.3.3 電流密度分佈

由於受到一氧化碳毒化的影響，觸媒的表面覆蓋有氫氣與一氧化碳兩種分子，因此電化學反應所產生之傳輸電流密度，主要由氫氣與一氧化碳產生，因此，傳統的 Butler-Volmer 方程式必須對白金表面覆蓋率進行修正：

$$\frac{di}{dz} = \frac{di_{H_2}}{dz} + \frac{di_{CO}}{dz} = 2ak_{H,ox}\theta_H \sinh\left(\frac{n_{H_2}\eta_a}{B_{H_2}}\right) + 4ak_{CO,ox}\theta_{CO} \sinh\left(\frac{n_{CO}\eta_a}{B_{CO}}\right) \quad (2-14)$$

其中  $a$  代表每單位體積觸媒所含有的表面積，第一項代表氫氣反應產生之傳輸電流密度，第二項則代表一氧化碳之傳輸電流密度。

## 2.4 起始條件

本文中所使用到的起始條件，是假定燃料電池系統處在一開始未啟動的狀態，也就是  $t=0$  時，電池內部沒有任何氣體，當  $t>0$  時，才開始有氣體通入，其數學式表示如下：

$$C_{H_2}(z,0) = C_{H_2}^0(z,0) \quad (2-15a)$$

$$C_{CO}(z,0) = C_{CO}^0(z,0) \quad (2-15b)$$

$$\theta_H(z,0) = \theta_H^0 \quad (2-15c)$$

$$\theta_{CO}(z,0) = \theta_{CO}^0 \quad (2-15d)$$



## 2.5 邊界條件

在濃度的邊界條件部份，是給予陽極觸媒層入口處 ( $z=0$ )，固定之濃度值，在觸媒層與薄膜交界處 ( $z=L_c$ )，由於薄膜有阻隔氣體的作用，因此給予通量為零的邊界條件：

$z=0$ :

$$C_{H_2} = C_{H_2}^{in} \quad (2-16a)$$

$$C_{CO} = C_{CO}^{in} \quad (2-16b)$$

$z = L_c :$

$$D_{H_2} \frac{\partial C_{H_2}}{\partial z} = 0 \quad (2-17a)$$

$$D_{CO} \frac{\partial C_{CO}}{\partial z} = 0 \quad (2-17b)$$

在電流密度部分，由於在陽極觸媒層入口處( $z=0$ )，是電化學反應最先發生的地方，因此電流也由此處開始產生，在這裡是將電流密度定為零作為邊界條件：

$z = 0 :$

$$i = 0 \quad (2-18)$$



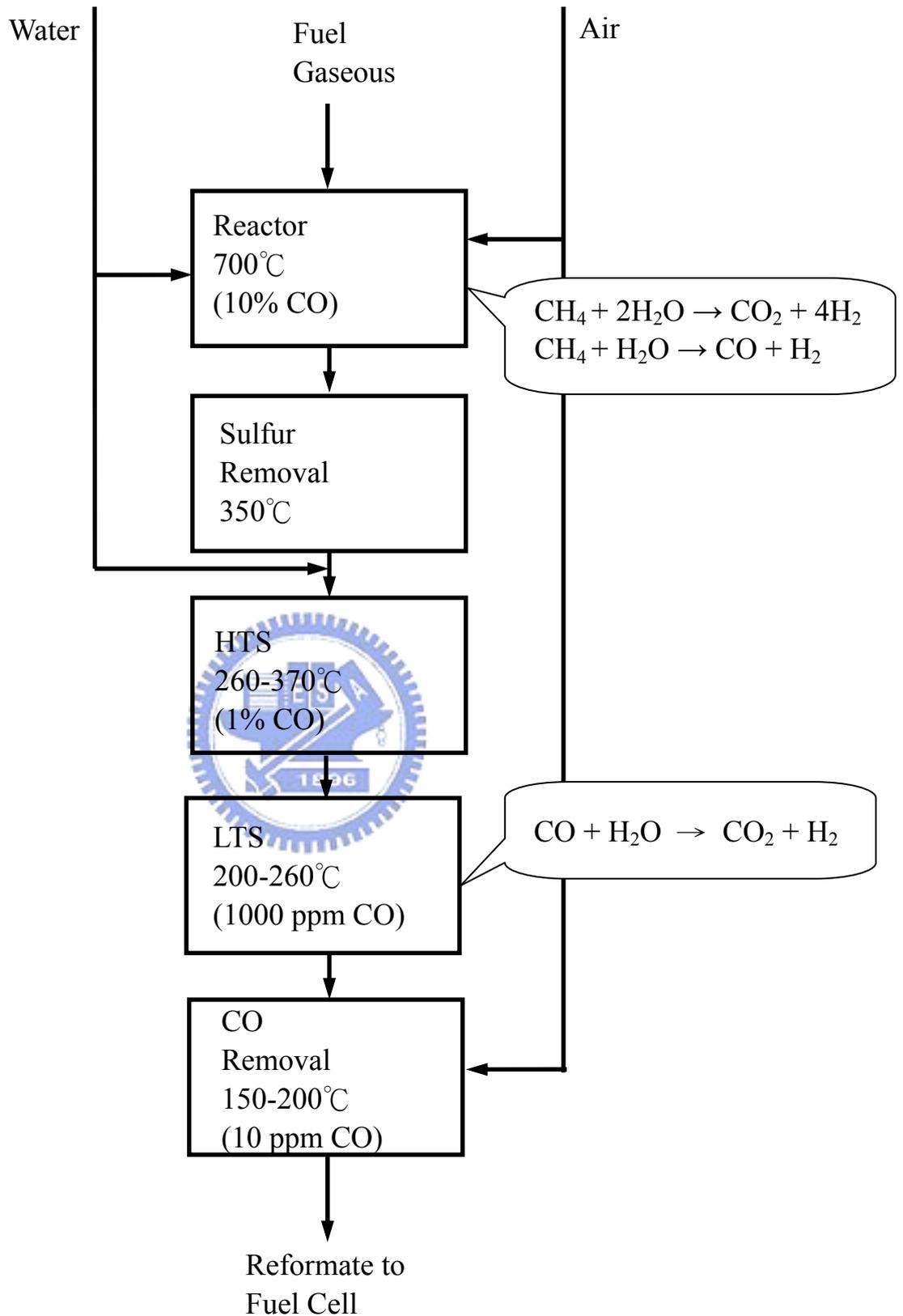


圖 2-1 燃料重組程序圖

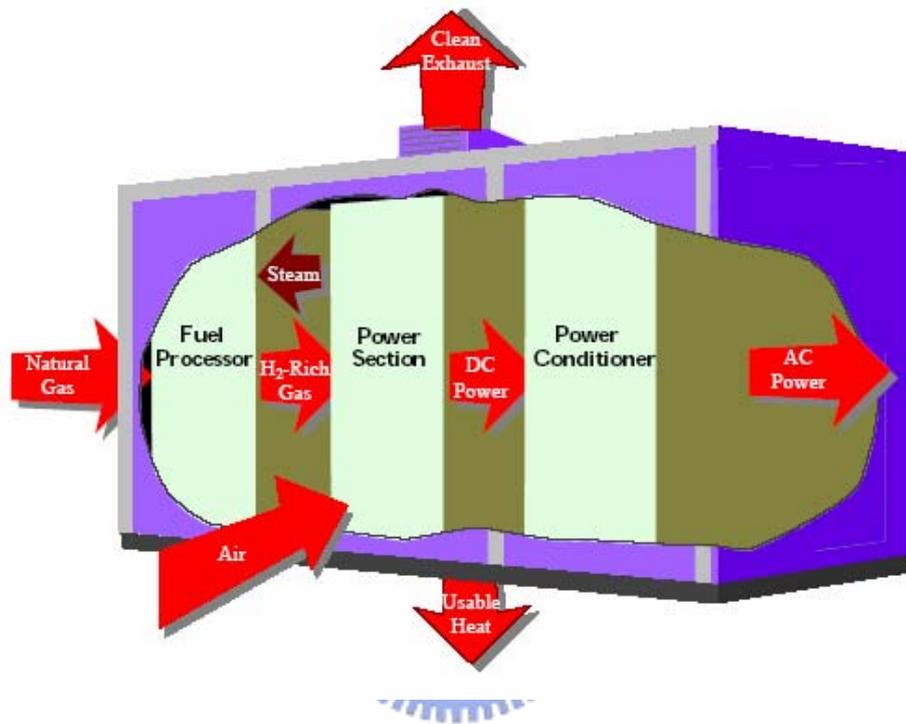


圖 2-2 燃料電池動力系統程序圖[29]

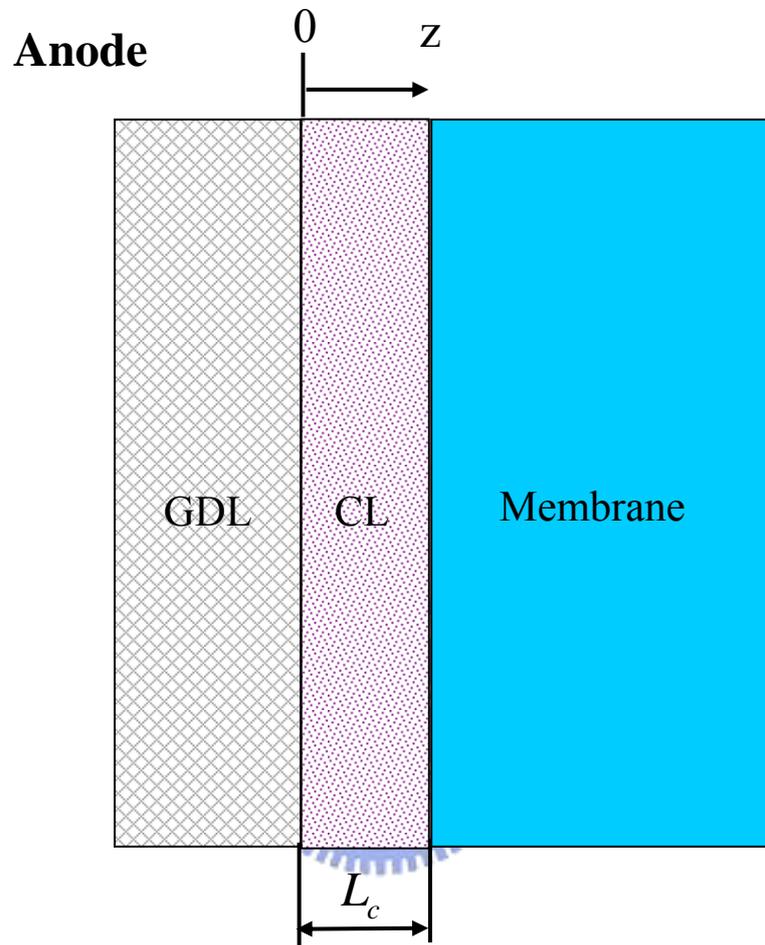


圖 2-3 物理模型示意圖

### 三、數值方法

利用數值計算的方法可以解決廣泛的數學問題，這些數值方法使用算術及邏輯運算，因此可以直接放到電腦上去運作，以求得數學問題的解答。本文所解的濃度方程式及觸媒表面覆蓋率方程式，分別使用 Crank-Nicolson method[34]及 Runge-Kutta method[35]。

#### 3.1 Crank-Nicolson method

Crank-Nicolson method 是一種數值求解熱傳導方程式的有限差分法，在時間項使用二階法(Second-order method)，且具有數值穩定性。本文所解的濃度擴散方程式屬於偏微分方程式中的熱傳導方程式，即所謂的拋物線型(Parabolic type)。

一般拋物線型方程式具有以下形式(以擴散方程式為例)：

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (3-1)$$

時間項以前差分處理，擴散項在時間為 n 及 n+1 的區間以平均中央差分處理，如圖 3-1 所示，上式變為：

$$\frac{C_i^{n+1} - C_i^n}{\Delta t} = D \left( \frac{1}{2} \right) \left[ \frac{C_{i+1}^{n+1} - 2C_i^{n+1} + C_{i-1}^{n+1}}{(\Delta z)^2} + \frac{C_{i+1}^n - 2C_i^n + C_{i-1}^n}{(\Delta z)^2} \right] \quad (3-2)$$

經過移項整理後可得：

$$-\frac{r}{2} C_{i-1}^{n+1} + (1+r) C_i^{n+1} - \frac{r}{2} C_{i+1}^{n+1} = \frac{r}{2} C_{i-1}^n + (1-r) C_i^n + \frac{r}{2} C_{i+1}^n \quad (3-3)$$

