射出成型技術應用於燃料電池雙極板碳纖分佈之研究

李平惠*、洪啟仁

南亞技術學院機械系

摘要

在本研究中，選用添加 4%碳纖之 PC 高分子複合材料，利用長寬各 50 mm 與厚 2mm 且含流道之平板狀模仁，針對不同的射出速度（50、65 以及 80 mm/s 三種射出速度）與流道配置方向（分別垂直與平行充填方向）來成型雙極板成品，並以掃描式電子顯微鏡（SEM）沿厚度方向上對纖維孔洞數做一量測與分析，藉以探討射出速度與流道配置方向對纖維分佈的影響。

研究結果顯示，在各種熔膠射出速度的情況下，除了非常接近近澆口端與充填末端的纖維含量均非常少之外，而其餘成型品部分則當射出速度較低時（50 mm/s），纖維由近澆口端至充填末端分佈較為均勻。當射出速度由 50 增加至 65 以及 80 mm/s 時，纖維含量會由近澆口端之較多含量而逐漸向充填末端處減少（即分佈愈不均勻），因此射速對於纖維分佈會有明顯的影響，速度慢時有較好的分佈性。而在流道的配置方面，當流道垂直於充填方向時，會使纖維產生翻滾而糾結在一起，因此相較於流道平行於充填方向的成型品相比，可提升整體電導度。本研究結果，可提供相關業者在雙極板流道佈置與進澆口位置設計時一重要參考準則。

關鍵詞：燃料電池、雙極板、射出成型、碳纖

Emai：phui@nanya.edu.tw
Tel： 886-3-4361070ext6403

Study on the Injection Molding Technology for Fuel Cells Bipolar Plates with Carbon Fiber Distribution

P.H. Lee*, C.R. Hung
Department of Mechanical Engineering
Nanya Institute of Technology

Abstract

In this study, there are two designs of mold insert that one is a flat insert, the other is channel insert and the material is polycarbonate blended with 4% carbon fiber. For studying fiber distribution, the bipolar plate was molded using different filling velocity(50mm/s, 65mm/s and 80mm/s) and channel layout direction, and the fiber distribution along the thickness-direction was measured by SEM to investigate the influence of filling velocity and channel layout on distribution. By obtaining the best fiber distribution at the results of previous experiment, influence of filling velocity and channel layout on resistance was investigated using polystyrene blended with 30% carbon fiber. The relationship between fiber distribution and resistance was studied.

From the results, the fiber distribution is uniform at low velocity(50mm/s), but the low concentrations of conductive fiber appear near gate and at the end of flow for all kinds of filling velocity. As filling velocity raises to 60 mm/s or 80 mm/s, the concentrations graduately reduce from gate to end of flow. Therefore the filling velocity influences fiber distribution. On the channel layout, as channel is perpendicular to filling direction, the fibers are rolled and banded together, and the conductivity can be improved about 50% compared with channel parallel to filling direction. This study can offer guide lines of channel layout and gate position for bipolar.

Keywords : Fuel cell, bipolar plate, injection molding, carbon fiber

壹、 前言

在全球環保意識抬頭與新能源科技開發研究的風潮影響之下，無污染能源技術的研究與發展一直是國家所重視的領域，燃料電池的開發與應用提供了人們另一種新能源技術的選擇機會。而最近因為不同型式的燃料電池被開發出來，不但提昇了燃料電池的發電性能，也拓展了燃料電池的應用領域。而在燃料電池中，雙極板(bipolar plate)為重要之組成元件之一，同時其佔據電池組中大部份之體積與重量，非常具發展與應用價值，其作用是電流的收集、傳送、氣體的分佈和熱的管理。因此雙極板的基本要求為導電度高、氣密性好、機械性質優良和耐溫、耐蝕等。若是使用金屬材料來成型則其具有導電性高與機械性質好等優點，但同時也會有微細特徵結構成型不易之缺點。而目前最廣泛使用的材質為石墨(Graphite)，雖然採用無孔石墨材料做雙極板的優點是它的導電及耐腐蝕特性均優異，但缺點則是無孔石墨的製備程序複雜且嚴格，耗工費時，導致成本高，不利於批量機械化連續生產。石墨的延展性低、易脆等主要的因素，導致石墨材料不如金屬材料容易加工，針對此點，因此研究人員發展出各種新的方法替代雙極板材料及降低成本，改良的作法是用高分子材料在成型製程特性上之優點以取代原有燃料電池中製造雙極板的材料，將非常具有經濟效益。

燃料電池主要是使用電解質材料來做分類，一般可分為下列幾種：鹼性型（AFC）、直接甲醇型（DMFC）、熔融碳酸鹽型（MCFC）、磷酸型（PAFC）、質子交換膜型（PEMFC）及固態氧化物（SOFC）等六種類型。就以特性、效率與可用燃料等項而言，質子交換膜燃料電池（PEMFC）為最有前景且應用性較廣。其中燃料電池極板佔了相當大的主要部份，因為一顆完整電池組中極板所佔的體積或重量比率約為 80％，且於製造成本上佔約為 50~60％，而極板是用於燃料電池組中，有分隔燃料使不同燃料在兩側作用，發電過程中，連結陰、陽極兩端做為電子流通的電橋，而具有陰、陽極性，且會影響燃料電池之電池組功率/體積比與電池組功率/重量比。

