

質子交換膜燃料電池金屬雙極板之發展概述

Development of Metallic Bipolar Plate for Proton Exchange Membrane Fuel Cells

王文琳¹、吳俊星¹、薛康琳²、張文振³、曹芳海⁴

工研院能環所(EEL/ITRI)¹研究員、³主任、⁴組長

國立聯合大學(National United University)能源與資源學系/化學工程系

²副教授

質子交換膜燃料電池對金屬雙極板的要求為：高導電性、良好的抗腐蝕性、高機械強度、高氣密性、質輕且便宜。本文將介紹有關金屬材料作為燃料電池雙極板的研究，以期達到耐腐蝕但低電子傳導阻抗的目的，最後簡述相關材料與電化學檢測技術，作為評估金屬雙極板性能的方式。

The requirements for the metal bipolar plates of polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFC) are high electric conductivity, high corrosion resistance, high mechanical strength, high gas impermeability, light materials, and low cost. This article offers a brief survey of the research work conducted on the metal bipolar plates to prevent corrosion while maintaining a low contact resistance. The techniques and methods used for material and electrochemical characterization of metal bipolar plate are also briefly described.

關鍵字/Key Words

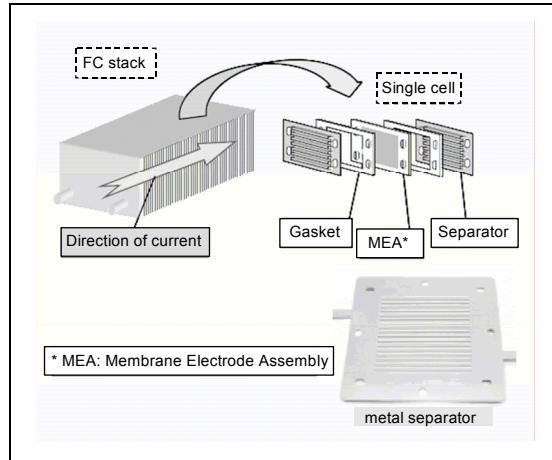
燃料電池(fuel cell)、雙極板(bipolar plate)、金屬板(metal plate)

一、簡介

燃料電池符合零碳排放量與高能源轉換效率的特點，是一項非常吸引人的潔淨能源來源。在所有燃料電池種類中，質子交換膜燃料電池(proton exchange membrane fuel cell; PEMFC)是以高分子電解質薄膜作為燃料及氧化劑之隔離膜，並傳導電化學反應而產生陰陽離子，可廣泛應用於動力載具與運輸系統、可攜式電子產品及備用與定置型發電系統。目前PEMFC商用化最大的挑戰是燃料電池組的製作成本及其耐久性，需要大幅降低電池組的價格、重量與體積。其中雙極板架構起整個燃料電池組，負責反應電流與外部線路的迴路、進料氫氣及空氣均勻分佈進行反應，移除反應後的水與生成熱，以及避免氣體及冷卻液的滲漏等，佔燃料電池組大部分的總重量及體積，因此改善雙極板的性能，包括成本、體積、重量及耐久度等，對PEMFC的普及性有很多實質上的幫助。

一個燃料電池組是由數個單電池堆疊而成(圖一)，由雙極板區隔每個單電池，並負責彼此間電子的傳導，故雙極板的要求為：

- (1)化學與物理性質穩定，熱穩定性與化學惰性，不能具有揮發物或溶出性金屬成分；
- (2)界面接觸阻抗要小，具有良好的導電性與導熱性，減少電池組中串接電池間的電壓損失；
- (3)耐溫與加工性能良好，加工製造時黏度與流動性質適當，成品避免過硬或過脆，方能製成薄型的產品；
- (4)避免氫氣的穿透，陽極側流體中的氫氣不可經由雙極板擴散至陰極側空氣流體中；



