

### 第三章 電熱流力傳輸的模擬理論與原理

#### 3-1 多孔性介質中傳輸現象

流體流經多孔性材質的質量及動量守恆方程式分別為[17]

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

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon\rho U) + \nabla \bullet (\varepsilon\rho UU) = -\varepsilon\nabla p + \nabla \bullet (\varepsilon\tau) + \varepsilon B + \frac{\varepsilon^2\mu U}{\kappa} \quad (2)$$

式中  $\rho$  為流體密度， $p$  為壓力， $\mu$  為流體的黏滯係數， $\tau$  為剪應力， $B$  為流體所受的重力， $U$  為流速， $\varepsilon$  為材質的孔洞率(材質中洞所佔的體積比上材質的總體積)， $\kappa$  為可滲透率(其值為在多孔性材質中有效體積比上面積的平方)。方程式(2)中的最後一項為施加在多孔性材質壁上的 Dracy' s drag force，通常表示流體流過多孔性材質後所造成的壓力降。一般而言，其是非等向性的，也就是不同方向上的壓降可以是不同的。當在純流體的流道時， $\varepsilon \rightarrow 1$  及  $\kappa \rightarrow \infty$ ，此時方程式(1)和(2)，即恢復至 Navier-Stokes equation.

能量守恆方程式為

$$\frac{\partial}{\partial t}((1-\varepsilon)\rho_s h_s + \varepsilon\rho h) + \nabla \bullet (\varepsilon\rho U h) = \nabla \bullet q + \varepsilon\tau : \nabla U + \varepsilon \frac{dp}{dt} - j_T \eta + \frac{|i \bullet i|}{\sigma} + \dot{S}_h \quad (3)$$

其中  $h$  為混合氣體的焓， $h_s$  及  $\rho_s$  分別為固體的焓及密度，至於熱通量  $q$  則和熱傳導及各成份氣體的擴散性有關，可寫成

$$q = \lambda \nabla T + \sum_{i=1}^{N_G} J_i h_i \quad (4)$$

式中  $N_G$  為氣體分子的總數， $h_i$  為各成份氣體的焓， $J_i$  為擴散通量， $T$  為溶液溫度。至於熱傳導係數  $\lambda$  則和材質孔洞率及其固體特性有關，可表示為

$$\lambda = -2\lambda_s + \frac{1}{\frac{\varepsilon}{2\lambda_s + \lambda_F} + \frac{1-\varepsilon}{3\lambda_s}} \quad (5)$$

式中  $\lambda_s$  及  $\lambda_f$  分別為固體區域及孔洞區(流體區域)的熱傳係數。方程式(3)的最後一項代表了電能所做的功，也就是所謂的焦耳熱(Joule heating)，這些能量交互作用主要是由於相變化所造成的，關於質子交換膜中由於反應物有水產生，而且會有蒸氣產生所造成的水熱管理問題的相關理論將於 3-3 中說明。

對於化學反應中各成份氣體 ( $i=1,2,\dots,N_G$ ) 的質量守恆方程式為

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon \rho Y_i) + \nabla \cdot (\varepsilon \rho U Y_i) = \nabla \cdot J_i + \dot{\omega}_i \quad (6)$$

其中  $Y_i$  為第  $i$  種類氣體所佔的質量分率， $\dot{\omega}$  為在氣相中各成份氣體產物的生成率，至於各成份氣體分子的擴散通量[18]則定義為

$$J_i = \rho D_i \nabla Y_i + \frac{\rho Y_i}{M} D_i \nabla M - \rho M \sum_j D_j \nabla Y_j - \rho \nabla M \sum_j D_j Y_j \quad (7)$$

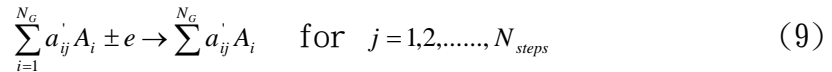
式中  $M$  為混合物的分子量，右邊第一項表示由於濃度不同所造成的 Fickian diffusion，至於後三項則是為了滿足多成份分子的 Stefan-Maxwell 方程式。在此  $D_i$  為第  $i$  種氣體分子在多孔性介質中的有效質量擴散係數，其和介質的孔洞率及 tortuosity 有關，表示為

$$D_i = D_{i,FS} \cdot \varepsilon^\tau \quad (8)$$

其中  $D_{i,FS}$  是分子在自由環境中的擴散係數，在方程式(8)中的 tortuosity 值使用 Bruggeman Model 中的 1.5。

### 3-2 電化學反應

電化學反應發生在觸媒層中孔洞的表面，也就是當流體流至與觸媒層接觸時。將發生在觸媒層表面的多步驟反應式表示為



其中  $N_G$  是氣體的種類， $a_{ij}^{\cdot}$  和  $a_{ij}^{\cdot}$  是標準化之後反應物及產物的 stoichiometric coefficient。所謂標準化是指以一個電子的產生或是消耗為基準。

