

第三章 文獻回顧

3-1 雙極板材料與樹脂系統

在燃料電池中雙極板扮演著電、熱的傳導、氣體流道等重要角色，並且使用於強酸環境，故要求雙極板具有高導電度、抗腐蝕性佳、易於加工、機械性質強。在燃料電池組中，雙極板占其體積大部份，為使燃料電池使用範圍更廣，體積縮小也是目前重要目標。在目前主要應用在燃料電池中的雙極板有石墨雙極板、金屬雙極板、和複合材料雙極板[5]，如圖 3-1 所示。

3-1-1 石墨雙極板

石墨板導電性佳、抗腐蝕性好、接觸電阻低、並且可以有較高的電化學輸出功率、耐久性及無劣化問題生成。石墨板是燃料電池中最常用的材料[6]。但石墨板在使用上有它不可改進的缺點，如機械性質不佳、加工不易。在雙極板上需要相當精密的流道設計，然而石墨板需要以二次加工的方式才可以達到精密流道的需求，並且石墨較脆，造成它在使用上可靠度不足，導致它的厚度需達到幾個毫米的厚度，因此造成它的體積無法減小，重量也相對的提高，整體燃料電池組的體積和重量也相對提高，降低燃料電池的應用範圍[7]。

Mukesh 等人[8]指出石墨板的導電效率、耐腐蝕性雖然較佳，但由於石墨板的易脆特性，使得其板厚必須達到 6mm 以上，造成燃料電池組的體積過大，而讓運用在電子產品或交通運輸上無法有突破性的發展。Mahlon 等人[9]也指出雖然石墨板是目前燃料電池中相當重要的雙極板材料之一，但是其加工不易，造成其成本增加，加上石墨

易脆的特性，使得燃料電池組欲減少體積和重量不易。

3-1-2 金屬雙極板

金屬雙極板首先需要經機械加工、蝕刻或壓花等方式使流道成形，在流道成形後，使用電鍍、蒸鍍，濺鍍及化學層積法，將具有導電性質及抗腐蝕良好的材料覆蓋其上，而金屬材料中較具潛力的有不鏽鋼、鈦合金、鋁合金等。

Hornung 等人[10]以鐵為合金(FeBs)做為雙極板材料，在其表面形成抗氧化層(Cr_2O_3)做為保護抗蝕層，可避免較昂貴的表面塗覆層，但是其表面抗氧化層(Cr_2O_3)同時提高了阻抗，降低導電特性。而鐵合金系列的雙極板在抗蝕性可以接受，但仍需更進一步降低接觸電阻。

Davies 等人[11]指出不鏽鋼雙極板應用在聚合物質子交換膜燃料電池能使成本降低，在功率/體積比上有所改善，並且不鏽鋼合金的成份也關係著金屬雙極板的電阻。氧化層的生成，關係著導電性和其它物理特性。Makkus 等人[12]指出，不鏽鋼的成本低且成形容易，而在其厚度要求只需 0.2~1mm 的薄片即可，因此使用不鏽鋼做為導電雙極板的材料可以有效降低其體積，但使用不鏽鋼最大的問題在於其化學不穩定，在酸性環境下雙極板會緩慢溶解於 MEA 系統內，釋放多價陽離子污染 MEA，造成膜阻抗增加並且毒化催化劑。

Win 等人[13]指出不鏽鋼生成的氧化物會影響到不鏽鋼板的導電率，而使用不同種類的覆蓋物，及表面處理方法，可以有效降低金屬雙極板接觸阻抗，而覆蓋物的優劣也會影響到長時間的性質變化和本身成本。

Wan 等人[14]比較不同種類的鋼材做為雙極板的材料，發現因鋼材含有鉻，在使用一定時間後會生成鈍化層。當鉻的含量增加，其臨

界電流會降低，容易生成鈍化，接觸電阻也會因而提升。在其中以 349TM 鋼材做為鋼材其效率最佳，

在使用金屬做為導電雙極板時其成本低、機械強度高、易加工成型均為其優點，但其在酸性環境中，易起化學作用而生成鈍化層降低接觸電阻，如圖 3-2 [15] 即為不鏽鋼雙極板在長時間酸性使用下，而產生了化學反應腐蝕。金屬易腐蝕並且易毒化 MEA 系統造成其使用壽命減少，都是其使用上有待解決的問題。

