

國立交通大學

機械工程學系
碩士論文

高分子複合材料雙極板射出成形特性之
初步探討

Preliminary Study of Polymer Composite Bipolar Plate of
Injection Molded



研究生：陳偉銘

指導教授：陳仁浩 教授

中華民國九十八年七月

高分子複合材料雙極板射出成形特性之初步探討
**Preliminary Study of Polymer Composite Bipolar Plate of
Injection Molded**

研究生：陳偉銘

Student : Wei-Ming Chen

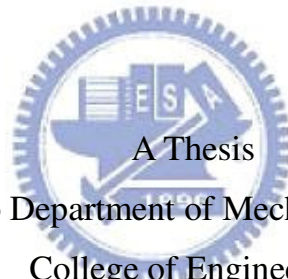
指導教授：陳仁浩

Advisor : Ren-Haw Chen

國立交通大學

機械工程學系

碩士論文



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

Master of Science

in

Mechanical Engineering

July 2009

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國 九十八年七月

高分子複合材料雙極板射出成形特性之初步探討

研究生：陳偉銘

指導教授：陳仁浩博士

國立交通大學機械工程學系碩士班

摘要

近年綠色科技全球蓬勃發展，其中以燃料電池為熱門研究項目，目前燃料電池面臨普及化、輕薄微小化的挑戰，而燃料電池中雙極板所占的體積、重量最為龐大，其成本耗費也最嚴重。目前在雙極板成形上大部分使用熱壓成形，而熱壓成形其生產週期較長，製品尺寸精度差，導致生產成本提高，再加上目前材料普遍走向多樣化、強調各項材料連結性與功能性，熱壓成形缺少了流動性能，因此在複合材料中並不佔有優勢。

因此本實驗以成形週期短、可大量生產之射出成形方法使用在雙極板製程上，以射出的方式使材料流動進而增加材料間的連接。本研究以高粉末比例配方進行射出成形，製作雙面溝槽雙極板，並進行雙極板的各種性能量測。在射出時，由於材料內部存在兩種流體，因此內部相分離發生情形明顯，且離澆口越遠情況嚴重。由於高石墨粉以及奈米級碳黑比例，因此在強度、抗腐蝕、熱性質有明顯的改善；但奈米級碳黑的比例，則影響到整體導電性能。


Preliminary Study of Polymer Composite Bipolar Plate of Injection Molded

Student : wei-ming chen

Advisor : Ren-Haw Chen

Department of Mechanical Engineering
National Chiao Tung University

Abstract



In recent years, the vigorous green technology is developing in the world, and the fuel cell is the top topic to be researched. Now fuel cell is facing the challenges of popularization and miniaturization. The fuel cell of bipolar plate with huge size and weight, cost the most. At present, the majority of the bipolar plate is formed by hot-embossing, but hot-embossing's production cycle is longer and the accuracy of product size, results in higher production cost. Otherwise, the current material toward the diversification emphasizes the material characterization and function, and hot-embossing lacks of the material flow,so it's not an advantage.

In this study, we use the method of injection molding to product the bipolar plate,and this method can increase material flow and the connection between materials.I used the high-proportion of powder to inject the double-sided bipolar plate groove, and then measured properties of bipolar plate. In the injection process, due to the presence of two types of fluid, the occurrence of internal phase separation is significantly, and become more serious farther away from the gate. In the material proportion with high ratio of graphite and nano-scale

carbon black, the strength, corrosion resistance, and thermal properties are significantly improved, but the proportion of nano-scale carbon black affects the performance of the overall conductivity.



誌謝

首先誠摯的感謝指導教授 陳仁浩博士，在兩年的碩士生涯盡心盡力的指導我，在研究的方向上碰到瓶頸時，不斷指引我正確的方向，使我在這兩年內獲益匪淺，老師認真嚴謹的態度，做為我學習向上的目標，在此對老師獻上最深的敬意。

本論文得以順利完成，同時感謝震保企業盧總經理以及蔡課長指導我在模具設計以及成形方向上的寶貴意見，資堡企業賴總經理以及利拿機械工業股份有限公司王副理在材料混練造粒射給予幫助與指導，交大材料系國倫、雲閔學長於百忙之中協助在材料分析上，中原機械系品宏於軟體分析上的協助。因為有了各界協助與指教，本論文得以順利完成。

碩士兩年內，在實驗室裡大家感情融洽，學長們的陪伴、指教，讓我日益茁壯，同學們的陪伴與鼓勵，學弟們的協助與幫忙，首先感謝超群、安誠、明初學長在儀器或者觀念上不遺餘力的認真指導與協助，使我突破了很多困難的瓶頸。再來感謝智翔、正剛、亞平、子敬、聰連學長的帶領下，得以順利進入研究領域，並且陪伴我非常快樂的兩年生活，也感謝立偉、國銓、琳瑋的鼓勵與支持下，順利的畢業，以及學弟嘉展、彥緯、富明在各方向上的協助與幫忙。這兩年，與大家擁有美好的回憶，不論是喜怒哀樂都是我最珍惜以及最寶貴的回憶，有了你們的陪伴，讓我的碩士生活多采多姿。

最後，感謝我的雙親以及兄長，讓我在求學生涯衣食無憂，在我需要幫忙的時候大力協助，順利完成論文，感謝他們辛苦的付出與支持。另外，感謝女朋友珮琴的陪伴與體諒，適度的給予我鼓勵與溫暖，讓我充滿前進的動力，感謝你在我背後默默的付出。再次感謝所有幫助我的人，有了你們讓我的生活更精采。

目錄

摘要	I
英文摘要	II
誌謝	IV
目錄	V
表目錄	VII
圖目錄	VIII
第一章 序論	1
1.1 前言	1
1.2 研究動機與目的	2
1.3 文獻探討	3
1.4 研究方法	6
第二章 射出成形與燃料電池簡介	8
2.1 射出成形	8
2.2 燃料電池理論與簡介	9
2.2.1 燃料電池的發展	9
2.2.2 燃料電池的種類	10
2.2.3 質子交換膜燃料電池的基本構造與工作效能	12
2.3 雙極板的功能需求與現有雙極板之種類	16
2.3.1 石墨雙極板	17
2.3.2 金屬雙極板	17
2.3.3 複合材料雙極板	17
2.4 無機粉末/高分子材料混合物的流變特性	18
2.5 高分子導電理論	21
第三章 雙極板射出成形之實驗規劃	29
3.1 實驗目的與規劃	29
3.2 實驗材料與實驗裝置	29
3.2.1 實驗材料	29

3.2.2 實驗設備	31
3.3 雙極板功能性量測	32
3.3.1 導電性量測	32
3.3.2 硬度測試	33
3.3.3 熱性質分析	33
3.3.4 耐腐蝕性測試	33
3.4 電腦輔助軟體	34
第四章 射出成形之成品成形履歷與分析探討	42
4.1 射出成形之成形履歷	42
4.2 成形品之內部結構	42
4.2.1 光學顯微鏡觀測結果	42
4.2.2 SEM 觀測結果	43
4.3 成形品之分析探討	44
4.3.1 導電性與硬度量測	44
4.3.2 熱性質與腐蝕分析	45
4.4 模擬分析	46
第五章 結論與建議	60
5.1 結論	60
5.2 改進建議	61
參考文獻	62
附錄: 模具設計圖	65

表目錄

表 2-1 各類氣體理論效率以及理論電動勢.....	28
表 3-1 射出成形機規格.....	39
表 3-2 烘料機規格.....	40
表 3-3 模溫控制機規格.....	40
表 3-4 強力加壓利拿式密練機.....	41
表 4-1 材料混合比例.....	59
表 4-2 射出成形設定參數.....	59



圖目錄

圖 1-1 各級燃料電池應用領域	6
圖 1-2 雙極板流道結構示意圖	7
圖 2-1 射出成形流程示意圖	22
圖 2-2 Grove 燃料電池	23
圖 2-3 甲醇燃料電池	23
圖 2-4 質子交換膜燃料電池	24
圖 2-5 質子交換膜基本構造[22]	24
圖 2-6 質子交換膜燃料電池等效電路	25
圖 2-7 為燃料電池 I-V 曲線	25
圖 2-8 PEMFC 氣體流量情況[22]	26
圖 2-9 安息角測試方法示意圖[26]	26
圖 2-10 高分子相變現象圖	27
圖 2-11 噴泉流以及皮膚層示意圖	27
圖 3-1 實驗規劃流程圖	36
圖 3-2 射出成形機	37
圖 3-3 烘料機	37
圖 3-4 模溫機	37
圖 3-5 光學顯微鏡	38
圖 3-6 四點探針	38
圖 3-7 恆電位儀	38
圖 3-8 恆電位儀測試裝置示意圖	38
圖 4-1 平行流道切片方向示意圖	47
圖 4-2 光學顯微鏡下觀測平行流道剖面圖	47
圖 4-3 平行肋縱剖面材料流動情況 500 倍放大圖	48
圖 4-4 中間層縱剖面材料流動情況 500 倍放大圖	48
圖 4-5 垂直肋縱剖面材料流動情況 500 倍放大圖	48
圖 4-6 SEM 縱向剖面圖	49

圖 4-7 SEM 縱向剖面團聚與空隙情況.....	50
圖 4-8 平面電導度&分割圖	51
圖 4-9 導電度與硬度測試曲線疊合示意圖	53
圖 4-10 4G1CB 熱重分析曲線	54
圖 4-11 7G3CB 熱重分析曲線	54
圖 4-12 4G1CB 恆電位儀量測之極化曲線.....	55
圖 4-13 7G3CB 恆電位儀量測之極化曲線.....	55
圖 4-14 MPI-射出塑件網格元素圖	56
圖 4-15 MPI 模擬射出塑件與冷卻水管實體模型	56
圖 4-16 模具內部 MPI 模擬材料流動波前圖	57
圖 4-17 模具內 MPI 模擬撓曲分佈情況圖	58



第一章 序論

1.1 前言

科技日新月異的進步，人類的生活品質和以往相比有著重大的改善，但隨著科技不斷的成長，地球上的自然資源也日漸消失，導致全球環境與氣候變遷。石化能源從工業革命後大量被使用，煤、石油、天然氣不斷的被開發出來，在使用中所產生的廢料被排放在大氣之中，造成二氧化碳濃度過高，致使引發溫室效應、酸雨侵蝕、臭氧層破洞等負面現象。此等相關問題若持續存在，將會危害人類的生活，甚至導致人類的滅亡，全球應該都重視這方面的議題並試圖解決或改善，故聯合國於1997年12月日本京都的「第三次締約國大會」中通過京都議定書，訂出各國排放二氧化碳的減量排放標準規範，並實施各種防止地球暖化的政策指標。因此減少因二氧化碳造成溫室效應對地球環境的影響，並尋找高效率的替代能源乃為現今全球首要任務[1]。

目前，石化燃料全球各地產量已經所剩無幾，石油庫存量略減，使得需求石化燃料的工業面臨能源短缺的問題，加上原油價格高升不下，依賴石油的民生物資價格也因此上揚，造成人民生活艱困。各國的先進研究人員都在積極研發相關替代能源，太陽能、地熱發電、風力發電、水力發電、生質能源、燃料電池...等綠色能源陸續被開發出來，形成下一代新能源指標。這些綠色能源擁有源源不絕的原料，但其中燃料電池較不受限於地區，日夜變異影響，不像太陽能或風力發電系統是一種間歇性發電裝置[2]，且二氧化碳的排放量比熱機（heat engine）運作過程減少40%，再加上燃料電池不受卡諾循環（Carnot cycle）的限制，能量轉換效率高(40%~60%)[3]，且使用的燃料廣泛，含有氫原子的燃料，例如：酒精、甲醇...等，甚至高壓鋼瓶儲氫或者利用儲氫材料製成的儲氫卡匣，均可用於燃料電池中作為替換原料。此外燃料電池未來可製作微小化，用於隨身攜帶之電器用品以及3C產品，擁有這些優點使得燃料電池成為綠色能源的明日之星。目前全球各地陸陸續續發展燃料電池，但要使之大量商業化目標還有一段路要走，以目前燃料電池在全球所注入的資金以及市佔率，相信下一代燃料電池

將擔任其核心角色，成為未來能源發展的新興勢力。

1.2 研究動機與目的

燃料電池目前研究相當被重視，應用的層面隨著不同性質的燃料電池而有不同的使用目的，圖 1-1 為燃料電池種類與應用領域，其常見的燃料來源為氫氣、氧氣等可再循環產生的能源，運作後所產生的產物為水，對於環境沒有直接或間接的傷害，且擁有高效能電化學轉換、低空氣污染、安靜等多項優點。目前燃料電池大約有熔融碳酸鹽燃料電池 (Molten Carbonate Fuel Cell ; MCFC)、固態氧化物型燃料電池 (Solid Oxide Fuel Cell ; SOFC)、磷酸燃料電池 (Phosphoric Acid Fuel Cell ; PAFC)、直接甲醇型燃料電池 (Direct Methanol Fuel Cell ; DMFC)、質子交換膜燃料電池 (Proton Exchange Membrane Fuel Cell ; PEMFC) 等，其中以甲醇型燃料電池、質子交換膜燃料電池為可攜式低溫型。在未來，可攜式型低溫型燃料電池市場最具有開發潛力[4]。

燃料電池中 PEMFC 具有潔淨能源、無污染排放、運作溫度低 (< 100 °C)、高效能轉換、室溫快速啟動、無電解液流失、水易排出、電池壽命長等優點，適合應用於汽車動力、家庭用電、可攜式用電等需求。而 PEMFC 中雙極板所佔約為總成本的 45%，重量約為總重的 80% [5]，在現今對於燃料電池的要求為輕量化、低成本可普及大眾的條件下，改善雙極板的製程以及材料上的使用是一大課題。目前雙極板約可分為傳統無孔石墨雙極板、表面改質金屬板、高分子複合材料碳板等 [6]，其中傳統石墨板由於價格昂貴始終無法普及化，金屬板表面改質費用高且耗時費力，而高分子複合碳板可維持一定水準的結構強度且價格低廉，碳元素可增加導電特性，為目前雙極板研究熱門的領域。

高分子複合碳板中，由於添加非導電性高分子材料使得導電性下降，故提升導電特性為高分子複合材料碳板之首要任務，雙極板在平面電導率 (in-plane electrical conductivity) 需求為高於 $100 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ [7]，本研究即針對高分子複合材料雙極板之導電性能，擬藉由材料配方之選用以及射出成形製程的控制來予以提昇，期達到快速、省時、降低成本、提高性能之目的。

1.3 文獻探討

高分子材料的獨特性質使之在材料科學佔有一席之地，隨著科技的進步，高分子材料性質反而限制其發展領域，如何改質高分子、增加其材料功能性、擴大應用層面，為目前高分子領域中重要課題之一。高分子的改質勢必為必行之道，目前，高分子材料改質的方法如在高分子材料中加入添加劑 (Additives)、充填物 (Filler)、補強物質 (Reinforcement) 等方法。然而複合材料雙極板中加入高分子材料改善傳統石墨雙極板易脆、成本高等缺點，但也因為如此使得雙極板導電性下降，而失去原本所要求的條件，添加粉末粒徑大小、粉末與高分子分佈的情況、含碳粉末與高分子比例是決定雙極板功能的關鍵。

Bryan Debelak、Khalid Lafdi 等人在 EPON Resin 862 中加入了 nano-scale 的片狀石墨 (Exfoliated Graphite) 充填物，使材料的電阻係數下降了六位數，材料由絕緣體變為導體，同時熱傳導係數上升 2000%、熱膨脹係數縮小，其他在機械強度上亦出現了改變[8]。Wenge Zheng、Shing-Chung Wong 等人在高分子材料中添加具有高長寬比 (high aspect ratio) 的膨脹石墨 (Expanded Graphite)，可使展透閾值 (Percolation Threshold) 降低，增強材料導電特性，且添加奈米等級的膨脹石墨可改善材料剛性，提高複合材料玻璃轉移溫度 T_g 同時使導電性上升，但在複合材料中高分子與含碳粉末均勻分散是決定整體導電度升或降，當混合溶液濃度過高、黏度過大會使得兩種材料無法均勻分散，反而使導電度下降[9]，在含碳粉末與高分子材料混合時，填充物低濃度有助於產生聚集形成網狀結構。Ling Du、Sadhan C. Jana 的研究中除了添加膨脹石墨外，尚加入 5wt% 碳黑粉末 (Carbon black)，兩材料間發生正向協同效應 (Synergistic effect)，比單用膨脹石墨產生更高的導電度，且碳黑填滿了粒徑較大的 EG 粉末所殘留的空隙，降低了 EG 間的穿隧電阻，形成更完整的導電網路，促使整體導電度大幅提升，添加碳黑可建立更穩定結構型態、增加粉末間接觸面積[10]。R.B. Mathur、S.R. Dhakate... 等人以石墨為主要充填物質，添加不同比例的人造石墨、碳黑、碳纖維材料，研究中粒徑小的粉末，如人造石墨、碳黑雖然導電性沒有比石墨優秀，但卻可填補空洞降低電阻值，突顯出粒徑小粉末的重要性，但

碳纖維在此則對導電性沒有顯著的提升，在纖維材料中，配向問題是主要的原因之一，測試降低電阻值中，人造石墨添加至 15 vol.% 已經到達下降最大上限，而碳黑卻可下降更多，材料硬度方面，由於減少空洞，材料硬度均比單用石墨提升許多，而最終以固定比例的碳纖維、高分子，改變石墨與碳黑的比例與石墨/高分子成品相比較，在硬度、抗彎強度大幅提升，四種組合的配方將各種材料的特色發揮出來更有效的達到雙極板所要求的規格，成為日後材料配方選用的新指標[11]。

除了石墨、碳黑粉末可當充填物外，Tao Yang、Pengfei Shi 等人在聚苯硫醚 (Polyphenylene Sulfide, PPS) 材料中添加中間相碳微球 (mesocarbon microbeads, MCMB)，由於 MCMB 為大粒徑的材料，為了使材料更密實，連接的導電網路更完善，因此在複合材料中添加 Activated carbon(5wt%)、Carbon fiber(5wt%)，實驗發現添加活性碳以及碳纖維使導電度降低，沒有發揮預期的假設效果[12]。Man Wu、Leon L. Shaw 等人以 6.0vol% 奈米碳管 (CNT) 混摻 PET，在射出成形時奈米碳管與高分子交雜流動，產生非等方向性 (anisotropic) 導電使得平行於射出流向的電導度高於垂直於射出流向，在文中第二種高分子材料為聚偏二氟乙烯 (PVDF)，由於混合後材料呈現兩相狀態，使 PVDF 特性完整的呈現出來，提升整體材料機械性質，同時將材料導電性增加 2500%，導電性提升後卻依然無法到達雙極板要求的目標，且 CNT 價格過高，無法達到普及化的需求[13]。

大部分在複合材料雙極板的研究中，幾乎都是使用導電性碳粉末增加材料的導電特性，然而在高分子材料中也有導電性的高分子，導電性高分子為接近金屬導電性的高分子材料，具有低密度、易加工、耐腐蝕等特性，如聚苯胺 (polyaniline, PANi) 類、聚吡咯 (polypyrrole, PPY) 類、聚噻吩 (Polythiophenes, PTP) 類等導電高分子材料，導電性高分子具有單雙鍵交替的共軛結構，使 π 軌域能隙減小，進而 π 鍵電子輕易跳躍致傳導帶產生導電特性。在 Radwan Dweiri、Jaafar Sahari 的論文中添加聚苯胺於石墨-聚丙稀複合材料中，乃因聚苯胺為親水性且表面自由能高而石墨、聚丙稀均屬於疏水性且表面自由能低，藉由聚苯胺連接在石墨與聚丙稀之間填補絕緣層以提高電子從石墨導向聚丙稀，但最終實驗卻顯示出添加聚苯胺的成

品導電性沒有預期的好，甚至不如只添加石墨、聚丙烯所呈現的導電性，其原因歸咎於聚苯胺熱性質不穩定，導致在測試的階段發生嚴重的重量損失[14]。極性高分子材料對於材料導電性提升也有極大的幫助[13]，Lawrence 在 1980 年提出以石墨粉末加入聚偏二氟乙烯製作出高導電性雙極板[15]，其後 Balko, Lawrence 等人提出以 PVDF 混摻石墨粉末以及碳纖維，其電導度高達 109 S cm^{-1} [16]。

雙極板的材料不斷的在演變、開發以符合未來的潮流，輕、薄、價位低廉是趨勢，金屬材料製成之雙極板隨著衍生而出，Jenn-Kun Kuo, Cha'o-Kuang Chen 的研究中使用 316L 不銹鋼合金纖維充填在 Nylon-6，用射出成型的方式使纖維互相連結形成導通網路提升導電性，由於金屬的特性，使成品機械性質優良，但就目前金屬雙極板的成效，導電性以及一些衍生出的問題還有待解決[17]。

射出成型需考慮聚摻物流動行為，導電性纖維材料在流動時，由於異向性大故分佈的情況決定整體材料最終的性質，當纖維的方向與電流方向垂直時，不但對導電性沒有幫助，反而使電阻值升高降低導電性，如何使導電性纖維在流體中穩定的配向，形成最佳導電網，降低表面電阻，這是在成形時需要納入的考量之一。在 H. Wolf、M. Willert-Porada 的研究中，以碳纖維材料熱壓成形，缺少了流動性使得碳纖維連結性差，導電網路不夠密實，其間添加碳黑粉末填補空洞，但空隙依然存在，導致導電性效果、阻氣能力不彰[18]。

