

PF/MCMB/石墨/CF复合材料燃料电池双极板的研制^{*}黄明宇¹ 倪红军¹ 廖 萍¹ 骆 兵^{1,2} 陈上伟^{1,3}

(1. 南通大学机电工程学院,南通 226007; 2. 南京理工大学,南京 210094; 3. 江苏大学,镇江 212013)

摘要 针对目前机加工燃料电池石墨双极板、金属双极板的不足,研究了采用酚醛树脂(PF)、中间相碳微球(MCMB)、石墨和碳纤维(CF)为原料通过模压成型、渗碳烧结工艺制备复合材料双极板。结果表明,所研制的复合材料双极板具有更佳的综合性能,其制造成本低、效率高,碳元素含量达95%,压缩强度大于100 MPa,弯曲强度大于30 MPa,体积电阻率小于 $50 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{m}$,所组装的单电池能满足燃料电池苛刻工作条件和性能上的要求。

关键词 燃料电池 双极板 中间相碳微球 石墨 酚醛树脂 碳纤维

燃料电池能直接将化学能转化为电能,它既可像电池一样安静、清洁地提供电力,又可像内燃机一样重新添加燃料,有望成为21世纪继火电、水电、核电后的第四代发电方式。其中质子交换膜燃料电池(PEMFC)是目前世界上最为成熟的一种能将氢气与空气中的氧气化合成纯净水并释放出电能的燃料电池。由于它使用可再生的能源资源氢气,生成反应物为水,实现了零排放,并具有体积小、可靠性高等许多特点和优势而成为发展最快、应用最广和最有前途的燃料电池。双极板(集流板、流场板)是PEMFC的关键部件之一,对燃料电池的性能、体积、寿命、成本(占60%~70%)和轻量化(约占80%)起着重要的作用。其显著特征是开有平行或蛇形等形状的流道,流道宽度约为1 mm,深度为0.5~1.0 mm,并要求具有一定的压缩、弯曲强度,良好的导电、导热性,在电池内部环境(酸性电解质、氧、氢、热、湿)下长时间工作时电性能稳定,以及质量轻、加工成本低和宜于大批量生产。目前影响燃料电池进入市场的主要因素是其成本太高(约800美元/kW),而降低双极板的成本对于PEMFC的产业化具有重要意义^[1]。

制造双极板的材料主要有石墨、金属材料 and 工程塑料/石墨复合材料。机加工石墨双极板是最常用的双极板,但其制作工艺复杂、成本高、时间长、成品合格率低。尽管如此,目前已商品化的PEMFC双极板仍都采用此种石墨双极板,并且其性能是衡量各种新型双极板材料的标准。金属(如不锈钢、铝合金、钛合金等)双极板的优点在于其良好的加工性和力学性能,适合于批量生产,但主要问题是长时间工作时电性能稳定性(抗腐蚀)差、与电极扩散层接触电阻大等^[2~10]。以石墨为导电填料、工程塑料(或其它树脂)为粘结剂的复合材料通过注塑或

模压成型技术可一次成型制得具有流道的复合材料双极板。这种复合材料双极板具有生产效率高、易于大批量生产、成本低等优点,但也存在导电、导热性差、易老化、功率密度小等不足。可选用的树脂有环氧树脂(EP)、酚醛树脂(PF)、聚丙烯(PP)、丙烯酸酯聚合物、邻苯树脂、氟聚合物等。笔者采用PF、中间相碳微球(MCMB)、石墨、碳纤维(CF)为原料,通过模压成型和渗碳烧结工艺研制了流道一次成型的PF/MCMB/石墨/CF复合材料双极板,应用效果较好。

1 实验部分

1.1 主要原料

PF: 粉料,上海双树塑料厂;

MCMB: 颗粒平均尺寸为15 μm ,密度为1.6~1.8 g/cm³,山东垦利新材料科技有限公司;

石墨: 试剂级,纯度大于等于99.85%,粒径小于等于30 μm ,上海胶体化工厂;

CF: 聚丙烯腈基,上海碳素厂。

1.2 主要设备、仪器

行星球磨机: QM-1SP2L型,南京大学仪器厂;

电子天平: AY-220型,日本岛津制作所;

液压机: QLB-1D型,海门轻工机械厂;

微机控制电子万能试验机: GMT-5204型,深圳新三思计量技术有限公司;

多功能电阻率自动测定仪: GM-2型,中国科学院山西煤炭化学研究所;

扫描电子显微镜(SEM): Philips S-515型,荷兰飞利浦公司;

燃料电池测试台: I型,北京飞驰绿能电源技术

^{*} 江苏省高技术研究项目(BG2004029)、江苏省高校自然科学基金项目(04KJB430103)