當反應物從孔洞流經多孔性物質時，會利用擴散效應到達觸媒層，在觸媒的表面

產生堆積或是侵蝕作用，其平衡方程式為

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

其中  $j_{T,j}$  是產生的電流密度 ( $\text{A}/\text{m}^2$ )， $F$  為法拉第常數， $M_i$  為第  $i$  種氣體成分的分  
子量，經過數值差分後，得到反應平衡方程式為

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

式中  $Y_{p,i}$  代表第  $i$  種氣體成分分子在孔洞中所佔的質量分率， $Y_i$  則為在孔洞中流  
體與觸媒交介面上的質量分率， $\delta$  為擴散長度，假設其和孔洞平均大小相等。

至於傳播電流  $j_{T,j}$  則由 Butler-Volmer 方程式得到，方程式寫為 [17]

$$j_{T,j} = \frac{j_{0,j}}{\prod_{k=1}^N [\Lambda_{k,ref}]^{\alpha_{k,j}}} \left[ \exp\left(\frac{\alpha_{a,j} F}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_{c,j} F}{RT} \eta\right) \right] \prod_{k=1}^N [\Lambda_k]^{\alpha_{k,j}} \quad (12)$$

式中  $j_{0,j}$  為第  $j$  步驟反應中的交換電流密度 (exchange current density)， $\alpha_{a,j}$  及  
 $\alpha_{c,j}$  為利用實驗所產生的 Tafel plots 所決定的常數。 $[\Lambda_k]$  為第  $k$  種氣體在交介  
面上的莫耳濃度，而在觸媒層中的產物生成率表示為

$$\dot{w}_i = \rho D_i \frac{Y_i - Y_{p,i}}{\delta} \left( \frac{S}{V} \right)_{\text{eff}} V \quad (13)$$

其中有效面積對體積的比值  $(S/V)_{\text{eff}}$  是直接代表觸媒的性質。從上式可以明顯看  
出流體在孔洞中的擴散係數和觸媒層中有效面積對體積的比值兩各參數對電化  
學反應都有直接且明顯的影響。而在方程式(13)中的電池電位  $\eta$ ，則代表在固體  
及流體中的電位差。

### 3-3 水傳輸現象模擬

PEMFC 中， $\text{H}^+$  會藉由水的作用由陽極滲透移動過質子交換膜至陰極，質子交  
換膜中液態水的輸送主要靠對流、擴散、壓力梯度、表面張力、重力以及移動中  
的質子所造成的電滲透力 (Electro-osmotic Drag)。對於水管理的模式，主要參  
照 [19] 及 [12] 所提出的多相混合傳播方程式

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_d \rho_l s) + \nabla \cdot (\varepsilon_d \rho U \lambda_l) + \nabla \cdot \left( \frac{\alpha M_l}{F} i_F \right) = \nabla \cdot (\varepsilon_d \rho_l D_c \nabla s) \\ - \nabla \cdot \left( \frac{\lambda_l (1 - \lambda_l) \kappa (\rho_l - \rho_g)}{\nu} g \right) + \dot{m}_l \end{aligned} \quad (14)$$

式中  $s$  為水的飽和量，定義為水的體積比上洞的總體積， $\varepsilon_d$  為孔洞在全部乾燥時的孔洞率， $\rho_l$  為水的密度， $\rho$  為氣液兩相的混合密度， $U$  為氣液兩相的混合流速。式中第一項代表水的儲藏量，第二項代表由壓力差所造成的水傳輸現象，至於氣液間的滑移條件則考慮兩相之間的相對移動性，定義

$$\lambda_l = \frac{\kappa_{rl}}{\nu_l} / \left[ \frac{\kappa_{rl}}{\nu_l} + \frac{\kappa_{rg}}{\nu_g} \right] \quad (15)$$

式中  $\kappa_{rl}$  及  $\kappa_{rg}$  代表液體及氣體的相對透率，至於  $\nu_l$ 、 $\nu_g$  及  $\nu$  分別代表液體、氣體及其混合的 kinematic viscosity。一般而言，滲透率會和水的飽和率有關，依據[17]的資料，CFD-ACE+為了簡化數值計算，利用一二次多項式逼近多次曲線，方程式為

$$\lambda_l = s(2 - s) \quad (16)$$

此逼近方程式在  $s=0$  及  $s=1$  時會符合原來的多次曲線。認為利用二次方程式逼近，除可以簡化問題外，並且不會脫離實際情形太遠。

重寫方程式(14)中的第二項

$$\nabla \cdot [\varepsilon_d \rho U \lambda_l] = \nabla \cdot [2\varepsilon_d \rho U_s] - \nabla \cdot [\varepsilon_d \rho U_s^2] \quad (17)$$

帶入方程式(14)之後，整理得到

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_d \rho_l s) + \nabla \cdot (2\varepsilon_d \rho U_s) + \nabla \cdot \left( \frac{\alpha M_l}{F} i_F \right) = \nabla \cdot (\varepsilon_d \rho_l D_c \nabla s) + \nabla \cdot (\varepsilon_d \rho U_s^2) \\ - \nabla \cdot \left( \frac{\lambda_l (1 - \lambda_l) \kappa (\rho_l - \rho_g)}{\nu} g \right) + \dot{m}_l \end{aligned} \quad (18)$$

