

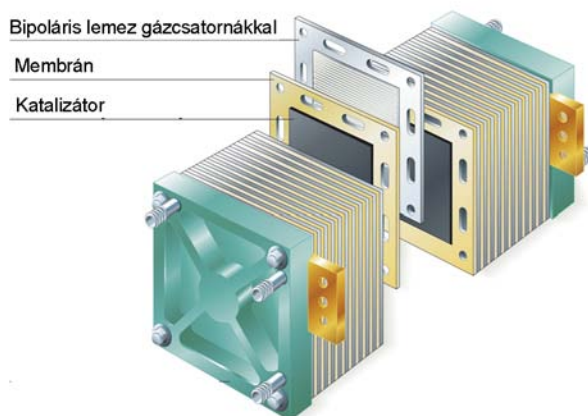
Hibridtöltésű vezetőképes műanyagok fejlesztése

Király Anett* szigorló gépész MSc hallgató, Dr. Ronkay Ferenc* egyetemi docens

1. Bevezetés

A vezetőképes polimerek fejlesztése egyre népszerűbb terület. Korrózióállóságuknak és kis sűrűségüknek köszönhetően számos alkalmazásban felválthatják a fémeket, növelve ezzel a berendezések élettartamát. Használatukkal jelentős súlycsökkenés érhető el, ami költségcsökkenéssel párosul.

A vezetőképes polimerek ígéretes alkalmazási területe az üzemanyagcellák bipoláris lemezeinek gyártása. Az üzemanyagcellákkal közvetlen elektromosságot állítani elő kémiai reakcióval, a hidrogén „tüzelőanyagként” való felhasználásával, amelynek során melléktermékként víz keletkezik (1. ábra).



1. ábra. Üzemanyagcella felépítése [1]

Mivel a folyamat égés nélkül zajlik, a berendezés füstgázt nem bocsát ki. Sokrétű energiaforrás, amely az iparban és a háztartásokban ugyanúgy használható lenne, mint a gépjárműiparban, mégis ez utóbbi terület jelent potenciális piacot.

A bipoláris lemezek tradicionálisan fémről készültek, így biztosították a vezetőképességet és a megfelelő mechanikai tulajdonságokat, de korróziós jellemzőik és elektrokémiai stabilitásuk nem volt kielégítő. A korrózióállóság javítása érdekében a fémlemezeket bevonatokkal látták el, azonban a bevonatok elektromosan szigeteltek, a vezető tulajdonságú anyagok pedig hibásan fedték a lemezeket, ami a szerkezet meghibásodásához vezetett. A költséges és kevés sikerrel kecsegtető bevonatkészítés

helyett áttértek a lemezek szinterezett grafitból való gyártására, ám az így készült alkatrészek törékenynek bizonyultak, ráadásul a gázvezető csatornák megmunkálása is bonyolult és költséges volt. A bipoláris lemezek jelenleg a cella összsúlyának 80%-át teszik ki, és a költségek 60%-áért felelősek. A költségmodellek becslése szerint a polimer-kompozit bipoláris lemezek mindössze 15–29%-át tennék ki az üzemanyagcella összköltségének, jelentős súlycsökkenés mellett, ráadásul mátrixanyagként adott esetben másodlagos, újrahasznosított polimerek is alkalmazhatóak lennének.

A polimer vezetőképessége akkor nő meg jelentősen, amikor a belekevert töltőanyag vezetőláncot képez a mátrixban, ezt a folyamatot perkolációnak nevezzük [2]. A perkolációs küszöb alatt az anyag szigetelőként viselkedik, majd a kritikus pontot átlépve összefüggő vezetőlánc alakul ki a mátrixban, így az anyag elektromosan vezetővé válik [3, 4].

A vezetőképesség növeléséhez legtöbbször grafitot, kormot, szénszálat, szén nanocsövet, újabban pedig grafént, illetve különleges esetekben fémporokat használnak. Ezek önmagukban történő használata általában nem elegendő a nagymértékű vezetőképesség eléréséhez. Hibrid anyagok alkalmazásával nagyobb mértékben növelhető a kompozitok vezetése. A jól összeállított hibrid rendszerekben a nagyobb mennyiségű, nagyméretű szemcséből álló töltőanyag mellett kisméretű szemcséből álló töltőanyag található: a kis szemcsék képesek kitölteni a nagy szemcséből kialakult vezetőláncot „réseit”, így emelve tovább a kompozit vezetőképességét. Ez a szinergikus hatás kétféleképpen is megjelenik: egyrészt a perkolációs küszöb értéke alacsonyabbra tolódik, másrészt a vezetés magasabb értékeket ér el [5].

