

多尺度力學與綠能應用

(Multi-scale Mechanics and Applications to Green Energies)

洪哲文 教授

國立清華大學動力機械工程學系

E-mail: cwhong@pme.nthu.edu.tw

摘要

多尺度力學包含量子力學(Quantum Mechanics)、分子動力學(Molecular Dynamics)、晶格波茲曼力學(Lattice Boltzmann Dynamics)、計算流體力學(Computational Fluid Dynamics)、系統動態與智慧控制(System Dynamics and Intelligent Control)，其跨尺度整合可以應用於任何工程系統模擬與設計，本文僅介紹作者近五年將其應用於各式綠能系統設計模擬(包含關鍵主件、次系統、全系統)，並以高低溫式燃料電池、太陽電池、二極體發光器、熱電晶片及其應用於車輛系統做為研究範例。

關鍵字：量子力學、分子動力學、晶格波茲曼力學、計算流體力學、系統動態與智慧控制、燃料電池、太陽電池、二極體發光器、熱電晶片

一、前言

近年來，由於可預測之全球石化能源耗竭，與長久以來燃燒產物影響溫室效應造成全球氣候的巨大變遷等，故無污染、高效率的綠色能源研究變成全世界當務之急，務必同時解決能源危機與環境污染兩大難題。而台灣地處亞熱帶，豪無任何石化能源，但卻擁有極佳之太陽能、風能、地熱能，與豐富多元的有機生物材料，故利用台灣特有地理特色，配合現今領先之奈米科技，與傳統科技整合，將可化危機為轉機，徹底根治台灣油源短缺戰略缺陷，並同時解決台灣及全人類共同面臨之能源與環境問題。

傳統工學院學生(尤其機械、航空、造船、汽車領域者)之工程學術基礎訓練，因根自工業革命以來燃燒熱能應用(內燃機、渦輪機等)為工業主流，再加上必修學分有限，故學程只能從熱力學、應用力學、流體力學、熱傳學、系統動態、自動控制等巨觀尺度出發，其解決傳統能源熱機等設計問題時游刃有餘，唯一旦進入二十一世紀主流之綠能機械(電光熱能直接轉換)，則捉襟見肘，無從插入主流研究，更不知別人所云或人云亦云，此乃缺乏自1900年發展至今之近代物理(Modern Physics)基礎學術訓練。而工程問題中，從奈米尺度(近代物理)至巨觀尺度(傳統物理)中尚有極多之介觀尺度力學應運而生，解決工程

問題之手段則視問題之尺度範圍，利用適合之尺度模式模擬，加以分析瞭解，進而對症下藥予以解決。如以學術基礎眼光探討之，則極需高度整合之多尺度力學理論推導，以及更深入之統合手段，模擬設計與工程應用。因此多尺度力學應用無限寬廣，未來不可限量，本論文因篇幅有限，故僅著墨於作者研究團隊近五年來之各式綠能研究與應用。

二、基本理論

量子力學為構成近代物理之數學理論基礎，在單電子運動行為上主要以Schrodinger Equation表示其波粒子特性如下：

$$\left[\frac{-\hbar^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 + V \right] \psi(\vec{r}, t) = \frac{i\hbar}{2\pi} \frac{\partial \psi(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad (1)$$

其中 $\psi(\vec{r}, t)$ 為主要要解的對象，亦稱電子軌道或正式名稱為波函數(wavefunction)，而其它如 \hbar (Planck constant)、 m (electron mass)皆為已知，而 V (potential function)則視周邊條件而定，其各狀況之解析解詳見各量子力學課本。但真實物質皆非單電子而為多電子，工程應用更是以 10^{23} 為單位，Schrodinger Equation已無解析解，此時只能進入計算量子力學(Computational Quantum Mechanics)以數值方法求值，並跳過 ψ 而直接求解電子雲密度

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (2)$$

此即為著名之密度泛函理論(Density Functional Theory, DFT)，Kohn-Sham將所有能量皆以電子雲密度泛函表示，

$$V[\rho] = V_T[\rho] + V_V[\rho] + V_J[\rho] + V_{XC}[\rho] \quad (3)$$

其中下標 T , V , J 為電子動能，電子-原子核位能，電子-電子排斥能等，但最困難者為交換相關能 $E_{XC}[\rho]$ ，須要另以其它更細節模式建立。一旦原子與原子間之位能能夠得知，則曠日費時之計算量子力學可以計算分子動力學(Molecular Dynamics)取代，後者將複雜之位能以半經驗之幾何代數模式取代，故可大量簡化時間計算複雜分子之牛頓力學(第二定律)運動行為，主要位能模式可分為：

$$V_{total} = V_{inter} + V_{intra} + KE \quad (4)$$

$$V_{inter} = V_{VDW} + V_{elec} \quad (5)$$

$$V_{intra} = V_{bond} + V_{angle} + V_{dihedral} + \dots \quad (6)$$

其中 KE 為動能；位能 V 之下標 $total$, $inter$, $intra$ 為總能、原子間、與分子內； VDW 、 $elec$ 為凡得瓦力、靜電力； $bond$, $angle$, $dihedral$ 為鍵長、鍵角、與雙面角等幾何構型所產生之位能，此模式極適合帶電帶質量之離子傳輸現象模擬，後續再以Hamiltonian Dynamics及統計熱力學(Statistical Thermodynamics)分析分子之平均與瞬態特性。但當由奈米尺度進入介觀尺度控制體積內之粒子運動時，過多之原子或分子已超出目前電腦所能負載，所以我們

