

第四章 模擬結果與討論

本文利用 CFDRC-ACE+ 計算流體程式，所建立的質子交換膜燃料電池之三維模式，模擬在不同操作參數及操作條件對於電池性能的影響。為了驗證模擬的數值結果，本研究模擬結果與 Ticianelli et al.(Los Alamos National Laboratory)^[23-24] 實驗值以及 S. Mazumder, J. V. Cole (CFD Research Corporation)^[5-6] 模擬結果相互比較。

本研究的模擬可以了解重要操作參數對電池性能曲線的影響，包括入口氣體濃度、溼度、以及壓力、或流速等，並探討前述參數對薄膜內含水量與溫度分佈、以及流道內燃料消耗等重要參數的影響。模擬結果將在以下幾節來作詳細的說明。

4.1 基本案例的模擬結果

如圖4-1(a) 所示，本研究建立之質子交換膜燃料電池分析模式所預測的燃料電池性能曲線與文獻上的實驗值已經非常相近（未考慮 Saturation）。模擬結果顯示，當電流密度極低時，電壓預測值比實驗值高約0.15左右（可逆電位為1.172V），其原因可能是受到參考電流密度不同的影響；模擬模式所設定的參考電流密度比實驗值大，造成電催化活性提升，電化學反應速率變快，使得初始電壓降減小。為了方便分析比較，採用 Curve fitted 方式，將模擬結果的性能曲線都往下平移0.15V，與實驗值曲線相近。

如圖4-1(a) 所示，在低電流密度時，模擬結果幾乎相同；在高電流密度時，仍然有些許的差異。本研究與 S. Mazumder, J. V. Cole 模擬結果及Ticianelli et al. 實驗值的差異，可能原因是在模式所設定的幾何外型（電池高度假設為0.001162 m）、參考電流密度、以及多孔性材質的熱傳導係數等的不同，導致極化性能曲線會有些許的誤差。模擬結果的極限電流密度約為1.65 A/cm²。圖4-1(b) 是模擬結果與文獻實驗值和模擬值之電池功率密度曲線圖，模擬結果的最大電池功率密度約為0.38 W/cm²，低於文獻上的實驗值和模擬值的最大電池功率密度約為0.4 W/cm²。

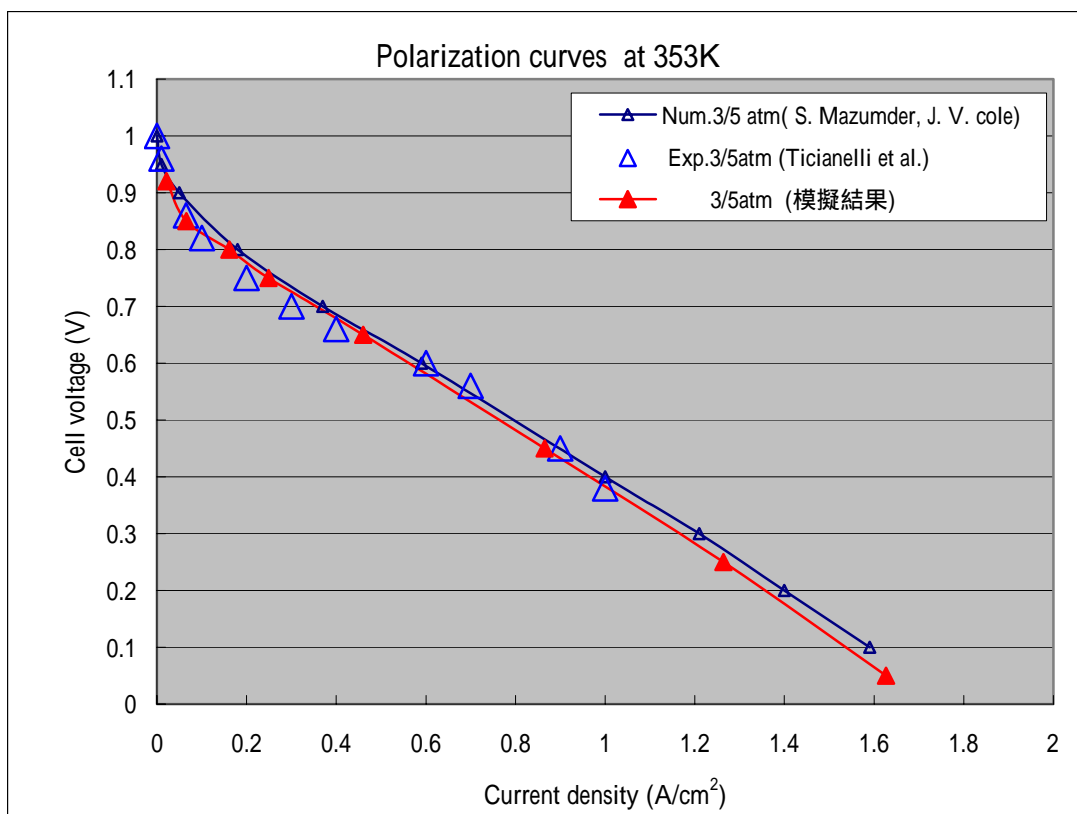
圖4-2 分別是操作電壓為0.15V時，氫氣、氧氣、水蒸汽濃度（質量分率）沿著流道方向的三維分佈圖，此時燃料電池是操作於高電流密度。圖4-2(a) 所示為氫氣濃度從陽極入口處沿著流道方向流至下游出口的變化，氫氣沿著薄膜方向擴散到觸媒層，氫氣於觸媒層經由電化學反應被消耗。圖4-2(b) 所示為陰極流道氧濃度的變化，氧氣亦經由觸媒層的電化學反應被消耗，圖4-2(c) 顯示水蒸汽濃度會沿著流道方向，逐漸升高；在氣體擴散層(GDL)能明顯看出濃度梯度很大，是因氣體擴散層的多孔性材質($\epsilon = 0.4$)很小，使氣體擴散層較氣體流道的擴散速率慢。

圖4-3 為沿著流道方向(Z方向)的氫氣、氧氣、水蒸汽在陽極和陰極氣體擴散層-觸媒層之介面處的分佈情形。如圖所示，氧氣濃度在陰極觸媒層附近，從入口處($Z=0$)的氧氣質量分率為0.15，經由電化學反應消耗，到出口處($Z=0.07112\text{m}$)附近氧氣質量分率約為0.02，顯示下游出口的氧濃度已不足，造成局部電流密度會在下游出口處迅速的下降(見圖4-5)，從入口處的 $1.62\text{A}/\text{cm}^2$ 降到下游出口處的 $1.38\text{A}/\text{cm}^2$ 。

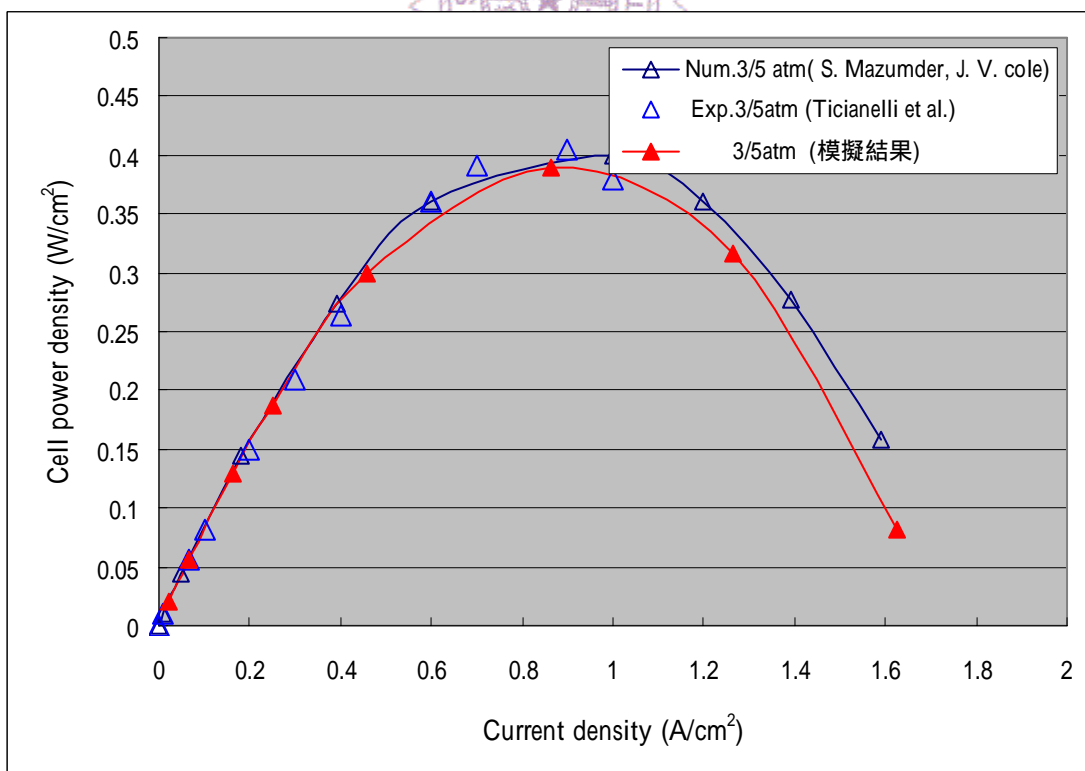
圖4-4 分別是操作電壓為0.15V時，溫度、局部電流密度、膜內水含量之三維分佈圖，此時燃料電池是操作於高電流密度。圖4-4(a) 顯示當電池之供應氣體入口溫度為353K，經由觸媒層的電化學反應，電池內部最高溫度上升約為0.4 K，最高溫度都集中在陰極觸媒層與擴散層附近，而越接近往陰極流道入口處的溫度越高，原因是入口處的局部電流密度較高。圖4-4(b) 局部電流密度與圖4-4(c) 薄膜內的水含量有密切關係，薄膜內水含量(Water content, λ)， $\lambda=\text{H}_2\text{O}/\text{-SO}_3$ 代表水分子數與亞硫酸根離子(-SO_3) 數的比值。

如圖4-5 所示，在薄膜入口處($Z=0$)附近，陽極與陰極側的水含量有明顯差異，是因入口處的局部電流密度較大，薄膜內電滲透力變強，使陽極薄膜側的水含量遷移至陰極，所以陽極薄膜側的水含量會明顯變少，陰極入口處附近水含量為 $\lambda=14.8$ ，陽極入口處附近水含量為 $\lambda=11.3$ 。因此必須對陽極氣體增濕，來防止陽極薄膜側的乾化現象。

接下來幾節的探討，就以基本案例的結果為基礎，對其他參數做靈敏度分析，找出 PEM 燃料電池各參數的最佳值。

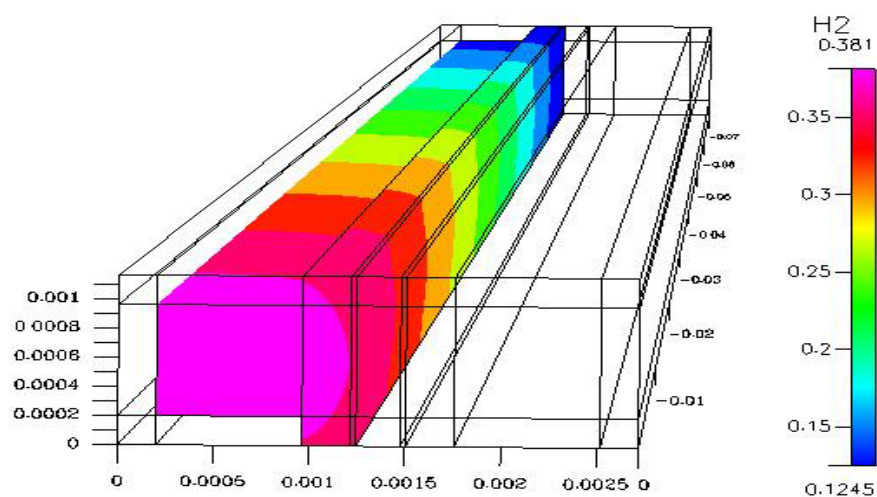


(a) 電池性能曲線圖

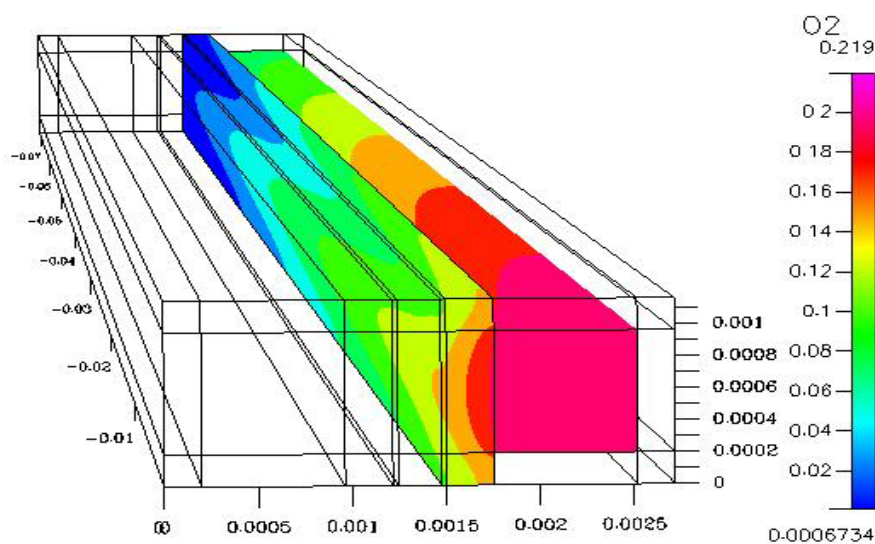


(b) 電池功率密度圖

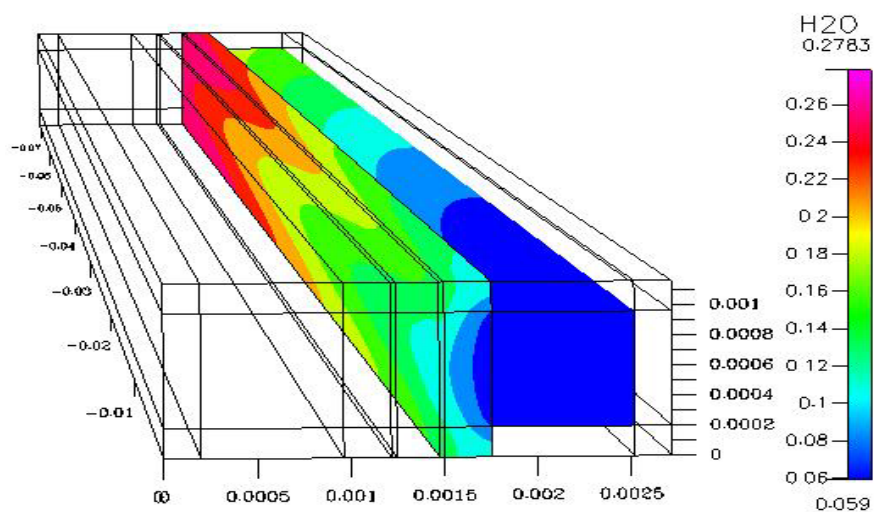
圖 4-1 模擬結果與文獻 Ticianelli et al. 實驗值和 S. Mazumder, J. V. Cole 模擬結果相互比較之 (a) 電池性能曲線圖及 (b) 電池功率密度圖



(a) 氫氣



(b) 氧氣



(c) 水蒸汽

圖4-2 氫氣、氧氣、水蒸汽濃度(質量分率)的三維分佈圖 ($V=0.15V$)

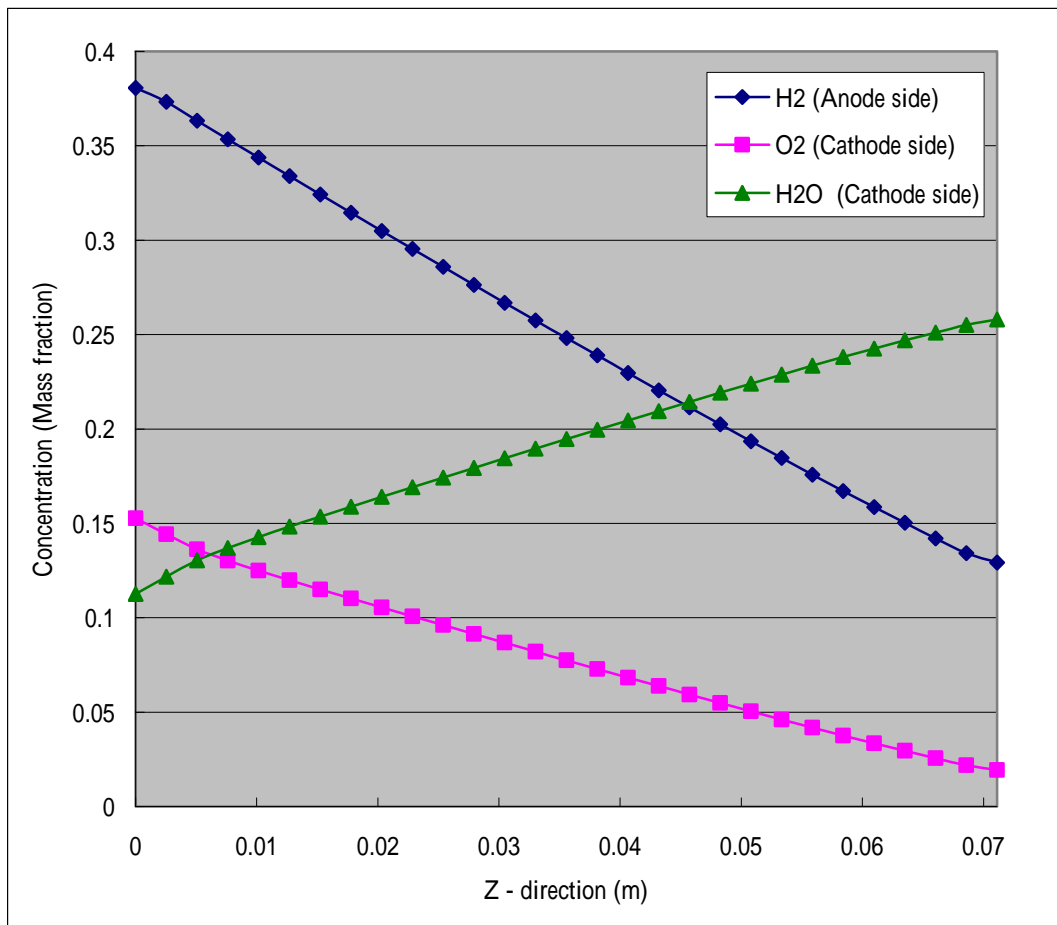
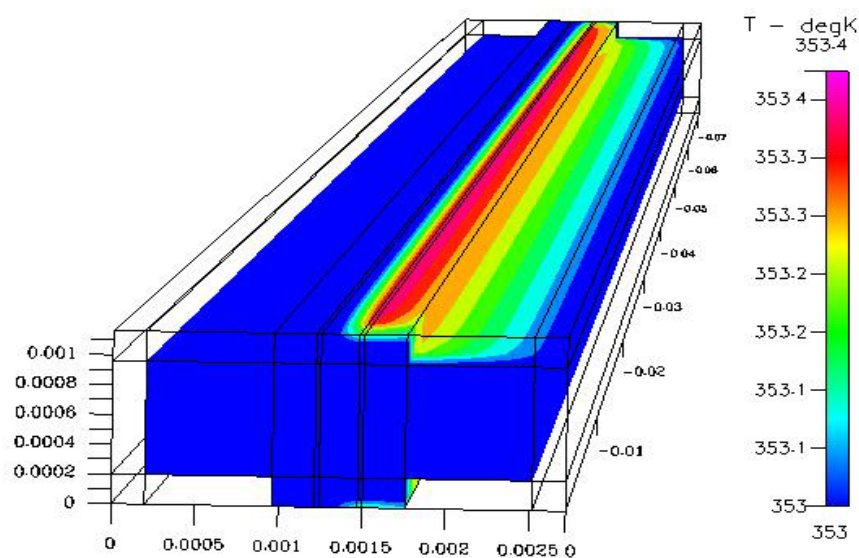
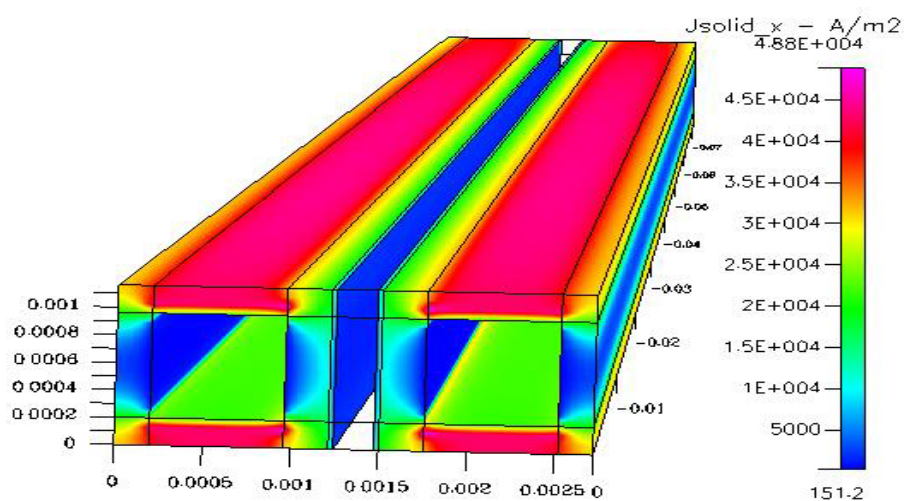


