

行政院原子能委員會核能研究所
委託研究計畫期末報告

燃料電池動態電化學反應模式之研究與建立

計畫編號：942001INER012

受委託機關：國立清華大學

計畫主持人：葉宗洸

報告日期：中華民國九十四年十二月十日

摘要

影響 DMFC 效能的參數眾多，例如甲醇的濃度、甲醇在陽極擴散層的遷移速率、陽極觸媒的有效作用面積、擴散層與觸媒層的厚度、觸媒層的比阻抗、電解質薄膜的阻抗、甲醇穿透電解質薄膜的比率、氧氣在陰極擴散層的遷移速率。流道設計對於觸媒層內的甲醇及氧氣濃度有直接影響；尋找出有效的流道設計，因此成為改善電池效能的關鍵步驟之一。若欲透過實驗逐一分析各參數對特定 DMFC 效能的影響程度、尋找其中的關鍵參數、並評估不同參數下所製備之電池的效能，必將耗費相當可觀的物力、人力與時間。為了幫助瞭解燃料電池的運作狀態與行為並尋找影響電池系統效能的關鍵參數，建立理論分析模式是一項必要的工作。

過去二十年來，文獻中有關 DMFC 理論分析模式的數量相當稀少，且功能有限不足以完全應用於實際電池的效能評估。因此本研究發展出一套完整且實用性更高的 DMFC 理論分析模式，針對文獻中現有模式的共同不足處加以改進；部分工作內容如流道的流體力學及甲醇穿透效應所造成的混合電位等現象，現有模式均未納入考量。此外，我們應用核研所實驗結果修正模式的重要參數，預期可有效提升模式預測的可靠度與準確度。未來模式完成後，應用於提升電池效能的關鍵參數尋找，將有助於高效能 DMFC 的開發與製作。

Abstract

Parameters that influence the performance of a direct methanol fuel cell (DMFC) could vary distinctly in nature, including the methanol concentration, the transport of methanol in the diffusion layer of the anode, the effective area of catalyst in the anode, the thickness of the diffusion layer and the catalyst layer, the specific impedance of the catalyst layer, the impedance of the membrane, the rate of methanol crossover. The design of the flow channels may also affect concentrations of species at the catalyst, change the activation overpotentials and eventually impact the cell performance. It is virtually impossible to investigate the degree of impact of each parameter on the efficiency of a DMFC by manual experiment one by one. In order to help understand the operation of a DMFC stack and locate the key parameters on cell performance, it is essential to develop a theoretical model.

Theoretical models for polymer electrolyte membrane fuel cells using hydrogen as fuel have been repeatedly reported in the literature for the past 20 years. However, there have been only a few for the DMFCs, and these models are not developed well enough to apply to the performance evaluation of real cells. Therefore, developing a theoretical model that incorporates additional features, such as flow channel dynamics and methanol permeation evaluations, becomes a major goal of this study. With hence increased reliability and accuracy, we expect substantial help on locating the key parameters in promoting the cell efficiency and on practical development and fabrication of a high-efficiency DMFC stack.

目錄

1. 計畫目的	1
2. 計畫緣起	2
3. 執行方法與進度說明	3
3.1 原理	3
3.2 微分方程式	4
3.2.1 陽極流道	5
3.2.2 陽極擴散層	5
3.2.3 陽極觸媒層	6
3.2.4 質子交換薄膜	6
3.2.5 陰極觸媒層	6
3.2.6 陰極擴散層	7
3.2.7 陰極流道	8
3.3 邊界條件	8
3.4 數值方法	9
3.5 參數校正	10
3.6 流道計算	10
3.7 符號定義	11
3.8 結果與討論	14
3.8.1 參數校正	14
3.8.2 甲醇濃度分佈與流量	16
3.8.3 陽極流道深度	17
3.8.4 陰極流道深度	19
3.8.5 陰極流道壓力	20
3.8.6 氧氣的擴散係數	21
3.8.7 疊堆與單電池的比較	22
4. 結論與建議	23
5. 參考文獻	24

圖目錄

圖 1、本研究中直接甲醇燃料電池各部分的位置	3
圖 2、核研所實驗數據與參數校正之後模式預測之比較	14
圖 3、甲醇濃度分佈與電池電流密度的關係	17
圖 4、甲醇流量與電池電流密度的關係	17
圖 5、甲醇濃度分佈與陽極流道深度的關係	18
圖 6、不同陽極流道深度下的 IV 特性曲線	18
圖 7、不同陽極流道深度下的功率密度曲線	19
圖 8、氧氣濃度分佈與陰極流道深度的關係	19
圖 9、不同陰極流道深度下的 IV 特性曲線	20
圖 10、不同陰極流道深度下的功率密度曲線	20
圖 11、不同陰極流道壓力下的 IV 特性曲線	21
圖 12、不同陰極流道壓力下的功率密度曲線	21
圖 13、不同氧氣擴散係數下的 IV 特性曲線	22
圖 14、不同氧氣擴散係數下的功率密度曲線	22

表目錄

表 1. 電池各部位使用的變數	4
表 2. 符號定義	12
表 3. 以實驗結果校正後的電池參數	15

1. 計畫目的

人類文明的演進與能源的使用有著密不可分的關係。只要文明演進不停止，能源需求的與日俱增是無法避免的結果。今日能源的兩大主力為核能及石化燃料。核能所產生的核廢料儲存問題，長久以來為人所詬病；石化燃料燃燒後所產生的二氧化碳、甲烷等溫室氣體造成全球暖化，破壞力更甚於核廢料。尋找更環保的能源技術因此變得迫在眉睫。

在風力、水力及太陽能等環保能源技術中，燃料電池技術脫穎而出，成為全球矚目的焦點。它不像傳統二次電池一樣只能充當電能的儲存單位，也不是如內燃機一般以低效率的方式將燃料燃燒來作功，而是利用電化學的原理，直接將燃料中的化學能轉化為電能。在數種燃料電池技術中，直接甲醇燃料電池(DMFC)具有儲存容易、高能量密度與低操作溫度等優點，因此被視為電動車及各種隨身電器的電源首選。

雖然優點眾多，DMFC 仍有瓶頸等待突破。在催化劑的效率不佳的情況下，甲醇濃度愈高愈有利。但甲醇濃度愈高，穿透效應就愈明顯，嚴重降低電池效能。陽極產生的二氧化碳排入流道之後會阻擋甲醇的質傳，降低電池電流密度。陰極產生的水若無法有效由陰極流道排出，會造成淹水並阻擋氧氣進入，降低電池電流密度。

影響 DMFC 效能的參數眾多，例如甲醇的濃度、甲醇在陽極擴散層的遷移速率、陽極觸媒的有效作用面積、擴散層與觸媒層的厚度、觸媒層的比阻抗、電解質薄膜的阻抗、甲醇穿透電解質薄膜的比率、氧氣在陰極擴散層的遷移速率。流道設計對於陽極二氧化碳及陰極水的排放效率有直接影響；尋找出有效的流道設計，因此成為改善電池效能的關鍵步驟之一。若欲透過實驗逐一分析各參數對特定 DMFC 效能的影響程度、尋找其中的關鍵參數、並評估不同參數下所製備之電池的效能，必將耗費相當可觀的物力、人力與時間。為了幫助瞭解燃料電池的運作狀態與行為並尋找影響電池系統效能的關鍵參數，建立理論分析模式是一項必要的工作。

2. 計畫緣起

文獻中有關DMFC的理論分析模式已經存在。

Scott et al. [1] 提出的模式能解釋甲醇及二氧化碳質傳所造成的影響。模式中考慮流道的流體力學、二氧化碳的影響(以經驗為依據)及甲醇在陽極擴散層、陽極觸媒層與質子交換薄膜中的質傳。質子交換薄膜中水的質傳來自電拖曳力。陽極觸媒層內甲醇的氧化可用 Tafel 動力學解釋。甲醇穿透效應造成的混合電位則是以半經驗方程式來描述。模式預測並得到實驗數據的確認。

Jeng and Chen [2] 提出的模式能模擬 DMFC 的陽極。流道的流體力學及二氧化碳的影響(以經驗為依據)沿用 [1] 的方法。甲醇在陽極擴散層、陽極觸媒層與質子交換薄膜中的質傳以擴散和對流來解釋。質子交換薄膜中水的質傳來自電拖曳力。陽極觸媒層內甲醇的氧化可用Tafel動力學解釋。

Meyers and Newman [3] 發展出一套熱力學架構並據此建立質子交換薄膜中多種物質的質傳模式 [4]。模式中作者們以電化學位能梯度作為多種物質的質傳驅動力。另外，陽極觸媒層內甲醇的氧化的動力學模式則是以多個子反應來描述。以此模式為基礎的數值模擬則是在 [5] 中完成。

Divisek et al. [6] 提出的是二維 DMFC 模式。模式中假設水的質傳源自以 Darcy's law 為主的雙相流作用。氣體之間及氣體與孔洞壁之間的交互作用也被納入考慮。溶於水的物質質傳以標準質傳模式來解釋。帶電離子則以適當的位能方程式描述。能量的考量是由氣液雙相對流的 Fourier law 導出。揮發及凝結的過程也被考慮。甲醇氧化及氧氣還原的動力學模式則是以多個子反應來描述