其中  $r = D \frac{\Delta t}{(\Delta z)^2}$ 。

由(3-3)式可以看出，在時間格點  $n$  的濃度為已知，時間格點  $n + 1$  的三個位置濃度為未知，如圖 3-2 所示，再配合邊界條件，將會形成以下形式之對角矩陣：

$$\begin{bmatrix} d & a & & & & \\ b & d & a & & & \\ & b & d & a & & \\ & & b & d & a & \\ & & & b & d & a \\ & & & & b & d \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_2^{n+1} \\ C_3^{n+1} \\ \vdots \\ \vdots \\ C_{nx-1}^{n+1} \\ C_{nx}^{n+1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} R_2 \\ R_3 \\ \vdots \\ \vdots \\ R_{nx-1} \\ R_{nx} \end{bmatrix} \quad (3-4)$$

此種類型的對角矩陣通常用 Thomas' Algorithm 方法求解，如下所示：

DO  $i=2$  to  $N$  (if  $N$  is the number of unknowns)

$$d_i = d_i - b_i \frac{a_{i-1}}{d_{i-1}} \quad (3-5)$$

$$R_i = R_i - b_i \frac{R_{i-1}}{d_{i-1}} \quad (3-6)$$

END DO

$$C_N = \frac{R_N}{d_N} \quad (3-7)$$

DO  $i=N-1$  to 1

$$C_i = \frac{R_i - a_i C_{i+1}}{d_i} \quad (3-8)$$

END DO

## 3.2 Runge-Kutta method

這種方法相當地簡單，非常適合用來求解微分方程式的數值解，本文所解的觸媒表面覆蓋率方程式即為一階微分方程式，便是利用 fourth order Runge-Kutta Method (RK4) 求解，考慮以下的微分方程式為例：

$$y' = f(x, y) \quad (3-9)$$

with  $y(x_0) = K$  (initial or starting value of  $y$ )

假設方程式的解在  $[a, b]$  區間，將其畫分為  $n$  各區間，每一各小區間的間距為  $h$

let  $y_0 = K$

$$y_{i+1} = y_i + (1/6)[k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4] \quad \text{for } i=0, 1, \dots, n-1 \quad (3-10)$$

where

$$y_0 = K \text{ (starting value)} \quad (3-10a)$$

$$k_1 = hf(x_i, y_i) \quad (3-10b)$$

$$k_2 = hf(x_i + h/2, y_i + k_1/2) \quad (3-10c)$$

$$k_3 = hf(x_i + h/2, y_i + k_2/2) \quad (3-10d)$$

$$k_4 = hf(x_i + h, y_i + k_3) \quad (3-10e)$$

## 3.3 收斂條件

數值計算的過程中，主要是以不斷疊代的方式，觀察所求之變數值隨時間之變化，當所求之變數不再隨時間變化，即代表系統到達穩態，方程式屬於拋物線型或橢圓型均是利用相同的概念，而為了要觀察系統是否到達穩態，在計算的過程中，必須去檢查相鄰兩個時間點的變數值是否符合我們所設定的收斂條件，如此便可以避免電腦進行

多餘運算，在本文中所設定的收斂條件如下：

$$\varepsilon_{error} = \frac{C_i^{n+1} - C_i^n}{C_i^n} \leq 10^{-6} \quad (3-11)$$

當濃度分佈、覆蓋率分佈以及電流密度分佈符合此條件時，即達到穩態，計算也因而終止。



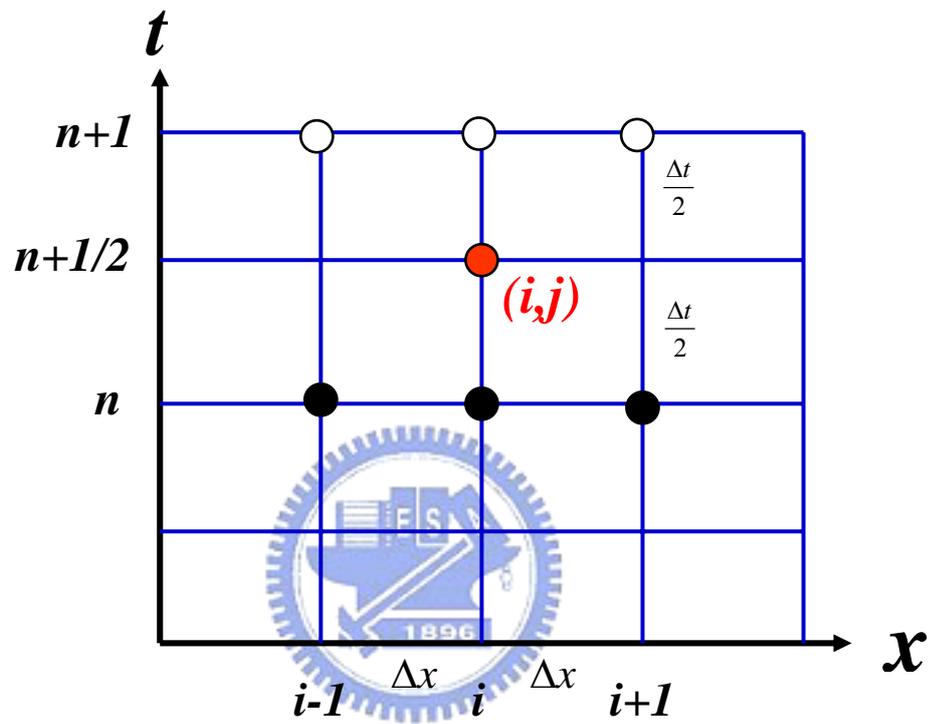


圖 3- 1 Crank-Nicolson method 格點分佈示意圖

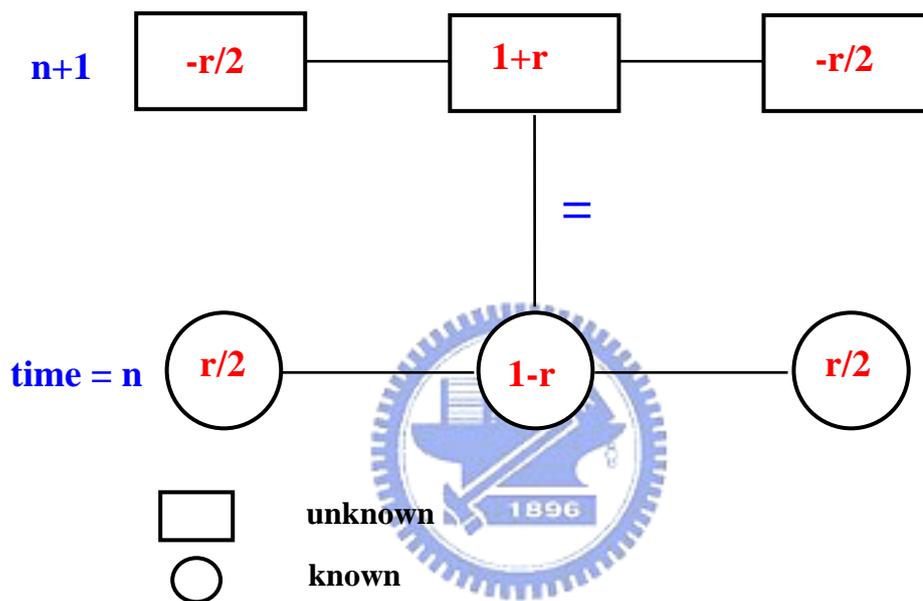


圖 3- 2 Crank-Nicolson scheme 示意圖

## 四、結果與討論

本文之結果是根據前面章節之基本假設、統御方程式、邊界條件以及起始條件，並配合表 4-1 的參數進行數值計算，計算範圍在陽極觸媒層，並考慮暫態的效應，目的在探討當陽極氣體在通入含有不同的一氧化碳濃度及二氧化碳濃度的情況之下，觸媒層內部之氣體濃度分佈、覆蓋率分佈以及電流密度分佈的情形。

### 4.1 一氧化碳毒化效應

圖 4-1~4-3 分別表示，操作條件為陽極過電位 0.01 V、孔隙率 0.4、觸媒層厚度 10  $\mu\text{m}$  及一氧化碳 0 ppm 時，觸媒層內氫氣濃度、氫氣覆蓋率及電流密度的穩態分佈圖。圖中左側起點( $z=0$ )，為陽極氣體擴散層與陽極觸媒層之邊界，右邊則為陽極觸媒層與薄膜之交界處。三張圖代表陽極觸媒層尚未受到一氧化碳毒化的結果。從圖 4-3 可看出，電池在穩態時的電流密度約為  $1.497 \text{ A/cm}^2$ ，在這種高電流密度之下，由於反應速率快，因此，氫氣也消耗得也特別快速，從圖 4-1 可以看出， $z=1.5 \mu\text{m}$  處，氫氣已幾乎消耗殆盡，因此氫氣覆蓋率在觸媒表面的分佈，也集中在  $z=0$  及  $1.5 \mu\text{m}$  之間，由於在觸媒層入口處，氫氣的濃度最高，因此最大覆蓋率也發生在此處，約 0.85。

當電池啟動時，如果通入的重組氣體中含有一氧化碳，將對電池性能造成衰退，以下將探討 CO 毒化對電池性能之影響。圖 4-4~4-9 分別表示為陽極過電位 0.01V、孔隙率 0.4、觸媒層厚度 10  $\mu\text{m}$  及一氧化碳濃度 100 ppm 時，觸媒層內氫氣與一氧化碳之濃度、覆蓋率以及電流密度分佈隨時間之變化圖。與圖 4-1~4-3 未受污染的結果比較可發現，當一氧化碳濃度為 100 ppm 時，直接所造成的影響，是白金覆蓋率的改變，由於一氧化碳比氫氣更容易與白金形成穩定的鍵結，

不易發生電化學反應而產生電流，因此一氧化碳會一直慢慢累積在白金表面，造成氫氣所產生出來的電流密度下降。由圖 4-4 與 4-5 氫氣與一氧化碳之濃度分佈隨時間之變化圖可看出，原本在未受毒化之前，如圖 4-1 與 4-2 所示，氫氣在約  $z = 1.5 \mu\text{m}$  即消耗殆盡，而且覆蓋率集中在  $z = 0$  及  $1.5 \mu\text{m}$  之間。可是一旦有一氧化碳進入觸媒層，一氧化碳便開始與氫氣搶奪觸媒，一氧化碳吸附在白金表面的量，與一氧化碳擴散到觸媒表面的速度以及濃度有關，擴散速度越快，濃度越高則吸附量越多。由圖 4-7 所示，由於一氧化碳分子量比氫氣大，擴散速度慢，因此系統起動始的幾秒鐘，似乎不受毒化的影響，可是一旦一氧化碳擴散到白金表面，就會穩固地吸附在白金表面，和 Chu et al. [36] 之數值模擬結果吻合。圖 4-6 所示，隨著時間經過，一氧化碳所累積的覆蓋量越來越多，使得氫氣只能與剩餘的觸媒表面積作用，隨著一氧化碳在觸媒表面的累積，氫氣覆蓋率隨時間下降。由圖 4-4 所示，當氫氣與觸媒的反應面積減少時，氫氣的消耗程度反而不如未受污染的時候來的快，因此多餘的氫氣會往觸媒層與薄膜交界處擴散，去尋找可以發生反應的區域。而一氧化碳的消耗量相當少，幾乎沒有什麼損耗，主要是因為一氧化碳吸附在白金表面後，脫附與電化學反應的消耗量少，因此會造成在觸媒層內累積的現象，如圖 4-5 所示。從電流密度分佈來看，如圖 4-8 及 4-9 所示，氫氣與一氧化碳電化學反應所產生之電流量，一氧化碳小到可以忽略不計，因此可以斷定電流密度主要是由氫氣的反應所產生，因此在往後討論中，將不再考慮一氧化碳所產生之電流密度。換言之，一旦氫氣與白金反應的表面積減少，那產生之電流密度即會相對減小。

從圖 4-6 及 4-8 也可以看出氫氣覆蓋率的最大值由 0.85 降到 0.149；電流密度也從  $1.497 \text{ A/cm}^2$  降到  $0.393 \text{ A/cm}^2$ ，下降約 73.76 %。另

外到達穩態的時間也因為爭奪白金表面積的關係，由 1 秒拉長到 529 秒。在反應的過程中，覆蓋率的改變影響到達穩態的時間，而覆蓋率的變化主要取決於觸媒表面的一氧化碳濃度與擴散速度，由於一氧化碳的擴散速度慢，因此一氧化碳需要較長的時間才會到達觸媒表面，可是一旦一氧化碳與觸媒接觸後，一氧化碳與白金將會形成穩定的鍵結，然後逐漸累積在白金表面。

