

# 碳纤维导电纸及其复合材料的开发与应用

鲁学林, 王 钧, 徐任信, 张联盟

(武汉理工大学 材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430070)

**摘 要:**介绍了碳纤维导电纸的制造方法, 分析了影响其导电性能的因素, 综述了碳纤维导电纸及其复合材料的应用。研究表明: 碳纤维的长度、表面处理、质量分数、填料等是影响碳纤维导电纸导电性能的主要因素, 碳纤维导电纸及其复合材料可在防静电和屏蔽、面状发热、耐热阻燃、燃料电池、高保真扬声器、生物医用等材料领域广泛应用。

**关键词:**碳纤维; 导电纸; 复合材料; 开发; 应用

中图分类号: TQ342.74

文献标识码: A

文章编号: 1007-9815 (2008) 04-0030-06

## Development and Application of Conductive Carbon Fiber Paper and its Composites

LU Xue-lin, WANG Jun, XU Ren-xin, ZHANG Lian-meng

(School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070 China)

**Abstract:** This paper briefly describes the production method of conductive carbon fibre paper, and analyzes the factors which affect electric conductive characters. The application of conductive carbon fibre paper and its composites as a function material is also summarized. It is concluded that the length of carbon fiber, surface treatment, mass fraction, fillings, etc. are the main factors which affect the conductive characters of conductive paper. Conductive carbon fiber paper and its composites can be widely used in electromagnetic interference (EMI), facial heating, heat-resistant and fire retardant, fuel cell, low distortion loudspeakers, biomedical materials and so on.

**Key words:** carbon fiber; conductive paper; composite; development; application

### 前 言

导电纸是一种具有导电性的功能纸, 可广泛用于防静电包装、电磁屏蔽、面状发热、耐热阻燃、新能源、电化学、生物医学等材料。碳纤维是碳质量分数在90 %以上的纤维状的碳元素材料, 具多种得天独厚的优良性能: 低密度、高比强度、高比模量、良好的生物相容性、耐高温、耐腐蚀、导电导热性和电磁屏蔽性等<sup>[1]</sup>。因此, 碳纤维导电纸及其复合材料的研究与应用已经引起了国内广泛的重视, 目前军事和民用工业上也得到了很多可喜的成绩。

### 1 碳纤维导电纸制造方法

#### 1.1 湿法成型

碳纤维导电纸是将碳纤维和其他纤维或者粉末材料在溶剂中充分分散, 抄成纸张烘干而得到, 如图1所示。为了使纤维之间交织得更充分, 通常要加入有机化合物, 如聚乙烯醇、聚亚酰胺等粘合剂和阳离子补强剂, 以增加纤维之间的结合力; 同时碳纤维的含量也可以在很宽的范围内调节。目前碳纤维导电纸已经成功实现了工业化生产。在湿法成型中, 良好的分散性和高的连接强度, 是保障导电纸具有均一稳定的性能的两个

重要因素。通过控制上网浆浓度、碳纤维的长度、分散剂用量和表面化学处理等方法,可以使碳纤维达到良好的分散;同时可以通过添加胶粘剂、匹配植物纤维和对碳纤维表面处理等方法来提高导电纸中纤维的交织能力<sup>[2]</sup>。一般认为上浆浓度在0.1%~0.5%为宜,碳纤维长度 $\geq 5$  mm可以较好分散,成纸的强度也较高。

## 1.2 干法成型

采用空气作为碳纤维的载体,在成形网上形成纤维薄层,再喷涂粘合剂粘合成纸,使导电碳纤维之间互相搭接,制得的一种质地均匀、厚度可控并且形成导电网络的特殊造纸方法。如图2所示。

在干法成型中,纤维间无氢键结合,而是采用胶粘或热粘合,故成纸的强度较高;此外,采用气流制网,对原料有较强的适应性,更容易实现纸的多功能化,可以添加其他纤维和原料,如绒毛浆、化学短纤维(如聚乙烯、聚酯)、超吸收树脂纤维(SAP)、各种功能的化学药品以及人造或化学织物等<sup>[3]</sup>,同时纤维不需短切,便于大规模化的生产。但是,由于是粘合成纸,产品一般都很松散,呈多孔性,表面不光洁,纸面撕裂强度低,易起皱,因此有待进一步研究和改良。