A grafit-korom töltésű hibridekben jelentős mennyiségű, 25–60 térfogatszázalék grafit található, míg koromból 3–12 térfogat%ot használnak [6]. Ezen hibridek esetén a szinergikus hatást malajziai kutatók igazolták [7]: állandó, 0, 3, illetve 12 térfogat% koromtartalom mellett változtatták a grafit mennyiségét a kompozitokban. A vezetőképesség mérésekből megállapították, hogy a nagyobb koromtartalmú kompozitok kisebb grafit-töltésnél is elérik a perkolációs küszöböt és nagyobb a vezetőképességük is.

*BME Polimertechnika Tanszék

Aktívan kutatott terület a vezetés növelése szén nanocsövek hozzáadásával. Ezek karcsúbb geometriájuk miatt kisebb arányú töltöttségnél is hatékonyak, feltéve, hogy eloszlásukat a mátrixban sikerül megoldani [8].

Robert Socher és társai [9] szén nanocsővel és korommal töltött poliamid mátrixú kompozitokkal kísérleteztek. Ennek során a töltőanyagok arányát egymáshoz képest változtatták. A vezetőképesség mérése során kiderült, hogy nem sikerült szinergikus hatást találni a két töltőanyag között. A legalacsonyabb perkolációs küszöböt a csak nanocsővel töltött, míg a legmagasabbat csak korommal töltött anyagnál mutatták ki, a legnagyobb vezetést pedig az 50–50%-os esetben érték el. Az eredmények valószínűleg az eloszlási nehézség következményei, mivel az aggregálódott nanocsövek nem tudták megfelelően kitölteni a koromszemcsék közti teret.

Kutatásunk célja megvizsgálni, hogy a grafit–korom–szén nanocső anyagokkal történő hibrid töltés milyen összetételarányánál javítja legnagyobb mértékben a polipropilén mátrix vezetőképességet, illetve megállapítani, hogyan hat a töltőanyag összetétel változtatása a mechanikai tulajdonságokra.

2. Felhasznált anyagok és alkalmazott mérési módszerek

A kísérletekhez *Tipplen H949A* polipropilén mátrixanyagot (TVK) használtunk, MFR = 45 g/10 perc. A vezetőképesség növeléséhez kristályos természetes grafitot alkalmaztunk (CARBOSINT KFT.). A *Ketjenblack EC-600JD* korom az AKZONOBEL cég terméke. A többfalú szén nanocső BAYER *Baytubes C 150P* volt. A felhasznált anyagok sűrűségét az 1. táblázat foglalja össze.

A különböző anyagösszetételeket BRABENDER *Plastograph* gyúrókamrával kevertük össze 240°C-on, 20/perc fordulatszámmal 12 percig. Az ömledékkeveréssel homogenizált anyagokból COLLIN *P 200E* présen 2 mm vastag lapokat készítettünk 250°C-on, 160 bar nyomáson.

A hibridhatás vizsgálatához a kísérleti tervben az anyagösszetételeket térfogatszázalékos formában határoztuk meg, mivel a vezetőképesség módosításában az alkalmazott adalékanyagok térfogata sokkal lényegesebb információ, mint a tömegarányuk. A 0, 20 és 40 térfogat% grafitot tartalmazó anyagokhoz további 10 térfogat% korom-nanocső keveréket adagoltunk, amelyben a korom és a nanocső egymáshoz viszonyított arányát 0 és 100% között változtattuk (2. táblázat).

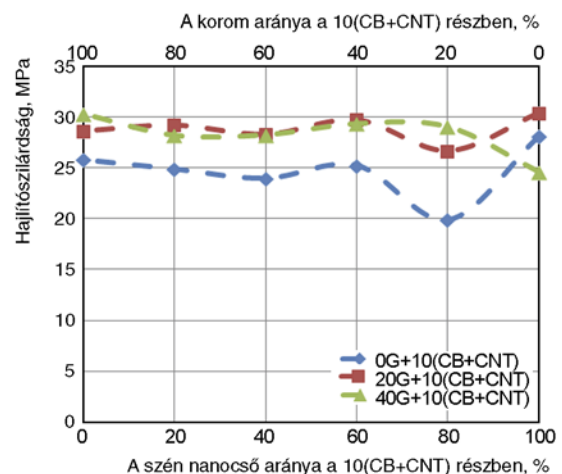
A vezetőképességet négy pontos ellenállásméréssel ha-