3-1-3 複合材料雙極板

Ledjeff – Hey 等人[16]在 2000 年時，指出雙極板所採用的碳材高分子複合材料，有較佳的機械性質，且其體積電阻、密度、材料成本等均較佳，而標準複合材料是由熱塑性高分子和碳化合物及額外的添加物所組成，並且在由拌合器混成後，經熱壓 230 度高溫下製成。

Mahlon 等人[17]指出在使用複合材料燃料電池雙極板時，它具有導電性佳、重量輕、抗腐蝕、機械性質佳之外，並且其流道的設計，可以使用一體成型的方法，製造出更輕薄的雙極板，節省流道加工的時間和其加工技術的克服，對於燃料電池更可以節省成本，減輕重量。

在 2002 年，H₂ economy 公司[18]指出雙極板佔高分子燃料電池的重量一半以上，而其成本佔 15~30%。H₂ economy 公司推出新的高分子石墨板，其製程較傳統石墨板容易，且其重量輕，可用熱壓或射出成型方式加工製成。

在 2005 年，Blunk 等人[19]指出燃料電池運用在汽車上，其厚度要求要在 2 mm 以下，並且其電阻值必須在 20 mΩ 以下，才可以符合汽車使用標準，利用高分子材料和石墨粉做成複合材料導電雙極板，利用大量石墨在分子中形成通路，而有導電的效果如圖 3-3 [19]，

發現在其40 vol%時即可達到其在交通運輸時的要求。

3-1-4 熱固性樹脂(Thermosetting Resin)

Emanulson [20]在 1981 年時利用酚醛樹脂和石墨粉末製備雙極板，指出以酚醛樹脂為基材的雙極板，其缺點主要在於易生成空孔，造成氣體易滲漏，並且使其機械性質、導電性等降低。

在 2002 年 Cytec Engineered Materials 公司[21]發展出利用環氧樹脂和石墨粉末的複合材料，環氧樹脂能提供較佳的性質，但其成本較高，處理程序和控制硬化速度均需要改進。

在 2005 年 Blunk 等人[19]利用環氧樹脂和改質石墨粉末做為複合材料導電雙極板，在其 20%的體積容率下，其平面電阻達 $13.5 \text{ m}\Omega/\text{cm}^2$ ，彎曲強度 34.1 MPa ，並且已能應用在燃料電池組上。

在2006年，Yen等人[22]利用奈米氧化黏土添加入環氧樹脂/石墨粉末複合材料極板中，以提升雙極的機械性質以及降低氣體滲透率，但在使用上卻造成導電率下降。

3-1-5 熱塑性樹脂(Thermoplastic Resin)

Heinzel[23]曾指出熱塑性樹脂有 1.價格便宜 2.抗化學性好 3.機械性質佳 4.不滲透性 5.材料取得容易。

Edward 等人[24]以重量比 20 % polyvinylidene fluoride(PVDF)的熱塑性樹脂、16 %的碳纖維、及石墨粉末以熱壓的方式製備雙極板，其體積電阻約 $1.9\sim 3.9 \text{ ohm-in}$ 。

在2004年Huang等人[25]利用熱塑性樹脂PPS做為基材，加上石墨粉末補強其導電性並加入碳纖維，利用WET-LAY過程後經熱壓，發現其彎曲強度達 96 MPa ，耐衝擊強度達 81 J/m ，導電率可達200-300

S/cm。

Bisaria等人[26]指出為了使雙極板達到優良的導電性質，需要添加大量的導電填充物，進而造成其加工性和結構的劣化。使用芳香族熱塑性液晶高分子(aromatic thermoplastic liquid crystalline polymer)利用其本身的耐化學性和足夠導電填充物，以射出成型方式可以增加導電雙極板生產速度及形狀的變化。

Wolf 等人[27]在2006年時發表利用LCP做為高分子燃料電池用雙極板的基材，並且加入碳黑和短碳纖維，並和商業用雙極板做比較，發現其成本約可節省20%，而加入40%vol的碳黑時，其在0.5V時的電密度約較商業用加入80 vol%的碳黑減少約20%，能夠符合燃料電池的要求。

