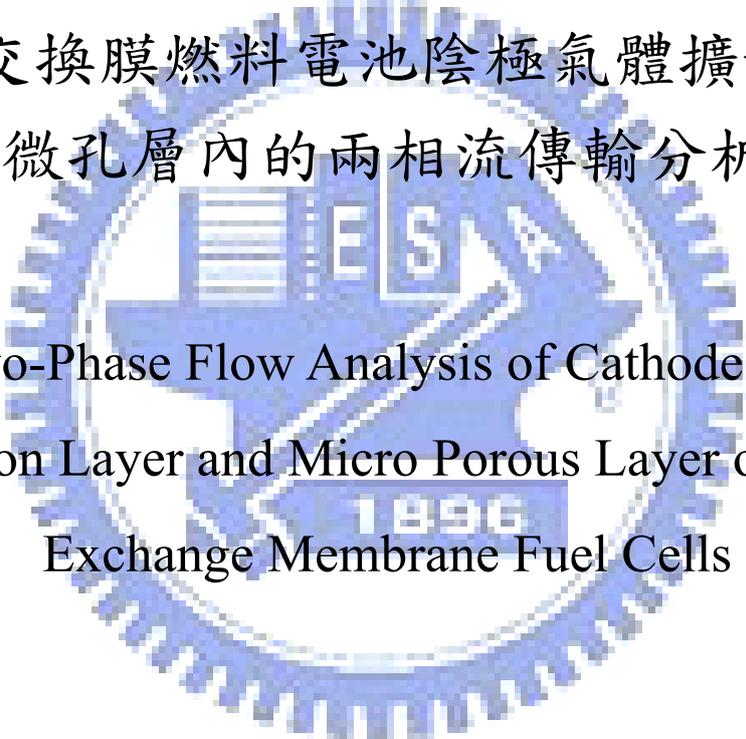


國立交通大學

機械工程學系

碩士論文

質子交換膜燃料電池陰極氣體擴散層及
微孔層內的兩相流傳輸分析

The logo of Tsinghua University is a circular emblem with a gear-like border. Inside the circle, there is a stylized building and the year '1896'. The text 'ES' is also visible within the emblem.

Two-Phase Flow Analysis of Cathode Gas
Diffusion Layer and Micro Porous Layer of Proton
Exchange Membrane Fuel Cells

研究生：黃祥哲

指導教授：陳俊勳 教授

曲新生 教授

中華民國九十六年七月

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 黃祥哲 君

所提論文(中文) 質子交換膜燃料電池陰極氣體擴散層及微孔層
內的兩相流傳輸分析

(英文) Two-Phase Flow Analysis of Cathode Gas Diffusion
Layer and Micro Porous Layer of Proton Exchange
Membrane Fuel Cells

合於碩士資格水準、業經本委員會評審認可。

口試委員：顏維謀 陳俊強
曲新生 _____

指導教授：陳俊強 曲新生

系主任：_____ 教授

中華民國九十六年七月十二日

質子交換膜燃料電池陰極氣體擴散層及
微孔層內的兩相流傳輸分析

Two-Phase Flow Analysis of Cathode Gas Diffusion Layer and
Micro Porous Layer of Proton Exchange Membrane Fuel Cells

研究生：黃祥哲

Student：Siang-Jhe Huang

指導教授：陳俊勳、曲新生

Advisor：Chiun-Shinn Chen

Hsin-Sen Chu



July 2007

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十六年七月

質子交換膜燃料電池陰極氣體擴散層及

微孔層內的兩相流傳輸分析

研究生：黃祥哲

指導教授：陳俊勳、曲新生

國立交通大學機械工程學系

摘要

微孔層是加在氣體擴散層與觸媒層之間，主要功用是藉由毛細作用力幫助液態水的排除。當質子交換膜燃料電池在高電流密度時，化學反應所生成的液態水會阻礙氣體燃料的傳輸，使電池的性能大幅降低，而且陰極所受的影響遠比陽極大。本文研究針對質子交換膜燃料電池陰極氣體擴散層與觸媒層內的兩相流傳輸現象，利用數值模擬求解出內部液態水飽和度的分佈、氧氣濃度的分部以及極化性能曲線。

研究結果顯示在兩相流傳輸模式下，液態水會佔據孔隙，阻礙氧氣的傳輸，若在觸媒層與氣體擴散層之間加入微孔層，可以有效的幫助液態水排除，所以可傳達觸媒層的氧氣濃度得以增加，因此可以提升電池的性能。當微孔層的孔隙率越大、厚度越薄時，電池有越好的性能。

Two-Phase Flow Analysis of Cathode Gas Diffusion Layer and Micro Porous Layer of Proton Exchange Membrane Fuel Cells

Student : Siang-Jhe Huang

Advisor : Chiun-Shinn Chen

Hsin-Sen Chu

Department of Mechanical Engineering

National Chiao Tung University

Abstract

Micro porous layer (MPL) was added between gas diffuse layer and catalyst layer. The liquid water produced by chemical reaction would prevent from gas fuels transport, when the proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) work in high current density. It would reduce performance substantially. The effects on cathode is more than in anode accord with literatures. The study focuses on transport phenomena of cathode gas diffuse layer and micro porous layer of PEM fuel cell by using two-phase flow model. Liquid water saturation and oxygen concentration profile in gas diffusion layer (GDL) and micro porous layer polarization curve are investigated by numerical simulations.

Results show that liquid water would hold hole reducing oxygen concentration profile in two-phase model. With the increasing the porosity of MPL and reducing thickness, the cell performance become higher.

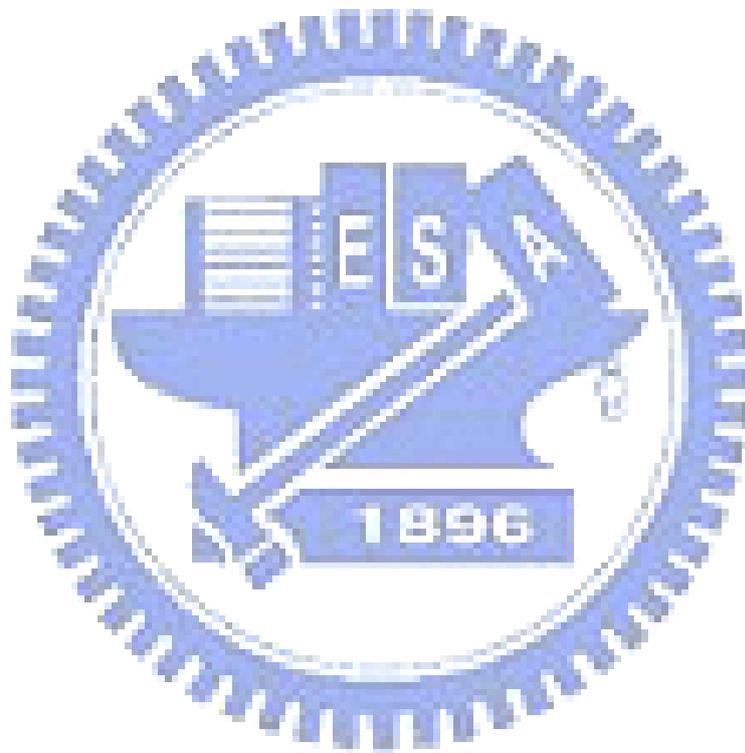
目錄

中文摘要	i
英文摘要	ii
目錄	iii
表目錄	v
圖目錄	vi
符號說明	viii
一、緒論	1
1.1 燃料電池之發展歷史與簡介	1
1.2 燃料電池的基本原理	3
1.3 燃料電池的種類	3
1.4 燃料電池的極化性能曲線	8
1.5 文獻回顧	10
1.6 本文探討主題	17
二、理論分析	26
2.1 基本假設	26
2.2 統御方程式	27
2.2.1 混合物種關係式	28

2.2.2 水質量分律.....	29
2.2.3 氧氣質量分率.....	31
2.3 邊界條件.....	32
2.4 極化電流.....	33
三、數值方法.....	36
3.1 Runge-Kutta 方法.....	36
3.2 收斂條件.....	37
3.3 解題流程.....	37
3.3 格點測試.....	38
3.4 數值方法之驗證.....	38
四、結果與討論.....	47
4.1 微孔層厚度效應.....	47
4.2 微孔層孔隙率效應.....	48
4.3 微孔層接觸角效應.....	48
五、結論與建議.....	64
5.1 結論.....	64
5.2 建議.....	65
參考文獻.....	66

表目錄

表 1-1 各國能源消耗與需求統計表	25
表 4-1 基本操作參數.....	62



圖目錄

圖 1-1 世界主要能源市場需求趨勢圖[1].....	18
圖 1-2 BP 石油公司對石油消耗之統計與存量使用年限與預測.....	19
圖 1-3 燃料電池原理示意圖.....	20
圖 1-4 各種燃料電池的優點與應用範圍之概括圖.....	21
圖 1-5 質子交換膜燃料電池電池組.....	22
圖 1-6 質子交換膜燃料電池元件圖.....	23
圖 1-7 燃料電池的極化性能曲線圖.....	24
圖 2-1 物理模型.....	35
圖 3-1 Euler 法格點分布示意圖.....	40
圖 3-2 四階 Runge-Kutta 法格點分布示意圖.....	41
圖 3-3 數值計算流程圖.....	42
圖 3-4 操作電壓 0.4 V 時液態水之格點測試結果圖.....	43
圖 3-5 驗證 Wang et al.[28] 液態水飽和度的分布情形.....	44
圖 3-6 驗證 Wang et al. [28] 氧氣在氣體擴散層的分布情形.....	45
圖 3-7 驗證 Yan et al.[35] 的性能極化曲線.....	46
圖 4-1 不同微孔層厚度下操作電壓 0.6 V 時液態水分佈圖.....	50
圖 4-2 不同微孔層厚度下操作電壓 0.6 V 時氧氣濃度分佈圖.....	51
圖 4-3 不同微孔層厚度下電池極化曲線圖.....	52

圖 4-4 不同微孔層厚度下電池功率曲線圖	53
圖 4-5 不同微孔層孔隙率下操作電壓 0.6 V 時液態水分布圖	54
圖 4-6 不同微孔層孔隙率下操作電壓 0.6 V 時氧氣濃度分佈圖	55
圖 4-7 不同微孔層孔隙率下電池性能曲線圖	56
圖 4-8 不同微孔層孔隙率下電池功率曲線圖	57
圖 4-9 不同微孔層接觸角下操作電壓 0.6 V 時液態水分布圖	58
圖 4-10 不同微孔層接觸角下操作電壓 0.6 V 時氧氣濃度分布圖	59
圖 4-11 不同微孔層接觸角下電池性能曲線圖	60
圖 4-12 不同微孔層接觸角下電池功率曲線圖	61



符號說明

$a_{i_0}^{ref}$: 交換電流密度 (A/m^2)
C	: 質量分率
D	: 擴散係數 (m^2/s)
F	: 法拉第常數 96500(C/mol)
g	: 重力加速度 (m/s^2)
h_m	: 質量傳輸係數 (m/s)
I	: 電流密度 (A/cm^2)
j	: 質量通量 (kg/m^2s)
J(s)	: 毛細壓力方程式
K	: 滲透率
k_{rl}	: 液體相對滲透率
k_{rg}	: 氣體相對滲透率
L	: 陰極寬度 (m)
M	: 莫爾分子量 (kg/mol)
P	: 大氣壓力 (Pa)
P_c	: 毛細壓力 (Pa)
R	: 理想氣體常數 8.314(J×mol/K)
s	: 液態水飽和度
Sh	: Sherwood number
t	: 時間 (s)

- T : 溫度 (K)
- u : 速度 (m/s)
- v : 電池電壓 (V)
- x : 座標位置 (m)
- y : 沿著 y 方向的厚度 (m)

希臘字母

- α : 水傳輸係數
- α_c : 陰極傳輸係數
- ε : 孔隙率
- γ : 對流修正係數
- θ_c : 接觸角
- λ_g : 氣態相對遷移活性
- λ_l : 液態相對遷移活性
- η : 陰極過電位 (V)
- ν : 動黏滯係數 (m^2/s)
- κ : 離子傳導係數
- ρ : 密度 (m/kg^3)
- σ : 表面張力 (N/m)
- τ : 彎曲係數
- δ : 厚度



上標

H₂O : 水

O₂ : 氧氣

i : 物種

eff : 有效值

下標

cl : 觸媒層

d : 氣體擴散層

g : 氣相

in : 進入

k : 相

l : 液相

m : 微孔層

GDL : 氣體擴散層

MPL : 觸媒層

mem : 質子交換膜

ref : 參考值

rxn : 反應值

v : 水蒸氣



一、緒論

1.1 燃料電池之發展歷史與簡介

在人類發展的文明使過程中，能源的類型也隨之演進，從以前利用人力、獸力為能源主流，農業的文明慢慢的演進。直到十八世紀英國發展起的工業革命後，改以煤炭為能源主流，自此，人類的文明開始快速的演進。在二十世紀之初，石油的應用日益廣泛，很快就成為主要應用的能源。世界對石油的消耗量從 1900 年的每日 50 萬桶，增至 1915 年的 125 萬和 1929 年的 400 萬桶。從這些數字可以看出，“石油世紀”的確是來臨了。然而國際油價持續攀升，2005 年 8 月 30 日西德州原油現貨收盤價格更漲至每桶 69.91 美元。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。依據美國能源部能源資訊署(Energy Information Administration, EIA)的報告顯示，依 2005 年 8 月公布 2006 年全球原油需求最新的預測資料，2006 年全球原油需求將增加 1.84 百萬桶/日，達到 86 百萬桶/日，全球原油需求仍甚強勁，在供給無法同步增長下，油價未來的動向，值得關注。如圖 1-2 所示，由此便可看出石油短缺的問題已漸漸成為不可忽視的問題。

除了石化能源的短缺，為了減緩全球因溫室效應而產生的暖化現象，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。京都議定書已於今 2005 年 2 月 16 日正式生效，全球估計有 141 個國家簽署該協議；已開發國家將率先進行溫室氣體排放減量，計劃於 2008 至 2012 年間將六種溫室氣體減少至比 1990 年下降 5.2%。而化石燃料由於具

有高污染的特性，在京都議定書生效後，歐盟及日本等國家之發電業勢必面臨溫室氣體排放量縮減之壓力；例如，瑞典、挪威、瑞士、英國、義大利、紐西蘭等國已開始課徵碳稅，歐盟亦自 2005 年起開始二氧化碳排放權交易機制，對於未遵守排放範圍之設備（目前排放權總額分配實施對象包含電力業者），將依其二氧化碳排放量課以罰款，因此將導致傳統化石燃料發電技術成本逐漸升高。表 1-1 顯示各國每年能源消耗與需求的量，由表之中可以明顯發現台灣可以說是完全仰賴進口的能量如果想要成為先進國家，就必須要先解決能源問題。然而石化能源的分布是依各地區的蘊藏量而有所不同，我們不能仰賴這個不定因素，因此發展新的再生能源是刻不容緩的。影響所及，在供給面，水力、風力、地熱、太陽能、氫能等無碳再生能源之使用必將升高。

為了解決能源問題，最好的方式就是發展新能源，其中氫能有著不汙染環境，取得容易等的優點，而氫能的最好運用實例就是燃料電池，因此發展燃料電池是刻不容緩的事情。追溯燃料電池的發展，最早是在西元 1839 年，由一個英國法官 Sir William Grove [2]所發明的，但是其工作的原理，則是由任教於 Basle 大學的 Christian Friedrich Schönbein 教授所發現的。但在當時，由於內燃機的盛行，所以並未受到太大的重視。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。到了 20 世紀初，由於用電量的增加，燃料電池的發展開始慢慢受到重視。一直到 20 世紀中期，美國太空計畫中採用了燃料電池作為其重要的能源供應系統，因而引起了人們對燃料電池的重視，而展開了一系列的研究。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，出現了更多研究團隊。

1.2 燃料電池的基本原理

所謂的燃料電池是指利用燃料的化學能經由電化學反應直接轉化為電能的電池，其主要可以分為三個部分：陽極(anode)、陰極(cathode)和電解質(electrolyte)。燃料電池以氫氣為主要燃料，其中陽極與陰極為了能讓燃料與氧化劑通過以達到反應的效果，故都採用多孔性的材質，而電解質則因為燃料電池的種類不同而有不同類型。若以質子交換膜燃料電池為例，如圖 1-3 所示，其化學反應在陽極為：



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



其整個反應式為：



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。

1.3 燃料電池的種類

燃料電池的應用範圍相當的廣泛，舉凡從手機、電腦、交通工具到軍事用途、民生發電等都可應用，如圖 1-4 顯示各種發電功率的電

池可應用的範圍。而燃料電池依其電解質的材料與輸入的燃料之不同，大致可以分為下面幾類：

(1) 鹼性燃料電池 (Alkaline fuel cell, AFC)

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



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

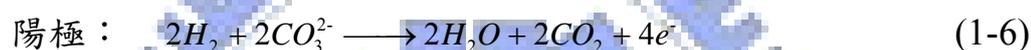
(2) 磷酸燃料電池 (Phosphoric acid fuel cell, PAFC)

就商業化來說，磷酸燃料電池是所有燃料電池中最先進的。此種燃料電池主要用在固定式的發電廠中，工作從分散發電廠的電力負擔到負責啟動發電廠都有。其反應式和質子交換膜燃料電池。主要的優點有建造簡單，還有在熱、化學與電化學三方面的高穩定性，以及在運轉溫度下液態磷酸電解質低活潑性等。其電解質是存放在碳化矽母體(SiC matrix)中的液態磷酸，故在長期運轉下會有腐蝕與電解質洩漏等問題。在電極方面，磷酸燃料電池所使用的電極與質子交換膜燃料電池的電極結構中，除了抗水的支撐層設計較嚴密外，其餘皆非常相似。這是為了避免液態的磷酸電解質跑入電極中，產生電極的氣體輸送孔被電解質淹沒的現象，而造成效率的降低。

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

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

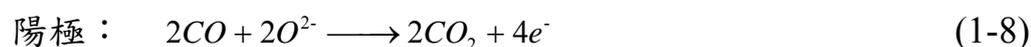
熔融碳酸鹽燃料電池的電解質是鋰和鈉的熔融混合液，此電解質存放於鋁或陶瓷製的母體(Matrix)中，以維持穩定。在電極方面，陽極是鎳和鉻的合金，陰極則是氧化鎳，其電極的化學反應式為：



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

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

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





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

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

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

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

質子交換膜燃料電池，也稱之為固態聚合物電解質燃料電池 (Solid polymer electrolyte fuel cell)，是以質子交換膜作為電解質。此種燃料電池是一種低溫的燃料電池，通常操作溫度在 $85^{\circ}\text{C} \sim 105^{\circ}\text{C}$ 。質子交換膜燃料電池亦是應用在太空計畫上的燃料電池之一，像是雙子星計畫等。因為此種燃料電池在反應後會產生純水，所以也可提供

太空人日常生活的飲用水。由於當時電解質所用的薄膜是聚苯乙烯磺酸鹽的聚合物。此種聚合物並不安定，無法提供燃料電池持續且穩定的運轉，因此在後來的太空計畫中能源的供應，改以鹼性燃料電池來代替。

