

第二章 水熱管理與熱水流分析

PEM 燃料電池之水熱管理，對於電池組操作性能影響很大，其主要原因是 PEM 燃料電池所使用是高分子電解質薄膜，膜內的歐姆阻抗與電池內部溼度有非常密切關係。由於反應氣體是由外部供應進入燃料電池內，經內部電化學反應消耗再排離電池組，電化學反應所產生的熱與水在內部分佈有密切關係。燃料電池內部之水熱管理是否恰當，讓內部燃料濃度、溼度及溫度以最佳均勻分佈於燃料電池每一個反應面積上，對於電池性能有極大的影響。以下將簡要說明 PEM 燃料電池之水與熱管理情形，以及回顧這幾年來與水熱管理之模擬分析相關之文獻。

2.1 水管理

PEMFC 之質子交換膜內質子傳導能力與薄膜的水含量關係密切，薄膜在飽和濕潤態時具有較高的質子傳導能力，也有助於電極與薄膜之緊密接觸。水在質子交換膜內的傳輸現象會影響薄膜內的水含量。

薄膜內的水傳輸現象主要有電滲透力、回擴散、及壓力梯度。電滲現象是指質子由陽極遷移到陰極時，會拖著 1~2.5 個水分子。PEMFC 陰極的電化學反應會產生水，此時陰極與陽極表面水分子的濃度差，就會產生回擴散作用，使水分子由陰極回流至薄膜進入陽極。理想操作狀態下，兩者的效應使得水的淨輸送量接近平衡。PEMFC 在實際操作時，兩者往往呈現不平衡狀態，例如高電流密度時將會造成膜內的電滲現象增強，一旦陰極之水回擴散不足，陽極側的質子交換膜容易失水變乾；因此就有必要將陽極氣體增濕，也就是藉助於陽極燃料氣體內的水分子來平衡膜內的水。對陰極而言，高電流密度會產生大量的水，當水無法完全擴散回陽極或者適時排除時，陰極的水氾濫會阻礙氣體擴散。

水管理對 PEM 燃料電池的性能具有關鍵性的影響，缺乏適當的水管理將使得燃料電池內水的分佈異常，造成薄膜失水過乾、電極水氾濫、以及反應氣體被水蒸汽稀釋等負面影響。一般來說，PEMFC 在實際操作時，反應氣體進入電池前是必須進行增濕處理。

2.2 熱管理

PEM 燃料電池之操作溫度，對於電池組有著多方面影響。操作於低溫時，表示電化學反應速率慢；若操作於較高溫度，表示電化學進行反應速率快，且由於電池與外界的溫差大，所以散熱較佳。不過一般 PEM 燃料電池之操作溫度不宜超過 90~100°C，以免電解質膜失水過乾而使質子傳導能力變差。

一般 PEM 燃料電池之電化學反應中有一半的能量是以廢熱的形式出現。若廢熱無法迅速排除，電池溫度勢必會持續上升，造成膜內受損變乾而使質子傳導能力變差。為了維持燃料電池組，在穩定的溫度操作，需有適當之散熱設計。

目前常見的散熱技術，可利用空氣或液態水來冷卻電池組。以空氣冷卻方式，是在電池組內設置具有散熱通道之集電板來達到冷卻效果，不過當輸出功率較大時，僅靠空氣無法帶除廢熱；此方式就不適用，必須藉由水或乙二醇的混合物的循環方式，將電池操作產生熱帶走，以適度控制電池組的操作溫度。

2.3 文獻回顧

由於 PEM 燃料電池的結構非常緊密，再加上極強烈的化學反應環境，無法利用實驗測量的方法瞭解重要參數間的關係，因此必須借重數值模擬的方法來尋找適當的設計參數及操作條件。PEM 燃料電池數值模擬非常具有挑戰性，模擬的現象為多種流體、多相、及多維度之熱傳流力分析，再加上電化學反應之質傳效應。上述現象均發生於不規則幾何形狀之多孔介質中。PEMFC 模擬模式的文獻回顧簡述如下。

一個好的數值模式可以正確模擬燃料電池內部傳輸機制，如水、熱、質傳現象，模擬結果可以減化設計流程與實驗所花需時間與金錢，能有效提升電池效率以達到電池發電效率最佳化之目的。PEM 燃料電池分析模式的建立與發展已有多年的歷史，參考最近十幾年來 PEM 燃料電池數值模擬模式，可分幾個階段，一維模式、近似二維模式和二維模式、三維模式傳輸現象，從單相流分析到考慮雙相流的效應。

