

燃料相對濕度對薄膜含水量及質子交換膜燃料電池 性能效應

王金燦* 鄭沛倫

國立宜蘭大學機械與機電工程學系

摘 要

反應氣體相對濕度對薄膜含水量影響顯著，為電池輸出效能重要指標之一，本研究擬透過數值模擬法，針對不同陽極、陰極燃料相對濕度，對薄膜水含量分佈、質傳與電流密度、陰極流道積水等因子進行分析。研究結果顯示，在低電壓及陽極濕度不足下，雖能有效降低陰極流道積水問題，但將嚴重降低薄膜水含量，致使電池效能驟減。此外，當入口燃料濕度於 $RHa=100\%$ 且 $RHc=25\%$ 時，為最佳進氣條件，對陰極流道積水問題及電池效能將有顯著改善與提升，這些研究結果將有助於提升質子交換膜燃料電池性能。

關鍵詞：相對濕度，薄膜含水量，質子交換膜燃料電池

The Effect of Humidity of Reactants on the Membrane Water Content and the Cell Performance for PEMFC

Chin-Tsan Wang*, Pei-Lun Zheng

Department of Mechanical and Electro-Mechanical Engineering, National I-Lan University

ABSTRACT

The effect of humidity of the reactants on the membrane water content is very significant and could be acted as one of important index for cell performance. In this study, a numerical simulation would be applied to investigate the distribution of membrane water content, the mass transport phenomenon, current density and water flooding in cathode flow channel under the different relative humidity of anode and cathode, respectively. Results show that the low humidity of anode and low current density would reduce the issue of water flooding in cathode flow channel effectively but seriously reduces the membrane water content and further inducing the failure of cell performance. In addition, when the relative humidity is $RHa=100\%$ and $RHc=25\%$ for the inlet of anode and cathode would be a better choice for operation because of its significant improvement in water flooding and larger cell performance. These findings would be useful to improve the cell performance of PEMFCs.

Keywords: relative humidity, membrane water content, proton exchange membrane fuel cell

文稿收件日期 97.12.9; 文稿修正後接受日期 98.07.14.;*通訊作者
Manuscript received December 9, 2008; revised July 14, 2009;* Corresponding author

一、前言

燃料電池不只是新經濟時代下的重大科技變化，也是二十一世紀的三大革命性科技之一，乃因石油等能源急速消耗，世界各國都感受到能源不足的危機，而加速投身於燃料電池等相關能源研究，如美國政府投入十五億美金研發燃料電池，日本也成立燃料電池研發中心，開發可使用燃料電池的汽車，投入經費已超越美國，從世界強國的動作足以顯示燃料電池的重要性和急迫性。對於 PEMFC 而言，質子交換膜為最關鍵元件，其功能為傳遞氫離子與阻絕兩極反應氣體的穿透，因此能否有效進行與含水量多寡存在顯著關聯；根據文獻報導，薄膜含水量亦受反應氣體濕度的影響，而為電池輸出效能重要指標之一，為能達到電池效能最佳化目的，本研究將進行濕度對薄膜含水量、導電度、內部傳輸機制的分析，以下說明乃針對相關文獻研究進行闡明。

Xui 等人[1]以實驗方式，探討進氣濕度（陰極與陽極相同）與薄膜阻抗、薄膜離子導電度、電極阻抗間的關係，結果顯示當入口燃料相對濕度提高，薄膜阻抗變小、薄膜離子導電度上升及電極阻抗縮小，此乃因提高反應氣體相對濕度，有助於增加薄膜含水量及提昇電極活化速率。文中亦針對在各種濕度情況下，對電池性能影響進行研究，結果顯示濕度越高，電池效能越好，說明了進氣濕度對質子交換膜燃料電池效能的重要性。

Li 等人[2]以實驗方式，探討各種進氣濕度（陰極等於陽極）與電流密度下，薄膜阻抗、質傳阻抗、電子轉移阻抗，結果顯示提高進氣濕度與高電流密度，對薄膜阻抗、質傳阻抗、電子轉移阻抗，能有效降低且可增進電池性能，當進氣濕度在 100% 時，極限電流密度為在進氣濕度為 25% 時，達約三倍之多。

此外，為能避免燃料電池陰極積水問題，有些學者使用乾空氣並藉由內部增濕機制，以克服積水問題，但又為能避免薄膜乾化，卻造成歐姆過電位過大，使得電池溫度存在一上限值。Zhang 等人[3]針對此問題，而將溫度範圍 23°C-120°C 分割數種區間並進行研究，結果發現當溫度約在 60-80°C 時，燃料電池性能最佳；當超過 60°C-80°C 則發生薄膜乾化情形，而低於 60°C-80°C，則因溫度高能促進薄膜導電度，卻發生反應速率太慢問題。研究亦顯示

