VYSOKÁ ŠKOLA
CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ
V PRAZE

ÚSTAV CHEMICKÉHO INŽENÝRSTVÍ
LABORATOŘ UKLÁDÁNÍ ENERGIE

FUNKČNÍ VZOREK

FUNKČNÍ VZOREK - GRANULÁT PRO VÝROBU VODIVÝCH KOMPOZITNÍCH DESEK *(TA04011373-2015V002)*

Autor: *Ing. Jiří Vrána (VŠCHT Praha)*
Martin Pecha (VŠCHT Praha)
Ing. Jan Dundálek (NTC ZČU Plzeň)
Ing. Jaromír Pocedič, Ph.D. (VŠCHT Praha)
Ing. Petr Mazúr, Ph.D. (NTC ZČU Plzeň)
doc. Dr. Ing. Juraj Kosek (VŠCHT Praha)
Ing. Zdenka Černá (TIÚ-PLAST, a.s.)

Číslo projektu: *TA04011373*

Číslo výsledku: *LES-2015-01*

Odpovědný pracovník: *Ing. Jiří Vrána*

Vedoucí laboratoře: *doc. Dr. Ing. Juraj Kosek*

Vedoucí ústavu: *Prof. Ing. Michal Přibyl, Ph.D.*

PRAHA, ČERVENEC 2015

Jazyk výsledku: *CZE*

Hlavní obor: *CI*

Uplatněn: *ANO*

Poznámka:

Název výsledku česky:

Funkční vzorek - Granulát pro výrobu vodivých kompozitních desek

Název výsledku anglicky:

Functional specimen – Granulate for the production of conductive composite plates

Zadání z návrhu projektu TAČR ALFA *TA04011373* :
Výsledkem bude funkční vzorek

Abstrakt k výsledku česky:

Představujeme funkční vzorek kompozitního granulátu pro přípravu elektricky vodivých kompozitních desek pro aplikaci v oblasti elektrochemických uložišť energie. Výsledný materiál kombinuje dobrou zpracovatelnost a mechanické vlastnosti polymerní matrice s elektrickou vodivostí uhlíkových plniv. Granulát byl optimalizován s ohledem na vlastnosti použitých uhlíkových plniv, obsah jednotlivých složek a podmínky kompaundace směsi v laboratorním hnětači. Kompozitní desky byly připravovány lisováním granulátu ve formě nastavitelné tloušťky v rozmezí 1 – 5 mm. Desky připravené z optimalizovaného granulátu vykazovaly nízké hodnoty rezistivity (pod 0,7 mOhm m) a dobré mechanické vlastnosti.

Abstrakt k výsledku anglicky:

The presented functional specimen represents a composite granulate for the preparation of electrically conductive composite plates for the application in energy storage technology. The resulting material combines good processability and mechanical properties of the polymer matrix with the electric conductivity of carbon-based fillers. Granulate was optimized with respect to the properties of the conductive fillers used, the content of the individual components and conditions of compounding in laboratory kneader. Composite plates were prepared by pressing granulate in the mold of the adjustable thickness in the range of 1 – 5 mm. The composite plates based on the optimized granulate show low resistivity (lower than 0.7 mOhm m) and good mechanical properties.

Klíčová slova česky:

Kompozitní granulát, grafit, polypropylen, vodivost

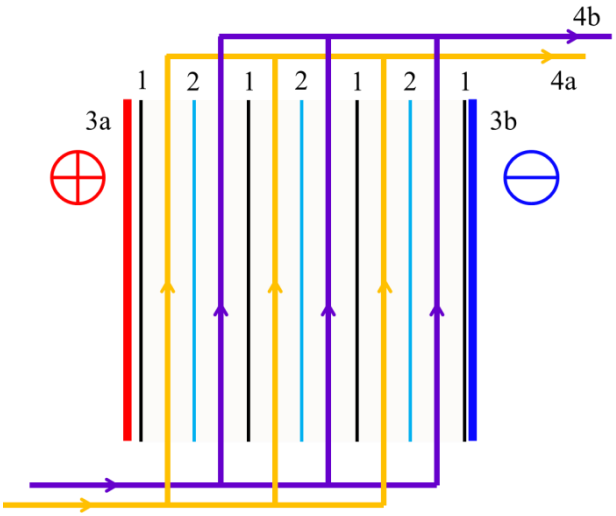
Klíčová slova anglicky:

Composite granulate, graphite, polypropylene, conductivity

Vlastník výsledku:	*Vysoká škola chemicko-technologická v Praze* (jako hlavní vlastník, na tomto výsledku se rovným dílem podílely a spoluvlastníky tedy jsou VŠCHT Praha, TIÚ-PLAST, a.s., a ZČU Plzeň)
IČ vlastníka výsledku:	**60461373**
Stát:	*Česká republika*
Lokalizace:	*Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Ústav chemického inženýrství, Laboratoř akumulace energie*
Licence:	*ne*
Licenční poplatek:	*ne*
Ekonomické parametry:	*Granulát umožňuje výrobu vysoce vodivých kompozitních desek o vysoké přidané hodnotě za použití cenově dostupných surovin. Cena hlavní složky granulátu (uhlíkových plniv) nepřesahuje 350 Kč/m^2 kompozitní desky, přičemž tržní cena srovnatelného komerčního produktu přesahuje 9000 Kč/m^2. Výrobní náklady a zpracovatelnost v průmyslových hnětačích a extrudérech bude ověřena v následujícím období řešení projektu.*
Technické parametry:	*Kompozitní granulát optimalizovaný s ohledem na jeho složení a metodu hnětení umožňuje připravit kompozitní desky o rezistivitě nižší než 0,7 mOhm m a mechanických vlastnostech dostatečných pro aplikaci v průtočných bateriích.*
Kategorie nákladů:	*výše nákladů <=5 mil.*

Popis funkčního vzorku

Kompozitní granulát na bázi termoplastického polymeru a uhlíkových plniv pro výrobu vodivých kompozitních desek byl vyvinut v rámci projektu TA04011373 ve spolupráci s dalšími členy řešitelského týmu, jmenovitě TIÚ Plast a Západočeskou univerzitou v Plzni.
Aplikační pole kompozitních desek připravených z vyvinutého granulátu je především v perspektivní oblasti elektrochemických uložišť elektrické energie (průtočné baterie, palivové články), kde jsou tyto materiály používány k oddělení jednotlivých elektrochemických článků bateriového svazku (tzv. stacku), jako tzv. bipolární desky. Ty jsou obvykle zapojovány v sériovém uspořádání, jak je schematicky naznačeno na Obr. 1. Z tohoto uspořádání vyplývají i základní požadavky kladené na materiál kompozitních desek, kterými jsou vysoká vodivost a dostatečné mechanické vlastnosti. V případě průtočných baterií musí současně materiál odolat agresivnímu prostředí kyselých elektrolytů a vysokým potenciálům, na anodické straně přesahujícím 1,5 V vs. SHE. Zvolená kombinace matrice termoplastického polymeru (polypropylen) a uhlíkových plniv na bázi grafitu a uhlíkových sazí umožňuje připravit kompozitní výrobky o vysoké elektrické vodivosti a dobrých mechanických vlastnostech a dobré zpracovatelnosti za využití standardních technologií.



Obr. 1 Schématické znázornění svazku průtočné baterie: 1 – kompozitní bipolární desky, 2 – iontově výměnná membrána, 3 – proudový sběrač kladné (a) a záporné (b) koncové elektrody, 4 – kladná (a) a záporná (b) větev elektrolytického obvodu.

Způsob přípravy granulátu a kompozitních desek

Vzorky granulátů byly připravovány na pracovišti spoluřešitele (TIÚ Plast). Granulát byl optimalizován s ohledem na vlastnosti uhlíkových pojiv, obsah jednotlivých složek a podmínky hnětení a tvarování. Ke kompaundaci složek granulátu byl použit laboratorní hnětač Plasticorder Brabender PL2000 s komorou W50H, viz Obr. 2. Metoda hnětení byla optimalizována s ohledem na teplotu, dobu a frekvenci otáček hnětače. Uhlíková plniva byla postupně dávkována do taveniny polymeru. Optimalizovaný granulát měl následující složení:

i) Polymerní matrice polypropylen o indexu toku taveniny v rozmezí 0-20 g/10 min (měřeno při 230°C, 2,16kg)
ii) Plnivo na bázi grafitových částic o velikosti částic v rozmezí 2 - 25 μm. Optimalizovaný obsah grafitu ve vzorku byl v rozmezí 50-70 hm.%
iii) Plnivo na bázi uhlíkových sazí o měrném povrchu v rozmezí 50 - 800 m^2/g. Optimalizovaný obsah sazí ve vzorku byl v rozmezí 2-20 hm.%.

