

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

質子交換膜燃料電池中熱質傳輸現象對其性能之研究(3/3)

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC94-2212-E-009-001-

執行期間：94 年 08 月 01 日至 95 年 07 月 31 日

執行單位：國立交通大學機械工程學系(所)

計畫主持人：曲新生

報告類型：完整報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 95 年 10 月 24 日

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫 ☒ 成果報告  
☐ 期中進度報告

質子交換膜燃料電池中熱質傳輸現象對其性能之研究(3/3)

計畫類別：☒ 個別型計畫 ☐ 整合型計畫

計畫編號：NSC 94-2212-E-009-001-

執行期間：94 年 8 月 1 日 至 95 年 7 月 31 日

計畫主持人：曲新生

共同主持人：無

計畫參與人員：無

成果報告類型(依經費核定清單規定繳交)：☐ 精簡報告 ☒ 完整報告

本成果報告包括以下應繳交之附件：

☐ 赴國外出差或研習心得報告一份

☐ 赴大陸地區出差或研習心得報告一份

☐ 出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份

☐ 國際合作研究計畫國外研究報告書一份

處理方式：除產學合作研究計畫、提升產業技術及人才培育研究計畫、  
列管計畫及下列情形者外，得立即公開查詢

☐ 涉及專利或其他智慧財產權，☐ 一年☐ 二年後可公開查詢

執行單位：國立交通大學機械工程學系(所)

中 華 民 國                      年                      月                      日

## 摘要

本文針對質子交換膜燃料電池內溫度變化對其性能影響之分析來進行研究。我們建立了一維理論模式，假設穩態、氣體只以擴散的方式傳輸，以平均表面過電壓為輸入的參數，忽略電化學反應生成之液態水對氣體傳輸的影響，溫度場方程式除了考慮質子交換膜內的電滲透現象，還考慮孔隙材質內氣體傳輸以及水蒸發或凝結所造成的熱影響。本文先探討當考慮溫度變化時對其性能影響，再進一步討論系統的操作溫度以及不同的陰陽極入口條件對燃料電池的各種影響。

燃料電池在操作時會因為本身的電化學反應所生成的熱以及通入的反應氣體溫度而使得電池內部的溫度呈現非均勻的現象，但以往的文獻大都以等溫來分析電池的各種特性，但事實上，溫度的影響是的確存在的，所以本文先探討把溫度變化的參數加入模式裡來討論電池表現有何不同，結果指出，若入口氣體的溫度一樣時，則電池內部的溫度變化不明顯，故對電池的影響不大。

在電池操作溫度變化對其性能的影響分析中，當電池的操作溫度上升時，電池的性能會下降，反之，當電池的操作溫度下降時，電池的性能會上升。若改變陰陽極入口溫度，則研究發現，當陽極入口溫度上升時，電池的性能會上揚，而陰極的入口溫度上升時，電池的性能會變差。

# **Effects of Temperature Gradient on the Performance of Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC)**

Student: Kai-Tai Chang

Advisor: Hsin-Sen Chu

Department of Mechanical Engineering

National Chiao Tung University

## **ABSTRACT**

An analysis of the one-dimension non-isothermal mathematical model for a proton exchange membrane (PEM) fuel cell is developed to investigate the effect of the temperature gradient on the performance of the proton exchange membrane fuel cell. We employ the diffusion equation for the reactant gases through the porous media, and consider phase change of water with the saturated reactant streams in the gas diffuser layers, electro-osmotic drag of liquid water in the membrane by the proton migration, and the energy equation for the temperature profile across the PEM fuel cell. We investigated the influence of the temperature gradient on the performance. Besides, we studied the effects of the operating cell temperature and different anode and cathode inlet temperature on the performance.

We found that the temperature gradient in the cell is not large, even at high current density. The results indicate that when the cell temperature increases, the cell performance will be worse. If one of the inlet reactant gases (anode or cathode) temperature is constant and varies the other side inlet reactant gases temperature, the performance of the cell will be reduced as the other side inlet reactant gases temperature increasing. In particular, the performance will be much worse when cathode inlet reactant gases temperature arises.

# 目錄

|                                             |     |
|---------------------------------------------|-----|
| 中文摘要 .....                                  | I   |
| 英文摘要 .....                                  | II  |
| 目錄 .....                                    | IV  |
| 表目錄 .....                                   | VI  |
| 圖目錄 .....                                   | VII |
| 符號說明 .....                                  | X   |
| 一、緒論 .....                                  | 1   |
| 1.1 燃料電池發展歷史與簡介 .....                       | 1   |
| 1.2 燃料電池的基本原理 .....                         | 2   |
| 1.3 燃料電池的種類 .....                           | 3   |
| 1.4 文獻回顧 .....                              | 8   |
| 1.5 本文探討主題 .....                            | 12  |
| 二、理論分析 .....                                | 21  |
| 2.1 基本假設 .....                              | 21  |
| 2.2 統御方程式 .....                             | 22  |
| 2.2.1 氧氣質量分率 .....                          | 22  |
| 2.2.2 薄膜相電位(Membrane phase potential) ..... | 25  |
| 2.2.3 電流密度(Current density) .....           | 26  |

|                                           |           |
|-------------------------------------------|-----------|
| 2.2.4 溫度分佈(Temperature).....              | 26        |
| <b>三、數值方法 .....</b>                       | <b>32</b> |
| 3.1 有限差分法(Finite Difference Method) ..... | 32        |
| 3.2 收斂條件 .....                            | 33        |
| <b>四、結果與討論 .....</b>                      | <b>35</b> |
| 4.1 數值方法之驗證 .....                         | 36        |
| 4.1.1 格點測試 .....                          | 36        |
| 4.1.2 數值結果之討論與比較 .....                    | 37        |
| 4.2 非等溫結果分析 .....                         | 37        |
| <b>五、結論 .....</b>                         | <b>73</b> |
| <b>文獻回顧 .....</b>                         | <b>75</b> |

## 表目錄

|       |                         |    |
|-------|-------------------------|----|
| 表 4-1 | 基本操作條件之參數表 1 [27] ..... | 45 |
| 表 4-2 | 基本操作條件之參數表 2 [26] ..... | 46 |

# 圖目錄

|       |                                                                                                  |    |
|-------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 圖 1-1 | 氫氧燃料電池構造示意圖 .....                                                                                | 14 |
| 圖 1-2 | 質子交換膜之電極反應與電荷的流動示意圖 .....                                                                        | 15 |
| 圖 1-3 | 各種燃料電池的優點與應用範圍之概括圖[2] .....                                                                      | 16 |
| 圖 1-4 | 單一薄膜電極裝置之質子交換膜燃料電池的立體示意圖 .....                                                                   | 17 |
| 圖 1-5 | 標準測試之單一薄膜電極裝置的質子交換膜燃料電池組裝前的配件圖 .....                                                             | 18 |
| 圖 1-6 | 標準測試之單一薄膜電極裝置的質子交換膜燃料電池 .....                                                                    | 19 |
| 圖 1-7 | 工研院能資所之燃料電池測試系統 .....                                                                            | 20 |
| 圖 2-1 | 物理模型與座標系統圖 .....                                                                                 | 31 |
| 圖 3-1 | 數值計算流程圖 .....                                                                                    | 34 |
| 圖 4-1 | 陰極氣體擴散層中孔隙度函數當 $\varepsilon_d(x)=0.4$ ，系統溫度在 333K 時之極化曲線格點測試結果圖 .....                            | 48 |
| 圖 4-2 | 本文數值結果與 Gurau 等人[27]的解析結果於陰極氣體擴散層中孔隙度函數為 $\varepsilon_d(x)=0.4$ ，系統溫度為 333K 時之極化曲線比較圖 .....      | 49 |
| 圖 4-3 | 本文數值結果與 Rowe and Li [26] 的解析結果於陰極氣體擴散層中孔隙度函數為 $\varepsilon_d(x)=0.4$ ，系統溫度在 353K 時之極化曲線比較圖 ..... | 50 |
| 圖 4-4 | 非等溫模式下，不同表面過電壓下，當系統溫度為 353K，                                                                     |    |

|                                                                                                                 |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| $\varepsilon_d(x)=0.4$ 時，氣體擴散層、觸媒層與薄膜層內溫度變化圖 .....                                                              | 51 |
| 圖 4-5 非等溫模式下，不同表面過電壓下，當 $\varepsilon_d(x)=0.4$ ，系統溫度在 353K 時，陰極氣體渠道、氣體擴散層與觸媒層中氧氣質量分率曲線分佈圖 .....                 | 52 |
| 圖 4-6 不同表面過電壓時，觸媒層以及薄膜層內的薄膜相電位分佈圖 .....                                                                         | 53 |
| 圖 4-7 不同表面過電壓時，觸媒層以及薄膜層內的電流密度分佈圖 .....                                                                          | 54 |
| 圖 4-8 系統溫度在 353K 非等溫模式與等溫模式的極化曲線比較圖 .....                                                                       | 55 |
| 圖 4-9 在不同操作的溫度下，當 $\eta=0.28V$ ， $\varepsilon_d(x)=0.4$ 時，氣體渠層、氣體擴散層與觸媒層的氧氣質量分率變化比較圖 ....                       | 56 |
| 圖 4-10 在不同操作的溫度下，當 $\eta=0.28V$ ， $\varepsilon_d(x)=0.4$ 時，觸媒層以及薄膜中的薄膜相電位分佈比較圖 .....                            | 57 |
| 圖 4-11 非等溫模式下當 $\varepsilon_d(x)=0.4$ ，不同系統操作溫度時極化曲線比較圖 .....                                                   | 58 |
| 圖 4-12 當 $\varepsilon_d(x)=0.4$ ，陰極入口溫度固定為 353K 而不同陽極入口溫度時溫度分佈比較圖 .....                                         | 59 |
| 圖 4-13 當 $\varepsilon_d(x)=0.4$ ，陰極入口溫度固定為 323K 而不同陽極入口溫度時溫度分佈比較圖 .....                                         | 60 |
| 圖 4-14 在不同陽極入口溫度下，當陰極溫度為 323K 以及 353K， $\eta=0.28V$ ， $\varepsilon_d(x)=0.4$ 時，氣體渠層、氣體擴散層與觸媒層的氧氣質量分率變化比較圖 ..... | 61 |

|        |                                                                                                          |    |
|--------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 圖 4-15 | 在不同陽極入口溫度下，當陰極溫度為 353K， $\eta=0.28V$ ， $\varepsilon_d(x)=0.4$ 時，觸媒層以及薄膜中的薄膜相電位分佈比較圖 .....                | 62 |
| 圖 4-16 | 在不同陽極入口溫度下，當陰極溫度為 353K， $\eta=0.28V$ ， $\varepsilon_d(x)=0.4$ 時之極化曲線比較圖 .....                            | 63 |
| 圖 4-17 | 在不同陽極入口溫度下，當陰極溫度為 323K， $\eta=0.28V$ ， $\varepsilon_d(x)=0.4$ 時之極化曲線比較圖 .....                            | 64 |
| 圖 4-18 | 當 $\varepsilon_d(x)=0.4$ ，陽極入口溫度固定為 353K 而不同陰極入口溫度時溫度分佈比較圖 .....                                         | 65 |
| 圖 4-19 | 當 $\varepsilon_d(x)=0.4$ ，陽極入口溫度固定為 323K 而不同陰極入口溫度時溫度分佈比較圖 .....                                         | 66 |
| 圖 4-20 | 在不同陰極入口溫度下，當陽極溫度為 323K 以及 353K， $\eta=0.28V$ ， $\varepsilon_d(x)=0.4$ 時，氣體渠層、氣體擴散層與觸媒層的氧氣質量分率變化比較圖 ..... | 67 |
| 圖 4-21 | 在不同陰極入口溫度下，當陽極溫度為 353K， $\eta=0.28V$ ， $\varepsilon_d(x)=0.4$ 時之極化曲線比較圖 .....                            | 68 |
| 圖 4-22 | 在不同陰極入口溫度下，當陽極溫度為 323K， $\eta=0.28V$ ， $\varepsilon_d(x)=0.4$ 時之極化曲線比較圖 .....                            | 69 |
| 圖 4-23 | 在不同操作溫度時之功率曲線比較圖 .....                                                                                   | 70 |
| 圖 4-24 | 在固定陰極入口溫度，改變陽極入口溫度時最大功率曲線比較圖 .....                                                                       | 71 |
| 圖 4-25 | 在固定陽極入口溫度，改變陰極入口溫度時最大功率曲線比較圖 .....                                                                       | 72 |

## 符號說明

|           |                                  |
|-----------|----------------------------------|
| $a, b$    | 成對氣體擴散係數的 Slattery and Bird 估計常數 |
| $c_p$     | 水的等壓比熱( $J/kgK$ )                |
| $D$       | 擴散係數 ( $cm^2/s$ )                |
| $F$       | 法拉第常數 ( $C/mol$ )                |
| $h_{vap}$ | 水蒸發的焓變化量 ( $J/g$ )               |
| $i$       | 電流密度 ( $A/cm^2$ )                |
| $I$       | 電流( $A$ )                        |
| $j$       | 陰極傳輸電流密度 ( $A/cm^3$ )            |
| $\kappa$  | 反應速率常數 ( $mol/cm^3s$ )           |
| $K^{eff}$ | 有效熱傳導係數( $W/m \cdot K$ )         |
| $\dot{m}$ | 質量通量( $kg/m^2s$ )                |
| $M$       | 分子量 ( $g/mol$ )                  |
| $n$       | 參與化學反應之電子數                       |
| $P$       | 壓力 (Pa)                          |
| $r$       | 萬用氣體常數 ( $J \cdot mol/K$ )       |
| $T$       | 凱氏溫度 (K)                         |
| $V$       | 電池電壓 (V)                         |
| $V_0$     | 開電路電壓 (V)                        |
| $x$       | 座標 (cm)                          |

$Y$  氧氣質量分率

## 希臘字母

$\alpha$  傳輸係數

$\varepsilon$  觸媒層中的薄膜體積分率

$\varepsilon_c$  觸媒層中孔隙度

$\varepsilon_d$  氣體擴散層中孔隙度

$\varepsilon_{\text{error}}$  疊代法中之相對誤差

$\eta$  表面過電壓 (V)

$\lambda$  薄膜中的水含量常數 ( $\text{mol H}_2\text{O}/\text{mol SO}_3^-$ )

$\rho$  混合氣體密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )

$\sigma$  質子傳導係數 ( $\Omega/\text{cm}$ )

$\tau$  彎曲係數

$\Phi$  薄膜相電位 (V)

## 上標

sat 飽和狀態

eff 有效

## 下標

c 觸媒層

cr 臨界的

d 氣體擴散層

g 氣體渠道

H<sub>2</sub>O 汽態水

in 入口

m 質子交換膜

N<sub>2</sub> 氮氣

O<sub>2</sub> 氧氣

w 液態水

# 一、緒論

## 1.1 燃料電池發展歷史與簡介

在西元 1839 年，第一個燃料電池被英國的一個兼任法官 William Grove 發明出來，此實驗是利用兩個鉑電極分別供給氧氣、氫氣，發現有電流產生，當時的 Galvani 與 Volta 等人發現電化學反應，孕育了電化學的誕生。後來的 Faraday 以及 Nerst 研究其基本特性，電化學架構才大致成形。

但是，燃料電池在 William Grove 以後，幾無進展，直到以太空開發、無人燈塔、電視轉播站等電源的需求為契機的需求下，學界、業界才又積極投入。除了氫-氧當作原料之外，也研究甲烷、甲醇與煤炭等其它燃料，但後來因經濟困難而未能有所持續進展。

直到石油危機的發生，讓人們瞭解了省能以及電力儲藏的必要性，而燃料電池有幾項符合時代趨勢的特色，使得它在未來發電世界中備受矚目，也將成為二十一世紀人類在地球上的明星電源：

第一是效率，它的能量轉換效率非常高，可達百分之四十以上，如果再利用汽電共生（Cogeneration）的技術，將反應時釋放的廢熱回收，總熱效率極可能超過百分之八十！

其次是乾淨。燃料電池的發電過程幾乎沒有造成任何污染。以目前容量最大的十一百萬瓦燃料電池發電廠為例，同樣以天然氣為燃料，這個電廠運轉初期的氮氧化物排放量為一 PPM，而硫氧化物及粒狀污染物則沒有測得，比目前最清潔的燃氣發電廠還乾淨。

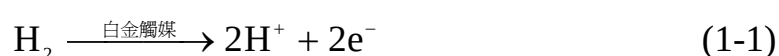
第三是安靜。即使在十一百萬瓦級的燃料電池發電廠附近，所測得的噪音量也低於五十五分貝。而目前燃料電池的應用範圍十分廣

泛，包括電力、工業、運輸、太空、軍事等各領域，已製作多項產品。例如發電廠、備用電池、可攜式電力、堆高機、機器人、電動車、小型潛水艇、乃至太空船和太空梭的電源；燃料電池在國外的發展已趨成熟，並已邁入商業化階段。

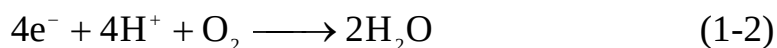
## 1.2 燃料電池的基本原理

"燃料電池"是由具滲透性的膜構成，在膜的一側供給氫，另一側供給氧。氫原子含有一個質子及一個電子，質子被氧"吸引"到膜的另一邊以形成水分子，電子仍留在原地，造成帶正電的質子及帶負電的電子各在膜的一側，經由外接電路形成電流。氫氣為燃料(還原劑)，氧氣為氧化劑，兩者反應的產物為熱以及水，由於它不像傳統的內燃機，以燃燒產生熱能來推動活塞做功，故不受制於熱力學第二定律卡諾循環(Carnot cycle)之極限，所以效能比一般燃燒發電來的高很多，就熱力學而言，Gibbs 游離能的變化量以 100%的效率轉變成電能。

對於所有種類的燃料電池來說，其主要構造都是相似的，包含有陽極(Anode)、陽極觸媒、電解質(Electrolyte)、陰極觸媒和陰極(Cathode)五大部分，如圖 1-1 所示。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 1-2 所示，其化學反應在陽極為：



而氫離子經由電解質和電子經由電線移至陰極後和氧氣作用產生水，其反應式為：



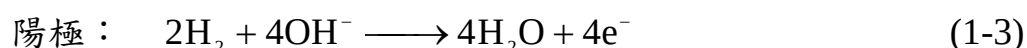
理論上，此化學反應所釋放出的化學能若處於熱力學上之可逆狀態時，其所有的化學能將完全轉換成電能，但由熱力學第二定律可知，此化學反應必為不可逆的反應，故必定有部分的化學能會轉化成熱能。

### 1.3 燃料電池的種類

燃料電池的分類方式主要是以電解質材料的使用與輸入的燃料不同來區分的，其分類如下[1]：

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

鹼性燃料電池起源於 1902 年，但在 1940 年到 1950 年間才被 Bacon 給實現。最先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，但若有二氧化碳混入陰極或陽極氣體，電解質會受到污染，性能下降，甚至無法使用，所以陰極氣體用空氣時，需先用滌氣器洗淨氣體。也由於這個限制，使得鹼性燃料電池的應用範圍受到極大的限制。

#### (2) 質子交換膜燃料電池 (Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC)

質子交換膜燃料電池，也稱之為固態聚合物電解質燃料電池(Solid Polymer Electrolyte Fuel Cell)，是以質子交換膜作為電解質。此種燃料電池是一種低溫的燃料電池，通常操作溫度在  $85^{\circ}\text{C} \sim 105^{\circ}\text{C}$ 。質子交換膜燃料電池亦是應用在太空計畫上的燃料電池之一，像是雙子星計畫等。因為此種燃料電池在反應後會產生純水，所以也可提供太空人日常生活的飲用水。由於當時電解質所用的薄膜是聚苯乙烯磺酸鹽的聚合物。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。

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交界面塗著一層白金觸媒以促使化學反應產生，如同先前提到一氧化碳的問題，除了加入鈀金屬外，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。

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

甲醇燃料電池從 1950 年代就開始研究，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、鈳和碳的混合物。優點在於甲醇是較廉價的安全液體燃料，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(iii)降低薄膜的甲醇滲透率。

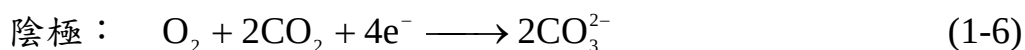
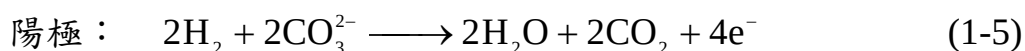
### (4) 磷酸燃料電池 (Phosphoric Acid Fuel Cell, PAFC)

以濃磷酸溶液為電解質的燃料電池即使二氧化碳混入燃料或氧化劑氣體中，機能上都不受到影響，操作溫度在 150~210℃，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。它主要的優點有建造簡單，還有在熱、化學與電化學三方面的高穩定性，以及在運轉溫度下液態磷酸電解質低活潑性等。其電解質是存放在碳化矽母體(SiC matrix)中的液態磷酸，故在長期運轉下會有腐蝕與電解質洩漏等問題。在電極方面，磷酸燃料電池所使用的電極與質子交換膜燃料電池的電極結構中，除了抗水的支撐層設計較嚴密外，其餘皆非常相似。這是為了避免液態的磷酸電解質跑入電極中，產生電極的氣體輸送孔被電解質淹沒的現象，而造成效率的降低。

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

熔融碳酸鹽燃料電池是從二十世紀中期開始發展的，效率達到45%以上，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，且可用燃料種類多，故可以降低燃料電池的成本。

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

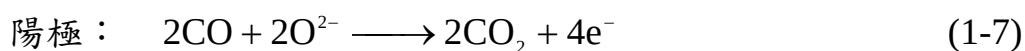


熔融碳酸鹽燃料電池雖然不需用到昂貴的金屬觸媒，但由於它運轉時的溫度較高，在燃料電池的材料選擇方面需要考慮到因溫度而產生的一些附帶性的影響，像是熱膨脹、熱應力等問題。而目前能使用的材料，像是鉻、鐵、鎳的合金，造價都非常昂貴，因此在材料的價格方面也是待克服的問題。

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

固態氧化物燃料電池是用以氧化鈣、氧化鋇等安定化的氧化鋯之類固體氧離子導電體為電解質的高溫型燃料電池。比起磷酸型電池或熔融碳酸鹽燃料電池，操作溫度高達 1000°C，此類燃料電池的電解質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。此種燃料電池的發電量，可從 1 萬千瓦，到 20 萬千瓦都有，主要用在需要大容量直流電力的自用發電，或用為電力事業的基本負荷或中負荷電源。

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 [3-5]。圖 1-3 所示為各種燃料電池的優點與應用範圍之概括圖，由圖可看出，質子交換膜燃料電池應用範圍是其中最為廣泛的，且多適用於可移動型的小型動力能源。圖 1-4 為單一薄膜電極裝置之質子交換膜燃料電池的立體示意圖，從圖中可看到薄膜電極裝置共分為陽極氣體擴散層、陽極觸媒層、質子交換膜、陰極觸媒層與陰極氣體擴散層五層，此裝置在電池中被陽極與陰極平板分別由上下夾住，而氧氣與氫氣則分別由陰極與陽極平板上之渠道進入薄膜電極裝置內以產生反應。圖 1-5 為標準測試之單一薄膜電極裝置的質子交換膜燃料電池組裝前的配件圖，由圖中可清楚看到薄膜電極裝置、碳板上之氫氣與氧氣的輸入渠道與電極板，而當單一薄膜電極裝置的質子交換膜燃料電池組裝完成後則如圖

1-6 所示。圖 1-7 中所示則為工業技術研究院能源與資源研究所中氫能源應用研究組的燃料電池測試機組，其機組主要測量電池的整體操作性能以及穩定度的相關參數等。

## 1.4 文獻回顧

在質子交換膜燃料電池內部質子以及溶劑的傳輸行為對電池有極大的影響，Bernadi 和 Verbrugge [6] 發展一套描述質子在燃料電池薄膜內傳輸模式，以 Nernst-Planck 方程式來描述質子的傳輸，此方程式描述質子因電位梯度、質子濃度梯度以及內部流體移動的影響所造成的傳輸現象，以 Schlogl's 速度方程式去修正質子在孔隙中因電位梯度以及壓力梯度所造成的對流的傳輸效應，再以 Butler-Volmer 方程式去計算電流值，最後則以 Stefan-Maxwell 方程式去描述在多成分氣體在氣體擴散層內部的傳輸情形。Wang [7] 等人探討多維的暫態數學模式，以守恆方程式去作為質傳方程式，在動量方程式裡面加入了源項去修正在多孔隙才質內的傳輸狀態，最後簡化成 Darcy 方程式，這和 Bernadi and Verbrugge 相同，然後再用計算流體力學的數值模擬方式來解方程式。Dutta 等人 [8] 也從守恆方程式出發，在動量方程式裡加入了修正電化學反應的源項，也把通過薄膜方向的動量方程式簡化成 Darcy 方程式，再利用數值套裝軟體(Fluent)，文中模擬出了氣體渠道與氣體擴散層三維的氣體密度和速度圖。Okada [9-12] 之研究團隊發展出一維濃度擴散與電滲透阻力(Electro-osmotic drag)的數學平衡模式，模式把薄膜分成非污染層以及污染層兩區，再配合實驗數據來探討質子交換膜在受到其他污染物影響時，其內部水分子的傳輸現象。結果發現當質子交換膜受到污染時，水分子將不再是經由氫離子運送到陰極，而是親水性更強的污染物離子。此現象將使得

質子交換膜的脫水現象提早發生，而造成電流密度的降低。其後，Okada [13,14] 再將先前對質子交換膜所發展出的數學模式擴充到包含了陽極觸媒層、質子交換膜、陰極觸媒層和陰極氣體擴散層的輸送及反應行為，並考慮電池內的污染物對整體效能的影響。其結果顯示污染物在陰極產生會造成比在陽極產生造成更大的效率降低。而當有污染物產生時，質子交換膜的厚度將對整體的效能有決定性的影響。

