

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關於一種導電複合材料，更特別關於利用該種材料作為燃料電池雙極板之組成。

【先前技術】

請參照第 1 圖，質子交換膜燃料電池(proton exchange membrane fuel cell，以下簡稱 PEMFC)是由一質子交換膜 11 夾於兩塊觸媒層 13、雙極板 17 (bipolar plate)、集電板 18 (current collector)、與端板 19 (end plate) 間所組成。薄膜電極組 11 分隔之兩邊分屬陽極(氫氣或重組氣體)與陰極(氧氣或空氣)。陽極進行氧化反應，陰極進行還原反應，當陽極之氫氣接觸到與質子交換膜 11 相鄰之觸媒 13(一般為白金或白金合金)時，氫氣分子會解離成為氫離子及電子，其中電子會經由銜接陽極與陰極之電橋、與電橋串接之裝置 16，自陽極游往陰極，氫離子則直接自陽極穿越薄膜電極組 11 到達陰極，特別強調的是此薄膜電極組 11 為含濕性之薄膜，僅容許氫離子伴隨水分子穿越，而其他氣體分子均無法穿越。陰極端在觸媒的作用下，經由電橋到達之電子與氧結合成氧離子，與穿越質子交換膜 11 之氫離子合形成水分子，此即電化學氧化與還原反應。

應用電化學反應使 PEMFC 發電系統具有效率高、無污染、反應快等特性，並可藉由串聯提高電橋電壓或增加電極反應面積以提高電流量，特別是在源源不斷的氫氣及

氧氣(通常使用空氣)供給下，可持續提供電力供給裝置 16 的需求。在這樣的特點下，PEMFC 除了可作為小型系統電力，亦可設計成為大型電廠、分散式電力及可移動電力。

燃料電池之雙極板佔整體體積與重量之大部分，因此雙極板材料研究開發係燃料電池發展的重要指標。雙極板之作用包括：分配反應氣體至反應區域、分隔兩側之氫氣與氧氣等反應氣體、電能與熱能之傳導、以及固定薄膜電極組，由於雙極板處於燃料電池之反應區域，因此需具備耐化學腐蝕性與耐熱性質。此外，提升雙極板之體積使用率與降低其密度也是亟需研發的議題。整體而言，雙極板之基本需求為導電性、氣密性、耐化學腐蝕性、耐熱性、輕量化與薄件化、高機械強度、以及低表面粗糙度。在特殊需求上必須具有良好之加工性質。雙極板除了符合上述之規格需求，更重要的必須降低其成本，包含材料成本與製程成本，而且必須有量產化之技術。具有低廉價格且性質良好之雙極板元件，將使燃料電池更具有市場競爭力。

習知技藝之雙極板包括高緻密碳板、複合碳板與金屬板，而在 PEMFC 使用之雙極板，其材料多為高緻密石墨材料，除了材料成本昂貴外，流場溝槽之機械加工費亦是昂貴的支出。因此，為降低雙極板之成本，利用習知之複合材料技術配合燃料電池為主流趨勢。更改複合材料的配方與形成方式，配合壓模或射出成型技術，將可製造適用於燃料電池的雙極板。以習知之複合材料技術而言，材料多可使用已大量生產之化學品，原料成本便宜。再者，高緻

密碳板多製作成平板狀，必須經由機械加工才可使用，高分子複合材料可直接成型設計的流道與孔位，便降低大量的加工成本。此外，高緻密碳板為多孔性材質，必須經由後處理以填塞孔洞，而後處理之成本與量產化皆是其重大缺點，反之，利用複合材料技術製成之材料本身氣密性皆比碳版良好，更毋須填塞孔洞。整體而言，以高分子複合碳版配合量產製程為雙極板的最佳選擇。

中華民國專利公告號 399,348 揭露一種製作燃料電池雙極板之方法。混合導電材料、樹脂與親水劑，並在 250°C 至 500°C 之溫度範圍與約 500 psi 至 4000 psi 壓力範圍內，成型雙極板。其中樹脂包含熱塑型樹脂、熱固型樹脂，導電材料可為石墨粉、碳黑、碳纖維等等。

