

PPS 複合材料射壓成型成品導電性之研究

李平惠

機械工程系

摘要

燃料電池(Fuel Cell)是一種對地球生態污染性較低且發電效率較高的能源，而雙極板(Bipolar Plate)佔據全部電池大半主體，是燃料電池的主要元件。以高分子導電性複合材料成型之雙極板，具有重量輕、抗腐蝕佳、成本低、加工快的優點，若能於導電度上有所突破，就能逐漸取代石墨或金屬雙極板。本研究主要是選取 PPS 複合高分子材料，藉由改變不同流道配置的方向(進澆口平行/垂直流道方向)，探討傳統射出成型與射出壓縮成型製作燃料電池雙極板製程中，對碳纖維配向、分佈與導電性之影響。

研究結果顯示，利用 PPS 基材添加 20wt.%GP，以模溫 210°C、料溫 330°C、射速 60mm/s、保壓 150MPa、開模間距 0.8mm 之製程參數射出壓縮成型後，平面導電度為 156S/cm(達到國際 DOE 之標準)，流道配置垂直充填方向以射出壓縮成型，平面導電度提升至 183S/cm，達到本研究目的之要求。

關鍵字：雙極板、碳纖維、配向

Abstract

Fuel cells constitute one of the most promising sources of clean energy and bipolar plate is an important component of a fuel cell. Electrically conductive polymer composites for molding of bipolar plates, has the advantages of lightweight, low cost, chemical stability, and ease of fabrication. They will can alternative to graphite and metal-based material if one can improve the conductivity of polymer composite. In this study, bipolar plates without channel were injection molding (IM) and injection-compression molding (ICM) using PPS polymer filled with 50 wt% carbon fiber and different content of graphite under different molding parameters was addressed. The effect of processing parameters including mold temperature, melt temperature, injection velocity, and packing pressure on the electrical conductivity performance were analyzed and correlated. Meanwhile, influence of fiber orientation and distribution from molding conditions was evaluated.

The results showed that when the molding condition was chosen (mold temperature 210°C, melt temperature 330°C, injection velocity 60mm/s, packing pressure 150MPa, 0.8 mm initial open gap) for ICM. At a graphite level of 20 wt%, the in-plane conductivity can reached 156S/cm and it has been achieved the DOE target. As channel is perpendicular to filling direction for ICM, the in-plane conductivity can reached 183S/cm.

Keyword: bipolar plate, carbon fiber, orientation

一、簡介

人們因科技的進步，享受著便利與舒適的生活，也使得能源的需求量不斷的增加。在工業與民生中，所使用的能源其中以石化能源所佔比率最高，石化能源在燃燒之後，會產生二氧化碳、氮氧化物、硫氧化物及碳氫化合物等，因大量使用能源轉換所造成的空氣、水質的環境污染及溫室效應等問題已越來越嚴重，如何抑制溫室氣體排放已成為國際間極為關心的問題。而全世界依賴最深的主要能源—石油及天然氣，在二十一世紀的前半期，就將日趨枯竭，但能源需求仍持續成長，因此能源價格將劇烈波動。為了降低能源枯竭的衝擊，人們對石油似乎已經沒有信心，開始認真的考慮石油的替代品了，因此尋找出高效率、低污染性且能維護環境潔淨之新能源，已成為現今科技發展首要目標之一。

在解決替代能源方案中，燃料電池 (Fuel Cell) 能源發電技術是一種對地球生態污染性較低且發電效率較高的一種能源，所以在未來的能源市場中，燃料電池將極具潛力，且已深獲許多國家列為重點研究項目。因此早在十多年前美國、加拿大與日本等國家均致力於相關技術之開發與研究。燃料電池不同於傳統電池把電能儲存於封閉裝置內，它是使用如甲醇或天然氣可以再裝填的能源，將反應物（例如氫和氧）的化學能直接轉換成電能的電化學裝置。氫氧燃料電池是以氫氣為燃料，和氧氣經電化學反應後透過質子交換膜產生電能，其具有發電效益高，且最終副產品只有熱能與純水，不會對環境造成任何威脅，因此堪稱是一種環保能源。1984 年起，美國能源部開始投入大量的經費支持燃料電池研發的工作，造就了數百家為燃料電池的實用化而努力的公司。到了 2002 年底，日本豐田 (TOYOTA) 與本田 (HONDA) 兩家汽車公司，分別推出以燃料電池為主要能源的豐田 FCHV 與本田 FCX 款式轎車，並於日本及美國以銷售與租賃的方式推行，造成一股新的能源應用概念。或許是因為我們的起步較晚，台灣在相關的技術發展方面似乎仍有待加強。

在燃料電池中，雙極板佔據全部電池大半主體，是影響電池功率密度和製造成本的重要因素之一，其製造費用佔電池成本的 50%~60%，只要能降低雙極板的成本和電極功率密度的改善，就能使燃料電池堆的成本被降低到與一台內燃機的成本一樣[1]，使每千瓦電力所需要的成本從 2009 年的 212 美元降到 2020 年的 38 美元的成本，如表 1 所示。雖然高分子複合材料具有成型上之優點，但高分子本身較無導電性，所以一般都會加入導電性材料。在複合材料雙極板方面的文獻研究中，Wilson [2] 等人指出複合材料雙極板成本低，具導電好、重量輕、機械性質優良、抗腐蝕、容易成型等特性，有流體流道的複合材料雙極板可利用一體成型的方法來製備出較傳統石墨雙極板更薄的雙極板，可增加功率密度、減少每單位功率輸出的成本。另外，以高分子/碳複合材料取代石墨和鋼，具有價格便宜且輕量化之優點，使用熱固性樹脂和射出成型技術，可成型具有高含量石墨之雙極板，而這些導電性複合材料的熱穩定性和化學穩定性很好，機械強度和尺寸的穩定值佳。

Heinzel [3]等人指出成型品所混合之導電性材料，若能正交(Orthogonal)於平板之平面能有效提高導電性。而在 Davenport [4]研究中亦指出導電度隨展弦比(Aspect ratio)增加而增加，較大的展弦比較易形成導電通路，此外展弦比增加亦可降低導電碳纖維量，並且改進塑膠製品機械性質，其展弦比定義為填充材料最大與最小尺寸比值，一般都為纖維長度與直徑之比值且範圍設定於 20~1000 之間。Blunk [5]等人也在研究成果中提到高分子複合材料雙極板藉由控制纖維配向能增加燃料電池的導電性。本研究的結果可以提供塑膠成型業者在使用射出成型技術時，對碳纖維複合於 PC 射出成型成品之分佈特性有一初步的了解。同時對於發展燃料電池雙極板成型模具或產品設計、試模時的一個參考依據，以方便在進行產品設計時有更好的考量。此計畫之執行，對於燃料電池技術之發展將有一定之貢獻。

二、高分子理論描述

一般而言，模穴充填在整個射出成型的週期中，所佔的時間很短，但卻幾乎決定了整個成品的品質，這也包含充填添加物的分佈性與排向性。在模穴內充填的高分子熔膠，因本身溫度與模壁溫度差異甚大，所以靠近模壁處會先有一層固化層的產生，隨即固化層與流動中的熔膠就會因摩擦產生剪切熱，黏度此時也會因為剪應變率的變化而跟著改變。在充填中的熔膠，中心溫度最高，靠近模壁處則較低，但剪切力所產生的剪切熱反而以靠近模壁處的溫度較高，於是綜合此兩者因素會產生雙峰效應(圖 1)。當充填速度快的時候，剪切率也較大，所產生的剪切熱高，高分子或纖維等的配向較佳。以下將描述高分子材料在充填過程中的物理現象：