在雙極板材料上的選擇有很多種，主要歸納為石墨、金屬與複合材料。Wilson[1]與 Bisaria[2]等人都認為石墨雖有不錯的導電率與高強度等性質，但石墨易脆的性質讓它在加工上有其困難度，且增加成本。 Hornung[3]、Wing[4]與 Davies[5]等人則以金屬做為雙極板的材料，在發電效率上提供較大潛力。但金屬材料在發電過程中會產生氧化層，進而提高了接觸電阻，降低了發電總體輸出功率，並且也會釋放出酸性離子，毒化 MEA 模組。昂貴的表面塗覆層雖能增加發電效果與耐久度，卻會增加成本。Makkus[6]與 Wilson[1]指出使用複合型材料的雙極板其成本低，具有抗腐蝕性、重量輕與容易成型等特點，在成型上可直接成型流道並且厚度可比原石墨雙極板薄。Richard[7]

認為氣體滲透率對雙極板而言也是一項重要的考量，於是針對幾種塑料做滲透測試發現，LCP、PPS、PS、Nylon6、PVF 都有不錯的抗滲透效果。高分子本身不具有導電效果，需加入導電充填物來達到導電之效果，Mighri[8]等人以 PP 或 PPS 作為導電複合材料的基材可以具有良好的化學特性、機械性質與流動性。若添加數種導電物會比單一導電物的導電率來的高，導電物的反應面積愈大則可以使反應面積增加並降低雙極板的電阻值。

在各塑膠複合材料的製程中，BMCI 公司[9]指出利用射出成型比熱壓成型在成型週期上都要縮短許多，並且射出成型能夠精確的控制劑量，量產性高、自動化容易。Bisaria[2]等人指出將熱塑性高分子加入導電材料可用射出成型製造雙極板，此方法成本低且快速成型，雙極板流場的設計也可以較為精密。Heinzel[10]等人指出加入了導電物質的複合材料在射出充填過程中，若能將纖維方向垂直於表面則能有效提高導電率。Blunk[11]等人在研究中發現，於流道上多加工一塊高度，接著射出成型後利用二次加工去除此高點使其成為平面，可使纖維垂直於極板的平面方向，讓導電率因此有顯著的提升。因此纖維排向若是能夠盡量垂直於極板的平面方向，則導電率會比纖維平行於極板的平面方向還高出許多。彭[12]的論文中指出，在成型時模溫與料溫的提高，會使 EMI 值也提高。而纖維在射速提高後則會造成纖維的糾結或是打斷，進而影響到導電通路結構的問題，因此放慢射速後，纖維配向會較為不一致而形成較好的導電通路。在施[13]的論文中探討射出成型製程參數的不同時對電導度的影響。指出當模溫、料溫、保壓壓力愈高對導電性有顯著的提升，而射出速度太快則會產生纖維定向的現象並造成導電性分佈不均，若加入了射出壓縮功能，可對整體的導電性提升不少。

貳、實驗方法

在實驗的規劃中，是用平板模仁以及含有流道之模仁來探討射出速度與流道配置方向對纖維分佈之影響性。

首先使用平板狀之模仁以透明 PC 料混入 4%的碳纖並搭配三種不同射出速度的充填，探討射出速度對碳纖分佈性的影響。在實驗參數的規劃上，射出速度分別為 50 mm/s、65 mm/s 以及 80 mm/s。其餘參數的設定，模溫均維持在 100℃，料溫維持在 320℃，保壓壓力則以最大的射出壓力分三階段漸降，每階段降 5 MPa，成型參數表如表 1 所示。而選用 PC 材料的原因是其具有透明性，加入非常低含量的碳纖之後，可藉由用高強光透過樣品來取得分佈趨勢，接著使用掃描式電子顯微鏡(SEM)觀察厚度方向上的分佈數量，並輔以四點探針儀器將量得的電阻值加以比對。

若要將試片用 SEM 觀察，則必須將試片切開，因此在切割試片的方法有別於一般傳統的方式。一般傳統方式如刀割或是用砂輪機都會破壞到試片內部纖維分佈的情況。因此在實驗中，會預先在試片的背面以 P 型刀劃出約 0.2~0.5 mm 的淺溝，再將之折開，一共分為 15 片，試片測量位置的編號如圖 2 所示，共 1 到 24 點。測量點 1 至 6 代稱為 LA，測量點 7 至 12 代稱為 LB，測量點 13 至 18 代稱為 LC，測量點 19 至 24 代稱為 LD。從近澆口端開始，1、7、13、19 此一截面代稱為 Section A，以此方式類推 Section B 至 F。

在 SEM 的拍攝上，倍率固定採用 80 倍，此倍率剛好可將試片在厚度 1 mm 內(原厚度為 2 mm)的核心、中間層與表皮層之纖維分佈情況完整呈現出來，避開在高倍率下的計算孔洞上會有重覆計算之問題。SEM 所拍攝出來的的孔洞其計算位置如圖 3，共分為 T1 至 T13 層。在計算上，由於無法清楚得知核心層、中間層與表皮層的實際厚度，因此會將每一層的孔洞數算出後，T1 至 T5 的孔洞數相加視為核心層，T6 至 T10 的孔洞數相加視為中間層的部份，T11 至 T12 的孔洞數相加視為表皮層的部份，但 T13 不列入計算範圍。