Amphlett 等人 [15, 16] 對 Ballard 公司之質子交換膜燃料電池機組(編號為 Ballard Mark IV)之性能進行電腦模擬研究。其數學模式組合了由基礎輸送現象機制所推導的方程式及一些簡化的經驗式。以 Stefan-Maxwell 方程式來描述多成份氣體質傳現象，以 Nernst 方程式來定義熱平衡位能，以 Tafel 方程式來說明過電壓和電流密度的關係，以 Nernst-Planck 方程式來計算電池內電阻。事實上，這種以基礎質傳及反應觀點所推導的機制模式無法合適地模擬電池組的性能，主要因為在模式推導的過程中仍然使用不少假設。此外，某些在電池組操作時所顯現的現象，在模式中並未考慮。

Springer [17] 等人發展出了一維均溫穩態模式，電極內的氣體傳輸以 Stefan-Maxwell 方程式來描述，應用薄膜與電極介面水和水汽的平衡條件，提出介面的薄膜水含量可由介面上的水活性計算出來，並歷用實驗的資料導出水含量和水活性的關係。

質子交換膜燃料電池中，流道設計主要分成有兩種，一是蛇形，二是交插流道(Interdigitated)，Dohle [18] 等人針對蛇形流道的設計，研究其氧氣濃度沿著流道長度的變化，文中指出流道長度有一特徵長度，氧氣濃度隨著流道長度增加而減少，當流道長度到達特徵長度時，則氧氣就已經耗用殆盡。93 年 Nguyen 跟 White [19] 提出了針對反應氣體和水在流道內以及在薄膜內的質傳及溫度沿著流道變

化的熱傳模式，並探討不同的氣體增濕條件對於電池的影響。文中指出，提升進口氣體增濕溫度是增加電池整體效能的最好方法。98 年 Yi 跟 Nguyen [20] 也針對流道做出了二維穩態的熱傳與質傳物理模式，此篇為 93 年的延伸，文中把陰陽極氣體壓力差的對於質傳影響以及液態水在流道內熱傳效應都考慮在模式中，同樣探討不同的氣體增濕條件下，對電池性能之影響，此外更加探討了陰陽極氣體壓差與電池熱交換器的設計對電池性能之影響，文中指出，在增加進口氣體增濕溫度是最有效的增濕方法，這和 Nguyen 跟 White 的結果是相同的。另外又指出，陰陽極氣體壓差越大，反應氣體到達觸媒層的量越充裕，性能表現越好，在熱交換器部分，逆向流的設計是比較能提升電池性能的方法。在交插流道部分，Yi 跟 Nguyen [21] 討論當氣體渠道加上了交插流道的設計，這種設計的優點在於可以增加反應氣體傳到觸媒層的量，並可以有效的排除陰極水的問題，在孔隙介質內的傳輸方程以 Darcy's law 來簡化，並在方程式裡考慮了壓力的影響，發展出二維質傳模式，主要探討加入隔版的交插流道設計，氣體的速度和壓力在多孔隙材質內分佈情形，以及隔版高度以及進出口壓力差對於電流密度的影響，當陰陽極的壓力差越大時，所得到電流密度也越大，當隔版的高度越高，因為可以流進觸媒層的氣體更多，所以得到的電流值越高。後來 Nguyen [22] 等人更把上面的模式在延伸，在連續方程式裡加入了液態水蒸發與凝結速率，來考慮液態水在交插流道裡的影響，文中指出，電極的厚度是有最佳值的，並指出氣體流道數越多，電池的性能以及電流密度的分佈情形越好，且氣體流道數與隔版數的比是有最佳比例的。

Fuller 跟 Newman [23] 發展出 2 維水熱管理模式，氣體以 Stefan-Maxwell 方程式出發，以沿著流道的方向的物理性質當作通過薄膜方

向的物理性質，溫度只隨著流道方向而改變，在電池中，反應氣體流經氣體擴散層的表面，由於反應消耗，其濃度會逐漸降低，因此輸出電流密度會因氣體通道位置不同而有所不同，他們把此現象列入考慮進而討論了組成氣體以及薄膜水含量分佈，流道內溫度變化，以及氫的消耗與電流密度的關係。

對於燃料電池內溫度分佈的情形，Argyroupoulos [24] 等人以能量守恒方程式為基礎來發展針對 DMFC 的熱傳模式，模式中不但考慮了氣體流道、氣體擴散層、觸媒層以及薄膜內的熱傳現象，還進一步考慮了雙極版以及組裝模板的熱傳現象，熱傳部分考慮電池本身的熱傳導，以及進口氣體的熱對流效應，在薄膜以及觸媒層裡更加入因電滲透而把熱從陽極傳到陰極的水對流效應，在熱源部分，考慮了化學反應產生的熱、表面過電位所產生的廢熱，還有歐姆阻抗所造成的熱，文中指出兩個個別電池所組成的電池組，其溫度變化都很小。Djilali 和 Lu [25] 把電池分成陰陽極電極以及薄膜三部分來作分析，並考慮液態水的生成，以 Darcy's law 來描述水在孔隙電極中的傳輸現象，質子在薄膜內則以能司特普朗克方程式，電化學反應利用 Bulter-Volmer 方程式來求得電流值，能量方程式在電極中，考慮液體以及氣體流動所帶走的熱，除了歐姆阻抗生熱之外，還加入了 Dufour 效應，以及液體水蒸發所需要的潛熱，文中指出電流密度越高，溫度差也就越大。Rowe 和 Li [26] 以守恒方程式出發，考慮多氣體混和以及液體水的增減，氣體只以擴散行為傳輸，觸媒層假設為薄膜、觸媒以及孔隙組成，在氣體傳輸方程式和能量方程式裡都引入 Bulter-Volmer 方程式來做為電化學反應的修正以及聯立的條件，溶於水的氣體在薄膜裡的傳輸用能司特普朗克方程式去描述，薄膜內質子的流動以能司特普朗克方程式描述觸媒層裡的有效熱傳導係數，電

傳導係數及擴散係數，都是以組成成分比例去決定的。文中指出了在不同的陰極活性表面積以及不同的電池操作溫度條件下，對於性能的影響，果然，活性面積大，效能也便好，而操作溫度越高，性能較差，這是因為水的分壓因溫度升高而增加，而使得質傳的損失增加。

Gurau 等人 [27] 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的方式考慮進他們數學模式中，而發展出一維的半電池數學模式(A half-cell model)。他們將氣體擴散層分成三層孔隙度為常數的平行層以求得解析解。他們發現觸媒層中的孔隙度對於電池的極限電流值的影響非常微小，能產生化學反應之觸媒層的厚度會隨著電流密度逼近極限值而從整個觸媒層區域往與氣體擴散層的交界面遞減。

然而，在多孔性材質的研究方面，許多的學者 [28-37] 針對多孔性材質中孔隙度的變化以實驗與理論的方式來探討可變的孔隙度對於其物理性質的影響。他們發現到即使孔隙度的分佈是上下震盪或是指數函數遞減的形式孔隙度在整個區域還是以連續的形式存在，所以孔隙度分佈函數並不是不連續的。

## 1.5 本文探討主題

由以上的文獻回顧中，我們可知，關於質子交換膜燃料電池中溫度變化對性能的影響，這方面的探討非常的缺乏，尤其是以數值模擬方式分析的研究文獻。所以本文特別針對這部分加以研究，更進而探討溫度變化對於質子交換膜燃料電池整體效能之影響。

本文主要從 Gurau 等人 [27] 的研究中繼續深入，並加入 Rowe and Li [26] 所提出的溫度場統御方程式。首先先探討電池的溫度分佈情形，再進一步探討非均溫模式對其性能的影響如何。接下來再在探

討不同的電池操作溫度以及不同的陰陽極入口氣體溫度對其性能的影響為何。

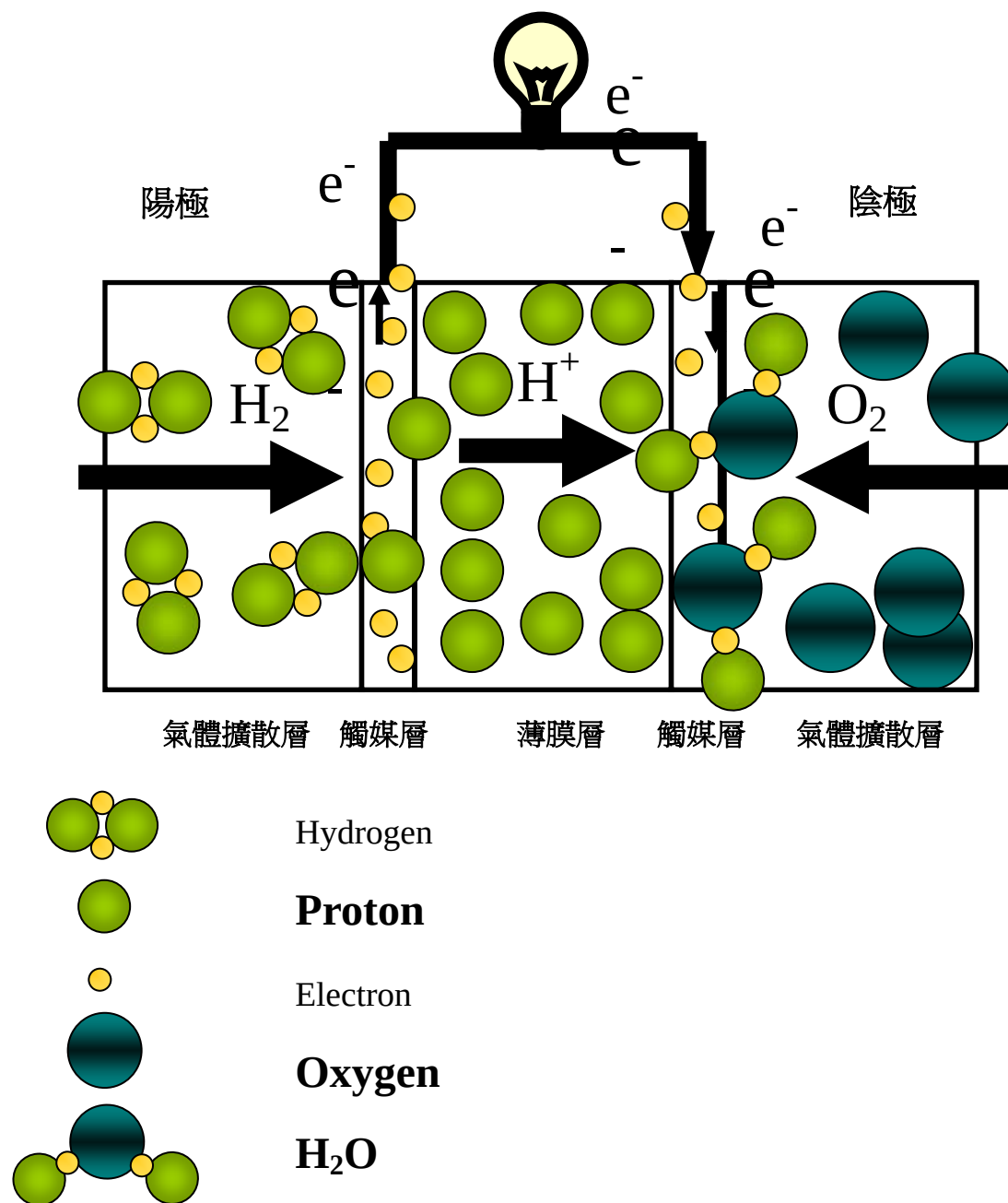


圖 1-1 氫氧燃料電池構造示意圖

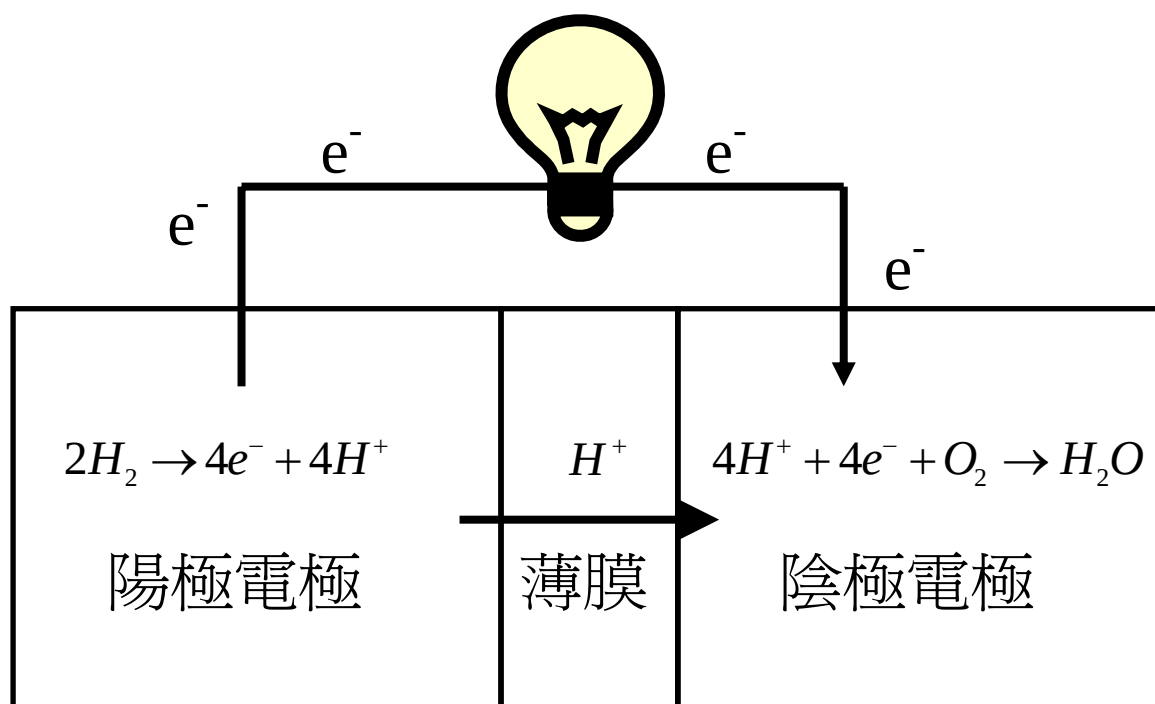


圖 1-2 質子交換膜之電極反應與電荷的流動示意圖

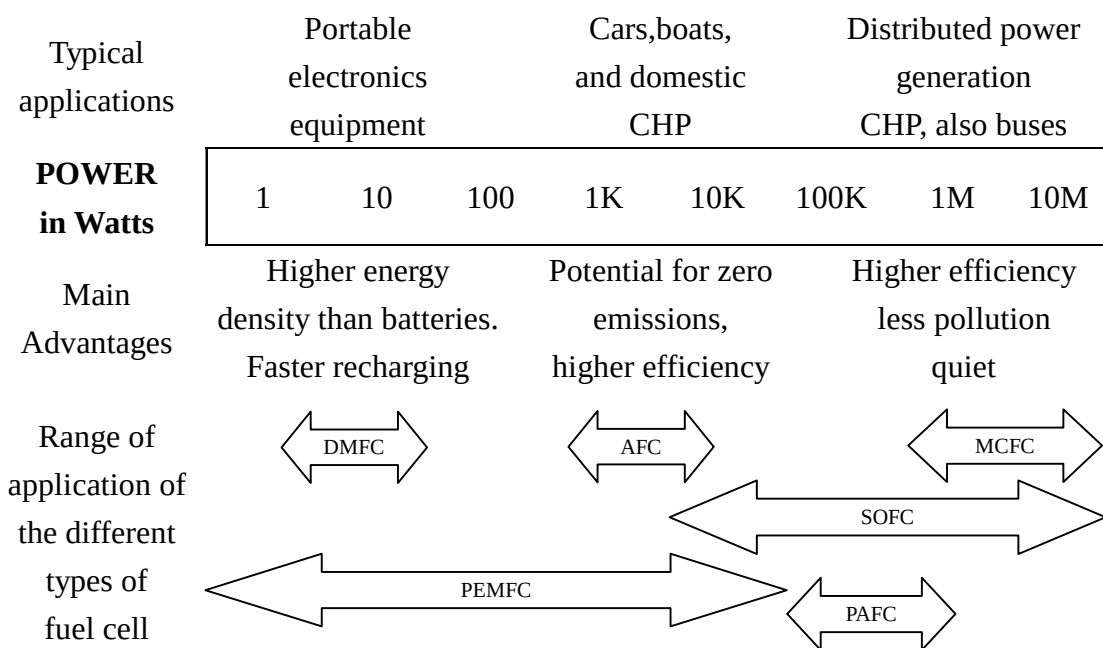


圖 1-3 各種燃料電池的優點與應用範圍之概括圖[2]

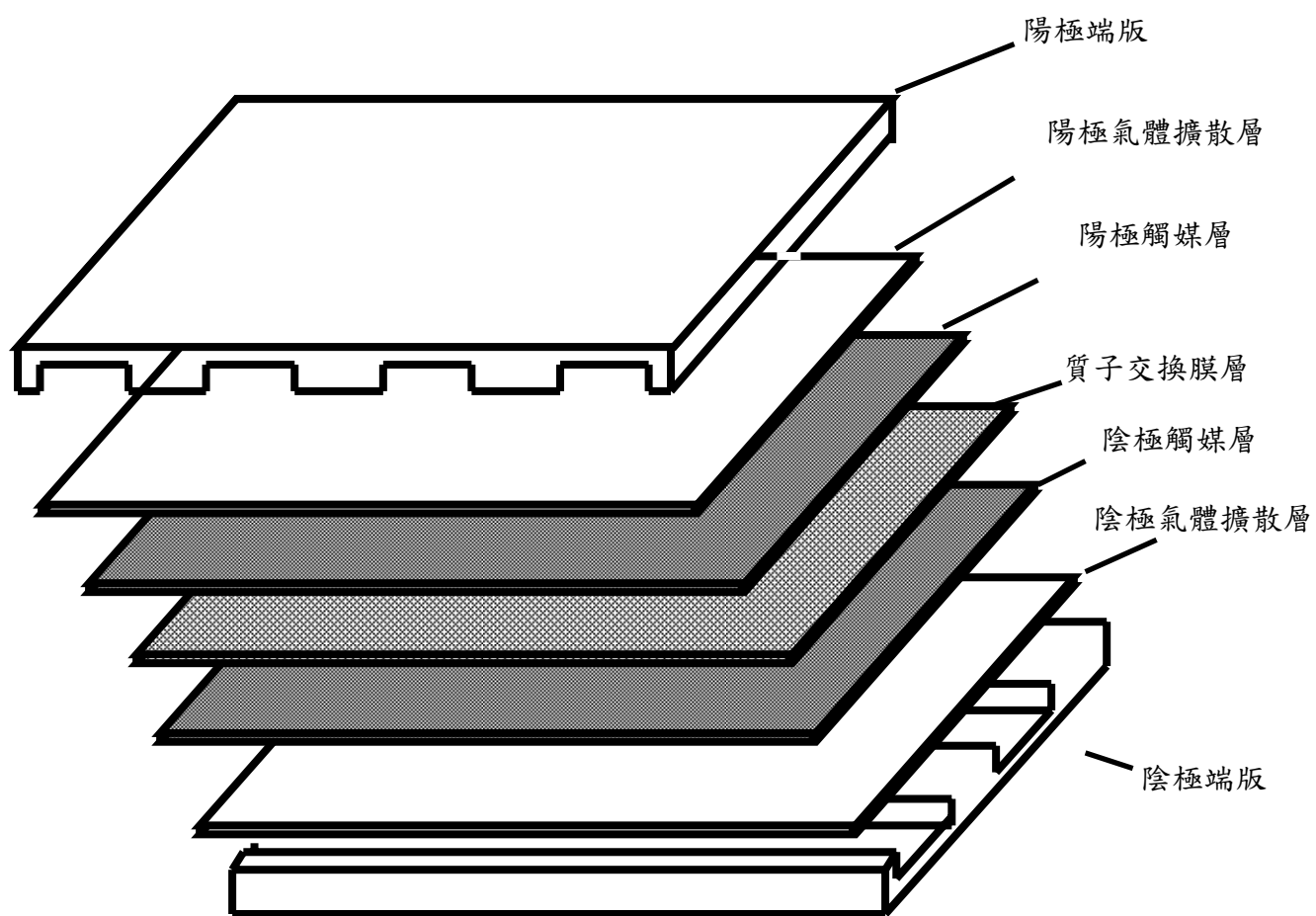


圖 1-4 單一薄膜電極裝置之質子交換膜燃料電池的立體示意圖

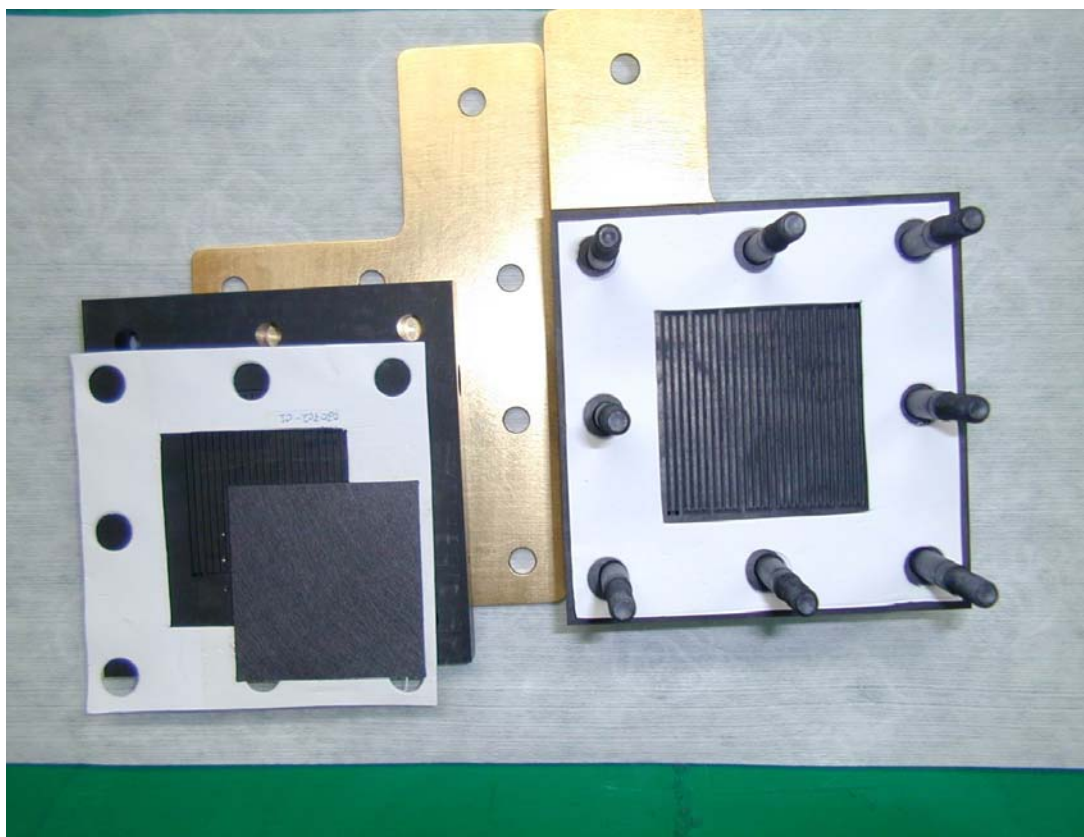


圖 1-5 標準測試之單一薄膜電極裝置的質子交換膜燃料電池組裝前的配件圖

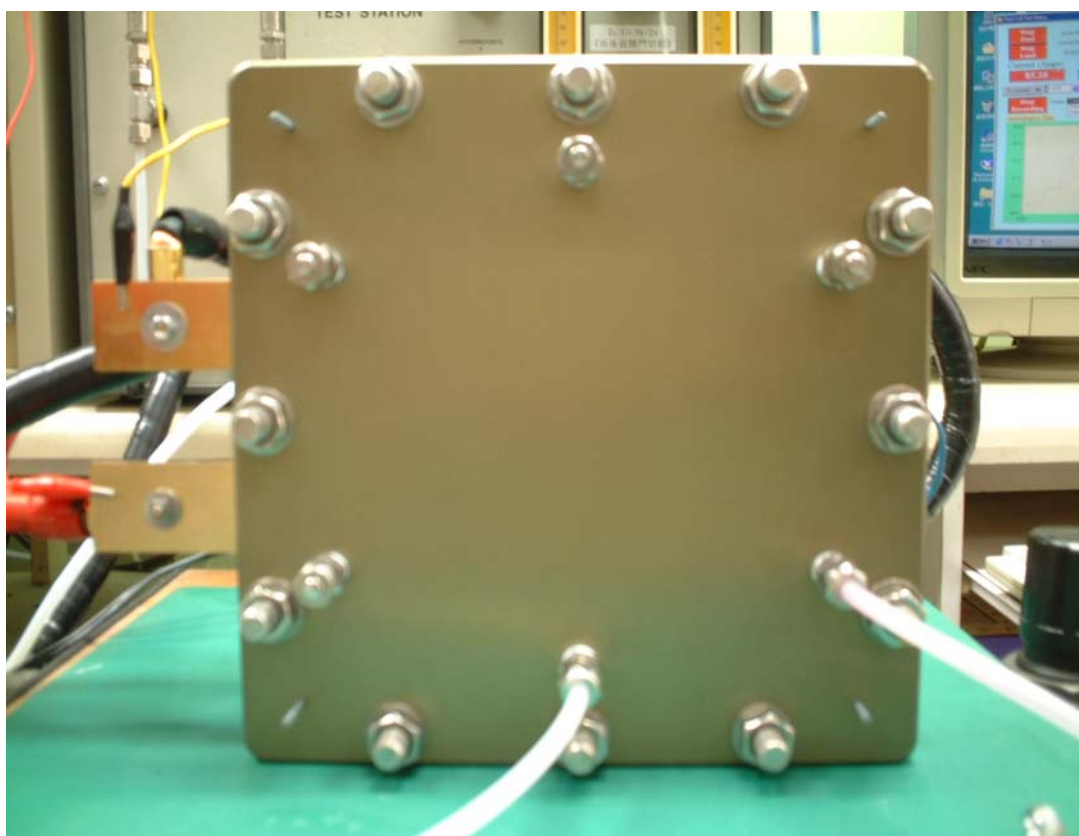


圖 1-6 標準測試之單一薄膜電極裝置的質子交換膜燃料電池

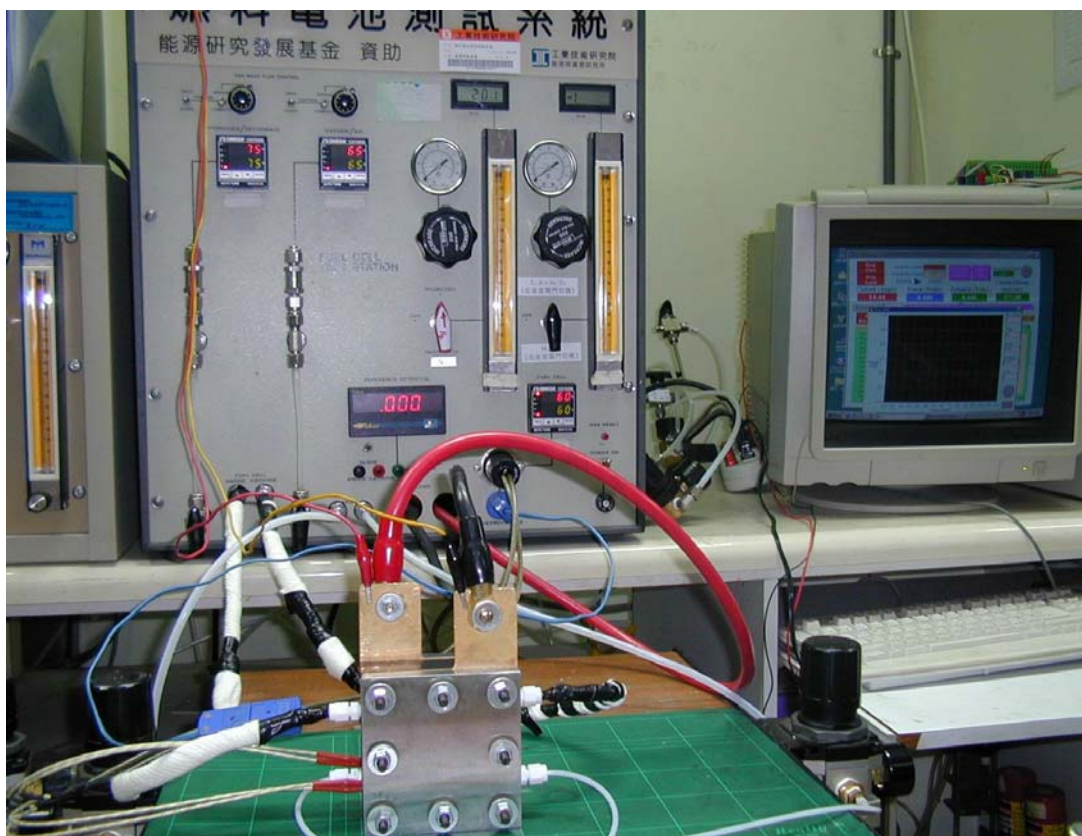


圖 1-7 工研院能資所之燃料電池測試系統

## 二、理論分析

### 2.1 基本假設

本文針對質子交換膜燃料電池中的內部現象進行溫度對其性能之分析，由於其厚度遠比長寬小了許多，故可視為一維的系統。此裝置是由五層的多孔性材料所組合而成，分別為陽極氣體擴散層、陽極觸媒層、質子交換膜、陰極觸媒層與陰極氣體擴散層，因此本文將考慮全電池數學模式（A full-cell model），如圖 2-1 所示，其中包含了七個不同的區域：(a) 陰極氣體渠道；(b) 陰極氣體擴散層；(c) 陰極觸媒層；(d) 質子交換膜；(e) 陽極觸媒層；(f) 陽極氣體擴散層；(g) 陽極氣體渠道；。根據上述之情形，本文先做以下的基本假設來簡化問題：