2-1 高分子剪稀薄特性[6]

在射出成型充填過程中，在模穴內熔膠的流動行為，主要是以剪切流動方式，且大多數聚合物熔膠屬於非牛頓流體，黏度隨剪應變率變化而改變。而剪稀薄效應是指高剪應變率下，高分子熔體之黏度將會降低。在一般的情況下由於分子鏈本身的熱運動使其趨向一種混亂且相互糾纏的狀況，分子不易自彼此之間的糾纏中解脫出來，因此造成很大的流動阻力(即使解脫出來也將因剪應變率過小，受本身熱運動而再度回復到混亂的糾纏之中)，故其黏度均維持在一定值。而當剪應變率逐漸上升時，自糾纏中解套出來的分子鏈將受流場應力配向，只有極小的機率再藉本身的熱運動回到原始的糾纏狀態，於是分子間的滑動變得比較容易，有助於減少流動阻力，黏度也因而下降。因此隨剪應變率的上升，分子鏈將被排列的更整齊，被配向的分子鏈回復到原來糾纏狀況的機率更小，使其黏度繼續隨剪應變率之上升而繼續下降。熔膠剪切黏度 η (shear viscosity) 是塑料抵抗剪切流動的阻力，它是剪切應力 τ 與剪變率 $\dot{\gamma}$ 的比值，方程式如下：[7]

$$\eta = \frac{\text{剪應力 } \tau(\text{Pa})}{\text{剪應變率 } \dot{\gamma}(1/\text{s})} = \frac{\tau}{(du/dy)} \quad (\text{Pa} \cdot \text{s}) \quad (2-1)$$

高分子熔膠，其黏度卻會隨著剪應變率的增加而減少，原因是因為高分子本身為長鏈蜷曲狀並且會與其他高分子鏈絞纏在一起，當受到剪力作用的同時溫度也會升高，而

原先的蜷曲絞纏狀就會產生排成直線(Alignment)及絞纏解開(De-Entanglement)的作用，這種現象稱為剪稀薄特性(Shear Thinning)。

因此在複合材料成型過程中，剪應變率過高且急速冷卻時，內部之纖維配向將會排列的更整齊，平行於流動方向。因此在接近模壁的區域因溫差過大，排列整齊後瞬間冷卻凍結，造成極高之纖維配向。而成品內部則因熔膠尚處於高溫，且後續熔膠互相推擠的情況下，因此將有較亂之分子配向。

2-2 噴泉效應

噴泉流效應是當熱流體元素從中心區域往模壁流動及冷卻，在熔膠波前末端發生的簡單剪切流動轉變成剪切及延伸流動的組合(圖2)[8]。熔膠中央流速最快，剪切率為零；兩邊靠近模壁處則因為受到摩擦力影響，速度最慢，但剪切率最大。因此這種速度差的關係會造成熔膠在流動時，熔膠流動波前會由中心像噴泉一樣往兩邊流動並且固化，這種現象就稱作噴泉效應(Fountain-Flow)。噴泉流效應發生時，較早進入模穴的材料，在接近澆口附近的區域被發現，而較慢進入的材料在下游的成品表面發現。因在熔膠波前的材料從熱的中心部位流向模具壁且立即固化，噴泉流對成品表面的分子與纖維配向有直接的影響。因此若以固定的熔膠波前速度充填模穴可以形成均一的表面配向性及較佳的表面品質。

複合材料的成型過程中，由於熔膠之密度較低且纖維密度較高之情形下，當噴泉流效應發生時，熔膠將比纖維先到達表皮層且凝固，因此表皮層之高分子含量較高。若含有充填物，流動波前則會將充填物從模穴中央帶向模壁方向。

2-3 高分子導電性

高分子材料，例如聚乙烯(PE)，是一種共價鍵所結合的高分子；因為各原子的電子均被束縛而不得自由移動，使得高分子具有絕緣的特性，無法期待作為電子領域的能動的機能材料。但是經過適當處理以後，高分子能變成導電性材料，日本筑波大學白川英樹名譽教授在定向的聚乙炔薄膜中摻雜碘物質，即呈現接近於銅程度的導電性(105 S/cm)[9]，此一發現開啟了導電高分子的時代，唯目前發展尚未普及仍有待未來高分子材料科技之突破性發展。

一般導電性高分子材料之製造可分為化學方法以及物理方法[10]。化學方法是在高分子鏈上(主鏈或支鏈)直接導入可導電的化學構造(Chemical Structures)變成導電性高分子材料。而物理方法是將可導電性物質(如鋁粉、碳黑等)混合並分散於一般非導電性高分子材料內。本章節僅就物理方法所製造的導電性高分子材料來說明。目前大多數導電高分子複合材料之製造方法是將高分子中添加導電材料如奈米碳管(Carbon Nano Tube)、石墨(Graphite)、碳黑(Carbon Black)、碳纖維(Carbon Fiber)與金屬纖維(Metal Fiber)等，使導電材料在高分子成品中互相接觸形成導電通路，達成導電效果。因此導電材料的導電特性、外形、排列以及填充量皆是影響高分子複合材料導電之重要因素。添加材料之添加比例是在是影響高分子導電性之重要關鍵，不同添加材料於達到一定比例後則可有較顯著之導電性變化，此稱為滲透理論(Percolation Theory)。

滲透理論源自物理學中探討相變態(Phase Transition)之理論，其指物質在某一臨界條件下產生不連續之跳躍式改變，如液態水於0°C時凍結成冰的情形。滲透理論最主要的研究對象即所謂的滲透門檻現象(Percolation Threshold)，乃指一個變量突然從一種狀態過渡到另一種狀態的過程[11]。如同複合材料之導電行為，當導電材料之添加量達到一臨界體積百分率時，電子便能夠充分從導電材料的一端到達另一端，導電性也因而大幅提升(圖3)，此即複合材料之滲透行為，如圖4所示[12]。而並非添加愈多之導電材料則有更高之導電性，當導電材料超過滲透門檻時，多餘的導電材料反而會使導電效果變差[13]。而添加材料顆粒之大小也會直接影響滲透門檻，當顆粒愈小時，滲透門檻之值愈低[14]，如奈米顆粒(碳黑、奈米碳管)其滲透門檻僅達1wt.%。

除了添加比例外，導電材料之導電性、形狀、大小與排列也會直接影響複合材料之導電性。現有導電添加材料以奈米碳管表現最佳，其高導電度與高強度皆優於一般材料，唯成本過高仍未普及。而目前較常見用於燃料電池複合雙極板之導電材料以石墨、碳黑、碳纖維為多，其中又以石墨、碳黑之導電性較為優異，但比例高時成品品質較脆且強度較弱。而碳纖維雖導電效果較石墨、碳黑差，但其除了導電外也可有效提升高分子成品之強度。而在相同比例與導電材料的情況下，形狀以片狀、不規則形之導電效果較優於圓形[14]，因其有較佳之內部導通行為。相較於形狀下，導電材料之排列情形若能呈不規則排列，將會形成複雜繁瑣的導電通路，有較佳之導電效果。總歸導電高分子複合材料導電之原理，若於射出成型中有效利用製程與成型參數將導電材料分佈更均勻、排列更紊亂則可有效提升其導電性，發揮材料之性能。