質子交換膜燃料電池分析模式的發展，早期是由 Springer et al.^[7]及 Bernardi

and Verbrugge^[8]建立一維模式，他們只考慮穿越薄膜方向的變化，得到一些流場初步現象，往後所建立的多維模式幾乎是採用這兩篇文獻的理論。

Springer et al. (1991)^[7]的 PEM 燃料電池分析模式為等溫、一維穩態之數學模式，其模式考慮水擴散率、電滲透率、水吸附和薄膜導電率；模式中忽略水傳輸中壓力驅動現象。模擬結果顯示在一般操作情形下的薄膜電滲透率為 $0.2 \text{ H}_2\text{O}/\text{H}^+$ ，遠小於實驗測量之飽和濕潤的薄膜電滲透率；以及使用較薄的薄膜越能降低阻抗的問題。Springer et al. (1993)^[8]發展的模式可以分析膜電解組(MEA)的一維現象，模式主要探討陰極側的反應及傳輸行為。薄膜電位損失僅為總電位損失的一小部分，主要的電位損失還是在陰極電極；若以氧氣替代空氣，陰極電位損失相對減少，使得薄膜電位損失變得很重要。文中還探討觸媒層厚度的均勻性對電位損失的影響，模擬結果顯示當觸媒層厚度的均勻性降低，陰極電位損失反而減少，原因是在觸媒層較薄區域，質傳阻力變低而提升電池性能。但模式中忽略了觸媒層較薄區域，會因觸媒數量不足反而導致反應速率變低。

Bernardi and Verbrugge (1991)^[9]發展之一維單電池數學模式，主要探討陽極極化特性、水傳輸和觸媒使用率。模式是包括質量、動量和能量守恆定律，及四個基本現象方程式：使用 Stefan-Maxwell 方程式來描述多種成份氣體傳輸、Nernst-Planck 方程式來計算在薄膜上離子的傳輸、Butler-Volmer 方程式來描述電化學反應、Schlogl 方程式來計算在薄膜上水的傳輸速率。結果顯示如薄膜在飽和濕潤下，在較高電流密度時（高於 $200 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ），阻抗對電池有明顯影響；而陰極反應在任何電流密度下對電池電位都有明顯影響。文中提到水輸送驅動主要是受壓力和電滲透力的影響；在低電流密度時（小於 $125 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ），壓力梯度效應高於電滲效應，所以水會因壓力驅動由陰極往陽極移動；在高電流密度時（大於 $175 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ），主要是由電滲透力帶著水分子由陽極往陰極遷移。Bernardi and Verbrugge (1992)^[10]的另一項研究是在探討會影響電池性能的因素，以及說明在電池內的複雜氣液相傳輸機制，並將計算所得的電池性能曲線與實驗數據比較。分析結果明顯看出薄膜脫水現象會降低電流密度。亦顯示在實際操作範圍下，無需外部增濕，陰極產生的水足以供應薄膜足夠的濕潤。

以上所述的一維模式都是假設系統操作在等溫等壓下，而且都只侷限在膜電極組(MEA)上，未將流道方向的反應消耗以及堆積產物量納入考慮，不過分析

結果已能初步模擬燃料電池的基本現象。與實驗獲得之性能曲線圖比較，在低電流密度範圍內，預測的結果還算合理；但在高電流密度時，就有明顯的差異。Fuller and Newman^[11]、Nguyen and White^[12] 和 Yi and Nguyen^[16]開始在模式中考慮二維效應，即同時考慮薄膜穿越以及流道方向的變化；對燃料電池操作和水熱管理的方面有顯著影響。

Fuller and Newman(1993)^[11]發展之近似二維模式，即是通過薄膜方向之一維質傳和在流道方向之一維熱傳，來探討電池的水熱管理的問題；燃料的使用率是使用濃度解析理論(Concentrated Solution Theory)，能準確處理在薄膜上多種成份傳輸以及研究水分佈對熱傳之影響。結果顯示，反應氣體會沿著流道在不同氣相成份、溫度和薄膜濕潤情形下，由於反應氣體的消耗，濃度會逐漸降低，所以輸出的電流密度會因不同流道位置而改變。

Nguyen and White(1993)^[12]所使用的模式是探討如何利用不同的增濕系統設計，來改善在陽極側薄膜的乾化情形，其中以液態水注入設計(Liquid Water Injection)能有效處理水熱問題，策略是將液態水注入陽極流道來改善電池性能，不僅能保持陽極側薄膜的濕潤度，同時也能將廢熱移除。另外 Vanderborgh et al. (1990)^[13]的設計是利用氣體再循環風扇、增濕器、熱交換器，來改善陽極端的濕潤情形與陰極端的水和熱移除。Watanabe et al. (1993)^[14]提議使用毛細材質來移除在陰極端的液態水。Voss et al. (1995)^[15]提出一種新式水管理技術，為陽極水移除法(Anode Water Removal)。主要是利用陰極水的回擴散率，使得薄膜內含水量增加，同時利用陰極與陽極間的壓力梯度，增加陰極流向陽極的水量。

