嘉南藥理科技大學 95 年度教師研究計畫 成果報告

受壓與非受壓氣體擴散層(GDL)對質子交換膜燃料電池(PEMFC)效率之影響

計畫類別:個人型計畫

計畫編號: CNMI9503

執行期間:95年1月1日至95年12月31日

計畫主持人:蘇致遠

計畫參與人員:張信評、李佳鴻、李佳鴻、黃科志

成果報告類型:精簡報告

處理方式:本計劃可公開查詢

執行單位:資訊管理系

中華民國96年2月28日

目錄

摘要	3
前言	4
文獻回顧與探討	8
實驗的量測結果	9
數值模擬的計算結果	12
結論	25
参考文獻 唐 史 中	26

摘要

氯體擴散層(gas diffusion layer)是燃料電池當中非常重要的一個材料,它可以有 效地傳輸氫氣與氧氣到達燃料電池的觸媒層進行電化學反應。然而,由於燃料電池 組裝的關係,氣體擴散層的某些部份會受到燃料電池肋骨的擠壓而使得其結構產生 變化,受壓區域的氣體擴散層孔隙率會降低,影響到氣體穿過氣體擴散層到達觸媒 層傳輸能力,同時此區域一旦生成液態水時也容易造成堆積且無法被排除,最終的 結果將會影響燃料電池發電的效率。可是國內外絕大多數的研究為了簡化模式,都 視氣體擴散層材料整體為均質,並未受到壓迫,以增加研究時的方便性,但此作法 其實忽略掉氣體擴散層受到肋骨壓縮後結構發生變化的事實,無法真實的反應氣體 擴散層的狀態。在這個計畫研究中,我們已針對這個問題進行徹底的研究,首先以 實驗量測的方式,實際測量出受壓與非受壓區域氣體擴散層的孔隙率與滲透係數, 再將實驗的數值輸入數值模擬套裝軟體的參數設定之中進行模擬,經過分析與比較 之後,的確發現燃料電池氣體擴散層受壓後展現出與未受壓時不同的物理特徵。

一、前言

近年來面臨石化燃料逐漸短缺問題,如何獲得永續且不造成污染的能源成了重要的課題,因此新的代替能源研究儼然成為世界各國重視的課題,其中包括風力、 太陽能、生質能、水力及燃料電池等,其中又以燃料電池為最佳候選人。燃料電池 是一個可迅速啟動、效率高、無聲、無污染的發電系統,應用範圍十分廣泛,從一 般 3C 產品到交通運輸工具都有,由於其化學反應產生電能,加上廢熱回收產生的效 率可達 80%,為目前替代能源中效率最高的能源之一。燃料電池的種類繁多,其中 又以質子交換膜燃料電池(PEMFC)最受到注目與吸引,因為其低溫特性非常適合可 攜帶型電源、移動車輛、小型備用電源等應用。此外,由於 PEMFC 的運轉原理非 常簡單,只是單純在單電池中產生電化學反應,即可將燃料—氫(H₂)中的化學能與 氧化劑—氧(O₂),以清潔、安靜和有效的方式轉化為電能。其中氫氣是在陽極氧化, 而氧氣在陰極還原,有時為了要得到足夠的功率,一般將數個單電池(見圖 1)經由串 接之後,俗稱為電堆(stack),圖 2 即為電池堆之構造圖[1]。



圖 1 PEMFC 單電池圖



圖 2 PEMFC 電池堆

質子交換膜燃料電池(PEMFC)單電池由端板、雙極板(Bipolar plate)、氣體擴散 層(GDL),模電極組(membrane-electrode assembly, MEA)所構成。其中的氣體擴散層 基本材料是碳布或碳紙來構成,一般厚度約約在 100um~300um(見圖 3)[1]。在本計 畫所探討的氣體擴散層材料則是以碳布為 matrix 載體, 它本身具備兩項主要作用, 第一項是負責氣體均勻擴散的工作,透過氣體擴散層之多孔性結構,將反應氣體均 白分佈、輸送到電極,並且能夠均勻分佈在觸媒層,藉以提供最大的電化學反應面 積。第二項功能則是將電化學反應之後的電子從陽極端,同時透過外部迴路傳導電 子到陰極,因此氣體擴散層本身應該具備良好電力傳導功能。由於碳布原本具備多 孔性特徵,不能直接被拿來使用,它表面仍然有粗糙不平整狀況,直接地與石墨流 場板接觸時,氣體均勻地擴散效果較差且接觸電阻將變得非常大,因此需要經由緻 密化處理,當表面孔隙分佈均勻分佈。一般製造方法(見圖 4)是將 FEP 塗佈在碳布 上,再將碳粉末與 FEP 所組合的混合物,再次塗佈在碳布,此時所構成的一層被稱 之為 Sublayer (有時亦可稱之為 Microlayer), 它的表面孔隙將變得更為均勻, 與石墨 流場板接觸阻抗將可降到最低。因此氣體擴散層結構是由碳布與 Sublayer 所組合而 成。此外,氣體擴散層在燃料電池內部又有一項水管理功能,由於燃料電池發電過 程當中,觸媒層因電化學反應產生大量的液態水,必須透過氣體擴散層被均勻挾帶 離開電極,才不會造成電極因液態水氾濫,因而阻礙氣體的傳輸,但同時又得保持 質子交換膜適當的濕潤效果,才不會造成質子交換膜產生燥化現象。因此,氣體擴 散層之孔隙率除了對傳輸氣體有影響外,孔隙率本身對於燃料電池的液態水氾濫也 有很重要的關係。



A.