2-4 複合材料導電性模型

對複合材料導電性模型的研究而言，Keith[15,16]等人以簡單的熱力學模型研發為主，計算複合材料導電度 $G(S/cm)$ ，方程式如下：

$$\log(G) = \log(G_p) + [\log(G_F) - \log(G_p)] \left(\frac{\phi - \phi_c}{F - \phi_c} \right)^k \quad (2-2)$$

其中，

G_p = 純高分子導電度，

G_F = 導電材料最大添加量時的導電度，

ϕ = 導電材料添加量體積率，

ϕ_c = 導電材料添加滲透門檻，

F = 導電材料最大添加量。

因此， G_F 表示複合材料有最高的導電度，而複合材料導電模型至少由兩個實驗量測點(在 ϕ_c 的 G_p 與在 F 的 G_F)來決定，對於複合材料在導電材料添加量體積率小或等於滲

透門檻(Percolation Threshold, ϕ_c)時, $\phi \leq \phi_c$, $G = G_p$, 其中指數 k , 如下所示:

$$k = \frac{K\phi_c}{(\phi - \phi_c)^n} \quad (2-3)$$

其中, K 與 n 為模型參數。

由滲透現象、結構與表面能量的影響形成一個附加模型, 對於 $\phi \leq \phi_c$ 時, $G = G_p$, 而 $\phi > \phi_c$ 時, 附加模型方程式如下:

$$\log(G) = \log(G_p) + D \log(G_F) (\phi - \phi_c)^k + f(\text{structure}) + f(\text{surface energy}) \quad (2-4)$$

其中,

D = 任意常數,

G_F = 導電材料在最大添加量時的導電度,

$f(\text{structure})$ = 與填充物的展弦比、配向角度有關的結構項式,

$f(\text{surface energy})$ = 與表面張力有關的表面能量項式。

簡化附加模型, 每個填充物展弦比(Aспект ratio)與配向(Orientation)是固定的, 且表面張力(Surface Tension)也都一致, 因此, $f(\text{structure})$ 與 $f(\text{surface energy})$ 皆是常數, 可將結構與表面能量項式合併為一任意變數 E 。由(2-3)式可得知 ϕ_c 被任意常數 K 相乘, 而且由(2-4)式可得知 G_F 被任意常數 D 相乘。這些關係式能用兩個任意變數 G 與 H 來簡化, (2-4)式可被修正簡化附加模型:

$$\log(G) = \log(G_p) + H(\phi - \phi_c)^{\frac{G}{(\phi - \phi_c)^n}} + E \quad (2-5)$$

(2-5)式可由 H 、 G 、 n 和 E 四個模型參數, 推斷複合材料導電度。

三、材料與方法

3-1 高分子複合材料製備

本研究所使用的PPS+50wt.%碳纖維(CF)基材添加不同比例(0wt.%、10wt.%和20wt.%)石墨(GP)，分別以傳統射出與射壓成型製程成型無流道平板成品，比較材料變更對導電性之影響。模具採用兩片模板上下對開方式，其主澆道、流道、澆口與模穴位於同一側，模具為扇型澆口(Fan Gate)。於上下模間具有對稱之冷卻水管道(Cooling Channel)設計，以使試片在成型過程中獲得適當溫度調節。模具採一模一穴方式，為無流道結構的平板狀模仁，模具材料為AISI-P20低碳模具用鋼(含碳量在0.28~0.4%之間)。無流道結構的平板尺寸長寬各53 mm、厚度2 mm，試片尺寸如圖5所示。採用日本日鋼公司所生產型號為J85EL II的JSW全電式射出成型機，鎖模單元為全電雙肘式，最大螺桿傳送速度為300 mm/sec(流動速率288 cm³/sec)，以及最大射出壓力為167 MPa。傳統射出成型選定模具溫度為210°C，熔膠溫度為330°C，射出速度為60 mm/sec，保壓壓力為150MPa，成型參數如表2所示。射出壓縮成型選定開模間距為0.8mm，壓縮延遲0.2sec，壓縮時間0.2sec，射出速度60 mm/sec，模溫210°C，料溫330°C，成型參數如表3所示。

3-2 導電性量測方法

量測導電性量測方法有平面電阻量測(In-Plane Resistance Test)與穿透電阻量測(Through-Plane Resistance)，平面電阻量測之儀器使用德技股份有限公司生產之四點探針面電阻值量測儀(4-Point Probe Sheet Resistance Measurement) QTI-Model 5601Y/QT-50。其主要由5601Y面電阻測試儀與QT-50四點探針測試平台所組成，其電阻值量測總範圍為10 $\mu\Omega$ ~30M Ω 。其中範圍分為九段量測，本量測範為使用10 $\mu\Omega$ ~330m Ω 段位，精準度達 $\pm 0.05\%$ 。四點探針面電阻值量測示意圖如圖6所示，其四根探針置於一線上，電源由外面兩端探針輸入，而內側兩探針量測電壓以歐姆定率計算出電阻值。平面電阻量測時，量測點以澆口處算起分成九區塊，量測各區塊中心點，整片電阻值取此九點之平均值，而電阻均勻性則以近、中、遠澆口三區域三點的平均值來比較均勻性，量測位置如圖7所示。

而穿透電阻量測之示意圖如圖8所示，將成品置於正負電極之中，並施與一固定力量夾持，此時成品與電極接觸面放置軟性導電石墨減少其接觸阻抗，而後將兩端之金屬電極輸入一固定電流，並以萬用電錶連接電極兩端，讀取其電壓值並經由歐姆定律換算出電阻值。萬用電表使用FLUKE公司生產之8840A MUTLIMETER，其電壓整體範圍可量1 μ V~1000V，其中分為六段，本實驗使用100 μ V~20V之段位，其精準度達 $\pm 0.003\%$ 。而電源供應器使用GW GPC-3060D，其機台上限為3A、5V，電源精準度達 $\pm 1\%$ ，量測夾具則為自製組件。而穿透電阻均勻性量測位置如圖9所示。

3-3 顯微組織(SEM)拍攝

本研究量測斷面微結構使用掃描式電子顯微鏡(SEM) HITACHI S-3000N，其成像原理是利用5~30kV之電子束掃描被測物表面，接收其表面所產生之信號而顯現影像。因本試片為高分子無法吸收電子束，需另外使用鍍金機HITACHI E-1010 在被測表面鍍金才能有效吸引電子束成像。SEM量測景深較長可量測出物體表面三維空間之微細結構，提

供較微觀之影像。本實驗使用之機台，其倍率可量測30~300,000倍。試片之選擇必須具有代表性，以與研究主題相符，因此取樣時必須要適當選擇切取的部位及方向。拍攝微結構時，樣品取各組取最佳成果之試片進行拍攝，將成品中心沿流動方向切割並折斷(圖10)，以不傷到成品內部為原則。拍攝近、中、遠澆口之表皮層、剪切層以及核心層，其中以40倍拍攝整體、150倍拍攝表皮層處、1000倍拍攝微細處。

