

第一章 緒論

1.1 前言

隨著工業的快速發展下，能源供應與環境污染的問題已日益惡化；較受矚目的除了有關生活環境的空氣污染與溫室效應之外，如何降低能源消耗的速度及替代能源的研發也是未來重要的工作。

近年來，除了尋求新的替代能源外，低污染、高效能新能源的開發已為全球各國一致的目標，其中有關燃料電池研究與發展頗受重視。燃料電池是一種直接轉換能源的裝置，有別於傳統的發電系統，燃料不需經過燃燒，即能產生電能。簡單來說，它是一種透過電化學反應將化學能直接轉換成電能。燃料電池主要燃料為氫氣，可從煤、石油、天然氣等石化能源，經過重組反應後，產生氫氣供燃料電池使用，亦可藉由其他能源，例如太陽能、核能取得氫氣。燃料電池的運作過程中，不會造成空氣污染，亦不會排放二氧化碳，可防止溫室效應的惡化，其效率也比傳統的水力、風力、太陽能、核能發電為高；同時因為噪音低、體積小、進料廣、用途多，可用於可攜式用電、車輛動力、甚至到大型發電廠。

燃料電池的起源可追溯到 1839 年，由英國一位法官 William Grove 所發現。某一天做實驗時，他意外地發現，經由通電可將水分解為氫氣和氧氣，此電解反應逆向進行時可釋放出電能。燃料電池歷經一百多年的研究，卻仍然只是處於實驗的階段；直到 1960 年，美國的雙子星(Gemini V)與阿波羅(Apollo)太空計畫才開始實際應用。1973 年，第一次能源危機後，世界各國認知能源供應的重要，開始訂定能源政策，尋找替代能源，以降低對石油的依賴性。自 1970 至 1980 年間，燃料電池的研發都集中在開發新材料、尋找最佳的燃料供應途徑、以及成本的降低等。1990 年，加州的低污染的车辆法規，促使汽車製造廠尋求可以降低污染的引擎，燃料電池才開始受到進一步的重視。

燃料電池的發展過程中，電池種類相當多可依照操作溫度不同、電解質不同或燃料種類來加以區分，若以操作溫度來分類，可分為低溫型的鹼性燃料電池(Alkaline Fuel Cell, AFC)、質子交換薄膜燃料電池(Porton Exchange Membrane Fuel cell, PEMFC)、直接甲醇燃料電池(Direct Methanol Fuel Cell, DMFC)、中溫型的磷酸燃料電池(Phosphoric Acid Fuel Cell, PAFC)、以及高溫型的熔融碳酸鹽

燃料電池(Molten Carbonate Fuel Cell, MCFC)、固態氧化物燃料電池(Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)等^{[1][2]}。在上述各燃料電池中，以低溫型 PEMFC 的發展受到高度矚目，被積極運用在電動車以及可攜帶式用電、3C 家電產品的動力來源。因為可於室溫下操作且可產生較大功率密度、起動速度快、無電解液流失問題。目前發展的幾種不同類型燃料電池作比較，其中最有可能成為汽車動力系統的為質子交換薄膜燃料電池。

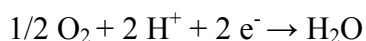
雖然燃料電池無論在性能效率及環保方面均優於傳統的發電方式，但礙於造價昂貴、以及氫氣來源與儲存等方面的問題，以致目前還無法達到商業化的程度。即使如此，歐美等工業先進國家，仍持續投入大量人力物力進行燃料電池技術研究，使近年來燃料電池性能及輕巧化方面已有明顯進步。相信不久的未來，燃料電池會在能源使用上扮演重要的角色。

1.2 PEM 燃料電池簡介^{[1][2]}

燃料電池是一種能源轉換裝置，能將燃料的化學能直接經由電化學反應轉換成電能，只要持續供應燃料，電能供應便不會停止。相較於其他的發電方式，燃料電池有極高的轉換效率。燃料電池的運作原理是利用水電解的逆反應產生電能。PEMFC 以氫氣為燃料氣體，空氣或純氧為氧化劑。PEMFC 以固態之高分子聚合物為電解質，電解質將電池分隔為陰極及陽極兩部分。如圖 1-1 所示，氫氣於陽極氣體流道經觸媒層的催化，解離為氫離子與電子，因此，陽極氧化的半反應式：



氫離子通過質子交換膜往陰極遷移，而電子並無法穿過薄膜，必須經由陽極集電板至外電路對外負載作功後，進入陰極。氧氣於陰極氣體流道與來至陽極的電子以及氫離子在觸媒的催化下，形成水分子，因此，陰極還原的半反應式：