方程式(18)為一標準的對流擴散方程式，這對數值穩定性有很大的幫助。

由電滲透力所造成的水通量定義為

$$J_{w,EOD} = \frac{\alpha M_l}{F} i_F \quad (19)$$

其中  $M_l$  為水分子量， $F$  為法拉第常數， $\alpha$  為電滲透阻力係數，其明顯的和質子所帶的水分子數相關。當薄膜完全充滿水時，由實驗室測得 Nafion 117 薄膜的  $\alpha$  值介於 2.3~2.7 之間，當完全乾燥時， $\alpha$  值為零。本模式利用

$$\alpha = 2.5s \quad (20)$$

代表電滲透阻力係數和水飽和度之間的關係。

目前在計算多孔性材質中的表面張力，通常是利用擴散差的假設，也就是假設表面張力的大小和水的飽和係數有關，定義表面張力擴散係數

$$D_c = -\frac{\kappa_l}{\mu_l} \frac{dp_c}{ds} \quad (21)$$

其中  $p_c$  為毛細壓力頭， $\kappa_l$  為水的滲透率， $\mu$  為黏滯係數。在 CFD-ACE+ 中使用如圖 3.1 所示的毛細擴散曲線，以估算多孔性流道中表面張力的大小，圖中  $D_{c,max}$  大小為  $10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$  [20]。

在 PEMFC 中液態水的生成主要是由反應所產生的蒸氣水凝結而來，在 CFD-ACE+ 中主要假設相平衡來進行相變化的模擬，允許進行自然有限速度的相變化，根據[11]，得到方程式(18)中水的生成速率

$$\dot{m}_l = \begin{cases} M_l k_c \frac{\varepsilon x_w}{RT} (x_w P - P_{sat}) & \text{if } x_w P > P_{sat} \\ M_l k_e \frac{\varepsilon x_l}{M_l} (x_w P - P_{sat}) & \text{if } x_w P < P_{sat} \end{cases} \quad (22)$$

式中  $k_c$  及  $k_e$  分別為凝結及蒸發的速率常數， $x_w P$  代表蒸氣所帶的壓力， $x_w$  為水蒸氣的莫耳分率，飽和蒸氣壓為  $P_{sat}$ 。CFD-ACE+ 軟體中凝結及蒸發速率常數，與[21]及[20]等人所使用的相同。

至於能量守恆方程式(3)中的最後一項，也就是由相變化所造成的能量變化寫成

$$\dot{S}_h = \dot{m}_l h_{fg} \quad (23)$$

其中  $h_{fg}$  為凝結的潛熱(latent heat)。

液態水的形成會減低氣體分子的擴散速率，當多孔性介質的孔洞由於毛細現象而被水所佔據後，所有的氣體分子將無法擴散至觸媒層參與反應，因此將有效孔洞

率寫成

$$\varepsilon = \varepsilon_d(1-s) \quad (24)$$

並帶入方程式(8)中(Bruggeman model)。式(24)說明了，當  $s$  增加時，濕孔洞率減小，也就是說氣體的擴散係數也會跟著減小。

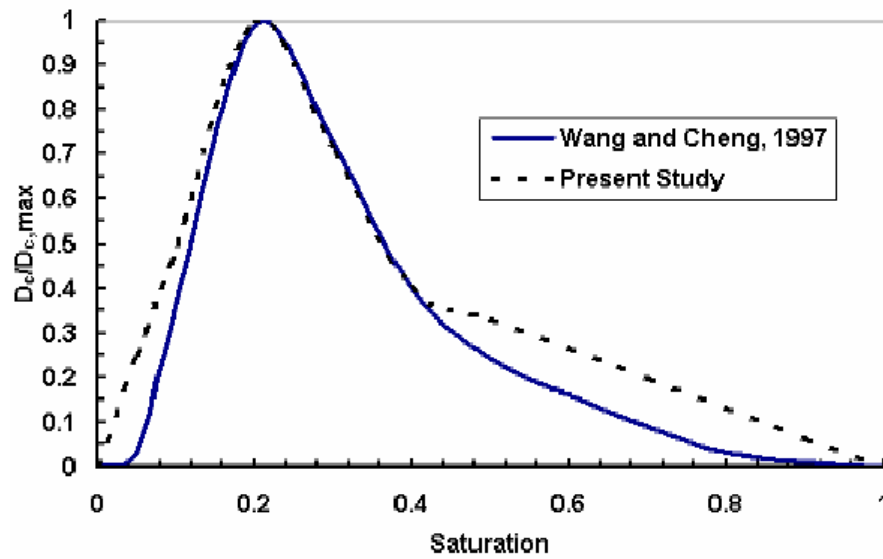


圖 3-1 液態水在水-空氣混合體中的毛細擴散係數比