必須以Ludwig Boltzmann所推導之Boltzmann Equation再加上晶格化之數值技巧，配合BGK assumption而重新推導成Lattice Boltzmann Equation (LBE)如下：

$$f_i(x+c_i\Delta t, t+\Delta t) - f_i(x, t) = -\frac{1}{\omega} \cdot [f_i(x, t) - f_i^{(eq)}(x, t)] \quad (7)$$

其中 $f_i(x, t)$ 是 i 方向之速度分佈函數(distribution function)， c_i 為在 i 方向之格點速度， ω 為無單位之碰撞時間，最右項上標(eq)為平衡狀態，亦即Boltzmann-Maxwell分佈函數(解析解)。當瞬間瞬時位置之分佈函數求得後，可以積分求得粒子密度 ρ 與粒子速度 v 如下所示：

$$\rho^a(x, t) = \sum_i f_i^a(x, t) \quad (8)$$

$$\rho^a(x, t)v^a(x, t) = \sum_i c_i f_i^a(x, t) + F_{external}^a(x, t) \quad (9)$$

其中上標 a 為不同成份粒子，而 $F_{external}^a$ 為格點空間外力，因各粒子皆為獨立粒子(discrete particles)而非連體(non-continuum)，故此方法適用於多成份多相流，並可以極有效率計算極大空間流場現象。唯較有爭議者為其BGK assumption過於武斷，影響其答案可信度，此時可在eq(7)右項輔佐以DSMC (Direct Simulation Monte Carlo)計算，或直接由分子動力學獲得。而當系統回到巨觀，流動粒子(Kn<1且continuum)為傳統流体，則計算流體力學已為其輸送現象正統模擬工具，其基本數學模式:質量、動量、成份、能量方程式如下

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{V}) = 0 \quad (10)$$

$$\rho \frac{\partial \vec{V}}{\partial t} + \rho \vec{V} \cdot \nabla \vec{V} - \nabla \cdot \tau = \bar{f}^B \quad (11)$$

$$\frac{\partial \rho \phi_i}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \phi_i \vec{V} - D_i \cdot \nabla \rho \phi_i) = m_i^m \quad (12)$$

$$\rho c_v \frac{\partial T}{\partial t} + \rho c_v \vec{V} \cdot \nabla T - \nabla \cdot (k \nabla T) = 2\mu C^2 + q^B \quad (13)$$

其中 τ 是應力張量； \bar{f}^B 是體積力； ϕ_i 是 i 成份之密度比； D_i 是 i 成份的擴散係數； m^m 是質量增加率； c_v 是等體積比熱； T 是溫度； k 是熱傳導率； μ 是流体黏滯係數； C 是剪力率； q^B 是單位體積熱產生率；而其中擴散係數、黏滯係數、及熱傳導係數皆可由分子動力學(或量子力學)求得。

三、綠能應用

3.1 高低溫燃料電池系統設計

燃料電池為一極佳之多尺度系統設計範例，其關鍵主件尺度範圍正好由微觀奈米至巨觀厘米，傳輸現象包含電子、離子、至傳統流体分子之運動行為及其衍生特性，圖1展

示一白金原子團表面 O_2 分子與 H_3O^+ 離子之氧還原作用，其觸媒反應主要受電荷分佈影響，故可以奈米碳管增加其接觸面積與電子雲分佈。此觸媒反應過程全程在奈米尺度進行，故只能以計算量子力學模擬[1-2]。計算量子力學另外可以計算高分子聚合物各原子間電荷分佈，圖2顯示低溫燃料電池最常使用的Nafion質子交換膜計算量子力學模擬結果，各原子間電荷分佈與最穩定分子結構[3-4]。此分子結構可提供後續分子動力學模擬，如圖3所示 H_3O^+ 離子與 CH_3OH 在Nafion與SPEEKK兩種薄膜內之離子擴散現象，後者分子設計可強力阻止甲醇穿透(methanol crossover)，唯稍微降低 H_3O^+ 離子擴散率，在商用市場上可取代Nafion於直接甲醇燃料電池應用上[5]。

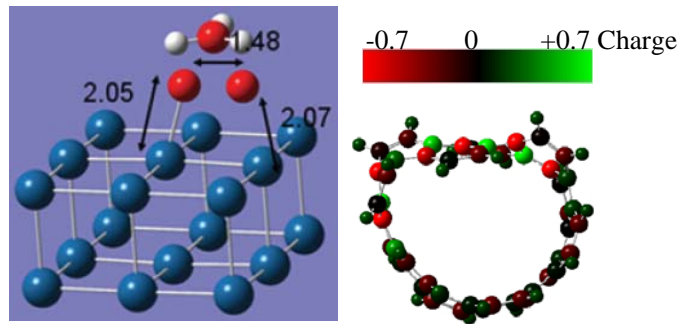


圖1: 計算量子力學模擬一白金原子團表面 O_2 分子與 H_3O^+ 離子之氧還原作用，並以奈米碳管增加其接觸面積與電子雲分佈，此觸媒反應過程全程在奈米尺度進行[1-2]

