

經濟部標準檢驗局

「質子交換膜電極組加速老化之研究」委辦計畫

案號：2C15980402-54

期末報告

執行期間：自 98 年 5 月 6 日至 98 年 11 月 30 日

委辦機關：經濟部標準檢驗局

執行單位：國立成功大學

中華民國九十八年十一月三十日

摘 要

在質子交換膜燃料電池系統，氫氣藉由燃料電池的觸媒—質子交換膜電極組，發生氧化還原作用而產生電力。質子交換膜電極組在使用一段時間後會產生老化現象，不僅主宰燃料電池的發電效率，也影響燃料電池的使用壽命。老化影響燃料電池性能甚大，但其常規測試耗日廢時，若要對膜電極組做快速評估，以利產業發展，必須採用加速老化的測試。為了我國燃料電池產業搶搭國際燃料電池商機，並實踐經濟部擬定產業發展策略，國內需建立對燃料電池零組件老化之標準檢測驗證平台。本計畫透過資料蒐尋與實驗方法，分析影響質子交換膜電極組老化之因子，驗證加速老化的條件與測試指標，作為標檢局在擬訂質子交換膜電極組加速老化檢測標準的參考依據。

本研究彙整了質子交換膜電極組老化測試的文獻，包括質子交換膜與白金觸媒的加速老化的條件、與測試方式。

本研究所加速老化測試的條件，在半電池的老化條件為：0.1M 硫酸為電解質，在-0.2~1.2V 間進行電位掃描，電位掃描速率為 100 ~500 mV/sec，共掃描 3000~10,000 圈。單電池的老化採用電流循環負載方式，與循環電位掃描。採用的測試指標為：(1) 從循環伏安圖中計算電化學活性面積，(2) 以熱重分析儀分析老化前後觸媒中的白金含量，(3)以 X 光繞射儀與穿透式電子顯微鏡決定觸媒粒徑，(4)以單電池測試極化曲線以決定開環電壓與最

大放電功率。

在半電池實驗中發現，加速老化時所採用的條件以 0.1M 硫酸，以 500 mV/sec 掃描速率掃 20,000 圈後，商用觸媒的電化學活性面積只剩 22.9%，顯示這是一個最適合的加速老化條件。在 10,000 的掃描圈數內，4M 的硫酸比 0.1M 的硫酸較能增加觸媒粒徑，進而而較大幅度降低電化學活性。

在單電池實驗中發現，若膜電極組處於未增濕的情況下，強制以 1.8A (電流密度 $0.372\text{A}/\text{cm}^2$) 電流放電 60 分鐘，則可發現電極活性面積約只剩原有的 58%，功率由 1.4 降到 0.64W，開環電壓減少 0.15V， $0.5\text{ A}/\text{cm}^2$ 時的電壓更是改變了 0.266V。顯示這是一個最佳老化條件。

規畫的加速老化與常規老化比對實驗時加速老化方法為：1. 施予循環負載，2. 掃描電壓，3. 開環電路狀態；常規老化方面，由於燃料電池的使用因用途不同有不同的操作模式，定置型燃料電池為穩定操作，車用燃料電池則屬負載變化大的操作，可以以上述老化方式在較不極端的條件下進行。建議老化前後要量測的指標為：開環電壓、最大放電功率、電化學活性面積、觸媒粒徑與形態。氟離子流失速率、氫氣橫越速率是兩個值得量測，但本研究由於時間限制未及探討。

目 錄

壹、計畫緣起與目標.....	5
貳、質子交換膜老化試驗之國際研究報告蒐集及彙整.....	16
參、加速老化方法與指標測試.....	52
肆、老化分析與驗證.....	65
伍、結論與建議.....	104
陸、經費配置.....	107
捌、參考文獻.....	109
附錄一、循環伏安分析法原理.....	115
附錄二、期末報告審查及驗收意見回覆表.....	118

壹、計畫緣起與目標

1-1 計畫緣起

近年來隨著全球工業及人口的劇增，地球資源短缺和環境污染成為全球關注的議題，高效率、低污染之新能源技術已經成為各工業界及學術界共同追求之目標。其中燃料電池是直接將燃料的化學能轉換成電能，減少了傳統發電方式的許多步驟，加上熱回收利用，總能源使用效率可高達 70% 以上，氫為燃料的燃料電池，水是唯一的排放物，過程幾近零污染，依據日本通產省評估，可降低 CO₂ 排放 28%~40%，因此燃料電池成為最受矚目的替代能源，美國 Allied Business Intelligence (ABI) 公司最新發表的研究報告指出(如圖 1-1)，2004 年全球燃料電池市場規模還微不足道，以保守估計在 2013 年銷售市場成長到 186 億美元，但若是美國、歐洲和日本這三地能增進汽車燃料電池技術改進，大膽預測在 2013 年銷售市場成長到 350 億美元。尤其是在 PEM 燃料電池(PEMFC、DMFC...等)科技上，圖 1-2 可得知目前所建置燃料電池的種類最多的是 PEMFC，為了將燃料電池科技運用於發電、汽車動力或可攜帶型燃料電池，各國工業組織積極投入在電池堆(Fuel Cell Stack)的技術，其功率密度大幅提升，幾乎能與傳統內燃機相抗衡。PEMFC 最積極長期投入廠商首推加拿大 Ballard power System，除了在溫哥華已試行多年之燃料電池為動力的公車外，也積極與世界各大車廠合作投入中小型汽車市場，除 Ballard 外，Plug power、H power、Idatech、

Nuvera、Dais-Analytic、Avista labs 及 DCH Technology 等中小型廠商也紛紛成立。

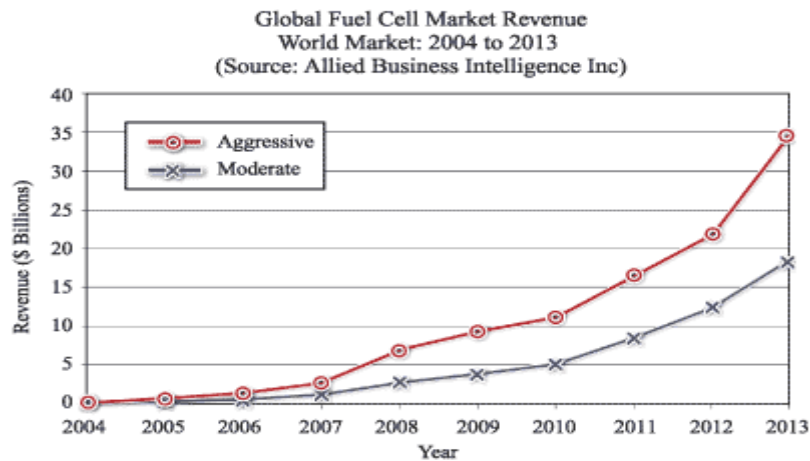


圖 1-1、2004~2013 燃料電池的預估銷售市場(資料來源: Allied Business Intelligence 2003)

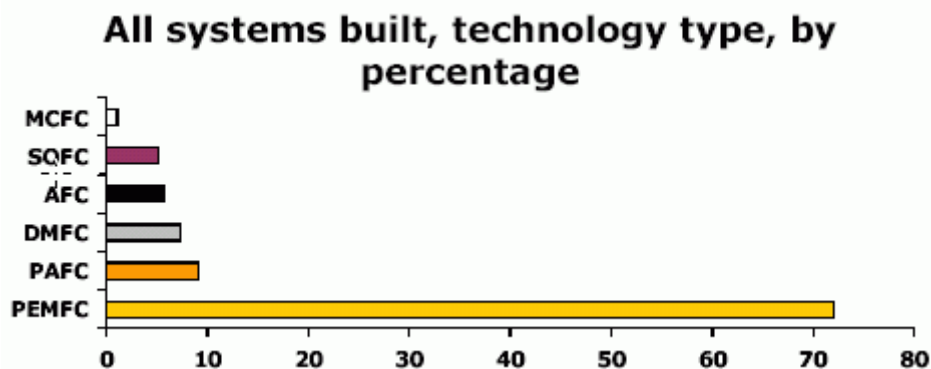


圖 1-2、建置燃料電池的種類分析(資料來源:科技產業資訊室)

<http://cdnet.stpi.org.tw/techroom/market/energy/energy001.htm>

美國政府於 2003 年投資 17 億美元，啟動氫燃料開發計劃，該計劃提出了氫能工業化生產技術、氫能存儲技術、氫能應用等重點開發專案。在 2002-2006 年歐盟第六個框架研究計劃中，對氫能和燃料電池研究的投資為 2500-3000 萬歐元。日本企業、政府和研究所等代表於 1992 年成立了燃料電池商業化政策研究組，2001 年該組完成了日本燃料電池商業化報告和質

子膜燃料電池和氫能發展戰略報告。同年 3 月份，日本召開了燃料電池商業化大會，主要是探討日本燃料電池商業化問題，大會組織者並於 2001 年 7 月向政府提交了燃料電池發展政策報告。根據這些報告，政府制定日本燃料電池商業化的路線圖：2000-2005 年基礎工作和技術示範階段，主要是制定燃料電池技術發展戰略、實施一些示範項目和制定標準；2005-2010 年是市場導入階段，通過燃料電池性能提高和成本降低，加快實用型燃料電池的使用，2010 年之後進入市場成熟階段(Diffusion stage)，目標是到 2020 年生產 5 百萬輛燃料電池車和建成 50,000 台發電總量為 100 億瓦(10GW)的固定燃料電池電站。政府同時也制定了相關政策：2002-2004 年完成燃料電池車路況、氫站和固定電站的測試，並制定相關安全、標準、法規等。富士經濟於 2003 年 10 月，整理公佈與燃料電池相關的市場調查報告書《2003 年版燃料電池相關市場狀況總調查》。結果顯示，到 2020 年，日本國內的燃料電池市場規模預計從 2002 年的 13 億 8000 萬日元增長到 3663 億 5000 日元。

目前國內已有 30 多家相關研發機構及業者投入相關技術開發，也具有分工雛型並形成產業價值鏈，包括系統應用業界如亞太燃料電池、大同世界科技、博研...等，表 1-1 顯示國內燃料電池研發機構與廠商。為了使我國氫能與燃料電池產品技術、產業規模在國際占有重要地位，2008 年 4 月經濟部能源局邀集國內業界，共同研商產業發展策略，期順應全球發展趨勢，

預期從目前燃料電池產業的萌芽期發展到 2011 年的新台幣 40 億元、2016 年的新台幣 130 億元產值，2020 年有接近千億元的潛力，國際市場占有率約達 5%。依能源貢獻度、產業發展效益、與技術前瞻領先等三項，將燃料電池與太陽能光電、LED 照明光電納入新兆元能源產業旗艦計畫，屬於能源國家型科技計畫範疇，是國家重點發展與推動的再生能源。

氫燃料電池國際標準尚未制訂，目前國內已有 30 多家相關研發機構及業者投入相關技術開發，業者在開發產品時需要提供所需之檢測技術、適用標準，使產品的性能和安全都能獲得確保。由於廠商家數不斷增加，產品的型式也持續推陳出新。在此產業需求的環境之下，必須及早規劃適用標準的建立，才能協助產業發展。

表 1-1、國內燃料電池研發機構與廠商

類別	機構或公司	研究與開發項目
氫能生產與燃料重組器	工研院材化所	研製甲醇與天然氣重組器
	工研院能環所	研製助效式天然氣重組器、電漿重組器與太陽能產氫技術
	核能研究所	研製甲醇與酒精重組器
	大葉大學	研製生質原料電漿重組器
	台電公司	整合與展示再生能源電解系統
	中油公司	整合與展示氫氣生產與加氫站
	大同世界科技	研製甲醇重組重組器
	碧氫科技	開發甲醇重組製氫系統
	全振科技	開發電解製氫機
氫能儲存	工研院材化所	研製合金儲氫罐
	工研院能環所	研製鎂系金屬奈米複合儲氫材料與化學儲氫技術

	中科院材料所	研製複材高壓儲氫容器
	核能研究所	研製奈米碳管儲氫材料
	亞太燃料電池	開發與生產合金儲氫罐
	漢氫科技	開發與生產合金儲氫罐及應用產品
	三福氣體	開發合金儲氫罐充氫機
氫能應用與燃料電池	工研院能環所	開發 PEMFC 發電機組與關鍵組件
	工研院材化所	開發 DMFC 電力組
	中科院材料所	開發 PEMFC 發電機組
	核能研究所	開發 SOFC 發電機組與 DMFC 電力組
	自行車研發中心	開發 PEMFC 電動自行車
	元智大學	開發燃料電池材料與電池組
	明道管理學院	研製小型 PEMFC 電動汽車
	九豪精密	開發 SOFC 電解質與電極材料
	安炬科技	開發離子交換膜與 MEA
	勝光科技	開發 DMFC 電池組
	盛英公司	開發複材碳板
	恩良企業	開發複材碳板
	高力熱處理	開發熱交換器
	台全電機	開發泵浦與鼓風機，組裝電動機車
	亞太燃料電池	開發 PEMFC 電動機車
大同世界科技	開發電力轉換器與 PEMFC 發電機組	

資料來源: 經濟部能源局

在 2003 年全世界總數超過 1,000 家企業及研究機構參與燃料電池組件及系統技術研發，世界主導燃料電池的組織已經積極經過協議進行技術合作、資料交換、制訂產品規格和安全標準。目前國際上制定標準大致上分為燃料電池技術與氫氣技術兩部份。燃料電池技術部份由國際電工委員會(International Electrotechnical Commission)之技術委員會 TC 105 負責。燃料電池新標準由 IEC TC 105 燃料電池技術委員會制定，針對各項燃料電池

應用領域，如定置型燃料電池系統、運輸推進系統與動力輔助系統、可攜式電源系統、微型電源系統等，制定其國際燃料電池技術標準，於1998年為因應這些燃料電池行業的需要成立該技術委員會，目前該委員會總計有29個會員國參與。國際電氣委員會於2004年9月15日針對燃料電池模組發佈一個規格標準，包括以下燃料電池類型：鹼性(alkaline)燃料電池、質子交換膜(proton exchange membrane)燃料電池、磷酸(phosphoric acid)燃料電池、熔融碳酸鹽(molten carbonate)電池和固態氧化物(solid oxide)燃料電池。有關國際電氣委員會發佈的規格標準內容，如表1-2所示。

表 1-2、國際電氣委員會 (IEC) 燃料電池相關標準

標準號碼	標準名稱
已 公 佈	
IEC/TS 62282-1 (2005-03) Ed. 1.0	Fuel cell technologies - Part 1: Terminology
IEC 62282-2 (2007-03) Ed. 1.1	Fuel cell technologies - Part 2: Fuel cell modules
IEC 62282-2-am1 (2007-02) Ed. 1.0	Amendment 1 - Fuel cell technologies - Part 2: Fuel cell modules
IEC 62282-3-1 (2007-04) Ed. 1.0	Fuel cell technologies - Part 3-1: Stationary fuel cell power systems – Safety
IEC 62282-3-2 (2006-03) Ed. 1.0	Fuel cell technologies - Part 3-2: Stationary fuel cell power systems - Performance test methods
IEC 62282-3-3 (2007-11) Ed. 1.0	Fuel cell technologies - Part 3-3: Stationary fuel cell power systems – Installation
IEC 62282-5-1 (2007-02) Ed. 1.0	Fuel cell technologies - Part 5-1: Portable fuel cell power systems – Safety
IEC/PAS 62282-6-1 (2006-02) Ed. 1.0	Fuel cell technologies - Part 6-1: Micro fuel cell power systems – Safety
IEC/PAS 62282-6-1 (2007-04) Ed. 1.0	Corrigendum 1 - Fuel cell technologies - Part 6-1: Micro fuel cell power systems – Safety
IEC 62282-6-200 (2007-11) Ed. 1.0	Fuel cell technologies - Part 6-200: Micro fuel cell power systems - Performance test methods
IEC 62282-6-300 (2009-06) Ed. 1.0	Fuel cell technologies - Part 6-300: Micro fuel cell power systems - Fuel cartridge interchangeability
擬 訂 中	
IEC/TS 62282-1 Ed. 2.0	Fuel cell technologies - Part 1: Terminology
IEC 62282-2 Ed. 2.0	Fuel cell technologies - Part 2: Fuel cell modules
IEC 62282-3-1 Ed. 2.0	Fuel cell technologies - Part 3-1: Stationary fuel cell

	power systems - Safety
IEC 62282-3-2 Ed. 2.0	Fuel cell technologies - Part 3-2: Stationary fuel cell power systems - Performance test methods
IEC 62282-3-201 Ed. 1.0	Fuel cell technologies - Part 3-201: Stationary fuel cell power systems - Performance test methods for small polymer electrolyte fuel cell power systems
IEC 62282-3-3 Ed. 2.0	Fuel cell technologies - Part 3-3: Stationary fuel cell power systems - Installation
IEC 62282-4 Ed. 1.0	Fuel cell technologies - Part 4: Fuel cell system for propulsion and auxiliary power units (APU)
IEC 62282-5-1 Ed. 2.0	Fuel cell technologies - Part 5-1: Portable fuel cell power systems - Safety
IEC 62282-6-100 Ed. 1.0	Fuel cell technologies - Part 6-100: Micro fuel cell power systems - Safety
IEC 62282-6-200 Ed. 2.0	Fuel cell technologies - Part 6-200: Micro fuel cell power systems - Performance test methods
IEC/TS 62282-7-1 Ed. 1.0	Fuel cell technologies - Part 7-1: Single cell test methods for polymer electrolyte fuel cell (PEFC)

資料來源: IEC 網站 <http://www.iec.org>

IEC(國際電工協會)雖已經完成燃料電池術語、模組、定置型系統、可攜式系統、微型系統等標準制定並公佈實施,但針對單電池(尤其是質子交換膜燃料電池)性能測試標準方法目前仍處於制定階段。

1-2 計畫目標

經濟部能源局也擬定產業發展策略重點，具體推動作法包括(1)擴大氫能與燃料電池產業研發投資，籌組研發聯盟平台，開發共通核心關鍵組件及材料，加速國內產業整合發展；(2) 建立國際氫能與燃料電池供應鏈，藉由政府投入之技術成果移轉與獎勵措施，讓業界迅速進入量產開發並形成產業聚落；(3) 建立國際級標準檢測驗證平台，提供與國際調和之法規標準，建置氫能與燃料電池整合展示環境，提升產業競爭力；(4) 推動燃料電池應用示範與驗證，提高技術可靠度與民眾接受度，加速技術商品化發展；(5) 整合技術開發與創意設計，推廣燃料電池應用產品，並藉由參加或籌辦

國際展覽會協助業建立品牌形象；(6) 結合國內 4C 產業優勢，導入燃料電池應用技術，共創產業新利基。

在質子交換膜燃料電池系統，氫氣藉由燃料電池的觸媒—質子交換膜電極組，發生氧化還原作用而產生電力。質子交換膜電極組在使用一段時間後會產生老化現象，不僅主宰燃料電池的發電效率，也影響燃料電池的使用壽命。燃料電池老化之可能機制歸納出幾點：1.碳的氧化機制，2.薄膜衰退機制，3.磺酸根離子流失，4.白金流失/溶出，5.陽極觸媒毒化，6.觸媒退化，7.氣體擴散層性質改變—疏水特性、氣體擴散性。

老化影響燃料電池性能甚大，但其常規測試耗日廢時，若要對膜電極組做快速評估，以利產業發展，必須採用加速老化的測試。為了我國燃料電池產業搶搭國際燃料電池商機，並實踐經濟部擬定產業發展策略，國內需建立對燃料電池零組件老化之標準檢測驗證平台。本計畫擬透過資料蒐尋與實驗方法，分析影響質子交換膜電極組老化之因子，尋求加速老化的條件與測試指標，作為標檢局在擬訂質子交換膜電極組加速老化檢測標準的參考依據。進而研究如何加速質子交換膜電極組之驗證時程，縮短產業界產品研發時程，取得市場先機。

1-3 研究方法與流程

為了解質子交換膜燃料電池產業之相關產品在標準、檢測與驗證上之

需求，本計畫將蒐集國內外老化試驗之研究報告，提出質子交換膜電極組老化的測試指標與方法，並對質子交換膜電極組進行加速老化實驗，進行分析與驗證，最後據此提出加速老化方法與常規測比對的實驗，建立膜電極組老化檢測標準的擬訂參考，本計畫實施的架構圖參見圖 1-3，預定工作項目如下：

(一). 蒐集質子交換膜電極組老化試驗之國際研究報告

在計畫初期將廣泛蒐集相關質子交換膜電極組老化試驗的專業期刊論文、會議論文、標準與規範，以及相關廠商的技術資料等，並加以整理。

(二). 提出質子交換膜電極組老化的測試指標四項

根據前項資料提出評估膜電極組的測試指標及其量測方法。根據現有的資料，使用的測試指標為：

1. 放電性能- 極化曲線，
2. 電化學活性面積- 循環伏安法，
3. 觸媒粒徑-X光繞射法，
4. 觸媒粒徑-電子顯微鏡。

(三). 提出質子交換膜電極組加速老化的方法

加速老化系統分半電池和單電池兩系統，半電池測試系的工作電極為單電池系統中陰極或陽極電極，也就是欲探討之電極，並在酸性水溶

液下，與一些極端條件（如高溫、高電流、電壓、快速變化）下進行加速老化實驗。單電池加速老化測試，陽極端導入氫氣，陰極端導入氮氣或空氣，並使用參考電極，將此單電池控制在極端條件下進行放電，進行加速老化之實驗。

(四). 進行質子交換膜電極組加速老化之分析驗證，並利用電化學分析瞭解老化條件對於膜電極組性能之影響，並瞭解測試指標與膜電極組性能的關係

以加速老化後的電極，瞭解膜電極組放電性能之衰減與測試指標間的關聯性，並利用電化學分析原理探討此關聯性受加速老化條件的影響，初步探討電極老化之原因。

(五). 規劃加速老化方法與常規測試比對之實驗

利用前述之研究成果與實際燃料電池老化測試之結果進行探討，規劃燃料電池膜電極組加速老化檢測技術的標準化實驗，已以期作為未來國內建立燃料電池零組件老化之標準檢測驗證平台，加速未來燃料電池商品化的發展。

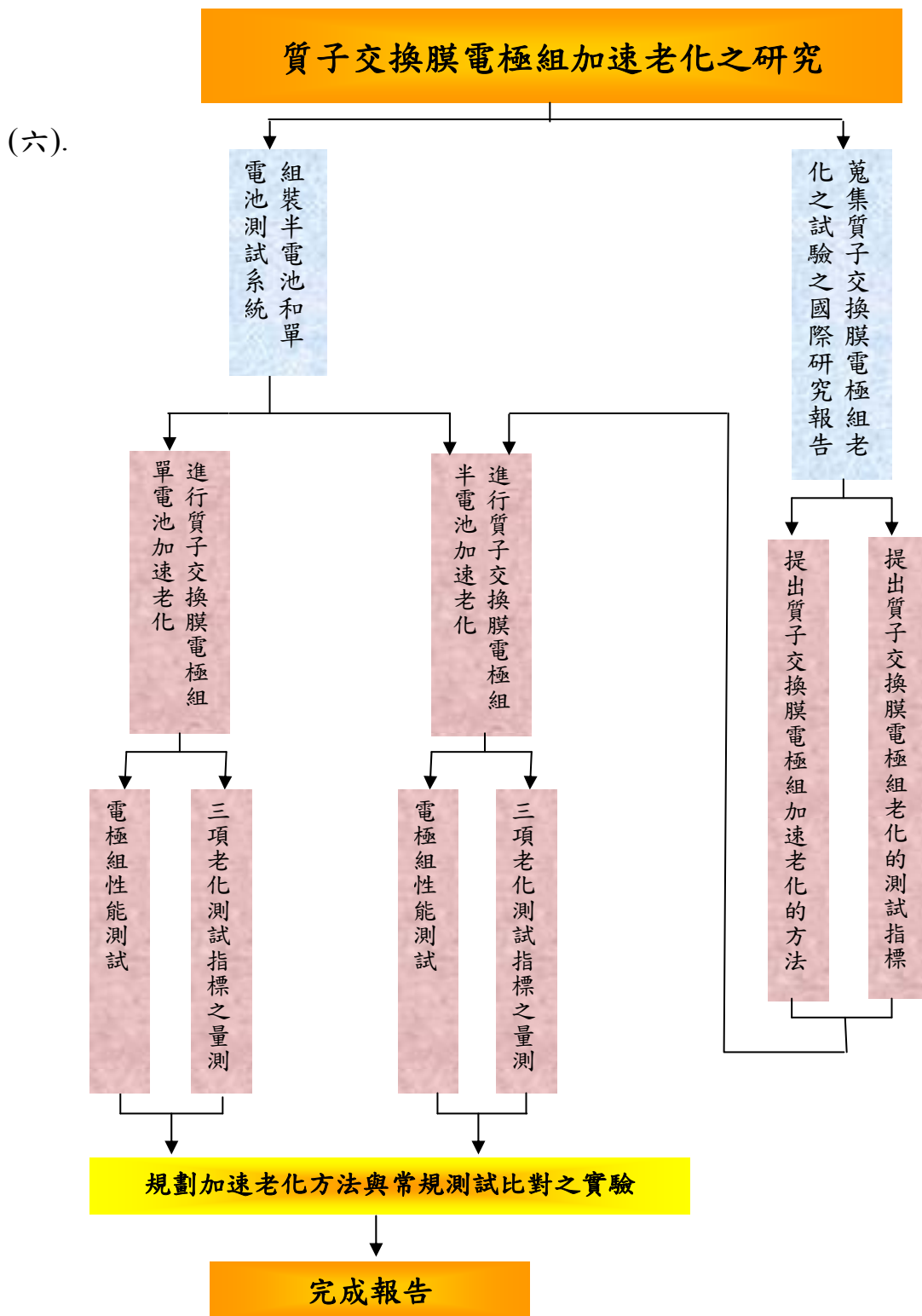


圖 1-3 質子交換膜電極組加速老化之研究架構圖

貳、質子交換膜電極組老化試驗之國際研究報告蒐集及彙整

2-1 各部位老化機制

2-1-1 質子交換膜

在典型的質子交換膜燃料電池中，質子交換膜置於兩層觸媒電極之間供質子傳送並支撐住陽極與陰極觸媒層，且隔絕陽極端及陰極端個別的氧化還原反應。雖然質子交換膜提供了質子從陽極移動到陰極的通道，但另一方面同時也阻礙氣體穿透。因此，良好的質子交換膜需具備高質子導電度、氣體阻礙性、熱穩定性及化學穩定性。最常用的離子交換膜如 Perfluorosulfonic acid (PFSA) 如 Nafion (Dupont)、Gore-select(Gore)，以及 Aciplix 和 Flemion (Asahi)。

常見的質子交換膜在燃料電池的老化情況起因於嚴苛條件下，質子交換膜受到應力、熱裂解或是化學及電化學反應而造成剝蝕。

2-1-1-1 質子交換膜受應力剝蝕

應力剝蝕可能起因於質子交換膜先天上的缺點，或是發生在不當的膜電極組組裝過程，而造成離子交換膜上的破損或是裂解。此外，在燃料電池的操作中，低溼度的環境及整體的改變也會促使應力剝蝕更加劇烈。另外，觸媒的移動或是膜上封膠的分解也會影響膜的導電度及機械強度，因而降低了膜的延展性。膜上的物理裂解會導致反應氣體橫越至另一極，致使氧化物及還原物直接在觸媒上發生劇烈的氧化反應，而使膜上的孔洞持

續產生，橫越的反應氣體也愈來愈多，反覆循環下，無疑加速了質子交換膜的剝蝕。

2-1-1-2 質子交換膜上的熱裂解

為了維持 PFSA 膜的含水量，燃料電池最適宜的操作溫度為 60-80°C。儘管在高溫下能提高反應動力，但另一方面，在高溫下卻也使電阻增大。許多實驗顯示：在高溫環境下操作質子交換膜燃料電池，材料壽命的問題必須克服。傳統的 PFSA 膜在高溫下會由於低玻璃轉移溫度而使效能急劇下降。而在高溫及低相對溼度的環境下，也會影響膜的質子導電度。

Ramaswamy 等人就化學攻擊所產生的自由基來分析膜的壽命。他們作出以下結論：當操作溫度從室溫升到 80°C，由於高氧氣還原活性，使得膜的剝蝕速率急劇增加，在膜表面伴隨著產生大量的過氧化物[1]。

現今已有許多有關 PFSA 膜的熱穩定性及熱裂解的相關研究。由於 C-F 強韌的分子鍵結形成 polytetrafluoroethylene(PTFE)的分子結構，使得 Nafion 膜能夠在 150°C 下仍維持相對的穩定度。Surowiec 及 Bogoczek 等人[2]提出在溫度高於 280°C 後，Nafion 的磺酸基將會分解出來。Chu 等人[3]則發現在 300°C 下加熱十五分鐘後 Nafion 的磺酸基會開始流失。Deng 等人[4]則在 400°C 的環境下測量到有少許的二氧化硫產生。

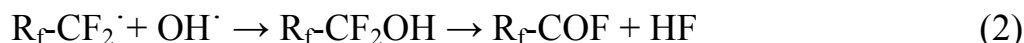
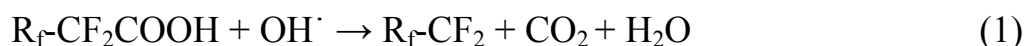
另外，膜中水份的泛濫及乾涸也會影響電池的效能。舉例來說，若水份太多，則會影響氣體擴散速率；根據 Gore fuel cell technologies 的研究[5]：

未飽和的操作環境下電池有較長的壽命以及較低的氟離子從交換膜中流失。但若膜中缺少水份，則膜會變脆且易碎。同時，在長時間低溼度環境下，化學剝蝕也會伴隨發生。Yu 等人則發現：在長達 2700 個小時的電池操作下，低溼度環境會使膜產生劇烈的剝蝕。

2-1-1-3 化學反應或電化學反應對質子交換膜的剝蝕

在 2-1-1-1 中有提及：橫越的反應氣體如氧氣及氫氣，容易發生劇烈的燃燒反應而使離子交換膜產生孔洞或脫落。更甚者，由陽極或陰極觸媒因化學反應或是不完全氧化反應所產生的自由基如 OH^\cdot 或 HOO^\cdot ，一般認為會對質子交換膜或觸媒產生化學攻擊。另外，也有許多研究顯示：在開環電壓及低溼度的測試環境下，會加速自由基的形成以致更劇烈的化學性剝蝕 [6,7]。

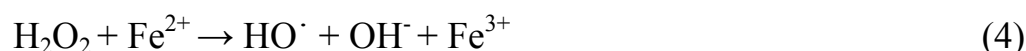
近來，燃料電池中的加速老化實驗中，化學剝蝕主要來自 Nafion 膜上主支鏈 C-F 鍵以及側枝官能基的斷裂，皆會使電阻增加以及電池功率的下降。目前提出的化學反應式如下 [19]：



當上述的反應持續重覆時，增殖的自由基會攻擊膜上的主鏈，而使高分子分裂成低分子化合物。

此外，由雙極板剝落的原子所形成的金屬離子，會加速膜的受損以及

由於自由基的形成而使電池效能衰退，可能的化學反應如下[8]：



若質子交換膜暴露在 H_2 的環境下，PFSA 膜的主鏈易產生下列的反應：



可見自由基的攻擊會產生 $-\text{CH}_2-$ ，同時， F^- 的流失速率也被認為是判斷 PFSA 膜剝蝕的測量方法[9]。

2-1-1-4 其他污染物影響

金屬雙極板、增溼瓶、或是空氣等等可能是造成污染的離子來源。和質子相較之下，膜上的磺酸基對金屬離子有較強的親和性，因此，金屬離子容易取代質子的位置。一般來說，污染物的影響可分為直接及間接。直接影響為：由於質子的導電性與質子濃度成正比，因此，當污染物存在時，會降低質子的導電度，而增加電池的電阻。值得注意的是：金屬離子的存在是增加離子的導電度，而非質子導電度。另一個間接的影響因素為：和質子相較之下，金屬離子較為疏水，因此會使膜變得較為乾涸，也伴隨著降低質子的導電性。許多研究也指出，金屬離子會毒化還原氧氣的觸媒而促使自由基生成，進而造成化學性剝蝕[10]。

2-1-2 觸媒(Electrocatalyst)的老化機制

絕大部分的質子交換膜燃料電池系統中，奈米等級之鉑(或者鉑合金)微粒都附著在具有高表面積的碳材上，並與 Nafion[®] 離子聚合物構成一立體網狀結構，也就是所謂的觸媒層。燃料電池在經過長時間使用或者在極端條件〈例如：強酸、高電流、高電位差...等〉下使用時，會加速觸媒層的老化，降低電池的輸出功率。直接造成鉑觸媒老化的原因主要有三個：(1)鉑微粒的結塊現象使得粒徑成長、(2)鉑的損耗以及重新分佈、(3)受到污染物的毒化

2-1-2-1 鉑微粒的結塊現象使得粒徑成長：

許多學術研究的結果顯示，鉑奈米顆粒的結塊現象是造成質子交換膜燃料電池中觸媒老化的主要機制。首先，奈米級的粒子具有不同於普通大小的顆粒[11]，奈米級的粒子具有結塊使粒徑增加以降低高表面能的特性，在粒徑成長的過程中很重要的一個步驟是鉑的解離，產生的鉑離子濃度與老化程度呈現正相關關係，濃度愈低則老化的情況愈輕微，掃描電位的高低也是影響老化的重要因素，較高的電位會加速鉑的溶解，Kawahara[12]等人提出了在陽極進行三角型波電位掃描時，鉑進行以下的溶解機制：



然而在陰極進行掃描時，鉑的溶解機制則為：

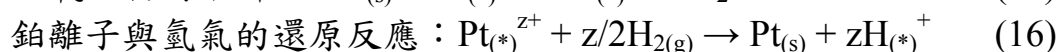
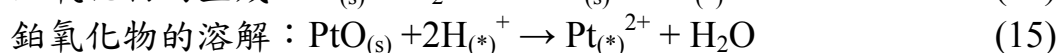
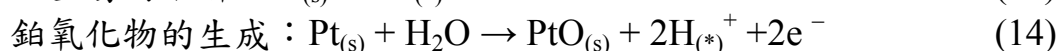
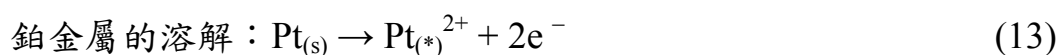


