

行政院原子能委員會 委託研究計畫研究報告

燃料電池動態電化學反應模式之研究

Study of Dynamic Electro-Chemical Reaction
for the Fuel Cell

計畫編號：932001INER016

受委託機關(構)：東南技術學院工業工程與管理系

計畫主持人：孫忠銓

報告日期：中華民國九十三年十二月廿日

目 錄

	頁次
中文摘要	ii
英文摘要	iii
圖目錄	iv
表目錄	v
計畫目的	1
計畫緣起	2
執行方法與進度說明	3
結論與建議	29
參考文獻	30

中文摘要

燃料電池理論模擬與分析最終之目的乃在於提供改善電池運轉狀況與提昇發電效率的依據，以及協助燃料電池設計達到最佳化之成果。為達到此目標，完整之動態電化學反應模式必須加入燃料電池熱水流分析模式中。本計畫擬藉蒐集國際間模擬燃料電池之動態電化學反應模式，將此類報告閱讀、整理、歸納、分析後，找出適用於燃料電池之動態電化學反應模式並應用於 CFD 程式之內，進而協助上位母計畫進行完整模擬 DMFC 之工作。

英文摘要

ABSTRACT

The purposes of theoretical modeling and analysis for the fuel cell consist of providing the bases for the improvement of cell operating conditions and the enhancement of electrical performance, and helping the optimal design of the fuel cell. In order to achieve these targets, complete dynamic electro-chemical reaction models are needed for simulating the fuel cell. This project then proposes to collect and study the journal papers related to the electro-chemical reaction models, finds the appropriate ones, and subsequently applies these models into the CFD code. The results of this project can help the original project perform the more complete simulation works.

圖 目 錄

	頁次
圖3.1 多孔隙觸媒電極中電化學反應和電流的傳遞	9
圖3.2 DMFC反應機制示意圖	19
圖3.3 為甲醇與氧氣在電池內部濃度分佈示意圖	19
圖3.4 分析案例的幾何形狀簡圖	22
圖3.5 為分析案例的格點上視圖	22
圖3.6 流道內氣體燃料流場向量圖	23
圖3.7 流道內氣體燃料質量分率分佈圖	23
圖3.8 流道內氣體燃料密度分佈圖	24
圖3.9 流道內氣體燃料質量分率縱切面分佈圖	24
圖3.10 氣體燃料質量分率一維分佈圖	25
圖3.11 陰極集電區內電流密度之分佈圖	25
圖3.12 程式計算之效率曲線	26

表 目 錄

	頁次
表3.1 電池外觀尺寸	27
表3.2 電池操作條件	28

1. 計畫目的

本計畫為行政院原子能委員會核能研究所『燃料電池理論分析技術之建立』計畫的委託計畫，依據委託計畫之需求，本計畫擬首先檢討並評估現有較常用之商業化計算流體力學(Computational Fluid Dynamics, CFD)程式(像是 CFX-4¹, PHOENICS²,與 CFDRC³等)，找出適用於模擬燃料電池之 CFD 軟體。同時，藉蒐集國際間模擬燃料電池之動態電化學反應模式，將此類報告閱讀、整理、歸納、分析後，建立適用於燃料電池之動態電化學反應模式，進而日後協助上位母計畫進行模擬燃料電池之工作。

本篇報告為計畫之期末報告，第 1 章為簡介本報告之前言；第 2 章根據一些條件，評選適用之 CFD 軟體，並進行程式詳細介紹與說明；第 3 章為蒐集與彙整模擬燃料電池之電化學反應模式；第 4 章則為評估 CFD 軟體分析之能力；第 5 章則為介紹本計畫之結論。

2. 計畫緣起

燃料電池係一種藉著電化學反應，直接利用含氫燃料和空氣或純氧產生電力和熱能的裝置，其具有低污染、高效率、建廠時間短、選址條件寬等諸多優點。燃料電池屬於諸多能源直接轉換裝置 (Direct Energy Conversion device) 之一，與傳統火力發電廠以燃燒方式讓化石燃料所攜帶的化學能先轉換成熱能，經機械能後，再產生電能的方式迥異。燃料電池由於不涉及複雜的能源轉換程序，故發電效率高過一般傳統火力電廠。同時，由於沒有燃燒，不會產生空氣污染物。因此，燃料電池咸認為係水力、火力及核能發電之外，未來可行之發電技術。

綜觀國外燃料電池的研發工作重點，除了電解質、催化電極與儲能材料等之開發與研究外，燃料電池系統模擬與分析亦是研究之重點，其中包括電池內部水、熱與濕度管理、燃料擴散與遷移分析、流道設計分析以及運轉條件與系統設計最佳化分析等。理論分析的主要目的，一方面可以提供電池內部局部化之圖像，彌補現場實作與實驗之不足，並節省實驗嘗試的時間與金錢；另一方面更可提供改善電池運轉狀況與提昇發電效率的依據，協助燃料電池設計達到最佳化之成果。

3. 執行方法與進度說明

現有許多之商業化 CFD 程式，像是 CFX-4¹、PHOENICS²、CFDRC³、FLUENT、START_CD 等，這些程式基本的分析功能大致類似，亦能適用於模擬燃料電池之熱水流特性(Thermal-Hydraulic Characteristics)。不過，就以下之條件：

- 基本模擬熱水流現象之統御方程式(包含連續、動量及能量方程式等)之適用性以及求解步驟(包含速度場與壓力場耦合的解法等)之可行性；
- 由於燃料電池本體為多孔性物質，其燃料流動特性與一般幾何體不同，選用之 CFD 程式必須有模擬孔隙物質特性之能力；
- 電化學反應模擬之能力；
- 選用 CFD 程式之數值方法必須能求解 DMFC 之三維熱水流與電化學反應耦合的問題；
- CFD 程式使用之便利性與建立格點模式之方便性；
- 外加副程式之能力以及方便性；
- 使用者熟悉度等。

本計畫選用 CFDRC 之 CFD 程式進行燃料電池之分析模擬。

3.1 理論模式

3.1.1 基本假設

CFDRC 模擬燃料電池之基本假設如下：

1. 假設燃料電池處於穩態條件(Steady State Condition)、流體為層流(Laminar Flow)以及氣體混合為理想氣體(Ideal Gas)。
2. 在流道(Flow Channel)、氣體擴散層(Gas Diffusion Layer)以及觸媒層(Catalyst Layer)流場中的流體為單相流體。

3. 以 Stefan-Maxwell equations 應用於氣體區域中，氣體分子的質傳(Mass Transfer)。
4. 利用 Butler-Volmer equation 來描述在觸媒層中的電化學反應和電流密度的關係。
5. 以 Nerst-Planck equation 來描述氫離子在聚合物膜(Polymer Membrane)內的質傳現象。
6. 假設氣體擴散係數(Gas Diffusion Coefficient)、孔隙度(Porosity)、石墨板及離子的導電率等參數為常數。
7. 忽略重力場。
8. 將在氣體擴散層、觸媒層以及聚合物膜等多孔隙材質中，設定為等向的阻抗。

3.1.2 統御方程式(Governing Equation)

數值計算的部分，主要的理論模式是以質量、動量、電流和物種(Species)守恆定律(Conservation Law)為理論基礎。這些方程式建立在三維數值模型上，並使用有限體積法(Finite Volume Approach)來求解。另外，在觸媒層內部的電化學反應則是使用 Butler-Volmer(BV)方程式來描述。在觸媒層每一個空間位置的過電位則是分成電子相和離子相並利用相電位方程式(DC Conduction Equations)來求解。下列的統御方程式主要分為幾個部分描述：流體在流道中的傳輸、流體在多孔隙材質(Porous Media)內(包含氣體擴散層、觸媒層以及樹脂膜)的傳輸及在觸媒層中結合質傳、電化學反應及電流傳遞。其分別描述如下：

- 流道內流場

燃料流體在流道中之傳輸不如在多孔隙材質中需考慮到孔隙度

的影響。經由上述之主要假設，在流道中的質量、動量及濃度守恆方程式分別描述如下：

質量方程式(Mass Equation)