1st step : FEP coated on the carbon paper 2nd step : carbon power/FEP composition coated on the carbon paper (Micro Layer)



圖 4 GDL 的製造過程

然而,燃料電池之組裝過程與氣體擴散層結構有著密切關係,由於組裝過程中 兩側端板用螺栓拴緊後,必須施予適當壓力以避免氣體由墊片與模電極組之間洩漏 出去,同時施予適當壓力也確保氣體擴散層與其它元件(模電極組、雙極板)有最好的 接觸程度(見圖 5)。但理論上組裝壓力與接觸阻抗往往呈現非線性的反比關係,當我 們施加的力量愈大時,層與層之間顯得更緊密接觸,接觸阻抗趨向愈小,因此氣體 擴散層與各元件之間電導率(electric conductivity)增加,燃料電池之電子傳輸效果似 乎會變好。但實際上當施加壓縮力太大的狀況下,有可能會使得肋骨所接觸到氣體 擴散層的結構受到變化,嚴重減少氣體擴散層部分區域的孔隙率,以至於影響到氣 體穿過氣體擴散層到達觸媒層的傳輸能力。同時此區域一旦生成液態水時又容易堆 積卻又無法被排除,最終造成燃料電池發電性能變差。

如前所述,燃料電池之組裝時決定施加壓力的多寡其實是一個兩難的問題,其 影響燃料電池效能甚鉅,必須盡量予以最佳化以合乎工業界使用的要求,因此此問 題的研究空間其實非常之大。在本計劃中,我們將針對這個現象以三維模型的方式 進行燃料電池的數值模擬。此外,為求模擬的真實性,將以實驗量測氣體擴散層真 實受到局部壓縮之後的情形,詳細記錄石墨板肋骨接觸之受壓氣體擴散層結構變化 及石墨板流道區域之未受壓氣體擴散層結構,並將所得的參數套入模擬中。由模擬 的結果將可看出氣體擴散層不均勻的孔隙結構對氣體濃度、電流密度所造成的影 響,此結果應可提供未來做氣體擴散層厚度、結構最佳化設計的參考。



二、文獻回顧與探討

Guran et al. [2]發展了一維半電池模式來考慮氣體擴散層孔隙之非均質性的影響。主要是用以模擬氣體擴散層內部洞孔可能被液態水局部的填滿的情況,他們將 氟體擴散層考慮成多個平行的層(multi parallel layer),每一層的性質是均勻的,但是 層與層的性質不同。他們的研究結果顯示當氣體擴散層被液態水逐漸淹沒時,此時 觸媒層之極限電流密度(limit current density)將會呈現減少的趨勢。H.-S. Chu et al. [3] 曾發展了一維半電池模式來研究氣體擴散層之非均質孔隙率對於燃料電池物理參數 (氧氣濃度、電流密度與膜相電壓(membrane phase potential))的影響,他們假設了四 種孔隙率的分佈函數,定值(constant porosity)、線性函數(linear function)、凸函數 (convex function)及凹函數(concave function),然而,作這樣的假設並沒有任何實驗的 根據,完全是為了模擬上的方便,並不能真實地描述氣體擴散層受到壓縮力變化時 所造成的影響。R. Roshandel et al. [4]發展出一個二維的燃料電池模式,並利用非均 質孔隙率性質來模擬氣體擴散層受到壓縮後其孔隙率變化,其中使用 sin 函數來探討 氟體擴散層上的孔隙率變化分佈對於燃料電池性能影響,然而 sin 函數的孔隙率分佈 雖然與氣體擴散層受壓之後的狀況類似,但仍然犯了沒有使用真實驗得到的數值來 進行模擬的錯誤。

由以上文獻回顧得知,絕大多數研究為了簡化模式,都視氣體擴散層材料為均 質,或只是假設其孔隙率分佈為一簡單的函數,以便增加探討電流密度、氣體濃度 在氣體擴散層內分佈情況時的方便性,但此作法其實忽略掉氣體擴散層結構受到肋 骨壓縮後變化之問題,也無法反應氣體擴散層結構內真實的變化。真實的狀態則是 局部氣體擴散層結構受到石墨板壓縮後會造成氣體擴散層呈現不同的孔隙率變化, 不均勻分布的孔隙率對燃料電池效率會有很大的影響,但卻鮮少學者對此進行系統 性的深入分析。在這個計畫研究中,我們將徹底對這個問題進行探討。

