

木质素基燃料电池双极板的制备及性能研究*

宋剑斌^{1,2}, 周为明¹, 张明昕¹, 袁占辉¹

(1. 福建农林大学材料工程学院, 福建 福州 350002; 2. 中国林业科学研究院木材工业研究所, 北京 100091)

摘要: 为了充分利用木质素, 扩大其在复合材料的应用范围, 采用木质素、苯酚和甲醛合成了木质素基酚醛树脂。以天然石墨和碳纤维做导电填料, 采用模压工艺制备燃料电池用双极板材料。对复合材料的密度、弯曲性能、动态力学性能和电导率进行表征分析。结果表明, 当天然石墨逐步被碳纤维取代后, 木质素基复合材料的密度随着碳纤维含量的增加而逐渐下降; 弯曲强度则一直增加, 但是弯曲模量在碳纤维达到 30% 时达到最大值, 之后开始下降。动态力学性能实验表明, 材料的储能模量和玻璃化转变温度随着碳纤维含量增加而增加, 并在 30% 碳纤维时达到最高值。复合材料的电导率随着碳纤维含量增加而增加, 最大达到 500 S/cm, 之后复合材料的电导率开始下降。研究结果证明, 含有 30% 碳纤维和 30% 天然石墨的木质素基复合材料具有较好的综合性能: 密度为 1.16 g/cm³, 弯曲强度和弯曲模量分别为 52.7 MPa 和 10.7 GPa, 电导率 500 S/cm。

关键词: 木质素; 双极板; 电导率; 动态力学性能; 酚醛树脂

doi: 10.3969/j.issn.1005-5770.2018.03.032

中图分类号: TQ327.3

文献标识码: A

文章编号: 1005-5770 (2018) 03-0147-04

A Study on Lignin Based Bipolar Plates for Fuel Cells

SONG Jian-bin^{1,2}, ZHOU Wei-ming¹, ZHANG Min-xin¹, YUAN Zhan-hui¹,

(1. College of Materials Engineering, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002, China;

2. Research Institute of Wood Industry, Chinese Academy of Forestry, Beijing 100091, China)

Abstract: In order to make full use of lignin and expand its application in composites, the paper reported a method to prepare lignin based phenolic resin. Selecting natural graphite and carbon fiber (CF) as conductive fillers, bipolar plates materials were fabricated using molding processing. The density, flexural properties, dynamical performance and electrical conductivity of composites were characterized. The results showed that the density of composites decreased as CF content increased when natural graphite was replaced by CF gradually. The flexural strength showed an increase with CF content, but flexural modulus got to the maximum value at 30% CF addition, and then decreased. The dynamical mechanical analysis (DMA) tests showed that storage modulus and glass transition temperature also reached the maximum at 30% CF addition. The electrical conductivity of composites increased as CF content increased and the maximum value was determined to 500 S/cm and then it decreased with increasing CF content. The research indicates that the composites with 30% natural graphite and 30% CF exhibits good properties: its density is 1.16 g/cm³, the flexural strength and modulus are 52.7 MPa and 10.7 GPa, respectively; the electrical conductivity is 500 S/cm.

Keywords: Lignin; Bipolar Plates; Electrical Conductivity; Dynamical Mechanical Properties; Phenolic Resin

质子交换膜燃料电池由于其清洁、可再生、无污染和能量密度高等优点, 因而成为未来主要能源来源之一。可是在该技术大规模应用之前需要进一步降低电池成本。由于双极板占整个燃料电池系统体积的

60%~80%, 质量的 40%~50%^[1-2], 因此降低双极板成本和重量成为控制质子交换膜燃料电池成本的重要因素。燃料电池要求双极板具有优良的导电性能 (体积电阻率 $\leq 0.01 \Omega \cdot \text{cm}$) 和力学性能 (弯曲强度