Wang and Wang [7] 提出的DMFC模式考量陰陽極的雙相質傳(陽極有甲醇溶液與二氧化碳，陰極有氧氣和水)。甲醇氧化及氧氣還原用 Tafel 動力學解釋。甲醇穿透效應造成的混合電位也被考慮。模擬結果顯示電池效能大部分決定於甲醇濃度。甲醇濃度愈高，甲醇穿透效應愈嚴重，電池輸出電壓也愈低，陰極氧氣耗盡也限制了電池的最大電流。

上述模式中，部分對陰極的處理採取經驗或半經驗的處理方式。若模式對電池原理有足夠的描述，則模式可用於對實驗數據的關聯。但在電池參數的研究，或在改變電池設計的效果研究上，卻沒有太大用處。本研究中所提出的模式植基於電化學基本原理，另外包含對下列重要現象的描述：

1. 流道流體力學對觸媒層內甲醇及氧氣濃度有很大的影響，間接也影響到電池輸出電壓和效能。
2. 陰極的質傳與反應動力學。
3. 內部電流的計算及對電池輸出電壓的影響。而非假設甲醇在陰極觸媒層內全部耗盡。

3. 執行方法

3.1 原理

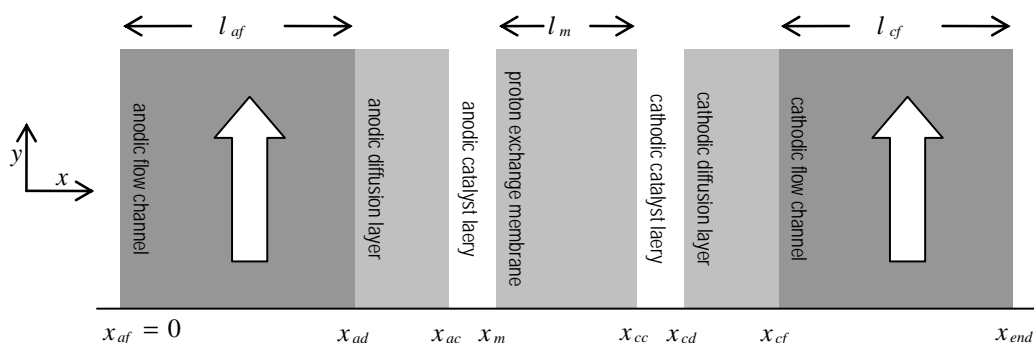
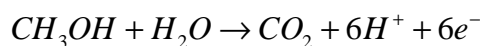
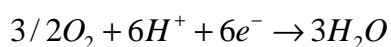


圖 1、本研究中直接甲醇燃料電池各部分的位置

圖 1 為本研究中直接甲醇燃料電池各部分的位置圖。電池分為七部分，由左而右分別為陽極流道、陽極擴散層、陽極觸媒層、質子交換薄膜、陰極觸媒層、陰極擴散層及陰極流道。陽極流道為甲醇溶液的通道，溶液通過時部分甲醇會進入陽極擴散層，到達陽極觸媒層，在 Pt-Ru 的催化下，進行如下的氧化反應：



產生的 CO_2 則回到陽極流道，隨著溶液排出。質子則通過質子交換薄膜到達陰極觸媒層。電子則是經由外圍導線到達陰極觸媒層。質子、電子和陰極流道進入的氧氣在 Pt 的催化下，進行還原反應：



因此全反應如下：

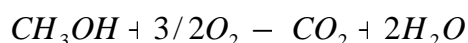


表 1 中列出電池各部位使用的變數。不同於[2]中選用的變數 C (濃度)、 C' 、 j (電流) 及 j' ，本研究選取的變數為 C 、 N (流量)、 j 、 η (過電位)。這個選擇將大為簡化微分方程式及邊界條件的處理。

表 1. 電池各部位使用的變數

	Anodic flow channel	Anodic diffusion layer	Anodic catalyst layer	PEM	Cathodic catalyst layer	Cathodic diffusion layer	Cathodic flow channel
C_{CH_3OH}	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
N_{CH_3OH}	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
C_{O_2}					✓	✓	✓
N_{O_2}					✓	✓	✓
N_{H_2O}	✓	✓	✓	✓	✓	✓	
$j_{CH_3OH}^e$			✓				
$\eta_{CH_3OH}^e$			✓				
$j_{O_2}^e$					✓		
$\eta_{O_2}^e$					✓		
$j_{CH_3OH}^i$					✓		

3.2 微分方程式

先定義

$$B_s(C, \eta) = \frac{j_{0,s}^{ref}}{l_s^{ref}} \left(\frac{C}{C_s^{ref}} \right)^{\gamma_s^l} \left(\exp\left(\frac{\alpha_{a,s} n_s F}{RT} \eta \right) - \exp\left(-\frac{\alpha_{c,s} n_s F}{RT} \eta \right) \right)$$

其中反應物 s 為 CH_3OH 或 O_2 。位置 l 為 a 或 c 。採用 Bruggeman's correction [8-10]，有效擴散係數及有效導電度定義如下

$$D_{CH_3OH, H_2O}^{d,eff} = (\epsilon^d)^{3/2} D_{CH_3OH, H_2O}$$

$$D_{CH_3OH, H_2O}^{ac,eff} = (1 - \epsilon_s^{ac} - \epsilon_m^c)^{3/2} D_{CH_3OH, H_2O}$$

$$D_{CH_3OH, H_2O}^{cc,eff} = (1 - \epsilon_s^{cc} - \epsilon_m^c)^{3/2} D_{CH_3OH, H_2O}$$

$$D_{O_2, Air}^{cc,eff} = (1 - \epsilon_s^{cc} - \epsilon_m^c)^{3/2} D_{O_2, Air}$$

$$K_s^{ac,eff} = (\epsilon_s^{ac})^{3/2} K_s^{ac}$$

$$\kappa_s^{cc,eff} = (\epsilon_s^{cc})^{3/2} \kappa_s^{cc}$$

$$\kappa_m^{eff} = (\epsilon_m^c)^{3/2} \kappa_m$$

3.2.1 陽極流道

陽極流道中，甲醇的質傳 N_{CH_3OH} 必須分為擴散 $N_{CH_3OH}^{diff}$ 與對流 $N_{CH_3OH}^{conv}$ 兩部分

$$N_{CH_3OH} = N_{CH_3OH}^{diff} + N_{CH_3OH}^{conv}$$

$$N_{CH_3OH}^{conv} = \frac{M_{H_2O} C_{CH_3OH} \Big|_{x=x_{ad}} N_{H_2O} \Big|_{x=x_{ad}}}{\rho_{H_2O}}$$

透過附錄 A 的計算可得下列二式

$$\frac{dC_{CH_3OH}}{dx} = -\frac{N_{CH_3OH}^{diff}}{D_{CH_3OH,H_2O}} \quad (1)$$

$$\frac{dN_{CH_3OH}^{diff}}{dx} = \frac{6f_a}{w_{CH_3OH}^a l_{af}^3} (x - x_{af}) (l_{af} - x + x_{af}) C_{CH_3OH} \quad (2)$$

由於有 $N_{CH_3OH}^{diff}$ ， C_{CH_3OH} 在 y 方向以 $\exp(-\frac{y}{w_{CH_3OH}^a})$ 的速度衰減(在一維模型中，此

衰減未列入考慮)。 f_a 則定義為陽極流道單位槽寬(z 方向)的流量。

3.2.2 陽極擴散層

陽極擴散層中，甲醇的質傳源自擴散與對流。由於沒有電化學反應，水與甲醇的流量不變。

$$\frac{dC_{CH_3OH}}{dx} = -\frac{N_{CH_3OH}}{D_{CH_3OH,H_2O}^{d,eff}} + \frac{M_{H_2O}N_{H_2O}C_{CH_3OH}}{D_{CH_3OH,H_2O}^{d,eff}\rho_{H_2O}} \quad (3)$$

$$\frac{dN_{CH_3OH}}{dx} = 0 \quad (4)$$

$$\frac{dN_{H_2O}}{dx} = 0 \quad (5)$$

3.2.3 陽極觸媒層

陽極觸媒層中，甲醇的質傳源自擴散與對流。甲醇濃度因為水的消耗而起變化。水與甲醇的流量由於電化學反應而轉化成為電流。外部過電位 $\eta_{CH_3OH}^e$ 因為有電流及阻抗而有所變化。

$$\frac{dC_{CH_3OH}}{dx} = -\frac{N_{CH_3OH}}{D_{CH_3OH,H_2O}^{ac,eff}} + \frac{M_{H_2O}N_{H_2O}C_{CH_3OH}}{D_{CH_3OH,H_2O}^{ac,eff}\rho_{H_2O}} \quad (6)$$

$$\frac{dj_{CH_3OH}^e}{dx} = B_{CH_3OH}(C_{CH_3OH}, \eta_{CH_3OH}^e) \quad (7)$$

$$\frac{dN_{CH_3OH}}{dx} = -\frac{1}{n_{CH_3OH}F} \frac{dj_{CH_3OH}^e}{dx} \quad (8)$$

$$\frac{dN_{H_2O}}{dx} = -\frac{1}{n_{CH_3OH}F} \frac{dj_{CH_3OH}^e}{dx} \quad (9)$$

$$\frac{d\eta_{CH_3OH}^e}{dx} = \left(\frac{1}{\kappa_m^{c,eff}} + \frac{1}{\kappa_s^{ac,eff}} \right) j_{CH_3OH}^e - \frac{1}{\kappa_s^{ac,eff}} j_{cell} \quad (10)$$

