

ساخت صفحات دو قطبی برای استفاده در پیل‌های سوختی پلیمری، با استفاده از کامپوزیت‌های پلیمری رسانا

مسعود رضایی^۱، مولود شیوا^۲، میترا غلامی

تاریخ دریافت مقاله:

۸۸/۲/۲۳

تاریخ پذیرش مقاله:

۸۸/۳/۲۶

چکیده:

صفحات دو قطبی در پیل سوختی در وزن و حجم و در نتیجه، هزینه‌های اقتصادی پیل بیشترین نقش را ایفا می‌کنند. در ابتدا بخاطر نیاز مبرم ساختار پیل سوختی به رسانائی این صفحات، از فلزات و یا گرافیت، استفاده می‌شد. با توجه به پدیده‌های خوردگی و هزینه‌های بالا و همچنین رشد صنعت پلاستیک استفاده از کامپوزیت‌ها در ساخت صفحات متداول گشت.

در این مقاله ساخت صفحات دو قطبی توسط کامپوزیت‌های ترموپلاست مورد بررسی قرار گرفته است. بر اساس مطالعات انجام شده، در بین پلیمرهای قابل استفاده در ساختمان صفحات، پلی اتیلن (با توجه به تولید آن در داخل کشور) به عنوان ماتریس پلیمر انتخاب و به دلیل نیازمندی صفحات به رسانائی از گرافیت و دوده بعنوان پرکننده استفاده شده است. در مرحله نهائی نیز این ترکیب با توجه به خواص مطلوب صفحات دو قطبی در پیل، که مهمترین آنها هدایت الکتریکی بالای 50 S/cm (در جهت عمودی) و استحکام فشاری بالای 25 MPa که شناخته شده است، ساخته شده و سپس بهینه‌سازی گردیده است. برای صفحات ساخته‌شده، تست‌های لازم انجام شده و هدایت حرارتی و خواص مکانیکی آن اندازه‌گیری شده است.

کلمات کلیدی:

پیل سوختی، صفحات دو قطبی، کامپوزیت، ترموپلاست.

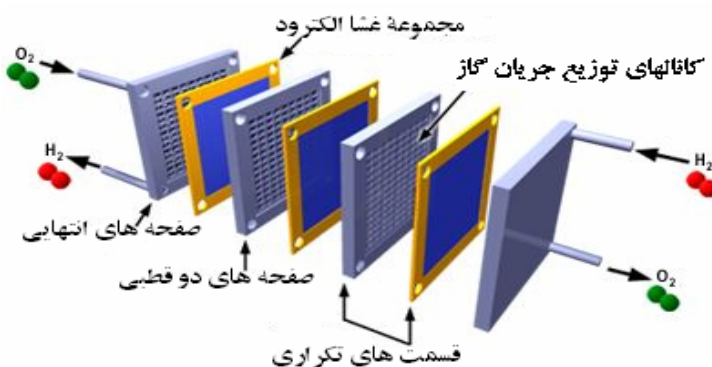
۱) سازمان انرژی‌های نو ایران، کارشناس ارشد مهندسی شیمی، صنایع پلیمر masoud_rezaei@sun.org.ir

۲) سازمان انرژی‌های نو ایران، کارشناس شیمی

۳) سازمان انرژی‌های نو ایران، کارشناس ارشد مهندسی مکانیک

مقدمه

صفحات دو قطبی (Bipolar Plates) از اجزای اصلی تمام انواع پیل سوختی از جمله غشا تبادل پروتون (PEM) می‌باشد که چندین وظیفه مختلف و کلیدی را در پیل سوختی بر عهده دارد. صفحات دو قطبی باید گاز هیدروژن و اکسیژن را در سطح موثر پیل به طور یکنواخت پخش نمایند و جریان الکتریسیته و گرما را از یک واحد به واحد دیگر هدایت کنند. با توجه به اینکه در این نمونه از پیل‌ها از هیدروژن و اکسیژن جهت تولید الکتریسیته استفاده می‌شود، این صفحات باید بتوانند مانع نشت گاز به محیط خارج شوند و در عین حال از اختلاط دو گاز هیدروژن و اکسیژن (هوا) جلوگیری نمایند. صفحات دو قطبی همچنین سهم موثری بر کاهش حجم، وزن و هزینه یک مجموعه پیل خواهند داشت. بنابراین تعیین یک جنس مناسب برای صفحات دو قطبی در بازده و قیمت نهایی پیل سوختی تاثیر بسزایی خواهد داشت [۱].



شکل (۱): ساختمان پیل سوختی و جایگاه صفحات دو قطبی در آن

به طور خلاصه وظایف اصلی این صفحات عبارتست از:

- توزیع یکنواخت هیدروژن و اکسیژن در داخل پیل
- تسهیل مدیریت آب در داخل پیل
- هدایت جریان الکتریکی تولیدی در داخل پیل به مدار خارجی
- انتقال گرمای تولید شده در داخل پیل به محیط و به طور کلی مدیریت گرمای پیل

خواص، مواد و روش‌های ساخت صفحات دو قطبی

موادی که برای ساخت صفحات دو قطبی در پیل‌های سوختی پلیمری مورد استفاده قرار می‌گیرند، باید دارای مشخصات زیر باشند:

- امکان شکل پذیری یا ماشین کاری جهت ایجاد شیارهایی با طرح‌های مختلف بر روی هر دو طرف صفحه وجود داشته باشد. این شیارها به منظور انتقال جریان هیدروژن و اکسیژن به سل و توزیع یکنواخت آن در سطح موثر پیل طراحی می‌شود. در پیل‌های سوختی پلیمری محصول جانبی بر همکنش هیدروژن و اکسیژن، آب خواهد بود که این قطرات نیز بایستی توسط شیارهای مناسب ایجاد شده بر سطح صفحات دوقطبی به خارج هدایت شوند [۲].

- رسانایی الکتریکی: هدایت الکتریکی این صفحات باید از 10 S.cm^{-1} بیشتر باشد ($1 \text{ S.cm}^{-1} = 10^{-9} \text{ S.cm}^{-1}$).

- رسانایی حرارتی: هدایت حرارتی صفحات دوقطبی به منظور کنترل دمای پیل باید بیشتر از 1 W.(m.K)^{-1} باشد.

- نفوذپذیری در برابر گازهای هیدروژن و اکسیژن: میزان نفوذپذیری در برابر گازهای یاد شده باید کمتر از $2 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ (s.cm}^2\text{)}$ باشد.

- استحکام مکانیکی: استحکام فشاری صفحه دوقطبی باید بیشتر از 25 MPa ، استحکام کششی بیش از 25 MPa و استحکام خمشی بیش از 30 MPa باشد [۳].

- سبکی: دانسیته ماده مورد استفاده در صفحه دوقطبی باید کمتر از 5 g.cm^{-3} باشد.

- رفتار در شرایط دمایی: صفحه دوقطبی باید توانایی تحمل دما در حدود 100 تا 120 درجه سانتیگراد را داشته باشد.