溶出的鉑離子若在其他鉑微粒表面進行逆反應還原成鉑金屬，則粒徑漸

漸增大，使得有效表面積減小。

2-1-2-2 鉑的損耗以及重新分佈：

鉑在燃料電池的反應中損耗也是觸媒層老化的一重要因素，因操作時溶出的鉑離子可能會擴散到 Nafion 膜中，若此時與氫氣發生還原反應，則還原成的鉑金屬已離開了原先的碳材-鉑金屬微粒-離子聚合物的立體網狀結構中，此現象稱為觸媒金屬的”重新分佈”。有關鉑的溶解、氧化物生成以及還原機制如下[13]：



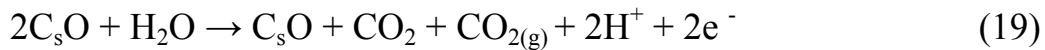
(*)表示離子形式，可能是在水相也可能是在離子聚合物相中。

2-1-2-3 受到污染物的毒化：

另外一項會影響到老化的因素則是污染物的存在，污染物可分為兩種，一種來燃料進料或者空氣中的氣體(如甲烷、一氧化碳、二氧化碳、硫化氫、氨、氮氧化物與硫氧化物等)，另一種則是燃料電池系統中週遭產生出的污染物(如其他金屬離子、矽砂等)。根據文獻，最主要也是最嚴重的則是一氧化碳的毒化[14]，因為一氧化碳能夠優先結合鉑金屬上的活性點，阻斷鉑與氫氣的結合，大大減低觸媒的活性。

2-1-3 碳材擔體(Carbon Support)的老化機制

碳材腐蝕可能發生於化學或是電化學反應的過程中，明確的說，碳材的氧化可透過兩條路徑，經過電子轉移而產生水解或是產生二氧化碳：(1) 氧化不完全產生 surface group; (2) 完全氧化產生二氧化碳[14]。



實際上 PEMFC 在正常的操作情況下，電壓約介於 0.7~0.4V，碳材的腐蝕較不嚴重，在此電壓範圍下，碳材的老化受限於 PEMFC 電觸媒的持久性。影響碳材腐蝕的因素包括：電壓、碳材表面積、以及電池內的相對濕度等。以上影響因素中，電壓的影響最大。Kangasniemi 等人的研究[15]顯示，於 65°C 時，當電壓大於 0.8V，以及室溫下，電壓大於 1.0V，Vulcan carbon 的表面有明顯的氧化。而在穩態的操作狀況下陰極碳材的氧化會明顯大於陽極碳材，此現象可以在電池長時間操作於高電壓或鄰近於 OCV 的電流值下，藉由觀察兩極觸媒層的厚度改變來證實[16,17,18]。

在某些極端的操作下會因為燃料氣體的分佈不均造成電極上某個位置的電壓相對於陽極特別高，因而加速碳材的老化。

2-1-4 氣體擴散層加速老化機制

氣體擴散層的功用包括：反應物的運輸、水的運輸、電子傳導、熱能傳導、以及機械力上的支撐。關於維持質傳上的平衡尤其是水的產生與移除方面，氣體擴散層在 PEMFC 的持久性能上扮演重要的角色。氣體擴散層

上的親水性孔隙是為了運輸水，而疏水孔隙則運輸氧氣。這兩種特性的孔隙比例必須維持一定，以維持電池中穩定質傳，如果電池中水管理的效果不好，容易造成電極上產生溢流(flooding)，使反應受到質傳限制，或是減少質子的導電度而導致離子交換膜上的濕度減少。此外當水滴限制反應物的傳輸時，容易造成特定點反應物缺乏(燃料不足)，而造成觸媒層上的碳材擔體腐蝕。

2-2 各部位的加速老化因子與試驗

2-2-1 離子交換膜加速老化

2-2-1-1 相對溼度

在相對溼度低於 100%的連續操作，會提高膜的剝蝕。根據 Ballard[20]的實驗結果：在陽極完全溼潤及陰極相對溼度在 70%的情況下，電池可使用 3300 小時；但若陰極的相對溼度較低時，則降為 1100 小時；若陰極在完全乾燥的環境下時，則只有 300 小時。Yu 等人[21]也觀察到，在微溼未達飽和的環境下，膜會有相當高的剝蝕速率，並且伴隨著大量的氫氣橫越。

在實際的操作下，相對溼度的連續改變會造成膜的機械剝蝕。在 General Motors corporation 的研究人員發展出一系列的相對溼度循環實驗，以觀察膜的剝蝕情況[22]。其實驗是在 80°C 的操作溫度下，控制相對溼度在 150% 及 0%間數次循環。其結果顯示：在經過多次乾溼條件轉換下，會使膜產生反覆的膨脹及萎縮，因而造成膜的剝蝕。

2-2-1-2 融化/冷凍循環

冷凍的環境對質子交換膜燃料電池也是一項嚴苛的老化加速因子。因此，在冰凍環境下，PFSA 膜中水的狀態也有許多相關的研究。Kim 等人 [23] 就提出水會在質子交換膜以不同的相態出現。膜內未和高分子鍵結的水份，在低於 0°C 下時會結凍的情況。水的冷凍及融化循環對質子交換膜的影響也有許多相關研究。許多結果指出：膜中約有 90% 的水份可以結凍，其他部份的水份是無法結冰的。此外，結冰溫度也和水份含量有關，膜中水份的相轉變(融化及冷凍)及體積變化會對膜的壽命造成不利的影響。

McDonald 等人[24]的研究結果也顯示質子交換膜在-40°C~80°C 的溫度循環達 385 次後，離子導電度、氣體穿透度以及機械強度嚴重受損。Cho 等人[25]也設計一個實驗，使最低溫達到-10°C 且持續一個小時，並經過四次的熱(融化/冷凍)循環。固定電壓為 0.6V，在達到低於 0°C 前所量測到的電流密度為 880 mA/cm²，經過第一次循環後降為 860 mA/cm²，第四次循環降到 780 mA/cm²。顯示水的相變化及體積變化確實影響到電池效能。

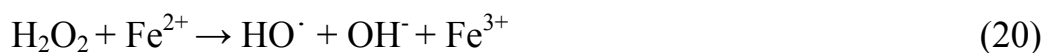
2-2-1-3 開環電壓

已有許多研究顯示：在開環電壓(即無負載電流或低電流的情況)下操作電池，會大大提高膜電極的剝蝕，且會提高氫氣的橫越量。因此，由反應氣體橫越或不完全的還原反應所產生的自由基便會大量生成，而攻擊膜上

的高分子鏈。Liu 及 Case[26]和 Nakayama[27]等人即發現，在開環電壓操作下，氫氣橫越量有明顯的增加；然而在穩定電流密度的操作下，即無發現此情況。Nakayama 同時發現，若提高開環電壓與負載電阻的比值，其氫氣橫越的速率也愈高。為了解釋在開環電壓下膜剝蝕的情形，Liu 和 Crum 則發現[28]：膜在經過開環電壓的操作環境造成大量的離子流失且會使膜愈來愈薄，使面積變小。Inaba 等人[29]也證明，在長達 60 天的老化實驗，開環電壓下的剝蝕速率為 83 $\mu\text{V}/\text{h}$ 。他們也認為由氣體橫越生成的自由基，是膜剝蝕的主要原因。若在低水份及高溫的環境下，以開環電壓操作，則會更加速使膜變薄並且產生更多孔洞。且由於更嚴重的氣體橫越，而連帶影響到使電池的效能下降。在一個以相對溼度循環的加速老化實驗中，在 90°C 的環境中，使進料氣體在相對溼度 100%及完全乾燥下反覆循環，經過 60,000 秒的加速老化實驗，開環電壓以 13.2 mV/h 的速率下降。

2-2-1-4 Fenton's 測試

Fenton's 測試是膜老化實驗中極為常見的化學剝蝕因子。加速老化的測試中，Nafion 膜常被用來測試其剝蝕機制以及測試膜的壽命。一般來說，Fenton 實驗中所產生的化學反應，通常是過氧化氫與 Fe^{2+} 反應以產生自由基，其反應式如下：



如 2-1-3 節所述，生成的自由基會攻擊質子交換膜，而產生更多的自由基如

R-CF₂。

若只有過氧化氫溶液而無鐵離子存在，結果顯示仍會使 Nafion 膜剝蝕。Qiao 等人[30]則發表：若將膜暴露在 30%的過氧化氫水溶液下達三十天，膜的導電度及水含量皆下降。LaConti 等人[31]提出，膜老化的加速因子強弱排列順序如下：溫度效應 > Fe²⁺ > H₂O₂

他們同時發現：汙染物(金屬離子)對膜的化學剝蝕強弱如下：

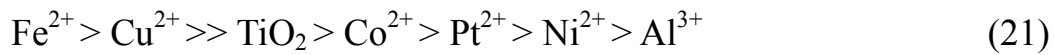


圖 2-1 的關係圖顯示操作環境，主要剝蝕機制以及可測量到的剝蝕方法。

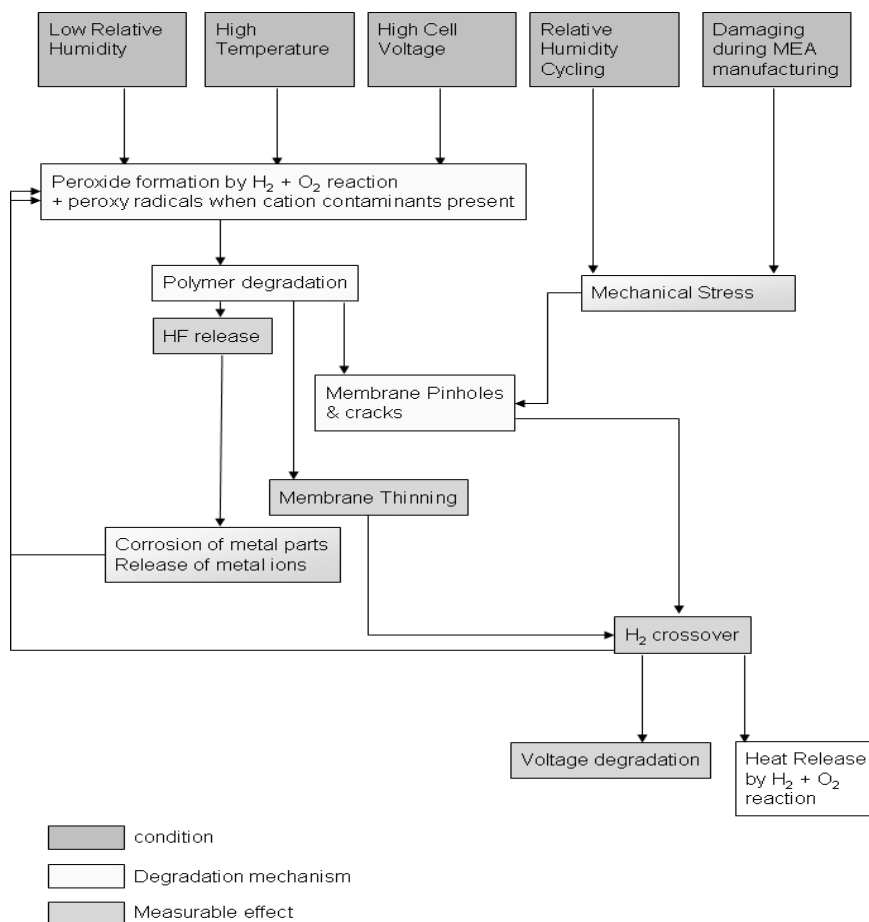


圖 2-1 各項老化方式相對應的結果[4]

2-2-2 觸媒層加速老化方法

2-2-2-1 改變溫度及相對溼度操作

Borup[32]等人提出了詳細的溫度對觸媒耐久性影響之數據，顯示鉑觸媒粒徑的成長速率隨著溫度上升而增加，Dam 與 de Bruij[33]也藉由石英晶體微天秤法在 1M HClO₄ 與 1.15V 下發現，溫度低於 40°C 時幾乎測不到鉑薄膜層的溶解；然而溫度一旦增加到了介於 60°C 到 80°C 時，鉑的溶解量上升為 0.87 到 1.58 $\mu\text{g}/\text{h cm}^2$ 之間，他們得到：根據 Nernst 方程式，鉑的溶解速率隨著溫度上升與電位差變大而加速。

Cai[34]等人也投入了熱對燃料電池老化影響的研究，以 ex-situ 的加熱方式，使觸媒在 250°C 通入含有 0.7% 的氧氣與 8% 水氣的氬氣，並且以循環伏安法對觸媒在 0 ~ 1.2V (vs. NHE) 間掃描 10 個鐘頭後，觀察到鉑表面積減少以及碳材腐蝕。

當質子交換膜燃料電池中使用磷酸摻混聚苯並咪唑為基材的膜電極組時在高溫條件下，老化速率也有隨著溫度上升而增加，當操作溫度升高至 240 到 300°C 時，因為交換膜與觸媒層產生老化現象，電解質阻力與電荷交換阻力都會激增。Schmidt[35]近期也公佈了有關 Celtec®-P Series 1000 MEA 的耐用性的數據，在 in-situ 加熱、電流密度 0.2 A/cm²、溫度 160°C 時，陰極老化 55% 是因為質傳阻力上升、30% 是因為氧化還原反應的程度降低、另外 15% 是因為電池本身的歐姆阻力。

Xie[36]等人利用穿透式電子顯微鏡觀察陽極與陰極觸媒層中白金型態在經歷高溼度環境老化測試後的改變以及遷移的現象。在經歷過 1000 個小時的測試之後，他們發現了在先前的 500 個鐘頭裡是陰極觸媒發生結塊現象的主要區間。另外，他們發現了在陽極與 Nafion®膜交界面也會有鉑微粒結塊的現象，實驗數據顯示了粒徑的增加部分與相對溼度有關；而 Borup 也發現在進行 Load-cycling 實驗時鉑粒徑的改變與相對溼度有關，Xu[37] 等人則發現了鉑表面的氧化程度在相對溼度為 20 到 72%時激劇增加，但一超過 72%則不明顯。

2-2-2-2 控制電壓

根據文獻，在質子交換膜燃料電池系統的加速老化測試中最常受重視的是電位的控制，常見的電位控制形式是以矩形波(或者三角形波)電位與穩態電位探討陽極碳材的腐蝕現象與鉑的溶解與結塊現象。當電位低於 0.9V 時，主要造成的影響是鉑觸媒的老化；反之，當高於 0.9V 時，主要造成的影響就是碳材的腐蝕。一個很明顯的現象顯示，在鉑的溶解與結塊中加速老化測試時電位的控制扮演了很重要的角色，電位越高將加速鉑的溶解，Dam 與 de Bruij 的 ex-situ 實驗結果顯示在 1M 的 HClO_4 、 80°C 下 0.85 到 1.15V 範圍下是鉑主要開始溶出的範圍，Wang[38] 等人的文獻也曾提出在 0.65 到 1.1V 時鉑的溶出量是單純的隨電位增加而增加，一旦超過 1.1V 時就開始驟減，是因為此時開始生成的鉑氧化物保護層降低了鉑的溶解程度。

經過 OCV 後最嚴重的鉑遷移效應是發生在膜電極組的陰極側，Ferreira[39]等人發現鉑的分佈帶寬在 in-situ 的系統下通入 H₂/Air、經歷 2000 個小時的開環電流操作後，亦會發生鉑遷移到質子交換膜中的情況。Bi 與其工作夥伴[40]也發現當電位控制在 0.87 到 1.2V 時，鉑的分佈帶寬亦會隨著操作溫度的不同有所改變，如圖 2-2 所示，越亮的寬帶表示鉑的流失量越大造成堆積在界面的鉑金屬密度，於是 Bi 等人作出了結論：當溫度增高時將會使鉑的溶出量增大。

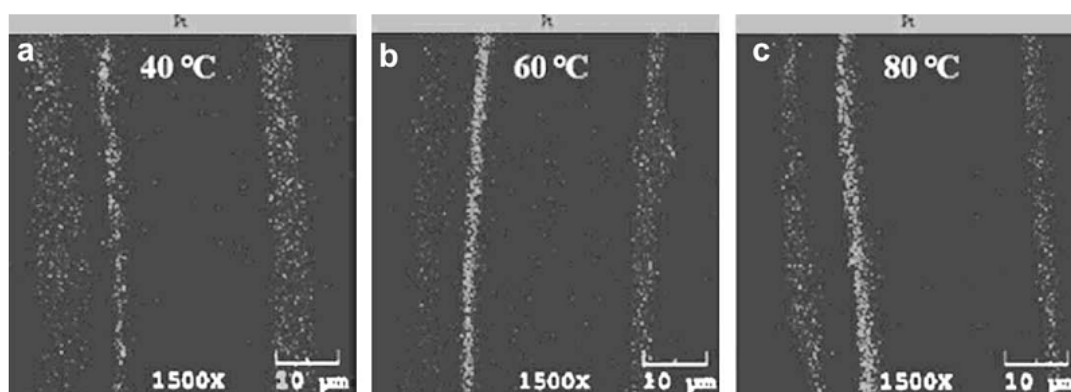


圖 2-2 不同溫度老化情形後，MEA 的截面圖[46]

Darling [41]曾提出一有關鉑、鉑氧化物之氧化與溶解的外加電位範圍的數學模擬式，他們認為當外加電位超過 0.8V 時即可觸發鉑的溶解機制，而鉑離子隨時可能在電極或者是膜電極組其他地方被氫氣還原，這也幫助了解鉑為何會從電極遷移到質子交換膜；而 Guilminot 等人[42]則是提出鉑微粒的溶解與重新分佈還包括了操作環境中氟離子與硫酸根離子的干擾，他們相信操作系統中許多複雜的因子皆會影響到鉑微粒的溶解與重新分

佈。

2-2-2-3 循環負載 (Loading cycling)

為了更瞭解 PEM 燃料電池電觸媒的持久性，學者利用循環負載來測試在不同的條件下電池的性能及老化的狀況[43]。由於加速老化的條件驅策下，學者發現負載的曲線變化對電池的壽命有很大的影響[44,45]。

圖 2-3 顯示於觸媒加速老化的負載曲線(a,b,c)與定電流負載(d)的比較。值得注意的是，在循環當中是否回歸起始狀態(star-up)對觸媒老化的影響。

眾多實驗指出經過循環負載的實驗過後，陰極的觸媒聚積的現象較陽極嚴重，這也暗示了，當負載的電壓越高時，觸媒粒子聚積的現象就越嚴重。Broup 等人[43]研究表示經過負載老化後的觸媒粒子大小有兩種形式，同時發現在負載循環時氫氣的滲透增加，伴隨著觸媒電化學活性面積也快速的減少。值得注意的是，Wahdame 等人[46]及 Harel[47]等人研究認為循環負載的平均電流值對老化結果影響較大。

表 2-1 比較了定電流老化和循環負載電流老化對 PEMFC 老化的效果，就相同操作時間對老化的影響而言，定電流的老化速率較循環負載大，就相同總放電量而言，循環負載的老化卻是比較嚴重的，再者，在不同的操作時間間隔，老化速度並非定值，因此放電量的總值為評估設計老化測試的重要參數。所以，在動態循環負載操作時，負載的平均電流與評估的結果會有很大的關係。在比較不同的負載模式時必須小心考慮，在不同的老化

條件下，可以獲得較正確的結論及判讀。

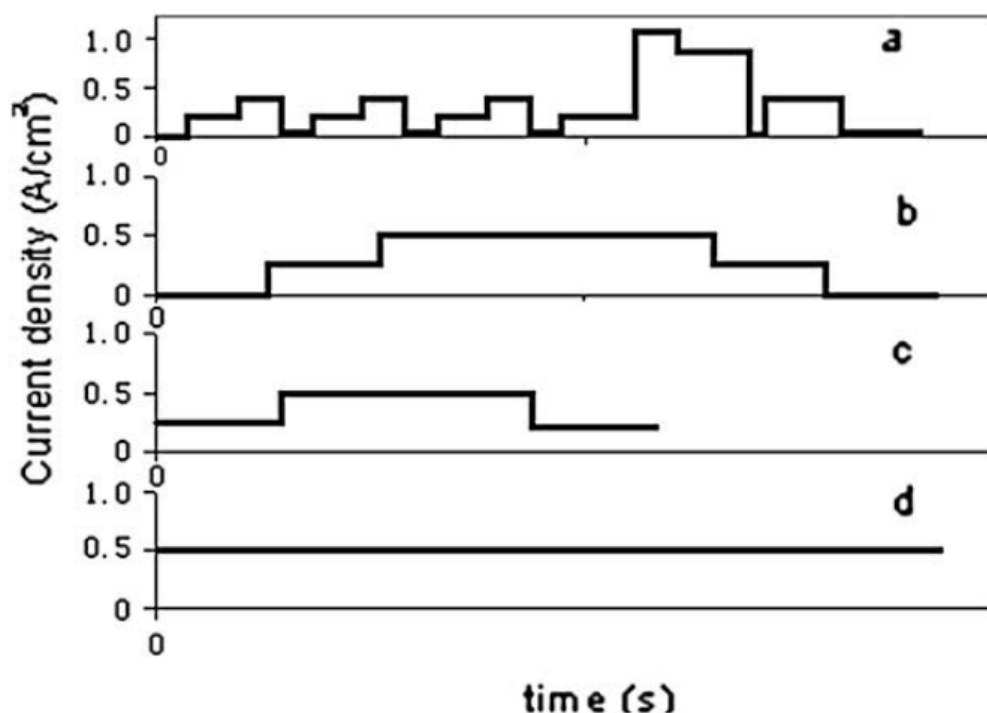


圖 2-3 循環負載的電流模式比較圖[1]

表2-1 不同負載狀態對PEMFC老化的比較[1]

100 cm ² 3-cell PEMFC stack operating conditions		Degradation rate in different stages (mV/h)			
		Constant current, 0.5 A/cm ²		Dynamic load cycling, average current 0.125 A/cm ²	
Fuel/oxidant	Dry H ₂ /humidified air	0-350 h	Constant	0-500 h	0.1
Air dewpoint	25 °C	350-400 h	3	500-700 h	A little improvement
Cell temperature	55 °C	400-600 h	0.22	-	-

動態循環負載老化後，碳材擔體的老化現象也同時被發現，由於擔體質量的流失，使鉑粒子形成聚積，這也是觸媒老化的因素之一。

2-2-4 污染物質對老化的影響

在 PEMFC 的操作中，造成最嚴重老化的因素之一，就是觸媒或離子交

換膜遭受污染。一般而言，污染源分類為二：一、燃料的污染，二、空氣的污染。氫氣的污染來自氫氣的製備過程，包括：甲烷、一氧化碳(CO)、二氧化碳(CO₂)、硫化物(硫化氫 H₂S 及硫的氧化物) 和氨(NH₃)。而空氣的污染包括：氮氧化物(一氧化氮 NO 及二氧化氮 NO₂)、硫氧化物(二氧化硫 SO₂ 及 SO₃)、碳氧化物(CO 及 CO₂)、臭氧或是其他有機物等。還有來自系統其他裝置(雙極板、離子交換膜、密封墊、儲存系統等)的污染源，像是微量金屬離子 Fe³⁺、Ni²⁺、Cr³⁺、Cu²⁺、Na⁺、Ca²⁺ 或是矽等等[48]。文獻上最常探討的污染物為一氧化碳，為了減低一氧化碳對白金的影响，目前最常用的觸媒為 Pt-Ru/C。

對陰陽兩極的觸媒層而言，污染物對於觸媒的老化，最重要的理論在於污染物會佔據觸媒的活性座，使觸媒的活性減少。即使反應氣體只含微量的不純物，基於反應動力的減少，對電池的效能都會有影響，尤其是在長時間操作下。Garzon 等人[49]觀察到電池暴露在含 1ppm 硫化氫的氫氣中反應四小時，電池效能隨即減少，如果暴露 21 小時在定電壓 0.5V 之下操作，電池的放電能力幾乎喪失，隨即在超純氫下繼續測試，電池的放電效能並不能恢復。意指硫化氫對觸媒的毒化是不可逆的。利用循環伏安法測試，結果發現白金的表面有硫化物的吸附現象。作者也發現當氫氣中硫化氫的濃度就算僅只有 1ppb 都會對燃料電池的效能造成負面影響。

其他硫化物像是二氧化硫(SO₂) 也會對觸媒造成不可逆的毒化，對電池

的效能有嚴重的損耗。根據 Mohtadi 等人[50]研究，二氧化硫在陰極的毒化速率跟其濃度有關，舉例來說：在 5ppm 下的毒化速率比在 2.5ppm 二氧化硫的毒化嚴重。Wang 等人研究[51]也發現二氧化硫的毒化能力不僅跟二氧化硫的劑量有關，也跟空氣中的二氧化硫濃度有關。二氧化硫能夠使電池的效能嚴重的減少，即使當空氣的二氧化硫濃度較低時，如：0.1ppm。

然而，某些進料氣體的污染物，像是二氧化氮(NO_2)，對電池的負面影響是可逆的。當受污染的進料氣體轉為乾淨的氣體時，毒化的情形就會排除。

圖 2-4 顯示，當輸入氣體為乾淨的空氣時，電池的效能隨即恢復，若比較毒化前後的循環伏安圖，二氧化氮的毒化並非發生在觸媒粒子表層的化學吸附，而是在觸媒層與離子交換膜的交界處或是離子交換膜上因高分子與二氧化氮作用產生銨根(NH_4^+)離子。

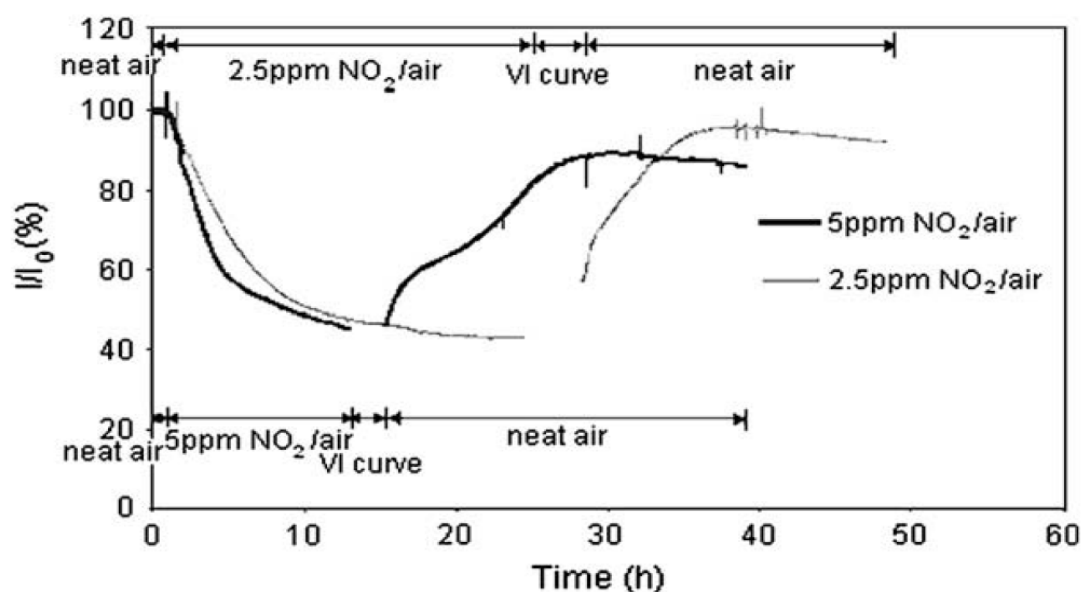


圖 2-4 暴露在 5ppm 及 2.5ppm 二氧化氮前後的電池效能變化[50]

某些污染物像是氨(NH₃)，對電池的影響除了跟污染物的濃度有關也跟暴露的時間有關。Uribe 等人[52]證實在長時間暴露(如：15 小時)與高微量氨濃度下(如：30ppm)，造成嚴重而且不可逆的毒化，即使長時間暴露於超純氫氣體下反應數天，效能也無改善。相對的，如果將暴露時間縮短，例如 1-3 小時，毒化為可逆的，效能能完全恢復。長時間曝露，電池不可逆毒化的主要原因來自質子在觸媒層的傳導被銨根離子取代，以及高分子膜傳導性下降。

目前老化因子結合多種污染物的混合測試相當受到重視。利用含有不同污染物 (硫化氫 10ppb 、一氧化碳 0.1ppm 、二氧化碳 5ppm 以及氨 1ppm) 的氫氣模擬並初步評估觸媒對污染物的忍受度。Garzon 等人[49]將一個面積 50cm² 的電池操作在 80°C、0.8A/cm² 下 1000 小時，電池效能損失了 100mV，作者將此歸因於氨以及硫化氫對觸媒的毒化，從循環伏安圖發現大約 40% 的白金表面被硫化氫所吸附。而為何觀察不到一氧化碳的吸附，作者將其歸因於污染物間競爭吸附的結果。

2-2-3 碳材擔體的加速老化方法

2-2-3-1 燃料不足(Fuel Atarvation)

當燃料的補給不夠讓電池達到指定的電流時，(稱之為 fuel starvation)，陽極的電位會增加。當陽極電位持續增加到高於陰極電位時，會使電池的電位下降到低於正常值，並使電池進行逆反應。一旦陽極電壓超過 0.207V

(vs. NHE)或者更甚至 1.23V (vs. NHE)時，除了進料的反應之外，二氧化碳的產生與水解反應都會發生，以提供陰極 ORR 反應所需要的質子[53]。



這些反應可以在當電池經歷燃料分佈不均、氣體阻塞或是在高負載的狀況下，及電流改變的過渡狀態中都會發生。Taniguchi 等人[54]以 TEM、EDX 以及電化學方法檢測觸媒，發現經歷燃料不足後，電觸媒的表面積明顯減少，在電池的效能上也因為經歷的電池逆反應(cell reversal)之後下降很多。電池逆反應對觸媒層的傷害之大，甚至在僅僅一秒的逆反應的操作之後，觸媒的表面積就會減少。

雖然空氣不足(air starvation)的影響較燃料不足的影響小[55]。然而經歷 120 分鐘，由空氣不足產生的電池逆反應後，電化學活性面積仍減少了 46%，對電池的傷害仍遠遠超越正常的操作條件。

2-2-3-2 空氣/燃料界限造成的腐蝕

碳材的腐蝕也可由陽極的進料分佈不均(部份被氫氣覆蓋)，或是反應的氣體穿透離子交換膜所造成。開啟/關閉 (start up/shut down)以及燃料不足都可以造成此類的腐蝕。Tang 等人[56]利用單電池以及雙電池(dual-cell)的圖示來解釋空氣/燃料界限的腐蝕機制(圖 2-5)

當氧氣出現在陽極端，此區域便會產生 ORR 反應，對應此區域的陰極端，則會發生碳材氧化(Eq. 4)以及水解反應(Eq. 5)。根據此研究，最明顯的

腐蝕情況發生在氧氣及氫氣互換，通入陽極循環的前 30 圈，經過上述狀態約 80 圈的處理，使陰極的電化學活性面積(ECSA)減少大約 70%。Reiser[57] 等人描述，此碳材腐蝕起因於陽極表面部份覆蓋氫氣的結果，並利用數學模擬此現象，得到在電解質上電位的分佈圖。作者認為當氧氣從陰極穿透至陽極時，足夠產生逆電流。根據這樣碳材腐蝕的機制，可以解釋為何在一連串開啟/關閉的老化後，陰極層會比陽極層薄。突然的電壓改變也會傷害 Nafion 膜。

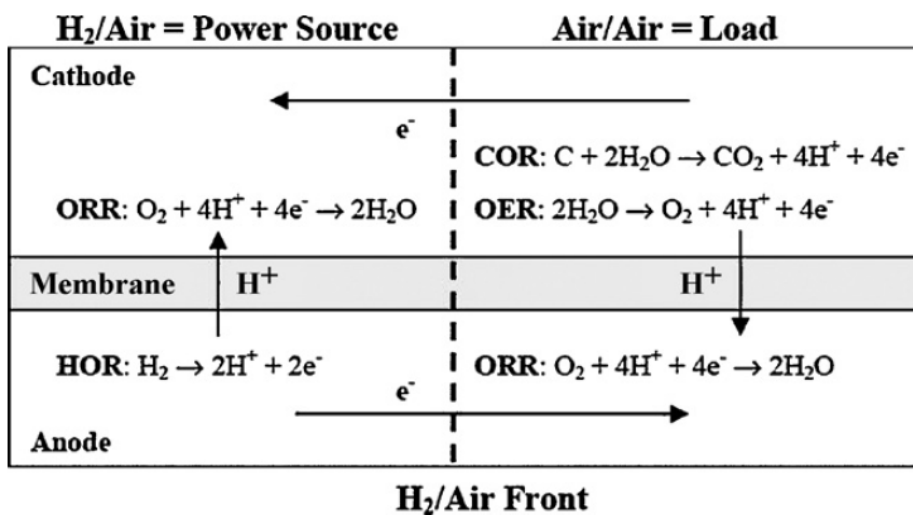


圖 2-5 空氣/燃料界限機制及相對的電化學反應[122]

2-2-3-3 於零度以下啟動 (Cold start-up at subzero temperature)

在低溫啟動為 PEMFC 碳材擔體老化的另一項因子。在零下溫度啟動時，由電極產生的水會瞬間凍結為冰，進而覆蓋住觸媒層上的電化學活性點，因此減少反應的能力，或是堵塞住反應物進料的孔隙，因此，於某處反應物缺乏的狀況下容易發生碳材的腐蝕。電化學面積的減少、離子交換