▲圖一 燃料電池主要組件示意圖，當中包含金屬雙極板⁽¹⁾

(5)應有足夠的強度，避免在電池組組裝壓緊或鎖緊時，或在震動狀態的使用環境下發生破裂。

為了因應高電力密度與輕量可攜式之燃料電池的市場需求，雙極板的輕薄化是必然的發展方向，然而要將傳統的石墨板或複合碳板厚度做到極薄，會面臨雙極板之氣密性與機械強度不足等問題。另一方面，由於金屬的機械穩定性、電傳導度與熱傳導度均十分優良，加上易於沖壓(stamped)加工成型，原料便宜且適合大量生產等特點，金屬基材成為雙極板材料的前景看好。然而，金屬板面對的挑戰在於金屬表面的氧化與腐蝕反應，據文獻⁽²⁾指出 PEMFC的雙極板會與含有 F^- 、 SO_4^{2-} 、 SO_3^{2-} 、 HSO_4^- 、 CO_3^{2-} 及 HCO_3^- 等離子的溶液接觸，其pH值在3.5~4.5，大部分的金屬在這種情況下會發生腐蝕反應，溶解出來的金屬離子除了會毒化質子交換膜，降低膜的效能與壽命，並且會毒化觸媒，降低觸媒層傳導質子的功能。一些抗腐蝕的金屬材料如不鏽鋼、鋁、鈦等，會在表面形成由

氧化物組成的緻密鈍化層，防止進一步的腐蝕發生，但這些金屬氧化物會增加表面接觸阻抗，使雙極板傳導電子的能力下降，因而降低電池組的總輸出功率。本文旨在介紹現今金屬雙極板材料的選擇，及其表面抗腐蝕處理方式，最後說明一些常見的雙極板檢測方法，協助研發人員獲得金屬雙極板的相關資訊與發展趨勢。

二、非鍍膜金屬板

金屬板在質子交換膜燃料電池應用上之要求，包含了具有抗腐蝕能力及較低的界面接觸阻抗，為了能夠同時滿足此兩項要求，貴重金属黃金(gold)是首選。但由於純金雙極板製作成本過高，大多數研究方向嘗試在其它金屬基材表面塗佈或鍍上黃金薄膜，瞭解金屬雙極板在燃料電池酸性環境操作下之抗腐蝕能力及接觸阻抗。Wind等人⁽³⁾曾比較過在不鏽鋼上鍍金之雙極板與石墨板在單電池之電流-電壓曲線(I-V Curve)性能圖，發現鍍金雙極板之性能與石墨板相差無幾，並且在1,000小時的耐久性測試下，幾乎沒有任何性能下降趨勢。可能原因是在鍍金薄膜上僅形成超薄的氧化層，因此沒有明顯增加電池接觸阻抗，並可成功阻擋溶出的金屬離子毒化膜電極組。Wang等人⁽⁴⁾也曾選擇在鈦金屬板鍍上抗腐蝕的黃金薄膜，發現鍍金雙極板的性能，甚至比石墨碳板或是純鈦板之單電池更好，並且接觸阻抗也變得更低。雖然諸多的實驗結果都證明黃金是一個適合作為金屬雙極板的材料，但製作成本過高，只能侷限為學術上的研究題目。

為了降低燃料電池的製作成本，質輕且

成本較低的鋁(aluminum)、鈦(titanium)、鎳(nickel)及其合金的輕金屬，是研究者公認可行的替代研究方向⁽⁵⁾。高導電度、重量低、高強度、成本較低且容易加工等優點，是這類輕金屬被選為燃料電池雙極板材料的原因。Hentall等人⁽⁶⁾曾使用鋁板、鈦板、石墨板等不同基材，當作燃料電池雙極板進行單電池的性能測試。實驗結果顯示，使用鈦板與使用POCO石墨碳板的單電池I-V性能曲線幾乎完全重疊，表示鈦金屬也是適合作為燃料電池雙極板的材料。Davies等人⁽⁷⁾也認為鈦板重量輕並且具有機械強度，適合作為移動載具上的應用，經由起始的極化曲線也證明鈦板在燃料電池上有不錯的性能。不過鈦、鋁這類輕金屬氧化後會在表面形成鈍化層，大幅增加界面接觸阻抗，導致燃料電池輸出功率降低。為了避免這種情況發生，通常還是需要進行適當的表面處理，提升其抗氧化及抗腐蝕的能力^(4~8)。