一般應用質子交換膜燃料電池時，是將單一電池串聯以增加輸出電流，稱之為電池堆，如圖 1-5，因為單一燃料電池是對稱的，所以只要重複結合雙極板以及 MEA(為兩邊都有觸媒層的薄膜)，雙極板與端板只需一組。此處先討論單電池，如圖 1-6，質子交換膜燃料電池之結構可分為七層，依序分別為陽極流道、陽極氣體擴散層、陽極觸媒層、質子交換膜、陰極觸媒層、陰極氣體擴散層與陰極流道。電池之流道分別用來提供氫氣及氧氣，在氣體擴散層中藉由自然擴散或強制對流方式，將氣體送至觸媒層進行化學反應，在陽極氫氣分解為一個氫離子及一個電子，氫離子通過高分子薄膜與氧分子、電子在觸媒催化下形成水分子，而電子則經由外電路對外負載作功後移往陰極。由於質子交換膜燃料電池係以高分子薄膜作為電解質，使得易於微小化及模組化，且具有在低溫環境下操作、低污染排放、低噪音與起動快等優點，使其適用於可攜帶式電子產品、住家電源及汽車之動力電源。在質子交換膜燃料電池中，反應氣體需藉由擴散作用通過氣體擴散層(Gas Diffuser Layer, GDL)到達觸媒層，並使氣體均勻分佈，因此，在氣體擴散層中，質量傳輸、歐姆阻抗及陰極側水移除等問題，皆為影響燃料電池運作與壽命之原因。因此，本論文將在傳統的氣體擴散層中，加入多孔性之微孔層(Micro-Layer)來改善上述問題。。

質子交換膜燃料電池領域中，主要的突破是杜邦公司(Dupont)發展出的 Nafion 薄膜，此種薄膜主要是以聚四氟乙烯為基礎構造，不僅比先前的聚苯乙烯磺酸鹽聚合物安定，且還有更高的傳導性。接

著 Ballard 公司與 Dow 公司也各發展出不同的薄膜，不過由於造價較高，因此現在大部分商用的質子交換膜燃料電池，還都是使用杜邦公司所研發的 Nafion 薄膜。

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

在觸媒層中，觸媒粒子要和碳板與電解質直接三相的接觸，以促使化學反應發生後，質子與電子能順利的傳遞。若輸入的氫氣有加入水汽，則觸媒層附近抗水的支撐層就必須設計得較嚴密些，以防止氣孔被水淹沒。為了維持薄膜的水含量，可以在輸入的氫氣中加入水汽，或是直接用多孔狀的芯連接薄膜來控制薄膜的含水量。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）。再生能源的應用與發展已經是刻不容緩的事情，而氫能又有著取得容易以及對環境幾乎不會造成污染的優點，所以應該致力於發展新能源的應用。

1.4 燃料電池的極化性能曲線

燃料電池在實際使用時，會因為某些因素，會使得其所能利用的

電壓無法達到與理論值一樣的大小，如圖 1-7 所示。其中主要的損失可分為活化損失、歐姆損失、燃料穿越與內電流及質傳限制所造成的損失。

(1) 活化損失(Activation losses)

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

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

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

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

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

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

燃料穿越是指在電池運作的過程中，有少部分的氫氣，會直接從陽極擴散通過電解質，而到達陰極，並直接與氧氣發生反應，而無法

產生電流，這樣就會有部分的氧氣被浪費掉。而當有一個氫分子直接從陽極擴散通過電解質到達陰極，就等於浪費了兩個電子，也就可以視為有兩個電子直接從電池的內部流過，而不是通過外部電路流動，因此與之相對而言，可以將其稱作內電流。

(3) 歐姆損失(Ohmic losses)

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

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

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

1.5 文獻回顧

燃料電池中水和熱的管理是非常重要的，其會對燃料電池的性能會有很大的影響。2002 年 Siegel et al. [3]利用 CFDesign 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。2003 年 Siegel et al. [4]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。Bernardi [5]推導出用於計算質子交換膜中水平衡的數學模式，研究發現反應氣體往往要達某些程度的濕潤才進入電極反應，以避免薄膜乾化而降低電池性能。Bernardi and Verbrugge [6] 發展出一個描述陰極端薄膜、觸媒層和氣體擴散層的數學模式。研究重點放在陰極之極化

特性，水在質子交換膜和觸媒層的輸送與觸媒的利用率。計算結果顯示在質子交換膜維持濕潤飽和的狀態下，質子交換膜電阻在高電流密度($> 0.2 A/cm^2$)會造成顯著的電位損失，且陰極氧氣還原所造成的電位損失在整個操作範圍都十分重要。Bernardi and Verbrugge [7] 更完整提出包含陽極觸媒層、質子交換膜、陰極觸媒層和陰極氣體擴散層的傳輸以及反應行為，研究顯示必須有 20% 以上的空孔隙給予氣體傳送以避免過低的電流密度，而質子交換膜失水亦會導致電池性能降低。在實際操作範圍內，不需提供額外的水份給電池，因為在陰極反應所產生的水份可使質子交換膜產生足夠的濕潤。Singh et al. [8] 接著 Bernardi 和 Verbrugge [7] 所發展出的數學模式進一步推廣到二維的系統，來探討二維效應對質傳現象的影響，其研究指出當考慮二維的狀況時，電池的電壓會略微下降，而因濃度造成的極化現象會在較低電流密度的情況下就發生。Springer et al. [9] 提出一個一維等溫的模型，並利用實驗所測得的數據，使用了水擴散係數、電滲透係數和薄膜電傳導係數等薄膜水含量的函數，所得到的水分子與氫離子傳輸的比值遠小於實際測量得到的電滲透係數。同時也發現當操作電流密度提高時，薄膜的電阻也會提高。此外，Springer et al. [10] 其他的研究也指出，陰極若是以空氣為燃料，則質子交換膜電位損失僅佔總體電位損失的一小部份，陰極電位損失為整體電位損失的主要貢獻。若以氧氣進行反應，因陰極電位損失相對減少，故而質子交換膜電位損失更顯重要。然而在實際操作狀況下，考慮成本因素，皆以空氣為反應氣體。因此陰極電位損失為整體電池組電位損失的主要部份。

反應氣體所需的濕潤度和電池得操作條件也是息息相關的，Nguyen and White [11] 在 1993 年發展出一維的數學模式，其中包含了探討薄膜中由於擴散和電滲透現象所造成的水傳輸，及流道中固態

和氣態間的熱傳和水的蒸發或凝結所吸收或放出的潛熱。其研究結果指出，當處於高電流密度的狀況時($>1A/cm^2$)，薄膜中的歐姆損失會佔了電池中的電壓損失內的極大一部分，且從陰極處反向擴散回來的水，並不足以提供保持薄膜的濕潤，所以會造成薄膜內電阻的上升。因此，為了將歐姆損失降到最低，陽極處的氫氣需要加濕，當陰極利用空氣代替純氧作燃料時，也需要加濕。Yi and Nguyen [12] 針對 Nguyen and While [11] 所發展出的數學模式再做擴充，將原本假設是均勻溫度的固態部分的溫度變化考慮進去，發現產生的熱必須要有效率的移除，以避免質子交換膜的局部脫水現象。Natarajan and Nguyen [13] 以 Stephan-Maxwell 方程式做為出發點，發展出二維兩相流多物種傳輸之暫態理論模式，探討在傳統流道型態下之多孔性材質內部的傳輸現象，其結果指出陰極側的性能隨著操作溫度的上升而增加；在低電流密度時，氣體加濕情形對整體效能影響不大；增加孔隙度和減少氣體擴散層厚度可以增加陰極處之效能。

質子交換膜中質子和溶劑的傳輸行為對電池有顯著的影響，Okada 團隊[14-16] 提出一維的薄膜線性水傳輸與電滲透阻力的數學模式，分析薄膜內受到其他污染物時的水濃度分布、淨水通量與薄膜電阻的變化情形。其結果顯示薄膜表面受污染影響時，水分子將由親水性更強的離子運送到陰極，會造成薄膜脫水而產生乾化現象。之後，Okada 分別提出陽極側受污染 [17] 與陰極側受污染 [18] 的一維線性水傳輸方程式，假設有兩種污染分布，分析在穩態時薄膜內水濃度的分布、淨水通量與薄膜電阻的變化情形。其結果發現：薄膜的效能會因為受到污染而降低，且兩種污染分布對薄膜性能的改變很相近；同時也指出陰極側受污染之影響會大於陽極側受污染，而局部污

染比均勻污染影響更大。所以在操作電池時，應避免污染離子進入薄膜內，尤其避免陰極側受污染。

氣體擴散層的製作方式以及內部疏水材質的含量對於內部的質傳現象有不小的影響，Giorgi et al. [19] 研究質子交換膜燃料電池中擴散層的結構與組成對電池性能之影響，利用交流阻抗分析儀進行測試，PTFE 會改變極板結構，增加 PTFE 含量會減少孔隙度，不同的 PTFE 含量會改變觸媒表面積對電極的電化學反應研究發現，在高電流密度時，電池性能隨擴散層 PTFE 含量之增加而減少，而在低電流密度時，電池受擴散層中 PTFE 的含量影響則較小，而在低電流密度時 PTFE 含量在 20wt% 時，有最小的阻抗。Jordan et al. [20] 以實驗分析擴散層的組成是否會影響質子交換膜燃料電池之性能，不同種類的碳粉及燒結與否進行討論，並探討進行單電池測試時電池之性能，結果發現擴散層碳粉的厚度越薄會使電池性能更好，但卻有較高的電阻抗。Jordan et al. [21] 進一步分析氣體擴散層中使用 Acetylene Black 和 Vulcan XC-72R 兩種不同的碳粉時，對電池性能有何影響，研究結果亦顯示使用 A.B. 碳比起 XC-72R 碳之電流密度增加約 15% 左右，因此，使用 A.B. 碳能有效改善水管理與促進氣體擴散。

由於兩項流模式中，將所有物種分開討論並結合彼此的關係時的行為太過於複雜，所以 Wang and Cheng [22] 在 1996 年提出多相多種物種之質傳方程式，分析在多孔性材質內部之質傳行為，認為不同物種之間的運動方式可以加以簡化成為一種單一混合的形式，以此分析電池內部的傳輸情形。隨後在 2000 年由 Um et al. [23] 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，結果指出通入的氫氣比例越高，電流密度越大。Wang et al. [24] 於 2001 年提出二

維兩相流模式，研究在電池內部陰極處氣體擴散層內之質傳狀態，找出電池操作下兩相流發生之特徵電流值解析解，及氧氣分佈和液態水分佈情形，並加以分析描繪出電池的極化曲限，用以說明兩相流與單相之間的差異處。You and Liu [25] 於 2002 年提出更完整的二維模式，分析發生兩相流時之流場分佈情形和內部液態水流動情況，其結果指出，當操作溫度越大，液態水的生成越少，入口氣體增濕溫度越高，液態水生成越早發生，可提供設計者和使用者更實際的操作狀況。

如果在觸媒層與氣體擴散層之間加入微孔層，則對電池性能的提升有所幫助。Passalacqua et al. [26] 以實驗的方式分析在氣體擴散層外有無加入微孔層進行比較，研究顯示有加入微孔層的電池性能較佳，尤其在高電流密度時更為明顯，而未加入電池，在陰極燃料使用氧氣時，由於液態水會堵塞在孔隙，水氾濫則更為明顯，並且觸媒層容易進入碳紙，而降低電池性能，因此，加入一層碳的微孔層時，觸媒就不會直接碰觸到碳紙。Lim and Wang [27] 研究不同 FEP 的含量對電池性能之影響，與觀測不同 FEP 含量之表面結構，並探討在觸媒層與碳紙間加入微孔層 (Micro porous Layer, MPL) 與沒有加入微孔層時，對電池性能有何影響；在 GDL 水氾濫現象不僅與孔結構、孔隙度和滲透率有關，甚至與疏水程度或接觸角都有關係，研究發現 FEP 含量為 10%，能最有效的與碳纖維組合。Pasaogullari and Wang [28] 利用數值分析一維陰極半電池包含微孔層與氣體擴散層內部氣體與液態水的傳輸現象，結果顯示加入微孔層後，可減少到達觸媒層的液態水的含量；極限電流密度會由液態水的含量所決定，因而液態水增加電池性能會下降；水氾濫主要是因為液態水充滿了孔隙，而影響到氧氣擴散，使得電池性能降低。Pasaogullari and Wang [29] 繼續沿用 [28] 的理論模式，進而擴展成全電池模式，研究結果顯示，加

入微孔層可降低液態水的含量，可以水傳輸係數顯示液態水的含量多寡，水傳輸係數會受到微孔層的厚度、孔隙率、接觸角等影響，當微孔層的接觸角越大、孔隙率越小、厚度越薄時電池有較好的性能。

Park et al. [30] 利用實驗製程探討氣體擴散層之效應，研究中，Park et al.將氣體擴散層分成兩個部分，一部分為氣體擴散材料 (Gas Diffusion Medium, GDM)，一部份為微孔層(Micro-Layer)，因為水管理對電池性能會有相當大的影響，所以氣體擴散層通常會塗上 PTFE 以減少飽和水及幫助水傳輸。研究顯示加入微孔層會有較好的水管理與電池性能，儘管相對濕度為 190% 時也不會有水氾濫現象的產生。因此，微孔層對於水管理與穩定電傳導有相當重要的功效，並能有效的增加電池性能。

Weber and Newman [31] 利用數值模擬研究在陰極以及陽極兩邊的氣體擴散層與觸媒層之間都加入微孔層，以兩項流模式全電池模組分析，有無加入微孔層時電池功率與孔隙率、厚度之間的關係。研究顯示，大約在 $20\ \mu\text{m}$ 時會出現功率的最大值。以極化性能曲線觀察發現，只有在陰極加入微孔層時的極限電流可達約 $1.2\ (\text{A}/\text{cm}^2)$ ，而在陰陽極都加入微孔層的極限電流約為 $9\ (\text{A}/\text{cm}^2)$ ，可看出只在陰極加微孔層的效能比較好。Zhan et al. [32] 使用 Darcy' s Law 分析氣體擴散層與微孔層多孔隙材質的水通量，考慮孔隙為 0.6 、 $0.4x+0.4$ 、 $0.2x+0.5$ 、 $0.15x^2+0.3x+0.4$ 四種不同的孔隙率時液態水飽和度隨厚度的變化情形。研究顯示，當孔隙率為 $0.4x+0.4$ 時的水通量最多，水含量最少，因此有最佳的性能。Nam and Kaviany [33]利用模擬的方式進行微孔層的研究，選用兩種不同的疏水材料，具備不同之毛細壓力與毛細半徑，其中微孔層(Micro-Layer)具有較小的滲透率，但卻有較高的毛細壓力，因此，當碳紙與微孔層具有相同飽和水含量時，為了

使毛細壓力均勻分佈，就會使飽和水從微孔層傳輸到碳紙，因此飽和水含量產生了改變，有效的將微孔層的飽和水帶到碳紙，此原理就是利用提高擴散材料的毛細壓力來達成；且當在觸媒層旁加入微孔層，使飽和水不會立即進入觸媒層，並靠微孔層有效的遮蔽具有高飽和水濃度的擴散層環境，如此可減少飽和水在觸媒層之濃度；由於碳紙表面凹凸不平對觸媒層會有所影響，將碳漿塗佈於碳紙可使其表面平整，有效的減少電阻抗；也可避免組合時，觸媒進入碳布或碳紙而降低觸媒的使用率。Yoshikawa et al. [34]研究有加入微孔層時加濕溫度對電池性能的影響，研究發現當加濕溫度為 40 度~70 度時，溫度越高電池性能越好。

Yan et al. [35] 指出在氣體擴散層中加入多孔性之微孔層 (Micro-layer)，能有效的改善水管理能力，不僅使電池性能大幅提昇，並且能延長極限電流密度的發生。而 FEP 含量太多或太少都會對燃料電池性能有所影響，過多的 FEP 含量會造成擴散層中的孔隙減少，而阻礙氣體的擴散，但 FEP 含量太少又無法有效的將電池內的水排出；實驗結果顯示，當碳紙 FEP 含量為 10%與微孔層 FEP 含量為 20% 時，操作電壓 0.6V 以上，會有最佳的燃料電池性能。陰極燃料為空氣時，當微孔層中 XC-72R 碳粉當量為 1 mg/cm²，有較好的燃料電池性能與極限電流密度，因為較薄與空隙較大的微孔層能有效的改善氣體擴散。最後，碳紙 FEP 含量為 10%與微孔層 FEP 含量為 20%，XC-72R 碳粉當量為 1mg/cm² 製作出新的擴散層，能有效的改善電池性能。Yu et al. [36] 選取 Ketjenblack EC-600JD 以及 Vulcan XC-72 兩種不同碳紙，以實驗的方式分析不同的 PTFE 含量下，操作 1800 小時後的電池性能狀況，以分析出最適合 Ketjenblack EC-600JD 的製作狀況。Shi et al. [37] 研究 Vulcan XC-72 在不同的進口加濕溫度下的

電池性能曲線，分析其不同進口條件已尋求最佳化。Wang et al. [38] 選用以下四種 Acetylene Black carbon、Black Pearls 2000 carbon、Composite carbon black 以及一般碳紙作為氣體擴散層的製程材料，以實驗方式研究其阻抗以及滲透率。

1.6 本文探討主題

由以上文獻回顧可知，質子交換膜燃料電池中加入微孔層，須以兩項流模式模擬電池內部液態水的分布情形，目前的理論分析並不多見，本論文主要根據 Pasaogullari and Wang [28] 的理論模式，推導出一維穩態等溫下之兩項流模式，利用數值方法中的 Runge-Kutta 法進行模擬，探討當液態水阻塞孔隙造成的孔隙度的分佈情形，對整體燃料電池系統效能的影響，以及改變微孔層的孔隙率、厚度以及接觸角對於內部氣體傳輸行為和電池效能間的關係，顯示其不同情況下電池的性能曲線與功率曲線。



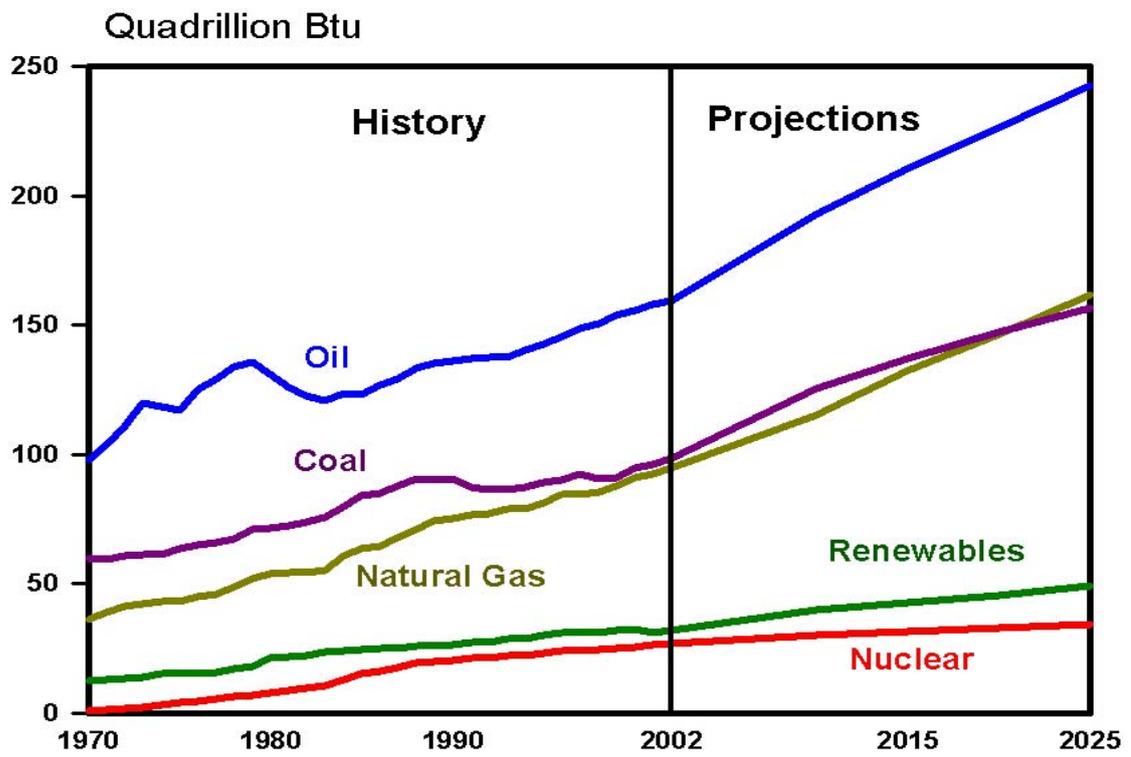


圖 1-1 世界主要能源市場需求趨勢圖[1]