圖 4-10 是操作條件為陽極過電位 0.01 V、孔隙率 0.4 及觸媒層厚度 10  $\mu\text{m}$ ，在不同的一氧化碳濃度下，觸媒層內之電流密度損失百分比。圖中所畫之條狀圖是與 1996 年 Oetjen et al. [37]所做的實驗值之比較。然後將相對應不同一氧化碳濃度毒化過後之電流密度值找出。為了讓計算結果與實驗值相符合，本文主要是調整速率常數，讓理論值逼近實驗值。本文之結果，在電池未受毒化之前，由圖 4-3 可看出，電流密度約 1.497  $\text{A}/\text{cm}^2$ ，可是當通入的一氧化碳濃度到達 50 ppm 時，電流密度為 0.636  $\text{A}/\text{cm}^2$ ，下降了 57.56 % (Oetjen et al. [37]之結果約為 60 %)，一氧化碳濃度到達 100 ppm 時，電流密度為 0.393  $\text{A}/\text{cm}^2$ ，下降了 73.76 % (Oetjen et al. [37]之結果約為 75 %)，一氧化碳濃度到達 250 ppm 時，電流密度為 0.215  $\text{A}/\text{cm}^2$ ，下降了 85.61 % (Oetjen et al. [37]之結果約為 85 %)。

## 4.2 二氧化碳毒化效應

上文所探討只侷限在一氧化碳毒化對燃料電池性能造成之影響，下文將更進一步加入二氧化碳經由逆向水氣轉移反應，所造成之毒化效應。圖 4-11 所示為操作條件為陽極過電位 0.01 V、孔隙率 0.4 及一氧化碳 0 ppm 時，不同二氧化碳氣體成分濃度下，電流密度達穩態時之分佈圖。由圖中可以發現隨著二氧化碳濃度的增加，毒化現象

也愈趨嚴重，當二氧化碳濃度為 10%，電流密度下降了約 24.69%，當二氧化碳濃度為 40%，電流密度下降了約 54.6%。

圖 4-12 操作條件為陽極過電位 0.01 V、孔隙率 0.4，在不同氣體成分濃度下，探討觸媒層內氫氣所產生之電流密度達穩態之分佈圖。由圖中可以發現，當一氧化碳濃度 0 ppm，逆向水氣轉移反應係數  $k_{rs} = 0$  時，和氮氣一樣都為惰性氣體，二氧化碳僅有稀釋作用，而當  $k_{rs} = 0.02$  時，二氧化碳除了稀釋作用外還有毒化的效應，使得電流密度從  $1.21 \text{ A/cm}^2$  降到  $0.835 \text{ A/cm}^2$ ，約下降了 31%，由此可知二氧化碳的毒化效應會深受逆向水氣轉移反應係數之影響。且由圖中可以看出一氧化碳濃度為 10 ppm 時，對燃料電池之影響相當於  $k_{rs} = 0$  時所造成之稀釋作用。

圖 4-13~4-15 分別表示陽極過電位 0.01 V、孔隙率 0.4、在  $P_H = 0.75 \text{ atm}$ ， $P_{CO_2} = 0.25 \text{ atm}$ ，CO 濃度 20 ppm 及  $k_{rs} = 0.02$  時，觸媒層內氫氣覆蓋率、一氧化碳覆蓋率及電流密度分佈隨時間之變化圖。當電池系統啟動第一秒時，電流似乎尚未受到毒化影響，氫氣覆蓋率最大值為 0.8。如圖 4-13，當接近  $z = 1.5 \mu\text{m}$  時，氫氣覆蓋率下降到 0。隨著時間經過，一氧化碳所累積的覆蓋量越來越多，且受二氧化碳毒化效應，造成氫氣至觸媒表面脫離，使得氫氣覆蓋率隨時間下降，到達穩態時間約 429 秒，此時，氫氣覆蓋率只剩 0.12，電流密度從  $1.217 \text{ A/cm}^2$  下降至  $0.537 \text{ A/cm}^2$ ，約下降了 55.88%。由圖 4-14 可以發現，在達穩態時間時，一氧化碳的覆蓋率在觸媒層表面 ( $z = 0$ ) 為最高，伴隨著  $z$  的增加而下降，因為一開始就受二氧化碳毒化效應，隨著氫氣覆蓋率的消耗，逆向水氣轉移反應所需的 Pt-H 端減少，使得二氧化碳毒化效應變弱。由這張圖亦可看出，當接近  $z = 1.5 \mu\text{m}$  時，一氧化碳覆蓋率不在變化，二氧化碳毒化效應消失，主要是因為此時的氫氣覆蓋率

接近 0，氫氣產生的電流密度相對較高，造成逆向水氣轉移反應所需的 Pt-H 端減少。換句話說，在電流密度較高時，二氧化碳毒化現象即消失。

圖 4-16~4-18 分別表示為陽極過電位 0.01 V、孔系率 0.4、 $P_H = 0.8$  atm、 $P_{CO_2} = 0.2$  atm，不同 CO 濃度條件下，探討  $k_{rs} = 0$  及 0.02 時，觸媒層內氫氣覆蓋率、一氧化碳覆蓋率及氫氣產生之電流密度之穩態分佈圖。由圖 4-16 及 4-18 可發現在一氧化碳濃度 10 ppm，RWGS 反應係數  $k_{rs} = 0$  時，氫氣覆蓋率為 0.81；而 RWGS 反應係數  $k_{rs} = 0.02$  時，氫氣覆蓋率降至為 0.33，電流密度由  $1.262 \text{ A/cm}^2$  降到  $0.908 \text{ A/cm}^2$ ，約下降 28%。一氧化碳濃度 20 ppm，RWGS 反應係數  $k_{rs} = 0$  時，氫氣覆蓋率為 0.654，RWGS 反應係數  $k_{rs} = 0.02$  時，氫氣覆蓋率降至為 0.144，電流密度由  $0.878 \text{ A/cm}^2$  降到  $0.58 \text{ A/cm}^2$ ，約下降 34%。一氧化碳濃度 50 ppm，RWGS 反應係數  $k_{rs} = 0$  時，氫氣覆蓋率為 0.23，RWGS 反應係數  $k_{rs} = 0.02$  時，氫氣覆蓋率降至為 0.081，電流密度由  $0.498 \text{ A/cm}^2$  降到  $0.405 \text{ A/cm}^2$ ，約下降 18.8%。圖 4-17 可觀察到，RWGS 反應係數  $k_{rs} = 0.02$  時，隨著一氧化碳濃度愈來愈高，一氧化碳覆蓋率最大值有愈接近 RWGS 反應係數  $k_{rs} = 0$  時之穩態覆蓋率分佈。因為當一氧化碳濃度愈高，白金觸媒表面被一氧化碳佔據，導致二氧化碳沒有更多的 Pt-H 端可以進行逆向水氣轉移反應，因此，當一氧化碳濃度高達 50 ppm 時，受二氧化碳毒化之影響較小。且 CO 覆蓋率在接近  $z = 1.5 \mu\text{m}$  時，由於氫氣覆蓋率消耗，導致逆向水氣轉移反應所需的 Pt-H 端減少，使得二氧化碳毒化效應變弱，造成 CO 覆蓋率會接近  $k_{rs} = 0$  時之穩態覆蓋率分佈。由此可發現二氧化碳毒化現象在一氧化碳濃度較低時，影響較顯著。

表 4- 1 基本操作參數

$T$	溫度 ( $K$ )	353
$P$	壓力 ( $atm$ )	3
$R$	理想氣體常數 ( $J\ mole^{-1}\ K^{-1}$ )	8.314
$F$	法拉第常數 ( $C\ mole^{-1}$ )	96487
$\alpha$	傳輸係數	0.5
$D_{H_2}$	氫氣之擴散係數 ( $cm^2\ s^{-1}$ )	$2.59 \times 10^{-6}$ [17]
$D_{CO}$	一氧化碳之擴散係數 ( $cm^2\ s^{-1}$ )	$5.4 \times 10^{-7}$
$s_{H_2}$	氫氣之化學計量數	0.5
$s_{CO}$	一氧化碳之化學計量數	0.5
$n_{H_2}$	氫氣之電子數	2
$n_{CO}$	一氧化碳之電子數	1
$B_{H_2}$	氫氣之塔佛斜率 ( $v$ )	0.032[22]
$B_{CO}$	一氧化碳之塔佛斜率 ( $v$ )	0.06[22]
$\beta$	一氧化碳吸附之對稱因子	0.1[10]
$r$	一氧化碳吸附之交互作用參數 ( $J\ mole^{-1}$ )	39.7[10]
$\lambda$	每單位一氧化碳所影響的範圍	4-6[22]

$\Delta E_H$ 氫氣之活化能 ( $J\ mole^{-1}$ )	4.6[22]
$\Delta G_{CO}$ 一氧化碳之吉柏氏自由能 ( $J\ mole^{-1}$ )	6.8[22]
$k_{H_2,ads}$ 氫氣之吸附速率常數 ( $A\ cm^{-2}\ atm^{-1}$ )	100
$b_{H_2,ads}$ 氫氣之脫附速率常數 ( $atm$ )	0.5[24]
$k_{H_2,ox}$ 氫氣之電化學反應速率常數 ( $A\ cm^{-2}$ )	4[24]
$k_{CO,ads}$ 一氧化碳之吸附速率常數 ( $A\ cm^{-2}\ atm^{-1}$ )	10[24]
$b_{CO,ads}$ 一氧化碳之脫附速率常數 ( $atm$ )	$1.51 \times 10^{-9}$
$k_{CO,ox}$ 一氧化碳之電化學反應速率常數 ( $A\ cm^{-2}$ )	$1 \times 10^{-8}$ [22]
$k_{rs}$ 逆向水氣轉移反應速率常數 ( $A\ cm^{-2}\ atm^{-1}$ )	0.02[27]