有限责任公司。

1.3 试样制备

按配比将 PF、MCMB(大于 70%)、石墨、CF(小于 3%) 加入球磨机中混合, 在温度 200℃、压力 20 MPa 下模压成型, 保压 2 min, 制得具有流道的双极板素坯, 然后经 1 000℃ 渗碳烧结工艺而制得。所用模具为自行设计制造, 见图 1。图 2 为直接成型流道(宽度 1.5 mm, 深度 1.5 mm) 的 PF/MCMB/石墨/CF 复合材料双极板。

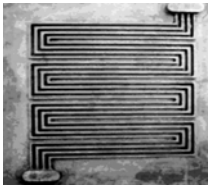


图 1 成型模具型腔

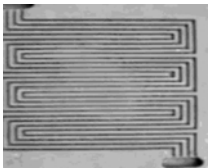


图 2 PF/MCMB/石墨/CF 复合材料双极板

1.4 性能测试

压缩性能按 GB/T 1431-1985 测试;
弯曲性能按 GB/T 13465.2-1992 测试;
导电性能按 GB/T 6717-1986 测试;
MCMB 断面形态结构和元素分析用 SEM 观察并拍照。

2 结果与讨论

2.1 复合材料双极板的选材

复合材料双极板的性能取决于许多因素, 包括导电粉末和树脂的类型及其相对比例、各种添加剂等。常规聚合物/石墨复合材料双极板的配方设计中, 增加石墨含量可以提高导电性能, 但会使力学强度降低, 所以要在提高导电性能和保证力学强度方面作出权衡选择, 一般石墨含量在 85% 左右; 同时由于树脂的存在影响了导电、导热性。本研究中由于采用了不同的材料、方法和工艺, 将复合材料双极板的成型优点和石墨板的性能优点有机地结合, 经试验、研究, 最终选用 PF 为初始粘结剂, MCMB、石墨、CF 为填料, 其中 MCMB 还起到最终粘结剂的作用, CF 起增强作用, 制得的双极板可在树脂含量大为减少并最后消除的同时, 使材料的强度和导热、导电性能大为提高。性能测试表明, 所制 PF/MCMB/石墨/CF 复合材料的压缩强度大于 100 MPa, 弯曲

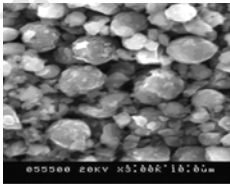
强度大于 30 MPa, 体积电阻率小于 $50 \times 10^{-6} \Omega \cdot m$ 。

2.2 MCMB 的作用分析

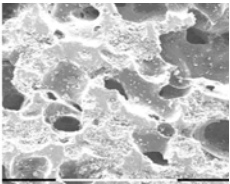
MCMB 属有机高分子, 可从沥青等中制取, 由聚合的稠环芳烃及 C、H 和杂原子构成, 其主要成分为喹啉不溶物和 β 树脂, 外观呈规则的球状, 尺寸一般为 1~100 μm , 分子量范围为 400~3 000。表 1 为 MCMB 的元素组成。图 3a 为 MCMB 烧结前的 SEM 照片。MCMB 易石墨化, 并具有低温自烧结性能、突出的化学稳定性和导电、导热性, 是近年来一种新兴的碳石墨材料前驱体, 现已成为制备高性能碳石墨材料的最佳原料之一。由于 MCMB 呈热塑性, 易石墨化, 具有自粘结性和自烧结性等特点, 用来制作双极板时能起到粘合剂和导电填料的双重作用, 不仅可省去浸渍和高温焙烧等工序, 而且所制材料的力学性能高。

表 1 MCMB 元素组成

项 目	元 素 组 成					H/C 比
	H	C	O	N	S	
含量 / %	2.91	72.73	23.23	0.76	0.37	0.5



(a)



(b)

a—烧结前; b—烧结后

图 3 MCMB 烧结前后的 SEM 照片

2.3 复合材料双极板的烧结工艺分析

在渗碳烧结温度(温度远低于石墨化所需的 2 500℃) 下 MCMB 发生自烧结, 其自烧结特性与 H 原子和 C 原子的摩尔比有关, 一定的 H/C 比如 0.5 左右对烧结有利。通过烧结工艺在使材料导电性增加的同时, 坯体强度大为提高; 随着烧结温度的升高, MCMB 发生融合、分解(见图 3b), 在球与球之间存在着烧结颈。图 4 为复合材料双极板的 SEM 能谱图。

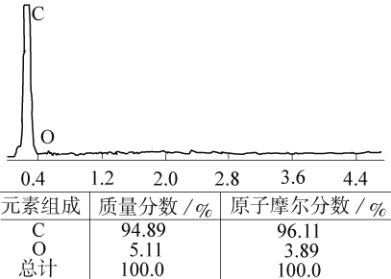


图 4 MCMB 双极板 SEM 能谱图

由图4可知,碳元素含量达95%,表明已碳化。双极板的密度、孔隙率、力学性能和导电性等性能与MCMB的热处理工艺密切相关,温度提高,会使MCMB石墨化程度提高,导电、导热性随之提高,但压缩强度和弯曲强度反而会降低,而且导致成本增加。所以为了制得导电性和力学性能符合要求的双极板,需要综合考虑、设计热处理工艺参数。此外,碳被渗透到极板表面,使其密封性增加,最终得到具有较好综合性能的复合材料双极板。

