

Szénalapú töltőanyagokat tartalmazó polipropilén bipoláris lemezek üzemanyagcellához: kompromisszum a vezetőképesség és a feldolgozhatóság között

Király Anett¹; Ronkay Ferenc¹ Polimertechnika Tanszék, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, 1111 Budapest, Műegyetem rkp. 3.

*Tárgyszavak: grafit; korom; elektromos vezetőképesség; polipropilén;
bipoláris lemez; üzemanyagcella.*

Összefoglalás

Különböző összetételű korom és hibrid korom/grafit töltésű vezető polipropilén lemezeket állítottunk elő és a töltőanyag hatását vizsgáltuk a folyóképességre, valamint az elektromos vezetőképességre. Az optikai mikroszkópos vizsgálatok bizonyították, hogy a koromtartalom nem csak közvetlenül, hanem közvetett úton is hat a hibrid anyagok elektromos vezetési tulajdonságaira és viszkozitására, mivel jelentős hatást gyakorol a grafit eloszlására, így a töltőanyag-tartalom növelésével a feldolgozhatóság és a vezetőképesség ellentétesen változik.

Bevezetés

Napjainkban egyre fontosabb szerep jut a környezetvédelemnek, mind a globális felmelegedés elleni küzdelem, mind a fenntartható fejlődés kapcsán. A kutatók részéről vita övezi az éghajlati változások kérdését, nem bizonyított ugyanis, hogy a jelenleg mennyiben természetes és mennyiben az ember által okozott folyamatok eredménye. Bármilyen álláspont lesz is elfogadott a jövőben, jelen állás szerint az ENSZ Éghajlat-változási Kormányközi Testülete (IPCC) főként az ipari forradalom hatásaként megélénkült nehézipar által és a gépjárművek által kibocsátott üvegházhatású gázokat teszi felelőssé a klímaváltozásban.

A környezetvédelmi szempontokat figyelembe véve kedvelt és ígéretes terület az üzemanyagcellák fejlesztése, amelyeknek több típusa is létezik (*1. táblázat*), de a legígéretesebb fejlesztési iránynak a PEM (protonáteresztő membrános, proton exchange membrane) cellák tűnnek.

A bipoláris lemez az üzemanyagcella egyik legfontosabb eleme, hiszen amellet, hogy megteremti a kapcsolatot az egyes cellák között, így biztosítva a kívánt feszültséget, ellátja hidrogénnel az anódot és oxigénnel a katódot, miközben elválasztja egy-

mástól a két gázt. Emellett biztosítja az elektronok áramlását az anódtól a katódig, míg a membránoktól elvezeti a keletkező elektromos áramot, tulajdonképpen meghatározza a berendezés élettartamát is [1, 2]. Ahhoz, hogy a lemezek feladataikat teljes körűen el tudják látni meg kell felelniük bizonyos követelményeknek, ami elsősorban a jó vezetőképesség és feldolgozhatóság [3].

