

高溫型質子交換膜燃料電池與雙極板之高溫化學穩定驗證技術

黃靖穎^{1*} 劉政宏² 王文琳³

摘 要

質子交換膜燃料電池(PEMFC)具有高功率密度、啟動快、操作溫度低等特點，因此應用領域十分廣泛，目前較常見的是低溫型PEMFC，其操作溫度 $\leq 80^{\circ}\text{C}$ ，因此遭遇了許多困難如一氧化碳耐受度低、散熱問題等，而這些問題在高溫型PEMFC將可獲得改善，操作溫度約為 $120\text{-}200^{\circ}\text{C}$ ，但高溫致使組件材料面臨極大的挑戰，本文將介紹高溫型質子交換膜燃料電池的優、缺點，並說明當操作溫度提升時，各關鍵組件將面臨什麼樣的問題，並特別針對雙極板組件建置一套高溫化學穩定驗證技術，用以評估板材之適用性。

關鍵詞：高溫型質子交換膜燃料電池、雙極板、化學穩定性

一、前 言

隨著石化能源逐漸減少、溫室效應所造成的氣候變遷以及環保意識抬頭，世界各國無不致力於尋找新的替代能源如太陽能、風力、地熱、氫能源等，期能達到生態永續發展及減少環境汙染之目的。在這些新興能源中，氫能源是備受矚目的發展項目之一。而燃料電池即為使用氫燃料進行發電的裝置，使用氫氣作為燃料，氧氣作為氧化劑，進行電化學反應後即可將化學能轉換為電能。由於產生的副產物僅有水與熱能，相較於內燃機所排放的廢氣及噪音等，是十分潔淨的能源使用方式，對於環境汙染的減緩有極大助益。

在種類眾多的燃料電池中，質子交換膜燃料電池(PEMFC)具有高功率密度、啟動快、操作溫度低等特點，在可攜式消費電子商品及汽

機車等交通工具的應用上佔有優勢。PEMFC所用之各零組件如圖1所示。目前一般PEMFC操作溫度大多低於 80°C ，主因是內部所用的關鍵零組件-質子交換膜限制了操作溫度的範圍，最常用的材料是由杜邦公司所開發的Nafion薄膜。由於此類高分子進行質子傳導時需仰賴水分幫助傳遞，因此限縮了操作溫度必須低於 80°C 才能達到最佳傳導效果；另外，由於此類高分子的玻璃轉移溫度較低，約在 $80\text{-}120^{\circ}\text{C}$ 左右，若操作溫度高於此溫度範圍，高分子薄膜將會失去原本的機械穩定性與尺寸安定性。因此受限於所用材料，通常PEMFC必須在溫度低於 80°C 之環境下操作使用。但在低溫下操作使得PEMFC需面臨許多挑戰，例如燃料不純物(一氧化碳、硫化氫等)忍受度較低，觸媒易被毒化與散熱系統管理問題等，為了解決這些問題，許多專家學者致力於該如何提高PEMFC

¹ 工業技術研究院南分院 副研究員

² 工業技術研究院南分院 研究員

³ 工業技術研究院南分院 資深研究員

*通訊作者, 電話: 06-6939351, E-mail: nicolehuang@itri.org.tw

收到日期: 2014年10月21日

修正日期: 2014年11月18日

接受日期: 2015年02月02日

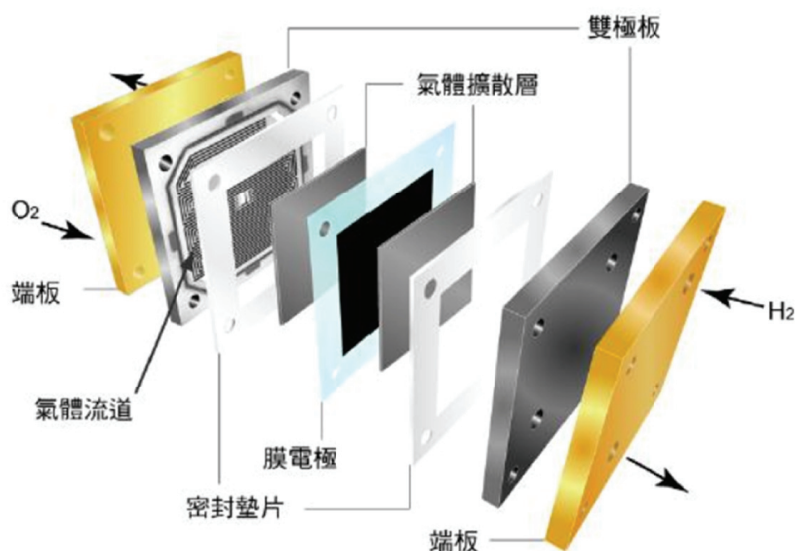


圖1 質子交換膜燃料電池各零組件示意圖[1]

的操作溫度範圍，期能將操作溫度進一步提升至 120°C 以上。因應此訴求而產生了高溫型 PEMFC，此處的高溫是相對於低溫型 PEMFC 而言，操作溫度界於 $120\text{-}200^{\circ}\text{C}$ 之間[2]。

許多文獻與研究已著手探討若將質子交換膜燃料電池之操作溫度提高的益處為何，將其優點整理如下：

1. 以動力學角度而言，整體電化學反應速度加快

氫氧燃料電池的電化學反應包括氫氣氧化反應與氧氣還原反應。其中氫氣氧化反應動力學較迅速，而氧氣還原反應因過程較複雜、速率緩慢，因此是活化過電位損失的主要來源。當操作溫度提高時將使活化能障礙降低，此時無論是氫氣氧化反應或氧氣還原反應之速率均會加快。除此之外，操作溫度提高後，氣體擴散速率與質子傳導率亦隨之增加，進而使整體發電功率提升[3-5]。

2. 一氧化碳耐受度提高(CO tolerance)

對於低溫型 PEMFC 而言，若供給燃料中具有較高一氧化碳(CO)含量將會對觸媒造成極大影響，因 CO 易吸附於白金觸媒表面且不易脫

附，此舉將導致白金電極活性降低，無法發生預期中的電化學反應，進而降低 PEMFC 整體性能表現，稱為 CO 毒化現象。高溫型 PEMFC 可改善這方面的問題，較高溫度可減少 CO 吸附在觸媒上的情形，例如當 PEMFC 溫度為 80°C 時，CO 耐受度約為 $10\text{-}20\text{ ppm}$ ， 200°C 時約可達到 $30,000\text{ ppm}$ ，因此高溫型 PEMFC 除了可降低 CO 毒化外，由於 CO 耐受度的提升，亦降低了氫燃料純化的成本[6-8]。