## 2 影响导电纸性能的因素

### 2.1 长度的影响

一般来说,长度大的纤维容易形成长程有序的导电网络,并且具有较高的比强度和比模量,物理性能稳定。但是纤维太长时,容易团聚,造成局部分布不均,影响其电学性能;而太短时,会影响到纸张及其制品的力学性能。一般认为,碳纤维的长度控制在3 mm左右较为合适。C.S.Park<sup>[4]</sup>研究发现,当碳纤维的长度从3.394 mm增加到3.440 mm时,制得的相同规格的导电材料,其电阻从5.00 k $\Omega$ 增加到了20.50 k $\Omega$ ,增加了近5倍。于杰<sup>[5]</sup>的研究发现,当碳纤维长径比从1增加到5时,制得的质量分数为1%的导电复合材料,电阻率也从 $5.6 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 提高到 $7.0 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

### 2.2 纤维的表面处理

可以通过改善碳纤维表面的表面能来提高纤维和树脂之间的界面亲和力,常采用相似相容的原理进行设计<sup>[6]</sup>。此外还经常采用电镀、化学镀和包覆聚合等方法来改善碳纤维的物理和化学性能。JoonJang等<sup>[7]</sup>研究发现,质量分数同是20%的碳纤维导电纸,经镀Ag处理50 min的比没有电镀

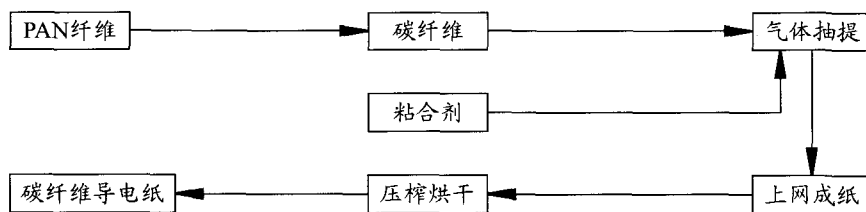


图1 湿法成纸示意图

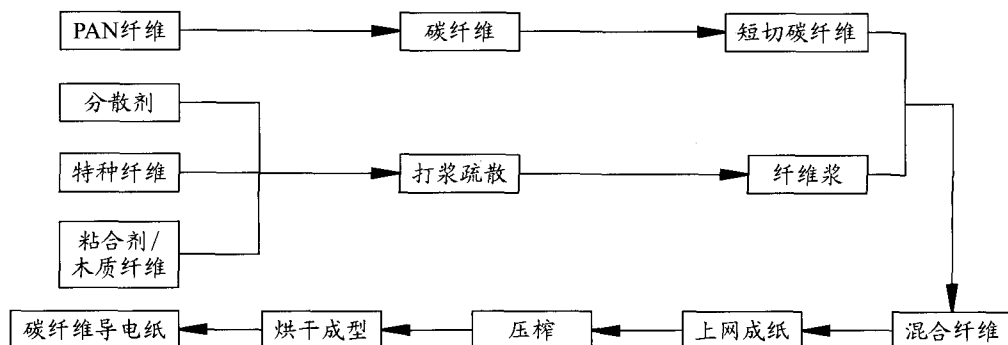


图2 干法成纸示意图

处理的电导率要高45 %。马铁军<sup>[8]</sup>在碳纤维表面依次镀上铜和镍后制成导电片材，其电磁屏蔽效果高达68 dB。

2.3 碳纤维质量分数的影响

质量分数越高，复合材料的电导率越高，导电性越好。碳纤维在不同的复合材料体系中都存在“渗滤阈值”，当质量分数低于或高于该值时，电导率的变化不太大，而当质量分数在该阈值附近时，电导率会发生显著的突变，出现几何级数量的变化<sup>[1,9,10]</sup>。

2.4 其他复合填料的影响

碳纤维可以与其他的纤维或粒状的填料共混复合，根据辅助填料的类别和质量分数，也可以设计出具有导电、屏蔽、发光和变色的功能复合材料<sup>[11]</sup>。

3 碳纤维导电纸及其复合材料的应用

碳纤维的优良功能决定了碳纤维导电纸及其制品也具有导电、耐水、耐热、耐蚀和阻燃等一系列优异性能。目前碳纤维导电纸及其复合材料的<sup>[1]</sup>应用按电阻率的分类见表1。