با توجه به معیارهای بالا، مواد مورد استفاده در ساخت صفحات دوقطبی به سه دسته تقسیم می‌شوند [۴]:

- مواد غیر فلزی نظیر گرافیت‌های غیر متخلخل، با پوشش و بدون پوشش

- مواد فلزی: با پوشش و یا بدون پوشش

- کامپوزیت‌های پلیمری: پلیمر کربن (گرافیت)، پلیمر فلز

روش‌های متفاوتی برای ساخت صفحات دوقطبی وجود دارد و بر مبنای انتخاب روش، از مواد متفاوتی برای ساخت استفاده شده است. روش‌های ساخت صفحات نیز بستگی به جنس انتخابی داشته به گونه‌ای که برای بعضی از مواد نظیر فلزات، فرآیندهای متفاوتی با قابلیت‌ها، مزایا و معایب مختلف موجود است.

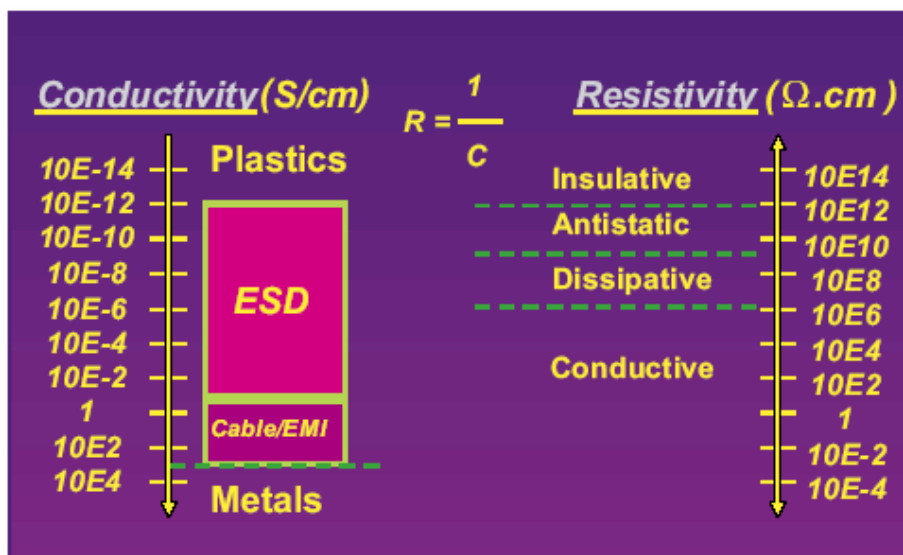
کامپوزیت‌های پلیمری

هرچند نتایج استفاده از ترکیبات فلزی به عنوان صفحات دوقطبی و اعمال پوشش مناسب بر روی آنها نتایج قابل قبولی را در مقیاس آزمایشگاهی نشان داده است، ولی به دلیل آنکه ممکن است عملیات پوشش دهی در مقیاس صنعتی و در هنگام تولید انبوه از نظر اقتصادی مقرون به صرفه نباشد، و همچنین به دلیل وزن بسیار بالای صفحات، امروزه می‌توان از کامپوزیت‌های پلیمری رسانا به عنوان کاندید دیگری برای صفحات دوقطبی نام برد.

کامپوزیت‌های پلیمری موادی سبک هستند و می‌توانند در ترکیب‌ها، شکل‌ها و اندازه‌های مختلف قالب‌گیری شده و در پیل سوختی مورد استفاده قرار بگیرند. برای افزایش هدایت الکتریکی کامپوزیت‌های پلیمری می‌توان از افزودنی‌های

مختلفی نظیر ترکیبات کربنی شامل الیاف کربن، دوده، گرافیت و کک استفاده و یا از ذرات فلزی رسانا به عنوان جزء هادی سیستم چندگانه پلیمری استفاده نمود.

هدایت الکتریکی پلیمرها را می‌توان با افزودن ترکیبات هادی مختلف نظیر ذرات فلزی، دوده هادی (carbon black)، گرافیت، الیاف کربن و ... افزایش داد. کامپوزیت حاصل از ترکیب پلیمر با ترکیبات دوده را می‌توان در صنایعی که در گذشته فلزات و یا گرافیت تنها گزینه انتخابی بودند، استفاده نمود. از مزایای کامپوزیت‌های پلیمری هادی نسبت به فلزات می‌توان به وزن کمتر، مقاومت در برابر خوردگی بیشتر و قابلیت بهینه سازی ترکیبات پلیمری برای کاربردهای خاص و ویژه اشاره نمود. در مواردی که استفاده از گرافیت مقرون به صرفه نباشد و یا شکنندگی گرافیت انجام اعمال تکمیلی نظیر تراشکاری بر سطح گرافیت را دشوار کند، کامپوزیت‌های پلیمری گزینه جایگزین مناسبی هستند. [۵]. با افزودن مقدار مناسب از ذرات هادی به پلیمرها می‌توان کامپوزیت‌هایی با خواص منحصر به فرد و هدایت الکتریکی قابل کنترل و مناسب برای مصارف خاص طراحی نمود. چنانچه هدایت الکتریکی کامپوزیت‌های پلیمری با افزودن جز هادی در محدوده ۱۰-۱۲ تا ۱۰-۸ قرار گیرد در کاربردهای ESD، در محدوده ۱۰-۸ تا ۱۰-۲ در محصولات با هدایت الکتریکی متوسط و با هدایت الکتریکی بالاتر از ۱۰-۲ در تهیه محافظ در برابر اختلالات الکترومغناطیسی (EMI) و یا الکترودها مورد استفاده قرار می‌گیرند [۵] (تمامی ارقام بر واحد s/cm بیان شده است).



شکل (۲): دامنه کاربرد مواد بر حسب هدایت الکتریکی [۶]

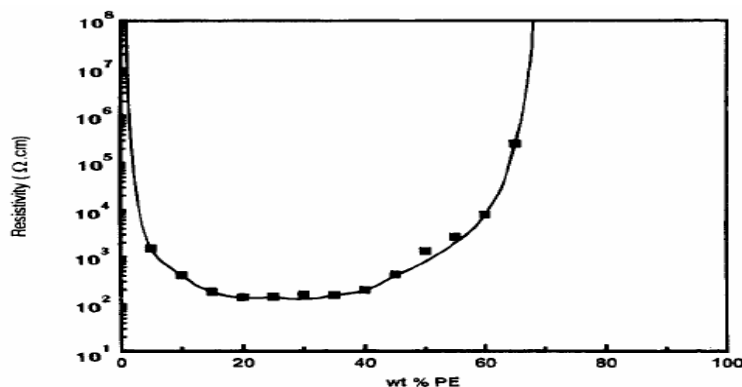
مثال‌های متعددی برای کاربرد ذرات و افزودنی‌های هادی به پلیمر به منظور افزایش هدایت الکتریکی محصول نهایی وجود دارد. الیاف فلزی یا ذرات فلزاتی نظیر آلومینیوم، آهن، فولاد، مس و الیاف شیشه‌ای پوشش داده شده با نیکل از مدت‌ها پیش به منظور افزایش هدایت الکتریکی پلیمرها مورد استفاده قرار می‌گرفتند. از دوده‌های هادی و الیاف کربن نیز به

همین منظور استفاده می‌شود. در حالی که ذرات دوده‌های قادرند هدایت الکتریکی پلیمر را افزایش دهند، تأثیر چندانی بر هدایت حرارتی پلیمر ندارند. الیاف کربنی، از سوی دیگر، قادرند علاوه بر افزایش هدایت الکتریکی پلیمر، هدایت حرارتی آن را نیز افزایش دهند [۷]. تقاضا برای رزین‌های هادی در چرخه اقتصادی ایالات متحده در سال ۱۹۹۵ برابر با ۱۱۲ هزار تن بوده است.