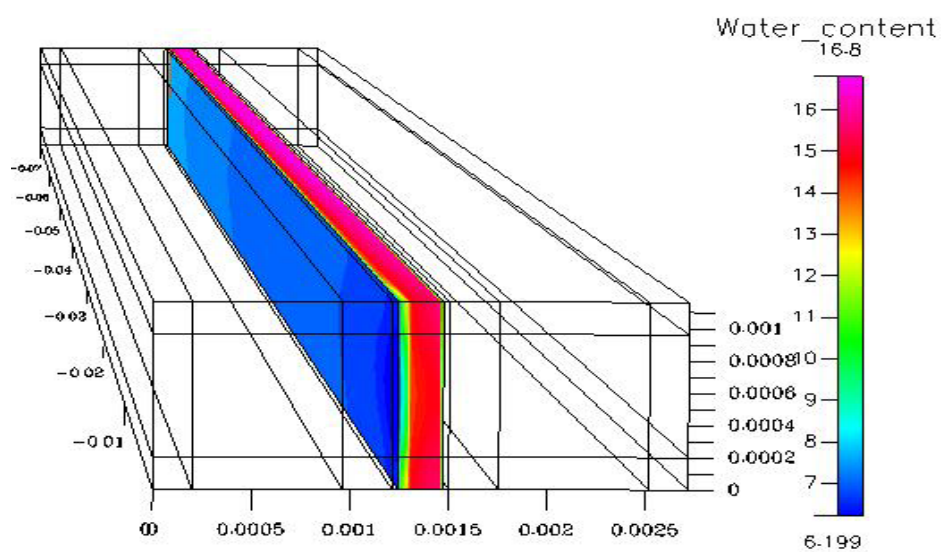
圖4-3 氫氣、氧氣、水蒸汽濃度(質量分率)，分別在陽極和陰極氣體擴散層-觸媒層之介面處的曲線圖 (Base Case, $V=0.15V$)



(a) 溫度



(b) 局部電流密度



(c) 膜內水含量

圖4-4 溫度、局部電流密度、膜內水含量的三維分佈圖(V=0.15V)

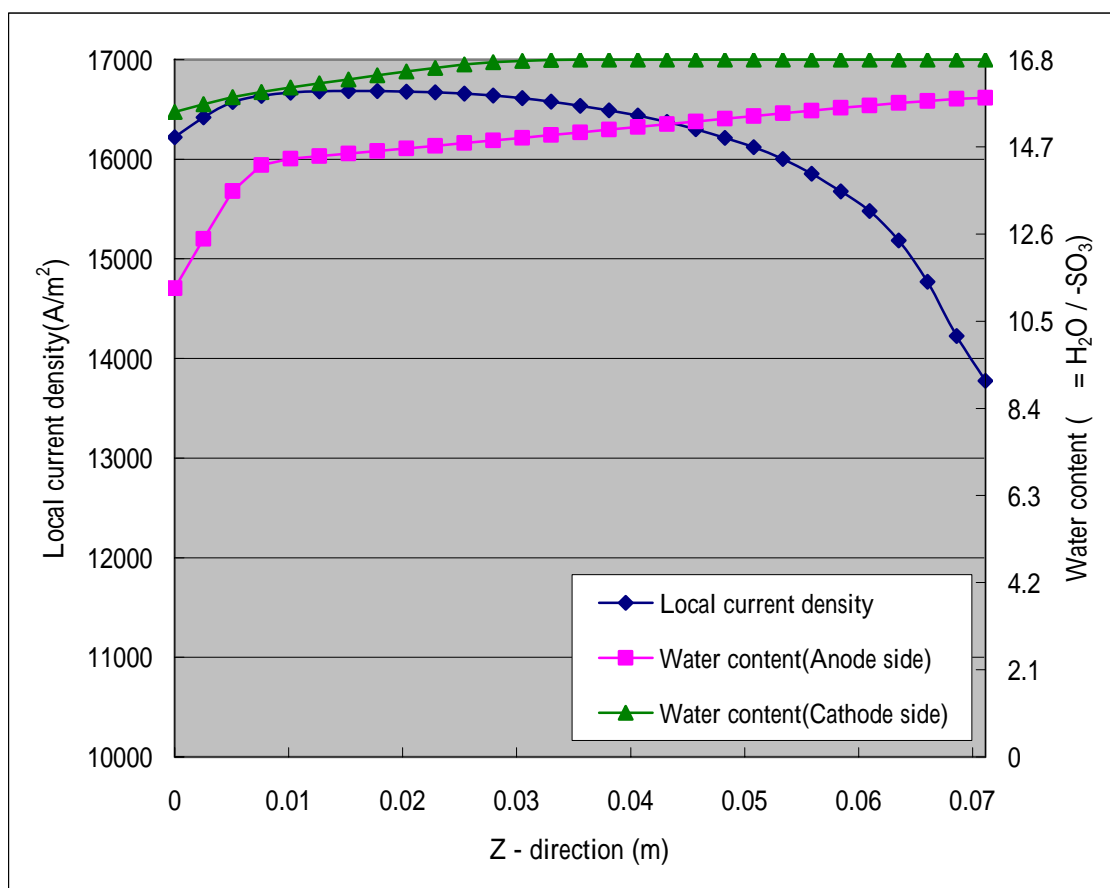


圖4-5 膜內水含量與局部電流密度，分別在陽極和陰極氣體擴散層-觸媒層之介面處的曲線圖 (Base Case, $V=0.15V$)

4.2 不同入口氣體濃度的影響

PEM 燃料電池陰極以空氣中的氧氣作為氧化劑。以空氣通入流道，除非有足夠的壓力差，來增加到達觸媒層的氧流量(4.5 節將探討氣體壓力提高對氧濃度影響)，電池性能勢必會降低。本節主要探討沿流道方向氣體濃度，對於濃度極化及極限電流密度的影響。以下將探討不同反應氣體濃度，乾空氣、純氧、以及 100%增濕的空氣(Base case)對電池性能的影響。

圖4-6 所示為不同氣體濃度對(a)電池性能曲線及(a)電池功率密度的影響。由圖4-6(a) 中可觀察到未增濕過的乾空氣及純氧之性能曲線，在低電流密度(高操作電壓)時，兩者趨勢一致。當乾空氣或純氧進入流道時，水蒸汽不足，入口端附近的薄膜有乾化的現象，使質子傳導性變很差，才導致曲線前端的電壓降較大；一旦電流密度增大到 1.25 A/cm^2 時，質傳限制變得較為重要，使用乾空氣時，在流道下游處氧氣的消耗、水蒸氣的累積、惰性氣體(氮氣)的質量分率提高，造成氧氣會有來不及供應的現象。

若將氧氣濃度提高，電池性能會變好。當使用純氧作為氧化劑時，可以提高電流密度的極限值，電流密度可高達 1.81 A/cm^2 ；但提高氧濃度相對也會增加額外費用。將氣體100%增濕時，在入口處附近就沒有薄膜乾化問題，前段曲線較於平滑，但沿著陰極流道越往下游處，累積水分越來越多，阻礙反應氣體擴散到觸媒層產生反應；受到濃度極化影響，後段曲線下降的較快。如4.3節將細部探討不同氣體溼度對電池性能影響。圖4-6(b)所示，若以純氧為反應氣體，電池所能產生最大輸出功率密度為 0.34 W/cm^2 ，少於具有增濕空氣狀況下的功率密度 0.38 W/cm^2 。以純氧為氧化劑可以提升高電流密度時的功率密度。

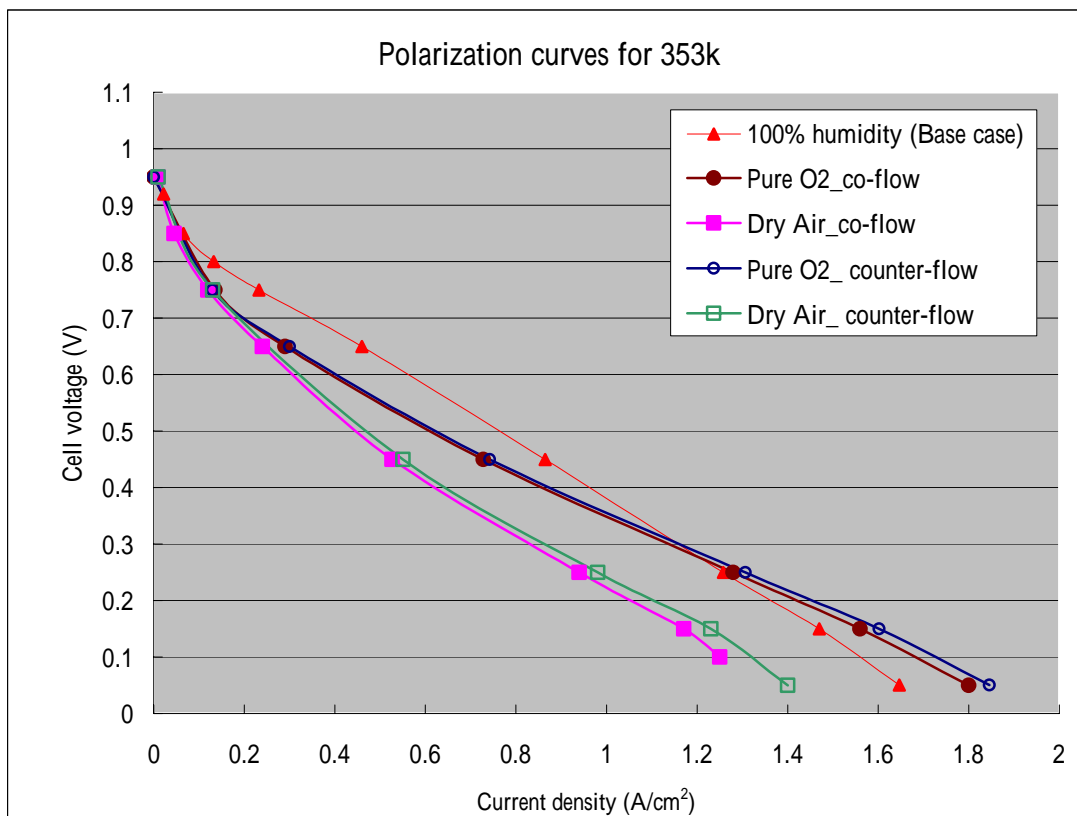
若將氣體流向改成反向流(Counter-flow)，即陽極與陰極兩端所供應的燃料和氧化氣體流向相反。由圖4-6(a)可看出起初前半段低電流密度區，反向流之乾空氣和純氧的性能曲線幾乎和同向流曲線相似，直到高電流密度時才有明顯變化，逆向流之乾空氣的極限電流密度可提高到 1.41 A/cm^2 ，逆向流之純氧可提高到 1.85 A/cm^2 ，逆向流時電池所能產生最大輸出功率密度也明顯提高。由此可知，氣體流向以反向流形式，對於燃料電池性能和輸出功率密度都有明顯提升。

圖 4-7 到圖 4-12 分別使用乾空氣、純氧、增濕空氣時，薄膜內水含量與局

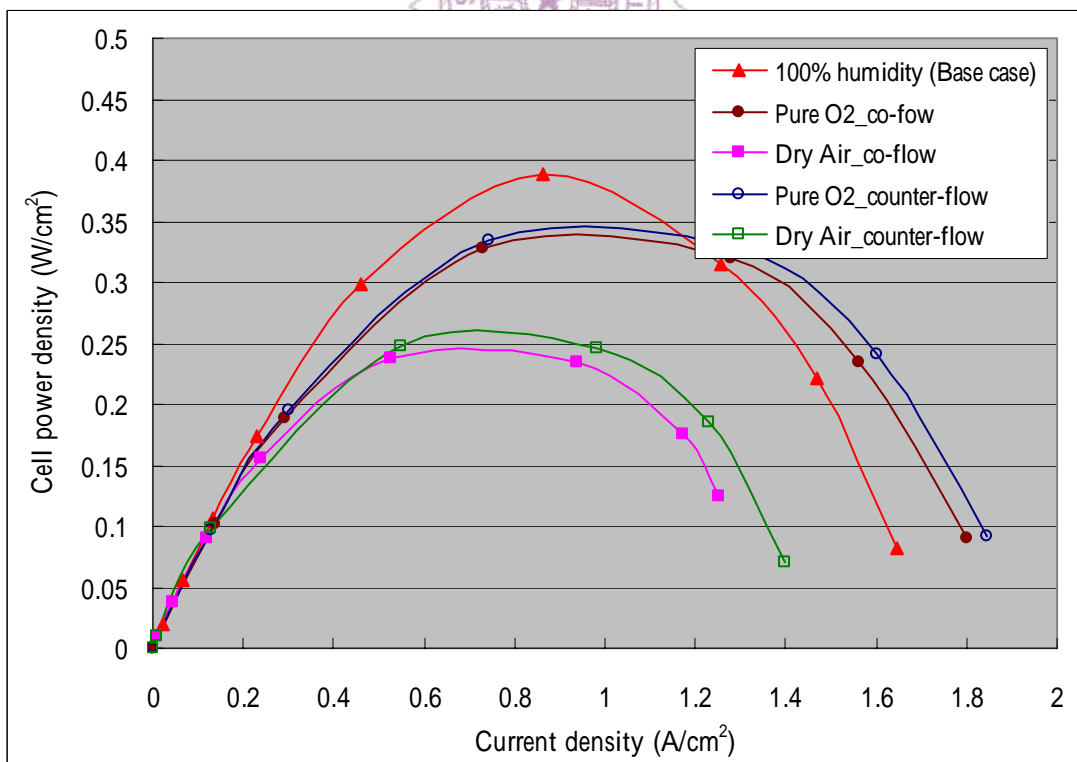
部電流密度的分佈。如圖所示，沿著流道方向的水含量曲線趨勢與局部電流密度有密切關係，當膜內水含量越高，所造成的局部電流密度越大。圖 4-7 以乾空氣為例，電池操作在低電流密度($V=0.45$)時，膜內水含量較低，所產生的局部電流密度也較少，尤其是在入口處附近，薄膜陰極側的水含量約為 $\lambda=2.6$ ；如圖 4-8 所示，高電流密度($V=0.15$)時，膜內水含量明顯提高，受到電滲效應，使陽極遷移到陰極的水分多，在陰極入口處，水含量明顯的從 $\lambda=2.6$ 提高到約 $\lambda=6.3$ ，故入口處的局部電流密度也提高。圖 4-9 和圖 4-10 以純氧為例，曲線分佈趨勢與乾空氣(圖 4-7 和圖 4-8)相似，純氧為反應氣體的膜內水含量略高，故產生的局部電流密度也高。圖 4-11 和圖 4-12 以 100%增濕空氣為例，膜內含水量明顯高於以純氧和乾空氣為反應氣體(圖 4-7 到圖 4-10)，故所產生的局部電流密度也較高。由此可知，以乾空氣和純氧為反應氣體時，在入口處附近的薄膜水含量較低，有乾化現象發生；反應的氣體經過增濕處理，薄膜水含量明顯提高，可以降低薄膜的電位損失。

圖 4-13 所示為高低電流密度時，沿著陰極流道方向的氣體流道、擴散層、觸媒層上氧濃度分佈以及所產生水蒸汽濃度分佈情形。以 100%增濕空氣為例，分別比較在高低電流密度時，氧氣與水蒸汽濃度的改變。圖 4-13(a)為低電流密度時，氧氣沿著陰極流道方向逐漸的消耗，同時產生水蒸汽質量分率會逐漸增加，在下游出口之觸媒層-擴散層介面處的氧濃度為 0.0972，所生成的水蒸汽濃度為 0.173；圖 4-13(b)為高電流密度($V=0.15V$)時，靠近觸媒層的氧氣所參與的反應增多，故氣體擴散層濃度梯度分佈很大，在下游出口處附近的氧氣幾乎被用盡，氧濃度為 0.01615，所生成的水蒸汽為 0.2615，如果當水的分壓高於飽和蒸氣壓時，就會有液態水的形成。

圖 4-14 比較同向流與反向流時，沿著陰極流道方向的局部電流密度分佈。(反向流的案例，陰極入口為 $Z=0.07112m$ ，为了方便分析比較，將同向流與反向流，陰極入口設為 $Z=0$ 處)，反向流的案例在流道入口處附近氧濃度參與電化學反應較多(氧濃度較低)，使得所產生局部電流密度較高；從流道中間段到下游出口處，反向流與同向流的氧濃度越來越相近，局部電流密度也差不多。由此可知，變動氣體的流向，主要會影響流道入口處附近的傳輸機制，以反向流型式的電池性能較佳。



(a) 電池性能曲線圖



(b) 電池功率密度圖

圖4-6 使用乾空氣、純氧、增濕空氣之(a)電池性能曲線圖及(b)電池功率密度圖 (電池操作在溫度353K, 氫氧氣操作壓力3/5atm)

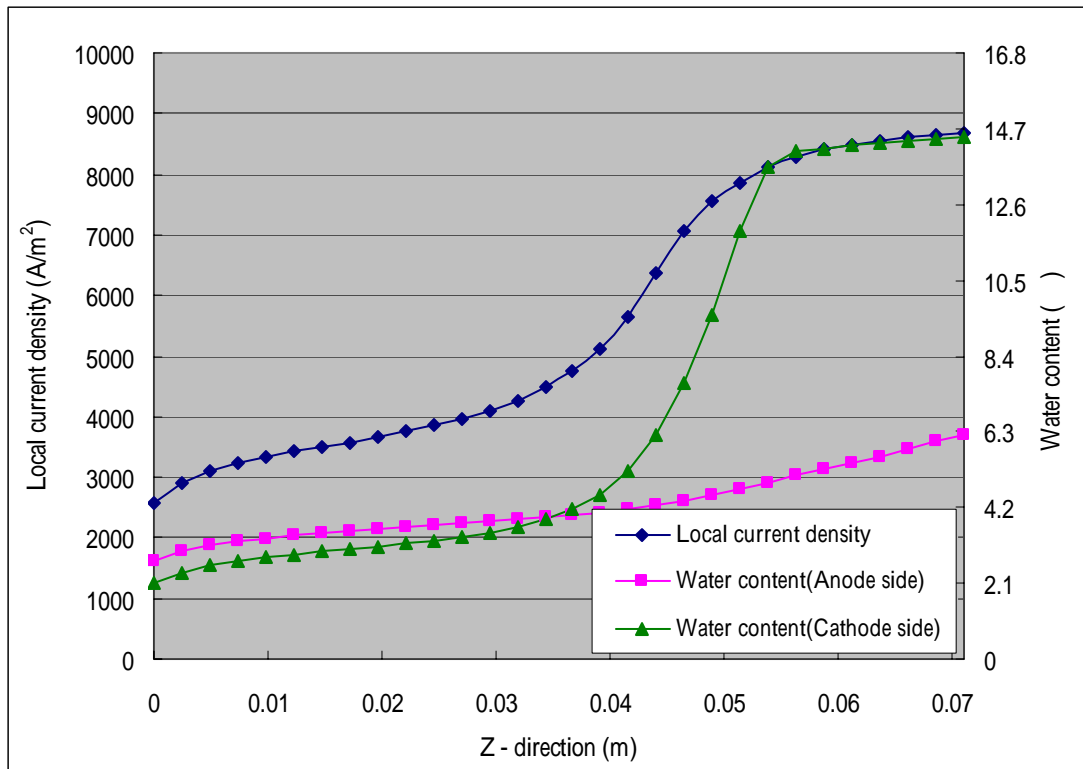


圖4-7 乾空氣時，薄膜內水含量與局部電流密度的曲線圖($V=0.45V$)

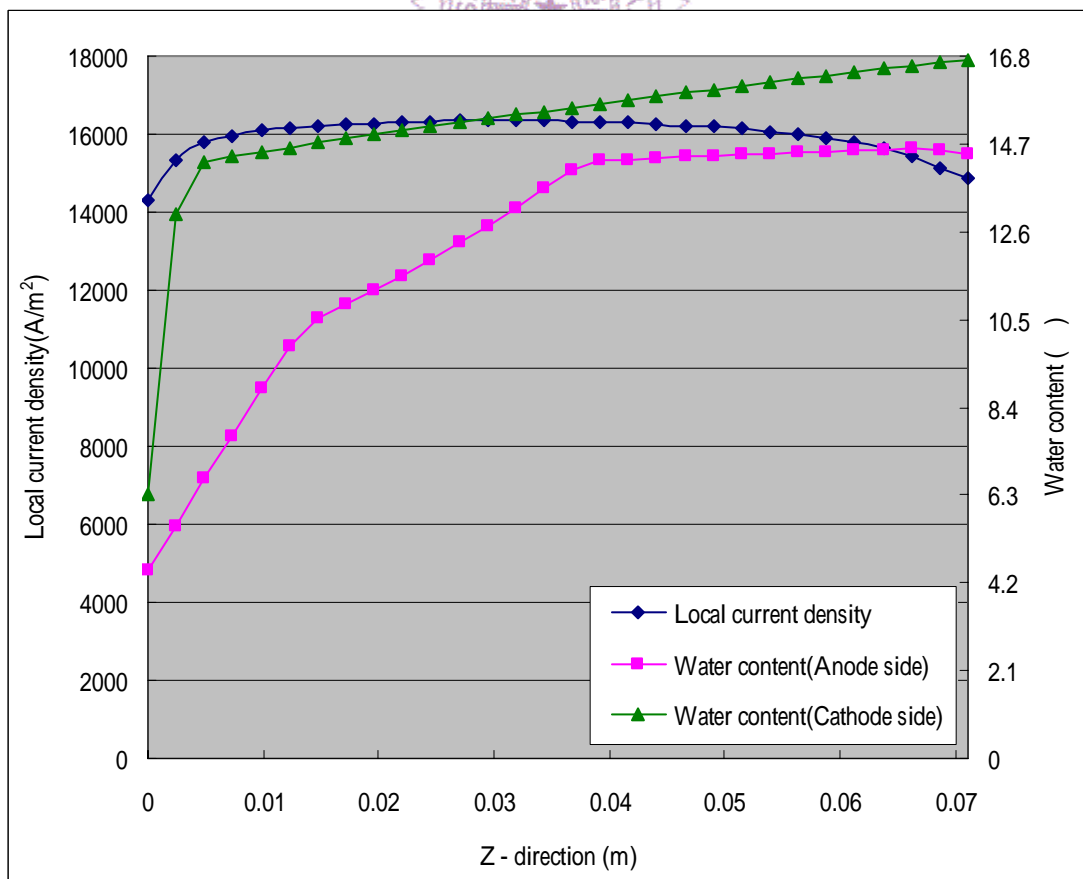


圖4-8 乾空氣時，薄膜內水含量與局部電流密度的曲線圖($V=0.15V$)

