

第五章 結果與討論

在本論文中，以酚醛為基材，固定 75 wt% 的石墨粉和 2 wt% 短碳纖維含量，利用不同奈米等級氧化金屬粉末來加強機械特性及其導電性。

我們首先選用奈米氧化鈷粉末、奈米氧化鎳粉末、奈米氧化鋅粉末、奈米氧化銦/錫粉末，以 5 phr 為添加比例，以複合材料之彎曲強度、耐衝擊強度及導電性做為比較，選出較佳奈米氧化鋅粉末、奈米氧化銦/錫粉末做為本研究所探討的二種奈米氧化金屬粉末。

分別以奈米氧化鋅粉末、奈米氧化銦/錫粉末為添加材料，討論在添加量 0.5、1、3、5 phr 下，其機械特性及導電性，及物理特性的要求，如：雙極板在燃料電池使用上，需要能夠抵抗環境的腐蝕，腐蝕速率須小於 $16 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ，並且雙極板本身重量占燃料電池相當大比例，故其密度有一定限制。雙極板在燃料電池中扮演氫氣和氧氣的屏障，故氣體滲透率必須在其要求 $2 \times 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ 以下。

在本論文最後針對其於使用環境下的作用，經過時效的作用後，對其機械性質影響做探討。

5-1 試片製作

在未分散之奈米金屬粉時，其 SEM 圖的觀察如圖 5-1~5-4 所示，可看出奈米粉末團聚在一起，故我們先將奈米氧化金屬粉末於丙酮中以高速攪拌加以分散。

目前奈米氧化金屬粉末/酚醛樹脂熱壓時需注意到在團料取的多寡上，若團料取出不足，則會使試片壓出易生成缺陷，易缺邊角，機

械性質相對減弱，若團料取出過多，在熱壓時會有溢料的情形發生，造成模具的使用壽命降低和危險性，故在多次的實驗中，找出最佳的取出量為，以小模具 (10×10 cm)時 80 克，而以大模具(20×20 cm)時 300 克為最佳取出量。

由於酚醛樹脂本身含有溶劑，所以在熱壓的過程中，我們必須適當利用排氣的動作來去除試片中的揮發性氣體，以減少氣泡的產生。而在熱壓時間的控制上也必須經由多次的實驗和熱壓成果來調控熱壓時間。若熱壓時間過長，則表面會有不平整的現象發生，若熱壓時間太短，則壓出的試片會有硬化不足的現象產生，在經多次試驗和學長討論後，找出最佳熱壓時間為預熱五分鐘，熱壓時間二十分鐘。

5-2 奈米氧化金屬複合材料性質比較

本研究選用奈米氧化鋅粉末、奈米氧化鈷粉末、奈米氧化鎳粉末及奈米氧化銦/錫粉末，各添加 5 phr 至酚醛樹脂，再加入 75 wt% 石墨粉及 2 wt% 短碳纖維中，比較其機械性質及電性，選取性質較佳材料。添加量 5 phr 為初步選擇奈米氧化金屬粉末之固定添加量。

5-2-1 彎曲強度

圖 5-5 所示為添加四種奈米等級氧化金屬粉末在含量 5 phr 的彎曲強度比較，當加入 5 phr 奈米氧化銦/錫粉末有最佳彎曲強度 60.17 MPa，加入奈米氧化鋅粉末有 58.72 MPa，而加入奈米氧化鎳粉末有 57.17 MPa，加入奈米氧化鈷粉末有 55.16 MPa，以 5 phr 的添加量做為比較，我們可以發現添加奈米氧化銦/錫粉末有最佳的彎曲強度，其次為添加 5 phr 之奈米氧化鋅、奈米氧化鎳，相較之下以奈米氧化鈷之彎曲強度最弱，由圖 5-1~5-4 我們可以比較出奈米氧化鈷粉末粒

徑明顯較其它三種奈米粉末大出許多，而使得其顆粒易在材料中成為缺陷，無法有效補強材料，造成材料彎曲強度較低。

5-2-2 耐衝擊強度

圖 5-6 所示為添加四種奈米等級的氧化金屬粉末 5 phr 時的耐衝擊能。由圖 5-6 可觀察，當加入 5 phr 奈米氧化鋅粉末有最佳耐衝擊能 0.796 lb-ft/in，加入奈米氧化銦/錫粉末有 0.7857 lb-ft/in，而加入奈米氧化鎳粉末有 0.764 lb-ft/in，加入奈米氧化鈷粉末有 0.7563 lb-ft/in。以 5 phr 的為添加量，比較不同種類之奈米氧化金屬粉末，可以發現以添加奈米氧化鋅粉末有最佳的耐衝擊能，其次為添加 5 phr 之奈米氧化銦/錫粉末、奈米氧化鎳粉末，相較之下以奈米氧化鈷粉末之耐衝擊能最小，由圖 5-1~5-4 我們可以比較出奈米氧化鈷粉末粒徑明顯較其它三種奈米粉末大出許多，而使得其顆粒易在材料中成為缺陷，無法有效阻止裂縫成長的路徑，反而增加的了裂縫生成的可能，造成材料耐衝擊能較低。