3. 水管理與熱管理(water and heat management)

燃料電池運作時是將化學能直接轉換為電能，因此整體能量轉移效率可達 $40\text{-}60\%$ [9]，雖較傳統內燃機有較佳轉移效率，但仍有約 50% 的能量以廢熱形式逸散。在低溫型 PEMFC 中，電池運作產生的廢熱必須有效且快速的移除，以避免熱量累積導致電池溫度過高，故需要體積龐大的冷卻系統協助降溫；在高溫型 PEMFC 中，雖仍需冷卻系統保持電池溫度恆定，但由於溫度較高，所產生的廢熱蒸氣可與熱電系統結合，將熱能循環重新再利用，因此能將能量轉換效率提升至約 80% [10, 11]。

燃料電池的另一關鍵問題為水管理，質子交換膜之離子傳導率與含水量密切相關，因

此進氣燃料與氧化劑的加濕便顯得十分重要。低溫型PEMFC因測試溫度約為80°C，因此內部的水分主要以蒸氣及液態兩種形式存在，當氣體增濕溫度過高時，進入電池的水氣凝結後易造成雙極板的流道阻塞，阻礙氣體傳輸；同時，燃料電池發電時之電化學反應產物為液態水，這些都是造成水氾濫的原因。因此如何維持質子交換膜濕潤度與排除過多的水分，是低溫型PEMFC的重要課題。相較之下，高溫型PEMFC操作時，由於溫度高於100°C，水分幾乎都是以蒸氣狀態存在。因此水氾濫的問題得以改善，且所使用的PBI質子交換膜並不需倚賴水分傳遞質子，使得內部的水管理問題簡化許多，燃料氣體在流場中的分布均勻性也可獲得提升[10, 12]。

4. 非白金觸媒的使用

由於燃料電池的氧氣還原反應速率很慢，因此必須使用昂貴的白金觸媒來加速反應進行。在高溫PEMFC中則因為操作溫度的提升，使得電化學反應速率大幅提升，因此能夠使用非白金觸媒作為電極，如此一來將有助於降低PEMFC的整體成本[13]。

二、高溫質子交換膜燃料電池組件關鍵問題

高溫型質子交換膜燃料電池雖具有許多優點，但在操作過程中需面對高溫、酸性環境、高氧化劑(氧氣)濃度、高電位以及氧氣還原反應所產生的過氧化氫(H₂O₂)過渡產物等，因此包括MEA、GDL、雙極板、密封材料等組件均需具備良好的化學穩定性與機械穩定性，才能使PEMFC維持正常運作。

美國國家能源局(DOE)已針對PEMFC各組件訂定了須符合的基本標準，但因高溫型PEMFC的操作環境十分嚴苛，故許多組件在長時間運轉發電後，遭遇了較低溫型PEMFC更加嚴重的性能衰退現象(degradation)。以下簡單介

紹各關鍵組件所面臨的劣化問題：

1. 觸媒與觸媒擔體(Catalyst and support)

白金(Pt)是最常用在PEMFC的觸媒材料。而為了使白金觸媒擁有適當的顆粒大小與分散均勻性，並且在使用環境下能夠穩定的存在，通常會使用觸媒擔體來承載觸媒。其中最被廣泛使用的是碳擔體，因其具有良好耐化學穩定性、高電子導性與高比表面積。表1列出了由美國DOE所訂定之觸媒特性指標[14]。

根據許多文獻指出，白金觸媒的劣化對於燃料電池的性能衰退有極大的影響。主要原因為觸媒顆粒成長(particle growth)、觸媒遷移(migration)、與碳擔體腐蝕等，導致白金觸媒顆粒變大、電化學活性表面積減少等，部分溶解的Pt甚至附著於質子交換膜表面，從而降低膜材的質子導性與穩定性。上述原因對於PEMFC的性能表現有直接的影響[15-17]；另外，雖然碳材料本身具有高化學穩定性，但表面白金觸媒的存在扮演了催化的角色，因此促進了碳氧化反應發生，造成碳擔體腐蝕並且導致了白金觸媒的遷移[18]。

觸媒的劣化效應並未因PEMFC的運作溫度提升至120°C以上而消失，雖然低濕度的操作環境可以減緩Pt顆粒成長的速度[19]，但高溫同時也加速了碳材的腐蝕速率，因此目前許多研究仍致力於尋找能夠在高溫PEMFC環境下穩定存在的觸媒合金與擔體材料。

2. 質子交換膜(Proton exchange membrane)

膜電極組(MEA)中的質子交換膜主要功能是作為電解質以傳導氫離子、防止陰陽極的燃料與氧化劑相互混合、避免電子自電池內部導通形成短路等，因此膜材必須具備優良的化學穩定性與機械性質，才能保持燃料電池的運作。表2列出了由美國DOE所訂定之質子交換膜特性指標[14]。在陰極的氧氣還原反應及

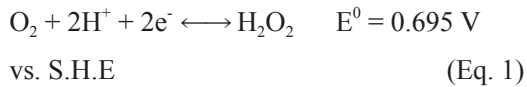
表1 美國國家能源局(DOE)針對PEMFC之觸媒所訂定之性能指標[14]

Characteristic	Units	2011 Status	Targets	
			2017	2020
Platinum group metal total content (both electrodes) ^a	g / kW (rated)	0.19 ^b	0.125	0.125
Platinum group metal (pgm) total loading ^a	mg PGM / cm ² electrode area	0.15 ^b	0.125	0.125
Loss in initial catalytic activity ^c	% mass activity loss	48 ^b	<40	<40
Electro catalyst support stability ^d	% mass activity loss	<10 ^b	<10	<10
Mass activity ^e	A / mg Pt @ 900 mV _{IR-free}	0.24 ^b	0.44	0.44
Non-Pt catalyst activity per volume of supported catalyst ^{e, f}	A / cm ³ @ 800 mV _{IR-free}	60 (measured at 0.8 V) ^g 165 (extrapolated from >0.85 V) ^g	300	300