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho) + \nabla \cdot (\rho \vec{U}) = 0 \quad (3-1)$$

動量方程式 (Momentum Equation)

$$\begin{aligned} \text{x 軸} \quad & \frac{\partial \rho u}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{U} u) = -\frac{\partial p}{\partial x} + \nabla \cdot (\mu \nabla u) \\ \text{y 軸} \quad & \frac{\partial \rho v}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{U} v) = -\frac{\partial p}{\partial y} + \nabla \cdot (\mu \nabla v) \\ \text{z 軸} \quad & \frac{\partial \rho w}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{U} w) = -\frac{\partial p}{\partial z} + \nabla \cdot (\mu \nabla w) \end{aligned} \quad (3-2)$$

其中， ρ 為流體密度

P 為壓力

μ 為黏滯度(Viscosity)

\vec{U} 為流體的速度向量。

濃度方程式(Concentration Equation)

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho Y_i) + \nabla \cdot (\rho \vec{U} Y_i) = \nabla \cdot J_i \quad (3-3)$$

其中， Y_i 為第 i 個 Species 的質量分率(Mass Fraction)

J_i 為擴散通量(Diffusion Flux)，其表示如下：

$$J_i = \rho D_i \nabla Y_i + \frac{\rho Y_i}{M} D_i \nabla M - \rho Y_i \sum_j D_j \nabla Y_j - \rho Y_i \frac{\Delta M}{M} \sum_j D_j Y_j \quad (3-4)$$

M 為混合分子量，第一項為因為濃度梯度所產生的 Fickian Diffusion，後三項為滿足 Stefan-Maxwell 的修正項。而 D_i 為有效質量擴散係數，其定義為：

$$D_i = D_{i,FS} \epsilon^\tau \quad (3-5)$$

其中 $D_{i,FS}$ 為第 i 個氣體分子的自由流體擴散係數， ε 為孔隙度、 τ 為多孔隙材質的彎曲度(Tortuosity)。

● 多孔隙材質流場

多孔性材質其幾何形狀相當複雜，故將其假設為等向性的阻抗。而在多孔隙材質中的質量、動量守恆方程式會受到其孔隙度 ε 及滲透率 κ 之影響，其方程式如下：

質量方程式

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon\rho) + \nabla \cdot (\varepsilon\rho\vec{U}) = 0 \quad (3-6)$$

動量方程式

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon\rho U) + \nabla \cdot (\varepsilon\rho U U) = -\varepsilon\nabla p + \nabla \cdot (\varepsilon\tau) + \varepsilon B + \frac{\varepsilon^2 \mu U}{\kappa} - \frac{\varepsilon^3 C_F \rho}{\sqrt{\kappa}} |U| U \quad (3-7)$$

方程式右邊第四項與第五項為 Darcy-Forchheimer 曳力(Drag)^{4,5}，分別由 Darcy 曳力(又稱為黏滯曳力(Viscous Drag)，其由孔隙材質內軸向流或稱平行流與粒子表面磨擦所造成的曳力)與 Forchheimer 曳力(又稱為壓力曳力(Pressure Drag)或形狀曳力(Form Drag))，其主要是由孔隙材質內橫向流流經粒子造成其兩端不同壓力所形成的曳力組成。

其中， C_F 為二次阻力係數

為剪應力張量

B 為重力向量

為多孔性材質的滲透率。

濃度方程式

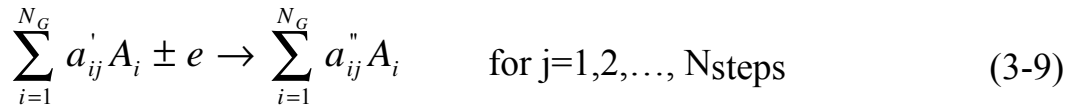
$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon\rho Y_i) + \nabla \cdot (\varepsilon\rho\vec{U}Y_i) = \nabla \cdot J_i + \dot{\omega}_i \quad (3-8)$$

由於在觸媒層中會發生電化學反應，所以，必須加上在氣相中第 i 個 Species 的產生率 $\dot{\omega}_i$ ，氣體的擴散通量 J_i 、有效擴散係數 D_i 分別

如方程式(3-4) (3-5)所示。

● 觸媒層中的電化學反應

電化學反應主要發生在觸媒層中，燃料在此與觸媒接觸並產生反應，燃料分子會分解為離子和電子，其中離子會通過高分子膜，而電子則是通過觸媒層離開，通常反應發生在觸媒層的表面，藉著多步的反應機制(Multi-Step Reaction Mechanism)來表示，其表示如下：



其中， N_G 為氣體分子的數目

a'_{ij} 、 a''_{ij} 分別為反應物和產物的 Normalized Stoichiometric Coefficient

反應物擴散平衡方程式，可以表示如下：

$$\sum_{j=1}^{N_{\text{steps}}} M_i (a''_{ij} - a'_{ij}) \frac{j_{T,j}}{F} = \rho D_i \nabla Y_i \quad (3-10)$$

其中， $j_{T,j}$ 為傳輸電流密度，單位為(A/m²)

F 為法拉第常數

M_i 為元素 i 的分子量

另外，若以不連續的方式表示，反應物擴散平衡方程式也可以改寫為：

$$\sum_{j=1}^{N_{\text{steps}}} M_i (a''_{ij} - a'_{ij}) \frac{j_{T,j}}{F} = \rho D_i \frac{Y_i - Y_{P,i}}{\delta} \quad (3-11)$$

其中， Y_i 為氣體分子在觸媒和高分子膜介面的質量分率

$Y_{P,i}$ 為氣體分子在孔隙中質量分率

δ 為擴散長度

在電化學反應中，產物的生成率可以寫成：

$$\dot{\omega}_i = (a''_i - a'_i) \frac{j_T}{F} \quad (3-12)$$

其中， J_T 為傳輸電流密度，單位為(A/m²)，其可藉由 Butler-Volmer 方程式得到，並寫成下列形式：

$$j_{T,j} = \frac{j_{0,j}}{\prod_{k=1}^N [\Lambda_{k,ref}]^{\alpha_{k,j}}} \left[\exp\left(\frac{\alpha_{a,j} F}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_{c,j} F}{RT} \eta\right) \right] \times \prod_{k=1}^N [\Lambda_k]^{\alpha_{k,j}} \quad (3-13)$$

其中， J_0 為開路電壓(Open Circuit Voltage)的參考電流密度

$\alpha_{a,j}$ 與 $\alpha_{c,j}$ 分別為陽極與陰極傳輸常數(Transfer Coefficient)，其可由實驗中所取得

$[\Lambda_k]$ 為第 k 項反應元素的平均莫耳濃度

N 是反應元素的數量

$\alpha_{k,j}$ 是第 k 項元素於第 j 步反應時的濃度指數

為離子電位 ϕ_F 和電子電位 ϕ_S 的電位差

將上方兩組方程式代入下面的方程式中，可以得到所有氣體分子的 Y_i 值。

$$\dot{\omega}_i = \rho D_i \frac{Y_i - Y_{P,i}}{\delta} \left[\frac{S}{V} \right]_{eff} \quad (3-14)$$

其中， $\left[\frac{S}{V} \right]_{eff}$ 代表觸媒負載量

在導電材質中，因維持電中性不變，電流的連續方程式為： $\nabla \vec{i} = 0$

(3-15)

其中， i 為電流密度向量。

此外，在多孔隙材質中，電流會分為兩個部分：電流流經高分子電極(離子相，Ion Phase, i_F)和電流流經固體(電子相，Electric Phase, i_S)。因此上述的方程式可以改為：

$$\nabla \vec{i}_F + \nabla \vec{i}_S = 0 \quad (3-16)$$

在電化學反應期間的多孔隙材質中，電子會從電子相傳到離子相或是離子相傳到電子相，如圖 3.1 所示。因此，上述方程式可以改寫為：

$$-\nabla \vec{i}_F + \nabla \vec{i}_S = j_T \left[\frac{S}{V} \right]_{eff} = \left[\frac{S}{V} \right]_{eff} \sum_{j=1}^{N_{steps}} j_{T,j} \quad (3-17)$$