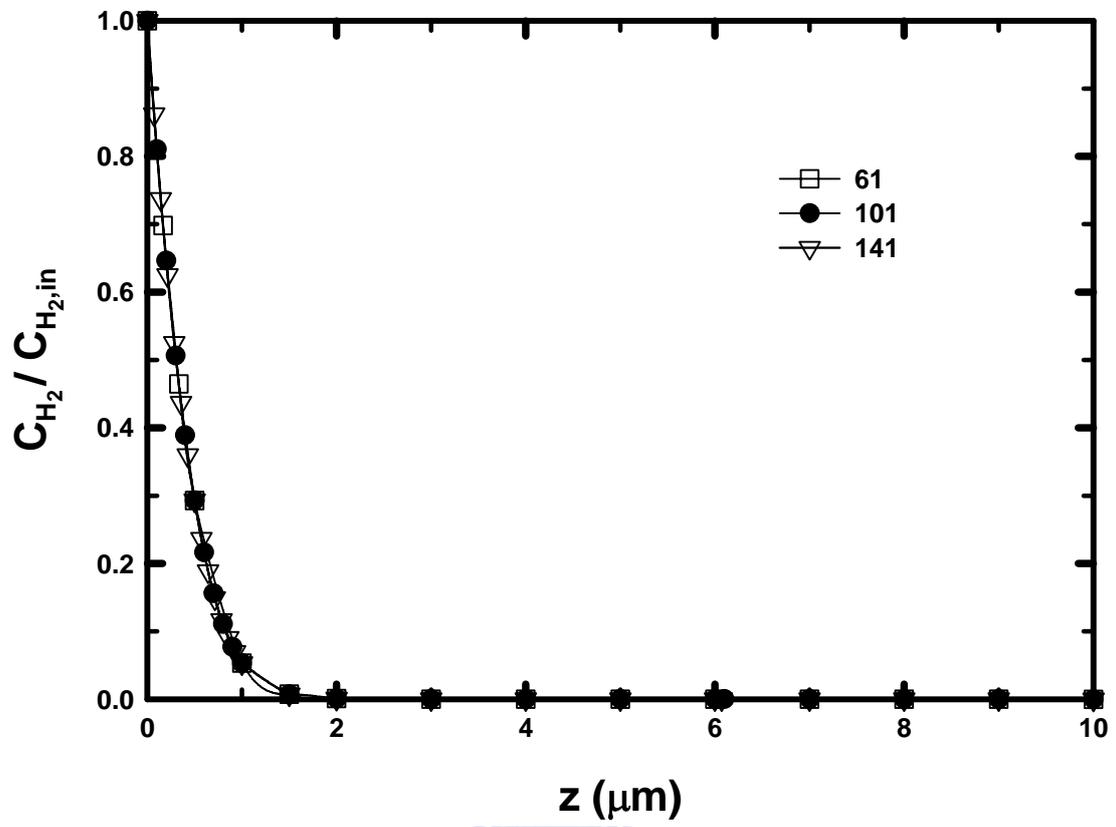


圖 4-1 觸媒層內氫氣濃度達穩態之格點測試圖

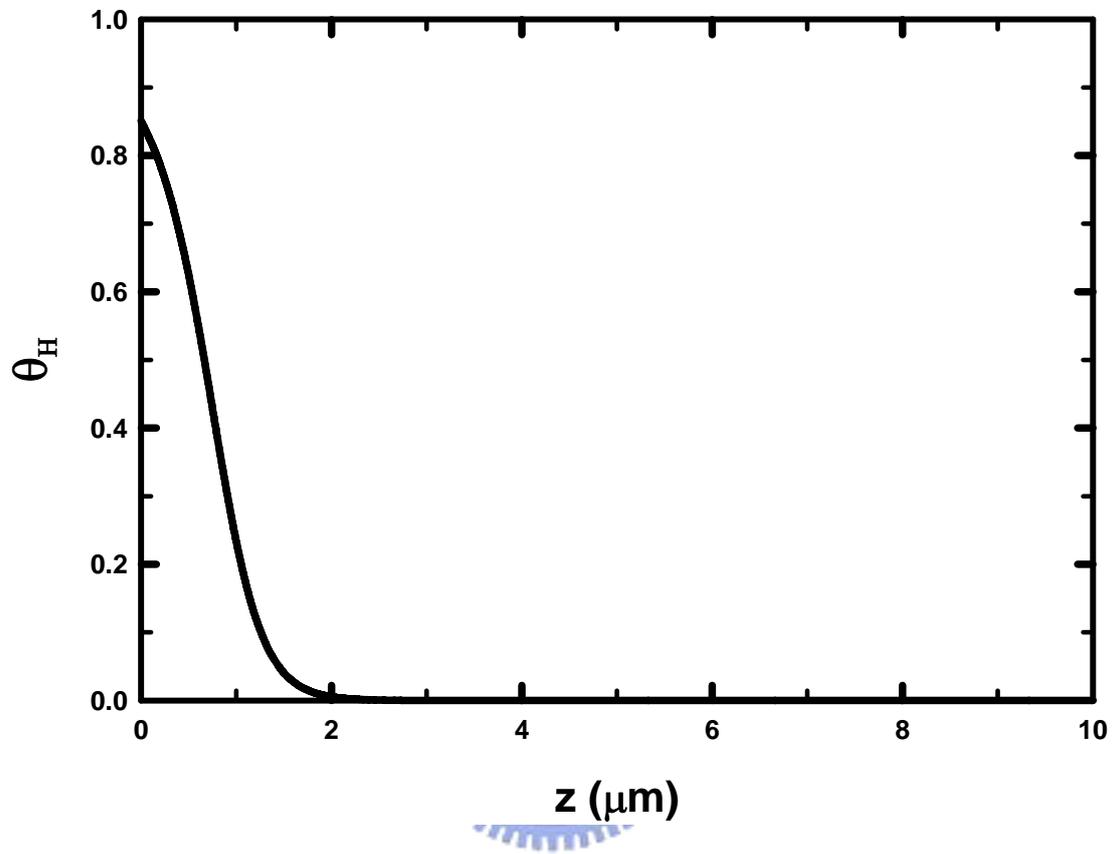


圖 4-2 CO 濃度 0 ppm，觸媒層內氫氣覆蓋率之穩態分佈圖

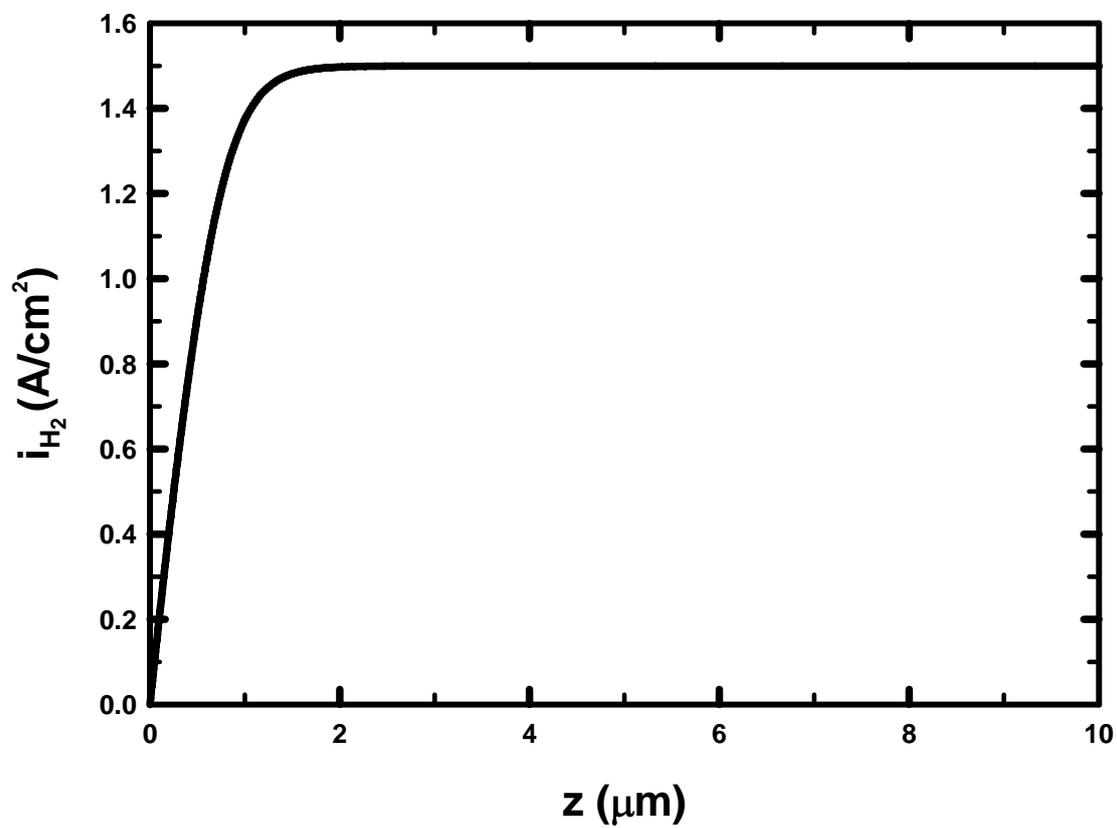


圖 4-3 CO 濃度 0 ppm，觸媒層內氫氣產生之電流  
密度之穩態分佈圖

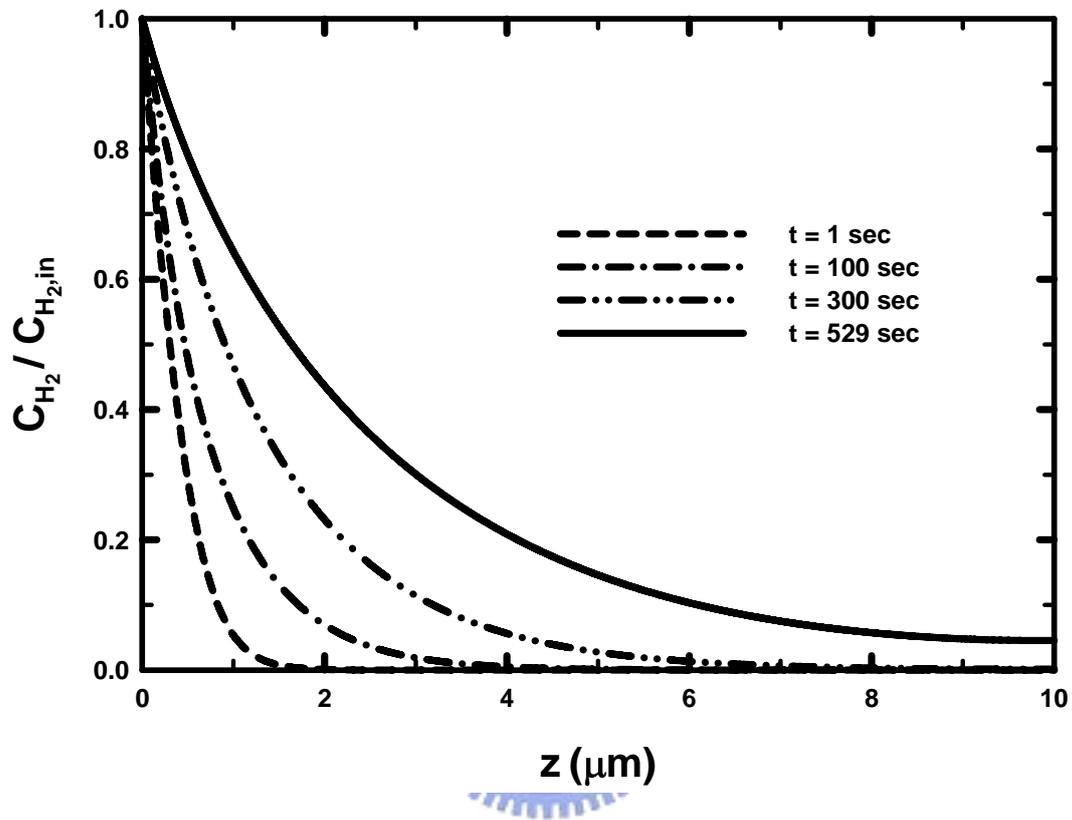


圖 4-4 CO 濃度 100 ppm，觸媒層內氫氣濃度分佈  
隨時間之變化圖

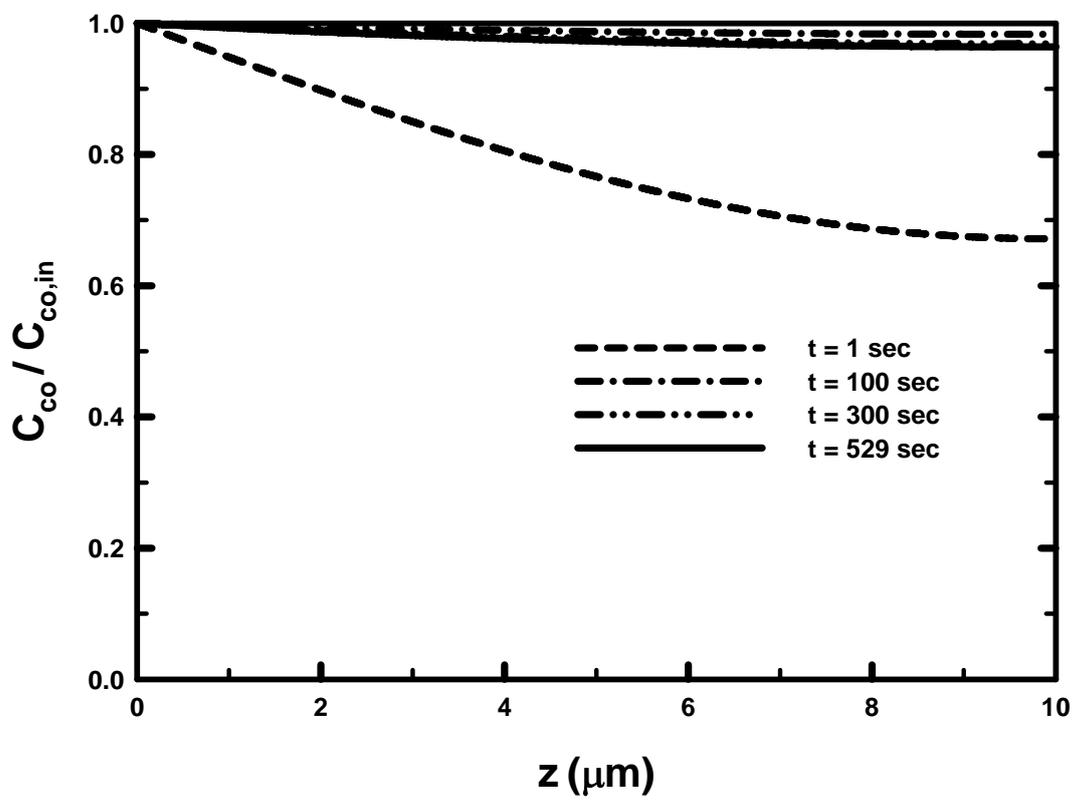