* 中国博士后基金 (2016T90150, 2014 M560138), 中科院大连化物所开放基金

作者简介: 宋剑斌, 男, 博士/副教授, 主要从事功能聚合物材料、涂料等的研究。jianbin1102@163.com

≥ 25 MPa)^[3]。早期双极板采用石墨制备,由于石墨易脆、加工成本高等缺点,未能获得广泛应用。目前广泛应用的双极板材料是金属材料,虽然金属具有优良的导电性和力学性能,但是在酸性燃料电池环境中,金属材料很容易腐蚀,进而大大降低整个电池系统的使用寿命。因此必须采用表面防腐蚀处理,这无疑会大大增加燃料电池的成本^[4]。导电高分子复合材料由于其耐腐蚀、易加工、价廉等优点,成为燃料电池的理想材料。如聚酯、聚苯硫醚、环氧树脂、乙烯基树脂和酚醛树脂等都用来制备双极板^[5-6]。这其中酚醛树脂基双极板具有较好的综合性能,因而在双极板中研究最多。

一般酚醛树脂合成主要采用苯酚和甲醛在碱性条件下聚合。因此本实验采用含有酚羟基结构的木质素代替部分苯酚制备酚醛树脂复合材料。以天然石墨和碳纤维作为导电填料制备双极板用导电复合材料。通过变换石墨和碳纤维含量研究复合材料的密度、力学性能和导电性能变化,期望为木质素在燃料电池中的应用和推广奠定初步基础。

1 材料与方法

1.1 原料及仪器

苯酚、37%甲醛水溶液、氢氧化钠:西陇化工股份有限公司;木质素:济南扬海化工有限公司;碳纤维:南京纬达复合材料有限公司。

微机控制电子万能试验机:CMT5504,深圳市新三思材料检测有限公司;平板硫化机:U9-03,杭州苏桥机械设备有限公司;金属四探头电阻率方阻测试仪:HS-MPRT-4,北京合能阳光新能源技术有限公司。

1.2 木质素基酚醛树脂制备

将200 g苯酚放入烧杯中,温度升高至60℃使苯酚彻底熔化,然后加入168.5 g氢氧化钠、341.5 g甲醛水溶液和木质素(10%),缓慢升温至90℃,保温45 min,然后再加入341.5 g甲醛水溶液和168.5 g氢氧化钠。继续反应到20 min,反应结束冷却至室温,得到木质素基酚醛树脂溶液。

1.3 木质素基导电复合材料制备

导电复合材料制备:首先称取上述定量木质素基酚醛树脂溶液,之后加入定量的天然石墨和碳纤维,搅拌均匀,然后放入真空干燥箱中抽真空干燥12 h(25℃),取出混合物用平板硫化机(温度170℃,模压时间3 h,模压压力15 MPa)制成标准试样。各种成分所占比例如表1所示。

表1 木质素基复合材料主要成分含量

Tab 1 The mass fraction of the major components of lignin-based composites

	木质素基酚醛 树脂质量分数/%	碳纤维质量 分数/%	天然石墨质量 分数/%	T_g /℃
CF0	40	0	60	115.7
CF10	40	10	50	119
CF20	40	20	40	120
CF30	40	30	30	123
CF40	40	40	20	123
CF50	40	50	10	103
CF60	40	60	0	110

1.4 性能测试

密度:复合材料密度采用天平进行测量。将试样裁成一定尺寸的长方体,然后放入真空干燥箱中干燥12 h,温度设定80℃。取出冷却后进行称重测量。根据密度公式进行计算。每组样品测量5个,取平均值。

弯曲性能:复合材料的弯曲强度按照GB/T 9341—2008进行测试,试样大小尺寸为80 mm×10 mm×4 mm,弯曲速度均为10 mm/min,温度为25℃,每组测试试样为5个,取其平均值。