結合以上兩個半反應，就成為 PEM 燃料電池全反應式：



PEM 燃料電池中所產生廢熱是必須移除，移除方式是經由集電板固相的熱

傳導，以及經由流道液相的對流和傳導方式散熱。

目前 PEMFC 最廣泛使用的質子交換膜為杜邦(Dupont)公司發展之 Nafion，其主要化學成分為聚全氟磺酸膜。氫離子雖然能通過質子交換膜，但仍具一般有機物之不導電特性，質子傳遞使得兩極電化學反應順利進行，而陽極端電化學反應所產生的電子經由外電路移動至陰極。質子傳遞快慢直接影響燃料電池的內電阻和輸出功率。質子在膜內遷移時，膜體必須含有足夠的水分子。

PEMFC 所採用的電極為多層結構的多孔性電極，以純鉑(Pt)或碳載鉑(Pt/C)作為電催化劑，各層間細部結構分佈圖如 1-2 所示^[3]。反應氣體在電極內輸送機制不同，常用的電極通常可分為疏水電極和親水電極兩種，疏水電極中的反應氣體是在疏水劑所形成的氣體通道中傳遞，親水電極中的反應氣體是先溶解在水或 Nafion 電解質中再進行擴散傳遞。

雙極板兩面分別貼附著陰極與陽極的氣體擴散層，雙極板上有各種形狀的流場溝槽，成為反應氣體及產物進出燃料電池的通道，雙極板同時具有收集電流的功能，又稱為集電板。目前廣泛用作 PEMFC 雙極板的材料有無孔石墨板、塑膠碳板、以及複合型雙極板等，這些材料都具有導電、散熱、阻氣以及抗腐蝕等雙極板所需之特性。

1.3 性能極化曲線^{[1][2]}

燃料電池是一種高效率的能源轉換裝置。當沒有淨電流通過燃料電池時，燃料電池兩端間的電位差為理想電壓 E_n ；以 80°C 操作的 PEMFC 為例，若生成的水為水蒸汽，理想電壓為 1.172 V。一旦有電流產生而對外輸出功時，輸出電壓會降至 E_{cell} ，隨著輸出電流密度的增加，輸出電壓不斷地下降，即：

$$E_{cell} = E_n - \eta_{act} - \eta_{ohm} - \eta_{conc}$$

如圖 1-3 所示^[4]為一般燃料電池輸出電壓與電流密度間的關係，也就是電池的極化性能曲線圖。電壓下降的原因可分為三個類型，分別為活性極化 (Activation Polarization, η_{act})、歐姆極化 (Ohmic Polarization, η_{ohm})、以及濃度極化 (Concentration Polarization, η_{conc})：

(a) 活性極化：主要在低電流密度時，電化學反應於電極表面起動時，需要克服的活性電位。此階段的電壓降與觸媒的電化學反應速率有關。可以採用提高

反應溫度、增加觸媒活化表面積、增加反應氣體濃度和壓力等方法來減少活性電位降。

(b)歐姆極化：電流密度持續增加，電壓會持續下降，主要是受電池內阻抗影響；如質子在電解質中的傳輸、電子在多孔擴散層、集電板的傳導、以及各材料介面間的接觸組抗所造成的電壓損失。可使用較高導電度的電池材質、減少高分子薄膜厚度等方法來改善。

(c)濃度極化：當反應進行時，由於質量傳輸速率有限，所造成濃度不均勻現象，使得電位在高電流密度時急速下降。高電流密度時，在電極附近反應物質消耗速率快，濃度降低，反應物傳輸速率不及反應消耗速率，造成電壓上的損失，使燃料電池性能大幅降低。可以利用提高反應氣體的壓力及流速、使用高表面積電極、減少電極厚度、以及縮短氣體傳輸的路徑等方法來改善。

由以上電池極化現象知，影響燃料電池性能的因素，可分為內在電池材質、結構和流道型態設計，以及外在操作條件，如溫度、壓力、氣體流速、氣體濃度等。

PEM 燃料電池的關鍵技術除了材料問題外，即為電池之水熱管理技術、及質量傳輸限制問題。水管理技術是為了要確保高分子薄膜存在於良好潤濕狀態下，以維持較高質子傳導率，利於氫質子在薄膜中遷移。目前 PEMFC 設計是將進入反應氣體增濕來保持薄膜在飽和濕潤下；陰極端產生的水分子和廢熱，如不能有效移除，液態水將會阻塞擴散層的孔洞，而無法使得氧氣進入觸媒層反應。熱管理方面，為了要防止因溫度過高而燒壞薄膜，電化學反應所產生的熱必須移除(電池操作在高電流密度時，會產生超過 50%以上的廢熱)，目前的設計可經由外在之強制對流冷卻方式來解決。質傳限制問題，主要與反應氣體的濃度有關，當電流密度較大時，所消耗氧氣就越多，若氧濃度來不及供應，電位就會有迅速下降的現象，所以氧濃度越高時，電池性能也越好。