當固定電池溫度為 80 °C 時，完全增濕空氣的效能約為乾空氣時的 1.5 倍。

Wang 等人[4]以實驗方式，探討電池溫度與陽極、陰極進氣飽和溫度（陰、陽極進氣飽和溫度一樣）對質子交換膜燃料電池性能的影響，實驗結果顯示當電池溫度小於或等於陽、陰極進氣飽和溫度時，電池性能隨溫度上升而升高；當電池溫度高於陽、陰極進氣飽和溫度 10 °C 時，在高電壓操作下，靠近陽極側的薄膜，則有嚴重乾化現象，造成薄膜阻抗過大，因此效能最差，反之在低電壓時，性能卻最好，此乃因在低電壓時，電化學反應劇烈，在陰極產生大量的液態水，可藉濃度差反向回擴散至陽極側，使得薄膜阻抗減小，因增加電池溫度有助於增進薄膜離子導電度，使反應速率上升，所以性能最佳，可見電池溫度為電池性能主因之一。

陰極進氣濕度與陽極進氣濕度個別對電池性能的影響亦是很重要的議題。Yan 等人[5]則以數值模擬法，建立一個三維、等溫、考慮液態水生成模型，固定電池溫度並等同於陽、陰極進氣溫度下，固定陽（陰）極的相對濕度為 100%，變動陰（陽）極的相對濕度（RH=25、50、75、100%）。結果顯示改變陰極濕度情況下，在低電壓時較高處的陰極濕度，會有較嚴重的積水問題，致使觸媒層氧氣擴散通量減少，但 RHc=25% 和 RHc=100% 的差異性不大，因此電池輸出功率亦很相近；作者推敲可能原因為陰極側因會自行合成水，使薄膜溼潤，若陰極濕度過高，加上來自陽極液態水的電滲效應，則容易存在積水隱憂。當改變陽極濕度時，在低電壓下，電池跟氫氣擴散通量則有明顯關係，乃因氫氣的莫爾重量遠小於水，所以當陽極進氣濕度越高，氫氣量就會越顯著減少，所以 RHa=25% 時之性能為最佳。Lee 等人[6]研究發現質子交換膜處於濕潤狀態下，才會有良好的質子傳導率，且質子在缺乏水分子的狀態下則無法通過質子交換膜，因此足見燃料氣體及質子交換膜濕潤的重要。但過於濕潤亦會在電極表面造成水的氾濫，造成電性下降。Susai 與 Kawakami [7]利用內部濕潤方式，使液態水由雙極板頂端順流道流，可直接濕潤薄膜，為一種可使電池小型化及簡單化的新設計。Lim 等人[8]則捨棄內部增濕與外部加濕的方式，改採用自我濕潤膜，在質子交換膜中加入 Pt 微粒，使交換膜可自行合成水分子。

過去相關進氣濕度的研究文獻大都以推敲方式說明可能原因居多，顯少以薄膜水含量數據進行說明，因此本研究主要目的，則以探討陰極、陽極進氣濕度的影響，以薄膜水含量數據為分析依據，加上輔以薄膜水通量和離子導電度公式、氧氣、氫氣濃度、電流密度等資料加以分析，最後依流道積水情形、電池效能，提出最佳陰極與陽極進氣相對濕度組合。

二、理論分析

本研究擬用模擬軟體 CFDRC2009 版建立一個三維、等溫且考慮液態水生成的模型來進行數值模擬分析。燃料電池每一層結構詳細幾何尺寸與結構參數如表 1 所示。

圖 1 為本研究分析之流道類型，圖上箭頭代表燃料進氣方向，進氣條件為一大氣壓、50 °C，其中陽、陰極入口燃料分別為氫氣、氧氣（濕度因探討主題而異），流量分別為 550、572 c.c/min，電池本體溫度則維持在 50 °C。藍線 B-B1 代表數據擷取區段，x 軸在流道長度的二分之一處，Z 軸因數據而異；氧氣、氫氣分別在陰、陽極擴散層與觸媒層交界處，電流密度則為陰極極電板頂端，陽極側、陰極側薄膜水含量則分別為陽極、陰極觸媒與薄膜交界處。

表 1. 幾何與結構參數

參數名稱	參數數值
流道深度	1 mm
流道寬度	1.2 mm
流道長度	50 mm
肋條寬度	1.2 mm
導電板厚度	1 mm
擴散層厚度	0.2 mm
觸媒層厚度(陽/陰極)	0.018/ 0.026 mm
薄膜厚度	0.035 mm
反應面積	24.6 cm ²
擴散層及觸媒層孔隙率	0.4

擴散層及觸媒層滲透率	1.76E-11 m ²
擴散層及擴散層有效擴散係數	1.5
擴散層及觸媒層導電率	100 1/Ωm
擴散層及觸媒層熱傳係數	1.3 w/mk
薄膜孔隙率	0.28
薄膜滲透率	1.8E-18 m ²
薄膜有效擴散係數	7
薄膜導電率	1E-20 1/Ωm
薄膜熱傳係數	0.455 w/mk
陽極之 Tafel 常數	0.5
陰極之 Tafel 常數	1.5
陽極濃度傳輸係數	0.5
陰極濃度傳輸係數	1.0
陽極參考交換電流密度	9.23E8 A/m ³
陰極參考交換電流密度	1.05E6 A/m ³

