

聚芳双硫醚/膨胀石墨/碳纤维纳米复合材料双极板的研制

宋丽娜¹ 邹颖楠² 孟跃中³

(1. 广东工业大学材料与能源学院, 广州 510006; 2. 广东食品药品职业学院化妆品科学系, 广州 510520;

3. 中山大学理工学院, 广州 510275)

摘要 以环状芳香双硫醚低聚物(COBDS)、膨胀石墨(EG)及碳纤维(CF)为原料, 通过原位开环聚合制备出纳米复合材料双极板, 并研究了这种复合材料的密度、电导率、弯曲强度、微观形态等特性。结果表明, 这种纳米复合材料双极板具有密度小、导电性良好、弯曲强度较高以及气密性良好等优点。

关键词 开环聚合 聚芳双硫醚 纳米复合材料 双极板

质子交换膜燃料电池是国际能源领域的研究热点之一^[1]。燃料电池中最主要的元件是双极板, 其费用要占质子交换膜燃料电池成本的 60% ~ 70%^[2]。石墨无孔双极板虽然具有较高的电导率(680 S/cm)和良好的耐腐蚀性能, 但昂贵的加工费用限制了其广泛应用。此外, 金属材料双极板因耐腐蚀性较差也使其应用受到限制。而制备复合材料双极板所用的导电填料为天然石墨, 必须添加 90% 以上的天然石墨才能达到双极板的电导率要求, 这势必使双极板的密度增大。笔者采用一种新的环状芳香双硫醚低聚物(COBDS)、可膨胀石墨(EG)及碳纤维(CF)为起始材料, 通过原位开环聚合的方法制备双极板。这种 COBDS 能在不加入任何催化剂而只需加热到一定温度的情况下进行自由基开环聚合反应, 制得的聚芳双硫醚(POBDS)具有良好的耐老化性、优异的粘结性能(对金属、木材、玻璃、混凝土等), 以及良好的耐溶剂性等^[3]。而且 POBDS 具有可循环再用的特性, 使其对环境保护有着特殊的意义^[4]。

1 实验部分

1.1 原材料

EG: 山东青岛天和石墨公司;

CF: 表面为环氧树脂包覆, 上海新兴碳素厂;

COBDS: 自制^[3];

其它化学试剂: 均为化学纯, 美国 Aldrich Chemical 公司。

1.2 仪器、设备

微波炉: WP750 型, 广东格兰仕集团有限公司;

平板硫化机: TKL-25T, 上海远华公司;

万能试验机: CMT4104 型, 新三思仪器有限公司;

四探针测试仪: SDY-4 型, 广州电子五所;

超薄切片机: IB-V 型, 日本 Jeol 公司;

透射电子显微镜(TEM): Jeol 100CX-II 型, 日本 Jeol 公司;

气密性测试装置: 其结构如图 1 所示, 自制。

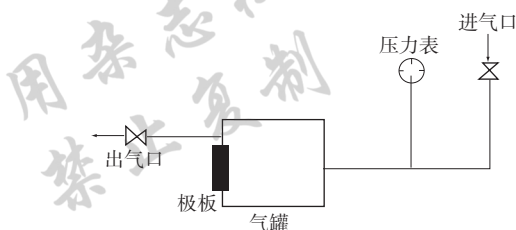


图 1 气密性测试装置示意图

1.3 试样制备

(1) EG 的处理

将 EG 放在微波炉中辐射 30 s, 得到所需要的 EG^[5-6]。

(2) POBDS/EG/CF 纳米复合材料双极板的制备

首先将 EG 分散在溶解有 COBDS 的三氯甲烷溶液中, 电磁搅拌 30 min 后, 减压除去溶剂, 得到纳米复合材料前驱体, 然后将其与 CF 放入机械搅拌机中剪切分散 60 s, 将混合物加入到模具中, 在 140℃ 的平板硫化机上以 20 MPa 的压力使混合物处于熔融流动状态, 多次补压排气以使熔体流动排出其中的空气, 然后将平板硫化机升温至 200℃, 在 20 MPa 压力下保持 30 min, 使 COBDS 开环聚合完全, 即得到带有流场的纳米复合材料双极板。

1.4 性能测试

密度按 ASTM D792-00 测定, 将样品在空气中称重, 记为 A, 然后将样品置于 (23 ± 2)℃ 的水中称重, 记为 B, 则样品的密度定义为 A/(A - B);

弯曲强度按 ASTM D790-07 测定, 调节跨距为

25 mm,压头速度为 1 mm/min;

电导率由四探针测试仪测得;

双极板对氧气的气密性用自制的设备来测定;