將歐姆定律應用到上述方程式中，可以改寫為：

$$\nabla \cdot (\sigma_F \nabla \Phi_F) = -\nabla \cdot (\sigma_S \nabla \Phi_S) = j_T \left[\frac{S}{V} \right]_{eff} \quad (3-18)$$

其中， Φ_F 和 Φ_S 分別為離子電位以及電子電位。

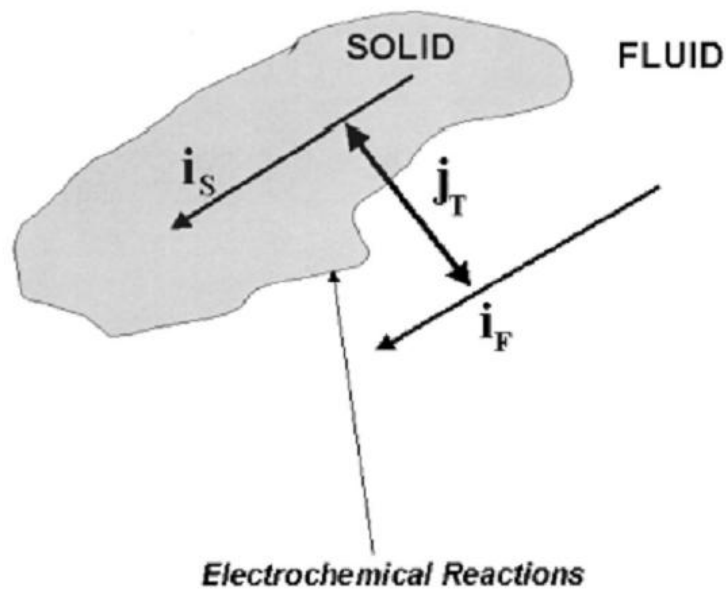
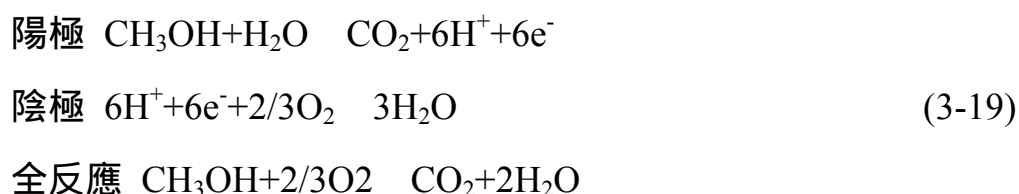


圖 3.1 多孔隙觸媒電極中電化學反應和電流的傳遞

3.2 燃料電池之電化學反應模式介紹

上位計畫『燃料電池理論分析技術之建立』模擬分析的對象為直接甲醇燃料電池(Direct Methanol Fuel Cell, DMFC)，其化學反應式如下：



如圖 3.2 所示⁶，DMFC 主要的電化學機制包含：

- 甲醇/水混合之燃料經由陽極擴散層，於觸媒層產生甲醇氧化之電化學反應，產生二氧化碳、氫離子與電子。其中，二氧化碳會經由反擴散機制(Back Diffusion Mechanism)返回流道而移除。
- 氫離子(亦帶著一些水分子~2.5)移動至陰極觸媒層，結合著氧氣與經由外部電路之電子，而產生液態水。
- 此外，部分甲醇未於陽極反應而直接移動至陰極觸媒層，與氧氣進行化學反應並產生二氧化碳，此現象稱為甲醇穿越(Methanol Crossover)。

對於 DMFC 而言，其在 25°C 之可逆電位(Reversible Potential)為 1.21 V，此數值與質子交換膜燃料電池(Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC)的 1.23 V 相當。然而實際上，DMFC 卻有非常低的開路電壓，其中最主要的因素乃為甲醇穿越的問題。而甲醇穿越亦是導致 DMFC 比 PEMFC 發電效率較差的主要原因之一。甲醇穿越乃是部分甲醇燃料未能在陽極觸媒內進行氧化反應，反而越過高分子膜，在陰極觸媒內進行氧化之反應。甲醇穿越主要受制於(i)氫離子之 Electro-osmotic 曳力將甲醇從陽極帶至陰極(ii)濃度差之擴散現象造成甲醇從陽極遷移至陰極。而甲醇穿越現象會造成(i)降低陰極電位

(Cathode Potential) ; (ii)無效地消耗陰極反應物 ; (iii)反應中間產物(像是 CO)會造成陰極毒化(Cathode Poison)現象 ; (iv)降低甲醇燃料之利用率等。這些現象均會降低 DMFC 之發電效率。

由是之故，不同於 PEMFC，DMFC 之實際電壓(Actual Voltage)，除了受到活性過電壓(Activation Overvoltage, or Overpotential) 電阻過電壓(Resistance Overvoltage)以及質量極限過電壓(Mass Limitation Overvoltage)的影響之外，也必須考慮甲醇穿越之效應。其表示可簡述如下：

$$E = E^r - \eta_{act,anode} - \eta_{act,cathode} - \eta_{IR} - \eta_{mass} - \eta_{crossover} \quad (3-20)$$

其中， E = 實際電壓

E^r = 理想電壓或可逆電壓(Ideal Voltage or Reversible Voltage)

$\eta_{act,anode}$ = 陽極活性過電壓

$\eta_{act,cathode}$ = 陰極活性過電壓

η_{IR} = 電阻過電壓

η_{mass} = 質量極限過電壓

$\eta_{crossover}$ = 甲醇穿越造成之電壓降, Hikata 等人⁶假定其與甲醇的濃度成正比，亦即 $\eta_{crossover} = kn$ ， n 為甲醇濃度， k 為比例常數而依 Hikata 等人⁷之研究 $k = 0.278$ 。

3.3 甲醇穿越效應之估算

圖 3.3 為甲醇與氧氣在電池內部濃度分佈示意圖。如前所述，甲醇穿越現象受制於氫離子之 electro-osmotic 曳力以及濃度差之擴散現象，其表示如下⁸：

$$N_{crossover} = -D_m \frac{\partial c^a}{\partial x} + n_d \frac{j_o}{F} \frac{c_t^a}{w^a} \quad (3-21)$$

其中， $N_{crossover}$ = 甲醇穿越之莫耳通量(Molar Flux)

D_m = 甲醇擴散係數

c^a = 甲醇在陽極之濃度

c_t^a = 甲醇在陽極觸媒處之濃度

n_d = 托曳係數(Drag Coefficient), 其為每一氫離子所攜帶之甲醇數

j_o = 平均電流密度(A/cm²)

w^a = 水之莫耳濃度

若忽略甲醇於陰極觸媒內之濃度(亦即 $c_t^c \approx 0$), 則上式可簡化如下:

$$N_{crossover} \cong \frac{D_m c_t^a}{\ell_m} + n_d \frac{j_o}{F} \frac{c_t^a}{w^a} \quad (3-22)$$

其中, ℓ_m = 高分子膜的厚度

而 c_t^a 的決定如下:

依據守恆定律, 甲醇濃度進入觸媒層擴散通量等於甲醇化學反應消耗量加上甲醇穿越通量, 亦即:

$$-D_b^a \frac{\partial c^a}{\partial x} = \frac{j_o}{6F} + N_{crossover} \quad (3-23)$$

其中, D_b^a = 甲醇在陽極 Backing Layer 之擴散係數

假設甲醇在陽極 Backing Layer 之濃度分佈為線性, 則

$$-D_b^a \frac{\partial c^a}{\partial x} \approx D_b^a \frac{(c_h^a - c_t^a)}{\ell_b^a} \quad (3-24)$$