在2007年Cunningham[28]等人改善WET-LAY製程製造雙極板的表面粗糙度的缺點，在WET-LAY上下二層平鋪PVDF/graphite複合材料，使得表面平整度得到改善，導電性增加，但由於PVDF/graphite複合材料機械性質較差，造成整體機械性質降低。

3-2 雙極板加工方式

3-2-1 射出成型

在2004年，Heinzel等人[29]利用射出成型製作複合材料雙極板，其估計在理想情形下，每日八個小時的工作時間可製作一千片雙極板，而每年產量可達三十萬片能，有效降低生產成品。

在2006年，Müller等人[30]以®Sigracet PPG8 如圖3-4 [30] 所示射出成型法製作以polypropylene (PP)為基材的雙極板，其射出成程序較簡單且速度快。並且以®Sigracet BBP4如圖3-5 [30] 所示射出成形

法製作以 phenolic (PF)為基材的雙極板做比較，發現不論是在導電性和溫度效應表現均較PPG8來的好，但是由於其程序較複雜導致成本較高。

射出成型的最大缺點在於當在高比例的石墨複合材料射出時，其料管和螺桿會受到腐蝕，並且石墨複合材料會受到其腐蝕金屬汙染而降低其性能，石墨粉末本身也會受到其高剪切應力而降低品質。

3-2-2 塊狀模造成型(Bulk Molding Compound)

BMC為Bulk Molding Compound的縮寫名稱。BMC最主要的成分有樹脂（如不飽和聚酯樹脂，環氧樹脂，酚醛樹脂等），玻璃纖維、填充料及各種添加劑。它是將一定量的預混料或預浸料加入金屬對模內，經加熱、加壓固化成型的方法。模壓成型工藝的主要優點：

- 1 生產效率高，便於實現專業化和自動化生產；
- 2 產品尺寸精度高，重複性好
- 3 表面光潔，無需二次修飾
- 4 能一次成型結構複雜的製品
- 5 因為批量生產，價格相對低廉

在2004年Kuan等人[31]利用BMC熱壓法製備熱固性樹脂和石墨粉複合材料雙極板，發現在石墨粉末添加75 wt%時，其複合材料的導電度和物理性質，能和石墨雙極板相當相似，並且在實際燃料電池組測試上，能符合其使用需求。

在2005年Song等人[32]利用改質石墨粉末和樹脂，在熱壓溫度200度，壓力20 MPa下，熱壓30分鐘，發現當改質石墨粉在60 wt%時，其導電度可達140 S/cm，但其彎曲強度減弱，加入短碳纖維可有效加

強彎曲強度。

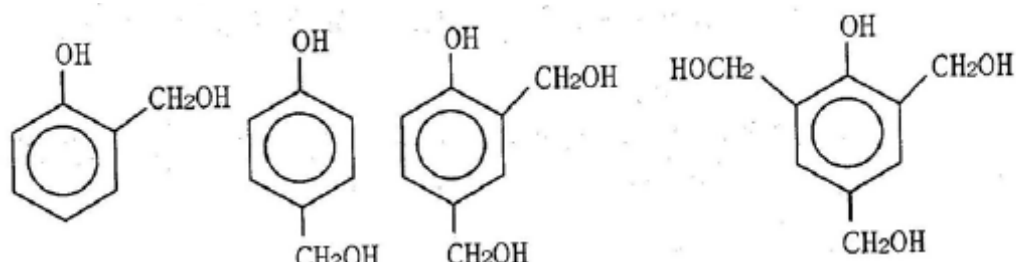
3-3 酚醛樹脂備製與性質

1872 年 Boyer 利用酚和甲醛為原料反應得到紅棕色黏稠的酚醛樹脂(Phenolic Resin)，是最早合成的樹脂之一，至今已有百餘年[33]。酚醛樹脂的優點有 1.具有良好的熱安定性 2.尺寸安定性佳 3.耐化學性 4.在高溫下具有較佳的機械性。並且酚醛樹脂之複合材料具有耐火、耐燃、發煙量低等優點。