8

三、實驗的量測結果

由之前文獻可知,氣體擴散層的好壞,對燃料電池整體效率影響甚鉅。一般而 言,氣體擴散層所提供之功能包括了:(1)反應(氧化)氣體之滲透:提供反應氣體 同時具有經由氣體流道軸向擴散至觸媒層以及氣體擴散層平面之徑向擴散之功能。 (2)電子之傳導:提供電子之傳導,使得由反應氣體在陽極(Anode)端觸媒層所產 生之電子能順利傳導至雙極板,再由外部電路傳至陰極(Cathode)端形成電子迴路。 (3)熱傳導:提供有效率的熱傳導功能,能夠將 MEA 中電反應所產生之熱,順利的 向外傳遞。(4)疏水性質:氣體擴散層可以利用添加 PTFE,增加碳布、碳紙的疏水 性(hydrophobicity),可以使在陰極端的生成的水可以順利排出。(5)機械強度:當 在陽極、陰極兩側所提供之氣體壓力差過大時,氣體擴散層所提供之支撐力可以使 MEA 具有一定之強度,並且當受擠壓時可避免阻塞氣體流道或是避免造成流道內產 生高壓降的情形發生。由此可知,GDL 的選用及性質對燃料電池有不可忽視的影響。

小功率或小尺寸等較薄的燃料電池通常選用較薄的碳紙,但其缺點為在較大操 作壓力時可能會因為陰極與陽極壓力不平衡而破裂。碳布的厚度較厚,含水量較碳 紙多,不易破裂,因此適合大功率燃料電池所需的高壓操作,但電極疏水之能力也 必需更格外重視。氣體擴散基材疏水處理之目的為提供燃料電池內反應之生成水能 順利排出,其製作方式多是藉由具輸水性質之高分子材料 PTFE 經燒結附於碳纖維 組織表面以達到疏水目的,通常在陰陽極兩側之氣體擴散基材都需經過疏水處理。

為了確保燃料電池內部可以達到氣密狀態以及最佳的接觸電傳導率,石墨流場 板需要緊密與 GDL 貼覆在一起,此時 GDL 在石墨流場板壓縮下產生兩種絕然不同 的狀態。由圖 6 可以顯示燃料電池剖面圖位於肋骨底下 GDL 受到明顯壓縮變化,然 而由圖內更明顯看到它呈現曲線變形,至於位於流道區域底下 GDL 則是維持原來未 受壓之前的外觀與性質,因為它並沒有與 GDL 表面材料直接地接觸,這部份材料是 直接暴露在流道內部。

9



圖 6 燃料電池剖面圖

GDL 多孔性材料在受到適當壓力壓縮下,呈現出具空間性變化(spatial variation) 的多孔性結構(porous structure)。這表示壓縮力不僅已經改變了 GDL 的材料性能,而 包括多孔性電極材料也會受到影響,最終它將會影響到燃料電池發電性能的表現。 如果採用另一種方法來觀察 GDL 在受度石墨流場板壓縮下的情況,如圖 7 顯示的 GDL SEM 圖。由圖中可看出受石墨流場板之肋骨壓縮的 GDL 區域明顯的比起流道 區域底下的 GDL 來得深,肋骨底下受壓縮的 GDL 區域,孔隙率已經有了明顯地的 改變,至於鄰近的流道底下 GDL 區域並沒有受到壓縮,孔隙率則維持原來的參數。



未受壓

受壓

圖 7 肋骨與流道之 SEM 圖

截至目前為止,絕大部份數值模擬工作都是將GDL材料設定為均質 (homogenous)、等向(Isotropic)的性質,因此流場板之肋骨與流道底下位置的GDL並 沒有任何差異性,然而由前面的圖可看出,在真實狀態下它們其實有明顯的差異性, 因此單純將GDL材料設定為均質將無法詳細、正確地描述GDL在電池組內部的真實 情況。在本計畫中,我們嘗試將受壓及未受壓之GDL,利用多孔隙量測儀器分別量 測其孔隙率,圖9即為儀器量測出來之孔徑分佈情況,經計算後,我們可得到未受壓 之GDL之孔隙度為0.64,受壓之GDL則為0.42,我們將利用此參數,作為GDL受壓與 未受壓之孔隙度值。為了研究肋條壓縮到氣體擴散層導致氣體擴散層孔隙率改變, 進而改變氣體擴散層之質傳現象,本研究將以量測到的孔隙度進行一系列的數值模 擬研究。



四、數值模擬的計算結果

1.燃料電池相關之模式假設

真實的燃料電池是一個非常複雜的系統,包括電化學反應、流體力學、熱傳與 質傳等。通常為了有效地進行模擬與分析,必須加以公式簡化並給予適當的假設。 在本計畫中,燃料電池的模式假設如下:

- (1) 氣體混合物為理想氣體
- (2) 穩態(steady state)
- (3) 電池等溫分佈(constant cell temperature)
- (4) 層流(Laminar flow)與不可壓縮流(Incompressible)
- (5) 等向性(isotropic)與均質(Homogeneous)的多孔性媒介物(質子交換膜、電極、氣體 擴散層的受壓處及非受壓處)
- (6) 單相流(Single phase flow),忽略液態水的存在
- (7)忽略多孔性介質的變形(收縮與膨脹)
- (8) 質子交換膜對於反應物是不可滲透的
- (9) 以Bulter-Volmer方程式控制電化學動力學

2.模擬的幾何構造

我們利用雙流道幾何來分析氣體擴散層(GDL)的物理變化,以及相關參數變化 對燃料電池性能的影響。圖 10(a)顯示燃料電池雙流道(double channels)之幾何圖形, 包括石墨板、流道、氣體擴散層、觸媒層、質子交換膜等結構。質子交換膜以上的 幾何為陽極區域,而下層則是陰極區域。流道尺寸分別是 0.3mm(長) x 0.3mm(寬) x 1mm(高)、氣體擴散層尺寸分別是 12mm(長) x 12mm(寬) x 12mm(高)。圖 10(b)則顯 示我們模擬所使用的格點分布。

為了確保分析的結果不受格點數量變化的影響,格點獨立性(Grid Independence) 確定的工作必須在程式模擬之前執行。圖 11 為格點獨立性測試的結果,由圖中可以 看出當幾何內的格點數不斷增加到 80 萬左右時,流道內約 2/3 處流道截面積上的平 均氧氣濃度變化已經趨近平緩,我們可以歸納出這個格點數下所得到的結果將達到



圖10 本計劃燃料電池模式的幾何圖形(a)、格點配置與計算的區域(b)



圖 11 格點數量大小與氧氣濃度的互相關係

3.参數設定

本計劃數值模擬的求解程式是以 SIMPLE 邏輯進行計算與推導。陽極端供應氫 氣與水蒸氣等混合氣體,陰極端供應空氣與水蒸氣等混合氣體,然而它們同時各自 擁有兩個入口與出口。入口的邊界條件以固定流速(veolcity)來設定,出口處的邊界 條件以固定壓力來設定,至於其它參數設定則列在表 1。然而由於在均質與非均質 的狀況下孔隙度的設定有所不同,我們將孔隙率變數獨立整理出來呈現於表 2 中。

Property	Anode	Cathode
Channel Length(mm)	50	50
Channel Width(mm)	1.5	1.5
Channel Height(mm)	1 .	1
Inlet velocity(m/s)	0.1	0.2
Inlet mass fraction of	0	20
O2(%)	-	
Inlet mass fraction of	0	68
N2(%)	and in	
Inlet mass fraction of	20	12
H2O(%)		
Inlet mass fraction of	80	0
H2(%)		

表1 模擬參數表.

表2 孔隙率變數

Mode type	Rib zone	Channel zone
Homogeneous case	0.42	0.42
Non-homogeneous case	0.42	0.64

4.統御方程式

(1)質量守恆方程式:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon\rho) + \nabla \cdot (\varepsilon\rho U) = 0 \tag{1}$$

(3)

此方程式為所有流體力學最基本的法則,包括所有燃料電池內部的流場、擴散、 相變化與電化學反應。

(2) 動量方程式:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon\rho U) + \nabla \cdot (\varepsilon\rho UU) + \varepsilon\nabla P = \nabla \cdot (\varepsilon\mu\nabla U) + S_m$$
(2)

(3) 動量方程式之源項:

氣體流道:

 $S_{m} = 0$

多孔性材質:

$$S_m = -\frac{\varepsilon^2 \mu U}{\kappa} \tag{4}$$

其中 k 是多孔性媒介物的渗透性係數; E 是多孔性媒介物的孔隙率。

動量方程式最後一項的源項(sources terms),代表多孔性材質的牆壁對流體施以 達西阻力所造成的壓力降,它在水力學上主要被用於流體通過多孔性媒介物的情 形。Bernardi及Berbrugge將動量方程式整合達西方程式[5]用以描述氣體在燃料電池 內部通過多孔性媒介物的(氣體擴散層、觸媒與膜)運動模式。在多孔性媒介物內流體 的運動機制、壓力降(pressure drop)可由達西方程式來進行計算,其中滲透性係數k 是參考整體的流場,必須經由實驗估算出來。

(4)物質傳輸方程式:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon \rho m_i) + \nabla \cdot (\varepsilon \rho U m_i) = \nabla \cdot (D_i^{eff} \nabla \rho m_i) + S_{s,i}$$
(5)

