

國立交通大學

機械工程學系

博士論文

超輕型質子交換膜燃料電池之研究

The study on the ultra-light
proton exchange membrane fuel cells

研究生：吳信達

指導教授：周長彬教授

中華民國 九十九年 四月

超輕型質子交換膜燃料電池之研究

The study on the ultra-light proton exchange membrane fuel cells

研究生：吳信達
指導教授：周長彬

Student : Shinn-Dar Wu
Advisor : Chang-Pin Chou

國立交通大學
機械工程學系
博士論文

A Thesis

Submitted to Department of Mechanical Engineering

College of Engineering

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Doctor of Philosophy

in

Mechanical Engineering

April 2010

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十九年四月

超輕型質子交換膜燃料電池之研究

學生：吳信達

指導教授：周長彬

國立交通大學機械工程學系博士班

摘 要

近年來在石油的波動當中，燃料電池興起是全球開發的重點。尤其以質子交換膜燃料電池系統將是未來主要電力來源，此系統運用包括了飛行器、家庭用電、農漁業、汽機車、船舶、潛艇、自行車及可攜式之電力系統。

為了改善傳統質子交換膜燃料電池系統之重量、成本及整合性的問題，本研究重點係以其主要元件(1)雙極板輕質化備製為主，其次是(2)儲氫氣瓶的輕量化設計，然後是(3)膜電極的穩定製程，最後研究(4)儲電元件之材料技術改進。

傳統雙極板的重量是佔電池組約 90%，本研究將塑料 (Polymethylmethacrylate, PMMA) 以射出成型方法製成流場板，再利用塑料表面金屬化鍍層之研究，探討附著力、抗腐蝕、導電性及解決金屬層龜裂現象。在輕量化氫氣瓶的研發製作上則選用鋁合金材料 (7075-T6) 以找出最佳銲接製程參數。膜電極(MEA)穩定製程的研究則以研發觸媒在電極上穩定之塗佈技術。儲電元件將以鋰鐵磷氧化物之煅燒技術製作。

本研究流程以田口實驗分析、CAE 模流分析及多重耦合物理量分析為理論探討，並導入實驗設計之依據，由實體成品加工後，所得之實驗數據再與理論分析比較。實驗方法包括金相組織分析、電子顯微鏡觀察、原子力顯微儀觀察、物理性質及化學性質的量測。

由實驗結果得知，(1)射出模具之建立，以 CAE 模擬有助於模具開發，減少重修模具成本；在表面改質方面，機械粗化製程有較佳的附著力(均大於 50 N)，在 80°C 以上的溫度有更好附著力，此溫度並適合在質子交換膜燃料電池系統上之工作溫度；(2)質輕的鋁合金儲氫氣瓶以電極間隙 1.5mm、電流 130A、速度 200mm/min 及保護氣體 15L/min 為最佳銲接數據，經由 SGS 水壓測試可達 20Kg/cm²；(3)新設計的刮塗方式可有效的改善電極之電流穩定度；(4)以熱力學及流體力學之理論基礎，突破了傳統煅燒過程，製作出低成本的鋰鐵磷氧正極材料。因此本研究突破性的發展，對於研發者、工程師及工業界均有重要的貢獻。



The study on the ultra-light proton exchange membrane fuel cells

student : Shinn-Dar Wu

Advisors : Dr. Chang-Pin Chou

Department of Mechanical Engineering
National Chiao Tung University

ABSTRACT

Due to the oil shortage in recent years, the proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) system becomes the main source of power in the future. This power system can be used in aircraft, household electricity, agriculture, fishing, motor vehicles, ships, submarines, bicycles and other portable power systems.

To solve several existed problems for this PEMFC system such as weight, cost, and integration problems, this study emphasized on the manufacturing of lightweight bipolar plates, design of hydrogen-storage bottle made of aluminum alloy, the stability of manufacturing process of catalyst coating of membrane electrode assembly (MEA), and finally the improvement of manufacturing of materials used for the electricity-stored components.

Since the weight of the traditional bipolar plates account for about 90% of the battery pack, an injection molding flow field plate made of polymethylmethacrylate (PMMA), with a metal-based surface coating, was developed. The adhesion, corrosion resistance, electrical conductivity, and cracking phenomenon of this metal-coated layer were examined. In the

development of light-weight bottle for hydrogen storage, Taguchi method was used to determine the optimum process parameters of aluminum alloy (7075-T6) welding. The function and stability of MEA were studied mainly on the new-designed manufacturing process of electrode-catalyst coating technique. A new sintering technology was developed to produce lithium-iron-phosphorus oxide used as component of rechargeable batteries.

CAE mold flow analysis and FEMLAB analysis were used for the simulation of the experimental design based on finished products. Experimental analysis included metallographic examination, SEM and AFM observation, and several physical and chemical properties analysis.

The results indicate that the establishment of the injection mold of CAE simulation can help mold development and reduce the cost. Mechanical coarsening on the surface of PMMA can obtain a better adhesion (all greater than 50 N), in the temperature above 80 °C, which is suitable for PEMFC system. Hydrogen storage bottle of aluminum alloy can be manufactured by proper welding parameters. New scrape-applied method was developed to improve the electric current stability of the electrode. Finally, new sintering technology based on thermodynamics and fluid mechanics was developed and tested successfully.

誌 謝

感謝上帝，讓我在最後博士求學生涯中，有比一般人不一樣的博士生體驗。在最堅苦時，吾師周長彬教授給了我許多啟發，在研究上的支持、在理念上的鼓勵，也是我人生的轉捩點。吾師待人親切、治學嚴謹，在吾師諄諄教誨薰陶下，本論文得以順利完成，並且獲得國內外發明獎及論文獎等榮譽，在此謹致上最高的敬意與最高的感恩。

論文口試期間，承蒙口試委員台灣經濟研究院研究一所左峻德所長、工研院材料所栗愛剛副所長、成大航太所賴維祥教授、北科大能源與冷凍空調卓清松教授、交大電機徐保羅教授、交大機械金大仁教授、傅武雄教授及初稿口試交大機械的老師，對本論文的建議，使得本論文更為完善，在此衷心感謝。

感謝吾師師母王萍穎、交大工學院陳俊勳院長及學長吳滄榮、黃延合、黃和稅、林國書的鼓勵；感謝先進能源研究室的成員，邱菱蕙、莊漢鵬、陳宏信、張進春、廖紹延、羅志倫、彭偉隆、朱政彥、曾治豪、楊偉仁、吳采晴等協助許多的研究與各項學術競賽工作；感謝機械系系助、機械系的學長姊、學弟妹、各處室職員的幫助；感謝善騰太陽能葉志忠總經理、友秀田淑芬經理、群順劉文治、林則成、德豫李其鴻博士、吳嘉雄、中華創新發明學會吳國俊理事長、吳智堯、陳萬源、張錫琦；感謝國際同際會台灣總會竹苗區竹塹會會兄、懷之青少年關懷協會、新竹師院江慧真老師、中華科大航機系蘇盛竹主任、台經院何佩芬、風城社大同仁，由於您們的協助，使得相關工作及研究能順利完成，未能一一誌謝，請多見諒。

感謝我天上的祖父、祖母、爸媽、妻子玉琳、女兒懿珊、弟偉達、叔叔、姑姑們、弟妹們，使我要更認真的完成我研究的目標，謝謝他們對我的支持。

最後要感謝我的上帝及許多基督徒的弟兄姊妹為我的代禱，使我有智慧及信心通過重重的難關與考驗，在我困難時保有一顆平安喜樂的心，我要將一切榮耀與讚美歸給我的上帝。願上帝也賜福每一個人，阿們。

目 錄

中文摘要.....	i
英文摘要.....	iii
誌謝.....	v
目錄.....	vi
表目錄.....	x
圖目錄.....	xii
中英檢索.....	xviii
第一章 緒論.....	1
1-1 前言.....	1
1-2 研究動機.....	2
1-3 燃料電池種類與應用.....	8
1-4 文獻回顧.....	11
1-4-1 電池組系統操作相關文獻回顧.....	15
1-4-2 雙極板相關文獻回顧.....	15
1-4-3 氫氣瓶相關文獻回顧.....	18
1-4-4 膜電極相關文獻回顧.....	20
1-4-5 儲電材料相關文獻回顧.....	21
1-5 研究目的.....	28
第二章 理論分析.....	30
2-1 燃料電池發電原理.....	30
2-1-1 質子交換膜系統.....	30

2-1-2 直接甲醇系統.....	32
2-2 質子交換膜燃料電池膜電極.....	35
2-3 雙極板.....	36
2-4 電阻理論.....	38
2-5 可靠度評估.....	38
2-6 塑膠金屬化.....	39
2-7 TIG 銲接原理.....	43
2-8 田口式實驗設計法.....	44
2-8-1 田口實驗方法簡介.....	45
2-8-2 直交表.....	47
2-8-3 雜音因子.....	49
2-8-4 參數設計.....	50
2-9 電腦輔助工程與塑膠射出成型.....	54
2-9-1 電腦輔助工程.....	54
2-9-2 塑膠射出成型.....	55
2-10 統馭方程式.....	58
第三章 實驗設計及方法.....	60
3-1 實驗設計.....	60
3-1-1 雙極板之創新設計.....	61
3-1-2 應解決之問題.....	64
3-2 實驗方法.....	65
3-2-1 本研究所使用之主要設備.....	65
3-2-2 單電池組.....	69
3-2-3 MEA 製備.....	69

3-2-4 雙極板製備.....	71
3-2-5 掌上型鋁合金氫氣瓶製備.....	75
3-2-6 微拉伸試驗機.....	75
第四章 結果與討論.....	78
4-1 雙極板成形及導電層結合技術之研究.....	78
4-1-1 射出成形模流分析最佳化.....	78
4-1-2 射出成形模具設計.....	82
4-1-3 雙極板表面氧氣電漿前處理表面改質及田口法分.....	91
4-1-4 PMMA 表面粗糙度量測.....	99
4-1-5 第一層銅表面鍍層分析.....	103
4-1-6 二次鍍層金表面分析.....	105
4-1-7 電阻量測分析.....	113
4-1-8 電化學腐蝕分析.....	119
4-1-9 鍍膜附著力分析.....	122
4-1-9-1 鍍膜正向附著力分析.....	122
4-1-9-2 鍍膜側向附著力分析.....	123
4-1-10 單電池電性分析.....	136
4-1-11 討論.....	137
4-2 氫氣瓶鋁合金 7075 最佳鐸接參數分析.....	138
4-2-1 氣瓶內壓及板厚計算.....	138
4-2-2 氣瓶罐體鐸接方法.....	145
4-2-3 鐸接最佳化.....	147
4-2-3-1 首次鐸接確認.....	147
4-2-3-2 田口實驗分析.....	149

4-2-4 氫氣瓶實體圖.....	163
4-2-5 討論.....	164
4-3 膜電極刮塗技術.....	165
4-3-1 實驗設計.....	166
4-3-2 刮刀的設計.....	166
4-3-3 數據分析.....	169
4-3-4 分散式電流分析.....	173
4-3-5 討論.....	177
4-4 磷酸鐵鋰氧化物煅燒技術.....	178
4-4-1 合成物及反應物化學式.....	178
4-4-2 煅燒理論及模型.....	179
4-4-3 煅燒技術開發.....	182
4-4-4 討論.....	185
第五章 結論與未來運用.....	186
參考文獻.....	189
附件一 雙極板尺寸加工圖.....	196
附件二 氫氣瓶水壓測試報告.....	198
附件三 重量、加工法、價格比較.....	199
附件四 近五年相關成果、期刊論文、專利.....	200
VITA.....	207

表 目 錄

表 1-1 為塑膠材料特徵用途比較表.....	7
表 1-2 PEMFC 和 DMFC 比較.....	8
表 1-3 為主要國家燃料電池產業現況比較表.....	9
表 1-5 石墨板與複合碳板電性及物性特性表.....	17
表 1-4 電池組操作條件與性能比較表.....	23
表 2-1 甲醇物理化學性質.....	33
表 2-2 雙極板材質性質比較.....	37
表 2-3 常見的金屬電鍍披覆.....	40
表 2-4 壓克力材料特性.....	42
表 2-5 二個水準之實驗組數.....	48
表 2-6 $L_4(2^3)$ 直交表的實驗.....	48
表 2-7 變異數分析表.....	52
表 3-1 儀器設備簡述.....	65
表 3-2 塑膠材料比較表.....	73
表 4-1 O_2 plasma 操作參數.....	92
表 4-2 O_2 plasma 因子配置及實驗數據.....	92
表 4-3 PMMA 表面未改質水滴接觸角.....	93
表 4-4 PMMA O_2 plasma 改質後水滴接觸角.....	94
表 4-5 O_2 plasma 最佳條件參數.....	97
表 4-6 O_2 plasma 參數權重表.....	97
表 4-7 SEM 分析結果表.....	104
表 4-8 表面改質製程之粗糙度分析整理表.....	109
表 4-9 O_2 plasma 電組量測分佈數據整理表.....	116

表 4-10	機械粗化電阻量測分佈數據整理表.....	116
表 4-11	依成品規格 5*5 及 2*5 實體量測流場板電阻值.....	117
表 4-12	初次銲接結果解析.....	148
表 4-13	實驗計劃要因配置表.....	149
表 4-14	L16(4 ⁴)實驗參數表.....	150
表 4-15	L16 直交表銲道外觀之影響.....	151
表 4-16	直交表銲道截面型態.....	154
表 4-17	L16 直交表實驗數據與 S/N 比表.....	161
表 4-18	L16 直交表實驗展開之銲道熔透深寬比輔助表.....	161
表 4-19	最佳銲接參數重複性實驗.....	162
表 4-20	各種塗佈技術優缺點.....	165
表 4-21	三種塗佈技術的運用.....	165



圖 目 錄

圖 1-1 燃料電池組.....	3
圖 1-2 燃料電池動力系統配置示意圖.....	3
圖 1-3 雙極板種類.....	5
圖 1-4 金屬多孔流道板.....	5
圖 1-5 金屬流道板.....	6
圖 1-6 複合碳板.....	6
圖 1-7 燃料電池產品關聯圖.....	10
圖 1-8 2010 年世界燃料電池市場規模預測.....	10
圖 1-9 2004 年預測世界燃料電池系統各技術類型之市佔率.....	11
圖 1-10 為 2009 年調查台灣雙極板專利發明申請比例.....	12
圖 1-11 為 2009 年調查美國雙極板專利發明申請比例.....	12
圖 1-12 為過去五年台灣及美國雙極板專利成長趨勢.....	14
圖 1-13 鍍銅層之壓克力塊材.....	28
圖 1-14 傳統電鍍剝落現象及龜裂現象.....	28
圖 2-1 燃料電池工作原理示意圖.....	30
圖 2-2 液態水阻塞於燃料電池氣體流道截面示意圖.....	32
圖 2-3 PEMFC 與 DMFC 電極過電位之比較.....	34
圖 2-4 PMMA 化學結構式.....	43
圖 2-5 TIG 的銲接原理.....	44
圖 2-6 塑膠射出成形流程.....	56
圖 2-7 射出成型之澆道系統.....	56
圖 2-8 模具內壓力的變化.....	57
圖 2-9 模具內的塑膠壓力測試.....	57

圖 2-10 流動的拋物線速度分佈.....	58
圖 3-1 質子交換膜燃料電池系統元件.....	60
圖 3-2 系統元件應發展的重點.....	61
圖 3-3 系統元件應解決之主要問題.....	61
圖 3-4 平板式雙極板示意圖.....	62
圖 3-5 圓筒形雙極板示意圖.....	62
圖 3-6 表面導電層電壓、電流分佈示意圖.....	63
圖 3-7 流場板流道示意圖.....	64
圖 3-8 單電池組裝示意圖.....	69
圖 3-9 MEA 製作流程圖.....	69
圖 3-10 雙極板製備程序.....	71
圖 3-11 金屬化流程.....	72
圖 3-12 氫氣瓶示意圖.....	75
圖 3-13 正向附著力試驗設備示意圖.....	76
圖 3-14 試片黏著夾具示意圖.....	77
圖 4-1 實際樣品成形及流道口位置.....	80
圖 4-2 入道口位置及氣孔位置.....	82
圖 4-3 模具實體圖.....	84
圖 4-4 頂針設計實體圖.....	84
圖 4-5 射出成形及自動化機械手臂.....	85
圖 4-6 模流分析壓降之分佈與實際射出料流動之成形比較.....	87
圖 4-7 3D 光學影像量測儀檢驗.....	89
圖 4-8 雙極板射出成形樣品.....	91
圖 4-9 O ₂ plasma 各因子對 S/N 比的反應圖.....	98

圖 4-10 PMMA O ₂ plasma 最佳條件水滴試驗圖.....	98
圖 4-11 未改質之 PMMA 板表面 AFM 粗糙度分析.....	99
圖 4-12 未改質之 PMMA 板表面 AFM 立體影像.....	100
圖 4-13 機械粗化改質之 PMMA 表面 AFM 粗糙度分析.....	100
圖 4-14 機械粗化改質之 PMMA 表面 AFM 立體影像.....	101
圖 4-15 金屬化噴砂壓克力塊材剖面示意圖.....	101
圖 4-16 分子動力學探討銅及 PMMA 沉積狀況示意圖.....	102
圖 4-17 O ₂ plasma 改質之表面電鍍金薄膜 AFM 立體影像(25°C).....	105
圖 4-18 O ₂ plasma 改質之表面電鍍金薄膜 AFM 立體影像(50°C).....	106
圖 4-19 O ₂ plasma 改質之表面電鍍金薄膜 AFM 立體影像(80°C).....	106
圖 4-20 O ₂ plasma 改質之表面電鍍金薄膜 AFM 立體影像(100°C).....	106
圖 4-21 O ₂ plasma 改質之表面電鍍金薄膜 AFM 立體影像(120°C).....	107
圖 4-22 機械粗化改質之表面電鍍金薄膜 AFM 立體影像(25°C).....	107
圖 4-23 機械粗化改質之表面電鍍金薄膜 AFM 立體影像(50°C).....	107
圖 4-24 機械粗化改質之表面電鍍金薄膜 AFM 立體影像(80°C).....	108
圖 4-25 機械粗化改質之表面電鍍金薄膜 AFM 立體影像(100°C).....	108
圖 4-26 機械粗化改質之表面電鍍金薄膜 AFM 立體影像(120°C).....	108
圖 4-27 O ₂ plasma 表面改質 PMMA 電鍍金薄膜 SEM 分.....	111
圖 4-28 機械粗化表面改質 PMMA 電鍍金薄膜 SEM 分析.....	113
圖 4-29 壓克力表面鍍層實體圖.....	114
圖 4-30 PMMA 表面電鍍金薄膜電性分佈圖.....	115
圖 4-31 O ₂ plasma 電鍍金薄膜電化學腐蝕試驗曲線圖.....	120
圖 4-32 機械粗化電鍍金薄膜電化學腐蝕試驗曲線圖.....	121
圖 4-33 O ₂ plasma 改質電鍍金薄膜正向附著力試驗(25°C).....	124

圖 4-34	O ₂ plasma 改質電鍍金薄膜正向附着力試驗(50°C).....	124
圖 4-35	O ₂ plasma 改質電鍍金薄膜正向附着力試驗(80°C).....	125
圖 4-36	O ₂ plasma 改質電鍍金薄膜正向附着力試驗(100°C).....	125
圖 4-37	O ₂ plasma 改質電鍍金薄膜正向附着力試驗(120°C).....	126
圖 4-38	機械粗化改質電鍍金薄膜正向附着力試驗(25°C).....	126
圖 4-39	機械粗化改質電鍍金薄膜正向附着力試驗(50°C).....	127
圖 4-40	機械粗化改質電鍍金薄膜正向附着力試驗(80°C).....	127
圖 4-41	機械粗化改質電鍍金薄膜正向附着力試驗(100°C).....	128
圖 4-42	機械粗化改質電鍍金薄膜正向附着力試驗(120°C).....	128
圖 4-43	不同溫度下 O ₂ plasma 改質鍍膜正向附着力比較(單位：N)....	129
圖 4-44	不同溫度下機械粗化改質鍍膜正向附着力比較(單位：N).....	129
圖 4-45	O ₂ plasma 改質電鍍金薄膜側向附着力試驗(25°C).....	130
圖 4-46	O ₂ plasma 改質電鍍金薄膜側向附着力試驗(50°C).....	130
圖 4-47	O ₂ plasma 改質電鍍金薄膜側向附着力試驗(80°C).....	131
圖 4-48	O ₂ plasma 改質電鍍金薄膜側向附着力試驗(100°C).....	131
圖 4-49	O ₂ plasma 改質電鍍金薄膜側向附着力試驗(120°C).....	132
圖 4-50	機械粗化改質電鍍金薄膜側向附着力試驗(25°C).....	132
圖 4-51	機械粗化改質電鍍金薄膜側向附着力試驗(50°C).....	133
圖 4-52	機械粗化改質電鍍金薄膜側向附着力試驗(80°C).....	133
圖 4-53	機械粗化改質電鍍金薄膜側向附着力試驗(100°C).....	134
圖 4-54	機械粗化改質電鍍金薄膜側向附着力試驗(120°C).....	134
圖 4-55	不同溫度下 O ₂ plasma 改質鍍膜側向附着力比較.....	135
圖 4-56	不同溫度下機械粗化改質鍍膜側向附着力比較.....	135
圖 4-57	PMMA 複合雙極板與金屬雙極板之單電池電性比較.....	136

圖 4-58 受內外壓力的厚壁圓筒.....	139
圖 4-59 圓洞平端板受內壓之情形.....	142
圖 4-60 簡支樑示意.....	142
圖 4-61 氣瓶本體尺寸設計圖.....	144
圖 4-62 氣瓶罐體銲接式意圖.....	145
圖 4-63 HOBART 銲接設備.....	146
圖 4-64 銲槍、台車、夾具等外觀.....	146
圖 4-65 銲道形態量測示意圖.....	147
圖 4-66 L16 直交表銲道熔融面積長條圖.....	159
圖 4-67 L16 直交表銲道深寬比長條圖.....	160
圖 4-68 因子效果圖.....	162
圖 4-69 掌上型鋁合金氫氣瓶.....	164
圖 4-70 新舊刮刀設計概念圖.....	168
圖 4-71 新式樣刮刀實際塗佈.....	168
圖 4-72 重量比較.....	170
圖 4-73 膜厚比較.....	170
圖 4-74 傳統刮刀質子交換膜電性圖 (Gas: H ₂ /O ₂).....	171
圖 4-75 新式樣刮刀質子交換膜電性圖(Gas: H ₂ /O ₂).....	171
圖 4-76 新式樣刮刀質子交換膜電性圖(Gas: H ₂ /air).....	172
圖 4-77 新式樣刮刀直接甲醇電性圖.....	172
圖 4-78 分散式電流量測點.....	173
圖 4-79 滾塗分散式電流量測.....	173
圖 4-80 新式刮塗分散式電流量測.....	174
圖 4-81 噴塗分散式電流量測.....	174

圖 4-82 連續三次刮塗測式比較.....	176
圖 4-83 速度分佈.....	181
圖 4-84 速度分佈.....	182
圖 4-85 連續式煅燒.....	182
圖 4-86 溫度連續變化過程.....	183
圖 4-87 分段式煅燒.....	183
圖 4-88 煅燒之金屬坩.....	184
圖 4-89 LiFePO_4 氧化物煅燒的改置比較.....	185



中英檢索

交流阻抗儀	AC impedance
活化能	activation energy
陽極	anode
活化極化	activation polarization
活化能	activation energy
電池	battery
雙極板	bipolar plate
碳紙(氣體擴散層)	carbon paper
碳布	carbon cloth
觸媒	catalyst
陰極	cathode
濃度極化	concentration polarization
接觸角	contact angle
導電度	conductivity
循環伏安法	cyclic voltammetry
直接甲醇燃料電池	direct methanol fuel cell (DMFC)
電化學電池	electrochemical cell
電化學極化	electrochemical polarization
電極	electrode
流場板	flow field plates
燃料電池堆	fuel cell stack
燃料電池能源	Fuel Cell Energy
熱壓法	hot press
增溼器	humidifier
親水電極	hydrophilic electrode
疏水電極	hydrophobic electrode
膜電極組	membrane-electrode assembly (MEA)
甲醇	methanol
甲醇竄透	methanol cross-over
微型燃料電池	micro fuel cell
歐姆極化	ohmic polarization

開孔率(雙極版)	open area ratio
開路電壓	open-circuit voltage
漿塗	paste
質子型聚雙苯基磺酸	poly biphenyl sulfone : H form
高分子電解質燃料電池	polymer electrolyte fuel cell
質子交換膜燃料電池	proton exchange membrane fuel cell (PEMFC)
鉑黑	Pt black
掃描式電子顯微鏡	scanning electronic microscope
表面張力	surface tension



第一章 緒論

1-1 前言

近年來，石油危機後，燃料電池的興起使得全球在能源利用產生了重大的變化。以操作溫度在攝氏 500~1,000 度之高溫型固態氧化物燃料電池(SOFC)成為未來最有可能取代現行大型發電場的能源；低溫型的直接甲醇燃料電池(DMFC)則是可攜式的 3C 電子產品如筆記型電腦、行動電話與個人數位處理器(PDA)未來最好的電源供應來源；另外，在交通運輸工具方面，則以質子交換膜燃料電池(PEMFC)為最好的動力來源選擇，其必會漸漸取代汽油內燃機 (Internal combustion engine) 成為未來人類穿梭各地所主要依賴的能量來源。

在 1981 年，General Electric 開始嘗試以燃料電池作為交通運輸系統的電源，並證明了其可行性。使得各國研究單位及汽車車廠紛紛投入研究，如美國的 Texas A&M University、Los Alamos National Laboratory、GM、Ford、Chrysler 三大車廠，日本的各大車廠（如 Toyota，Nissan 等）。1998 年的三月，200KW 的 PEMFC 首次成功運用於可載人的公車上，正式於芝加哥與溫哥華兩都市服役中。而在自用小客車方面，Ballard-DaimlerChrysler 公司原預計於 2004 年推出四人座，75-340A 的 PEMFC 燃料電池車，但至今尚未商品化。從以上各點可證實，對於交通工具而言，研發氫氣質子交換膜燃料電池成為其動力來源已成為世界各國之趨勢。

雖然質子交換膜燃料電池為未來交通工具主要的動力來源，但燃料電池應用於空中交通工具上的應用似乎尚未開始。主要的原因是空中載具的能量需求是遠大於地面交通工具的，同時短時間內的高能量需求更是現今燃料電池所無法提供的。儘管如此，本研究依然可縮小空中載具之尺寸，

將燃料電池應用於無人飛行載具(UAV)以及潛水艇上。不僅可將此研究作為燃料電池應用於大型空中載具的先期研究，更可藉此為無人飛行載具提供另一項動力選擇，使得國內無人飛行載具之研究能夠更向前邁進。

此外，3C(電腦 Computer、通訊 Communication、消費性電子 Consumer Electronics)市場，以醇類的直接燃料電池因而受到重視，因此3C產業以直接甲醇燃料電池(Direct Methanol Fuel Cell, DMFC)成為主要研發及開發的焦點。

1-2 研究動機

針對質子交換膜型燃料及直接甲醇燃料電池本身之製造技術，目前仍未成熟到完全可商業化之程度，要讓此型燃料電池達到實際生產應用上，則需滿足以下兩項目標：

- (1) 高能量效率(Energy Efficiency)
- (2) 高功率密度(Power Density)

對於現行的質子交換膜燃料電池系統研究，尚需突破的關鍵點，依系統的分類主要包括了質子交換膜、觸媒、電極、流場板、儲氣瓶(或甲醇控制盒)、鋰電池等元件之研究如圖 1-1、1-2 所示說明在系統上主要的組合體。另者在專利保護在也要有所突破，因此整體的發展就相對的重要。

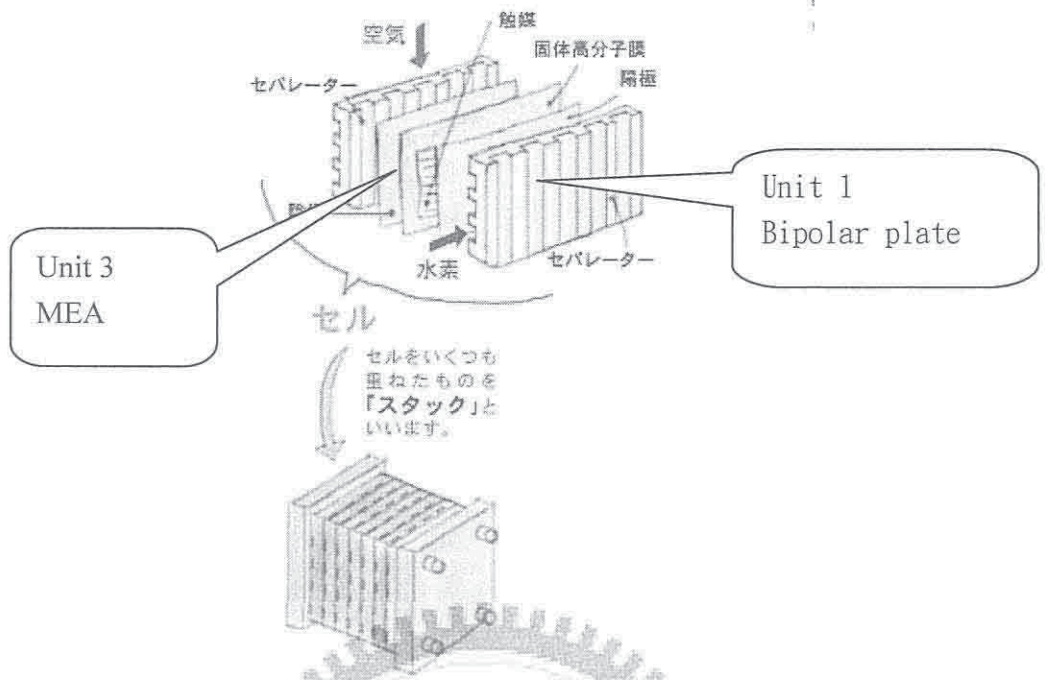


圖 1-1 燃料電池組 [31]

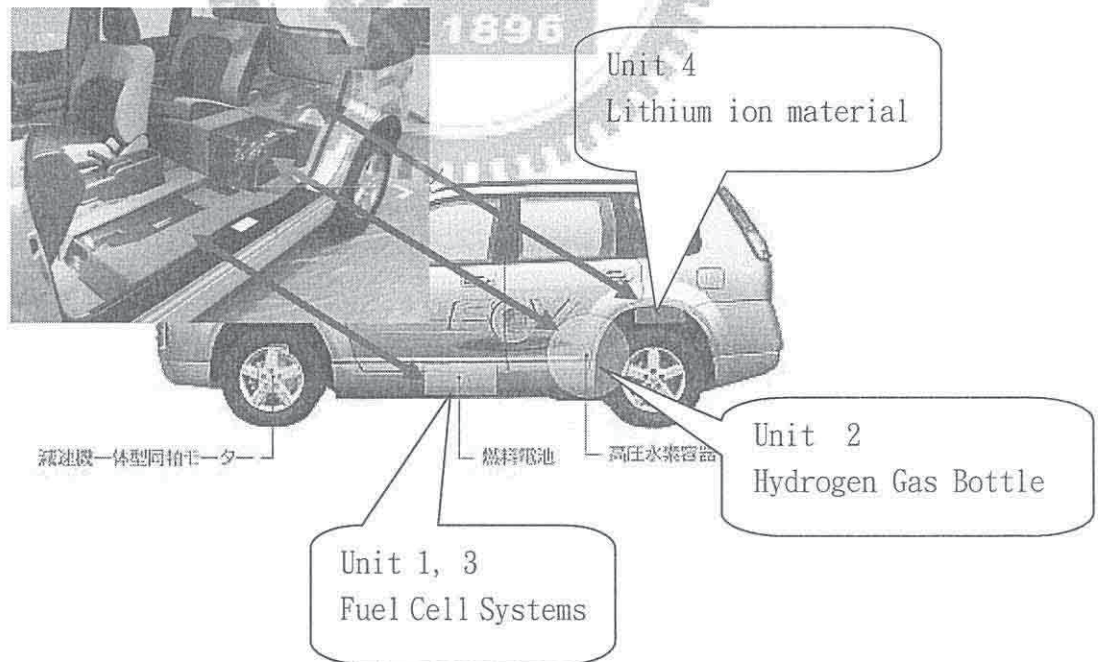


圖 1-2 燃料電池動力系統配置示意圖 [32]

而其中流場板設計、儲存裝置、MEA 及儲電材料為主要的改善目標：

- (1)提高觸媒與燃料的接觸面積，相當於增加燃料電池面積與體積，亦即增加燃料電池單位體積的功率。
- (2)提高燃料濃度分配均勻度，能提高觸媒之利用率，相當於間接提升觸媒電化學反應。
- (3)提高流場板排水性，以利電池堆水熱管理。
- (4)雙極板材料應具備導電、隔絕氣體、耐溫、抗酸性物質腐蝕、具可支撐電池之機械強度、散熱、排水等性質。由於目前金屬板上需鍍抗腐蝕材料有較高成本的問題及石墨板上加工較困難且結構無法薄型化，兩者於量產與輕質化上似乎還無法突破。此時質輕堅韌的塑膠材料，將是值得研究之課題，如圖 1-3 所示。圖 1-4~6 為不同材料雙極板之實體圖。材質選用參考表 1-1 之說明。
- (5)穩定 MEA 生產技術。
- (6)可攜帶之氣瓶設計。
- (7)儲電材料開發。

對於質子交換膜、流場板、觸媒、及電極等提升性能的研究，主要改進流場板導電層與電化學反應區，因此流場板的研發不僅是單一元件性能的提升，且能相對提高其他元件使用效率、成本，更能提供燃料電池堆系統更佳之效能整合。對於多電池的組裝與設計，其牽涉到如何維持氣密，氣體流場如何銜接，電池組的散熱與生成水的移除，皆有深入瞭解的價值，是值得投入相當的研究能量，尤其是微型燃料電池未來可能成為小型運輸工具最主要之動力來源，值得進行研發。

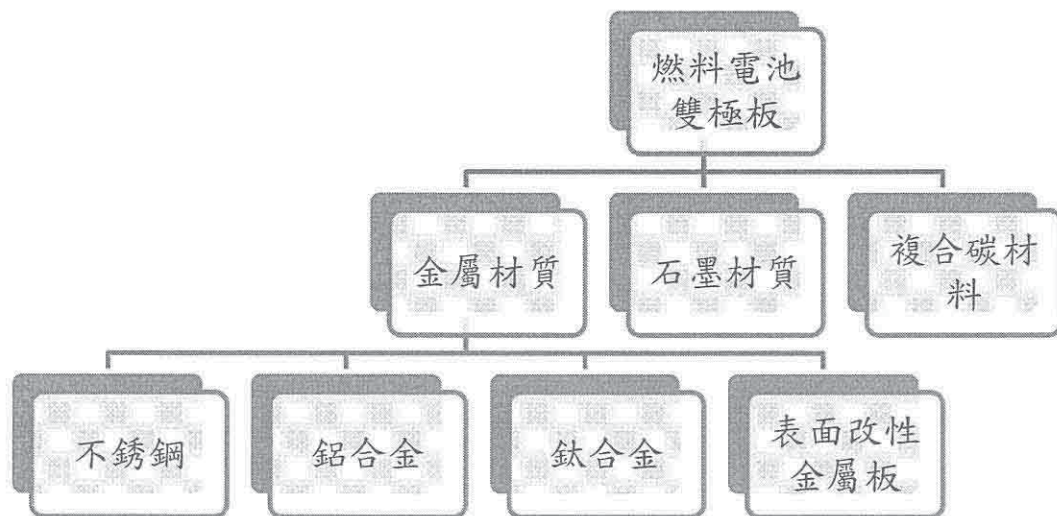


圖 1-3 雙極板種類

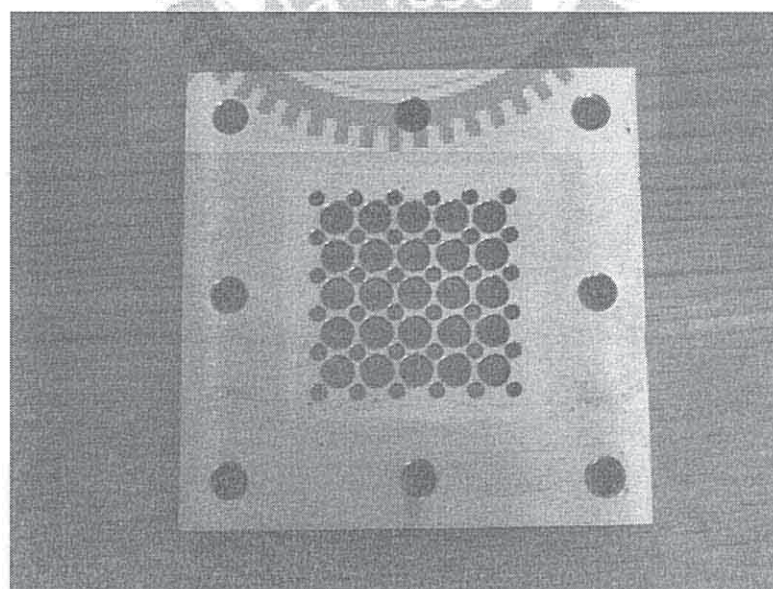


圖 1-4 金屬多孔流道板

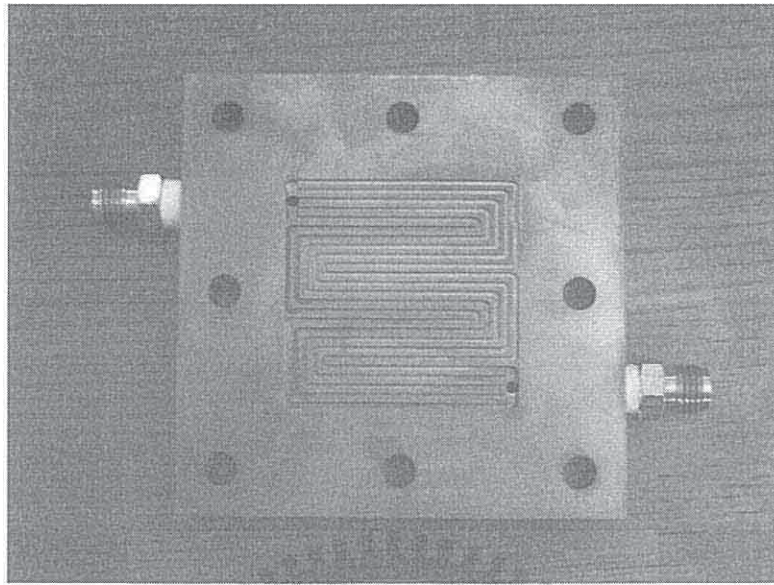


圖 1-5 金屬流道板

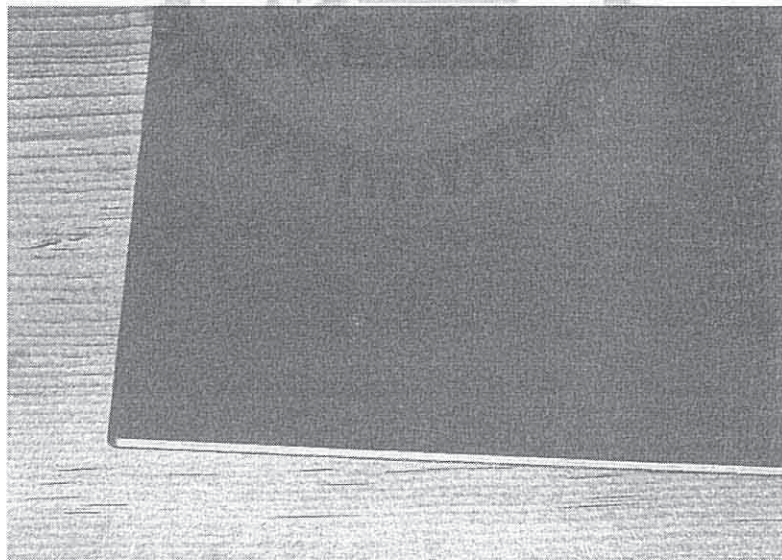


圖 1-6 複合碳板

表 1-1 為塑膠材料特徵用途比較表[33]

材質	特徵		用途
	優點	缺點	
ABS	<ol style="list-style-type: none"> 外觀特性優 電鍍特性優 低溫耐擊性優 成行收縮率小 抗酸、鹼性優 	<ol style="list-style-type: none"> 耐候性劣 可溶於溶劑 	電話機、電話終端機、家庭電器外殼
PP	<ol style="list-style-type: none"> 耐熱性優 重量輕 電氣特性優 耐藥品性優 	<ol style="list-style-type: none"> 低溫耐攻擊性劣 耐候性不佳 	汽車內飾、容器、玩具、電氣外殼
PVC	<ol style="list-style-type: none"> 柔軟程度可調整 硬且強韌 耐候性優 耐水性優 耐藥品性優 	<ol style="list-style-type: none"> 耐熱、耐寒性劣 耐衝擊性劣 耐撓曲性劣 	配管零件、電線覆皮、鞋類、橡膠替代品
PMMA	<ol style="list-style-type: none"> 透行性優 硬度高 表面光澤性優 耐候性優 成行性良好 電氣特性好 	<ol style="list-style-type: none"> 耐衝擊性劣 亦有傷痕 可溶於溶劑 	照明燈具、衛浴設備、辦公室文具用品
PE	<ol style="list-style-type: none"> 耐寒性優 衛生無毒 耐水性 耐藥品性優 電氣特性優 柔軟性優 	<ol style="list-style-type: none"> 耐熱性劣 耐候性劣 成行收縮大 	各種密閉容器、包裝袋、玩具類、廚房用品、機械部品
耐隆 6	<ol style="list-style-type: none"> 強韌 平滑性佳 耐磨耗性大 耐寒性佳 耐藥品性佳 	<ol style="list-style-type: none"> 不耐強酸強鹼 高吸水性 	汽車運輸零件、電子零件、運動器材零件
PC	<ol style="list-style-type: none"> 強韌、耐衝擊 耐熱、寒性優 尺寸精度、安定性強 耐候性優 具透明性 	<ol style="list-style-type: none"> 耐疲勞性不佳 抗紫外線弱 抗鹼性弱 耐化學性差 	護鏡、儀表板、吹風機、照明設備、電器零件
纖維強化塑膠	<ol style="list-style-type: none"> 耐熱性佳 尺度安定性 耐藥品性良好 	<ol style="list-style-type: none"> 表面較不平整 耐磨性較差 	電池盒、汽車車體、船體結構、建築材料、藥品槽、安全帽

1-3 燃料電池種類與應用

燃料電池依電解質的不同可區分為鹼液型 (AFC; alkaline fuel cell)、磷酸型 (PAFC; phosphoric acid fuel cell)、熔融碳酸鹽型 (MCFC; molten carbonate fuel cell)、固態氧化物型 (SOFC; solid oxide fuel cell)、質子交換膜型 (PEMFC; proton exchange membrane fuel cell)、及本文研究的直接甲醇燃料電池(DMFC; direct methanol fuel cell)等。目前又以 PEMFC 及 DMFC 的發展最受重視如表 1-2 整理所示，其所用於 3C 市場之可攜式電力與一般民眾的生活相關。至於上述其他型式的燃料電池中 AFC 多用於太空船的電力系統，MCFC 與 SOFC 則用於分散型與集中型電廠，至於 PAFC 的用途包括汽電共生式現場型與分散型電廠。

表 1-2 PEMFC 和 DMFC 比較

種類	PEMFC	DMFC
電解質	高分子膜	高分子膜
操作溫度	常溫~90°C	常溫~130°C
反應物 ANODE	混合氫氣	甲醇
使用觸媒	Pt	Pt-Ru
反應物 CATHODE	氧氣/空氣	氧氣/空氣
使用觸媒	Pt	Pt
發電效率	45~50%	~40%
特性	功率密度高，體積小，重量輕。低溫及低腐蝕性較易選擇材料。	不需使用燃料重組器，系統簡化。發電效率低，且甲醇會穿透高分子膜。
應用範疇	運輸電力 家用型發電機組 可攜式電源	運輸電力 家用型發電機組 可攜式電源
未來發展	車輛、船、飛機之動力	可延伸至微小型電力設計如：生醫、手機、手提電腦

燃料電池為利用含氫氣體與空氣中的氧氣進行電化學反應的發電裝置，自從 1960 年代即用為太空用電力系統，1970 年代開始發展地面上的應用。二十多年來的研發已有各種燃料電池，用途包括可攜式小型電力、車輛動力、電廠，為未來極有潛力的動力與發電裝置。其中，PEMFC 因為技術改良目前已可應用於車輛、船艇與小型可攜式電源。DMFC 則是以 PEMFC 之延伸所發展之技術，主要應用於 3C 之可攜式電力，然而國內在燃料電池的技術能力與先進國家差距甚大，目前國內研發的投入尚在起步當中，但也有些民間廠商逐漸的成形當中如亞太科技、勝光科技、皮托科技等相關產業。而此相關產業之產品技術也漸漸的成長中，故研發重點以實用性為優先考量，強調產品技術的應用、開發、推廣與商業化。圖 1-7 為燃料電池產品關聯圖。圖 1-8 為 2010 年世界燃料電池市場規模預測，圖 1-9 為 2004 年預測世界燃料電池系統各技術類型之市佔率，表 1-3 則為主要國家燃料電池產業現況比較表。

表 1-3 為主要國家燃料電池產業現況比較表

	美國	日本	歐盟	韓國	印度	中國大陸	台灣
應用市場	軍事用途 汽車 定置型系統	汽車 3C 產品 家用系統	汽車 定置型系統	汽車 3C 產品	運輸車輛 小型定置型系統	運輸車輛 定置型系統	運輸車輛 小型定置型系統 3C 產品
技術類型	PEMFC SOFC 儲氫技術	PEMFC DMFC SOFC 儲氫技術	PEMFC 及關 鍵材料 SOFC 產氫技術	PEMFC (改 質器、雙極 板) DMFC	PEMFC 儲氫合金	PEMFC Stack 關鍵 材料 儲氫材料	PEMFC (雙 極板、BOP) DMFC

Source: 工研院 IEK (2007/05) [34]

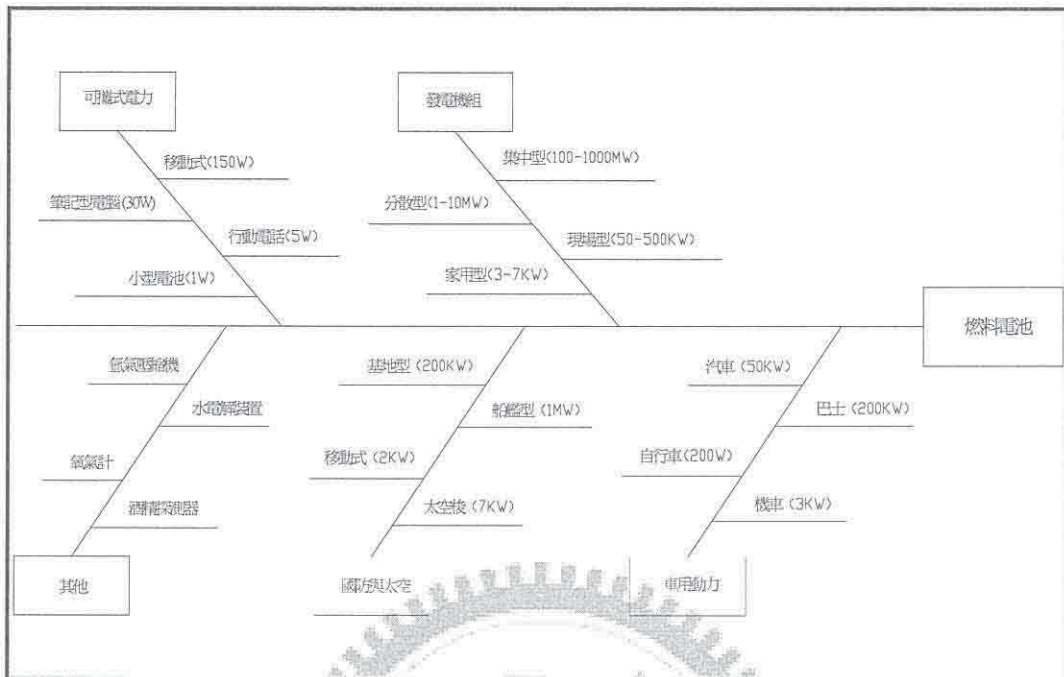


圖 1-7 燃料電池產品關聯圖

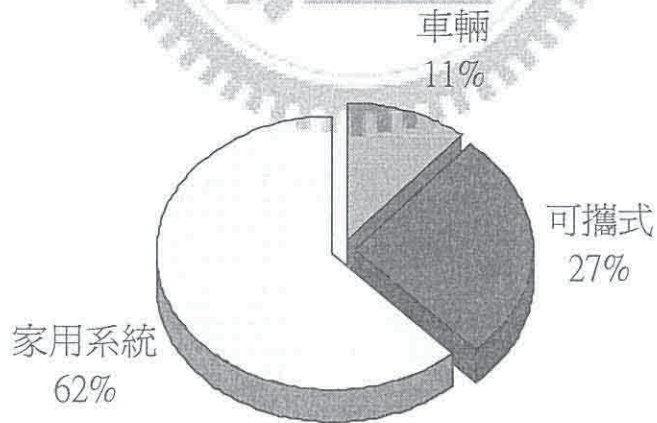


圖 1-8 2010 年世界燃料電池市場規模預測

資料來源：Nomura Research Institute(2006/01)

All systems built by technology type

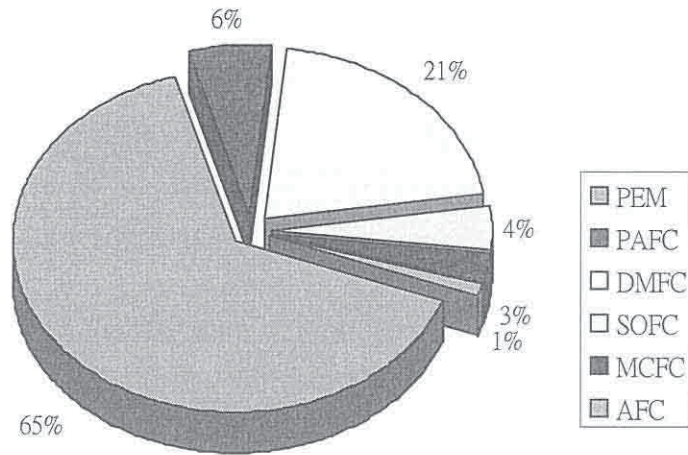


圖 1-9 2004 年預測世界燃料電池系統各技術類型之市佔率

資料來源：Fuel Cell Today

1-4 文獻回顧

燃料電池近年來發展逐漸成熟，尤其在 3C 可攜式電力與交通運輸的電動車方面更為廣泛與多樣化。本文就針對燃料電池中相關技術領域 PEMFC、DMFC 發展狀況與應用作一陳述，由表 1-4 為燃料電池系統操作相關文獻回顧表做為參考，圖 1-10 為 2009 年以前台灣雙極板專利發明申請比例，主要以石墨雙極板(212 件)、金屬雙極板(209 件)及複合材料(57 件)等，雙極板之發展也影響整體燃料電池系統操作主要元件之一。圖 1-11 為 2009 年以前美國專利申請比例，比較於台灣的發展，美國雙極板發展都滿平均，不管在主流的石墨板、金屬板上發展，同時也開發複合材料、及其他的雙極板有相當的研究比例在專利上。圖 1-12 說明，過去五年台灣及美國專利成長趨勢。

台灣雙極板專利申請比例

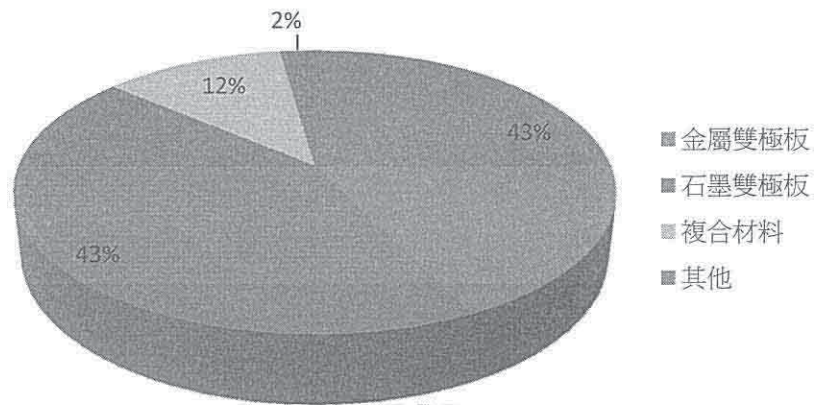


圖 1-10 為 2009 年調查台灣雙極板專利發明申請比例

美國雙極板專利申請比例

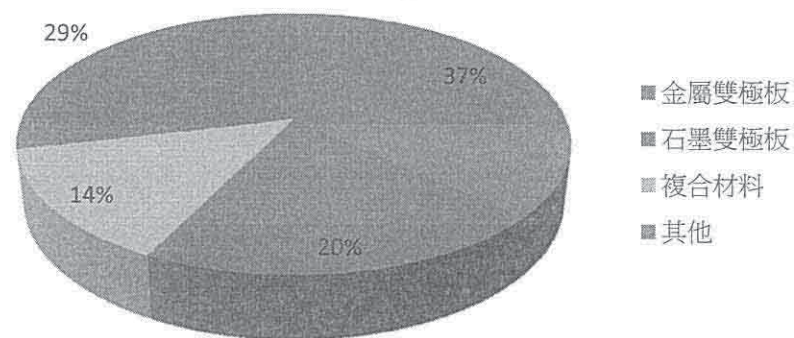
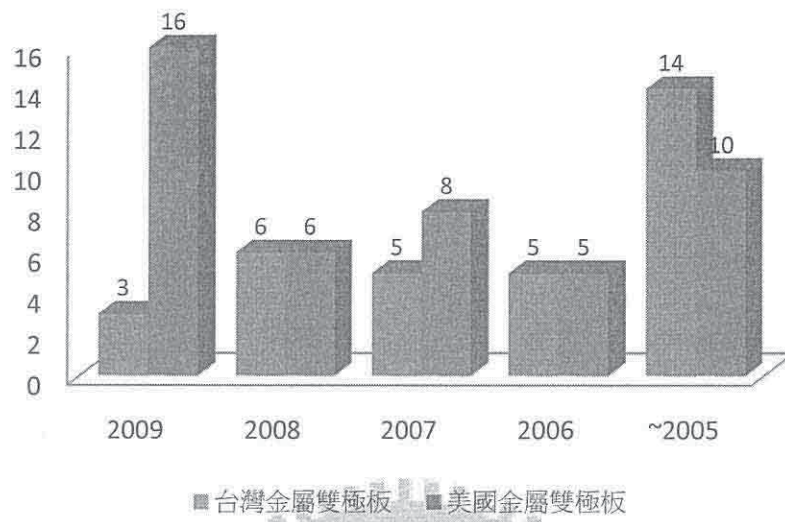
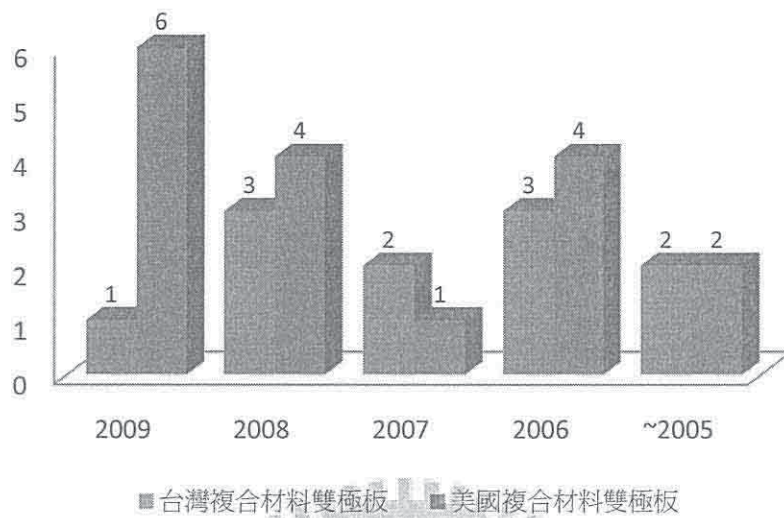


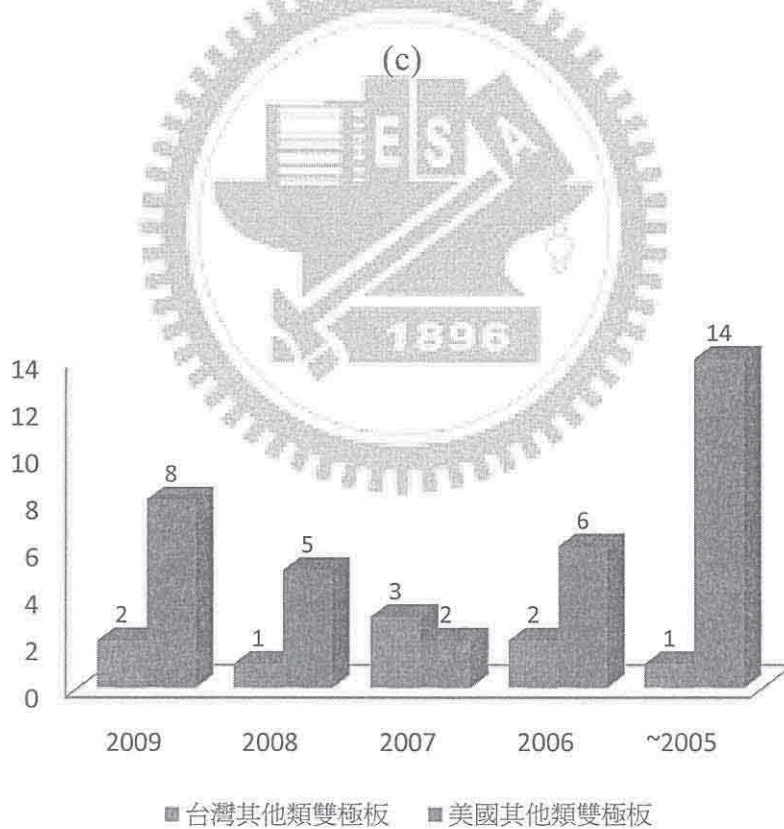
圖 1-11 為 2009 年調查美國雙極板專利發明申請比例



(b)



■ 台灣複合材料雙極板 ■ 美國複合材料雙極板



■ 台灣其他類雙極板 ■ 美國其他類雙極板

(d)

圖 1-12 為過去五年台灣及美國雙極板專利成長趨勢

1-4-1 電池組系統操作相關文獻回顧

Barbir 等人[1]組成一個五十個單電池串聯式電池組，使用雙極硬質石墨碳板當池體材料，MEA 使用 W.L. Gore & Associates Inc.之產品，膜厚度只有 40 μm ，Pt loading 量只有 0.3mg/cm²，電極面積為 780cm² 電池重量 65Kg、體積為 37L，冷機起動在 2 秒內功率可達 7KW，性能為 $I_{0.62\text{V}}=410\text{mA/cm}^2$ (H₂/Air、T_c=65°C、3/3atm)。計算其功率重量密度與功率體積密度分別為 153W/Kg 及 270W/L。

Miyake 等人[2]Sanyo 發展出一 PEMFC 電池組，它由二十個單電池串聯而成，電極面積為 200cm²，Pt loading 量為 0.5mg/cm² 至於使用何種膜則未知，性能為 $I_{0.62\text{V}}=500\text{mA/cm}^2$ (H₂/Air、T_c=80°C、RH=70/70%、3/3atm)。

Gunter[3]發展的 PEMFC 若運用於海軍潛水艇，將只能使用純氧當燃料，一方面是因為空氣取得不易，另一方面是電池須高功率輸出，因此德國西門子公司發展一 34 kW 電池組，已於 2000 年製作出一 120 kW 電池組，用於潛艇動力上。

Picot 等人[4]分析 De Nora 所提供的三種電池組(1 kW、5 kW、10 kW)之水管理與熱平衡計算，發現前者係使用 Nafion 117，後兩者使用 Nafion 115。分析結果發現，使用 Nafion 117 於 1 kW 電池組時，水的產生全在陰極。而使用 Nafion 115 於 5 kW 及 10 kW 電池組時，水的穿透率為 40% (電流密度小於 400 mA/cm²)。總而言之，電池水溼潤情況與熱平衡，各種操作條件下的配合才能達到其最佳化狀況。

1-4-2 雙極板相關文獻回顧

Buchi 等人[5]則採用硬質碳板 (Poco Graphite) 組成單電池與小型電池組，操作在進氣燃料無增溼狀況下，間接利用電池本身產身的水，

作自我溼潤之用，達成最佳化質子交換膜的含水情況，以保持其應有的質子導電度。結果發現，電池溫度在 60°C 以下，而進料氣體過飽和狀態下，即有冷凝水產生時，比起乾燥進料氣體情形下，性能提高 25 ~ 30%。但電池溫度超過 70°C 時，脫水現象即發生。

Chu and Jiang[6]組成一單電池 (硬質碳板)，改變四種質子交換膜 (Nafion 117、115、112、105) 與電池操作溫度 (Tc)。結果發現性能表現以 Nafion 112 最佳，依次為 105、115、117。在電池溫度的影響方面，性能表現在 Tc = 50°C 時最好，依次為 Tc = 40°C 與 Tc = 24°C。接著又組一 30 cells 電池組 (硬質碳板)，改變進氣燃料溼度與電池溫度，結果發現電池溫度在 Tc = 30°C 時，進氣燃料溼度為 90% 性能優於 10%，但差異並不大，而增加電池溫度從 5 ~ 25°C，性能也隨之上升。

K. Tuber 等人[7]提出好的流道設計必須要能減少質傳的能量需求 (壓力降)，同時增加燃料分配均勻度，如此才能有效地減少電池內不均勻的反應物與產物傳輸現象，減少功率損失。在其論文中同樣以數值計算的方法比較了蜿蜒流道、平行流道與不規則(fractal)流道對燃料電池性能的影響。

E.A. Cho 等人[8]利用複合石墨材料來進行雙極板的製作，其成份為 90% 的石墨+10% 的高分子材料。而製程分為熱壓成型 (Bulk Molding Compound) 與射出成型 (Injection Molding) 兩種 (Compostie A：熱壓成型、Compostie B：射出成型)。其研究結果顯示：在接觸電阻方面，射出成型的雙極板大於熱壓成型的雙極板；而耐久度方面，射出成型的雙極板優於熱壓成型的雙極板；在性能輸出方面，當在高電流密度時射出成型的雙極板會有較好的疏水性，因此性能較好，表 1-5 為石墨板與複合碳板電性及物性特性表。

表 1-5 石墨板與複合碳板電性及物性特性表

	Graphite	Composite A	Composite B	Target
Bulk resistivity(Ωcm)	16.85	131.1	151.6	<100
Flexural strength($\text{kg}_f \text{cm}^{-2}$)	674	394	209	>500
Density(g/cm^3)	1.95	1.69	1.82	<5
Gas tightness(at 5 bar)	No leak	No leak	No leak	No leak at 5 bar
Water absorption(%)	0	0.133	0.287	<0.3
Depth deviation of flow channels(μm)	0.265	0.265	2.556	<3.0

Wilson Mahlon 等人[9]指出複合材料雙極板成本低，具導電、重量輕、機械性質優良、抗腐蝕、容易成型等特性，有流體流道的複合材料雙極板可利用一體成型的方法來製備出較傳統石墨雙極板更薄的雙極板，可增加功率密度、減少每單位功率輸出的成本。在對於燃料電池性能是相當大的幫助，也是發展優異性能複合材料雙極板重要的因素。

James Larminie 等人[10]指出碳/碳複合材料亦可應用於雙極板上，主要是含有碳及石墨板的樹脂材料，二者可用於射出成型的加工方法。而樹脂石墨化的程序需要加溫到 2500°C 。此外，雙極板成型的過程中要避免發生撓曲或是錯誤的形狀產生，為了達到尺寸安定性的考量，板厚也不能低於數 mm 以內。