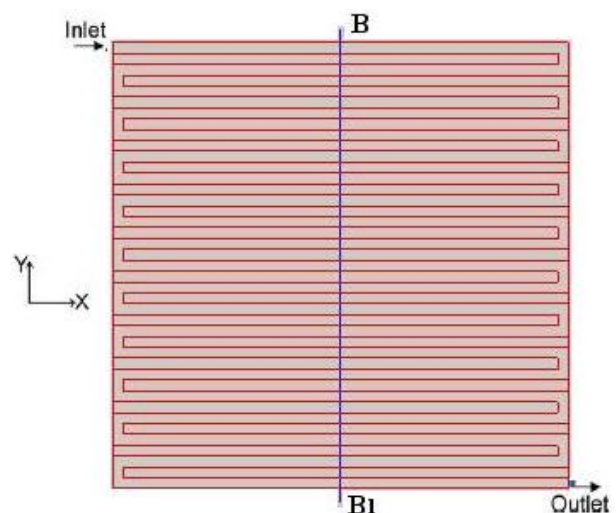


圖1. 蛇行流道示意圖(B-B1區間長度為49.2 mm)。

2.1 模型假設

- (1) 流場為穩態流。
- (2) 流場為層流。
- (3) 流入的燃料為理想氣體。
- (4) 忽略重力場效應。
- (5) 燃料電池內多孔性介質（氣體擴散層、觸媒層及質子交換膜）為均勻相

(Homogeneous)且等向性(Isotropic)。

(6) 考慮液態水生成。

2.2 統御方程式

連續方程式：

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0 \quad (1)$$

動量方程式：

X 方向：

$$\varepsilon_{eff} \left(u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} + w \frac{\partial u}{\partial z} \right) = -\frac{\varepsilon_{eff}}{\rho} \frac{\partial P}{\partial x} + v \varepsilon_{eff} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right) + S_u \quad (2)$$

Y 方向：

$$\varepsilon_{eff} \left(u \frac{\partial v}{\partial x} + v \frac{\partial v}{\partial y} + w \frac{\partial v}{\partial z} \right) = -\frac{\varepsilon_{eff}}{\rho} \frac{\partial P}{\partial y} + v \varepsilon_{eff} \left(\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} \right) + S_v \quad (3)$$

Z 方向：

$$\varepsilon_{eff} \left(u \frac{\partial w}{\partial x} + v \frac{\partial w}{\partial y} + w \frac{\partial w}{\partial z} \right) = -\frac{\varepsilon_{eff}}{\rho} \frac{\partial P}{\partial z} + v \varepsilon_{eff} \left(\frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial z^2} \right) + S_w \quad (4)$$

其中 S_u 、 S_v 、 S_w 是動量方程式之源頭項(source terms)為一基於 Darcy 阻力項(Darcy drag forces)且反應流體流經多孔性介質時的壓阻之動量修正項。

成份方程式：

$$\varepsilon_{eff} \left(u \frac{\partial C_k}{\partial x} + v \frac{\partial C_k}{\partial y} + w \frac{\partial C_k}{\partial z} \right) = D_{k,eff} \left(\frac{\partial^2 C_k}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_k}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_k}{\partial z^2} \right) + S_c + S_L \quad (5)$$

在成份方程式中， C_k 為 K 氣體的濃度， $D_{k,eff}$ 為有效擴散係數， S_c 代表觸媒層及質子交換膜內來源項，因不同氣體而有差異。Bruggeman 對有效擴散係數的修正項如下式：

$$D_{k,eff} = D_k^\tau \quad (6)$$

若水汽分壓大於飽和壓力，則液態水產生。為考量液態水產生而帶來影響，研究將納入孔隙多孔性材質因有液態水產生而發生阻塞，故成份方程式中的 S_L 定義如下：

$$\text{if } P_{H_2O} > P_{sat}, \quad S_L = -M_{H_2O} k_c \frac{\varepsilon_{eff} C_{H_2O}}{\rho RT} (P_{H_2O} - P_{sat}) \quad (7)$$

$$\text{if } P_{H_2O} < P_{sat}, \quad S_L = k_e \varepsilon_{eff} s (P_{sat} - P_{H_2O}) \quad (8)$$

其中 s (saturation)代表液態水體積除以孔隙體積比， M 代表莫爾重量， k_c 代表水固定凝結速率、 k_e 代表水固定蒸發速率，由於液態水阻塞影響，多孔性物質的有效孔隙度則需作一修正，如(9)：

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon(1-s) \quad (9)$$

(7)、(8)式中的 P_{sat} 代表水飽和壓力，定義如(10)：

$$P_{sat} = 10^{-2.1794+0.02953T-9.1837 \times 10^{-5}T^2+1.4454 \times 10^{-7}T^3} \quad (10)$$

