

# 碳纤维纸的组成优化及其结构表征

裴 浩 张学军\* 沈曾民 张智勇

(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

**摘 要:** 气体扩散层用碳纤维纸是质子交换膜燃料电池中十分重要的组件。利用国产碳纤维毡制备了碳纤维纸, 研究了短切碳纤维和树脂碳含量对碳纤维纸性能的影响, 并采用分形维数的方法表征了碳纤维纸的结构。结果表明, 当碳纤维纸中短切碳纤维与树脂碳体积分数比为 1:0.7 时, 碳纤维纸的力学性能和透气率能够得到很好的兼顾。当短切碳纤维和树脂碳的体积含量总计为 25% 时, 碳纤维纸具有良好的整体性能。分形维数对比结果显示, 自制碳纤维纸的微结构与东丽(Toray)碳纤维纸相似。

**关键词:** 质子交换膜燃料电池; 气体扩散层; 碳纤维纸; 分形维数

**中图分类号:** TB332

## 引 言

质子交换膜燃料电池(PEMFC)是燃料电池中最具有商业应用前景的一种燃料电池。由于碳材料具有良好的导电性、导热性和化学稳定性, 所以广泛应用在 PEMFC 中, 如双极板, 催化剂载体和气体扩散层(GDL)。GDL 是 PEMFC 中十分重要的结构型组件, 是反应气体和水的重要传质通道, 起着分布反应气体、导出反应生成的水、传导电能和热量的重要作用。目前, PEMFC 中 GDL 大部分采用日本公司<sup>[1-2]</sup>和加拿大公司的碳纤维纸。

近年来, 为了进一步降低 PEMFC 成本, 研究者开始着手于碳纤维纸的研制工艺, 旨在实现碳纤维纸的国产化生产。例如利用短切碳纤维和热固性酚醛树脂制备 GDL 用碳纤维纸<sup>[3-4]</sup>, 并深入研究了碳纤维纸的各项性能与生产工艺之间的关系。国内在碳纤维纸制备方面也进行了许多研究工作, 如研究了气体扩散层所用材料<sup>[5]</sup>; 利用中间相沥青对碳纤维纸进行改性<sup>[6]</sup>; 从添加剂和制备工艺方面入手, 对碳纤维纸进行了改进<sup>[7-8]</sup>; 利用分形维数研究了碳纤维纸的微观结构<sup>[9]</sup>。但对于短切纤维与树脂碳相对含量以及总含量对碳纤维纸性能的影响未作报

道。

本文在研究国产碳纤维纸中短切碳纤维含量和树脂碳含量对碳纤维纸性能影响的基础上, 优化其组成, 并利用分形维数研究了自制碳纤维纸和日本东丽(Toray)碳纤维纸的结构, 为改进碳纤维纸的生产工艺提供直接的依据。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料与设备

采用开封市玻纤滤材有限公司生产的碳纤维毡作为增强体, 碳纤维毡的面密度为 20 g/cm<sup>2</sup>; 采用北京玻璃钢研究院生产的胺酚醛树脂作为树脂碳的前驱体。

XLB-T 型平板硫化机, 无锡华源橡塑机械厂; SG2-10-12 坩埚电阻炉, 北京电炉厂; SX-1931 数字式微欧计, 苏州电讯仪器厂; Instron-5567 万能拉力实验机, Instron 公司; Hitachi S-4700 扫描电子显微镜, Hitachi 公司。

### 1.2 碳纤维纸的制备

将碳纤维毡裁剪为 12 cm × 12 cm 的片材, 根据所需树脂碳的体积分数浸渍胺酚醛树脂并烘干溶剂。将浸渍有酚醛树脂的预浸料在模具中进行加压固化, 最后在 900℃ 的碳化温度下碳化 1 h, 得到碳纤维纸。

### 1.3 样品性能和结构的表征

将样品裁减成为 12 cm × 1 cm 的样条, 使用数字式微欧计和万能拉力实验机分别测量碳纤维纸的电阻率和拉伸强度。通过恒定透过样品的气体流量

收稿日期: 2007-12-11

基金项目: 北京市科技新星资助项目(2004B07)

