

## 陽極均勻型流量陰極均勻型流量(I)MCFC之h參數對溫度場及電場之影響

劉旭昉

黎明技術學院機械系

Email: sfl@mail.lit.edu.tw

## 摘要

I型流場特性為陽極流量為均勻型,陰極流量為均勻型分析本流場之陽極氣體對流係數為10、100、1000、3000  $w/m^2 \cdot k$ 時,以100 $w/m^2 \cdot k$ 為較佳選擇,本報告使用0.6x0.6平方公尺之MCFC。

**關鍵字:**熔融碳酸鹽燃料電池、尺寸、溫度場、電場。

## 1. 緒論

熔融碳酸鹽燃料電池(MCFC)現在雖然已開發出一米平方大小的尺寸,而發電功率也約有十萬瓦,但因使用溫度過高而使得電池壽命減少,此點亦為熔融碳酸鹽燃料電池無法商業化並與火力發電競爭的關鍵,再者,產品價值過高也是其無法與其他工業抗衡的原因。因為MCFC使用的電解質材料易受金屬或氧化物腐蝕,所以MCFC在操作條件下之熱管理相形重要。至目前為止,許多研究分別利用數值方法、數值模型、實驗或套裝軟體針對單體MCFC或疊體MCFC作熱質傳之分析,以了解MCFC在工作環境下其各項特性之表現,其中,數值模型被利用來計算的關鍵參數(例如,溫度,壓力,濃度和密度)橫跨疊層的三維分佈。尤其,該模型可以同時考慮堆疊的主導過程,如質量傳遞,化學反應,熱傳遞,並且電壓 - 電流關係。此外,它也能夠計算的質量分佈在整個堆棧中,而不是假定是均勻分佈的。

Wolf and Wilemski[1]利用數值方法求解單體MCFC之質量平衡式與能量平衡式,並藉由一94  $cm^2$ 交叉流向之MCFC實驗值比對後證明其正確性。Sampath and Sammells[2]利用質量守恆模式求解出一單體交叉流向MCFC(3  $cm^2$ )之二維電流密度並據此繪出極化曲線,其結果證明在使用一等效阻抗下此理論解與實驗值誤差在4%以內。其中,該作者在能量平衡式中考慮到介於電解質與流體間之熱對流、因質量流入流體而帶入之能量及位於分隔板中之縱向熱傳導等效應。此外,本篇亦分析在1  $m^2$ 之MCFC下,同向流、逆向流與交叉流的二維電流密度分佈與溫度分佈來模擬熔融碳酸鹽燃料電池的非等溫性能。此外,Wilemski and Wolf[3]以相同之數值方法分析各項條件與設計參數及內重組機制對一大面積之單體MCFC電流密度分佈與溫度分佈之影響,電流密度和電池溫度分佈被發現有高度耦合。

Koh et al. [4] 使用套裝軟體Phoenics分析一同向流之單體MCFC之各項特性,其結果顯示溫度場受

熱輻射之影響較小,反應氣體之各項特性除了陽極側的比熱外皆可視為常數。Hirata and Hori[5]則利用數值方法探討一單體平板式同向流MCFC在燃料側與氧化劑側入口流率為非均勻狀況下,將產生一個更複雜的溫度分布和電流密度分布的交叉流模式。