动态力学性能:复合材料的动态力学行为采用动态热机械分析仪(DMA242E,德国耐驰公司)进行。试样以2℃/min从40℃加热至150℃。

电阻率:复合材料的电阻率采用金属四探头电阻率方阻测试仪进行测量,测试环境温度为30℃,每个试样测量12个点,并取平均值。

2 结果与分析

2.1 碳纤维含量对材料密度的影响

轻质高强是质子交换膜燃料电池(PEMFC)双极板目标之一。在相同体积下,低密度材料往往具有较低的质量,这有利于燃料电池质量的减轻。图1是碳纤维含量对整个木质素基复合材料密度的影响。由图可见,不加碳纤维时,木质素基复合材料(60%天然石墨)密度达到1.6 g/cm³。当天然石墨逐步被碳纤维取代后,木质素基复合材料的密度随着碳纤维含量的增加而逐渐下降。当碳纤维质量分数达到60%时,木质素基复合材料密度达到最低值0.95 g/cm³。该结果低于已报道的石墨/酚醛树脂复合材料(1.9 g/cm³)^[7]。与天然石墨相比,碳纤维密度较低,因而碳纤维的加入有利于减轻材料质量。假设不锈钢基双极板(密度为7.8 g/cm³)全部被本实验制备的复合材料取代,在相同体积下,双极板质量至少可以减轻87%。

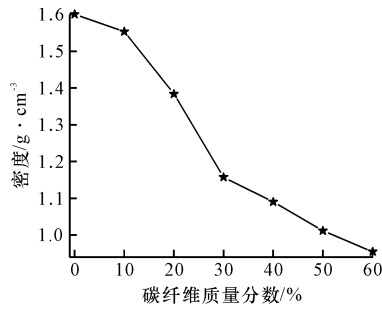


图 1 碳纤维含量对复合材料密度的影响

Fig 1 The effects of carbon fiber loadings on the density of composites

2.2 复合材料的弯曲性能

燃料电池双极板需要具有较高的弯曲强度, 以支撑整个燃料电池体系。根据美国能源局要求, 双极板的弯曲强度必须达到 25 MPa 以上。

图 2 是碳纤维含量对木质素基复合材料弯曲性能的影响。由图中发现 60% 的天然石墨和碳纤维使木质素基复合材料的弯曲强度分别达到 49 MPa 和 72.5 MPa。当天然石墨逐步被碳纤维取代后, 复合材料的弯曲强度处于二者之间, 远超过燃料电池双极板要求 (25 MPa), 且随着碳纤维含量增加而增加。从图中可知, 碳纤维的加入有利木质素基复合材料力学性能的改善。需要注意的是当碳纤维含量超过 30% 时, 复合材料的弯曲强度增加幅度较大, 这可能与碳纤维开始形成网络结构有关。阴强制备的石墨/酚醛树脂双极板弯曲强度达到 61.6 MPa^[8]; 李建新等通过天然石墨和炭黑与环氧改性酚醛树脂复合制备的双极板弯曲强度也有 40 MPa^[9]。黄明宇等制备的酚醛树脂复合材料的弯曲强度为 30 MPa^[10]。本实验所制备的双极板弯曲强度基本在 50 MPa 以上, 这表明采用木质素部分替代苯酚制备双极板在应用上是可行的。

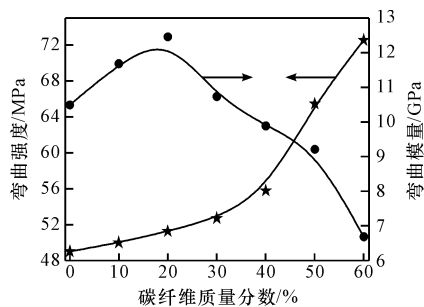


图 2 碳纤维含量对复合材料弯曲性能的影响

Fig 2 The effects of carbon fiber loadings on the flexural properties of composites

与弯曲强度变化不同, 木质素基复合材料的弯曲模量起初随着碳纤维含量的增加而增加, 并当碳纤维

达到 20% 时候达到最大值 (12.5 GPa)。与未添加碳纤维相比 (10.5 GPa), 木质素基复合材料的弯曲模量增加了 20%。之后随着碳纤维含量增加, 木质素基复合材料弯曲模量开始逐渐下降。