膜的破壞以及脫層現象都可歸因為低溫啟動對碳材的老化[58,59]。

低溫啟動的情況下，冰的產生是老化的主要原因，因此，燃料電池最低啟動溫度的決定，就相當的重要。Hishinuma 等人[60]比較在不同條件下低溫啟動後的單電池效能，模擬分析顯示燃料電池反應產生的熱足夠使電池在 -5°C 時啟動，但低於此溫度時就必須利用外界提供熱能啟動電池。而 Oszcipok 等人[61]的研究顯示，可攜式燃料電池最低可啟動溫度為 -10°C ，他們表示反應產生的小水滴，由於過冷效應並不會馬上凍結為冰，而是必須經過積聚形成大的水滴後，才會凍結成冰。但如果電池沒有馬上升溫到 0°C 的話，水滴會再結凍為冰。

2-2-3-4 控制電壓(Potential control)

碳材老化腐蝕的速率與電壓值有高相關性，在正常的操作條件下，燃料供應充足時陰極電壓最高約為 OCV (1.0V 或是稍微低一點的值)。Makharia [62]及其夥伴估計電池在 80°C 下及 OCV (0.9V vs. RHE)維持 2000 小時，碳材的重量損失大約 2-5%。碳材腐蝕的比例隨著負載循環上限增加而增加[31]。Roen 等人[63]藉由 on-line mass spectrometry 測量純碳材及作為 Pt 擔體的碳材於循環伏安法後釋放的二氧化碳量，結果顯示電極層中有 Pt 存在時，在同樣低溫的情況下碳材老化較快速，可見二氧化碳的電位峰位置與 Pt 的含量有關。同樣的根據 Maass 的研究[64]指出，過氧化氫會在碳材擔體上產生，而碳材於電觸媒含有 Pt 的情況下，容易在較低的電位產生

氧化的反應[65]。

由於氧化白金層的形成，暴露時間以及高電壓間接影響碳材的腐蝕，碳材表面產生的氧化基包括了 phenols、quinines、lactones 以及 carboxylic acid 等，都可藉由物理的方式偵測到，例如紅外線光譜儀、IR[64]、X-ray photoelectron spectroscopy [66]、thermal desorption of surface oxides[67]以及電化學分析法等[68]。

2-2-4 氣體擴散層的加速老化方法

目前針對氣體擴散層老化或持久度的研究並不多，而此項研究的確有深入探討的必要性。就目前有限的資訊，至少知道水管理不當為氣體擴散層老化的原因之一。

2-2-4-1 In-situ stressor

加速老化的結果顯示，疏水性的降低與操作的條件有關，舉例來說，Borup 等人觀察氣體擴散層疏水性的降低隨著電池的操作溫度增加而加劇[43]。他們也發現在氮氣下操作，氣體擴散層的老化比較不劇烈，而在氧氣下操作的老化結果較嚴重，這歸因於在觸媒層的反應，造成氣體擴散層老化。研究也證明了氣體擴散層上，疏水性材質 PTFE 的濃度，會隨著電池的操作時間改變。Wood 等人利用 SEM 觀察氣體擴散層上 PTFE 粒子的微結構，經過長時間電池操作後，結構有明顯的改變[66]。Schulze 等人[67]觀察到，在未增濕的氣體進料操作 1,600 小時，PTFE 分解而降低電極的疏水性，

此作者也利用 X-Ray photoelectron spectroscopy (XPS)偵測到 PTFE 的分解。老化的結果也造成電極上水的不平衡，同時也失去部份電催化的效能[68]。

論及融化/冷凍循環 (freeze/thaw cycles)對氣體擴散層持久性的影響，Kim 等人[69]經歷 100 次的融化/冷凍循環，從 -40°C ~ 70°C 的循環，重複使水結冰後融化，大大的加速氣體擴散層的分解，並使觸媒層與氣體擴散層產生脫層的現象。

為了研究老化後的效能，Mukudan 等人[70]利用乾冰使融化/冷凍循環的低溫達至 -80°C ，他們的研究也證實了，經過多次的融化/冷凍循環後，會造成界面脫層以及氣體擴散層的破壞，而電池對融化/冷凍循環老化的影響也取決於 MEA 製備的條件，以及氣體擴散層的種類。

此外長時間的操作、重複的氫氣燃料不足、以及高電壓的操作都會造成陽極觸媒層和氣體擴散層微結構或特性上的傷害，因為此兩種材料都是以碳材作回基底。舉例來說，Oszcipok 及其同伴發現[71]在低溫啟動的情況下，氣體擴散層的疏水性損失。檢視對碳材質量損失的影響因素，發現高流率以及熱壓都可能成為老化的加速因子。

2-2-4-2 Ex-situ stressor

為了避免連接氣體擴散層的其他材料老化而影響判斷，使用 ex-situ 的方式來進行氣體擴散層的老化測試，是將氣體擴散層獨立出來進行實驗，而不是利用單電池的實驗方式。Frick 等人[72]將氣體擴散層浸泡於雙氧水

溶液中，模擬電池操作時的複雜環境，發現到老化後重量損失以及觸媒層與氣體擴散層的接觸角增加。Wood 等人[73]將氣體擴散層同樣浸泡在不同含氧量及不同溫度的水中，進行性能測定，發現當浸泡的時間越久、水溫越高，特別是高氧氣濃度時，都會降低氣體擴散層的疏水性。Lee 與 Mérida[74]測量氣體擴散層在穩態下及結凍狀態 (freezing condition) 的 compressive strain，發現經過 1500 小時的老化後有 0.98% 的形變(strain)，他們認為結凍狀態影響氣體擴散層特性，例如：電阻、孔隙度、水汽的擴散等，都被詳加討論，同時作者也認為結凍狀態會弱化觸媒層的結構，及在氣流之下會加速氣體擴散層物質的損失，在 in-plane flow 與 through-plane flow 的情況下氣體的穿透度分別增加為 18% 以及 80%，起因於質量損失的程度不同。

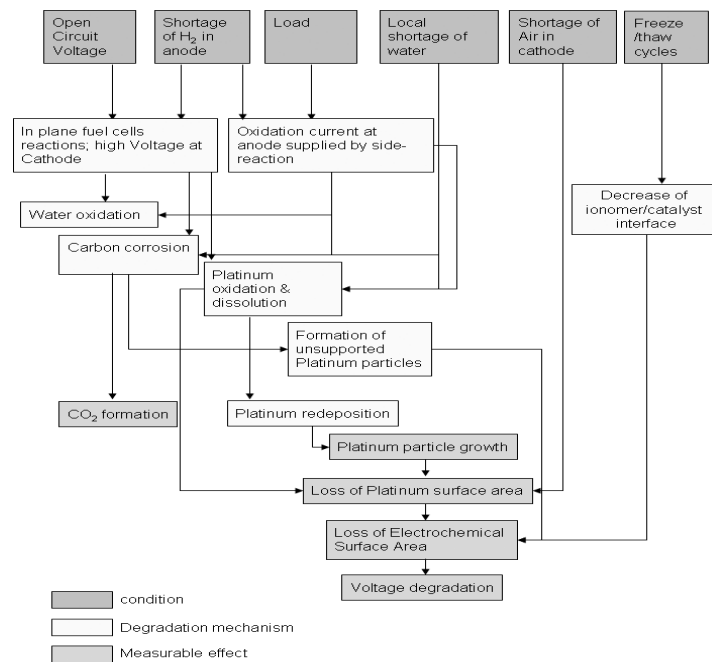


圖 2-6 觸媒電極(GDE)不同老化試驗、老化機制與相對的結果[4]

表 2-2 MEA 各部位老化試驗及相對文獻

Component	General criteria	Failure modes	Available protocols	Reference
Membrane/ MEA	OCV at reduced RH for chemical stability; RH cycling for mechanical degradation	Chemical stability	Fenton's test: 30% H ₂ O ₂ , 85°C, 3 cycles with fresh reagent.	[101]
		Chemical/electrochemical stability	OCV, 90°C, with partially humidified H ₂ and O ₂ (both 30%RH) introduced to anode and cathode, respectively.	[102]
			OCV, 80°C, with dry air and fully humidified H ₂ supplied to cathode and anode, respectively.	[103]
			OCV, 90°C, with partially humidified H ₂ and air (both 30%RH) introduced to anode and cathode, respectively.	[104]
			OCV, 95°C, with partially humidified H ₂ and air (both 50%RH) introduced to anode and cathode, respectively.	[105]
			OCV, 90°C, with partially humidified H ₂ and O ₂ (both 30%RH) introduced to anode and cathode, respectively.	[106]
Mechanical stability	65°C, RH cycling from 30% to 80% or from 80 to 120% with 30min/step, with air supplied to anode and cathode.	[102]		
	80°C, RH cycling from 0 to 150% with 2min/step, with air supplied to anode and cathode sides.	[107]		
Chemical and mechanical stability	Humidity cycle: N ₂ /N ₂ , 80°C, RH of inlet gases cycled between 0 and 100%RH every 30 min.	[106]		
	Load cycle: H ₂ /O ₂ , 50%RH, 80°C, load cycled between 10 and 800mAcm ⁻² (7min/3min).	[106]		
Catalyst/ catalyst layer	Potential cycling; acid washing; elevated temperatures; fuel or oxidant contaminants	Pt and/or Pt alloy chemical and electrochemical stability	80°C, 100%RH, step change (30s/step) in voltage from 0.6 to 0.96V with air on cathode and H ₂ on anode.	[106]
			80°C, 100%RH, 20mVs ⁻¹ , linear sweep in voltage from 0.6 to 1.2V with N ₂ on cathode and H ₂ on anode.	[106]
			60 or 80°C, 50 or 100 %RH, with N ₂ on cathode and H ₂ on anode, 10mVs ⁻¹ , from 0.1 to either 1.0 or 1.2V.	[106]
			80°C, 100%RH, cathode 1.2V relative to anode, with N ₂ on cathode and H ₂ on anode.	[108]
			80°C, H ₂ with 226%RH at anode, air with 100%RH at cathode, 10mVs ⁻¹ potential	[109]

			<p>cycling from 0.1V to 1.2V.</p> <p>80°C, 100%RH, step change (30s/step) in voltage from 0.6 to 0.9V with N₂ on cathode and H₂ on anode. [110]</p> <p>20°C, 0.5MH₂SO₄, potentiostatic treatment 1.2V (vs. RHE). [104]</p> <p>40 or 80°C, 1MHClO₄, potential cycling between 0.85V and 1.4V (vs. RHE). [111]</p>	
Carbon support		Carbon support stability	<p>80°C, 100%RH, Potential hold at 1.2V, with N₂ on cathode and H₂ on anode. [112]</p> <p>80°C, 100%RH, Potential hold at 1.5V, with N₂ on cathode and H₂ on anode. [113]</p> <p>OCV, 80°C, with partially humidified H₂ and air (both 66% RH) introduced to anode and cathode, start/stop cycles between H₂/air (45/100 sccm) for 30s and air/air (45/0 sccm) for 20s. [113]</p> <p>50°C, with fully humidified 4% H₂/N₂ and He for anode and cathode respectively, 2mVs⁻¹ potential cycling between 0.04V and 1.2V (vs. RHE). [114]</p> <p>95°C, 80%RH, potential hold at 1.2V, with N₂ on cathode and H₂ on anode. [104]</p>	
GDL	Chemical oxidation in hydrogen peroxide(H ₂ O ₂); elevated potential; low humidity	Chemical/electrochemical oxidation	<p>DI water, 60 or 80°C, purged with N₂ or air. [115]</p> <p>15wt% H₂O₂ at 82°C. [109]</p> <p>1MH₂SO₄, under potentiostatic treatment of 1.2V (vs. RHE). [116]</p> <p>80°C, with fully humidified H₂ and N₂ for anode and cathode respectively, 1.2V (vs. RHE). [123]</p>	
		Mechanical stability	Compressive stress at 80°C and 200psi Freeze-thaw cycles between -35 and 20°C. [117]	

2-3 老化後的測試指標

2-3-1 膜老化特性判斷

2-3-1-1 氟離子流失速率

從燃料電池排出的水所測得的氟離子濃度和 Nafion 膜的老化有關。氟化物濃度的分析可以採用離子層析儀或是離子選擇性電極。近年來發展出一種以氟離子選擇性電極的測量方法，可以做連續監測。

早在 1980 年代，已建立的 Hamilton Standard 認為，質子交換膜燃料電池的壽命和氟離子的釋放速率有關。此項結論也得到杜邦公司的證實。在最近的研究中指出，氟離子的釋放速率和氟在膜中一開始的含量有關。以 25 μm 厚度的膜，每平方公分含有 3.8mg 的氟。此項研究指出，膜在幾乎穩定的狀態下，所釋出的氟離子含量為每小時 0.01 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ，在 6,000 小時後有 2% 的氟釋放。若在較為嚴苛的環境下，氟離子的釋放速率為每小時 3 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 。此研究也談到，流出水的 pH 值也和氟離子的濃度有所關聯，因此若測量水的 pH 值，也可以知道膜的老化情形。

2-3-1-2 氫氣橫越速率

化學及應力剝蝕都可能導致氣體橫越量增加。氫氣橫越量可以藉由電化學方法測得。燃料電池的陰極通入氫氣，設定的電壓比陽極高約 0.4 伏特。擴散到陰極的氫氣將會被氧化，而產生的質子則回到陽極且被還原成氫氣，測得的電流正比於氫氣橫越量。

氫氣橫越量也正比於陽極氫氣的分壓，並且可以反映在測量到的電流。對厚度為 50 μm 的 Nafion -112 膜，一開始測得的橫越電流為 1 mA/cm^2 atm；在接近電池壽命末端時，量測到的電流為 13 mA/cm^2 atm。氧氣的橫越速率則不經由內部測量，膜的對氧氣的穿透度通常是氫氣的一半。

2-3-1-3 開環電壓測量

開環電壓可以作為簡易評估反應氣體橫越的一種指標。然後，和電流測量方法比較，選擇性較差，並且也無法定量。此種測量方法和氟離子流失量呈負相關。在一篇研究中，受損的膜在開環電壓測試下呈現衰退的現象，由一開始的 1V 降到 0.7V，同時，氟離子的釋放量為 60 $\mu\text{g}/\text{day cm}^2$ 。然而，若是無受損的膜進行開環電壓測試，則可得到幾乎穩定的電壓值，並且氟離子的流失率微乎其微。

2-3-1-4 質子交換膜的外部測量

外部測量，通常以顯微鏡觀測膜裂解以及變薄的程度。此外，EDX 或其他化學分析儀器可以判別污染物的存在。FNMR 也常被用來觀察 PFSA 膜化學結構的改變以及老化後的產物。X 光繞射則被用來判斷老化後的晶形改變。

2-3-2 觸媒電極老化分析指標

由燃料電池發展的現況，許多不同的解析方法：包括電化學方法及物

理或化學方法等，可用來評估觸媒層的老化現象。這些方法可幫忙分析的訊息，如觸媒形態(觸媒層表面或交接處，觸媒粒子粒徑分佈)、元素含量及分佈，觸媒層內部的原子結構。此外，還可以用電化學特性得知觸媒層在電池系統中的特性。表 2-3 歸類出近來常用的分析方法。其中，常用的工具大致可區分為三類：形態觀察、電化學診斷以及其他分析方法。

2-3-2-1 形態觀察

在穿透式電子顯微鏡(TEM)的幫助下，可以用內部或外部測量的方式得知老化過程中微米或奈米粒子的尺寸變化。但此方法較為不足的是，TEM 偵測具有破壞性，且有觀察區域上的限制。近年來，將含有懸浮觸媒的 TEM 探測網與 RDE 並聯成工作電極。Mayrhofer[75]等人則觀察到實驗前後相同的觸媒區域，此種方法和傳統的 TEM 比較之下較為先進；掃描式電子顯微鏡(SEM)和 Energy Dispersive Spectroscopy (EDS)結合可以用來偵測觸媒層的厚度和表面改變的情形。

除了 TEM 及 SEM，也有其他儀器可供觸媒層分析。Bussian[76]等人藉由 CP-AFM (conductive probe atomic force microscopy)定量算出質子交換膜燃料電池的電化學活性面積。Inaba[77]等人則利用光學顯微照相，觀察 Pt/C 觸媒的結塊情形。Garzon 及 Lau[78]利用 X-ray CT(X-ray computer tomography)觀測觸媒層在不同加速實驗後的改變情形。電子探測分析(Electron probe micro-analyzers)則可看到觸媒表面圖像以及鉑的分佈情況，

並且被證明對觸媒層老化有極高的敏感性[79,80]。最近的電子顯微鏡技術利用不同解析度及其他優點可判斷形態變化、元素遷移及粒子在觸媒層中結塊情形。

2-3-2-2 電化學分析

電化學表面積(ECSA)對觸媒性能而言是個重要的指標。它可以藉由循環伏安圖中白金上 H 原子的吸附充電面積計算求得。無論是 in-situ(單電池)或 ex-situ(半電池)所偵測的循環伏安圖，都是用來求電化學活性面積的常用方法。利用 CO-stripping voltammograms (COSV)能夠偵測氫氣吸脫附的峰值，並計算電化學活性面積[81]。同時，循環伏安圖也可以提供氧氣還原活性的資訊，可以由氧氣還原電位的峰值判斷活性大小[82,83]，或是由電雙層充電的特性偵測碳材的特性[84]。

Electrochemical impedance spectroscopy (EIS)也是應用在燃料電池偵測的重要分析工具，對觸媒層而言，觸媒表面積、觸媒負載量、觸媒的性能，都可以藉由 EIS 獲得[85]。此外，極化曲線(I-V 曲線)的測量，無論是在穩態以及非穩態下測量，也是常用來分析電池性能的非破壞性方法。從極化曲線可以獲得些分析電池效能的重要參數，例如：白金觸媒的質量活性可定義為單位白金重量所產生的電流(Ag^{-1})，在相對標準氫參考電極 0.9V 下獲得的極化曲線來定義。根據 Shao 等人[86]的研究，Linear sweep voltammograms (LSV)同樣可用來分析燃料電池在不同的老化操作後在表面

上產生的老化情形。

2-3-2-3 其他分析法

除了結構分析及電化學分析外，元素或原子結構分析技術也用來定量分析微觀或巨觀下觸媒層老化前後的改變。inductive coupled plasma (ICP) 以及 atomic adsorption spectroscopy (AAS) 都可以用來分析觸媒層白金含量的變化[87,16]。Guilminot 等人[18]成功地利用 ultraviolet spectroscopy (UV) 偵測 Pt^{z+} 的出現。對於碳材擔體特性的分析，mass spectroscopy (MS)、gas chromatograph (GC) 以及加熱脫附的方法，可用來分析碳材表面形成的氧化物。

針對原子結構分析，X-ray diffraction (XRD) 以及 X-ray photoelectron (XPS) 常用來分析老化試驗中白金粒子大小或是表面電性結構的變化 [79,86,88]。

表 2-3 老化測試指標與相對文獻

Physical/chemical methods	Characteristic	Technology	Information of the catalyst	Reference
	Morphology or Pt distribution analysis	TEM (transmission electron microscopy)	Topography investigation and particle size distribution.	[21,22,94,79,84,92,93,95]
		SEM or FEG-SEM or SEM-EDS (scanning electronic microscopy or Field-emission gun scanning electron microscopy or scanning electron microscopy combined with energy dispersive spectroscopy)	Topography investigation and elemental distribution analysis of a cross section of an MEA or CL.	[21,22,23,87,95,96]
			Topography investigation and determine the ion exchange capacity change.	[19,23, 38,40,48]
		AFM (atomic force microscopy) or CP-AFM (conductive probe atomic force microscopy)	Morphology of the surface of the carbon substrate.	[80,96]
		Optical micrography Dispersion of Pt/C catalyst on	glassy carbon disk electrodes.	[81]
		3-D X-ray CT (3D X-ray computer tomography)	Investigate changes in the internal morphology, Pt distribution and carbon content, etc.	[82,83]
		EPMA (electron probe micro-analysis)	Characterize the Pt content through the cross-section of the MEA.	[84,85]
	Elemental content analysis	AAS (atomic adsorption spectroscopy)	Investigate the Pt content in the Pt/C catalyst.	[87]
		ICP or ICP-AES or ICP-MS (inductively coupled plasma or inductively coupled plasma combined with atomic emission spectrometry or inductively coupled plasma combined with mass spectrometry)	Investigate the amount of metal content.	[18,21,23]
		TGA-MS (thermal gravimetric analysis coupled with on-line mass spectrometry)	Characterize the oxygen content of electrochemically oxidized Vulcan carbon support.	[20]

		UV (ultraviolet spectroscopy)	Detect the presence of Pt^{z+} ionic species ($z = 2,4$) in decantation solution of membrane.	[22]
		Ion selective electrode	Detect the release of fluoride.	[24,97,98]
	Atomic structure analysis	XAS (X-ray absorption spectroscopy)	Give information about the atomic structure of the catalyst, mainly of the surface atoms.	[99]
		XPS (X-ray photoelectron spectroscopy)	Surface oxygen content or electronic structure change of other surface elements.	[23,86,91]
		LRS (laser Raman spectroscopy)	Detect the degree of structural disorder of carbon.	[89]
		XRD (X-ray diffraction)	Pt particle average sizes and crystallinity of alloy materials analysis.	[22,64,79,86,88]
Electrochemical methods	Potential or current scanning	IV (polarization curve)	Characterize cell performance by potential vs. current density underspecialized conditions.	[21,23,88,89]
		LSV (linear sweep voltammetry) Obtain some detailed information	about the degradation mechanism by position shift of the potential peak.	[91]
			Determine the gas crossover.	[18,19, 30]
	CV based scanning	CV (cyclic voltammetry)	Determine the ECSA of Pt by hydrogen adsorption.	[22,23,79,87,89,84, 95]
		COSV (CO-stripping voltammetry)	Determine the ECSA of Pt by CO oxidation.	[22,23,79,86]
	Impedance	EIS (electrochemical impedance spectroscopy)	Characterize the polarization resistance (especially for ohmic resistance and charge transfer resistance).	[18,21]

2-4 資料彙整小結

2-4-1 各部位的加速老化方法

1. 離子交換膜老化加速－以相對溼度、融化/冷凍循環、開環電壓、Fenton's

等四種方式；

2. 觸媒層加速老化－改變溫度及相對溼度操作、控制電壓、循環負載、污染物質等四種方式；
3. 碳材擔體的加速老化方法－燃料不足、空氣/燃料界限造成的腐蝕、於零度以下啟動、控制電壓等四種方式；
4. 氣體擴散層的加速老化方法－In-situ stressor、Ex-situ stressor 兩種方式。

對膜電極組的加速老化中，美國能源局的資料較具公信力，使用過的

方法整理如下[103, 106, 113]：

編號	電壓/電流	溫度, °C	濕度, %RH		流量, sccm		時間	文獻編號
			陽極	陰極	陽極	陰極		
Membrane								
1	OCV	80	100%, H ₂	0%, air				103
2	OCV	90	30%, H ₂	30%, O ₂				106
3		80	0%, N ₂ 100%, N ₂	0%, N ₂ 100%, N ₂			30 min 30 min	106
4	10 mA/cm ² , 800 mA/cm ²	80	50%, H ₂	50%, O ₂			7 min 3 min	106
Catalyst layer								
5	0.6→1.2V 30 sec/step	80	100%, H ₂	100%, air				106
6	0.6→1.2V 20 mV/sec	80	100%, H ₂	100%, N ₂				106
7	0.1→1.0V or 1.2V 10 mV/sec	60 or 80	100%, H ₂	100%, N ₂				106
Carbon support								
8	OCV	80	66%, H ₂ 66%, air	66%, air 66%, air	45 45	100 0	30 sec 20 sec	113
9	1.5V	80	100%, H ₂	100%, N ₂				113

2-4-2 老化後的測試指標

1. 膜老化特性判斷—氟離子流失速率、氫氣橫越速率、開環電壓測量、質子交換膜的外部測量四種；
2. 觸媒電極老化分析指標—形態觀察、電化學分析、其他分析法三種。

參、加速老化方法與指標測試

3.1 本研究加速老化的方法與測試指標

根據第 2-4 節的結果，也為了驗證與尋求較佳老化方法與條件，本研究提出四種加速老化的方法，詳細步驟敘述於後續各節：

1. 半電池老化：0.1M 硫酸為電解質，在-0.2~1.2V 間進行電位掃描，電位掃描速率為 100~500 mV/sec，共掃描 3000~10,000 圈。此老化方法為一般電極觸媒最常使用的方法，旨在測試觸媒活性。
2. 單電池循環伏安法：氫氣增濕溫度為 70⁰C，氮極增濕溫度為 60⁰C 下，以 20~500 mV/s 作電位掃描，掃描的範圍介於 0~1.2V 之間，掃描 1000 至 5000 圈。此老化方法旨在測試單電池組裝下觸媒活性。
3. 單電池循環電流負載：氫氣增濕溫度為 70⁰C，氧氣增濕溫度為 60⁰C 下，循環控制電流，電流變化載於第 3-6 節。此老化旨在測試觸媒活性。此老化方法旨在測試單電池組裝下觸媒活性。
4. 單電池無濕度定電流：將膜電極組處於未增濕的情況下，通以氫氣與氧氣下，強制以 1.8A (電流密度 0.372A/cm²) 電流放電 5、15、30、60 分鐘。此老化旨在測試質子交換膜的強度。

選定的四項測試指標為：

1. 電化學活性面積—半電池系統以 1M H₂SO₄ 水溶液中，在-0.2~1.2V (Ag/AgCl)間以 10 mV/sec 速率掃描電位，由循環伏安圖中計算電化學活

性面積，以表現觸媒活性的變化。單電池系統則陰陽兩極直接通入氮氣，在 0~1.2V 間進行電位掃描。循環伏安分析法基本原理簡述於附錄一。

2. 白金析出量—以熱重分析儀分析老化前後觸媒中的白金含量，以計算白金觸媒的溶出量。
3. 觸媒粒徑—以 X 光繞射儀與穿透式電子顯微鏡決定白金觸媒粒徑變化。
4. 極化曲線—以單電池在氫氣增濕瓶溫度 70°C，氧氣增溼瓶溫度 40°C，電池溫度 55°C 下測試電池的整體放電性能，是燃料電池最重要測試指標。

3-2 實驗設備與材料

藥品名稱	供應商	規格
Nafion 117	Dupont	厚度 0.007in.
硫酸(H ₂ SO ₄)	Fisher	95.5%ACS 級
Nafion 溶液	Aldrich	5%
商用觸媒 PtRu/C	E-TEK	Pt + Ru 20%
碳紙	Toray	50%疏水處理
碳布	Toray	
氮氣(N ₂)	雲山行	99.9%
氧氣(O ₂)	雲山行	99.9%
氫氣(H ₂)	雲山行	99.9%

3-3 膜電極組的製備

3-3-1 電極漿料以及氣體擴散電極的製備

1. 估計調配電極漿料(ink)所需之觸媒、Nafion 溶液、溶劑以及水的使用量，
原則是觸媒中的碳重與乾燥後的 Nafion 重量，比例為 7 比 3，溶劑與 Nafion 溶液同重(Pt : C : Nafion = 7:28:4)。
2. 秤取適量的觸媒於 10ml 容器中依序加入容濟水 Nafion 溶液。
3. 將上述的電極漿料以磁石攪拌器攪拌 30 分鐘。
4. 將電極漿料放入超音波震洗器中震盪 30 分鐘。
5. 重覆一次步驟 3、4。
6. 持續以磁石攪拌至塗布前。
7. 塗布於 $2.5 \times 2.5 \text{cm}^2$ 之碳紙上。
8. 塗布後於室溫下陰乾，得氣體擴散電極。

3-3-2 熱壓法製備膜電極組

1. 將由前述的到的氣體擴散電極二片分別置於 Nafion 膜的兩側。
2. 於熱壓機溫度為 135°C ，將上述組合置入熱壓機中，並予以密合(位施壓)30 秒，接著加壓 $25\text{kg}/\text{cm}^2$ 維持 90 秒。
3. 停止加壓，熱壓機上下版分開，取出膜電極組置於室溫下冷卻後，進行放電測試及老化測試。

3-4 半電池的組裝

半電池實驗裝置：如圖 3-1 所示，採用三極式半電池測試裝置：對電極、工作電極以及參考電極。其中，工作電極如圖 3-2：依序由白金片、觸媒及最外層的墊片以固定其反應面積為 π 平方公分。對電極為白金片，參考電極採 Ag/AgCl 商用參考電極，電解液則為硫酸溶液。

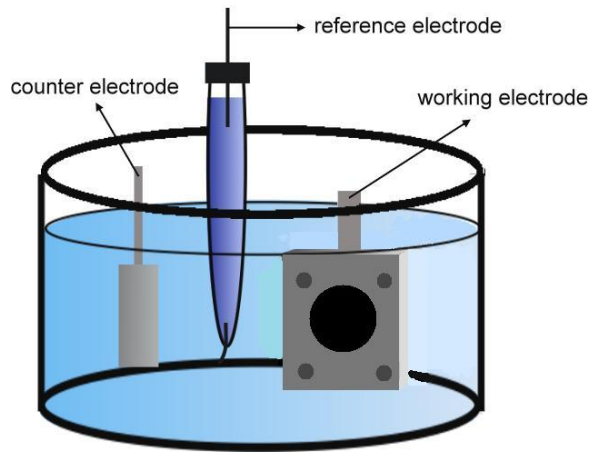


圖 3-1：半電池裝置圖，採用三電極模式

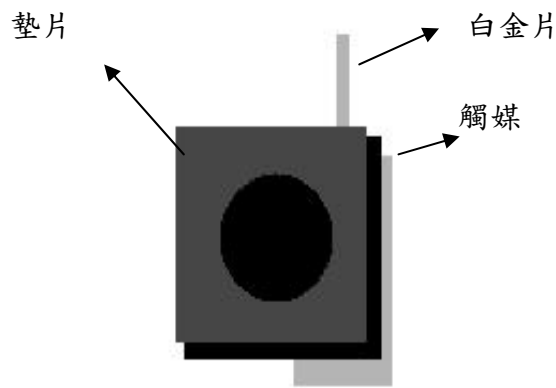


圖 3-2：工作電極簡圖

3-5 半電池之老化條件

所選定主要是以 cyclic voltammetry (循環伏安法) 對半電池進行老化測試。除了上一節所述的三電極組外，其電解液為硫酸水溶液。如圖 3-3：將電解槽與電化學分析儀以線路連接，在室溫下進行掃瞄，溶液不加以攪拌。其老化因子包含：掃瞄速率、掃瞄圈數以及電解質的強酸濃度等等。在上述不同的老化條件下，對白金觸媒進程度不等的老化。其老化掃瞄電位範圍為-0.2~1.2V。除了以循環伏安法進行老化以外，更以此法所得的循環伏安圖譜，可判定其電化學活性面積，此部份將在下章節詳加討論。

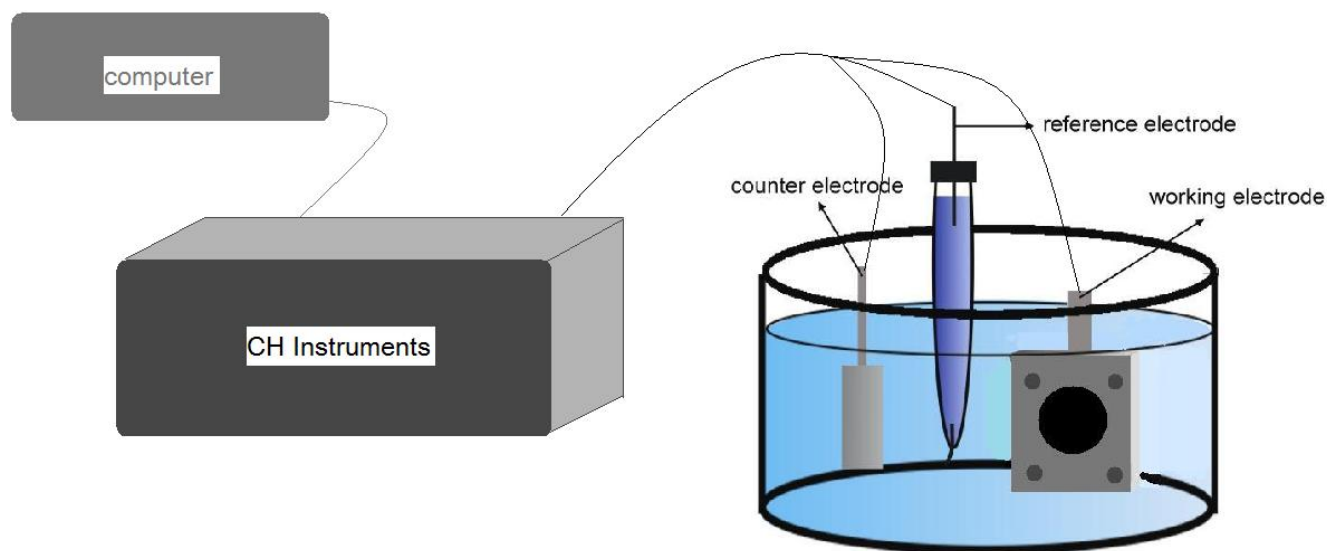


圖 3-3：電解槽與電化學分析儀以線路連接，並以電腦進行數據紀錄

3-5-1 老化因子—老化圈數

在上節中的半電池實驗裝置，選定老化速率為 500mV/s 及硫酸濃度為

4M 的環境下。啟動電化學分析儀進行掃瞄，對半電池施予至少 3000 圈 ~10000 圈不等的老化圈數，再由後續的分析結果判斷其老化程度。

3-5-2 老化因子—老化速率

在設定相同的圈數(3000 及 10000 圈不等)及硫酸濃度為 4M，採取不同的老化掃瞄速率，以最低為 100mV/s 及最高為 500mV/s 進行老化程度比較。

3-5-3 老化因子—電解質的強酸濃度

選定相同老化圈數及老化速率為 500mV/s，採不同的硫酸濃度，使觸媒在 0.1M 及 4M 的硫酸環境下進行老化。

3-6 單電池的組裝

單電池系統如圖 3-5 所示，電池的組裝則如圖 3-6 所示詳如：

1. 取二塊碳布分別置於膜電極組的兩側作為電池反應的擴散層
2. 在 MEA 兩側放置鐵氟龍墊片(D1, D2)，主要用來維持電池氣密，D2 墊片中溝槽的目的，在使氫氣可擴散至參考電極表面，且避免參考電極直接碰觸到陽極流場版，造成與陽極導通而失效。
3. 墊片外側是用來做為氣體流場板的石墨塊 (C)。
4. 流場板外側是銅電流收集器(B)。
5. 電流收集器外側是方便組裝及加熱用的不銹鋼塊 (A)。
6. 最後以壓力閥將上述元件串連密合鎖上完成組裝(壓力為 10/cm²)，整個單電池組組裝完成後置入電池放電測試系統中。