薄膜水通量 N_w (Kg/m²-s) 表示如(11)：

$$N_w = n_d M_{H_2O} \frac{i}{F} - \nabla \cdot (\rho D_w \nabla \lambda) \quad (11)$$

其中 $n_d M_{H_2O} i/F$ 為電滲效應所致， n_d 為電滲拖曳係數， M_{H_2O} 為水的莫耳重量(18 kg/mole)， i 為電流密度(A/ m²)， F 為法拉第常數(96487 C/mole)， $\nabla \cdot (\rho D_w \nabla \lambda)$ 為背回擴散效應所致， D_w 為水的擴散係數(Kg/m²-s)， λ 為水含量。電滲拖曳係數 (n_d) 為與水含量有關的方程式，如(12)表示：

$$n_d = 0.0029\lambda^2 + 0.05\lambda - 3.4 \times 10^{-19} \quad (12)$$

水擴散係數 D_w (Kg/m²-s)，如(13)表示：

$$D_w = 1.3 \times 10^{-19} \exp \left[2416 \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (13)$$

為能計算局部電流密度，相電位方程表示如(14)：

$$\frac{\partial}{\partial x}\left(\sigma_m \frac{\partial \phi}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(\sigma_m \frac{\partial \phi}{\partial y}\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(\sigma_m \frac{\partial \phi}{\partial z}\right) = S_j \quad (14)$$

其中在質子交換膜中 $S_j = 0$ ，在陽極觸媒層 $S_j = -j_a$ ，陰極觸媒層 $S_j = -j_c$ ， ϕ 代表相電位， σ_m 代表薄膜的離子導電度。本文將以 Butler-Volmer 方程式計算電化學反應產生的轉移電流密度，定義如(15)及(16)：

$$j_a = A j_{o,a}^{ref} \left(\frac{C_{H_2}}{C_{H_2}^{ref}} \right) \left[e^{(\alpha_a F / RT) \eta} - \frac{1}{e^{(\alpha_c F / RT) \eta}} \right] \quad (15)$$

$$j_c = A j_{o,c}^{ref} \left(\frac{C_{O_2}}{C_{O_2}^{ref}} \right) \left[e^{(\alpha_c F / RT) \eta} - \frac{1}{e^{(\alpha_a F / RT) \eta}} \right] \quad (16)$$

其中 $A j_{o,c}^{ref}$ 代表參考轉移電流密度， α_a 、 α_c 分別代表陽、陰極觸媒層的轉移係數， η 代表過電位， R 代表氣體常數， T 則代表燃料電池的溫度。(14) 式中薄膜離子導電度 σ_m 則為一溫度函數，表示如(17)：

$$\sigma_m(T) = \sigma_m^{ref} \exp \left[1268 \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (17)$$

上式中參考離子導電度表示如(18)：

$$\sigma_m^{ref} = 0.005139\lambda - 0.00326 \quad (18)$$

上式中 λ 為水含量，表示如(19)：

$$\lambda = \begin{cases} 0.043 + 17.81a - 39.85a^2 + 36.0a^3, & 0 \leq a \leq 1 \\ 14 + 1.4(a-1), & 1 \leq a \leq 3 \end{cases} \quad (19)$$

a 代表水汽活性度，表示如(20)：

$$a = \frac{C_{H_2O}}{P_{sat}} \quad (20)$$

其中 C_{H_2O} 為水質量分率。
薄膜相電位與電流密度關係式為(21)：

$$i_x = -\sigma_m \frac{\partial \phi}{\partial x}, \quad i_y = -\sigma_m \frac{\partial \phi}{\partial y}, \quad i_z = -\sigma_m \frac{\partial \phi}{\partial z} \quad (21)$$

2.3 邊界條件

- (1) 陽極與陰極導電板壁面為固定電位，其餘壁面為固定電流並設為零。
- (2) 除入口與出口，其餘壁面設定為等溫。

- (3) 壁面邊界條件：無穿透(通量為零)、無滑動、無化學反應發生。
- (4) 入口邊界條件：固定速度且不含液態水。
- (5) 出口邊界條件：固定壓力且不含液態水。

2.4 格點劃分與收斂標準

格點劃分則仿效文獻[9]所提方法，在 X、Y 方向格點數分別設定為 30、205，而導電板、氣體流道、氣體擴散層、觸媒反應層、質子交換膜在 Z 方向的格點劃分依序為 5、8、5、5、5，總格點數為 $N=185976$ ，文內對每一控制體積的收斂標準設定為 10^{-5} 。

2.5 模擬驗證

本研究所採用的模擬邊界、幾何結構參數數據，乃根據 Ay Sub 等人[9]的研究資料，而文獻中燃料電池乃採蛇行流道，相關測試條件已於先前描述，本數值模擬結果將與文獻[9]之實驗結果進行比對驗證，圖 2 結果顯示除在高電流密度區存在些微不同外，模擬結果與實驗相當吻合，顯示本模擬具有高準確度。