第一作者: 男, 1983 年生, 硕士生

\* 通讯联系人

E-mail: zhangxj@mail.buct.edu.cn

测量样品两端的压力差表征样品的透气率。根据测试标准(YB/T 908—1997),用水煮法表征样品的孔隙率。

采用分形维数的方法表征碳纤维纸结构。经 Hitachi S-4700 场发射扫描电子显微镜获取 SEM 电镜照片,放大倍率为 200 倍,照片分辨率为  $1280 \times 960$ 。再将样品的 SEM 照片处理成二值图像,即将短切碳纤维和树脂碳构成的实体部分转变成白色,孔隙部分转变成黑色。使用不同像素边长的盒子分别覆盖二值化图像的黑色部分和白色部分,所得盒子数分别为实体部分和孔隙部分的盒子数。用盒子数对不同的像素边长做双对数图,直线的斜率即为分形维数。

## 2 结果与讨论

### 2.1 树脂碳含量的影响

树脂碳是碳纤维纸中短切碳纤维之间的粘合剂。当碳纤维纸发生力学破坏时,首先发生破坏的地方是短切碳纤维与树脂碳的结合部分,因此是碳纤维纸力学性能的主要控制因素。若没有树脂碳,碳纤维纸便失去力学性能。同时,树脂碳又可减少短切碳纤维之间的接触电阻,有利于碳纤维纸中导电网络的形成。在碳纤维量一定的条件下(短切碳纤维体积分数为 18.4%),不同含量树脂碳的碳纤维纸主要性能如表 1 所示。

表 1 不同树脂碳含量的碳纤维纸主要性能

Table 1 Properties of carbon fiber paper with different contents of resin carbon

树脂碳体积分数/ %	表观密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	孔隙率/ %	电阻率/ $\Omega \cdot \text{cm}$
8.2	0.447	74.3	0.0153
11.7	0.518	72.2	0.0146
14.5	0.548	67.4	0.0127
17.4	0.640	64.3	0.0104

由表 1 可见,在样品尺寸不变的前提下,随着树脂碳体积分数的增加,样品的表观密度升高,孔隙率下降。树脂碳含量的升高,一方面会使碳纤维纸中导电网络更加发达,起到降低电阻的作用;但另一方面也会增加碳纤维与树脂碳之间的界面,形成更多的接触点从而导致样品内部接触电阻的增加,所得样品的电阻率是两种效果的综合。从实验结果来看,样品的体电阻率仅从最初的  $0.0153 \Omega \cdot \text{cm}$  降低

到  $0.0104 \Omega \cdot \text{cm}$ , 并不很明显。但是,树脂碳含量的增加对拉伸强度与透气率的影响呈相反的趋势,如图 1 所示,即随着树脂碳体积分数的升高透气率迅速变小,而拉伸强度则大幅升高。

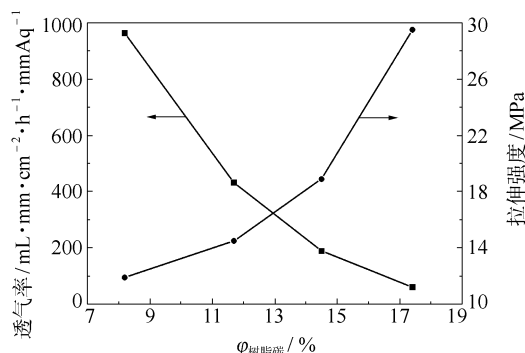
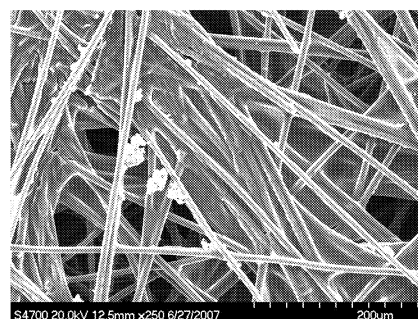


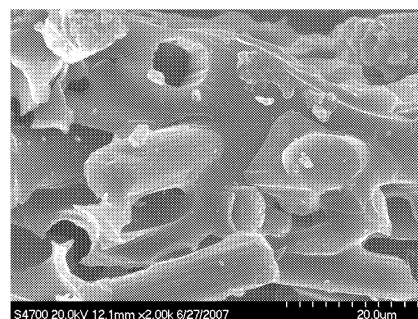
图 1 树脂碳体积分数对碳纤维纸透气率与拉伸强度的影响

Fig. 1 The effect of resin carbon content on gas permeability and tensile strength of carbon fiber paper