1. táblázat

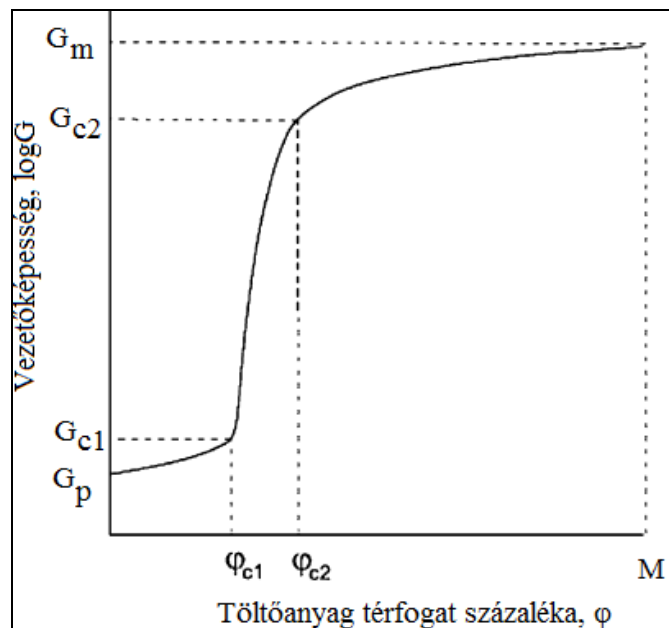
Az üzemanyagcellák fajtái

Üzemanyagcella típusa	Elektrolit	Működési hőmérséklet [°C]	Elektromos hatásfok [%]	Üzemanyag	Felhasználási terület
AFC alkáli elektrolitos cella	30%-os kálium-hidroxid oldat, gél	80	elméleti: 70, gyakorlati: 62	tiszta H ₂ , O ₂	járműipar, hadiipar
PEMFC membrános cella	protonáteresztő membrán	80	elméleti: 68, gyakorlati: 50	tiszta H ₂ , O ₂ , levegő	blokkfűtő erőmű, járműipar, hadiipar
DMFC direkt metanol membrán	protonáteresztő membrán	80–130	elméleti: 30, gyakorlati: 26	metanol, O ₂ , levegő	mobiltelefon, laptop áramforrása
PAFC foszfor-savas cella	tömény foszfor-sav	200	elméleti: 65, gyakorlati: 60	tiszta H ₂ , O ₂ , levegő	blokkfűtő erőmű, áramforrás
MCFC alkáli-karbonátsó cella	lítium-karbonát, kálium-karbonát	650	elméleti: 65, gyakorlati: 62	H ₂ , földgáz, széngáz, biogáz, levegő, O ₂	gőzturbinás, kétlépcsős blokkfűtő erőmű, áramforrás
SOFC oxidkerámia cella	ittrium-cirkon, oxidkerámia	800–1000	elméleti: 65, gyakorlati: 62	H ₂ , földgáz, széngáz, biogáz, levegő, O ₂	gőzturbinás, kétlépcsős blokkfűtő erőmű, áramforrás

A bipoláris lemezek jelenleg a cella össztömegének 80%-át teszik ki, mindemellett a költségek 60%-áért felelősek. A költségmodellek becslése szerint a kompozit bipoláris lemezek mindössze 15–29%-át tennék ki az üzemanyagcella összköltségének jelentős tömegcsökkenés mellett [4]. A tömeg- és ezáltal költségcsökkenést kétféleképpen lehet elérni: anyag- és gyártástechnológia fejlesztéssel, jelen munkában azonban az anyagfejlesztési lehetőségekkel foglalkozunk. A vezetőképesség emeléséhez elsősorban természetes és mesterséges grafitot, kormot, szénszálat és szénnanocsöveket alkalmaznak. A lemezek mátrixaként termoplasztikus [PP – polipropilén, PET – poli(etilén-tereftalát), PVDF – poli(vinilidén-fluorid), PPS – poli(fenilén-szulfid)] és hőre keményedő polimert (epoxigyanta, fenolgyanta, vinilészter gyanta) is használnak [5, 6].

A polimer vezetőképessége akkor nő meg jelentősen, amikor az adagolt töltőanyag vezető hálózatot képez a mátrixban, ezt a folyamatot perkolációnak nevezzük, és a perkolációs elmélettel lehet magyarázni. A folyamatot az

1. **ábra** mutatja; a perkolációs küszöb alatt az anyag szigetelőként viselkedik (φ_{c1}/G_{c1}), majd a kritikus pontot átlépve végtelen vezető hálózat alakul ki a mátrixban, így az anyag vezetővé válik. A vezetőképesség maximális értéke (G_M) az elméleti száz százalékos töltöttségnél alakul ki (M). A perkolációs küszöb és a maximális érték között a vezetőképesség nő, legnagyobb mértékben a c_1 és c_2 pont közti szakaszban ($\varphi_{c1} < \varphi < \varphi_{c2}$) [6]. A cél az, hogy a meredeken felfutó szakasz felső régióiba hozzuk a polimert, azonban ezt nehéz megvalósítani, habár a perkolációs küszöb a megfelelő töltőanyag kiválasztásával viszonylag könnyen átléphető [7, 8].