得到各射出速度下的分佈趨勢後加以分析討論，接著以良好碳纖分佈品質的射出速度去充填有流道配置之模仁模具。模仁可作旋轉來改變流道的配置方向：一為流道方向平行於充填方向，二是流道方向垂直於充填方向。由此設計可探討不同的流道配置方向對碳纖分佈的影響性。

叁、結果與討論

一、射出速度對纖維分佈情形

1 射出速度 50 mm/s

圖 4 是成型品在射出速度 50 mm/s 的情況下所充填的短射圖。圖 5 是將 LA 至 LD 的各纖維孔洞總和比較趨勢圖。由圖 5 中可得知 LA、LB、LC、LD 整體的趨勢表現都很接近，在 Section B 至 Section E 變化起伏並不大，但是在 Section A 與 Section F 的位置其纖維含量與整體相比均有呈現特別少的趨勢。這是由於澆口不斷持續的補充前端充填時所需的熔膠，且熔膠的中央溫度較高，速度也較靠近模壁處快，因此纖維容易被帶動往前跑，以致於在近澆端的纖維量會有明顯減少趨勢。當熔膠充填至成品體積的 95~98%開始進入保壓，此時熔膠從速度轉由被壓力推動，而纖維本身的流動性比熔膠差，故保壓壓力施於在熔膠上時，熔膠相對於纖維就較容易被推動，纖維前進就較為緩慢，造成充填末端處的碳纖含量較低。

圖 6、7、8 和 9 分別是位置 LA、LB、LC 和 LD 的纖維孔洞在厚度方向上的分佈情況。由以上的圖可得知各位置在厚度上也均有一樣的趨勢表現，即在接近核心的地方，一開始含碳纖量較高，接著慢慢減少。在中間層的地方則剛好與核心處相反，表皮層則幾乎沒有太大的變化。在 Section D 和 Section E 處，碳纖主要集中在中間層較多，原因是熔膠在充填的時候，愈到樣品後半段熔膠波前受到兩邊模壁的影響，速度與中間的差異就愈大，因此纖維會被熔膠波前從中心帶往兩邊的趨勢也就愈明顯。這也就是造成樣品後半段的纖維主要集中在中間層較多的原因。而在 Section B 和 Section C 則因為後續再充填進來並沒有受到熔膠波前的影響，故集中在核心層較多。表皮層的部份，是熔膠最直接受到模壁溫度影響，熔膠波前一接觸模壁隨即固化，所以纖維的變化量並不大。

2 射出速度 65 mm/s

圖 10 是成型品在射出速度 65 mm/s 的情況下所充填的短射圖。圖 11 是將 LA 至 LD 的各纖維孔洞總和比較趨勢圖。從圖 11 可知，纖維較集中在 Section B 處，而 Section C 開始，纖維量就有逐漸減少的趨勢，這是與射出速度 50 mm/s 比較不同的地方。因碳纖本身不具有流動能力，完全是依靠熔膠在前進時的帶動。當充填速度加快之後，碳纖與熔膠之間的速度差異也就會越明顯，熔膠相對於纖維的速度也就愈快，因此充填愈到後半段，纖維的含量也就逐漸減少。

圖 12、13、14 和 15 分別是位置 LA、LB、LC 和 LD 的纖維孔洞在厚度方向上的分佈情況。從以上的圖中可瞭解到在厚度方向上除了表皮層的趨勢較為穩定外，但在中間層與核心層的差異，有些位置如 LA 或 LD 已經不如射速 50 mm/s 有很明顯的變化趨勢。這是射出速度增快後，熔膠中心速度與兩側靠近模壁的速度差異會變的更加明顯，因此纖維從核心層被帶往中間層或是表皮層也就更為容易。而核心層又會補充新塑料進來，導致中間層與核心層的差異不會太明顯。

3 射出速度 80 mm/s

圖 16 是成型品在射出速度 80 mm/s 的情況下所充填的短射圖。圖 17 是將 LA 至 LD 的各纖維孔洞總和比較趨勢圖。從圖 17 可觀察到，碳纖集中點仍在 Section B 處，但後段碳纖減少的程度反而比射速 65 mm/s 還要明顯。這也是由於纖維與熔膠之間的速度差異所造成的結果。

圖 18、19、20 和 21 分別是位置 LA、LB、LC 和 LD 的纖維孔洞在厚度方向上的分佈情況。與射速 65 mm/s 的比較，可發現除表皮層以外，中間層與核心層的差異會愈來愈不明顯，甚至趨勢有類似情況的出現。這也是射出速度增快後，造成中間層的