3.2.4 質子交換薄膜

質子交換薄膜中，甲醇的質傳源自擴散與對流。由於沒有電化學反應，水與甲醇的流量不變。

$$\frac{dC_{CH_3OH}}{dx} = -\frac{N_{CH_3OH}}{D_{CH_3OH,PEM}} + \frac{M_{H_2O}N_{H_2O}C_{CH_3OH}}{D_{CH_3OH,PEM}\rho_{H_2O}} \quad (11)$$

$$\frac{dN_{CH_3OH}}{dx} = 0 \quad (12)$$

$$\frac{dN_{H_2O}}{dx} = 0 \quad (13)$$

3.2.5 陰極觸媒層

陰極觸媒層中，氧氣的質傳源自擴散。甲醇的質傳源自擴散與對流。水、甲醇與氧氣的流量由於電化學反應而轉化成為外部電流及內部電流。外部過電位 $\eta_{O_2}^e$ 因為外部電流及阻抗而有所變化。

$$\frac{dC_{CH_3OH}}{dx} = -\frac{N_{CH_3OH}}{D_{CH_3OH,H_2O}^{cc,eff}} + \frac{M_{H_2O}N_{H_2O}C_{CH_3OH}}{D_{CH_3OH,H_2O}^{cc,eff}\rho_{H_2O}} \quad (14)$$

$$\frac{dC_{O_2}}{dx} = -\frac{N_{O_2}}{D_{O_2,air}^{cc,eff}} \quad (15)$$

$$\frac{dj_{CH_3OH}^i}{dx} = B_{CH_3OH}(C_{CH_3OH}, \eta_{CH_3OH}^i) \quad (16)$$

$$\frac{dj_{O_2}^e}{dx} = B_{O_2}(C_{O_2}, \eta_{O_2}^e) \quad (17)$$

$$\frac{dN_{O_2}}{dx} = \frac{1}{n_{O_2}F} \left(\frac{dj_{O_2}^e}{dx} - \frac{dj_{CH_3OH}^i}{dx} \right) \quad (18)$$

$$\frac{dN_{CH_3OH}}{dx} = -\frac{1}{n_{CH_3OH}F} \frac{dj_{CH_3OH}^i}{dx} \quad (19)$$

$$\frac{dN_{H_2O}}{dx} = -2 \frac{dN_{O_2}}{dx} \quad (20)$$

$$\frac{d\eta_{O_2}^e}{dx} = \left(\frac{1}{\kappa_m^{c,eff}} + \frac{1}{\kappa_s^{cc,eff}} \right) j_{O_2}^e - \frac{1}{\kappa_s^{cc,eff}} j_{cell} \quad (21)$$

$$\frac{dj_{CH_3OH}^i}{dx} - \frac{dj_{O_2}^e}{dx} + B_{O_2}(C_{O_2}, \eta_{CH_3OH}^i - E) = 0 \quad (22)$$

3.2.6 陰極擴散層

陰極擴散層中，甲醇的質傳源自擴散與對流。氧氣的質傳源自擴散。由於沒有電化學反應，水、甲醇與氧氣的流量不變。

$$\frac{dC_{CH_3OH}}{dx} = -\frac{N_{CH_3OH}}{D_{CH_3OH,H_2O}^{d,eff}} + \frac{M_{H_2O}N_{H_2O}C_{CH_3OH}}{D_{CH_3OH,H_2O}^{d,eff}\rho_{H_2O}} \quad (23)$$

$$\frac{dC_{O_2}}{dx} = -\frac{N_{O_2}}{D_{O_2,air}^{d,eff}} \quad (24)$$

$$\frac{dN_{CH_3OH}}{dx} = 0 \quad (25)$$

$$\frac{dN_{O_2}}{dx} = 0 \quad (26)$$

$$\frac{dN_{H_2O}}{dx} = 0 \quad (27)$$

3.2.7 陰極流道

陰極流道中，透過附錄 A 的計算可得下列二式

$$\frac{dN_{CH_3OH}}{dx} = -\frac{6f_c}{w_{CH_3OH}^c l_{cf}^3} (x - x_{cf})(x_{end} - x) C_{CH_3OH} \quad (28)$$

$$\frac{dC_{CH_3OH}}{dx} = -\frac{N_{CH_3OH}}{D_{CH_3OH,air}} \quad (29)$$

$$\frac{dN_{O_2}}{dx} = \frac{6f_c}{w_{O_2}^c l_{cf}^3} (x - x_{cf})(x_{end} - x) C_{O_2} \quad (30)$$

$$\frac{dC_{O_2}}{dx} = -\frac{N_{O_2}}{D_{O_2,air}} \quad (31)$$

由於有 N_{O_2} , C_{O_2} 在 y 方向以 $\exp(-\frac{y}{w_{O_2}^c})$ 的速度衰減(在一維模型中，此衰減未列入考慮)。

f_c 則定義為陰極流道單位槽寬(z 方向)的流量。

3.3 邊界條件

- ◆ 在 $x = x_{af}$,

$$C_{CH_3OH} = C_{CH_3OH}^{feed} \quad (32)$$

$$N_{CH_3OH}^{diff} = 0 \quad (33)$$

- ◆ 在 $x = x_{ad}$,

$$C_{CH_3OH} \text{ 及 } N_{CH_3OH} \text{ 為連續} \quad (34)$$

$$N_{H_2O} = \left(\frac{1}{n_{CH_3OH}} + \lambda_{H_2O} \right) \frac{j_{cell}}{F} \quad (35)$$

◆ 在 $x = x_{ac}$,

$$C_{CH_3OH} \text{ 及 } N_{CH_3OH} \text{ 為連續} \quad (36)$$

$$j_{CH_3OH}^e = 0 \quad (37)$$

◆ 在 $x = x_m$,

$$C_{CH_3OH} \text{ 及 } N_{CH_3OH} \text{ 為連續} \quad (38)$$

$$j_{CH_3OH}^e = j_{cell} \quad (39)$$

◆ 在 $x = x_{cc}$,

$$C_{CH_3OH} \text{ 及 } N_{CH_3OH} \text{ 為連續} \quad (40)$$

$$N_{O_2} = 0 \quad (41)$$

$$j_{O_2}^e = 0 \quad (42)$$

$$j_{CH_3OH}^i = 0 \quad (43)$$

◆ 在 $x = x_{cd}$,

$$C_{CH_3OH}、N_{CH_3OH}、C_{O_2}、\text{ 及 } N_{O_2} \text{ 為連續} \quad (44)$$

$$j_{O_2}^e = -j_{cell} \quad (45)$$

◆ 在 $x = x_{cf}$,

$$N_{CH_3OH}、C_{O_2}、\text{ 及 } N_{O_2} \text{ 為連續} \quad (46)$$

$$\left[\frac{C_{CH_3OH}}{C_{CH_3OH}^{vap}} \right]_{x>x_{cf}} = \left[\frac{C_{CH_3OH}}{C_{CH_3OH} + C_{H_2O}} \right]_{x<x_{cf}} \quad (47)$$

◆ 在 $x = x_{end}$,

$$C_{O_2} = C_{O_2}^{feed} \quad (48)$$

$$N_{O_2} = 0 \quad (49)$$

$$C_{CH_3OH} = 0 \quad (50)$$

$$N_{CH_3OH} = 0 \quad (51)$$

3.4 數值方法

以 Runge Kutta Method of Order Four 為方法，解微分方程式及邊界條件。解出各部位的變數之後，根據功率密度守恆，

$$\begin{aligned}
V_{cell} j_{cell} &= E j_{cell} \\
&- \int_{x_{ac}}^{x_m} \eta_{CH_3OH}^e \frac{dj_{CH_3OH}^e}{dx} dx - \int_{x_{ac}}^{x_m} \left(\frac{(j_{CH_3OH}^e)^2}{\kappa_m^{c,eff}} + \frac{(j_{cell} - j_{CH_3OH}^e)^2}{\kappa_s^{ac,eff}} \right) dx \\
&- \frac{(j_{cell})^2}{\kappa_m} l_m \\
&- \int_{x_{cc}}^{x_{cd}} (\eta_{CH_3OH}^i - E) \frac{dj_{O_2}^e}{dx} dx - \int_{x_{cc}}^{x_{cd}} \left(\frac{(j_{cell} + j_{O_2}^e)^2}{\kappa_m^{c,eff}} + \frac{(j_{O_2}^e)^2}{\kappa_s^{cc,eff}} \right) dx
\end{aligned} \tag{52}$$

可計算電池輸出電壓及畫出 IV 特性曲線。

3.5 參數校正

模式中的部分參數須針對特定電池進行參數校正。校正的方法是以實驗所得之 IV 特性曲線比對使用各種參數組合產生的模式預測。

3.6 流道計算

考慮流道中速度與濃度均為完全發展的區域並假設層流 (laminar flow) 模式，x 及 y 方向動量方程式如下

$$\rho \left(u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} \right) = F_x - \frac{\partial P}{\partial x} + \mu \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right) \tag{53}$$

$$\rho \left(u \frac{\partial v}{\partial x} + v \frac{\partial v}{\partial y} \right) = F_y - \frac{\partial P}{\partial y} + \mu \left(\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} \right) \tag{54}$$