7. 先分別對陰極及陽極二側管路通入氬氣進行系統測漏的工作，待確定管路已完全密封後分別通入氧氣與氫氣。
8. 以氧氣側為正極，氫氣側為負極，連接到電子負載機 (electronic load) 上，第一次操作之膜電極組，需於電池溫度 55°C 、氫氣增濕溫度 70°C 下，設定 0.3V 放電 24 小時以上活化之，使膜電極組達到其最佳性能。
9. 待電池放電電流達穩定後，由低電流至高電流設定不同的放電電流，並記錄穩定的放電電壓，以獲得電池放電之極化曲線。

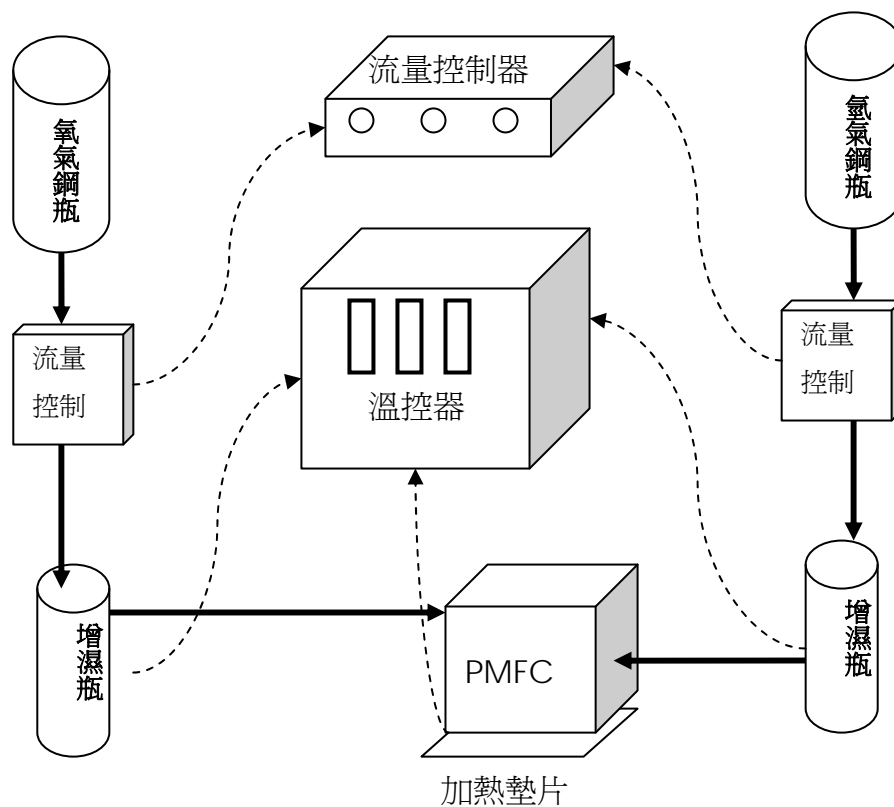


圖 3-6. 單電池系統組裝

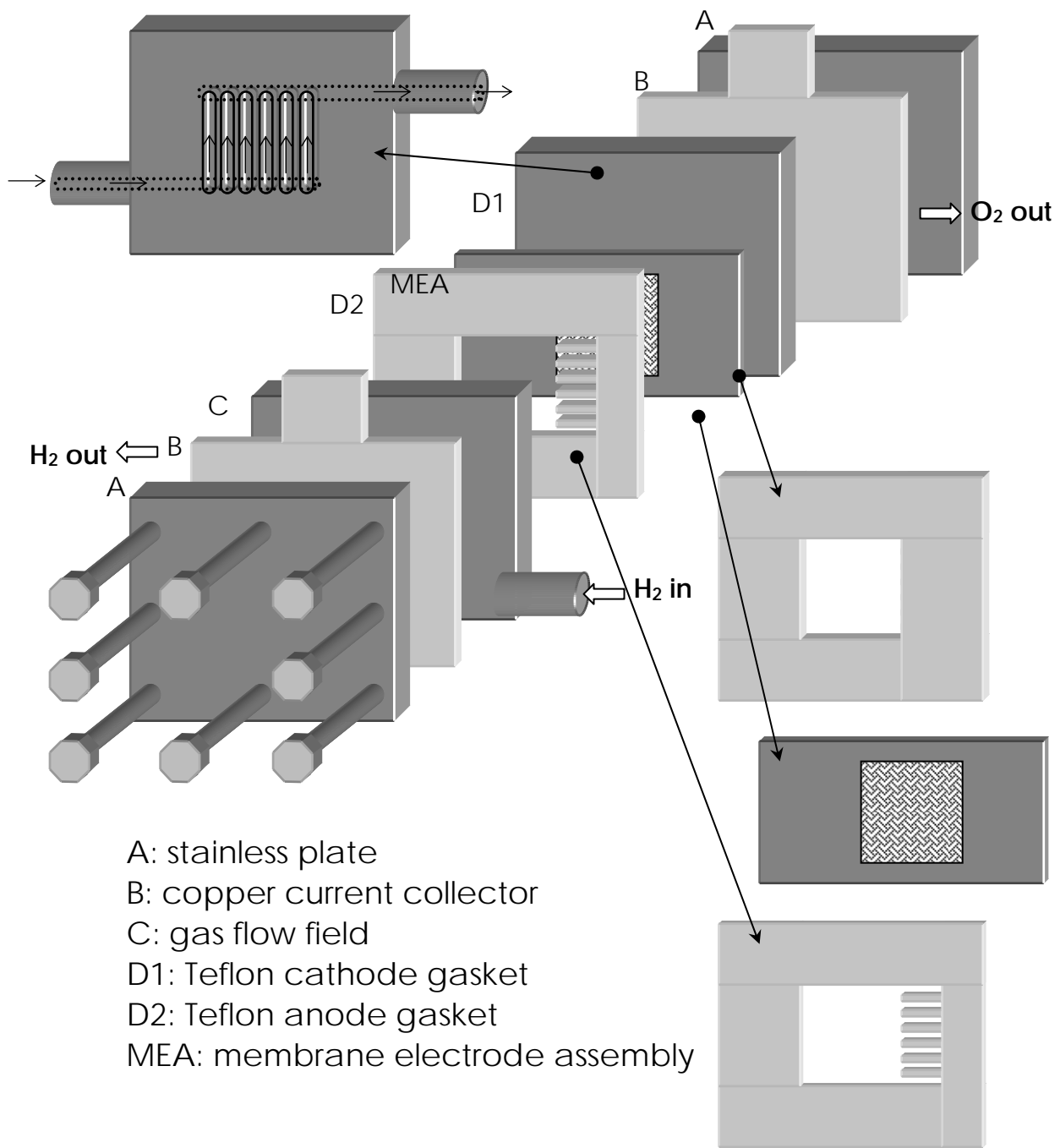


圖 3-5.單電池放電系統測試圖

3-7 單電池之老化條件

3-7-1 循環伏安法

1. 陽極(對電極)與參考電極進料氣體為氫氣，增濕溫度為 70⁰C，陰極(工作電極)進料氣體為氮氣，增濕溫度為 60⁰C。
2. 掃描範圍為 0 - 1.2V(相對氫氣進料的陽極端)，探討 20, 50, 100, 500 mV/sec 掃描速率下對老化效果的影響。
3. 針對氫氣氧化的氧化峰作積分，取得 MEA 的觸媒電化學活性面積。

3-7-2 循環負載法

在陽極(對電極)與參考電極進料氣體為氫氣，增濕溫度為 70⁰C，陰極(工作電極)進料氣體為氧氣，增濕溫度為 60⁰C 下，控制系列電流的對 MEA 進行老化，循環負載如下表，以每 30 個循環為一期，分別在不同的期間進行極化曲線的測量，檢視此循環負載對膜電極組老化的結果。

表 3-1. 循環負載之電流流程

Step	Duration / s	Current / Amps
1	10	0.00
2	20	1.50
3	30	3.30
4	10	0.00
5	20	1.50
6	30	3.30

3-7-3 定電流強制放電老化

將膜電極組處於未增濕的情況下，在陽極進料氣體為氫氣，陰極進料氣體為氧氣，強制以 1.8A (電流密度 $0.372\text{A}/\text{cm}^2$) 電流放電，分別記錄比較 5、15、30、60 分鐘的老化結果。

3-8 老化測試

3-8-1 以循環伏安法測定氫氣還原電化學活性面積

3-8-1-1 半電池測試

如同圖 3-3 半電池裝置，電解槽置入硫酸水溶液，以白金片為相對電極，Ag/AgCl 商用電極為參考電極。電解槽與電化學分析儀以外線路連接進行循環伏安實驗，電位掃瞄範圍為 $-0.2\sim 1.2\text{V}$ ，以掃瞄速率 $10\text{mV}/\text{s}$ 進行 20 圈的掃瞄；或觀察其 I-V 曲線，掃瞄直至其圖形重疊不再有明顯變化為止。從此循環伏安圖譜在相對 Ag/AgCl 的參考電位約 $-0.2\sim 0.2\text{V}$ 間可得氫氣還原峰圖形。在 I-V 曲線下，將電位 $-0.2\sim 0.2\text{V}$ 間的氫氣還原峰加以積分，即電量，將此電量除以電量與電化學活性面積之轉換係數 0.21mC cm^{-2} ，為求得白金觸媒所具有的氫氣吸附面積，其值再除以電極面積 3.14cm^2 ，接著再除以白金觸媒每平方公分所佔的克數 0.4mg cm^{-2} 。以上述計算過程，可求得氫氣吸附峰面積 (m^2g^{-1})。

3-8-1-2 單電池測試

在單電池老化前後，以氫氣為陰陽兩極進料，電位在 $0\sim 1.2\text{V}$ 間以 $10\text{mV}/\text{sec}$ 速率進行循環掃描，得循環伏安圖。根據 3-8-1-1 的方法可求得電

化學活性面積。

3-8-2 極化曲線

將以各方法老化的膜電極組在上述電池放電系統中，以氧氣側為正極，氫氣側為負極，連接到電子負載機 (electronic load) 上，同樣為電池溫度 55°C 、氫氣增濕溫度 70°C 下，氧氣增濕溫度為 40°C ，由低電流至高電流設定不同的放電電流，並記錄穩定的放電電壓，以獲得電池放電之極化曲線。

3-8-3 穿透式電子顯微鏡分析(TEM)

穿透式電子顯微鏡可用於觀察觸媒上金屬粒徑與分布情形，其樣品製備方法如下：

1. 將微量的觸媒與適量的甲醇混合至於樣品瓶中。
2. 將此瓶置於超音波震盪器中震盪約 1 分鐘，使觸媒均勻分散。
3. 以鑷子夾住鍍碳銅網於瓶內撈取分散液數次，撈完後以無塵紙吸走多餘的溶劑，將已吸附觸媒的銅網置於樣品盒中烘乾並保存等待分析。

3-8-4 X 光繞射分析(XRD)

1. 將適量的觸媒填裝與具有粗糙凹槽的玻璃載具中。
2. 用載玻片將凹槽觸媒壓平整緻密的玻璃載具直立時,避免待測觸媒掉落。
3. 填裝完成之載具置入儀器內進行分析。
4. 設定掃描範圍從二倍角 2θ 為 $20^{\circ}\sim 80^{\circ}$ ，掃描速率 $4\text{degree}/\text{min}$ 。

5. 分析結果與標準圖譜進行比較，已確認材料的晶型與粒徑。

3-8-5 熱重分析

1. 先量測白金秤盤的重量，再取約 5~10mg 的觸媒與白金盤中，置入儀器中。
2. 設定加熱程序，先維持 30⁰C 五分鐘，再 10⁰C min⁻¹ 升溫速率，由 30 度升溫至 700⁰C，接著維持 700⁰C 5 分鐘。
3. 得相關圖譜後儲存並降溫。

肆、老化分析與驗證

4-1 半電池老化測試指標

4-1-1 循環伏安法老化

4-1-1-1 濃度對老化程度的影響

半電池老化測試中，在室溫下進行掃瞄速率為 500mV/s、硫酸水溶液濃度為 4M 的環境下進行老化，以上一小節所述之循環伏安法進行 3000 圈的老化實驗；而在相同的掃瞄速率以及相同掃瞄圈數之下，改變硫酸水溶液濃度為 0.1M 作為對照，兩組實驗在經老化之後，再以 10mV/s 之循環伏安法掃瞄得其 i-v 曲線，其結果如圖 4-1-1、圖 4-1-2。另外，另一組實驗如同上述步驟，唯增加圈數至 10000 的掃瞄圈數。如圖 4-1-3、圖 4-1-4。

從圖可得知：此兩組實驗，在老化之後，氫氣還原峰明顯變小。其中，硫酸水溶液濃度 4M 時產生的氫氣還原峰遠大於濃度 0.1M 時產生的氫氣還原峰，因其高濃度之下其電化學反應較為劇烈，故產生的氫氣較多。此外，由電化學活性面積數據顯示：在老化圈數較少情況下，高濃度的硫酸水溶液造成電化學活性面積損失比例下降要高於低濃度的硫酸水溶液，即老化程度較顯著。但當掃瞄圈數達到 10000 圈時，觸媒在高速率的掃瞄下，已遭到一定程度的老化，即硫酸濃度的影響已小於高速掃瞄的破壞，因此在電化學活性面積的損失率在高濃度硫酸水溶液及低濃度硫酸水溶液的老化程度並無明顯的差異。

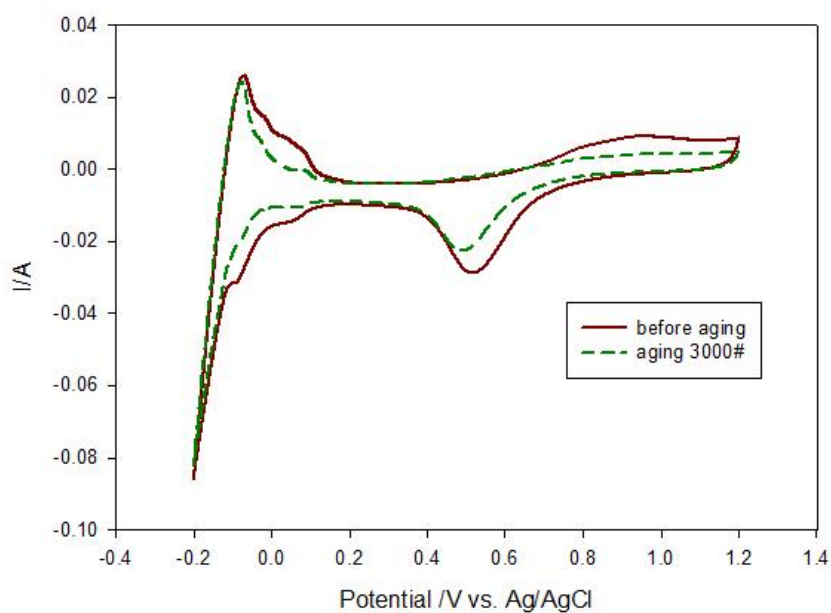


圖 4-1-1：室溫下進行掃瞄速率 500mV/s、硫酸水溶液 4M、老化圈數為 3000 圈之老化前後結果

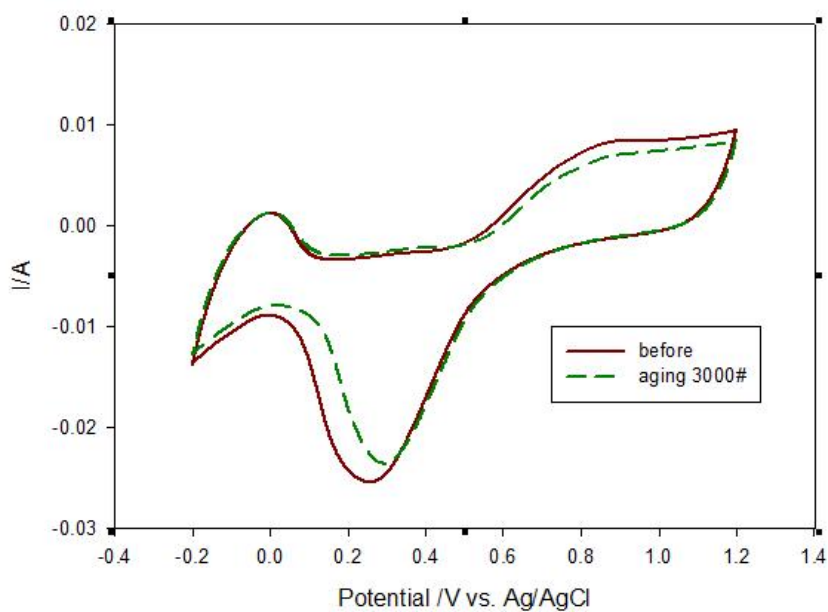


圖 4-1-2：室溫下進行掃瞄速率 500mV/s、硫酸水溶液 0.1M、老化圈數為 3000 圈之老化前後結果

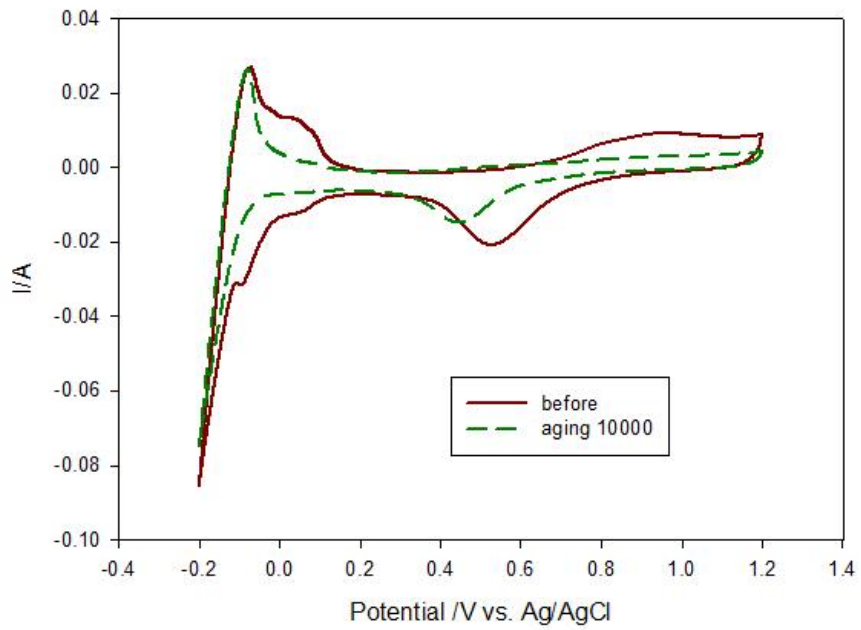


圖 4-1-3：室溫下進行掃瞄速率 500mV/s、硫酸水溶液 4M、老化圈數為 10000 圈之老化前後結果

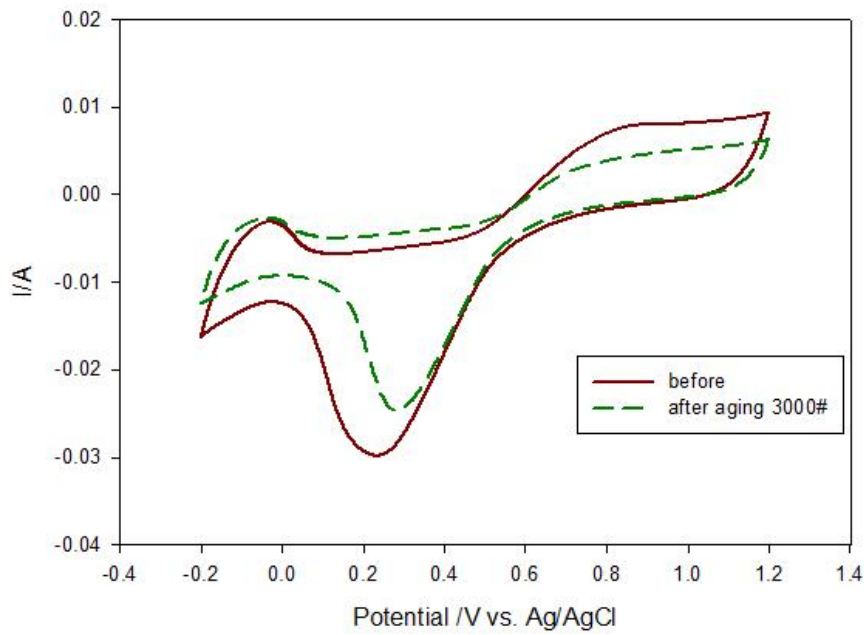


圖 4-1-4：室溫下進行掃瞄速率 500mV/s、硫酸水溶液 4M、老化圈數為 3000 圈之老化前後結果

表 4-1-1：不同硫酸濃度下電化學面積殘留率

老化條件	電化學活性面積 (m ² /g)		殘留活性面積百分比 (%)
	老化前	老化後	
500mV/s、4M、老化圈數 3000#	101.51	59.45	58.57
500mV/s、0.1M、老化圈數 3000#	23.78	23.24	97.69
500mV/s、4M、老化圈數 10000#	74.67	66.47	49.84
500mV/s、0.1M、老化圈數 10000#	13.54	6.92	51.14

4-1-1-2 掃瞄圈數對老化程度的影響

同樣以循環伏安法對半電池進行老化，在濃度 4M 的硫酸水溶液中、以掃瞄速率 500mV/s 進行老化。每老化 1000 圈後，再以 10mV/s 進行掃瞄 20 圈以得到循環伏安圖譜。此步驟重覆十次，直到老化的總掃瞄圈數達 10000 圈為止。其循環伏安圖譜如圖 4-1-5、圖 4-1-6。由圖譜可以得知：隨著老化圈數增加，其氫氣還原峰面積依序遞減，顯示電化學活性面積因觸媒被逐漸老化，產生的氫氣量愈來愈少。其老化圈數及電化學活性面積殘留比例如表 4-1-2，其老化圈數與電化學活性面積殘留比例趨勢如圖 4-1-7。

另一組對照的實驗，則是同樣以老化掃瞄速率 500mV/s、但是在濃度 0.1M 的硫酸水溶液下進行老化。同樣每老化 1000 圈後，再以 10mV/s 進行

掃瞄 20 圈以得到循環伏安圖譜。此步驟重覆十次，直到老化的總掃瞄圈數達 20000 圈為止。其循環伏安圖譜如圖 4-1-8、圖 4-1-9。其老化圈數及電化學活性面積殘留比例如表 4-1-3，其老化圈數與電化學活性面積殘留比例趨勢如圖 4-1-10。

如同上述的實驗結果，隨著老化圈數的增加，電化學活性面積的確極有規律的減少，即使在低濃度下仍有一樣的趨勢。

由以上的兩組實驗，除了得知掃瞄圈數的影響，其特別值得注意的是在濃度的影響。在高濃度的硫酸溶液中，因電化學反應較為激烈，3000 圈時電化學活性面積減至 65%，但老化到 6000 圈後，電化學活性面積不再有明顯的下降，維持在 62%。反觀在低濃度的硫酸溶液中，電化學反應雖較為緩和，3000 圈時電化學活性面積只減少至原來的 79%，但隨著圈數增加而持續減少，20,000 圈時僅剩 23%。

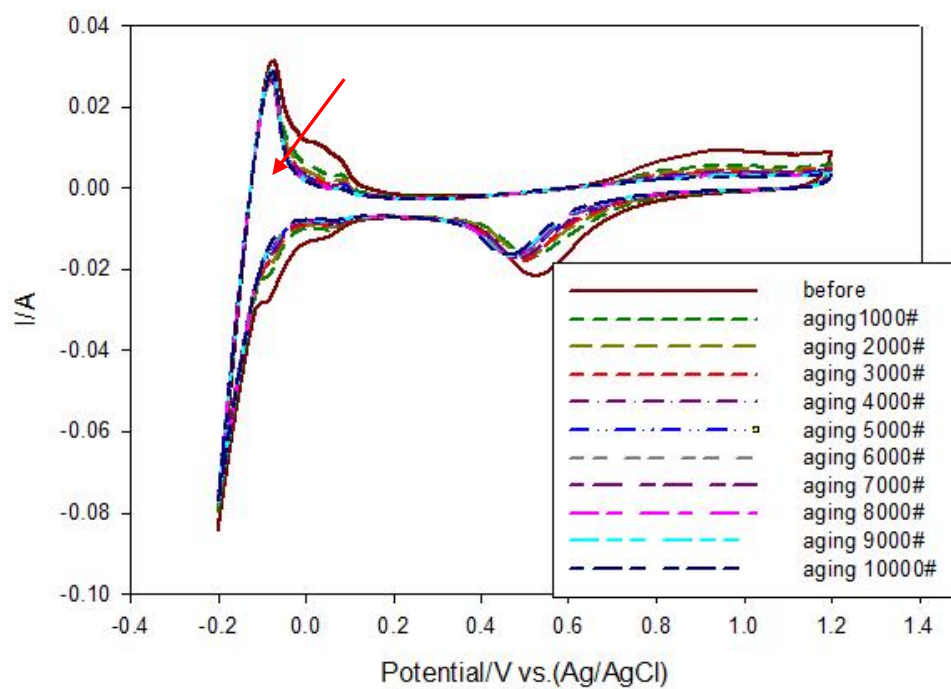


圖 4-1-5：室溫下進行掃瞄速率 500mV/s、硫酸水溶液 4M，每老化 1000 圈即以 10mV/s 循環伏安法紀錄，直到老化圈數累計到 10000 圈為止。

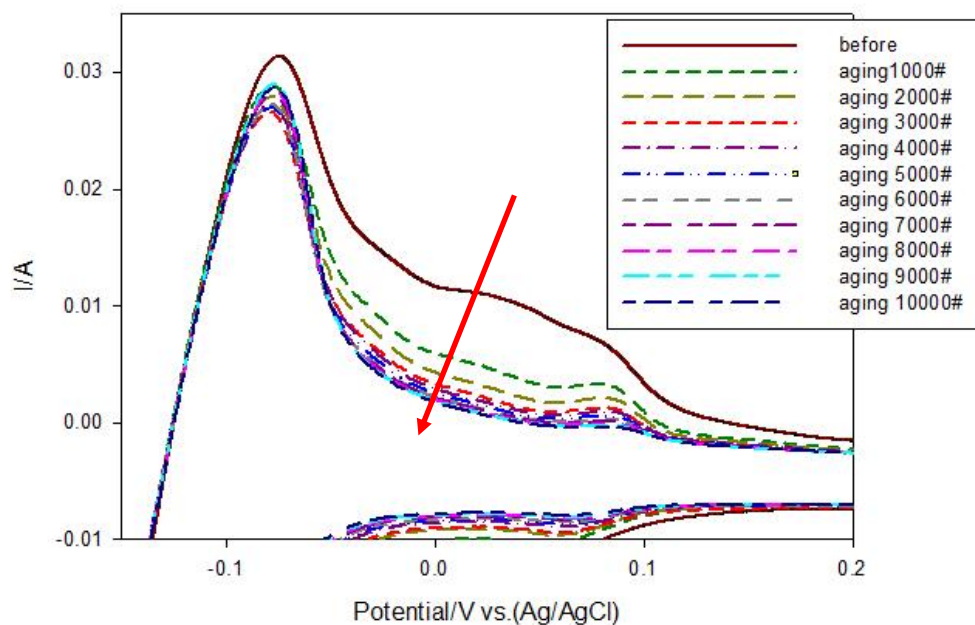


圖 4-1-6：電位於-0.2~1.2V，即氫氣還原峰之圖譜(圖 4-1-5 之放大)。

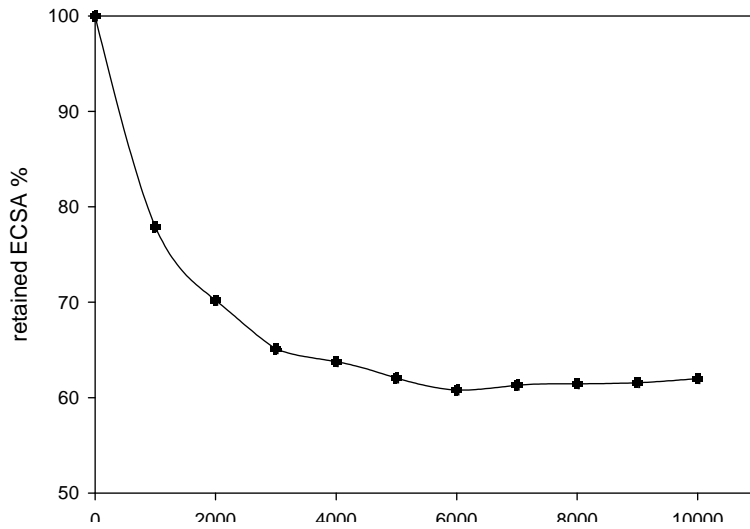


圖 4-1-7：老化圈數與老化圈數趨勢圖(4M 硫酸)

表 4-1-2：在 4M 濃硫酸下各老化圈數之後的活性面及殘留活性面積比例

	電化學活性面積(m ² /g)	殘留活性面積百分比(%)
老化前	142.66	--
老化 1000# 後	111.12	77.89
老化 2000# 後	100.13	70.19
老化 3000# 後	92.90	65.12
老化 4000# 後	90.97	63.76
老化 5000# 後	88.51	62.04
老化 6000# 後	86.72	60.79
老化 7000# 後	87.44	61.29
老化 8000# 後	87.66	61.45
老化 9000# 後	87.83	61.56
老化 10000# 後	88.44	61.99

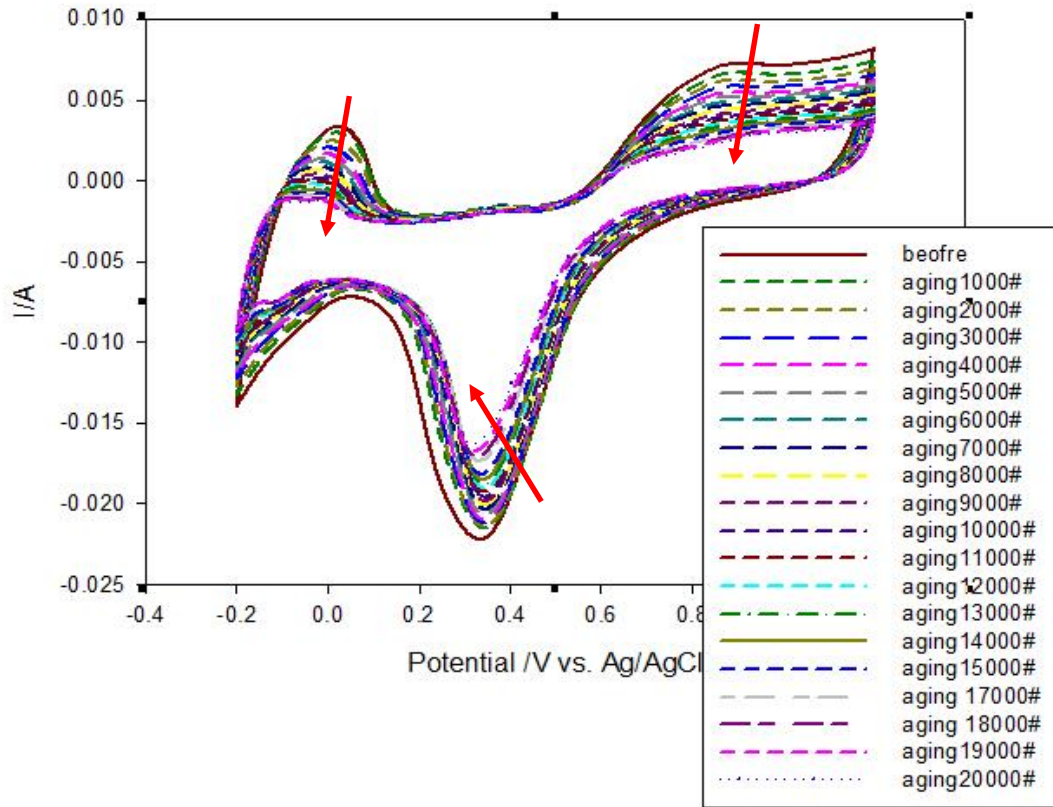


圖 4-1-8：室溫下進行掃瞄速率 500mV/s、硫酸水溶液 0.1M，每老化 1000 圈即以 10mV/s 循環伏安法紀錄，直到老化圈數累計到 20000 圈為止。

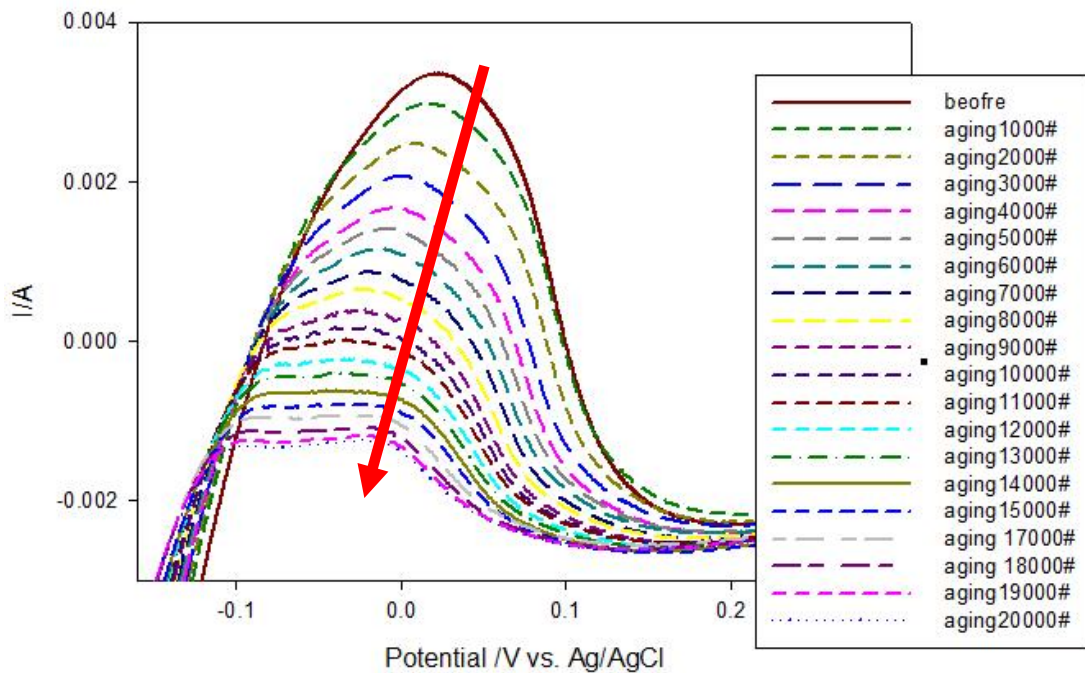


圖 4-1-9：電位於-0.2~1.2V，即氫氣還原峰之圖譜(圖 4-1-9 之放大)