3.1 防静电和屏蔽材料

目前在我们工作和生活的周围有大量的电子和通讯设备，并且朝着灵敏、密集和高频的方向发展，这些设备不可避免的会产生电磁辐射，从而引发一系列日益严重的社会问题和环境问题，如电磁波干扰（EMI）、电磁环境污染和电磁信息泄密等<sup>[12]</sup>。碳纤维具有良好导电性，可以根据需要复合成不同电导率的纸状和板状复合材料，对不同频率的电磁波起到屏蔽作用。

北京化工大学高分子材料共混改性研究室<sup>[13]</sup>研究了PVC糊树脂与各种碳纤维复合材料的电磁

性能。研究发现，当碳纤维长度为3 mm，质量分数为10 %时，填充PVC树脂糊的电磁屏蔽（SE）性能几乎接近铜箔的效果。Das<sup>[14]</sup>等研究了炭黑和短碳纤维应用于EVA，EPDM以及其混合体系的SE效能，研究表明短碳纤维的SE优于炭黑，而且其在50/50的EEP50（EVA和EPDM的混合体系）中SE值高达60 dB。Lu GuangHong<sup>[14]</sup>等研究了镍碳纤维在ABS树脂中的电性能和屏蔽性能，采用连续的电镀设备在碳纤维的表面镀上一层0.2~0.5 μm厚的镍层。研究结果表明，这种镍碳纤维的电导率高于同质量分数的普通碳纤维，在加入体积分数为10 %的NCF时，其SE值可达50 dB以上。Wu<sup>[15]</sup>等将高活性的碳纤维与聚合物共混得到复合材料，其SE作用得到加强，同时能有效降低填充量。

3.2 层压面状发热板材料

基于碳纤维具有导电、导热、抗氧化（300℃下可长时间使用）电性能稳定等优异性能，它已作为一种新型导电材料在导电复合材料中得到广泛应用。利用高分子材料具有的显著热膨胀性和可塑性，将碳纤维导电纸和高分子复合成导电高分子PTC材料，可以加工成各种形状的发热体、加热带、过流过压保护器以及开关材料等；通过配方设计和性能调节，可得到不同控温范围的自发热材料，其用途相当广泛。目前制得的碳纤维面状发热板的电热转换效率可达99 %，发热温度范围通常为30~250℃，与市场上任何一种加热介质相比，同样效果节约能源约在50 %~70 %；此外，还可以产生远红外辐射，其红外波长集中在8~33 μm，全法向发射率约为87 %，红外辐射转换率为70 %以上，红外能量可达765.9 W/m<sup>2</sup>，长期使用能起到保健强身作用。

上世纪80年代初，一种具有自动限温功能的

表1 碳纤维导电纸及其复合材料的分类与用途

体积电阻率/(Ω·cm)	功 能	用 途
10 <sup>7</sup> ~10 <sup>10</sup>	半导体材料	防电晕纸、带、膜、复印电极板、静电记录纸
10 <sup>4</sup> ~10 <sup>7</sup>	防静电材料	集成电路产品包装、传送带、导电轮胎、防静电地板
10 <sup>2</sup> ~10 <sup>4</sup>	导电材料	电路元件、电缆半导体电层
10 <sup>0</sup> ~10 <sup>2</sup>	电极电阻材料	传感器电极、弹性电极、镀层基材料、屏蔽外壳和线
10 <sup>-2</sup> ~10 <sup>0</sup>	高导电材料	导电涂料、导电胶粘剂、超导材料

加热带在美国开始广泛应用,此后Norway Plastelektro A/S of Tonsberg公司生产了一种PE-CB共混可控自发热材料,受到世界各国广泛注意。随后的几年,日本、西德、瑞典也相继开发出性能类似的产品和元件。俄罗斯按电热器的的工作环境分为五个系列,约有60多个品种<sup>[9]</sup>。