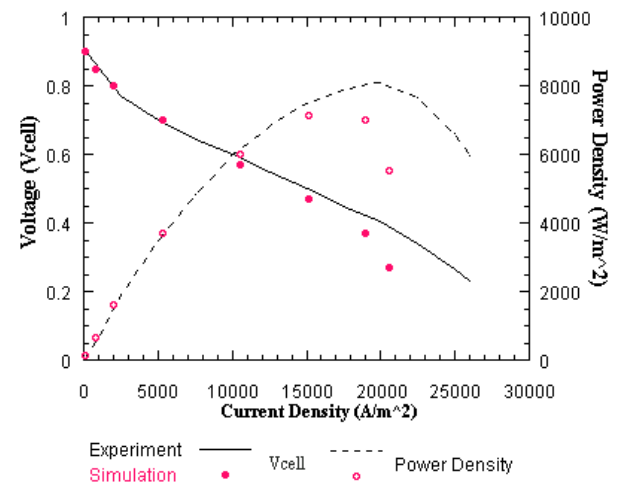


圖 2. I-Vcell 和 I-Pcell 曲線 (模擬 vs. 實驗[9])。

三、結果與討論

3.1 陽極進氣濕度影響

本部份為固定陰極進氣濕度為 100% (RHc=100%)，陽極進氣相對濕度則分別為 RHa=0、25、50、75、100% 五組。模擬結果如圖 3 所示，以 RHa=RHc=100% 性能表現最

好，極限電流密度約為 $RH_a=0\%$ ， $RH_c=100\%$ 時的 1.8 倍。研究發現薄膜含水量對燃料電池性能扮演極重要的關鍵，茲將對此作進一步論述：從式 (20) 顯示薄膜水含量與入口氣體的水汽分壓（相對濕度）呈正比關係。依薄膜水通量公式（式 11）顯示，薄膜內水傳輸方式主要有電滲效應（水從陽極遷移至陰極）與背回擴散兩種（水從陰極遷移至陽極）。背回擴散由於式中水擴散係數（ D_w ）很小，約為 $2.13E-10$ ，所以薄膜水傳輸的量與方向，主要為電滲效應所引起，且越往高電流密度區，效應越趨顯著。

圖 4 顯示在 $RH_a=0\%$ ， $RH_c=100\%$ 和 $RH_a=RH_c=100\%$ 兩條件下，陰極側與陽極側薄膜水含量，圖 4 中可明顯看出薄膜陰極側水含量皆大於陽極側，此乃因在低電壓時，電滲效應強烈所致。在 $RH_a=RH_c=100\%$ 的情況下，陰極與陽極側薄膜水含量差距不大，顯示水均勻分佈在薄膜中。反之，在 $RH_a=0\%$ ， $RH_c=100\%$ 時，陽極側薄膜水含量相較於 $RH_a=RH_c=100\%$ 時，嚴重不足，依薄膜離子導電度公式（式 18）發現，水含量越少時，薄膜阻抗越大，歐姆過電位則過大，性能表現亦較 $RH_a=RH_c=100\%$ 為差。

