


國立清華大學

碩士論文

酚醛樹脂/六羰鉬製作碳/碳奈米複合材料對燃料  
電池雙極板之機械及電性質研究



Mechanical and Electrical Properties of Bipolar Plate of Fuel  
Cell Mixed with Utilize Phenolic Resin/Molybdenum  
Hexacarbonyl To Prepare Carbon/Carbon Nanocomposites

系所：動力機械工程所      組別：固力組

學號姓名：g9533572 曾聖修 (Sheng-Hsiu Tseng)

指導教授：葉銘泉 博士 (Dr. Ming-Chuen Yip)

中華民國九十七年六月

## 摘要

本研究旨以固定酚醛樹脂、石墨及碳纖維之含量，添加不同比例六羰鉬後，再經過碳化製程，最後探討其機械、熱與電性質。結果顯示，在經過碳化製程後，抗折強度與衝擊強度呈現下降，空孔率呈現提升，導電性質有明顯大幅的提升，熱重損失大幅減少，導熱性質提升，氣體測漏皆為不漏氣，密度有些微下降，所有材料皆為難燃性質，熱膨脹係數明顯下降，最後再由破壞斷面觀察知，材料的破壞有碳纖維被拉出，且因部份碳纖維與酚醛樹脂之鍵結力不足，因此造成機械強度的不足，而酚醛樹脂在經過碳化製程中，會產生劇烈的收縮，會有應力集中現象的產生，且碳化製程中會產生四十餘種以上之物質，在其物質逸出的同時，會產生孔隙，因此吻合空孔提升，密度下降之結果。



六羰鉬：Molybdenum Hexacarbonyl Precursor

碳化：Carbonized (Carbonization)

抗折強度：flexure strength

衝擊強度：impact strength

空孔率：porosity

導電性質：electrical conductivity property

熱重損失：weight retention

導熱性質：thermal conductivity property

氣體測漏：permeability

密度：density

難燃：flame resistance

熱膨脹係數：coefficient of thermal expansion

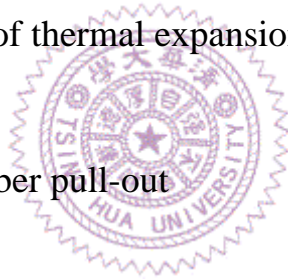
破壞斷面：SEM

碳纖維被拉出：carbon fiber pull-out

收縮：shrinkage

應力集中：stress concentration

鍵結力：bond strength



## 誌謝

一份論文的完成，要感謝的人實在太多，首先最感謝老師 葉銘泉教授在這兩年在論文與生活上的指導與幫助，使我受益良多，尤其老師在人際關係上的拿捏，實在是學生最需要學習的地方。以及我的家人對我念碩士班的支持，讓我在做研究時無後顧之憂，女朋友家華在我最低潮時陪我渡過及給我信心，和我的好朋友志仁學長、R535 LAB 的淵賓、人文，阿偉和阿良，有你們在，真的是我這輩子最好的回憶之一。

本實驗室韋任學長、懿倫學長、建欣學長、忠霖學長、彤逸學長、建良學長、國書學長、學弟建銘和恭維在實驗上的建議及幫忙。R535 LAB 的學弟妹們，因有你們，讓我笑聲不斷。逢甲大學柯澤豪老師實驗室的洪志榮同學等，謝謝你們在實驗上的幫忙。也要謝謝中原大學射出成型實驗室的學長們和辛苦的育增，謝謝你們的幫忙，讓我的實驗進度得以趕上。清大材料所葉均蔚老師實驗室的蔡哲瑋學長，以及清大化工所馬振基老師實驗室的銓佑學長、奕釗學長，述杭學長及政智，謝謝你們實驗上的協助。以及恩良企業公司的陳俊宏先生，感謝貴公司在儀器上的幫忙。

一份論文的完成，絕非靠一己之力所能達成，很幸運的，我有一群可以同甘苦共進退的朋友，讓我在碩士階段的人生舞台上，可以演出燦爛的戲。最後，以一句話勉勵自己：

『不合理的要求叫磨練，合理的要求叫訓練。』

# 目錄

目錄.....	I
表目錄.....	III
圖目錄.....	IV
第一章 緒論.....	1
1-1 前言.....	1
1-2 燃料電池基本原理.....	2
1-3 燃料電池分類.....	4
第二章 研究目的與內容.....	8
2-1 研究目的.....	8
2-2 研究內容.....	9
第三章 文獻回顧.....	10
3-1 雙極板材料與樹脂系統.....	10
3-1-1 石墨雙極板.....	10
3-1-2 金屬雙極板.....	10
3-1-3 複合材料雙極板.....	12
3-1-4 熱固性樹脂(thermosetting resin).....	12
3-1-5 熱塑性樹脂(thermoplastic resin).....	13
3-2 雙極板加工方式.....	14
3-2-1 塊狀模造成型(bulk molding compound).....	14
3-2-2 射出成型.....	15
3-3 酚醛樹脂備製與性質.....	16
3-3-1 Resol Type 酚醛樹脂.....	17

3-3-2 Novolac Type 酚醛樹脂.....	19
3-4 質子交換膜燃料電池用雙極板基本要求.....	22
3-5 碳化之製備與性質.....	22
3-6 六羰鉬之製備與性質.....	25
第四章 實驗流程.....	26
4-1 實驗材料.....	26
4-2 實驗設備及儀器.....	27
4-3 實驗流程與試片製備.....	36
4-4 實驗方法.....	39
第五章 結果與討論.....	47
5-1 導電率測試.....	47
5-2 空孔率測試.....	48
5-3 密度測試.....	50
5-4 衝擊強度測試.....	52
5-5 抗折強度測試.....	53
5-6 熱膨脹性質.....	55
5-7 熱傳導測試.....	57
5-8 熱重分析.....	59
5-9 難燃測試.....	60
5-10 氣體滲透率測試.....	61
5-11 型態學分析.....	63
5-12 拉曼光譜分析.....	72
第六章 結論.....	73
參考文獻.....	75

## 表目錄

表 1-1 燃料電池分類表.....	6
表 4-1 配方表.....	37
表 4-2 標準垂直燃燒法.....	43
表 4-3 厚度修正表[61].....	45
表 4-4 尺寸修正表[63].....	45
表 5-1 碳化前添加不同比例六羰鉬之導電率.....	47
表 5-2 碳化後添加不同比例六羰鉬之導電率.....	48
表 5-3 碳化前添加不同比例六羰鉬之空孔率.....	49
表 5-4 碳化後添加不同比例六羰鉬之空孔率.....	49
表 5-5 碳化前添加不同比例六羰鉬之密度.....	51
表 5-6 碳化後添加不同比例六羰鉬之密度.....	51
表 5-7 碳化前添加不同比例六羰鉬之衝擊強度.....	52
表 5-8 碳化後添加不同比例六羰鉬之衝擊強度.....	53
表 5-9 碳化前添加不同比例六羰鉬之抗折強度.....	54
表 5-10 碳化後添加不同比例六羰鉬之抗折強度.....	54
表 5-11 碳化前添加不同比例六羰鉬之熱膨脹性質.....	56
表 5-12 碳化後添加不同比例六羰鉬之熱膨脹性質.....	56
表 5-13 碳化前添加不同比例六羰鉬之熱傳導性質.....	58
表 5-14 碳化後添加不同比例六羰鉬之熱傳導性質.....	58
表 5-15 碳化前添加不同比例六羰鉬之難燃性質.....	61
表 5-16 碳化後添加不同比例六羰鉬之難燃性質.....	61
表 5-17 碳化前添加不同比例六羰鉬之氣體滲透性質.....	62
表 5-18 碳化後添加不同比例六羰鉬之氣體滲透性質.....	62

## 圖目錄

圖 1-1 燃料電池原理[2].....	3
圖 1-2 PEMFC 單電池結構[3].....	7
圖 1-3 質子交換膜燃料電池.....	7
圖 3-1 ®Sigracet PPG8 射出成型法[33].....	15
圖 3-2 ®Sigracet BBP4 射出成型法[33].....	16
圖 4-1 BMC 捏合機.....	27
圖 4-2 熱重分析儀.....	28
圖 4-3 熱壓成型機.....	29
圖 4-4 切割機.....	29
圖 4-5 擺錘式衝擊試驗機.....	30
圖 4-6 氦氣測漏儀.....	31
圖 4-7 四點探針電阻儀.....	31
圖 4-8 場發射掃描式電子顯微鏡(FE-SEM).....	32
圖 4-9 碳化爐.....	32
圖 4-10 水平/垂直燃料測試儀.....	33
圖 4-11 極限氧氣指數測試儀.....	33
圖 4-12 電子分析天平.....	34
圖 4-13 熱機械分析儀.....	35
圖 4-14 拉曼光譜分析儀.....	35
圖 4-15 實驗流程圖.....	37
圖 4-16 碳化流程圖.....	38
圖 4-17 經熱壓成型雙極板尺寸為 20*20cm.....	38
圖 4-18 耐衝擊強度測試試片尺寸圖[60].....	39

圖 4-19 衝擊試驗校正圖.....	40
圖 4-20 彎曲強度測試試片尺寸圖[60].....	40
圖 4-21 氦氣測漏示意圖.....	42
圖 4-22 四點探針儀[61].....	46
圖 4-23 四點探針之距離修正定義[61].....	46
圖 4-24 使用四點探針法測量體積電阻時使用之校正因數圖 [62]....	46
圖 5-1 碳化前後添加不同比例六羰鉬之導電率比較圖.....	48
圖 5-2 碳化前後添加不同比例六羰鉬之空孔率比較圖.....	50
圖 5-3 碳化前後添加不同比例六羰鉬之密度比較圖.....	51
圖 5-4 碳化前後添加不同比例六羰鉬之衝擊強度比較圖.....	53
圖 5-5 碳化前後添加不同比例六羰鉬之抗折強度比較圖.....	55
圖 5-6 碳化前後添加不同比例六羰鉬之熱膨脹性質比較圖.....	57
圖 5-7 碳化前後添加不同比例六羰鉬之熱傳導比較圖.....	58
圖 5-8 碳化前添加不同比例六羰鉬之熱重分析比較圖.....	59
圖 5-9 碳化後添加不同比例六羰鉬之熱重分析比較圖.....	60
圖 5-10 六羰鉬粒子 SEM 圖.....	64
圖 5-11 表面元素成份定性-定量分析圖.....	68
圖 5-12 碳化前添加 0phr 六羰鉬之破壞斷面圖.....	65
圖 5-13 碳化前添加 0.1phr 六羰鉬之破壞斷面圖.....	65
圖 5-14 碳化前添加 0.3phr 六羰鉬之破壞斷面圖.....	66
圖 5-15 碳化前添加 0.5phr 六羰鉬之破壞斷面圖.....	66
圖 5-16 碳化前添加 0.7phr 六羰鉬之破壞斷面圖.....	67
圖 5-17 碳化前添加 0.85phr 六羰鉬之破壞斷面圖.....	67
圖 5-18 碳化前添加 1phr 六羰鉬之破壞斷面圖.....	68
圖 5-19 碳化後添加 0phr 六羰鉬之破壞斷面圖.....	68

圖 5-20	碳化後添加 0.1phr 六羰鉬之破壞斷面圖.....	69
圖 5-21	碳化後添加 0.3phr 六羰鉬之破壞斷面圖.....	69
圖 5-22	碳化後添加 0.5phr 六羰鉬之破壞斷面圖.....	70
圖 5-23	碳化後添加 0.7phr 六羰鉬之破壞斷面圖.....	70
圖 5-24	碳化後添加 0.85phr 六羰鉬之破壞斷面圖.....	71
圖 5-25	碳化後添加 1phr 六羰鉬之破壞斷面圖.....	71
圖 5-26	碳化前後之拉曼光譜圖.....	72



# 第一章 緒論

## 1-1 前言

能源是一切經濟活動的動力來源，與社會經濟發展息息相關。截至目前為止，全球能源的來源有化石能源（如石油、天然氣及煤等）、核能、水力、地熱及太陽能等，其中以化石能源所佔比率最高，其次是核能，至於水力、地熱及太陽能等所佔比率則相當低。化石能源在燃燒之後，會產生二氧化碳、氮氧化物、硫氧化物及碳氫化合物等，以往在一味追求經濟成長之情況下，因大量使用造成嚴重空氣污染及溫室效應，如何抑制溫室氣體排放成為國際間極為關心的問題。

由於燃料取得相對較為容易、發電效率高、用途廣，以及技術發展日趨成熟穩定，在諸多清潔的新能源中，以燃料電池的發展最受重視。燃料電池的概念最早於 1839 年由 Grove<sup>[1]</sup>所提出，燃料電池(fuel cell)是一種發電裝置，但不像一般非充電電池用完就丟棄，也不像充電電池用完須繼續充電，而是繼續添加燃料—氫以維持其電力。氫氣由燃料電池的陽極進入，氧氣（或空氣）則由陰極進入燃料電池；經由催化劑的作用，使得陽極的氫原子分解成兩個氫質子(proton)與兩個電子(electron)，其中質子被氧吸引到薄膜的另一邊，電子則經由外電路形成電流後到達陰極。在陰極催化劑之作用下，氫質子、氧及電子發生反應形成水分子，因此，水可說是燃料電池唯一的排放物。

燃料電池依電解質的不同，可區分為鹼液型(alkaline fuel cell, AFC)、磷酸型(phosphoric acid fuel cell, PAFC)、熔融碳酸鹽型(molten carbonate fuel cell, MCFC)、固態氧化物型(solid oxide fuel cell, SOFC)、質子交換膜型(proton exchange membrane fuel cell, PEMFC)、直接甲醇型(direct methanol fuel cell, DMFC)等六種，但反應原理大致相同。雖然燃料電池的種類多達六種，但考量其操作溫度、電

池本身的特性以及使用上之優缺點等，用途也就不盡相同，因此大多數國家都是選定少數幾種做深入研發與應用。

在目前應用上，由於燃料電池本身就是一個發電裝置，能驅動馬達提供汽車動力，而現今的燃料電池車馬達上大多具備汽電共生的技術，將反應時釋放的廢熱回收成電能回收到電瓶內，提供加速或爬坡時電力補足，將動能轉變為電力回充在電池裡，提升燃料電池車的總效率。Hy-wire 是通用汽車(GM)於 2002 年北美國際車展上，首次推出的概念車 Autonomy 實體化產品，而這部概念車是第一款從頭開始設計便採用燃料電池作為驅動系統的車型，當然也是第一款將燃料電池與線傳操控技術相結合的車型。燃料電池徹底改變燃油發動機原理，在動力系統上，Hy-wire 運用全球最豐富的氫作為燃料來源，燃料電池組安裝在底盤的後方，可連續產生直流電共 94 千瓦的動力(尖峰值 129 千瓦)，相當於 126 匹馬力的功率來驅動馬達。以 Autonomy 概念車為基礎所開發成實際可駕駛的 Hy-wire，它們之間最大的差異在於電池組體積與續航力，原本 Autonomy 概念將燃料電池、氫氣儲存瓶、驅動馬達及煞車系統，放進長 450 公分、15 公分厚度的空間內，而接近現實的 Hy-wire 必須將厚度改為 28 公分，在放置燃料電池組的尾部還要再加厚為 43 公分才有足夠的空間。三個圓柱形儲存氫氣罐可承受 5000psi 的壓力，使得原本 Autonomy 的 480 公里行駛距離大幅減少，實際 Hy-wire 只能達到 130 公里，這也是燃料電池遇到最麻煩的儲存問題。

## 1-2 燃料電池基本原理

燃料電池之基本原理如圖 1-1 所示，它的基本原件是兩個電極夾著一層高分子薄膜之電解質。陰陽兩極，除碳粉外也包含白金粉末，

以達最佳催化作用。

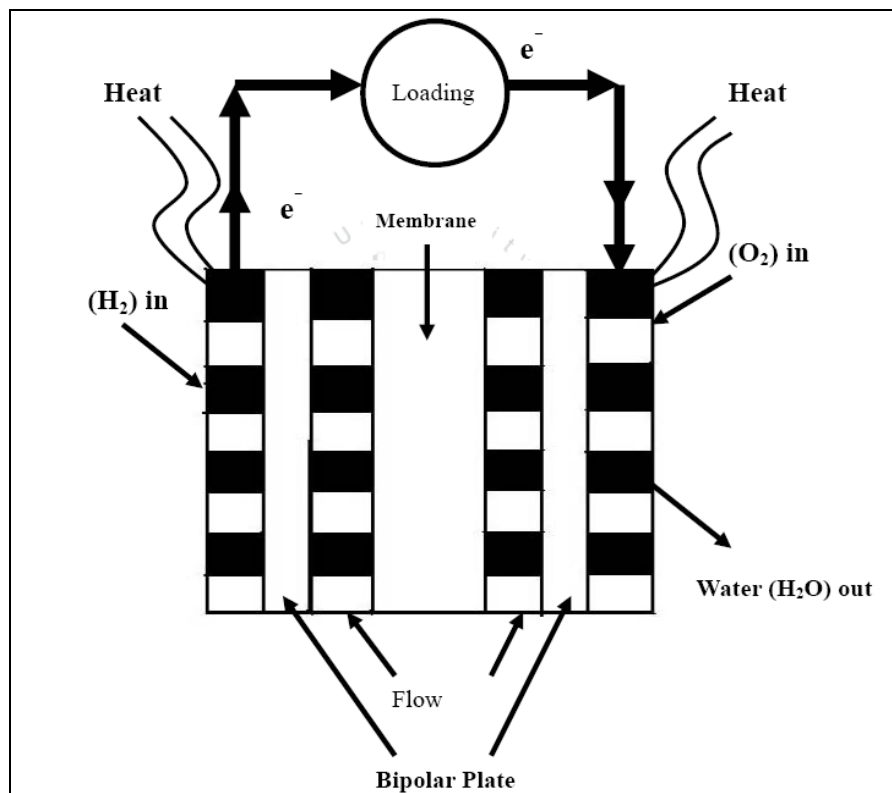


圖 1-1 燃料電池原理[2]

### (1)陽極：

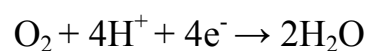
氫分子氣體輸至多孔之陽極後，經過質傳到達陽極，於催化下分解反應：



電子由陽極導至外接電路，形成電流。而氫離子也由陽極端，透過可導離子性質（電子絕緣體）之高分子薄膜電解質，抵達陰極。

### (2)陰極：

空氣輸至陰極，氧氣分子質傳至陰極，與電子及氫離子起電化反應，而產生水及 1.229 伏特之電壓。反應如下：



燃料電池 因沒有經過燃燒過程，所以不會產生污染，也不像傳統的火力或核能發電，需經多次轉換才能發電。燃料電池發電因步驟

簡單，自然效率就高，體積小。當多組的單位原件重疊一起時，即可串連增加電壓及電能。又效率與組數無關，燃料電池可大可小，應用範圍十分廣闊。

### 1-3 燃料電池分類

燃料電池的主要種類有如表 1-1[3]:

1. 熔融碳酸鹽燃料電池(MCFC)，利用熔融鹼金族碳酸鹽(Alkali(Na、K)carbonate)為電解質，其操作溫度大約為 630 ~ 650 °C。
2. 磷酸型燃料電池(PAFC)，此類燃料電池大約操作在 190 ~ 210 °C。
3. 鹼性燃料電池(AFC)，使用氫氧化鉀為電解質，操作在 50 ~ 90 °C。
4. 固態氧化物燃料電池(SOFC)，此類燃料電池以氧化物離子導電陶瓷材料為電解質，必須操作在 900~1000 °C 的高溫下。
5. 質子交換膜燃料電池 (PEMFC)，利用質子交換膜為燃料電池中之電解質，操作的溫度範圍為 50 ~ 125 °C。

由於質子交換膜燃料電池具有精巧、重量輕、高發電效率、在低溫下(約 80 °C) 操作及快速啟動等優點，因此它可應用於可攜帶電子產品和交通運輸工作上，使得質子交換膜燃料電池在發展市場上相當的具有潛力。但其對一氧化碳的忍受度極低，在其燃料的品質上的要求相對提高，要提升其競爭力和使用可靠度，需發展更佳的觸媒及提升其燃料品質。

對高分子電解質燃料電池而言，主要係由兩片雙極板(bipolar

plate)夾住電化學反應層所組成，圖 1-2[4]所示為燃料電池之單電池，圖 1-3[4]所示為燃料電池組，圖中表示出雙極板所在的位置。

所謂電化學反應層，即為兩個含白金觸媒的疏水性多孔性電極與質子交換膜形成之組合物，一般可用熱壓將其結合以增加性能，稱之為膜電極組(Membrane electrode assembly, MEA)[5]。

在導電雙極板表面會有流道的設計，其主要目的是讓氣體通過流道，在設計上，在其兩側會有氣體進出流道的設計。導電雙極板在燃料電池中主要扮演電流收集、傳送、氣體的分佈和管理的角色，故其需求為具有優良機械性質，導電度必須在一定要求之上，在工作環境下必須要有抗腐蝕和化學安定，並且氣體密閉性佳，體積重量比等均是我們所要求，而在長期的使用中，我們也必須考慮長時間受到使用環境的影響。

本研究旨在以酚醛樹脂為基材和石墨粉末為導電的補強材做為基材，添加短碳纖維加強其機械性質，並且添加不同比例的六碳鉬提升機械性質、電性質及熱性質等，再經過高溫碳化後比較未碳化與已碳化後的機械性質與熱性質、電性質及型態學之研究。

表 1-1 燃料電池分類表[3]

電池種類	磷酸 (PAFC)	熔融碳酸鹽 (MCFC)	固態氧化物 (SOFC)	鹼性 (AFC)	質子交換 膜 (PEFC)	直接用甲 醇 (DMFC)
電解質	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	KOH	高分子	高分子
陽極	Pt/C	Ni(含 Cr, Al)	金屬(Ni, Zr)	Pt/C	Pt/C	Pt, Ru/C
陰極	Pt/C	NiO	金屬氧化物	C(含觸媒)	Pt/C, 鉑黑	Pt/C
流動離子	H <sup>+</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	O <sup>2-</sup>	OH <sup>-</sup>	H <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>
操作溫度	180~200℃	~650℃	~1000℃	室溫 ~100℃	室溫 ~80℃	室溫 ~130℃
操作壓力	<120psia	<120psia	常壓	<60psia	<30psia	<75psia
可用燃料	天然氣、 甲醇、輕 油	天然氣、甲 醇、石油、 煤碳	天然氣、甲 醇、石油、 煤碳	精煉氫 氣、電解副 產氫氣	天然氣、 甲醇、汽 油	甲醇
池體材料	石墨	鎳、不鏽鋼	陶瓷	合成樹脂	石墨	石墨, 金屬
特性	1.進氣中 CO 會導 致觸媒中 毒。 2.廢熱可 予利用。	1.不受進氣 CO 影響 2.反應時需 循環使用 CO <sub>2</sub> 。 3.廢熱可利 用。	1.不受進氣 CO 影響 2.高溫反 應，不需依 賴觸媒的特 殊作用。 3.廢熱可利 用。	1.需使用 高純度氫 氣做為燃 料。 2.低腐蝕 性及低溫 較易選擇 材料。	1.功率密 度高，體 積小，重 量輕。 2.低腐蝕 性及低溫 ，較易 選擇材 料。	1.不需使 用燃料重 組器，系 統簡單化。 2.發電效 率低，且甲 醇會穿透 高分子 膜。
電池重組可能性	可能	非常可能	非常可能	不可能	不可能	不需要
系統效率	40%	50%	50%	40%	40%	30%
用途	汽電共生 分散型發電 離島地區 發電 移動式電 源 運輸工具 之電源	汽電共生 分散型發電 取代大規模 火力發電	汽電共生 分散型發電 取代中規模 火力發電	太空船 潛水艇	小型發電 機組 分散型發 電 移動式電 源 運輸工具 之電源	軍用電子 設備 可攜式電 子產品

