

文章编号:1673-2812(2006)02-0218-05

## 碳纤维增强酚醛树脂/石墨复合材料双极板的低温热模压试验研究

王彦明<sup>1</sup>, 王威强<sup>2</sup>, 李爱菊<sup>3</sup>, 阴强<sup>3</sup>, 夏利刚<sup>3</sup>, 敖海勇<sup>3</sup>, 童佳佳<sup>3</sup>

(1. 山东大学土建与水利学院; 2. 山东大学机械工程学院; 3. 山东大学材料液态结构及其遗传性教育部重点实验室, 工程陶瓷山东省重点实验室, 山东 济南 250061)

**【摘要】** 介绍了国外制备树脂/石墨复合材料双极板的研究结果。研究了低温热模压成型工艺制备酚醛树脂/石墨复合材料双极板, 结果表明: 酚醛树脂含量为 15wt % 时, 复合材料的导电性能满足双极板的要求, 但力学性能偏低。提出了碳纤维增强的解决方案, 研究了碳纤维表面处理方法以及碳纤维含量对复合材料导电性能与力学性能的影响。得到对碳纤维进行液相氧化处理, 碳纤维含量 3wt % 是综合性能较好的一种试验方案。采用低温热模压工艺制备低成本酚醛树脂/石墨复合材料双极板, 双极板材料的性能突破必将促进燃料电池的商业化发展。

**【关键词】** 酚醛树脂/石墨复合材料; 双极板; 低温热模压; 碳纤维

中图分类号: TM911.4

文献标识码: A

## Experimental Research On Pressure Molding Formation for Carbon Fiber Reinforced PF Resin/ Graphite Composite Bipolar Plate

WANG Yan-ming<sup>1</sup>, WANG Wei-qiang<sup>2</sup>, LI Ai-ju<sup>3</sup>, YIN Qiang<sup>3</sup>, XIA Li-gang<sup>3</sup>,  
AO Hai-yong<sup>3</sup>, TONG Jia-jia<sup>3</sup>

(1. Civil and hydraulic school; 2. Mechanical engineering school; 3. Key Lab. for Liquid Structure and Heredity of Materials, Ministry of Education, Shandong Key Lab. of Engineering Ceramics, Shandong Univ., Jinan 250061, China)

**【Abstract】** Foreign researching results on resin/graphite composite bipolar plate were reviewed in this article. One kind of PF resin/graphite composite was obtained by low temperature and hot pressure molding formation. As PF resin content is 15wt %, the conducting property can meet the bipolar plate demand, but the mechanical property is lower. Research was done on carbon fiber reinforcing composite. Influence of carbon fiber surface treatment and its content on composite property was analyzed. A better schedule was got by carbon fiber liquid-phase oxidative treatment and 3wt % content. By low temperature and hot pressure molding formation, the breakdown on PF resin/graphite composite property will active the industrialization of PEMFC surely.

**【Key words】** PF resin/graphite composite; bipolar plate; low temperature and hot pressure molding; carbon fiber

## 1 引言

燃料电池是一种将燃料和氧化剂中的化学能直接、连续地转变成电能的发电装置, 是 21 世纪颇有市场竞争力的洁净、高效的发电技术<sup>[1]</sup>。在几种燃料电池中质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 接近常温工作, 功率密度和比能量最高, 在未来的车载驱动电源、便携式电源和家庭用电站方面有着广阔的应用前景, 是目前国内外研究的热点。目前美国、日本等发达国家投入大量的资金进行开发研究并取得了许多重大成果<sup>[2]</sup>。1997 年我国将燃料电池技术列为国家“九五”重大科技攻关项目之一, 其中 PEMFC 为主要研究项目。现在制备 PEMFC 的关键技术已基本成熟, 阻碍其商业化发