在堆疊體MCFC之熱質傳分析方面,He and Chen [6]利用套裝軟體Phoenics分析一堆疊MCFC之三維溫度場、電流密度分布與濃度分布等等。Kobayashi et al. [7]則利用數值方法與實驗方法比對一堆疊體MCFC之溫度場,其結果顯示在堆疊方向之熱傳導效應對整體燃料電池堆溫度場之影響是明顯的。熔融碳酸鹽燃料電池堆相對於安全和高效的發電性能已使用計算流體動力學(CFD)的技術進行了研究。此篇文獻亦分析在同向流逆向流與交叉流流向下其性能之比較,其結果顯示三種流向下最大溫度點之高低順序依序為交叉流、逆向流與同向流。Yoshita et al. [8] 利用數值方法分析在不同流向安排下一堆疊MCFC之三維溫度場、電流密度分布、濃度分布等特性。其結果顯示同向流具有最大之輸出功率。Koh et al. [9]使用套裝軟體Phoenics分析在一均勻之電流密度場假設下,一同向流之堆疊MCFC之流力與熱傳之各項特性。其結果除顯示可正確預測流體之壓降外,邊界條件之設定對溫度計算之正確性亦有影響。此外,結果亦驗證電池本體面積大小會直接影響其溫度場之最高溫度的高低。He and Chen[10]利用套裝軟體Phoenics分析一堆疊MCFC之三維溫度場、電流密度分布、濃度分布等特性在暫態時之變化。其結果顯示電流密度在起始時刻變化較快速,之後則顯得緩慢。相對的,溫度之反應較為平緩。Yoshida et al. [11]利用數值方法與電路模型分析一同向流堆疊體MCFC開路電壓受電流密度與反應氣體濃度之影響。其結果顯示,區域電流密度之增加與區域燃料氣體之不足皆會導致較大之區域開路電壓,而數值方法則是計算溫度和電流密度分佈的協流電堆的,並且發現和更大的增加部分內阻較大燃料氣體中的特定細胞功能不全,將導致在一個較大的單電池電壓的差異。因為在陽極氣體和陰極氣體的需要歧管帶領他們到每個棧,和分銷商該氣體分配給每個棧,歧管通道位置和經銷商的幾何形狀影響流量分佈在入口部分。流量圖形中無論是正面入口區和堆疊方向是因此,非均勻的做法。Bosio et al. [12]則推導出一等效熱內阻表示式並經由實驗結果比對其正確性。此外,本參考文

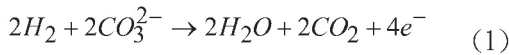
獻又利用數值方法分析一單體MCFC之溫度場與電流密度場，並進而分析一堆疊MCFC之溫度與開路電壓。

上述使用傳統數值方法作為分析工具之參考文獻中，其共通點為所有計算點皆放置在切割小區塊之正中央。因此，在對燃料側及氧化劑側之能量方程式中的一階微分差分過程中，則選用上風法(upwind method)來處理。但如果使用上風法，則會失去了正確性，因為上風法之正確性會隨著流體速度減少而降低，而燃料電池之燃料側與氧化劑側在實際工作時流速較慢，一般為雷諾數在10-50間的層流。本論文按照燃料流動方向及氧化劑之流動方向，把溫度與莫耳流率計算點分別放置在小區間的入出口處。如此在能量方程式中一階微分之差分處理可達到二階之準確度。透過比較，本論文之參考文獻與燃料側之溫度場雖有所差距，但數值方法所計算之氧化劑側之溫度場分布趨勢卻等同於先前文獻中實驗值[6]。

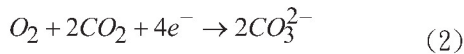
## 2. 分析

交叉流向之單體熔融碳酸鹽燃料電池本體如圖一所示。沿Z軸方向依序為分隔板、氧化劑側、含陽極、陰極及電解質之電池本體及燃料側，其中燃料沿x軸向流動而氧化劑則沿y方向流動。其化學反應式為：

陽極(燃料側)：



陰極(氧化劑側)：

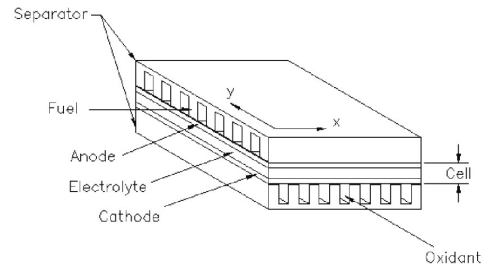


上述反應之總反應熱在溫度為298K時為

$$\Delta H_{298}^\circ = -242 \text{ kJ/mol}。$$

在建立質傳與熱傳方程式前，本論文作以下之假設：

1. 考慮為穩態狀況。
2. 燃料側與氧化劑側入口速度與溫度均勻分布且為一常數。
3. 忽略分隔板與電池本體與外界環境之熱傳。
4. 忽略在分隔板與電池本體彼此間之熱輻射。
5. 忽略各特性在Z軸方向之變化。依據上述之假設及化學反應式之反應莫耳比，本論文分別針對燃料側與氧化劑側之各氣體作質量平衡方程式。