圖 4-5 CO 濃度 100 ppm，觸媒層內一氧化碳濃度分佈隨時間之變化圖

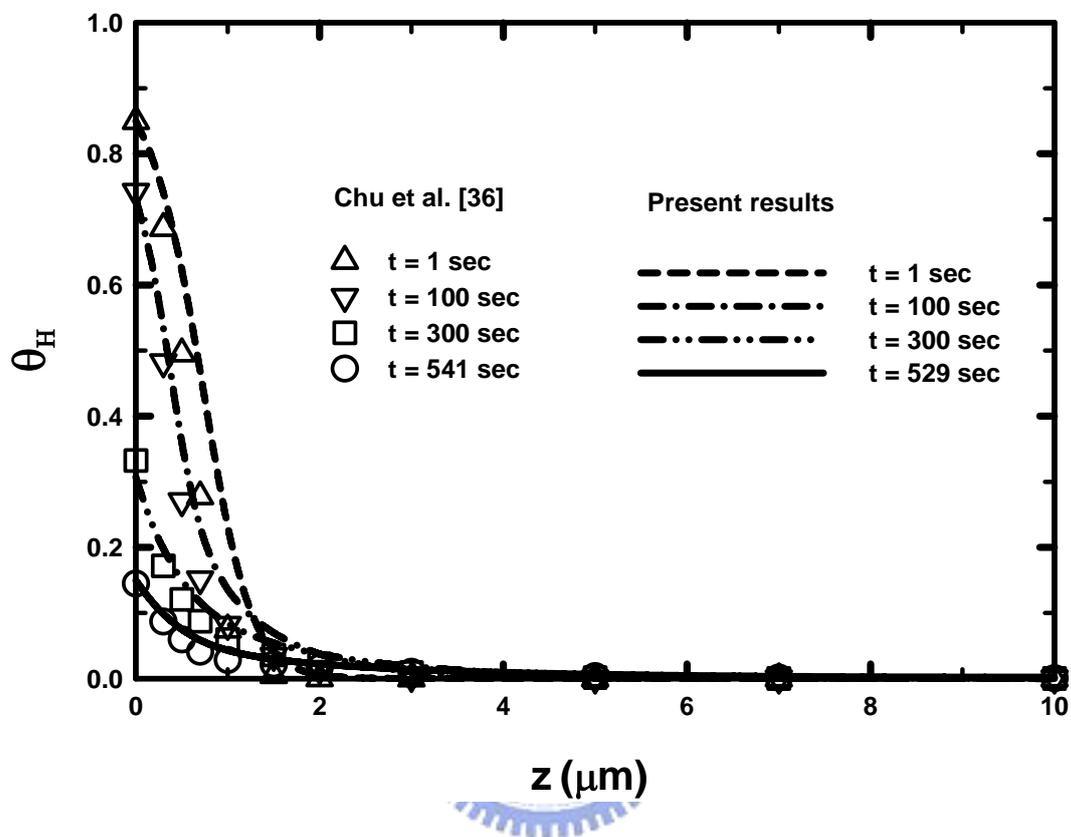


圖 4-6 CO 濃度 100 ppm，觸媒層內氫氣覆蓋率分佈隨時間之變化圖

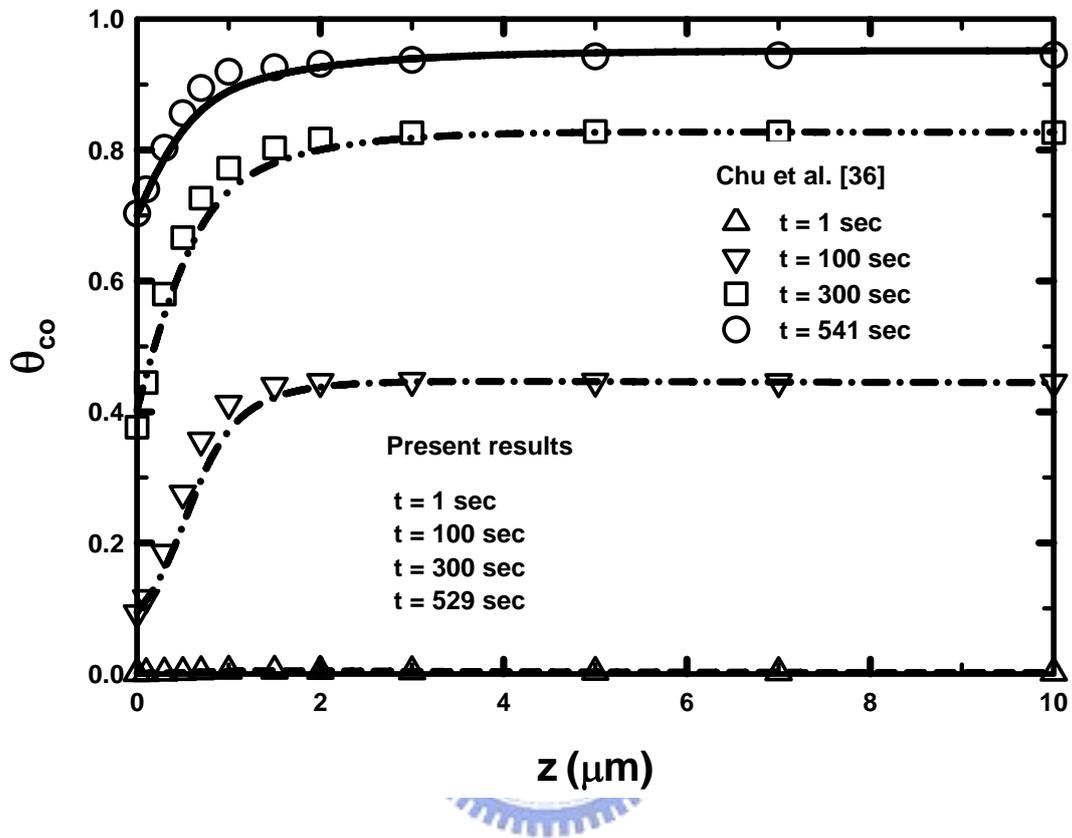


圖 4-7 CO 濃度 100 ppm，觸媒層內一氧化碳覆蓋率分佈隨時間之變化圖

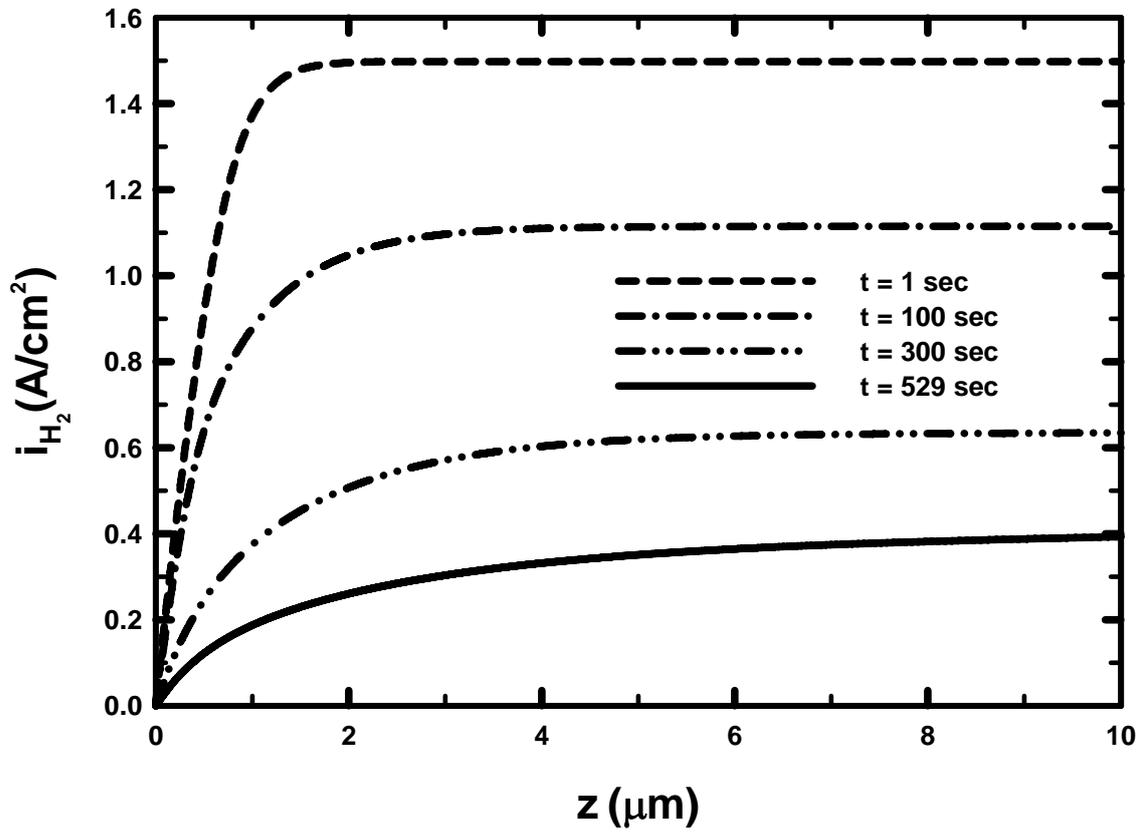


圖 4-8 CO 濃度 100 ppm，觸媒層內氫氣產生之電  
流密度分佈隨時間之變化圖

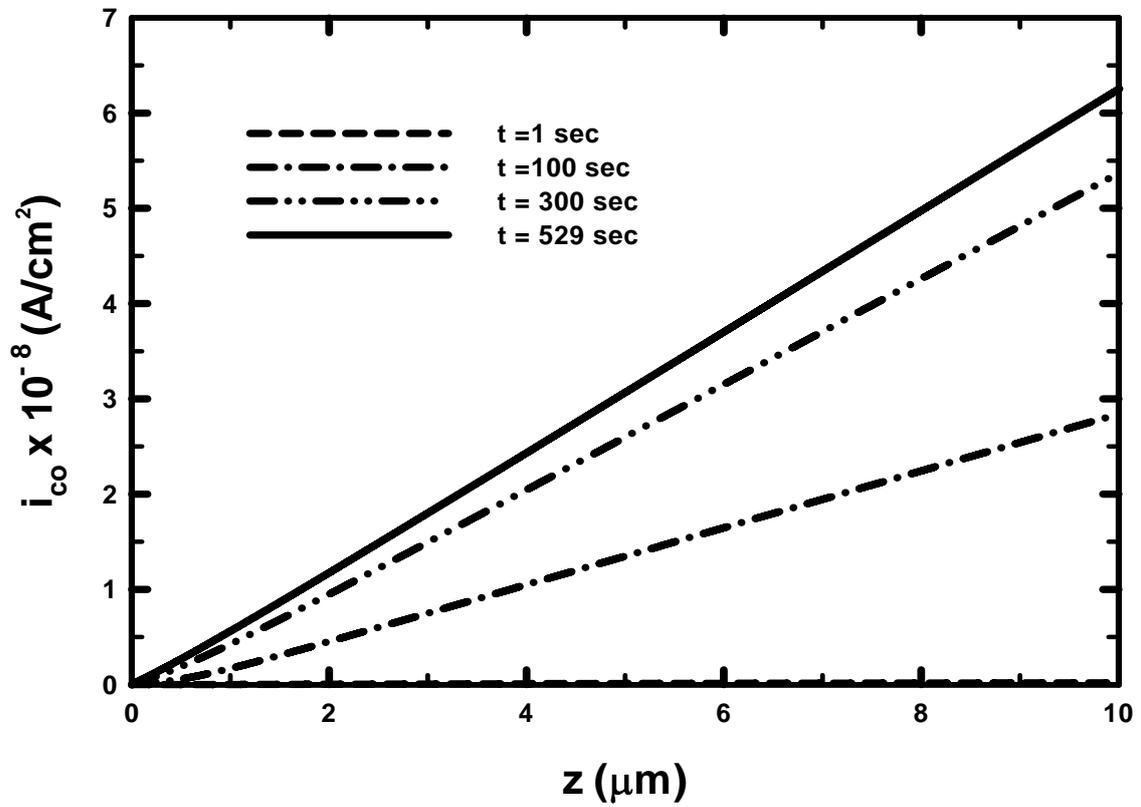


圖 4-9 CO 濃度 100 ppm，觸媒層內一氧化碳產生之電流密度分佈隨時間之變化圖