美國專利字號 6,436,315 揭露一種燃料電池複合材料雙極板，以改良之射出成型技術，射出樹脂與石墨粉末混合物成型為雙極板，並對於各式添加劑加以分類與定義。

美國專利字號 6,248,467 揭露一種燃料電池複合材料雙極板，利用乙烯基酯基樹脂(vinylester resin)與石墨粉末進行混合，其中石墨粉粒徑主要在 80 網目至 325 網目。

美國早期公開號 2005/0001352A1 揭露一種燃料電池複合材料雙極板，利用乙烯基酯基樹脂(vinyl ester resin)與石墨粉末進行混合，其中石墨粉粒徑主要在 10 網目至 80 網目。

由於陰極與陽極極板間需要夾入質子傳遞膜、氣體擴散層，觸媒層等多層結構，都會使極板承受極大之彎曲應

toluene)、苯二酸二烯丙酯單體(diallylphthalate monomer)、甲基丙烯酸甲酯(methylmethacrylate)、或丙烯腈單體(acrylic nitrile monomer)、或上述之組合。上述之乙烯基酯基樹脂以團聯共聚(block-copolymer)的方式修飾之橡膠可大幅提昇導電複合材料之機械強度。

上述之導電複合材料可視情況需要添加流變調節劑或脫模劑。流變調節劑一般係氧化鎂。合適之脫模劑可為氟素蠟、金屬皂(metal soap)、烴蠟(hydrocarbon wax)、聚乙烯(polyethylene)、醯胺蠟(amide wax)、脂肪酸(fatty acid)、脂肪醇(fatty alcohol)、或脂肪酯(fatty ester)。亦可視情況加入聚苯乙烯低收縮劑，以降低成形時收縮所造成的尺寸誤差。

本發明之成型方式如下，首先將溶劑(亦作為交聯劑)先行置入容器中，分別加入橡膠、乙烯基酯基樹脂、與自由基起始劑，視情況需要加入添加劑如流變調節劑與脫膜劑。接著將上述混合液置於高速攪拌器，以乳化型葉片攪拌 20 至 30 分鐘，攪拌時必須盡量密封反應容器以避免溶劑揮發。

將上述溶液與石墨粉、碳纖維，倒入模造混合物捏合機(BMC Kneader)，以強力型(Masticator)攪拌葉片捏合 30 至 40 分鐘。進行熱壓成型前，先行估計並秤妥上述混合物，之後將其置入模具之模穴之中。混合物置入熱壓模具必須先加熱至 140 至 190°C。置入混合物後，模具上下合模至壓模壓力達到 100 至 150kg/cm²，並且持續加壓 5

至 10 分鐘，使混合物硬化。模具以自動脫料裝置將壓模成品脫模，將模壓成品取出後置於 140 至 190°C 烘箱 24 小時，以確保混合物完全硬化。由於硬化後之成品其彎曲強度介於 4000-7000 psi，拉伸強度介於 3000-5000 psi，導電性介於 150-200 S/cm，以及耐蝕性、耐熱性、抗蝕性、氣密性等特質，因此適合作為電極材料，特別是質子交換膜燃料電池之雙極板。此電池之多孔雙極板具有燃氣化學反應效率高、電池發電功率大、電池之製造及設計成本低、及整體重量和體積小等各種優點，可應用於車輛、船、飛機等運輸工具之電力系統。

為了讓本發明之上述和其他目的、特徵、和優點能更明顯易懂，下文特舉數較佳實施例，並配合所附圖示，作詳細說明如下：

【較佳實施例】

實施例 1

以橡膠-乙烯基酯基樹脂接枝之共聚合物與石墨粉末捏合，形成之均勻模造混合物(BMC, bulk molding compound)，其中石墨粉含量約在 60 至 80 重量%。自由基起始劑為過氧苯甲酸-三丁酯(TBPB)，溶劑為苯乙烯，脫膜劑為氟素蠟(fluorine wax)。上述材料之選用原則除了適合雙極板之性質外，合理價格亦是考量因素；各種材料之比例如表一。