四、結果與討論

利用PPS+50wt.%CF+20wt.%GP複合材料，分別以傳統射出與射壓成型製程製作有流道平板，調整模仁來改變流道配置的方向，探討不同流道配置方向(包含流道平行於充填方向與流道垂直於充填方向)對碳纖分佈與導電性之影響。傳統射出成型選定模溫為210°C，料溫為330°C，射出速度為60 mm/sec，保壓壓力為150MPa，成型參數如表2所示。射出壓縮成型選定開模間距為0.8mm，壓縮延遲0.2sec，壓縮時間0.2sec，射出速度60 mm/sec，模溫210°C，料溫330°C，成型參數如表3所示。

4-1 無流道與流道方向配置不同對導電性之影響

圖11為幾何變更傳統射出成型對穿透電阻之影響，由圖中可發現，無流道平板穿透電阻值為1.433Ω，流道平行充填方向平板穿透電阻為0.712Ω，流道垂直充填方向平板穿透電阻為0.587Ω，相較之下，流道垂直充填方向平板穿透電阻最小。在穿透電阻均勻部份，有流道平板在遠澆口區域穿透電阻最小(圖12)，原因是熔膠流動至成品末端時纖維接觸末端之模壁流動區域受限制，而壓力持續傳遞導致熔膠於充填末端翻轉，配向雜亂造成導電通路較佳，因此遠澆口之電阻值較小。由於幾何形狀導致內部纖維配向之行為，其影響穿透電阻很大。圖13為幾何變更傳統射出成型對平面導電性之影響，無流道平板平面導電度為92.582 S/cm，流道平行充填方向平板平面導電度為99.959 S/cm，流道垂直充填方向平板平面導電度為112.273 S/cm，相較之下，由於流道垂直充填方向平板會使纖維有容易翻滾的現象而糾結在一起，導致平面導電度最大。在平面導電均勻部份，流道平行充填方向平板有較佳的平面導電均勻性(圖14)。在有流道的平板均有纖維堆疊現象，能增加導電網路的密度(圖15)。而熔膠在有流道平板充填時，因平板上柵狀流道的深淺厚度變化，熔膠會先流向厚度較厚的肋條位置，流動過程中會產生噴泉流的現象，肋條位置的熔膠在模壁附近先產生凝固層而厚度中間卻是依然有噴泉流現象產生，在凝固層的纖維配向是傾向平行流動方向，所以在量測平面導電度時，在流道位置的導電度比肋條位置佳。

圖16為幾何變更射出壓縮成型對穿透電阻之影響，由圖中可發現，無流道平板穿透電阻值為1.333Ω，流道平行充填方向平板穿透電阻為0.708Ω，流道垂直充填方向平板穿透電阻為0.547Ω，相較之下，流道垂直充填方向平板穿透電阻最小。在穿透電阻均勻部份，流道垂直充填方向平板穿透電阻均勻性較佳(圖17)。圖18為幾何變更射出壓縮成型對平面導電性之影響，無流道平板平面導電度為156.107 S/cm，流道平行充填方向平板平面導電度為173.845 S/cm，流道垂直充填方向平板平面導電度為183.281 S/cm，相較之下，流道垂直充填方向平板平面導電度最大。在平面導電均勻部份，有流道平板平面導電均勻性較佳(圖19)。流道垂直充填方向平板受幾何形狀與射壓合模的雙重效果，纖維交錯糾結度高且石墨較接近表皮層增加導電網路的密度，所以能提升導電性(圖20)。

4-2 傳統與射壓成型的導電性比較

幾何變更在傳統射出成型，穿透電阻由無流道平板 1.433Ω 降低至流道垂直充填方向平板 0.587Ω ，穿透電阻下降改善 59.90% (圖21)，平面電導也由 92.582S/cm 增加至 112.273S/cm ，平面導電性改善 21.27% (圖22)。而在射壓成型，穿透電阻由無流道平板 1.333Ω 降低至流道垂直充填方向平板 0.547Ω ，穿透電阻下降改善 58.96% ，平面電導也由 156.107S/cm 增加至 183.281S/cm ，平面導電性改善 17.41% 。幾何變更對導電性之影響比較詳見表4。

由兩種不同流道配置方向對導電性的影響，可知流道垂直於充填方向的設計會使纖維有容易翻滾的現象而糾結在一起。而流道平行充填方向的成型品則會使纖維配向平行於流動方向。若以燃料電池用的雙極板角度來看，會以流動方向垂直流道的成型品設計較為適合。纖維堆過於平行只會增加在平行方向上的導電效果，但卻會降低垂直流動方向或在厚度方向上的導電效果，因此希望纖維在充填時，能夠呈現愈亂愈好，使導電通路產生連續以提昇整體導電效果而不侷限於一個方向。所以比較之下，有流道的平板導電性較高的原因是平板的流道與肋條的幾何變化，降低纖維的配向性，射出壓縮成型使翻轉糾結的纖維交錯擠壓與石墨更接近表皮層，形成連續導電通路。

五、結論

幾何變更對穿透電阻之影響為有流道平板穿透電阻較小，流道垂直充填方向平板穿透電阻均勻度較佳，穿透電阻有 58.96% 之改善，幾何變更對平面導電度之影響為流道垂直充填方向之平面導電度較高，有流道的平板平面導電均勻性較佳，流道平板平面導電度比無流道平板有 17.41% 之提升，垂直充填方向的流道配置，可獲得較低的穿透電阻與較高的平面導電度。流道平行充填方向的配向，由於流道處的厚度較薄流速較快，易使纖維配向平行於流動方向，而流道垂直充填方向的配置，其纖維因幾何形狀會有翻滾並糾結在一起的現象，所以導電性較優。本研究主要是選取PPS 複合高分子材料，藉由改變不同流道配置的方向(進澆口平行/垂直流道方向)，探討傳統射出成型與射出壓縮成型製作燃料電池雙極板製程中，對碳纖維配向、分佈與導電性之影響。並獲得實驗上相關之應用參數，利用PPS基材添加 $20\text{wt.}\% \text{GP}$ ，以模溫 210°C 、料溫 330°C 、射速 60mm/s 、保壓 150MPa 、開模間距 0.8mm 之製程參數射出壓縮成型後，平面導電度為 156S/cm (達到國際DOE之標準)，流道配置垂直充填方向以射出壓縮成型，平面導電度提升至 183S/cm ，達到本研究目的之要求。

