

國立交通大學

機械工程學系

碩士論文

燃料電池複合雙極板表層金屬膜強度及電性
之研究



**The Study of Metal Film Strength of Surface Layer
and Electric Properties with Composite Bipolar Plate
for Fuel Cell**

研究生：劉佳杰

指導教授：周長彬 教授

中華民國九十八年六月

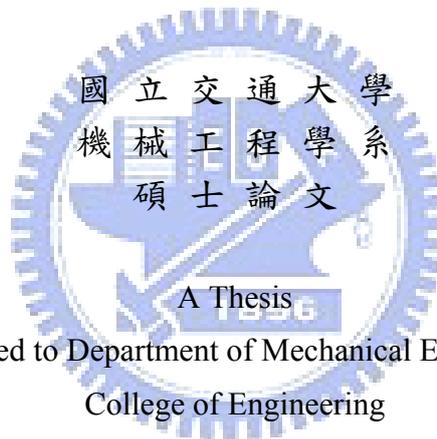
燃料電池複合雙極板表層金屬膜強度及電性之研究
The Study of Metal Film Strength of Surface Layer and Electric
Properties with Composite Bipolar Plate for Fuel Cell

研究生：劉佳杰

Student : Chia-Chieh Liu

指導教授：周長彬

Advisor : Chang-Ping Chou



Submitted to Department of Mechanical Engineering

College of Engineering

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master

in

Mechanical Engineering

June 2009

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十八年六月

燃料電池複合雙極板表層金屬膜強度及電性之研究

學生：劉佳杰

指導教授：周長彬

國立交通大學機械工程學系

摘 要

燃料電池是一種能量轉換裝置。按照電化學原理，等溫地把儲存在燃料和氧化劑中的化學能直接轉換為電能。其中關鍵性組件中以雙極板佔電池 90%的體積，係影響電池功率密度和製作成本的重要因素。

本研究內容主要為解決傳統的雙極板體積、重量以及成本等問題，首先分別利用機械粗化與 O_2 plasma 兩種不同改質方法對 PMMA 塑板進行表面改質之製程。其次對改質過後之 PMMA 板進行金屬化的動作，利用濺鍍在基板上披覆導電銅層。最後再使用電鍍方法把表面已披覆導電銅層的 PMMA 塑板鍍上一層抗腐蝕的導電金屬，使其能擁有雙極板電流收集與傳送的功用，並對其試片進行電性、抗腐蝕性與機械性質等測試。

結果顯示在電性方面 O_2 plasma 改質之導電性較機械粗化改質為佳，但在抗腐蝕性與機械性質方面則是機械粗化改質較好。若能改善機械粗化改質鍍膜之導電性能，則將可適用於製備質子交換膜燃料電池雙極板的材料。

The Study of Metal Film Strength of Surface Layer and Electric Properties with Composite Bipolar Plate for Fuel Cell

Student : Chia-Chieh Liu

Advisors : Chang-Pin Chou

Department of Mechanical Engineering
National Chiao Tung University

Abstract

In the crucial module of the fuel cell, the bipolar plates occupy 90% volumes for the battery, and it affects the important attribution of the battery power density and the manufacture cost.

The purpose of this research was to solve the problems of traditional bipolar plates of volume, weight, and cost. First, the surface of PMMA board was machinery roughen and treated with O₂ plasma, then a copper film was coated with sputtering method. Then the galvanization method was used to electroplate a metal layer with high corrosion resistance on the PMMA board. Finally, several tests of electric properties, corrosion resistance, and mechanical properties were conducted.

From the testing results, the O₂ plasma process shows better electric properties but the machinery roughening process has better corrosion resistance and mechanical properties. If the electric conductivity of the tested specimen with machinery roughen process can be enhanced, it will be an excellent material candidate for the bipolar plate of the PEMFC.

致 謝

時光匆匆，轉眼間來到新竹也兩年了，這兩年間經歷了很多人生的第一次，遇到了很多幫助我的人。感謝指導教授周長彬教授與吳信達學長對我論文與實驗上的指導，在研究期間提供我完善的實驗設備，讓我的研究能順利完成。感謝口試委員傅武雄教授與何偉友教授對我的論文的指導，讓這份論文的內容能更加完善。

兩年的研究所期間交到了很多朋友，也遇到很多貴人。長榮幫黑熊、琪惠、肥肥、幫主、子翔，憑我們的交情，已經不用言語或文字來表達了。感謝實驗室的學長碩宇、良諺、家豪、柏青、孟泓、正中在課業與生活上對我的關心，讓我能很快適應新竹的生活。感謝這兩年跟我一起奮鬥的好夥伴，安祐、凱億、柏翰、正昇，從碩一進來開始，陪伴著我吃遍新竹美食與跑遍新竹各景點，平常在實驗室的休閒玩樂，考試前大家一起衝圖書館念書，口試前每天一起在實驗室拼到半夜三、四點，讓我這兩年過的非常充實。學弟妹元駿、吉修、肇鴻、明良、貞慈，因為有你們，研究所的生活變得更有趣。感謝群翌能源的 Gordon、Dennis、Tracy、Raymond、Carl、Peggy，在我工讀的這段時間不論是生活與研究上給予我的指導與鼓勵。另外還要謝謝明道大學材料科學與工程學系曾同學的幫助，讓我的實驗能如期完成。

最重要的要感謝我的父母親、姐姐佳琪，你們在這段日子對我的支持，在我抱怨時給予我鼓勵，是我能繼續拼下去的最大動力。更要感謝詩婉，妳的付出我全部都記在心裡，因為有妳的支持，我才能無後顧之憂的完成研究所學業，在此與你們共同分享這份喜悅與榮耀。當然，不能忘記交大土地公爺爺，不論是考試、找工作或是口試，有拜您真的有保佑，讓我這兩年過得順順利利的，我真的愛死您了。

目 錄

| | |
|-----------------------|-----|
| 中文摘要..... | i |
| 英文摘要..... | ii |
| 致 謝..... | iii |
| 目 錄..... | iv |
| 表目錄..... | vi |
| 圖目錄..... | vii |
| 第一章、緒論..... | 1 |
| 1.1 前言..... | 1 |
| 1.2 燃料電池簡介..... | 2 |
| 1.3 文獻回顧..... | 3 |
| 1.3.1 雙極板金屬鍍膜..... | 3 |
| 1.3.2 流道設計..... | 7 |
| 1.3.3 電池設計..... | 8 |
| 1.4 研究動機與目的..... | 9 |
| 第二章、理論原理介紹..... | 18 |
| 2.1 PEMFC 工作原理介紹..... | 18 |
| 2.2 電漿表面處理介紹..... | 20 |
| 2.2.1 電漿原理..... | 20 |
| 2.2.2 氧電漿表面處理..... | 21 |
| 2.3 薄膜的成長與微結構..... | 22 |
| 2.3.1 表面前清理..... | 23 |
| 2.3.2 薄膜的成長..... | 24 |
| 2.3.3 微結構..... | 27 |
| 2.3.4 磊晶..... | 28 |
| 2.4 表面披覆電鍍..... | 29 |
| 2.4.1 前處理..... | 29 |
| 2.4.2 電鍍..... | 29 |
| 2.5 電阻理論介紹..... | 31 |
| 2.6 腐蝕電化學介紹..... | 31 |
| 2.7 原子力顯微鏡介紹..... | 33 |
| 2.8 掃描式電子顯微鏡介紹..... | 34 |
| 2.9 薄膜之附著性..... | 36 |
| 第三章、實驗規劃及儀器介紹..... | 54 |
| 3.1 雙極板製備流程規劃..... | 54 |
| 3.2 鍍膜附著力試驗規畫..... | 55 |
| 3.2.1 正向附著力試驗..... | 55 |

| | |
|----------------------------|-----|
| 3.2.2 側向附著力試驗..... | 56 |
| 3.3 電化學分析儀系統..... | 56 |
| 3.4 原子力顯微鏡..... | 57 |
| 3.5 掃描式電子顯微鏡..... | 57 |
| 3.6 桌上型萬能材料試驗機..... | 57 |
| 3.7 四點探針..... | 58 |
| 第四章、結果分析..... | 68 |
| 4.1 單電池電性分析..... | 68 |
| 4.2 AFM 表面粗糙度量測..... | 69 |
| 4.3 PMMA 電鍍金薄膜 SEM 分析..... | 71 |
| 4.4 電性分析..... | 72 |
| 4.5 電化學腐蝕試驗..... | 74 |
| 4.6 鍍膜附著力分析..... | 75 |
| 4.6.1 鍍膜正向附著力分析..... | 75 |
| 4.6.2 鍍膜側向附著力分析..... | 77 |
| 第五章、結論..... | 123 |
| 第六章、參考文獻..... | 125 |



表目錄

| | |
|---|----|
| 表 1-1. 各種燃料電池之比較..... | 15 |
| 表 1-2. 主要國家燃料電池產業現況比較表..... | 17 |
| 表 2-1. 氣體的吸附熱和蒸發熱之比較..... | 52 |
| 表 2-2. 常見的金屬電鍍披覆..... | 52 |
| 表 3-1. 電化學分析參數設定..... | 65 |
| 表 3-2. AFM 三大架構說明..... | 65 |
| 表 3-3. AFM 規格表..... | 66 |
| 表 3-4. 掃描式電子顯微鏡規格表..... | 66 |
| 表 3-5. 萬能材料試驗機規格表..... | 67 |
| 表 3-6. 四點探針電阻儀規格..... | 67 |
| 表 4-1. 表面改質製程之粗糙度分析整理表..... | 70 |
| 表 4-2. O ₂ plasma 電性量測分佈數據整理表..... | 72 |
| 表 4-3. 機械粗化電性量測分佈數據整理表..... | 73 |
| 表 4-4. 兩種改質製程之正向附著力比較表..... | 76 |
| 表 4-5. 兩種改質製程之側向附著力比較表..... | 78 |



圖目錄

| | |
|-------------------------------------|----|
| 圖 1-1. 已核准美國專利趨勢 | 11 |
| 圖 1-2. 各種燃料電池應用範圍 | 11 |
| 圖 1-3. 預估未來燃料電池市場規模預測 | 12 |
| 圖 1-4. 各式燃料電池車 | 12 |
| 圖 1-5. 燃料電池車的系統結構 | 13 |
| 圖 1-6. 以燃料電池取代鋰電池 | 13 |
| 圖 1-7. 2006 年燃料電池應用市場需求比重 | 14 |
| 圖 2-1. PEMFC 單電池結構 | 38 |
| 圖 2-2. 燃料電池工作原理示意圖 | 38 |
| 圖 2-3. 典型膜電極 | 39 |
| 圖 2-4. 膜電極組 (MEA) 結構示意圖 | 39 |
| 圖 2-5. 燃料電池系統 | 40 |
| 圖 2-6 表面活化示意圖 | 40 |
| 圖 2-7. 吸附能和距離之關係 | 41 |
| 圖 2-8. 薄膜之成長過程 | 41 |
| 圖 2-9. 100Å 之蒸鍍金膜在 NaCl 晶體的成長 | 42 |
| 圖 2-10. 晶粒大小分佈 | 42 |
| 圖 2-11. 島嶼聚合之形態 | 43 |
| 圖 2-12. 影響晶粒大響之因素 | 43 |
| 圖 2-13. 液相磊晶成長設備 | 44 |
| 圖 2-14. 電化學反應槽示意圖 | 44 |
| 圖 2-15. 化學反應之自由能差距 | 45 |
| 圖 2-16. 電極附近之離子濃度差距 | 45 |
| 圖 2-17. 極化現象和電流密度之關係 | 45 |
| 圖 2-18. 四點探針工作示意圖 | 46 |
| 圖 2-19. 電化學分析技術的工作原理示意圖 | 46 |
| 圖 2-20. 腐蝕電化學實驗常用之五口瓶示意圖 | 47 |
| 圖 2-21. 典型的極化曲線 | 47 |
| 圖 2-22. 線性極化曲線 | 48 |
| 圖 2-23. 作用力與距離的關係 | 48 |
| 圖 2-24. 原子力顯微鏡的示意圖 | 49 |
| 圖 2-25. 接觸式原子力顯微鏡 | 49 |
| 圖 2-26. 掃描式電子顯微鏡與其他儀器解析度比較 | 50 |
| 圖 2-27. 掃描式電子顯微鏡工作原理 | 51 |
| 圖 3-1. 雙極板與單電池製備程序 | 59 |
| 圖 3-2. 電鍍槽解剖圖 | 60 |
| 圖 3-3. 正向附著力試驗設備示意圖 | 60 |

| | |
|---|----|
| 圖 3-4. 試片黏著夾具示意圖 | 61 |
| 圖 3-5. 電化學分析儀器 | 61 |
| 圖 3-6. 五口瓶實際操作圖 | 62 |
| 圖 3-7. 原子力顯微鏡系統 | 62 |
| 圖 3-8. 掃描式電子顯微鏡實體圖 | 63 |
| 圖 3-9. 萬能材料試驗機實體圖 | 63 |
| 圖 3-10. 四點探針實體圖 | 64 |
| 圖 4-1. 單電池測試實體圖 | 79 |
| 圖 4-2. PMMA 複合雙極板與金屬雙極板之單電池電性比較 | 79 |
| 圖 4-3. O ₂ plasma 改質表面之電鍍金薄膜 AFM 粗糙度分析(室溫)... | 80 |
| 圖 4-4. O ₂ plasma 改質之表面電鍍金薄膜 AFM 立體影像(室溫)..... | 80 |
| 圖 4-5. O ₂ plasma 改質表面之電鍍金薄膜 AFM 粗糙度分析(50°C)... | 81 |
| 圖 4-6. O ₂ plasma 改質之表面電鍍金薄膜 AFM 立體影像(50°C)..... | 81 |
| 圖 4-7. O ₂ plasma 改質表面之電鍍金薄膜 AFM 粗糙度分析(80°C)... | 82 |
| 圖 4-8. O ₂ plasma 改質之表面電鍍金薄膜 AFM 立體影像(80°C)..... | 82 |
| 圖 4-9. O ₂ plasma 改質表面之電鍍金薄膜 AFM 粗糙度分析(100°C)... | 83 |
| 圖 4-10. O ₂ plasma 改質之表面電鍍金薄膜 AFM 立體影像(100°C)... | 83 |
| 圖 4-11. O ₂ plasma 改質表面之電鍍金薄膜 AFM 粗糙度分析(120°C) | 84 |
| | 84 |
| 圖 4-12. O ₂ plasma 改質之表面電鍍金薄膜 AFM 立體影像(120°C)... | 84 |
| 圖 4-13. 機械粗化改質表面之電鍍金薄膜 AFM 粗糙度分析(室溫)... | 85 |
| 圖 4-14. 機械粗化改質之表面電鍍金薄膜 AFM 立體影像(室溫)..... | 85 |
| 圖 4-15. 機械粗化改質表面之電鍍金薄膜 AFM 粗糙度分析(50°C)... | 86 |
| 圖 4-16. 機械粗化改質之表面電鍍金薄膜 AFM 立體影像(50°C)..... | 86 |
| 圖 4-17. 機械粗化改質表面之電鍍金薄膜 AFM 粗糙度分析(80°C)... | 87 |
| 圖 4-18. 機械粗化改質之表面電鍍金薄膜 AFM 立體影像(80°C)..... | 87 |
| 圖 4-19. 機械粗化改質表面之電鍍金薄膜 AFM 粗糙度分析(100°C)... | 88 |
| 圖 4-20. 機械粗化改質之表面電鍍金薄膜 AFM 立體影像(100°C)... | 88 |
| 圖 4-21. 機械粗化改質表面之電鍍金薄膜 AFM 粗糙度分析(120°C)... | 89 |
| 圖 4-22. 機械粗化改質之表面電鍍金薄膜 AFM 立體影像(120°C)... | 89 |
| 圖 4-23. O ₂ plasma 表面改質 PMMA 電鍍金薄膜 SEM 分析 | 91 |
| 圖 4-24. 機械粗化表面改質 PMMA 電鍍金薄膜 SEM 分析 | 93 |
| 圖 4-25. (a) O ₂ plasma 表面改質 (b) 機械粗化表面改質 | 94 |
| 圖 4-26. 試片電性量測擷取點示意圖 | 94 |
| 圖 4-27. PMMA 表面電鍍金薄膜電性分佈圖 | 95 |
| 圖 4-28. O ₂ plasma 表面改質腐蝕後試片圖 | 96 |
| 圖 4-29. 機械粗化表面改質腐蝕後試片圖 | 96 |
| 圖 4-30. O ₂ plasma 電鍍金薄膜電化學腐蝕試驗曲線圖 | 97 |

| | |
|--|-----|
| 圖 4-31. 機械粗化電鍍金薄膜電化學腐蝕試驗曲線圖..... | 98 |
| 圖 4-32. O ₂ plasma 改質電鍍金薄膜正向附著力試驗(室溫)..... | 99 |
| 圖 4-33. O ₂ plasma 改質電鍍金薄膜正向附著力試驗(50°C)..... | 100 |
| 圖 4-34. O ₂ plasma 改質電鍍金薄膜正向附著力試驗(80°C)..... | 101 |
| 圖 4-35. O ₂ plasma 改質電鍍金薄膜正向附著力試驗(100°C)..... | 102 |
| 圖 4-36. O ₂ plasma 改質電鍍金薄膜正向附著力試驗(120°C)..... | 103 |
| 圖 4-37. 機械粗化改質電鍍金薄膜正向附著力試驗(室溫)..... | 104 |
| 圖 4-38. 機械粗化改質電鍍金薄膜正向附著力試驗(50°C)..... | 105 |
| 圖 4-39. 機械粗化改質電鍍金薄膜正向附著力試驗(80°C)..... | 106 |
| 圖 4-40. 機械粗化改質電鍍金薄膜正向附著力試驗(100°C)..... | 107 |
| 圖 4-41. 機械粗化改質電鍍金薄膜正向附著力試驗(120°C)..... | 108 |
| 圖 4-42. 不同溫度下 O ₂ plasma 改質鍍膜正向附著力比較..... | 109 |
| 圖 4-43. 不同溫度下機械粗化改質鍍膜正向附著力比較..... | 109 |
| 圖 4-44. 進行銑削時之切削力對轉速之關係..... | 110 |
| 圖 4-45. 鍍膜正向附著力操作實體圖..... | 110 |
| 圖 4-46. 改質 PMMA 電鍍金薄膜正向附著力試驗後試片..... | 110 |
| 圖 4-47. O ₂ plasma 改質電鍍金薄膜側向附著力試驗(室溫)..... | 111 |
| 圖 4-48. O ₂ plasma 改質電鍍金薄膜側向附著力試驗(50°C)..... | 112 |
| 圖 4-49. O ₂ plasma 改質電鍍金薄膜側向附著力試驗(80°C)..... | 113 |
| 圖 4-50. O ₂ plasma 改質電鍍金薄膜側向附著力試驗(100°C)..... | 114 |
| 圖 4-51. O ₂ plasma 改質電鍍金薄膜側向附著力試驗(120°C)..... | 115 |
| 圖 4-52. 機械粗化改質電鍍金薄膜側向附著力試驗(室溫)..... | 116 |
| 圖 4-53. 機械粗化改質電鍍金薄膜側向附著力試驗(50°C)..... | 117 |
| 圖 4-54. 機械粗化改質電鍍金薄膜側向附著力試驗(80°C)..... | 118 |
| 圖 4-55. 機械粗化改質電鍍金薄膜側向附著力試驗(100°C)..... | 119 |
| 圖 4-56. 機械粗化改質電鍍金薄膜側向附著力試驗(120°C)..... | 120 |
| 圖 4-57. 不同溫度下 O ₂ plasma 改質鍍膜側向附著力比較..... | 121 |
| 圖 4-58. 不同溫度下機械粗化改質鍍膜側向附著力比較..... | 121 |
| 圖 4-59. 鍍膜側向附著力操作實體圖..... | 122 |
| 圖 4-60. 改質 PMMA 電鍍金薄膜側向附著力試驗後圖片..... | 122 |

第一章、緒論

1.1 前言

近代人類科技文明的進步雖然帶動經濟大幅的成長，但在大量的生產、消費及丟棄後，大自然回就的復原能力已經無法負荷，造成公害污染、資源銳減，甚至危及人類世代的永續經營；其中最為是人擔憂的，當屬石油能源的日益枯竭，以及全球暖化的溫室效應等問題。

因此乾淨的新能源及相關技術的開發迫在眉睫，也成為各國積極研發的目標。所謂的新能源，包括太陽能、風能、水力發電、潮差發電、生質能與氫能等。以氫氣為燃料的燃料電池（Fuel Cell），具有零污染、高電能轉換效率、低噪音及可再生性等特點，已成為全球寄予厚望的綠色能源。圖 1-1 為太陽能、風能及燃料電池在美國獲得核准的專利數目，由圖可知燃料電池已是現今能源發展的重點。

在 1839 年時，英國威爾斯法官威廉-葛洛夫爵士(Sir William Grove)便已發現將水的電解反應作逆向操作可產生電能的現象，但因為產生電能很小，因此沒有受到重視。直到 1889 年藍吉爾(Charles Langer)與蒙德(Ludwig Mond)兩人曾嘗試使用煤氣與空氣製作第一具實用的燃料電池，當時也才定下了「Fuel Cell」這一名詞，但因為接下來內燃機的發明及石油的大量開採，使得燃料電池的發展式微。

直到 1950 年代後，因為美蘇兩國的太空競賽，美國太空總署為了替太空梭找尋一種高功率的發電機，燃料電池才開始被積極的發展。在能源危機之後，全球各國便積極地尋找新替代能源，燃料電池因此再次受到矚目[1]。

1.2 燃料電池簡介

燃料電池是一種能量轉換裝置。按照電化學原理(即一般鋅錳電池之工作原理)，等溫地把儲存在燃料和氧化劑中的化學能直接轉換為電能。其優點有：

(1) 高效能

因為燃料電池是直接由化學能轉換為電能，而且不像其他傳統的發電機一樣有內部的機械元件會消耗部分的電能。它理論上的轉換效率可達 80~90%，但因為受到目前技術上的限制，實際的轉換效率大約在 50% 左右。

(2) 低噪音

燃料電池結構很簡單，運動元件很少，所以它的運作上非常安靜進行。

(3) 低污染

燃料電池以富氫氣體和氧氣為原料，其中富氫氣體在成為反應的燃料前都會進行脫除硫及其化合物的動作，而且它是進行電化學反應來發電，並不像傳統的發電機一樣是利用燃燒，所以氮氧化物、硫氧化物及二氧化碳的排放量都非常的少。

(4) 持續性電源

一般我們所用的一次電池是事先把反應物放置於電池之中，二次電池則是由外部的電力來充電。而燃料電池有別於上述兩種電池，是由外部供應燃料來發電，在不考慮內部元件老舊損壞及故障的問題之下，只要燃料有持續不斷的供應，它就會不斷的反應而得到持續性的電源。

燃料電池的種類很多，分類的方法也有很多種。若是以電池的電解質來分類，可以分為鹼性燃料電池(alkaline fuel cell, AFC)、質子

交換膜燃料電池(proton exchange membrane fuel cell, PEMFC)、直接甲醇燃料電池(Direct Methanol Fuel Cell, DMFC)、磷酸燃料電池(phosphoric acid fuel cell, PAFC)、熔融碳酸鹽燃料電池(molten carbonate fuel cell, MCFC)、固態氧化物燃料電池(solid oxide fuel cell, SOFC)。若是以工作溫度來區分，則有高溫型：固態氧化物燃料電池、熔融碳酸鹽燃料電池；中溫型：磷酸燃料電池；低溫型：質子交換膜燃料電池、直接甲醇燃料電池、鹼性燃料電池，表1-1為各種燃料電池之比較，圖1-2為各類型燃料電池應用範圍，圖1-3為各種燃料電池市場規模預測。

燃料電池具有一般電池(如鋅錳電池)的疊用特性，可以多個電池串聯、並聯的方式來供電。因此它不但適合用於集中發電，也可以當作分散電源或是移動式電源。近年來燃料電池技術的發展備受各國政府與企業的重視，無論在學術上的研究與商品化方面的應用開發均有長足的進步，各大汽車公司均已投入大量人力於燃料電池車的開發，圖1-4為各式的燃料電池車，圖1-5為燃料電池車之系統結構。而在3C電子產品方面，筆記型電腦、隨身聽、手機等較小型的產品，也發展出微型燃料電池來配合這些產品，如圖1-6。另外像太空船的電力系統、分散與集中型電廠，也都是屬於燃料電池的應用範圍中[2~3]。圖1-7為2006年燃料電池應用市場需求比重。

1.3 文獻回顧

PEMFC 為目前燃料電池發展重點，可應用於3C產業、家用系統以及車輛運輸上，範圍相當廣泛，本節內容包含PEMFC雙極板金屬鍍膜相關技術、雙極板流道設計以及電池設計三個部份。

1.3.1 雙極板金屬鍍膜

目前常使用的雙極板材料可歸類為無孔隙石墨雙極板 (non-porous graphite)、表面改質金屬雙極板 (coated metallic sheets) 及聚合物複合式雙極板 (polymer composites) 三種，分類如圖 1-1 所示，並將此三類型式優缺點列於表 1-2 所示[4]。

對於表面改質金屬雙極板來說，採用薄金屬板來製備雙極板，不僅易於大量生產，而且雙極板的厚度可大大降低。但使用金屬雙極板的缺點就是金屬容易受到酸性的電解質和燃料的腐蝕及氧化劑的氧化，導致電池內部電阻增加、性能下降，因此必須要對其進行表面改質的處理。

Sanna A.[5]等人對 PEMFC 的鋁金屬雙極板提出了一種新的抗腐蝕導電層膜。他們在鋁金屬雙極板上分別電鍍上(Ni-Co)合金、(Ni-Co-Fe)合金、(Ni-Mo-Fe)合金、(Ni-Fe-Mo-Cr)合金以及經過 400°C、1 小時退火處理之後的(Ni-Fe-Mo-Cr)合金，電鍍完之後對這些雙極板做 X 光分析(X-ray analysis method, EDAX)、表面結構、抗腐蝕性以及電性等分析。這些分析可以發現，經過 400°C 退火 1 小時之後的(Ni-Fe-Mo-Cr)合金具有(1)高抗酸腐蝕性、(2)厚度較厚、(3)較佳的電傳導性、(4)硬度高、(5) Ni、Mo、Cr 均較 Co 便宜等優點，較適合對鋁金屬雙極板做增厚及抗腐蝕性的製備。

Heli Wang[6]等人改變對 PEMFC 的不鏽鋼雙極板鍍上 SnO₂:F 的過程，不但能減少鍍膜與基材介面間的接觸組抗，還可以加強鍍層對酸性物質的抗腐蝕性。前處理是先將試片用砂紙研磨，再用丙酮沖洗，之後用氮氣吹乾。鍍膜的方法則是用低壓的化學氣相沉積 (low-Pressure chemical vapor deposition, LPCVD)，ultrahigh-purity(UHP) tetramethyltin 和 CBrF₃ 分別當作錫和氟素的前體，UHP-grade oxygen 則是當作氧化劑，CBrF₃ 是用來蝕刻不鏽鋼上

的氧化層膜。蝕刻的時間大約在0.3至4分鐘之間，沉積的時間範圍約15到27分鐘。實驗結果證實這種鍍膜方法不論使用在AISI444或是AISI446上都可以減少介面間阻抗，增加被鍍件的電傳導性及腐蝕阻抗，用此被鍍件來製備雙極板可增加電池的效率。

K.H.Cho[7]等人探討chromized 316L不鏽鋼在鍍上Cr後，對其做各種的物性、化性及電性分析，並比較和原本的不鏽鋼之優劣。結果發現在短時間內(2.5h和5h)，鍍上Cr之後的耐腐蝕性較原本的為佳，但經過長時間(10h)後，則其抗腐蝕性會降為和原本的差不多。

Wonseok Yoon[8]等人透過電鍍和物理的蒸鍍法在不鏽鋼底層上沈積，並鍍不同的厚度(2 nm, 10 nm, and 1 μ m)、包括金, 鈦, 鋳, 鋳氮化物(ZrN), 鋳鈮(ZrNb), 以及頂層為一層金的(ZrNAu)層的鋳氮化物, 底層包括3種類型不鏽鋼: 304, 310, 和 316。結果發現 Zr-coated samples 在短期間內符合 DOE 對雙極板的耐腐蝕規定, 但是沒有達到接觸阻抗的標準。以很薄的(2nm)鍍金層能減少這些接觸阻抗, 但是對於耐腐蝕性較差, 較厚的鍍金層(>10nm)則能解決這個問題。

Yu Fu[9]等人在不銹鋼上鍍上 Ag-PTFE 高分子複合物, 討論其物性、化性以及電性。經實驗在 316 L 鍍上 Ag-PTFE 的合成薄層後, 其含有疏水性的特性, 較少的缺陷, 高的界面的傳導性和好腐蝕抵抗, 對 PEMFC 來說有很大的應用潛力。

Jun-Young Park[10]等人在 MEA 的氫氣端用 catalyst-coated membrane (CCM) 及在氧氣端用 catalyst-coated substrate(CCS), 並把這種 MEA 利用在直接甲醇燃料電池中。利用這種聯合方法所製成的 DMFC MEA 的性能被顯著的改進 30% , 而且也消耗較少的甲醇。

Chih-Yeh Chung[11]等人探討 Carbon film-coated stainless steel (CFCSS)的技術。在 AISI304 不鏽鋼上鍍一層鎳來催化碳的沉積。操

作環境為 680°C 及 $\text{C}_2\text{H}_2/\text{H}_2$ 混合氣體中。在 $\text{C}_2\text{H}_2/\text{H}_2$ 比值為 0.45 時，碳薄膜是由一高階石墨層和一混亂的石墨架構的表面層所組成。而且實驗結果顯示，此 Carbon film 會產生類似高純度碳板的化學安定的特性，能夠有效的保護 AISI304。

Ming Hou[12]等人利用 pulsed bias arc ion plating 的方法在 316L 分別鍍上三種不同的 Cr_xN films。第一種是 $\text{Cr}_{0.43}\text{N}_{0.57} \rightarrow \text{Cr}_{0.49}\text{N}_{0.51}$ ，第二種是 $\text{Cr}_{0.49}\text{N}_{0.51} \rightarrow \text{Cr}_{0.43}\text{N}_{0.57}$ ，第三種是 $\text{Cr}_{0.43}\text{N}_{0.57}$ 。經過實驗得知，第二種 Cr_xN films 是最佳的。在 0.8–1.2Mpa 下接觸電阻為 6.9–10.0m Ω cm²，而腐蝕電流密度比其他種類低 1~2 倍，開路電流也是三種之中最高的，表面接觸角為 90° ，有利於水的處理。

Shine Joseph[13]等人分別利用 cyclic voltammetry 和 painting，把具有傳導性的 polymers polypyrrole 和 polyaniline 鍍在 6061 鋁上。Polypyrrole samples 可改善腐蝕阻抗及具有可接受的接觸阻抗。而 painted polyaniline samples 在越酸的環境中，會變成更有傳導性並且減少接觸電阻。

吳信達在文獻 [37]中針對DMFC之性能測試與系統設計，提及到平板型燃料電池之流場板以後可以改置成陶瓷基板或複合陶瓷加塑料之混合板，而改進現有塑料或PCB板(電路板)之問題，因而增加導熱及強度問題，在MEA本體設計可與改置之陶瓷基板或複合陶瓷加塑料之混合板上接合，而降低阻抗。

本實驗所用的雙極板基材雖然是 PMMA 壓克力板，但因為已事先對其表面作金屬化的製程，所以 PMMA 板表面也和金屬雙極板一樣會受到酸性腐蝕及氧化，因此我們也必須要對其作抗腐蝕與氧化的處理。

1.3.2 流道設計

不同的流道設計，會造成不同的流場分布，往往決定電池性能之優劣。對於不同陰極流道設計其反應氣體傳輸現象也有所不同，且所需反應氣體使用量及電池內部反應所產生的液態水移除效率也不同。除了傳統的直通流道之外，蛇行流道、網狀流道、Z型流道及交叉型流道都在陸續的發展與研究當中。

Xianguo Li與Imran Sabir [14] 列出了較常見的幾種雙極板的流道：針狀式流道、連續平行式流道、蛇型流道、合併式流道、交叉型流道、金屬片製成的流道。

Nguyen[15]比較傳統直通流道及交叉型流道的質子交換膜半電池構造之差異，交叉型流道為將直通流道入口端及出口端輪流封閉，使燃料無法直接通過流道，而必須藉由強制對流的方式經氣體擴散層而流出流道。結果發現，在陰極流道處，由於反應所生成的水會在此產生，加上在高電流密度下所產生之電滲透力，導致生成的水較在電極處所移除的水高，進而導致液態水堵塞在電極中，造成電池性能降低。而交叉型流道的設計，燃料氣體的流動乃藉由強制對流的方式進行，氣體流動所造成之剪應力將有助於移除更多的液態水，故可改善液態水在電極中堵塞的問題，亦即有助於燃料電池的水管理[4]。

Wood et al.[16]研究使用交叉型流道之質子交換膜中，直接注入液態水對燃料電池性能的影響。研究指出，對反應氣體加濕(特別是陽極)可減少電壓損失，提升電池性能，或是利用較薄的質子交換膜以減少水傳輸阻力，雖然厚的質子交換膜可以降低氣體穿越的發生率，但質子交換膜變厚，歐姆壓損亦將隨之增加，因此，對於質子交換膜的厚度需要做最佳化處理。研究結果發現，在交叉型流道中使用液態水直接注入的加濕方式有以下優點：1.此方法能提供反應物及生

成物在催化層有較高的傳輸率。2.在陽極與質子交換膜的交界處直接接觸液態水可以增加質子交換膜的水合性及傳導性。3.此方法可以增加電池的含水量極限，當注入過量的液態水時，水可以移除掉電池內部的廢熱。並配合實驗結果證實此方法能有效提升電池性能，而且有助於電池的水與熱管理。

Dohle et al.[17]研究分析 PEM 燃料電池陰極側沿著氣體流道其氧氣消耗量對於電壓損失之影響性。分析結果指出，反應級數與流道長度對於電池性能皆有一定性之影響，隨著反應級數增加其進口電流隨之增加，但對整體電池性能而言則減少，而極限電流密度則無影響；對於流道長度而言，當增加流道長度時，其燃料在流道內將會不足，以致於有效工作區域面積減少，極限電流密度提早產生。因此 Dohle 等人認為除了流道進口參數的設定外，其流道形狀與流道長度對於燃料使用率皆有影響。

Young[18]利用單電池的實驗來研究肋條與流道最佳化的情形，其中固定流道為 1mm 寬，而肋條則是由 0.5mm~3mm 共有 4 種大小，如此流道便有不同的面積比例，使 4 種情況在相同的環境下操作，比較電流-壓力的曲線圖。結果在高電流的情況下，流道面積比例較高的，會有較佳的工作表現，所以若是電池在高能量的操作環境下，選擇流道面積比例較大的比較有益處。

1.3.3 電池設計

2002 年 Bruijn 及 Papageorgopoulos[19]等研究指出二氧化碳是質子交換膜燃料電池效率降低的一個重要原因，根據此研究是發現以鉑為觸媒所製造的氣體擴散電極極易受到二氧化碳的影響而造成效率降低，加入 Ru 可以減緩一氧化碳的中毒，可知二氧化碳對效率的影響不可忽視。

Rongzhong 與 Deryn[20]對於電池堆中各單一電池間的連接方式進行研究。現有電池組的連接方式有三種：雙極板(bipolar plate)、單極板(monopolar plate)以及類雙極板(pseudo bipolar plate)。雙極板適用於傳遞較大的功率輸出，但因其對於溫度與溼度的要求較高，故在電池堆內部的水、熱管理的設計也較為複雜，使電池堆的製造成本增加；類雙極板則是以 bi-cell 為單位，而每組 bi-cell 是由單一電池建構而成，其優點為可藉由 bi-cell 連接的數量來增加輸出的功率，但缺點則是每組 bi-cell 都需要單獨輸入燃料與氧化劑，氣體供應線路設計較為複雜；單極板設計較為簡單，也不需要複雜的水、熱管理設計，成本較低，適用於低功率高電壓的輸出，但缺點為當其中一組單電池失效時，會對電池組整體的性能產生明顯的影響。

1.4 研究動機與目的

因鑑於近年來對新能源的需求以及環保觀念的影響，對於燃料電池的設計與開發是越來越多的人力投入研究，希望能增加燃料電池的最大性能。

增加燃料電池最大性能所採用的方式可以大概分成下列幾類：(1) 改變操作環境條件：如提升燃料電池的操作溫度或操作壓力、燃料氣體加濕及流量大小的控制以及使用純度較高的燃料等。(2) 改變反應部分的成分或結構：如改變質子交換膜的厚度、材質及反應面積。(3) 改變雙極板的成分與結構：如使用導電性及抗腐蝕性較佳的雙極板，或是改良燃料氣體進入的流道。近年來大部分常使用的流道結構，除了傳統的直通型流道之外，還有蛇型流道、交叉型流道等多種設計，而不同的流道設計對於燃料電池的性能會產生不同的影響。(4) 電池的設計與組裝：如電池的排熱設計、氣密設計、組裝時螺栓扭矩及組裝

技術。

本研究主要是針對塑膠雙極板披覆銅導電層之後，再鍍上金做為抗腐蝕層，並對其做電性、物性以及化學性量測。藉此討論出燃料電池的最佳設計與製造參數，達到燃料電池最佳性能之目的。



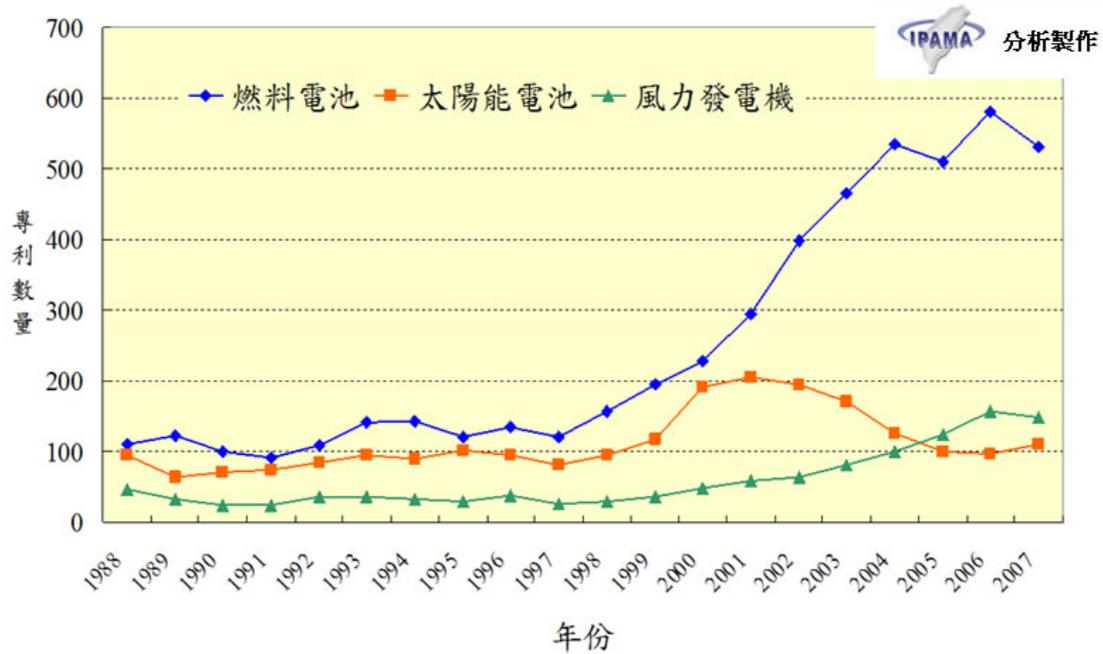


圖 1-1. 已核准美國專利趨勢

(參考資料：中華智慧資產經營管理協會)

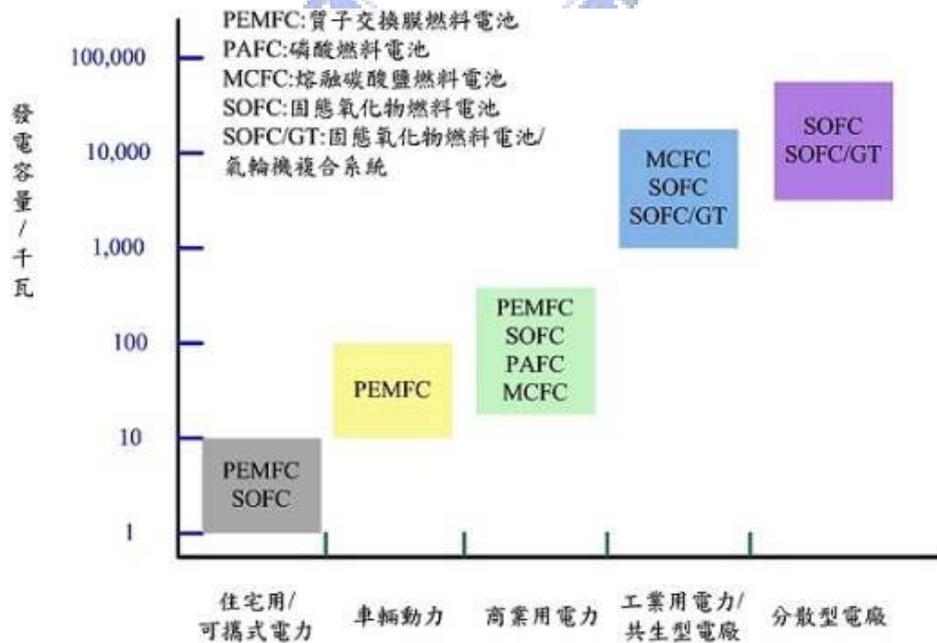


圖 1-2. 各種燃料電池應用範圍

(參考資料：元智大學 固態氧化物燃料電池專利檢索與分析報告 洪永杰)

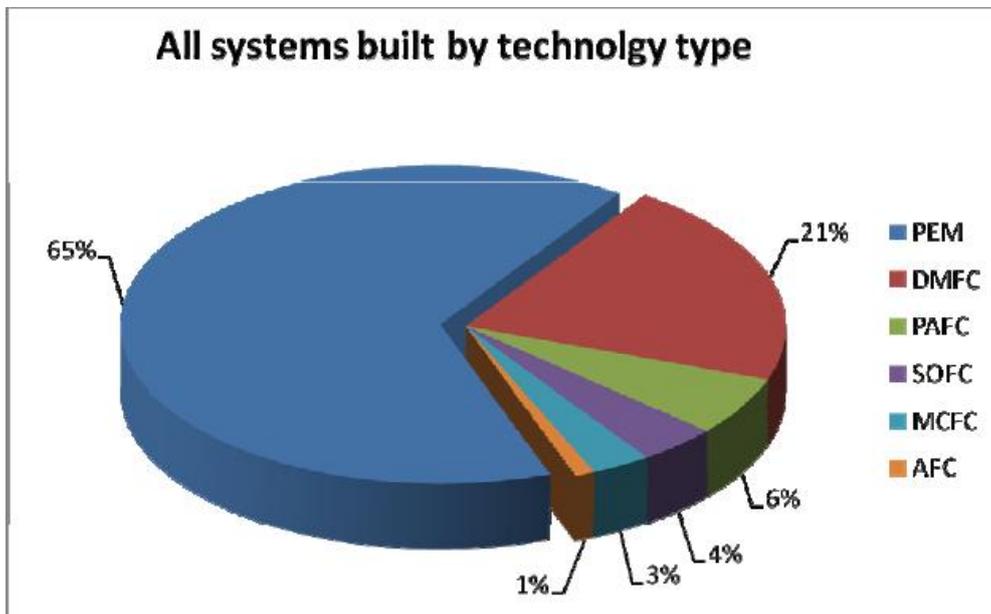


圖 1-3. 預估未來燃料電池市場規模預測

(參考資料：<http://www.fuelcell.com/>)