出现这种现象的原因在于树脂碳在碳纤维纸中的存在状态。如图 2 所示,树脂碳是以薄膜的形式将分散无序的短切碳纤维粘合在一起。当树脂碳含量增加的时候,新生成的树脂碳薄膜会引起更大面积的气体阻碍,使得样品的透气率发生严重下降,从  $1000 \text{ mL} \cdot \text{mm} / (\text{cm}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{mmAq})$  左右降为  $61 \text{ mL} \cdot \text{mm} / (\text{cm}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{mmAq})$ 。但与此同时,树脂碳含量的



(a) 表面



(b) 断面

图 2 碳纤维纸 SEM 电镜照片

Fig. 2 SEM images of carbon fiber paper

提高导致短切碳纤维与树脂碳界面结合点数量增多,样品的拉伸强度也就从 11.0 MPa 提高到 29.5 MPa。

综合图 1 中树脂碳体积分数对透气率和拉伸强度的影响,可以看出当树脂碳的体积分数在 13.2%,即与短切碳纤维的体积分数比值在 0.72:1 时,碳纤维纸透气率和拉伸强度可以很好地兼顾。

## 2.2 短切碳纤维含量的影响

短切碳纤维是构成碳纤维纸骨架的主要成分,起到交织成导电网络和成孔的作用,它的含量直接影响到样品的电性能、孔径分布和透气性。当树脂碳的体积分数为 8% 时,只改变短切碳纤维的含量,所得碳纤维纸的性能见表 2。

表 2 不同短切碳纤维含量的碳纤维纸主要性能  
Table 2 Properties of carbon fiber paper with different content of short-cut carbon fiber

碳纤维体积分数/ %	表观密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	孔隙率/ %	电阻率/ $\Omega \cdot \text{cm}$
10.0	0.361	79.6	0.0360
13.5	0.421	75.4	0.0235
17.0	0.509	71.2	0.0192
21.9	0.550	70.1	0.0190

与树脂碳体积分数增加对碳纤维纸性能影响的趋势一样,随着短切纤维体积分数的增加,碳纤维纸的密度增大,孔隙率降低。短切纤维体积分数的增加同样增强了碳纤维纸内部的导电网络,从而引起电阻率的下降。短切碳纤维含量对碳纤维纸拉伸强度与透气率的影响如图 3 所示。

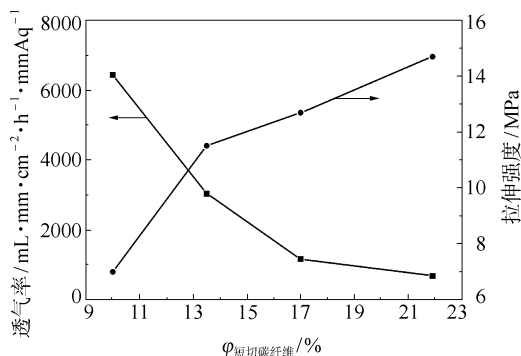


图 3 短切碳纤维体积分数对碳纤维纸透气率与拉伸强度的影响

Fig. 3 The effect of short-cut carbon fiber content on gas permeability and tensile strength of carbon fiber paper  
短切碳纤维含量的增加可提高碳纤维纸的拉伸

强度,但其前提是碳纤维纸中具有足够量的树脂碳作为粘结剂。否则,纤维纸的强度就会很低。此外,短切碳纤维含量的增加必然会阻碍气体的透过,但其阻碍程度要比树脂碳小的多,这主要是因为树脂碳在碳纤维纸中呈薄膜状,而短切碳纤维则是无序地堆积在一起形成网状结构。与树脂碳将某一微小区域的通道全部堵住不同,呈网络结构的碳纤维则是将孔径较大的通道分割成为孔径较小的通道,从而引起碳纤维纸透气率的降低。

从图 3 可以看出,当短切碳纤维的体积分数为 13% 时,碳纤维纸的透气率和拉伸强度可以兼顾,也就是当短切碳纤维与树脂碳的体积比为 1:0.7 左右时,碳纤维纸在具有较高力学性能的同时兼具较好的透气率。

## 2.3 碳纤维纸中短切碳纤维和树脂碳的最佳含量

短切碳纤维和树脂碳构成碳纤维纸的实体部分,其余就是孔隙结构。碳纤维纸的透气率和拉伸强度取决于两者的综合作用。实体部分含量高,则透气率下降,拉伸强度增加;反之,孔隙含量高,则透气率变大,而拉伸强度变差。实体部分体积分数对碳纤维纸透气率和拉伸强度的影响如图 4 所示。