表 4-1-3：在 0.1M 硫酸下各老化圈數之後的活性面及殘留活性面積比例

	電化學活性面積(m ² /g)	殘留活性面積百分比(%)
老化前	34.71	--
老化 1000# 後	32.66	94.11
老化 2000# 後	29.97	86.33
老化 3000# 後	27.56	79.40
老化 4000# 後	25.56	73.64
老化 5000# 後	23.39	67.40
老化 6000# 後	21.58	62.16
老化 7000# 後	20.31	58.53
老化 8000# 後	18.69	53.84
老化 9000# 後	17.73	51.07
老化 10000# 後	16.47	47.46
老化 11000# 後	15.21	43.81
老化 12000# 後	14.02	40.38
老化 13000# 後	13.07	37.64
老化 14000# 後	12.48	35.95
老化 15000# 後	11.33	32.64
老化 17000# 後	9.89	28.48
老化 18000# 後	9.24	26.62
老化 19000# 後	8.76	25.24
老化 20000# 後	7.95	22.90

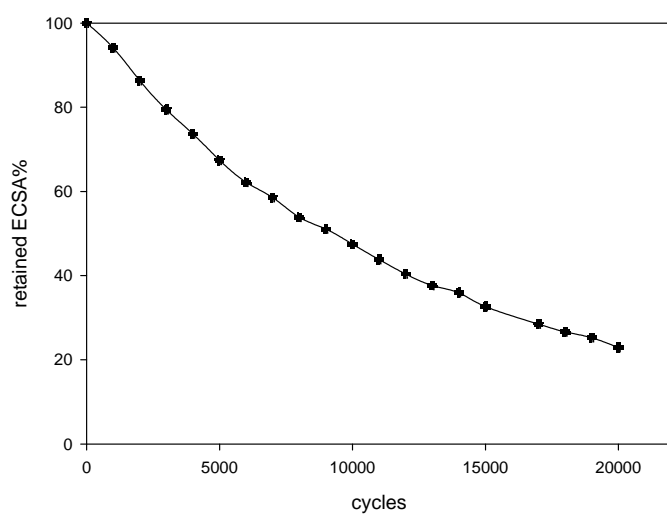


圖 4-1-10：0.1M 硫酸下老化圈數與殘留活性面積比例趨勢圖

4-1-1-3 掃瞄速率對老化程度的影響

同樣以循環伏安法對半電池進行老化，設定硫酸水溶液濃度同為 4M，掃瞄圈數同為 3000 圈的老化實驗中，以 500mV/s 與 100mV/s 的掃瞄速率為變因進行比對。如圖 4-1-11 的循環伏安圖譜：其掃瞄速率為 100mV/s，和圖 4-1-12 掃瞄速率為 500mV/s 的結果相對照之下，其 i-v 曲線及氫氣還原峰並無明顯不同，但若實際計算其電化學活性面積殘留比例如表 4-1-4，可以得知在掃瞄圈數 3000 圈時，掃瞄速率對老化程度仍有一定的影響。

另外，再以另一組硫酸水溶液濃度同為 4M，而掃瞄圈數皆改成 10000 圈，即增加老化圈數，以 500mV/s 與 100mV/s 的老化掃瞄速率進行比較。如圖 4-1-13 及圖 4-1-14，其電化學活性面積殘留比例如表 4-1-5；由電化學活性面積殘留比例的數據結果顯示：在同樣老化圈數為 10000 圈時，掃瞄速率為 100mV/s 的老化程度卻大於 500mV/s 的掃瞄速率，推測可能因掃瞄速率下降，而為達到同樣的老化圈數，掃瞄速率為 100mV/s 的老化時間是掃瞄速率為 500mV/s 的五倍。因此推估，老化的時間也是影響老化程度的因素。

由於掃描速率高時，在相同總圈數時有較低老化時間，為確認時間是否也為影響老化程度的要素之一，設計一組硫酸水溶液濃度為 4M，老化掃瞄速率為 100mV/s，而為達到和”老化掃瞄速率 500mV/s、老化圈數 10000 圈”相同的老化時間，將此組的老化圈數設定在 2000 圈。其循環伏安圖如

圖 4-1-15。而其電化學活性面積殘留比在相同老化時間不同掃描速率之下的結果，例如表 4-1-5。由表 4-1-5 的數據結果顯示，在相同時間不同老化掃描速率的情形下，老化掃描速率較低者，確實對觸媒的老化程度影響較小。另外，和上一組實驗總結起來，老化的時間確為另一項因素。

表 4-1-4：設定相同硫酸溶液濃度 4M、掃描圈數同為 3000 圈，不同掃描速率對殘留面積影響。

老化條件	老化前電化學 活性面積(m ² /g)	老化後電化學 活性面積(m ² /g)	殘留活性面 積百分比(%)
500mV/s、4M、aging 3000#	101.51	59.45	58.57
100mV/s、4M、aging 3000#	138.16	93.34	67.56

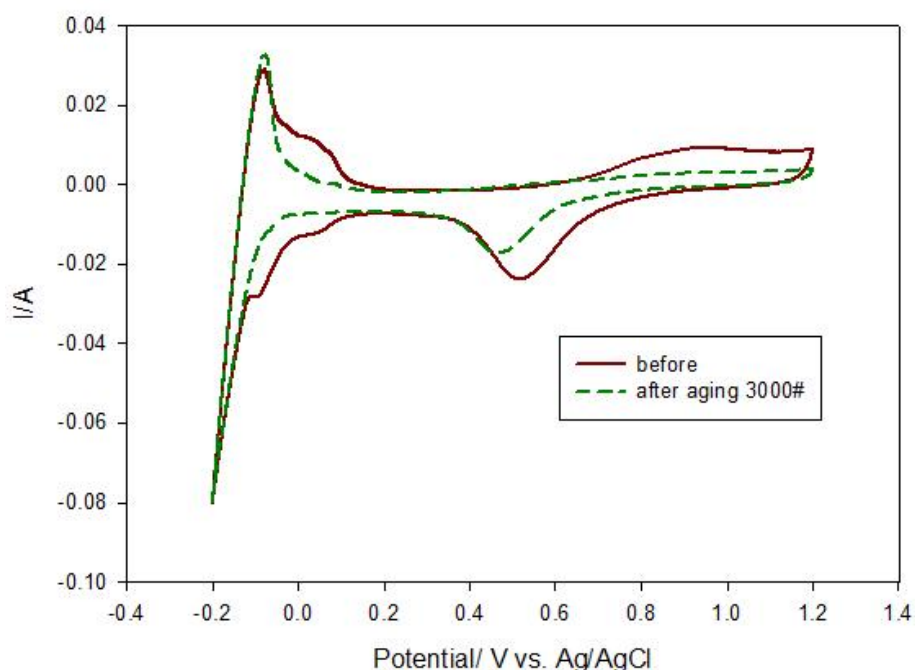


圖 4-1-11：室溫下進行掃描速率 100mV/s、硫酸水溶液 4M、老化圈數為 3000 圈之老化前後結果

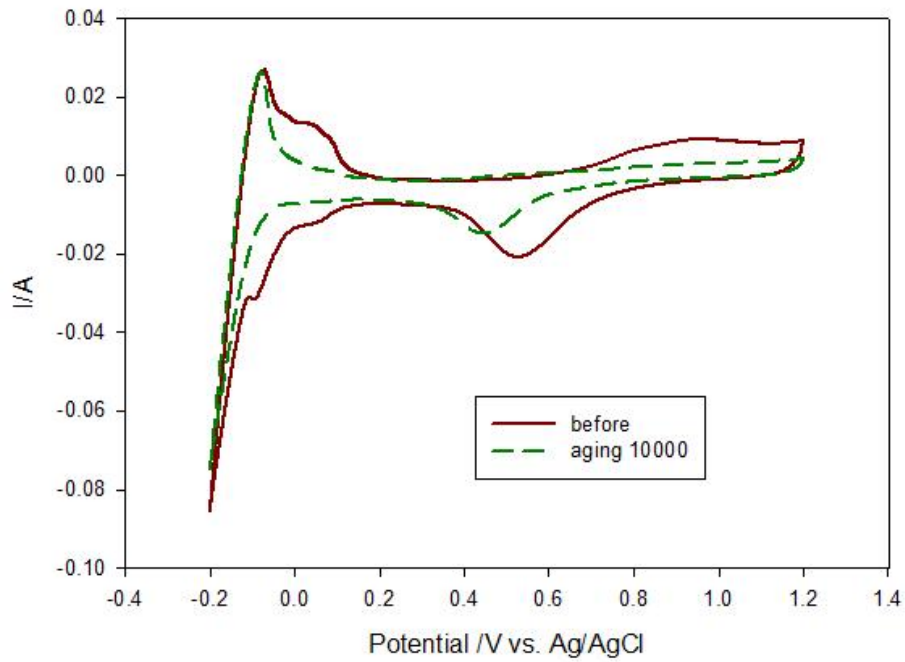


圖 4-1-12：室溫下進行掃描速率 500mV/s、硫酸水溶液 4M、老化圈數為 10000 圈之老化前後結果

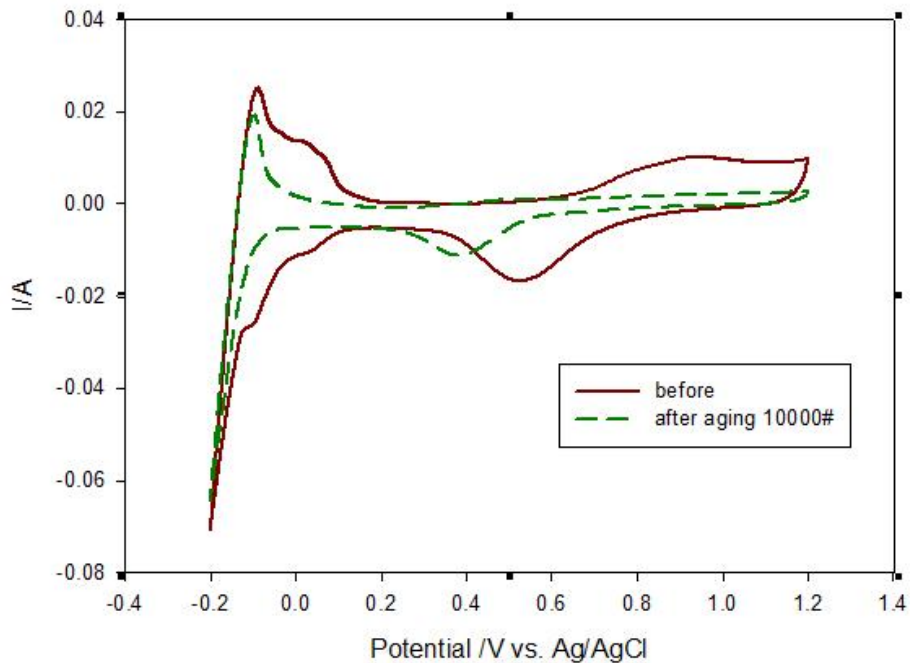


圖 4-1-13：室溫下進行掃描速率 100mV/s、硫酸水溶液 4M、老化圈數為 10000 圈之老化前後結果

表 4-1-5：硫酸溶液濃度 4M、不同老化掃描圈數與掃描速率對殘留活性面積影響。

實驗編號	老化條件	老化前電化學 活性面積(m ² /g)	老化後電化學 活性面積(m ² /g)	殘留活性面積 百分比(%)
(1)	500mV/s、4M 硫酸 老化 10000 圈	74.66	37.21	49.84
(2)	100mV/s、4M 硫酸 老化 10000 圈	123.61	48.89	39.56
(3)	500mV/s、4M 硫酸 老化 10000 圈	74.66	37.21	49.84
(4)	100mV/s、4M 硫酸 老化 2000 圈	101.17	60.46	59.76

4-1-2 繞射分析儀分析白金粒子半徑

以 X 光繞射分析儀計算老化前後白金觸媒平均粒徑大小。圖譜如圖 4-1-15，粒子半徑與老化條件如表 4-1-7。其結果顯示：無論為何種的老化條件，都具有相當程度的老化結果。

由 XRD 圖譜以及計算粒子半徑的結果顯示：在老化的實驗中，連續的電位來回掃描，使白金粒子反覆溶解及析出，並且有聚集而形成較大顆粒的情形。濃度效應確實會影響老化程度，其比較組為(3)及(5)；高濃度硫酸的老化之下，老化 3000 圈使得白金粒子增大的情形較為明顯。特別注意的是(7)及(9)的結果，說明了硫酸水溶液的濃度所造成的老化效果遠大於提高老化圈數的老化效果。其老化圈數的影響也可從(3)(4)組及(5)(8)組略知一

二。由(3)(4)數據結果得知：提高老化圈數能對老化程度略有提升的效果。而由較低硫酸溶液濃度：(5)(8)組的數據來看，提高老化圈數並無明顯影響。

另外，老化掃瞄速率的影響可由(2)(3)組及(4)(6)組的數據顯示：在同樣硫酸溶液濃度及相同的圈數時，低老化圈數(3000 圈)下，掃瞄速率對老化程度並無明顯影響。而當老化圈數提高至 10000 圈時，低掃瞄速率的老化效果卻大於高掃瞄速率的效果，由於在相同的老化圈數下，100mV/s 的老化時間為 500mV/s 的 5 倍之多，猜測老化時間可能為另一項老化因子。為驗證老化時間是否為一重要老化因子，設計(10)的實驗，其為在相同的硫酸溶液濃度，相同的老化時間，唯獨不一樣的老化掃瞄速率。其結果顯示：

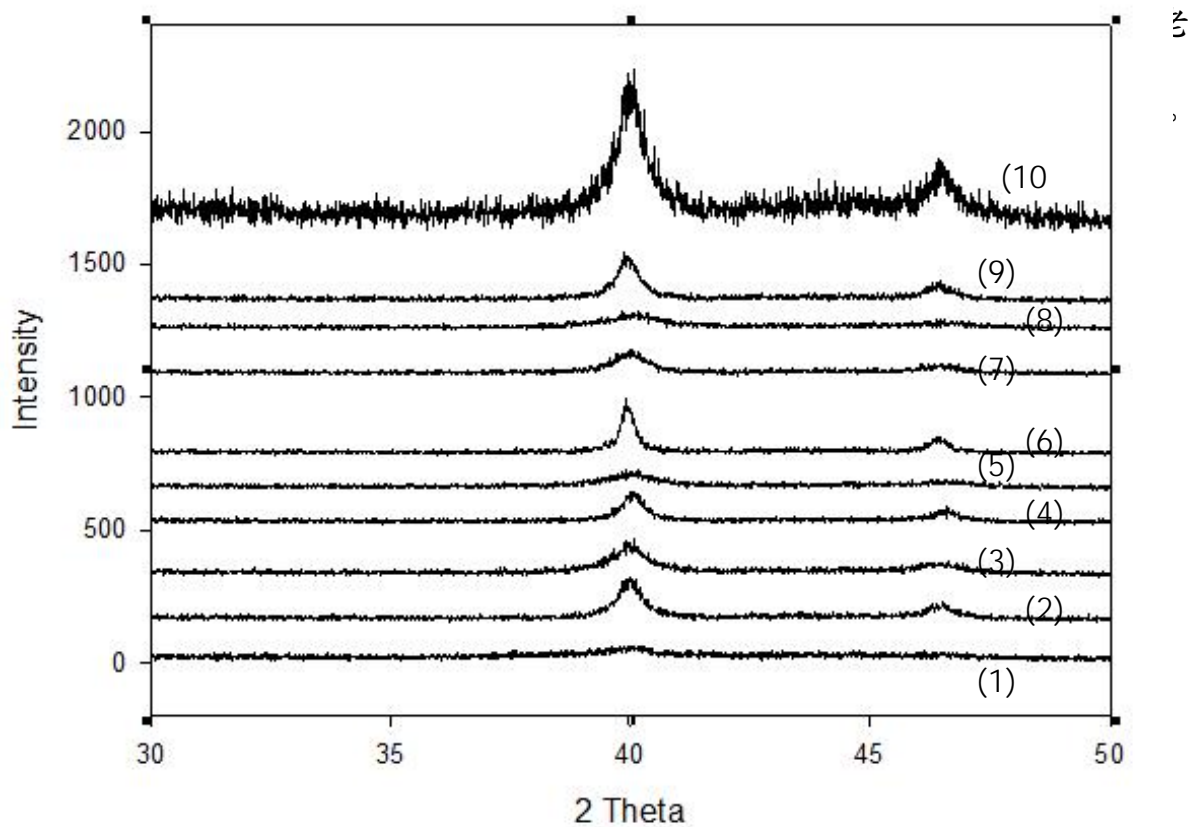


圖 4-1-15：未經老化及不同老化條件下白金粒子 XRD 圖譜

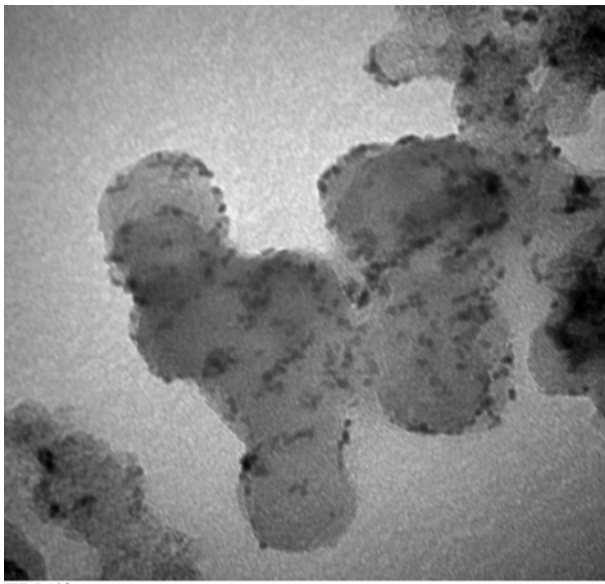
表 4-1-7：粒子半徑與老化條件關係

實驗編號	老化條件				平均粒徑 (nm)
	硫酸濃度 (M)	掃描速率 (mV/sec)	老化圈數 (cycles)	掃描方式	
1	未經老化				5.11
2	4	100	3,000	連續	12.6
3	4	500	3,000	連續	12.6
4	4	500	10,000	連續	13.42
5	0.1	500	3,000	連續	6.42
6	4	100	10,000	連續	21.4
7	0.1	500	20,000	不連續*	9.73
8	0.1	500	10,000	連續	6.09
9	4	500	10,000	不連續*	13.37
10	4	100	2,000	連續	11.04

* 每 1000 圈以後停留，作一次循環伏安測試

4-1-3 穿透式電子顯微鏡分析白金粒子半徑

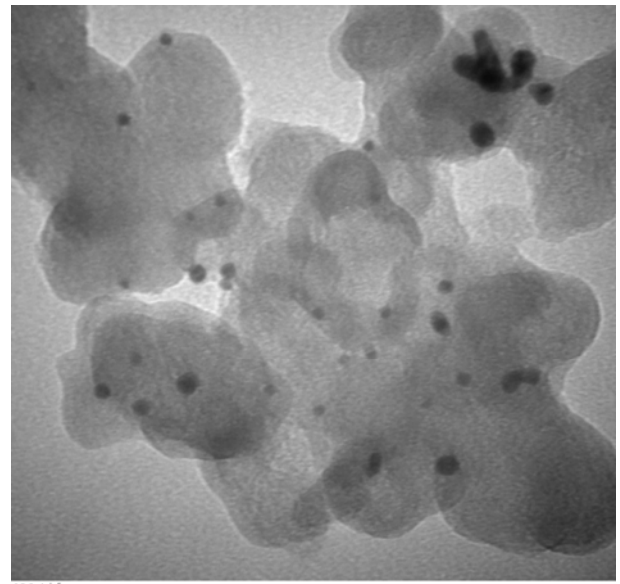
圖 4-1-16 至圖 4-1-19 為觸媒的 TEM 照片，此為以 E-TEK 作為觸媒電極所得結果。照片中的淡褐色大顆粒為觸媒碳載體，而呈深灰或黑色的小顆粒則為金屬觸媒。圖 4-1-16 為新鮮觸媒，即未經過老化的觸媒；圖 4-1-17、圖 4-1-18 及圖 4-1-19 為室溫、硫酸濃度 4M 的環境下，進行老化掃描速率 500V/s、老化圈數分別為 4000、8000 及 10000 圈的觸媒。由照片可以得知，老化後的白金粒子半徑有明顯增大及數量減少的現象，顯示老化觸媒的實驗的確會使白金顆粒因持續不斷溶解及析出，而使得白金顆的粒子聚集而使數量變少且粒徑變大。



FRE-5.tif
Print Mag: 806000x @ 7.0 in
13:17 10/28/09

20 nm
HV=80.0kV
Direct Mag: 600000x
AMT Camera System

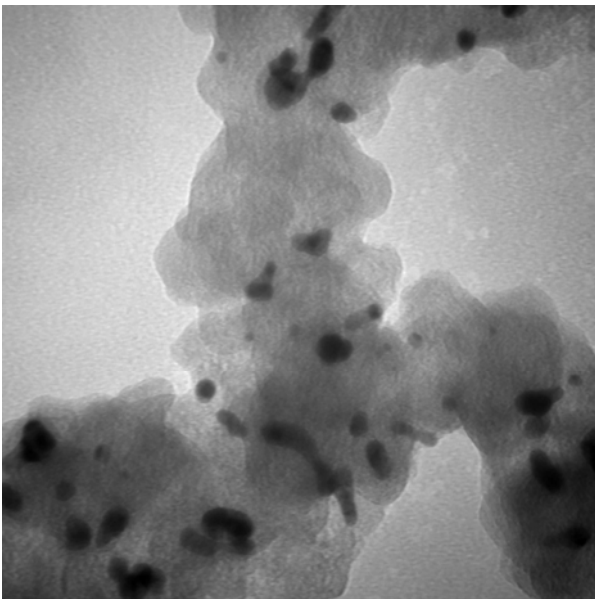
圖 4-1-16：未經老化實驗的新鮮觸媒



406.tif
Print Mag: 806000x @ 7.0 in
13:38 10/21/09

20 nm
HV=80.0kV
Direct Mag: 600000x
AMT Camera System

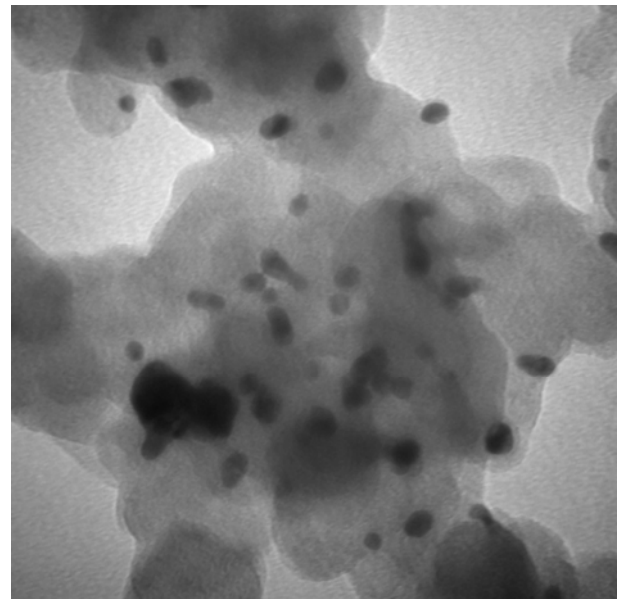
圖 4-1-17：在室溫、4M 硫酸溶液環境下進行老化掃瞄速率 500mV/s、老化圈數 4000 圈老化後的觸媒



803.tif
Print Mag: 806000x @ 7.0 in
12:24 10/21/09

20 nm
HV=80.0kV
Direct Mag: 600000x
AMT Camera System

圖 4-1-18：在室溫、4M 硫酸溶液環境下進行老化掃瞄速率 500mV/s、老化圈數 8000 圈老化後的觸媒



1012.tif
Print Mag: 806000x @ 7.0 in
13:21 10/21/09

20 nm
HV=80.0kV
Direct Mag: 600000x
AMT Camera System

圖 4-1-19：在室溫、4M 硫酸溶液下進行老化掃瞄速率 500mV/s、老化圈數 10000 圈老化後的觸媒

4-2 單電池老化測試指標

4-2-1 極化曲線及功率曲線的測定

4-2-1-1 循環伏安法老化

我們選擇循環伏安法對膜電極組進行加速老化，並探討不同的掃描速率對老化效果的影響。選擇的速率有 20、50、100 與 500 mV/s，掃描的範圍介於 0 至 1.2V 之間，掃描的圈數為 1000 至 5000 圈不等。

圖 4-2-1 為掃描速率 20mV/s 的循環伏安圖，於 2000 圈內氫氣的氧化峰最大電流值對不同的圈數呈不規律的減少趨勢，然而在氧氣的產生以及氧氣的還原的峰值，卻可以發現明顯並規律的下降。於老化前及老化後都測量膜電極組的極化曲線判斷膜電極組是否因老化而效能減少，圖 4-2-2 即為老化前後膜電極組的極化曲線以及功率曲線，發現於 20mV/s 的掃描速率情況下，即使掃描 2000 圈，對膜電極組的效能並沒有太大的影響。

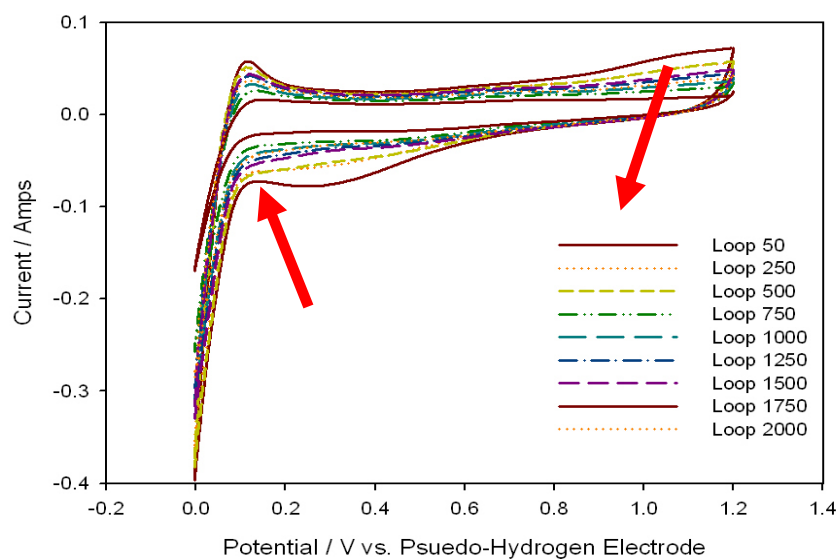


圖 4-2-1. 掃描速率為 20mV/s 的循環伏安圖

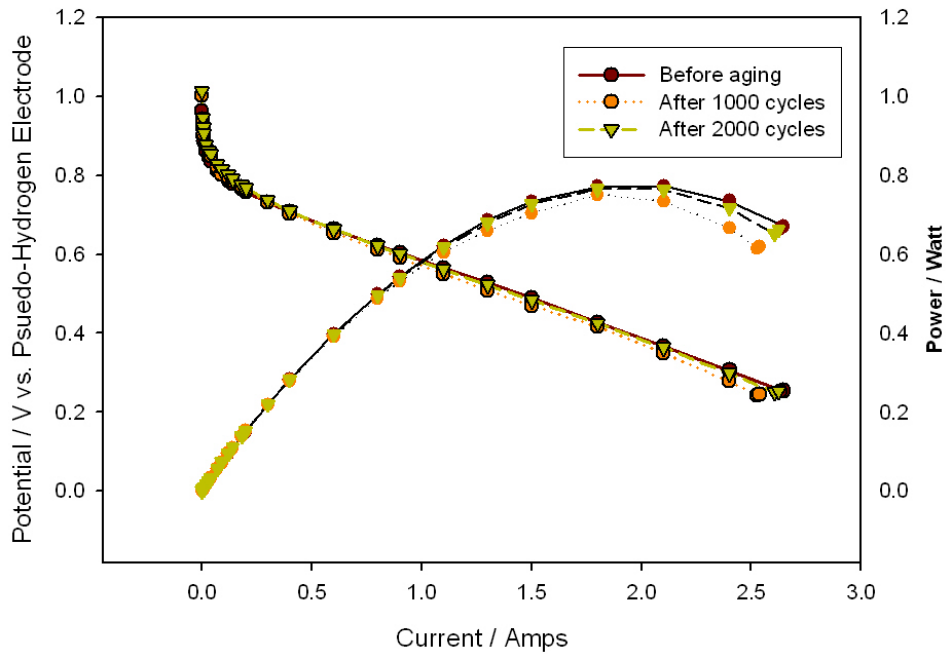


圖 4-2-2. 掃描速率為 20mV/s 的極化曲線圖及功率曲線圖

圖 4-2-3 為掃描速率 50mV/s 的循環伏安圖，同樣於 1000 圈中取出特定圈數來討論，在 50mV/s 的掃描情況下，氫氣的氧化峰峰值隨著圈數的增加規律地下降；同樣在氧氣的生成峰峰值以及氧氣的還原峰峰值都有相同的趨勢，以同樣測量老化前後膜電極組的放電效能，來檢視老化後對膜電極組的影響，如圖 4-2-4 所示。同樣發現雖然在循環伏安圖當中，氫氧氧氣反應的電流值有變異，但對極化曲線的表現而言，在 50mV/s 的老化速率中掃描 1000 圈後，反而較佳。

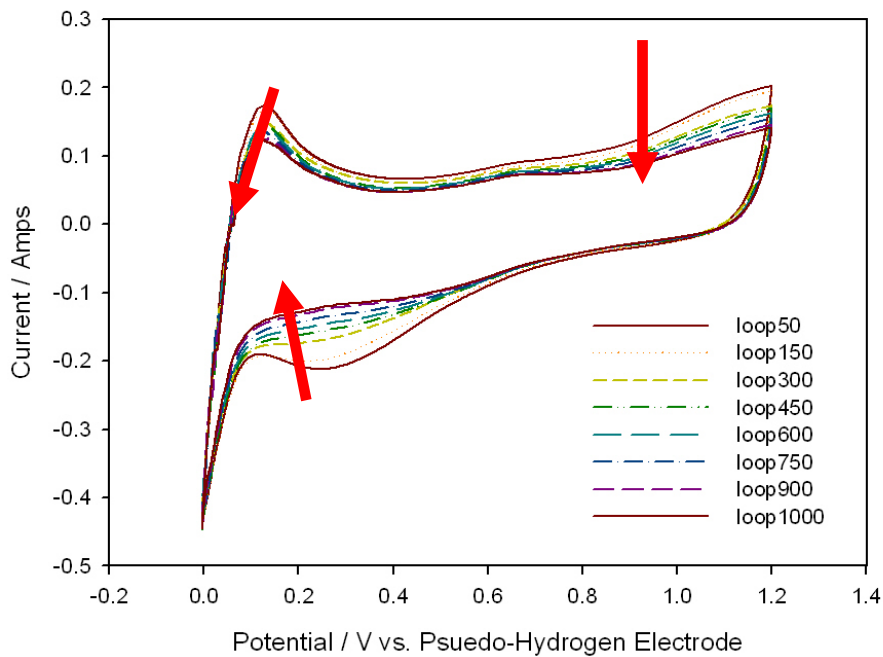


圖 4-2-3.掃描速率為 50mV/s 的循環伏安圖

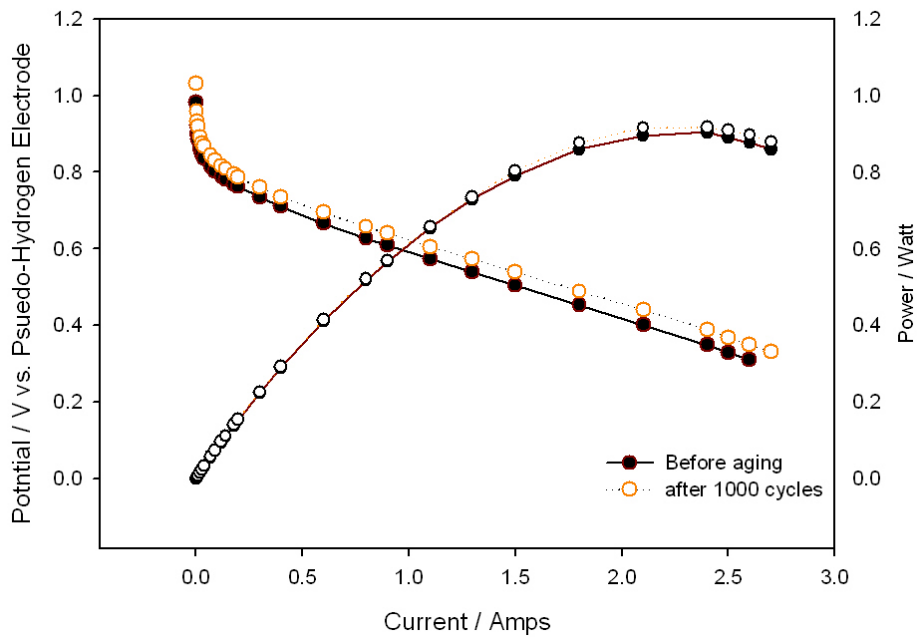


圖 4-2-4.掃描速率為 50mV/s 的極化曲線與功率曲線

圖 4-2-5 為掃描速率 100mV/s 的循環伏安圖，由圖得知在此速率下氫氣氧化峰值對圈數的增加並沒有明顯的變化，但在第 1750 圈後有明顯變小；而氧氣的產生以及氧氣的還原峰峰值隨著掃描圈數的增會有規律性減小。圖