5-2-3 導電率

圖 5-7 為添加四種奈米等級的氧化金屬粉末 5 phr 時之導電率。由圖 5-7 可觀察，當加入 5 phr 奈米氧化鋅粉末導電率為 74.338 S/cm，加入奈米氧化銦/錫粉末為 78.246 S/cm，而加入奈米氧化鎳粉末為 73.589 S/cm，加入奈米氧化鈷粉末為 66.37 S/cm，以 5 phr 的添加量做為比較，我們可以發現以添加奈米氧化銦/錫粉末有最佳的導電率，其次為添加 5 phr 之奈米氧化鋅及奈米氧化鎳，相較之下以奈米氧化鈷之導電率最小。

5-2-4 添加四種不同種類奈米氧化金屬粉末比較

在分別添加初步選擇添加量 5 phr 之奈米氧化鈷粉末、奈米氧化鎳粉末、奈米氧化鋅粉末、奈米氧化銦/錫粉末下，比較其彎曲強度、耐衝擊強度、導電率性質。在導電率方面，以奈米氧化銦/錫粉末最佳，添加奈米氧化鋅粉末次之，而其次為奈米氧化鎳粉末，及奈米氧化鈷粉末，在加強導電率上，前二者有較佳的補強。在彎曲強度上，以添加 5 phr 之奈米氧化銦/錫粉末、奈米氧化鋅粉末，在 5 phr 時有較佳彎曲強度。在耐衝擊強度上，在固定添加量 5 phr 時，以奈米氧化鋅粉末最佳，奈米氧化銦/錫粉末次之。以奈米氧化銦/錫粉末及奈米氧化鋅粉末在 5 phr 添加量時有較佳的表現，且比表面積較大，在相同添加重量時，和樹脂有較大的接觸面積。故本研究以添加奈米氧化銦/錫粉末及奈米氧化鋅粉末為主。

5-3 彎曲強度

對於塊狀模造成型加工材料，樹脂對機械強度影響相當大。在雙極板複合材料中，由於填充物含量比例相當大，普遍造成彎曲強度減弱，在本實驗中添加奈米氧化金屬顆粒加強其折強度，其彎曲強度目標要大於 59 MPa [35]。

5-3-1 石墨/酚醛樹脂添加奈米氧化鋅之彎曲強度

含有奈米氧化鋅粉末之高分子複合材料導電雙極板在不同摻混比例 0、0.5、1、3、5 phr 之彎曲強度，其測試的結果如圖 5-8 所示，奈米氧化鋅粉末於 0.5 phr 時其彎曲強度 56.77 MPa，隨奈米氧化鋅粉末添加量增加至 3 phr 時有最佳的抗折矩強度 61.71 MPa，其彎曲強

度相較於 0 phr 增加約 11.57 %，但添加量加至 5 phr 時其彎曲強度降至約 58.26 MPa 較 3 phr 時減少約 5.6 %。

結果顯示，奈米氧化鋅粉末在適當添加量時，可以有效提升其彎曲強度，但當添加過多的奈米氧化鋅粉末卻會產生團聚現象，團聚的奈米氧化鋅粉末在材料中形成缺陷，而降低其彎曲強度。

5-3-2 石墨/酚醛樹脂添加奈米氧化銦/錫之彎曲強度

含有奈米氧化銦/錫之高分子複合材料導電雙極板在摻混比例 0、0.5、1、3、5 phr 之彎曲強度。其測試的結果如圖 5-9 所示，而奈米氧化銦/錫的彎曲強度在 0.5 phr 時為 57.64 MPa，隨著量的添加至 3 phr 時有最佳彎曲強度 61.27 MPa，其彎曲強度相較於 0 phr 時，增加約 11.57 %，但添加至 5 phr 時其彎曲強度反而下降至 60.78 Mpa，相較於添加 3 phr 時下降約 1 %。

由本實驗結果顯示，奈米氧化銦/錫在適當添加量時，可以有效提升彎曲強度，但當添加過多的奈米氧化銦/錫粉末卻會產生團聚現象，團聚的奈米氧化銦/錫粉末在材料中形成缺陷，使得彎曲強度不再隨著添加量增大而提升，無法有效提升彎曲強度。

5-4 耐衝擊強度

對於塊狀模造成型加工材料，樹脂含量會影響複合材料的耐衝擊能力。然而在複合材料雙極板中，由於石墨粉末含量比例相當大，石墨和樹脂間的附著力較弱，且過多的石墨粉末使得材料中缺陷易存在。造成材料耐衝擊能力相對不足，在本實驗中添加奈米氧化金屬粉末加強其耐衝擊能力。

