射出成型燃料電池雙極板導電性能模擬之研究

李平惠*、林俊源、林鴻志

桃園創新技術學院機械工程系

摘要

燃料電池(Fuel Cell)的雙極板(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。本研究主要是選取聚酚硫(PPS)+50wt%碳纖維(CF)基材以 Mold Flow V.4.1 分析軟體，藉由改變不同重量比例石墨(GP)(0wt%, 10wt%, 20wt%)與流道配置的方向(進澆口分別平行和垂直流道方向)以射出成型參數模擬結果與實驗結果進行比較，並探討射出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＋50wt％CF＋20wt％GP，以模溫 210℃、料溫 330℃、射速 60 mm/s、保壓 150 MPa 之製程參數針對各種流道配置（含無流道）雙極板射出成型模擬結果與實驗結果皆相當一致。同時經由觀察發現遠澆口區域剪切層與表皮層皆有碳纖維相互交錯配向分佈的情形，平面導電度為 92 S/cm；流道配置的方向在垂直流道方向，在流道區域碳纖維交錯不規則且明顯，驗證流道垂直充填方向平板導電性與導電均勻性皆佳，平面導電度可達到 112 S/cm。

關鍵字：雙極板、碳纖維、配向

*Email：phui@tiit.edu.tw　Tel：03-4361070#6403　Fax：03-4384670

STUDY ON THE CONDUCTIVITY PERFORMANCE SIMULATION OF INJECTION MOLDED BIPOLAR PLATE FOR FUEL CELLS

Ping-Hui Lee*, Chun-Yuan Lin, Hung-Chih Lin

Department of Mechanical Engineering

Taoyuan Innovation Institute of Technology

Thongli, Taiwan

Abstract

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, using PPS polymer filled with 50wt% carbon fiber substrate, 3D-CAE simulation for fiber orientation and dispersion phenomenon during filling process was also investigated and compared with injection molding experiment. changing the different content of graphite (0wt%, 10wt%, 20wt%) and flow direction (parallel and perpendicular to the flow channel direction, respectively) by injection molding parameters simulation results were compared with experimental results, Meanwhile, influence of fiber orientation and distribution for electrical conductivity was also evaluated.

The results showed that the injection molding simulation results were all consistent with experimental results for bipolar plate with and without flow channel under the

better molding condition was chosen (mold temperature 210℃, melt temperature 330℃, injection velocity 60 mm/s, packing pressure 150 MPa), and also found that far from the gate area shear layer and skin layer has carbon fiber intertwined with the distribution; At a graphite level of 20 wt%, the in-plane conductivity can reached 92 S/cm and channel is perpendicular to filling direction for injection molding, the in-plane conductivity can reached 112 S/cm.

Keyword: bipolar plate, carbon fiber, orientation

*Email：phui@tiit.edu.tw Tel：03-4361070#6403 Fax：03-4384670

壹、前言

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，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。

燃料電池的主要組成元件，包括電極(electrode)、電解質隔膜(electrolyte membrane)與雙極板(bipolar plate)。電極是燃料氧化和氧化劑還原的電化學反應發生的場所，可分為陽極(anode)與陰極(cathode)兩部分。電解質隔膜的功能是分隔氧化劑與還原劑，並同時傳導離子。雙極板它具有收集電流、傳送、疏導反應氣體、熱平衡與散熱的管理，以及分隔氧化劑與還原劑的作用，因此雙極板需具備導電度高、氣密性好、機械性質優良和耐熱性佳的特性。在燃料電池中，雙極板最主要的功能為電流的收集及導電，因此必須有良好電傳導性，才能確保電池的正常運作，美國 DOE (Department of Energy)也針對雙極板之導電性提出基本需求為 100 S/cm [1]，此為目前研究雙極板相關人員之主要目標。

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。Kaiser [2]等人提議用熱塑性樹脂 PPS 加入碳黑、碳纖或石墨，有足夠的導電化學性、機械及熱性質與良好尺寸安定性，且適合使用於雙極板。Bisaria [3]指出將熱塑性高分子添加導電強化材料，可用射出成型製程製作雙極板，採用射出成型加工方式具成本低且可高速成型，亦可較準確的射出重量(more precise shot weight)控制，同時比起熱壓成型方式生產速度快很多。而 Heinzel [4]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 [5]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。Blunk [6]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碳纖維配向能增加燃料電池的導電性。