J. Dugas 等人[11]提到無電鍍程序過程中，基材的前處理對於無電鍍應用的成功與否有關鍵性的影響。不當的前處理會造成鍍膜的附著力不佳、表面粗糙、多孔的缺陷。無電鍍的前處理，依材質的不同大致可分為兩大部分：清潔化及活化。清潔化是任何基材均需作的處

理，其程序與電鍍的前處理相同，但是品質要更高。活化處理則僅用於對鍍浴無催化作用的基材（包括非金屬）。

F. Pearlstein 等人[12]針對於不具催化活性的金屬表面，施以無電鍍的活化方式有三種方法：(1) 以電鍍的方式預鍍活化金屬；(2) 將基材在鍍浴中與卑（More Electronegative）金屬接觸，使之因伽凡尼（Galvanic）作用而做出階段鍍著，後續鍍著則因浴鍍層的表面催化而可以持續進行；(3) 以敏化、活化劑做表面活化處理。一般而言，方法(3)亦廣泛應用於不導電的基材。

J. Wind 等人[13]指出金屬材料雙極板在降低成本及提高發電效率能提供較大的潛力。如不銹鋼在分子電解質燃料電池的操作系統中會形成耐腐蝕層(氧化層)而有較高的阻抗，然而直接使用這些材料會造成燃料電池的伏特數下降，而使輸出電量及輸出效率太低而無法使用。為了降低金屬雙極板的接觸阻抗，使用不同種類的覆蓋物(金屬或是金屬氧化物)及表面處理方法，覆蓋物的優劣與否決定於覆蓋物的長時間性質變化和本身的成本。

1-4-3 氫氣瓶相關文獻回顧

Hiroto Yamaoka 等人[14]於 1999 年，在日本大型加速器設施(Spring-8)以 CO₂ 雷射來進行電子束偵測器精密元件與鋁合金真空腔體銲接製程並獲得良好之效益。

Kim 等人[15]曾利用 Tig-a-Ma-Jig Vareststraint Test 研究合金成份對高強度鋁-鋅-鎂鋁合金之銲道凝固熱裂敏感性的影響，發現銅的添加量會提高凝固裂縫敏感性，而鎂的添加量提高至 0.3~0.7%可以大幅降低其凝固裂縫敏感性，其亦指出添加過渡元素鋯比添加鉻更能有效降低凝固裂縫敏感性。

Albert 等人[16, 17]鋁材的熱膨脹係數極大，由熔融至凝固其體積變化約縮小 6%，大約為鋼鐵的兩倍。這種冷卻所產生的收縮，在銲接加工時，必須有正確的銲接程序及預留裕度，否則會造成很大的變形或因拘束而產生龜裂。

Cary 等人[18]純鋁的熔點約 660°C，而一般鋁合金之熔點大約 570°C，遠低於鐵之熔點 1536°C及銅之熔點 1080°C。鋁與其他金屬不同的是：鋁在加熱過程中，甚至到達熔點時，其色澤變化甚微。因此，鋁合金在施銲時，施銲者必須特別注意液態或濕潤現象的研判，以便於了解鋁合金材料熔融之變化，才不致造成過熱而將工件銲穿。

在 7075 鋁合金的時效過程中，由過飽和的固溶體，逐漸隨時效而析出平衡相 $\eta(\text{MgZn}_2)$ ，過程為：過飽和固溶體→G.P.Zone→ η_1 (介穩相)→ η 。由 Thomas、Embury 和 Nicholson 的研究指出 G.P.Zone 為圓盤狀、FCC 結構，而介穩相 η_1 沿{111}基地平面形成薄板狀(Plate)析出物； η 平衡相有兩種型態，分別為板條狀(Lath-Like)與針狀(Needle)，沿著基地 $\langle 110 \rangle$ 方向成長之六方晶系結構，其晶格常數分別為 $a=0.521\text{nm}$ $c=0.860\text{nm}$ [19]。此外，存在 7075 鋁合金中的相除了 MgZn_2 之外，還有 $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ 、 Mg_2Si 和 E-Phase($\text{Al}_2\text{Mg}_2\text{Cr}$)及 S-Phase(Al_2CuMg)，並且當冷速過慢或時效溫度太高時 ($T > 190^\circ\text{C}$)，會產生 T-Phase($\text{Al}_2\text{Mg}_3\text{Zn}_3$)的立方結構。

Z. W. Huang 等人[20]依據 7075 鋁合金的時效析出過程研究認為：鋁-鋅-鎂-(銅)系之鋁合金主要靠鋅及鎂藉由淬火殘留的空孔聚集而達成時效析出；其中，鎂與空孔的鍵能較鋅強，且鎂擴散速率較慢，故為 G.P.Zone 成長的控制因素；因此 G.P.Zone 的形成與成長控制在鎂-空孔與鎂-鋅-空孔的移動上。

1-4-4 膜電極相關文獻回顧

Dohle 等人[21]則建立了一個全電池的理論模式來模擬 DMFC 的電池反應。此模型除了考慮穿透至陰極之甲醇所造成的混合電位之外，還考慮了氧氣在陽極觸媒層所造成的混合電位效應。

Choi 等人[22] 及 Janssen and Overvelde[23]的論文中提到，電阻值(歐姆極化區)會隨著電流密度而減少，但是在電流密度 200mA cm^{-2} 以上時，電阻值幾乎成定值。當燃料電池使用 Nafion 115 為質子交換膜時，其操作溫度為 70°C ，反應氣體 H_2/O_2 的壓力皆為 1atm ，並且將反應氣體事先濕化的情況下，獲得的電阻值大約為 0.3 左右。當 O_2 沒經過濕化時，電阻值會上升至 0.4。

Zhigang Qi and Arthur Kaufman[24]之研究指出要明確的測量直接甲醇燃料電池的開路電壓(OCV)是不易的，當負載卸除後，OCV 會瞬間達到高峰值，大約經過 180 秒後才會穩定平衡。開路電壓會隨著溫度的上升、空氣流率(air flow rate)之提高，以及採用較低甲醇濃度時有微量的增加。在有負載的情況下，降低甲醇濃度與電池工作溫度，可減少甲醇 crossover 的現象。

Zhaobin 等人[25]主要探討電極結構對直接甲醇燃料電池(DMFC)之影響。在 DMFC 之陽極，由於電極中的催化層與質子交換膜處於浸濕的狀態下，會產生剝離的現象，他們以親水性薄膜層(hydrophilic thinfilm)與傳統催化層組成，研發新型的電極。新型電極在陽極加入適當的 PTFE 以提供一網狀系統，可降低甲醇穿透到陰極的情況，並且在陽極加入 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ ，此為孔道生成添加物(pore forming additive)，能產生孔道，幫助二氧化碳排出。新型電極可改善質子交換膜與催化層的分離，使電池性能維持穩定與提升。

Atul Kumar 等人[26]以計算模擬的方式發現，若是能將燃料電池流道板中之隔板與擴散層之接觸面積降至趨近於零，則能有效地增加反應氣體與擴散層的反應面積，同時增加反應氣體使用率。

Allen 等人[27]則提出使用鈦金屬網作為 GDL 並在上面直接鍍上 Pt-Ru 觸媒，此將 GDL 和觸媒層兩層直接做在一起，可以兼顧親水性以及效能，亦可避免熱壓 GDL 時對觸媒層造成不當的影響。

1-4-5 儲電材料相關文獻回顧

鋰鐵磷氧化物 (LiFePO_4) 以 400-1000°C 的溫度範圍內燒結成的橄欖石結構，在材料結構的穩定性上遠優於鋰鈷氧的層狀結構，鋰鐵磷氧化物中磷對氧原子的安定能力強，因此安全性極高，鋰鐵磷氧化物的熱分解所需溫度高，但放熱量極低。不過，電子的導電度是鋰鐵磷氧化物最大的問題，但是經過表面鍍碳製程及金屬摻雜、奈米化等材料改質也可有效改善導電性至 10^{-2} S/cm，鋰鐵磷材料也才得以實用化。鋰鐵磷氧化物的理論克電容量為 170 mAh/g，但在未經改質處理前，實際克電容量不到 90mAh/g。在經過導電性改善後，可大幅提昇至 120~140 mAh/g。工作電壓較低也是鋰鐵磷氧化物的特色，雖然能量密度變的更低了，不過在電壓的串聯上，4 顆串聯的工作電壓為 12.8V，更接近於鉛酸電池的電壓，有利於取代鉛酸電池的運用。不過磷酸鋰鐵電池因為能量密度低，相同體積的電池，電容量僅有鋰鈷電池的 60%~75%。

Mi, C.H. 等人[28]在合成方法碳包覆 LiFePO_4 的粉末進行了研究，使用便宜的磷酸鐵作為鐵源和聚丙烯作為還原劑和碳的來源。 LiFePO_4 的可同步處理合成溫度在 500 至 800 攝氏度的 X 射線衍射分析和掃描電子顯微鏡觀察表明，磷酸鐵鋰 / C 複合材料的細顆粒大小和均勻的碳塗層可以直接合成。合成 LiFePO_4 / C 複合具有很高的電化學容量

164mA/g/h，在 0.1°C 率，且具有良好的循環維修能力在 0.3 和 0.5°C 率。良好的電化學性能的 LiFePO_4/C 複合的建議源自良好的結晶，是細顆粒大小，高效的電子導電的塗層材料。

Dong, Y.Z 等人[29]磷酸鐵鋰 (LiFePO_4) 陰極材料已經合成了固相反應。利用碳凝膠體不改變結構的晶體，但它可以抑制顆粒生長和控制各向異性生長在較低的溫度。在較高的溫度，碳包鐵鋰顯示了各向異性的增長，即增長速度沿 (100) 晶面的更快，更比 (111) 晶面。球形碳包 LiFePO_4 的合成成功，可在 650 °C 的電化學測試表明，球形碳包覆 LiFePO_4 的有出色表現。它最初的具體的能力得到了 156.7mA/g/h 的速率下的 C/10。在第 50 週期，可逆具體能力被發現的方法 151.2mA/g/h (比率 96.5% 的初始容量)。

Hsu, K.F. 等人[30] 在 LiFePO_4/C 複合粉末，利用 X 射線吸收光譜 (XAS) 提供了深刻的洞察到他們的形成機制。結果發現，合成 LiFePO_4 的 / C 粉以及電化學性能的合成粉末的強烈影響的 R 比 (R: 摩爾比檸檬酸總金屬離子)。氧化態的鐵離子的前體的 R = 1 和 0.75，主要包括鐵 (II) 和鐵的 (III)。然而，鐵的氧化態離子的 R = 0.5 主要包括鐵 (III)。在氧化態的鐵離子所合成的全部粉末為 Fe (II)。結構前體和合成粉末的 R = 1 和 0.75。這是吻合的觀察陽離子混合索取 Riteveld 分析 X 射線衍射數據。在電化學性能越好，越訂購結構或減去陽離子混合。然而，其效果的 R 值的碳含量，也是必不可少的電化學性能對合成 LiFePO_4/C 複合粉末。碳含量的增加導致了增加電導率而且也阻礙黎+離子擴散的複合材料。因此，在粉末合成最佳 R 值為 0.75 具有最高的初始容量，約 150mA/g/h 時。

表 1-4 電池組操作條件與性能比較表

Year	Author	Title	Stack	MEA	Performance	Operate condition
1996	Barbir F. et al.	Development of 10kW PEM Fuel Cell Stack with Advanced Membrane/ Electrode Assemblies	50 cells in series Bipolar graphite plates	W.L. Gore & Associates, Inc. Gore Electrode 780 cm ² Pt loading 0.3 mg/cm ²	410 mA/cm ² 10 kW (0.6 V/cell)	H ₂ /Air Tc=65°C 3/3 atm
1996	Miyake Y. et al.	Status of Fuel Cell R&D Activities	20 cells in series unknown	200 cm ² Pt loading 0.5 mg/cm ²	500 mA/cm ² 1.2 kW (0.62 V/cell)	H ₂ /Air Tc=80°C RH=70/70% 3/3 atm
1997	Buchi F. N. et al.	Performance of Pem Fuel Cells without External Humidification of the Reactant Gases	4 cells in series Bipolar graphite plates	Du Pont Nafion 115 Electrode E-Tek 50 cm ² Pt loading 0.4 mg/cm ²	180 mA/cm ² (0.6 V/cell)	H ₂ /Air Tc=50°C 1/1 atm
1998	Picot D. et al.	Impact of the Water Symmetry Factor on Humidification and Cooling Strategies for Fuel Cell Stacks	20 cells unknow	Du Pont Nafion 117 Electrode unknow Pt loading unknown	150 mA/cm ² 1 kW (0.7 V/cell)	H ₂ /Air Stoichiometric ratio (1.5/2.5) 4/3.5 bar
1998	Gunter Sattler	PEFCs for Naval Ship and Submarines: Many Tasks, One Solution	Single cell	Nafion 115	34 kW	H ₂ /O ₂
1999	Chu, D. Jiang, R.	Comparative Studies of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Stack and Single Cell	30 cells	Nafion 117 Nafion 115 Nafion 112 Nafion 105 Pt loading 0.4g	19.8 V 140 W	H ₂ /O ₂
1999	Deryn Chu and Rongzhong Jiang	Comparative studies of polymer electrolyte membrane fuel cell stack and single cell	Single cell and 30 cells in series Titanium plates	Du pont Nafion 117 , 115 , 112 and 115 Electrode E-Tek 60 cm ² Pt loading 0.4mg/cm ² Nafion solution 0.5mg/cm ²	Single cell 112 , 1.0A/cm ² 105 , 0.6A/cm ² 115 , 0.5A/cm ² 117 , 0.4A/cm ² (0.72V/cell) 30 cells 100 mA/cm ² 120 W (0.67 V/cell)	H ₂ /Air Tc=30°C 20/20°C RH=70 %

續表 1-4 電池組操作條件與性能比較表

2000	H. Dohle J. Divisek R. Jung	Process engineering of the direct methanol fuel cell	Single cell	Du Pont Nafion 117 Electrode 20 cm ² Anode: Pt/Ru(50:50) loading 4mg/cm ² Cathode: Pt loading 4mg/cm ²	Single cell 230mA/cm ² (0.4 V/cell, MeOH=1M)	MeOH/O ₂
2000	Choi, K. H. Peck, D. H. Kim, C.S. Shin, D. R	Water transport in polymer membranes for PEMFC	Single cell	Nafion 115 E-Tek electrode Pt 0.4 mg	50 cm ² 0.7V 12A	H ₂ /O ₂
2001	Janssen G. J. M Overvelde M. L. J.	Water transport in the proton-exchange-membrane fuel cell: measurements of the effective drag coefficient	Single cell	Du Pont Nafion 105 Electrode E-Tek 50 cm ² Pt loading 0.35 mg/cm ²	Single cell j=0.4 A/cm ² effective drag=0.06	H ₂ /Air Stoichiometric ratio (1.5/2) 1.5/1.5 bar Tc=60°C RH=100/100%
2002	Zhigang Qi Arthur Kaufman	Open circuit voltage and methanol crossover in DMFCs	Single cell	Du Pont Nafion 112 Electrode 25 cm ² Anode: Pt/Ru(50:50) loading 4.8mg/cm ² Cathode: Pt loading 4.8mg/cm ²	Single cell 50mA/cm ² (0.4 V/cell, MeOH=1M)	MeOH/Air Tc=60°C MeOH flow rate: 40ml/min Air flow rate: 920ml/min
2002	Zhaobin Wei Suli Wang Baolian Yi Jianguo Liu Likang Chen	Influence of Electrode Structure on the Performance of a Direct Methanol Fuel Cell	Single cell	Membrane Du Pont Nafion Electrode 9 cm ² Anode: Pt/Ru(20:10) loading 2mg/cm ² Cathode: Pt loading 1mg/cm ²	Single cell 100mA/cm ² (0.53 V/cell, MeOH=1M)	MeOH/ O ₂ Tc=90°C MeOH flow rate: 1ml/min O ₂ pressure: 2atm

續表 1-4 電池組操作條件與性能比較表

2003	Atul Kumar Ramana G. Reddy*	Effect of channel dimensions and shape in the flow-field distributor on the performance of polymer electrolyte membrane fuel cells	Half cell	Simulation		H ₂
2004	K. Tüber A. Oedegaard M. Hermann C. Hebling	Investigation of fractal flow-fields in portable proton exchange membrane and direct methanol fuel cells	Single cell	Du Pont Nafion 117 Electrode 25 cm ² Anode: Pt loading 1mg/cm ² Ru loading 0.5mg/cm ² Cathode: Pt loading 4mg/cm ²	Single cell 50mA/cm ² (0.4 V/cell, MeOH=1M)	MeOH/Air Tc=50°C MeOH flow rate: 15ml/min Air flow rate: 300ml/min
2005	R.G. Allen Chan Lim L.X. Yang K. Scott S. Roy	Novel anode structure for the direct methanol fuel cell	Single cell	Du Pont Nafion 117 Electrode 9 cm ² Anode: Pt/Ru(1:1) loading 1mg/cm ² Cathode: Pt loading 1mg/cm ²	Single cell 90mA/cm ² (0.4 V/cell, MeOH=1M)	MeOH/Air Tc=90°C MeOH flow rate: 12ml/min Air flow rate: 1ml/min
2005	Huang-Jen Chen · Kun-Tsan Jeng	Research and Development of the Bipolar Plate Integrated with Coolant Channels for PEMFCs	Single cell	Nafion 112	0.334W/cm ² (1.33g/cm ³)	H ₂ /O ₂ Pressure 2 bar 操作溫度 70°C

續表 1-4 電池組操作條件與性能比較表

2006	Candusso, D., F. Harel, et al	Characterisation and modelling of a 5kWPEMFC for transportation applications	42 cells Graphite plate	Gore membrane Active area =375 cm ²	In =175A, Pn= 5 kW	H2:Air = 1.2:2 Tc is 55 °C. Pc =1.8 bar abs
2006	Luo, Z. Li, D. Tang, H. Pan, M. Ruan, R.	Degradation behavior of membrane-electrode-assembly materials in 10-cell PEMFC stack	10-cells.	active area =4cm ² Nafion117	EW=1100 ~ 1221	H2/ambient-humidity air (RH=20-25% and T=18-22 °C) Tc=60 °C
	Liu, Z. X., Z. Q. Mao, et al	Numerical simulation of a mini PEMFC stack	6- cells Graphite bipolar plates	active area =2 cm×4 cm Pt/C carbon paper (190_μm thick) membrane (50_μm thick)	11-13.7W at 5ms-1 inlet velocity	H2/Air The temperature and relative humidity of the air inside humidistat were adjusted to be 300K and 80% relatively
2007	Beneito, R., J. Vilaplana, et al	Electric toy vehicle powered by a PEMFC stack	10 cells	64 cm ² MEA 由 BCS Fuel Cells 提供	150W	H2/air TC=70 °C; P air =0-5 psig P hydrogen =0-3 psig
2007	Husar, A., M. Serra, et al.	Description of gasket failure in a 7 cell PEMFC stack	7 cells	Nafion 115 ElectroChem® 7 cell stack (Part #EFC-50-03-7-ST	持續 20 小時釋放 5A 電流	H2/O2 TC=25-60 °C PC=1-4.5 bar

續表 1-4 電池組操作條件與性能比較表

2008	Chen, C. Y., W. H. Lai, et al.	Planar array stack design aided by rapid prototyping in development of air-breathing PEMFC.	10-cells 6 cm x 6 cm x 0.9 cm	active area of 1.3 cm ² . anode = 0.2 mg cm ⁻² cathode = 0.4 mg cm ⁻² ,	peak power densities of the parallel connected and serial connected stack are 99 mW cm ⁻² at 0.425 V and 92 mW cm ⁻² at 4.25 V,	H ₂ /O ₂ TC=70OC
2008	Kim, S. and I. Hong	Effects of humidity and temperature on a proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) stack.	10 cells	Active area = 100 cm ² Nafion 112 Pt/Ru	200 mA/cm ²	H ₂ /Air T _{stack} =70oC ; 60 oC Cathode humidity condition:40%60%80%100%
2009	Hinaje, M., D. Nguyen, et al.	Impact of defective single cell on the operation of polymer electrolyte membrane fuel cell stack.	23cells	Active area = 100cm ²	500W	H ₂ //Air PH=Approx..am bient Pair= Approx..ambient Shyd=2 ; Sair=4
2009	Rajalakshmi, N., S. Pandian, et al	Vibration tests on a PEM fuel cell stack usable in transportation application	30cells Graphite Bipolar plate	Electrode area=330 sq cm	500 W	H ₂ /Air(探討震動對 Fuel cell 的影響)
2009	Ladewig, B. P. and F. Lopicque (2009)	Analysis of the Ripple Current in a 5 kW Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Stack	75cells	Active area 342cm ² (由 Helion Fuel Cell company 提供)	5 kW	H ₂ /Air T _{oper} =70oC PH=1.6bars Pair=1.6bars Shyd=1.2; Sair=2

1-5 研究目的

本文將針對 PEMFC 及 DMFC 系統中之元件做設計與開發之研究，主要研究重點可分成四個部份，第一部份為主要之研究，塑膠雙極板之設計及成形，及討論塑膠金屬化，如圖 1-13 所示，以達成質輕、抗腐蝕、高導電特性，及解決龜裂之現象，圖 1-14 所示。塑膠板選用壓克力(PMMA)材質，主要是透光性高，板質強度好於其他塑料，以便觀察流體反應特徵。

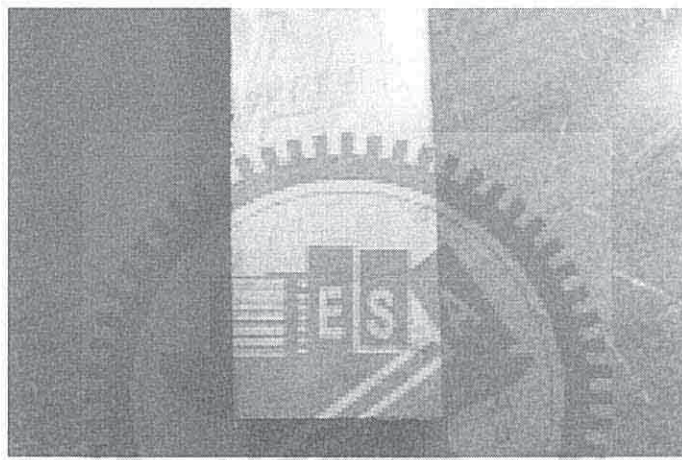


圖 1-13 鍍銅層之壓克力塊材



圖 1-14 傳統電鍍剝落現象及龜裂現象

第二部份為高壓氣瓶，為求整理系統輕量化，高壓氣瓶材質選用鋁合金材料，其主要討論在鋁合金銲接之缺陷對鋁合金銲件機械性質影響之特性、以及在高壓充填時瓶體的變形等。以金相組織觀察及電子顯微鏡作破斷面分析。第三部份則為 MEA 穩定製程設計，主要討論觸媒在電極製做上之穩定，提高反應效能。第四個部份儲電材料合成技術改善，以 LiFePO_4 為主要燒結合成，以備製儲電材料。

因此本論文研究目的在於改善燃料電池之元件，決解輕質問題及成本問題，在進入系統化做為整體之應用，對於飛行器、潛艇、汽機車、自行車及可攜式之電力，有效的改善行動力。



第二章 理論分析

2-1 燃料電池發電原理

2-1-1 質子交換膜系統

質子交換膜燃料電池基本操作原理，如圖2-1所示，是將氫氣與氧氣結合後，經過電化學反應產生電力、熱、水等產物也可視為電解之逆反應之過程，如式(2.1)所示。

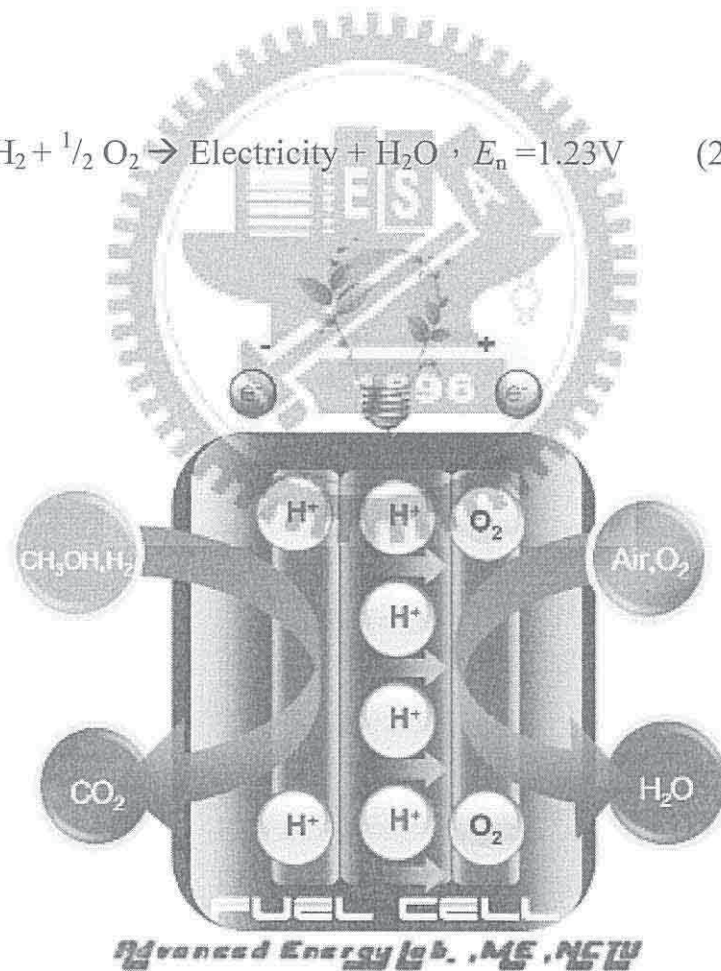


圖 2-1 燃料電池工作原理示意圖

燃料來源大多使用加濕過後之氫氣及氧氣分別通入陽極和陰極流場內，用以防止質子膜產生失水現象，而無法順利傳遞質子造成整體反應性能降低。由於雙極板流場結構乃是流道與肋條所構成，加濕的氫氣通入電池內，沿著氣體流道傳輸分佈，參與反應的氣體藉著擴散運動透過多孔性之氣體擴散層，均勻地分佈於觸媒層，並開始進行電化學反應。其中肋條功用是支撐氣體擴散層及質子交換膜，避免質子交換膜過度變形降低觸媒反應效率，和質子交換膜破裂及氣體洩漏等問題[35,36]。

氫氣進入陽極之流場內透過流道分散及氣體擴散層後，可均勻地分佈並且可順利到達含有鉑/碳顆粒之觸媒層，其中鉑觸媒可加速氫氣分解成為氫質子與電子，可由式(2.2)來表示：



氫質子是穿過質子交換膜(Proton exchange membrane)與陰極端的電子經外部電路傳遞，藉此產生電子流動驅動電力負載，並且構成一個完整的發電裝置。電解質內之水分子並非自由地游離於陰極、陽極是藉由兩端電動勢引起質子交換膜內液體穿過質子交換膜，此時水分子藉著氫質子拖曳而達到移動的現象，統稱為電滲。故維持電解質須處於高濕度狀態下，氫質子傳輸才不至於受到阻力。來自於陽極端的氫質子、電子同時與陰極端的氧氣結合形成液態水，由式(2.3)可看出反應時是由一個氫質子伴隨著兩個水分子一起穿過電解質。



由陽極端傳遞而來之水與陰極端之電化學反應生成的液態水累積，此

時質子交換膜(PEM)兩側會形成水的濃度差，此時液態水會由濃度高之陰極往濃度較低之陽極方向進行擴散反應，此時統稱為逆擴散作用，水之逆擴散情況也可能會影響到陽極側，這都依賴著流動和濕度等操作條件而定，倘若水逆擴散作用持續，將有礙於質子交換膜內氫質子傳輸速率，造成電池性能降低。陰極端觸媒層所產成的液態水，得通過氣體擴散層 (GDL) 運動到陰極端流道內，才能由氣體帶動而排出至外部。如果過多液態水生成且並未即時排出於氣體擴散層，將很容易造成陰極端流場過度氾濫 (Flooding)，造成兩相流現象產生。假使液態水停滯於氣體流道內，也將造成氧氣無法擴散到GDL及觸媒層上參與電化學反應。所以水的輸送管理及如何去避免離子膜過度乾燥與陰極氾濫等問題是非常重要的；但過多液態水生成易阻塞於燃料電池氣體流道之截面上如圖2.2所示，導致反應氣體無法擴散至觸媒層反應而降低了電池性能。

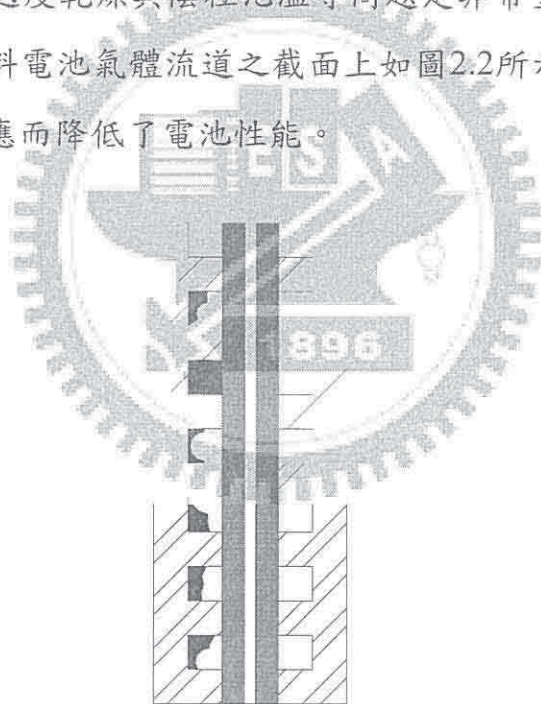


圖 2-2 液態水阻塞於燃料電池氣體流道截面示意圖[36]

2-1-2 直接甲醇系統

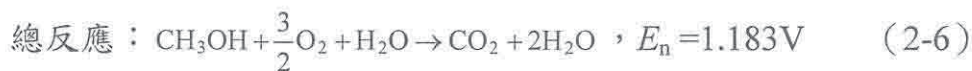
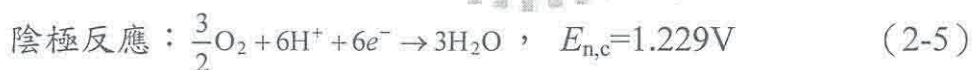
DMFC的研究早在1960年代便開始，早期的DMFC是採用鹼性液態電解質，在低溫（60°C）且無背壓條件下工作，電池性能很差，不僅甲醇電催

化氧化活性極低，而且存在電極間甲醇竄透 (methanol cross-over) 問題，而後來改以硫酸溶液為電解質的DMFC中，甲醇的電催化氧化性能仍然過低而無法實際應用。隨著PEMFC技術的快速發展，DMFC開始採用了高分子膜作為電解質，工作溫度從60°C提升至90°C左右，此外，新型觸媒不斷開發，增強了甲醇的電催化活性，DMFC性能因此而大幅提高[35,37]。

表 2-1 甲醇物理化學性質

相對分子質量	沸點°C	冰點°C	蒸氣壓 KPa	相對密度	毒性	低熱值 kJ·mol ⁻¹	高熱值 kJ·mol ⁻¹
32.04 CH ₃ OH	64.51	-97.49	13.33 (21.2°C)	0.7913 (20°C)	中等	-640.93	-729.29

DMFC的基本工作原理如圖2-1所示。表2-1為甲醇物理化學性質，將甲醇水溶液通入陽極表面進行電催化氧化反應，生成CO₂和H⁺，並釋放出電子，電子通過外電路傳導到陰極，氫離子通過質子交換膜擴散到陰極表面，與空氣中的氧氣以及通過外電路傳導過來電子結合成水，DMFC的工作溫度從室溫到130°C左右，電極反應與電池總反應方程式分別為：



從總反應方程式可以看出，DMFC中甲醇的化學能轉化為電能的電化學反應結果與甲醇燃燒生成CO₂和H₂O的反應相同。由於陽極甲醇氧化反應的可逆電極電位較氫標準電位來的高，因此，DMFC的標準電動勢較氫氧燃料電池為低。當陽極電位 > 0.046V (可逆氧化電位) 時，甲醇將自發進行氧化反應；相同地，當陰極電位低於 < 1.229V (可逆還原電位) 時，氧也可以自發性地發生還原反應，因此，陽極電位比0.046V高的越多而陰極電位

比1.123V低的越多時，電極反應速度就越快，而此一偏離理想熱力學平衡電位的極化現象使得DMFC的實際操作電壓比電動勢來的低。圖2-3為PEMFC與DMFC歐姆阻抗、陰極過電位、陽極過電位、以及輸出電壓間關係之比較。

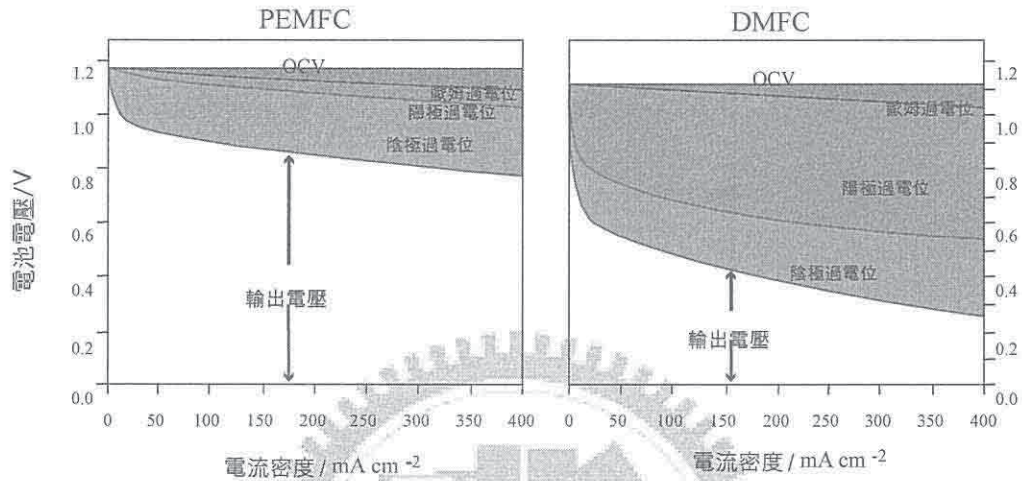


圖 2-3 PEMFC 與 DMFC 電極過電位之比較[35]

燃料電池的輸出電壓等於陰極電位與陽極電位的差，在電池開路（無輸出電流）時，電池的電壓為開路電壓（Initial Opencircuit Voltage） E_n 。當電池輸出電流對外做功時，由於兩電極存在活性極化（ η_{act} ）、濃度極化（ η_{conc} ）以及歐姆極化（ η_{ohm} ），因此輸出電壓會由 E_n 下降至 E_{cell} ，這種電壓降低的現象稱為極化（Polarization）。因此其燃料電池的輸出電壓為式2.6，表示電池中的各種極化示意圖：

$$E_{cell} = E_n - \eta_{act} - \eta_{conc} - \eta_{ohm} \quad (2.7)$$

2-2 質子交換膜燃料電池膜電極

質子交換膜之膜電極(MEA)，主要在分離氫及氧的化學反應層，在經由反應之催化過程，使得氫離子透過質子交換膜至氧離子中，而形成水及電子，電子在經由擴散層至雙極板之外電路系統，在這反應過程當中，有幾項的元件組合而成，包括了：觸媒、氣體擴散層、及質子交換膜。

陽極與陰極觸媒在PEMFC與DMFC系列，依目前市場之應用是相同，仍使用Pt/XC-72R，作為氫、氧催化層，唯DMFC的甲醇反應極會使用Pt-Ru/XC-72R之觸媒。觸媒是用於降低電化學反應時的能障(Energy gap)，使氫分子比較容易轉變成氫離子並放出電子，一般是由反應氣體與觸媒層進行化學吸附作用而產生，現在最常用的PEMFC 觸媒為鉑(Pt)，DMFC陽極觸媒則使用Pt-Ru/XC-72R，主要產物會有CO₂，CO₂會影響Pt的反應，因而增加了Ru，以解決CO₂之問題。觸媒利用碳黑(Carbon black)承載細化後的鉑顆粒，配合多孔性製造技術，將觸媒反應區域由二維平面擴展到三維立體結構，可大幅增加觸媒的利用率，因為原先的觸媒利用率僅約15~20%左右。

PEMFC的電極均為多孔氣體擴散電極，電極的製備技術也與DMFC相似。至今廣泛採用的電極結構為厚層排水電極、薄層親水電極與雙層結構電極，特性如下敘述：

- (1) 在 MEA 長時間因電極反應時會有生成水的問題，若導質膜與觸媒電極若結合不好，非常容易有分層的現象，而影響電池長時間穩定運行。
- (2) 在 CH₃OH 的電化學氧化反應 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 \uparrow + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$ 可知每氧化一個 CH₃OH 分子，可產生六個電子和一個 CO₂ 分子，即相當於 3 個氫分子的電化學氧化時釋放電量。而 CH₃OH 是以水溶液

傳遞方式到達反應區的，依靠親水通道傳遞。DMFC 的陽極催化層組分中應增加 Nafion 含量，有利於 H^+ 傳遞，並增強電極與膜的結合能力。但也應含有少量的 PTFE，有利於 CO_2 的析出，否則不但阻礙 CO_2 之析出，而增加觸媒電極的危險。

- (3) 由於採用甲醇水溶液作燃料，水的電遷移與濃度擴散均是由膜的陽極側遷移到陰極側的，所以 DMFC 陰極側的排水量遠大於電化學反應生成水，即遠高於相同電流密度下運行的 PEMFC。
- (4) 膜電極組製作過程中採用適當的熱壓條件，將可以增大觸媒層的有效反應比表面、減小膜電極組歐姆電阻、並改善電極內部熱質傳特性，進而提升 PEMFC 及 DMFC 性能。此外，實驗亦發現熱壓溫度從 $80^\circ C$ 升高至 $135^\circ C$ 時，膜變得更為柔軟而且與觸媒層黏合界面變大[35]。

PEMFC 及 DMFC 性能除了受燃料(甲醇)電催化氧化機制影響外，還與所採用的質子交換膜的特性有關。影響的因素包括膜的離子導電度。當膜的導電度低時則會增加電池的歐姆極化，針對 DMFC 滲透率高時則會造成甲醇竄透，也就是部分甲醇尚未反應下即通過膜向陰極滲透。如此，不僅降低甲醇的利用率，還會造成陰極極化的大幅增加，降低了直接甲醇燃料電池的性能。質子交換膜越薄則內電阻越低，例如，在相同的製程與操作條件下，分別以 Nafion[®]-117 和 Nafion[®]-112 作為 PEMFC 及 DMFC 的質子交換膜。然而電解質膜太薄，甲醇容易穿孔而導致竄透。而這種現象在以氫氣為燃料的 PEMFC 中並不明顯。

2-3 雙極板

燃料電池堆中雙極板佔據幾乎全部的體積以及質量，其主要功能在於使反應物之氣體或液體經由流道進入陰陽極產生反應

以及生成物之氣體或液體得以排放順暢。較佳的雙極板材料需具有之特性：導電、隔絕氣體、耐溫、抗酸性物質腐蝕、具可支撐電池之機械強度、可散熱及排水等性質，而當考慮到燃料電池應用層面時，微型化、輕型化燃料電池已是趨勢，此時雙極板材料便須符合易塑型及可輕薄化，質輕更是其絕對需要具備的性質。

表 2-2 雙極板材質性質比較

項目	石墨板	金屬板	石墨複合板	塑膠金屬板
流道加工	難	難	快	快
成本	高	高	中	低
導電度	高	高	中	高
板型強度	脆	硬	適中	適中
重量	重	重	輕	輕
研究比例	多	多	中	少
備註	國內外	國內外	國內外	本研究開發

由這樣的需求點出發，塑膠金屬化的確能做到易塑型，不論導電性、機械強度、散熱及排水等性質都極為優良，一般的金屬材料不但比重大且極不耐酸性物質腐蝕，而燃料電池主要反應都脫離不了酸性物質，但使用耐腐蝕性材料又將使成本提高，而石墨板質脆且無法薄型化、複合碳板導電性不及金屬材質。本專題研究中，將使用壓克力材料鍍銅作為燃料電池雙極板，具有質輕、導電性佳、成本低與疏水性……等特質，不論排水或導入反應液體，都不致因液體殘留而使性能降低，雙極板材質性質比較由表 2-2 說明。

2-4 電阻理論

金屬或一導體材料在導電時，是利用電子在內部移動而產生電流，但是電子移動時會遇到阻力，這就是所謂的電阻[38]。

然而可由歐姆定律說明：在三種電量（電壓、電流與電阻）中之定義[38]：

(1) 電壓，用 E 代表，單位是伏特 (Volts)。

(2) 電流，用 I 代表，單位是安培 (Amperes)。

(3) 電阻，用 R 代表，單位是歐姆 Ω (Ohms)。

(4) 電壓等於電流乘以電阻 ($E = I \cdot R$)。 (2-8)

(5) 電阻 $R = E / I$ (2-9)

2-5 可靠度評估

燃料電池電極製作完成後，將以平均值、均方根討論重量穩定度及膜厚穩定度，再以燃料電池量測性能曲線包含 PEMFC 及 DMFC 系統，比較未改善之刮板製作之電極性能，及刮板改善後之電極性能。

(\bar{w} = 平均值; σ_r = 均方根)

$$\bar{w} = \frac{\sum_{j=1}^n w_j}{n} \quad (2-10)$$

$$\sigma_x = \frac{(w^1 - \bar{w})^2 + (w^2 - \bar{w})^2 + \dots + (w^n - \bar{w})^2}{n} \quad (2-11)$$

2-6 塑膠金屬化

本研究主要以雙極板中運用到之塑膠金屬化方法，大約有下列幾種：

1. 電鍍法：利用一些前處理後通以直流電使金屬被覆，因電鍍物須為導體，通常使用化學鍍或真空蒸鍍於待鍍物表面形成一次之金屬厚膜，再運用電鍍法使金屬層成長至所需厚度。進行電化學反應時，陽極放棄電子至外接電路，即化學反應上的氧化反應(Oxidation)；陰極由外接回路吸收電子，即化學上的還原反應(Reduction)；電解液以離子的形態在兩極之間流動。電化學反應的電荷及質量轉移遵循法拉第定律，即電化學反應的物質和通過的電流及時間成正比，它可由下列公式表示：

$$w = itW/nF = QW/nF \quad (2-12)$$

式中 w 為電鍍上去的質量、 i 為電流、 t 為時間、 W 為原子量、 n 為參與反應轉移的電子數目，而 Q 則表示全部的電荷轉移量， F 為法拉第常數(96500庫倫/克當量)，即等於 6.023×10^{23} 個電子電荷量。

金屬做為一個電極，本身均有固定的相對平衡電位，標準電動勢可由表查得，標準狀態係指濃度1克當量/升(1N)及25°C下的溶液。標準電動勢是各種不同電極材料在標準狀況下的電位比較，它們以 $H^+/H_2(H^+ + 2e = H_2)$ 在白金電極上的電化學反應，其平衡電位設定為零做為基準點，氫氣的壓力為一大氣壓。實際的電化學反應難得在標準狀態下進行，此時電動勢 E 可由能斯特(Nernst)公式表示：

$$E = E^0 + 2.3(RT/nF)\log[a_M(\text{ion})/a_M]$$

$$= E^0 + (0.059/n)\log[a_M(\text{ion})] \quad (25^\circ\text{C}) \quad (2-13)$$

式中 E^0 為其標準電動勢，可由一般的標準電動勢表查得， $a_M(\text{ion})$ 為金屬離子化的化學強度(Activity)， R 為氣體常數， T 為絕對溫度。化學強度在實際的低濃度情況下可簡化以摩爾濃度(Molarity)表示。

當電化學反應進行時，化學平衡即受到破壞，電極的平衡電位也因而改變，改變的量稱之為過電壓(Over-voltage)。過電壓的產生可由極化(Polarization)現象了解，極化現象可分為活性極化(Activation polarization)及濃度極化(Concentration polarization)兩種。活性極化係反應進行時電荷在電極上轉移的一種阻力，由反應活化能控制。

濃度極化即係由於整體電解液(Bulk concentration)和電極表面電解液濃度之差的具體表現。此時電極表面有一層濃度差異的擴散層，由此產生的電壓差可由能斯特公式推算。在小電流密度時，過電位由活性極化主控；大電流密度時，濃度的擴散突顯，過電位則由濃度極化主控。表2-3為常見的電鍍層材料特性及應用[49]。

表 2-3 常見的金屬電鍍被覆

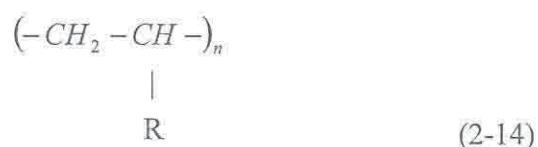
鍍層	基材	耐摩擦性	附着力	厚度 (μm)	特性及應用
鈷	鋼、鐵、銅	佳	—	2.5	特高硬度
銅	多數鐵及非 鐵金屬	不良	極佳	2.5	防蝕、高導電、熱導體，作為 鍍鉻之打底
金	銅、黃銅、 鎳、銀	不良至優 良	極佳	0.02	防蝕、不氧化、耐高溫氧化、 電導性優良
鈷	鍍銀鋼材、 鉛承金屬	不良	擴散性 佳	2.5	韌性、延展性、航空引擎、高 速軸承

鐵	鐵金屬	優良	優良		易於處理、補修不足尺寸零件、製電版模具
鎳	多數鐵及非鐵金屬	良至極佳	優良	2.5	外觀美，防大氣及化學腐蝕，作鍍鉻之底層，可有兩層鎳及三層鎳
鉑	金、銅	不良	—		外觀美，防蝕性佳，多用在特種腐蝕環境中
銻	多數鐵及非鐵金屬	高	好	0.02	白亮光澤、防污跡極佳、良導電
銀	多數鐵及非鐵金屬	好	好	2.5	外觀美，最高導電性，大多腐蝕均防止，但不耐硫酸侵蝕而變黑
鋅	常為鐵金屬	不良	極佳	5	大氣防蝕佳
鈷鎳合金	—	極好	好	2.5	廣範圍磁性，應用於電子工業
銅鋅合金	銅、鐵、鋁、鋅	不良	極佳	2.5	黃銅披覆，增進銅與橡皮附著力

2. 真空蒸著法:在真空系統下，加熱蒸發欲鍍金屬使之附著於待鍍物表層。

一般欲鍍金屬之塑膠材料，多使用俗稱 ABS 的丙烯晴-丁二烯-苯乙烯共聚合物(ABS, Acrylonitrile - Butadene - Styrene)作為塑膠底材，但 ABS 無法耐高溫(熱變型溫度約 80~90°C)，

簡單的高分子材料呈鏈狀架構，其中最重要者首推乙烯基高分子(vinyl polymer)，架構如下：



其中，當 R=H，為聚乙烯；當 R=CH₃，為聚丙烯；當 R=C₆H₅，為聚苯乙烯；當 R=Cl，則成為聚氯乙烯。高分子材料依照分子量和分子架構的差異，也造成不同物性的塑膠[47]。

表 2-4 壓克力材料特性

特性	熱變型溫度	吸水率	剪斷強度	表面電阻	抗拉彈性係數
	140-180°C	0.3%	630Kg/Cm ²	≥1016Ω	4.3e+005 psi
特性	比重	抗腐蝕性	比熱	熱傳導係數	
	1.19~1.2	耐水、酸、鹽類 會受部份 鹼性物質侵蝕	1.424 erg/g.°C	1.675-2.094e+004 erg/sec.cm.°C	

本研究將使用熱變型溫度約 140~180°C，俗稱壓克力玻璃甲基丙烯酸甲酯(PMMA, Acrylic Resin)，圖 2-4 PMMA 化學結構式，作為待鍍塑膠底材，分子式為(C₅O₂H₈)_n，壓克力材料特性由表 2-4 說明。

PMMA 的密度比玻璃低：PMMA 的密度大約在 1150-1190 kg/m³，是玻璃(2400-2800 kg/m³)的一半。PMMA 的重量較輕：PMMA 的密度為 1.19g/cm³，同樣大小的材料，其重量只有普通玻璃的一半，金屬鋁（屬於輕金屬）的 43%。PMMA 的機械強度較高，是長鏈的高分子化合物，而且形成分子的鏈很柔軟，因此，有機玻璃的強度比較高，抗拉伸和抗衝擊的能力比普通玻璃高 7~18 倍[48]。

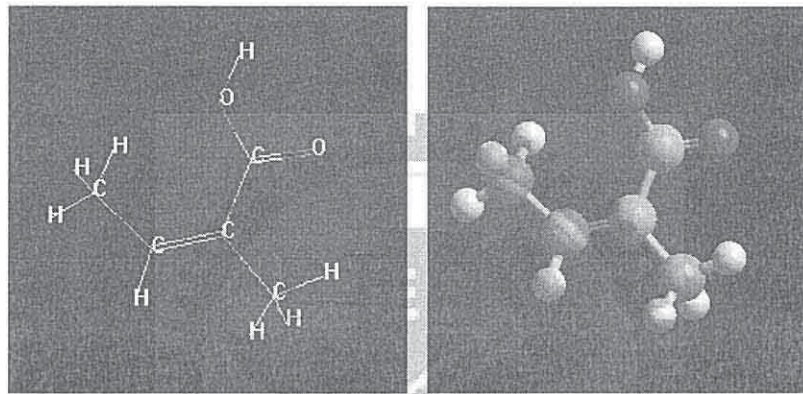
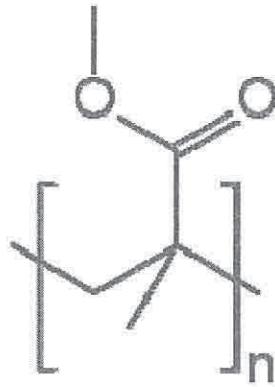


圖 2-4 PMMA 化學結構式

上圖為 PMMA 分子式，下兩圖為分子動力計算之最佳化

2-7 TIG 銲接原理

TIG (tungsten inert gas arc welding) 依美國銲接協會 (AWS) 之規格係稱為 GTAW (inert gas tungsten arc welding)，其正式之中文名稱為氣體鎢極電弧銲接法 [40]。此銲接法係由美國 Northrop air-craft company 於 1944 年發展出來 [41]。

以純氬氣或氬氣與氦氣之混合氣體作為保護氣體，使用交流電源，可增進電弧效應，同時對熔池亦有清淨作用，其基本原理如圖 2-5[42,43] 所示。在銲接過程中，非消耗性鎢電極與母材間產生電弧，惰性氣體同時經

由鐳槍送入鐳口區域，包圍電極與熔池，以防止大氣中氧與氮造成之熔接污染，如此送入填料即可將母材接合。此外由於鎢電極具有很高的熔點，若在其電流負載容量限度內使用，幾乎完全不會消耗。此法最大特點在減少鐳接時金屬的變質 [43-46]。

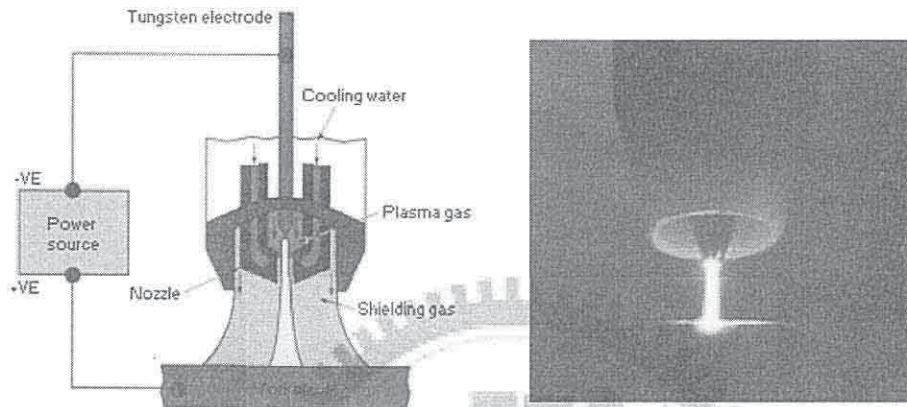


圖2-5 TIG 的鐳接原理(資料來源：TWI)

2-8 田口式實驗設計法

戴明博士將品質改善的觀念由檢驗拉至統計製程管制 (SPC)，田口博士則更進一步地將品質改善的作法由生產階段推溯至設計階段。設計階段即是所謂的線外 (Off-Line) 階段。在線外階段就將品質設計至產品中，這就是源流管理的作法，可大幅降低成本及提高品質[50]。

二次大戰後，日本工業產品的品質形象不是很好，因此日本人亟思改進之道，在 1949 年，日本電信實驗室 (Electrical Communications Laboratory of Japan Nippon Telephone & Telegraph Company) 進行一計畫，致力於改良日本的電信通訊系統，當時的田口玄一 (Genichi Taguchi) 博士於研發部門中負責提高生產力的工作。就在這個時候，田口發展了他所謂品質工

程的基本原理。田口所發展的品質工程是一個實驗設計（Experimental design）的方法，具實際的應用性，而非以困難的統計為依歸。田口方法發明至今，已受到全世界工業界和學術界的肯定和尊崇。由於田口的貢獻，至今已得過四次戴明獎。田口所發展的方法，是一種用來改善品質的工程方法，在日本稱之為品質工程（Quality engineering），而在西方國家則稱之為田口方法（Taguchi method）或穩健設計（Robust design）。

2-8-1 田口實驗方法簡介

田口博士對品質的看法為：『品質係指產品出廠後所帶給社會的損失，但不包括機能本身所引起的損失。』亦即，田口博士認為一產品的品質為該產品因未能充份發揮其原有機能而產生的損失，而因機能本身所發生之損失則除外。換句話說，田口認為品質是對機能變異的評價，而不是機能本身。譬如，電視機畫面是否清晰為品質討論的範圍，但是看太多電視而導致視力不佳或耽誤功課的損失則為文化的問題，而不是技術的問題。是否允許電視機存在，並不是品質管制的問題。也就是說，即使問題的發生是因為目標機能所引起的，也不可以對它加以否定，要不然目標本身就會不存在了。田口以客觀的方式利用對目標值的偏差本身會因為使用者的立場而產生主觀的變化。品質的問題乃在如何使產品出廠後，減少其所可能帶給社會的損失。[15]

田口方法（Taguchi method）或說田口品質工程是由田口玄一博士所倡導的。田口方法以工程的角度去事先了解品質問題，利用社會損失成本作為衡量產品品質的依據。田口方法的二個主要工具為直交表和 SN 比，強調的重點是在產品或製程設計時就考慮品質問題，亦即如何降低產品績效的變異。田口的最大貢獻，並不在於實驗設計的數學模式，而是提供了一個新的思考哲學觀念，其基本概念為：

1. 品質不是檢驗出來的，品質必須設計到產品裡面去。
2. 品質是要最小化產品與目標之間的偏差，並且免於不可控制的環境因素之影響。
3. 品質成本應以與標準值偏移的函數關係來衡量。

田口方法依成本效益的觀念，找出最佳的管理水準組合。這種觀念和傳統的實驗設計法完全依循統計原理，強調模式的確立，有很大的不同。田口式品質工程方法是一種技術的改善而不是科學的研究，目前已是業界認為提昇品質的最佳方法之一。

品管活動可分為線上（On-line）品管與線外（Off-line）品管二大類，前者是發生在生產階段，而後者則是發生在產品發展和設計階段。田口對於線上和線外品管都有其獨特的看法，而以後者為最有名。也有人認為，所謂的品質工程就是指線外品管而言。對於品質工程在技術開發或產品/製品的設計時，田口均將其分為三個階段，系統選擇：選擇具有目的機能的系統或概念、參數設計：決定系統設計參數的水準、允差設計：利用成本與品質的平衡方法來考慮允差設計。為了有效運用上述三階段的活動，田口建議採用下列的方法來評價品質工程的機能性：

1. 在市場中會產生的品質問題，應儘量在上游階層研究。田口建議利用基本機能的機能性評價來開發，而基本機能可以理想目標或利用輸入（Input）與輸出（Output）之間的理想函數關係來表達。
2. 擾亂理想關係式的雜音，可以只取少數重要的，田口建議從雜音的兩個極端點進行實驗。
3. 有關機能性的評價測試，田口建議利用信號雜音比（Signal to Noise ratio , SN 比）。

2-8-2 直交表

品質工程方法中常常使用直交表 (Orthogonal array)，以下說明直交表在品質工程中所擔任的角色。使用直交表，可以檢查產品在下游的再現性。當利用試片且在實驗室的條件下進行機能的改善研究時，所獲得的最佳參數水準組合，在下游的大規模生產條件或實際市場條件時是否會有再現性是個問題，而這也是為什麼要使用直交表的原因。當最佳條件的結果與確認實驗的結果大致上吻合時，田口預期產品在下游中將具有再現性。歐美研究中心是在研發的基礎研究，因此以試片做研究以致其結果在實際大規模生產時沒有再現性，而產生困擾。日本研究是以實物為主的設計研究，並以實際製程、生產方法的研究為中心，故其再現性會比較好。而且使用直交表有下列的好處：

1. 實驗次數較少。
2. 由直交表實驗所獲得之結論，在整個實驗範圍裡都是成立的。
3. 具有良好的再現性。
4. 資料分析簡單。各因子的效果只要簡單的算一些平均值即可決定各因子的效果。
5. 可用來查核加法模式是否成立，加法模式為數個因子的總效果等於個別因子效果的和。

在構建一直交表之前，必先要知道因子數、每個因子的水準數、特別要估計的二因子交互作用、在進行實驗時可能發生的困難。當這些條件知道後，可選擇適當的直交，進行因子的配置以執行實驗。直交表具有許多型式，常用的為 2^n 與 3^n 型之直交表，以下將就直交表的定義與型式分別做一說明[51]。

直交表之目的在於利用很少的實驗去求得所要得到之結果。例如在某

一實驗中考慮三個主要的因子 A、B、C，且每一個因子各有 2 種選擇(水準、Level) 1 和 2，根據排列組合的觀念，若要得到最佳的結果，必須做完 $2^3 = 8$ 次實驗，列於表 2-4 中，其中 y_i 為第 i 次實驗之結果。根據實驗的結果，假設此實驗為望大特性，即選擇實驗結果最大的一樣，假設為 y_6 ，則最佳組合即為 A 取水準 2、B 取水準 1、C 取水準 2。

表 2-5 二個水準之實驗組數

實驗	A	B	C	結果
1	1	1	1	y_1
2	1	1	2	y_2
3	1	2	1	y_3
4	1	2	2	y_4
5	2	1	1	y_5
6	2	1	2	y_6
7	2	2	1	y_7
8	2	2	2	y_8

表 2-6 $L_4(2^3)$ 直交表的實驗

實驗	A	B	C	結果
1	1	1	1	y_1
2	1	2	2	y_2
3	2	1	2	y_3
4	2	1	1	y_4

在這種方法中，幾乎沒有我們可質疑的地方，也就是其可信度相當的高，但倘若有多於三個因子且每一個因子的水準數並非只有 2 種，則必須做相當多次的實驗，付出極高的代價。因此，田口博士發展出直交表，根據直交表的實驗，若按照上述之實驗條件，則使用 $L_4(2^3)$ 之直交表，只需做 4 次實驗，如表 2-6 即可得到所要之結果，也大幅度地減少了實驗的成本。一般而言，常用的直交表為 2" 與 3" 型之直交，亦有 2" * 3" 組复合型，依上述實驗為例，可記為 $L_4(2^3)$ ，其中 L 為拉丁方格的縮寫，3 為因子個數，2 為水準數，4 為所需實驗次數。由表 2.4 中，假定每一行均視為一向量，可發現兩兩互相垂直，即直交 (Orthogonal)，故此乃直交表之名稱由來，也因此，因子彼此間不會互相影響，故在做因子效果評估時，可將每一個因子對品質的影響獨立出來。田口博士在做直交表設計實驗時，事實上即是進行全因子實驗中的部分因子實驗，認為高次交互作用 (High-order interaction) 對實驗的影響很小，故可忽略，而只考慮低次的交互作用，因此可大大減少所需的實驗次數。

2-8-3 雜音因子

在製造程序中產品間變異的主要原因，受到一些變異來源的影響，例如製程的不一致性、外部來的雜音（溫度、濕度的影響，原料變異，作業員失誤等）以及製程漂移（由於化學品的消耗或工具磨耗）。穩健設計的主要目的乃是要極小雜音因子的影響，以及縮小產品品質特性之變異，來改善品質。另外，使產品的性能發生變異的因子稱為雜音因子 (Noise Factor)。一般來說，雜音因子可歸納為如下三類：

1. 產品間的變異 (Unit-to-Unit Variation)：製程的變化所造成產品的變異。譬如，於相同製程所生產之前後二件產品，其性能仍會稍有不同。又如標示為 100k 歐姆之電阻零件，有些可能是 100k 歐姆，有些則可能為 99k 歐姆。

2. 外部來的雜音 (External noise): 外部來的雜音有產品的使用環境及處理方式而產生變異。屬於環境的雜音因子有溫度、濕度、灰塵、電磁干擾等。跟處理方式有關的雜音因子，譬如產品連續運轉的時間或所承受的壓力等。
3. 內部來的雜音或劣化 (Deterioration): 產品在其使用過程中，因為時間的經過，使產品本身的品質導致衰退或劣化的情形。

2-8-4 參數設計

在田口品質工程學上，參數設計 (Parameter design) 所採取的是控制因子和雜音因子的交互作用，用以描述加工參數與品質特性的關係，進而有助於達到參數最佳化的目的。參數設計可說是整個田口法的精華所在，主要的目的是決定一組最佳的因子組合，而這一組因子，對於雜音因子較不敏感，也就是說具有最好的穩定性。一般來說，田口方法的參數設計包含兩大部份，即信號雜音比與變異數分析 (ANOVA)。SN比主要是進行哪些因子之水準設定，會影響品質變異的大小；變異數分析是探討哪些因子及其水準的設定會影響平均品質的水準，信號雜音比 (SN Ratio) 也就將品質特性值轉成一種反應變異大小的數值，亦即是用來衡量產品品質的一種統計度量，與損失函數有著極密切的關係。SN比可表現出品質的穩定性，SN比越高，表示損失越少。以下將就品質的望目、望大、望小三種特性，列出其SN比的定義公式，其中n為實驗之樣本數目， y_i 為某一實驗之數值， S_m 為平均值的平方和， V_e 為實驗數值之變異量：[52,53]

望目特性 (Nominal-The-Best, NTB) :

$$SN = 10 \log \left[\frac{1}{n} \frac{(S_m - V_e)}{V_e} \right] \quad (2-15)$$

$$\text{其中 } S_m = \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i^2 \right) \quad (2-16)$$

$$V_e = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2 \quad (2-17)$$

望大特性 (Larger-The-Best, LTB) :

$$SN = -10 \log \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{1}{y_i^2} \right) \quad (2-18)$$

望小特性 (Smaller-The-Best, STB) :

$$SN = -10 \log \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i^2 \right) \quad (2-19)$$

SN 比為實驗數據依據品質特性的 SN 比公式轉換而來，SN 比中不僅能如平均值分析來區分因子間效應，更將實驗數據的變異數反應在 SN 比中，當 SN 比越高，代表實驗數據越接近目標值，SN 比最佳狀態是最強的信號（即數據平均值為目標值狀態）除以最弱的雜音干擾（即一組數據之變異量為最小之狀態）所得之理想數據，因此 SN 比值越高代表品質特性越接近目標值且品質特性的變異量越小。應用上式可以計算實驗中製程參數及其水準的 SN 比並應用變異數分析之技巧，以得到品質特性對製程參數之影響，則可驗證實驗數據的再現性。

變異數分析 (Analysis of Variance, ANOVA) [52] 的主要目的是應用統計的方法來分辨個別因子之影響，可彌補田口式實驗無法去研判各實驗參數對品質特性影響之程度方向的不足。用更為客觀的判斷方式找出影響品質特性明顯之因子，以作為最佳的製程參數，進而表現出實驗之再現性，變異數分析表如表 2-7 所示。

表 2-7 變異數分析表

變異來源	自由度	平方和	均方值	F 值	淨平方和	貢獻率
A						
B						
C	DF_j	SS_j	MS_j	F_j	SS_j'	$\rho_j\%$
D						
誤差	DF_e	SS_e	MS_e		SS_e'	$\rho_e\%$
總和	TDF	TSS			TSS'	100%