4-2-6 為分別在掃描 1000 圈及 2000 圈後所測量的極化曲線及功率曲線圖，得知即使在 2000 圈的掃描之後並沒有太大的影響，反而是活化膜電極組的表現。

圖 4-2-7 為掃描速率 500mV/s 的循環伏安圖，同樣的當掃描圈數增加時，氫氣的氧化峰峰值會規律的下降，而氧氣的生成峰以及氧氣的還原峰峰值也規律下降。同樣地，圖 4-2-8 顯示膜電極組在不同老化圈數後的極化曲線及功率曲線，膜電極組即使在 5000 圈的掃描之後並仍沒有明顯的劣化。

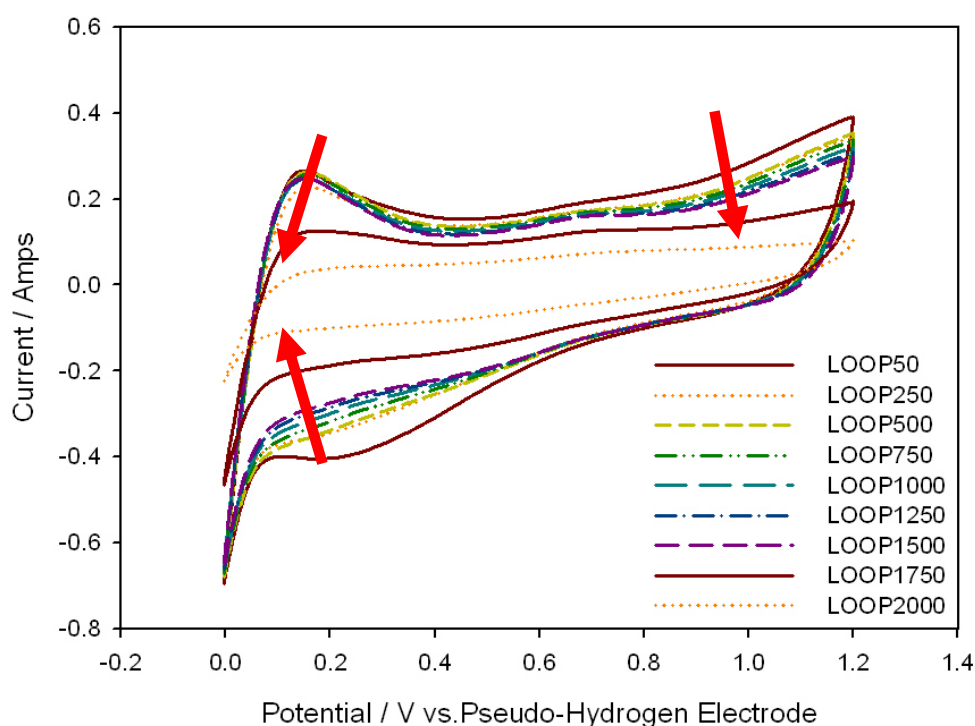


圖 4-2-5.掃描速率為 100mV/s 的循環伏安圖

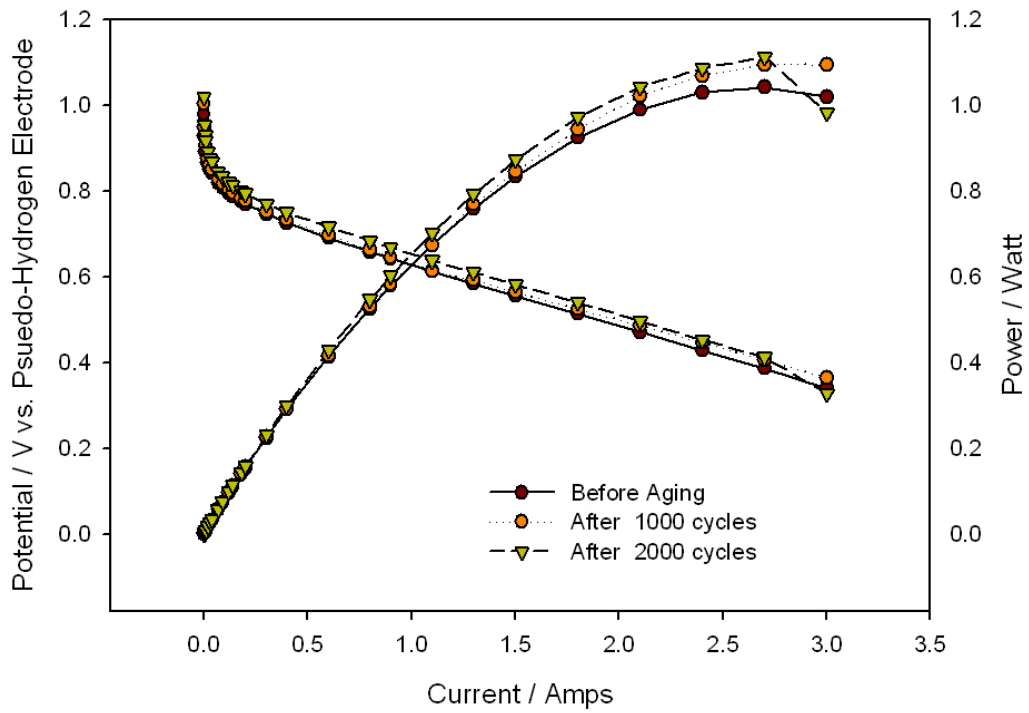


圖 4-2-6.掃描速率為 100mV/s 的極化曲線與功率曲線

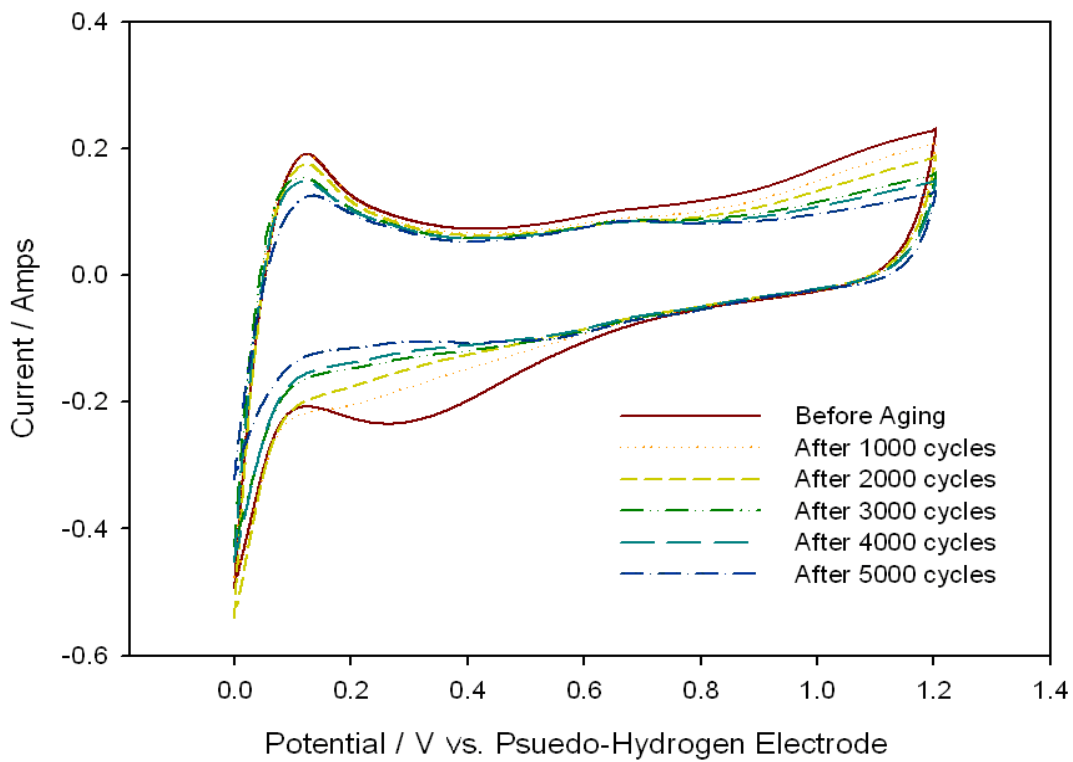


圖 4-2-7.掃描速率 500mV/s 的循環伏安圖

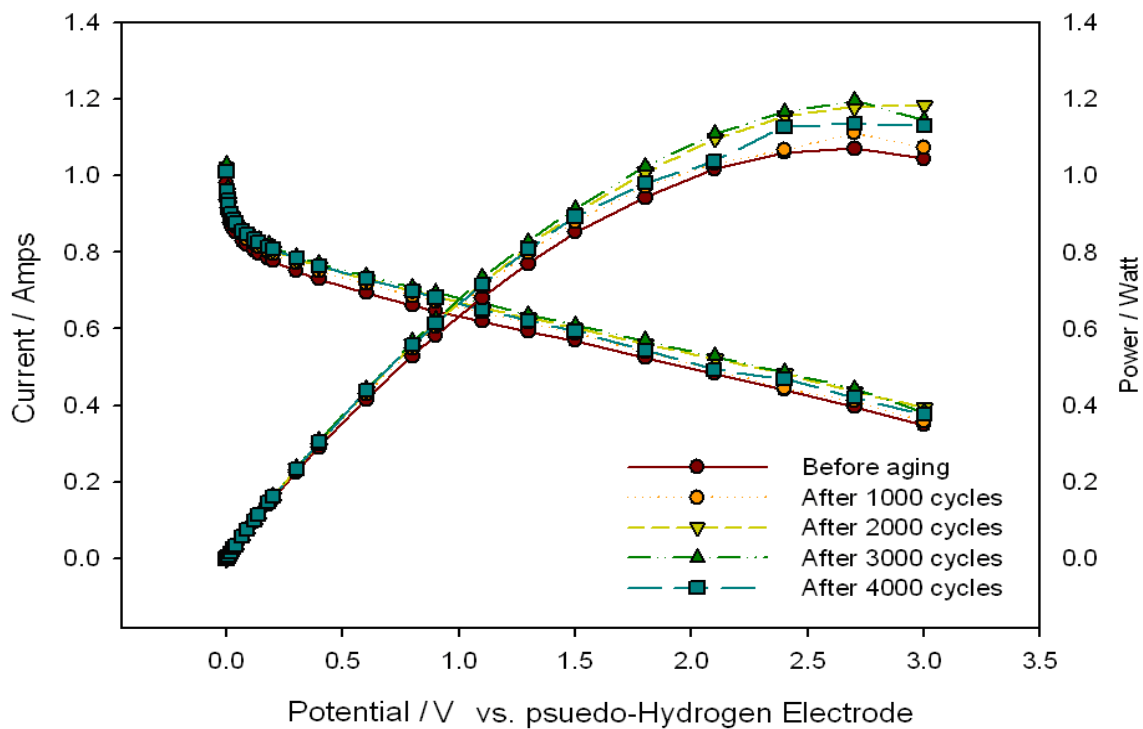


圖 4-2-8.掃描速率 500mV/s 的極化曲線與功率曲線

4-2-1-2 循環負載法

膜電極組在循環負載下放電老化時，電流的流程如實驗步驟 3-6-2，電流的變化如圖 4-2-9 所示，膜電極組在高電流放電下進行 20 小時及 40 小時循環負載。。

圖 4-2-10 為循環負載下放電 20 小時，前 10 小時每隔 2 小時測定一次極化曲線及功率曲線，後 10 小時每五小時測定一次。圖 4-2-11 為循環負載下放電 40 小時，每五小時測定一次極化曲線及功率曲線。由圖 4-2-10 及圖 4-2-11 來看在循環負載下的老化效果並不好。

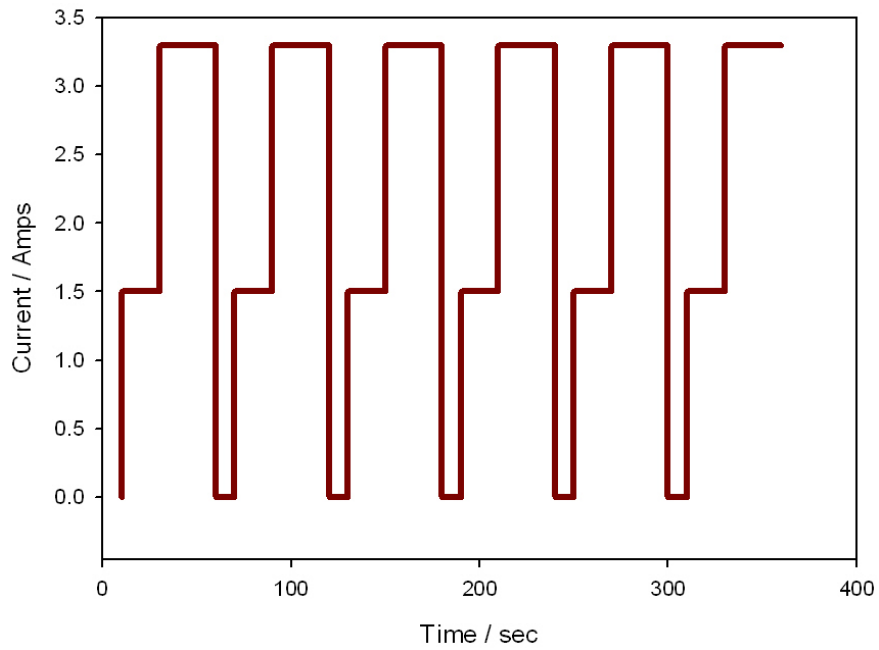


圖 4-2-9. 循環負載放電流程

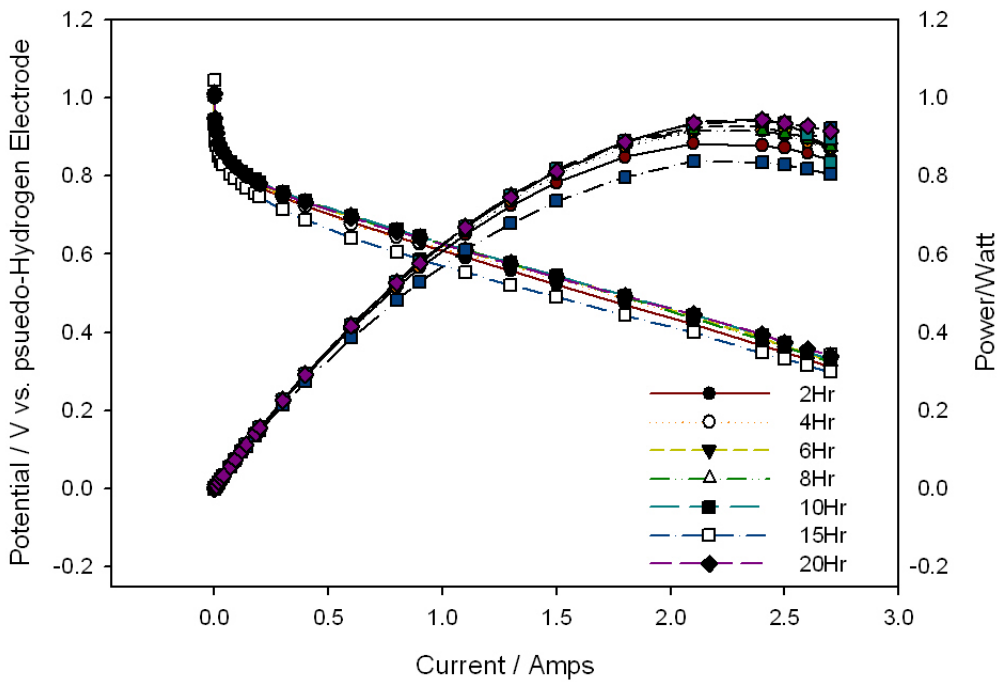


圖 4-2-10. 為循環負載老化 20 小時，不同時間的極化曲線及功率曲線

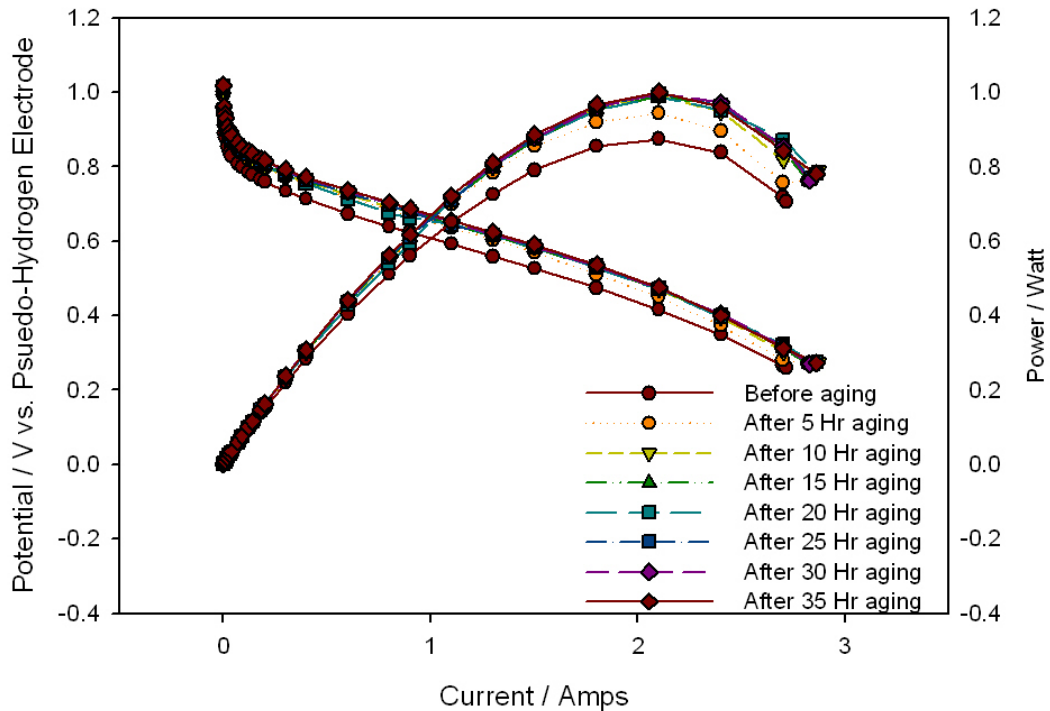


圖 4-2-11 為循環負載老化 40 小時，不同時間的極化曲線及功率曲線

4-2-1-3 定電流強制放電老化法

圖 4-2-12、4-2-13、4-2-14 分別為無濕度以 1.8A ($372\text{mA}/\text{cm}^2$) 下放電 5 分鐘、30 分鐘、60 分鐘老化後的極化曲線以及功率曲線，圖中顯示不同老化時間後，極化曲線和功率曲線都與未老化前的結果相差甚遠。不同老化時間的極化曲線作比較如圖 4-2-15 所示，發現在 5 分鐘後，膜電極組就有很明顯的老化，而在 30 分鐘到 60 分鐘的極化曲線雖有變化，但差距不大。圖 4-2-16 為不同老化時間的功率曲線圖，功率曲線有相同趨勢。

圖 4-2-17 為 5、30、60 分鐘定電流老化前後的循環伏安圖，5 分鐘老化後，雖然氫氣氧化峰的大小變化並沒有很大，但氧化峰的位置向高電位偏移，而在 30 及 60 分鐘老化後的氧化峰都明顯變小，由此圖可計算老化

後活面積的變化。

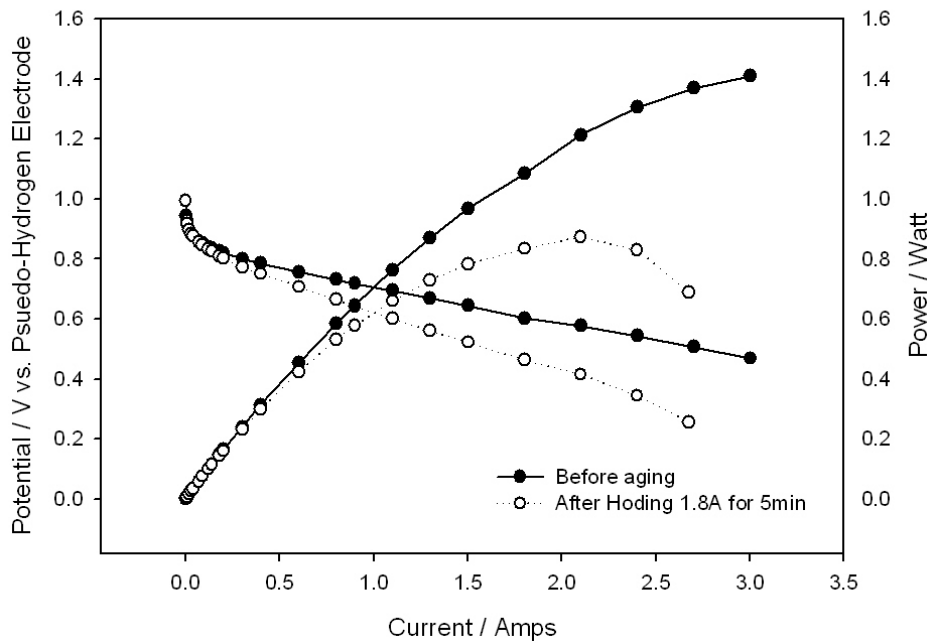


圖 4-2-12 為定電流老化 5 分鐘，老化前後的極化曲線及功率曲線

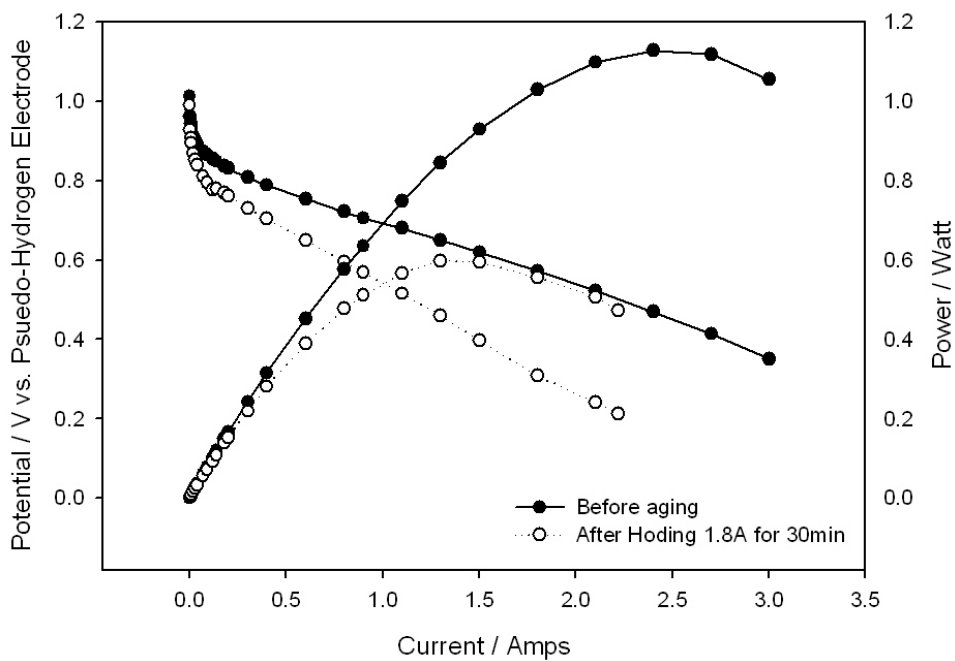


圖 4-2-13 為定電流老化 30 分鐘，老化前後的極化曲線及功率曲線

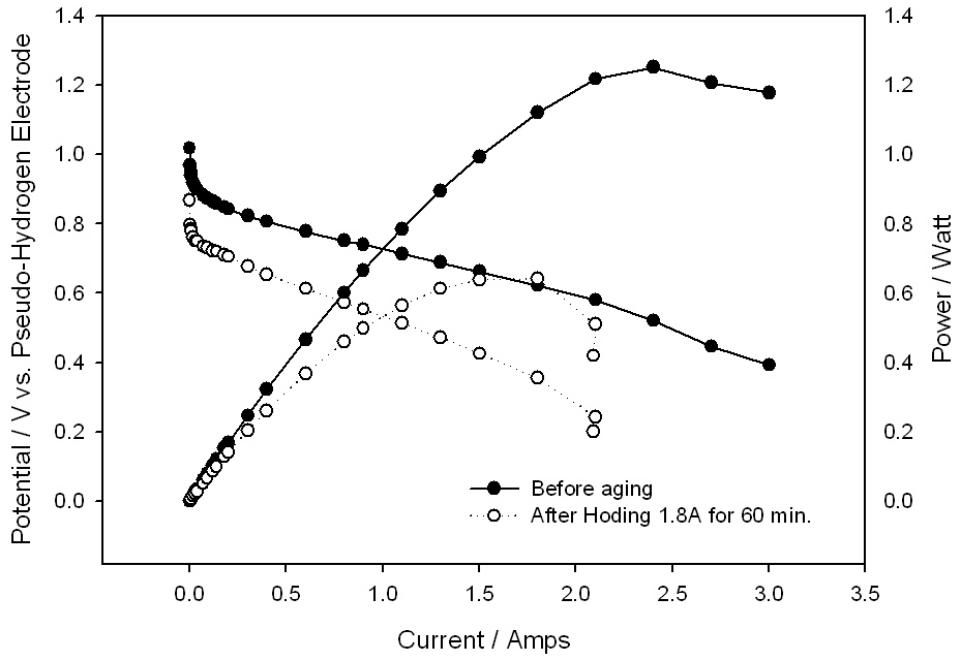


圖 4-2-14 為定電流老化 60 分鐘，老化前後的極化曲線及功率曲線

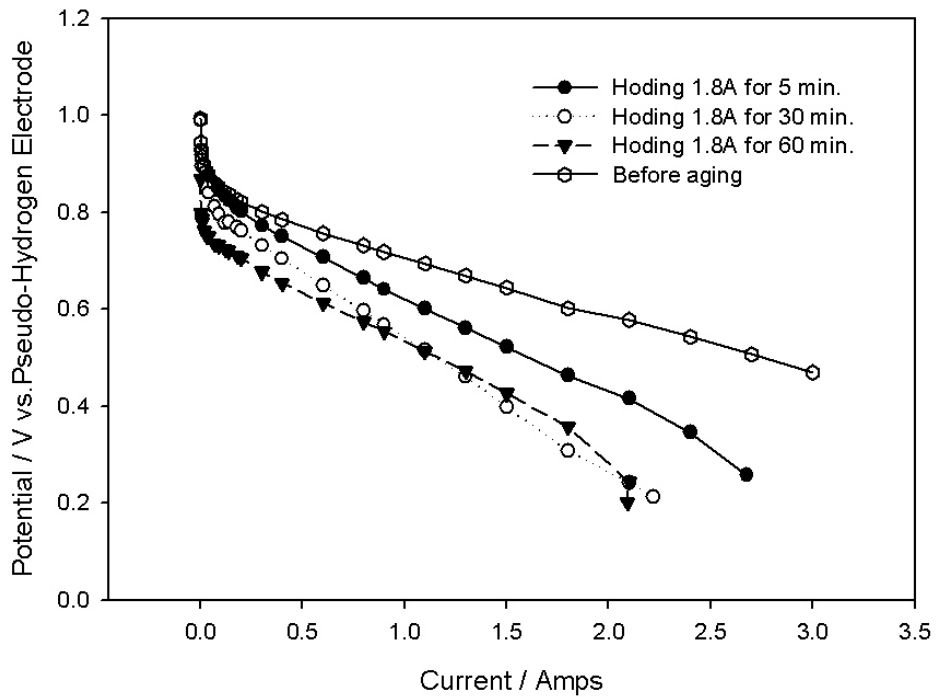


圖 4-2-15 為定電流老化不同時間，老化前後的極化曲線

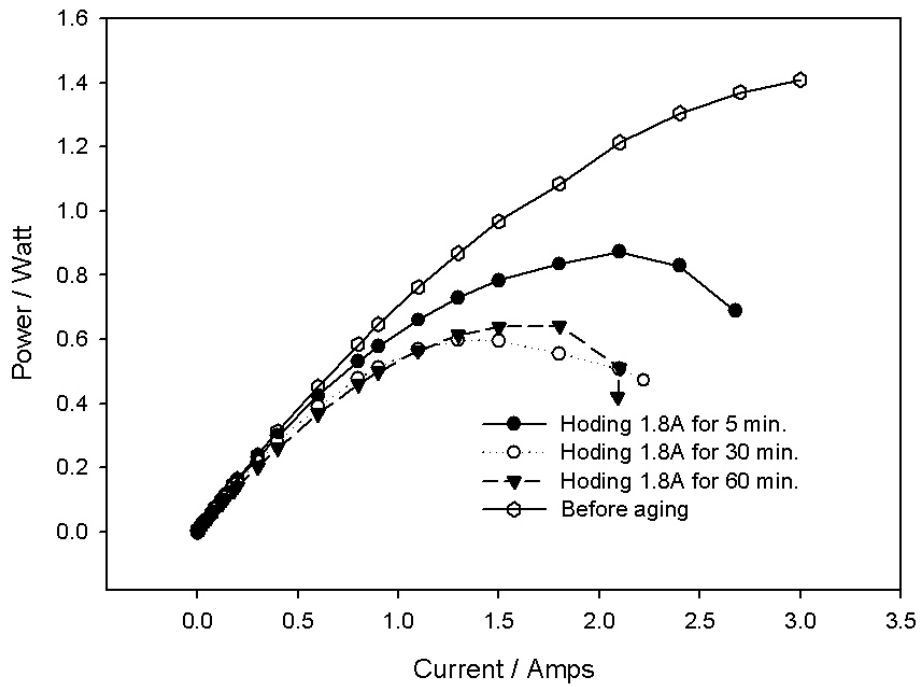


圖 4-2-16 為定電流老化不同時間，老化前後的功率曲線

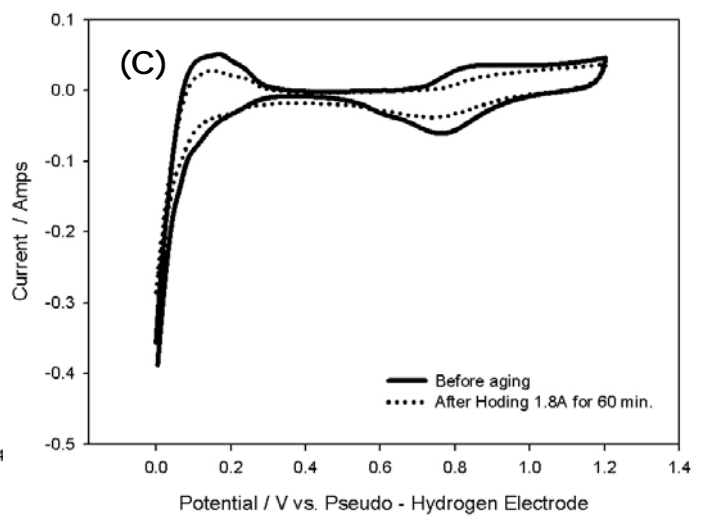
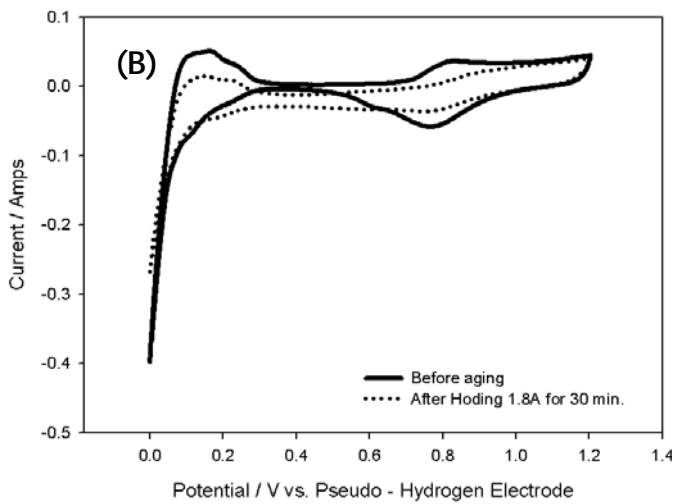
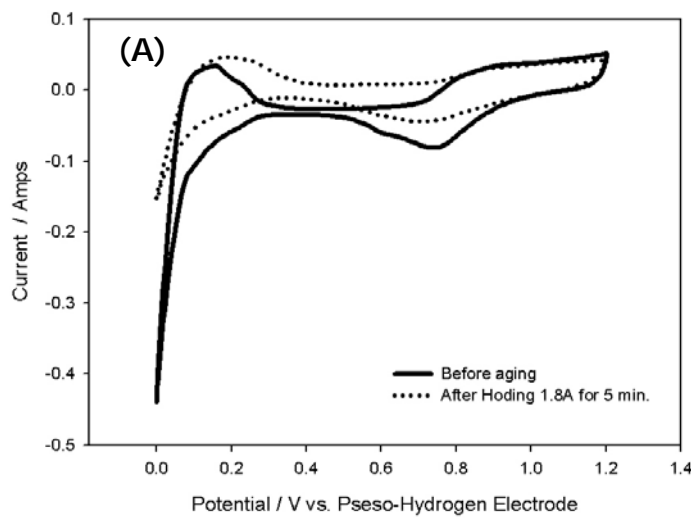


圖 4-2-17 不同定電流老化時間，老化前後的循環伏安圖比較

4-2-2 活性面積的計算

定電流強制放電老化法循環伏安圖中的氫氣還原峰積分可以獲得觸媒的電化學活性面積。表 4-2-1 代表在 20mV/s 掃描速率下，所獲得不同圈數下活性面積與活性面積殘留百分比。在此掃描速率之下，活性面積的變動相當的劇烈，低掃描速率下的活性面積可能會因為某些微小變因而改變劇烈。但圖 4-2-18 顯示，雖然活性面積有大幅度的變動，但活性面積仍隨著圈數增加而有減少的趨勢。