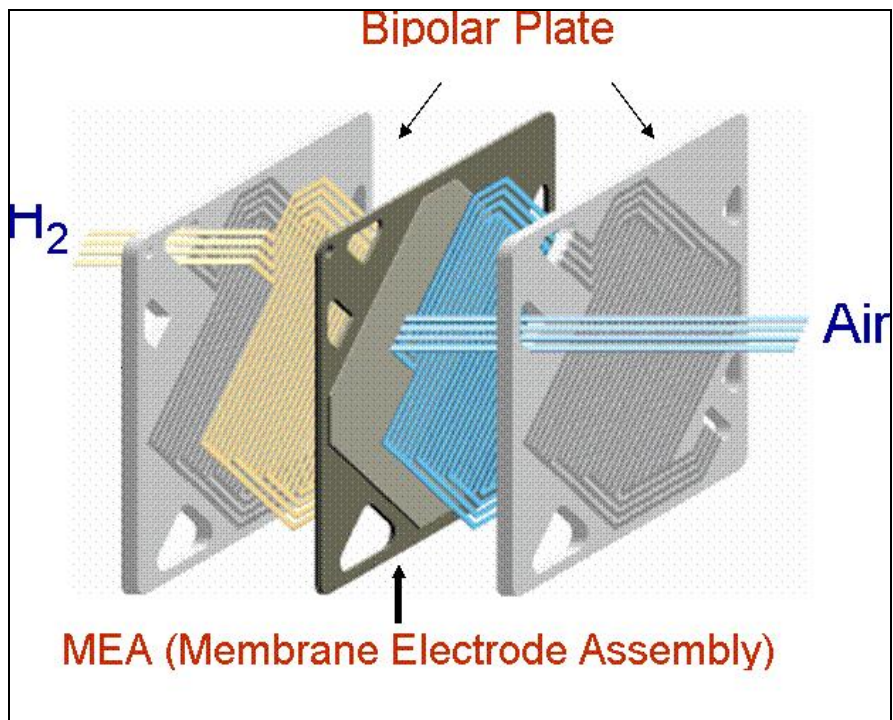


圖 1-2 PEMFC 單電池結構[3]

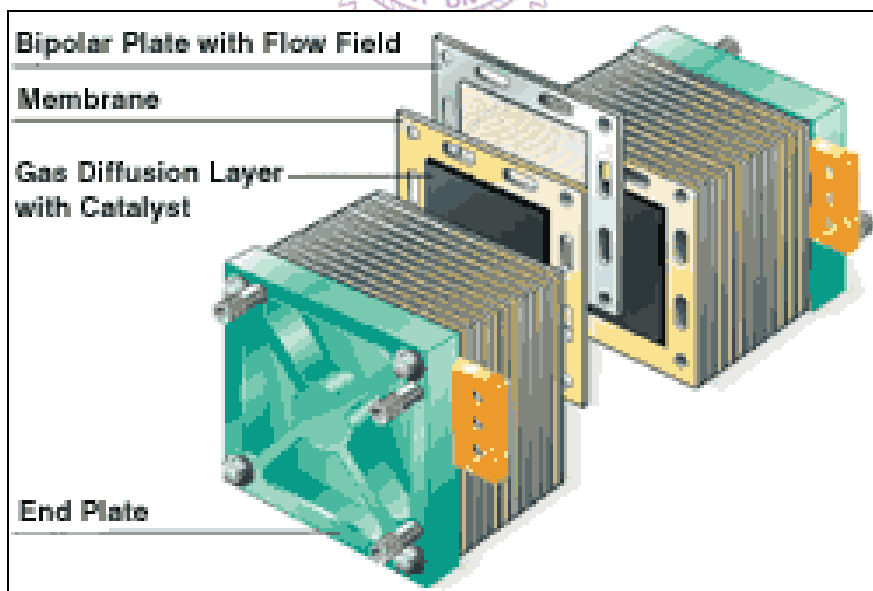


圖 1-3 質子交換膜燃料電池[3]

## 第二章 研究目的與內容

### 2-1 研究目的

目前燃料電池雙極板最普遍的材料為石墨雙極板，石墨雙極板之優點為：導電性佳、耐化學性、接觸電阻低、良好的耐腐蝕性，可產生較高的電化學輸出功率。耐久性相當好，不易有劣化之問題產生。而石墨雙極板之缺點為：機械性質差，需要二次加工將氣體流道製作出，氣體流道設計甚為精密，加工不易，使得成本上升，一般石墨雙極板需要幾毫米的厚度，因此燃料電池組變重而且佔體積，以致限制電池體積大小及體積功率密度。

雙極板另一常使用為金屬雙極板，金屬雙極板之優點為：導電性佳、加工性佳、機械性質佳。最常使用不鏽鋼、鋁合金、鈦合金等金屬。但金屬雙極板之缺點為不耐化學腐蝕，雖然可在不鏽鋼中增加鉻等金屬避免腐蝕，但卻會造成接觸電阻上升，降低輸出功率。

複合材料雙極板具導電性、機械性質佳、重量輕、耐腐蝕、容易成型等特性，若是能以有流道之複合材料雙極板以快速加工成型的方法，來製備出更薄的雙極板，可增加功率密度及減少每單位功率輸出之成本。對於燃料電池性能是相當大的幫助，也是發展此複合材料雙極板之重要因素。目前對複合材料雙極板而言，熱壓成型是較佳的加工方式，因為熱壓成型之複合材料雙極板比射出成型之複合材料雙極板能達到較佳之導電度及尺寸準確度。

本研究旨在探討高分子複合材料導電雙極板在經過碳化與未碳化之性質比較，主要是使用塊狀模造成型法(Bulk molding compound, BMC)來成型，塊狀模造成型之優點為節省原料之使用量、節省成本、尺寸精確度高、成品之外觀控制。

本研究以酚醛樹脂做為基材，30 wt% 石墨粉末為導電補強材，

2wt%碳纖維為導電及機械性質之補強材，再加入不同比例之六羰鉬以增加導電度。

1. 酚醛樹脂: 酚醛樹脂擁有較佳之熱穩定性及難燃性，適當改質酚醛樹脂，在高溫下會產生焦炭，焦炭的生成可以降低製程中的孔隙，使材料的導電性質和機械性質可以提升。
2. 石墨粉末: 石墨粉末本身具有導電性，添加大量的石墨粉末會提升導電性，但是添加過量的石墨粉末會造成機械強度下降，而影響到後續的流道加工及電池組裝等。
3. 六羰鉬: 添加不同比例的六羰鉬在經過高溫的氧化還原反應下還原成金屬鉬，可降低熱膨脹係數、提升導電率，增加耐磨耗性，以符合雙極板之要求。

## 2-2 研究內容

- (1). 固定酚醛樹脂、石墨粉末及碳纖維之含量，添加不同比例之六羰鉬，以塊狀模造成型加工方法製備，探討其機械性質及熱、電及型態學。
- (2). 重覆步驟(1)。再進行高溫碳化，碳化後將試片測試機械性質與熱、電及微結構，比較碳化與未碳化之差異性進行討論之。

## 第三章 文獻回顧

### 3-1 雙極板材料與樹脂系統

#### 3-1-1 石墨雙極板

燃料電池雙極板中最常使用為石墨雙極板，石墨板之優點:導電性佳、化學穩定性佳、低接觸電阻、耐腐蝕性佳、較好的化學輸出功率、耐久性佳及無劣化之問題[6]。但石墨板之缺點為:機械性質不佳，石墨板性質較脆，加工不易，造成組裝困難，加上氣體流道的設計精密，製作流道需二次加工，成本相對提升。通常石墨板的厚度達幾個毫米的厚度，使得燃燒電池變重且佔體積，限制了燃燒電池組的體積功率密度及體積大小[7]。

Mahlon[8]也指出雖然石墨板是目前燃料電池雙極板中相當重要的材料之一，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，這對於在交通運輸上的運用有其困難。

Mukesh[9]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。

#### 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。在使用金屬做為導電雙極板時其優點為:

成本低、易加工成型均、機械強度高等，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，在長時間酸性下環境使用，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。

Hornung 與 G. Kappelt[10]以鐵為合金(FeBs)做為雙極板材料，在其表面形成抗氧化層( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )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( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )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，在酸性下環境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。

Wind 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。

Wang 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

349<sup>TM</sup> 鋼材做為鋼材其效率最佳。

### 3-1-3 複合材料雙極板

2000 年，Ledjeff – Hey 等人[15]指出雙極板所採用的碳材高分子複合材料成本低，且其體積電阻、密度、材料成本等均較低，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 度高溫下形成高機械強度的雙極板。

Mahlon[16]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，對於燃料電池性能是相當大的幫助，也是發展優良性能複合材料雙極板重要的因素。

2002 年，H<sub>2</sub> economy 公司[17]指出雙極板佔高分子燃料電池的重要組成之一，其重量佔整個燃燒電池一半以上，而其成本佔 15~30%。H<sub>2</sub> 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。

2005 年，Blunk 等人[18]指出燃料電池運用在汽車上，其電阻值必須在 20 mΩ 以下，並且其厚度要求要在 2 mm 以下，才可以符合汽車使用標準，利用大量石墨在聚合物中形成通路，而有導電的效果，發現在其 40 vol%時即可達到此要求。

### 3-1-4 熱固性樹脂(Thermosetting Resin)

1981 年，Emanulson [19]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，主要的問題為多孔洞及抗腐蝕性質不佳，使得氣體滲透率提高且雙極板因不耐腐蝕而性能下降。

2002 年，Cytec Engineered Materials 公司[20]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。

2005 年，Blunk 等人[21]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  $34.1 \text{ MPa}$ ，並且已能應用在燃料電池組上。

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，以提升機械性質以及降低氣體滲透率，但卻造成雙極板的導電率下降。

### 3-1-5 熱塑性樹脂(Thermoplastic Resin)

2001 年，Bisaria[23]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。

1982 年，Edward 等人[24]以重量比 20 %PVDF(polyvinylidene fluoride)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  $1.9\sim 3.9 \text{ ohm-in}$ 。

2004 年，Heinzel[25]曾指出熱塑性樹脂有 1. 抗化學性好 2. 價格便宜 3. 不滲透性 4. 材料取得容易 5. 機械性質佳。

2004 年，Huang 等人[26]利用熱塑性樹脂 PPS(Polyphenylene sulfide)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  $96 \text{ MPa}$ ，耐衝擊強度達  $81 \text{ J/m}$ ，導電率可達  $200\sim 300 \text{ S/cm}$ 。

2006 年，Wolf 等人[27]利用 LCP(Liquid crystalline polymer)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80vol%的碳黑減少約20%，能夠符合燃料電池的要求。

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(Polyvinylidene fluoride)/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 塊狀模造成型(Bulk Molding Compound)

2004年，Kuan等人[29]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。

2005 年，Song 等人[30]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。

2007 年，Qiang Yin 等人[31]利用酚甲醛樹脂和石墨粉製備複合材料雙極板，發現當樹脂含量在 15 %，成形溫度在 240 度及成形時間 60 分鐘時，其導電度能達到 142 S/cm，彎曲強度可達 61.6 Mpa，其已達到燃料電池使用所需之要求。

### 3-2-2 射出成型

2004年，Heinzel等人[32]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。

2006年，Müller等人[33]以®Sigracet PPG8 如圖3-1 [33] 所示射出成型法製作以PP (polypropylene)為基材的雙極板，其射出成形程序較簡單且速度快。並且以®Sigracet BBP4如圖3-2 [33] 所示射出成形法製作以酚醛樹脂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。

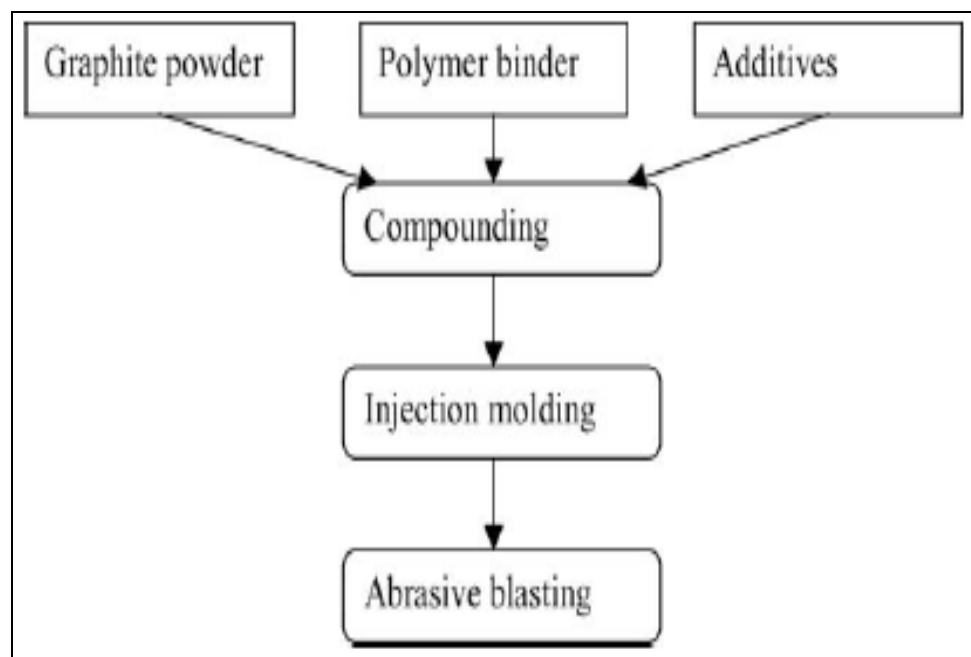


圖 3-1 ®Sigracet PPG8 射出成型法[33]

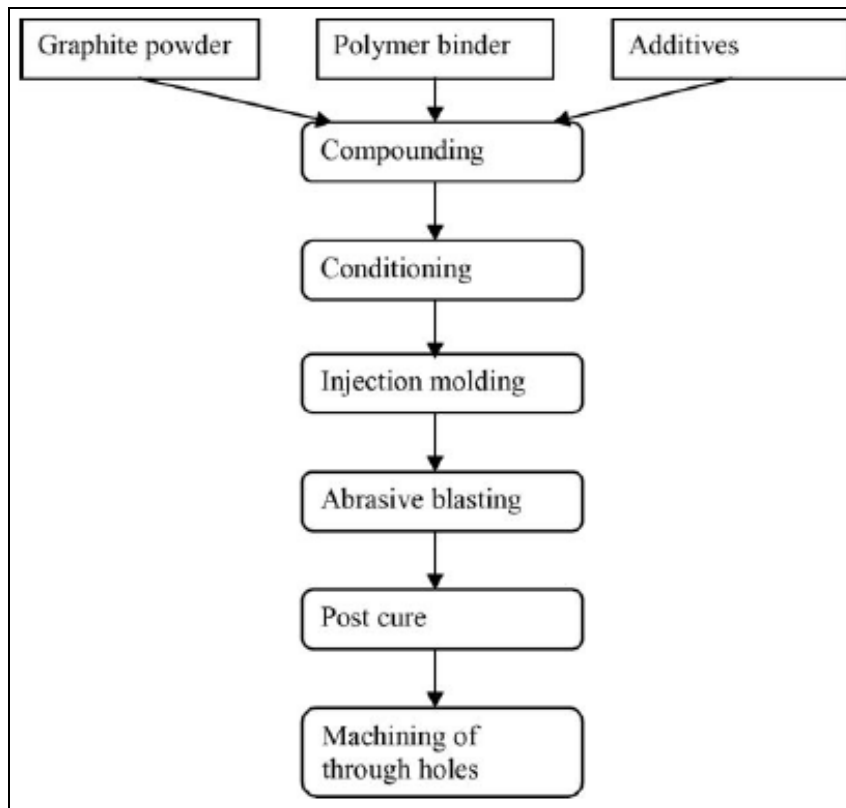


圖 3-2 ®Sigracet BBP4 射出成型法[33]

### 3-3 酚醛樹脂備製與性質

酚醛樹脂(Phenolic resin)自 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至今，是最早合成的樹脂之一，至今已有百餘年[34]。酚醛樹脂的優點有：

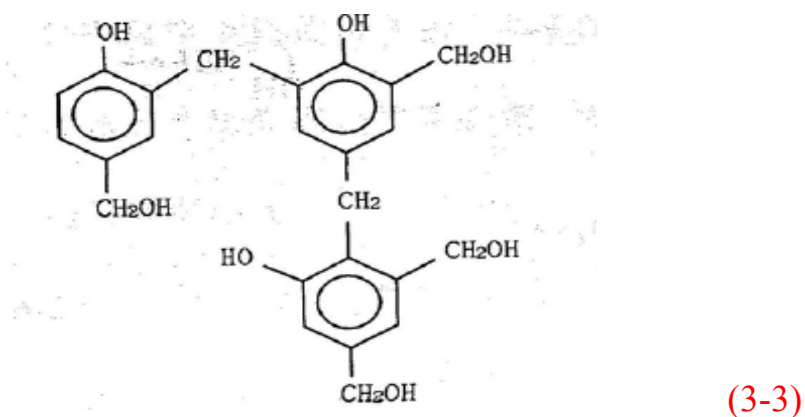
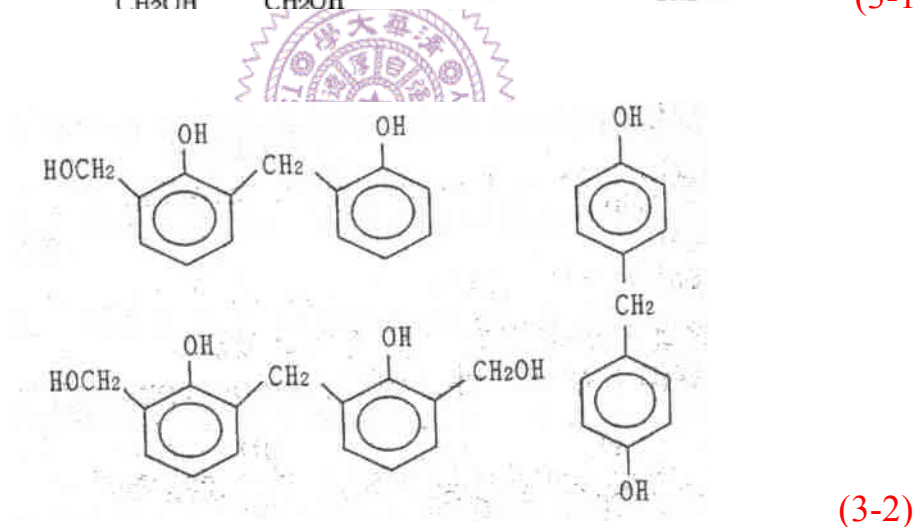
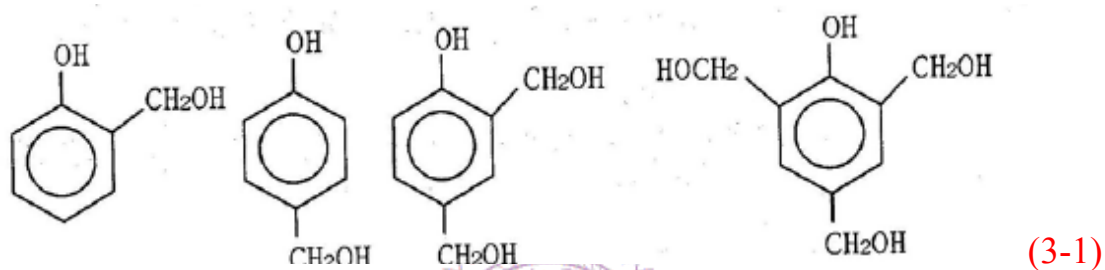
- 1.尺寸安定性佳
- 2.具有良好的熱安定性
- 3.在高溫下具有較佳的機械性。並且酚醛樹脂之複合材料具有耐火、耐燃、發煙量低等優點。
- 4.耐化學性

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

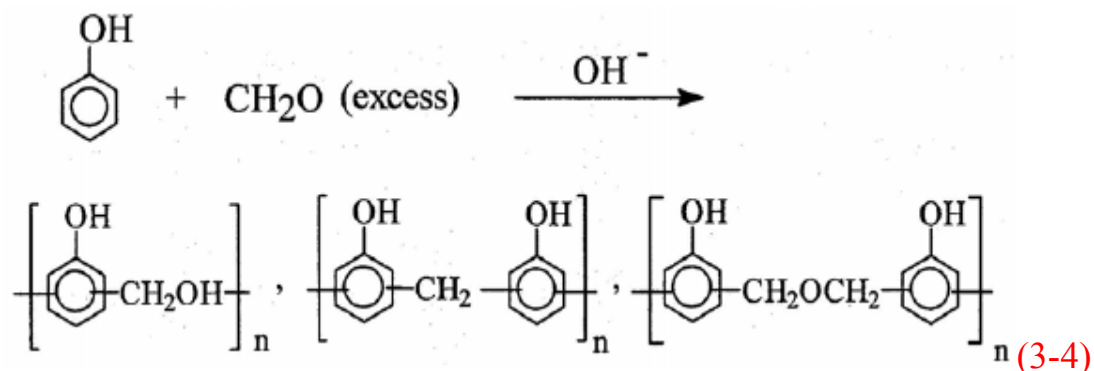
進行縮合反應，而生成雙羥基酚甲烷系的種種衍生物，一般稱之為 Novolak 樹脂[35]。

### 3-3-1 Resol Type 酚醛樹脂

Resol Type 酚醛樹脂使用醛的量大於酚。其中酚和醛之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[36]。



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 [36]。



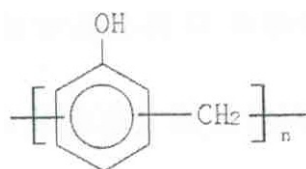
Resol Type 酚醛樹脂其分子量約 500~5000 之間，並且由於在合成的過程中 Resol Type 酚醛樹脂本身具有甲醇基，只要在 80~95 度下經過 1~3 小時，Resol Type 酚醛樹脂會反應成交聯狀網狀結構。即使在室溫下 Resole Type 酚醛樹脂也會產生交聯，故需加以冷藏以延長儲存時間。

Resole type 酚醛樹脂加以加熱硬化後之分子結構如式 3-5 [36]。



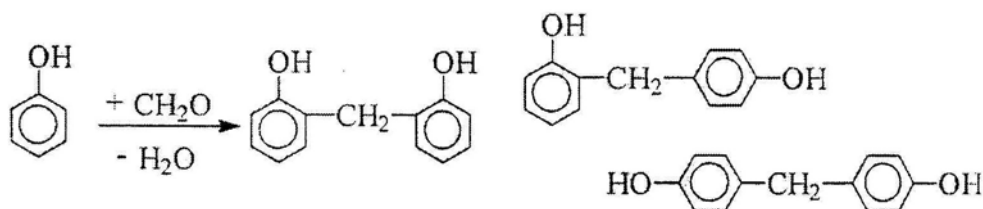
Novolac Type 酚醛樹脂使用的酚與醛的比例約為 1:0.75 ~ 0.85，使用酸性催化劑，通常使用硫酸或草酸加以催化，並回流 2 ~ 4 小時來製備。反應式如式 3-6[37] 所示，形成酚-甲醛早期聚合物稱為 Novolac，如式 3-7[37] 所示。