上述方程式是敘述所有個別氣體的質量守恒。方程式左邊前兩項,分別是物質 累積及對流項。右邊第一項是說明多孔性介質的Fickian擴散。其中*D*^{eff}為等效質量擴 散性(Effective mass diffusivity),在多孔性介質裹*D*^{eff}是孔隙率與彎曲的函數。*D*_i是 自由流質量擴散係數(free stream mass diffusion coefficient)。至於S_{s,i}除了觸媒之外, 其它區域都等於零。以下這幾項源項S_{s,i}是用來在觸媒層上描述電化學反應過程中, 氫氣、氧氣、氮氣與水蒸氣被消耗或增加的情形。

$$S_{s,H_2} = -\frac{i_a \cdot M_{H_2}}{2F}$$
(6)

$$S_{s,O_2} = -\frac{i_c \cdot M_{O_2}}{4F}$$
(7)

$$S_{s,w} = -\frac{\alpha \cdot M_w \cdot I}{2F} \tag{8}$$

$$S_{w,c} = (1+2\alpha)\frac{M_w \cdot I}{2F}$$
(9)

(5)等效質量擴散性(Effective mass diffusivity):

$$D_i^{eff} = D_i \cdot \varepsilon^r \tag{10}$$

D^{eff} 可以由Bruggman模式來加以說明,它考量到到多孔性媒介物裹面(氣體擴散 層、觸媒層與膜)的孔隙率與彎曲變化的影響。至於Stefan-Maxwell方程是為了定義 多相流系統(multi-component species system)中組成成份的莫耳梯度。一般氣體在低 密度狀況下的multi-component diffusion已經被證實可以由以下Stefan-Maxwell來進行 近似。

$$\nabla n_i = -\sum_j \frac{n_j N_i - n_i N_j}{c D_{ij}} \tag{11}$$

$$D_{i,j} = D_{i,j}^0(T_0, p_0) \frac{p_0}{p} \left(\frac{T}{T_0}\right)^{1.5}$$
(12)

其中 $D_{i,j}$ 是binary diffusion of i and j, c是濃度, n_i 是組成成份i的莫耳分率, N_i 是組成成分i的莫耳淨向量, $D_{i,j}^0$ 為在大氣壓力 P_{atm} 與參考溫度 T_0 下的binary diffusion。 (6)電荷守恆方程式:

電流傳輸由統御方程式中的電荷守恆方程式所支配,對電流而言,在電極上的 電荷平衡要在連續關係下進行求解。

$$\nabla \cdot (\sigma_s^{eff} \nabla \phi_s) = S_{\phi,s} \tag{13}$$

其中σ^{,ff} 是電極上有效的阻抗, φ, 是電極上的電位。對電子流而言, 在膜上的電荷平 衡在連續關係下被進行求解。

$$\nabla \cdot (\sigma_m^{eff} \nabla \phi_m) = S_{\phi,m} \tag{14}$$

其中 σ_m^{eff} 是離子相(ionomer phase)離子的阻抗, ϕ_s 為固相電壓(solid phase potential), ϕ_m 是電解質電壓(electrolyte phase potential), S_{ϕ} 為電荷守恆方程式的源項,其代表在 陽極與陰極上的傳輸電流,在陽極的催化劑層與陰極的催化劑層分別為 $S_{\phi,s} = -i_a$ 、 $S_{\phi,m} = i_a 與 S_{\phi,s} = i_c$ 、 $S_{\phi,m} = -i_c$,在其他地方則 $S_{\phi} = 0$ 。傳輸電流I是電化學反應過程的 結果,並且發生在觸媒層表面上,它被表面電位 ΔV_{act} 所驅動,代表固體相(solid phase) 與電解膜(electrolyte membrane)相之間的電位差異。

(7)電化學方程式(Electrochemical equation):

由 bulter-Volmer 方程式去可以求得電極表面上的傳輸電流密度(transfer current density)與表面電位(surface overpotential)之間關係。然而觸媒層厚度與氣體擴散層相 比是非常薄的,因此它們可以被當成一個表面邊界條件來處理。在陽極端已經被證 實具備快速動電反應(electrokinetics)與較小的表面電位差(overpotential);陰極則是具 備較慢的動電反應,因此兩極上的傳輸電流(transfer current)可以利用 Bulter-volmer 動力方程式來進行表達。然而 Bulter-Volmer 動力方程式是計算出觸媒層上的局部電 流分佈,有些模式為了簡化複雜度,往往使用將 bulter-Volmer 簡化成的 Tafel 方程式。 至於 Bulter volmer 方程式的形式為:

$$i_a = i_{0,a} \left[\exp(\alpha_a^{-} \frac{F}{RT} \eta) - \exp(-\alpha_c^{-} \frac{F}{RT} \eta) \right]$$
(15)

$$i_c = i_{0,c} \left[\exp(\alpha_a^+ \frac{F}{RT} \eta) - \exp(-\alpha_c^+ \frac{F}{RT} \eta) \right]$$
(16)