由以上相關文獻中，可歸納出複合材料所需求的材料為具有高長寬比例的導電性材料來形成連續性的導電網路，同時為了達到無空孔的情形，添加適當比例的奈米級碳粉末去填補飽滿，增加導電網路的連通性與導電路線交連性，而高分子材料大多扮演增強機械性質與成形時導電材料流動性，故在高分子材料的選用上應注意在流動性與機械性質中取其適當的平衡，同時在燃料電池工作環境為微弱酸性，也須注意高分子材料在其運作期間是否有降解情形發生，縮短燃料電池壽命。

1.4 研究方法

本研究之目的在討論高分子複合材料型雙極板於射出成形後之導電性情形，研究中將進行實際的射出成形實驗，再對成形雙極板進行導電性等各種必要的測試。實驗中所使用射出模仁為雙面長寬各 50mm、肋條寬 2mm、溝槽深度 0.5mm 之平行與垂直流道，如圖 1-2 所示，其單位為 mm。材料混練以利拿密練機進行機械式的加壓力以及加高溫兩種方式混合，其後以射出成形機將複合材料充填模穴。在成品後續測試中，其導電性量測以四點探針（Four-Point Probe）來進行；機械性質以 TECLOCK 公司所生產的 GS-702G 硬度計做硬度測試；接著分別以熱重分析儀器

（thermogravimetric analysis, TGA）測量高溫重量變化、掃描式電子顯微鏡（scanning electron microscope, SEM）觀測材料橫截面形貌變化、光學顯微鏡(Optical Microscope)觀測成品內部材料分佈情形；耐腐蝕試驗中，將成品浸泡在沸騰的水、硫酸溶液中，再測量溶液中 PH 值的時間變化，由以上的測試方法來判定成品是否符合目前規範中所要求的樣品規格。

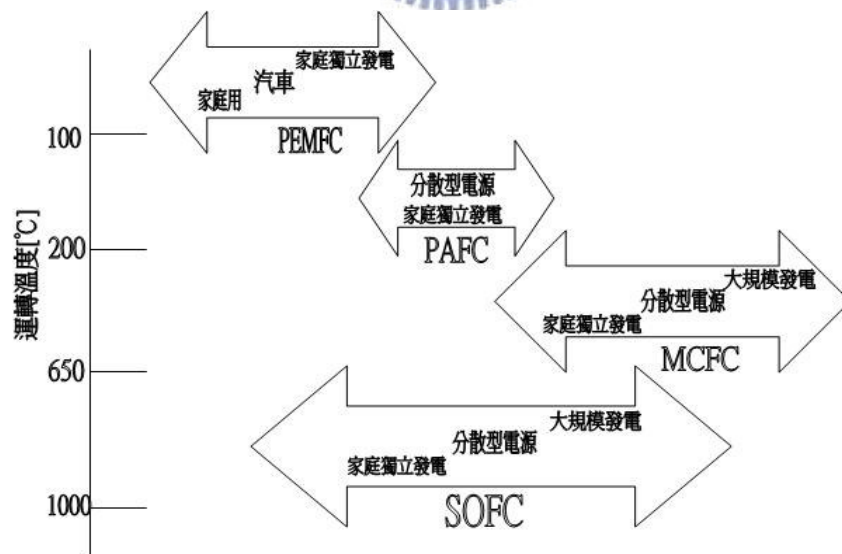
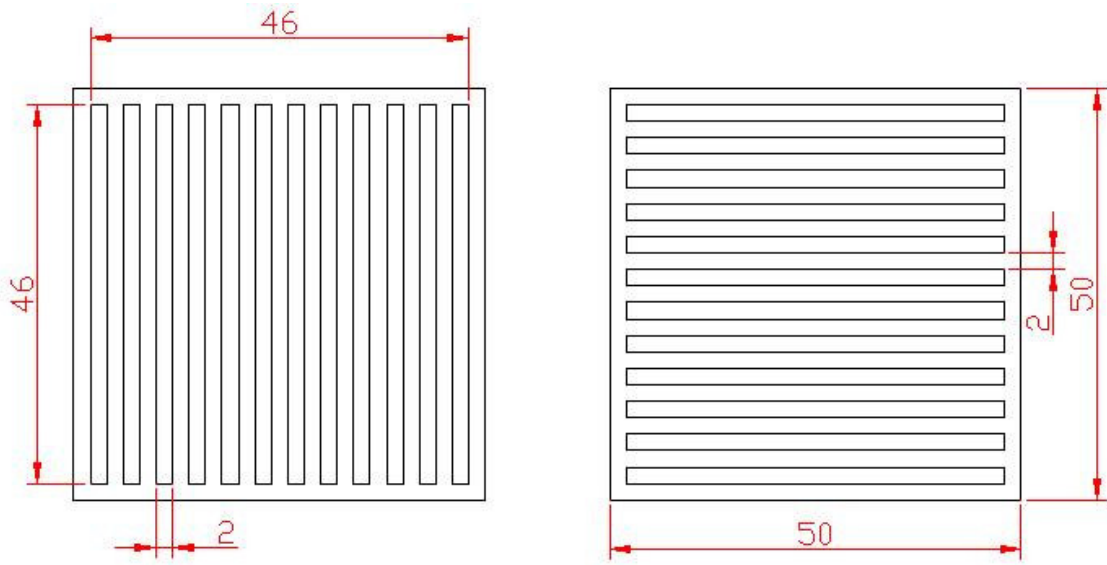
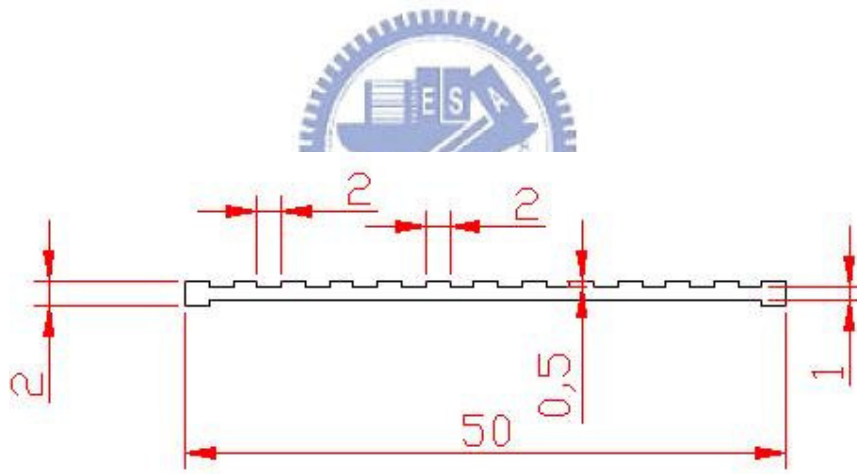


圖 1-1 各級燃料電池應用領域



(a) 雙面流道結構圖



(b) 剖面流道結構圖

圖 1-2 雙極板流道結構示意圖

第二章 射出成形與燃料電池簡介

2.1 射出成形

射出成形具有可大量生產降低生產成本的特性，對於形狀複雜的零件，射出成形為主要的成形方法，射出成形方式為將塑料放進料管內，由料管加熱使塑料呈現熔融狀，再由螺桿將塑料往前推送並施以極大的壓力把塑料從注澆道（Sprue）射入充填模穴。目前射出成形可分為傳統塑膠射出成形、粉末射出成形（Powder Injection Molding）。粉末射出成形乃結合粉末冶金以及射出成形的技術，可一次製作出形狀複雜，尺寸精度高的產品。其中粉末射出成形又可分為陶瓷、金屬粉末射出成形，在粉末的選用中以球型粉末在堆積密度、流動性比不規則粉末優異許多，其機械性質則以不規則粉末其具有較大的機械鎖合能力為優。

射出成形製程可分為鎖模、射出、保壓、冷卻、開模頂出五個階段，圖 2-1 為射出成形流程示意圖，以下為射出製程簡介[19]：

(1) 鎖模階段：

由公模板後的合模油缸提供鎖模壓力，四根導銷推動公模板向前合模，貼緊母模板達到合模，當塑料以高壓射入模穴內部及塑料成形固化為止的時間內，需平衡模穴內熔融物的射壓，因此需要極大的鎖模力避免模穴因內部壓力過大而導致撐模，發生溢料情形而損傷精密模具，鎖模力須大於射出壓力與投影面積乘積，因此計算上需謹慎小心。

(2) 射出階段：

在加熱汽缸中，維持在熔融狀態下的塑料，由螺桿往前擠壓將塑料射入模穴內，熔融塑料具有高黏性，因此螺桿必須提供足夠的射出壓力克服塑料與模壁之間產生的阻力，在螺桿前端產生的射出壓力均衡地傳遞到模穴內，由噴嘴依序進入注澆道、流道（Runner）、澆口（Gate）、模穴，充填完成。

(3) 保壓階段：

為了確保成品不因冷卻產生密度變化造成成品收縮，在材料充填完成後，模具內的成品尚未達到硬化，必須保持一定的高壓狀態，將材料緊密

的擠實，以達產品尺寸要求。

(4) 冷卻階段：

由射出裝置注入於模穴內的熔融材料，由模溫控制機設定水量的溫度，接上模具的冷卻水路帶走熱量，使成品慢慢冷卻固化，在冷卻的同時，射出成形機進行每次射出的容量計算紀錄在程式中，熔融材料多寡由螺桿後退之距離長度決定，後退距離的取捨以加熱缸在螺桿後退時所形成用以儲存材料熔融的容量空間作為下次射出量的計算基準，理論射出容積以下述公式計算：

$$V = \pi / 4 D^2 \times S$$

其中，V 為射出容量 (cm³)、D 為螺桿直徑 (cm)、S 為射出行程 (cm)、 π 為圓周率，計算的值隨著材料的比重不同而有所差異，但實際射出容量大約為理論射出量的 70~80%。

(5) 開模頂出：

當材料在模具內達到充分冷卻，射出成形機開始進入開模階段，可動側模板與固定側模板逐漸分離，一般來說成品在成形後材料收縮其大部分夾持在可動側模板，隨著設計者與機台不同而在此有所差異，分模後，由模具內頂出機構配合液壓力推擠頂出銷，完成頂出，頂出的行程須大於成品沒入於公模深度，避免產生無法離模的情況。

2.2 燃料電池理論與簡介

2.2.1 燃料電池的發展

燃料電池是一種將燃料的化學能，透過電化學反應直接轉換生成電能的裝置，捨棄石化燃料，燃料來源為可再生且反應後沒有污染，最早由英國的威廉·羅伯特·葛羅夫爵士 (Sir William Robert Grove) 在 1839 年發明，負極活性物質使用氫、正極使用氧氣、電極採用白金方式，以稀釋的硫酸當作電解質，成功的產生電能，構成如圖 2-2 所示[4]，但 Grove 的實驗並未以實用為目標，只是證明以氫、氧作反應氣體來產生電流是可行的事情，在當時是工業革命蓬勃發展的年代，燃料電池由於未實用化逐漸地被交流發電機取代，1866 年，西門子(Werner von Siemen)發現了機-電效應，揭開

了燃油發電機的發展，並使燃料電池技術黯然失色。1900 年代雖然有不斷的研究嘗試將煤及碳轉換成電力，但由於內燃機引擎的發明突然壓抑了這個剛萌芽的科技。其後經不斷的改良與研究，1899 年由能司特發現固態電解質的導電行為，劍橋大學貝肯(Francis Bacon)博士於 1932 年將 A. Schmid 所提出的多孔電極與 Mond、Langer 博士所發明的裝置加以改良，發展出第一具成功的鹼性燃料電池裝置，該電池採用氫氣與氧氣為反應物、鹼性溶液電解質及鎳金屬電極。1937 年鮑爾和葡來司率先示範第一個陶瓷型燃料電池成功，隨著燃料電池不斷的被研究開發出來而再度受到世人的重視，直到 1950 年由美國通用電機 (General Electric) 公司開始研發，1960 年開始應用於美國軍方，在太空任務中，燃料電池用於驅動登月探險車及供應太空人飲用水，均證明了它的實用性與附加價值，1965 年將輸出 1kw 之燃料電池安裝於美國雙子星計劃雙子星五號太空艙，其後逐漸成為世界矚目的焦點[20]。

目前燃料電池大約有鹼性燃料電池 (AFC)、熔融碳酸鹽燃料電池 (MCFC)、固態氧化物型燃料電池 (SOFC)、磷酸燃料電池 (PAFC)、直接甲醇型燃料電池 (DMFC)、質子交換膜燃料電池 (PEMFC) 等，技術發展相當成熟，應用的範圍幾乎涵蓋了日常生活，小至行動電話、膝上型電腦，大至太空梭、發電廠等都有燃料電池發揮的空間。

2.2.2 燃料電池的種類

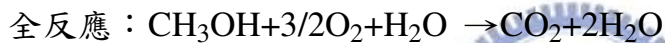
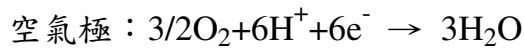
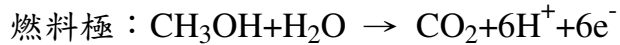
以環保潔能為主要條件燃料電池，其燃料來源須為不斷可再生能源，取代過去石化燃料，解決目前面臨石化燃料產量逐年下降的問題，目前燃料電池燃料來源大致可分為氫氣、甲醇...等為主流，其理論效率以及理論電動勢如表 2-1。

燃料電池使用範圍廣泛，生活上各類用品幾乎脫離不了用電的情形，以目前生活中個人電腦、手機...等隨身性電子產品人手一機的發展，未來可攜式能源的規模將不斷的向上提升，可攜式燃料電池包括：以甲醇為燃料之直接甲醇型燃料電池、以甲醇等碳氫燃料改質取氫或直接以氫氣為燃料之質子交換膜燃料電池、非以甲醇為燃料而改用 NaBH_4 水溶液或者利用

甲酸、乙醇為燃料之直接燃料電池 (Direct Non-Methanol Fuel cell, DNMFC)。目前可攜式燃料電池在微型化技術還有待開發，成本、尺寸與耐久性仍無法與傳統鋰電池競爭，要走向隨身型電子產品還有待改良[21]。以下為可攜式燃料電池介紹：

(1) 直接甲醇燃料電池：

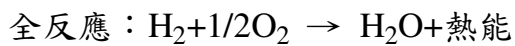
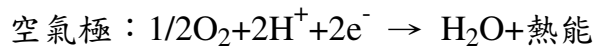
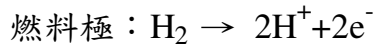
甲醇燃料電池其燃料來源為甲醇、水，可在室溫條件下發電，由於使用液體燃料加上不需儲存燃料裝置，因此構造簡單可體積微小化，極具有競爭條件。圖 2-3 為甲醇燃料電池簡易圖，其反應後的產物為水、少量的二氧化碳，以下為化學反應式：



由反應式可知，單一甲醇分子可以產生六個電子，理論化學反應式中可產生高密度電流，但由於甲醇分子反應緩慢，要解離出六個電子需要花費一定時間，同時在解離的過程中所產生的一氧化碳會吸附在觸媒-鉑造成性能轉換變差，而現今在觸媒層使用鉑-鈦將附著在鉑上的一氧化碳轉換成二氧化碳因此脫離觸媒層，尋找新的觸媒使甲醇反應更快也為未來所必須的課題。但甲醇燃料電池仍然存在問題，由於電解質中含有大量的水分子，水分子團簇作用可使 H^+ 更有效率傳遞，而甲醇分子與水分子大小相近，故部份甲醇尚未達到反應即直接穿透過電解質層到空氣極與氧做化學反應，導致電位下降、燃料浪費，再加上在空氣極也會反應生成水，過多的水生成也是需解決的條件之一。日本東亞在 2006 年 1 月於東京 BigSight 國際會展中心發表報告，合成研發出控制甲醇滲透的新型電解質層，利用通過在聚烯烴類多孔質底材中填充電解質聚合物有效的控制，稱之為細孔填充電解質膜，徹底改善甲醇燃料電池因甲醇穿透的問題。當未來微型化技術日益成熟，甲醇燃料電池為最有可能取代傳統鋰電池，成為隨身可攜式能源供應器的主流[3][6]。

(2) 質子交換膜燃料電池：

質子交換膜燃料電池其燃料來源為可再生循環的氫氣、氧氣，反應後的產物為水，對於環境沒有污染，可於室溫快速啟動、水易排出、無電解液流失、運作溫度在 100°C 以下，為新世代移動式電源供應的新指標，圖 2-4 為其作用的簡易圖，以下為其化學反應式：



在電化學反應的水產物，不會稀釋電解質，隨著氧氣排放至外面，就沒有甲醇燃料電池會影響燃料穿透的問題發生，但也需考量排水是否導致氾濫的問題。質子交換膜燃料電池雖具有許多優點，其對於環境零污染、再生燃料為目前主要的訴求，但以目前燃料電池要求輕量化、低成本的條件下，離商業化還有一段路要走。運用在行動產品上需求高電壓輸出，因此電池堆可堆疊的單電池需要更多，來提供更大能量的輸出，在單電池中，所佔體積最大的為雙極板，薄型化也為雙極板另一個需克服的課題。傳統均以石墨為主要構成成份，然而薄型化無孔石墨雙極板在加工流道所需要耗費的成本佔了整個電池一半以上，故後續才開發出其他代替傳統石墨板的材料，另外雙極板所包覆的質子交換膜其造價也不斐，燃料電池所使用的氫氣需要靠轉換器提煉出來，不能像甲醇可以直接使用在燃料電池中，再者儲存、運送氫的技術以及一連串後續作業也納入考量，因此在成本上的計算也為關鍵[2][3][6]。

2.2.3 質子交換膜燃料電池的基本構造與工作效能

2.2.3.1 PEMFC 基本構造

一個完整的燃料電池系統包含四大結構：燃料電池本體(Main Body)、周邊輔助系統(BOP: Balance of Plant)、能源管理系統(EMS: Energy Management System)、燃料匣(Cartridge)。在燃料電池本體的部份，由數個

單電池組成，其單電池組成零件為：雙極板、電極、質子交換膜，圖 2-5 為電池結構圖[23]，以下為各組成零件功能介紹：

(1) 雙極板：

雙極板亦稱分離板，其上有氣體流通溝槽，流場紋路越密集越能幫助氣體進入電極中做電化學反應，雙極板功能需求包括：分隔氫氣、氧氣，收集電流、需抵抗腐蝕、導熱性優。當燃料電池由數個單電池所組成，其氣體不斷的重複性交流，避免燃料浪費，阻隔氣體是為必要條件，故雙極板不可為多孔材料，由電化學反應所產出的電子必須經由雙極板導向外部線路，形成電壓差，組成成分也須為電的良導體以為收集電流之用途。另外在運作時，微酸性物質逸出、廢熱的產生，因此材料的選用也須為耐酸鹼腐蝕、導熱性質優異的材料。

(2) 電極：

電極為燃料發生氧化還原電化學的場所，可分為擴散層、催化層。擴散層為多孔材料製備以利氣體穿透至催化層同時將反應後的產物一併排出，因此擴散層在制備上有浸泡疏水劑聚四氟乙烯 (PTFE)，此外也將反應後的電子傳至雙極板，需為電的導體。催化層則為電催化劑以及聚四氟乙烯為疏水性，在製作上麻煩且與電解質層貼合困難，故現行催化層有研發親水性催化層，使催化層與電解質膜緊密貼合，同時避免兩者因膨脹係數不同而分離。

(3) 質子交換膜：

質子交換膜將化學反應的 H^+ 離子送往空氣極，同時也防止氫氣與氧氣直接接觸造成短路的絕緣體，且必須抵抗在工作環境下電解質腐蝕，另外，在交換膜內不可存在電子，以免電子隨著水外流出去造成燃料電池漏電，因此質子交換膜材料大部分為無機和有機的絕緣材料。薄膜外側有充滿電解液的微細孔洞，此孔洞必須小於電極的孔洞，以避免電解質外流降低電解液體積，交換膜內必須適度的潤濕以保持連接通道的開通促使氫離子可以在順著水前往空氣極。在燃料電池運作時，當兩側的氣體進出口有壓力差時，質子交換膜會出現波動狀的反應，浸滿電解液的微孔洞則利用毛細力抵抗其變化，若微細孔無電解液包覆，則不只造成電解液流失，氫氣、

氧氣互相混合降低電池效率，甚至毛細力不足以抵抗壓力差而造成破損，毀壞整個燃料電池，因此在設計上考慮許多因素在內。

2.2.3.2 PEMFC 工作效能

PEMFC 利用電化學反應將化學能轉換成電能而非傳統熱機需經由熱能、機械能的轉變過程，當燃料進入雙極板，沿著雙極板上溝槽滲透進入擴散層，擴散層中為多孔結構以利氣體進入催化層，在催化層中有電催化劑-鉑，使氫氣氧化成氫離子及兩個電子，氧離子透過質子交換膜滲透至空氣極觸媒層，電子則經由外部電路抵達空氣極觸媒層，氫離子、電子、氧氣在空氣極觸媒層中反應生成水，排放至外部。PEMFC 理論電壓約為 1.23 伏特，由於運作時產生一些阻抗使得電位降低為 0.7 伏特上下，以下為 PEMFC 理論電壓與內部阻抗簡介：

$$E_{cell} = E_n - \eta_{ohm} - \eta_{anode} - \eta_{cathode}$$

式中 E_{cell} 為工作電壓、 E_n 為理想電壓、 η_{ohm} 為歐姆過電位、 η_{anode} 為陽極過電位，其中包含在陽極活化極化以及濃度極化、 $\eta_{cathode}$ 為陰極過電位，包含在陰極活化極化以及濃度極化，電池等效電路如圖 2-6 所示，亦可以極化表示之：

$$E_{cell} = E_n - \eta_{act} - \eta_{conc} - \eta_{ohm}$$

其中 η_{act} 為反應動力學造成活化極化， η_{conc} 為質量傳輸造成濃度極化， η_{ohm} 為質子、電子傳輸造成的阻抗所形成的歐姆極化，以下為簡述極化發生的原因：

