

超薄碳纤维纸的制备工艺与性能

张龙飞¹ 王 奇¹ 徐 恩¹ 步 超¹ 赵志刚^{1,2*}

(1.南京工业大学,化学化工学院材料化学工程国家重点实验室,南京 210009;

2.南京工业大学浦江学院新能源新材料研究院,南京 211134)

摘 要 研究了湿法造纸技术制备超薄碳纤维纸的工艺。采用的碳纤维长度为 6mm,通过超声分散、原纸成型(纯碳纤维面密度为 20g/m²)、树脂浸渍、定模热压、碳化等步骤制得超薄碳纤维纸。研究了 5 种树脂浸渍浓度条件下,碳纤维纸的各物性参数随热压温度的变化关系。热压后的碳纤维纸厚度达到 0.085mm。4%~10%浸渍浓度下,超薄碳纤维纸的电阻率随热压温度升高而增大;电阻率随树脂残炭量与纤维量的比值增加而降低,且变化率逐渐减小;透气率随浸渍浓度的增加而减小,且变化率逐渐减缓。

关键词 超薄碳纤维纸,浸渍浓度,热压温度,电阻率,透气性

Preparation of ultra-thin carbon fiber paper and its property

Zhang Longfei¹ Wang Qi¹ Xu En¹ Bu Chao¹ Zhao Zhigang^{1,2}

(1.State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering, College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 210009; 2.College of Renewable Energy & Advanced Materials, Nanjing Tech University Pujiang Institute, Nanjing 211134)

Abstract The preparation of ultra-thin carbon fiber paper by wet papermaking technology was studied. The carbon fiber length was 6mm, the ultra-thin carbon fiber paper was prepared through following steps: ultrasonic dispersion, raw paper forming (pure carbon fiber surface density 20g/m²), resin impregnation, hot pressing and carbonization. The relationship between the properties of five kinds of impregnated resin at different hot pressing temperatures were studied. The carbon fiber paper with thickness 0.085mm was obtained. The paper resistivity increased with the increasing of hot-pressing temperature. The resistivity decreased with the increase of resin residual carbon and the rate of change gradually decreased, the gas permeability decreased with the increase of immersion concentration and the rate of change also gradually decreased.

Key words ultra-thin carbon fiber paper, impregnation concentration, hot pressing temperature, resistivity, permeability

碳纤维有耐腐蚀、耐高温、强度高、导电能力强等优异特性,所以由其抄制的碳纤维纸、碳纤维毛毡有着广泛的用途。碳纤维纸主要应用于燃料电池中关键组件气体扩散层、超级电容器、锂电池夹层、电磁波屏蔽材料、航天航空材料、空气固体颗粒物吸附、发热材料等领域^[1-7]。

碳纤维纸作为燃料电池气体扩散层时,对提高燃料电池的性能至关重要,其主要功能为:(1)H₂、O₂、H₂O 进入或排出的通道;(2)电子传输的载体;(3)某些燃料电池催化剂的载体;(4)膜电极的支撑材料。因此,对碳纤维纸有很高的性能要求。碳纤

维纸的性能可以由一系列物性参数来反映,如厚度、透气性、电阻率、强度等,都是衡量碳纤维纸质量好坏的标准。制成超薄、强度高、透气性好、电阻率低的碳纤维纸是研究碳纤维纸的重要发展方向,也是本研究的出发点。

碳纤维纸的制备方法分干法和湿法两种。干法制备碳纤维纸^[8-9]一般用气流成型的方式,将纤维相互交错重叠形成厚薄均匀的碳纤维网,制备过程中碳纤维若没有分散均匀,会直接影响碳纤维纸的品质。湿法制备碳纤维纸是当下生产高质量碳纤维纸的主流方法,造纸工艺流程是经碳纤维短切、加入分

基金项目:南京工业大学材料化学工程国家重点实验室项目(38901159);南京市氢能关键材料工程技术研究中心(51201311)