如前所述，高分子基材、導電性添加物與製程方式，皆能影響到高分子複合材料的導電性。同時纖維展弦比、纖維配向、分佈與添加導電纖維的含量，也會影響雙極板的導電性能。但是以零件製造商的觀點來看，有關於導電度受成型參數的影響性之量化成型法則以及成品之成型性也是非常重要的。Chen [7] [8]等人指出高模溫、高料溫、高保壓與低射出速度有助於成品表皮層變薄與碳纖維翻轉，而提高導電網路增加導電性的製程的研究，但並未針對導電性能品質與流道配置方向間之相互關係提出模擬分析之研究。因此本研究的目的即針對燃料電池雙極板的應用，以不同流道配置方向（包含流道平行於充填方向與流道垂直於充填方向）射出成型對製程特性與導電品質進行探討研究，期能突破技術上的瓶頸，與創造更多經濟價值。

貳、實驗方法

2-1 試片準備

與模擬分析比較所使用的實驗試片為聚酚硫(PPS)+50wt.%碳纖維(CF)+20wt.%石墨(GP)導電性複合材料，碳纖維的尺寸直徑為 5 μm，長度是 3.2 mm。PPS 本身為結晶性材料，密度為 1.8 g/cm^3，結晶溫度約 121℃、裂解溫度約 590℃，操作溫度在 290℃～320℃之間，具有良好耐熱性、耐蝕性及抗張強度、彎曲強度與彈性係數等機械性質。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)。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 1 所示。採用日本日鋼公司所生產型號為 J85ELⅡ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 cm^3/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℃，熔膠溫度為 330℃，射出速度為 60 mm/sec，保壓壓力為 150 MPa，成型參數如表 1 所示，藉由改變不同重量比例石墨(GP)(0wt%, 10wt%, 20wt%)與流道配置的方向(進澆口分別平行和垂直流道方向)以射出成型參數實驗結果與模擬結果進行比較。

2-2 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，四點探針面電阻值量測示意圖如圖 2 所示，而穿透電阻量測之示意圖如圖 3 所示，試片電阻量測時，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 4 所示。

2-3 CAE 模擬分析

射出充填成型時，熔膠會因先經由模壁散熱而冷卻形成表皮層(Skin Layer)，表皮層主要受到剪力流(Shear Flow)作用，造成纖維沿流動方向排列，而模穴中心部份為核心層(Core Layer)，核心層主要受到延展流(Elongation Flow)作用，纖維成垂直流動方向排列，在表皮層與核心層間，因為受到溫度場與流動場的變化會產生出剪切層(Shear Layer)，剪切層因同時受到剪切流動而延展流動的影響使纖維由肉厚中心流向模壁，造成較為散亂的纖維配向，這噴泉流(Fountaint Flow)的效應使剪切層與表皮層的纖維互相糾結及交錯，而致使碳纖維被配向(Orientation)分佈，這也是複合高分子能導電原因，結果顯示射出製程參數對碳纖維的配向分佈情形有所影響，若控制得當，可確實提升雙極板之導電性。

分析流程如圖 5 所示，1.使用 PRO/E 建立模型如圖 6，匯入 Mold Flow 做 3D 實體模擬。2.選擇相近材料型號 POLYPHENYLENES (PPS)，做修補破面與網格化(Mesh)有 134759 網格數。3.建立水管以油(Oil)為冷卻媒介，邊界條件設定：(1)表面與模溫的溫度為 210℃。(2)料溫為 330℃。(3)射出速度為 60 mm/sec，射出方式為 Stoke vs. Ram speed，充填時間設定 0.3sec。(4)保壓壓力為 150 MPa 方式為 Packing pressure vs. time，設定 2sec。4.設定進澆口與分析之型式充填(Fill)、冷卻(Cool)、保壓(Packing)與翹曲(Warpage)。整個成型週期為 22.3sec。5.模擬分析之纖維分佈情形比對實驗結果。

叁、結果與討論

利用 PPS+50wt.%CF 複合材料，添加不同含量(0, 10, 20wt.%)GP，以射出成型製程製作無流道平板，石墨含量為 10wt.%時，其導電度平均值大約是 86 S/cm，而石墨含量為 20wt.%時，其導電度平均值上升至 92 S/cm，且含量越高時，其導電度越高，實驗結果如表 2。並以 PS+50wt.%CF+20wt.%GP 複合材料製作有流道平板，調整模仁來改變流道配置的方向（包含流道平行於充填方向與流道垂直於充填方

向)，穿透電阻由無流道平板 1.433 Ω 降低至流道垂直充填方向平板 0.587 Ω，穿透電阻下降改善 59.90%，平面電導也由 92.582 S/cm 增加至 112.273 S/cm，平面導電性改善 21.27%，實驗結果如表 3。模擬結果與材料、幾何變更實驗結果比較，探討對碳纖分佈與導電性之影響。