مکانیزم‌های گوناگونی برای توجیه رسانایی کامپوزیت‌های رسانا شده پیش‌بینی شده است و بررسی‌ها در زمینه طراحی فرمولاسیون مناسب به منظور رسانش مطلوب حرارتی و الکتریکی ادامه دارد.

کامپوزیت‌های رسانا بر پایه رزین‌های ترموپلاست شامل ترکیبات پلی‌پروپیلن، پلی‌اتیلن، پلی‌ونیلیدین فلوراید، پلیمرهای مهندسی نظیر پلی‌آمیدها و پلی‌کربنات‌ها و ... و ترکیبات رسانا بر پایه رزین‌های ترموست شامل ترکیبات فنولی، اپوکسی، استری و ... می‌باشد. در عین حال می‌توان از الیاف کربن به منظور افزایش استحکام نیز استفاده نمود.

اثر غلظت فاز حاوی دوده بر هدایت الکتریکی کامپوزیت: در سیستم‌های سه‌جزیی دوده- پلیمر- پلیمر که دوده در یکی از فازها حضور دارد، کمترین میزان دوده برای دست‌یابی به غلظت بحرانی کل کامپوزیت، بستگی به غلظت فاز حامل دوده دارد. بهینه‌ترین حالت زمانی حاصل می‌شود که میزان فاز حامل دوده در سیستم، کمی بالاتر از غلظت بحرانی خودش باشد و غلظت ذرات دوده در آن فاز نیز بالاتر از غلظت بحرانش باشد. در شکل ۳ تغییرات هدایت الکتریکی به ازای تغییر غلظت پلی‌اتیلن در آلیاژ پلی‌اتیلن- پلی‌استایرن به همراه دوده نشان داده شده است. میزان دوده در تمام نتایج رسم شده، ۴ درصد وزنی کل سیستم است. مشاهده می‌شود که با رسیدن غلظت پلی‌اتیلن به مقدار بحرانی خودش در سیستم، در حالی که غلظت دوده ثابت است، هدایت الکتریکی به بیشترین مقدار خود دست می‌یابد. در واقع در محدوده ۱۵ درصد جرمی پلی‌اتیلن به غلظت بحرانی خود درون سیستم دست یافته است. در این حالت مسیر به هم پیوسته‌ای از پلی‌اتیلن به صورت فاز پیوسته حامل دوده تشکیل می‌شود. با افزایش غلظت پلی‌اتیلن گرچه به هم پیوستگی فاز پلی‌اتیلن حفظ می‌شود، اما غلظت دوده در فاز پلی‌اتیلن کاهش می‌یابد، گرچه که غلظت کلی دوده در سیستم ثابت است. در این حالت غلظت دوده در فاز پلی‌اتیلن از حالت بحرانی فاصله می‌گیرد و در نتیجه مقاومت الکتریکی افزایش می‌یابد.



شکل (۳): تغییرات مقاومت آلیاژ PE/PS با ۴ درصد وزنی دوده [۸]

انتخاب مواد و روش‌ها

در این مطالعه با در نظر گرفتن خصوصیات مد نظر صفحات دوقطبی پیل‌های سوختی پلیمری، که در قسمت ۲ مقاله آورده شد، طراحی اولیه فرمولاسیون‌ها صورت گرفت و با توجه به اینکه پلی‌اولفین‌ها در داخل کشور تولید می‌شوند، مطالعات اولیه بر روی رفتار الکتریکی دوده در بستر پلی‌پروپیلن و پلی‌اتیلن انجام شد. آزمایش‌های طراحی شده برای دستیابی به فرمول و شرایط مناسب در مورد کامپوزیت پلی‌پروپیلن/دوده به شرح زیر است:

! بررسی تاثیر زمان اختلاط بر هدایت الکتریکی و مکانیکی کامپوزیت PP/CB (پلی‌پروپیلن/دوده)

! بررسی تاثیر سرعت اختلاط بر هدایت الکتریکی و مکانیکی کامپوزیت PP/CB

! بررسی تاثیر میزان دوده بر هدایت الکتریکی و مکانیکی کامپوزیت PP/CB

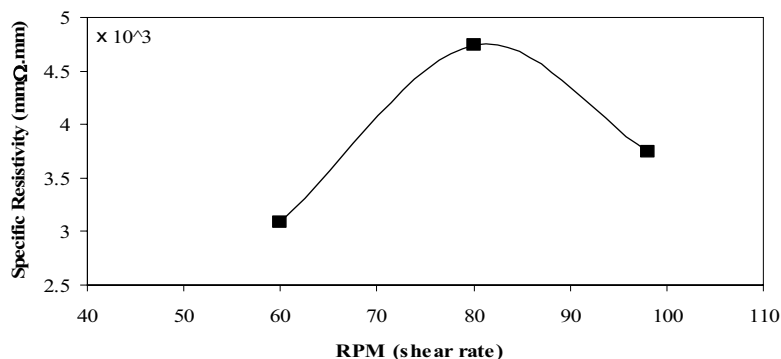
دستگاه‌های مورد استفاده برای اختلاط و شکل‌دهی به شرح زیر بوده‌است:

! دستگاه اختلاط داخلی (Internal Mixer) از Brabender

! قالب گیری فشاری

اثر سرعت اختلاط: بر اساس آزمایش‌های انجام شده مشخص گردید که با کاهش زمان اختلاط تا ۱۵ دقیقه هدایت الکتریکی بالاتر خواهد بود ولی با افزایش آن تا بیش از ۲۰ دقیقه تغییر محسوسی در هدایت الکتریکی نمونه‌ها پیش از قالب گیری مشاهده نمی‌شود.

شکل ۴ تغییرات مقاومت الکتریکی را بر حسب سرعت اختلاط (میزان برش اعمال شده بر مذاب پلیمری) نشان می‌دهد. با افزایش سرعت برش ویسکوزیته مذاب پلیمری کاهش می‌یابد، از سوی دیگر میزان تنش اعمال شده بر ذرات دوده بستگی به میزان تنش اعمال شده از مذاب بر ذرات دوده دارد. هرچه میزان تنش اعمال شده از جانب مذاب بر ذرات دوده بیشتر باشد ذرات دوده سریعتر می‌شکنند و توزیع ذرات دوده یکنواخت تر خواهد شد.