(1) 活化極化 (activation polarization)：

反應氣體在電極表面與觸媒反應，有吸附、反應、脫離等步驟，其活化極化產生原因為電極正要開始化學反應時所產生的遲鈍現象，與電化學反應速率有關係，當觸媒吸附或者脫離過慢都造成影響，此外，當觸媒暴露比小時，亦即反應氣體與觸媒接觸機率小，電化學反應速率下降，因此將觸媒奈米化增加其接觸表面積、提高暴露比，加速反應速率改善此情況

發生。

(2) 濃度極化 (concentration polarization) :

燃料電池在運作時處於高電流且電流連續狀態下，反應氣體倘若來不及進入電極表面，反應氣體在電極中移動靠著對流與擴散，當電極表面氣體濃度不足，則會發生反應中斷，造成電流衰減，此現象即為濃度極化，因此，增加氣體移動力為改善濃度極化的依據，電極中多孔擴散層為導通氣體進入催化層抵達電極與質子交換膜的表面，在多孔結構設計優良與否決定了氣體是否順利進入的關鍵。

(3) 歐姆極化 (ohmic polarization) :

從燃料極經催化產生氫離子，氫離子在交換膜內的電解質以遷徙 (migration) 的方式移動，離子在移動的過程中即產生了阻抗。電子從外電路抵達陰極從雙極板進入電極與氫離子、氧氣結合成水，從雙極板進入電極時產生了阻抗，這兩種阻抗稱為歐姆阻抗亦可稱歐姆極化。改善歐姆極化現象中，在交換膜內則為增加氫離子穿越電解質層的速率，故交換膜必須盡量薄型化且不可失去原本需求的強度，而在雙極板中則必須提高雙極板的電導率，降低表面電阻。

圖 2-7 為燃料電池 I-V 曲線，隨著電流密度的強弱產生的極化依序為：活化極化、歐姆極化、濃度極化，極化的發生使得電壓下降，電池效率衰弱，而在燃料電池中氣體流量均遵守 flux balance，進入的物質流量與出口的物质流量要相近或相同，而在燃料電池中所有的氣體流量都和電流密度有相關，圖 2-8 為 PEMFC 運作中氣體流量情況，根據 flux balance 可以整理以下關係：

$$\text{Flux 14} = \text{Flux 5} = \text{Flux 1} - \text{Flux 4} = \text{Flux 8} - \text{Flux 13}$$

從 Flux14、Flux5 可看出電流密度和質子流相等，也與氫氣、氧氣淨流量相等，數學化後可寫為：

$$\frac{j}{2F} = \frac{J_{H^+}}{2} = J_{H_2}^A = 2J_{O_2}^C = S_{H_2O}^C$$

式中 j 為電流密度 (A/cm^2)、 F 為法拉第常數 ($96,484 C/mol$)、 J 為

莫耳通量 ($\text{mol/s} \cdot \text{cm}^2$)、 $J_{H_2}^A$ 為氫氣淨流通量、 $J_{O_2}^C$ 為氧氣淨流通量、 $S_{H_2O}^C$ 為陰極水產生率[22]，從公式中可推得 $j=2F \cdot J_{H_2}^A$ 亦可寫成 $j=K \cdot J_{H_2}^A$ ， K 為常數，因此電流密度與氫流通量成正比關係，故增加電流密度亦即增加氫氣淨流通量，但過多的氫氣流量卻使濃度極化發生造成效率降低，因此改善極化現象為燃料電池設計重點之一。

2.3 雙極板的功能需求與現有雙極板之種類

燃料電池發展中，希望未來可運用在實際生活上，在一般的所需求用電，需要數個單電池串聯，因此，在需求上則要達到低成本，符合大眾消費水平、輕薄化，使單電池可以增加串聯數量且組裝上也較為方便。雙極板主要的功能為導入燃料氣體、收集電流，以下為基本需求特性[23]：

(1) 導電性：

當反應氣體在電極中催化釋出電子，經由雙極板收集電流，故要求雙極板有一定的導電度，同時降低接觸電阻減少發熱，也可減少歐姆極化所造成的影響。

(2) 阻氣性：

數個單電池組合時，通入的氫氣、氧氣分別在雙極板兩側流路中流動，阻氣性能差則使部份氫氣或氧氣穿透雙極板合成水，造成燃料氣體浪費，因此雙極板材料不可選用多孔結構。

(3) 機械性質：

電池堆組裝時，將數個單電池串聯起來，以機械挾持的方式組合，螺栓、螺母鎖緊形成一體化，故雙極板需要一定的抗彎、耐衝擊強度來抵抗形變。

(4) 熱性質：

燃料電池在運作時，電化學反應生成熱量，由雙極板將熱排出，此外，運作溫度大約在 $80^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ 左右，在溫度範圍內雙極板不可有重量損失，

亦即有材料向外析出，也不可有熱變形情況發生。


(5) 耐腐蝕性：

電化學反應中生成水，當水與質子交換膜接觸會有酸性物質產出，因此雙極板在排水時接觸酸性物質，故需要耐腐蝕性能。

2.3.1 石墨雙極板

石墨為傳統雙極板材料，石墨材料在導電性、抗腐蝕性優異，被選用當雙極板材料。無孔石墨雙極板由石墨粉與可石墨化樹脂混合經由 2500°C 碳化而得石墨平板，流道以 CNC 加工。石墨主要缺點為質脆組裝不易、流道不易加工，使得生產成本提高，且無法做到薄型化，電池堆體積增大，使用上不易，但是石墨其優異的特性在市場上仍有舉足輕重的地位，因此後續才有替代材料，改善石墨雙極板的缺點。

2.3.2 金屬雙極板



目前金屬雙極板大多使用不銹鋼、鋁、鈦三種金屬材料，金屬雙極板其最大的優點為易於加工大幅降低生產成本、導電性高且厚度可薄至 0.1mm~0.5mm，電池堆輸出電壓及功率得以大幅提升，且金屬機械性質優異，在組裝上耐抗彎抗壓強度[24][25]。但在燃料電池運作中交換膜會發生微量的降解造成生成的水呈現微弱酸性，陰極側則因為金屬氧化膜而增加接觸電阻，降低導電性，陽極側則發生輕微腐蝕[6]，因此，在表面上必須做鍍層處理，解決這類問題發生，金屬雙極板雖然易於成形但後續表面處理實屬不易，且成本提高，通常這方面均列為機密部分。

2.3.3 複合材料雙極板

複合材料雙極板乃由高分子添加導電材料製成，其質輕、可大量生產、成本降低、機械性質佳為優勢，在市場上逐漸被重視，目前成形的方法包含：熱壓成形、射出成形、濕式積層法（wet-lay）方法製成，其中射出成形為快速、可大量化、生產週期短暫，在降低生產成本中佔有優勢。高分子複合材料主要為保留石墨雙極板的優點、彌補其缺點，由於添加不導電

的高分子聚合物，使得複合材料的電阻增大，且作為基質的高分子在燃料電池的工作條件下還會發生降解情況，因此在高分子材料的選用上必須注意其熱性質與化學性質。

2.4 無機粉末/高分子材料混合物的流變特性

粉末與高分子混合物中，高分子扮演著結合劑的角色，將粉末聚合以及增加其流動性以利成形。在粉末射出成形中，粉末間的摩擦力不可過大，所以通常用於射出成形的粉末均為球形，同時球狀粉末堆疊密度高且球形粉末間摩擦力低易與高分子混合，因此材料黏度低，易於使用在射出成形上。目前球形粉末大多以氣噴霧法成形，利用液滴表面張力將形狀結合成球形，球形粉末雖易成形，但卻容易受到外力而使之崩裂，故大多數在使用粉末射出時，加入以水噴霧法成形之不規則形狀粉末，通過不規則形狀增加粉末間機械鎖合（mechanical interlocking）提升成品強度，但不規則粉末會造成不易成形，添加球形與不規則粉末的比例則依照成品所要求的條件。粉末流動性好壞影響粉末進入模穴的快慢，也決定了成形速率，在粉末間摩擦力表示方法之一為測量其安息角（angle of repose），測試裝置可由漏斗自由落下、傾斜容器內、滾動圓筒中等方法，圖 2-9 即為其測試裝置，量測斜面與水平面的角度或傾斜容器內粉末開始運動滑落的角度，亦可稱自由坡度角[26]。

高分子為一連串重複單元經加成聚合化合而成的聚合物，一般高分子材料大致上可分為熱塑性（Thermoplastics）、熱固性（Thermoset）、彈性體（Elastomer）。熱塑性高分子如聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙炔等，可隨著溫度變化改變其型態，在受熱後，分子鍊間獲得能量產生相互移動，使塑料軟化並能流動成形，凝固後加溫又可再熔化，在液固之間可逆的變化屬於物理變化；熱固性高分子如酚甲醛、環氧樹脂等，分子鍊長鍊狀排列，加溫後分子鍊交錯糾結使材料堅硬，但一經固化後再也無法回復融熔狀態，顯示出所謂的非可逆變化，是分子構造發生化學變化所致；彈性體如橡膠，橡膠又可以分為天然橡膠和合成橡膠，具有高彈性的高分子化合物或混合物的總稱，分子鍊呈現網狀結構，分子鍊雖長仍具有高度可彎曲性、可恢

復性[27]。高分子隨著分子排列不同，又可分為不定形（Amorphous）與結晶形（Crystalline）。前者的分子鏈結呈現不規律排列，具有玻璃轉換溫度（Glass Temperature Transition），低於此溫度時，不定形高分子呈現堅硬而脆的玻璃態（Glass state）；當溫度提升，大於玻璃轉換溫度時，分子鏈脫離束縛，開始自由活動，此時不定形高分子開始從玻璃態轉化成橡膠態（Rubbery state），呈現熔融可流動性。而結晶形高分子因為排列較為規律，具有較強的結晶性質，其材料機械性質也因而較為提升，但因為其結晶結構故流動性較不定型高分子差，所以在玻璃轉換溫度尚未能溶解結晶形高分子，直到溫度上升至熔融溫度（Melt Temperature）後，才可使這類物質呈現熔融狀態，故結晶性高分子也有玻璃轉換溫度點，只是因為其性質使其不明顯，圖 2-10 為高分子升溫所演變的型態。

粉末射出成形中，高分子扮演著黏合劑與助流劑，理想的結合劑，包含以下條件[28]：

1. 材料及流動特性

- (1) 吸濕性及揮發性低（less-hygroscopic & less-volatile）。
- (2) 分子鏈短，無分子配向問題。
- (3) 低熱膨脹係數及高熱傳導係數。
- (4) 黏度低及流動性佳，通常在玻璃轉移溫度以上便能產生適當的成形黏度，且黏度不隨溫度劇烈變化。
- (5) 冷卻後，成品仍然保持一定強度。

2. 與粉體的交互作用

- (1) 與粉體具有低接觸角，增進粉體與高分子間的潤濕效果，以利粉體與粉體間吸附性良好。
- (2) 混練及成形時，能維持一定品質。
- (3) 與其他混合物相容性佳。

粉末與高分子混合體的流變特性中，影響流變行為的主要因素為剪應變率（shear rate）、隨溫度而改變的黏度值（viscosity）、融熔後的彈性值（elasticity），高分子流體以黏度來區別可分為牛頓流體（Newtonian fluid）、擬塑性流體（pseudoplastic fluid）、膨脹流體（dilatant fluid）... 等等，在牛

頓流體中，其黏度為一常數，不隨著時間變化而有所改變，其剪應力與剪應變率呈線性關係；擬塑性流體中，其黏度值隨剪應變率增加而有下降的趨勢；膨脹流體定義為外力作用會使的溶在液體中的顆粒,原本彼此間存在著液體,因為有潤滑作用,所以能自由流動,而當作用力存在時,會導致顆粒間的液體流失,因而黏度增加,流動性變差，其黏度隨著剪切速率或剪切應力的增大而升高；而擬塑性流體與膨脹流體均歸屬於非牛頓流體的範疇內，非牛頓流體中，剪應力與剪應變率成非線性關係，也就是黏度為非定值，一般熱塑性高分子融熔狀態下均屬於非牛頓流體。

粉末射出成形，其流變行為與流變特性大致歸類於非牛頓流體、擬塑性流體之間。Power Law equation 可用來描述黏性流體的剪應力與剪應變率間的關係：

$$\tau = K \dot{\gamma}^n \text{ 或 } \eta = K \dot{\gamma}^{n-1}$$

其中 τ 、 $\dot{\gamma}$ 、 η 分別為剪應力與剪應變率以及黏度， K 為黏度常數， n 為不同黏性流體的流動指標，擬塑性流體的 $n < 1$ 、牛頓流體的 $n = 1$ 、膨脹流體的 $n > 1$ 。黏度為剪應力/剪應變率的比值，代表流體對於流動抵抗指標，當剪應變率增加時，黏度漸漸減小，此為高分子剪稀薄特性，亦即為 $n < 1$ 之擬塑性流體，在低剪應變率時，高分子鏈已隨機方式交纏在一起，使分子間相對運動變的不容易，增加材料黏度，此時黏度大流動性差；剪應變率高時，高分子分子鏈作直線、絞纏解開的運動，分子鏈排列呈現規則性排列，對於流動抵抗力較小，因此黏度較低。黏度可用自由體積來定義，一般自由體積為真實體積與分子緊密堆積而不能運動的體積之差值，自由體積越大越易流動。在溫度的影響下，由於熱膨脹使得自由體積越大，亦即黏度降低流動性提升，而在壓力的影響下，由於流動時產生的發熱情形與壓力增加的黏度變化相當，因此大部分都以溫度作為黏度變化的依據 [29]。

高分子熔融塑料流入模穴後，受到模穴的冷卻作用，與模穴表面接觸部分，開始冷卻固化，形成一層固化層（frozen layer），亦可稱皮膚層，此固化層在澆口位置處較薄，其後則維持固定厚度，此乃與接觸冷模壁面積熱交換作用影響有關。熔融高分子流動中，接觸冷模壁冷卻影響產生固化

層，由於流動時熔融高分子與固化層剪切作用，產生剪切熱（shear heating）使得新生的熱等於散掉的熱時，固化層就不再增加厚度。在分子流動中，由於在模壁側形成固化層，致使後來的高溫材料流至前端時，朝模壁兩側移動，形成像噴泉的現象，圖 2-11 即為噴泉流以及皮膚層示意圖。

熔融高分子流動時，因受噴泉效應與剪切力的作用，分子鏈會延流動方向排列，此稱為分子配向，配向的程度取決於料溫，模溫，射出速度等，影響成形品橫向及縱向方向之收縮率，也是變形翹曲的因素之一，同時也使成形品各有不同程度的方向性，改變不同方向的性質。分子配向可分為 1. 充填、保壓階段，為射料流動所產生的高剪應力以及保壓形成的流動應力 2. 熱應力，為冷卻不均勻導致收縮、密度變化不均而產生[30]。殘留應力會導致成品翹曲變形，可透過成形參數設定去降低成品成形時的成功率。

2.5 高分子導電理論

一般高分子材料其阻抗約 $10^{12} \Omega\text{-cm}$ ，為電的絕緣體，在添加導電材料中，以形成最佳導電網路為主，因此需求較高長寬比的導電材料，但卻因此使得流動性變差，填充不易完全，添加高分子材料使複合材料流動性提升，增加成品完成性，添加的比例控制為影響導電性的關鍵。當添加的導電材料達到一定比例時，複合材料導電性獲得明顯提升，此為展透理論（Percolation Theory）。

展透理論，可解釋為從系統一端穿越至另一端，當密度達到一臨界值時，滲透物突然能夠從媒介一端達到另一端，展透理論中以展透閾值（Percolation Threshold）為主要的現象，在複合材料導電過程中，隨著導電材料含量增加，使導電率漸漸增大。當導電材料比例到達臨界體積百分率時，電子可穿越材料貫穿導電網路使導電性大幅提升，此臨界值即為展透閾值。超越導電門檻時，多餘的導電材使得導電效果增加緩慢，反而達不到最佳效果。展透閾值不僅與導電材料種類有關，材料的幾何形狀、長寬比、尺寸大小有關，材料的長寬比越大越能形成較佳的內部導電網路、尺寸越小堆積越密集使導電網路形成連續性，因此展透閾值越低。低展透閾值亦即可用較低比例導電材料使複合材料轉變成導電材料，這樣除了降低

