

鋁雙極板表面改質之 PEMFC 電性分析

林建宏^{1*} 侯光煦² 蔡松穎³
王翰韜³ 葛明德⁴ 呂承恩³ 王翔正³

¹陸軍官校物理系

²國防大學理工學院動力及系統工程學系

³國防大學理工學院國防科學研究所

⁴國防大學理工學院化學及材料工程學系

摘要

本研究採用無電鍍技術，於薄型之 5052 鋁質金屬表面電鍍鎳-磷合金，以提昇鋁質金屬雙極板之耐蝕性。並將鋁質雙極板實際組裝成燃料電池，進行性能極化及交流阻抗分析測試，以探討鋁質雙極板表面改質前、後性能比較。進而瞭解改質方法應用於燃料電池系統中的可行性。其中鎳-磷鍍膜雙極板，運作於燃料電池操作溫度 60°C 及 50 小時運作條件下，明顯提昇基材性能，研究成果有助於鋁質金屬雙極板設計及應用之參考。

關鍵詞：質子交換膜燃料電池，雙極板，性能極化，交流阻抗分析

Analysis on the electric property of an aluminum bipolar plate for PEMFC

Chien-Hung Lin^{1*}, Kung-Hsu Hou², and Sung-Ying Tsai³
Han-Tao Wang³, Ming-Der Ger⁵, Chen-En Lu³ and Hsiang-Cheng Wang³

¹Department of Physics, ROC Military Academy, Feng-Shan, Kaohsiung 830, Taiwan

²Department of power Vehicle and Systems Engineering, Chung-Cheng Institute of Technology, National Defense University

³Graduate School of Defense Science, Chung-Cheng Institute of Technology, National Defense University

⁴Department of Applied Chemistry & Materials Science, Chung-Cheng Institute of Technology, National Defense University

ABSTRACT

The modified 5052 Al-alloy with Ni-P coating layer is coated by the electroless chemical deposition method to enhance the corrosion resistance in PEMFC. The assembled PEMFC with aluminum bipolar plates are evaluated by performance polarization and AC impedance test to discuss the difference between bipolar plates with and without Ni-P coating. The PEMFC assembled with the bipolar plates with Ni-P coating lasted for 50 hours and 60°C fuel cell temperature without remarkable degradation. The aluminum bipolar plate with Ni-P coating demonstrates superior performance than the substrate in the PEMFC. These above result will provide reference for the metallic bipolar plate preliminary design.

Keywords: PEMFC, bipolar plate, performance polarization, AC impedance

文稿收件日期 103.07.24; 文稿修正後接受日期 103.12.23; *通訊作者 林建宏

Manuscript received July 24, 2014; revised December 23, 2014; * Corresponding author: Chien-Hung, Lin

一、前言

能源科技的發展長久以來即為世界各國提升產業所關注之議題，而其中電力應用的研究更是重點工作。在開發再生能源之際，除考量其效率外，另一要務則應妥當處理污染排放問題。以燃料電池做為電力系統因效率高、噪音與污染低，實能兼顧能源與環保之需求，故國內外相關之研發計畫正積極展開，其中質子交換膜燃料電池(Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC)更具有可低溫快速操作、電解質無腐蝕性與易模組化等優點，目前已成為載具(vehicles)電力系統的替代選項，其典型應用與功率範圍可從汽車(80kW)至火車(3000 kW)[1]。

有關質子交換膜燃料電池性能之探討，Sadiq [2]以半經驗公式模型，提供一套完整分析之工具，用於設計燃料電池系統。這個模型將燃料電池之壓力、溫度及溼度均納入考量因子，並將實驗結果與理論值比較，證實其可行性，以提供單電池及電池堆性能最佳化之參考。

Hentall[3]等考量未來燃料電池流道設計之複雜性。因此，提出雙極板之材料需具有良好之機械加工性質。故以 316 不銹鋼披覆金鍍層，增加其耐蝕性及導電性，取代傳統石墨雙極板，並以(電流-電壓)性能曲線證實發展金屬雙極板之可行性。Hodgson[4]等提出將鈦鍍於 ICI 電化學公司生產之特殊材料 FC5，可獲得性能接近石墨功率，並將自製雙極板進行單電池測試，定電壓實驗運作達 8000 小時，仍可維持 0.1 伏特內之變化量，其穩定性相當良好。Wind[5]等比較 5 種不同鍍層之性能差異，並將自製不銹鋼雙極板進行單電池定電壓實驗，觀察質子交換膜毒化之程度，其中未經處理之不銹鋼金屬雙極板析出之鎳元素，影響質子交換膜甚為嚴重。Wang[6]等提出以模擬燃料電池環境方式，評估金屬雙極板效能。腐蝕溶液係以 1M H_2SO_4 混合 2ppm 氫氟酸製成，並導入氧氣及氫氣，操作溫度為 70°C，觀察 4 種不銹鋼材料之變化，其中不銹鋼 349L 之耐蝕性及接觸阻抗性能均較 316L 佳。Lee[7]等利用蒸鍍方法，將鍍層披覆於 316L 不銹鋼及鋁原材上，進行 450 分鐘之單電池測試，其中經表面處理之鋁雙極板穩定性及壽命較差，故作者建議選擇 316L 不銹鋼做為金屬雙極板基材。Wang 和 Turner[8]在模擬燃料電池環境