表2 美國國家能源局(DOE)針對PEMFC之質子交換膜訂定之性能指標[14]

Characteristic	Units	2011 Status ^a	2017 Targets	2020 Targets
Maximum oxygen cross-over ^b	mA / cm ²	<1	2	2
Maximum hydrogen cross-over ^b	mA / cm ²	<1.8	2	2
Area specific proton resistance at:				
Maximum operating temperature and water partial pressures from 40-80 kPa	Ohm cm ²	0.023 (40kPa) 0.012 (80kPa)	0.02	0.02
80°C and water partial pressures from 25-45 kPa	Ohm cm ²	0.017 (25kPa) 0.006 (44kPa)	0.02	0.02
30°C and water partial pressures up to 4 kPa	Ohm cm ²	0.02 (3.8 kPa)	0.03	0.03
-20°C	Ohm cm ²	0.1	0.2	0.2
Operating temperature	°C	<120	≤120	≤120
Minimum electrical resistance	Ohm cm ²	–	1,000	1,000
Cost ^c	\$ / m ²	–	20	20
Durability ^d				
Mechanical	Cycles with <10 sccm crossover hours	>20,000	20,000	20,000
Chemical		>2,300	>500	>500

O₂、H₂結合的化學反應中常會出現H₂O₂過渡產物[20, 21]，化學反應式如下所示：



這些H₂O₂會進一步轉化成自由基(radicals)，攻擊質子交換膜的官能基與觸媒金屬，甚至其他金屬離子，此狀況將會加速膜材劣化。而H₂O₂產生的速率與電池的濕度、溫度均有關，因此在高溫型PEMFC的高溫、低濕度環境下，對質子交換膜的穩定性是一大考驗[22]。

由於低溫型PEMFC所用之Nafion薄膜僅適於100°C以下且需仰賴水進行質子的傳遞，因此高溫型PEMFC必須使用其他更能耐受高溫且無水狀態亦可傳遞質子的膜材。現今最受矚目的是PBI (polybenzimidazole)高分子材料，其結構如圖2所示[23]，其傳導氫離子的機制如圖3，主要依靠膜材內imidazole官能基與所含浸的磷酸分子來傳遞質子[24]，因此可在無水狀態使用，符合高溫型PEMFC的需求。但磷酸分子在反應過程中經常自質子交換膜內釋出，並移動至其他組件如觸媒層與雙極板，在高溫之下易導致碳材氧化腐蝕。

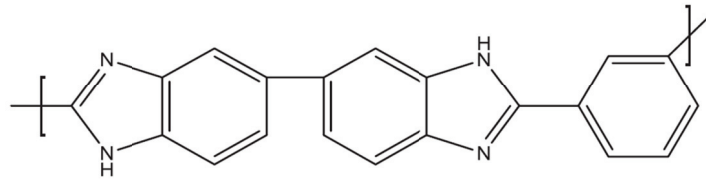


圖2 PBI之化學結構圖[23]

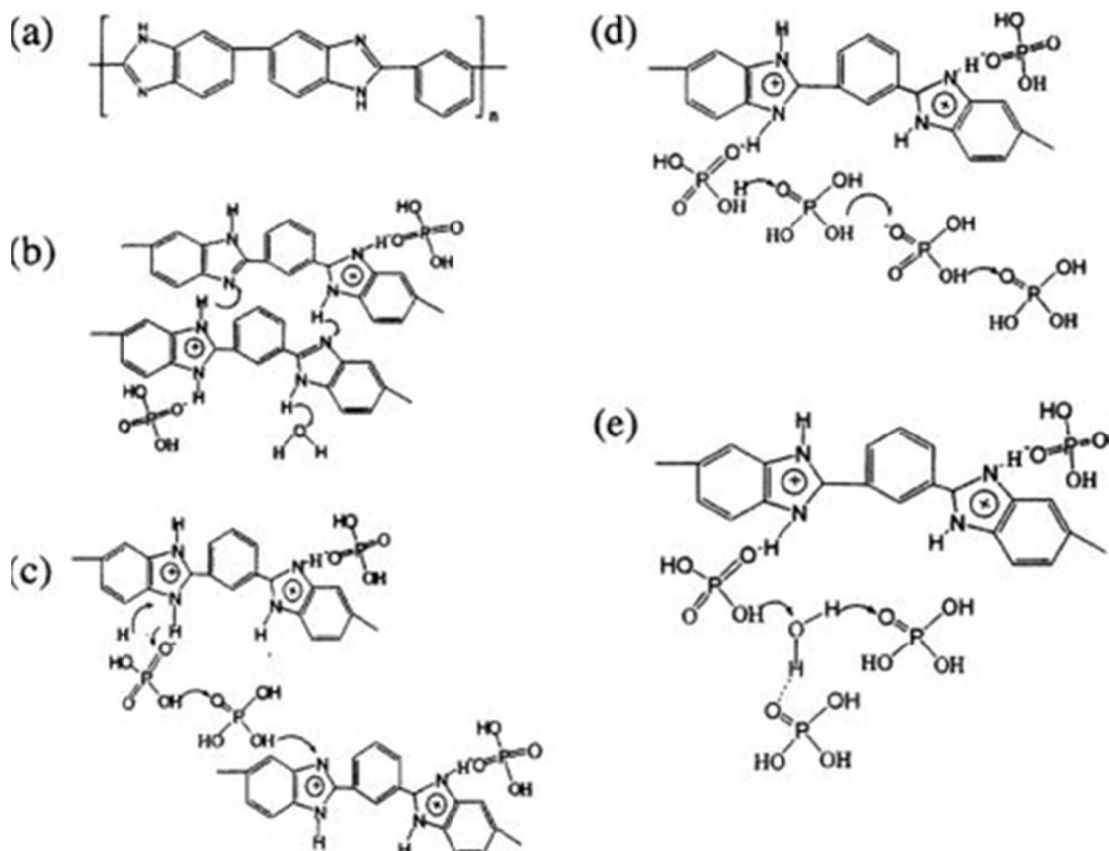


圖3 氫離子在含浸磷酸之PBI中的傳遞情形[24]

3. 雙極板(Bipolar plates)