圖 1-4. 各式燃料電池車

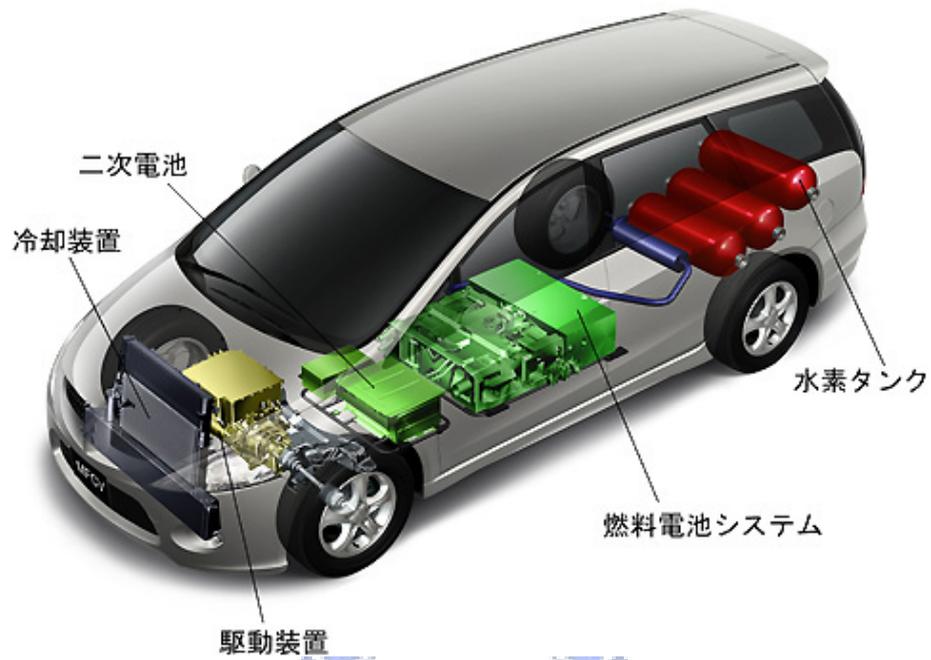


圖 1-5. 燃料電池車的系統結構

(參考資料：三菱汽車)



圖 1-6. 以燃料電池取代鋰電池



圖 1-7. 2006 年燃料電池應用市場需求比重

(參考資料：碳能科技股份有限公司 <http://www.cc-tech.com.tw/index-c.html>)



表 1-1. 各種燃料電池之比較[2~3]

| 電池總類 | 直子交換膜燃料電池 | 直接甲醇燃料電池 | 鹼性燃料電池 | 磷酸燃料電池 | 熔融碳酸鹽燃料電池 | 固態氧化物燃料電池 |
|-------|--|----------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------|---|---|
| 電解質 | 全氟磺酸膜 | 全氟磺酸膜 | KOH | H ₃ PO ₄ | Li ₂ CO ₃ K ₂ CO ₃ | 氧化鋯 氧化釷 |
| 導電離子 | H ⁺ | H ⁺ | OH ⁻ | H ⁺ | CO ₃ ²⁻ | O ²⁻ |
| 陽極 | C(含Pt) | C(含Pt) | C(含Pt) | C(含Pt) | Ni (含 Cr, Al) | 金屬 (Ni, Zr) |
| 陰極 | C(含Pt) 鉑黑 | C(含Pt) 鉑黑 | C(含觸媒) | C(含Pt) | NiO | 金屬氧化物如 LaMnO ₄ |
| 工作溫度 | 室溫~ 100°C | 室溫~ 100°C | 50~ 100°C | 100~ 200°C | 650~ 700°C | 900~ 1000°C |
| 操作壓力 | <30psia | <30psia | <60psia | <120psia | <120psia | 常壓 |
| 燃料 | 氫氣、 重組氫 | 甲醇 (CH ₃ OH) | 純氫 | 重組氣 | 天然氣、 重組氣、 淨化煤氣 | 天然氣、 淨化煤氣 |
| 氧化劑 | 空氣、 純氧 | 空氣、 純氧 | 純氧 | 空氣、 純氧 | 空氣、 純氧 | 空氣、 純氧 |
| 雙極板材料 | 石墨 複合碳板 金屬 | 石墨 複合碳板 金屬 | 合成樹脂 | 石墨 | 鎳、 不鏽鋼 | 陶瓷 |
| 特性 | 1. 功率密度高、體積小、重量輕。 2. 低腐蝕性及低溫較易選擇材料。 | 1. 功率密度高、體積小、重量輕。 2. 低腐蝕性及低溫。 | 1. 需使用高純度氫氣做為燃料。 2. 低腐蝕性及低溫較易選擇材料。 | 1. 進氣中CO會導致觸媒中毒。 2. 廢熱可予利用。 | 1. 不受進氣CO影響。 2. 反應時需循環使用CO ₂ 。 3. 廢熱可利用。 | 1. 不受進氣CO影響。 2. 高溫反應，不需依賴觸媒的特殊作用。 3. 廢熱可利用。 |
| 優點 | 1. 壽命長。 2. 可用空氣做氧化劑。 | 1. 不需要燃料重組器。 2. 室溫工 | 1. 啟動快。 2. 室溫常壓下工作。 | 對CO ₂ 不敏感 | 1. 可用空氣做氧化劑。 2. 可用天然 | 1. 可用空氣做氧化劑。 2. 可用天然 |

| | | | | | | |
|------|-------------------------------------|--|--------------------|---|----------------------------|----------------------------|
| | 3.室溫工作。 4.功率大。 | 作、啟動快。 | | | 氣或甲烷做燃料。 | 氣或甲烷做燃料。 |
| 系統效率 | 40~60% | 40~60% | 40% | 40% | 50% | 50% |
| 技術狀態 | 1~300KW 高度發展 需降低成本 | 1~1000KW正在開發 高活性純氧化催化劑；阻醇滲透質子交換膜；微型電池結構 | 1~100KW 高度發展、高效 | 1~2000KW 高度發展 成本高、餘熱利用價值較低 | 250~2000KW正在進行現場實驗，須延長壽命 | 1~200KW 電池結構選擇，開發廉價製備技術 |
| 應用領域 | 小型發電機組 分散型發電 移動式電源 運輸工具之電源 | 微型移動動力源 | 太空船 潛水艇 | 汽電共生 分散型發電 離島地區 發電 移動式電源 運輸工具之電源 | 汽電共生 分散型發電 取代大規模火力發電 | 汽電共生 分散型發電 取代中規模火力發電 |

表 1-2. 主要國家燃料電池產業現況比較表

(參考資料：工研院 IEK，2007/05)

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

第二章、理論原理介紹

2.1 PEMFC 工作原理介紹

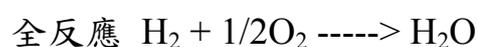
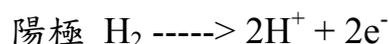
質子交換膜燃料電池是一種透過觸媒將化學能直接轉換成電能的發電裝置，以全氟磺酸型固體聚合物為電解質，鉑/碳為電催化劑，氫或淨化重組氣為燃料，空氣或純氧為氧化劑，帶有氣體流動通道的石墨、表面改性的金屬板或是複合碳板為雙極板，圖 2-1 即為 PEMFC 單電池結構。

在西元 1839 年，英國 William R.Grove 爵士在水的電解反應中發現：當水被通以直流電時會有氫氣（H₂）與氧氣（O₂）的產生；相反的，當氫氣與氧氣結合時便會有水分子形成並釋放出電流[3]。

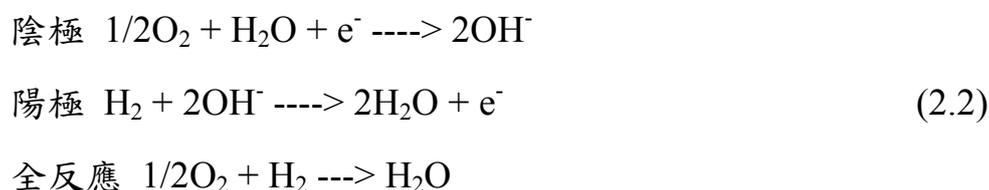
單電池含有陰陽兩個電極(分別為正、負二極)，化學反應即是在此二極表面發生。所有的燃料電池都須有一種電解質，將帶電的粒子從一個電極輸送至另一電極。

現代的燃料電池依電解質或燃料之別已可區分成八、九種之多。但一般的運作原理是，將氫氣經由管路送達陽極，並在陽極發生氫原子解離成一個質子(即帶正電之氫離子)與一個電子的反應。帶負電的電子在電動勢的驅使下流向陰極，遂形成供電迴路產生可作功的直流電流；質子則經由電解質流向陰極[21]。圖2-2為燃料電池工作原理示意圖。

空氣中約 21%的氧氣可提供作為燃料電池所需的氧化劑。氧亦經由管道輸送至陰極，其氧原子會在陰極與電子及質子化合形成水。



另外，某些另類電解質的電池類型則是，氧原子在陰極與電子結合形成氧離子或與水及電子結合形成氫氧離子，再經由電解質游向陽極與質子結合產生水。例如，



電解質對於燃料電池而言，亦扮演關鍵角色。它必須具有只能讓特定的離子通過的特性，如果自由電子或其它物質可隨意進入電解質中，則化學反應便會被破壞。在 PEMFC 運行的條件下(即在電池工作溫度、氧化與還原的狀態和電極的工作電位)，膜結構與樹脂組成必須持不變，即具有良好的化學與電化學穩定性。在乾態或濕態均應具有低的反應氣體滲透係數。不論帶電荷的離子是游向陽極或陰極來進行反應，主要的產物都是水，水將在電極處收集後排出電池體外 [22]。

PEMFC的電極均為氣體擴散電極，它至少由兩層構成，一層為具有支撐作用的擴散層，另一層則為產生電化學反應的催化層。擴散層與催化層的接觸組抗要小，一般擴散層所使用的材料為碳紙或碳布，而催化層大多以鉑為電催化劑。在電池組裝時，雙極板流場會直接和擴散層接觸，根據不同的流場結構，對擴散層的強度要求也會不同。反應氣體會經過擴散層才會到達催化層參與反應，因此擴散層應具備高孔隙率和適宜的孔分佈，有利於質傳。圖2-3為典型的膜電極照片，圖2-4則為膜電極組 (MEA) 結構示意圖[2]。

只要單電池不斷地被供給氫氣及氧氣，該單電池便會持續產出電能。現代用電需要交流電時，燃料電池的直流電源可經變頻器(inverter)再轉換成交流電。數個單電池串聯在一起，便形成電池組，使輸出電

壓及功率倍增。數個電池組串接，便可形成發電系統，乃至功率高達百萬瓦(MW)的固定式發電廠[1]，如圖 2-5。

2.2 電漿表面處理介紹

2.2.1 電漿原理

在 1920 年時 Irving Langmuir 做氣體放電實驗時，發現電子管中的電漿震盪與在一搖動的碗中之膠質顫動情形類似，因此借用這種細胞膠質最原始的名字「原生質」(Prote Plasma)的一部份作為他所觀察的東西之標記，此即 Plasma 名稱的由來。

電漿是由帶電的離子、電子和中性的原子、分子以及自由基所組成的一種物質形態，由於電子和其他粒子的質量相差甚大，互相碰撞時，兩者之間的動能轉移很小。在低碰撞率的情況下，電子和其他大質量的粒子的動能交換不多，故處在不平衡的狀態下。由於電子容易受到電場的加速，其動能可達到 1 eV 以上(1 eV=11600 °K)。質量大的粒子相互碰撞時，它們的動能轉移容易，很快就達到熱平衡，約和腔壁的溫度相當。

在真空低壓系統中，對氣體施加電場，氣體中的少量自由電子(來自 γ 射線所激發)在長距離中被加速，獲得速度能 10~20 eV 之能量 [23]，可能與氣體原子、分子發生彈性或非彈性碰撞。當發生彈性碰撞時，因電子質量遠小於氣體分子，因此電子幾乎不損失任何能量，即氣體分子沒獲得能量。以電子與氬氣進行彈性碰撞為例，轉移能量與電子能量的比例約為 1/4000。

若要將氣體激發成電漿態必須靠非彈性碰撞。當電子與靜止的氣體分子發生非彈性碰撞時，電子能量可完全轉移至氣體分子而發生激發或離子化作用。當被激發的氣體分子弛緩(Relaxation)時，會釋放能

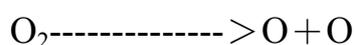
量而放光，即所謂輝光放電(Glow Discharge)。若此能量大於束縛能時，將使氣體分子游離。碰撞後，慢下來的電子與被撞出的電子再次受電場加速進行下次碰撞，因此可使氣體急速成為高速電離狀態，如此才能保持一個非平衡態的電漿態。

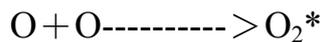
2.2.2 氧電漿表面處理

常壓下氣體分子的平均自由程很短，分子之間的碰撞非常頻繁，電子頻頻的把高能量轉移給分子，因此形成電子和離子溫度相同的平衡熱電漿，但其應用也比較受限制。如果能在常壓下產生低溫的非平衡電漿，則相較於低壓電漿，他在設備與應用上具有很大的優點。常壓電漿不需要使用昂貴又笨重的真空系統，更不必耗費抽真空的時間，並可以組成攜帶式的電漿，擴大其應用範圍，譬如高分子材料的表面處理、表面污垢的去除、臭氧的產生等[24]。

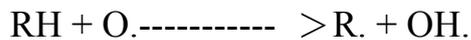
電漿表面處理於高分子材料的應用範圍可包含印刷電路板的淨化、高分子材料等接著性的改善、材料表面的親疏水性處理等，主要作用與效果可以為對高分子材料進行表面改性，改善其吸濕性、吸水性、疏水性等。電漿處理中使用不同氣體時，對材料表面也會有各種不同的影響，其中使用O₂ plasma表面處理可以使材料表面受到溫和腐蝕效果而不造成熱損傷現象，其O₂ plasma與聚合物反應機制為在表面產生多種的氧官能基，例如：C-O、C=O、CO₃、C-O-O、O-C=O等等，圖2-6為利用O₂ plasma高分子表面活化示意圖。

關於O₂ plasma，早在1965年Hansen等人來處理高分子材料，他們發現氧氣會分解成氧原子自由基，氧原子自由基會與高分子表面反應，造成材料表面氧化並改變其結構。根據Hansen等人研究,oxygen species 混合物在低壓放電過程產生,其過程如下:





對於碳氫化合物的高分子氧化是由氧原子、氧離子及激發氧分子所造成，如下所示：



O₂ plasma可快速地使高分子形成自由基，然後可快速地與氧自由基或氧分子反應，可迅速氧化材料表面。其反應中，通常有兩種過程同時進行，包含氧原子對表面碳原子進行蝕刻進而產生揮發性產物以及活化粒子與表面原子作用，產生氧官能基，O₂ plasma表面處理的優點包含[23、25]：

1. 只處理表面，不影響整體材料的特性。
2. 溫度低不會毀損材料本身。
3. 乾式處理，無化學殘留。
4. 環保。



2.3 薄膜的成長與微結構

一般所謂的薄膜鍍層是指在基材上，以物理或化學方法控制成長的固體材質。成長的方法可以由分子、原子或離子個別堆積而成，如物理蒸鍍、化學蒸鍍和電鍍等；也可以連續聚合的型態集體披覆至基材上，如旋轉塗層、網版印刷和浸蝕等皆是。俗稱的薄膜或厚膜，並非完全以鍍層的厚薄來定義，有時也已成長的方法和技術來定義。上述由分子、原子或離子的方法成長者稱之為薄膜技術，其沉積層即稱為薄膜；以聚合型態集體披覆至基材的方法成長者，及稱之為厚膜技術，其沉積層即稱為厚膜[24]。

一層良好的鍍膜最通俗的定義為在正常狀況下，其應用功能不會失效。一般而言這層鍍膜必須具有堅牢的附著力、很低的內應力、針孔密度很少、夠強的機械性能、均勻的膜厚，以及足夠的抗化學侵蝕性。薄膜的特性主要受到沉積過程、成膜條件、介面層的形成和基材的影響，而隨後的熱處理亦扮演重要的角色。

2.3.1 表面前清理

影響薄膜特性的重要因素之一為鍍膜和基材間的介面，該介面決定薄膜是否能牢固的附著在基材表面上。為了有良好的介面，在薄膜成長前基材表面必須是乾淨的。一個乾淨表面並不是指原子級的乾淨，而是表面上沒有附著具有破壞鍍膜特性的外污染物。

污染物最大的問題就是會阻止被鍍分子和基材表面的交互作用，因此薄膜難以堅牢的附著在基材表面上。表面的汙染可略分為反應物、吸附層或顆粒，反應物汙染係指表面形成的氧化物或碳化物之類；吸附層汙染係指外界環境吸附上去的物質，可能來自大氣、傳送處理過程或前一製程所引起的，成分比較複雜；顆粒汙染係指灰塵之類的附著物，其吸附力不強。一般來說每一道次的清理均會遺留其處理的痕跡，所以處理的方法以避免造成表面的二次汙染為主。

水溶性污染物和有機污染物可以用清潔劑或是超音波震盪來清洗。超音波震盪會產生無數的微小氣泡，當這些氣泡破裂時會引發類似沸騰的作用，稱之為渦穴作用(Cavitation)，有助於清理附著在凹孔內的汙染物；而早期的清潔劑是使用三氯乙烯或是氟化的甲烷或乙烷混合溶劑，但因為有害健康及破壞環保，因此已禁止使用，目前可安全使用的清潔劑為飽和碳氫化合物、正溴丙烷、異丙醇等。有機污染物亦可用氧化反應加以處理，如沸騰的過氧化氫、熱硝酸或重鉻酸鉀，電漿處理、高溫燃燒或是紫外線照射是另類的處理方式，他們的

優點是處理後有機物會揮發掉。

濺射可以拿來當鍍膜的工具，它打散靶材表面的分子，同樣也可以打散附著在基材表面的汙染物，將之除去。化學蝕刻也是一種很有效的方法，氫氟酸為常用的化學品。顆粒污染的吸附力不強，最有效而簡單的方法就是以乾淨的氮氣吹拂，有時也可以揮發性溶劑去除[24]。

2.3.2 薄膜的成長

(一) 吸附現象

當氣體分子接觸固體基材時，它們之間必先產生一吸附作用，然後在進行後續的成膜動作，其可分為物理吸附與化學吸附。化學吸附是由於基材表面原子未鍵結的的電子，和吸附原子的電子進行共有或交換的結合，它屬於化學鍵結，反應速率較慢，需克服一活化能，是一種不可逆反應。化學吸附產生的熱量很大，可比擬化學能反應，由於鍵結能很大，因此吸附在基材表面的固定位置，不能遷移，通常僅附著單一原子層。物理吸附是利用離子和離子之間的庫倫吸引力量，亦即凡得瓦力，或是分子間的分散力，稱之為倫敦力來作用的。這種非極性分子間的作用反應速率很快，不需克服活化能，是一種可逆反應。它結合產生的能量小，可比擬蒸發熱，由於鍵能不大，因此吸附在基材表面沒有固定的位置，可以遷移，通常會有多層單原子的吸附。表2-1為一些氣體的吸附熱和蒸發熱的比較，圖2-7說明物理吸附和化學吸附，當吸附分子和固體表面接近時的位能變化[26]。

(二) 薄膜的形成

薄膜的形成過程為：

(1) 分子撞擊基材，吸附並把動能轉移其上。

(2) 吸附的分子尚未和基材達熱平衡，可在基材上移動並和其他

吸附分子反應成更大的分子團。

(3)分子團尚未穩定，可能脫離基材或結合，達到一臨界尺寸後即穩定下來，成為晶核，它們均勻的分散在基材上。

(4)晶核密度成長至飽和，然後經由吸附分子平行擴散或垂直撞擊的聚合而成長，逐漸長成一個小島。

(5)小島互相聚結以減少其表面積和表面能，分子的吸附亦可增加大島的尺寸，即為晶粒的形成。

圖2-8即在說明上述的薄膜成長過程。晶粒的結合會使薄膜不連續而留下間隙和孔隙，成長速率、基材的溫度和事後的熱處理等，均可彌補薄膜的不連續。薄膜的形成主要可分三個階段：成核、成長和聚結。

撞擊上去的分子失去動能給基材，剛吸附上去的分子仍很活潑，它們在基材表面上移動並聚合長成很多小晶核，成均勻的分佈，這個階段即稱為成核。吸附力強則晶核密度大，反之則小。氣體必須是在超飽和狀態，否則晶核隨即就蒸發掉了。

分子團的大小超過臨界數字之後及穩定下來成為晶核，並開始成長。成長的源頭有兩種，一是來自分子的直接撞擊，另一來源是吸附分子的表面擴散，在晶核周邊距離的表面分子均有機會被其吸附而繼續成長。這些晶核逐漸成長為一島嶼，此時已不容許新的晶核生長。島嶼的最大密度一般在 $10^{10} \sim 10^{12} \text{ cm}^{-1}$ 之間，每一島嶼約相當於 $10 \sim 100$ 奈米，成長的初級型態如圖2-所示，有(a)山丘狀，(b)平台狀和(c)混合狀。絕大多數的薄膜均以混合狀存在，而且由於表面張力的關係，成長的晶核會濕潤基材，以球帽式存在。由於表面移動速率隨溫度上升而加快，故晶核也會長成更大的島嶼，圖2-9顯示厚度 100\AA 在NaCl晶體成長的蒸鍍金膜，實際上島與尺寸並非一致，而是呈一分佈狀態，如圖2-10所示。

小島聚結後行成一連續薄膜，聚結的方式大致可分為成熟、合併和成長三種，如圖2-11所示：

- (a)成熟是由於小顆粒的蒸氣壓比大顆粒大，其蒸發的分子就有更大的機率被大顆粒吸收，最後消失於無形，而大顆粒成長的更大。
- (b)合併乃因小島嶼仍具有相當的移動能力，當其和大島嶼相撞時，極可能被其吸收和合併而行成更大的島嶼。
- (c)成長則是類似於晶核的成長，來自分子的直接撞擊和吸附分子的表面擴散，填補島嶼之間的空隙，形成一連續薄膜。

沉積的薄膜會有應力存在，其來源不外是：(1)薄膜和基材間的晶格失配。(2)薄膜和基材間的熱膨脹係數差異。(3)晶界之間的互擠。晶粒的大小受到基材的溫度、熱處理、薄膜厚度和撞擊分子的動能有關，其趨勢可由圖2-12表示。

(三)附著

判斷鍍膜品質的指標之一為和基材的附著情況，而影響附著力的主要原因有鍍膜和基材的介面及鍍膜過程中分子的撞擊。

鍍膜和基材的介面決定薄膜是否能堅牢的附著在基材表面上，為了有良好的介面，基材表面必須要乾淨，另外介面層也很重要。介面層可分為以下五類：

- (1)機械：由於粗操的表面，使薄膜糾纏而附著在上面，這種機械式所成長的薄膜大多為多孔性。
- (2)斷層類型：如果基材表面非常光滑而和薄膜之間又沒有特定的作用力，則無附著力而形成一層可剝離的薄膜。
- (3)化合物：基材和薄膜發生化學反應形成一化合物介面層，由於介面和上下層的性质不一，容易形成晶格失配使應力產生。
- (4)擴散層：撞擊的分子滲入基材表面，形成一擴散介面層，高動能

的分子會有較深的介面層。

(5)綜合型態：絕大多數的介面層均屬這種型態。

鍍膜要有良好的附著能力，必須具備如下的基本特性：

(a)介面層原子之間需有強的化學鍵結，最好是有化合物的形成或是化學吸附。

(b)低的殘留應力，這有可能是因為杜模和基材晶格或膨脹係數失配，或是鍍膜本身存有雜質或不良結構。

(c)沒有變形的表面結構。

(d)沒有長期變質問題。

高能量分子的撞擊會使基材表面有所修飾，通常有利於薄膜的附著。濺射可以清潔表面，但須注意移除的分子再回流。高能量分子的撞擊會破壞表面，使其粗糙，產生晶格空位和缺陷，使沉積的分子易附著在基材上。同時撞擊分子可以和基材混合，產生擴散式的結合，結果薄膜就更堅牢的附著在基材上[26]。

2.3.3 微結構

液相電化學的鍍膜和氣象沉積有很多類似的不地方，其過程為離子吸附在基板上，在表面遷移至成長點，最後再經由電化學反應成金屬原子。由於離子隨時被包圍在溶液中，故常以含水的複合型態存在；離子在基板上的補充機制不只是擴散，也受到電場遷移的影響，惟幅度很小；又基板因離子的存在與吸附，在其緊接處產生了所謂的電雙層，形成一吸附的擴散層，上述的因素對電鍍的過程及其鍍膜有很大的影響。雖然離子是個別沉積上去的，惟基板(電極)必然是導電體，在電解液中其表面的原子會產生重組的活動。因此即使電極板是非常平整，但電鍍膜也不會是均勻的，結果會因樹枝狀的存在而產生結構狀的鍍膜，包括柱狀及晶粒。在電鍍過程中往往會加入有機添加物，

這些添加物會修飾鍍膜的結構使其符合要求，甚至接近冶金的體材結構。

成長的薄膜必須具備適當的機械強度，影響機械強度的因素不外有三項：微結構、雜質的滲入和內應力。薄膜的結構對於機械性質的實際影響難以評估，單可以確定的是多孔結構及較厚的鍍膜無法承受高的應力。雜質的滲入可能是由於腔內的汙染，濺鍍或化學氣相蒸鍍使用的氣體也可能和鍍膜同時存在，或半導體的控制摻雜。雜質會促使新的成核，改變原有的結構，使鍍膜變脆甚至脫離。雜質也可能和鍍膜反應產生新的合金或化合物，如氧化物、氮化物、碳化物等，它們和薄膜共同存在，有如複合材料，增加其強度並穩定內在的應力，其他因素尚有顆粒之間晶格的不匹配。鍍膜和基材之間膨脹係數的差距，較大的鍍膜體積會造成拉應力，較小的鍍膜體積則會形成壓應力。薄的膜層影響較小，厚的膜層在嚴重的情況下會造成變形。因此在電鍍液中加入可以降低內應力的添加物，如氨基磺酸鎳[26]。

2.3.4 磊晶

磊晶是有規則的晶體成長在另一晶體上，它必須要有很好的成長過程控制。磊晶可以成長在同一物質上，稱之為同質磊晶；也可以成長在不同物質上，稱之為異質磊晶。

液相磊晶為常見的磊晶成長技術之一，把樣品固定在石墨板上，伸入過飽和溶液的磊晶成分函槽內，在適當的溫度控制及接近平衡之下成長，如圖2-13所示。只要移動伸入的石墨板，此法可以成長多層的磊晶。液相磊晶的優點有成本低、成長速率快、純度高，單缺點是介面層不明顯，而且不適用於大量生產[26]。

2.4 表面披覆電鍍

在物理氣相蒸鍍與化學氣相蒸鍍盛行前，一般表面處理指的就是在水溶液中進行一些化學反應，使金屬或非金屬的表面獲得某一層次的改善，即為濕式表面處理(Wet or aqueous process)。濕式表面處理的主要功用在增強材質的表面特性，提升其耐久性。濕式表面處理有多項優點，包含設備成本低、易於控制或改變製程、可以鍍複雜的形狀及較厚的鍍膜、學理單純、維修容易及生產便宜等[24]。

2.4.1 前處理

電鍍時要得到良好的鍍層，前處理的步驟一定不能省略。前處理主要是在去除鍍件表面的油脂、氧化物銹皮、氫氧化物、灰塵等雜質，以得到品質較良好的鍍層。不當的前處理將造成鍍層的缺陷，如剝離、氣脹、汙點、光澤不良、凹凸不平、小孔、脆化及低耐蝕性等問題。常用的前處理步驟有三個階段：溶劑處理、鹼洗及酸洗、最後還要經過水洗的處理。其它的前處理技術包括：超音波洗淨、電解研磨、噴射研磨洗淨等。

2.4.2 電鍍

電鍍(Electroplating)是利用化學方法產生反應，在工作件上披覆一層鍍膜，它需要經由電流的流動，在陰極板上進行鍍膜的化學反應。一個電化學反應必然包含在電極板上的電荷轉移，實際的化學反應也只有電極板上進行，非電化學(Non-faradaic reaction)的額外化學反應，則應極力避免。電化學反應需要在電化學槽中進行，在加上外接的電源，形成一個電流回路，圖2-14為一電化學槽基本構造。

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：

$$w = itW/nF = QW/nF \quad (2.4)$$

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 $\text{H}^+/\text{H}_2(\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2)$ 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：

$$\begin{aligned} E &= E^0 + 2.3(RT/nF)\log[a_{\text{M}}(\text{ion})/a_{\text{M}}] \\ &= E^0 + (0.059/n)\log[a_{\text{M}}(\text{ion})] \quad (25^\circ\text{C}) \end{aligned} \quad (2.5)$$

式中 E^0 為其標準電動勢，可由一般的標準電動勢表查得， $a_{\text{M}}(\text{ion})$ 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，而為方便起見，固體物質如金屬的化學強度定義為1。

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，如圖2-15所示。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，如圖2-16，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，圖2-17為極化現象和電流密度之關係。表2-2為常見的電鍍層材料特性及應用[24]。

2.5 電阻理論介紹

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，但是電子移動過程中會遇到阻力，此即為電阻。由歐姆定律可詳細說明三種電量（電壓、電流與電阻）中之定義：

- (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 (E) = 電流 (I) x 電阻 (R)。

四點探針是最常用來量測電阻的工具，只要在其中兩個探針間加上固定之電流，並同時量測另外兩個探針間之電壓差值，就可以計算出薄片電阻[27]，圖2-18為四點探針工作示意圖。

2.6 腐蝕電化學介紹

至今已開發出的數種燃料電池，電解質多為酸（含有氫離子）或鹼（含有氫氧根離子），故雙極板材料必須在其工作溫度與電位的範圍內，同時具有對在氧化介質（如氧氣）和還原介質（如氫氣）兩種條件下的抗腐蝕能力。

腐蝕為一種電化學反應，故可利用活性極化原理來量測腐蝕電

流，測試時以金屬樣品為工作電極（陽極），陰極電流藉由電極的控制提供定電流，電位的量測則相對於參考電極。當通電時，每一陰極電流可測得一電位，以電位相對於電流的對數繪圖。當電流很低時，電位相對於電流所繪製線為曲線；當電流大到一定程度時，兩者關係呈半對數直線，此直線的延伸與腐蝕電位平行線交點即為腐蝕電流。

恆電位法(potentiostatic)或動電位(potentiodynamic)極化法是目前最常被使用的電化學分析技術。圖2-19為它的工作原理示意圖，其中包括恆電位儀(potentiostat)、工作電極(working electrode, WE)、參考電極(reference electrode, REF)、輔助電極(counter electrode, AUX)。

工作電極為欲測量的試片，參考電極的功用是量測試片在目前環境下的電位，種類有飽和甘汞電極(calomel electrode)、銀/氯化銀電極(Silver Silver Chloride)、銅/硫酸銅(Copper-Copper Sulfate)、標準氫電極(Standard hydrogen electrode)等，而輔助電極功用為與試片形成迴路供電流導通，通常是鈍態的材料，如白金或石墨。整個實驗的過程中，輸出的電流、電壓大小，由恆電位儀(potentiostat)來控制。圖2-20為一般實驗所用之五口瓶示意圖。

由恆電位法或動電位極化法紀錄實驗過程中，電位值或電流值之變化情形，可得一典型的極化曲線，如圖2-21，圖中曲線可分為陰極極化曲線(cathodic polarization)與陽極極化曲線(Anodic polarization)，陰極極化曲線代表整個實驗過程中氫氣的還原，而陽極極化曲線為金屬的氧化(試片)。

陰極極化曲線與陽極極化曲線的交點為金屬的腐蝕電位(E_{corr})，即為金屬開始發生腐蝕的電位；腐蝕電流的求得有兩種方法：塔弗外插法(Tafel extrapolation)和線性極化法(Linear polarization)，又稱為極化電阻法(polarization resistance)。塔弗外插法在腐蝕電位 $\pm 50\text{mv}$ 區

域附近，可得一線性區域，稱為塔弗直線區(Tafel region)，陰極與陽極極化曲線的塔弗直線區切線(β_a 、 β_c)外插交於橫軸，即為腐蝕電流(I_{corr})，可代表腐蝕速率。然而，大部分的情況並不是如此單純，在腐蝕電位 $\pm 50\text{mv}$ 的極化曲線區域，可能不是線性關係，所以可以使用第二種方法—線性極化法，在低電流時，電壓與電流的對數有塔弗公式的線性關係，而在電流更低時，大約在腐蝕電位 $\pm 10\text{mv}$ 的範圍內，外加電壓與電流密度也會呈線性關係，如圖2-22，可由公式2.6來表示，由此可求得腐蝕電流(I_{corr}) [28~31]。

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2.3 I_{corr} (\beta_a + \beta_c)} \quad (2.6)$$

2.7 原子力顯微鏡介紹

自從一九八二年Binning 與Rohrer 共同發明了掃描式穿隧電子顯微鏡 (Scanning Tunneling Microscopy, STM) 之後，人類對於材料表面現象的研究更加的深入。不過STM 所分析的材料只能局限於導體或半導體，因此在一九八五年由IBM 公司的Binnig 與史丹佛大學的Quate 所開發原子力顯微鏡 (Atomic Force Microscopy, AFM) 發明之後，利用探針針尖和欲測試樣本間凡得瓦作用力的強弱，得知樣本表面的起伏高低和幾何形狀，且樣本可為導體或非導體。

此種顯微鏡與掃描式穿隧電流顯微鏡最大的差別在於並非利用電子穿隧效應，而是利用原子之間的凡得瓦力 (Van Der Waals Force) 作用來呈現sample的表面特性，假設兩個原子中，一個是在懸桿 (cantilever) 的探針尖端，另一個是在樣本的表面，它們之間的作用力會隨距離的改變來變化，其作用力與距離的關係如圖2-23所示[32]。

圖2-24為原子力顯微鏡的示意圖，其微小探針通常是黏附在懸臂

式的彈簧片上，當探針尖端與樣品表面接近時，因力場而產生作用力，造成懸臂簧片的微小偏折，此簧片的彈性變形量，可以利用光學偵測法來感測。針尖原子與樣品表面原子的作用力(凡得瓦力)便會使探針在垂直方向移動，而此微調距離，若以二維函數儲存起來便是樣品的表面圖形(surface topography)。假設兩個原子中，一個是在懸桿(cantilever)的探針尖端，另一個是在樣品的表面，它們之間的作用力會隨距離的改變來變化，當原子與原子很接近時，彼此電子雲斥力的作用大於原子核與電子雲之間的吸引力作用，所以整個淨力表現為斥力的作用，反之若兩原子分開有一定距離時，其電子雲斥力的作用小於彼此原子核與電子雲之間的吸引力作用，故整個淨力表現為引力的作用。

在原子力顯微鏡的系統中，是利用微小探針與待測物之間交互作用力，來呈現待測物的表面之物理特性。所以在原子力顯微鏡中也利用斥力與吸引力的方式發展出兩種操作模式：

- (1) 利用原子斥力的變化而產生表面輪廓為接觸式原子力顯微鏡(contact AFM)，如圖2-25，探針與試片的距離約數個Å。
- (2) 利用原子吸引力的變化而產生表面輪廓為非接觸式原子力顯微鏡(non-contact AFM)，探針與試片的距離約數十個Å 到數百個Å[33]。

2.8 掃描式電子顯微鏡介紹

電子顯微鏡的發展以穿透式電子顯微鏡(TEM: Transmission Electron Microscope)為最早，在1931年即已提出；掃描式電子顯微鏡(SEM: Scanning Electron Microscope)則在1935年提出。由於穿

透式電子顯微鏡觀察試片之製作較繁複，必需有熟練之技巧，同時，試片之實體感也會降低。為了彌補此項缺點，遂有掃描式電子顯微鏡 (scanning electron microscope 簡稱 SEM) 的誕生，可以直接觀察試片的表面。早期發展的 SEM 解析度未臻理想，影像處理及訊號處理技術無法突破，一直到 1965 年以後，SEM 才正式普獲研究學者的青睞。此後 SEM 的發展相當快速，不但機台性能的大幅提高，且各項材料分析附件日益增多，應用的範圍也不斷地擴大，幾乎包含各個研究領域，目前應用在材料、機械、電機、電子材料、冶金、地質、礦物、生物醫學、化學、物理等方面最多，圖 2-26 是掃描式電子顯微鏡與其他相關儀器以其解析度、顯微分析尺寸所作之概略比較。

圖 2-27 為掃描式電子顯微鏡的工作原理，是在高電壓作用下，從電子槍射出來的電子束經聚光鏡和物鏡聚焦成很細的高能電子束，在掃描線圖的作用下，在試片的表面上作用掃描，電子束與試片表層物質相互作用，產生二次訊號包括直射電子、散射電子、二次電子、背向散射電子、Auger 電子及 X 射線等各種信息，探測器將這些信息接收，經放大器放大，送到陰極射線管(顯像管)的極，調製顯像管的亮度。

掃描電鏡的放大倍數，等於電子束在顯像上的掃描寬度與在試樣上的掃描寬度的比值。設顯像管的屏為正方形，邊長為電子束在試樣上的掃描面積也為正方形。因為顯像屏的尺寸是固定的，要改變放大倍數，必預改變試樣上的掃描面積，例如需要增大放大倍數，必預使試樣上的掃描面積減小，這是通過改變掃描線圈的電流來實現的。掃描電鏡的一個很大優點是，景深大，便於研究粗糙的試樣表面，或斷口的外貌，景深是指試樣上直行電子束光軸方向的長度，在這個長度範圍內，試樣上各點的圖像均可聚焦清楚。景深取決於電子束的發

散度，發散度越大，景深越小。所以，當探針尺寸固定時，放大倍數與電子束的發射角越小，景深越小。有時為了觀察某個形貌特徵，需要一定的放大倍數和探針尺寸，此時孔徑角是唯一可調的參數，為了增加景深，就要減少孔徑角。從提高分辨率看，孔徑角越小越好，即選用鏡可能小的光柵孔徑和大的工作距離。但是，這樣做的結果導致電子束過細，電流變小，降低照射強度，激發出的信號很弱，使圖像變暗，亮度降低，反而會使分辨率下降。所以，在實際的工作中要根據研究目的，適切地選擇各種參數，以獲得最佳的圖像。

掃描式電子顯微鏡對於研究物品表面結構是最有效的工具。不但可以用以檢查金屬或非金屬的斷口，磨損面，塗覆面，粉末，複合材料，切削表面，拋光以及蝕刻表面等等，並可以物體表面迅速作定性與定量上的分析。同時，亦廣泛的應用於生物學及醫學上的應用[34]。



2.9 薄膜之附著性

薄膜產生塑性變形之後，再增加負荷時將產生破壞損傷。普通之薄膜，此臨界壓力反應出晶粒間之結合強度。相對的，薄膜之附著性，則是表示薄膜晶粒與基板面之結合強度。膜若厚至某種程度，薄膜之晶粒充分成長，使得與基板面之結合相對地減弱。因此負載外力時，膜發生破壞前，膜與基板之介面早已先產生剝離(附著損傷)。附著損傷直接影響薄膜元件的壽命與信賴性，由於附著損傷為薄膜和基板系之力學行為過程所產生的最後結果，因基板之彈性與保護膜反映之潤滑性，呈現複雜特性的情形相當多。

薄膜的耐久性試驗中，以在壓力釜中試片加熱之實用的試驗法最為普遍，但更定量評價附著性的試驗法，有撕開試驗、刮痕試驗、壓

痕試驗、擦傷試驗等機械的試驗法等。各別之方法均以力學之刺激，產生剝離等損傷，以損傷部分之大小或比率，或者造成剝離時最小荷重值代表附著性的情形多。

對於附著強度要求並不嚴苛的場合，使用膠帶或黏著劑，由膜的撕開情況來驗證附著性的良否。然而，對於適用於更強固膜的方法，則以具有銳利尖端之硬壓子針，使膜面造成刮痕之刮痕試驗(scratch test)法最實用。壓子荷重以外之壓子尖端半徑、刮痕速度、荷重負載速度等，均為影響剝離發生之參數，但藉由共通性比較高試驗條件之規定，建立泛用型之附著性試驗法[36]。



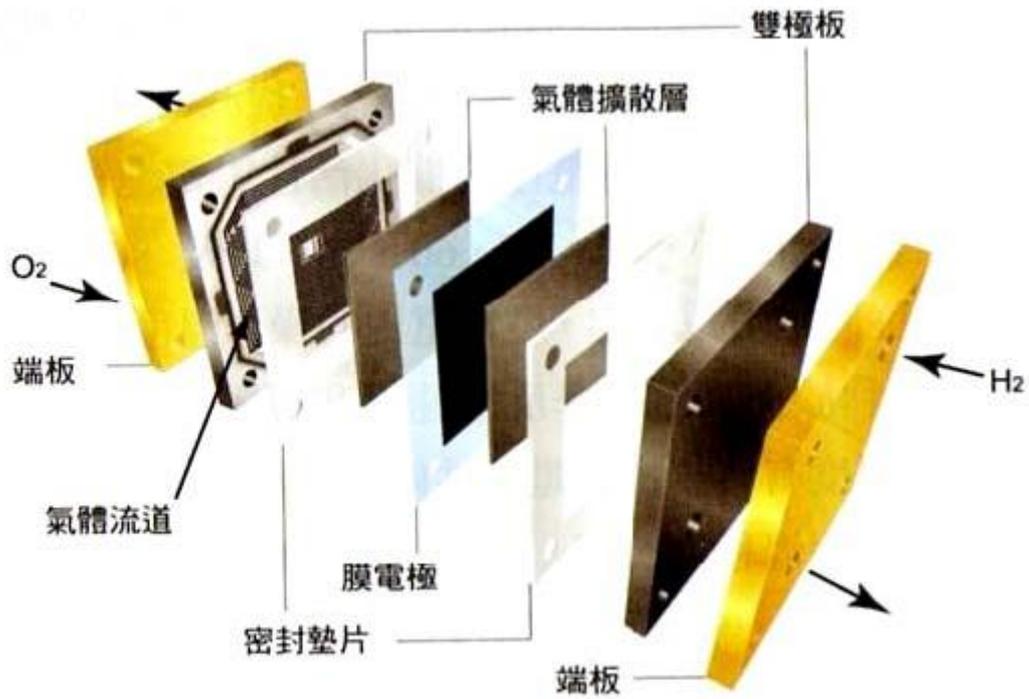


圖 2-1. PEMFC 單電池結構

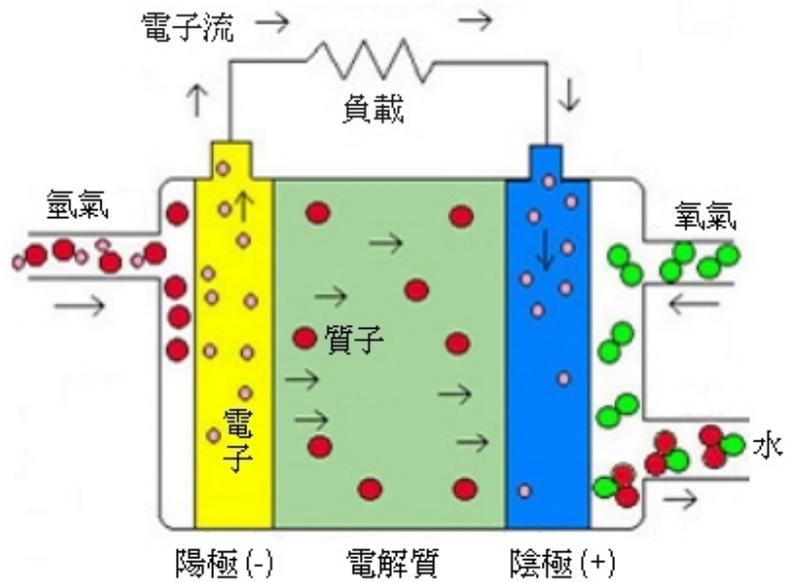


圖 2-2. 燃料電池工作原理示意圖

[參考資料：<http://americanhistory.si.edu/>]