成本，也可避免因脆性導電材料比例過大造成成品機械性能下降。

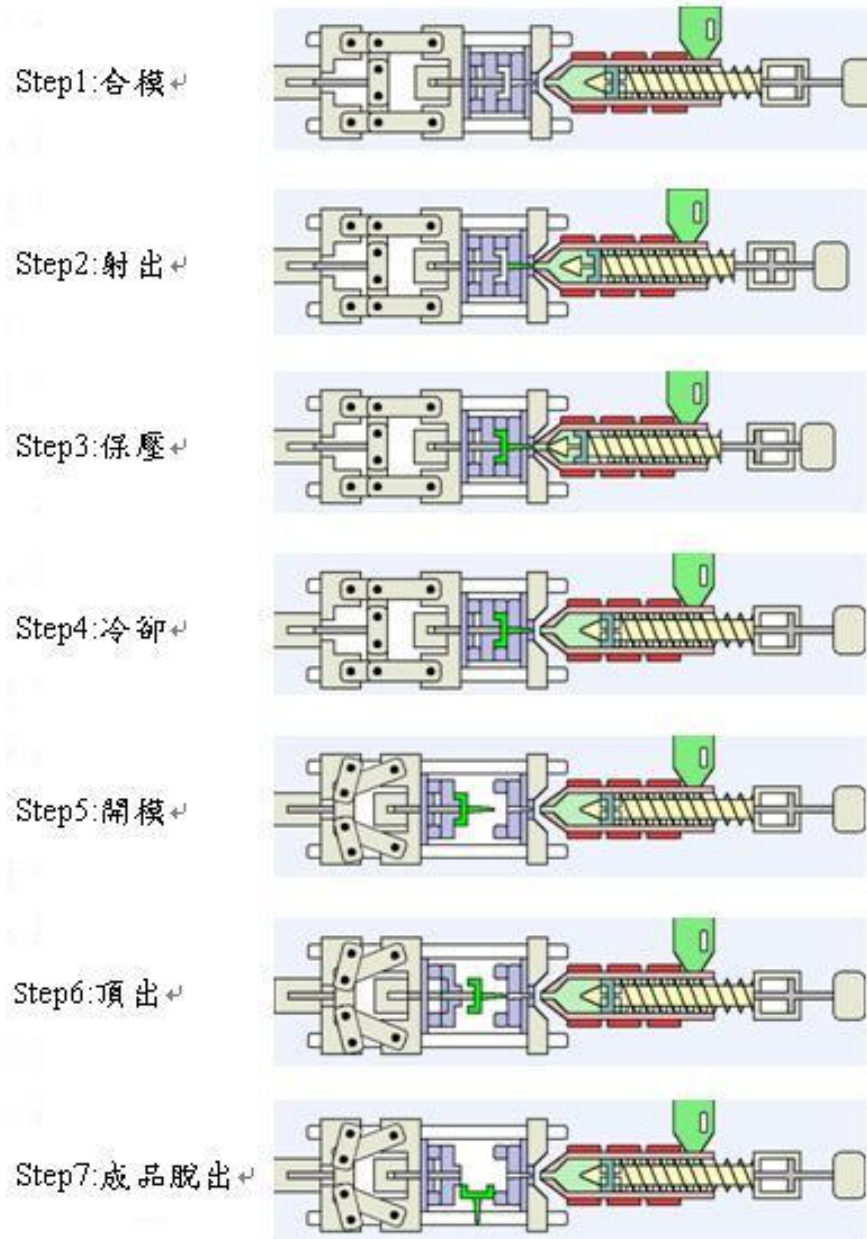


圖 2-1 射出成形流程示意圖

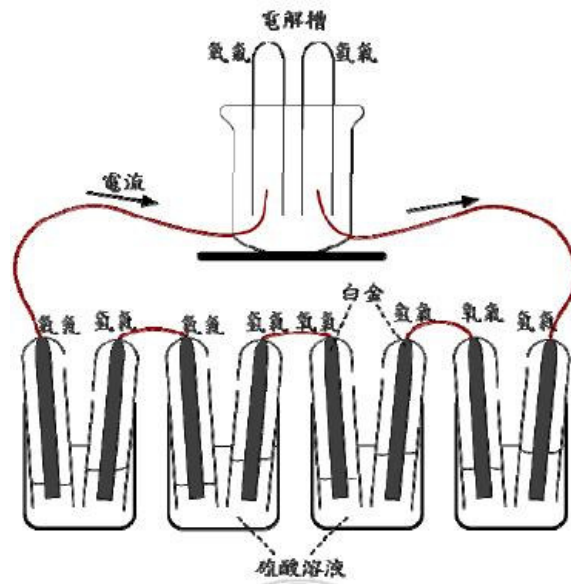


圖 2-2 Grove 燃料電池

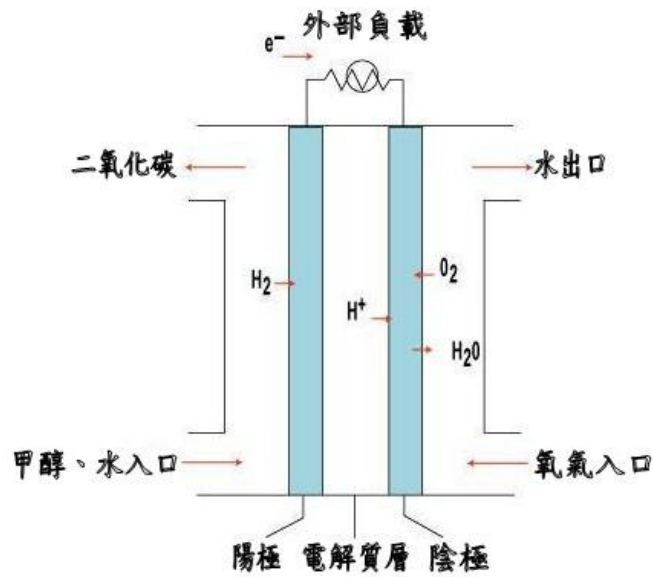


圖 2-3 甲醇燃料電池

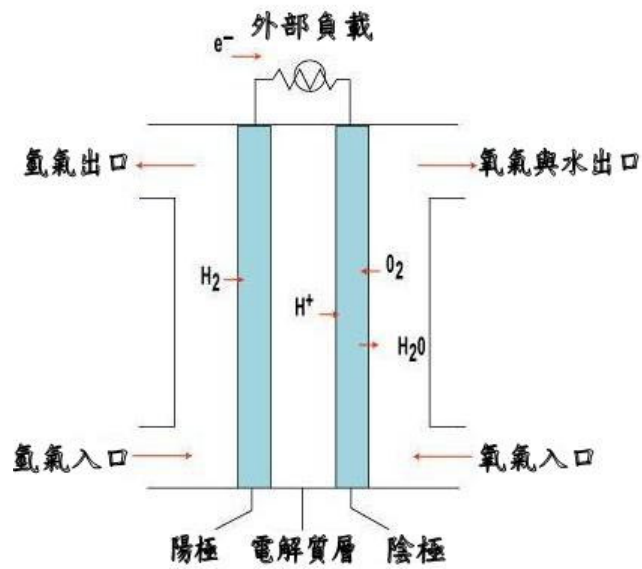


圖 2-4 質子交換膜燃料電池

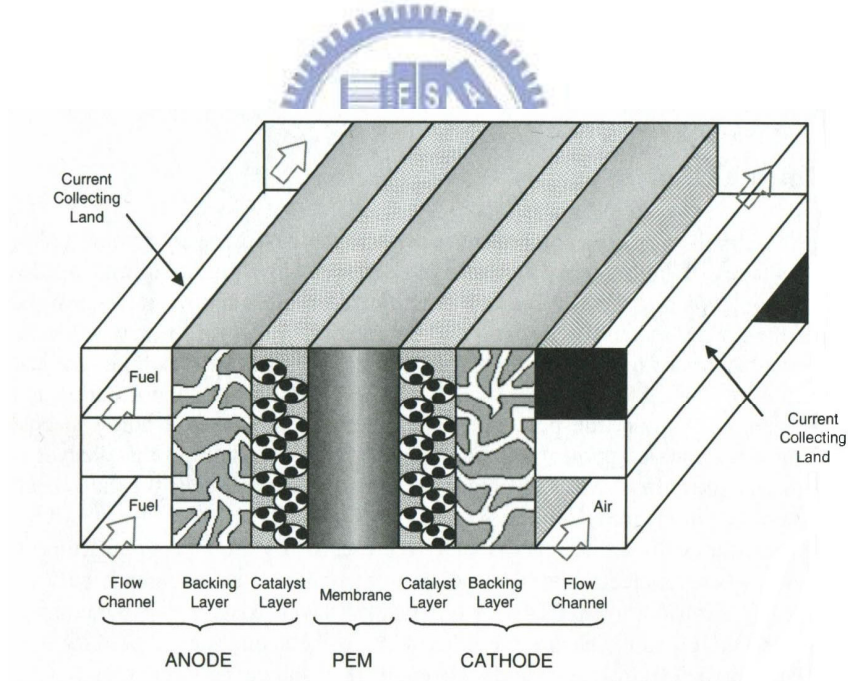


圖 2-5 質子交換膜基本構造[22]

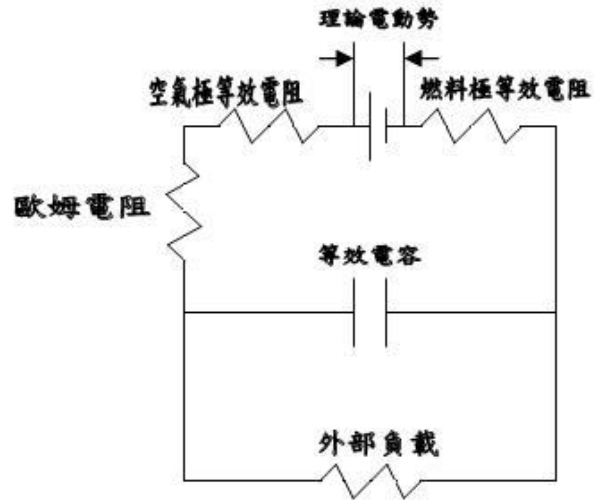


圖 2-6 質子交換膜燃料電池等效電路

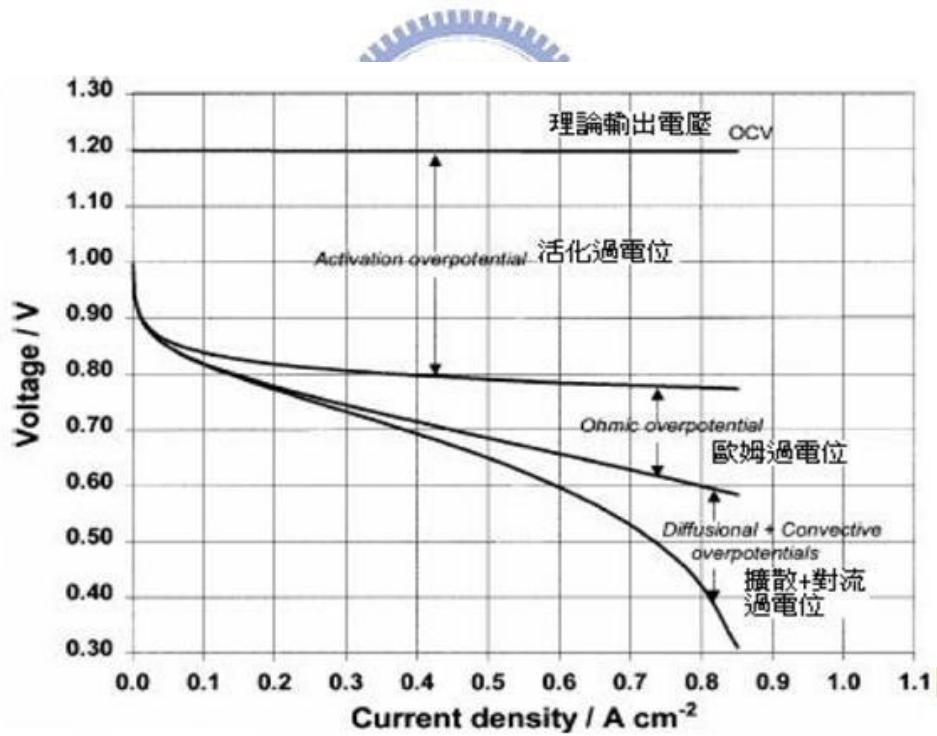


圖 2-7 為燃料電池 I-V 曲線

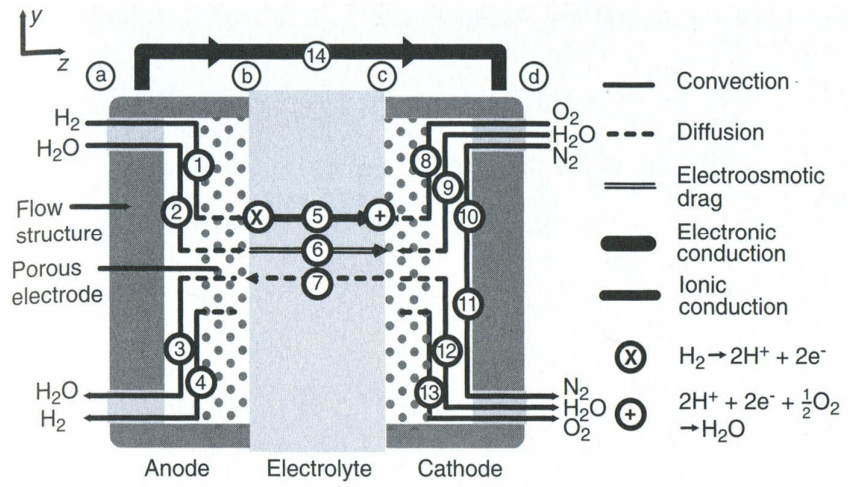
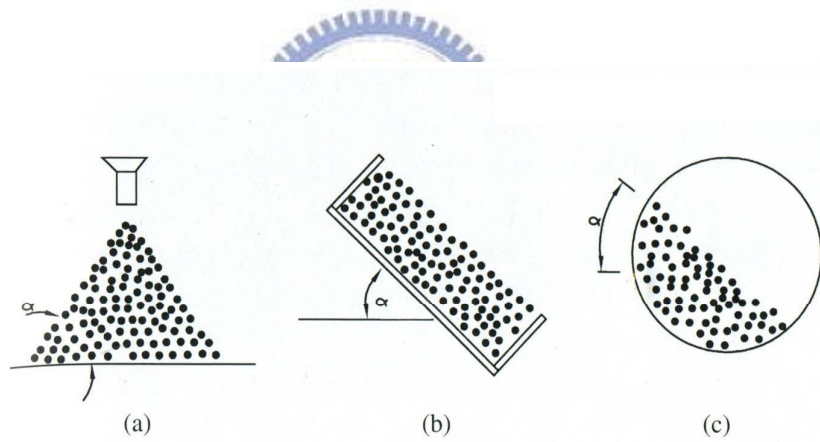


圖 2-8 PEMFC 氣體流量情況[22]



安息角之測試法(a)水平面與堆積粉末斜面間之夾角，(b)(c)粉末開始滑落時之角度

圖 2-9 安息角測試方法示意圖[26]

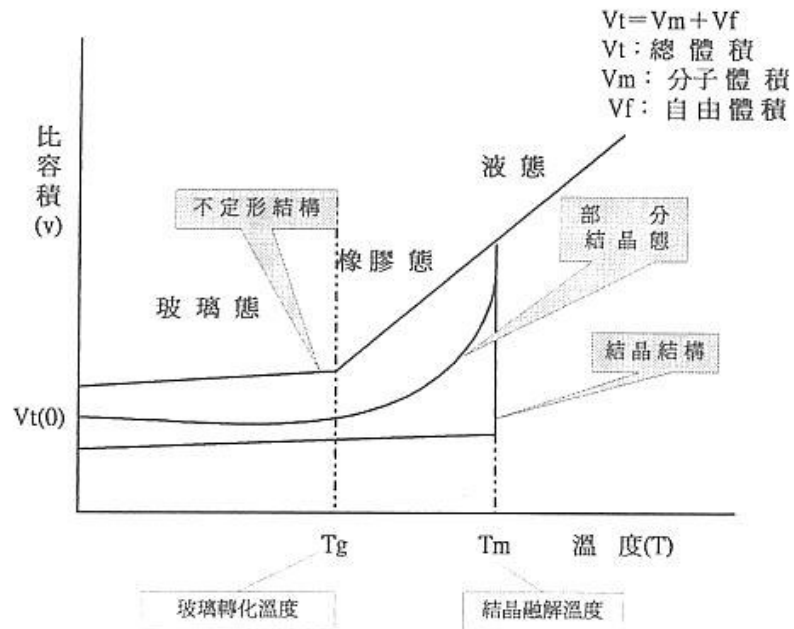


圖 2-10 高分子相變現象圖



噴泉流動與皮膚層

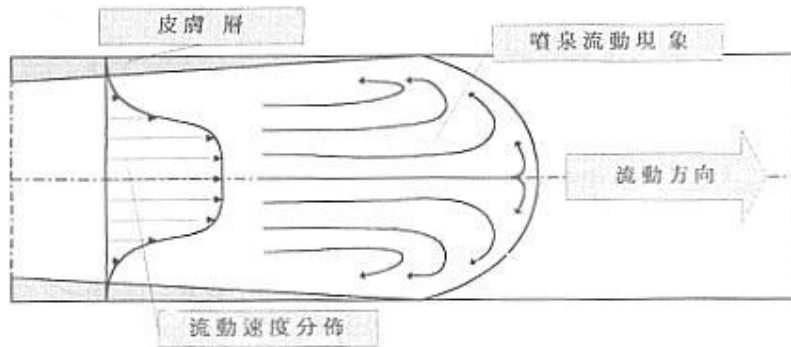


圖 2-11 噴泉流以及皮膚層示意圖

表 2-1 各類氣體理論效率以及理論電動勢

燃料	反應	理論電動勢[V]	理論效率[%]
氫氣	$\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$	1.23	83
甲醇	$\text{CH}_3\text{OH} + \frac{3}{2}\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1.21	97
一氧化碳	$\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{CO}_2$	1.33	91
碳	$\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$	1.02	100
氨水	$\text{NH}_3 + \frac{4}{3}\text{O}_2 = \frac{3}{2}\text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{N}_2$	1.17	89
肼	$\text{N}_2\text{H}_4 + \text{O}_2 = \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1.61	100
甲烷	$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1.06	92
二甲基乙醇	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O} + 3\text{O}_2 = 2\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	1.20	95



第三章 雙極板射出成形之實驗規劃

3.1 實驗目的與規劃

射出成形可提供大量製造，縮短成形時間，降低成本。粉末射出成形中，需考量粉末流動性能以及成品完整充填行為，加上成形品可能因不均勻的收縮導致翹曲等變形，因此在成形參數的控制上需要多加嘗試調整。而粉末與高分子比例決定導電性能，過與不及都將影響最終性能。本實驗目的在於尋求最佳比例配方以達到最高導電性能的雙極板，在導電材料的選用上以多種配方加以調配比例，展現各類材料特性，以期達到需求條件。

在實驗初期，以主要導電材料與高分子混練，增加其潤濕性、相容性，其後以固定比例高分子充填物，增加粉末流動性能。此外，添加額外增加導電性能以及機械性能的小比例材料試圖改善單種導電材料的不足。在射出成形階段，以不同射出溫度、射出壓力、保壓時間搭配模具溫度以及冷卻時間長短來探討成形品缺陷，找出最佳成形參數設定。完成品後續測試如：導電性、熱分析、抗腐蝕性等，判定雙極板性能條件，圖 3-1 為實驗流程圖。



3.2 實驗材料與實驗裝置

3.2.1 實驗材料

本實驗選用材料為高長寬比、奈米尺寸等級、流動性佳等特性，其主要的導電材料為具有較高長寬比之石墨粉，而流動性高分子選用流動性高、機械性質優良者。由於高分子比例過高會導致材料導電性下降，因此，本實驗高分子比例介於 25~30 vol.%，其餘作為補充材料為奈米級高導電碳黑粉末，碳黑粉末作為連通導電網路的橋樑，比例控制上約為 5~10 vol.%。以下為各材料特性表：

石 墨 粉：石墨主要為碳所組成，是一種具有耐高溫、導電、導熱、潤滑、抗腐蝕等性能的非金屬材料，其粒度越小，黏著力越強越可附著在其他材料表面，本實驗採用偉昌碳素有限公司生產之人造石墨粉，其成分比例如下列表：

固定碳	99.7 %	Bulk density	0.55 g/cm ³
揮發分	0.2 %	Real density	2.02 g/cm ³
灰分	0.1 %	Moisture weight	< 1.0 %
硫磺	0.01 %	Ash value weight	< 1.0 g/cm ³
水分	0.5 %	粒度	10 um

碳黑粉末：碳黑粉末在其內扮演細微充填物的角色，需要奈米粒徑等級以達成最優良效果。本實驗採用永朕材料股份有限公司生產之 QF-PHG-1P 奈米導電碳黑，以下為材料性質列表：

吸碘值	253 g/lg	硬度	59 MPa
平均粒徑	35 nm	密度	273 g/l
吸油值	174 cc/100g	比電阻	0.26 Ω·cm
拉伸強度	19.9 MPa	揮發份含量	1.5 %

高分子材料：本實驗採用奇美實業生產之聚碳酸酯 PC-122，其流動率高，主要用途在複雜物件以及薄型產品，以下為材料性質表：

抗張強度	630 Kg/cm ²	介電常數	2.95
彎曲強度	920 Kg/cm ²	吸水率	0.2 %
比重	1.20	軟化點	149 °C
流動係數	22 g/10min	成型收縮率	0.5-0.7 %
壓縮強度	780 Kg/cm ²	熱變形溫度	136 °C
熱傳導率	0.2 W/m°C	體積電阻率	3·10 ¹⁶ Ω·cm

3.2.2 實驗設備

射出成形機：震雄機械股份有限公司製，型號 SM-150，如圖 3-2，其主要規格：最大鎖模力 150 ton、液壓直壓式鎖模、最大射出量為 283cm³、最大射出壓 1580 Kgf/cm²、油泵動力 18.5 kw。其詳細規格如表 3-1。

烘料機：志聖工業製，型號為 SMO-3，如圖 3-3，其詳細規格如表 3-2。

模溫機：信易電熱機械製，油水兩用式模溫控制機，型號為 STM-120，如圖 3-4，其詳細規格如表 3-3。

模具設計：射出成形實驗中所使用的模具，其注澆口以及模板由陳俊豪學長設計，而後經由博士班安超群學長修改為可置換模仁，本實驗則設計新模仁，為一模兩穴，其設計尺寸為 50*50mm、肋厚度 2mm、溝槽深 0.5mm 之雙極板，模穴、流道、澆口、頂出銷為新設計符合實驗所需求，修改公模板、承板、上頂針板以利頂出銷運作。

混練機：利拿密練機，型號為 KD-3-10，雙螺桿混練式，全容量、工作容量分別為 8 Liters、3 Liters，電熱片加熱方式以及冷卻水循環，同時以電磁閥控制加壓，詳細規格如表 3-4。

光學顯微鏡：ZEISS 製，型號 Axioskop 40，目鏡倍率 10X，物鏡倍率有 5X、10X、20X、50X、100X，並配備偏光鏡、補償板、CCD 影像擷取系統，如圖 3-5。

電子顯微鏡：由國家奈米元件實驗室提供之冷場發射掃描式電子顯微鏡，機型：HITACHI S-4000，電壓：Vacc (Accelerating voltage): 0.5 ~ 30 kV、Vext (Emission extracting voltage): 0 ~ 6.5 kV，放大倍率：20 ~ 300,000 倍，解析度：1.5 nm at 25 keV。

四點探針：本校奈米中心設備，型號：NAPSON RT-7，可測之最大值 < 400 仟歐姆/square，如圖 3-6。

硬度計：日本 TECLOCK 公司所生產的 GS-702G 之硬度計，以 ASTM D 2240 做為測試規範。

熱重分析儀：本實驗委託本校材料系分析，使用 TA Instruments 製造之機台，型號：TGA Q500。可分析材料分解溫度、分解速率以及熱穩定性，判定成品所能承受之最高溫度。


恆電位儀：實驗儀器為 Jiehan 5600 electrochemical workstation，由本校材料系吳樸偉教授實驗室提供與指導，如圖 3-7。

3.3 雙極板功能性量測

3.3.1 導電性量測

雙極板主要功能為收集電流，因此其電導度以及平面電阻有一定條件需求，美國能源局（Department of Energy, DoE）公佈雙極板電導度必須在 $100\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ [7] 以上。本實驗中量測電導性使用奈米中心提供之四點探針做為使用儀器，以下介紹四點探針量測方法：

四點探針主要測量成品片電阻，其四個探針中，兩個探針施以固定電流，另外兩個探針則只需測量電壓差值，即可測得片電阻。片電阻從線電阻演變而來，線電阻其定義為下：


$$R = \rho \frac{l}{A}$$

其中 R 、 ρ 、 l 、 A 分別為電阻、電阻率、長度、單位截面積，當導線寬為 W 、厚度為 t 、長度為 L ，則可改寫為：

$$R = \frac{\rho L}{Wt}$$

若試片為長寬相等的正方形試片，則可改寫為：

$$R = \frac{\rho}{t}$$

測試出來的數值為電阻，即可求出電阻率，其單位為 $\Omega \cdot \text{cm}$ ，電導率為 $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ，西門子 S 為 Ω^{-1} ，可得電阻率與電導率互為倒數，即可得到電導率數值。

3.3.2 硬度測試

燃料電池是由數個單電池堆組合而成，經由機械方式夾持組合，因此作為單電池中主要支撐結構的雙極板，在硬度方面的表現必須要有一定的成效，本實驗中以日本 TECLOCK 公司所生產的 GS-702G 雙指針型硬度計，採用 ASTM D 2240 規範作為準則，適用於硬質橡膠或者改質過硬度強化的高分子材料，容許誤差在 ± 0.45 之內，測針形狀為尖徑 R 0.1、 30° 圓錐狀，荷重值介於 0-44483 mN 之間。

3.3.3 熱性質分析

本實驗使用熱重分析儀 (Thermogravimetric Analysis) 執行熱性質分析，主要用於量測材料在特定溫度條件下的重量變化儀器，其主要原理為將樣品置於一個可升溫、降溫或恆溫的加熱爐中，通入固定的氣體下，當溫度上升至複合材料中某一材料成分的蒸發溫度、裂解溫度、氧化溫度時，樣品會因為蒸發、裂解、氧化而造成重量的損失，再依據重量變化的溫度、重量差異，判定材料的裂解溫度、熱穩定性、成分比例等特性。雙極板中運作溫度為 $80\sim 100^\circ\text{C}$ ，在此溫度以上材料中不可有裂解的情形發生，以免污染電池本體以及質子交換膜，造成燃料電池性能衰退甚至損毀，故以熱重分析儀判定材料最低裂解溫度。

