

Inseneriteaduskond

AVALDUS

Palun piirata ligipääs minu bakalaureusetööle teemal „*Polümeersed bipolaarsed plaadid madaltemperatuursetele kütuseelementidele*“ ja mitte avalikustada seda TalTech digikogus kuna tööd soovitakse publitseerida teaduslikes artikkelites või patenteerida. Materjalid avalikustatakse 21.05.2025, peale mida võib töö avalikustada.

Lugupidamisega

allkiri

Nimi: Silver Suits

Kuupäev: 21.05.2020

Kooskõlastatud:

Ivar Kruusenberg PhD

Illia Krasnou PhD

Kooskõlastatud:

Dekaan/ prodekaan

Kooskõlastatud:

Kaitsmiskomisjoni esimees

**POLÜMEERSED BIPOLAARSED PLAADID MADALTEMPERATUURSETELE
KÜTUSEELEMENTIDELE**

BAKALAUREUSETÖÖ

Üliõpilane: Silver Suits

Üliõpilaskood: EANB186810

Illia Krasnou, PhD

Juhendajad: Ivar Kruusenberg, PhD

Kaasjuhendaja: Sander Ratso, PhD

Tallinn 2020

SISUKORD

EESSÕNA.....	5
KASUTATUD LÜHENDID	6
SISSEJUHATUS	7
1 KIRJANDUSE ÜLEVAADE	8
1.1 PEMFC tööpõhimõte	8
1.2 PEMFC põhikomponendid	9
1.3 Polümeer-elektrolüüt membraan.....	9
1.4 Kütuseelemendi elektrodid.....	11
1.5 Gaasidifusioonikiht	11
1.6 Bipolaarsed plaadid	12
1.6.1 BPP peamised funktsioonid.....	13
1.6.2 Nõuded bipolaarsetele plaatidele.....	13
1.6.3 Bipolaarsete plaatide gaasivoolukanalid.....	13
1.7 Erinevad materjalid BPP valmistamiseks	15
1.7.1 Metall bipolaarsed plaadid.....	15
1.7.2 Grafiit bipolaarsed plaadid	16
1.7.3 Süsinik-polümeer komposiit bipolaarsed plaadid	16
1.8 BPP-de valmistamismeetodid.....	16
1.8.1 Külmjahvatus	17
1.8.2 Kuumsegamine	17
1.8.3 Kalandrimine	17
1.8.4 In situ polümerisatsioon	17
1.8.5 Lahuses segamine	18
1.8.6 Kuulveski	18
1.9 BPP komposiitides kasutatavad süsinikmaterjalid.....	19
1.9.1 Grafiit.....	19
1.9.2 Süsinikkiud.....	19
1.9.3 Paagutatud grafiit ja grafiit nanoplaadid.....	20
1.9.4 Süsiniktahm.....	20
1.9.5 Süsinik nanotorud.....	20

1.10 BPPdes kasutatavad sideained (polümeerid)	21
1.10.1 Termoplastid	21
1.10.2 Termosetid.....	22
2 Eksperimentaalne osa	23
2.1 Kasutatud materjalid ja aparatuur	23
3 Tulemused ja arutelu	24
3.1 Metoodika väljatöötamine.....	24
3.2 Juhtivuse mõõtmine.....	27
3.3 Materjalide pinna karakteriseerimine.....	31
4 KOKKUVÕTE	36
5 SUMMARY	37
6 KASUTATUD KIRJANDUS.....	38

EESSÕNA

Käesoleva lõputöö juhendaja oli vanemteadur Ivar Kruusenberg, Ph.D Keemilise ja Bioloogilise Füüsika Instituudist. Lõputöö eksperimentaalne osa jaguneb kaheks: ettevalmistused, mis viidi läbi KBFI õppehoones ning eksperimentaalsed mõõtmised, mis viidi läbi Tallinna Tehnikaülikooli õppelaborites. Lõputöö valmis eesmärgiga teha koostööd firmaga PowerUp Energy Technologies, kes toodab kütuseelementidel põhinevaid elektrigeneraatoreid. Töö täpsem eesmärk oli välja töötada metoodika polümeertäidisil ning juhtival süsinikmaterjalil põhinevate bipolaarsete plaatide valmistamiseks kütuseelementidele.

The thesis project was supervised by senior researcher Ivar Kruusenberg, Ph.D. from KBFI (Keemilise ja Bioloogilise Füüsika Instituut). The work can be divided into preparations done in KBFI (for example: preparing the mixtures) and work done in TalTech University (for example: using the twin-screw extruder and hot press machine to form the bipolar plates).

The research was done in cooperation with PowerUp Energy Technologies, a company which specializes in producing electrical generators based on fuel cells.

The aim of the work was to develop a method for preparing bipolar plates, one of the main components of a fuel cell.

For the first month I was given the assignment of educating myself on the subject of fuel cells using the literature. I was given many articles, which I needed to read for better understanding the previous research that has been made on fuel cells and polymeric bi-polar plates.

KASUTATUD LÜHENDID

PEMFC – prootonvahetusmembraaniga kütuseelement (*proton-exchange membrane fuel cell*)

BPP - bipolaarne plaat (*Bi-polar plate*)

GDL - gaasidifusioonikiht (*gas diffusion layer*)

MEA - elektroodide ja membraanide komplekt (*electrode membrane assembly*)

Pt - plaatina

CB - süsiniktahm (*carbon black*)

CNT - süsiniknanotorud (*carbon nanotubes*)

EG - paagutatud grafiit (*expanded graphite*)

GNP - grafiidiliistakud (*graphite nanoplatelets*)

PP - polüpropüleen

PPGMA - polüpropüleen maleiinanühühdriid pookpolümeer (polypropylene-graft-maleic-anhydride)

PE - polüetüleen

PMMA - polümetüülmetakrülaat

PPS - polüfenüleensulfiidi

LDPE - madala tihedusega polüetüleen

MFI - sulavooluindeks (melt-flow index)

RPM - pööret minutis

Wt - kaal (*weight*)

mV - milli volt

g - gramm

mg - milligramm

bar - baar

UV - ultraviolett

TPU - termoplastne polüuretaan

Cm - sentimeeter

µm - mikromeeter

SISSEJUHATUS

Tänapäeva ühiskonna aina suurenev sõltuvus elektrienergiast ning sellega kaasnevad keskkonnaprobleemid suurendavad vajadust alternatiivsete energiaallikate järgi. Suurem osa energiast toodetakse hetkel suure süsinikjalajäljega fossiilsetel kütusel põhinevate tehnoloogiatega, mistõttu on vajalik säästvamate energiasüsteemide väljaarendamine. Üheks selliseks lahenduseks võiksid olla vesinikkütuseelemendid, mis on alternatiivse energiallikana palju tähelepanu saanud. Kütuseelemendid omavad suurt kasutegurit kuni 60%, kõrget energiatihedust, töötavad madalatel temperatuuridel ning on palju keskkonnasõbralikumad kui näiteks traditsioonilised sisepõlemismootorid.

Antud bakalaureuse töö keskmes on polümeerelektrolüütmembraaniga kütuseelement (PEMFC), täpsemini prootonvahetusmembraaniga kütuseelement. PEMFC seadme üheks peamiseks osaks on bipolaarsed plaadid (BPP), mille kaal võib moodustada kogu kütuseelemendi kaalust kuni 80% ning hind 30-40%. BPPd peavad tagama mitmeid funktsioone, nimelt tuleb eraldada ja viia elektrodidele ühelt poolt kütus (vesinik) ning teiselt poolt oksüdeerija (hapnik) ning vältida nende gaaside leket, seega peavad nad olema tihedad ning gaasikindlad. Plaadid peavad ka kokku koguma elektrokeemilises protsessis tekkiva voolu, seega peab neil olema hea elektrijuhtivus. Plaadid peavad tagama elektrokeemilises protsessis saadusena tekkiva vee äravoolu ning samuti tagama kogu kütuseelementide virna mehaanilise tugevuse.

Uurimistöö eesmärkide jaoks on püstitatud järgmised uurimisküsimused:

1. Tutvuda vajaliku kirjanduse, masinate ning erinevate plaatide valmistamise meetoditega.
2. Leida sobiv materjalide valik bipolaarsete plaatide (BPP) valmistamiseks
3. Välja töötada metoodika bipolaarsete plaatide valmistamiseks.
4. Uurida plaatide omadusi.

1 KIRJANDUSE ÜLEVAADE

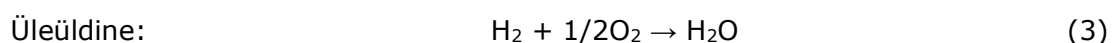
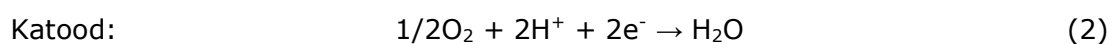
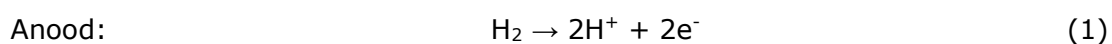
1.1 PEMFC tööpõhimõte

Vesinikkütuseelement on seade, mis muundab vesiniku ja hapniku vahelises reaktsioonis tekkiva keemilise energia elektrienergiaks. Elektrokeemilised protsessid toimuvad kütuseelemendis samaaegselt mõlemal pool membraani. Võrreldes tänapäeva sisepõlemismootorite efektiivsusega, on vesinikkütuseelemendid palju efektiivsemad, sest võimaldavad muuta elektrokeemilise protsessi otse elektrienergiaks [1].

Läbi bipolaarses plaadis asuvate gaasivoolukanalite paagist tulev vesinik oksüdeeritakse anoodi pinnal, mis koosneb platinaga modifitseeritud süsinikmaterjalist. Protsessi käigus tekivad elektronid ning prootonid. Elektronid suunatakse edasi välisesse vooluringi, kus neid saab kasutada töö tegemiseks (elektrienergia saamiseks). Samaaegselt kui elektronid liiguvad läbi välise vooluringi, liiguvad laengu tasakaalustamiseks prootonid läbi polümeerelektrolüütmembraani [2], mis ei ole elektrit juhtiv ning seetõttu elektrone läbi ei lase. Prootonid ja elektronid jõuavad katoodile, mis on samuti kaetud plaatinal põhineva katalüsaatori kihiga. Seal toimub hapniku redutseerumine, kus hapniku kaksikside lõhutakse katalüsaatori toimel ja kombineeritakse vooluringist väljuvate elektronidega ning membraanist väljuvate prootonitega, et saada lõppsaaduseks vesi [1], [2].

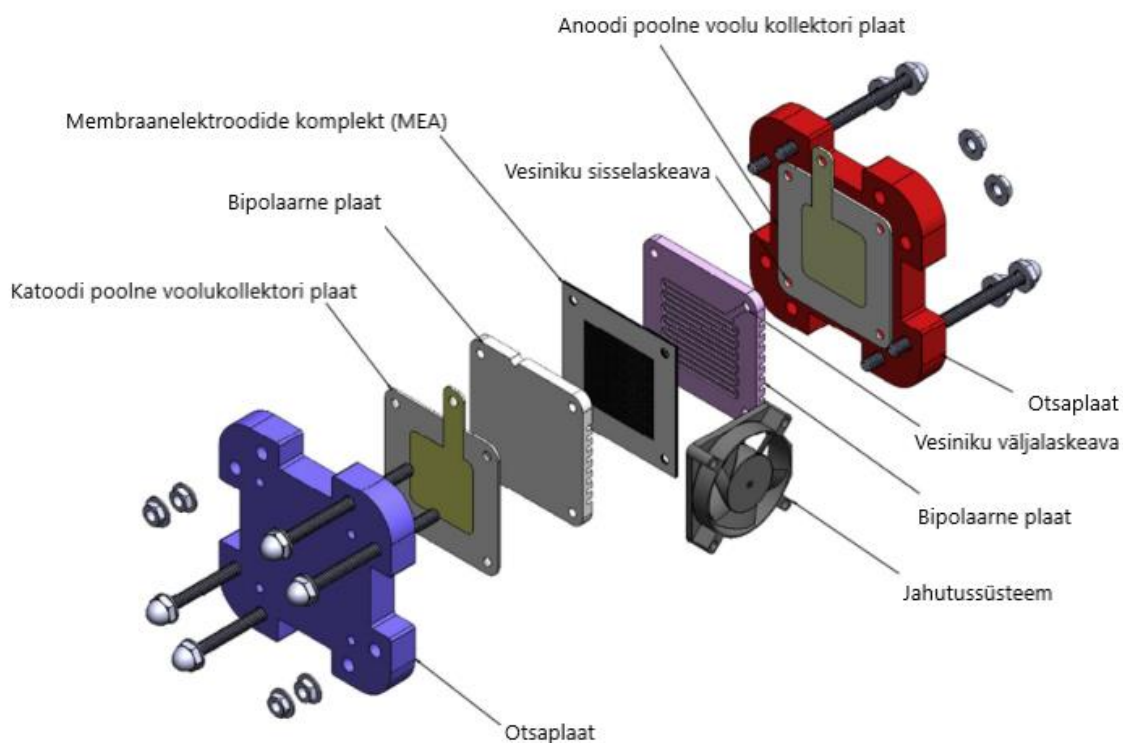
Katoodil tekkiv vesi eemaldatakse kütuseelemendist bipolaarses plaadis asuvatesse gaasikanalitesse ning juhitakse läbi väljalaskeava. Kui väljalaskeava ei suuda tekkivat vett korralikult süsteemist eemaldada, tekib kanalites ummistus ning efektiivsus langeb [2].