其中 $i_a i_c$ 為陽極與陰極的傳輸電流, $i_{o,a} = k_a \cdot c_{H2}^{\gamma_{H2}} i_{0,c} = k_c \cdot c_{O2}^{\gamma_{O2}}$ 為參考交換電流密度 (reference exchange current density)。

依據 PEMFC 的工作原理,水分子在膜內的遷移有下述三種方式來進行模擬。

- (a) 電子滲透力:水分子伴隨著氫質子從陽極向陰極遷移,其中遷移的水量與電流密度與質子水合數有關。
- (b) 反擴散:由於 PEMFC 水在陰極生成,在膜兩側水濃度梯度的推動下,由陰極向 陽極進行擴散,反擴散的水量正比於水濃度梯度與膜內的水擴散係數。
- (c) 壓力差:在 PEMFC 操作過程中,一般陰極反應氣體工作壓力高於陽極反應氣體, 膜兩側在氣體壓力差推動下,水由陰極側向陽極產生流動,即壓力遷移。其中壓 力遷移的水量正比於壓力梯度和水在膜中的滲透係數,反比於水在膜中的黏度。

Springer 等人以實驗證實膜內水分量的移動現象,將可以利用電子滲透阻力係數 (electro-osmotic drag coefficient)、反擴散係數(back diffusion coefficient)及膜內水含量 的函數來進行表達與計算。其中電子滲透阻力乃是陽極與陰極兩端的電位差造成。

電子滲透阻力係數:

$$n_d = 0.029\lambda^2 + 0.05\lambda - 3.4 \times 10^{-19}$$
(17)

反擴散係數

$$D_w = D_\lambda \exp[2416(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}), T_0 = 303K$$
(18)

$$D_{\lambda} = 10^{-6}, \lambda \le 2 \tag{19}$$

$$D_{\lambda} = 10^{-6} (1 + 2(\lambda - 2)), 2 \le \lambda \le 3$$
(20)

$$D_{\lambda} = 10^{-6} (3 - 1.67(\lambda - 3)), 3 \le \lambda \le 4.5$$
(21)

$$D_{\lambda} = 1.25 \times 10^{-6}, \lambda \ge 4.5 \tag{22}$$

為了有效地減化實際發生於燃料電池內部複雜的水移動現象,因為質子交換膜厚度是相當薄的,常假設水濃度梯度近似一階差分,並且忽略壓力差所造成的水滲透影響。膜上每質子通量所挾帶的淨水分量(net water molecular per proton flux in the membrane)等於電子滲透性阻力減去反擴散係數的差值來表示,正值代表水分子由陽極往陰極移動,負值代表水分子由陰極往陽極移動。其中 C_w是水的質量濃度。

淨水分量:

$$\alpha = n_d - F \cdot D_w \frac{(C_{w,c} - C_{w,a})}{I \cdot t_m}$$
(23)

水質量濃度:

$$C_{w} = \frac{\rho_{m}\lambda}{M_{m}}$$
(24)

質子在膜內傳輸狀況是強烈地依賴著膜的結構與它的水含量,這會嚴重影響到 燃料電池性能發電,其中水分子藉著或依靠sulfonic-acid group(SO3)才能夠在膜內的 兩側(陽極、陰極)分別進行傳輸動作,Springer建議使用一個phenomenological模式來 描述質子交換膜內水的傳輸現象,這個模式將會有效地說明到膜內水的移動變化。 在此模式中, 膜內水含量(water content in the membrane)將是依賴水活性(water activity)的變化量,然後根據實驗結果來進行curve fitting。

水含量:

$$\lambda = 0.043 + 17.18a - 39.85a^2 + 36a^3, 0 \le a \le 1$$
⁽²⁵⁾

$$\lambda = 14 + 1.49(a - 1), 1 \le a \le 3 \tag{26}$$

$$\lambda = 16.8, a > 3 \tag{27}$$

水的活性(water activity)被定義為 $a = \frac{P_w}{P_w^{satt}}$,其中 P_w 是水蒸氣部分壓力和 P_w 是當時溫度下的飽和壓力,飽和壓力是根據以下溫度函數來求得

$$P_w^{sat} = \exp(73.648 - \frac{7258.2}{T} - 7.3037\log T + 4.1653 \times 10^{-6}T^2)$$
(28)

Springer等人根據許多實驗量測,認為Nafion® membrane的傳導性是強烈地與水 含量及溫度有關,尤其 σ_{30} 代表質子交換膜的阻抗在 30° C時是膜水合狀態(state of membrane hydration)的函數。然而低於 $\lambda = 5$ 時,僅有部份的水分子被膜吸收而已, 這說明了sulfonic-acid group(SO3)已經無法藉水分子來托曳氫氣傳導,大於 $\lambda = 5$ 時, 膜內的水含量與膜的阻抗關係呈現線性關係,而 $\lambda = 14$ 時膜已經呈現完全濕化狀態, 如同完全浸入水中一樣,此時膜的阻抗將隨著溫度增加而增加,將透過下列方程式 來進行表達。

$$\sigma_m = \sigma_{30} \cdot \exp[1268(\frac{1}{303} - \frac{1}{T})$$
(29)