中，比較 5 種不銹鋼之差異，腐蝕溶液係以 1M H_2SO_4 混合 2ppm 氫氟酸製成，其中 446L 不銹鋼耐蝕性及導電性均較 441L 佳，主要原因為鈍化膜係由氧化鉻組成，故耐蝕性較好；另探討 446L 不銹鋼在陰極及陽極環境腐蝕行為與導電性之差異，其中陰極環境所形成的鈍化膜較陽極厚，故接觸阻抗也較大；陽極環境下，446L 不銹鋼腐蝕情形較嚴重。

Cho [9]等將氮化鈦鍍於不銹鋼雙極板上，並比較原材、氮化鈦鍍層及石墨三者單電池性能之差異，其中具氮化鈦鍍層之不銹鋼雙極板，在交流阻抗及定電壓條件下均能有效提昇原材之性能。但在 1100 小時測試過程中，仍無法與石墨抗衡，顯示具氮化鈦鍍層金屬雙極板，無法長時間在燃料電池操作環境下運作。Nasrallah[10]等比較 Ni-Co-P、Ni-W-P 不同鍍層於鋁雙極板上，組成單電池性能之差異，其中 W 含量越高腐蝕率越大，而 Co 含量之改變對耐蝕性影響不顯著。提出鍍層如導電性好，相對耐蝕性差之概念，因此二者需藉由不同表面處理適度調整，以獲得較佳參數。Lafront[11]等在模擬燃料電池環境中，利用電化學噪音(Electrochemical Noise, EN)檢測技術比較 316L 不銹鋼及 $Zr_{75}Ti_{25}$ 合金性能之差異。腐蝕溶液係以 12.5ppm H_2SO_4 混合 1.8 ppm 氫氟酸製成。在陽極環境中 $Zr_{75}Ti_{25}$ 合金腐蝕阻抗大於 316L 不銹鋼。相對地，陰極環境中， $Zr_{75}Ti_{25}$ 腐蝕情形較明顯，結果說明，二極(陰、陽)雙極板材料選擇上，亦有所差異。Bai[12]等人採用無電鍍技術，比較 Ni-Mo-P 及 Ni-P 不同鍍層之耐蝕性，在 0.5M 硫酸條件下，Ni-Mo-P 之耐蝕性較 Ni-P 佳。並獲得濃度 4.13M Na_2MoO_4 條件下所獲得之鍍層為最佳參數。El-Enin[13]等採用電鍍技術，將 Ni-Co、Ni-Co-Fe、Ni-Mo-Fe、Ni-Mo-Fe-Cr 四種不同鍍層，電鍍於鋁雙極板上並比較其抗蝕性能。其中經過熱處理之 Ni-Mo-Fe-Cr，耐蝕性較其他材料佳，適合於燃料電池環境下運作。Yoon 等[14]以物理氣相沉積方法於 SS 304, SS 310, SS 316 表面濺鍍 Au, Ti, Zr, ZrN, ZrNb, ZrNAu 等不同鍍層，並予以分析評估其作為燃料電池雙極板之可行性。結果顯示僅鈦(Zr)鍍層在燃料電池環境短時間測試中，陰、陽極之抗蝕性均可符合美國能源局(DOE)之規範。Bai 等[15,16]選擇 1045 中碳鋼及 SS 420 不銹鋼作為燃料電池金屬雙極板之基材，利用粉浴法熱反應沉積技術，於表面形成富鉻的鉻化鍍層，藉

由鉻化鍍層提昇基材的抗蝕性、導電性及疏水性，以達到燃料電池金屬雙極板所需之性質。

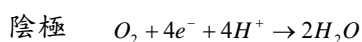
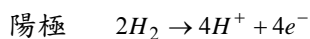
Tang 等[17]利用交流阻抗技術，探討不同操作溫度 (80°C-120°C) 及負載條件下，型號 Nafion-112 質子交換膜之性能變化，在低電流密度下(0.9 A/cm²)，影響電池性能主要以電荷轉移阻抗為主，當電流密度大於 0.9 A/cm²，質傳阻抗，便急遽增加，而提昇溫度，將有利於質傳阻抗降低，改善電池性能。Lee 等[18]利用交流阻抗技術，探討燃料電池在循環開/關運作後，質子交換膜燃料電池性能衰減情形，其中通氫/空氣的單電池較通空氣/空氣的單電池，性能衰減更加嚴重。原因在於白金觸媒已被毒化，造成電荷轉移阻抗增加，使交流阻抗應用途範圍更廣。Ishibashi 等[19]利用交流阻抗技術，研究不同材質金屬及石墨雙極板，在不同控制因子(溫度及操作電壓)之交流阻抗變化情形，此舉更將交流阻抗技術拓展到材料開發應用上。

綜上所述，交流阻抗(EIS)分析技術應用於質子交換膜燃料電池之研究，實為各界所持續關切之主題，而本文即在現有的實驗基礎上，進行延伸研究。

二、燃料電池工作原理

2.1 燃料電池數學模型

燃料電池是一種透過化學反應轉換成電能裝置，構成質子交換膜燃料電池之主要元件包含電極、雙極板及質子交換膜，氫氣及氧氣分別送入陽極及陰極流道，氫氣到達質子交換膜經催化產生氫離子，並釋放電子自外迴路到達陰極，而氫離子到達陰極後與氧化合成水如圖 1。二極反應式如下：



燃料電池之反應過程，電壓會受到極化損失影響，造成效率降低。極化現象可歸納分為三種：活化極化 η_{act} 、歐姆極化 η_{ohmic} 、濃度極化 η_{con} [2]。