雙極板具有隔絕燃料、將氣體均勻分散於流場、傳導電流、排除生成水及支撐燃料電池架構等功能，因此必須使用化學與物理性質穩定的材料，才能擁有良好的導電性與導熱性和足夠的機械強度[25]。當PEMFC的操作環境由70~80°C提高至120°C以上時，雙極板除了維持原有的高導電性外，此時在高溫下的化學穩定性質成為最重要的關鍵，關係到是否會釋放揮發物、雜質甚至金屬離子到膜電極組內，進而影響燃料電池的整體性能與壽命。表3列出了由美國DOE所訂定之雙極板特性指標[14]。

用於雙極板的材料可概分為純石墨、金屬、碳材/高分子複合材料三類。石墨板具有高導電性、高導熱性、高化學穩定性等優點，是優秀的雙極板材料之一，但缺點為氣密性差、板材易脆、加工不易導致成本高昂，因此較難應用於可攜式發電系統內；金屬因具備良好導熱與導電性、高氣密性與高機械強度，亦被視為相當有潛力的雙極板材料，且金屬延展

性高、加工容易，流道可利用滾軋、沖壓、蝕刻、模鑄等技術進行成形，大幅降低了量產成本。但由於燃料電池操作環境嚴苛，因此必須選用耐腐蝕之金屬材料，如此一來便限制了可用之金屬材料。同時必須利用表面塗佈或改質技術在金屬表面披覆抗蝕保護層，以防止雙極板腐蝕釋出金屬離子毒化MEA。但此類保護層通常導致金屬雙極板之接觸阻抗值大幅上升，故開發可兼顧高導電與抗蝕性之保護鍍層將是金屬材料應用於高溫PEMFC時最重要的課題之一[26, 27]。

碳材/高分子複合材料是目前市售高溫型雙極板最常使用的材料，所用之高分子與碳材通常已是成熟、商業化的材料，因此可混搭各式各樣的配方，打造符合需求特性之雙極板；另一優點為加工容易，搭配擠型、加壓、射出成型等製造工法可快速大量生產，有利於產品商業化[26]。

即使具備上述許多優點，高溫複合板材目前面臨最大的挑戰為如何抵抗於高溫 and 酸性環境下所發生的自發氧化反應。碳易與水產生

表3 美國國家能源局(DOE)針對PEMFC之雙極板所訂定之性能指標[14]

Characteristic	Units	2011 Status ^a	2017 Targets	2020 Targets
Cost ^b	\$ / kW	5-10	3	3
Plate H ₂ permeation coefficient ^c	Std cm ³ /(sec cm ² Pa) @ 80°C, 3 atm 100% RH	N/A	<1.3 x 10 ^{-14 d}	<1.3 x 10 ^{-14 d}
Corrosion, anode ^e	μA / cm ²	<1	<1	<1
Corrosion, cathode ^f	μA / cm ²	<1	<1	<1
Electrical conductivity	S / cm	>100	>100	>100
Areal specific resistance ^g	Ohm-cm ²	0.03	0.02	0.01
Flexural strength ^h	MPa	>34 (carbon plate)	>25	>25
Forming elongation ⁱ	%	20-40	40	40

反應生成二氧化碳，因此陰極是碳腐蝕最常出現的地方[28]。Pyun等人研究發現碳黑(carbon black)於145°C的96%磷酸環境時，表面將會形成氧化物，這些氧化物可以幫助碳材抵抗腐蝕繼續發生。以傅立葉紅外線光譜儀(FT-IR)分析發現電壓的不同將影響表面所出現的官能基種類[29]；另外N. Giordano等人將不同的碳黑材料浸泡於170°C的85%磷酸中，通入1 V電壓時，其腐蝕速率與碳材表面的氧濃度有關，速率隨著氧濃度增加而提高[30]；此外，D.A. Stevens等人研究發現當碳黑表面擔載了白金觸媒後，由於觸媒促進碳氧化反應的發生，因此腐蝕速率大幅提升。速率與表面擔載的白金金屬量、溫度有關，溫度越高、白金數量越多，腐蝕速率也隨之增加。但若碳材表面未擔載金屬，將溫度由125°C提高至195°C時，碳損失重量極少，顯示若沒有白金觸媒存在，單純提高溫度並不會加速碳腐蝕速率[31]。

依據PEMFC所使用的質子交換膜不同，在電池運作時亦會有不同種類與濃度之酸液釋出至雙極板表面，因此雙極板表面的腐蝕情形也略有不同。由於高溫型PEMFC目前所使用之質子交換膜與含浸酸液以PBI/磷酸系統為大宗[32]，故本研究針對雙極板材料在85%磷酸(H₃PO₄)下的高溫化學穩定特性建立了一套驗證技術。利用此法將可測定材料於高溫200°C及高濃度磷酸環境下之腐蝕電流密度值，進一步判定是否可滿足高溫PEMFC操作環境之要求。

三、研究方法

本研究首先以熱重分析儀(TGA)檢測四種商用複合板材之熱裂解溫度，確認其熱穩定性是否達到高溫PEMFC之環境要求，接著再進行後續實驗。本實驗所用之商用高溫複合碳板材料共有A、B、C、D四種，其基本性質如表4所示。

為驗證高溫雙極板材料在高溫PEMFC的運作環境下是否會發生自發氧化反應，設計了一

表4 四種商用複合板材之基本特性[本研究製作]

	板材A	板材B	板材C	板材D
密度(g/cm ³)	1.81	1.90	1.93	2.01
熱傳導性(W/mK)	43	55	32.4	16
導電性(S/cm)	114	> 100	> 100	139
強度(MPa)	30	40	61	55.8

套加壓測試裝置。為求使實驗過程更加貼近真實狀況及模擬在電池運作過程中質子交換膜之酸液釋出情形，以含浸高濃度磷酸之商售PBI質子交換膜疊於待測板材上，再將板材與膜材一起放入兩鍍金夾具間，施加特定壓力並加熱至200°C，透過恆電位儀以線性電位掃描法施加電壓，並記錄板材表面對應產生的電流值，經換算後可得腐蝕電流密度值(corrosion current density)，整體測試裝置之示意圖如圖4所示。