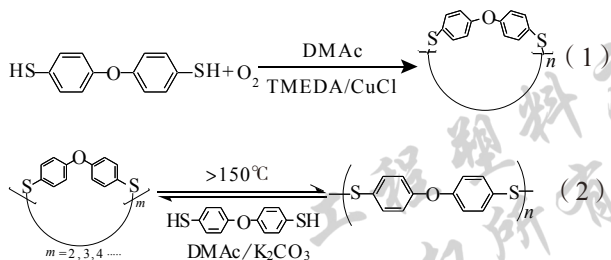
将纳米复合材料试样经超薄切片机切成薄片,

放置在铜网上,采用 TEM 观察,加速电压为 100 kV。

2 结果与讨论

2.1 POBDS 的可循环再用性

COBDS 是通过双硫醚在铜盐/胺类催化体系作用下催化氧化得到的,反应方程式见反应式(1);然后利用 COBDS 的开环聚合来实现纳米复合材料双极板的制备。POBDS 在少量碳酸钾和 4,4'-氧化对苯二硫醚作用下,可以通过解聚成环的方式得到 COBDS^[4],它的开环聚合(ROP)及所得 POBDS 的解聚成环过程(CDP)如反应式(2)所示。解聚成环的方法为 POBDS 的循环利用提供了一个简便易行的方法。



2.2 POBDS/EG/CF 纳米复合材料的表征

(1) 弯曲性能测试

表征 POBDS/EG/CF 纳米复合材料的弯曲性能时,恒定 EG 的质量分数为 50%,改变 CF 含量。图 2 示出 CF 含量对 POBDS/EG/CF 纳米复合材料弯曲强度的影响。

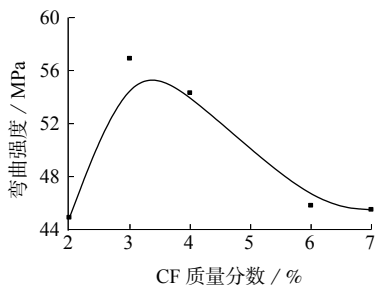


图 2 CF 含量对 POBDS/EG/CF 纳米复合材料弯曲强度的影响

采用机械粉碎法得到的复合材料的弯曲强度很高,而且在 CF 含量较低时就可达到弯曲强度的最大值,如 CF 质量分数为 3% 的复合材料的弯曲强度为 56.9 MPa。但复合材料的弯曲强度在超过峰值 CF 含量之后迅速下降,这可能是由于太多的 CF 与基体及 EG 之间的粘结较差,导致 CF 的剥离,所以

继续增加 CF 的含量对提高复合材料的力学性能并没有益处,反而使其弯曲强度下降,这是因为 CF 含量太多同样导致堆积而形成缺陷。

(2) 导电性能测试

图 3 示出 CF 含量对 POBDS/EG/CF 纳米复合材料电导率的影响。由图 3 可见,复合材料的电导率随着 CF 含量的增加而增大,但增幅不大。为了考察 CF 含量对复合材料导电性能的影响,设计了另外一组试验。图 4 为保持 COBDS 与 CF 的比例 10:1,改变 EG 的质量分数为 40%~55% 时 POBDS/EG/CF 纳米复合材料的电导率随着 EG 含量的变化曲线。从图 4 可以看出,复合材料的电导率随着 EG 含量的增加而迅速增大。当 EG 的质量分数为 50% 时,复合材料的电导率为 92.5 S/cm,而只采用 EG 作为导电填料的复合材料的电导率为 69.4 S/cm。这是因为 CF 的电导率仅为 1.2 S/cm,而室温下 EG 的电导率为 1×10^4 S/cm。

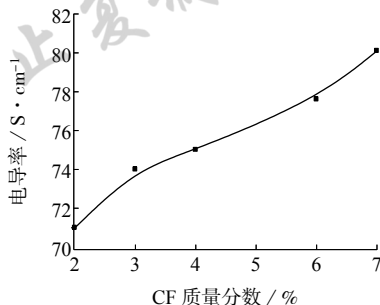


图 3 CF 含量对 POBDS/EG/CF 纳米复合材料的电导率的影响

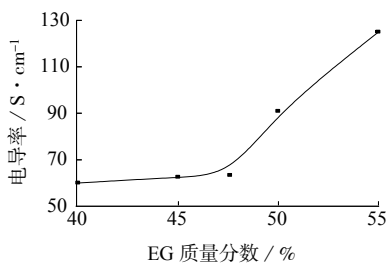


图 4 EG 含量对 POBDS/EG/CF 纳米复合材料电导率的影响

(3) TEM 分析

图 5 为 POBDS/EG/CF 纳米复合材料的 TEM 照片。图 5 中黑色线条就是复合材料中石墨纳米片层的横截面,可以看到石墨纳米片层均匀地分散在 POBDS 基体中,而且具有较大的长径比,这意味着能以很少的填充量在 POBDS 中形成导电网络。