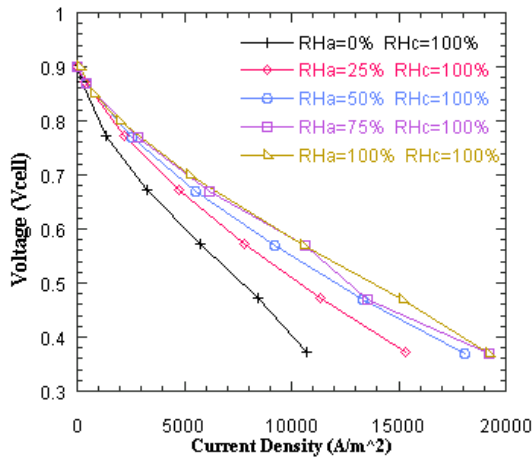


圖 3. $RH_c=100\%$ ， $RH_a=0、25、50、75、100\%$ 的 $I-V_{cell}$ 曲線。

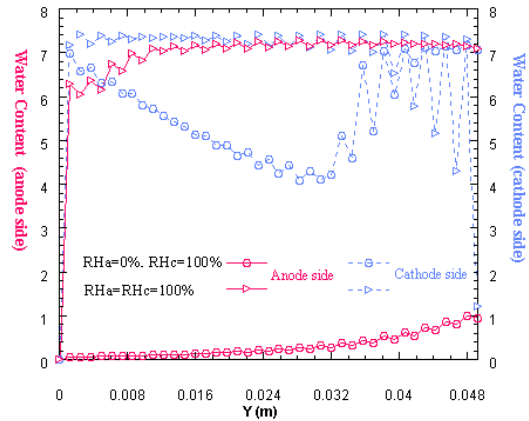


圖 4. 觸媒層與質子交換膜介面陽極與陰極側薄膜水含量 ($RH_c=100\%$ ， $RH_a=0、100\%$ ， $V_{cell}=0.35V$)。

圖 5 顯示 $RH_a=0\%$ ， $RH_c=100\%$ 和 $RH_a=RH_c=100\%$ 兩種情況，氫氣濃度與極電板電流密度關係圖。圖 5 中顯示在 $RH_a=0\%$ ， $RH_c=100\%$ 時，氫氣變化量相較於 $RH_a=RH_c=100\%$ 大許多，但電流密度於流道中下游後存在明顯成長，與陽極側薄膜水含量（圖 4）則有密切關係，因為氫離子須與水結合成水合質子，才能順利遷移至陰極觸媒層反應，因此分佈於中下游氫氣（陽極側薄膜水含量集中在中下游處）才能順利傳輸到陰極，進行電化學反應，並在此區域則有較大電流密度產生。反觀 $RH_a=RH_c=100\%$ 情況，由於氫氣濃度僅些微變化且陽極側薄膜水含量從流道入口到出口皆均勻分佈，所以電流密度變化亦相當規律。

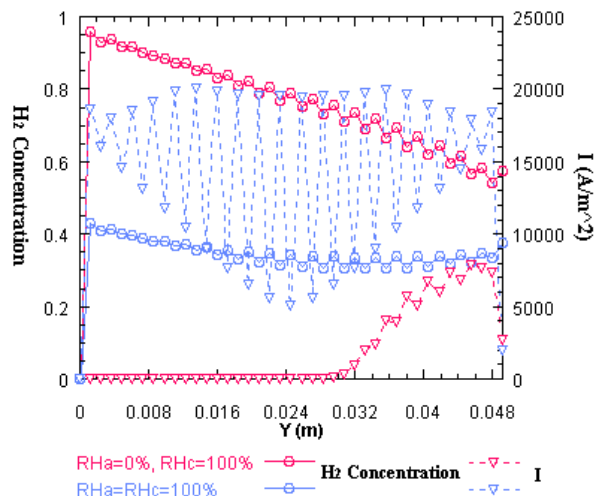


圖 5. 氫氣濃度與電流密度分佈圖 ($RH_c=100\%$ ， $RH_a=0、100\%$ ， $V_{cell}=0.35V$)。

3.2 陰極進氣濕度影響

本部份為固定陽極進氣濕度為 100% (RH_a=100%)，陰極進氣相對濕度則分 RH_c=0、25、50、75、100%五組。結果如圖 6 所示，以 RH_a=RH_c=100%的性能表現最好，極限電流密度約為 RH_a=100%，RH_c=0%時的 1.17 倍；相較改變陽極濕度而言，陰極相對濕度較無重要性，主要原因乃是陰極側會自行合成水，加上由於電滲效應來自陽極的液態水，能使陰極薄膜側的水含量足夠，因此歐姆過電位可大幅降低。Lee[6]等研究發現質子交換膜處於濕潤狀態下，才會有良好的質子傳導率，且質子在缺乏水分子的狀態下則無法通過質子交換膜，因此足見燃料氣體及質子交換膜濕潤的重要。但過於濕潤亦會在電極表面造成水的氾濫，造成電性下降；反之，相對濕度太低則會因 PEMFC 電池在高溫操作下，導致質子交換膜太乾的問題，一般文獻結果顯示燃料電池陰極空氣的相對濕度必需控制在 80%-100% 之間。圖 7 顯示 RH_a=100%，RH_c=0% 和 RH_a=RH_c=100% 兩種情況，陰極側與陽極側薄膜水含量，圖 7 中顯示在薄膜陰極側的水含量皆大於陽極側，在低電壓時，電滲效應強烈所致，此現象與陽極相對濕度情形相同。整體而言，RH_a=RH_c=100% 的薄膜水含量較 RH_a=100%，RH_c=0% 大，所以歐姆過電位較小，但與 RH_a=0%，RH_c=100% 和 RH_a=RH_c=100% 相比，則相對小很多，故性能表現的差異亦明顯變小，足見陽極進氣濕度對燃料電池性的影響顯著且影響薄膜阻抗，為影響電池輸出效能主要因子。

圖 8 顯示 RH_a=100%，RH_c=0% 和 RH_a=RH_c=100% 兩種情況，氧氣濃度與極電板電流密度關係圖。圖 8 中顯示兩種情況，氧氣濃度皆變化不大，電流密度亦均勻且規律分佈；在高電流密度下，因電滲效應從陽極側遷移大量液態水，加上陰極觸媒層生成水效應，使得陰極側薄膜水含量已非常接近 RH_a=RH_c=100% 的情況，所以兩種情況的效能差異不大，如此結果將再次驗證陰極濕度對電池輸出性能影響較陽極濕度不明顯。