六、參考文獻

1. H. Tsuchiya, O. Kobayashi, "Mass production cost of PEM fuel cell by learning curve", *International Journal of Hydrogen Energy* 29, 985– 990,(2004).
2. M. Wilson and D. Busick, "Composite bipolar plate for electrochemical cells", WO00/25372, (2000).
3. A. Heinzl, F. Mahlendorf, O. Niemzig and C. Kreuz, "Injection moulded low cost bipolar plates for PEM fuel cells", *Journal of Power Sources*, (2004).
4. D. E. Davenport, "Metalloplastics : High Conductivity Materials", *Polymer News*, (1982).
5. R. H. J. Blunk and D. J. Lisi, "Enhanced Conductivity of Fuel Cell Plates Through Controlled Fiber Orientation", *AIChE Journal*, (2003).
6. 周文祥譯, "C-Mold 射出成型模具設計", 新文京開發出版有限公司(2002)。
7. 劉士榮, "高分子流變學", 滄海書局(2005)。
8. 張榮語, "射出成型模具設計-模具設計", 高立圖書有限公司 (2001)。
9. 黃振球, "高分子材料最前線", 全華科技圖書有限公司(2006)。
10. 林建中, "高分子材料性質與應用", 高立圖書有限公司(2003)。
11. D. Stauffer, A. Aharony, " Introduction to Percolation Theory, 2nd Ed.", Taylor & Francis (1994).
12. R. Zallen, "The Physics of Amorphous Solids", Virginia Tech, Blacksburg, Virginia, USA (1983).
13. G. Yu, M. Q. Zhang, H. M. Zeng, "Carbon-Black-Filled Polyethylene as a Position Temperature Coefficient Material: Effect of Composition, Processing, and Filler Treatment", *Journal of Applied Polymer Science* 70 (1998).
14. S. I. Heo, J. C. Yun, K. S. Oh, K. S. Han, "Influence of Particle Size and Shape on Electrical and Mechanical Properties of Graphite Reinforced Conductive Polymer Composites for the Bipolar Plate of PEM Fuel Cells" *Advanced Composite Materials* 15, No.1 (2006).
15. J. M. Keith, J. A. King, R. L. Barton, "Electrical Conductivity Modeling of Carbon-Filled Liquid-Crystalline Polymer Composites" *Journal of Applied Polymer Science* 102 (2006).
16. R. L. Barton, J. M. Keith, J. A. King, "Electrical Conductivity Model Evaluation of Carbon Fiber Filled Liquid Crystal Polymer Composite" *Journal of Applied Polymer Science* 106 (2007).
17. F. Mighri, M. A. Huneault, and M. F. Champagne, "Electrically Conductive Thermoplastic Blends for Injection and Compression Molding of Bipolar Plates in the Fuel Cell Application", *Polymer Engineering and Science*, (2004).

七、圖表彙整

表 1 燃料電池成本分析表[1]

Year	Number of FC vehicles	Case moderate with medium power density (MB)							Total (\$/kW)	
		Cost (\$/m ²)				Platinum				
		Proton exchange membrane	Electrode	Bipolar plates	Peripherals	Pt weight (g/m ²)	Pt cost (\$m ²)	Power density (kW m ²)		Assembly cost (\$/50kW)
<i>F</i>		82	82	82	95	92	96	92		
<i>-r</i>		-0.286	-0.286	-0.286	-0.074	-0.120	-0.059	-0.120		
2000	40	500	1,423	1,650	15	4.00	62	2.00	385	1,833
2001	82	408	1,160	1,345	15	3.67	56	2.09	353	1,438
2002	167	332	946	1,097	14	3.37	52	2.18	324	1,129
2003	340	271	771	894	13	3.09	48	2.27	297	886
2004	693	221	629	729	12	2.84	44	2.37	273	697
2005	1,414	180	513	595	12	2.60	40	2.47	250	548
2006	2,885	147	418	485	11	2.39	37	2.57	230	431
2007	5,887	120	341	395	11	2.19	34	2.68	211	340
2008	12,011	98	278	322	10	2.01	31	2.80	194	268
2009	24,506	80	227	263	10	1.85	28	2.92	178	212
2010	50,000	65	185	214	9	1.70	26	3.04	163	167
2011	79,245	57	162	188	9	1.60	25	3.13	154	144
2012	125,594	50	142	165	8	1.52	23	3.21	146	124
2013	199,054	44	124	144	8	1.44	22	3.30	138	107
2014	315,479	38	109	126	8	1.36	21	3.39	131	92
2015	500,000	34	96	111	8	1.29	20	3.49	124	79
2016	792,447	29	84	97	7	1.22	19	3.58	117	68
2017	1,225,943	26	73	85	7	1.15	18	3.68	111	59
2018	1,990,536	23	64	75	7	1.09	17	3.78	105	51
2019	3,154,787	20	56	65	7	1.03	16	3.89	99	44
2020	5,000,000	17	49	57	6	0.97	15	3.99	94	38

表 2 幾何變更實驗傳統射出成型參數表

模溫(°C)	料溫(°C)	射出速度(mm/s)	保壓(MPa)
210	330	60	150

表 3 幾何變更實驗射出壓縮製程參數表

開模間距(mm)	壓縮延遲(sec)	壓縮 (sec)	模溫(°C)	料溫(°C)	射速(mm/s)
0.8	0.2	0.2	210	330	60

表 4 幾何變更對導電性之影響比較

比較		穿透電阻(Ω)	改善效率(%)	平面電導(S/cm)	改善效率(%)
流道/充填方向					
傳統射出	無流道	1.433	X	92.582	X
	平行	0.712	50.31	99.959	6.21
	垂直	0.587	59.90	112.273	13.76
射出壓縮	無流道	1.333	X	156.107	X
	平行	0.708	46.89	173.845	22.02
	垂直	0.547	58.96	183.281	42.87