Tvarování kompozitních desek bylo prováděno lisováním granulátu ve formě pomocí laboratorního temperovaného lisu Landou – Pfalz. Byla vyvinuta metoda lisování vzorků.

Byly navrženy a vytvořeny lisovací formy, umožňující přípravu kompozitních desek různých tlouštěk v rozmezí 1 – 5 mm.

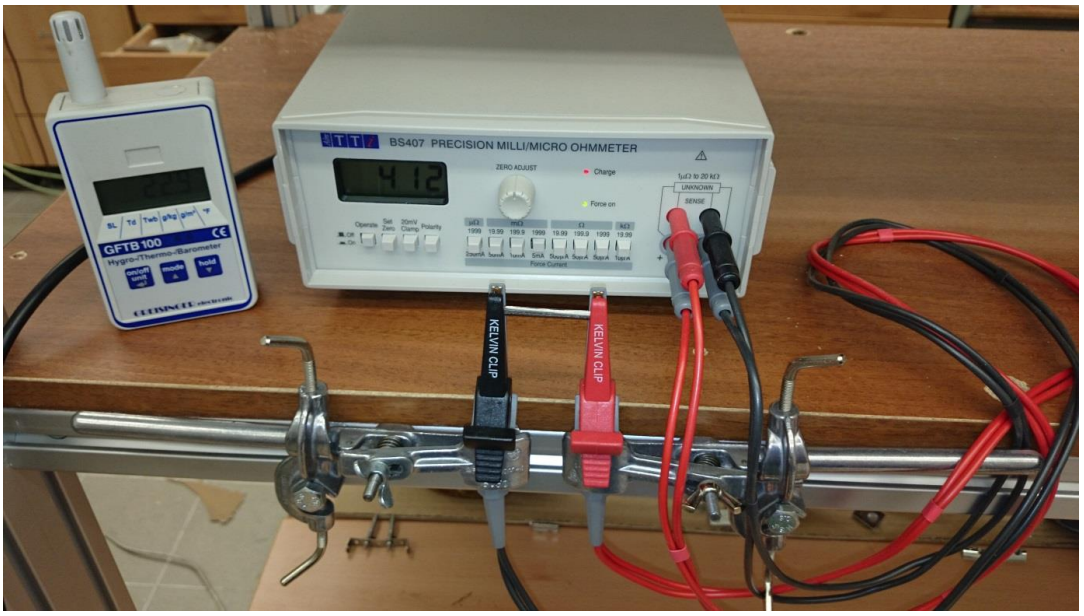
Obr. 2: Snímek laboratorního hnětače Plasticorder Brabender PL2000, komora W50H.

Obr. 3: Snímky vzorků kompozitních desek z granulátu připravené na laboratorním lisu Landau – Pfalz.

Metody charakterizace kompozitních desek

Kompozitní desky byly charakterizovány s ohledem na rezistivitu v podélném a příčném směru k rovině desky za využití měřících sestav navržených a realizovaných na pracovišti hlavního řešitele.