自由度 (Degree of Freedom, DF)：對於一個矩陣實驗或是一個因子的自由度或是一個平方和，其因子的自由度為水準間所必須但不重複的比較次數，一般而言因子的自由度等於其水準數減 1。

變異平方和 (Sum of Squares, SS)：變異平方和等於某一實驗之數值減平均值後的平方總和。

$$SS_j = \sum_{j=1}^n (y_j - \bar{y})^2 \quad (2-20)$$

總變異平方和 (Total Sum of Squares, TSS)：

$$TSS = \sum_{j=1}^n y_j^2 - CF \quad (2-21)$$

$$\text{其中校正數 } CF = \frac{\left(\sum_{j=1}^n y_j \right)^2}{n} \quad (2-22)$$

均方值 (Mean of Squares, MS)：不論因子水準平均數是否相等， MS_e

是隨機誤差項之變異數的不偏估計值，定義均方值為變異平方和與自由度的比值。

$$MS_j = \frac{SS_j}{DF} \quad (2-23)$$

F 值 (Variance Ratio, F): 在變異數分析中，以 F 值來表示因子效果對誤差變異的關係。F 值越大表示該因子對系統的影響愈重要。因此 F 值可用來排列因子的重要順序。F 值小於 1 表示因子效果相較於誤差算是小的，F 值大於 2 表示因子效果不算小，而 F 值大於 4 則表示該因子效果相當大。


$$F_j = \frac{MS_j}{MS_e} \quad (2-24)$$

淨平方和 (Pure Sum of Squares, SS'): 由於一因子所引起的變異將包含某些量的誤差，所以定義淨平方和為

$$SS'_j = SS_j - (DF_j \times V_e) \quad (2-25)$$

貢獻率 (Percent Contribution, $\rho_j\%$): 由於 F 值只用來告訴我們一個因子之顯著性，田口將此法予以擴充，建議使用所謂的貢獻度百分比，以建立一因子對總平方和的貢獻度，貢獻度百分比可用來指出一因子降低變異之相對能力。定義貢獻率為淨平方和佔總平方和的百分比。

$$\rho_j \% = \frac{SS_j^t}{TTS} \times 100\% \quad (2-26)$$

2-9 電腦輔助工程與塑膠射出成形

2-9-1 電腦輔助工程

C-MOLD 起源于 1974 年康乃爾大學 Prof. K. K. Wang(王國欽)之 Cornell Injection Molding Program (CIMP)計畫，最初之軟體是由 Prof. K. K. Wang 和他的學生 Dr. V. W. Wang(王文偉)開發，並於 1986 年成立 Advanced CAE Technology Inc.銷售 C-MOLD 軟體，於 1988 年成立 C-MOLD Polymer Laboratory 建立塑膠材料性質的測試。Advanced CAE Technology Inc.於 2000 年被澳洲的 Moldflow Corp.並購，並於 2001 年底發佈將 C-MOLD 整合到 Moldflow Plastics Insight 3.0 (MPI 3.0)，號稱為 Synergy[47]。

C-MOLD 之 Process Solution 整合模組以提供元件和模具設計的基礎，提供功能包括：

1. 防止短射
2. 平衡流動
3. 評估縫合線位置
4. 評估設置澆口位置
5. 流道尺寸最佳化
6. 設定排氣孔位置
7. 設計導流器與限流器
8. 射出壓力最小化
9. 評估需求之鎖模力

10. 螺桿速度曲線最佳化

C-MOLD 之 Performance Solution 擴充 Productivity Solution 的功能，進一步提供：

1. 纖維配向性(Fiber orientation)。
2. 凝固應力(Frozen-in stresses)。
3. 預測射出成形品的最後形狀。
4. 進行材料選擇、元件設計、模具設計和製程條件的最佳化。
5. 評估成形品尺寸的適當性和結構的完備性。

C-MOLD Filling 模擬塑膠流經流道、澆口到模穴的流動行為。

1. 方便決定元件壁厚、澆口位置、熔合線、射壓、鎖模力。
2. 事先檢驗出昂貴的生產問題，例如短射、毛邊、包風等。
3. 可以檢視充填類比過程的任一時間的溫度分佈，以發現局部的熱集中點，具以判斷是否需要使用冷卻系統。

2-9-2 塑膠射出成形

射出成形的原理[62]，是由塑膠(粒)加熱軟化後，擠進固定封閉的模具內射出，再經模具之散熱系統或冷卻系統，將塑膠成形品固化後從模具取出，如圖 2-6 所示塑膠射出成形流程及圖 2-7 所示射出成型之澆道系統。

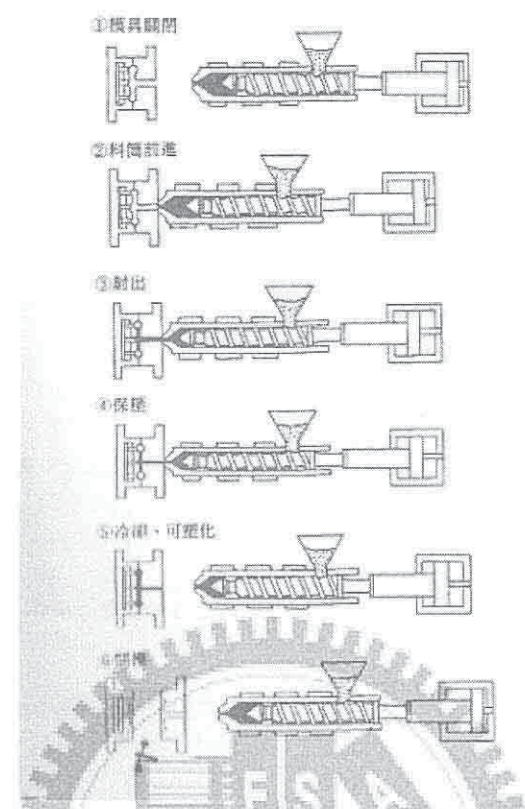
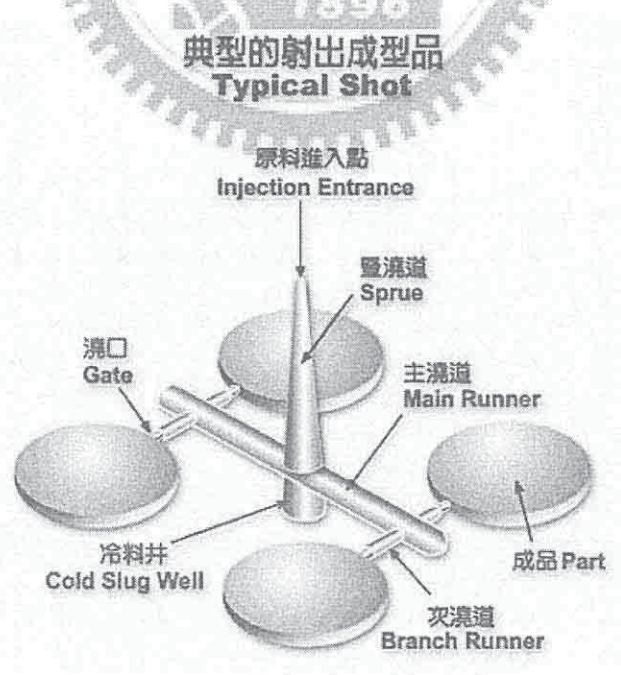


圖 2-6 塑膠射出成形流程[62]



典型的射出成型品
Typical Shot

圖2-7 射出成型之澆道系統(摘錄自富強鑫科技網)

當塑膠後方受壓力時，前端並沒有壓力，塑膠快速前進時，由於模具內通路的阻力，使得後方塑膠壓昇力高，因此加速塑膠的前進速度。由於塑膠的特殊性質，在後方的壓力傳到塑膠前端，因有模具成形阻力導致，後方的壓力也急劇升高，在模具末端可設置壓力感應器，預測模具的內壓力，如圖 2-8, 9 所示內壓力的變化及模具內的塑膠壓力測試。

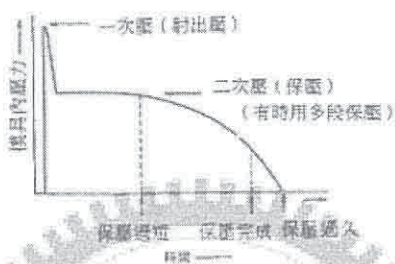


圖 2-8 模具內壓力的變化[62]

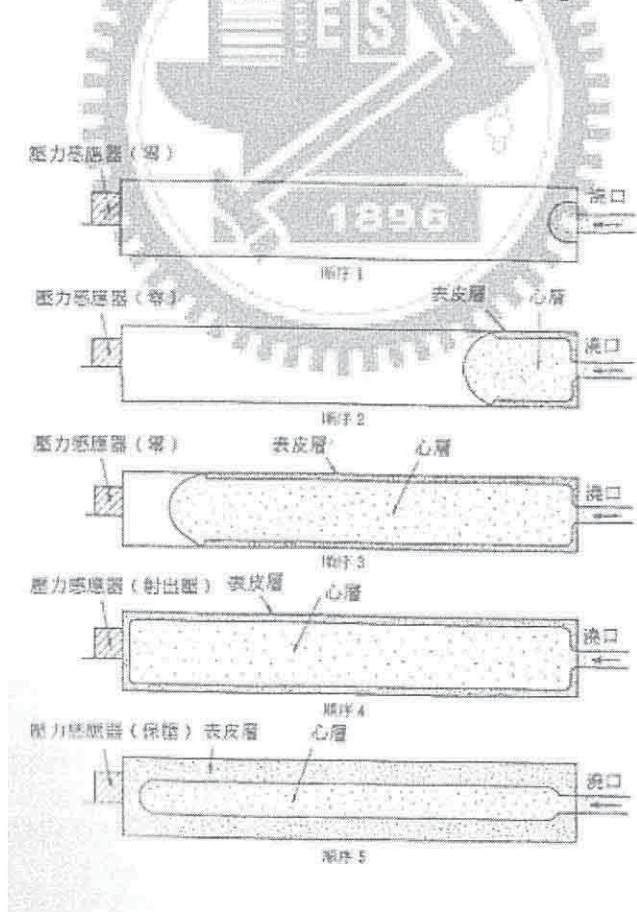


圖 2-9 模具內的塑膠壓力測試[62]

2-10 射出成型統馭方程式

對於射出成型塑膠流向及坳體內部氣體流向我們可從流體力學討論 [70]，是根據質量守恆原理推演出之連續方程式，此連續方程式的假設及邊界條件，則以通式之連續方程式 2-27 表示，可應用於穩定與不穩定的不可壓縮流動。

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{V} = 0 \quad (2-27)$$

若將配合質量守恆方程式 2-27，則給予不可壓縮流、牛頓流體的流動，可由此之運動方程式 2-28 得知，這些方程式通稱為 Navier-Stokes equations。

$$\rho \frac{D\vec{V}}{Dt} = -\vec{\nabla} p + \mu \nabla^2 \vec{V} + \rho \vec{g} \quad (2-28)$$

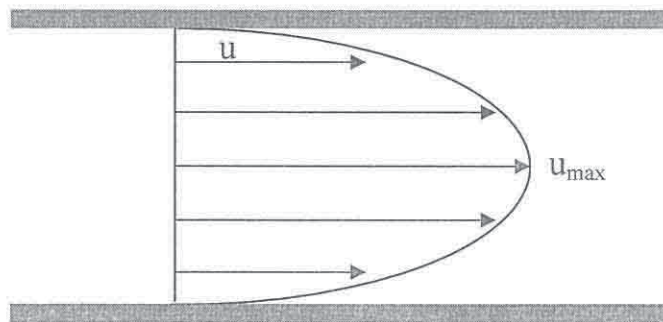


圖 2-10 管內流之速度場分佈示意圖

然而對於流體的速度分佈如圖 2-10 所示，介於兩固定平板間的速度分佈呈拋物線形，可由 2-29 式說明之。

$$u = \frac{1}{2\mu} \left(\frac{\partial p}{\partial x} \right) (y^2 - h^2) \quad (2-29)$$

在設定塑膠射出流向及坩堝內部氣體流向的邊界條件時，管壁 $u, v, w=0$ 。通常兩平板間之體積流率為 q ，可經由下列關係式 2-30 獲得，在壓力梯度 $\partial p / \partial x$ 為負值，主要是流動方向的壓力遞減所致。

$$q = \int_{-h}^h u dy = \int_{-h}^h \frac{1}{2\mu} \left(\frac{\partial p}{\partial x} \right) (y^2 - h^2) dy = -\frac{2h^3}{3\mu} \left(\frac{\partial p}{\partial x} \right) \quad (2-30)$$

在考慮溫度變化時，容積中的成份與外界的溫差，導致兩者之間產生各種形式的能量交換。譬如：輻射、傳導及對流都是可能發生的形式，可由 2-31 方程式表示

$$\rho C_p \frac{DT}{Dt} = K \nabla^2 T + \phi \quad (2-31)$$

$$\phi = \mu \left[2 \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 + 2 \left(\frac{\partial v}{\partial y} \right)^2 + 2 \left(\frac{\partial w}{\partial z} \right)^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial w}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial z} \right)^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} \right)^2 \right] + \lambda (\nabla \cdot \nabla)^2$$

第三章 實驗設計及方法

3-1 實驗設計

針對質子交換膜燃料電池系統如圖3-1所示，此系統是由許多的元件所構成，而本論文將針對圖3-1系統元件上之Unit 1~4元件為開發重點，主要原因為此四項元件，在整個系統上佔有重要的技術價值，在重量上、成本問題、技術層面的突破、專利問題，都有極大的發展空間如圖3-2所示。

因此本論文目的在決解垂直整合技術問題，實驗設計重點放在Unit 1為主要之研究及開發，Unit 2~4之研究為技術層面之突破如圖3-3所示。

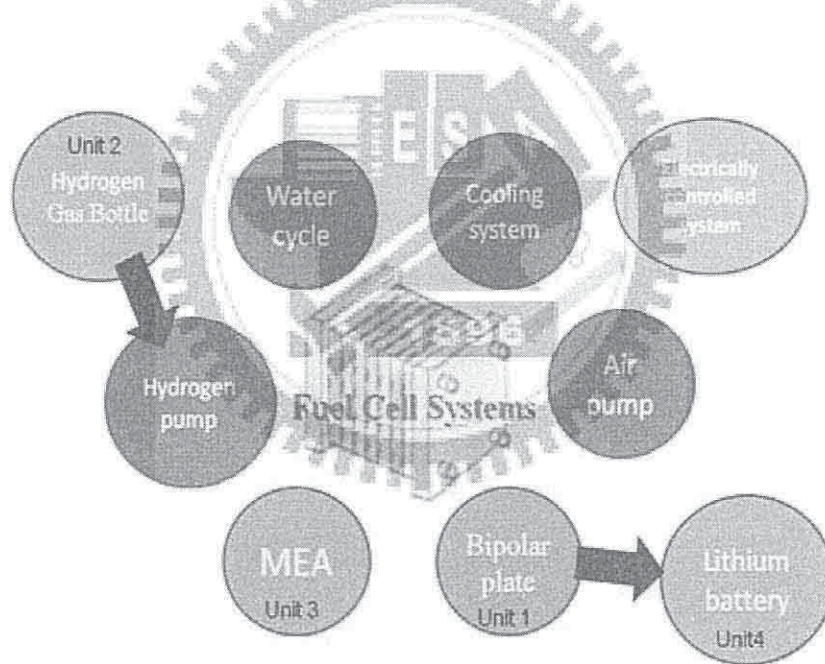


圖3-1 質子交換膜燃料電池系統元件

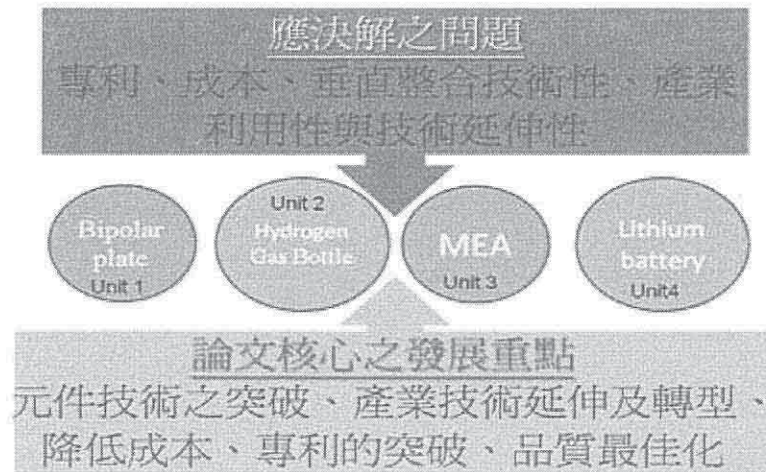


圖3-2 系統元件應發展的重點

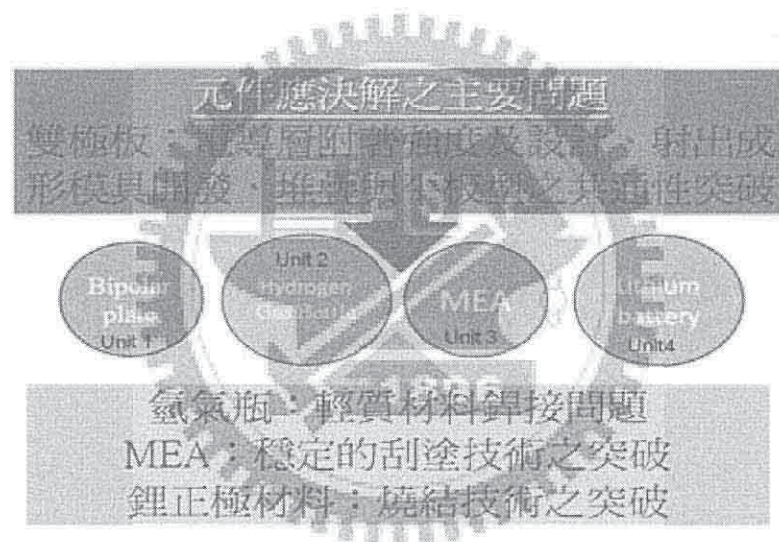


圖3-3 系統元件應解決之主要問題

3-1-1 雙極板之創新設計

傳統的雙極板因材質的問題，在系統設計都以堆疊為主。本文雙極板為求降低成本及可大量生產，使用塑膠射出成形，塑膠料內可添加導電材料，或者塑膠成形品表面外加導電材料等。因此本文之雙極板變化就不限於唯一的堆疊設計，可延伸於平板式的雙極板設計如圖3-4所示或圓筒形的雙極板如圖3-5所示。

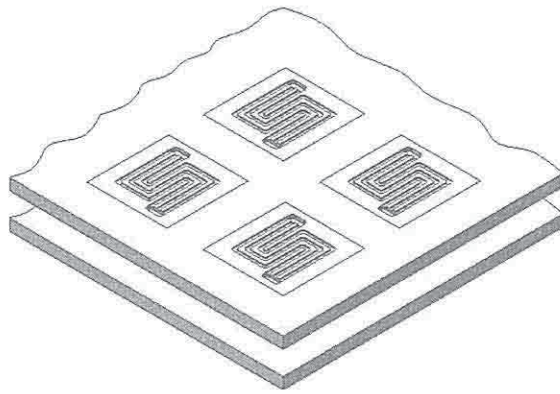


圖3-4 平板式雙極板示意圖

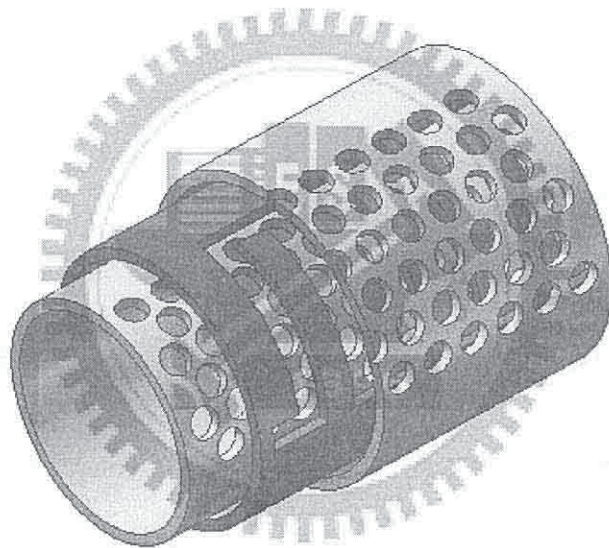


圖3-5 圓筒形雙極板示意圖

在塑膠雙極板的開發，有多樣化的電壓、電流分佈設計，除了保持原有的堆疊外，平板式或圓筒形的電壓、電流分佈可由表面導電層加以設計如圖3-6所示，在正負極之串接或並連，就可用外部的控制晶片加以控制。平板式雙極板的電極數可由縱向及橫向之排列，排列數如是1*1則相同於堆疊之燃料電池組。

流道之模具設計上，多以彎曲型或蛇型、直線型為主，在空氣極流道之變化，因進氣設計可有多孔之設計，因此在模具流道之替換如圖3-7所示。

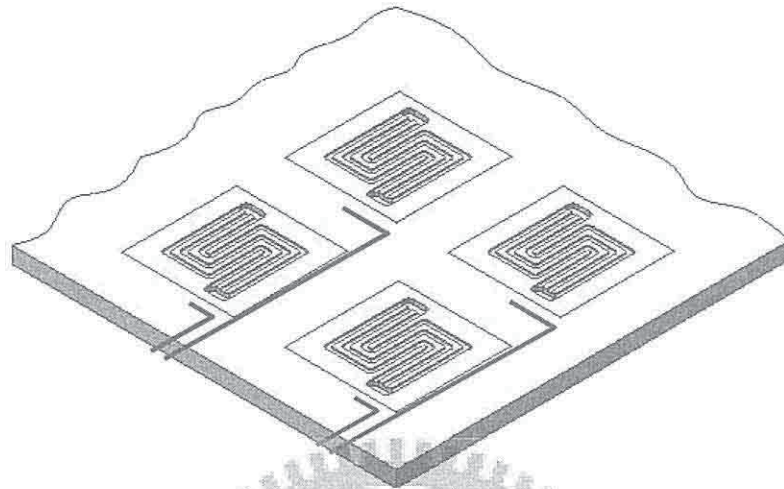
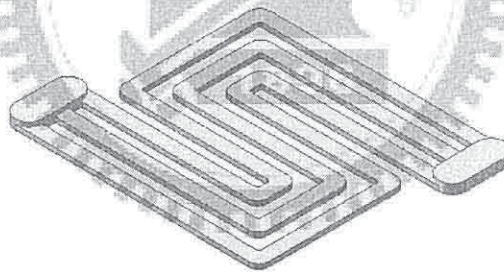
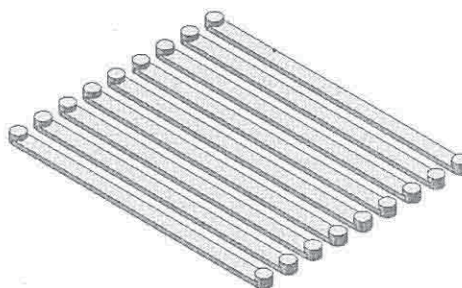


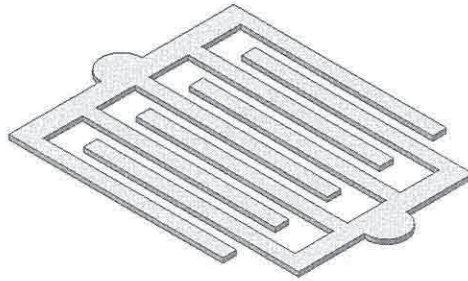
圖3-6 表面導電層電壓、電流分佈示意圖



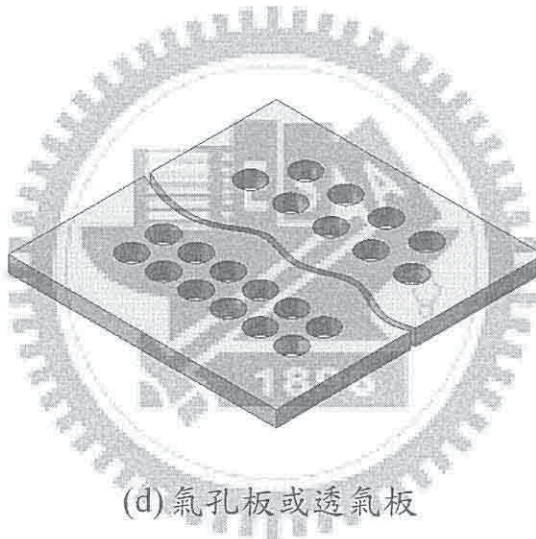
(a) 彎蜒或蛇型流道



(b) 直線型流道



(c) 指叉型流道



(d) 氣孔板或透氣板

圖3-7 流場板流道示意圖

3-1-2 應解決之問題

雙極板：

電導層附著強度及設計、射出成形模具開發、堆疊與平板型之共通性突破。

氫氣瓶：

輕質材料銲接問題，本研究針對鋁合金7075銲接之最佳化尋找，並使用田口設計討論最佳銲接溶深條件。

MEA：

穩定的刮塗技術之突破，探討電極刮塗時之穩定性。

鋰正極材料：

燒結技術之突破，探討易氧化材料在高溫區燒結，在未保護氣體下之燒結裝置及設計。

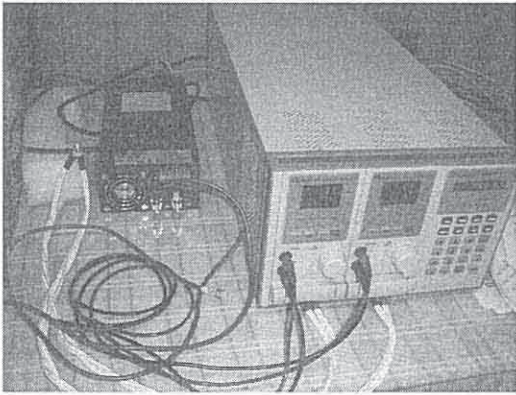
3-2 實驗方法

本章節主要說明元件開發之相關實驗機台說明、檢驗設備及操作方法與條件，來進行樣品加工及性質分析。

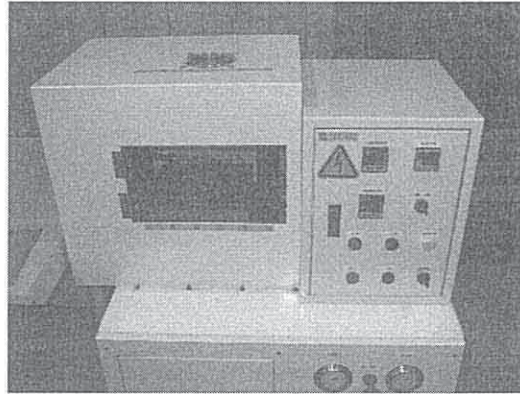
3-2-1 本研究所使用之主要設備

本論文針對雙極板、膜電極、氫氣瓶及燒結技術之實驗分析所使用的主要儀器如表3-1所示。

表3-1 儀器設備簡述

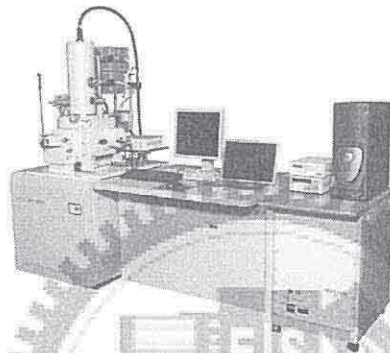
名稱	照片	規格
燃料電池測試機台		Chroma 6312， 300W*2，高功率直 流電子負載 • 流量設定 H ₂ / O ₂ ： 300/300 sccm。 • 流量設定 H ₂ / air： 300/800 sccm。

熱壓機



本實驗溫度設定為
135°C，時間 90 秒，
壓力調整至
50Kg/Cm²。

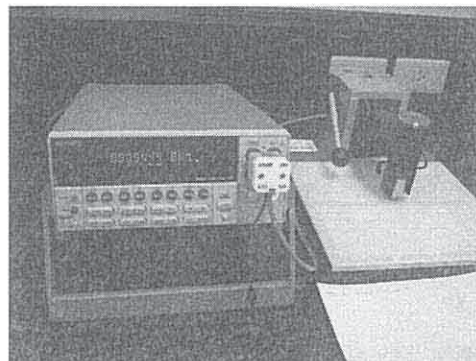
掃描式電
子顯微鏡



原子力顯
微鏡

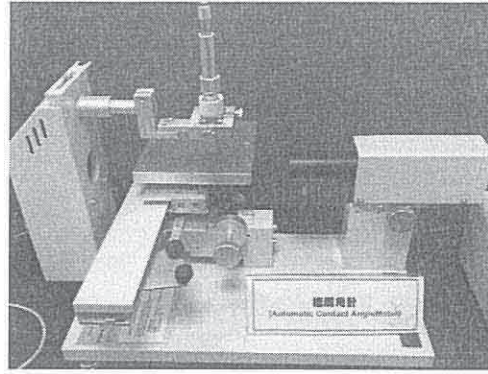


四點探針
阻抗測試



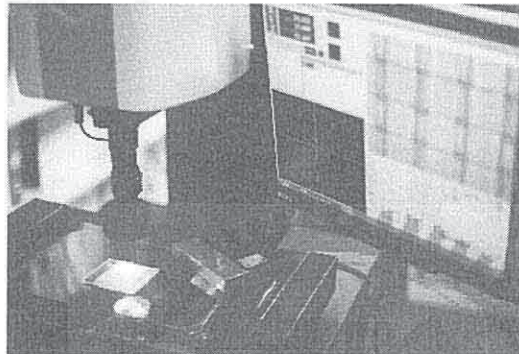
KEITHLEY
KEI-2000

接觸角觀察



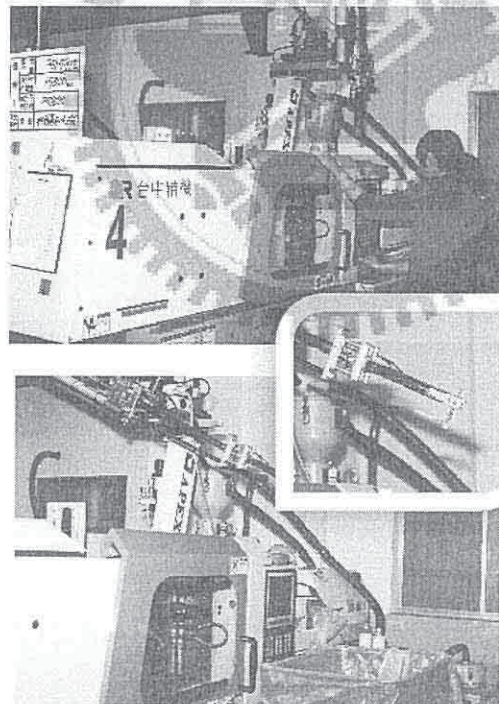
CA-VP150[55]

光學影像量測儀



JMT250T[63-66]

射出成形機及自動化夾具機械手臂



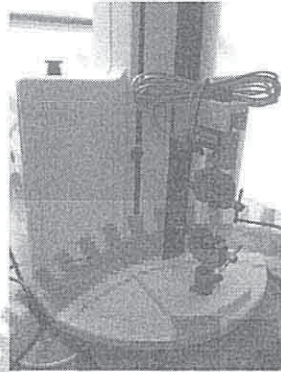
[67-68]

分散式電
流量測儀
器及電阻
儀



瓦特功率計(WATT
METER; DW6060)
及渦電流量測器
(HILA-9260)

桌上型萬
能材料試
驗機

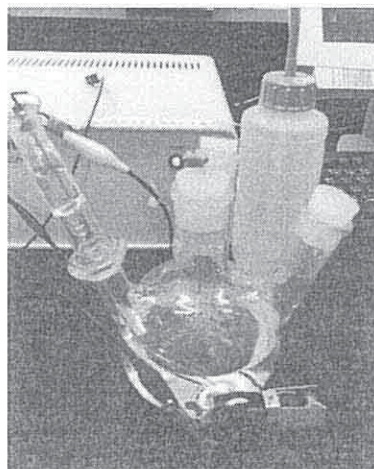


500N/50kgf [69]

電化學分
析儀系統



Model 263A
腐蝕液：1M
 H_2SO_4 ，掃描述率：
1mV/Sec，掃描範
圍：-0.7V~0.8V，白
金電極



3-2-2 單電池組

MEA 製備時，如圖 3-8 所示，依玻璃纖維板→金屬雙極流場板→防漏墊片→MEA→防漏墊片→金屬雙極流場板→玻璃纖維板順序組合，以螺絲鎖緊，即完成單電池，本實驗使用之金屬雙極板內流道為彎蜒之設計。

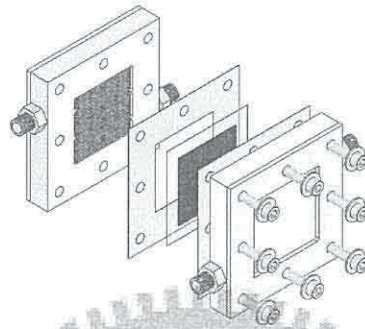


圖 3-8 單電池組裝示意圖

3-2-3 MEA 製備

質子交換膜為電解質，其結構為由 C-F 鍵組成的全氟化高分子聚合體，質子傳輸能力由其支鏈上的磺酸根所支配，主要的生產者為美國的杜邦公司，其商品稱為 Nafion，但膜的厚度若是太薄則易產生甲醇滲漏，以及影響 MEA 性能。

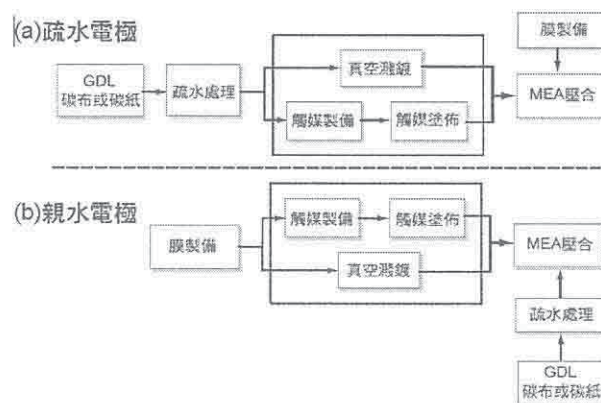


圖 3-9 MEA 製作流程圖[35]

有關 MEA 製作方法請參考圖 3-9 的流程，本文採用製程一是以 Nafion112、117 的膜組成 MEA，分別加以說明如下：

(1) 擴散層 (碳紙) 之疏水處理

將裁好的碳紙稱重，浸入已稀釋好的鐵氟龍溶液 (DuPont) 中，時間約 1~2 分鐘；而後蔭乾，再置入高溫爐內，常壓下以 350°C 烘乾；冷卻稱重，可求得疏水處理的程度。

(2) 質子交換膜 (PEM) 的前處理

將裁好的 PEM (Nafion 117、Nafion 112) 浸入純水中，隨後浸泡於 H₂O₂ 溶液中，再以純水清洗 3~4 次，此步驟希望移除膜表面之有機物。其次，先製備 0.5M H₂SO₄，將膜浸泡其中，再以純水清洗 3~4 次。此步驟希望移除膜表面之無機物。最後將膜浸泡於純水中儲存。

(3) 觸媒層漿料製作

依所求比例稱取適量之 Pt/C、Pt-Ru/C 粉 (20 wt% Pt/XC-72, 40 wt% Pt-Ru/XC-72, E-Tek) 及 Nafion 溶液 (5 wt%, IPA Based, Aldrich)；將粉、磁石放進瓶內，先加少許水予以濕潤，再加入 Nafion Solution，置於磁石加熱攪拌器上混合，時間可依需要決定之。

(4) 電極製作

目前利用刮塗方法，以刮板將觸媒層塗至已疏水處理之碳紙上。若 Ink 太稠，加入適 IPA (異丙醇) 予以稀釋；若太稀則加長攪拌時間；塗畢，放於通風儲內晾乾；再置入高溫爐常壓下烘乾；冷卻稱重，可求得觸媒單位面積之填充量 (mg/cm²)。

(5) MEA 組成

取出已處理的膜，擦拭乾淨；將兩片電極夾於膜兩側，施以熱壓即完成 MEA。

3-2-4 雙極板製備

雙極板基材以塑膠類材料為研究對象，實驗規劃初始階段先分析比較目前業界使用率較高之塑膠材料，選定比較之塑膠材料分別為 ABS、PP、PVC、PMMA、PE、耐隆 6、PC、纖維強化塑膠等，如表 3-4 為塑膠材料比較表，為考量成本、加工性、材料性質、金屬化製程等因素，尤期以 PMMA 材質較為適用於燃料電池雙極板之一，然而 PMMA 的金屬化製程前處理可直接以機械粗化或酸洗來改善表面對於鍍膜的附著力，如圖 3-10 所示。

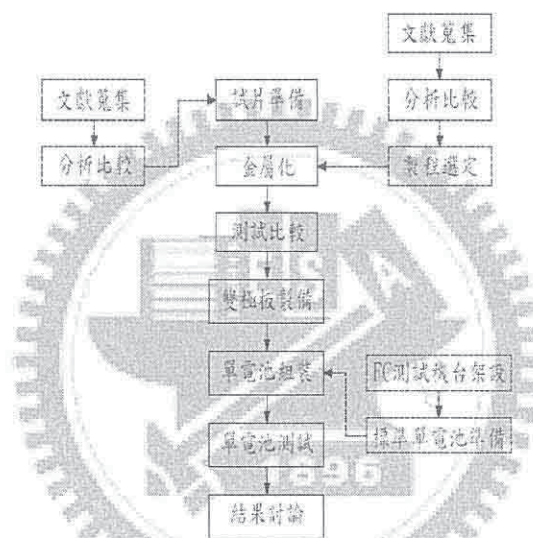


圖 3-10 雙極板製備程序

另外由於 PMMA 材質透明性優，對於 MEA 反應後所產生之水氣現象可直接觀察，並了解反應層反應之流動現象，如表 3-2 為塑膠材料特徵用途比較表。選定的塑材表面需施以金屬化製程以達到電傳導性質，在金屬化製程中，塑板施行電鍍程序前，必須先以熱水浸漬脫脂在進行水洗以除去塑板表面油脂及附著雜質，此即為塑板表面處理。金屬化製程中將探討表面粗化/酸洗前處理、鍍膜時間參數設定及熱壓合程序三大類別作為討論，如圖 3-11 所示。

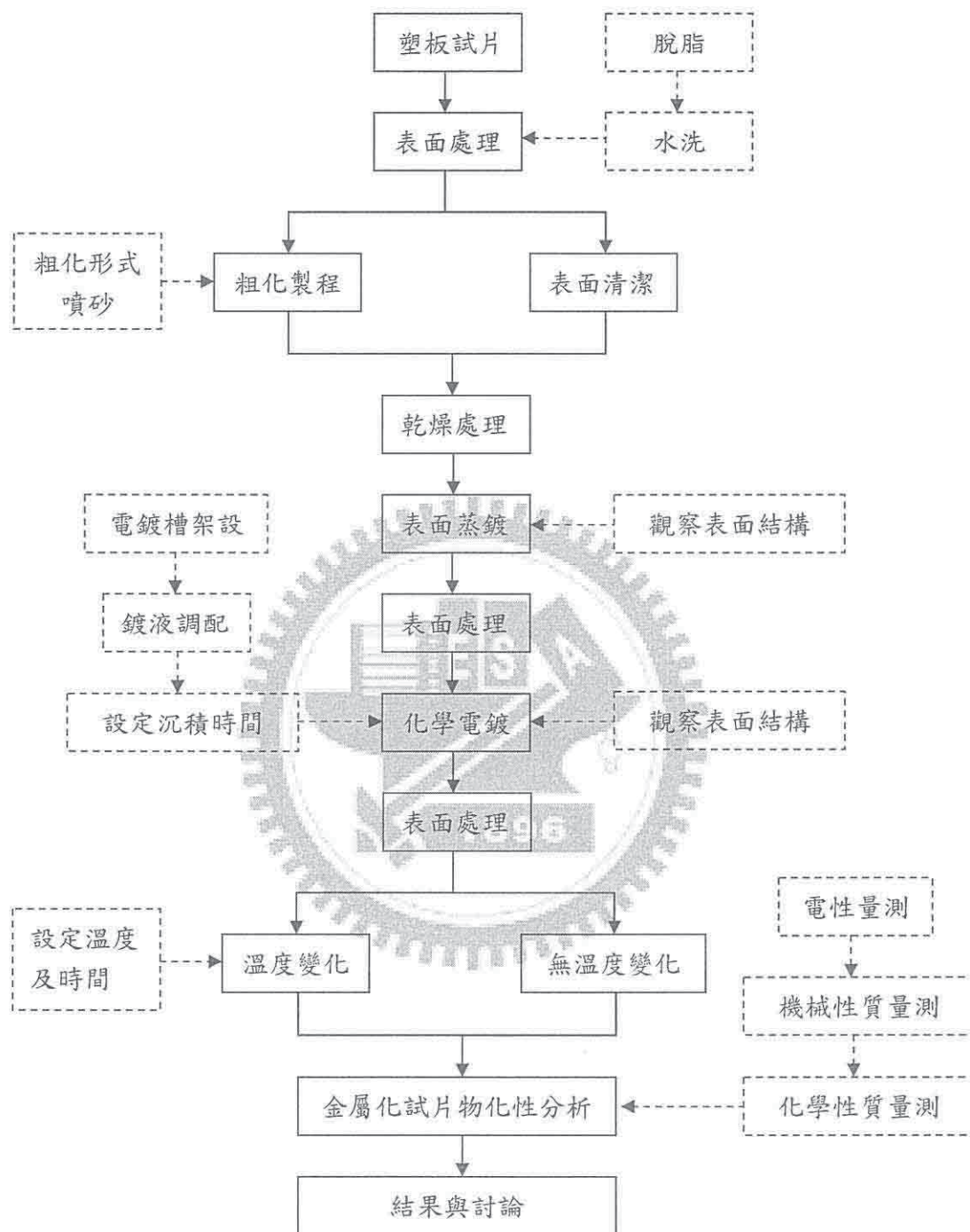


圖 3-11 金屬化流程

表 3-2 塑膠材料比較表[33]

材質	ABS	PP	PVC	PMMA
線膨脹係數 $10^{-5} C$	6~13	6~10	7~25	5~9
比重	1.01~1.05	0.90~0.91	1.16~1.45	1.17~1.2
硬度 H_R	M85~M120	R85~R110	65~85 (shore D)	M85~M105
壓縮強度 kg/cm^2	176~773	598~703	63~120	844~1265
適用溫度 $^{\circ}C$	60~70	120	60~70	71~91
價格 /kg	140	70	60	140~230
金屬化製程	利用鉻酸與硫酸溶液進行化學腐蝕粗化再進行電鍍	須預先於材料當中加入相當於 ABS 中 B 之性質，化學腐蝕粗化後再進行電鍍	須以 ABS 包覆 PVC，經過化學腐蝕粗化再進行電鍍	併用化學鍍金與電鍍、真空電鍍

續表 3-2 塑膠材料比較表[33]

材質	PE	耐隆 6	PC	纖維強化塑膠
線膨脹係數 $10^{-5}^{\circ}C$	10~20	8.3	6.6	2.5~3.3
比重	0.94~0.96	1.12~1.14	1.15~1.25	1.4~2.3
硬度 H_R	D60~D70 (shore)	R103~R118	M62~M91	60~70(Barcol)
壓縮強度 kg/cm^2	169	506~914	773	914~1406
適用溫度 $^{\circ}C$	50~70	80~120	130	149~180
價格 /kg	60~140	190	140~250	2600
金屬化製程	高須預先於材料當中加入相當於 ABS 中 B 之性質，化學腐蝕粗化後再進行電鍍	須經過適當碘處理再進行電鍍	無法使用鉻酸加硫酸進行化學腐蝕粗化，須以特殊藥劑進行化學腐蝕	使用不飽和聚脂作為膠塗再進行化學腐蝕，之後進行電鍍，密著力容易受膠塗物質影響而產生不穩定性

3-2-5 掌上型鋁合金氫氣瓶製備

燃料電池之氣體燃料輸入裝置作設計，其具有方便氫氣燃料的二次填裝，亦具有可以彈性調節氣體燃料的供應流量大小的實施效果，能夠有效提昇燃料電池的應用性能。

本研究包括有用於填裝氣體燃料（如氫氣）的高壓氣瓶，此高壓氣瓶具有一進氣口與一出氣口，進氣接頭具有一可控制通道開關的閥；另該出氣口則設有一出氣接頭，出氣接頭的輸出端設有一可供導管接通並可控制通道之開關與通道之流量大小的閥，如圖 3-12 所示。其氣瓶材質選用 7075 之鋁合金，使用 TIG 銲接或雷射銲接，並討論銲接處。

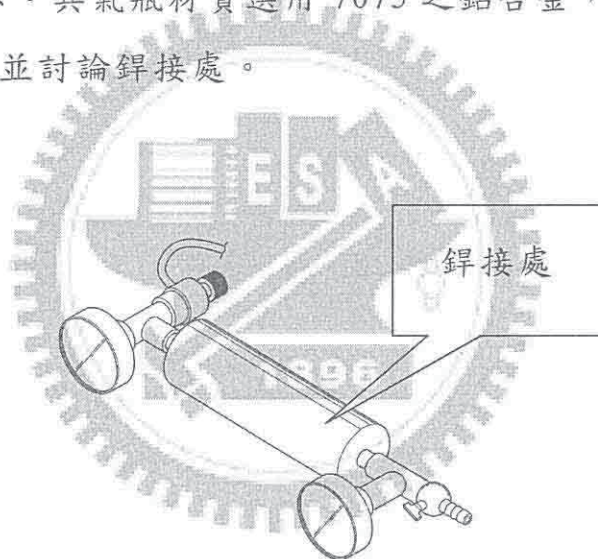


圖 3-12 氫氣瓶示意圖

3-2-6 微拉伸試驗機

正向附著力試驗

針對微拉伸試驗機 500N 拉力限制下，利用兩根不銹鋼圓棒，兩端面以適量壓克力接著劑披覆，並使兩端面微微接合，等待硬化時間後利用微拉伸試驗機進行拉力試驗，觀察每組試驗曲線是否有相同趨勢

來判別接著劑的穩定性，以利進行鍍膜正向附着力試驗來獲得較精確的依據，圖 3-13 為本實驗設備介紹，其圓棒直徑為 3mm，接著劑硬化時間 10min。

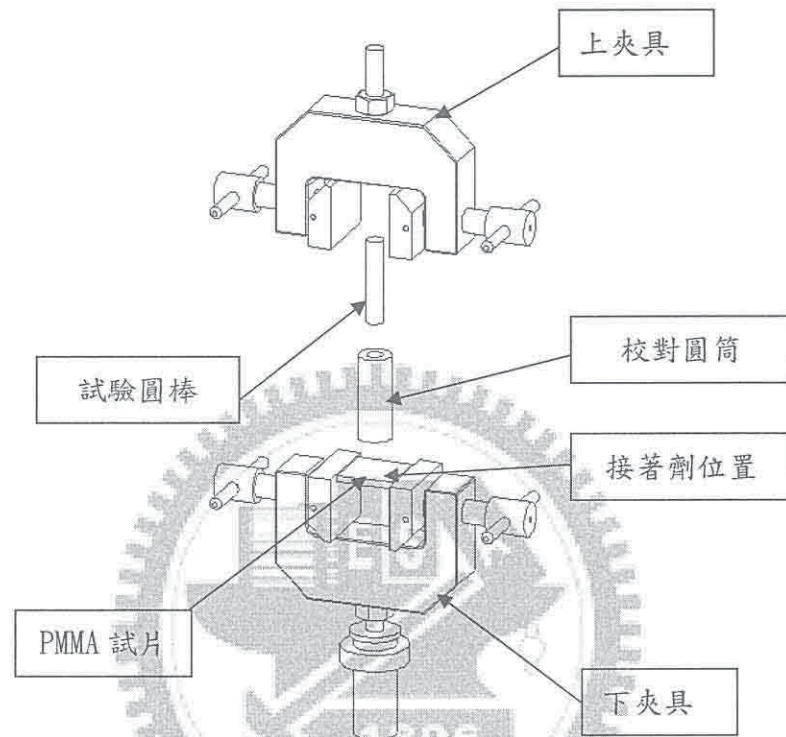


圖 3-13 正向附着力試驗設備示意圖

接著劑正向附着力試驗流程：

- (1) 開啟空調使內部環境穩定。
- (2) 不銹鋼圓棒頂端平面研磨至光滑面並於試驗前將頂端接觸面進行脫脂程序。
- (3) 將兩圓棒利用同圓心夾具校對兩圓棒位置後，使頂端接觸微微接觸後將位移量歸零。
- (4) 塗抹適當量黏著劑後將兩圓棒逼近至距離為 0.01mm，溢出接著劑擦拭乾淨。

(5) 等待硬化時間。

(6) 進行拉力試驗。

側向附着力試驗

側向附着力試驗中，利用不易塑性變型的鋁箔膠帶，分別試驗不同接觸面積其膠帶在PMMA板上黏著情形，其接觸面積為 $15 \times 10 \text{ mm}^2$ ，鋁箔膠帶與PMMA試片接觸時須保持平行，最後分別利用上下夾具固定再進行側向拉力試驗，圖3-14為本試驗示意圖。

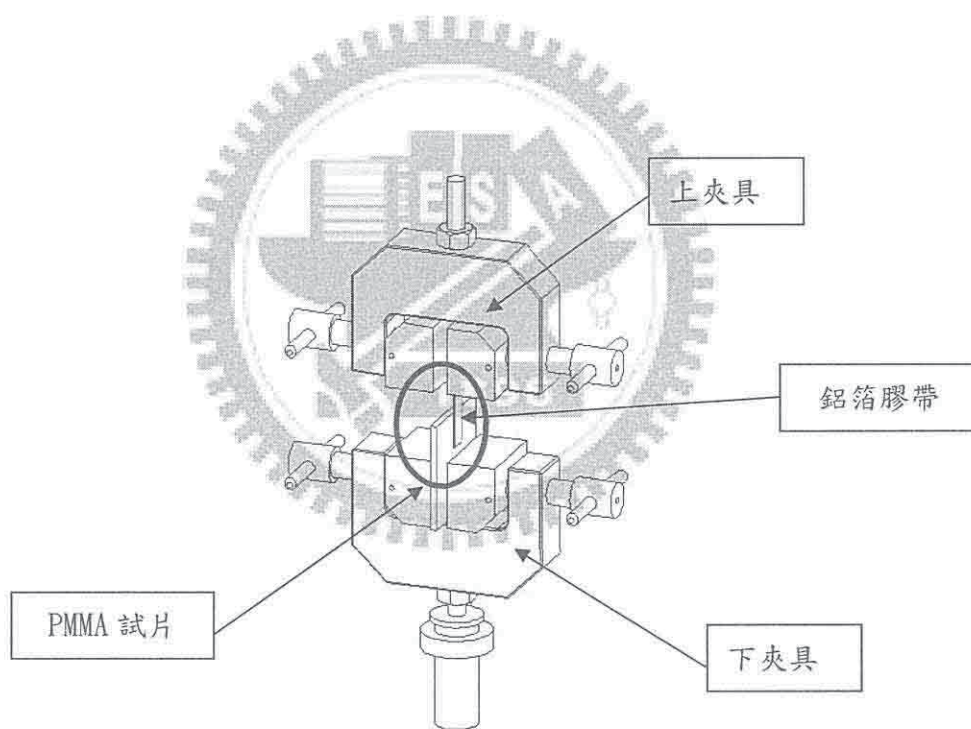


圖 3-14 試片黏著夾具示意圖

第四章 結果與討論

本章節依據研究目的之規劃，完成主要元件之設計及開發，在燃料電池系統元件當中，主體以燃料電池雙極板之成形、導電層鍍膜之探討，其二針對儲氫瓶銲接結合力之研究，第三為 MEA 之刮塗對電性之影響，第四為儲電系統 LiFePO_4 燒結技術突破之探討。

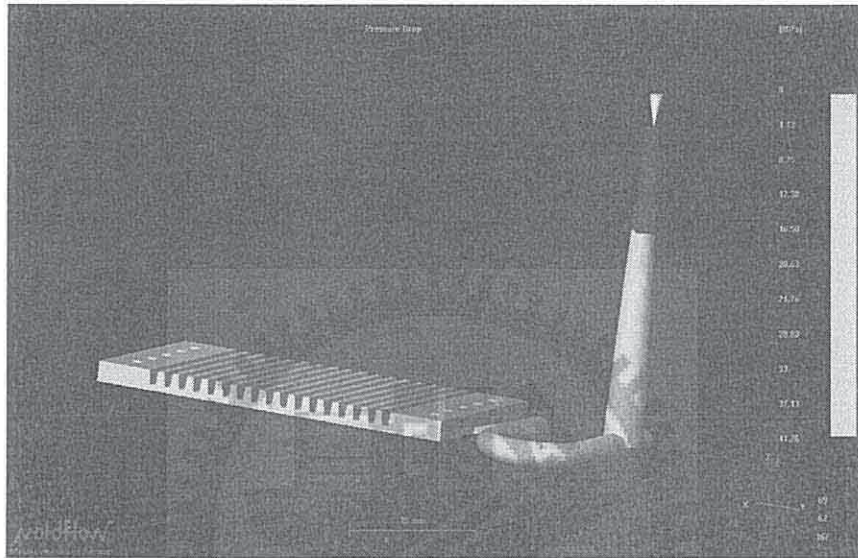
4-1 雙極板成形及導電層結合技術之研究

傳統雙極板的製作上，大多是以熱壓成形為主，或是金屬成形加工等。在熱壓成形上包括了流道的設計，基於材料為石墨導致無法有薄型化，因此石墨系列延伸出複合石墨化的成品，但是此材料的導電性卻被複合材料高分子的比例而大幅降低。另一系列金屬板，有高的導電性，但在加工上的成本及重量就非常高。因此為了突破現有技術，本研究將開發新的雙極板，利用上述複合石墨化及金屬板的優點，開發出複合雙極板導電層之研究，利用高分子材料為底(PMMA)，再將表面金屬化，因此在導電性上有如金屬板，在薄型化及強度有如複合石墨等，整體的重量及成本大幅的降低。在開發過程中雙極板的成形，以射出成型及傳統的 CNC 加工成形等，再利用真空濺鍍表層金屬化，最後在用電鍍金在表層上電鍍，防止金屬腐蝕等。

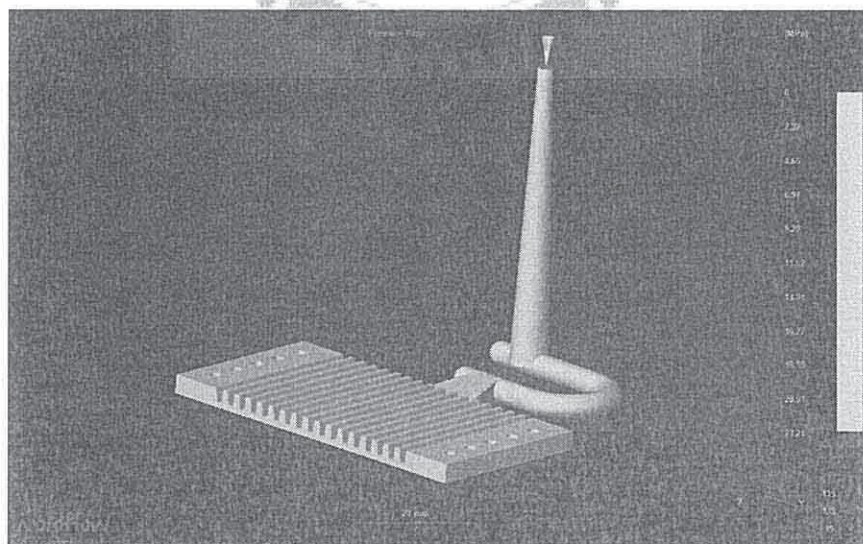
4-1-1 射出成型模流分析最佳化

雙極板底材利用射出成型加工技術，主要問題在雙面流道之成形，在不考量未來變形等技術，流道的結構依縱端面看，可適為雙面相互垂直方向的梯型齒形的結構。本研究利用 Solid work 建立實際的模形如圖 4-1 所示樣品規格 5*5 及 2*5 兩種系列，再使用 CAE- MoldFlow 模流分析討論成型模具之開發、模具氣孔開孔之位置及入道口位置。

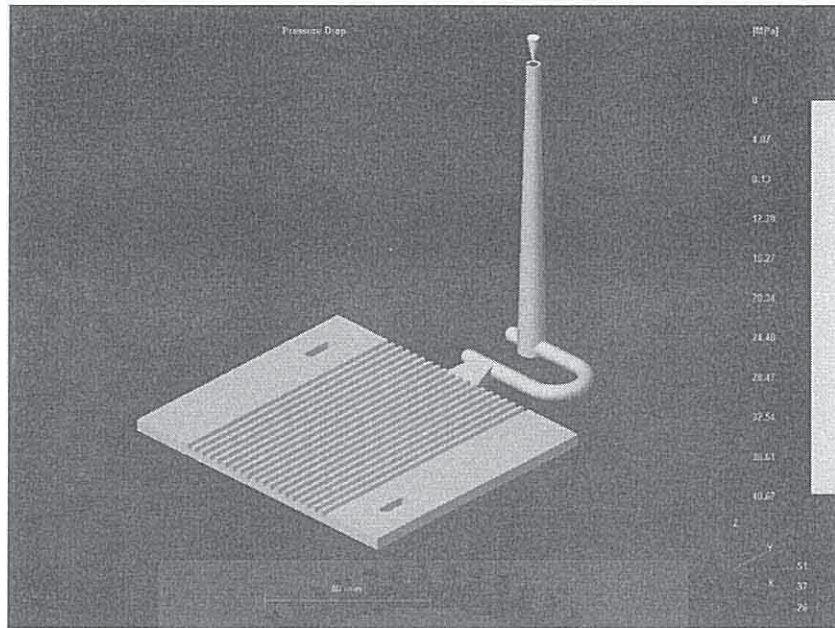
從模流分析結果如圖 4-2 所示，最佳的入道口位置及氣孔位置，因此實際射出 2*5 模具會以 4-2b 為主，在氣孔上的殘留少於 4-2a，未來在模具的排氣位子有教好的設計，樣品的成形不會因應力的問題產生彎曲的現象，5*5 模具會以 4-2c 為主。



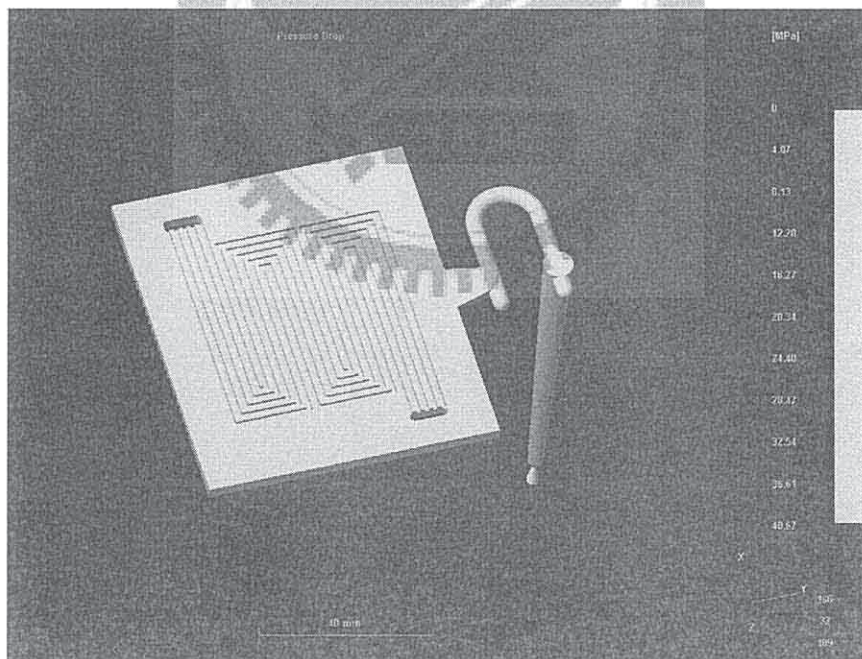
(a1)



(a2)

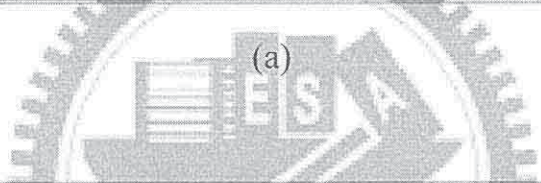
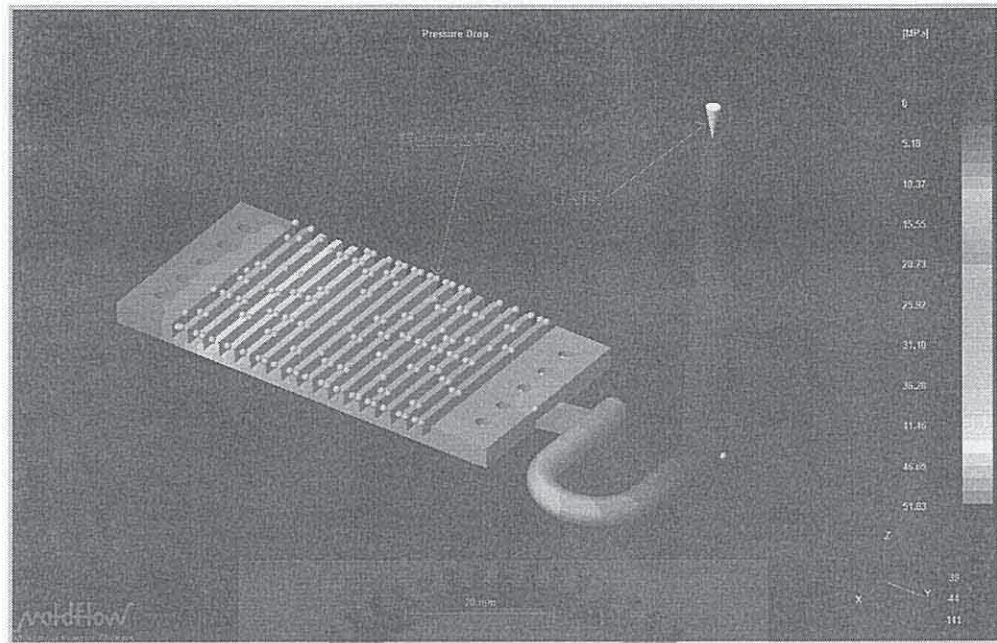


(b1)

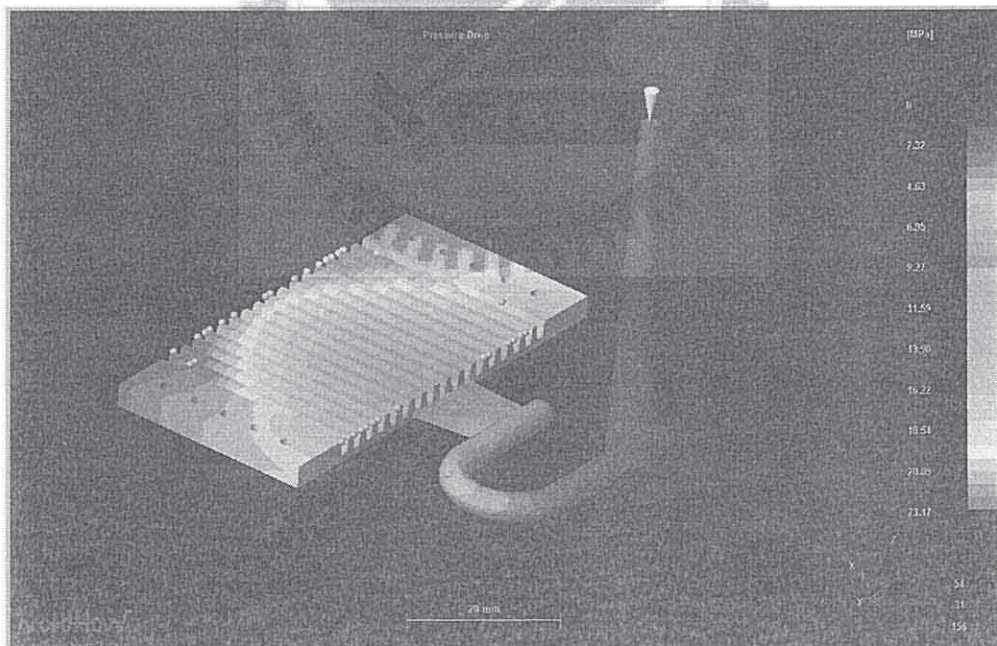


(b2)