1. 空間為一維直角座標系統。
2. 系統處於穩定狀態。
3. 空間內之氣體為理想氣體。
4. 輸入氣體為完全混合狀態。
5. 輸入氣體含有飽和的水蒸氣
6. 質子交換膜為完全水飽和狀態
7. 擴散是唯一的傳輸模式
8. 以跨越觸媒層的平均表面過電壓當作數學模式的輸入參數
9. 質子交換膜與觸媒層為電中性
10. 忽略化學反應所生成的液態水體積對其反應氣體質傳的影響

## 2.2 統御方程式

陽極氣體渠道、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、陰極氣體渠道之座標系統，如圖 2-1 所示。本文將座標原點設於陰極氣體渠道的邊緣，陰極氣體渠道長度為  $A$ ，原點到陰極氣體擴散層長度為  $B$ ，原點到陰極觸媒層長度為  $C$ ，原點到質子交換膜長度為  $D$ ，原點到陽極觸媒層長度為  $E$ ，原點到陽極氣體擴散層長度為  $F$ ，原點到陽極氣體渠道為  $G$ ，則其各物質傳輸以及溫度熱傳之統御方程式如下：

### 2.2.1 氧氣質量分率

物種傳輸的方式是從氣體渠道開始，經過氣體擴散層然後擴散到觸媒層。在陰極氣體渠道中，氧氣質量分率的統御方程式如下：

$$\frac{d}{dx} \left( \rho_c(T) D_{O_2} \frac{dY_g}{dx} \right) = 0 \quad 0 \leq x \leq A \quad (2-1)$$

其中  $\rho_c(T)$  是混和氣體的密度、 $D_{O_2}$  是氧氣的擴散係數、 $Y_g$  是陰極氣體渠道中的氧氣質量分率、而  $x$  為位置向量。而在陰極氣體擴散層中，氧氣質量分率的統御方程式為：

$$\frac{d}{dx} \left\{ [\varepsilon_d]^{\tau_d} \rho_c(T) D_{O_2} \frac{dY_d}{dx} \right\} = 0 \quad A \leq x \leq B \quad (2-2)$$

其中  $\varepsilon_d(x)$  和  $\tau_d$  分別為氣體擴散層中的可變孔隙度和彎曲係數、 $Y_d$  是陰極氣體擴散層中的氧氣質量分率。本文利用 Bruggeman-type

修正法 [38]來修正氧氣在多孔性材質中的等效擴散係數。在陰極觸媒層中，氧氣被電化學反應消耗而氧氣質量分率的統御方程式為：

$$\frac{d}{dx} \left( \varepsilon_c^{\tau_c} \rho_c(T) D_{O_2} \frac{dY_c}{dx} \right) = \frac{j(x)}{4F} M_{O_2} \quad B \leq x \leq C \quad (2-3)$$

其中  $\varepsilon_c$  和  $\tau_c$  分別為陰極觸媒層中的孔隙度和彎曲係數、 $Y_c$  是陰極觸媒層中的氧氣質量分率、 $F = 96487$  是法拉第常數 (Faraday constant)、 $M_{O_2} = 32$  氧氣的分子量，而  $j = 2F\kappa Y_c \exp[2\alpha F\eta/rT]$  是陰極傳輸電流密度，其中  $\kappa$  為反應速率常數、 $\alpha$  是傳輸係數、 $\eta$  是表面過電壓、 $r = 8.314$  為萬用氣體常數，而  $T$  則是凱氏溫度。

陰極側氧氣質量分率的邊界條件如下：

$$Y_g = Y_0 \quad x = 0 \quad (2-4a)$$

$$D_{O_2} \frac{dY_g}{dx} = [\varepsilon_d(x)]^{\tau_d} D_{O_2} \frac{dY_d}{dx} \quad x = A \quad (2-4b)$$

$$Y_g = Y_d \quad x = A \quad (2-4c)$$

$$[\varepsilon_d(x)]^{\tau_d} D_{O_2} \frac{dY_d}{dx} = \varepsilon_c^{\tau_c} D_{O_2} \frac{dY_c}{dx} \quad x = B \quad (2-4d)$$

$$Y_d = Y_c \quad x = B \quad (2-4e)$$

$$\frac{dY_c}{dx} = 0 \quad x = C \quad (2-4f)$$

質量  $\rho$  的計算方式則依據理想氣體定律[38]

$$\rho_c(T) = \frac{P_c M_c}{r T_c} \quad (2-5)$$

其中  $P_c$  是陰極側壓力、 $M_c$  為陰極側混和氣體分子量，而混和氣體分子量的方程式如下：

$$M_c = \frac{1}{\frac{Y_i}{M_{O_2}} + \frac{Y_{H_2O}}{M_{H_2O}} + \frac{1 - Y_{H_2O} - Y_i}{M_{N_2}}} \quad i = g, d, c \quad (2-6)$$

其中  $Y_w$  是陰極側水蒸氣質量分率、下標  $O_2$  代表氧氣、 $H_2O$  代表水蒸氣、 $N_2$  代表氮氣，陰極側飽和水蒸氣的質量分率表示如下：

$$Y_{H_2O} = \frac{P_{H_2O}^{sat} M_{H_2O}}{PM} \quad (2-7)$$

其中水蒸氣飽和壓力  $P_w^{sat}$  的方程式如下 [17]：

$$\log_{10}(p_{H_2O}^{sat}) = -2.1794 + 0.02953T - 9.1837 \cdot 10^{-5}T^2 + 1.4454 \cdot 10^{-7}T^3 \quad (2-8)$$

氧氣擴散係數的方程式則可經由成對氣體擴散係數以函數方式表示如下：

$$D_{O_2} = \frac{1 - Y_i}{\frac{Y_{H_2O}}{D_{O_2-H_2O} M_{H_2O}} + \frac{1 - Y_{H_2O} - Y_i}{D_{O_2-N_2} M_{N_2}}} \frac{1}{M} \quad i = g, d, c \quad (2-9)$$

成對氣體擴散係數  $D_{O_2-H_2O}$  和  $D_{O_2-N_2}$  可由 Slattery and Bird 預估法 [38] 來計算：

$$D_{k,m} = \frac{10.13 \times a \left( \frac{T}{\sqrt{T_{cr,k} T_{cr,m}}} \right)^b (P_{cr,k} P_{cr,m})^{\frac{1}{3}} (T_{cr,k} T_{cr,m})^{\frac{5}{12}} \left( \frac{1}{M_k} + \frac{1}{M_m} \right)^{\frac{1}{2}}}{P} \quad (2-10)$$

其中 a, b 表示成對氣體擴散係數的 Slattery and Bird 估計常數，而下標 cr 表示臨界的。

### 2.2.2 薄膜相電位(Membrane phase potential)

薄膜相電位僅存在於觸媒層與薄膜的區間中。在薄膜中，薄膜相電位的統御方程式如下：

$$\frac{d}{dx} \left( \sigma_m(T) \frac{d\Phi_m}{dx} \right) = 0 \quad C \leq x \leq D \quad (2-11)$$

其中  $\sigma$  是薄膜的離子傳導係數、 $\Phi_m$  為薄膜中的薄膜相電位，而在觸媒層中薄膜相電位的統御方程式可表示為：

$$\frac{d}{dx} \left( \varepsilon^{\tau_{ion}} \sigma_c \frac{d\Phi_c}{dx} \right) = j(x) \quad B \leq x \leq C \quad (2-12)$$

其中  $\varepsilon$  和  $\tau_{ion}$  分別是觸媒層中的薄膜體積分率與彎曲係數，而  $\Phi_c$  為觸媒層中的薄膜相電位。

薄膜相電位的邊界條件如下：

$$\frac{d\Phi_c}{dx} = 0 \quad x = B \quad (2-13a)$$

$$\varepsilon^{\tau_{ion}} \frac{d\Phi_c}{dx} = \frac{d\Phi_m}{dx} \quad x = C \quad (2-13b)$$

$$\Phi_c = \Phi_m \quad x = C \quad (2-13c)$$

$$\Phi_m = 0 \quad x = D \quad (2-13d)$$

薄膜的質子傳導係數  $\sigma$  可由經驗公式表示如下 [26]：

$$\sigma_m(T) = (0.5139\lambda - 0.326) \exp \left[ 1268 \left( \frac{1}{303} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (2-14)$$

其中  $\lambda$  為薄膜的水含量。

### 2.2.3 電流密度(Current density)

在薄膜與觸媒層中，電流密度遵守質子移動的歐姆定律，其統御方程式可表示如下：

$$i_c = \varepsilon^{\tau_{ion}} \sigma_c \frac{d\Phi_c}{dx} \quad B \leq x \leq C \quad (2-15)$$

$$i_m = \sigma_m(T) \frac{d\Phi_m}{dx} \quad C \leq x \leq D \quad (2-16)$$

其中  $i$  為電流密度，而下標  $c$  代表觸媒層、 $m$  則代表薄膜。

在計算出薄膜相電位的值後，電流密度可輕易的從(15)式與(16)式中求出，而不再需要任何的邊界條件。上述的穩態、獨立、非線性的常微分方程式，本文利用數值的有限差分法求解。

### 2.2.4 溫度分佈(Temperature)

熱從氣體擴散層因歐姆阻抗開始產生，故溫度從氣體擴散層開始有了變化。在陰極氣體擴散層中，溫度的統御方程式如下：

$$\left[ \left( \frac{I}{2F} \right) W_{O_2} c_{p,O_2} + N_{H_2O} W_{H_2O} c_{p,H_2O} + N_w W_w c_{p,w} \right] \quad A \leq x \leq B \quad (2-17)$$

$$\frac{dT_{cd}}{dx} - K_d^{eff} \frac{d^2 T_{cd}}{dx^2} + h_{vap} w_{H_2O} - \frac{I^2}{\sigma_d^{eff}} = 0$$

其中  $K^{eff}$  是有效熱傳導係數、 $I$  是電流、 $c_p$  是定壓比熱、 $N$  是莫耳通量、 $h_{vap}$  是水的蒸發熱、 $\sigma^{eff}$  是有效電傳導係數、 $T_{cd}$  是陰極氣體擴散層中的溫度、而  $x$  為位置向量、 $W$  是分子量，下標  $H_2O$  是水蒸汽、 $O_2$  是氧氣、 $w$  是液態水、 $d$  是擴散層。

其中汽態水的莫耳通量方程式表示如下：

$$\frac{d}{dx}(N_{H_2O}) = \frac{w_{H_2O}}{W_{H_2O}} \quad A \leq x \leq B \quad (2-18)$$

其中  $w_{H_2O}$  為汽態水的 mass source, 可表示如下：

$$w_{H_2O} = Sh \frac{D_{H_2O}^{eff}}{L} f_e \frac{p W_{H_2O}}{RT} \left( \frac{p_{sat}}{p} - x_{H_2O} \right) \quad A \leq x \leq B \quad (2-19)$$

其中的  $Sh$  為 Sherwood number， $L$  為特徵長度，而  $f_e$  可表示為

$$f_e = \frac{\text{Surface Area of Water}}{\text{Volume of Electrode}} \quad (2-20)$$

而液態水的莫耳通量方程式為：

$$\frac{d}{dx}(N_w) = -\frac{w_{H_2O}}{W_{H_2O}} \quad A \leq x \leq B \quad (2-21)$$

而在陰極觸媒層中，溫度的統御方程式為：

$$\begin{aligned}
 & -K_c^{eff} \frac{d^2 T_{cc}}{dx^2} + (N_{O_2} W_{O_2} c_{p,O_2} + N_w W_w c_{p,w}) \frac{dT_{cc}}{dx} \\
 & = j(x) \eta + \frac{i_c^2}{\sigma_c^{eff}} - \left| \frac{j(x)}{2F} \right| (T_{cc} \Delta S)
 \end{aligned} \quad B \leq x \leq C \quad (2-22)$$

其中  $K^{eff}$  是有效熱傳導係數、 $\eta$  為表面過電壓分別、 $F$  為法拉地常數、 $i$  是電流密度、 $j$  是交換電流密度、 $\Delta S$  是 entropy 的改變量、 $T_{cc}$  是陰極觸媒層中的溫度，下標  $c$  是觸媒層。

其中的氧氣與水蒸汽莫耳通量方程式如下：

$$\frac{dN_{O_2}}{dx} = \frac{-v_{O_2} j(x)}{2F} \quad B \leq x \leq C \quad (2-23)$$

$$\frac{dN_w}{dx} = \frac{-v_w j(x)}{2F} \quad B \leq x \leq C \quad (2-24)$$

其中的  $V$  為在化學劑量數。薄膜內的溫度除了薄膜的熱傳導外還考慮了電滲透所造成的電滲透現象。薄膜內的溫度統御方程式如下：

$$-K_m^{eff} \frac{d^2 T_m}{dx^2} + \dot{m} \bar{c}_{p,w} \frac{dT_m}{dx} = \frac{i_m^2}{\sigma_m^{eff}} \quad C \leq x \leq D \quad (2-25)$$

其中  $K^{eff}$  為有效熱傳導係數、 $T_m$  是薄膜層中的溫度、 $c_p$  為水的等壓比熱、 $\dot{m} = \frac{2.5i_m M_w}{10^3 nF}$  為薄膜內流體的質量通量、 $I$  是電流、 $M_w$  為水的分子量、 $C_c$  為薄膜層體積，下標  $m$  代表質子交換膜層。而在陽極觸媒層中，溫度的統御方程式為：

$$(N_{H_2} W_{H_2} c_{p,H_2} + N_w W_w c_w) \frac{dT_{ac}}{dx} - K_c^{eff} \frac{d^2 T_{ac}}{dx^2} = \frac{i_c^2}{\sigma_c^{eff}} \quad D \leq x \leq E \quad (2-26)$$

$T_{ac}$  為陽極觸媒層的溫度，下標  $H_2$  代表氫氣，其中的氫氣與液態水莫耳通量方程式如下：

$$\frac{dN_{H_2}}{dx} = \frac{-v_{H_2} j(x)}{F} \quad D \leq x \leq E \quad (2-27)$$

由於陽極觸媒層不會產生液態水，故液態水的莫耳通量為：

$$\frac{dN_w}{dx} = \frac{-v_w j(x)}{F} \quad D \leq x \leq E \quad (2-28)$$

陽極氣體擴散層中，溫度的統御方程式如下：

$$\left[ \left( \frac{I}{F} \right) W_{H_2} c_{p,H_2} + N_{H_2O} W_{H_2O} c_{p,H_2} + N_w W_w c_{p,w} \right] \frac{dT_{ad}}{dx} - K_d^{eff} \frac{d^2 T_{ad}}{dx^2} - \frac{I^2}{\sigma_d^{eff}} + h_{vap} w_{H_2O} = 0 \quad E \leq x \leq F \quad (2-29)$$

$T_{ad}$  為陽極氣體擴散層的溫度，則溫度的邊界條件如下：

$$T_{cg} = T_{in,c} \quad x = A \quad (2-30a)$$

$$K_d^{eff} \frac{dT_{cd}}{dx} = K_c^{eff} \frac{dT_{cc}}{dx} \quad x = B \quad (2-30b)$$

$$T_{cd} = T_{cc} \quad x = B \quad (2-30c)$$

$$T_{cc} = T_m \quad x = C \quad (2-30d)$$

$$K_c^{eff} \frac{dT_{cc}}{dx} = K_m^{eff} \frac{dT_m}{dx} \quad x = C \quad (2-30e)$$

$$T_m = T_{ac} \quad x = D \quad (2-30g)$$

$$K_m^{eff} \frac{dT_m}{dx} = K_c^{eff} \frac{dT_{ac}}{dx} \quad x = D \quad (2-30f)$$

$$T_{ac} = T_{ad} \quad x = E \quad (2-30h)$$

$$K_c^{eff} \frac{dT_{ac}}{dx} = K_d^{eff} \frac{dT_{ad}}{dx} \quad x = E \quad (2-30i)$$

$$T_{ag} = T_{in,a} \quad x = F \quad (2-30j)$$

水蒸氣的通量邊界條件為：

$$N_{H_2O,cd} = 0.1N_{O_2,in} = 0.1 \frac{I}{2F} \quad x = B \quad (2-31a)$$

$$N_{H_2O,ad} = -0.1N_{H_2,in} = -0.1 \frac{I}{F} \quad x = E \quad (2-31b)$$

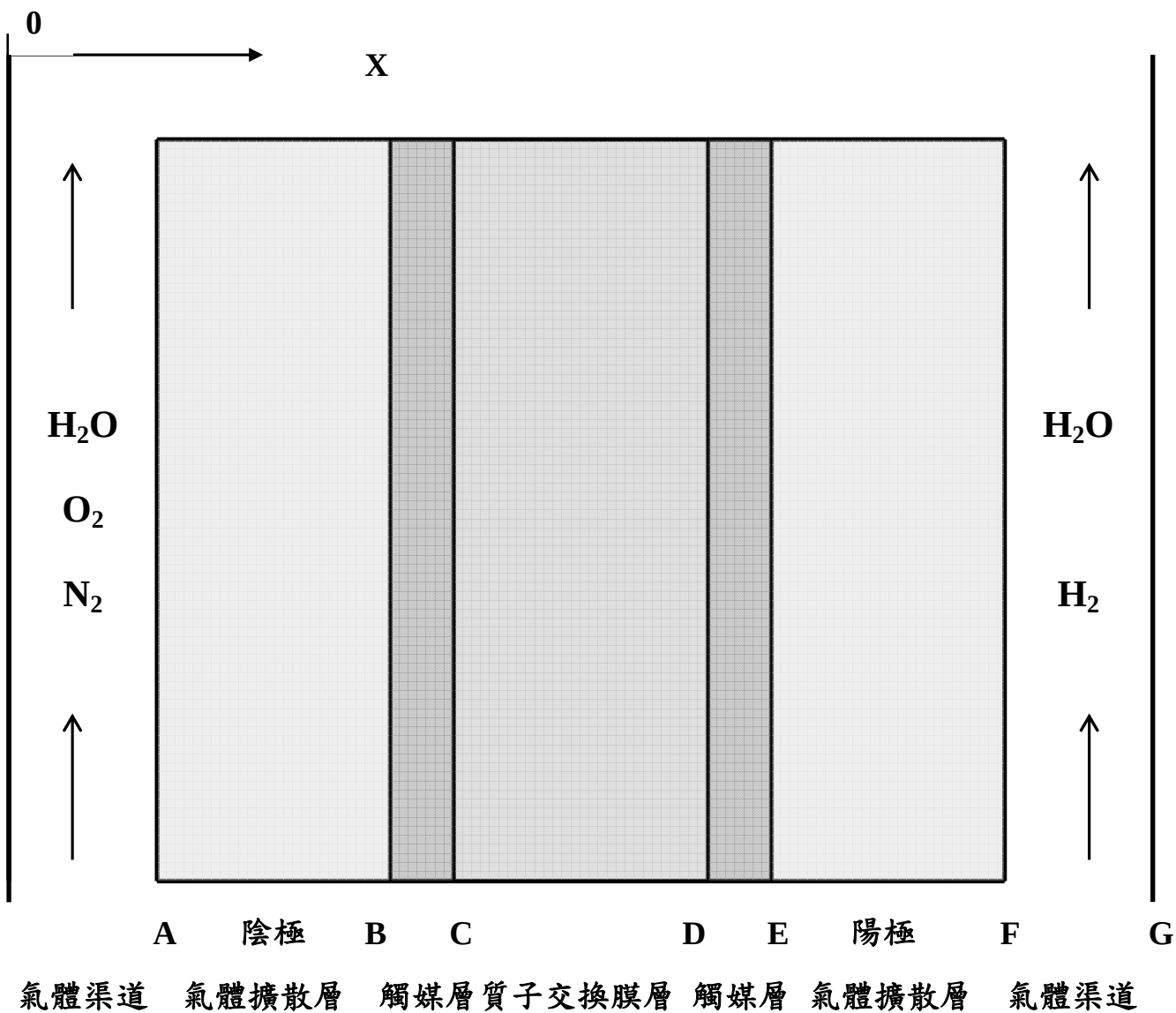


圖 2-1 物理模型示意圖

### 三、數值方法

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

#### 3.1 有限差分法(Finite Difference Method)

首先我們先來介紹有限差分法如何的使用在一個二階常微分方程式：

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

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

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

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

所以經過有限中央差分法之後，一個二階常微分方程式可以表示為

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

移項整理過後可以得到

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

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

### 3.2 收斂條件

在需要處理許多方程式、矩陣時，而又受陷於儲存及運算空間不足時，疊代法 (Iterative method) 的是最佳的選擇，其利用第一次運算結果去解第二次的值，在利用第二次運算結果求得第三次的值…，如此不斷重複疊代直達到所要求的收斂條件為止，其流程如圖 3-1 所示。疊代法收斂與否的取決，可由下列式子來做判定

$$\varepsilon_{\text{error}} = \left| \frac{a - a^*}{a^*} \right| \quad (3-13)$$

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

$$\varepsilon_{\text{error}} < \gamma \quad (3-14)$$

本文則採用  $\gamma = 10^{-8}$  或疊代 1000 次做為收斂條件。

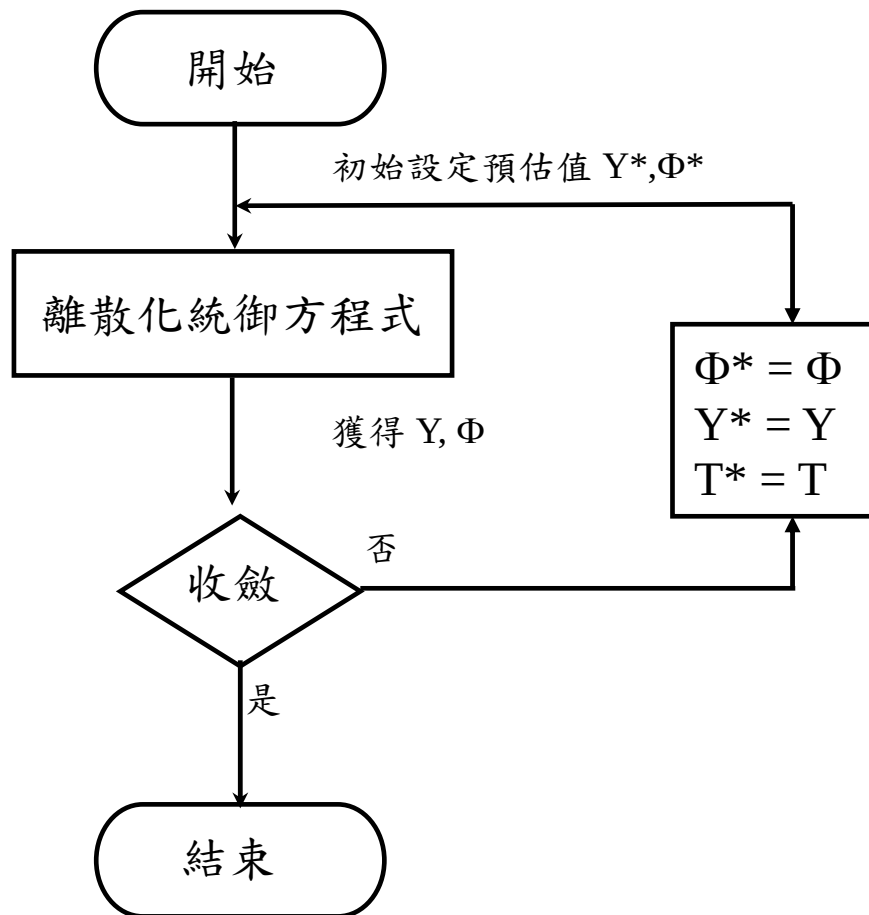


圖 3-1 數值計算流程圖

## 四、結果與討論

本文數值計算乃依據前述章節之基本假設、理論分析及邊界條件，建立數值計算模型及格點劃分，並且以指定的數值方法及收斂條件當作計算方法。表 4-1 為本文作為格點驗證以及與 Garau 等人[27]的數值模擬性能曲線比較的輸入參數表。再配合表 4-2 的參數輸入值，進而求解非均溫模式下薄膜電極裝置中的氧氣濃度場、極化曲線與功率密度曲線的分佈情形