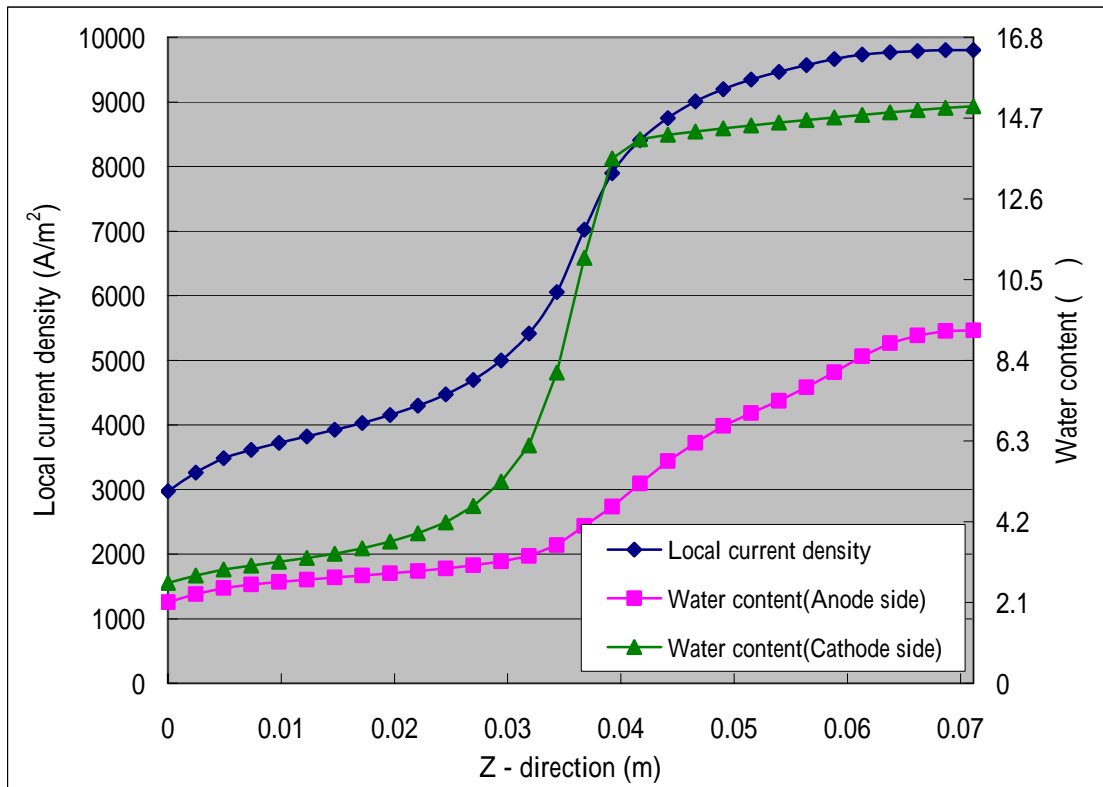


圖4-9 純氧時，薄膜內水含量與局部電流密度的曲線圖($V=0.45\text{V}$)

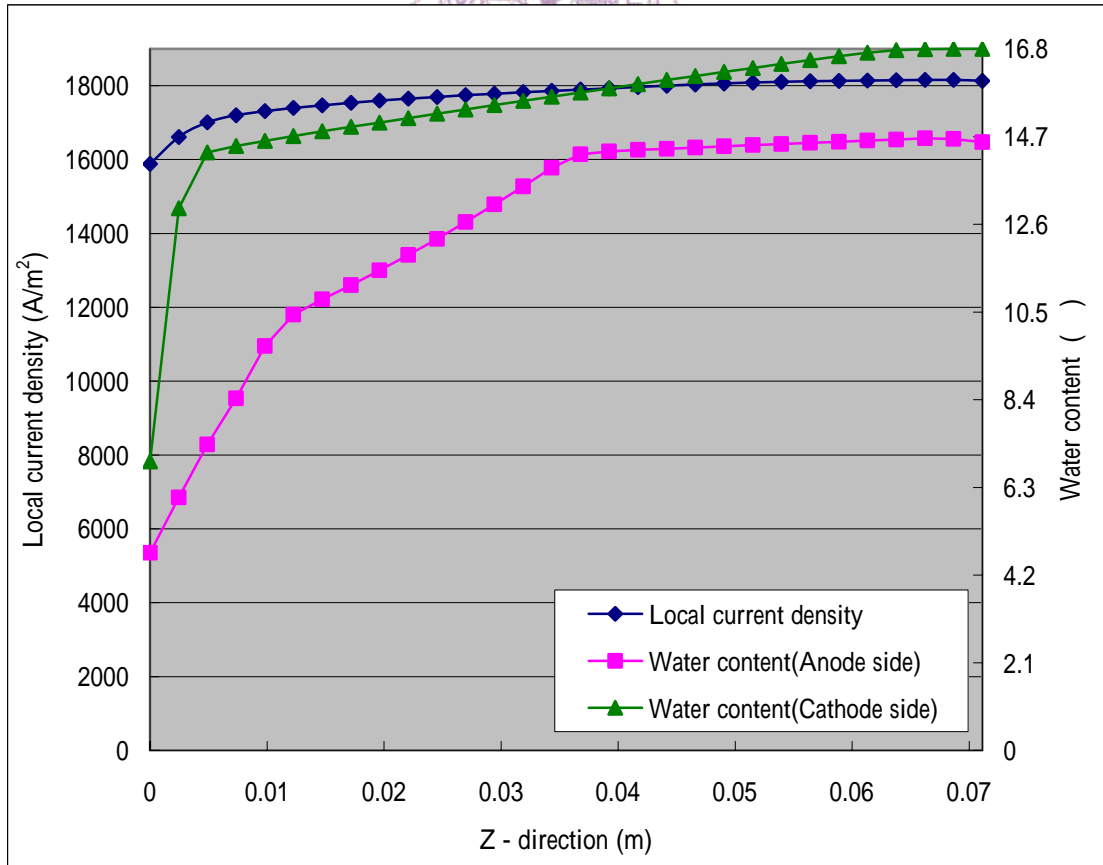


圖4-10 純氧時，薄膜內水含量及局部電流密度的曲線圖($V=0.15\text{V}$)

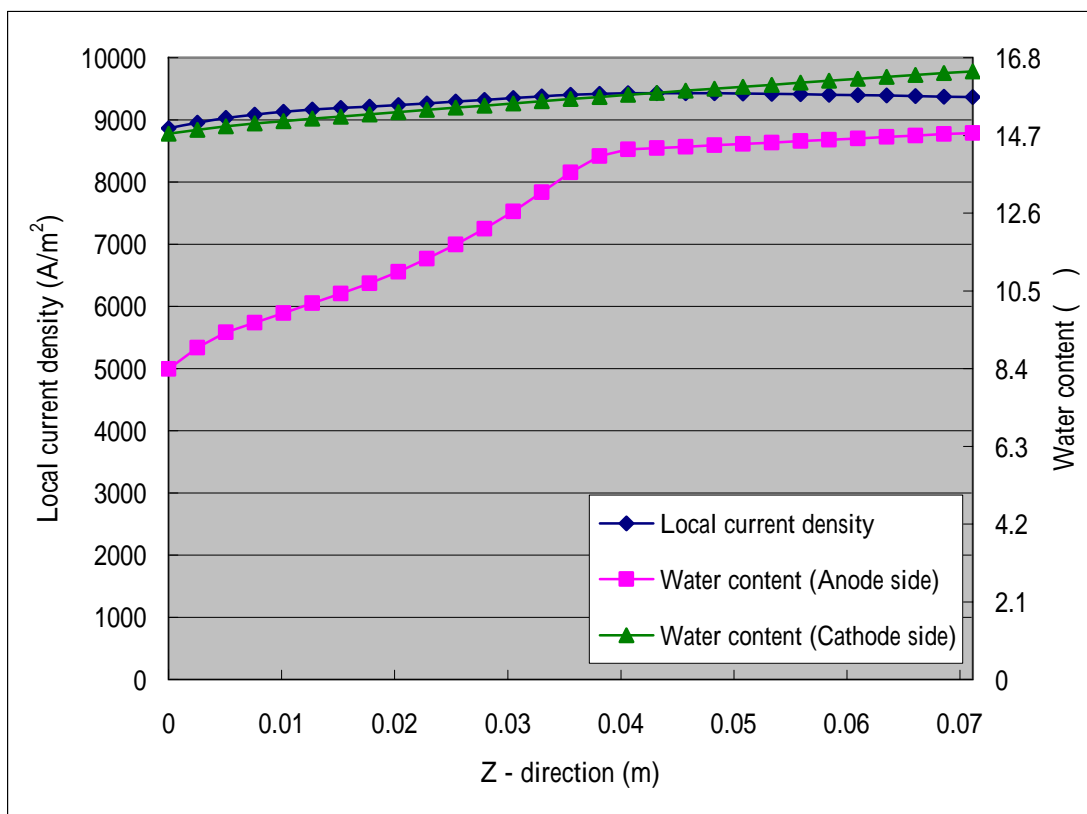


圖4-11 100%增濕空氣時，薄膜內水含量與局部電流密度的曲線圖($V=0.45V$)

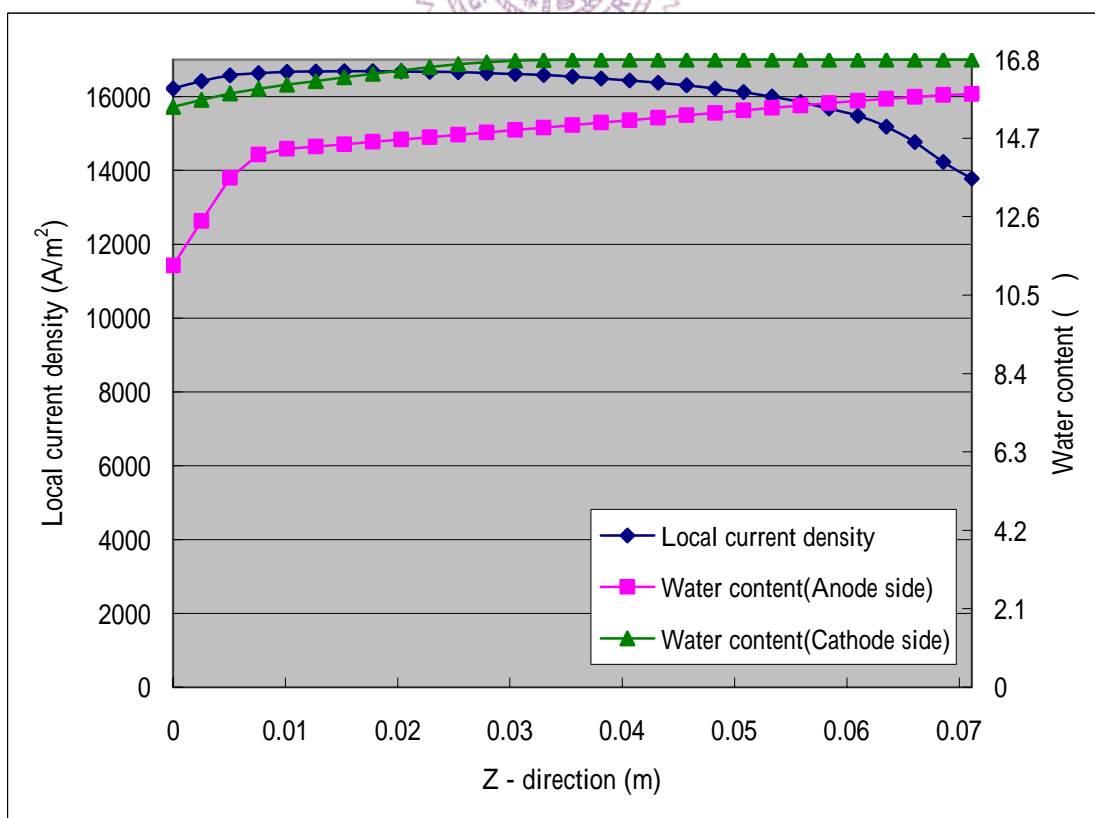


圖4-12 100%增濕空氣時，薄膜內水含量與局部電流密度的曲線圖($V=0.15V$)

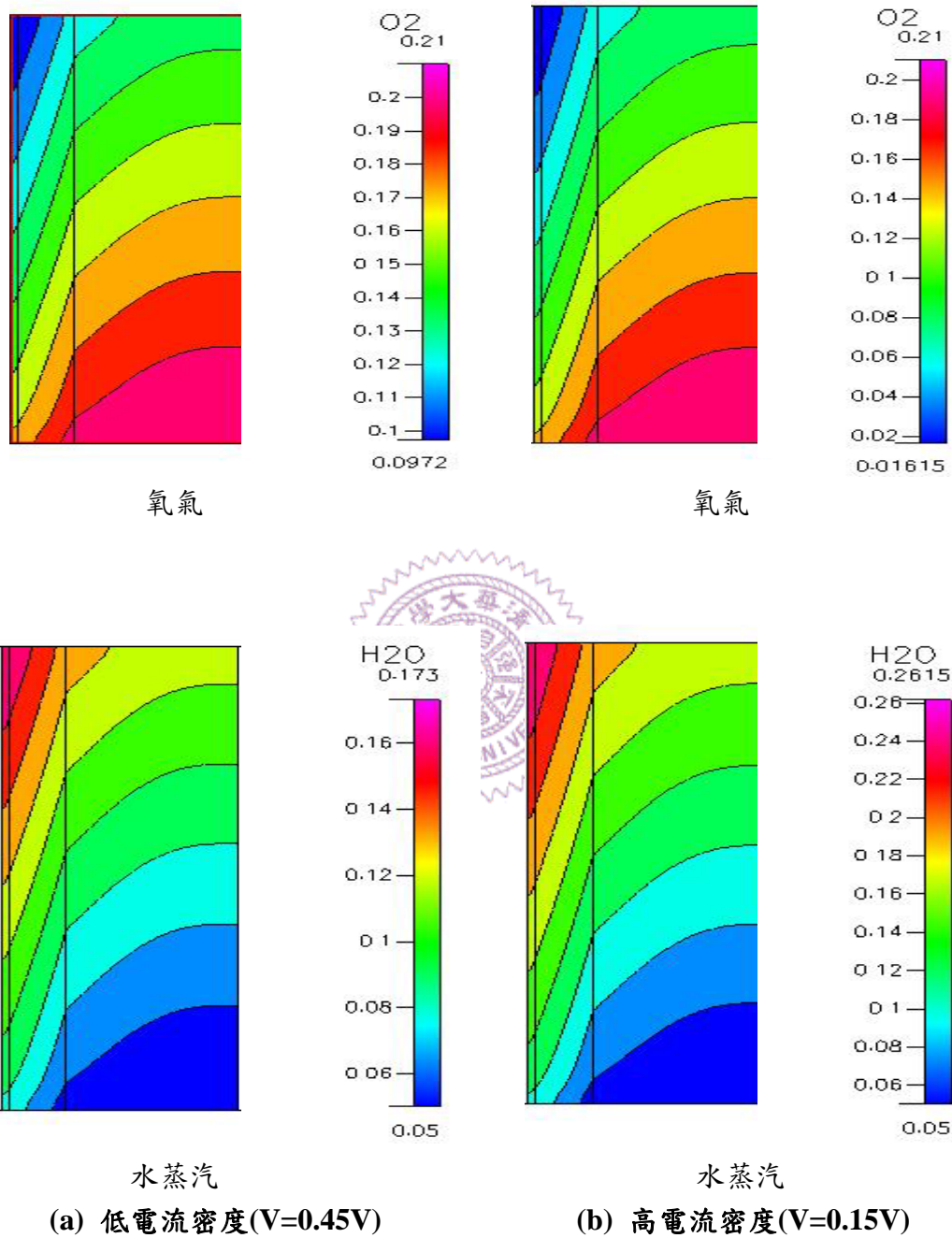


圖 4-13 100%增濕空氣時，沿著陰極入口流道方向的氣體流道、擴散層、觸媒層上氧濃度(質量分率)分佈以及水蒸汽濃度(質量分率)分佈圖

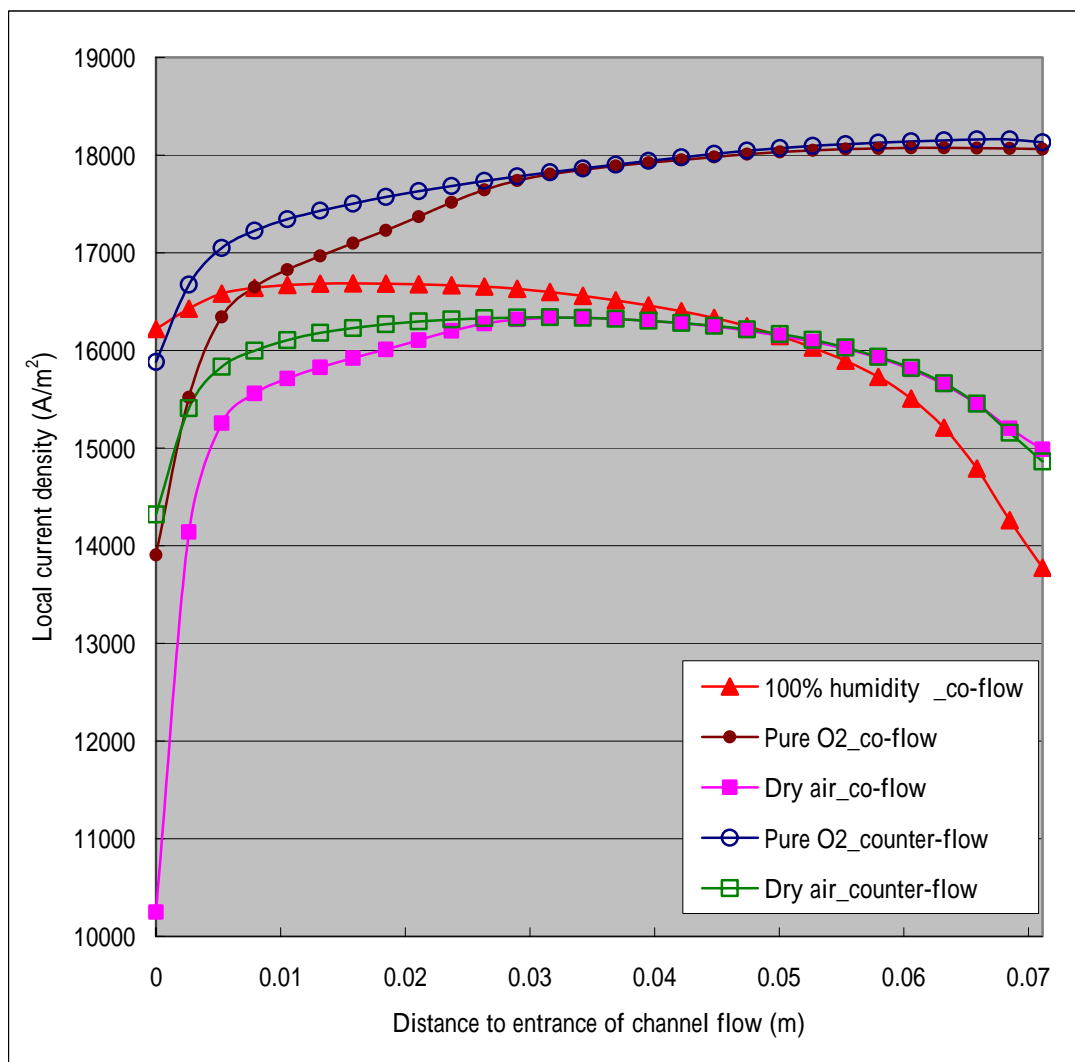


圖4-14 同向流與反向流時，沿著陰極流道方向的局部電流密度曲線圖(V=0.15V)