1. táblázat.
A felhasznált töltőanyagok tulajdonságai

	Grafit	Korom	Szén nanocső
Sűrűség g/cm ³	2,12	1,77	1,5
Jellemző méret μm	átmérő: 10–20 vastagság: 0,1–1	0,035	átmérő: 0,015 hossz: 0,3–1
Fajlagos felület m ² /g	6	1200	300

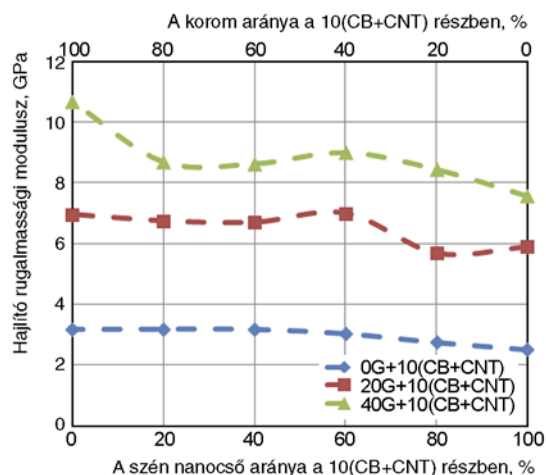
2. táblázat.
A létrehozott anyagok összetétele

Anyagcsoport jelölése	PP tartalom térfogat%	Grafit tartalom térfogat%	EC 600 tartalom térfogat%	Szén nanocső tartalom térfogat%
0G+10(CB+CNT)	90	0	10	0
	90	0	8	2
	90	0	6	4
	90	0	4	6
	90	0	2	8
	90	0	0	10
20G+10(CB+CNT)	70	20	10	0
	70	20	8	2
	70	20	6	4
	70	20	4	6
	70	20	2	8
	70	20	0	10
40G+10(CB+CNT)	50	40	10	0
	50	40	8	2
	50	40	6	4
	50	40	4	6
	50	40	2	8
	50	40	0	10



2. ábra. A hajlítószilárdság változása különböző összetételű vezetőképes adalékot tartalmazó anyagoknál

tároztuk meg AGILENT 4333B típusú milliohmmérő segítségével. A mikroszkópos vizsgálatokhoz OLYMPUS PMG3 típusú műszert használtunk. A csiszolatokat 6 lépésben készítettük 0,05 μm-es finomságúra BUEHLER *Vector* automata polírozógépen. A három pontos hajlítást



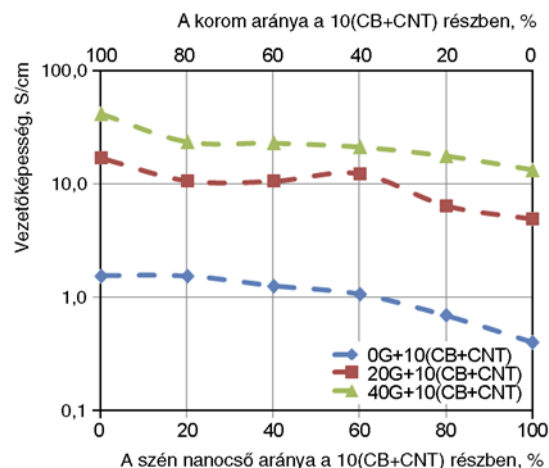
3. ábra. A hajlító merevség változása különböző összetételű vezetőképes adalékot tartalmazó anyagoknál

ZWICK Z020 típusú univerzális berendezésen 5 mm/perc hajlítási sebességgel, szobahőmérsékleten végeztük az MSZ EN ISO 178:2003 szabvány szerint.

3. Mérési eredmények és értékelés

A 2. és 3. ábra a szakítóvizsgálatok eredményeit foglalja össze. A hajlítószilárdság nagyobb értékeket mutat abban az esetben, ha a grafit is összetevő, ám a 20 és a 40 térfogat% grafitöltésű minták nem térnek el jelentősen egymástól. Grafitöltésnél az összetétel 10 térfogat%-át kitevő korom-nanocső arány változása nem befolyásolta lényegesen a hajlítószilárdságot, grafit nélkül azonban közelítőleg 20%-os ingadozást tapasztaltunk, egyértelmű trend viszont nem megfigyelhető.