3-1 材料變更模擬分析

圖 7 為無流道平板短射流動情形，可看出與實際充填流動相近。圖 8 為 PPS+50wt%CF 無流道平板傳統射出成型模擬結果，圖的左側是雙極板的正視圖，圖面上的顏色顯示柱(Color Bar)代表纖維的配向，紅色表示纖維配向接近平行於流動方向，而藍色表示纖維配向接近垂直於流動方向，由正視圖上顏色的分佈，可觀察到遠澆口區域的纖維配向較雜亂，由側視圖可觀察到核心層的纖維排列較雜亂，剪切層次之，表皮層配向較平行於流動方向，但在遠澆口區域剪切層與表皮層皆有互相交錯的分佈。圖 9 與圖 10 分別為 PPS+50wt%CF 基材添加 10wt%GP 與 20wt%GP 無流道平板傳統射出成型模擬結果與實驗結果比較(圖 11 與圖 12)，觀察之後發現纖維配向分佈與 PPS+50wt%CF 無流道平板皆有相同的趨勢。

3-2 幾何變更模擬分析

由圖 13 可看出流道平行充填方向平板短射流動情形與實際充填流動行為相近。圖 14 為 PPS+50wt%CF+20wt%GP 流道平行充填方向傳統射出成型模擬結果，由正視圖上顏色的分佈，可觀察到流道平板上紅色的比例已比無流道平板少很多，代表纖維不在那麼沿熔膠流動方向配向，從中央區域至遠澆口區域的纖維不規則配向更明顯，從側視圖的表皮層纖維配向觀察也是如此。如以纖維的配向與導電的關連性而言，可確定在遠澆口區域有較佳的導電性，這與實驗結果相當一致。由圖 15 可看出流道垂直充填方向平板短射流動情形與實際充填流動行為相近。圖 16 為 PPS+50wt%CF+20wt%GP 流道垂直充填方向傳統射出成型模擬結果，在正視圖上有大部分的面積沒有紅色，表示沿熔膠流動方向配向的纖維較少，在流道區域有些綠色，代表纖維交錯不規則，從流道平板上黃綠顏色的分佈色差接近，表示纖維分佈差異很小，且由側視圖可看出有流道的那一面纖維交錯排列較明顯，由此可驗證流道垂直充填方向平板導電性與導電均勻性皆佳。

肆、結論

本研究以射出製程成型PPS+50wt.%CF基材添加20wt.%GP之雙極板實驗結果與材料變更模擬比較，石墨散佈在纖維導電結構中使導電網路更密集，平面導電度為92 S/cm，已接近國際DOE(100 S/cm)之標準，模擬與實驗結果非常接近。而在幾何變更製程方面，在射出製程充填過程中，熔膠流動受幾何形狀與射壓合模的雙重效果，流道配置垂直充填方向平板使平面導電度提升至112 S/cm，達到國際DOE之標準。纖維配向之角度與纖維分佈之密度乃影響導電性之重要因素，模擬與實驗結果非常接近，可利用本研究中之模擬分析與實驗比較的成果，再深入探討不同材料、成型條件下之纖維配向與分佈性的量化數據，建立完整資料庫提供導電量測之參考，達到本研究目的之要求。

伍、參考文獻

1. U.S Department of Energy (DOE) Website http://www.energy.gov/
2. R. Kaiser and H. G. Fritz, Proc. Polymer Processing Society Annual Meeting, PPS-17, Montreal (May 21_24, 2001).
3. M. K. Bisaria and K. Mukesh, “Injection moldable conductive aromatic thermoplastic liquid crystalline polymer compositions”, WO00/44005, (2000).
4. A. Heinzel, F. Mahlendorf, O. Niemzig and C. Kreuz, “Injection moulded low cost bipolar plates for PEM fuel cells”, Journal of Power Sources, (2004).
5. D. E. Davenport, “Metalloplastics：High Conductivity Materials”, Polymer News, (1982).
6. R. H. J. Blunk and D. J. Lisi, “Enhanced Conductivity of Fuel Cell Plates Through Controlled Fiber Orientation”, AIChE Journal, (2003).
7. S. C. Chen, M. Y. Shih, P. H. Lee, J. S. Huang, S. H. Wang and Y. H. Lin, “ Effects of Molding Parameters Control on Fiber Orientation and Distribution Leading to High Electrical Conductivities of Injection Molded Bipolar Plates ”, SPE ANTEC Tech. Paper , (2009).
8. S. C. Chen, M. Y. Shih, P. H. Lee and J. S. Huang , “ Study on The Electrical Conductivity of Bipolar Plate with Different Molding Processes Used for Fuel Cell ”, SPE ANTEC Tech. Paper , (2010).