在給定基本的運轉條件後，下列任兩個參數間皆有著兩兩的函數關係，像是外加負載、電池電壓、電池運轉電流密度和跨越觸媒層的平均表面過電壓。本文以平均表面過電壓當作獨立變數來代替外加負載。如此則可將極化曲線 (Polarization curve) 以平均表面過電壓的函數式來表示如下：

$$\text{極化曲線} = [V(\eta), i(\eta)] \quad (4-1)$$

其中  $V(\eta) = V_0 - \Delta\Phi(\eta) - \eta$  是電池電壓，而  $V_0$  則是開電路電壓。

功率密度曲線 (Power density curve) 亦可以平均表面過電壓的函數式來表示，其方程式如下：

$$\text{功率密度曲線} = [PW(\eta), i(\eta)] \quad (4-2)$$

其中  $PW(\eta) = V(\eta) \times i(\eta)$  是功率密度。

## 4.1 數值方法之驗證

以數值方法計算物理模型，通常必須經過實驗量測的數據或引用曾發表在公認的學術期刊的論文，來支持個人的研究方法。Gurau 等人[27] 發展出一維的半電池數學模式(A half-cell model)並將氣體擴散層分成三層孔隙度為常數的平行層求得解析解。本文將針對此篇期刊論文來做驗證，在數值模擬方面，採用有限差分中的權函數法求解。

### 4.1.1 格點測試

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

圖 4-1 所示為以表 4-1 當作輸入參數之值時，陰極氣體擴散層中孔隙度函數  $\varepsilon_d(x)=0.4$  之極化曲線格點測試結果圖，本文分別做四組不同格點的極化曲線，以其找出最佳化的格點分佈，由圖中可看出，1201 與 1501 格點分佈所呈現的極化曲線相差無幾，而 1201 與 601 以及 301 格點分佈的極化曲線卻與其他兩組格點分佈所呈現出的相差甚多，而再基於計算時間上的考量，本文在此採用每層 1201 個格點作為物理模型格點取決依據。

### 4.1.2 數值結果之討論與比較

圖 4-2 所示為以表 4-1 為輸入參數時，Gurau 等人[27] 的解析結果與本文非等溫模式下當熱傳導係數非常大時之數值結果極化曲線比較圖。根據驗證的結果，在低電流密度時電壓會先急遽下降，而當電流密度增加時，下降的趨勢趨於平緩，到高電流密度時，電壓再次的急遽掉下。此驗證結果與 Gurau 等人[27] 解析結果相較之下，並無明顯差異存在。圖 4-3 是利用表 4-2 為輸入參數時，與 Rowe and Li [26] 的數值計算結果與本文非等溫模式比較圖，可以清楚的看出，本文的結果與 Rowe and Li [26] 的計算結果並無差異。

## 4.2 非等溫結果分析

本文為了瞭解當陰極氣體擴散層、觸媒層與質子交換膜層、陽極觸媒層、陰極氣體擴散層溫度不再是均溫的情形時，對整體燃料電池系統的效能有何影響，因此本文共採取了不同的電池操作溫度以及不同的陰陽極入口氣體溫度來模擬此問題。以下的分析都是利用表 4-2 為輸入參數來討論各種行為。

圖 4-4 所示為系統溫度在 353K 不同的表面過電壓時，氣體擴散層、觸媒層與薄膜層內溫度變化圖。由圖中可知，溫度的變化會隨著表面過電壓的增加而增加，這是因為表面過電壓增加時，電池的反應也隨著增加，使得電池產生出的電流變大，因而歐姆阻抗、電化學反應所產生的熱也就跟著變大。我們可以看出在陰陽極的氣體擴散層以及觸媒層的溫度分佈幾乎呈現線性，這表示熱傳導的行為主導了這個部分的熱表現，而歐姆阻抗所產生的熱並不重要，相反的，在薄膜內的溫度分佈呈現出非線性，這指出歐姆阻抗所生成的熱在薄膜內變成很重要的一部份，雖然我們把薄膜假設為水飽和，但他的熱導係數還

是比其他層來的低許多，這使得薄膜所產生的 Joule heating 比其他層變大許多，還有陰極的觸媒層溫度都高於陽極的觸媒層溫度，這是因為化學反應發生在陰極觸媒層，隨著電流越高，化學反應越激烈，所產生的化學熱也就跟著變多，於是陰陽及的觸媒層溫度差異也跟著變大。

圖 4-5 所示為操作溫度在 353K、不同表面過電壓下，陰極氣體渠道、氣體擴散層與觸媒層中氧氣質量分率曲線分佈圖。由圖中可知，氧氣質量分率會跟著表面過電壓 (Surface overpotential) 的增加而遞減，這是由於表面過電壓增加時，電化學反應也隨之變的更為劇烈，使得氧氣消耗的速度加快而導致氧氣質量分率的減少。當表面過電壓  $\eta = 0.32 \text{ V}$  時氧氣已經只剩下原來的 10%，故當表面過電壓超過 0.32 V 不久之後，便會發生了極限電流值的產生。

圖 4-6 為不同表面過電壓系統溫度在 353K，在薄膜層以及觸媒層內薄膜相電位的分佈圖，圖中清楚看出表面過電壓越大，所造成的薄膜相電位變化也變大，薄膜相電位變化變大，即電流變大。圖 4-7 表示不同表面過電壓而系統溫度在 353K 時，薄膜以及觸媒層內的電流密度分佈圖，因為增加表面過電壓，會使得電化學反應的程度變好，而薄膜相電位差異也會增大，最後使得產生的電流密度也隨之增加，而薄膜內的電流密度呈現為固定值是因為在系統溫度為 353 K 時，薄膜內的溫度變化很小，所以薄膜導電度也不會有什麼變化，故電流也不會有什麼變化，相反的，觸媒層因為有化學反應的發生所以電流會以指數的形式上升。

圖 4-8 表示的是操作溫度在 353K 的情況下，非等溫模式與等溫模式對其極化曲線影響的曲線圖，如圖可知，等溫模式與非等溫模式所造成對性能的影響並不明顯，這是因為非等溫模式下的電池溫度只

有很微小的變化，所以使得非等溫模式與等溫模式的差異並不明顯。這個結果提供了往後對於燃料電池的研究，若兩邊反應氣體的溫度一致，則可以視系統為一等溫裝置，而使分析的困難度降低。

圖 4-9 所示為在不同的操作溫度下，在氣體擴散層、觸媒層與薄膜層中氧氣質量分率分佈比較圖，當系統溫度增加時，會使得混和密度下降，而導致氧氣的擴散能力變差，故氧氣能擴散到觸媒層參與反應的量會隨著溫度的增加而減少，所以我們可以看到系統溫度在 363K 時，氧氣在觸媒層上只消耗到大約原來的一半；而系統溫度在 313K 時，氧氣的分率已經消耗到原來的 0.1 左右，所以系統溫度降低雖然會使得氧氣比較容易擴散進入到觸媒層參與反應，但也會讓質傳極限提早發生。

圖 4-10 為在不同的系統操作溫度時，觸媒層以及薄膜內的薄膜相電位分佈比較圖。當系統的溫度升高時，薄膜內以及觸媒層內的電位差也會變小，代表溫度高時薄膜以及觸媒層內的電流值會隨之變小，而觸媒層內電位差會隨著溫度上升而下降的主要原因乃是當操作的溫度上升時，會使得能參與反應的氧氣減少，而讓化學反應變差進而導致交換電流密度會下降。

圖 4-11 所示為非等溫模式下， $\varepsilon_d(x)=0.4$  時不同的電池操作溫度對其極化曲線影響之比較圖。由此圖可以看出，當系統的操作溫度變高，而性能就變差且質傳極限電流值較小，這是因為操作溫度越高，雖然能提升反應的速率，但系統內的飽和蒸汽的量也會增多，因此能夠參與反應的氧氣量也變少，故得到的電流值較低，因而使得質傳的極限發生時的電流值較低。但質傳極限較不容易產生，.....

圖 4-12 為陰極入口溫度固定在 353K 時改變陽極入口溫度，電池內部的溫度分佈情形。圖中可以看出當陰陽及入口溫度差異越大時，

薄膜內的溫度梯度也越大，這是因為薄膜內的熱傳導係數比其他區域來的小，所以傳熱的效果差，故造成此一現象。

圖 4-13 為陰極入口溫度固定在 323K 時改變陽極入口溫度，電池內部的溫度分佈情形，同樣的，我們得到溫度分佈結果，就如同圖 4-11 一樣，薄膜的溫度梯度大於其他部分，原因也是因為薄膜的熱傳導係數較其他部分來的差許多，故造成溫度的梯度較大。

圖 4-14 為陰極入口溫度固定在 323K 與 353K 時改變陽極入口溫度，電池陰極氣體渠道、氣體擴散層以及觸媒層的氧氣質量分率分佈情形，由這張圖可以看出當陰極固定在 323K 時氧氣的利用程度大於固定在 353K 的時候，原因是當陽極入口溫度增加時，會使得混和密度下降，而導致氧氣的擴散能力變差，故氧氣能擴散到觸媒層參與反應的量會隨著溫度的增加而減少，故氧氣的消耗能力會變差。

圖 4-15 乃在不同陽極入口溫度下，當陰極溫度為 353K， $\eta = 0.28V$ ， $\varepsilon_d(x) = 0.4$  時，觸媒層以及薄膜中的薄膜相電位分佈比較圖，如圖可以清楚的看出來溫度越低時所造成的電壓降越大，意指生成的電流也越多；而在觸媒層裡的電壓變化會與化學反應的劇烈程度成正比，所以當陽極入口溫度較低時，會使得陰極側的溫度也跟著下降，使得混和氣體密度變大，此一變化使得氧氣的擴散力變強，進而使得反應較為充分而完全故使得電壓降變大，電流變大。

圖 4-16 為不同陽極入口溫度，當陰極入口溫度為 353K， $\eta = 0.28V$ ， $\varepsilon_d(x)=0.4$  時之極化曲線比較圖，此圖中有兩個地方要注意，一是當陰極溫度維持在 353K，陽極的溫度上升時，極化曲線中間的那一段因為歐姆阻抗所損失的電位會稍微變少，這是因為陽極入口溫度上升時，薄膜內的溫度也會跟著上升，溫度上升會使得薄膜的導電度變好，故因歐姆電阻而損失的電位會減少；二是當溫度上升時質傳的極限並不會提早發生，這是因為陰極溫度在 353K，氧氣的利用本來就不是很劇烈，所以陰極側的混合密度雖然會隨著溫度上升而變小，但影響極小，所以對於陰極這邊的質傳影響並不明顯。

圖 4-17 為不同陽極入口溫度，當陰極入口溫度為 353K， $\eta = 0.28V$ ， $\varepsilon_d(x)=0.4$  時之極化曲線比較圖，同樣的可以看出來當陽極溫度上升會使得薄膜的電阻降低而使得因歐姆阻抗所損失的電位會較少，但陽極溫度高時，陰極混和氣體密度會變小，使得氧氣的擴散較差，這個方面比陰極入口溫度固定為 353K 時來的明顯，這是因為陰極入口溫度為 323K 時，氧氣的消耗本來就劇烈，再加上氧氣的擴散便差，所以對於陰極入口溫度為 323K 的質傳影響較為顯著，故陰極質傳的極限會稍微較早發生。

圖 4-18 為當  $\varepsilon_d(x)=0.4$ ，陽極入口溫度固定為 353K 而不同陰極入口溫度時溫度分佈比較圖，可以看出在改變陰極入口氣體溫度的情

況下，陰極的氣體擴散層以及觸媒層的溫度差異都會變的很大，但相較於陰極來說，陽極側的溫度改變就小了許多。圖 4-19 則是當  $\varepsilon_d(x)=0.4$ ，陽極入口溫度固定為 323K 而不同陰極入口溫度時溫度分佈比較圖，同樣地可以看出，當改變陰極入口氣體溫度的情況下，陰極的氣體擴散層以及觸媒層的溫度差異也都會變的很大，但相較於陰極來說，陽極側的溫度改變就小了許多。

圖 4-20 在不同陰極入口溫度下，當陽極溫度為 323K 以及 353K， $\eta=0.28V$ ， $\varepsilon_d(x)=0.4$  時，氣體渠層、氣體擴散層與觸媒層的氧氣質量分率變化比較圖；此圖與圖 4-13 有著明顯的差異，首先氧氣的利用程度主要會隨著陰極的入口溫度下降而變強烈，次要的受到陽極側溫度的上升而緩和的變弱；所以可以看出陰極的溫度改變相對於陽極溫度改變，氧氣利用的程度受到的影響較大。

圖 4-21 為不同陰極入口溫度，當陽極入口溫度為 353K， $\eta=0.28V$ ， $\varepsilon_d(x)=0.4$  時之極化曲線比較圖，當降低陰極入口溫度時會使得混和氣體的密度變大，進而使得氧氣的擴散能力變好，所以增加陰極入口溫度會讓電池的性能變差，相對於固定陰極入口溫度改變陽極入口溫度，性能的影響會明顯的很多，所以陰極的入口溫度變化對其性能的影響遠大於陽極溫度變化的影響。

圖 4-22 為不同陰極入口溫度，當陽極入口溫度為 323K， $\eta$

$=0.28\text{V}$ ， $\varepsilon_d(x)=0.4$  時之極化曲線比較圖，圖 4-22 比圖 4-21 來說，並沒有顯著的差異，但性能會稍微的好一點點，這歸功於陽極的入口溫度比較低的原因，這會使得陰極的溫度再稍微的變低一些些，進而使得性能變好一點點，但相當不顯著。

圖 4-23 為在不同操作溫度時之功率曲線比較圖，可以看出當操作溫度上升時，輸出的功率是比溫度低時來的差。同樣的，操作溫度越大，所得到的功率越不好，這個極化曲線所表示的是一樣的。

圖 4-24 是在固定陰極入口溫度，改變陽極入口溫度時最大功率曲線比較圖，當陽極入口溫度上升的時候，薄膜的溫度也會上升，但影響陰極溫度的改變並不明顯。薄膜的溫度上升可以讓薄膜的導電度變好，陰極的溫度上升會使得氧氣傳輸損失變大。由此圖可知，陽極的溫度上升對於提升薄膜導電度而改善性能的影響大於氧氣傳輸損失對降低性能的影響。

圖 4-25 是在固定陽極入口溫度，改變陰極入口溫度時最大功率曲線比較圖，當陰極入口溫度增加時，所得到的最大功率會下降，這主要是因為陰極溫度上升時，水蒸氣會變多，使得質傳損失變大，但相反的，會提升薄膜的導電度，但由圖可知，質傳損失對於降低性能的影響大於變好的薄膜導電度對於提高性能的影響。

由這兩張圖的比較可以看出，要最大輸出功率增加的方法，一是降低

陰極的入口溫度，二是增加陽極的入口溫度。且可以明顯看出降低陰極的入口溫度對於性能的改善大於增加陽極的入口溫度。

表 4-1. 基本操作條件之參數表 1

| 參數                          | 符號                             | 值                      |
|-----------------------------|--------------------------------|------------------------|
| 陰極入口氣體溫度 (K)                | T <sub>c</sub>                 | 333                    |
| 陰極壓力 (Pa)                   | P                              | 303975                 |
| 反應速率常數 ( $\frac{1}{m^3s}$ ) | κ                              | 1.5×10 <sup>-5</sup>   |
| 在 x = 0 的氧氣質量分率             | Y <sub>0</sub>                 | 0.17                   |
| 氣體渠道長度 (m)                  | L <sub>g</sub>                 | 1.0×10 <sup>-3</sup>   |
| 氣體擴散層厚度(m)                  | L <sub>1</sub> -L <sub>g</sub> | 3.5×10 <sup>-4</sup>   |
| 觸媒層厚度 (m)                   | L <sub>c</sub> -L <sub>d</sub> | 1.0×10 <sup>-5</sup>   |
| 氣體擴散層之有效孔隙度                 | ε <sub>d</sub>                 | 0.4                    |
| 觸媒層之有效孔隙度                   | ε <sub>c</sub>                 | 0.2                    |
| 觸媒層之薄膜體積分率                  | ε                              | 0.136                  |
| 質子交換膜厚度 (m)                 | L <sub>m</sub> -L <sub>c</sub> | 5×10 <sup>-5</sup>     |
| 薄膜水含量常數                     | λ                              | 14                     |
| 成對擴散係數之估計常數                 |                                |                        |
| 水-氧氣                        | a                              | 3.640×10 <sup>-4</sup> |
| 水-氮氣                        |                                | 3.640×10 <sup>-4</sup> |
| 氧氣-氮氣                       |                                | 2.745×10 <sup>-4</sup> |
| 成對擴散係數之指數估計常數               |                                |                        |
| 水-氧氣                        | b                              | 2.334                  |
| 水-氮氣                        |                                | 2.334                  |
| 氧氣-氮氣                       |                                | 1.823                  |
| 臨界溫度 (K)                    |                                |                        |
| 水                           | T <sub>cr</sub>                | 647.3                  |
| 氧氣                          |                                | 154.4                  |
| 氮氣                          |                                | 126.2                  |
| 臨界壓力 (atm)                  |                                |                        |
| 水                           | P <sub>cr</sub>                | 221.2                  |
| 氧氣                          |                                | 49.7                   |
| 氮氣                          |                                | 33.5                   |

表 4-2. 基本操作條件之參數表 2

| 參數                                       | 符號                             | 值                      |
|------------------------------------------|--------------------------------|------------------------|
| 陽極壓力 (Pa)                                | P <sub>a</sub>                 | 303975                 |
| 陰極壓力 (Pa)                                | P <sub>c</sub>                 | 303975                 |
| 反應速率常數 ( $\frac{1}{m^3s}$ )              | κ                              | 1.5×10 <sup>-5</sup>   |
| 在 x = 0 的氧氣質量分率                          | Y <sub>0</sub>                 | 0.17                   |
| 氣體渠道長度 (m)                               | L <sub>g</sub>                 | 1.0×10 <sup>-3</sup>   |
| 氣體擴散層厚度(m)                               | L <sub>1</sub> -L <sub>g</sub> | 1.8×10 <sup>-4</sup>   |
| 觸媒層厚度 (m)                                | L <sub>c</sub> -L <sub>d</sub> | 1.0×10 <sup>-5</sup>   |
| 氣體擴散層之有效孔隙度                              | ε <sub>d</sub>                 | 0.4                    |
| 觸媒層之有效孔隙度                                | ε <sub>c</sub>                 | 0.2                    |
| 觸媒層之薄膜體積分率                               | ε                              | 0.136                  |
| 質子交換膜厚度 (m)                              | L <sub>m</sub> -L <sub>c</sub> | 1.8×10 <sup>-4</sup>   |
| 薄膜水含量常數                                  | λ                              | 16                     |
| (sh×f <sub>e</sub> )/L(m <sup>-2</sup> ) |                                | 2×10 <sup>8</sup>      |
| 陽極化學劑量數                                  | ν                              | 1.5                    |
| 陰極化學劑量數                                  | ν                              | 3.0                    |
| 成對擴散係數之估計常數                              |                                |                        |
| 水-氧氣                                     | a                              | 3.640×10 <sup>-4</sup> |
| 水-氮氣                                     |                                | 3.640×10 <sup>-4</sup> |
| 氧氣-氮氣                                    |                                | 2.745×10 <sup>-4</sup> |
| 成對擴散係數之指數估計常數                            |                                |                        |
| 水-氧氣                                     | b                              | 2.334                  |
| 水-氮氣                                     |                                | 2.334                  |
| 氧氣-氮氣                                    |                                | 1.823                  |
| 臨界溫度 (K)                                 |                                |                        |
| 水                                        | T <sub>cr</sub>                | 647.3                  |
| 氧氣                                       |                                | 154.4                  |
| 氮氣                                       |                                | 126.2                  |
| 臨界壓力 (atm)                               |                                |                        |
| 水                                        | P <sub>cr</sub>                | 221.2                  |
| 氧氣                                       |                                | 49.7                   |
| 氮氣                                       |                                | 33.5                   |
| 熱傳導係數(W/m <sup>2</sup> K)                |                                |                        |
| 氣體擴散層                                    | K <sub>d</sub>                 | 1.6                    |

|        |       |      |
|--------|-------|------|
| 觸媒層    | $K_c$ | 1.5  |
| 質子交換膜層 | $K_m$ | 0.34 |

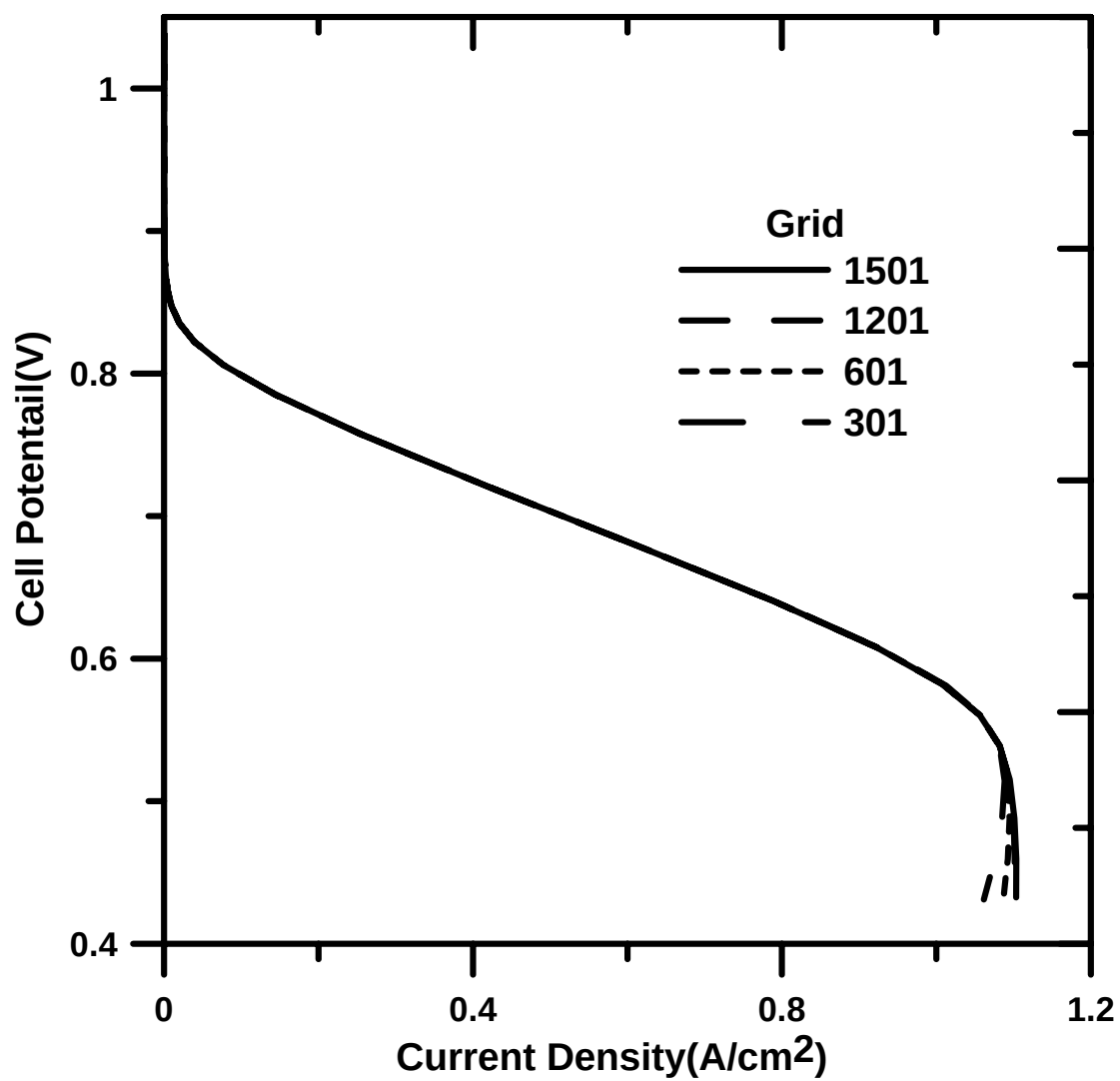


圖 4-1 陰極氣體擴散層中孔隙度函數當  $\varepsilon_d(x) = 0.4$ ，系統溫度在 333K 時之極化曲線格點測試結果圖

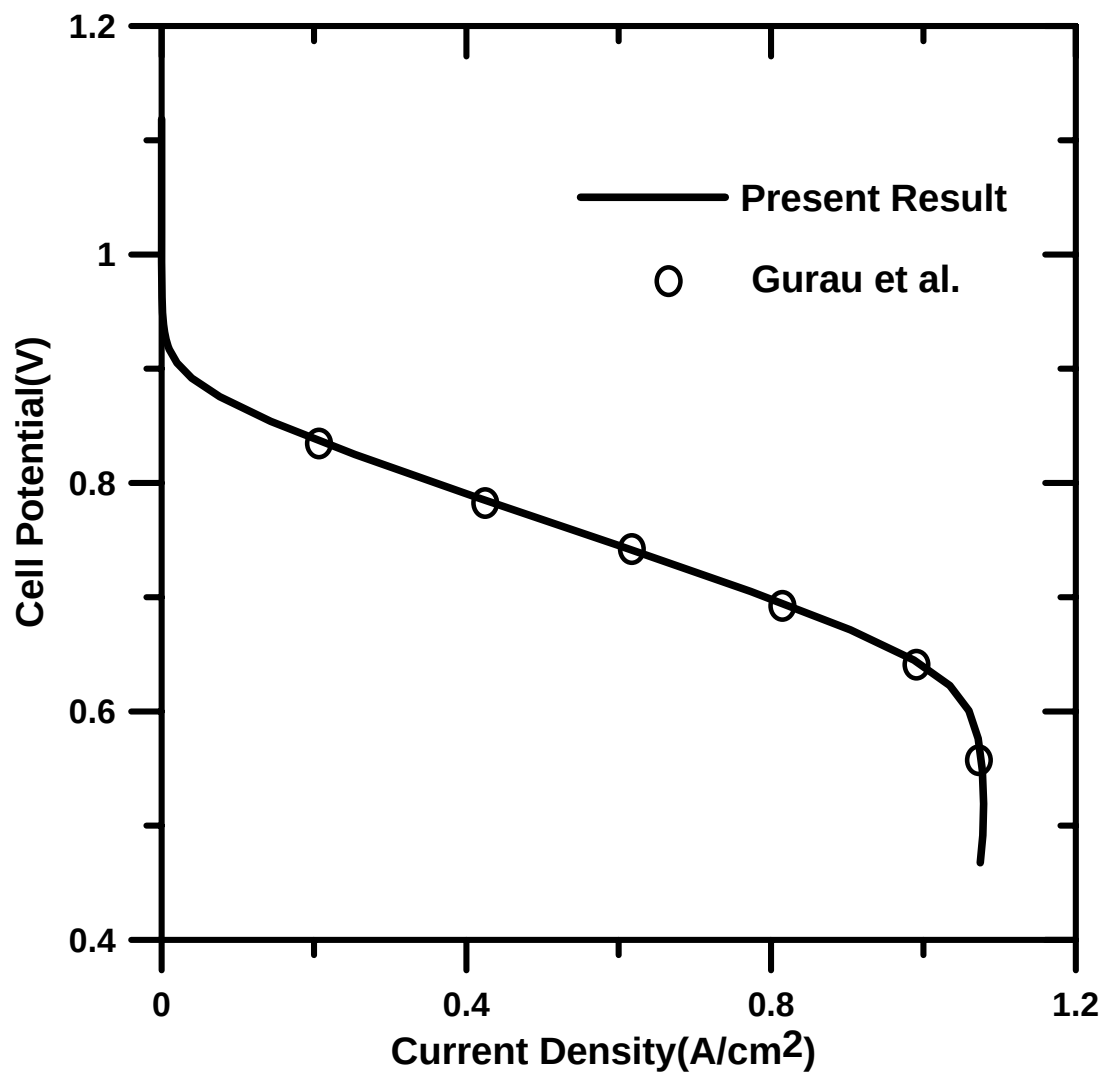


圖 4-2 本文數值結果與 Gurau 等人[27]的解析結果於陰極氣體擴散層中孔隙度函數為  $\varepsilon_d(x)=0.4$ ，系統溫度為 333K 時之極化曲線比較圖