1. ábra Az anyag vezetőképessége a töltőanyag térfogatarányának függvényében [6]

A szénelapú töltőanyagok és a mátrixanyag elegyedése függ a polimer polárosságától, molekulatömegétől, kristályossági fokától, folyóképességétől és a reaktív csoportok jelenlététől, valamint a mátrix és a töltőanyag közti felületi feszültségbeli különbségtől [6, 8-11].

A vezetőképesség emelésére használt, legelterjedtebb töltőanyag a grafit. A grafit vezetőképessége több jellemző függvénye; függ az anyag kristályosságától, fajlagos felületétől, szemcseméretétől és a szemcsék alakjától, illetve attól is, hogy mesterséges vagy természetes eredetű-e. A természetes grafit vezetőképessége nagyobb lehet a szintetikus változaténál, mivel a kristályossági foka általában nagyobb a származási helyétől függően [8, 9].

A grafit szemcsék alakjának hatására vonatkozó kísérletek eredményeképpen a lemezes grafit használatával nagyobb vezetőképességet lehetett elérni, mint a gömbszerű

szemcséket tartalmazó termék esetében, azonban a gömbszerű anyaggal nagyobb töltöttségi fokot és jobb feldolgozhatóságot lehet produkálni, mivel a fajlagos felülete kisebb, mint a lemezes anyagé. A feldolgozhatóságra szintén jelentős hatással van a grafit aránya a kompozitban; minél kisebb a mátrixanyag aránya, annál kevésbé képes nedvesíteni a töltőanyagot, ami a vezetőképesség csökkenéséhez és az anyag széteséséhez vezet. A telítés grafit használata esetén hőre lágyuló műanyag mátrixnál körülbelül 70–85 m%-nál következik be [12, 13].

A korom nagyobb fajlagos felülete miatt kisebb arányban adagolható a mátrixanyaghoz, hiszen kisebb koncentráció esetén is fellép a grafit esetében említett vezetőképesség és nedvesítés csökkenés. A telítési koromtartalom nagyon eltérő lehet attól függően, hogy mekkora fajlagos felületű anyagot használunk. F. Mighri és társainak kísérletei alapján az egyre nagyobb fajlagos felületű kormok egyre kisebb tömegszázalékban keverhetők a mátrixhoz, mivel az egyre kevésbé képes nedvesíteni a töltőanyagot [14]. Általában elmondható, hogy a nagyobb fajlagos felületű kormok kisebb tömegszázalékú adagolása is elegendő a perkolációs küszöb eléréséhez [15].

A grafit és korom külön-külön történő felhasználásával nem lehet jelentős vezetőképesség-növekedést elérni. Hibrid anyagok alkalmazásával nagyobb mértékben csökkenthető a kompozitok ellenállása. A hibrid rendszerekben jelentős mennyiségű, 40–75 m% grafit található, míg koromból 3–20 m%-ot használnak. A hibrid rendszerek előnye az, hogy a kisebb méretű koromszemcsék képesek kitölteni a nagyobb grafit-szemcsék közötti „üregeket”, így folytonos vezetőhálózat alakul ki a kompozitban (nagyobb vezetőképesség-értékek érhetők el), illetve kisebb töltöttségi arány esetén is elérhető a perkolációs küszöb [6, 16].

A PP gyárthatósági és költségoldalról igazán ígéretes mátrixanyag, de főlánc nem tartalmaz poláris csoportokat, így nehéz megfelelő adhéziót biztosítani a töltőanyag és a mátrix között. A poláris csoportok hiánya miatt általában nagy felületi feszültségbeli különbség alakul ki a PP és a töltőanyag között, ennek eredményeképpen viszont a töltőanyag csak nagyobb koncentráció mellett telíti a mátrixot, és kisebb koncentrációnál is elérhető a perkolációs küszöb [15, 17].

Jelen tanulmány célja, hogy bemutassa a vezetőképesség és a feldolgozhatóság közötti összefüggéseket és kompromisszumokat.

Felhasznált anyagok és alkalmazott mérések

Anyagok

A kísérletekhez *Tipplen H949A* polipropilén mátrixanyagot (TVK, Magyarország) használtunk, MFR= 45 g/10 perc.

