

碳纤维增强酚醛树脂/石墨双极板 复合材料性能及其界面结合

阴 强^{1,2}, 李爱菊^{1,2}, 邵 磊^{1,2}, 孙康宁^{1,2}

(1. 山东大学材料液态结构及其遗传性教育部重点实验室, 山东 济南 250061;

2. 山东大学工程陶瓷山东省重点实验室, 山东 济南 250061)

摘要:以碳纤维、酚醛树脂以及石墨为原料通过热模压成型得到一种质子交换膜燃料电池双极板材料。研究了碳纤维的处理方式、含量以及长度对复合材料导电性能与弯曲强度的影响, 以及复合材料的界面结合。结果表明经过液相处理 10 h 的碳纤维能有效引进羟基等官能团, 改善材料间的界面结合, 增强效果较为明显; 复合材料的性能随碳纤维含量的增加, 出现先增大后减小的趋势; 随着碳纤维长度的增大, 复合材料性能出现最大值时的碳纤维含量有下降的趋势; 利用经过液相处理 10 h, 含量为 3%、长度为 10~15 mm 碳纤维对复合材料进行增强时, 复合材料的弯曲强度与电导率最佳, 其值分别为 63.6 MPa、175.4 S/cm。

关键词:碳纤维; 电导率; 弯曲强度; 导电复合材料

中图分类号: O632.72; TM911

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2007)01-0046-03

Properties of carbon fiber reinforced phenol formaldehyde resin/graphite conductive composite bipolar plate

YIN Qiang^{1,2}, LI Ai-ju^{1,2}, SHAO Lei^{1,2}, SUN Kang-ning^{1,2}

(1. Key Laboratory for Liquid Structure and Heredity of Materials of the Ministry of Education, Shandong University, Jinan 250061, China; 2. Shandong Provincial Key Laboratory of Engineering Ceramic, Shandong University, Jinan 250061, China)

Abstract: With carbon fiber, graphite and PF resin powders as raw materials, a type of composite for polymer electrolyte membrane fuel cell was obtained by hot-pressure molding. The effects of carbon fiber's processing modes, content and length on conductivity and flexural strength and interface bonding were investigated. The results showed that the carbon fiber treated by liquid phase oxidation for 10 hours could bring functional group (such as hydroxy and carboxy), and improve interface bonding of materials, then improve the properties of the composite; the conductivity and bending strengths would increase firstly and then decrease with the increasing of carbon fiber content. Carbon fiber content would decrease with the increasing of carbon fiber length when properties of the composite at optimal value; the optimal electrical conductivity and flexural strength of composite were 175.4 S/cm, 63.6 MPa, when R/C composite is reinforced by carbon fiber (3%, 10-15 mm) treated by liquid phase oxidation for 10 hours.

Key words: carbon fiber; conductivity; flexural strength; conductive composite

质子交换膜燃料电池被认为是 21 世纪首选的洁净、高效的发电装置^[1], 其最主要元件是双极板, 费用要占质子交换膜燃料电池成本的 60% 以上^[2]。石墨与聚合物制作双极板是目前的一个主要研究方向, 但石墨与聚合物双极板面临着强度和电导率之间不可避免的矛盾, 提高复合材料的强度, 需要增加树脂的含量, 而增加树脂的含量必然会导致复合材料电导率的下降^[3]。为解决这一矛盾, 笔者通过碳纤维(CF)来增强石墨/树脂复合双极板。碳纤维具有良好的导电性能, 属于高导电体^[4], 且具有高的机

械性能。笔者拟通过碳纤维增强复合材料来解决石墨与聚合物双极板中的问题, 同时研究碳纤维的不同氧化处理方法、含量以及长度对复合材料性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

鳞片状石墨粉, 纯度(质量分数) ≥ 95%, 山东莱西产; 改性酚醛树脂干粉料, 粒度 200 目, 山东莱西产; PAN 基碳纤维, 12 K, 弹性模量 230 GPa, 日本东

收稿日期: 2006-10-23

基金项目: 国家自然科学基金项目(50672051)

作者简介: 阴强(1981-), 男, 博士生; 孙康宁(1955-), 博士, 教授, 主要从事陶瓷基复合材料以及生物材料的研究, 通讯联系人, 0531-88392439, sunkangning@sdu.edu.cn。

邦公司。

1.2 碳纤维的表面处理及测试

将去浆后不同长度的碳纤维分别按以下步骤处理:

(1)液相处理。碳纤维的液相氧化处理在三口烧瓶中进行,将纤维放入烧瓶中,倒入浓硝酸浸没纤维,采用水浴加热,在100℃恒温下回流10 h。冷却后取出,用去离子水洗涤至pH无变化(约6~7),然后对清洗后的纤维进行烘干处理,预定干燥温度80℃,干燥时间为6 h。