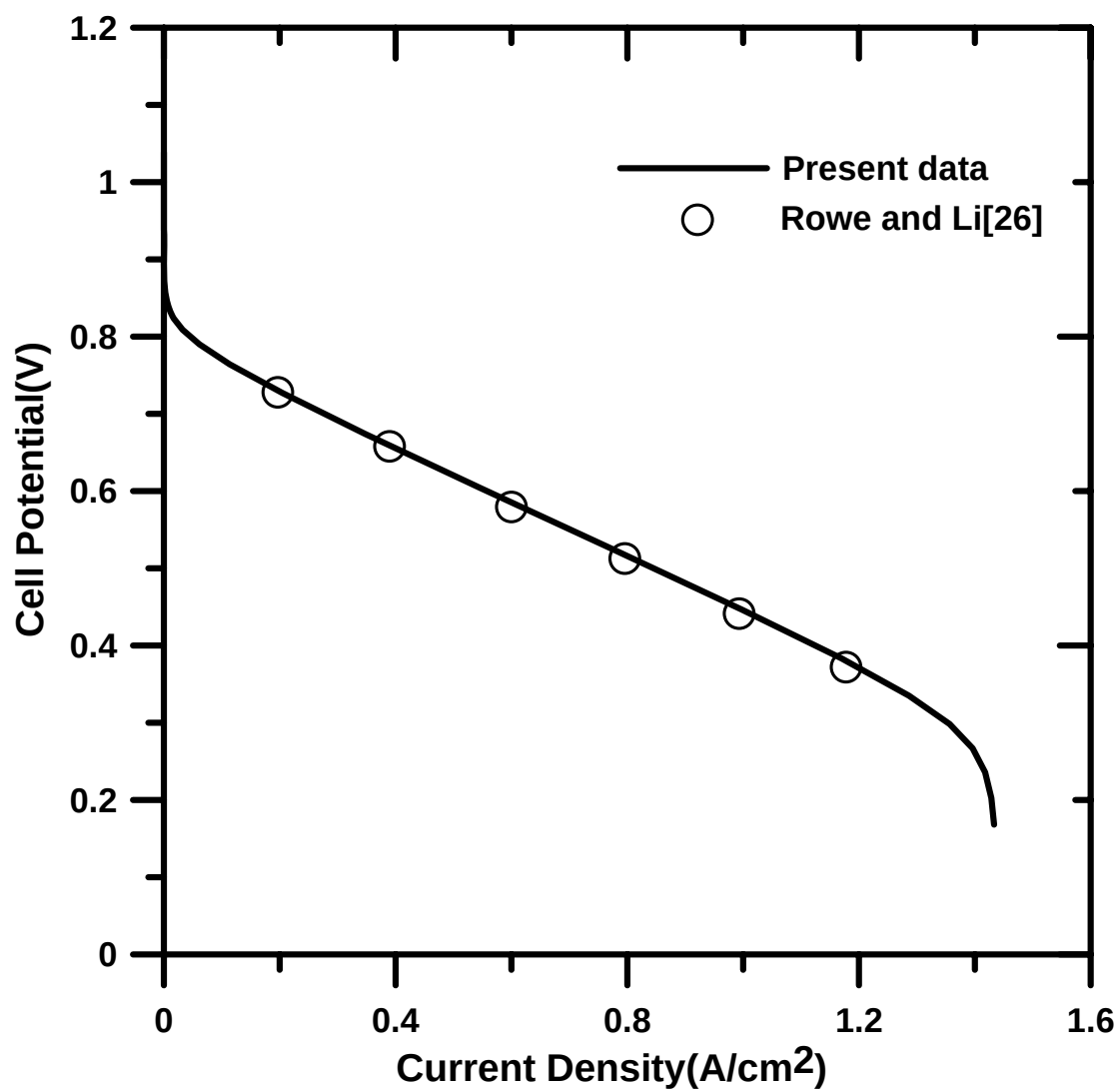


圖 4-3 本文數值結果與 Rowe and Li [26] 的解析結果於陰極氣體擴散層中孔隙度函數為  $\varepsilon_d(x)=0.4$ ，系統溫度在 353K 時之極化曲線比較圖

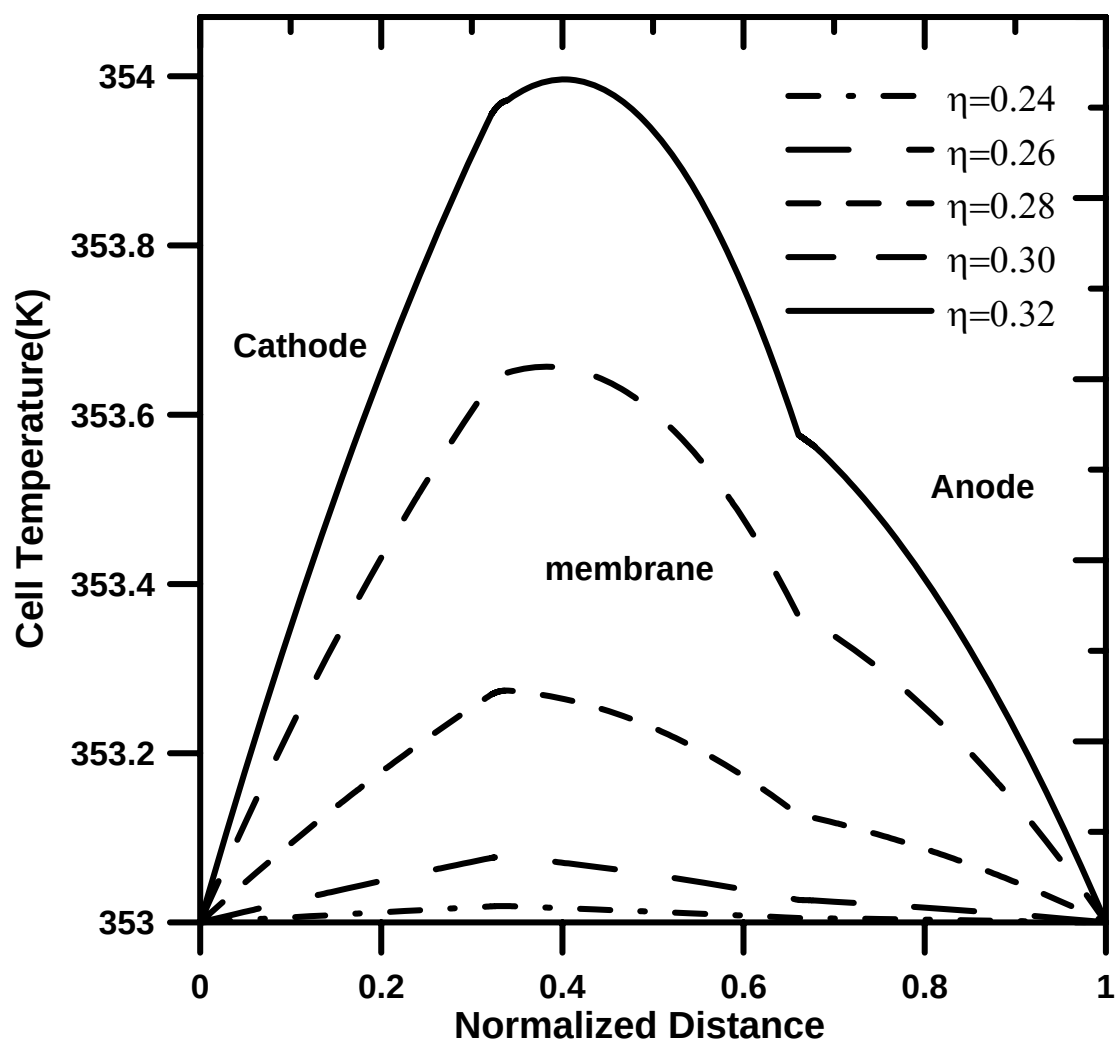


圖 4-4 非等溫模式下，不同表面過電壓下，當系統溫度為 353K，

$\varepsilon_d(x)=0.4$  時，氣體擴散層、觸媒層與薄膜層內溫度變化圖

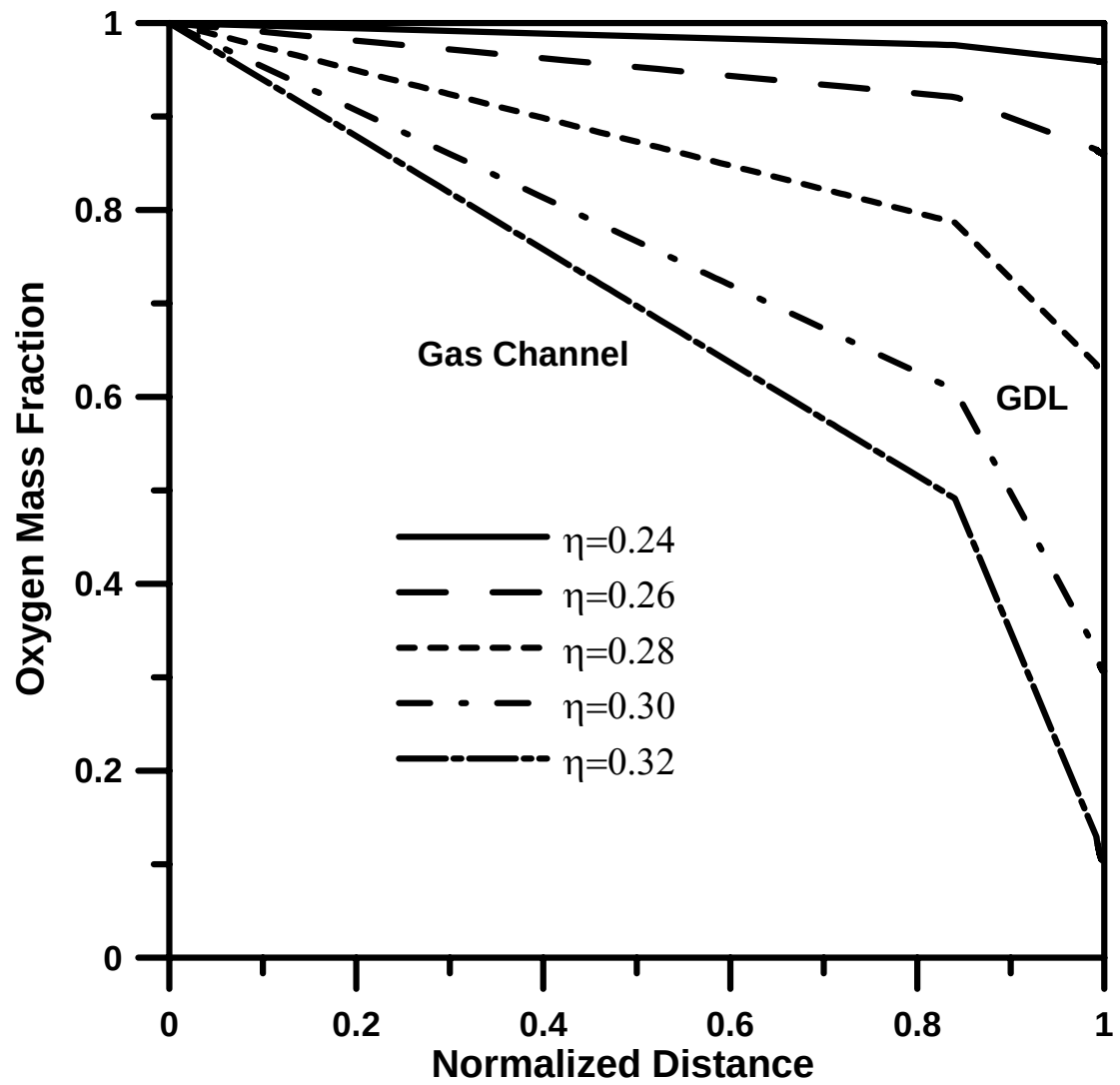


圖 4-5 非等溫模式下，不同表面過電壓下，當  $\varepsilon_d(x)=0.4$ ，系統溫度在 353K 時，陰極氣體渠道、氣體擴散層與觸媒層中氧氣質量分率曲線分佈圖