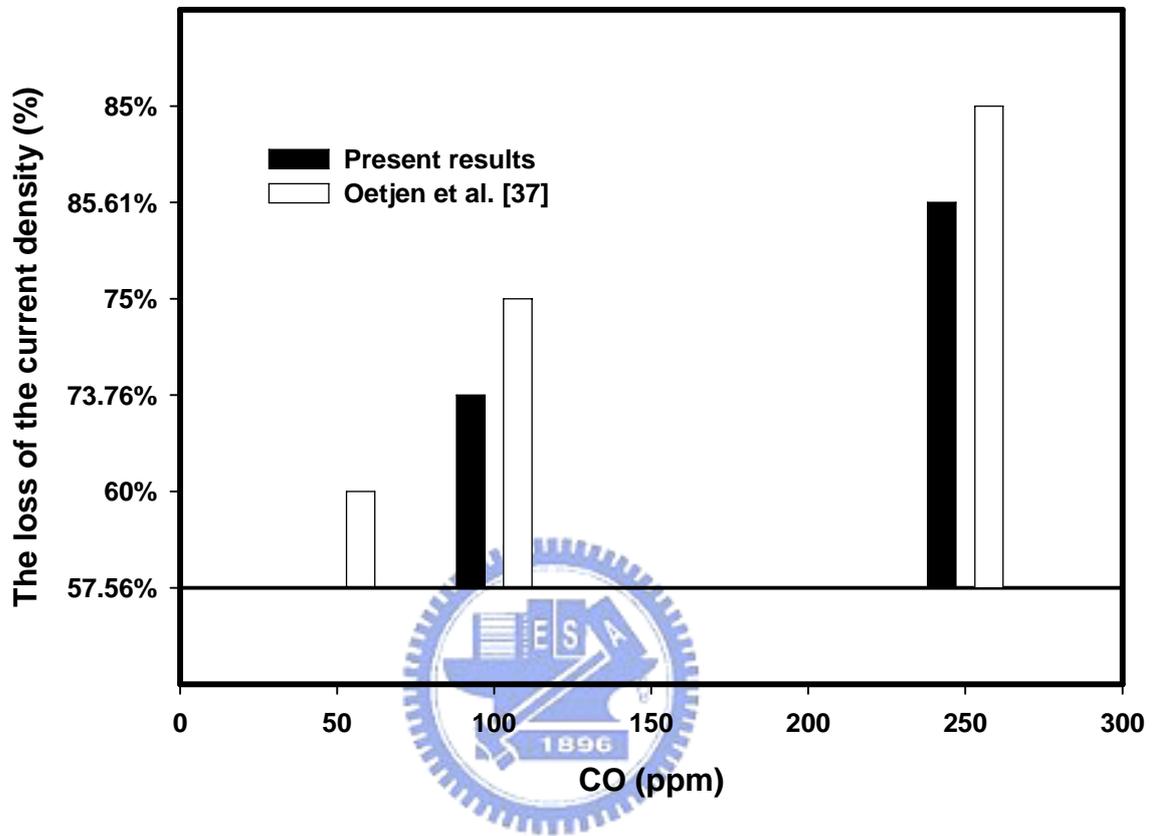


圖 4-10 在不同 CO 濃度下，觸媒層內之電流密度損失百分比

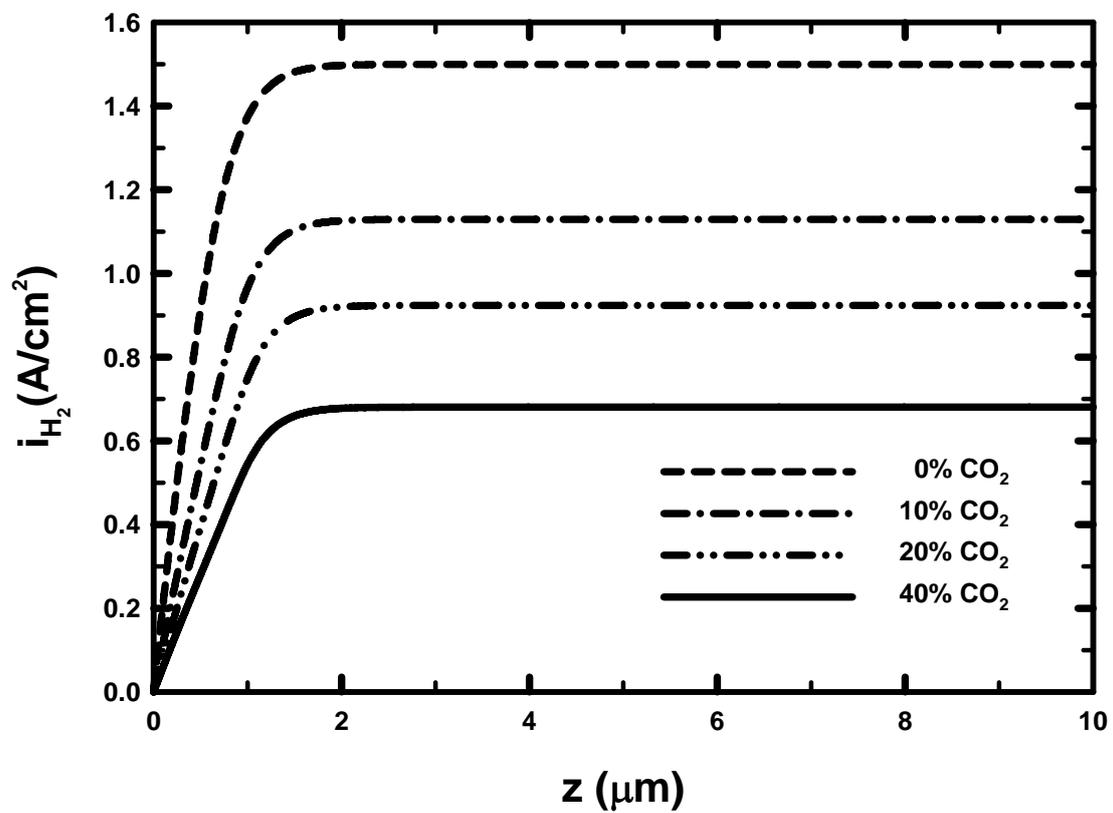


圖 4-11 不同二氧化碳濃度，觸媒層內氫氣產生之  
電流密度達穩態之分佈圖

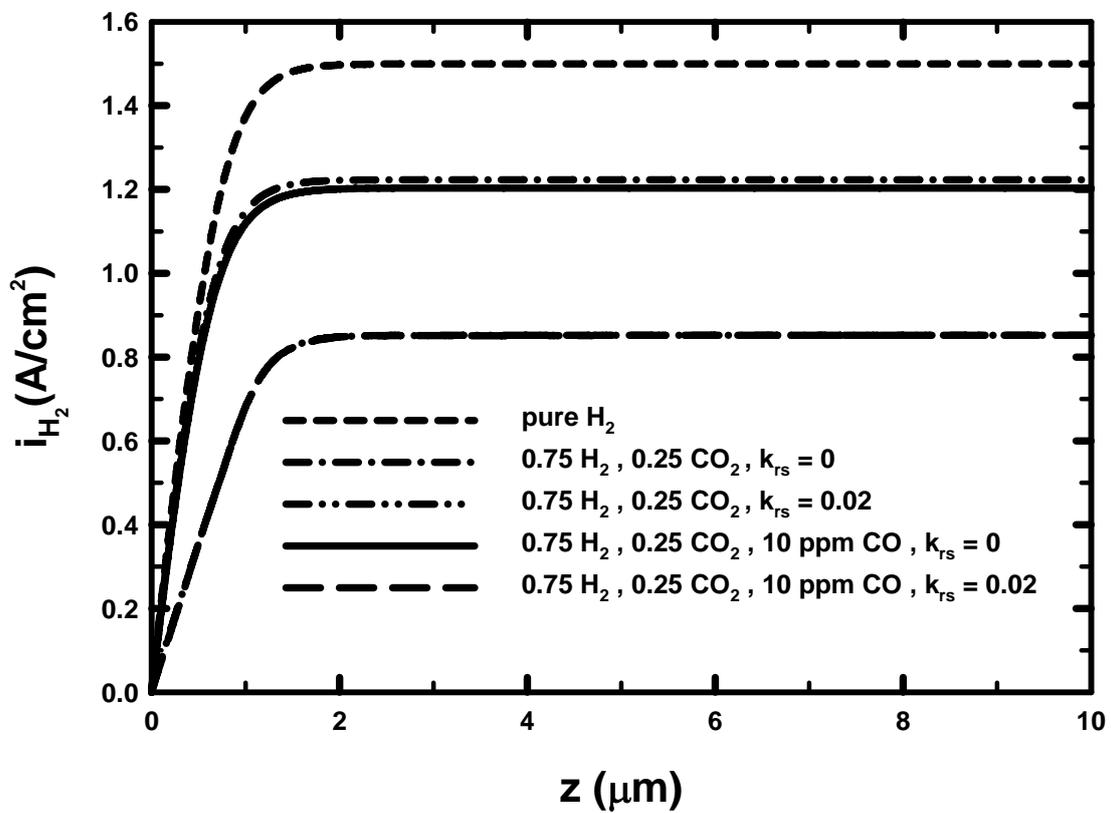


圖 4-12 不同氣體成份，觸媒層內氫氣產生之電流  
密度達穩態之分佈圖

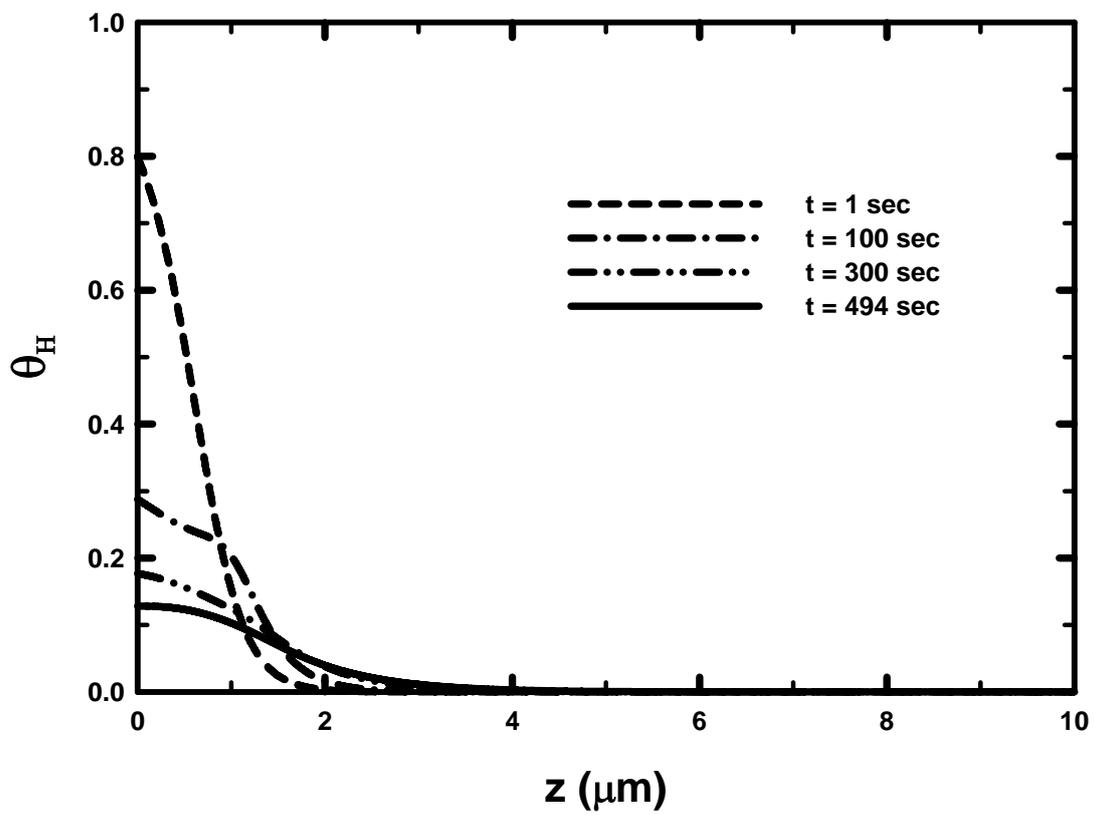


圖 4-13 在  $P_H=0.75\text{atm}$ ， $P_{CO_2}=0.25\text{atm}$ ，CO 濃度 20 ppm，觸媒層內氫氣覆蓋率分佈隨時間之變化圖