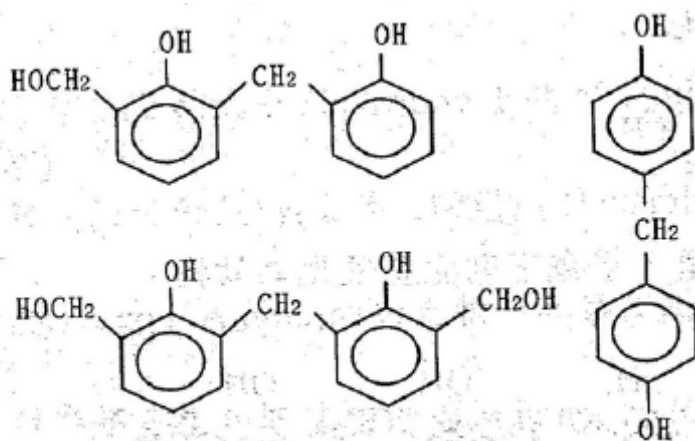
若酚對於甲醛過量而以鹼為觸媒反應時，所得之生成物為酚和甲醛附加的種種酚醇類混合物，一般稱之為 Resol 樹脂。另一方面甲醛對酚使用過量，以酸作觸媒，所得的生成物是從酚醇類再進一步和酚進行縮合反應，而生成雙羥基酚甲烷系的種種衍生物，一般稱之為 Novolak 樹脂[34]。

Resol Type 酚醛樹脂

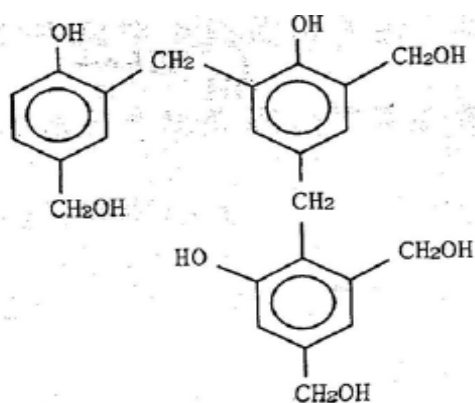
Resol Type 酚醛樹脂使用醛的量大於酚。其中酚和醛隻鹽基性催化的第一階段反應會獲得各種甲醛基和酚的混和物，例：單核甲醇基化合物如式 3-1、雙核甲醇基化合物如式 3-2、三核甲醇化合物，如式 3-3。



(3-1)

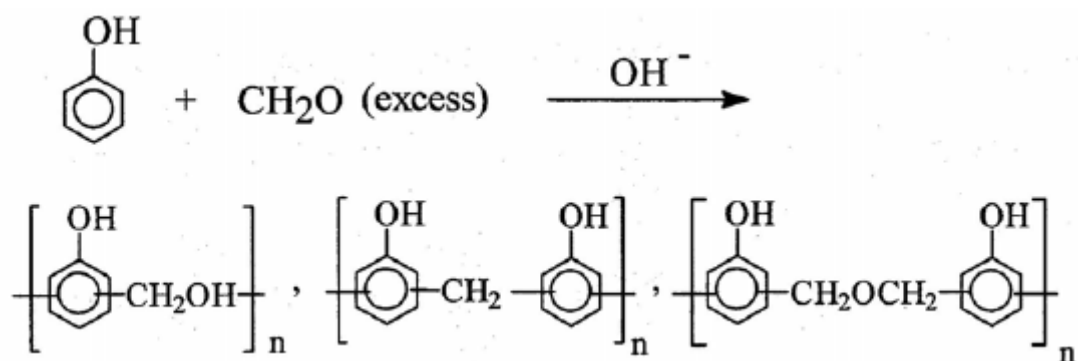


(3-2)



(3-3)

此類的酚醛樹脂稱為”可溶酚醛樹脂之早期聚合物”(resole pre-polymer)。一般備製Resol Type 酚醛樹脂其酚醛比例約為1:1.2~ 3.0，以鹼為催化劑，其反應式如式3-4 [35]。