圖 2-3. 典型膜電極

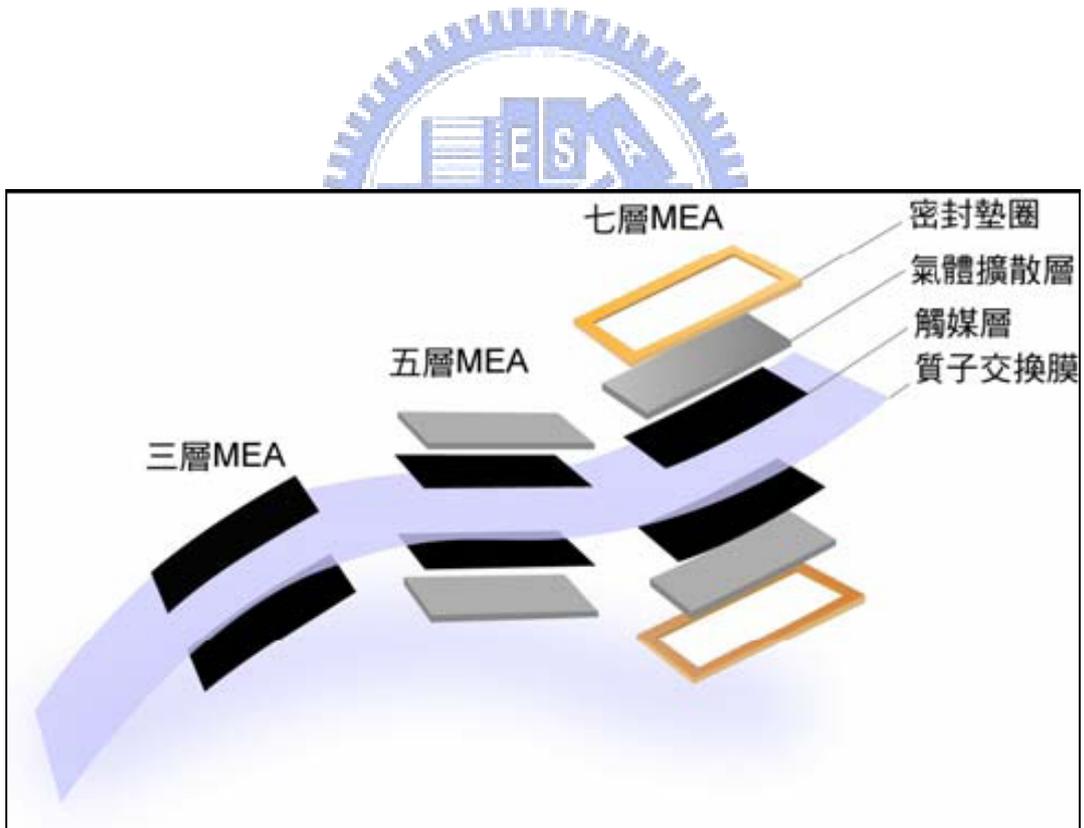


圖 2-4. 膜電極組 (MEA) 結構示意圖

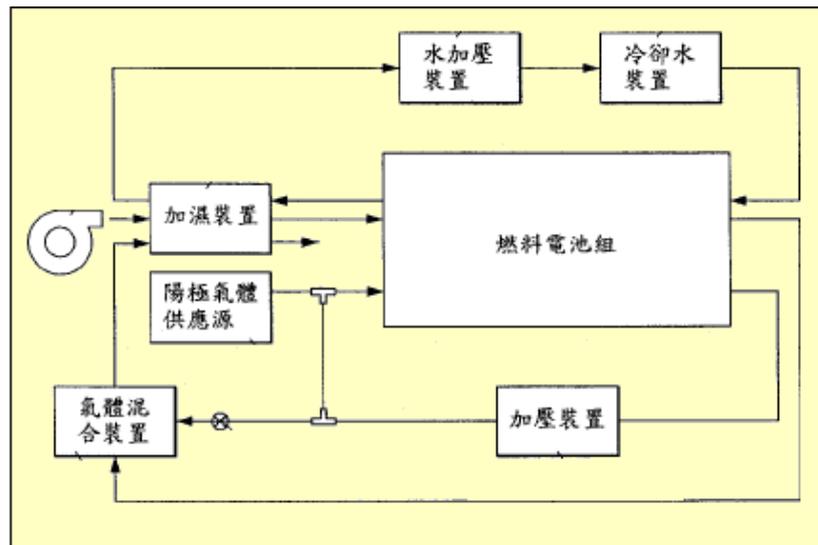


圖 2-5. 燃料電池系統

[參考資料：亞太燃料電池股份有限公司 <http://www.apfct.com/chinese/index.htm>]

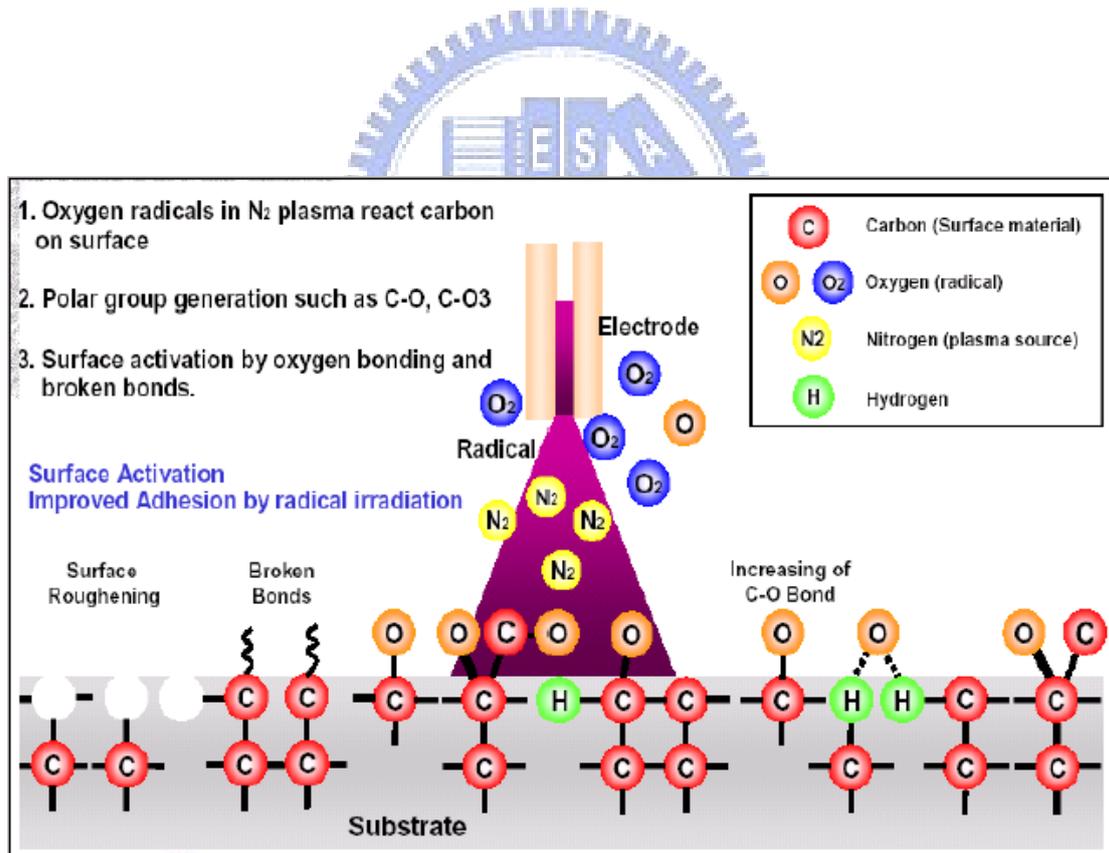


圖 2-6 表面活化示意圖

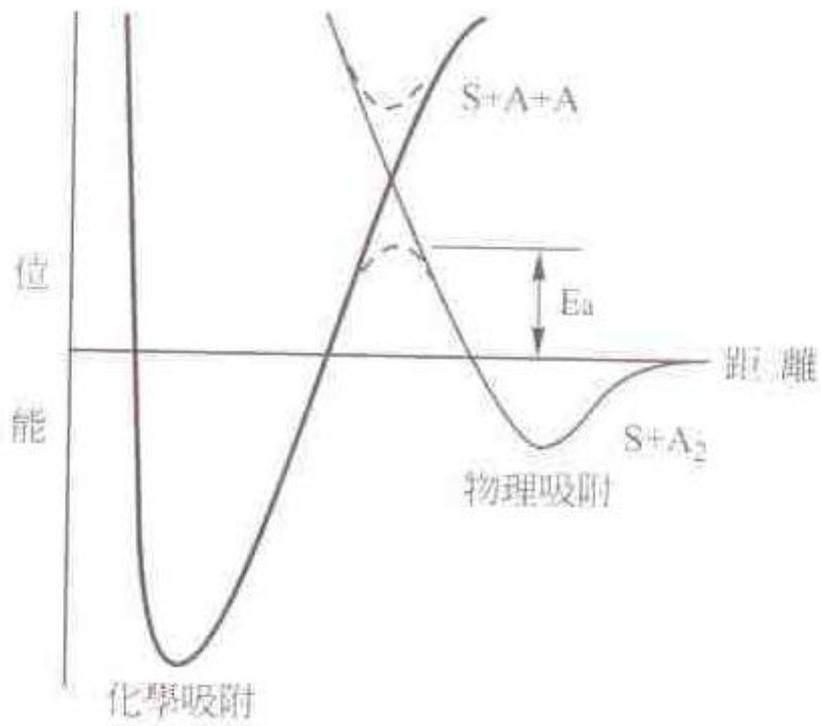


圖 2-7. 吸附能和距離之關係

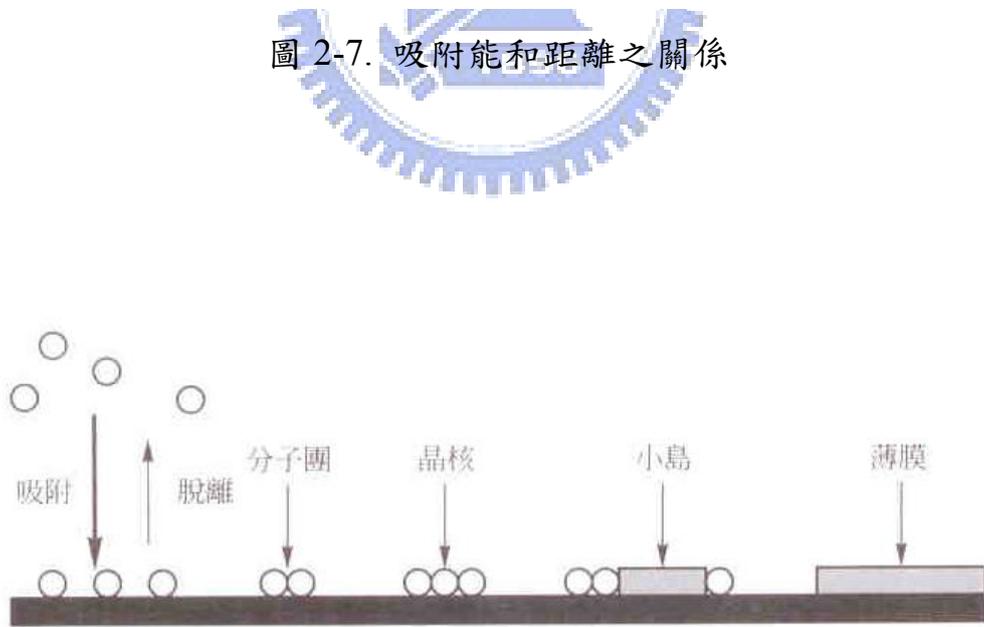


圖 2-8. 薄膜之成長過程



圖2-9. 100Å之蒸鍍金膜在NaCl晶體的成長，由左至右為100°C、200°C、300°C

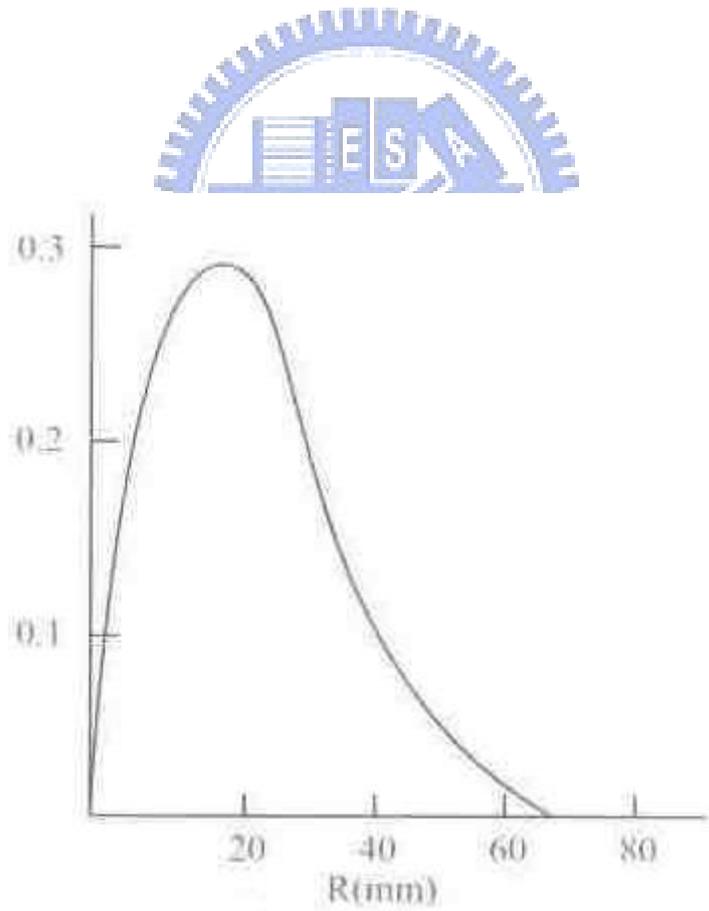


圖 2-10. 晶粒大小分佈

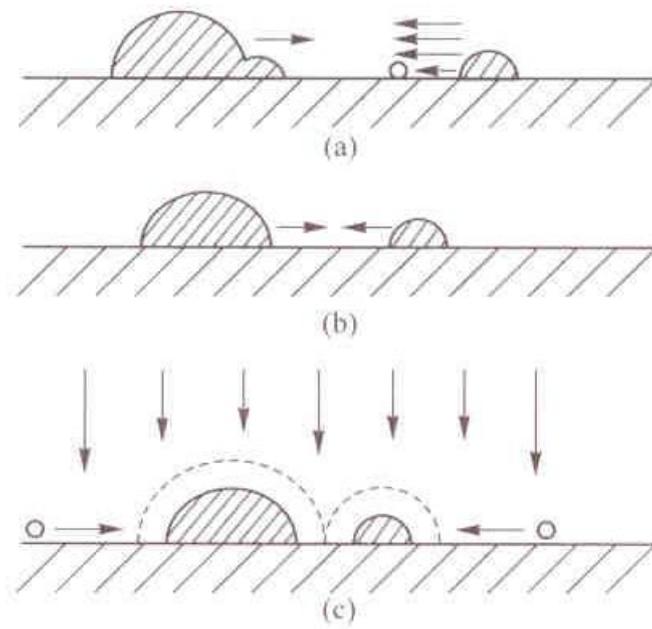


圖 2-11. 島嶼聚合之形態

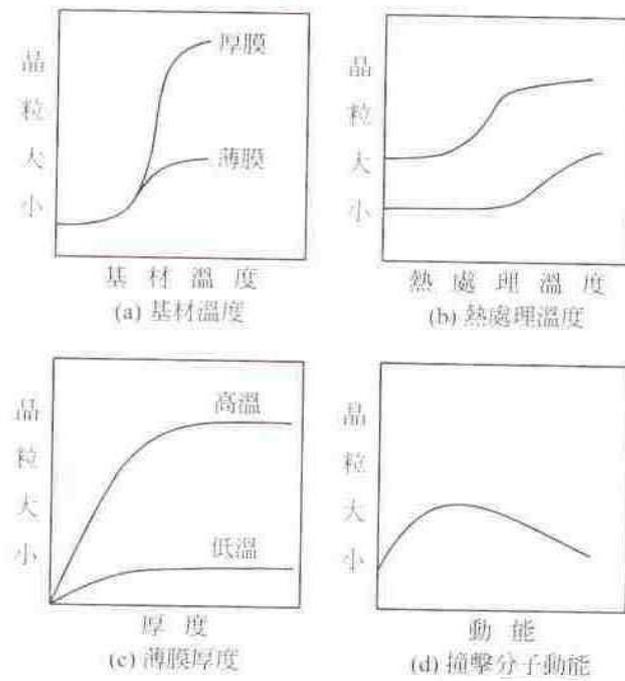


圖 2-12. 影響晶粒大響之因素

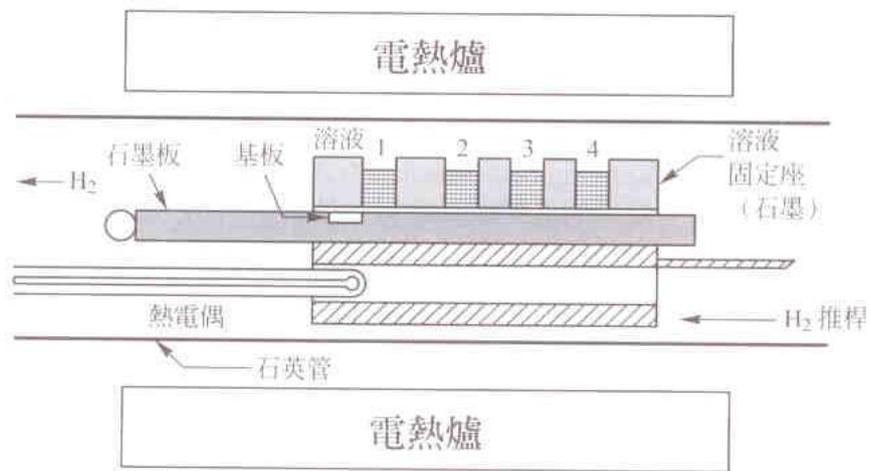


圖 2-13. 液相磊晶成長設備

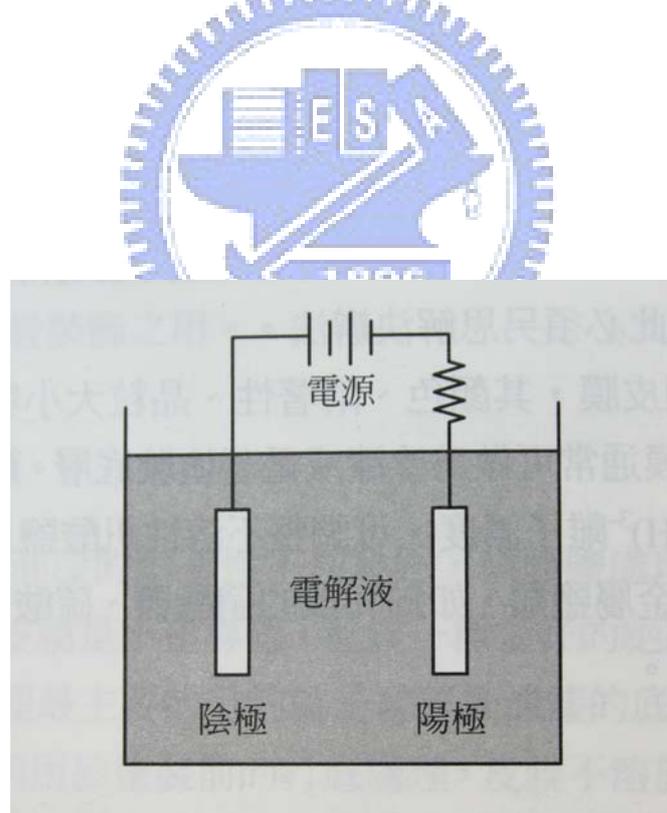


圖 2-14. 電化學反應槽示意圖

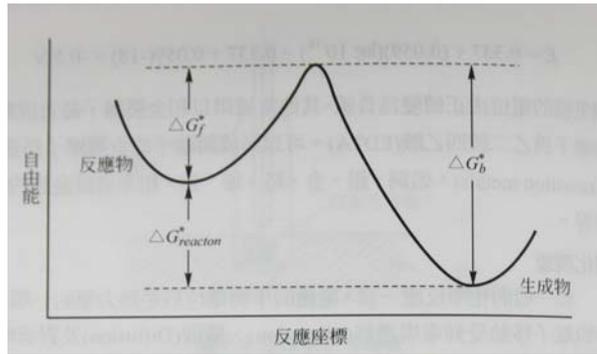


圖 2-15. 化學反應之自由能差距

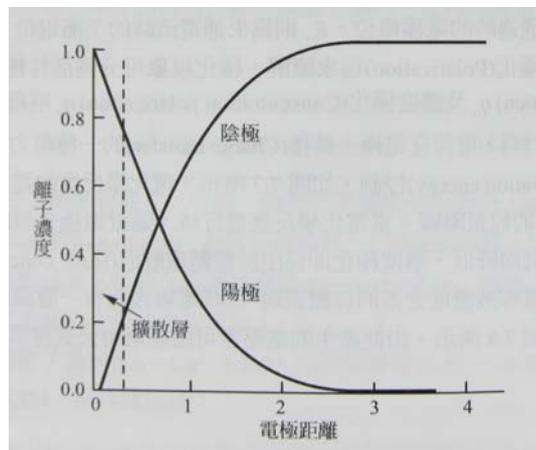


圖 2-16. 電極附近之離子濃度差距

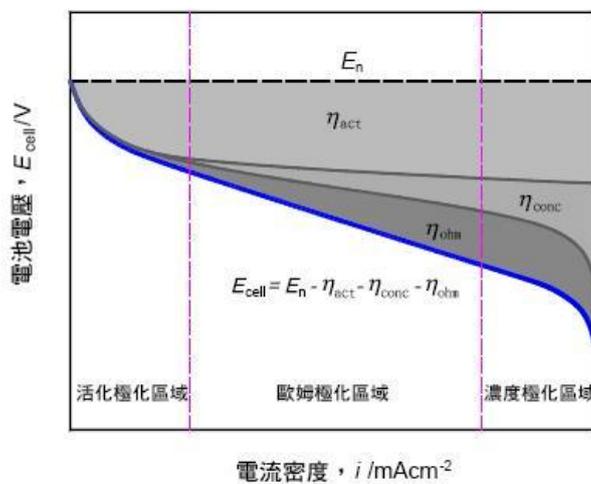


圖 2-17. 極化現象和電流密度之關係

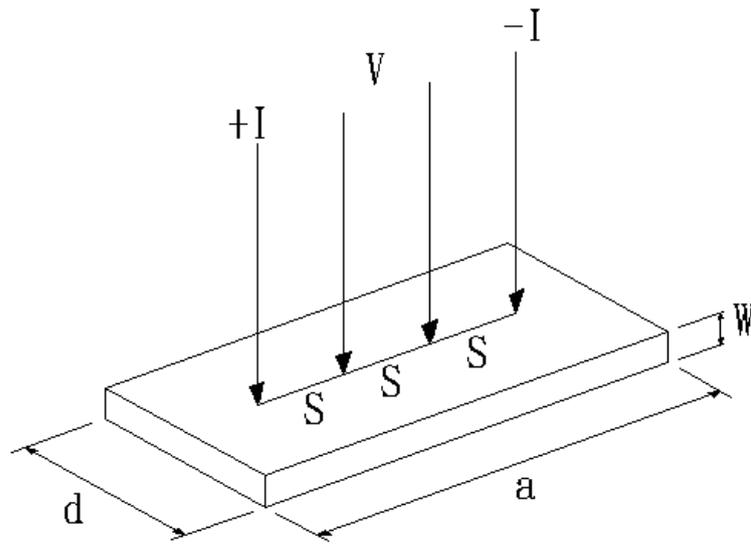


圖 2-18. 四點探針工作示意圖

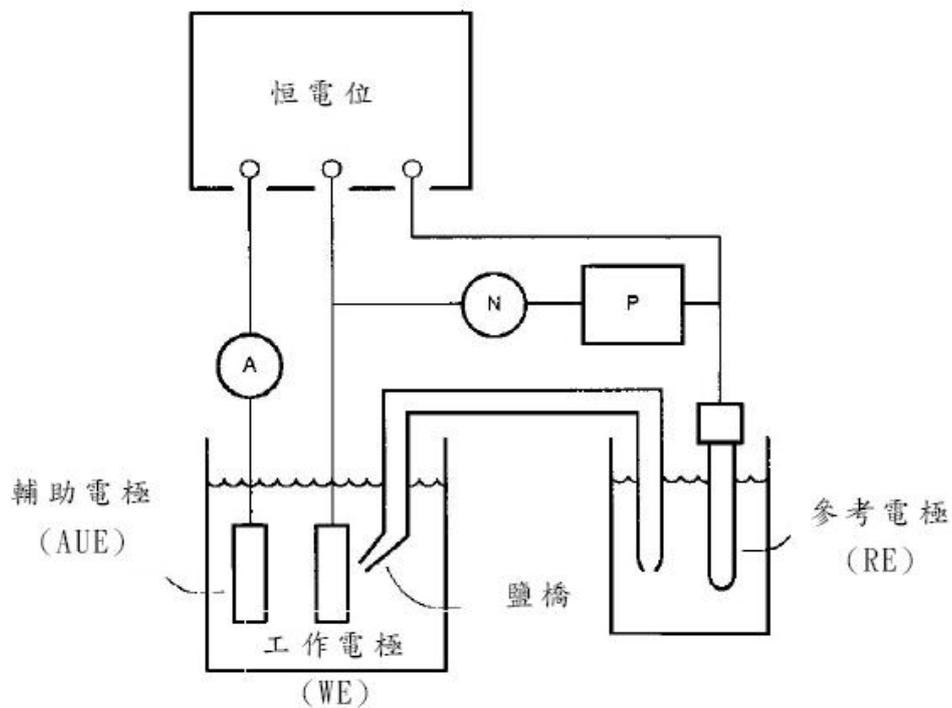


圖 2-19. 電化學分析技術的工作原理示意圖

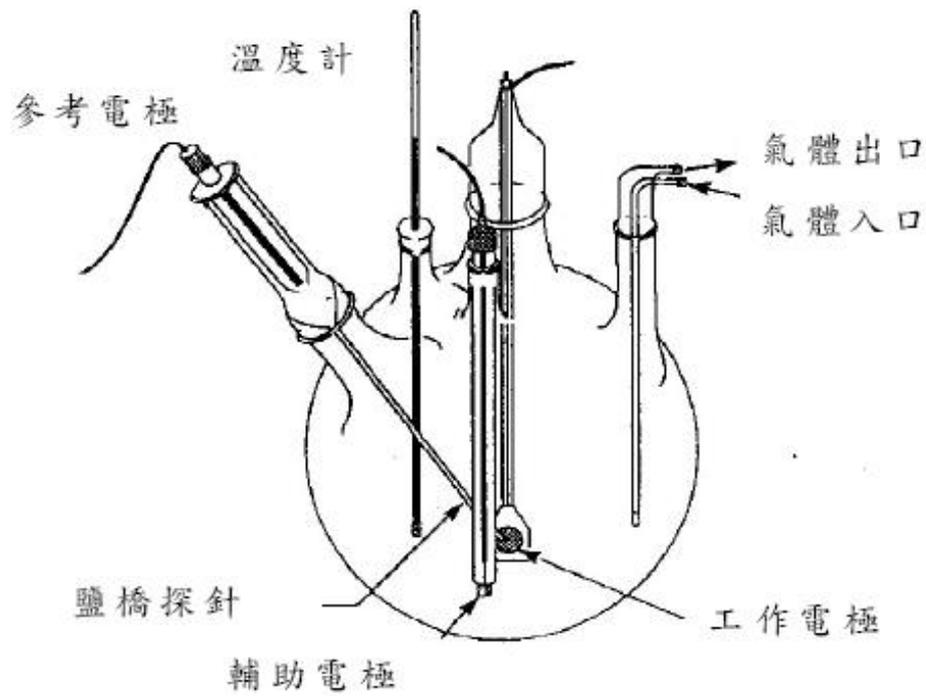


圖 2-20. 腐蝕電化學實驗常用之五口瓶示意圖

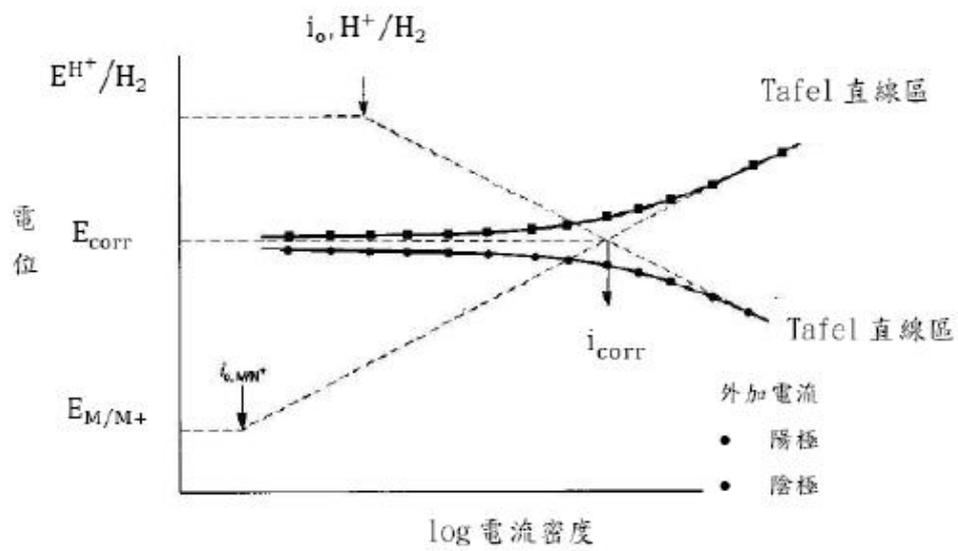


圖 2-21. 典型的極化曲線

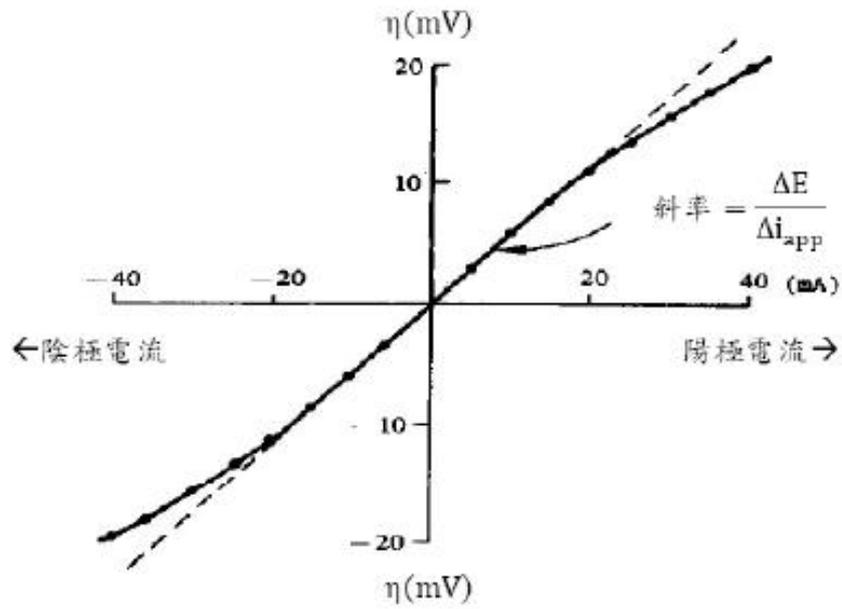


圖 2-22. 線性極化曲線

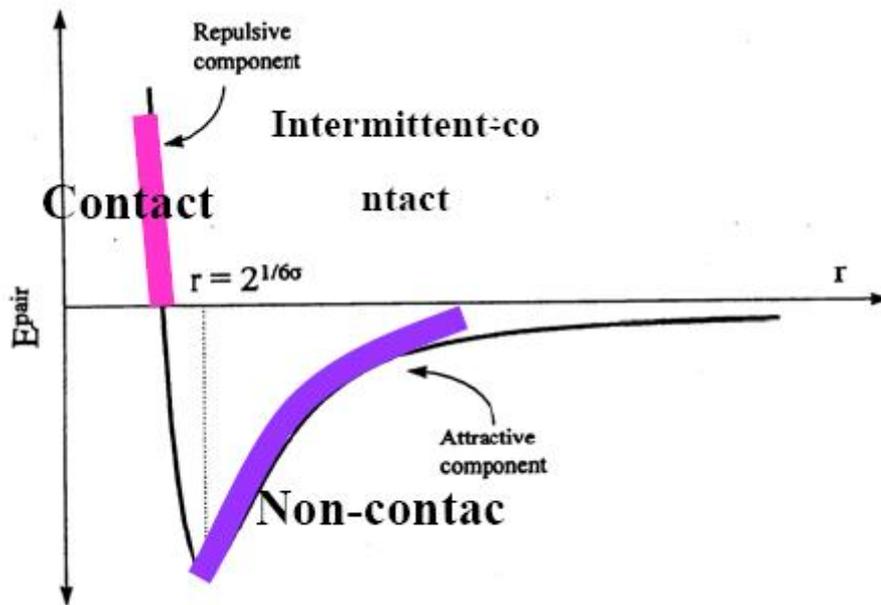


圖 2-23. 作用力與距離的關係

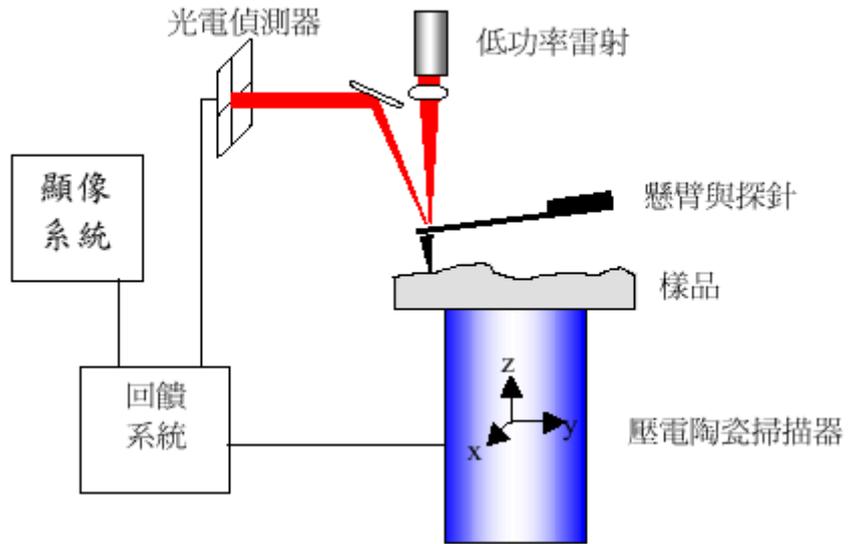


圖 2-24. 原子力顯微鏡的示意圖

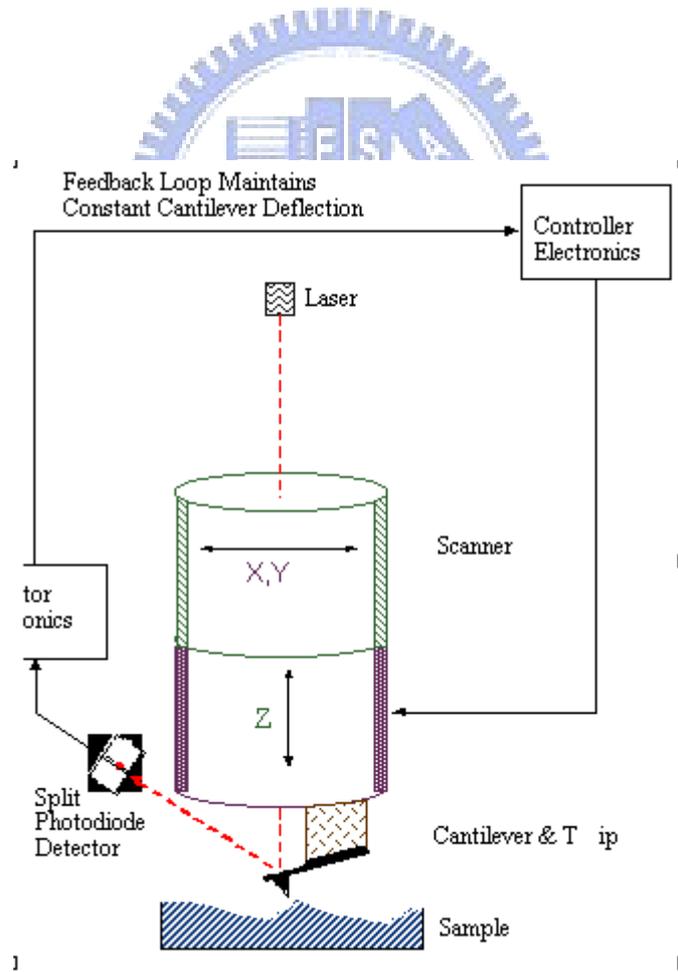


圖 2-25. 接觸式原子力顯微鏡

| 範圍 | 巨觀 | 微觀 | 次微觀 | 晶格 | 原子 |
|------------|--|---------------------------|----------------------|------------------|------------------|
| 可觀測到之現象 | 縮孔 裂紋 粗夾雜物 枝狀結構 鑄造組織 破裂表面 | 共析組織 夾雜物 析出物 破裂物 | 細析出物 晶界析出物 副晶界 | 空孔 差排 疊積缺層 | 原子排列 |
| 解析度 成像倍 | cm 1 | mm ~50 | um 10^3 | >10nm 10^5 | >0.1nm 10^6 |
| 儀器 | | | | | |

圖 2-26. 掃描式電子顯微鏡與其他儀器解析度比較

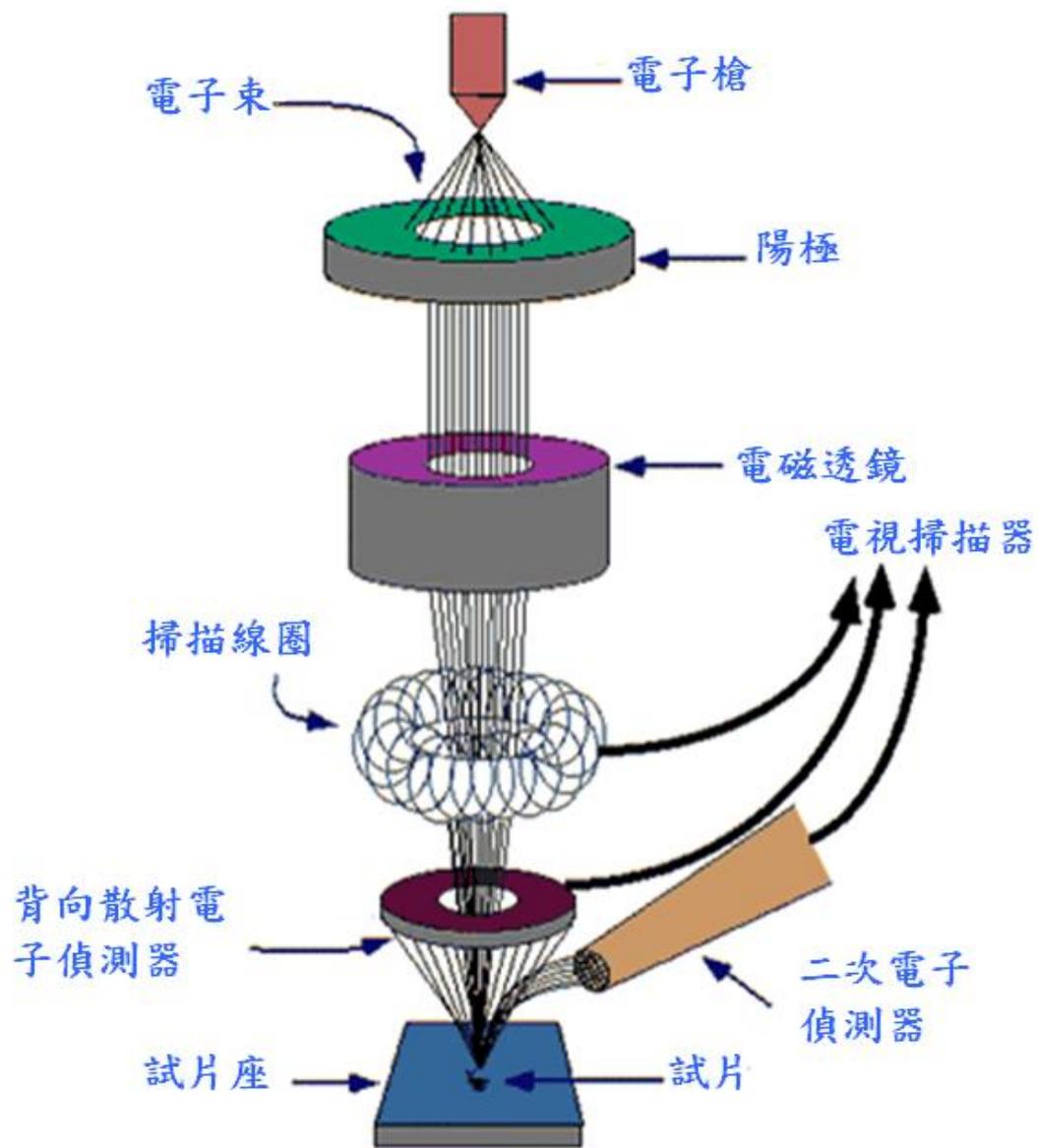


圖 2-27. 掃描式電子顯微鏡工作原理

表2-1. 氣體的吸附熱和蒸發熱之比較(單位：K-J/mole)

| | | | | | | |
|-----|----------------|----------------|-----------------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 氣體 | H ₂ | H ₂ | NH ₂ | NH ₂ | C ₂ H ₄ | C ₂ H ₄ |
| 基材 | Ni | Cu | Fe | Cu | Cu | Cu |
| 吸附熱 | -86.1 | -83.6 | -75.2 | -29.3 | -66.9 | -46.0 |
| 蒸發能 | -0.90 | -0.90 | -23.3 | -23.36 | -13.5 | -14.7 |