展的主要障碍是其组装材料的成本太高。PEMFC 由“三合一”膜电极组件和双极板组成, 其中膜电极组件的性价比已经达到了市场可以接受的程度, 造成 PEMFC 价格高昂的原因主要在于双极板的性价比较低<sup>[3]</sup>。因此双极板材料的突破将有利于燃料电池的商业化。

## 2 石墨材料双极板的研究现状

### 2.1 机加工成型石墨双极板

石墨材料以其优越的导电性能、导热性能、耐腐蚀性能, 以及抗热震性能, 一直是双极板的首选材料, 且多采用机加工成型石墨双极板。其成型方法通常是: 将炭粉或石墨粉与可石墨化的树脂相混合, 机压成型后在高温 (通常在

收稿日期: 2005-06-21; 修订日期: 2005-08-29

作者简介: 王彦明 (1968 - ), 男, 博士研究生, 副教授。主要从事石墨基复合材料的研究。E-mail: wwym@sdu.edu.cn.

2200~2800 )下于还原气氛或真空条件下进行石墨化。之后,将石墨板进行浸渍封孔处理,再采用数控机床在其表面加工出所需要的气体流道。该工艺中高温石墨化处理和气体流道的机加工过程是造成双极板价格昂贵的主要原因,其中后一过程的花费几乎占了整个燃料电池费用的 60%<sup>[4]</sup>。由于机加工成型石墨双极板成本太贵,阻碍了燃料电池的产业化发展。

## 2.2 树脂/石墨复合材料双极板

由石墨粉与聚合物树脂制备复合材料双极板是目前 PEMFC 双极板发展的主流和最具前景的发展方向,国外已由开发研究向规模生产转化<sup>[5]</sup>。树脂/石墨复合材料双极板具有和石墨相同的耐蚀性能,虽然聚合物树脂的含量较低(<30wt%),但复合材料基本上保持了聚合物的加工性能,可以通过典型的塑料加工技术如挤压、模压或注射工艺成型,流场可由复合材料直接压模而成<sup>[6]</sup>。因此树脂/石墨复合材料双极板易于大规模生产,一次成型,可大大降低双极板的生产成本。虽然复合材料双极板的电导率较机加工石墨板低得多,但其潜在的应用前景还是吸引了美国、德国等发达国家的强烈兴趣,纷纷投入大量的人力、物力研究和开发,对材料性能也提出了一些要求,如表 1 所示。

表 1 美国能源部(DOE)对碳质填料/聚合物复合材料双极板的性能要求<sup>[6]</sup>

Table 1 Property demand on carbon filler/polymer bipolar plate by USA DOE

Electrical conductivity	Bending strength	Corrosion ratio	Hydrogen percolation ratio	Cost
$> 100 \text{ s cm}^{-1}$	$> 50 \text{ MPa}$	$< 16 \text{ cm}^{-2} \text{ or } 164 \text{ A cm}^{-2}$	$< 2 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$	$< 10 \text{ \$ kW}^{-1}$

美国 General Electric Company<sup>[7]</sup>最早选用平均直径 44 $\mu\text{m}$  的石墨颗粒作为导电相,颗粒平均直径 5 $\mu\text{m}$  的聚合物聚偏氟乙烯作为粘结剂采用模压方法制备双极板。当聚偏氟乙烯含量为 20wt%时,复合材料的弯曲强度最高为 31MPa,电导率为 160  $\text{s cm}^{-1}$ 。

美国洛斯阿拉莫斯的研究人员<sup>[8]</sup>利用热固性乙烯基脂和石墨粉在 21MPa、100 固化 15min,然后在 100 交联 1h 制备了燃料电池双极板,复合材料的密度为 1.66  $\text{g cm}^{-3}$ ,电导率可超过 200  $\text{s cm}^{-1}$ ,弯曲强度达到 29.92MPa,并且用它组装电池的极化性能可与不锈钢相比。