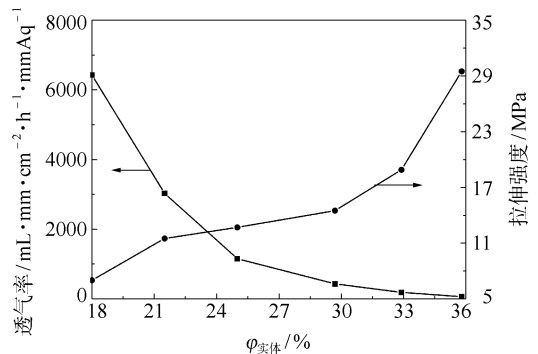


图 4 实体部分体积分数对碳纤维纸透气率与拉伸强度的影响

Fig. 4 The effect of solid body content on gas permeability and tensile strength of carbon fiber paper

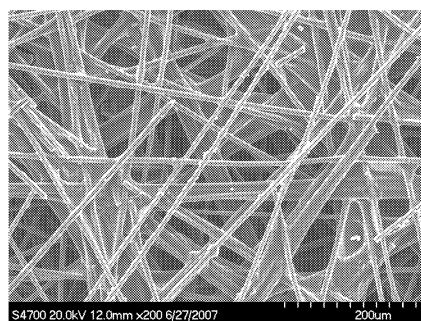
从图 4 中可以清楚看出,实体部分的体积分数为 25% 左右,碳纤维纸兼具较好拉伸强度和透气率。结合 2.1 和 2.2 的分析结果,可以得出,当碳纤维纸中短切碳纤维与树脂碳体积分数的比值为 1:0.7,即短切碳纤维的体积含量为 14.7%,树脂碳的体积含量为 10.3% 时,所得碳纤维纸将具有良好的综合性能。根据此比例进行物料组成设计,制备出的碳纤维纸性能如下:密度为  $0.45 \text{ g/cm}^3$ ,透气率为  $2000 \text{ mL} \cdot \text{mm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{mmAq})$ ,拉伸强度为 18.0



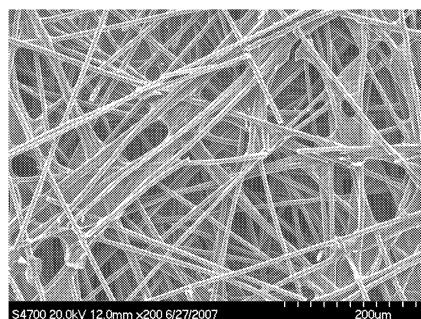
MPa,与日本 Toray 公司的碳纤维纸性能接近。

## 2.4 碳纤维纸结构的分形维数表征

分形维数表示的是样品中某种结构尺寸分散程度和分散总量的共同效果。分形维数越大,这种结构的尺寸分散程度和分散总量就越大。将测定的日本 Toray 公司 TGP-H-090 和自制碳纤维纸的 SEM 电镜照片灰度图像(图 5)转换为了黑白图像(图 6),其中,白色部分是由纤维和树脂碳组成的实体部分,黑色部分则是碳纤维纸的孔隙部分。



(a) 自制碳纤维纸



(b) 东丽碳纤维纸

图 5 碳纤维纸的 SEM 照片

Fig. 5 SEM images of carbon fiber paper

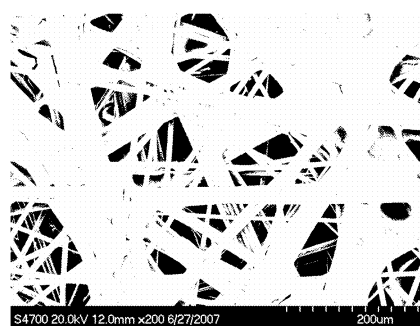
依据图 6,选取两种样品不同盒子边长( $\delta$ )下的盒子数( $N_\delta$ ),见表 3。

绘制  $\delta$  与  $N_\delta$  的双对数曲线,如图 7 所示。根据式(1),双对数曲线的斜率分别是实体部分和孔隙部分的分形维数。

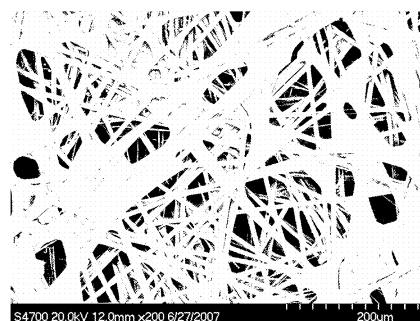
$$Dim_\delta F = \lim_{\delta \rightarrow 0} \frac{\log N_\delta(F)}{-\log \delta} \quad (1)$$