(1) 汽车用加热器:轿车座椅加热器、载重汽车座椅加热器、蓄电池保温加热器、汽车反光镜加热器。

(2) 运输工具用加热器:施工机械液压系统管道加热器、电车关门系统用加热器、燃料过滤器加热器、移动电视站用加热器、蓄电池腐蚀介质加热器。

(3) 经济方面加热器:羊羔用小地毯加热器、电热板、蜂箱加热器。

(4) 家用加热器:脚垫加热器、毯垫加热器、电热胶带、冰箱冷冻室加热器、鱼缸加热器、熨平装置用加热器。

(5) 工作用加热器:加热模板电热、报亭岗亭用加热器、化工设备管道用加热器。

### 3.3 耐热阻燃材料

碳纤维是将基材经高温碳化处理后的碳质量分数在90%以上的特殊碳材料。碳化温度越高,材料的耐热阻燃性也就越好。碳纤维被广泛的用于研究耐热和阻燃的材料中,目前在日常生活和军事国防方面都得到了应用。

目前阻燃外层面料的加工有两种方式:

(1) 在纤维中加入化学添加剂或对织物进行阻燃处理,即以吸附沉积、化学键结合、非极性范德华力结合或粘结作用使阻燃剂固着在织物或纱线上,以获得阻燃效果;

(2) 提高成纤高聚物的热稳定性,可提高裂解温度,抑制可燃气体的产生,增加碳化程度,使纤维不易着火燃烧。第一种方法的发展取决于阻燃剂的发展和工艺流程的改进,第二种方法则是和一些高性能纤维的发展联系在一起。张劲松<sup>[16]</sup>等人通过在三元乙丙橡胶(EPDM)中添加相同含量(8%)的不同纤维,发现碳纤维填充的烧蚀率只有0.135 mm/s。王伟<sup>[17]</sup>等研究了一种适用于RTM快速成型工艺的低粘度耐高温环氧树脂/碳纤维体系的粘温特性,其 $T_g$ 达到220℃以上,有优良的耐高温性能。

### 3.4 电池材料

燃料电池是一种将化学能不经过热而直接转化为电能的装置,利用氢气、天然气、煤气以及甲醇等非石油类燃料与纯氧或空气分别在电池的两极发生氧化-还原反应,连续不断地对环境提供直流电。目前燃料电池被认为是继火力、水力和核能发电之后有希望大量提供电力的第四种发电技术,被公认为是新世纪最有前途的新型能源之一。国际能源界预测,21世纪人类社会将告别化石能源时代而进入氢能经济时代。

用碳纤维做成的导电纸的优点有:①化学稳定性好,热稳定性好,耐腐蚀;②具有多孔质通透性好,能保障燃料气体供给和副产物的顺利排出;③良好的导电性,接触电阻小,大大的降低了电池的内耗;④具有一定的力学强度,增加了电极的使用寿命;⑤高的性价比,低的制造成本。Ching-Han Liu<sup>[18]</sup>等人研究发现,用炭黑和石碳酸质量分数分别2%和10%的碳纤维导电纸制成的质子交换膜燃料电池,交换膜面积为25 m<sup>2</sup>,在0.5 V电压下达到工作温度40℃时,最大功率可达612.8 mV·cm<sup>-2</sup>,电流密度为1 026.4 mA·cm<sup>-2</sup>。目前,用高性能碳纤维纸制作质子交换膜燃料电池(PEMFC)的气体扩散层电极材料,已经得到了广泛的应用。

自从20世纪90年代以来,燃料电池的开发有了突飞猛进的发展,至2002年初,在温哥华和芝加哥已有以PEMFC为动力的大巴士的运行。目前,日本TORAY公司、德国SGL技术公司和加拿大Ballard公司生产的碳纤维纸气体扩散层被广泛使用,占据着国内市场。我国由同济大学<sup>[19]</sup>研制的“超越号”系列电动车及清华大学“清能号”电动汽车于2003~2005年相继研制成功,并分别投入示范运行。但是PEMFC离工业化生产还是有不小的差距,目前仍然无法满足燃料电池的开发和实际应用的需要。

### 3.5 高保真扬声器材料

扬声器的振膜是重要的声电转换部件,其质量直接影响扬声器的音质和使用寿命。一般对纸盆材料的要求是:①材料密度要小,以保证扬声器有较高的灵敏度;②材料的比弹性率( $E/\rho$ )要尽可能高,即材料要轻还要有较高的刚度,这样可使振膜在较宽的频率范围内做往复运动,能