(3-7)

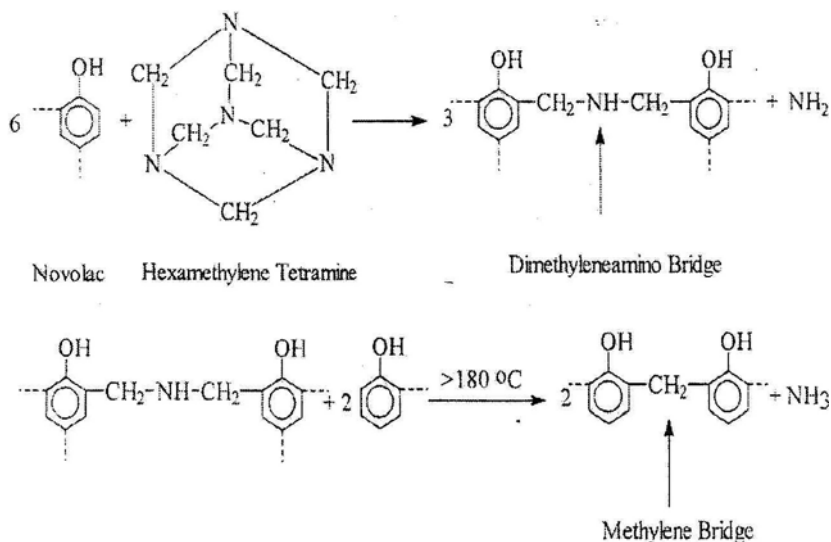
由於酚具有三個活性反應位置，在與甲醛進行縮合反應後會形成下列異構物，如式 3-8[37]所示。



3 Different 2-Ring Isomers

(3-8)

由於合成 Novolac Type 酚醛樹脂所使用的酚多於醛，因此不含反應性甲醇基(Methanol group,  $-\text{CH}_2\text{OH}$ )，其分子量不會無限制成長，只會形成低分子量的酚醛樹脂。因此，加工時需加入硬化劑如：六甲烯基四胺(Hexamethylene tetramin, Hexamine)、縮醛類和一些非醛類的硬化劑，如含磷鹽酸(三甲醇基次磷鹽酸 Trimethylol phosphine oxide)及 S-三胺(S-triamine)。普遍常用的硬化劑為六甲烯基四胺，其硬化反應如式 3-9[37]所示。



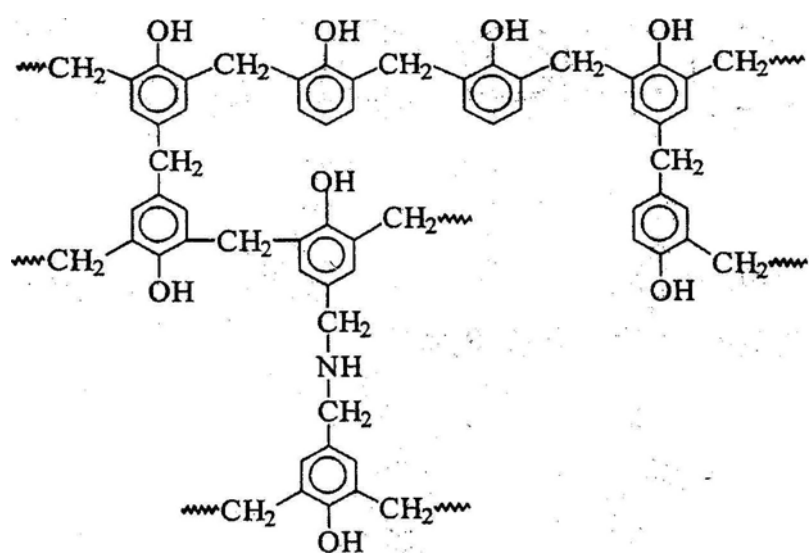
(3-9)

在式 3-9 中的 Hexamine 上的 N 先和酚上 OH 基形成錯合物，在第一階段加熱時(約  $110^\circ\text{C}$ )，Hexamine 會釋放出氨(Ammonia)和苯基

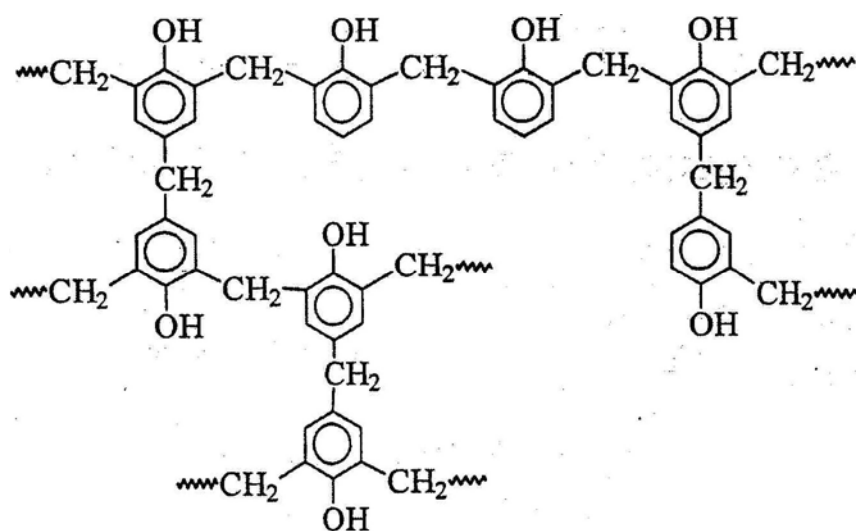
裂解所產生的苯機氮衍生物和 Novolac 上的 OH 基開始產生硬化反應。因此，Hexamine 所產生的氮類扮演 Novolac Type 樹脂催化劑角色，而產生的 Dimethylenemino 和 Methylene 甲烯基成為酚醛樹脂的架橋劑，使硬化反應更完全，產生高度架橋交聯的酚醛樹脂。

以 Hexamine 作為 Novolac Type 酚醛樹脂之硬化劑有以下優點：沒有縮合水及酚類溢出、Hexamine 為鹼性物質，分解的同時會產生氮而有觸媒催化作用，硬化速度快且  $\text{NH}_3$  不會腐蝕金屬模具。

經六甲烯基四胺硬化後的酚醛樹脂，其結構如式 3-10[37]所示。再進一步加熱處理就會脫氮，形成完整硬化結構如式 3-11[37]所示。



(3-10)



(3-11)

### 3-4 質子交換膜燃料電池用雙極板基本要求

1. 導電度:Electrical conductivity  $> 10 \text{ S/cm}$  [38]
2. 機械性質[39]:
  - a. Tensile strength  $> 41 \text{ MPa}$
  - b. Flexure strength  $> 59 \text{ MPa}$
  - c. Impact strength  $> 0.75 \text{ ft-lb/in}$
3. 熱穩定性:在質子交換膜燃料電池操作溫度約在 $-40\sim 120^\circ\text{C}$  [40]
4. 化學穩定性:雙極板必需要能在 $\text{pH}4$ 的酸性環境下，長時間使用，  
Corrosion  $< 16 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  [40]
5. 氣體滲透率:Permeability  $< 2\times 10^6 \text{ cm}^3/\text{cm}^2\cdot\text{s}$  [40]
6. 密度:Density  $< 5 \text{ g}/\text{cm}^3$  [41]

### 3-5 碳化之製備與性質

碳纖維強化碳素基材(Carbon/Carbon, C/C)複合材料具有高比強度、高韌性及質輕等之優點，此外最具特別的是 C/C 複合材料可以在高於  $2000^\circ\text{C}$  的無氧環境下依然維持其機械性質，因此被應用於火箭噴嘴、煞車片及絕熱材料之製作上[42-43]。然而，由於此材料之補強纖維及基材均為碳材料，若在含氧的環境下使用，則在  $500^\circ\text{C}$  的溫度下就會開始氧化[44]。無機成份導入到有機高分子中[45-47]，所得之混成複合材料則同時具有有機材料及無機材料的優點，如較佳的耐熱性及耐磨耗力等。

1973 年，Wekerka 等人[48]以十數種有機金屬化合物加入 Furfuryl Alcohol 及酚醛樹脂中，討論有機金屬在促成樹脂石墨化方面的結果。

1981 年，Oya 等人[49]研究改質酚醛樹脂之石墨化程度及抗氧化性質的變化。四種系統分別為純酚醛樹脂(A-component)、以  $\text{Ni}(\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CO}-\text{CH}_3)_2(\text{NiAA})$  的 Chloroform-Ethanol 混合物溶液加

到未硬化樹脂中製得之石墨結構(Ts-component)、由煤焦瀝青製得之弱石墨結構(Tp-component)以及在酚醛樹脂中加入 30 wt%鎳的顆粒經熱處理而得之石墨結構(G-component)，比較可得石墨化程度其順序為  $G > Tp > Ts > A$ ；而抗氧化能力之比較： $G > Tp > Ts > A$ 。

1994 年，Chang 等人[50]研究碳化參數和緻密化的過程對碳/碳複合材料的機械性質和微結構的影響。利用酚醛樹脂當前驅體碳纖維做補強材料，在碳化時其升溫速率與處理之溫度都對碳/碳複合材料之性質均有影響，升溫速率較慢時其可得較好之性質。然而緻密化處理時，採用 Chemical Vapor Infiltration (CVI)和液態樹脂重複含浸法得到之性質較好。同時也提昇了碳/碳複合材料抗折強度、抗折模數和密度。

1995 年，Mueller 等人[51]將酚醛樹脂塗佈(coating)在商用之高強度碳纖維之表面處理上以增加酚醛樹脂和碳纖維之黏著力，然後將經過酚醛樹脂塗佈以及未經酚醛塗佈的碳纖維和酚醛樹脂作成單向複合材料。這種複合材料在 100°C 碳化後再加熱至 2100°C，經過硬化、碳化及石墨化處理後再作機械性質測試。在石墨化處理後，經酚醛樹脂塗佈處理後之碳/碳複合材料與未經塗佈處理之碳/碳複合材料之拉伸強度分別為 800Mpa 及 575Mpa，因此可知酚醛樹脂具有優異的塗佈效果。

1995 年，Chang 等人[52]利用 Dynamic Mechanical Analysis (DMA)方法來研究酚醛樹脂製作碳/碳複合材料之前驅體、碳化(1000°C)、石墨化(2200°C)之動態機械性質。結果顯示在 50 ~ 450°C 酚醛樹脂製成碳/碳複合材料之前驅體有最高儲存模數(Storage Modulus)，而碳化和石墨化則沒多大的變化。溫度在 50 ~ 450°C 時，碳化的  $\tan\delta$ (Loss factor)增加 59.5%。同時也測出其阻尼峰(Damping peak)在溫度 250°C 出現，

這是因為基材由玻璃態轉變為橡膠態所造成的。

1998 年，Ma 等人[53]在合成線性聚胺脂聚合物(Linear PU)與星狀碳六十聚胺脂聚合物(C60-PU)為基材來增韌酚醛樹脂，再以增韌的酚醛樹脂製作成碳/碳複合材料，加入碳纖維製作成碳/碳複合材料前驅體。碳/碳複合材料前驅體化後，原含有線性聚胺脂聚合物的碳/碳複合材料，其抗折強度比原含有純酚醛樹脂製作的碳/碳複合材料下降 25.03%。原含有星狀碳六十聚胺脂聚合物的碳/碳複合材料，其抗折強度比原含有純酚醛樹脂製作的碳/碳複合材料上升 40.53%。

1998 年，Dobiasova 等人[54]利用 X-ray 繞射技術來分析碳纖維和以酚醛樹脂作基材之複合材料。Dobiasova 利用不對稱之繞射幾何學和平行光束之光學來獲得繞射資料。實驗發現在 2800°C 時，其複合材料之結構會改變成為石墨化結構。而材料之石墨化程度隨著鍛鍊 (Annealing) 程度而增加。

1999 年，Wu 等人[55]利用 PEO 改質 Novolac type 酚醛樹脂用於製作碳/碳複合材料，結果顯示在摻混 10phr PEO 下所製作出的碳/碳複合材料在抗曲強度與層間剪切強度上，均比未摻混者提昇 40%，顯示 PEO 與 PEG 對於酚醛樹脂用於製作材料具有良好的增韌效果。

2000 年，Yudin[56]研究結果顯示使用碳纖維強化 Polyimide 樹脂碳/碳複合材料具有較低的重量損失。相較於酚醛樹脂的重量損失，使用 Polyimide 只有 30% 的重量損失，較酚醛樹脂的 40% 重量損失低。這是因為 Polyimide 與碳纖維之間具有較佳的交互作用力，並且可使基材與纖維間產生交聯反應。換言之，較強的樹脂與基材的鍵結力可使碳/碳複合材料對伴隨裂縫成長的脆性破壞有較好的承受力。

2000 年，Lin 等人[57]探討有機無機混成奈米複合材料的抗氧化性質與氧化行為型態學。結果顯示在 750°C 以下，含 silica 的有機無

機混成材料具有較純酚醛樹脂所製者較佳的抗氧化能力，有 Arrhenius 方程式計算出的氧化活化能顯示 P80S20 及 P60S40 兩系統分別為 44.67 與 36.26 kcal/mol，均較純酚醛樹脂的 30.37 kcal/mol 為佳。

2000 年，Ko 等人[58]將酚醛樹脂與石墨纖維製作成碳/碳複合材料前驅體，分別在 160°C 與 230°C 之下後硬化，然後以 1500°C 碳化。結果顯示，較高的後硬化時間與後硬化溫度可以減少材料碳化時之收縮，改善收縮率達 22% 到 44%，並有效控制住開放性孔洞的生成與減少重量損失；在抗折強度方面，則是提昇 7 到 26%。

### 3-6 六羰鉬之製備與性質

鉬是一種金屬元素，比重 10.2g/cm<sup>3</sup>，溶點 2610°C，沸點 5560°C，高溫時有高強度，在一大氣壓下 538°C 之空氣中容易氧化。鉬元素與碳元素在 865°C 時會形成 Mo<sub>2</sub>C(66)，此化合物具有 2500°C 以上的高溶點，它是一種陶瓷材料。此種 in-situ 所形成的細粉粒子存在於碳/碳複合材料的基材中[59]，對複合材料的影響將是本研究重點之一。

1997 年，Tai[60]將酚醛樹脂與平織碳纖維布含浸，分別添加碳黑與六羰鉬經熱壓成型法、穩定化處理，碳化處理與石墨化處理製作碳/碳複合材料。結果顯示，碳/碳複合材料在經過緻密化處理後，在密度方面能有效地提升，剩餘空孔會明顯降低，六羰鉬的加入有助於機械性質的提升。

## 第四章 實驗流程

### 4-1 實驗材料

本實驗所使用的實驗材料分別敘述如下：

#### 1. 酚醛樹脂

本實驗所用的酚醛樹脂為 PF-650 Resol Type，由長春人樹脂廠股份有限公司所提供，黏度 150 cps/25 °C，固化率 62 %。其放熱溫度約 160~200 °C 之間，而在 343 °C 時其熱重損失約為 5 %，在高溫碳化中，能轉換 65% 的碳產率，而在質子交換燃料電池使用溫度下，不會有裂解情形發生[61]。

#### 2. 聚氧乙稀 (polyethylene oxide)

由 Union Carbide Co.USA 提供，平均分子量 200,000，做為樹脂改質劑，以增強樹脂的機械性質，以及提升熱分解溫度。

#### 3. 偶合劑 (tetra-isopropyl titanate, TPT)

平均分子量 284，密度 0.98 g/cm<sup>3</sup>，做為其介面的改質劑，以增強樹脂和補強材之間的鍵結力，提升複合材料的機械性質。

#### 4. 石墨粉末 (graphite powder)

本實驗所使用的石墨粉末為台灣偉昌碳素公司所提供，其粒徑分佈 50 ~1000 μm，其固定碳成份約 99.79 %，在本實驗加入固定比例的石墨粉末，使其在高分子複合材料中形成導電通路，以使複合材料能降低電阻。

#### 5. 碳纖維 (carbon fiber)

本實驗所使用的碳纖維為台灣含弘實業股份有限公司所代理，由 Grafil Inc.U.S.A 所製造，其長度約為 3 mm。碳纖維在本實驗中主要是增強其機械強度，以克服加入石墨粉末時所造成機械性質降低的問題。

## 6. 六羰鉬 ( $C_6O_6Mo$ Precursor)

本實驗所使用的六羰鉬為景明化工有限公司所代理，由 Acros Organics N.V.所製造，其比重  $1.96\text{ g/cm}^3$ ，純度 98 %，分子重 264，顏色為白色。在本實驗中加入六羰鉬，主要是在高溫碳化後，六羰鉬氧化還原成微奈米等級的鉬，屆時可以增加雙極板導電性。

## 7. 正庚烷 (N-Heptane)

由景明化工股份有限公司所提供，濃度 99 %，為六羰鉬之溶劑。

## 4-2 實驗設備及儀器

### 1. BMC 捏合機

本實驗使用由宏亦公司所生產的捏合機，如圖 4-1 所示，其主要目的為將樹脂、六羰鉬及補強材捏合，使其能均勻攪拌，容量為 10 公升，為清華大學化學工程學系複合材料實驗室所有。



圖 4-1 BMC 捏合機

## 2. 熱重分析儀(thermogravimetric analyzer, TGA)

本實驗使用型號 TA2000，如圖 4-2 所示，其主要目的為，觀察高分子複合材料在  $0 \sim 800^{\circ}\text{C}$  時，測量此待測物的熱重量損失效應，並觀察其熱裂解行為與曲線走勢，以利了解熱重損失與熱裂解行為之影響，為清華大學化學工程學系複合材料實驗室所有。



圖 4-2 熱重分析儀

## 3. 熱壓成型機

本實驗使用由東毓油壓公司所出產之熱壓機，其型號為 TYC-8-2-PC 型熱壓機，如圖 4-3 所示，有熱壓及冷壓兩種。本研究以熱壓為主，當熱壓出塊材後，迅速取出，放置冷壓機冷壓，此舉是為了防止塊材在冷卻過程中，因熱應力所產生翹曲的現象，冷壓時間為 30min，為清華大學化學工程學系複合材料實驗室所有。



圖 4-3 熱壓成型機

#### 4. 切割機

本實驗所使用之切割機為 PROXXON 所生產，型號為 28070-7，如圖 4-4 所示，為鼎固股份有限公司所代理，此為切割抗折試片及衝擊試片，為本實驗室所有。



圖 4-4 切割機

## 5. 擺錘式衝擊試驗機(impact testing machine)

本實驗使用之擺錘式衝擊試驗機為 Testing Machine Inc. U.S.A 所生產，其型號為 Izod type, TMI-43-1，如圖 4-5 所示，其擺錘共有四個不同重量的等級，依照實驗需要而使用，為清華大學化學工程學系複合材料實驗室所有。

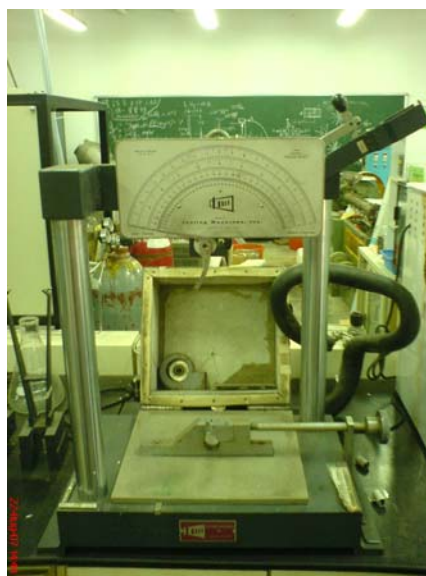


圖 4-5 擺錘式衝擊試驗機

## 6. 氦氣測漏儀

本實驗使用之氦氣測漏儀由日本 ULVAC 株式會社所生產，其真空度最大為  $10^{-13}$  Pa·m<sup>3</sup>/s，如圖 4-6 所示，其 O-ring 直徑為 60 mm，操作為先將試片放於機台上，鎖緊後抽真空，抽完後並記錄真空度，在於試片表面噴入氦氣，並記錄其變化值，比較前後可求得氣體滲透率，為恩良企業股份有限公司所有。



圖 4-6 氮氣測漏儀

#### 7. 四點探針電阻儀

本實驗使用四點探針電阻儀，如圖 4-7 所示，為清華大學化學工程學系電化學實驗室所有。



圖 4-7 四點探針電阻儀

#### 8. 場發射掃描式電子顯微鏡(FE-SEM)

本實驗使用場發射掃描式電子顯微鏡來觀測破壞斷面圖，如圖

4-8 所示，進行觀測試片斷面及拍攝，為清華大學貴重儀器中心所有。



圖 4-8 場發射掃描式電子顯微鏡(FE-SEM)

## 9. 碳化爐

本實驗使用之烘箱，如圖 4-9 所示，為製作高溫碳化及烘烤試片用，其高溫碳化達  $1100^{\circ}\text{C}$ ，為避免試片燒毀，需通入氮氣做為保護試片，為逢甲大學材料系碳材料研究室所有。



圖 4-9 碳化爐

#### 10.水平/垂直燃料測試儀(horizontal vertical flame chamber, HVUL)

本實驗使用水平/垂直燃料測試儀由 ATLAS Fire Science Product , U.S.A 所生產，如圖 4-10 所示，為清華大學奈材中心所有。



圖 4-10 UL94-V 水平/垂直燃料測試儀

#### 11.極限氧氣指數測試儀(limit oxygen index chamber, L.O.I)

本實驗使用極限氧氣指數測試儀由 ATLAS Fire Science Product , U.S.A 所生產，如圖 4-11 所示，為清華大學奈材中心所有。



圖 4-11 L.O.I.極限氧氣指數測試儀

## 12. 電子分析天平

本實驗使用電子分析天平由瑞士製造，型號 PRECISA XR 305A，如圖 4-12 所示，可直接量出比重和量出懸浮重量，為本實驗室所有。



圖 4-12 電子分析天平

## 13. 熱機械分析儀(thermal mechanical analyzer, TMA)

本實驗使用由 TA2000, U.S.A. 公司所生產，如圖 4-13 所示，其主要目的為，高分子複合材料在加熱至  $200^{\circ}\text{C}$  時，觀察其材料體積之變化，取其斜率即為熱膨脹係數，為清華大學化學工程學系複合材料實驗室所有。



圖 4-13 熱機械分析儀

#### 14. 拉曼光譜分析儀(raman spectroscopy)

本實驗使用由 HORIBA JOBIN YVON, U.S.公司所生產，型號 HR800 UV，如圖 4-14 所示，其住要目的為觀察高分子複合材料在碳化後，是否有碳結構及石墨化結構之訊號反應出現，以 100 倍之可見光源找到欲分析之區域，再將光源調至氬-氟雷射進行掃描，雷射波長為 632.8nm，輸出功率為 17mW，為清華大學所有。