依据图 7,计算两种碳纤维纸的分形维数,结果见表 4。

从表 4 的数据和图 7 中可以看出,自制样品和东丽样品具有相同的特点,即实体的分形维数要高于孔隙的分形维数,且图像的截距也较大。自制碳纤维纸和东丽碳纤维纸的不同分形维数的线性相关性均非常好,证明分形维数可以很好地表征碳纤维纸的结构。



(a) 自制碳纤维纸



(b) 东丽碳纤维纸

图 6 碳纤维纸的二值化图片

Fig. 6 Dual-value images of carbon fiber paper

表 3 不同像素边长( $\delta$ )下相应的盒子数( $N_\delta$ )

Table 3 Box numbers ( $N_\delta$ ) at different perimeter of image element( $\delta$ )

碳纤维纸种类	像素边长 $\delta$	盒子数 $N_\delta(F)$	
		实体	孔隙
自制碳纤维纸	2	253067	66818
	4	65501	19875
	8	17092	6309
	16	4513	2194
东丽碳纤维纸	2	256182	72995
	4	66989	23558
	8	17504	8270
	16	4586	3087

在同一样品中,碳纤维纸实体部分的分形维数高于孔隙的分形维数。这是因为碳纤维纸中的孔隙是由碳纤维纸中碳纤维和树脂碳的共同作用分割出来的,实体部分的分散程度直接影响到孔隙的分散程度。而且,从图 6 中也可以看出,实体部分的面积要大于孔隙部分的面积,孔隙的孔径分布较为均匀;而实体部分是由较为分散的纤维和成片的树脂碳构成,尺寸分散程度较高,因此实体部分的分散程度高于孔隙的分散程度,也就导致实体部分的分形维数高于孔隙的分形维数。

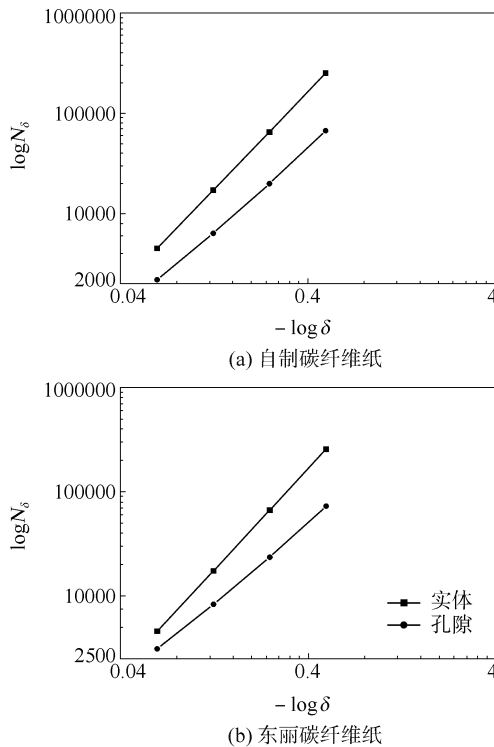
图7 像素边长( $\delta$ )与盒子数( $N_\delta$ )双对数图

Fig. 7 Double logarithmic plot of box numbers ( $N_\delta$ ) and perimeter of image element ( $\delta$ )

表4 碳纤维纸的分形维数

Table 4 Fractal dimensions of the carbon fiber paper

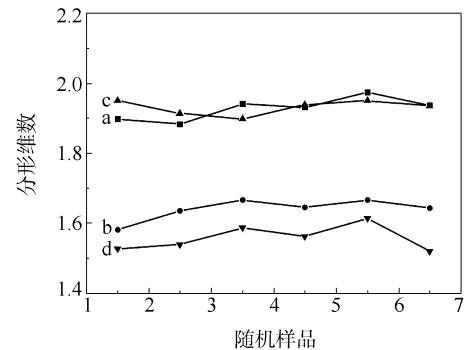
碳纤维纸种类		分形维数 $Dim_\delta F$
自制碳纤维纸	实体	1.937
	孔隙	1.644
东丽碳纤维纸	实体	1.935
	孔隙	1.520