因此，燃料電池電壓可以表示如下：

$$V_{cell} = E_{nemst} - \eta_{act} - \eta_{ohmic} - \eta_{conc} \quad (1)$$

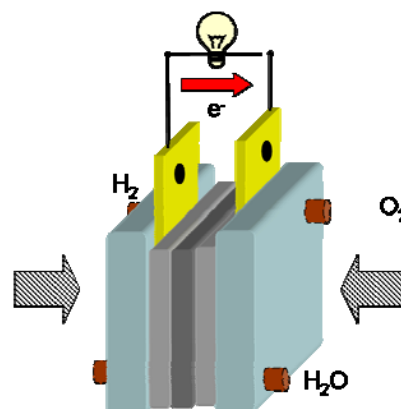


圖 1. 燃料電池工作原理。

燃料電池之理想電動勢，可由熱力學電位求得：

$$E_{nemst} = 1.229 - 0.85 \times 10^{-3}(T - T_{ref}) + 4.31 \times 10^{-5} \times T \left[\ln(P_{\text{H}_2}) + \frac{1}{2} \ln(P_{\text{O}_2}) \right] \quad (2)$$

其中 P_{H_2} 及 P_{O_2} 分別代表氫氣及氧氣之壓力。綜上所述，燃料電池之理想電動勢，會隨控制變量(氣體流量、溫度、材料、壓力及負載電壓)變化，而造成發電功率之改變。

歐姆極化形成之原因是電子遷移過程受到的阻抗，影響電池歐姆極化之關鍵因素在於電極、質子交換膜及池體材料之材質。歐姆極化損耗與操作電流 i_{FC} 及內部電阻 $R_{internal}$ 關係可表示如下：

$$\eta_{ohmic} = i_{FC} \times (R_{internal}) \quad (3)$$

濃度極化與反應物濃度相關，當電極表面無法維持適當反應物濃度，便發生濃度極化損耗。濃度極化損耗與電流密度 J 之關係表示如(4)。其中 B 為常數與電池運作之狀態有關。

$$\eta_{conc} = -B \ln \left(1 - \frac{J}{J_{max}} \right) \quad (4)$$

2.2 電雙層結構

電化學系統電雙層結構概念由 Helmholtz 提出[20]，與平行板電容結構雷同，溶液中之陰離子與固態電極之陽離子相互吸引，形成電位差 V 如圖 2，同時對後方之離子形成排斥力，降低氧化還原速率，其中 ϕ 為電雙層內 x 處之電位，而 ϕ_s 遠離固/液界面之液體電位。電雙層厚度 d 近似離子半徑，由於界面為電中性，固態相的電荷應與液態相等價，並呈相反極性。電荷量與電雙層介面電位 V 呈正比，形成 $q = C_d V$ 之關係，將平板型電容之概念加入分析模型，可說明系統電化學反應隨時間變化

之概念。

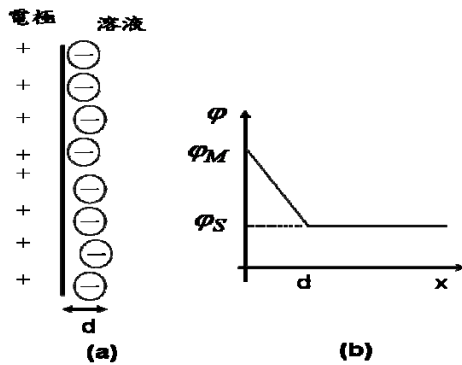


圖 2. 電化學系統電雙層結構概念圖。

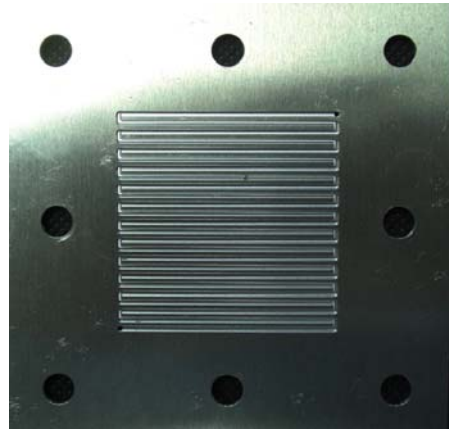


圖 3. 鋁質金屬雙極板加工後之表面形貌。

三、實驗方法

3.1 基材及表面處理

進行實驗之雙極板材料主要以鋁材為基材，5052 號鋁材之相關性質與成份如表 1。選擇 5052 號鋁材作為表面處理之基材，主要是此種材料易成形、耐蝕性、耐疲勞強度、電導率相對其他鋁材較佳，且其成本較低，故適合於大量生產，加工後之金屬雙極板如圖 3，反應面積 $5\text{cm} \times 5\text{cm}$ ，流道深寬為 1mm ，鋁材是一種與氧親和力極高之金屬，曝露於一般大氣環境下，可長時間維持其表面光澤度，探討機制在於其表面生成無色透明氧化層，形成保護作用，惟大氣當中其皮膜約 $10\text{-}100\text{\AA}$ ，無法充分達到完全防止金屬腐蝕之目的。本實驗披覆鎳磷合金鍍層於基材上，達到金屬雙極板運作於燃料電池環境中防蝕之目的。

表 1. 5052 鋁材化學成份組成

Element	Si	Fe	Cu	Mg
wt%	0.25	0.4	0.1	2.8
Element	Ti	Mn	Cr	Al
wt%	0.1	0.1	0.15	Balanced