4.3 不同入口氣體溼度的影響

在不同的外在環境下，空氣中所含溼度就有所不同，對燃料電池來說會有直接的影響。若一開始進入電池內的氣體較為乾燥，那麼在入口處附近的高分子薄膜很容易會被氣體給吹乾；氣體通過流道時，會把陰極產生的水份帶走，所以氣體中含的水分也逐漸提高，一旦到了出口處如果水份累積量過多就可能呈現飽和狀態，意味著陰極出口處附近的擴散層可能會累積過多的水，阻礙氧分子的擴散。為了防止入口處附近陽極薄膜側的失水現象，須對陽極的反應氣體進行增濕處理。本節將探討陽極及陰極側入口分別通入不同入口相對溼度氣體對電池性能的影響。陽極流道入口相對溼度為 $RHa=22.6\%$ 、 50% 、 63.3% 、以及 100% ，以及陰極流道入口相對溼度為 $RHc=25\%$ 、 50% 、以及 100% 。

圖4-15 所示為陽極與陰極側入口氣體增濕程度不同時，對(a)電池性能曲線及(b)電池功率密度的影響。在低電流密度(0.1 A/cm^2)時，燃料電池內部電化學反應較慢，所以在陰極側生成的水蒸氣量也較少，故從陰極側逆擴散傳到陽極側的水分變少。一旦電流密度提高到 0.15 A/cm^2 左右，入口氣體溼度越低，會使得高分子薄膜越容易會被氣體給吹乾，使質子傳導能力變差，所以性能曲線就會呈現明顯不同，主要是阻抗損失影響。當高電流密度時，燃料電池內部的電化學反應較劇烈，因此陰極觸媒層易生成液態水，若液態水無法有效排除，則電池內部的液態水易佔掉燃料電池內部多孔材料空隙，而影響燃料在電池內部的傳輸，在流道越下游處越明顯。

如圖4-15(a) 所示，當入口氣體溼度陽極與陰極都為 $RH=100\%$ (Base case)時，所產生的極限電流密度可達 1.65 A/cm^2 以上；若將陰極入口氣體溼度降到 $RHc=25\%$ 時，所產生的極限電流密度可增大到 1.83 A/cm^2 。陰極入口氣體溼度為 100% ，陽極入口氣體溼度降到 $RHa=22.6\%$ 時，極限電流密度只剩 0.7 A/cm^2 。分析結果顯示，陽極流道氣體的相對濕度越高，性能曲線越佳；但陰極流道氣體相對濕度降低時，會減少低電流密度區的電流密度，但會增加高電流密度的電流密度，前者與薄膜水含量降低有關，後者與氣體濃度的提升相關。

如圖4-15(b) 所示為電池的功率密度。兩極氣體均為 100% 增濕(Base case)的狀況下，所產生的功率密度最大約 0.38 W/cm^2 ；陰極在低溼度的案例 $RHa=100\%$

/RHc=25%時，其極限電流密度最大，但所產生的功率密度卻比100%增濕(Base case)低；陽極在低溼度 RHa=22.6和63.3%，但陰極為飽和溼度時，電池所產生的功率密度與性能一樣都很低。

如圖4-15(a)與(b) 所示，陽極流道氣體增溼程度對極化性能曲線的影響大於陰極流道氣體增溼程度的影響。當陰極流道氣體增溼程度固定在100%，陽極流道氣體增溼程度越高時，電池效能也越好；但是當陰極流道增濕程度亦為變數時，提升陽極流道增濕程度，不一定會提升電池的效能。從圖4-15(a)(b)中的 RHa=50% / RHc=25% 及 RHa=63.3% / RHc=100% 的模擬結果，可明顯指示 RHa=50% / RHc=25% 的案例，在低電流區的性能曲線低，高電流區的性能曲線反而較 RHa=63.3% / RHc=100% 的案例高。

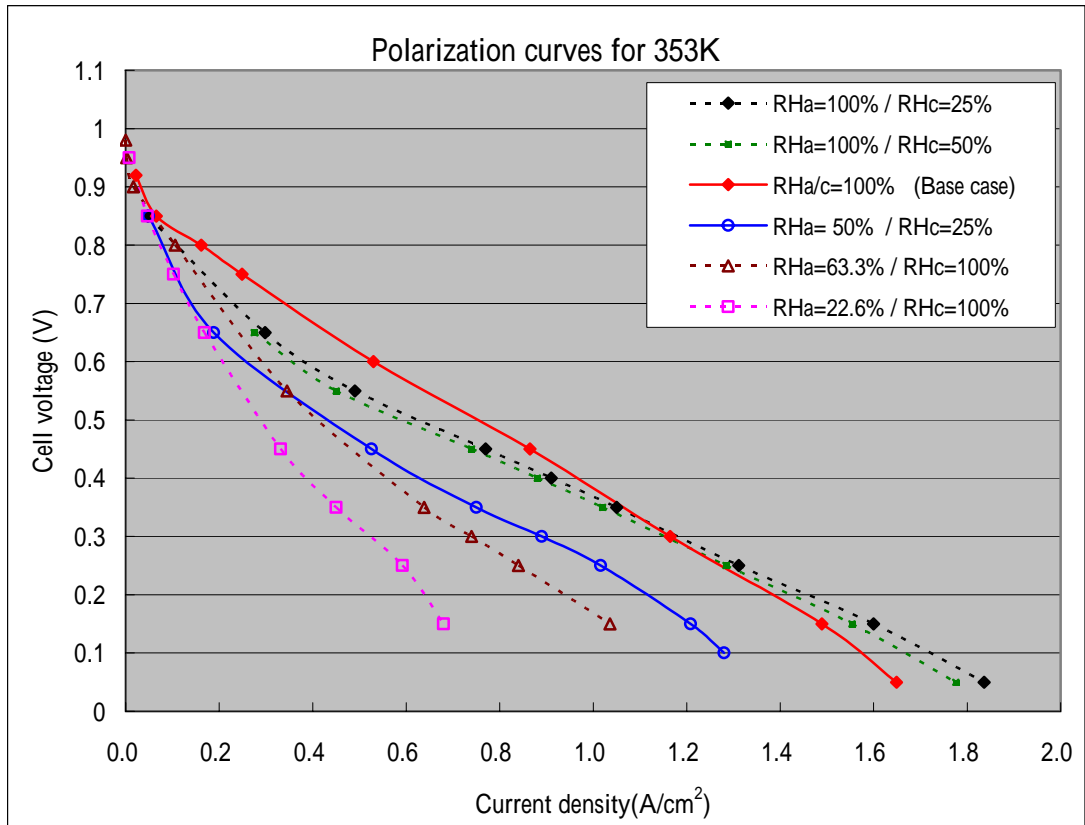
圖4-16 所示為不同入口氣體相對溼度對薄膜內水含量的影響。當電池操作在系統溫度353K，高電流密度($V=0.15$)時，沿著氣體流道方向之薄膜的陽極側、陰極側的水含量分佈圖顯示，接近流道入口處的水含量較少，朝向出口處的水含量會逐漸增多。當入口氣體相對溼度提高，薄膜內水含量也就會相對提高，尤其陰極側較高，這是因為高電流密度下，受到電滲效應大，會將陽極側水拖移到陰極側。所以接下來探討會放在陽極側，觀察薄膜內水含量被消耗多少。當陽陰極入口都為RH=100%(Base case)，因為局部電流密度是沿著流道方向降低，所以從陽極到陰極水被電滲力所拖的量也會沿著流道方向變少，在流道下游處，淨水通量增加會從陰極回擴散到陽極，由圖看出，沿陽極流道方向的水含量從 $\lambda=9.5$ 到15.8，而在薄膜陰極側下游出口處附近的水含量已達最大值 $\lambda=16.8$ 。當陽極的相對溼度低於RHa=60%以下時，陽極流道入口處的水含量明顯不足都已低於 $\lambda=3$ 以下，此時陽極側入口處附近薄膜乾化嚴重，會增加薄膜電位損失，對電池性能衝擊很大。

圖4-17 所示不同入口氣體相對溼度，在觸媒層-擴散層介面處之局部電流密度的分佈。如在陽陰極入口都為RH=100%（完全飽和狀態），薄膜可維持在高含水量（見圖4-16(a)(b)），在入口處附近產生局部電流密度大，但沿著流道方向會受到氧氣稀釋的影響，使局部電流密度會慢慢降低。當入口相對溼度為RHa=50% / RHc=25%時，由電流密度分佈圖能明顯劃分出三個區域，在入口處附近的薄膜

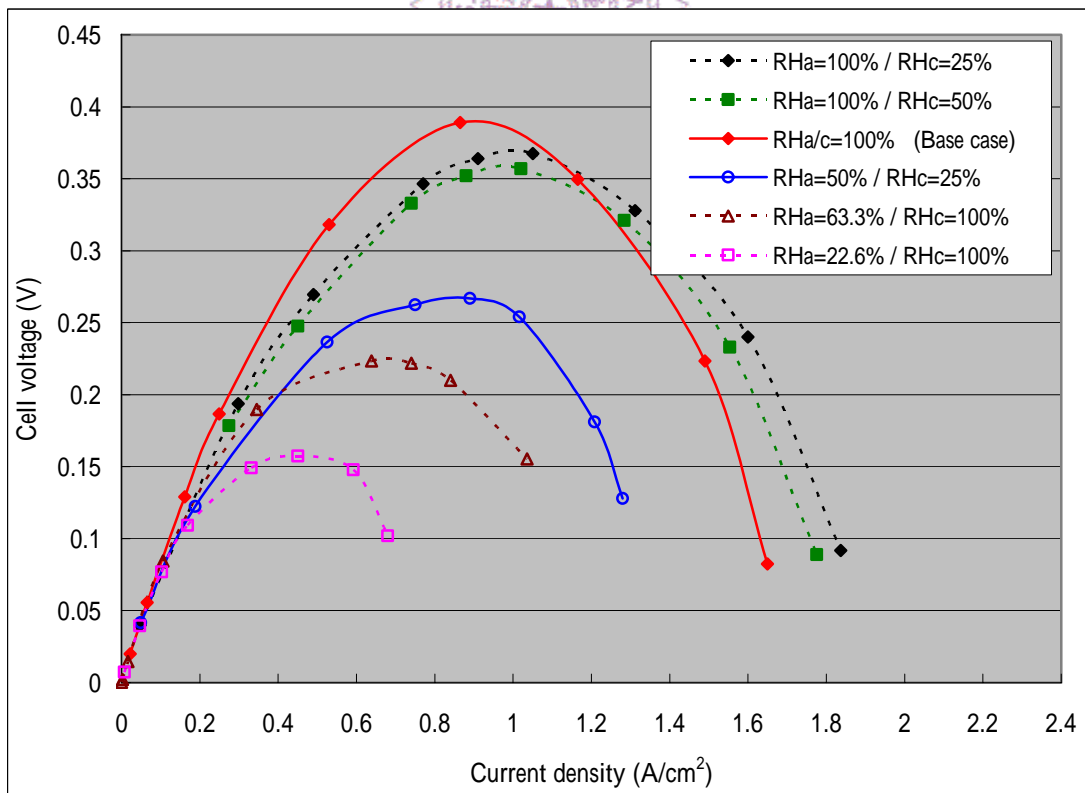
內含水量較低，導致離子傳導變差，中間區域的薄膜接近飽和態，效能變佳，但在出口處受到氧氣稀釋影響，導致質傳限制發生。當陽極流道氣體相對溼度較低 $RHa=22.6\%$ 、 63.3% ，陰極在完全飽和狀態時，氣體入口處局部電流密度較低，主要原因是薄膜水含量較低，使膜電位損失變大，而在出口處，由於氧氣被產生的水蒸汽稀釋，造成濃度過電位增加，電流密度會稍微下降。當陽極增濕到飽和狀態，陰極給予相對濕度越低 $RHc=25\%$ 、 50% 時，陰極的相對濕度越低表示氧氣的濃度越高，造成的局部電流密度越大，故在高電流密度時，電流密度能明顯提高。

圖4-18 所示為不同入口氣體相對溼度下，在氣體擴散層-觸媒層的介面處之氧氣濃度的變化。在所有案例中，最低的為相對溼度 $RHa=50\%$ / $RHc=25\%$ ，表示氧氣濃度最高，比較圖4-12與4-13氧濃度和局部電流密度曲線分佈之間，呈現完全不同的關係，由於 $RHa=50\%$ / $RHc=25\%$ 氧濃度高，從流道入口 ($Z=0$) 到中段處 ($Z=0.03m$) 附近的氧濃度，明顯高於下游的氧濃度，使得入口到中段處的局部電流密度明顯提高。若陽極氣體相對溼度較低 $RHa=22.6\%$ 、 63.3% ，陰極在完全飽和狀態時，氧氣濃度會降低，使得氧濃度擴散至觸媒層的量少，而產生質傳限制。

圖4-19 到圖4-22 為各種不同入口氣體溼度下，局部電流密度與薄膜內水含量之間的關係 ($V=0.15V$)。由以上結果顯示，在入口處附近，由於入口的局部電流密度大，使得薄膜內的電滲效應變大，陽極遷移到陰極的水份量變多，故在入口處的陽極與陰極側的薄膜水含量較為下游出口處有明顯的差異。圖4-19 到圖4-21 顯示，陰極氣體相對濕度越低，氧氣濃度越高，故相對濕度為 $RHa=100\%$ / $RHc=25\%$ ，產生的電流密度較大。圖4-21 到圖4-22 顯示，陽極氣體相對濕度高，確實能提高膜內水含量，尤其在陽極入口處附近，起出給予溼度高對電池性能有明顯幫助；然而隨電流密度提高，反應所生成的水份也變多，若過多的水無法及時排除而堆積在氣體擴散層，使反應氣體無法有效擴散至觸媒層，進而使電流密度降低。所以此時陰極的溼度越低，就越能防止在高電流密度時，所生成過量的水，導致質傳限制的損失。

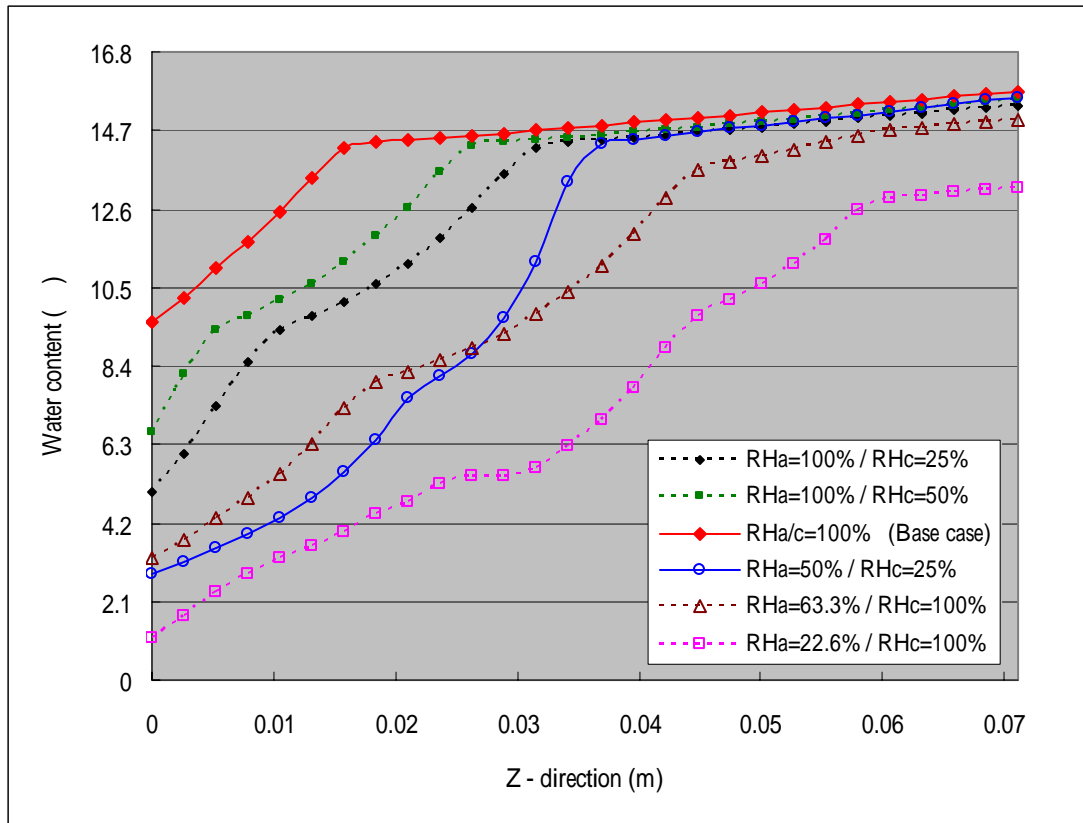


(a) 電池性能曲線圖

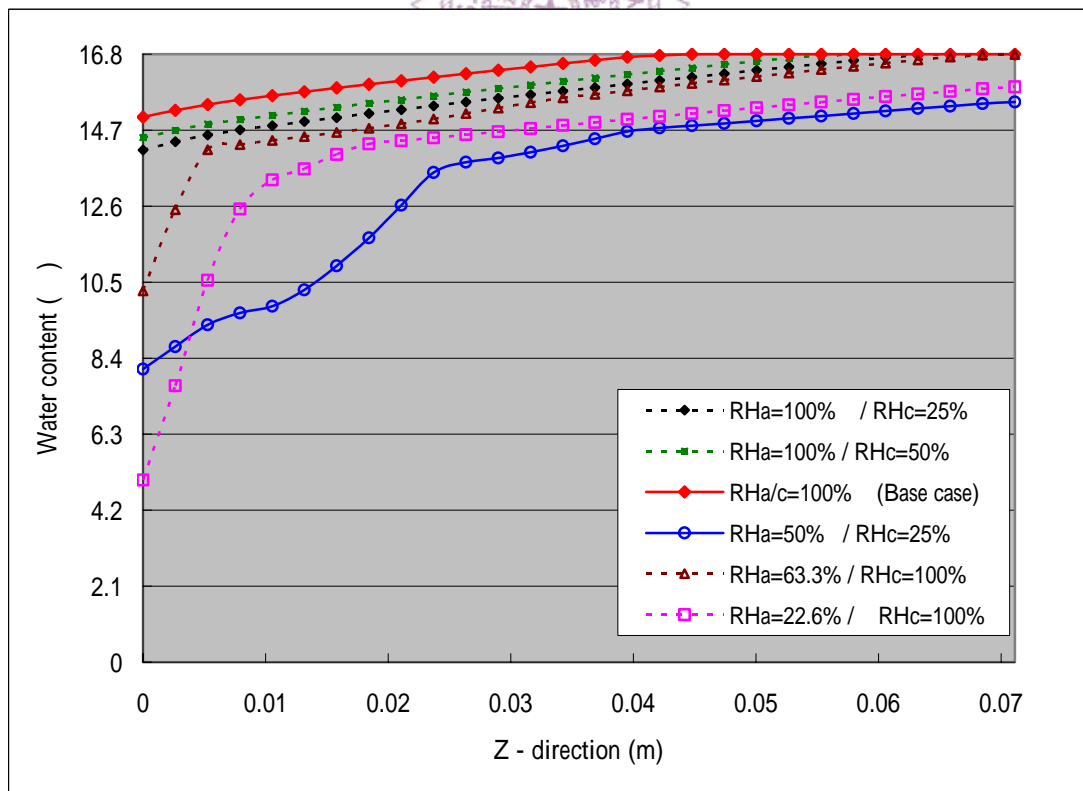


(b) 電池功率密度圖

圖4-15 陽極與陰極側入口氣體增濕程度不同時之(a)電池性能曲線圖及(b)電池功率密度圖 (電池操作溫度353K, 氫氧氣操作壓力3/5atm)



(a) 薄膜陽極側



(b) 薄膜陰極側

圖4-16 不同入口氣體相對溼度對膜內水含量(a)薄膜陽極側及(b)薄膜陰極側之影響 ($V=0.15V$)