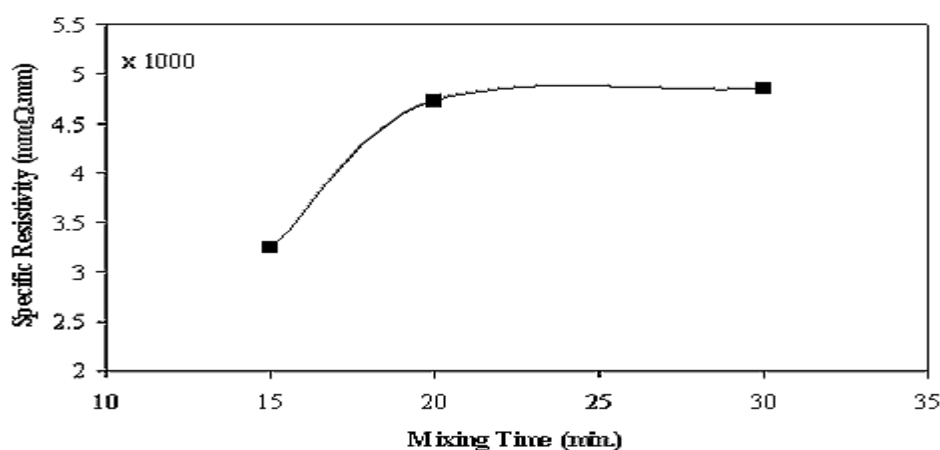


شکل (۴): تغییرات مقاومت الکتریکی کامپوزیت پلی‌پروپیلن و دوده بر حسب سرعت اختلاط، زمان اختلاط ۲۰ دقیقه، میزان دوده ۱۶/۷ درصد وزنی بر پایه کل کامپوزیت

برای دسترسی به هدایت الکتریکی مناسب، میزان توزیع دوده در مذاب پلیمر باید به گونه‌ای باشد که نه ذرات دوده بیش از حد از هم فاصله گرفته باشند و نه ذرات دوده بیش از اندازه لازم به هم نزدیک باشند. زمانی که توزیع ذرات دوده در ماتریس پلیمری از حد مناسب بهینه فراتر رود هدایت الکتریکی کاهش خواهد یافت. از سوی دیگر زمانی که ذرات دوده به صورت کلوخه‌ای در ماتریس پلیمری پراکنده شده باشند هدایت الکتریکی باز هم کاهش خواهد یافت. دستیابی به مقدار مناسب توزیع ذرات دوده در ماتریس پلیمری امری بسیار مهم است.

در شکل بالا مشاهده می‌شود که بیشترین هدایت الکتریکی (کمترین مقاومت ویژه) در سرعت‌هایی در حدود ۶۰ rpm حاصل شده است. با افزایش سرعت اختلاط مجموعه عواملی که در بالا به آنها اشاره شد باعث افزایش مقاومت الکتریکی می‌شود و با افزایش بیشتر سرعت هدایت الکتریکی دوباره افزایش پیدا می‌کند.

اثر زمان اختلاط: زمان اختلاط نیز همانند سرعت اختلاط و به همان طریق بر هدایت الکتریکی نمونه‌ها موثر است. با این تفاوت که می‌توان از تاثیر زمان بر تغییر ویسکوزیته صرف نظر نمود. به بیان دیگر آنچه که بر توزیع ذرات دوده موثر است نه تنها میزان برش بلکه مدت زمانی است که برش بر نمونه اعمال می‌شود، و به بیان دیگر میزان تغییرات مذاب پلیمری نیز در کنار سرعت تغییرات (برش) بر توزیع ذرات دوده در ماتریس پلیمری موثر است.



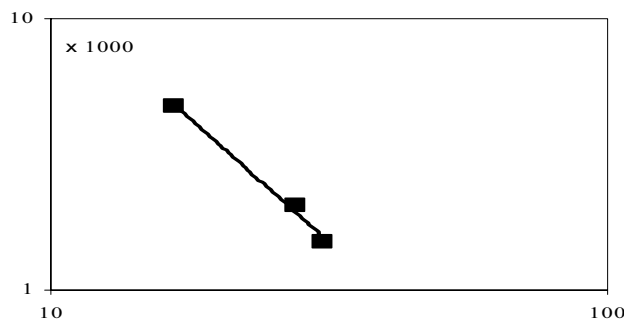
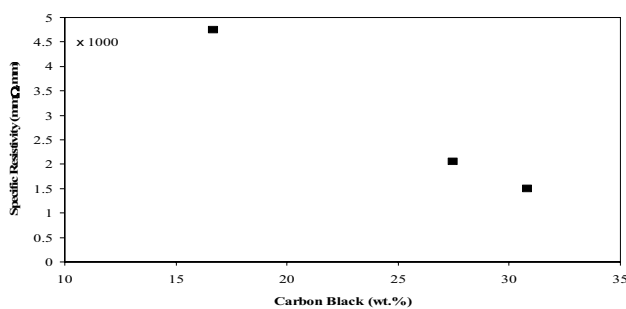
شکل (۵): تغییرات مقاومت الکتریکی کامپوزیت پلی پروپیلن و دوده بر حسب زمان اختلاط، سرعت اختلاط ۶۰ rpm، میزان دوده ۱۶/۷ درصد وزنی بر پایه کل کامپوزیت

همان طور که در شکل ۵ نیز مشاهده می‌شود، هر چه زمان اختلاط افزایش یابد هدایت الکتریکی کاهش خواهد یافت. علت این امر توزیع هر چه بیشتر ذرات دوده در ماتریس پلیمری است. با توجه به اینکه کنترل زمان اختلاط در نمونه‌هایی که حاوی مقدار زیادی دوده هستند دشوار خواهد شد، و با توجه به اینکه در زمان‌های اختلاط بیش از ۲۰ دقیقه تغییر

چندانی در هدایت الکتریکی مشاهده نمی‌شود، در ادامه تمامی آزمایش‌ها برای زمان‌هایی در حدود ۲۰ تا ۳۰ دقیقه انجام گرفته است.

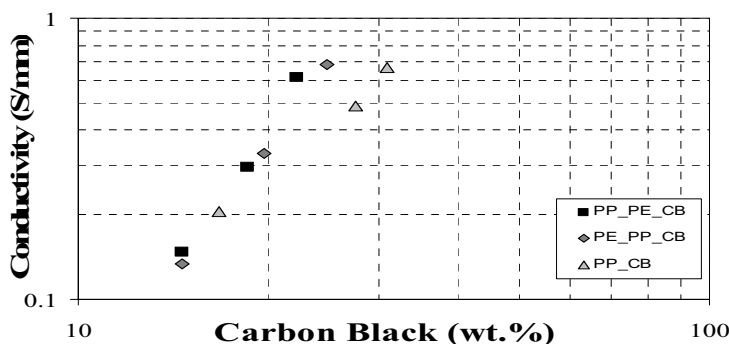
اثر مقدار دوده: در شکل تغییرات هدایت الکتریکی کامپوزیت حاوی دوده بر حسب ترکیب درصد دوده مشاهده می‌شود. رفتار دوده در ماتریس پلیمری از مدل percolation تبعیت می‌کند. بر اساس این مدل هدایت الکتریکی در نهایت با یک رابطه توانی به صورت زیر به غلظت جز هادی مربوط می‌گردد:

$$\sigma = \sigma_1 [(\omega - \omega^*) / (1 - \omega^*)]^t$$



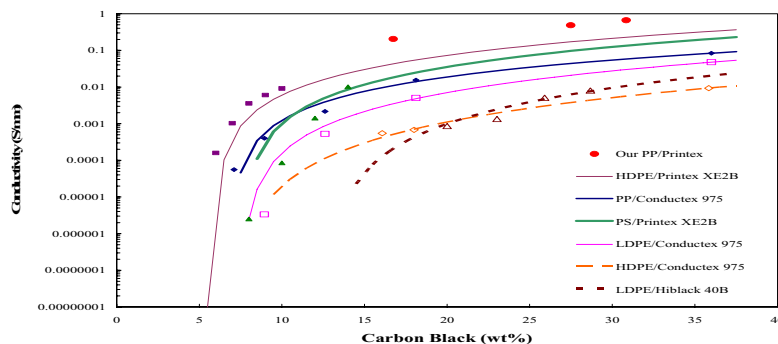
شکل (۶): تغییرات مقاومت الکتریکی کامپوزیت پلی پروپیلن و دوده بر حسب میزان دوده، سرعت اختلاط ۶۰ rpm، زمان اختلاط ۲۰ تا ۳۰ دقیقه