其中, ℓ_b^a = 陽極 Backing Layer 之厚度

故甲醇在陽極觸媒處之濃度可表示為

$$c_t^a = c_h^a \left(1 - \frac{j_o}{j_m^a} \right) \left(1 + \beta + n_d \frac{j_o}{j_w^a} \right)^{-1} \quad (3-25)$$

$$\text{其中, } j_m^a = 6F \frac{D_b^a c_h^a}{\ell_b^a}, \quad \beta = \frac{D_m \ell_b^a}{D_b^a \ell_m}, \quad j_w^a = F \frac{D_b^a w^a}{\ell_b^a} \quad (3-26)$$

j_m^a 為極限電流密度(Limiting Current Density), 若 $j_o = j_m$ 則甲醇穿越通

量為零，同時電化學反應亦不能發生。最後，甲醇穿越通量可表示為

$$N_{crossover} = \frac{j_m^a}{6F} \left(\frac{\beta + n_d \frac{j_o}{j_w}}{1 + \beta + n_d \frac{j_o}{j_w}} \right) \left(1 - \frac{j_o}{j_m^a} \right) \quad (3-27)$$

依據 Kulikovsky 研究⁸，DMFC 的效率曲線(Performance Curve)可由下式表示：

$$E_{cell} = E_{oc} - \eta^a - \eta^c - \frac{j_o \ell_m}{\sigma_m} \quad (3-28)$$

其中， E_{cell} = DMFC 實際的電壓

E_{oc} = DMFC 的開路電壓

η^a = 陽極的過電壓，其包含活性過電壓、濃度過電壓與甲醇穿越造成之電壓降

η^c = 陰極的過電壓，其包含活性過電壓、濃度過電壓與甲醇穿越造成之電壓降

σ_m = 氫離子在膜內之電導度(Conductivity)

上式最後一項代表電池歐姆阻力(Ohmic Resistance)造成之電壓降，而陰、陽兩極的過電壓可描述如下：

$$\frac{\eta^a}{\eta_*^a} = \phi \left(\frac{j_o}{j_*^a} \right) \ln \left(\frac{j_o}{j_*^a} \right) - \ln k^a - \gamma^a \ln \left(1 - \frac{j_o}{j_m^a} \right) + \gamma^a \ln \left(1 + \beta + n_d \frac{j_o}{j_w} \right) \quad (3-29)$$

上式右邊第一項表示 過電壓、第二項表示濃度過電壓、第三項表示甲醇在陽極 Backing Layer 內遷移所造成之電壓降，而第四項則是描述甲醇穿越造成陽極之電壓降

$$\frac{\eta^c}{\eta_*^c} = \phi \left(\frac{j_o}{j_*^c} \right) \ln \left(\frac{j_o}{j_*^c} \right) - \ln k^c - \gamma^c \ln \left(1 - \frac{j_o}{j_m^c} - r_{cross} \right) \quad (3-30)$$

上式右邊第一項表示 過電壓、第二項表示濃度過電壓，而第三項則

是表示氧氣在陰極 Backing Layer 內遷移所造成之電壓降($1 - j_o / j_m^c$)
與描述甲醇穿越造成氧氣耗損所造成之電壓降(r_{cross})

$$\text{其中, } \phi(y) = 1 + \frac{y}{1+y} \quad (3-31)$$

$$\eta_*^a = \frac{RT}{\alpha^a F}, \quad j_*^a = \frac{2\sigma_t^a \eta_*^a}{\ell_t^a}, \quad k^a = \frac{\ell_t^a i_*^a}{j_*^a} \left(\frac{c_h^a}{c_{ref}^a} \right)^{\gamma^a} \quad (3-32)$$

$$\eta_*^c = \frac{RT}{\alpha^c F}, \quad j_*^c = \frac{2\sigma_t^c \eta_*^c}{\ell_t^c}, \quad k^c = \frac{\ell_t^c i_*^c}{j_*^c} \left(\frac{c_h^c}{c_{ref}^c} \right)^{\gamma^c} \quad (3-33)$$

$$r_{cross} = \frac{j_m^a}{j_m^c} \left(\frac{\beta + n_d \frac{j_o}{j_w}}{1 + \beta + n_d \frac{j_o}{j_w}} \right) \left(1 - \frac{j_o}{j_m^a} \right) \quad (3-34)$$

$$j_m^c = 4F \frac{D_b^c c_h^c}{\ell_b^c} = \text{氧氣遷移所造成之極限電流密度} \quad (3-35)$$

σ_t^a = 氫離子在陽極觸媒層之電導度

ℓ_t^a = 陽極觸媒層之厚度

另外，依據 Qi 與 Kaufman 的研究⁹，甲醇穿越現象所造成之穿越電流($I_{crossover}$)可估算如下：

$$I_{crossover} = \frac{nFAD_{Meth}C_{Meth}}{d_{mem}} \quad (3-36)$$

其中， n = 參與化學反應的電子數(以 DMFC 而言， $n = 6$)

A = 電極有效截面積

D_{Meth} = 甲醇在分子膜內之擴散係數

C_{Meth} = 甲醇在分子膜內之濃度

d_{mem} = 分子膜的厚度

此外，甲醇在分子膜內濃度的估算法

Nafion 膜的分子量~1100 g/mol

Dry Nafion 膜的密度~2.1 g/cm³

以 1 M 的甲醇而言，甲醇與水分子在膜內的數目~0.4 與 20.7⁹
故

$$C_{Meth} = \frac{0.4}{1100/2.1} = 7.6 \times 10^{-4} \text{ mol/cm}^3 \quad (3-37)$$

3.4 觸媒層電化學反應模擬

Kulikovsky⁸ 以一維方程式進行模擬觸媒層電化學反應，觸媒層內
氫離子流密度(Proton Current Density) $j(x)$ 可以下式決定：

$$\frac{\partial j(x)}{\partial x} = -Q^c(x) \quad (3-38)$$

$$j(x) = -\sigma_t^c \frac{\partial \eta^c}{\partial x} \quad (3-39)$$

其中， σ_t^c = 觸媒層氫離子電導度

Q^c = 電化學反應速率，可用 Tafel 方程式描述

$$Q^c = i_*^c \left(\frac{c_t^c}{c_{ref}^c} \right)^{\gamma^c} \exp\left(\frac{\alpha^c F}{RT} \eta^c \right) \quad (3-40)$$

i_*^c = 交換電流密度(Exchange Current Density, per unit volume)

c_{ref}^c = 氧氣參考濃度

γ^c = 反應次方(Reaction Order)

c_{ref}^a = 甲醇參考濃度

α^c = 傳輸係數(Transfer Coefficient)

F = 法拉第(Faraday)常數(9.6495E4 Coul/g-mole)

R = 氣體常數(8.314 J/K g-mole)

T = 電池溫度

上式(3-38)~(3-40)中，上標 c 表示陰極部分。若將 c 改變 a，則這些方
程式便適用於陽極部分。

3.5 完整分析模式介紹

完整分析 DMFC 之模式應能考慮以下的物理現象：

- 陽極與陰極內燃料對流質傳(Convective Mass Transport)現象；
- 陽極觸媒層甲醇氧化(Methanol Oxidation)反應；
- 陰極觸媒層氧氣還原(Oxygen Reduction)反應；
- 甲醇穿越效應；
- 甲醇於陰極觸媒層氧化反應；
- 二氧化碳與水之移除等。

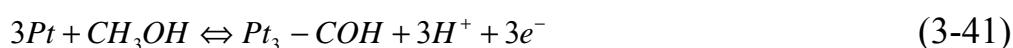
上述與流體相關之物理現象，一般流體力學模式便能準確地模擬。有關電化學反應的部分，可分述如下：

3.5.1 陽極甲醇氧化反應機制

Sundmacher 等人¹⁰簡化 McNichol¹¹所提的甲醇氧化反應模式，提出四步驟的反應機制，分別為：

(R1) 甲醇於觸媒層產生分離化學吸收作用(Dissociative

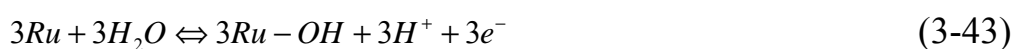
Chemisorption)，即



其反應速率公式如下：

$$r_1 = k_1 \exp\left(\frac{\alpha_1 F}{RT} \eta_a\right) \left\{ \Theta_{Pt}^3 c_{CH_3OH}^{CL} - \frac{1}{K_1} \exp\left(-\frac{F}{RT} \eta_a\right) \Theta_{Pt_3-COH} \right\} \quad (3-42)$$