3.3.4 耐腐蝕性測試

質子交換膜燃料電池在長時間運作之下，交換膜會發生微量的降解，釋出陽離子，如 SO_3^- 、 HSO_4^- 等使電化學反應所生成的水呈微弱酸性，使雙極板發生輕微腐蝕現象，因此雙極板必須具備一定的抗腐蝕能力，而腐蝕電流可代表腐蝕速率，因此美國能源局公佈雙極板所測的之腐蝕電流必須小於 $16\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。在腐蝕速率測試方法中，常見的有恆電位 (potentiostatic)、動電位 (potentiodynamic) 極化法，本實驗以動電位極化法做為腐蝕性測試方法，圖 3-8 為分析示意圖。儀器架設包含：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)。其中工作電極為欲測量的試片，參考電極為試

片在目前環境下的電位，輔助電極則與試片形成迴路，在實驗的過程中由恆電位儀控制輸出電流、電壓大小。由恆電位儀紀錄電位值、電流值之變化情形可得極化曲線，曲線可分為陰極極化曲線以及陽極極化曲線，在兩條曲線交點處為腐蝕電位 (E_{corr})，縱軸為電位，橫軸為電流密度的對數。腐蝕電流 (I_{corr}) 的求法可分為塔弗外插法 (Tafel extrapolation)、線性極化法 (Linear polarization)。本實驗以塔弗外插法為主，塔弗外插法在腐蝕電位 $\pm 50\text{mv}$ 附近，有一線性區域，稱塔弗直線區，陰、陽極極化曲線的塔弗直線區延伸線交點，其對應至橫軸即為腐蝕電流[31]。

3.4 電腦輔助軟體

CAD/CAE(Computer-aided Design / Computer aided Manufacturing)乃應用於產品的開發、設計、分析與製造，是近代工業提升競爭力與節省成本的主要方法之一。CAE 的分析軟體應用在塑膠射出成形之模擬，可以提供設計者相當多的資訊，節省時間外也可準確的分析和預測成品在製造過程中會面臨的困難。本實驗利用中原大學陳夏宗老師實驗室之 CAE 模流分析軟體 Moldflow Plastics Insight 進行模流分析。MPI 能模擬塑料成形時模穴內的充填、保壓和冷卻的過程，且其內建資料庫完整，包括熱塑性與熱固性塑膠、冷卻液、模具材料和射出機台的詳細資料。

模擬步驟可分為如下部分：

1. 建模

利用市面上常用的 3D CAD 繪圖軟體先行建構所設計的塑件實體模型。

2. 轉檔並匯入 Moldflow 軟體

將實體模型轉換成 Moldflow 軟體所能接受的模型格式(如 STL、IGES、STEP...等)。

3. 產生 Mesh 網格

對實體模型產生三角形網格元素，由 MPI 內建的工具檢查分割網格的品質，並利用 mesh tool 進行修補改善網格的工作，網格切分越細越密其分析之結果最接近真實製程。

4. 選擇射出模態與分析模組

針對不同射出成形的的方法，選擇所需的射出模態，並選擇所要模流分析的模組。

5. 選擇材料

Moldflow Plastics Insight 軟體有內建塑膠材料的資料庫，也可自行匯入所需塑膠材料的性質。

6. 設定流道系統

進行澆口、橫流道、豎澆道的形式、位置與大小設定，並設置冷卻水管。

7. 設定加工條件

設定射出成形加工的條件，如模溫、料溫、充填速率、保壓壓力、冷卻時間、轉壓點....等設定值。

8. 進行分析並產生結果報告

以上述所輸入的條件開始進行分析，分析完成後可針對分析的結果(如壓力分佈、溫度分佈、翹曲變形....等)再來進行調整修正參數。



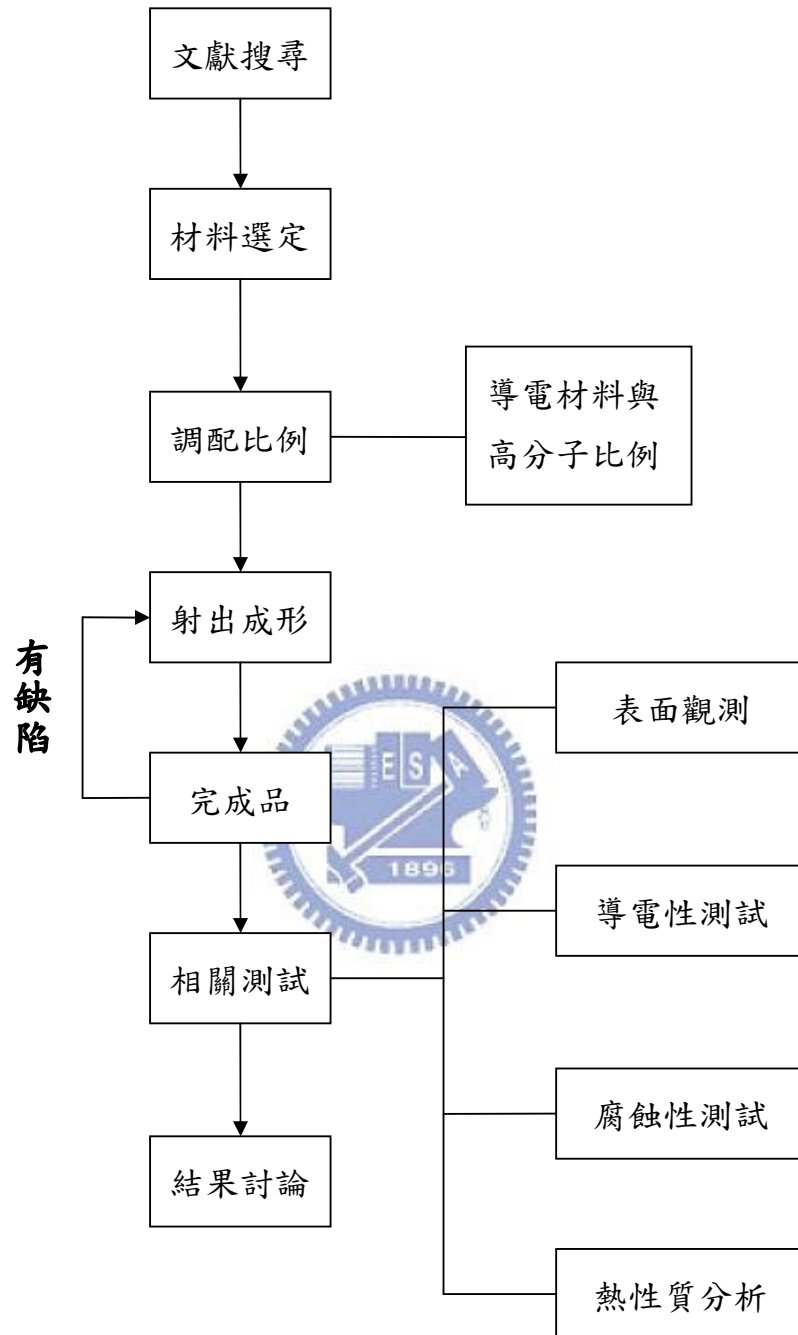


圖 3-1 實驗規劃流程圖

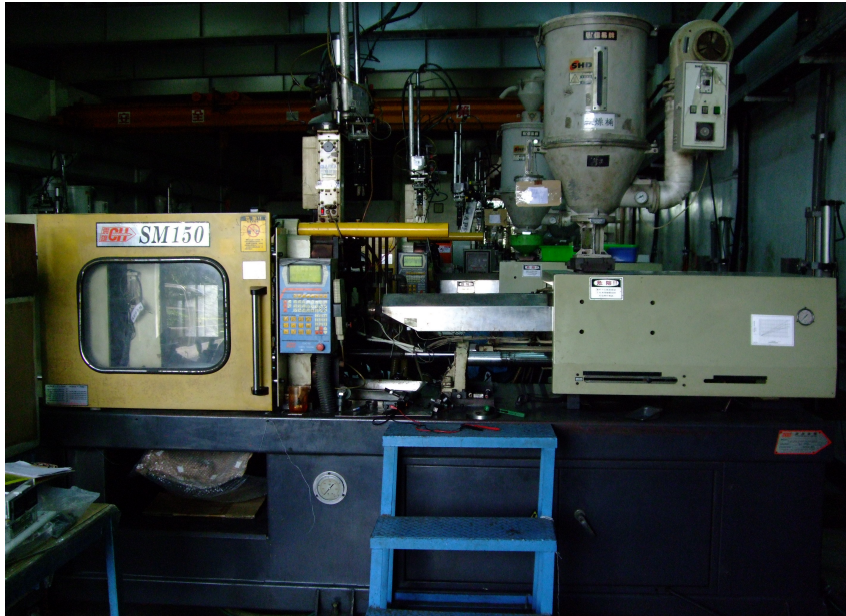


圖 3-2 射出成形機



圖 3-3 烘料機



圖 3-4 模溫機



圖 3-5 光學顯微鏡



圖 3-6 四點探針



圖 3-7 恆電位儀

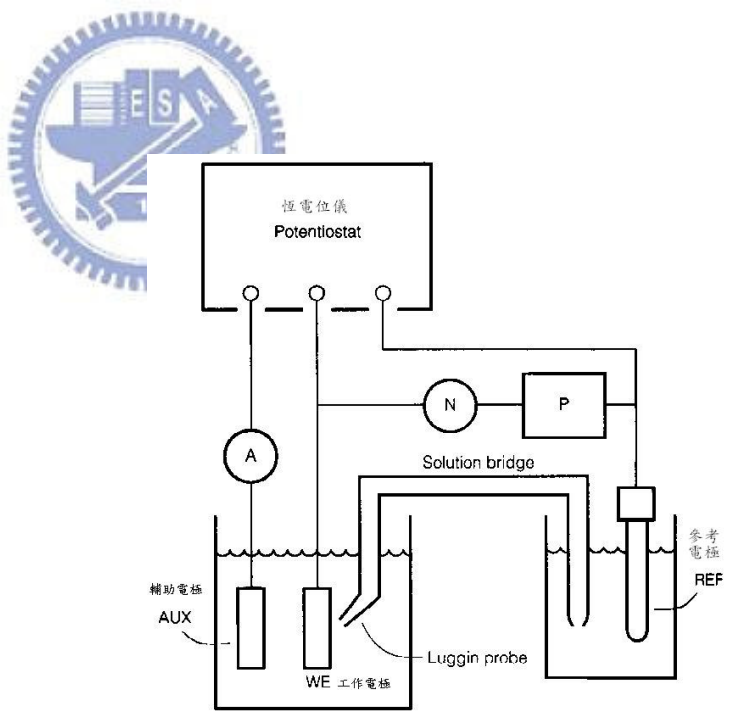


圖 3-8 恆電位儀測試裝置示意圖

表 3-1 射出成形機規格

型號		SM-150
射膠系統		
理論容積	cm ³	283
射膠量	oz	9.2
(硬膠)	G	260
螺桿直徑	mm	46
射膠壓力	Kgf/cm ²	1580
射出率	Cm ³ /sec	104.8
螺桿行程	mm	170
螺桿轉速	rpm	0-170
塑化能力	g/sec	21.4
鎖模系統		
鎖模力	ton	150
開模行程	mm	350
板模最大距離	mm	800
容積量	mm	160-450
連接柱內距	mm × mm	425 × 425
模板尺寸	mm × mm	640 × 640
油壓頂針	ton × mm	3 × 100
動力系統		
油泵動力	kw(Hp)	18.5(25)
電熱量	Kw	10.0
系統壓力	Kgf/cm ²	175
油箱容量	Liter	200
其他		
機器尺寸	L × W × H(m)	4.8 × 1.3 × 1.6
機器重量	ton	4.4

表 3-2 烘料機規格

型號	SMO-3
外部尺寸 W × D × H (cm)	103 × 71 × 155
內部尺寸 W × D × H (cm)	60 × 50 × 90
電力	6 KVA
層架	9
電流	27 A
溫度	Max 200℃

表 3-3 模溫控制機規格

機型	STM-120	
最高溫度	油水兩用式，水式 95℃，油式 160℃	
電熱	Kw	4.5
泵浦功率	Kw	0.5
泵浦最大流量	L/min	40
泵浦最大壓力	Bar	3.5
冷卻方式	間接冷卻 Indirect cooling	
模具接頭	Lnch	3/8"(4 × 2)
外型尺寸 W×L×H	mm	260×670×620
重量	kg	65

表 3-4 強力加壓利拿式密練機

機型	KD-3-10
外觀尺寸 L × W × H(mm)	1120×1050×2300
機台重量	1500Kgs
攪拌軸轉速	前軸：0-45 rpm 後軸：0-36 rpm
主空壓缸尺寸	100mmφ X 410mm S.T.
入料方式	人工前投料
混合槽倒料方式	人工掀側壁，油壓開混合槽
攪拌軸防漏	KD 式機械軸封電木，自潤乾式
主電源	220 VAC/60Hz/3 Phase
主馬達	10 HP AC 馬達 + 變頻器
感溫棒	K type，由混合槽底部插入



第四章 射出成形之成品成形履歷與分析探討

4.1 射出成形之成形履歷

高比例充填石墨與高分子混合材料以射出成形的方式成形有一定程度的困難度，石墨與高分子之間互相結合性並不佳，以機械方式進行粉末分散以及與高分子結合成效有限且混合材料中並未加入偶合劑。因此，在射出成形時的參數以完全成形為前提下進行設定。材料的混合比例如表 4-1 所示，在 4G1CB 的設定參數中，初始設定以料管溫度 300°C、射出壓力在 877.78 kgf/cm²、模溫 100°C 下進行射出。射出品均為短射，無法完整射出且螺桿進料不易，以設定的料管溫度下，螺桿無法連續性的供料，使成品成形完整性不穩定。其後提高料管溫度至 310°C、射出壓力 1197 kgf/cm²、模溫 105°C，射出成形品可完整的成形。而在 7G3CB 中，其粉末比例較低，材料流動性較佳，在材料混鍊時，也較 4G1CB 容易，且成形的過程中均順利成形，最佳成形參數為：料管溫度 310°C、射出壓力 1117.2 kgf/cm²、模溫 115°C，成形週期約 22 sec，其餘詳細設定條件如表 4-2 所示。

4.2 成形品之內部結構

觀測成形品內部的結構，以光學顯微鏡以及掃描式電子顯微鏡去做試片切片觀察，由於試片兩面分別為垂直流道與平行流道之肋條，在公模側為平行流道方向，而在母模側則為垂直流道方向。因此在試片觀察上分垂直與平行兩個方向，分別對於這兩種方向去做討論。光學顯微鏡觀察試片縱剖面材料分佈情況，掃描式電子顯微鏡則將試片縱剖，觀測材料內部孔洞與流動情形，同時與光學顯微鏡所觀測之情形作相呼應的討論。

4.2.1 光學顯微鏡觀測結果

由於在切片時難以將成形試片斷面切以平整，而在 4G1CB 的不平整切面中，難以找到完整平面，但在 OM 觀察結果下，與 7G3CB 均類似，而在 7G3CB 斷面有切至完整斷面，因此以下觀察試片，以 7G3CB 為主要。以順著流道方向做斷面的觀察，斷面方向如圖 4-1 所示，結果發現在公模側材料

流動情形為平行且層次明顯，如圖 4-2 所示，且在中間層與母模側之間尚有分層的現象發生，以垂直流道方向作斷面觀察，亦可發現如圖 4-2 之結構，但較不明顯。將此流動方向剖面以前、中、後段同時每段又分平行肋、中間層、垂直肋三塊區域進行觀察。在平行肋前、中的位置均可發現材料因剪切作用力的影響導致材料產生層流，且有兩相分離的情況發生，圖 4-3(a) 乃此範圍內 500 倍放大圖。而在平行肋的末端位置，受到剪切作用力影響較為小，因此兩相分離的情況越明顯，圖 4-3 (b) 即為平行肋末端流動的情況，圖中顏色較淺的地方推測為聚碳酸酯部份，較深處則為石墨與碳黑混合的區域。而在中間層的前、中、後位置亦可明顯的看出，越接近澆口處，材料分相情況較為趨緩，且到中、後區域團聚的現象越密集的發生，使得材料相分離情形更為嚴重，由於材料內石墨與碳黑粒徑皆小，因此彼此間凡得瓦力以及靜電力讓聚集現象更趨於顯著，圖 4-4 即為中間層材料流動情況。而在與流道垂直的垂直肋位置，由於流動時高低差造成流體質點動量比黏滯力大，流體無法保持層流的狀態，開始產生一些不規則漫散混合的紊流，在前端近澆口處尚可看出流動的痕跡，而在中、後的位置則幾乎看不出材料流動剪切作用的影響且材料分離相越遠離澆口越嚴重，圖 4-5 為垂直肋縱向剖面流動情況。由以上觀測結果發現，模穴內存在層流、紊流的情形，在中、後的位置剪切作用力的影響趨近平緩。材料在混鍊時即以機械方式強制混鍊且不額外添加界面偶合劑，因此材料在後段流動時，當剪切作用力逐漸消失時，材料受到高溫狀態下，使材料間產生分離，此為材料間結合性並不如預期的好所導致，且團聚現象使得此現象更明顯。

4.2.2 SEM 觀測結果

以 SEM 觀察縱向剖面方向發現，圖 4-2 光學顯微鏡下的全圖形貌下，材料內部因流動而產生剪切作用力所造成的層流，在靠近垂直流道與中間區域接軌處，以肉眼即可觀察到有一明顯的流痕在縱剖面處，而使用 SEM 觀察更可清楚的發現此處因受到兩側剪切作用力的差異而產生此現象的情形發生，圖 4-6 為 SEM 觀測情形。且流體流經垂直肋時，因流動產生的紊流而使得剪切作用力下降，導致此流痕有高低起伏的作用發生，如圖 4-6

(a)，而在厚度均勻處，則流痕兩側所受到剪切作用力相近，故流痕呈現接近直線的情形，如圖 4-6 (b)。由於本實驗材料均未添加分散劑，因此石墨與碳黑顆粒受到凡得瓦力作用團聚現象越明顯，互相吸引產生更大的團聚體，由於較大的團聚體具有更大的質量且受到流體運動的影響相對較小，故團聚體快速沉降使得處處可見空隙產生，圖 4-7 即可看出內部團聚現象的發生以及各處空隙清晰可見[32]。

4.3 成形品之分析探討

4.3.1 導電性與硬度量測

在電性量測的部份，本實驗使用四點探針進行平面電導度的測試，測試的平面均為在肋上的平面，由圖 4-3 可看出平行肋的剖面其內部分布因流動剪切作用力的關係，使得其結構呈現平行分層的現象，而從圖 4-5 中，垂直肋因為產生紊流，在內部分布的情況就不如平行肋那樣的規則，因此在電性量測上，初步推測其在平行流道方向的肋，其導電度會比垂直方向的略高。實際測試的分析中，將試片區分成九塊區域，區分平行肋以及垂直肋總共 18 塊區域，如圖 4-8 所示。在平行流道方向中，接近澆口處其配向因剪切作用力的影響而有規則的排列，而到後段時，作用力的影響則無明顯的改變，尤其受到了垂直肋的紊流影響，導致剪切的作用已無法發揮效用，呈現不規則情況且兩相分離現象，故在電性上末端略遜前端，圖 4-3 (b) 中即可得知。而在垂直肋方向，亦有些微此情形變化。在近澆口處，依然可以看見因剪切力造成的配向，但到中間區域時，配向已受到紊流的影響消失不見，故在平面電性量測上相較於平行肋遜色。因此在平面電導度上，內部平行配向分層結構越完整可使平面電流在流通上更加完整。此外在 4G1CB 與 7G3CB 之間，7G3CB 將石墨比例調低，奈米碳黑比例調高，雖說奈米碳黑其電阻低，且顆粒小堆疊緊實，理論上可增強其材料的電導度，但在測試中可發現過多的奈米碳黑使得電導度下降，其因應屬於超過材料的展透閥值，使得過多的奈米碳黑將整體的電流分散出去而無法遵循石墨所連接的導電網路，因此在電性的表現不如 4G1CB。然而在硬度的測試上，由於奈米碳黑將石墨所堆疊的空隙填滿，材料密實不產生相對的滑移，因

此在硬度的表現上，7G3CB 比 4G1CB 優異許多。圖 4-9 為導電度與硬度之間的關係圖，由圖中可發現，當導電度高時，硬度卻下降，此現象歸咎於此區域石墨與碳黑密集度高，但高分子分佈則少，兩相相互結合的情況變少，在粉末過多的情況下使得強度下降。同時在流動的過程中，兩相分離，在成品產生部分區域高分子多，部分則少，才導致許多區域中，導電度與硬度之間的差異，此與 OM 所觀測得到的情形，因結合性不好以及剪切作用力漸減同時在高溫條件下，使得粉體與高分子相分離有一致性的結論。

4.3.2 熱性質與腐蝕分析

本實驗採用熱重分析儀 (Thermogravimetry Analysis) 做為主要分析儀器，判定實驗材料配方在燃料電池雙極板工作溫度上是否有產生材料裂解，熱裂解溫度的定義一般為樣品重量損失達 5% 的溫度，圖 4-10 為 4G1CB 之熱重分析曲線，由圖中可以明顯的看出實驗材料在 250°C 後才開始慢慢產生材料分解，已經遠大於雙極板工作溫度。在約 475°C 時，開始快速的產生裂解，而聚碳酸酯初始分解溫度在 350°C 左右，主鏈斷裂溫度在 470°C 左右，在添加了近 56 wt% 的石墨後，將聚碳酸酯裂解溫度往上提昇了約 125°C，使得複合材料對於高溫的裂解更優秀。圖 4-11 為 7G3CB 之熱重分析曲線，相較 4G1CB 曲線可看出，奈米碳黑比例增加，除了加強整體強度外，也將抗熱性質往上提升，可由此推測奈米級的粉體將空隙充填更為飽滿，使得石墨整體導熱效果發揮的更加完善。