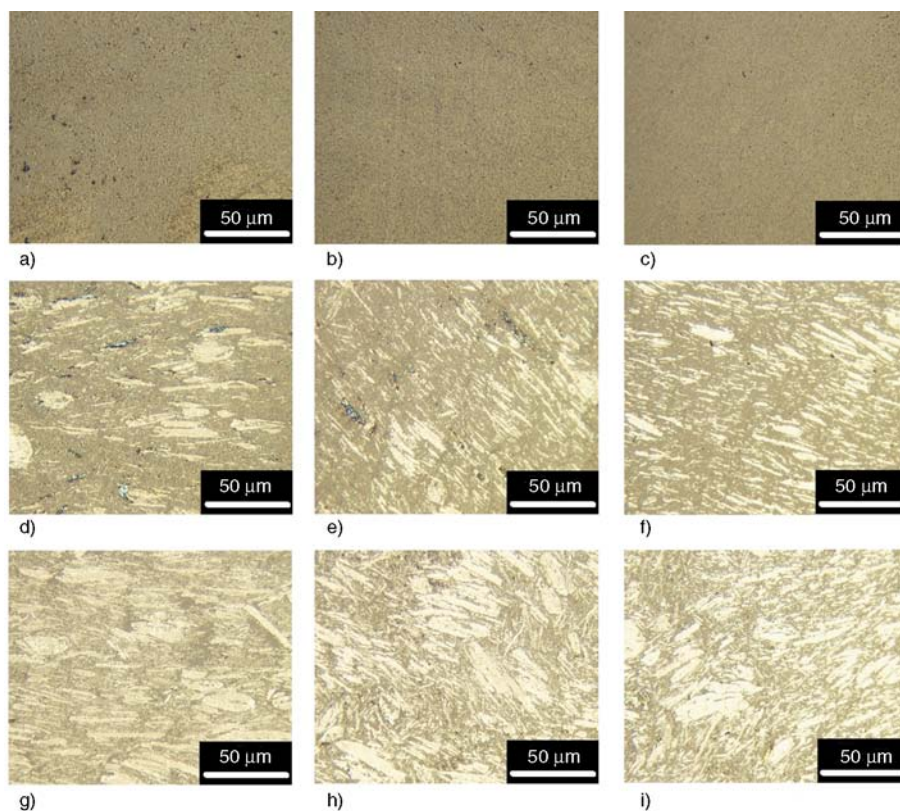
A hajlító rugalmassági modulusz a nagyobb grafitöltés hatására egyértelműen nőtt. A korom-nanocső keverék összetételét úgy változtatva, hogy a nanocső aránya növekedjen, a rugalmassági modulusz csökken. Ez grafit nélkül szigorúan monoton jellegű, 20 térfogat% grafittartalomnál 60% nanocső arányig nem számottevő, majd 60–80% nanocső arány között ugrás-szerűen változik, 40 térfogat%



4. ábra. A vezetőképesség változása különböző összetételű vezetőképes adalékot tartalmazó anyagoknál

gat% grafittartalomnál pedig 0–20% és 60–100% között jelentkezik.

Az előkísérletek során megállapítottuk, hogy a csak grafitot tartalmazó polipropilén elektromos vezetőképessége 20 térfogat%-nál még a perkolációs küszöb alatt van, tehát nem mérhető, 40 térfogat%-os töltöttségnél pedig 0,008 S/cm. Ehhez képest a hibrid töltőanyagokat tartalmazó polimerek sokkal jobban vezetnek (4. ábra).



5. ábra. Különböző összetételű vezetőképes adalékot tartalmazó anyagok optikai mikroszkópos felvétele (a: 0G+10CB; b: 0G+4CB+6CNT; c: 0G+10CNT; d: 20G+10CB; e: 20G+4CB+6CNT; f: 20G+10CNT; g: 40G+10CB; h: 40G+4CB+6CNT; i: 40G+10CNT)

A diagram függőleges tengelyén a vezetőképességet logaritmikus skálán ábrázolva szembevetve a trendek hasonlósága a rugalmassági modulusz változásához (3. ábra), vagyis a grafittartalom növekedése a vezetőképességet is szignifikánsan emelte, a nanocső-korom keverékben pedig a nanocső arányának növekedése csökkentette azt.