3.3 液態水分析

研究分析液態水生成速率方程式 SL (式

7、8) 後得知，式(7)是以液態水凝結角度，若反應氣體濕度越高(P_{H₂O} 越高)，則越容易飽和並產生液態水；反之，式 8 是以液態水蒸發速率觀點，若反應氣體濕度越高(P_{H₂O} 越高)，則液態水蒸發速率越慢，亦即較容易產生液態水，顯示兩式所表現的物理意義相同。

本部份為分析 RH_a=0% 且 RH_c=100%、RH_a=100% 且 RH_c=0%、RH_a=RH_c=100% 三種條件於低電壓時的積水情況，以提出積水問題改善的方法。Lee[6]等研究發現質子交換膜處於濕潤狀態下，才會有良好的質子傳導率，但過於濕潤亦會在電極表面造成水的氾濫，造成電性下降。

圖 9 顯示在 RH_a=0% 且 RH_c=100%，陰極流道積水情形最輕緩，為陰極入口濕度生成的液態水，此乃因電滲效應水量來源主要為陽極進氣濕度，使得電滲效應帶給陰極積水的影響最低。反之，當 RH_a=100% 且 RH_c=0% 或 RH_a=0% 且 RH_c=100%，因電滲效應擴散至陰極的水量大於因陰極入口濕度生成的液態水量；當 RH_a=RH_c=100% 則存在上述所有積水的主要來源，使得積水情形最為嚴重[6]。雖降低陽極濕度，能有效減少陰極流道積水問題，但薄膜阻抗則會嚴重增大，造成電池效能銳減，結果顯示若降低積水情形且又兼顧良好電池輸出性能，則建議以 RH_a=100%，RH_c=25% 為最佳選擇。