1.4 研究動機與目的

過去幾年計算流體力學已經被廣泛應用在燃料電池的分析與計算上，其基本上都是利用包括有限體積、有限差分、及有限元素等數值方法，求解質量、動量、能量、各反應物成分及電熱能量等守恆方程式。

本研究主要是藉由數值模擬方式，來探討PEM燃料電池三維流場分佈情形，經由電化學反應產生的水經由擴散層而進入流道後，沿流道方向的水蒸氣流率或凝結成液態水之流量，並分析在不同氣體濃度、增濕程度、操作溫度、陰陽極壓力差等條件對於薄膜內水含量、電流密度分佈等的影響。

本文主要是參考 S. Mazumder, J. V. Cole(2003)^{[5][6]}的模式，初步目的是要驗證商業計算流體 CFDRC 軟體是否能夠精確模擬 PEM 燃料電池的能力，以利於進行燃料電池的電熱流輸送現象、水熱管理、及最佳化的分析工具，探討各重要參數(例如燃料濃度、溼度、操作溫度、壓力與流速多寡..等)，對於電池性能的影響，以節省實驗所需的成本。



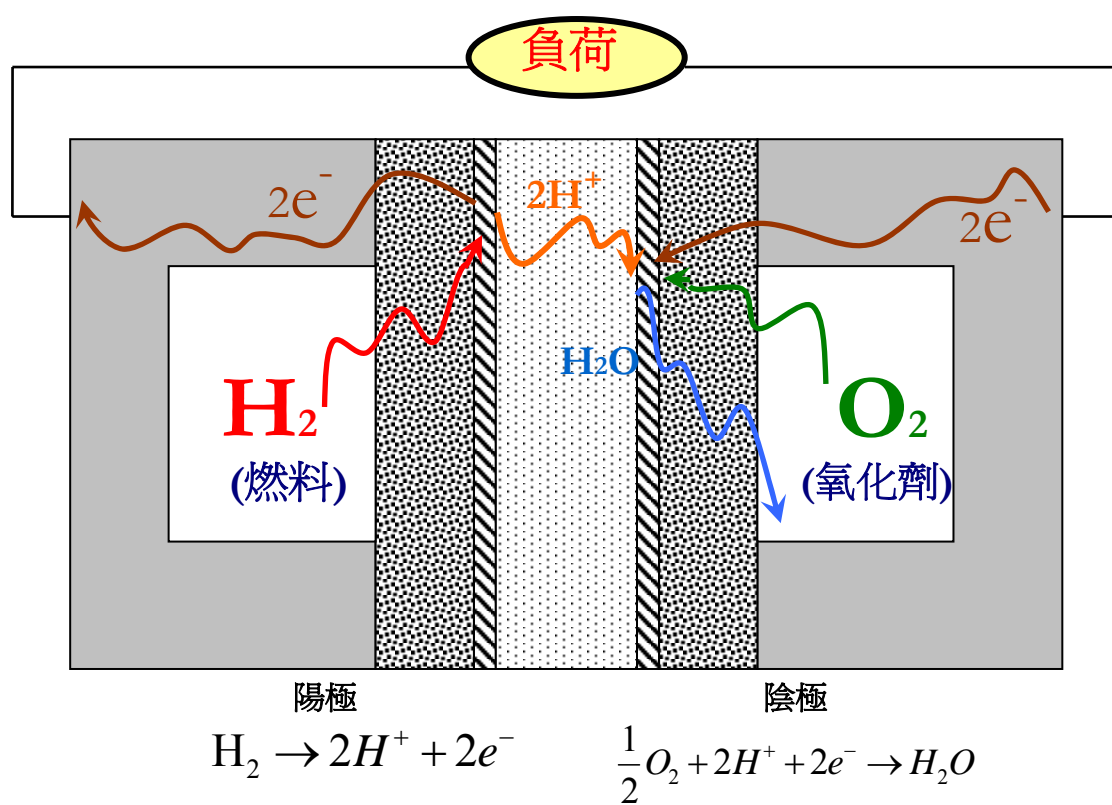


圖1-1 PEM 燃料電池的基本操作原理圖

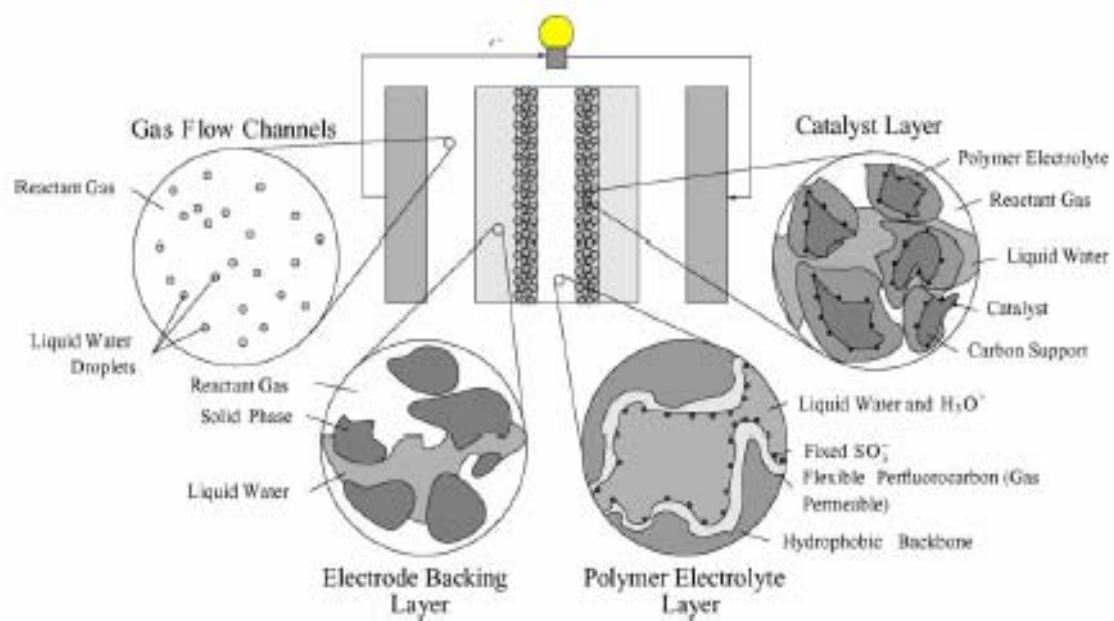


圖1-2 PEM 燃料電池各層間的細部結構圖^[3]

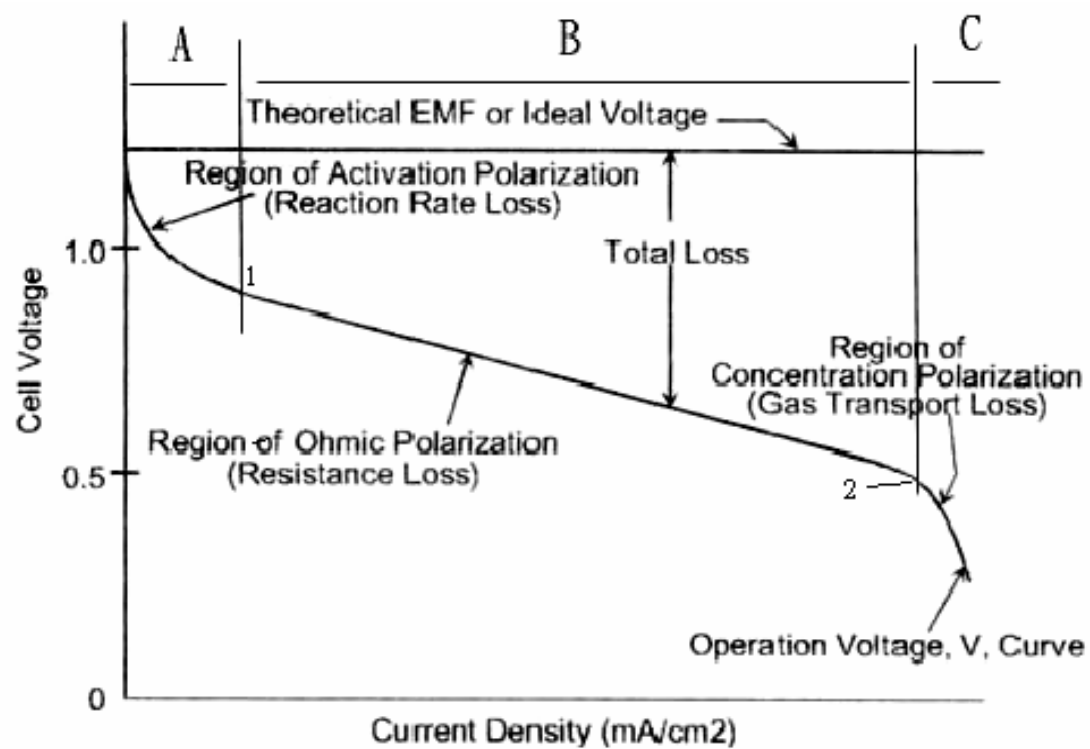


圖 1-3 燃料電池的極化性能曲線圖^[4]