A vezetőképességének emeléséhez használt grafitpor (**Carbosint Kft.**, Magyarország) kristályos természetes grafit volt, amelynek fajlagos felülete 6 m²/g, míg átlagos szemcsemérete 20 μm volt. A felhasznált korom, a *Ketjenblack EC-600JD* (CB1400) 1400 m²/g fajlagos felülettel rendelkezik és az **AkzoNobel** cég terméke.

A felhasznált anyagok sűrűségét a 2. táblázat foglalja össze.

A felhasznált anyagok sűrűsége

	PP	Grafit	CB1400
Sűrűség [g/cm ³]	0,89	2,12	1,77

A különböző anyagösszetételeket **Brabender Plastograph** gyúrókamrával kevertük össze 230°C-on, 20 1/perces fordulatszámmal 15 percig. Az ömledékkeveréssel homogenizált anyagokból **Collin P 200E** présen 2 mm vastag lapokat préseltünk 230°C-on, 150 bar nyomáson.

A PP mátrixba a következő összetétellel adagoltunk töltőanyagokat: 0 m% grafit + 3, 6, 9, 12 és 15 m% korom; 40 m% grafit + 3, 6, 9, 12 m% korom és 60 m% grafit + 3, 6, 9, 12 m% korom.

Alkalmazott mérések

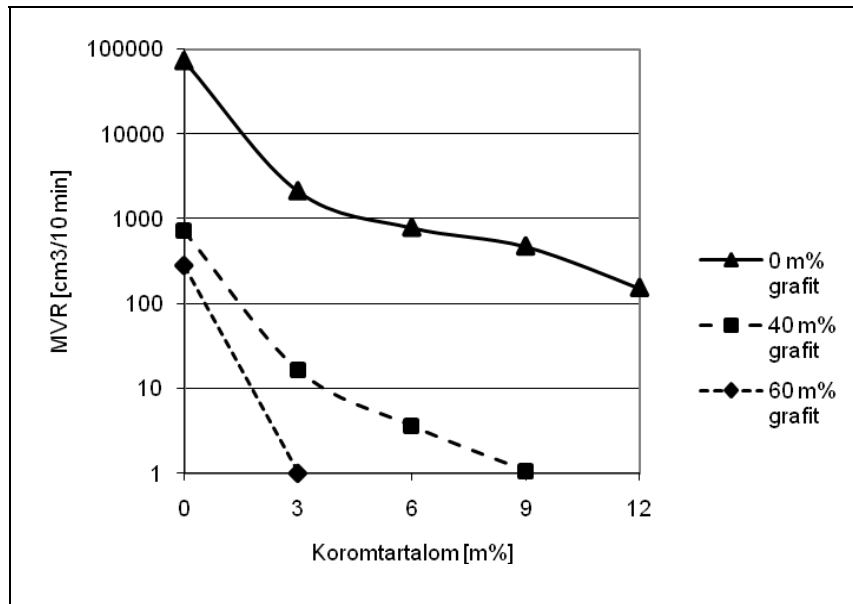
A vezetőképességet négyponos ellenállásmérés segítségével határoztuk meg, egy **Agilent 4333B** típusú milliohmmérő berendezés segítségével.

A folyóképesség MFI vizsgálatát **CEAST 7027.000** típusú kapilláris plasztométerrel végeztük 230°C hőmérsékleten, 21,6 kg terheléssel. A mérések során a térfogatra vonatkoztatott MVR (melt volume flow rate) értékeket határoztuk meg.

A mikroszkópi vizsgálatokhoz **Olympus PMG3** típusú mikroszkópot használtunk, a kiértékelést **analySIS Steel Factory 5.0** szoftverrel végeztük. Ez utóbbinál nem tudom biztosan, hogy melyik a cégnév, és melyik a szoftver típusjelzése?!