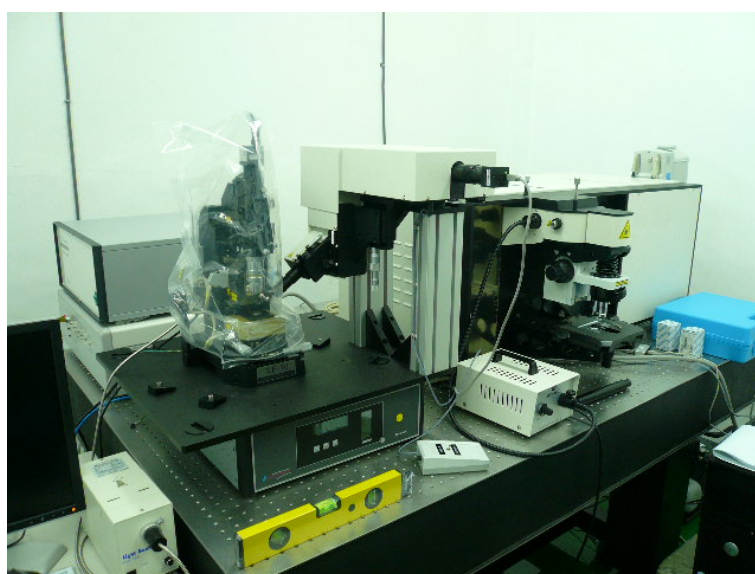


圖 4-14 拉曼光譜分析儀

### 4-3 實驗流程與試片製備

本研究流程與碳化製程如圖 4-15 與圖 4-16 所示

1. 本研究所採用 BMC 配方如表 4-1 所示，將樹脂、偶合劑、改質劑和溶解後的六羰鉬粉溶液倒入燒杯中持續攪拌 30 min，使成為均勻溶液。
2. 將上述溶液及石墨粉末倒入 BMC 捏合機中，利用正、反轉使其充分混合。
3. 再加入碳纖維，利用正、反轉充分混合後，取出團料收集，先置於冷藏庫中暫時存放。
4. 熱壓前先取出團料，分成數團，每團重 300 g。
5. 以上模 170°C、下模 175°C 為預熱標準，當溫度到達時，將團料均勻鋪於模穴中，不施壓力預熱 5~6 min，再以壓力 3000 psi、23 min 熱壓成型後，取出試片馬上置於冷模，再以 2000 psi 的壓力冷壓試片 30 min 後取出。試片如圖 4-17 所示。
6. 再依各種實驗規範，將試片用鑽石切割機裁切成符合 ASTM 實驗規範的尺寸。
7. 將試片依各種實驗規範裁切，裁切符合的尺寸後，再將置於高溫爐中，以每分鐘升溫 10°C 的速率，從室溫升至 1200°C，持溫 60 min 後，再以每分鐘 10°C 的降溫速率，降回室溫，隨即將試片取出進行測試。

表 4-1 配方表

成份	含量
酚醛樹脂(Phenolic resin)	65wt%
石墨粉(Graphite)	30wt%
碳纖維(Carbon fiber)	2wt%
六羰鉬( $C_6O_6Mo$ precursor)	0 ~ 1phr
正庚烷(N-Heptane)	2wt%
TPT	0.5wt%
PEO	0.5wt%

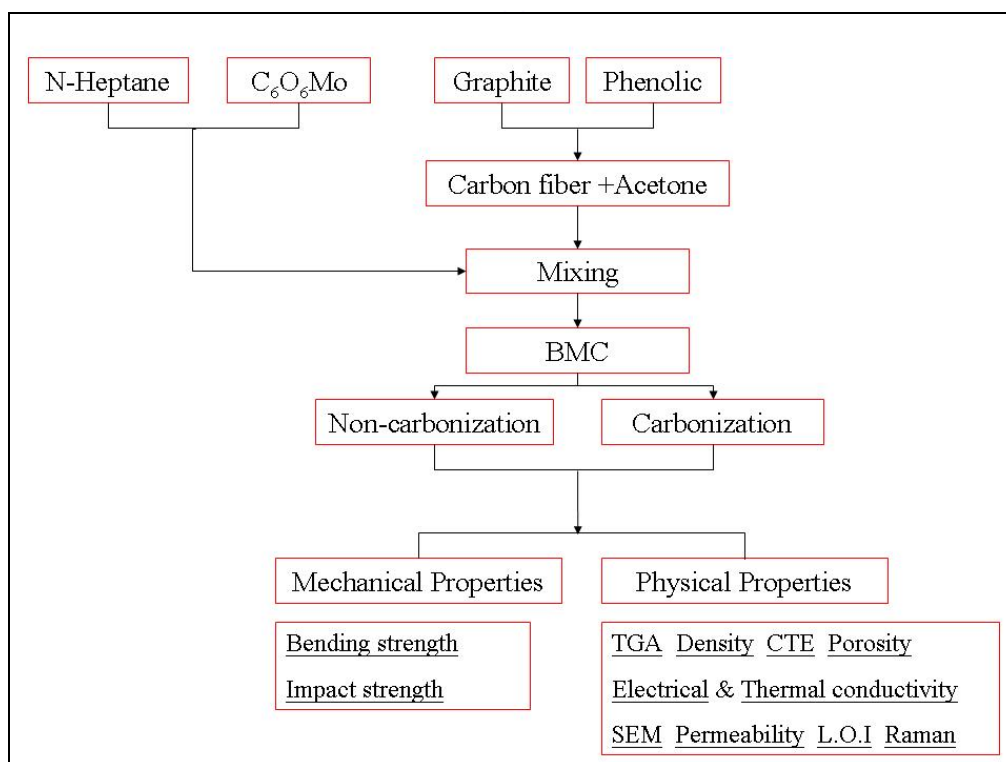


圖 4-15 實驗流程圖

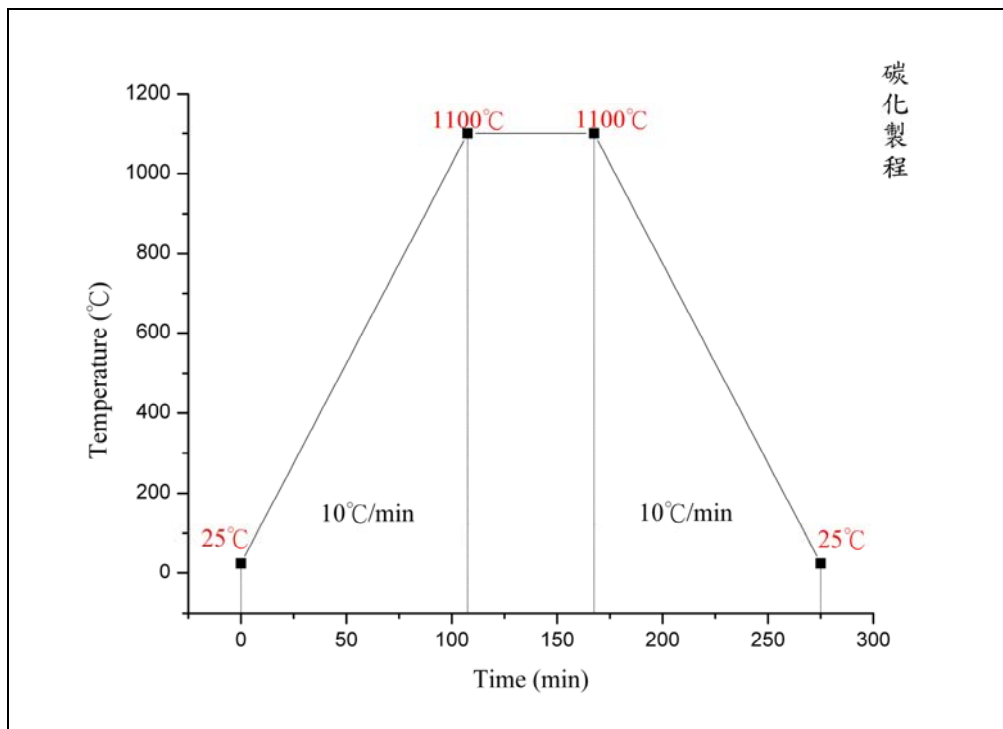


圖 4-16 碳化流程圖

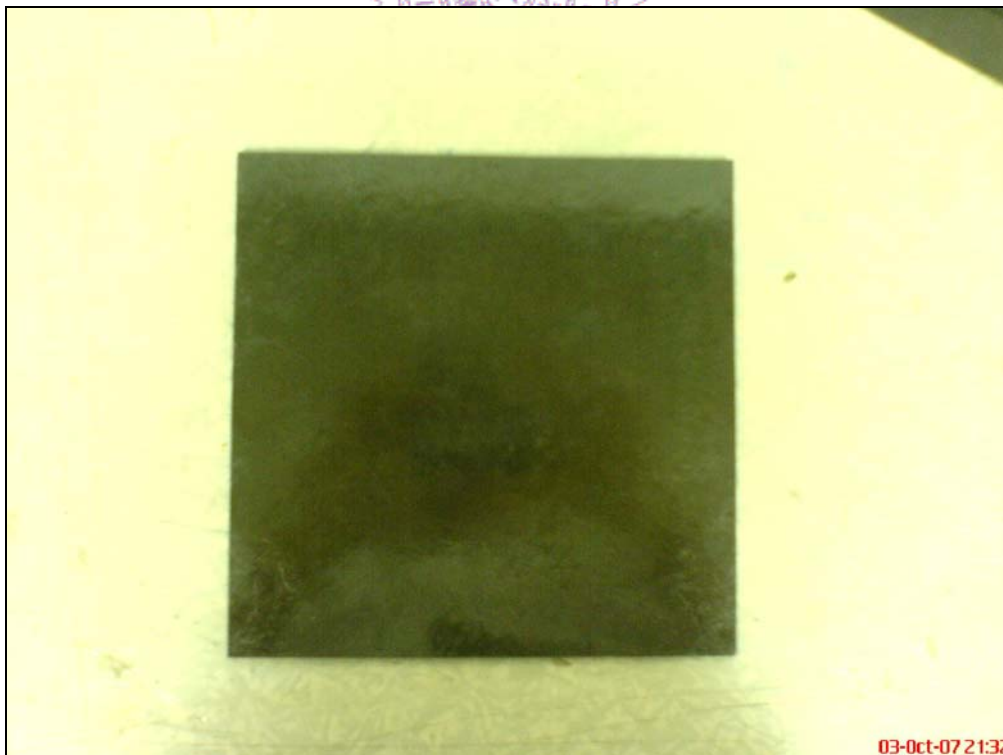


圖 4-17 經熱壓成型雙極板尺寸為 20×20cm

## 4-4 實驗方法

### 1. 艾氏擺錘式衝擊測試

本實驗依據 ASTM D256 進行，首先將試片裁切成下列尺寸：長 63.5 mm/寬 12.7 mm/厚 3 mm，如圖 4-18 所示，使用 2 磅之測試擺錘，在實驗進行前必須先依照以下之方法，求出校正值。

(1) 指針歸零，底座不放置試片，釋放擺錘擺盪，並記錄此時指針所指示之能量值，定為 factor A。

(2) 指針不歸零，再次釋放擺錘，並記錄此時指針所指示之能量值，定為 factor B。

(3) 製作校正圖，如圖 4-19 所示：

factor A 之刻度為 factor B 之兩倍且均為線性刻度；橫座標為對應指針盤上不同角度之能量；在橫座標上讀取 factor A 之值，並與左側縱座標之 factor A 相交於 A 點再連接 AB 兩點。讀取撞擊試片後之指針刻度並換算成能量值，標示於上表之橫座標，往上延伸與 AB 線段相交由左側縱座標讀取能量校正值。原撞擊試片後由指針刻度所讀取之能量值與校正值相減，即為正確之衝擊能量。

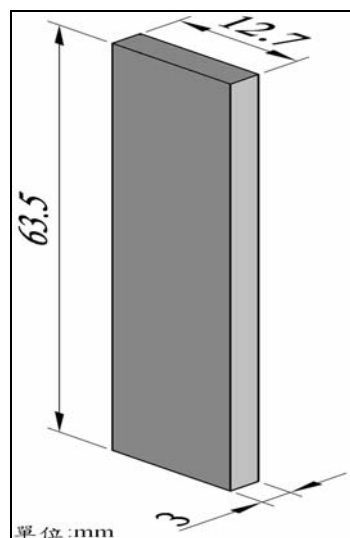


圖 4-18 耐衝擊強度測試試片尺寸圖[62]

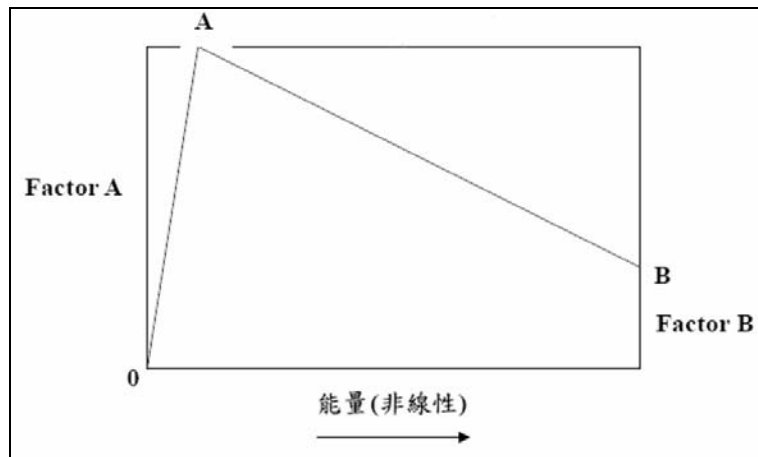


圖 4-19 衝擊試驗校正圖

## 2. 彎曲強度測試

本實驗依據 ASTM D790 進行，先將試片裁切成下列尺寸:長 100 mm/寬 12 mm/厚 3 mm，如圖 4-20 所示，其測試條件為跨距 60 mm，夾頭速度為 2 mm/min，利用萬能材料試驗機測試其最大彎曲強度。

$$\text{彎曲強度} = 3PL^3/2bd^2$$

其中 P:最大負荷重、L:支持點間的距離、b:試片寬度、d:試片厚度

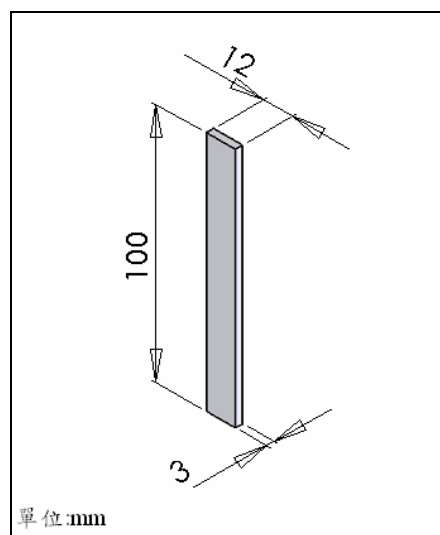


圖 4-20 彎曲強度測試試片尺寸圖[62]

### 3.熱重分析儀測試

用電子天平取每個等級的塊材重約 10 mg，放置於爐管中，以每分鐘 20℃ 的升溫速率升至 800℃，且同時通入氮氣，觀察其裂解行為以及焦碳產率。

### 4.比重測試

本實驗依據 ASTM D792 進行

- (1)測量試片在空氣中的重量，準確至 0.1 mg，並記錄此重量為 A。
- (2)把試片完全浸入 21 ~ 25℃ 之水中，容器不得與試片接觸，移除附於試片上之氣泡，測量試片在水中之重量，並記錄此重量為 B。
- (3)利用 式 4-1 求得材料比重

$$\text{Specific Gravity} = A/(A-B) \quad (4-1)$$

### 5.空孔率測試

本實驗依據 ASTM C20 進行

- (1)先將置於烘箱中以 110℃，24 小時烘乾，取出量取乾燥重量記錄為 D。
- (2)再將試片置於 110℃ 沸騰的去離子水中 2 小時，其間試片必須完全浸於水面下，且不得與加熱器直接接觸。
- (3)置於去離子水中自然冷卻 12 小時後，取出記錄懸浮重量 S，再將試片擦乾，量取記錄飽和重量 w。
- (4)利用 式 4-2 至 式 4-4 計算出空孔率 P

$$V \text{ cm}^3 = w-S \quad (4-2)$$

$$\text{Volume of open pores (cm}^3\text{)} = w-D \quad (4-3)$$

$$P \% = ((w-D)/V) \times 100 \quad (4-4)$$

## 6. 氣體滲透測試

本測試為工業檢測方法，實驗流程如下所述；將一平板塊材試片置放於平面式的氣體滲透儀的樣品間內，進行抽真空，並抽至穩定後，記錄其值，再對試片表面噴入氬氣並記錄其氣體面通量之值，再由記錄值，如圖 4-21 所示，可看出有無氣體滲透之變化。

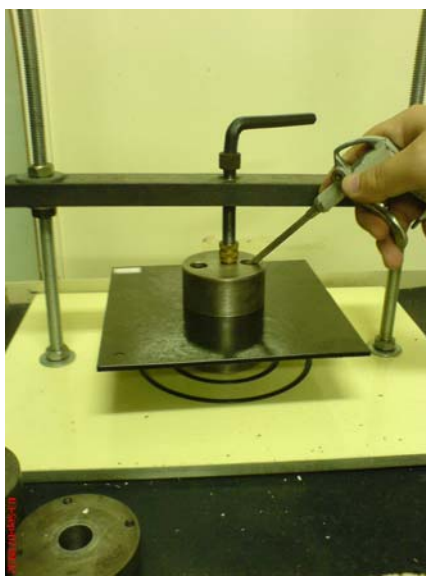


圖 4-21 氬氣測漏示意圖

## 7. 防火難燃測試

### A. 垂直燃燒試驗 (U.L.)

本試驗依據 ASTM D-3801 進行，來測試不同試片之難燃程度。

共分為 94V-0、94V-1、94V-2，流程如下：

- (1) 垂直夾住試片上端 6 mm 處，試片底端鋪一層棉花(50 mm × 50 mm)，厚約 6 mm，距離試片 300 mm 高。
- (2) 調整甲流量為 150 ml/min，壓力小於 10 mm 水柱。
- (3) 點燃並調整燃燒器火焰為藍色， $20 \pm 1$  mm。
- (4) 移動燃燒，使火焰接觸試片中央底端，燃燒器頂端距離試片底端約 10 mm。如果試片會熔融滴落則需要傾斜燃燒  $45^\circ$ 。

(5)燃燒 10 秒後移開火焰，距離試片 150 mm 遠，同時量測和記錄第一次火焰燃燒時間  $t_1$  秒。

(6)當試片火焰停止燃燒時，立即將燃燒器火焰置於試片底下 10 mm 燃燒 10 秒後移開燃燒器至 150 mm 處，並同時記錄第二次火焰燃燒時間  $t_2$  及無火焰燃燒時間  $t_3$ 。

(7)測試分類標準如表 4-2[62]所示。

表 4-2 標準垂直燃燒法[62]

標準條件	94V-0	94V-1	94V-2
每一試片火焰燃燒時間(T1 or T2)	$\leq 10 \text{ sec}$	$\leq 30 \text{ sec}$	$\leq 30 \text{ sec}$
每組五片試片總火焰燃燒時間(T1 + T2)	$\leq 50 \text{ sec}$	$\leq 250 \text{ sec}$	$\leq 250 \text{ sec}$
每一組試片第二次火焰燃燒時間加無火焰燃燒時間 (T2 + T3)	$\leq 30 \text{ sec}$	$\leq 60 \text{ sec}$	$\leq 60 \text{ sec}$
試片火焰是否燃燒到夾具	無	無	無
棉花是否被滴落物點燃	無	無	有

## B.極限氧氣指數 (L.O.I.)

先將試片在空氣中燃燒，如果試片迅速燃燒，可選擇指數 22 以下之氮、氧氣混合比例之濃度。如果試片燃燒困難或短暫燃燒，可選擇指數 22 ~ 27 之氮、氧氣混合比例之濃度。如果試片在空氣中不燃燒則設定指數為 28 以上之氮、氧氣混合比例之濃度。測試硬化後試片持續燃燒所需的最低氧氣濃度，以極限氧氣指數(limit oxygen index, L.O.I.)表示。依據 ASTM D-2863 之規範，燃燒至少需要 3 min 或 50 mm，極限氧氣指數計算式如下：

$$L.O.I. = \frac{O_2}{O_2 + N_2} \times 100 \quad (4-5)$$

其中(O<sub>2</sub>)和(N<sub>2</sub>)分別為氧氣和氮氣的體積流速(ml/s)

## 8.體積電阻值測試

四點探針電阻儀所利用的原理為施加電壓和電流在待測物品表面上，在另一端測量出其通過待測物之電壓值和電流值，利用歐姆定律式 4-6 可得知待測物之體積電阻值  $\rho$ 。

$$\rho = V/I \times W \quad (4-6)$$

其中  $\rho$  為體積電阻， $V$  為通過試片之電壓值， $I$  為通過試片之電流， $W$  為試片之厚度。如圖 4-22 所示。

但因探針距離、待測形狀和待測厚度不盡相同，必須加入下列修正項。

$F(W/S)$ ：待測物厚度修正值，可查表 4-3[63]求得

$$S = (S_1 + S_2 + S_3)/3 \quad (4-7)$$

$S_1$ 、 $S_2$ 、 $S_3$  為四點探針間距如圖 4-23 所示。

$F$ ：為待測物形狀修正因素，可查表 4-4[65]求得。

將待測物厚度修正值（ $F(W/S)$ ）及待測物形狀修正因素（ $F$ ）經過簡化後可得校正因素  $CF$ ，可查圖 4-24 求得。

使用四點探針測量體積電阻時之校正因表則真正待測體積電阻值為

$$\rho = V/I \times W \times CF \quad (4-8)$$

表 4-3 厚度修正表[63]

$\left(\frac{W}{S}\right)$	$F\left(\frac{W}{S}\right)$
0.5	0.997
0.6	0.992
0.7	0.982
0.8	0.966
0.9	0.944
1.0	0.921

表 4-4 尺寸修正表[65]

$\frac{d}{s}$	CIRCLE	$\frac{a}{d} = 1$	$\frac{a}{d} = 2$	$\frac{a}{d} = 3$	$\frac{a}{d} > 4$
1.00				0.9988	0.9994
1.25				1.2467	1.2248
1.50			1.4788	1.4893	1.4893
1.75			1.7196	1.7238	1.7238
2.00			1.9454	1.9475	1.9475
2.50			2.3532	2.3541	2.3541
3.00	2.2662	2.4575	2.7000	2.7005	2.7005
4.00	2.9289	3.1137	3.2246	3.2248	3.2248
5.00	3.3625	3.5098	3.5749	3.5750	3.5750
7.50	3.9273	4.0095	4.0361	4.0362	4.0362
10.00	4.1716	4.2209	4.2357	4.2357	4.2357
15.00	4.3646	4.3882	4.3947	4.3947	4.3947
20.00	4.4364	4.4516	4.4553	4.4553	4.4553
40.00	4.5076	4.5120	4.5129	4.5129	4.5129
inf	4.5324	4.5324	4.5324	4.5324	4.5324

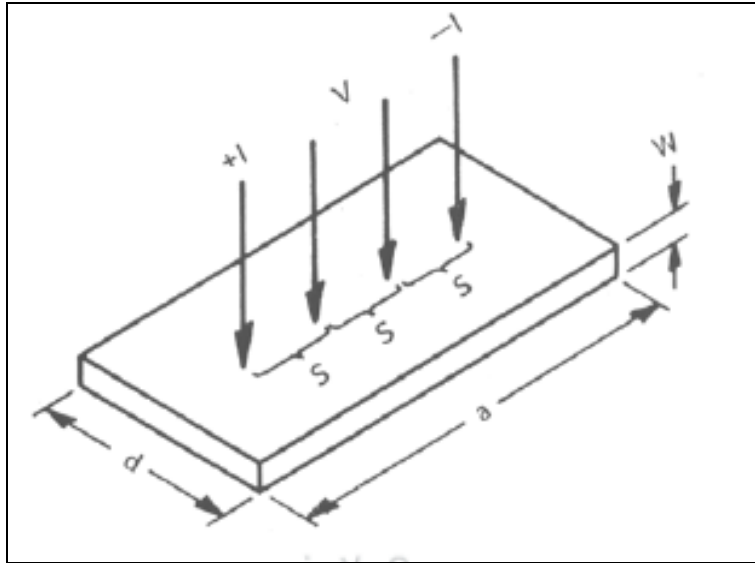


圖 4-22 四點探針儀[63]

$$S = 1/3 (S_1 + S_2 + S_3).$$

圖 4-23 四點探針之距離修正定義[63]