作者简介:张龙飞(1990-),男,硕士,研究方向为新能源、新材料。

联系人:赵志刚(1962-),男,博士,教授,研究方向为新能源、新材料。

散剂对碳纤维打浆解离、抄制碳纤维原纸、树脂浸渍后干燥并热压、高温碳化等步骤后制得碳纤维纸^[10-12]。在湿法制备碳纤维纸流程中,碳纤维的分散、抄纸的方式都直接影响碳纤维的均匀性,从而影响碳纤维纸的性能,所以碳纤维纸中的碳纤维也应具备良好的均匀性^[13]。目前,市场上具有碳纤维纸优异制备技术、良好品质的生产商不多,主要是日本的东丽公司、加拿大 Ballard Material Products 公司、德国技术公司,并且他们几乎占领了整个碳纤维纸的市场。

碳纤维纸制备与传统植物纤维造纸不同,一方面因为传统造纸所用的植物纤维表面含有大量的氢键,可以使纤维在溶液中更好的分散;另一方面因为抄纸时会因纤维表面氢键的相互作用,产生一定的结合力而造出性能优异的纸张。然而碳纤维是以碳/碳间的非极性共价键连接^[14],表面无活性基团,不容易被水浸湿,需要用含有离子型表面活性剂的溶液对碳纤维表面进行修饰,使碳纤维更好的分散进而制备出均匀理想的碳纤维纸。纤维表面处理方面,邵友林等^[15]采用瞬时高温法,对碳纤维表面进行了脱胶处理。通过纤维处理前后的分析对比发现,此方法可以彻底脱去纤维表面的胶层,并可以在纤维表面产生刻痕,当有惰性气体保护时可以减少纤维断丝损耗。Hu 等^[14]用了两种方法对碳纤维进行表面处理:(1)在 400℃下保持 1h;(2)在 H₂SO₄/KClO₃ 混酸溶液中处理 1.5h。从处理后的碳纤维 SEM 图像可以看出,两种处理方法都对碳纤维表面产生了较深的刻痕,表明两种纤维表面处理方法切实可行。Hung 等^[16]利用聚丙烯酰胺为分散剂,热固性酚醛树脂为粘结剂制备碳纤维纸,选用长度为 3mm 和 6mm 的碳纤维为原料,研究在两种不同纤维含量情况下碳纤维纸的透气性、电阻率、机械强度与浸渍树脂浓度的关系。结果表明,随着浸渍浓度增加,碳纤维纸透气性下降,机械强度变化不大,经测试可用于燃料电池。Prasanna 等^[17]对气体扩散层的厚度、空隙尺寸、透气性等方面进行了研究。发现,当气体扩散层厚度较低时,虽然可以减少原材料的损失,但是由于太薄会导致机械性能下降,甚至导致膜电极内部出现水淹现象。并且发现碳纤维间形成的空隙大小对燃料电池性能影响很大,孔隙直径大小在 25~40μm 时比较合适。Chu 等^[18]的研究发现,气体扩散层孔隙率的大小及分布影响着燃料电池的性能。当气体扩散层的孔隙率较大时会消耗更多的氧气,从而产生很高的电流密度;孔隙率较小

时反应产生的水无法及时排出,可能会导致膜电极内部发生水淹,降低电池性能。Maheshwari 等^[19]通过研究发现,电阻率、孔隙度、空隙大小等都直接影响着碳纤维纸的性能进而影响燃料电池的性能。较薄的碳纤维纸可以降低电阻率与气体扩散距离,但是如果碳纤维纸太薄会使机械性能达不到应用要求。通过实验发现,碳纤维纸厚度为 0.28mm 时的功率密度比厚度为 0.46mm 的功率密度增加超过 55%。

本研究采用湿法工艺制备了超薄碳纤维纸,并探究在不同浸渍树脂浓度、不同热压温度下,碳纤维纸的性能变化。

1 实验部分

1.1 碳纤维纸的制备工艺流程

采用湿法造纸技术制备超薄碳纤维纸。实验使用聚丙烯腈(PAN)基碳纤维为原料,将碳纤维统一短切长度为 6mm,然后将短切后的碳纤维置于高温箱式电阻炉(上海索普仪器有限公司 SX2-12-10)中进行表层处理,除去纤维表面的胶层,处理条件为 400℃温度下空气中烧结 90min。选用羧甲基纤维素钠(CMC)为分散剂,将短切碳纤维直接与 CMC 混合制成悬浮液。