陸、圖表彙整

表 1 射出成型參數表

模溫(℃)	料溫(℃)	射出速度(mm/s)	保壓壓力(MPa)
210	330	60	150

表 2 材料變更實驗對導電性之影響

比較 / 石墨含量(%)	穿透電阻(Ω)	改善效率(%)	平面電導(S/cm)	改善效率(%)
0	2.032	X	81.385	X
10	1.558	23.33	86.432	6.21
20	1.433	29.48	92.582	13.76

表 3 幾何變更實驗對導電性之影響

比較 / 流道/充填方向	穿透電阻(Ω)	改善效率(%)	平面電導(S/cm)	改善效率(%)
無流道	1.433	X	92.582	X
平行	0.712	50.31	99.959	7.97
垂直	0.587	59.90	112.273	21.27

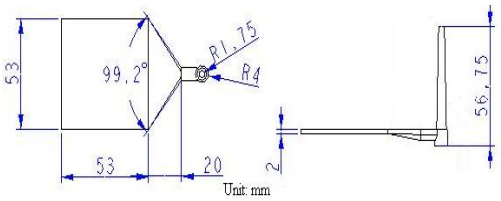

圖 1 成品尺寸示意圖

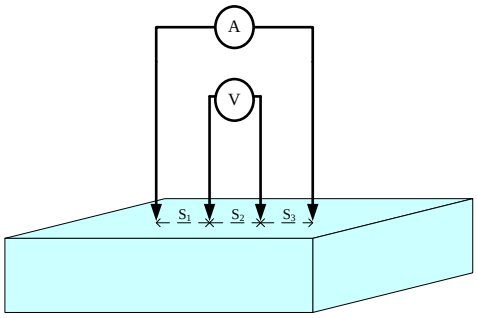

圖 2 平面電阻量測示意圖

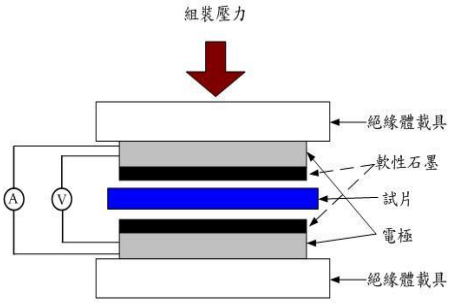

圖 3 穿透電阻量測示意圖

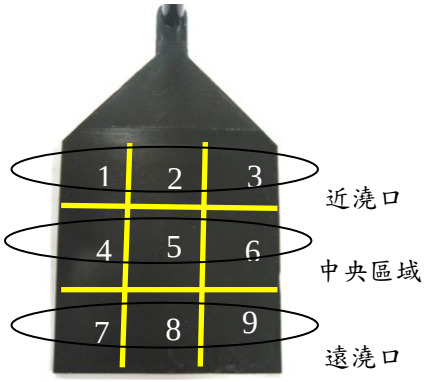

圖 4 試片電阻量測示意圖