纖維量會逐漸增多。

圖 22 是將射出速度 50 mm/s、65 mm/s、80 mm/s 的各截面位置平均起來後的比較圖。不管是充填速度增加多少，在近澆口以及充填末端都有很明顯的偏低情況，在 Section B 到 E 處則會因為射出速度的增加有略為變化的趨勢。由於射出速度 50 mm/s 的變化較為平緩有助於整體分佈性的均勻度，因此在這邊將會採用射速 50 mm/s 來做為後續進澆方向不同的一個速度依據。

二、流道佈置對纖維分佈情形

1 流道平行於充填方向

圖 23 是流道平行熔膠充填方向的成型品短射圖。此充填方向在切割上具有困難度，因此無法將肋的地方完整切割開來，於是只取了流道處。圖 24 在流道處，可以很明顯的看出纖維的方向性，是由於流道處的厚度(1.5 mm)較原先的平板厚度薄(2 mm)，剪切率較大而讓纖維的排向趨於明顯。此結果並無法量化，因為在部份的圖中可以發現有纖維堆疊的現象，在計算上會增加非常大的誤差。不過部份區域可清楚看出表皮層與中間層相比，其含量非常少。

2 流道垂直於充填方向

圖 25 是流道垂直熔膠充填方向的成型品短射圖。纖維的表現不像先前平板的成型品有很明顯的孔洞，在該方向的充填和幾何效應的影響下，容易造成纖維不斷的翻滾並糾結散亂的聚在一起，如圖 26，因此在人工的計算上會有很大的誤差。不過可以發現的是即使結構或充填方向的不同，在近澆端與充填末端都會呈現出纖維量很少的趨勢。

由以上兩種進澆方向的改變對纖維分佈的情況，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較平行於流動方向。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。纖維平行流道方向雖能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。

肆、 結論

射出成型技術應用於燃料電池雙極板碳纖分佈之研究結論如下：

1.在射出速度方面，速度的改變不會影響到近澆口端以及充填末端的纖維分佈，在此兩處佔整體含量的比例最少。射出速度慢可使纖維的分佈變化比較具有平緩的趨勢也較為均勻，但隨著射出速度增加，從近澆口端至充填末端的纖維含量會逐漸的降低。

2.流道配置的方向也會影響到纖維的排向與分佈性。流道垂直充填方向的成型品，其纖維因幾何結構的關係會有翻滾並糾結在一起的現象。但流道平行充填方向的設計，則因流道處的厚度較薄易使纖維平行於流動方向。

3.在案例中，流道的佈置方向會與電導度有關。流道的方向與充填的方向垂直可使電導度提升，並且趨勢相近於低比例的碳纖分佈趨勢。但流道的方向與充填方向平行則電導度較不易測出也較低。垂直的與平行的相比可提高電導度約 50%。

伍、 參考文獻

1. M. S. Wilson and D. N. Busick, “Composite Bipolar Plate for Electrochemical Cells”, WO00/25372. (2000)
2. M. K. Bisaria, A. Peter, A. Mohamed, C. Yuqi, “Injection Moldable Conductive Aromatic Thermoplastic Liquid Crystalline Polymer Compositions”, WO00/44005. (2000)
3. R. Horung and G. Kappelt, “Bipolar Plate Materials Development Using Fe-based Alloys for Solid Polymer Fuel Cells”, Journal of Power Sources, Vol 72, pp. 20-21. (1998)
4. J. Wind, R. Spah, W. Kaiser and G. Bohm, “Metallic Bipolar Plates for PEM Fuel Cells”, Journal of Power Sources, Vol. 105, pp. 256-260. (2002)
5. D.P. Davies, P.L. Adcock, M. Turpin and S.J. Rowen, “Bipolar Plate Materials for Solid Polymer Fuel Cells”, Journal of Applied Electrochemistry, Vol. 86, pp.237-242. (2000)
6. R. C. Makkus, A. H.H. Janssen, F. A. de Bruijn and R. K.A.M. Mallant, “Stainless Steel for Cost-competitive Bipolar Plates in PEMFCs”, Fuel Cells Bulletin, Vol. 3, pp. 5-9. (2000)
7. Http://H2economy.com, Website. (2002)
8. F. Mighri, M. A. Hunealt, and M. F. Champage, “Electrically Conductive Thermoplastic Blends for Injection and Compression Molding of Bipolar Plates in the Fuel Cell Application”, Polymer Engineering and Science, Vol. 44, pp. 1755-1765. (2004)
9. 林建良，鄭耀宗，朱啟寶，彭宗平，“以 PEMFC 做為小型攜帶式電力的可行性實驗研究”，燃料電池論文集。(1999)
10. A. Heinzel, F. Mahlendorf, O. Niemzig and C. Kreuz, “Injection Moulded Low Cost Bipolar Plates for PEM Fuel Cells”, Journal of Power Sources, Vol. 131, pp.35-40. (2004)

11. R. H. J. Blunk, D. J. Lisi, Y. E. Yoo and C. L. Tucker III, “Enhanced Conductivity of Fuel Cell Plates through Controlled Fiber Orientation”, AIChE Journal, Vol. 49, pp.18-29. (2003)

12. 彭秉峰，“導電性複合材料於射出成型之 EMI 屏蔽效應研究”，中原大學碩士論文。2002)