2.4 PF 炭化分析

制备含有MCMB的复合材料双极板工艺中,模压成型方法不仅效率高,而且可直接成型出流道,树脂提供了素坯强度和几何稳定性,保证了其形状和脱模。但模压成型的双极板成型后直接使用时,因聚合物的存在,导电性低,而渗碳烧结温度足以使坯体中的PF发生热分解挥发和炭化,使坯体导电性增加。当PF被加热到1000℃的过程中,约在300℃开始脱水反应,到450℃开始放出气体,从500℃开始发生炭化、脱氢等反应,释放出 H_2 、 CO 、 CH_4 等低分子气体,在800℃以上脱出低分子物基本结束而形成无定形碳,其组织结构由三维立体结构的有机聚合物变成以稠环芳烃为主的三维网状结构的硬玻璃碳。

2.5 燃料电池的性能

用制作的双极板替换机加工石墨双极板组装成单电池,在燃料电池测试台上进行发电试验和性能测试,如图5所示。所用氢气为高纯氢气(纯度99.99%),压力0.2 MPa,流量40 mL/min;空气由



图5 燃料电池发电试验和性能测试

空气压缩机供给,压力0.2 MPa,流量160 mL/min;工作温度65℃;测得电压0.7 V,电流8 A。该单电池工作60 h,电性能稳定。

3 结论

以PF为粘结剂,石墨和CF分别为导电、增强填料,MCMB具有粘合剂和导电的双重功能,采用模压成型和1000℃渗碳烧结工艺制备了PF/MCMB/石墨/CF复合材料双极板。该复合材料双极板具有较好的综合性能,其制造成本低、效率高,碳元素含量达95%,压缩强度大于100 MPa,弯曲强度大于30 MPa,体积电阻率小于 $50 \times 10^{-6} \Omega \cdot m$,用该双极板组装的单电池发电试验表明,能满足燃料电池苛刻工作条件和性能上的要求。

参考文献

- 1 衣宝廉. 燃料电池——原理·技术·应用. 北京: 化学工业出版社, 2003. 161, 220
- 2 张海峰, 衣宝廉, 侯明, 等. 质子交换膜燃料电池双极板的材料与制备. 电源技术, 2003, 27(2): 129
- 3 黄乃宝, 衣宝廉. PEMFC 薄层金属双极板研究进展. 化学进展, 2005(6): 963
- 4 沈春晖, 潘牧, 罗志平, 等. 石墨/聚合物复合材料双极板的研究进展. 材料导报, 2005(3): 86, 100
- 5 邹彦文, 张杰, 贺俊, 等. 质子交换膜燃料电池复合材料双极板的研究. 新型炭材料, 2004, 19(4): 303
- 6 Spitzer M, Reitmajer G, Willis P D, et al. Efficient manufacture of bipolar plates with epoxy molding components. Proceedings of the First European PEFCm (EFCF). Swiss: European Fuel Cell Forum, 2001. 269
- 7 Heinzl A, Mahlendorf F, Niemzig O, et al. Injection moulded low cost bipolar plates for PEM fuel cells. Journal of Power Sources, 2004(3): 35
- 8 Besmann T M, Klett J W, Henry J J, et al. Carbon/carbon composite bipolar plate for PEM fuel cells. Journal of the Electrochemical Society, 2000(11): 4083
- 9 Muller A, Kauranen P, Von Ganski A, et al. Injection moulding of graphite composite bipolar plates. Journal of Power Sources, 2006, 154: 467
- 10 Middelmann E, Kout W, Vogelaar B, et al. Bipolar plates for PEM fuel cells. Journal of Power Sources, 2003, 118: 44

DEVELOPMENT OF PF/MCMB/GRAPHITE/CF COMPOSITE BIPOLAR PLATE IN FUEL CELL

Huang Mingyu¹, Ni Hongjun¹, Liao Ping¹, Luo Bing^{1,2}, Chen Shangwei^{1,3}

(1. Nantong University School of Mechanical Engineering, Nantong 226007, China; 2. Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094, China; 3. Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

ABSTRACT A phenol-formaldehyde resin (PF) /mesocarbon microbead (MCMB) /graphite/carbon fiber (CF) composite bipolar plate was developed by pressure forming and carburization sintering to overcome the defects of traditional graphite bipolar plate and metal bipolar plate in fuel cell. The results showed that this new bipolar plate had good combined properties, low cost and high efficiency with carbon content being 95%; its compressive strength was greater than 100 MPa, flexural strength was greater than 30 MPa, electrical resistivity was less than $50 \times 10^{-6} \Omega \cdot m$, and it can meet the harsh working conditions and performance requirement of fuel cell.

KEYWORDS fuel cell, bipolar plate, mesocarbon microbead, graphite, phenol-formaldehyde resin, carbon fiber