Eredmények*Folyóképesség-vizsgálatok*

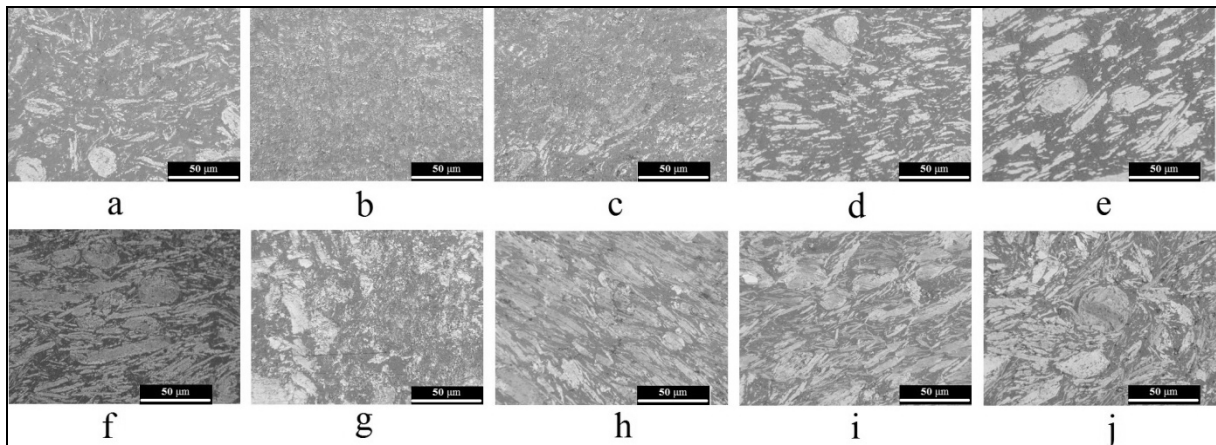
A 2. ábra az MVR érték változását mutatja a koromtartalom függvényében, a csak **CB1400** töltőanyagot tartalmazó és a hibrid töltésű PP esetében. Megfigyelhető, hogy mind a grafit-, mind a koromtartalom jelentősen, több nagyságrenddel csökkenti a PP folyóképességét. A koromtartalom növelésével párhuzamosan a folyóképesség csökkenése nem egyenletes, a legnagyobb változás mindhárom esetben a koromtartalom nélküli anyag kismértékű koromtöltése során következett be. A további koromtöltés hatására a folyóképesség csökkenése a 0 m% grafit és 40 m% grafit esetében közel exponenciális (az ábrán egyenes). Az 1 cm³/10 min alatti MVR érték a beállított paraméterekkel nem volt mérhető, ezt a határt a 40 m% grafit tartalmú keverékek 9 m% koromtartalomnál, a 60 m% grafit tartalmú keverékek pedig 3 m% koromtartalomnál érték el.