(30)

5.結果與討論

圖 12 為均質與非均質 GDL 所得出之極化曲線圖,由圖中顯示高電流密度下兩 者有明顯差異,當操作電壓在 0.85V(電流密度 210 mA/cm²)以上時,極化曲線主要 是受到活化過電位所影響,與 GDL 之孔隙率較相關之歐姆阻抗與質量傳輸,此時的 影響並不大,故不管此時 GDL 是否為均質,對整體效能並無直接的影響。反之,當 電壓小於 0.85V(電流密度 210 mA/cm²)時,過電位主要受到歐姆阻抗與質量傳輸限 制而影響。由圖中可看出,非均質狀況相較於均質狀況之極化曲線明顯有了增加, 電池電壓在 0.5v 狀態下,比均質狀況約增加 15%,在 0.4v 時更是增加 18%,主要是 因為提昇了氣體傳輸效果,使得抵達觸媒層的反應燃料可以得到更多。由於非均質 狀況在流道底下 GDL 的孔隙率與滲透性係數明顯較均質狀況增加 2%與 5%左右, 因此將有助於非均質狀況中的氣體燃料通過 GDL 到達觸媒層進行電化學反應。本計 畫挑選操作電壓 0.4V 作為探討的操作點,進而分析均質與非均質狀況在該操作點上 的性能差異。



圖 12 均質與非均質 GDL 所得出之極化曲線圖

圖 13 顯示均質與非均質狀況下,陰極端觸媒層平均氧氣莫耳分率與電流密度之 關係,由圖中可以看出非均質與均質操作於不同電流密度下,非均質可以提供較高 之氧氣濃度,就肋骨下之 GDL 而言,非均質的 E(porosity)=0.62 相較於均質的 E=0.42 多出 20%。在氧氣質量分率為 0.025 時,非均質的電流密度為 430mA/cm²和均質的 電流密度為 410mA/cm²,主要是因為非均質之氣體擴散層與觸媒層能提供較充足之 氧氣供應。



圖 13 陰極端觸媒層平均氧氣莫耳分率與電流密度之關係圖

圖 14(a)~(b)顯示水蒸氣沿著流道約 1/2 位置處之截面上(x-y plane)的莫耳分率與 速度向量。一般流體主要的流動方向分為沿著流道方向(z-direction)之對流反應,與 朝著氣體擴散層的方向(y-direction)之擴散反應。圖(a)(b)是陽極端,反應氣體分別是 水蒸氣與氫氣。圖(c)(d)是陰極端,反應氣體則分別是氧氣、氮氣與水蒸氣。首先在 圖(a)(b)的陽極端觸媒層是氫氣消耗的場所,所有的速度向量全數朝向下方流動,穿 越氣體擴散層到達觸媒層進行電化學反應。對於水蒸氣莫耳分率而言,圖(a)與圖(b) 位於流道底下的 GDL 與肋骨底下的 GDL 其交界處附近變化最大,其中圖(a)水蒸氣 莫耳分率 0.288 大於圖(b)的 0.277,代表在圖(a)的狀況下水蒸氣莫耳分率比較容易累 積在該處。至於對速度向量圖形而言,由圖(a)與圖(b)之間關係的變化,可以明顯得 知當水蒸氣在均質狀況中,速度向量從陽極流道進入到氣體擴散層之後,沿著左右 兩側持續地的擴散開來,因為氣體擴散層的孔隙率、滲透性係數一律被設定成常數, 因此速度向量並未受到太大阻力所影響。但是在非均質的狀況中,速度向量從陽極 流道進入到氣體擴散層之後,大多數速度向量並未沿著左右兩側擴散開,因為水蒸 氣速度向量從流道底下的 GDL (較大的孔隙率與滲透性係數)往肋骨底下的 GDL(較 小的孔隙率與滲透性係數)擴散時受到阻力影響較大。

圖 14 的(c)(d)是陰極端位置,由陰極觸媒層生成的水蒸氣與由陽極穿越質子交 換膜到達陰極的水蒸氣兩種混合,穿越氣體擴散層到達陰極端流道內,因為水蒸氣 傳輸大過於氧氣消耗,使得陰極端的速度向量全數朝向下方。圖(c)中速度向量由肋 骨底下的 GDL 流向流道底下的 GDL 時,在交界面附近速度向量由小轉大,轉往中 心處時又變小,但在(d)中並沒有太大的變化。

由於圖(a)(c)與(b)(d)分別在流道底下的 GDL 與肋骨底下的 GDL 交界處附近,若 沿著水蒸氣速度向量變化差異最大的位置畫出一條虛線,當虛線的斜率愈大時,速 度向量變化愈大。其中在非均質的圖(a)(c)的速度向量斜率為 250 大於均質圖(b)(d) 的斜率 210,因此得知非均質的設定相較於均質的設定在交界面容易產生水蒸氣的 累積。