US4301222<sup>[9]</sup>将纯石墨粉和炭化热固性酚醛树脂各 50wt%混合注塑双极板,然后石墨化,得到 3.8mm 厚的石墨板,弯曲强度可达 27.6MPa,电导率达到 90  $\text{s cm}^{-1}$ (纯石墨板的电导率约 720  $\text{s cm}^{-1}$ ),比纯石墨板大约低了近 8 倍。

杜邦(DuPont)公司<sup>[10]</sup>开发的双极板 T8 是一种性能佳、成本低的热塑性聚合物/石墨模压板,既可以机械加工,也可以直接模压出气体流场。其密度为 1.85  $\text{g cm}^{-3}$ ,电导率为 100  $\text{s cm}^{-1}$ ,弯曲强度为 42MPa。

US4197178<sup>[11]</sup>基本工艺与 US4301222 类似,唯一不同之处是热固性树脂没有炭化,制备出的双极板电阻率为 0.3

$\text{cm}$ (比纯石墨板大 300 倍)。

目前,国内该领域的研究单位主要有大连化物所开发金属板和复合板,天津大学正在探索用柔性石墨制作双极板,北京世纪富原燃料电池有限公司已制备了模压双极板,但具体的材料性能尚未公开<sup>[6]</sup>。国内研究热点正逐步转向树脂/石墨复合双极板与柔性石墨双极板的研究与开发。

## 3 酚醛树脂/石墨复合材料双极板的制备

制造复合材料双极板的树脂有热塑性树脂和热固性树脂。热塑性树脂与石墨混合后形成适于压模的干混合物,但是脱模前这种聚合物的冷却需要花很长的时间。热固性树脂不需要冷却就可以脱模,缩短了整个过程所需要的时间。另外热塑性复合材料相对较脆,用其制作的双极板需要较大的厚度才能保证力学强度。而热固性树脂在复合材料中能形成结实的三维网状结构,因而具有更强的弯曲强度,允许用来制作更薄的双极板<sup>[6]</sup>。李常清等对热固性酚醛树脂、环氧树脂、呋喃树脂增强柔性石墨复合材料的力学性能与导电性能进行了对比,得出呋喃树脂的综合效果最好,酚醛树脂次之且与呋喃树脂相近,环氧树脂最差特别是电阻率最大<sup>[12]</sup>。考虑到酚醛树脂价格便宜且干粉状酚醛树脂易于与石墨颗粒混合均匀、成型简单且稳定性好,本课题研究组采用粉状酚醛树脂与石墨制备复合材料双极板。

### 3.1 试验材料

人造石墨粉(山东,莱西),纯度 95wt%,粒度 100 目;改性酚醛树脂干粉料(山东,莱芜),粒度 200 目,含 7%六亚甲基醇胺固化剂;耐高温硅油作脱模剂。

### 3.2 试验设备

LY5000 型液压式万能试验机,济南试验机厂制造;FA2004 型电子天平,上海精密仪器有限公司制造;QIF-16 型球磨机,南京大学仪器厂生产;自制热压炉。

### 3.3 混料及固化成型工艺

将酚醛树脂粉料和石墨粉料在 QIF-16 型高能球磨机中以 380r/min 球磨 2~4h,过 200 目筛。为了提高固化速度与材料性能,采取混合料试样在同时保温保压的条件下固化成型。课题组自行研制了相应的热压炉。将装有混合料的模具放在炉子上下压头之间,利用千斤顶施加压力,电阻丝加热升温,热电偶测温,温度的控制通过温控器来实现。压制过程中在试样完全固化之前进行 2~3 次卸压排气,排除材料表面吸附的气体以及树脂交联固化反应产生的挥发性气体。

## 4 酚醛树脂含量对复合材料性能的影响

### 4.1 试验结果与最佳树脂含量

为了研究酚醛树脂含量对复合材料性能的影响,选取低温热模压工艺参数:固化温度 180~220,固化压力

30MPa,固化时间 60~90min。试验中选用 5 种不同的酚醛树脂质量百分比分别为:15wt %、20wt %、25wt %、27.5wt %、30wt %,试验结果见表 2。