در رابطه بالا ω^* جز وزنی بحرانی است که در آن هدایت الکتریکی به طور ناگهانی افزایش می‌یابد. در شکل ۷ تاثیر سیستم سه فازی (PP/PE/CB) و سیستم دو فازی (PP/CB) نشان داده شده و نتایج با هم مقایسه شده‌اند. مشاهده می‌شود که در سیستم سه فازی نه تنها غلظت بحرانی کاهش یافته است بلکه رفتار سیستم نیز به گونه‌ای تغییر کرده که نشان دهنده توزیع نا متقارن دوده در داخل فازها است.



شکل (۷): تغییرات مقاومت الکتریکی کامپوزیت پلی پروپیلن، پلی پروپیلن/پلی اتیلن و پلی اتیلن/پلی پروپیلن بر حسب میزان دوده، سرعت اختلاط ۶۰ rpm، زمان اختلاط ۲۰ تا ۳۰ دقیقه

کاهش شیب خطوط ترسیم شده ناشی از گذر خط بهینه از نتایج تجربی با مقیاس لگاریتمی بیانگر توزیع یکنواخت تر دوده در فضایی محدودتر (در سطح مشترک بین دو فاز) می باشد. در حالیکه در این مورد، شیب خطوط ترسیم شده با اضافه شدن جز پلی اتیلنی افزایش یافته است. این افزایش شیب به آن معنا است که توزیع ذرات دوده با حضور ماتریس پلی اتیلنی غیر یکنواخت تر شده است. حضور دوده در یکی از فازها، در یک سیستم سه تایی، می تواند منجر به رفتاری نظیر آنچه در شکل ۷ دیده می شود گردد. به بیان دیگر با حضور دوده در یک فاز (فاز پلی اتیلن) یک پارامتر به پارامترهای کنترل کننده توزیع دوده اضافه خواهد شد. حضور این پارامتر اضافی، مورفولوژی و توزیع فاز پلی اتیلن در ماتریس (یا فاز) پلی پروپیلن، منجر به توزیع غیر یکنواخت تر دوده در ماتریس خواهد شد. در ادامه مقایسه ای بین نتایج به دست آمده از آزمایش های صورت گرفته بر پلی پروپیلن و دوده، و داده های آزمایشگاهی موجود در مقالات مختلف صورت گرفته است.



شکل (۸): نمونه پلی پروپیلن و دوده تولید شده به رنگ قرمز نمایش داده شده است. دوده مورد استفاده با نام Printex XE2B از همان نوع استفاده شده در این مطالعه است

در شکل ۸ خطوط رسم شده بهترین خط گذرنده از داده‌ها است که بر اساس رابطه توانی و با استفاده از نرم افزار MATLAB ترسیم شده است. بر اساس مطالعات صورت گرفته هدایت الکتریکی به دست آمده برای ترکیب دوده و پلی‌پروپیلن همواره بیشتر از هدایت الکتریکی به دست آمده برای همان مقدار و نوع دوده و ماتریس پلی‌اتیلن می‌باشد. خواص مکانیکی پلی‌پروپیلن به گونه‌ای است که این پلیمر رفتار شکننده‌تری نسبت به پلی‌اتیلن دارد. در عین حال نقطه تحمل حرارت این پلیمر نیز نسبت به پلی‌اتیلن بالاتر است. با افزودن شدن دوده، مدول مکانیکی ماتریس پلیمری حاوی دوده به طور معمول افزایش می‌یابد، ولی حضور دوده تاثیر معکوس بر استحکام مکانیکی پلیمر دارد. استفاده از ترکیب پلی‌پروپیلن و پلی‌اتیلن در ترکیب درصد‌های مختلف می‌تواند شکنندگی ایجاد شده ناشی از حضور دوده را بر طرف کند. ضمن اینکه به نظر می‌رسد، تهیه ترکیبات پلیمرهای ضربه پذیر، نظیر ABS، و گرافیت و دوده نیز می‌تواند به بهبود خواص مکانیکی کمک شایانی نماید.

مراحل شکل‌دهی فرمولاسیون

همانطور که اشاره گردید با افزودن دوده رسانا می‌توان هدایت الکتریکی کامپوزیت پلی‌اتیلن و پلی‌پروپیلن با دوده را افزایش داد. با بررسی اثر ترکیب درصد دوده بر هدایت الکتریکی و با انطباق مدل‌های مورد استفاده برای پیش‌بینی رفتار الکتریکی کامپوزیت‌ها بر داده‌های به دست آمده از آزمون‌های الکتریکی پیش‌بینی گردید که اگر مقدار دوده تا نزدیک ۷۰ درصد وزنی کل کامپوزیت افزایش یابد می‌توان انتظار داشت که هدایت الکتریکی نمونه‌ها تا مقدار دلخواه 100 s/cm افزایش یابد. با این حال با افزایش ترکیب درصد دوده مورد استفاده در این بررسی (Printex XE2B) تا مقدار ۳۰ درصد وزنی امکان افزودن بیشتر دوده به سیستم به واسطه افزایش غیرقابل کنترل ویسکوزیته از بین می‌رفت. در ادامه برای رفع این مشکل از گرافیت نیز در ترکیب درصد کامپوزیت استفاده گردید.

گرافیت قابلیت افزایش هدایت الکتریکی را دارد و در عین حال بر رفتار رئولوژیکی نمونه‌ها تاثیر منفی چندانی نمی‌گذارد. به بیان دیگر زمانی که تا حدود ۶۰ درصد دوده به نمونه‌ها اضافه می‌شود ویسکوزیته سیستم باز هم قابل کنترل باقی می‌ماند. اما برای دستیابی به هدایت الکتریکی مورد نظر در این پروژه نیاز به افزودن بیش از ۷۵ درصد گرافیت می‌باشد. با توجه به این یافته‌ها در فاز قبل افزایش همزمان دوده و گرافیت در دستور کار قرار گرفت. دوده برای کمک به افزایش هدایت الکتریکی و گرافیت برای کمک به دوده در افزایش هدایت الکتریکی و کنترل ویسکوزیته مذاب در حین اختلاط. در پایان مشخص گردید که با افزایش ۱۰ درصد دوده و ۵۰ درصد گرافیت می‌توان به مذاب پایداری دست یافت و در عین حال مقاومت الکتریکی تا ۶۰۰ میلی اهم به ازای هر میلی‌متر کاهش یافت. مشکل اصلی در این مرحله عدم امکان افزودن یکباره دوده و گرافیت تا ترکیب درصد مورد نظر به سیستم بود. در فاز بعد دو روش مورد بررسی قرار گرفت تا بتوان درصد مورد نیاز دوده و گرافیت را به سیستم اضافه نمود. در حالت اول دوده و گرافیت تا ترکیب درصد ۱۰ درصد وزنی دوده و ۵۰ درصد وزنی گرافیت به سیستم اضافه گردید و سپس مخلوط حاصل از دستگاه خارج گردید و خرد شد و سپس دوباره به مخلوط کن داخلی وارد گردید و مابقی دوده و گرافیت به مخلوط پیشین اضافه شد. در حالت دوم تنها