代入 $u = 0$ 後，Eq. (53) 可忽略，代入 $\frac{\partial v}{\partial y} = 0$ 及 $F_y = 0$ ，Eq. (54) 簡化為

$$\frac{\partial P}{\partial y} = \mu \left(\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} \right) \tag{55}$$

假設 $\frac{\partial P}{\partial y} = const$ ， $v(x)$ 可被解出

$$v(x) = ax^2 + bx + c$$

其中 a 、 b 及 c 為常數。代入邊界條件 $v(0) = 0$ 及 $v(l) = 0$ ，可得

$$v(x) = \frac{6f}{l^3} x(l-x) \quad (56)$$

其中 l 為流道深度， $f \equiv \int_0^l v dx$ 為單位流道寬度的流量。質量守恆方程式為

$$\left(u \frac{\partial C}{\partial x} + v \frac{\partial C}{\partial y} \right) = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \right) \quad (57)$$

代入 $u = 0$ ，並假設 C 在 y 方向的變化遠小於在 x 方向的變化，Eq. (57) 可簡化為

$$v \frac{\partial C}{\partial y} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (58)$$

假設 $C(x, y) = C_x(x)C_y(y)$ 並引入常數 w ，Eq. (58) 可分為

$$C_y(y) = \exp(-y/w) \quad (59)$$

及

$$\frac{\partial^2 C_x}{\partial x^2} = -\frac{v}{wD} C_x = -\frac{6f}{wDl^3} x(l-x) C_x \quad (60)$$

定義 $N_x \equiv -D \frac{\partial C_x}{\partial x}$ ，Eq. (60) 簡化為

$$\frac{\partial N_x}{\partial x} = \frac{6f}{wl^3} x(l-x) C_x \quad (61)$$

將 Eq. (61) 用於陽極流道及陰極流道，可得 Eqs. (2、28 及 30)。

3.7 符號定義

表 2. 符號定義

$C_{CH_3OH}^{feed}$	methanol feed concentration
---------------------	-----------------------------

$C_{CH_3OH}^{ref}$	reference methanol concentration
C_{CH_3OH}	local methanol concentration
$C_{CH_3OH}^{vap}$	methanol vapor concentration
C_{H_2O}	local water concentration
$C_{O_2}^{feed}$	oxygen feed concentration
$C_{O_2}^{ref}$	reference oxygen concentration
C_{O_2}	local oxygen concentration
D_{CH_3OH,H_2O}	bulk diffusion coefficient of methanol in water
$D_{CH_3OH,air}$	bulk diffusion coefficient of gaseous methanol in air
$D_{CH_3OH,H_2O}^{d,eff}$	effective diffusion coefficient of methanol in diffusion layers
$D_{CH_3OH,H_2O}^{ac,eff}$	effective diffusion coefficient of methanol in the anodic catalyst layer
$D_{CH_3OH,H_2O}^{cc,eff}$	effective diffusion coefficient of methanol in the cathodic catalyst layer
$D_{CH_3OH,PEM}$	diffusion coefficient of methanol in PEM
$D_{O_2,air}$	bulk diffusion coefficient of oxygen in air
$D_{O_2,air}^{d,eff}$	effective diffusion coefficient of oxygen in diffusion layers
$D_{O_2,air}^{cc,eff}$	effective diffusion coefficient of oxygen in the cathodic catalyst layer
E	difference of standard electrode potentials of a DMFC
F	Faraday's constant
f_a	flow rate per unit width of anodic flow channel
f_c	flow rate per unit width of cathodic flow channel
j_{cell}	cell current density
$j_{CH_3OH}^e$	local external current density by methanol
$j_{CH_3OH}^i$	local internal current density by methanol
j_{0,CH_3OH}^{ref}	reference exchange current density of methanol
$j_{O_2}^e$	local external current density by oxygen
j_{0,O_2}^{ref}	reference exchange current density of oxygen
$l_{CH_3OH}^{ref}$	reference catalyst layer thickness for methanol
$l_{O_2}^{ref}$	reference catalyst layer thickness for oxygen
l_{af}	thickness of the anodic flow channel
l_{ad}	thickness of the anodic diffusion layer
l_{ac}	thickness of the anodic catalyst layer
l_m	thickness of the PEM
l_{cc}	thickness of the cathodic catalyst layer
l_{cd}	thickness of the cathodic diffusion layer
l_{cf}	thickness of the cathodic flow channel

M_{CH_3OH}	molecular weight of methanol
M_{H_2O}	molecular weight of water
N_{CH_3OH}	local methanol flux
N_{O_2}	local oxygen flux
N_{H_2O}	local water flux
n_{CH_3OH}	number of transferred electrons per methanol molecule
n_{O_2}	number of transferred electrons per water molecule
P	atmospheric pressure
V_{cell}	cell output voltage
$w_{CH_3OH}^a$	decay width of methanol concentration along the anodic flow channel
$w_{CH_3OH}^c$	decay width of methanol concentration along the cathodic flow channel
$w_{O_2}^c$	decay width of oxygen concentration along the cathodic flow channel
α_{a,CH_3OH}	anodic transfer coefficient of methanol
α_{c,CH_3OH}	cathodic transfer coefficient of methanol
α_{a,O_2}	anodic transfer coefficient of oxygen
α_{c,O_2}	cathodic transfer coefficient of oxygen
$\eta_{CH_3OH}^e$	local external overpotential of methanol
$\eta_{CH_3OH}^i$	local internal overpotential of methanol
$\eta_{O_2}^e$	local external overpotential of oxygen
ρ_{CH_3OH}	density of methanol
ρ_{H_2O}	density of water
$\kappa_s^{ac,eff}$	effective conductivity of solid phase in the anodic catalyst layer
$\kappa_s^{cc,eff}$	effective conductivity of solid phase in the cathodic catalyst layer
$\kappa_m^{c,eff}$	effective conductivity of ionomer phase in catalyst layers
κ_s^{ac}	conductivity of solid phase in the anodic catalyst layer
κ_s^{cc}	conductivity of solid phase in the cathodic catalyst layer
κ_m^c	conductivity of ionomer phase in catalyst layers
κ_m	specific conductivity of the PEM
λ_{H_2O}	drag coefficient of water
$\gamma_{CH_3OH}^a$	reaction order of methanol in the anode
$\gamma_{CH_3OH}^c$	reaction order of methanol in the cathode
$\gamma_{O_2}^c$	reaction order of oxygen in the cathode
ε^d	void fraction of diffusion layers
ε_s^{ac}	volume fraction of solid phase in anodic catalyst layer

ε_s^{cc}	volume fraction of solid phase in cathodic catalyst layer
ε_m^c	volume fraction of ionomer phase in catalyst layers

3.8 結果與討論

3.8.1 參數校正

表 3 列出模式中的眾多參數，其中部分來自文獻，部分來自測量，部分是假設，部分是以核研所實驗數據的校正結果。本研究中的所有計算結果，將以此組參數為基礎。圖 2 為核研所數據與參數校正後的模式預測之比較。