為達到試片耐蝕之目的，將試片表面改質電鍍鎳-磷鍍層，採用硫酸鎳($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)主鹽，加入次磷酸鈉($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、乳酸鈉($\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{Na}$)、胺基醋酸($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$)[21]，置於磁石攪拌器中攪拌混合後，調整下列參數：鍍液 pH 值(4.5)，鍍液溫度(80°C)，攪拌轉速(500rpm)，施鍍 180 分鐘後進行相關實驗。

3.2 腐蝕阻抗測試

本研究採用 Autolab 公司生產之恆電位儀及 Geps 分析軟體進行材料表面腐蝕測試，探討雙極板表面之耐蝕性。實驗以銀/氯化銀(Ag/AgCl)電極為參考電極(Reference Electrode, REF)，白金片為輔助電極(Auxiliary Electrode, AUX)，工作電極(Working Electrode, WE) 連接測試之試片，掃描速率設定為 $0.5\text{mV}/\text{sec}$ ，掃描範圍為 $-1\text{V} \sim 1\text{V}$ 。將試片置於模擬 PEMFC 燃料電池之操作環境中 ($0.5\text{M H}_2\text{SO}_4$ 溶液混合 2ppm HF ，室溫)，以恆電位儀進行動電位極化(Potentiodynamic Polarization)測試，紀錄實驗過程中之電壓值或電流值，測試所得之極化曲線，以塔弗(Tafel)斜率分析腐蝕電壓及腐蝕電流。

3.3 燃料電池測試系統

本研究實驗測試機台主要包括六大部份，包含氣體供應系統、流量控制系統、溫度控制系統、增濕、電子負載系統及交流阻抗測試系統(日本 Kikusui 公司，PLZ164WA)，實驗機台外觀如圖 4 所示，其測試功率上限為 600W ，測試溫度為 $25\text{-}90^\circ\text{C}$ ，可選擇氧氣或空氣作為陰極通入氣體。測試系統可進行電流對時間、電壓對時間、功率對時間、塔弗曲線及交流阻抗測試，相關數據具自動紀錄功能。燃料電池以面積 $5\text{cm} \times 5\text{cm}$ 為研究對象，參考燃料電池數學模型，可操作三個控制變量(陰【陽】極氣體溫度、陰【陽】極氣體流量、電池加熱溫度及壓力)，並於不同負載電壓(電流)下，量測電池性能。



圖 4 燃料電池測試平台。

本研究採用杜邦公司生產之 Nafion 211 質子交換膜，墊片部份則選定 $188\mu\text{m}$ 墊片，扭力扳手設定為 20 kg/cm^2 進行單電池之組裝如圖 5。單電池組裝完成後，先進行測漏實驗，以預防氫氣之滲漏。

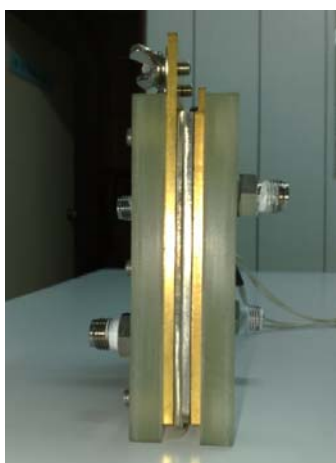


圖 5. 質子交換膜燃料電池外觀。

3.4 性能極化測試

實驗過程中固定電池操作參數，電池陽極端導入氫氣(200sccm)，陰極端導入氧氣(流量 140sccm)。完全加濕之氣體及電池溫度分別設定為 60°C 。電子負載電壓範圍設定為 0.85 到 0.2V、掃瞄率 0.05 V/Min、電壓下限為 0.3 V。量測金屬雙極板在固定實驗設定的參數下，繪製電池電壓/電流與功率/電流關係圖。評估不同雙極板的變化下，對燃料電池性能的影響。

3.5 交流阻抗測試

交流阻抗測試所採用之電子負載系統屬日本 Kikusui 公司所生產，型號為 KFM2150system 165-01A，包含交流阻抗測試儀(KFM 2150)與電子負載器(PLZ164WA)。此實驗設備係以陽極為對極及參考電極，而陰極為工作電極的二極式系統，採用恆定電位/電流儀完成單電池放電，設定電壓 0.5 V 進行實驗。選擇施予電池體之信號頻率及設定微擾信號之振幅，待電池放電電流達穩定後，進行交流阻抗量測，藉由實驗獲得之奈奎斯圖，探討電池內部之反應機制。

四、結果與討論

4.1 表面鍍層分析

圖 6(a)為鎳磷鍍層之 SEM 圖，採用高倍率 (1200 倍) 觀察其表面形貌，經觀察得知其粒徑約為 $5\mu\text{m}$ ，其表面平整，可有效保護基材，提昇其耐蝕性，經圖 6(b)分析鍍層之橫截面，其厚度約為 $22\mu\text{m}$ ，另 EDS 分析鍍層含鎳元素 83.89%及磷元素 16.11%。將鍍層以 X 光繞射進行表面組成分析，圖 7為表面 Ni-P 鍍層 X 光繞射圖，在 $2\theta=45^\circ$ 處是 Ni(1 1 1)的繞射峰，為提昇鋁基材所需抗蝕性的主要鍍層。