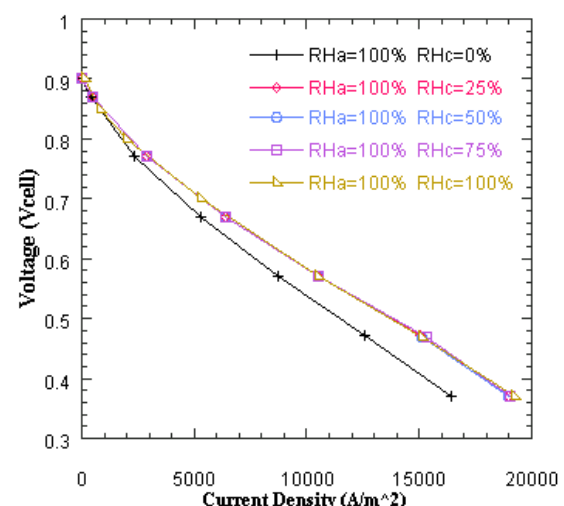


圖 6. RH_a=100%，RH_c=0、25、50、75、100% 的 I-V_{cell} 曲線。

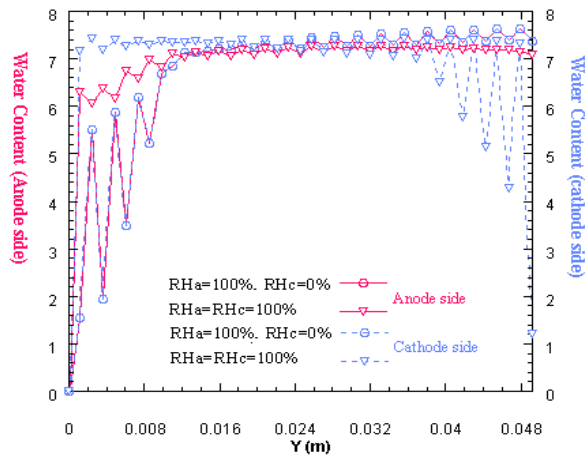


圖 7. 觸媒層與質子交換膜介面陽極與陰極側薄膜含水量 ($RH_a=100\%$, $RH_c=0$ 、 100% , $V_{cell}=0.35V$)。

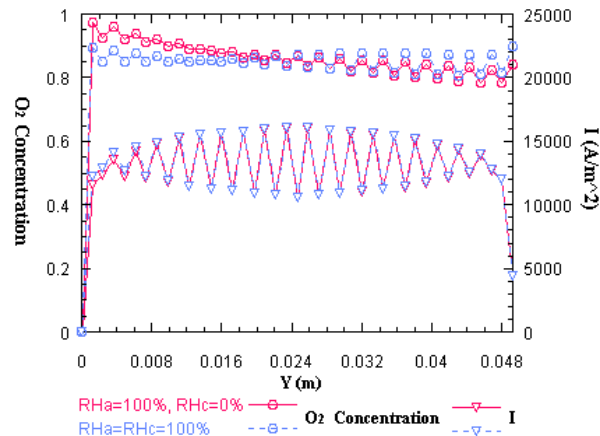


圖 8 氧氣濃度與電流密度分佈圖($RH_a=100\%$, $RH_c=0$ 、 100% , $V_{cell}=0.35V$)。

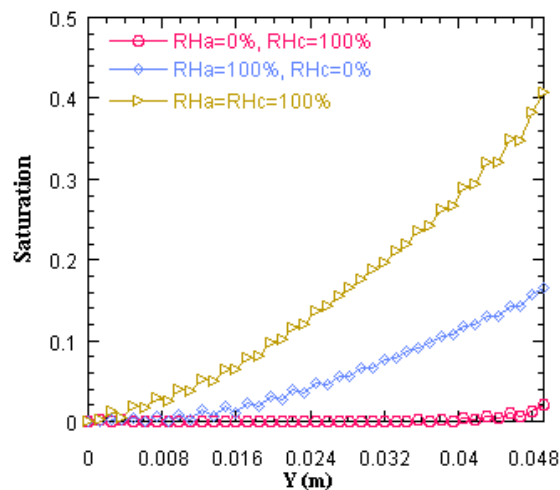


圖 9 液態水濃度分佈圖($RH_a=0\%$, $RH_c=100\%$ 、 $RH_a=100\%$, $RH_c=0$ 、 100% , $V_{cell}=0.35V$)。

四、結論

本研究透過數值模擬法，針對不同陽極、陰極燃料相對濕度，對薄膜含水量、質傳與電流密度、陰極流道積水等因子進行分析，相關分析結果分述如下：

- (1) 進氣濕度為影響薄膜含水量、薄膜離子導電度等導致電池歐姆過電位的主要因素，其中陽極進氣濕度，至少 RH_a 要在 50% 以上，才能維持較佳的電池性能表現；陰極濕度的影響相對較小，建議 RH_c 需在 25% 以上，可有較佳的性能表現。
- (2) 電流密度分佈與薄膜含水量存在正向關係，在 $RH_a=0\%$, $RH_c=100\%$ 時，陽極側薄膜含水量在流道下流有明顯增加，氫離子於此將能順利遷移到陰極反應，造成電流密度到下游才有顯著提升；在 $RH_a=100\%$, $RH_c=0\%$ 、 $RH_a=RH_c=100\%$ 時，因整體薄膜含水量均勻分佈，使得電流密度均勻分佈且規律。
- (3) 從陰極流道積水問題、電池輸出效能表現等觀點進行整體分析，陽、陰極燃料進氣相對濕度為 $RH_a=100\%$, $RH_c=25\%$ 為較佳的組合。

誌謝

本文承行政院國科會提供經費補助(計畫編號 NSC 97-2221-E-197-025)，特此誌謝。

參考文獻

- [1] Xu, H., Kunz, H. R., and Fenton, J. M., "Analysis of proton exchange membrane fuel cell polarization losses at elevated temperature 120 °C and reduced relative humidity", *Electrochim. Acta.*, Vol. 52, No. 11, pp. 3525–3533, 2007.
- [2] Zhang, J., Tang, Y., Song, C., Xia, Z., Li, H., Wang, H., Zhang, J., "PEM fuel cell relative humidity (RH) and its effect on performance at high temperatures", *Electrochim. Acta.*, Vol. 53, No. 16, pp. 5315–5321, 2008.
- [3] Zhang, J., Tang, Y., Song, C., Cheng, X., Zhang, J., Wang, H., "PEM fuel cells operated at 0% relative humidity in the temperature range of 23 – 120 °C", *Electrochim. Acta.*, Vol. 52, No. 15, pp. 5095–5101, 2007.
- [4] Wang, L., Husar, A., Zhou, T., Liu, H., "A

- parametric study of PEM fuel cell performances”, *Int. J. Hyd. Energy*, Vol. 28, No. 11, pp. 1263–1272, 2003.
- [5] Wang, X. D., Duan, Y. Y., Yan, W. M., Weng, F. B., “Effect of humidity of reactants on the cell performance of PEM fuel cells with parallel and interdigitated flow field designs”, *J. Power Sources*, Vol. 176, No. 1, pp. 247–258, 2008.
- [6] Lee, H. I., Lee, C. H., Oh, T. Y., Choi, S. G., Park, I. W., Baek, K. K., “Development of 1 kW class polymer electrolyte membrane fuel cell power generation system”, *J. Power Sources*, Vol.107, No. 1, pp. 110-119, 2002.
- [7] Susai, T., Kawakami, A., Hamada, A., Miyake, Y., Azegami, Y., “Development of a 1kW polymer electrolyte fuel cell power source”, *J. Power Sources*, Vol. 92, No. 1-2, pp.131-138, 2001.
- [8] Lim, C., Koschany, A., Chang, H., “40W PEMFC system for computer operation in non-humidified hydrogen and air”, *Fuel cell 2000*, pp.803-806, 2000.
- [9] Fernga, Y. M., Sub, A., “A three-dimensional full-cell CFD model used to investigate the effects of different flow channel designs on PEMFC performance”, *Int. J. Hyd. Energy*, Vol. 32, No. 17, pp. 4466 – 4476, 2007.

王金燦等

燃料相對濕度對薄膜含水量及質子交換膜燃料電池性能效應