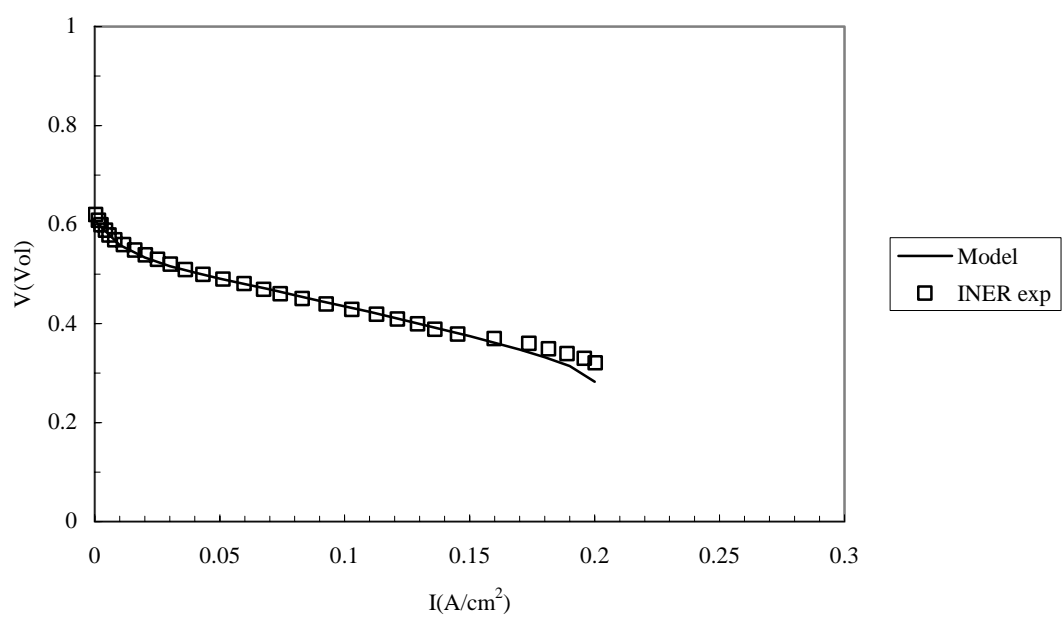


圖 2、核研所實驗數據與參數校正之後模式預測之比較

表 3. 以實驗結果校正後的電池參數

Parameter	Value	Reference
D_{CH_3OH,H_2O} (cm ² /s)	1.93×10^{-5}	[11]
$D_{CH_3OH,air}$ (cm ² /s)	1.569×10^{-1}	[12]
$D_{CH_3OH,PEM}$ (cm ² /s)	4.9×10^{-6}	[13]
$D_{O_2,air}$ (cm ² /s)	1.02×10^1	[11]
f_a (cm ² /s)	10.67	measurement
f_c (cm ² /s)	1200	measurement
j_{0,CH_3OH}^{ref} (A/cm ²)	4.4×10^{-3}	calibration
$l_{CH_3OH}^{ref}$ (cm)	0.06	measurement
j_{0,O_2}^{ref} (A/cm ²)	4.5×10^{-3}	calibration
$l_{O_2}^{ref}$ (cm)	0.06	measurement
l_{af} (cm)	0.06	measurement
l_{ad} (cm)	0.03	measurement
l_{ac} (cm)	0.001	measurement
l_m (cm)	0.015	measurement
l_{cc} (cm)	0.001	measurement
l_{cd} (cm)	0.03	measurement
l_{cf} (cm)	0.06	measurement
α_{a,CH_3OH}	4.44×10^{-2}	calibration
α_{c,CH_3OH}	4.44×10^{-2}	assumption
α_{a,O_2}	6.69×10^{-2}	assumption
α_{c,O_2}	6.69×10^{-2}	[14]
$\gamma_{CH_3OH}^a$	0.23	calibration
$\gamma_{CH_3OH}^c$	0.23	assumption
$\gamma_{O_2}^c$	1	[14]
κ_s^{ac} (S/cm)	8.13×10^6	[15]
κ_s^{cc} (S/cm)	8.13×10^6	assumption
κ_m^c (S/cm)	1.416×10^{-1}	[13]
κ_m (S/cm)	8.3×10^{-2}	[16]
\mathcal{E}^d	7.06×10^{-1}	[2]
\mathcal{E}_s^{ac}	6×10^{-1}	[2]
\mathcal{E}_s^{cc}	6×10^{-1}	assumption
\mathcal{E}_m^c	8×10^{-2}	[2]
λ_{H_2O}	2.36	[17]

本研究的計算結果將以下列個案研究說明：

個案 A： $l_{af} = 0.06\text{cm}$ ， $l_{cf} = 0.06\text{cm}$ ， $C_{CH_3OH}^{feed} = 1M$ ， $P = 1\text{atm}$ ，

$$D_{O_2,air} = 0.22\text{cm}^2 / \text{s}$$

個案 A1：同個案 A， $j_{cell} = 0.05\text{A} / \text{cm}^2$

個案 A2：同個案 A， $j_{cell} = 0.10\text{A} / \text{cm}^2$

個案 A3：同個案 A， $j_{cell} = 0.15\text{A} / \text{cm}^2$

個案 B：同個案 A 但 $l_{af} = 0.03\text{cm}$

個案 B2：同個案 B， $j_{cell} = 0.10\text{A} / \text{cm}^2$

個案 C：同個案 A 但 $l_{cf} = 0.12\text{cm}$

個案 C2：同個案 C， $j_{cell} = 0.10\text{A} / \text{cm}^2$

個案 D：同個案 A 但 $l_{cf} = 0.03\text{cm}$

個案 D2：同個案 D， $j_{cell} = 0.10\text{A} / \text{cm}^2$

個案 E：同個案 A 但 $l_{cf} = 0.12\text{cm}$

個案 E2：同個案 E， $j_{cell} = 0.10\text{A} / \text{cm}^2$

個案 F：同個案 A 但 $P = 2\text{atm}$

個案 G：同個案 A 但 $P = 3\text{atm}$

個案 H：同個案 A 但 $D_{O_2,air} = 0.11\text{cm}^2 / \text{s}$

個案 I：同個案 A 但 $D_{O_2,air} = 0.055\text{cm}^2 / \text{s}$

其中 B 及 C 僅改變 A 的陽極流道深度，D 及 E 僅改變 A 的陰極流道深度，F 及 G 僅改變 A 的陰極流道壓力，H 及 I 僅改變 A 的氧氣擴散係數。阿拉伯數字則是針對不同的電池電流密度。

3.8.2 甲醇濃度分佈與流量

圖 2 及圖 3 是電池內部的甲醇濃度分佈及流量對電流密度的關係，電流密度愈高，甲醇濃度愈低，甲醇穿透的比例也愈少。由此二圖也可看出甲醇在陰極觸媒層消耗怠盡，不會流入陰極流道。