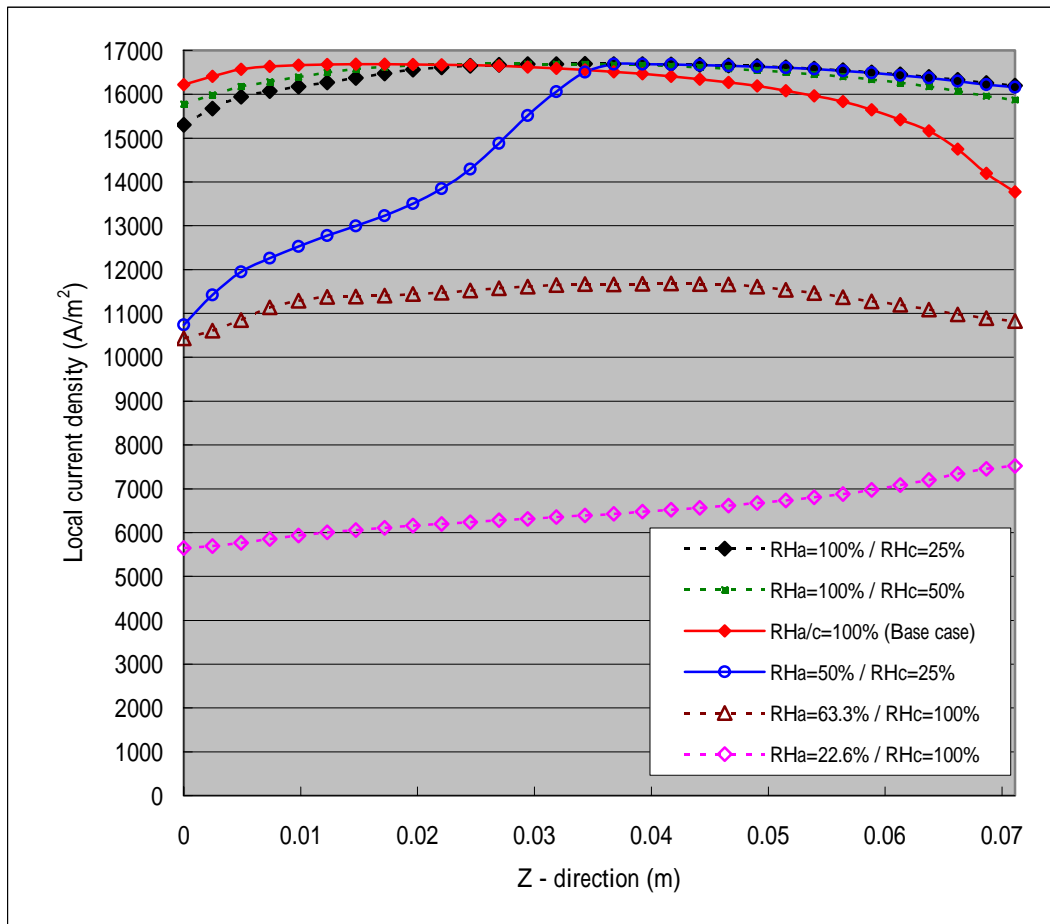


圖4-17 不同入口氣體相對溼度，在觸媒層-擴散層介面處之局部電流密度曲線圖(V=0.15V)

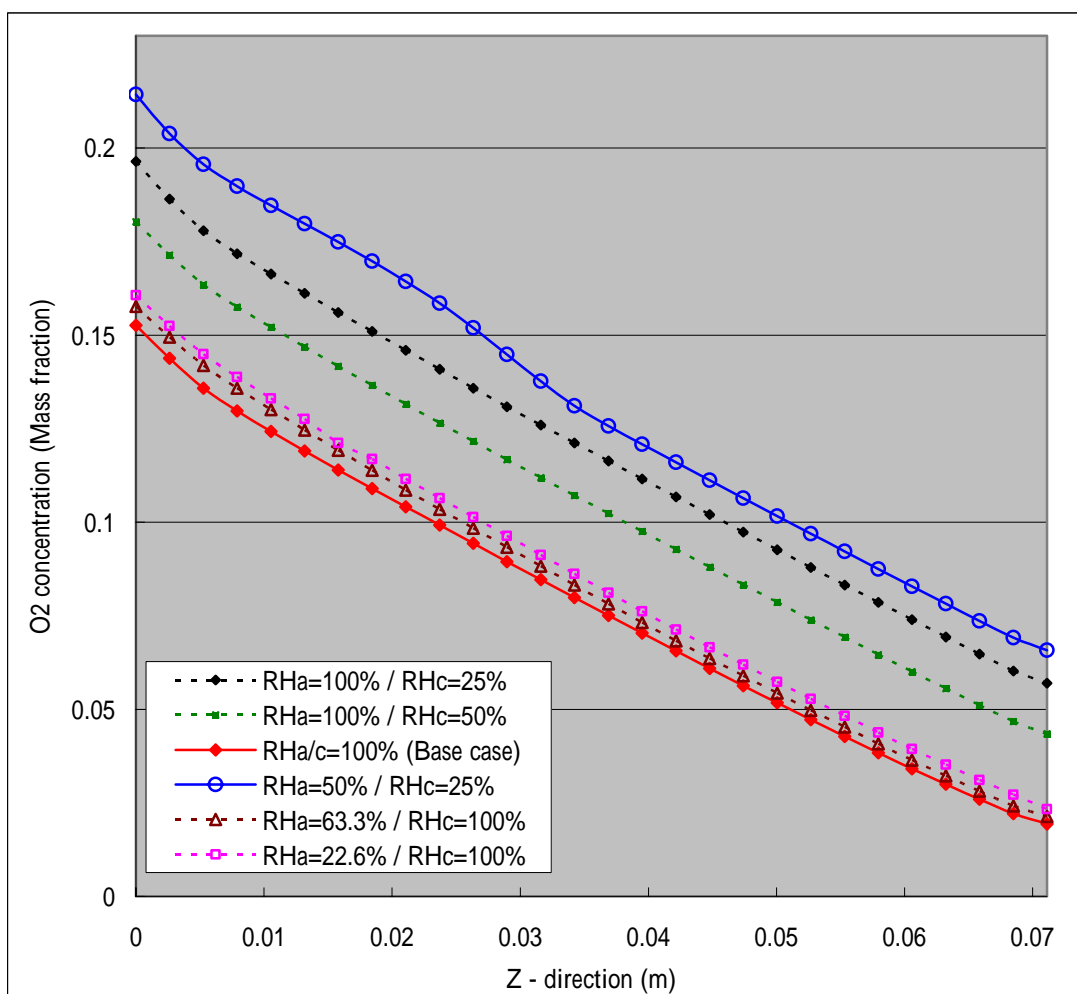


圖4-18 不同入口氣體相對溼度，在觸媒層-擴散層介面處之氧濃度曲線圖
($V=0.15V$)

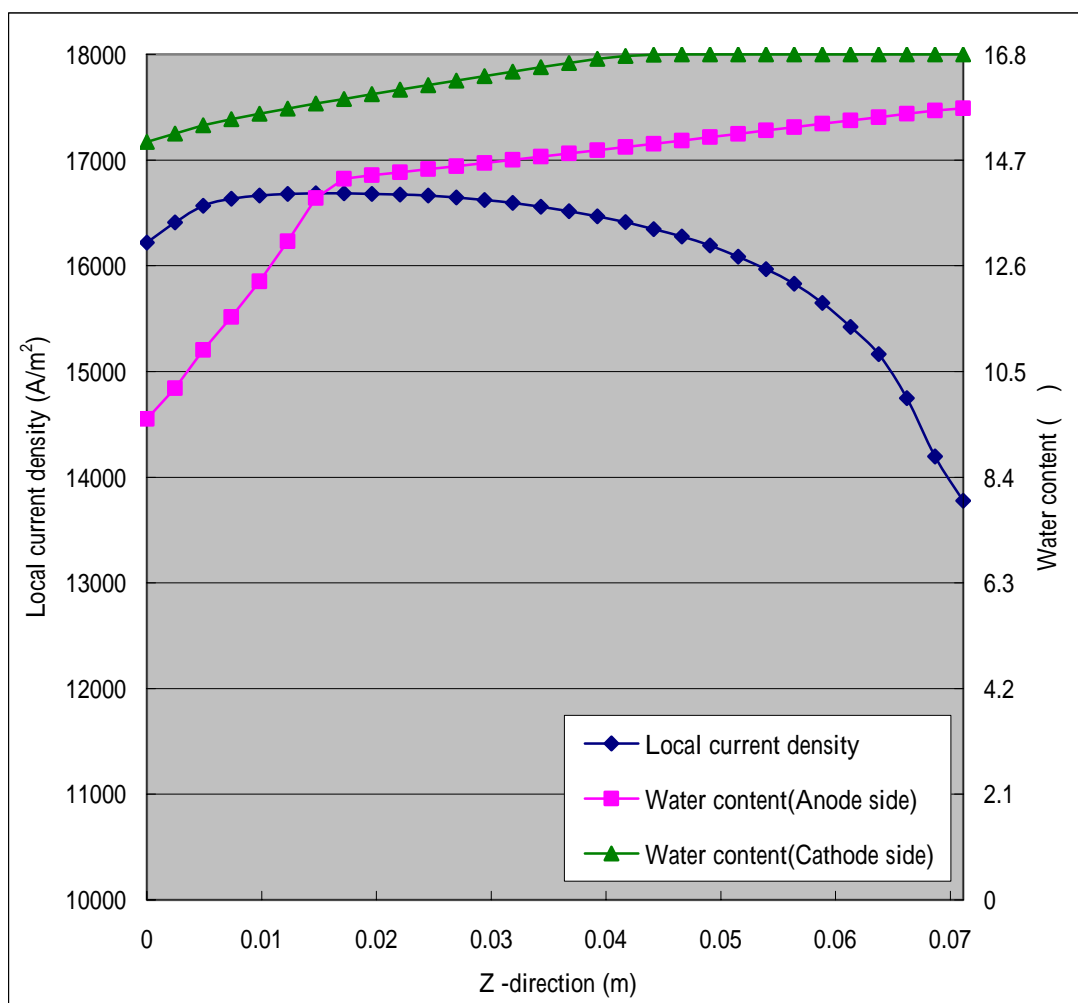


圖4-19 $RH_a=100\%/RH_c=100\%$ ，沿著流道方向之局部電流密度與薄膜內水含量之關係圖 ($V=0.15V$)

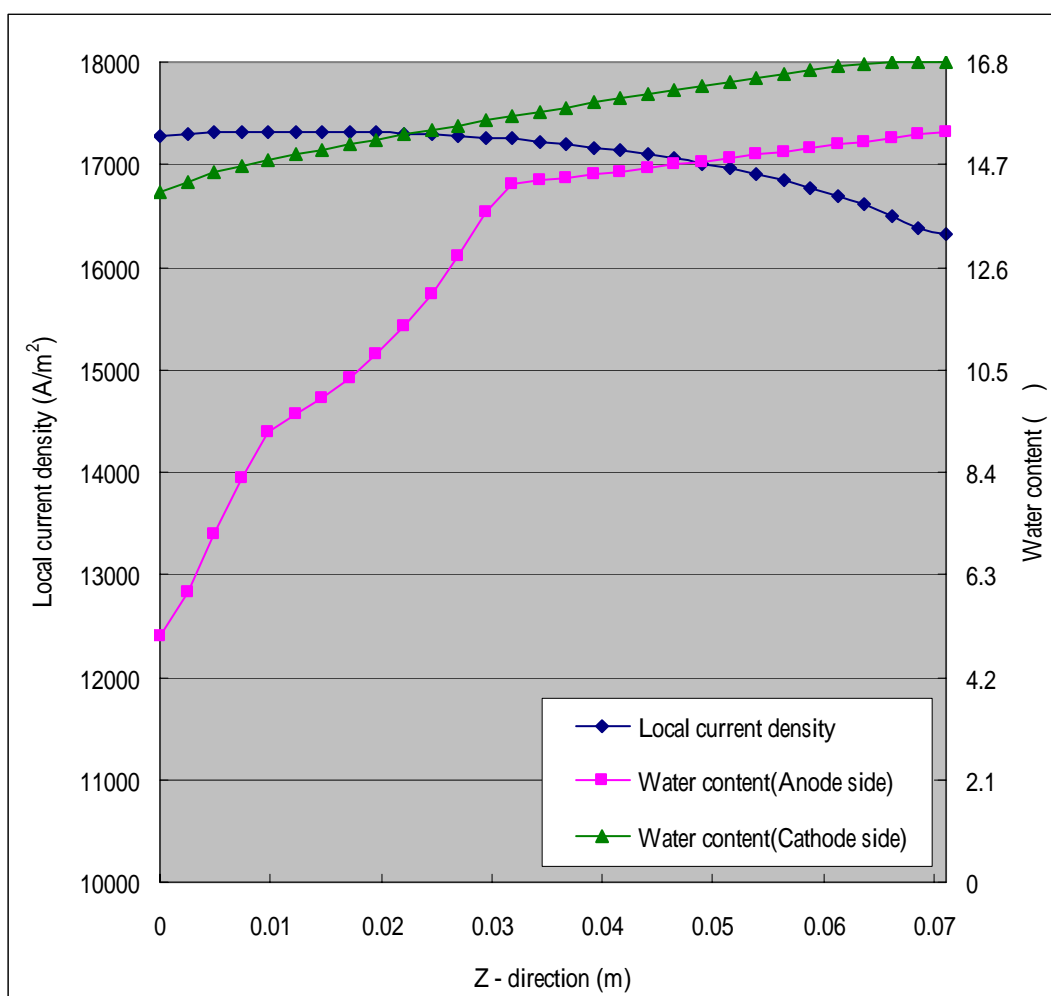


圖4-20 $RH_a=100\%/RH_c=50\%$ ，沿著流道方向之局部電流密度與薄膜內水含量之關係圖 ($V=0.15V$)

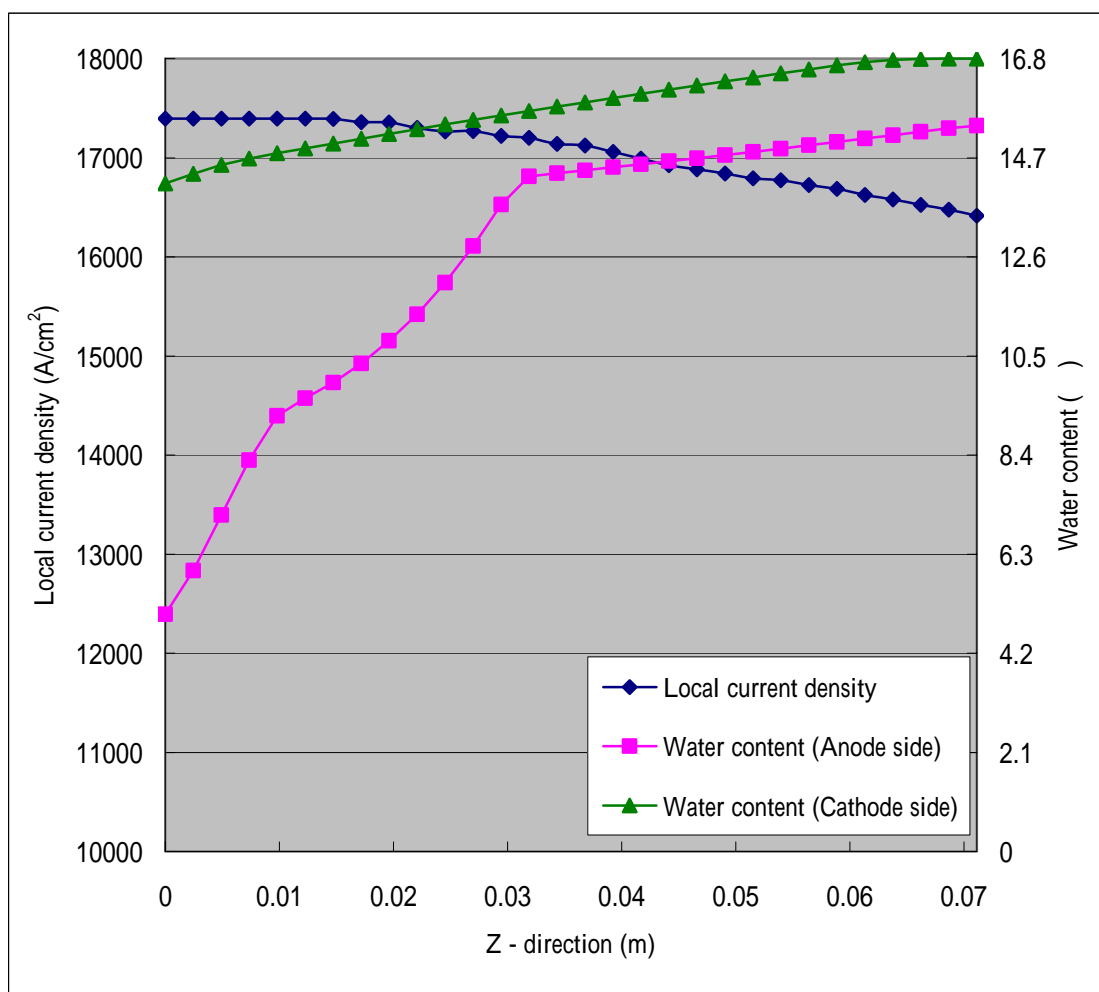


圖4-21 $\text{RH}_a=100\%/\text{RH}_c=25\%$ ，沿著流道方向之局部電流密度與薄膜內水含量之關係圖 ($V=0.15\text{V}$)

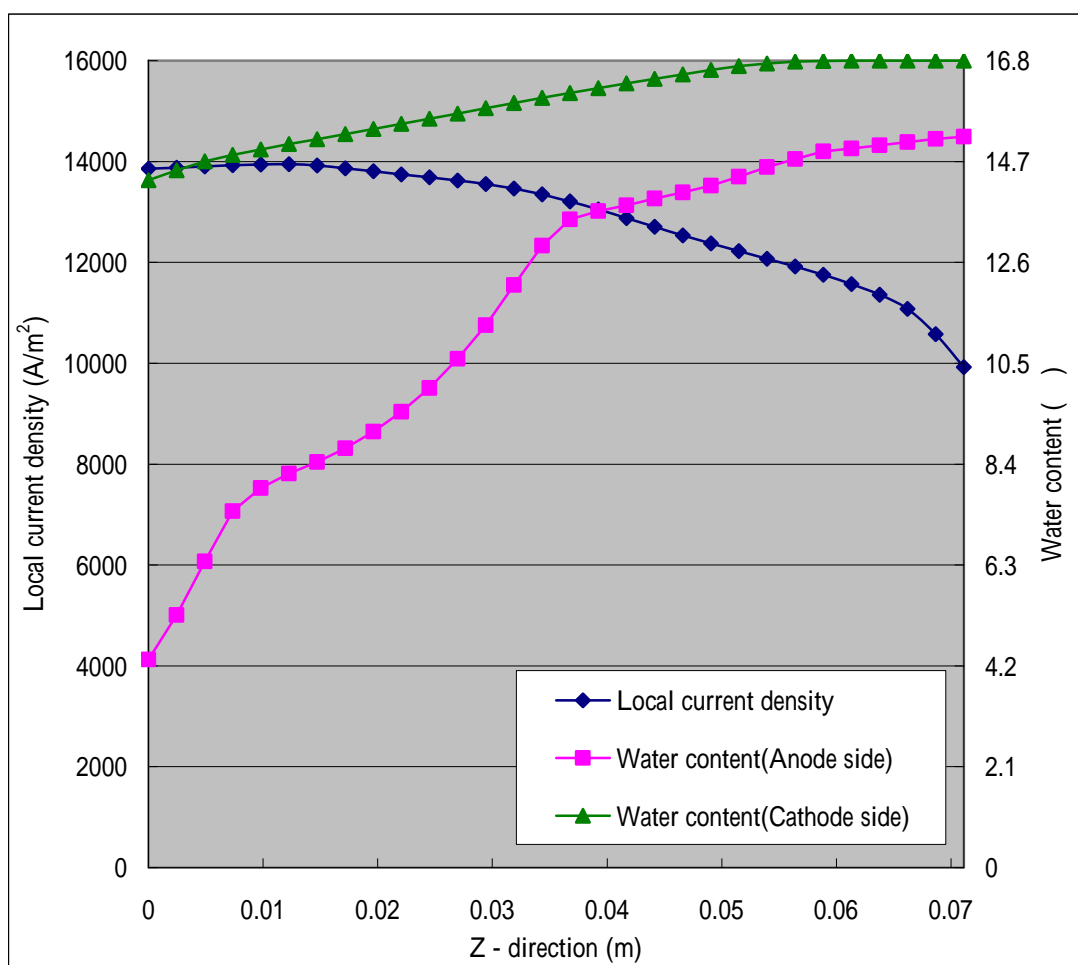


圖4-22 $RH_a=75\%$ / $RH_c=25\%$ ，沿著流道方向之局部電流密度與薄膜內水含量之關係圖 ($V=0.15V$)

4.4 不同操作溫度的影響

除了水處理的問題外，PEM燃料電池的熱移除也是重要的議題，由於燃料電池熱源產生於薄膜與陰極觸媒層的介面上，部分產生的熱會隨著陰極的流體以熱對流的方式所帶走，部分則經由電池內部的固體部分以傳導的方式移除。

PEM 燃料電池操作溫度大約在 50~80℃ 左右，與外界環境溫度差異不大，如只靠自然對流所帶走的熱量有限；當功率提升，就必須以強制對流的方式來移除熱。若熱移除不完全，燃料電池的溫度勢必會越來越高，此時在薄膜所含的水分就容易會被蒸發掉，使得質子傳導能力變很差，而降低電池性能。以下將探討燃料電池在不同操作溫度 323K、353K 以及 373K，但氣體增溼程度保持在 353K 飽和溫度，對於 PEM 燃料電池的影響。

圖4-23 所示為不同操作溫度之(a)電池性能曲線圖及(b)電池功率密度圖。如圖所示，當燃料電池操作溫度為353K時，其電池性能較323K及373K時為佳，所產生的電流密度最高。在低電流密度區，電池操作溫度越高，活性極化損失應該是要比其他在低操作溫度的少。操作溫度353K明顯高於323K的可逆電位，但提高到373K時，活性極化損失卻大於其他曲線，原因是在低電流密度時，陽極薄膜側水含量不足，會造成在觸媒的活性表面積變小，電化學反應少，所以過高的操作溫度會使得初始電流密度迅速下降。當電流密度增加，水的產生率也會成比例增加。在高電流密度時水的產生率最高，薄膜側能夠維持較佳的水含量。

在高電流密度區，操作溫度 323K 的極限電流密度約 1.58 A/cm^2 ，溫度提高到 353K 時，電池性能最佳，極限電流密度約 1.65 A/cm^2 ，這是因提高操作溫度有利於提高電化學反應速率。而溫度繼續提高，由於高分子薄膜的耐溫程度有限，能提供膜內水份會漸漸不足，一旦溫度過高，薄膜將有嚴重乾化現象。所以一般 PEMFC 溫度不可過高，從操作溫度 373K 性能曲線看出已有明顯下降趨勢。