2.2 动态力学性能

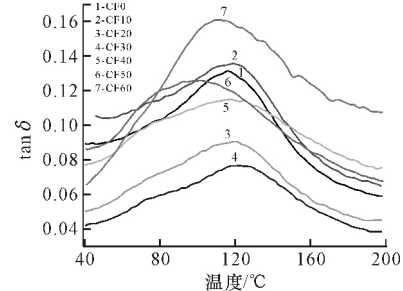


图 3 碳纤维含量对木质素基复合材料损耗因子的影响

Fig 3 The effects of CF contents on loss factor of lignin based composites

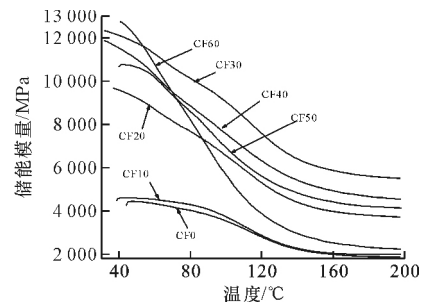


图 4 碳纤维含量对木质素基复合材料储能模量的影响

Fig 4 The effects of CF contents on storage modulus of lignin based composites

动态热机械分析仪是用来表征高分子材料黏弹性的一种有效手段。图 3 是木质素基复合材料的损耗因子随温度变化的曲线图。曲线上损耗峰对应酚醛树脂的玻璃化转变温度 (T_g), 代表酚醛树脂分子链段松弛过程。随着碳纤维含量增加, 木质素基复合材料 T_g 大体上呈上升趋势, 并在 30% 时达到最高值 123 °C (见表 1), 之后随着碳纤维含量增加, T_g 出现下降。一般来讲, T_g 代表链段开始运动或冻结的温度, 交联/分子间作用力和填料的加入都会限制链段运动, 进而提高 T_g 。本试验中, T_g 的增高表明酚醛树脂分子链段运动受限。这是由于高分子与石墨, 碳纤维与存在强的相互作用力以及形成的物理交联网络, 大大限制分子运动。但是在高含量碳纤维下, 填料润湿性变差, 局部出现相分离, 导致 T_g 有所下降。图 4 是木质素基复合材料储能模量随温度的变化图。不难发现, 在相同温度下, 木质素基复合材料的储能模量大体上随着碳纤维含量增加而增加, 并在 30% 时达到

最高值。如在 100 ℃ 时，未加碳纤维时，木质素基复合材料储能模量为 3 514 MPa；当碳纤维达到 30% 时，木质素基复合材料的储能模量高达 9 077 MPa，提高了 158%。此后，木质素基复合材料的储能模量开始下降，这点与弯曲模量变化相似。木质素基复合材料模量增加，表明材料刚性越来越大。这主要是因为酚醛树脂分子的运动受到填料网络结构的抑制所致。

2.3 碳纤维含量对材料电导率的影响

电导率是燃料电池双极板一个的重要性能参数，高导电性可以使电池生成的电子迅速转移至体系外。根据美国能源局要求，双极板的电导率必须在 100 S/cm 以上。图 5 是木质素基复合材料电导率随碳纤维含量变化图。天然石墨和碳纤维都是高导电填料。木质素基复合材料添加 60% 天然石墨后，其电导率达到 75 S/cm，这还无法满足双极板性能要求。当 10% 天然石墨被碳纤维取代后，我们发现电导率得到很大改善，达到 200 S/cm，能很好满足双极板要求。进一步增加碳纤维含量，复合材料的电导率进一步增加，达到最高值 500 S/cm。这是由于天然石墨和碳纤维形成了较好的导电网络结构所致。此后复合材料电导率随着碳纤维含量增加而开始上升，导电性开始下降。原因可能是由于高含量的碳纤维导致填料的润湿性能下降，出现团聚等现象。这些电导率结果优于已报道的石墨/酚醛树脂复合材料（143 ~ 500 S/cm）^[7]。

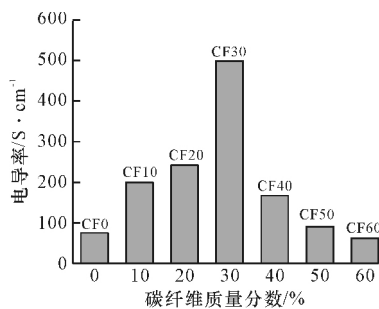


图 5 碳纤维含量对木质素基复合材料电导率的影响

Fig 5 The effects of CF contents on electrical conductivity of lignin based composites