商售高溫質子交換膜則採用Y、Z兩種，其基本性質如表5所示，由於兩者均使用磷酸為含浸酸液，故本實驗中均採用85%磷酸溶液進行。

膜材含浸磷酸之步驟如下，先將Y、Z質子交換膜以100°C烘乾除水並秤重得W₁；接著取85%磷酸溶液，將兩種膜材分別浸入其中，並使磷酸溶液完全覆蓋過膜材表面，接著以135°C持溫加熱後取出秤重得W₂，透過加熱時間的控制即可得不同磷酸含浸量之薄膜，磷酸含浸量(doping level)之計算法如Eq. 2所示：

$$\text{Doping level} = [(W_2 - W_1)/W_1] \times 100\% \quad (\text{Eq. 2})$$

四、結果與討論

1. 熱裂解溫度

本實驗以熱重分析儀分析A、B、C、D四種商售板材之熱裂解溫度，在通入氮氣氣氛下自室溫升溫至800°C，觀察板材隨著溫度升高的熱裂解情形，通常定義重量損失達5wt%時的溫

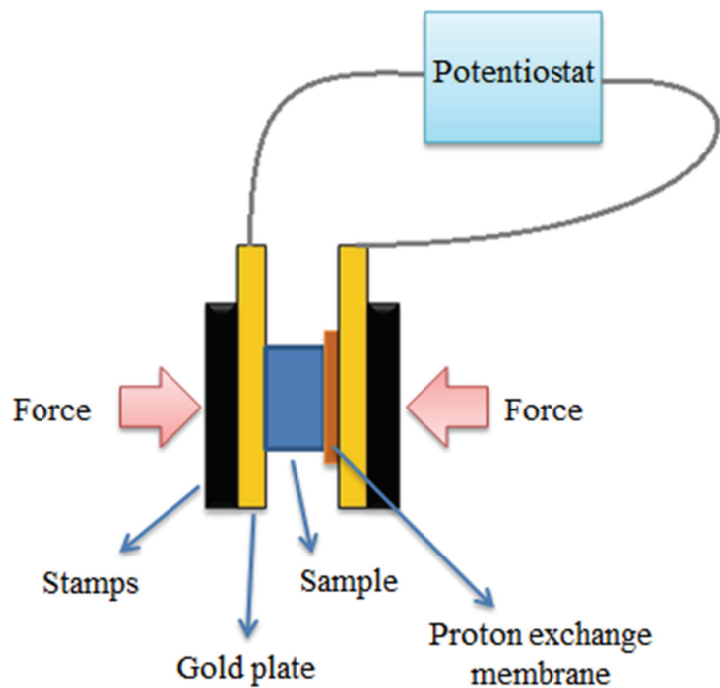


圖4 高溫雙極板材料之化學穩定驗證裝置[本研究繪製]

表5 兩種商用高溫質子交換膜之基本特性[本研究製作]

	材料	含浸酸液	厚度(um)	導電度(S/cm)	熱穩定性
膜材Y	PBI copolymer	磷酸	30	$> 8 \times 10^{-2}$ (180°C)	$> 500^{\circ}\text{C}$
膜材Z	Pyridine polymer	磷酸	50	8×10^{-2}	$> 400^{\circ}\text{C}$

度為5wt%熱裂解溫度(T_{sd})，用以表示材料的熱穩定性，分析結果如圖5所示。經計算後可得板材A熱裂解溫度約為471°C、板材B之熱裂解溫度為456°C、板材C與D之熱裂解溫度則分別為524、542°C，由此可知四種板材均可承受200°C以上之高溫，適用於高溫PEMFC之操作溫度範圍。

2. 各板材之化學穩定性測試

將A、B、C、D高溫複合板材分別置於doping level為200之質子交換膜Y上，置入夾具後以2.5 MPa加壓並升溫至200°C，待溫度達到穩定平衡後進行線性電位掃描，記錄其對應產生之電流密度值如圖6所示。經計算後可得板材A之腐蝕電流密度為1.14 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ，板材B為1.7 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ，板材C為0.97 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ，板材D為3.5 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ，所得之腐蝕電流密度值均相當接

近DOE建議指標(1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$)，僅板材D的腐蝕電流值略高一些，顯示本研究所建立之高溫化學穩定驗證技術確實可鑑別雙極板材料於高溫PEMFC環境下之腐蝕特性。

3. 不同加壓力對板材之腐蝕電流值影響

為探討化學穩定測試進行時，其操作環境設定對腐蝕電流值是否會產生影響，本次採用C板材進行實驗。使用doping level約為200之質子交換膜Y、操作溫度為200°C，藉改變施加於置具上之加壓力大小，觀察腐蝕電流密度值改變的情況。壓力值則分別設為1 MPa、2 MPa與2.5 MPa。所測得之腐蝕電流曲線圖如圖7所示，不同加壓力測得之腐蝕電流密度值則列於表6。由實驗結果發現隨著加壓力變大，腐蝕電流密度值有略增加的趨勢，顯示壓力可能是影

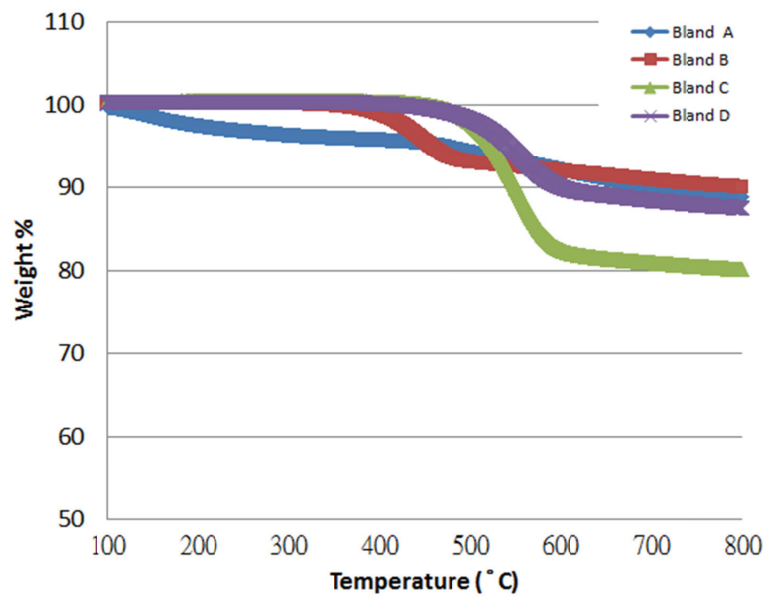


圖5 四種商售高溫複合碳板於氮氣下之熱重分析結果[本研究繪製]

