

石墨/聚丙烯复合板与碳纸间的接触电阻*

刘宗浩 王宇新

(天津大学化学工程联合国家重点实验室)

摘 要 应用模压工艺制备了质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 用石墨/聚丙烯树脂复合板, 研究了接触压力、聚丙烯树脂含量、熔融流体指数 (MFI) 和模压工艺条件对复合板与碳纸间接接触电阻的影响。结果表明, 复合板中石墨与碳纸间所形成的接触点数目是决定接触电阻大小的重要因素。接触压力的增大使石墨与碳纸间接触点的数目增大, 导致接触电阻减小。而随着聚丙烯树脂含量的增加, 接触电阻增大。随着 MFI 值的增大, 模压压力的增大和模压温度的升高, 接触电阻都缓慢增大。

关键词 复合材料, 接触电阻, 石墨/聚丙烯复合材料, 碳纸

分类号 TB332

文章编号 1005-3093(2005)06-0651-06

On the contact resistance between graphite/polypropylene composite plate and carbon paper

LIU Zonghao WANG Yuxin**

(State Key Laboratory of Chemical Engineering, Chemical Engineering Research Center, School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072)

* Supported by National Key Basic Research and Development Program No.G20000264 and Project Supported by the Tianjin Foundation for Development of Science and Technology No.033183111.

Manuscript received July 28, 2005; in revised form August 10, 2005.

** To whom correspondence should be addressed, Tel:(022)27890515,

E-mail: yxwang@tju.edu.cn

ABSTRACT Graphite/polypropylene (PP) composite bipolar plates applied for polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFCs) have been prepared by a compression molding process. The influences of contacting pressure, PP content, PP melting flow rate (MFI) and compression molding parameters on the contact resistance between the composite plate and carbon paper were investigated. Results show that the contact resistance decreases greatly with the increase of the contacting pressure and increases with increasing PP content evidently. The MFI, compression pressure and temperature have a less influence on the contact resistance compared with contacting pressure and PP content. The contact resistance increases slightly with the increase of MFI, compression pressure and temperature.

KEY WORDS composite, contact resistance, graphite/polypropylene composite, carbon paper

质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 是一种将燃料和氧化剂中的化学能直接、连续地转变成电

* 国家重点基础研究发展计划 G20000264 和天津市科技发展计划 033183111 资助项目。

2005 年 7 月 28 日收到初稿; 2005 年 8 月 10 日收到修改稿。

本文联系人: 王宇新, 教授, 天津市 300072, 天津大学化学工程联合国家重点实验室

能的发电装置,具有能量转化率高、可靠性强和质能比高等优点^[1].在质子交换膜燃料电池中,接触电阻对其性能有重要的影响^[2,3].目前PEMFC采用的双极板大体上有无孔石墨板、金属板和石墨/聚合物复合板三种.无孔石墨板导电性能良好且与PEMFC扩散层间有较低的接触电阻,但是无孔石墨板的价格昂贵.金属板具有良好的导电、导热和阻气性能,而且有良好的机加工性能^[4,5],但是其耐腐蚀性能差且表面容易形成的氧化膜使接触电阻增大.使用贵金属材料或对金属材料表面进行改性^[6~12],能提高抗腐蚀能力和降低接触电阻,但使成本大幅度提高.石墨/聚合物复合板具有纯石墨板和金属板的优点,且其耐腐蚀性能好、强度高^[13~15].注射成型是目前制备石墨/聚合物复合板常用方法,但是与纯石墨板相比,用该方法制备的石墨/聚合物复合板与PEMFC扩散层间的接触电阻高6~10倍^[16].这主要是注射成型工艺受物料流动性能影响较大,聚合物含量不能太低所致.用化学沉积或涂覆方法对石墨/聚合物复合板进行表面改性,在复合板表面形成一层导电性能良好的物质(如石墨、金、铂等),可以改善复合板与碳纸扩散层的接触,降低接触电阻^[17].但是该方法对设备的要求和实验条件比较苛刻,使材料成本提高.