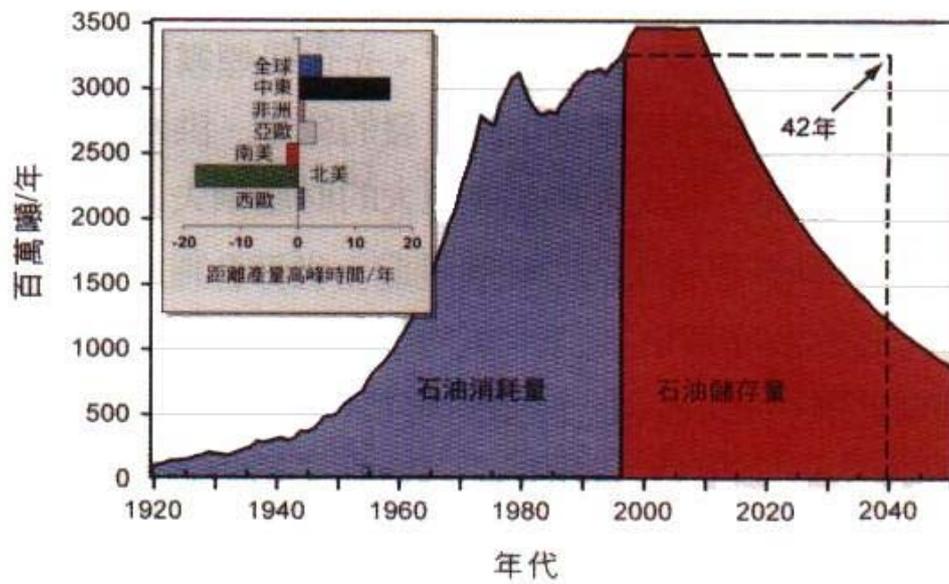


圖 1-2 BP 石油公司對石油消耗之統計與存量使用年限與預測

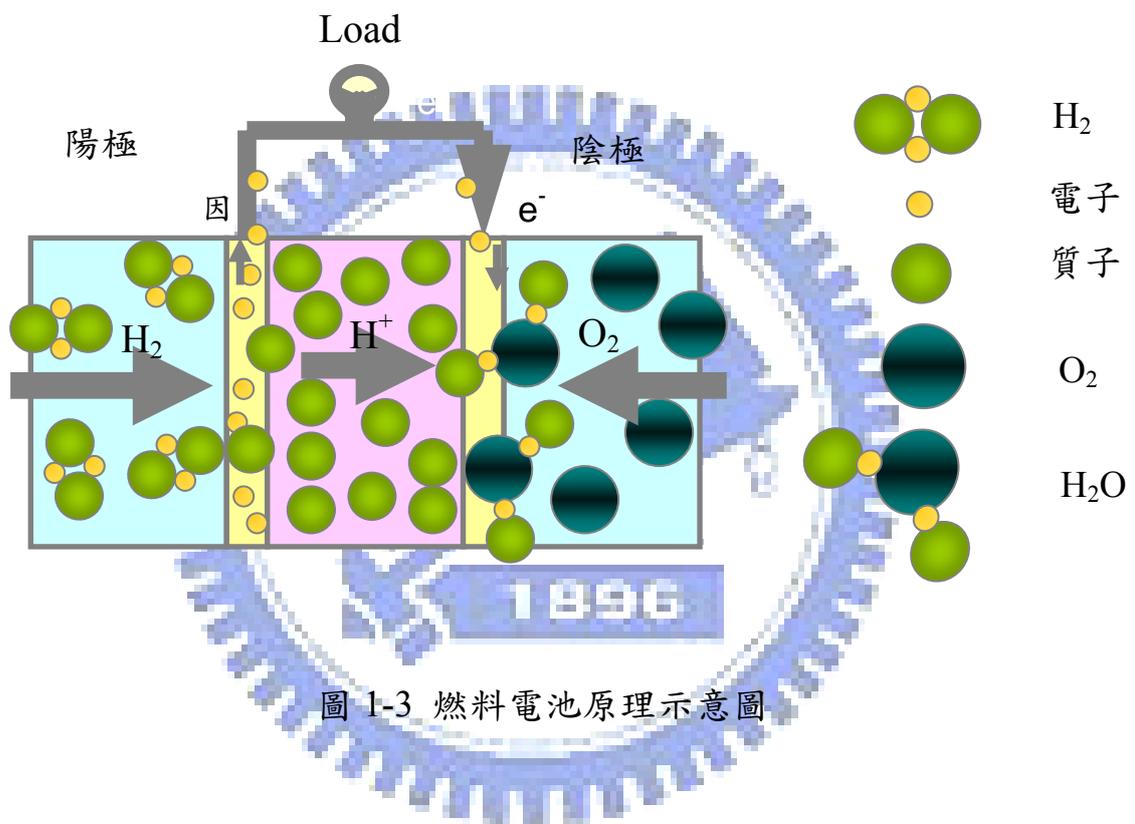


圖 1-3 燃料電池原理示意圖

Fuel Cells



圖 1-4 各種燃料電池的優點與應用範圍之概括圖

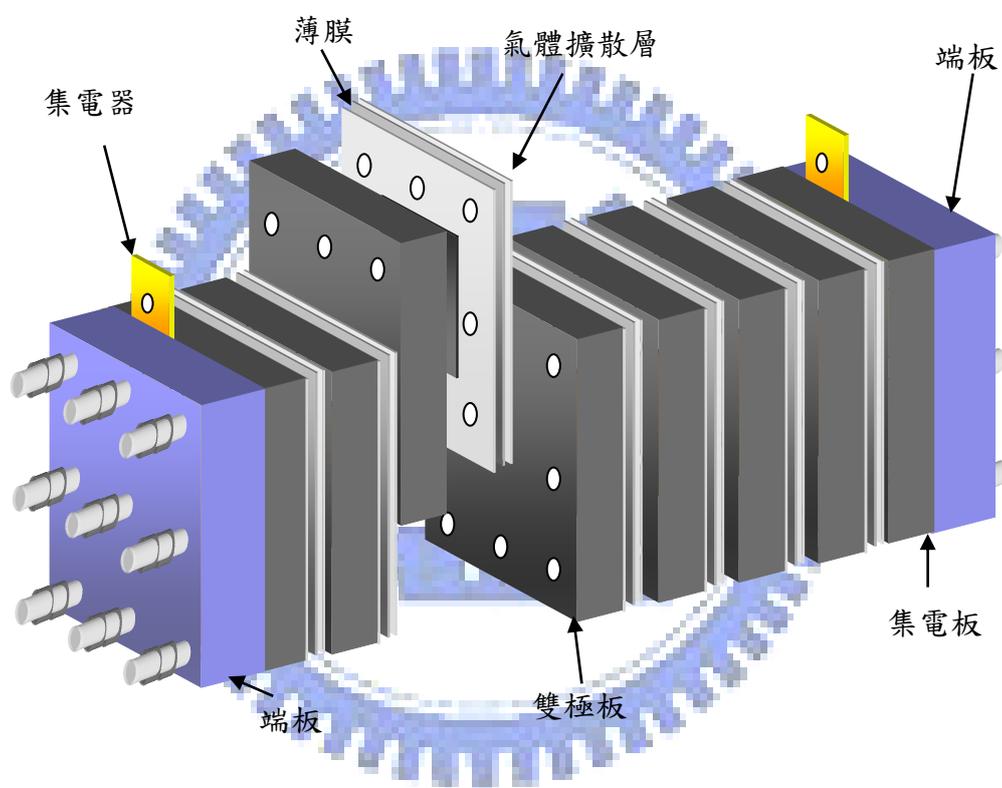
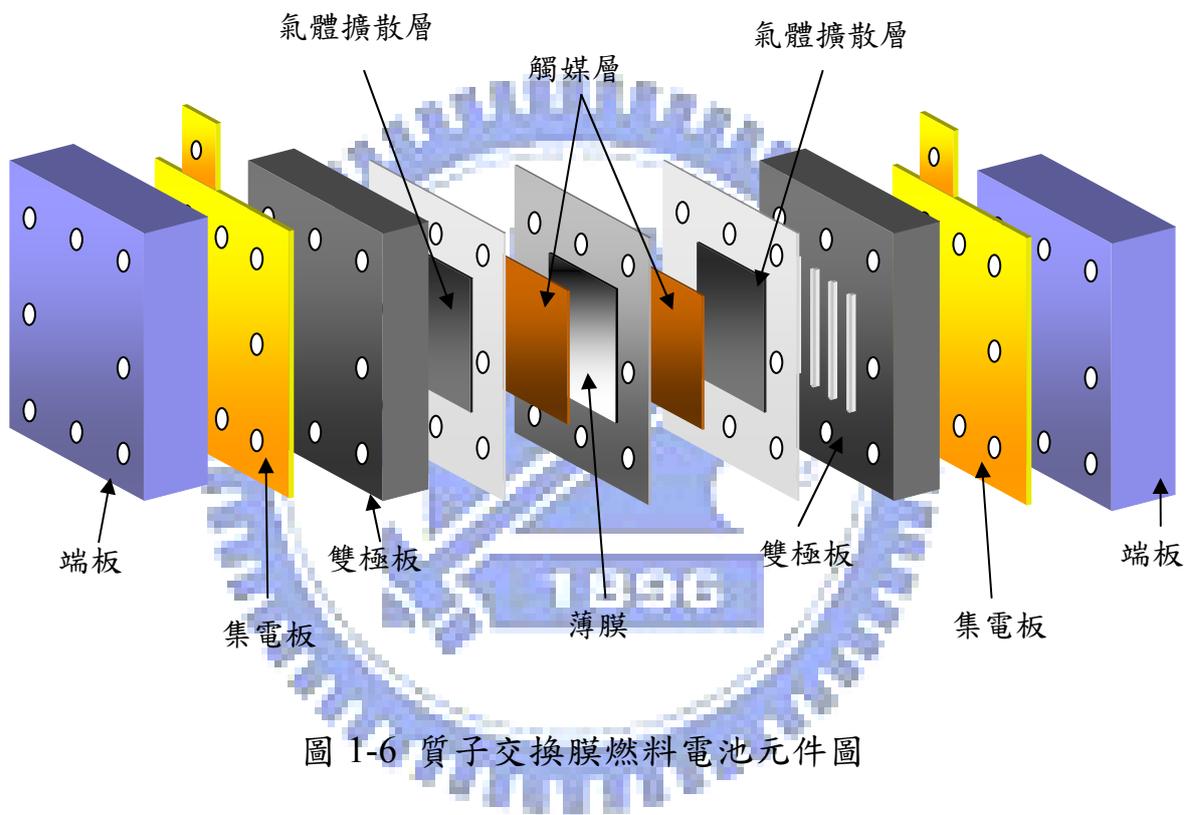


圖 1-5 質子交換膜燃料電池電池組



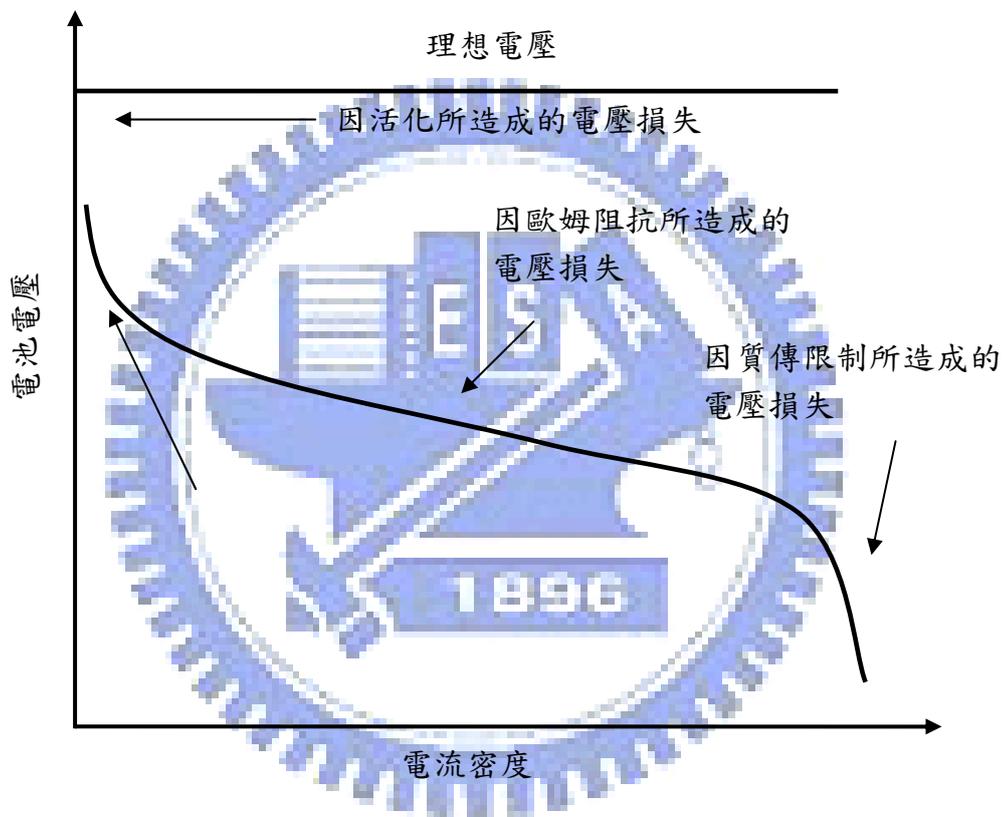


圖 1-7 燃料電池的極化性能曲線圖

表 1-1 各國能源消耗與需求統計表

單位：百萬公噸油當量

項目		美國	英國	德國	日本	韓國	台灣
能源密集度		0.20	0.11	0.13	0.12	0.31	0.32
煤炭	自產	546.56	14.92	58.33	0.00	1.37	0.00
	進口	20.26	23.18	28.27	117.55	50.25	39.73
	需要	545.36	37.48	85.83	116.09	50.09	37.46
	蘊藏量 (千萬噸)	24,664.30	22.00	673.90	35.90	0.00	0.00
石油	自產	339.09	99.59	4.42	2.31	0.44	0.04
	進口	693.18	84.69	147.76	261.39	139.99	61.67
	需要	947.47	83.67	125.21	255.01	101.43	45.87
	蘊藏量 (千萬噸)	360.00	60.00	0.00	0.00	0.00	0.00
天然氣	自產	438.37	86.38	14.73	2.69	0.00	0.70
	進口	99.07	10.29	72.85	67.82	25.91	8.01
	需要	514.78	87.36	78.71	70.34	25.28	8.89
	蘊藏量 (千億立方公尺)	52.90	5.90	2.00	0.00	0.00	0.00
核能	自產	211.96	20.85	43.54	73.61	34.07	10.29
	進口	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	需要	211.96	20.85	43.54	73.61	34.07	10.29
	蘊藏量	-	-	-	-	-	-
*水力及其他	自產	105.07	3.47	14.99	18.15	2.16	1.73
	進口	0.28	0.21	0.00	0.00	0.03	0.00
	需要	105.35	3.68	14.99	18.15	2.18	1.73
	蘊藏量	-	-	-	-	-	-

資料來源：經濟部統計處。

IEA Energy Balances of OECD Countries,1992~2006。

IEA Energy Balances of NON-OECD Countries,1992~2006。

BP Amoco Statistical Review of World Energy, June 2006。

註：*其他包括熱能、地熱、太陽光電、生質及廢棄物能。

二、理論分析

操作中的電池內部有液態以及氣態的水流動，所以使用兩項流模式描述電池內部情形。當電池發生氾濫(flooding)時，會使電池的性能嚴重的下降。通常都是在陰極的氣體擴散層，因此物理模式只考慮陰極半電池，如圖 2-1。

為了使問題更容易清楚表達，所以根據物理模形而做了以下的假設：

2.1 基本假設

1. 空間為一維直角座標系統。
2. 系統為一恆溫狀態。
3. 系統處於穩定狀態。
4. 觸媒層為界面層，且電化學反應僅發生在此層。
5. 空間內之氣體為完全氣體。
6. 氧氣和氮氣不溶於液態水中。
7. 氧氣消耗率為不可逆。
8. 考慮巨觀均勻模式。
9. 在氣體擴散層與微孔層內的多孔隙材質均為等向性。
10. 以 Darcy's law 描述氣體擴散層與微孔層內流體的擴散機制。
11. 只考慮陰極半電池。

2.2 統御方程式

在此使用由Pasaogullari and Wang [28] 所提出的理論模式中，多種物質在多相流模式裡的統御方程式如下所示：

$$\begin{aligned} \varepsilon \frac{\partial}{\partial t}(\rho C^i) + \nabla \cdot (\varepsilon \gamma_i \rho u C^i) = \nabla \cdot (\varepsilon \rho D \nabla C^i) \\ + \nabla \cdot \left[\sum_k \varepsilon \rho_k s_k D_k (\nabla C_k^i - \nabla C^i) \right] - \nabla \cdot \left[(C_l^i - C_g^i) j_l \right] \end{aligned} \quad (2.1)$$

其中上標 i 代表該種物種、下標 k 是代表所處的相狀態、 ρ 是混合物之密度、 D 是擴散係數、 C 是質量分率、 s 是飽和度、 j 是擴散通量。

根據假設條件簡化後，可得以下統御方程式：

$$\begin{aligned} \nabla \cdot (\varepsilon \gamma_i \rho u C^i) = \nabla \cdot (\varepsilon \rho D \nabla C^i) \\ + \nabla \cdot \left\{ \varepsilon \left[\rho_l s D_l \nabla C_l^i + \rho_g (1-s) D_g \nabla C_g^i - \rho D \nabla C^i \right] \right\} - \nabla \cdot \left[(C_l^i - C_g^i) j_l \right] \end{aligned} \quad (2.2)$$

其中等號右邊第一項和第二項為 Fickian diffusion flux，第三項為不同相之間的交互擴散通量 (interdiffusion)。經由推導之後，可得以下之一維穩態兩相流統御方程式。

同時在推倒的過程中會用到連續方程式的

$$\nabla(\varepsilon \rho u) = 0 \quad (2.3)$$

若對Eq (2.3)積分，因為質量守恆所以可知

$$\varepsilon \rho u = -\frac{I}{2F}(1+2\alpha)M^{H_2O} + \frac{I}{4F}M^{O_2} \quad (2.4)$$

其中 α 為水傳輸係數， F 是法拉第常數，右式的第一項為水的通量，第二項為氧氣的通量。

2.2.1 混合物種關係式

混何模式的關係式定義如下：

密度：
$$\rho = \rho_l s + \rho_g (1-s) \quad (2.5)$$

濃度：
$$\rho C^\alpha = \rho_l s C_l^\alpha + \rho_g (1-s) C_g^\alpha \quad (2.6)$$

速度：
$$\rho u = \rho_l u_l + \rho_g u_g \quad (2.7)$$

擴散係數：
$$\rho D^\alpha = \rho_l s D_l^\alpha + \rho_g (1-s) D_g^\alpha \quad (2.8)$$