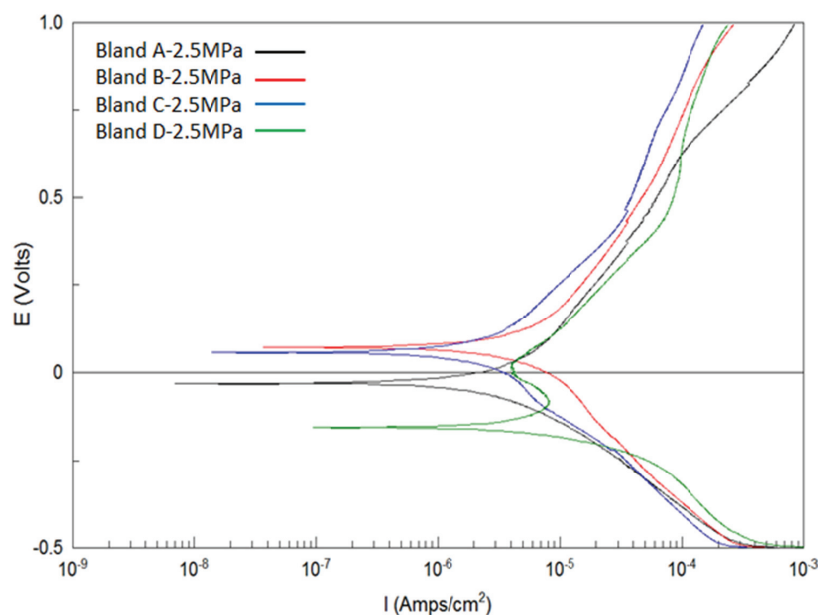


圖6 四種商售高溫複合碳板之腐蝕電流測試結果[本研究繪製]

響碳材腐蝕的原因之一，推測原因可能為加壓力增加，導致膜材內含浸的酸液易因擠壓而釋出。

為確認是否因壓力加大導致膜材釋出酸液增加，將腐蝕測試完的質子交換膜以100°C烘乾1小時去除水分後秤重，將所得重量 W_3 與先前含浸後之膜重量 W_2 相比，經換算後可得膜材之重量變化百分比，計算公式如Eq. 3：

$$\text{膜重量變化\%} = [(W_3 - W_2)/W_2] \times 100\% \text{ (Eq. 3)}$$

將得到的膜重量變化率列於表6中，發現壓力增加時，膜材的重量變化百分比也略微提升，故由結果推測當施加於置具的加壓力變大時，質子交換膜所受到的壓力也隨之增加，使得膜材內所含浸的磷酸釋出更多至雙極板表面，腐蝕效應愈趨明顯，因此所量測到的腐蝕電流值也跟著變高。由此可知以此方法檢驗雙極板之高溫化學穩定性時，加壓力是影響腐蝕電流大小的關鍵因素之一。

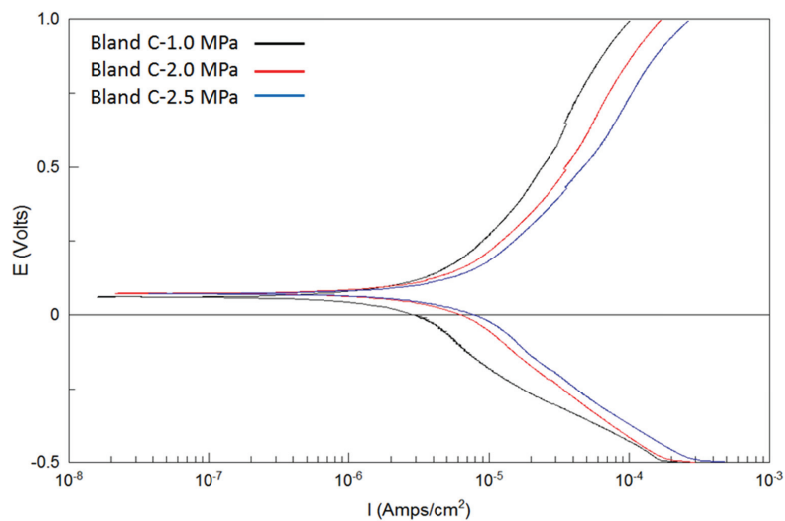


圖7 施加不同加壓力於板材C時之腐蝕電流測試結果[本研究繪製]

表6 腐蝕測試加壓力值與測試後之腐蝕電流密度與膜材重量變化率[本研究製作]

	板材C	板材C	板材C
測試加壓力(MPa)	1.0	2.0	2.5
腐蝕電流密度($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	0.88	1.56	1.7
膜材重量變化率(%)	25.3	27.3	28.7

4. 使用不同膜材對板材腐蝕電流值的影響

前述數個實驗中，均固定使用同樣的質子交換膜Y進行雙極板化學穩定性測試，因使用

不同質子交換膜於受壓後所釋出的磷酸量與濃度可能不盡相同，為使實驗結果具比較性，故以同款質子交換膜進行實驗。

本次實驗為得知以不同質子交換膜進行化學穩定測試是否會得到具差異性的結果，將採用兩種質子交換膜Y、Z進行複合板材B之高溫化學穩定性測試，觀察質子交換膜之改變對腐蝕電流大小是否產生影響。為避免因膜材之磷酸含浸量不同而影響腐蝕電流值，膜材Y、Z的doping level均固定為約200，測試期間的加壓力為1 MPa。分析結果如圖8所示。使用質子交換