Yi and Nguyen(1998)^[16]建立的 PEM 燃料電池數值分析模式，主要分析在不同的增濕設計與操作參數下，各參數沿著流道方向變化情形，以及對電池的性能影響。這模式主要是延伸 Nguyen and White^[12] 的模式，壓力梯度使得水能回傳遞通過薄膜的現象，並可以計算沿流道方向溫度分佈、並模擬中考慮以自然對流移除熱、考慮氣體同向流與反向流的熱交換。模擬結果顯示，沿著陽極側流道方向的水蒸汽的分壓、電流密度、薄膜傳導度會隨著反應的進行慢慢降低；陰極反應會產生水，故在入口處水蒸汽分壓會先升高，之後才會緩慢降低。模擬結果也證實以液態水注入陽極的設計，能提高電池性能。在高電流密度時，陰陽側壓差越大，電池性能越好，特別是當陰極壓力從 1 大氣壓增加到 2 大氣壓時，電池

性能有明顯差距。不同氣體流向影響，以反向流移除熱的能力較好，並且性能也較好。

這些早期發展的模式均採解析(Alytic)的方式，故需要非常多的假設與簡化，因此模擬結果與實際操作會有些差距。近年來，Gurau et al. 和 Um et al. 開始採用計算流體力學(CFD)模式來分析 PEM 燃料電池。

Gurau et al. (1998)^[17]最先進行二維 PEMFC 數值模式分析，模式中考慮燃料及氧化劑兩個氣體通道以及膜電極組。其中觸媒層模式相似於 Bernardi and Verbrugge (1992)^[10]，高分子薄膜的模式相似於 Verbrugge and Hill(1990)^[9]，主要都是針對 Navier-Stokes 方程式之連續、能量和成份方程式進行求解，分析沿著陰極的氣體擴散層與流道介面的氧氣和水蒸汽莫耳分率分佈；以及沿著薄膜與觸媒層之介面的局部電流密度分佈。

Lee et al. (1998)^[18]建立 PEM 燃料電池堆的 MEA 數值模式，此模式使用經驗關係式來描述 MEA 電化學的特性，結果包括 MEA 層內溫度、壓力、溼度、氧氣分壓和電流密度之間的關係圖。

Okada et al. (1998)^[19]所建立的模式，主要分析薄膜內的水傳遞現象。探討在不同電流密度時，對薄膜潤濕的影響，影響因素有膜內水含量、薄膜厚度和氣體增濕情形。模擬結果顯示，薄膜陽極側會有乾化現象發生，在高電流密度時更為嚴重。如果能提高電池操作溫度，就能減緩薄膜乾化和阻抗極化的問題，提高氣體壓力，使得在薄膜與陽極側的介面處有充分水濃度。

Yi and Nguyen(1999)^[20]提出指叉型流道之二維多種氣體成份傳輸模式，主要是探討陰極端的現象，結果顯示提高反應氣體流率、減少電極厚度和流道肩部的寬度，可提升平均的電流密度，與改善電池性能。

Singh and Djilali(1999)^[21]發展二維 PEMFC 的質傳現象，研究的主要目的是要了解在電池內的傳輸過程，以改善水熱問題和減緩質傳限制。此模式考慮了增濕燃料(H_2 、 CO_2 和 $H_2O_{(v)}$)和增濕氣體(O_2 、 N_2 和 $H_2O_{(v)}$)在多孔性材質的擴散，以及液態水在電極及薄膜的對流和電滲透傳輸現象。熱力動力平衡位勢的計算是使用 Nernst 方程式，而反應動力是使用 Butler-Volmer 方程式，並以有限體積法來求解微分方程系統。模擬結果顯示，由於氧氣反應速率過於緩慢影響，主要極化損失是來自於陰極端；水管理對電池性能有很大的影響。電極的孔隙度會影響

反應氣體的傳輸，所以選用孔隙度越高的材料，電流密度也越大。

Um et al. (2000)^[22]以暫態、單相 PEMFC 模式為主，主要引用 Wang et al.^[52]電化學模式結構，其研究重點在於電化學反應、電流分佈以及燃料傳輸。他們利用計算流體力學(CFD)程式，成功模擬出燃料電池之多維度現象，CFD 模式不僅能夠預測 Ticianelli et al. (1988)^[23-24]實驗的極化性能曲線，也能詳細看到電池內的電化學反應和產物分佈情形。研究結果顯示，當陽極入口是使用重組氣體，必須考慮氫氣稀釋影響，此影響將會減少氫氣擴散至觸媒區的量，降低電池電流密度。