圖4-24 所示為不同操作溫度對膜內水含量之影響。當操作溫度在323K時，薄膜內水含量達完全飽和濕潤情形 $\lambda=16.8$ 。操作溫度提高到353K時，因蒸發效應，薄膜內水含量降到 $\lambda=14.7$ 。當溫度提高到373K時，薄膜內水含量已被大量蒸乾而使質子傳導性能變很差，尤其在陽極入口處只剩 $\lambda=2.6$ ，所以入口處附近的薄膜電位損失很大，導致性能曲線有明顯下降。可見，降低溫度能夠增加薄膜

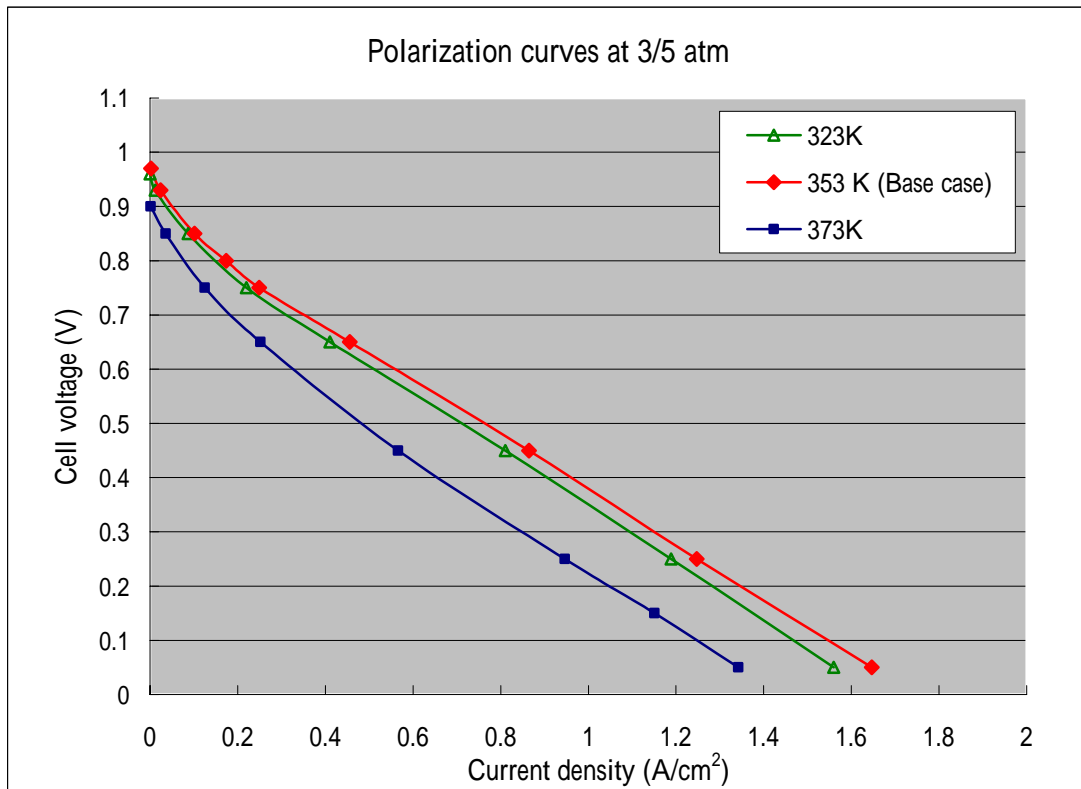
水含量，對於質子的傳遞非常有利。

圖4-25 所示為不同操作溫度下，在觸媒層-擴散層介面處之局部電流密度的分佈。當操作溫度在323K 時，由於薄膜內水含量達完全飽和濕潤態，所以沿流道方向從入口到出口處所產生局部電流密度較為均勻。當操作溫度提高到353K，因電化學反應速度變快，所產生局部電流密度明顯提高。當溫度提高到373K 時，由於薄膜內水含量已被大量蒸發，使得越往入口端方向，所產生局部電流密度會迅速降低。圖4-26到圖4-29是分別比較，當操作溫度提高到373K 與降低到323K 時，流場內的濃度、膜內水含量、以及局部電流密度的分佈情形。

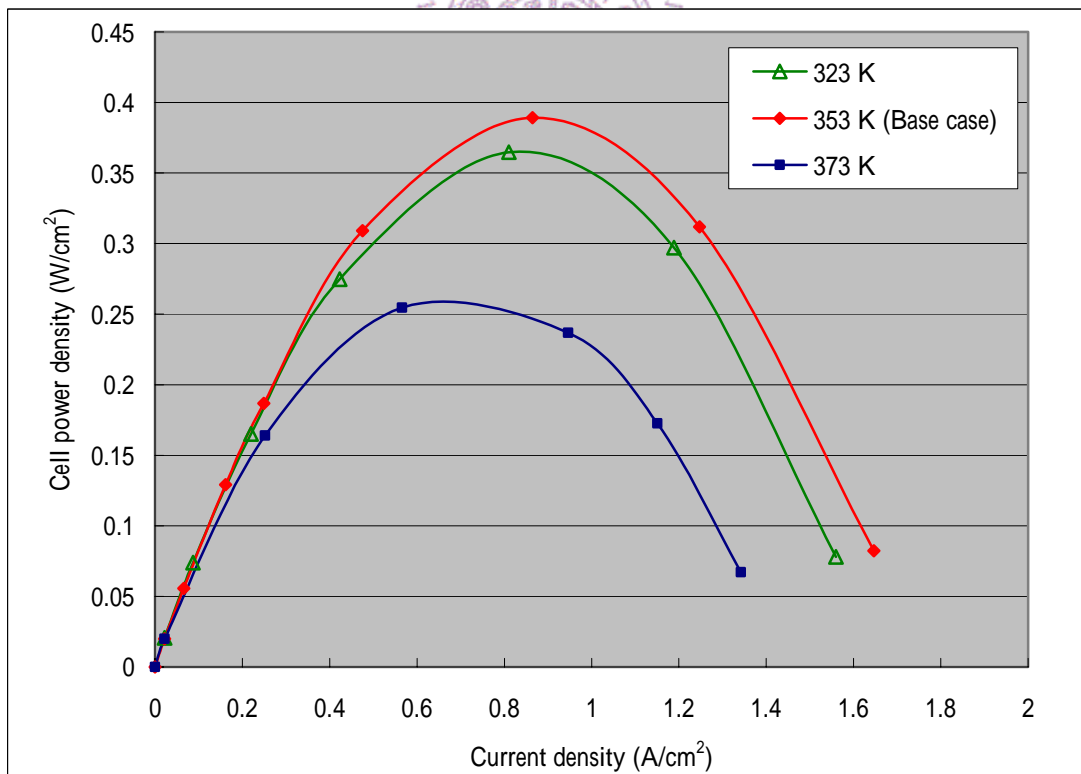
圖4-30 在自然及強制對流下，對系統溫度以及電流密度影響。由於以上案例，邊界條件都是設定在等溫條件(Isothermal)下，所模擬系統溫度的產生量約上升0.2~0.6 K。若考慮其他熱傳邊界條件，即與外界環境有對流熱傳產生，溫度變化情形會如何？一般要探討對流熱傳遞的關鍵在於如何決定熱傳導係數值，常用的典型對流熱傳係數，可區分為自然對流(約2~25 W/m²-k)與強制對流(約25~250 W/m²-k)等。圖4-30 所示結果為將等溫條件改為熱對流邊界條件，在氣體入口溫度為353K，外界溫度25°C(298K)，分別分析了在自然對流以及強制對流下，對系統溫度變化以及電流密度影響。

在對流熱傳輸係數為 50 W/m²-k 左右時，所產生的電流密度與溫度提升幅度，與設定在等溫邊界條件時情形很相似。若以自然對流情形，由於對流熱傳係數小，電池所產生的熱量容易堆積在內部，此時溫度會持續上升很快，薄膜內水含量將會越來越少，而導致電流密度降低，在對流熱傳輸係數為 5 W/m²-k，產生電流密度只有 0.269 A/cm²；若是考慮強制對流效應時，則是對氣體強迫施加外力來流動，電池內部所產生的熱源，會隨著對流熱傳係數越大，溫度越容易排除，而達到散熱的目的。但對電池所產生的電流密度而言，對流熱傳係數增加到 75 W/m²-k 左右，所產生的電流密度最大，可提升到 0.874 A/cm²，但隨對流熱傳係數持續增加，電流密度卻有降低趨勢。

由以上現象知，使用強制對流的效應可大幅提升燃料電池性能，遠大於自然對流效應。然而，強制對流效應必須介入額外的風扇或壓縮機，會使得系統變複雜，並且也會使燃料電池系統的能量密度降低。不過以自然對流的效應，雖然效能低，但可從電池流道設計及材質改善，來提升燃料電池性能。

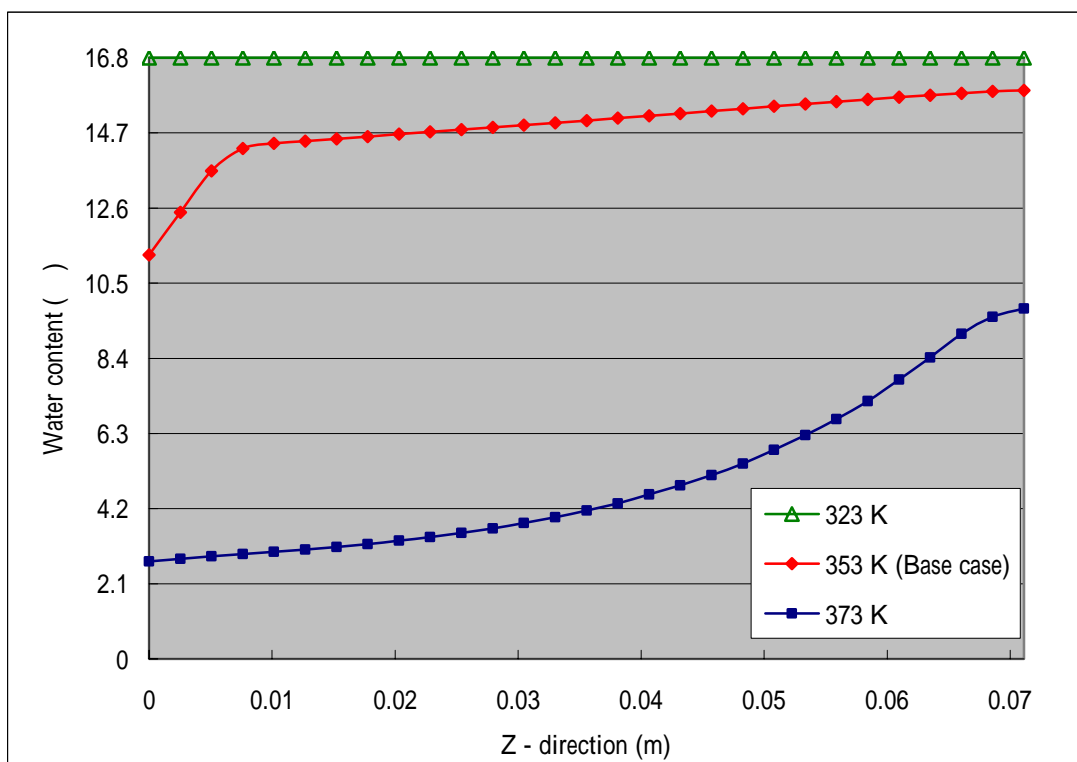


(a) 電池性能曲線圖

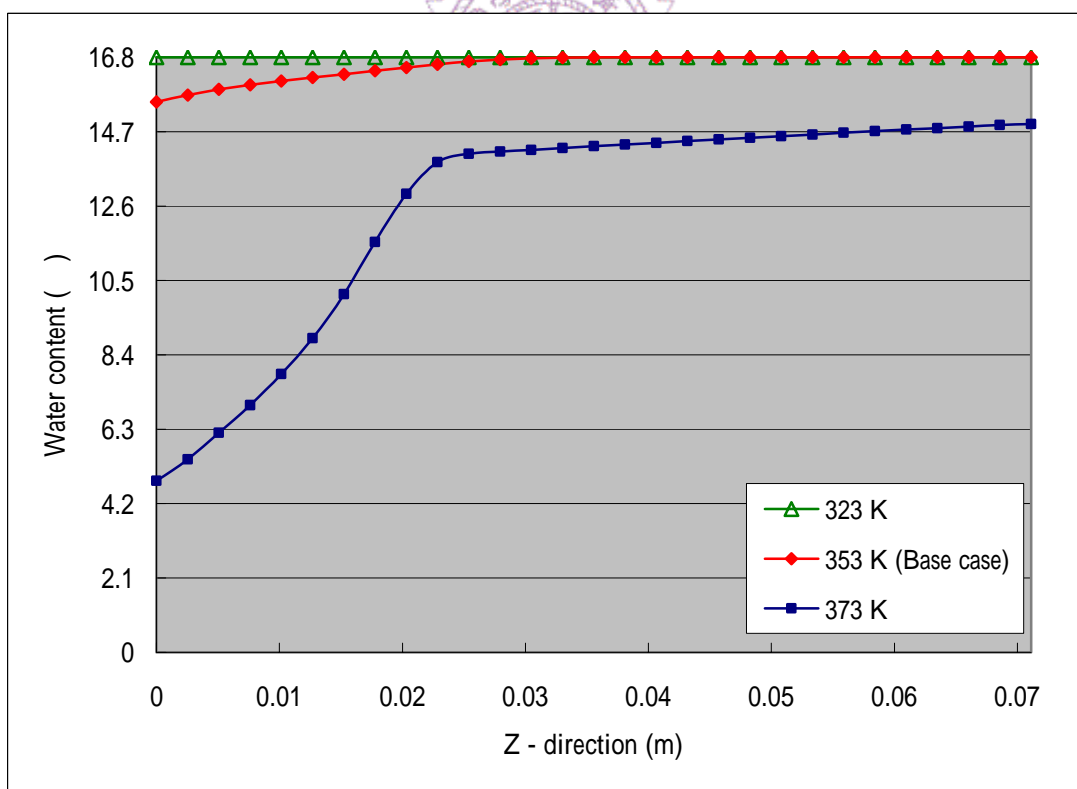


(b) 電池功率密度圖

圖 4-23 不同操作溫度 323K、353K、及 373K 之 (a)電池性能曲線圖及(b)電池功率密度圖



(a) 薄膜陽極側



(b) 薄膜陰極側

圖 4-24 不同操作溫度對膜內水含量(a)薄膜陽極側及(b)薄膜陰極側之影響 (V=0.15V)

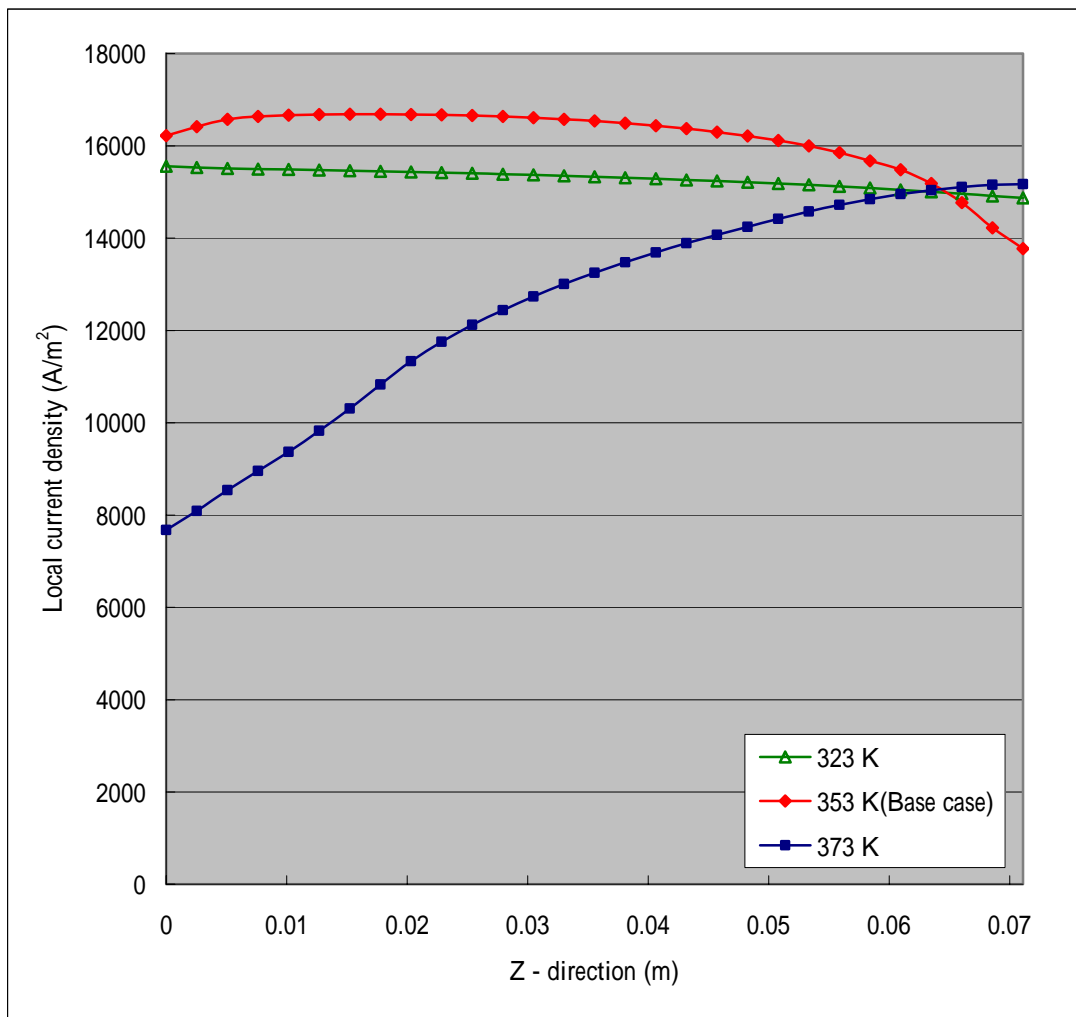


圖4-25 不同操作溫度下，在觸媒層-擴散層介面處之局部電流密度曲線圖
(V=0.15V)

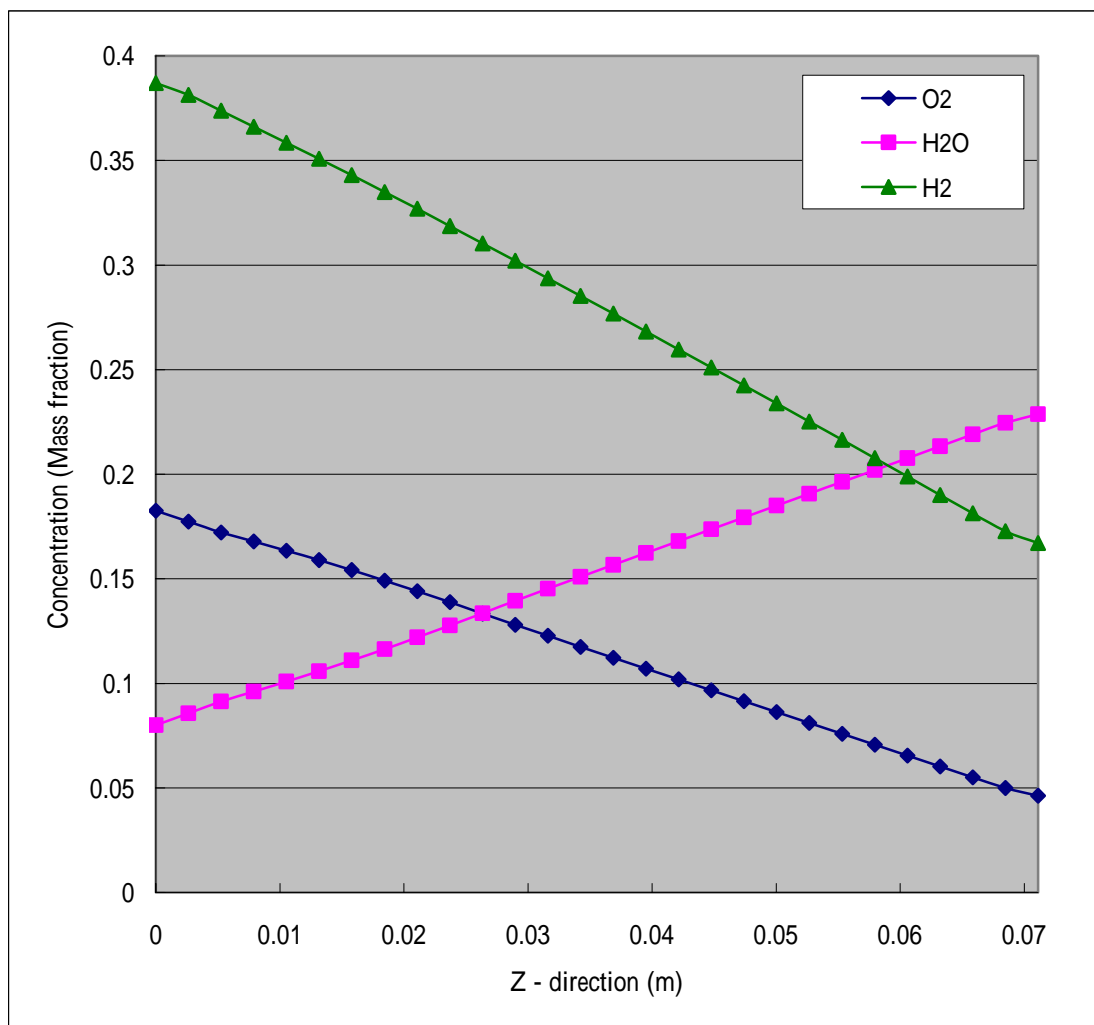


圖 4-26 當操作溫度提高到 373K 時，在觸媒層-擴散層介面處之濃度曲線圖 (V=0.15V)