表 4-2-1. 掃描速率 20mV/s 下不同圈數，電化學活性面積及殘留活性面積百分比

掃描圈數	電化學活性面積(m ² /g)	殘留活性面積百分比
50	35.74	100.00
250	31.46	88.02
500	35.67	99.79
750	14.81	41.46
1000	19.55	54.71
1250	27.97	78.25
1500	28.70	80.32
1750	6.62	18.51
2000	25.04	70.06

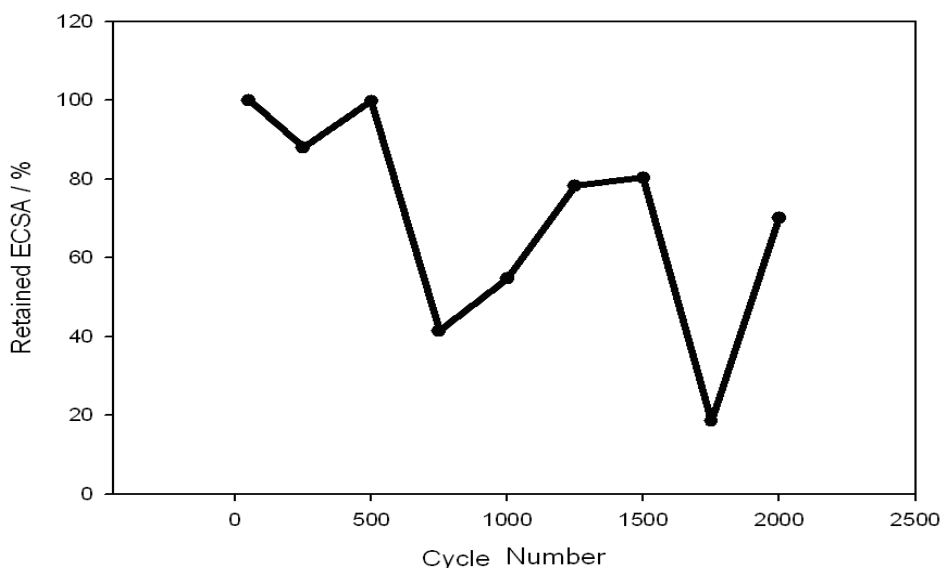


圖 4-2-18 掃描速率 20mV/s 不同圈數下殘留活性面積百分比

表 4-2-2 則為在 50mV/s 掃描速率下，所獲得相對的觸媒電化學活性面積，圖 4-2-19 則表示不同圈數的活性面積殘留率，此掃描速率下，活性面積相對的地持續穩定下降。由圖 4-2-19 發現電化學活性面積在 1000 圈的掃描後電化學活性面積由 100% 殘留約 72%。

表 4-2-2 掃描速率 50mV/s 下不同圈數電化學活性面積及殘留活性面積百分率

掃描圈數	電化學活性面積(m ² /g)	殘留活性面積百分率(%)
50	67.15	100.00
150	65.22	97.12
300	54.53	81.21
450	57.36	85.42
600	55.16	82.14
750	52.54	78.24
900	49.41	73.59
1000	48.46	72.16

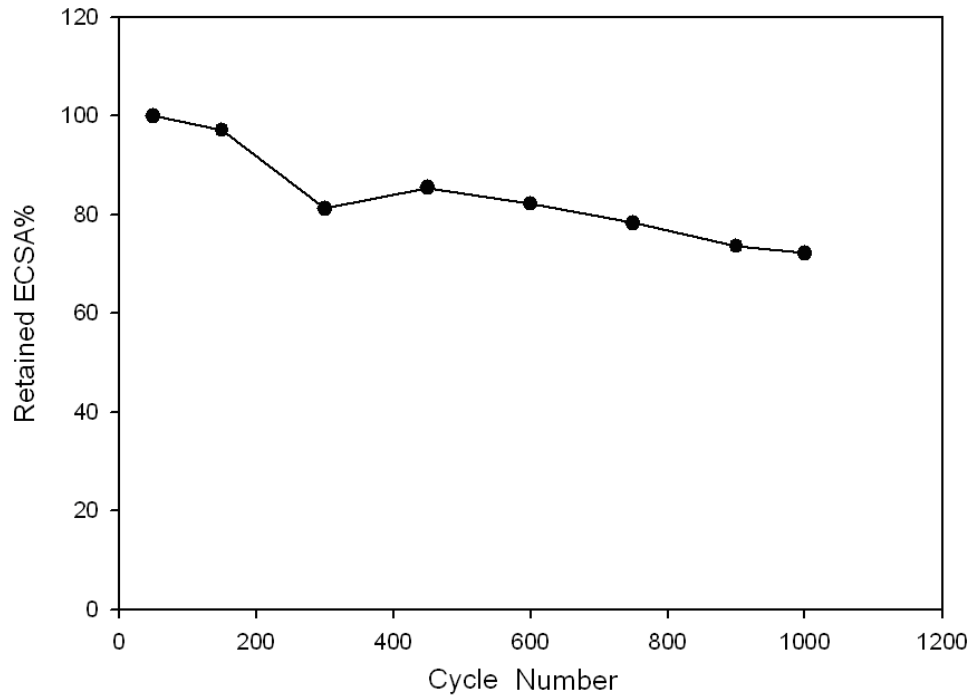


圖 4-2-19 掃描速率 50mV/s 的殘留活性面積百分率

表 2-2-3 為在 100mV/s 掃描速率下，所獲的相對的觸媒電化學活性面積，圖 2-2-20 則表示不同圈數下活性面積的殘留率。由圖 2-2-20 可知在此速率的掃描速率下的電化學活面積在 1750 圈之前，並沒有任何劣化，其中活性面積雖有震盪，但卻沒有劣化的趨勢，但在 1750 圈時電化學面積突然剩下原有的 35% 左右，而在 2000 圈時，循環伏安圖已經無法量測氫氣還原峰的峰值。

表 4-2-3.掃描速率 100mV/s 下不同圈數，電化學活性面積及活性面積殘留率

掃描圈數	電化學活性面積(m ² /g)	殘留活性面積百分比(%)
50	41.35	100.00
250	39.91	96.53
500	49.78	120.41
750	49.39	119.45
1000	47.89	115.82
1250	50.20	121.42
1500	52.10	126.00
1750	13.26	32.06
2000	--	---

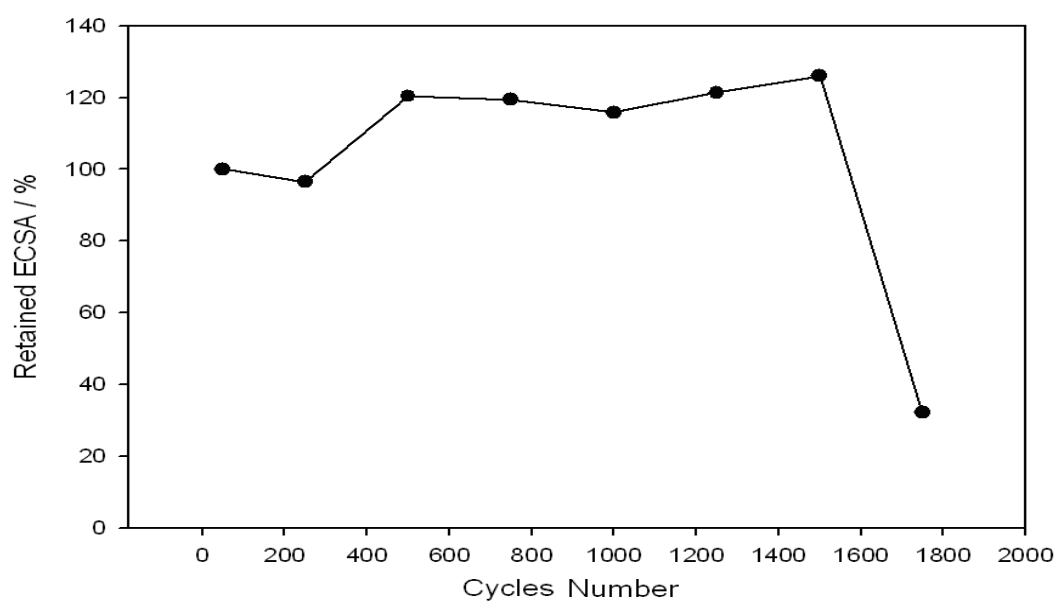


圖 4-2-20 掃描速率 100mV/s 的活性面積殘留率

表 4-2-4 為在 500mV/s 掃描速率下，所獲得相對的觸媒電化學活性面積，圖 4-2-21 表示不同圈數下活性面積的殘留率。由圖 4-2-21 可知在此速率下的活性面積會隨著圈數有規律的下降，同樣有先活化再劣化的情形，在掃描 5000 圈後活性面積的殘留只剩下原來的 62%。

表 4-2-4 掃描速率 500mV/s 下不同圈數，電化學活性面積及殘留活性面積百分比

掃描圈數	電化學活性面積(m ² /g)	殘留活性面積百分比 (%)
0	7.38	91.19
1000	8.09	100.00
2000	7.38	91.19
3000	6.74	84.02
4000	6.22	76.98
5000	5.07	62.61

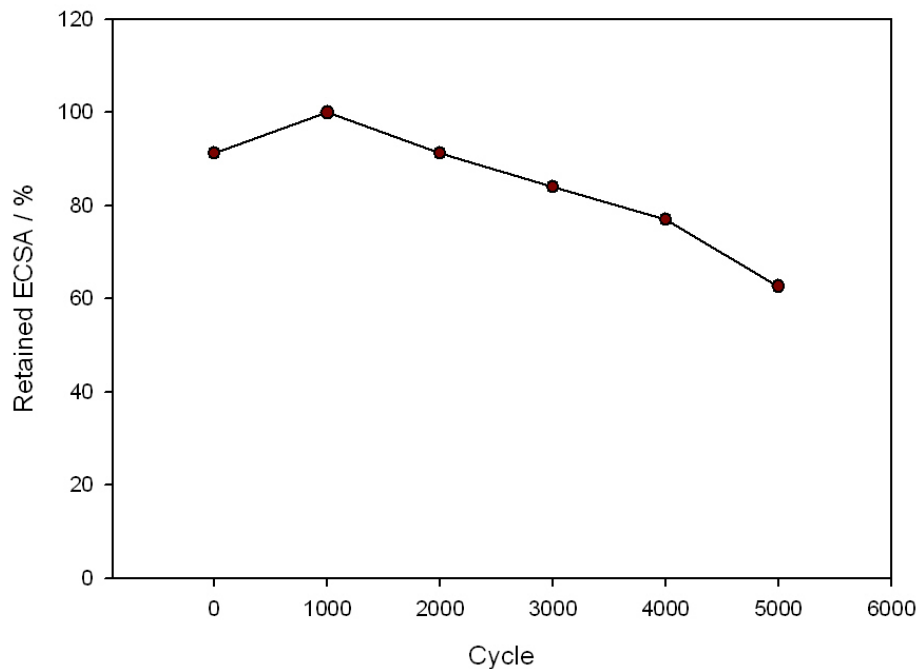


圖 4-2-21 掃描速率 500mV/s 的殘留活性面積百分比

我們將圖 4-2-17 中老化前老化後的循環伏安圖氫氣氧化的氧化峰作積分，可獲得觸媒的活性面積，並且我們由各個時間老化前後的極化曲線取，相對 1.8A 時的電壓值，去計算老化前後的電壓差可以獲得表 4-2-5 與圖 4-2-22。老化時間越長，在 1.8A 的相對電壓值下降的越多，但老化 30 分鐘與 60 分鐘的電壓差值相近，此現象也可以對照活性面積的變化，老化時間

越長，活性面積剩餘率就越低，但老化 30 分鐘及 60 分鐘的剩餘率差異不大。

表 4-2-5 定電流老化，不同老化時間的比較

定電流維持時間/ min.	老化前於 1.8A 時相對 電壓/Amps	老化後於 1.8A 時相對 電壓/Amps	老化前後電 壓差值/Amps	老化前後功 率差值/Watt	剩餘活性面 積百分比/ %
5	0.602	0.463	0.139	0.250	97.32
15	0.421	0.248	0.173	0.311	77.10
30	0.572	0.308	0.264	0.470	59.56
60	0.622	0.356	0.266	0.558	58.27

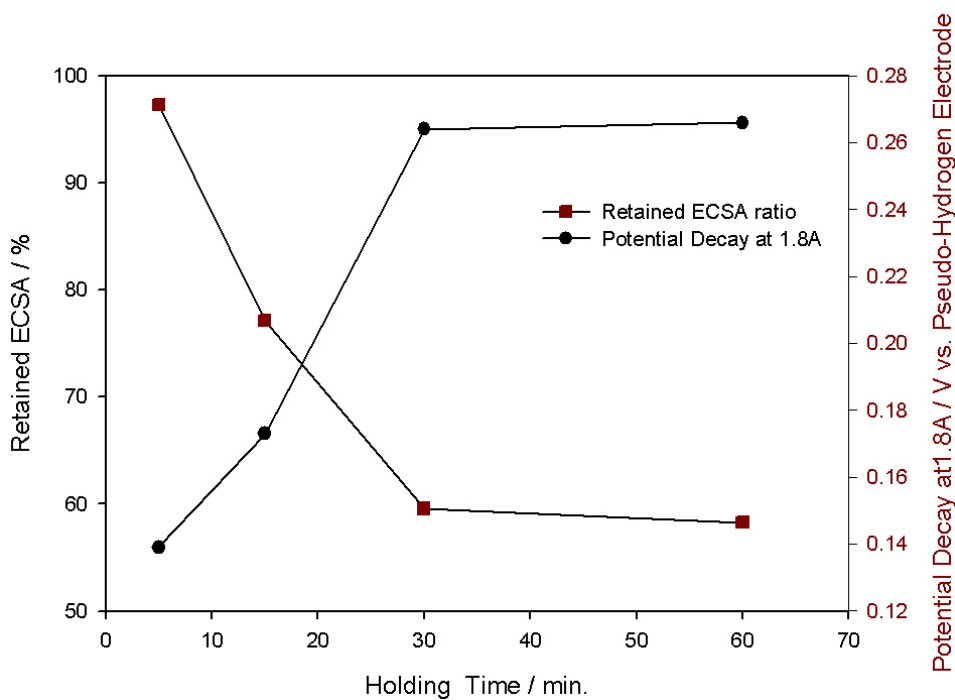
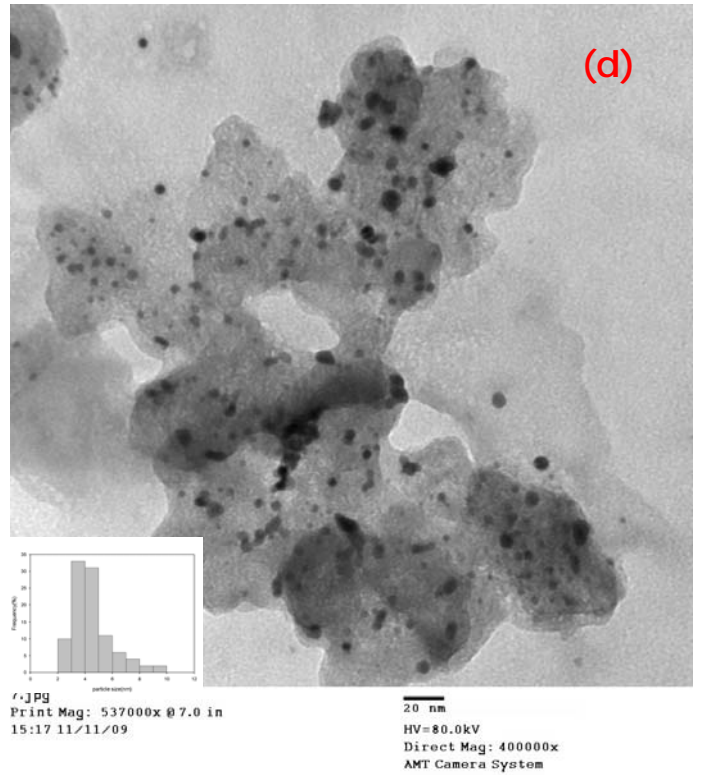
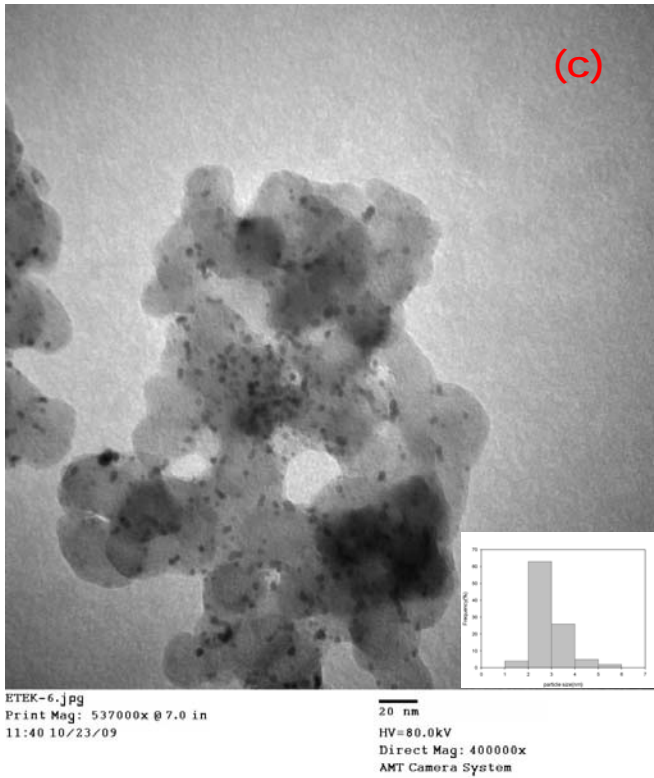
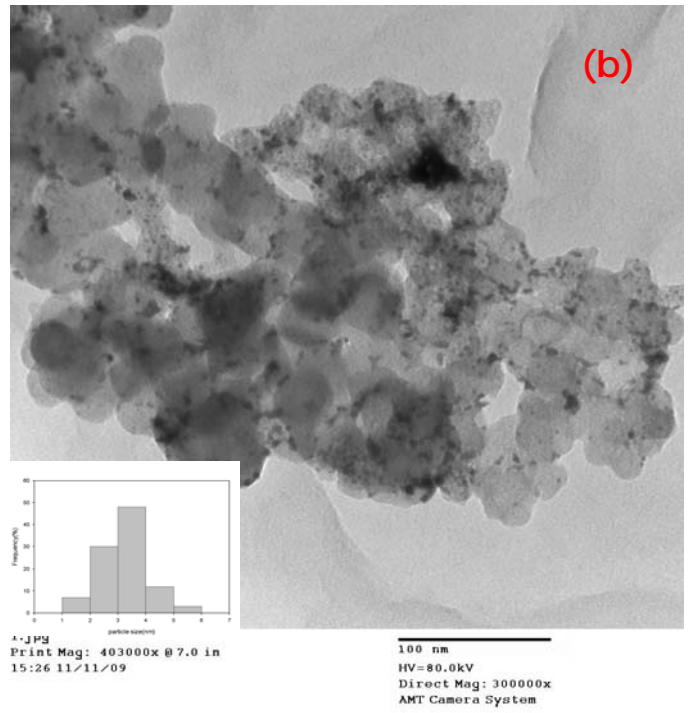
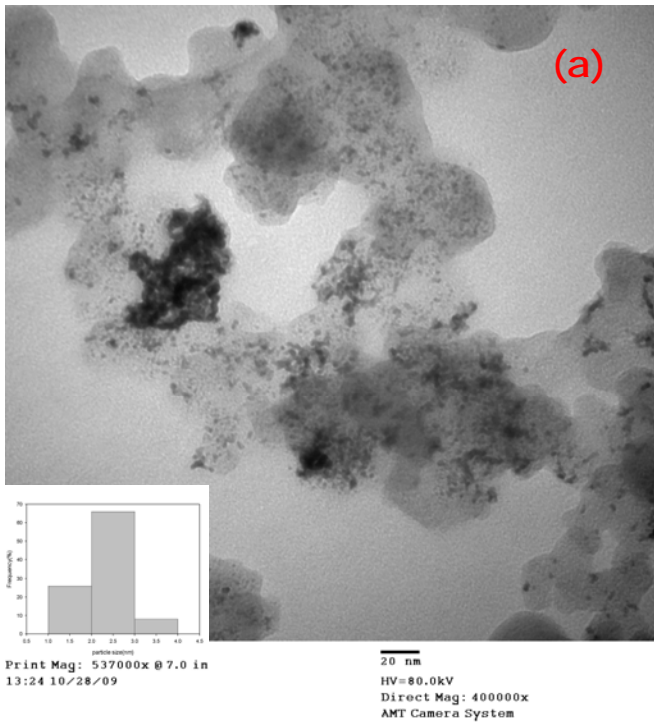


圖 4-2-22 定電流老化不同老化時間活性面積剩餘率及相對 1.8A 電壓差值

4-2-3 穿透式電子掃描顯微鏡分析(TEM)

利用 3-7-3 的步驟製作於銅網的樣品進行 TEM 測試，可得下圖 4-2-23，由圖 4-2-23 分別比較不同電位掃描速率後在觸媒上金屬粒子的粒徑變化及分布情形，圖 4-2-23(a)為尚未老化的觸媒情形，粒子粒徑小且分布均勻；圖 4-2-23(b)為掃描速率 20mV/s 的 TEM 圖，發現雖然粒徑並無明顯改變但金屬利在觸媒中會有聚積的現象；而圖 4-2-23(c)即 50mV/s 的觸媒情形粒徑有些微變大，且粒子的分布也不均勻，圖 4-2-23(d)與圖 4-2-23(e)分為 100mV/s 及 500mV/s 掃描速率下的觸媒情形，發現觸媒粒子粒徑有明顯的增加，且隨掃描速率越大，粒徑增加就越明顯。由 TEM 粒徑分布推算在較高掃描速率下，金屬粒徑分布於 3~5nm 的粒子較多；反之在低掃描速率下，粒徑分布於 2~3nm 的金屬粒子較多，接近老化前的狀況。



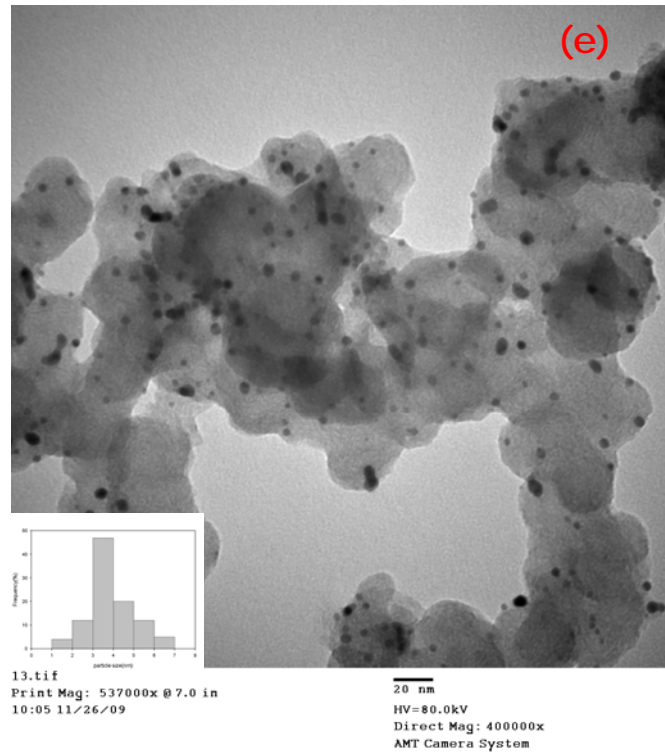


圖 4-2-23 循環伏安法老化之後的 TEM 圖

- (a) 未經老化的 E-TEK 商用觸媒
- (b) 掃描速率 20mV/s 老化後觸媒
- (c) 掃描速率 50mV/s 老化後觸媒
- (d) 掃描速率 100mV/s 老化後觸媒
- (e) 掃描速率 500mV/s 老化後觸媒

4-2-4 X 射線繞射儀分析(XRD)

圖 4-2-24 為循環伏安法老化後觸媒的 XRD 圖，比較不同掃描速率與老化觸媒的粒徑分析，由白金的波峰來分析白金觸媒老化後粒徑的大小，分析後可得表 4-2-6。由表 4-2-6 可知，雖然循環伏安法老化後的白金觸媒粒徑都相對未老化的觸媒粒徑來的小，但差異不大，且增加的大小也與掃描速率沒有相依性。

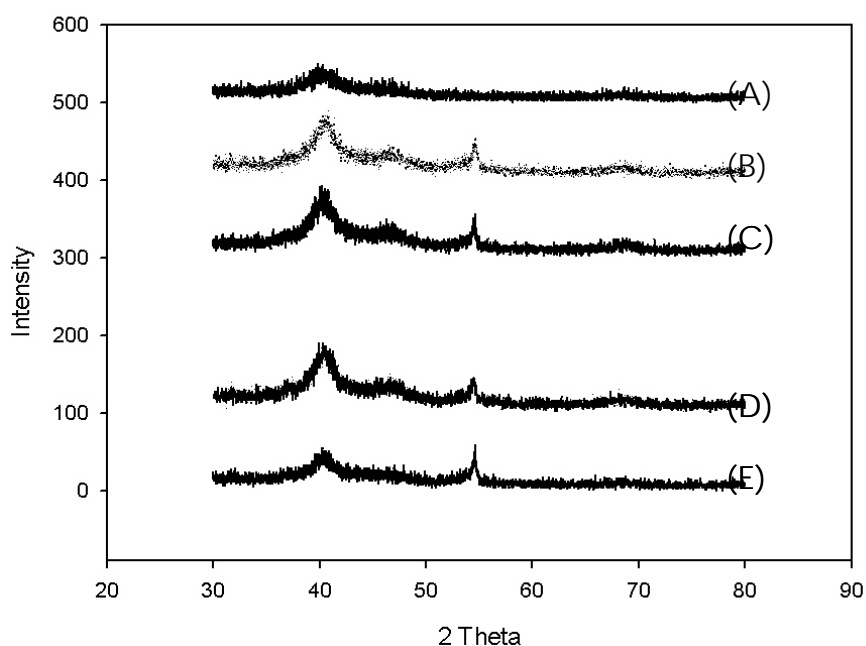


圖 4-2-24.為循環伏安法老化後 XRD 之分析圖

- (A) 尚未老化之 E-TEK 商用觸媒
- (B) 掃描速率 20mV/s 老化後之觸媒
- (C) 掃描速率 50mV/s 老化後之觸媒
- (D) 掃描速率 100mV/s 老化後之觸媒
- (E) 掃描速率 500mV/s 老化後之觸媒

表 4-2-6 XRD 圖的白金粒徑分析

	Fresh-E TEK	20mV/s	50mV/s	100mV/s	500mV/s
粒徑(nm)	2.58	3.74	3.36	3.97	3.63

圖 4-2-25.為循環負載老化方式不同老化時數的 XRD 圖，對 XRD 分析後可得表 4-2-7，表 4-2-7 顯示為不同時數老化之後的白金觸媒粒粒徑大小，由表 4-2-7 可知，在循環負載的老化方式下，無論是老化時數 20 小時或是 40 小時後，白金觸媒的粒徑仍沒有太大的改變，與未老化之觸媒粒徑差距很小。

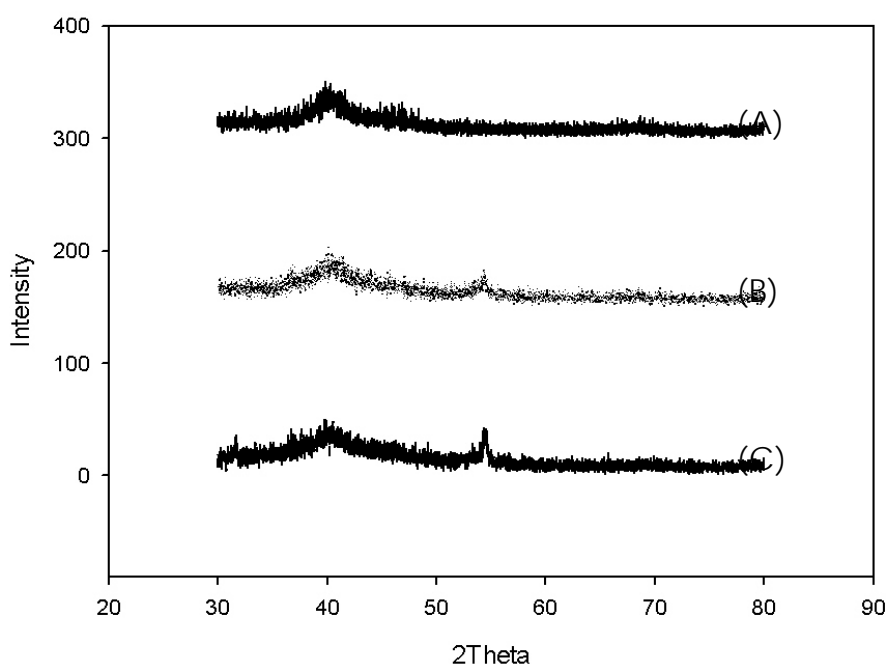


圖 4-2-25.循環負載老化不同時數後之 XRD 圖

(A) 尚未老化之 E-TEK 商用觸媒

(B) 老化時數為 20 小時之觸媒

(C) 老化時數 40 小時之觸媒

表 4-2-7.循環負載老化 XRD 之粒徑分析

	Fresh-ETEK	20 Hr	40Hr
粒徑(nm)	2.58	2.58	2.67

4-2-5 熱重分析(TGA)

將各老化後的陰極觸媒刮下利用熱重分析儀，分析於陰極的觸媒白金是否有流失。表 4-2-8 顯示利用循環伏安法老化後，陰極觸媒在高溫燒灼後，所剩下的重量百分比，可發現除了在 20mV/s 的掃描速率外，白金的流失量相對於掃描速率的增加而增加，特別是當高掃描速率 500mV/s 時的白金殘留量，只剩原本的 67.76%。表 2-2-8 也顯示循環負載老化後，在 20 小

時老化時數下，白金並沒有流失，而在 40 小時老化時數後，白金有些微流失，其重量百分比減少至 85.04%。

表 4-2-8 老化後熱重分析後剩餘重量百分比

老化條件	剩餘重量百分比(%)	相對未老化的殘留重量百分比(%)	粒徑(nm)
Fresh	17.91	100.00	2.58
循環伏安法 20mV/s	17.36	96.82	3.74
循環伏安法 50mV/s	14.84	82.71	3.36
循環伏安法 100mV/s	13.59	75.79	3.97
循環伏安法 500mV/s	12.15	67.76	3.63
循環負載法 20 Hr	17.83	99.55	2.58
循環負載法 40Hr	15.23	85.04	2.67

4-2-6 極化曲線分析

分析定電流無濕度下加速老化後所得的極化曲線，可得最大的放電功率與開環電壓，整理於表 4-2-9。電池開環電壓在 30 分鐘後有明顯降低，60 分鐘時由老化前的 1.018V 降到 0.868 減小了 0.15V，如表所示。

表 4-2-9 定電流無濕度下加速老化後的電池性能

老化時間, min	開環電壓差值, V	500mA/cm ² 時電壓變化量, V	最大功率, W	活性面基殘餘量, %
0	--	--	1.40	100.0
5	0	0.139	0.84	97.32
15	0	0.173	-	77.10
30	0.023	0.264	0.60	59.56
60	0.150	0.266	0.64	58.27

伍、結論與建議

5.1 結論

1. 本研究彙整了質子交換膜電極組老化測試的文獻，呈現於第貳章，包括質子交換膜、白金觸媒、碳擔體與氣體擴散層的加速老化的條件、與測試指標。
2. 本研究提出質子交換膜電極組加速老化的條件，呈現於第參章 3.1 節，在半電池的老化條件為：0.1M 硫酸為電解質，在-0.2~1.2V 間進行電位掃描，電位掃描速率為 100~500 mV/sec，共掃描 3000~10,000 圈。單電池的老化採用電流循環負載方式，其電流控制載於第 3-6 節，另外也採用循環電位掃描，掃描速率有 20~500mV/s，在 0V~1.2V 之間掃描 1000~5000 圈。單電池也在無濕度下固定 1.8A 電流 (電流密度 $0.372\text{A}/\text{cm}^2$) 放電 5、15、30、60 分鐘。
3. 選定四個質子交換膜電極組老化的測試指標，呈現於第參章 3.1 節：
 - a. 從循環伏安圖中計算電化學活性面積，測試條件為 1M H_2SO_4 溶液中，在-0.2~1.2V (Ag/AgCl)間以 10 mV/sec 速率掃描電位。
 - b. 以熱重分析儀分析老化前後觸媒中的白金含量。
 - c. 以 X 光繞射儀與穿透式電子顯微鏡決定觸媒粒徑。
 - d. 以單電池測試在氫氣增濕瓶溫度 70°C ，氧氣增溼瓶溫度 40°C ，電池溫度 55°C 的極化曲線。

4. 本研究進行分析驗證以瞭解測試指標與膜電極組性能的關係，結果呈現
在第四章，在半電池實驗中發現，加速老化時所採用的硫酸濃度、掃描速率、圈數與總時間均影響老化結果。其中在 0.1M 硫酸，以 500mV/sec 掃描速率掃 20,000 圈後，商用觸媒的電化學活性面積只剩 22.9%，白金粒徑由 5.11nm 增大 9.73nm，顯示這是最適合的加速老化條件。在 10,000 個掃描圈數內，4M 的硫酸比 0.1M 的硫酸較能增加觸媒粒徑，進而較大程度降低電化學活性。
5. 在單電池實驗中發現，在選用的加速老化條件，可明顯降低電化學活性面積到 60% 以下，電位掃描方式比電流負載的方式更能劣化膜電極組。此觸媒劣化的現象無法呈現在極化曲線上，可能是因為還有活性面積之外的因素決定此觸媒的極化曲線，或掃描圈數尚不夠。但是若膜電極組處於未增濕的情況下，強制以 1.8A (電流密度 $0.372\text{A}/\text{cm}^2$) 電流放電 60 分鐘，則可發現電極活性面積約只剩原有的 58%，功率由 1.4 降到 0.64W，開環電壓減少 0.15V， $0.5\text{ A}/\text{cm}^2$ 時的電壓更是改變了 0.266V。顯示這是一個最佳老化條件。