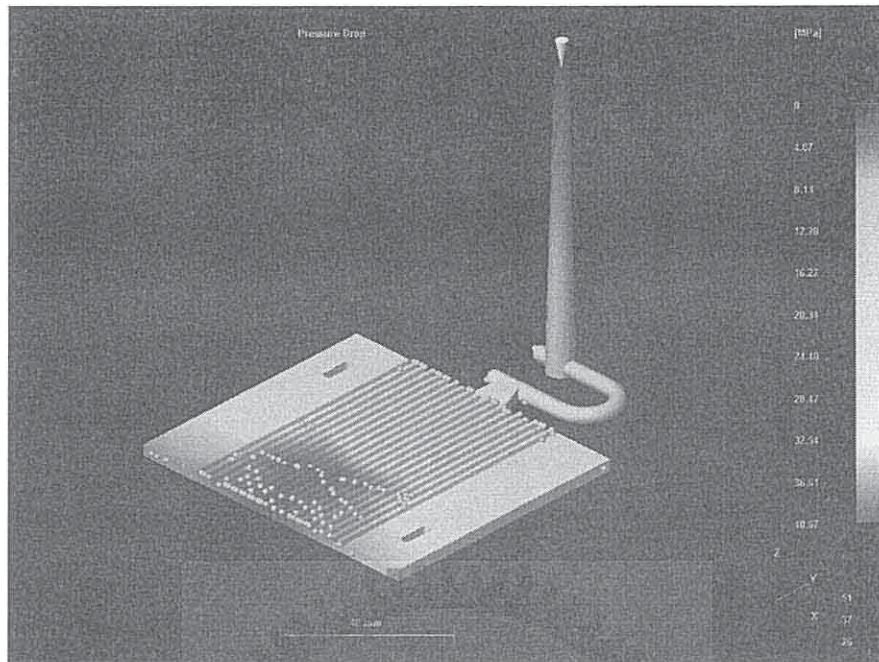
圖 4-1 實際樣品成形及流道口位置



(a)



(b)

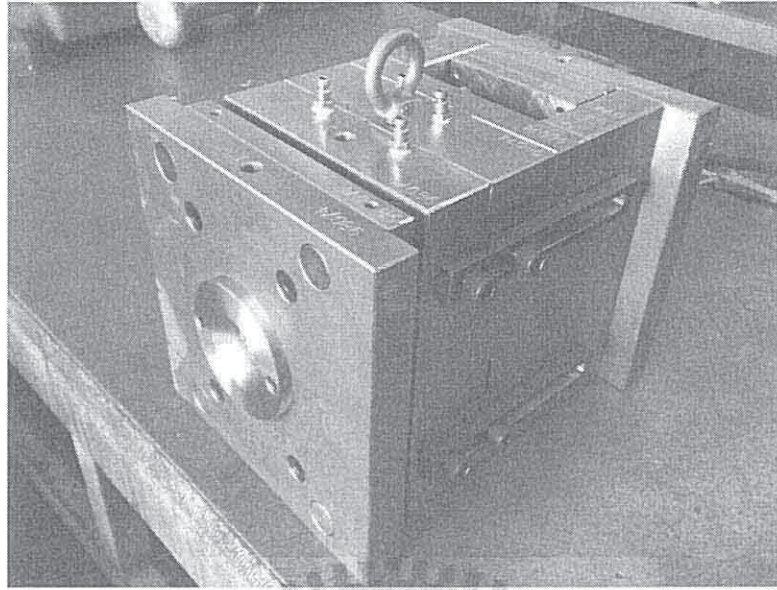


(c)

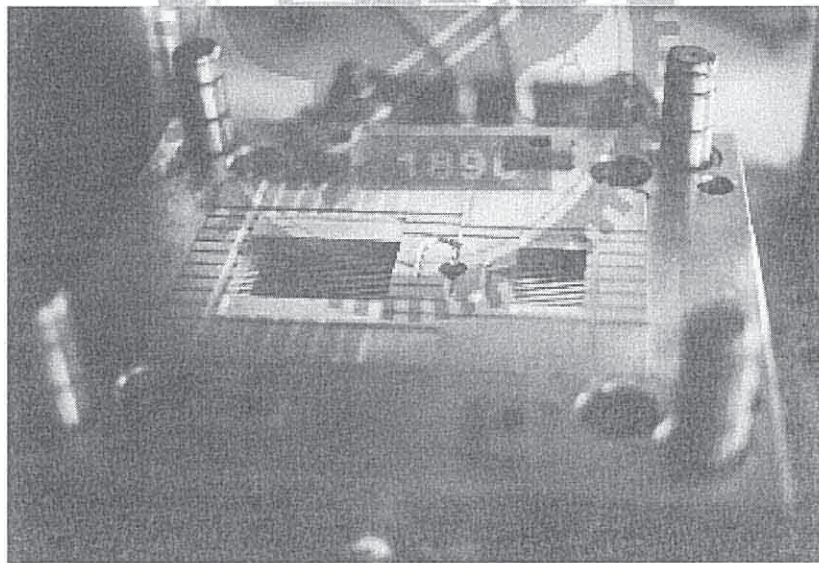
圖 4-2 入道口位置及氣孔位置

4-1-2 射出成形模具設計

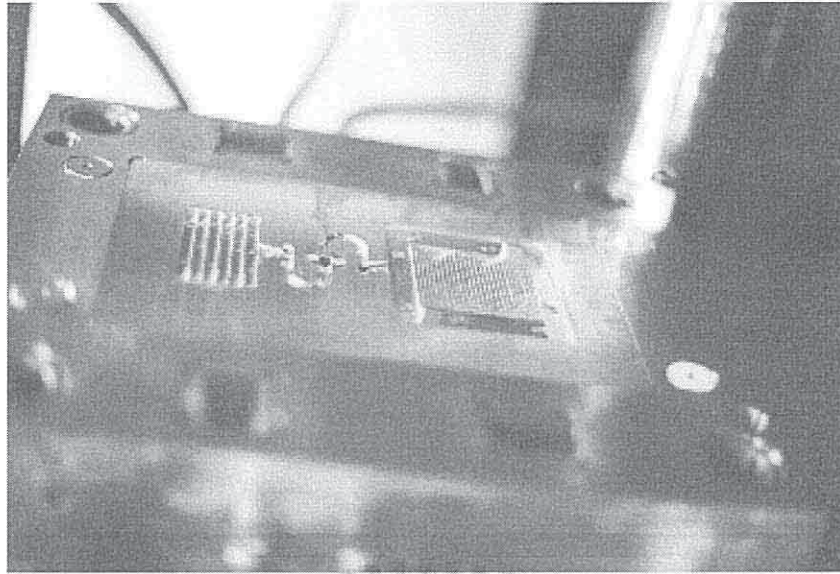
本研究之射出模具以一模兩穴之設計，包括了規格 5*5 及 2*5 兩種雙極板模具實體如圖 4-3 所示，雙極板成形後退模頂出設計如圖 4-4 所示頂針設計，實際射出成形加工及機械手臂取出自動化如圖 4-5 所示，雙極板經由塑料預溶→射料→保壓→冷卻等，整行程約 30 秒一個循環，再由機械手臂取出。經由模流分析及實際射出成形條件如圖 4-6 所示，模流分析依壓降之分佈與實際射出料流動之成形比較，說明射出流體的流動狀態。雙極板冷卻後分樣使用 3D 光學影像量測儀檢驗個部位之成形品如圖 4-7，以卻保成形條件及收縮後尺寸。不同的射出料射出成形品如圖 4-8 所示。



(a) 模具外觀圖



(b) 模具內模正面成形圖



(c) 模具內模反面成形圖

圖 4-3 模具實體圖

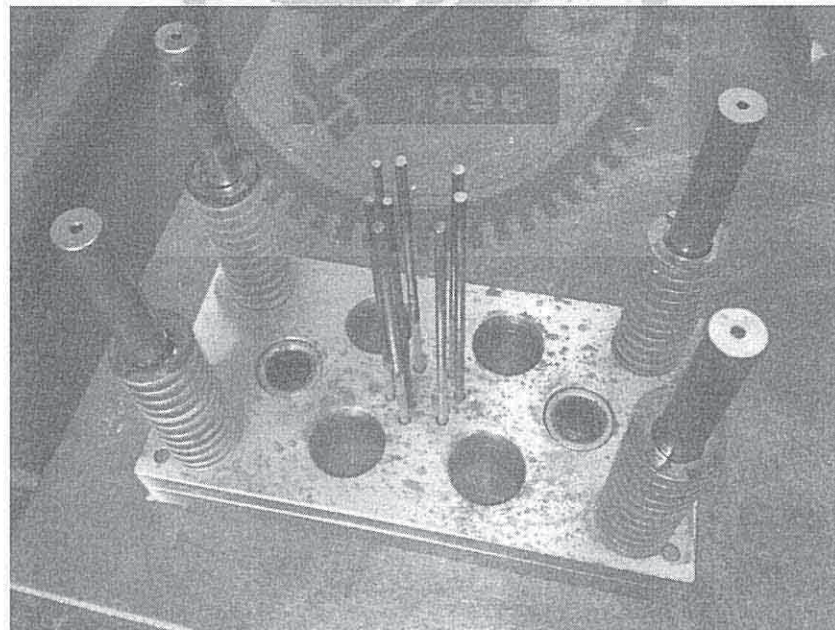


圖 4-4 頂針設計實體圖

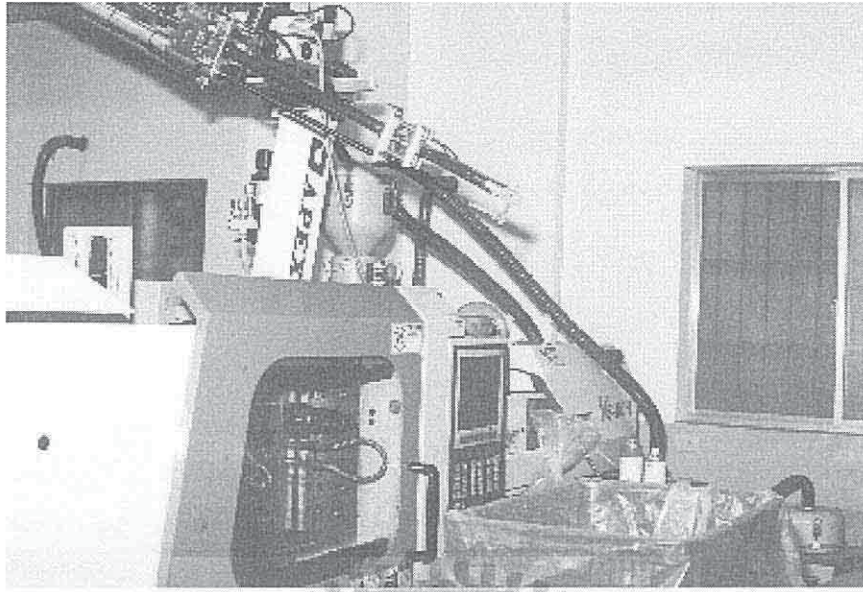
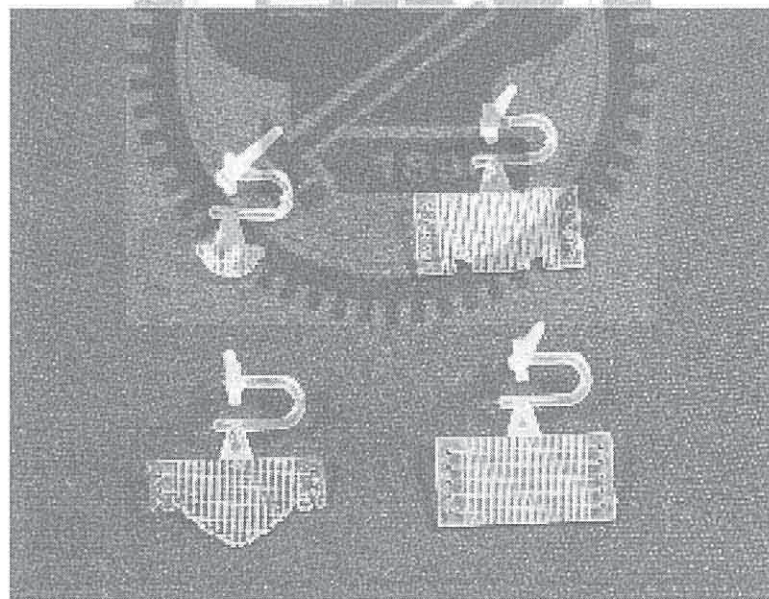
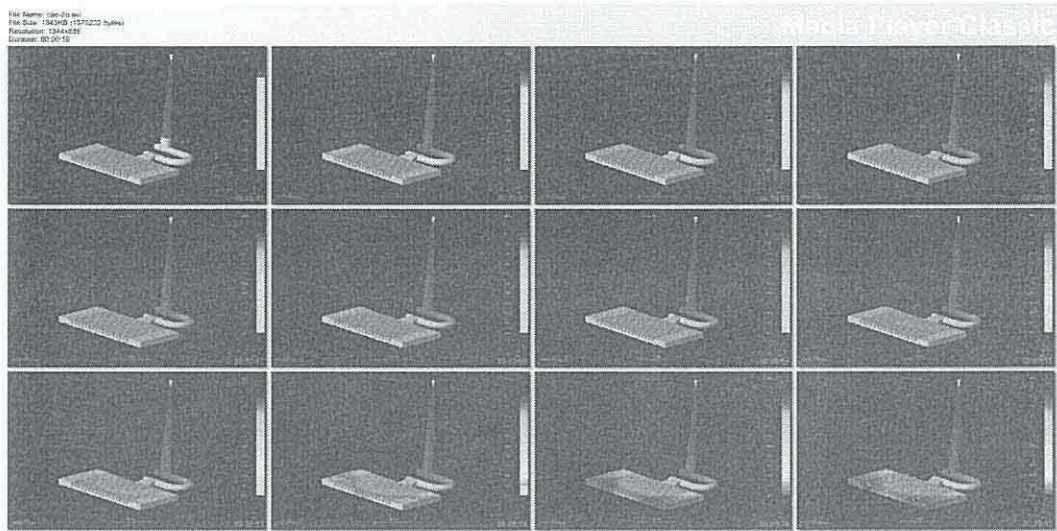


圖 4-5 射出成形及自動化機械手臂

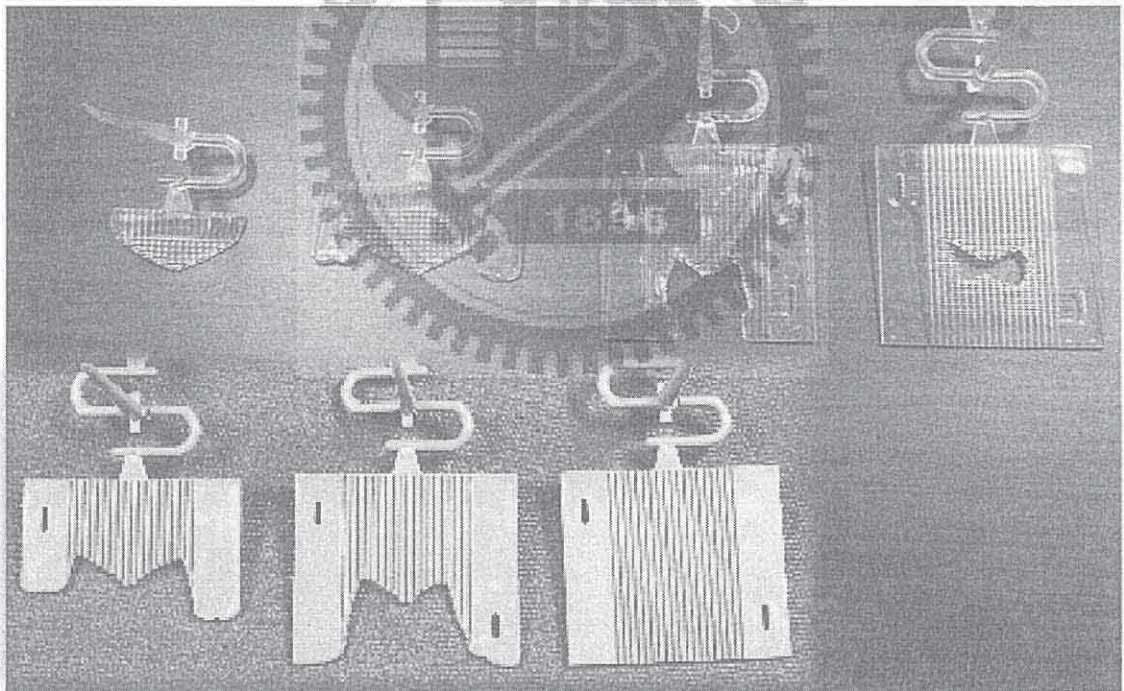


(a) 2*5 雙極板射出成形的流動方式

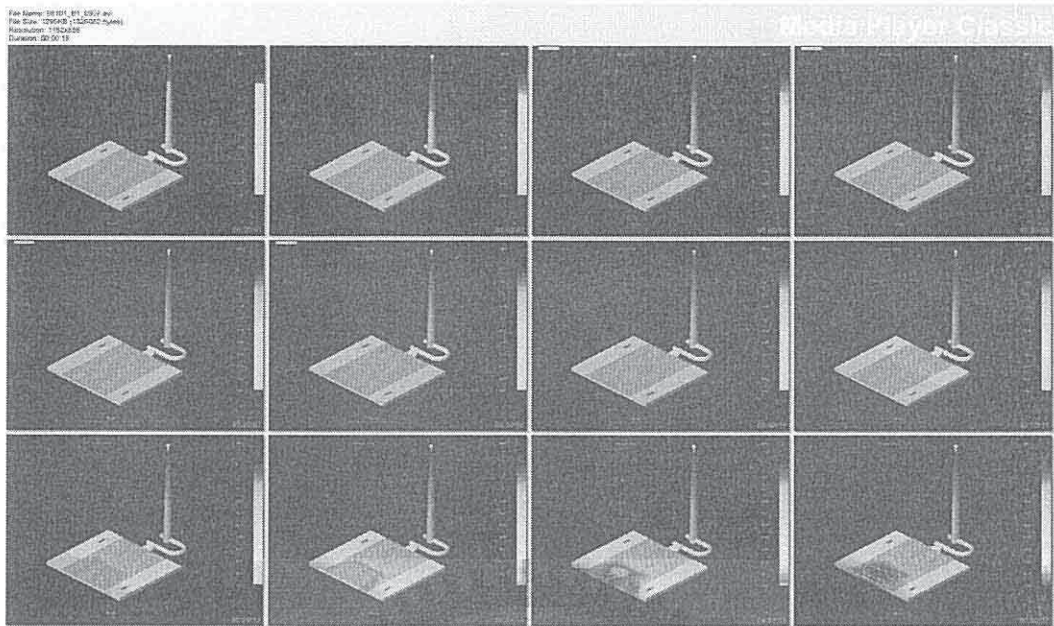
依左上、左下、右上、右下的順序



(b) 2*5 雙極板模流分析

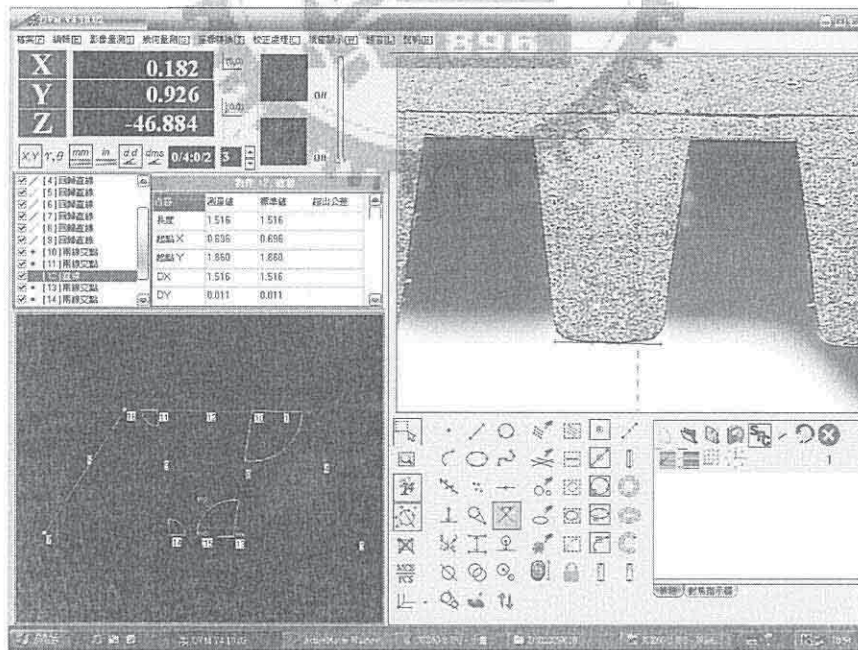


(c) 5*5 雙極板射出成形的流動方式，由左至右順序

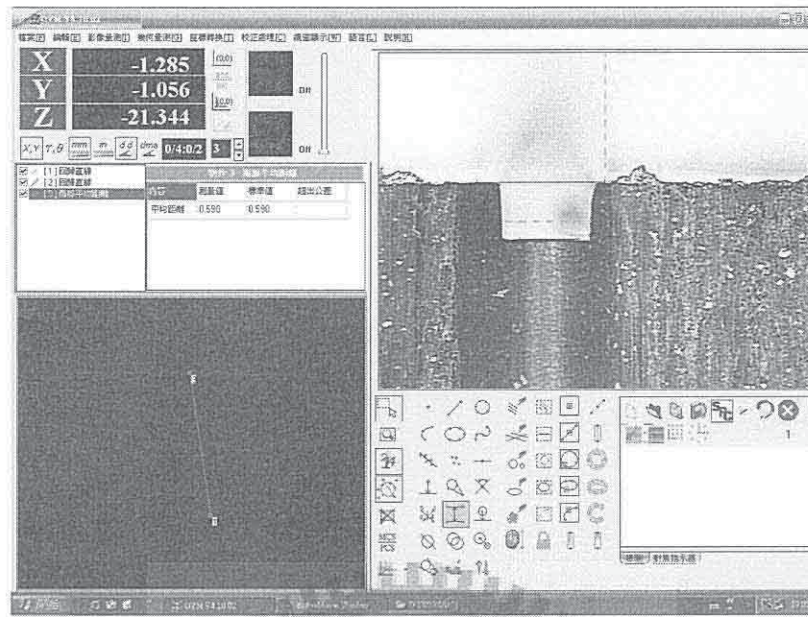


(d) 5*5 雙極板模流分析

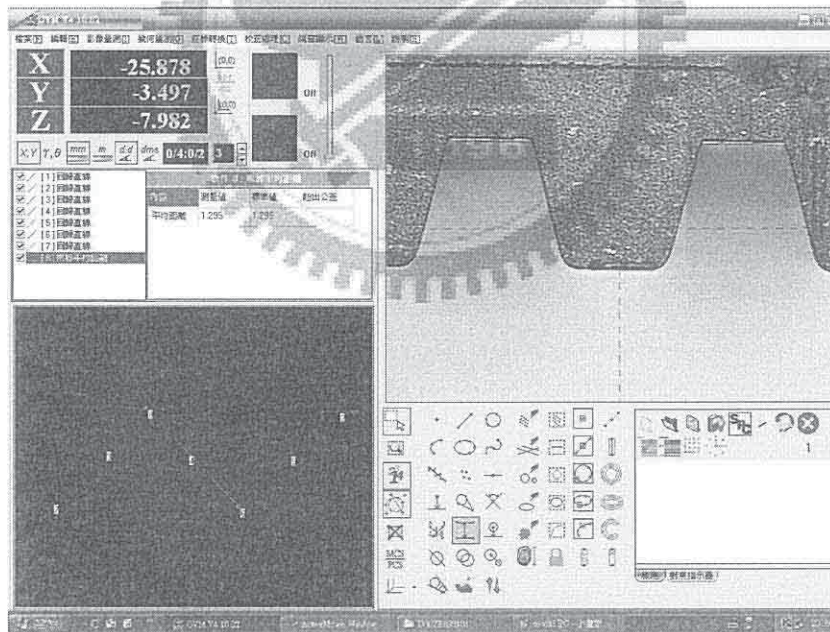
圖 4-6 模流分析壓降之分佈與實際射出料流動之成形比較



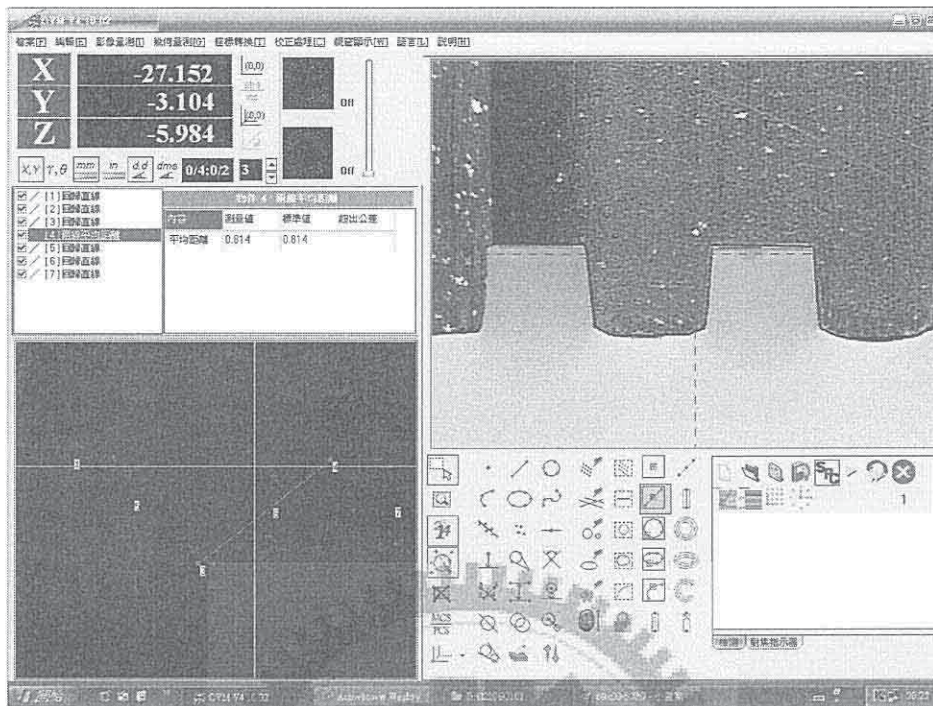
(a) 量測 2*5 規格之空氣極之流道



(b) 量測 2*5 規格之氫氣電極的入口量測

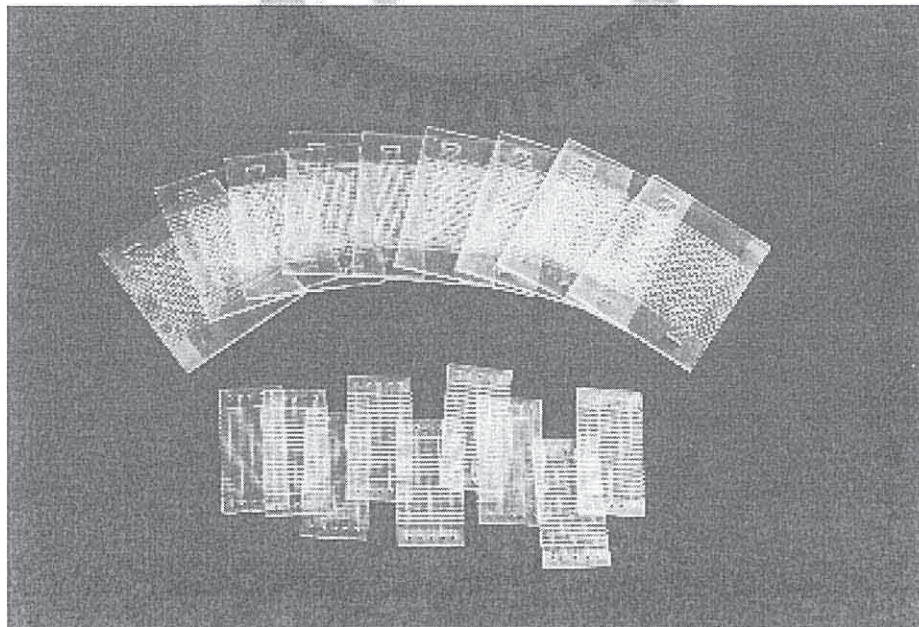


(c) 量測 5*5 規格之空氣極之流道

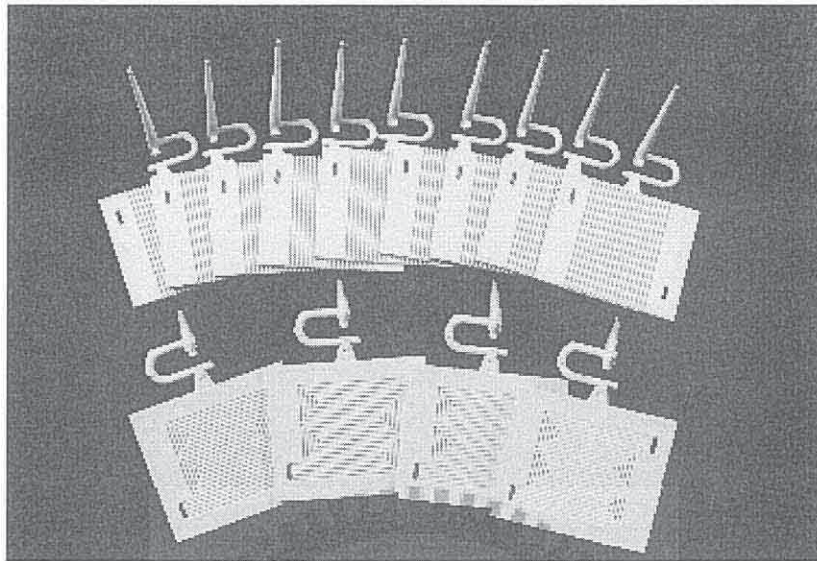


(d) 量測 5*5 規格之氫氣電極的入口量測

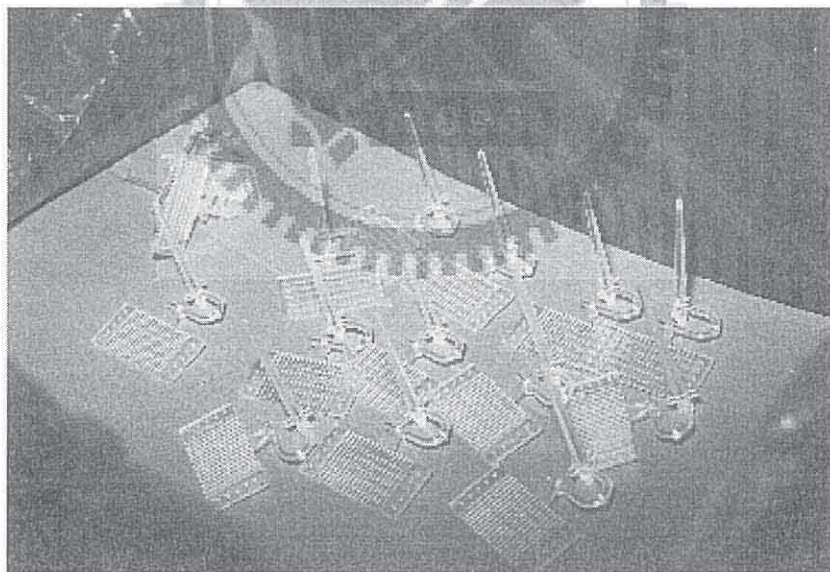
圖 4-7 3D 光學影像量測儀檢驗



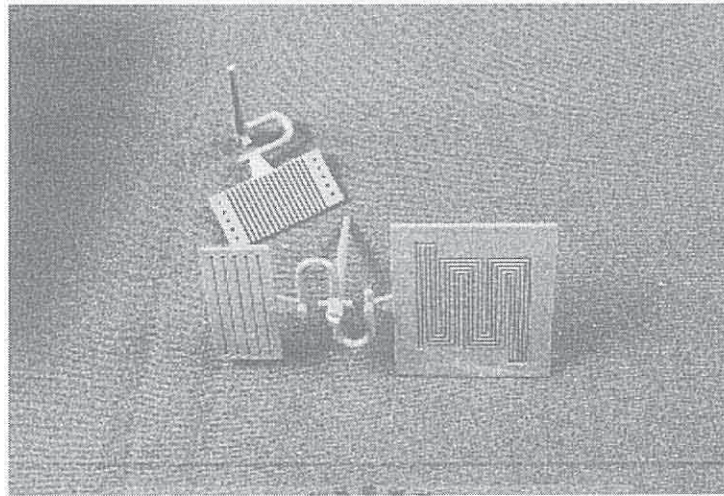
(a) PMMA 雙極板射出成形，規格上 5*5，下 2*5



(b) ABS 雙極板射出成形，規格 5*5



(c) PMMA 雙極板射出成形，規格 2*5



(d) PMMA 加入銅粉，比例 1:0.5

圖 4-8 雙極板射出成形樣品

4-1-3 雙極板表面氧氣電漿前處理表面改質及田口法分析

氧氣電漿(O_2 plasma)最主要的目的是在塑膠表面進行適當處理之改質動作，使其表面產生最佳附著力。附著力理論分析包含界面吸附及潤濕與能量平衡理論、擴散理論(Diffusion Theory)、靜電理論、界面化學鍵結來解釋，其中本實驗以較易觀察之能量平衡理論亦即水滴接觸角試驗作為實驗分析。在影響 O_2 plasma 操作參數如表 4-1 所示，依序為功率、氧氣流量以及時間三個參數，每個參數擁有一個不同的水準，選定標準直交表 $L_9(3^4)$ ，為獲得良好驗證結果，每組實驗分別試驗三次，依序為 Y1、Y2、Y3。在田口實驗法中可得知水滴與介質接觸角大小所代表其意義為附著力能力，當接觸角越小時其附著力值越大，所期許值為望大特性，經由 S/N 關係式可以得出九組實驗數據 S/N 值如表 4-2 所示。PMMA 未經過 O_2 plasma 所拍攝之水滴照片如表 4-3 所示，未改質前水滴接觸角範圍介於 $66^\circ \sim 67^\circ$ ，經

過表面電漿後所拍攝的九組水滴接觸角照片如表 4-4 所示，最佳參數範圍為 $12^{\circ} \sim 14^{\circ}$ [77,88]。

表 4-1 O₂ plasma 操作參數

	Level	1	2	3
A	功率(W)	100	300	500
B	氧氣流量(sccm)	30	50	70
C	時間(min)	1	3	5

(sccm: Standard Cubic Centimeter per Minute)

表 4-2 O₂ plasma 因子配置及實驗數據

Exp.	Control factors			contact angle (degree)			S/N (dB)
	A	B	C	Y1	Y2	Y3	
1	1	1	1	44.4	43.5	42.5	-32.76
2	1	2	2	46.4	45.7	45.5	-33.23
3	1	3	3	49.4	45.6	45.2	-33.40
4	2	1	2	15.1	15.4	12.3	-23.13
5	2	2	3	20.1	17.5	14.4	-24.86
6	2	3	1	39.1	37.1	38.4	-31.64
7	3	1	3	10.6	12.1	13.3	-21.62
8	3	2	1	34.4	33.5	36.9	-30.87
9	3	3	2	22.8	28.3	25.5	-28.18

表 4-3 PMMA 表面未改質水滴接觸角

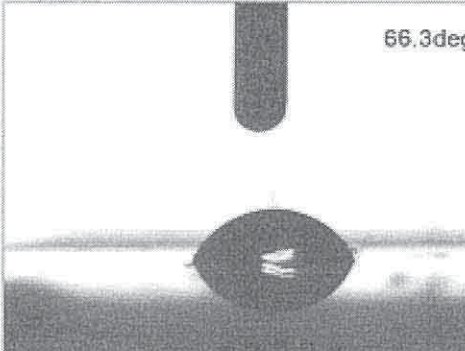
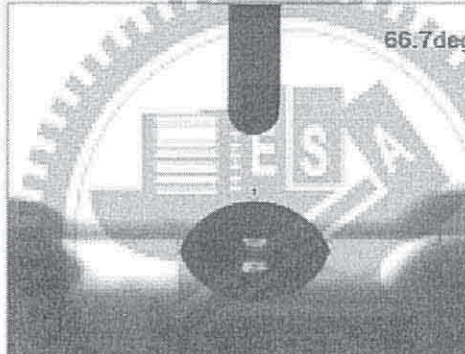
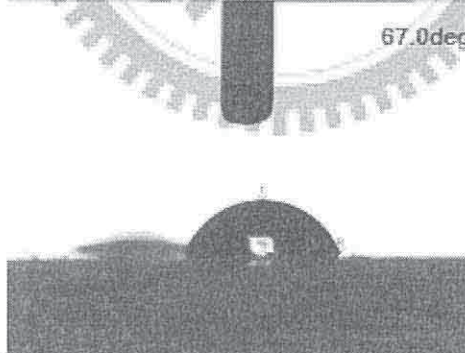
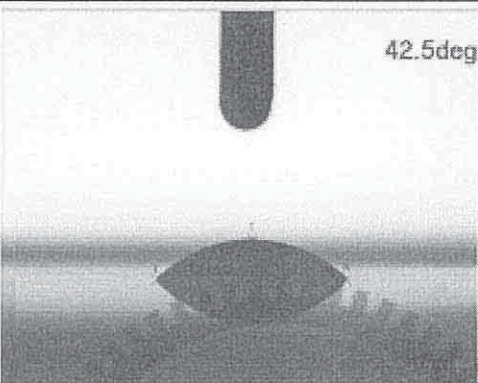
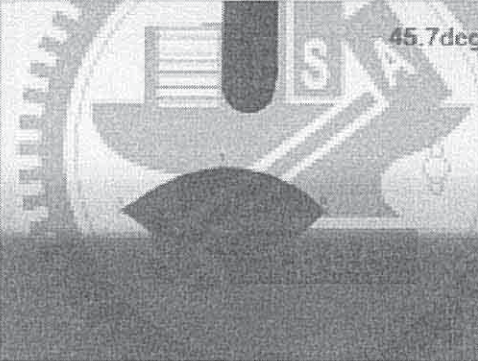
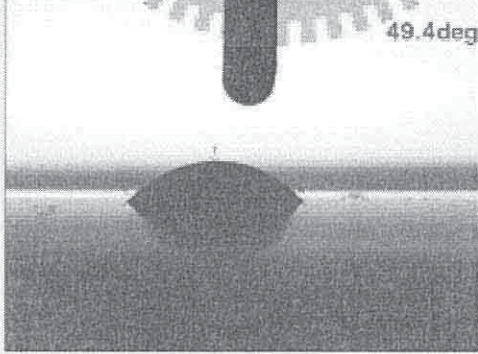
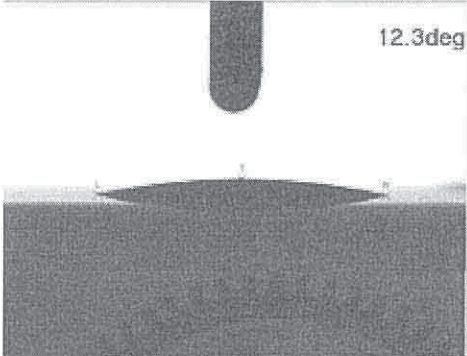
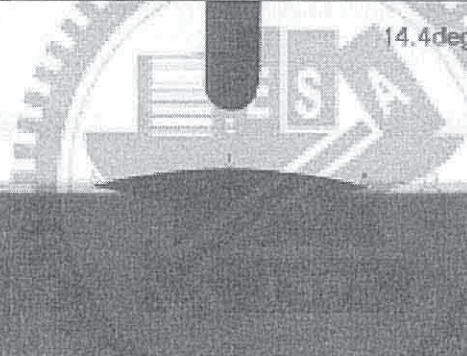
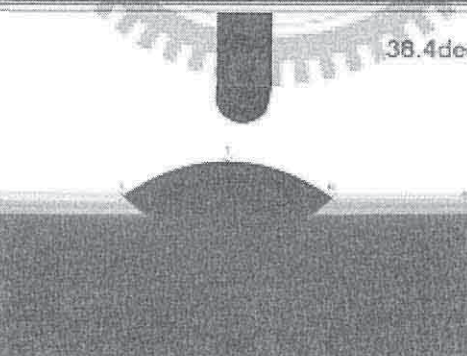
編號	圖片	角度
01		66.3deg
02		66.7deg
03		67.0deg

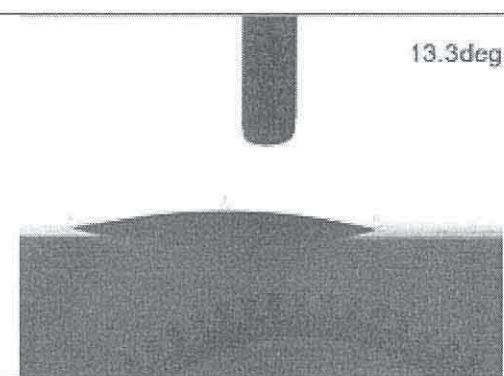

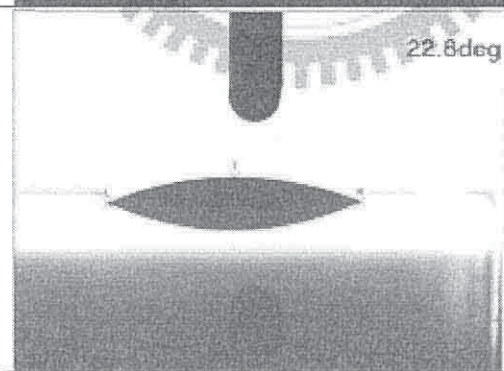
表 4-4 PMMA O₂ plasma 改質後水滴接觸角

編號	圖片	角度
01	 <p>42.5deg</p>	42.5deg
02	 <p>45.7deg</p>	45.7deg
03	 <p>49.4deg</p>	49.4deg

續表 4-4 PMMA O₂ plasma 水滴接觸角

編號	圖片	角度
04		12.3deg
05		14.4deg
06		38.4deg

續表 4-4 PMMA O₂ plasma 水滴接觸角

編號	圖片	角度
07		13.3deg
08		36.9deg
09		22.8deg

取 S/N 值對應各參數之水準數最高者，即為功率 300W、氧氣流量 30sccm、操作時間 5min 為其最佳的品質特性如圖 4-9 所示，因此最佳參數設定即為表 4-5 所示，圖 4-10 為以此參數條件進行表面改質後所拍攝的水滴接觸角 9.7° ，因此可得以驗證其參數設定之可靠度。利用變異分析如表 4-6 所示可以評估出實驗誤差，計算後可得出在功率、氧氣流量及時間在此實驗中影響的權重比例為 59.77%、19.46%、19.63%，誤差所佔比例為 1.14% 與其他參數相比幾乎可以忽略不計，因此可以認為此三項參數足以影響實驗結果。

表 4-5 O₂ plasma 最佳條件參數

最佳化條件：300w, 30sccm, 5min					
Control factors			contact angle (degree)		
A	B	C	Y1	Y2	Y3
2	1	3	11.5	10.9	9.7

表 4-6 O₂ plasma 參數權重表

Factor	Degree of freedom	Sum of Square	Variance	Contribution (%)
A	2	956.13	478.06	59.77
B	2	311.22	155.61	19.46
C	2	313.97	156.98	19.63
Error	2	18.29	9.15	1.14
Total	8	1599.61		100.00

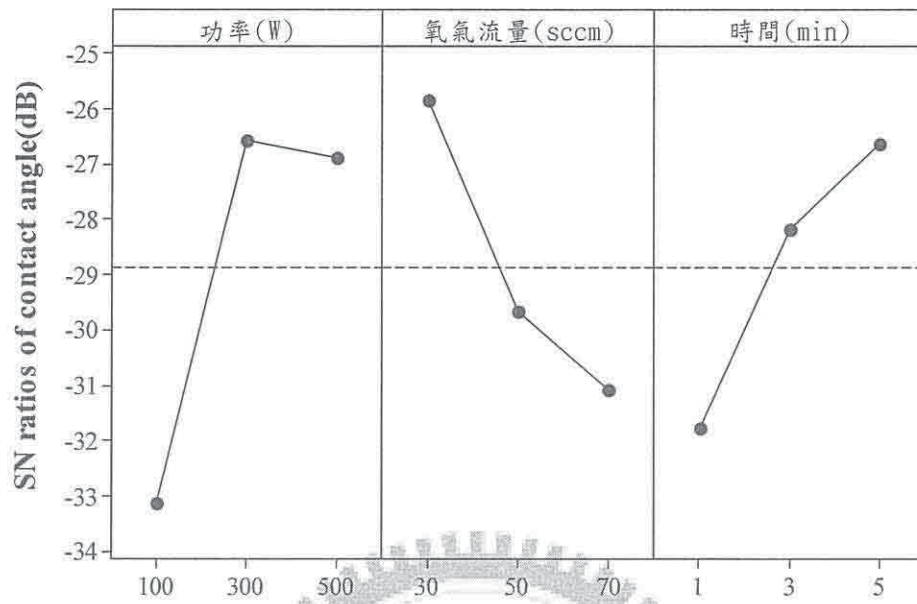


圖 4-9 O_2 plasma 各因子對 S/N 比的反應圖

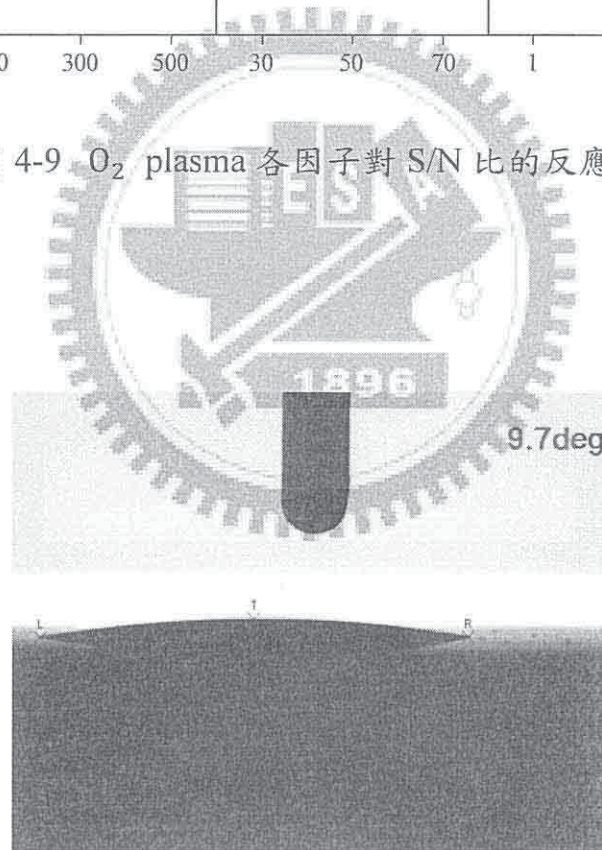


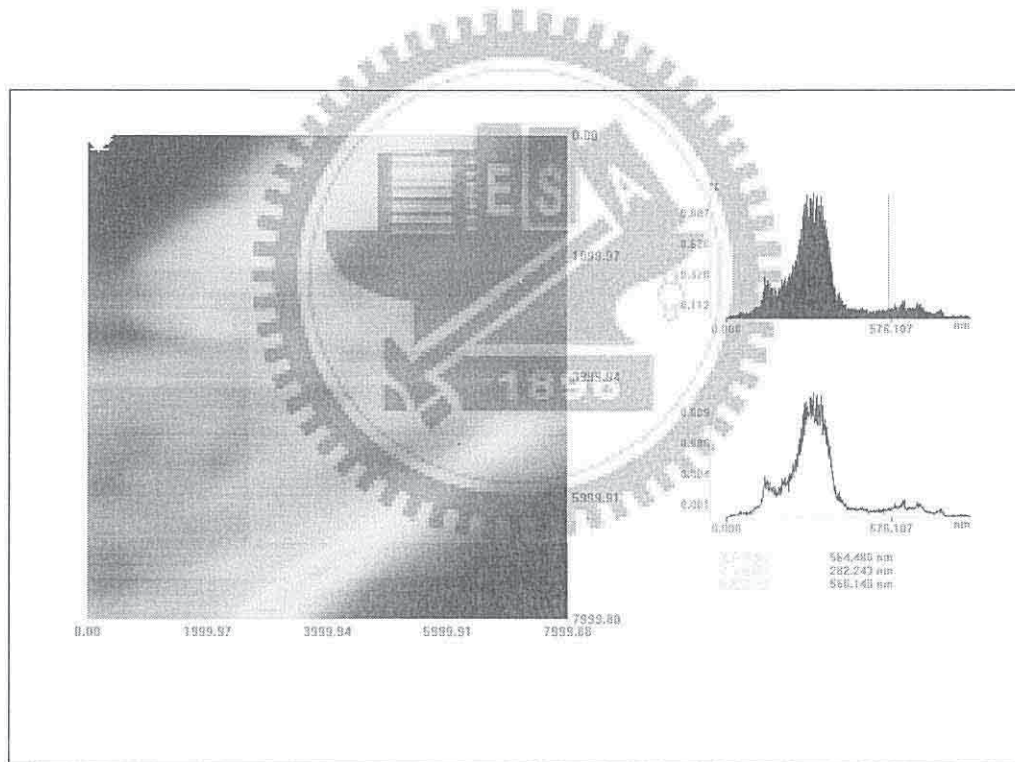
圖 4-10 PMMA O_2 plasma 最佳條件水滴試驗圖

4-1-4 PMMA 表面粗糙度量測

經由脫脂等前處理之 PMMA 板，並未對其表面進行任何改質所量測出 AFM 表面粗糙度分析如圖 4-11 所示、立體圖像如圖 4-12 所示，掃描範圍 8000nm*8000nm 之間，其表面起伏度小，外觀結構趨近平滑，其最大粗糙度為 848.4nm。

為增加鍍層與基板更多接觸面積，利用機械粗化方式改變表面特性，機械粗化後表面 AFM 粗糙度分析如圖 4-13 所示，立體影像如圖 4-14 所示，其掃描範圍為 10000nm*10000nm，最大粗糙度為 19823.9nm。

圖



4-11 未改質之 PMMA 板表面 AFM 粗糙度分析

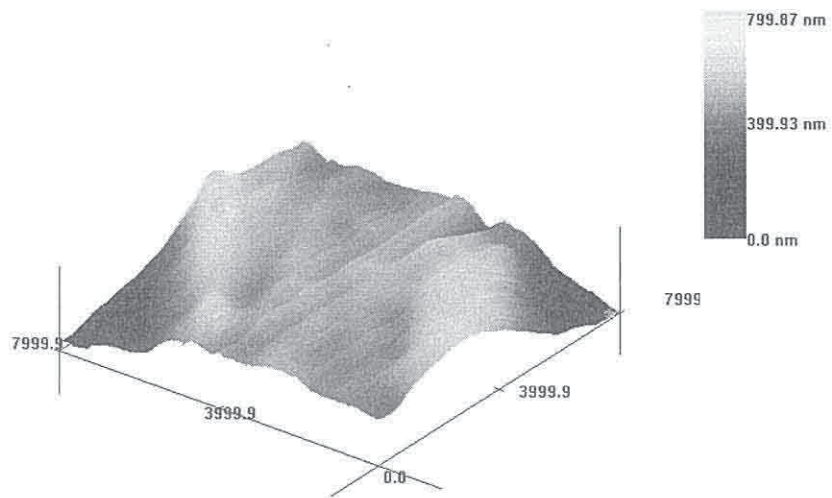


圖 4-12 未改質之 PMMA 板表面 AFM 立體影像

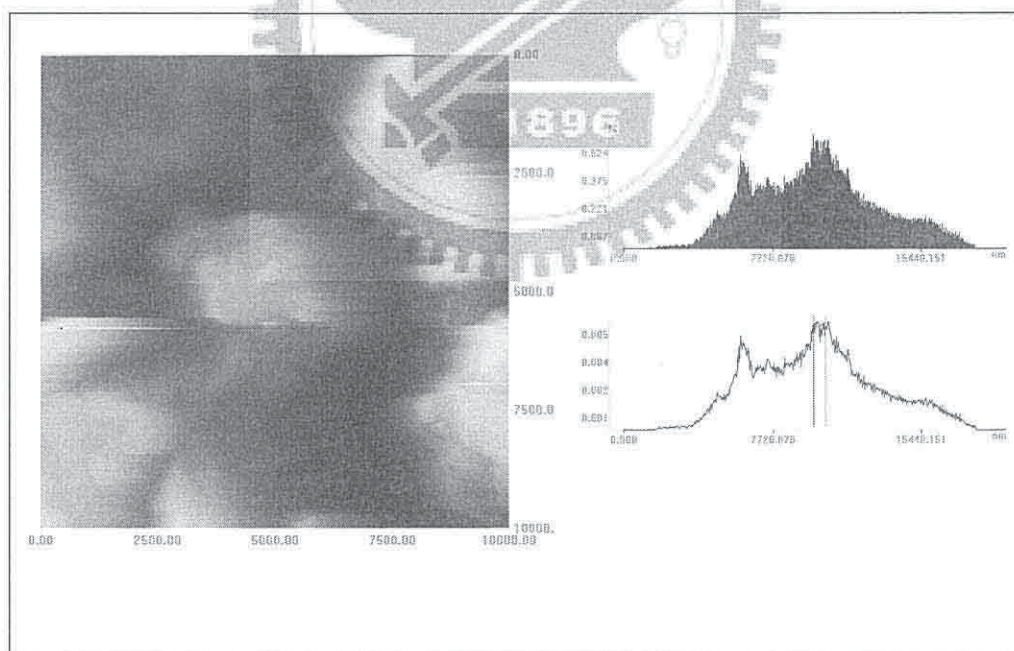


圖 4-13 機械粗化改質之 PMMA 表面 AFM 粗糙度分析

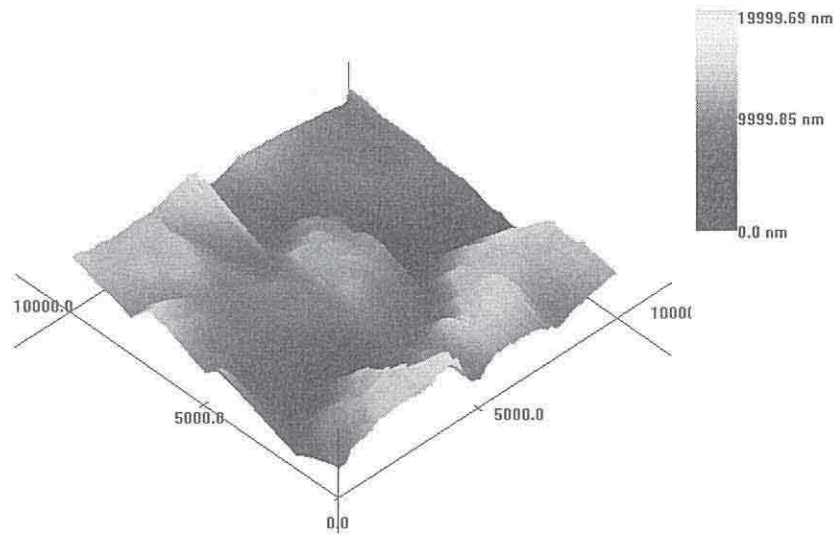


圖 4-14 機械粗化改質之 PMMA 表面 AFM 立體影像

針對 PMMA 板表面進行的機械粗後，經由電鍍銅增厚，是將塑膠材上之表面，利用蒸鍍銅層後(3000Å)，再以傳統之電鍍增加至所需之厚度，再以原子力顯微鏡掃出之 3D 噴砂壓克力塊材表面所繪出之一次銅層及電鍍增厚層預期圖，如圖 4-15 所示。從分子動力學模型探討，PMMA 的分子結構當中，長鍊形的分子結構，經由表面機械力噴砂，形成表面不平整的形貌，銅沉積在表面的結合方式如圖 4-16 所示，說明銅在不同的表面下沉積的狀況。

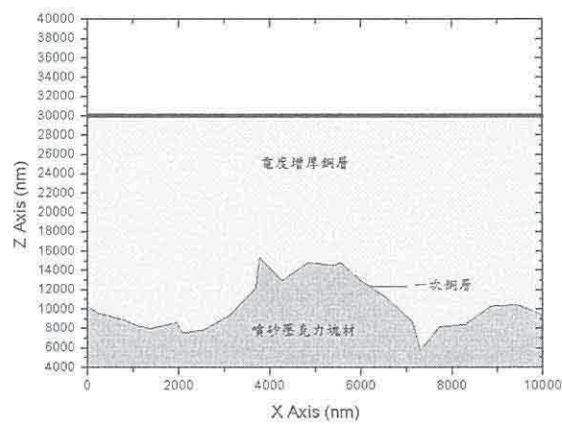
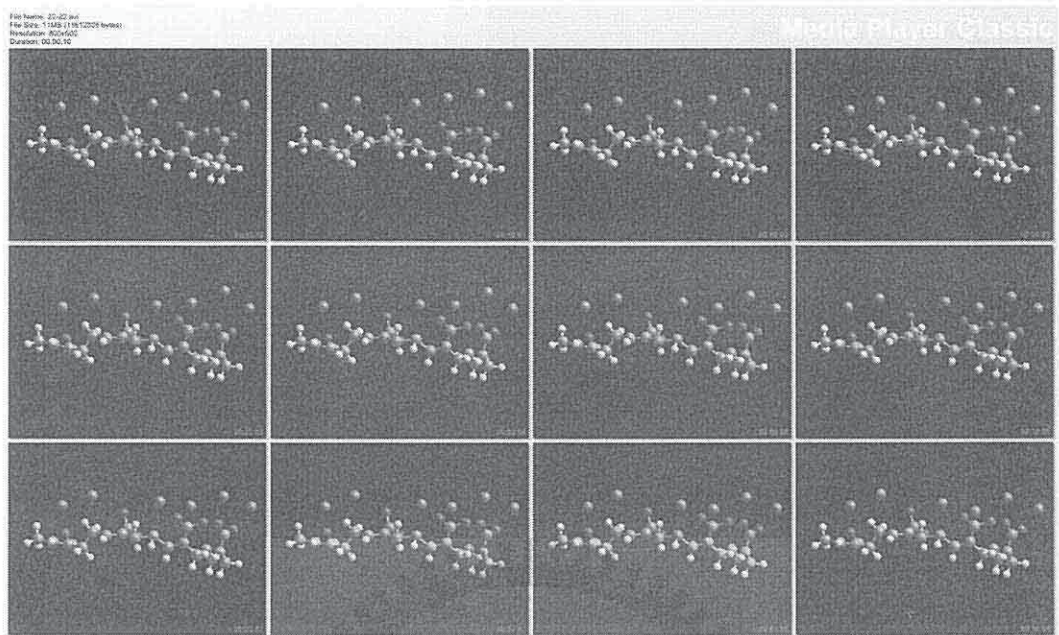
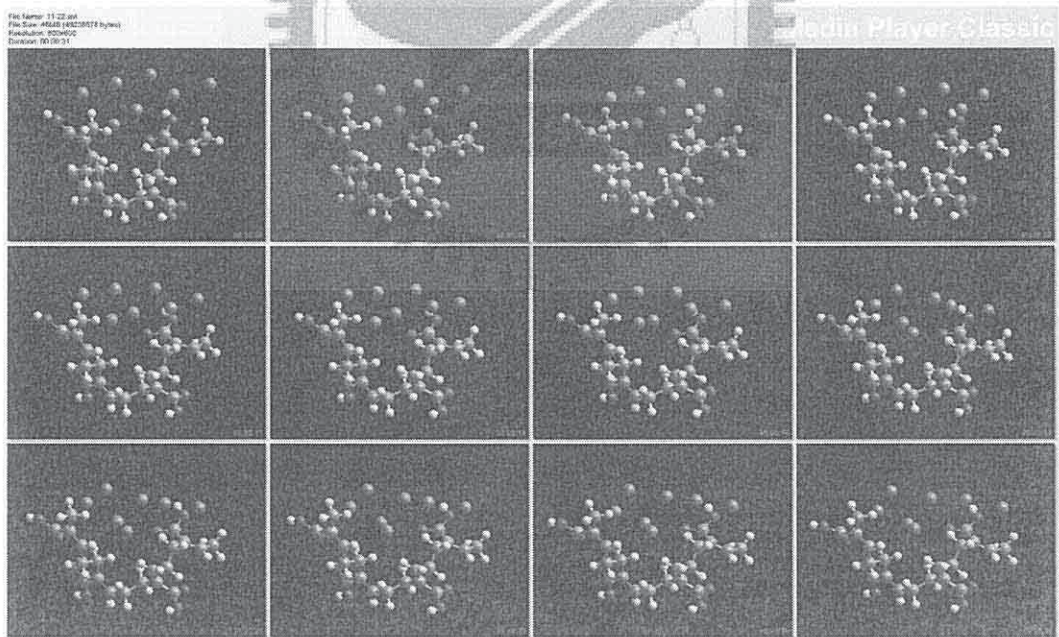


圖 4-15 金屬化噴砂壓克力塊材剖面示意圖



(a) 表面未改質之分子動力示意圖



(b) 機械力噴砂表面之分子動力示意圖

圖 4-16 分子動力學探討銅及 PMMA 沉積狀況示意圖

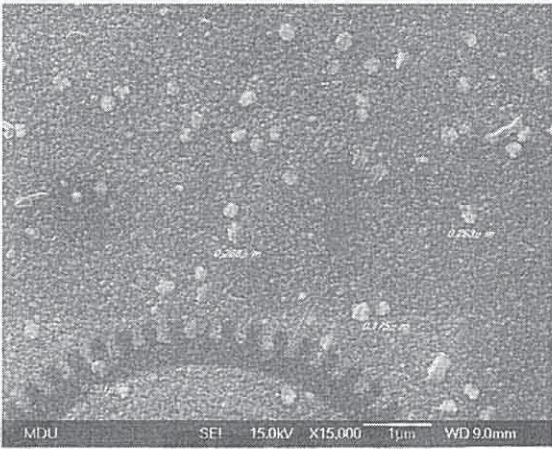
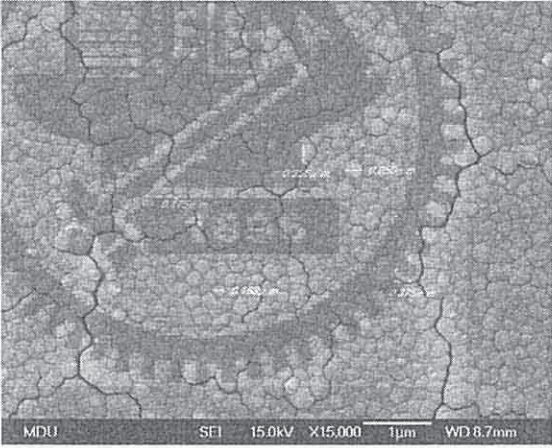
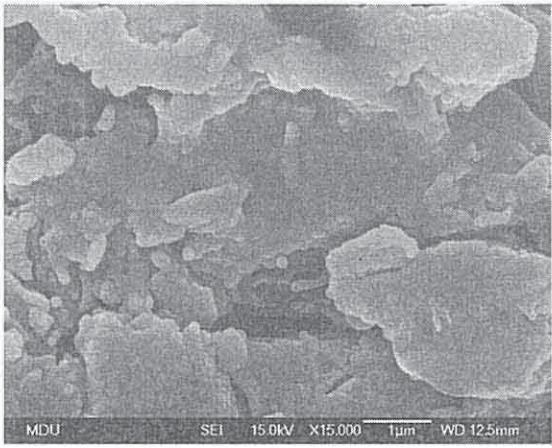
4-1-5 第一層銅表面鍍層分析

本實驗是由明道大學材料科學與工程學系之貴儀中心所進行，分別以 15kV 之操作電壓進行三種不同表面改質處理之 PMMA 板顯微結構拍攝，拍攝倍率為 15000 倍率。未改質 PMMA 濺鍍銅薄膜 SEM 分析、O₂ plasma 改質 PMMA 濺鍍銅薄膜 SEM 分析、機械粗化改質 PMMA 濺鍍銅薄膜 SEM 分析如表 4-7 所示。