为避免在低 CMC 浓度下,因碳纤维提前沉降而导致纤维凝聚,实验选用浓度为 0.8% 的 CMC。因传统的纤维解离器打浆时会产生大量的泡沫而影响抄纸,所以用超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司 KQ3200E)代替纤维解离器解离碳纤维,此方法简单、方便、时间短(具体操作时发现,经高温处理后的纤维利用超声波解离只需 1~2min),且不会造成纤维损失。经纸样成型器(兴平中通实验装备有限公司 ZT7-021Φ200)的滤网滤出分散剂后,制得初级碳纤维原纸,此时为单层碳纤维原纸(纯纤维密度为 5g/m²),连续抄纸 4 次并将碳纤维纸叠加后得到 20g/m² 的碳纤维原纸。碳纤维原纸晾干后剪裁成 60mm×80mm 大小,用提前配置好的热固性酚醛树脂溶液浸渍,自然风干或加热 50℃左右烘干除去溶剂。干燥后置于热压机下热压,并调整所需压力与时间。热压后的碳纤维纸置于真空管式炉(南京南大仪器厂 KTL1600)中通入高纯氮气,升温至 1450℃碳化 180min。

1.2 实验内容

实验中选用热固性的酚醛树脂作为粘结剂。配制浓度 2%、4%、6%、8%、10% 的酚醛树脂溶液,每

组浓度的树脂浸渍原纸各 5 张。每一组被酚醛树脂浸渍后的碳纤维原纸在不同温度(130、140、150、160、170℃)下进行热压处理,总热压时间为 20min,中间放气 5min。实验通过对热压压力与浸渍树脂浓度的改变,来研究碳纤维纸物性参数的变化规律。使用四探针测试仪(聚辉光能科技有限公司 WSP-22)测量碳纤维纸的电阻率、数字式织物透气测量仪(武汉国量仪器有限公司 YG-461E)测量碳纤维纸的透气性。厚度、电阻率、透气性数据均为超薄碳纤维纸碳化后测得。

2 结果与讨论

使用中空方形模具,厚度在 0.085mm 左右。图 1 为不同浸渍浓度下碳纤维纸的厚度随热压温度的变化关系。浸渍浓度为 2%、4%、6%、8%、10% 的碳纤维纸在热压温度 130~170℃ 之间的厚度全部位于图中阴影区域内,图中上方和下方的曲线分别代表浸渍浓度为 2%、10% 时,碳纤维纸厚度随热压温度变化的拟合曲线。阴影部分中间曲线为各浸渍浓度下的整体拟合曲线。由图 1 可知,除浸渍浓度为 2%,热压温度为 130、140℃ 时的碳纤维纸厚度大于 0.1mm 外,其他样品的厚度均小于 0.1mm。图 1 同时显示不同浸渍浓度对热压厚度也有微弱影响,热压温度较低时(130℃),浸渍浓度对碳纤维纸的厚度影响较大,而热压温度较高时(170℃),相对影响较小。这一结果来自于热固性树脂的特性,低温时树脂的热固效果没有高温时好。此外,浸渍浓度较低时(2%、4%),碳纤维纸的厚度会略高于磨具厚度,原因是浸渍树脂的量较少不足以使纤维粘结在一起,碳纤维之间挤压不牢靠,碳纤维回弹率升高,导致碳纤维纸厚度略大于模具厚度。在树脂浸渍浓度为 6% 及 8% 时,碳纤维纸的厚度与模具厚度相当。而浸渍浓度为 10% 时,碳纤维纸的厚度略小于模具的厚度,原因可能是随着浸渍浓度提高,碳纤维间的树脂含量增大,经浸渍热压后碳纤维纸间粘