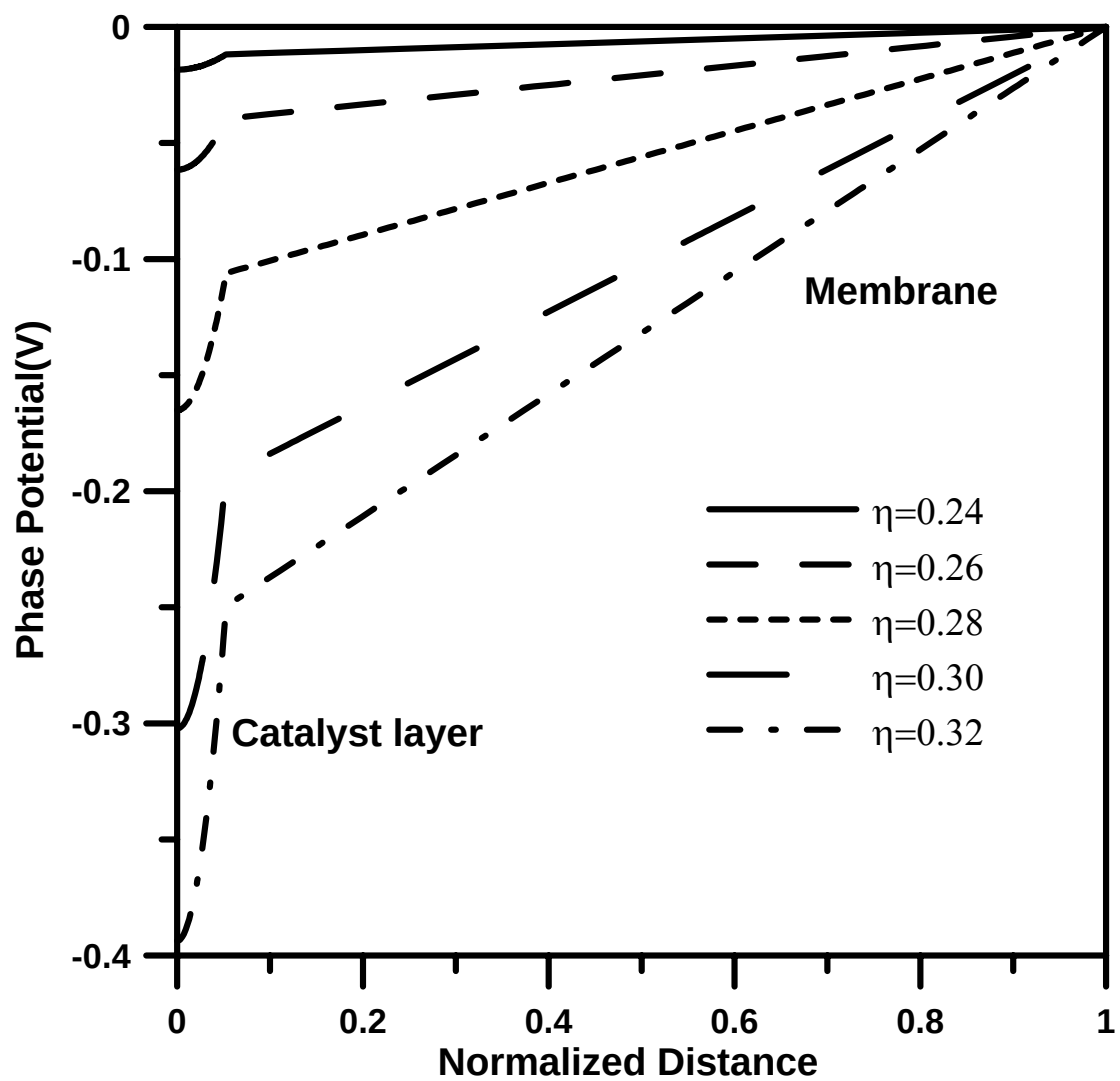


圖 4-6 不同表面過電壓時，觸媒層以及薄膜層內的薄膜相電位分佈圖

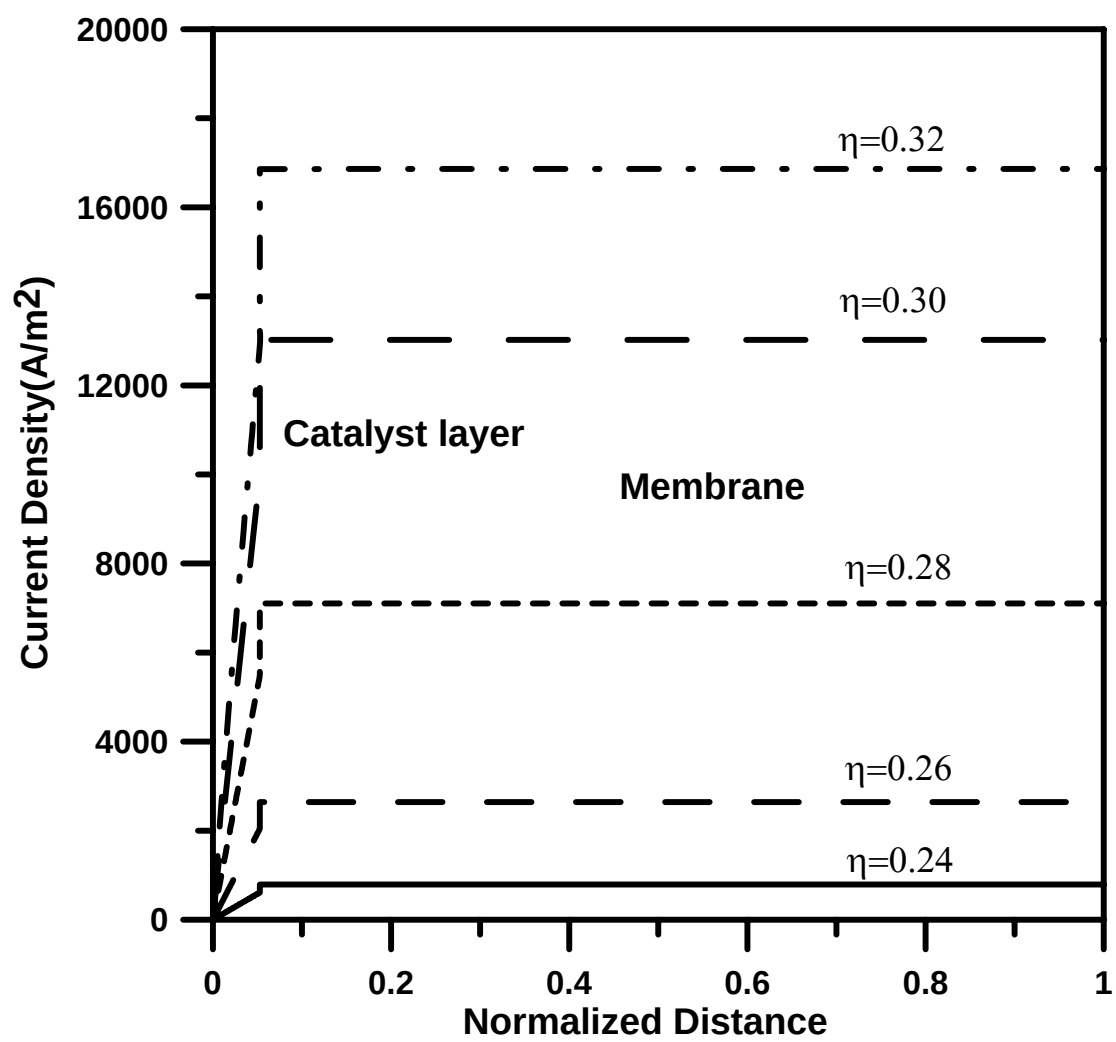


圖 4-7 不同表面過電壓時，觸媒層以及薄膜層內的電流密度分佈圖

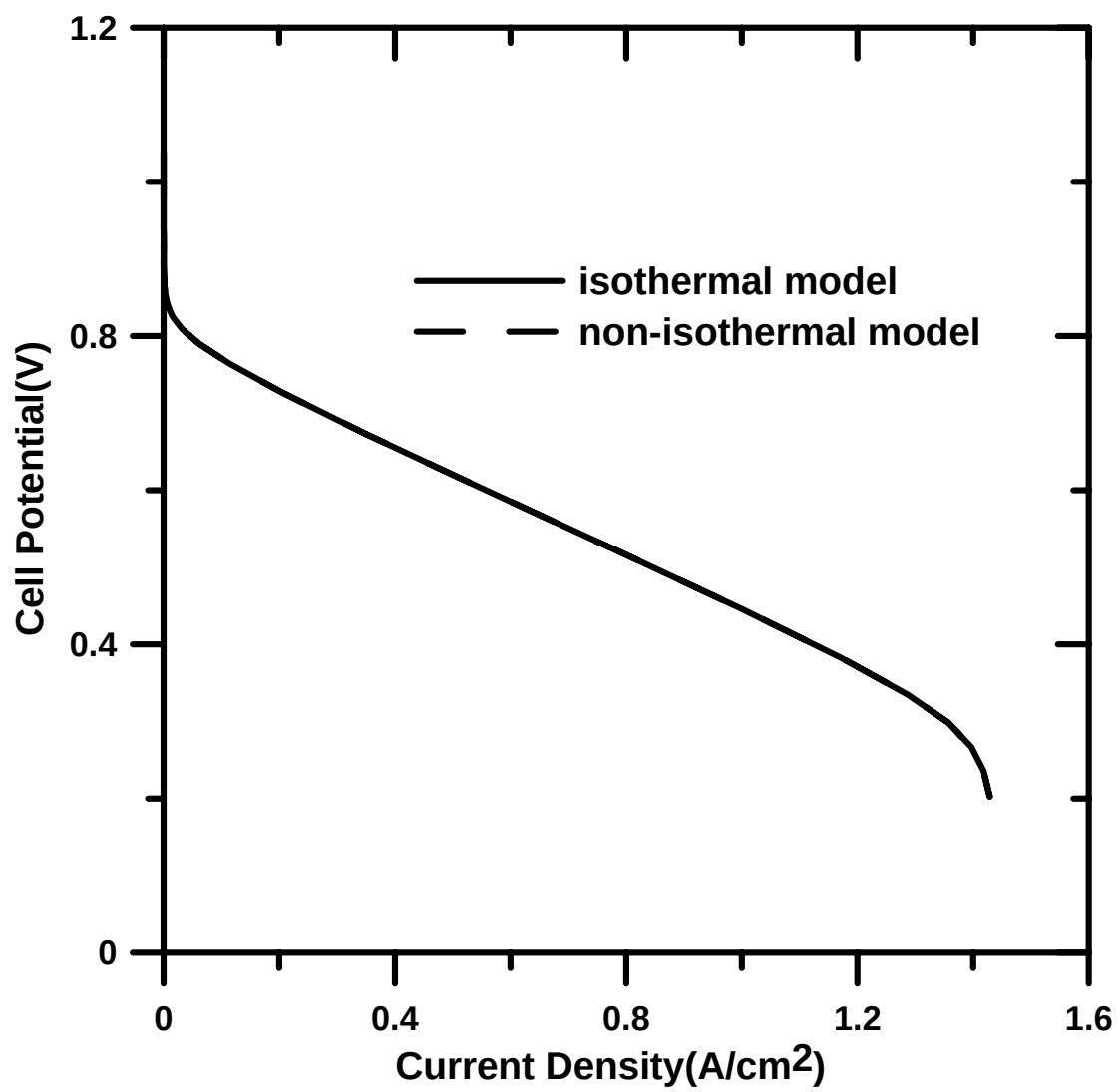


圖 4-8 系統溫度在 353K 非等溫模式與等溫模式的極化曲線比較圖

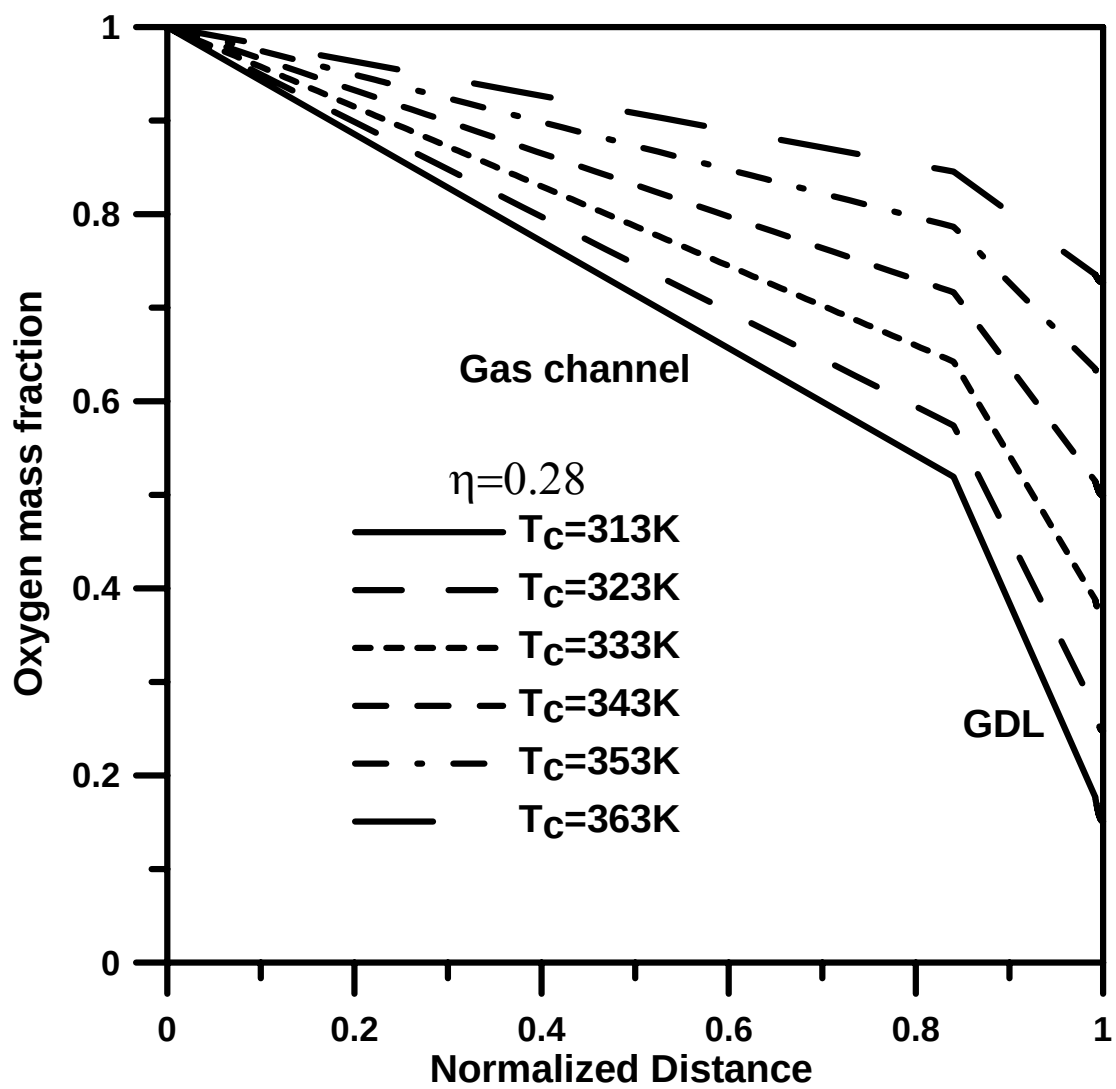


圖 4-9 在不同操作的溫度下，當  $\eta=0.28V$ ， $\varepsilon_d(x)=0.4$  時，氣體  
 渠層、氣體擴散層與觸媒層的氧氣質量分率變化比較圖

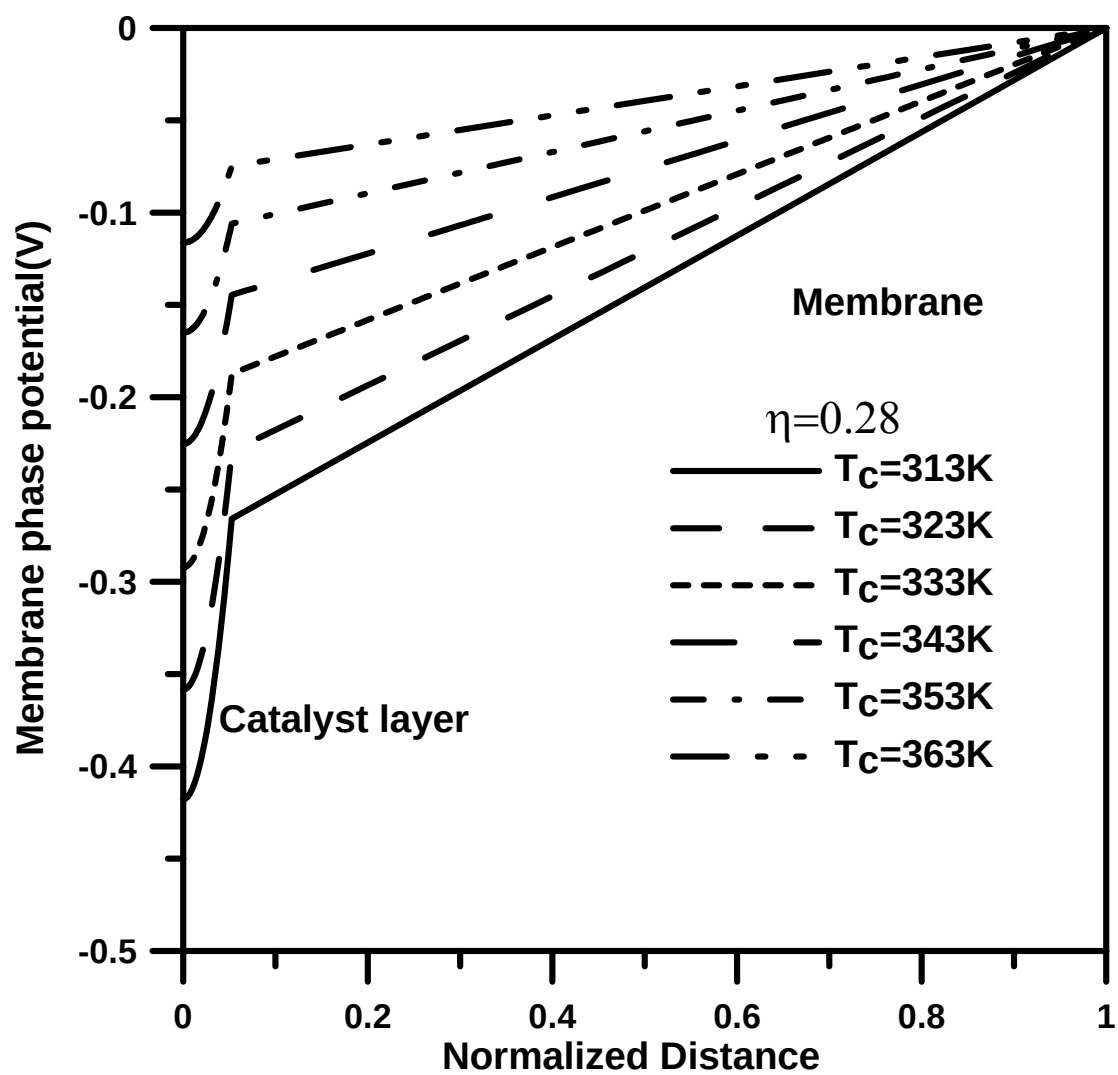


圖 4-10 在不同操作的溫度下，當  $\eta = 0.28V$ ， $\varepsilon_d(x) = 0.4$  時，觸媒層以及薄膜中的薄膜相電位分佈比較圖