5-4-1 石墨/酚醛樹脂添加奈米氧化鋅之耐衝擊強度

含有奈米氧化鋅粉末之複合材料雙極板於不同摻混比例 0、0.5、1、3、5 phr 之艾氏缺口衝擊強度。其測試之結果如圖 5-11 所示，含有奈米氧化鋅之複合材料於 0、0.5、1、3、5 phr，其耐衝擊強度分別為 0.703、0.765、0.776、0.850、0.796 lb-ft/in，當添加含量 0 至 3 phr 時耐衝擊強度隨添加量增加而提升，至 3 phr 時有最佳耐衝擊強度，隨著奈米氧化金屬粉末含量的增加至 5 phr 時耐衝擊強度反而下降。

由於奈米氧化鋅粉末在高分子中，可以有效的阻止裂縫的快速成長路徑，故適當添加奈米氧化金屬粉末含量時，可以有效的增加其耐衝擊強度，增加其吸收衝擊能能量。但當添加奈米氧化鋅粉末含量大幅增加時，導致其團聚效應也隨之增加。團聚的奈米氧化金屬粉末在材料中形成缺陷，降低複合材料耐衝擊能力，減少其吸收衝擊能。

5-4-2 石墨/酚醛樹脂添加奈米氧化銦/錫之耐衝擊強度

含有奈米氧化銦/錫之複合材料雙極板在不同摻混比例 0、0.5、1、3、5 phr 之艾氏缺口衝擊強度，其測試的結果如圖 5-12 所示，在奈米氧化銦/錫含量 0、0.5、1、3、5 phr 時，其耐衝擊強度分別為 0.703、0.730、0.761、0.790、0.785 lb-ft/in，在添入奈米氧化銦/錫粉末 0 至 3 phr 之間，複合材料雙極板耐衝擊強度隨添加量增加而增強，但添加量加至 5 phr 時其耐衝強度無法再提升，而有下降趨勢。

由於在奈米氧化銦/錫粉末在高分子可以有效的阻止裂縫的快速成長路徑，故適當添加奈米氧化金屬粉末含量時，可以有效的增加其耐衝擊強度，增加其吸收衝擊能能量。但當添加奈米銦/錫粉末含量大幅增加，導致其團聚效應也隨之增加。團聚的奈米氧化銦/錫粉末

在材料中形成缺陷，降低複合材料耐衝擊能力，減少其吸收衝擊能。

5-5 靜態拉伸強度

對於塊狀模造成型加工材料，樹脂含量會影響複合材料的拉伸強度。然而在雙極板複合材料中，由於填充物含量比例相當大，在高石墨含量下造成結構缺陷增多，普遍使得材料拉伸強度降低，於本實驗中添加奈米氧化金屬粉末加強其拉伸強度，其拉伸強度目標要大於 41 MPa [35]。

5-5-1 石墨/酚醛樹脂添加奈米氧化鋅靜態拉伸強度

含有奈米氧化鋅粉末之高分子複合材料導電雙極板在不同摻混比例 0、0.5、1、3、5 phr 的拉伸強度，其測試的結果如圖 5-14 所示。我們可以由圖看出奈米氧化鋅粉末由加入 0.5 phr 時其拉伸強度為 37.07 MPa，隨著添加量增加至 3 phr 時有最佳的拉伸強度 39.24 MPa，相較於無添加奈米氧化鋅粉末提升約 10 % 的拉伸強度，但添加量加至 5 phr 時其拉伸強度降至 38.64 MPa。

結果顯示，奈米氧化鋅粉末在適當添加量時，因為奈米氧化鋅粉末與樹脂本身具有較佳的附著力，且奈米氧化鋅粉末有較大的表面積比，可以有效提升其拉伸強度，但當添加過多的奈米氧化鋅粉末，卻會造成團聚現象，造成其拉伸強度減弱。

5-5-2 石墨/酚醛樹脂添加奈米氧化銦/錫粉末之靜態拉伸強度

含有奈米氧化銦/錫末之高分子複合材料導電雙極板在不同摻混比例 0、0.5、1、3、5 phr 下的拉伸強度。其測試的結果如圖 5-15 所示，我們可以由圖 5-15 看出當加入奈米氧化銦/錫粉末 0.5 phr 時拉

伸強度為 36.30 MPa，隨著添加量到達 3 phr 時有最佳拉伸強度 39.96 MPa，相較於無添加奈米氧化錫/錫粉末之複合材料提升約 12 % 的拉伸強度，但添加量增加至 5 phr 時拉伸強度降至 39.25 MPa。