13. 施銘奕，“PEM 燃料電池導電性極板射出成型製程條件對導電性品質提升之研究”，中原大學機械工程學系碩士論文。(2005)

陸、圖表彙整

表 1　實驗製程參數表

模仁	平板		
製程參數	**I**	**II**	**III**
射出速度(mm/s)	50	65	80
料溫 (℃)	320	320	320
模溫 (℃)	100	100	100
冷卻時間 (s)	5	5	5

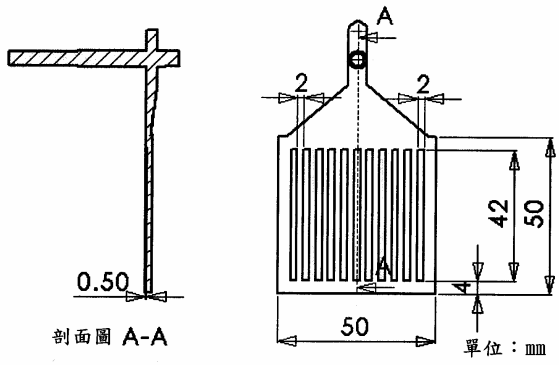

圖 1　成品尺寸示意圖

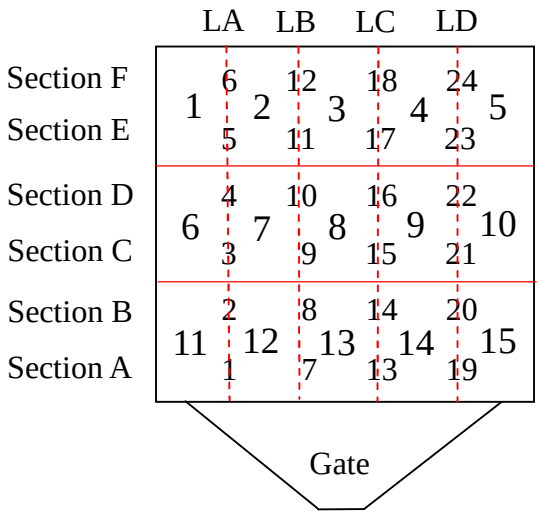

圖 2　試片量測(編號)位置

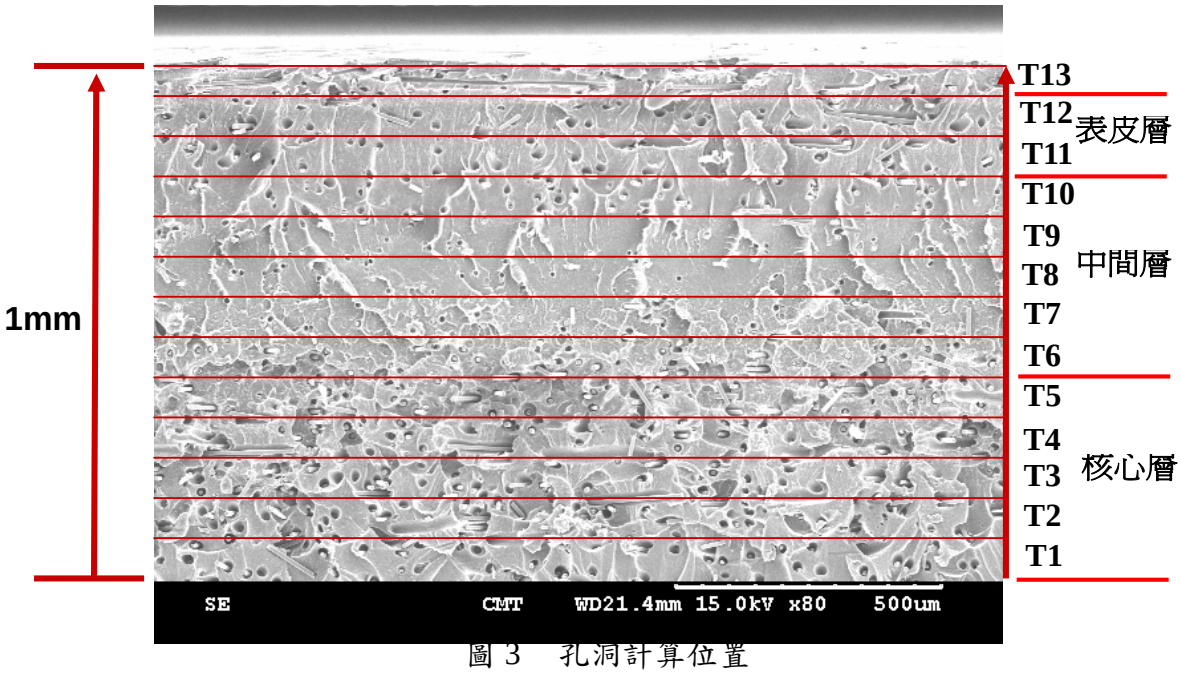

圖 3　孔洞計算位置

圖 4 射出速度 50 mm/s 的成型品短射圖

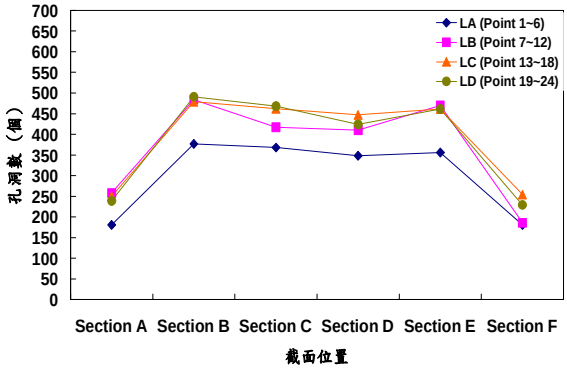

圖 5 LA 至 LD 的各纖維孔洞總和趨勢比較圖(射出速度 50 mm/s)