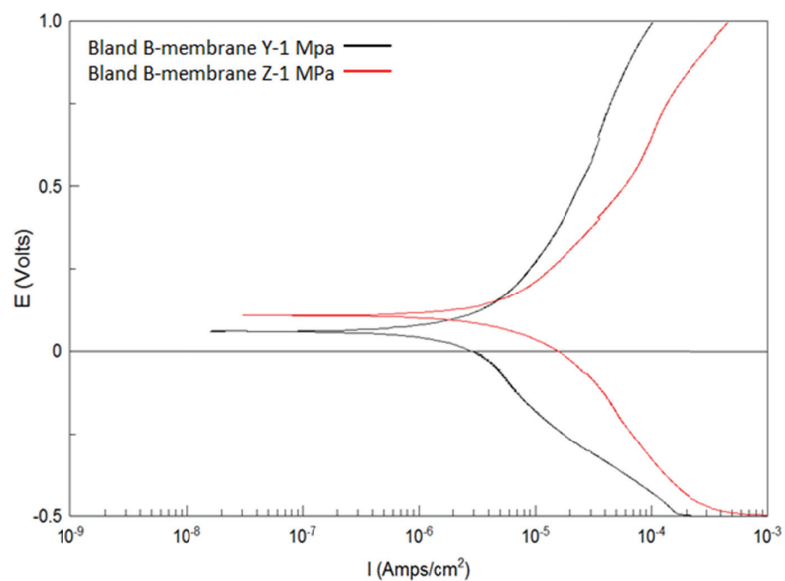


圖8 板材B搭配不同質子交換膜Y、Z時之腐蝕電流測試結果[本研究繪製]

膜Y的板材B之腐蝕電流密度值為 $0.86 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ，採用質子交換膜Z的腐蝕電流密度值則為 $1.77 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。由結果顯示在其他條件均固定下，使用不同的質子交換膜確實會影響所測得之腐蝕電流值。

將腐蝕測試後的膜材Y、Z以 100°C 烘乾1小時去除水分後秤重，並計算膜重量變化率，得到膜材Y之重量變化率為24.9%、膜材Z之重量變化率為27.6%，由此可知膜材Z較Y易釋出磷酸，因此膜重量變化率較高，推測原因為兩種質子交換膜材料不同，Y為PBI copolymer，Z為pyridine polymer，分子結構不同，因此穩定性也有所差異，穩定性較高的膜材可能在高溫、加壓的環境下較不易釋出磷酸，因此板材表面的腐蝕效應較不明顯，腐蝕電流密度值也較低，故使用本方法進行雙極板高溫化學穩定性驗證時，質子交換膜的選用亦須列入考量。

高溫型質子交換膜燃料電池目前仍有許多發展空間，提升各組件穩定性與降低成本為重要的考量。透過本驗證技術可獲知雙極板組件於高溫高酸性環境下之化學穩定性，提供材料篩選之便利管道。由本實驗結果可得知常見商用板材之高溫腐蝕電流密度值；若使用之電解質薄膜不同，因釋出酸液量及濃度改變，將會影響所測得的腐蝕電流值；施加之壓力大小亦是影響腐蝕電流值的變因之一；因此若要比較各材料之腐蝕特性，應將所使用之電解質薄膜、酸液濃度與施加壓力值固定，較能得到具參考價值之化學穩定性驗證結果。

致 謝

感謝經濟部能源局「104年度-高效率氫能與燃料電池技術開發計畫(Development of High Efficiency Hydrogen Energy and Fuel Cell Technology)」於研究經費上之支持。

參考文獻

- [1] 黃鎮江，2003，燃料電池，全華科技圖書股份有限公司。
- [2] A. Chandana, M. Hattenbergera, A. El-kharoufa, S.f. Dua, A. Dhira, V. Selfb, B.G. Polletc, A. Ingrama, W. Bujalski, 2013, High temperature (HT) polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFC)-A review, *Journal of Power Sources*, 231: 264-278.
- [3] H.A. Gasteiger, S.S. Kocha, B. Sompalli, F.T. Wagner, 2005, Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs, *Applied Catalysis B: Environmental*. 56: 9-35.
- [4] C. He, S. Desai, G. Brown, S. Bollepal, 2005, PEM Fuel Cell Catalysts: Cost, Performance, and Durability, *The Electrochemical Society Interface*, 14: 41-45.
- [5] J.L. Zhang, Z. Xie, J.J. Zhang, Y.H. Tanga, C.J. Song, T. Navessin, Z.Q. Shi, D.T. Song, H.J. Wang, D.P. Wilkinson, Z.S. Liu, S. Holdcroft, 2006, High temperature PEM fuel cells, *Journal of Power Sources*, 160: 872-891.
- [6] A.K. Santra, D.W. Goodman, 2002, Catalytic oxidation of CO by platinum group metals: from ultrahigh vacuum to elevated pressures, *Electrochimica Acta*, 47:3595-3609.
- [7] Q.F. Li, R.H. He, J.A. Gao, J.O. Jensen, N.J. Bjerrum, 2003, The CO poisoning effect in PEMFCs operational at temperatures up to 200 degrees C, *Journal of the Electrochemical Society*, 150, 12:A1599-A1605.
- [8] P. Waszczuk, G.Q. Lu, A. Wieckowski, C. Lu, C. Rice, R.I. Masel, 2002, UHV and electrochemical studies of CO and methanol adsorbed at platinum/ruthenium surfaces, and reference to fuel cell catalysis, *Electrochimica Acta*, 47: 3637-3652.