在本實驗結果顯示，奈米氧化錫/錫粉末在適當添加量時，因為奈米氧化錫/錫粉末與樹脂本身具有較佳的附著力，且奈米氧化金屬粉末有較大的表面積比，可以有效提升其拉伸強度，但當添加過多的奈米氧化錫/錫粉末卻會由於團聚現象，造成其拉伸強度減弱。

5-6 導電率

燃料電池主要作用為將化學能轉換為電能，而雙極板在燃料電池中扮演電的傳導角色，雙極板本身導電率不足會使得燃料電池組的使用效率減低，並且產生大量的熱，導致燃料電池組溫度過高，在基本使用的要求需達到 10 S/cm 以上[34]，在目前各單位研究目標為 100 S/cm 以上，以加強燃料電池使用效率。

5-6-1 石墨/酚醛樹脂添加奈米氧化鋅導電率

含有奈米氧化鋅粉末之高分子複合材料導電雙極板在不同摻混比例 0、0.5、1、3、5 phr 的導電率，其測試的結果如圖 5-17 所示。由表 5-7 所示，當添加 0、0.5、1、3、5 phr 之奈米氧化鋅粉末，導電率分別為 57.63、58.98、62.7、71.36、74.38 S/cm，可以觀察出當添加奈米氧化鋅粉末增多時導電通路增加，電阻隨之下降，而導電率會隨之提升，導電率提升效果到添加量 5 phr 時有最佳的導電功率 74.3 S/cm，雖然較未加入奈米氧化鋅粉末有提升，但尚不能達到我們預期的結果 100 S/cm。

5-6-2 石墨/酚醛樹脂添加奈米氧化銦/錫導電率

含有奈米氧化銦/錫粉末之高分子複合材料導電雙極板在不同摻混比例 0、0.5、1、3、5 phr 的導電率，其測試的結果如圖 5-18 所示。由表 5-8 所示當加入 0、0.5、1、3、5 phr 之奈米氧化銦/錫粉末，導電率分別為 57.63、60.11、73.47、78.24 S/cm 可以觀察出當添加奈米氧化銦/錫粉末增多時導電通路增加，電阻會隨之下降，而導電率會隨之提升，導電率提升效果到添加量 5 phr 時有最佳的導電率 78.24 S/cm，較未加入奈米氧化銦/錫粉末佳，但尚未達到目標 100 S/cm。

5-7 腐蝕電流量測

雙極板在高分子電解質燃料電池中處於酸性環境中，為確保燃料電池使用之穩定性，雙極板在酸性溶液下的化學穩定性是相當重要的，在使用目標下，其腐蝕電池必須小於 $16 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ [36]。

如圖 5-20、5-21 所示為腐蝕電位圖形，曲線的上半部為陽極極化曲線，下半部為陰極極化曲線。本實驗使用塔費法 (Tafel method)，求得腐蝕電流。

5-7-1 石墨/酚醛樹脂添加奈米氧化鋅之腐蝕電流

圖 5-20 所示為固定石墨含量 75 wt%，短碳纖維含量 2 wt% 下添加不同比例的奈米氧化鋅粉末於石墨/酚醛樹脂複合材料中之腐蝕電位圖。由表 5-9 指出當我們添加 0.5、1、3、5 phr，腐蝕電流分別為 3.29×10^{-07} 、 5.08×10^{-07} 、 4.26×10^{-07} 、 1.77×10^{-07} Amps/ cm^2 ，添加不同比例的奈米氧化鋅粉末之腐蝕電流能維持在 10^{-07} Amps/ cm^2 範圍間，並且添加不同比例之奈米氧化鋅粉末，其腐蝕電流均小於燃料電池使用

要求 $16 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以下。

5-7-2 石墨/酚醛樹脂添加奈米氧化銦/錫之腐蝕電流

圖 5-21 所示為固定石墨含量 75 wt%，短碳纖維含量 2 wt% 下添加不同比例的奈米氧化銦/錫粉末於石墨/酚醛樹脂複合材料中之腐蝕電位圖。由表 5-10 指出當我們添加 0.5、1、3、5 phr，腐蝕電流分別為 2.44×10^{-07} 、 1.06×10^{-07} 、 1.22×10^{-07} 、 2.99×10^{-07} Amps/ cm^2 ，添加不同比例之奈米氧化銦/錫粉末之腐蝕電流能維持在 10^{-07} Amps/ cm^2 範圍間，並且添加不同比例之奈米氧化銦/錫腐蝕電流均小於燃料電池使用要求 $16 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以下。

5-8 氣體滲透測試

導電雙極板在燃料電池系統中為氣體流場板，氣體流場板主要功能為使陽極傳送之氧氣和陰極傳送之氫氣能均勻分佈，故在雙極板上會設計流道使氣體能順暢流經雙極板並且均勻分佈，再經由氣體擴散層擴散到 MEA 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電效率的不穩定，雙極板本身的滲透率必須達到一定要求以上。