圖一、交叉流向單體熔融碳酸鹽燃料電池

陽極(燃料側)：

$$\frac{dn_{H_2}}{dx} = -\frac{i}{2F}, \quad \frac{dn_{CO_2}}{dx} = +\frac{i}{2F}, \quad \frac{dn_{H_2O}}{dx} = +\frac{i}{2F} \quad (3)$$

陰極(氧化劑側)：

$$\frac{dn_{O_2}}{dy} = -\frac{i}{4F}, \quad \frac{dn_{CO_2}}{dy} = -\frac{i}{2F} \quad (4)$$

燃料側、氧化劑側、電池本體、分隔板之能量平衡式可分別寫為：

燃料側：

$$\frac{d}{dx} \left( \sum (nc_p T)_f \right) = h_f \cdot a_{cf} (T_c - T_f) + h_f \cdot a_{sf} (T_s - T_f) + \frac{d}{dx} \left( \sum (n \cdot c_p)_f \right) T_c \quad (5)$$

氧化劑側：

$$\frac{d}{dy} \left( \sum (nc_p T)_o \right) = h_o \cdot a_{co} (T_c - T_o) + h_o \cdot a_{so} (T_s - T_o) + \frac{d}{dy} \left( \sum (n \cdot c_p)_o \right) T_c \quad (6)$$

電池本體：

$$\left( k\delta \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + k\delta \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \right)_c + q = h_f \cdot a_{cf} (T_c - T_f) + h_o \cdot a_{co} (T_c - T_o) \quad (7)$$

分隔板：

$$\left( k\delta \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + k\delta \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \right)_s = h_f \cdot a_{sf} (T_s - T_f) + h_o \cdot a_{so} (T_s - T_o) \quad (8)$$

其中，q為電池本體單位面積之反應熱，可分別表示為：

$$q = -\Delta H_{298}^\circ \times \frac{i}{2F} - V \times i \quad (9)$$



### 3. 數值方法

本文中用 flexpde 作數值分析。flexpde 是有限元素分析軟體在軟體格點數會依陽極及陰極氣體之莫爾流率作增加，如此可以避免負值在叉分方程式中出現。收斂標準定值 0.025。

步驟二中電池所能得到開路電壓是由 Nernst 方程式獲得。

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \left[ \frac{X_{O_2}^{1/2} \cdot X_{CO_2} \cdot X_{H_2}}{X_{H_2O} \cdot X_{CO_2}} \right] + \frac{RT}{4F} \ln(P) \quad (10)$$

步驟三中等效熱內阻引用 Bosio [10] 的結果計算出來，

$$R_{eff} = 1.38E^{-7} \frac{e^{(11400/T)}}{0.67} + 0.348E^{-4} + 4.8E^{-8} e^{(6596/T)} \quad (11)$$