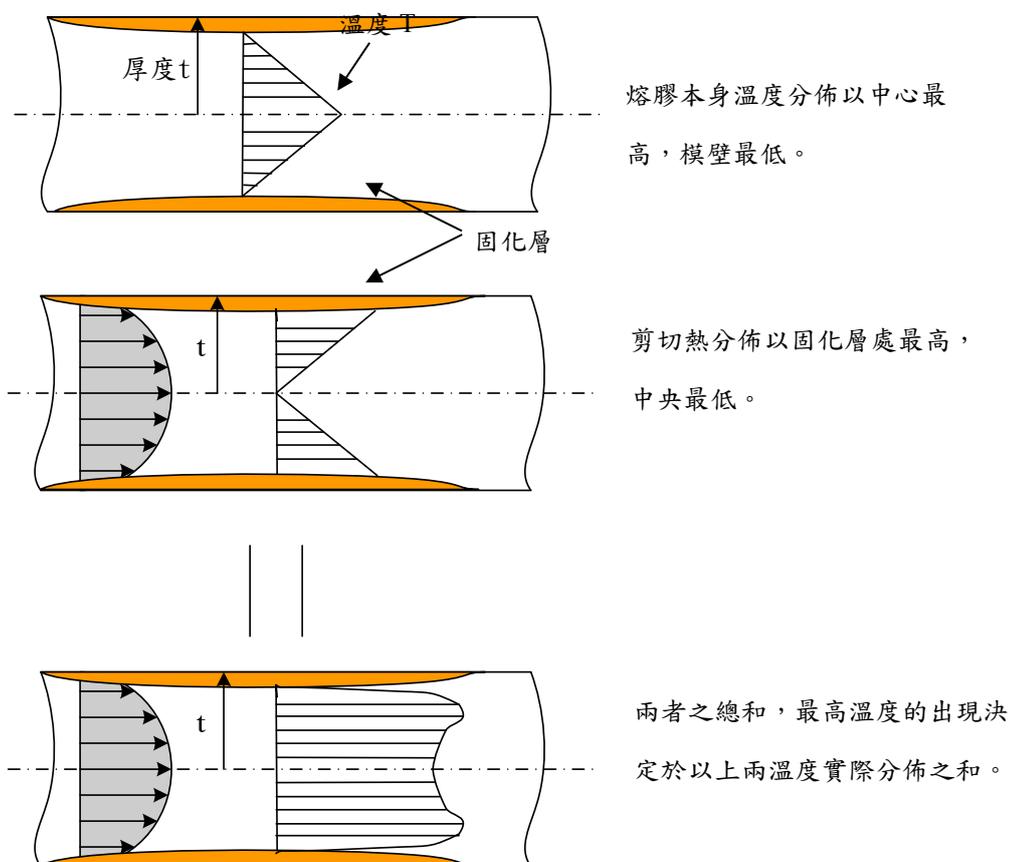


圖 1 模具厚度方向之溫度分佈圖

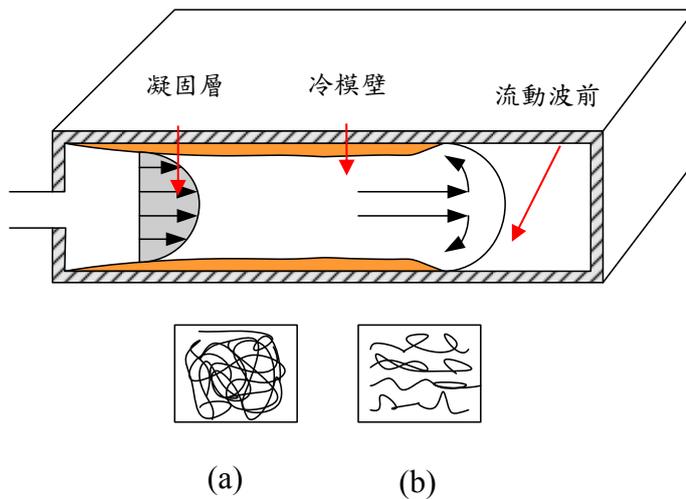


圖 2 噴泉流示意圖：(a) 熔膠中心無剪切力，分子配向雜亂，(b) 靠近凝固層處，剪切力大，分子配向良好

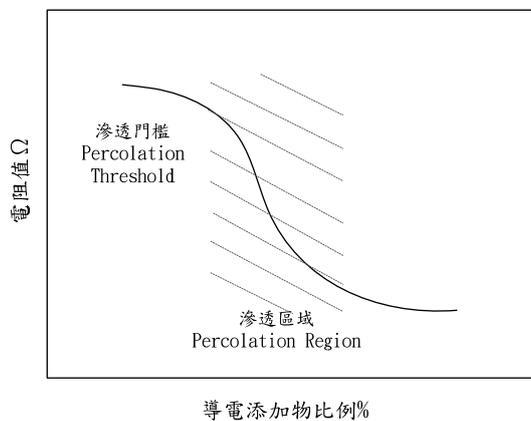


圖 3 滲透門檻與電阻值之關係圖[11]

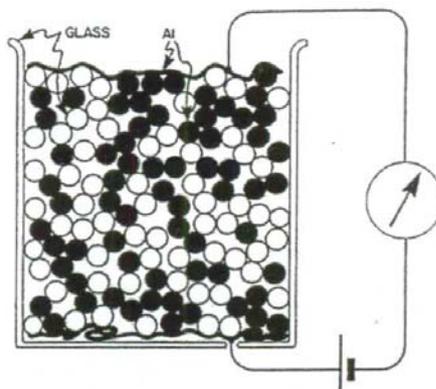


圖 4 滲透模型實驗裝置圖[12]

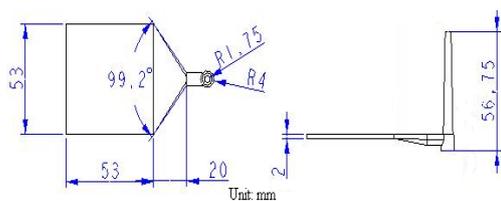


圖 5 成品尺寸示意圖

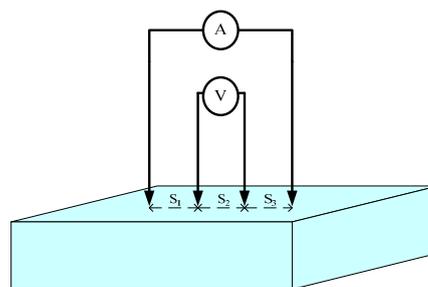


圖 6 平面電阻量測示意圖



圖 7 平面電阻量測示意圖

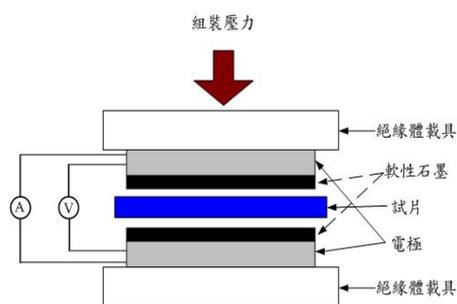


圖 8 穿透電阻量測示意圖

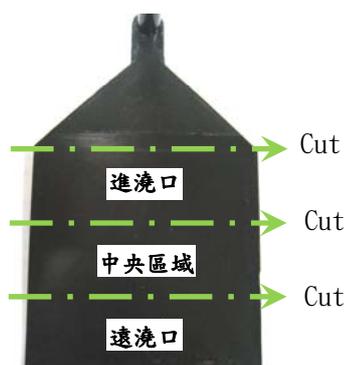


圖 9 穿透電阻均勻性量測位置示意圖

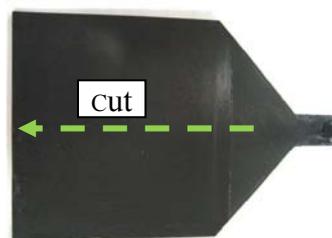
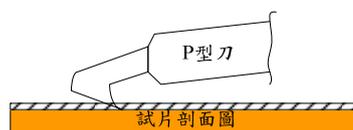


圖 10 SEM 切片示意圖

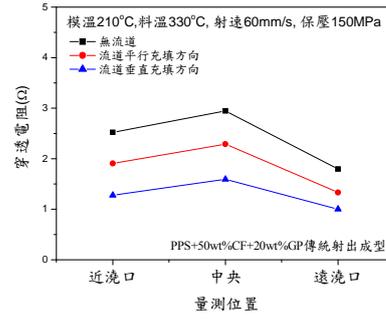
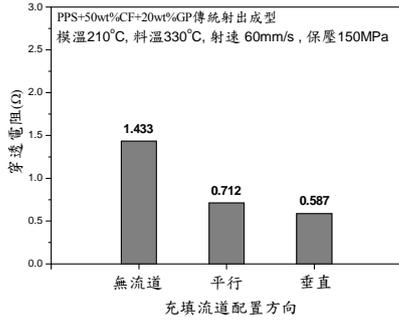