表 2-2. 常見的金屬電鍍披覆

| 鍍層 | 基材 | 耐摩擦性 | 附著力 | 厚度 | 特性及應用 |
|----|--------------|-------|------|------|---------------------|
| 鎳 | 鋼、鐵、銅 | 可 | 好 | 5μm | 防蝕性佳，尤以海域為然，可銲接 |
| 鉻 | 多數鐵及非鐵及ABS塑膠 | 優良 | 優良 | 0.25 | 外觀漂亮，耐磨耗、摩擦、腐蝕、裝飾用 |
| 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 |
| 鉛 | 鐵金屬、銅 | 不良 | 好 | 13 | 防多種酸蝕、熱腐蝕性氣體、多用熱浸法 |
| 鎳 | 多數鐵及非 | 良至極佳 | 優良 | 2.5 | 外觀美，防大氣及化學腐蝕， |

| | | | | | |
|------|----------|----|----|---------|------------------------------|
| | 鐵金屬 | | | | 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 |
| 錫 | 常為鐵金屬 | 不良 | 好 | 0.37~13 | 防蝕、易銲接、良承滑性、可與食物接觸 |
| 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 |
| 銅錫合金 | 銅、銅、黃銅、鋅 | 好 | 極佳 | 13 | 紅銅披覆，鎳鉻鍍層打底 |
| 銅鋅合金 | 銅、鐵、鋁、鋅 | 不良 | 極佳 | 2.5 | 黃銅披覆，增進鋼與橡皮附著力 |
| 鉛錫合金 | 銅、銅、黃銅、鋅 | 不良 | 好 | 5 | 較純鉛為硬、耐承磨、耐蝕、銲接性極佳 |
| 錫鎳合金 | 鐵及多數非鐵金屬 | 好 | 好 | 13 | 外觀美、防污、銲接性良好 |
| 錫鋅合金 | 鐵及多數非鐵金屬 | 好 | 好 | 3.7 | 耐蝕、銲接性極好，鋼件與鋁接合時可用作伽凡腐蝕保護 |

第三章、實驗規劃及儀器介紹

本章節內容為實驗流程規劃以及儀器設備規格介紹，本實驗所做的研究的範圍包括兩方面：第一項是延續洪振祐的碩士論文，在塑膠雙極板上披覆銅導電層之後，再鍍上抗腐蝕導電層，並對其做電性、物性以及化學性量測。第二項是單電池組裝與組裝完成之後的各項性能測試。圖 3-1 為實驗流程規劃圖。

3.1 雙極板製備流程規劃

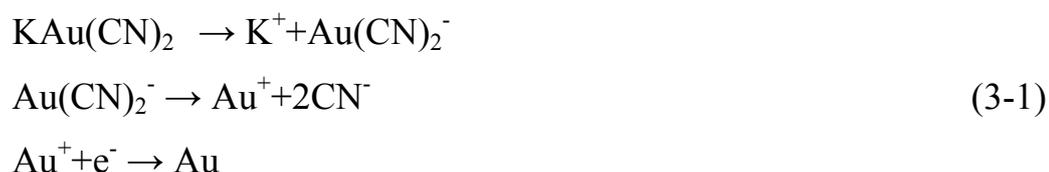
本研究為在塑膠雙極板上披覆銅導電層之後，再鍍上抗腐蝕導電層進行金屬鍍膜層增厚。實驗中我們選用來增厚的抗腐蝕導電層為金，鍍金層除了有美觀裝飾功能外，最主要是有耐蝕、延展性、導電性佳及接觸電阻低等特性。

圖 3-2 為實驗用的電鍍槽解剖圖，中間的陰極桿掛上被鍍的塑膠板，兩旁的陽極桿上放上金，槽內有加熱管可控制鍍液的溫度。陽極和陰極桿使用的是導電良好的銅棒，並接上直流電源供應器。電鍍過程中，為了使濃度均勻，電鍍液必須要做適當的攪拌和循環，有時也會放入一些浮動的塑膠球，避免電鍍液因長時間揮發而改變其濃度。

由於金為貴金屬，如何以最薄的鍍膜而仍有上述的特性，此時電鍍液的調配成了很重要的一個關鍵。電鍍液的首要條件為含有足夠的金離子，還有導電度要高，鹼性溶液常用的有氰化物，氰離子和金屬離子很容易結合成錯合離子(Complex ion)，形成帶負電的離子。金所使用的鍍液配方均含金氰錯合離子 $[Au(CN)_2^-]$ ，金的來源有氰化金 $[Au(CN)]$ 、氰化金鈉 $[NaAu(CN)_2]$ 和氰化金鉀 $[KAu(CN)_2]$ 三種，本實驗以中性金為電鍍液，因其易溶於水且無毒性，電鍍的薄膜厚度為

3000nm[22、39]。

電鍍反應如式 3-1：



3.2 鍍膜附著力試驗規畫

3.2.1 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著力試驗來獲得較精確的依據，圖3-3為本實驗設備介紹，其圓棒直徑為3mm，接著劑硬化時間10min。

接著劑正向附著力試驗流程：

- (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。

3.2.2 側向附著力試驗

側向附著力試驗中，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3-4為本試驗示意圖。

3.3 電化學分析儀系統

本實驗操作方法及步驟如下所示[31]：

1. 將試片做表面處理並將試片吹乾（勿以手指接觸試片）。
2. 工作電極的備製：使用甘汞電極作為實驗的參考電極，添加飽和的氯化鉀溶液至適量。
3. 將參考電極、輔助電極（Pt）、工作電極依序放入玻璃瓶中，並調整其相對位置。
4. 注入腐蝕液。
5. 在開始動電位極化測試法之前，先量測試片的開路電位，然後設定掃描範圍並記錄之。
6. 將實驗數據繪製成電壓與電流的對數關係圖，求出腐蝕電位（ E_{corr} ）、腐蝕電流（ I_{corr} ）。

圖 3-5 為明道大學儀器亦即本實驗所使用之電化學分析儀系統實體圖、圖 3-6 為本實驗五口瓶實際操作圖、表 3-1 為本實驗操作參數設定表。

3.4 原子力顯微鏡 (Atomic Force Microscope, AFM)

原子力顯微鏡的系統中，可分成三個部分：力檢測部分、位置檢測部分、反饋系統，AFM 三大架構說明如表3-2 所示。本系統中是使用微小懸臂 (cantilever) 來檢測原子之間力的變化量。微懸臂通常由一個100~500 μm 長和大約500nm~5 μm 厚的矽片或氮化矽片製成。圖3-7 為明道大學儀器亦即本實驗所使用之原子力顯微鏡系統、表3-3 為AFM 規格表[32~34]。

3.5 掃描式電子顯微鏡(SEM)

本儀器系統為電腦化操作之高解析場發射掃描式電子顯微鏡，其特點為以熱場發射電子槍產生能量均一之大束流與小束徑電子束，可結合配置EDS、WDS、EBSD和CL，適合多功能之分析及獲得高解析品質之影像。主要目的為提供金屬材料、電子材料及高分子材料在高倍率下之二次電子影像(SEI)及背反電子影像(BEI)之表面型態觀察。圖3-8為掃描式電子顯微鏡系統圖，表3-4 為掃描式電子顯微鏡(SEM)規格表[34、35]。

3.6 桌上型萬能材料試驗機

本實驗操作步驟如下，如圖3-9 為儀器實體圖，表3-5 為規格表[39]：

- (1) 裝上load cell。
- (2) 開啟電源。
- (3) 裝上試驗治具。
- (4) 電源開啟並暖機15min。

- (5) 試驗條件設定。
- (6) 裝上試驗片。
- (7) 設定位移行程保護裝置。
- (8) 壓下位移及荷重的歸零鍵。
- (9) 壓下START 鍵開始試驗。

3.7 四點探針

四點探針電阻儀所利用的原理為施加電壓和電流於待測物品表面上，在另一端測量出其通過待測物之電壓值和電流值，利用歐姆定律可得知待測物之體積電阻值 ρ 。圖3-10為四點探針實體圖、表3-6為規格表。



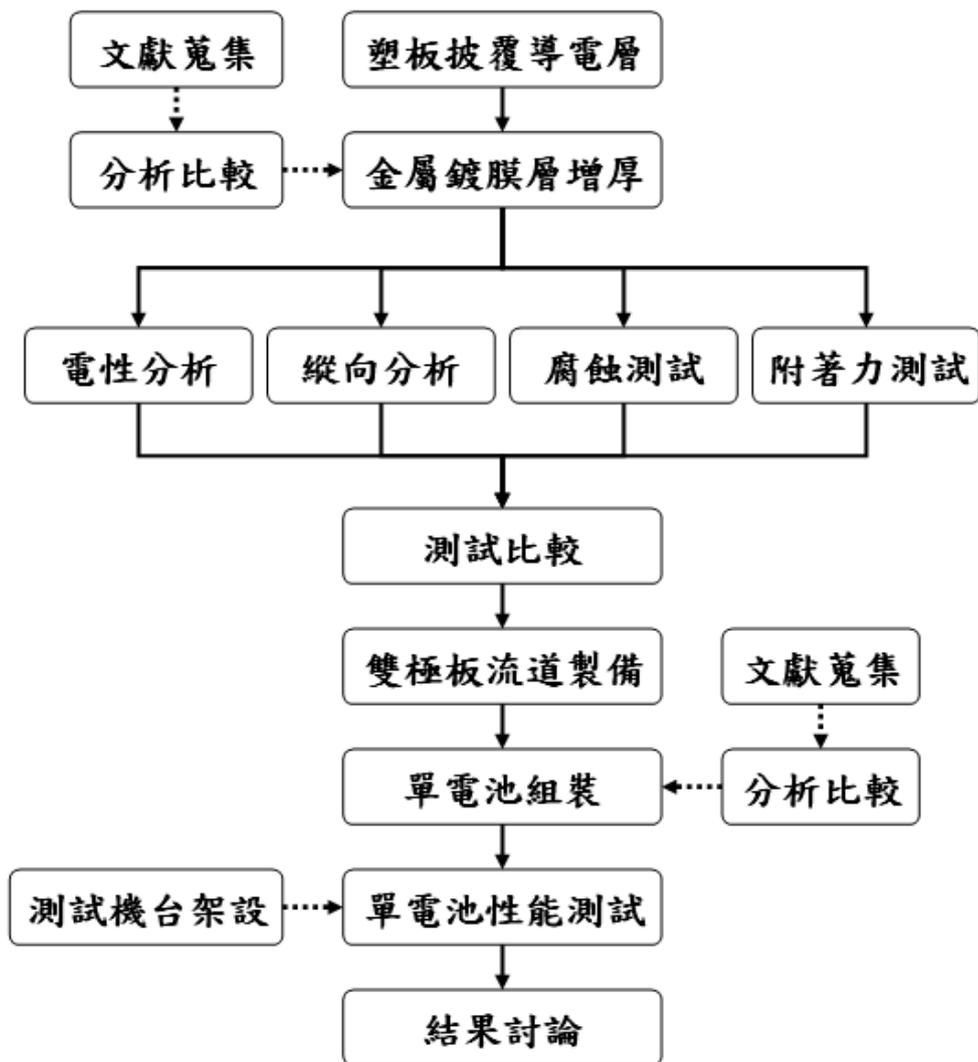


圖 3-1. 雙極板與單電池製備程序

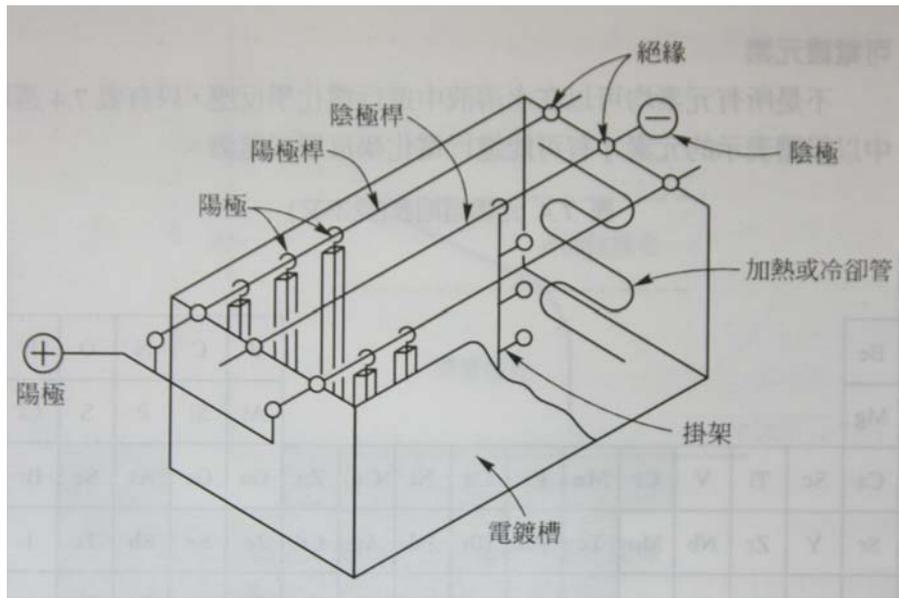


圖 3-2. 電鍍槽解剖圖

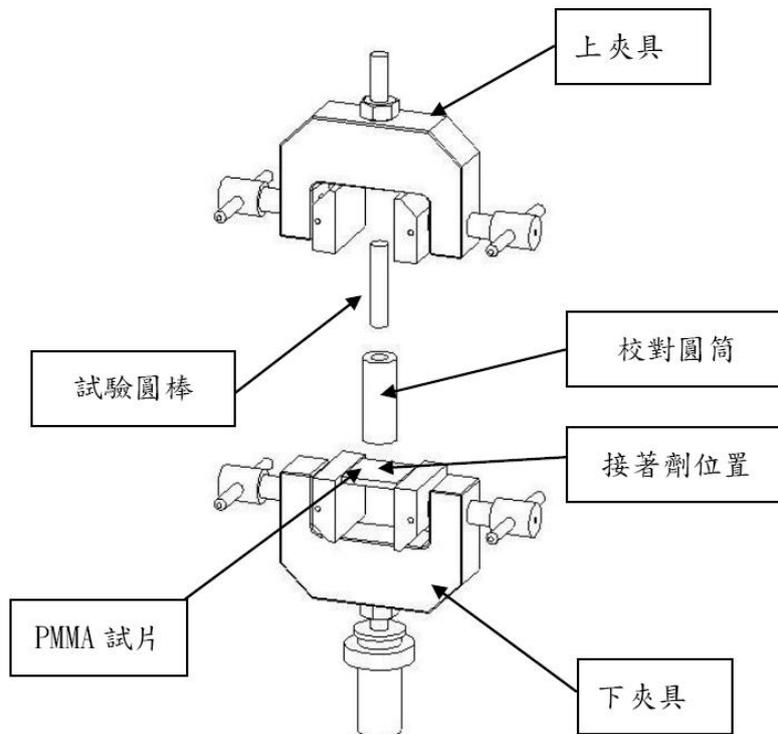


圖 3-3. 正向附著力試驗設備示意圖

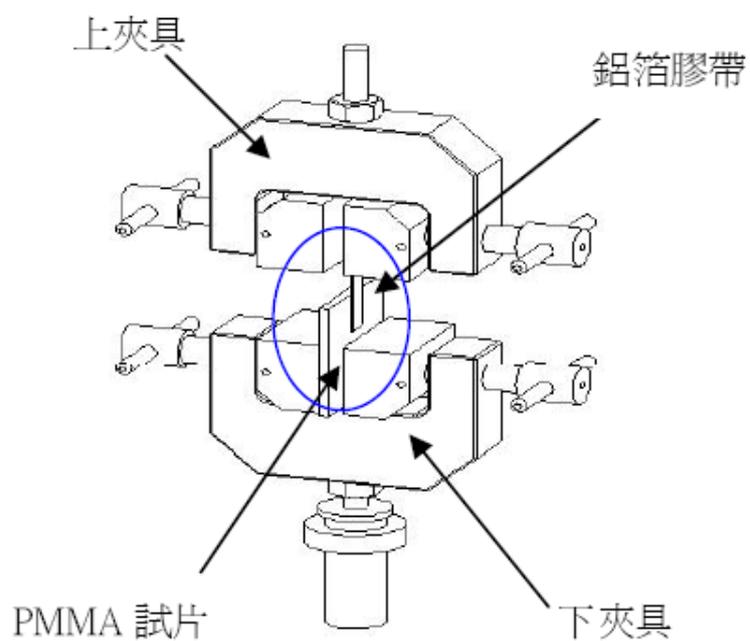


圖 3-4. 試片黏著夾具示意圖

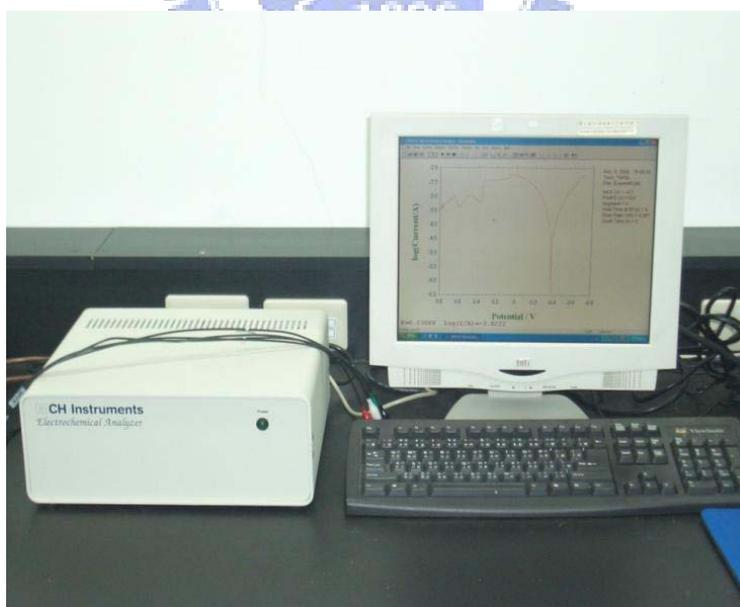


圖 3-5. 電化學分析儀器



圖 3-6. 五口瓶實際操作圖



圖 3-7. 原子力顯微鏡系統



圖 3-8. 掃描式電子顯微鏡實體圖



圖 3-9. 萬能材料試驗機實體圖

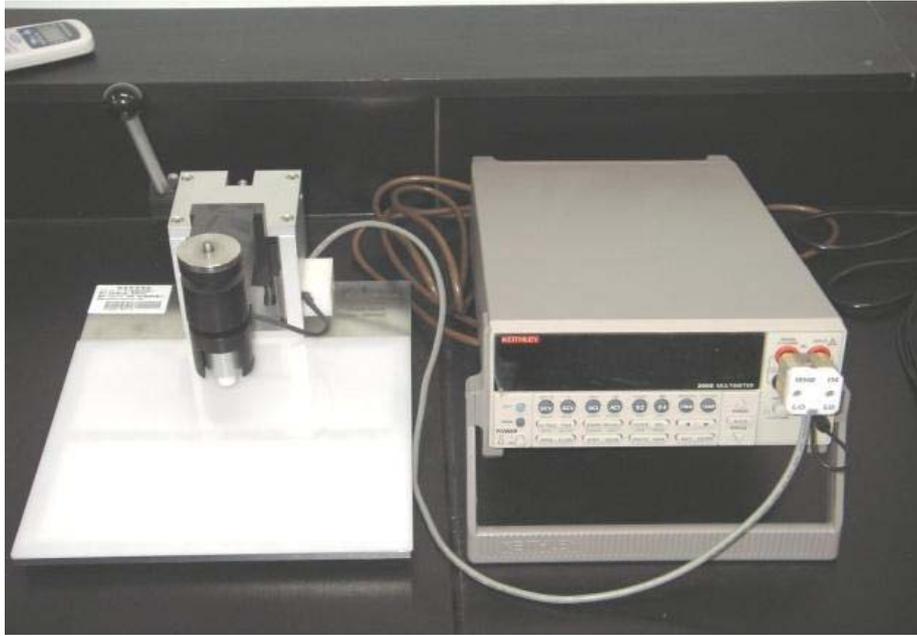


圖 3-10. 四點探針實體圖



表 3-1. 電化學分析參數設定

| | |
|------|---|
| 型號 | 美國 Pnncton Applied Reserch , Model 263A |
| 操作參數 | 參考電極：3M KCL/Ag |
| | 輔助電極：白金電極 |
| | 腐蝕液：1M H ₂ SO ₄ |
| | 掃描頻率：1mV/sec |
| | 掃描範圍：-0.7V~0.8V |



表 3-2. AFM 三大架構說明

| AFM架構 | AFM架構說明 |
|-------|--|
| 力檢測 | 使用微小懸桿 (cantilever) 來感測原子與原子之的凡得瓦力的變化量。 |
| 位置檢測 | 將偏移量記錄下並轉換成電的信號，以供SPM processor系統作信號的處理。 |
| 反饋系統 | 將position-sensitive photodetector(PSPD)取得信號當作迴饋信號，作為內部的調整，趨使scanner 做適當的移動，以達成系統的設定。 |

表 3-3. AFM 規格表

| | |
|------|-------------------------------------|
| 樣品尺寸 | $\psi \leq 10\text{mm}$ |
| 掃描範圍 | 10 μm X 10 μm |
| 掃描速度 | 625000 point/sec |
| 掃描膜式 | 輕敲模式，接觸模式 |
| 解析度 | 0.1nm |

表 3-4. 掃描式電子顯微鏡規格表

| | |
|--------|--|
| 解析度 | 1.5nm(15k V) 3.0nm(1kV) |
| 倍率 | $\times 25$ to $\times 650,000$ |
| 加速電壓 | 0.5kV to 30kV |
| 探測電流 | <1pA to >200nA |
| 電子槍型式 | 熱場發射式Schottky Field EmissionGun |
| 樣品最大容許 | 直徑25mm \times 高度10mm |
| 即時影像顯示 | 1280 \times 1024 pixels |
| 試片載台 | 試片移動範圍： X軸： 70mm Y軸： 50mm 旋轉： 360° Z軸： 3mm to 41mm 傾斜角度： -5 to +60° |

表 3-5. 萬能材料試驗機規格表

| | |
|--------------------------------|--|
| Rated load capacity | 500N/50kgf |
| Absolute maximum load capacity | 750N/75kgf |
| Test space | Between load cell and lower joint : MAX.500mm |
| Size | 380mm X D450mm X H720mm |
| Weight | Approximately 25kg |
| Speed range | 0.5 to 500mm/min |
| Speed setting resolution | 1mm/min(1 to 500mm/min) |
| 解析達 | 0.01mm |
| 單位選擇 | 公制、英制、牛頓制 |

表 3-6. 四點探針電阻儀規格

| | |
|---------|-----------------|
| 型號 | Model 2000 |
| 位數 | 六位半 |
| 擴充通道 | 10 |
| 直流電壓 | |
| 靈敏度 | 100nV |
| 最大讀值 | 1000nV |
| 基本準確度 | 0.002% |
| 靈敏度 | 10nA |
| 檔位範圍 | 10mA-3A |
| 基本準確度 | 0.03% |
| 歐姆(2/4) | |
| 靈敏度 | 100 $\mu\Omega$ |
| 基本準確度 | 0.008% |

第四章、結果分析

4.1 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體圖如圖 4-1 所示。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 MEA 為吳信達博士生製作之 MEA，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 4-2 所示，因為實驗所使用之 MEA 並無先進行活化之動作，所以性能比起一般的數據來說比較差。由圖可發現在相同電位之下金屬雙極板單電池之電流密度略優於尚未電鍍金層之 PMMA 複合雙極板，主要是因為 PMMA 表面純濺鍍銅層之抗腐蝕性差，所以在進行測試時其表面銅層很快的便已經被腐蝕掉而失去了他原本該有的電流導通能力。由此可了解為了要能延長電池之使用壽命與性能，表面抗腐蝕導電層是不可或缺的。

4.2 AFM表面粗糙度量測

鍍膜表面的粗糙度影響鍍膜的附著力與電性，因此我們利用AFM對經過機械粗化與O₂ plasma表面改質及電鍍金薄膜後的PMMA試片進行粗糙度量測。兩種不同改質方法的試片均經過室溫、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4-3至4-12所示，其掃描範圍為10000nm × 10000nm，掃描高度室溫、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4-13至4-22所示，掃描範圍是10000nm × 10000nm，掃描高度室溫、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4-1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，這表示O₂ plasma表面改質之表面粗糙度比機械粗化表面改質平坦。

表 4-1. 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(室溫) | 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(室溫) | 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 |

4.3 PMMA電鍍金薄膜SEM分析

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PMMA電鍍金薄膜SEM分析和機械粗化表面改質PMMA電鍍金薄膜SEM分析如圖4-23與圖4-24所示。

比較O₂ plasma表面改質與機械粗化表面改質的PMMA電鍍金薄膜，可以看出O₂ plasma表面改質之薄膜結構較機械粗化緊密，並可清晰看出晶核成長結構相接形成連續薄膜。表面經由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。機械粗化表面改質金薄膜含有大量的空位與孔洞，這些相互獨立存在或相互連通孔洞聚集在晶粒邊界附近。除此之外，薄膜還存在大量的顯微孔洞，這種微孔尺寸大小約只有1nm左右，但其分佈的密度非常高，有些甚至可高達 10^{17} 個/cm³。

O₂ plasma表面改質薄膜的成長方式主要是以層狀生長模式為主，從成膜初期開始，即是以二維的層狀之擴散膜是來生長。機械粗化表面改質薄膜則是偏向先層狀生長之後再島狀生長的複合模式，又稱為層狀-島狀中間生長模式。雖然一開始的生長是磊晶式的層狀生長，但是由於存在晶格常數的不匹配，因此隨著沉積原子層的增加，應變能逐漸增加，為了要減緩這部分的能量，因此在薄膜生長到一定厚度之後，就轉化為島狀模式生長。

4.4 電性分析

兩組不同表面改質之電鍍金薄膜試片如圖 4-25 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 4-26 所示，各組量測其電阻值如表 4-2 及表 4-3 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 O₂ 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 4-27 所示。因為 O₂ 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 O₂ 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。



表 4-2. O₂ plasma 電性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 4-3. 機械粗化電性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)

4.5 電化學腐蝕試驗

一般來說，利用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。

O₂ plasma與機械粗化表面改質電鍍金薄膜腐蝕試驗後試片之外觀如圖4-28與圖4-29所示。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4-30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 3.968×10^{-6} 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4-30的紅線部分，為-0.1V，腐蝕電流為 2.512×10^{-6} A；由圖4-31可知機械粗化電鍍金薄膜其腐蝕電位為-0.031V，腐蝕電流為 2.533×10^{-5} 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。

4.6 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。

4.6.1 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4-32至圖4-36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4-37至圖4-41所示。圖4-42與圖4-43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改質之最大正向附着力則是在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，可以發現在室溫、50℃、80℃時，鍍膜的最大正向附着力值變化不大，但是在超過100℃後及120℃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。圖4-44為進行銑削時之切削力對轉速之關係圖[40~42]，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。圖4-45為鍍膜正向附着力操作實體圖，圖4-46為改質PMMA電鍍金薄膜正向附着力試驗後之試片。

表 4-4. 兩種改質製程之正向附着力比較表

| 試驗名稱 | 室溫 | 50℃ | 80℃ | 100℃ | 120℃ | |
|-------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| O ₂ plasma 表面改質 | Test1 | 36.38 | 35.93 | 37.43 | 53.73 | 59.13 |
| | Test2 | 35.97 | 35.70 | 35.70 | 52.23 | 59.83 |
| | Test3 | 38.28 | 37.44 | 39.00 | 53.05 | 60.45 |
| | 平均 | 36.87 | 36.36 | 37.38 | 53.00 | 59.80 |
| 機械粗化 表面改質 | Test1 | 51.68 | 56.35 | 52.95 | 71.23 | 64.48 |
| | Test2 | 50.53 | 53.73 | 57.55 | 60.40 | 65.55 |
| | Test3 | 51.08 | 52.76 | 54.08 | 54.65 | 62.45 |
| | 平均 | 51.09 | 54.28 | 54.86 | 62.09 | 64.16 |

(單位：N)

4.6.2 鍍膜側向附著力分析

利用鋁箔膠帶分別進行兩種不同表面改質之鍍膜側向附著力試驗，其O₂ plasma改質側向拉力試驗曲線圖如圖4-47至4-51所示，機械粗化改質側向拉力試驗曲線圖如圖4-52至4-56所示。圖4-57與圖4-58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著力大約落在55N至90N之間，而O₂ plasma改質之最大正向附著力則是在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著力平均值均略大於O₂ plasma改質的試片，這也可以應証4.2節AFM的圖所顯示的PMMA基板表面經過機械粗化改質後之表面粗糙度大於O₂ plasma改質，造成機械粗化改質之側向附著力較O₂ plasma改質大的情況。而這兩種製程之鍍膜的附著力，也是均大於銑削時之切削力40N，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4-59為側向附著力試驗實體圖，圖4-60為試驗後試片圖。

表 4-5. 兩種改質製程之側向附著力比較表

| 試驗名稱 | 室溫 | 50°C | 80°C | 100°C | 120°C | |
|-------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| O ₂ plasma 表面改質 | Test1 | 53.53 | 53.65 | 56.30 | 64.88 | 71.08 |
| | Test2 | 52.60 | 56.13 | 60.38 | 60.48 | 78.20 |
| | Test3 | 57.38 | 57.15 | 54.18 | 72.65 | 74.70 |
| | 平均 | 54.50 | 55.64 | 56.95 | 66.00 | 74.66 |
| 機械粗化 表面改質 | Test1 | 50.78 | 66.23 | 72.68 | 84.23 | 87.60 |
| | Test2 | 57.55 | 63.98 | 68.20 | 83.45 | 86.40 |
| | Test3 | 64.38 | 65.40 | 69.33 | 84.75 | 85.73 |
| | 平均 | 57.57 | 65.20 | 70.07 | 84.14 | 86.58 |

(單位：N)

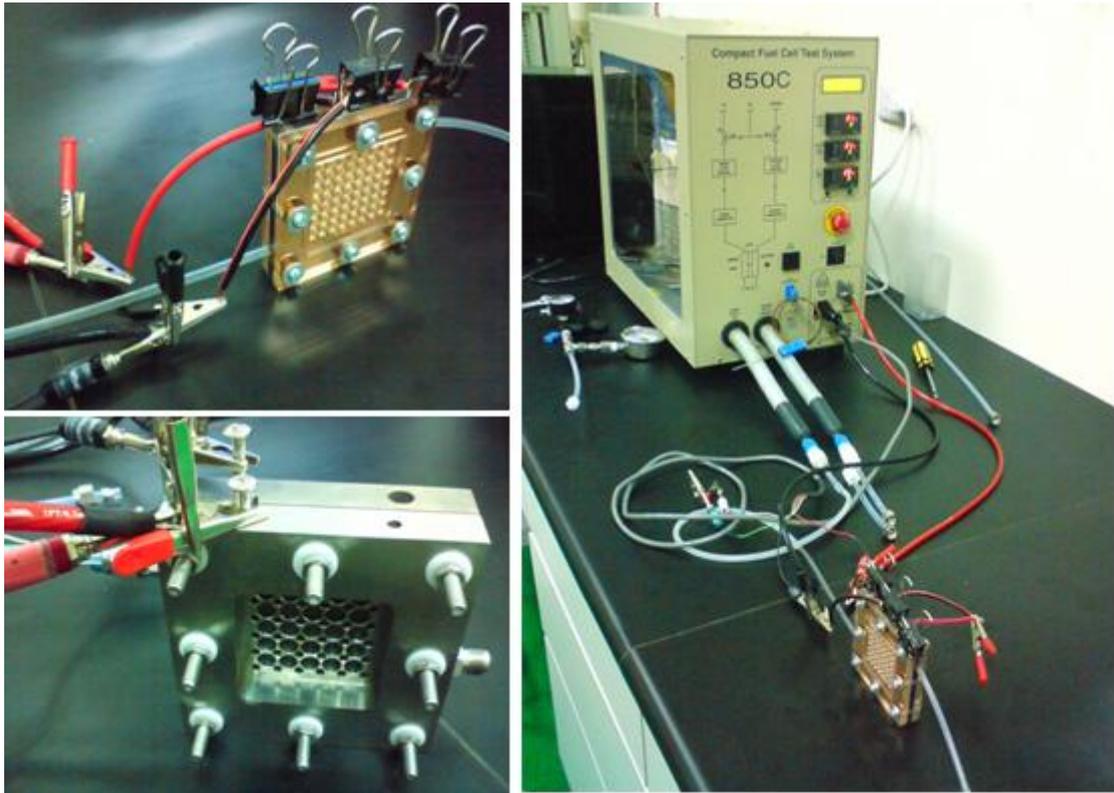


圖 4-1. 單電池測試實體圖

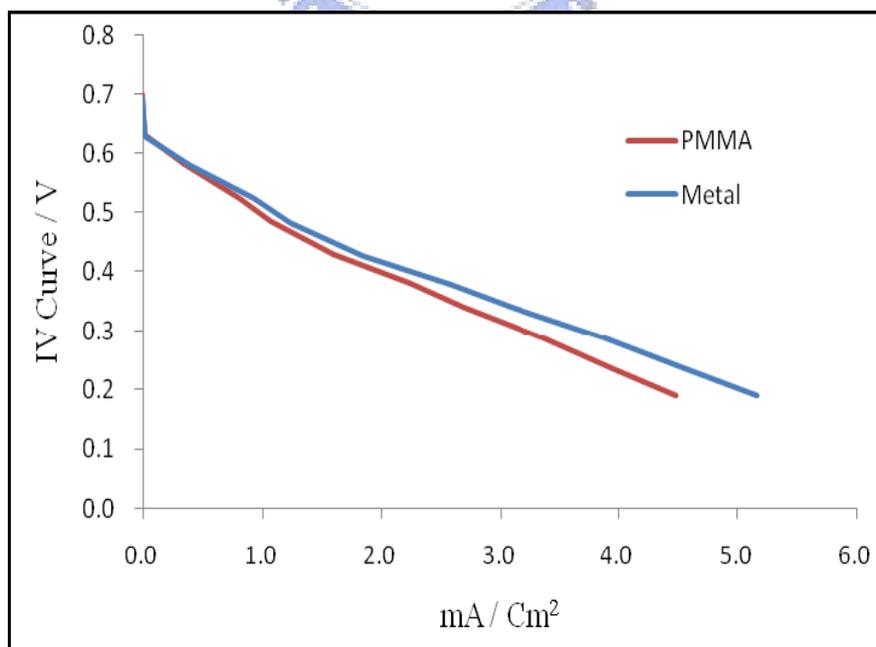


圖 4-2. PMMA 複合雙極板與金屬雙極板之單電池電性比較

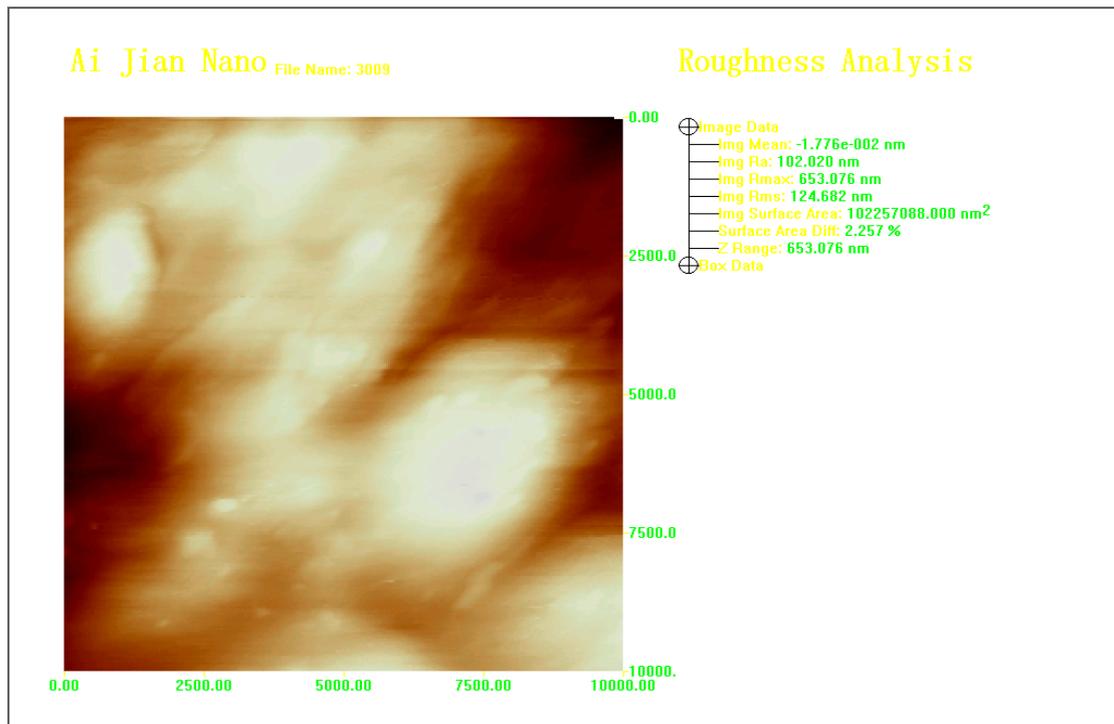


圖 4-3. O₂ plasma 改質表面之電鍍金薄膜 AFM 粗糙度分析(室溫)

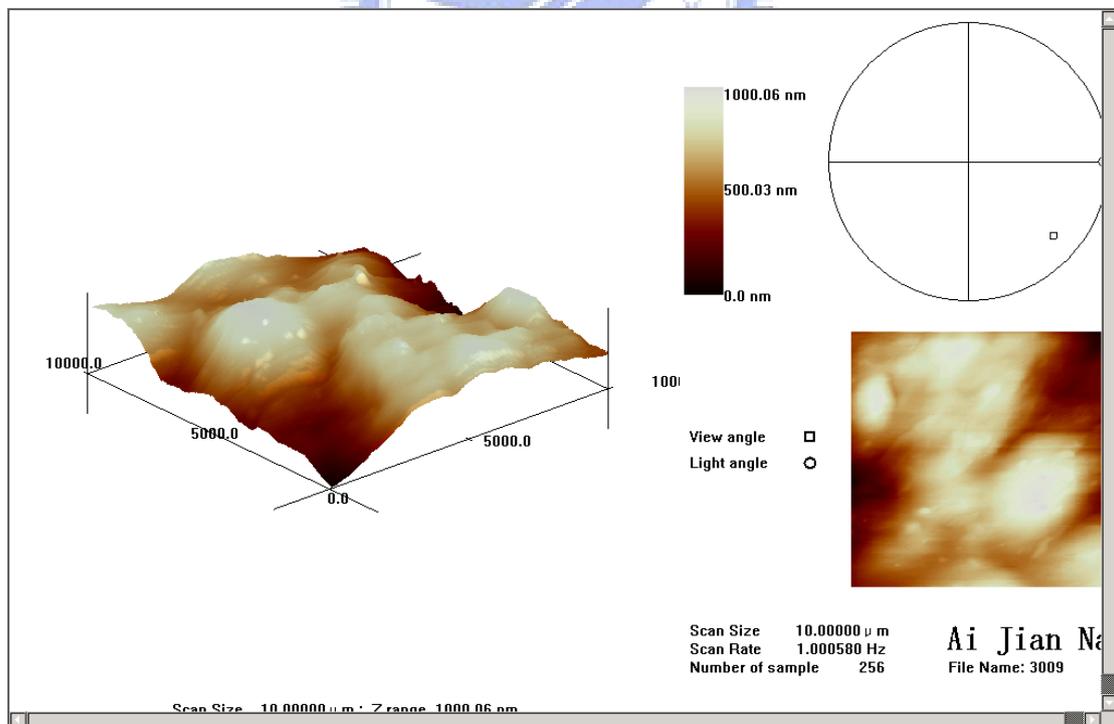


圖 4-4. O₂ plasma 改質之表面電鍍金薄膜 AFM 立體影像(室溫)

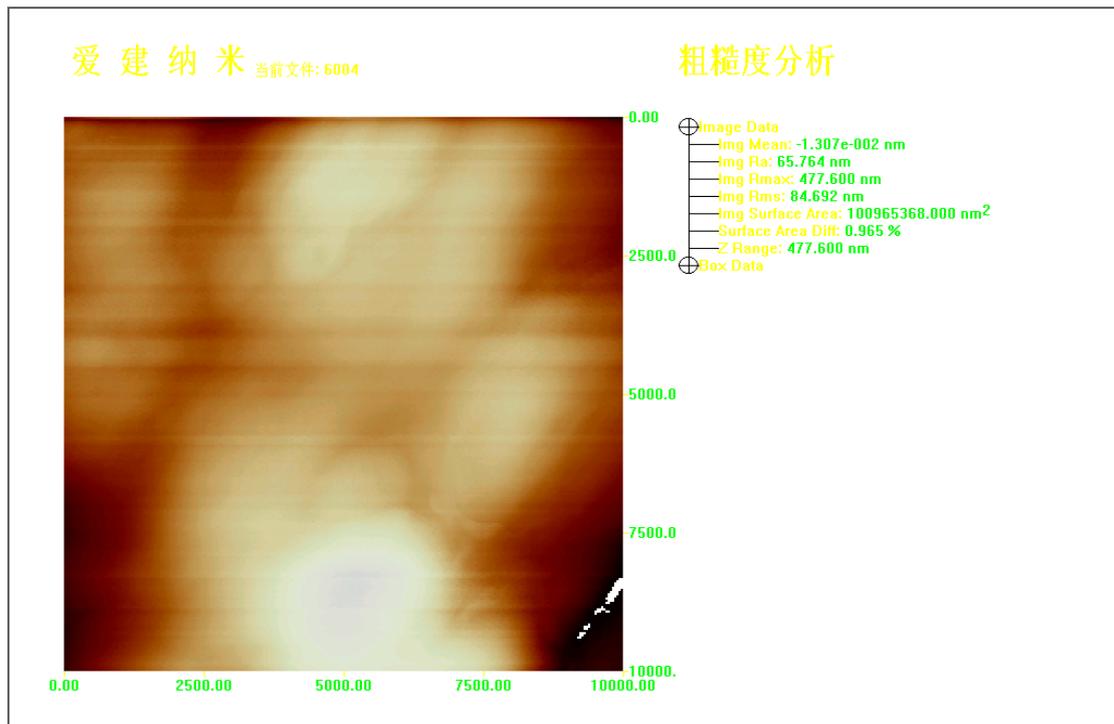


圖 4-5. O₂ plasma 改質表面之電鍍金薄膜 AFM 粗糙度分析(50°C)