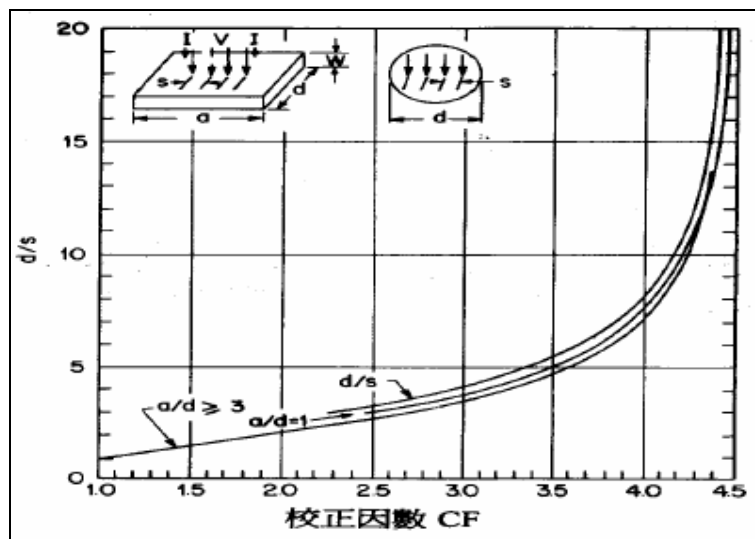


圖 4-24 使用四點探針法測量體積電阻時使用之校正因數圖[64]

## 第五章 結果與討論

### 5-1 導電率測試

在燃料電池運作過程為:將化學能轉變為電能，故其效率較傳統電池來得高。雙極板在燃料電池系統中主要功能是導電，但若是電阻值太高，將使電能之效率降低，其損失之能量將轉為熱能，會使燃料電池系統在使用上溫度將會升高，即可能影響燃料電池系統之穩定性。因此雙極板之導電率是否能達到應用標準，將最重要之指標。

由表 5-1 及表 5-2 知，在添加 1phr 之六羰鉬其碳化前與碳化後之導電率分別為 68 S/cm 與 351.1 S/cm 皆有最好之導電率，經過碳化處理之後，其導電率大幅上升 416.37%，因酚醛樹脂經過碳化處理後，會有 65%之酚醛樹脂轉換成焦炭，而焦炭本身即為導體，因此可以增加導電通路，提升導電率。而由圖 5-1 也可看出，在添加不同比例之六羰鉬其導電率也會隨之提升，因六羰鉬本身亦為導體，且在基材內部會形成導電通路，因此在含量提升時，其導電通路連結量更多，故導電度亦會隨之提升。

表 5-1 碳化前添加不同比例六羰鉬之導電率

Mo (phr)	Conductivity (S/cm)	S.E.
0	24.0	5.2
0.1	33.7	7.2
0.3	37.6	11.0
0.5	45.3	7.5
0.7	53.8	12.5
0.85	64.0	9.5
1	68.0	8.4

表 5-2 碳化後添加不同比例六羰鉬之導電率

Mo (phr)	Conductivity (S/cm)	S.E.
0	216.1	37.7
0.1	249.4	56.6
0.3	251.6	91.7
0.5	257.2	47.9
0.7	272.6	53.2
0.85	299.3	52.4
1	351.1	41.4

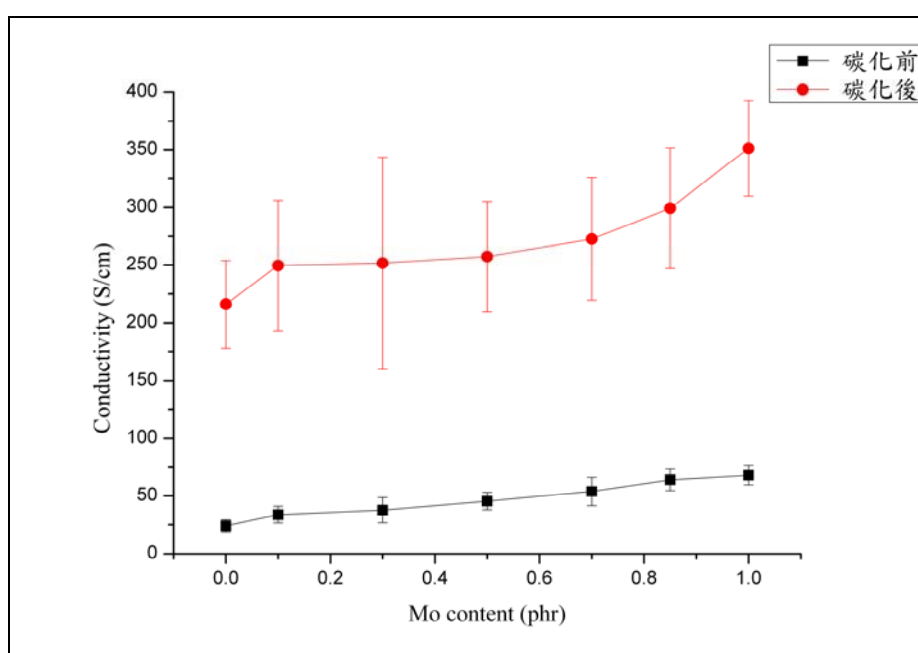


圖 5-1 碳化前後添加不同比例六羰鉬之導電率比較圖

## 5-2 空孔率測試

空孔的多寡會影響材料的機械強度及吸溼率，因燃料電池系統是在酸性溶液之環境下運作，當材料本身之空孔率越高時，水氣越容易入侵，會造成樹脂之機械強度降低，以致於燃料電池系統整體之機械強度也隨之下降。

由表 5-3 及表 5-4 知，在添加 1phr 之六羰鉬時其碳化前與碳化後

之空孔率分別為 0.487%及 14.233%，在經過碳化製程後，其空孔率提升 28.23%，其空孔率會有大幅提升之原因為，在高溫碳化製程中，酚醛樹脂會分解出四十餘種以上不同的產物，如甲烷、甲醛及水等揮發性與非揮發性之物質逸出[66]，因此會有孔洞的產生，造成機械強度的下降，及密度的下降。

表 5-3 碳化前添加不同比例六羰鉬之空孔率

Mo (phr)	Porosity (%)	S.E.
0	0.776	0.085
0.1	0.740	0.057
0.3	0.691	0.059
0.5	0.562	0.033
0.7	0.543	0.017
0.85	0.508	0.043
1	0.487	0.139

表 5-4 碳化後添加不同比例六羰鉬之空孔率

Mo (phr)	Porosity (%)	S.E.
0	16.333	0.337
0.1	15.865	0.683
0.3	15.410	0.641
0.5	15.155	1.054
0.7	14.716	0.779
0.85	14.661	0.912
1	14.233	0.432

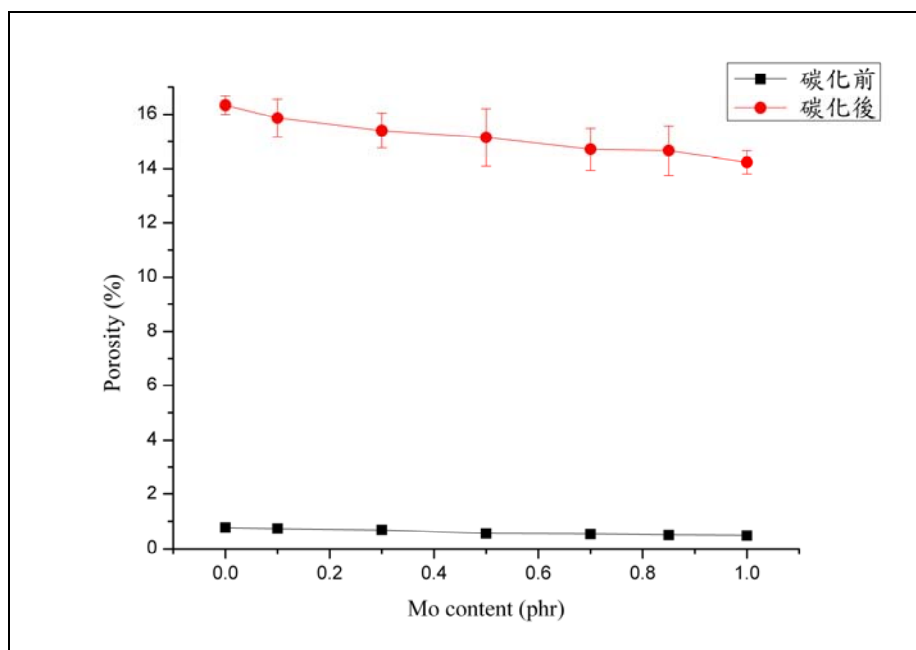


圖 5-2 碳化前後添加不同比例六羰鉬之空孔率比較圖

### 5-3 密度測試

在燃料電池系統中，其重量為重要因素之一，因為为了能更有效運用在交通工具及 3C 產品中，而雙極板占燃料電池組重量達一半以上，而複合材料可達到重量輕、厚度薄與不錯的機械強度，因此本研究使用複合材料導電雙極板相較於金屬及石墨雙極板，其在重量上較占優勢。

由表 5-5 及表 5-6 知，在在添加 1phr 之六羰鉬時其碳化前與碳化後之密度分別為 1.576g/cc 及 1.515g/cc，在經過碳化製程後，其密度下降 3.87%，其主要之原因為空孔率的提升，使得密度下降，而在六羰鉬之添加量增加，其密度也隨之提升，其原因為因六羰鉬能填補基材部分孔隙，因此密度能得到提升，但是在高溫碳化製程之下，會產生四十餘種以上之物質，在其物質逸出的同時，會產生孔隙，因此密度也隨之下降，其結果也與空孔率之結果相呼應。

表 5-5 碳化前添加不同比例六羰鉬之密度

Mo (phr)	Density (g/cc)	S.E.
0	1.520	0.005
0.1	1.521	0.023
0.3	1.523	0.016
0.5	1.529	0.025
0.7	1.547	0.029
0.85	1.550	0.006
1	1.576	0.048

表 5-6 碳化後添加不同比例六羰鉬之密度

Mo (phr)	Density (g/cc)	S.E.
0	1.343	0.060
0.1	1.395	0.034
0.3	1.402	0.080
0.5	1.417	0.021
0.7	1.467	0.071
0.85	1.473	0.116
1	1.515	0.059

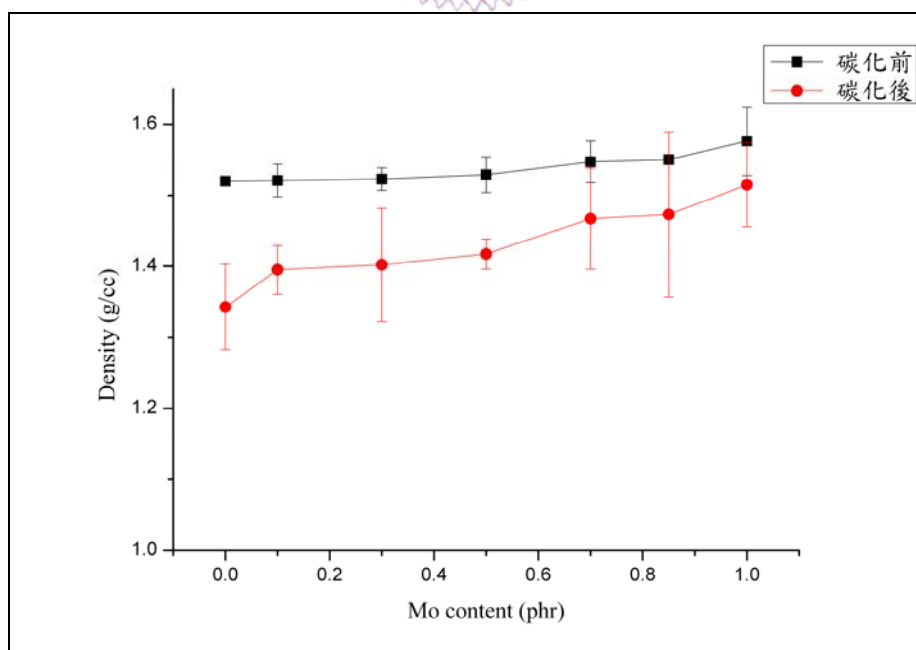


圖 5-3 碳化前後添加不同比例六羰鉬之密度比較圖

## 5-4 衝擊強度測試

在燃料電池系統中，機械強度為重要因素之一，在使用塊狀模造成型加工中，樹脂及石墨含量會影響複合材料的機械強度，當石墨含量比例較多時，會將樹脂吸收，使得鍵結力變弱，且石墨本身為多孔性材料，因此機械強度會減弱，故添加機械補強材為必然之結果，期能將機械強度及導電能力提升。

由表 5-7 及表 5-8 知，在添加 0.85phr 之六羰鉬時其碳化前與碳化後之衝擊強度最高，分別為 2.37lb-ft/in 及 1.23lb-ft/in，在經過碳化製程後，其衝擊強度下降 48.1%，此結果是因為空孔率的提升及在碳化過程中，酚醛樹脂產生劇烈收縮所產生之應力集中現象，因此機械強度下降，但是還是大於美國能源部要求之直 0.75lb-ft/in。

由圖 5-4 知，在六羰鉬添加比例提升，其機械強度亦有所得到提升，此一結果代表在加入六羰鉬能夠有效的提升衝擊強度，因六羰鉬可填補基材中部分孔隙，可阻止部分裂縫成長，因此加入六羰鉬可以改善衝擊強度。

表 5-7 碳化前添加不同比例六羰鉬之衝擊強度

Mo (phr)	Impact Strength (lb-ft/in)	S.E.
0	1.94	0.67
0.1	1.98	0.76
0.3	2.05	0.68
0.5	2.15	1.03
0.7	2.17	1.14
0.85	2.37	0.83
1	2.37	1.24

表 5-8 碳化後添加不同比例六羧鉬之衝擊強度

Mo (phr)	Impact Strength (lb-ft/in)	S.E.
0	0.84	0.04
0.1	0.93	0.17
0.3	0.93	0.08
0.5	1.01	0.12
0.7	1.18	0.26
0.85	1.23	0.17
1	0.95	0.17

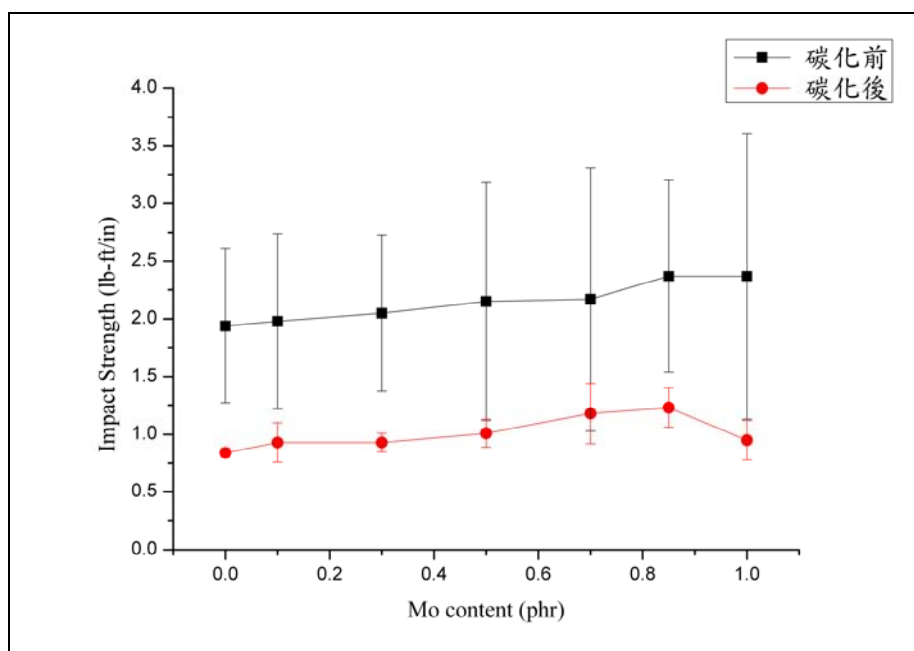


圖 5-4 碳化前後添加不同比例六羧鉬之衝擊強度比較圖

## 5-5 抗折強度測試

由表 5-9 及表 5-10 知，在添加 0.85phr 之六羧鉬時其碳化前與碳化後之抗折強度最高，分別為 66.79MPa 及 27.57MPa，在經過碳化製程後，其抗折強度下降 58.72%，探究其原因為碳化製程中，酚醛樹脂劇烈收縮所產生之應力集中，以及空孔率的提升，皆為造成抗折強

度減弱之原因。

表 5-9 碳化前添加不同比例六羰鉬之抗折強度

Mo (phr)	Bending Strength (MPa)	S.E.
0	53.26	4.93
0.1	55.21	3.38
0.3	56.15	5.27
0.5	57.62	2.34
0.7	61.06	7.58
0.85	66.79	6.34
1	51.39	5.23

表 5-10 碳化後添加不同比例六羰鉬之抗折強度

Mo (phr)	Bending Strength (MPa)	S.E.
0	14.52	5.82
0.1	16.21	0.18
0.3	18.33	5.82
0.5	17.38	3.89
0.7	20.77	4.65
0.85	27.57	3.85
1	20.49	2.89

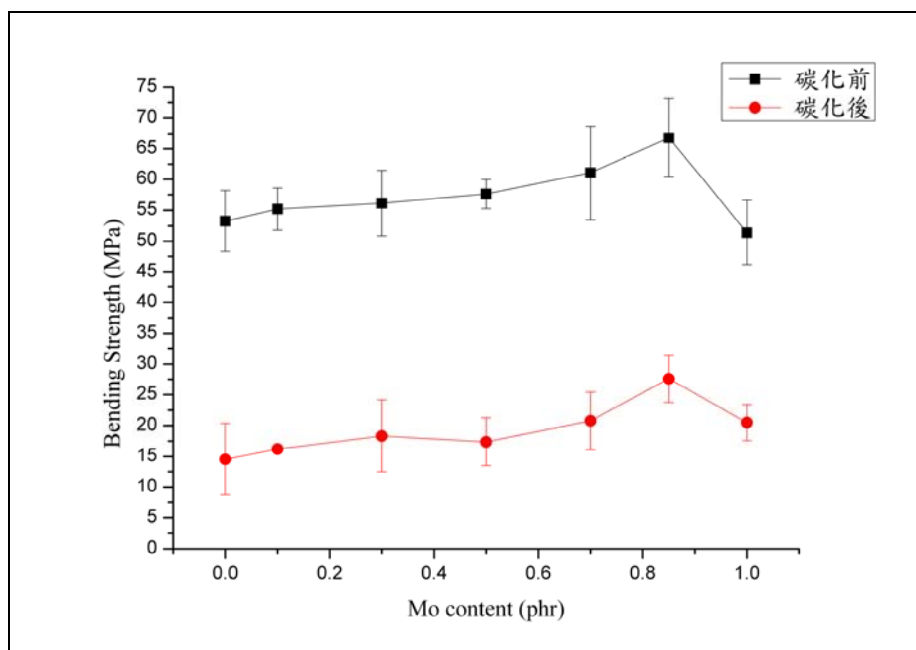


圖 5-5 碳化前後添加不同比例六羰鉬之抗折強度比較圖

## 5-6 熱膨脹性質

雙極板在分子電解質燃料電池中，在操作的情形下，溫度由室溫升高至 80~120<sup>0</sup>C 左右，由雙極板中間夾著膜電極組(MEA)，本身又有許多精細的流道，所以，由溫度由室溫升高至 80~120<sup>0</sup>C，雙極板需保持尺寸安定性，以維持系統性質之穩定，因此，在分子電解質燃料電池的操作溫度之下，其熱膨脹性質是決定尺寸安定性重要的因素。

由表 5-11 及表 5-12 知，在添加 1phr 之六羰鉬時其碳化前比碳化後之熱膨脹係數較高，分別為 51.99 $\mu\text{m}/\text{m}\times^{\circ}\text{C}$  及 12.14 $\mu\text{m}/\text{m}\times^{\circ}\text{C}$ ，其熱膨脹係數下降 76.65%，因石墨本身之熱膨脹係數約為 1.2 $\mu\text{m}/\text{m}\times^{\circ}\text{C}$ ，因此，在高溫碳化製程後高分子基材轉變為碳/碳複合材料，使得整體之熱膨脹係數降低。在添加比例越高之六羰鉬，其熱膨脹係數也隨之增加，由空孔率可知，因六羰鉬填補高分子基材內部的部分缺陷，

其空孔率下降，因此在溫度升高後，內部之膨脹空間減少，因此基材整體向外膨脹，因此熱膨脹係數升高。

表 5-11 碳化前添加不同比例六羰鉬之熱膨脹性質

Mo (phr)	CTE ( $\mu\text{m}/\text{m}\times^{\circ}\text{C}$ )
0	18.37
0.1	21.05
0.3	22.76
0.5	29.16
0.7	32.27
0.85	34.91
1	51.99

表 5-12 碳化後添加不同比例六羰鉬之熱膨脹性質

Mo (phr)	CTE ( $\mu\text{m}/\text{m}\times^{\circ}\text{C}$ )
0	1.12
0.1	1.26
0.3	1.77
0.5	3.11
0.7	3.59
0.85	4.41
1	12.14

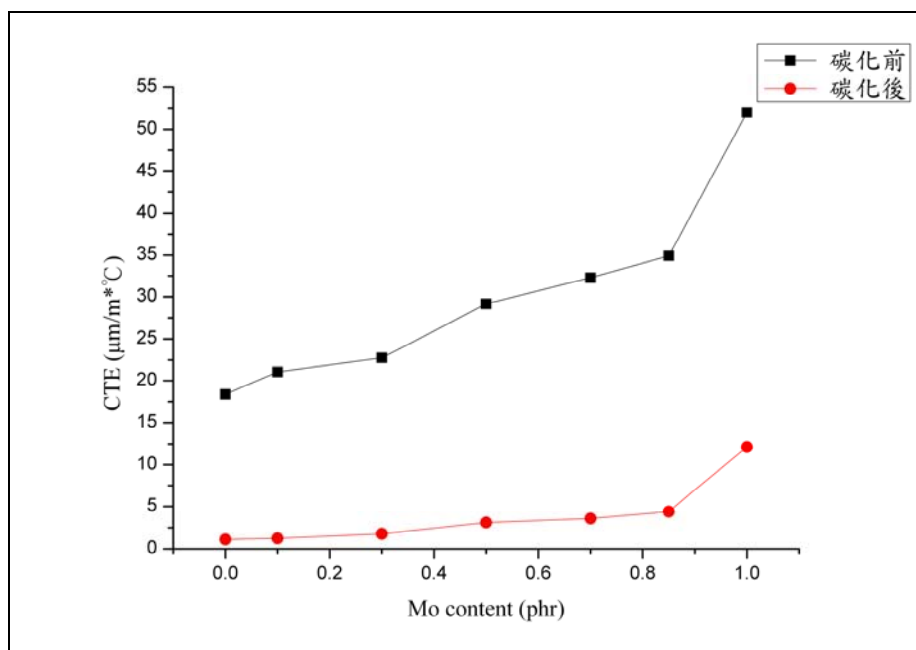


圖 5-6 碳化前後添加不同比例六羰鉬之熱膨脹性質比較圖

## 5-7 熱傳導測試

雙極板在聚合物電解質燃料電池中，除了將膜電極組(MEA)在電化學反應產生的電能導出外，還要將電化學反應產生的熱量排除。若熱量無法自膜電極組中排除，會影響其發電效率，同時排放更多熱量。因此，雙極板需要良好的導熱性使系統穩定，避免系統溫度不斷提升下影響效能。