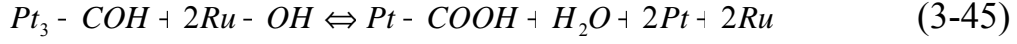
(R2) 氫氧根群(Hydroxylic Groups)在觸媒層形成，即



其反應速率公式如下：

$$r_2 = k_2 \exp\left(\frac{\alpha_2 F}{RT} \eta_a\right) \left\{ \Theta_{Ru} - \frac{1}{K_2} \exp\left(-\frac{F}{RT} \eta_a\right) \Theta_{Ru-OH} \right\} \quad (3-44)$$

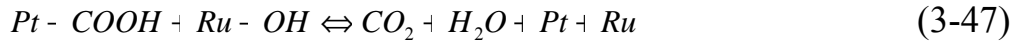
(R3)前面兩個步驟產生之分子進行表面反應(Surface Reaction) , 即



其反應速率公式如下：

$$r_3 = k_3 \left\{ \Theta_{Pt_3-COH} \Theta_{Ru-OH}^2 - \frac{1}{K_3} \Theta_{Pt_3-COOH} \Theta_{Pt}^2 \Theta_{Ru}^2 \right\} \quad (3-46)$$

(R4)經由表面反應造成二氧化碳之產生 , 即



其反應速率公式如下：

$$r_4 = k_4 \left\{ \Theta_{Pt-COOH} \Theta_{Ru-OH} - \frac{1}{K_4} C_{CO_2}^{CL} \Theta_{Pt} \Theta_{Ru} \right\} \quad (3-48)$$

其中 , r_j = 反應 j 之速率

k_j = 反應 j 之速率常數

Θ_i = 表面被 i 組成(Component)覆蓋的比率

下標 a = 陽極

下標 CH_3OH = 甲醇

下標 CO_2 = 二氧化碳

下標 H^+ = 氫離子

下標 O_2 = 氧氣

下標 Pt = 觸媒層內之白金

下標 Pt_3-COH = 表示氧化反應之中間產物

上標 CL=觸媒層

除了(R1)為速率決定之步驟(Rate-Determining Step)外, (R2)~(R4)可合理地假設其接近平衡狀態, 亦即方程式(3-44),(3-46),(3-48)可簡化為:

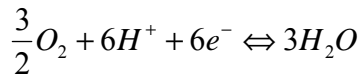
$$\Theta_{Ru} - \frac{1}{K_2} \exp\left(-\frac{F}{RT}\eta_a\right) \Theta_{Ru-OH} = 0 \quad (3-49)$$

$$\Theta_{Pt_3-COH} \Theta_{Ru-OH}^2 - \frac{1}{K_3} \Theta_{Pt_3-COOH} \Theta_{Pt}^2 \Theta_{Ru}^2 = 0 \quad (3-50)$$

$$\Theta_{Pt-COOH} \Theta_{Ru-OH} - \frac{1}{K_4} c_{CO_2}^{CL} \Theta_{Pt} \Theta_{Ru} = 0 \quad (3-51)$$

3.5.2 陰極觸媒層氧氣還原機制

陰極觸媒層氧氣還原反應沒有陽極甲醇氧化反應來得如此複雜, 其就是氧氣、氫離子與電子共同反應而產生水, 即



其反應速率公式如下:

$$r_5 = k_5 \exp\left(\frac{\alpha_5 F}{RT}\eta_c\right) \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{F}{RT}\eta_c\right) \left(\frac{p_{O_2}}{p^\theta}\right)^{3/2} \right\}$$

其中, 下標 c = 陰極

p = 系統壓力

上標 θ = 表示標準狀況(Standard Condition)

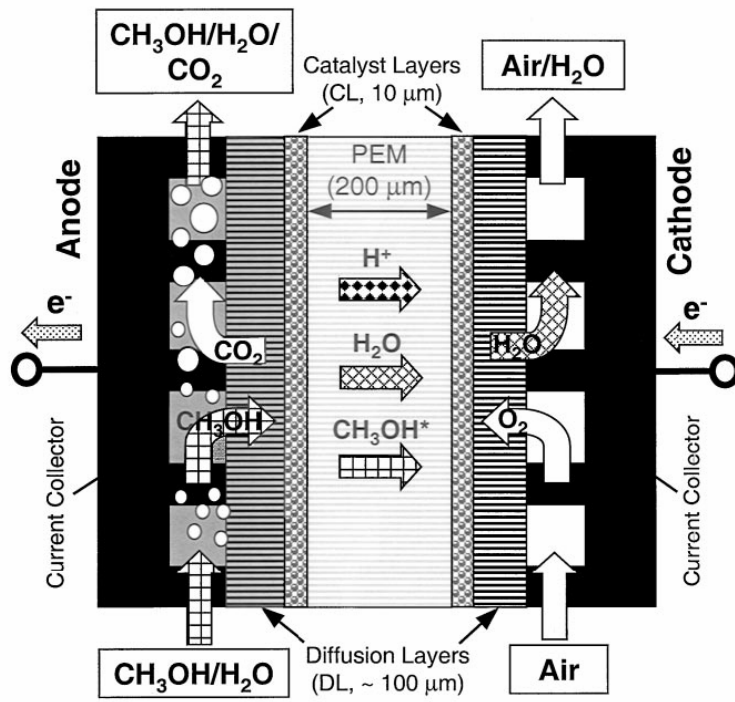


圖 3.2 DMFC 反應機制示意圖

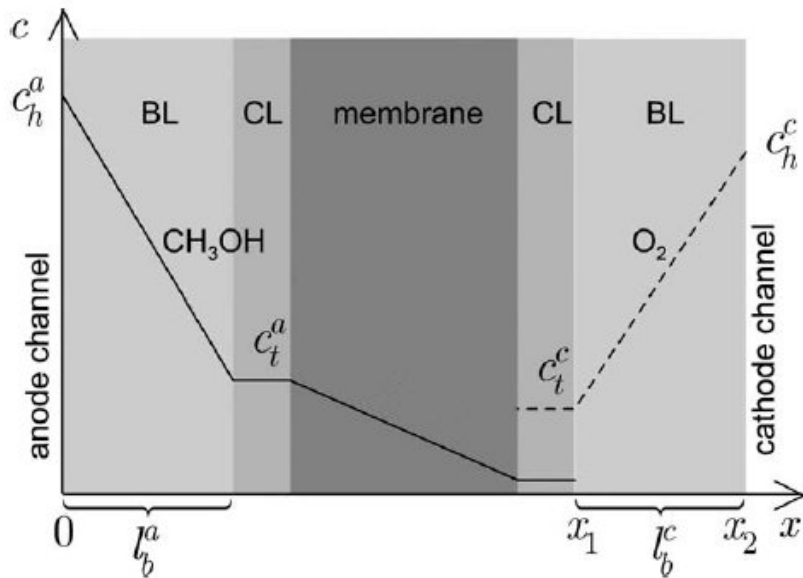


圖 3.3 為甲醇與氧氣在電池內部濃度分佈示意圖

3.6. CFD 軟體分析能力之評估

已選取 CFDRC 程式為分析燃料電池的軟體，並介紹其熱水流模式與電化學模式。本節乃利用燃料電池為分析案例，並配合一般蛇型 (Serpentine) 流道，進行 CFDRC 程式模擬燃料電池能力之評估。本計畫曾與 CFDRC 程式開發公司討論，目前 CFDRC 已有完整能力模擬 PEMFC，對於同樣是用樹脂膜 (Polymer Membrane) 的 DMFC (僅是進口燃料不同)，在不久之將來，亦能將 CFDRC 程式推廣至 DMFC。由是之故，本章是以蛇型 PEMFC 為分析對象，評估 CFDRC 程式模擬燃料電池之能力。

圖 3.4 為分析案例的幾何形狀簡圖，圖中黑色部分標示著單蛇的蛇型流道，電池上方為陽極 (Anode) 部分而下方為陰極 (Cathode) 部分，標示 Inlet 為燃料進口而標示 Outlet 為出口，中間部分為膜極組合 (Membrane Electrode Assembly, MEA)，上下兩端為集電區 (Current Collector)，而表 3.1 是詳列出單電池的尺寸。圖 3.5 為分析案例的格點上視圖，至於縱向集電區、流道、擴散層以及觸媒層格點數分別為 4,7,4,4，整個格點模式共包含 95256 個元件及 198660 個格點數。