除了上述輕金屬，目前最受到廣泛注目的金屬基材就是鐵質基材-不鏽鋼。相較於傳統石墨碳板，其具有低成本、低氣體穿透度、機械強度高、易量產及具有良好加工性的優點，並且容易製成厚度1mm以下的薄板，可大幅縮小電池組(stack)體積^(5,7,9~12)。不鏽鋼可以大略分為200系列的鉻-鎳-錳合金奧氏體、300系列的鉻-鎳合金奧氏體、400系列的鐵氏體及馬氏體、500系列的耐熱鉻合金以及600系列的馬氏體，其種類相當多，如何挑選適合在燃料電池操作環境使用的材料，是非常重要的議題。另外，不鏽鋼常透過添加其它元素來提升其物理或化學性質，例如：添加C、Mo、Ti、Al、Cu、N來增加強度，加工中也常添加S、P、Se來提升切削性，或

是添加Cr、Ni、Mo來增加抗腐蝕性。其中Cr的含量高達16~18%以上，也同時含有8~10%以上的Ni金屬含量，Cr與Ni會在表面氧化後形成穩定的鈍化層，來保護內部金屬層，具有較佳的化學穩定性。要兼顧金屬基材的防蝕性，同時降低接觸電阻以維持導電性，良好的表面改質或抗腐蝕層處理，是相當重要的研究主題。

三、鍍膜金屬板

金屬雙極板通常會鍍上保護膜層以防止腐蝕的發生，這些膜層必須是導電的，並且與金屬基板緊密地接合，以隔離具腐蝕性的環境，厚度大約介於0.1~10 μm 之間，基本上是越薄越好，但仍須兼顧其化學穩定性及抗腐蝕等問題。此外，金屬基板和保護膜層的熱膨脹係數必須盡量接近，以防止微孔洞和微裂縫的發生。常見的抗腐蝕膜層材料可分為碳基膜層和金屬膜層兩種⁽¹³⁾，以碳為主的膜層包括石墨⁽¹⁴⁾、導電高分子⁽¹⁵⁾、類鑽薄膜⁽¹⁶⁾、有機自組裝的單層高分子⁽¹⁵⁾等；金屬膜層則包含貴金屬⁽¹⁶⁾、金屬氮化物⁽¹⁷⁾與金屬碳化物⁽¹⁸⁾等。

鍍膜的方式有物理氣相沉積(PVD)、化學氣相沉積(CVD)、電鍍或化學鍍、噴射模塑等方法。金屬基材如鋁、鎳、鈦及不鏽鋼等都可作為底板的選擇。為減少界面接觸電阻，曾經嘗試在鋁或不鏽鋼的表面鍍上一層金膜⁽⁶⁾，但鍍膜層的品質與厚度要求極高，否則隨著時間增加，腐蝕將沿著膜層缺陷發生，然而貴金屬的價格昂貴，不具競爭優勢，因此開始興起一系列以便宜的合金或金屬化合物來取代貴金屬的研究。