PEMFC elektroodidel toimuvad reaktsioonid on molekulaarse vesiniku oksüdatsioon (näidatud valemis 1, kus lõhutakse vesinik-vesinik side ning saaduseks on elektronid H^+ ioonid) ja molekulaarse hapniku redutseerimine (näidatud valemis 2, hapnik reageerib elektronidega ja H^+ ionidega ning saaduseks on vesi). Summaarne reaktsioon kütuseelemendis on välja toodud valemis 3 [3]. Nii anood- kui katoodreaktsiooni puhul on tegemist eksotermilise reaktsiooniga, mille tulemusena eraldub soojus.



1.2 PEMFC põhikomponendid

Polümeerelektrolüütmembraaniga kütuseelement koosneb (Joonis 1) bipolaarsetest plaatidest ja membraanelektroodide komplektist või MEA-st (*membrane electrode assembly*), mis sisaldab endas polümeer-elektrolüüt membraani, katalüsaatorit (anood ja katood) ning gaasidifusioonikihte. Samuti mängib olulist rolli ka ülejäänud riistvara, mis koosneb voolukollektoritest, tihenditest ning otsaplaatidest.[2]

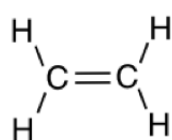


Joonis 1 Vesinikütteelemendi skeem [2]

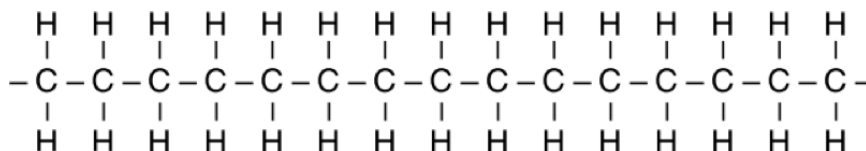
1.3 Polümeer-elektrolüüt membraan

Membraanil on kaks peamist ülesannet, esiteks peab membraani kiht vältima gaaside ehk vesiniku (kütuse) ja hapniku (oksüdeerija) omavahelist segunemist ning teiseks on tähtis, et anoodil vesiniku aatomilt eraldatud prooton läbiks tõhusalt membraani ja jõuaks katoodil rekombineeruda hapniku aatomiga. Kui prooton ei jõua ühelt elektroodilt teisele, ei saa toimuda redoksreaktsioon ning kütuseelement lakkaks töötamast. Lisaks sellele peab membraan olema isolator.

Enim levinud tööstuslikult kasutatav polümeer-elektrolüüt membraan on perfluorosulfohappe ionomeer, mida tuntakse kaubamärgina Nafion. Nafion on sünteetiline polümeer, mille lähteaineks on polüetüleen (Joonis 2).



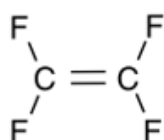
Etüleen



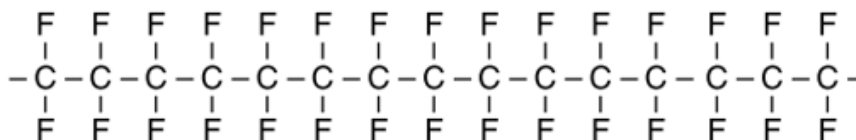
Polüetüleen

Joonis 2 Polüetüleen[4]

Polüetüleeni keemilisel modifitseerimisel asendatakse vesinikuaatomid fluoriidi aatomitega, et saada perfluoropolümeer (Joonis 3).[4]



Tetrafluoroetüleen



Polütetrafluoroetüleen

Joonis 3 Polütetrafluoroetüleen[4]

Uued sidemed fluori ja süsiniku vahel on palju tugevamad, mis teevad materjali keemiliselt väga vastupidavaks. Samuti on polümeeril ka hüdrofoobsed omadused, mida kasutatakse kütuselemendi elektrootides vee efektiivseks süsteemist välja juhtimiseks [4].

Ioonjuhtivuse saavutamiseks tuleb läbi viia polümeeri sulfoneerimine, mille käigus lisatakse sulfoonhappe rühmi ($-\text{SO}_3\text{H}$) polümeeri külghelatele. Sulfoneerimist on juba pikemat aega põhjalikult uuritud ning kasutatud, näiteks sulfoneerimisel pesuainete tootmisel. PEMFC-des lisatakse $-\text{SO}_3\text{H}$ rühmad Nafioni kastmisel kontsentreeritud väävelhappesse. Sulfoneerimisel tekkinud $-\text{SO}_3\text{H}$ rühmade $-\text{SO}_3^-$ osad on tugevalt seotud polümeerse ahela külge ning H^+ ioonid mobiilsed, mis tagab kokkuvõttes mehaanilise ja keemilise vastupidavuse ning hea prootonjuhtivuse [4].

1.4 Kütuseelemendi elektroodid

Katalüsaatormaterjalidest tehtud elektroodid asuvad mõlemal pool membraani ning on aitavad läbi viia valemities 1 ja 2 toodud reaktsioone (katalüsaatorid aitavad reaktsioone kiirendada). Lisaks katalüsaatoritele arvestatakse elektroodi osana veel gaasidifusioonikihti, mis ühtpidi aitab gaasi ühtlaselt katalüsaatoriteni transportida ning teistpidi tagab reaktsioonis tekkinud elektronide efektiivse juhtimise bipolaarsetele plaatidele [5]. Katalüsaatoriosakesed on kaetud ionomeerikihiga mille ülesandeks on prootonite elektrodilt membraani (anoodi puhul) või membraanist elektrodile juhtimine (katood). Üldiselt kasutatakse selleks sama ionomeerset polümeeri millest on valmistatud ka elemendi membraan [5].

Hetkeseisuga on kõige levinum katalüsaator materjal plaatina. Tavaliselt on elektroodid kaetud väikeste Pt osakestega, mis asuvad mõnevõrra suuremate süsinikuosakeste pinnal [6]. Vesiniku oksüdeerimine toimub plaatina elektroodidel väga kiiresti. Pingekaod on madalad isegi väga väikese Pt sisalduse korral (alla 5 mV kadu 0,05 mg_{Pt} cm⁻² korral) [7]. Katoodipoolel on hapnik-hapnik sideme suure dissotsiatsioonienergia tõttu kaod oluliselt suuremad, mistõttu on seal kasutatav platinakogus ka suurem.

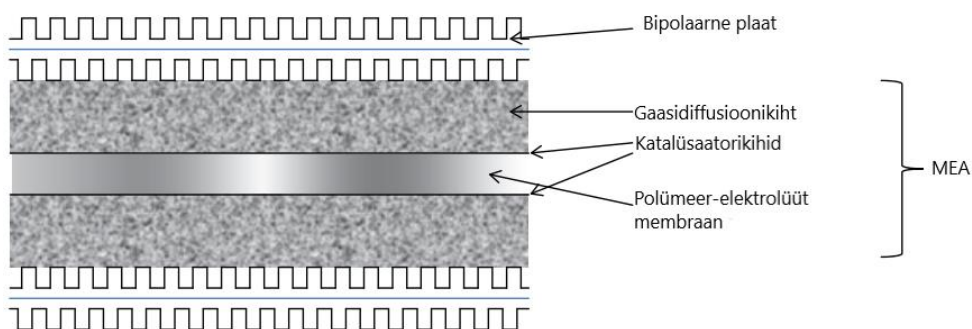
Katalüsaatori valik sõltub gaasivoogudes olevatest saateainetest, mis tekivad kasutatud kütusest ja oksüdeerivast gaasist. Puhas plaatina osakestega kaetud katalüsaator toimib väga hästi puhta vesiniku korral, kuid isegi väikestes kogustes CO-d (süsinikmonooksiidi) võib katalüsaatorite töövõimet vähendada [5].

1.5 Gaasidifusioonikiht

Gaasidifusioonikiht on valmistatud poorsest juhtivast materjalist, tavaliselt süsinikkiust paber või õhuke süsinikkangas paksusega 100–400 µm.[4]

Kütuseelemendis asetseva GDLi ülesanne on gaaside ja vee ühtlane transport elektrodidele ning sealt ära. Lühidalt on tegemist meso/mikropoorsete materjalidega, mis juhivad bipolaarsetes plaatides asetsevatest gaasivoolukanalitest tuleva gaasi ühtlasemalt katalüsaatormaterjali pinnale [8]. Lisaks sellele on nende ülesanne reaktsiooni käigus tekkiva veeauru efektiivne minema juhtimine. Liigse veeauru kogunemisel gaasidifusioonikihti või gaasivoolukanalitesse võib see kondenseeruda ning kütuseelemendi ummistada [8]. Samas ei tohi veeaur elektrodist minema liikuda ka liialt kiiresti, sest kuivades väheneb membraani ioonjuhtivus ning lisaks sellele vähendab see membraani eluiga.

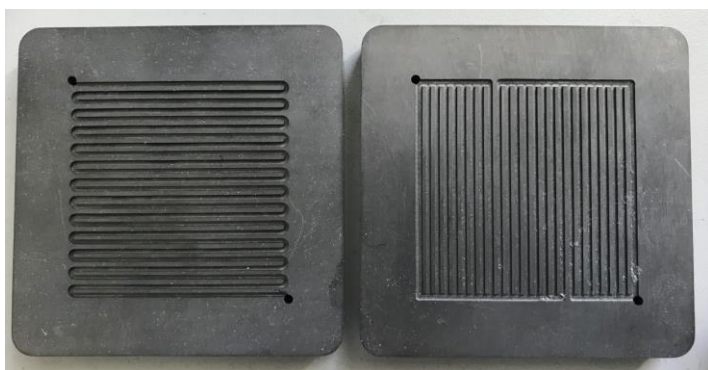
Lisaks gaaside difundeerimisele moodustab GDL ka elektriühenduse katalüsaatori ja bipolaarse plaadi vahel, seetõttu on väga tähtis, et ta oleks võimalikult suure elektrijuhtivusega [4].



Joonis 4 Membraanelektroodide komplekti skeem [4]

1.6 Bipolaarsed plaadid

Bipolaarsed plaadid (Joonis 5) on üheks põhikomponendiks PEM kütuseelemendi juures, mis omavad mitut funktsiooni. Esiteks peavad nad GDLilt saabuval elektrilaengul edasi juhtima laengukollektoritele, teiseks juhtima läbi gaasivoolukanalite GDLile ning sealt ära gaase, kolmandaks tagama elemendi ühtlase soojusjuhtivuse ning neljandaks kogu kütuselementide verna mehaanilise stabiilsuse[9]. Samas ei tohi nad olla ise gaasi läbilaskvad, et ei tekiks lekkeid ning peavad ka kannatama korrosiivseid tingimusi, milles kütuseelement töötab. BPPd võivad moodustada kuni 80% kogu kütuseelemendi kaalust ning 30-40% kogu kütuseelemendi hinnast [10]. Seetõttu käib töö kergemate ning odavamate materjalide otsingutel. Transpordirakenduste jaoks on eriti oluline kergus ning mehaaniline tugevus [9]. Materjalide hulka, millest valmistatakse plaate kuuluvad näiteks: grafiit(mittepoorne), metallid, polümeerkomposiidid [3].



Joonis 5 Bipolaarsed plaadid

1.6.1 BPP peamised funktsioonid

Kuna antud töö keskmeks on bipolaarsed plaadid, on oluline ära märkida põhilised funktsioonid, millele plaadid peavad vastama. Siin kohas tuleks märkida, et kõik omadused on tähtsad ning ei ole võimalik öelda, et mingi omadus on teisest tähtsam. Üldjuhul proovides parendada mingit kindlat omadust, kannatavad teised omadused ehk tuleb leida optimaalsed parameetrid, kus kõik omadused vastavad soovitud nõuetele.

1. Laengute juhtimine/kogumine anoodilt katoodile (hea elektrijuhtivus).
2. Gaaside efektiivne suunamine GDLile läbi gaasivoolukanalite.
3. Gaaside omavaheline eraldamine ning lekete vältimine. (gaasi läbilaskvus)
4. Kütuseelemendis ühtlase temperatuuri tagamine (soojusjuhtivus).
5. Mehaanilise tugevuse tagamine (paidetugevus).
6. Tekkiva veeauru eemaldamine läbi kanalite.
7. Korrosioonikindlus [11].