有效地抵制分割振动，减少频率响应的不均匀度；③ 材料内阻尼要大，使内部损耗大，可使分割振动值降低到最小程度，以改善音质；④ 材料有一定的抗水和防潮性能<sup>[20~22]</sup>。利用碳纤维的轻质高强特性而经过加强阻尼处理形成的三明治夹层或涂膜结构，是目前广泛应用的纸盆制造技术。如Focal的Audiom 7K，采用发泡三明治夹层振膜加乳胶涂布，效率可达98 dB/W，其磁铁振动部分质量也低至7.3 g。碳纤维和其也纤维<sup>[20,23]</sup>的物性比较如表2。

扬声器纸的制造方法为：① 制浆：针对不同的添加纤维辅料可以相应地采用烧碱法，硫酸法或亚硫酸盐法制得较硬的纸浆；② 打浆：用湿法成型的方法，将几种原料先打浆再混合，或先混合再打浆的发式进行充分的分散，然后经多步工艺再制成纸张。

3.6 生物医用材料

碳元素是构成生物基体和参与生命活动的基本元素。从生物医学角度看，碳是生理惰性材料，在生物体内具有良好的亲和性、无毒性，不排异不降解。自上世纪70年代以来，有人用碳纤维织带制成的人工肌腱、韧带和低温热解同性碳（LTI-C）心脏已经在临床医学上得到应用，事实证明LTI-C涂层具有良好的抗凝血、耐磨损和抗疲劳性能<sup>[24]</sup>，同时，碳纤维在骨材料也应用广泛，如人工骨、关节、牙齿等。作为骨材料，要求有良好的生物力学相容性、界面生物活性和生物电相容性。国外学者小岛昭和大谷杉郎<sup>[25~26]</sup>，国内的刘起秀、张桂环<sup>[24,27]</sup>等人均对碳材料值入后的界面力做过研究，表明碳材料对肌体的刺激小，其表面孔隙结构可以诱导骨胶纤维的生长和细胞的增殖。目前公认的具有良好生物活性和相容性

的材料是羟基磷灰石（HAP），它与人体骨组织具有相似的无机成分，但是单一组分的HAP烧结性能较差，作为植体材料<sup>[28]</sup>时，强度较低而且韧性较差，分别为50~150 MPa和1.0~1.2 MPa·m<sup>1/2</sup>；将生物碳材料与HAP生物活性陶瓷材料通过复合加工成一种兼有二者优点的复合型人工骨材料，相信可以提高材料强度和韧性，延长使用寿命。目前这个方向还在研究之中，相关报道不多。

4 结语

碳纤维作为一种高性能的特种纤维，应对其积极的加以开发和利用。一方面，碳纤维的生产和加工上要不断的提高其性能，开发出种类繁多，性能各异的新品种；另一方面，碳纤维的成纸工艺也有待进一步的研究和优化，以开发出导电性能之外的、具有其他功能的多功能碳纤维纸。

参考文献：

[1] 陈耀庭, 周明义, 王国全, 等. 碳纤维/聚合物复合材料的导电性及电磁屏蔽性能的研究[J]. 塑料科技, 1997, 25(6): 1—4.

[2] 钟林新, 张美云, 刘正伟. 碳纤维特性及其在功能纸中的应用[J]. 中国造纸, 2007, 26(11): 50—53.

[3] 祖彬, 吴学栋. 功能纸与纸状功能性材料[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学出版社, 2007.

[4] PARK C S, LEE D W. Measurement of the gauge factor of carbon fiber and its application to sensors[J]. Science direct, 2008, 15(2).

[5] 于杰, 王继辉, 王钧. 碳纤维/树脂基复合材料导电性能研究[J]. 武汉理工大学学报, 2005, 27(5): 23—25.

[6] 喻冬秀, 文秀芳, 皮丕辉, 等. 电磁屏蔽涂料用复合型导电填料研究进展[J]. 化工进展, 2006, 25(8): 890—894.