相對遷移活性：
$$\lambda_l(s) = \frac{k_{rl}/v_l}{k_{rl}/v_l + k_{rg}/v_g} \quad (2.9)$$

$$\lambda_g(s) = \frac{k_{rg}/v_g}{k_{rl}/v_l + k_{rg}/v_g} = 1 - \lambda_l(s) \quad (2.10)$$

其中 k_{rl} 和 k_{rg} 分別為液相與氣相的相對滲透率：

$$k_{rl} = s^3 \quad (2.11)$$

$$k_{rg} = (1-s)^3 \quad (2.12)$$

動黏滯係數：
$$\nu = \frac{1}{k_{rl}/v_l + k_{rg}/v_g} \quad (2.13)$$

Eq(2.1)式中的 γ^i 指的是 i 物種的對流項修正係數，其表示的方式

如下示

$$\gamma_\alpha = \frac{\rho(\lambda_l C_l^\alpha + \lambda_g C_g^\alpha)}{\rho_l s C_l^\alpha + \rho_g (1-s) C_g^\alpha} \quad (2.14)$$

而對於氣液相之間的交互擴散通量可表示為

$$j_k = \rho_k u_k - \lambda_k \varepsilon \rho u \quad (2.15)$$

因為考慮兩項變化，所以 $j_l + j_g = 0$

故
$$j_l = \rho_l u_l - \lambda_l \varepsilon u$$

將上兩式加以推導可得
$$j_l = \frac{K \lambda_l \lambda_g}{\nu} [\nabla P_c + (\rho_l - \rho_g)g] \quad (2.16)$$

其中 p_c 指的是毛細壓力
$$P_c = P_g - P_l = \sigma \cos \theta_c \left(\frac{\varepsilon}{K}\right)^{1/2} J(s) \quad (2.17)$$

σ 是表面張力， θ_c 是接觸角， ε 是孔隙率， K 是滲透率，而且其中的 $J(s)$

是 Leverett function。當接觸角 $0 < \theta_c < 90^\circ$ 時 $J(s)$ 表示為

$$J(s) = 1.417(1-s) - 2.120(1-s)^2 + 1.263(1-s)^3 \quad (2.18)$$

當接觸角 $90^\circ < \theta_c < 180^\circ$ 時 $J(s)$ 表示為

$$J(s) = 1.417s - 2.120s^2 + 1.263s^3 \quad (2.19)$$

由 Eq (2.15) 推導到 Eq (2.19) 可得

$$j_l = \frac{K \lambda_l \lambda_g}{\nu} \sigma \cos \theta_c \left(\frac{\varepsilon}{K}\right)^{1/2} J(s) \quad (2.20)$$

2.2.2 水質量分律

首先考慮在氣體擴散層的水的質量分率，因為假設氧氣與氮氣不容於液態水中，所以液態水的質量分律表示為

$$C_l^{H_2O} = 1 \quad (2.21)$$

而水蒸氣的質量分律表示如下：

$$C_g^{H_2O} = \frac{\rho_v^{H_2O}}{\rho_g} = \frac{P_v M^{H_2O}}{P M^{air}} \quad (2.22)$$

飽和氣態壓力依據經驗公式為

$$\log_{10} P_v = -2.1794 + 0.02953(T + 273) - 9.1837 \times 10^{-5} (T + 273)^2 + 1.4454 \times 10^{-7} (T + 273)^3 \quad (2.23)$$

將上兩個條件分別帶入Eq (2.2)，可簡化統御方程式為：

$$\nabla \cdot (\varepsilon_d \gamma_{H_2O} \rho u C^{H_2O}) = -\nabla \cdot [(C_l^{H_2O} - C_g^{H_2O}) j_l] \quad (2.24)$$

若考慮一維直角座標則可簡化為

$$\frac{d}{dy} \cdot (\varepsilon_d \gamma_{H_2O} \rho u C^{H_2O}) = -\frac{d}{dy} \cdot [(C_l^{H_2O} - C_g^{H_2O}) j_l] \quad (2.25)$$

而且水的對流修正係數為

$$\gamma_{H_2O} = \frac{\rho(\lambda_l C_l^{H_2O} + \lambda_g C_g^{H_2O})}{\rho_l s C_l^{H_2O} + \rho_g (1-s) C_g^{H_2O}} = \frac{\rho(\lambda_l + \lambda_g C_g^{H_2O})}{\rho C^{H_2O}} \quad (2.26)$$

將Eq (2.4)、Eq (2.20)、Eq (2.21)、Eq (2.22)、Eq (2.26)代入Eq (2.25)，

並對Eq (2.25)積分，則可得

$$\begin{aligned} (\lambda_l + \lambda_g \frac{\rho_v^{H_2O}}{\rho_g}) \times \left[-\frac{I}{2F} (1+2\alpha) M^{H_2O} + \frac{I}{4F} M^{O_2} \right] + (1 - \frac{\rho_v^{H_2O}}{\rho_g}) \frac{K \lambda_l \lambda_g}{\nu} \sigma \cos \theta_c \left(\frac{\varepsilon_d}{K} \right)^{1/2} \frac{dJ(s)}{ds} \frac{ds}{dy} \\ = -\frac{I}{2F} M^{H_2O} (1+2\alpha) \end{aligned} \quad (2.27)$$

考慮微孔層的水的質量分率時，沿用Eq (2.2)、Eq (2.21)、Eq (2.22)可

得

$$\nabla \cdot (\varepsilon_m \gamma_{H_2O} \rho u C^{H_2O}) = -\nabla \cdot [(C_l^{H_2O} - C_g^{H_2O}) j_l] \quad (2.28)$$

由此可知為孔層水的質量分率的統御方程式與氣體擴散層十分相

似，因此其分析方法與氣體擴散層相似。

2.2.3 氧氣質量分率

因為氧氣不溶於液態中，所以液態氧的質量分率為零，即

$$C_l^{O_2} = 0 \quad (2.29)$$

將上式代入Eq (2.2)，並根據加以簡化可得

$$\nabla \cdot (\varepsilon_d \gamma_{O_2} \rho u C^{O_2}) = \nabla \cdot [\varepsilon_d \rho_g (1-s) D_g^{O_2} \nabla C_g^{O_2}] + \nabla \cdot [(C_g^{O_2}) j_l] \quad (2.30)$$

若考慮一維直角座標則可簡化為

$$\frac{d}{dy} (\varepsilon_d \gamma_{O_2} \rho u C^{O_2}) = \frac{d}{dy} [\varepsilon_d \rho_g (1-s) D_g^{O_2} \frac{d}{dy} C_g^{O_2}] + \frac{d}{dy} [(C_g^{O_2}) j_l] \quad (2.31)$$

且其中的對流修正項為

$$\gamma_{O_2} = \frac{\rho(\lambda_l C_l^{O_2} + \lambda_g C_g^{O_2})}{\rho_l s C_l^{O_2} + \rho_g (1-s) C_g^{O_2}} = \frac{\rho(\lambda_g C_g^{O_2})}{\rho C^{O_2}} \quad (2.32)$$

將Eq (2.4)、Eq (2.20)、Eq (2.29)、Eq (2.32)代入Eq (2.31)，並對式子

加以積分可得下式

$$(\lambda_g C_g^{O_2}) \times \left[-\frac{I}{2F} (1+2\alpha) M^{H_2O} + \frac{I}{4F} M^{O_2} \right] - \left[C_g^{O_2} \frac{K \lambda_l \lambda_g}{\nu} \sigma \cos \theta_c \left(\frac{\varepsilon_d}{K} \right)^{1/2} \frac{dJ(s)}{ds} \frac{ds}{dy} \right] - [\varepsilon_d \rho_g (1-s) D_g^{O_2} \frac{d}{dy} C_g^{O_2}] = \frac{I}{4F} M^{O_2} \quad (2.33)$$

本文利用Bruggeman-type 修正法 [5] 來修正氧氣在多孔性材質中的

等效擴散係數：

$$D_g^{\alpha eff} = [\varepsilon(1-s)]^r D_g^\alpha \quad (2.34)$$

將Eq (2.34)代入Eq (2.33)可得

$$\begin{aligned}
(\lambda_g C_g^{O_2}) \times \left[-\frac{I}{2F} (1+2\alpha) M^{H_2O} + \frac{I}{4F} M^{O_2} \right] - \left[C_g^{O_2} \frac{K \lambda_l \lambda_g}{\nu} \sigma \cos \theta_c \left(\frac{\varepsilon_d}{K} \right)^{1/2} \frac{dJ(s)}{ds} \frac{ds}{dy} \right] \\
- \left[\varepsilon_d^\tau \rho_g (1-s)^\tau D_g^{O_2} \frac{d}{dy} C_g^{O_2} \right] = \frac{I}{4F} M^{O_2}
\end{aligned} \tag{2.35}$$

其中 ε_d 和 τ 分別為陰極氣體擴散層之可變孔隙度和彎曲係數。

考慮微孔層的氧氣質量分率時，沿用Eq (2.29)、Eq (2.30)、Eq (2.32)、

Eq (2.34)所以可以得到以下的形式

$$\begin{aligned}
(\lambda_g C_g^{O_2}) \times \left[-\frac{I}{2F} (1+2\alpha) M^{H_2O} + \frac{I}{4F} M^{O_2} \right] - \left[C_g^{O_2} \frac{K \lambda_l \lambda_g}{\nu} \sigma \cos \theta_c \left(\frac{\varepsilon_m}{K} \right)^{1/2} \frac{dJ(s)}{ds} \frac{ds}{dy} \right] \\
- \left[\varepsilon_m^\tau \rho_g (1-s)^\tau D_g^{O_2} \frac{d}{dy} C_g^{O_2} \right] = \frac{I}{4F} M^{O_2}
\end{aligned} \tag{2.36}$$

其中 ε_m 和 τ 分別為陰極微孔層之可變孔隙度和彎曲係數。

2.3 邊界條件

且一開始由流道流入氣體擴散層時，初始都為氣體流動，所以邊

界如下：

$$\text{At } y = H_1 \quad s = 0 \tag{2.37}$$

$$\text{水的質量分率初始進氣 } C_g^{H_2O} \Big|_{y=H_1} = C_{g,in}^{H_2O} \tag{2.38}$$

而初始的氧氣濃度等於進氣濃度，所以氧氣的邊界條件如下

$$C_g^{O_2} = C_{g,in}^{O_2} \tag{2.39}$$

在氣體擴散層與微孔層之間的邊界條件如下：

$$\text{At } y = H_2$$

$$\text{水的質量分率連續 } C_{GDL}^{H_2O} \Big|_{y=H_2} = C_{MPL}^{H_2O} \Big|_{y=H_2} \tag{2.40}$$

且兩層之間壓力連續 $P_c^{GDL} = P_c^{MPL}$ (2.41)

即 $\cos\theta_c^{GDL} \left(\frac{\varepsilon^{GDL}}{K^{GDL}} \right)^{1/2} j(s^{GDL}) = \cos\theta_c^{MPL} \left(\frac{\varepsilon^{MPL}}{K^{MPL}} \right)^{1/2} j(s^{MPL})$ (2.42)

在微孔層與觸媒層之間的邊界條件如下：

氧氣的質量分律 $C_{g,GDL}^{O_2} = C_{g,MPL}^{O_2}$ (2.43)

其中 h_m 為質量傳輸係數，與Sherwood number有關

$$Sh = \frac{h_m H}{D_g^{O_2}} = 2.693$$

2.4 極化電流

極化電流的定義如下：

$$V = V_{oc} - \eta - \eta_{ohm}$$
 (2.44)

其中右式的第一項為開迴路電壓，第二項為陰極過電位，第三項為歐姆損失，其中開迴路電壓為

$$V_{oc} = 1.229 - 0.85 \times 10^{-3} (T - 298.15) + 4.31 \times 10^{-5} T \left[\ln(P_{H_2}) + \ln(P_{O_2}) \right]$$
 (2.45)

而此處的歐姆損失只考慮質子交膜與觸媒層的損失

$$\eta_{ohm} = I \left(\frac{H_{mem}}{\kappa_{mem}} + 2 \frac{H_{cl}}{\kappa_{cl}} \right)$$
 (2.46)

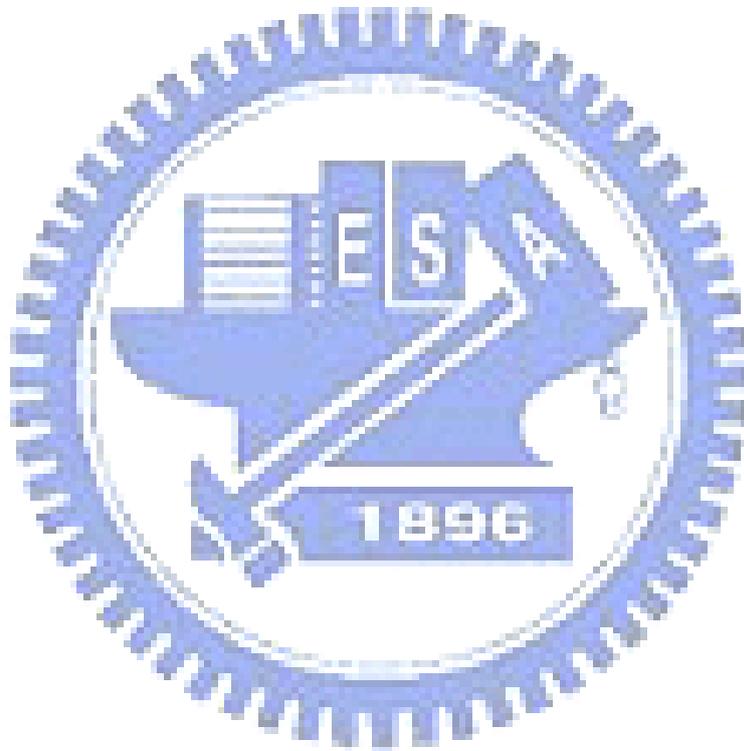
其中 H 是指厚度， κ 為離子傳導率，有以下的關係式

$$\kappa_{mem} = (0.5139\lambda - 0.326) \exp \left[1268 \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T} \right) \right]$$
 (2.47)

本篇只考慮觸媒層為單一介面，並使用Tafel equation描述觸媒層上的電化學反應，並加以修正

$$\frac{dI}{dx} = (1-s)ai_0^{ref} \frac{C_{rxn}^{O_2}}{C_{ref}^{O_2}} \exp\left(\frac{\alpha_c F}{RT} \eta\right) \quad (2.48)$$

其中 ai_0^{ref} 是交換電流密度， α_c 是陰極傳輸係數。



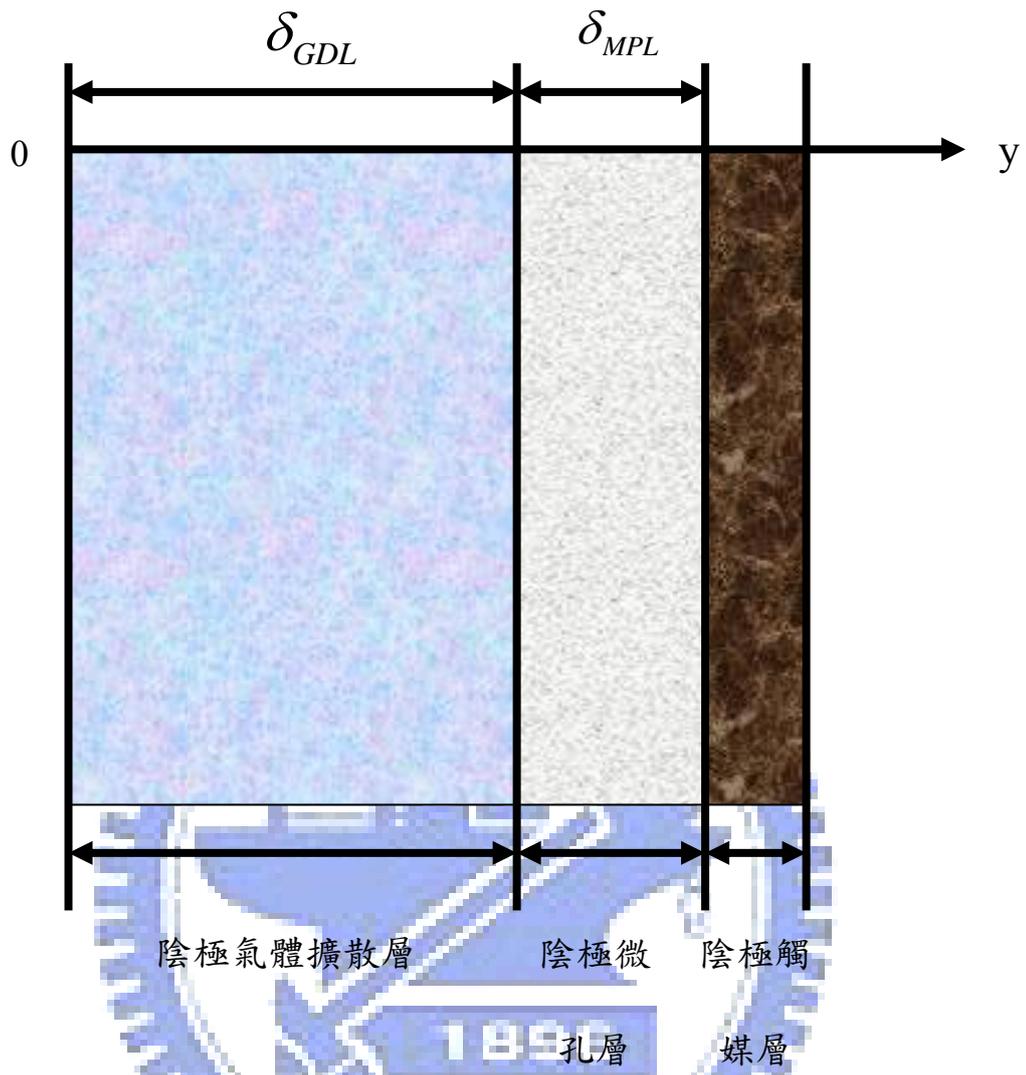


圖 2-1 物理模型

三、數值方法

對於需要大量計算資料時，為了增加計算效率，通常都會借助電腦來幫我們處理，而為了要將方程式化為電腦可以計算的語言，首先必需將微分方程式加以離散化，再進一步寫成使成為電腦可以處理的形式，而在本文中所選用的方法為 Runge-Kutta 方法。

3.1 Runge-Kutta 方法

一般解初始值問題常用到 Runge-Kutta 法，因為此法程式設計簡單，而且較為準確和實際，因此常做為計算機解常微分式的方法再此選用的方法為四階 R-K 法，這是由 Euler 法改良出的數值方法。

所謂 Euler 法，是由以知點開始，即 (x_0, y_0) ，取距離初始點微小距離 h ，再藉由以知微分方程式，繼續向前推展得到各點斜率，即 $x=x_0, x_1=x_0+h, x_2=x_1+h, \dots$ ，估出 y_1, y_2, \dots ，連接 (x_0, y_0) (x_1, y_1) $(x_2, y_2) \dots$ ，得一段段線條，來估計原曲線。此為單一步驟方法不再修正，所以有不易估計誤差的缺點，而且實際比對時誤差相當大，其使用的概念如圖 3-1。

Runge-Kutta 法則是將 Euler 法求取曲線斜率的方法加以修正，二階 Runge-Kutta 法是將以知點的斜率和下一點的斜率作平均，四階 Runge-Kutta 法使用概念如圖 3-2，是將微小距離 h 再分為四段，分別求取斜率再進行斜率平均，如此所得出的結果和泰勒展開式取至四次項的準確度一樣，誤差為 h 的五次方，比起 Euler 法的準確度高出許多。

此方法有三個特性，其一為只需有 (x_i, y_i) 的點即可求 y_{i+1} 點，其二為若與泰勒級數相符合至第 n 項，則稱 n 階 Runge-Kutta 法，其三為計算過程中只需 $f(x, y)$ ，不需 $f(x, y)$ 的微分項。