表一

材料	實施例 1	比較實施例 1	比較實施例 2
石墨粉	60%~80%	60%~80%	60%~80%
橡膠強化乙烯基酯基樹脂	12%~24%		
橡膠		6%~12%	
乙烯基酯基樹脂		6%~12%	12%~24%
苯乙烯單體	8%~16%	8%~16%	8%~16%
過氧苯甲酸-三丁酯 (TBPB)	1phr~3phr		1phr~3phr
氟素蠟	2phr~6phr		2phr~6phr

phr 係 Parts per Parts Hundred Resin 之縮寫。於表一中，Resin 指的是乙烯基酯基樹脂。舉例來說，100 份之乙烯基酯基樹脂對 1 份之氟素蠟，即為 1phr 之氟素蠟。

實施例 1 之製程方法如下：

a. 將溶劑先行置入容器中，分別加入橡膠強化乙烯基酯基樹脂（內含 40% 之苯乙烯單體）、自由基起始劑、與脫膜劑。

b. 將 a 混合之溶液置於高速攪拌器，以乳化型葉片攪拌 20 至 30 分鐘，攪拌時必須盡量密封反應容器以避免溶劑揮發。

c. 將上述溶液與石墨粉、碳纖維，倒入模造混合物捏合機（BMC Kneader），以強力型（Masticator）攪拌葉片

捏合 30 至 40 分鐘。

d. 在熱壓成型時，必須先行估計並秤妥混合物，將其置入模具之模穴之中。此步驟之前，熱壓模具必須先加熱至 140 至 190°C。

e. 將混合物置入後，模具上下合模至壓模壓力達到 100 至 150kg/cm²，並且持續加壓 5 至 10 分鐘，使混合物硬化。

g. 模具以自動脫料裝置將壓模成品脫模，將模壓成品取出後置於 140 至 190°C 烘箱 24 小時，以確保混合物完全硬化。

實施例 1 之複合材料其性質見表二。

比較實施例 1

比較實施例 1 為橡膠、乙烯基酯基樹脂之摻合物(blend)與石墨粉末捏合，形成之均勻模造混合物(BMC, bulk molding compound)，其中橡膠約佔 0.2 至 16 重量%，石墨粉含量約在 60 至 80 重量%。自由基起始劑為過氧苯甲酸-三丁酯(TBPB)，溶劑為苯乙烯。脫膜劑為氟素蠟(fluorine wax)，上述物質之選用原則同實施例 1。

比較實施例 1 之製程方法如下：

a. 將溶劑先行置入容器中，分別加入橡膠、乙烯基酯基樹脂、自由基起始劑與脫膜劑。

b. 將 a 混合之溶液置於高速攪拌器，以乳化型葉片攪拌 20 至 30 分鐘，攪拌時必須盡量密封反應容器以避免溶劑揮發。

c. 將上述溶液與石墨粉、碳纖維倒入模造混合物捏合

機 (BMC Kneader) ，以強力型 (Masticator) 攪拌葉片捏合 30 至 40 分鐘。

d. 在熱壓成型時，必須先行估計及秤妥混合物用量，將其置入模具之模穴之中。此步驟之前，熱壓模具必須先加熱至 140 至 190°C。

e. 將混合物置入後，模具上下合模至壓模壓力達到 100 至 150kg/cm²，並且持續加壓 5 至 10 分鐘，使混合物硬化。

f. 模具以自動脫料裝置將壓模成品脫模，將模壓成品取出後置於 140 至 190°C 烘箱 24 小時，以確保混合物完全硬化。

比較實施例 1 之複合材料其性質見表二。

比較實施例 2

比較實施例 2 為乙烯基酯基樹脂與石墨粉末捏合，形成之均勻模造混合物 (BMC, bulk molding compound)，其中乙烯基酯基樹脂約佔 20 至 50 重量%，石墨粉含量約在 80 至 40 重量分率。溶劑為苯乙烯。脫膜劑為氟素蠟 (fluorine wax)。上述物質之選用原則同實施例 1。