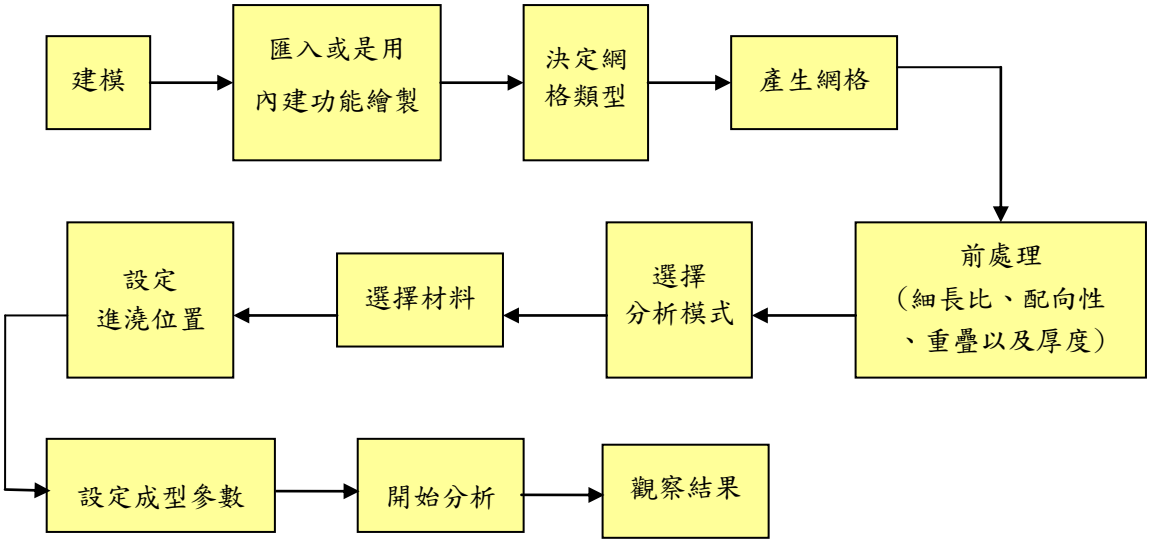

圖 5 模擬分析流程圖

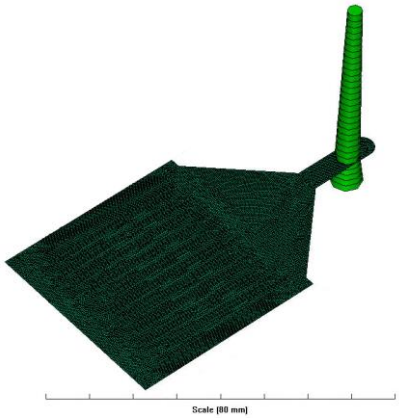

圖 6 雙極板模型

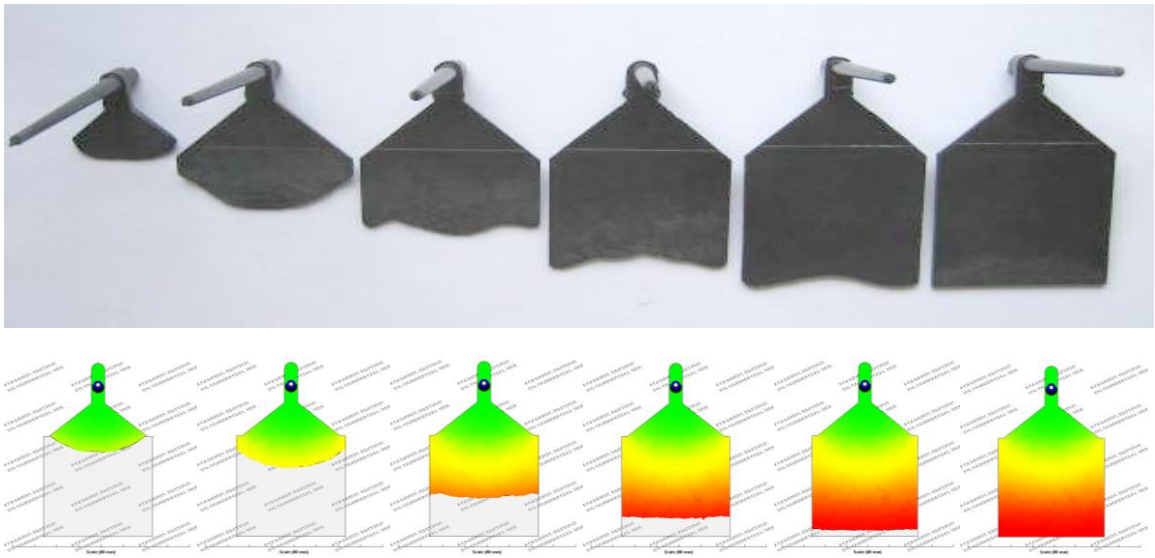

圖 7 無流道平板模擬分析與實際充填流動行為

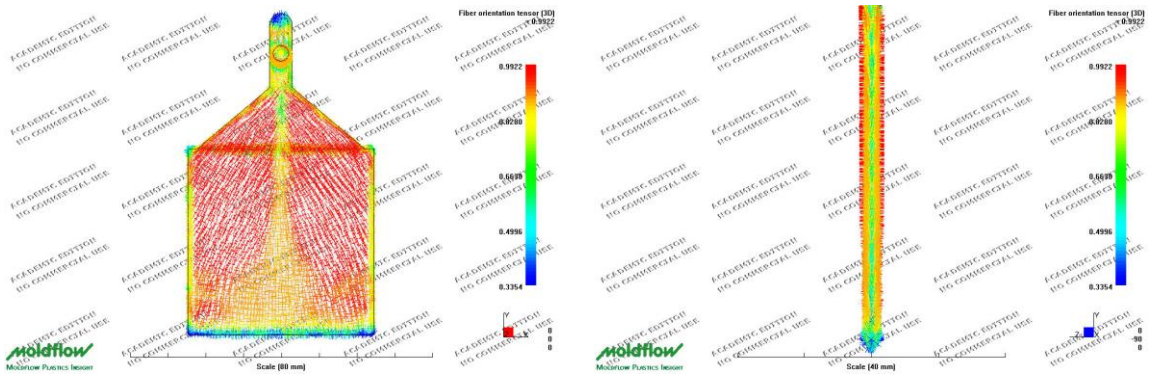

圖 8 PPS+50wt%CF 無流道平板射出成型模擬

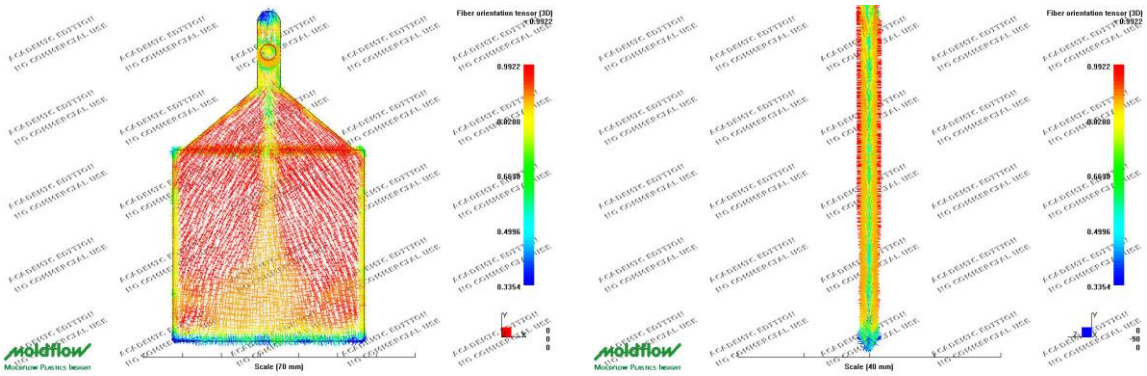