表 2 酚醛树脂含量对复合材料性能的影响

Table 2 Influence of PF content on properties of composite

PF content/wt %	Bending strength/MPa	Electrical conductivity/s $\text{cm}^{-1}$
15	49.0	111
20	52.2	55
25	55.8	25
27.5	56.2	15
30	58.1	12

试验结果中 15wt % 酚醛树脂含量的导电性能满足表 1 美国能源部(DOE)对碳质填料/聚合物复合材料双极板的导电性能要求,但力学性能偏低。

#### 4.2 影响机理

表 2 结果表明:随着酚醛树脂用量的增加,复合材料的电导率呈明显下降趋势。酚醛树脂是电绝缘材料,与石墨颗粒混合后,必然会导致复合材料电阻率的增加。石墨的导电性能取决于其晶格中导电载流子(电子和空穴)的浓度<sup>[13]</sup>,酚醛树脂的含量越大,酚醛树脂固化过程中在石墨中越易形成不溶不熔的三维网络骨架结构,这种三维网络结构的形成阻碍了导电载流子的流动。酚醛树脂含量越多,石墨颗粒之间及其表面所覆盖的胶层厚度越厚,而且在石墨颗粒间分布也越密集,因此导电载流子流动越困难,造成复合材料的电导率随酚醛树脂含量的增多而降低。

表 2 结果表明:随酚醛树脂含量增加,复合材料的抗弯强度呈上升趋势。石墨材料属于共价键连接的无机物,树脂属于共价键连接的有机物,有机物作为一种柔韧的分散相涂覆在石墨的表面,被涂覆的石墨颗粒之间以共价键组成的有机物接触形成界面结合<sup>[14]</sup>;另外石墨颗粒的层面边缘,碳原子由于有未配对电子存在不饱和键,其化学活性较大成为化学反应的活性区域。石墨为六方晶系结构,层面之间间距较大,键力较弱而且空隙较多,给树脂浸入进行化学反应提供了条件<sup>[15]</sup>。石墨颗粒层面边缘与层面之间存在的活性点与树脂之间发生交联化学反应,使复合材料具有一定的强度。由于树脂的力学性能远大于石墨的力学性能,随着酚醛树脂含量的增多,树脂在材料中形成的粘结面贯穿网络结构密度和厚度增加,就象钢筋混凝土中钢筋骨架的贯穿网络一样,使复合材料的抗弯强度不断提高<sup>[16]</sup>。

### 5 碳纤维含量以及表面处理方法对酚醛树脂/石墨复合材料的性能影响

为提高复合材料力学性能,本文采用碳纤维进行增强,充分利用碳纤维优良的力学性能与导电性能。采用长度 5

~8mm 短切碳纤维增强。试验过程中低温热模压工艺参数为:固化温度 180~220,固化压力 30MPa,固化时间 60~90min。

#### 5.1 未进行表面处理的碳纤维对复合材料的性能影响

考虑到未进行表面处理的碳纤维表面光滑、惰性大,与基体的界面粘结性能可能不会太好,试验中选取树脂含量大些 23wt %、25wt %,碳纤维含量 2wt %、4wt % 进行探索性研究。

表 3 未作表面处理的碳纤维对复合材料性能的影响

Table 3 Influence of untreated CF on composite property

Experimental condition	Bending strength/MPa	Electrical conductivity/s $\text{cm}^{-1}$
CF content 2wt %	11.6	20
PF content 23wt %		
CF content 2wt %	37.1	14
PF content 25wt %		
CF content 4wt %	22.5	19
PF content 23wt %		
CF content 4wt %	29.6	13
PF content 25wt %		