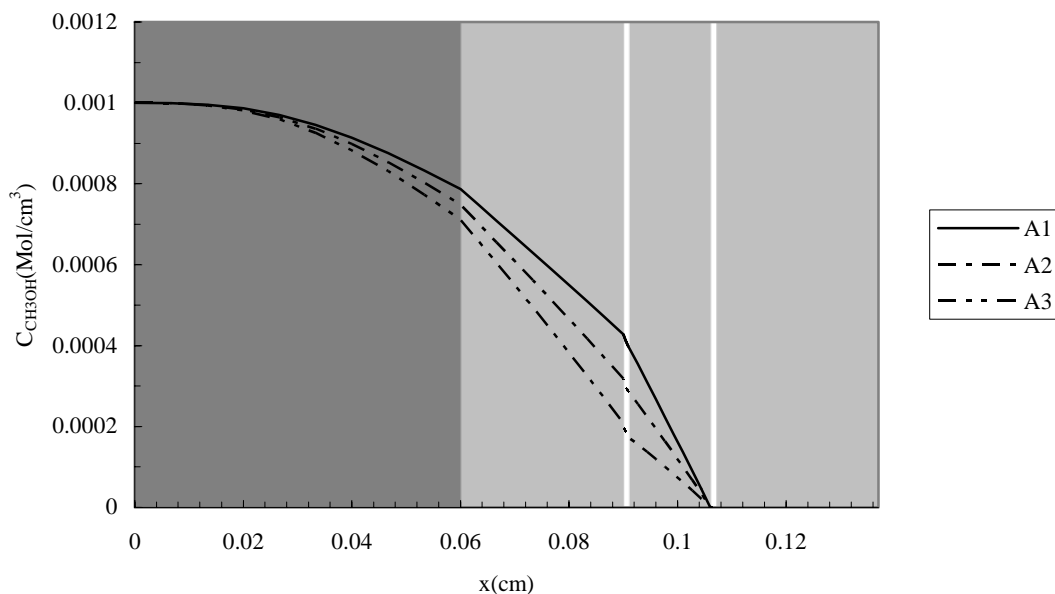


圖 3、甲醇濃度分佈與電池電流密度的關係

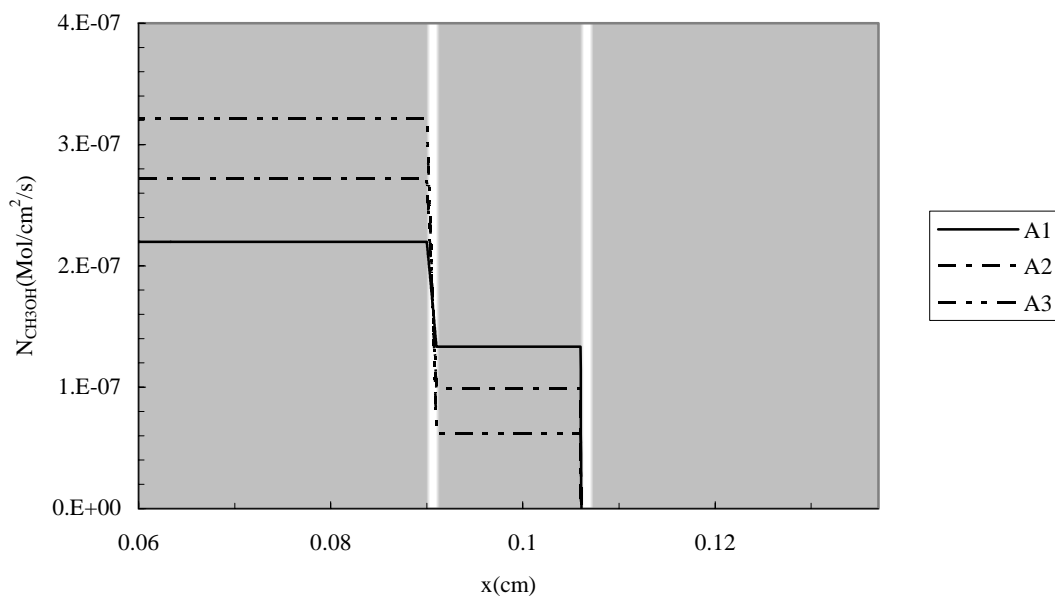


圖 4、甲醇流量與電池電流密度的關係

3.8.3 陽極流道深度

圖 5 顯示甲醇濃度分佈對陽極流道深度的關係，流道愈深，陽極觸媒層的甲

醇濃度愈低，甲醇所需的活化過電位雖然提高，甲醇穿透效應卻隨之減弱，間接提高了電池的輸出電壓及功率密度，極限電流密度因為濃度降低而減少，如圖 6 及圖 7 所示。

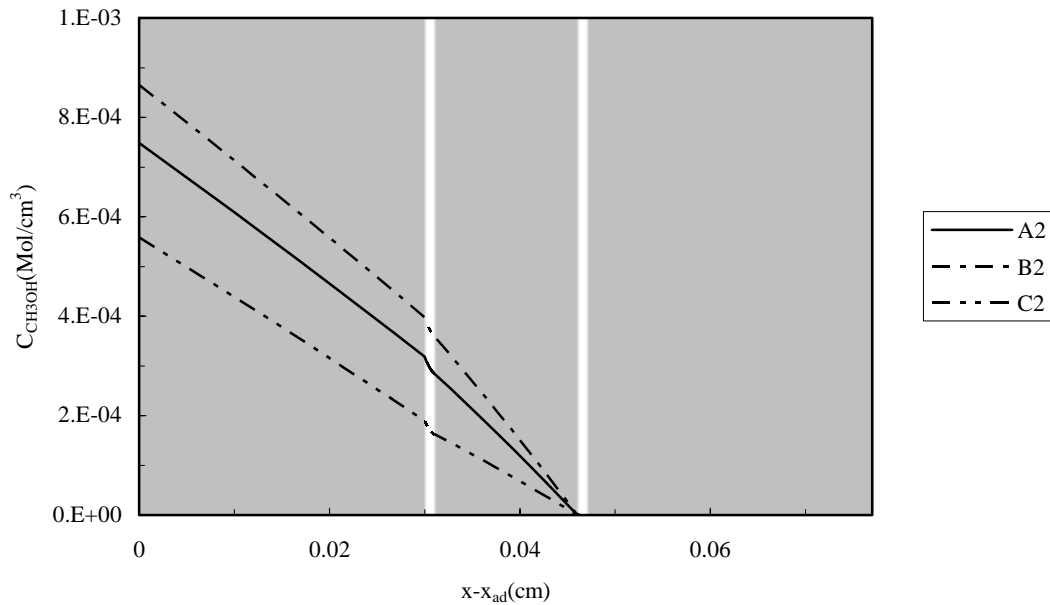


圖 5、甲醇濃度分佈與陽極流道深度的關係

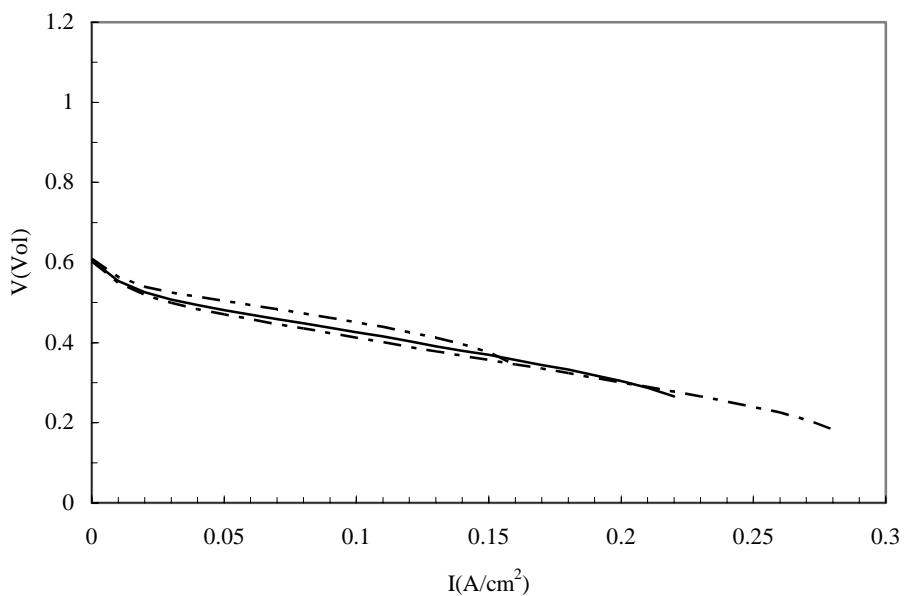


圖 6、不同陽極流道深度下的 IV 特性曲線

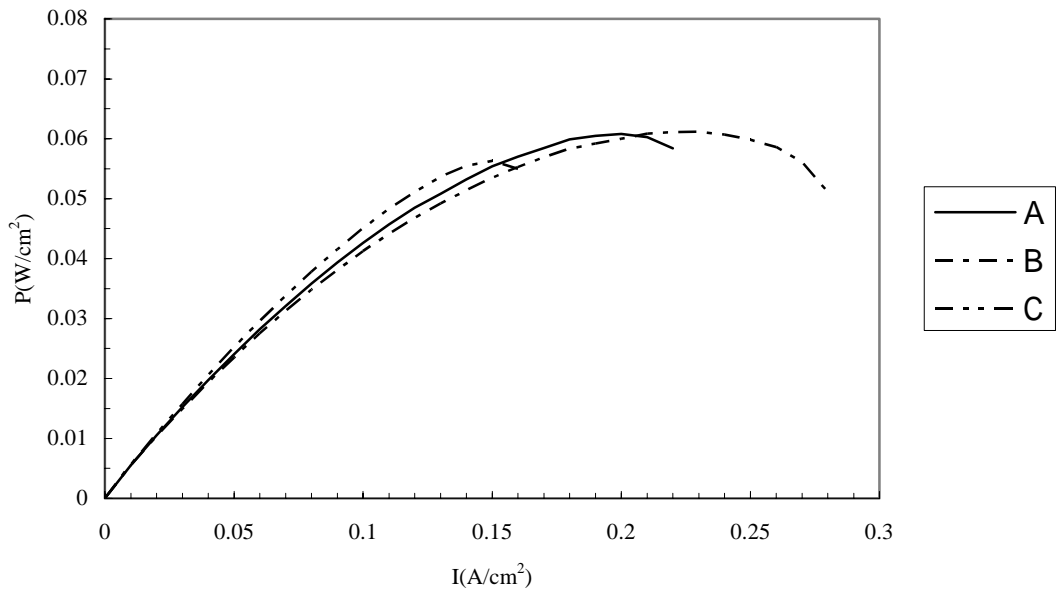


圖 7、不同陽極流道深度下的功率密度曲線

3.8.4 陰極流道深度

同樣的推論並不適用於陰極的氧氣。由於氧氣在大氣中的擴散係數極高，在壓力固定的情況下改變陰極流道深度對氧氣濃度影響非常有限，如圖 8 所示，因此電池的輸出電壓及功率密度幾乎不會改變，如圖 9 及圖 10 所示。