3 结论

本试验通过模压方法制备了木质素基酚醛树脂导电复合材料，通过改变天然石墨和碳纤维含量详细研究木质素基酚醛树脂复合材料的力学性能和导电性变化，取得结果如下：

1) 随着碳纤维含量增加，木质素基酚醛树脂复

合材料密度从 1.60 g/cm³ 降低至 0.95 g/cm³。

2) 木质素基酚醛树脂复合材料弯曲强度随着碳纤维含量增加而逐渐增加，当碳纤维含量超过 30% 时，弯曲强度增加幅度加大，在整个试验范围内，弯曲强度都超过 25 MPa；弯曲模量则随碳纤维含量增加在 20% 左右达到最高值（12.5 GPa），之后弯曲模量开始下降。

3) 随着碳纤维含量增加，木质素基酚醛树脂复合材料的储能模量也逐渐增加，并在 30% 碳纤维达到最大值，之后开始下降。玻璃化转变温度也逐渐增加（115.7~123 ℃）。

4) 木质素基酚醛树脂复合材料电导率随着碳纤维含量增加而增加，并在 30% 碳纤维时达到最大值（500 S/cm）。

基于本试验结果，当天然石墨质量分数为 30%，碳纤维质量分数为 30% 时，木质素基酚醛树脂复合材料具有较佳的力学性能和导电性能，可满足质子交换膜燃料电池对双极板的要求。

参 考 文 献

- [1] 常丰瑞, 黄俭标, 刘金玲, 等. 膨胀石墨/聚酰亚胺复合材料双极板的制备研究 [J]. 化工新型材料, 2015 (5): 65-67.
- [2] 林高岳, 兰林生, 杨文斌, 等. 导电 ABS/PETG 混合物的制备及性能研究 [J]. 电池工业, 2014, 19 (1): 29-34.
- [3] KIM M, LIM J W, DAI G L. Surface modification of carbon fiber phenolic bipolar plate for the HT-PEMFC with nano-carbon black and carbon felts [J]. Compos Struct, 2015, 119: 630-637.
- [4] 王海鹏, 王海人, 屈钧娥, 等. 质子交换膜燃料电池双极板的研究进展 [J]. 材料研究与应用, 2014 (4): 211-214.
- [5] LI W, JING S, WANG S, et al. Experimental investigation of expanded graphite/phenolic resin composite bipolar plate [J]. Int J Hydrogen Energy, 2016, 41 (36): 16240-16246.
- [6] DU L, JANA S C. Highly conductive epoxy/graphite composites for bipolar plates in proton exchange membrane fuel cells [J]. J Power Sources, 2007, 172 (2): 734-741.
- [7] MATHUR R B, DHAKATE S R, GUPTA D K, et al. Effect of different carbon fillers on the properties of graphite composite bipolar plate [J]. J Mater Process Tech, 2008, 203 (1): 184-192.
- [8] 阴强. 碳纳米管增强酚醛树脂/石墨双极板复合材料的制备与性能研究 [D]. 济南: 山东大学, 2008.

(下转第 154 页)

平均传热密度为 q_1 ，和支撑柱之间的平均传热密度为 q_2 ，图7为模具循环管道内水流分析模型。加热过程中，当 $q_1=q_2$ 时，循环系统、模具和支撑柱三者之间的平均传热密度相同，此时的水流速度为升温时的最佳水流速度 u_s 。与加热过程类似，冷却过程当 $q_1=q_2$ 时的水流速度为降温时的最佳水流速度为 u_j 。