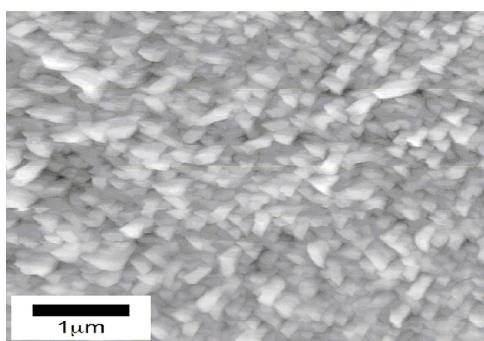
金屬氮化物是抗腐蝕的導電材料中最常見的金屬化合物，其原理是將金屬元素與氮分子結合後附著於板面，例如Fu等人⁽¹⁹⁾利用pulsed bias arc ion plating (PBAIP) 將氮化鉻(CrN)薄膜鍍在不鏽鋼板以提升雙極板效能。而氮化鈦(TiN)薄膜可經由濺鍍(sputter)，或直接在鈦板上做滲氮處理以形成TiN膜層。研究發現以TiN濺鍍的不鏽鋼板，比未處理的不鏽鋼板有較低的界面接觸阻抗，但TiN膜層易有微小孔洞生成而暴露出基體材料，腐蝕反應因此沿著孔洞發生⁽²⁰⁾。為了製造無孔洞的膜層，Brady等人⁽²¹⁾開發出一種熱選擇性的滲氮製程，作法是將Ni-Cr合金片放置於充滿氮氣的高溫爐內，在900~1,100°C 做高溫燒結，可在合金表面形成一層無孔洞的CrN/Cr₂N膜層。相較於一般覆膜製程，CrN/Cr₂N是直接成形於基板表面，因此沒有鍍層與基板的接合問題；在膜層形成時，也可避免微孔洞和裂縫。圖二即為stamping後的氮化金屬雙極板，經測試可得腐蝕電流小於1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。

碳是便宜又抗腐蝕的導電材料，石墨板即是最原始的雙極板，因此如何將碳材塗佈在金屬板上作為表面的抗腐蝕層，是個值得



▲圖二 氮化經沖壓成形金屬雙極板⁽²²⁾

研究開發的題材。Shine⁽¹⁵⁾等人在SUS304上以電化學法沉積導電高分子polyaniline (PANI)和polypyrrole (PPY)；Cunningham等人⁽²³⁾將導電石墨添加入合成的高分子內，利用噴塗的方式(spray-coating)將此高分子塗在不鏽鋼板上，經高溫裂解(pyrolysis)與基板接合，以隔絕外在的酸蝕環境。但此高分子塗料在成膜時亦難避免微小孔洞的形成，進而影響膜層的緻密性，故塗層塗料與製程皆須精心設計與選用。亦有人使用氣相沉積的方式，直接將碳分子鍍在金屬板上，例如Fukutsuka等人⁽²⁴⁾使用電漿輔助化學氣相沉積法(plasma-enhanced CVD)將導電結構的碳材(SP2-type carbon)鍍在SUS304上，碳層沉積型態如圖三所示。研究發現鍍碳的SUS304不但有較低的界面接觸阻抗，同時也大幅降低SUS304的腐蝕電流，但使用CVD鍍碳膜的方式，仍需長期測試驗證碳層的緻密性、均勻性與耐久度。目前國內外已有相當多關於鍍膜金屬雙極板的研究，然而鍍膜製程要成功，除了對膜層材料的選擇之外，尚有基板的搭配與覆鍍的製程等，需全盤的考量，最後這些保護膜層的性能還需通過長期驗證以證明其實用性。



▲圖三 以 PECVD 鍍碳的碳層表面之原子力顯微鏡(AFM)影像⁽²⁴⁾

四、金屬雙極板特性評估方法

金屬雙極板的主要防蝕方法是運用各種塗佈或前處理技術，在表面形成一層緻密的保護膜(圖四a)，這層保護膜隔絕外部的腐蝕氣體或是液體侵入金屬基材。然而這層保護膜常因外力、化學侵蝕、內部應力等作用而產生微細裂縫，讓外部的腐蝕氣體或是液體侵入金屬基材，或者是材質劣化失去保護功能(圖四b)。發展燃料電池用金屬雙極板，表面材質特性的評估是不可或缺的步驟。