模压成型工艺不受物料流动性能的限制,可以制备聚合物含量较低的复合板,且复合板可一步成型,大大降低成本.本文以天然鳞片石墨和聚丙烯(PP)树脂为原料,采用模压成型工艺制备石墨/PP树脂复合板,研究接触压力、树脂含量和模压工艺条件等因素对复合板与碳纸扩散层间接触电阻的影响.

1 实验方法

实验用原料:天然鳞片石墨的粒径约为40 μm,聚丙烯树脂(PP)的粒径约为200 μm,石墨化碳纸的型号为TGP-H-090,厚度为0.03 cm.

将一定配比的天然鳞片石墨和PP树脂粉料用万能试样机混合均匀,然后把混合料加入模具中加热.待模具温度升到220 ℃后,保温5 min,然后加压,保持一定时间.保压结束后进行冷却,模具温度降至80 ℃后脱模.

用YY2511型直流低阻测量仪以四电极法测量复合板的本体电阻和接触电阻.测量用碳纸的直径与复合板样品的直径相同,先测量样品的本体电阻 $R_{g,b}$ 和碳纸的本体电阻 $R_{c,b}$,然后将复合板样品放在两张碳纸中间,测出总电阻 R_T .总电阻包括样品的本体电阻 $R_{g,b}$ 、两张碳纸的本体电阻以及样品和碳纸间接触电阻 R_C ,则接触电阻为

$$R_C = R_T - R_{g,b} - 2R_{c,b}$$

PEMFC中双极板与扩散层之间接触压力的范围为0.8 MPa~4.8 MPa.过大的接触压力会导致浓差极化现象加重,使电池不能正常运行^[16].

2 结果与讨论

当燃料电池运行时,电流通过双极板和碳纸扩散层,在接触点处就会产生电流的集中和发散.接触电阻的大小与接触点数及该点处接触电阻值大小有关^[18,19].接触电阻的计算公式为^[22]

$$R_C = \frac{4(\rho_1 + \rho_2)\lambda}{9a} + \frac{\rho_1 + \rho_2}{2\pi r} \int_0^\infty \exp(-x\lambda/r) \frac{\sin(\pi x)}{\pi x} dx \quad (1)$$

其中 ρ_1 和 ρ_2 分别为相互接触两种材料的电阻率, λ 为电子运动平均自由程,约为 3×10^{-6} cm, r 为接触点半径, a 为接触点面积.当 r 小于 λ 时,接触电阻主要由Sharvin机理所控制,式(1)可

以简化为

$$R_S = \frac{\lambda(\rho_1 + \rho_2)}{2a} \quad (2)$$

可见由 Sharvin 机理所决定的接触电阻值与接触点面积成反比. 当 r 大于 λ 时, 接触电阻受 Holm 机理控制, 式 (1) 可以简化为

$$R_H = \frac{\rho_1 + \rho_2}{4r} \quad (3)$$

可见由 Holm 机理所决定的接触电阻的大小和接触点直径成反比. 对于实际材料, R_C 既包括 R_S 的贡献也包括 R_H 的贡献. 总接触电阻为

$$R = \left[\sum_{i=0}^n (R_{C,i})^{-1} \right]^{-1} \quad (4)$$

其中 R 为总接触电阻, n 为总接触点数. 对于相互接触的材料, 无论发生弹性形变还是塑性形变, 接触点面积都随着接触压力的增加而增加, 使接触电阻减小^[19]. 同时, 接触压力的增加也会使得复合板表面以及碳纸发生形变, 增加总接触点的数目, 使接触电阻减小.

由图 1 可以看出, 当接触压力从 0.8 MPa 提高到 4.8 MPa 后, PP 树脂含量为 30% 时, 接触电阻从 $8.7 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 降至 $4.7 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$. PP 树脂含量为 10% 时, 接触电阻从 $4.0 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 降至 $1.5 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$, 降低的幅度非常明显. 可见, 本文用模压工艺制备的复合板比用注射成型制备的复合板的接触电阻低^[16].