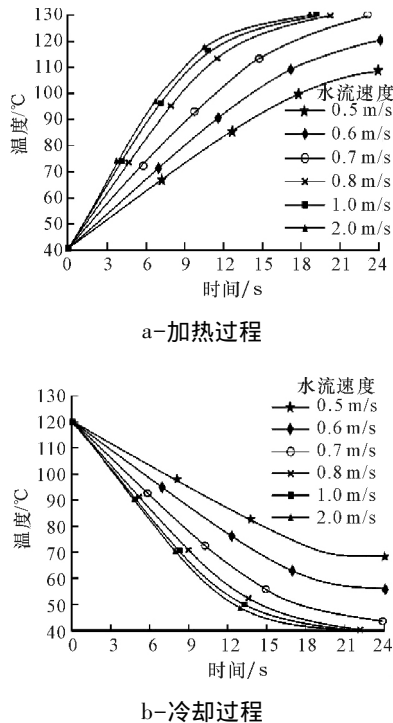


图8 水流速度对传热效果的影响

Fig 8 Effect of water velocity on heat transfer effect

在确定模具和循环系统的结构后，通过控制管道内的水流速度，就可以实现塑料熔体充填、成型和冷却过程的型腔内温度控制，最终达到精准控制注塑成型过程的温度。通过实验可以发现，模具的初始温度影响加热时注塑过程的温度，水流速度则对整个注塑过程的温度变化都有影响。加热过程中，一般取模具的初始温度高于塑料熔化的温度 $2\sim 3\text{ }^\circ\text{C}$ 。以聚乙烯(PE)材料包装的成型过程为例，加热过程中水流速度越高，加热的效果就越好。但是，当水流速度达到 0.8 m/s 时，增大水流速度对加热效果的影响并不明显，如图8a所示。考虑到增大水流速度时对循环系统管路的密封性和水泵都有较高的要求，故认为加热

过程中的最佳水流速度为 $u_s=0.8\text{ m/s}$ 。同理，在冷却过程中的最佳水流速度为 $u_j=0.9\text{ m/s}$ ，此时循环系统的冷却效果最好。

3 结论

1) 塑料包装的多样性原则包括功能多样性和设计要求多样性，其中功能多样性指塑料包装在满足人们的基本要求外，可以衍生出更多的功能模式供消费者选择，设计要求多样性指当塑料包装的设计要求或参数发生变化时，设计过程应该能快速且准确地做出反应和调整，基于CAD和知识工程的参数化设计过程是现阶段实现设计要求多样性的主要手段。

2) 传统热流道注塑成型工艺型腔内容易形成冷凝层，影响注塑件的成型质量，利用温度控制系统智能调节热流道模具型腔内温度，可以实现模具型腔内升温-恒温-制冷的过程，注塑件的成型质量有着显著提高。

3) 型腔壁厚越大，模具的传热效果越差，这要求模具在保证必要的冷却管路布置空间和强度要求的前提下，应该尽量减小型腔的壁厚。

4) 循环系统中的水流速度对于模具的温度有较大影响，加热过程中的最佳水流速度为 $u_s=0.8\text{ m/s}$ ，在冷却过程中的最佳水流速度为 $u_j=0.9\text{ m/s}$ 。

参 考 文 献

[1] 徐琳. 浅谈包装盒盒体设计 [J]. 艺术科技, 2014, 27 (2): 247-247.
 [2] 朱和平. 现代包装设计理论及应用研究 [M]. 北京: 人民出版社, 2008.
 [3] 周祥兴, 任显诚. 塑料包装材料成型及应用技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
 [4] 贾梦迪, 马云. 一物多用——浅谈产品设计中的功能多样化 [J]. 数位时尚, 2013 (11): 7-8.
 [5] 刘雪飞. 计算机辅助设计系统在满足塑料包装特殊要求上的应用 [J]. 塑料工业, 2017, 45 (8): 55-57.
 [6] 何慧娟, 何芝仙, 赵转哲. 基于DS18B20的单片机温控系统 [J]. 科技信息: 科学教研, 2008 (13): 149-150.
 [7] 张沛, 陈家庆. 注射模温控系统的设计计算 [J]. 模具工业, 2001 (2): 37-41.

(本文于2017-12-18收到)

(上接第150页)

[9] 李建新, 刘洪波, 陈惠. 超声分散技术在燃料电池复合材料双极板制备中的应用 [J]. 炭素技术, 2010, 29 (4): 9-12.

[10] 黄明宇, 倪红军, 廖萍, 等. PF/MCMB/石墨/CF复合材料燃料电池双极板的研制 [J]. 工程塑料应用, 2006, 34 (9): 37-39.

(本文于2017-11-30收到)