[7] JOONJANG, SEUNGKON, RYU. Physical property and electrical conductivity of electroless ag-plated carbon fiber-

表2 不同纤维的物性比较

种 类	密度/(g·m <sup>-3</sup> )	杨氏模量/10 <sup>3</sup> MPa	声速/10 <sup>3</sup> (m·s <sup>-1</sup> )	比模量/10 <sup>3</sup> cm
碳纤维	1.73	216.0	11.17	1 274.0
木浆	1.50	31.8	1.45	22.0
棉花	1.54	10.8	2.65	7.1
羊毛	1.32	2.3	1.32	1.7
尼龙	1.11	7.5	2.62	6.9
玻璃纤维	2.65	71.5	5.29	29.0

- reinforced paper[J]. Science direct, 2006, 8(6).
- [8] 马铁军, 师春生, 李家俊, 等. 镀金属磁毡在电磁屏蔽材料中的应用[J]. 宇航材料工艺, 1999, 2: 23—25.
- [9] 杨小平. 碳纤维层压导电复合材料及其活性碳纤维纸功能化的研究与应用[D]. 北京: 北京化工大学, 2001.
- [10] SIHAI WEN, CHUNG D D L. Double percolation in the electrical conduction in carbon fiber reinforced cement-based materials[J]. Science direct, 2006, 28(9).
- [11] QADRI S B, KIM H, KHAN H R. Transparent conducting films of  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ,  $\text{SnO}_2\text{-ZrO}_2$  and  $\text{ZnO-ZrO}_2$ [J]. Thin solid films, 2000, 377-378: 750—754.
- [12] JIANG G, GILBERT M, HITT D J, et al. Composites part A: Applied science and manufacturing[J]. Composites, 2002, 33(5): 745—751.
- [13] 林德春, 潘鼎, 高健, 等. 碳纤维复合材料在航空航天领域的应用[J]. 玻璃钢, 2007, 1: 8—10.
- [14] LU GUANGHONG, LI XIAOTIAN, JIANG HANCHENG. Composites and technology[Z]. 1996, (3): 193—200.
- [15] DAS N C, CHAKI T K, KHASTGIR D, et al. Electromagnetic interference shielding effectiveness of hybrid conductive polymer composite[J]. Journal of elastomera and plastics, 2002, 34(3): 199—223.
- [16] 张劲松, 凌玲, 朱学文. 填充纤维及阻燃剂对EPDM绝热层耐烧蚀性能的影响[J]. 固体火箭技术, 2002, 25(4): 38—40.
- [17] 王伟, 曾竟成, 王成忠, 等. 碳纤维增强耐热环氧树脂复合材料工艺性能研究[J]. 宇航材料工艺, 2006, 36(z1): 42—45.
- [18] CHING-HAN LIU, TSE-HAO KO, YUAN-KAI LIAO. Effect of carbon black concentration in carbon fiber paper on the performance of low-temperature proton exchange membrane fuel cells[J]. Journal of power sources, 2008, 178: 80—85.
- [19] 汤人望, 王虹. 碳纤维纸与燃料电池的发展现状[J]. 产业用纺织品, 2007, 25(3): 1—3.
- [20] 赵君, 胡健, 梁云, 等. 碳纤维纸的应用[J]. 天津造纸, 2007, 29(4): 13—18.
- [21] 林润惠, 骆雪萍, 沈志成, 等. 扬声器纸盆材料的研究与改进[J]. 造纸科学与技术, 2004, 23(1): 8—11.
- [22] 白晖, 阮先奎. 扬声器纸盆专用纸浆的开发与研究[J]. 电声技术, 2002, 201(3): 41—42.
- [23] 贺福. 碳纤维及其应用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [24] 郑岳华, 曲炳仪, 高苏文. 新型CFRC生物材料研究及应用前景[J]. 华南理工大学学报(自然版), 1996, 24(3): 34—39.
- [25] 小岛昭. 生物碳和生物技术[J]. 碳素, 1987: 199—210.
- [26] WILLIAMS D F. A model for biocompatibility and it's evaluation[J]. Biomed eng, 1989, 11: 185.
- [27] 刘起秀, 张桂环. 关于碳质材料生物相容性[J]. 碳素, 1993, (1): 41—47.
- [28] 王海亭, 陈磊, 金雪玲, 等. 羟基磷灰石(HAP)材料在生物材料中的研究与开发[J]. 山东陶瓷, 2002, 25(2): 3—8.