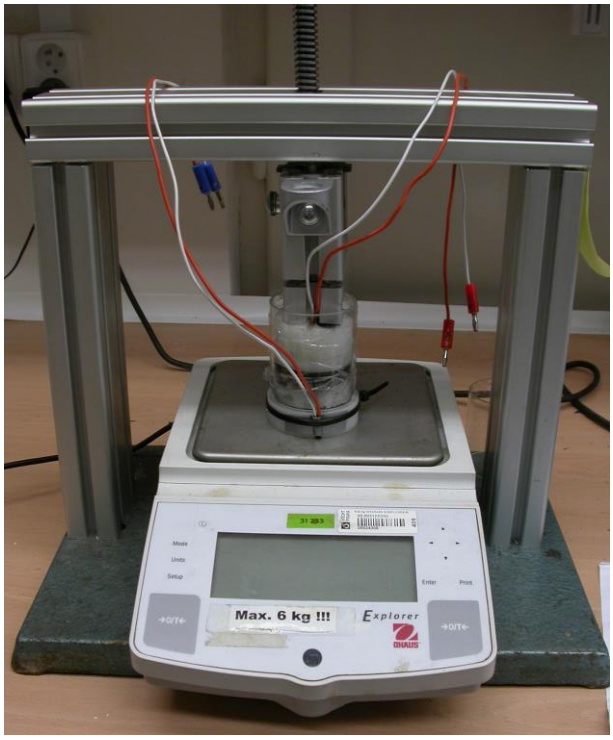
Rezistivita v podélném směru byla měřena ve čtyřelektrodovém uspořádání pomocí linearizovaného měření dle van der Pauowy metody. Pro měření odporu byl použit ohmmetr BS407 od Aim-TTi Instruments.



Obr. 4: Aparatura na měření podélné rezistivity.

Rezistivita v příčném směru byla měřena ve dvouelektrodovém uspořádání pomocí měřící cely, jež je zobrazena na Obr. 5. Měřená bipolární deska je z obou stran obklopena uhlíkovou

plstí pro snížení přechodového odporu. Přítlak měřené cely byl realizován pomocí šroubu zabudovaného v konstrukci aparatury. Hodnota přítlaku byla měřena pomocí vah umístěných pod měřící celou. Aparatura byla nakalibrována na odpor uhlíkové plsti měřením odporu uhlíkové plsti při různých stlačeních. Mechanické vlastnosti kompozitní desky byly charakterizovány měřením rázové houževnatosti metodou Charpy při teplotě 23 °C a potenciální energii kladiva 4 J.



Obr. 5: Aparatura na měření příčného odporu.

Vnitřní struktura vybraných vzorků dodaných kompozitních desek byla pozorována pomocí řádkovací elektronové mikroskopie (SEM) JCM-5700 SEM (JEOL) na řezech vzorků. Ty byly připraveny optimalizovanou procedurou řezání kapalným dusíkem podchlazených vzorků diamantovým nožem v ultramikrotomu Leica UC7. Tímto časově náročným postupem přípravy vzorků bylo docíleno hladkého povrchu vzorků nutné pro měření bez artefaktů, které mohou být standardním řezáním způsobeny. Morfologie kompozitních desek byla současně pozorována pomocí rentgenové mikrotomografie (μCT) (X-radia MicroXCT 400).

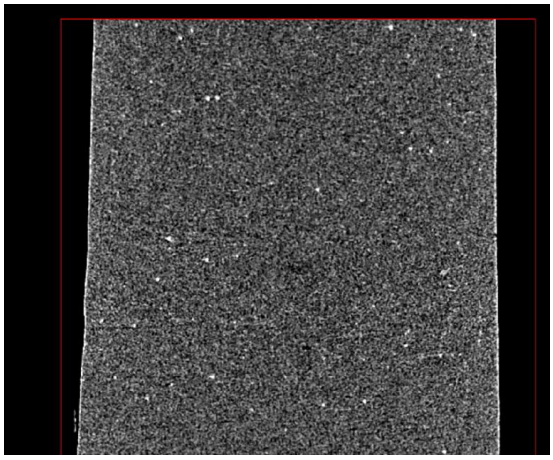
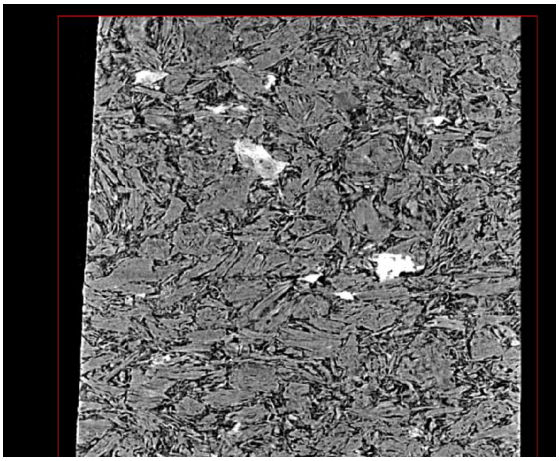
Vlastnosti kompozitních desek na bázi granulátu