在腐蝕分析中，本實驗使用 Jiehan 5600 electrochemical workstation 進行電化學反應的測試，電解液為 0.5M H₂SO₄ 水溶液，試片規格為 20x20mm，圖 4-12、圖 4-13 分別為 4G1CB 以及 7G3CB 經由恆電位儀所量測得到的極化曲線圖形。在圖形後端的直線區域稱為塔弗直線區 (Tafel region)，從兩直線區的曲線切線之交點，反應速率達到最大值，對應至橫軸，即為腐蝕電流，可代表腐蝕速率，腐蝕電流越大即為腐蝕速率越快。對應至縱軸即為腐蝕電位，腐蝕電位越大代表活性越低較不易被腐蝕；反之，則較易被腐蝕。從圖 4-12、圖 4-13 之陰陽極化曲線之交點所對應的腐蝕電流以及腐蝕電位大約為 4G1CB 之腐蝕電流約為 -1.60×10^{-4} A/cm²、腐蝕電位約為 $-8.3 \times$

10^{-2} mv；7G3CB 之腐蝕電流約為 -9.93×10^{-5} A/cm²、腐蝕電位約為 -9.6×10^{-2} mv。在腐蝕電位兩者差異不大，而在腐蝕電流兩者有些微的差異，推測為奈米碳黑比例增加造成之結果。美國能源局所公佈之標準在腐蝕電流必須小於 $16 \mu\text{A/cm}^2$ ，4G1CB 以及 7G3CB 之腐蝕電流皆小於標準值，因此石墨在抗腐蝕的表現上，依然有一定的水準。

4.4 模擬分析

首先利用 Auto CAD 繪出模型，將其轉入 MPI 中建立圖檔，且切割出三角網格以及冷卻水路配置，如圖 4-14、圖 4-15 所示。初始條件以及邊界條件設定如表 4-2。在 MPI 模擬的情況下，材料在流動的情況下為邊緣流動較快，內部因有層流以及紊流的交錯影響使得材料在抵達充填末端較為緩慢，末端呈現半月型的形狀。而在實際射出成形上，短射的情形也如 MPI 所模擬的情況一致，其後以提高塑料溫度、射出速度、模具溫度，短射的情況獲得明顯的改善，圖 4-16 為材料流動波前圖。

成形品在射出過程後頂出常出現成品表面有裂痕或者明顯的撓曲，MPI 所模擬出來的情況如圖 4-17，可看出撓曲的情況大部分集中在外側，而中間則為少量的撓曲，而本實驗所設計之頂出銷為長條狀頂出平行肋，在中央偏外側 15mm 處左右各一，故在頂出時往往造成應力集中在頂出銷附近，造成裂痕擴散至外側，甚至產生破裂的情況發生。另一個可能因素為肋條脫模角度不夠導致有些微夾持的情形。其後將頂出速度減緩且在公母模仁噴上脫模劑，頂出產生破裂情況減緩許多。

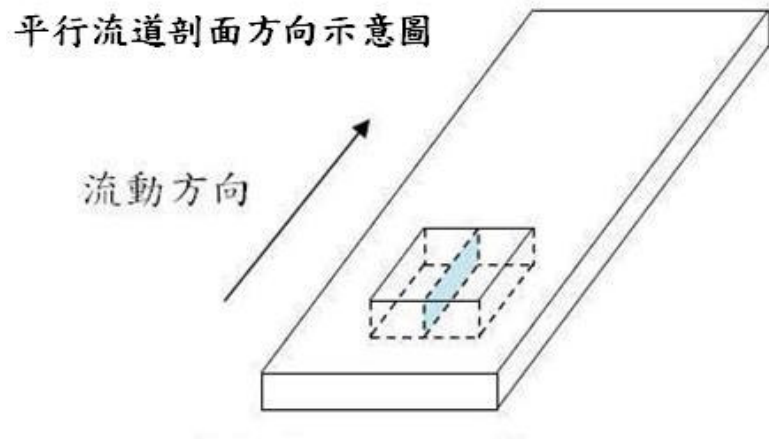


圖 4-1 平行流道切片方向示意圖

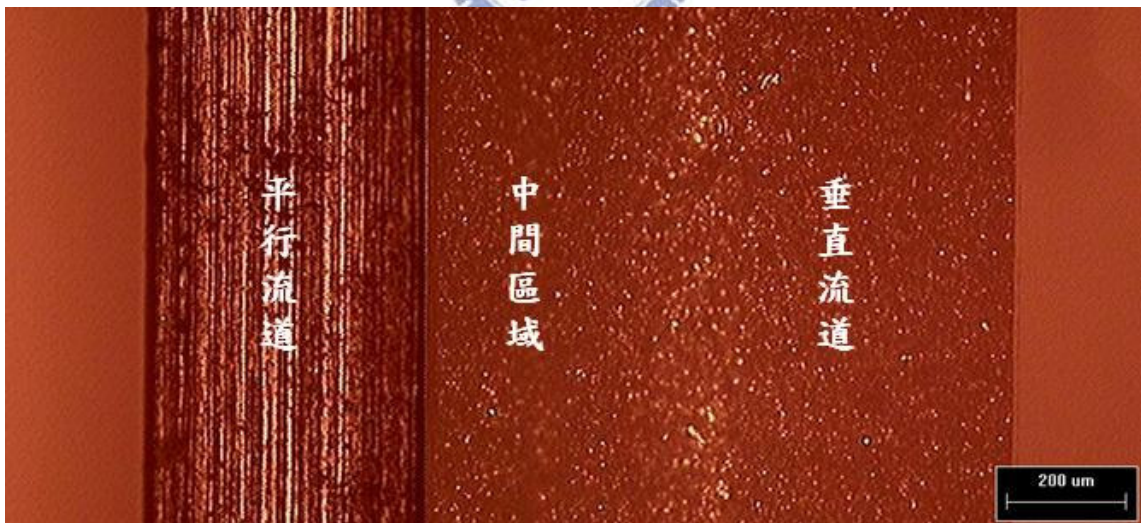
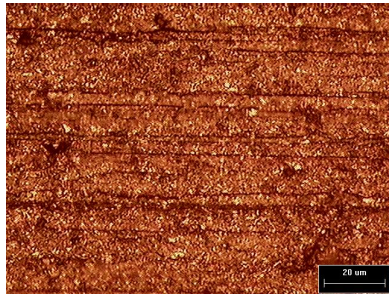
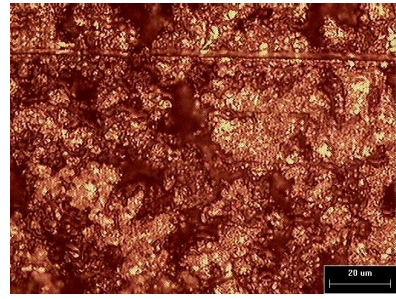


圖 4-2 光學顯微鏡下觀測平行流道剖面圖

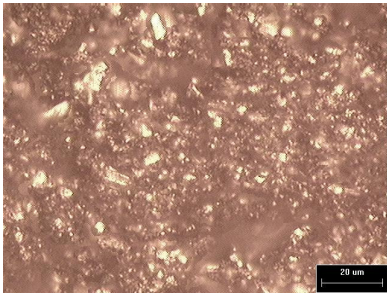


(a) 平行肋前、中分層圖

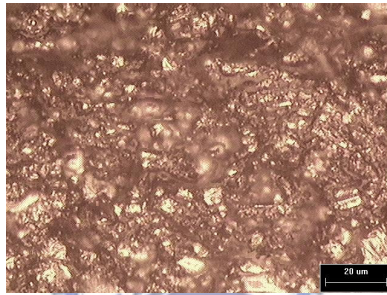


(b) 平行肋末端圖

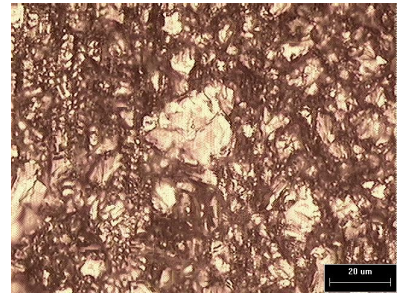
圖 4-3 平行肋縱剖面材料流動情況 500 倍放大圖



(a) 近澆口

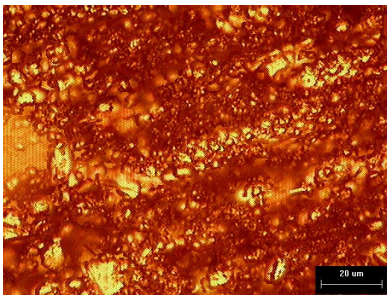


(b) 中間區域

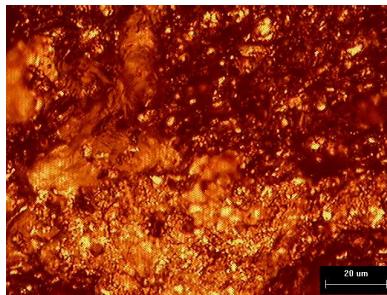


(c) 末端

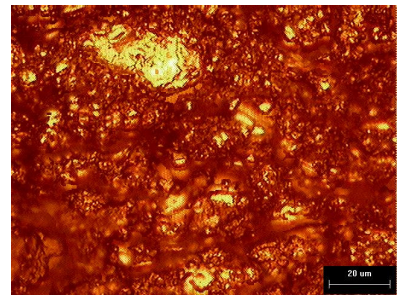
圖 4-4 中間層縱剖面材料流動情況 500 倍放大圖



(a) 近澆口

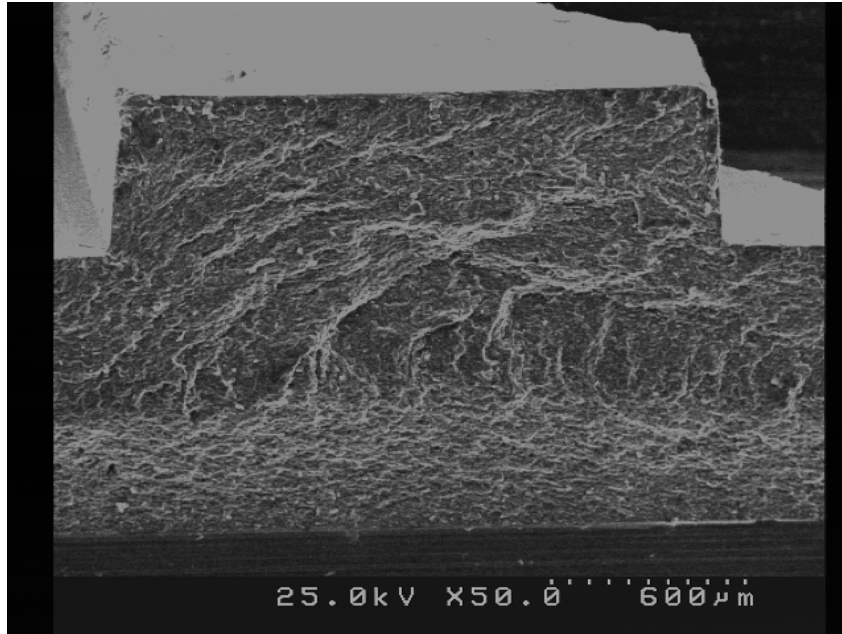


(b) 中間區域

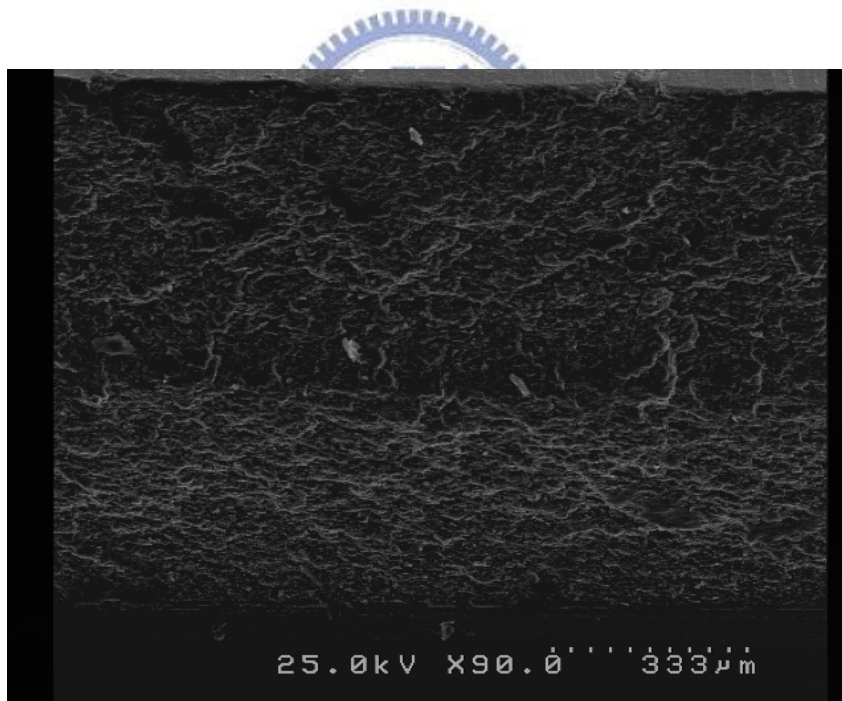


(c) 末端

圖 4-5 垂直肋縱剖面材料流動情況 500 倍放大圖

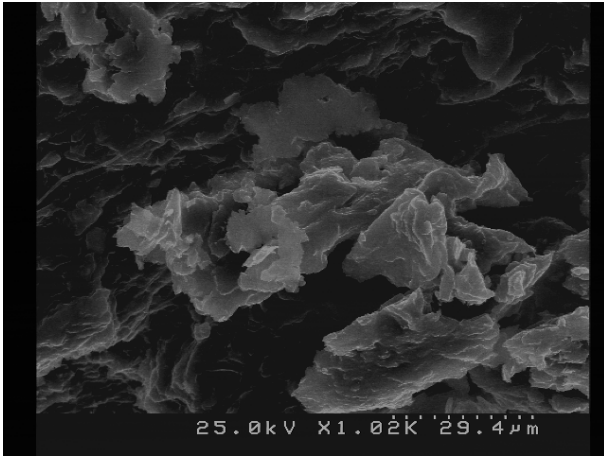


(a) 垂直肋處觀測情況

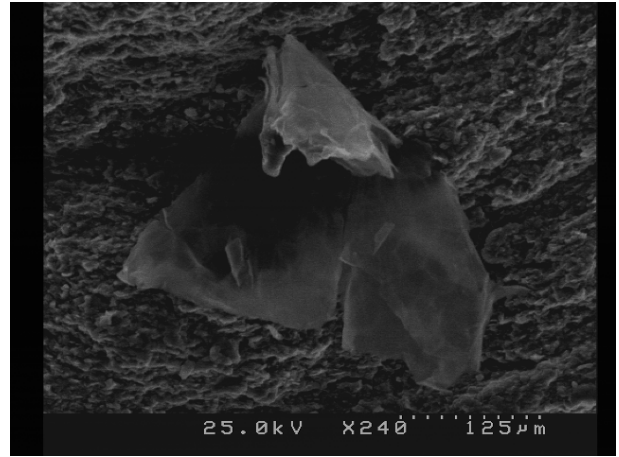


(b) 中間觀測情況

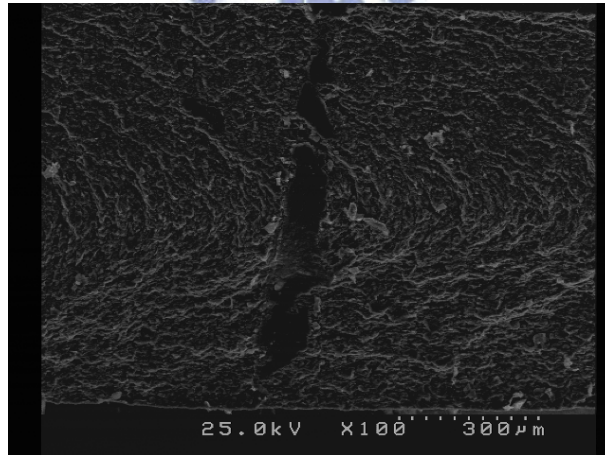
圖 4-6 SEM 縱向剖面圖



(a) 團聚現象

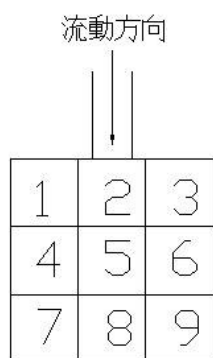


(b) 團聚造成周圍空隙

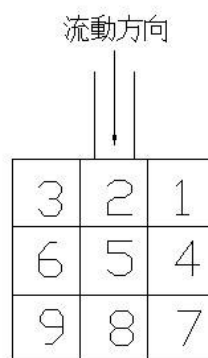


(c) 因團聚產生的空隙

圖 4-7 SEM 縱向剖面團聚與空隙情況



(a) 平行肋分割圖



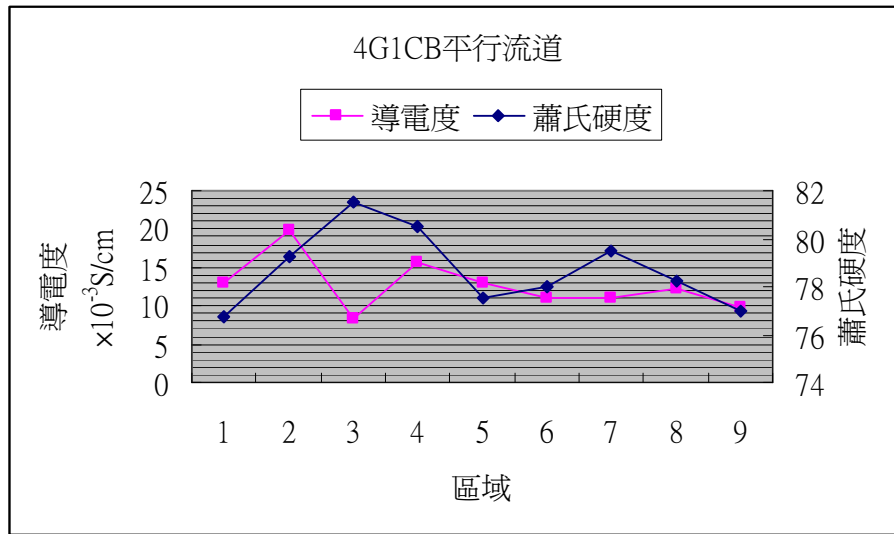
(b) 垂直肋分割圖

編號	平行流道		垂直流道	
	4G1CB	7G3CB	4G1CB	7G3CB
1	10.13	5.94	6.41	4.84
2	16.04	6.17	8.62	5.98
3	7.97	5.51	8.49	9.70
4	13.75	7.07	8.38	7.06
5	10.36	6.24	8.20	7.28
6	9.05	6.02	10.15	5.67
7	9.26	4.78	6.87	6.30
8	10.87	6.0	8.52	5.27
9	7.05	4.82	9.94	5.69