然而在熱壓的過程中酚醛樹脂本身的甲醇和水份會逸出，而小分子的酚及醛也會同時逸出，其揮發的速率及數量是決定複合材料雙極板孔洞大小及孔洞數目重要的因素。

5-8-1 石墨/酚醛樹脂添加奈米氧化鋅之氣體滲透測試

由噴入氫氣前後氣體流通量之變化，可以觀測出試片的氣體滲透率，由表 5-11 指出當固定石墨含量 75 wt%，添加 0.5、1、3、5 phr

的奈米氧化鋅粉末時氣體流通量分別為 4.5×10^{-9} 、 5×10^{-9} 、 4×10^{-9} 、 3×10^{-9} $\text{Pa} \times \text{m}^3/\text{s}$ ，當噴入氬氣後其氣體流通量分別為 2.7×10^{-10} 、 3.7×10^{-9} 、 3×10^{-9} 、 2.2×10^{-9} $\text{Pa} \times \text{m}^3/\text{s}$ ，由噴入氬氣前後比較，可以看出當噴入氬氣後，其氣體流通量變化在 10^{-9} $\text{Pa} \times \text{m}^3/\text{s}$ 範圍內，此氣體流通量的變化主要來自於真空幫浦的些許不穩定狀態，而氬氣並無滲透，由此得知當添加不同比例的奈米氧化鋅粉末，試片均能保持無漏氣。

5-8-2 石墨/酚醛樹脂添加奈米氧化銦/錫之氣體滲透測試

由噴入氬氣前後氣體流通量之變化，可以判斷出試片的氣體滲透，由表 5-12 指出當固定石墨含量 75 wt%，添加 0.5、1、3、5 phr 的奈米氧化銦/錫粉末時氣體流通量分別為 4.2×10^{-9} 、 1.7×10^{-9} 、 3.6×10^{-9} 、 3.1×10^{-9} $\text{Pa} \times \text{m}^3/\text{s}$ ，當噴入氬氣後其氣體流通量分別為 3.1×10^{-9} 、 1.2×10^{-9} 、 2.0×10^{-9} 、 1.7×10^{-9} $\text{Pa} \times \text{m}^3/\text{s}$ ，由噴入氬氣前後比較，可以看出當噴入氬氣後，其氣體流通量之變化在 10^{-9} $\text{Pa} \times \text{m}^3/\text{s}$ 範圍內，此氣體流通量的變化主要來自於真空幫浦的些許不穩定狀態，而氬氣並無滲透，由此得知當添加不同比例的奈米氧化銦/錫粉末，試片均能保持無漏氣。

5-9 空孔率測試

空孔的多寡會直接影響到材料的機械強度和吸溼率，材料的空孔越多，內部缺陷越多，造成材料機械性質的降低。當材料空孔增多時，材料本身的吸溼率會隨之增多，溼度若浸入材料本身，則會造成樹脂強度降低，並且水氣受到溫度效應下其體積易變化，造成雙極板有殘留應力存在，使材料的機械性質減弱。而雙極板使用於高溼度的環

境，且其使用溫度約在 80 °C，若材料本身空孔過多則易受溼度的影響，造成材料機械性質降低。

5-9-1 石墨/酚醛樹脂添加奈米氧化鋅之氣體空孔率測試

由圖 5-22 為在固定石墨含量 75 wt% 下，固定短碳纖維含量 2wt%，改變奈米氧化鋅含量的空孔率測試結果圖。由表 5-13 指出當添加 0、0.5、1、3、5 phr 的奈米氧化鋅粉末，其空孔率分別為、1.6274 %、1.2453 %、1.2038 %、1.1729 %、1.1358 %，在隨著奈米氧化鋅粉末的添加，材料空孔率會隨之下降。

材料的空孔生成主要是由於熱壓的過程中酚醛樹脂本身的甲醇和水份會逸出，而小分子量的酚也會同時逸出造成材料空孔，以及酚醛樹脂和石墨粉末間的膠著不足造成樹脂和石墨間孔洞的生成，然而在添加奈米氧化鋅粉末可以有效填充材料因熱壓過程中生成的空孔，有效降低材料的空孔率。

5-9-2 石墨/酚醛樹脂添加奈米氧化銦/錫之氣體空孔率測試

由圖 5-23 為在固定石墨含量 75 wt% 下，固定短碳纖維含量 2 wt%，改變奈米氧化銦/錫含量的空孔率測試結果圖。由表 5-14 指出當添加 0、0.5、1、3、5 phr 的奈米氧化銦/錫粉末，其空孔率分別為 1.2674 %、1.2087 %、1.1784 %、1.1101 %、1.0430 %，在隨著奈米氧化銦/錫粉末的添加，材料空孔率會隨之下降。