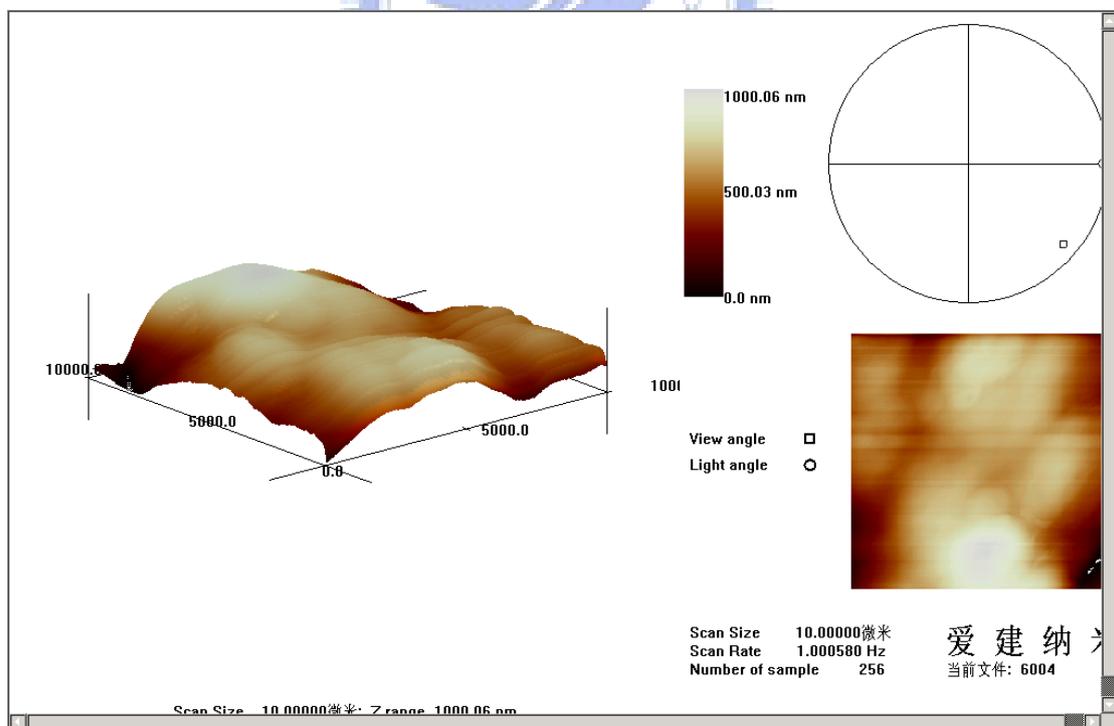


圖 4-6. O₂ plasma 改質之表面電鍍金薄膜 AFM 立體影像(50°C)

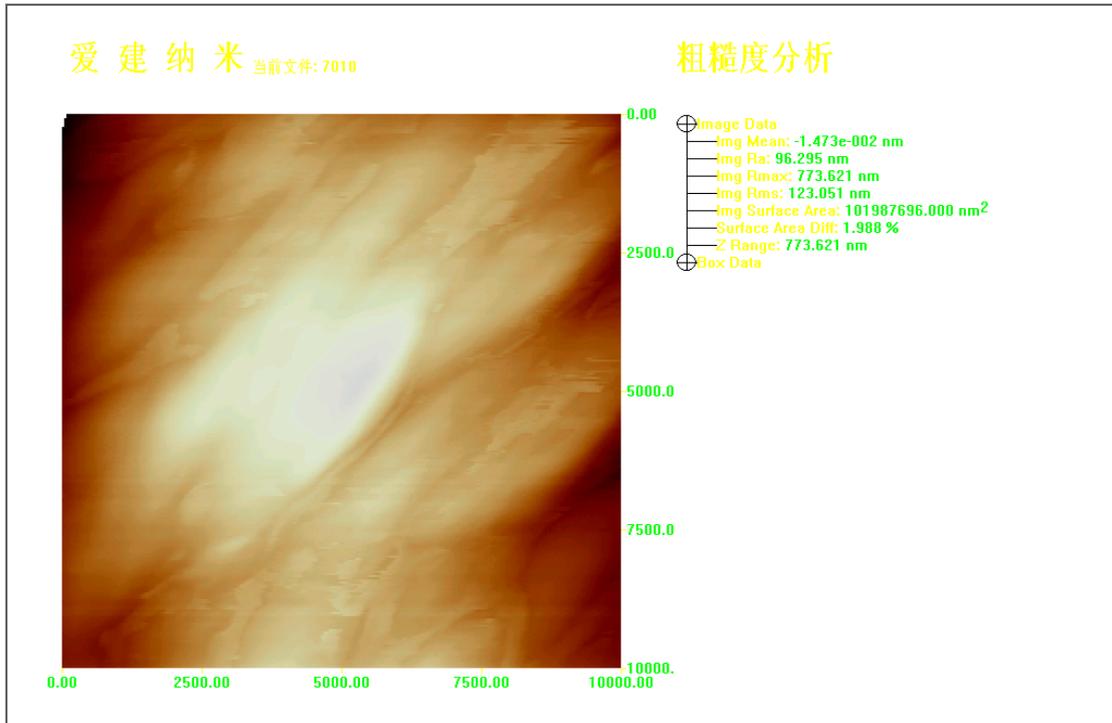


圖 4-7. O₂ plasma 改質表面之電鍍金薄膜 AFM 粗糙度分析(80°C)

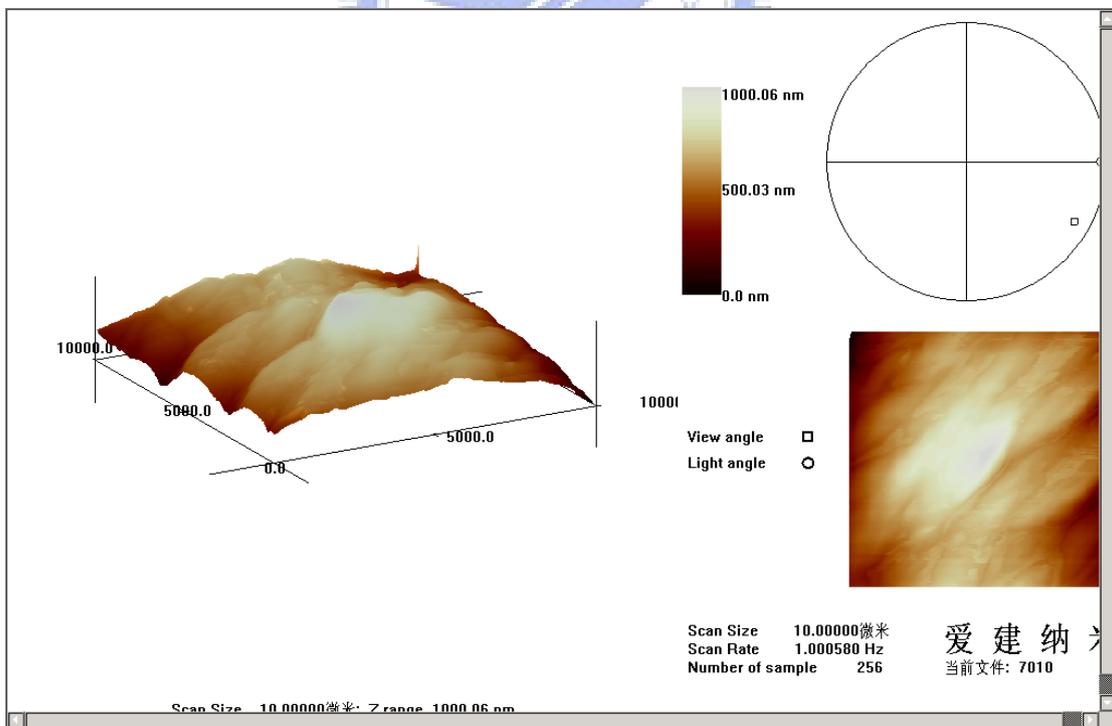


圖 4-8. O₂ plasma 改質之表面電鍍金薄膜 AFM 立體影像(80°C)

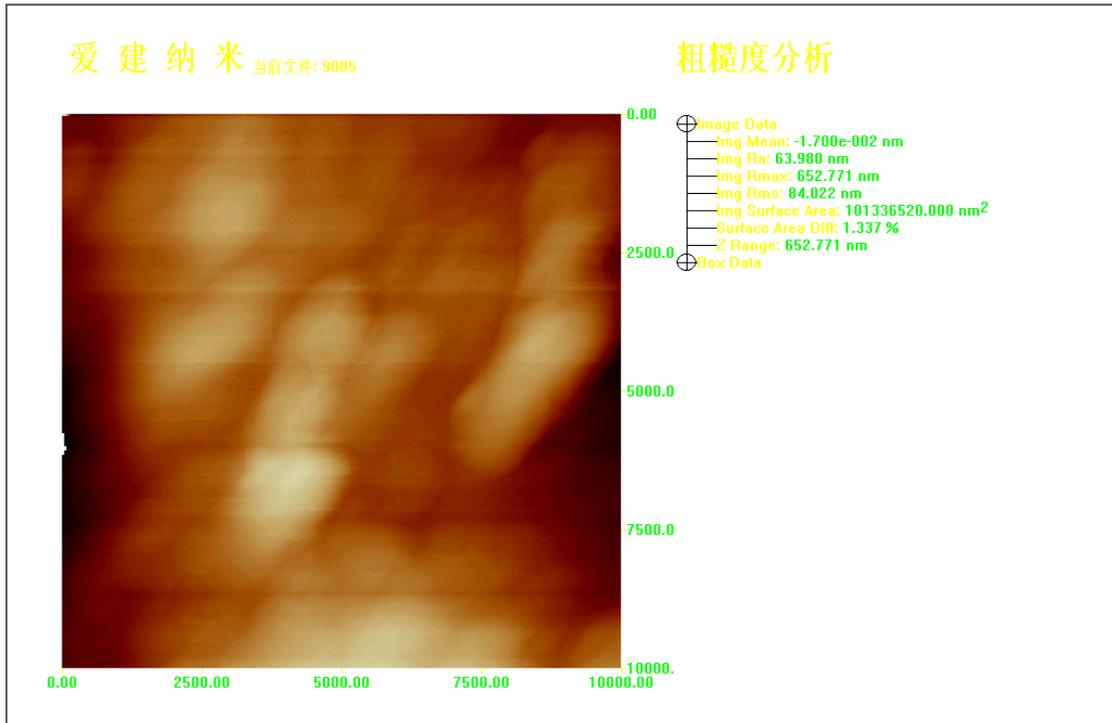


圖 4-9. O₂ plasma 改質表面之電鍍金薄膜 AFM 粗糙度分析(100°C)

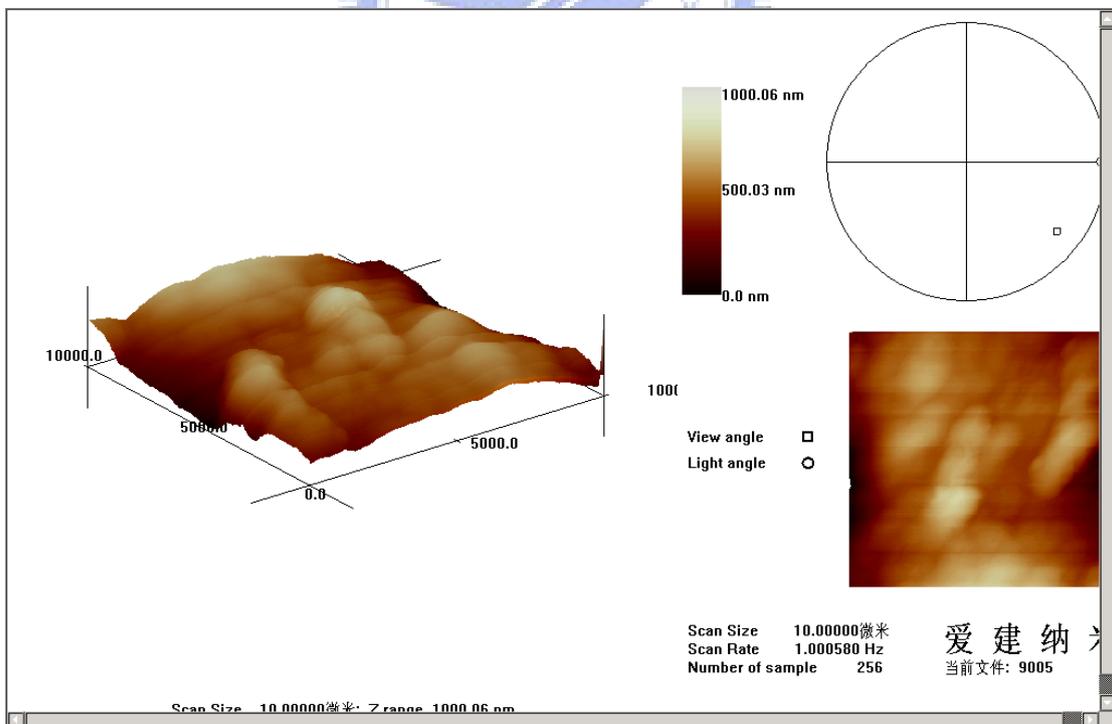


圖 4-10. O₂ plasma 改質之表面電鍍金薄膜 AFM 立體影像(100°C)

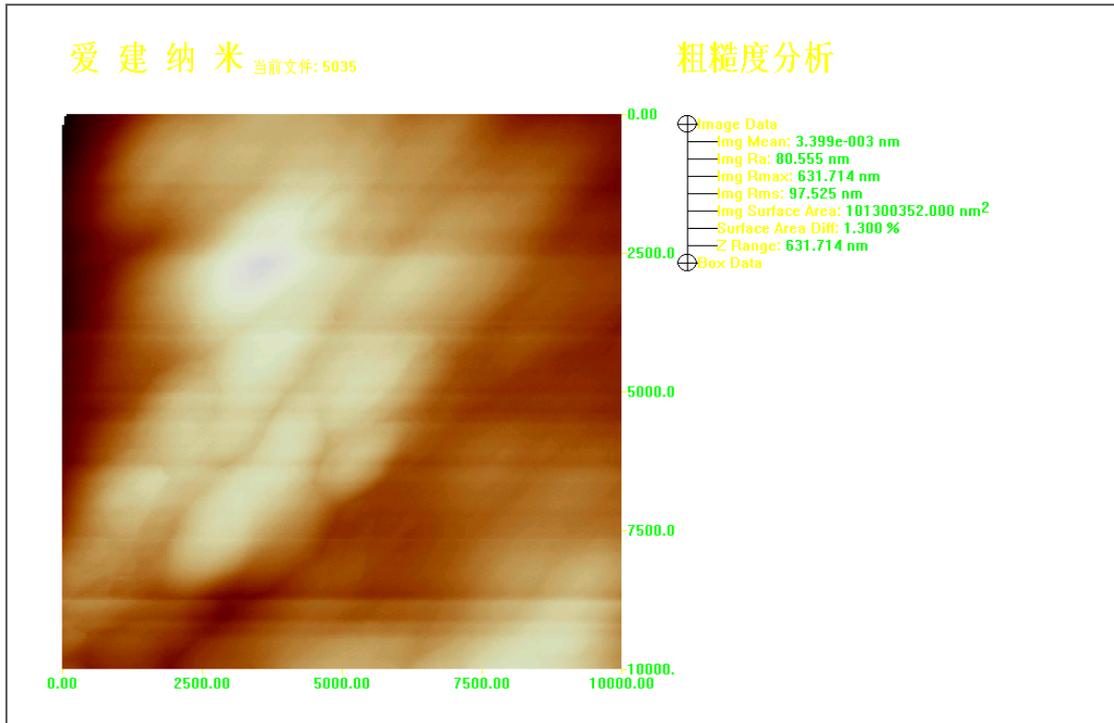


圖 4-11. O₂ plasma 改質表面之電鍍金薄膜 AFM 粗糙度分析(120°C)

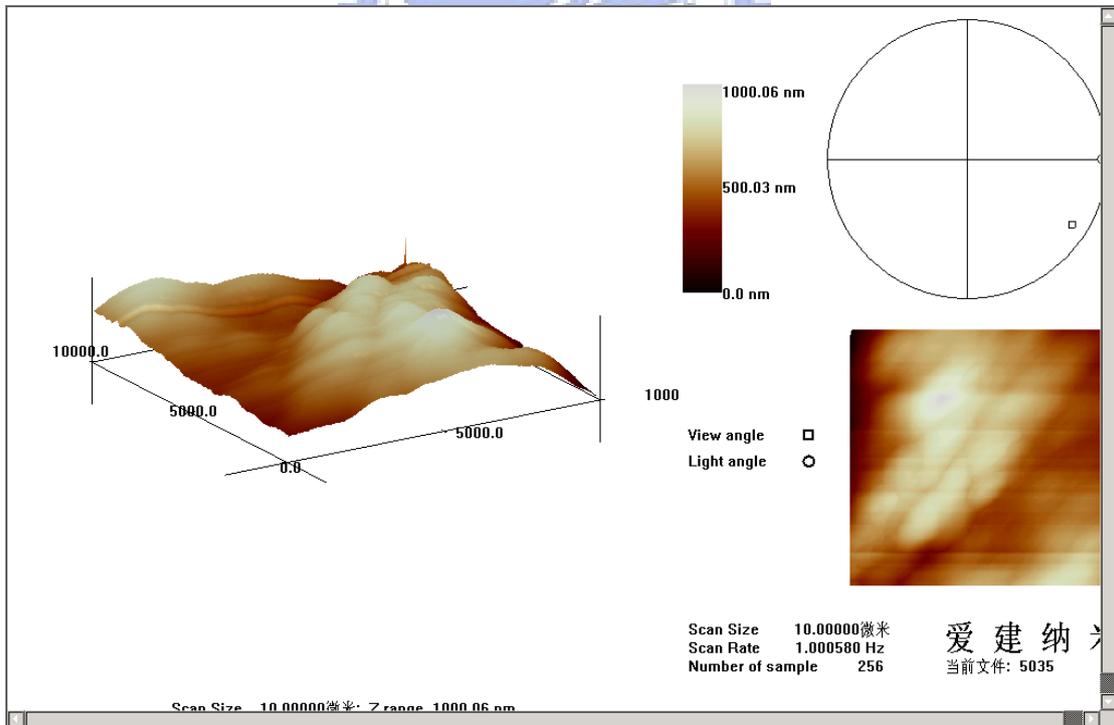


圖 4-12. O₂ plasma 改質之表面電鍍金薄膜 AFM 立體影像(120°C)

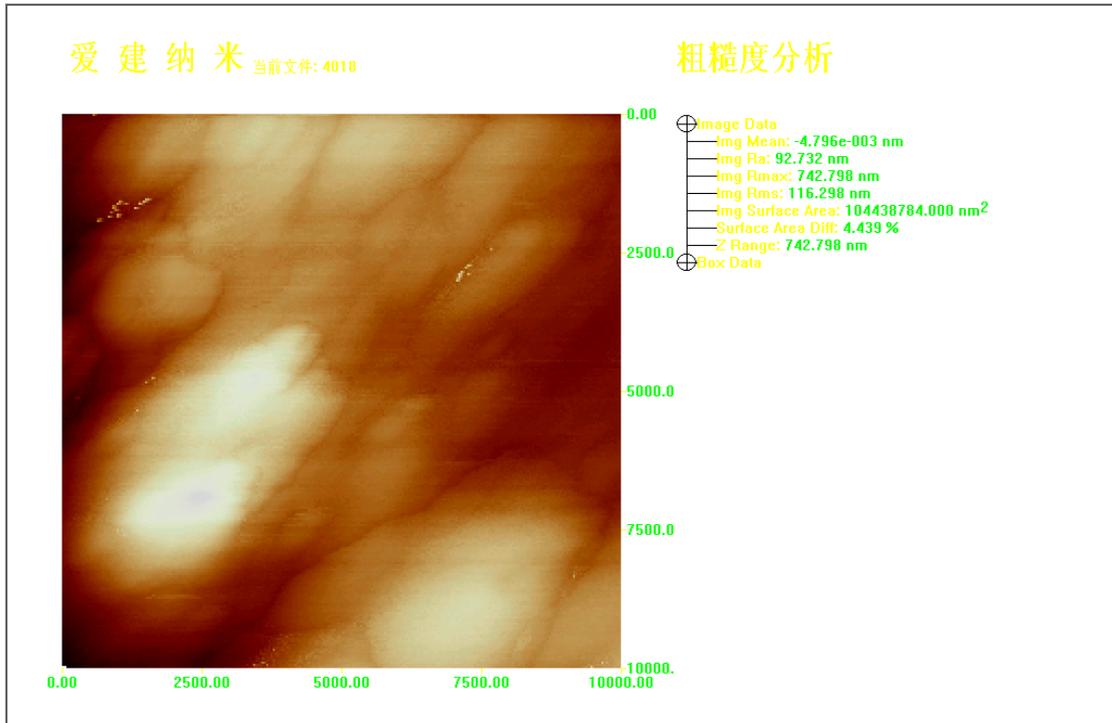


圖 4-13. 機械粗化改質表面之電鍍金薄膜 AFM 粗糙度分析(室溫)

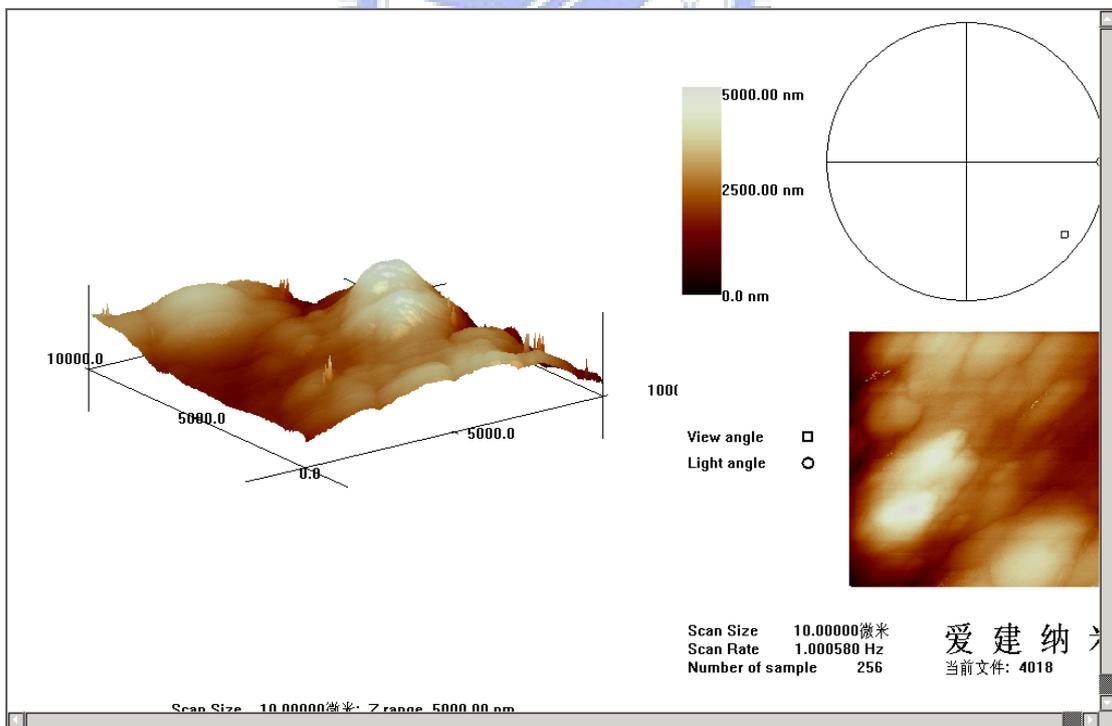


圖 4-14. 機械粗化改質之表面電鍍金薄膜 AFM 立體影像(室溫)

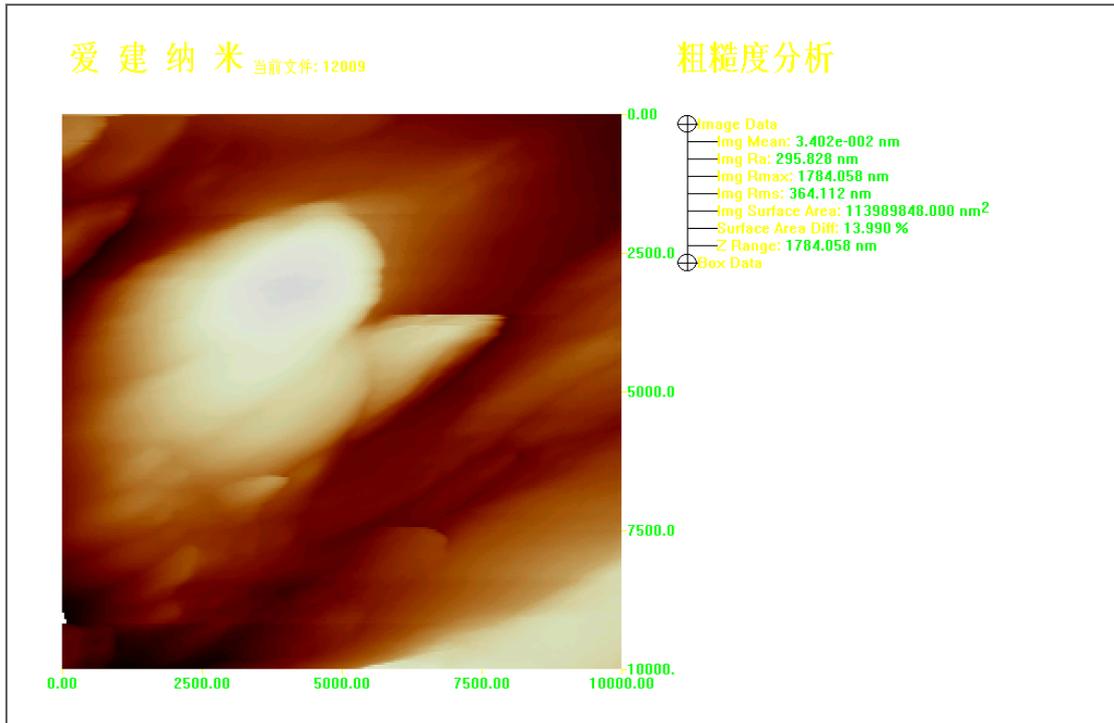


圖 4-15. 機械粗化改質表面之電鍍金薄膜 AFM 粗糙度分析(50°C)

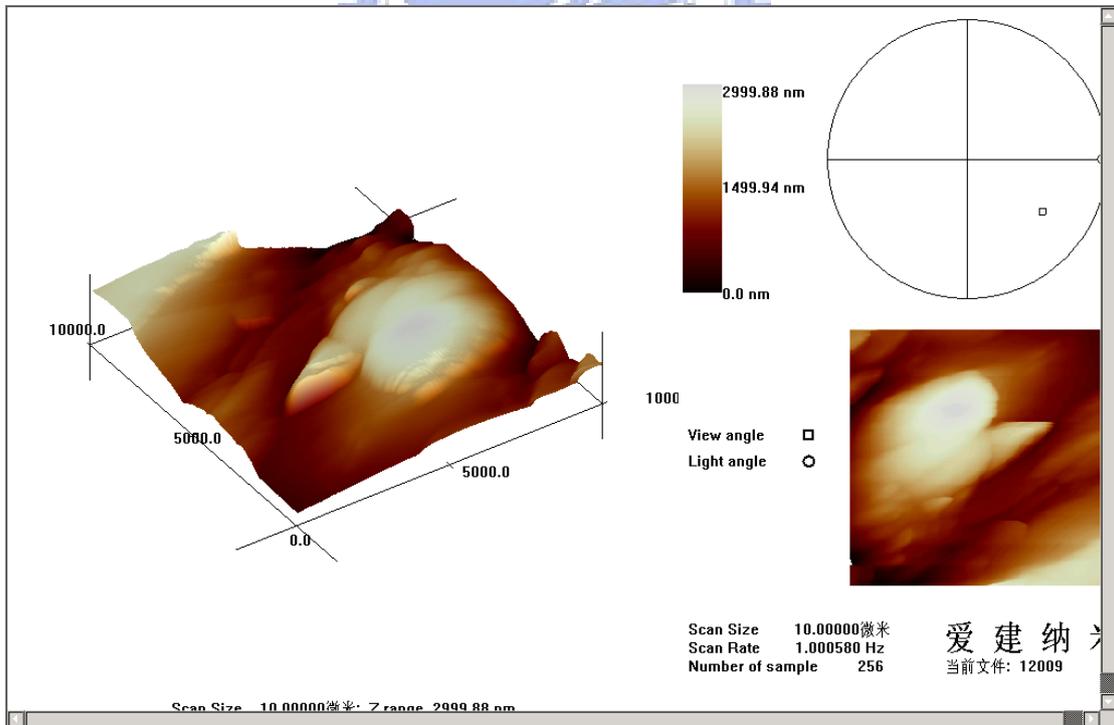


圖 4-16. 機械粗化改質之表面電鍍金薄膜 AFM 立體影像(50°C)

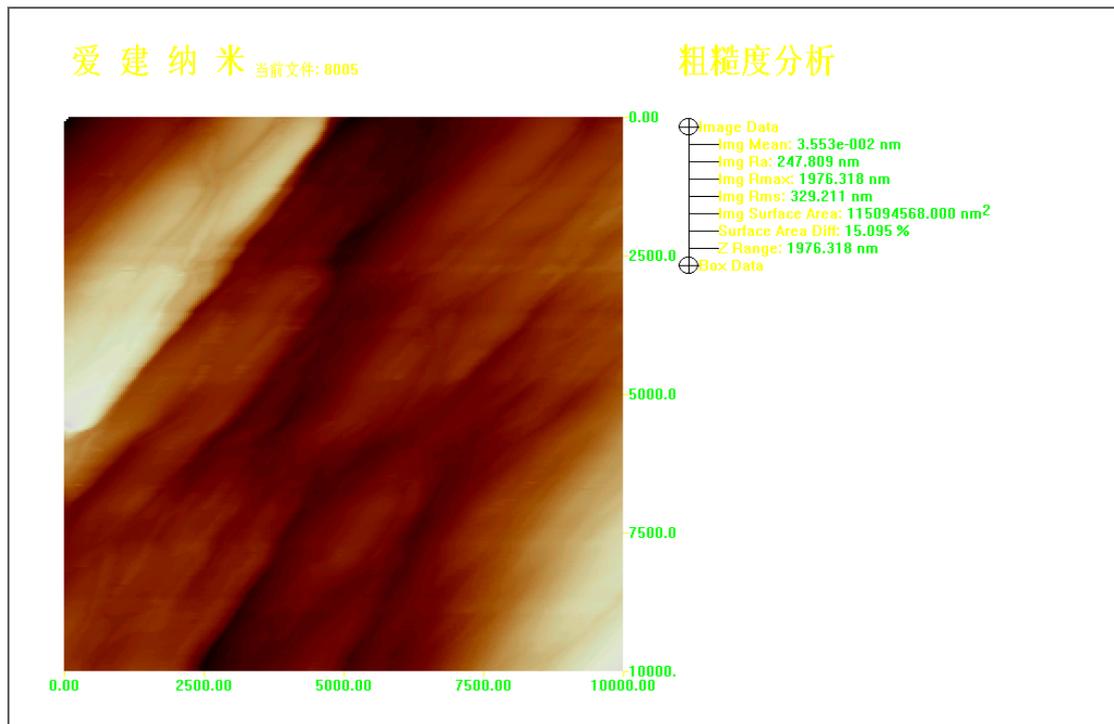


圖 4-17. 機械粗化改質表面之電鍍金薄膜 AFM 粗糙度分析(80°C)

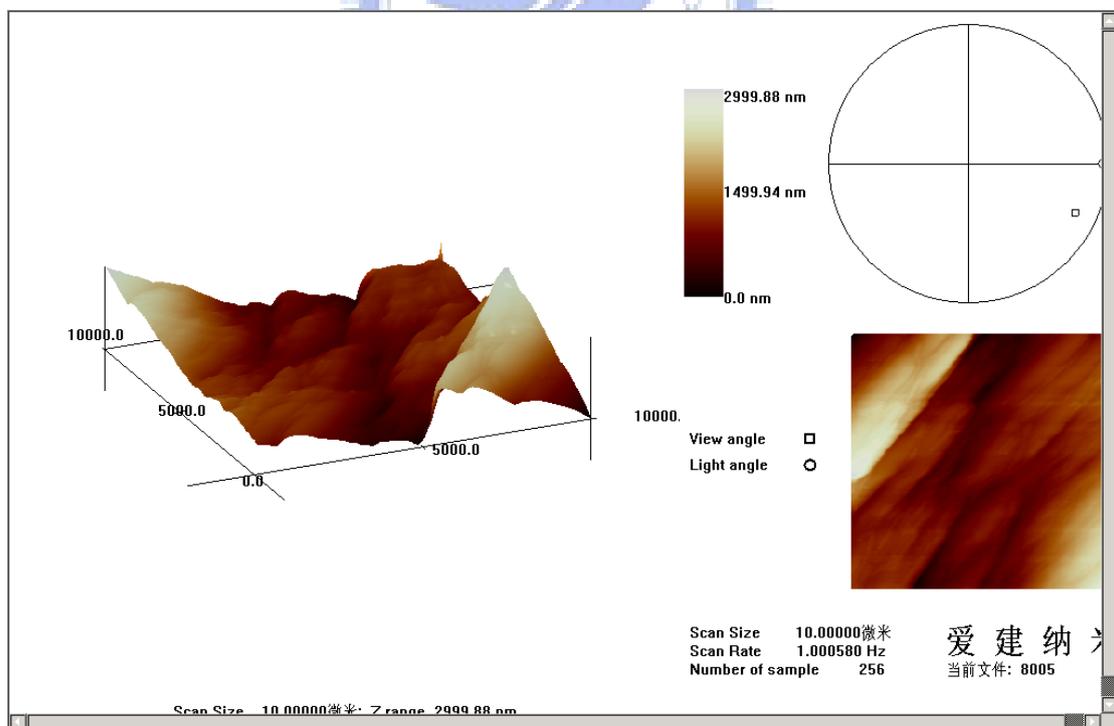


圖 4-18. 機械粗化改質之表面電鍍金薄膜 AFM 立體影像(80°C)

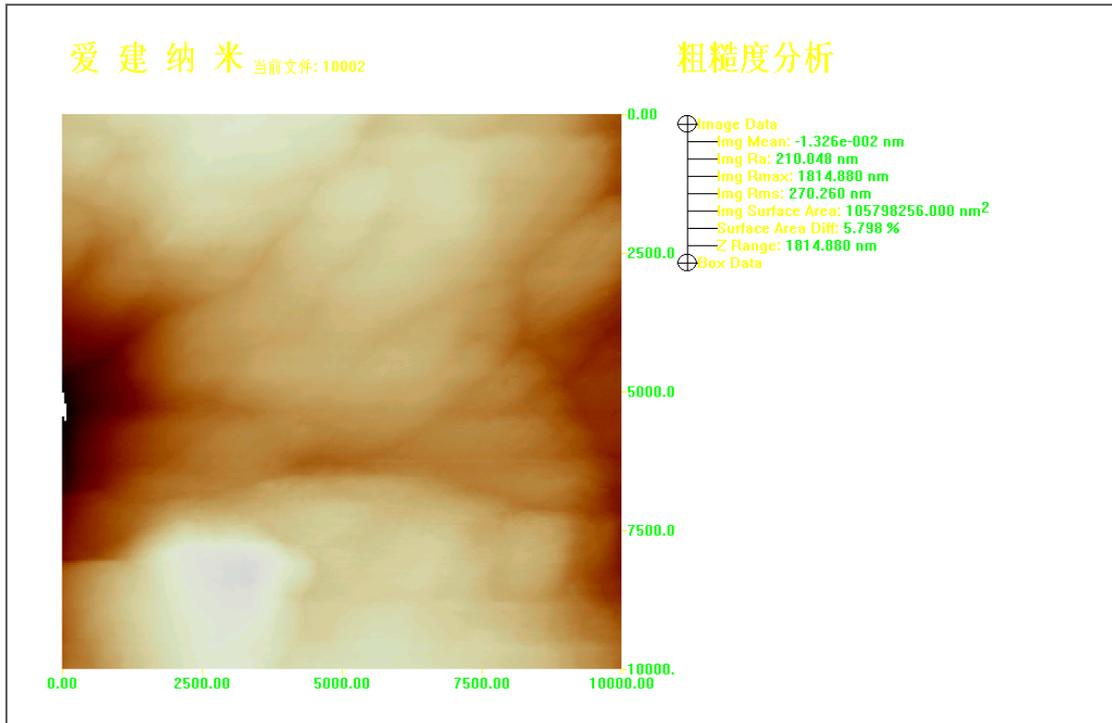


圖 4-19. 機械粗化改質表面之電鍍金薄膜 AFM 粗糙度分析(100°C)

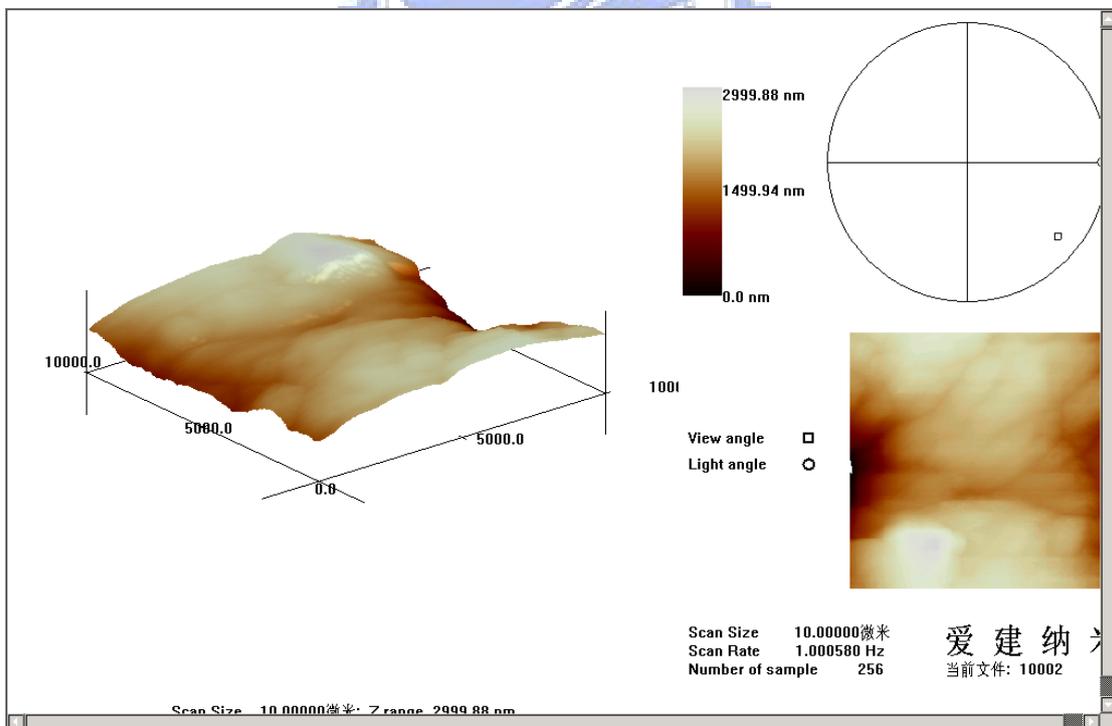


圖 4-20. 機械粗化改質之表面電鍍金薄膜 AFM 立體影像(100°C)

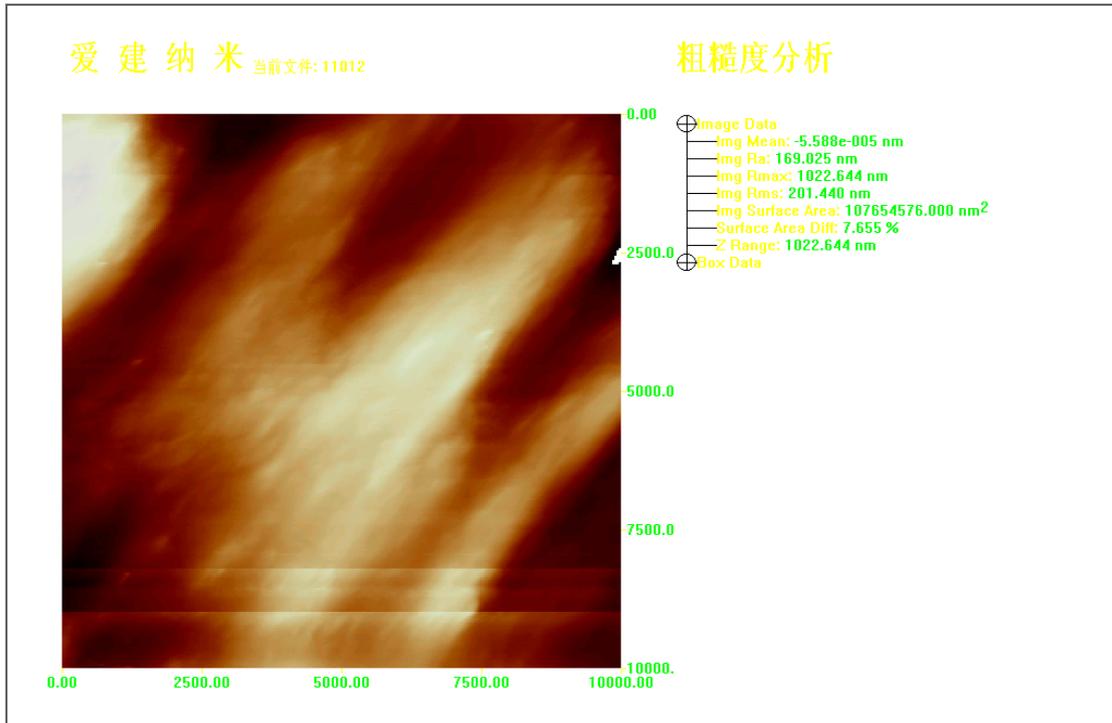


圖 4-21. 機械粗化改質表面之電鍍金薄膜 AFM 粗糙度分析(120°C)