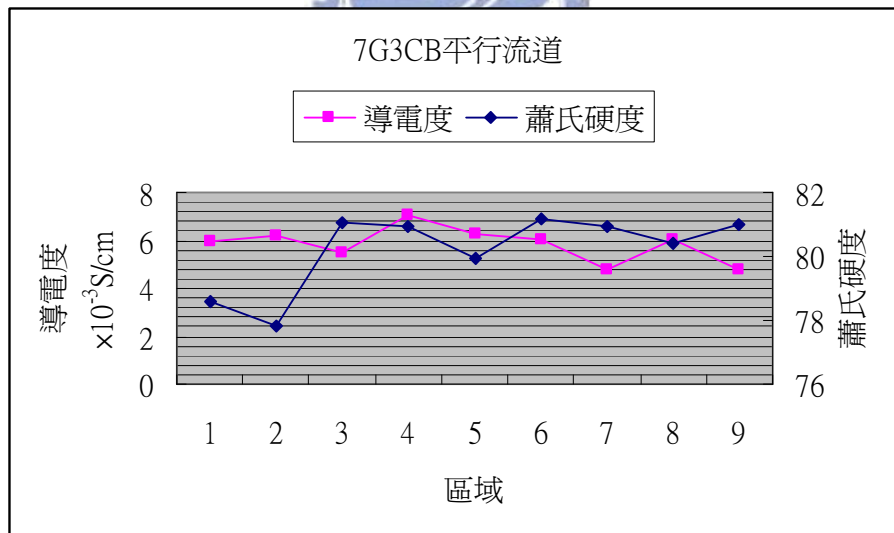
註：單位： $\times 10^{-3} S/cm$

(c) 平面電導度測試總表

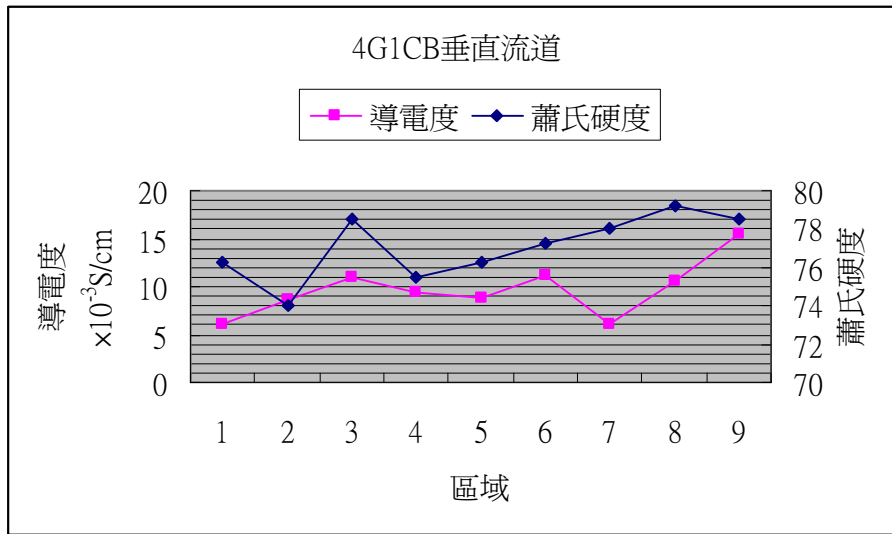
圖 4-8 平面電導度&分割圖



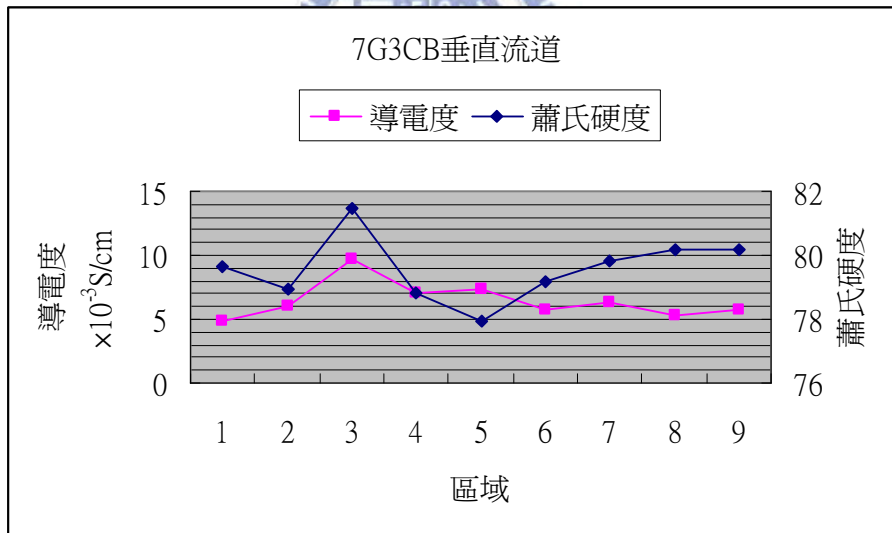
(a) 4G1CB 平行肋



(b) 7G3CB 平行肋



(c) 4G1CB 垂直肋



(d) 7G3CB 垂直肋

圖 4-9 導電度與硬度測試曲線疊合示意圖

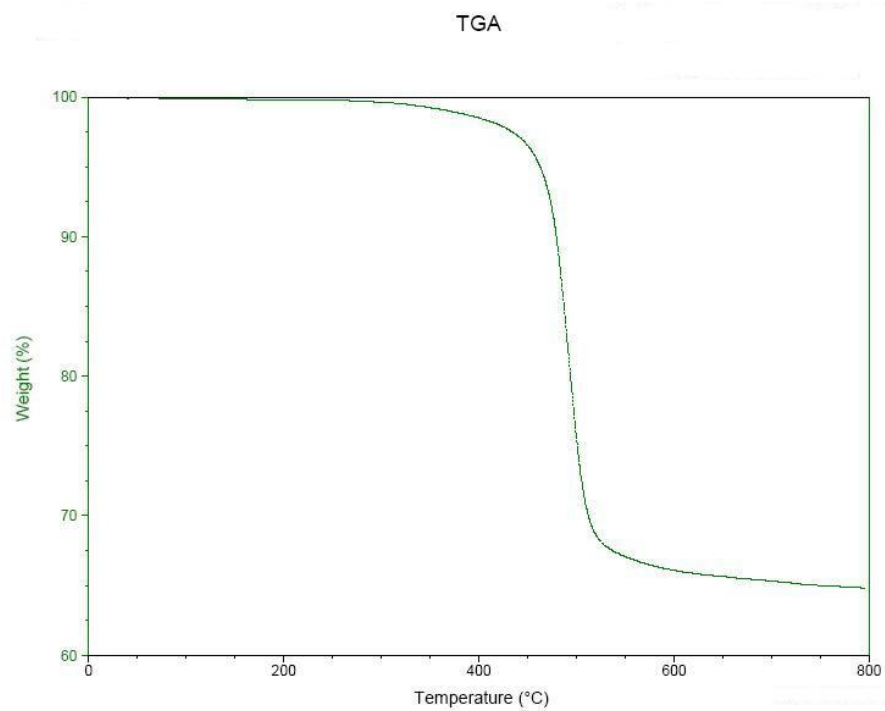


圖 4-10 4G1CB 熱重分析曲線

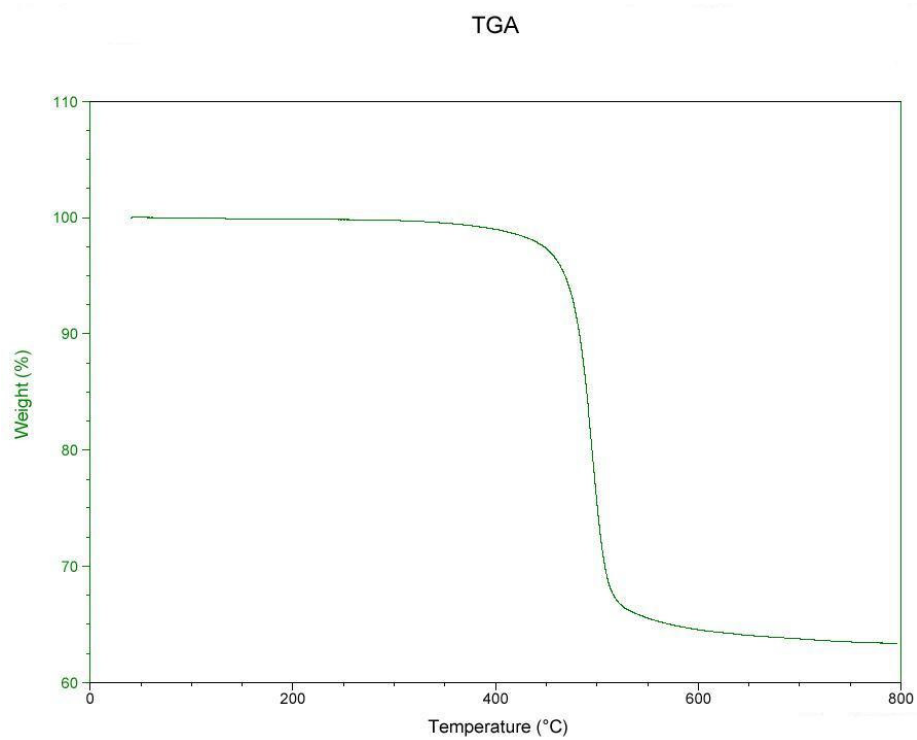


圖 4-11 7G3CB 熱重分析曲線

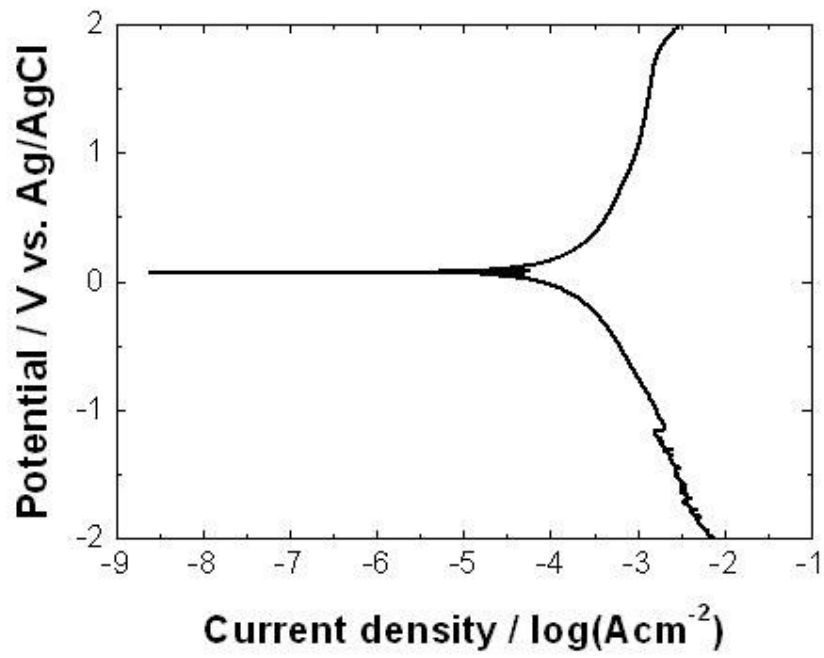


圖 4-12 4G1CB 恆電位儀量測之極化曲線

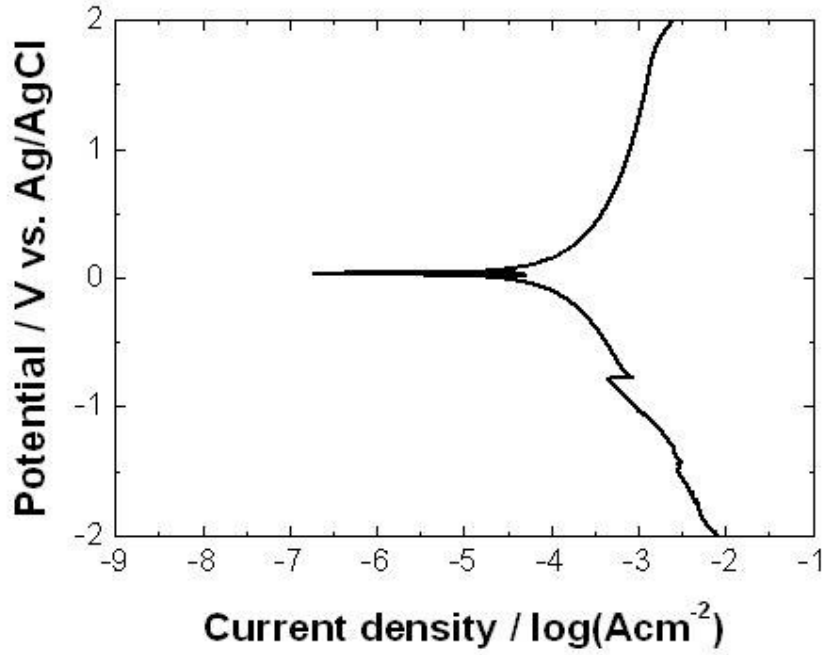


圖 4-13 7G3CB 恆電位儀量測之極化曲線

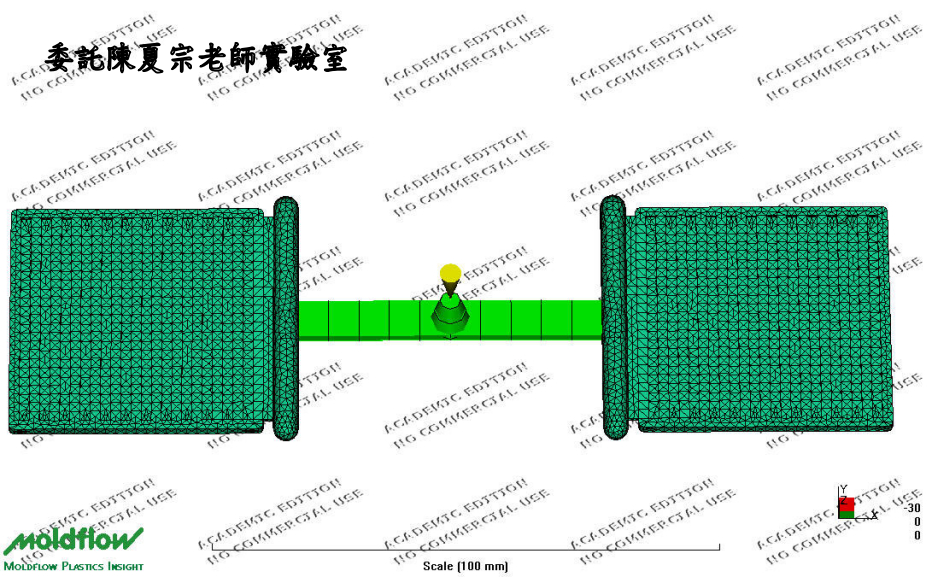


圖 4-14 MPI-射出塑件網格元素圖

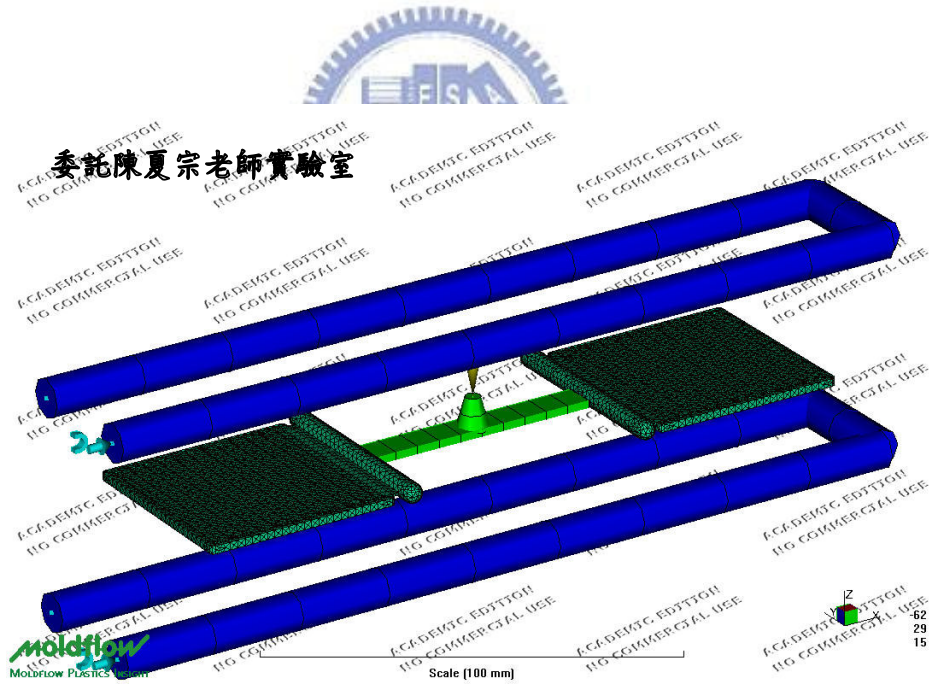
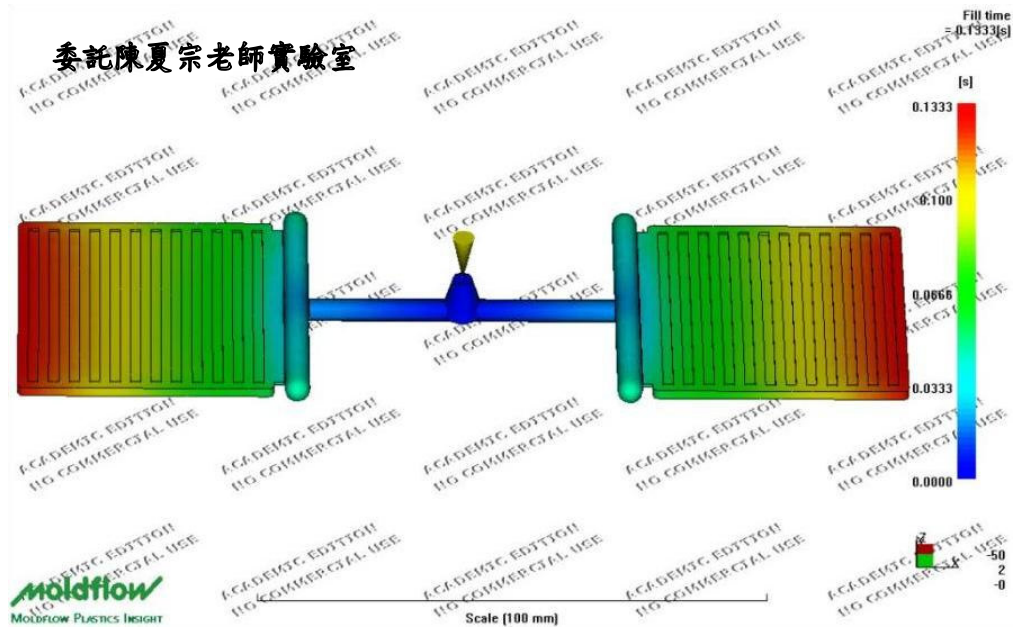
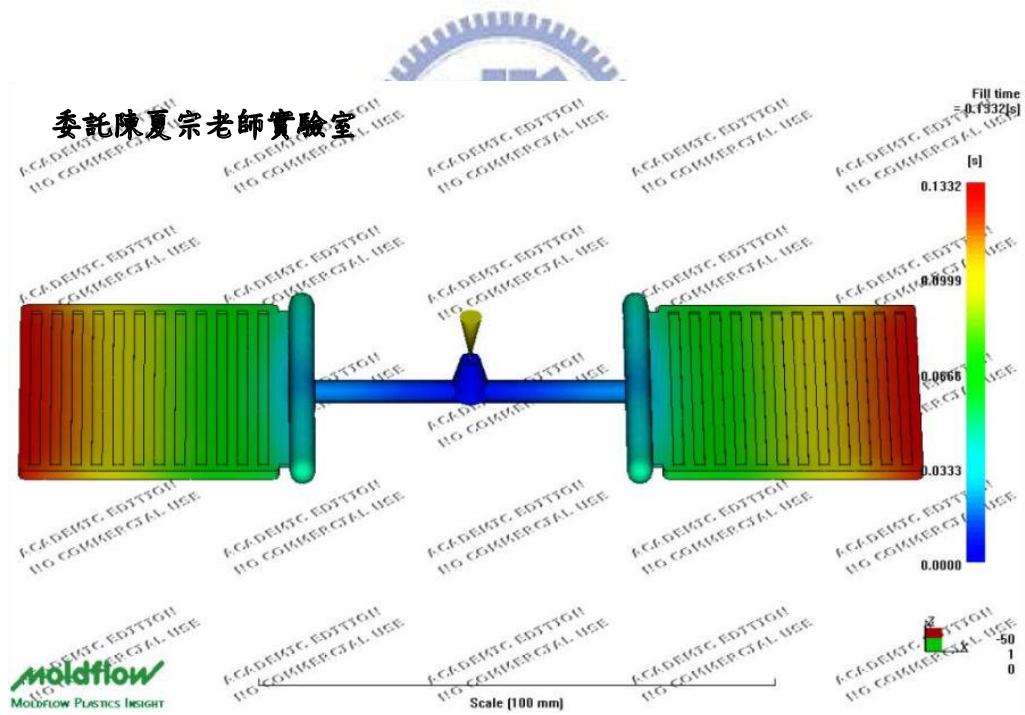


圖 4-15 MPI 模擬射出塑件與冷卻水管實體模型

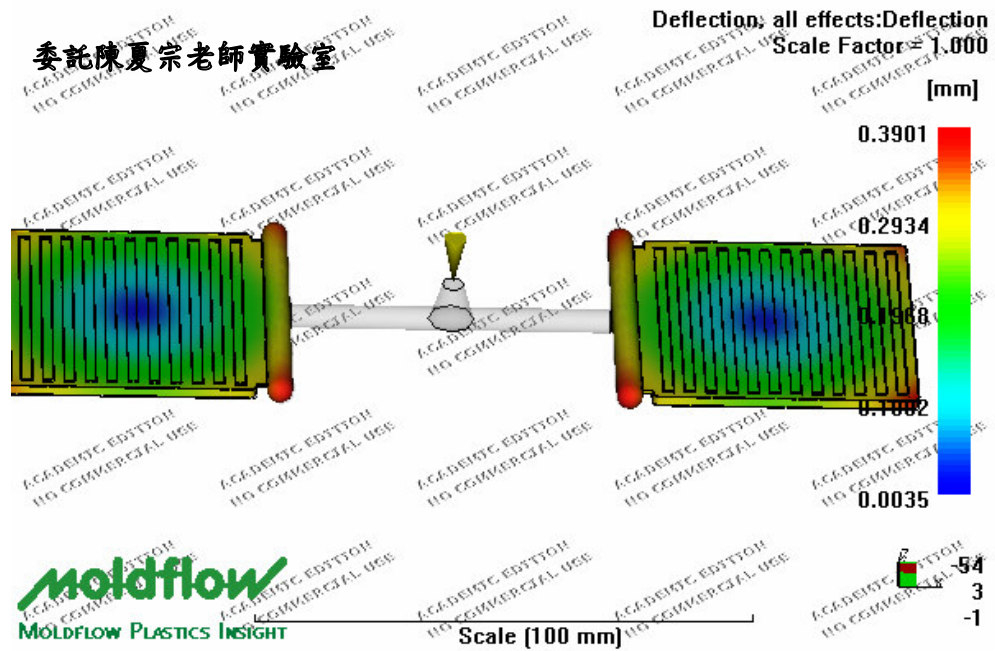


(a) 4G1CB 310°C 材料流動波前圖

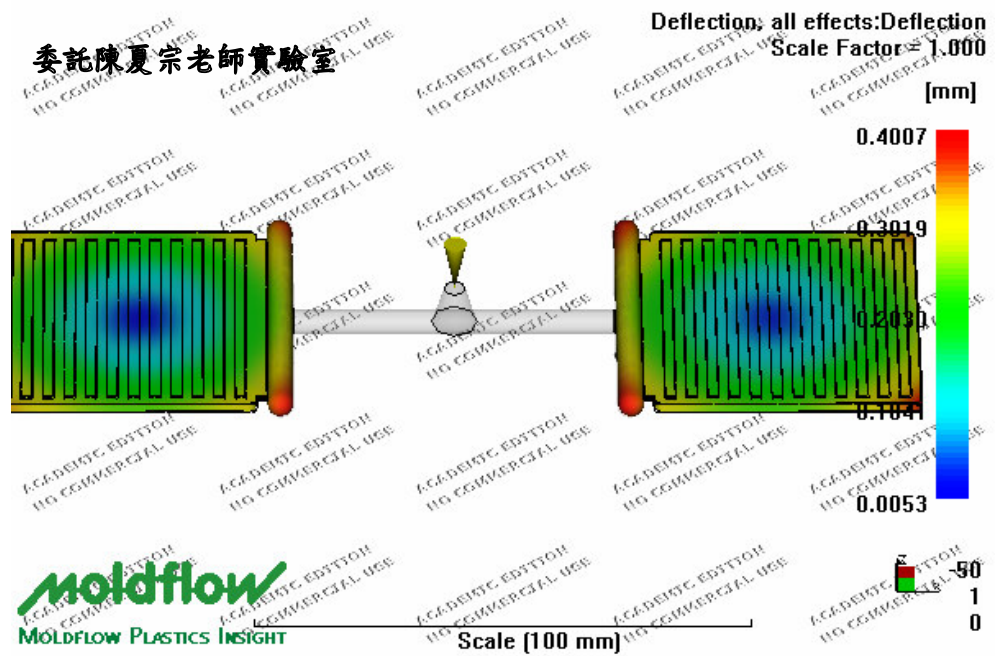


(b) 7G3CB 310°C 材料流動波前圖

圖 4-16 模具內部 MPI 模擬材料流動波前圖



(a) 4G1CB 撓曲分佈情況圖



(b) 7G3CB 撓曲分佈情況圖

圖 4-17 模具內 MPI 模擬撓曲分佈情況圖

表 4-1 材料混合比例

試片名稱	體積比			重量比		
	石墨	奈米碳黑	聚碳酸酯	石墨	奈米碳黑	聚碳酸酯
4G1CB	40%	10%	50%	56.29%	1.9%	41.8%
7G3CB	35%	15%	50%	52.4%	3.03%	44.5%