(一)表面成分與微結構分析技術

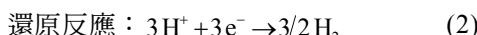
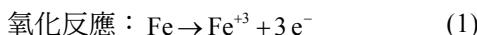
材質表面分析技術有許多種，電子掃描顯微鏡(scanning electron microscope；SEM)是最常見用來觀測表面微結構的技術，配合能量散佈分析儀(energy dispersive X-ray spectroscopy；EDS、EDX、EDXRF)可同時觀察材質微觀的變化與組成的元素。另外，X射線光電子光譜儀(X-ray photoelectron spectroscopy；XPS)又稱為化學分析電子儀(electron spectroscopy for chemical analysis；ESCA)，是一種非破壞性的表面元素分析技術。它以X射線照射材料的表面，同時量測由表面深度1~10nm激發出電子的動能與數量，藉由這些訊號分析材料的組成。圖五(a)、圖五(b)分別是兩種含鉻的不鏽鋼材表面之XPS圖譜⁽²⁵⁾，分析結果顯示(a)鋼材表面氧化物是Cr₂O₃，而(b)鋼材則是CrO₃，由於形成的氧化物不同而有不同的抗腐蝕能力。

金屬表面的親疏水性對於抗腐蝕能力也有很大的影響。因為許多腐蝕反應的發生都需要有水份作為介質，在乾燥的環境中腐蝕速率比較低。圖六為金屬表面接觸角的典型

量測實例⁽²⁶⁾。經過處理後的表面(圖六a)接觸角度較大，疏水性比未處理的表面(圖六b)增加許多。

(二)金屬雙極板電化學特性量測

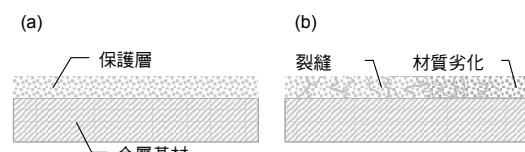
金屬雙極板必須經由長時間(數天到數年)的耐久性測試，才能確認所塗佈的材質或是前處理步驟是否有效，在開發金屬板防蝕技術過程中太緩慢。電化學極化曲線的測量，可快速檢測各種防蝕技術處理後金屬板的腐蝕速率，其量測原理主要基於腐蝕反應，是金屬氧化與氫離子還原的氧化還原對(redox couple)。



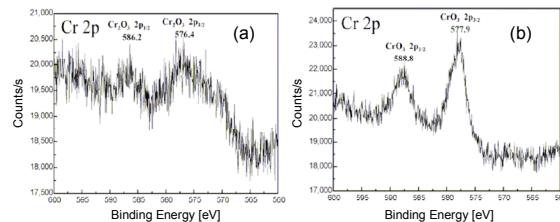
在沒有外加電位下，金屬板應處於所謂的腐蝕電位(E_{corr})，電極沒有淨電流($I=0$)的流進或流出。陽極氧化反應電流(I_a)應等於陰極還原反應電流(I_c)。

$$I = I_a + I_c = 0, \quad \text{腐蝕速率}, I_a = -I_c \quad (3)$$

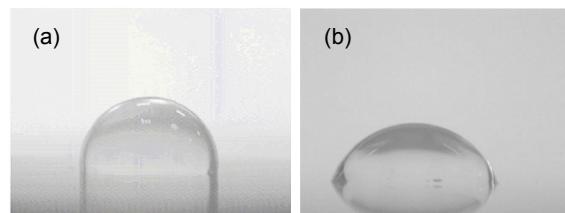
由法拉第定律和陽極氧化反應的電流 I_a ，便可計算出金屬的腐蝕速率。然而燃料電池雙極板的兩邊所受到的電位與環境不同，是有外加偏壓下的腐蝕情況。圖七(a)、圖七(b)分別是模擬燃料電池在陽極氫氣環境、陰極空氣環境下，金屬板在含有2ppm氟離子的1.0M硫酸溶液內的腐蝕電流⁽²⁷⁾。