(2)空气氧化处理。取去浆处理过的一定量CF,放入炉中以450℃空气氧化,保温时间为10 h。

(3)气液双效处理。取一定量去浆处理过的CF放入浓硝酸,然后倒入三口烧瓶,进行表面氧化。三口瓶在100℃水浴中回流5 h。冷却后取出,用去离子水洗涤至pH无变化(约6~7),置干燥器中干燥。然后放入加热炉中以450℃空气氧化,保温时间为5 h。

用 Nicolet FT-IR(傅里叶变换红外光谱仪)对经过处理的碳纤维进行红外测试,研究碳纤维表面官能团。

1.3 复合材料的制备及测试

将混合均匀的酚醛树脂与石墨粉末和经过处理的碳纤维,按不同比例放入搅拌机混合,将混合均匀的复合材料在280℃进行模压成型,并保温保压1 h。

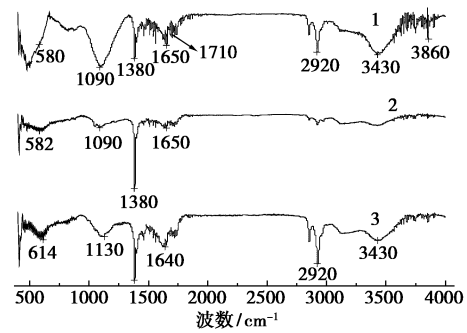
将样品制成5 mm×5 mm×20 mm试样。将试样用QJ44型直流双臂电桥测量电阻率,试验遵循YB/T 119—1997标准;用CMT 5105电子万能试验机测试弯曲强度;用JXA-840型扫描电子显微镜(SEM)观察试样断口。

2 结果与分析

2.1 纤维的表面处理对复合材料性能的影响

2.1.1 红外光谱分析

图1为不同氧化处理方法的CF的红外光谱比较。空气氧化处理的碳纤维,红外光谱除了1380 cm⁻¹处的烷烃—CH₃外几乎没有强烈的峰值,即没有引入有效的活性基团;而用液相氧化处理的碳纤维,在1650、1710 cm⁻¹左右的吸收峰是由—COOH中的C=O伸缩振动吸收引起的,3430、1090 cm⁻¹出现比较宽的强的吸收峰,表明液相氧化的表面引入了羟基。而且液相氧化中官能团的含量明显多于气液氧化的含量。尤其是在3430、1090 cm⁻¹时液相氧化的吸收峰远大于气液氧化的,这表明液相氧化引入了更多的羟基。



1—液相氧化;2—空气氧化;3—气液氧化

图1 碳纤维不同处理方式的红外曲线

2.1.2 SEM分析

图2是为用不同氧化方法处理的CF制备的复合材料的扫描电镜(SEM)断口的照片,可明显看出未处理的纤维类似于空气氧化处理的纤维,其表面基本是光滑的,表面黏结的基体很少,纤维与基体的界面结合最差;气液氧化处理的纤维表面黏附的基体材料较多;而液相氧化处理的纤维表面黏附有大量的基体材料,纤维与基体的界面结合最佳。

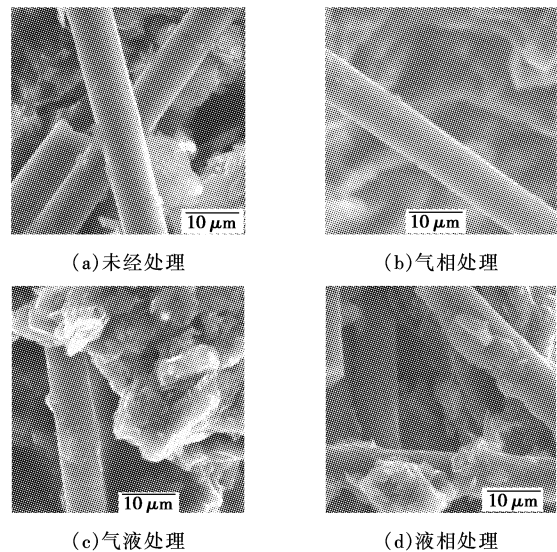


图2 复合材料断口SEM照片

2.1.3 复合材料性能分析

表1 不添加碳纤维以及碳纤维不同处理方式对复合材料性能方式的影响

处理方式	电导率/S·cm ⁻¹	弯曲强度/MPa
未添加碳纤维	53.1	112.1
空气氧化	27.6	92.3
气液氧化	37.0	101.7
液相氧化	63.6	173.5

表1为不同氧化处理方式及未加纤维对R/C复合材料的弯曲强度的影响,经过液相氧化处理的

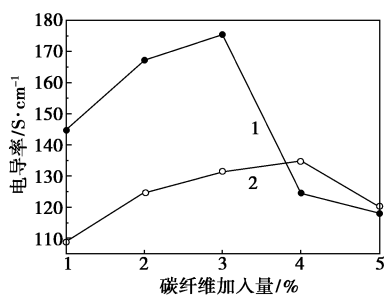
导电复合材料的性能最佳,而未添加碳纤维的复合材料的性能优于经过空气氧化和气液双效处理的复合材料的性能。