觀察表面未改質製程其薄膜表面顯得較為緊密，並可清晰看出晶核成長結構相接形成連續薄膜。經由 O₂ plasma 改質製程之薄膜結構，在其觀察上可以清楚看到薄膜形成過程中，受到自由基吸引的部分造成薄膜與薄膜之間有明顯的區隔間隙。表面經由前處理機械粗化改質之薄膜呈現不規則片狀分佈，鍍膜以堆疊方式相互沉積。

依據薄膜成長模式來說明[83,84]，由於表面未經過改質處理因此薄膜生長模式相較於其餘兩種製程其沉積物質之間較傾向彼此相互鍵結，此成長模式類似島狀生長 (Volmer-Weber)。O₂ plasma 改質造成表面具有自由基分佈，因此被沉積物質的原子傾向於與基材原子鍵合，薄膜從成核階段開始即採取二維擴展模式，成長模式類似層狀生長 (Frank-van Eerwe)。機械粗化改質薄膜成長模式類似先層狀而後島狀的複合生長 (Stranski-Krastanov)，其生長表面是表面能比較高的晶面，因此為了降低表面能，薄膜力圖將曝露的晶面改變成低能面，因而薄膜在生長到一定厚度之後，生長模式會由層狀模式向島狀模式轉變[88]。

表 4-7 SEM 分析結果表

試片名稱	SEM 表面結構圖	操作 條件
未改質		15kV 15000 倍
O ₂ plasma 改質		15kV 15000 倍
機械粗化改質		15kV 15000 倍

4-1-6 二次鍍層金表面分析

電鍍金薄膜後的 PMMA 試片進行量測，依兩種不同改質方法的試片均經過 25°C、50°C、80°C、100°C、120°C 等五種不同溫度加熱過後，再對其做 AFM 量測，藉此探討兩種改質對於鍍膜表面粗糙度的不同以及 PMMA 經過加熱之後其表面粗糙度之影響、表面粗糙度與阻抗之間的關係，以及電鍍金薄膜表面披覆狀況之比較。

O₂ plasma 表面改質電鍍金薄膜之 AFM 如圖 4-18 至 4-21 所示，其掃描範圍為 10000nm × 10000nm，掃描高度 25°C、50°C、80°C、100°C 等四種溫度為 1000nm，120°C 則是 3000nm。機械粗化表面改質電鍍金薄膜之 AFM 如圖 4-22 至 4-26 所示，掃描範圍是 10000nm × 10000nm，掃描高度 25°C、50°C、100°C、120°C 等四種溫度為 5000nm，80°C 則是 3000nm。這兩種表面改質厚之鍍膜粗糙度分析如表 4-8 所示，一般來說 O₂ plasma 表面改質之 Ra 值均較機械粗化表面改質來的小及平坦[90]。

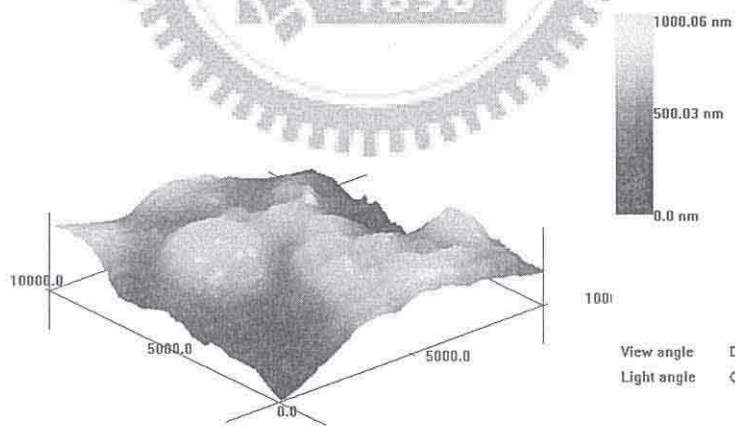


圖 4-17 O₂ plasma 改質之表面電鍍金薄膜 AFM 立體影像(25°C)

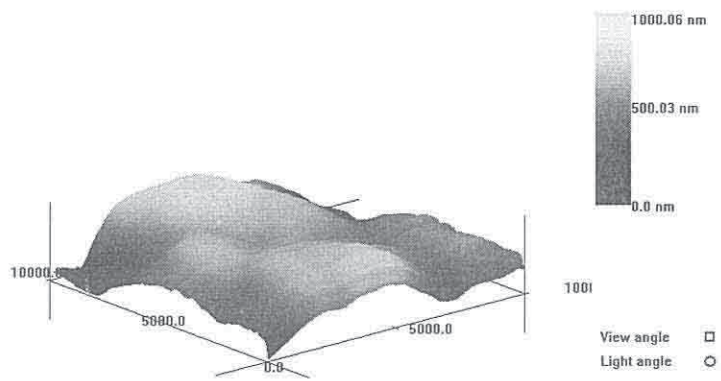


圖 4-18 O₂ plasma 改質之表面電鍍金薄膜 AFM 立體影像(50°C)

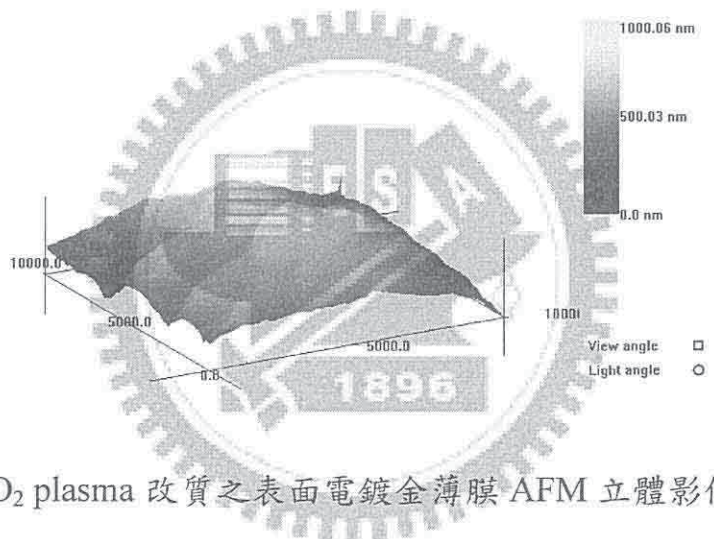


圖 4-19 O₂ plasma 改質之表面電鍍金薄膜 AFM 立體影像(80°C)

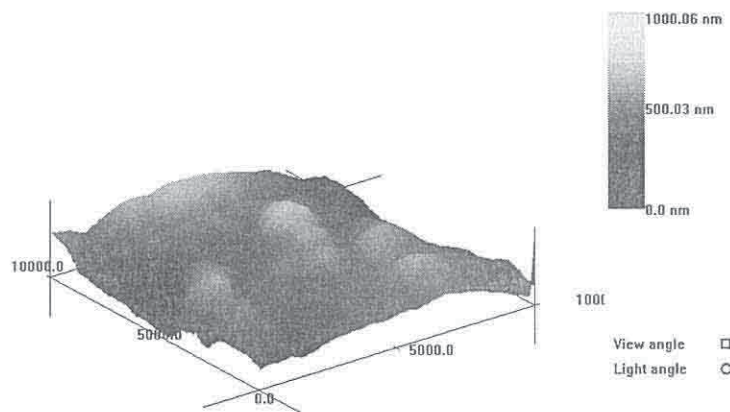


圖 4-20 O₂ plasma 改質之表面電鍍金薄膜 AFM 立體影像(100°C)

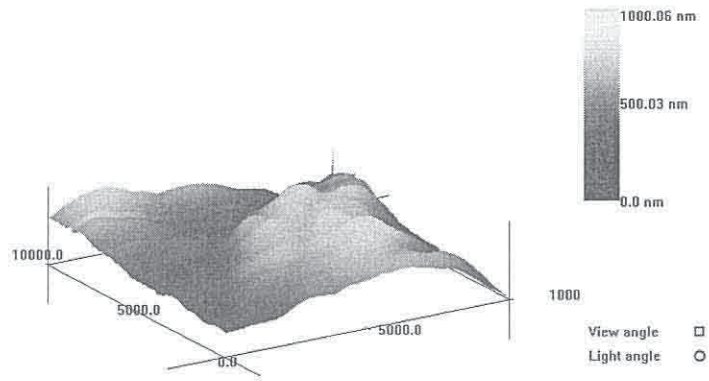


圖 4-21 O₂ plasma 改質之表面電鍍金薄膜 AFM 立體影像(120°C)

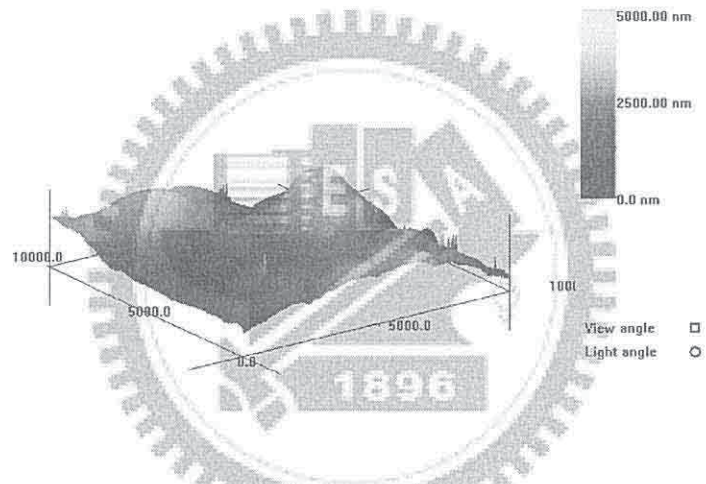


圖 4-22 機械粗化改質之表面電鍍金薄膜 AFM 立體影像(25°C)

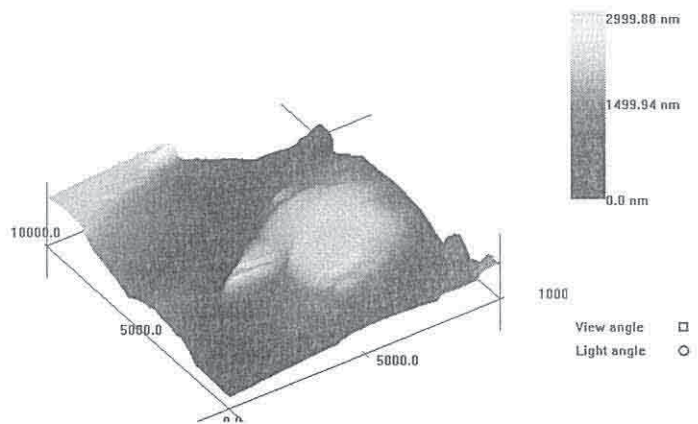


圖 4-23 機械粗化改質之表面電鍍金薄膜 AFM 立體影像(50°C)

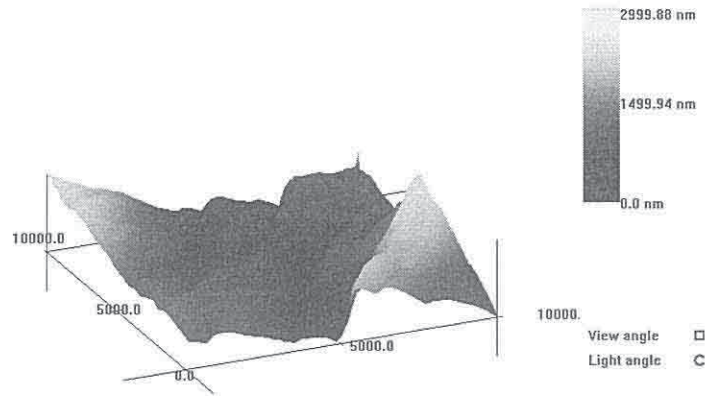


圖 4-24 機械粗化改質之表面電鍍金薄膜 AFM 立體影像(80°C)

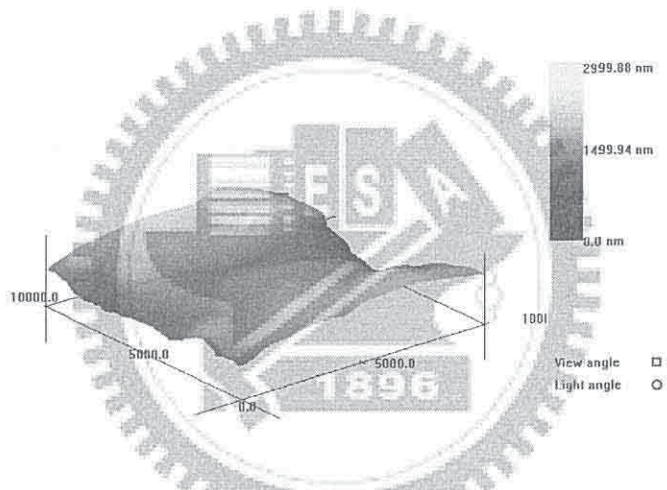


圖 4-25 機械粗化改質之表面電鍍金薄膜 AFM 立體影像(100°C)

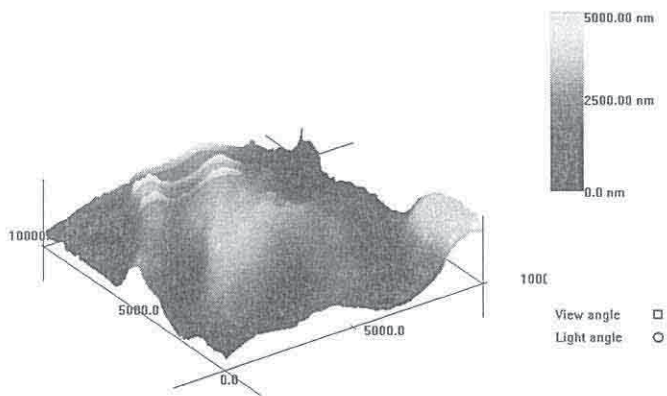

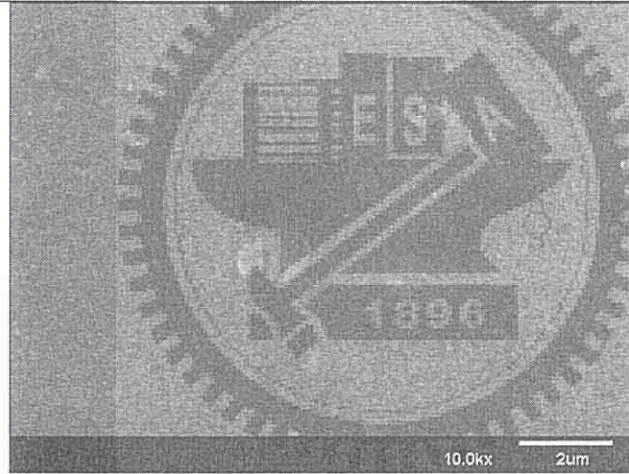



圖 4-26 機械粗化改質之表面電鍍金薄膜 AFM 立體影像(120°C)

表 4-8 表面改質製程之粗糙度分析整理表

試片名稱	R _a	R _{ms}	R _{max}
O ₂ plasma 改質 (25°C)	102nm	124.682nm	653.076nm
O ₂ plasma 改質 (50°C)	65.764nm	84.692nm	477.600nm
O ₂ plasma 改質 (80°C)	96.295nm	123.051nm	773.621nm
O ₂ plasma 改質 (100°C)	63.980nm	84.022nm	652.771nm
O ₂ plasma 改質 (120°C)	85.555nm	97.525nm	631.714nm
機械粗化改質 (25°C)	92.732nm	116.298nm	742.798nm
機械粗化改質 (50°C)	295.828nm	364.112nm	1784.058nm
機械粗化改質 (80°C)	247.809nm	329.211nm	1976.318nm
機械粗化改質 (100°C)	210.048nm	270.260nm	1814.880nm
機械粗化改質 (120°C)	169.025nm	201.440nm	1022.644nm

本實驗操作是由國家奈米研究院所進行，分別以 25KV 之操作電壓對兩種不同表面改質處理經不同溫度加熱過後之 PMMA 板顯微結構進行拍攝，拍攝的倍率分別為 O₂ plasma 10000 倍以及機械粗化 1000 倍。不同溫度之 O₂ plasma 表面改質之電鍍金薄膜和機械粗化表面改質之電鍍金薄膜 SEM 分析如圖 4-27 與圖 4-28 所示[91]。

試片 溫度	SEM 表面結構	操作 條件
25°C		25KV 10000 倍
50°C		25KV 10000 倍
80°C		25KV 10000 倍

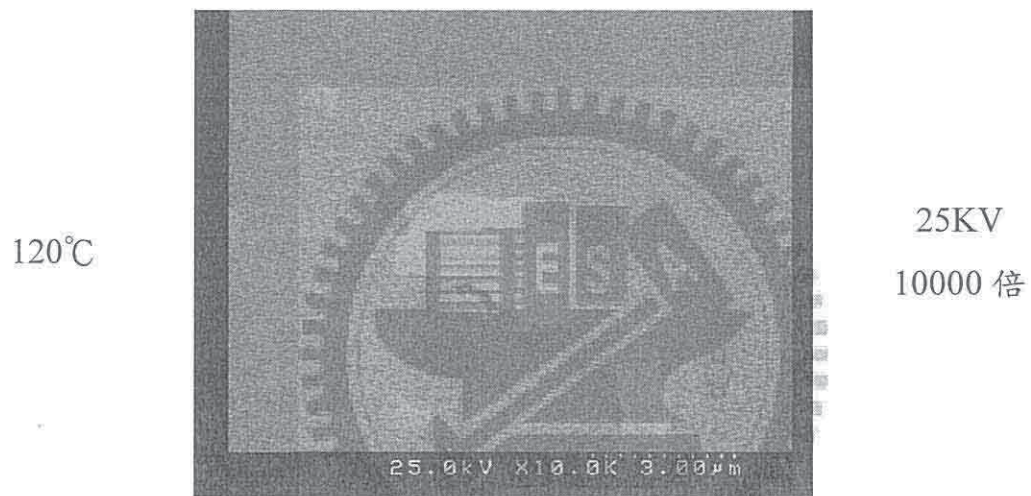
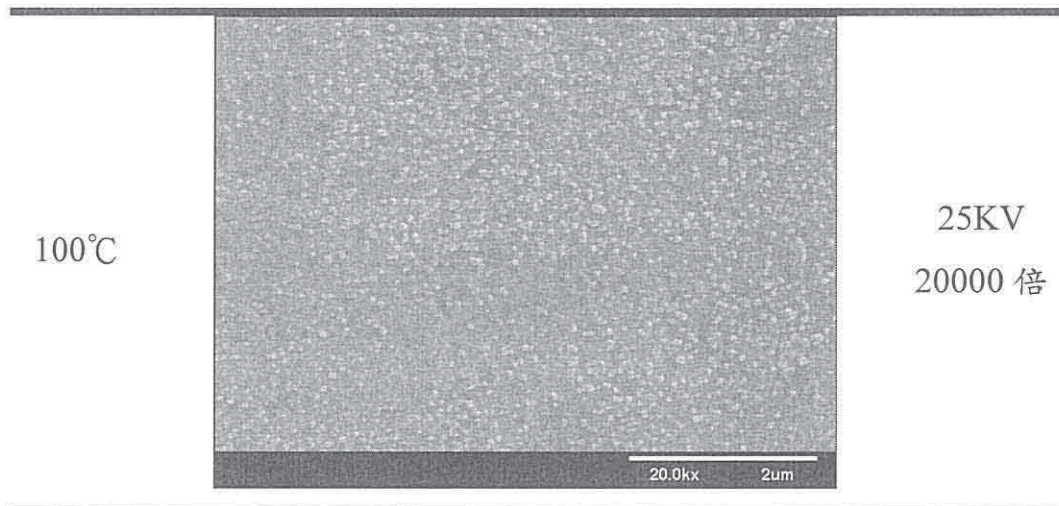
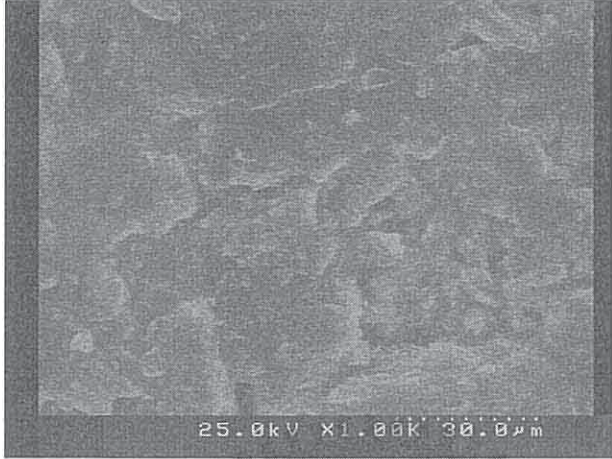
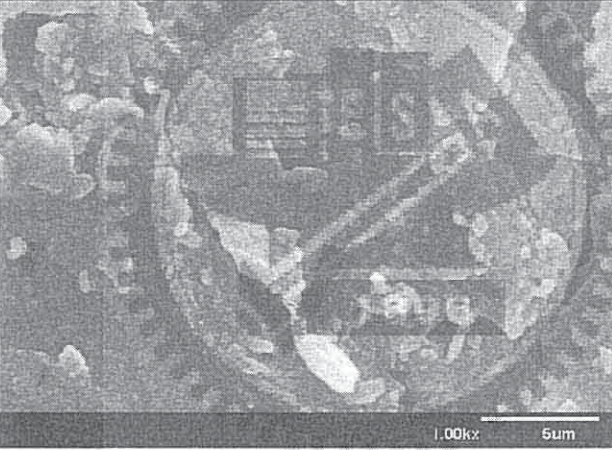
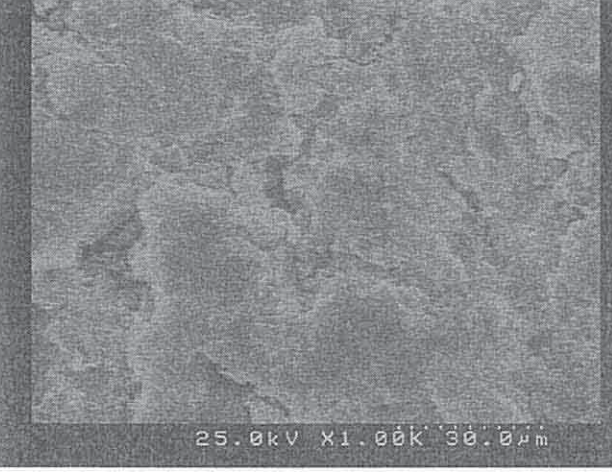


圖 4-27 O_2 plasma 表面改質 PMMA 電鍍金薄膜 SEM 分析

試片 溫度	SEM 表面結構	操作 條件
25°C		25KV 1000 倍
50°C		25KV 1000 倍
80°C		25KV 1000 倍

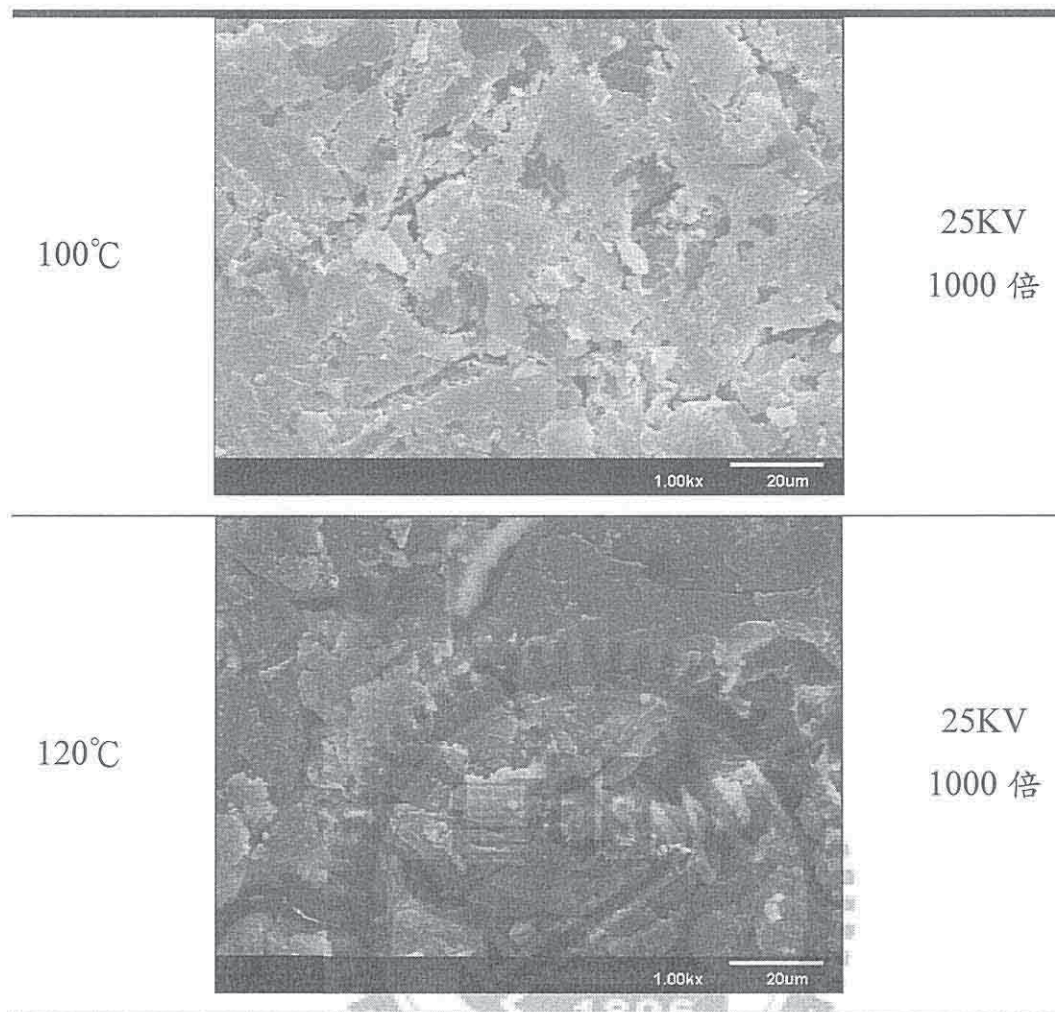


圖 4-28 機械粗化表面改質 PMMA 電鍍金薄膜 SEM 分析

4-1-7 電阻量測分析

兩組不同表面改質之電鍍金薄膜試片如圖 4-29 所示，在試片上依序劃分成九宮格分佈來進行電阻值量測如圖 4-30(a)所示，各組量測其電阻值如表 4-9 及表 4-10 所示，其機械粗化之表面電阻值最大為 33.458 Ω ，最小為 23.752 Ω ，平均電阻值為 29.492 Ω ；而 O_2 plasma 表面電阻值最大為 254.8 m Ω ，最小為 71 m Ω ，其平均電阻值為 142.5m Ω ，PMMA 表面電鍍金薄膜電性分佈圖如圖 4-30(b,c)所示。因為 O_2 plasma 改質表面粗糙度低，其探針兩點之間電流所走的距離比表面粗糙度高的機械粗化改質還要短，所以用四點探針法量出來的電阻值 O_2 plasma 會比機械粗化來的小，如果要得到實際表面

電阻值，還要再計算電流在機械粗化表面實際行經的距離來得知。

在將機械粗化之流場板，在增厚之鍍金膜面約 $1\mu\text{m}$ ，使得膜在電流的導通上有更好的表現，使得平均電阻值 29.492Ω 降至平均電阻值 8Ω ，在膜厚之中間層的直通率，就不會被機械粗化的起伏面有所影響，如表 4-11 所示依成品規格 $5*5$ 及 $2*5$ 實體量測流場板電阻值。



圖 4-29 壓克力表面鍍層實體圖

(a) O_2 plasma 表面改質 (b) 機械粗化表面改質

A ₁	B ₁	C ₁	D ₁	E ₁
A ₂	B ₂	C ₂	D ₂	E ₂
A ₃	B ₃	C ₃	D ₃	E ₃
A ₄	B ₄	C ₄	D ₄	E ₄
A ₅	B ₅	C ₅	D ₅	E ₅



(a)

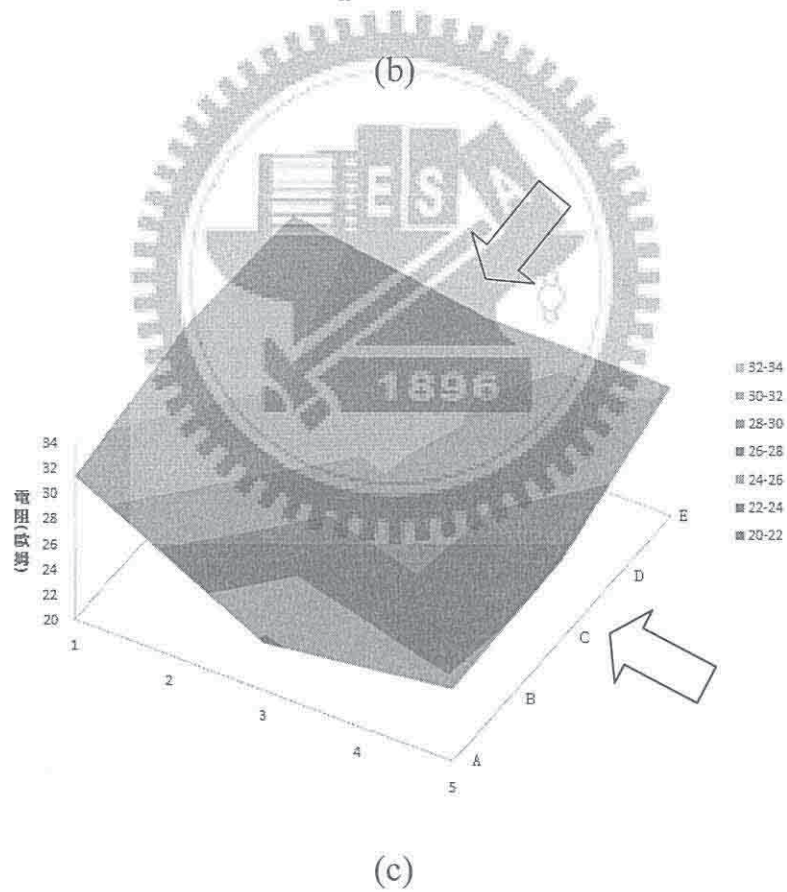
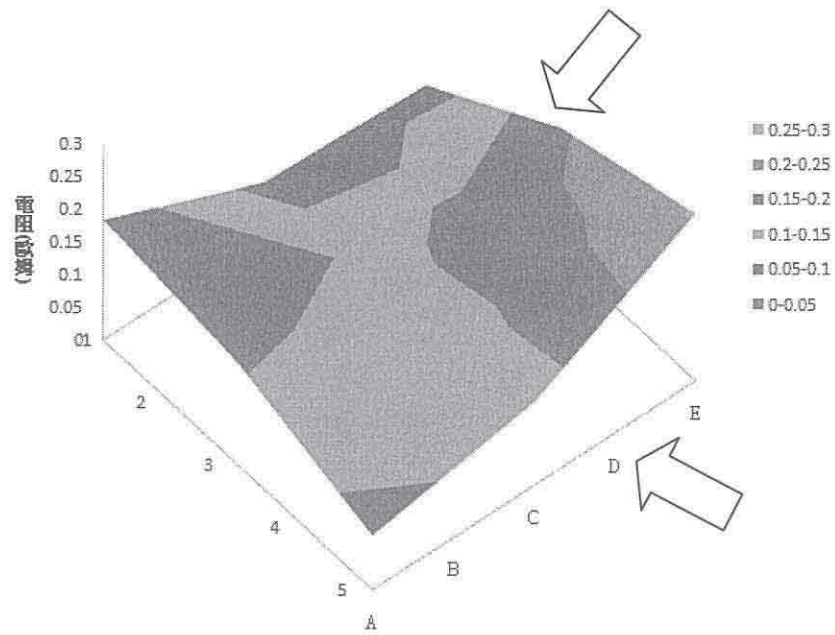


圖 4-30 PMMA 表面電鍍金薄膜電性分佈圖

(a) 試片電性量測擷取點示意圖 (b) O₂ plasma 表面改質

(c) 機械粗化表面改質

表 4-9 O₂ plasma 電阻量測分佈數據整理表

O ₂ plasma	1	2	3	4	5
A	0.1833	0.1692	0.1550	0.1185	0.0820
B	0.1326	0.1620	0.1479	0.1114	0.1045
C	0.0819	0.1113	0.1407	0.1339	0.1270
D	0.0765	0.1059	0.1682	0.1796	0.1909
E	0.0710	0.1334	0.1957	0.2253	0.2548
平均	0.1425				

(單位：Ω)

表 4-10 機械粗化電阻量測分佈數據整理表

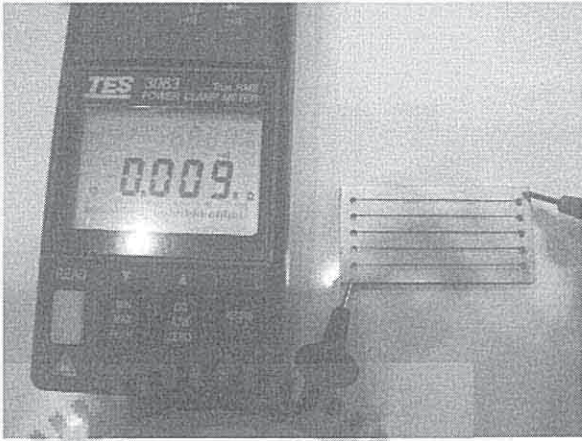


機械粗化	1	2	3	4	5
A	31.330	27.541	23.752	24.734	25.716
B	32.394	31.087	27.298	28.279	25.974
C	33.458	32.150	30.843	28.537	26.231
D	33.074	31.766	30.556	29.398	28.241
E	32.689	31.479	30.268	30.259	30.250
平均	29.490				

(單位：Ω)

表 4-11 依成品規格 5*5 及 2*5 實體量測流場板電阻值

規格	5*5 流場板
正面導層	
正反面導層	
反面導層	

續表 4-11 依成品規格 5*5 及 2*5 實體量測流場板電阻值

規格	2*5 流場板
正面導層	
正反面導層	
反面導層	

4-1-8 電化學腐蝕分析

電化學技術分析腐蝕特性具備精確性、靈敏性及連續性之特色。本研究使用電化學分析法測量電鍍金薄膜在模擬燃料電池環境下的腐蝕速率，並了解在這表面改質製程之 PMMA 板是否會影響鍍膜其腐蝕效應與腐蝕機構，本節分別從腐蝕外觀以及極化曲線來探討本次試驗結果[90,91]。

在 O₂ plasma 電鍍金薄膜的製程中，由於薄膜沉積之接觸面較平坦，使得原子結合力較弱，所以其薄膜受到最大的腐蝕破壞，已經腐蝕至 PMMA 板；而機械粗化的電鍍金薄膜因為表面之粗糙度較大，使得膜有較好的原子結合空間，原子結合力較強，因此在陰極還原過程結束之後仍未完全腐蝕掉。

比較這兩組製程的腐蝕極化曲線，由圖 4-31 可知雖然 O₂ plasma 電鍍金薄膜其測出的腐蝕電位為 -0.025V，腐蝕電流為 $3.968 \times 10^{-6} \text{A}$ ，但是因為實際上硫酸溶液已經把金薄膜完全腐蝕掉，並已經腐蝕到 PMMA 基板，因此其曲線是 PMMA 基板的腐蝕曲線，實際的 O₂ plasma 金薄膜腐蝕電位預估應該是圖 4-31 的紅線部分，為 -0.1V，腐蝕電流為 $2.512 \times 10^{-6} \text{A}$ ；由圖 4-32 可知機械粗化電鍍金薄膜其腐蝕電位為 -0.031V，腐蝕電流為 $2.533 \times 10^{-5} \text{A}$ 。兩種表面改質的腐蝕電位為機械粗化較 O₂ plasma 優，這代表機械粗化改質的抗腐蝕性比 O₂ plasma 改質還要佳。

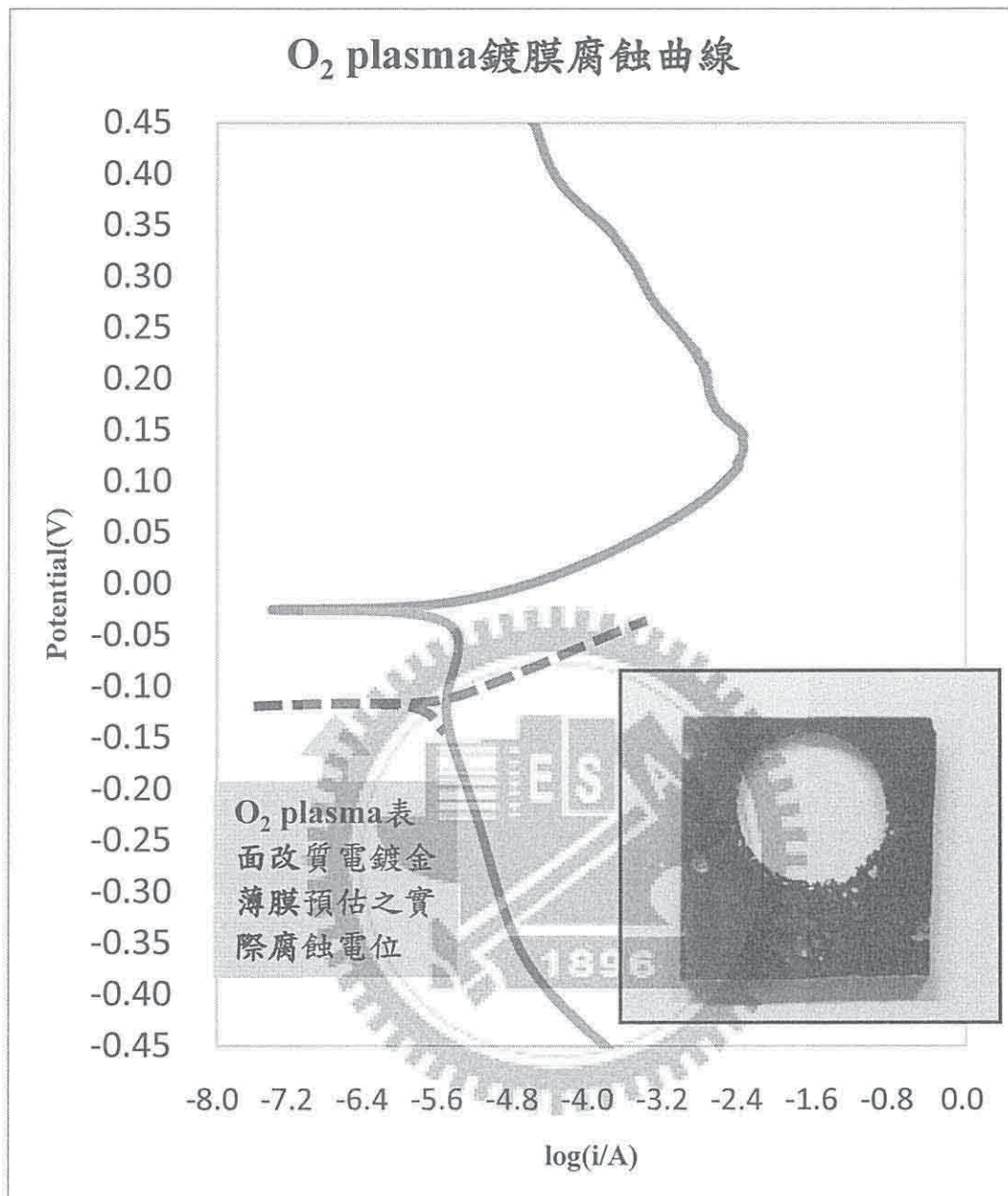


圖 4-31 O₂ plasma 電鍍金薄膜電化學腐蝕試驗曲線圖

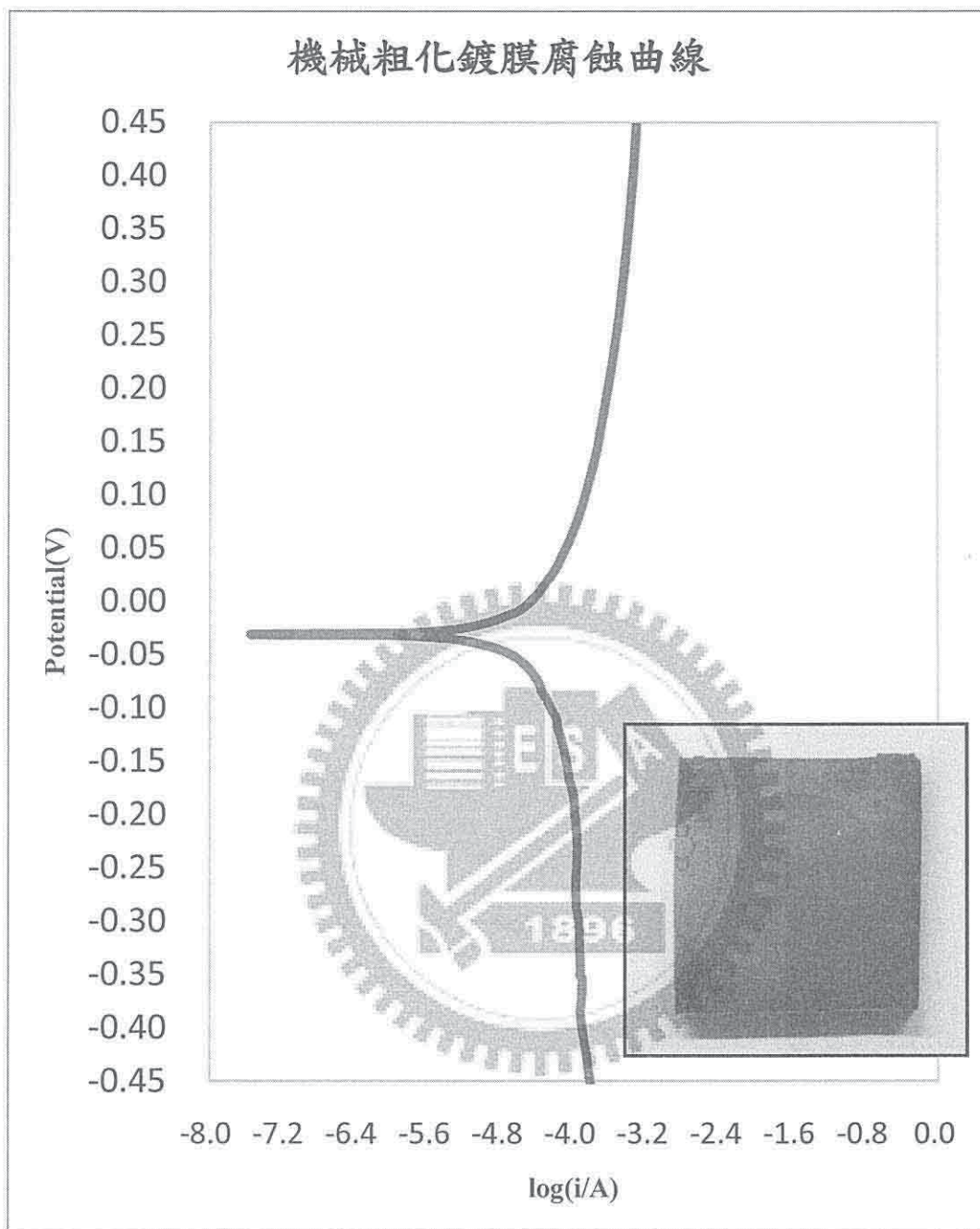


圖 4-32 機械粗化電鍍金薄膜電化學腐蝕試驗曲線圖

4-1-9 鍍膜附著力分析

薄膜的附著性，是表示薄膜晶粒與基板的結合強度，鍍金後薄膜附著力直接影響雙極板之使用壽命及流道切削時鍍膜之抵抗力。本節所使用的附著力試驗方法是屬於撕開試驗法，對不同溫度下的 O₂ plasma 表面改質與機械粗化表面改質，分別做正向與側向的附著力試驗，觀察經過這兩種表面改質後所電鍍上的金薄膜受到正向與側向外力作用時所產生剝離或破損的情況。本實驗中正向附著力試驗所使用的黏著劑為氰基丙烯酸酯，這種接著劑屬於硬質的接著劑，較不易變形而影響實驗準確性，且均適用於多孔性與非多孔性的材質上面。而側向附著力所使用的是具有低表面氧化之特性與表面吸附力強特性之鋁箔膠帶，之所以選用鋁箔膠帶的原因也是因為鋁箔膠帶無延展性，且其抗拉強度也比一般膠帶要強。觀察接著劑以及鋁箔膠帶在每項試驗過程中的位移-拉力趨勢後，進行兩種表面改質製程之電鍍金薄膜之正向、側向附著力試驗分析[90,91]。

4-1-9-1 鍍膜正向附著力分析

正向附著力試驗中所使用的微拉伸試驗機其拉力感測器極限為500N以下，試驗用之塑膠圓棒直徑為3mm，而為了讓其拉伸曲線的誤差值最小，所以氰基丙烯酸酯要求要完全硬化，因此我們選定硬化時間為10分鐘，確保它能完全硬化。

實驗中拉伸的速度為每分鐘 1mm，對每一組試片均重複實驗三次，其不同溫度下 O₂ plasma 改質正向拉力試驗曲線圖如圖 4-33 至圖 4-37 所示，而不同溫度之機械粗化改質正向拉力試驗曲線圖如圖 4-38 至圖 4-42 所示。圖 4-43 與圖 4-44 分別為各組試片實驗三次後，各取其最正向大拉力值並利用算術平均數求得此組試片之平均的最大正向拉力值之比較圖。不同溫度之機械粗化改質所能承受的最大正向附著力大約落在 50N 至 65N 之間，而 O₂ plasma 改質之最大正向附著力則是在 35N 至 60N 之間，由此可知改質的

方法不同對於電鍍金薄膜的正向附着力有一定的影響。而由不同溫度來比較，可以發現在 25°C、50°C、80°C 時，鍍膜的最大正向附着力值變化不大，但是在超過 100°C 後及 120°C 時其附着力有稍微的提升。這種情況經推測有可能是因為 PMMA 基板在加熱時因溫度過高產生些微的軟化，而加熱完拿出高溫爐來之後因為冷卻回復原來的硬度，而鍍膜也因此和 PMMA 基板附著的更牢固。在進行銑削時之切削力對轉速之關係圖[85~87]，當轉速為 200、320、500、790rpm 時，切削速度為 150、300、450、600m/min，其切削力均不會大於 40N，這顯示在流道加工的製程中，本實驗中的 PMMA 改質鍍膜之正向附着力能抵抗其銑削時之切削力。

4-1-9-2 鍍膜側向附着力分析

利用鋁箔膠帶分別進行兩種不同表面改質之鍍膜側向附着力試驗，其 O₂ plasma 改質側向拉力試驗曲線圖如圖 4-45 至 4-49 所示，機械粗化改質側向拉力試驗曲線圖如圖 4-50 至 4-54 所示。圖 4-55 與圖 4-56 分別為各組試片實驗三次後，各取其最大側向拉力值並利用算術平均數求得此組試片之平均的最大側向拉力值之比較圖。不同溫度之機械粗化改質所能承受的最大正向附着力大約落在 55N 至 90N 之間，而 O₂ plasma 改質之最大正向附着力則是在 55N 至 75N 之間，由這兩張圖可顯示在各溫度時機械粗化改質的試片之側向附着力平均值均略大於 O₂ plasma 改質的試片，因此在加工時其切削力也不會對鍍膜造成側向剝落之情況。

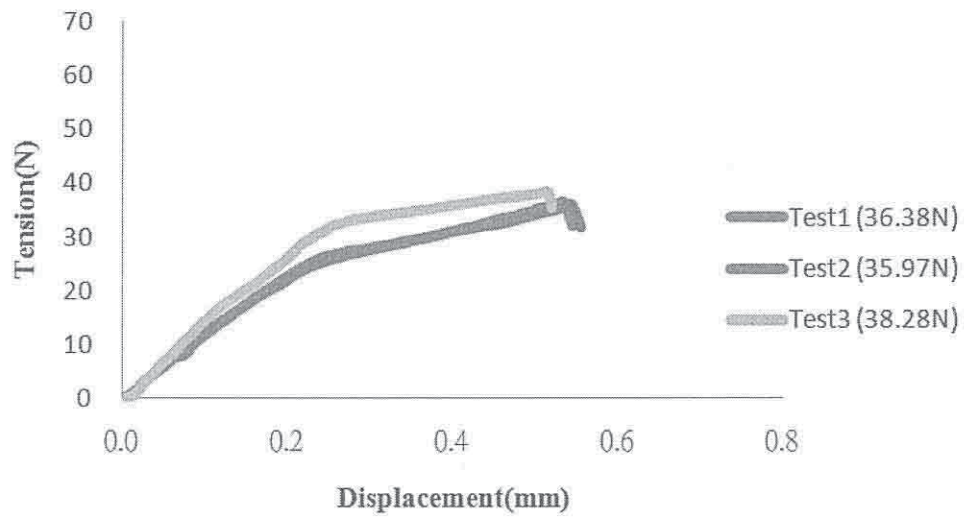


圖 4-33 O₂ plasma 改質電鍍金薄膜正向附着力試驗(25°C)

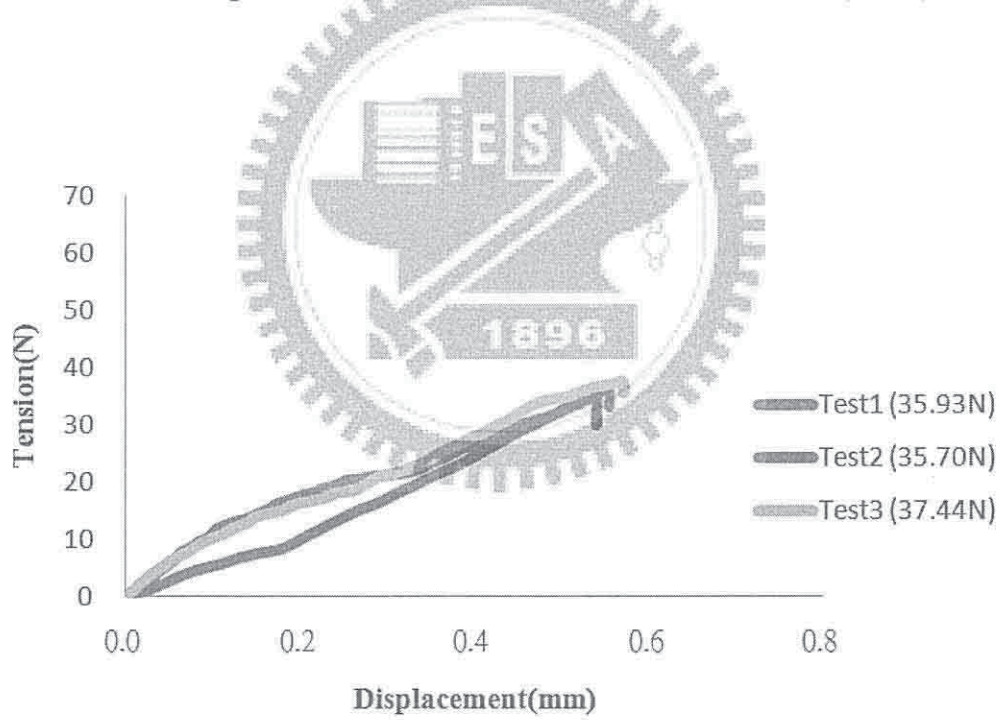


圖 4-34 O₂ plasma 改質電鍍金薄膜正向附着力試驗(50°C)

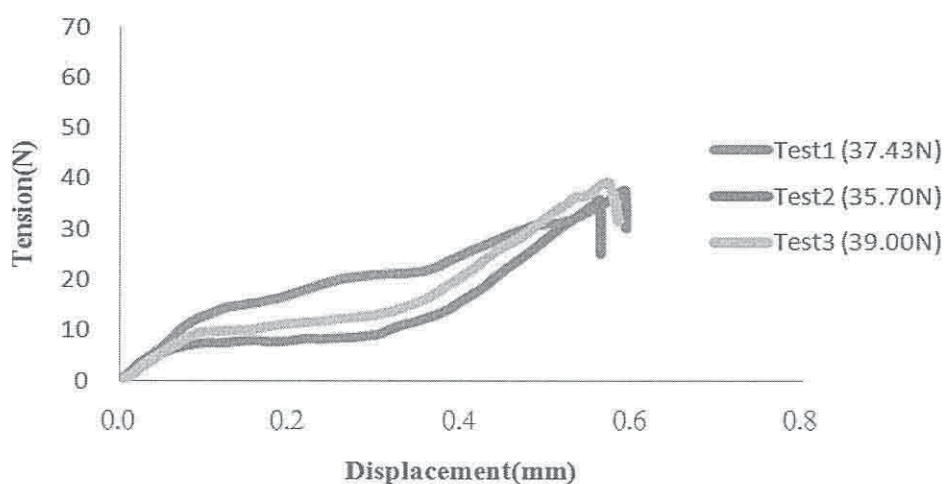


圖 4-35 O₂ plasma 改質電鍍金薄膜正向附着力試驗(80°C)

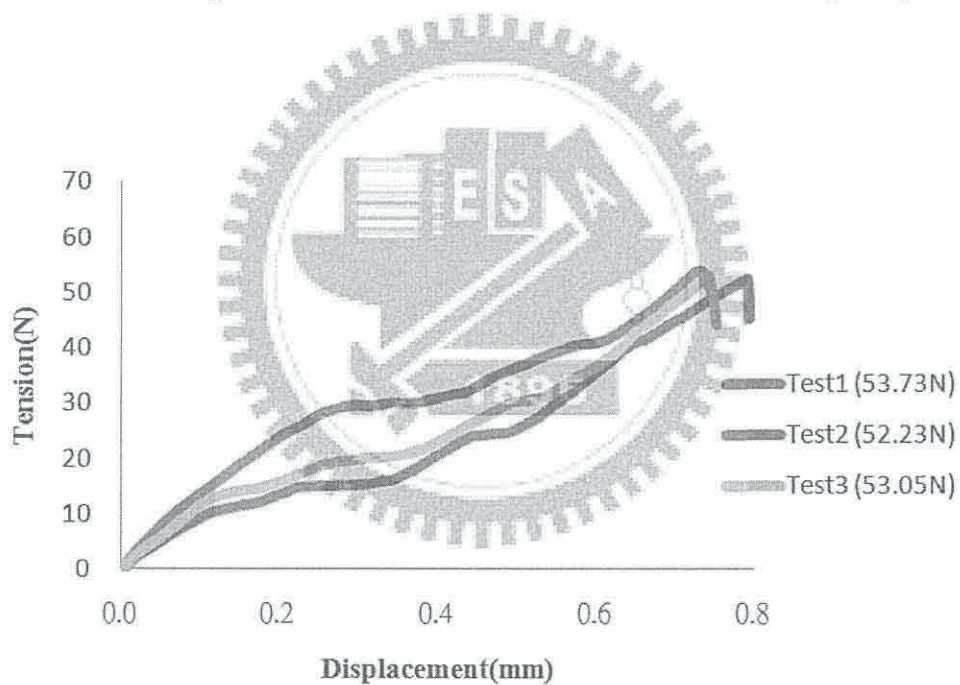


圖 4-36 O₂ plasma 改質電鍍金薄膜正向附着力試驗(100°C)

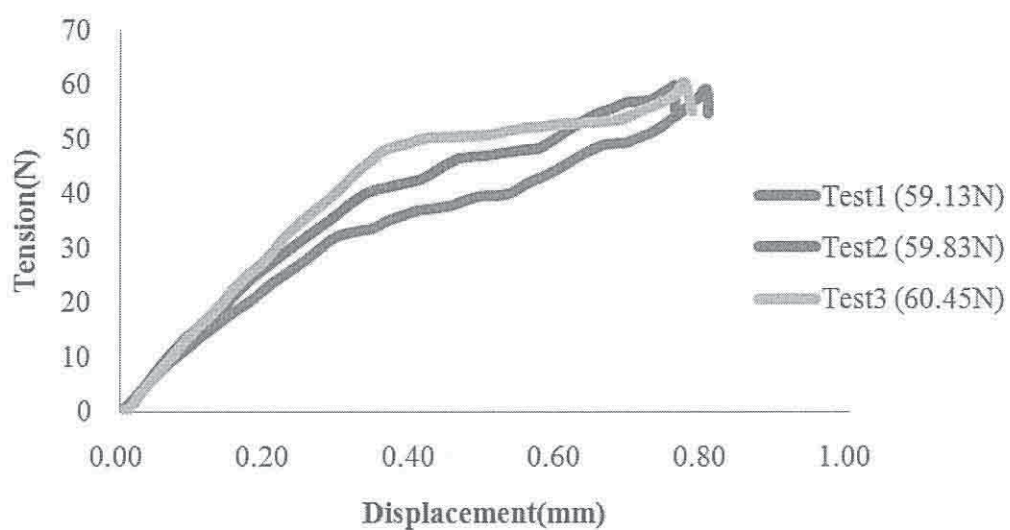


圖 4-37 O₂ plasma 改質電鍍金薄膜正向附著力試驗(120°C)

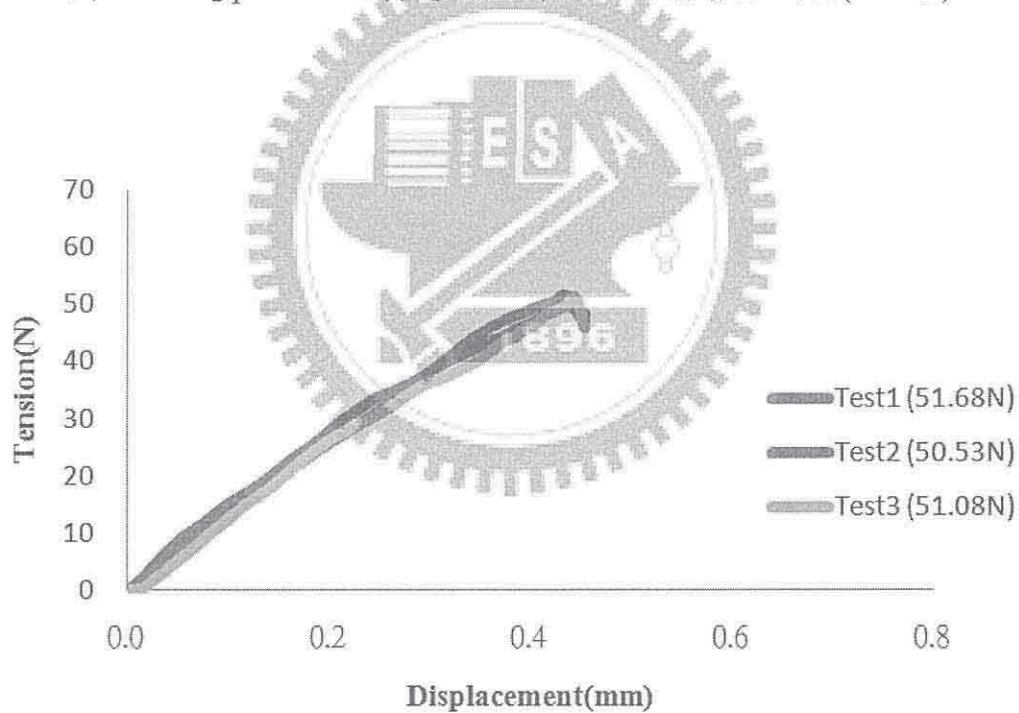


圖 4-38 機械粗化改質電鍍金薄膜正向附著力試驗(25°C)

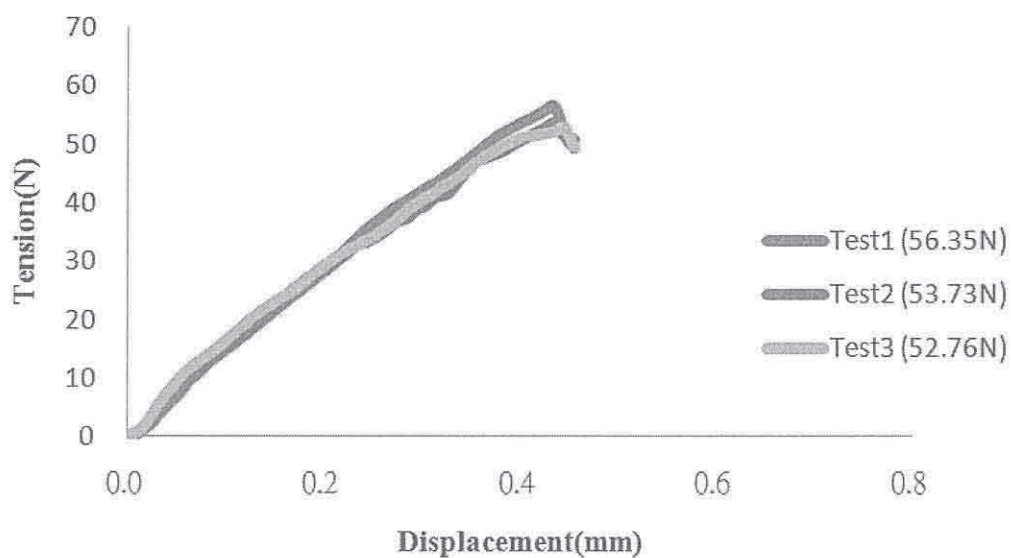


圖 4-39 機械粗化改質電鍍金薄膜正向附着力試驗(50°C)

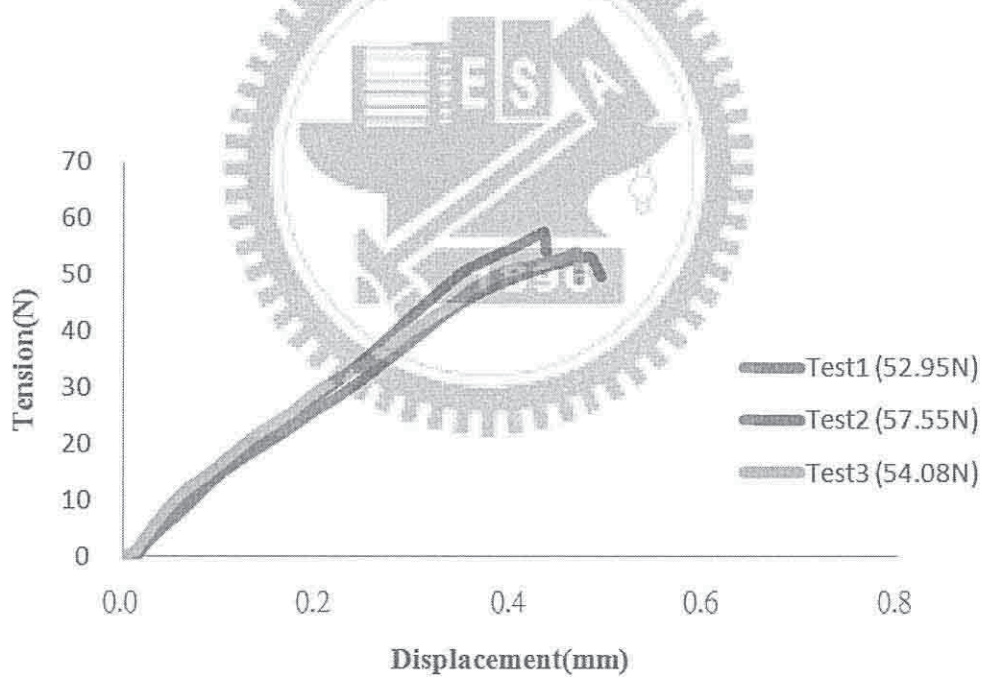


圖 4-40 機械粗化改質電鍍金薄膜正向附着力試驗(80°C)