圖 11 傳統射出成型幾何變更對穿透電阻之影響

圖 12 傳統射出成型幾何變更對穿透電阻均勻性之影響

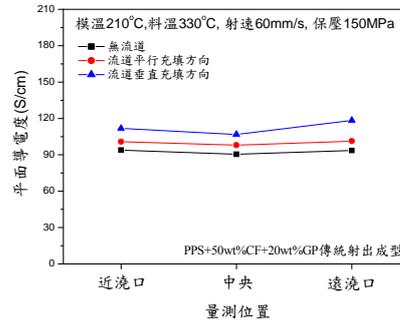
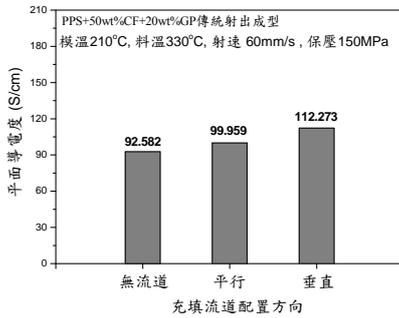
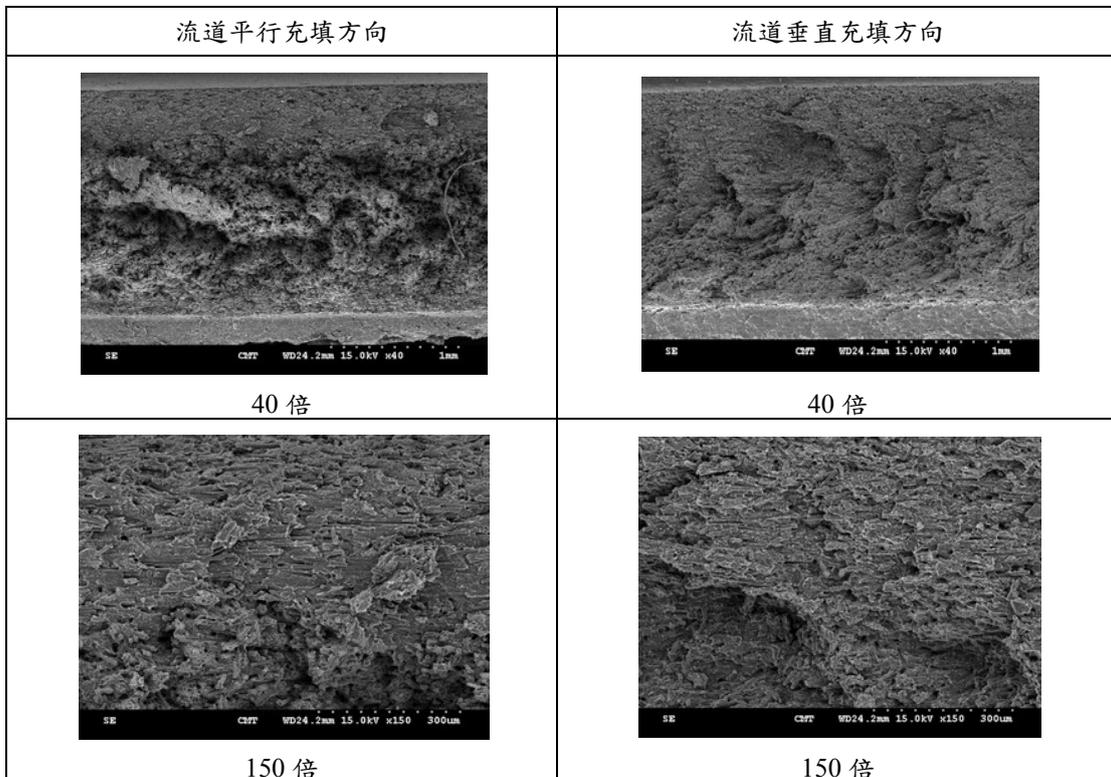