4.2 腐蝕阻抗測試

圖 8為鎳-磷合金鍍層與未經表面處理鋁基材之極化曲線，以塔弗(Tafel)曲線斜率分析鍍層極化曲線所得之腐蝕電壓及電流分別為 -0.13 (V) 與 $1.01\times 10^{-5}(\text{A/cm}^2)$ ，而鋁腐蝕電壓及電流分別為 -0.63 (V) 與 $3.91\times 10^{-5}(\text{A/cm}^2)$ ，研究結果顯示鋁基材腐蝕率較鎳-磷鍍層高約一個量級(Order)，且隨著腐蝕電位向正值增加，鎳-磷合金鍍層仍有效抑制腐蝕電流成長，說明鍍層可有效提昇鋁基的耐蝕性，形成良好之保護機制。

4.3 單電池性能極化測試

單電池性能量測獲得之極化曲線如圖 9，相同運作條件下，採用鎳-磷鍍層金屬雙極板之單電池，性能較優於未經表面處理之鋁基材。實驗進行長達 50 小時，觀察負載電流 500mA/cm^2 條件下，未經表面處理之鋁基材，性能由 0.45 V 衰減至 0.3 V。而鎳-磷鍍層金屬雙極板之單電池，僅衰減 0.5 V，探究原因在