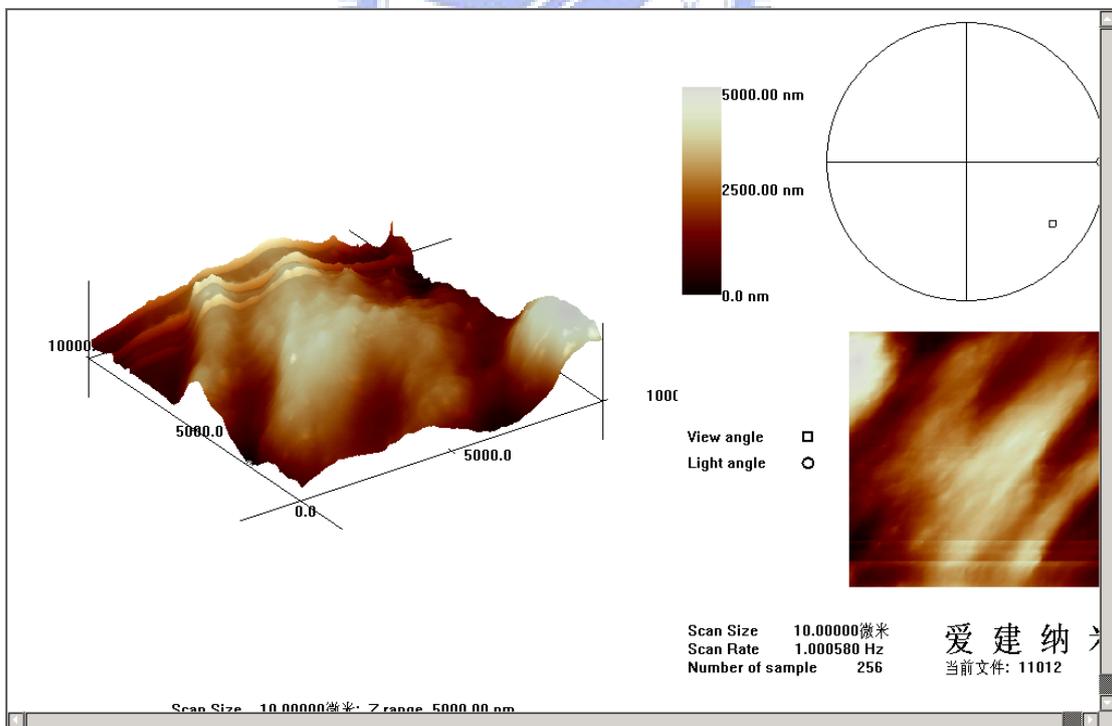
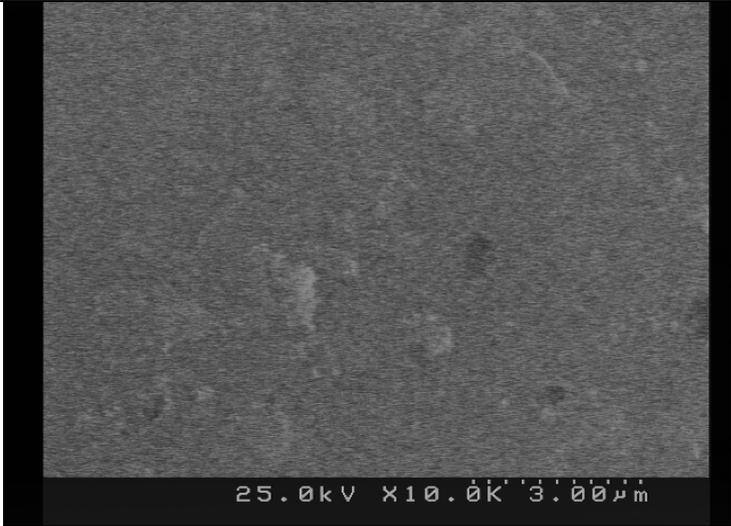
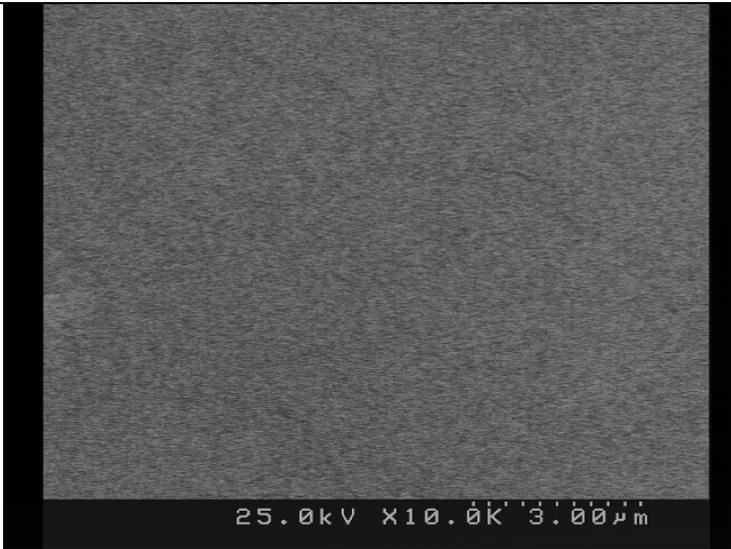


圖 4-22. 機械粗化改質之表面電鍍金薄膜 AFM 立體影像(120°C)

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

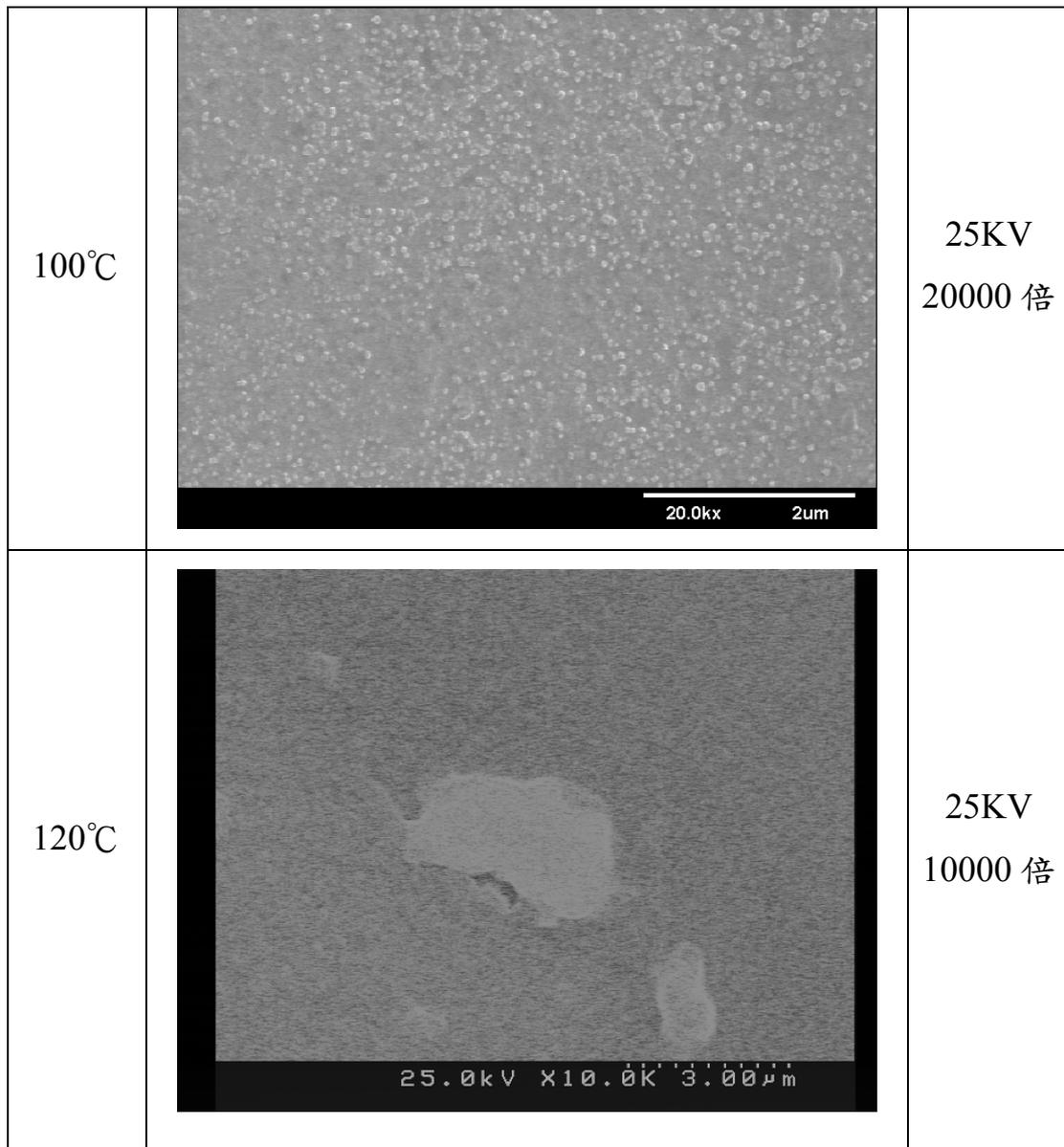
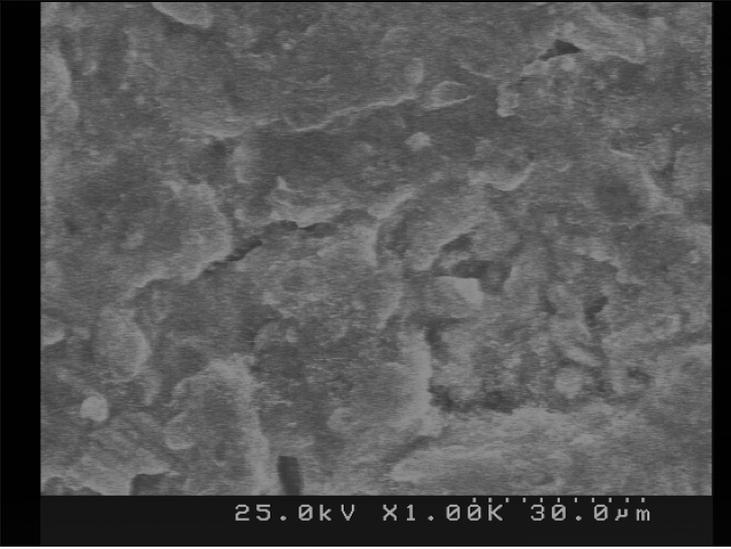
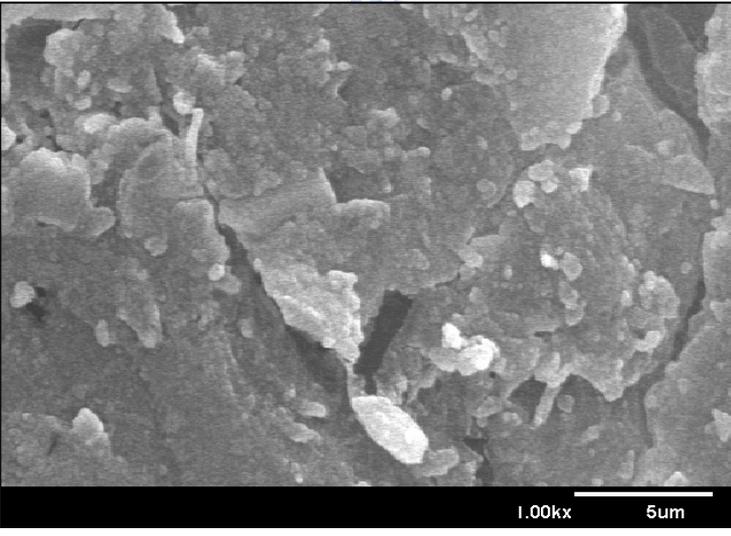
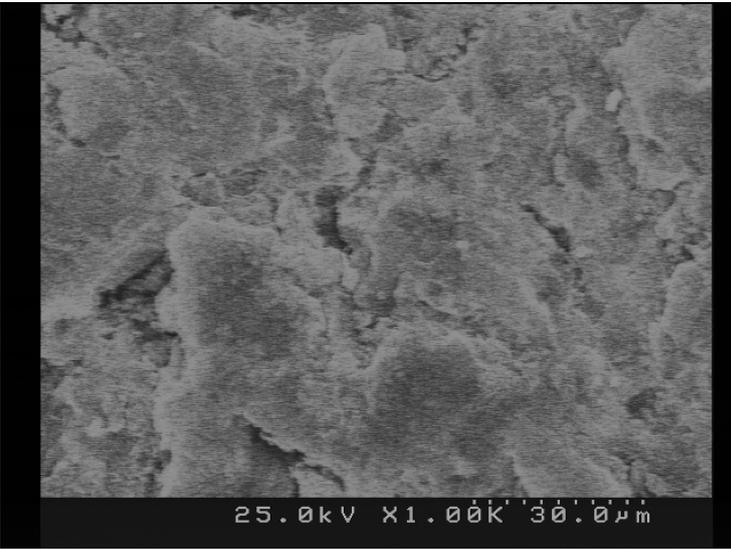


圖 4-23. O₂ plasma 表面改質 PMMA 電鍍金薄膜 SEM 分析

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

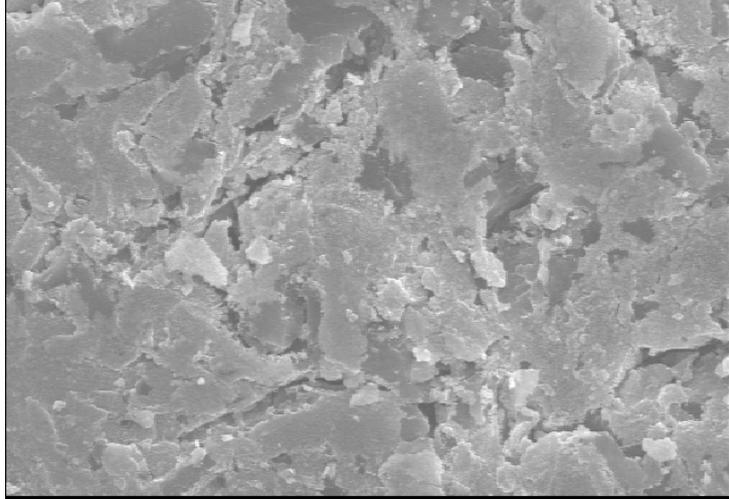
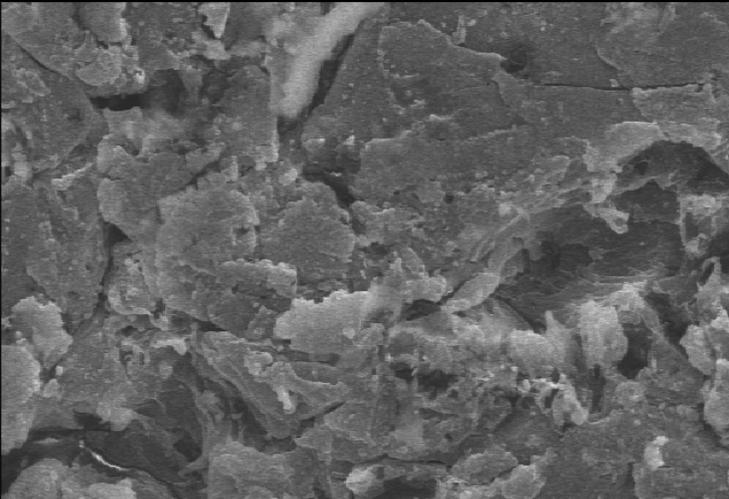
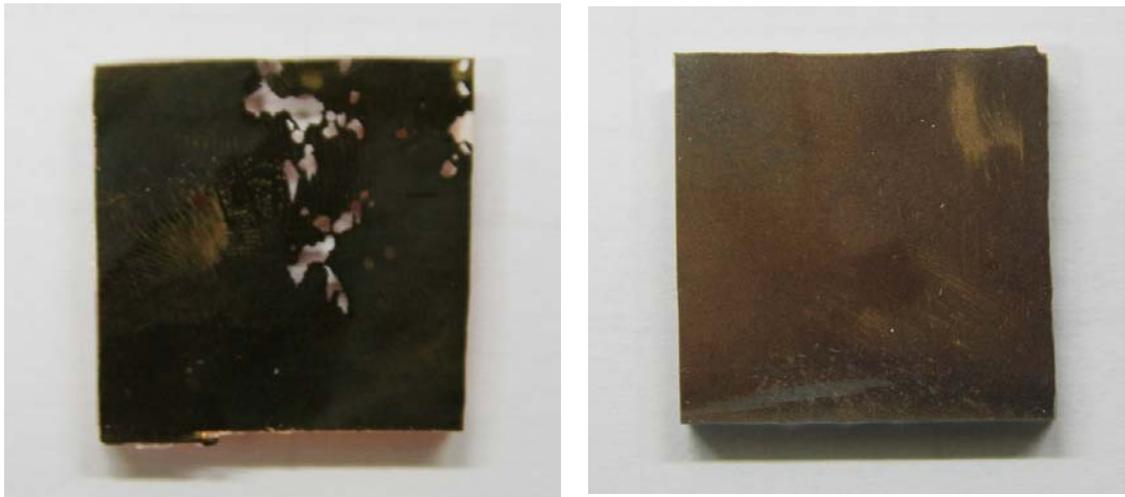
| | | |
|-------|---|----------------|
| 100°C |  | 25KV 1000 倍 |
| 120°C |  | 25KV 1000 倍 |

圖 4-24. 機械粗化表面改質 PMMA 電鍍金薄膜 SEM 分析



(a)

(b)

圖 4-25. (a) O₂ plasma 表面改質 (b) 機械粗化表面改質

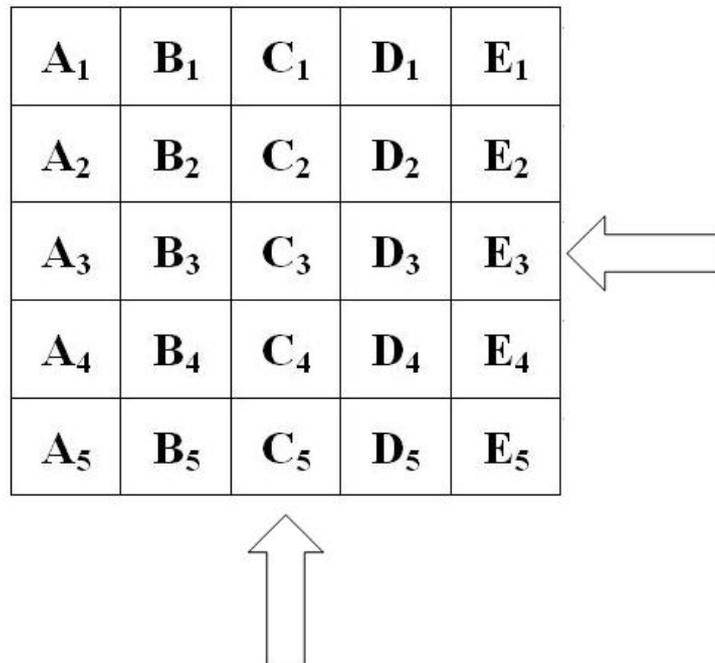


圖 4-26. 試片電性量測擷取點示意圖

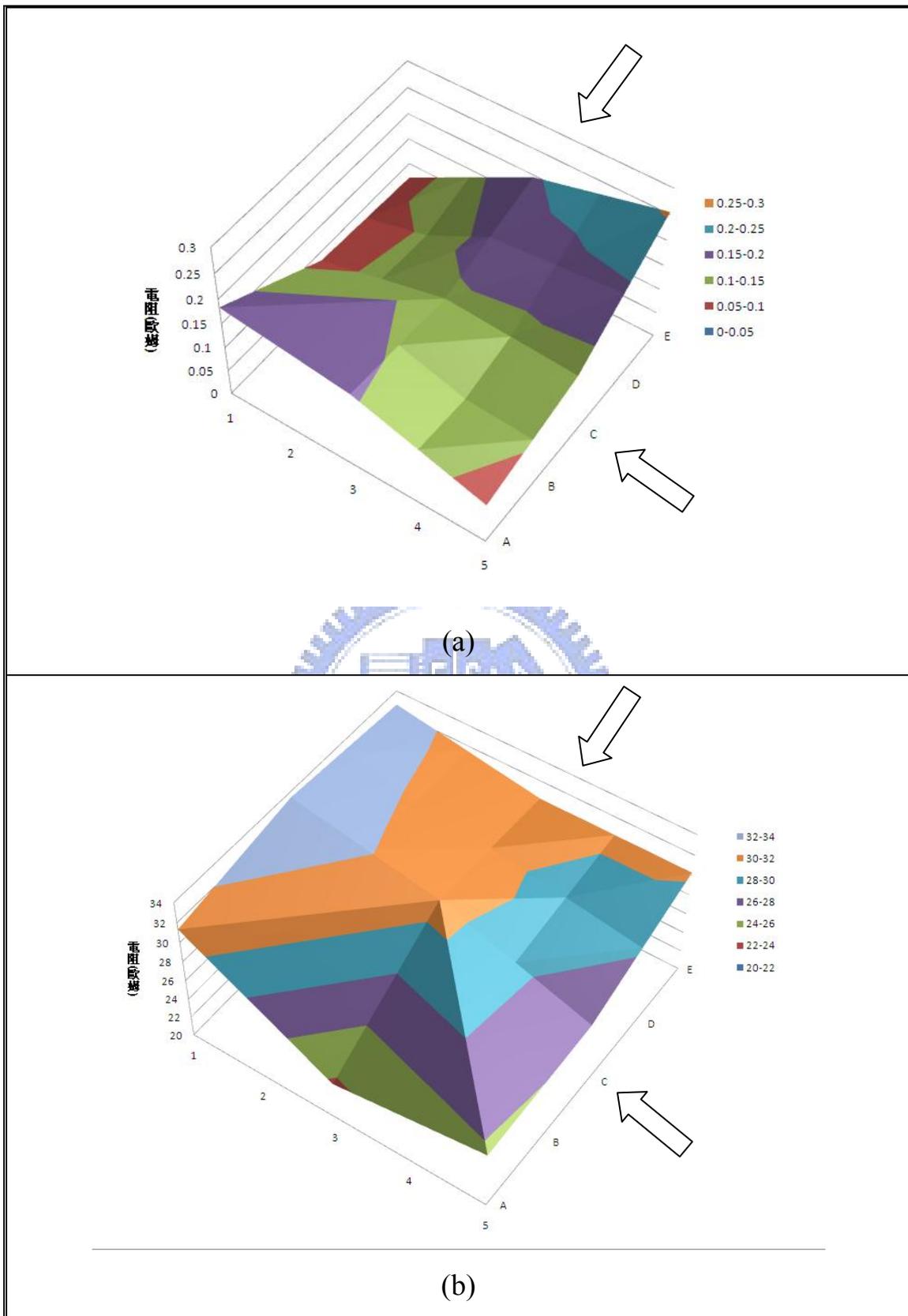


圖 4-27. PMMA 表面電鍍金薄膜電性分佈圖

(a) O₂ plasma 表面改質 (b) 機械粗化表面改質



圖 4-28. O₂ plasma 表面改質腐蝕後試片圖

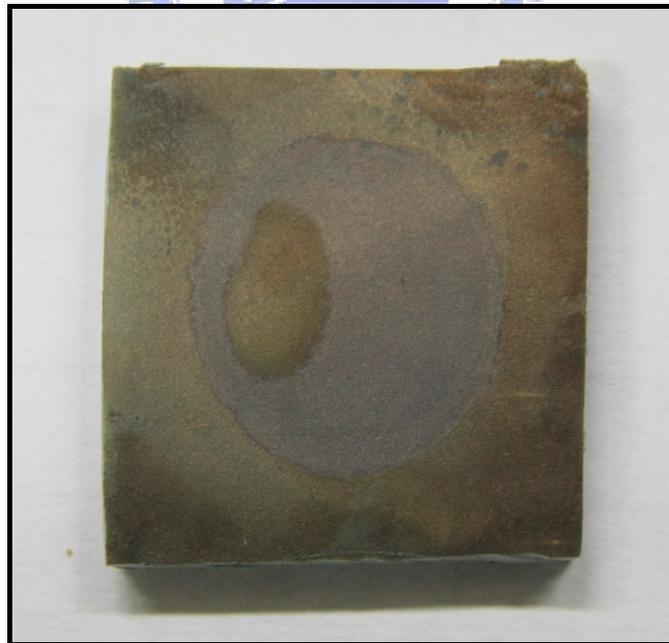


圖 4-29. 機械粗化表面改質腐蝕後試片圖

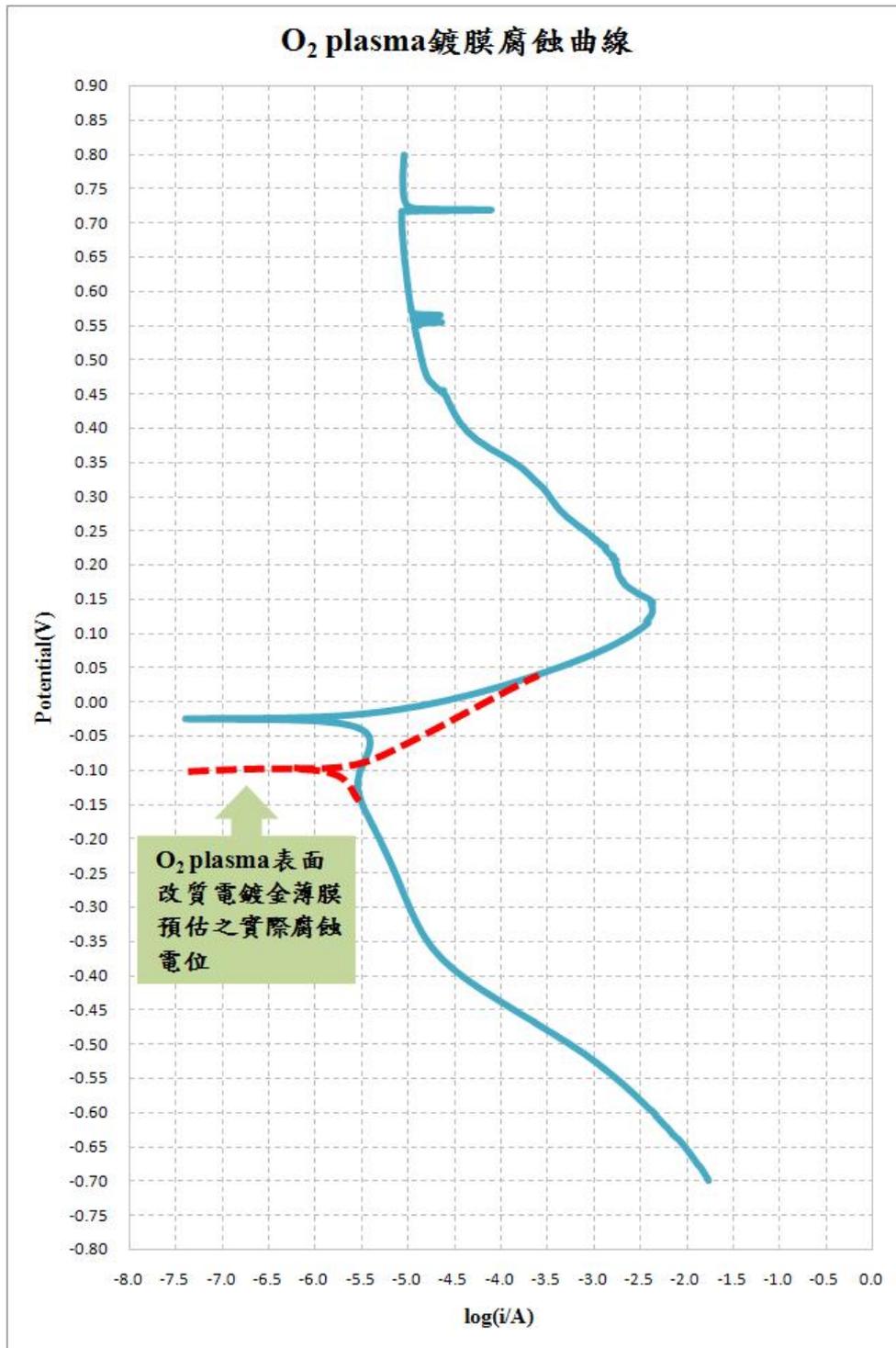


圖 4-30. O₂ plasma 電鍍金薄膜電化學腐蝕試驗曲線圖

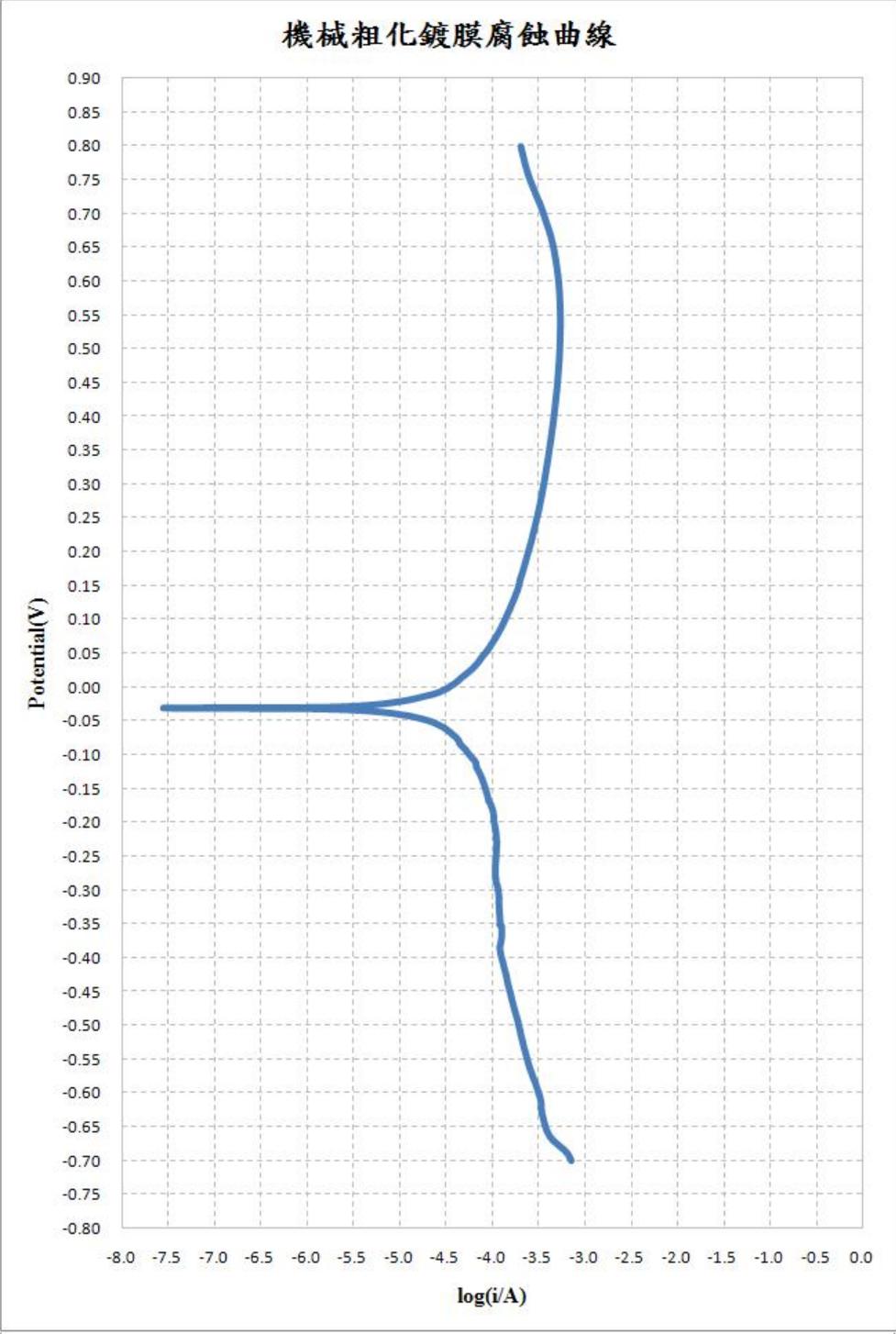
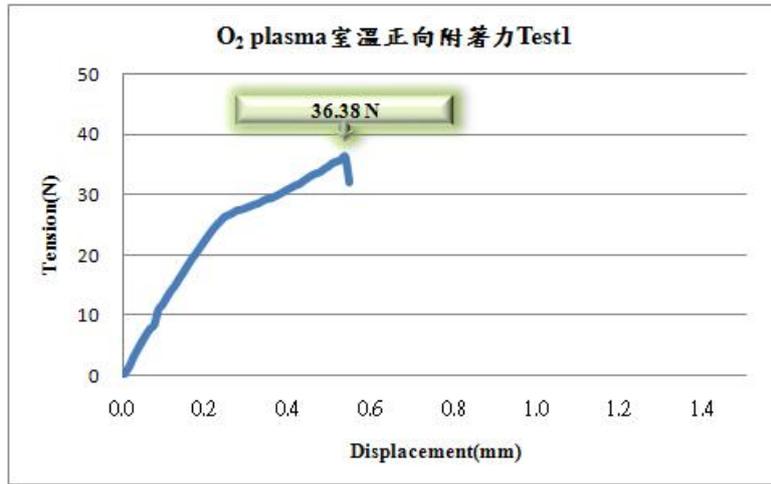
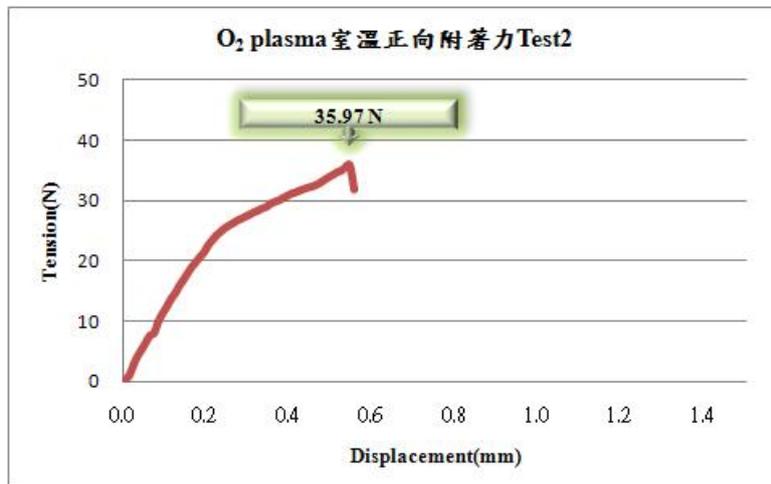


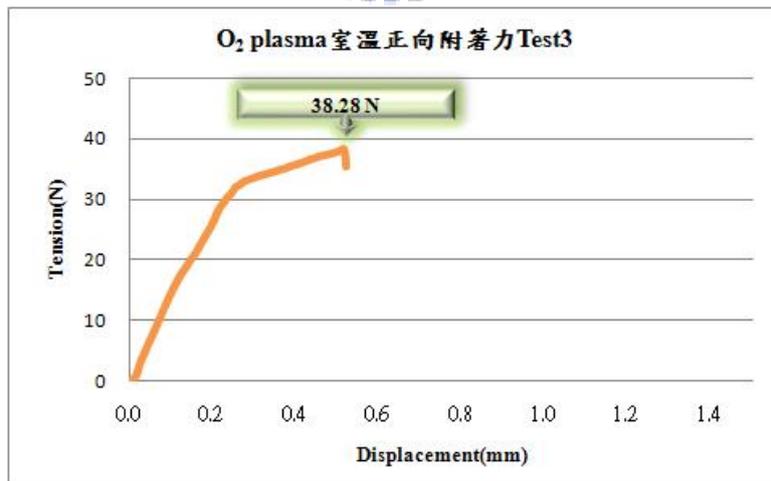
圖 4-31. 機械粗化電鍍金薄膜電化學腐蝕試驗曲線圖



(a)

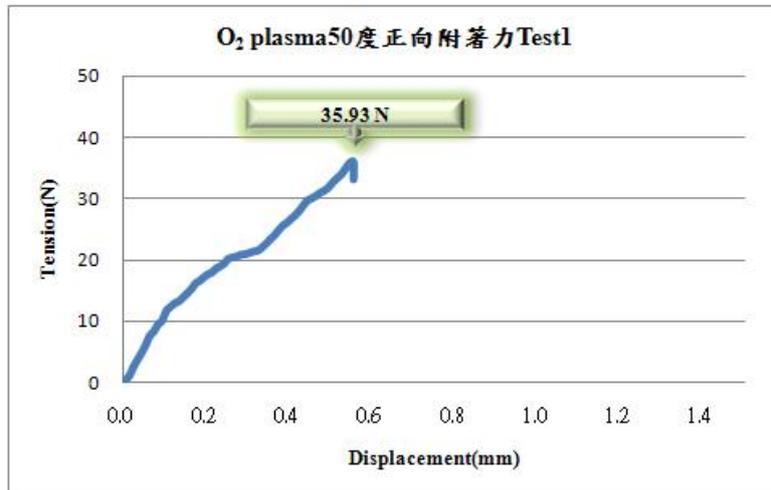


(b)

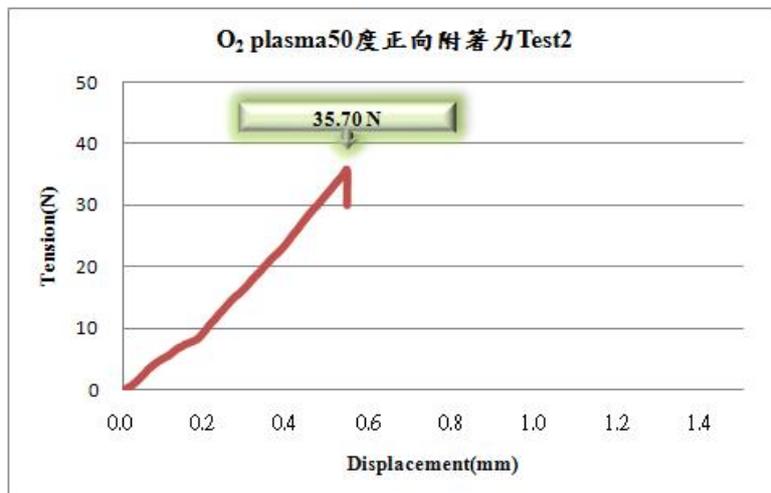


(c)

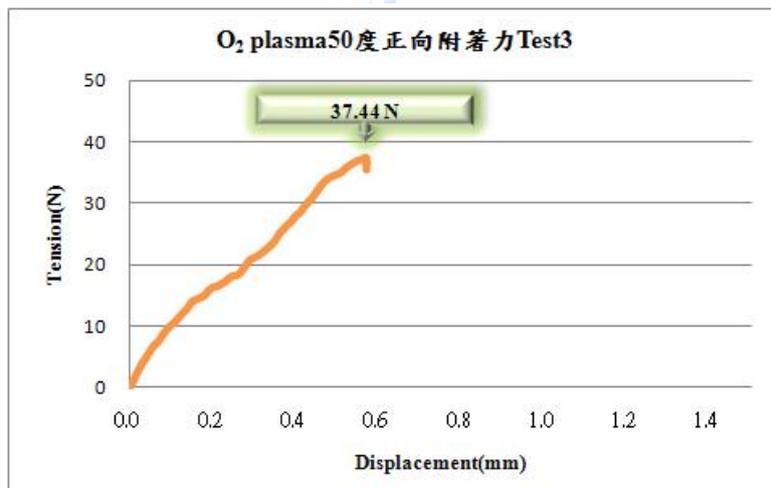
圖 4-32. O₂ plasma 改質電鍍金薄膜正向附着力試驗(室溫)



(a)

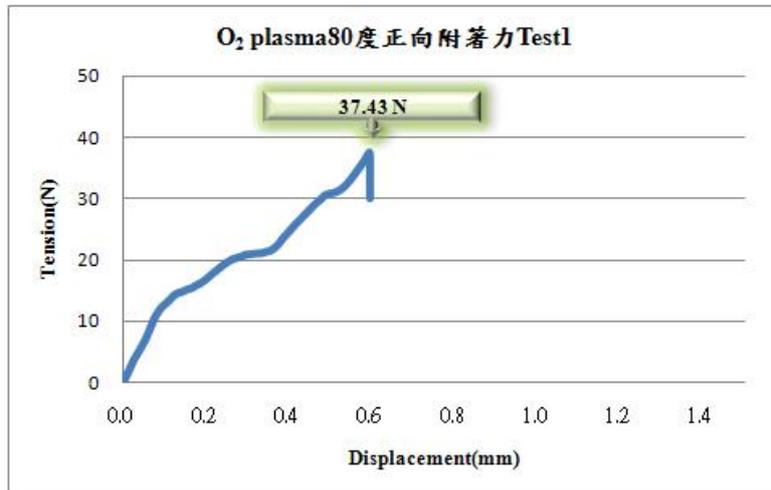


(b)

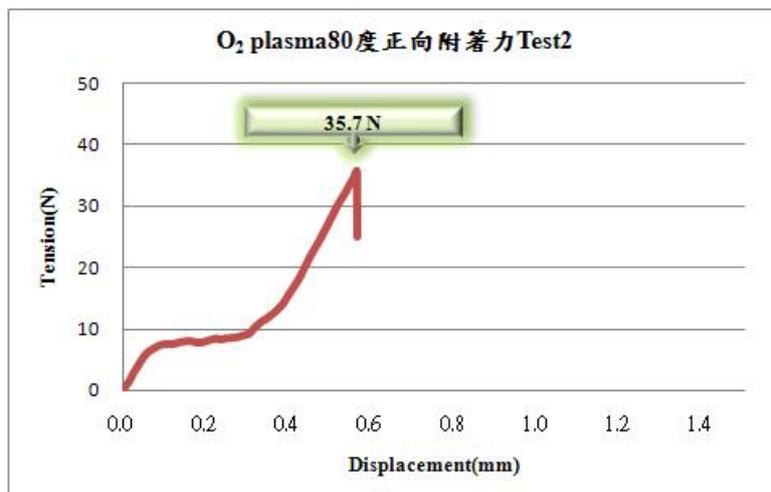


(c)

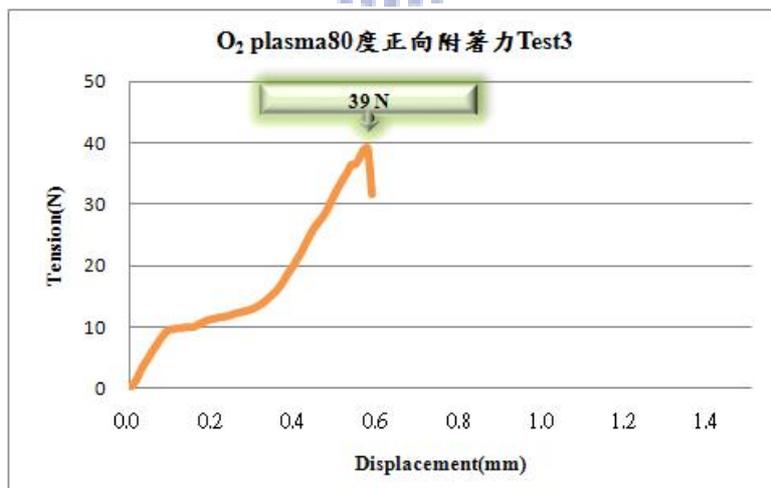
圖 4-33. O₂ plasma 改質電鍍金薄膜正向附着力試驗(50°C)



(a)

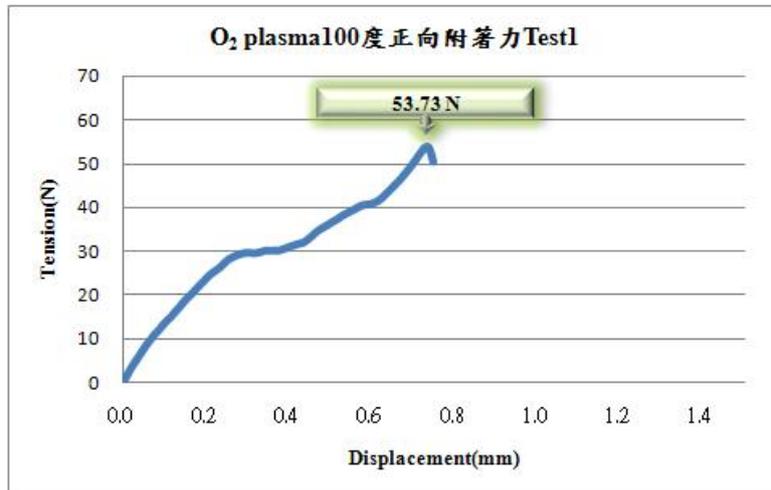


(b)

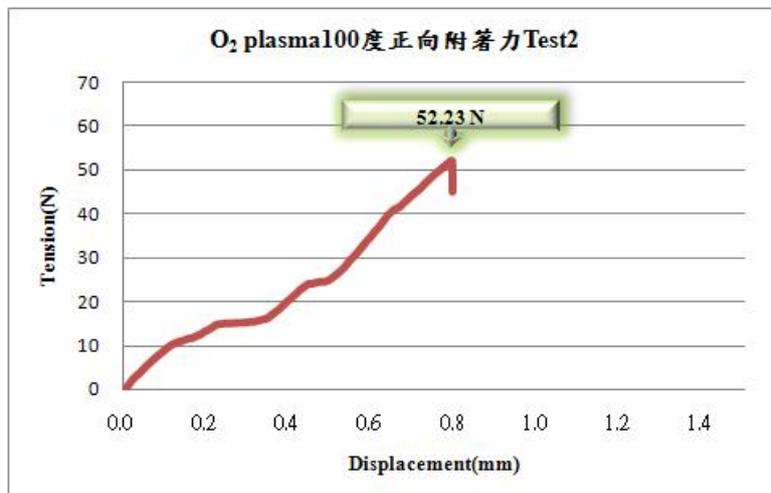


(c)