四階 Runge-Kutta 法的運算方程式如下：

$$y_{i+1} = y_i + \frac{h}{6}(K_1 + 2K_2 + 2K_3 + K_4) \quad (3.1)$$

其中

$$K_1 = f(x_i, y_i) \quad (3.2)$$

$$K_2 = f\left(x_i + \frac{h}{2}, y_i + \frac{h}{2}K_1\right) \quad (3.3)$$

$$K_3 = f\left(x_i + \frac{h}{2}, y_i + \frac{h}{2}K_2\right) \quad (3.4)$$

$$K_4 = f(x_i + h, y_i + hK_3) \quad (3.5)$$

本研究中以 Runge-Kutta 法分析在氣體擴散層以及微孔層的水的飽和度。

3.2 收斂條件

當飽和度不隨著時間的變化而改變時，就是到達了穩態，而要判別是否達到穩態，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，如果小於收斂條件，則代表尚未達到穩態，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，可利用下面這個式子來判定：

$$\varepsilon_{error} = \frac{S_i^{n+1} - S_i^n}{S_i^n} \leq 10^{-4} \quad (3.6)$$

其中 S_i^{n-1} 為 S_i^n 的前一個時間的飽和度，當每一層中的飽和度都滿足滿足(3.6)式，當飽和度分佈及電流密度分佈符合此條件時，計算也因而終止，則可將系統視為已經到達穩態。

3.3 解題流程

本文解題的流程如圖 3-3 所示，將(2.27)式結合關係式(2.5)~(2-13)並帶入邊界條件(2.37)、(2.38)以及(2.40)，即可計算液態水飽和度，接著計算液態水直到達收斂條件才停止。然後將(2.33)式結合關係式(2.5)~(2-13)並帶入邊界條件(2.39)、(2.42)以及(2.43)，以計算氧氣濃度的部份，計算至氧氣濃度達收斂條件，之後輸出液態水飽和度以及氧氣濃度，在進行後續處理。

3.3 格點測試

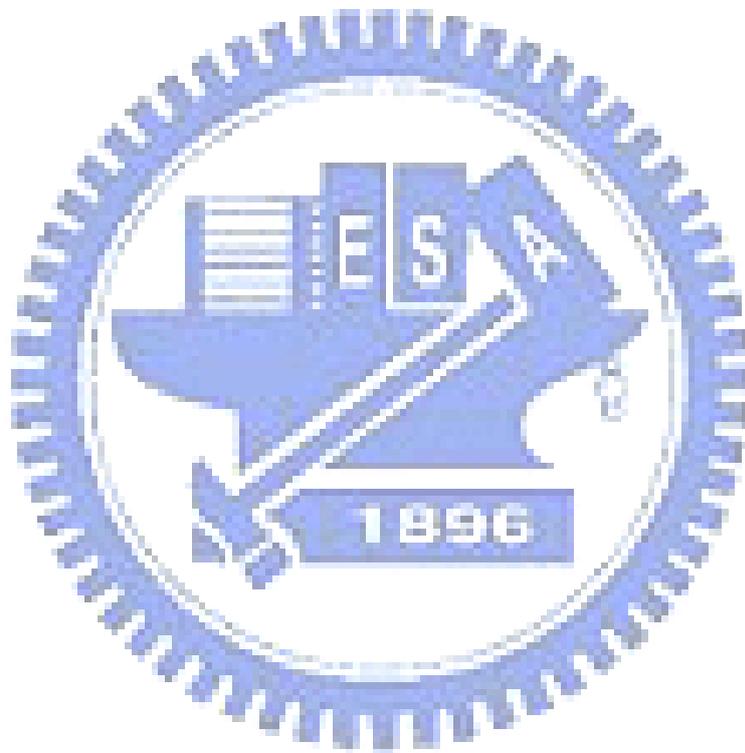
為了使內部網格區分的大小、多寡，不至於影響到最後結果的正確性。因此，往往在實行數值模擬方法之前，格點測試的工作有其必要性。而網格空間分佈主要有準確性、數值穩定性和花費時間等三大考量。通常而言，網格區分越細密，則所計算出來的值也會越精確，相對地花費時間也較多。但在某些特殊情況下，網格區分太細密，會因數值上四捨五入誤差(Round-off error)和網格變形的緣故，反而會導致結果的不正確及數值的不穩定現象。因此可藉由格點測試的工作，在有限的電腦資源中尋得網格分佈的最佳化：即為利用最少量的網格數，且其存在著最小的變形量，以獲得相同結果的正確解。

圖 3-4 所示為陰極氣體擴散層中，液態水飽和度的格點測試結果圖，圖中分別為 51 格點、101 格點與 201 格點。結果顯示，101 格點與 201 格點數的結果所呈現的誤差在 1% 以下，而 51 格點與兩組相較之下相差很多，而基於時間上的考量，本文採用 101 格點作為物裡模型格點取決依據。

3.4 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。

Pasaogullari and Wang [28]以數值方法探討質子交換膜燃料電池中，使用兩項流模式分析液態水含量與氣體擴散層和微孔層之間的關係。因此本文針對此篇論文液態水含量做驗證，數值方面採用 Runge-Kutta 法求解。圖 3-5 為本論文與 Pasaogullari and Wang [28]做驗證的結果。



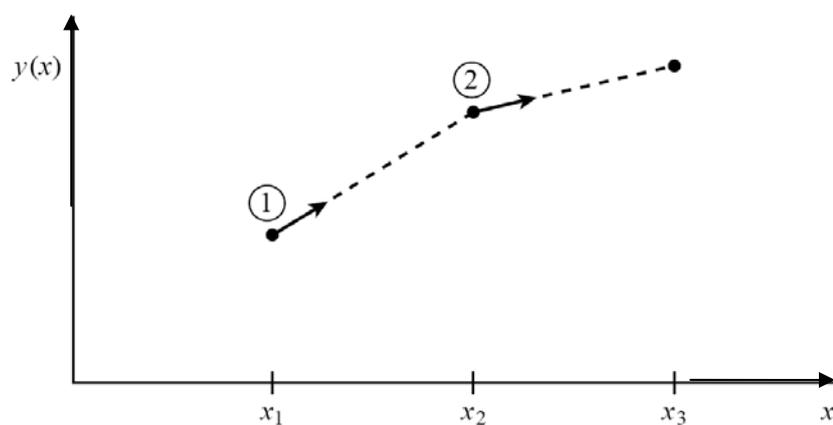
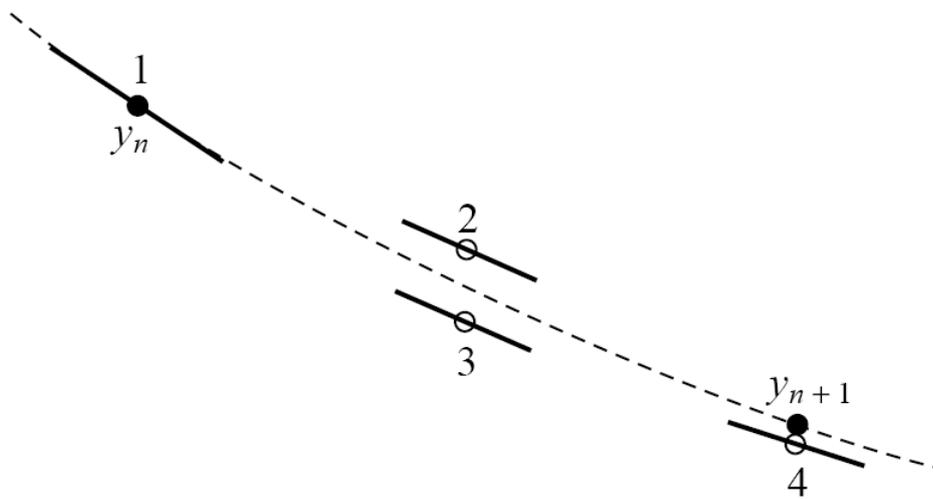