1.6.2 Nõuded bipolaarsetele plaatidele

Omadus	Ühik
Elektrijuhtivus	$>100 \text{ S cm}^{-1}$
Paindetugevus	$>25 \text{ MPa}$
Gaasi läbilaskvus	$<2,00\text{E-}6 \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$
Soojusjuhtivus	$>20 \text{ W(mK)}^{-1}$
Korrosiooni kindlus	$<1 \text{ }\mu\text{A cm}^{-2}$

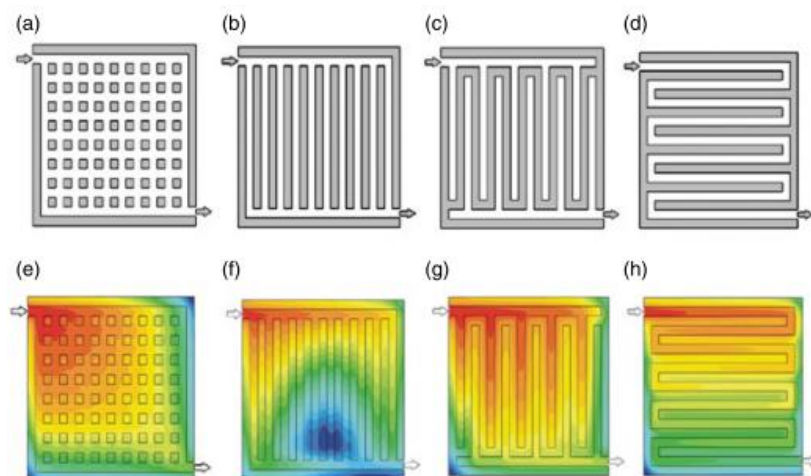
[12]

1.6.3 Bipolaarsete plaatide gaasivoolukanalid

Bipolaarsete plaatide gaasivoolukanalite primaarne roll on reagentide ühtlane jaotus kogu plaadi ulatuses ja reaktsiooni tulemusena tekkinud saaduse ning soojuse eemaldamine süsteemist.[13] Uuringud on näidanud, et efektiivne kanalite geomeetria suurendab kogu kütuseelemendi võimsust/võimsustihedust.[13]

Madalate voolude korral mõjutab kanalite geomeetriline konfiguratsioon PEMFC üldist töövõimekust minimaalselt, kuid kõrgemate voolude korral hakkab olulist rolli koguefektiivsuse juures mängima massitransport, mida kanalite geomeetria otseselt mõjutab [14].

Gaasivoolukanaleid mõjutavad nii plaadi jaoks kasutatavad materjalid kui ka sellega külgnev GDL. Kanalite mis tahes geomeetria eesmärk on tagada niiskuse ja gaaside ühtlane jaotus üle kogu kütuseelemendi gaasidifusiooni ulatuses. Kui jaotumine on ebaühtlane, ei saa osa kütuseelementist ligipääsu reagentidele või on piiratud produktide eemaldamine (tekkinud veeaur kondenseerub ning tekivad ummistused) [4]. Joonisel 6. on välja toodud neli põhilist kanalite geomeetriat (a) ruudustik, (b) paralleelkanalid, (c) interdigitated ja (d) serpentiin.



Joonis 6 PEMFC bipolaarsetes plaatides peamised kasutatavad gaasivoolukanalite mustrid: (a) punktide/nööpnõelte võrgustik, (b) paralleelsed kanalid, (c) ühendatud kanalid, (d) serpentiinkanalid, (e-h) hapniku kontsentratsioon iga kanali mustri kohta. Punane värv [4]

Ruudulised gaasivoolukanalid (Joonis 6a) sobivad hästi kütuseelementidesse, kus reagentide voog on suur ning kütuse ja hapniku tarbimine võrreldes sellega madal. Selle konfiguratsiooni puhul surutakse sissevooluavast tulev gaas üle kogu elektroodi. Paraku võib gaasivoolu kõikumine tekitada reagentide (eriti hapniku) ebaühtlast jaotumist elektroodile [4].

Paralleelseid gaasivoolukanaleid (Joonis 6b) on mõistlik kasutada olukorras, kus veepiiskade tekkimise tõenäosus on väike, vastasel juhul võivad nad osa kanalitest ummistada ning seeläbi piirata gaasi jaotumist elektroodi pinnale. Kondenseerumist piiratakse paralleelsete gaasivoolukanalite puhul jällegi suurte gaasivoolukiirustega [4].

Läbipõimunud gaasivoolukanalite puhul (Joonis 6c) on kanalites palju tupikuid, mis omakorda surub gaasi läbi GDLi. Sellise geomeetria puhul on ülimalt oluline GDLi adekvaatne poorsus ja hüdrofoobsus, vastasel juhul hakkab GDLi tekkima kondensaati ning efektiivsus jällegi langeb. Üldiselt GDLi vananedes need kaks omadust pigem vähenevad, mistõttu pole see gaasivoolukanalite geomeetria tänapäeval eelistatud [4].

Serpentiinne kanalite muster (Joonis 6d) on tänapäeval populaarseim, sest see tagab kõige ühtlasema gaasi leviku üle kogu elektroodi. Kanali tagaosas võib rõhk olla mõnevõrra madalam, mida kompenseeritakse tavaliselt mitme serpentiini kasutamisega [4]

BPP-de pinna modifitseerimine

Kütuseelemendi efektiivseks töötamiseks peab GDLi ning BPP vahel olema väga hea elektriline kontakt. Elektriline kontakttakistus kontaktpunktides on suur ja võtab suure osa BPP üldisest elektritakistusest.[15] Süsinik-polümeer komposiitidel põhinevate BPP-de elektrilise kontakttakistuse vähendamiseks on välja töötatud mitu meetodit, näiteks valmistatud BPP-de pindade grafiidiga katmine, et saada pehmem pind ja modifitseerimine plasmapinnatöötusega, et BPP-de pinnal oleva polümeerse komponendi osakaalu vähendada [15]. Selle tulemusena vähendatakse pindadevahelist kontakttakistust.

1.7 Erinevad materjalid BPP valmistamiseks

Mitmekülgsed ülesannete täitmiseks peavad materjalid, millest plaate valmistatakse omama teatud omadusi. Materjali/de valikul tuleb arvestada omadustega nagu hea elektri - ja soojusjuhtivus, madal gaaside läbilaskvus, mehaaniline tugevus, korrosioonikindlus ning võimalikult väike kaal [16].

Bipolaarseid plaate võib jaotada kolme gruppi: metallist bipolaarsed plaadid, grafiidil põhinevad bipolaarsed plaadid ning komposiit (süsinik-polümeer) bipolaarsed plaadid. Igal materjalil on omad eelised ja puudused ning olenevalt kasutusvaldkonnast on eelistatud teatud tüüpi materjalid. Seega tuleb eelvalt teha korralik ülevaade, kus plaate kasutatakse ning mis materjale on kõige mõistlikum kasutada. [16]

1.7.1 Metall bipolaarsed plaadid

Metallil on palju potentsiaali olla sobilikuks materjaliks bipolaarsetele plaatidele, sest nad on tugevad, hea soojus- ja elektri juhtivusega, kuid samas ei lase läbi gaase [16]. Suureks puuduseks metallplaatidel on nende tundlikkus korrosiooni vastu (kütuseelemendi töökeskkonnas on temperatuur 80°C ja pH 5. Korrodeerumisel väheneb kütuseelemendi tööjõudlus märgatavalt, sest metalli pinnale hakkab tekkima oksiidikiht, mis suurendab plaadi ning gaasidifusiooni kontakttakistust [16]. Kui metallplaat hakkab happelise keskkonna tõttu lahustuma, hakkavad metallioonid kontsentratsiooni erinevuste tõttu difundeeruma polümeerelektrolüüt membraani ja vähendavad seeläbi ioonjuhtivust [16]. Korrosiooni vältimiseks tuleb rakendada metallidele erinevaid pinnatöötusi või katmistehnoloogiaid, mis vähendavad metalli pinna korrodeerumist[17], mis aga suurendavad BPPde hinda.

1.7.2 Grafiit bipolaarsed plaadid

Kõige populaarseim materjal bipolaarsete plaatide valmistamiseks on hetkel grafiit. Grafiidi suuremateks eelisteks on suurepärane vastupidavus korrosioonile, väga hea elektrijuhtivus ning madal elektriline kontakttakistus elektroodide (tugi)materjalidega [17]. Grafiidi suurteks puudusteks on kallis hind, poorsus, madal mehaaniline tugevus ning rabadus, mis muudab materjali töötlemise (näiteks gaasivoolukanalite uuristamise grafiitplaati) keerukaks.

1.7.3 Süsinik-polümeer komposiit bipolaarsed plaadid

Süsinik polümeerkomposiidid koosnevad polümeersest maatriksist (termoplastid või termosetid), ning juhtivatest süsinikmaterjalidest. Kirjandusest leitud tüüpilised süsinikmaterjalide sisaldused komposiidis on vahemikus 50 - 85 wt% [18].

Komposiite eelistatakse metallile ja traditsioonilisele grafiidile väga hea korrosiooni kindluse, madalama kaalu, polümeeride elastsuse ning lihtsate töötlusprotsesside poolest. Tuntumad töötlusmeetodid nagu survevormimine ja survevalu võtavad vähe aega ning ei ole kulukad [16]. Samuti on võimalik gaasivoolukanaleid plaati survevalu meetodil otse vormida. Grafiidist ja metallist valmistatud plaatide puhul on kanalite rajamiseks vajalik teostada eraldi protsess [9].

Suurimaks puuduseks polümeerkomposiitide juures on madal elektrijuhtivus, mis on bipolaarsete plaatide juures on esmatähtis. Selle probleemi lahendamiseks on kasutusele võetud elektrit juhtivaid polümeere ning polümeeride segamist erinevate elektrit juhtivate täiteainetega. Reaalsuses on elektrit juhtivad polümeerid pooljuhid ning nende juhtivus sõltub ahelas olevatest konjugeeritud kaksiksidemetest (n-sidemetest) [19]. Kõrgete tootmiskulude ja keerukama töödeldavuse pärast eelistatakse segada tavapäraseid polümeere täiteainetega, mis tagavad plaadile hea elektrijuhtivuse. Paraku on täiteained (nagu grafiit) jällegi mehaaniliselt pisut kehvemate omadustega ning keerulisemini vormitavad [16].

1.8 BPP-de valmistamismeetodid

Suuremas osas on süsinik-polümeerkomposiitide valmistamine teostatud termoreaktiivsete (epoksiidvaik, fenoolvaik, vinüülesterivaik) või termoplastsete (polüetüleen, polüpropüleen, polüvinülideenfluoriidi) polümeeride kuumvormimise teel. Enne vormimist on vajalik ka eelnev süsinikmaterjali disperseerimine polümeermaatriksis, et tagada BPPde võimalikult ühtlased omadused [20].

1.8.1 Külmjahvatus

Jahvatamine on mehaaniline protsess, mis viib lokaalselt kõrge temperatuuri ning rõhkude tekkeni, mis vähendab osakeste suurst jaotab juhtiva materjali ühtlaselt polümeersesse maatriksisse. Seda meetodit on kasutatud näiteks süsiniknanotorude ja polüpropüleen komposiitidest tehtud BPPde valmistamiseks [21].

1.8.2 Kuumsegamine

Kuumsegamistehnika on eelistatuim meetod nii termoplastsete kui ka elastomeersete polümeeride segamisel nanokomposiitidega [22]. Meetodit eelistatakse madalate kulude masstootmiseks sobilikkuse ja meetodi kõrge tõhususe pärast. Samuti ei ole erinevalt lahuses segamisele vaja segamiseks kasutada mingit tüüpi lahustit. Süsinikmaterjalid segatakse kuumutatud sulaolekus polümeeri, mis muudab meetodi lihtsaks ning keskkonnasõbralikuks [23]. Termoplastide puhul viiakse segamine tavaliselt läbi survevalu või ekstrusiooni. Elastomeeride puhul teostatakse segamine kahe või kolme valtsveski, sisesegisti, kuulveski, Haake Rheomixi, Banbury segisti, ühe või kahe kruviga ekstruuderi või kneader tüüpi segistiga [23]. Sulasegamise suureks eeliseks on orgaaniliste lahustite kasutamise vältimine. Meetodi puuduseks on süsinikmaterjalide kehva jaotuvus polümeermaatriksis, eriti suuremate kontsentratsioonide korral. Põhjus seisneb termoplastide kõrge viskoossuse tõttu [22].

1.8.3 Kalandrimine

Seda meetodit kasutatakse enamasti termoreaktiivsete polümeeride puhul, näiteks epoksüvaikudel. Kolme valtsiga kalandrimine on üldine kalandreerimisviis, mille korral materjal surutakse pöörlevate rullide vahele, mis lõpuks segavad seda suure nihkejõu all [22].

1.8.4 In situ polümerisatsioon

In situ polümerisatsioon on tõhus meetod, mis võimaldab süsinikmaterjalide ühtlast jaotust polümeermaatriksisse. Homogeense struktuuriga tagatakse polümeeri ja täiteainete vahel tugev interaktsioon.[23] Meetod hõlmab monomeeri ja täiteaineosakeste segu valmistamist, misjärel monomeer polümeriseeritakse, nii et polümeeriahelad jaotuvad ühtlaselt süsinikmaterjali vahel [20].