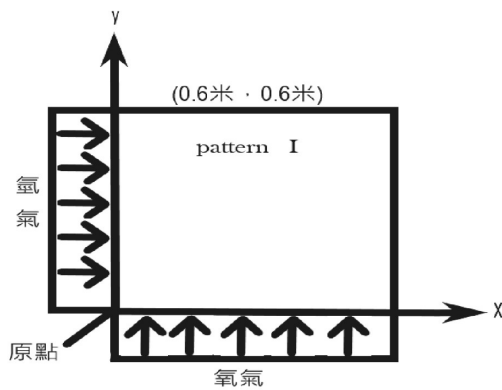
步驟四中電流密度可由下式獲得，

$$V = E - R_{eff} \times i \quad (12)$$

其中 V 為單體燃料電池之操作電壓，其值為 0.79。

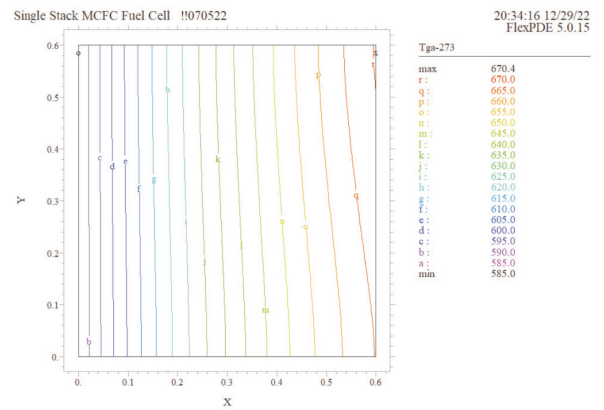
表一、各項參數設定值

$T_{f,i} = 879K$	$T_{o,i} = 878K$	$Nu = 3.77$	$k_s = 22$
$k_c = 16.2$	$a_{cf} = a_{co} = 0.53$	$V = 0.79$	$\delta_s = 0.001$
$\delta_c = 0.001$	$a_{sf} = a_{so} = 0.53$	$P = 1 \text{ atm}$	



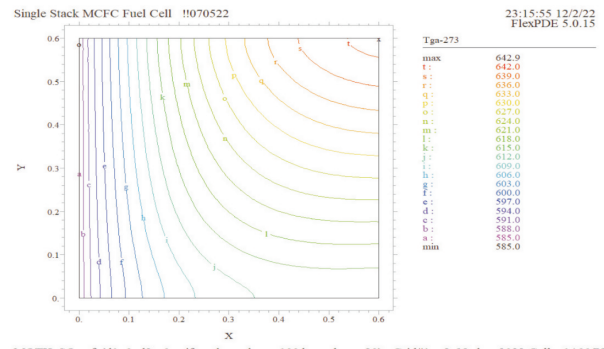
圖二陽極均勻型流量陰極均勻型流量之流場配置圖(I型流場)

### 4. 結果與討論



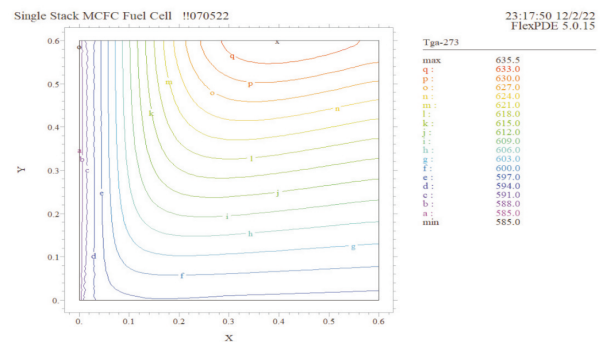
MOTH\_S0mfc(d1=0..d2=0,uniform,kega=ksga=10,kegc=ksgc=2); Grid#1 p2 Nodes=3033 Cells=1466 RMS I Integral= 228.1099

圖三 當陽極均勻型流量陰極均勻型流量之陽極氣體與電解層及分隔板之對流係數為10時之陽氣體溫度分布圖(此時陰極氣體與電解層及分隔板之對流係數為2)



MOTH\_S0mfc(d1=0..d2=0,uniform,kega=ksga=100,kegc=ksgc=20); Grid#1 p2 Nodes=3033 Cells=1466 RM Integral= 222.1382

圖四 當陽極均勻型流量陰極均勻型流量之陽極氣體與電解層及分隔板之對流係數為100時之陽氣體溫度分布圖(此時陰極氣體與電解層及分隔板之對流係數為20)



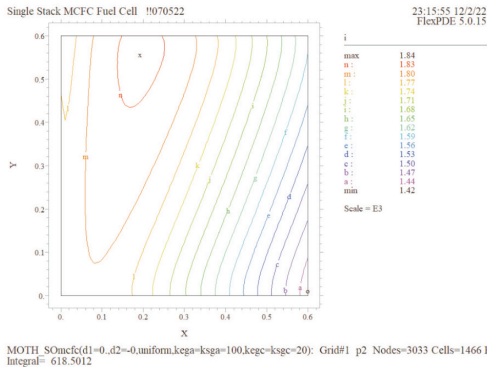
MOTH\_070521d(d1=0..d2=0,uniform,kega=ksga=1000,kegc=ksgc=200); Grid#1 p2 Nodes=3033 Cells=1466 I Integral= 220.0521