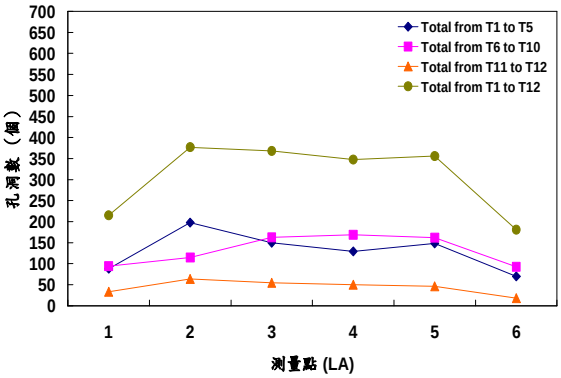

圖 6 LA 在厚度方向上纖維孔洞分佈圖(射出速度 50 mm/s)

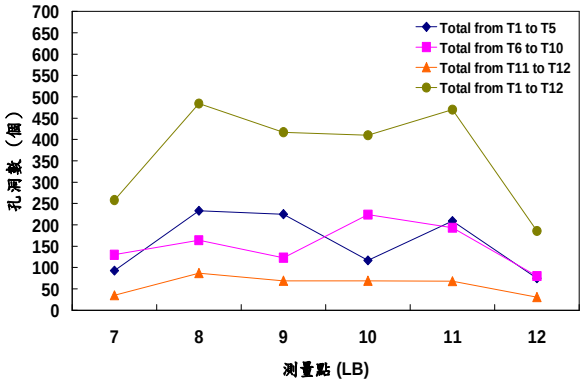

圖 7 LB 在厚度方向上纖維孔洞分佈圖(射出速度 50 mm/s)

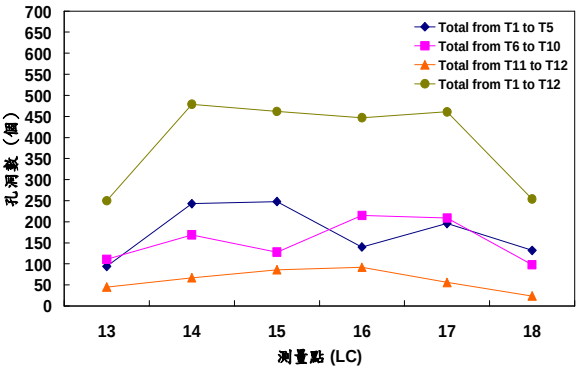

圖 8 LC 在厚度方向上纖維孔洞分佈圖(射出速度 50 mm/s)

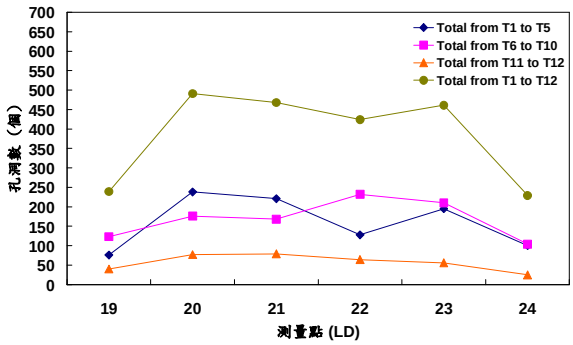

圖 9 LD 在厚度方向上纖維孔洞分佈圖(射出速度 50 mm/s)

圖 10 射出速度 65 mm/s 的成型品短射圖

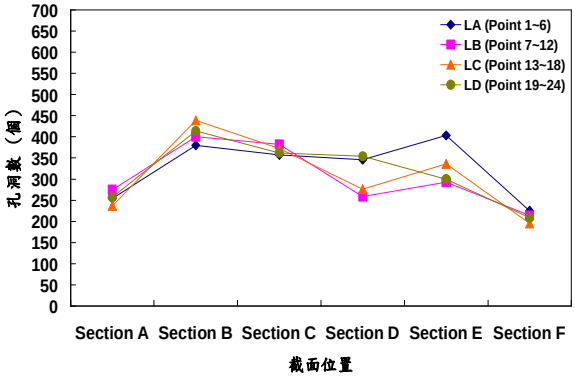

圖 11 LA 至 LD 的各纖維孔洞總和趨勢比較圖(射出速度 65 mm/s)