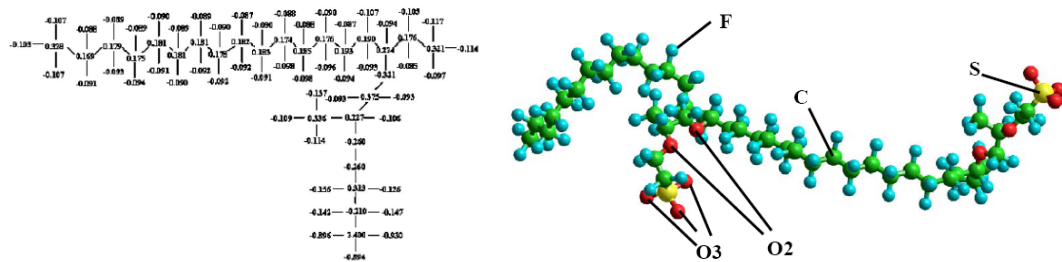


圖2: 計算量子力學模擬低溫燃料電池最常使用的Nafion質子交換膜(高分子聚合物)各原子間電荷分佈與最穩定分子結構[3-4]

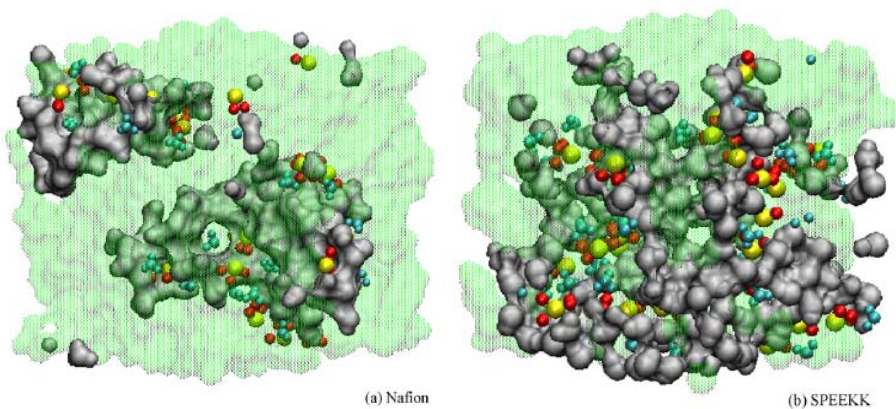


圖3: H_3O^+ 離子與 CH_3OH 在Nafion與SPEEKK兩種薄膜內之離子擴散現象，後者可強力阻止甲醇穿透，唯稍微降低離子擴散率，市場上可取代Nafion於直接甲醇燃料電池應用上[5]

圖4顯示高溫燃料電池(SOFC)固態電解質之分子構造，其作用原理與低溫式完全不同，主要利用製造氧空缺來促進氧負離子在固態電解質內之傳播，故除了 $ZrO_2+Y_2O_3$ 外尚有更適合中低溫式的 $CeO_2+Sm_2O_3$ 或 $+Gd_2O_3$ 等[6]。當模擬範圍到達介觀尺度之微流道模擬時，LBE可適當發揮其作用，圖5顯示直接甲醇燃料電池在陽極微流道其 CO_2 氣泡與甲醇液体之二相流，不僅可以預測其皆接觸角(contact angle)變化，並可大量節省計算時間，設計其排除氣泡(bubble removal)流道，同時其計算精度與右圖由VOF(Volume of Fluid) 二相流模式大量計算所得大致相同[7-10]。至於單室或多室燃料電池堆及其周邊進排氣系統設計，則屬計算流力(CFD)範疇，圖6顯示一高溫燃料電池其整體系統壓力分佈，與各單室之氫氣濃度與電流密度分佈[11-12]。由於溫度是此類高溫燃料電池最重要參數，故如何設計及控制其加溫時程又不致於陶瓷熱裂，為加速其冷啟動最重要手段，圖7顯示以Matlab/Simulink模擬SOFC啟動系統動態，可由良好之控制策略，快速由冷啟動達到穩定操作狀態[13-14]。而應用於燃料電池車輛系統則可以同樣系統動態方法求得頻率反應，由圖8之 Bode Diagram可設計最佳控制策略[15-16]。

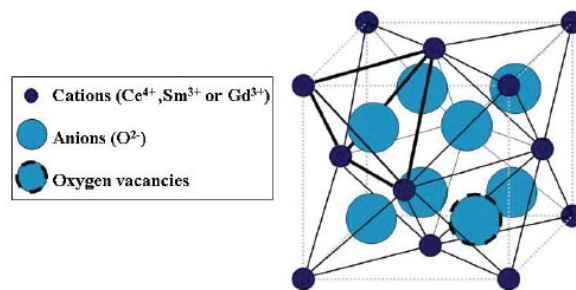


圖4:高溫燃料電池(SOFC)固態電解質之分子構造，主要利用製造氧空缺來促進氧負離子在固態電解質內之傳播，除了 $ZrO_2+Y_2O_3$ 外尚有更適合中低溫式的 $CeO_2+Sm_2O_3$ 或 $+Gd_2O_3$ 等[6]