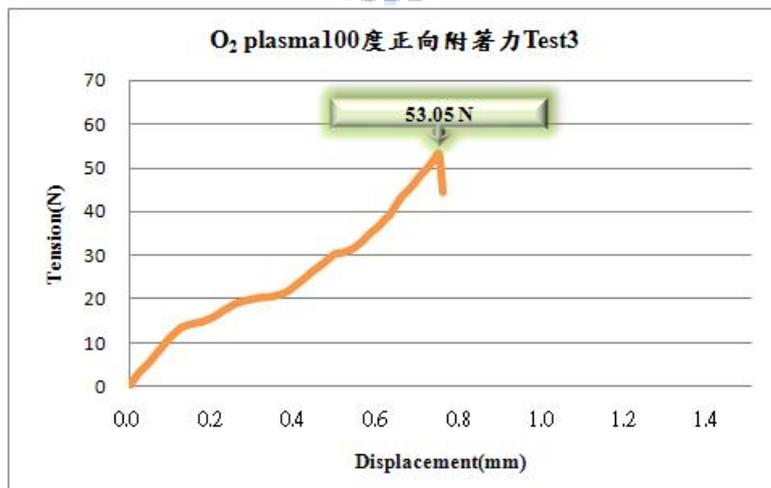
圖 4-34. O₂ plasma 改質電鍍金薄膜正向附着力試驗(80°C)



(a)

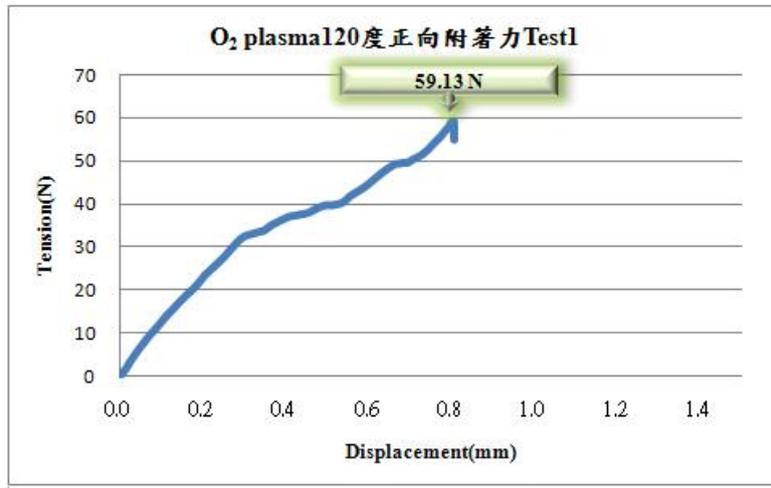


(b)

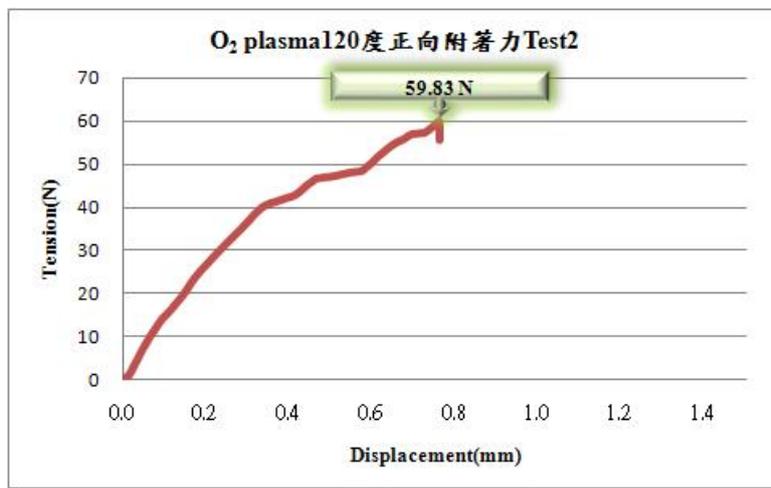


(c)

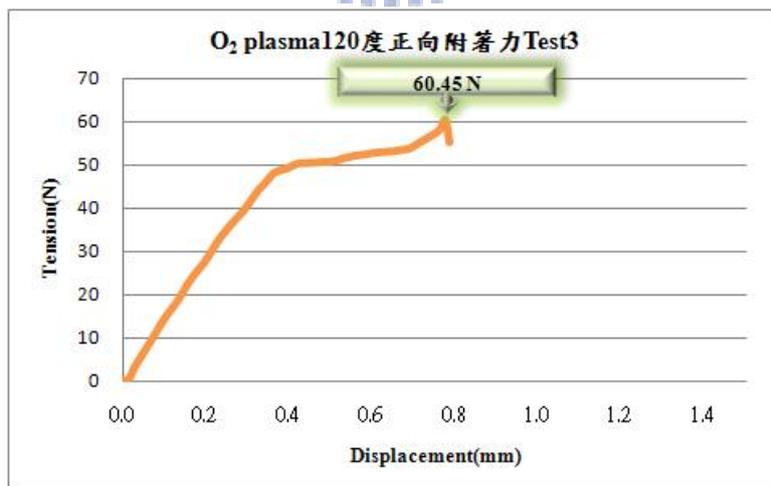
圖 4-35. O₂ plasma 改質電鍍金薄膜正向附着力試驗(100°C)



(a)

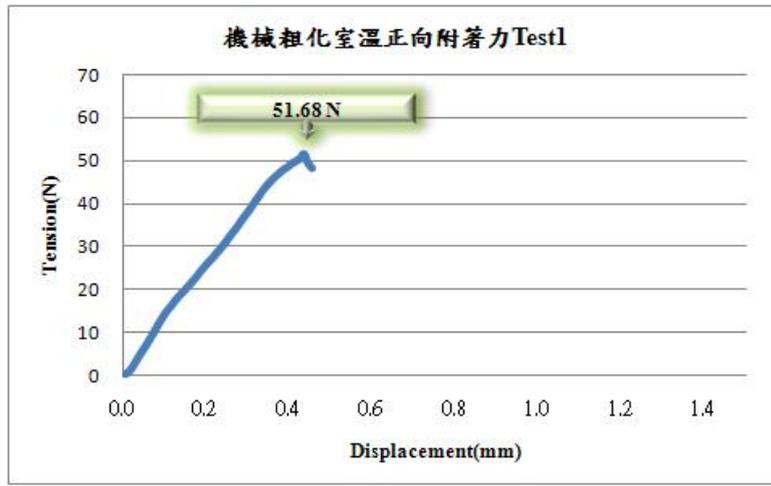


(b)

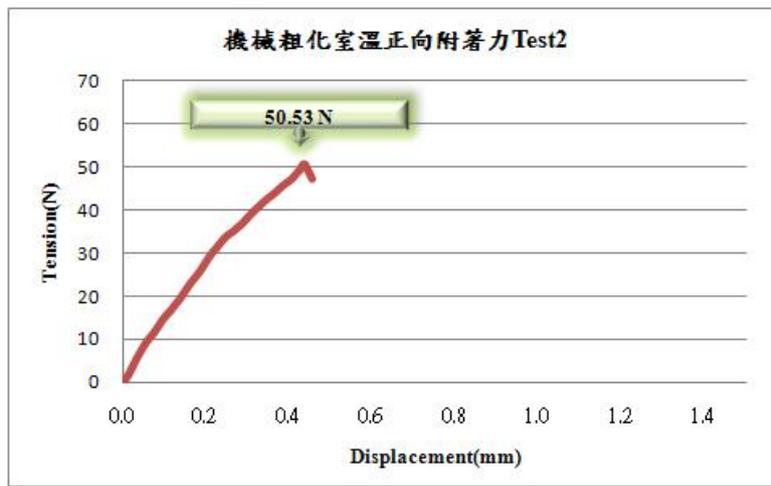


(c)

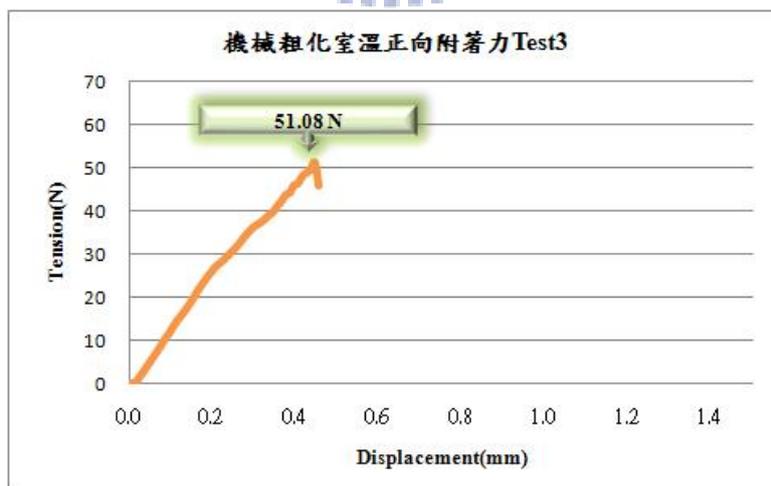
圖 4-36. O₂ plasma 改質電鍍金薄膜正向附着力試驗(120°C)



(a)

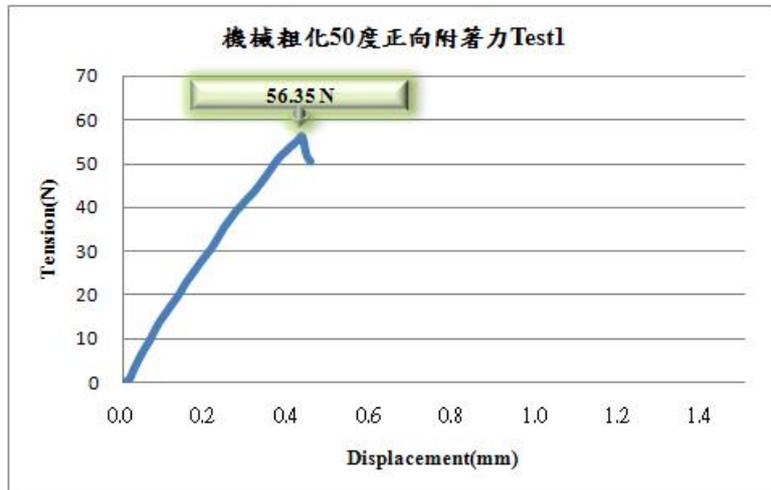


(b)

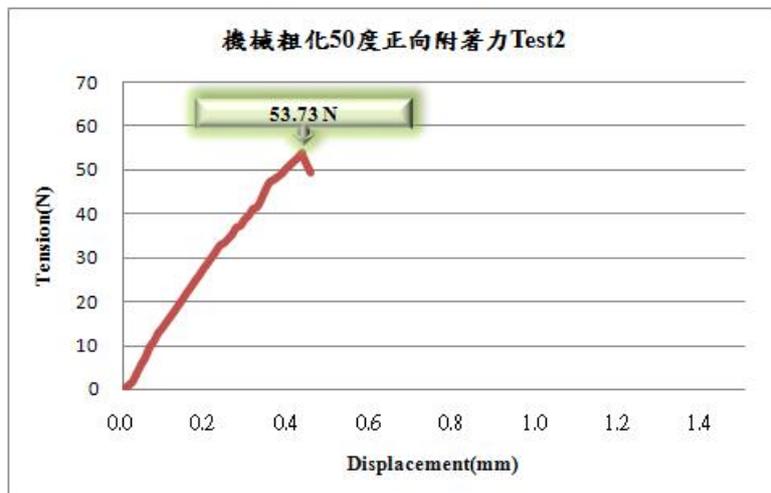


(c)

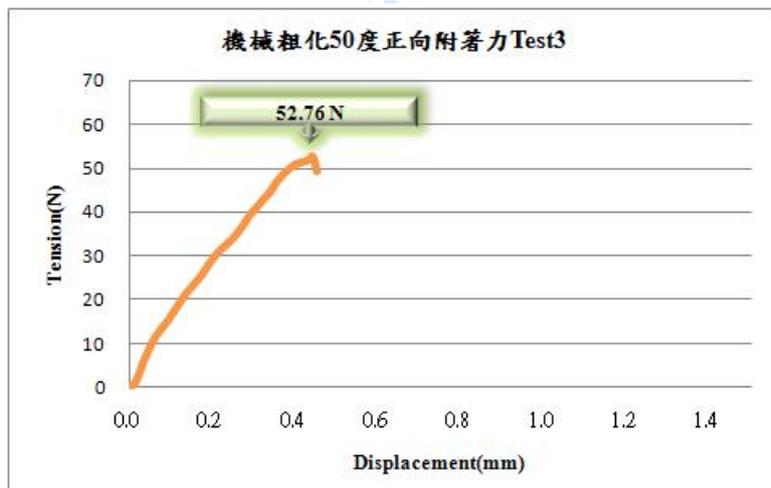
圖 4-37. 機械粗化改質電鍍金薄膜正向附着力試驗(室溫)



(a)

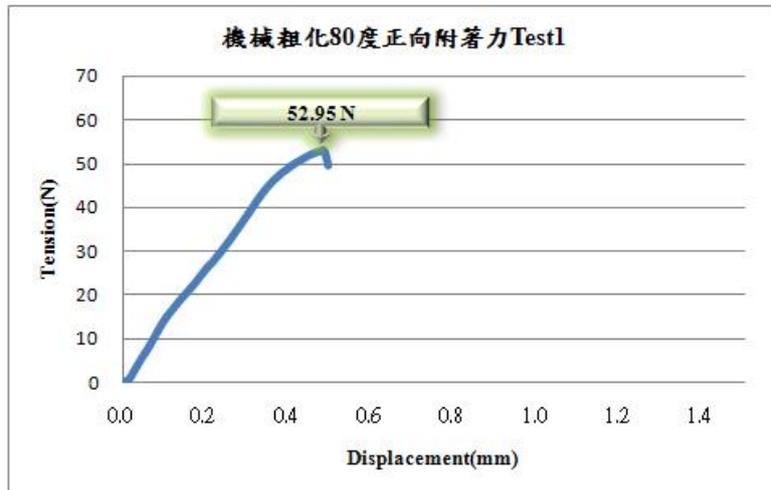


(b)

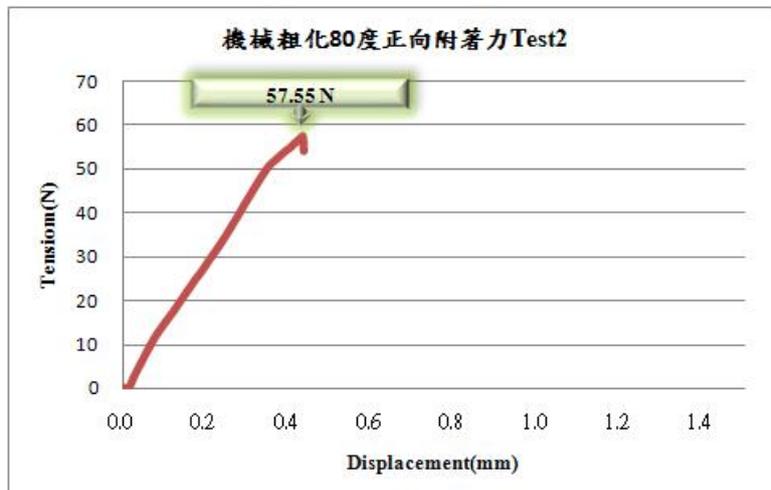


(c)

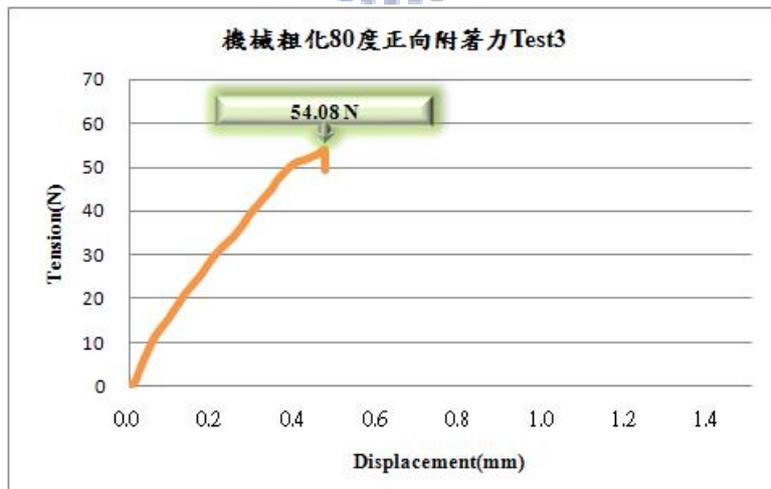
圖 4-38. 機械粗化改質電鍍金薄膜正向附着力試驗(50°C)



(a)

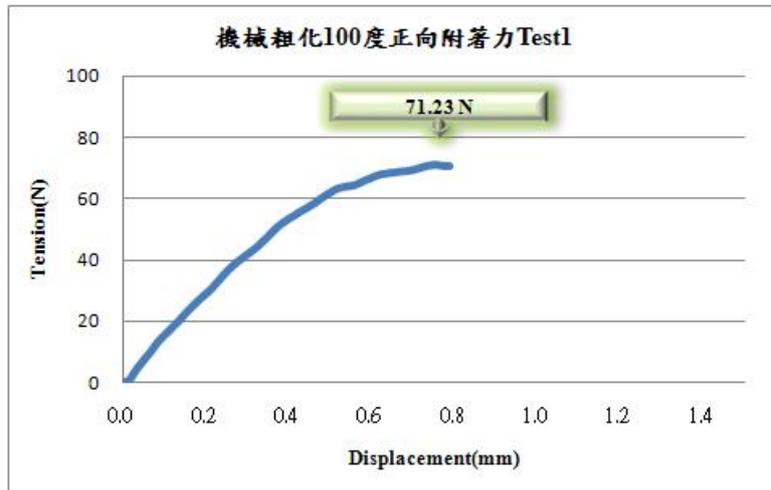


(b)

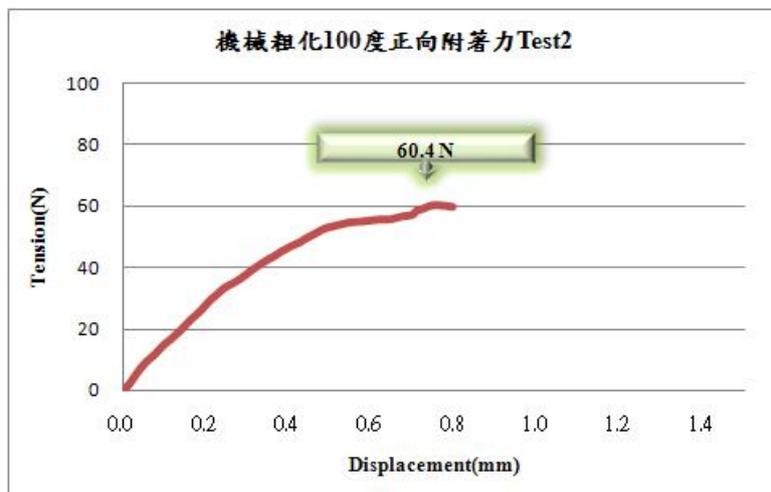


(c)

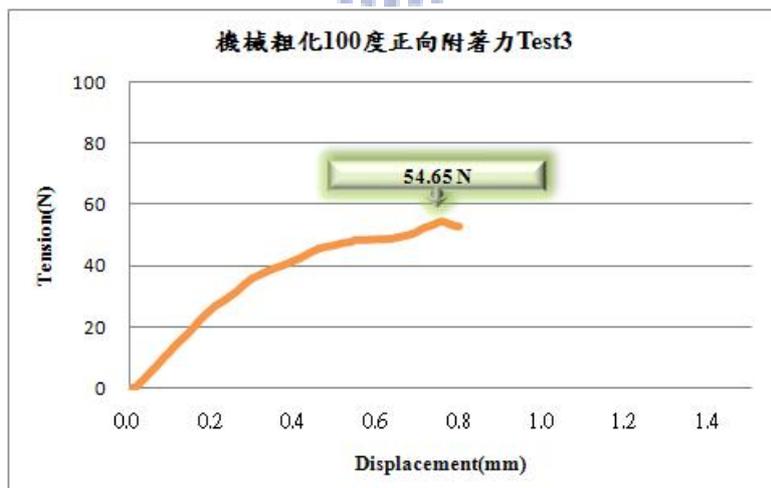
圖 4-39. 機械粗化改質電鍍金薄膜正向附着力試驗(80°C)



(a)

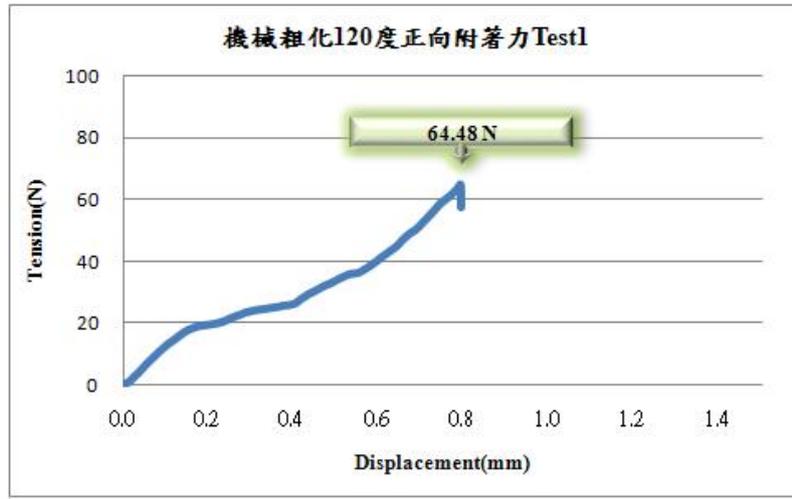


(b)

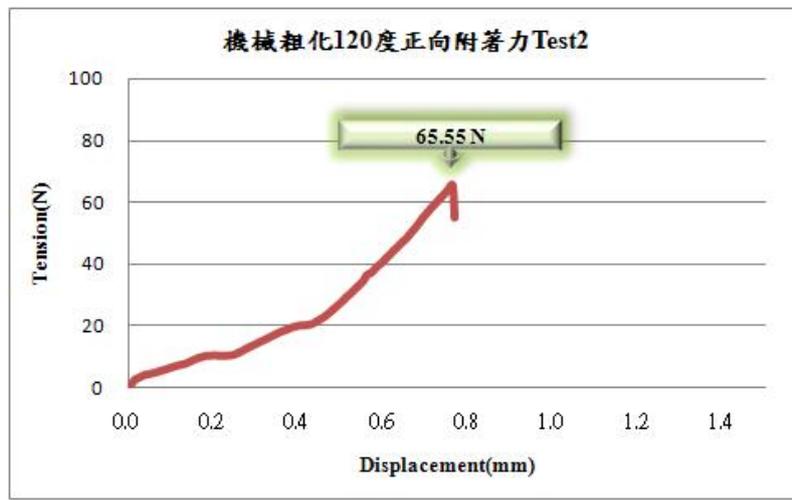


(c)

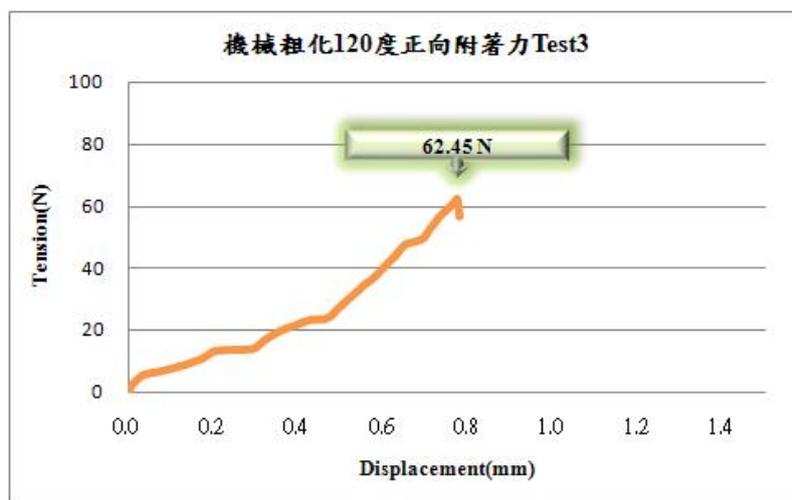
圖 4-40. 機械粗化改質電鍍金薄膜正向附着力試驗(100°C)



(a)



(b)



(c)

圖 4-41. 機械粗化改質電鍍金薄膜正向附着力試驗(120°C)

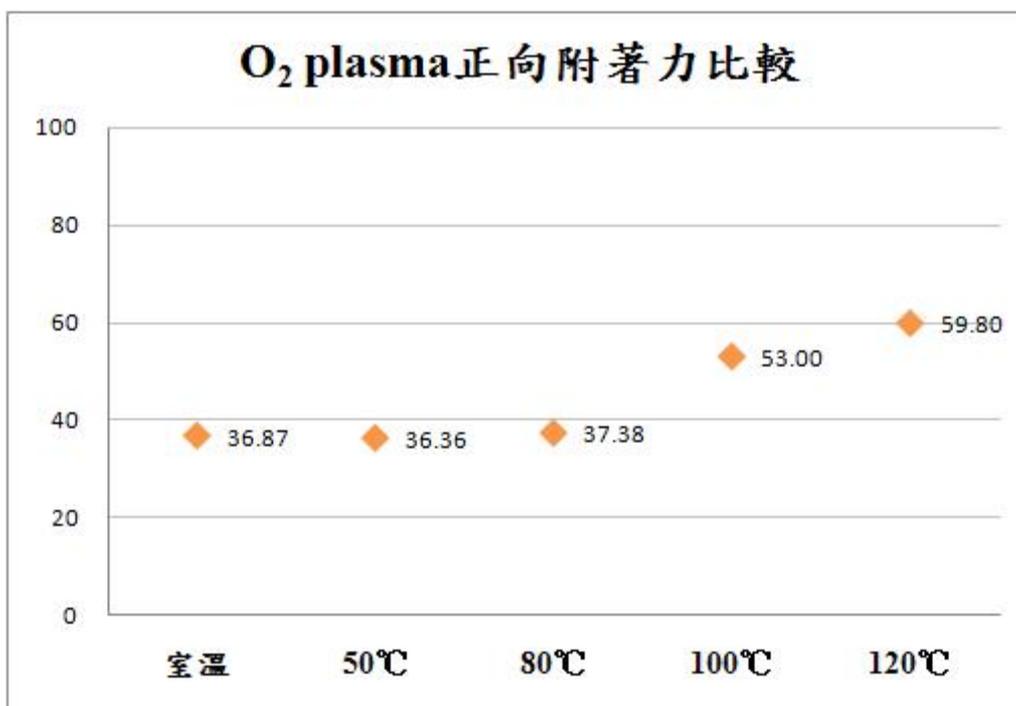


圖 4-42. 不同溫度下 O₂ plasma 改質鍍膜正向附着力比較(單位：N)

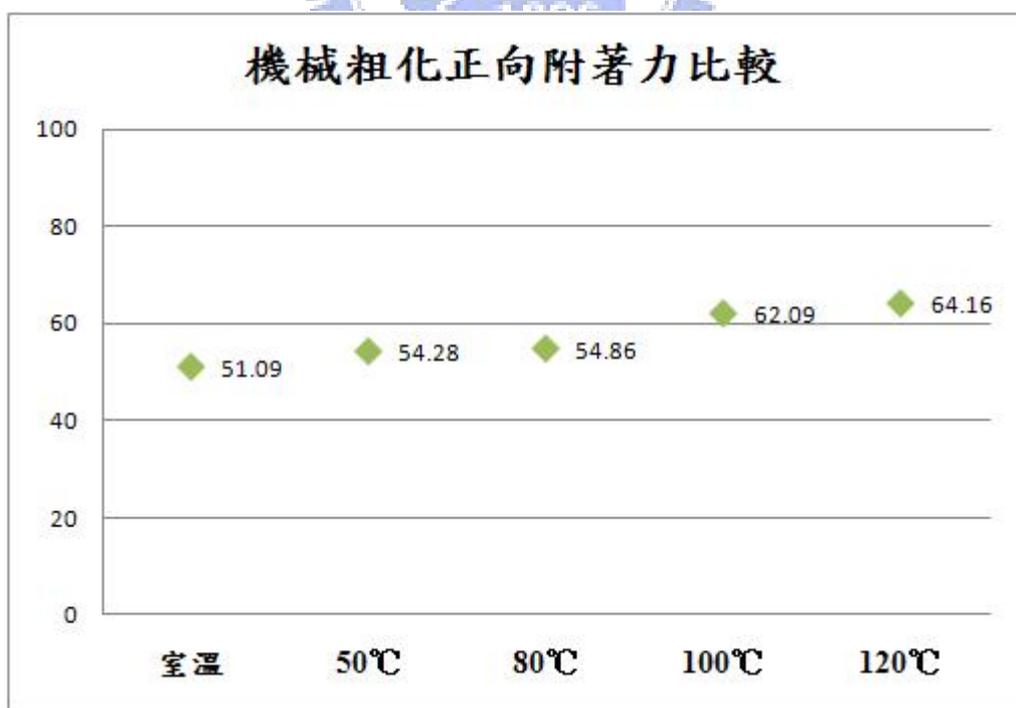


圖 4-43. 不同溫度下機械粗化改質鍍膜正向附着力比較(單位：N)

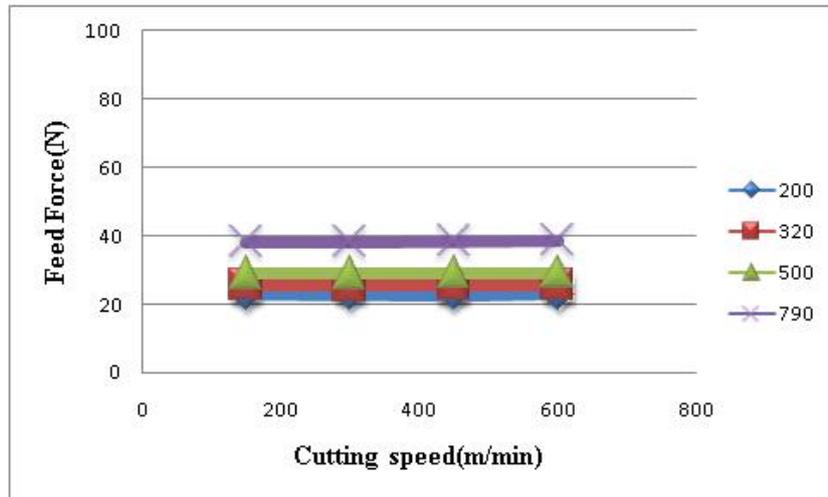


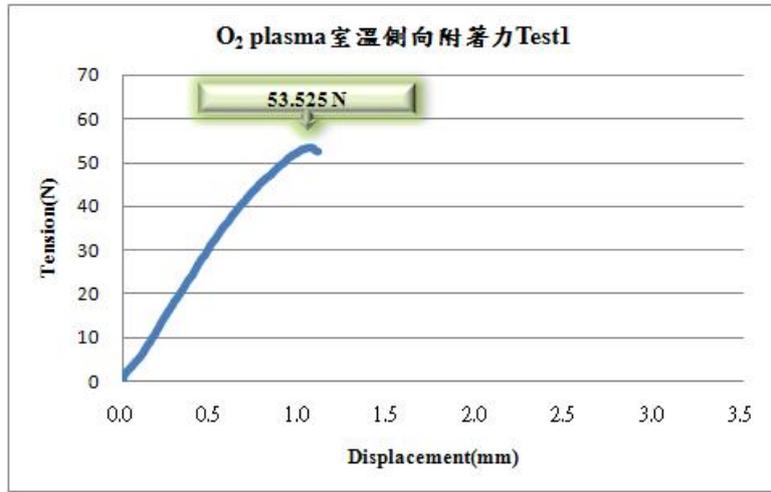
圖 4-44. 進行銑削時之切削力對轉速之關係



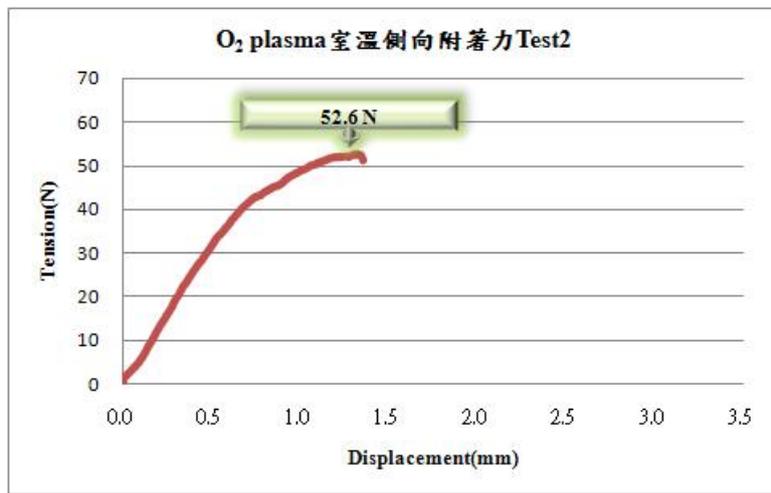
圖 4-45. 鍍膜正向附著力操作實體圖



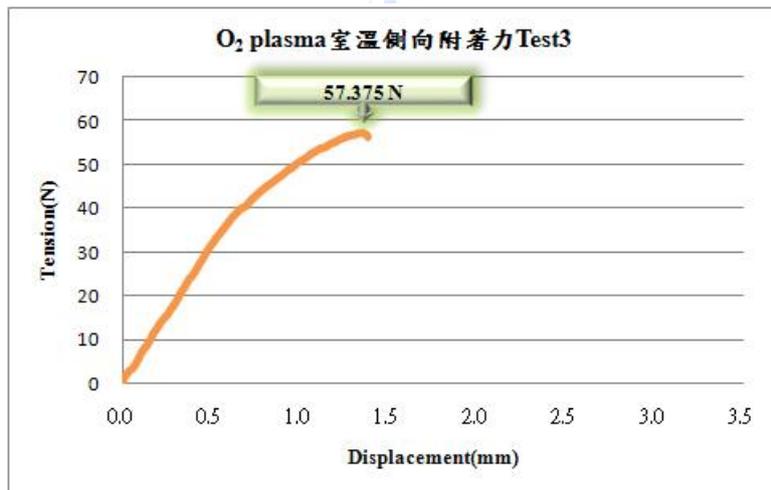
圖 4-46. 改質 PMMA 電鍍金薄膜正向附著力試驗後試片



(a)

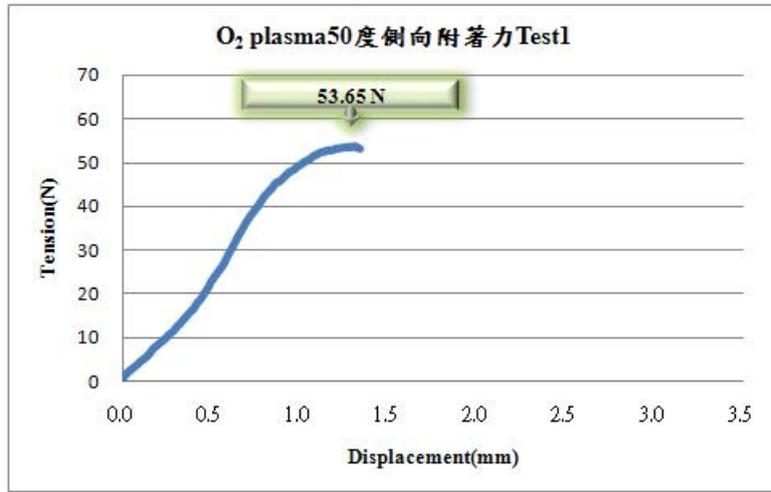


(b)

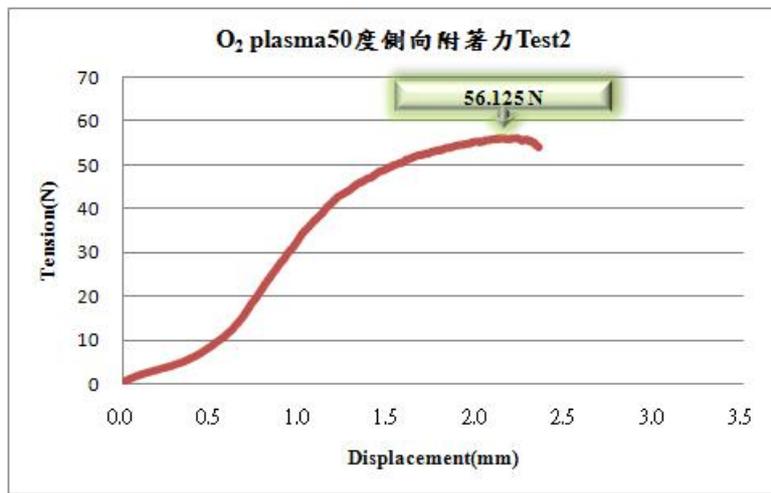


(c)

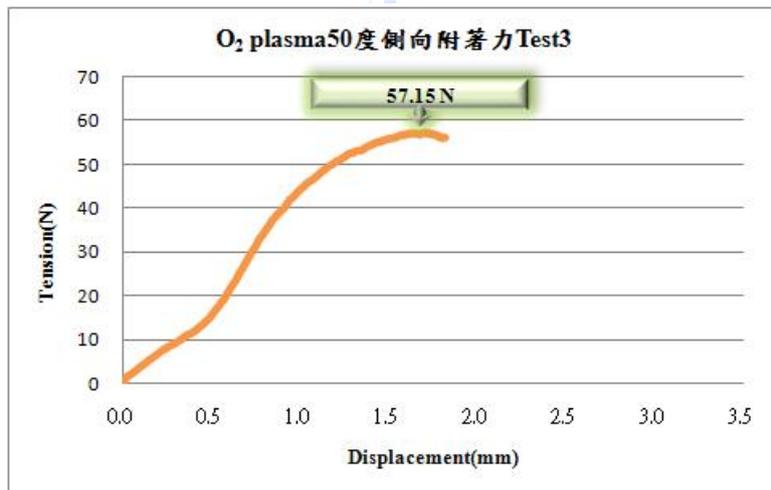
圖 4-47. O₂ plasma 改質電鍍金薄膜側向附着力試驗(室溫)



(a)

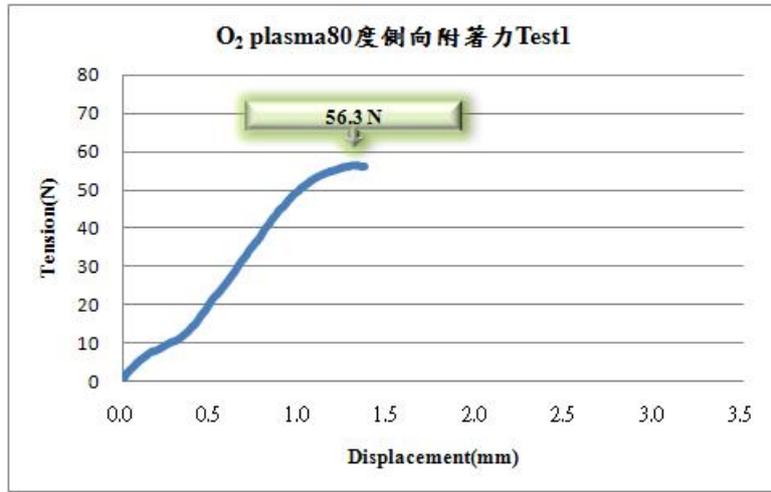


(b)

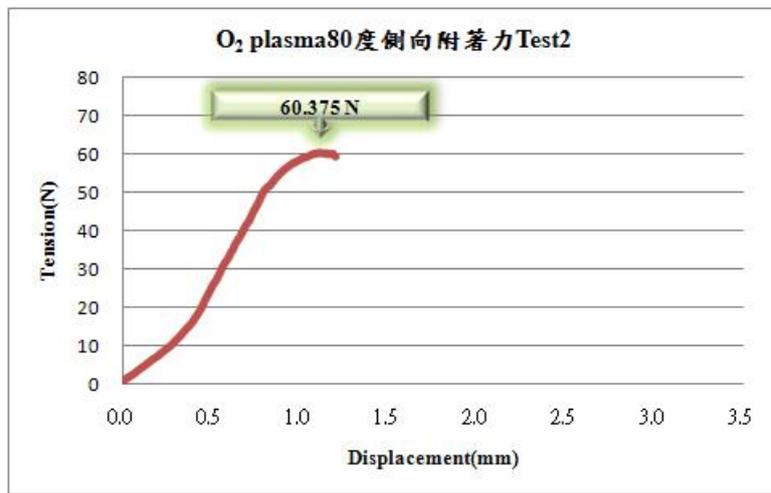


(c)

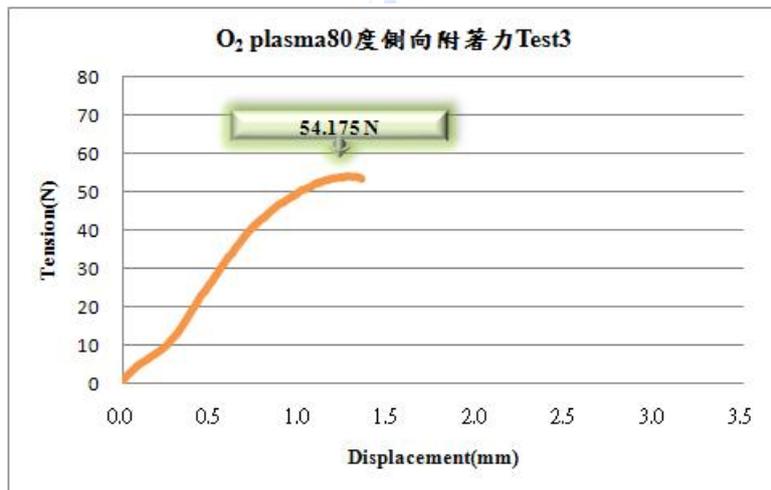
圖 4-48. O₂ plasma 改質電鍍金薄膜側向附着力試驗(50°C)



(a)

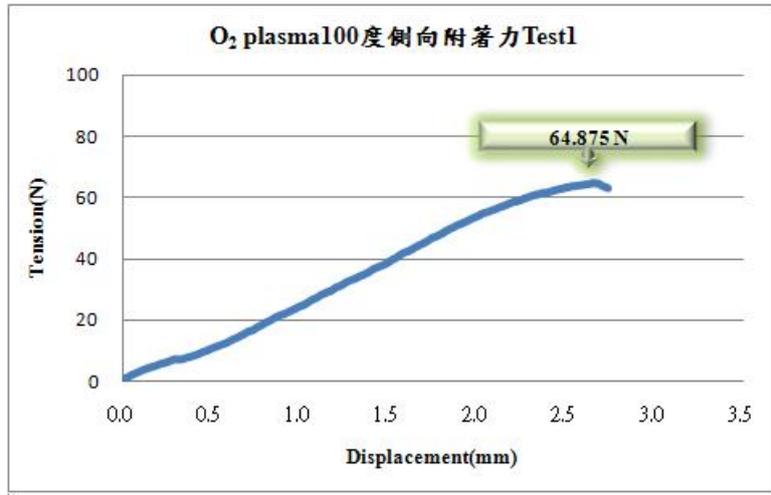


(b)