比較實施例 2 之製程方法如下：

a. 將溶劑先行置入容器中，分別加入乙烯基酯基樹脂、與脫膜劑。

b. 將 a 混合之溶液置於高速攪拌器，以乳化型葉片攪拌 20 至 30 分鐘，攪拌時必須盡量密封反應容器以避免溶劑揮發。

c. 將上述溶液與石墨粉、碳纖維倒入模造混合物捏合

機 (BMC Kneader) ，以強力型 (Masticator) 攪拌葉片捏合 30 至 40 分鐘。

d. 在熱壓成型時，必須先行估計及秤妥混合物用量，將其置入模具之模穴之中。此步驟之前，熱壓模具必須先加熱至 140 至 190°C。

e. 將混合物置入後，模具上下合模至壓模壓力達到 100 至 150kg/cm²，並且持續加壓 5 至 10 分鐘，使混合物硬化。

f. 模具以自動脫料裝置將壓模成品脫模，將模壓成品取出後置於 140 至 190°C 烘箱 24 小時，以確保混合物完全硬化。

比較實施例 2 之複合材料其性質見表二。

表二

表二	實施例 1	比較實施例 1	比較實施例 2
拉伸強度(psi)	3450	3230	3120
彎曲強度(psi)	6100	5200	4200
耐熱溫度(°C)	200	200	200
導電度(S/cm)	150	150	150
抗蝕性(μA/cm ²)	<1	<1	<1
比重	1.57	1.65	1.62
氣密性	佳	佳	佳

表二顯示本發明運用橡膠-乙炔基酯基樹脂之團聯共聚合物，無論在拉伸強度、耐熱溫度、導電度、抗蝕性、比重、氣密性等均可符合雙極板特性之要求。特別是在彎曲強度之特性上，實施例 1 較比較實施例 1(混摻)及比較實

施例 2(純乙烯基酯基樹脂)的強度分別高 100-200 psi。

雖然本發明已以較佳實施例揭露如上，然其並非用以限定本發明。任何熟習此技藝者，在不脫離本發明之精神和範圍內，當可作任意之更動與潤飾，因此本發明之保護範圍當視後附之申請專利範圍所界定者為準。