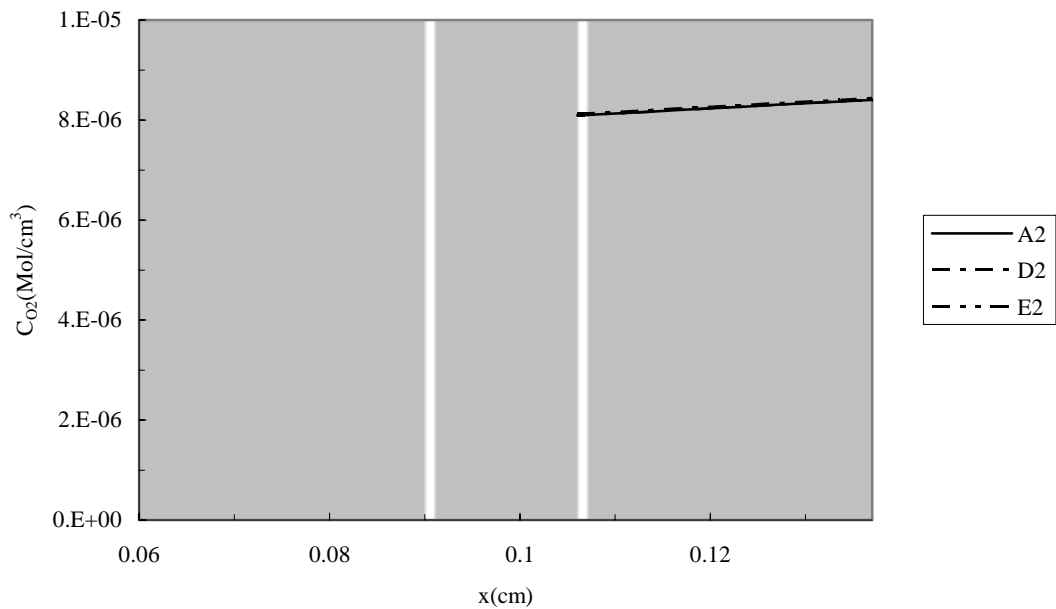


圖 8、氧氣濃度分佈與陰極流道深度的關係

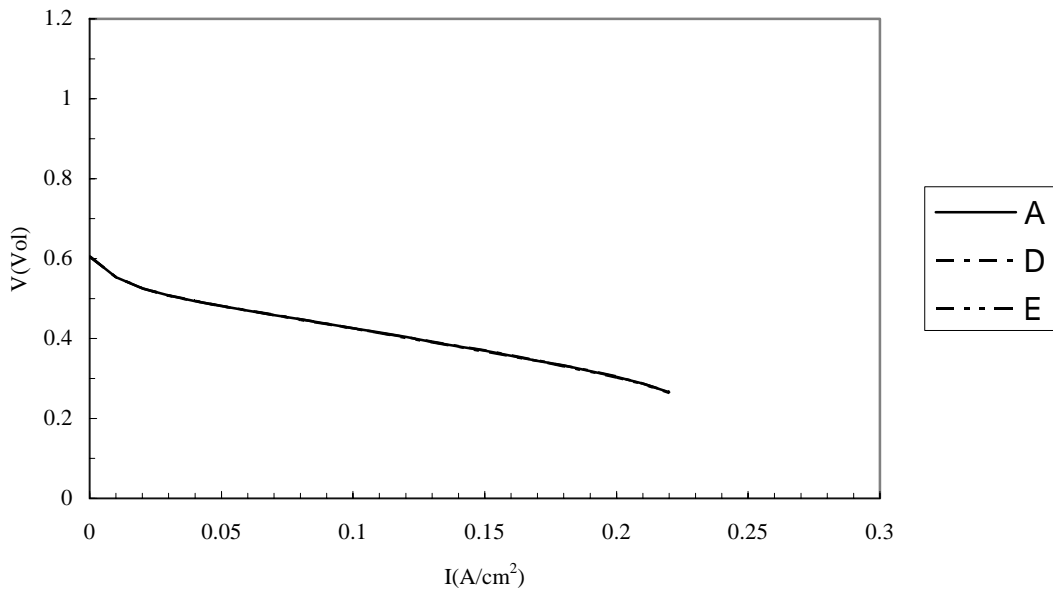


圖 9、不同陰極流道深度下的 IV 特性曲線

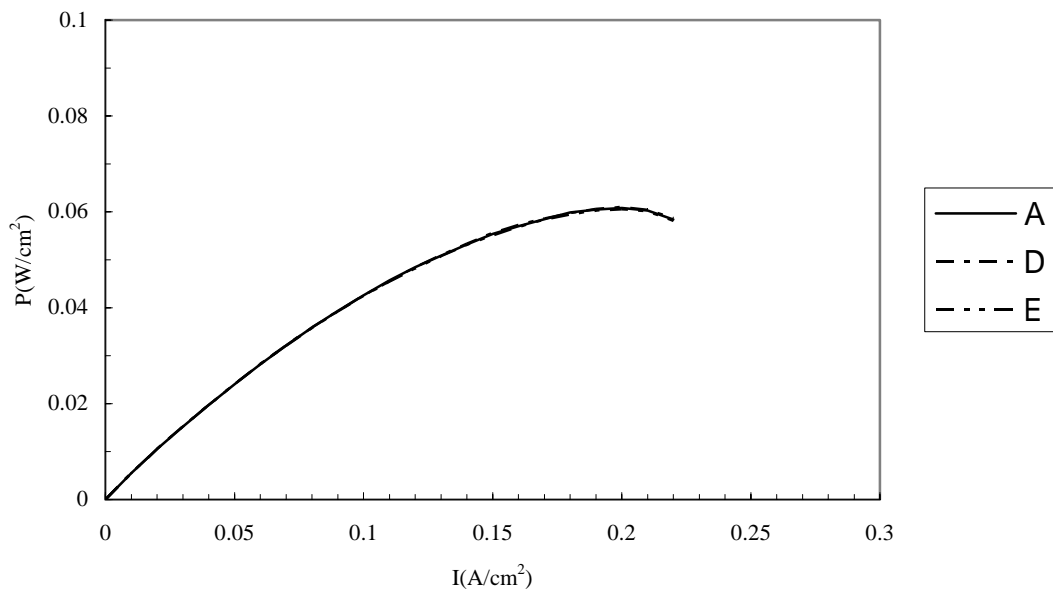


圖 10、不同陰極流道深度下的功率密度曲線

3.8.5 陰極流道壓力

但若是壓力不固定，而固定空氣流量時，情況會有所不同。在流道深度變淺時，為了克服增加的阻力，流道入口端的壓力必須增加，同時也增加了陰極觸媒層的氧氣濃度，進而影響輸出電壓。流道內的壓力大小需要實地測量，因此本研究僅討論 1atm、2atm 及 3atm 情況下的效能差異，如圖 11 及圖 12 所示。

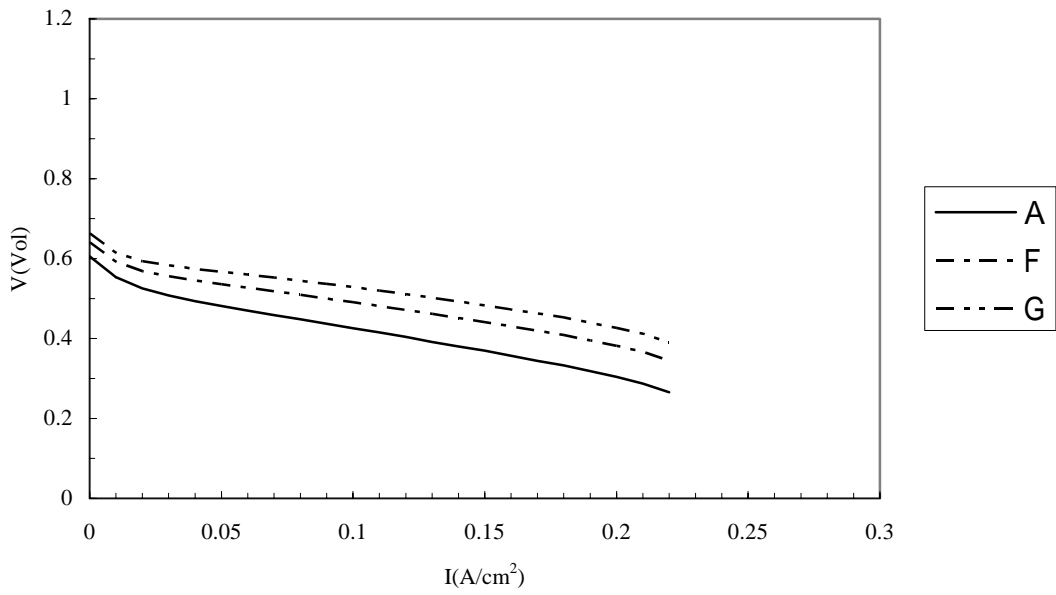


圖 11、不同陰極流道壓力下的 IV 特性曲線

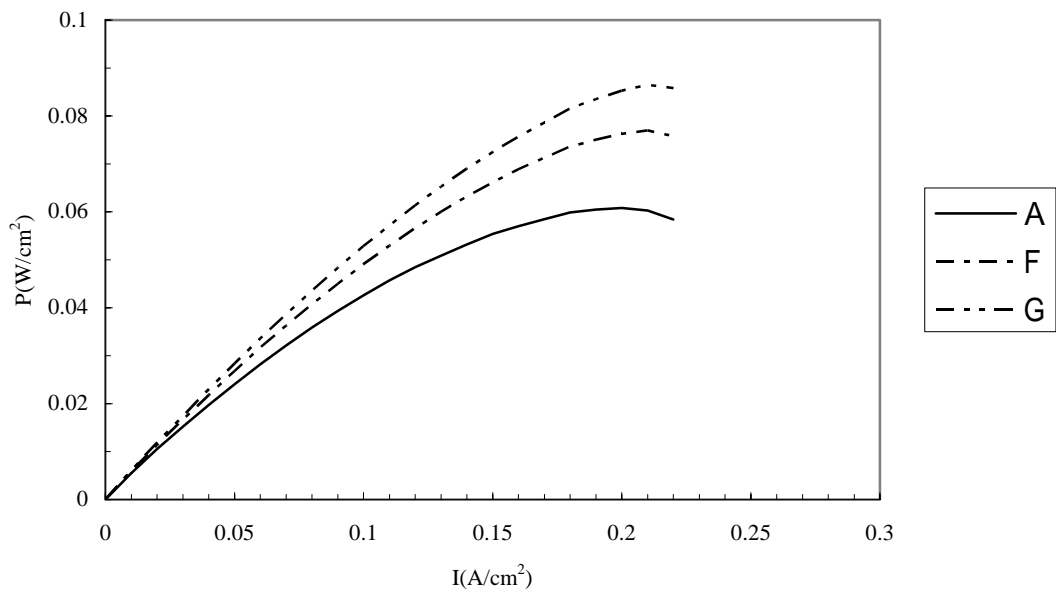


圖 12、不同陰極流道壓力下的功率密度曲線

3.8.6 氧氣的擴散係數

陰極流道的壓力增加時，空氣分子間的距離縮小，氧氣擴散係數會變小，間接地降低了陰極觸媒層的氧氣濃度並降低電池輸出電壓，產生和圖 11 及 12 相反的結果。由於文獻中對此現象並無定量描述，故本研究僅就 $D_{O_2,air} = 0.22\text{cm}^2/s$ 、 $0.11\text{cm}^2/s$ 及 $0.055\text{cm}^2/s$ 三個案做分析，結果如圖 13 及 14 所示。比較圖 13