表 3 结果说明:碳纤维未进行表面处理时,复合材料的强度以及电导率很低,导电性能与力学性能低于不加碳纤维时的复合材料性能。主要是因为碳纤维与基体间的界面粘结性能差,导致材料内部空洞多,阻碍导电载流子的流动。图 1 断口的 SEM 图像中断口表面有许多纤维拔脱后形成空洞,拔出的碳纤维表面光滑而无基体粘附痕迹。未经表面处理的碳纤维,活性表面积小,边缘活性碳原子数目也少,因而表面能低,致使与基体粘结不良。当复合材料断裂时,碳纤维有被拔出和拉断的现象。复合材料受到应力作用时,产生的基体裂纹可能破坏那些碳纤维与基体结合不良的界面。主裂纹沿着这些碳纤维的轴向开裂,将这些碳纤维拔出。有些碳纤维与基体结合良好且轴向与裂纹扩展方向成较大角度,当主裂纹扩展通过这些碳纤维时,碳纤维受到轴向应力作用被拉断。

#### 5.2 经表面处理的碳纤维对复合材料性能影响

将 PAN 基碳纤维(日本东邦公司生产,密度  $1.78 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,断裂伸长率 0.015,抗拉强度 3900MPa,弹性模量 230GPa)进行三种不同的表面处理。空气氧化处理:将碳纤维在 450~500 热空气中氧化处理 10~12 个小时。液相氧化处理:在 68% 的浓硝酸中连续煮沸 10~12 小时,然后用去离子水清洗纤维表面 5 次,每次 30min,100 烘干。空气加液相氧化处理:先在 450~500 热空气中氧化处理 5 小时左右,冷却后在 68% 的浓硝酸中连续煮沸 5 小时左右,然后用去离子水清洗纤维表面 5 次,每次 30min,100 烘干。

表 4 结果表明:酚醛树脂/石墨复合材料中添加液相氧化处理的碳纤维,材料的导电性能与力学性能最好,空气氧化处理的结果最差。空气氧化处理时纤维在氧化的刻蚀作用下,被清洁、剥离和粗糙化(图2),其增加界面粘附性能的

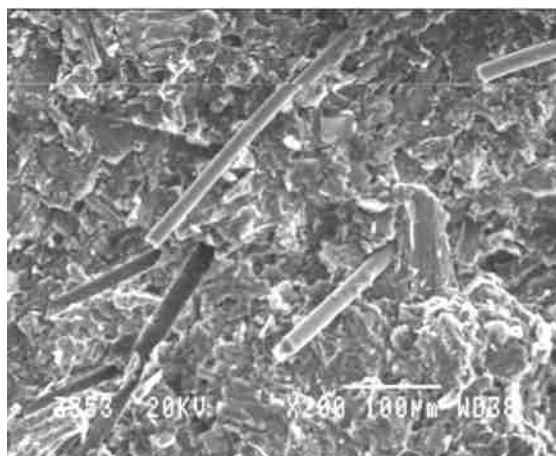


图 1 断口 SEM 形貌(未表面处理碳纤维 4wt %;树脂含量 25wt %)

Fig. 1 SEM image of composite with carbon fiber untreated

表 4 碳纤维表面处理方法对复合材料性能的影响

Table 4 Influence of differently treated CF on composite

Experimental condition	Bending strength/MPa	Electrical conductivity/s $\text{cm}^{-1}$
Gas-phase oxidation		
CF content 3wt %	29.5	95
PF content 15wt %		
Gas-phase plus liquid-phase oxidation		
CF content 3wt %	38.1	86
PF content 15wt %		
Liquid-phase oxidation		
CF content 3wt %	66.2	122
PF content 15wt %		

机制是:碳纤维表面能和表面积的增加以及粗糙表面的机械锁结作用的增强,使基体能更好地吸附于和渗入纤维的空隙与微型区域,形成基体与纤维良好的机械握持作用。当然其中也会产生一些活性基团如:  $-\text{OH}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ , 导致一些化学键结合,但这是非主要的,甚至很少。空气氧化处理纤维损伤大,由于碳纤维表面形成微孔和刻蚀沟槽,在外界应力作用下容易形成应力集中。尽管增加表面粗糙度有利于碳纤维与基体的机械嵌合,增强锚锭效应,但应力集中又导致材料强度低,最终表现为材料的强度不会太高。