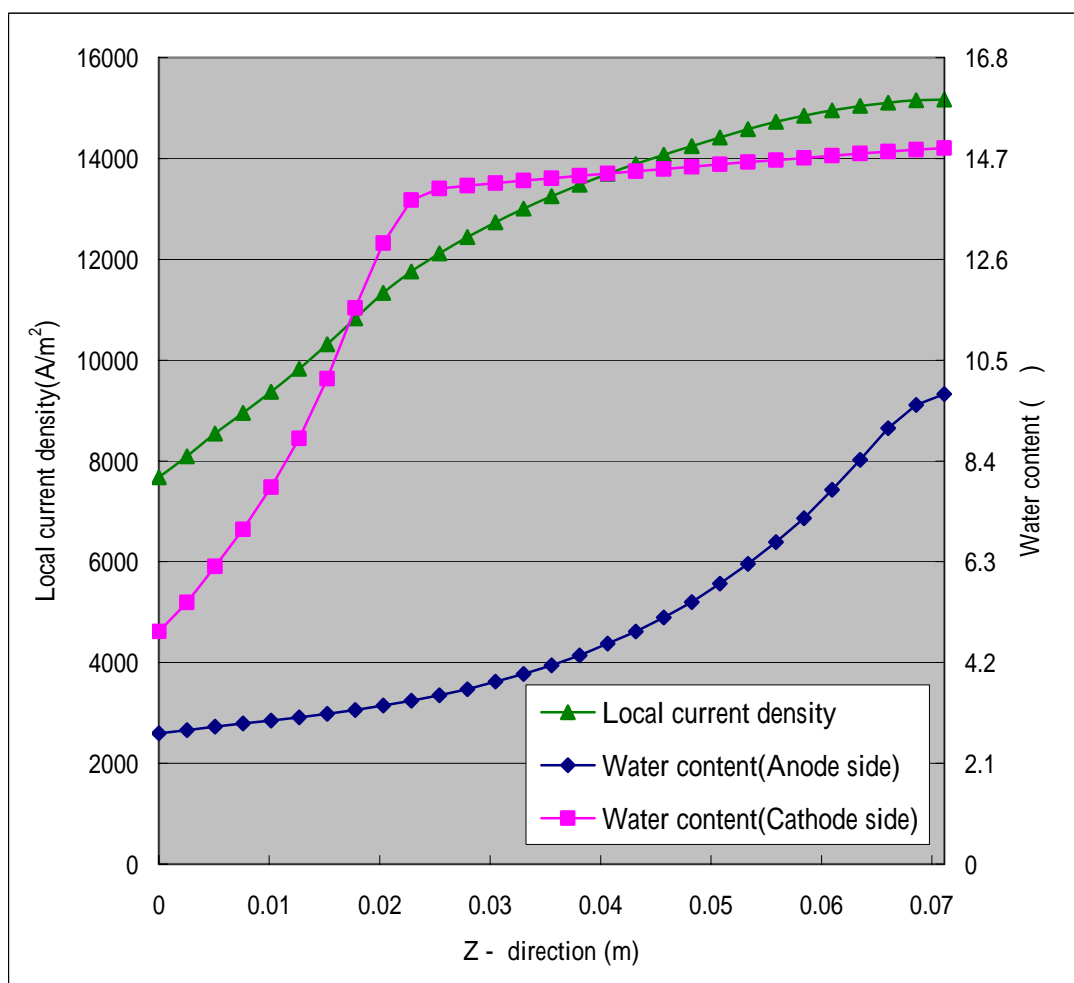


圖 4-27 當操作溫度提高到 373K 時，在觸媒層-擴散層介面處之膜內水含量與局部電流密度曲線圖 (V=0.15V)

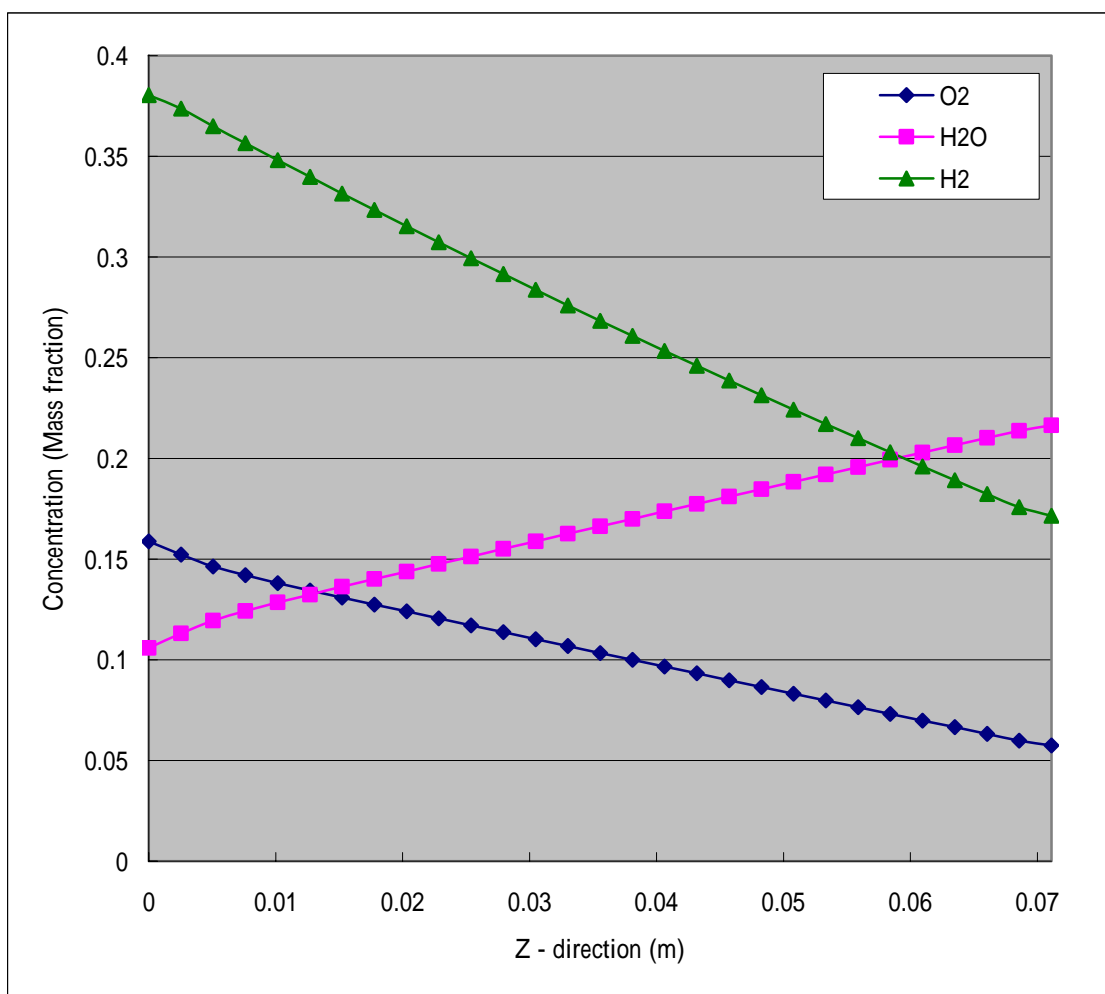


圖 4-28 當操作溫度降低到 323K 時，在觸媒層-擴散層介面處之濃度曲線圖
(V=0.15V)

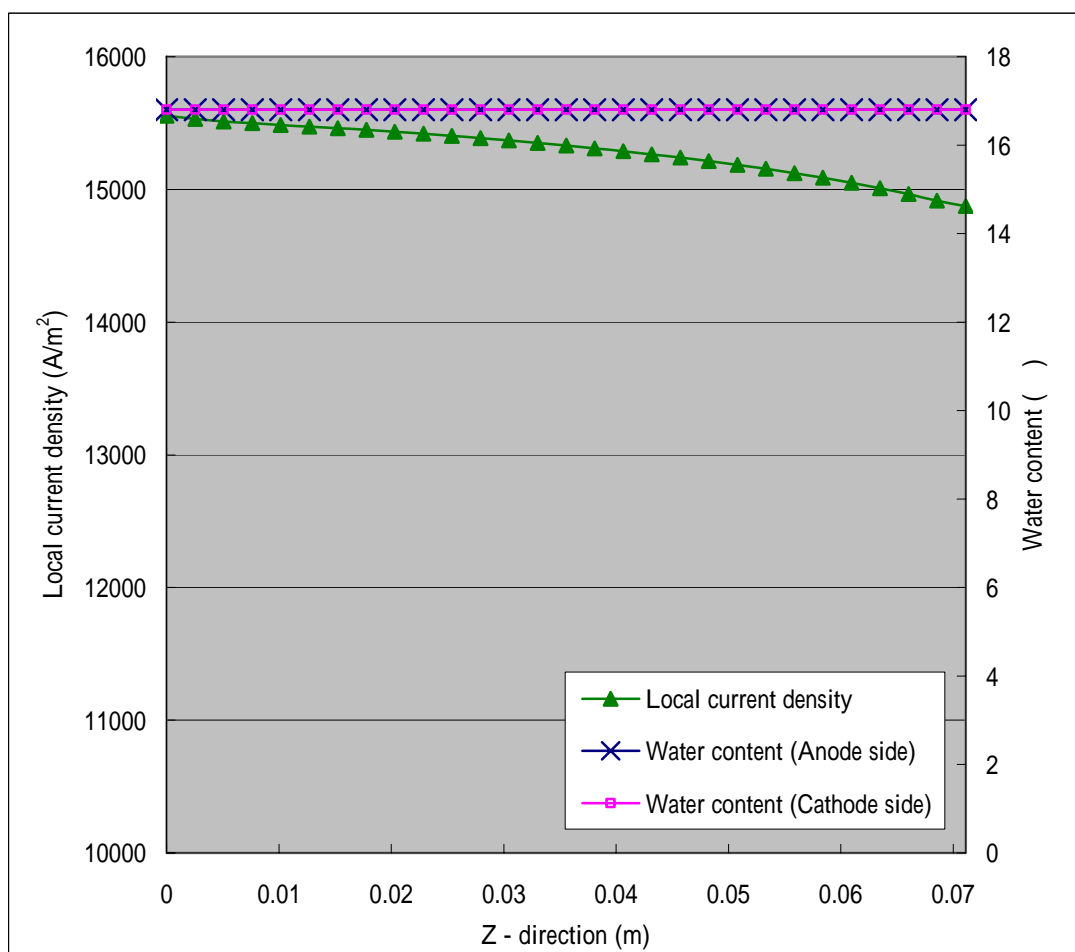


圖 4-29 當操作溫度降低到 323K 時，在觸媒層-擴散層介面處之膜內水含量與局部電流密度曲線圖(V=0.15V)

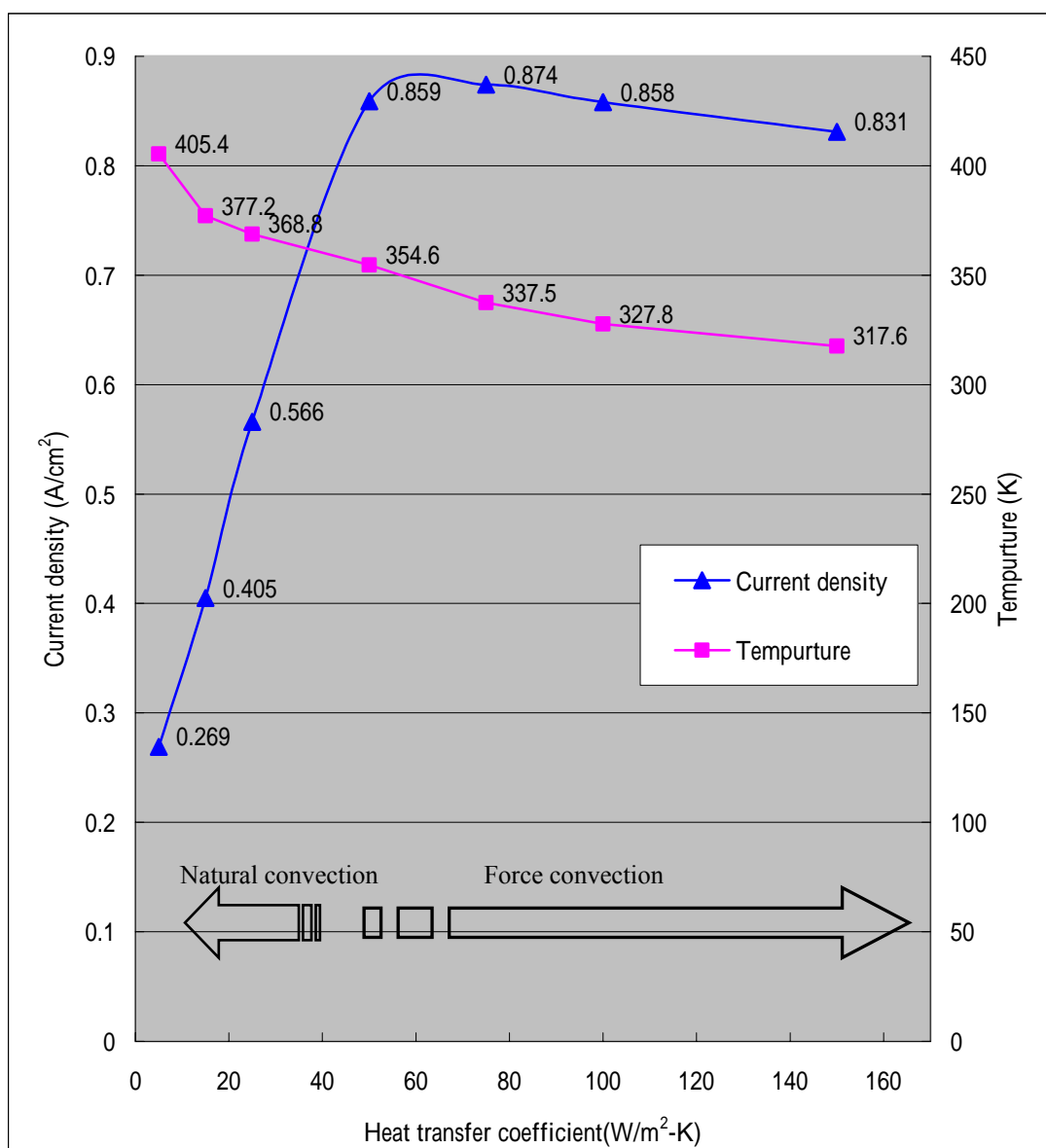


圖 4-30 在自然及強制對流下，對系統溫度與電流密度的影響 ($V=0.45V$)

4.5 不同操作壓力的影響

本節將探討燃料電池之陽極與陰極側因反應氣體的壓力對燃料電池之影響，兩極流道的壓差會影響膜內水分的遷移，使得陰極產生的水能回移至陽極，使薄膜內含水量保持均勻濕潤分佈，將電池維持良好性能。以下將說明燃料電池在不同(陽極/陰極)氣體壓力 3/5、3/4、3/3、3/2、3/1 以及 1/1atm(入口流速固定)對 PEM 燃料電池的影響。

圖 4-31 所示為不同流道氣體壓力之(a)電池性能曲線圖及(b)電池功率密度圖。當入口壓力改變，發現在可逆電壓(OCV)也會跟著改變。由 Nernst 方程式可知，可逆電壓與壓力呈對數的關係，當增加反應氣體分壓，可以改善氣體的質傳能力，所以電池在高電流密度時，提高氣體壓力對電池性能有很大的影響。

圖 4-31(a)當陰極操作壓力從 1atm 提高到 2atm 時，性能曲線明顯提高，極限電流密度約為 $1.05\text{A}/\text{cm}^2$ ；當提高到與陽極側同為 3atm 壓力時，性能曲線提高幅度不大，極限電流密度約為 $1.22\text{A}/\text{cm}^2$ 。因高電流密度時，膜內的電滲效應大，若陽極與陰極沒有壓力梯度存在，水分子回擴散至陽極的量勢必變少，此時電滲會將水分子由陽極側遷移到陰極側，加上陰極產生的水，會使陰極累積水變很多，而影響到氧氣的質傳能力；提高到 4atm 壓力時，又變成有壓力梯度效應，所以性能曲線又能明顯提高 $1.57\text{A}/\text{cm}^2$ ；若在持續再將壓力提高，性能提高不大。目前以操作壓力在 3/5atm(Base case)的燃料電池性能及輸出功率密度最佳，極限電流密度可達到 $1.59\text{A}/\text{cm}^2$ ，如圖 4-31(b)所示，功率密度約為 $0.38\text{W}/\text{cm}^2$ 。

若在沒任何外在加壓時，以 1/1atm 進入流道的氧氣濃度會很快被消耗完，不像在高壓力時燃料濃度那樣充足，所以質傳限制變得很重要，如要改善 1/1atm 等壓後半段壓降非常快，可能要增加氣體速度來著手，看是否能提升電流密度。提高反應氣體的壓力，氣體密度和濃度都會增加，則可以改善氫氧氣體的質傳能力，來提升電池性能，但加壓氣體需要額外泵浦會消耗系統功率，因此，若以整個燃料電池系統來考量，是會降低系統效能，故在實際應用上是不會將入口壓力給予過高，之間的優劣未來還需進一步評估。

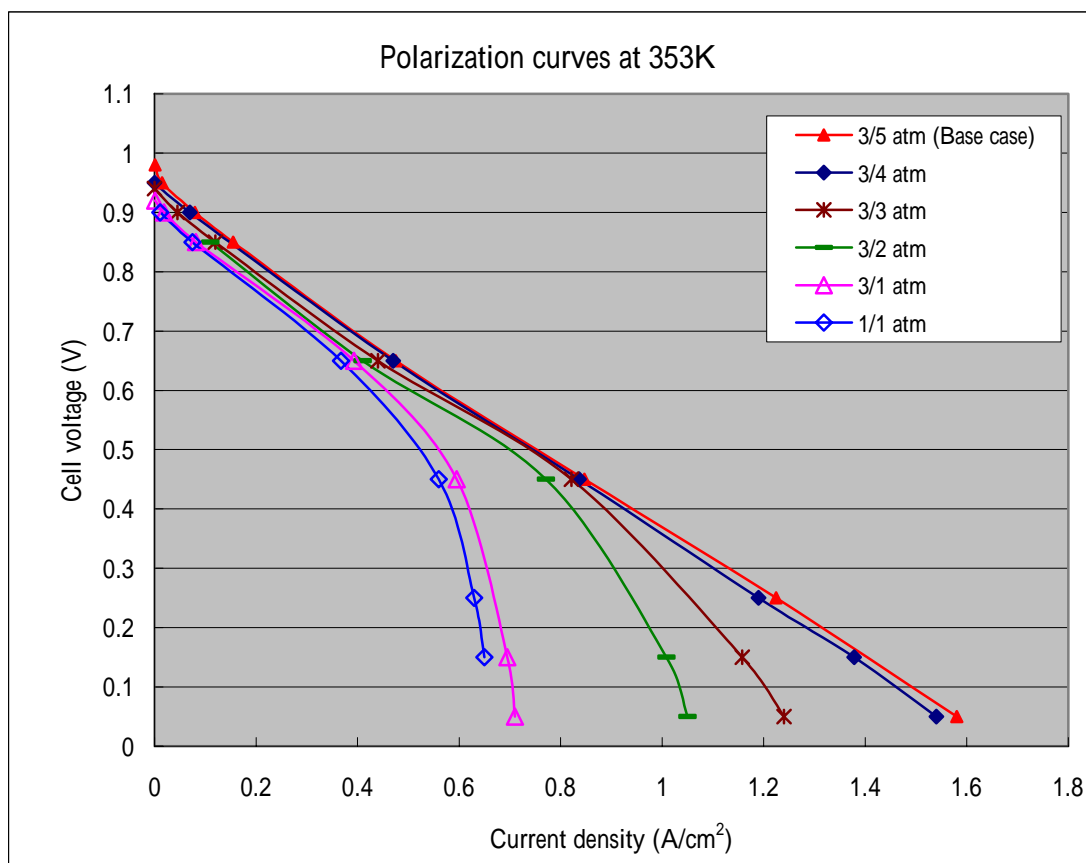
圖 4-32 所示為不同操作壓力時，沿著陰極側流道方向的氧氣濃度(質量分率)的消耗情形。當通入較高的壓力，在觸媒層的氧濃度較高，就會產生較大的電流