與圖 11，我們推測氧氣擴散係數的影響應小於壓力造成的影響。

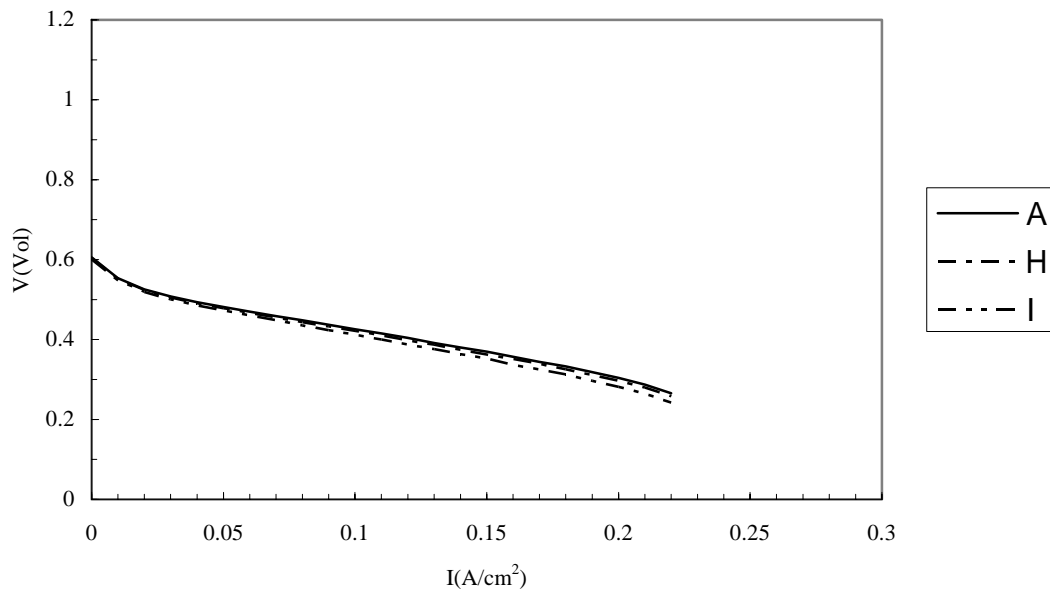


圖 13、不同氧氣擴散係數下的 IV 特性曲線

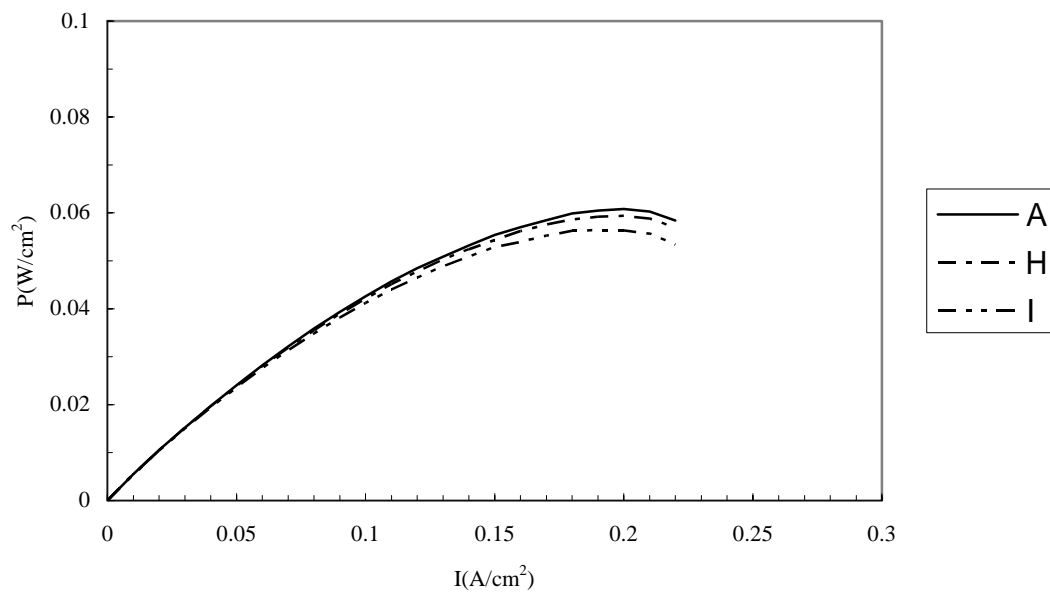


圖 14、不同氧氣擴散係數下的功率密度曲線

3.8.7 疊堆與單電池的比較

應用 DMFC 時，通常將多個電池串聯成一個疊堆。由以上的模擬結果可知陰極流道內的壓力對電池效能影響最大。因此，連接陰極流道的方式若能顧及每個電池流量的分配平均，造成的壓力差異就會很小。在沒有流道間差異的情況下，疊堆的輸出電壓應為所有電池電壓的總和。

4. 結論與建議

在本研究中，我們所提出的 DMFC 一維理論模式是針對文獻中各個模式的不足之處加以改良，加入流道流體力學，陰極的質傳與反應動力學及內部電流、混合電位的計算。以核研所的數據校正參數之後，本研究的結果僅適用於核研所的特定電池。在研究結果中，我們看到了各種電池電流密度下甲醇濃度的分佈情形(圖 3)及甲醇穿透到陰極的比例(圖 4)。不論甲醇穿透到陰極的比例多寡，全部會在陰極觸媒層消耗完畢，不會進入陰極流道。變化陽極流道深度會影響陽極觸媒層內的甲醇濃度(圖 5)，流道愈深，甲醇濃度愈低，甲醇所需的活化過電位雖然提高，甲醇穿透效應卻隨之減弱，間接提高了電池的輸出電壓及功率密度，極限電流密度因為濃度降低而減少(圖 6 及圖 7)。陰極流道內，若壓力固定，由於氧氣的擴散係數很大，變化流道深度對陰極觸媒層的氧氣濃度影響很小(圖 8)，因此電池效能幾乎不變(圖 9 及圖 10)。但若固定流量，而不固定壓力，流道深度變淺時，為了克服增加的阻力，流道入口端的壓力必須增加，同時也增加了陰極觸媒層的氧氣濃度，進而提高輸出電壓(圖 11 及圖 12)。雖然陰極流道壓力增加的同時，氧氣的擴散係數會隨之降低，進而降低輸出電壓(圖 13 及圖 14)，但我們認為效果應該不明顯。

綜合上述結果，我們認為陰極流道內的氧氣濃度為影響電池效能的最大關鍵。我們建議，在陰極流量允許的狀況下，陰極流道深度可儘量縮小，以達到增加氧氣濃度的目的。變化陽極流道深度雖然對輸出電壓影響不大，但卻可能影響極限電流密度。若需要較大電流或較大功率時，可視情況加深陽極流道。

5. 參考文獻

- [1] K. Scott, P. Argyropoulos, and K. Sundmacher, "A Model for the Liquid Feed Direct Methanol Fuel Cell," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **477**, p. 97 (1999).
- [2] K. T. Jeng and C. W. Chen, "Modeling and Simulation of a Direct Methanol Fuel Cell Anode," *Journal of Power Sources*, **112**, p. 367 (2002).
- [3] J.P. Meyers, J. Newman, Simulation of the direct methanol fuel cell. I, J. Electrochem. Soc. 149 (2002) A710–A717.
- [4] J.P. Meyers, J. Newman, Simulation of the direct methanol fuel cell. II, J. Electrochem. Soc. 149 (2002) A718–A728.
- [5] J.P. Meyers, J. Newman, Simulation of the direct methanol fuel cell. III, J. Electrochem. Soc. 149 (2002) A729–A735.
- [6] J. Divisek, J. Fuhrmann, K. Gartner, R. Jung, Performance modeling of a direct methanol fuel cell, J. Electrochem. Soc. 150 (2003) A811–A825.
- [7] Z.H. Wang, C.Y. Wang, Mathematical modeling of liquid-feed direct methanol fuel cells, J. Electrochem. Soc. 150 (2003) A508–A519.
- [8] J.J. Baschuk, X. Li, J. Power Sources 86 (2000) 181.
- [9] C. Marr, X. Li, ARI 50 (1998) 190.
- [10] C.W. Tobias, *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, Wiley, New York, 1962, p. 19.
- [11] E. L. Cussler, *Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems*, Cambridge University Press, New York (1984).
- [12] C. L. Yaws, *Handbook of Transport Property Data: Viscosity, Thermal Conductivity, and Diffusion Coefficients of Liquids and Gases*, Gulf Pub Co, Houston, TX (1995).
- [13] K. Scott, W. Taama, J. Cruickshank, J. Power Sources 65 (1997) 159.
- [14] A. Parthasarathy, S. Srinivasan, A. J. Appleby, J. Electrochem. Soc., 139 (1992), 2530.
- [15] S. F. Baxter, V. S. Battaglia, R. E. White, J. Electrochem. Soc. 146 (2) (1999) 437.
- [16] T. A. Zawodzinski, M. Neeman, L. D. Sillerud, S. Gottesfeld, J. Phys. Chem. 95 (1991) 6040.
- [17] X. Ren, W. Handerson, S. Gottesfeld, J. Electrochem. Soc. 144 (9) (1997) L267