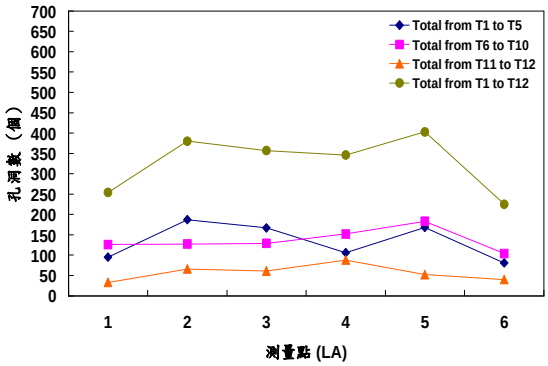

圖 12 LA 在厚度方向上纖維孔洞分佈圖(射出速度 65 mm/s)

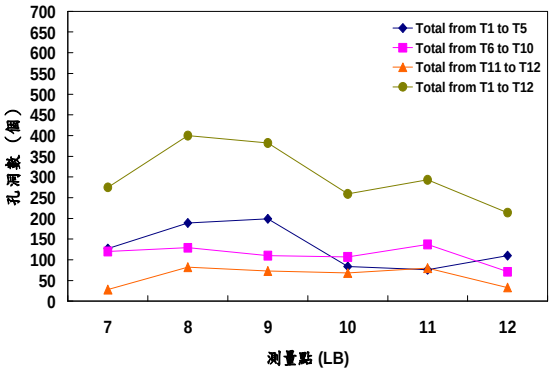

圖 13 LB 在厚度方向上纖維孔洞分佈圖(射出速度 65 mm/s)

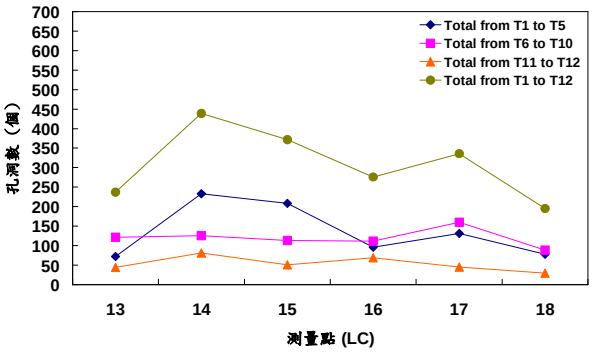

圖 14 LC 在厚度方向上纖維孔洞分佈圖(射出速度 65 mm/s)

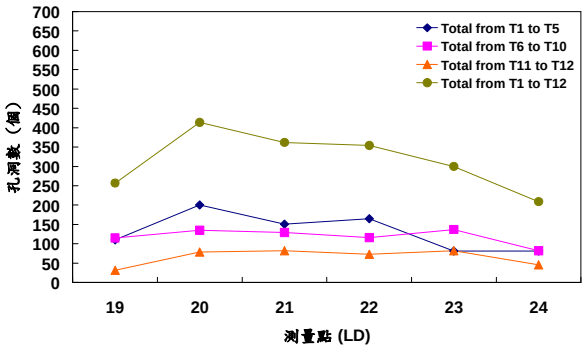

圖 15 LD 在厚度方向上纖維孔洞分佈圖(射出速度 65 mm/s)

圖 16 射出速度 80 mm/s 的成型品短射圖

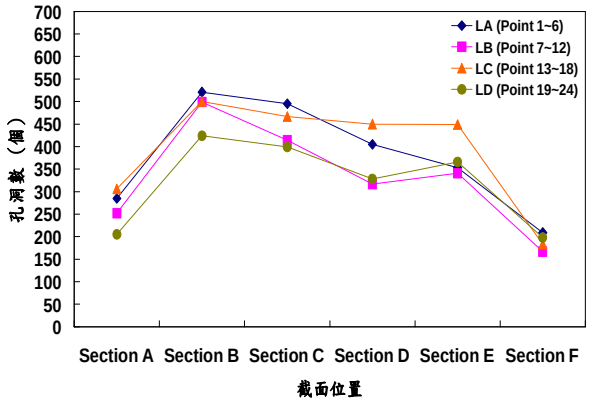

圖 17 LA 至 LD 的各纖維孔洞總和趨勢比較圖(射出速度 80 mm/s)

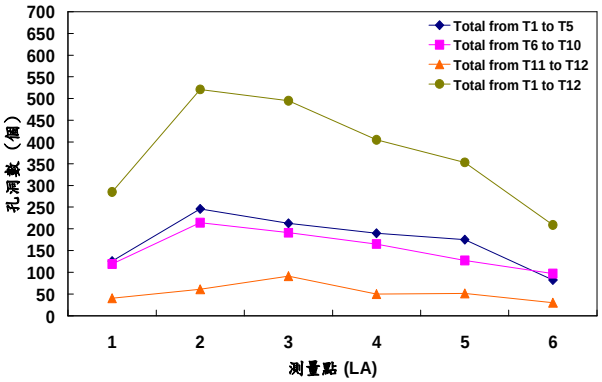

圖 18 LA 在厚度方向上纖維孔洞分佈圖(射出速度 80 mm/s)