2. ábra Hibrid anyag folyóképességének változása a koromtartalom függvényében

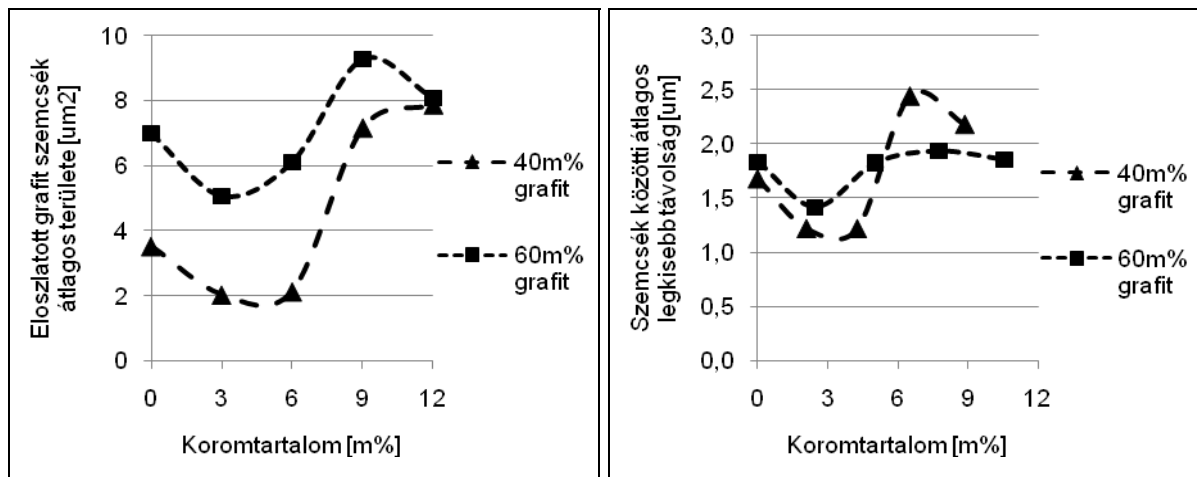
3.2. Optikai mikroszkópos vizsgálatok

Az optikai mikroszkópos vizsgálatok segítségével összehasonlítottuk a grafit eloszlását a PP mátrixban különböző koromtartalmú összetételeknél (3. ábra). Megfigyelhető, hogy mind a 40 m%, mind a 60 m% grafit tartalmú anyag esetben már kis mennyiségű koromtartalom hatására is sokkal finomabbá válik a grafit eloszlása (3/b; 3/g ábra). A koromtartalom további növelése esetében a grafit szemcsék ismét növekvő méretű agglomerátumokká állnak össze (3/c-e és 3/h-j ábra).



3. ábra Optikai mikroszkópos felvételek a grafit tartalom eloszlásának változásáról különböző koromtartalom esetén (a: 40m% G – 0m% CB1400; b: 40m% G – 3m% CB1400; c: 40m% G – 6m% CB1400; d: 40m% G – 9m% CB1400; e: 40m% G – 12m% CB1400; f: 60m% G – 0m% CB1400; g: 60m% G – 3m% CB1400; h: 60m% G – 6m% CB1400; i: 60m% G – 9m% CB1400; j: 60m% G – 12m% CB1400)

A felvételek kiértékelés során meghatároztuk az elosztatott grafit szemcsék átlagos területét, amely a diszperzió finomságára utal. A 4/a ábra mutatja, hogy mind a 40 m% grafit, mind 60 m% grafit esetében kismértékű (6 m% alatti) koromtöltés mellett csökken az elosztatott grafit szemcsék átlagos területe, majd nagyobb töltöttségi foknál növekedés figyelhető meg. A nagyobb (60 m%) grafit tartalom minden koromtöltési aránynál nagyobb területű grafit szemcséket eredményez, mint a kisebb (40 m%) grafit tartalom.



a)

b)

4. ábra a) Az elosztatott grafit szemcsék átlagos méretének változása a koromtartalom függvényében; b) Az elosztatott grafit szemcsék egymástól való átlagos legkisebb távolságának változása a koromtartalom függvényében

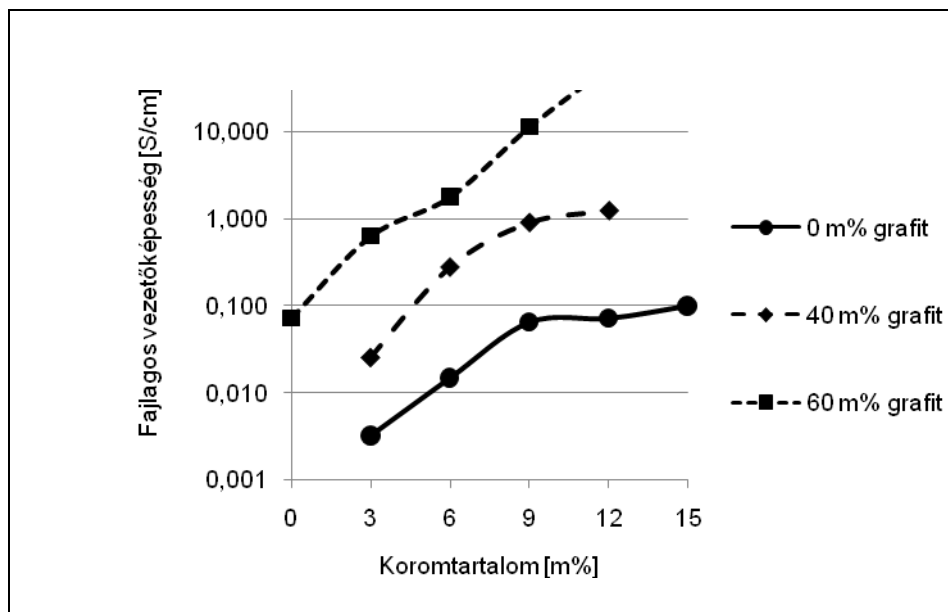
A kiértékelő szoftver segítségével az összes grafit szemcsénél vizsgáltuk azt a távolságot, amely az egymás közvetlen szomszédságában lévő szemcsék között mérhető, ezen mért adatok átlagának változását mutatja a 4/b ábra. 40 m% grafit tartalom, illetve 3 m% és 6 m% koromtöltés esetében az 1,7 µm átlagos távolság lecsökken 1,2 µm-re, majd 9 m% és 12 m% esetében jelentősen növekszik mintegy 2,3 µm-re. 60 m% grafit tartalom esetében kis koromtöltésnél szintén csökkenés figyelhető meg 8 µm-ről 1,4 µm-re, majd 6 m% koromtöltéstől az érték visszaáll 1,8–1,9 µm-re, ám további növekedés nem mérhető.