於未經表面處理之鋁基材，表面與氧具較高親和性，自然形成氧化物，不易導電，所以性能較差。

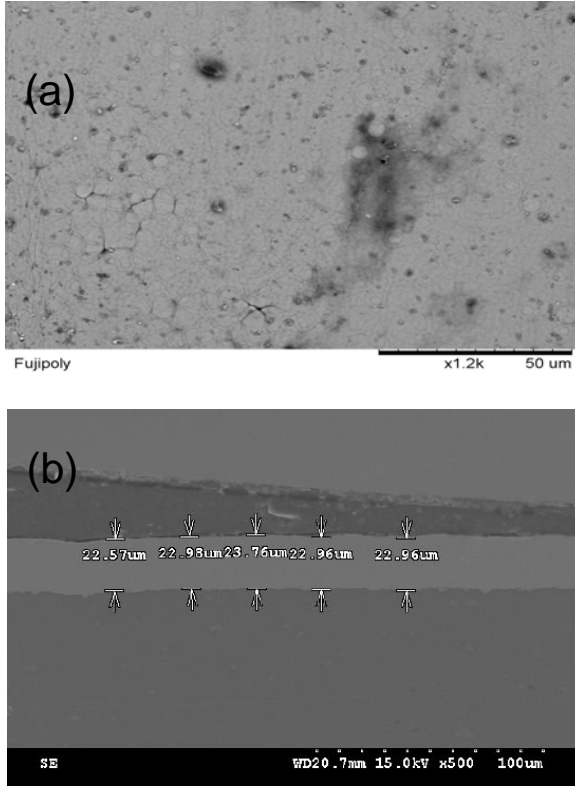


圖 6. 鎳磷鍍層之 SEM 圖(a)表面形貌 (b)橫截面圖。

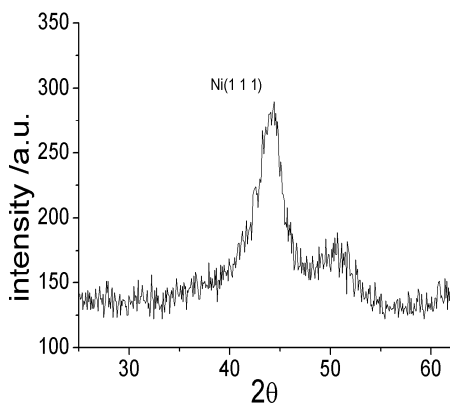


圖 7. 表面鍍層之 X 光繞射圖。

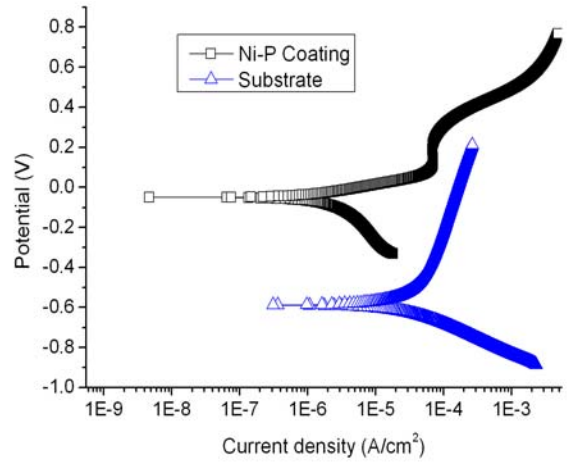


圖 8. 雙極板表面腐蝕極化測試圖。

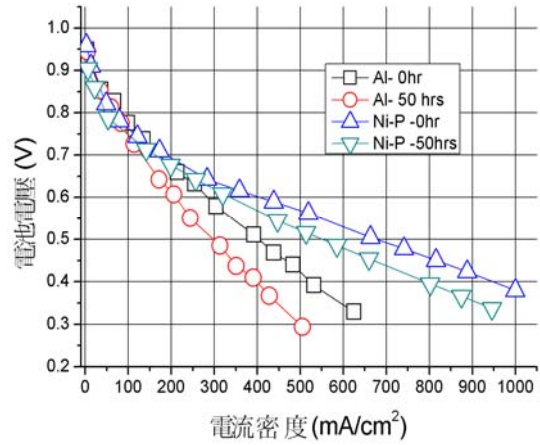


圖 9. 組裝單電池性能極化測試

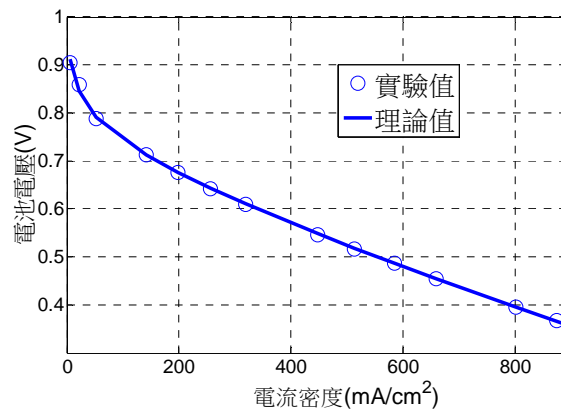


圖 10. 擬合單電池極化曲線圖 (鎳磷雙極板)。

依據 Kim [22]之建議，針對燃料電池曲線進行擬合，以找出元件及機制間對應之關係，擬合質子交換膜燃料電池之數學模型如下：

$$E = E_0 - b \log(i) - R_i \quad (5)$$

其中 b 為氧化還原之塔弗曲線參數， E_0 為熱

力學之參考電位，而 R 代表質子交換膜燃料電池之歐姆阻抗， i 為操作電流。針對鎳磷鍍層雙極板組合之單電池進行擬合測試如圖 10，均方誤差值為 1.2×10^{-3} 如表 2，顯見實驗數據可與數學模型契合。圖 11. 中未經表面處理鋁基材之參數 R 值及其增加率明顯大於鎳-磷雙極板組成之單池。

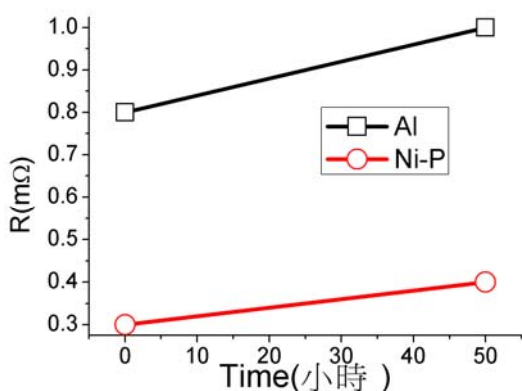


圖 11. 單電池性能參數變化(R 值)。

表 2. 單電池性能參數擬合值

參數 試片	時間 (小時)	E_0 (V)	R (Ohm)	B (mV/dec)	誤差 (%)
鋁 基材	0	0.9960	0.0008	0.0316	0.0017
	50	1.0202	0.0010	0.0391	0.0024
鎳磷 鍍層	0	1.0266	0.0003	0.0512	0.0019
	50	1.0015	0.0004	0.0483	0.0012

4.4 交流阻抗分析

近年來電化學交流阻抗譜廣泛運用於質子交換膜燃料電池檢測，其原理是於待測系統，施加一個微擾電壓或電流信號，將阻抗隨頻率的變化，繪製成奈奎斯(Nyquist)圖，以探討電池內部反應機制。電池於不同之操作工作區域會造成不同之性能損耗，主要可分為活化極化損耗，歐姆極化損耗和濃差極化損耗，藉由研究電化學交流阻抗可有效降低電池操作損耗，以達到性能最佳化之目的。

4.4.1 電化學分析模型

本研究所採用的數學模型如圖 12. 為一組串聯型式之二級電路，第二級電路由一純電阻(溶液電阻)並聯電容(電雙層電容)成為 Randles Cell 電路，第二級電路串聯一純電阻(實體電阻)所形成的電化學反應系統，描述其電化學反應行為，以探討內部化學反應機制。其中 R_s 代表實體接觸阻抗(含雙極板/碳紙/質子交換膜間接觸阻值)， R_{ct} 電化學反應動力學阻值， C_d 代表固/液界面之電雙層效應。藉由各種不同元件特性，加以分析不同金屬雙極板材料之奈奎斯圖(Nyquist plot)，以獲得燃料電池內部反應機制。

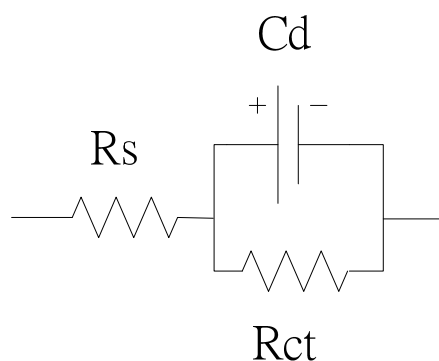
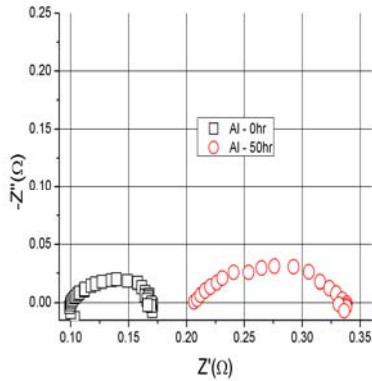


圖 12. 分析燃料電池系統數學模型。

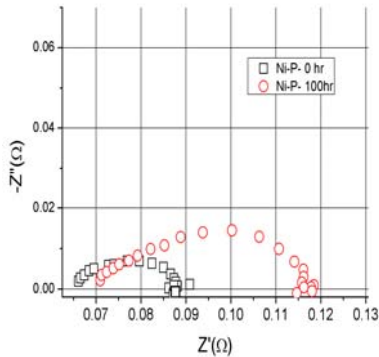
4.4.2 奈奎斯(Nyquist)圖

藉由測試平台之交流阻抗分析系統，設定電壓 0.5 V 進行實驗。選擇施予電池體之信號頻率及設定微擾信號之振幅，待電池放電電流達穩定後，進行交流阻量測，獲得之奈奎斯(Nyquist)圖如圖 13，由圖中可看出判斷出阻抗值隨時間增加之變化趨勢，尤其以鋁基材組成之燃料電池變化甚遽。