Näiteks Kim jt. [68] näitasid, et grafiidi ja termiliselt redutseeritud grafeeniga (TRG) täidetud termoplastses polüuretaanis (TPU) andis in situ polümerisatsioon TRG parima dispersiooni TPU maatriksis

Uuringud on näidanud, et In situ polümerisatsiooni meetodi põhjal tekivad komposiitides kovalentsed sidemed maatriksi ja süsinikmaterjalide vahel. Mittekovalentseid sidemeid

on saadud polümeeride puhul nagu PE ja PMMA [24]. In situ polümerisatsiooni abil saab käsitleda polümeere, mida ei saa töödelda lahuses segamine ja sula segamise teel. Meetodi abil saab töödelda ka lahustumatuid ja termiliselt ebastabiilseid polümeere.[20]

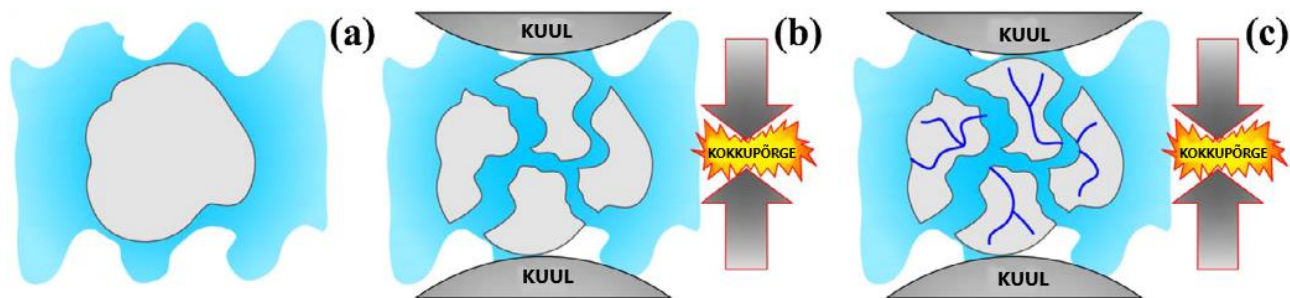
1.8.5 Lahuses segamine

Lahuste segamine on süsinik-polümeerkomposiitide valmistamisel lihtne ja laialdaselt kasutatav meetod. See põhineb polümeeri ja söematerjali lahustesse disperseerimisel ning selle segamisel, kus lahustiteks on tavaliselt: vesi, kloroform, atsetoon, tsükloheksaan, dimetüülformamiid või toluen [25]. Lahuste segamine tagab söematerjalide ühtlase jaotumise polümeer maatriksisse. Lahusti segamisel ja lahusti edasisel eemaldamisel läbi filtreerimise saadakse sadestatud komposiitmaterjal.[20] Lahuse/te segamiseks kasutatakse tavaliselt magnetsegajat, ultrahelivanni või suure nihkejõuga segistit.[26] On täheldatud, et lahuse sobivus polümeeri ja täiteainetega mängib olulist rolli hea dispersiooni saavutamiseks.[22] Ometi on sobiva lahusti leidmine ja selle eemaldamine viimase etapina selle meetodi raskemaks osaks, sest kõige paremini sobivad lahustid võivad osutuda toksilisteks.[20]

1.8.6 Kuulveski

Uudse meetodina on kuulveski hea viis täiteainete hajutatuse suurendamiseks polümeer maatriksites. Kuulveskis jahvatamine põhineb materjali veskis olevate keraamiliste kuulide (ja jahvatusanuma) pisemaks hõõrumisel. Kuulide intensiivne liikumine/põrkamine ja hõõrdumine anumad võimaldab saada ühtlast struktuuri korduvate plastiliste deformatsioonide kaudu [27].

Kuulveski meetod põhineb keraamiliste kuulide kokkupõrgetel anuma siseseintega ja omavahel, mis sisaldab materjali pulbri kujul. Kokkupõrked on tagajärg seadmes olevate anumate ringi liikumisest [28]. Iga kokkupõrke ajal jääb osa pulbrist kokkupõrkepindade vahele millele rakendatakse mehaanilist koormust (Joonis 7). Tavaliselt põhjustab see osakeste omavahelist külmkeevitust, purunemist ja plastseid deformatsioone, mida vahendavad võredefektide tekitamine, migreerumine ja interaktsioon. Sõltuvalt pulbrite olemusest ja keemilisest ümbrusest võivad pulbrite mikrostruktuuriga kaasneda füüsikalised ja keemilised muutused [28]. Jahvatamist on laialdaselt kasutatud mitmesuguste materjalide, sealhulgas polümeere sisaldavate heterogeensete komposiitide valmistamiseks [29].



Joonis 7 Kokkupõrgete skeem: (a) pulbri osake (b) osakese lagunemine kokkupõrke jõu tõttu (c) kokkupõrke tulemusena väiksemate osakeste teke [28].

1.9 BPP komposiitides kasutatavad süsinikmaterjalid

Polümeere tuntakse peamiselt kui elektriisolaatoreid, kuid lisades täiteained polümeeri segusse, on võimalik saavutada teatud juhtivus. Juhtivuse suurendamiseks lisatakse peamiselt kas süsinikmaterjale või metalle.[16]

1.9.1 Grafiit

Lihtsaim süsinikmaterjal, mida komposiitidele juhtivuse eesmärgil lisatakse, on grafiit. Grafiit, nagu eelnevalt kirjeldatud, on hea elektri- ja soojusjuhtivusega ning ülimalt korrosioonikindel materjal. Samas muudavad grafiidi haprus ja poorsus temast traditsiooniliste polümeerkomposiitide valmistamise keerukaks [18]. Grafiidi hapruse tõttu peavad puhtast plaadid olema mitmeid millimeetreid paksud, mis suurendab kokkuvõttes kütuseelemendi kaalu ja mõõtmeid [16]. Olenemata negatiivsetest faktoritest on grafiit üks parimatest kandidaatidest BPP-de valmistamise materjaliks. Teadlaste uurimistöö on rohkem liikunud süsinik-polümeerkomposiitide suunas, et grafiidi kui ka teiste materjalide omadusi võimalikult hästi ära kasutada [18].

1.9.2 Süsinikkiud

Süsinikkiud on kiud, mis koosnevad vähemalt 90% süsinikust ning saadakse sobivate polümeersete kiudude kontrollitud pürolüüsil. Kõige levinumaks prekursoriks on polüakrüülnitriil (PAN) [10]. Süsinikiude kasutatakse kergete maatriksitega komposiitides, mis tagavad plaatidele paremad mehaanilised omadused. Tuleb aga arvestada, et kiudude kontsentratsiooni kasvades tõuseb bipolaarse plaadi vesiniku läbilaskvus [30]. Seega on peamine probleem süsinikkiud-polümeer komposiitidest valmistatud BPPde puhul leida tasakaal mehaaniline jõudluse ja gaaside läbilaskevõime vahel. Lisaks mehaanilise vastupidavuse tagamisele suurendavad süsinikkiud komposiitmaterjali elektri juhtivust mõjutab suuresti kiudude orientatsioon [30]. Kui kiud on elektrivoolu suunaga risti orienteeritud, siis on elektronide ülekanne

raskendatud ning tulemuseks on suurem takistus. Kiud, mis on paralleelsed elektrivooluga aga hõlbustavad elektronide ülekannet, mis omakorda alandab takistust [30].

1.9.3 Paagutatud grafiit ja grafiit nanoplaadid

Grafiit koosneb heksagonaalsetest süsinikaatomite kihtidest, kus kihi sees on süsinikuaatomid omavahel seotud kovalentselt ning kihte hoiavad koos Van der Waalsi jõud. Iga süsinikuaatom on seotud kolme oma naabriga 1.42 Å pikkuste C-C sidemetega[31]. Kihisiselt on süsinikaatomite pi-elektronid laiali jaotatud kui suurde aromaatsesse molekuli, mis annab ühes suunas grafiidile väga suure juhtivuse. Kihtide vaheline kaugus on 3.35 Å, mis on liialt pikk vahemaa tugevate sidemete jaoks ning seetõttu kihtidevaheline elektri juhtivus on kehv[31].

1.9.4 Süsiniktahm

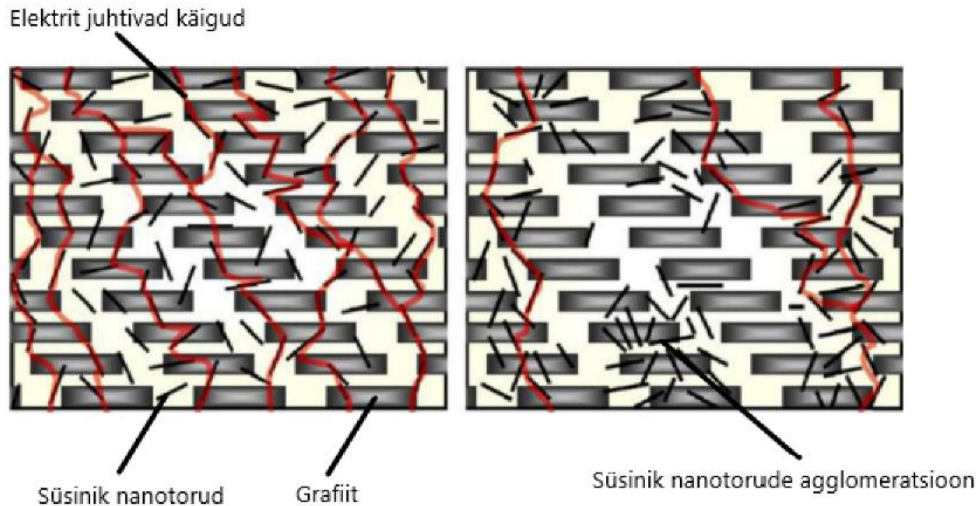
Süsiniktahm (CB) on must, peeneteraline süsinikmaterjal [32]. Materjal koosneb nanosuuruses valdavalt sfäärilistest primaarsetest osakestest. Primaarosakesed omakorda moodustavad suuremaid aglomeraate. Süsiniktahma omadused on määratud peamiselt nende grafiitsusest ja osakeste suurusest [30][32].

CB-d kasutatakse täiteainena väikeste osakeste suurus tõttu. Väikesed osakesed on võimelised ära täitma tühimikud, mis võivad tekkida materjali segamise käigus ja seeläbi jaotuma ühtlaselt kogu läbi komposiidi struktuuri. Tühimike täitmisega moodustuvad tihedamad elektrone juhtivad käigud, mis parandavad juhtivust [32].

Uuringud on näidanud, et lisades polümeerkomposiitidele süsiniktahma on võimalik suurendada elektri juhtivust, kuid optimeeritud kontsentratsioonid on kirjanduse põhjal väga varieeruvad. Mõningad tulemused on näidanud, et komposiidi maksimaalne süsiniktahma kontsentratsioon on 18% kuni elektri juhtivus langema hakkab [30]. Samuti sõltub see suuresti ka teiste täiteainete kontsentratsioonist ning kasutatavast polümeerist, kas kasutatud on termoplastse või termosette.

1.9.5 Süsinik nanotorud

Süsiniknanotorude lisandiga polümeerkomposiitide juhtivuse tõstmine on tuntud strateegia [30]. Suurim probleem on süsiniknanotorudest aglomeraatide teke, mis takistab nende ühtlast jaotumist komposiidis ning vähendab juhtivust.



Joonis 8 Aglomeraatide tekke skeem [28]

Seega muutuvad CNT-d kasumlikuks kui need on polümeermaatriksisse ühtlaselt ära hajutatud/jaotatud. Mõned uuringud on näidanud, et lisades 6 wt.% MWCNT (*Multi-walled carbon nanotubes*) koos teiste täiteainetega nagu grafiit ja gaasitahm (*CB-Carbon Black*) on võimalik saavutada juhtivus 158 S/cm [33]. Suurendades süsiniknanotorude kontsentratsiooni veelgi toob aga kaasa juhtivuse languse, sest osakesed kipuvad aglomereeruma. Lisaks on CNT-de lisamisega komposiiti võimalik tõsta ka kõvadust ja mehaanilisi omadusi. Peamised raskused antud täiteainega on seotud materjali töötlemisega, et kõikide täiteainete kokkusegamisel tekkiks polümeermaatriksiga võimalikult homogeenne struktuur [33].

1.10 BPPdes kasutatavad sideained (polümeerid)

Peamiselt annavad komposiitsetele BPPdele juhtivuse lisatud süsinikmaterjalid või metallid, kuid mõnevõrra mõjutab seda ka polümeeri enda juhtivus. Suur lisandaine sisaldus tähendab, et polümeeri efektiivseks jaotumiseks lisandi vahel peab ta seda efektiivselt märgama. Seetõttu on oluline, et polümeeri ja lisandaine vaheline pinnaenergia erinevus oleks madal. Peamiselt kasutatakse polaarsete külgrühmadega termosette ja termoplaste [10].