2.3 纳米复合材料双极板的优点及其与其它双极板的比较

利用自制的气密性测试装置测试了纳米复合材料双极板的气密性。经过测试发现,所制备的纳米

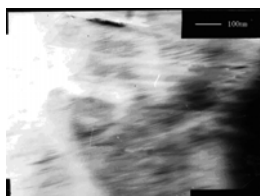


图 5 POBDS/EG/CF 纳米复合材料的 TEM 照片

复合材料双极板在施加 0.5 MPa 气体压力下具有良好的阻气性能, 而且双极板的密度很小, 仅为 1.38 g/cm^3 。同金属双极板相比较, 这种复合双极板具有耐腐蚀、成本低的特点。在酸性环境下的耐电化学药品性优良, 更重要的是, POBDS 具有再生性, 对环境保护有着特殊的贡献; 同石墨双极板比较, EG 在聚合物中以厚度小于 100 nm 的片层剥离分散于聚合物基体中, 形成纳米石墨片层导电网络。因而可用最少量的石墨(50%)达到所需要的导电性要求, 而且 EG 的密度小, 而石墨板的密度为 1.95 g/cm^3 , 除此之外, 所制备双极板还具有加工性能优良、价格便宜的特点, 其厚度仅为 2 mm, 却具备足够的抗加工开裂性能。

3 结论

用 COBDS、EG 及 CF 制备的燃料电池复合材料双极板具有以下优点:

(1) 不需要添加任何催化剂, 复合物前驱体只需要在一定的温度和压力下进行开环聚合即可得到带有流场的双极板。由于 EG 片层的剥离使得制备

的双极板具有纳米结构。

(2) 用少量的 EG 即可使复合材料具有较高的电导率、低的密度、较高的力学强度, 特殊的纳米结构赋予双极板极好的气密性。

(3) 与金属双极板、石墨双极板相比, 复合材料双极板具有密度小、气密性好、耐腐蚀、成本低、具有加工性能优良等优点。

参考文献

- [1] Costanmagna P, Srinivasan S. Quantum jumps in the PEMFC science and technology from the 1960s to the year 2000. Part II. Engineering, technology development and application aspects[J]. Journal of Power Sources, 2001, 102(2): 253-269.
- [2] Borup R, Vander B. Design and testing criteria for bipolar plate material for PEM fuel cell application[J]. Materials Research Society, 1995, 393: 151-155.
- [3] Meng Yuezhong, Tjong S C, Hay A S. Synthesis of cocyclic(arylene disulfide) oligomers and their adhesion properties as heating-melt adhesive[J]. Polymer, 2001, 42(12): 5215-5224.
- [4] Liang Zhian, Meng Yuezhong, Li Lin, et al. Novel synthesis of macrocyclic aromatic disulfide oligomers by cyclodepolymerization of aromatic disulfide polymers[J]. Macromolecules, 2004, 37(16): 5837-5840.
- [5] Du Xusheng, Xiao Min, Meng Yuezhong. Facile synthesis of highly conductive polyaniline/graphite nanocomposites[J]. European Polymer Journal, 2004, 40(7): 1489-1493.
- [6] Du Xusheng, Xiao Min, Meng Yuezhong, et al. Novel synthesis of conductive poly(arylene disulfide)/graphite nanocomposite[J]. Synthetic Metals, 2004, 143(1): 129-132.

DEVELOPMENT OF AROMATIC POLYDISULFIDE/EXPANDED GRAPHITE/CARBON FIBER NANOCOMPOSITE BIPOLAR PLATE

Song Lina¹, Zou Yingnan², Meng Yuezhong³

(1. Faculty of Material and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China;

2. Department of Cosmetic Science, Guangdong Food and Drug Vocational College, Guangzhou 510520, China;

3. School of Physics & Engineering, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275, China)

ABSTRACT Aromatic polydisulfide/expanded graphite/carbon fiber nanocomposite bipolar plate was prepared by in-situ ring-opening polymerization of cyclic(arylene disulfide) oligomers under hot-molding. The density, electrical conductivity, flexural strength and morphology of composites were investigated. The results showed that this composite bipolar plate had low density, good electrical conductivity, superior flexural strength and excellent gas permitting.

KEYWORDS ring-opening polymerization, aromatic polydisulfide, nanocomposite, bipolar plate

全生物降解塑料在甘肃投产

一条全生物可全降解塑料生产线近日在甘肃省永靖县一家企业建成投产。采用这种新技术生产的可降解塑料, 废弃掩埋后半年内可全部降解。

将从当地就地取材的变性淀粉、玉米淀粉和聚乳酸生物制剂混合后, 经过一系列工艺, 可生产出如米粒般大小的塑料原粒。利用这种原粒, 可以生产出包括农用地膜、塑料餐

盒、塑料袋等多种可降解塑料制品。

据了解, 兰州大学首条全生物可降解塑料生产线采用的是 100% 全生物分解材料聚乳酸共混技术, 2008 年 12 月这种新技术试机成功。采用这种技术生产的塑料废弃后, 可采用堆肥填埋处理, 在自然界微生物的作用下, 在半年内可分解为水和二氧化碳, 还可以当作有机肥施入农田变成植物养料。(中化新网)