当石墨/PP 复合板与碳纸扩散层间的接触时, 有石墨与碳纸间的接触, 还有 PP 与碳纸间的接触. PP 树脂含量的增加, 使复合板表面由 PP 树脂占据的比例增大, PP 与碳纸间的接触点数目增多. 因为 PP 为电绝缘物质, 由式 (4), PP 与碳纸形成的接触点数目越大, 总的接触电阻就会越大. 因此, 在相同接触压力下, 随着 PP 树脂含量的增大接触电阻显著上升 (图 2).

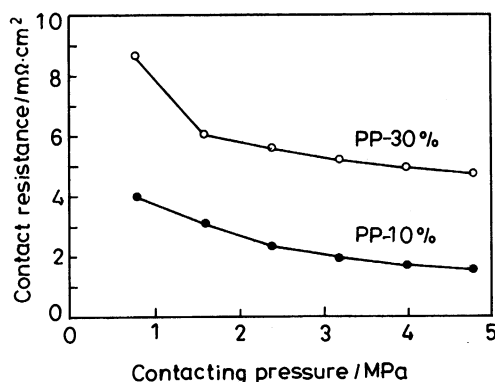


图 1 接触电阻与接触压力的关系

Fig.1 Relationship between contact resistance and contacting pressure

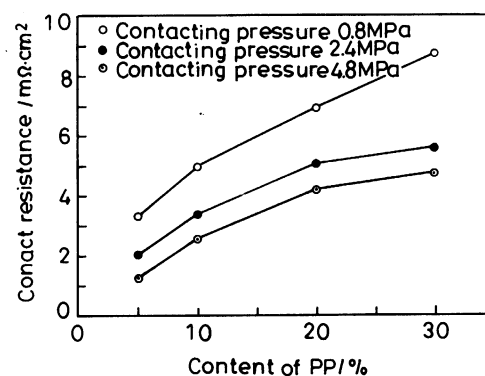


图 2 不同接触压力下接触电阻与 PP 含量的关系

Fig.2 Relationship between contact resistance and content PP for the composite plates

PP 树脂熔体的流变行为由 MFI 来表征. MFI 较高的 PP 树脂, 熔体粘度较低, 流动性能好. 本文选取的 MFI 分别为 1.68 和 25.98. 图 3 表明, 熔体的流动性能不同对复合板的结构有很大的影响. 与 MFI 为 1.68 的复合板相比, MFI 为 25.98 的复合板中 PP 与石墨颗粒之间的混合更加均匀. 因为粘度较低的 PP 树脂熔体有较高的铺展和浸润能力, 在模压过程中能够在石墨颗粒间充分铺展, 使更多的石墨颗粒被 PP 包覆使更大的复合板表面被 PP 树脂占据, 复合板与碳纸扩散层之间更大的比例是 PP 与碳纸之间的接触点. 因此, 在相同的同接触压力下, MFI 为 25.98 的复合板接触电阻要高于 MFI 为 1.68 的复合板接触电阻 (图 4).