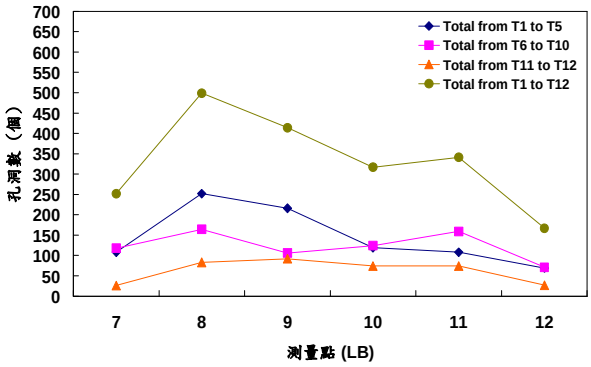

圖 19 LB 在厚度方向上纖維孔洞分佈圖(射出速度 80 mm/s)

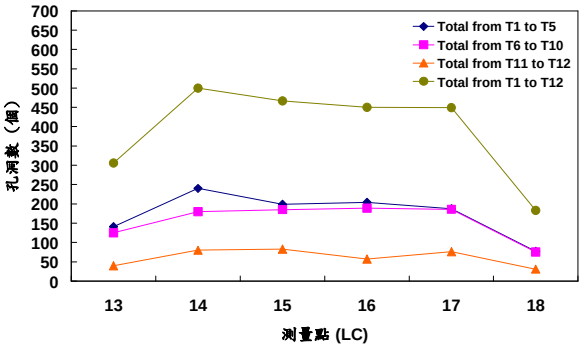

圖 20 LC 在厚度方向上纖維孔洞分佈圖(射出速度 80 mm/s)

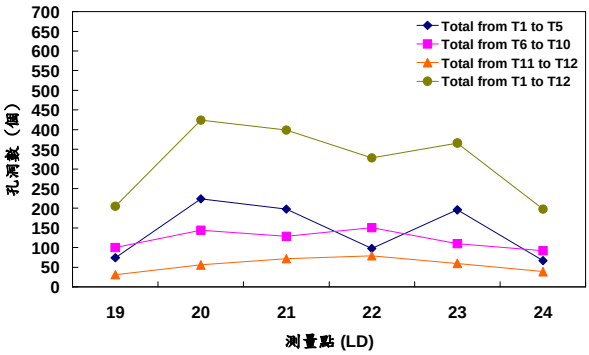

圖 21 LD 在厚度方向上纖維孔洞分佈圖(射出速度 80 mm/s)

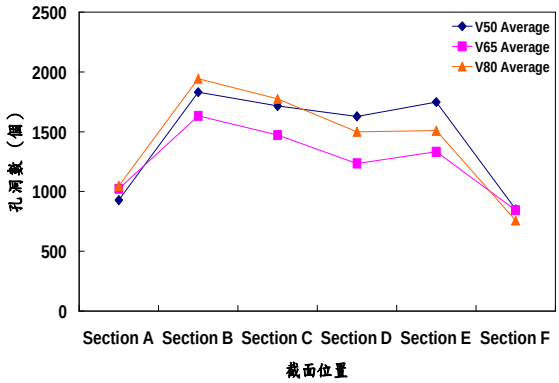

圖 22 各射速整體平均纖維孔洞分佈比較圖

圖 23 流道平行充填方向的成型品短射圖
(射出速度 50 mm/s)

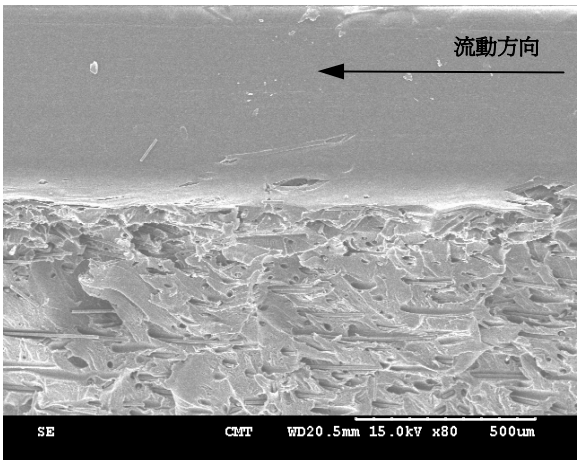

圖 24 纖維平行於流動方向圖

圖 25 流道垂直充填方向的成型品短射圖
(射出速度 50 mm/s)

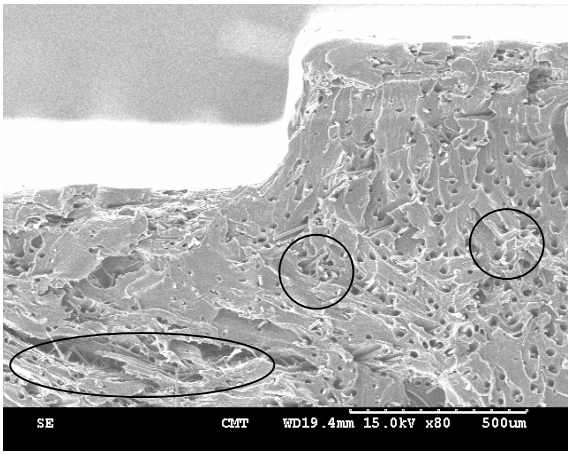

圖 26 纖維垂直於流動方向產生糾結現象