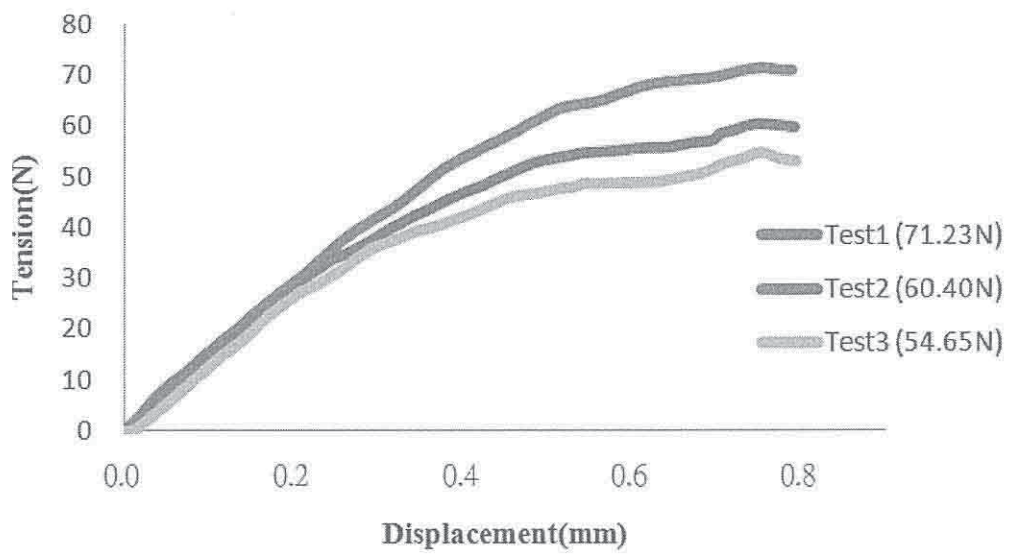


圖 4-41 機械粗化改質電鍍金薄膜正向附著力試驗(100°C)

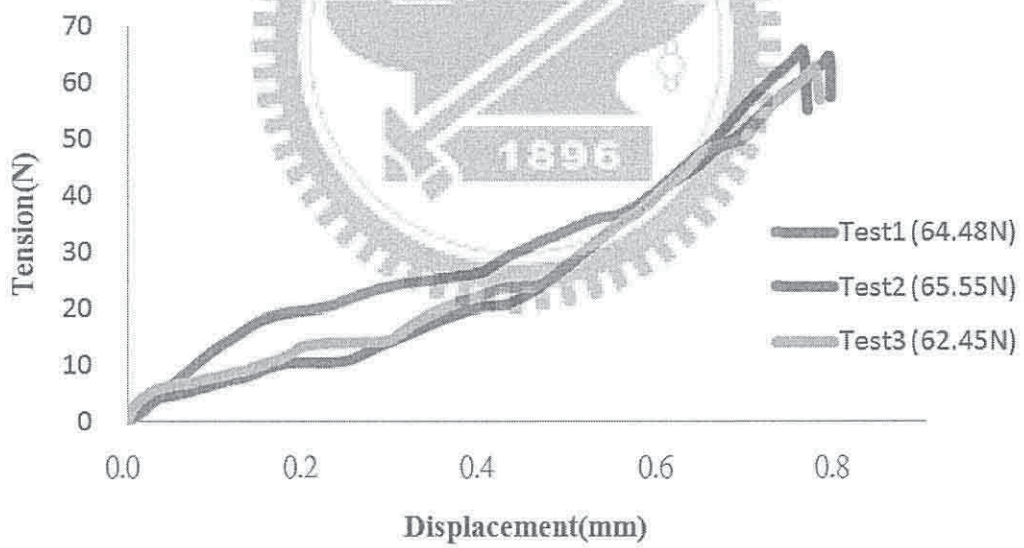
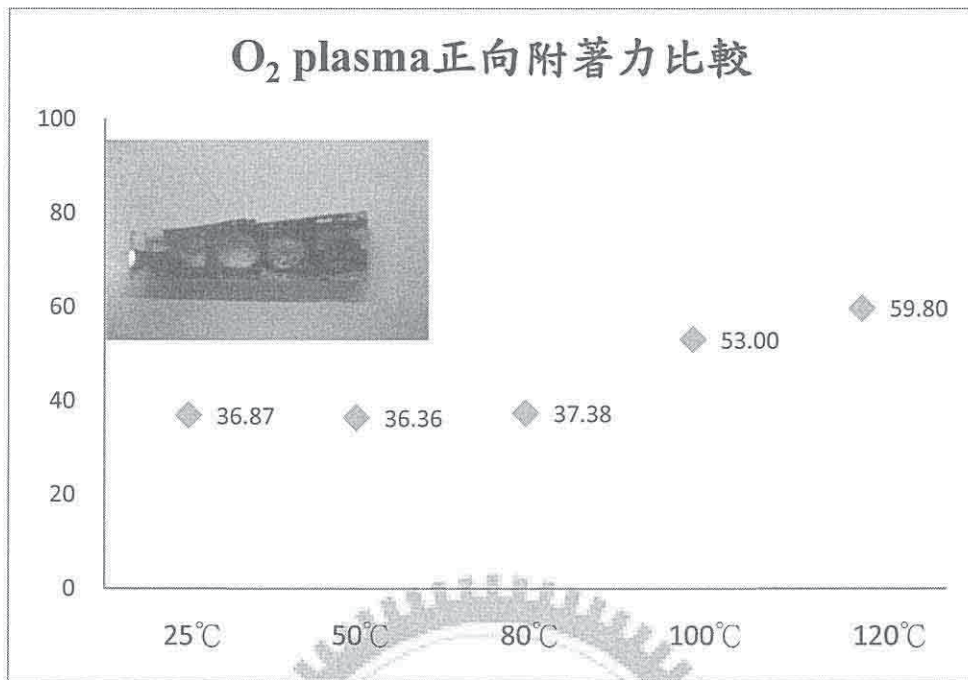


圖 4-42 機械粗化改質電鍍金薄膜正向附著力試驗(120°C)



4-43 不同溫度下 O₂ plasma 改質鍍膜正向附着力比較(單位：N)

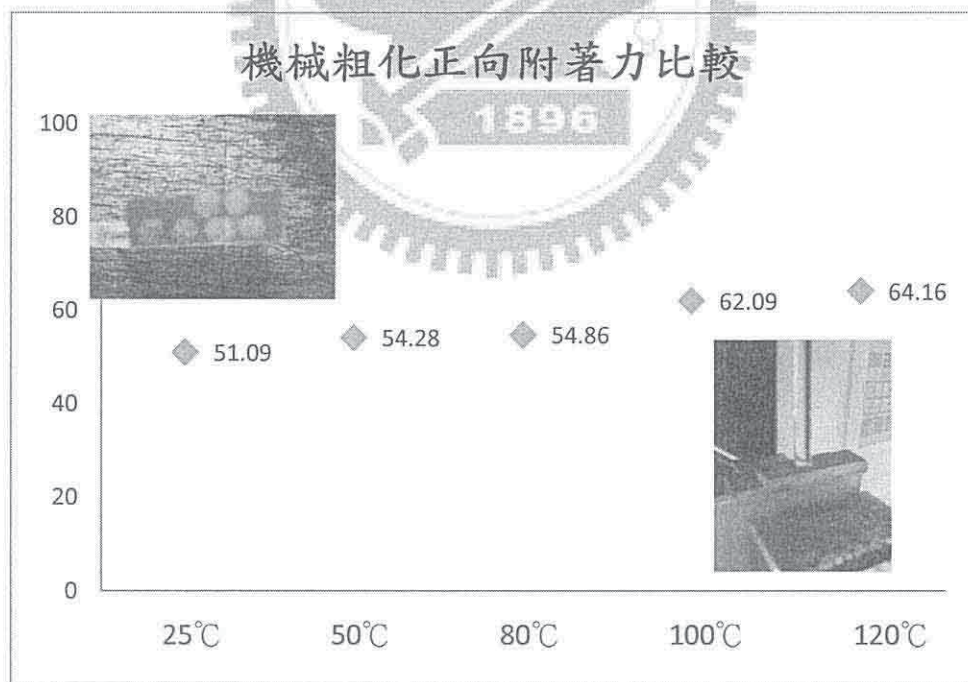


圖 4-44 不同溫度下機械粗化改質鍍膜正向附着力比較(單位：N)

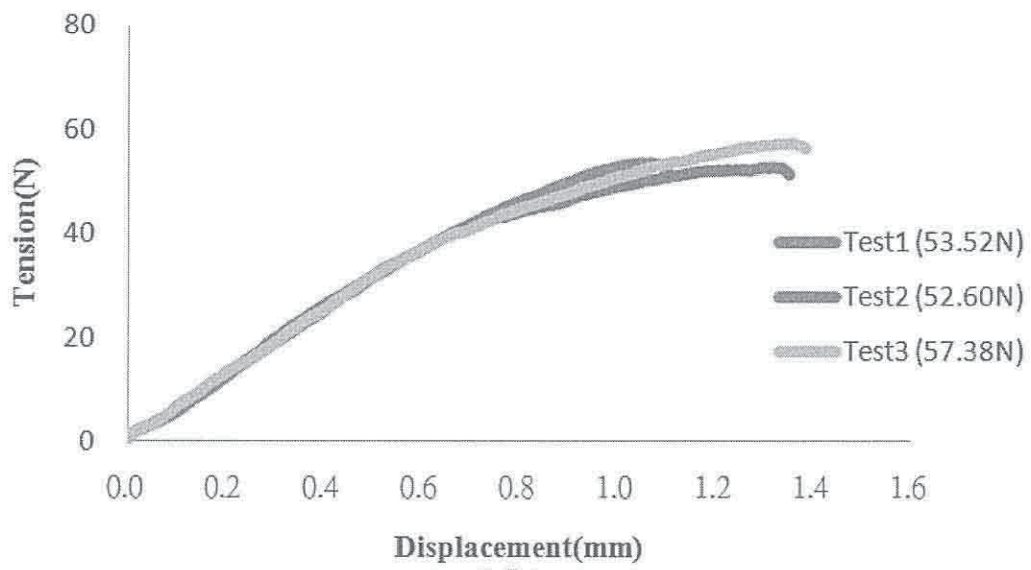


圖 4-45 O₂ plasma 改質電鍍金薄膜側向附着力試驗(25°C)

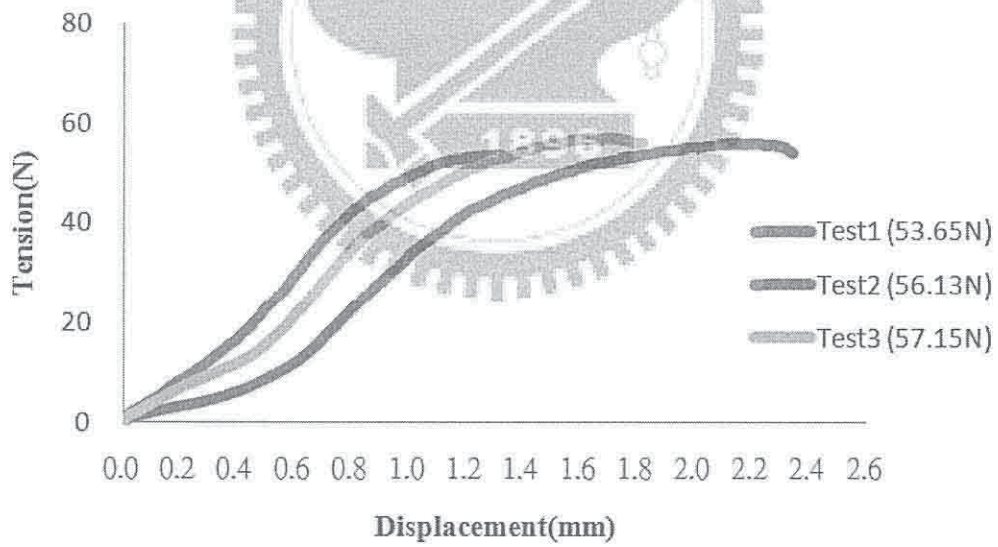


圖 4-46 O₂ plasma 改質電鍍金薄膜側向附着力試驗(50°C)

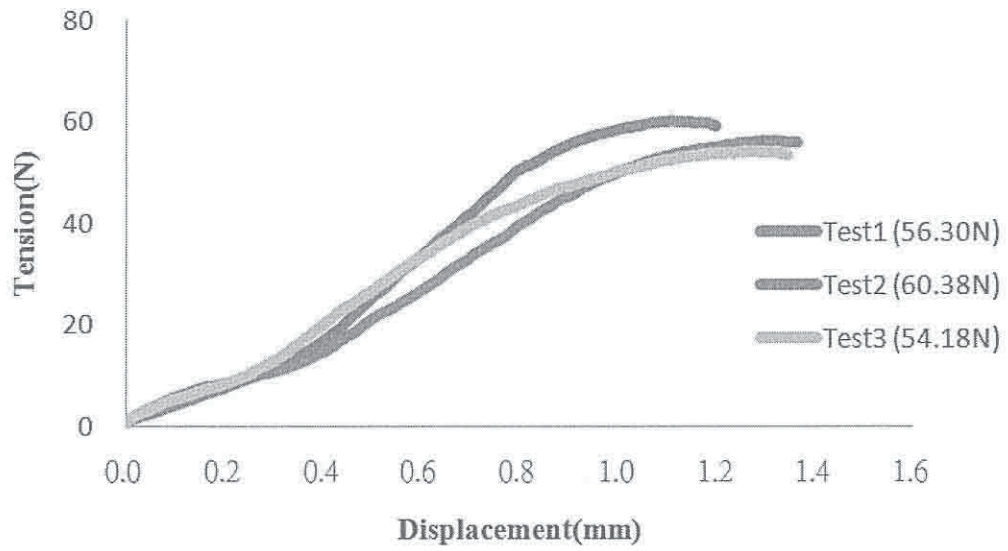


圖 4-47 O₂ plasma 改質電鍍金薄膜側向附著力試驗(80°C)

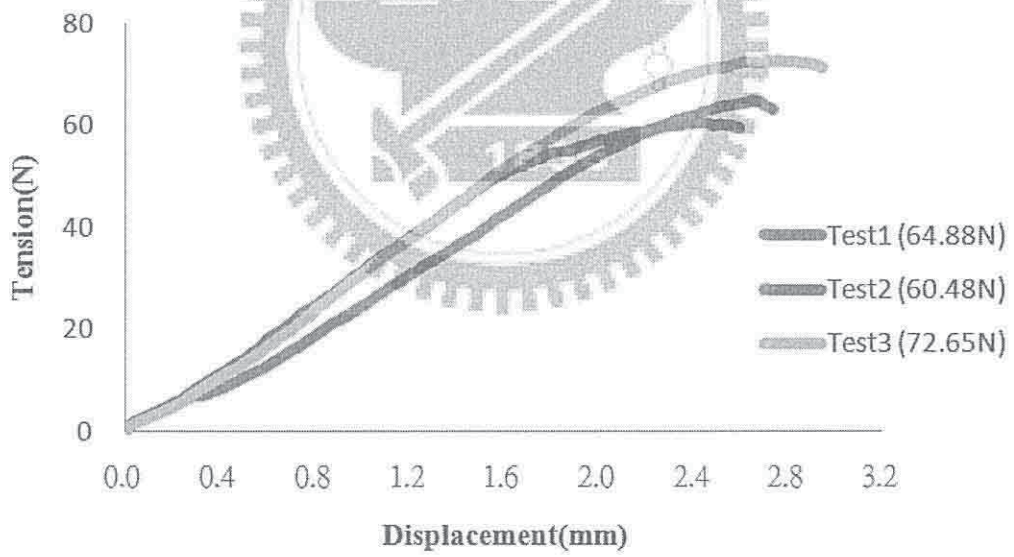


圖 4-48 O₂ plasma 改質電鍍金薄膜側向附著力試驗(100°C)

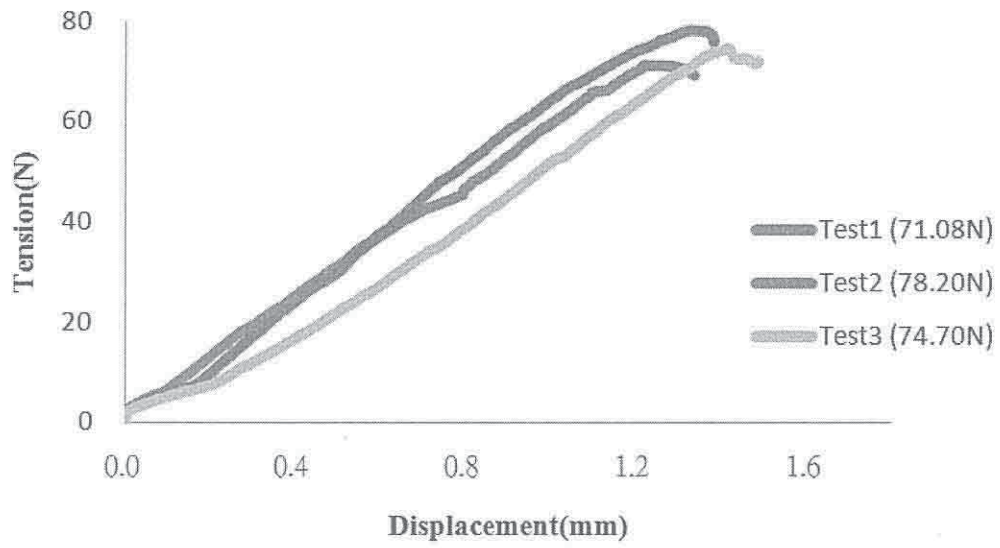


圖 4-49 O₂ plasma 改質電鍍金薄膜側向附著力試驗(120°C)

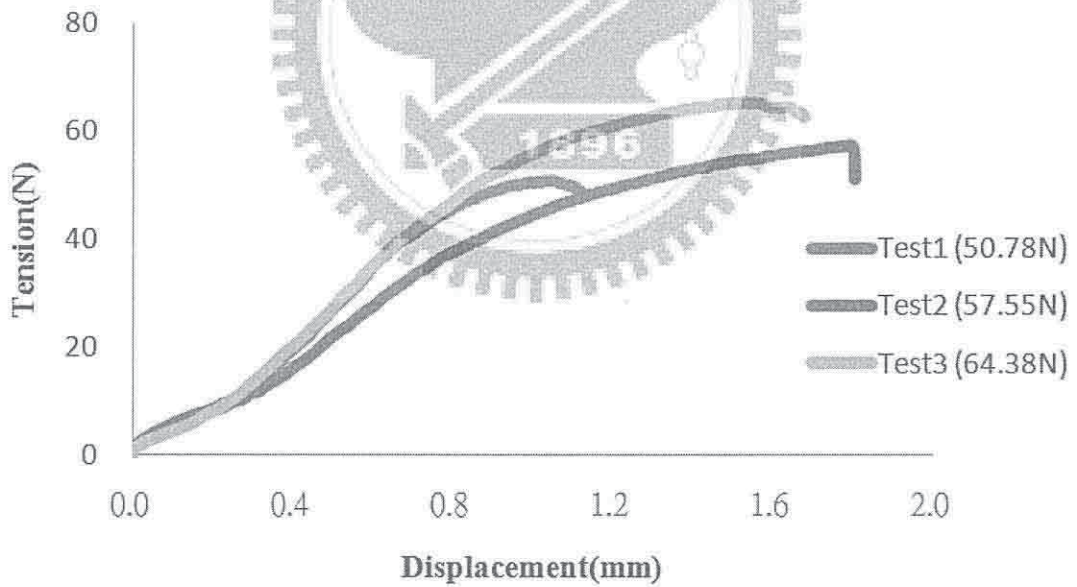


圖 4-50 機械粗化改質電鍍金薄膜側向附著力試驗(25°C)

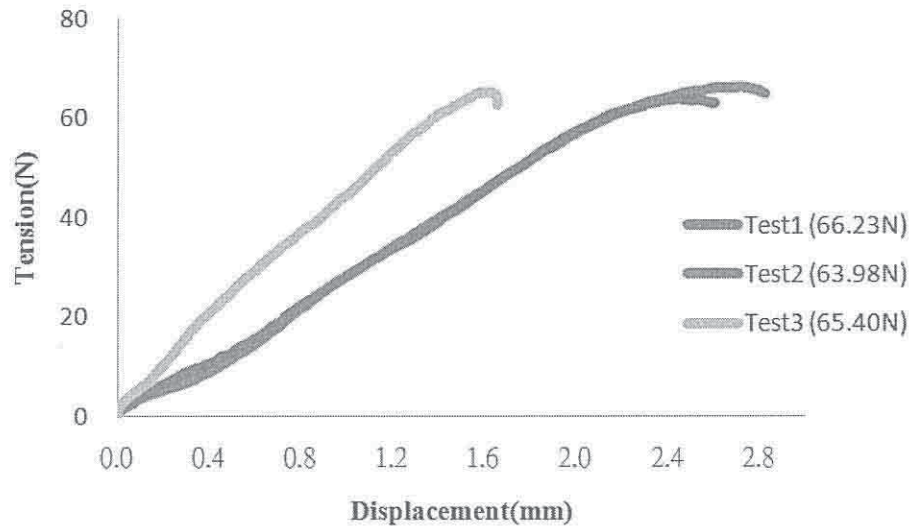


圖 4-51 機械粗化改質電鍍金薄膜側向附著力試驗(50°C)

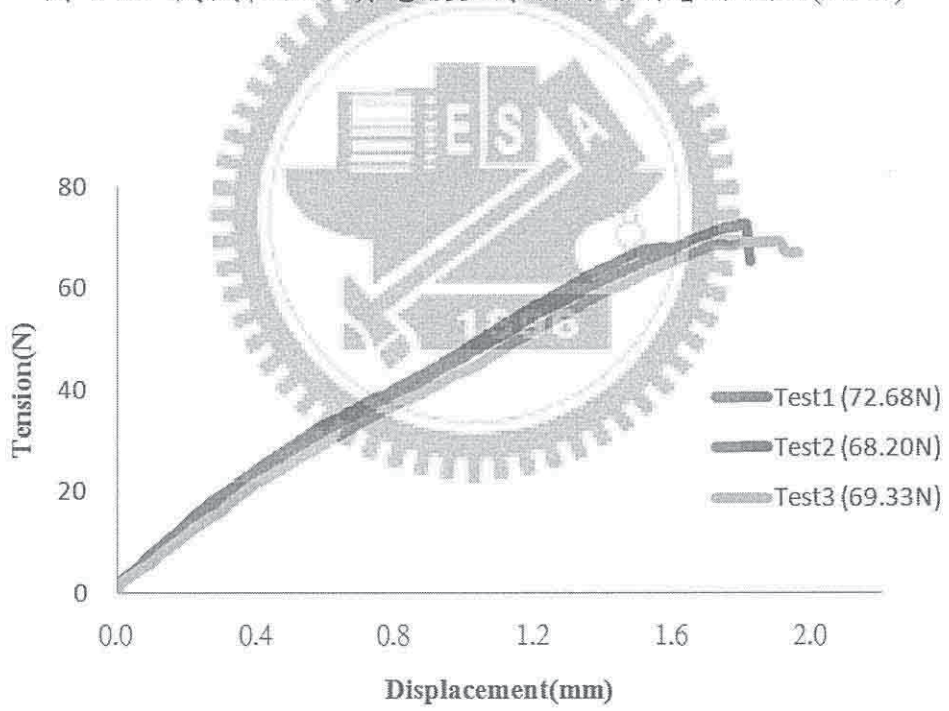


圖 4-52 機械粗化改質電鍍金薄膜側向附著力試驗(80°C)

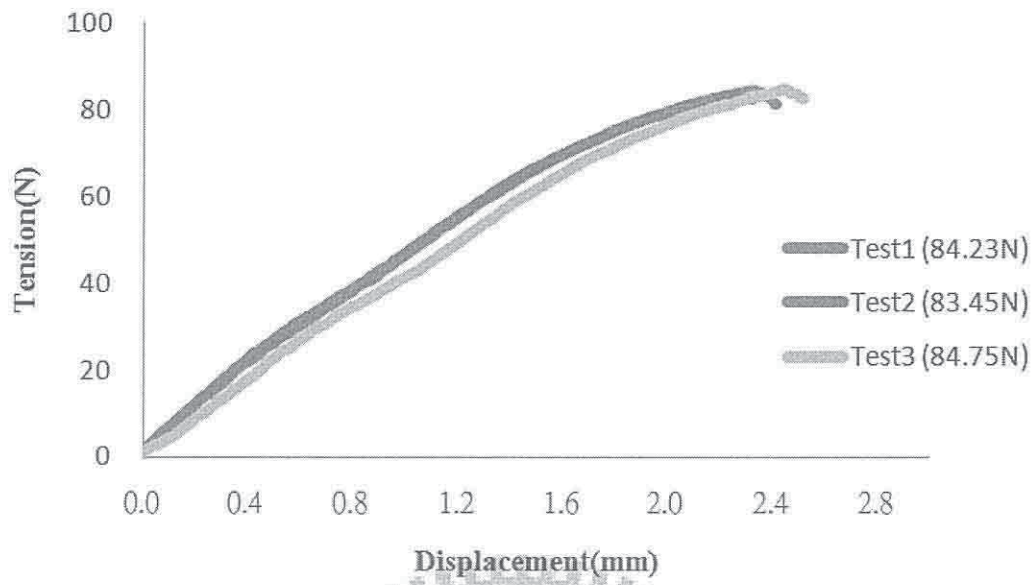


圖 4-53 機械粗化改質電鍍金薄膜側向附著力試驗(100°C)

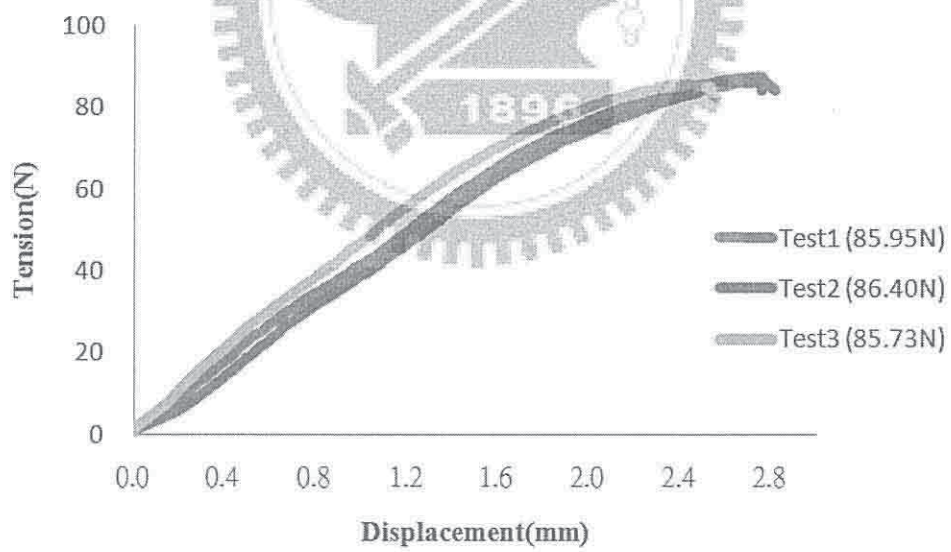


圖 4-54 機械粗化改質電鍍金薄膜側向附著力試驗(120°C)

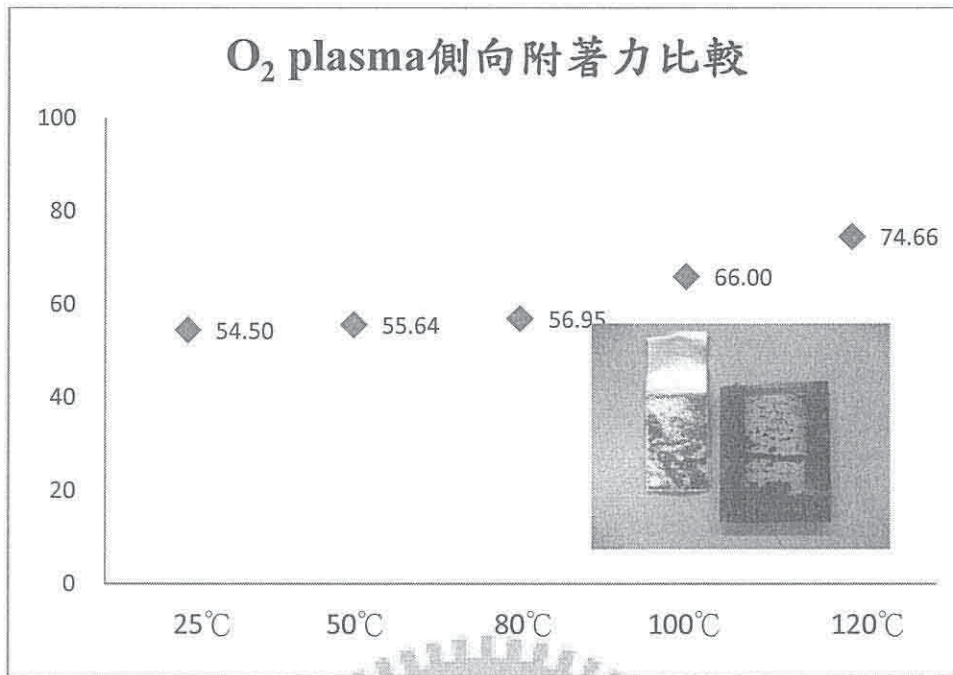


圖 4-55 不同溫度下 O₂ plasma 改質鍍膜側向附着力比較

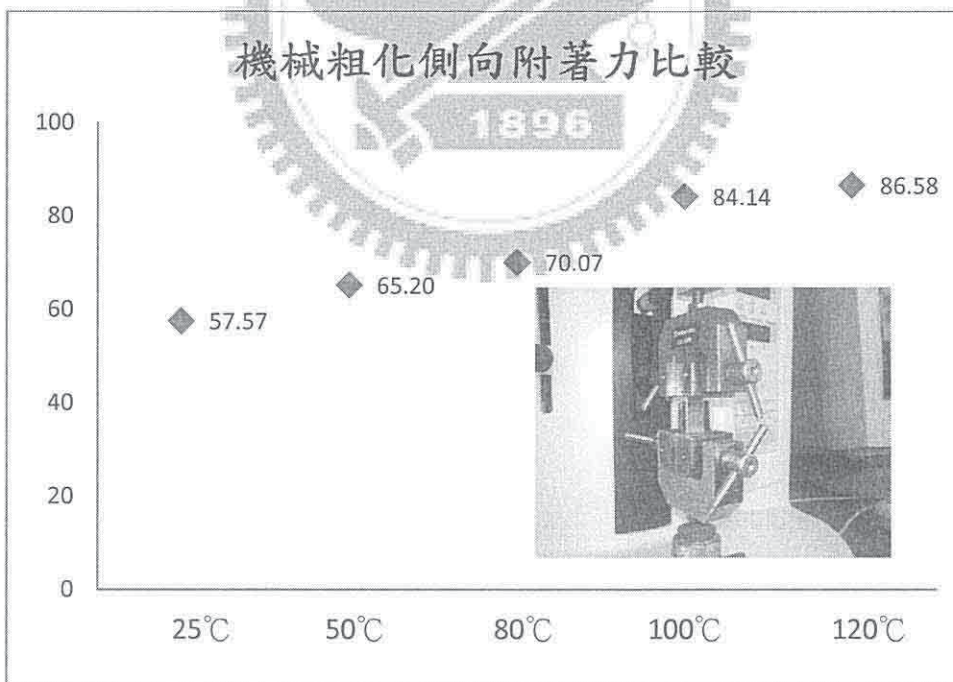


圖 4-56 不同溫度下機械粗化改質鍍膜側向附着力比較

4-1-10單電池電性分析

為了比較 PMMA 改質金屬薄膜複合雙極板跟一般傳統之金屬雙極板在電性上的差別，因此我們在電鍍金薄膜之前，先使用已披覆導電銅層的 PMMA 板製備了單電池，並和金屬雙極板製成之單電池來比較其電性，兩種不同的單電池及測試。實驗所使用的單電池測試設備為 Scribner 公司所生產的 Fuel Cell Test System 850C，單電池雙極板的流道設計為蛇型流道設計，使用的燃料為純度 99.999% 的氫氣，氧化劑則為空氣，氫氣的進氣流量為 100sccm，空氣則是使用自呼吸式的進氣，PMMA 複合雙極板與金屬雙極板之單電池功率比較如圖 4-57 所示鍍膜附着力分析。

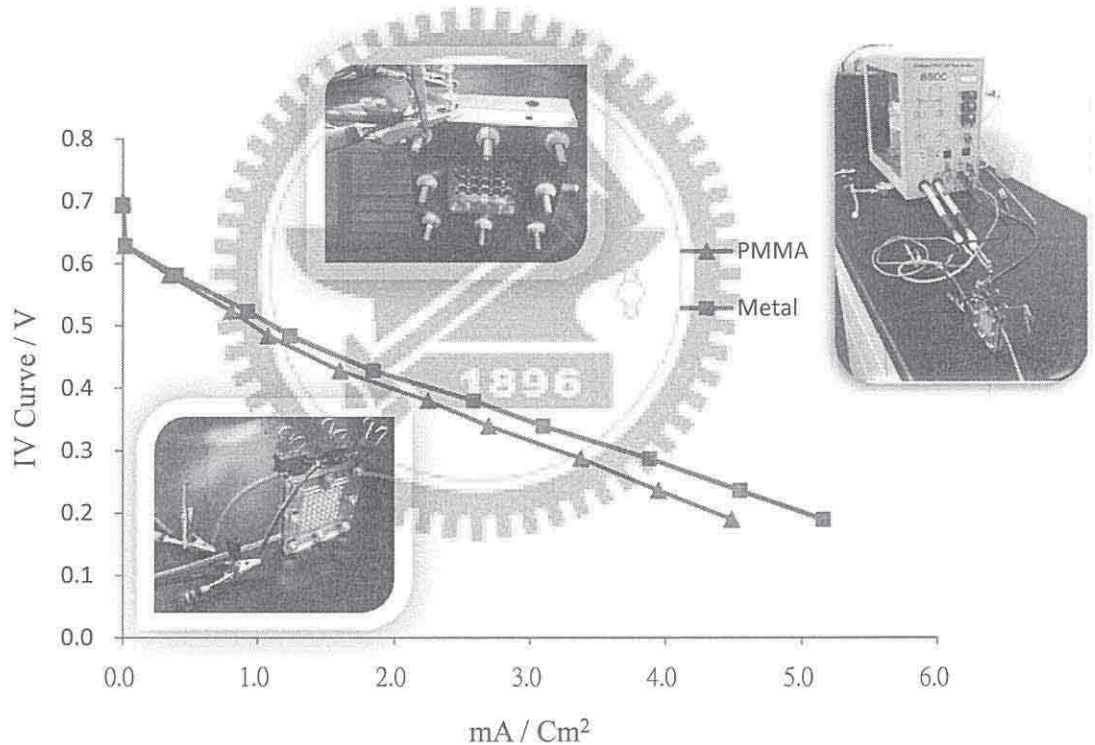


圖 4-57 PMMA 複合雙極板與金屬雙極板之單電池電性比較[77]

4-1-11 討論

1. 射出模具之建立，先以 CAE 軟體模擬是有明顯的幫助及相對減少重新修改模具成本。
2. 射出成形的內應力與產生之變形量是有相關連的，因此在選擇射料的入口是必要的。
3. 射料的速度、壓力、保壓及冷卻方法也會影響成形的品質。
4. 目前模具開發將適合射料不同材質的塑料及添加劑，如：銅、石墨、碳纖、及其他之導電材料。
5. 利用 AFM 觀察表面粗糙度與其鍍膜附著力影響，機械粗化增加其表面活性使鍍膜披覆於表面，其銅原子排列結構比起 O_2 plasma 改質與未改質處理更加緻密。
6. 在未改質及 O_2 plasma 表面改質處理之電性量測性能較優，皆有業界之標準，機械粗化製程部分，雖銅膜均勻披覆其表面，但其機械粗化造成其表面起伏度較大因此間接影響其電性性能。在依 SEM 圖分析三種改質製程，機械粗化製程之薄膜面積比起其餘兩種較多，且以不規則堆疊方式沉積，因此電阻率相對較大。
7. 鍍膜附著力試驗之結果，在 $25^{\circ}C$ 、 $50^{\circ}C$ 、 $80^{\circ}C$ 、 $100^{\circ}C$ 、 $120^{\circ}C$ 五種不同溫度下，機械粗化改質之平均正向附著力及平均側向附著力，均大於 O_2 plasma 改質之平均正向附著力與平均側向附著力，因為機械粗化表面粗糙度較大，鍍膜與基材之附著較密合。
8. 經表面改質製程，試片加熱的溫度越高，鍍膜附著力也會隨之略微提升，其原因在於塑膠表層經破壞後，會形成不穩定的介面，在溫度上升時，表面會有微融狀態，進而將銅金屬更緊密的結合，也正適合燃料電池系統溫度所使用。

4-2 氬氣瓶鋁合金 7075 最佳銲接參數分析

本實驗選用 7075-T6 鋁合金為材料，採用鎢電極氣體金屬極電弧銲(TIG)為銲接方式，先經由田口實驗分析法規劃參數組，再依最佳之深寬比及銲道面積設定為最適參數，並採用對接方式進行實驗，最後將以最適參數進行氣瓶實物之銲接。其主要目的在於探討材料之可銲性及利用最適參數銲出之氣瓶可承受設定之壓力值的探討。

4-2-1 氣瓶內壓及板厚計算

(1) 受內壓圓筒體之板厚計算[92~95]

圓筒體之最大應力為周向應力

$$\sigma_{\max} = \sigma_t = \frac{PR}{t} \quad \text{改變為} \quad t = \frac{PR}{\sigma_{\max}}$$

$$\text{以直徑表示為} \quad t = \frac{PR}{2\sigma_{\max}}$$

$$\text{以 } D_i \text{ 表示則為再引} \quad t = \frac{PD_i}{2\sigma_{\max}}$$

進熔接效率 τ 及安全因數 x 則為由於 P 之單位因次為 kg/cm^2 ， D 為 mm ， t 為 mm ， σ 為 kg/mm^2 ，所以尚有一由 $\frac{\text{kg}}{\text{cm}^2} \div \frac{\text{kg}}{\text{mm}^2} = 100$ 之因次轉換係數，所以為符合因次單位，

$$\text{公式須改為} \quad t = \frac{PD_i}{200\sigma \times \tau}$$

$$\text{與} \quad t = \frac{PD_i}{200\sigma \times \tau - 1.2P}$$

僅為 $1.2P$ 這一項之不同。此項叫修正因素，此修正因素係由此較精確之厚殼理論公式，亦即 Lamé 公式所得，當 $D_i/t=4$ 時即符合此式，

當 $D/t > 4$ 時 1.2P 項之影響逐漸減小，至 $D/t=200$ 時便幾乎完全沒有影響，所以當 $D_i/t \geq 200$ 時便可完全採用薄膜應力公式，而不必理會修正因素 1.2P。至於 1.2P 修正因素及 Lamé 公式，另依下列之厚殼應力分析。

厚圓筒的內外表面分別承受均勻壓力 P_i 與 P_o 如圖 4-58 所示。假設頂面和底面(垂直於紙面之兩方向)都沒有負荷。由於物體和負荷都對稱於軸，故切線方向與徑向上的剪應力都不存在，元素上只有法線應力 σ_t 與 σ_r 。

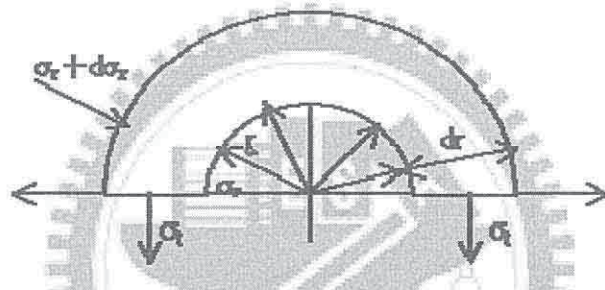


圖 4-58 受內外壓力的厚壁圓筒

當圓筒的壁很薄時，可假設切線應力或周向應力 σ_t 均勻分佈在整個壁厚上，可用基本方程式求出其大小。但是厚壁圓筒則不能做這種假設，必須用以下導出的方程式求應力。

考慮圖 4-58 中作用在半圓元素上的應力。取垂直於紙面方向的厚度等於 1。越過元素直徑向內的徑向應力之鉛直分量等於 $2\sigma_r r$ ，而向外的應力分量則為 $2(\sigma_r + d\sigma_r)(r + dr)$ 。經轉化： $r \frac{d\sigma_r}{dr} + \sigma_r = \sigma_t$ 垂直於紙面的縱向應變或單位變形 ϵ_L 可由應力 σ_t 與 σ_r 求出： $\epsilon_L = \frac{\mu\sigma_t}{E} - \frac{\mu\sigma_r}{E}$ 其中 μ 為卜易生比， E 為彈性模數，惟許多應用上，力壓力 P_o 等於零，故

$$\sigma_r = \frac{a^2 p}{b^2 - a^2} \left[1 - \frac{b^2}{r^2} \right] ; \sigma_t = \frac{a^2 p}{b^2 - a^2} \left[1 + \frac{b^2}{r^2} \right]$$

其中 P_i 稱為 P ，內緣處的應力最大，即為 $r=a$ 時之 σ_r 為，此處的切線應力為

$$\sigma_t = p \left[\frac{1 + (a/b)^2}{1 - (a/b)^2} \right] = \sigma_{\max} \quad \text{以 } b=a+t ;$$

經換算 = $p \left[\frac{a}{t} + \frac{1}{2} + \frac{1}{4(a/t) + 2} \right]$ 當 $D_i/t = 4$ 時，即 $a/t = 2$ 時，

代入得 $\sigma_{\max} = P \left[\frac{a}{t} + 0.5 + 0.1 \right] = P \left[\frac{q}{t} + 0.6 \right]$

改寫得 $\sigma_{\max} - 0.6P = \frac{Pa}{t}$ ， a 以 R_i 代之，

並改寫後得 $t = \frac{PR_i}{\sigma_{\max} - 0.6P}$ 以 D_i 表示 $\Rightarrow t = \frac{PD_i}{2\sigma_{\max} - 1.2P}$ 加入100之因次變

換係數，並加入安全因數及熔接效率即得

$$t = \frac{PD_i}{200\sigma \times \eta} - 1.2P \quad (4-1)$$

該即為 CNS9788 所用圓胴型最大應力之公式。不過，如前所言，此式僅在 D_i/t 逐漸加大時，此式中 1.2P 之修正因素便逐漸減少其影響。

從下面的比較可得知：

$$\sigma_t = \frac{a^2 P}{b^2 - a^2} \left[1 + \frac{b^2}{r^2} \right]$$

當 $r=a$ 時，內表面切向應力 $\sigma_{ti} = P \left[\frac{a^2 + b^2}{b^2 - a^2} \right]$

當 $r=b$ 時，外表面切向應力 $\sigma_{t0} = P \left[\frac{2a^2}{b^2 - a^2} \right]$

令 $\alpha = \frac{\sigma_{t0}}{\sigma_{ti}} = \frac{2a^2}{a^2 + b^2}$ ， α 即為所謂的應力梯度

當 $b=1.5a$ 時，即 $R_i/t=2$ ， $\alpha=0.615$

$b=1.1a$ 時，即 $R_i/t=10$ ， $\alpha=0.905$

$b=1.05a$ 時，即 $R_i/t=20$ ， $\alpha=0.951$

$b=1\frac{1}{60}a$ 時，即 $R_i/t=60$ ， $\alpha=0.9834$

$b=1.01a$ 時，即 $R_i/t=100$ ， $\alpha=0.99$

當 $R_i/t \geq 100$ 或 $D_i/t \geq 200$ ，此時不復有所謂的應力梯度，便完全符合薄膜應力之分析。回頭看看圓筒體之周向應力公式

$$\sigma_t = \sigma_{\max} = \frac{PR}{t}$$

其 R 值係以內外壁 R_i 及 R_o 之平均值計算，如果用 R_i 來表示的話，則為 $R_i + 0.5t$ ，因此公式變為

$$\sigma_t = \sigma_{\max} = \frac{P(R_i + 0.5t)}{t}$$

$$\text{簡化後得 } t = \frac{PR_i}{\sigma_{\max} - 0.5P} \quad (4-2)$$

比較(4-1)與(4-2)式，可以發現有 $0.1P$ 的差距，此 $0.1P$ 係有曲率之圓弧狀結構薄膜應力公式以內半徑表示時共有之一修正項，此修正項可以經常在爾後之同類公式中發現，於有雙曲率之孤狀結構採 $0.1P$ ，單曲率時採 $0.6P$ 。

在此採用 $t = \frac{PR_i}{\sigma_{\max} - 0.5P}$ 之式子進行筒體板厚之設計，其中

P：最高充填壓力 kgf/cm²

R_i：圓桶半徑 mm

σ_{\max} ：材料降伏強度 kg/mm²

求得 $t = \frac{10 \times 12}{51.5 - (0.5 \times 10)} = 2.58 \text{mm}$ ，因此選用板厚 $t=3.0 \text{mm}$ 之 7075 鋁合金板材。

(2) 受內壓力圓形平板之計算公式[92~95]

一直徑為 d 之圓形如圖 4-59 所示，受均勻之內壓力 P ，兩端以圓形平板側封。如取通過圓形平板中心點之一微小斷面 dw 自由體圖，則類似均勻荷重之簡支樑，如圖 4-60 所示。

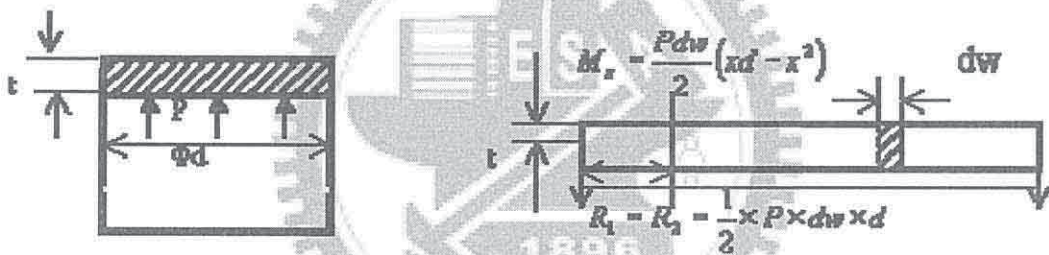


圖 4-59 圓形平端板受內壓之情形

圖 4-60 簡支樑示意

反作用 $R_1 = R_2 = \frac{1}{2} \times P \times dw \times d$ 任一點之彎曲力矩 M_x 為

$M_x = \frac{Pdw}{2}(xd - X^2)$ 最大彎曲力矩發生於中心點，為 $M_{\max} = \frac{dwPd^2}{8}$ 最大應力

σ_{\max} 則發生於最大彎曲力矩處之表面，其值為

$$\sigma_{\max} = \frac{dwPd^2/8}{Z} \quad t = d \sqrt{\frac{0.49P}{\sigma_{\max}}} \text{ 此式係以純粹之簡支樑公式導出。一般}$$

壓力容器受內壓力之平板，其邊緣均全部或局部受拘束，非為簡單支梁之狀態，受拘束圓形平板之應力分析詳見前節，其最大彎矩為

$$M_{\max} = -\frac{Pr^2}{8} \text{ 最大應力則為 } \sigma_{\max} = \frac{3Pr^2}{4t^2} = \frac{3Pd^2}{16t^2}$$

均發生於板之邊緣處。因此 $t = d \sqrt{\frac{0.1875P}{\sigma_{\max}}}$ 事實上，壓力容器之平端板，其徑向亦同樣受均勻之內壓 P ，此壓力對平端板而言，會減低其所受之彎矩，此等應力，甚難做精確的分析。

所以依 $t = d \sqrt{\frac{0.1875P}{\sigma_{\max}}}$ 之式子進行罐體上下蓋平板厚度計算，其中

d ：罐體直徑 mm

P ：內壓力 kgf/cm^2

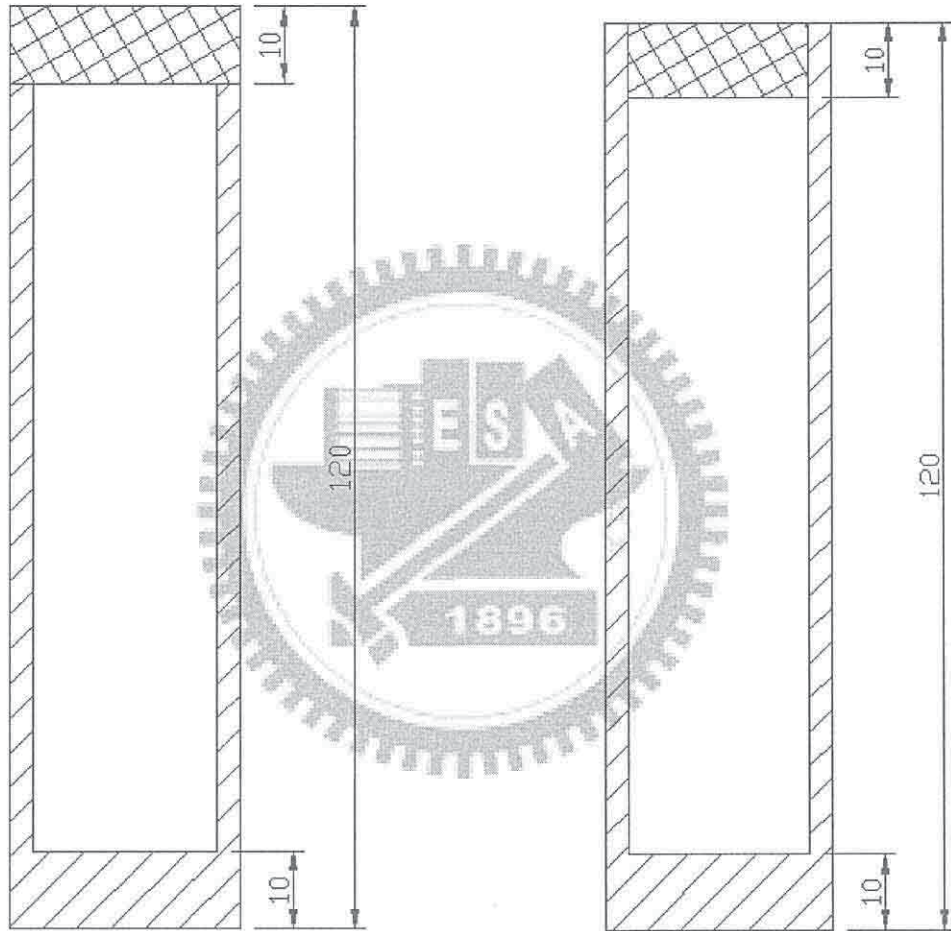
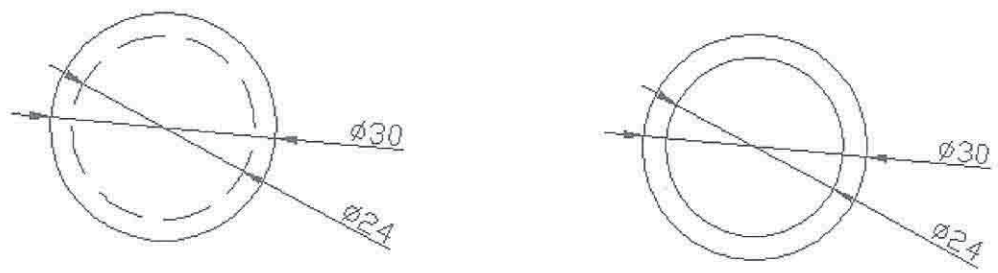
σ_{\max} ：材料降伏強度 kg/mm^2

$$\text{求得 } t = 30 \sqrt{\frac{0.1875 \times 10}{51.5}} = 5.72 \text{mm}$$

因考慮氣體進出口利用螺牙鎖付，所以選擇厚度 $t=10\text{mm}$ 。

(3) 氣瓶本體尺寸規劃[92~95]

將計算出胴體側及端板之板厚，依銲接位置規劃成兩種：一種為於胴體側進行胴體與端板施銲，另一種於端板側進行動體與端板施銲，針對此兩種銲接方式進行探討，其氣瓶本體主要尺寸設計分別如圖4-61(a)(b)所示。



(a) 胴體側施鉸

(b) 端板側施鉸

圖4-61 氣瓶本體尺寸設計圖

4-2-2 氣瓶罐體銲接方法

選擇7075之鋁棒材，先將外徑車削至30mm，再以鑽、搪孔方式進行氣瓶本體製作，加工至壁厚為3mm及底部厚度為10mm之圓柱形罐體，接著再加上一10mm厚度之上蓋，將罐體與上蓋組合後，於接合部位進行全周TIG方式銲接，罐體與上蓋之組合方式分為兩種，並搭配不同銲接方式(a)圖之胴體側不開槽不填料銲接及(b)圖之上蓋側開槽及填料銲接，組合及銲接位置示意圖如圖4-62所示，其銲接參數設定為試片實驗得到之最佳銲接參數，如此以得到熔入深、銲道面積最佳化。

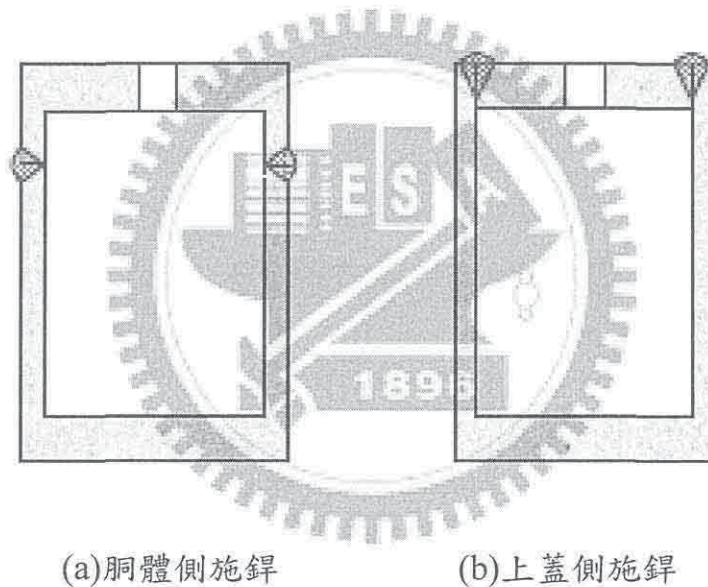


圖 4-62 氣瓶罐體銲接式意圖

本實驗係採用惰氣鎢電極電弧銲接機(GTAW)，所使用之機型為HOBART TIGWAVETTM350 AC/DC型氬銲機與可數位控制走速的銲接檯車。其外觀照片如圖4-63所示。圖4-64則為GTAW銲槍外觀與所使用銲接夾具之照片。

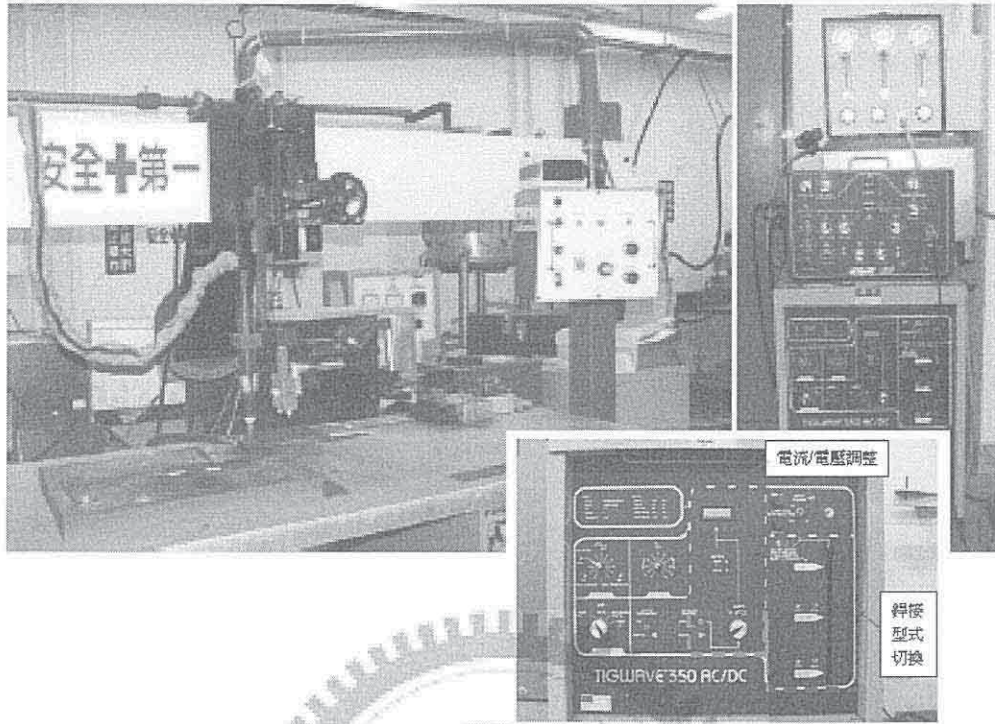


圖4-63 HOBART銲接設備

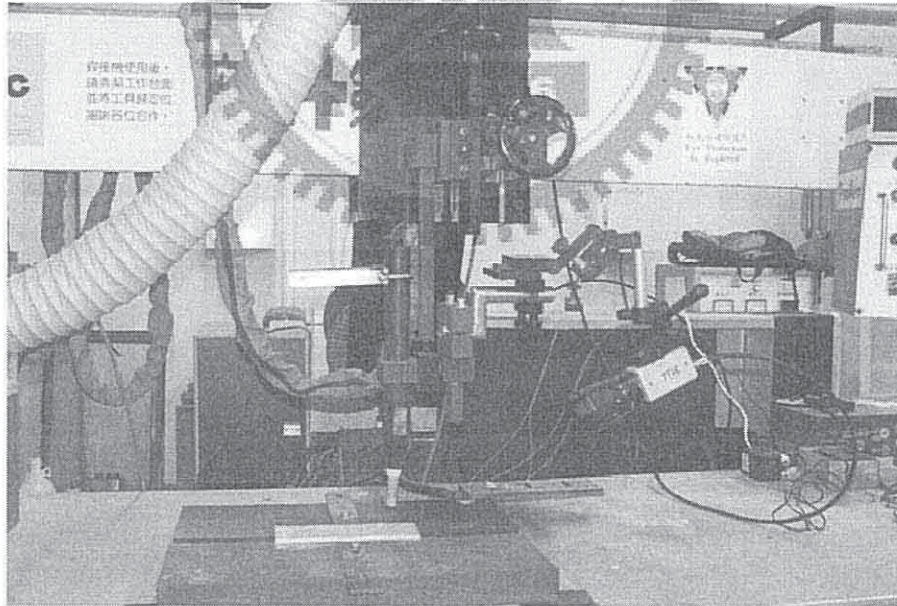
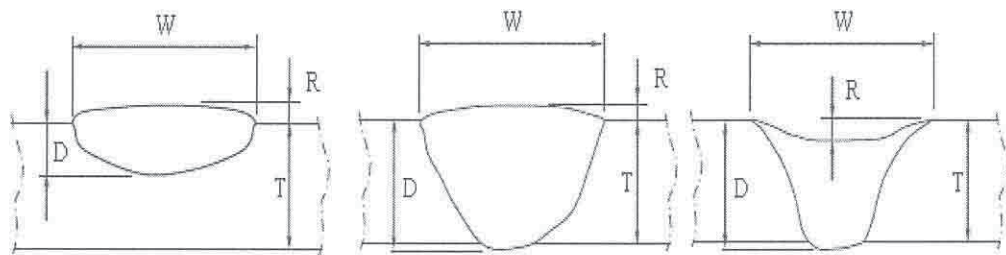


圖4-64 銲槍、台車、夾具等外觀

為研究各參數對鐸道形態之影響，並獲得最佳之鐸接條件，將浸蝕拋光完成之試片利用實體顯微鏡量測鐸道的穿深(Depth)及寬度(Width)。本研究主要係以穿深/寬度比值(D/W ratio)做為熔深特性之評估指標，其鐸道形狀之量測示意圖如圖4-65所示。



(a).部份熔透

(b).完全熔透-鐸道凸起

(c).完全熔透-鐸道凹陷

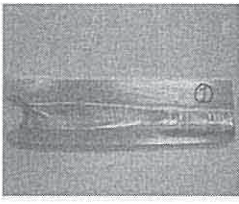
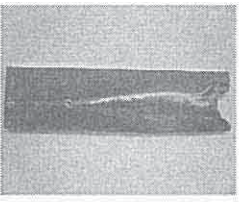
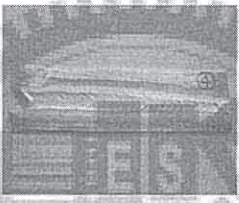

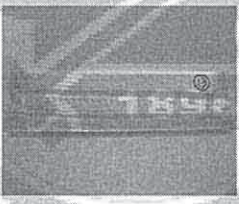

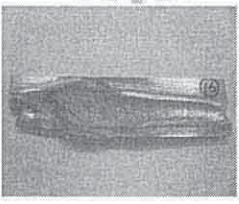
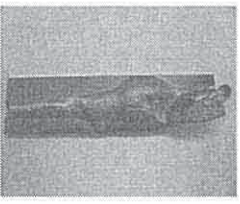
圖4-65 鐸道形態量測示意圖

4-2-3 鐸接最佳化

4-2-3-1 首次鐸接確認

主要目的在尋找鋁合金7075適合鐸接之參數範圍區間，主要的作法是參考歷屆相關論文、期刊及相關書籍提供之鐸接電流、鐸槍走速、保護氣體流量及電極與鈹材距離，再以不填料不開槽鐸接方式進行3mm板厚初次鐸接實驗。期望能從鐸道前視圖及背視圖判斷出參數區間。獲得初步結果如表4-12所示。

表 4-12 初次銲接結果解析

試片編號	GAP (mm)	電流 (A)	銲速 (mm/min)	氣體流量 (L/min)	正面照片	背面照片	說明
1	1.5	110	200	10			前段之銲道寬度上能接受，但後段銲道過寬及背面熔透。
2	1.5	130	350	20			銲道寬度尚可接受，但在後半段時，銲道背面有熔透狀況。
3	3.0	110	350	10			銲道寬度優良，但依銲道背面狀況確認，熔入深度較差。
4	3.0	130	200	15			銲道寬度及熔入深度均明顯過度。

4-2-3-2 田口實驗分析

經由首次銲接確認，可從銲道外觀及背視圖判斷出銲接參數之變化。利用田口實驗分析法探討改變銲接電流、銲槍走行速度、氣體流量及銲件至電極間隙值等四個銲接參數。由表4-12初步銲接結果解析可歸納出實驗要因分析表，如表4-13所示。

表 4-13 實驗計劃要因配置表

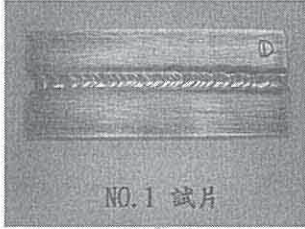
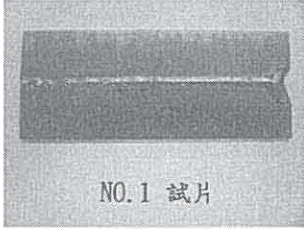
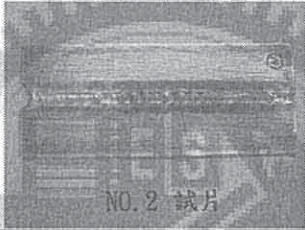
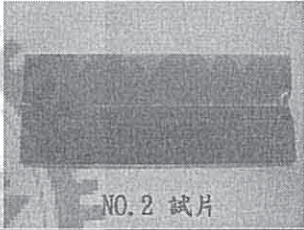
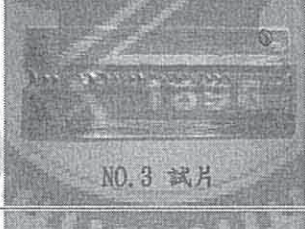
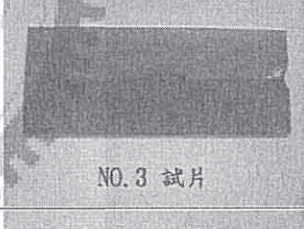
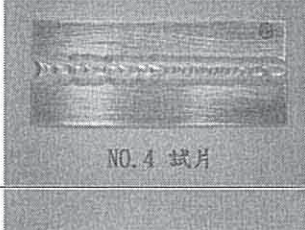
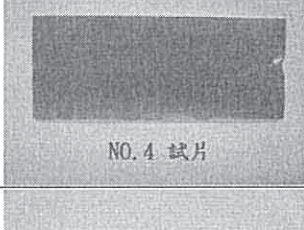
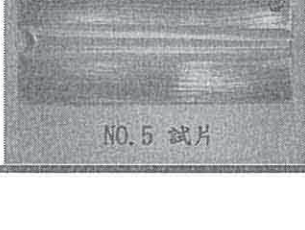
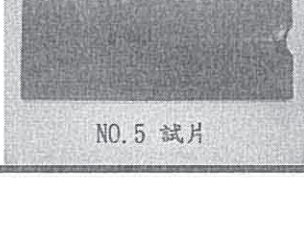
因子 \ 水準	水準1	水準2	水準3	水準4
A-銲材距電極間隙	1.5mm	2.0mm	2.5mm	3.0mm
B-電流	110A	115A	120A	130A
C-銲槍走行速度	200mm/min	250mm/min	300mm/min	350mm/min
D-保護氣體流量	8 l/min	10 l/min	15 l/min	20 l/min