由表 5-13 及表 5-14 知，在添加 1phr 之六羰鉬時其碳化前比碳化後之熱傳導係數較高，分別為  $0.231\text{W/m}^{\circ}\text{C}$  及  $0.269\text{W/m}^{\circ}\text{C}$ ，其熱傳導係數提升 16.45%，因在高溫碳化製程下，酚醛樹脂皆轉為碳，因此熱導係數得到提升，且隨六羰鉬含量增加，其熱傳導係數亦獲得提升，其原因為六羰鉬本身亦為導體，故其接通更多導熱通路，故熱傳導係數會上升。

表 5-13 碳化前添加不同比例六羰鉬之熱傳導性質

Mo (phr)	Thermal Conductivity (W/m×°C)	S.E.
0	0.192	0.011
0.1	0.210	0.022
0.3	0.217	0.026
0.5	0.223	0.024
0.7	0.224	0.03
0.85	0.229	0.017
1	0.231	0.021

表 5-14 碳化後添加不同比例六羰鉬之熱傳導性質

Mo (phr)	Thermal Conductivity (W/m×°C)	S.E.
0	0.201	0.009
0.1	0.231	0.006
0.3	0.234	0.008
0.5	0.236	0.010
0.7	0.237	0.018
0.85	0.246	0.007
1	0.269	0.018

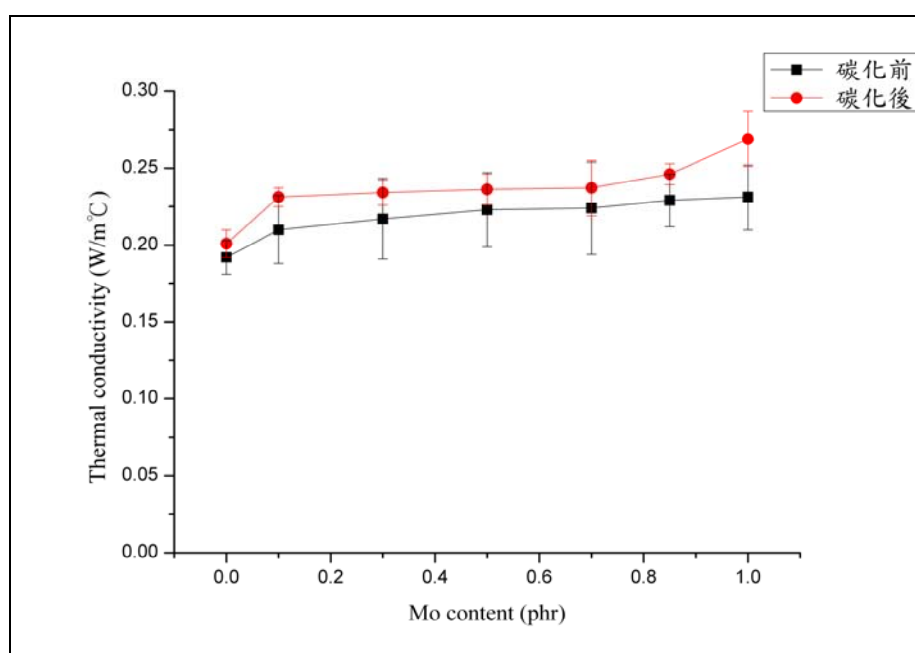


圖 5-7 碳化前後添加不同比例六羰鉬之熱傳導比較圖

## 5-8 熱重分析

熱重分析對燃料電池雙極板是重要的分析之一。燃料電池操作環境之溫度大約為  $80\sim 120^{\circ}\text{C}$ ，因此必須透過熱重分析，才能了解雙極板之熱裂解溫度大約發生在幾度，對燃料電池使用之穩定性，有很大的影響。

由圖 5-8 及圖 5-9 知，在燃料電池之使用溫度  $80\sim 120^{\circ}\text{C}$  之下，可發現在碳化前與碳化後其熱重損失非常少，尤其在碳化後其熱重損失比更小，因在高溫碳化製程下，酚醛樹脂轉化成碳/碳複合材料，因此在高溫之下不易裂解，故在燃料電池系統之使用無系統不穩定之問題。

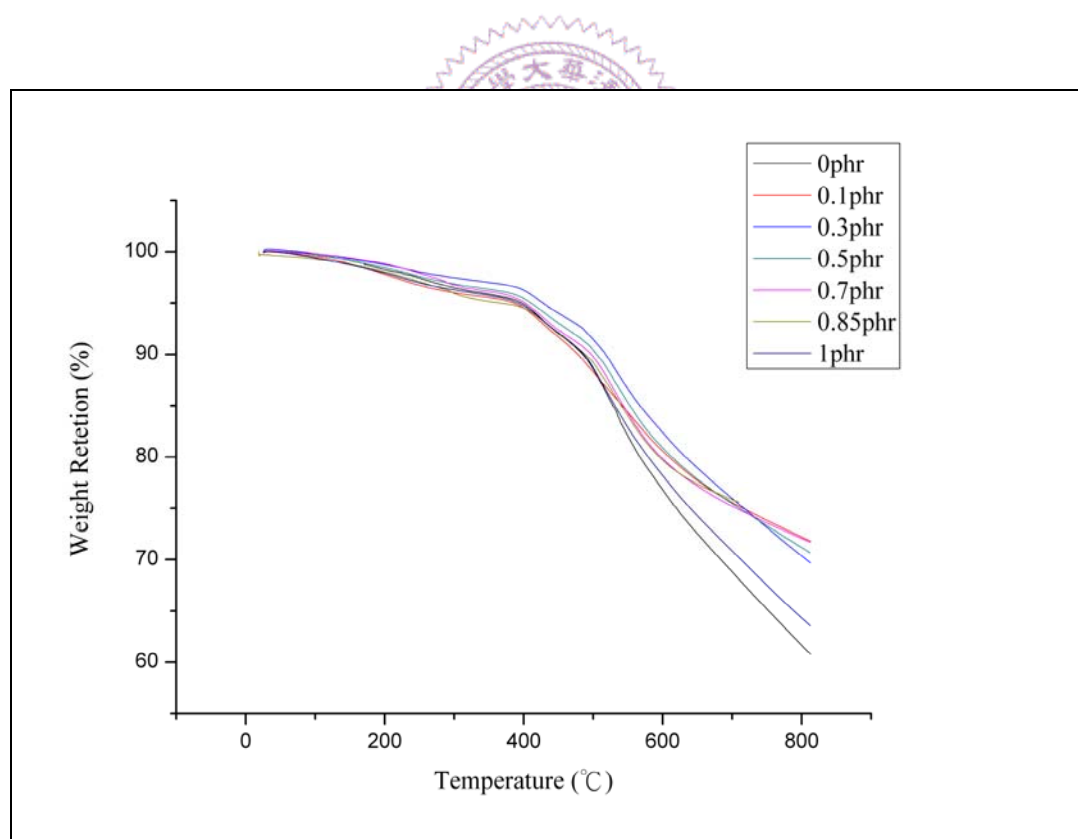


圖 5-8 碳化前添加不同比例六羰鉬之熱重分析比較圖

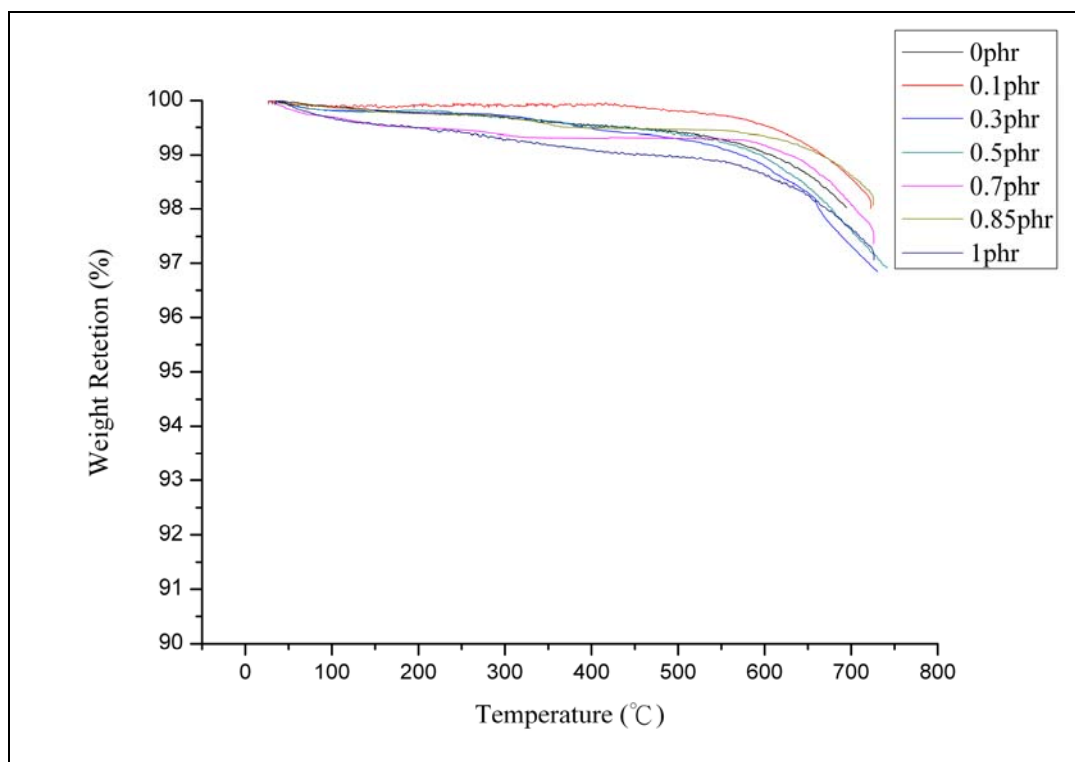


圖 5-9 碳化後添加不同比例六羰鉬之熱重分析比較圖

## 5-9 難燃測試

本研究利用塊狀模造成型製作的複合材料雙極板，應用於高分子電解質燃料電池中。由於雙極板中間之流道流通著氫氣及空氣(氧氣)，氫氣和空氣都會燃燒而造成爆炸，對於燃料電池的操作會有實際的顧慮。因此，複合材料雙極板需要有防火難燃的性質，在有其他外力或火焰造成燃燒時，複合材料雙極板的難燃性質可阻止燃料電池系統燃燒爆炸。

由表 5-15 及表 5-16 知，在添加不同比例之六羰鉬時其碳化前與碳化後之防火難燃測試，在 U.L 測試中符合 94V-0。

以 L.O.I 及 U.L 測試結果，即本研究中添加不同比例之六羰鉬所製成之高分子複合材料導電雙極板皆為難燃性質材料，在防火難燃中有極佳之性質。

表 5-15 碳化前添加不同比例六羰鉬之難燃性質

Mo content (phr)	火焰掉落	棉質燃燒	UL-94 標準	L.O.I
0	N/A <sub>(a)</sub>	N/A	94V-0	>50
0.1	N/A	N/A	94V-0	>50
0.3	N/A	N/A	94V-0	>50
0.5	N/A	N/A	94V-0	>50
0.7	N/A	N/A	94V-0	>50
0.85	N/A	N/A	94V-0	>50
1	N/A	N/A	94V-0	>50
a : Not Available				

表 5-16 碳化後添加不同比例六羰鉬之難燃性質

Mo content (phr)	火焰掉落	棉質燃燒	UL-94 標準	L.O.I
0	N/A <sub>(a)</sub>	N/A	94V-0	>50
0.1	N/A	N/A	94V-0	>50
0.3	N/A	N/A	94V-0	>50
0.5	N/A	N/A	94V-0	>50
0.7	N/A	N/A	94V-0	>50
0.85	N/A	N/A	94V-0	>50
1	N/A	N/A	94V-0	>50
a : Not Available				

## 5-10 氣體滲透率測試

導電雙極板在燃料電池系統中為氣體流場板，在雙極板中之流道，主要之功能是将陽極傳送的氧氣及陰極傳送的空氣在流道中均勻分佈，經由氣體擴散層擴散到膜電極組中，為了避免氣體在導電雙極板的內外及中間自由流通造成系統發洩效率的不穩定，因此雙極板的氣體滲透率在氬氣測漏儀之要求必須達到  $10^{-9} \text{ Pa} \times \text{m}^3/\text{s}$  之等級。

由表 5-17 及表 5-18 知，在碳化前所有雙極板皆符合氦氣測漏儀之基本要求  $10^{-9} \text{ Pa}\cdot\text{m}^3/\text{s}$ ，因此由結果可知無漏氣產生。經過碳化製程後，可知所有雙極板皆亦符合氦氣測漏儀之基本要求小於  $10^{-9} \text{ Pa}\cdot\text{m}^3/\text{s}$ ，因此在碳化後雖然空孔有提升，但亦符合氦氣測漏儀之基本要求。

表 5-17 碳化前添加不同比例六羰鉬之氣體滲透性質

Mo (phr)	未噴氦氣之氣體流通量 ( $\text{Pa}\cdot\text{m}^3/\text{s}$ )	噴氦氣之氣體流通量 ( $\text{Pa}\cdot\text{m}^3/\text{s}$ )	有無漏氣
0	$1.1\times 10^{-9}$	$1.0\times 10^{-9}$	無
0.1	$1.1\times 10^{-9}$	$9.6\times 10^{-10}$	無
0.3	$5.8\times 10^{-10}$	$4.2\times 10^{-10}$	無
0.5	$3.2\times 10^{-9}$	$1.4\times 10^{-9}$	無
0.7	$2.5\times 10^{-9}$	$1.5\times 10^{-9}$	無
0.85	$1.3\times 10^{-9}$	$8.4\times 10^{-10}$	無
1	$2.2\times 10^{-9}$	$1.5\times 10^{-9}$	無

表 5-18 碳化後添加不同比例六羰鉬之氣體滲透性質

Mo (phr)	未噴氦氣之氣體流通量 ( $\text{Pa}\cdot\text{m}^3/\text{s}$ )	噴氦氣之氣體流通量 ( $\text{Pa}\cdot\text{m}^3/\text{s}$ )	有無漏氣
0	$5.8\times 10^{-9}$	$6.6\times 10^{-9}$	無
0.1	$7.3\times 10^{-9}$	$7.8\times 10^{-9}$	無
0.3	$6.4\times 10^{-9}$	$6.7\times 10^{-9}$	無
0.5	$1.7\times 10^{-9}$	$4.3\times 10^{-9}$	無
0.7	$7.8\times 10^{-9}$	$2.3\times 10^{-9}$	無
0.85	$4.5\times 10^{-9}$	$8.9\times 10^{-9}$	無
1	$5.5\times 10^{-9}$	$5.4\times 10^{-9}$	無

## 5-11 型態學分析

圖 5-10 為六羰鉬之 SEM 圖，由圖中可知，六羰鉬在未經過碳化製程前為含有碳(C)及氧(O)之混合物結晶體，因此經過碳化製程後，碳及氧被蒸發後，會還原成微奈米等級之鉬粒子。

圖 5-11 為表面元素成份定性-定量分析(energy dispersive X-ray microanalyses, EDX)，由圖中可知，因不同粒子能階會有訊號強弱之不同，在經過碳化製程後，其部份鉬元素被蒸發成為氣體，因此在碳化後，剩下之鉬元素如圖所示。

圖 5-12 至圖 5-18 為碳化前添加不同含量六羰鉬之破壞斷面圖，由圖可知破壞的發生為碳纖維被拉出，因部份碳纖維與樹脂之鍵結力不足，才會造成碳纖維被拉出，也因此造成機械強度下降。由圖中亦可發現存在部份空孔，因此亦會造成機械強度部份下降。

圖 5-19 至圖 5-25 為碳化後添加不同含量六羰鉬之破壞斷面圖，由圖中可發現，經過碳化製程後，空孔率的确是增加，且因為在碳化製程中，酚醛樹脂急劇的收縮造成基材的破壞，如所圖 5-25 所示，且破壞斷面亦為碳纖維的拉出破壞，因此造成複合材料最大破壞的原因為，碳纖維與酚醛樹脂之間鍵結力的不足，與基材本身經過碳化製程後之破壞，與空孔與吸溼率的增加都是造成機械強度變弱之原因。