表 4-2 射出成形設定參數

參數	4G1CB	7G3CB
料管溫度	310°C	310°C
射出率	79.4 cm ³ /sec	79.4 cm ³ /sec
射出壓力	1197 kgf/cm ²	1117.2 kgf/cm ²
保壓時間	0.2 sec	0.2 sec
冷卻時間	15 sec	15 sec
模具溫度	105°C	115°C

第五章 結論與建議

5.1 結論

本實驗以射出成形方法製作燃料電池雙極板，使用材料的組成成分為石墨、奈米級碳黑、聚碳酸酯三種材料。所用模具以學長所設計之可替換模仁模具，新設計模仁部分，模仁為雙面溝槽(平行流道以及垂直流道)，尺寸為 50x50mm、肋條為 2mm 後、深度為 0.5mm、平均肉厚為 1mm。材料混練時以利拿密練機進行機械式加壓加溫混練且不添加界面偶合劑，並使用震雄機械 150 頓級射出成形機進行射出實驗，成形參數設定以充填完整為前提，其後以光學顯微鏡、掃描式電子顯微鏡、熱重分析儀、恆電位儀、四點探針做試片分析，同時使用 moldflow 進行模擬，與實驗成形結果來做為對照。以下為本研究進行試片初步的分析所整理的結論：

- (1) 由於石墨比例高，增強了熱傳導性質，因此在符合雙極板工作溫度區間的前提下，所使用的高分子材料可以選擇使用易成形材料而熔融溫度略低於雙極板工作溫度。
- (2) 實驗中使用的奈米碳黑材料，由於粉體小，因此其展透閾值較低，在本實驗所規劃的添加比例，已超越其門檻，導致導電性不增反降，推估適當的添加比例為 5~7wt%。
- (3) 由於試片兩面流動性質差異，在試片內部造成兩種流體且流動速度不同，造成剪切作用力不同使得在中央肉厚處產生一明顯痕跡。
- (4) 在內部產生層流與紊流兩種流體，層流之剪切力可持續至中-後段部份，而深寬比 1:4 的垂直溝槽產生的紊流，其剪切力至前段即慢慢消失殆盡。
- (5) 本研究中，四點探針量測所得的電性特質與內部組織排列有相關，在層流部份明顯比紊流部份提高許多。
- (6) 在複合材料中，添加石墨、奈米碳黑，明顯有助於熱裂解溫度的提升。此外，石墨熱膨脹係數小，尺寸穩定性佳，且添加碳黑後，硬度提升許多。

5.2 改進建議

本研究的實驗中，尚有改進的地方，列舉如下：

- (1) 本研究的實驗新設計之頂出銷為頂出整條肋條，因此在實際成形上，發生頂出應力過於集中而產生成品破裂，為避免此情況發生，應以細圓柱頂出銷全面頂出，解決應力集中的問題。
- (2) 在材料混練過程中，雖以機械式加溫加壓將複合材料強制結合，但由於成形時，溫度過高，使得複合材料因熱而發生兩相分離，且聚碳酸酯包覆性不好，故可以添加偶合劑以及更換包覆性優良的高分子材料進行實驗。
- (3) 本實驗所使用的人造石墨較偏向球形粉末，但從理論得知，高長寬比對於導電網路架接較有利，因此其後可使用高長寬比的粉體作為實驗材料。
- (4) 由於粉體體積比過高，在材料流動上本就不易，且粉體對於射出成形機台螺桿易造成磨耗，因此可使用更高規格射出機台搭配超臨界流體增強其材料流動性質。

參考文獻

- [1]京都議定書 Website : <http://webgis.sinica.edu.tw/epa/kyoto.html>
- [2]尤如瑾編著，『燃料電池商業化前景探索』，工業技術研究院 產業經濟與勢研究中心，新竹，民國 96 年 12 月。
- [3]衣寶廉編著，『燃料電池—高效、環保的發電方式』，初版，五南圖書出版股份有限公司，台北，民國 92 年 4 月。
- [4]本間琢也監修，『圖解燃料電池百科』，王建義編譯，全華科技圖書股份有限公司，台北，民國 93 年 10 月。
- [5]H. Tsuchiya,O. Kobayashi. “Mass production cost of PEM fuel cell by learning curve” International Journal of Hydrogen Energy 2004; 29: 985-990
- [6]黃鎮江著，『燃料電池』，第二版，全華科技圖書股份有限公司，台北，民國 96 年 6 月。
- [7]W. Vielstich, H.A. Gasteiger, A. Lamm (Eds.), Handbook of fuel cells : fundamentals, technology, and applications Vol. 3, John Wiley & Sons, INC. , 2003
- [8]Bryan Debelak and Khalid Lafdi, “Use of exfoliated graphite filler to enhance polymer physical properties”, Carbon, Vol. 45, pp. 1727-1734, 2007
- [9]W. Zheng, Shing-Chung Wong “Electrical conductivity and dielectric properties of PMMA/expanded graphite composites” Composites Science and Technology, Vol. 63, pp. 225-235, 2003
- [10]L. Du, Sadhan C. Jana “Highly conductive epoxy/graphite composites for bipolar plates in proton exchange membrane fuel cells” Journal of Power Sources, Vol. 172, pp. 734-741, 2007
- [11]R.B. Mathur, S.R. Dhakate, D.K. Gupta, T.L. Dhami,R.K. Aggarwal “Effect of different carbon fillers on the properties of graphite composite bipolar plate” Journal of Materials Processing Technology, Vol. 203,pp. 184-192, 2008
- [12]Tao Yang, Pengfei Shi “Study on the mesocarbon microbeadspolyphenylene sulfide composite bipolar plates applied for proton exchange membrane fuel

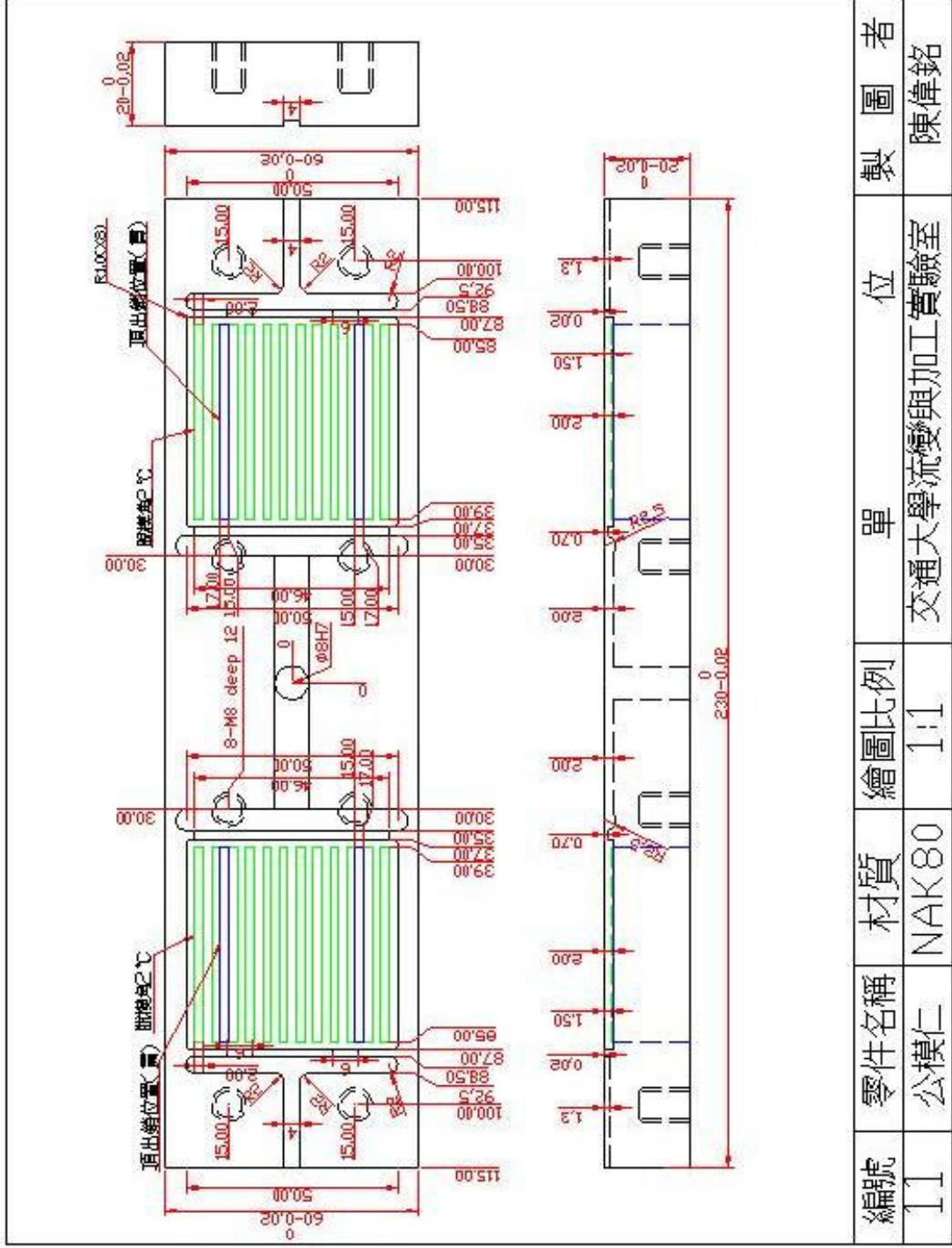
- cells” Journal of Power Sources, Vol. 175,pp. 390-396, 2008
- [13]Man Wu, Leon L.Shaw “A novel concept of carbon-filled polymer blends for applications in PEM fuel cell bipolar plates” International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 30,pp. 373-380, 2005
- [14]Radwan Dweiri, Jaafar Sahari “Electrical properties of carbon-based polypropylene composites for bipolar plates in polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC)” Journal of Power Sources, Vol. 171, pp. 424-432, 2007
- [15]Lawrence R. US patent 4,214,969, 29 July 1980.
- [16]Balko E, Lawrence R. US patent 4,339,322, 13 July 1982.
- [17]Jenn-Kun Kuo, Cha’o-Kuang Chen “A novel Nylon-6–S316L fiber compound material for injection molded PEM fuel cell bipolar plates” Journal of Power Sources, Vol. 162,pp. 207-214, 2006
- [18]H. Wolf, M. Willert-Porada “Electrically conductive LCP–carbon composite with low carbon content for bipolar plate application in polymer electrolyte membrane fuel cell” Journal of Power Sources, Vol. 153,pp. 41-46, 2006
- [19]林信隆編譯，『塑膠射出成形』，初版，機械技術出版社，台北，民國 79 年 3 月。
- [20]電気学会 燃料電池発電次世代システム技術調査委員会編著，『燃料電池の技術』，溫武義譯，全華科技圖書股份有限公司，台北，民國 93 年 8 月。
- [21]蔡英文、尤如瑾編著，『我國小型燃料電池產業發展策略研究』，工業技術研究院 產業經濟與趨勢研究中心，新竹，民國 95 年 10 月。
- [22]Ryan O’Hayre, Suk-Won Cha, Whitney Colella, Fritz B. Prinz, Fuel Cell Fundamentals, John Wiley & Sons, INC. , 2006
- [23]N. Sammes, Fuel cell Technology Reaching Towards Commercialization, Springer, 2006
- [24]Allen Hermann, Tapas Chaudhuri, Priscila Spagnol “Bipolar plates for PEM fuel cell:A review” International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 30,pp. 1297-1302, 2005
- [25]Viral Metha, Joyce Smith Cooper, “Review and Analysis of PEM Fuel Cell

- Design and Manufacturing” Journal of Power Sources, Vol. 114, pp. 32-53, 2003
- [26]黃坤祥著，『粉末冶金學』，再版，中華民國粉末冶金學協會，新竹，民國92年9月。
- [27]劉士榮編著，『高分子流變學』，第二版，滄海書局，台中，民國94年2月。
- [28]Randall M. German, Powder Injection Molding, Metal Powder Industries Federation, 1990
- [29]廖平喜編著，『高分子流變學』，第二版，黎明書局，新竹，民國75年6月。
- [30]劉熙銘，『射出壓縮在粉末射出成型的應用探討』，國立台灣大學機械工程研究所碩士論文，中華民國85年6月。
- [31]莊東漢著，『材料分析與檢測實驗』，五南圖書出版股份有限公司，台北，民國95年8月。
- [32]高濂、孫靜、劉陽橋編著，『奈米粉體的分散及表面改性』，五南圖書出版股份有限公司，台北，民國94年5月。

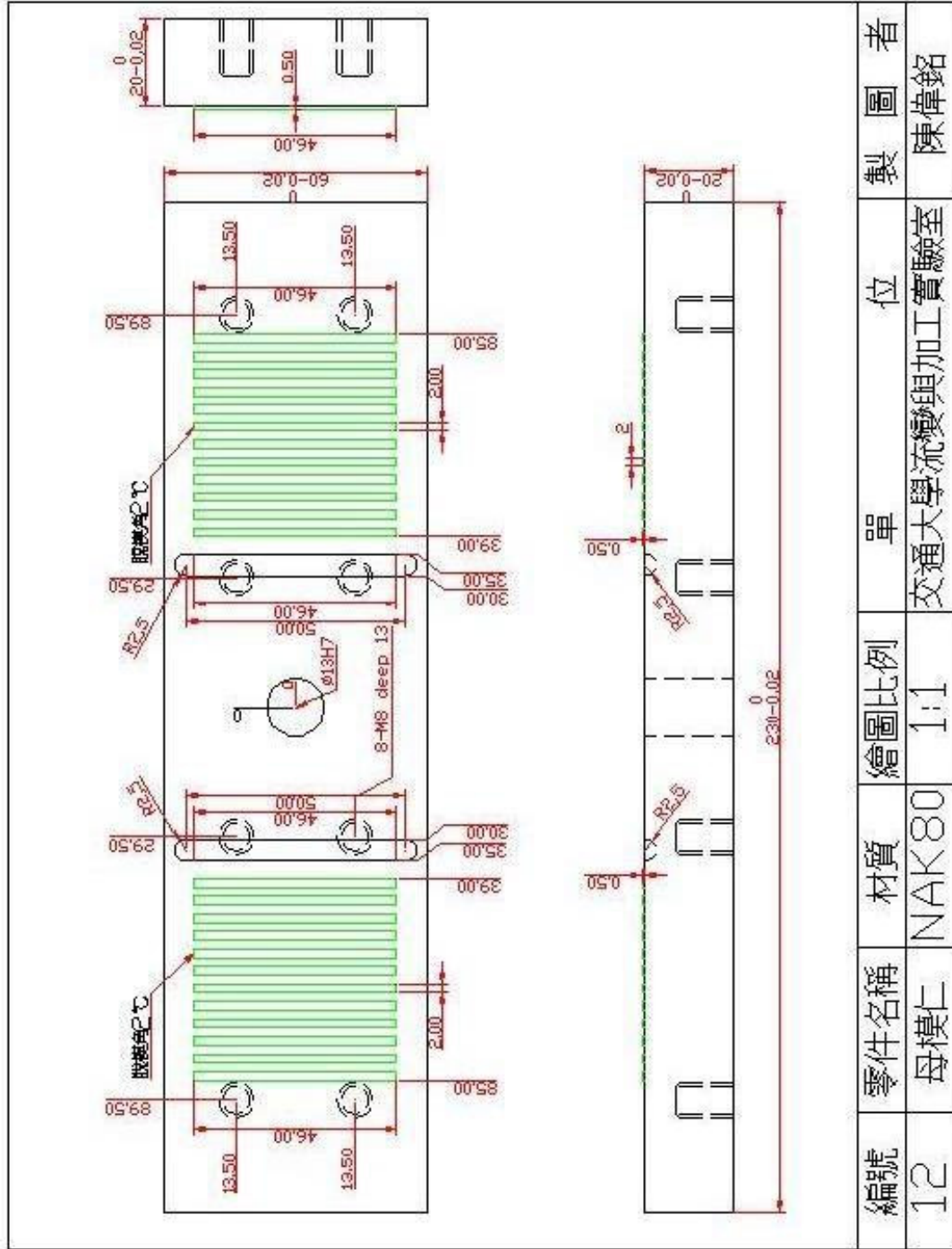


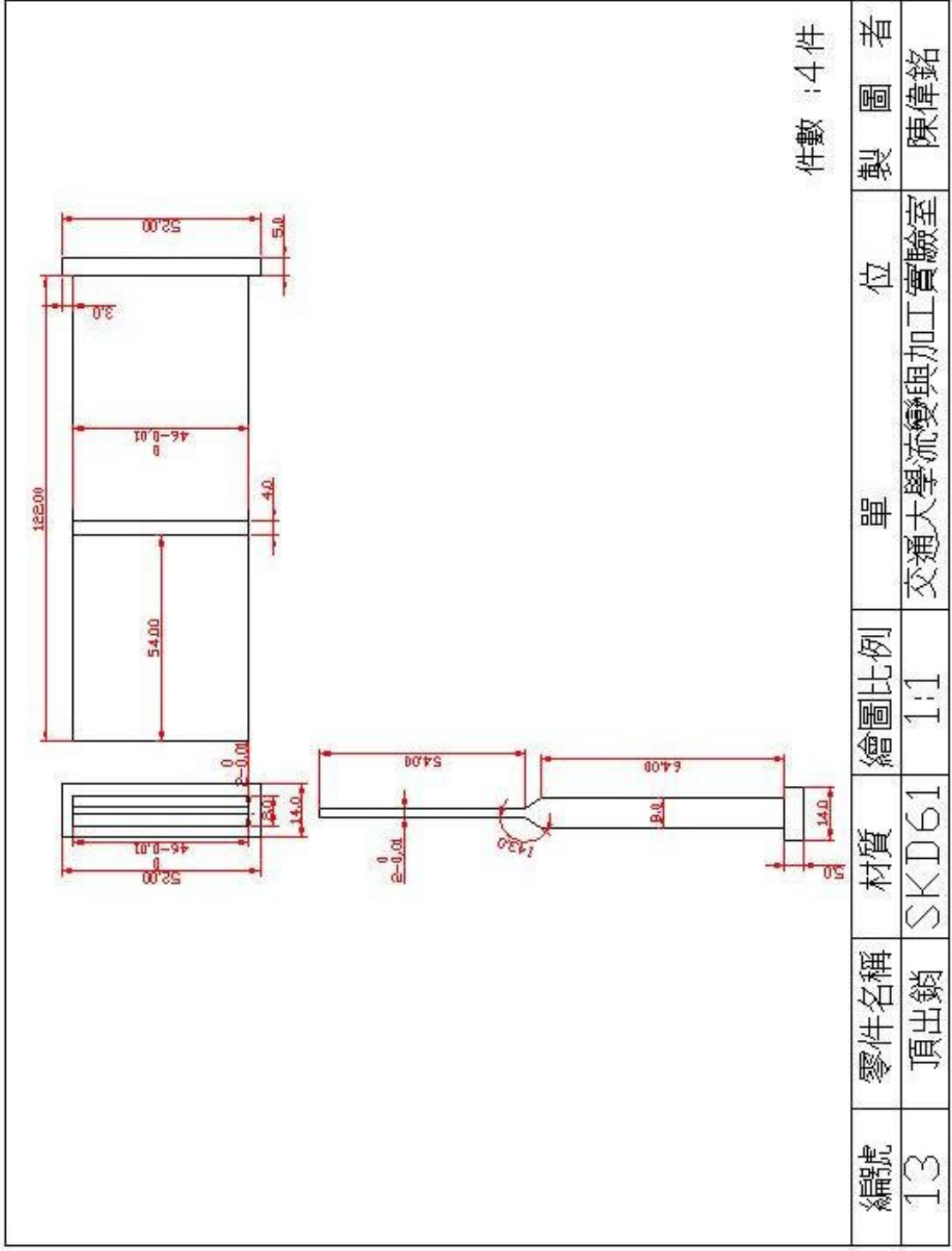
附錄:模具設計圖





編號	零件名稱	材質	繪圖比例	單位	製圖者
11	公模仁	NAK80	1:1	交通大學流變與加工實驗室	陳偉銘





件數 : 4 件

編號	零件名稱	材質	繪圖比例	單位	製圖者
13	頂出銷	SKD61	1:1	交通大學流變與加工實驗室	陳偉銘