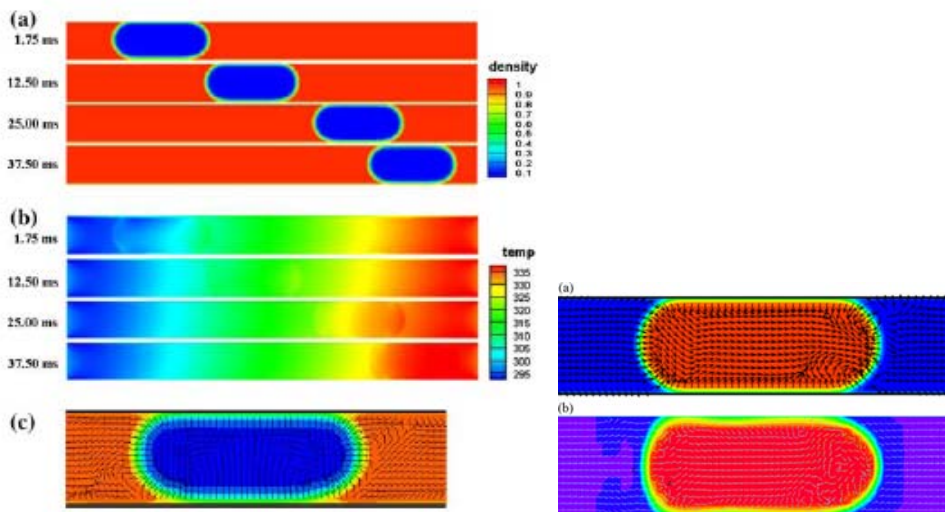


圖5: LBE模擬直接甲醇燃料電池在陽極微流道 CO_2 氣泡與甲醇液体之二相流，不僅可以預測其皆接觸角(contact angle)變化，並可大量節省計算時間，同時其計算精度與右圖由VOF(Volume of Fluid) 二相流模式大量計算所得大致相同[7-10]

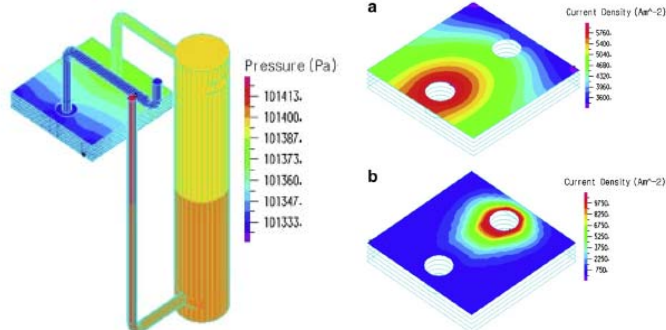


圖6: CFD模擬SOFC高溫燃料電池其整體系統壓力分佈，與各單室之氫氣濃度與電流密度分佈圖[11-12]

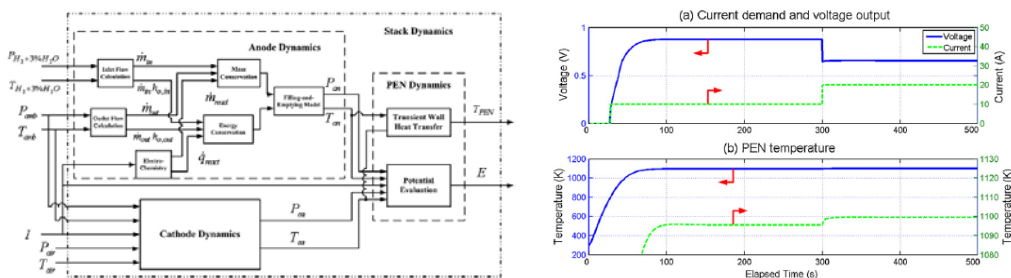


圖7: 以Matlab/Simulink模擬SOFC啟動系統動態，並可由良好之控制策略，快速由冷啟動達到穩定操作狀態，且不會導致陶瓷熱裂[13-14]

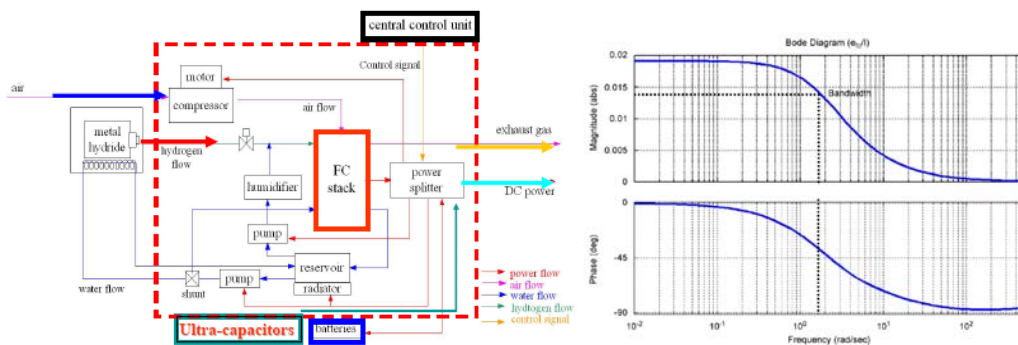


圖8: 系統動態模擬燃料電池車輛系統，求得頻率反應之Bode Diagram可設計最佳控制策略[15-16]