圖 9　PPS+50wt%CF+10wt%GP 無流道平板射出成型模擬

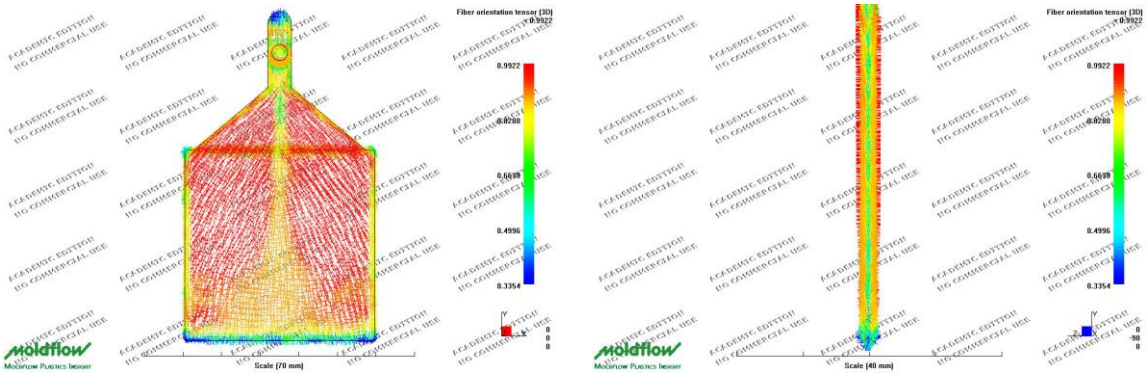

圖 10　PPS+50wt%CF+20wt%GP 無流道平板射出成型模擬

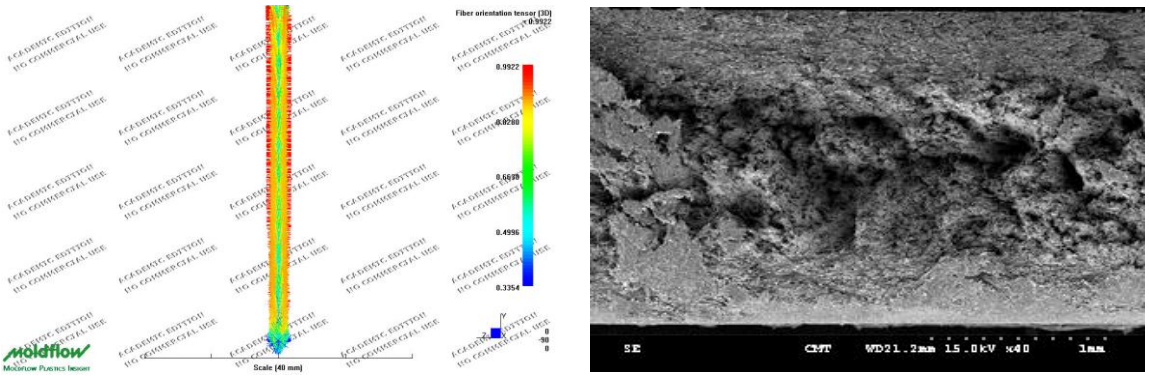

圖 11　PPS+50wt%CF+10wt%GP 無流道平板射出成型模擬與實驗比較

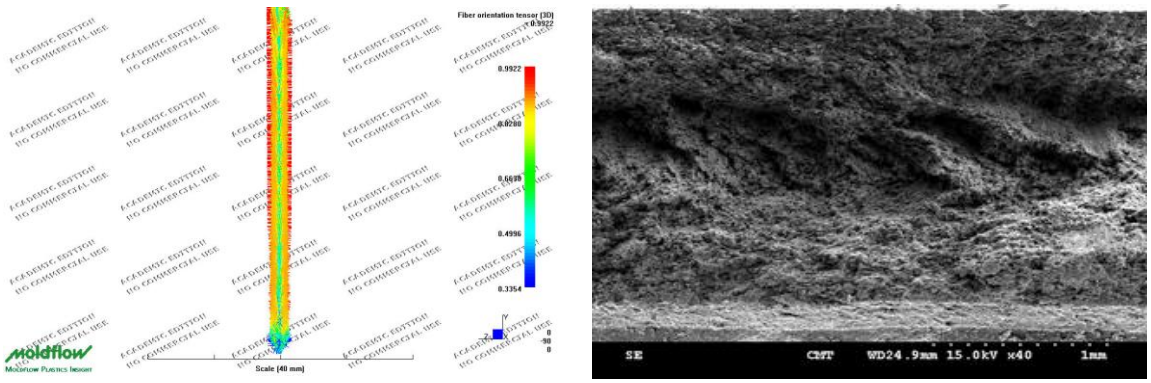

圖 12　PPS+50wt%CF+20wt%GP 無流道平板射出成型模擬與實驗比較