材料的空孔生成主要是由於熱壓的過程中酚醛樹脂本身的甲醇和水份會逸出，而小分子量的酚也會同時逸出造成材料空孔，以及酚醛樹脂和石墨粉末間的膠著不足造成樹脂和石墨間孔洞的生成，然而在添加奈米氧化銦/錫粉末可以有效填充材料因熱壓過程中生成的空

孔，有效降低材料的空孔率。

5-10 比重測試

燃料電池為了能更有效運用在交通工具及 3C 產品上，燃料電池組之重量為重要的考量因素，而雙極板占燃料電池組重量達一半以上，為了要避免燃料電池重量過重，必須有效控制雙極板的比重，在本研究中的複合材料雙極板相較於金屬及石墨雙極板，其比重占有較佳的優勢。

5-10-1 石墨/酚醛樹脂添加奈米氧化鋅之比重測試

由圖 5-24 為在固定石墨含量 75 wt%，固定短碳纖維含量 2 wt%，改變奈米氧化鋅粉末含量之比重測試結果圖。由表 5-15 指出當添加 0、0.5、1、3、5 phr 奈米氧化鋅粉末時，其比重分別為 1.6397、1.6433、1.6493、1.6863、1.6969 g/cm³，在奈米氧化鋅粉末的含量添加時，材料重量隨之增加。

由於奈米氧化鋅粉末比重較石墨/酚醛樹脂複合材料大，且空孔會隨奈米氧化鋅粉末的添加，而有效減少空孔生成，造成比重會隨奈米氧化鋅粉末含量的添加而增加。

5-10-2 石墨/酚醛樹脂添加奈米氧化銦/錫之比重測試

由圖 5-25 為在固定石墨含量 75 wt% 下，固定短碳纖維含量 2 wt%，改變奈米氧化銦/錫含量的比重測試結果圖。由表 5-16 指出當添加 0、0.5、1、3、5 phr 奈米氧化銦/錫粉末時，其比重分別為 1.6397、1.6398、1.6427、1.6563、1.6838 g/cm³，在奈米氧化銦/錫粉末的含量添加時，材料重量隨之增加。

由於奈米氧化銻/錫粉末比重較石墨/酚醛樹脂複合材料大，且空孔會隨奈米氧化銻/錫的添加，而有效減少空孔生成，造成比重會隨奈米氧化銻/錫粉末量的添加而增加。

5-11 溫溼效應

燃料電池主要利用氫氣與氧氣作用產生電能來利用，在同時會生成副產物水和熱，使得雙極板使用環境轉變為高溫高溼。樹脂本身易受到高溫高溼環境影響，降低其機械性質。複合材料雙極板上因熱壓過程，樹脂中的甲醛會受熱揮發，而造成空孔，並且石墨粉末本身也為多孔性材料，故在熱壓成型時材料易有空孔的殘留，在複合材料雙極板內部的空孔，會使溼氣易進入材料內部影響複合材料雙極板性質，加上燃料電池在使用於高溫環境中，易造成在空孔內溼氣體積改變，而使得複合材料雙極板內部有殘留應力存在，影響複合材料雙極板機械性質，在本研究的溫溼環境模為擬燃料電池使用環境設為溫度 85 °C/RH85 %。

5-11-1 吸溼測試

圖 5-26 為無添加奈米氧化粉末、添加 5 phr 奈米氧化鋅及添加 5 phr 奈米氧化銻/錫粉末，放置於 85 °C/RH85 %溫溼條件下，吸溼測試實驗結果。由圖 5-26 指出經過 168 小時吸濕實驗後，在無添加奈米氧化金屬粉末，及分別添加 5 phr 之奈米氧化銻/錫粉末、奈米氧化鋅粉末之酚醛樹脂/石墨粉末複合材料均達到吸濕飽和。

經過 168 小時酚醛樹脂/石墨粉末複合材料的飽和吸濕率約為 0.85 %，添加 5 phr 之奈米氧化銻/錫之吸濕率降為 0.65 %和奈米鋅複合材料之吸濕率降為 0.71 %，添加 5 phr 之奈米氧化金屬粉末複合材

料其吸濕效率比未添加酚醛/石墨粉複合材料來的低，顯示添加奈米氧化金屬粉末可以有助有抵抗水氣的入侵，其原因為奈米氧化金屬粉末可以填入酚醛樹脂的空孔，使得水氣能進入的量減少。

5-11-2 石墨/酚醛樹脂添加奈米氧化鋅粉末吸溼飽和之彎曲強度

由表 5-17 可以看出當加入 0.5 phr 的奈米氧化鋅粉末在經吸溼飽和後其彎曲強度為 56.03 MPa，其彎曲強度隨添加量加至 3 phr 時提升至 60.27 MPa，其彎曲強度提升約 7.56 %，但隨添加量加至 5 phr，其彎曲強度降至 58.52 MPa。相較於未經環境效應的試片強度比較，其整體彎曲強度約下降 1.5 %~4.6 %。