对比两种碳纤维纸的分形维数可以发现,自制碳纤维纸的实体分形维数与东丽碳纤维纸相当,而孔隙的分形维数低于东丽碳纤维纸。如图6所示,两种碳纤维纸实体部分的总量较大,因此实体部分分形维数的区别不是很明显;而孔隙的总量较少,两者的差异比较明显:东丽碳纤维纸的孔隙较小且较为均匀,而自制样品的孔隙均匀性稍差,因此自制样品的分形维数较小。

为了检验样品分形维数的重现性,随机选取同样规格样品的不同部分计算实体部分和孔隙部分的分形维数,结果如图8所示。

从图8中可以看出,四条曲线的波动程度均不大,说明自制样品和日本样品质地都比较均匀,数据

的再现性比较好。同时也表明,自制碳纤维纸与东丽碳纤维纸在结构上比较接近。



a—自制碳纤维纸实体部分; b—自制碳纤维纸孔隙;  
c—东丽碳纤维纸实体部分; d—东丽碳纤维纸孔隙

图8 碳纤维纸的分形维数

Fig. 8 Fractal dimensions of the carbon fiber paper

### 3 结论

(1) 短切碳纤维体积分数和树脂碳体积分数直接影响碳纤维纸的性能。当短切碳纤维和树脂碳的体积比为1:0.7时,碳纤维纸可以在保证较高的透气率的同时获得很好的力学性能。当这两种成分总体积分数达到25%时,碳纤维纸可以获得优良的综合性能。

(2) 分形维数可以用来研究碳纤维纸无序多孔复合材料的微观结构。与东丽碳纤维纸相比,自制碳纤维纸实体部分的分形维数相当,而孔隙部分的分形维数稍高。

### 参考文献:

- [1] Toray Industries. Carbon fiber paper for solid polymer fuel cells: US,6489051[P]. 2002-12-03.
- [2] Mitsubishi Rayon Corporation. Porous carbon electrode substrate and its production: US,2005100498[P]. 2005-05-12.
- [3] Mathur R B, Maheshwari P H, Dhami T L, et al. Characteristics of the carbon paper heat-treated to different temperatures and its influence on the performance of PEM fuel cell[J]. Electrochimica Acta, 2007, 52(14): 4809-4817.
- [4] Mathur R B, Maheshwari P H, Dhami T L, et al. Processing of carbon composite paper as electrode for fuel cell [J]. Journal of Power Sources, 2006, 161(2): 790-798.
- [5] 朱相丽,沈曾民,张学军. 燃料电池用碳材料的研究进展[J]. 电源技术,2004,28(6): 380-384.

- [6] 吕金燕,张学军,沈曾民. 中间相沥青粒子对 PEMFC 用碳纤维纸性能的影响[J]. 电源技术,2006, 30(10): 803-805.
- [7] 张伟,汪树军,刘红研,等. 质子交换膜燃料电池专用碳纸的制备及性能测试[J]. 太阳能学报,2006, 27(2): 199-202.
- [8] 罗志平,唐浩林,木士春,等. 国产碳纤维纸合成 PEM-FC 气体扩散层[J]. 电池工业,2005, 10(3): 137-139.
- [9] 石英,肖金生,李亚奎,等. PEM 燃料电池多孔介质扩散层分形维数的测定[J]. 电源技术,2006,30(6):458-460.

## Component optimization and characterization of carbon fiber paper

PEI Hao ZHANG XueJun SHEN ZengMin ZHANG ZhiYong

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** Carbon fiber paper plays an important role as a gas diffusion layer in proton exchange membrane fuel cell. In this work, carbon fiber paper was made from domestic carbon felt and the influence of varying short-cut carbon fiber content and resin carbon content on the properties of carbon fiber paper were studied. The fractal dimension was used to characterize the structure of the carbon fiber paper. The results showed that when the ratio of short-cut carbon fiber to resin carbon is 1:0.7, the carbon fiber paper has good tensile strength as well as gas permeability. When the volume proportion of short-cut carbon fiber and resin carbon reaches 25%, the properties of the carbon fiber paper are markedly improved. Comparison of fractal dimensions indicates that the microstructure of the carbon fiber paper produced is similar to that of commercial Toray carbon fiber paper.

**Key words:** proton exchange membrane fuel cell; gas diffusion layer; carbon fiber paper; fractal dimension