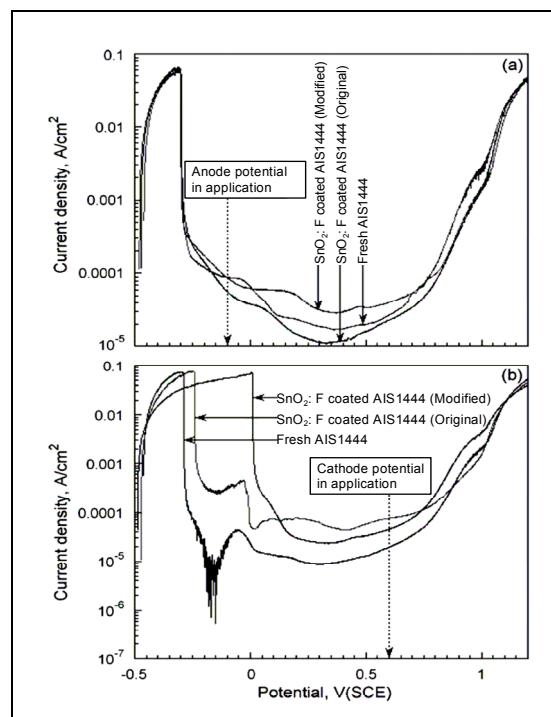
▲圖四 金屬保護膜與劣化



▲圖五 兩種不鏽鋼材XPS的分析結果⁽²⁵⁾



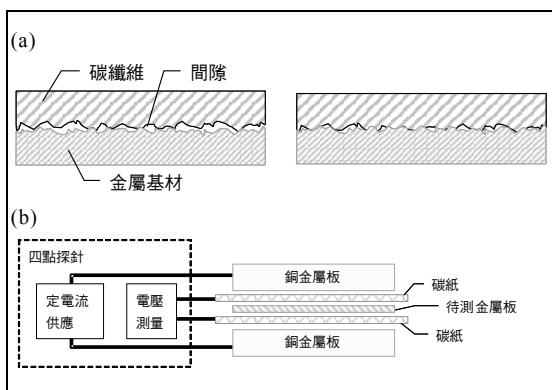
▲圖六 表面接觸角量測(a)經過處理後的表面接觸角；(b)未經過處理的表面接觸角⁽²⁶⁾



▲圖七 模擬燃料電池在(a)陽極氫氣氣氛；(b)陰極空氣氣氛下，金屬板在含有2ppm氟離子的1.0M硫酸溶液內腐蝕電流⁽²⁷⁾

雙極板上的保護膜通常是導電度低的金屬氧化物，或是有機/碳材複合材料。一個好的雙極板除了要有極低的腐蝕速率外，也需要很低的接觸阻抗。金屬雙極板兩邊直接與氣體擴散層(gas diffusion layer；GDL)接觸，因此量測的阻抗是指作為氣體擴散層的碳紙與金屬雙極板之間的接觸阻抗。界面接觸阻抗隨著外加壓力的增加而下降到一個定值。在沒有外加壓力下，界面的接觸點面積小，阻抗大(圖八a左圖)。隨著外加壓力的增加，界面的接觸點面積變大，阻抗也跟著降下來(圖八a右圖)。一般而言，外加壓力在 150N cm^{-2} 以上，界面接觸阻抗便達到定值，不再增加。圖八(b)是界面接觸阻抗的量測治具，四點探針中，供應定電流的兩支探針接到上下兩片金屬銅板，量測電壓的兩支探針接到上下兩片碳紙，兩片碳紙之間夾著待測試的金屬板，界面接觸阻抗(ICR)便可依下式求出⁽²⁸⁾。其中R是含金屬板時所量到的阻抗， R_{CP} 是不含金屬板時的阻抗，A是金屬板與碳紙接觸的面積。