圖 3-1 Euler 法格點分布示意圖



1896

圖 3-2 四階 Runge-Kutta 法格點分布示意圖

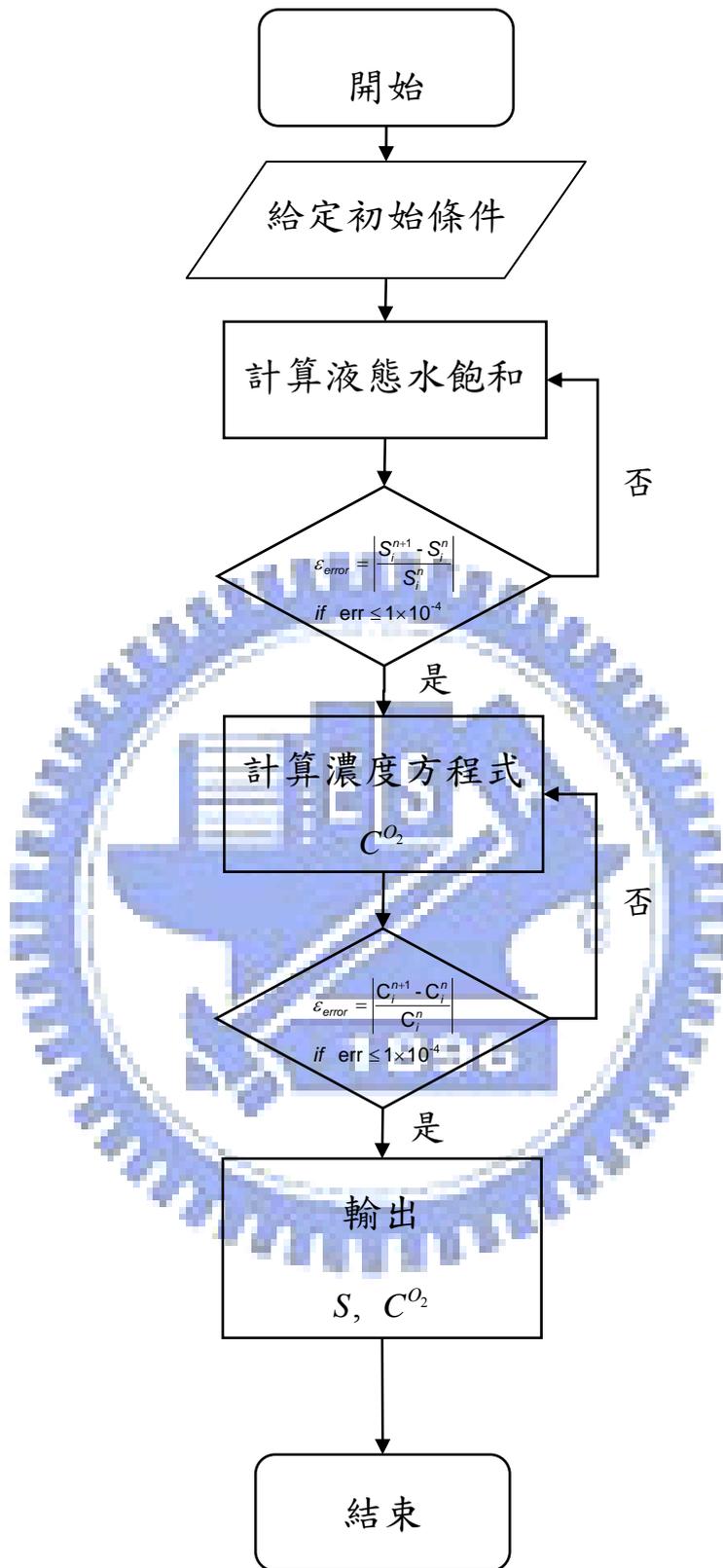


圖 3-3 數值計算流程圖

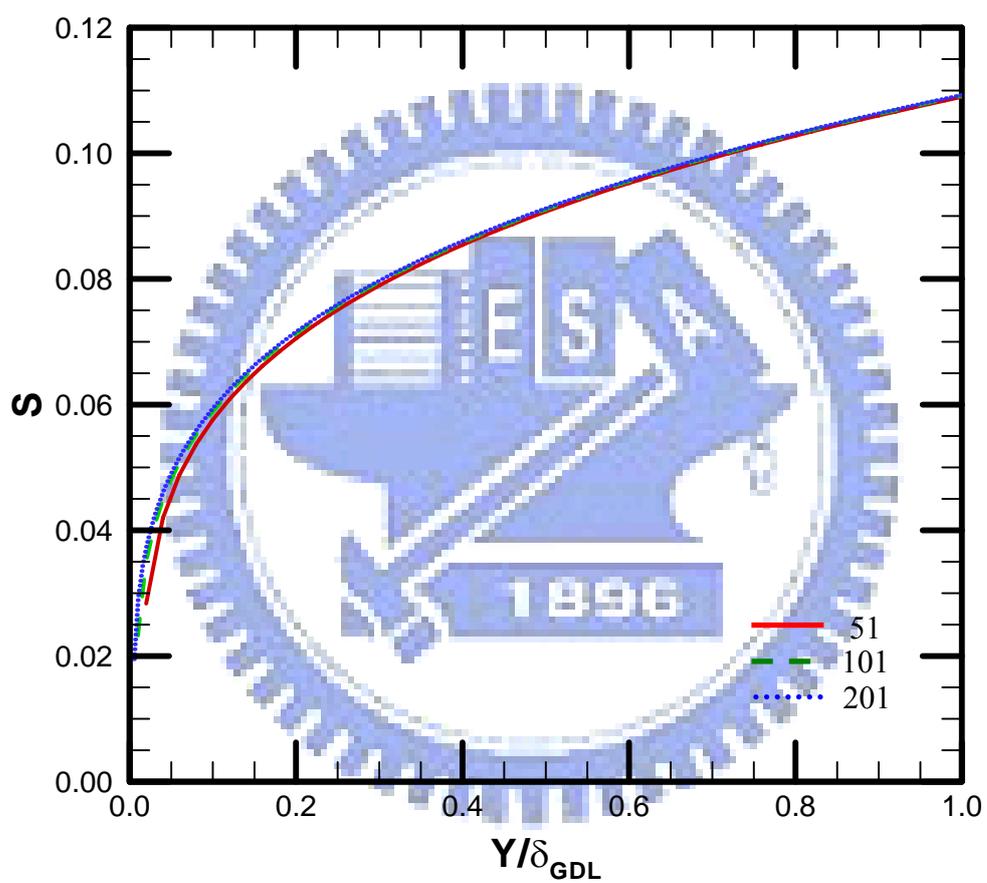


圖 3-4 操作電壓 0.4 V 時液態水之格點測試結果圖

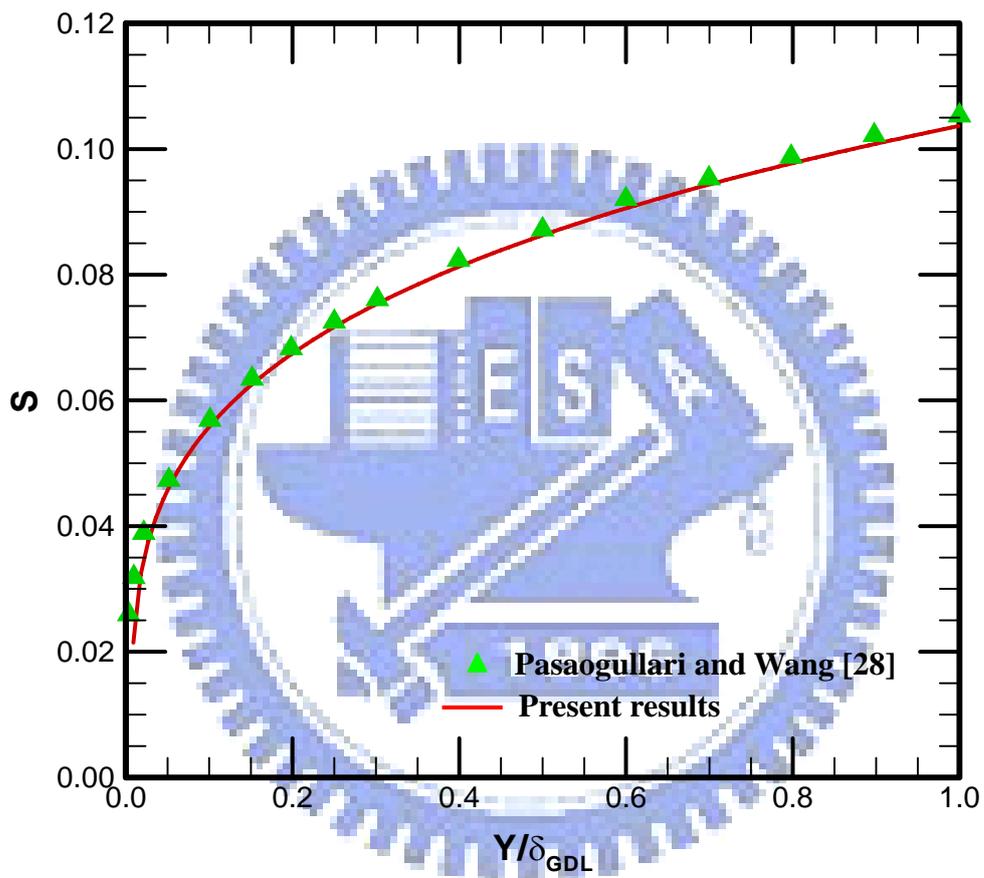


圖 3-5 驗證 Pasaogullari and Wang [28] 液態水飽和度的分布情形

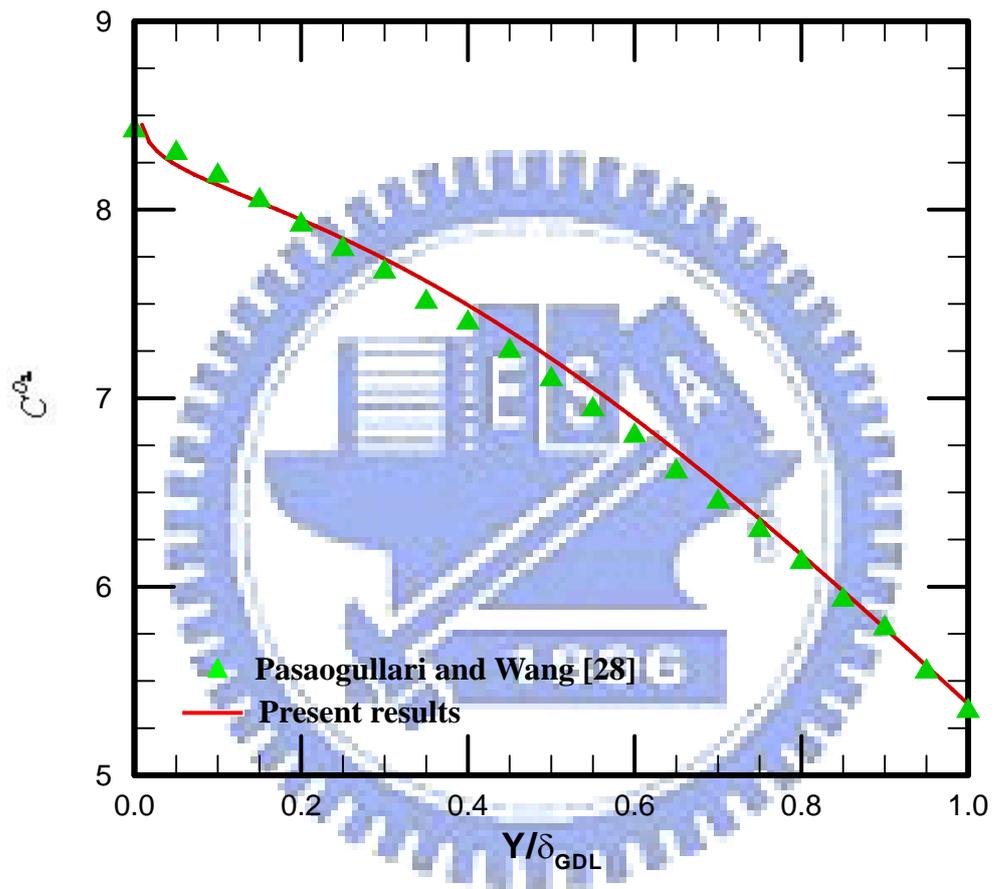


圖 3-6 驗證 Pasaogullari and Wang [28] 氧氣在氣體擴散層的分佈情形

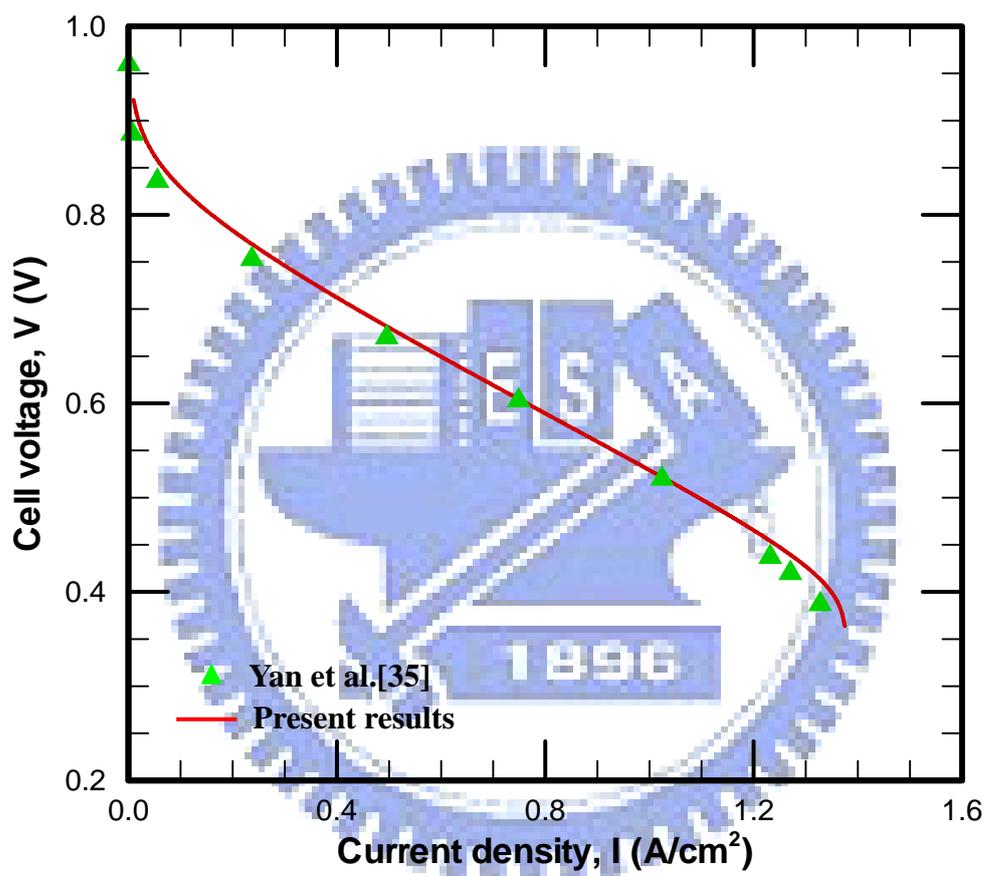


圖 3-7 驗證 Yan et al.[35] 的性能極化曲線

四、結果與討論

本文數值計算乃依據前述章節之基本假設、理論分析及邊界條件，建立數值計算模型及格點劃分，並且以指定的數值方法及收斂條件當作計算方法。求解陰極半電池不同孔隙率、接觸角時液態水飽和度在氣體擴散層和微孔層不同厚度下的分布情形，以及氧氣含量在氣體擴散層和微孔層不同厚度下的分布情形。當只有氣體擴散層時，液態水飽和度會隨著越接近觸媒層而遞減，當加入微孔層時，因為兩層之間的孔隙率、接觸角、滲透率等性質都有所不同，因此在兩層的介面上的毛細壓力是相同的，但是因為其他的性質都不一樣，而使得兩層的毛細壓力有所改變，由 Darcy's law 可知，速度會與壓力梯度成反比，所以會增加微孔層流向氣體擴散層的速度，而將液態水大量的帶走。

4.1 微孔層厚度效應

圖 4-1 所示為微孔層厚度分別為 $30\mu\text{m}$ 、 $50\mu\text{m}$ 、 $70\mu\text{m}$ 、 $90\mu\text{m}$ 時，液態水飽和度隨著無因次化的氣體擴散層加微孔層的厚度的變化情形。當厚度越厚時，微孔層的孔隙率比氣體擴散層小使得水容易堵塞住洞，當厚度越厚反而使得水都把孔堵住了，所以微孔層的厚度不能太厚，此處為 $30\mu\text{m}$ 時液態水飽和度最小。如圖 4-2 所示，當加入微孔層後氧氣濃度有明顯的提升，主要是因為液態水受到毛細力的作用後往外排出，而使得氧氣得以順利的傳入，因此氧氣的濃度得以上升，當傳輸的厚度越厚，所剩下的氧氣濃度也就越少。4-3 所示為微孔層厚度分別為 $30\mu\text{m}$ 、 $50\mu\text{m}$ 、 $70\mu\text{m}$ 、 $90\mu\text{m}$ 時電池的極化性能曲線。當厚度越薄時液態水可以順利排除，如果太厚反而會使液態水累積更多，因此 $30\mu\text{m}$ 有較好的性能極化曲線。圖 4-4 所示為微孔層厚度分

別為 30 μm 、50 μm 、70 μm 、90 μm 時電池的功率曲線。由此可知當厚度越薄會有越好的功率，但是製程可做出的厚度不可能太薄所以此處最小厚度為 30 μm 。

4.2 微孔層孔隙率效應

圖 4-5 所示為改變微孔層孔隙率分別為 0.3、0.4、0.5 時，液態水飽和度隨著無因次化的氣體擴散層加微孔層的厚度的變化情形。由於孔隙率越大時，相對的毛細壓力也變的更小，所以有助於液態水的排除，因此當孔隙率越小時，液態水飽和度隨著厚度增加而減少的量也相對的變少了。圖 4-6 所示為改變微孔層孔隙率分別為 0.3、0.4、0.5 時，氧氣濃度隨厚度的變化情形。當孔隙率越大時，越不會阻礙氣體的傳輸，因此氧氣濃度隨孔隙率增大而增加。圖 4-7 為改變不同微孔層的孔隙度時電池的性能極化曲線圖，孔隙度分別為 0.3、0.4、0.5。孔隙度越小代表空孔的大小越小，再加上液態水的飽和度是以孔隙度為 0.3 時含量最大，因而也減少了氧氣傳到薄膜的量，所以電池的極化性能曲線的孔越大性能越好。圖 4-8 所示為微孔層孔隙率分別為 0.3、0.4、0.5 時的功率曲線圖。極化性能曲線的結果反應到此處的功率圖，孔隙率為 0.5 時可輸出最大的功率。

4.3 微孔層接觸角效應

圖 4-9 所示為接觸角(contact angle)分別為 100°、110°、120°、130°、140°、150°時，液態水飽和度隨著無因次化的氣體擴散層加微孔層的厚度的變化情形。接觸角主要與材料性質有關，恐水性材質的接觸角通常大於 90°，當角度越大時，也代表材料疏水性越好，也就是說可以更容易將水排除。由圖上可看出，液態水飽和度隨接觸角增加而減少，但是隨著角度的增大，液態水飽和度減少的量也為之漸減。圖 4-10 所示為改變微孔層接觸角分別為 100°、110°、120°、130°、

140°、150°時，氧氣濃度隨後度的變化情形。氧氣不會有所謂的接觸角，但是此處的氧氣會受到液態水飽和度的影響而變化，所以有小小的改變，但是影響不明顯。圖 4-11 所示為微孔層的接觸角分別為 100°、110°、120°、130°、140°、150°時電池的極化性能曲線。當接觸角越大時，代表恐水性越好，也就是容易將液態水排除，但是由圖中可以看出當接觸角大於 120° 後提升接觸角所增加的性能很有限，幾乎沒有提昇。圖 4-12 所示為微孔層的接觸角分別為 100°、110°、120°、130°、140°、150°時電池的功率曲線，圖中顯示 120° 以上的接觸角最大功率相差不到 1%。