3.2 半導體量子點與葉綠素太陽電池設計

各式太陽電池設計主要牽涉計算量子力學、分子動力學、與計算質傳學，圖9顯示 $(CdS)_n$ 半導體量子點分子結構，由計算量子力學可以求得電子雲能量狀態密度(Density of State, DOS)，並估計其能階，由量子侷限效應得知，量子點愈小，其對應能階愈大，故可以不同尺寸之量子點吸收不同頻譜之太陽光[17]。但因各式量子點製作牽涉半導體製程與設備，故成本較高，減低成本的最佳方法為從植物中萃取葉綠素，圖10顯示計算量子力學模擬其分子結構，可預測其照光後(HOMO→LUMO)之電子雲分佈情形，而用以設計電極材料與位置[17]。圖11顯示以不同染料配合TiO₂奈米管電極陣列設計，經分子動力學與質傳學計算，可預測其光電化學性能(I-V圖)，其中Ru-染料表現最佳，葉綠素次之，量子點最差[18-19]。

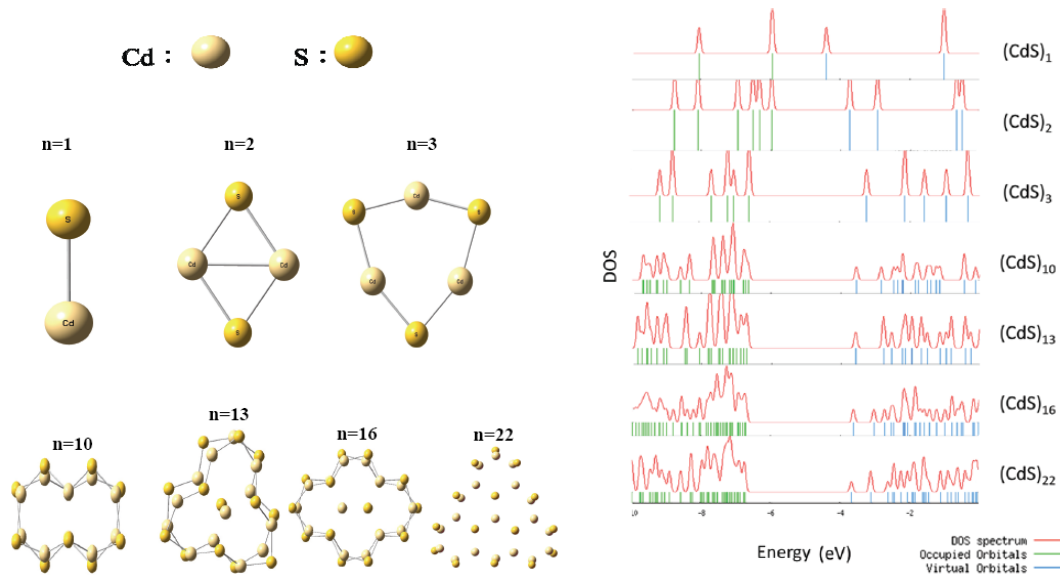


圖9: 計算量子力學模擬(CdS)_{n=1-22}量子點分子結構、電子雲能量狀態密度(Density of State, DOS)，並估計其能階，由量子侷限效應得知，量子點愈小，其對應能階愈大，故可以不同尺寸之量子點吸收不同頻譜之太陽光[17]

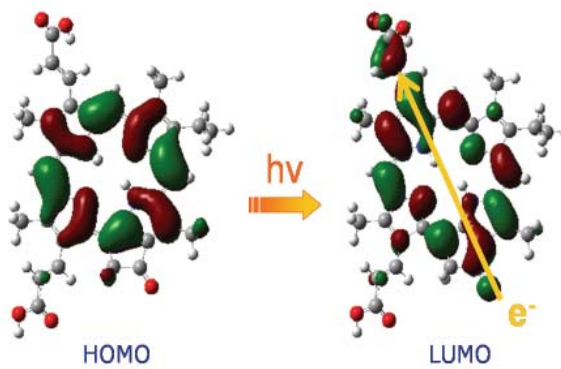


圖10: 計算量子力學模擬葉綠素分子結構，可預測其照光後(HOMO→LUMO)之電子雲分佈情形，而用以設計電極材料與位置[17]