由表4-13共有4個參數，每個參數分別為4個水準，採用實驗規劃法以L16直交表來進行實驗，實驗參數配置如表4-14，實驗結果可獲得如表4-15所示為銲道外觀之影響，由外觀銲道狀況確認較佳者為7、8、13、14共4組條件。

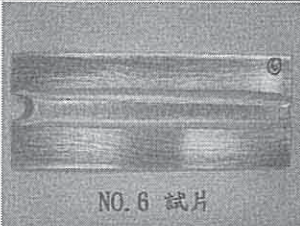
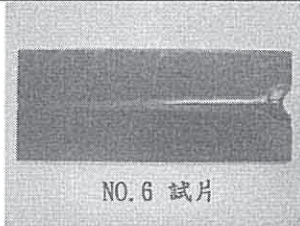
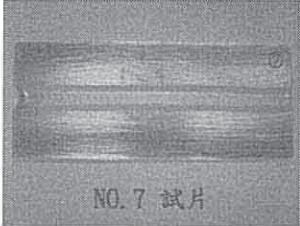
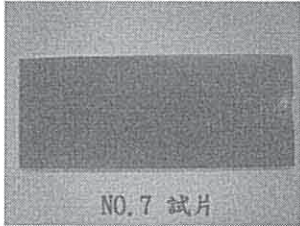
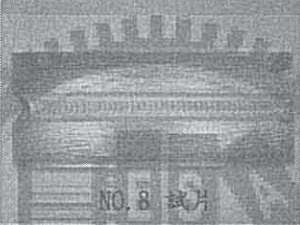
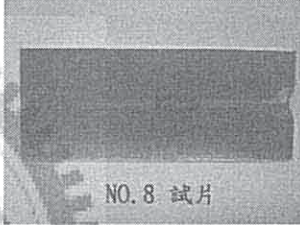
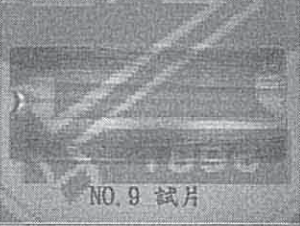
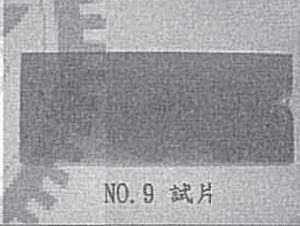

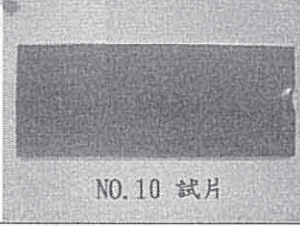
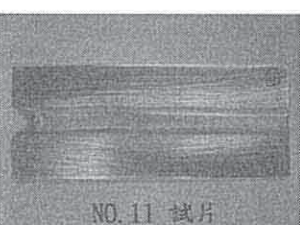
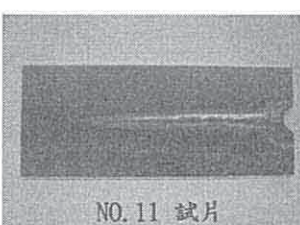
表 4-14 L16(4⁴)實驗參數表

NO	GAP	電流	鐸速	氣體流量
1	1.5	110	200	8
2	1.5	115	250	10
3	1.5	120	300	15
4	1.5	130	350	20
5	2.0	110	250	15
6	2.0	115	200	20
7	2.0	120	350	8
8	2.0	130	300	10
9	2.5	110	300	20
10	2.5	115	350	15
11	2.5	120	200	10
12	2.5	130	250	8
13	3.0	110	350	10
14	3.0	115	300	8
15	3.0	120	250	20
16	3.0	130	200	15

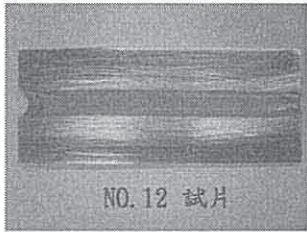
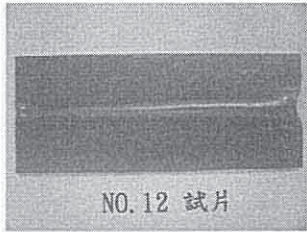
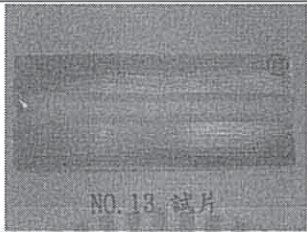
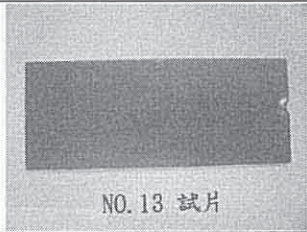
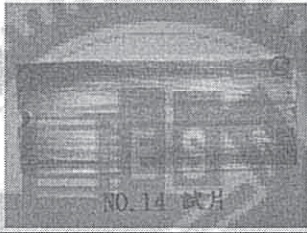
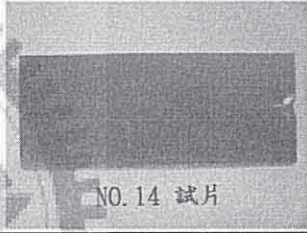

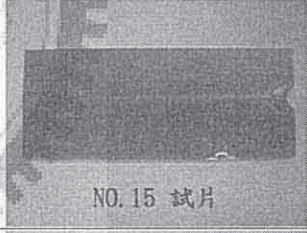
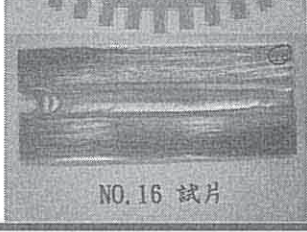
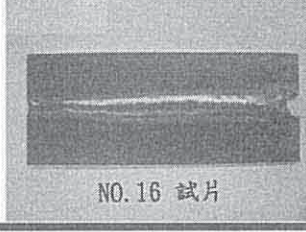
表 4-15 L16 直交表銲道外觀之影響

試 片 編 號	GAP (mm)	電 流 (A)	銲 速 (mm/min)	氣 體 流 量 (L/min)	正 面 照 片	背 面 照 片	特 徵 描 述
1	1.5	110	200	8			銲道 寬 度 適 中 但 溶 入 較 深
2	1.5	115	250	10			銲道 較 窄
3	1.5	120	300	15			銲道 太 窄
4	1.5	125	350	20			銲道 窄 及 溶 入 不 佳
5	2.0	110	250	15			銲道 寬 度 較 窄

續表 4-15 L16 直交表銲道外觀之影響

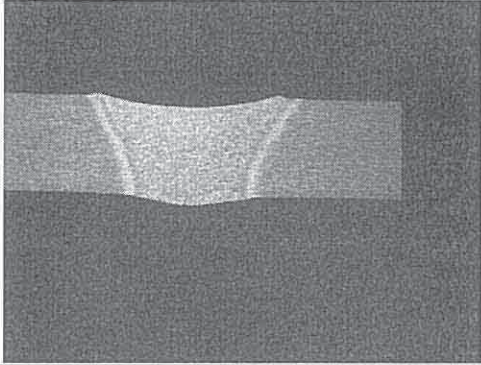
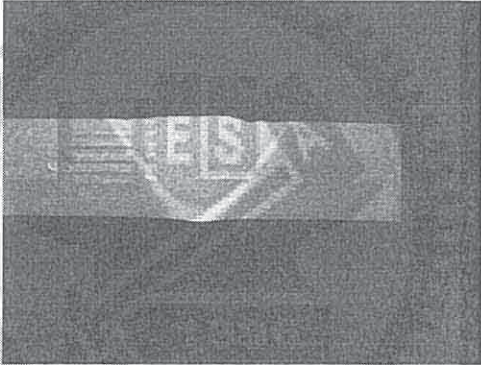
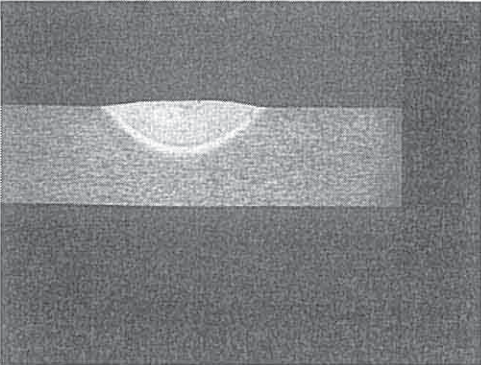
6	2.0	115	200	20			銲道 寬度 正常
7	2.0	120	350	8			銲道 寬度 及溶 入深 正常
8	2.0	125	300	10			銲道 寬度 及溶 入深 正常
9	2.5	110	300	20			銲道 窄且 溶入 不足
10	2.5	115	350	15			銲道 溶入 不明 顯
11	2.5	120	200	10			銲道 寬度 正常 但溶 入較 深

續表 4-15 L16 直交表銲道外觀之影響

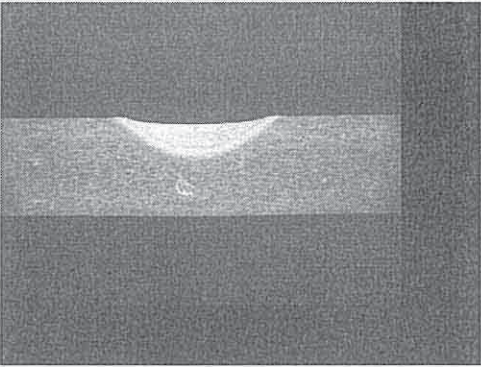
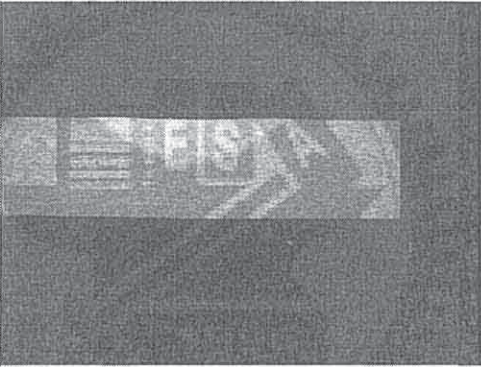
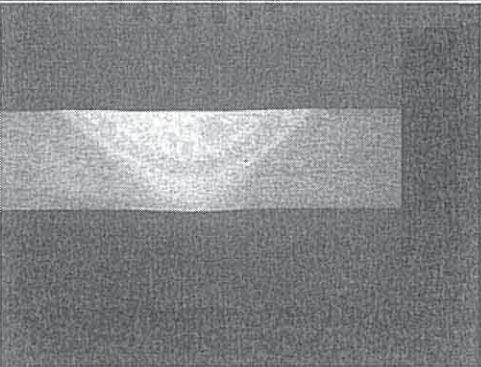
12	2.5	125	250	8			銲道 寬度 正常 但溶 入較 深
13	3.0	110	350	10			銲道 寬度 及溶 入深 正常
14	3.0	115	300	8			銲道 寬度 及溶 入深 正常
15	3.0	120	250	20			銲道 寬度 及溶 入狀 況可
16	3.0	125	200	15			銲道 外觀 裂

L16直交表銲道截面型態確認結果如表4-16所示，並由圖4-66銲道深寬比及4-67銲道熔融面積中可比較看出，在16組試片中，較佳的溶入狀況條件為11、12兩組，可達到熔透且熔融面積最大的最佳銲道穿深效果。

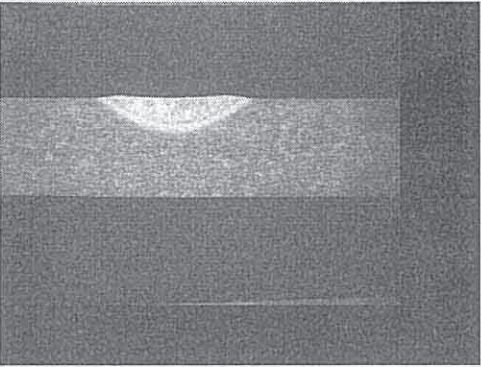
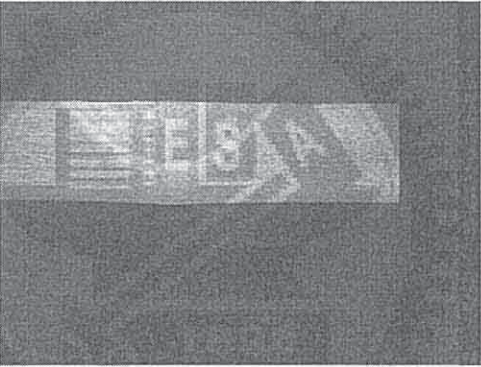
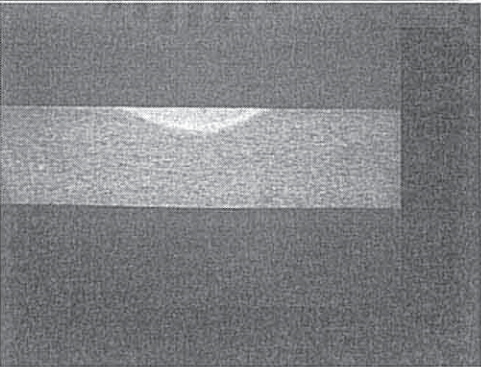
表 4-16 直交表銲道截面型態

No.	銲道型態			
1				
	D	W	D/W	銲道面積
	3.13	6.36	0.49	13.182
2				
	D	W	D/W	銲道面積
	2.61	5.37	0.48	7.705
3				
	D	W	D/W	銲道面積
	1.35	4.53	0.30	3.659

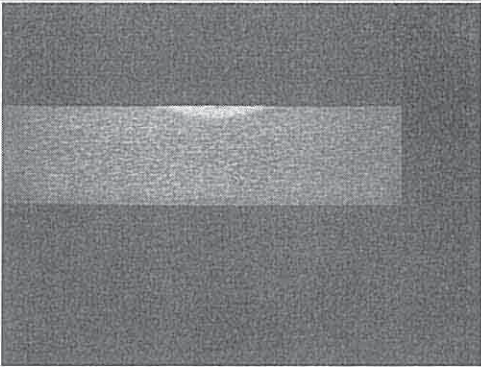
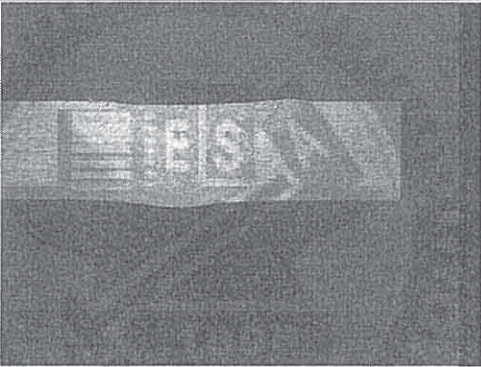
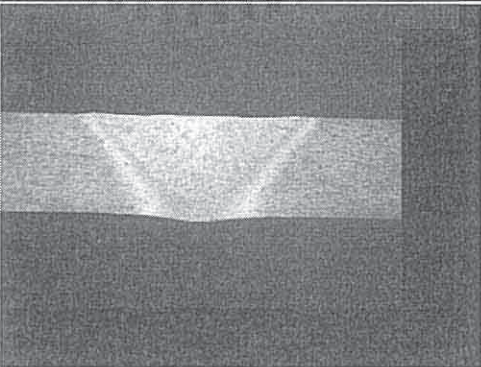
續表 4-16 直交表銲道截面型態

4				
	D	W	D/W	銲道面積
	1.34	4.77	0.28	4.16
5				
	D	W	D/W	銲道面積
	1.27	5.02	0.25	4.21
6				
	D	W	D/W	銲道面積
	2.81	7.24	0.38	10.134

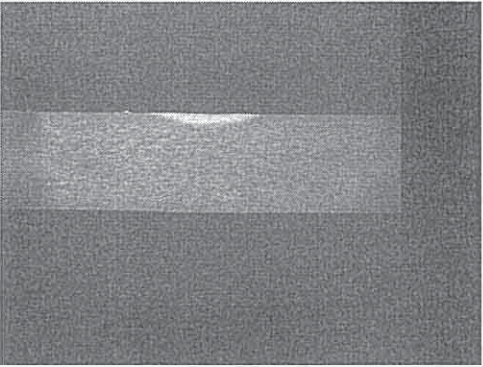
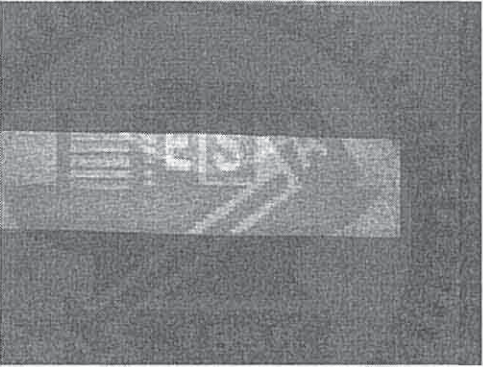
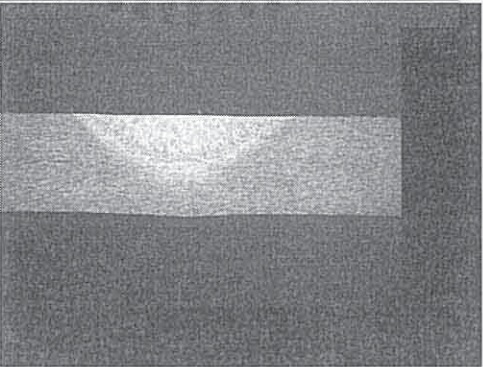
續表 4-16 直交表鉸道截面型態

7				
	D	W	D/W	鉸道面積
	0.99	4.22	0.23	2.459
8				
	D	W	D/W	鉸道面積
	2.51	6.14	0.41	7.172
9				
	D	W	D/W	鉸道面積
	0.60	3.70	0.16	1.380

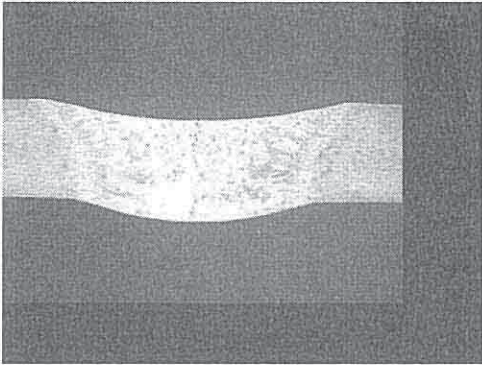
續表 4-16 直交表銲道截面型態

10				
	D	W	D/W	銲道面積
	0.32	2.17	0.15	0.447
11				
	D	W	D/W	銲道面積
	2.93	7.03	0.42	13.019
12				
	D	W	D/W	銲道面積
	2.94	6.90	0.43	11.910

續表 4-16 直交表鉚道截面型態

13				
	D	W	D/W	鉚道面積
	0.23	2.15	0.11	0.292
14				
	D	W	D/W	鉚道面積
	1.02	5.01	0.20	2.516
15				
	D	W	D/W	鉚道面積
	1.71	5.50	0.31	5.324

續表 4-16 直交表鉚道截面型態

No.	鉚道型態			
16				
	D	W	D/W	鉚道面積
	2.98	9.95	0.30	26.314

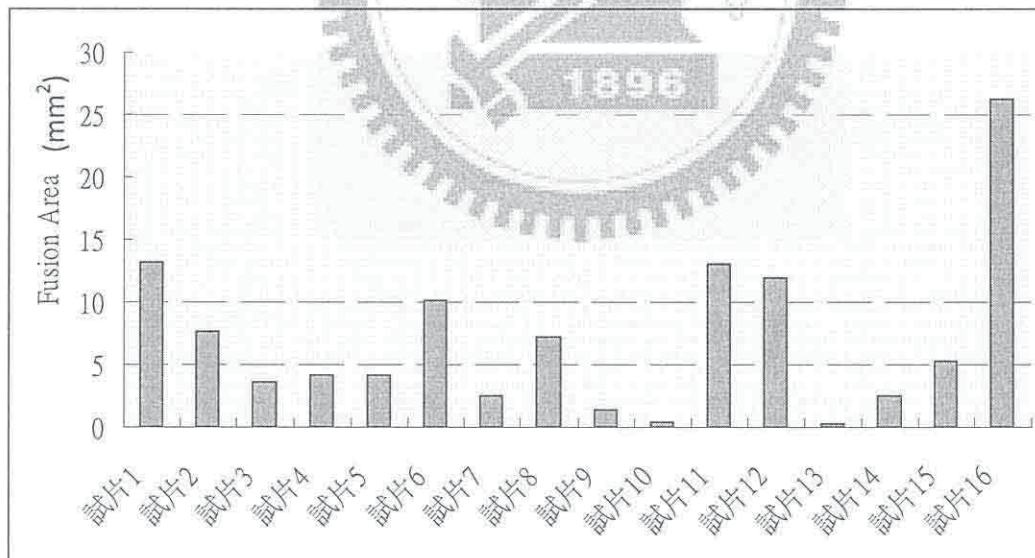


圖 4-66 L16 直交表鉚道熔融面積長條圖

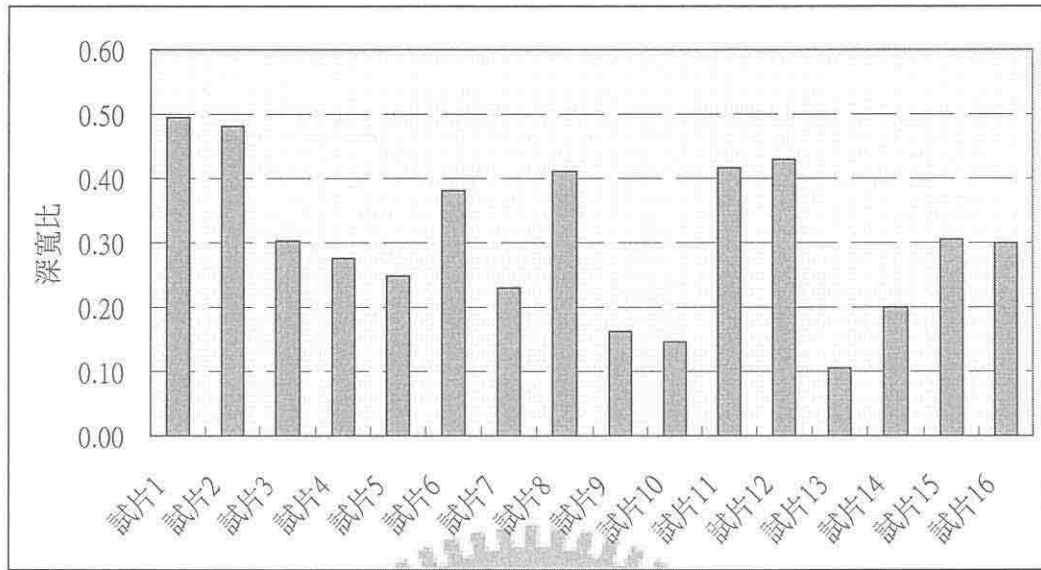


圖 4-67 L16 直交表鐸道深寬比長條圖

L16 直交表實驗數據與S/N比如表4-17所示，其中實驗數據即是本次研究關鍵要素”鐸道熔透深寬比”，以望大特性之性質，計算出 η 值。L16 直交表展開之輔助表如表4-18所示及圖4-68因子效果圖，由輔助表與效果圖中即可得知本次研究的初始最佳參數，當試片與電極間隙在第一水準(1.5 mm)、鐸接電流在第四水準(130 A)、鐸槍走速在第一水準(200 mm/min)、保護氣體流量在第三水準(15 l/min)時，為TIG鐸接初步之最佳化製程條件。此四水準之因子效果圖，可以很明顯看出各因子對於產品品質特性的發展趨勢。

表 4-17 L16 直交表實驗數據與 S/N 比表

NO	A	B	C	D	鐳道深/寬比值(結果)			深寬比
	GAP (mm)	電流 (A)	鐳速 (mm/min)	氣體 流量 (L/min)	TEST1	TEST2	TEST3	η (望大特 性)
1	1.5	110	200	8	0.49	0.48	0.51	-6.145
2	1.5	115	250	10	0.53	0.45	0.48	-6.314
3	1.5	120	300	15	0.27	0.37	0.27	-10.637
4	1.5	125	350	20	0.29	0.30	0.24	-11.289
5	2.0	110	250	15	0.21	0.24	0.30	-12.317
6	2.0	115	200	20	0.32	0.42	0.42	-8.472
7	2.0	120	350	8	0.22	0.27	0.22	-12.636
8	2.0	125	300	10	0.36	0.42	0.45	-7.859
9	2.5	110	300	20	0.12	0.16	0.21	-16.408
10	2.5	115	350	15	0.15	0.15	0.14	-16.687
11	2.5	120	200	10	0.37	0.45	0.43	-7.697
12	2.5	125	250	8	0.39	0.42	0.46	-7.525
13	3.0	110	350	10	0.09	0.11	0.12	-19.631
14	3.0	115	300	8	0.18	0.21	0.21	-14.049
15	3.0	120	250	20	0.23	0.34	0.35	-10.758
16	3.0	125	200	15	0.33	0.28	0.29	-10.522

表 4-18 L16 直交表實驗展開之鐳道熔透深寬比輔助表

	A	B	C	D
1	-34.385	-54.501	-32.836	-40.356
2	-41.284	-45.523	-36.914	-41.500
3	-48.317	-41.727	-48.953	-21.641
4	-54.959	-37.194	-60.242	-46.926
ΔP	20.574	17.306	27.406	25.285
影響度排名	3	4	1	2
最佳參數	A-水準 1	B-水準 4	C-水準 1	D-水準 3

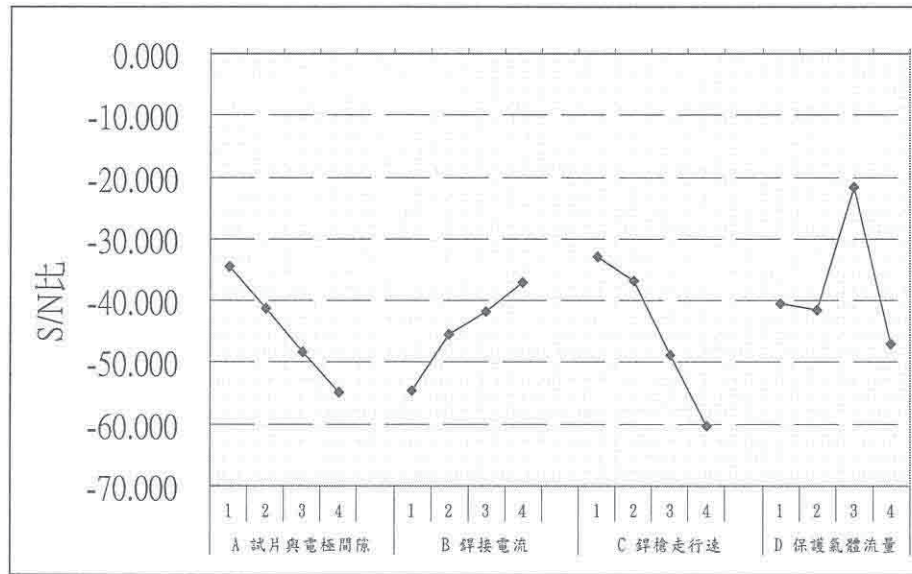
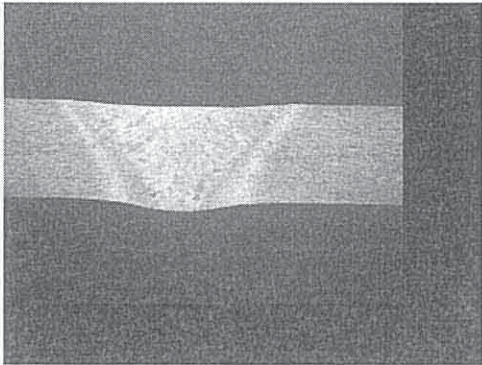


圖 4-68 因子效果圖

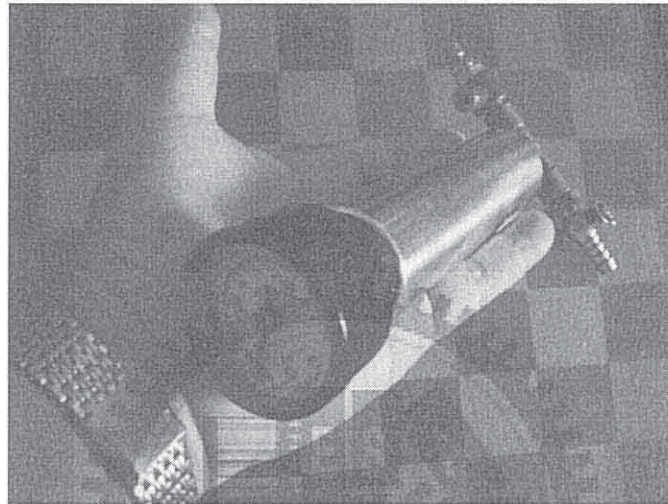
參考銲接深寬比及L16直交表實驗輔助表訂出下階段進行對接銲接之銲接實驗參數如表4-19所示最佳銲接參數重複性實驗，因此實驗求得之銲道深寬比、銲道熔融面積及拉伸強度，最終得到銲接最佳參數，再以最佳參數對瓶身進行銲接。

表 4-19 最佳銲接參數重複性實驗

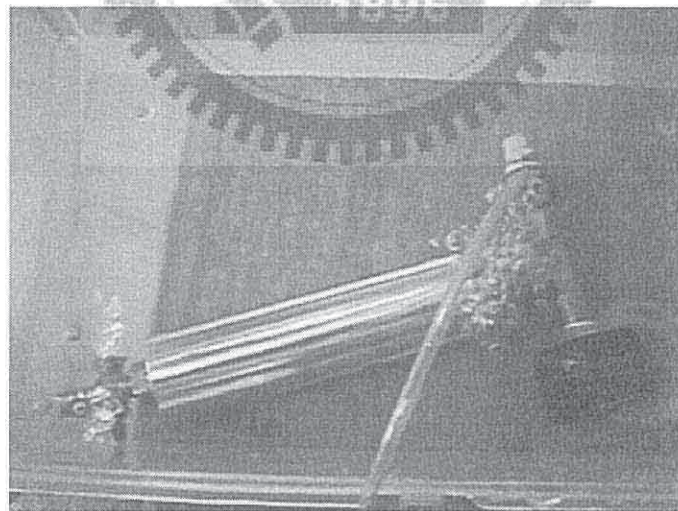
No.	銲道型態			
1				
	D	W	D/W	銲道面積
	3.23	7.05	0.46	13.977

4-2-4 氫氣瓶實體圖

掌上型鋁合金氫氣瓶如圖 4-69 所示，結合銲接理論，使得改善輕質鋁材中，不會因銲接點而在高壓充填中產生裂縫，此研究也將配合國家政策氫能之相關研究，可做為攜帶式氣體瓶，供應燃料電池運作。



(a) 鋁合金氫氣瓶成品



Massive air leakages ($<2\text{kg}/\text{Cm}^2$)

(b) 銲接不良氣泡大量跑出



(c) 鐸接改善後 SGS 水壓測試

圖 4-69 掌上型鋁合金氬氣瓶

4-2-5 討論

1. 經由 L16(4⁴)田口實驗後，獲得最佳的之深寬比參數為材料距電極間隙 1.5mm、焊接電流 130A、鐸接速度 200mm/min 及保護氣體流量 15 L/min。
2. 由田口實驗輔助表及因子效果圖可看出四個因子對於深寬比有明顯之影響，但又以鐸接速度影響最大。
3. 氬氣瓶由原本正壓小於 2 Kg/Cm²增加之大於 20 Kg/Cm²之壓力，明顯的說明，鐸接條件會直接影響鐸接的品質，測試報告如附件二。

4-3 膜電極刮塗技術

本研究刮塗技術方法的轉移，從鋰電池的電極技術至燃料電池的膜電極(MEA)，包括質子交換膜燃料電池(PEMFC)和直接甲醇燃料電池(DMFC) [71]。通常用於製造鋰電池電極大致分為三類：噴塗、滾塗及刮塗的方法，如表 4-20 說明之優缺點。本研究開發新刮塗方法，如表 4-21 說明，適用於鋰電池電極及伸延至生產燃料電池電極等研究，優於其他傳統的方法。在這項研究中，穩定的塗層進行了重量和厚度之分析，探討穩定性和重複性的電極製造。最後利用分散式電流量測方法，由 16 組之導引線，將每一接點量測電流之分部。根據測得的結果將探討電流對塗層之影響，以及電化學反應不平均之影響。

表 4-20 各種塗佈技術優缺點

	Advantages	Disadvantages
Roller-applied method	Double-faced spread simultaneously to coating	Catalyst is affected by particle size
Scrape-applied method	Cheap; any particle can be used	Single-faced spread
Spraying-applied method	Fast	Single-faced spread; Catalyst is affected by particle size

表 4-21 三種塗佈技術的運用

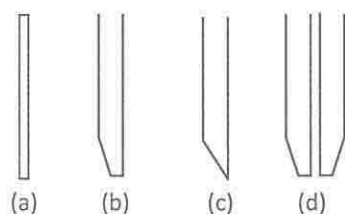
	Roller	Spraying	Scrape
Lithium Electrode	●		●
PEMFC Electrode		●	●
DMFC Electrode		●	●

4-3-1 實驗設計

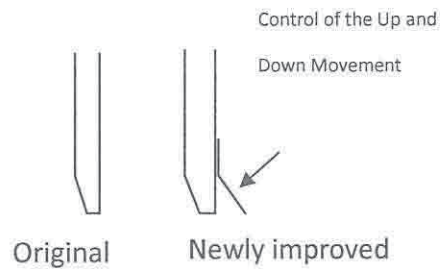
燃料電池電極在這項研究中以一個標準尺寸 25cm^2 為主要量測面積。塗層方法使用刮塗技術，將觸媒漿料塗至經親水處理的碳紙(布)上(重量比，XC72 - Pt / C 觸媒：Nafion 膜為 1:3)。當觸媒漿料混合物太濃，適量加入異丙醇 (IPA)。當混合物太薄，攪拌時間延長。塗層後，空氣陰乾，在至高溫爐低溫乾燥。後冷卻到室溫，在量測觸媒漿料在碳紙的體重和厚度。在將這電極和質子交換膜熱壓 ($135^\circ\text{C}/90$) 組成完整之膜電極(MEA)。單電池組合順序：(1) 玻璃纖維，(2) 金屬雙極板，(3) 防漏間隔，(4) 多邊環境協定，(5) 防漏間隔，(6) 金屬雙極板，(7) 及玻璃纖維板[72]。在量測分散電流時，會將其中一片金屬極板換成不導電之塑板，內嵌入金屬片後加工流場及導線 16 組[36]。

4-3-2 刮刀的設計

經由改良後之比較如圖 4-70 所示，在新設計的刮刀當中有一可滑動的第二刀板，連接至刮刀的背部如圖 4-71 所示，在流動之液體現象當中，因液體表面與空氣的接觸，形成表面張力的現象[96, 97]，表面張力會隨著溫度的上升而下降，直到溫度超過臨界點，表面張力將有不同的變化。新設計之刀具將解決流體變化時產生之高分子液體的流動行為，因此將易於控制厚度之平均及穩定之品質[71]。



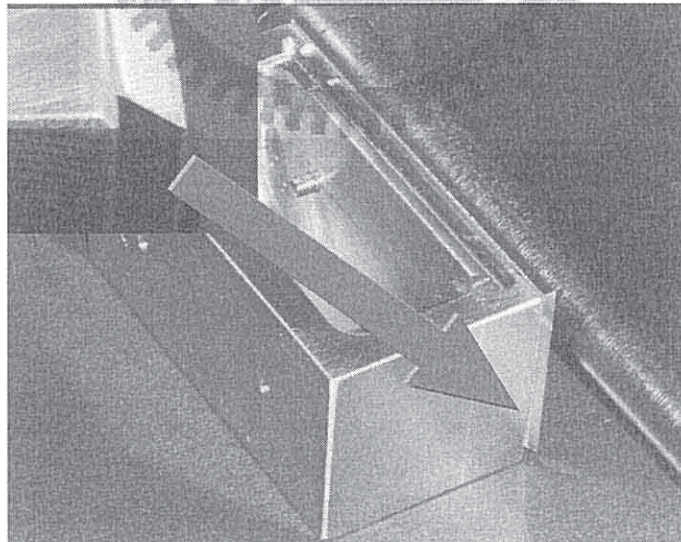
(a) 傳統刮刀



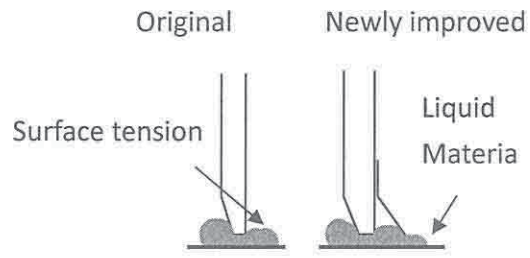
(b) 新舊刮刀示意圖



(c) 新式樣刮刀



(d) 新式樣刮刀實體圖



(e) 新舊刮刀改良刮圖法示意圖

圖4-70 新舊刮刀設計概念圖

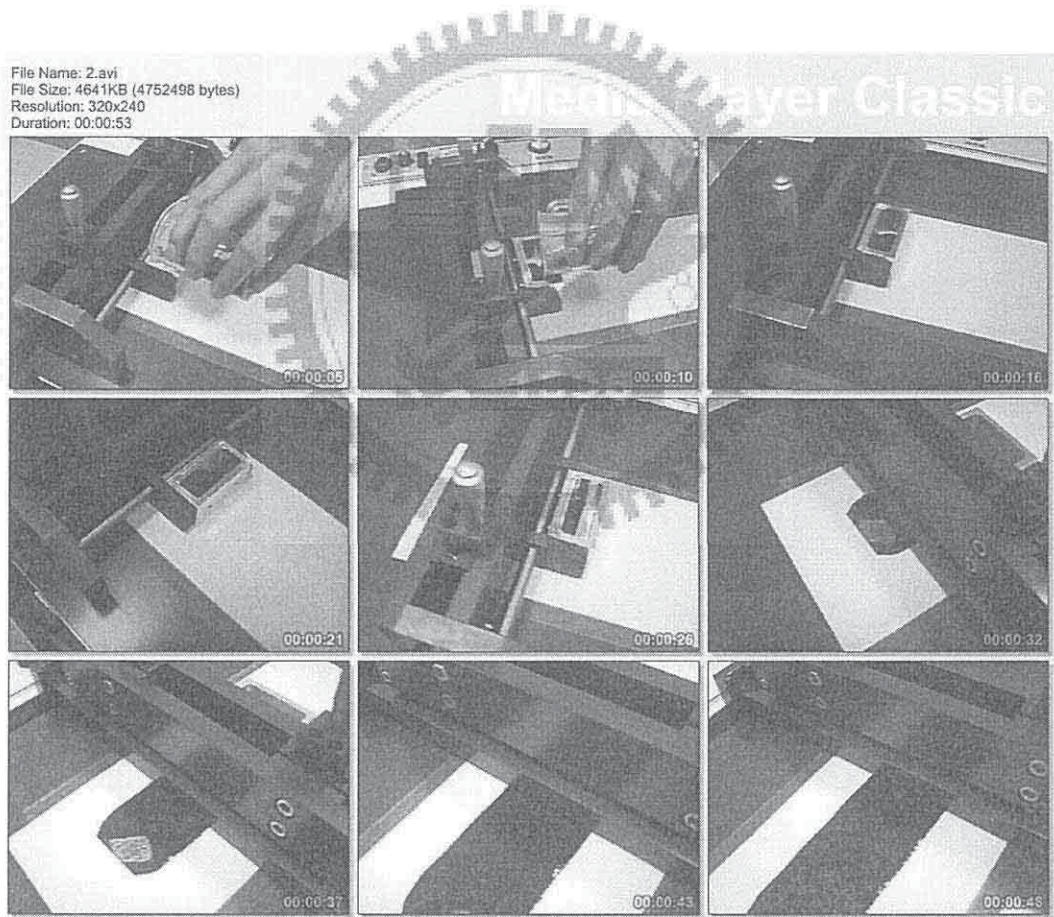


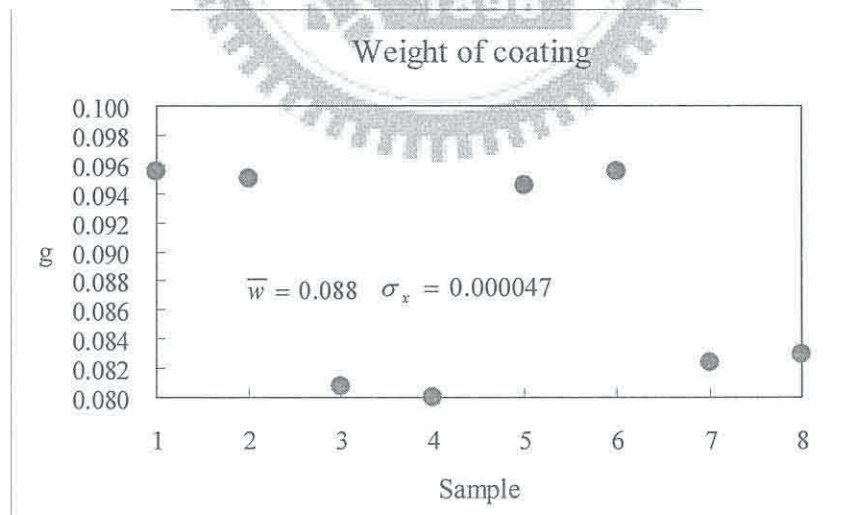
圖 4-71 新式樣刮刀實際塗佈

4-3-3 數據分析

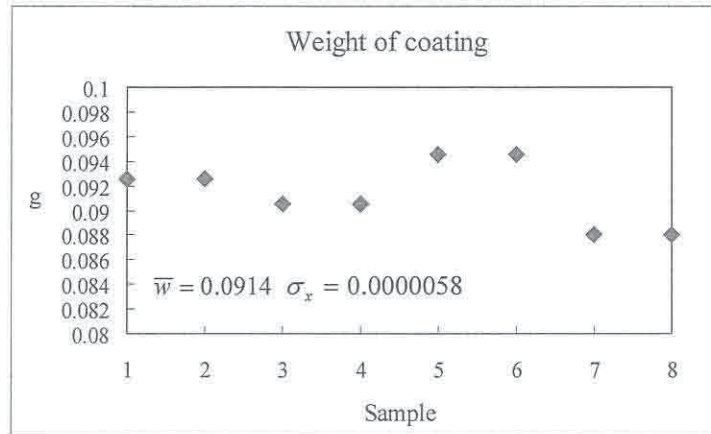
燃料電池電極在比較傳統刮刀及新改良刮刀之比較，如圖 4-72,73 所示結果在重量和厚度比較。圖 4-74~76 顯示特徵曲線為 PEMFC 的系統，而圖 4-77 顯示特徵曲線為 DMFC 系統。公式計算的均值(\bar{w})和均方根(σ_x)是

$$\bar{w} = \frac{\sum_{j=1}^n w_j}{n} \quad (4-3)$$

$$\sigma_x = \sqrt{\frac{(w^1 - \bar{w})^2 + (w^2 - \bar{w})^2 + \dots + (w^n - \bar{w})^2}{n}} \quad (4-4)$$

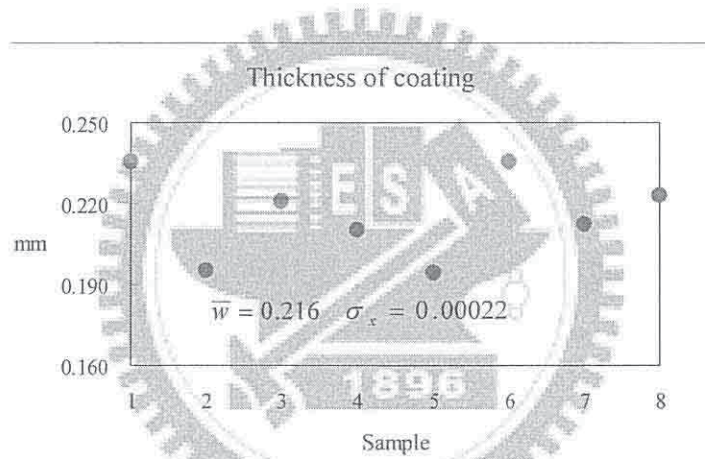


(a) Original

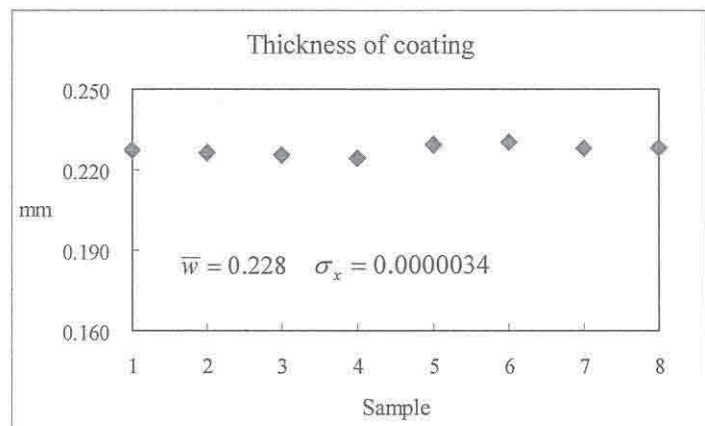


(b) Newly improved

圖 4-72 重量比較



(a) Original



(b) Newly improved

圖 4-73 膜厚比較

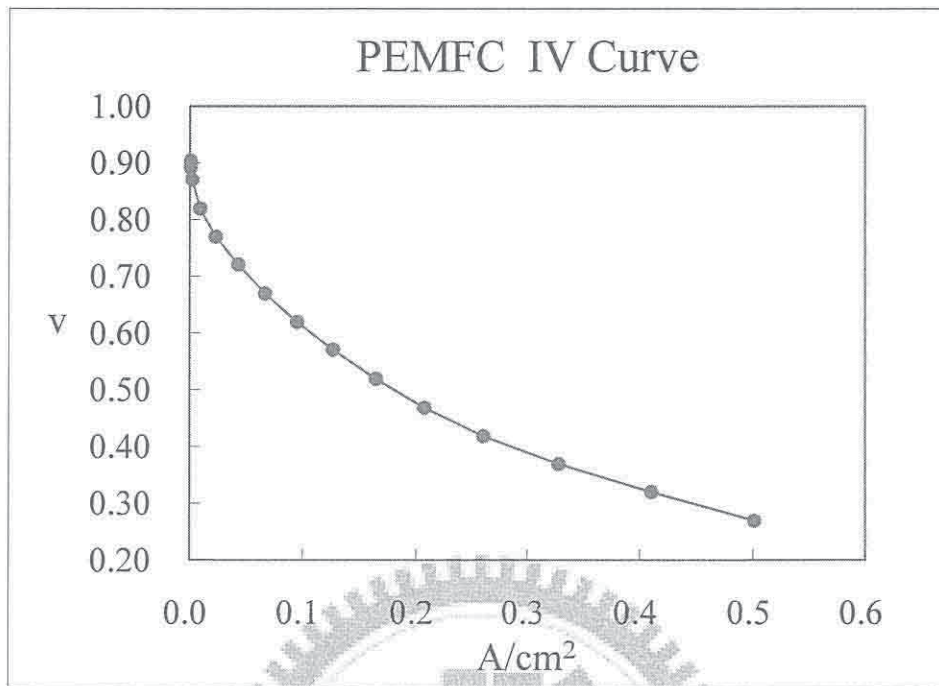


圖 4-74 傳統刮刀質子交換膜電性圖 (Gas: H₂/O₂)

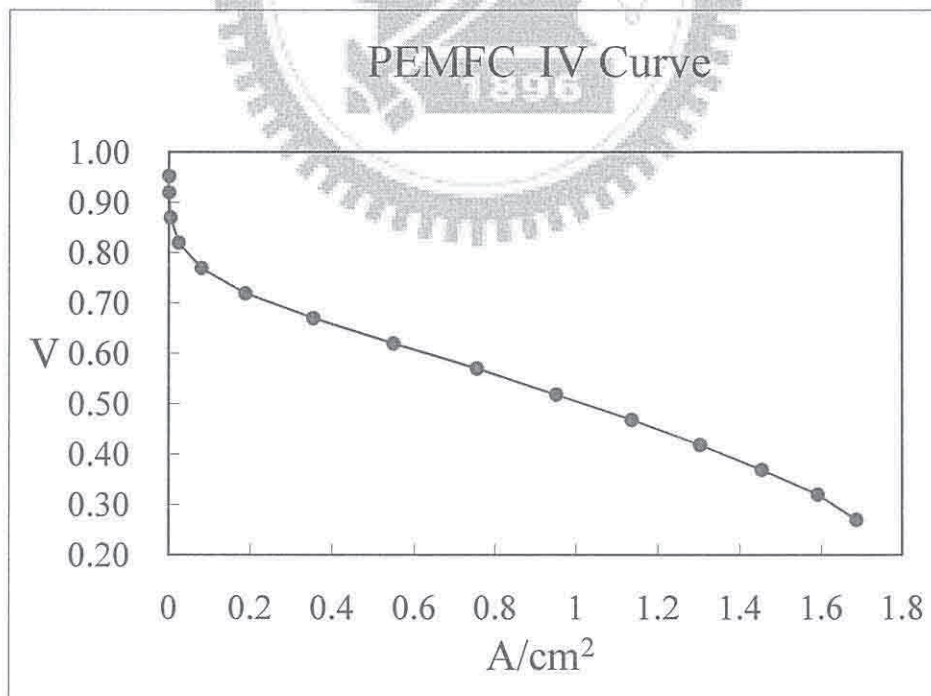


圖 4-75 新式樣刮刀質子交換膜電性圖(Gas: H₂/O₂)

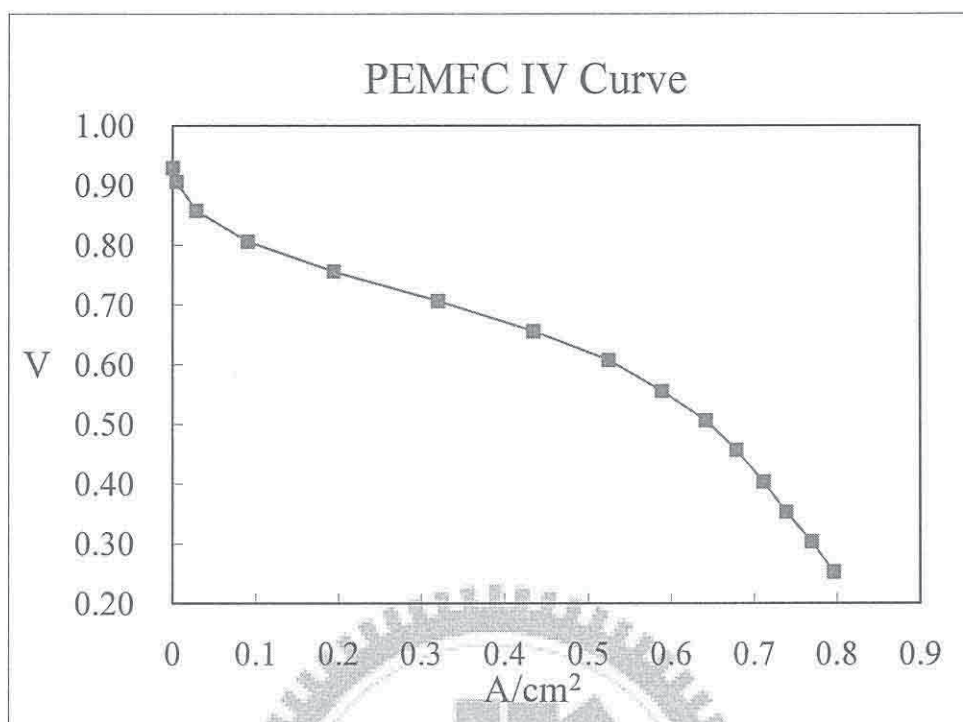


圖 4-76 新式樣刮刀質子交換膜電性圖 (Gas: H₂/air)

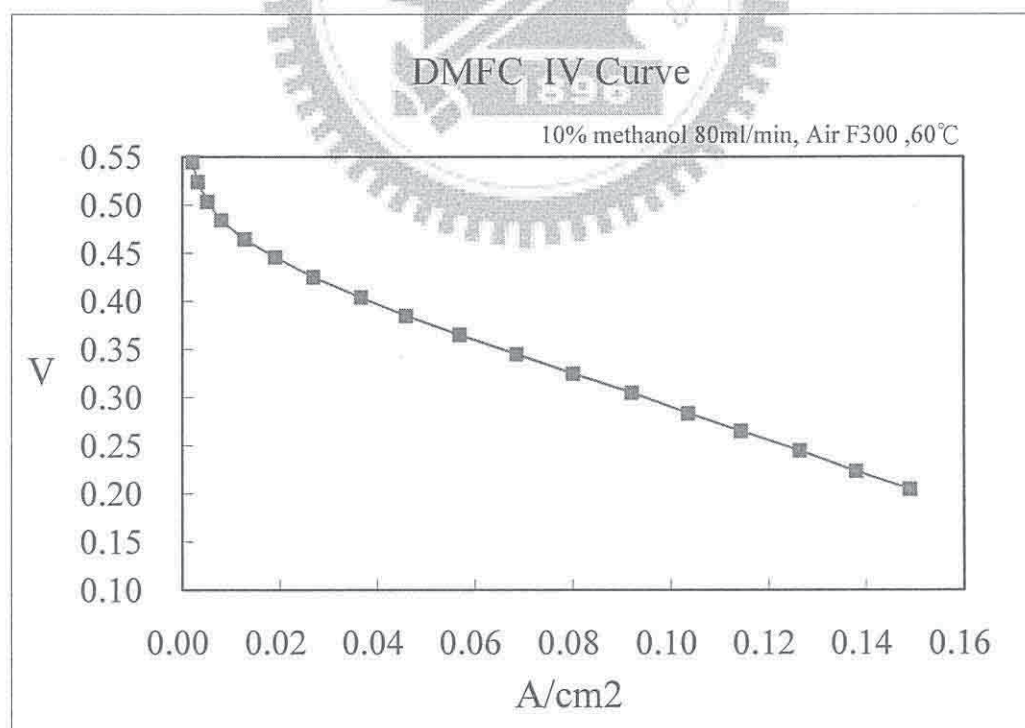


圖 4-77 新式樣刮刀直接甲醇電性圖

4-3-4 分散式電流分析

分散式電流量測以圖 4-78 所示，為量測取點之順序，其測量結果如圖 4-79~81 所示，在不同的塗佈方式，產生之電流分佈比較，最後針對本研究新刮刀與傳統刮刀連續三次塗佈比較，實驗結果如圖 4-82 所示。

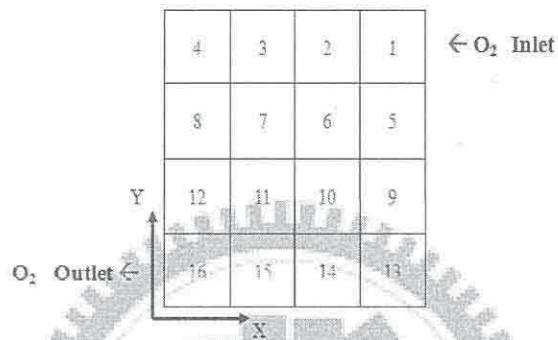


圖 4-78 分散式電流量測點

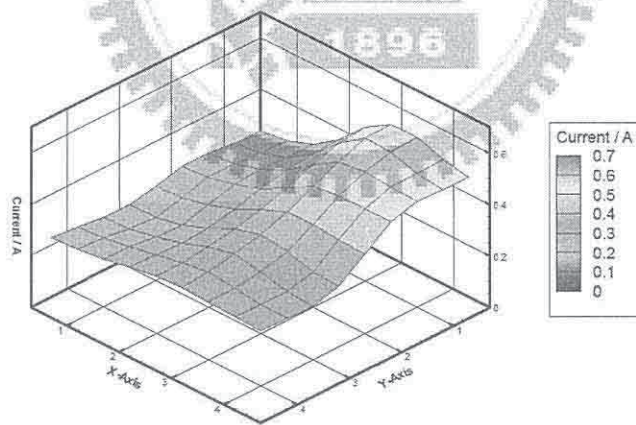


圖 4-79 滾塗分散式電流量測

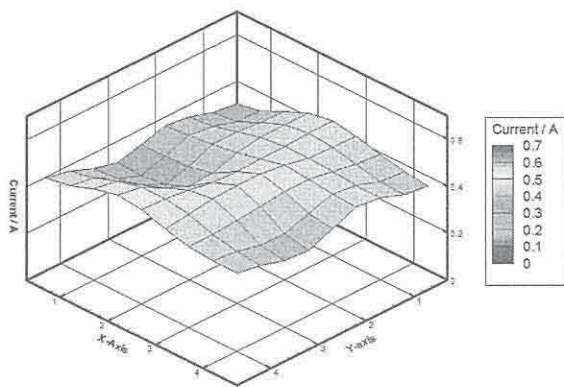


圖 4-80 新式刮塗分散式電流量測

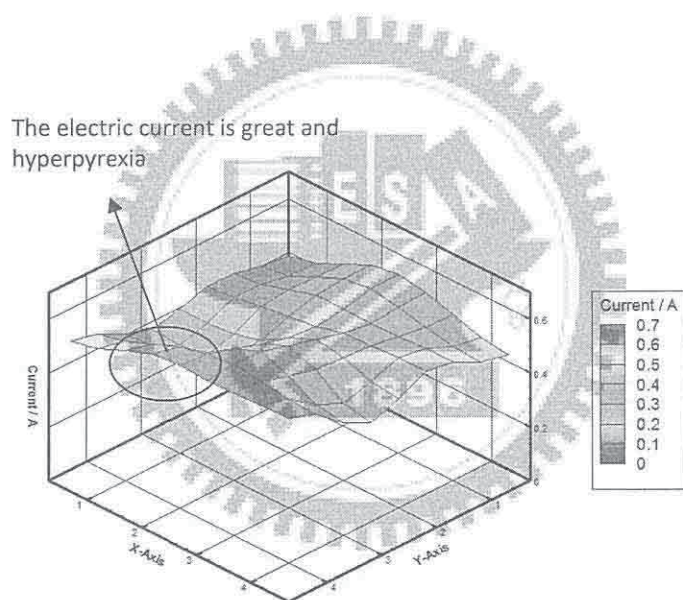
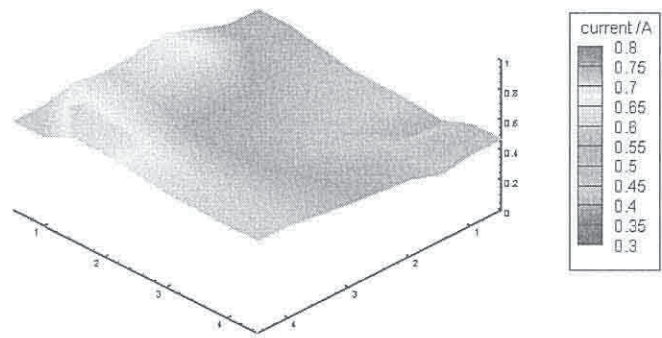
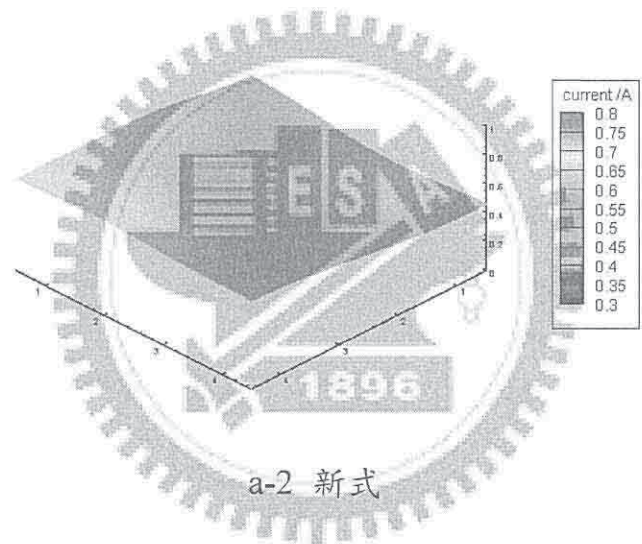


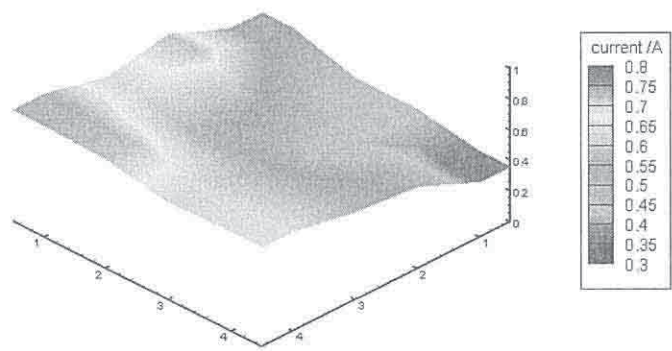
圖 4-81 噴塗分散式電流量測



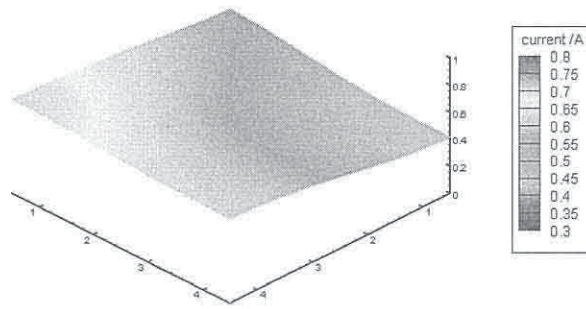
a-1 舊式



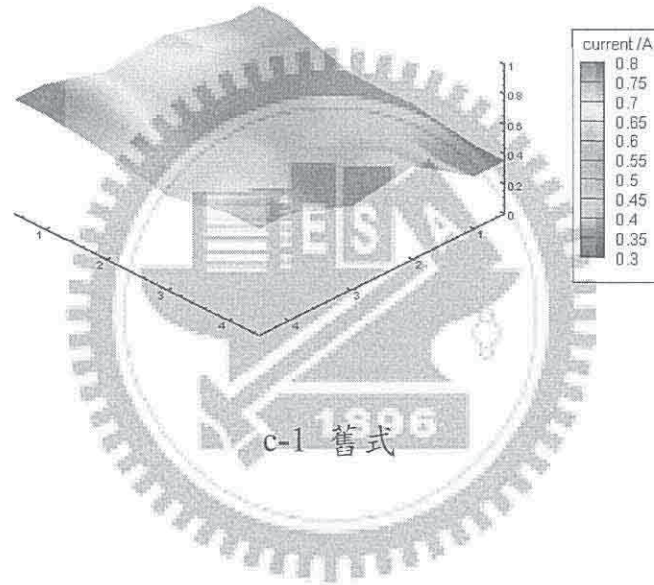
a-2 新式



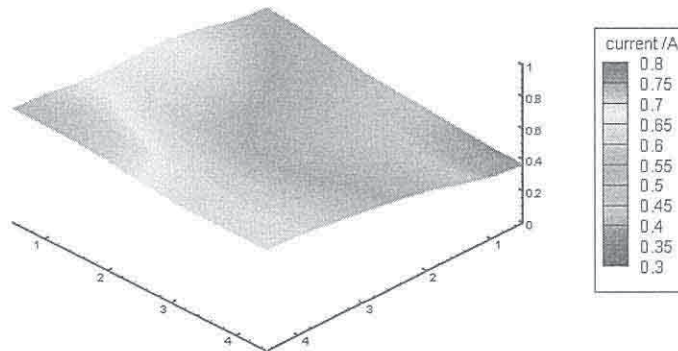
b-1 舊式



b-2 新式



c-1 舊式



c-2 新式

圖 4-82 連續三次刮塗測式比較

4-3-5 討論

1. 觸媒溶液在塗佈時產生之形變當中，因刀具、塗佈機具及觸媒黏度之影響，導致溶液流動之流體應力張量產生，使得塗佈之膜厚變化將不易控制。
2. 在新設計的刮塗過程可以解決了液體的表面張力問題，提高穩定性製造過程。
3. 在不同的液體濃度之塗佈時，平整度可由第二刮板來控制，以達整體的平均度。
4. 該觸媒不平均時，電流反應起伏不一置。在產生電流時會有熱的形成，在一些熱點的反應非常明顯時，這個不平衡的熱量會影響電極壽命。因此修改後的刮刀，在生產過程中具有良好的穩定性。