【圖式簡單說明】

第 1 圖係質子交換膜燃料電池之剖面圖。

【主要元件符號說明】

11~質子交換膜；

13~觸媒層；

15~擴散層；

16~裝置；

17~雙極板；

18~集電板；

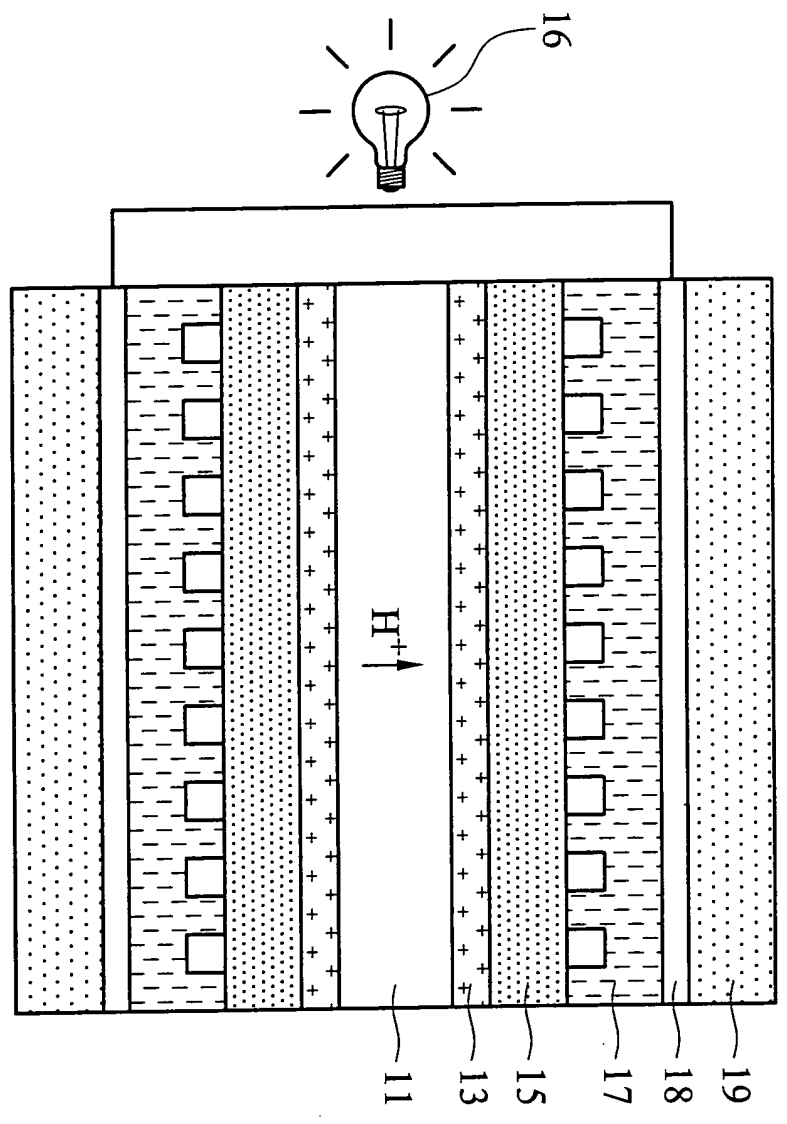
19~端板。

五、中文發明摘要：

本發明提供一種導電複合材料，其具備導電性、耐腐蝕性、氣密性、輕薄化、高機械強度、及表面低粗糙度之特點。其組成主要為橡膠，以耐蝕性佳且強度高之乙烯基酯基樹脂(vinyl ester resin)修飾。於模具中加熱硬化成形之產物可應用於燃料電池之雙極板，與電極薄膜(MEA)組成質子交換膜燃料電池(PEMFC)。

六、英文發明摘要：

The invention provides an electrically conductive composite having high conductivity, hermeticity, high mechanical strength, low surface roughness, light-weight and thin shape. The composite comprises a rubber modified with vinyl ester resin. After curing in mold, the composite may serve as a bipolar plate in a fuel cell. For example, the bipolar plate is combined with a membrane electrode assembly (MEA) to form a proton exchange membrane fuel cell (PEMFC).



第 1 圖

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

11~質子交換膜；

13~觸媒層；

15~擴散層；

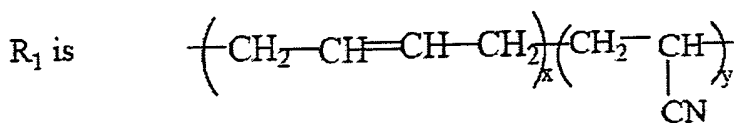
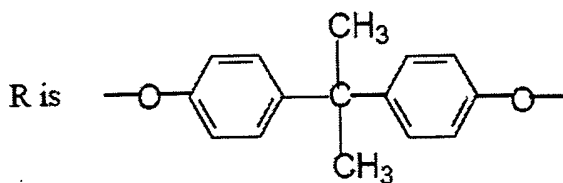
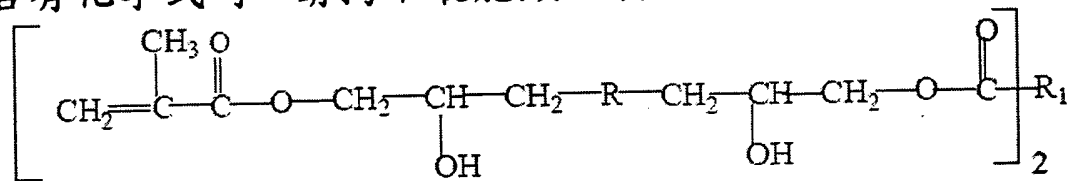
16~裝置；

17~雙極板；

18~集電板；

19~端板。

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



99年8月5日修(更)正

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：95109873

※申請日期：95.3.22

※IPC 分類：H01M 8/02

一、發明名稱：(中文/英文)

導電複合材料

Electrically conductive composite

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

財團法人工業技術研究院/

INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE

代表人：(中文/英文) 蔡清彥 / Ching-Yen Tsay

住居所或營業所地址：(中文/英文)

新竹縣竹東鎮中興路4段195號

No. 195, Sec. 4, Chung Hsing Rd., Chutung, Hsinchu

Taiwan, R. O. C.