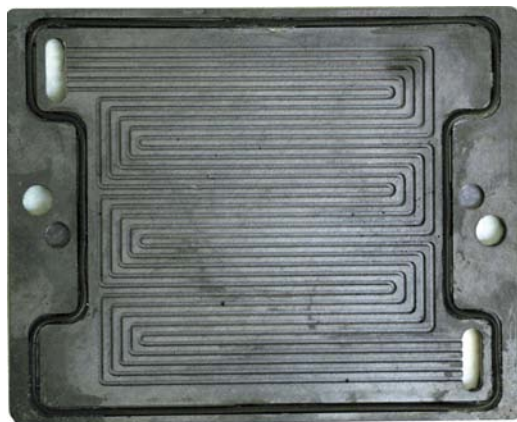
Mivel azonos grafittartalmú anyagok esetében a teljes töltőanyag tartalom állandó, a tulajdonságok változása a töltőanyag-részek alakjának, illetve eloszlásának a következménye. Az anyag keresztmetszetéről készített optikai mikroszkópos felvételeken (5. ábra) látható, hogy a grafittartalom növelése gátolja a korom- és nanocső aggregátumok kialakulását. Ennek oka feltehetően a növekvő viszkozitás miatt a keverés során kialakuló nagyobb nyíróerők homogenizáló hatása. A korom-nanocső arány változtatása a grafit eloszlására nem volt lényeges hatással.

4. Összefoglalás

A kísérletsorozat alapján bebizonyítottuk, hogy a polipropilénél grafit-korom felhasználásával nagyobb vezetőképességet lehet elérni, mint grafit-szén nanocső adalekolással. Ez az eltérés a nanocső korlátozott diszperziójával magyarázható.

A grafit mellett korom-nanocső keveréket adva a polipropilénhez megállapítottuk, hogy a hajlító merevség értéke a korom-nanocső arány függvényében nagyon hasonló viselkedést mutat, mint a vezetőképesség logaritmusának változása. A nagyobb mértékben eloszló korom jobban gátolhatja a molekulaláncok mozgását, aminek következtében a merevség nagyobb, az ütőszilárdság pedig kisebb, mintha a kormot szén nanocsővel helyettesítenénk.

A 40 térfogat% grafit, 10 térfogat% korom összetételű anyagból préselt bipoláris lemezek készültek (6. ábra),



6. ábra. A fejlesztések eredményeképpen készített bipoláris lemez

amelyek üzemanyagcellában történő tesztelése megfelelő hatásfokú kísérleti üzemet produkált.

Köszönet a Kontakt-Elektro Kft-nek a cella megépítésében nyújtott segítségükért.

A munka szakmai tartalma kapcsolódik a „Minőség-orientált, összehangolt oktatási és K+F+I stratégia, valamint működési modell kidolgozása a Műegyetemen” című projekt szakmai célkitűzéseinek megvalósításához. A munka megvalósítását az Új Széchenyi Terv ‘TÁMOP-4.2.1/B-09/1/KMR-2010-0002’ és ‘TÁMOP-4.2.2/B-10/1-2010-0009’ programja, a Recytech, TECH_08-a4/2-2008-0142) projekt, továbbá a ‘TÁMOP-4.2.1/B-09/1/KONV-2010-0003: Mobilitás és környezet: Járműipari, energetikai és környezeti kutatások a Közép- és Nyugat-Dunántúli Régióban’ támogatja. A projekt a Magyar Állam és az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg.

Irodalomjegyzék

- [1] <https://www.ticona-photos.com>
- [2] Stauffer, D.; Aharony A.: Introduction to percolation theory, Taylor & Francis, London, 1994.
- [3] 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, 2945–2961 (2011).
- [4] 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, 395–401 (2010).
- [5] 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, 523–529 (2009).
- [6] 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, 394–403 (2007).
- [7] 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, 424–432 (2007).
- [8] Shu-Hang, L.; Chuan-Yu, Y.; Cheng-Chih, W.; Yu-Feng, L.; Chen-Chi, M. M.; Ching-Hung, Y.; Ming-Chi, T.; Ming-Yu, Y.; Min-Chien, H.; Shuo-Jen, L.; Xiao-Feng, X.; Yi-Hsiu, H.: Preparation and properties of carbon nanotube/polypropylene nanocomposite bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel cells, Journal of Power Sources, 185, 1225–1232 (2008).
- [9] Socher, R.; Krause, B.; Hermasch, S.; Wursche, R.; Pötschke, P.: Electrical and thermal properties of polyamide 12 composites with hybrid filler systems of multiwalled carbon nanotubes and carbon black, Composites Science and Technology, 71, 1053–105 (2011).