قسمتی از مخلوط از دستگاه خارج شد و مابقی مخلوط با ترکیب درصد ۱۰ درصد وزنی دوده و ۵۰ درصد وزنی گرافیت در دستگاه مخلوط کن داخلی باقی ماند و مابقی دوده و گرافیت مورد نظر به آن اضافه شد. تفاوت حالت دوم با حالت اول در این است که در حالت دوم فرآیند خرد کردن حذف گردیده و مذاب بدون سرد شدن دوباره مورد استفاده قرار گرفته است. در پایان این فاز نتیجه نهایی نشان از افزایش هدایت الکتریکی تا مقدار مورد نظر به ازای ۵۰ درصد گرافیت و ۲۵ درصد دوده دارد.

با بررسی نتایج ارائه شده در مورد ترکیب درصد دوده و گرافیت و نمودارهای مکانیکی فشار و کشش می توان به نتایج زیر برای بهترین نمونه های با بیش از ۲۰ درصد وزنی دوده، بیش از ۵۰ درصد وزنی گرافیت دست یافت:

! مقاومت سطحی صفحات اندازه گیری شده با میکرو اهم متر کمتر از ۱۰۰ mOhm.mm می باشد.

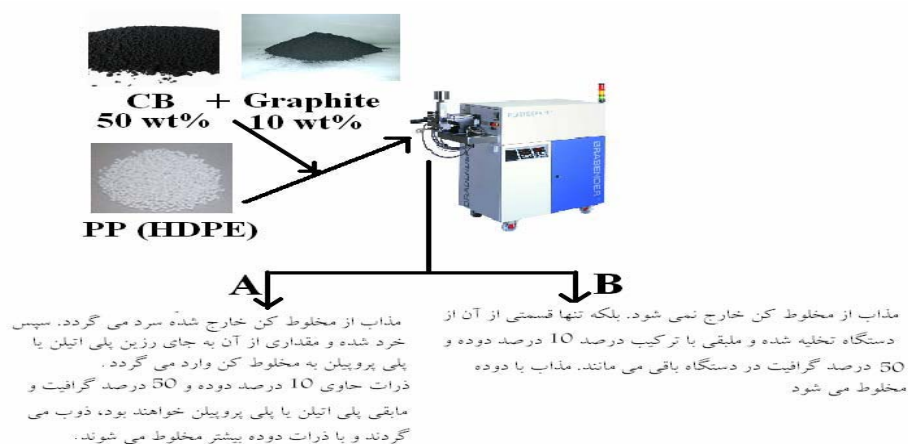
! مقاومت عمودی اندازه گیری شده کمتر از ۵۰۰ mOhm.mm می باشد.

! کامپوزیت تهیه شده دارای چگالی کمتر از ۲/۵ است.

! استحکام مکانیکی

! دمای نرم شدگی نمونه ها بیش از ۱۲۰ درجه سانتی گراد است.

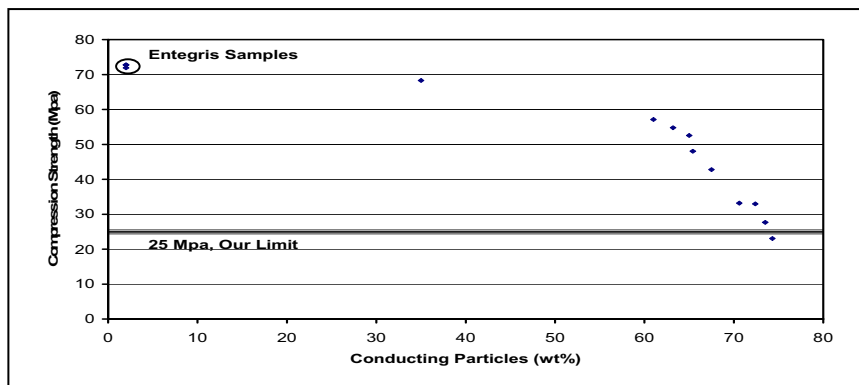
بنابراین می توان نتیجه گرفت که استفاده از روش دو مرحله ای برای دستیابی به نمونه ای با خواص مکانیکی و حرارتی مورد نظر مناسب می باشد. سپس مشاهده شد که با افزایش ترکیب درصد مواد رسانا تا کمی بیش از ۶۰ درصد می توان انتظار داشت که دست یابی به خواص الکتریکی مطلوب امکان پذیر است. مشکل اصلی در دست یابی به این خواص عدم امکان افزودن دوده و گرافیت تا مقدار مورد نظر به ترکیب بود که با استفاده از روش نشان داده شده در شکل ۹ این مشکل پشت سر گذاشته شد.



شکل (۹): نمودار طراحی مجدد آزمایشات

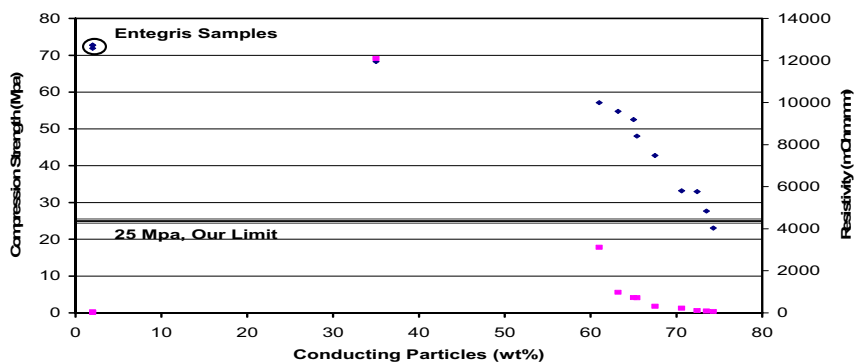
آزمون‌ها

با توجه به نتایج ارائه شده برای تست فشار می‌توان مقایسه‌ای بین مقاومت فشاری نمونه‌های تولید شده با نمونه‌های تهیه شده از شرکت Entegris انجام داد. نمونه‌های Entegris برای ساخت پیل‌های سوختی پلیمری در مرکز تحقیقات مهندسی اصفهان مورد استفاده قرار می‌گیرند. شکل ۱۰ تغییرات مقاومت فشاری نمونه‌ها را به ازای درصد ذرات رسانای افزوده شده نشان می‌دهد. حد مورد نظر در این مطالعه برابر ۲۵ مگاپاسکال می‌باشد.