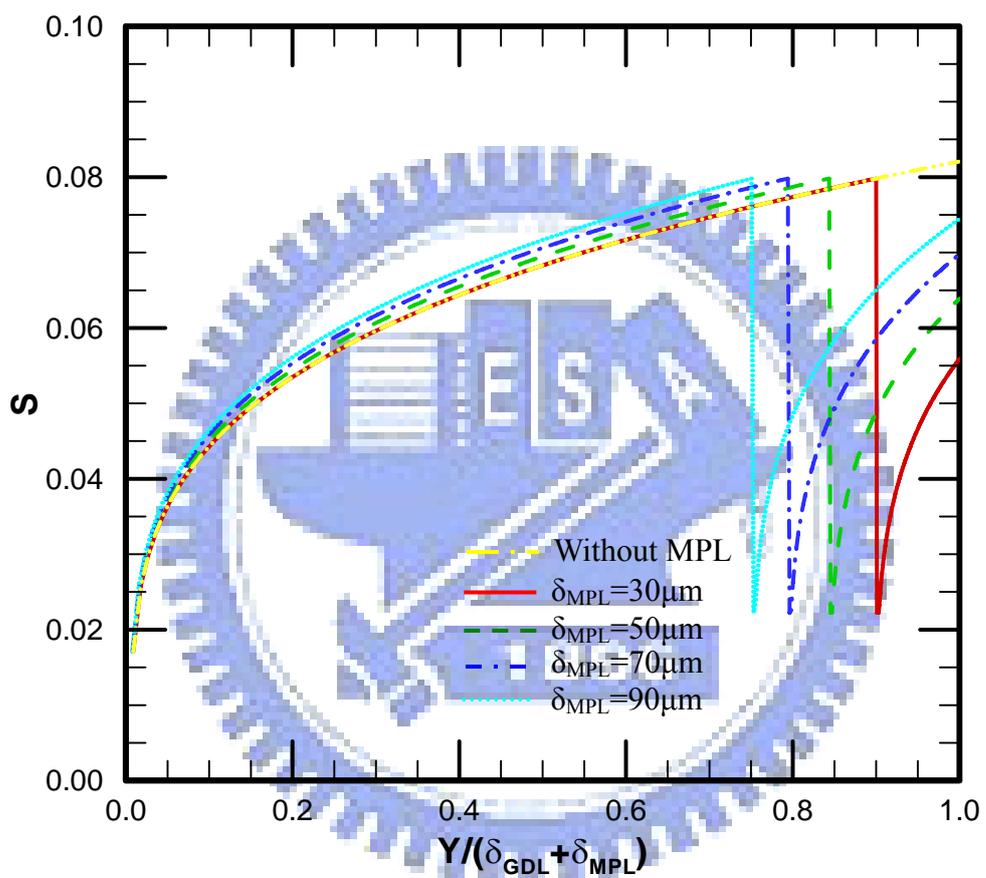


圖 4-1 不同微孔層厚度下操作電壓 0.6 V 時液態水分佈圖

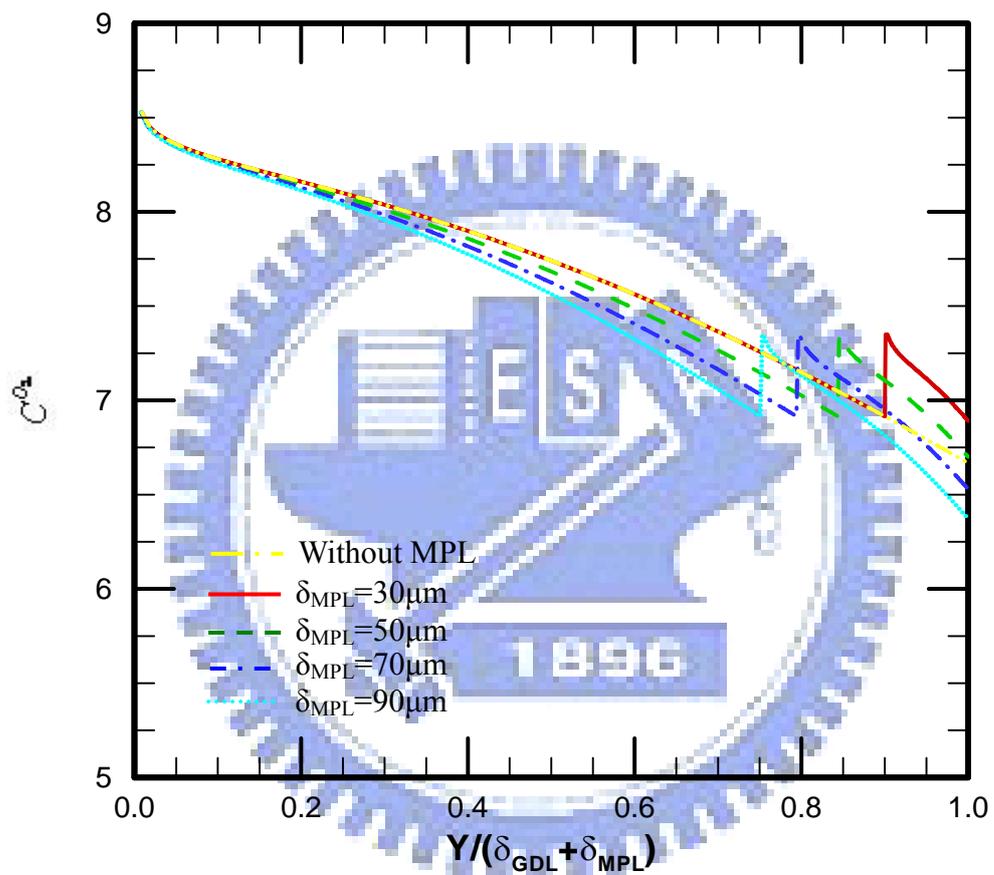


圖 4-2 不同微孔層厚度下操作電壓 0.6 V 時氧氣濃度分佈圖

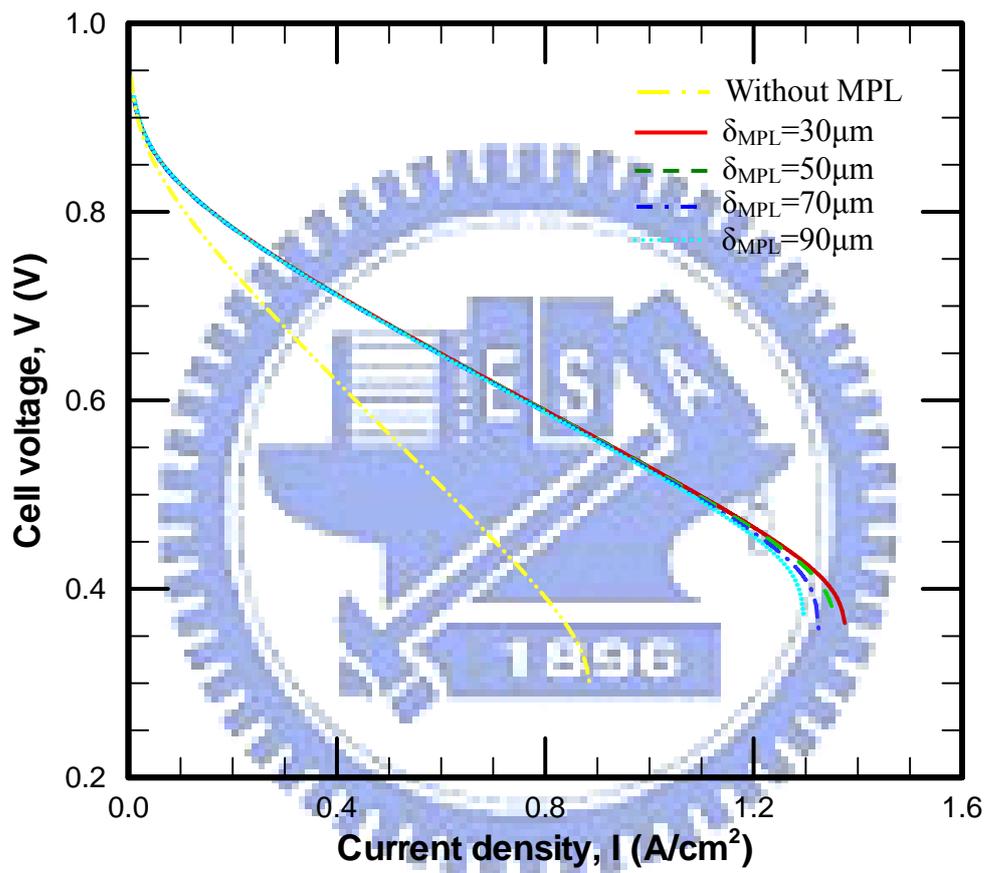


圖 4-3 不同微孔層厚度下電池極化曲線圖

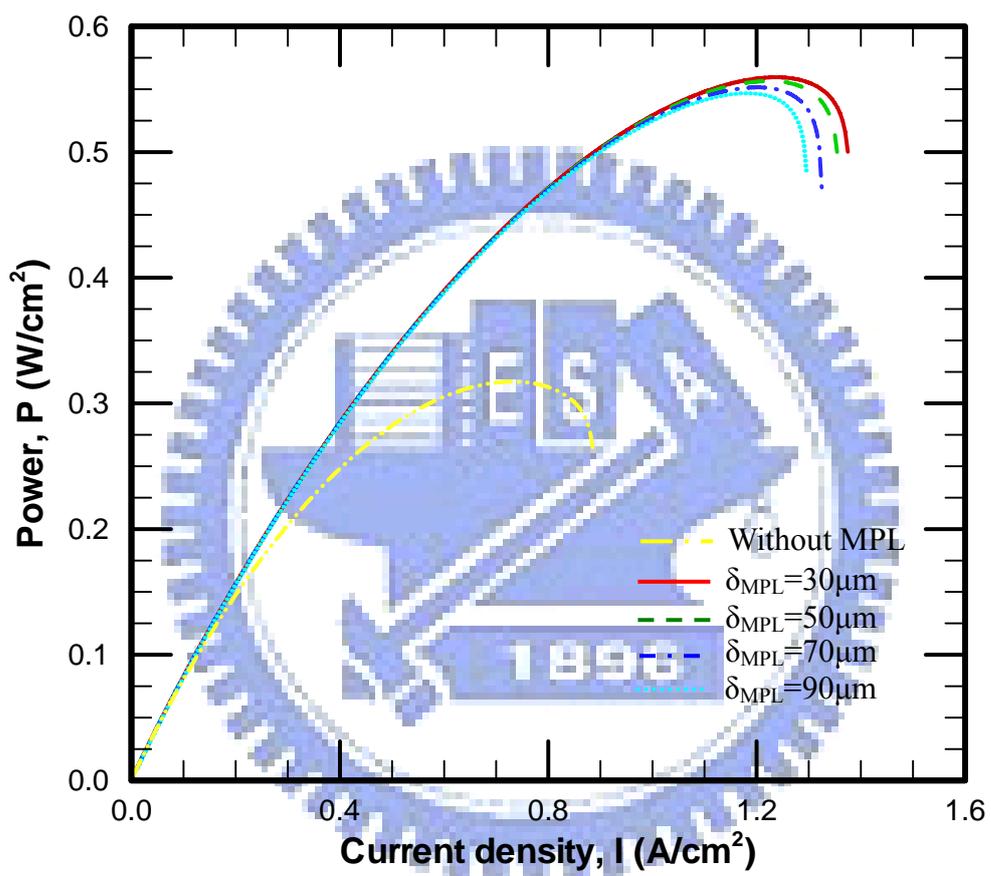


圖 4-4 不同微孔層厚度下電池功率曲線圖

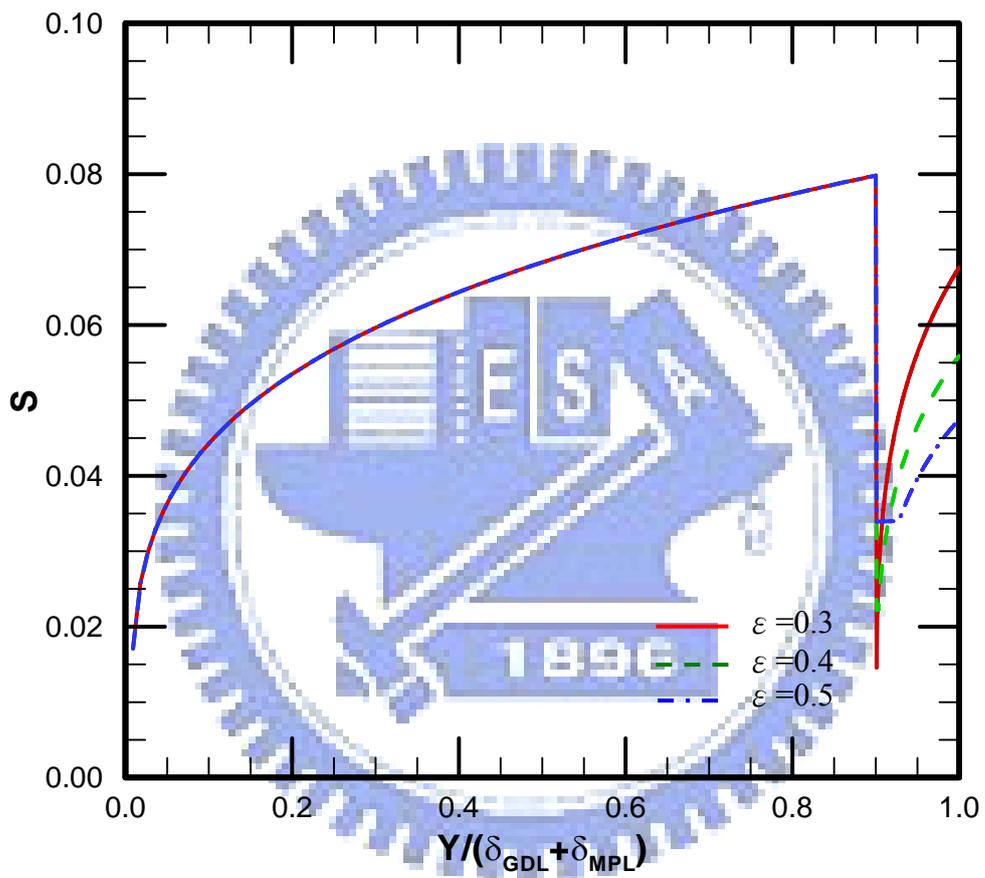


圖 4-5 不同微孔層孔隙率下操作電壓 0.6 V 時液態水分布圖

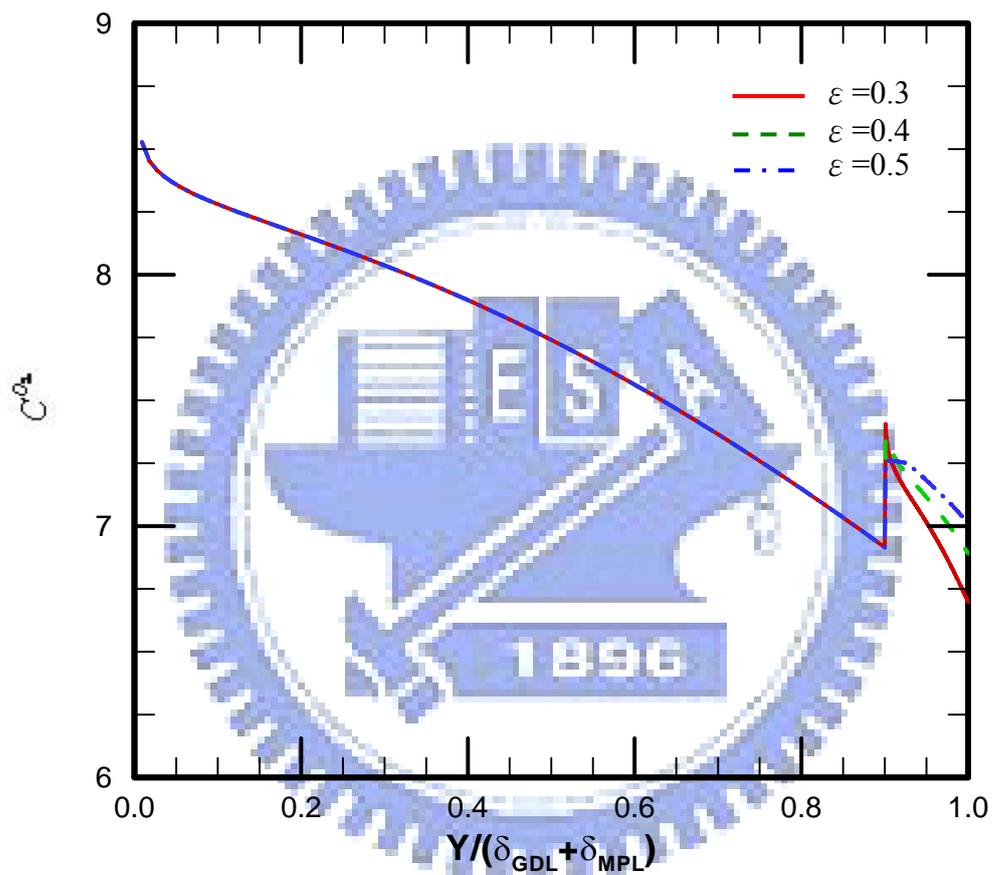


圖 4-6 不同微孔層孔隙率下操作電壓 0.6 V 時氧氣濃度分佈圖

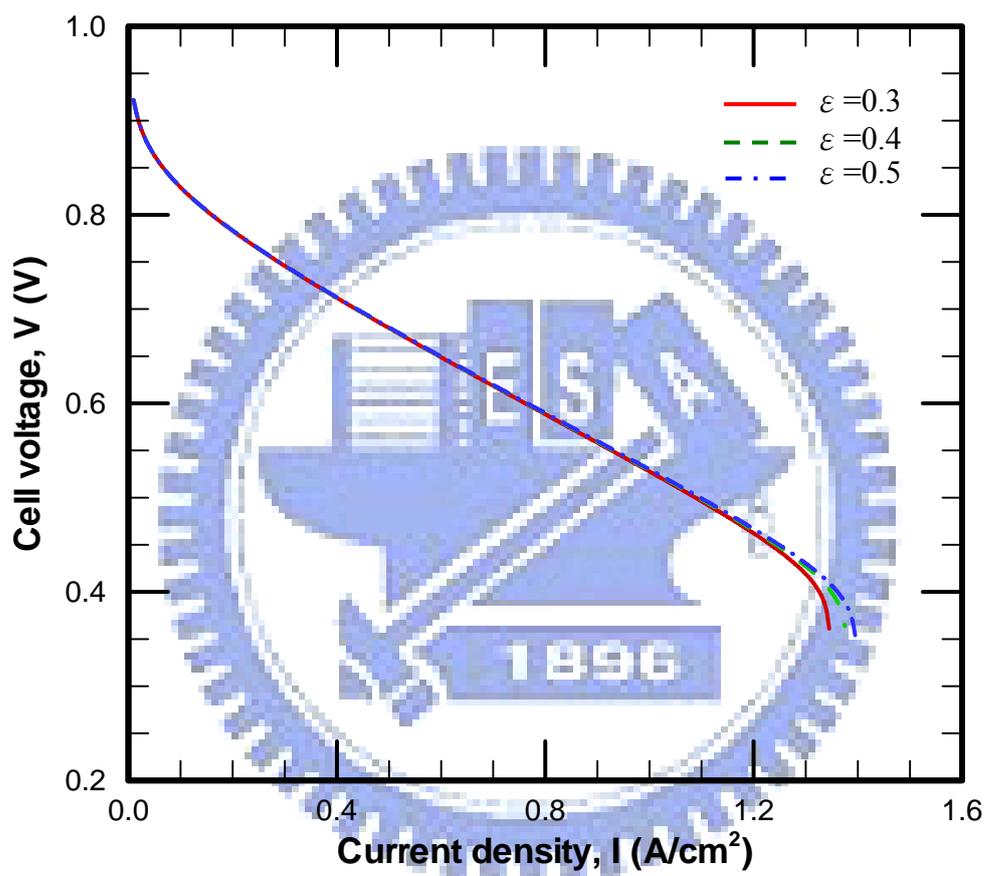


圖 4-7 不同微孔層孔隙率下電池性能曲線圖

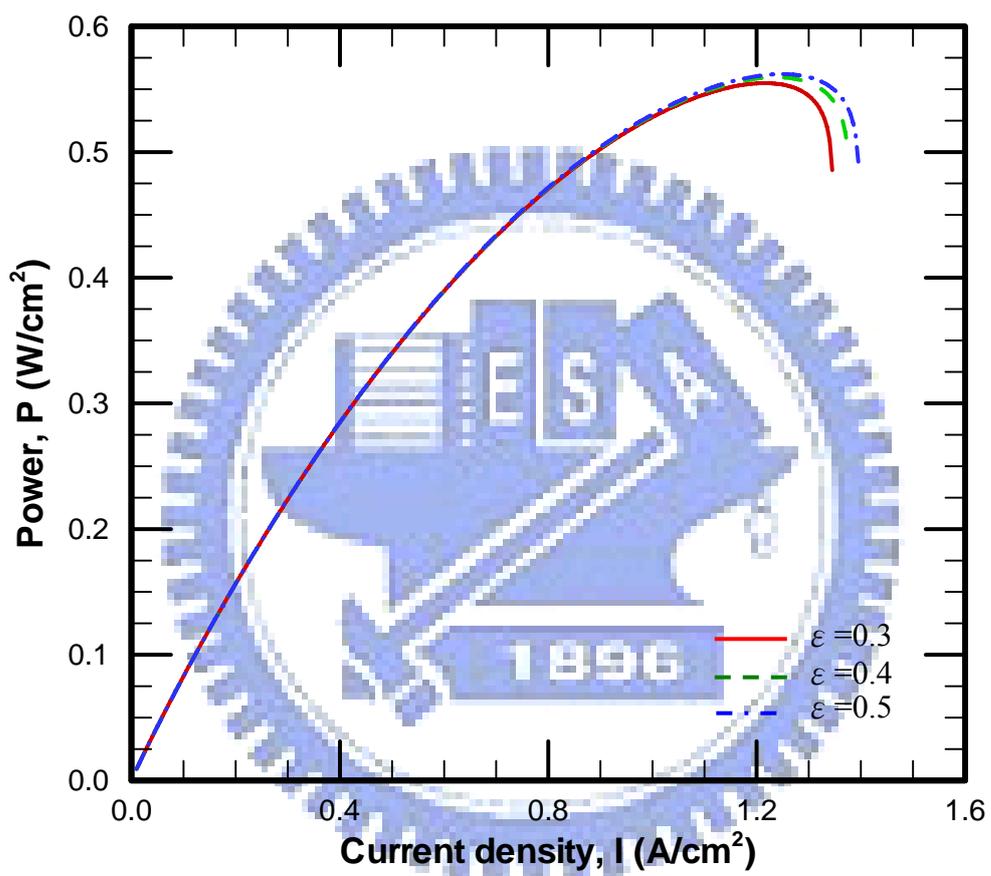


圖 4-8 不同微孔層孔隙率下電池功率曲線圖

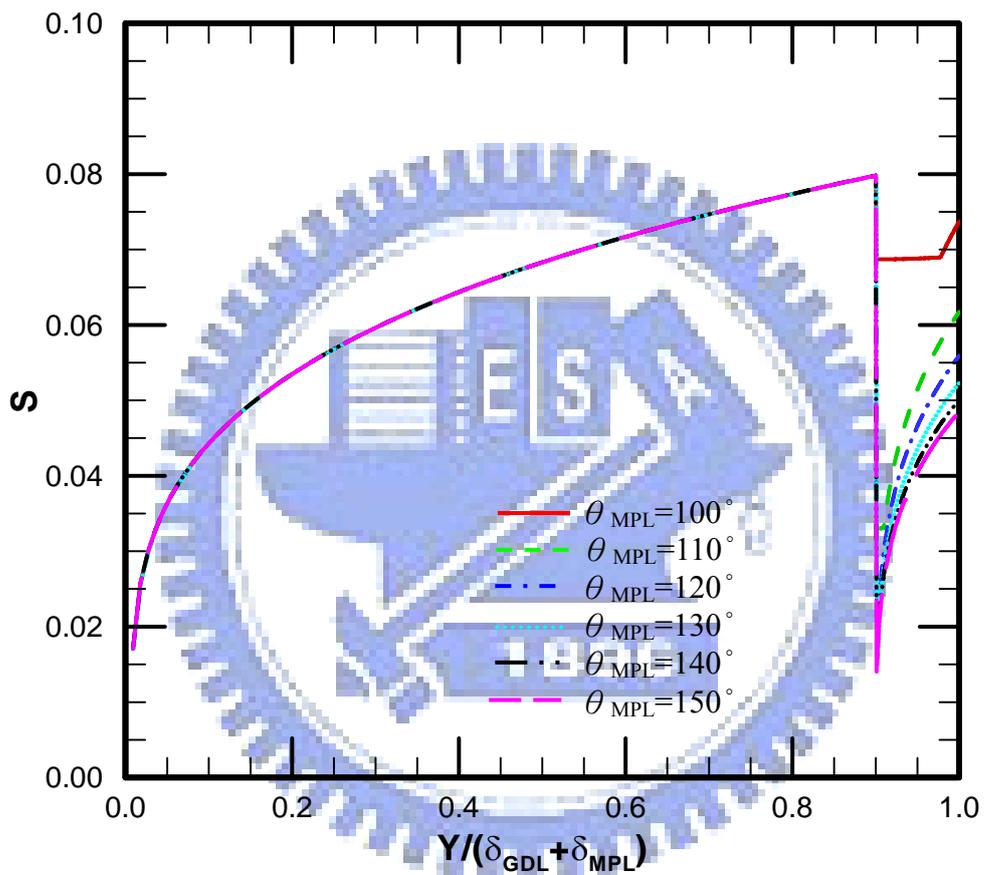


圖 4-9 不同微孔層接觸角下操作電壓 0.6 V 時液態水分布圖

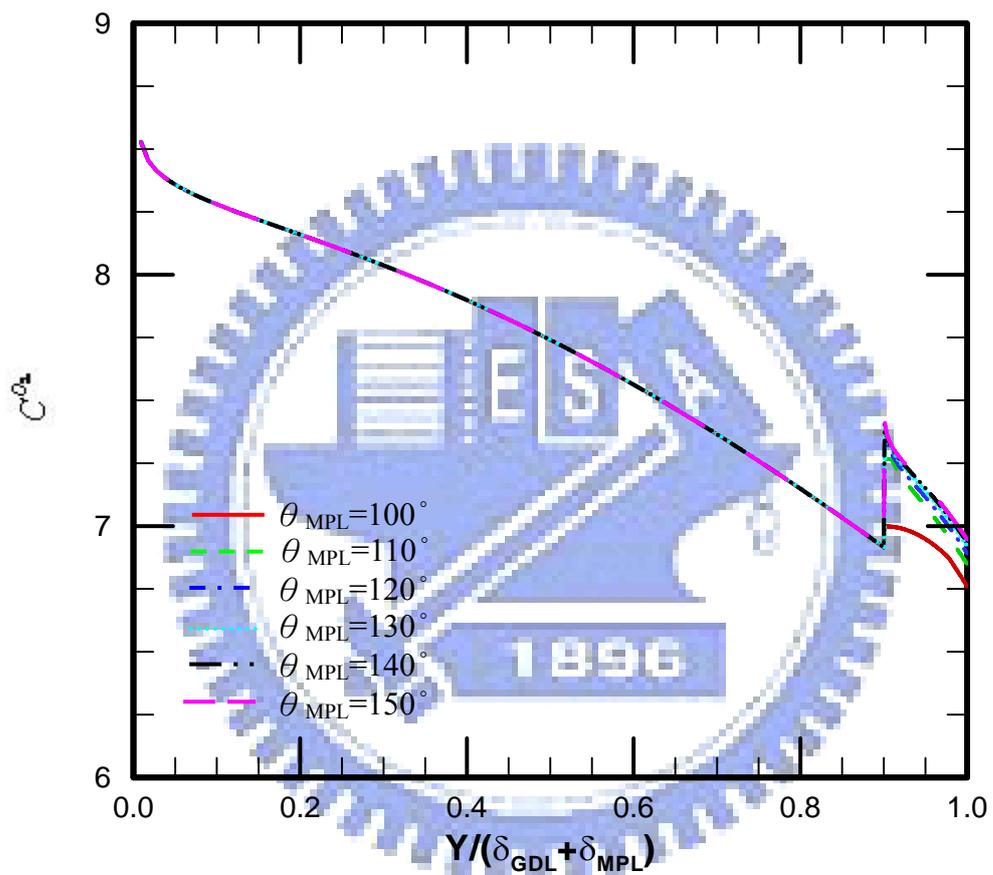


圖 4-10 不同微孔層接觸角下操作電壓 0.6 V 時氧氣濃度分布圖

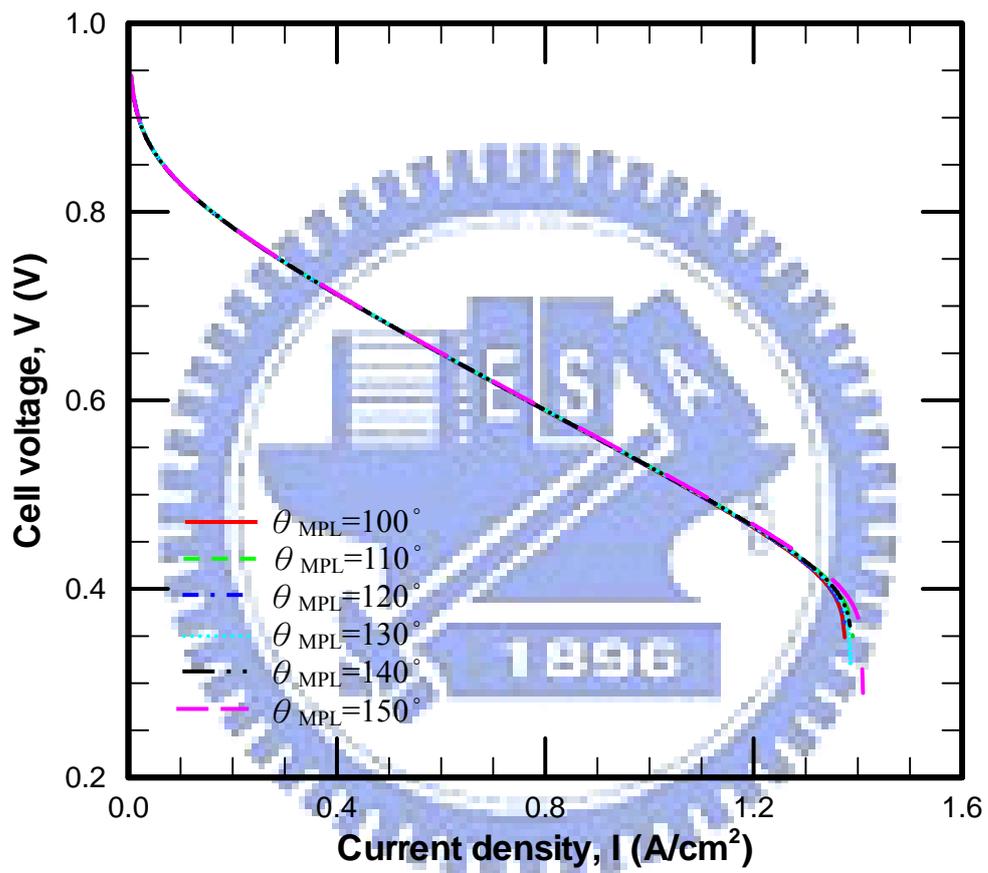


圖 4-11 不同微孔層接觸角下電池性能曲線圖

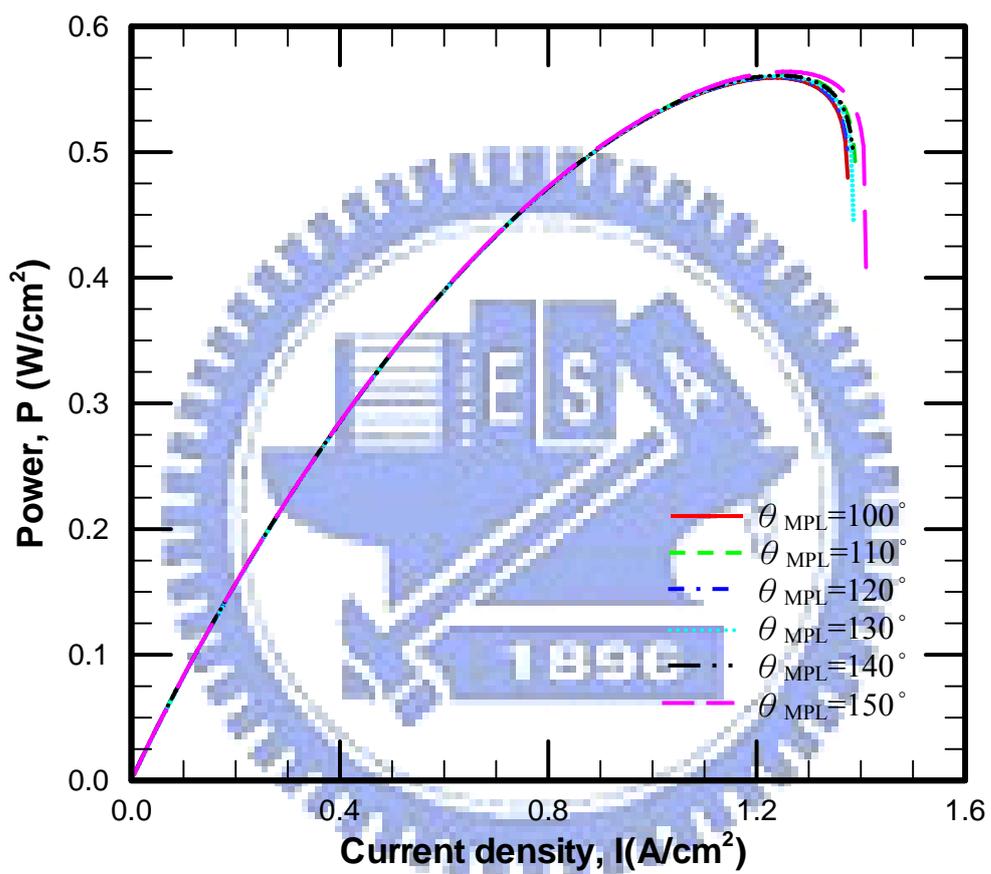
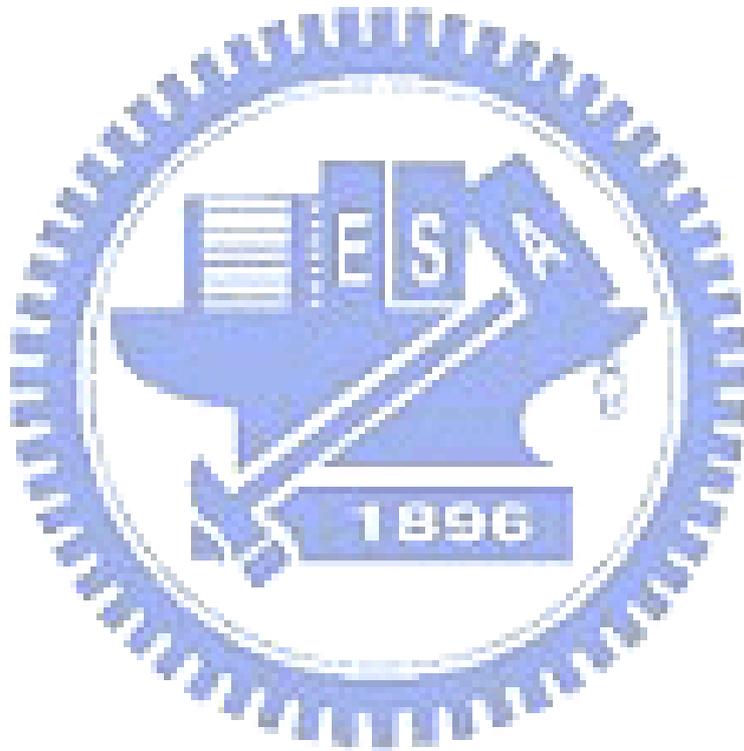


圖 4-12 不同微孔層接觸角下電池功率曲線圖

表 4-1 基本操作參數

參數	符號	值
交換電流密度 (A/m ³)	ai_0^{ref}	20000[28]
氧氣擴散係數 (m ² /s)	$D_g^{O_2}$	1.805×10^{-5} [39]
法拉第常數 (C/mol)	F	96487
流道厚度 (m)	H_1	1×10^{-3} [25]
GDL 厚度 (m)	$H_2 - H_1$	3×10^{-4} [25]
MPL 厚度 (m)	$H_3 - H_2$	3×10^{-3} [25]
觸媒層厚度 (m)	$H_4 - H_3$	1.29×10^{-5} [25]
薄膜厚度 (m)	H_{mem}	1.08×10^{-2} [25]
GDL 滲透率	K_d	5×10^{-13} [28]
流道寬度 (m)	L	0.05
氧氣分子量 (kg/mol)	M^{O_2}	0.032
水分子量 (kg/mol)	M^{H_2O}	0.018
空氣壓力 (Pa)	P_c	3.039×10^5
萬用氣體常數 (J/mol K)	R	8.314
電池溫度 (K)	T	353
進氣速度 (m/s)	V_{in}	0.4
水傳輸係數	α	0.5[28]

陰極傳輸係數	α_c	1
GDL 孔隙率	ϵ_d	0.6[28]
MPL 孔隙率	ϵ_m	0.4[28]
液態水密度 (kg/m^3)	ρ_l	971.8[39]
液態水動黏滯係數 (m^2/s)	ν_l	3.67×10^{-7} [39]
表面張力 (N/m)	σ	0.0625[28]



五、結論與建議

本文針對質子交換膜燃料電池中，使用兩相流模式對氣體擴散層與微孔層內部的液態水飽和度分布情形加以分析，為了模擬實際的操作情形，所以用真實的尺寸大小以及文獻的資料以輸入基本操作條件，以了解電池的極化性能曲線與功率曲線的分布情形，希望以此模擬分析的結果可以更了解內部傳輸的情形，以提供設計者一個更完善的設計作為參考。

5.1 結論

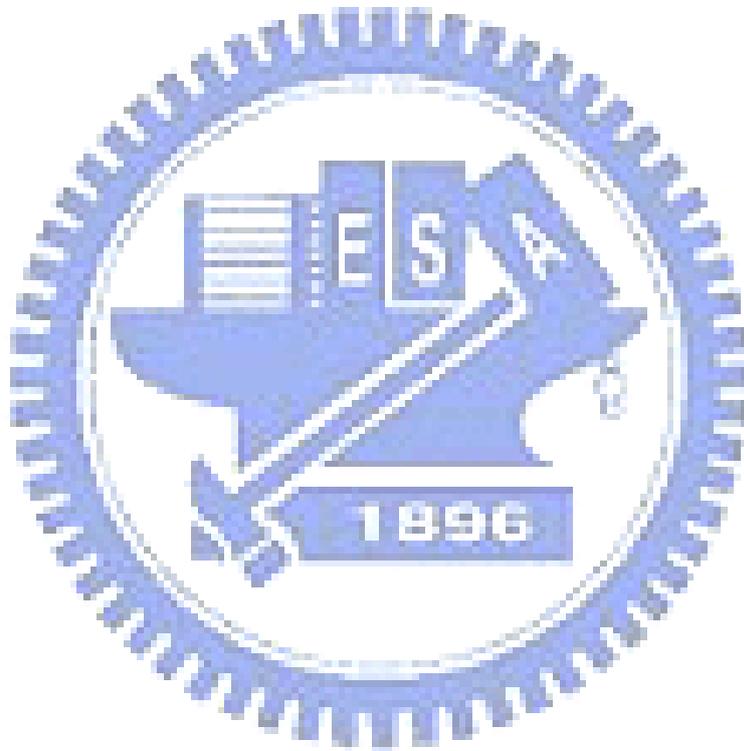
本文分析的是一維陰極半電池內部氣體擴散層與微孔層中，改變為孔層的孔隙度、厚度以及接觸角時，對質子交換膜燃料電池內部的分布情形和性能的影響，經由數值模擬分析得到以下結論：

1. 操作電壓 0.6 V 下，微孔層厚度為 30~90 μm 時，厚度 30 μm 電池功率比沒有微孔層增加 44.3%，所以微孔層厚度在 30~90 μm 時，厚度越小性能越好。
2. 操作電壓 0.6 V 下，微孔層孔隙率為 0.3~0.5 時，孔隙率 0.5 電池功率比沒有微孔層增加 44.4%，所以微孔層孔隙率在 0.3~0.5 時，孔隙率越大性能越好。
3. 操作電壓 0.6 V 下，微孔層接觸角為 100°~150° 時，接觸角 150° 電池功率比沒有微孔層增加 44.5%，所以微孔層接觸角在 100°~150° 時，角度越大越好。

5.2 建議

對未來的研究方向有以下的建議：

1. 本文的觸媒層只考慮為介面層，實際上也是多孔性材質，內部的傳輸情形可以加以分析研究。
2. 未來理論模式上可多考慮非等溫的情形以及擴展為全電池模式，以求更接近實際操作的狀態。



參考文獻

1. International Energy Outlook 2005, U.S. Department of Energy & Energy Information Administration, 2005.
2. Larminie, J. and Dicks, A., Fuel Cell Systems Explained, John Wiley & Sons, New York, 2001.
3. Siegel, N.P., Ellis, M.W., Nelson, D.J. and Spakovsky, M.R. "Single domain PEMFCs model based on agglomerate catalyst geometry," J. Power Sources, Vol. 115, pp. 81-89, 2003.
4. Siegel, N.P., Ellis, M.W., Nelson, D.J. and Spakovsky, M.R. "A two-dimensional computational model of a PEMFCs with liquid water transport," J. Power Sources, Vol. 128, pp. 173-184, 2004.
5. Bernardi, D. M., "Water-Balance Calculation for Solid - Polymer -Electrolyte Fuel Cells," J. Electrochem. Soc., 137(11), pp. 3344-350, 1990.
6. Bernardi, D. M. and Verbrugge, M. W., "Mathematical Model of a Gas diffusion Electrode Bonded to a Polymer Electrolyte," AIChE Journal, Vol. 37, No. 8, pp. 1151-1163, 1991.
7. Bernardi, D. M. and Verbrugge, M. W., "A Mathematical Model of Solid-Polymer-Electrolyte Fuel Cell," J. Electrochem. Soc., Vol. 139, No. 9, pp. 2477-2490, 1992.
8. Singh, D., Lu, D. M. and Djilali, N., "A Two-Dimensional Analysis of Mass Transport in Proton Exchange Membrane Fuel Cells," Int. J. Engineering Science, Vol. 37, No. 4, pp. 431-452, 1999.
9. Springer, T. E., Zawodzinski, T. A. and Gottesfeld, S., "Polymer Electrolyte Fuel Cell Model," J. Electrochem. Soc., Vol. 138, No.8, pp. 2334-2342, 1991.

10. Springer, T. E., Wilson, M. S. and Gottesfeld, S., “ Modeling and Experimental Diagnostics in Polymer Electrolyte Fuel Cells,” J. Electrochem. Soc., Vol. 140, No. 12, pp. 3513-3526, 1993.
11. Nguyen, T. V. and White, R. E., “ A Water and Heat Management Model for Proton-Exchange-Membrane Fuel Cells,” J. Electrochem. Soc., Vol. 140, No. 8, pp. 2178-2189, 1993.
12. Yi, J. S. and Nguyen, T. V., “ An Along-the-Channel Model for Proton Exchange Membrane Fuel Cells,” J. Electrochem. Soc., Vol. 145, No. 4, pp. 1149-1159, 1998.
13. Natarajan, N. and Nguyen, T. V., “ A Two-Dimensional, Two-Phase, Multicomponent, Transient Model for the Cathode of a Proton Exchange Membrane Fuel Cell Using Conventional Gas Distributors,” J. Electrochem. Soc., Vol. 148, No. 12, pp. 1324-1335, 2001.
14. Xie, G., Okada, T., “Water Transport Behavior in Nafion 117 Membranes”, J. Electrochem. Soc., Vol. 142(9), pp. 3057-3062, 1995.
15. Xie, G., Okada, T., “Pumping Effects in Water Movement Accompanying Cation Transport Across Nafion 117 Membranes”, J. Electrochem. Soc., Vol. 41(9), pp. 1569-1571, 1996.