5.2 加速老化方法與常規測試比對之實驗規劃

根據第四章分析驗證的結果，規畫以下加速老化與常規老化比對實驗：

1. 施予循環負載，進行連續放電—在連續改變電流，亦即改變不同負荷下，主要測試觸媒的活性穩定度，操作因子包括負載電流、溫度、濕度、時

間。

2. 掃描電壓—可讓電池在快速變化操作條件，易將膜電極組劣化，測試觸媒的活性穩定度，操作因子包括掃描速率、掃描圈數、溼度、溫度。
3. 控制電池使電池處開環電路狀態—在開路狀況下，膜電極組內的質子交換膜容易受到劣化，是測試膜電極組耐老化的不錯方法，操作因子包括時間、溼度、頻率。
4. 在常規老化方面，由於燃料電池的使用因用途不同有不同的操作模式，定置型燃料電池為穩定操作，車用燃料電池則屬負載變化大的操作。可以以上述老化方式在較不極端的條件下進行。

若要建議一個加速老化條件：將膜電極組組裝在單電池系統中，陽極與陰極分別通以未增濕的氫氣與氮氣，電池在 55°C 下以 372 mA/cm^2 強制放電 60 分鐘。常規老化條件則建議：將膜電極組組裝在單電池系統中，陽極通以增濕瓶溫度 70°C 的氫氣，陰極通以增濕瓶溫度 40°C 的空氣，電池在 55°C 下以 500 mA/cm^2 強制放電，每 60 分鐘中斷電流 30 分鐘，重複共 72 小時。可更改參數作比對實驗。

建議老化前後要量測的指標為：

1. 開環電壓：以氧氣側為正極，氫氣側為負極，連接到電子負載機 (electronic load) 上，控制電池溫度 55°C 、氫氣增濕溫度 70°C 下，氧氣增濕溫度為 40°C ，由低電流逐步提高電流量測並記錄穩定電池電壓，得極化曲線 I-V 圖。由 I-V 的縱軸截距得開環電壓，是燃料電池的最重要參數之一。

2. 最大放電功率：在極化曲線 I-V 圖中，電壓與電流乘積稱為電功率，因此以電流與電功率作圖，得 I-W 曲線，此曲線上最大值即此系統的最大放電功率，是燃料電池的另一最重要參數。
3. 電化學活性面積：在單電池老化前後，以氫氣為陰陽兩極進料，電位在 0~1.2V 間以 10 mV/sec 速率持續循環掃描，直至其圖形重疊不再有明顯變化為止。此循環伏安圖譜可得氫氣還原峰約在電位 -0.2~0.3V 間。將 I-V 曲線下的氫氣還原峰加以積分，得電量，將此電量除以電量與電化學活性面積之轉換係數 0.21 mC cm^{-2} ，為求得白金觸媒所具有的氫氣吸附面積，可稱為電化學活性面積。此值若除以電極面積與白金觸媒負載（單位面積的白金質量），可求得單位白金質量的電化學活性面積，此即白金觸媒的活性。
4. 觸媒粒徑與形態：可用穿透式電子顯微鏡觀察白金觸媒粒徑、以掃描式電子顯微鏡觀察觸媒層表面形態、以 X 光繞射光譜決定粒徑、以熱重分析儀決定白金觸媒層中所佔的比例。
5. 氟離子流失速率、氫氣橫越速率是兩個值得量測，但本研究由於時間限制未及探討。

陸、經費配置

國立成功大學 能源科技與策略研究中心

計畫名稱：質子交換膜電極組加速老化之研究

經費支出表：

執行期間：98年5月6日至98年11月30日

會計科目	項目	預算數(執行數)			備註	
		主管機關預算 (委託、補助)	自籌款	合計		
				金額(元)		占總經費%
一、經常支出						
	1.人事費 (直接薪資)	254,000 (233,560)	0	254,000 (233,560)	29.9% (27.5%)	
	2.業務費 (其他直接費用-人事、業務)	40,000 (39,664)	0	40,000 (39,664)	4.7% (4.7%)	
	3.差旅費 (其他直接費用-差旅費)	15,000 (7,920)	0	15,000 (7,920)	1.8% (0.9%)	
	4.管理費 (含公費)	111,000 (111,000)	0	111,000 (13.1)	13.1% (13.1%)	
	5.材料費	360,000 (334,494)	0	360,000 (334,494)	42.4% (39.4%)	
	6.儀器使用費	70,000 (69,903)	0	70,000 (69,903)	8.2% (8.2%)	
合計	金額	850,000 (796,541)	0	850,000 (796,541)	100.0% (93.7%)	
	占總經費%	100.0% (93.7%)	0%	100.0% (93.7%)		

製表：

主辦會計：

計畫主持人：

機關主管：

柒、參考文獻

- [1] N. Ramaswamy, N. Hakim, S. Mukerjee, **Electrochim. Acta**, **53**(8) (2008) 3279–95.
- [2] J. Surowiec, R. Bogoczek, **J. Therm. Anal.**, **33** (1988) 1097–1102.
- [3] D. Chu, D. Gervasio, M. Razaq, E.B. Yeager, **J. Appl. Electrochem.**, **20** (1990) 157–162.
- [4] Q. Deng, C.A. Wilkie, R.B. Moore, K.A. Mauritz, **Polymer**, **39** (1998) 5961–5972.
- [5] W. Liu, S. Cleghorn, **ECS Trans.**, **1-8** (2006) 263–73.
- [6] X.G. Yang, F.Y. Zhang, A.L. Lubawy, C.Y. Wang, **Electrochem. Solid-State Lett.**, **7-11** (2004) A408–11.
- [7] V.A. Sethuraman, J.W. Weidner, A.T. Haug, S. Motupally, L.V. Protsailo, **J. Electrochem. Soc.**, **155-1** (2008) B50–7.
- [8] M. Inaba, T. Kinumoto, M. Kiriake, R. Umebayashi, A. Tasaka, Z. Ogumi, **Electrochim. Acta**, **51** (2006) 5746–5753.
- [9] D.P. Wilkinson, J. St-Pierre, in: W. Vielstich, H.A. Gasteiger, A. Lamm (Eds.), **Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology and Applications, vol. 3**, John Wiley & Sons Ltd., (2003) 611–626.
- [10] A. B. LaConti, M. Hamdan, R. C. McDonald in **Handbook of Fuel Cells, Vol. 3** (Eds. W. Vielstich, A. Lamm, H. A. Gasteiger), Wiley, Chichester, (2003) 647.
- [11] R. Dingreville, J. Qu, M. Cherkaoui, J. Mech, **Phys. Solids**, **53** (2005) 1827–1854.
- [12] S. Kawahara, S. Mitsushima, K.-I. Ota, N. Kamiya, **ECS Trans.**, **3** (2006) 625–631.
- [13] R.M. Darling, J.P. Meyers, **J. Electrochem. Soc.**, **150** (2003) A1523–A1527.
- [14] O. Yamazaki, Y. Oomori, H. Dhintaku, T. Tabata, **ECS Trans.**, **11** (2007) 287–295.
- [15] K. Kinoshita, Carbon, **Electrochemical and Physicochemical Properties**, (1988) John Wiley & Sons, New York.
- [16] K.H. Kangasniemi, D.A. Condit, T.D. Jarvi, **J. Electrochem. Soc.**, **151** (2004) E125–E132.
- [17] J. Xie, D.L. Wood III, D.M. Wayne, T.A. Zawodzinski, P. Atanassov, R.L. Borup, **J. Electrochem. Soc.**, **152** (2005) A104–A113.
- [18] E. Guilminot, A. Corcella, F. Charlot, F. Maillard, M. Chatenet, **J. Electrochem. Soc.**, **154** (2007) B96–B105.
- [19] E. Guilminot, A. Corcella, F. Charlot, F. Maillard, M. Chatenet, **J. Electrochem. Soc.**, **154** (2007) B96–B105.
- [20] S. D. Knights, K. M. Colbow, J. St-Pierre, D. P. Wilkinson, **J. Power Sources**, **127** (2004) 127.
- [21] P. T. Yu, W. Gu, F. T. Wagner, H. A. Gasteiger, *Prepr. Symp. – Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.* **52**. (2007) 386.
- [22] M.F. Mathias, R. Makharia, H.A. Gasteiger, J.J. Conley, T.J. Fuller, C.J. Gittleman,

- Electrochem. Soc. Interf.**, **14** (3) (2005)24–35.
- [23] Y.S. Kim, L. Dong, M.A. Hickner, T.E. Glass, V. Webb, J.E. McGrath, **Macromolecules**, **36** (2003) 6281–6285.
- [24] R.C. McDonald, C.K. Mittelsteadt, E.L. Thompson, **Fuel Cells**, **4** (2004) 208–213.
- [25] E.A. Cho, J.J. Ko, H.Y. Ha, S.A. Hong, K.Y. Lee, T.W. Lim, I.H. Oh, **J. Electrochem. Soc.**, **151** (2004) A661–A665.
- [26] D. Liu, S. Case, **J. Power Sources**, **162** (2006) 521.
- [27] H. Nakayama, T. Tsugane, M. Kato, Y. Nakagawa, M. Hori, 2006 *Fuel Cell Seminar Abstracts*, Courtesy Associates, Hawaii (2006).
- [28] W. Liu, M. Crum, **ECS Trans.**, **3**(1) (2006) 531–40.
- [29] M. Inaba, T. Kinumoto, M. Kiriake, R. Umebayashi, A. Tasaka, Z. Ogumi, **Electrochim. Acta**, **51**(26) (2006) 5746–53.
- [30] J.L. Qiao, M. Saito, K. Hayamizu, T. Okada, **J. Electrochem. Soc.**, **153**(6) (2006) A967–74.
- [31] A.B. LaConti, H. Liu, C. Mittelsteadt, R.C. McDonald, **ECS Trans.**, **1**(8) (2006) 199–219.
- [32] R.L. Borup, J.R. Davey, F.H. Garzon, D.L. Wood, M.A. Inbody, **J. Power Sources**, **163**(1) (2006) 76–81.
- [33] V.A.T. Dam, F.A. de Bruijn, **J. Electrochem. Soc.**, **154**(5) (2007) B494–9.
- [34] M. Cai, M.S. Ruthkosky, B. Merzougui, **J. Power Sources**, **160**(2) (2006) 977–86.
- [35] T.J. Schmidt, **ECS Trans.**, **1**(8) (2006) 19–31.
- [36] J. Xie, D.L. Wood III, K.L. More, P. Atanassov, R.L. Borup, **J. Electrochem. Soc.** **152**(5) (2005) A1011–20.
- [37] H. Xu, R. Kunz, J.M. Fenton, **Electrochem. Solid-State Lett.**, **10**(1) (2007) B1–5.
- [38] X.P. Wang, R. Kumar, D.J. Myers, **Electrochem. Solid-State Lett.**, **9**(5) (2006) A225–7.
- [39] P.J. Ferreira, G.J. la O', Y. Shao-Horn, D. Morgan, R. Makharia, S. Kocha, **J. Electrochem. Soc.**, **152**(11) (2005) A2256–71.
- [40] W. Bi, T.F. Fuller, **J. Electrochem. Soc.**, **155**(2) (2008) B215–21.
- [41] R.M. Darling, J.P. Meyers, **J. Electrochem. Soc** **152**(1) (2005) A242–7.
- [42] E. Guilminot, A. Corcella, M. Chatenet, F. Maillard, F. Charlot, G. Berthome', **J. Electrochem. Soc.**, **154**(11) (2007) B1106–14.
- [43] R.L. Borup, J.R. Davey, F.H. Garzon, D.L. Wood, P.M. Welch, K. More, **ECS Trans.**, **3**(1) (2006) 879–86.
- [44] S.J. Hamrock, M.A. Yandrasits, **Polymer Rev.**, **46**(3) (2006) 219–44.
- [45] D.M. Pierpont, M.T. Hicks, T.M. Watschke, P.L. Turner, M.A. Yandrasits, *Fuel cell Seminar*, Palm Springs, CA; November (2005).
- [46] B. Wahdame, D. Candusso, X. Francois, F. Harel, M.C. Pe'ra, D. Hissel, **Int. J.**

- Hydrogen Energy**, **32(17)** (2007) 4523–36.
- [47] F. Harel, X. Francois, D. Candusso, M.C. Pe'ra, D. Hissel, J.M. Kauffmann, **Fuel Cells**, **7(2)** (2007) 142–52.
- [48] X. Cheng, Z. Shi, N. Glass, L. Zhang, J.J. Zhang, D.T. Song, **J. Power Sources**, **165(2)** (2007) 739–56.
- [49] F.H. Garzon, T. Rockward, I.G. Urdampilleta, E.L. Brosha, F.A. Uribe, **ECS Trans**, **3(1)** (2006) 695–703.
- [50] R Mohtadi, W.K. Lee, J.W. Van Zee, **J. Power Sources**, **138(1-2)** (2004) 216–25.
- [51] W.T. Wang, W.K. Lee, J.W. Van Zee, **ECS Trans.**, **1(8)** (2006) 131–7.
- [52] F.A. Uribe, S. Gottesfeld, T.A. Zawodzinski Jr, **J. Electrochem. Soc.**, **149(3)** (2002) A293–6.
- [53] T.R. Ralph, S. Hudson, D.P. Wilkinson. **ECS Trans.**, **1(8)** (2006) 67–84.
- [54] A. Taniguchi, T. Akita, K. Yasuda, Y. Miyazaki, **J. Power Sources**, **130(1–2)** (2004) 42–9.
- [55] A. Taniguchi, T. Akita, K. Yasuda, Y. Miyazaki, **Int. J. Hydrogen Energy**, **33** (2008) 2323–2329.
- [56] H. Tang, Z.G. Qi, M. Ramani, J.F. Elter, **J. Power Sources**, **158** (2006) 1306–1312.
- [57] C.A. Reiser, L. Bregoli, T.W. Patterson, J.S. Yi, J.D. Yang, M.L. Perry, T.D. Jarvi, **Electrochem. Solid-state Lett.**, **8** (2005) A273–A276.
- [58] H. Yoshida, Y. Miura, **J. Memb. Sci.**, **68(1–2)** (1992) 1–10.
- [59] J. Zawodzinski, C. Derouin, S. Radzinski, R.J. Sherman, V.T. Smith, T.E. Springer, **J. Electrochem. Soc.**, **140(4)** (1993) 1041–7.
- [60] Y. Hishinuma, T. Chikahisa, F. Kagami, T. Ogawa., **JSME Int. J. Ser. B**, **47(2)** (2004) 235–41.
- [61] M. Oszcipok, M. Zedda, D. Riemann, D. Geckeler, **J. Power Sources**, **154(2)** (2006) 404–11.
- [62] R. Makharia, S.S. Kocha, P.T. Yu, M.A. Sweikart, W.B. Gu, F.T. Wagner, **ECS Trans.**, **1(8)** (2006) 3–18.
- [63] L.M. Roen, C.H. Paik, T.D. Jarvi, **Electrochem. Solid-State Lett.**, **7(1)** (2004) A19–22.
- [64] S. Maass, F. Finsterwalder, G. Frank, R. Hartmann, C. Merten, **J. Power Sources**, **176(2)** (2008)444–51.
- [65] K.H. Kangasniemi, D.A. Condit, T.D. Jarvi, **J. Electrochem. Soc.**, **151(4)** (2004) E125–32.
- [66] D.L. Wood, J.R. Davey, P. Atanassov, R.L. Borup, **ECS Trans**, **3(1)** (2006) 753–63.
- [67] M. Schulze, N. Wagner, T. Kaz, K.A. Friedrich, **Electrochim. Acta**, **52(6)** (2007) 2328–36.
- [68] M. Schulze, C. Christenn, **Appl. Surf. Sci.**, **252(1)** (2005) 148–53.
- [69] S. Kim, B.K. Ahn, M.M. Mench, **J. Power Sources**, **179(1)** (2008)140–6.

- [70] R. Mukundan, Y.S. Kim, F. Garzon, B. Pivovar, **ECS Trans.**, **1(8)** (2006) 403–13.
- [71] M. Oszcipok, D. Riemann, U. Kronenwett, M. Kreideweis, M. Zedda, **J. Power Sources**, **145(2)** (2005) 407–15.
- [72] J. Frisk, W. Boand, M. Kurkowski, R. Atanasoski, A. Schmoeckel, *Fuel cell seminar 2004*, San Antonio, TX USA; November (2004).
- [73] D. Wood, J. Davey, F. Garzon, P. Atanassov, R.L. Borup, *Fuel cell seminar 2005*, Palm Springs, CA; November (2005).
- [74] C. Lee, W. Me'rida, **J. Power Sources**, **164(1)** (2007) 141–53.
- [75] K.J.J. Mayrhofer, J.C. Meier, S.J. Ashton, G.K.H. Wiberg, F. Kraus, M. Hanzlik, M. Arenz, **Electrochem. Commun.**, **10** (2008) 1144–1147.
- [76] D.A. Bussian, J.R. O'Dea, H. Metiu, S.K. Buratto, **Nano Lett.**, **7** (2007) 227–232.
- [77] M. Inaba, H. Ysamada, J. Tokunaga, K. Matsuzawa, A. Hatanaka, A. Tasada, **ECS Trans.**, **1** (2006) 315–322.
- [78] F.H. Garzon, S.H. Lau, J.R. Davey, R.L. Borup, **ECS Trans.**, **11** (2007) 1139–1150.
- [79] S.H. Lau, W.K.S. Chiu, F. Garzon, H. Chang, A. Tkachuk, M. Feser, W. Yun, **J. Phys: Conf. Ser.**, **152** (2009) (Art. no. 012059).
- [80] K. Matsuoka, S. Sakamoto, K. Nakato, A. Hamada, Y. Itoh, **J. Power Sources**, **179** (2008) 560–565.
- [81] P. Yu, M. Pemberton, P. Plasse, **J. Power Sources**, **144** (2005) 11–20.
- [82] Z. Luo, D. Li, H. Tang, M. Pan, R. Ruan, **Int. J. Hydrogen Energy**, **31** (2006) 1831–1837.
- [83] A.S. Arico, A. Stassi, E. Modica, R. Ornelas, I. Gatto, E. Passalacqua, V. Antonucci, **J. Power Sources**, **178** (2008) 525–536.
- [84] T. Yoda, H. Uchida, M. Watanabe, **Electrochim. Acta**, **52** (2007) 5997–6005.
- [85] S.Y. Cha, W.M. Lee, **J. Electrochem. Soc.**, **146** (1999) 4055–4060.
- [86] Y. Shao, R. Kou, J. Wang, V.V. Viswanathan, J.H. Kwak, J. Liu, Y. Wang, Y. Lin, **J. Power Sources**, **185** (2008) 280–286.
- [91] K.L. More, R. Borup, K.S. Reeves, **ECS Trans.**, **3** (2006) 717–733.
- [92] T. Akita, A. Taniguchi, J. Maekawa, Z. Siroma, K. Tanaka, M. Kohyama, K. Yasuda, **J. Power Sources**, **159** (2006) 461–467.
- [93] A.S. Aricò, A. Stassi, E. Modica, R. Ornelas, I. Gatto, E. Passalacqua, V. Antonucci, **ECS Trans.**, **3** (2006) 765–774.
- [94] Z. Chen, M. Waje, W. Li, Y. Yan, **ECS Trans.**, **11** (2007) 1301–1311.
- [95] Z. Siroma, K. Ishii, K. Yasuda, M. Inaba, A. Tasaka, **J. Power Sources**, **171** (2007) 524–529.
- [96] V.A. Ethuraman, J.W. Weidner, A.T. Haug, L.V. Protsailo, **J. Electrochem. Soc.**, **155(2)** (2008) B119–24.
- [97] H.L. Tang, P.K. Shen, S.P. Jiang, F. Wang, M. Pan, **J. Power Sources**, **170(1)** (2007)

85–92.

- [98] H. Yoshida, T. Kinumoto, Y. Iriyama, Y. Uchimoto, Z. Ogumi, **ECS Trans.**, **11** (2007)1321–1329.
- [99] W. Bi, T.F. Fuller, **J. Electrochem. Soc.**, **155** (2008) B215–B221.
- [100] T.G. Benjamin, *High Temperature Membrane Working Group Meeting*, Washington, DC, USA, May 14, (2007).
- [101] X. Huang, R. Solasi, Y. Zou, M. Feshler, K. Reifsnider, D. Condit, S. Burlatsky, T. Madden, **J. Polym. Sci.**, **16** (2006) 2346–2357.
- [102] E. Endoh, S. Terazono, H. Widjaja, Y. Takimoto, **Electrochem. Solid-State Lett.**, **7** (2004) A209–A211.
- [103] DOE cell component accelerated stress test protocols for PEM fuel cells, at <http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/fuelcells/components.html> (accessed December 2007).
- [104] N. Sisofo, *4th Annual Inter. Fuel Cell Testing Workshop*, Vancouver, BC, Canada, September 12–13 (2007).
- [105] S. Knights, *4th Annual International Fuel Cell Testing Workshop*, Vancouver, BC, Canada, September 12–13 (2007).
- [106] K.L. More, *2005 DOE H₂ Program Review Proceedings*, May (2005).
- [107] J. Frisk, W. Boand, M. Hicks, M. Kurkowski, R. Atanasoski, A. Schmoeckel, *2004 Fuel Cell Seminar*, San Antonio, TX, USA, November 1–5 (2004).
- [108] R.L. Borup, *Fuel Cell Durability Conference*, Washington, DC, USA, December 8–9 (2005).
- [109] Y.Y. Shao, G.P. Yin, Y.Z. Gao, P.F. Shi, **J. Electrochem. Soc.**, **153** (2006) A1093–A1097.
- [110] V.A.T. Dam, F.A. de Bruijn, **J. Electrochem. Soc.**, **154** (2007) B494–B499.
- [111] T. Rockward, *2007 DOE H₂ Program Review Proceedings*, May (2007).
- [112] L.M. Roen, C.H. Paik, T.D. Jarvi, **Electrochem. Solid-State Lett.**, **7** (2004) A19–A22.
- [113] R. Borup, J. Davey, D. Wood, F. Garzon, M. Inbody, D. Guidry, PEM fuel cell durability, *DOE Hydrogen Program*, FY 2004 Progress Report.
- [114] K.H. Kangasniemi, D.A. Condit, T.D. Jarvi, **J. Electrochem. Soc.**, **151** (2004) E125–E132.
- [115] J.E. Owejan, P.T. Yu, R. Makharia, **ECS Trans.**, **11** (2007) 1049–1057.
- [116] C. Lee, W. Merida, **J. Power Sources**, **164** (2007) 141–153.
- [117] D.L. Wood, J.R. Davey, P. Atanassov, R.L. Borup, **ECS Trans**, **3(1)** (2006) 753–63.
- [118] M. Schulze, N. Wagner, T. Kaz, K.A. Friedrich, **Electrochim. Acta**, **52(6)** (2007) 2328–36.
- [119] M. Schulze, C. Christenn, **Appl. Surf. Sci.**, **252(1)** (2005) 148–53.
- [120] S. Kim, B.K. Ahn, M.M. Mench, **J. Power Sources**, **179(1)** (2008)140–6.

- [121] R. Mukundan, Y.S. Kim, F. Garzon, B. Pivovar, **ECS Trans.**, **1(8)** (2006) 403–13.
- [122] P.T. Yu, W. Gu, R. Makharia, F.T. Wagner, H.A. Gasteiger, **ECS Trans.** **3** (2006) 797–809.
- [123] D. Dunwoody, J. Leddy, **Electrochem. Soc. Interf.** **14** (2005) 37–39.

附錄一 循環伏安分析法原理

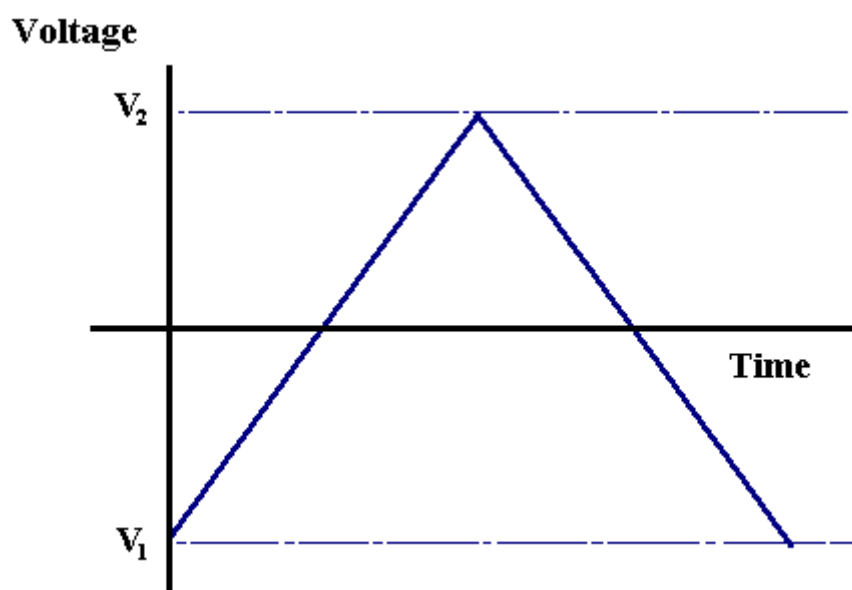
循環伏安法 (Cyclic Voltammetry) 是一個非常普遍使用的電化學分析技術，在三極式的電化學系統中，以恆電位儀 (Potentiostat) 控制工作電極 (Working Electrode) 與參考電極 (Reference Electrode) 間的電位差，再量測流過工作電極的電流。當電壓隨著時間從 V_1 掃描到 V_2 ，再從 V_2 掃描回到 V_1 ，如圖一所示，一般都會循環掃個不停。使用者必須先預設 V_1 、 V_2 、掃描速率、與掃描的電位範圍，恆電位儀會顯示電流隨電位變化的曲線，如圖二所示。圖二中橫座標是電位，越往右方向電位越負，還原反應的能力越強；越往左方向電位越正，氧化反應的能力越強。縱座標是電流，越往上表示還原電流越大，越往下表示氧化電流越大。有些研究用的座標可能不一樣，採用橫座標往右表示正電位，往上的電流則為氧化電流。圖二中 $0.2V$ 為 V_1 ， $-0.2V$ 為 V_2 ，隨著電位從 $0.2V$ 掃到 $-0.2V$ 的過程，電流由於負電位增強而從 0 增加到 i_{pc} (峰電流)，然後由於擴散的限制以致於電流降低到 i_{sc} 。若系統可以控制到無任何對流 (包括自然對流)，此電流應會減小並趨近於 0 。由這個還原峰的出現，可以判定產生 i_{pc} 的 E_{pc} (峰電位) 附近有還原反應產生。這個峰所涵蓋的面積 M (cm^2)，可以由電位掃描速率 v (V/sec) 算出這個反應所產生或消耗的電量 Q (coulomb)。

$$Q = M/v$$

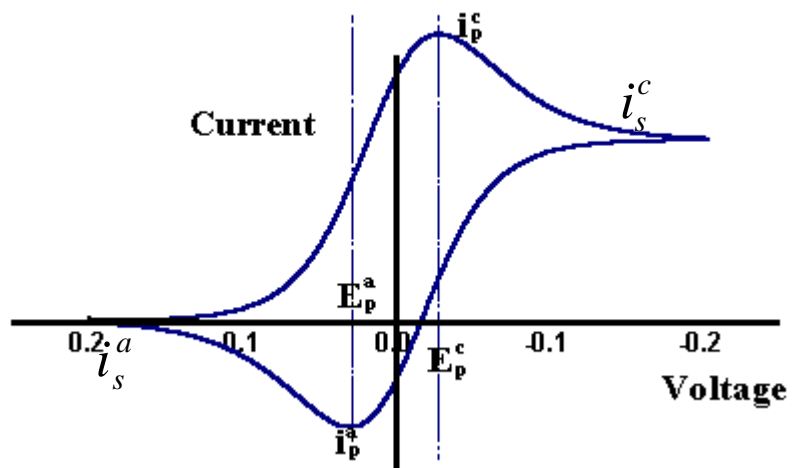
當電位從 $-0.2V$ 掃回到 $0.2V$ 的過程，淨反應逐漸由還原反應變成氧化

反應也就是進行逆反應，電流先從 i_{sc} 降到 0，然後在電位 E_{pa} 時達到 i_{pa} ，最後回到 0。一般情況下回到 V_1 時，電流是某一穩定氧化電流。與還原反應峰相似，此氧化峰所涵蓋的面積可以計算出氧化反應所產生或消耗掉的電量。一般而言，第一次回到 V_1 的電流不會等於起始時的電流，但隨後的第二循環也由此開始，隨著數圈的掃描過程，圖形會變化但趨於固定。若在白金電極上獲得氫氣的氧化峰，可計算出反應的電量，由於白金實際表面每 1cm^2 面積可產生或消耗 210 庫倫的電量，我們可將循環伏安圖上氫氣氧化峰的面積轉換成電極實際表面積 $A (\text{cm}^2)$ 。

$$A = M/v/210。$$



圖一 循環伏安法得電位控制圖



圖二 典型的循環伏安圖譜

附錄二

經濟部標準檢驗局98年度委辦計畫期末報告

審查及驗收意見回覆表

計畫名稱：質子交換膜電極組加速老化之研究

執行單位：成功大學

委員	審查意見	意見回覆
A 委員	<ol style="list-style-type: none"> 1、資料收集非常完整。 2、目前只做材料方面之老化，應進一步做系統的老化測試。 3、應增加預算實際與業界合作，根據環境與各種不同應用做老化測試。 	<ol style="list-style-type: none"> 1、感謝委員鼓勵。 2、本計畫是元件測試，系統老化的測是將是未來目標。 3、建議政府整合產業界與研究單位執行。
B 委員	<ol style="list-style-type: none"> 1、有材料老化加速測試資料之整合，在 state of art 應繼續加強，如 Knowledge Foundation 有每年舉辦學界和業界的最新 fuel cell durability report，可以收集。 2、老化與加速老化測試應與應用端之操作理論很有關，未來可以對應用端去了解關鍵的老化機制，如 automobile lifetime 5000 hr，carbon corrosion and membrane stress degradation (Nissan 去年有整合分析報告)很重要，而家用發電 CO poison 與 catalyst degradation 很重要，須 40000 hr lifetime。 3、國內測試印證方法的建立，因加速老化與業界需求緊密，如有 xxxxx 的 test channels 在服務業界老化測試，也要考慮如何因應？ 4、老化研究與測試要有 state of art component materials，要從業界最好 component 建立 test standards，目前的研究重點 E-TEK electrode 為主，其 data 的價值性在於設備與方法建立而已。 5、好，國際相關 component 材料老化還有加速老化標準法規之收集、建立與國際 	<ol style="list-style-type: none"> 1、將繼續加強，以讓資料更完整。 2、應用端的實務條件老化及常規老化，將作為後續計畫考量。 3、相信業界的測試標準將來應該也是標檢局將來制定標準時的參考之一。 4、本計劃旨在提供資料作為建立測試標準的參考，不是在評估現有產品，因此不必用最佳產品作測試。 5、國際標準最近一兩年將會陸續公告，會繼續追蹤蒐集。

	<p>學術交流可加強。</p> <p>6、重新測試方法中，至電化學 test 中，主要在 cv, iv test，其他如 AC Impedance, LSV, H₂ crossover current, OCV 可以診斷 Catalyst 以外之老化速率。</p> <p>7、high current with 加濕，其老化特性可能是一種非永久性的材料老化。當加濕回來時，性能會回復，要 double check，並紀錄。</p>	<p>6、所列舉的測試指標的確是常用者，本計畫在時間與經費的限制下無法一一做到，甚為可惜。</p> <p>7、雖然值得再確認，但由於在作性能測試時均已潤濕一段時間，應已可排除非永久性老化的可能。</p>
C 委員	<p>1、研究架構圖應與文字內容相對應 p. 15</p> <p>2、測試指標 4 內容不完整 p. 54</p> <p>3、名稱請統一（單電池/全電池） p2/p3/p14/p61/p63/p83/p102</p> <p>4、打字錯誤：觸媒 p103 / OC p57 起 / 吸附 p65 / i-v 曲線：p67/ p76</p> <p>5、結案報告可以雙面影印，俾助節能減碳</p> <p>6、請補充加速老化與常規試驗比對之規劃</p> <p>7、宜再詳述本計劃結論重點，並對後續再研究方向提出建議</p>	<p>1、已在第 15 頁修正完成。</p> <p>2、已在第 53 頁作概述，並在第 63 頁詳述。</p> <p>3、已在全文中一併統一用詞為單電池。</p> <p>4、已修正</p> <p>5、結案報告採雙面印刷。</p> <p>6、整理於第 105 頁開始的 5.2 節。</p> <p>7、整理於 5.1 節。</p>
D 委員	<p>1、本計劃與氫燃料電池零組件測試相關發展極為相關，該實驗涉及質子交換膜觸媒氣體擴散結構、材料、溫度與環境之定量分析變異數多，計畫投入研究成果極具參考價值，建議除提供本局參考外，亦提供政府相關單位推廣至產業。</p> <p>2、有關人才培育可與本局標準人才培育結合，參與國際及兩岸檢測標準制定時方可為我國產業取得先機。</p> <p>3、P15 質子交換電極組加速老化之研究圖中”提出質子交換膜電極組加速老化的”後面應加上”方法”或”機制”。</p>	<p>1、感謝鼓勵。</p> <p>2、感謝提供資訊，將替標檢局多作宣傳。</p> <p>3、已修正於第 15 頁。</p>
E 委員	<p>本計畫工作內容提出質子交換膜電極組老化的測試之指標至少三項，該報告中有提出測試指標(共四項)，惟並未詳述選擇該四項測試指標之原因即依據，建議補充說明。</p>	<p>此四項指標均為使用質子交換膜所關心且常測試，其目的地說明於 3.1 節。</p>