空气加液相氧化处理时,首先经过空气氧化处理在碳纤维表面形成微孔和刻蚀沟槽,增加粗糙度;然后经过液相氧化处理碳纤维表面含氧量增加,主要是羟基和羰基的增加。由于这些含氧官能团的增加,在一定程度上弥补填充了碳纤维表面的微裂纹(图 3),对碳纤维进行了补强。

液相氧化处理比气相氧化处理温和,一般不会使碳纤维产生过多的起坑或裂解。浓硝酸氧化处理后,由于增加了羟基和羰基官能团的数量,使碳纤维表面活性基团的数目增多,增强了碳纤维表面活性,同时提高了碳纤维的均匀



图 2 断口 SEM 形貌(碳纤维进行空气氧化处理)

Fig. 2 SEM image of composite with carbon fiber treated by gas-phase oxidation

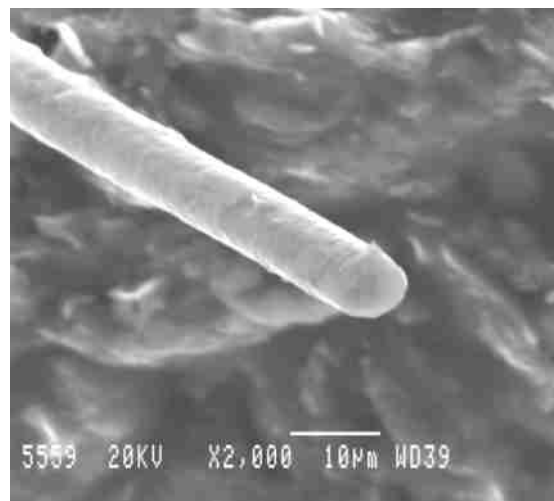


图 3 断口 SEM 形貌(碳纤维进行空气加液相氧化处理)

Fig. 3 SEM image of composite with carbon fiber treated by gas-phase plus liquid phase oxidation

分散性(图 4),因而碳纤维与基体间的界面粘结力增强,材料内部空洞减少,最终使材料表现出较好的力学性能与导电性能。

### 5.3 碳纤维含量对复合材料性能的影响

碳纤维未进行表面处理时,碳纤维含量对复合材料性能的影响见表 3;碳纤维进行浓硝酸液相氧化处理时,碳纤维含量对复合材料性能的影响见表 5。不管碳纤维是否经过表面处理,随碳纤维含量增多,电导率变小,主要是因为碳纤维密度低,碳纤维极易形成团聚现象,造成内部空隙增多,材料电阻率增大。当碳纤维含量低于 2wt %时,材料强度较低,说明碳纤维并没有起到增强作用;当碳纤维含量高于 5wt %时,材料强度以及电导率开始下降。当碳纤维含量为 3wt % ~ 4wt %时,材料的力学性能与导电性能最好。

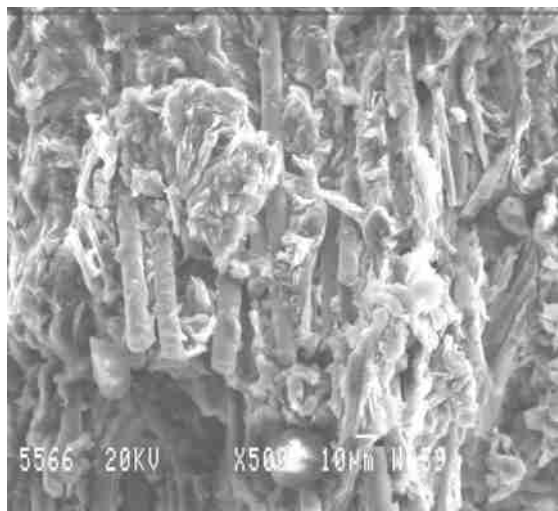


图 4 断口 SEM 形貌 (碳纤维进行液相氧化处理)