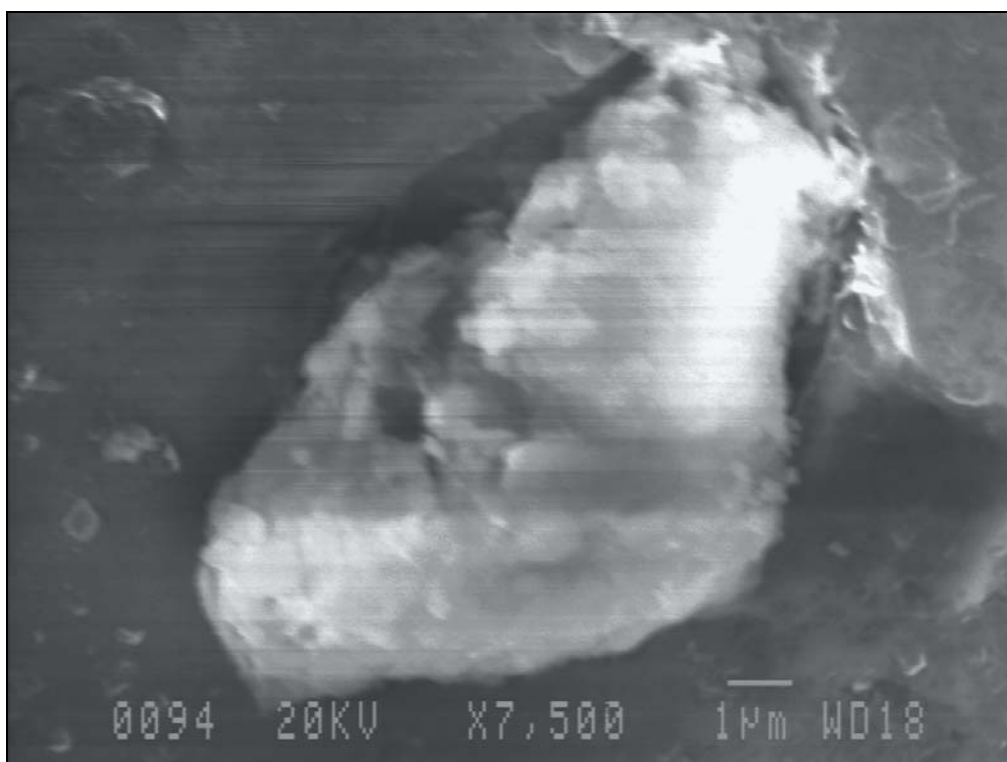


圖 5-10 六瓣鉬粒子 SEM 圖

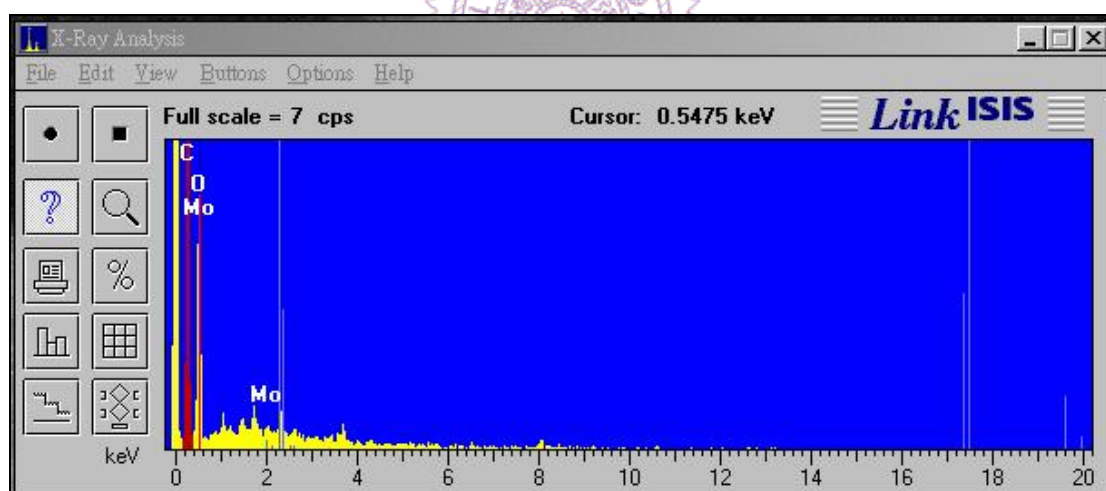


圖 5-11 表面元素成份定性-定量分析圖



圖 5-12 碳化前添加 0phr 六羰鉬之破壞斷面圖

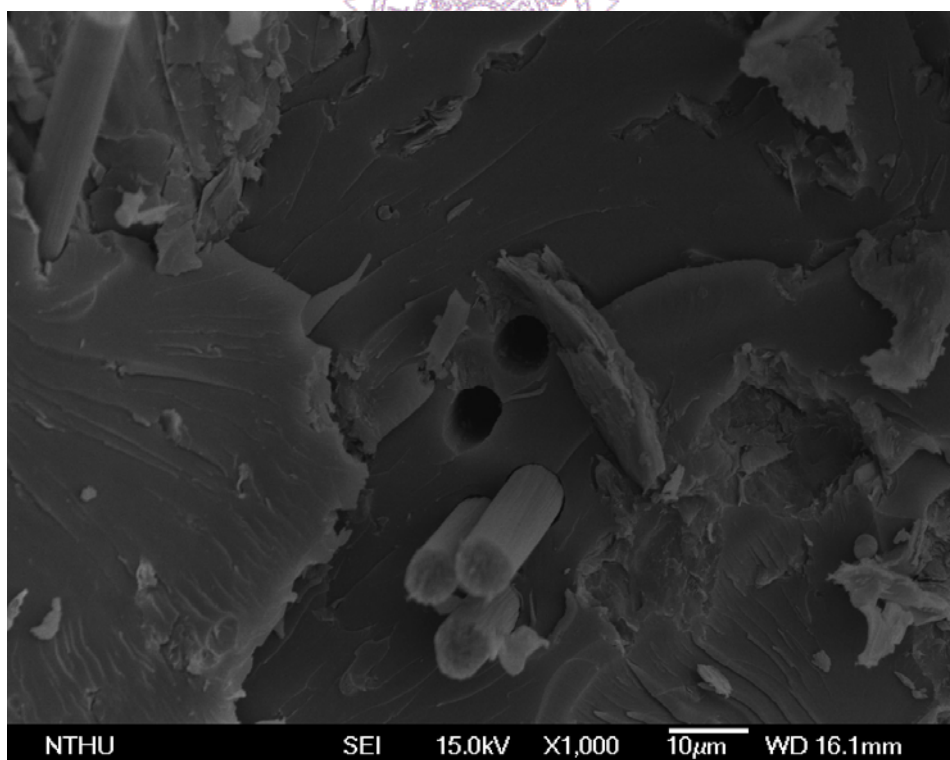


圖 5-13 碳化前添加 0.1phr 六羰鉬之破壞斷面圖

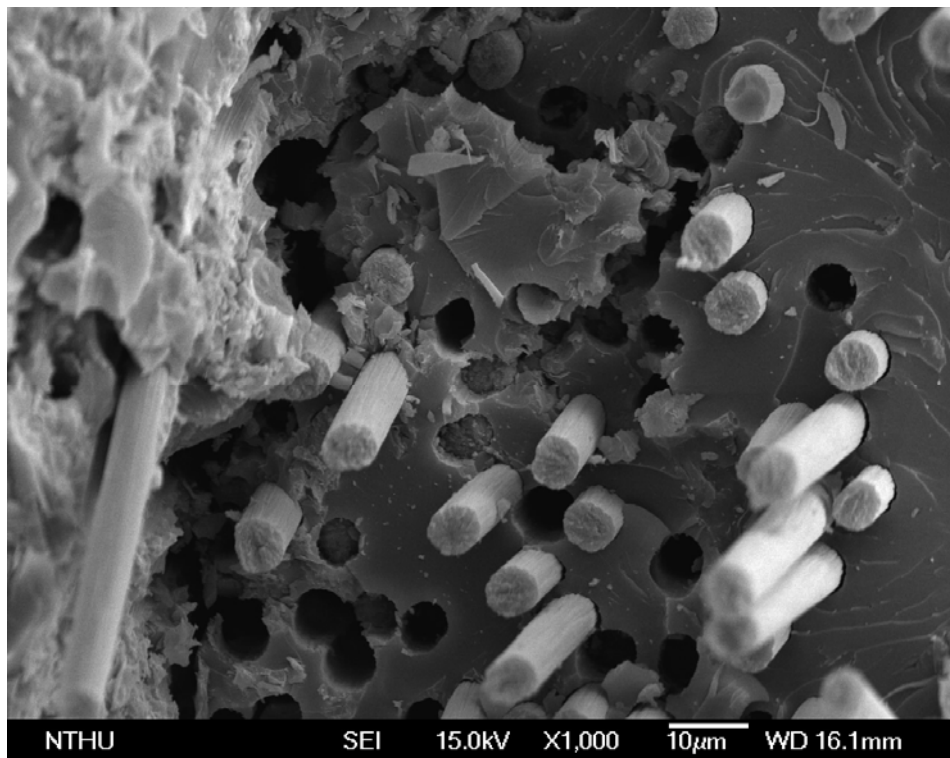


圖 5-14 碳化前添加 0.3phr 六碳鉬之破壞斷面圖

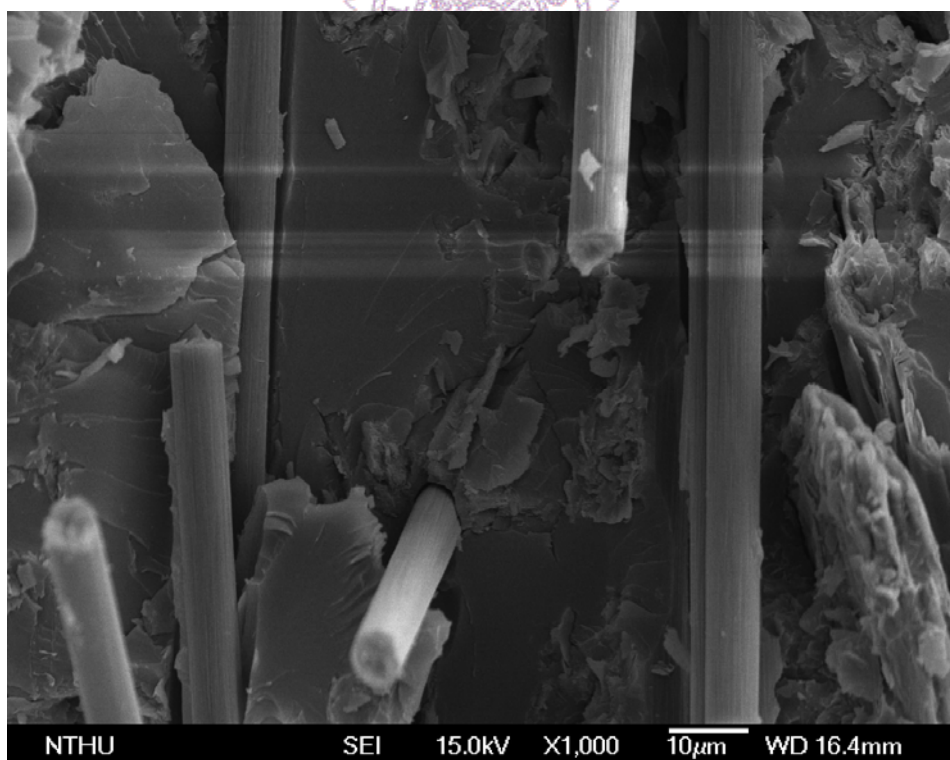


圖 5-15 碳化前添加 0.5phr 六碳鉬之破壞斷面圖

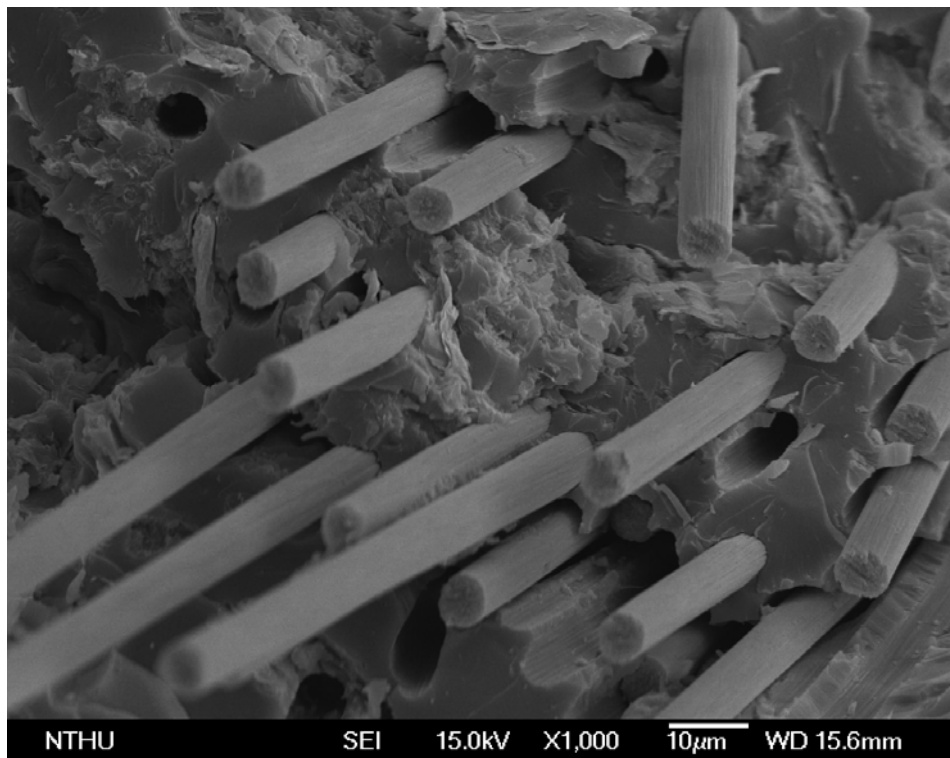


圖 5-16 碳化前添加 0.7phr 六羰鉬之破壞斷面圖

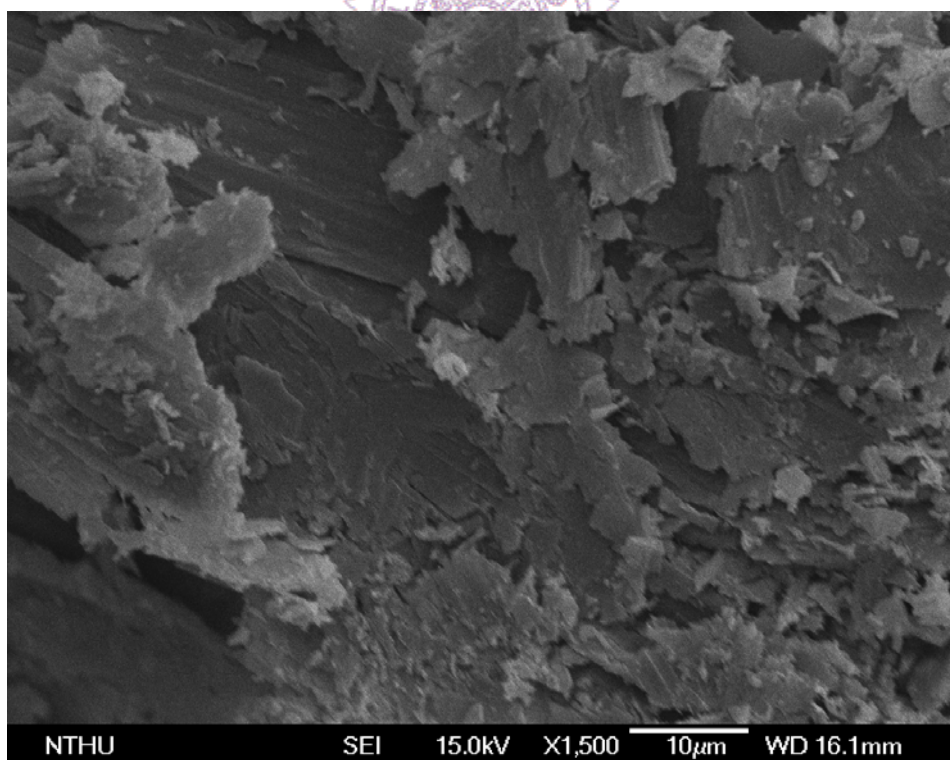


圖 5-17 碳化前添加 0.85phr 六羰鉬之破壞斷面圖

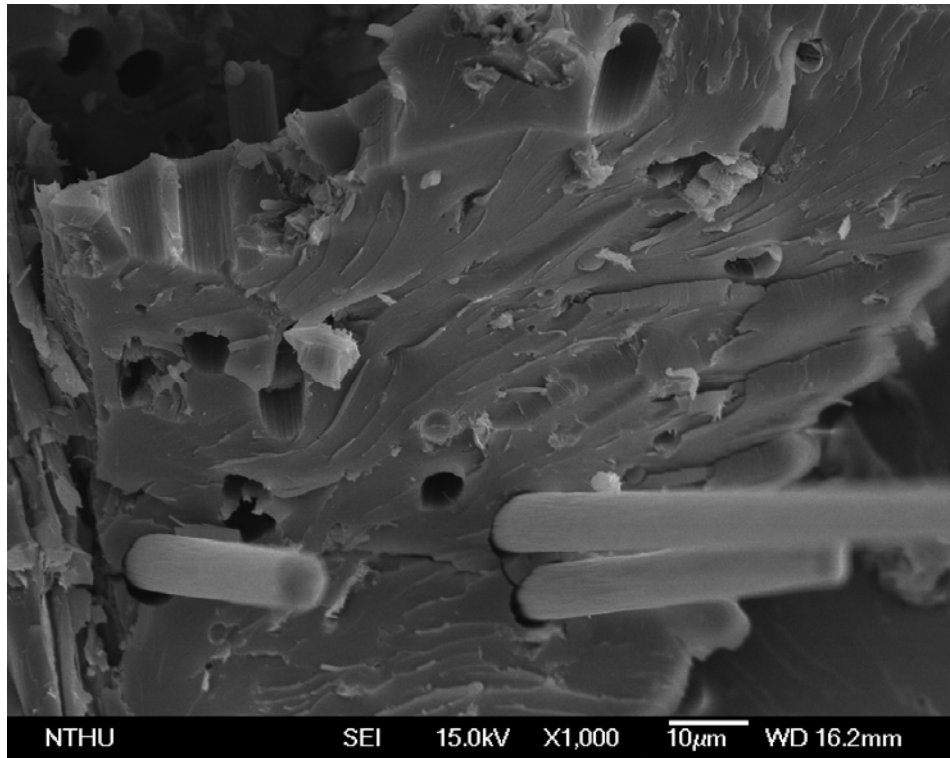


圖 5-18 碳化前添加 1phr 六羰鉬之破壞斷面圖

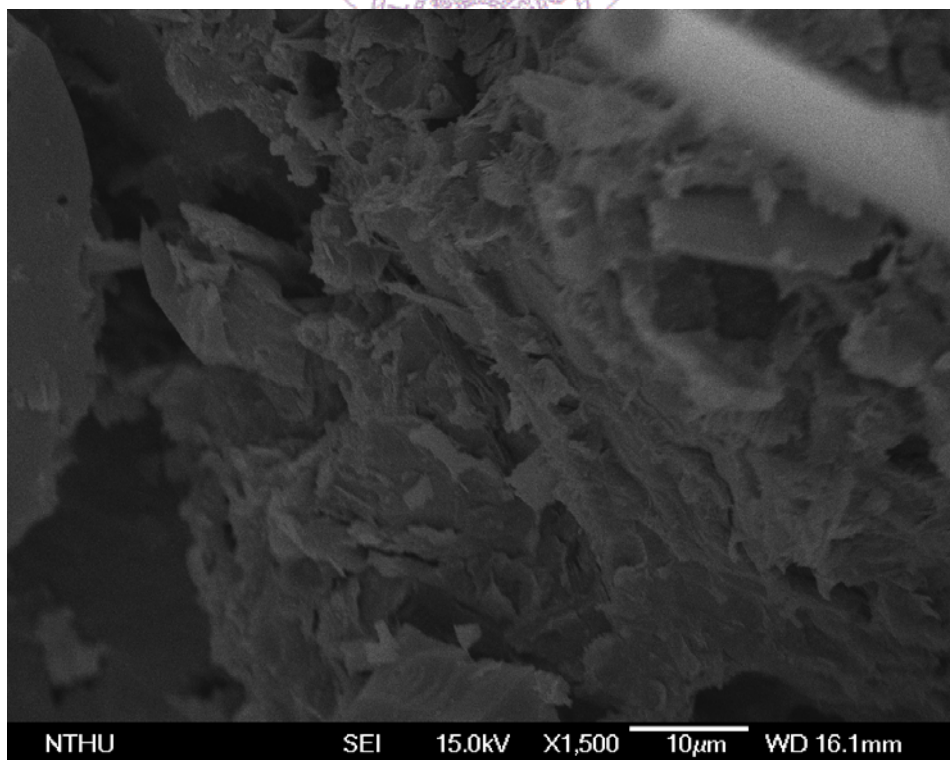


圖 5-19 碳化後添加 0phr 六羰鉬之破壞斷面圖

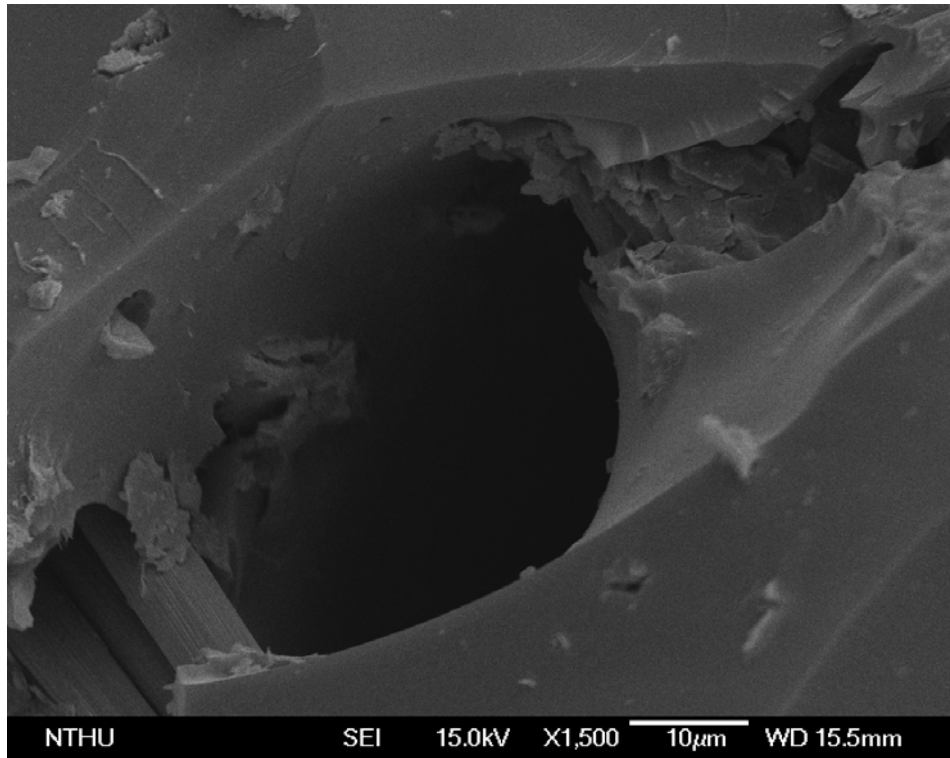


圖 5-20 碳化後添加 0.1phr 六羰鉬之破壞斷面圖

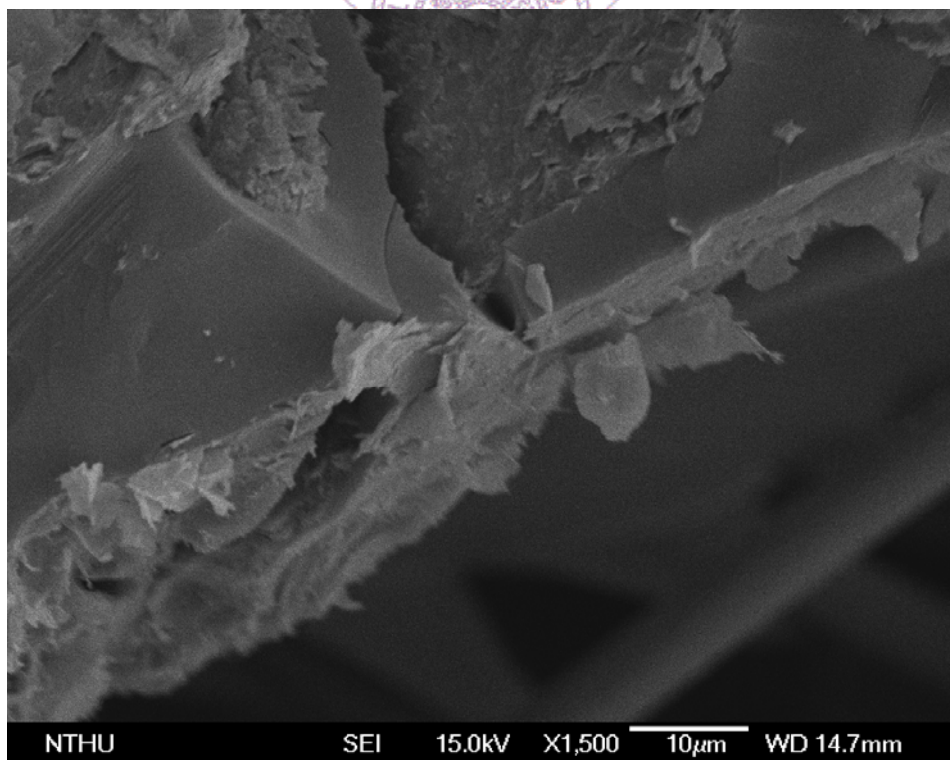


圖 5-21 碳化後添加 0.3phr 六羰鉬之破壞斷面圖

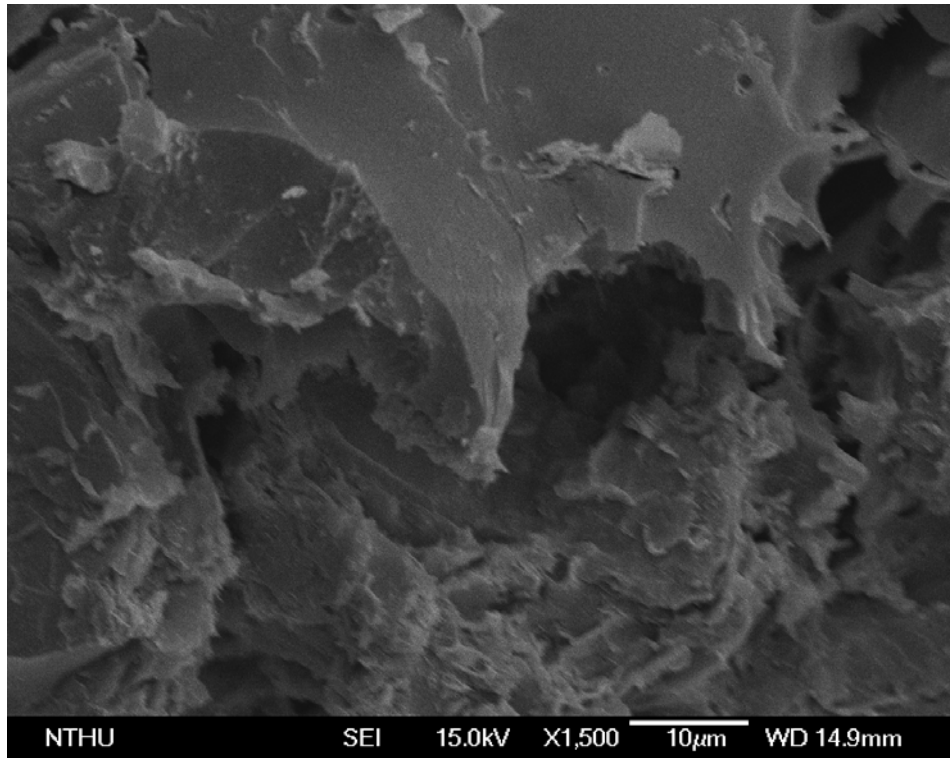


圖 5-22 碳化後添加 0.5phr 六羰鉬之破壞斷面圖

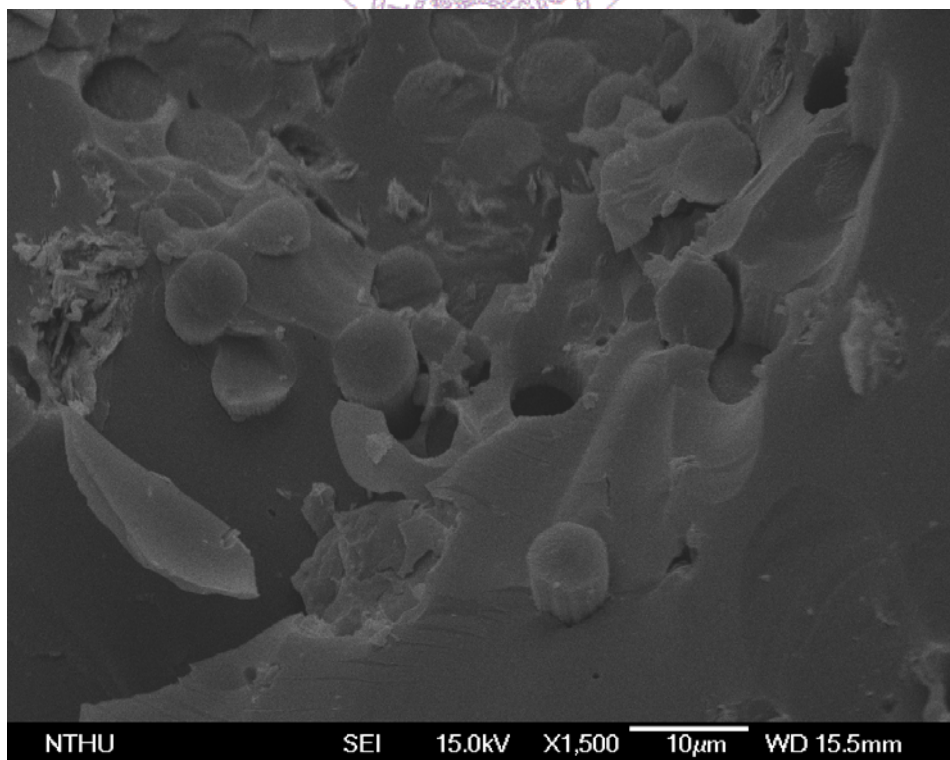


圖 5-23 碳化後添加 0.7phr 六羰鉬之破壞斷面圖

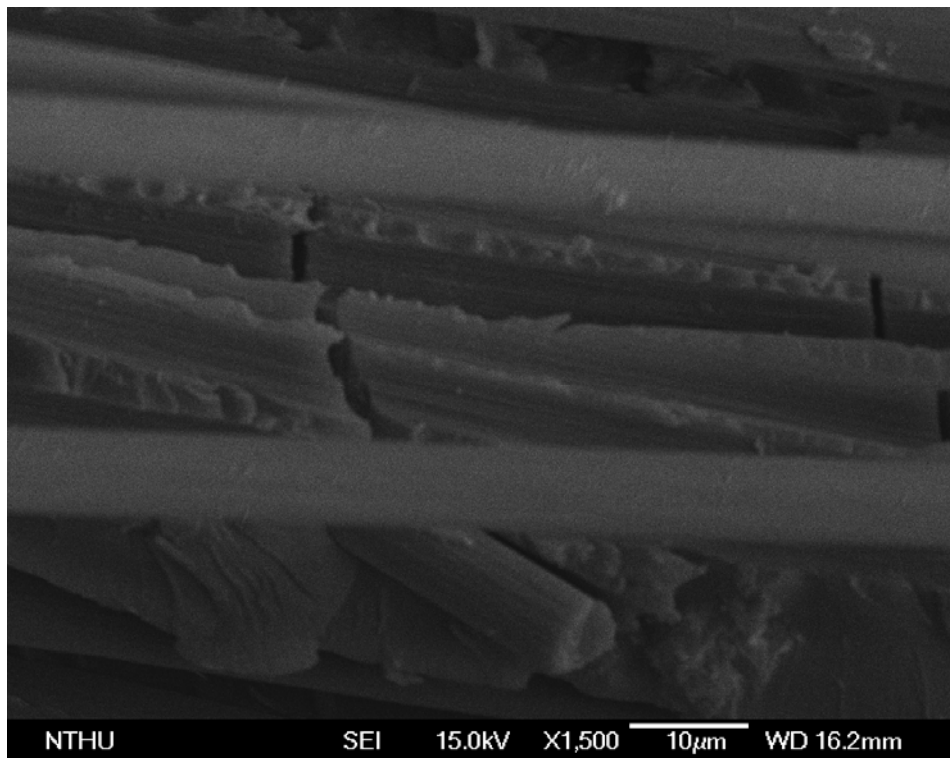


圖 5-24 碳化後添加 0.85phr 六羰鉬之破壞斷面圖

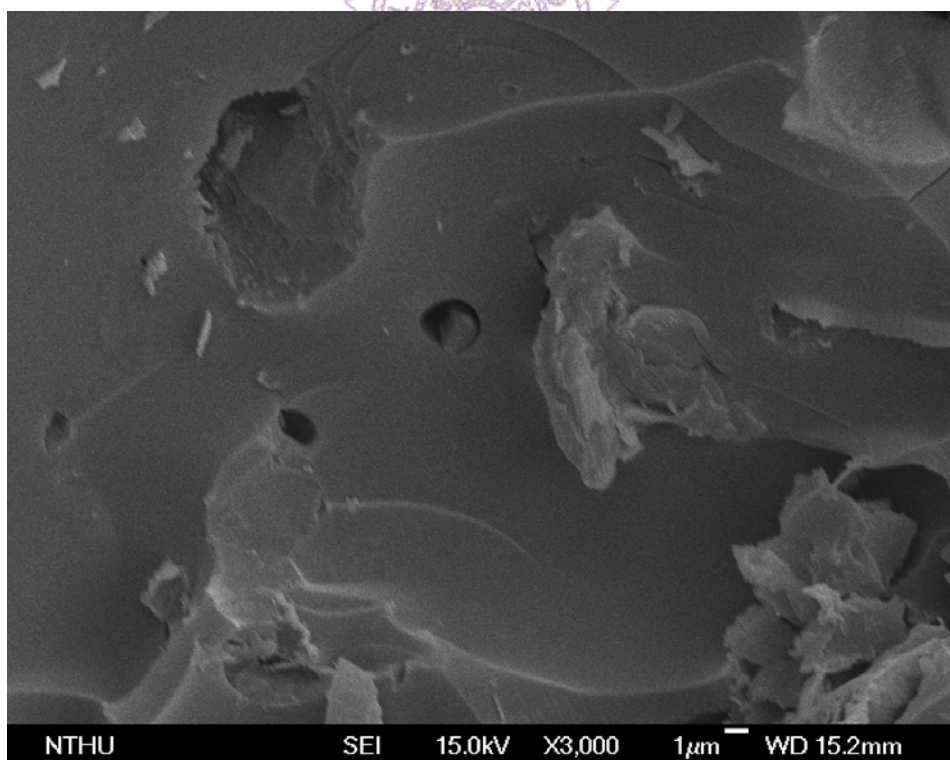


圖 5-25 碳化後添加 1phr 六羰鉬之破壞斷面圖

## 5-11 拉曼光譜分析

圖 5-26 為碳化前與碳化後之拉曼分析圖，其中  $1580\text{ cm}^{-1}$  為石墨之特性峰，稱為 G-band(graphite band)， $1350\text{ cm}^{-1}$  為鑽石或碳結構之特性峰，稱為 D-band(diamond band)。由拉曼光譜分析可知，碳化前在  $1580\text{ cm}^{-1}$  之峰值比  $1350\text{ cm}^{-1}$  之峰值高，而在碳化後其  $1350\text{ cm}^{-1}$  之峰值反比  $1580\text{ cm}^{-1}$  之峰值高，因經過碳化製程後其石墨結構( $\text{sp}^2$ )降低，而碳的結構( $\text{sp}^3$ )增加，因此表示高分子複合材料經過碳化製程後，成功轉換成碳/碳複合材料。

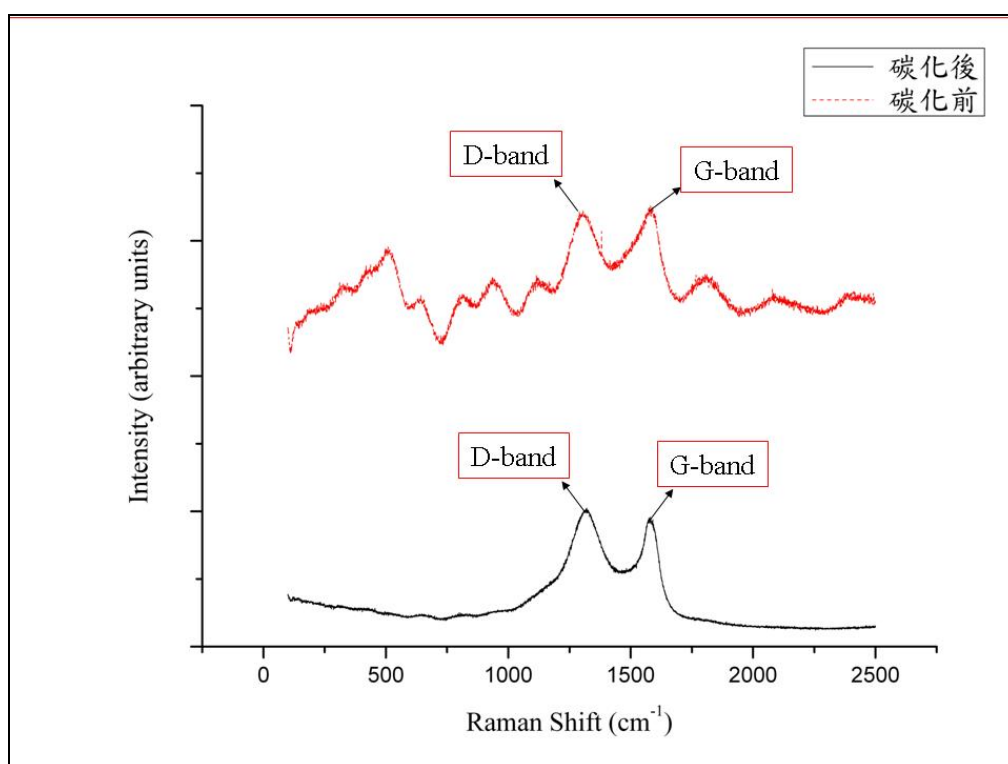


圖 5-26 碳化前後之拉曼光譜圖

## 第六章 結論

本研究在酚醛樹脂加入不同含量六羰鉬與經過碳化製程後，經由實驗分析其機械及電性質，得到以下之結論：

1. 本研究成功將酚醛樹脂與六羰鉬利用塊狀模造成型法(BMC)製備高分子複合材料導電雙極板，且利用碳化製程製備成碳/碳複合材料導電雙極板。
2. 本研究在加入六羰鉬後，在衝擊強度與抗拉強度整體機械性質得到提升。在物理性質方面，所有雙極板皆符合垂直燃燒法 94V-0 與極限氧氣指數均大於 50，氣體測漏之結果皆為不漏氣，密度的提升與空孔率降低相吻合。在熱性質方面，熱裂解溫度約在 450°C，熱膨脹係數上升，且熱傳導係數亦上升。在型態學方面，破壞模式主要為碳纖維拉出破壞與基材應力集中現象。在拉曼分析方面，本研究成功使用碳化製程，得到碳/碳複合材料導電雙極板。
3. 本研究在經過碳化製程後，與未碳化比較後，其在機械性質整體方面為下降。在物理性質方面，導電度得到大幅之提升，所有雙極板皆符合垂直燃燒法 94V-0 與極限氧氣指數均大於 50，氣體測漏之結果皆為不漏氣，密度的下降，空孔率有明顯升高之現象。在熱性質方面，熱重損失幾乎無損失，熱膨脹係數下降，而熱傳導係數上升。
4. 在經過碳化製程後，其導電度，熱膨脹係數與熱裂解溫度三個性質得到最大提升。
5. 經碳化製程後，因導電度的提升，在雙極板的應用上，其功率密度能大幅的提升，而熱膨脹係數的降低，有助於雙極板在使用上的尺寸安定性。最後，因熱重損失之大幅減少，在燃料電池導電

雙極板的使用環境之下( $80^{\circ}\text{C} \sim 120^{\circ}\text{C}$ )，不用擔心材料因溫度而產生材料不穩定性之問題。



## 參考文獻

1. A. J. Apply, "Issue In Fuel Commercial," Power Source, vol. 69, pp. 153-176 (1996)
2. www.Plastics Technology.com
3. J. P. Longwell, E. S. Rubin and J. Wilson, "Energy for the future," Energy Combust. Sci., vol. 21, pp. 269-360 (1995)
4. James Larminie, Andrew Discs, Fuel Cell Systems Explained, John Wiley, (2001)
5. R. C. Makkus, Arno H. H Janssen, Frank A.de Bruijn and Ronald K.A.M.Mallant, "Stainless steel for cost-competitive bipolar plate in PEMFCs" Fuel Cells Bulletin Volume:3, Issue:17, pp.5-9, February, (2000)
6. R. C. Makkus, A. H. Janssen, F. A. Bruijin, K. Ronald and D. A. Mallant, "Stainless steel for cost-competitive bipolar plates in PEMFCs," Fuel Cells Bulletin Vol. 3, Issue:17, pp. 5-9, (2000)
7. 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. 30, pp. 101-105, (2000)
8. W. Mahlon, "Composite bipolar plate for electrochemical cells," WO00/ 25372, (2000)
9. B. Mukesh, "Infection moldable conductive aromatic thermoplastic liquid crystalline polymer compositions," WO00/44005, (2000)
10. R. Horung and G. Kappelt, "Bipolar plate materials development using Fe-based alloys for solid polymer fuel cells," Journal of Power Source, Vol. 72, pp. 20-21, (1998)
11. D. P. Davies, P. L. Adcock, M. Turpin and S. J. Rowe, "Stainless steel as a bipolar plate material for solid polymer fuel cells," Journal of Power Sources Vol. 86, Issue:1-2, pp. 237~242, (2000)

12. R. C. Makkus , A. H. H. Janssen, , F. A. de Bruijn and R. K. A. M. Mallani, “Journal of Power Sources Vol.86, Issue:1-2 pp. 274-282, (2000)
13. J. Wind, R. Spah, W. Kaiser, and G. Bohm, “Metallic bipolar plates for PEM fuel cells,” Journal of Power Sources Vol. 105, Issue:2, pp. 154-158
14. H. Wang, M. A. Sweikar and J. A. Turner, “Stainless steel as bipolar plate material for polymer electrolyte membrane fuel cells,” Journal of Power Sources, Vol. 115, pp. 234-251, (2003)
15. K. Ledjeff-Gey, T. Kalk, F. Mahlendorf, O. Niemzig, A. Trautmann and J. Roes, “Portable PEFC generator with propane as fuel,” Journal of Power Sources, Vol. 86, pp. 166-172, (2000)
16. W. Mahlon, “Composite bipolar plate for electrochemical cells,” WO00/ 25372, (2000)
17. <http://www.h2economy.com>
18. R. Blunk, M. H. A. Elhamid, D. Lisi and Y. Mikhail, “Polymeric composite bipolar plates for vehicle applications” Journal of Power Sources, Vol. 156, pp. 1511–1571, (2006)
19. R. C. Emanuelson, “Separator Plate for electrochemical cells,” US4301222, (1981)
20. [www.Plastics Technology.com](http://www.Plastics Technology.com)
21. R. Blunk, M. H. A. Elhamid, D. Lisi and Y. Mikhail, “Polymeric composite bipolar plates for vehicle applications” Journal of Power Sources, Vol. 156, pp. 1511–1571, (2006)
22. C. Y. Yen, Shu-Hang Liao, Yu-Feng Lin, Chih-Hung Hung, Yao-Yu Lin, Chen-Chi M. Ma “Preparation and properties of high performance nanocomposite bipolar plate for full cell,” Journal of Power Sources, Vol.162, pp. 309-315, (2006)
23. M. K. Bisaria, “Injection moldable conductive aromatic

- thermoplastic liquid crystalline polymer compositions,” WO 00/44005, (2001)
24. N. B. Edward and J. L. Richard, “Carbon fiber reinforced fluorocarbon-graphite bipolar current collector-separator,” US4339322, (1982)
  25. A. Heinzl, 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)
  26. J. Huang, D. G. Baird and J. E. McGrath, “Development of fuel cell bipolar plates from graphite filled wet-lay thermoplastic composite materials,” *Journal of Power Sources*, Vol. 131, pp.35-40 (2004)
  27. H. Wolf and 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)
  28. B. D. Cunningham, J. Huang and D. G. Baird “Development of bipolar plates for fuel cells from graphite filled wet-lay material and a thermoplastic laminate skin layer,” *Journal of Power Sources*, Vol. 165, pp. 764-773 (2007)
  29. H. C. Kuan , C. C. Ma, K. H. Chen and S. M. Chen, ” Preparation, electrical, mechanical and thermal properties of composite bipolar plate for a fuel cell,” *Journal of Power Sources*, Vol. 134, pp. 7–17, (2004)