圖五 當陽極均勻型流量陰極均勻型流量之陽極氣體與電解層及分隔板之對流係數為1000時之陽氣體溫度分布圖(此時陰極氣體與電解層及分隔板之對流係數為200)

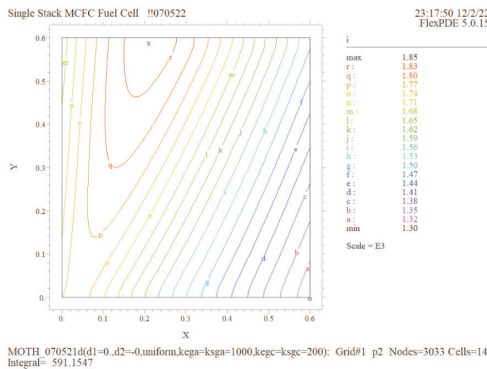




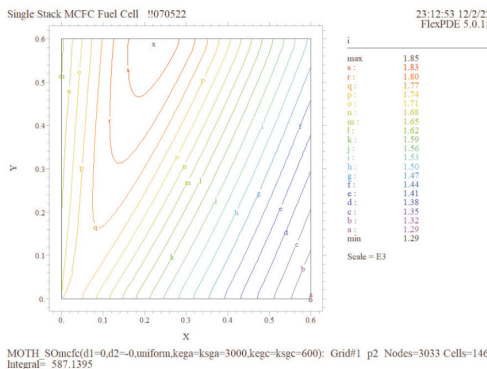




圖十二 當陽極均勻型流量陰極均勻型流量之陽極氣體與電解層及分隔板之對流係數為100時之陽極氣體溫度分布圖(此時陰極氣體與電解層及分隔板之對流係數為20)



圖十三 當陽極均勻型流量陰極均勻型流量之陽極氣體與電解層及分隔板之對流係數為1000時之陽極氣體溫度分布圖(此時陰極氣體與電解層及分隔板之對流係數為200)



圖十四 當陽極均勻型流量陰極均勻型流量之陽極氣體與電解層及分隔板之對流係數為3000時之陽極氣體溫度分布圖(此時陰極氣體與電解層及分隔板之對流係數為600)

本文所探討為I型流場，而I型流場是將陽極氣體的氫氣和陰極氣體的氧氣皆為均勻分布流動之流場狀態。

由圖三到圖七為陽極氣體之溫度分布圖，而圖七到圖十則為陰極氣體之溫度分布圖區分成二個組別來探討，h 對流係數在陽極氣體和陰極氣體在電解層及分隔板會有所不同，採用圖三、圖七的陽極氣體為10，陰極氣體2、圖四、圖八的陽極氣體為100，陰極氣體20、圖五、圖九的陽極氣體為1000，陰極氣體200、圖六、圖十的陽極氣體為3000，陰極氣體600w/m<sup>2</sup> k。

在圖三中陽極氣體(氫氣)溫度由最高溫在右上角攝氏670.4°C，最低溫在左側陽極入口處攝氏585°C，溫度線由左側呈微弧線條向右上角展開，基本上由於對流係數過低，進而導致變化反應不明顯，但是我們可從圖形中看出些許的變化。氫氣與氧氣的混合反應，可看出由於氫氣和氧氣均為均勻分布，代表氫氣和氧氣流量大約相等，兩者交互作用下具有冷卻作用，因為陽極入口的氫氣在越往右方時呈現的弧形狀越明顯，而陰極氣體會發現左側的溫度分布基本上會維持在一定的溫度但是越往右側則會越來越強。

在圖三到圖六，由於受到陽極流量影響，對流係數h越大，在陽極側的流量分佈曲線就越不均勻平順，最高溫與最低溫差依序為85.4°C、57.9°C、50.5°C、48.9°C。在h為10時，陽極側對流太小，最熱點出現在右上角，隨著h值逐漸變大，最高溫向左移動 圖四、圖五、圖六都有類似情形。在圖四、圖五、圖六最高溫大約為642.9°C，代表在圖四的圖中溫度工作的效率最高因此可以得知，在陽極氣體與電解層及分隔板之對流係數最大取到100就可以得到很好的效果。