本報告分析案例的操作情況與入口條件詳列於表 3.2 之中，圖 3.6 為流道內氣體燃料流場向量圖，圖中展示為三維流道中間的橫切面圖形，圖 (a) 為陽極 (氫氣) 流道內流場向量圖而圖 (b) 為陰極 (氧氣) 流道內流場向量，圖上方標示為向量大小。仔細觀察圖 3.6(a)，氫氣流速在沿著下游方向有減速的趨勢。氫氣沿著下游方向逐漸因電化學反應而消耗，其在流道內之質量分率亦隨之降低 (請參考圖 3.7(a))，反之水蒸汽的質量分率便隨之升高。由於水蒸汽的分子量高於氫氣，亦即沿著流道下游方向燃料氣體混合體 (Gas Mixture) 有逐漸增重的趨勢，故

其流速有逐漸降低的趨勢。而陰極部分恰好相反，因水蒸汽的分子量低於氧氣，沿著流道下游方向，氧氣質量分率漸漸減少而水蒸汽的質量分率逐漸升高，造成燃料氣體混合體密度有降低的趨勢(請參考圖 3.8(b))，當然其流速便有逐漸增加的趨勢。

氣體燃料消耗的特性，除了以流道橫切面表示外(圖 3.7)，亦可展示其縱切面的分佈特性(圖 3.9)。從圖 3.9 中可清楚地看出，氫氣(圖中上方)與氧氣(圖中下方)的質量分率從上游通道(圖中左側)逐漸往下游通道(圖中右側)遞減。由於氣體燃料質量分率之縱向分佈特性在此圖中顯現不清楚，故本報告選取中間通道並沿著垂直中線展示氫氣與氧氣質量分率的分佈特性，圖 3.10 便是展現此一維的分佈特性。圖中左邊縱軸為氫氣質量分率而右邊縱軸為氧氣質量分率，橫軸為距流道底端之距離。氣體燃料在流道內是藉由對流機制(Convection Mechanism)與擴散機制(Diffusion Mechanism)流動，其質量分率之一維分佈呈現二次曲線特性；而氣體燃料主要是藉由擴散機制在擴散層與觸媒層內遷移，故其質量分率之一維分佈呈現線性趨勢。此外，氣體燃料在觸媒層內靠電化學反應而消耗，其質量分率在擴散層與觸媒層交界處有不連續下降之趨勢。

圖 3.11 展現陰極集電區內電流密度(Current Density)之分佈特性，將此電流密度分佈對橫切面面積加以平均，可得在操作電壓 0.6 V 下的平均電流密度。改變操作電壓，在歷經同樣地計算程序，可得到不同操作電壓下的平均電流密度，如此即能繪出一條電壓對電流密度曲線(I-V Curve)，或稱效率曲線(Performance Curve)。圖 3.12 即是計算所得之效率曲線，從此曲線中可粗略看出效率曲線分為活性極化區(Activation Polarization)、歐姆極化區(Ohm Polarization)以及濃度極化區(Concentration Polarization)，此現象與燃料電池理論頗為吻合。