由實驗結果可以得知當適量加入奈米氧化鋅粉末時，由於奈米氧化鋅粉末均勻的分佈於酚醛樹脂中，有效提升其彎曲強度，而過量的奈米氧化鋅粉末造成過多的團聚現象造成其機械性質減弱。經環境 85 °C/RH85 % 作用後及未經環境作用整體比較，由於酚醛中高溫溼氣的存在造成酚醛樹脂內的膨脹殘餘應力，並且樹脂本身受到溫溼效應的影響，使得彎曲強度下降。

5-11-3 石墨/酚醛樹脂添加奈米氧化銦/錫粉末吸溼飽和之彎曲強度

奈米氧化銦/錫粉末之複合材料導電雙極板在不同摻混比例 0.5、1、3、5 phr 放入恆溫恆溼機中，其環境條件設為 85 °C/RH85 %，放置 168 小時後使其吸溼飽和後取出做抗折測試。其測試的結果和未受吸溼效應比較如圖 5-28 所示。

由表 5-18 可以看出當加入 0.5 phr 的奈米氧化銦/錫粉末在經吸溼飽和後彎曲強度為 55.78 MPa，其折抗強度隨添加量加至 3 phr 時提升至 60.47 MPa，其彎曲強度相較於添加 0.5 phr 提升約 8.4 %，但隨

添加量加至 5 phr，其彎曲強度降至 57.13 MPa。相較於未經環境效應的試片強度比較，其整體彎曲強度約下降 2.5 %。

由實驗結果可以得知當適量加入奈米氧化鋮/錫粉末時，由於奈米氧化鋮/錫粉末能均勻的分佈於酚醛樹脂中，有效提升其彎曲強度，而過量的奈米粉末造成過多的團聚現象造成其機械性質減弱。經環境 85 °C/RH85 % 作用後和未經吸溼作用整體來比較，由於酚醛中高溫溼氣的存在造成酚醛樹脂內的膨脹殘餘應力，及樹脂本身受到溫溼環境的影響，使得整體之彎曲強度均下降。

5-12 熱循環作用

燃料電池在使用時會產生副產物水和熱，其中熱會使燃料電池使用溫度增高，而在反覆啟動下，會造成熱循環變化。複合材料雙極板本身是由兩種以上材料構成，而材料間的熱膨脹系數的不同，造成複合材料雙極板易在熱循環的環境下易生成裂縫，降低其機械性質。本實驗所模擬的溫度變化為根據燃料電池使用溫度，設定為-40~125 °C 如圖 4-18 所示，循環週次定為 500 週。

5-12-1 石墨/酚醛樹脂添加奈米氧化鋅粉末經熱循環後彎曲強度

圖 5-29 所示為在固定石墨含量 75 wt%、短碳纖維含量 2 wt%，改變奈米氧化鋅粉末含量在經過熱循環 500 週次後，彎曲強度測試結果圖。由表 5-19 指出當添加 0.5、1、3、5 phr 奈米氧化鋅粉末，經熱循環 500 週次後之彎曲強度分別為 53.4、55.38、58.01、54.96 MPa。

在經過 500 週次的熱循環後，複合材料雙極板的彎曲強度明顯下降許多，且經過熱循環作用後由於材料裂縫成長的不確定性，造成複合材料的彎曲強度的變化相當大，整體而言彎曲強度下降約 10 %。

5-12-2 石墨/酚醛樹脂添加奈米氧化鈮/錫粉末經熱循環後彎曲強度

圖 5-30 所示為在固定石墨含量 75 wt%、短碳纖維含量 2 wt%，改變奈米氧化鈮/錫粉末含量在經過熱循環 500 週次後，彎曲強度測試結果圖。由表 5-20 指出當添加 0.5、1、3、5 phr 奈米氧化鈮/錫粉末，經熱循環 500 週次後之彎曲強度分別為 55.44、56.21、57.13、51.85 MPa。經熱循環過後彎曲強度明顯較未經熱循環效應降低，且 0.5 至 3 phr 間其彎曲強度僅提升約 3.05%，而當添加比例增至約 5 phr 時其彎曲強度下降較 3 phr 達 9.2%。

在本研究中主要添加酚醛、石墨、短碳纖維及不同比例的奈米氧化鈮/錫粉末，由於材料間的熱膨脹係數均不同，造成複合材料間易有裂縫生成，奈米氧化鈮/錫粉末雖能提升彎曲強度，但隨著奈米氧化鈮/錫粉末添加量增多，使奈米氧化鈮/錫粉末有團聚的現象產生，而在經熱循環後，熱膨脹係數相異反而降低複合材料雙極板的彎曲強度。