為了要更了解實際燃料電池的性能，最近幾年都已開始發展到三維模式的模擬，重點是在複雜氣體流道的設計和雙相流傳輸上，模式獲得薄膜上的空間電流密度分佈，包括沿著流道流動方向和穿越薄膜流動方向。

Shimpalee et al. (2000)^[25-26]使用 FLUENT 商用軟體來模擬 PEMFC 三維現象，主要是探討在不同入口氣體濕度對於電池性能的影響，結果顯示當陽極入口氣體濕度越高，越能有效提高電池性能。

Dutta et al. (2000)^[27]建立三維單相 PEMFC 數值模式，用於平行(Straight)流道的分析，以三維模式討論在電化學反應發生時，質量消耗對動量傳輸的影響。模式主要是分析不同薄膜厚度和電池電壓對於局部電流密度和淨水傳輸率的影響。次年 Dutta et al. (2001)^[28]使用相同之模式，將分析的流道改成蛇型(Serpentine)流道，預測陽極與陰極流道間質傳交換情形。

Berning et al. (2002)^[29]使用 CFX 商用軟體來模擬非等溫狀況下之三維水傳輸現象，模式中包含了在觸媒層產生之不可逆熱和熵熱項以及在薄膜的焦耳熱，模式中假設薄膜為完全飽和濕潤，但忽略液態水生成和任何相變化現象。結果顯示在電池 MEA 內有溫度梯度的存在情形。

Djilali and Lu(2002)^[30]針對電池性能與水傳輸間的關係作模擬分析，分析中考慮溫度、氣體壓力梯度、及質傳特性，尤其是注重水的產生與移除。熱力動力平衡電位的計算使用 Nernst 方程式，反應動力的計算是使用 Butler-Volmer 方程式。結果顯示水管理是很重要的，氣體增濕能夠防止陽極薄膜乾化，以及有效將水移除能夠防止電極水氾濫現象。

Um and Wang (2004)^[31]建立之三維數值模式，分析對流型和指叉型流道質

量傳遞與電化學反應之間的互相影響，結果顯示指叉型流道可藉由強制對流效應，能有效改善氧氣的質傳能力並且能將水移除。

以上模式或分析均是假設氣體流道及擴散層為單相傳輸模式，尚未分析液態水的傳輸現象，以下將探討雙相流(Two-phase)模式。

Wang et al. (1999)^[32]於陰極氣體流道和擴散層加入雙相流模式，Wang et al. (2001)^[33]發展 PEMFC 的陰極端之雙相流模式，主要是使用 Wang and Cheng(1997)^[51]的多相混合(M²)模式。以 Darcys Law 分析水在多孔介質中的傳輸，氣體擴散層的液態水傳輸為毛細壓力和重力的函數。

Baschuk and Li (2000)^[34]的研究顯示，氣體擴散層若存有微量液態水，在高電流密度時就足以阻礙一些擴散層的孔洞，影響電池性能。

He et al. (2000)^[35]的 PEMFC 指叉型流道之二維雙相模式，模擬具有親水性的氣體擴散層中之液態水的毛細傳輸現象，液態水傳輸速度是與氣體速度及飽和液態水梯度成比例，Nguyen(2001)^[31]利用相同模式，分析對流型流道之 PEM 燃料電池。

You and Lin (2002)^[36]發展之二維雙相流模式，為半電池模式，即只分析電池的陰極端部分，針對電流密度、操作溫度、以及入口增濕溫度做細部探討。但模式尚無法量化薄膜上的水含量分佈，也無法知道擴散層與肩部之間液態水堆積量。研究結論指出：(1)淨水傳輸速率主要受到操作電流密度、陽極和陰極側的水活度(Water Activity)、水分壓、以及薄膜性質的影響，(2)陰極側飽和液態水的生成和分佈，主要與電池操作溫度、入口增濕溫度，以及氣體擴散層空隙率等特性有關，(3)雙向流模式的建立，使得所模擬的現象更為接近實際，進而可以有效改善水熱管理問題。

Stockie (2003)^[37]模擬氣體擴散層的液態水傳輸，考慮親水性和疏水性材質的濕潤度，並考慮孔洞內部水的接觸角，對於毛細壓力和水傳遞的影響。Pasaogullari and Wang (2004)^[38]的模式中，討論孔洞內部不同水的接觸角、孔隙度和濕潤度之影響。