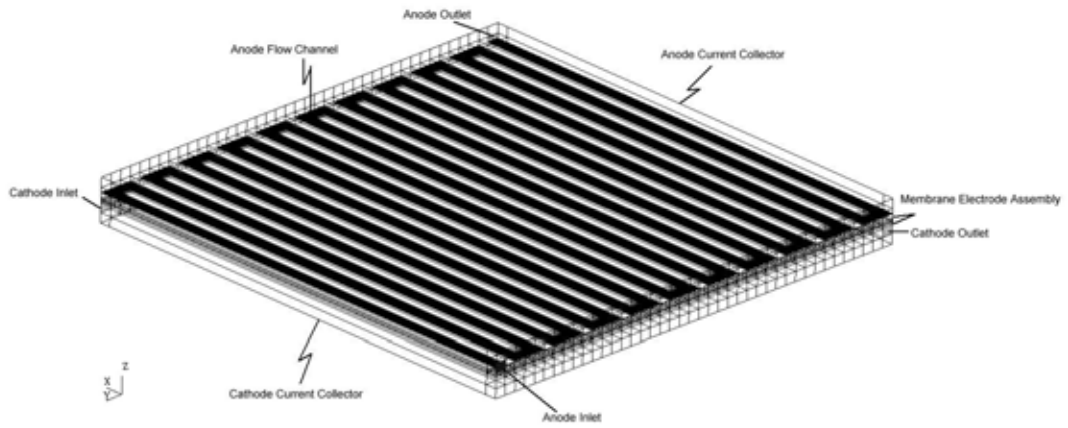


圖 3.4 分析案例的幾何形狀簡圖

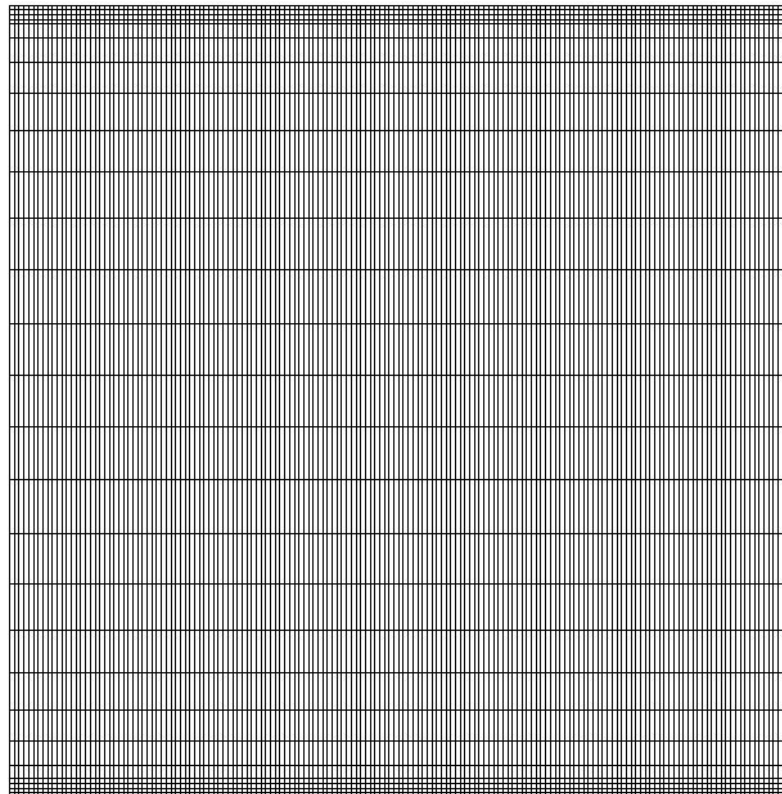


圖 3.5 為分析案例的格點上視圖

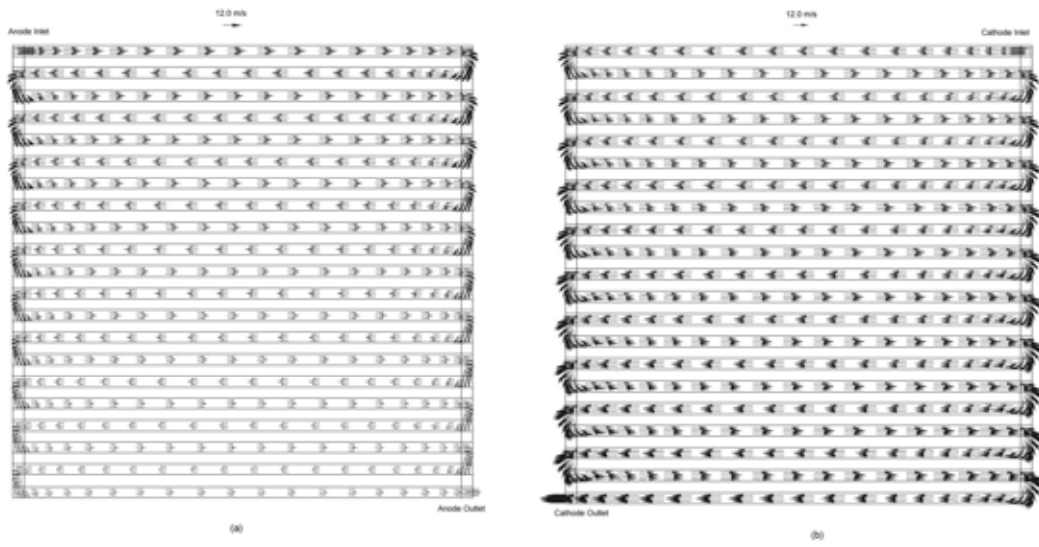


圖 3.6 流道內氣體燃料流場向量圖

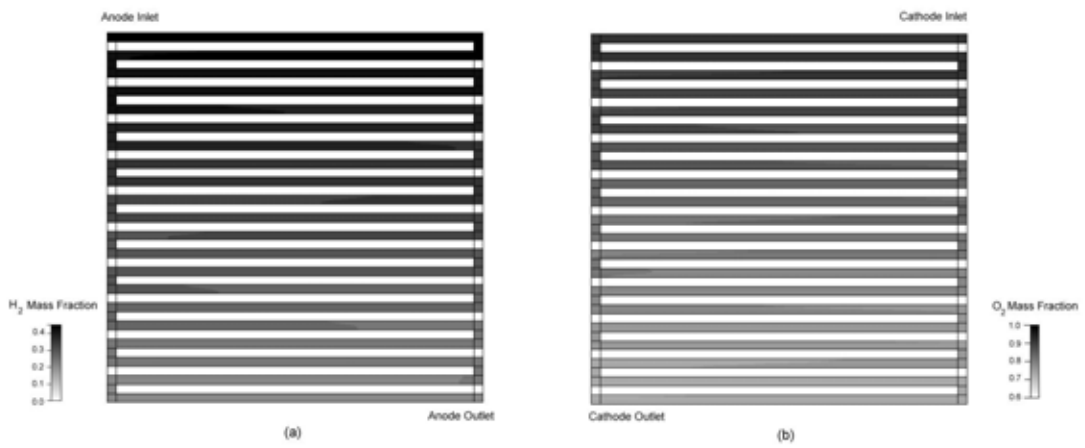


圖 3.7 流道內氣體燃料質量分率分佈圖

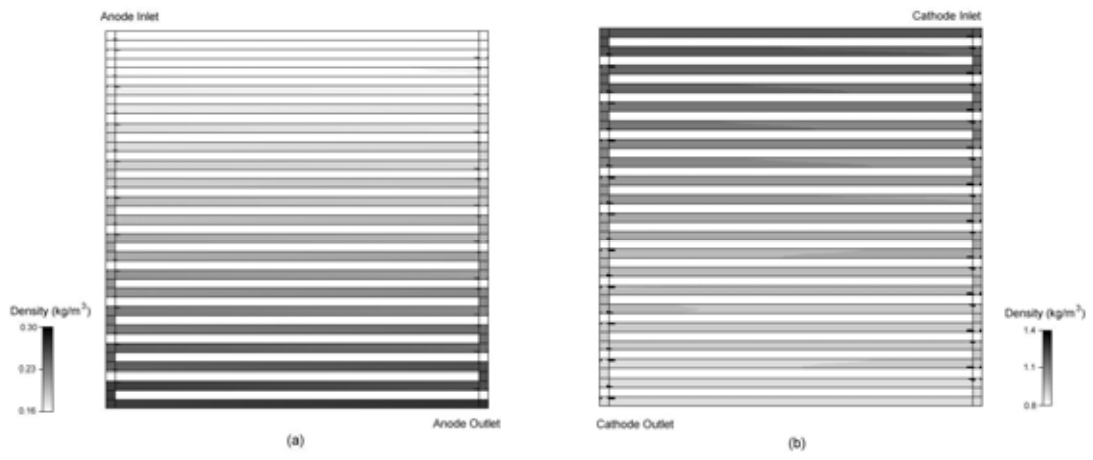


圖 3.8 流道內氣體燃料密度分佈圖

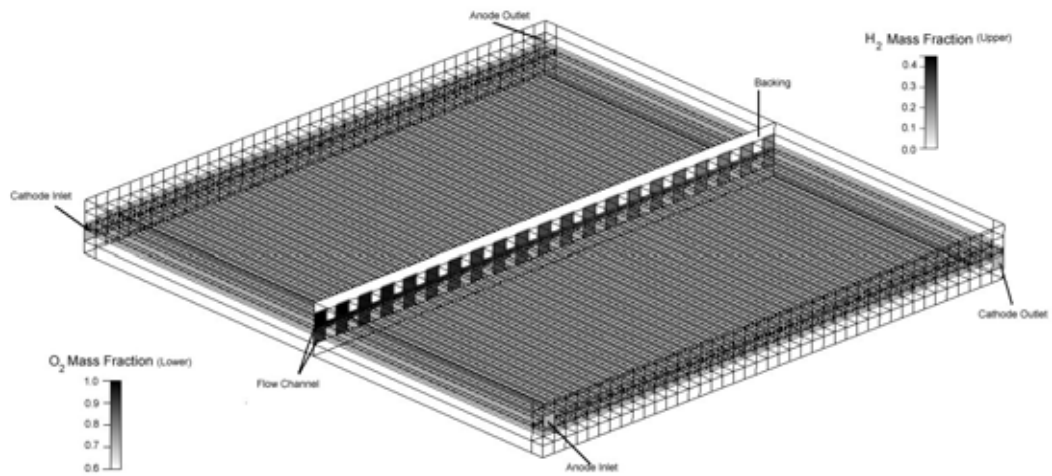


圖 3.9 流道內氣體燃料質量分率縱切面分佈圖

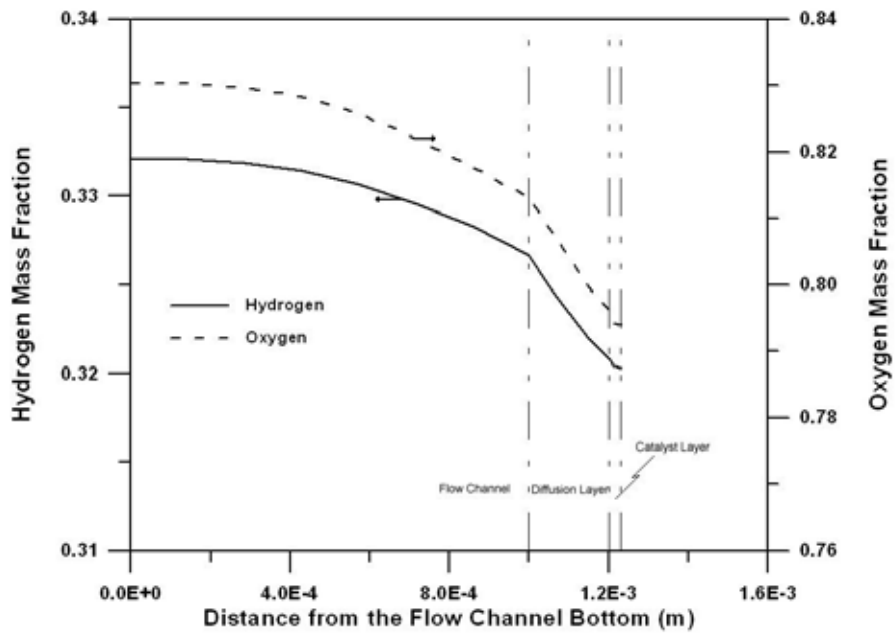


圖 3.10 氣體燃料質量分率一維分佈圖

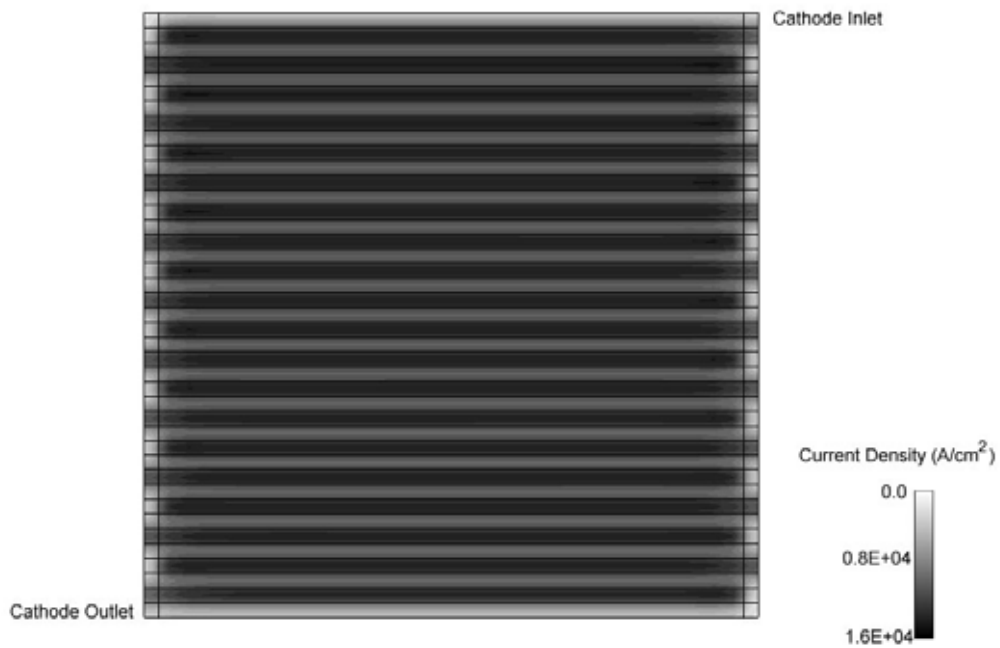


圖 3.11 陰極集電區內電流密度之分佈圖

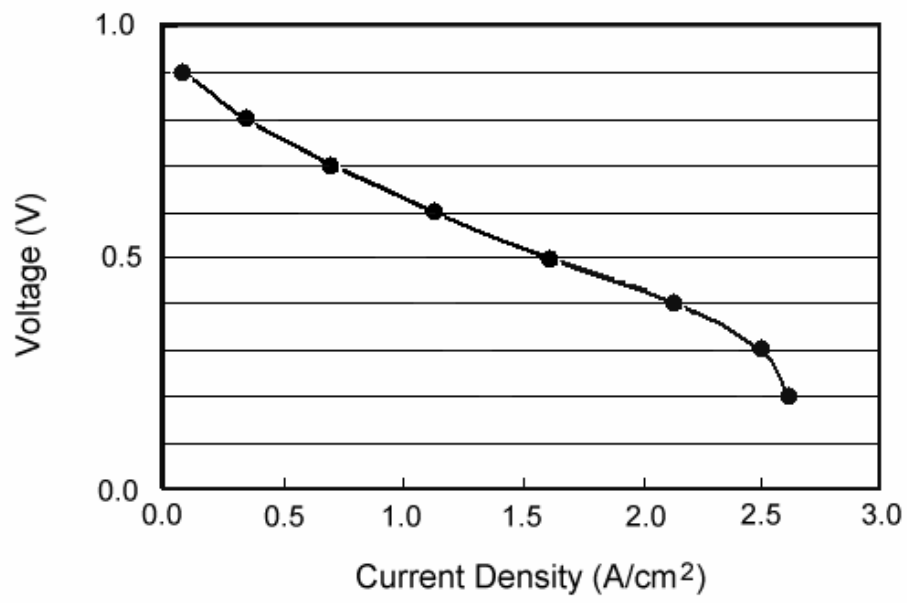


圖 3.12 程式計算之效率曲線

表 3.1 電池外觀尺寸

流道寬度	1.2 mm
流道長度	50 mm
流道深度	1 mm
肋條寬度	1.2 mm
集電板厚度	1 mm
陽極觸媒層厚度	0.018 mm
陰極觸媒層厚度	0.026 mm
擴散層厚度	0.2 mm
Membrane 厚度	0.035mm
總反應面積	25 mm

表 3.2 電池操作條件

陽極入口氫氣流量	300 cc/min
陽極入口氣體	加濕氫氣(100%RH)
陰極入口氧氣流量	300 cc/min
陰極入口氣體	加濕氧氣(100%RH)
操作壓力	1 atm
操作溫度	50
操作電壓	0.6 V

4. 結論與建議

本計畫為原子能委員會核能研究所『燃料電池理論分析技術之建立』的委託計畫，依據計畫之需求，本計畫擬首先檢討並評估現有較常用之商業化計算流體力學(Computational Fluid Dynamics, CFD)程式(像是 CFX-4¹, PHOENICS², 與 CFDRC³ 等), 找出適用於模擬燃料電池之 CFD 軟體。同時，藉蒐集國際間模擬燃料電池之動態電化學反應模式，將此類報告閱讀、整理、歸納、分析後，建立適用於燃料電池之動態電化學反應模式，進而日後協助上位母計畫進行模擬燃料電池之工作。由是之故，本報告研究之重要結論可分述如下：

1. 依據程式分析能力、電化學反應模擬之能力以及外加副程式之能力以及方便性等條件，本報告推薦使用 CFDRC 程式作為模擬分析燃料電池之軟體。
2. 本報告已詳述 CFDRC 程式模擬燃料電池所需之模式，其中包含質量方程式、動量方程式、能量方程式、濃度方程式、多孔隙材質效應模式、觸媒層的表面多步反應機制、反應物擴散平衡方程式、Butler-Volmer 方程式以及電流的連續方程式等。
3. 本報告已蒐集並彙整國際間模擬燃料電池之動態電化學反應模式，其中包含發電效率模式、甲醇穿越效應估算模式、觸媒層電化學反應模擬、陽極甲醇氧化反應機制以及陰極觸媒層氧氣還原機制等模式。
4. 本報告已評估 CFDRC 程式模擬燃料電池之能力，程式除了可模擬燃料電池內部熱水流特性(包含流速、密度、壓力與質量分率等)，亦能分析其電化學反應特性以及模擬電池之效率曲線。

參考文獻