1.10.1 Termoplastid

Termoplaste on palju uuritud bipolaarsete plaatide jaoks. Esmapilgul võivad termoplastid tunduda vähem konkurentsivõimelised võrreldes termoreaktiivsete vaikudega [10]. Põhjus seisneb selles, et termoplastide võime moodustada

homogeenset struktuuri teiste täiteainetega ei ole nii hea kui vaikudel, samuti on täiteainete maksimaalne kontsentratsioon väiksem, mis mõjutab suuresti elektrijuhtivust.[10] Sõltumata sellest on termoplastide eelisteks odav hind ja lihtsad töötlemis protsessid nagu survevalu, mis teeb masstootmise aspektist termoplastid sobivamaks kandidaadiks. Kõige rohkem kasutust on termoplastide seast leidnud polüpropüleen (PP). Peamisteks põhjusteks, miks PP on rohkem kasutust leidnud on lihtne töödeldavus, head mehaanilised omadused ning odav hind. Katsed kasutades polümeerina polüpropüleeni on näidanud juhtivusi alatest 50 Scm^{-1} . [34] Lisaks polüpropüleenile on uuritud ka polüvinülideenfluoriidi (PVDF), polüetereeterketoon (PEEK) ning polüfenüleensulfiidi (PPS) [35]. PVDF-il on hea keemiline stabiilsus, head mehaanilised omadused ja head gaaside mitte läbilaskmise omadused. PPS-i puhul on leitud, et polümeeri on võimalik lisada suurema kontsentratsiooniga täiteained kui muidu. Samuti omab PPS häid mehaanilisi omadusi. [10][35]

1.10.2 Termosetid

Bipolaarsete komposiitplaatide võimaliku maatriksina on uuritud mitmesuguseid termoreaktiivseid vaike. Töötlemise ajal on vaikude viskoossus madal, mille tõttu saab lisada suurema kontsentratsiooniga täiteaineid, võrreldes termoplastidega.[10] Vaigud omavad ka madalat tihedust ja termilist stabiilsust. Termosettide segamisel söematerjalidega võivad vaigud olla vedelal kujul, olla lahustatud lahustites näiteks vinüülestrid stüreenilahuses ja võivad olla ka tahkena pulbri kujul.[10], [36], [37] Erinevad vaikude olekud (vedel, tahke, lahuses lahustatud) toovad kaasa erinevad töötlemis meetodid, kus igal meetodil on oma eelised ja puudused. Vedelal kujul vaikudega segamisel on võimalik kasutada täiteainete suuremat kontsentratsiooni, kuid lahusti kasutamine toob meetodile kaasa keerukust. Pulbri kujul ei kasutata lahustit, kuid pulbri kujul komposiidi vormimine on keerukas.[10]

Kirjanduses kirjeldatakse BPP-de valmistamiseks enamasti kolme tüüpi termosette: epoksü- [36]–[40], fenool- [41] ja vinüülestervaigud [36], [37], [42]. Vaigu maatriks ei täida mitte ainult sideaine rolli, vaid mõjutab oluliselt ka juhtivust[36]. Mõju juhtivusele uuriti süsiniktahma erinevate mahuprotsendi korral ja erinevate vaikude puhul. Toodi välja, et parim juhtivus saavutati resoolvaigu tüübi (fenoolformaldehüüd) puhul $\sim 334 \text{ Scm}^{-1}$, millele järgnes novolakvaigu tüüp (fenoolformaldehüüd) $\sim 263 \text{ Scm}^{-1}$. Resool-tüüpi fenoolvaigu proovidega suurim juhtivus leiti vaigus sisalduvate polaarsete OH rühmade tõttu, mis aitab kaasa laengute juhtivusele.[36]

2 Eksperimentaalne osa

2.1 Kasutatud materjalid ja aparatuur

Katsekehad 1-3 valmistati madala tihedusega polüetüleen (sulavooluindeksiga 2 g min^{-1} , tootja: EEC Egyptian European Company) baasil ja katsekehad 4-9 polüpropüleen (sulavooluindeksiga $5,5 \text{ g min}^{-1}$, tootja: Total) baasil. Materjalid kaaluti kaaluga (Electronic Scale JJ224BC, tootja: G&G).

Puhta polüetüleen graanulid ning puhta polüpropüleen graanulid jahvatati ketasjahvatis SM100 (tootja: Retsch) pulbrilise vormi saavutamiseks. Polümeerid segati grafiidi (G/0900/6, tootja: Fisher Chemical), süsinikiudude (PX30, kiude suurus 50-150 μm , tootja: Zoltek) ja süsiniktahmaga (Vulcan XC 72R, tihedusega $0,077 \text{ kg m}^{-3}$, osakeste keskmine suurus 50 nm, tootja: FuelCellStore). Kõik söematerjalid olid tahkes pulbrilises vormis. Polüpropüleen ja maleiinanühühdriidi pookpolümeer (molaarmassiga $\sim 9100 \text{ g mol}^{-1}$, tootja: Sigma-Aldrich), lisati komposiidi segusse parema adhesiooni saavutamiseks polümeermaatriksiga.

Esialgne segamine toimus kuulveskis (Pulverisette 7 Planetary Micro Mill, tootja: Fritsch) 60 minuti jooksul veski pöörlemiskiirusel 800 p min^{-1} . Edasine segamine toimus kahe kruviga ekstruuderis (Micro compounder/HAAKE MiniCTW, tootja: Thermo Scientific) temperatuuridel $160\text{-}180^\circ\text{C}$, kruvide pöörlemis kiirusel 50 p min^{-1} , 30 minuti jooksul. Ekstrudeeritud komposiit kuumpressiti vormi (teras) surve all $50\text{-}75 \text{ bar}$, temperatuuridel $160\text{-}180^\circ\text{C}$, 15 minuti jooksul. Kuumpressitud katsekehad on kettakujulised, läbimõõduga 2 cm ja paksusega 2 mm.

Üks katsekeha valmistati grafiidi, süsinikkiude, süsiniktahma ja Polüakrüülnitriilga (molaarmassiga $\sim 150000 \text{ g mol}^{-1}$, tootja: Carbosynth Limited), mis läbis samasid etappe, kuid mida kergema kaalu ning parema elektrijuhtivuse saavutamiseks pürolüüsi toruahjus (RT50/250/11-B170, tootja: Nabertherm) 500°C juures 60 minutit argooni keskkonnas.

Juhtivuse mõõtmised teostati Nelipunktsond/Van Der Pauw meetodil (K-20, tootja: MMR Technologies INC) ning materjalide pinnakarateriseerimine teostati skaneeriva elektronmikroskoobiga (Tabletop mikroskoop - TM1000, tootja: HITACHI)

3 Tulemused ja arutelu

3.1 Metoodika väljatöötamine

Töөөsmärgiks oli välja töötada metoodika komposiit bipolaarsete plaatide valmistamiseks.

Katsekehade ettevalmistus algab materjalide kaalumisest. Pärast kaalumist on vajalik teostada materjalide korralik segamine. Juhtiva lisandi ühtlaseks jaotumiseks polümeermaatriksisse on segamisprotsess üks tähtsamaid BPP valmistamise juures. Korraliku segunemise puhul tekivad plaati juhtivast lisandist kanalid, mis võimaldavad kütuseelemendis tekkinud laenguid efektiivselt katalüsaatorkihti ja sealt ära transportida.

Pulbrilised materjalid kaalutakse kuulveskisse (Joonis 9), mis ühtlasi peenestab ning segab süsinikuosakesi ja polümeeri. Anumate pöörlemisel kuulveskis jahvatavad veski jahvatamisanumates olevad kuulid materjali ning segavad seda. Kuulveski pöörlemiskiirus oli 800 p min^{-1} ning jahvatamisajaks 60 min, mis oli jaotatud kahte segmenti – esimesed 30 minutit pöörles veski päripäeva ning järgmised 30 minutit vastupäeva.

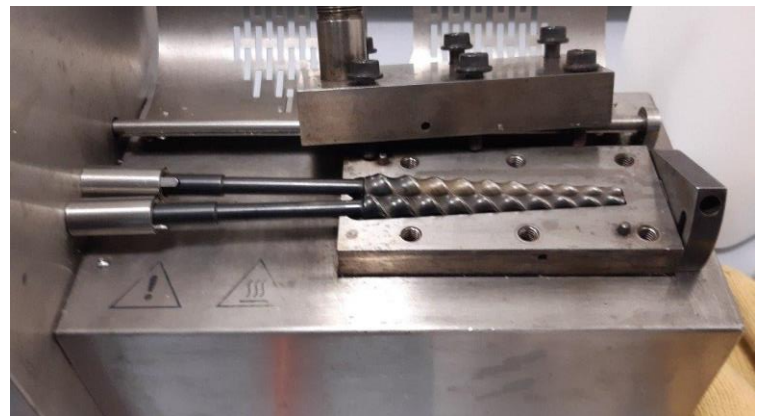


Joonis 9 Kuulveski

Jahvatamise lõppedes eemaldati materjal eemaldati ning puhastati anumad etanooliga vältimaks järgmiste proovide saastumist.

Segamisprotsess jätkus TalTechi polümeeride ja tekstiilitehnoloogia laboris kahekruvilise ekstruuderi abil (Joonis 10). Ekstrudeerimise temperatuuriks oli $160 \text{ }^{\circ}\text{C}$ - $180 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ning kruvide pöörlemiskiirus 50 p min^{-1} . Temperatuuripiiranguks oli $180 \text{ }^{\circ}\text{C}$, sest vastasel juhul oleks toimunud polümeeri degradatsioon. Pärast 30 minutulist segamist

ekstrudeeriti mass läbi ava ribadena, mis lõhuti edasise pressimise tarvis väiksemateks tükkideks.

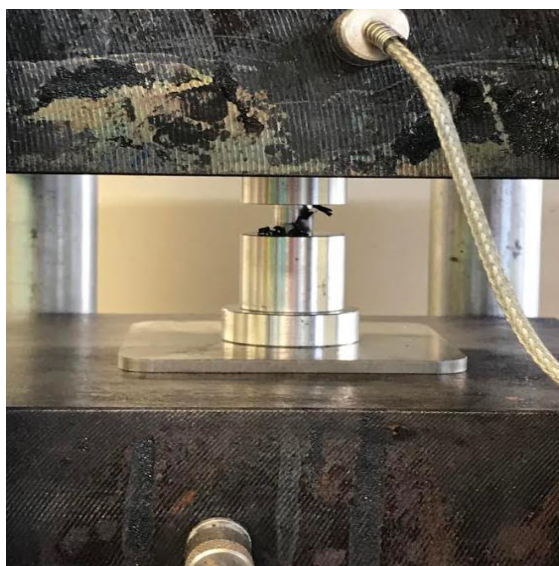


Joonis 10 ja 11 Kahe kruviga ekstruuder

Materjali õigesse vormi pressimiseks kasutati kuumpressi (Joonis 12). Tükid lisati ühtlaselt vormi ning asetati kuumpressi. Seejärel oodati 5 minutit, et materjali ja pressi temperatuur ühtlustuks ning polümeer muutuks voolavaks. Pressimise temperatuuriks oli 160 °C- 180 °C. Pressimine toimus 50 bar rõhu all 15 minuti jooksul, misjärel rõhku alandati ning jälgiti, kas materjal paisus vormis. Paisumise korral pressiti proovi uuesti(Joonis 13).



Joonis 12 Kuumpress



Joonis 13 Materjali pressimine vormis

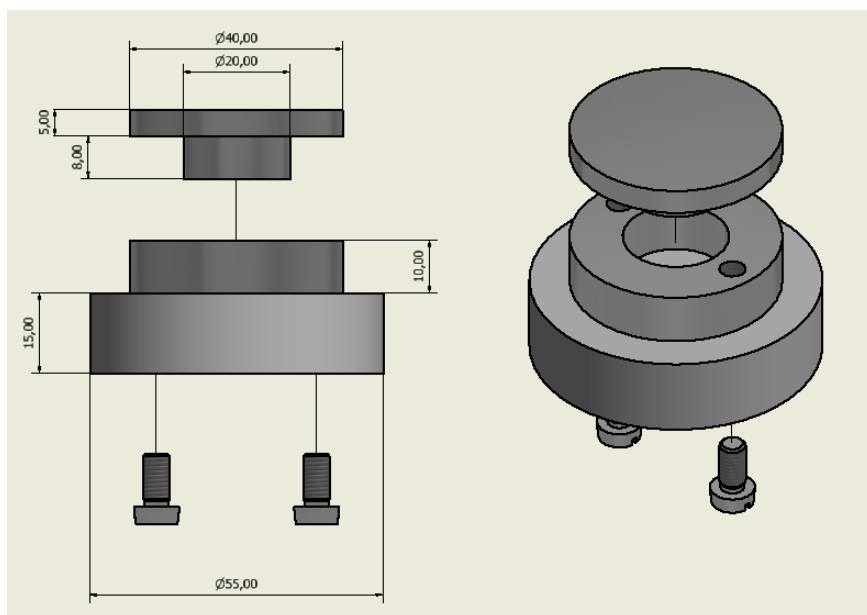
Viimases etapis eemaldatakse katsekeha vormist ning lihvitakse abrasiivpaberiga. Lihvimine on vajalik ühtlase pinna saavutamiseks edasisteks mõõtmisteks. Katsekeha eemaldamine vormist osutus protsessi üheks raskeimaks etapiks, sest materjal kippus vormi külge kinni jääma. Selleks leiti vormi ava suurune (diameeter 2cm) metallist varras, millega suruti katsekeha vormist välja. 50% ajast tuli kuumpressimisprotsessi korrata, sest katsekeha ei pidanud välja surumisele vastu (Joonis 13).



Joonis 14 Ebaõnnestunud katsekeha



Joonis 15 Ekstrudeeritud ribad koos katsekehadega



Joonis 16 Katsekehade vorm, koostatud programmis: Autodesk Inventor

3.2 Juhtivuse mõõtmine

Van der Pauw meetod võimaldab määrata täpselt materjali kontakttakistust 4 kontaktpunkti abil või nelja sondi abil. Kaks kontaktpunkti juhivad materjalile voolu ja ülejäänud kaks kontakti mõõdavad materjali pingelangust, mille järel kontaktid vahetavad voolu rakendamist ja pingelanguse mõõtmist. Selle tehnika eeliseks on mõõtetulemuse kontakttakistuse vältimine. [43]

Van der Pauw meetod on takistuse mõõtmismeetod, mille abil saab mõõta täpset takistust ka ebakorrapäraste kujudega katsekehade korral. Ebaregulaarse kujuga katsekehade eritakistust saab mõõta, kui on täidetud järgmised tingimused: katsekeha peab olema sile ja mahtuma proovihoidjasse (olema üle 2 mm ning kontaktid peavad jääma keha diameetrisse). [43]



Joonis 17 Nelipunktsond

Tabelites 1-3 on välja toodud katsekeha, kus kasutati polümeermaatriksina polüetüleen (alates tabel 2. on lisatud polüpropüleen maleiin anhidriid pookpolümeeri PP GMA).

Tabel 1.

Sisaldus	Kaal, g	Takistus, ohm Ω	Juhtivus, siimens S
Grafiit $\rightarrow$ 6g (60%)	10g	3,70	0,27
Süsiniktahm $\rightarrow$ 0,5g (5%)			
Süsinikkiud $\rightarrow$ 0,5g (5%)			
LDPE $\rightarrow$ 3g (30%)			

Tabel 2.