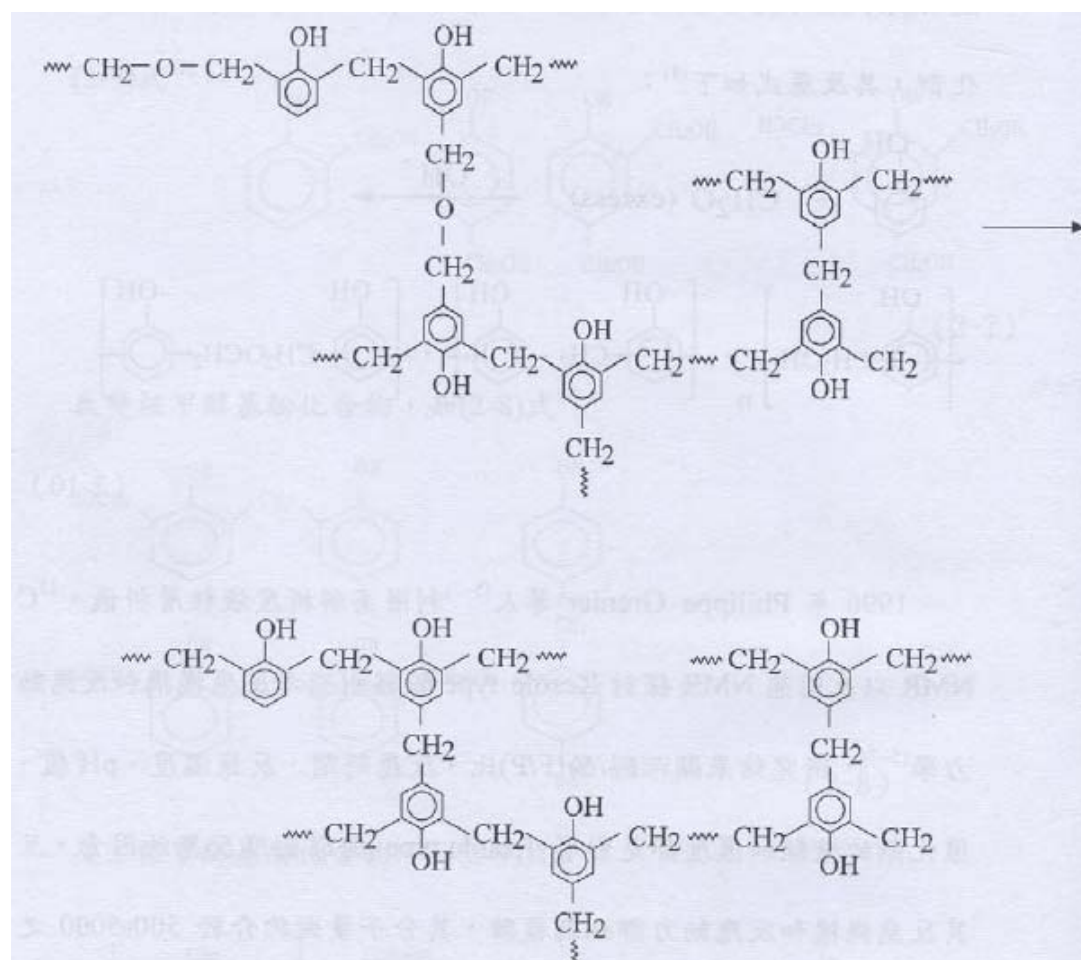


(3-4)

Resol Type 酚醛樹脂其分子量約 500~5000 之間，並且由於在合成的過程中 Resol Type 酚醛樹脂本身具有甲醇基，只要在 80~95 度

下經過 1~3 小時，Resol Type 酚醛樹脂會反應成交聯狀網狀結構。即使在室溫下 Resole Type 酚醛樹脂也會產生交聯，故需加以冷藏以延長儲存時間。

Resole type 酚醛樹脂加以加熱硬化後之分子結構如式 3-5 [35]。



(3-5)

3-4 質子交換膜燃料電池用雙極板基本要求

1-高導電度 → electrical conductivity > 10 S/cm [36]

2-良好的機械性質 → tensile strength > 41 MPa [37]

flexure strength > 59 MPa

Impact strength > 0.75 ft-lb/in

3-熱穩定性 → 在質子交換膜燃料電池操作溫度約在 -40~120 °C [38]

4-化學穩定性 → 雙極板必需要能在 pH 4 的酸性環境下，長時間使用，

corrosion < 16 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ [38]

5-氣體滲透率低 \rightarrow permeability < $2 \times 10^6 \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ [38]