圖 13 傳統射出成型幾何變更對平面導電度之影響

圖 14 傳統射出成型幾何位置對平面導電度均勻性之影響



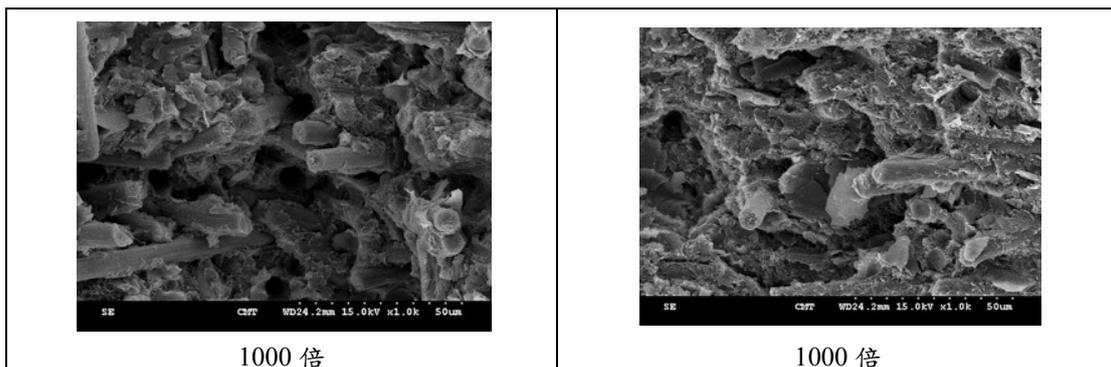


圖 15 傳統射出成型幾何變更之 SEM 觀察

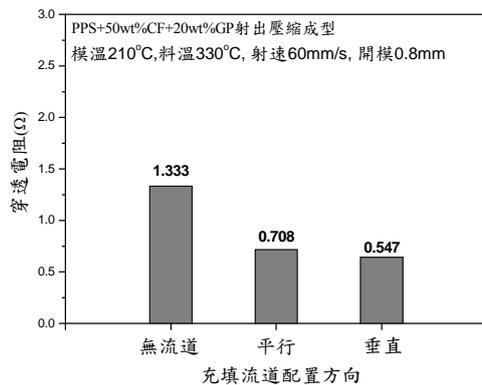


圖 16 射出壓縮成型幾何變更對穿透電阻之影響

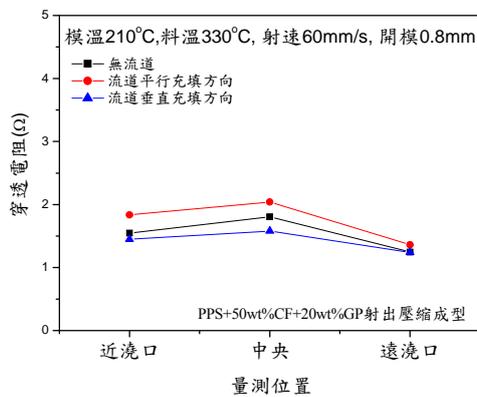


圖 17 射出壓縮成型幾何位置對穿透電阻均勻性之影響

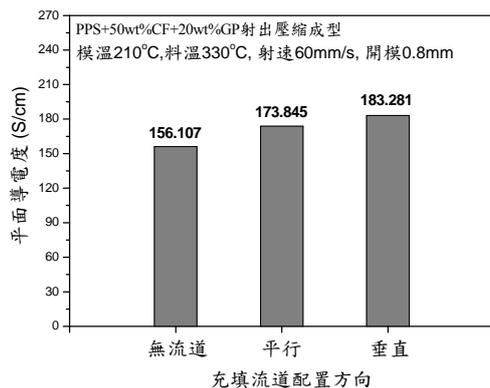


圖 18 射出壓縮成型幾何變更對平面導電度之影響

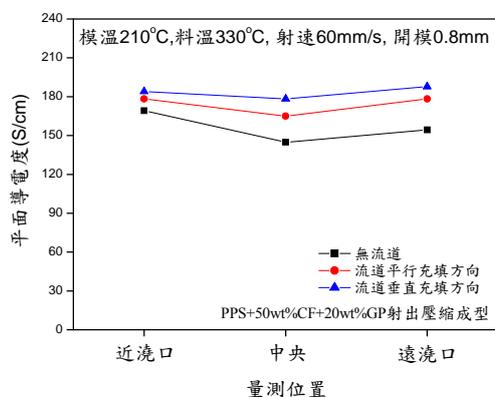
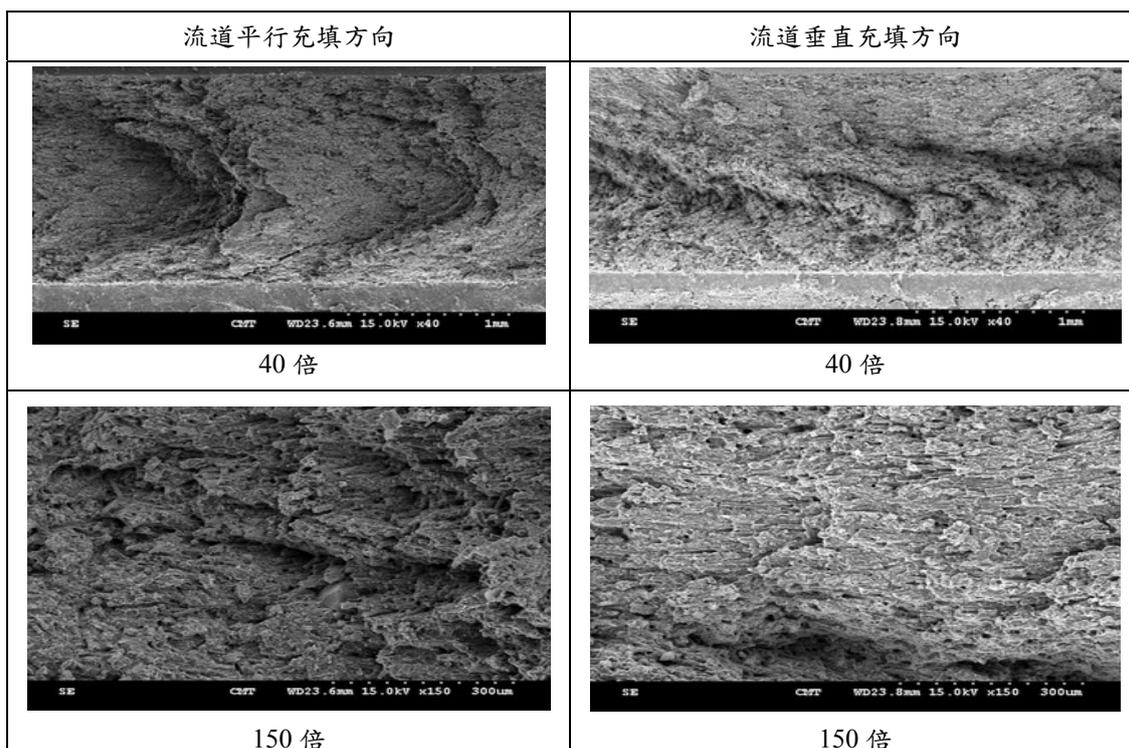


圖 19 射出壓縮成型幾何位置對平面導電度均勻性之影響



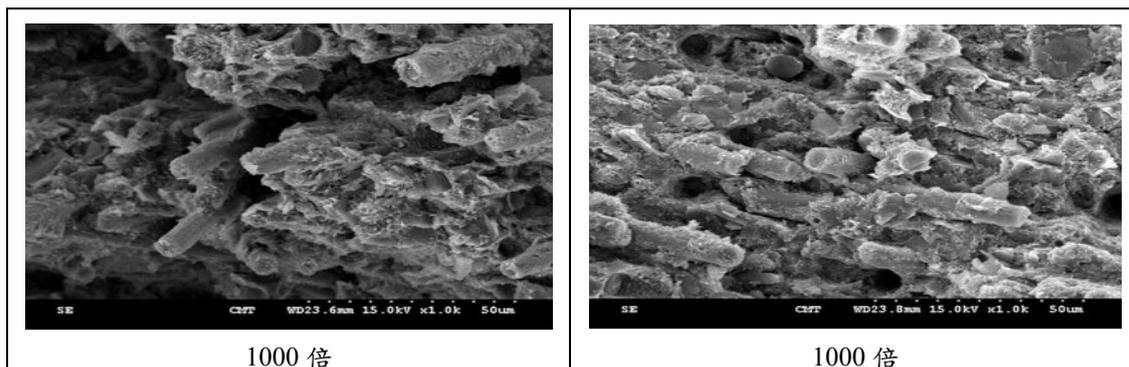


圖 20 射出壓縮成型幾何變更之 SEM 觀察

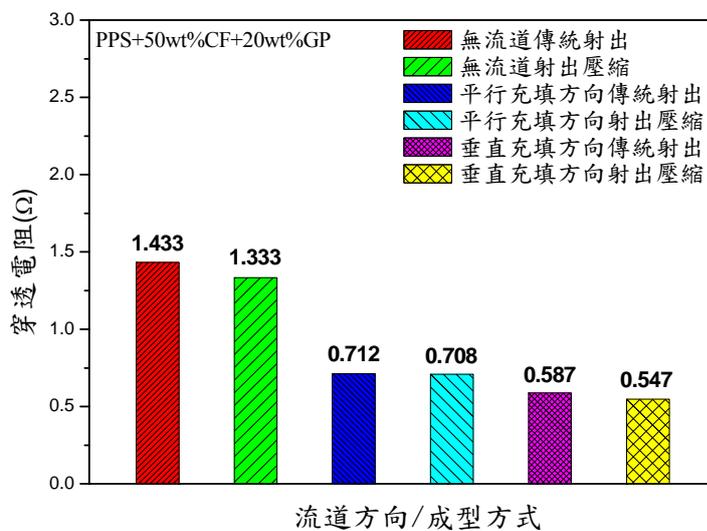


圖 21 流道方向與成型製程對穿透電阻之影響

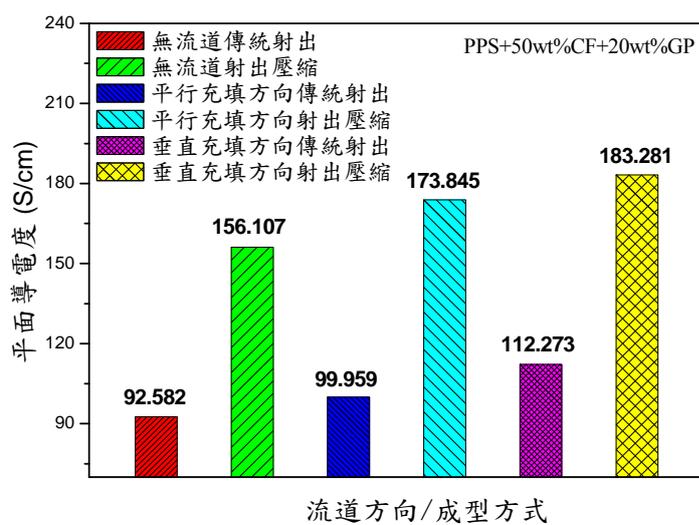


圖 22 流道方向與成型製程對平面導電度之影響