Sisaldus	Kaal, g	Takistus, ohm Ω	Juhtivus, siimens S
Grafiit → 4,55g (65%)	7g	3,39	0,29
Süsiniktahm → 0,35g (5%)			
Süsinikkiud → 0,35g (5%)			
LDPE → 1,54g (22%)			
PP GMA → 0,21g (3%)			

Tabel 3.

Sisaldus	Kaal, g	Takistus, ohm Ω	Juhtivus, siimens S
Grafiit → 3,5g (70%)	5g	2,22	0,45
Süsiniktahm → 0,25g (5%)			
Süsinikkiud → 0,25g (5%)			
LDPE → 0,9g (18%)			
PP GMA → 0,1g (2%)			

Katsekehade puhul, kus kasutati polümeerina madaltihedat polüetüleenit vahekordades 70% süsinikmaterjalid / 30% polümeer, 75% süsinikmaterjalid / 25% polümeer, 80% süsinikmaterjalid / 20% polümeer osutus kõige suurema juhtivusega 3. katsekeha 0,45 Scm^{-1} (tabel 3.). Polüetüleenit puhul omas kolmas katsekeha kõige väiksemat polümeeri sisaldust ja kõige suuremat täiteainete sisaldust. Nende kolme katsekeha puhul saab järeldada, et parim juhtivus on saavutatud kõige suurema täiteainete sisalduse tõttu.

Tabel 4.

Sisaldus	Kaal, g	Takistus, ohm Ω	Juhtivus, siimens S
Grafiit → 3g (60%)	5g	1,28	0,77
Süsiniktahm → 0,25g (5%)			
Süsinikkiud → 0,25g (5%)			
PP → 1,35g (22%)			
PP GMA → 0,15g (3%)			

Tabel 5.

Sisaldus	Kaal, g	Takistus, ohm Ω	Juhtivus, siimens S
Grafiit → 3,25g (65%)	5g	1,079	0,92
Süsiniktahm → 0,25g (5%)			
Süsinikkiud → 0,25g (5%)			
PP → 1,1g (22%)			
PP GMA → 0,15g (3%)			

Tabel 6.

Sisaldus	Kaal, g	Takistus, ohm Ω	Juhtivus, siimens S
Grafiit → 3,25g (65%)	5g	0,427	2,34
Süsiniktahm → 0,25g (5%)			
Süsinikkiud → 0,5g (5%)			
PP GMA → 1,25g (25%)			

Tabel 7.

Sisaldus	Kaal, g	Takistus, ohm Ω	Juhtivus, siimens S
Grafiit → 3,5g (70%)	5g	0,410	2,44
Süsiniktahm → 0,25g (5%)			
Süsinikkiud → 0,25g (5%)			
PP → 0,9g (18%)			
PP GMA → 0,1g (2%)			

Tabel 8.

Sisaldus	Kaal, g	Takistus, ohm Ω	Juhtivus, siimens S
Grafiit → 3,5g (70%)	5g	0,542	1,84
Süsiniktahm → 0,25g (5%)			
Süsinikkiud → 0,25g (5%)			
PP → 0,75g (15%)			
PP GMA → 0,25g (5%)			

Polüpropüleeni maatriksis valmistatud katsekehad (4-8) (tabelid 4-8) vahekordades 70% süsinikmaterjalid / 30% polümeer, 75% süsinikmaterjalid / 25% polümeer, 80% süsinikmaterjalid / 20% polümeer. Kasutades polüpropüleeni maatriksina saavutati suurema juhtivusega 7. katsekeha juhtivusega $2,44 \text{ Scm}^{-1}$ (tabel 7.)

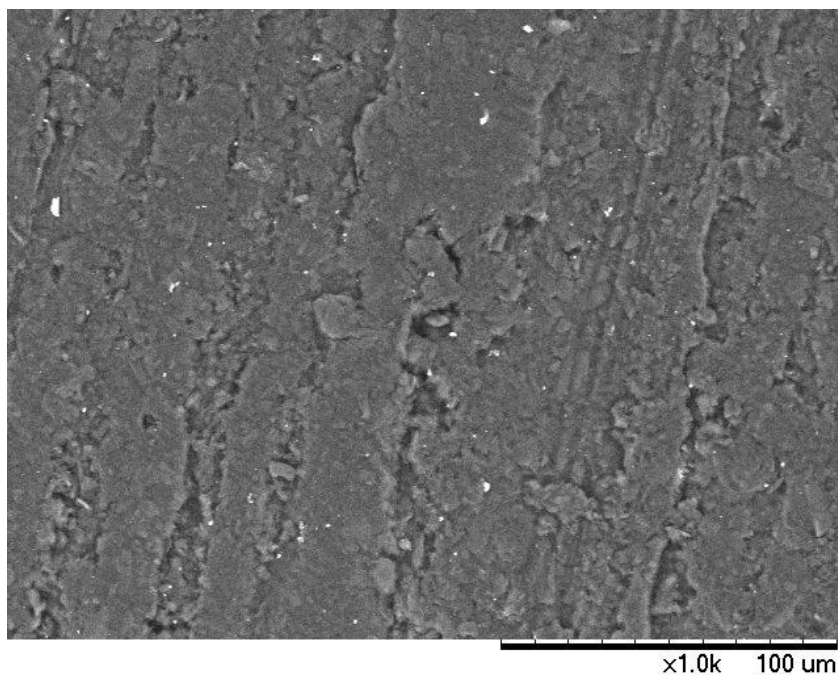
Tabel 9.

Sisaldus	Kaal, g	Takistus, ohm Ω	Juhtivus, siimens S
Grafiit → 3,25g (65%)	5g	0,261	3,83
Süsiniktahm → 0,25g (5%)			
Süsinikkiud → 0,25g (5%)			
Polüakrüülnitriil → 1,25g (25%)			

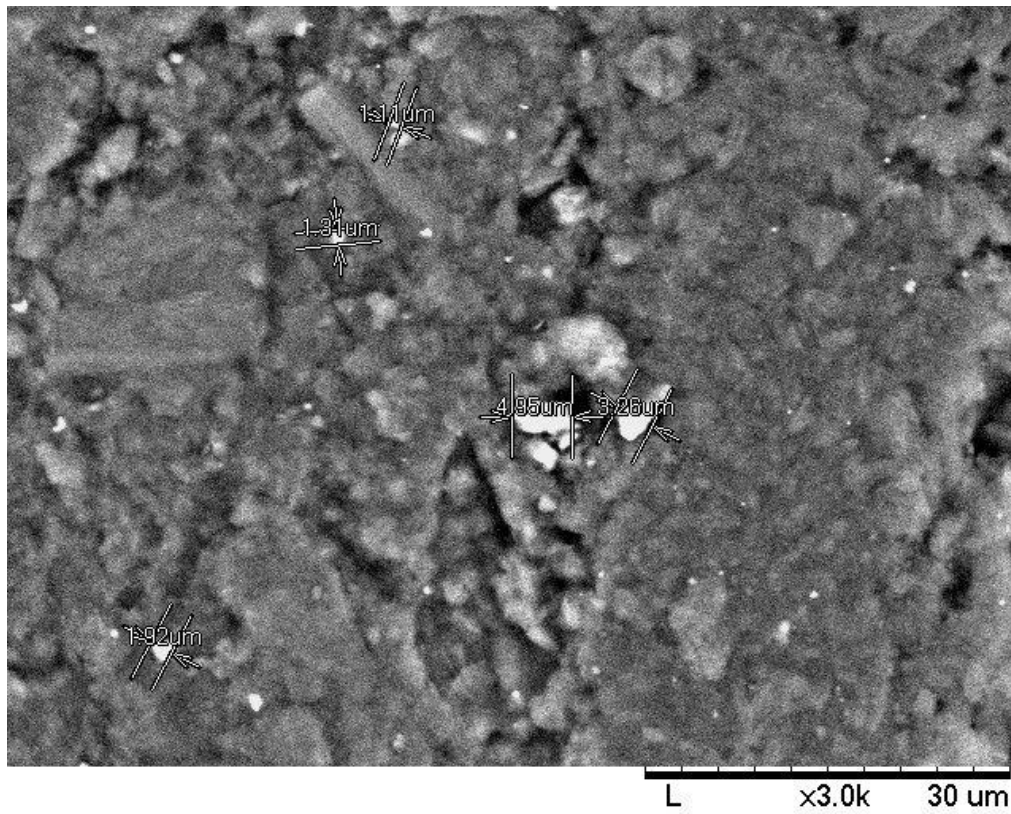
Antud katsekehadest osutus kõige juhtivamaks 9.katsekeha $3,83 \text{ Scm}^{-1}$. Põhjus, miks antud katsekeha kõige parema juhtivusega osutus seisneb kõrgemate täiteainete kontsentratsioonide tõttu ning samuti pürolüüsi katsekeha toruahjus temperatuuril 500°C , 60 minutit argooni keskkonnas. Pürolüüsi eesmärk oli katsekehas oleva polüakrüülnitriili täielik söestumine, mis peaks tagama komposiidile kergema kaalu ning kaasa aitama elektri juhtivusele. Antud katsekeha muutused kaalus olid minimaalsed, kuid saavutas selle poolest parima juhtivuse antud katsekehadest.

3.3 Materjalide pinna karakteriseerimine

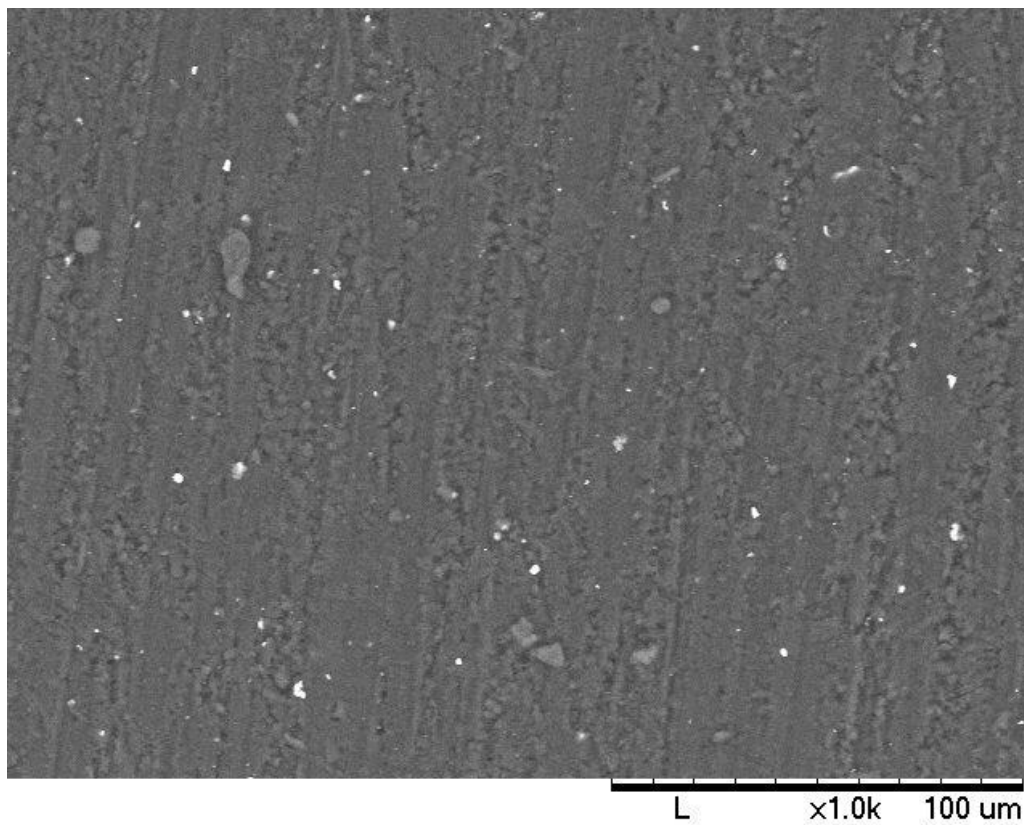
Süsinik-polümeerkomposiitide omadused sõltuvad oluliselt komposiidis kasutavate täiteainete ühtlasest jaotusest polümeermaatriksis. Komposiidi valmistamisel tuleb suurt tähelepanu pöörata täiteainete sidumisele polümeer ainega, sest täiteained ei seo ennast alati polümeermaatriksiga. Selle asemel kipuvad täiteained omavahel seostuma, mille tulemuseks tekivad täiteainete aglomeraadid. Aglomeraatide tekkel nõrgenevad komposiidi omadused täiteainete omavaheliste interaktsioonide suurenemisel. Aglomeraate on näha SEM mikrofotodel (Joonis 13-18) heledamate täppidena. Kõige tõenäolisemalt tegemist grafiidi aglomeraatidega. Kui grafiitne lisand on aglomereerunud vähestesse kohtadesse polümeermaatriksis, ei teki juhtivaid kanaleid ning juhtivus kannatab. SEM mikrofotode põhjal võib väita, et ühtlast segu polümeeri ning juhtivate lisandite vahel ei tekkinud ning see võib ka põhjuseks olla, miks juhtivuse mõõtmise tulemused osutusid oodatust halvemaks.