密度，改善極限電流密度；當壓力低於 3 atm 時，出口處附近的氧氣消耗殆盡，此時會使極限電流密度迅速下降。

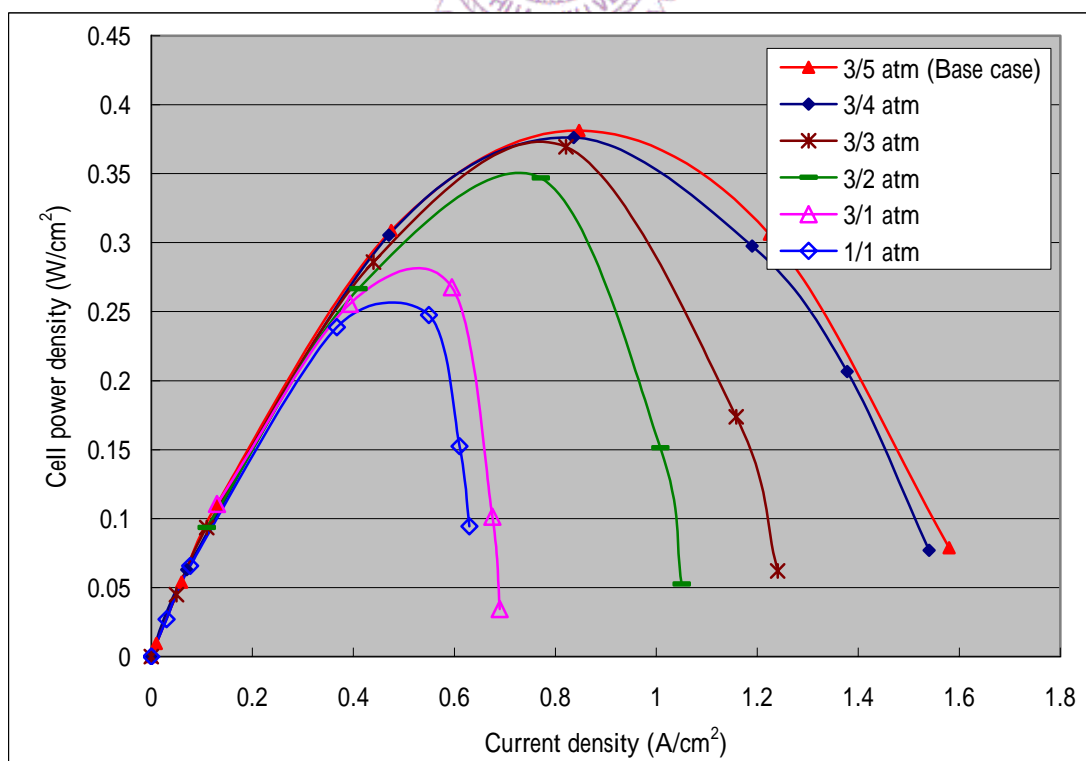
圖 4-33 所示為不同操作壓力對膜內水含量(a)薄膜陽極側及(b)薄膜陰極側之影響。電池電壓固定在高電流密度(0.15V)時，當陰極氣體壓力降低，水分子回擴散效應變弱，使陽極薄膜側水含量會變少，陰極薄膜側水含量會變多；當陰極氣體壓力低於 3atm 時，由於缺少水分子回擴散效應，且在高電流密度下，會使得大量水分子遷移至陽極薄膜側，導致薄膜水分佈很差。

圖 4-34 所示為不同操作壓力時，沿著陰極側流道方向的局部電流密度分佈。沿著陰極側流道方向之氣體擴散層-觸媒層的介面處之局部電流密度。陰極側壓力從 5atm 降至 1atm，可明顯看出流道下游處之局部電流密度，會隨著壓力降低而下降；一但陰極通入壓力為 1atm，在入口處局部電流密度會迅速的下降，至下游出口處時，所產生的局部電流密度已非常少。

圖 4-35 所示在不同操作壓力時，系統溫度與氧濃度分佈圖。分別比較壓力 3/5 與 1/1atm。如圖 4-35(a)所示在 1/1atm 等壓時，由於少了壓力的推動，氧氣的擴散情形會變得很差，尤其是在越高的電流密度下，氧濃度會越差，甚至一進入流道就馬上會被觸媒層上電化學作用而被消耗，所以的溫度分佈會與有壓差流場會有所不同，溫度都集中在入口端，之後因氧濃度不足，產生電化學反應變少，所以溫度提升很少。如圖 4-35(b)，當壓力提高為 3/5atm，氧濃度的擴散佳，觸媒層上可反應的氧濃度提高，產生的電流密度大且均勻分佈，故溫度分佈會很均勻在觸媒層與擴散層之間。



(a) 電池性能曲線圖



(b) 電池功率密度圖

圖 4-31 不同氣體流道壓力之(a)電池性能曲線圖及(b)電池功率密度圖

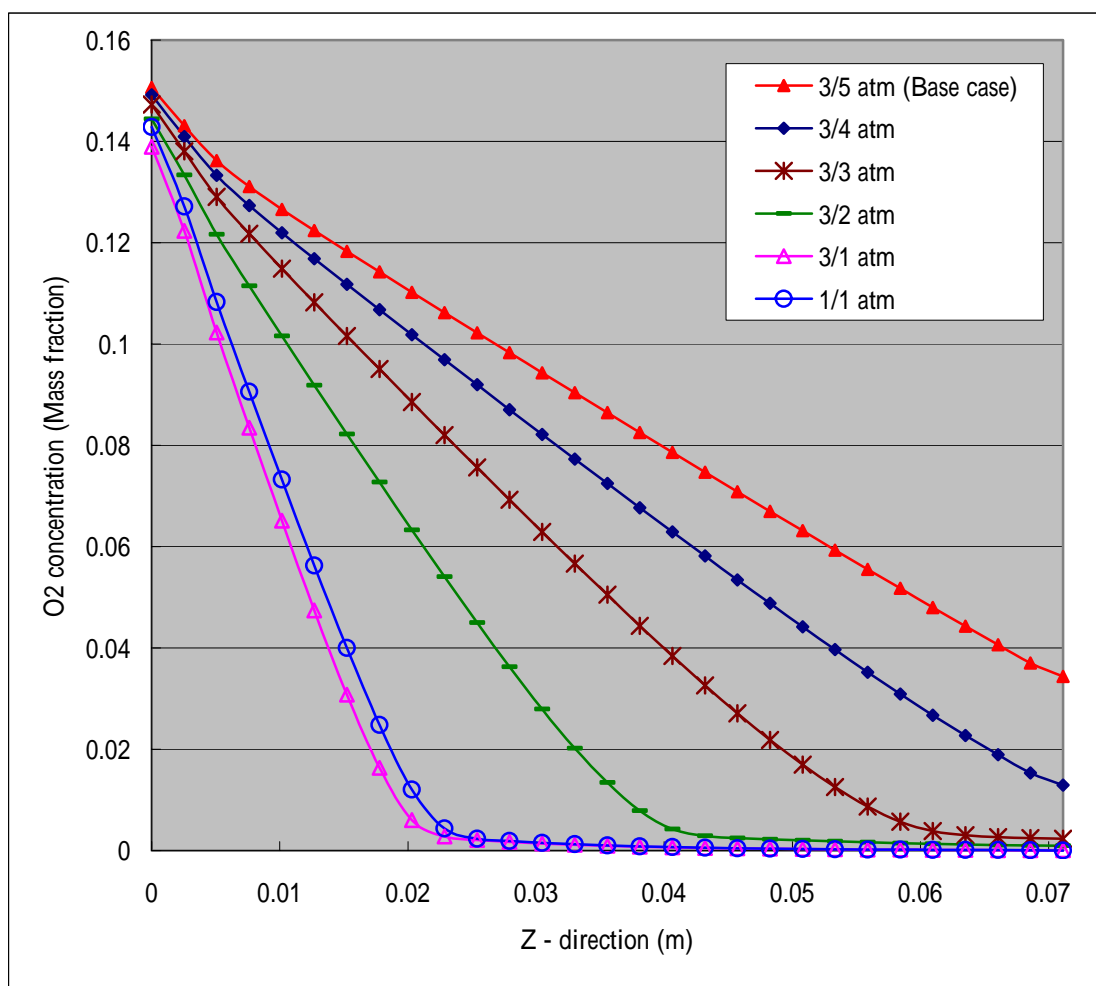
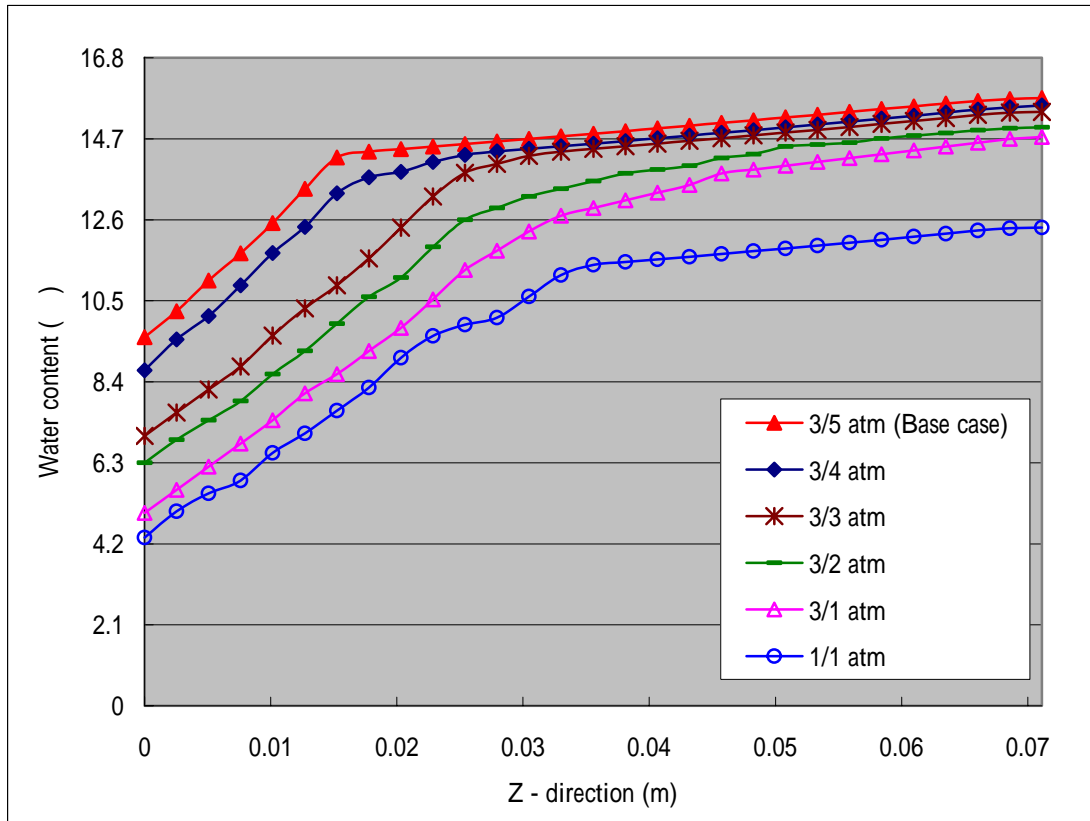
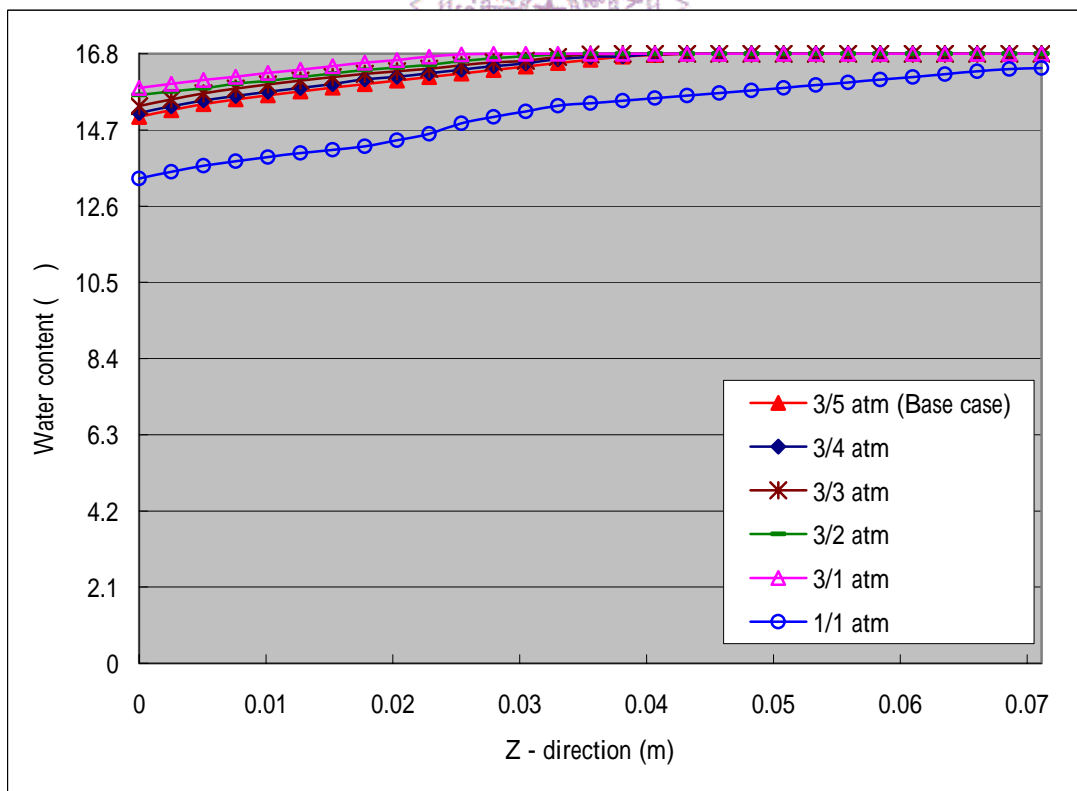


圖 4-32 不同操作壓力時，沿著陰極側流道方向之氧氣濃度(質量分率)消耗情形($V=0.15V$)



(a) 薄膜陽極側



(b) 薄膜陰極側

圖4-33 不同操作壓力對膜內水含量(a)薄膜陽極側及(b)薄膜陰極側之影響
($V=0.15V$)

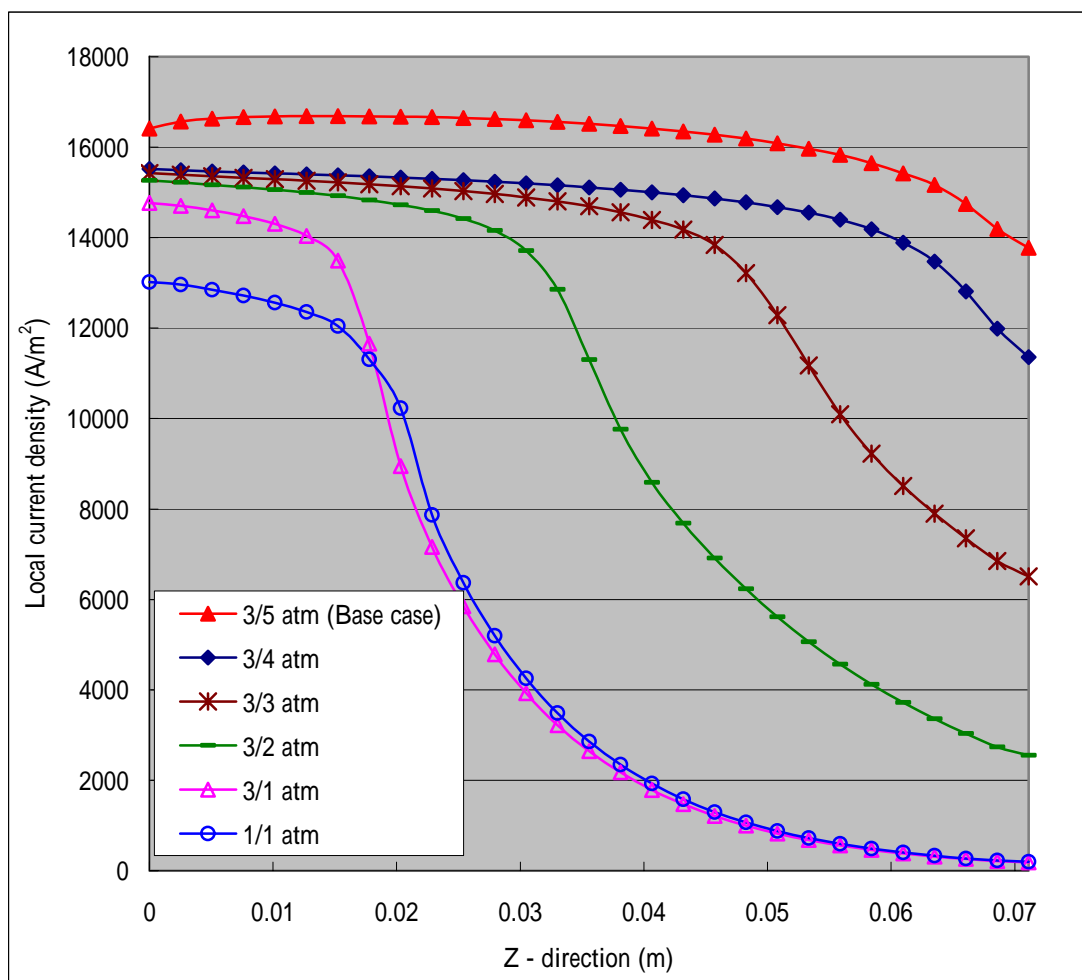
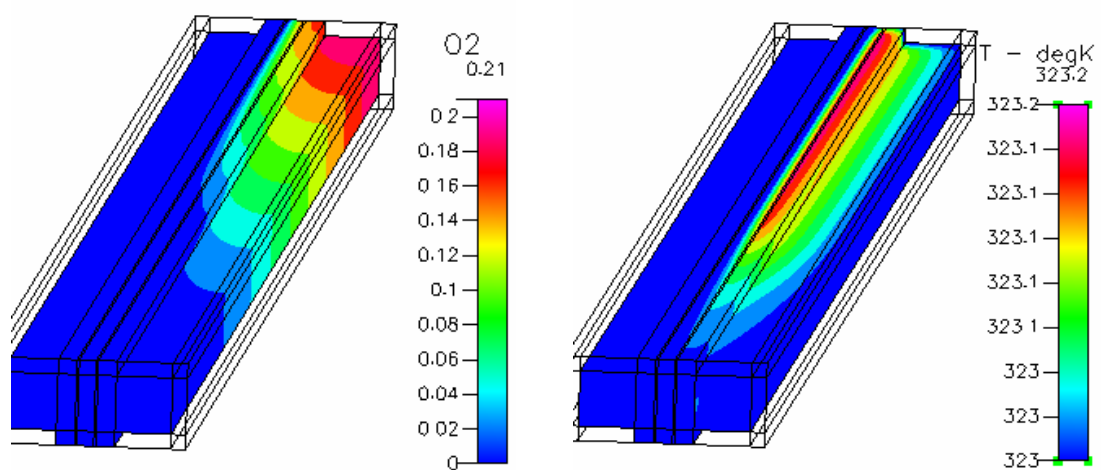
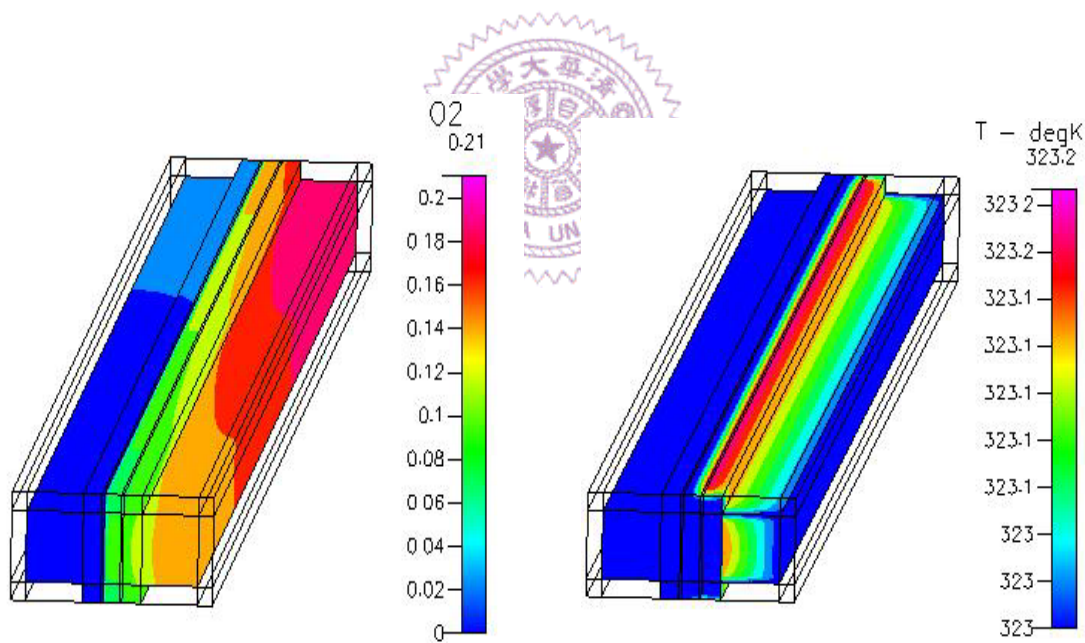


圖 4-34 不同操作壓力時，沿著陰極側流道方向之局部電流密度曲線圖
($V=0.15V$)



(a) 等壓1/1



(b) 壓差3/5

圖 4-35 不同操作壓力時，系統溫度與氧濃度的分佈圖 ($V=0.45V$)