Fig. 4 SEM image of composite with carbon fiber treated by liquid-phase oxidation

表 5 液相氧化处理碳纤维含量对复合材料性能的影响  
Table 5 Influence of liquid-phase oxidative treatment CF content on properties of composite

Experimental condition	Bending strength/MPa	Electrical conductivity/s $\text{cm}^{-1}$
CF content 3wt %	66.2	122
PF content 15wt %		
CF content 4wt %	68.1	116
PF content 15wt %		
CF content 5wt %	58.7	96
PF content 15wt %		

## 6 结 语

酚醛树脂/石墨复合材料的抗弯强度随着树脂含量的增多而增加,电导率随着树脂含量的增多而降低且变化非常明显。树脂含量 15wt % 左右,复合材料基本能满足双极板的导电性能要求,但力学强度偏低。采用碳纤维增强时,为提高增强效果,碳纤维宜采用浓硝酸液相氧化处理,碳纤维

含量宜取 3wt % ~ 4wt %。

## 参 考 文 献

- [1] 衣宝廉. 燃料电池 - 原理 技术 应用[M]. 北京:化学工业出版社,2004,40 ~ 50.
- [2] Costamagna P, Srinivasan S. Quantum jumps in the PEMFC science and technology from the 1960s to the year 2000, part . Engineering, technology development and application aspects[J]. J Power Source, 2001, 102: 253 ~ 269.
- [3] 邹彦文, 张杰, 贺俊, 等. 质子交换膜燃料电池复合材料双极板的研究[J]. 新型碳材料, 2004, 19(4): 304-308.
- [4] 陶景超, 李飞, 倪红军, 等. 质子交换膜燃料电池用双极板材料及制备工艺的研究进展[J]. 材料导报, 2005, 19(3): 83 ~ 85.
- [5] WILSON Mahlons, BUSICH Deanna. Composite bipolar plate for electrochemical cells[P]. Wo patent: WO 00/25372, 2000.
- [6] 沈春辉, 潘牧, 罗志平, 等. 石墨/聚合物复合材料双极板的研究进展[J]. 材料导报, 2005, 19(3): 86 ~ 88.
- [7] Richard J Lawrance. Low cost bipolar current collector-separator for electrochemical cells [P]. US Pat, 4214969, 1980, 07 ~ 29.
- [8] Wilson M S, Busick D N. Composite bipolar plate for electrochemical cells [P]. US Pat, 6248467B1, 2001, 06 ~ 19.
- [9] Roger C Emanuelson, Warren L Luoma, William A Taylor. Separator plate for electrochemical cells [P]. US Pat, 4301222, 1981, 11 ~ 17.
- [10] 隋智通, 隋升, 罗冬梅. 燃料电池及其应用[M]. 北京:冶金工业出版社, 2004, 54 ~ 57.
- [11] PELLEGRINI A. Bipolar separator for electrochemical cells and method of preparation [P]. US Patent: 4197178, 1980, 04 ~ 08.
- [12] 李常清, 韦永德. 柔性石墨复合材料的制备及性能研究[J]. 炭素技术, 2001, (6): 14 ~ 16.
- [13] 韩永芹, 刘长雄, 陶嵘. 新型导电复合材料性能的研究[J]. 工程塑料应用, 2004, 32(1): 10 ~ 13.
- [14] 赵晓旭, 王立新, 陈刚, 等. 新型炭/改性酚醛树脂(C/R) 复合材料的研究[J]. 炭素, 2001, (1): 25 ~ 27.
- [15] 张旭东, 张玉军. 无机非金属材料学[M]. 济南:山东大学出版社, 2001, 297 ~ 300.
- [16] 钱欣, 濮阳楠, 金扬福. 酚醛树脂/石墨导热塑料性能研究[J]. 工程塑料应用, 1997, 25 (3): 10 ~ 12.