1. “CFX-4.2: Solver”, Computational Fluid Dynamics Services, AEA Technology, Harwell Laboratory, UK, 1997.
2. D. B. Spaliding, “Modelling a Body-Coordinate Grid During a PHOENICS Computation,” CHAM/PER/88/1.
3. “CFDRC Manual”, CFD Research Corporation 215 Wynn Drive, Huntsville, AL 35805, U.S.A, 2003.
4. A. E. Scheidegger, “The Physics of Flow Through Porous Media,” 3rd Edition, University of Toronto Press, Toronto, 1974.
5. K. Vafai, “Convective Flow and Heat Transfer in Variable Porosity Media,” *Journal of Fluid Mechanics*, 147, 233-259(1984).
6. K. Sundmacher and K. Scott, “Direct Methanol Polymer Electrolyte Fuel Cell: Analysis of Charge and Mass Transfer in the Vapor-Liquid-Solid System,” *Chemical Engrg. Science*, 54, 2927-2936(1999).
7. S. Hikita, K. Yamane, and Y. Nakajima, “Measurement of Methanol Crossover in Direct Methanol Fuel Cell,” *JSAE Review*, 22, 151-156 (2001).
8. A.A. Kulikovsky, “The Voltage-Current Curve of a Direct Methanol Fuel Cell: ‘Exact’ and Fitting equations,” *Electrochemistry Communications*, 4, 939-946(2002).
9. Z. Qi and A. Kaufman, “Open Circuit Voltage and Methanol Crossover in DMFCs,” *J. of Power Sources*, 110, 177-185(2002).
10. K. Sundmacher, T. Schultz, S. Zhou, K. Scott, M. Ginkel, and E.D. Gilles, “Dynamics of the Direct Methanol Fuel Cell (DMFC): Experiments and Model-based Analysis,” *Chemical Engineering Science*, 56, 333-341 (2001).
11. B.D. McNichol, “Electrocatalyst Problems Associated with the Development of Direct Methanol-Air Fuel Cell,” *J. of Electroanalytical Chemistry*, 118, 71-87(1981).