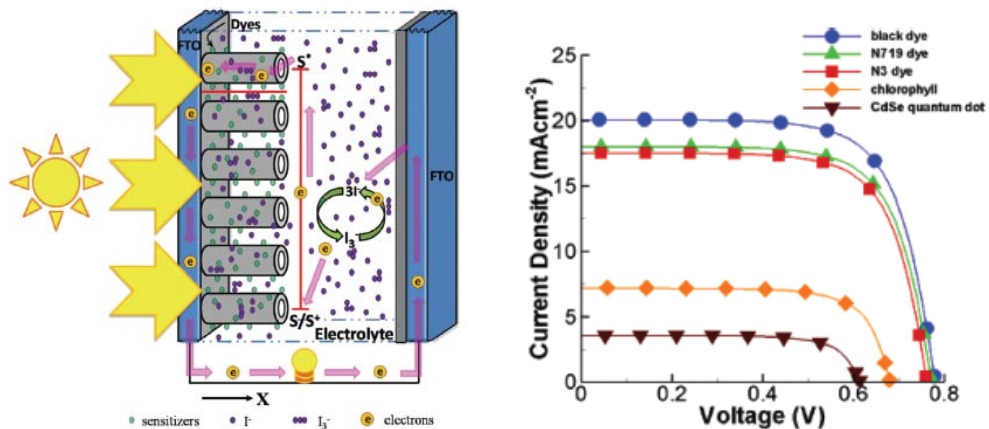


圖11: 以不同染料配合TiO₂奈米管電極陣列設計，經分子動力學與質傳計算可預測其光電化學性能(I-V圖)，Ru-染料表現最佳，葉綠素次之，量子點最差[18-19]

3.3 半導體與有機發光二極體設計

半導體發光二極體(LED)亦可以量子點大小控制其發光頻率(或波長),圖12顯示以計算量子力學得知 $(\text{GaN})_{n=1\sim 32}$ 之能階與發光範圍,同樣受量子侷限效應影響,量子點愈小偏紫光,量子點愈大偏紅光,故可以尺寸效應控制發光顏色[20]。圖13顯示以計算量子力學求得有機高分子發光二極體T1~T20 (OLED)之電光性質,包含預測其電子軌道與吸光發光頻譜及強度[21]。

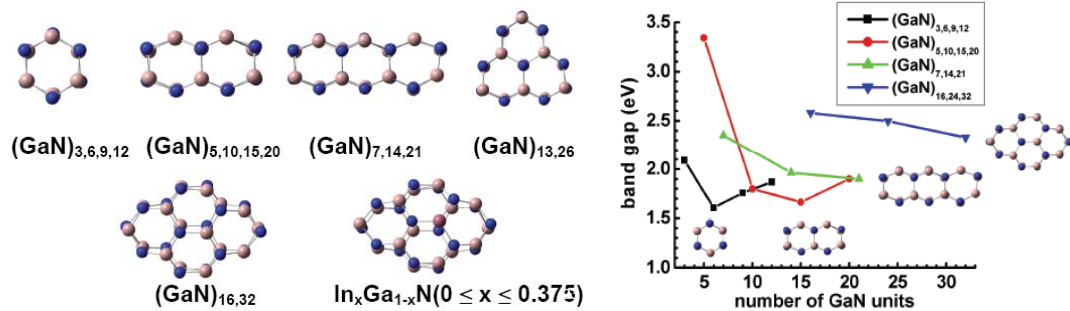


圖12: 以計算量子力學得知 $(\text{GaN})_{n=1\sim 32}$ 半導體發光二極體(LED)之能階與發光範圍,同樣受量子侷限效應影響,量子點愈小偏紫光,量子點愈大偏紅光,故可以尺寸效應控制發光顏色[20]

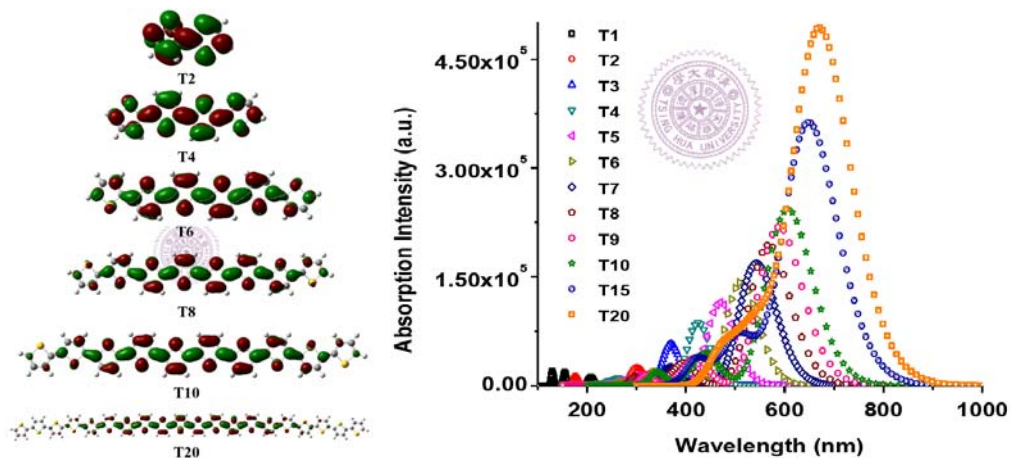


圖13: 以計算量子力學求得有機高分子發光二極體T1~T20 (OLED)之電光性質,包含預測其電子軌道與吸光發光頻譜及強度[21]