$$ICR = \frac{R - R_{CP}}{2} \times A$$



▲圖八 接觸阻抗的量測 (a)有無外加壓力下的界面示意圖；(b)量測界面阻抗的方法⁽²⁸⁾

除了腐蝕速率、接觸阻抗之外，雙極板亦可用電化學阻抗頻譜儀(electrochemical impedance spectroscopy；EIS)分析碳紙與金屬板之間各種形式的阻抗(impedance；Z)。EIS可以同步測量燃料電池在放電時的現象及阻抗的大小。圖九(a)是這種電化學系統的等效電路圖， R_s 是碳紙與金屬板的總電阻、 R_{po} 是保護膜多孔表面的離子傳導電阻、 C_c 是保護膜的等效電容、 R_p 與 C_{dl} 是發生表面腐蝕反應的等效電阻與電容。圖九(b)中標示1、2、3、4、5是數種保護膜狀況下理論分析的結果⁽²⁹⁾，圖中左方縱座標是總阻抗的絕對值($|Z|$)，右方縱座標是相位差(phase angle；θ)。圖九(b)是這兩個參數($|Z|$ 、θ)對數頻率(frequency；log f)的作圖，由此可以反推算出圖九(a)中的等效電路各元件的參數值(R_s 、 R_{po} 、 C_c 、 R_p 、 C_{dl})，由這些參數值可以推敲金屬雙極板在燃料電池放電時的現象。

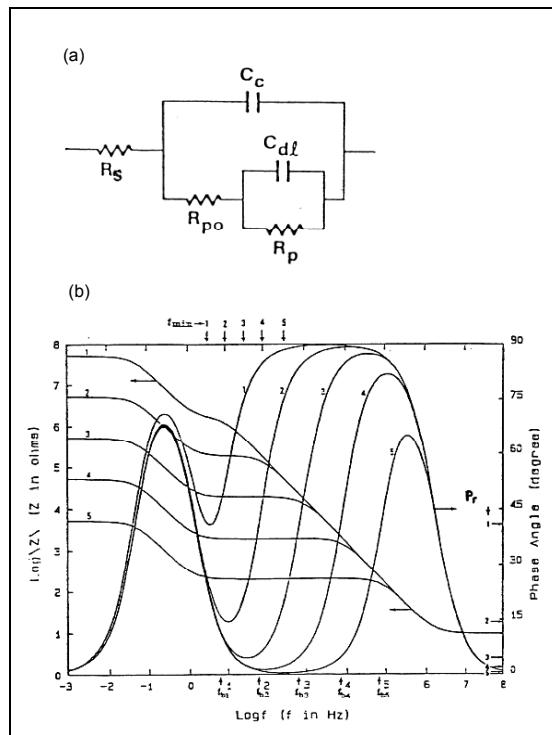
五、結論

金屬材料優異的導電性、導熱性、高機械強度及氣密性，使其具有獨特的優勢，目前國內外已有相當多關於金屬雙極板的研究，在材料基本性能評估與表面改質等技術已有相當的進展，仍需要加強金屬材料在實際電池環境下的腐蝕和對電池性能影響。以材料開發面來說，應深入研究腐蝕反應的發生機制，進一步加強材料的穩定性。以電池操作面而言，需評估腐蝕反應對電池性能及壽命影響的多寡，首先必須瞭解金屬腐蝕影響電池性能的反應機制，一是金屬離子對質子交換膜和電極的汙染或毒化，另一則是金屬表面鈍化層對電性的影響，兩者需同時達

成平衡，以獲得金屬材料的安定性與高能量輸出。從商用化的角度來看，在追求高性能的前提下，需符合經濟性和適合大規模生產的市場條件，才是技術勝出達成市場普及化的最終目的。