3-5 奈米金屬

奈米(nm)是指十億分之一公尺。而人的頭髮在顯微鏡觀察下，可測得約 20~50 μm ，一般的原子直徑約為 0.3~0.4 nm，奈米科學則是指在 0.1~100 nm 尺度中的物質特性。在奈米尺度中材料的光、電、磁、催化、活性等，均會有重大的改變 [39]

1. 表面效應:粒子直徑減小到奈米級時，表面原子數迅速增加，其表面積也隨之增加，由於表面原子周圍缺少相鄰的原子，有許多懸空鍵，具有不飽和性，易和其它原子相結合而穩定下來，故表現出較高的化學活性，表面能會迅速增加。
2. 體積效應:當奈米材料的尺寸和德布羅(de Broglie)波長相當或更小時，週期性的邊界條件將被破壞，磁性、內壓、光吸收、熱阻、化學活性、催化性及熔點等和一般晶粒比較，有較大的變化。
3. 量子尺寸效應:奈米粒子尺寸下降到一定值時，費米能階(Fermi level)附近的電能級由連續能階變為分立能階的現象稱為量子尺寸效應，使奈米粒子具有高度的光學非線性、特殊生化和光催化性質等。並且由於空間強烈束縛激子吸收峰藍移，邊帶以及導帶中有更高態相對藍移。
4. 宏觀量子隧道效應:微觀粒子具有貫穿能障能力的效應稱為量子隧道效應(Tunneling Effect)。在一些宏觀量如:微粒的磁化強度、量子相干元件中的磁通量等也有隧道效應，它們可以穿越宏觀體系的能障而產生變化，故稱之為宏觀的量子隧道效應。
5. 光學性質:當金屬材料尺寸減小到奈米量級時，其顏色大都變成黑色，且粒徑越小，顏色越深，顯示奈米粒子吸光能力很強。其吸

光過程還受到能級分離的量子尺寸效應和晶粒及在其表面電荷的分佈的影響。

6. 電磁性質:通常磁性材料的磁結構是由許多磁區所構造成，而間區由磁壁間隔，通過磁壁運動實際實現磁化，當粒徑小於某一臨界值時，每個晶粒都呈現磁區結構，而矯頑力增強。
7. 化學和催化作用:奈米材料的表面原子數占了相當大的比例，並且吸附力強，有較高的化學反應活性。奈米金屬材料催化性能，在適當的條件下可以催斷裂 H-H、C-C、C-H 和 C-O 鍵主要是表面積大，出現在表面上的活性中心數增多所致。奈米材料做為催化劑具有無細孔、無其它成份、能自由選擇成分、使用條件溫度，可避免一般催化劑所引起的反應物向其內孔緩慢擴散生成某些副產物。
8. Hall-Patch(H-P)關係:當晶粒減小到奈米級時，材料的強度和硬度隨粒徑減小而增大，近似遵從 Hall-Patch 關係式，其關係式主要是建立在差排堆積理論基礎上，並經過大量實驗證實下，總結材料的降伏應力，隨著晶粒減小而增大。

製備奈米金屬粉末時可控制不同的製程參數製出不同形狀、大小的奈米金屬材料，可以應用在光觸媒，殺菌、除臭、導電、防曬等材料[40]。奈米金屬粉末的製備方法在目前主要可分為：1. 機械粉碎法，利用球磨機和超音速氣流粉碎機等，研磨、分級，直接得到奈米粉體，適用於無機礦物或脆性金屬。2. 液相沉澱法，把可溶性鹽類溶於水中或溶劑中，採用添加沉澱劑、水解劑、或用蒸發濃縮等辦法使之沉澱，在液相沉澱法中最主要的是掌握成核生成晶核成長速度，並抑制顆粒在成核生長沉澱，乾燥和燒結團聚。3. 氣相水解法，利用可蒸發或易昇華物，受熱形成氣體或蒸氣，然後在惰性氣體或稀釋

氣體保護下和水蒸氣水解反應，獲得奈米粉體，使用氣相水解法的優點為可生成純度高，可得到單一或混合氧化物。4. 溶液蒸發法，將物質溶於水或溶液中，採用噴霧乾燥，噴霧熱分解或冷凍乾燥得到相對應的金屬氧化物粉末，溶液蒸發法的優點為可生成純度高，粒度均勻，但其耗能大，成本較高。5. 溶膠-凝膠法，利用金屬鹽或金屬醇鹽水解聚合均勻溶膠經乾燥或和熱處理後，得到相對應的奈米氧化物粉體，溶膠-凝膠法優點為可在室溫下進行並可得到單一或混合粉體。