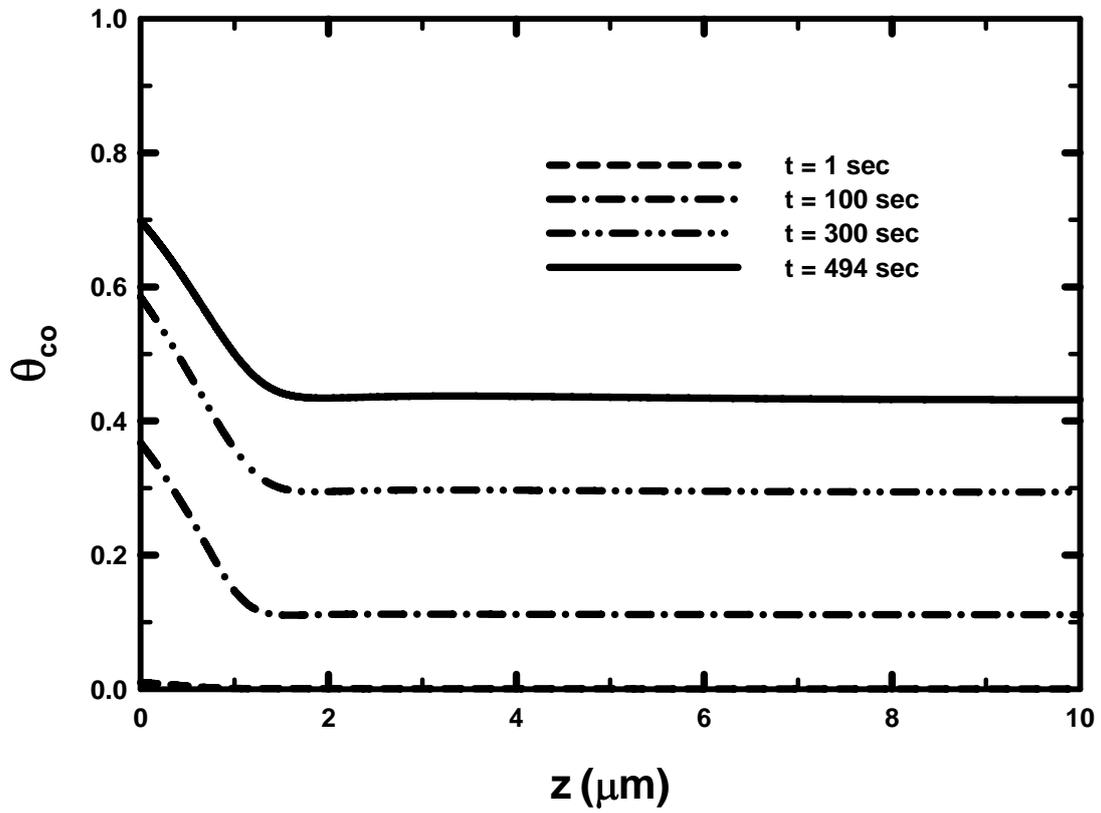


圖 4-14 在  $P_H=0.75\text{atm}$ ， $P_{CO_2}=0.25\text{atm}$ ，CO 濃度 20 ppm，觸媒層內一氧化碳覆蓋率分佈隨時間之變化圖

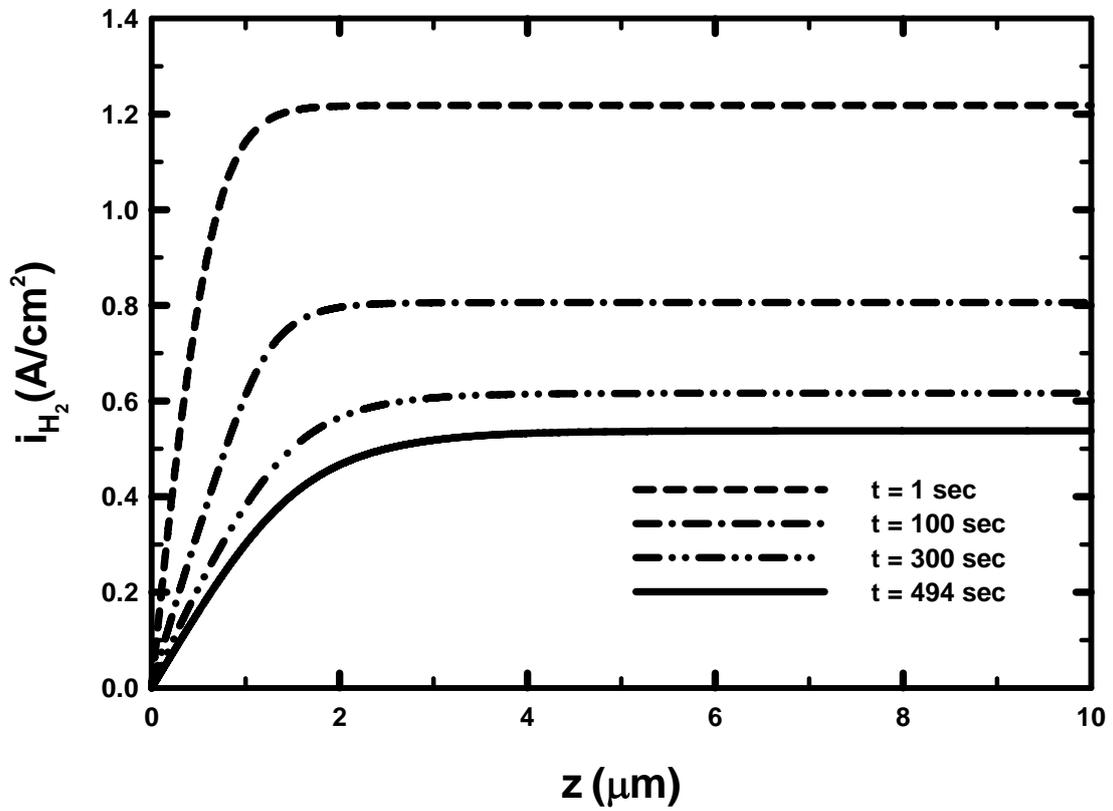


圖 4-15 在  $P_H=0.75\text{atm}$ ， $P_{CO_2}=0.25\text{atm}$ ，CO 濃度 20 ppm，觸媒層內氫氣產生之電流密度分佈隨時間之變化圖

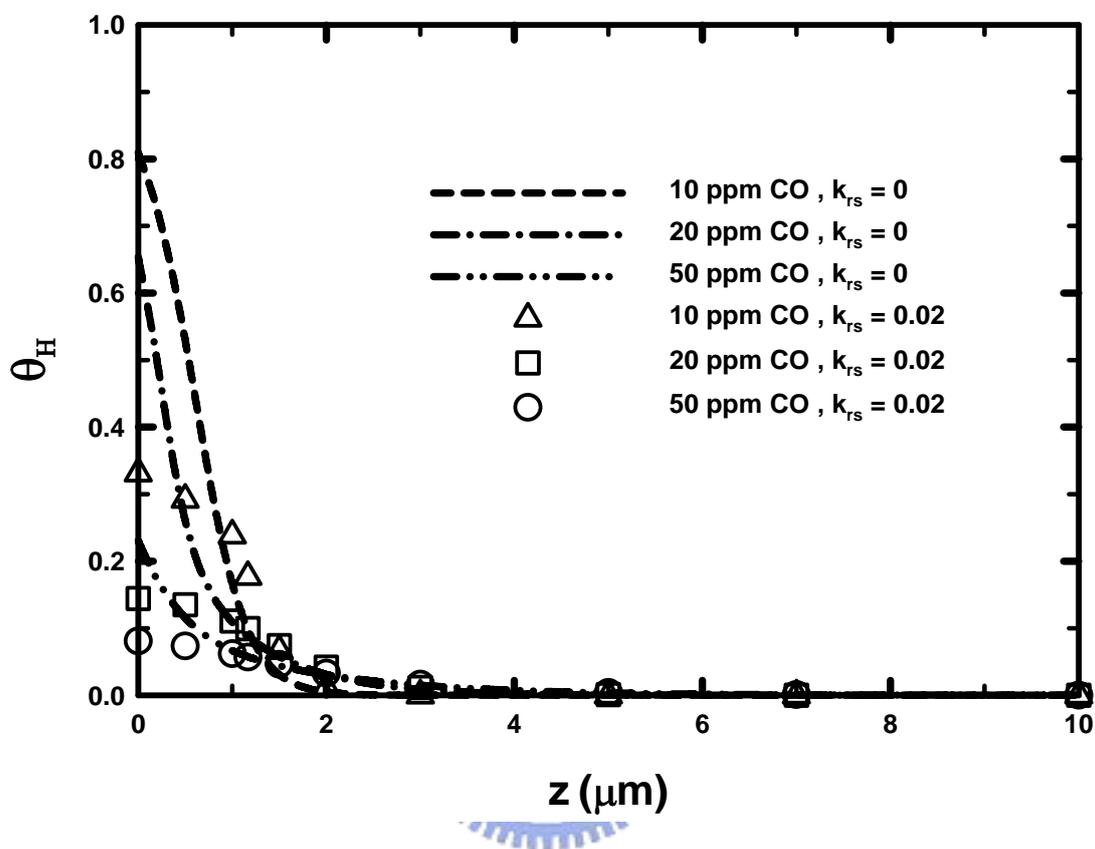


圖 4-16 在  $P_H=0.8\text{atm}$ ,  $P_{CO_2}=0.2\text{atm}$ , 不同 CO 濃度，  
觸媒層內氫氣覆蓋率之穩態分佈圖

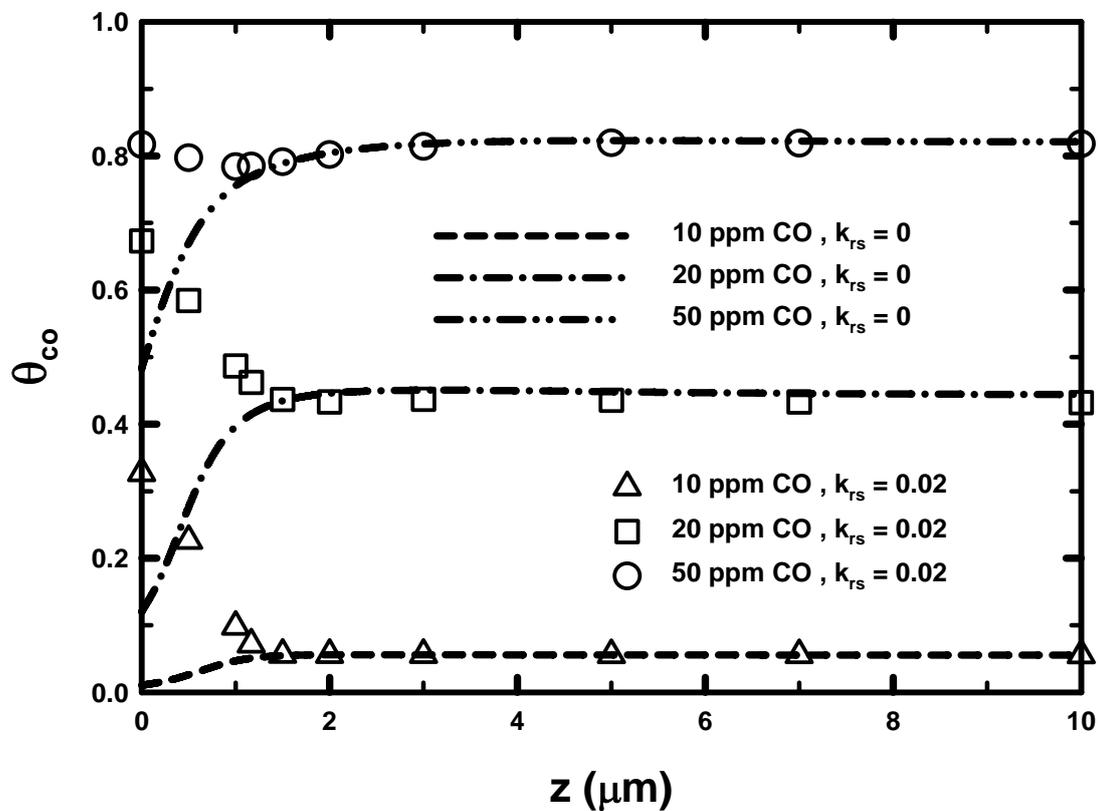


圖 4-17 在  $P_H=0.8\text{atm}$ ， $P_{\text{CO}_2}=0.2\text{atm}$ ，不同 CO 濃度，  
觸媒層內一氧化碳覆蓋率之穩態分佈圖