4-4 磷酸鐵鋰氧化物煅燒技術

在傳統煅燒過程中，通常都在一般爐體下，使反應物與熱進行反應，遇到特殊的粉體或高精度物材下，才會設計特殊煅燒爐體，例如高真空爐體等。其中，高氧化物的粉體在一般爐體下會通入墮性氣體保護，以防止合成物被氧化之現象[82]。

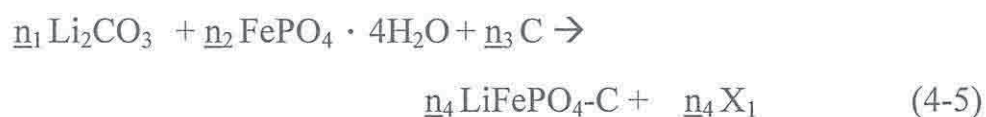
本研究針對磷酸鐵鋰氧化物(Lithium iron phosphate，又稱磷酸鋰鐵、鋰鐵磷，簡稱 LFP，化學式 LiFePO_4)之正極材料繞結，在此煅燒過程時常通都須通入大量的保護氣體，以防止內涵物 Fe 物質形成 Fe^{3+} 的現象，因此本研究主要考量降低成本、國際專利生產的保護，特別設計了一適合高氧化物之粉體的煅燒容器。

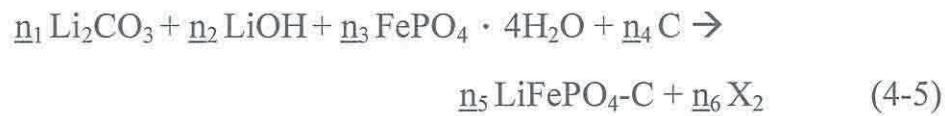
4-4-1 合成物及反應物化學式

在固態煅燒粉體合成時，所使用之原物料有碳酸鋰(Lithium carbonate; Li_2CO_3)、氫氧化鋰(Lithium hydroxide; LiOH)、磷酸鐵(Iron phosphate; $\text{FePO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、石墨(Graphite; C)。

反應化學式：

在化學反應當中，針對固態煅燒粉體反應式推論如 4-5, 4-6 式所示，合成反應生成物及其他生成物。





n_x : 為反應合成比率 ; X_1, X_2 : 其他反應生成物

X_1 : 可能包含有 CO_2, CO , 及不完全穩態之氣體

X_2 : 可能包含有 $\text{CO}_2, \text{CO}, \text{H}_2\text{O}$, 及不完全穩態之氣體

因此在煅燒過程中，因有 X_1, X_2 之可能產生之氣體形成內壓之保護，使得外部氣體無法進入煅燒體當中，因此在煅燒高氧化物之粉體有好的保護。

4-4-2 煅燒氣體反應理論及模型

從為能量方程式之簡化方程式。利用牛頓第二定律可推得

$$-\frac{\partial P}{\partial s} - \rho g \frac{\partial h}{\partial s} = \rho V \frac{\partial V}{\partial s} \quad (4-6)$$

其中 P 為壓力

H 為水平方向位移

S 為流體元素表面積方向

且因沿流線上之密度保持定，則(4-6)式成為

$$\frac{\partial P}{\partial s} + \frac{\partial}{\partial s}(\rho gh) + \frac{\partial}{\partial s} \left(\frac{1}{2} \rho V^2 \right) = 0 \quad (4-7)$$

其中

$$V \frac{\partial V}{\partial s} = \frac{\partial}{\partial s} \left(\frac{1}{2} V^2 \right)$$

若流體沿同一條流線運動，則(4-7)沿流線方向積分，在同除 ρ 可得

$$\frac{P}{\rho} + \frac{1}{2}V^2 + gh = const \quad (4-8)$$

若對流線上兩點積分，則(4-7)成為

$$\frac{P_1}{\rho} + \frac{1}{2}V_1^2 + gh_1 = \frac{P_2}{\rho} + \frac{1}{2}V_2^2 + gh_2 \quad (4-9)$$

取坩鍋內部體積為控制體積，且假設坩鍋內之未知氣體 M，受到坩鍋外殼熱傳導影響，使其溫度上升，可由理想氣體公式推論


$$P_M V = RT_M$$

其中 P_M 為未知氣體壓力
 V 為體積
 R 為理想氣體常數
 T_M 為未知氣體溫度

坩鍋內物質受到熱傳導影響，使物質溫度增加進而物質間氣體分子脫離，且上鍋蓋同樣受熱源影響，使上鍋蓋附近之氣體分子溫度增加，這兩邊氣體分子在鍋體內產生對流，由於容器內體積為定值，故當溫度上升時，壓力隨即增加，當壓力高於外部大氣壓時，利用伯努力定理(4-9)式討論可知，必然會被驅使往外部低壓處流動，進而從鍋蓋與鍋體之間隙流出，在

流體靜力學觀點中達到靜力平衡，將坩鍋內之空氣趕出，漸形成為封閉鍋爐。

本數值模型是以有限元素法(Finite element method, FEM)所求解，使用之數值模擬軟體為 FEMLAB 3.1 試用版為主要之計算平台。在每一個區域很小的元素(Element)中，場的變化量我們能以一個內建函數來做近似，內建函數是用節點的場變數值所定義的，節點通常是相鄰元素之連接邊界上。場變數節點值和內建函數完全定義了元素內之場變數變化。將問題以有限元素法表示，場變數之節點值變成新的未知數，因此內建函數即用這些新的未知數來表示整個元素的場變數，如此組成了各個元素的代數方程式，將個別的元素所屬的方程式組合起來，再加入邊界條件，即可求得整體的近似解[36]。因此在計算坩體內之氣體壓力對流速方向之結果如圖 4-83,84 所示，氣體因熱產生了氣流的變化，使得內壓大於外壓，而產生氣體之流向，有如熱力學中談論壓力容器之定義。

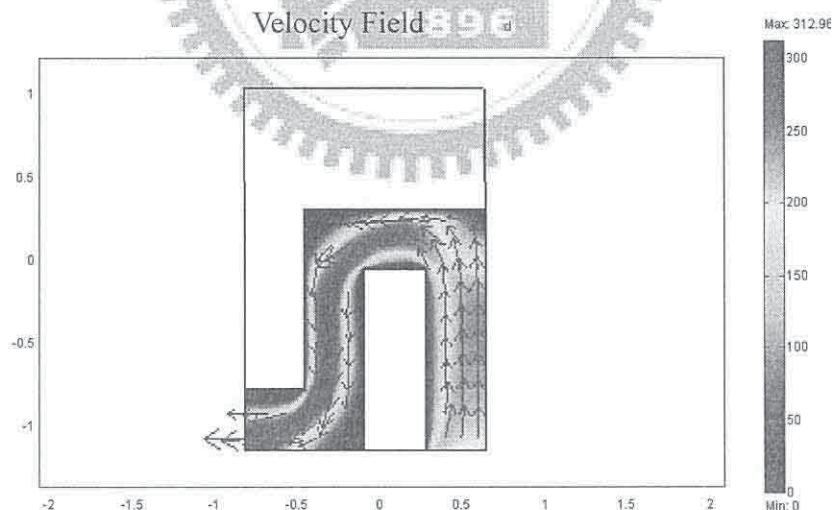


圖 4-83 速度分佈

Velocity Field

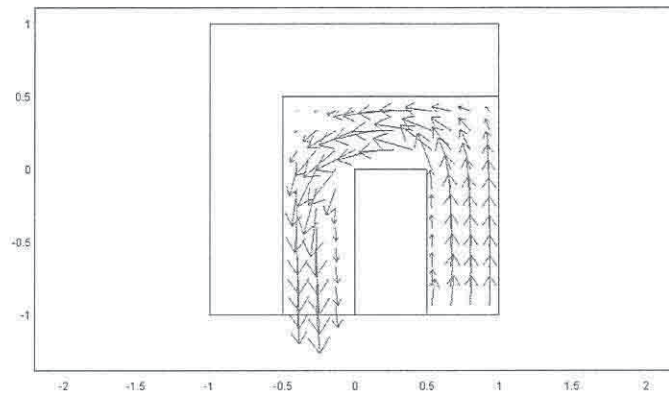


圖 4-84 速度分佈

4-4-3 煅燒技術開發

本研究在煅燒方法大致可分為兩大類合成溫度，其第一類方法則以連續煅燒如圖 4-85 所示，在溫度段以連續溫度之變化法煅燒粉體如圖 4-86 所示。

第二類如圖 4-87 所示，第一段主要用於結構合成、未知氣體分離及主要粒徑成形，溫度在於 400°C 至 700°C 範圍；第二段主要用於粉體研磨後之不規則之斷口或破裂之煅燒，溫度範圍在於 500°C 至 900°C 之區間，再第二段煅燒後，再經由研磨與分級後，取樣分析。(M：可以為含 Fe, P, O, Co, Ni, Mn 等及其化元素)

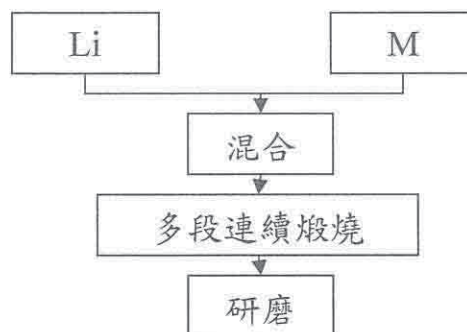


圖 4-85 連續式煅燒

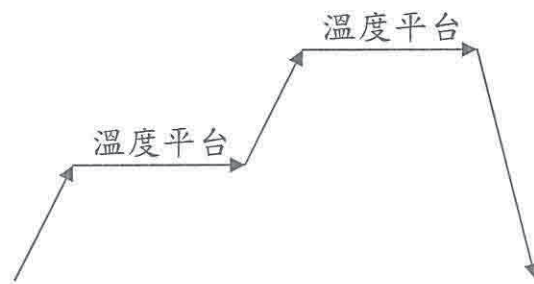


圖 4-86 溫度連續變化過程

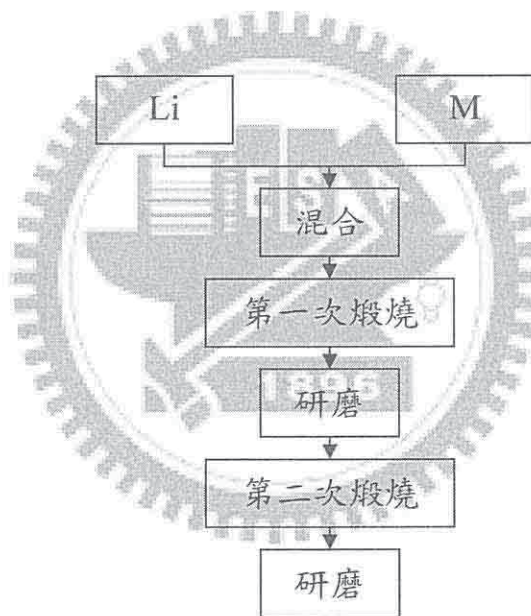


圖 4-87 分段式煅燒

這兩種方法所得之粉體外貌階不盡相同，分段式煅燒多以單顆粒成長，而連續煅燒的粉體較多為小顆粒凝聚成單一粒的粉體結構。

但重點在於特製的爐體中，及使用的煅燒物之運用，有很大的相關，是必需注意的。

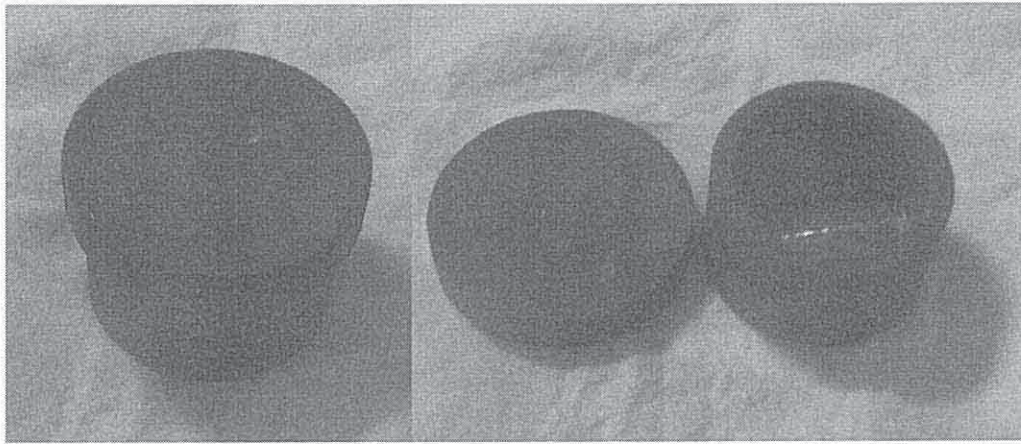


圖 4-88 煅燒之金屬坩

本研究所使用之坩埚，以金屬坩埚為主如圖 4-88 所示，材質依煅燒物不同有所改變（如 SUS304、416、420、SS41）。

在不通氣體，且局部氣密式煅燒，主要用意在於，反應時會有碳酸根及其他之生成物之氣體排放，再局部的氣密下，使得這些生成物還能滯留於坩埚內，因此材料在反應過程中，就不會再與其他未知之物質及氧氣所接觸，而形成另一種不穩定的化合物，如圖 4-89 所示，合成煅燒當中，利用新設計之金屬坩埚體，在未保護氣體下煅燒，使得含鐵系之氧化物有 II 價及 III 價之變化，使得圖 4-89 之②③④粉體在高溫煅燒當中，鐵不會與氧有多的接觸，而使鐵因此不會有氧化的現象。

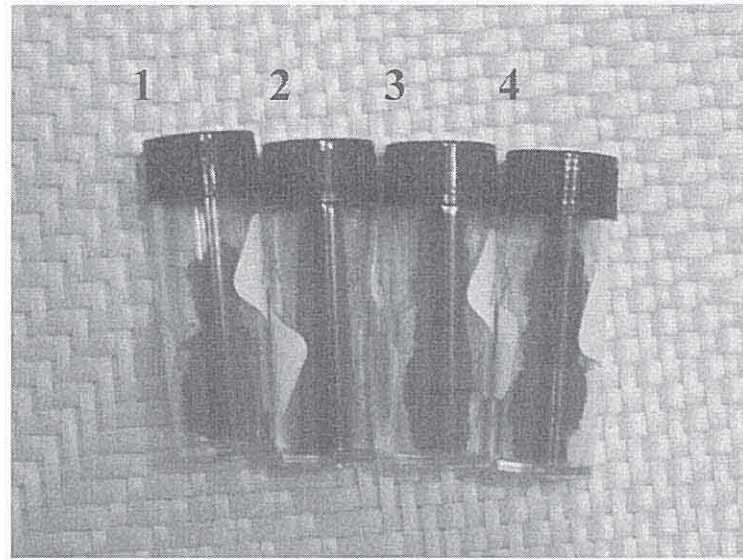


圖 4-89 LiFePO_4 氧化物煅燒的改置比較

- 1 是傳統煅燒未通入保護氣體之粉末
2-4 是利用新設計之金屬坩堝之煅燒

4.4.4 討論

1. 利用機械理論之熱流現象特性，將反應煅燒物之內外部空間形成壓差，使得在煅燒反應時內部氣體之膨脹，導致氣體有固定之流動方向，應而保護反應物本體。
2. 在煅燒理論當中，特殊金屬坩堝的設計與改良，是有助於煅燒物體的保護及降低成本。因此在這系列的煅燒當中，不需要大量的保護氣體成本，在一般 30*30Cm 空間之爐體口，可省下每月約 30 萬的保護氣體費用。
3. 可減少傳統氧化鋁坩堝在降溫時，因保護氣體之溫度與坩堝本身形成溫度不均，而導致氧化鋁坩堝破裂。

第五章 結論與未來運用

PEMFC 及 DMFC 系統是未來電力產業中最具有前瞻性之產品，本研究在垂直整合之研究發展，針對系統元件設計與開發當中，有嶄新的突破，因此本研究成果於塑膠鍍層雙極板、氫氣瓶銲接技術、MEA、鋰鐵磷氧正極材料煅燒技術等，在技術上均有特殊的表現成果，詳述如下：

1. 塑膠金屬鍍膜運用於雙極板的發展過程，其整體重量、體積、電導質層附著力均有明顯的提昇。在塑膠雙極板之射出模具之建立，以 CAE 模擬有助於模具開發，減少重修模具成本。表面改質方面，機械粗化製程有較佳的附著力(均大於 50 N)，在 80°C 以上的溫度有更好附著力，因此正適合在質子交換膜燃料電池系統上之工作溫度。
2. 氫氣瓶銲接技術改善方面，本研究採用輕質鋁 7075-T6 設計進行銲接及使用田口分析找尋最佳銲道參數，其本身管之內壓上有明顯的提升，並經由 SGS 水壓測試可達 20Kg/cm²。
3. MEA 的刮塗技術改良，能穩定的控制觸媒刮塗在表層時所產生之液體流變相，使得氣體反應時有較均勻的電流反應。
4. 鋰鐵磷氧正極材料煅燒技術上，突破了傳統合成理論，在未保護氣體下煅燒過程，使得 Fe 不會產生 3 價 Fe 之氧化現象，並保持 2 價 Fe 的合成物。

因此再創新、新思維是本研究之精神，為有朝一日盡做好準備，也將對未來能源有更新的取代品，使得這美麗的地球有更好的環境。

綜合技術成效及產業應用性及技術延伸發展：

1. 排除國際間之專利保護，不必依賴國際專利之製作授權費用。
2. 保障國內生產燃料電池產業、鋰電池產業及鋰電池材料產業之效益。
3. 能降低材料成本及整體設備費用。
4. 垂直整合相關的研發技術，及各種技術領域相互運用。
5. 提供傳統產業轉型合成此材料技術，並幫助傳統製造工業設備發展改良，包含射出成型業、傳統加工業、精密鉸接業、爐體業、坩堝業、金屬加工業、模具業、電極加工業、研磨業、半導體製程技術延伸與開發…等。
6. 本研究雙極板原尺度或縮小化，可直接延伸至生醫科技電力系統及生醫訊號檢測系統之電力設計。
7. 未來可測試不同的塑膠材料進行射出成形及披覆層。
8. 可試著開發曲形之雙極板及開發防漏方法。
9. 可延伸雙極板平行接合技術。
10. 在氣瓶上，未來可再開發定壓排氣裝置。
11. 燒結技術，可利用此設計之坩堝，在延伸不同的粉材燒結技術之研究。
12. 奈米技術合成觸媒發展。

未來運用：

1. 溫室漁業及農作物

許多漁業、植物的培養不易，溫度不能過度偏高或偏低因而影響生長。溫室與環控設備已不可分，人工光源可藉助於此系統。

2. 緊急用醫療 UPS 不斷電系統

在醫療過程中，很多行為都是非常重要的且跟病人的安危息息相扣，任何一種維生系統，或是開刀房裡的一切，都有不能斷電的壓力，因此能使用在「不能停電」或「延後停電時間」的用途上。

3. 綠建築能源系統

在環保意識的逐漸抬頭下，配合擁有環保議題的綠建築，是最適合而且跟得上新時代。

4. 穩定供應電力系統

這和醫療不斷電系統不一樣，此系統是以燃料電池和太陽能電池的混合能源系統為主要發電來源，可應用在像航空、交通上、住家或社區照明等，其所庇蔭的範圍相當的大，能做到對人類有所幫助，又能對環境改善盡到責任。

5. 飛行器及可移動式系統

主要是要讓整體的系統在同一功率下，有較輕的系統，在使用上便能有更大的載重空間。

参考文献

- [1] Barbir, F., Bahar, B. and Kolde, J. A., "Development of 10 kW Pem Fuel Cell Stack with Advanced Membrane/Electrode Assemblies," Electrochemical Society's 190th Meeting, San Antonio, Texas, October 6-11, 1996.
- [2] Miyake, Y., Akiyama, Y., Hamada, A., Itoh, Y., Oda, K., Sumi, S. and Nishio, K., "Status of Fuel Cells R&D Activities at Sanyo," Journal of Power Sources, 61, pp. 155-160, 1996.
- [3] Gunter, Sattler, "PEFCs for Naval Ships and Submarines : many tasks, one solution," Journal of Power Sources, 71, pp. 144-149, 1998.
- [4] Picot, D., Metkemeijer, R., Beziau, J. J. and Rouveyre, L., "Impact of the Water Symmetry Factor on Humidification and Cooling Strategies for Fuel Cell Stacks," Journal of Power Sources, 75, pp. 251-260, 1998.
- [5] Buchi, F. N., Tran, D. and Srinivasan, S., "Performance of Pem Fuel Cells without External Humidification of the Reactant Gases," Electrochemical Society Proceedings, 95 (23), pp. 226-240, 1997.
- [6] Chu, D. and Jiang, R., "Comparative Studies of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Stack and Single Cell," Journal of Power Sources, 80, pp. 226-234, 1999.
- [7] K. Tuber, A. Oedegaard, M. Hermann, C. Hebling, "Investigation of fractal flow-fields in portable proton exchange membrane and direct methanol fuel cells", Journal of Power Sources 131, pp. 175-181, 2004.
- [8] E.A. Cho, U.S. Jeon, H.Y. Ha, S.A. Hong and I.H. Oh, "Characteristics of composite bipolar plates for polymerelectrolyte membrane fuel cells", Journal of Power Sources, Vol.125, pp.178-182, 2004.
- [9] Wilson, Mahlon, "Composite bipolar plate for electrochemical cells", WO00/25372, 2000.
- [10] James Larminie, Andrew Dicks, "Fuel Cell Systems Explained", John Wiley, 2001.
- [11] J. Dugasz and A. Szasz, "Factors Affecting the Adhesion of Electroless Coating", Sur. Coating Technol., 58, 57, 1993.
- [12] F. Pearlstein, "Electroless Nickel Deposition", Metal Finishing, 53 (Aug. 1955) 59.

- [13] Wind, J ; Spaeth, R ; Kaiser, W ; Boehm, G , "Metallic bipolar plates for PEM fuel cells" , Journal of Power Sources Volume: 105, Issue: 2, p154-158, March 2002.
- [14] Hiroto Yamaoka, Toshikazu Murayama, Kazuyuki Tsuchiya, Toshiro Nishidono, Haruo Ohkuma "輕金屬溶接", 37(12), 547, 1999.
- [15] H. T. Kim, S. W. Nam and S. H. Hwang. "Study on the solidification cracking behaviour of high strength aluminum alloy welds-effect of alloying elements and solidification behaviours". J. Mater. Sci., 31,3, Chapman & Hall Ltd, 1996.
- [16] Albert, D. "Aluminum alloys in arc welded construction". Welding in the world , Vol.32, 1993.
- [17] J. A. Pender. "Welding. 3rd Ed". New York : McGraw-Hill Ryerson Ltd. 1986.
- [18] Cary, H. B. "Modern welding technology 3rd Ed". Englewood Cliff, New Jersey, Prentice-Hall Inc, 1994.
- [19] ASM. "Metals Handbook". 10th Ed. Vol. 2, 1990.
- [20] Z. W. Huang, M. H. Loretto, R. E. Smallman and J. White. "The Mechanism of Nucleation and Precipitation in 7075-0.7 Li Alloy". Acta. Metall. Mater. Vol.42 No.2, 1994.
- [21] H. Dohle, J. Divisek, R. Jung , "Process engineering of the direct methanol fuel cell" J. Power Sources 86, pp. 469-477, 2000.
- [22] Choi, K. H., Peck, D. H., Kim, C.S., and Shin, D. R., "Water transport in polymer membranes for PEMFC", Journal of Power Sources, 86, pp.197-201, 2000.
- [23] Janssen, G. J. M, and Overvelde, M. L. J., "Water transport in the proton-exchange-membrane fuel cell: measurements of the effective drag coefficient", Journal of Power Sources, 101, pp.117-125, 2001.
- [24] Zhigang Qi, Arthur Kaufman, "Open circuit voltage and methanol crossover in DMFCs," Journal of Power Sources, 110, pp. 177-185, 2002.
- [25] Zhaobin Wei, Suli Wang, Baolian Yi, Jianguo Liu, Likang Chen "Influence of Electrode Structure on the Performance of a Direct Methanol Fuel Cell," Journal of Power Sources, 106, pp. 364-369, 2002,.
- [26] Atul Kumar, Ramana G. Reddy, "Effect of channel dimensions and shape in the flow-field distributor on the performance of polymer electrolyte

- membrane fuel cells”, Journal of Power Sources 113 , pp. 11-18, 2003.
- [27] R.G. Allen, Chan Lim, L.X. Yang, K. Scott, S. Roy, “Novel anode structure for the direct methanol fuel cell”, Journal of Power Sources 143, pp. 142-149, 2005.
- [28] Mi, C.H., et al., “In situ synthesis and properties of carbon-coated LiFePO₄ as Li-ion battery cathodes”. Journal of the Electrochemical Society. **152**(3): p. A483-A487, 2005.
- [29] Dong, Y.Z., et al., “Optimized carbon-coated LiFePO₄ cathode material for lithium-ion batteries”. Materials Chemistry and Physics. **115**(1): p. 245-250, 2009.
- [30] Hsu, K.F., et al., “Formation mechanism of LiFePO₄/C composite powders investigated by X-ray absorption spectroscopy”. Journal of Power Sources. 192(2): p. 660-667, 2009.
- [31] Panasonic <http://panasonic.co.jp/ism/fc/1.html>
- [32] 日產自動車株式会社
<http://www.pref.kanagawa.jp/osirase/taikisuisitu/car/8080/fcinside.html>
- [33] 伊藤公正原著, 廖明隆編譯, “塑膠材料手冊”, 台灣文源書局有限公司。
- [34] 工研院 IEK, 燃料電池產業未來之趨勢與投資機會, 2007/05。
- [35] 黃鎮江, “燃料電池”, 全華科技圖書股份有限公司, 2003。
- [36] 彭榮貴, “PEMFC 單電池局部電流分佈之研究”, 明道管理學院材料暨系統工程研究所碩士論文, 2006。
- [37] 吳信達, “DMFC 之性能測試與系統設計”, 明道管理學院材料暨系統工程研究所碩士論文, 2006。
- [38] 科學人雜誌
<http://www.sciam.com.tw/news/newsshow.asp?FDocNo=313&CL=14>
- [39] 歐姆定律 <http://www.cyccatv.idv.tw/catv/ca6.htm>
- [40] 王振欽著, “鐸接學”, 登文書局, 民 74 年 8 月, pp2-1~14-30。
- [41] 曹松盛撰, “鋁合金 1100 與 6061 應用惰氣鎢極電弧鐸對接之研究”, 國立台灣師範大學工業教育研究所碩士論文, 87 年 6 月。
- [42] 楊景元撰, “冷加工對鋁合金 1050 鐸件機械性質影響之研究”, 國立台灣師範大學工業教育研究所碩士論文, 88 年 6 月。
- [43] AWS. “Welding handbook 8th Ed. Vo1.2 Welding Processes” . pp.75-89, 1991。

- [44] O'Brien, R. L. "Welding handbook 8th Vol. 2 Welding Processes". AWS, pp.76-106, 1991.
- [45] Cary, H. B. "Modern welding technology.3rd.Ed., Englewood Cliff", N.J. Prentice-Hall Inc..pp.71-80, 1994。
- [46] Pender,J.A. "Welding.3rd. Ed. New York:McGraw-Hill Ryerson Ltd"., pp.180-191 , 1986。
- [47] 謝慶雄博士, "模流分析基礎入門", 國立勤益技術學院 CAE 實驗室講義。
- [48] 維基百科, 自由的百科全書
- [49] 柯賢文編著, "表面與薄膜處理技術", 全華科技圖書股份有限公司, 2005年。
- [50] 蘇朝墩, "產品穩健設計", 中華民國品質學會, 1998年, P1-175
- [51] 黎正中, "穩健設計之品質工程", 台北圖書公司, 1993, P10-190
- [52] Y.S. Tarng, "The Use of Grey-based Taguchi Methods to Determine Submerged Arc Welding Process Parameters in Hardfacing", Journal of materials Processing Technology, vol.128, P1-6, 2002.
- [53] S.C. Juang, Y.S. Tarng, "Process Parameter Selection for Optimizing the Weld Pool Geometry in the Tungsten Inert Gas Welding of Stainless Steel", Journal of materials Processing Technology, vol.122, P33-37, 2002.
- [54] SEM/AFM 介紹 <http://www.cs.unc.edu/Research/nano/>
- [55] 曾治豪, "沉積參數影響二氧化鈦光觸媒薄膜之研究", 龍華科技大學碩論, 96年度。
- [56] 黃朝榮、林修正、衣寶廉, "燃料電池-原理與應用", 五南文化事業機構, 2005。
- [57] W. J. MOORE 著、楊凌祥譯, "物理化學-上下冊第四版", 正文書局, 1983。
- [58] EG&G Technical Services, Inc., "Fuel Cell Handbook, Sixth Edition", Under Contract No. DE-AM26-99FT40574, 2002。
- [59] 楊欽雄, "非導體表面直接電鍍銅之研究", 清華大學, 博士論文, 1998。
- [60] NASA <http://www.nasa.gov/centers/glenn/home/index.html>
- [61] 工業技術叢書, "鋁合金資料集", 啟學出版社, 1989。

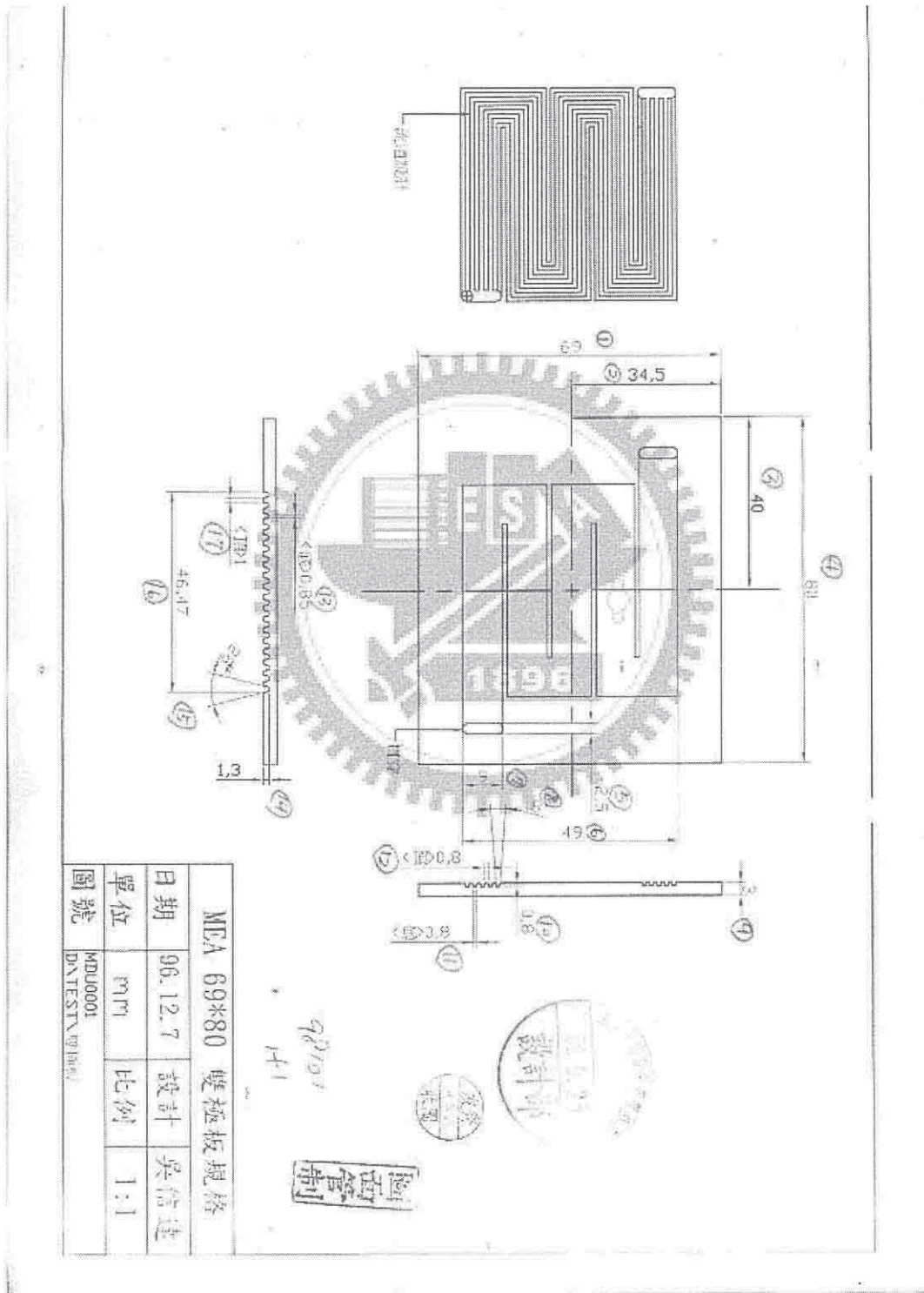
- [62] 塑膠技術叢書, "圖解射出模具問題與對策 100 招", 緻通出版社, 2000。
- [63] Loh, H. H., and Lu, M. S, "Printed circuit board inspection using image analysis," Industry Applications IEEE Transactions on, 35(2) pp.426-432, 1999.
- [64] R. Weller and B. M. Shepard, "Displacement Measurements by Meachanical Interferometry," Proceeding of. SESA, Vol6, No.1, pp.35-38, 1948.
- [65] D. Wenyi, L. Naiguang, Z. Jingcheng, G. Shuyi and Q. Xuguang, "A Stereo Vision System for Measurement of 3-D Object," Hong Kong, China, January, pp.248-252, 1998.
- [66] http://www.jingsh-meng.com.tw/ch_product_list6f5d.html?FkindNo=F000498
- [67] 射出成型技術叢書, "射出成型技術入門", 塑膠世界雜誌社, 1991。
- [68] 歐陽渭城, "射出成型模具手冊", 全華科技圖書股份有限公司, 1991。
- [69] 雙儀科技儀器有限公司 <http://www.twintex.com.tw/>
- [70] 杜鳳棋譯, "流體力學" 1997。
- [71] S. D. Wu, C. P. Chou, R. G. Peng, C. H. Lee, Y. Z. Wang, "A novel scrape-applied method for the manufacture of the membrane-electrode assembly of the fuel-cell system", Acta Mech Sin, 2009.
- [72] Shinn-Dar Wu, Chang-Pin Chou, J.J. Hwang, "Design and performance test of the direct methanol fuel cell system", ASME, J. Fuel Cell Sci. Technol, 2009.
- [73] C. H. Lee, J. R. Chen, H. W. Shiu, K. S. Ho, S. D. Wu, K. H. Hsieh, Y. Z. Wang, "Effect of Bridging Groups on Sulfonated Poly(imide-siloxane) for Application in Proton Exchange Membrane of Fuel Cells", ASME, J. Fuel Cell Sci. Technol, 2009.
- [74] Y. Z. Wang, K. S. Ho, S. D. Wu, K. H. Hsieh, C. H. Lee, "Influence of sulfonation of epoxy-based semi-Interpenetrating polymer networks of sulfonated polyimides as proton-exchange membranes on the performance of fuel cell application", ASME, J. Fuel Cell Sci. Technol, 2009.

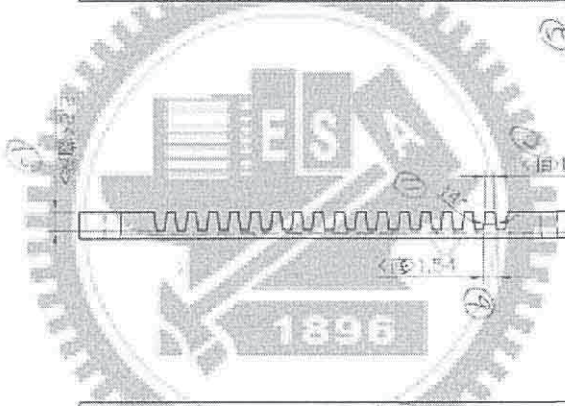
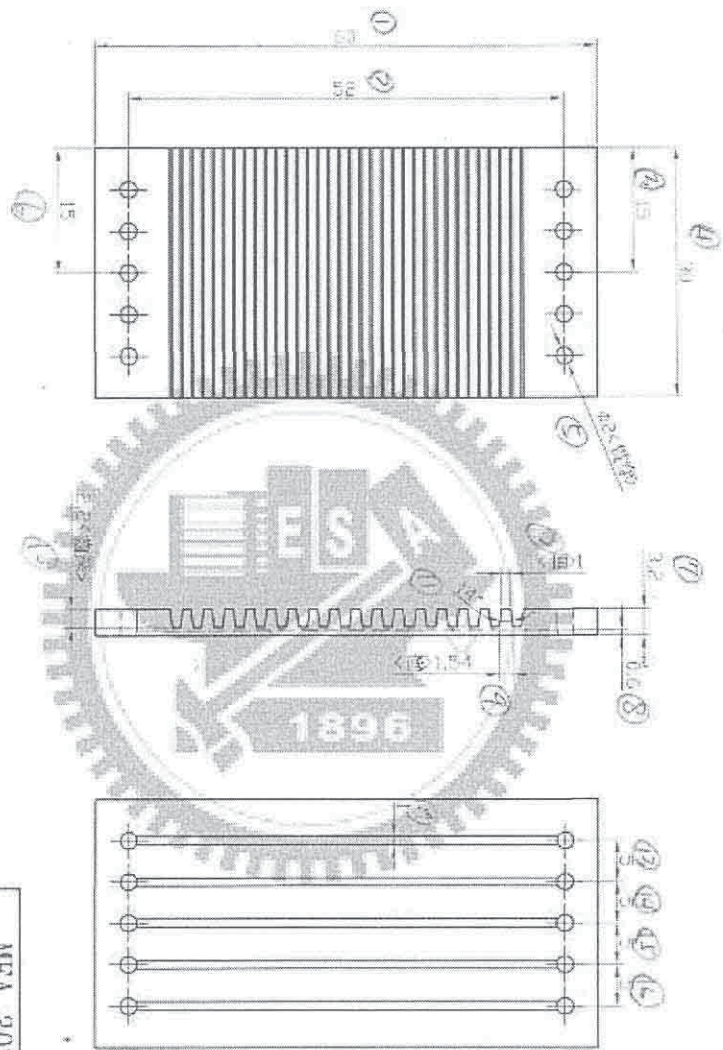
- [75] S. D. Wu, W. Y. Ho, C. P. Chou, J.J.Hwang, A. H. Chiou, "The Study of Metal Film Strength Composite Low-weight Bipolar Plate for Fuel Cell", THE 10TH CHINESE HYDROGEN ENERGY CONFERENCE, September 17-20, 2009.
- [76] Shinn-dar Wu, Wei-Yu Ho, Chang-Pin Chou, "Improvement of Metallic Bipolar Plate of PEMFC by Deposition of Nano-scaled Multilayer Films", THE 10TH CHINESE HYDROGEN ENERGY CONFERENCE, September 17-20, 2009.
- [77] Shinn-Dar Wu, ChengYu Hung, ChangPin Chou, "Metallization of the new composite of bipolar plate for fuel cells", The First International Conference on Applied Energy (ICAE09), 5-7 January, 2009, Hong Kong, ICAE09_066.
- [78] 吳信達,葉吉修,徐肇鴻,周長彬,葉柏樑,李光中, "綠色能源系統運用至環境生態之研究", 2009 資源與環境學術研討會, 2009.5, 花蓮。
- [79] 吳信達,周長彬, "從研發角度看未來台灣綠色能源產業", 2009 資源與環境學術研討會, 2009.5, 花蓮 (keynote speaker)。
- [80] 吳信達, 莊漢鵬, 陳宏信, 周長彬, "輕質化燃料電池系統運用於飛行器之動力" 中華民國航空太空學會/ 中華民國航空學會聯合學術研討會 (AASRC/CSCA Joint Conference), 台北, 2009,12。
- [81] 吳信達, "綠色能源系統運用至生態之研究", 經濟部能源報導, 2009 年 7 月號。
- [82] 吳信達, "「鋰鐵磷氧化物」燒結技術的突破- 2009 年台北國際發明暨技術交易展「銀牌獎」", 經濟部能源報導, 2009 年 11 月號。
- [83] 賴耿陽編著, "塑膠金屬化加工技術", 復漢出版社, 民國 88 年。
- [84] 陳建任, "PVD/CVD 真空鍍膜設備專題研究", 高雄市/金屬工業研究發展中心, 1999。
- [85] 廖運炫、胡惠沛著, "高速端洗劑石墨材料之現象分析", 機械工業期刊, 276 期, p63-74, 2006 年 3 月。
- [86] POCO graphite Inc., World Wide Web Information, <http://www.poco.com/edm/grade200.html>, 2003.
- [87] Nieminen, I., Paro, J., Kauppinen, V., "High-speed Ming of advanced materials", Journal of Materials Processing Technology, v 56, n 1, pp. 24-36, 1996.

- [88]洪振祐,吳信達,張蓉,周長彬, "新能源對於燃料電池之設計與探討", 資源與環境學術研討會, 花蓮, 2008.05 花蓮。
- [89]廖紹延,吳信達,周長彬, "燃料電池之儲氫氣瓶焊接之運用", 台灣銲接協會九十七年年會暨論文發表會, 2008.10 台北。
- [90]劉佳杰,吳信達,洪振佑,周長彬, "以田口分析探討複合雙極板表面結合強度之性質研究", 第三屆全國氫能與燃料電池學術研討會論文集, 2008.11 台南。
- [91]劉佳杰, "燃料電池複合雙極板表層金屬膜強度及電性之研究", 交通大學機械系碩士論文, 民國九十八年。
- [92]萬榮富, "應力分析與壓力容器常用公式之比較與探討", 行政院勞工委員會勞工檢查處, 系統主題報導。
- [93]王誠一, "壓力容器應力分析", 授課講義。
- [94]郭君哲譯, "壓力槽設計手冊", 國立編譯館。
- [95]CNS9788 壓力容器標準系列, 經濟部標準檢驗局。
- [96]劉士榮博士, "高分子流變學", 滄海書局, 2005。
- [97]王玉忠、鄭長義編著, "高聚物流變學導論", 四川大學出版社出版發行, 1993。



附件一 雙極板尺寸加工圖





MEA 30*60 雙極板規格			
日期	96.12.7	設計	吳信達
單位	mm	比例	1:5:1
圖號			

141
 141
 141

附件二 氫氣瓶水壓測試報告



材料及工程實驗室-高雄

試驗報告

報告編號: KK-10-01617X-1
 頁次: 1 OF 1
 報告日期: 99年03月10日

委託單位: 國立交通大學
 樣品名稱: 鋁合金氣瓶
 送驗人員: 廖紹延; 吳信達
 收件日期: 99年03月08日
 試驗日期: 99年03月08日~99年03月10日
 試驗儀器: 水壓試驗機(校正報告編號: EKCC0417909)
 備註: 以上資料由送驗人員提供(試驗日期除外)

試驗結果:

水壓試驗:

試件編號	檢驗項目	壓力表讀值 kg/cm ²	試驗結果
	鋁合金氣瓶	10	無洩漏
		20	無洩漏

註: 1. 水壓徐徐加壓至 10kg/cm² 保持 1 分鐘後再加壓至 20kg/cm² 保持 1 分鐘。

2. 本試驗報告取代 KK-10-01617X, 原試驗報告作廢; 報告修改日期 99 年 03 月 30 日。

o o o

1896

本報告若有提供規範值時, 該規範值僅供參考, 合格之判定以委託單位實際要求為準。

林志弘
 報告簽署人

影本與正本相符

Unless otherwise stated the results shown in this test report refer only to the sample(s) tested. This test report cannot be reproduced, except in full, without prior written permission of the Company. 1. 除非另有說明, 本報告中所有之試驗結果均指被檢之樣品。未經本公司書面許可, 不得重印或轉載本報告。
 This Test Report is issued by the Company under its General Conditions of Service printed overleaf or available on request and accessible at http://www.sgs.com/terms_and_conditions.htm. Attention is drawn to the limitation of liability, indemnification and jurisdiction issues defined therein. Any holder of this Test Report is advised that information contained herein reflects the Company's findings at the time of its intervention only and within the limits of Client's instructions, if any. The Company's sole responsibility is to its Client and this document does not constitute parties to a transaction from exercising all their rights and obligations under the transaction documents. Any unauthorized alteration, forgery or falsification of the content or appearance of this document is unlawful and offenses may be prosecuted to the full extent of the law.

台灣檢驗科技股份有限公司 No. 1, Kai-Hsuan Road, Kaohsiung Free Processing Zone, Kaohsiung, Taiwan / 高雄華新街加工出口區開發格利巷
 ☎ (886-7) 301-7171 ☎ (886-7) 301-7176 www.tw.sgs.com

附件三 重量、加工法、價格比較

項目	本研究開發	傳統產品	備註
雙極板	塑膠射出成型 混料射出 模具費約 14 萬， 一模兩穴 5*5、2*5 規格	碳壓合成型 金屬沖壓成型	可協助射出 廠、模具業轉 型
導電層	可用半導體製程 傳統電鍍製程		可協助半導體 業轉型
雙極板整體成本	5*5 規格單片約 450 元台幣，重量 約 16g		2*5 約 5g
氫氣瓶	鋁合金瓶(直徑 3Cm*長 12Cm) 銲接後水壓測試 20kg/Cm ²	鋼瓶	SGS 測試報告
氫氣瓶整體成本	850 元台幣 瓶身重量約 400g		
膜電極	雙刮刀設計，後刮 板可調整高低之膜 厚	噴塗、滾塗、單刮 塗等技術	
膜電極整體成本	刀具費用 5*5 規格 850 元台幣		
鋰鐵磷氧化物	未用保護氣體 金屬坩堝之設計	必需使用大量保 護氣體	
鋰鐵磷整體成本	可減少氣體費用， 每月約 30 萬元台 幣(爐口 20*20 Cm 計算)。		

附件四 近五年相關成果、期刊論文、專利

一、近五年內最具代表性之學理創新或應用技術突破。

- 1.自行設計發展出輕質型之燃料電池雙極板，並且在加工上容易、成本降低之訴求，其電性能、可靠性、加工性及再現性都有別於國外雙極板。由此測試結果已發表國內外期刊論文五篇，且在國內之發明專利申請中。
- 2.利用特殊銲接技術，開發小型氫氣瓶，利用鋁合金銲接技術，改善現行高壓氣瓶接口、銲道及重量等問題，未來將運用至可攜式燃料電池系統及使用可攜式氫氣設備之裝置等。此項技術效果極為明顯，在國內外期刊及會議論文已發表，並且在國內之發明專利申請中。
- 3.對高氧化粉體之燒結裝置設計，未來將運用至鋰鐵磷氧化物之粉體，目前此粉體是國際間鋰電池中發展重點之一，主要此發明可降低保護氣體之使用量而不讓高氧化之粉體之價數改變(氧化作用)。已發表國內外期刊論文一篇，在國內之發明、新型專利共取得兩件。
- 4.目前致力於燃料電池組與膜電極材料之製程與研發，已發表國外期刊論文三篇，國際會議論文五篇，新型專利共取得三件。
- 5.與懷之青少年關懷協會共同開發具適合青少年之綠色能源科學教材，實際走入校園及舉辦科學教育、競賽及研習會等。

二、近五年協助產業發展績效：

1. 工研院材料所進行有關鋰鈷氧燒結技術兩年合作計畫，成效甚佳。
2. 明新科技大學管理學院，擔任新能源材料資詢顧問，成效甚佳。
3. 廣知工程科技股份有限公司，擔任節能減碳系統整合之設計、專利申請、能源技術顧問，成效甚佳。
4. 懷之青少年關懷協會，擔任科學教育召集人，成效甚佳。
5. 善騰太陽能股份有限公司，能源系統接合太陽能光電研究。
6. 友秀實業股份有限公司，主要以技術轉移燃料電池雙極板之射出成型加工技術。
7. 群順綠能有限公司，主要以鋰正極材料加工技術、專利申請。

三、 近五年國內外之成就與榮譽(請註明名稱及年份)：

1. 世界物理年，明道三號車參展於世界物理年愛因斯坦紀念日榮獲特優，2005。
2. 第一屆全國氫能與燃料電池學術研討會暨兩岸三地氫能論壇，質子交換膜燃料電池單電池局部電流分佈之研究，最佳論文獎，2006。
3. 中華民國裕隆日產創新風雲賞，車用電子系統設計組綠色節能車，2007。
4. 中華民國全國新興能源暨綠色能源專題創意競賽，年輕化型燃料電池運用於小型飛行器之發展入選決賽，2007。
5. 台灣發明國光獎章，王金平院長頒發，2008。
6. 台灣發明家博學博士獎章(美國高登大學認證)，美國高登大學校長頒發，2008。
7. 第十屆氫能研討會，”Improvement of Metallic Bipolar Plate of PEMFC by Deposition of Nano-scaled Multilayer Films”優秀論文，2009。
8. 台北國際發明展，鋰鐵磷氧化物燒結技術，榮獲銀牌獎，2009。
9. 國立交通大學97學年度教學助理獎，2009。
10. 國立交通大學推薦，榮獲台灣學生發明創新獎，2009。
11. 中華民國十大傑出發明家，王金平院長頒發，2010。
12. 第13屆莫斯科阿基米德發明展，燃料電池觸媒層與雙極板，榮獲銅牌獎，2010。

四、 近五年在人才培育、研究團隊建立及服務方面的重要貢獻及成就：

1. 96年度9月新成立先進能源研究室。目前研究團隊博士生三位，碩士生(含在職專班)十二位，大四學生一位，均積極進行有關燃料電池開發與設計，高壓儲氫瓶銲接性質研究、雙極板接合性質研究、鋰離子電池極性材料研究、太陽能板導光膜層等之研究。本團隊結合燃料電池技術、銲接技術、材料合成等，研究成果甚佳並且協助產業設計與改良，也被學界及產業界獲邀演講。

2. 在人才培育及服務方面，結合懷之青少年關懷協會、中華創新發明學會、新竹風城社區大學等，針對青少年工作、科學創作思維建立、志工訓練培養，近期將舉辦第一屆綠色能源創作競賽及教師研習會，如附件。
3. 在研究團隊之建立，結合業界與學術，整合產學合作技術，輔導產業技術轉型等工作。

五、專利

發明

1. 磷酸鐵鋰固態燒結合成方法，專利號碼第I 292635 號(2007)。
2. 輕量化燃料電池製作方法，申請案號:96135651，2007。
3. 燃料電池之氣體燃料輸入裝置，申請案號:96124066，2007。
4. 集光元件及太陽能轉換裝置，申請案號:098130837，2009。
5. 具再生能源裝置之生態容置系統，申請案號: 098130833，2009。

新型

1. 電池用的電極群結構，專利號碼第M 330574號，2007。
2. 主動式微流體傳遞裝置，專利號碼第M 305213號，2007。
3. 燃料電池觸媒結構，專利號碼第M 305448號，2007。
4. 直接甲醇燃料電池觸媒層結構，專利號碼第M 301413號，2006。
5. 一種坩堝排列裝置，專利號碼第M 290070號，2006。
6. 佈告板結構，專利號碼第M 287985號，2006。

六、投稿之國內外期刊及研討會

A-1. 期刊論文 (國外)

1. J.J.Hwang, **S.D.Wu**, R.G.Pen, P.Y.Chena, C.H.Chaob, "Mass/electron co-Transports in an Air-breathing cathode of a PEM fuel cell", Journal of Power Sources. (2006) (SCI)(**第二作者**)
2. J.J.Hwang, **S.D.Wu**, L.K.Lai, "Effect of Breathing-Hole Size on the Species- Electrochemical Characteristics in a Free- Breathing Cathode of a DMFC", Journal of Power Sources. (2006) (SCI) (**第二作者**)

3. **S. D. Wu**, C. P. Chou, R. G. Peng, C. H. Lee, Y. Z. Wang, "A novel scrape- applied method for the manufacture of the membrane-electrode assembly of the fuel-cell system", Acta Mech Sin, (2009) (SCI) (accepted)(**第一作者**)
4. C. H. Lee, J. R. Chen, H. W. Shiu, K. S. Ho, **S. D. Wu**, K. H. Hsieh, Y. Z. Wang, "Effect of Bridging Groups on Sulfonated Poly(imide-siloxane) for Application in Proton Exchange Membrane of Fuel Cells", ASME, J. Fuel Cell Sci. Technol.(2009) (SCI) (accepted) (**第五作者**)
5. Y. Z. Wang, K. S. Ho, **S. D. Wu**, K. H. Hsieh, C. H. Lee*, "Influence of sulfonation of epoxy-based semi-Interpenetrating polymer networks of sulfonated polyimides as proton-exchange membranes on the performance of fuel cell application", ASME, J. Fuel Cell Sci. Technol. (2009) (SCI) (accepted) (**第三作者**)
6. **Shinn-Dar Wu**, Chang-Pin Chou, J.J. Hwang, "Design and performance test of the direct methanol fuel cell system", ASME, J. Fuel Cell Sci. Technol. (2009) (SCI) (accepted) (**第一作者**)

A-2. 期刊論文及報導 (國內)

1. 從教育舞台的邊緣走向中心，專訪2008年發明國光獎章得主吳信達，撰文：何佩芬，能源報導，2009年3月號。
2. 贏在人生最終點，在逆境中不斷超越的吳信達，師友月刊-技職達人系列，文／黃雅鳳，2009.05。
3. 綠色能源系統運用至生態之研究，撰文：吳信達，能源報導，2009年7月號。
4. 「鋰鐵磷氧化物」燒結技術的突破-2009年台北國際發明暨技術交易展「銀牌獎」，撰文：吳信達，能源報導，2009年11月號。
5. 跳出框架，突破既有思想限制-尋找1+1大於2的功效，撰文：何佩芬，能源報導，2009年11月號。

B-1. 研討會論文 (國外)

1. **Shinn-Dar Wu**, Chi-Hung Lee, Chang-Pin Chou, and Yen-Zen

- Wang, " A new Technology of scrape-applied method for the manufacturing of MEA of Fuel-Cell Study", Sixth International Fuel Cell Science, Engineering and Technology Conference, ASME, Denver, Colorado, USA, June 16-18, 2008, FuelCell2008-65049 (Oral report) (美國) (第一作者)
2. **Shinn-Dar Wu**, Azai JJ Hwang, Peng-Yu Chen, Cheng-Yu Su, " Design and Performance Test of the DMFC System", Sixth International Fuel Cell Science, Engineering and Technology Conference, ASME, Denver, Colorado, USA, June 16-18, 2008, FuelCell2008-65051 (美國) (第一作者)
 3. Chi-Hung Lee, Jia-Ru Chen, Hung-Wei Shiu, Ko-Shan Ho, **Shinn-Dar Wu**, Kuo-Huang Hsieh, Yen-Zen Wang, " Effect of Bridging Groups on Sulfonated Poly (imidesiloxane) for Application in Proton Exchange Membrane of Fuel Cells", Sixth International Fuel Cell Science, Engineering and Technology Conference, ASME, Denver, Colorado, USA, June 16-18, 2008, FuelCell2008-65155 (美國) (第五作者)
 4. Chi-Hung Lee, Ko-Shan Ho, **Shinn-Dar Wu**, Chang-Pin Chou, Kuo-Huang Hsieh, and Yen-Zen Wang, " Influence of Sulfonation of Epoxy-based Semi-Interpenetrating Polymer Networks of Sulfonated Polymidies as Proton-Exchange Membranes on the Properties for Fuel Cell Application", Sixth International Fuel Cell Science, Engineering and Technology Conference, ASME, Denver, Colorado, USA, June 16-18, 2008, FuelCell2008-65157 (美國) (第三作者)
 5. **Shinn-Dar Wu**, ChengYu Hung, ChangPin Chou, " Metallization of the new composite of bipolar plate for fuel cells", The First International Conference on Applied Energy (ICAE09), 5-7 January, 2009, Hong Kong, ICAE09_066 (Oral report) (香港) (第一作者)
 6. **S. D. Wu**, W. Y. Ho, C. P. Chou, J.J.Hwang, A. H. Chiou, "The Study of Metal Film Strength Composite Low-weight Bipolar Plate for Fuel

- Cell”, THE 10TH CHINESE HYDROGEN ENERGY CONFERENCE, September 17-20,2009,(天津)(第一作者)。
7. **Shinn-dar Wu**, Wei-Yu Ho, Chang-Pin Chou, “Improvement of Metallic Bipolar Plate of PEMFC by Deposition of Nano-scaled Multilayer Films”, THE 10TH CHINESE HYDROGEN ENERGY CONFERENCE, September 17-20,2009,(天津)(第一作者)(優秀論文獎)
 8. **Shinn-Dar Wu**, An-Yu Liu, Ai-Huei Chiou, Chang-Pin Chou, Chia-Chieh Liu, “The Study of Electrical Conductivity and Mechanical Strength on Bipolar Plate Via Different Surface Sputtering”, The Third European Fuel Cell Technology and Applications Conference - Piero Lunghi Conference , Rome, Italy, December 15-18, 2009, EFC09-17186 (義大利) (第一作者)
 9. Ai-Huei Chiou, Yu-Ming Chang, **Shinn-Dar Wu**, Wen-Fa Wu, Chang-Pin Chou, “Immobilizations to surface modify on carbon nanotubes of technology application in the biofuel cells”, The Third European Fuel Cell Technology and Applications Conference - Piero Lunghi Conference , Rome, Italy, December 15-18, 2009, EFC09-17190 (義大利) (第三作者)
 10. **Shinn-Dar Wu**, Chia-Chieh Liu, Ai-Huei Chiou, Chang-Pin Chou, An-Yu Liu, “The Study of Metal Film Strength of Surface Layer and Electric Properties with Composite Bipolar Plate for Fuel Cell”, International Conference on Applied Energy (ICAE 2010), 21-23 April, Singapore, ID 227 (Status: Abstract accepted) (新加坡) (第一作者)
 11. Ai-Huei Chiou, Yu-Ming Chang, **Shinn-Dar Wu**, Wen-Fa Wu, Chang-Ping Chou, Wan-Jung Chiou, “Surface Modification of Carbon Nanotubes (CNTs) for Biofuel-cell Applications by Plasma Treatment”, International Conference on Applied Energy (ICAE 2010), 21-23 April, Singapore, ID 229 (Status: Abstract accepted) (新加坡) (第三作者)

B-2. 研討會論文 (國內)

1. 吳信達,王世忠,“廢電池及廢料中資源再生提煉鈷配置鋰二次電池材料”,資源與環境學術研討會,2003花蓮。
2. 彭榮貴,吳信達,陳鵬宇,黃鎮江,邱富政,“質子交換膜燃料電池單電池局部電流分佈之研究”,第一屆全國氫能與燃料電池學術研討會暨兩岸三地氫能論壇,2006南投。
3. 吳信達,彭榮貴,陳鵬宇,黃鎮江,謝莊佑,“DMFC之性能測試與系統設計”,第一屆全國氫能與燃料電池學術研討會暨兩岸三地氫能論壇,2006南投。
4. 陳鵬宇,彭榮貴,吳信達,黃鎮江,賴東佑,陳朝光,“燃料電池多孔電極之局部非熱平衡模式分析”,第一屆全國氫能與燃料電池學術研討會暨兩岸三地氫能論壇,2006南投。
5. 洪振祐,吳信達,張蓉,周長彬,“新能源對於燃料電池之設計與探討”,資源與環境學術研討會,花蓮,2008.05花蓮。
6. 廖紹延,吳信達,周長彬,“燃料電池之儲氫氣瓶焊接之運用”,台灣銲接協會九十七年年會暨論文發表會,2008.10台北。
7. 劉佳杰,吳信達,洪振祐,周長彬,“以田口分析探討複合雙極板表面結合強度之性質研究”,第三屆全國氫能與燃料電池學術研討會論文集,2008.11台南。
8. 劉安祐,吳信達,洪振祐,周長彬,“表面改質對於複合雙極板披覆銅層之機械性質研究”,第三屆全國氫能與燃料電池學術研討會論文集,2008.11台南。
9. 吳信達,葉吉修,徐肇鴻,周長彬,葉柏樑,李光中,“綠色能源系統運用至環境生態之研究”,2009資源與環境學術研討會,2009.5,花蓮。
10. 吳信達,周長彬,“從研發角度看未來台灣綠色能源產業”,2009資源與環境學術研討會,2009.5,花蓮 (keynote speaker)。
11. 吳信達,莊漢鵬,陳宏信,周長彬,“輕質化燃料電池系統運用於飛行器之動力”中華民國航空太空學會/中華民國航空學會聯合學術研討會(AASRC/CSCA Joint Conference),台北,2009,12。

VITA

吳信達

Wu, Shinn-Dar, 64.3.20, 基督教, 0987281659, sd9514812.me95g@nctu.edu.tw

◆ 現職

- | | |
|--------------------|---------|
| ■ 國立交通大學機械工程研究所 | 博士候選人 |
| ■ 國立交通大學機械系先進能源研究室 | |
| ■ 國立交通大學機械系銲接研究室 | |
| ■ 廣知工程科技股份有限公司 | 新能源顧問 |
| ■ 懷之青少年關懷協會 | 科學教育召集人 |
| ■ 中華科技大學航空機械系 | 兼任講師 |
| ■ 風城社區大學-環境教育推廣研習社 | 社團顧問、教師 |
| ■ 中華創作發明學會 | 發起人、監事 |
| ■ 台灣發明得獎協會 | 理事 |

◆ 學經歷

- | | |
|--------------------------------|----|
| ■ 國立交通大學機械工程研究所 2006.9~2010.04 | 博士 |
| ■ 明道大學材料暨系統工程研究所 2004.9~2006.6 | 碩士 |
| ■ 大漢技術學院資源工程系 2002.9~2004.6 | 學士 |

◆ 研究專長

- 鋰電池正極材料研究、開發及生產(鋰鈷氧化物、鋰鐵磷氧化物)
- 鋰電池粉體製造設備開發與設計規劃
- 燃料電池系統設計 (質子交換膜燃料電池、直接甲醇燃料電池)
- 燃料電池膜電極製作及設備開發
- 燃料電池輕化型流道雙極板設計及微製程流道設計(MEMS 製程)
- 質子交換膜燃料電池小型高壓氣體容器研究
- 太陽導光板之研究
- 金屬燒結載體設計-針對怕過氧化之氧化物粉體開發
- 熱澆道模具及冷卻模設計
- 平板式壓合模具設計
- 專利尋找、撰寫
- 青少年科學教育

◆ 獲獎事蹟

- 2010 年第 13 屆莫斯科阿基米德發明展，“銅牌獎”
 - 2010 年中華民國十大傑出發明家
 - 2009 年台北國際發明暨技術交易展，“發明銀牌獎”
 - 2009 年中國大陸第十屆氫能學術會議暨第二屆兩岸三地氫能研討會“優秀論文獎”
 - 2009 年國立交通大學“優良教學助理獎”
 - 2009 年“台灣傑出學生創新發明獎”國立交通大學推薦
 - 2008 年台灣“發明國光獎章”
 - 2008 年台灣發明家博學博士獎章(美國高登大學認證)
 - 2007 年輕化型燃料電池運用於小型飛行器之發展(焊接二號)---入選決賽，全國新興能源暨綠色能源專題創意競賽
 - 2007 年裕隆日產創新風雲賞車用電子系統設計組綠色節能車(鐳接三號)
 - 2006 年第一屆全國氫能與燃料電池學術研討會暨兩岸三地氫能論壇，質子交換膜燃料電池單電池局部電流分佈之研究，“最佳論文獎”
 - 2005 年世界物理年明道三號車參展於世界物理年愛因斯坦紀念日 “榮獲特優”
- 王金平院長頒發
評審主任委員 李嗣沅
- 王金平院長頒發
美國高登大學校長頒發