國籍：(中文/英文) 中華民國 TW

三、發明人：(共 4 人)

姓名：(中文/英文)

1. 閻明宇 / YEN MIN-YU

2. 蘇健忠 / SU JIANN-JONG

3. 黃振東 / HWANG JEN-DONG

4. 顏貽乙 / YAN YI-YIE

國籍：(中文/英文)

1. 中華民國 TW

2. 中華民國 TW

3. 中華民國 TW

4. 中華民國 TW

力。然而習知專利所製成之複合石墨版都有彎曲強度不足之問題，如何增加彎曲強度將是一重要之課題。

【發明內容】

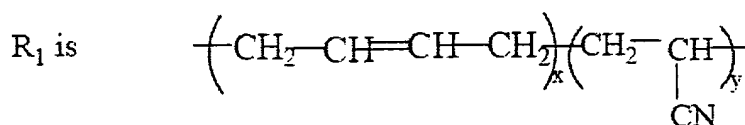
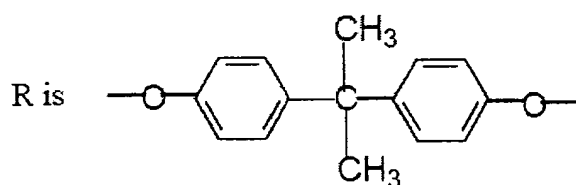
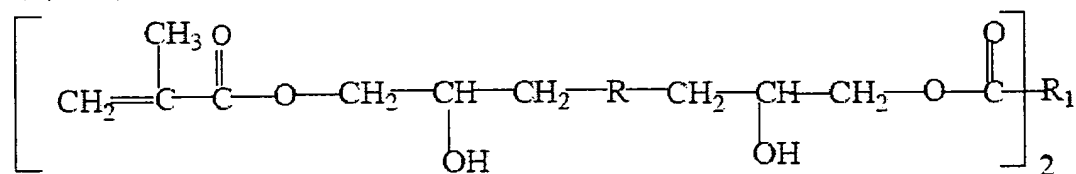
為解決習知技藝之導電複合材料其彎曲強度不足的問題，本發明提供一種導電複合材料，包括 20-40 重量%之團聯共聚物 (copolymer)、以及 60-80 重量%之導電填充物。其中團聯共聚物為橡膠-乙烯基酯基樹脂與苯乙烯單體之共聚合物。

【實施方式】

為提高雙極板之彎曲強度，本發明主要利用高比例之橡膠與乙烯基酯基樹脂進行團聯共聚合 (Block copolymer)，以形成橡膠強化樹脂。因此，本發明提供之導電複合材料包括 20-40 wt%之橡膠-乙烯基酯基樹脂團聯共聚物、以及 60-80 wt%之導電填充物，且橡膠之重量分率大於乙烯基酯基樹脂之重量分率。

合適之導電填充物可為石墨粉、碳纖維、碳黑、焦炭、奈米碳管、或上述之組合。團聯共聚物係由下列成份於自由基起始劑的存在下共聚合而成：50-70 莫耳%之橡膠、10-20 莫耳%之乙烯基酯基樹脂；以及 10-40 莫耳%之交聯劑。合適之橡膠如下述：聚丁二烯、天然橡膠、聚異丙烯、苯乙烯-丁二烯橡膠、丁腈橡膠、乙烯丙烯橡膠、聚氯丁二烯、聚氯乙烯、矽氧烷聚合物、氟化橡膠、或上述之組合。本發明使用之橡膠其重量分子量介於 1000-10000g/mol，較

佳介於 4500-5500g/mol。乙烯基酯基樹脂一般為環氧樹脂與乙烯基酯基化合物反應後之產物。上述之乙烯基酯基樹脂之官能基可為雙酚 A 系環氧基甲基丙烯酸酯 (bisphenol-A epoxy-methacrylate)、雙酚 A 系環氧基丙烯酸酯 (bisphenol-A epoxy-acrylate)、四溴雙酚 A 系環氧基甲基丙烯酸酯 (tetrabromo bisphenol-A epoxy-methacrylate)、酚醛基環氧基甲基丙烯酸酯 (phenol-novolac epoxy-methacrylate)、或酚醛基環氧基丙烯酸酯 (phenol-novolac epoxy-acrylate)，其中又以雙酚 A 系乙烯基樹脂與丁腈橡膠之共聚物較佳，其結構如下式：