16. Okada, T., Xie, G. and Meeg, M., “Simulation for Water Management in Membranes for Polymer Electrolyte Fuel Cells”, J. Electrochimica Acta, Vol. 43, pp. 2141-2155, 1998.
17. Okada, T., “Theory for Water Management in Membranes for Polymer Electrolyte Fuel Cells. Part 1. The Effect of Impurity Ions at the Anode Side on the Membrane Performances”, J. Electroanal. Chem., Vol. 465, pp. 1-17, 1999.

18. Okada, T., "Theory for Water Management in Membranes for Polymer Electrolyte Fuel Cells. Part 2. The Effect of Impurity Ions at the Cathode Side on the Membrane Performances", *J. Electroanal. Chem.*, Vol. 465, pp. 18-29, 1999.
19. Giorgi, L., Antolini, E., Pozio, A., and Passalacqua, E., "Influence of the PTFE content in the diffusion layer of low-Pt loading electrodes for polymer electrolyte fuel cells," *Electrochimica Acta*, Vol. 43, pp. 3675-3680, 1998.
20. Jordan, L.R., Shukla, A.K., Behrsing, T., Avery, N.R., Muddle, B.C., and Forsyth, M., "Diffusion layer parameters influencing optimal fuel cell performance," *J. Power Sources*, Vol. 86, pp. 250-254, 2000.
21. Jordan, L.R., Shukla, A.K., Behrsing, T., Avery, N.R., Muddle, B.C., and Forsyth, M., "Effect of diffusion-layer morphology on the performance of polymer electrolyte fuel cells operating at atmospheric pressure," *J. Applied Electrochemistry*, Vol. 30, pp. 641-646, 2000.
22. Wang, C. Y., and Cheng, P., "A multiphase mixture model for multiphase, multicomponent transport in capillary porous media—I. Model development," *Int. J. Heat Mass Transfer*, Vol. 39, No. 17, pp. 3607-3618. 1996.
23. Um, S., Wang, C. Y. and Chen, K. S., "Computational Fluid Dynamics Modeling of Proton Exchange Membrane Fuel Cells," *J. Electrochem. Soc.*, 147(12), pp. 4485-4493, 2000.
24. Wang, Z. H., Wang, C. Y., and Chen, K. S., "Two-Phase Flow and Transport in the Air Cathode of Proton Exchange Membrane Fuel Cells," *J. Power Sources*, 94, pp. 40-50, 2001.

25. You, L., and Liu, H., "A Two-Phase Flow and Transport Model for the Cathode of PEM Fuel Cells," *Int. J. Heat Mass Transfer*, 45, pp.2277-2287, 2002
26. Passalacqua, E., Lufrano, F., Squadrito, G., Patti, A., and Giorgi, L., "Influence of structure in low-Pt loading electrodes for polymerelectrolyte fuel cells," *Electrochimica Acta*, Vol. 43, pp. 3665-3673, 1998.
27. Lim, C. and Wang, C.Y., "Effects of hydrophobic polymer content in GDL on power performance of a PEM fuel cell," *Electrochimica Acta*, Vol. 49, pp. 4149-4156, 2004.
28. Pasaogullari, U., and Wang, C.Y., "Two-phase transport and the role of micro-porous layer in polymer electrolyte fuel cells," *Electrochimica Acta*, Vol. 49, pp. 4359-4369, 2004.
29. Pasaogullari, U., and Wang, C.Y., "Two-Phase Transport in Polymer Electrolyte Fuel Cells with Bilayer Cathode Gas Diffusion Media," *J. Electrochemical Society*, 152 (8) A1574-A1582, 2005.
30. Park, G.G., Sohn, Y.J., Yang, T. H., Yoon, Y.G., Lee, W.Y., and Kim, C.S., "Effect of PTFE contents in the gas diffusion media on the performance of PEMFC," *J. Power Sources*, Vol. 131, pp. 182-187, 2004
31. Weber, A.Z., Newman, J., "Effects of Microporous Layers in Polymer Electrolyte Fuel Cells," *J. Electrochemical Society*, 152 (4), A677-A688, 2005.
32. Zhan, Z., Xiao, J., Li, D., Pan, M. and Yuan, R., "Effects of porosity distribution variation on the liquid water flux through gas diffusion layers of PEM fuel cells," *J. Power Sources*, in press, 2006.

33. Nam, J.H., Kaviany, M., “Effective diffusivity and water-saturation distribution in single- and two-layer PEMFC diffusion medium,” *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 46, 4595-4611, 2003.
34. Yoshikawa, Y., Matsuura, T., Kato, M., Hori, M., “Design of low-humidification PEMFC by using cell simulator and its power generation verification test,” *J. Power Sources* 158, 143–147, 2006.
35. Yan, W.M., Hsueh, C.Y., Soong, C.Y., Chen, F., Cheng, C.H., Mei, S.C., “Effects of fabrication processes and material parameters of GDL on cell performance of PEM fuel cell,” *International Journal of Hydrogen Energy*, in press, 2007.
36. Yu, J., Islam, M.N., Matsuura, T., Tamano, M., Hayashi, Y., and Hori, M., “Improving the Performance of a PEMFC with Ketjenblack EC-600JD Carbon Black as the Material of the Microporous Layer,” *Electrochemical and Solid-State Letters*, 8(6), A320-A323, 2005.
37. Shi, J., Tian, J., Zhang, C., Shan, Z.,” A novel method for the preparation of a PEMFC water management layer,” *J. Power Sources*, 164, 284-286, 2007.
38. Wang, X.L., Zhang, H.M., Zhang, J.L., Xu, H.F., Tian, Z.Q., Chen, J., Zhong, H.X., Liang, Y.M., Yi, B.L.” Micro-porous layer with composite carbon black for PEM fuel cells,” *Electrochimica Acta*, 51, 4909-4915, 2006.
39. Incropera, F.P., DeWitt, D.P., *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*, Wiley, New York, 1996.