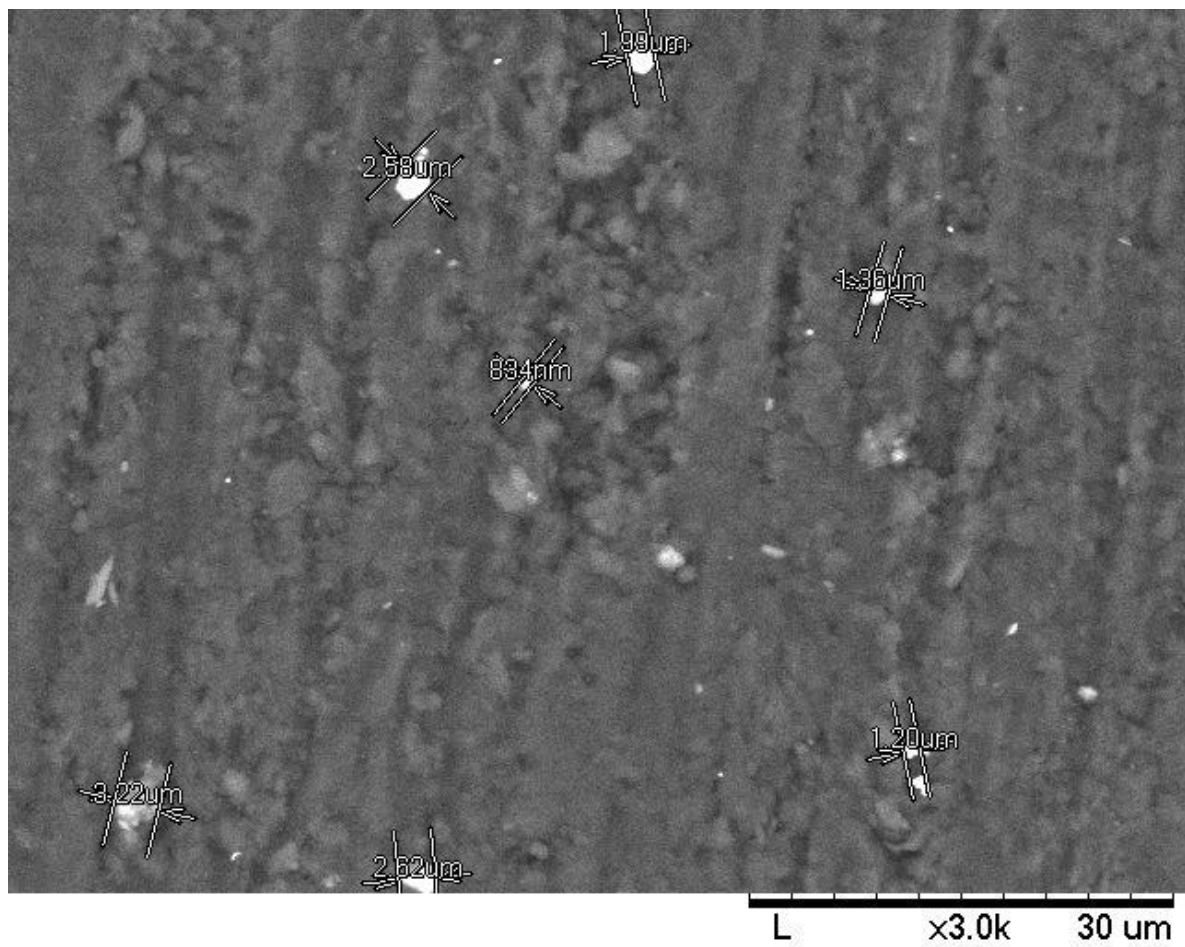
Joonis 18 SEM mikrofoto proovist nr.1 suurendusega x1000



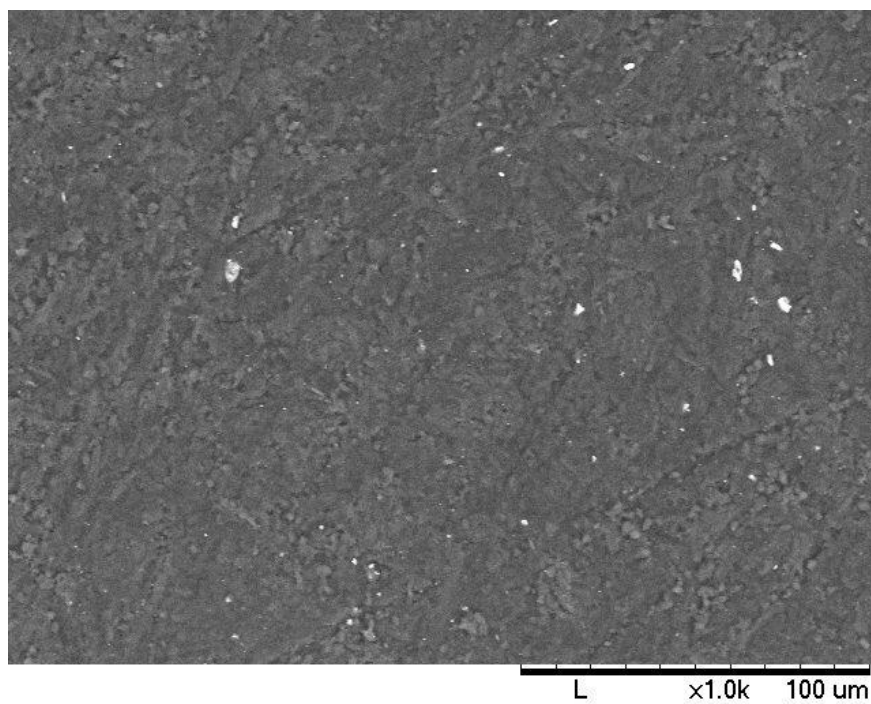
Joonis 19 SEM mikrofoto proovist nr.1 suurendusega, suurendus x3000



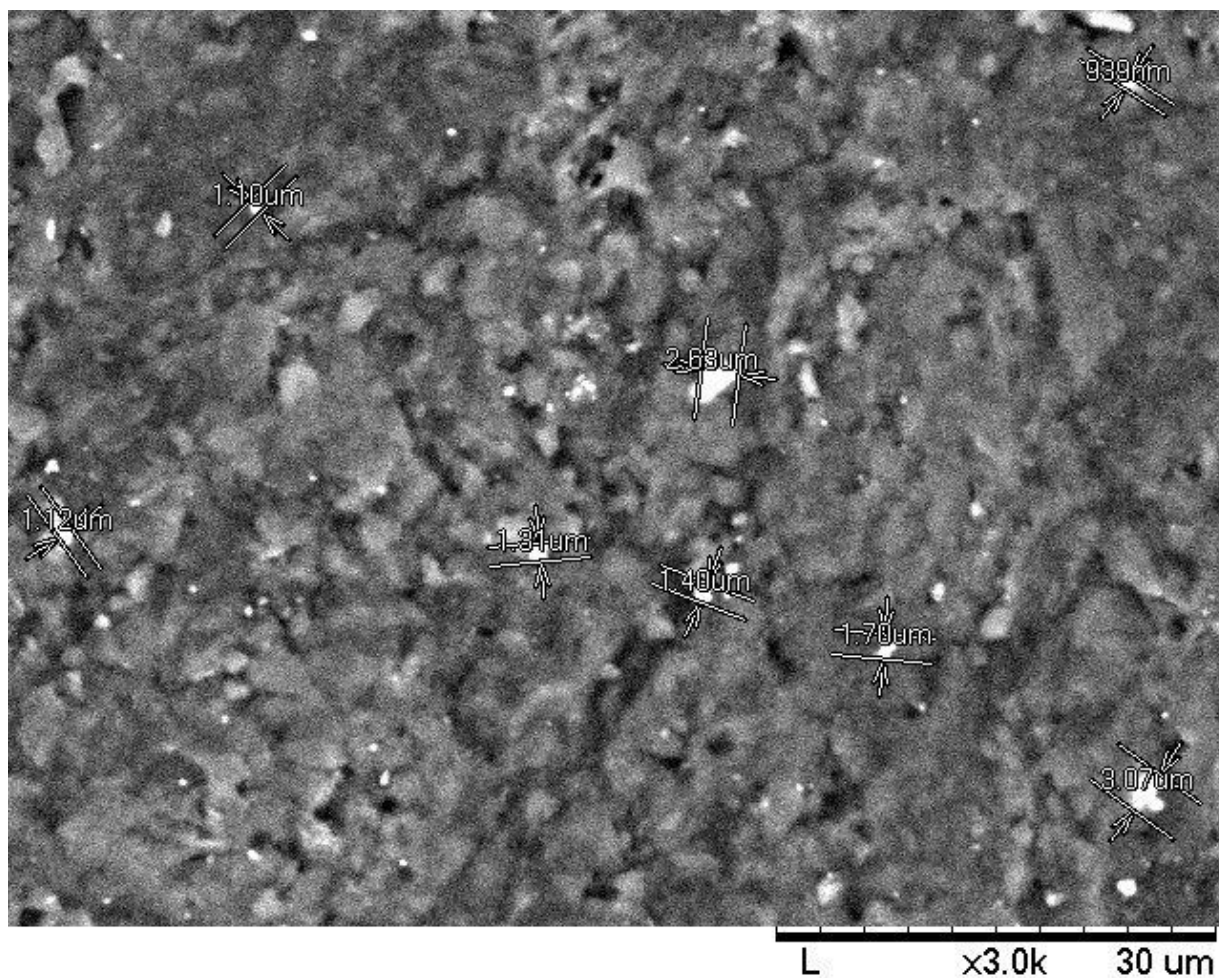
Joonis 20 SEM mikrofoto proovist nr.8 suurendusega, suurendus x1000



Joonis 21 SEM mikrofoto proovist nr.8 suurendusega, suurendus x3000



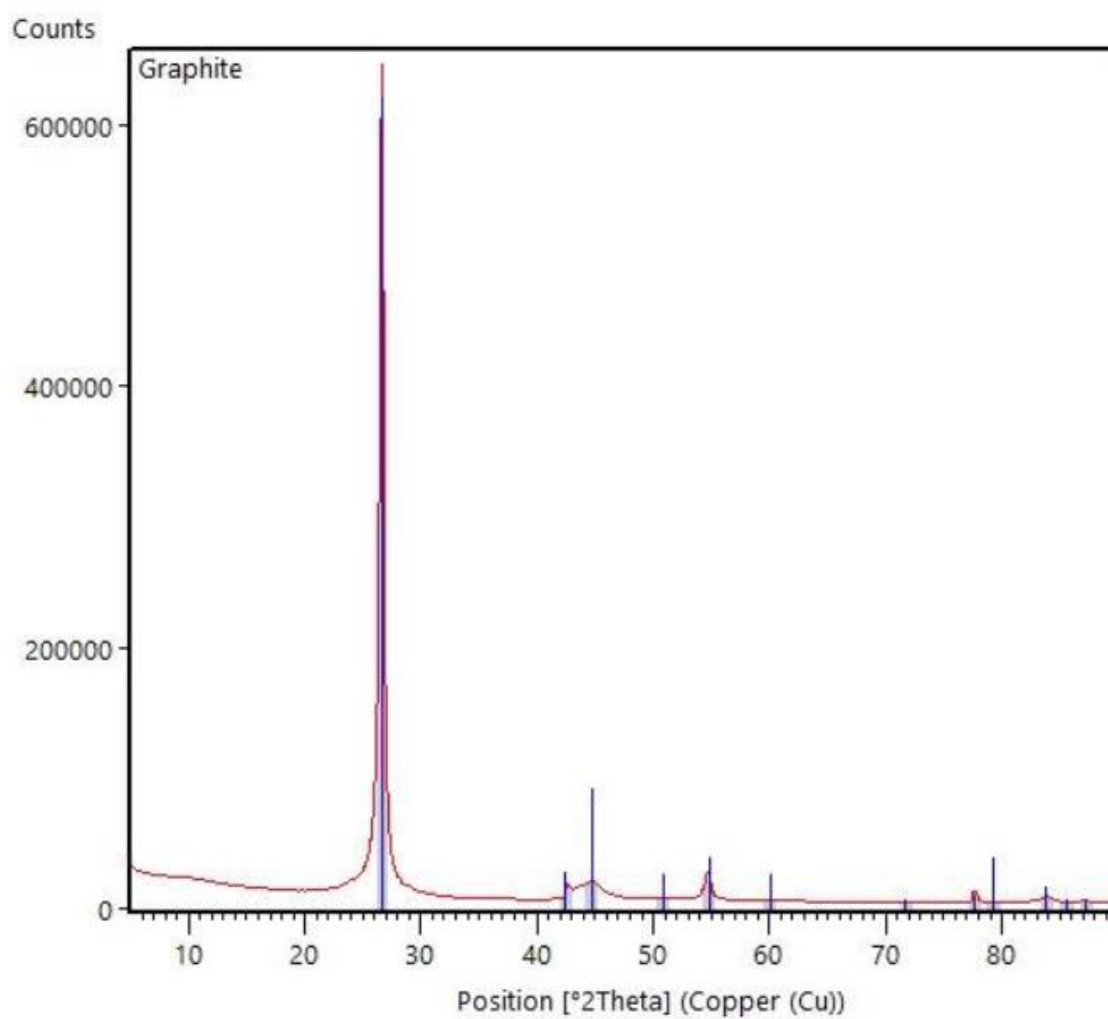
Joonis 22 SEM mikrofoto proovist nr.7 suurendusega, suurendus x1000



Joonis 23 SEM mikrofoto proovist nr.7 suurendusega, suurendus x3000

Röntgendifraktsioonanalüüs (XRD)

Röntgendifraktsioonanalüüs teostati 7.katsekeha puhul (omas antud hetkel parimat juhtivust), et uurida ega suurte takistuste põhjusteks ei või olla mõne võõrkeha juuresolek katsekehas. Võõrkehad võisid sattuda komposiiti näiteks kahe kruviga ekstruuderi protsessi ajal, kui materjali segati silindri sees (näiteks mingid metalli osakesed). XRD analüüs näitas, et katsekeha sisaldab ainult grafiiti, kõik grafiidile iseloomlikud piigid on vastavuses analüüsi intensiivsemate piikidega (Kõige intensiivsem piik 2θ nurk = $26,5^\circ$). Sinised jooned joonisel 23 on grafiidi võrdluspunktid.