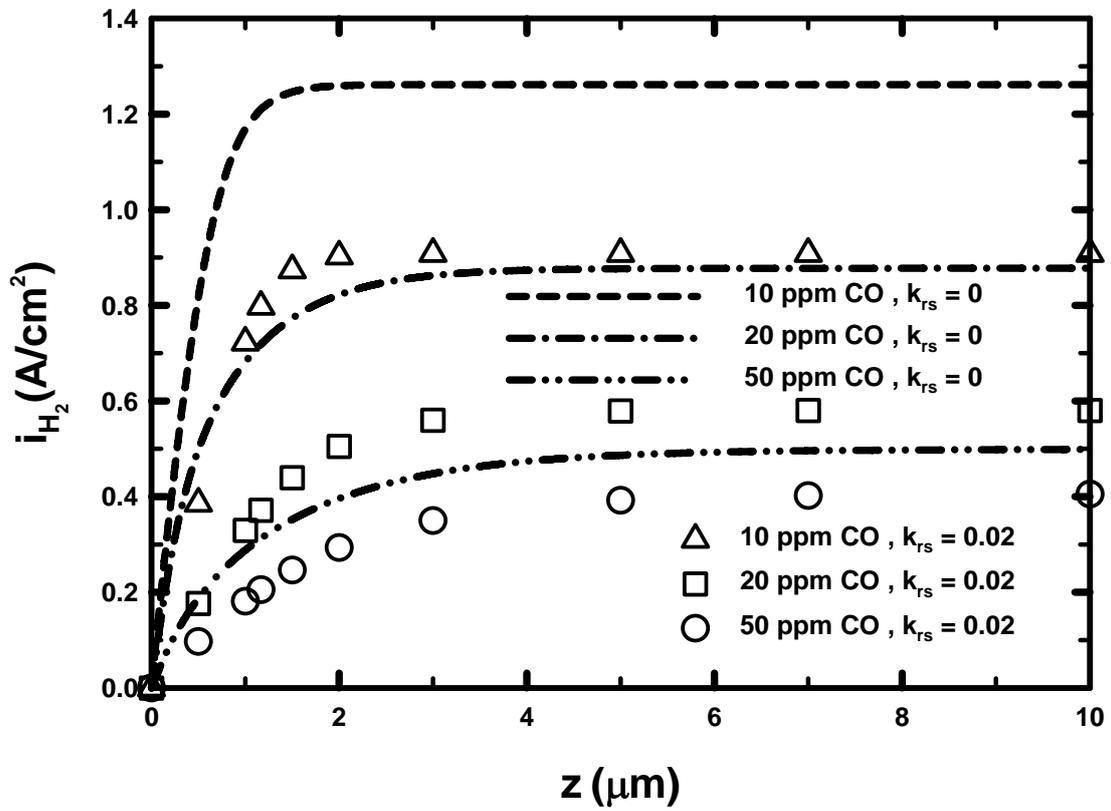


圖 4- 18 在  $P_H=0.8\text{atm}$  ,  $P_{CO_2}=0.2\text{atm}$  , 不同 CO 濃度 , 觸媒層內氫氣產生之電流密度之穩態分佈圖

## 五、結論與建議

CO<sub>2</sub> 毒化對質子交換膜燃料電池性能的影響不如 CO 毒化這樣強烈，然而在某些好的重組器中，由於 CO 含量較低，此時 CO<sub>2</sub> 毒化對燃料電池性能造成的影響就會變的重要。

本文的計算的區間主要是陽極觸媒層(CO 毒化的主要區域)，並結合厚度與暫態效應，希望能藉由本文的結果，提供未來在發展毒化之全電池模式的基礎。

### 5.1 結論

本文所探討的是當質子交換膜燃料電池內部之陽極觸媒層，受到 CO 毒化及 CO<sub>2</sub> 毒化時，氫氣與 CO 的濃度、覆蓋率以及電流密度在觸媒層內的分布情形，並加入暫態之效應，觀察對於時間的變化情形。主要討論的參數包括 CO 及 CO<sub>2</sub> 濃度的影響，以下為本論文具體的結論：

1. CO 濃度為 50 ppm 及 250 ppm 時，電池性能分別下降 57.56 % 及 85.61 %，因此，CO 濃度越高，電池性能下降越多。
2. 當 CO 濃度為 0 ppm 時，CO<sub>2</sub> 分壓為 10 % 及 40 % 時，電池性能分別下降約 24.69 % 及 54.6 %。由此知，CO<sub>2</sub> 毒化不如 CO 毒化強烈。
3. CO<sub>2</sub> 毒化只在 CO 濃度較小時(< 10 ppm)，才會較明顯。
4. CO<sub>2</sub> 毒化現象只在低電流密度之下發生，高電流密度時 RWGS 反應即消失。亦即，在高電流密度下，CO<sub>2</sub> 對燃料電池性能不會造成影響。

## 5.2 建議

1. 未來可將電池求解範圍擴大為陽極觸媒層、質子交換膜、陰極觸媒層三層，更接近實際的燃料電池結構。
2. 可以加入 Air-bleed 的數學模式，解決一氧化碳毒化的問題。
3. 可以探討不同觸媒合金對 CO 及 CO<sub>2</sub> 的容忍度，如此能更加符合目前解決毒化之處理。



## 參考文獻

1. International Energy Outlook 2005, U.S. Department of Energy & Energy Information Administration, 2005.
2. J. Larminie and A. Dicks, *Fuel Cell Systems Explained*, John Wiley & Sons, New York, 2001.
3. J. Zhang and R. Datta, "Sustained Potential Oscillations in Proton Exchange Membrane Fuel Cells with Pt-Ru as Anode Catalyst," *Journal of Electrochemical Society*, 149, pp. A1423-A1431, 2002.
4. H.A. Gastiger, N. Markovic, P.N. Ross and E.J. Cairns, "Carbon Monoxide Electrooxidation on Well-Characterized Pt-Ru Alloys," *Journal of Physical Chemistry*, 98, pp.617-625, 1994.
5. H.M. Yu, Z.J. Hou, B.L. Yi and Z.Y. Lin, "Composite Anode for CO Tolerance PEMFC," *Journal of Power Sources*, 105, pp.52-57, 2002.
6. E.I. Santiago, V.A. Paganin, M.D. Carmo, E.R. Gonzalez and E.A. Ticianelli, "Studies of CO Tolerance on Modified Gas Diffusion Electrodes Containing Ruthenium Dispersed on Carbon," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 575, pp. 53-60, 2005.
7. R.J. Bellows, E. Marucchi-Soos and R.P. Reynolds, "The Mechanism of CO Mitigation in Proton Exchange Membrane Fuel Cells Using Dilute H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in the Anode Humidifier," *Electrochemical and Solid-State Letters*, 1(2), pp. 69-70, 1998.
8. V.M. Schmidt, J.L. Rodriguez and E. Pastor, "The Influence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on the Adsorption and Oxidation of CO on Pt Electrodes in Sulfuric Acid Solution," *Journal of Electrochemical Society*, 148(4), pp. A293-A298, 2001.

9. G. Lorenz, G.G. Scherer and A. Wokaun, "Effects of Cell and Electrode Design on CO Tolerance of Polymer Electrolyte Fuel Cells," *Physical Chemistry Chemical Physics*, 3, pp.325-329, 2001.
10. X. Li and J.J. Baschuk, "Modelling CO Poisoning and O<sub>2</sub> Bleeding in a PEM Fuel Cell Anode," *International Journal of Energy Research*, 27, pp.1095-1116, 2003.
11. P.A. Adcock, S.V. Pacheco, K.M. Norman and F.A. Uribe, "Transition Metal Oxides as Reconfigured Fuel Cell Anode Catalysts for Improved CO Tolerance: Polarization Data," *Journal of Electrochemical Society*, 152(2), pp. A459-A466, 2005.
12. A.H. Thomason, T.R. Lalk and A.J. Appleby, "Effect of Current Pulsing and Self-Oxidation on the CO Tolerance of a PEM Fuel Cell," *Journal of Power Sources*, 135, pp. 204-211, 2004.
13. L.P.L. Carrete, K.A. Friedrich, M. Hubel and U. Stimming, "Improvement of CO Tolerance of Proton Exchange Membrane Fuel Cells by a Pulsing Technique," *Physical Chemistry*, 3, pp. 320-324, 2001.
14. W.A. Adams, J. Blair, K.R. Bullock and C.L. Gardner, "Enhancement of the Performance and Reliability of CO Poisoned PEM Fuel Cells," *Journal of Power Sources*, 145, pp.55-61, 2005.
15. D.M. Bernardi and M.W. Verbrugge, "Mathematical Model of a Gas Diffusion Electrode Bounded to a Polymer Electrolyte," *Journal of Electrochemical Society*, 37, pp. 1151-1163, 1991.
16. V. Gurau, F. Barbir and H. Liu, "An Analytical Solution of a Half - Cell Model for PEM Fuel Cells," *Journal of Electrochemical Society*, 147(12), pp. 4485-4493, 2000.

17. D.M. Bernardi and M.W. Verbrugge, "A Mathematical Model of the Solid-Polymer-Electrolyte Fuel Cell," *Journal of Electrochemical Society*, 139, pp. 2477-2490, 1992.
18. Z.H. Wang, C.Y. Wang and K.S. Chen, "Two-Phase Flow and Transport in the Air Cathode for Proton Exchange Membrane Fuel Cells," *Journal of Power Sources*, 94, pp.40-50, 2001.
19. L. You and H. Liu, "A Two-Phase Flow and Transport Model for the Cathode of PEM Fuel Cells," *International Journal of Heat Mass Transfer*, 45, pp.2277-2287, 2002.
20. C.Y. Wang and P. Cheng, "A Multiphase Mixture Model for Multiphase, Multicomponent Transport in Capillary Porous Media- I .Model Development," *International Journal of Heat Mass Transfer*, 39(17), pp. 3607-3618, 1996.
21. S. Um, C.Y. Wang and K.S. Chen, "Computational Fluid Dynamics Modeling of Proton Exchange Membrane Fuel Cells," *Journal of Power Sources*, 147(12), pp. 4485-4493, 2000.
22. T.E. Springer, T. Rockward, T.A. Zawodzinski and S. Gottesfeld, "Model for Polymer Electrolyte Fuel Cell Operation on Reformate Feed," *Journal of Electrochemical Society*, 148, pp. A11-A23, 2001.
23. S.H. Chan, S.K. Goh and S.P. Jiang, "A Mathematical Model of Polymer Electrolyte Fuel Cell With Anode CO Kinetics," *Electrochimica Acta*, 48, pp. 1905-1919, 2003.
24. K.K. Bhatia and C.Y. Wang, "Transient Carbon Monoxide Poisoning of a Polymer Electrolyte Fuel Cell Operating on Diluted Hydrogen Feed," *Electrochimica Acta*, 49, pp. 2333-2341, 2004.
25. H.T. Liu and T. Zhou, "A 3D Model for PEM Fuel Cells Operated on

- Reformate,” *Journal of Power Sources*, 138, pp. 101-110, 2004.
26. F.A. Bruijn, D.C. Papageorgopoulos, E.F. Sitters and G.J.M. Janssen, “The Influence of Carbon Dioxide on PEM Fuel Cell Anodes,” *Journal of Power Sources*, 110, pp. 117-124, 2002.
27. G.J.M. Janssen, “Modelling Study of CO<sub>2</sub> Poisoning on PEMFC Anodes,” *Journal of Power Sources*, 136, pp. 45-54, 2004.
28. M.S. Batista, E.I. Santiago., E.M. Assaf and E.A. Ticianelli, “Evaluation of the Water-Gas Shift and CO Methanation Processes for Purification of Reformate Gases and the Coupling to a PEM Fuel Cell System,” *Journal of Power Sources*, 145, pp. 50-54, 2005.
29. U.S. Department of Energy Office Fossil Energy, *Fuel Cell Handbook*, EG&G Technical Services, 2004.
30. T.R. Ali and D.L. Block, “Automotive Fuel of the Future,” *IEEE Power & Energy*, 2(6), pp. 40-45, Nov-Dec, 2004.
31. J. Divisek, H.F. Oetjen, V. Peinecke, V. Schmidt and U. Stimming, “Components for PEM Fuel Cell Systems Using Hydrogen and CO Containing Fuels,” *Electrochimica Acta*, 43(24), pp. 3811-3815, 1998.
32. S. Gottesfeld and J. Pafford, “A New Approach to the Problem of Carbon Monoxide Poisoning in Fuel Cells Operating at Low Temperature,” *Journal of Electrochemical Society*, 135, pp. 2651-2652, 1988.
33. H. Dhar, L. Christner and A. Kush, “Nature of CO Adsorption During H<sub>2</sub> Oxidation in Relation to Modeling for CO Poisoning of a Fuel Cell Anode,” *Journal of Electrochemical Society*, 134(12), pp. 3021-3026, 1987.

34. J.D. Anderson, *COMPUTATIONAL FLUID DYNAMICS The Basics with Applications*, McGraw-Hill, New York, 1995.
35. C.F. Gerald and P.O. Wheatley, *APPLIED NUMERICAL ANALYSIS*, Addison-Wesley, 1999.
36. H.S. Chu, C.P. Wang, W.C. Liao and W.M. Yan, “Transient Behavior of CO Poisoning of the Anode Catalyst Layer of a PEM Fuel Cell,” *Journal of Power Sources*, in press, 2006.
37. H.F. Oetjen, V.M. Schmit, U. Stimming and F. Trila, “Performance Data of a Proton Exchange Membrane Fuel Cell Using H<sub>2</sub>/CO as Fuel Gas,” *Journal of Electrochemical Society*, 143, pp. 3838-3842, 1996.