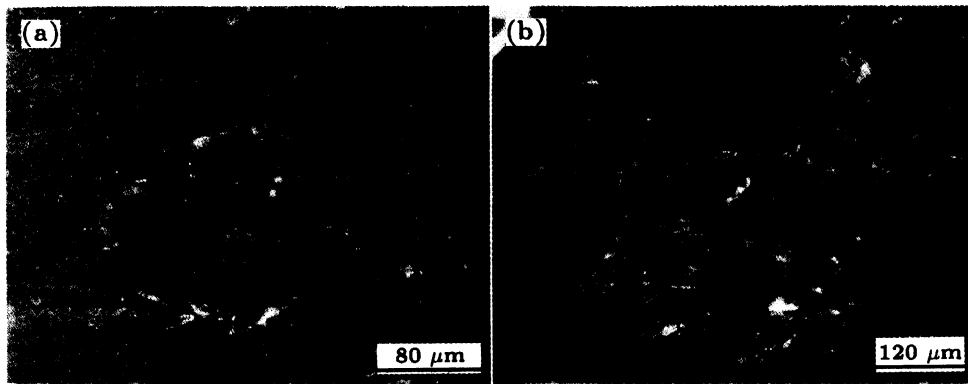


图 3 不同复合板断面复合板偏光显微镜照片

Fig.3 Micrographs of polished cross-section of composite bipolar plates with different MFI
(a) MFI=1.68; (b) MFI=25.98

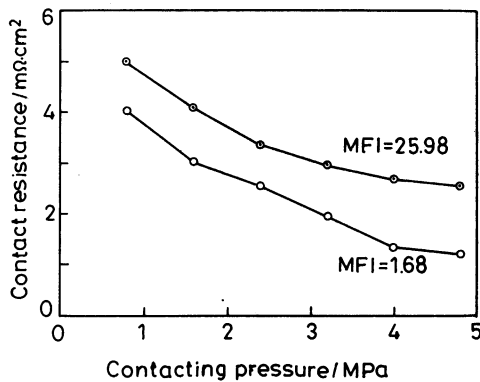


图 4 接触电阻与接触压力的关系

Fig.4 Relationship between contact resistance and contacting pressure for PP with different MFI (PP content of the sample is 10%)

从图 5 可见, 在接触压力为 1.6 MPa 下, 随着模压压力的增大, 接触电阻缓慢增大. 模压压力的升高, 使 PP 树脂熔体更大的流动能力, 在复合板表面有更多的石墨颗粒被包覆, 使更大比例的复合板表面被 PP 占据. 同时, 模压压力增大也使复合板材料的刚性增强, 在相同的接触压力下, 变形能力减弱, 使接触点增加数目相对较小. 在图 5 中, 当模压压力从 25 MPa 增加到 250 MPa, 接触电阻值从 1.6 mΩ·cm² 升至 2.6 mΩ·cm². 同接触压力和树脂含量两种因素相比, 压力的影响程度还是比较小的.

PP 树脂熔体的粘度与温度的关系可用 Arrhenius 公式表示

$$\log \eta = \log A + E_{\eta} / RT \quad (5)$$

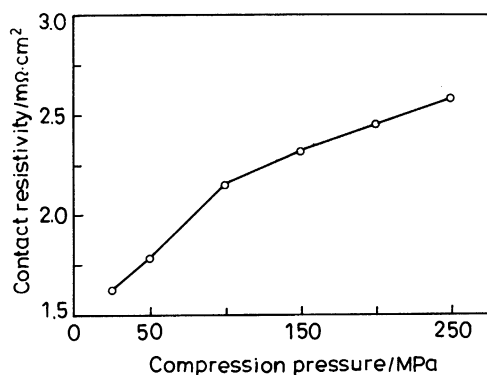


图 5 模压压力与接触电阻的关系

Fig.5 Relationship between contact resistance and compression pressure (PP content of sample is 10%)

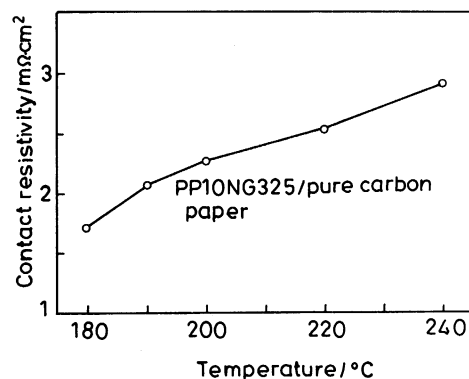


图 6 接触电阻与模压温度的关系

Fig.6 Relationship between contact resistance and compression temperature (PP content of sample is 10%)

其中 η 为 PP 树脂熔体粘度, T 为热力学温度, A 为温度极高时的粘度常数, R 为气体常数, E_{η} 为聚合物的粘流活化能. 可见, 随着温度的升高, PP 树脂的粘度降低, 流动性能提高, 模压过程中 PP 的铺展程度提高, 使 PP 树脂对石墨颗粒的浸润更充分, 使更多的石墨颗粒被 PP 树脂包覆, 导致复合板接触电阻的增大 (图 6). 当模压温度从 180 °C 增加到 240 °C, 接触电阻值从 1.6 mΩ·cm² 增大至 2.9 mΩ·cm².