Joonis 24 XRD spekter katsekehast nr.7

4 KOKKUVÕTE

Antud lõputöö eesmärgiks oli välja töötada komposiit bipolaarsete plaatide valmistamis metoodika, mis vastaksid plaatide nõuetele polümeer-elektrolüütmembraan kütuseelemendi otstarbeks. Peamiseks eesmärgiks oli saavutada elektrijuhtivus üle 100 Scm^{-1} , mis antud töös jäi saavutamata. Parima komposiidi elektrijuhtivus oli 3,84 Scm^{-1} , mis jääb kõvasti alla poole nõutud juhtivusest. Madala juhtivuse põhjuseks võib välja tuua polümeeri ja süsinikmaterjalide ebaühtlasest segunemisest. Komposiitide omadused sõltuvad suuresti polümeeri maatriksi ja täiteainete ühtsest segust, mis valmistatud katsekehadel puudusid. Kokku valmistati 9 katsekeha neist 3 polüetüleen maatriksis, 5 polüpropüleen maatriksis ning 1 katsekeha valmistati kasutades polüakrüülnitriili (üldine protsess viidi läbi sama moodi, kuid katsekeha pürolüüsi toruahjus). Polüakrüülnitriil katsekeha, mis koosnes 65% grafiidist, 5% süsinikkudest, 5% süsiniktahmast ja 25% polüakrüülnitriilist andis kõige parema juhtivuse tulemuse. Edaspidistel uurimustel oleks kindlasti vajalik proovida süsinikmaterjale segada erinevate juhtivate polümeeridega ning katsetada lisaks kuulveskis segamisele ja kuumsegamisele (kahekruviga ekstruuder) erinevaid segamis meetodeid. Segamis meetodid mängivad komposiitide juures kõige olulisemat rolli, sest polümeeri ja täiteaine vahel on vaja saavutada võimalikult homogeenne struktuur.

5 SUMMARY

The aim of this thesis was to construct a methodology for the fabrication of composite bipolar plates that would correspond to the needs of using them for the polymer-electrolyte membrane fuel cell. The main objective was to achieve electrical conductivity above 100Scm^{-1} . The electrical conductivity of the best composite was 3.84 Scm^{-1} , which well below the required conductivity. The reason for the low may be due to the uneven mixing of the polymer and the carbon materials. The properties of the composites are largely dependent on the even distribution of the polymer matrix and fillers. A total of 9 specimens were prepared, 3 with polyethylene, 5 polypropylene, and 1 specimen was prepared with polyacrylonitrile (the general process of the composite was the same, but the specimen was pyrolyzed in a tube oven, before conductivity measurements). The best conductivity of the 9 samples that were measured turned out with the ninth sample, which was made of 65% graphite, 5% carbon fibers, 5% carbon black, and 25% polyacrylonitrile.

For further research, it is necessary to try the mixing of carbon materials with different conductive polymers, with different mixing methods in addition to ball mill mixing and melt blending (twin screw extruder). As described above mixing of the materials play a very important role in the final properties of the composites, as it is necessary to achieve the most homogeneous structure as possible between the polymer and the carbon materials.

6 KASUTATUD KIRJANDUS

- [1] R. Taherian, *Applications of Polymer Based Composites: Gas diffusion layer of PEM Fuel Cells*. Elsevier Inc., 2019.
- [2] T. Wilberforce *et al.*, „Development of Bi-polar plate design of PEM fuel cell using CFD techniques“, *International Journal of Hydrogen Energy*, lk 1–23, 2017.
- [3] F. Maillard, N. Job, ja M. Chatenet, „Basics of PEMFC Including the Use of Carbon-Supported Nanoparticles“, *New and Future Developments in Catalysis: Catalysis by Nanoparticles*, Elsevier B.V., 2013, lk 401–423.
- [4] J. Larminie ja A. Dicks, *Fuel cell systems explained: Third edition*. 2013.
- [5] B. Sorensen, „FUEL CELLS 3.1 Basic concepts 3.1.1 Electrochemistry and thermodynamics of fuel cells“, *Hydrogen and Fuel Cells*, lk 95–200, 2012.
- [6] O. Holton ja J. Stevenson, „The Role of Platinum in Proton Exchange Membrane Fuel Cells - Johnson Matthey Technology Review“, *Platinum Metals Rev*, kd 57, nr 4, lk 259–271, 2013.
- [7] K. C. Neyerlin, W. Gu, J. Jorne, ja H. A. Gasteiger, „Study of the Exchange Current Density for the Hydrogen Oxidation and Evolution Reactions“, *Journal of The Electrochemical Society*, kd 154, nr 7, lk B631, 2007.
- [8] A. Ozden, I. E. Alaefour, S. Shahgaldi, X. Li, O. C. Colpan, ja O. Hamdullahpur, *Gas Diffusion Layers for PEM Fuel Cells: Ex- and In-Situ Characterization*. Elsevier, 2018.
- [9] X. Z. Yuan, H. Wang, J. Zhang, ja D. P. Wilkinson, „Bipolar plates for PEM fuel cells - From materials to processing“, *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, kd 8, nr 4, lk 257–267, 2005.
- [10] E. Planes, L. Flandin, ja N. Alberola, „Polymer Composites Bipolar Plates for PEMFCs“, *Energy Procedia*, kd 20, lk 311–323, jaan 2012.
- [11] R. Taherian, A. Kausar, ja R. Taherian, „Application of Polymer-Based Composites: Bipolar Plate of PEM Fuel Cells“, *Electrical Conductivity in Polymer-Based Composites*, lk 183–237, jaan 2019.

- [12] C. Du *et al.*, „Preparation and properties of thin epoxy/compressed expanded graphite composite bipolar plates for proton exchange membrane fuel cells“, *Journal of Power Sources*, kd 195, nr 3, lk 794–800, 2010.
- [13] H. C. Kang, K. M. Jum, ja Y. J. Sohn, „Performance of unit PEM fuel cells with a leaf-vein-simulating flow field-patterned bipolar plate“, *International Journal of Hydrogen Energy*, kd 44, nr 43, lk 24036–24042, sept 2019.
- [14] A. P. Manso, F. F. Marzo, J. Barranco, X. Garikano, ja M. Garmendia Mujika, „Influence of geometric parameters of the flow fields on the performance of a PEM fuel cell. A review“, *International Journal of Hydrogen Energy*, kd 37, nr 20, lk 15256–15287, 2012.
- [15] J. W. Lim, D. Lee, M. Kim, J. Choe, S. Nam, ja D. G. Lee, „Composite structures for proton exchange membrane fuel cells (PEMFC) and energy storage systems (ESS): Review“, *Composite Structures*, kd 134, lk 927–949, 2015.
- [16] M. Drahansky *et al.*, „A Review of Thermoplastic Composites for Bipolar Plate Materials in PEM Fuel Cells (Intech)“, *Intech*, kd i, nr tourism, lk 13, 2016.
- [17] A. Masand, M. Borah, A. K. Pathak, ja S. R. Dhakate, „Effect of filler content on the properties of expanded- graphitebased composite bipolar plates for application in polymer electrolyte membrane fuel cells“, *Materials Research Express*, kd 4, nr 9, 2017.
- [18] O. A. Alo, I. O. Otunniyi, H. Pienaar, ja S. E. Iyuke, „Materials for Bipolar Plates in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell: Performance Criteria and Current Benchmarks“, *Procedia Manufacturing*, kd 7, lk 395–401, 2017.
- [19] T. A. Skotheim ja J. R. Reynolds, *Handbook of Conducting Polymers. Conjugated Polymers: Processing and Application*. .
- [20] K. Ravichandran, P. K. Praseetha, T. Arun, ja S. Gobalakrishnan, *Synthesis of Nanocomposites*. Elsevier Ltd., 2018.
- [21] Z. Spitalsky, D. Tasis, K. Papagelis, ja C. Galiotis, „Carbon nanotube-polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties“, *Progress in Polymer Science (Oxford)*, kd 35, nr 3, lk 357–401, 2010.
- [22] D. Verma ja K. L. Goh, *Functionalized Graphene-Based Nanocomposites for Energy Applications*. Elsevier Inc., 2018.

- [23] L. C. Tang, L. Zhao, F. Qiang, Q. Wu, L. X. Gong, ja J. P. Peng, „Mechanical properties of rubber nanocomposites containing carbon nanofillers”, *Carbon-Based Nanofillers and Their Rubber Nanocomposites: Fundamentals and Applications*, Elsevier Inc., 2019, lk 367–423.
- [24] S. Paszkiewicz ja A. Szymczyk, *Graphene-Based Nanomaterials and Their Polymer Nanocomposites*. Elsevier Inc., 2018.
- [25] M. Wang, C. Yan, ja L. Ma, „Graphene Nanocomposites”, 2014, lk 1–23.
- [26] A. V. Rane, K. Kanny, V. K. Abitha, ja S. Thomas, „Methods for Synthesis of Nanoparticles and Fabrication of Nanocomposites”, *Synthesis of Inorganic Nanomaterials*, Elsevier Ltd., 2018, lk 121–139.
- [27] A. Ivanoska-Dacikj ja G. Bogoeva-Gaceva, *Fabrication methods of carbon-based rubber nanocomposites*. Elsevier Inc., 2019.
- [28] F. Delogu, G. Gorrasi, ja A. Sorrentino, „Progress in Materials Science Fabrication of polymer nanocomposites via ball milling : Present status and future perspectives”, *Progress in Materials Science*, kd 86, lk 75–126, 2017.
- [29] G. Gorrasi ja A. Sorrentino, „Mechanical milling as a technology to produce structural and functional bio-nanocomposites”, 2015.
- [30] R. A. Antunes, M. C. L. De Oliveira, G. Ett, ja V. Ett, „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*, kd 196, nr 6, lk 2945–2961, 2011.
- [31] M. Borah ja S. R. Dhakate, „Expanded Graphite Composite Based Bipolar Plate for PEM Fuel Cell : Development of Low Density and Low Cost Composite Bipolar Plate for Proton Exchange Membrane Fuel Cell”, 2016.
- [32] D. Borah, S. Satokawa, S. Kato, ja T. Kojima, „Characterization of chemically modified carbon black for sorption application”, kd 254, lk 3049–3056, 2008.
- [33] A. Bairan, M. Z. Selamat, S. N. Sahadan, S. D. Malingam, ja N. Mohamad, „Effect of carbon nanotubes loading in multifiller polymer composite as bipolar plate for PEM fuel cell”, *Procedia Chemistry*, kd 19, lk 91–97, 2016.
- [34] T. J. Mali, „Thermoplastic Composites for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Bipolar Plates”, University of Waterloo, 2006.

- [35] T. Hickmann ja O. Zielinski, „Bipolar Plates: Different Materials and Processing Methods for Their Usage in Fuel Cells“, *E3S Web of Conferences*, kd 160, lk 01002, 2020.
- [36] B. K. Kakati ja D. Deka, „Effect of resin matrix precursor on the properties of graphite composite bipolar plate for PEM fuel cell“, *Energy and Fuels*, kd 21, nr 3, lk 1681–1687, 2007.
- [37] H. C. Kuan, C. C. M. Ma, K. H. Chen, ja S. M. Chen, „Preparation, electrical, mechanical and thermal properties of composite bipolar plate for a fuel cell“, *Journal of Power Sources*, kd 134, nr 1, lk 7–17, 2004.
- [38] L. Du ja S. C. Jana, „Highly conductive epoxy/graphite composites for bipolar plates in proton exchange membrane fuel cells“, *Journal of Power Sources*, kd 172, nr 2, lk 734–741, 2007.
- [39] J. Huang, D. G. Baird, ja J. E. McGrath, „Development of fuel cell bipolar plates from graphite filled wet-lay thermoplastic composite materials“, *Journal of Power Sources*, kd 150, nr 1–2, lk 110–119, 2005.
- [40] J. H. Lee, Y. K. Jang, C. E. Hong, N. H. Kim, P. Li, ja H. K. Lee, „Effect of carbon fillers on properties of polymer composite bipolar plates of fuel cells“, *Journal of Power Sources*, kd 193, nr 2, lk 523–529, 2009.
- [41] S. R. Dhakate, S. Sharma, M. Borah, R. B. Mathur, ja T. L. Dhami, „Expanded graphite-based electrically conductive composites as bipolar plate for PEM fuel cell“, *International Journal of Hydrogen Energy*, kd 33, nr 23, lk 7146–7152, 2008.
- [42] S. H. Liao *et al.*, „Preparation and properties of carbon nanotube/polypropylene nanocomposite bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel cells“, *Journal of Power Sources*, kd 185, nr 2, lk 1225–1232, 2008.
- [43] Keithley, „Performing Van Der Pauw Sheet Resistance Measurements Using the Keithley S530 Parametric Tester“, *Application Note Series*, nr 3180, 2012.