3.4 熱電晶片材料設計

熱電晶片材料設計除考慮電子傳導率、電子熱導率外,尚須計算聲子熱導率,此需由進階固態物理,以平面波及周期邊界模擬實體之熱電性能,圖14顯示矽塊材在鑽石結構與beta-phase結構之下其聲子群速度,由其斜率可知聲子熱導率在鑽石結構高於beta-phase結構,加上電子傳導率、電子熱導率兩者相差不大,故可以預測beta-phase結構將有較高之熱電優值(Figure of Merit, ZT)[22]。

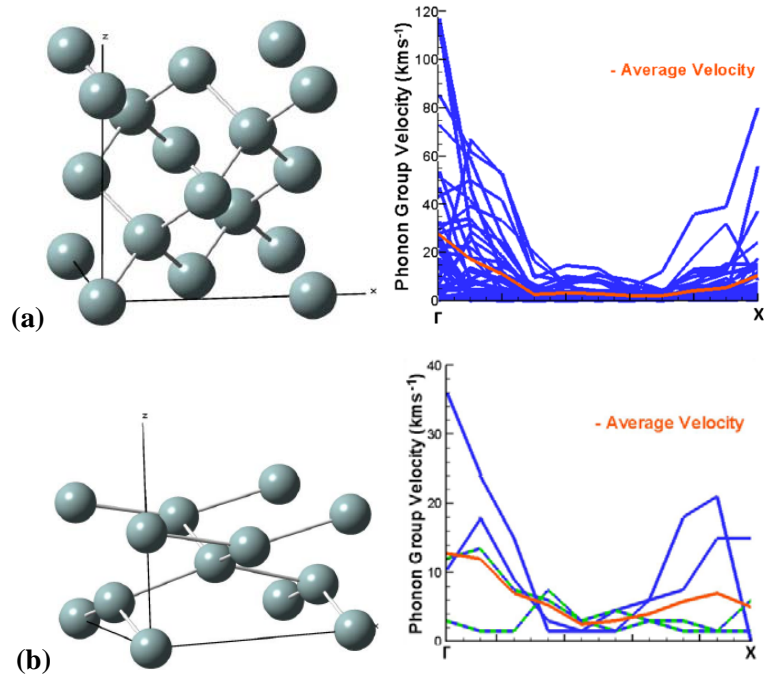


圖14: 固態物理模擬矽塊材在(a)鑽石結構與(b)beta-phase結構之下聲子群速度，由其斜率可知聲子熱導率在鑽石結構高於beta-phase結構，加上電子傳導率、電子熱導率兩者相差不大，故可以預測beta-phase結構將有較高之熱電優值(Figure of Merit, ZT)[22]

四、結論

多尺度力學包含計算量子力學、分子動力學、晶格波茲曼力學、計算流體力學(加質傳學與電化學)、系統動態與智慧控制，其跨尺度整合可以應用於任何工程系統模擬與設計(見圖15: 本研究團隊跨尺度跨領域研究重要基礎學術與各式綠能應用)，而其尺度範圍從 10^{-15} 至 10^0 公尺，時間範圍從 10^{-15} 至 10^0 秒，綠能應用涵蓋全部綠能動力機械能量密度與功率密度範圍，未來各種基礎學術的加深加強(如涵蓋相對論之量子力學)，將可更擴展研究領域至任何最新工程系統(包含生醫領域與量子工程)。