A grafit eloszlásának változása feltételezhetően a koromtöltés miatt fellépő különböző mértékű viszkozitáscsökkenéssel magyarázható, ami a belső keverőben megváltozott nyírési viszonyokat eredményezte.

Vezetőképesség-vizsgálatok

Az 5. ábra a hibrid anyagok fajlagos vezetőképességét mutatja a koromtartalom függvényében. Látható, hogy a hibrid töltésű anyagok vezetőképessége sokkal maga-

sabb a csak egyféle töltőanyagot tartalmazó anyagokénál. Hasonló grafit tartalom mellett az emelkedő korom tartalommal párhuzamosan növekvő vezetőképesség mérhető. Ez a növekedés 0 m% grafit esetében 9 m% korom tartalomtól, és 40 m% grafit esetében is 9 m% korom tartalomtól kisebb mértékű. Ennek egyik feltételezhető oka az, hogy a grafit tartalom is hat a korom eloszlására, és a grafit tartalom hatására kialakuló egyenletesebben eloszlott struktúra jobb vezetőképességet biztosít. A másik ok a grafit szemcsék egymástól való távolsága, amely 40 m% grafit tartalmú anyagnál nagyobb korom töltésnél megnövekszik. 60 m% grafit tartalmú anyagnál azonban a grafit szemcsék távolsága magasabb korom tartalomnál sem változik szignifikánsan, így a vezetőképesség a korom töltés hatására az előző esethez képest nagyobb mértékben növekszik.



5. ábra Hibrid anyagok fajlagos vezetőképességének változása a korom tartalom függvényében

Összefoglalás

A cikkben a grafit- és a korom töltés PP mátrixra gyakorolt hatásait vizsgáltuk. A kétféle töltőanyag hibrid alkalmazása nagymértékben csökkentette a PP folyóképességét, míg az elektromos vezetőképesség növelésében a kétféle töltőanyag szinergikus hatást gyakorolt egymásra: magasabb grafit tartalom mellett a korom arányának emelése jobban növelte a vezetőképességet.

Optikai mikroszkópos vizsgálatokkal kimutattuk, hogy hibrid grafit/korom töltésű PP mátrixban a korom tartalom hatással van a grafit szemcsék eloszlására: a kétféle töltőanyagot tartalmazó hibridanyagokban az eloszlott grafit szemcsék mérete és a szemcsék közötti átlagos távolság csökken. Magasabb korom töltésnél azonban a gra-

fitszemcsék növekvő méretű aggregátumokká állnak vissza, ami növeli a vezető hálózat méretét, így a vezetőképességet.

A vezetőképesség és folyóképesség összehasonlításakor megállapítottuk, hogy a kompozitlemezek vezetőképességének növekedése a folyóképesség csökkenését eredményezi. Tehát a két mennyiség között kompromisszumos kapcsolat van: minél jobb az anyag vezetőképessége, a feldolgozása annál problémásabb, s egy szint után hagyományos extrúziós és fröccsöntési technológiákkal feldolgozhatatlan lesz.

Köszönetnyilvánítás

A munka szakmai tartalma kapcsolódik a "Minőségorientált, összehangolt oktatási és K+F+I stratégia, valamint működési modell kidolgozása a Műegyetemen" c. projekt szakmai célkitűzéseinek megvalósításához. A projekt megvalósítását az ÚMFT TAMOP-4.2.1/B-09/1/KMR-2010-0002 programja támogatja.