5-13 破壞斷面觀察

圖 5-31 至圖 5-34 分別為添加 75 wt% 石墨粉末、2 wt% 短碳纖維及 0、1、3、5 phr 奈米氧化鈮/錫粉末放大 100 倍之 FE-SEM 斷面圖。由此四張 FE-SEM 圖比較，可以觀測出在無添加奈米氧化鈮/錫粉末時，破壞斷面上的酚醛樹脂破壞裂痕的成長較一致，且表面呈現光滑的脆性破壞斷面。當我們添加奈米氧化鈮/錫粉末時，其破壞斷面上的酚醛樹脂破壞裂痕成長呈現相對的不規則，而表面粗糙度也呈現凹凸不平的破壞情形，推測是由於材料的破壞時裂縫成長受到奈米氧化鈮/錫粉末阻擋，使得裂縫成長較困難，有效加強機械性質。當添加

奈米氧化銦/錫粉末含量增大時，材料斷面會隨著添加含量的增加而使表面更加粗糙，Bernd[53]提出，添加奈米等級的粉末可以有效阻止裂縫成長，並且奈米粉末有較大的表面積及與樹脂有較佳的附著力，使得樹脂破壞面較粗糙，能有效加強機械強度。

圖 5-35 至圖 5-37 分別為添加 75 wt% 石墨粉末、2 wt% 短碳纖維及 0、3、5 phr 奈米氧化銦/錫粉末放大 5000 倍之 FE-SEM 斷面圖，由圖 5-35 和圖 5-36 比較可以更明顯觀測出無添加奈米氧化銦/錫粉末之裂縫成長較整齊，當加入 3 phr 之奈米氧化銦/錫粉末，可以有效阻止裂縫成長路徑，使得裂縫成長路徑較曲折，而破壞所需的能量加大，而加強材料的機械性質，但由圖 5-37 中可以觀測出當奈米氧化銦/錫添加至 5 phr 時，有微米等級之團聚現象產生，成為材料本身的缺陷，降低了其機械強度。

圖 5-38 及圖 5-39 分別為添加 75 wt% 石墨粉末、2 wt% 短碳纖維及 3、5 phr 奈米氧化銦/錫粉末放大 20000 倍之 FE-SEM 斷面圖。可以觀測出當添加 3 phr 及 5 phr 之奈米氧化銦/錫均有團聚的現象發生，但在 5 phr 時其團聚的現象相當明顯，且較添加 3 phr 時團聚直徑來的大出許多，再放大至 50000 倍來觀測如圖 5-40 及圖 5-41，更可觀察出當添加 3 phr 奈米氧化銦/錫粉末時，團聚範圍約 100 至 300nm，但添加至 5 phr 時其團聚加大至 1 至 3 μm ，而形成材料中的缺陷，降低材料機械性質。

圖 5-42 為添加 75 wt% 石墨粉末、2 wt% 短碳纖維及 0 phr 奈米氧化銦/錫粉末放大 500 倍之 SEM 斷面圖，由圖可以觀測出在被拉出的短碳纖維表面僅有些許的樹脂存在，大部份的短碳纖維表面呈現相當光滑，由此可以得知短碳纖維和樹脂間的附著力大小可以再加強，以增強添加短碳纖維補強複合材料雙極板的機械性質。石墨粉末和酚醛

樹脂之間的附著力不足，及其間存在的空孔也可以容易被發現，材料空孔增加，同時造成材料缺陷增多、吸溼率增大、機械強度減弱。

5-14 燃燒性質

A：L.O.I 氧指數測試

本研究利用塊狀模造成形法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，雙極板中間的流道則流通著氫氣和空氣（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，複合材料雙極的難燃性質可阻止燃料電池系統燃燒爆炸。

5-14-1 添加不同比例奈米氧化鋅粉末之難燃性質

表 5-21所示，固定時石墨含量在75wt%，改變奈米氧化鋅粉末含量0.5、1、3、5 phr，製成的高分子複合材料導電雙極板防火難燃測試，在U.L 測試中符合94 V-0標準要求（表4-3）。

以 L.O.I 測試及U.L 測試結果，即本研究中添加不同比例的導電添加物所製成的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的性質。

5-14-2 添加不同比例奈米氧化銻/錫粉末之難燃性質

表 5-22所示，固定時石墨含量在75 wt%，改變奈米氧化銻/錫粉末含量0.5、1、3、5 phr，製成的高分子複合材料導電雙極板防火難燃測試，在U.L 測試中符合94 V-0標準要求（表4-3）。

以 L.O.I 測試及 U.L 測試結果，即本研究中添加不同比例的導電添加物所製成的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的性質。