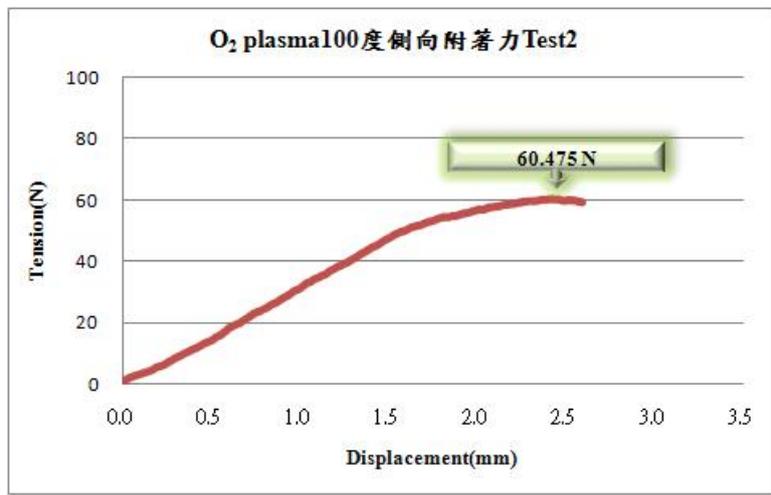


(c)

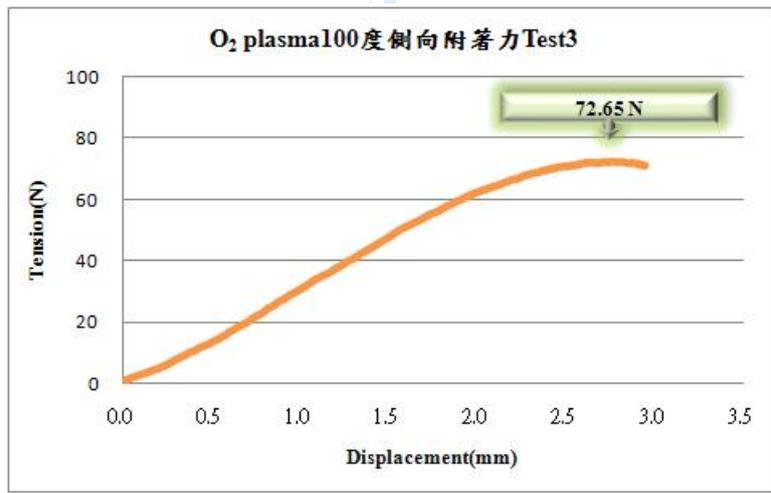
圖 4-49. O₂ plasma 改質電鍍金薄膜側向附着力試驗(80°C)



(a)

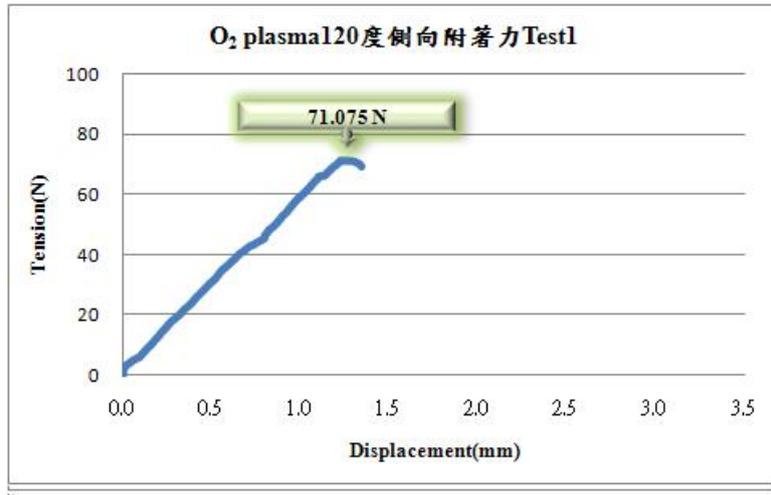


(b)

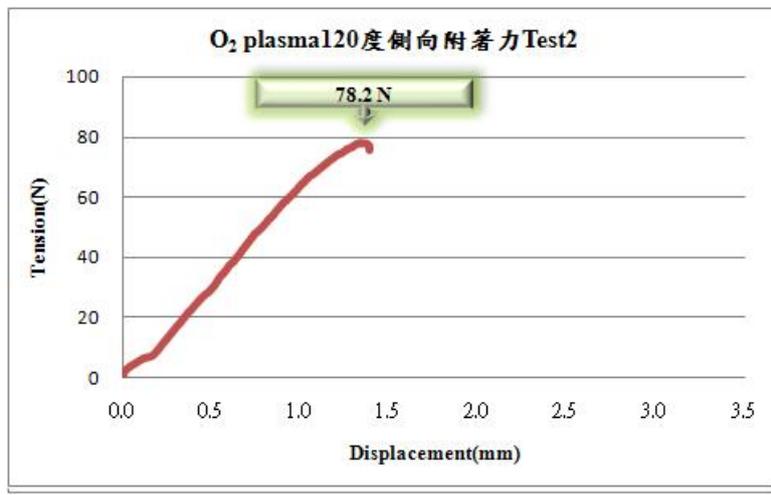


(c)

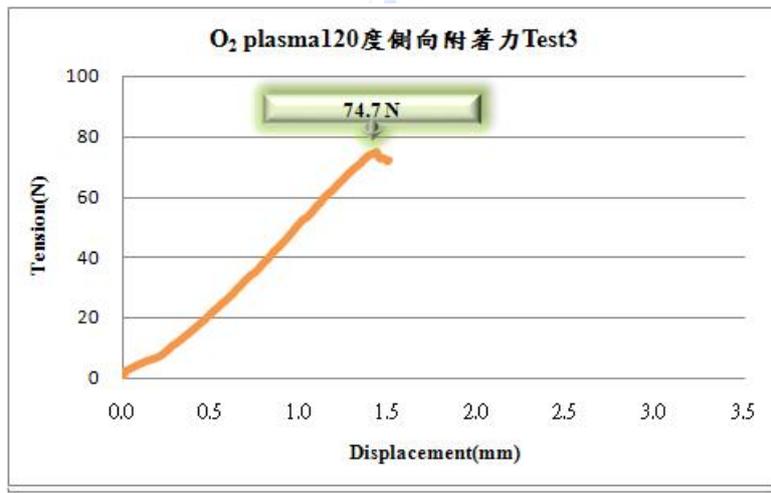
圖 4-50. O₂ plasma 改質電鍍金薄膜側向附着力試驗(100°C)



(a)

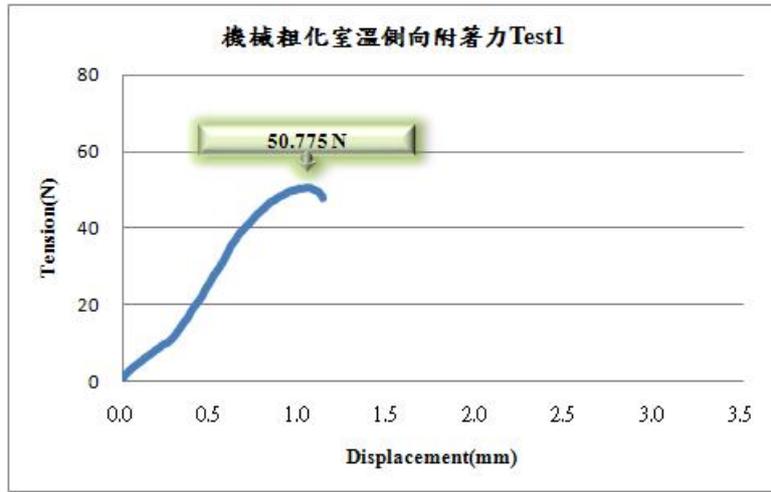


(b)

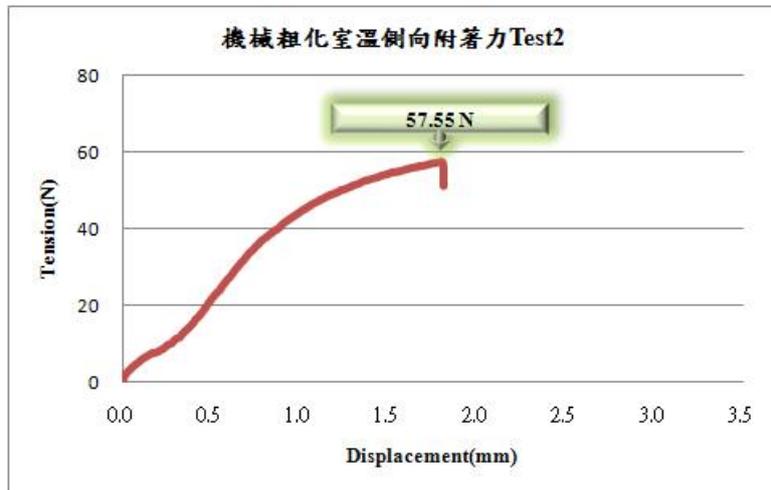


(c)

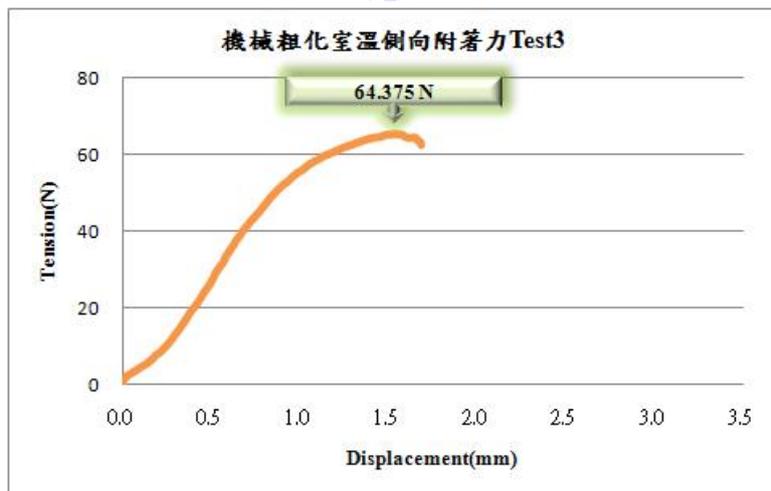
圖 4-51. O₂ plasma 改質電鍍金薄膜側向附着力試驗(120°C)



(a)

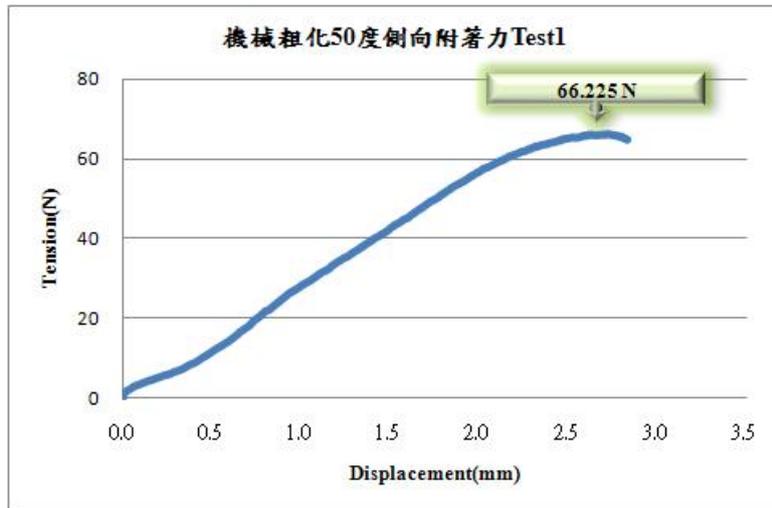


(b)

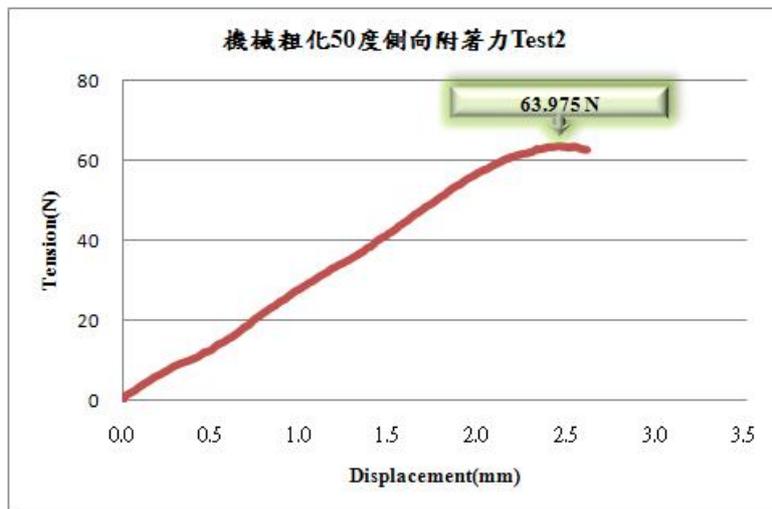


(c)

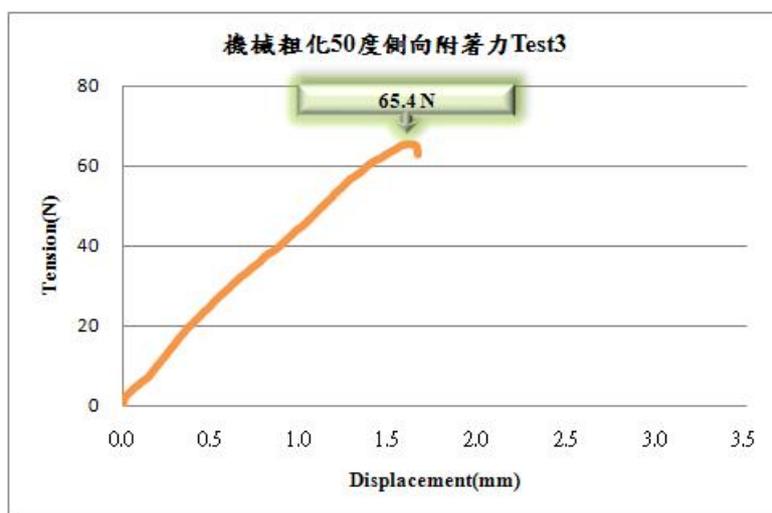
圖 4-52. 機械粗化改質電鍍金薄膜側向附着力試驗(室溫)



(a)

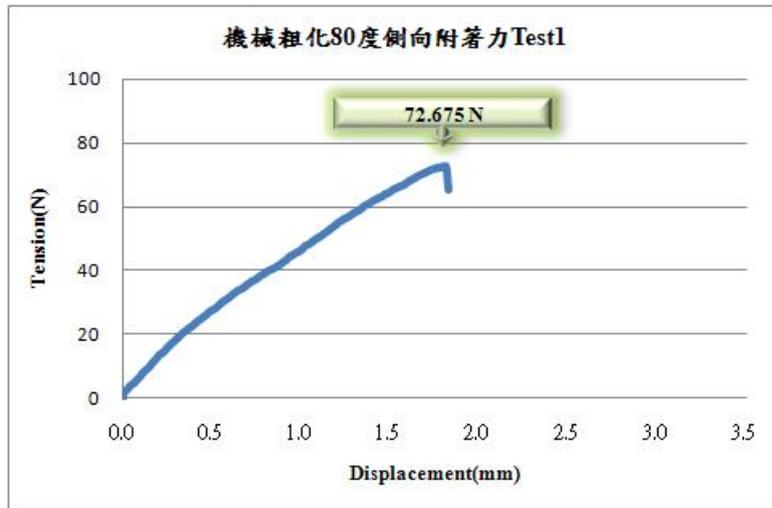


(b)

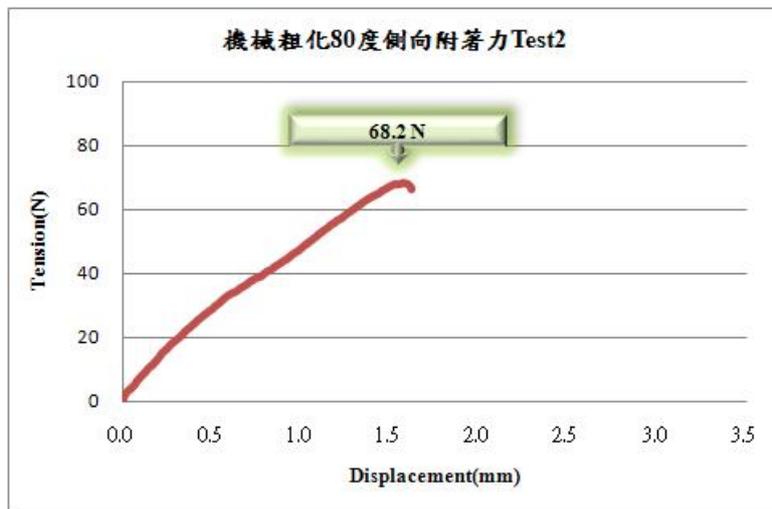


(c)

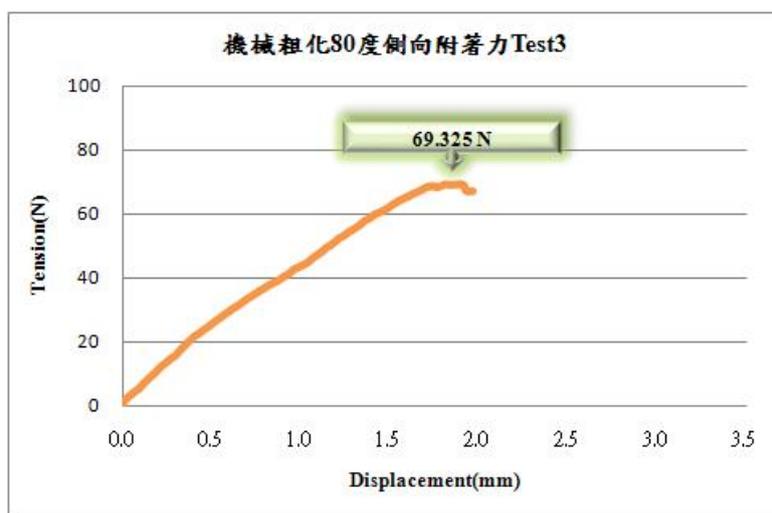
圖 4-53. 機械粗化改質電鍍金薄膜側向附着力試驗(50°C)



(a)

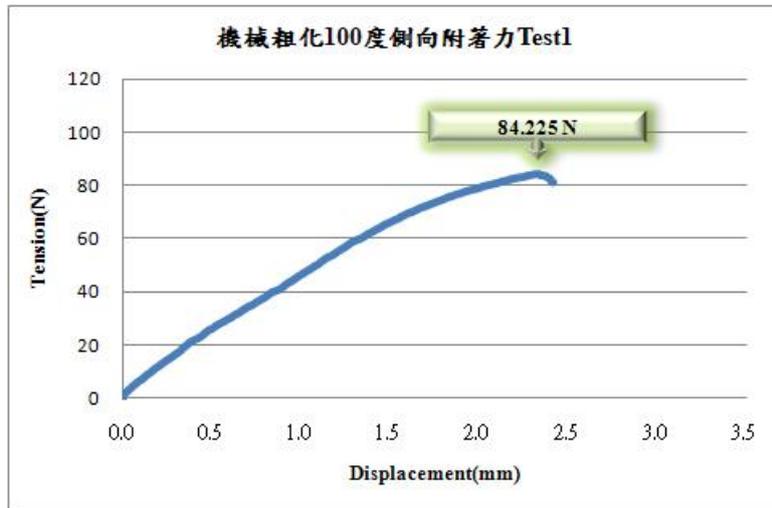


(b)

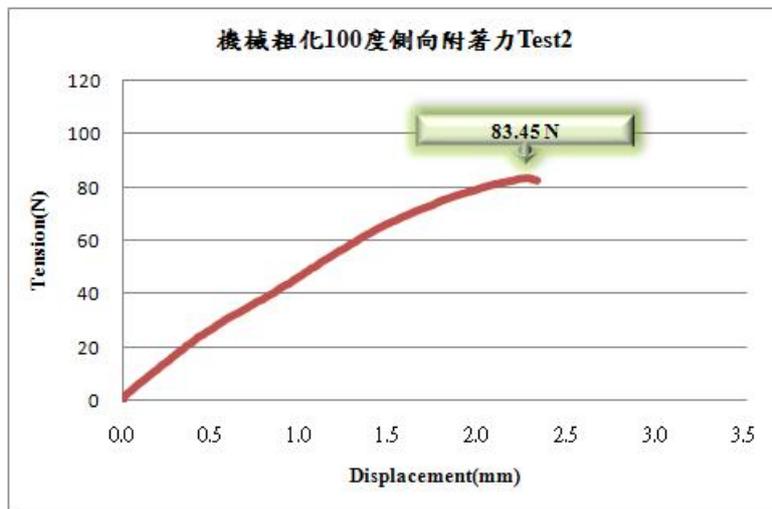


(c)

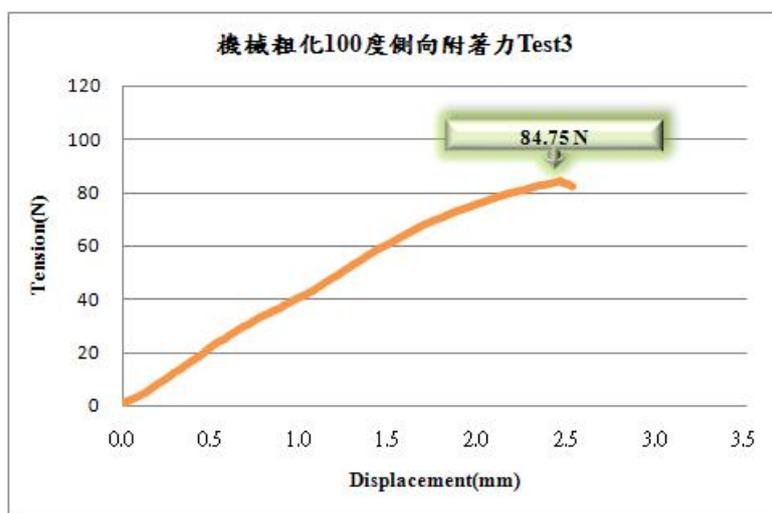
圖 4-54. 機械粗化改質電鍍金薄膜側向附着力試驗(80°C)



(a)

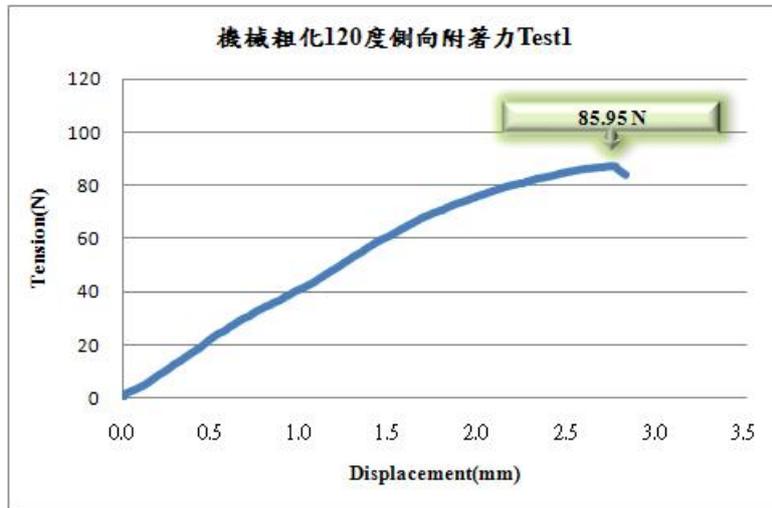


(b)

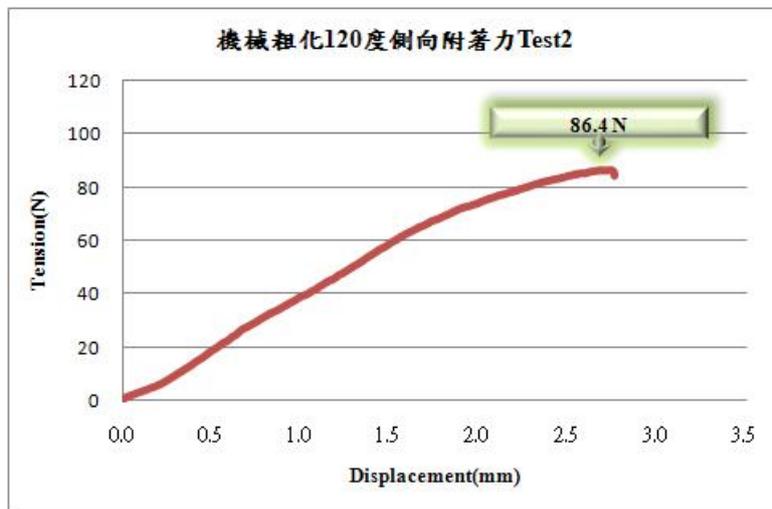


(c)

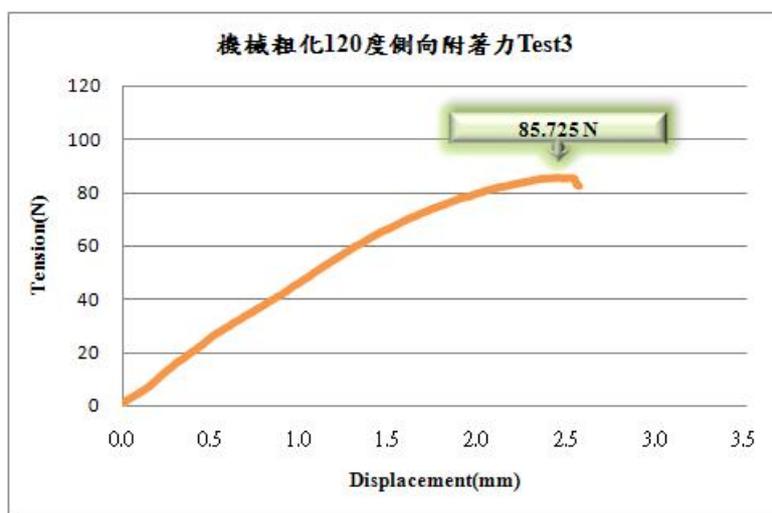
圖 4-55. 機械粗化改質電鍍金薄膜側向附着力試驗(100°C)



(a)



(b)



(c)

圖 4-56. 機械粗化改質電鍍金薄膜側向附着力試驗(120°C)

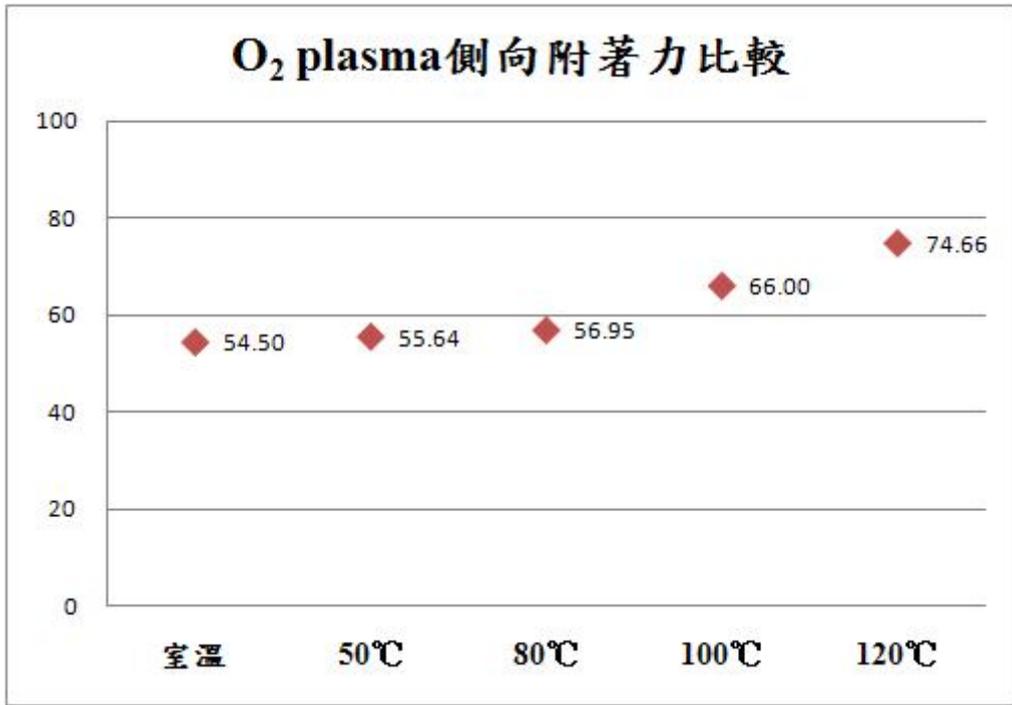


圖 4-57. 不同溫度下 O₂ plasma 改質鍍膜側向附着力比較

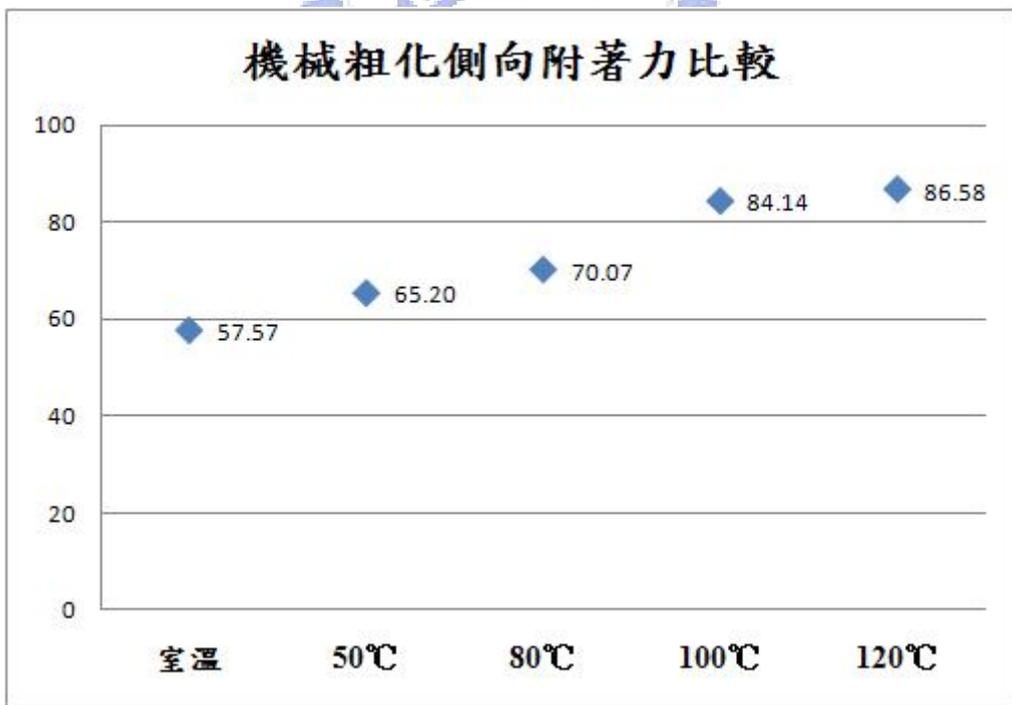
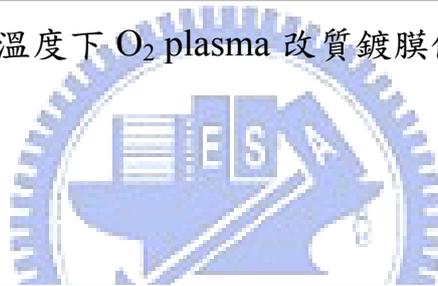


圖 4-58. 不同溫度下機械粗化改質鍍膜側向附着力比較

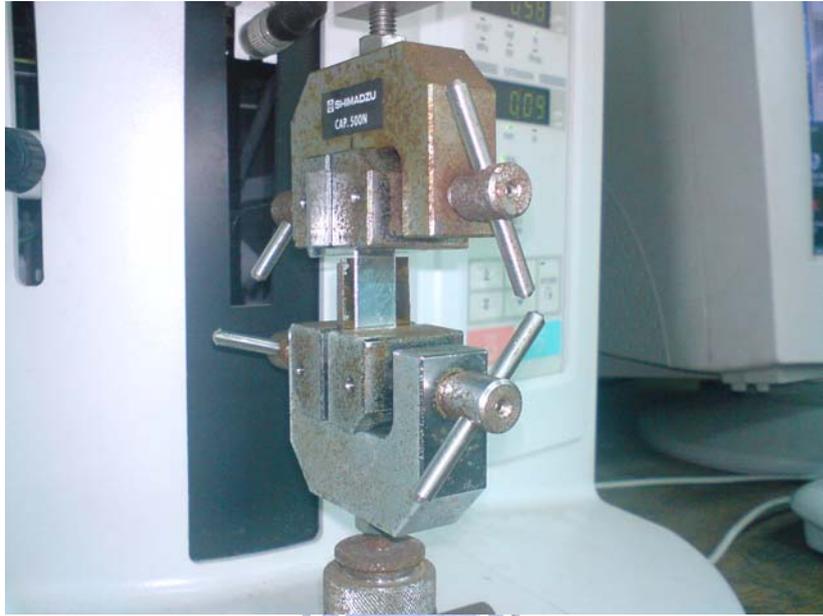


圖 4-59. 鍍膜側向附著力操作實體圖



圖 4-60. 改質 PMMA 電鍍金薄膜側向附著力試驗後圖片

第五章、結論

本研究探討在傳統鍍膜改質經 O₂ plasma 與機械粗化兩種表面改質且濺鍍銅薄膜於 PMMA 基板上，再利用化學電鍍的方式鍍一層金薄膜，並比較這兩種表面改質對於其披覆上的薄膜之電性、化學性質與機械性質等的影響。其結論如下所述：

1. 從四點探針試驗來看，O₂ plasma 表面改質之平均電阻值為 142.482mΩ，機械粗化表面改質之平均電阻值為 29.492Ω。就電阻值來論，兩表之差異是因為 PMMA 板經機械粗化表面改質後其表面起伏較大，使用四點探針量測時探針之間的距離會增加導致電在傳導時所行經的距離變長，而造成四點探針所量測到的數值較大。將來若要利用四點探針來量測機械粗化之 PMMA 表面鍍膜的電阻值，應該要把線性粗糙度的影響計算進去，可利用鑲埋的方式量測試片上兩點間實際的路徑長。
2. 兩種表面改質製程經過電化學腐蝕分析之後，得到機械粗化表面改質試片之腐蝕電位為-0.031V，O₂ plasma 表面改質腐蝕電位約為-0.1V，可知道機械粗化表面改質之電鍍金薄膜抗腐蝕性較佳。
3. 觀察 AFM 粗糙度分析之結果，機械粗化改質之 PMMA 基板表面粗糙度較 O₂ plasma 改質大，因此能增加其表面之活性結合力，對於披覆在基板上之導電銅層與金層的附著性比 O₂ plasma 改質佳。
4. 比較兩種改質之 SEM 圖，機械粗化改質薄膜之晶界呈現不規則的堆積，且其薄膜含有較多的孔洞及空位，造成晶界不連續，也是影響電性表現因素之一。
5. 根據表 4-4 與表 4-5 的鍍膜附著力試驗之結果，在室溫、50°C、80°C、100°C、120°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 O₂ 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。而單看同一表面改質製程，試片加熱的溫度越高，鍍膜附著力也會隨之略微提升。

6. 依據其綜合比較的結果，機械粗化表面改質在抗腐蝕性與機械性質方面均優於 O₂ plasma 表面改質，但在導電性方面較不理想，因此若能提升薄膜之導電性問題，則機械粗化表面改質將較適合用於質子交換膜燃料電池之雙極板的製備流程。
7. 本研究主要在提供新的質子交換膜燃料電池之雙極板製備方法，未來還可利用不同的機械粗化製程來進行試驗。另外因質子交換膜燃料電池主要的工作溫度範圍在室溫至 100°C 之間，因此基材的材質除了可以使用 PMMA(硬質料)之外，還可以選用軟性基材設計不同規格及用途之雙極板。



第六章、參考文獻

- [1] 陳長鵬，科技專題：燃料電池的演進與原理介紹，大紀元
<http://www.epochtimes.com>，2006年12月4日。
- [2] 衣寶廉 編著，黃朝榮、林修正 校訂，燃料電池-原理與應用，五
南圖書出版股份有限公司，2005。
- [3] 黃鎮江，燃料電池，全華科技圖書股份有限公司，2003。
- [4] Allen Hermann, Tapas Chaudhuri, Priscila Spagnol, Bipolar plates for
PEM fuel cells-A review, International Journal of Hydrogen Energy
30(2005)1297–1302.
- [5] Sanaa A.Abo, El-Enin Omar, E.Abdel-salam Hammam, El-abd Ashraf,
M.A, in, New electroplated aluminum bipolar plate for PEM fuel cell,
Journal of Power Sources 177 (2008) 131–136.
- [6] Heli Wang, John A. Turner, Xiaonan Li, Glenn Teeter, Process
modification for coating SnO₂:F on stainless steels for PEM fuel cell
bipolar plates, Journal of Power Sources 178 (2008) 238–247.
- [7] K.H.Cho, W.G.Lee, S.B.Lee, H.Jang, Corrosion resistance of
chromized 316L stainless steel for PEMFC bipolar plates, Journal of
Power Sources 178 (2008) 671–676.
- [8] Wonseok Yoon, Xinyu Huang, Paul Fazzino, Kenneth L. Reifsnider,
Michael A. Akkaoui, Evaluation of coated metallic bipolar plates for
polymer electrolyte membrane fuel cells, Journal of Power Sources
179 (2008) 265–273.
- [9] Yu Fu, Ming Hou, Hongfeng Xu, Zhongjun Hou, Pingwen Ming,
Zhigang Shao, Baolian Yi, Ag–polytetrafluoroethylene composite
coating on stainless steel as bipolar plate of proton exchange
membrane fuel cell, Journal of Power Sources 182 (2008) 580–584.
- [10] Jun-Young Park, Jin-Hwa Lee, Jirae Kim, Sangil Han, Inseob Song,

- Stable operation of air-blowing direct methanol fuel cells with high performance, *Journal of Power Sources* 179 (2008) 1–8.
- [11] Chih-Yeh Chung, Shi-Kun Chen, Po-Jen Chiu, Ming-Hsin Chang, Tien-Tsai Hung, Tse-Hao Ko, Carbon film-coated 304 stainless steel as PEMFC bipolar plate, *Journal of Power Sources* 176 (2008) 276–281.
- [12] Yu Fu, Ming Hou, Guoqiang Lin, Junbo Hou, Zhigang Shao, Baolian Yi, Coated 316L stainless steel with Cr_xN film as bipolar plate for PEMFC prepared by pulsed bias arc ion plating, *Journal of Power Sources* 176 (2008) 282–286.
- [13] Shine Joseph, J.C. McClure, P.J. Sebastian, J. Moreira, Edgar Valenzuela, Polyaniline and polypyrrole coatings on aluminum for PEM fuel cell bipolar plates, *Journal of Power Sources* 177 (2008) 161–166.
- [14] Xianguo Li, Imran Sabir, Review of bipolar plates in PEM fuel cells: Flow-field designs, *International Journal of Hydrogen Energy* 30 (2005) 359 – 371.
- [15] Nguyen, T.V., 1996, "A Gas Distributor Design for Porton – Exchange-Membrane Fuel Cell", *J. Electrochemical Society*, Vol. 143, No. 5, pp.103-105.
- [16] Wood, III, D.L., Yi, J.S. and Nguyen, T.V., 1998, "Effect of Direct Liquid Water Injection and Interdigitated Flow Field on the Performance of Proton Exchange Membrane Fuel Cells", *Electrochimica Acta*, Vol. 43, No. 24, pp.3795-3809.
- [17] Dohle, H., Kornyshev, A.A., Kulikovskiy, A.A., Mergel, J., and Stolten, D., 2001, The current voltage plot of PEM fuel cell with long feed channels, *Electrochemistry Communication*, Vol.3, PP.73-80.
- [18] Y.G. Yoon, W.Y. Lee, G.G. Park, T.H. Yang, and C.S. Kim, Effects of channel configurations of flow field plates on the performance of a

- PEMFC, *Electrochimica Acta*, Vol.50, Issue 2-3, 2004, pp.705-708.
- [19] S.Y.Ahn, S.J.Shin, H.Y.Ha, S.A.Hong, Y.C.Lee, T.W.Lim, I.H.Oh, Performance and lifetime analysis of the KW-class PEMFC stack, *Journal of Power Source*, 106, 295-303, 2002.
- [20] Rongzhong Jiang, and Deryn Chu, Stack design and performance of polymer electrolyte membrane fuel cell, *Journal of Power Source*, 93, 25-31, 2001.
- [21] 燃料電池發電次世代技術調查委員會 編著，溫武義 編譯，燃料電池技術，全華科技圖書股份有限公司，2004年。
- [22] 本間琢也 監修，王建義 編譯，圖解燃料電池百科，全華科技圖書股份有限公司，2004年。
- [23] 高正雄 編著，超LSI時代-電漿化學，復漢出版社，1999年。
- [24] 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。
- [25] 陳建任 著，PVD/CVD真空鍍膜設備專題研究，金屬工業研究發展中心，1999年。
- [26] 田民波 編著，薄膜技術與薄膜材料，五南圖書出版股份有限公司，2007年8月
- [27] 國家實驗研究院 編著，光學元件精密製造與檢測，全華科技圖書股份有限公司，2007年5月。
- [28] 鮮棋振 編譯，腐蝕控制，財團法人徐氏基金會，1998年。
- [29] 鮮棋振 編譯，金屬腐蝕薄膜特性探討，財團法人徐氏基金會，1998年。
- [30] 劉富雄 編著，防蝕技術，全華科技圖書股份有限公司，1999年2月。
- [31] 莊東漢 編著，材料分析與檢測實驗，五南圖書出版股份有限公司

- 司，2006年8月。
- [32] 成功大學醫學工程所生醫感測實驗室，陳哲雄、林俊勳、林紋瑞、吳靖宙，原子力顯微鏡成像原理與中文簡易操作手冊。
- [33] 翁永進 編撰，原子力顯微鏡原理。
- [34] 汪建民 主編，材料分析，中國材料科學學會，1998 年。
- [35] <http://nsl.phys.ncue.edu.tw/sem.htm>
- [36] 白木靖寬/吉田貞史 編著，王建義 編譯，薄膜工程學，全華科技圖書股份有限公司，2004年8月。
- [37] 吳信達，DMFC之性能測試與系統設計，明道管理學院，民國九十五年七月。
- [38] 賴耿陽 編著，塑膠金屬化加工技術，復漢出版社，1999年3月。
- [39] 雙儀科技儀器有限公司 <http://www.twintex.com.tw/>
- [40] 廖運炫、胡惠沛 著，高速端洗削石墨材料之現象分析，機械工業期刊，276 期，p63-74，2006 年 3 月。
- [41] POCO graphite Inc., World Wide Web Information, <http://www.poco.com/edm/grade200.html>, 2003.
- [42] Nieminen, I., Paro, J., Kauppinen, V., "High-speed machining of advanced materials", Journal of Materials Processing Technology, v 56, n 1, 1996, pp. 24-36.