本研究分析交流阻抗軟體，係採用日本 CHINO 公司開發之 Impedance measurement software 進行分析。針對鋁材工作 50 小時獲得之數據進行擬合如圖 14，其擬合效果良好，並運用於其他數據分析如表 3。



(a) 鋁基材



(b) 鎳磷鍍層

圖 13. 單電池性能奈奎斯圖

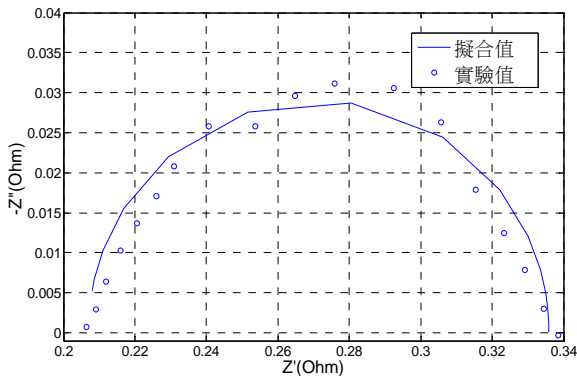


圖 14. 單電池頻域行為擬合圖。

將表中之 R_s 及 R_{ct} 值繪於圖 15. 中，明顯鋁基材阻值及變化量遠大於鎳磷雙極板組成之燃料電池。鎳-磷鍍層金屬雙極板之單電池， R_s (實體接觸阻抗)及 R_{ct} (電化學反應動力學阻值)，變化量均 0.05Ω 間，顯見其系統穩定良好。其中鎳磷雙極板部份之 R_s 變化量極微小，顯見其鍍層隨時間運作仍具有良好之導電性，可呼應於前述之高腐蝕阻抗相關。另外；未經表面處理之鋁基材，其 R_s 及 R_{ct} 值斜率均隨時間明顯增加，顯示雙極板的腐蝕不僅降低

電子傳導能力增加電阻值(R_s)，亦降低整體內部系統質傳能力(R_{ct})。

表 3. 單電池交流阻抗性能參數擬合值

No.	材料	時間 (小時)	R_s (Ohm)	R_{ct} (Ohm)	C (Farad)
1	鋁	0	0.1022	0.0669	0.2776
2	基材	50	0.2069	0.1290	0.0424
3	鎳磷	0	0.0658	0.0220	0.1776
4	鍍層	50	0.0707	0.0474	0.3649

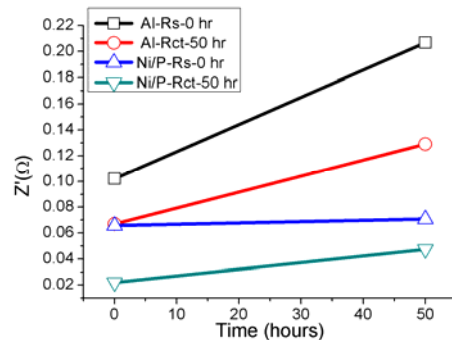


圖 15. 單電池性能參數變化(R_s 及 R_{ct})。

五、結論

本研究採用 5052 鋁質金屬雙極板，利用無電鍍製程在基材表面鍍上一層鎳-磷作為改質鍍膜，提昇鋁質金屬雙極板之耐蝕性以進行金屬雙極板表面改質前、後性能比較。鎳-磷鍍層【 $1.01 \times 10^{-5}(\text{A}/\text{cm}^2)$ 】耐蝕性較鋁基材【 $3.91 \times 10^{-5}(\text{A}/\text{cm}^2)$ 】增加一個量級，且隨著腐蝕電位向正值增大，仍有效抑制腐蝕電流增加，顯示鎳-磷鍍層可有效增加鋁基的耐蝕性，形成良好之保護機制。

未經表面處理鋁基材雙極板組成之單電池，實驗進行長達 50 小時，觀察負載電流 $500\text{mA}/\text{cm}^2$ 條件下，未經表面處理之鋁基材，性能由 0.45V 衰減至 0.3V 。而鎳-磷鍍層金屬雙極板之單電池，僅衰減 0.5V ，探究原因在於未經表面處理之鋁基材，表面與氧具較高親和性，自然形成氧化物，不易導電，所以性能較差；另交流阻抗分析結果，鎳-磷鍍層金屬雙極板之單電池， R_s (實體接觸阻抗)及 R_{ct} (電化學反應動力學阻值)，變化量均 0.05Ω 間，顯見其系統穩定良好。