Irodalomjegyzék

1. Cunningham B.D., Baird D.G.: Development of bipolar plates for fuel cells from graphite filled wet-lay material and a compatible thermoplastic laminate skin layer, *Journal of Power Sources*, 168, 2007, 418-425.
2. Dhakate S.R., Mathur R.B., Kakati B.K., Dhami T.L.: Properties of graphite-composite bipolar plate prepared by compression molding technique for PEM fuel cell, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, 2007, 4537-4543.
3. Heinzl A., Mahlendorf F., Niemzig O., Kreuz C.: Injection moulded low cost bipolar plates for PEM fuel cells, *Journal of Power Sources*, 131, 2004, 35-40.
4. Min-Chien H., Shu-Hang L., Ming-Yu Y., Ay S., I-Ting W., Min-Hsuan H., Shuo-Jen L., Chih-Chun T., Chen-Chi M. M.: Effect of graphite sizes and carbon nanotubes content on flowability of bulk-molding compound and formability of the composite bipolar plate, *Journal of Power Sources*, 195, 2010, 5645-5650.
5. Müller A., Kauranen P., von Ganski A., Hell B.: Injection moulding of graphite composite bipolar plates, *Journal of Power Sources*, 154, 2006, 467-471.
6. Antunes R. A., de Oliveira M. C. L., Ett G., Ett, V.: Carbon materials in composite bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel cells: A review of the main challenges to improve electrical performance, *Journal of Power Sources*, 196, 2011, 2945-2961.
7. Stauffer D., Aharony A.: *Introduction to Percolation Theory*, Taylor & Francis, London, 1994
8. Kara S., Arda E., Dolastir F., Pekcan Ö.: Electrical and optical percolations of polystyrene latex-multiwalled carbon nanotube composites, *Journal of Colloid and Interface Science*, 344, 2010, 395-401.
9. Derieth T., Bandlamudi G., Beckaus P., Kreuz C., Mahlendorf F., Heinzl A.: Development of highly filled graphite compounds as bipolar plate materials for low and high temperature PEM fuel cells, *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 11, 2008, 21-29.
10. P. Roura, J. Fort: Local thermodynamic derivation of Young's equation, *Journal of Colloid and Interface Science*, 272, 2004, 420-429.
11. Shu-Hang Liao, Chuan-Yu Yen, Cheng-Chih Weng, Yu-Feng Lin, Chen-Chi M. Ma, Ching-Hung Yang, Ming-Chi Tsai, Ming-Yu Yen, Min-Chien Hsiao, Shuo-Jen Lee, Xiao-

- Feng Xie, Yi-Hsiu Hsiao: Preparation and properties of carbon nanotube/polypropylene nanocomposite bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel cells, *Journal of Power Sources*, 185(2) 2008, 1225-1232.
12. Chunhui S., Mu P., Runzhang Y.: The effect of particle size gradation of conductive fillers on the conductivity and the flexural strength of composite bipolar plate, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 2008, 1035-1039.
 13. Maheshwari P. H., Mathur R. B., Dhami T. L.: Fabrication of high strength and a low weight composite bipolar plate for fuel cell applications, *Journal of Power Sources*, 173, 2007, 394-403.
 14. Mighri F., Huneault M. A., Champagne M. F.: Electrically conductive thermoplastic blend for injection and compression molding of bipolar plates in the fuel cell application, *Polymer Engineering and Science*, 44, 2004, 1755-1765.
 15. Narkis M., Lidor G., Vaxman A., Zuri L.: New injection moldable electrostatic dissipative (ESD) composites based on very low carbon black loadings, *Journal of Electrostatics*, 47, 1999, 201-214.
 16. Lee J. H., Jang Y. K., Hong C. E., Kim N. H., Li P., Lee H. K.: Effect of carbon fillers on properties of polymer composite bipolar plates of fuel cells, *Journal of Power Sources*, 193, 2009, 523-529.
 17. Dweiri R., Sahari J.: Electrical properties of carbon-based polypropylene composites for bipolar plates in polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFC), *Journal of Power Sources*, 171, 2007, 424-432.