圖 14 流道約 1/2 的位置之截面的水蒸氣莫耳分率與速度向量圖

圖 15 顯示均質與非均質狀況之電流密度沿著流道方向(z-direction)變化,非均質 狀況相較於均質狀況在流道前半段變化差異較大,但在流道尾端時兩者相當接近。 由於均質與非均質的設定在流道底下的 GDL 設定有所差異,相差約 15%左右,導致 反應燃料沿著流道對流與擴散時,在孔隙率與滲透性係數較大的非均質狀況中,反 應燃料穿越流道底下的 GDL 的流量相較均質為多,相對地電流密度也較高,尤其在 Z=1/3 處流道,非均質電流密度約為 309.2 mA/cm²。而均質電流密度約為 277.3,兩 者相差 30%,在流道 Z=1/2 處時,非均質電流密度約為 271.3 mA/cm²,而均質電流 密度約為 242.3,兩者相差 22%,降低 8%。由於水蒸氣沿著流道產生,加速了質子 交換膜的濕化效果,使得反應燃料抵達流道尾端時,均質的電流密度約 108 mA/cm²,非均質則為 107.5 mA/cm²,顯示均質與非均質在大於流道 Z=0.77 左右時, 兩者電流密度差值已經小於 5%以下,代表均質與非均質電流密度在此處並沒有太大 的差異。



五、結論

在這個計畫研究中,我們以實驗量測的方式將受壓及未受壓之 GDL 利用多孔隙 量測儀器分別量測其孔隙率,可得到未受壓之 GDL 之孔隙度為 0.64,受壓之 GDL 則為 0.42,我們將利用此參數,作為本計畫 GDL 受壓與未受壓之孔隙度值。

將實驗的數值輸入數值模擬套裝軟體的參數設定之中進行模擬後,由均質與非 均質 GDL 所得出之極化曲線圖可看出高電流密度下兩者有明顯差異,當操作電壓在 0.85V(電流密度 210 mA/cm²)以上時,極化曲線主要是受到活化過電位所影響,受 GDL 孔隙率相關之歐姆阻抗與質量傳輸的影響並不大,故不管此時 GDL 是否為均 質,對整體效能並無直接的影響。反之,當電壓小於 0.85V(電流密度 210 mA/cm²) 時,過電位主要受到歐姆阻抗與質量傳輸限制影響,由圖中便可看出非均質狀況相 較於均質狀況之極化曲線明顯有了增加。此外,由陰極端觸媒層平均氧氣莫耳分率 與電流密度之關係可看出非均質與均質操作於不同電流密度下,非均質可以提供較 高之氧氣濃度,這主要是因為非均質之氣體擴散層與觸媒層較能提供較充足之氧氣 供應。另外由速度向量圖可看出,水蒸氣在均質狀況中,速度向量從陽極流道進入 到氣體擴散層之後,沿著左右兩側持續地的擴散開來,這是因為氣體擴散層的孔隙 率、滲透性係數被設定成常數,因此速度向量並未受到太大的阻力。但是在非均質 的狀況中,速度向量從陽極流道進入到氣體擴散層之後,大多數速度向量並未沿著 左右兩側擴散開來,這是因為水蒸氣速度向量從流道底下的 GDL(較大的孔隙率與滲 透性係數)往肋骨底下的 GDL(較小的孔隙率與滲透性係數)擴散時受到了阻力影響。 至於由均質與非均質狀況之電流密度沿著流道方向的變化圖可看出非均質狀況相較 於均質狀況在流道前半段變化差異較大,但在流道尾端時兩者相當接近。

由模擬的結果將可看出氣體擴散層中不均匀的孔隙結構對氣體濃度、電流密度 等所造成的影響,我們希望本計劃的研究成果將來可提供未來做氣體擴散層厚度、 結構最佳化設計的參考。

25

参考文獻

- [1] 黃鎮江 (2005), 燃料電池, 第二版。臺北市: 全華科技出版社。
- [2] V. Gurau, F. Barbir and H. Liu, (2000) "An Analytical Solution of a Half-Cell Model for PEM Fuel Cells," Journal of The Electrochemical Society, Vol. 147, pp. 2468-2477.
- [3] Hsin-sen Chu, Chung Yeh and Falin Chen (2003) "Effects of Porosity Change of Gas Diffuser on Performance of Proton Exchange Membrane Fuel Cell," Journal of Power Source, Vol. 123, pp. 1-9.
- [4] R. Roshandel, B. Farhanieh and E. Saievar-Iranizad (2005) "The Effects of Porosity Distribution Variation on PEM fuel cell performance," Renewable Energy, Vol. 30, pp. 1557-1572.
- [5] R. Bird, W. Stewart, E. Lightfoot (1960) Transport Phenomena, New York, Wiley.