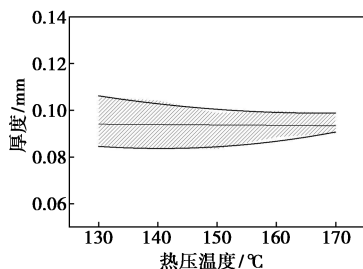


图 1 不同浸渍浓度下碳纤维纸的厚度随热压温度变化关系

结增大,另一方面模具的强度、离型纸的强度、碳纤维纸的强度依次递减。所以在热压过程中碳纤维纸的形变量大于离型纸的形变量,从而导致碳纤维纸厚度小于模具厚度。

图 2 为不同浸渍浓度下碳纤维纸的堆密度随热压温度的变化曲线。由图 2 可知,在同一浸渍浓度下,随着热压温度升高碳纤维纸的堆密度变化不明显。表 1 列出了一定浸渍浓度下热压温度在 130~170℃ 之间碳纤维纸的平均堆密度。

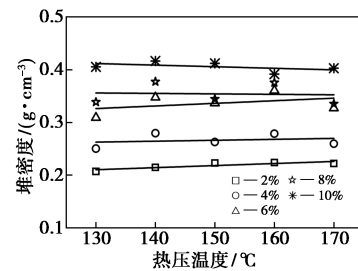


图 2 不同浸渍浓度下碳纤维纸的堆密度随热压温度变化曲线图

由图 2 和表 1 可知,碳纤维纸堆密度随着浸渍浓度的增加而增加。浸渍浓度从 2% 增大到 10% 时,碳纤维纸的堆密度由 0.22g/cm³ 增加到 0.41g/cm³。

表 1 碳纤维纸在不同浸渍浓度下的平均堆密度

浸渍浓度/%	2	4	6	8	10
堆密度/(g·cm ⁻³)	0.22	0.27	0.33	0.35	0.41

图 3 为不同浸渍浓度下碳纤维纸的面电阻率随热压温度变化曲线。可以看出,除浸渍浓度为 2% 下的面电阻率随热压温度升高而略有降低外,其他 4 种浸渍浓度下的面电阻率随热压温度的升高均略有增大。在浸渍浓度为 2% 时,随着热压温度的增加,碳纤维的结合强度增大,提高了材料表面的导电性,从而导致面电阻率降低。少量树脂加入导致的电阻率增加幅度,相对于热压温度提高带来的面电阻率降低幅度较小,两者效果的叠加显示面电阻率

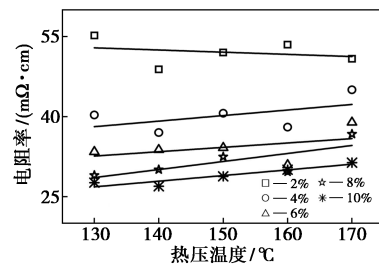


图 3 不同浸渍浓度下碳纤维纸的面电阻率随热压温度变化关系

随热压温度升高而略有降低。当浸渍浓度在 4%~10% 之间时,树脂的加入导致电阻率随热压温度的增加效应大于热压导致的碳纤维纸密度增加带来的面电阻率降低效应。这种现象间接反映了 1450℃ 碳化温度下树脂的石墨化程度较低,在相对较高的石墨化温度处理后,这类现象将改变。

图 4 为残炭与碳纤维质量比(碳纤维纸在单位面积内酚醛树脂碳化后的剩余残渣质量与纯碳纤维质量的比值)随浸渍浓度的变化曲线。可以看出,随着浸渍浓度升高,残炭与纤维质量比呈线性增加趋势。浸渍浓度为 2% 时,残炭与碳纤维的质量比仅为 10.5%;当树脂浓度升至 10% 后,残炭与碳纤维质量比增至 74.4%。