- [9] J.S. Yi, T.V. Nguyen, 1998, An along-the-channel model for proton exchange membrane fuel cells, *Journal of the Electrochemical Society*, 145(4): 1149-1159.
- [10] Q.F. Li, R.H. He, J.O. Jensen, N.J. Bjerrum, 2003, Approaches and Recent Development of Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cells Operating above 100°C, *Chemistry of Materials*, 15: 4896-4915.
- [11] M.F. Mathias, R. Makharia, H.A. Gasteiger, J.J. Conley, T.J. Fuller, C.J. Gittleman, S.S. Kocha, D.P. Miller, C.K. Mittelsteadt, T. Xie, S.G. Yan, P.T. Yu, 2005, Two Fuel Cell Cars In Every Garage?, *The Electrochemical Society Interface*, 14: 24-35.
- [12] A.Z. Weber, J. Newman, 2006, Coupled Thermal and Water Management in Polymer Electrolyte Fuel Cells, *Journal of the Electrochemical Society*, 153: A2205-A2214.
- [13] L. Zhang, J.J. Zhang, D.P. Wilkinson, H.J. Wang, 2006, Progress in preparation of non-noble electrocatalysts for PEM fuel cell reactions, *Journal of Power Sources*, 156: 171-182.
- [14] U.S. department of energy, 2012, Annual reports-technique plan of fuel cells.
- [15] Y.H. Liu, B.L. Yi, Z.G. Shao, D.M. Xing, H.M. Zhang, 2006, Carbon Nanotubes Reinforced Nafion Composite Membrane for Fuel Cell Applications, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 9: A356-A359.
- [16] H.R. Colon-Mercado, H. Kim, B.N. Popov, 2004, Durability study of Pt₃Ni catalysts as cathode in PEM fuel cells, *Electrochemistry Communications* 6: 795-799.
- [17] P.J. Ferreira, G.J. la O', Y. Shao-Horn, D. Morgan, R. Makharia, S. Kocha, H.A. Gasteiger, 2005, Instability of Pt / C Electrocatalysts in Proton Exchange Membrane Fuel Cells: A Mechanistic Investigation, *Journal of The Electrochemical Society*, 152: A2256.
- [18] X. Z. Yuan, H. Li, S. S. Zhang, J. Martin, H. J. Wang, A review of polymer electrolyte membrane fuel cell durability test protocols, 2011, *Journal of Power Sources*, 196: 9107-9116.
- [19] F. Garzon, J. Davey, R. Borup, 2005, PEM Electrode Durability Measurements, 208th ECS Meeting.
- [20] V.A. Sethuraman, J.W. Weidner, A.T. Haug, S. Motupally, L.V. Protsailo, 2008, Hydrogen peroxide formation rates in a PEMFC anode and cathode effect of humidity and temperature, *Journal of The Electrochemical Society*, 155(1): B50-B57.
- [21] D.P. Wilkinson, J. St-Pierre, in: W. Vielstich, H.A. Gasteiger, A. Lamm (Eds.), 2003, *Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology and Applications*, vol. 3, John Wiley & Sons Ltd., pp. 611-626.
- [22] D.E. Curtin, R.D. Lousenberg, T.J. Henry, P.C. Tangeman, M.E. Tisack, 2004, Advanced materials for improved PEMFC performance and life, *Journal of Power Sources*, 131: 41-48.
- [23] J.A. Asensio, E.M. Sanchez, P. Gomez-Romero, 2010, Proton-conducting membranes based on benzimidazole polymers for high-temperature PEM fuel cells. A chemical quest, *Chemical Society Reviews* 39: 3210-3239.
- [24] Y.L. Ma, J.S. Wainright, M.H. Litt, R.F. Savinell, 2004, Conductivity of PBI Membranes for High-Temperature Polymer Electrolyte Fuel Cells, *Journal of the Electrochemical Society*, 151(1): A8-A16.
- [25] A. Hermann, T. Chaudhuri, P. Spagnol, 2005, Bipolar plates for PEM fuel cells: A review,

- International Journal of Hydrogen Energy, 30: 1297-1302.
- [26] T. Derieth, G. Bandlamudi1, P. Beckhaus, C. Kreuz1, F. Mahlendorf, A. Heinzl, 2008, Development of Highly Filled Graphite Compounds as Bipolar Plate Materials for Low and High Temperature PEM Fuel Cells, Journal of New Materials for Electrochemical Systems, 11: 21-29.
- [27] J.L. Zhang, Z. Xie, J.J. Zhang, Y.H. Tanga, C.J. Song, T. Navessin, Z.Q. Shi, D.T. Song, H.J. Wang, D.P. Wilkinson, Z.S. Liu, S. Holdcroft, 2006, High temperature PEM fuel cells, Journal of Power Sources, 160: 872-891.
- [28] W.M. Vogel, J.T. Lundquist, 1970, Reduction of Oxygen on Teflon-Bonded Platinum Electrodes, 117: 1512-1516.
- [29] S.I. Pyun, E.J. Lee, T.Y. Kim, S.J. Lee, Y.G. Ryu, C.S. Kim, 1994, Role of surface oxides in corrosion of carbon black in phosphoric acid solution at elevated temperature, Carbon, 32: 155-159.
- [30] N. Giordano, P.L. Antonucci, E. Passalacqua, L. Pino, A.S. Aricò, K. Kinoshita, 1991, Relationship between physicochemical properties and electrooxidation behaviour of carbon materials, Electrochimica Acta, 36: 1931-1935.
- [31] D.A. Stevens, J.R. Dahn, 2005, Thermal degradation of the support in carbon-supported platinum electrocatalysts for PEM fuel cells, Carbon, 43: 179-188.
- [32] S. Bose, T. Kuila, T.X.H. Nguyen, N.H. Kim, K.T. Lau, J.H. Lee, 2011, Polymer membranes for high temperature proton exchange membrane fuel cell: Recent advances and challenges, Progress in Polymer Science 36: 813-843.

Development of High-temperature PEMFC and Test Methods for Evaluating the Chemical Stability of Bipolar Plates at High Temperature

Ching-Ying Huang^{1*} Cheng-Hong Liu² Wen-Lin Wang³

ABSTRACT

Proton electrolyte membrane fuel cell (PEMFC) is thought to be one of the most promising candidate of new energy. It has the advantages of clean, high power density, short start-up time and operating in low temperature. Current PEMFC which is operating at low temperature ($\leq 80^{\circ}\text{C}$), suffers from several problems like CO tolerance, heat and water managements. These problems can be solved by increasing the operating temperature to $120\text{--}200^{\circ}\text{C}$, which is called high-temperature PEMFC (HT-PEMFC). However, the cell components meet much more challenges at higher temperature. This paper overviews the advantages and disadvantages of HT-PEMFC and the challenges of component materials, and provides a test method for evaluating the chemical stability of bipolar plates at high temperature.

Keywords: High-temperature PEMFC, Bipolar plates, Chemical stability

¹ Associate Researcher, New Energy System Department, Green Energy and Eco-technology Center, ITRI Southern Region Campus

² Researcher, New Energy System Department, Green Energy and Eco-technology Center, ITRI Southern Region Campus

³ Senior Researcher, New Energy System Department, Green Energy and Eco-technology Center, ITRI Southern Region Campus

* Corresponding Author, Phone: +886-6-6939351, E-mail: nicolehuang@itri.org.tw

Received Date: October 21, 2014

Revised Date: November 18, 2014

Accepted Date: February 2, 2015