  30. L. N. Song, M. Xiao , X. H. Li and Y. Z. Meng, “Short carbon fiber reinforced electrically conductive aromatic polydisulfide / expanded graphite nanocomposites ” *Materials Chemistry and Physics* Vol. 93 pp. 122–128, (2005)
  31. Q. Yin, A. J. Li, W. Q. Wang, L. G. Xia and Y. M. Wang, “Study on the electrical and mechanical properties of phenol formaldehyde

- resin/graphite composite for bipolar plate” *Journal of Power Sources*, Vol. 165, pp 717-721, (2007)
32. A. Heinzl, 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)
33. A. Müller , P. Kauranen, A. von Ganski and B. Hell, “Injection moulding of graphite composite bipolar plates” *Journal of Power Sources*, Vol. 154, pp. 467–471, (2006)
34. M. A. Kiselev and A. I. Kuzayev, ”Preparation and properties of silicone Modified Phenol-Formaldehyde Resin ” U.S. Patent 2685054 (1968)
35. “酚醛樹脂”, 著:村山 新一, 編譯:洪純仁, 台南復文書局, (1984)
36. E. Kumpinsky, “Process Design and Control : A Study on Resol Type phenol-Formaldehyde Runaway Reactions,” *Ind Eng . Chem. Res*, Vol. 33, pp.285-291, (1994)
37. G. Odian, “Principle of Polymerisation”, 3<sup>rd</sup> Edition, Chapter2, pp123-132, (1994)
38. K. Robberg, V. Trapp, W. Vielstich, H. A. Gasteiger, and A. Lamm (Eds.), “Handbook of Fuel Cells—Fundamentals, Technology and Applications, vol. 3: Fuel Cell Technology and Applications” Wiley & Sons, New York, pp. 286, (2003)
39. J. G. Clulow, F. E. Zappitelli, C. M. Carlstrom, J. I. L. Zemsky, D. N. Busick and M. S. Wilson, “Fuel Cell Technology: Opportunities and Challenges, Topical Conference Proceedings” 2002 AIChE Spring National Meeting, New Orleans, LA, March 10–14,, pp. 417– 425, (2002)
40. K. Robberg, V. Trapp, W. Vielstich, H. A. Gasteiger and A. Lamm (Eds.), “Handbook of Fuel Cells—Fundamentals, Technology and Applications, vol. 3: Fuel Cell Technology and Applications” Wiley

- & Sons, New York, pp. 308–314, (2003)
41. E. A. Cho, U. S. Jeon, H. Y. Ha, S. A. Hong, I. H. Oh, “Characteristics of composite bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel cells” *Journal of Power Sources*, Vol. 125, pp. 178-182, (2004)
  42. W. C. Chang, N. H. Tai and C. C. M. Ma, “Dynamic Mechanical Properties of Carbon/carbon Composites”, *J. Mater. Sci.*, Vol. 30, pp. 1225, (1995)
  43. C. C. M. Ma, N. H. Tai, W. C. Chang and Y. P. Tsai, “Morphologies, Microstructure and Mechanical Properties Change of 2D Carbon/carbon Composites During the CVI Densitification Process”, *Carbon*, Vol. 34, pp. 1175, (1996)
  44. J. R. Strife and J. E. Sheehan, *Am. Ceram. Ceram. Soc. Bull.*, Vol. 67, pp. 369, (1988)
  45. G. L. Wilkes, B. Orler and H. H. Huang, “Ceramers-Hybrid Materials Incorporating Polymeric Oligomeric Species into Inorganic Glasses Utilizing a Sol-gel Approach”, *Macromol.*, Abstracts of Papers of the Am. Chem. Soc., Vol. 190, pp. 109, (1985)
  46. A. Kioul and L. Mascia, “Compatibility of Polyimide-silicate Ceramers Induced by Alkoxysilane Silane Coupling Agents”, *J. Non-crystal. Solids*, Vol. 175, pp. 169, (1994)
  47. L. Mascia, Z. Zhang and S. J. Shaw, “Carbon Fiber Composites Based on Polyimide/silica Ceramers: Aspects of Structure-properties Relationship”, *Compo. Part A*, Vol. 27, pp. 1211, (1996)
  48. E. M. Wekerka and R. J. Imprescia, “The use of Organometallic Additives to Promote Graphitization of Carbons Derived from Furfuryl Alcohol Resins”, *Carbon*, Vol. 11, pp. 289-297. (1973)
  49. A. Oya, Y. Ida, M. Takabatake S. Ofani and H. Marsh, "With Simon's Reagent and  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$  of Turbostratic Graphitic Carbon Prepared

- Catalytically by Nickel Particles (20nm) in a Carbonized Resin" Journal of Materials Science, Vol. 16, pp. 1809-1814, (1981)
50. W. C. Chang, C. C. M. Ma and N. H. Tai, "Processing Methods and Parameters on the Mechanical Properties and Microstructure of Carbon/Carbon Composites" Journal of Material science, Vol. 29, pp. 5859-5867, (1994)
51. M. Mueller; K. M. Beinborn and K. J. Huettinger, "Cance of the Fiber Coating in the Production of Carbon Fiber-Reinforced Carbons from HT Carbon Fiber and Phenolic Resin as Matrix Precursor II. Phenolic Resin Coatings" Carbon, Vol. 33, No. 8, pp. 1043-1046, (1995)
52. W. C. Chang, N. H. Tai and C. C. M. Ma, "Mechanical Properties of Carbon-Carbon Composites" Journal of Materials Science, Vol. 30, pp. 1225-1232, (1995)
53. C. C. M. Ma, S. C. Sung and W. J. Wu, "Utilization of the Derivatives of Fullerene (60) Modified Phenolic resin to prepare Carbon/Carbon composites(I)" ANTEC" 99 Soc. of Plastics Engineers, New York, N. Y. U.S.A., (1999)
54. L. Dobiasova, V. Stary, P. Glogar and V. Valvoda, "of Carobn fiber and Carbon composites by asymmetric X-ray diffraction technique" Carbon, Vol. 37, pp. 421-425, (1999)
55. 吳文嘉, "熱塑性高分子改質 Novolac type 酚醛樹脂用於製作碳/碳複合材料", 清華大學化工程研究所碩士論文, (1999)
56. V. E. Yudin, M. Y. Goykhman, K. Balik, P. Glogar, G. N. Gubanova and V. V. Kudriavtsev "Carbonization behaviour of some polyimide resins reinforced with carbon fibers", Carbon, Vol. 38, Issue 1, pp. 5-12, (2000)
57. 林佳民, "以溶膠-凝膠法製作酚醛樹脂/二氧化矽之有機無機混成

材料以及其在纖維強化複合材料上之製備與應用”，國立清華大學化學工程研究所博士論文，(2000)

58. T. H. Ho, W. S. Lu and Y. X. Chen, “The influence of post-cure on properties of carbon/phenolic resin cured composites and their final carbon/carbon composites”, polymer composite 21: (1)96-103 FEB (2000)
59. A. I. DeRosa, D. B. Dove and R. E. Loehman, “Properties of Molybdenum Films Prepared by Decomposition of the Carbonyl”, J. Vac. Sci. Technol, Vol. 11, No. 1, (1974)
60. 戴念華, “納米高溫複合材料之製程與分析”, 國防工業發展基金會委託學術機構研究計畫, (1998)
61. 陳韋任, “燃料電池用導電雙極板之碳奈米管/酚醛樹脂奈米複合材料備製及其性質研究”, 中原大學機械工程研究所碩士論文, (2004)
62. 陳彤逸, “奈米氧化金屬複合材料雙極板之機械性質與物理性質”, 清華大學動力機械工程研究所碩士論文, (2007)
63. W. E. Beadle, J. C. C. Tsa, and R. D. Plummer, “Quick reference manual for silicon integrated circuit technology,” Bell Telephone Laboratories, (1985)
64. B. Wetzel, P. Rosso, F. Hauptert and K. Friedrich, “Epoxy nanocomposites-fracture and toughening mechanisms” Engineering Fracture Mechanics, Vol. 73, pp. 2375-2398, (2006)
65. S. M. Sze, “Semiconductor devices physics and technoloty,” John Wiley & Sons, U. S. A. (1985)
66. 陳樹忍, “酚醛樹脂碳化率提高之研究”, 中正理工學院應用化學研究所碩士論文, (1987)