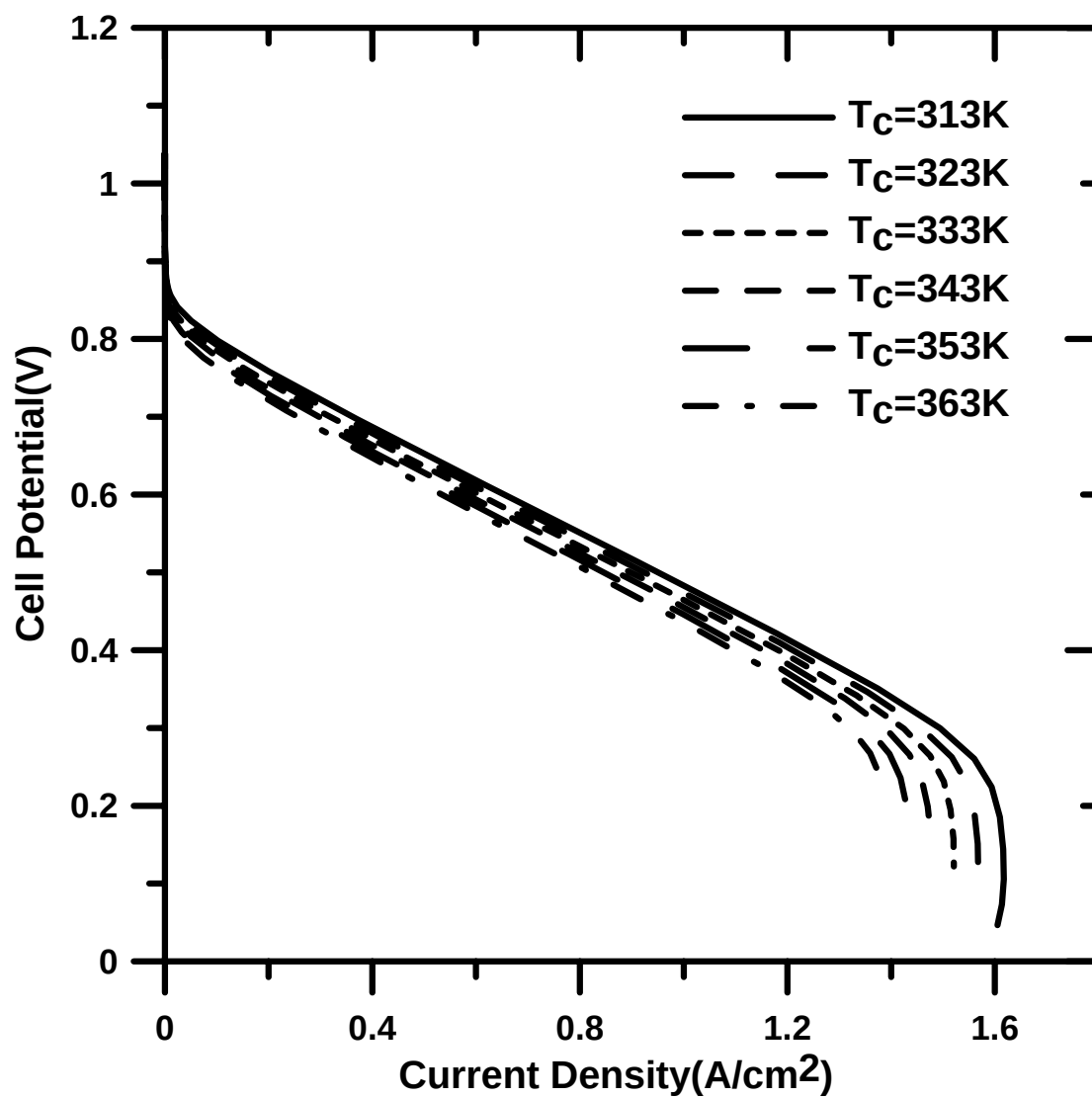


圖 4-11 非等溫模式下當  $\varepsilon_d(x)=0.4$ ，不同系統操作溫度時極化曲線比較圖

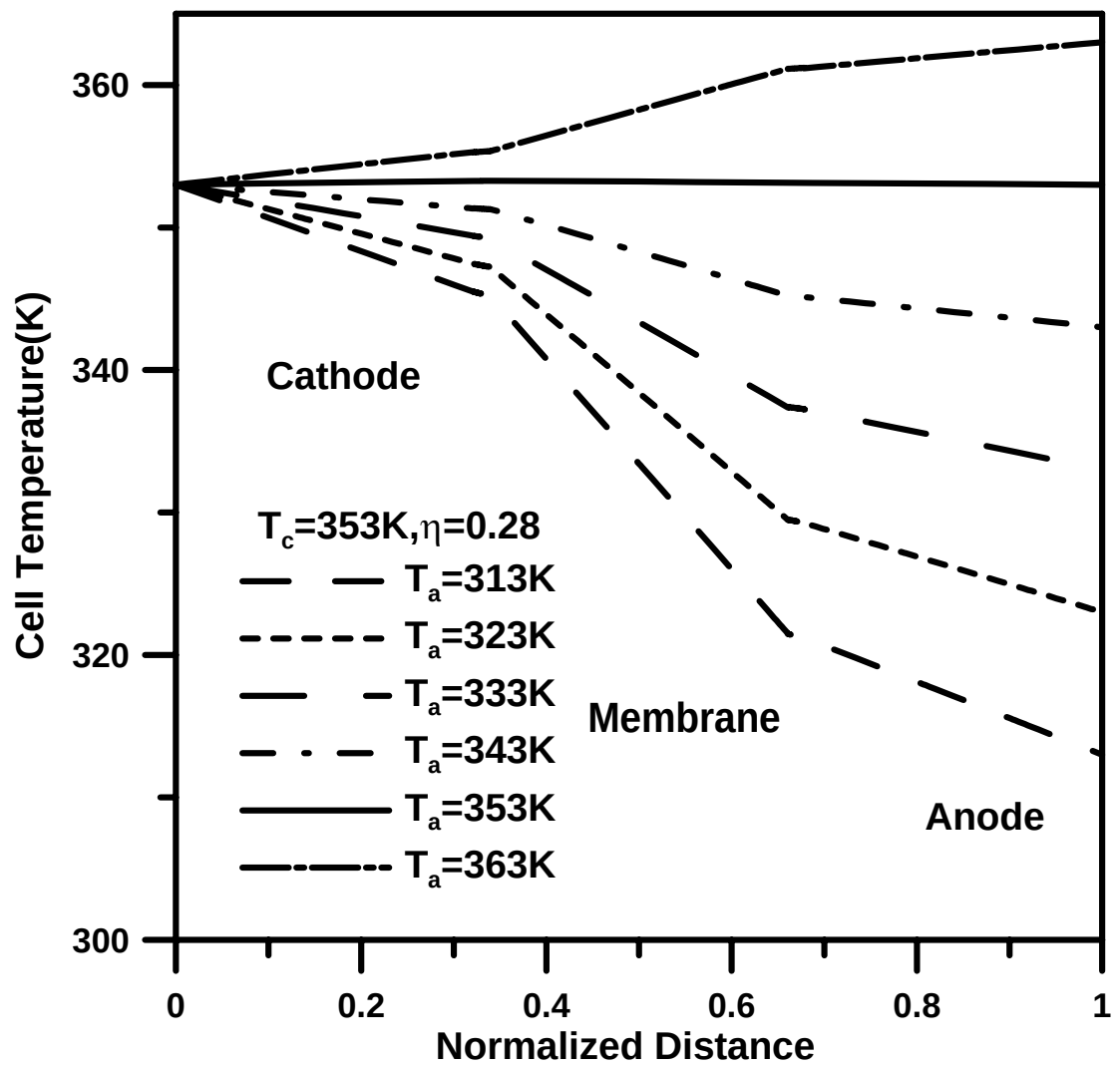


圖 4-12 當  $\varepsilon_d(x)=0.4$ ，陰極入口溫度固定為 353K 而不同陽極入口溫度時溫度分佈比較圖

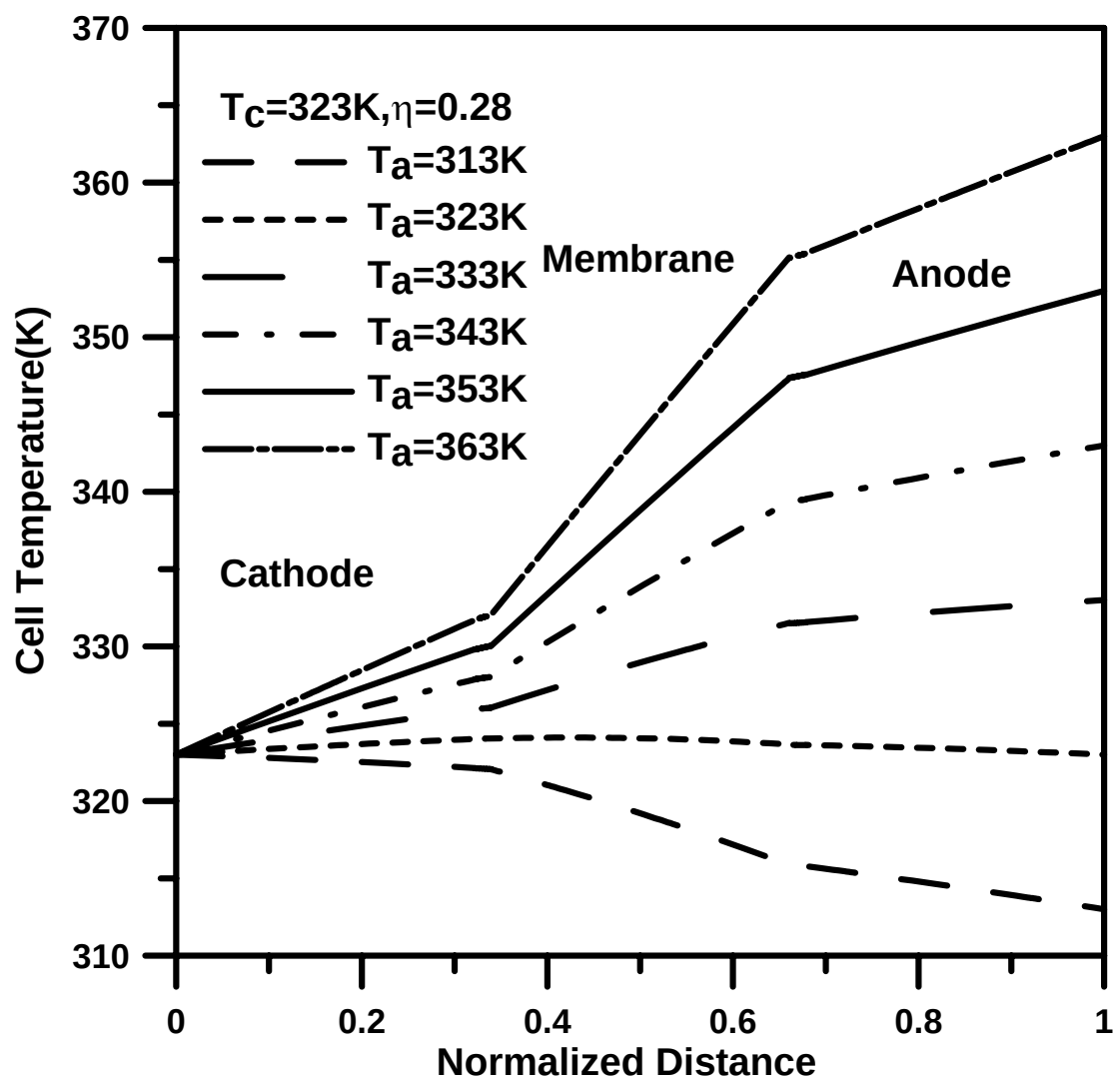


圖 4-13 當  $\varepsilon_d(x)=0.4$ ，陰極入口溫度固定為 323K 而不同陽極入口溫度時溫度分佈比較圖

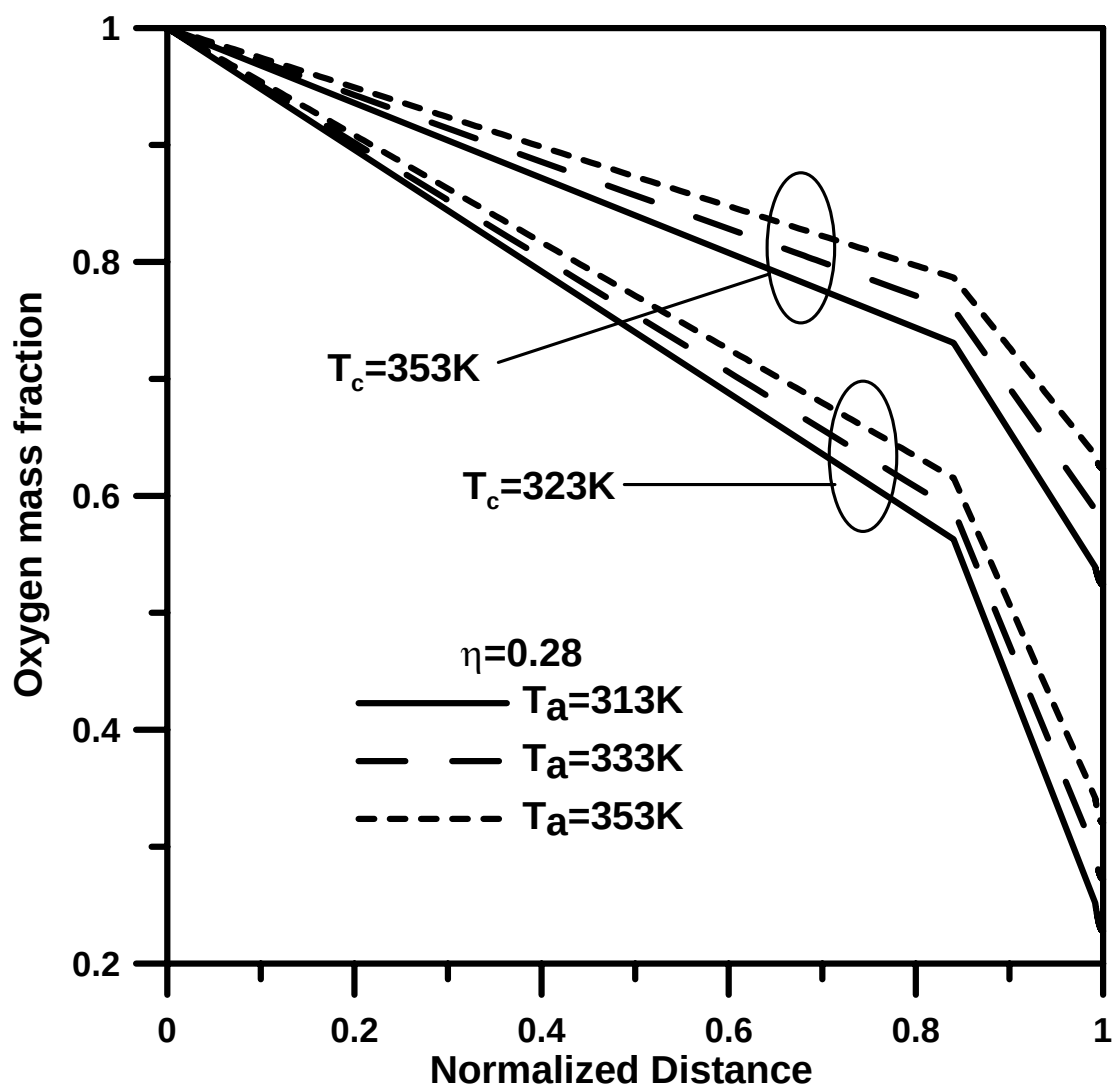


圖 4-14 在不同陽極入口溫度下，當陰極溫度為 323K 以及 353K，

$\eta=0.28V$ ， $\varepsilon_d(x)=0.4$  時，氣體渠層、氣體擴散層與觸媒

層的氧氣質量分率變化比較圖

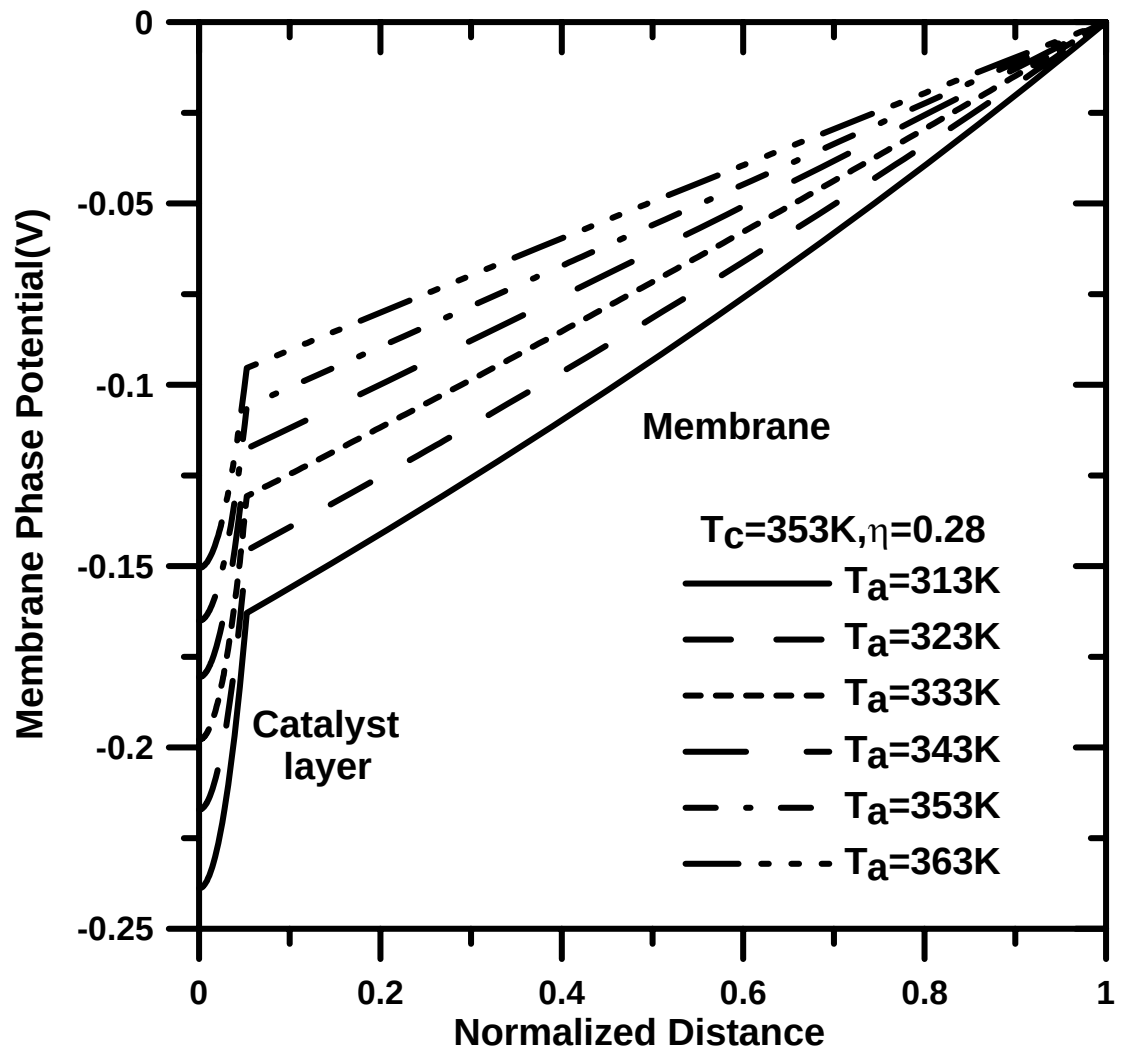


圖 4-15 在不同陽極入口溫度下，當陰極溫度為 353K， $\eta = 0.28V$ ，

$\varepsilon_d(x) = 0.4$  時，觸媒層以及薄膜中的薄膜相電位分佈比較圖

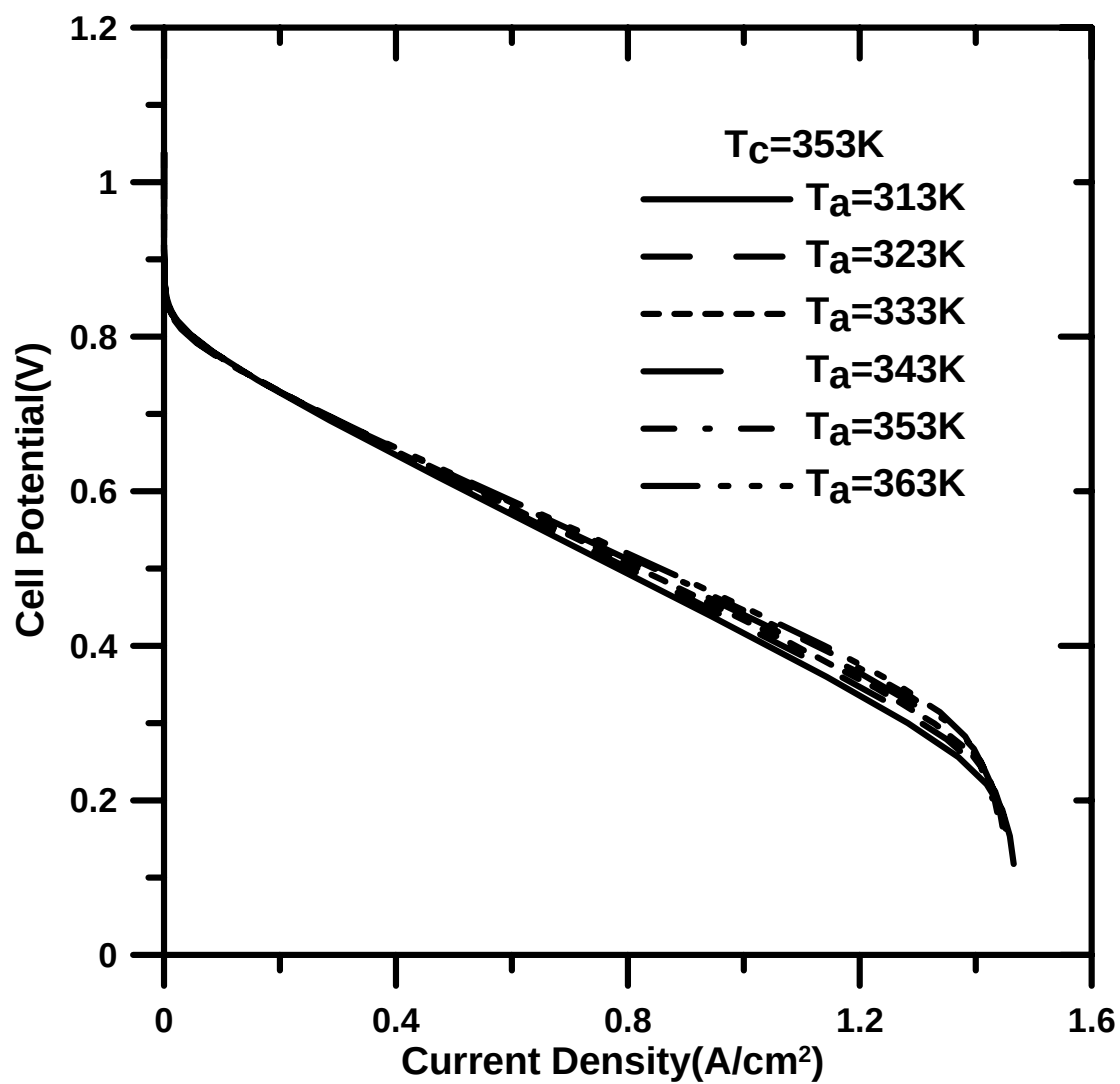


圖 4-16 在不同陽極入口溫度下，當陰極溫度為 353K， $\eta = 0.28V$ ，

$\varepsilon_d(x) = 0.4$  時之極化曲線比較圖

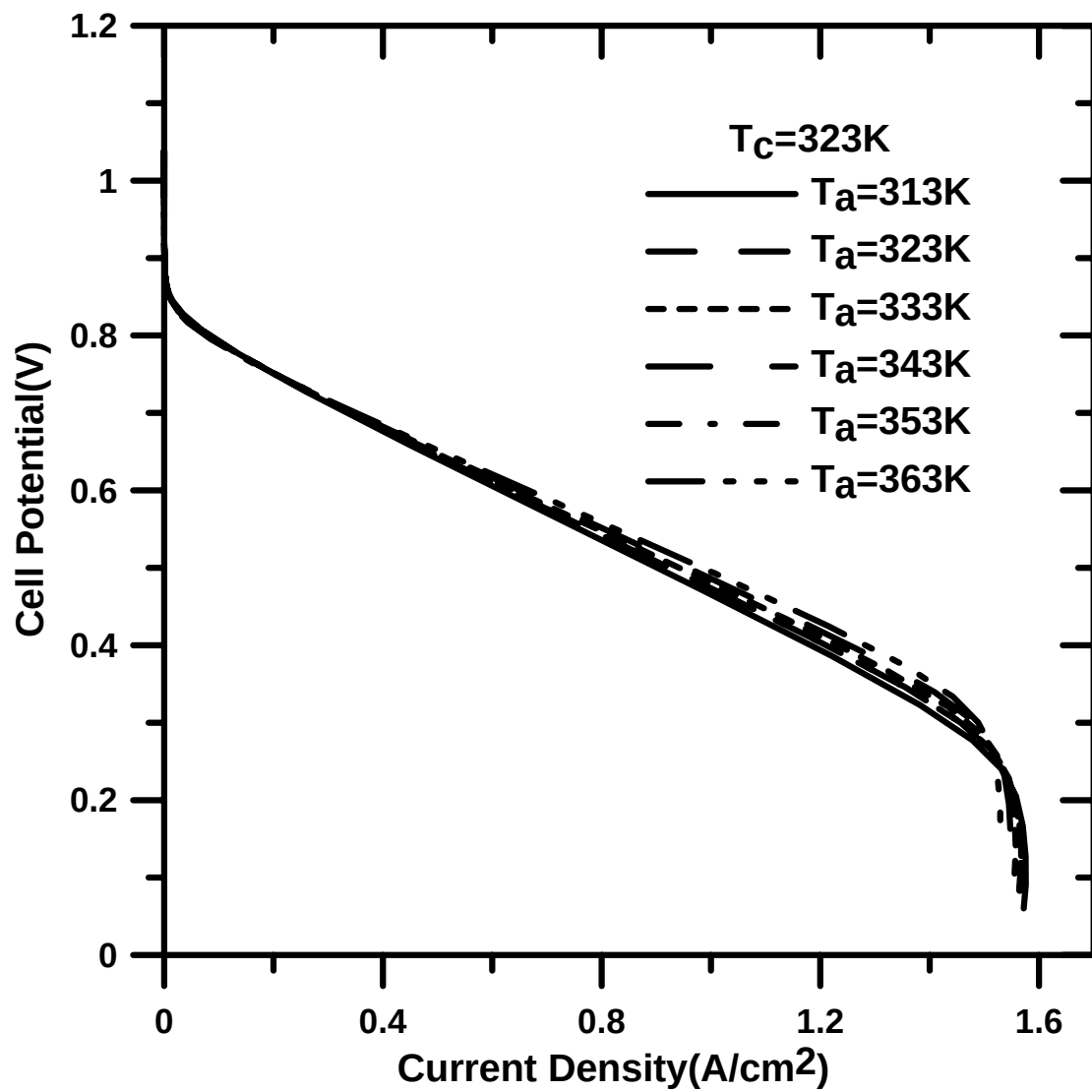


圖 4-17 在不同陽極入口溫度下，當陰極溫度為 323K， $\eta = 0.28V$ ，

$\varepsilon_d(x) = 0.4$  時之極化曲線比較圖

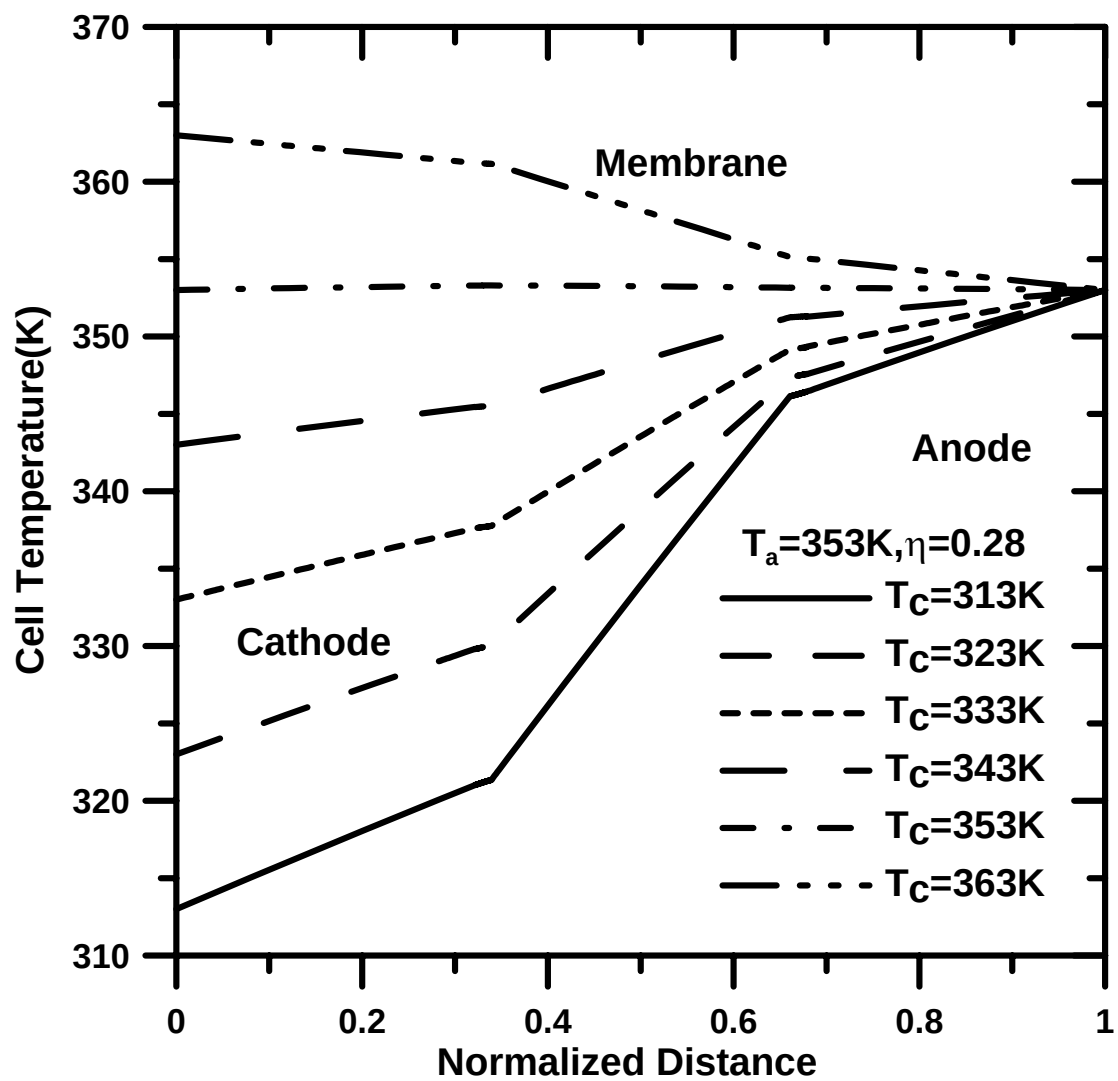


圖 4-18 當  $\varepsilon_d(x)=0.4$ ，陽極入口溫度固定為 353K 而不同陰極入口溫度時溫度分佈比較圖

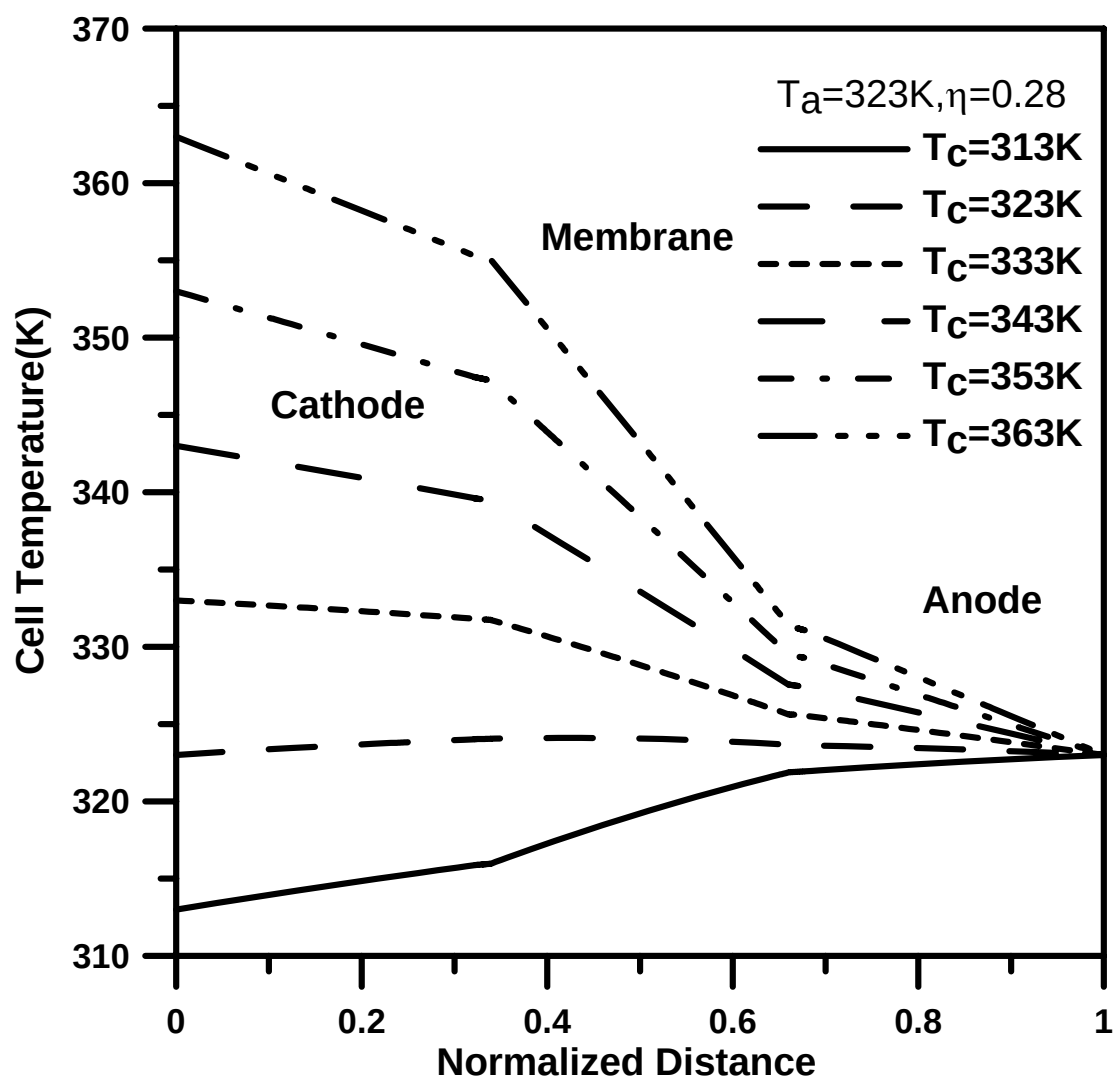


圖 4-19 當  $\varepsilon_d(x) = 0.4$ ，陽極入口溫度固定為 323K 而不同陰極入口溫度時溫度分佈比較圖

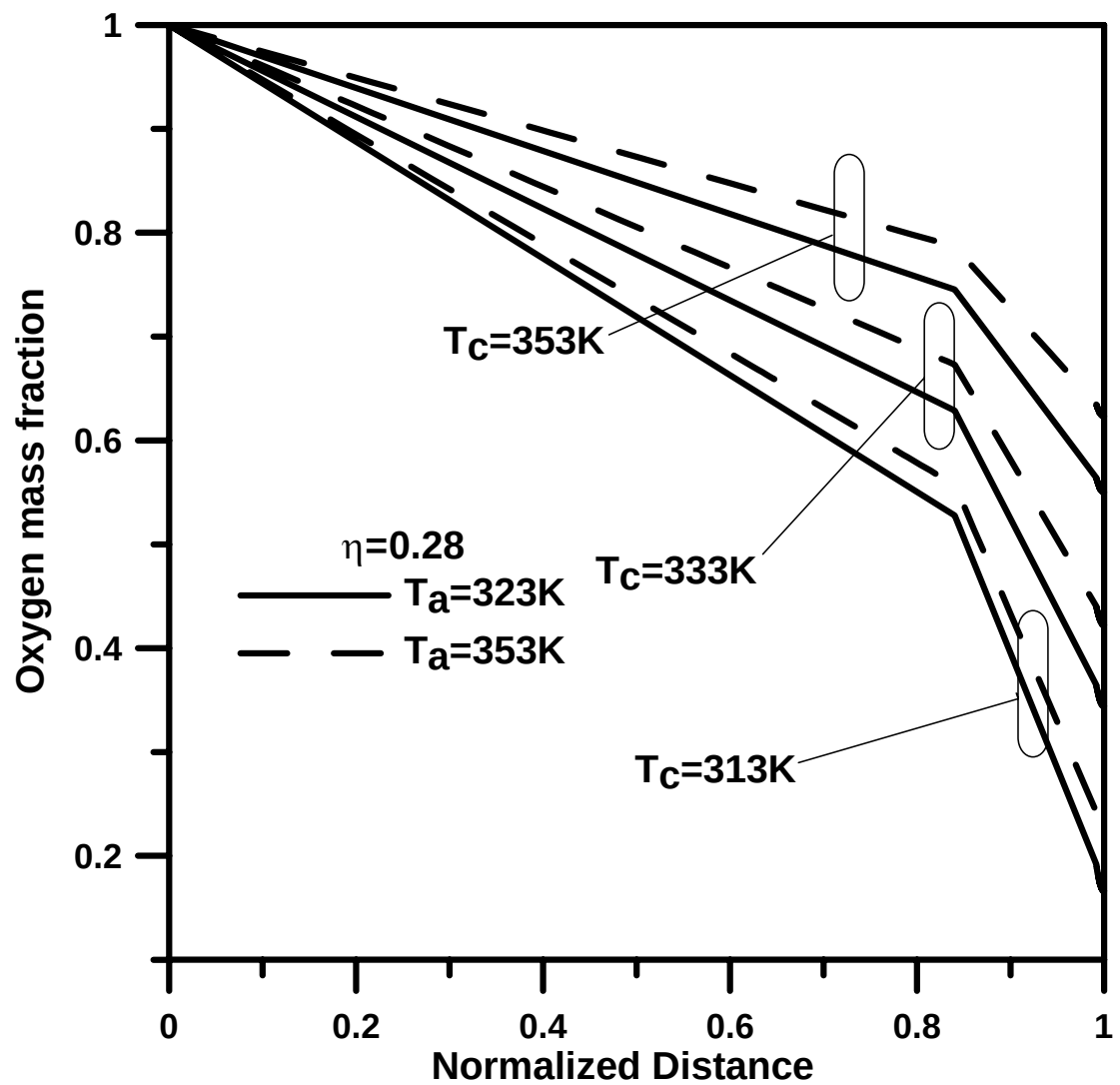


圖 4-20 在不同陰極入口溫度下，當陽極溫度為 323K 以及 353K，  
 $\eta = 0.28\text{V}$ ， $\varepsilon_d(x) = 0.4$  時，氣體渠層、氣體擴散層與觸媒層  
 的氧氣質量分率變化比較圖