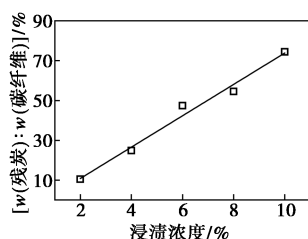


图 4 残炭与碳纤维质量比随浸渍浓度的变化关系

图 5 为碳纤维纸电阻率随残炭与碳纤维质量比的变化关系。由图可知,随着残炭与碳纤维质量的比增加,碳纤维纸的电阻率降低且幅度逐渐减小。这是由于随着浸渍浓度增加,残炭量增加,被树脂包裹的碳纤维搭接更紧密,经高温碳化时树脂收缩,随着石墨化程度的增加电阻率降低。之后电阻率变化量减小,原因可能是随着浸渍浓度增加,树脂渐渐完全包裹纤维使纤维搭接趋于稳定,碳纤维纸的导电能力也趋于稳定。图中最小电阻率仅为 $30\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$,是因为实验所采用的碳化温度为 1450℃,远低于材料的石墨化温度,导致碳纤维纸石墨化程度很低,碳纤维纸电阻率较大^[20-21]。

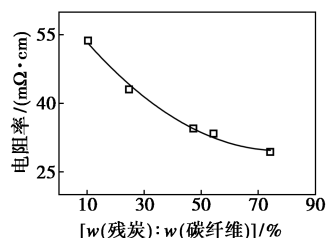


图 5 碳纤维纸电阻率随残炭与碳纤维质量比的变化关系

表 2 为超薄碳纤维纸在不同浸渍浓度下对应的透气率。可知,浸渍浓度为 2% 时,碳纤维纸的透气率最大,为 550mm/s。

表 2 碳纤维纸在不同浸渍浓度下的透气率

浸渍浓度/%	2	4	6	8	10
透气率/(mm·s ⁻¹)	550	360	410	250	270

图 6 是碳纤维纸的透气性随浸渍浓度的变化关系。由图可知,浸渍浓度在 2%~10% 区间内,超薄碳纤维纸的透气性随浸渍浓度的增加整体呈降低趋势,且变化率呈减小的趋势。浸渍浓度在 2%~10% 区间内透气率变化率约为 6.8%。由 Hung 等^[16]的研究可知浸渍浓度在 16%~33% 时,透气率变化率约为 3.7%。这说明,超薄碳纤维纸的透气率变化率随浸渍浓度升高而降低。造成这种现象的原因是,随着浸渍浓度增加,酚醛树脂占用碳纤间的孔道体积增大,提供气体穿过的孔道体积减小,气体受阻程度增加,透气性降低。

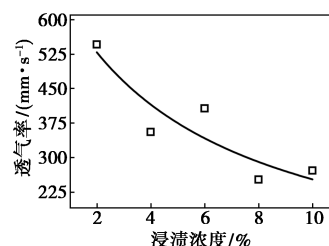


图 6 碳纤维纸透气性随浸渍浓度的变化关系

3 结论

(1) 通过湿法制备技术得到厚度为 0.085mm 的超薄碳纤维纸,浸渍浓度为 2% 时其透气率达到 550mm/s。

(2) 超薄碳纤维纸密度随热压温度变化不大。

(3) 超薄碳纤维纸的电阻率随热压温度的升高而增大(2% 浸渍浓度变化趋势相反);电阻率随树脂残炭量与纤维量的比值增加而降低,且变化率逐渐减小;透气率随浸渍浓度的增加而减小,且变化率逐渐减缓。

参考文献

- [1] Ra E J, Raymundo-Piñero E, Lee Y H, et al. High power supercapacitors using polyacrylonitrile-based carbon nanofiber paper[J]. Carbon, 2009, 47(13): 2984-2992.
- [2] Su Y S, Manthiram A. Lithium-sulphur batteries with a microporous carbon paper as a bifunctional interlayer[J]. Nature Communications, 2012(3): 1166.
- [3] Hung C J, Liu C H, Wang C H, et al. Effect of conductive carbon material content and structure in carbon fiber paper made from carbon felt on the performance of a proton exchange membrane fuel cell[J]. Renewable Energy, 2015, 78: 364-373.

(下转第 169 页)