V Tab. 1 jsou shrnuty vlastnosti kompozitních desek připravených z optimalizovaného granulátu, které jsou srovnány s vlastnostmi komerčně dostupného kompozitního materiálu PPG86 (Eisenhuth). Z tohoto srovnání je patrné, že optimalizovaný granulát umožňuje přípravu kompozitních desek srovnatelných parametrů s těmi komerčními a to i při nižším celkovém obsahu uhlíkových plniv. To je podstatné s ohledem na skutečnost, že snížení obsahu plniv je umožňuje snížit výrobní náklady kompozitních desek a rozšířit škálu zpracovatelských metod. Dosažení nízkých hodnot rezistivity (nižších než 0,7 mOhm m) při nízkém celkovém obsahu uhlíkových plniv bylo umožněno díky synergickému působení grafitu a uhlíkových sazí, což vedlo k posunu perkolačního prahu vodivosti kompozitního materiálu směrem k nižším hodnotám obsahu plniv. Z tomografického snímku vyvíjené kompozitní desky (Obr. 6a) je patrná dobrá dispergace částic grafitu v plnivu. Homogenní distribuci částic grafitu v kompozitním materiálu dokládají i SEM snímky řezu deskou, jež jsou zobrazené na Obr. 8.

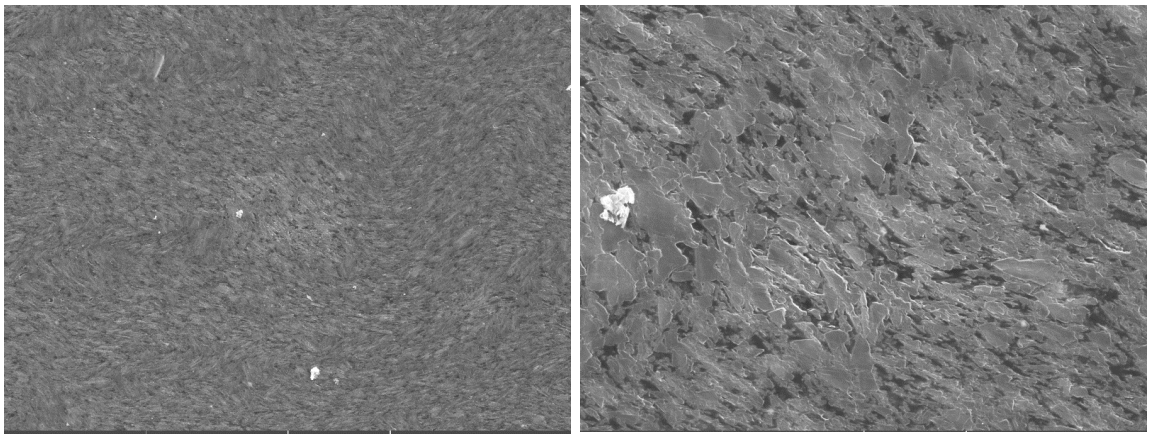
Tab. 1: Vlastnosti funkčního vzorku:

Vzorek	tloušťka vzorku (mm)	podélná rezistivita (mOhm m)	příčná rezistivity (mOhm m)	Rázová houževnatost* (kJ m^2)
Vyvíjená deska	2,0	0,67	6,53	2,5
PPG86 (Eisenhuth)	2,0	0,22	3,41	neměřeno

* Charpy,(+23°C, 4J)

a)  b) 

Obr. 6: µCT snímky: a) kompozitní desky na bázi optimalizovaného granulátu, b) komerční desky PPG86, Eisenhuth.



Obr. 7: SEM snímky řezu kompozitní desky na bázi optimalizovaného granulátu při různých zvětšeních.

Funkční vzorek granulátu umožňuje přípravu kompozitních desek o dostatečné vodivosti a mechanických vlastnostech pro použití v průtočných bateriích. Nízký obsah plniv a cenová dostupnost jednotlivých složek je předpokladem dobré zpracovatelnosti granulátu běžnými průmyslovými metodami. Výsledný materiál vykazuje vysokou míru přidané hodnoty, což dokládá srovnání materiálových nákladů složek granulátu (350 Kč/m^2 kompozitní desky) s tržní cena srovnatelného komerčního produktu (9300 Kč/m^2).