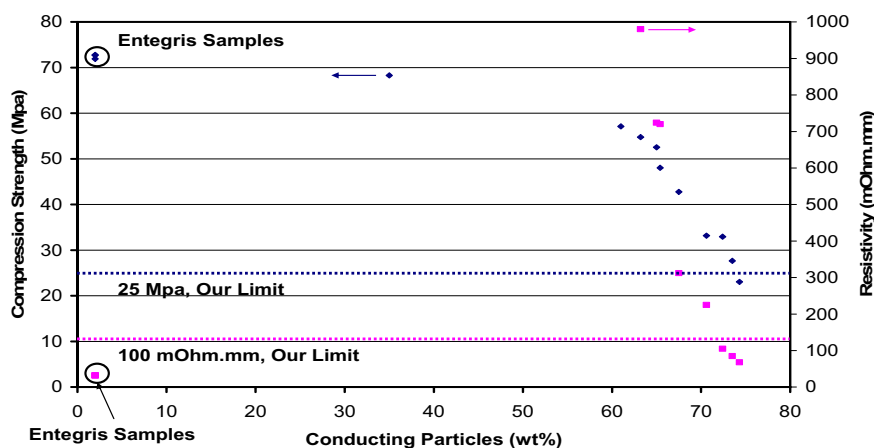


شکل (۱۰): تغییرات مقاومت فشاری با ترکیب درصد ذرات رسانا. نمونه‌های تهیه شده از شرکت Entegris در سمت چپ شکل نشان داده شده است

در شکل ۱۱ مقایسه‌ای بین مقاومت الکتریکی نمونه‌های شکل ۱۰ و مقاومت فشاری آورده شده است. مطابق این شکل مشاهده می‌شود که اگرچه هدایت الکتریکی با افزایش ترکیب درصد جز رسانا افزایش می‌یابد (مقاومت ویژه کاهش می‌یابد) ولی همزمان مقاومت فشاری نیز کاهش می‌یابد. برای دستیابی به تصویر واضح‌تر شکل ۱۲ نمودارهای ارائه شده در شکل ۱۱ را با دقت بالاتر نشان می‌دهد.

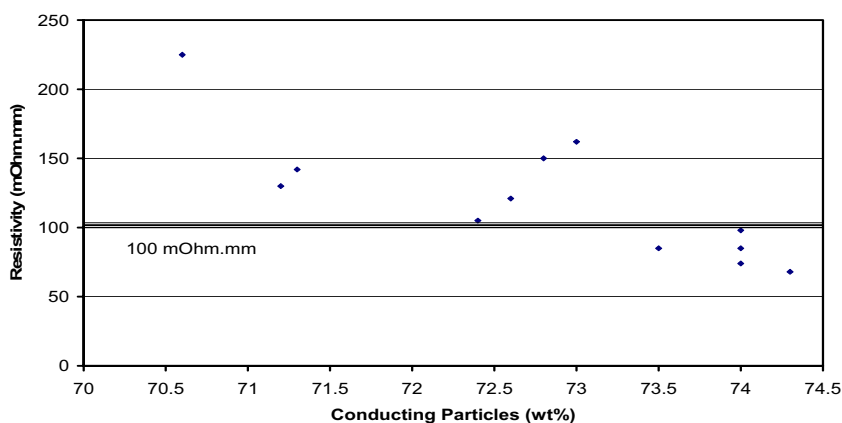


شکل (۱۱): تغییرات مقاومت الکتریکی ویژه (مربع، محور سمت راست) و مقاومت فشاری (لوزی، محور سمت چپ) با ترکیب درصد ذرات رسانا



شکل (۱۲): تغییرات مقاومت الکتریکی ویژه (مربع، محور سمت راست) و مقاومت فشاری (لوزی، محور سمت چپ) با ترکیب درصد ذرات رسانا

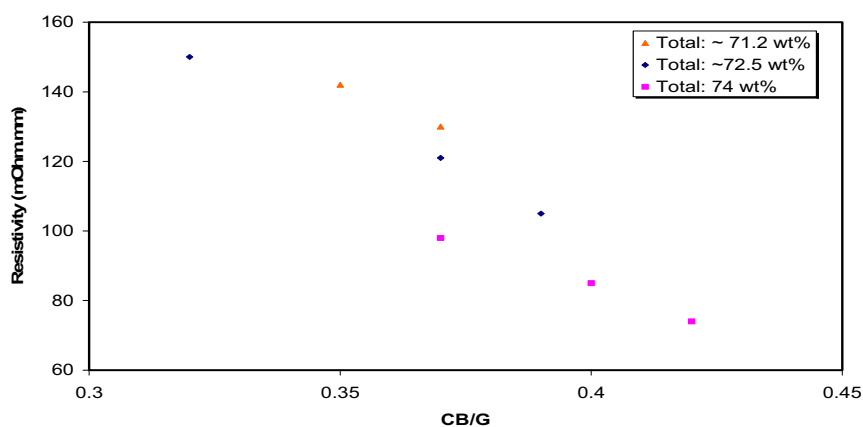
تغییرات مقاومت الکتریکی ویژه با ترکیب درصد ذرات رسانا در شکل ۱۳ نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که با افزایش ترکیب درصد ذرات رسانا مقاومت ویژه کاهش می‌یابد تا جایی که برای نمونه‌های دارای بیش از ۷۲ درصد وزنی ذرات رسانا مقاومت ویژه به کمتر از ۱۰۰ میلی اهم در میلی متر کاهش می‌یابد.



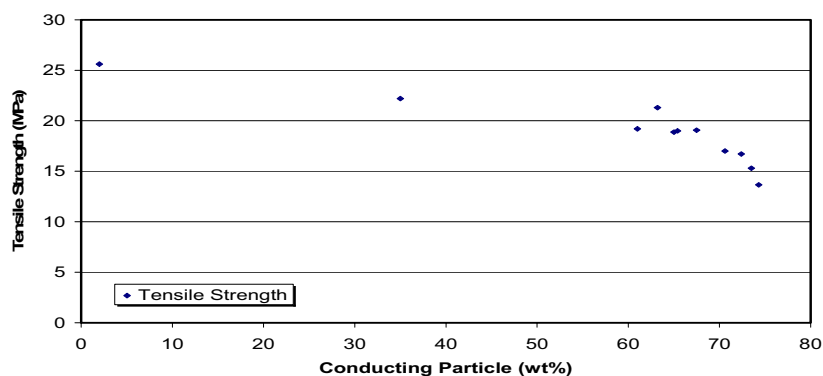
شکل (۱۳): تغییرات مقاومت ویژه با ترکیب درصد ذرات رسانا

در شکل ۱۴ نسبت دوده به گرافیت برای نمونه‌هایی که تقریباً ترکیب کلی ذرات رسانا ثابت بوده بر حسب مقاومت الکتریکی ویژه نشان داده شده است.