在 1999 年 Ng 等人[41]使用環氧樹脂做基材，奈米二氧化鈦粉末做為補強材，由實驗中發現在 10 wt%時，奈米二氧化鈦粉末其最大應變率較純樹脂增加約 15 %，並且其抗拉強度明顯比純樹脂強。而以不同徑粒的粉末來比較，奈米尺度的二氧化鈦粉末，不論是在最大應變率或抗拉強度均有明顯的增強。

在 2004 年 Wu 等人[42]利用奈米銀粉末，將其分佈於 MCMB 表面上，做為鋰電池的陽極材料，發現在其表面會生成的固態電解質薄膜保護陽極材料，增加的鋰電池的使用週期壽命。

在 2004 年 Zhang 等人[43]指出經過 silane 改質過後的奈米氧化鋁粉末和高分子材料”聚酯”二者間會有較佳的界面附著力，使得此複合材料能吸收較多的破裂能量、增進其韌性，在加入 4.5 %的體積容率時，可增強吸收破裂能量一倍以上。

在 2004 年 Chixholm 等人[44]利用奈米碳化矽粉末補強碳纖維/環氧樹脂機械強度，當加入 1.5 wt%奈米碳化矽粉末能提升 11.6 %的拉伸強度，並且能有效減少其 30-40 %的空孔。但在加入 5 wt%奈米碳化矽粉末時，團聚現象明顯增多造成其機械強度下降。

在 2005 年 Gudapati 等人[45]利用不同粒徑大小(15~50 nm)的奈米粉體，做為補強陶瓷材料的補強材，指出當加入奈米粉體可以有效

的減少陶瓷材料的空孔生成，並且其當添加入奈米氧化鋅粉末時，可增強約 19.9 %的彎曲強度。

在 2006 年 Tang 等人[46]在液態水中利用 PMAA 改質奈米氧化鋅粉末表面，PMAA 的羧基會和奈米氧化鋅的氫氧根結合。經實驗證明 PMAA 改質後的奈米氧化鋅粉末，其在水中有較佳的分散性，並且在長時間下，依然維持其分散效果。

在 2006 年 Cho 等人[47]利用聚乙稀樹脂做為基材，並以金屬鋁粉末 70 μm 、20 μm 、3 μm 、50 nm、15 nm 為補強材，做為高分子複合材料，以拉伸實驗量取最大拉伸強度和楊氏系數，比較其粒徑的大小對於其拉伸強度和楊氏系數的影響。發現當粒徑越小其楊氏系數越大，當在添加體積容率 1 %和 3 %時，粒徑小至 15 nm 時其補強較 70 μm 達二倍以上，而體積容率在 1 %時，粒徑小至 15 nm 有較純樹脂最大拉伸強度 1.25 倍以上，而在 3 %時其粒徑為奈米尺度時發現其會有團聚現象的發生，造成其最大拉伸強度較在微米尺度時小。

在 2006 年 Martin 等人[48]比較奈米等級的鋁粉末和微米等級的鋁粉末補強環氧樹脂/微米等級鎳粉末複合材料的效應，指出當加入奈米等級鋁粉末可以有效提升耐衝擊強度，並且在拉伸實驗中發現當加入奈米鋁粉末時，會有應變硬化現象。由破壞斷面上可以觀察到當加入奈米等級鋁粉末時，其斷面會由較光滑的脆斷，轉變為層狀的破壞斷面，這是由於奈米等級的鋁粉末和環氧樹脂的介面黏著力較佳，並且奈米等級鋁粉末阻擋了裂縫成長的路徑所造成。

Xia 等人[49]以 LDPE 為基材並且分別添入 50 nm 和 5 μm 不同粒徑大小的銅粉末做為補強材，以不同重量比例下去做比較，發現在粒徑 50 nm 的奈米銅粉末，重量百分率在 0 到 5 wt% 中間其 Yield strength 隨著添加的量增多而有上升的趨勢。以兩種不同的粒徑做為比較，也

可發現在添加奈米等級粉末時，所表現的各種機械性質均較添加微米等級的粉末表現佳。