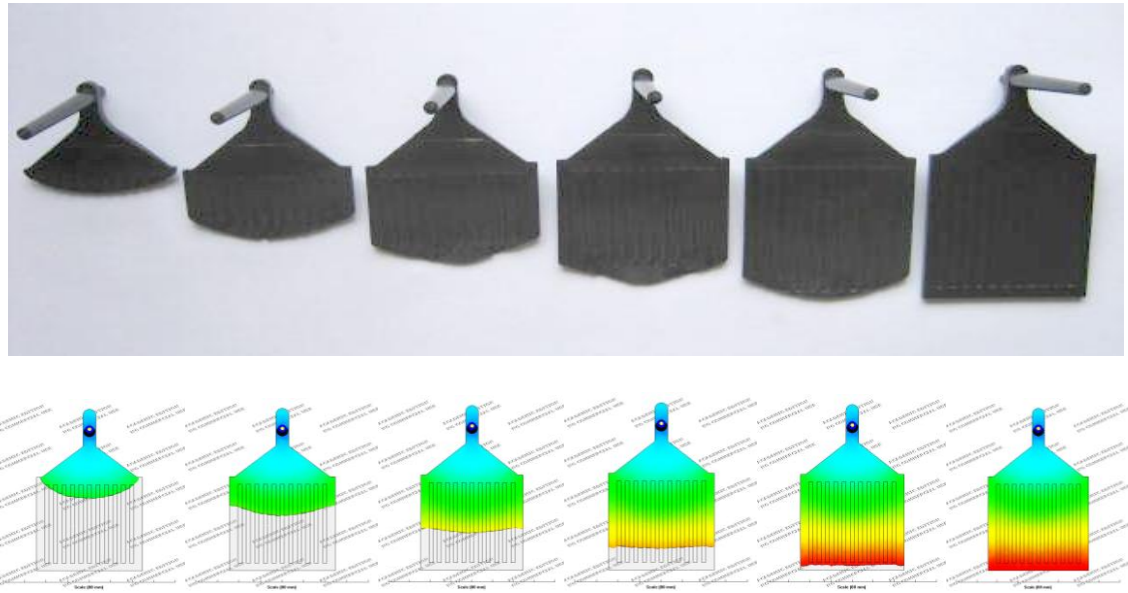

圖 13 流道平行充填方向平板模擬分析與實際充填流動行為

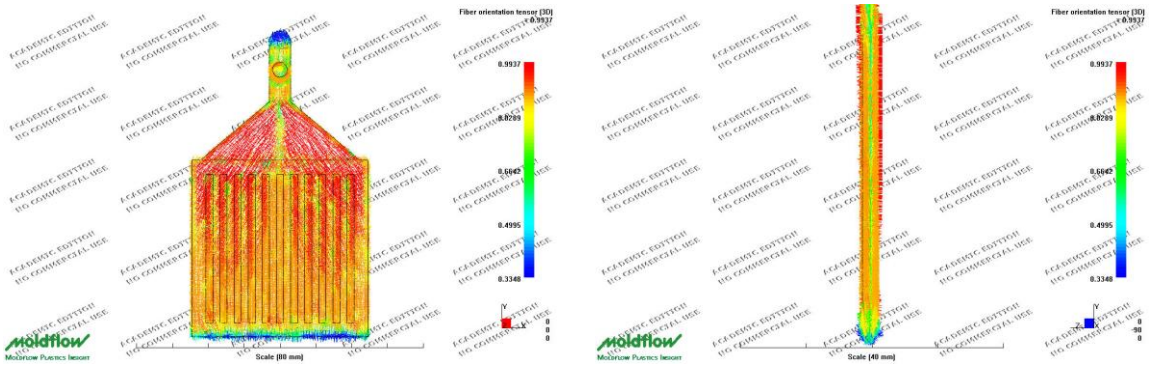

圖 14　PPS+50wt%CF+20wt%GP 流道平行充填方向射出成型模擬

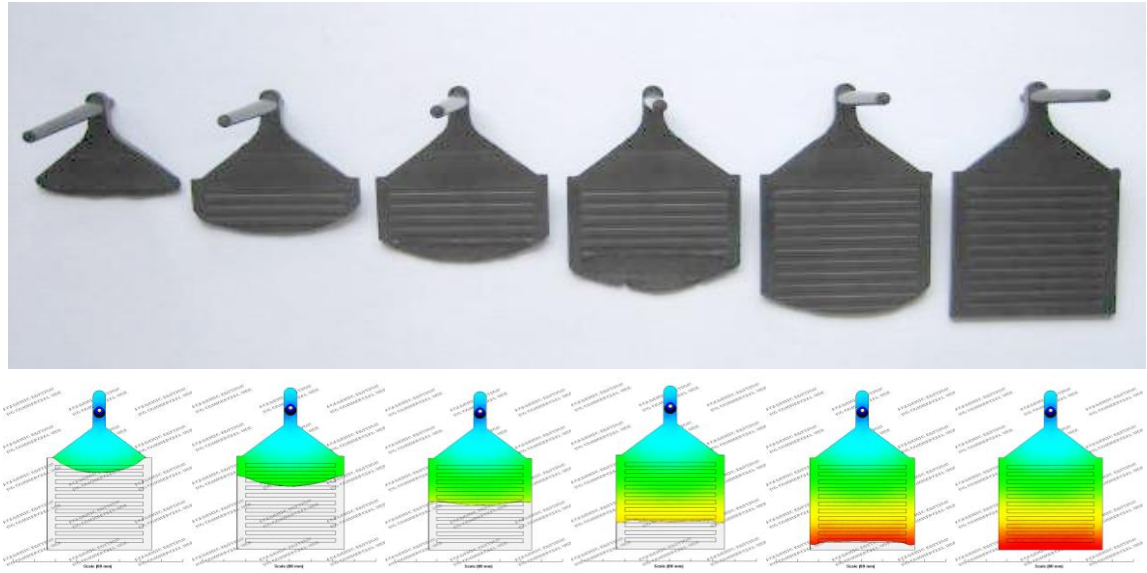

圖 15 流道垂直充填方向平板模擬分析與實際充填流動行為

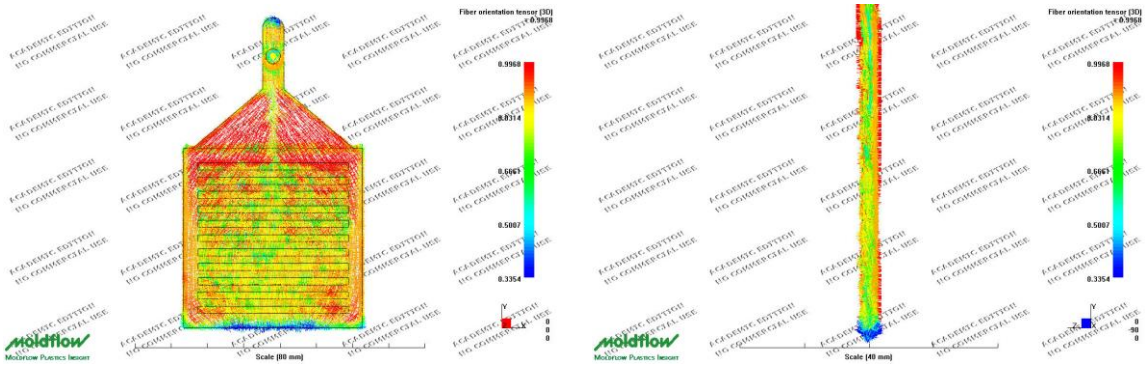

圖 16 PPS+50wt%CF+20wt%GP 流道垂直充填方向射出成型模擬