參考文獻

- T. Sasaoka, K. Nakagawa, M. Seido, M. Washima, and H. Numata, HITACHI CABLE REVIEW, No.26 (2007)
- J. K. Neutzler, US5776624, 1998
- J. Wind, R. Spah, W. Kaiser, G. Bohm, J. Power Sources, 105 (2002), 256
- S.-H. Wang, J. Peng, W.-B. Lui, J.-S. Zhang, J. Power Sources, 162 (2006), 486
- H. Tawfik, Y. Hung, D. Mahajan, J. Power Sources, 163 (2007), 755
- P.L. Hentall, J.B. Lakeman, G.O. Mepsted, P.L. Adcock, J. M. Moore, J. Power Sources, 80 (1999), 235
- D.P. Davies, P.L. Adcock, M.Turpin, S.J. Rowen, J. Applied Electrochem., (2000), 101
- S.H. Wang, J.Peng, W.B. Lui, J. Power Sources, 160 (2006), 485
- D.P. Davies, P.L. Adcock, M. Turpin, S.J. Rowen, J. Power Sources, 86 (2000) 237
- R.C. Makkus, A.H.H. Janssen, F.A. de Bruijn, R. K. A. M. Mallant, J. Power Sources, 86 (2000), 274
- H. Wang, M. A. Sweikart, J. A. Turner, J. Power Sources, 115 (2003), 243
- A. Hermann, T. Chaudhuri, P. Spagnol, Int. J. Hydrogen Energy, 30 (2005), 1297
- V. Mehta, J.S. Cooper, J. Power Sources, 144 (2003), 32
- I. Zafar, J. Guiheen, N. Dave, R. Timothy, World Patent WO00128019 (19 April 2001)
- R.L. Borup, N.E. Vanderborgh, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 393 (1995), 151
- A.S. Woodman, E.B. Anderson, K.D. Jayne, M.C. Kimble, American Electroplaters and Surface Finishers Society 1999, AESF SUR/FIN'99 Proceedings, June 21-24, 1999
- T. Matsumoto, J. Niikura, H. Ohara, M. Uchida, H. Gyoten, K. Hatoh, E. Yasumoto, T. Kanbara, K. Nishida, Y. Sugawara, European Patent EP1094535 (25 April 2001)
- Y. Huung, H. Tawfik, ASME-The 3rd International Conference on Fuel Cell Science, Engineering and Technology, RIT, Rochester, New York, June 14-16, 2004
- Y. Fu, G. Lin, M. Hou, B. Wu, Z. Shao, B. Yi, Int. J. Hydrogen Energy, 34 (2009), 405
- M. Li, S. Luo, C. Zeng, J. Shen, H. Lin, C. Cao, Corros. Sci., 46 (2004), 1369
- H. Wang, M.P. Brady, G. Teeter, J.A. Turner, J. Power Sources, 138 (2004), 86
- M.P. Brady, T.J. Toops, P. F. Tortorelli, "Nitrided Metallic Bipolar Plates", 2009 Annual Merit Review Proceedings, DOE
- N. Cunningham, D. Guay, J.P. Dodelet, Y. Meng, A.R. Hlil, and A.S. Hayb, JES, 149 (2002), A905
- T. Fukutsuka, T. Yamaguchi, S.-I. Miyano, Y. Matsuo, Y. Sugie, Z. Ogumi, J. Power Sources, 174 (2007), 199
- S-H. Lee, J-H. Kim, M-C. Kim, D-M. Wee, J. Power Sources, 187 (2009), 312
- Y. Fu, G. Lin, M. Hou, B. Wu, H. Li, L. Hao, Z. Shao, B. Yi, International J. Hydrogen Energy, 34 (2009) 453
- H. Wang, J.A. Turner, X. Li, G. Teeter, J. Power Sources, 178 (2008), 238
- R.F. Silva, D. Franchi, A. Leone, L. Pilloni, A. Masci, A. Pozio, Electrochimica Acta, 51 (2006), 3592
- F. Mansfeld, Solartron Technical Report No. 26 (1999)



▲圖九 表面披覆低導電度保護膜的等效電路和理論EIS分析結果(a)等效電路；(b)理論EIS分析⁽²⁹⁾