界面结合是影响复合材料性能的重要因素,对于本材料体系,树脂与纤维之间的结合尤为关键。经过表面处理的碳纤维含有官能团(主要是羟基和羧基)与酚醛树脂含有的羟基发生反应结合,从而影响了复合材料的性能。

碳纤维经过空气氧化处理和气液双效处理后,含有较少的羟基,与基体结合较差,孔隙率增加,导致复合材料的致密度降低,从而使复合材料的弯曲强度降低,而大量孔隙的存在,阻碍了导电载流子的流动,从而使复合材料的导电性能降低^[5]。碳纤维经过液相氧化处理后,含有大量的羟基,碳纤维与基体结合较好,孔隙率低,碳纤维能够更好贯穿酚醛树脂/石墨基体的三维网络结构,提高了复合材料的导电性能,同时由于“拔出效应”,复合材料在断裂过程中,碳纤维的拔出,导致应力的偏转与偏移,从而提高复合材料的弯曲强度。

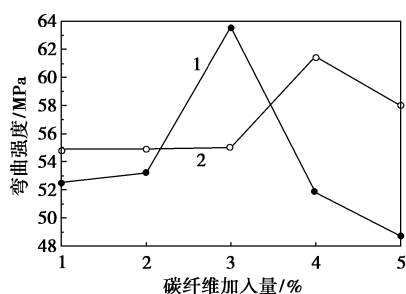
2.2 碳纤维的含量与长度对复合材料性能的影响

图 3 和图 4 分别是不同碳纤维含量和长度对酚醛树脂/石墨导电复合材料的电导率和弯曲强度影响图,可知导电复合材料的电导率和弯曲强度均随碳纤维的含量增加,呈现先增大后减小的趋势。



碳纤维长度/mm:1—5~10;2—3~5

图 3 碳纤维含量及长度对复合材料电导率的影响



碳纤维长度/mm:1—5~10;2—3~5

图 4 碳纤维含量及长度对复合材料弯曲强度的影响

分析认为,在碳纤维混合均匀的复合材料中,碳纤维含量增加,断裂过程中界面破坏吸收的能量增加,同时碳纤维含量越高,对基体中裂纹扩展阻碍作用越大^[6],因此复合材料的弯曲强度随着碳纤维含量的增加而增加。并且随着碳纤维含量的增加,碳纤维彼此间搭接形成导电网络的几率增加,因此复合材料的电导率随着碳纤维含量的增加而增加。碳纤维含量进一步增加,由于混料条件的限制,导致碳纤维的偏聚,与基体结合较差,从而使复合材料的孔隙率增加,进而导致复合材料的弯曲强度与电导率的降低。

同时可知,碳纤维长度为 3~5 mm 的试样在碳纤维加入量为 4% 时,弯曲强度和电导率出现最大值;而碳纤维长度为 5~10 mm 的试样在碳纤维加入量为 3% 时,弯曲强度与电导率出现最大值,分别为 63.6 MPa、175.4 S/cm。即随着碳纤维长度的增大,复合材料性能出现最大值时的碳纤维含量有下降的趋势。这主要是因为碳纤维含量一定时,碳纤维长度增加,碳纤维彼此间容易搭接,而导致团聚,从而使碳纤维的富集区增多,易于产生空隙或气孔等缺陷,导致导电复合材料性能的降低。因此纤维长度的增加,复合材料性能在碳纤维含量较小时,达到最大值。

3 结语

液相氧化处理的碳纤维能有效引入羟基,纤维与基体结合最优。复合材料的弯曲强度与电导率随碳纤维含量的增加,出现先增大后减小的趋势。随着碳纤维长度的增大,复合材料性能出现最大值时的碳纤维含量有下降的趋势。利用经过液相处理 10 h,含量为 3%,长度为 5~10 mm 的碳纤维对复合材料进行增强时,复合材料的弯曲强度与电导率最佳,其值分别为 63.6 MPa、175.4 S/cm。

参考文献

- [1] 衣宝廉. 燃料电池[M]. 北京:化学工业出版社,2004:1-2.
- [2] Shen Chunhui, Pan Mu, Wu Qiong, et al. Performance of analuminate cement/graphite conductive composite bipolar plate[J]. Journal of Power Sources, 2006, 159: 1078.
- [3] Sgl Carbon AG(DE). Bipolar plate for fuel cell stacks: EP, 1223630[P]. 2002-07-17.
- [4] Satok, Hagiwaraa, Makit, et al. Carbonaceous composite material and production and use thereof: EP, 1094045[P]. 2001.
- [5] Talar R C, Rabii S. Electronic properties of graphite: A united theoretical study[J]. Phys Rev. B, 1982, 25(6): 4129.
- [6] 颜华,顾家琳,高勇,等. 膨胀碳纤维增强柔性石墨复合材料力学性能研究[J]. 材料科学与工程学报, 2003, 21(2): 157-161. ■