自由基起始劑一般為過氧苯甲酸第三丁基酯或過氧苯甲酸。常見之交聯劑為苯乙烯單體，其亦可作為溶劑之用，如 α-甲基苯乙烯單體 (alpha methyl styrene monomer)、氯化苯乙烯單體 (chloro-styrene monomer)、雙乙烯基苯 (divinyl benzene)、乙烯基甲苯 (vinyl toluene)、雙乙烯基甲苯 (divinyl

十、申請專利範圍：

1. 一種導電複合材料，包括：
20-40 重量%之團聯共聚物；以及
60-80 重量%之導電填充物；

其中該團聯共聚物為橡膠-乙烯基酯基樹脂之共聚物，且橡膠之重量分率大於乙烯基酯基樹脂之重量分率。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之導電複合材料，其中該導電填充物包括石墨粉、碳纖維、碳黑、焦炭、奈米碳管、或上述之組合。

3. 如申請專利範圍第 1 項所述之導電複合材料，其中該團聯共聚物係由下列成份在一自由基起始劑的存在下共聚而成：

- 1-50 重量%之橡膠；
10-60 重量%之乙烯基酯基樹脂；以及
10-40 重量%之交聯劑。

4. 如申請專利範圍第 3 項所述之導電複合材料。其中該自由基起始劑包括過氧苯甲酸第三丁基酯或過氧苯甲酸。

5. 如申請專利範圍第 3 項所述之導電複合材料，其中該橡膠包括聚丁二烯、天然橡膠、聚異丙烯、苯乙烯-丁二烯橡膠、丁基橡膠、腈類橡膠、乙烯丙烯橡膠、聚氯丁二烯、聚氯乙烯、矽氧烷聚合物、氟化橡膠、或上述之組合。

6. 如申請專利範圍第 5 項所述之導電複合材料，其中該橡膠之重量分子量介於 1000-10000 g/mol。

7.如申請專利範圍第 6 項所述之導電複合材料，其中該橡膠之重量分子量介於 4500-5500 g/mol。

8.如申請專利範圍第 3 項所述之導電複合材料，其中該乙烯基酯基樹脂之官能基包括雙酚 A 系環氧基甲基丙烯酸酯、雙酚 A 系環氧基丙烯酸酯、四溴雙酚 A 系環氧基甲基丙烯酸酯、酚醛基環氧基甲基丙烯酸酯、或酚醛基環氧基丙烯酸酯。

9.如申請專利範圍第 3 項所述之導電複合材料，其中該交聯劑為乙烯單體，包括 α -甲基苯乙烯單體、氯化苯乙烯單體、雙乙烯基苯、乙烯基甲苯、雙乙烯基甲苯、苯二酸二烯丙酯單體、甲基丙烯酸甲酯、丙烯腈單體、或上述之組合。

10.如申請專利範圍第 1 項所述之導電複合材料，更包括流變調節劑或脫模劑。

11.如申請專利範圍第 10 項所述之導電複合材料，其中該流變調節劑包括氧化鎂。

12.如申請專利範圍第 10 項所述之導電複合材料，其中該脫模劑包括氟素蠟、金屬皂、煙蠟、聚乙烯、醯胺蠟、脂肪酸、脂肪醇、或脂肪酯。

13.如申請專利範圍第 1 項所述之導電複合材料，其彎曲強度介於 4000-7000 psi。

14.如申請專利範圍第 1 項所述之導電複合材料，其拉伸強度介於 3000-5000 psi。

15.如申請專利範圍第 1 項所述之導電複合材料，其導

電性介於 150-200 S/cm。

16.如申請專利範圍第 1 項所述之導電複合材料，其作為一電極。

17.如申請專利範圍第 16 項所述之導電複合材料，其中該電極係一質子交換膜燃料電池之雙極板。