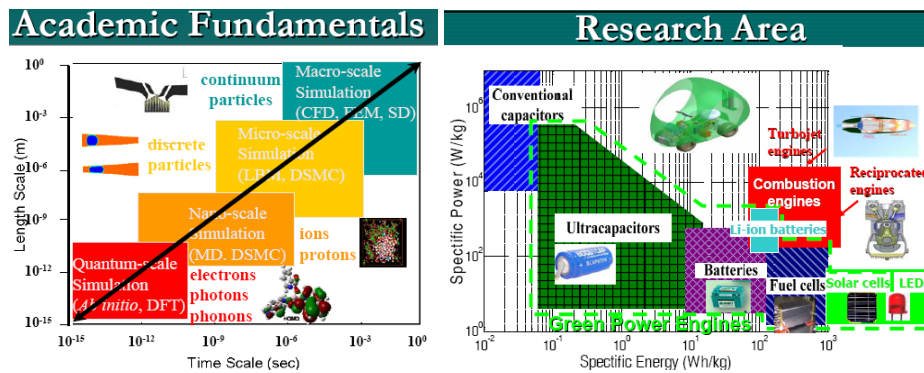


圖15: 本研究團隊跨尺度跨領域研究重要基礎學術與各式綠能應用

參考文獻

- [1] C. H. San, C. W. Hong, Quantum Analysis on the Platinum/Nitrogen Doped Carbon Nanotubes for the Oxygen Reduction Reaction at the Air Cathode of Lithium-air Batteries and Fuel Cells, *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 159(5), K116-K121, 2012
- [2] C. H. San, C. P. Chiu, C. W. Hong, First Principles Computations of the Oxygen Reduction Reaction on Solid Metal Clusters, *CMC- Computers, Materials, & Continua*, **26**(3), 167-186, 2011
- [3] C. H. Cheng, C. W. Hong, Investigation of Atomistic Scale Transport Phenomena of the Proton Exchange Membrane Fuel Cell, *J. of Fuel Cell Science and Technology*, **4**, 474-480, 2007
- [4] P. Y. Chen, C. W. Hong, Nanoscale Transport Dynamics inside a Hydrated Nafion Membrane with Electric Field Effects, *Fuel Cells*, **10**(1), 17-25, 2010
- [5] P. Y. Chen, C. P. Chiu, C. W. Hong, Molecular Structure and Transport Dynamics in Nafion and Sulfonated Poly(Ether Ether Ketone) Membranes, *J. of Power Sources*, **194**, 746-752, 2009
- [6] S. F. Lee, C. W. Hong, Computer Modeling of Ionic Conductivity in Low Temperature Doped Ceria Solid Electrolytes, *CMC-Computers, Materials, & Continua*, **12** (3), 223-235, 2009
- [7] K. Fei, W. H. Chen, C. W. Hong, Microfluidic Analysis of CO₂ Bubble Dynamics Using Thermal Lattice-Boltzmann Method, *Microfluidics and Nanofluidics*, **5**, 119-129, 2008
- [8] K. Fei, T. S. Chen, C. W. Hong, Direct Methanol Fuel Cell Bubble Transport Simulations via Thermal Lattice Boltzmann and Volume of Fluid Methods, *J. of Power Sources*, **195**, 1940-1945, 2010
- [9] K. Fei, C. H. Cheng, C. W. Hong, Lattice Boltzmann Simulations of CO₂ Bubble Dynamics at the Anode of a μ DMFC, *J. of Fuel Cell Science and Technology*, **3**, 180-187, 2006
- [10] K. Fei, C. W. Hong, All-angle Removal of CO₂ Bubbles from the Anode Microchannels of a Micro Fuel Cell by Lattice Boltzmann Simulation, *Microfluidics and Nanofluidics*, **3**, 77-88, 2007
- [11] C. H. Cheng, Y. W. Chang, C. W. Hong, Multi-Scale Parametric Studies on the Transport Phenomenon of a Solid Oxide Fuel Cell, *J. of Fuel Cell Science and Technology*, **2**, 219-225, 2005
- [12] S. F. Lee, C. W. Hong, Multi-scale Design Simulation of an Intermediate-Temperature Planar Micro Solid Oxide Fuel Cell Stack, *Int. J. of Hydrogen Energy*, **35**, 1330-1338, 2010
- [13] P. H. Lin, C. W. Hong, Cold Start Dynamics and Temperature Sliding Observer Design of an Automotive SOFC APU, *J. of Power Sources*, **187**, 517-526, 2009
- [14] P. H. Lin, C. W. Hong, On the Start-up Transient Simulation of a Turbo Fuel Cell System, *J. of Power Sources*, **160**, 1230-1241, 2006
- [15] Y.H. Hung, P.H. Lin, C.H. Wu, C. W. Hong, Real-Time Dynamic Modeling of Hydrogen PEMFCs, *Journal of The Franklin Institute*, **345**(2), 182-203, 2008
- [16] C. H. Wu, Y. H. Hung, C. W. Hong, On-Line Dynamic Models of Supercapacitors for Energy Conversion and Management, *Energy Conversion and Management*, **53**, 337-345, 2012
- [17] C. W. Hong, W. H. Chen, Computational Quantum Chemistry on the Photoelectric Characteristics of Semiconductor Quantum Dots and Biological Pigments, *CMES- Computer Modeling in Engineering & Sciences*, **172** (3), 211-228, 2011
- [18] W. H. Chen, C. W. Hong, Nano-Array Solid Electrode Design for Photoelectrochemical Solar Cells, *CMC- Computers, Materials, & Continua*, **21** (2), pp. 147-170, 2011
- [19] W. H. Chen, A. G. Miranda, C. W. Hong, Parametric Studies on the Photovoltaic Performance Improvement of a Novel Nanotube Photo-electrochemical Solar Cell, *Journal of The Electrochemical Society*, **158** (5), 57-64, 2011
- [20] C. W. Hong, C. Y. Tsai, Computational Quantum Mechanics Simulation on the Photonic Properties of Group-III Nitride Clusters, *CMES- Computer Modeling in Engineering & Sciences*, **67** (2), 79-94, 2010
- [21] A. T. Tsai (Supervised by C. W. Hong), Simulation and Experimental Studies of Electro-Optical Properties for Polymer Light Emitting Diode Material, MSc Thesis, National Tsing Hua University, 6/2012
- [22] C. C. Wu (Supervised by C. W. Hong), Electron and Phonon Dynamics of Beta-Silicon Nanowires to Enhance the Thermoelectric Figure of Merit, MSc Thesis, National Tsing Hua University, 6/2011