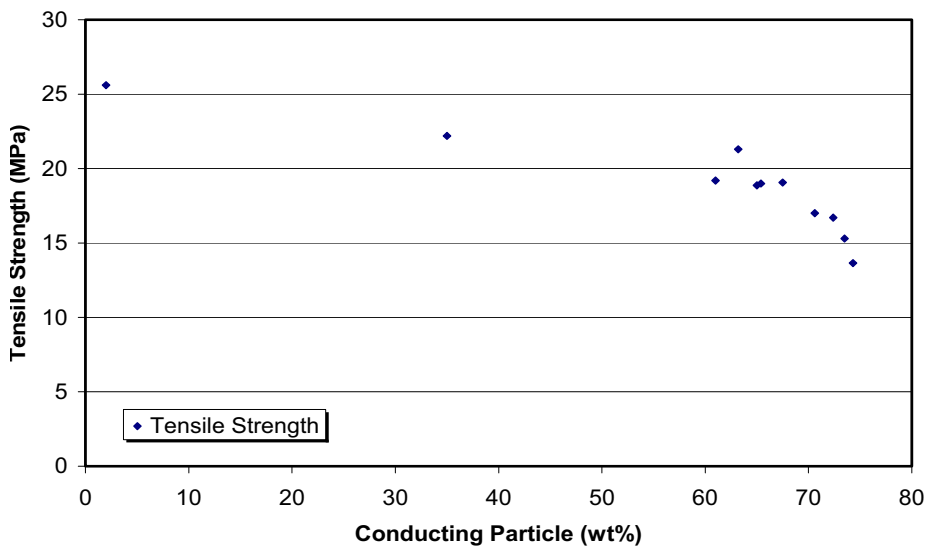
با توجه به شکل ۱۴ مشاهده می‌شود که با افزایش نسبت دوده به گرافیت در هر ترکیب درصد از ذرات رسانا مقاومت ویژه کاهش می‌یابد. شکل ۱۵ تغییرات میزان مقاومت کششی تا نقطه پارگی در آزمون کشش را بر حسب تغییرات غلظت ذرات رسانا نشان می‌دهد. مطابق شکل مشاهده می‌شود که با افزایش ترکیب درصد ذرات رسانا به تدریج از میزان مقاومت کششی نمونه‌ها کاسته می‌شود. باید توجه داشت که با توجه به قرارداد و مطالعات انجام شده فاکتور مورد نظر برای استحکام مکانیکی مقاومت فشاری در نظر گرفته می‌شود، چرا که قطعات ساخته شده به عنوان صفحات دو قطبی تحت فشار قرار می‌گیرند و تنش کششی مستقیمی را در حین کاربری متحمل نمی‌شوند.



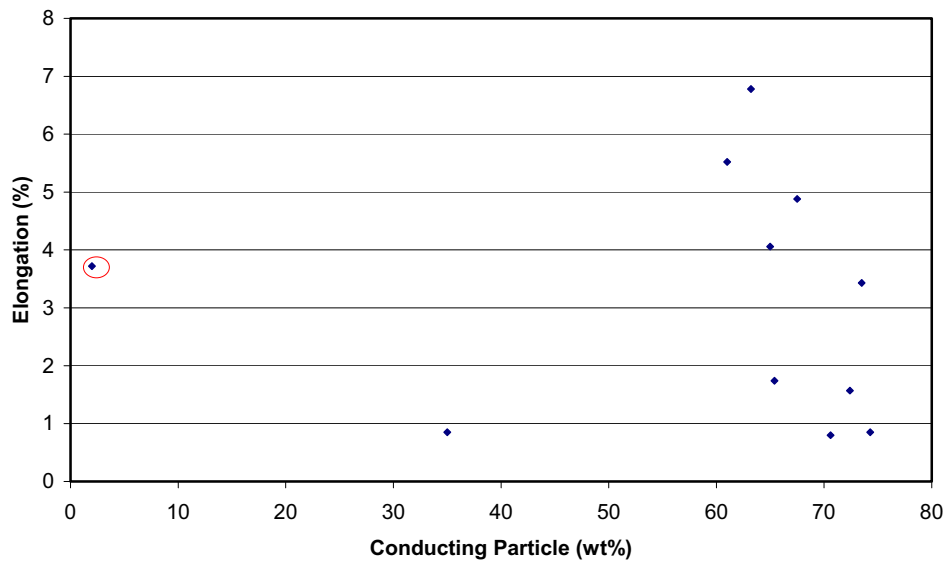
شکل (۱۴): تغییرات مقاومت ویژه نسبت به نسبت دوده به گرافیت برای ترکیب درصدهای کلی مختلف



شکل (۱۵): تغییرات میزان کشش را بر حسب ترکیب درصد ذرات افزوده شده به ماتریس نمایش می‌دهد



شکل (۱۶): تغییرات میزان مقاومت کششی تا نقطه پارگی در آزمون کشش



شکل (۱۷): تغییرات میزان کشش تا نقطه پارگی در آزمون کشش، نمونه خارجی با دایره نشان داده شده است

نتیجه گیری و جمع بندی

با توجه به نمودارهای ارائه شده در شکل ۶-۱۶ و ۶-۱۷ می توان این طور نتیجه گیری نمود که نمونه های با ترکیب درصد بیش از ۷۲ درصد ذرات رسانا از نظر الکتریکی در محدوده مورد نظر ما هستند در حالیکه برای دست یابی به مقاومت فشاری بیشتر از ۲۵ مگاپاسکال درصد ذرات رسانا باید کمتر از ۷۳ درصد وزنی باشد. مطابق این مطالعه و بر اساس فرمول بندی ارائه شده در قسمت تجربی چهار نمونه برای فاز آخر این پروژه طراحی و ساخته شد. مشخصات مکانیکی، دانسیته و هدایت الکتریکی نمونه ها به قرار زیر به ثبت رسید.

- استحکام فشاری: ۳۱ مگا پاسکال

- مقاومت الکتریکی: ۸۲ میلی اهم میلی متر (در راستای افقی)، ۱۲۸/۷ میلی اهم میلی متر (در راستای عمودی)

- دانسیته: کمتر از ۲/۵ گرم بر سانتی متر مکعب

نمونه های ساخته شده برای فاز نهایی برای کارگذاری در یک نمونه پیل سوختی آزمایشگاهی آماده گردید و برای شیارکاری مورد استفاده قرار گرفت. نمونه های ساخته شده به طور متوسط دارای ۷۲ درصد ذرات رسانا بوده اند که نسبت دوده به گرافیت حدود ۰/۳۷ می باشد. نمونه ها در دو مرحله تهیه شده اند.

تشکر و قدردانی

اعداد و نتایج تجربی مذکور در این مقاله، حاصل کار پروژه تحقیقاتی است که به سفارش سازمان انرژی های نو ایران در سال ۱۳۸۵، در مرکز تحقیقات مهندسی جهاد اصفهان انجام شده بود. بدین وسیله از زحمات پژوهشگران، آقای مهندس باقر فقیه ایمانی و مهندس سینا نفیسی تشکر و قدردانی می شود.

منابع

[۱] محمدرضا اشرف خراسانی، سعید اصغری، باقر فقیه ایمانی، مرکز تحقیقات مهندسی اصفهان، چهاردهمین کنفرانس بین المللی مهندسی مکانیک، اردیبهشت ۸۵، دانشگاه صنعتی اصفهان.

[2] J.S Cooper, *J. Power Sources* (2004) 18

[3] J Huang, D.G Baird, J.E McGrath, *J. Power Sources* (2005) 10.

[4] A Hermann, T Chaudhuri, P Spagnol, *J. Power Sources* (2005) 6.

[5] Narkis et al., US Patent 5 958 303, 1999.

[6] Global Recommendation Guide for Conductive Plastics, www.cabot-corp.com

[7] Matthew Lee Clingerman, PhD Thesis, Michigan University of Technology, 2001.

[8] F Gubbels, S Blacher, E Vanlathem, R Jerome, R Deltour, F Broiers, Ph Teyssie, *Macromolecules* 28 (1995) 1559.