圖七、圖八、圖九、圖十分別代表陽極對流係數h為10、100、1000、3000 w/m<sup>2</sup> k時的陰極氣體(氧氣)的溫度分布圖。在圖七中，所代表為當陽極均勻型流量而陰極也為均勻型流量時，由圖七當中我們可以得知陽極氣體與電解層及分隔板之對流係數為10時之陰極氣體溫度分布圖，等溫線在x=0.2及x=0.2米處有明顯的peak尖銳反轉點出現，並且最高溫出現在x=0.2,y=5.6米的陽極氣體入口處，這代表氧化反應尚未完全充分，最高溫為629.6°C但是在圖八到4-8中，最高溫可到635.6°C。陰極氣體的尖銳反轉點容易照成電解層和分隔板的損毀而在4-5到4-8的圖中我們可以得知唯有在圖七的圖形中有出現有明顯的peak尖銳反轉點以至於不列入比較範圍。圖八之圖中我們可以得知溫度的變化為由右上方往左下方方面的扇行弧線，從未出現過有明顯的peak尖銳反轉點，且溫度方面為等距上升可以得知是最佳的選擇。而圖九到圖十在x=0.2及x=0.2附近皆出現少量的尖銳反轉點由此我們得知對流係數為100時，等溫線比較平順，綜合以上所述陽極和陰極之對流係數h以1000w/m<sup>2</sup> k為最佳。

由圖十一到圖十四為陽極氣體之電場分布圖，h 對流係數在陽極氣體和陰極氣體在電解層及分隔板會有所不同，採用圖三的陽極氣體為對流係數10w/m<sup>2</sup> k

$k$ ，陰極氣體對流係數 $2w/m^2 k$ ，圖四、的陽極氣體對流係數為 $100 w/m^2 k$ ，陰極氣體對流係數 $20 w/m^2 k$ 、圖五的陽極氣體對流係數為 $1000 w/m^2 k$ ，陰極氣體對流係數 $200 w/m^2 k$ 、圖六的陽極氣體對流係數為 $3000 w/m^2 k$ ，陰極氣體對流係數 $600w/m^2 k$ 。

由圖十一可得知最大發電量為 $2.41 A/m^2$ ，圖十二為 $1.84 A/m^2$ ，圖十三為 $1.85 A/m^2$ 圖十四為 $1.85 A/m^2$ ，單純只考慮發電量大小時，以陽極氣體為對流係數 $10w/m^2 k$ ，陰極氣體對流係數 $2w/m^2 k$ 為最佳選擇。

### 5. 結論

I型流場特性為陽極流量為均勻型陰極流量為均勻型，分析本流場之對流係數為 $10$ 、 $100$ 、 $1000$ 、 $3000w/m^2 k$ 時，經由陽極溫度場及陰極溫度場的分析後，以 $h$ 對流係數 $100w/m^2 k$ 及 $1000w/m^2 k$ 時為較佳選擇。

I型流場特性為陽極流量為均勻型陰極流量為均勻型，分析本流場之對流係數為 $10$ 、 $100$ 、 $1000$ 、 $3000w/m^2 k$ 時，經由陽極電場及陰極電場的分析後，以 $h$ 對流係數陽極氣體為對流係數 $10w/m^2 k$ ，陰極氣體對流係數 $2w/m^2 k$ 為最佳選擇。

綜上所述，對流係數應該選取陽極氣體為 $100 w/m^2 k$ ，陰極氣體 $20 w/m^2 k$ 為最佳選擇。

### 6. 誌謝

致謝泰新能源股份有限公司提供設備及技術上的支援。

#### 符號說明

$a$	單位面積之熱傳面積( $m^2/m^2$ )
$c_p$	比熱( $J/mol \cdot K$ )
$E$	開路電壓
$E^\circ$	標準開路電壓
$F$	法拉第常數( $=96485 A \cdot s/mol$ )
$h$	熱對流係數
$i$	電流密度( $A/m^2$ )
$k$	熱傳導係數
$n$	單位流道寬度之莫耳流率( $mol/s \cdot m$ )
$P$	流體工作壓力( $=0.1MPa$ )
$R$	通用氣體常數( $=8.3144 J/mol \cdot K$ )
$R_{eff}$	等效熱內阻
$T$	溫度( $K$ )
$V$	單體燃料電池操作電壓
$X$	氣體莫耳濃度比