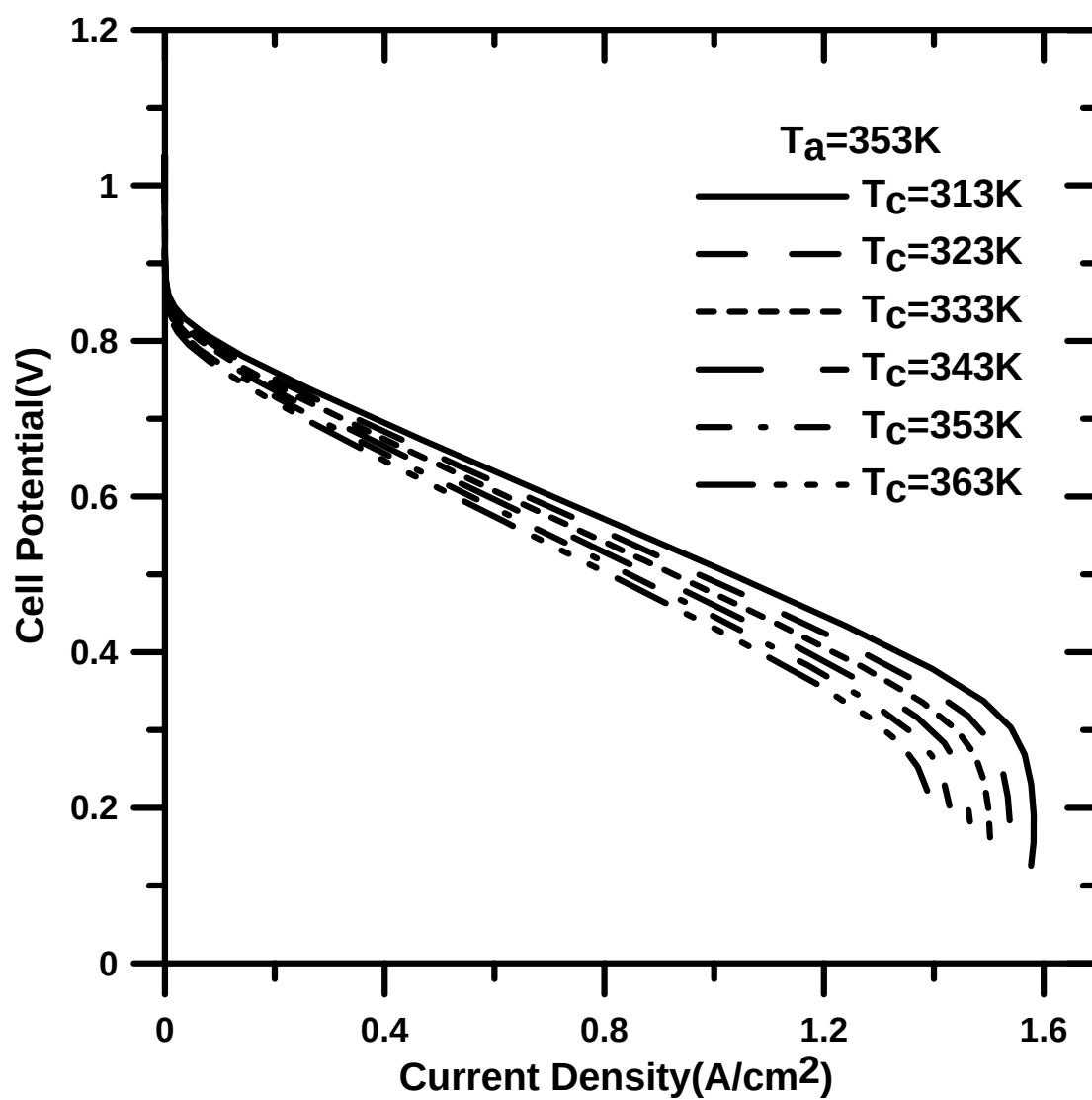


圖 4-21 在不同陰極入口溫度下，當陽極溫度為 353K， $\eta = 0.28V$ ，

$\varepsilon_d(x) = 0.4$  時之極化曲線比較圖

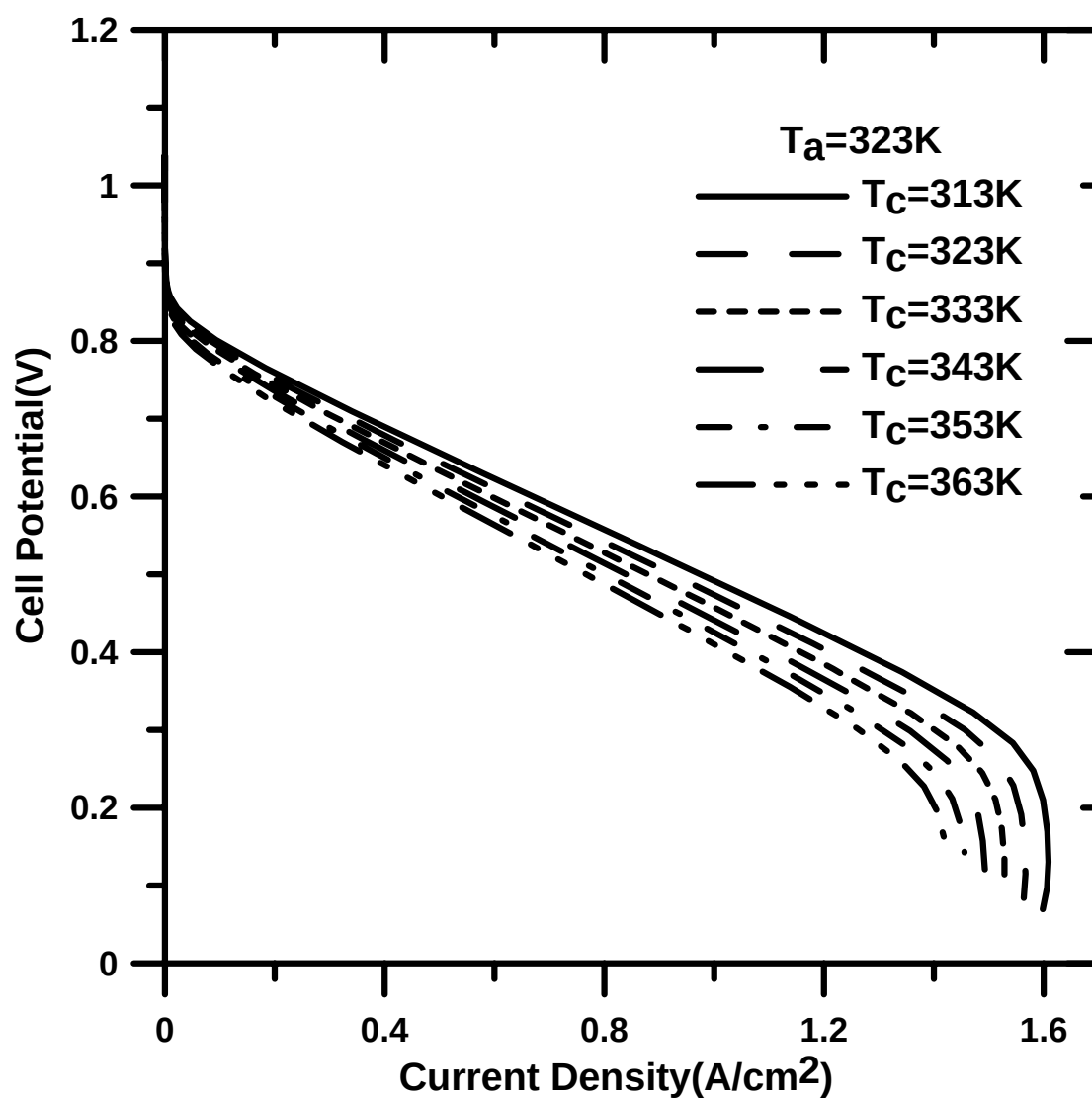


圖 4-22 在不同陰極入口溫度下，當陽極溫度為 323K， $\eta = 0.28V$ ， $\varepsilon_d(x) = 0.4$  時之極化曲線比較圖

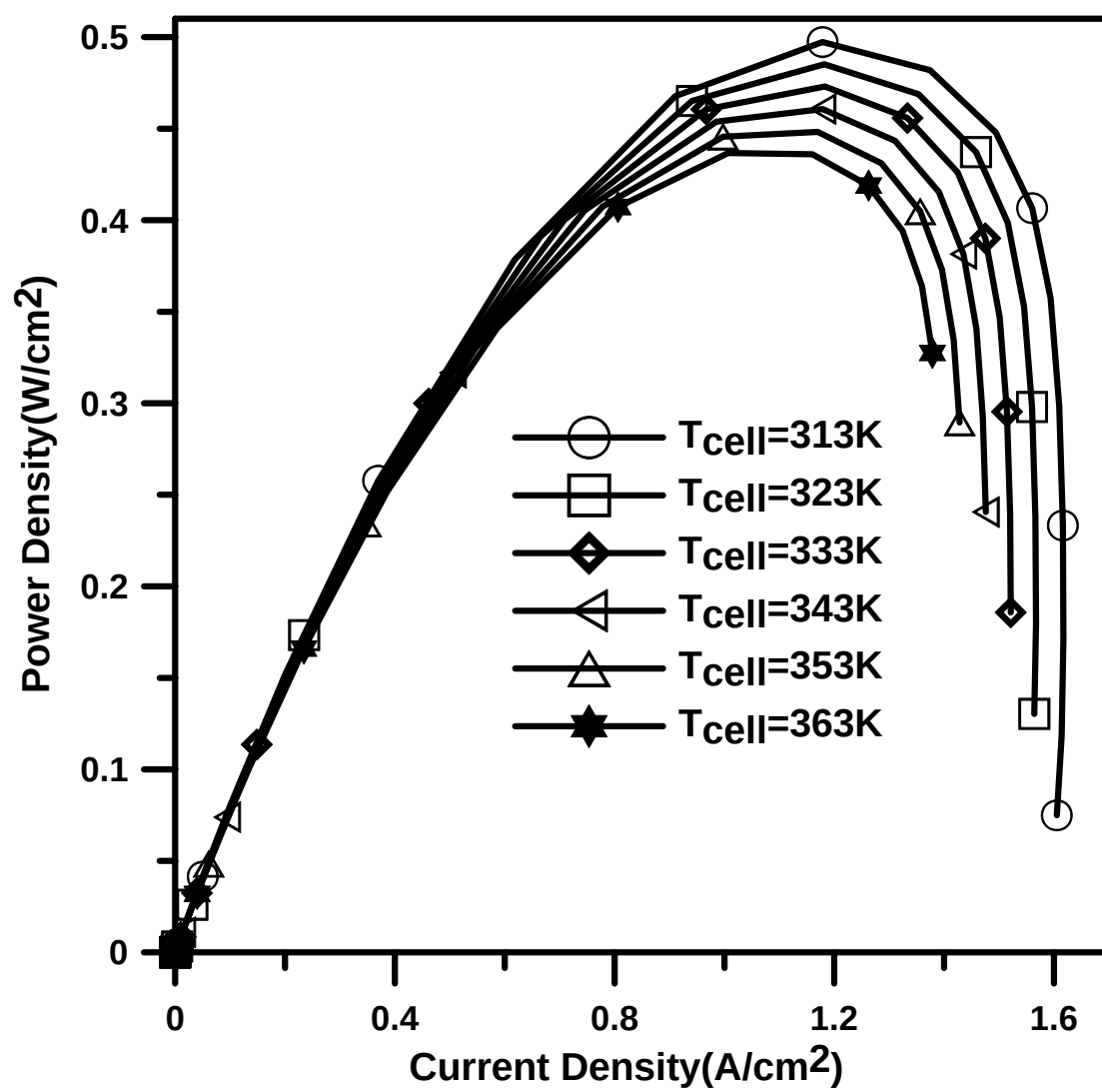


圖 4-23 在不同操作溫度時之功率曲線比較圖

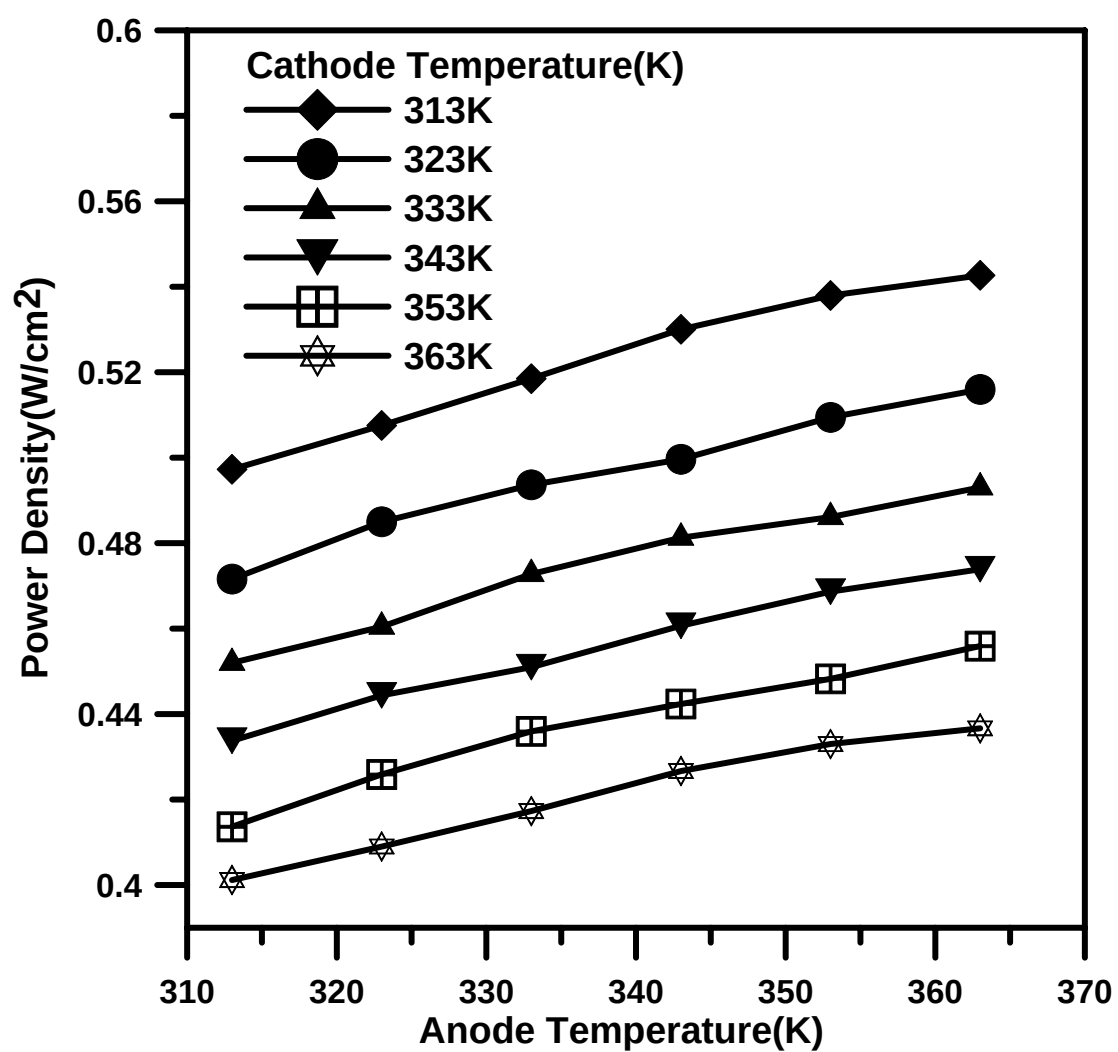


圖 4-24 在固定陰極入口溫度，改變陽極入口溫度時最大功率

曲線比較圖

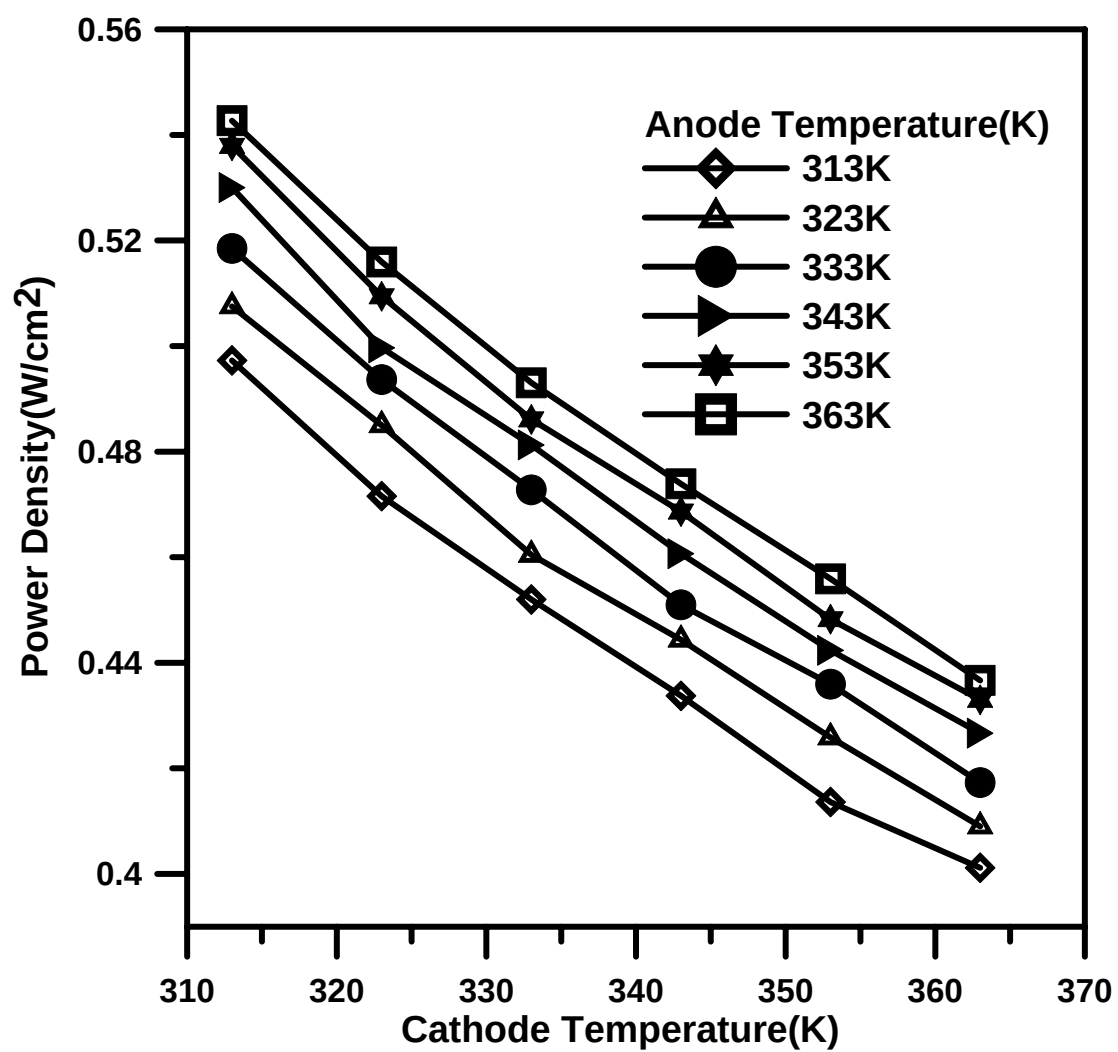


圖 4-25 在固定陽極入口溫度，改變陰極入口溫度時最大功率

曲線比較圖

## 五、結論

本文探討的是系統溫度對於燃料電池的性能影響之研究。我們以真實的物理尺寸為分析的物理模型，並根據可靠文獻的各項操作參數來作為本文輸入的條件，進而研究以及探討燃料電池內部的氧氣分佈、薄膜相電位分佈、電流分佈、溫度分佈、極化曲線以及最大功率曲線的變化情形，此研究的目的是在於希望能藉由數值模擬的方法，提供溫度對於燃料電池的各種影響，而給予未來探討這方面問題的人一些參考依據。

本文分析的是燃料電池一維穩態非等溫模式，討論當燃料電池運作時，溫度在電池內的變化以及對其性能的影響。在進一步的討論不同操作溫度時對其性能之影響，以及探討陰陽極入口溫度變化對於燃料電池的性能影響為何？經過數值模擬的結果，我們得到下面的結論：

1. 在電池運轉的時候，電池內部的溫度分佈相當均勻，並不會有非常大的變化，這個結果使得我們的燃料電池行為並不會有很大的改變，如：氧氣傳輸、電位分佈、電流分佈以及極化曲線等。所以當我們在分析燃料電池系統時，若陰陽極的入口溫度固定為一常數時，則我們不需要將非等溫模式考慮進來，以簡化問題的困難度。
2. 當系統溫度上升的時候，氧氣傳輸能力會變差，電池的性能會下

降。

3. 氧氣的改變主要隨著陰極的溫度而改變，陽極溫度的改變對於氧氣傳輸的影響並沒有陰極來的明顯。
4. 增加電池最大輸出功率的方法有二：一是將陽極的溫度升高，二是將陰極的溫度降低。

## 文獻回顧

1. Carrette, L., Friedrich, K. A., and Stimming, U., 2001, "Fuel Cells Fundamentals and Applications," *Fuel Cells*, **1**(1), pp. 5-39.
2. Larminie, J., and Dicks, A., 2001, *Fuel Cell Systems Explained*, John Wiley & Sons, LTD.
3. Mosdale, R., and Srinivasan, S., 1995, "Analysis of Performance and of Water and Thermal Management in Proton Exchange Membrane Fuel Cells," *Electrochimica Acta.*, **40**(4), pp. 413-421.
4. Costamagna, P., and Srinivasan, S., 2001, "Quantum Jumps in the PEMFC Science and Technology from the 1960s to the Year 2000 Part I. Fundamental Scientific Aspects," *J. Power Sources*, **102**(1-2), pp. 242-252.
5. Costamagna, P., and Srinivasan, S., 2001, "Quantum Jumps in the PEMFC Science and Technology from the 1960s to the Year 2000 Part II. Engineering, Technology Development and Application Aspects," *J. Power Sources*, **102**(1-2), pp. 253-269.
6. Bernadi, D. N., and Verbrugge, M. W., 1991, "Mathematical model of a gas diffusion electrode bonded to a polymer electrolyte," *AICHE Journal*, **37**(8), pp. 1151-1163.
7. Um S., Wang C. Y., and Chen K. S., 2000, "Computational Fluid Dynamics Modeling of Proton Exchange Membrane Fuel Cells," *Journal of the electrochemical society*, **147**(12), PP. 4485-4493.
8. Dutta S., Shimpalee S., and Zee J. W. V., 2001, "Numerical Prediction of Mass-Exchange Between Cathode and Anode Channels in a PEM Fuel Cell," *International Journal of Heat and Mass Transfer*, **44**, PP. 2029-2042.
9. Xie, G., and Okada, T., 1995, "Water Transport Behavior in Nafion

- 117 Membranes,” J. Electrochem. Soc., **142**(9), pp. 3057-3062.
10. Xie, G., and Okada, T., 1996, “Pumping Effects in Water Movement Accompanying Cation Transport Across Nafion 117 Membranes,” *Electrochimica Acta*, **41**(9), pp. 1569-1571.
  11. Okada, T., Xie, G., and Meeg, M., 1998, “Simulation for Water Management in Membranes for Polymer Electrolyte Fuel Cells,” *Electrochimica Acta*, **43**(14-15), pp. 2141-2155.
  12. Okada, T., Xie, G., Gorseth, O., Kjelstrup, S., Nakamura, N., and Arimura, T., 1998, “Ion and Water Transport Characteristics of Nafion Membranes as Electrolytes,” *Electrochimica Acta*, **43**, pp. 3741-3747.
  13. Okada, T., 1999, “Theory for Water Management in Membranes for Polymer Electrolyte Fuel Cells-Part 1. The Effect of Impurity Ions at the Anode Side on the Membrane Performances,” *J. Electroanal. Chem.*, **465**, pp. 1-17.
  14. Okada, T., 1999, “Theory for Water Management in Membranes for Polymer Electrolyte Fuel Cells-Part 2. The Effect of Impurity Ions at the Cathode Side on the Membrane Performances,” *J. Electroanal. Chem.*, **465**, pp. 18-29.
  15. Amphlett, J. C., Baumert, R. M., Mann, R. F., Peppley, B. A., Roberge, P. R., and Harris, T. J., 1995, “ Performance Modeling of the Ballard Mark IV Solid Polymer Electrolyte Fuel Cell – I. Mechanistic Model Development,” *J. Electrochem. Soc.*, **142**(1), pp. 1-8.
  16. Amphlett, J. C., Baumert, R. M., Mann, R. F., Peppley, B. A., Roberge, P. R., and Harris, T. J., 1995, “ Performance Modeling of the Ballard Mark IV Solid Polymer Electrolyte Fuel Cell – II. Empirical Model Development,” *J. Electrochem. Soc.*, **142**(1), pp. 9-15.

17. Springer, T. E., Zawodzinski, T. A., and Gottesfeld, S., 2002, "Polymer Electrolyte Fuel Cell Model," *J. Electrochem. Soc.*, **138**(8), pp. 2334-2341.
18. Dohle, H., Kornyshev, A. A., Mergel, J., and Stolten, D., 2001, "The Current Voltage Plot of PEM Fuel Cell With Long Feed Channels," *Electrochemistry Communication*, **3**, pp. 73-80.
19. Nguyen, T. V., and White, R. E., 1993, "A Water and Heat Management Model for Proton-Exchange-Membrane Fuel Cells," *J. Electrochem. Soc.*, **140**(8), pp. 2178-2186.
20. Yi, J. S., and Nguyen, T. V., 1998, "An along-the-channel model for proton exchange membrane fuel cells," *J. Electrochem. Soc.*, **145**(4), pp. 1149-1159.
21. Yi, J. S., and Nguyen, T. V., 1999, "Multi-component transport in porous electrodes of proton exchange membrane fuel cells using the interdigitated gas distributors," *J. Electrochem. Soc.*, **146**(1), pp. 38-45.
22. He, W., Yi, J. S., and Nguyen, T. V., 2000, "Two- phase flow model of the cathode of PEM fuel cells using interdigitated flow fields," *AIChE Journal*, **46**(10), pp. 2053-2063.
23. Fuller, T. F., and Newman, J., 1993, "Water and Thermal Management in Solid- Polymer-Electrolyte Fuel Cells," *J. Electrochem. Soc.*, **140**, pp. 1218-1225.
24. Argyroupoulos, P., Scott, K., and Taama, W.M., 1999, "One-Dimensional Thermal Model for Direct Methanol Fuel Cell Stacks Part.1 Model Development," *J. Power Sources*, **79**, pp. 169-183.
25. Djilali, N., and Lu, D., 2002, "Influence of Heat Transfer on Gas and Water Transport in Fuel Cells," *Int. J. Therm. Sci.*, **41**, pp. 29-40.
26. Rowe, A., and Li, X., 2001, "Mathematical Modeling of Proton

- Exchange Membrane Fuel cells,” J. Power Sources, **102**, pp. 82-96.
27. Gurau, V., Barbir, F., and Liu, H., 2000, “ An analytical Solution of a Half-Cell Model for PEM Fuel Cells,” J. Electrochem. Soc., **147**(12), pp. 4485-4493.
  28. Benenati, R. F., and Brosilow, C. B., 1962, “ Void Fraction Distribution in Beds of Spheres,” AICHE J., **8**(3), pp. 359-361.
  29. Ridway, K., and Tarbuck, K. J., 1966, “ Radial Voidage Variation in Randomly-Packed Beds of Spheres of Different Size,” J. Pharm. Pharmacol., **18**(1), pp. 168-175.
  30. Vafai, K., and Tien, C. L., 1981, “ Boundary and Inertia Effects on Flow and Heat Transfer in Porous Media,” Int. J. Heat Mass Transfer, **24**(1), pp. 195-203.
  31. Vafai, K., and Tien, C. L., 1982, “ Boundary and Inertia Effects on Mass Transfer in Porous Media,” Int. J. Heat Mass Transfer, **25**(8), pp. 1183-1190.
  32. Vafai, K., Alkire, R. L., and Tien, C. L., 1985, “ An Experimental Investigation of Heat Transfer in Variable Porosity Media,” ASME J. Heat Transfer, **107**(6), pp. 642-647.
  33. Lu, J. D., Flamant, G., and Variot, B., 1994, “ Theoretical Study of Combined Conductive, Convective and Radiative Heat Transfer Between Palletes and Packed Beds,” Int. J. Heat Mass Transfer, **37**(5), pp. 727-736.
  34. Kamiuto, K., Iwamoto, M., and Nagumo, Y., 1993, “ Combined Conduction and Correlated-Radiation Heat Transfer in Packed Beds,” J. Thermophysics Heat Transfer, **7**(3), pp. 496-501.
  35. Hunt, M. L., and Tien, C. L., 1988, “ Non-Darcian Convection in Cylindrical Packed Beds,” ASME J. Heat Transfer, **110**(4), pp. 378-384.
  36. Mueller, G. E., 1991, “ Prediction of Radial Porosity Distribution in

- Randomly Packed Fixed Beds of Uniformly Size Spheres in Cylindrical Containers,” Chemical Eng. Sc., **46**(2), pp. 706-708.
37. Wu, J. W., and Chu, H. S., 1999, “ Combined Conduction and Radiation Heat Transfer in Plane-Parallel Packed Beds with Variable Porosity,” J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, **61**(4), pp. 443-452.
38. Bird, R. B., and Stewart, W. E., 1960, Lightfoot, E. N., Transport Phenomena, John Wiley & Sons, LTD.
39. Lee, S. L., 1989,“ Weighting Function Scheme and Its Application on Multidimensional Conservation Equations,” Int. J. Heat Mass Transfer, **32**(11), pp. 2065-2073.
40. Lee, S. L., Chen, T. S., and Armaly, B. F., 1986,“ New Finite Difference Solution Methods for Wave Instability Problems,” Numer. Heat Transfer, **10**(1), pp. 1-18.