本研究除可建立電池金屬雙極板之性能分

析模式外，更有助於評估電池性能提昇之關鍵因素，以提供金屬雙極板表面改質建議。

誌謝

本文承行政院國科會提供經費補助(計畫編號 NSC 102-2221-E-145-001)，特此誌謝。

參考文獻

- [1] 黃鎮江，燃料電池，全華圖書股份有限公司，臺北，第 15-31 頁，2007。
- [2] Sadiq Al-Baghdadi, M. A. R., "Modeling of Proton Exchange Membrane Fuel Cell Performance Based on Semi-Empirical Equations," *Renewable Energy*, Vol. 30, pp. 1587-1599, 2005.
- [3] Hentall, P. L., Lakeman, J. B., Mepsted, G. O., Adcock, P. L., and Moore, J. M., "New Materials For Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Current Collectors," *Journal of Power Sources*, Vol. 80, pp. 235-241, 1999.
- [4] Hodgson, D. R., May, B., Adock, P. L., and Davies, D. P., "New Lightweight Bipolar Plate System For Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells," *Journal of Power Sources*, Vol. 96, pp. 233-235, 2001.
- [5] Wind, J., Spah, R., Kaiser, W., and Bohm, G., "Metallic Bipolar Plates For PEM Fuel Cells," *Journal of Power Sources*, Vol. 105, pp. 256-260, 2002.
- [6] Wang, H., Sweikart, M. A., and Turner, J. A., "Stainless Steel As Bipolar Plate Material For Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells," *Journal of Power Sources*, Vol. 115, pp. 243-251, 2003.
- [7] Lee, S. J., Hung, C. H., and Chen, Y. P., "Investigation Of PVD Coating On Corrosion Resistance Of Metallic Bipolar Plates In PEM Fuel Cell," *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 140, pp. 688-693, 2003.
- [8] Wang, H. and Turner, J. A., "Ferritic Stainless Steels As Bipolar Plate Material For Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells," *Journal of Power Sources*, Vol. 128, pp. 193-200, 2004.
- [9] Cho, E. A., Jeon, U. S., Hong, S. A., Oh, I. H., and Kang, S.G., "Performance Of A 1kw-Class PEMFC Stack Using Tin-Coated 316 Stainless Steel Bipolar Plates," *Journal of Power Sources*, Vol. 142, pp. 177-183, 2005.
- [10] Nasrallah, M. M. and Adel A. M., "Chemical Treatment Of Aluminum Bipolar Plates For PEM Fuel Cells," *ECS Transactions*, Vol. 5(1), pp. 107-115, 2007.
- [11] Lafront, A. M., Ghali, E., and Morales, A. T., "Corrosion Behavior Of Two Bipolar Plate Materials In Simulated PEMFC Environment By Electrochemical Noise Technique," *Electrochimica Acta*, Vol. 52, pp. 5076-5085, 2007.
- [12] Bai, C. Y., Chou, Y. H., Chao, C. L., Lee, S. J., and Ger, M. D., "Surface Modifications Of Aluminum Alloy 5052 For Bipolar Plates Using An Electroless Deposition Process," *Journal of Power Sources*, Vol. 183, pp. 174-181, 2008.
- [13] El-Enin, S. A., Abdel-Salam, O. E., El-abd, H., and Amin, A. M., "New Electroplated Aluminum Bipolar Plate For PEM Fuel Cell," *Journal of Power Sources*, Vol. 177, pp. 131-136, 2008.
- [14] Yoon, W., Huang, X., Fazzino, P., "Evaluation of Coated Metallic Bipolar Plates for Polymer Electrolyte Membrane

- Fuel Cell,” *Journal of Power Sources*, Vol. 179, pp. 265-273, 2008.
- [15] Bai, C. Y., Wen, T. M., Hou, K. H., and Ger, M. D., “The Bipolar Plate of AISI 1045 Steel with Chromized Coatings Prepared by Low-temperature Pack Cementation for PEMFC,” *Journal of Power Sources*, Vol. 195, pp. 779-786, 2010.
- [16] Wen, T. M., Hou, K. H., Bai, C. Y., Ger, M. D., Chien, P. H., and Lee, S. J., “Corrosion Behaviour and Characteristics of Reforming Chromized Coatings on SS 420 Steel in the Simulated Environment of Proton Exchange Membrane Fuel Cells,” *Corrosion science*, Vol. 52, pp. 3599-3608, 2010.
- [17] Tang, Y., Zhang, J., Song, C., Liu, H., Zhang, J., Wang, H., Mackinnon, S., Peckham, T., Li, J., McDermid, S., and Kozak, P., “Temperature Dependent Performance And In Situ AC Impedance Of High-Temperature PEM Fuel Cells Using The Nafion-112 Membrane”, *Journal of The Electrochemical Society* , Vol. 153(11), pp. A2036 -2043, 2006.
- [18] Lee, S. Y., Cho, E., Lee, J. H., Kim, H. J., Lim, T. H., Oh, I. H., and Won, J., “Effects Of Purging On The Degradation Of Pemfcs Operating With Repetitive On/Off Cycles,” *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 154(2), pp. B194-200, 2007.
- [19] Ishibashi, Y., Nishikata, A., and Tsuru, T., “Electrochemical Impedance Spectroscopy Of PEM Fuel Cell With Metal Bipolar Plates,” *ECS Transactions*, Vol. 16(24), pp. 85-89, 2008.
- [20] 吳浩青，李永舫，電化學動力學，科技圖書有限公司，台北，第 15-31 頁，2007。
- [21] Tsai, S. Y., Bai, C. Y., Lin C.H., Shi, G. N., Hou, K. H., Liu, Y. M., Ger, M. D. “The characteristics and performance of electroless nickel and immersion Au,” *Journal of Power Sources*, Vol. 214, pp. 51-58, 2012.
- [22] Kim, J., Lee, S. M., and Srinivasan, S., “Modeling Of Proton Exchange Membrane Fuel Cell Performance With An Empirical Equation,” *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 8, pp. 2670-2674, 1995.