$\delta$	厚度
下標	
$c$	電池本體
$f$	燃料側
$o$	氧化劑側。
$s$	分隔板

### 7. 參考文獻

1. V. Sampath and A.F. Sammells, A Performance and Current Distribution Model for Scaled-Up Molten Carbonate Fuel Cells, J. Electrochem. Soc., pp. 79-85, 1980.
2. T.L. Wolf and G. Wilemski, Molten Carbonate Fuel Cell Performance Model, J. Electrochem Soc., pp. 48-55, 1983.
3. G. Wilemski and T.L. Wolf, The Role of Heat Transfer in Molten Carbonate Fuel Cell Performance, Proceedings- The Electrochemical society, vol. 86, no. 12, pp. 334-356, 1986.
4. H. Hirata and M. Hori, Gas-Flow Uniformity and Cell Performance in A Molten Carbonate Fuel Cell Stack, Journal of Power Sources, vol. 63, pp. 115-120, 1996.
5. J.H. Koh, H.K. Seo, Y.S. Yoo, and H.C. Lim, Consideration of Numerical Simulation Parameters and Heat Transfer Models for A Molten Carbonate Fuel Cell Stack, Chemical Engineering Journal, vol. 87, pp. 367-379, 2002.
6. N. Kobayashi, H. Fujimura, and K. Ohtsuka, Heat and Mass Transfer in A Molten Carbonate Fuel Cell, JSME International Journal, Series II, vol. 32, no. 3, pp. 420-427, 1989.
7. W. He and Q. Chen, Three-Dimensional Simulation of A Molten Carbonate Fuel Cell Stack Using Computational Fluid Dynamics Technique, Journal of Power Sources, Vol. 55, pp. 25-32, 1995.
8. W. He and Q. Chen, Three-Dimensional Simulation of A Molten Carbonate Fuel Cell Stack Under Transient Conditions, Journal of Power Sources, vol. 73, pp. 182-192, 1998.
9. F. Yoshiba, N. Ono, Y. Izaki, T. Watanabe, and T. Abe, Numerical Analyses of The Internal Conditions of A Molten Carbonate Fuel Cell Stack: Comparison of Stack Performances for Various Gas Flow Types, Journal of Power Sources, vol. 71, pp. 328-336, 1998.
10. B. Bosio, P. Costamagna, and F. Parodi, Modeling and Experimentation of Molten Carbonate Fuel Cell Reactors in A Scale-up Process, Chemical Engineering Science, vol. 54, pp. 2907-2916, 1999.
11. F. Yoshiba, T. Abe, T. Watanabe, Numerical Analysis of Molten Carbonate Fuel Cell Stack Performance: Diagnosis of Internal Conditions Using Cell Voltage Profiles, Journal of Power Sources, vol. 87, pp. 21-27, 2000.



12. J.H. Koh, B.S. Kang, and H.C. Lim, Analysis of Temperature and Pressure Fields in Molten Carbonate Fuel Cell Stacks, AIChE Journal, vol. 47, no. 9, pp. 1941-1956, 2001.
13. S. L. Chiu and T. H. Lin, "Breakup of Compound Liquid Jets under Periodic Excitation at Small Core-to-Shell Mass Ratios," Journal of the Chinese Institute of Engineers, Vol. 31, No. 1, pp. 21-28, 2008.

## **Effect of h parameter with uniform flow rate (I) in anode and cathode on the temperature and electric field of a MCFC**

S.F. Liu

Department of Mechanical Engineering,  
Lee-Ming Institute of Technology  
Email: sfl@mail.lit.edu.tw

### **Abstract**

Type I flow field characteristics are that the anode flow is uniform and the cathode flow is uniform. When the anode gas convection coefficient of this flow field is 10, 100, 1000, 3000  $w/m^2 k$ , 100  $w/m^2 k$  is the better choice. This report uses 0.6x0.6 square meters MCFC.

**Keywords:** Molten carbonate fuel cell, Size, Semperature field, Electric field.