3 结 论

对于采用模压成型工艺制备的石墨/PP 复合板, 随着接触压力的增加, 复合板与碳纸间接触点数目增大, 接触电阻明显降低; 随着 PP 树脂含量的增加, 接触电阻显著增大. 树脂 MFI 值的增大, 模压压力的增大, 或模压温度的升高, 都使接触电阻缓慢增大.

参 考 文 献

- 1 V.Mehta, J.S.Cooper, J. Power Sources, **114**(1), 32(2003)
- 2 L.Kogut, K.Komvopoulos, J. Appl. Phys., **94**(5), 3153(2003)
- 3 V.Mishra, F.Yang, R.Pitchumani, "1st International Conference on Fuel Cell Development and Deployment, Storrs, CT, March 8, 2004"
- 4 R.C.Makkus, A.H.H.Janssen, F.A.de Bruijn, R.K.A.M.Mallant, J. Power Sources, **86**(1~2), 274(2000)
- 5 D.P.Davies, P.L.Adcock, M.Turpin, S.J.Rowen, J. Power Sources, **86**(1~2), 237(2000)
- 6 Li Moucheng, Luo Suzhen, Zeng Chaoliu, Shen Jianian, Lin Haichao, Cao Chunan, Corrosion Science, **46**(6), 1369(2004)
- 7 XU Chunchun, WU Xiaomei, Chinese Journal of Materials Research, **16**(4), 354(2002)
(许淳淳, 吴小梅, 材料研究学报, **16**(4), 354(2002))
- 8 WAN Ye, SHI Zhiming, YAN Chuanwei, CAO Chu'nan, Chinese Journal of Materials Research, **16**(1), 27(2002)
(万 晔, 史志明, 严川伟, 曹楚南, 材料研究学报, **16**(1), 27(2002))
- 9 P.L.Hentall, J.B.Lakeman, G.O.Mepsted, J.Moore, J. Power Sources, **80**(1~2), 235(1999)

- 10 M.H.Oh, Y.S.Yoon, S.G.Park, *Electrochimica Acta*, **50**(2~3), 777(2004)
- 11 D.R.Hodgson, B.May, P.L.Adcock, D.P.Davies, *J. Power Sources*, **96**(1), 233(2001)
- 12 H.Wang, M.A.Sweikart, J.A.Turner, *J. Power Sources*, **115**(2), 243(2003)
- 13 M.H.Oh, Y.S.Yoon, S.G.Park, *Electrochimica Acta*, **50**(2~3), 773(2004)
- 14 E.A.Cho, U.-S.Jeon, H.Y.Ha, S.A.Hong, I.H.Oh, *J. Power Sources*, **125**(2), 178(2004)
- 15 H.Ch.Kuan, Ch.C.M.Ma, K.H.Chen, S.M.Chen, *J. Power Sources*, **134**(1), 7(2004)
- 16 A.Heinzel, F.Mahlendorf, O.Niemzig, C.Kreuz, *J. Power Sources*, **131**(1~2), 35(2004)
- 17 R.H.Blunk, M.H.Abd Elhamid, D.J.Lisi, Y.M.Mikhail, US Patent, Appl. No.: 10/891, 288, 2004
- 18 A.Mikrajuddin, F.G.Shi, H.K.Kim, K.Okuyama, *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **2**(4), 321(1999)
- 19 L.Kogut, K.Komvopoulos, *J. Appl. Phys.*, **95**(2), 576(2004)