

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.09.024

质子交换膜燃料电池用碳纤维纸的研究进展

倪学鹏,王燕青,吴琪琳,巨安奇

(东华大学材料科学与工程学院&纤维材料改性国家重点实验室,上海 201620)

摘要: 碳纤维纸是目前质子交换膜燃料电池(PEMFC)气体扩散层首选材料。基于湿法造纸技术,针对碳纤维纸原材料(短切碳纤维)在成纸过程中的分散展开分析,系统梳理了碳纤维成纸关键影响因素、碳纤维纸疏水改性及微孔层处理的方法,论述了国内外在改善碳纤维纸性能方面的研究情况。最后指出,未来碳纤维纸进一步发展的关键在于其原材料的技术开发和转化应用,以及碳纤维纸制备过程中的结构-性能关系研究和碳化石墨化过程机制研究。

关键词: 质子交换膜燃料电池;气体扩散层;碳纤维纸;疏水改性;微孔层;碳纤维

中图分类号: TQ151 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)09-0160-12

Research progress on carbon fiber papers in proton exchange membrane fuel cells

NI Xuepeng, WANG Yanqing, WU Qilin, JU Anqi

(College of Materials Science and Engineering & State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials,
Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract : Carbon fiber papers (CPs) are currently the preferred material for the gas diffusion layer of proton exchange membrane fuel cell (PEMFC). Focusing on wet papermaking technologies, the dispersion of CPs raw materials (chopped carbon fiber) in papermaking process were analyzed, and the key factors affecting papermaking of carbon fiber, the methods for hydrophobic modification of CPs and the treatment of microporous layers were systematically sorted out. The research situation of improving the properties of CPs at home and abroad was discussed. Finally, it was pointed out that the key to the further development of CPs in the future lies in the technological development and conversion application of key raw materials of CPs for PEMFC, and the research on the structure-property relationship as well as carbonization-graphitization mechanism in the preparation of CPs.

Keywords : proton exchange membrane fuel cell ; gas diffusion layer ; carbon fiber papers ; hydrophobic modification ; microporous layer ; carbon fiber

当前,全球能源需求日益增长的同时气候变化问题也日趋严峻,为了解决能源短缺问题,早日实现“碳达峰、碳中和”的目标,从传统能源向绿色、可持续能源转型的步伐已势不可挡^[1]。质子交换膜燃料电池(PEMFC),以氢气为原料,采用固体聚合物电解质,通过电化学反应将燃料中的化学能直接转变为电能,如图1所示,具有高功率密度、高能量转换率(90%)、低温启动、无污染等优点,是国内外车用燃料电池开发和示范应用的首选^[2-3]。其中,膜电极组件(MEA)作为PEMFC核心部件,主要由气体扩散层(GDL)、催化剂和质子交换膜3部分通过热压或者喷涂工艺制备得到。GDL是制造膜电极的关键材料,对支撑催化层(CL)及稳定电极结构起着至关重要的作用,此外,为气体分配和水的排出提供充足

的传输通道,实现两者的快速转换。GDL主要由基底层和微孔层组成,基底层主要包括碳纤维纸、碳纤维布及金属材料等,GDL需要满足良好导热导电性、均匀多孔性、化学稳定性、柔韧性和耐腐蚀性等要求,而碳纤维纸是目前能满足PEMFC GDL要求的最佳材料^[4-5]。

PEMFC用碳纤维纸的研究开始于20世纪70年代^[6],在2000-2010年进入产品验证阶段,其中,国内外商用氢燃料电池汽车所采用的碳纤维纸制备技术和产品均由日本东丽公司、德国SGL、美国AvCarb和加拿大Ballard等少数几家公司所垄断^[7-8]。碳纤维纸作为一种敏感材料,国外对我国实行技术高度保密,严格限制出口数量。我国“八五”期间就开展过碳纤维造纸技术研究^[9],至今尚未完全突破其关键制备

基金项目: 国家重点研发计划项目(2023YFB3711501)

通信作者: 巨安奇,博士,研究员,硕士生/博士生导师,研究方向为高性能/耐烧蚀碳纤维及复合材料

收稿日期: 2024-07-04

引用格式: 倪学鹏,王燕青,吴琪琳,等. 质子交换膜燃料电池用碳纤维纸的研究进展[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(9): 160-171.

NI Xuepeng, WANG Yanqing, WU Qilin, et al. Research progress on carbon fiber papers in proton exchange membrane fuel cells[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(9): 160-171.

技术,主要原因在于原材料碳纤维方面,国内仅能实现中低端碳纤维的规模化生产,而高品质碳纤维纸用碳纤维仍停留在中试及实验室阶段,与国外仍存在一定差距。其中,大多数碳纤维纸仍然存在柔韧性低和强度差问题,在燃料电池电堆组装过程中易破损,同时导电性、透气性和孔隙率等关键性能指标与国外差距较大,很难满足实际的应用。但随着近些年国内高端碳纤维研发不断取得新的进展,未来国内必将突破碳纤维纸技术“卡脖子”难题,实现碳纤维纸生产自主化。

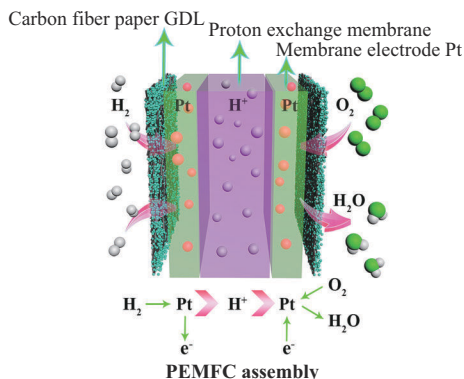


图1 质子交换膜燃料电池(PEMFC)工作原理

Fig. 1 Working principle of PEMFC

笔者以碳纤维纸湿法成型为主线,从原材料、生产工艺、疏水改性及微孔层处理技术及其主要应用领域展开介绍;着重分析了湿法工艺中碳纤维表面改性、分散技术(分散剂)对提高碳纤维分散效果的作用机制,同时探讨了增强纤维、黏结剂和表面处理对碳纤维成纸过程的影响,并阐述了碳纤维纸的疏水改性及其微孔层的处理技术,最后论述了国内外在改善碳纤维纸性能方面的研究情况,从而为碳纤维纸的工艺改进和性能提升提供借鉴。

1 碳纤维纸简介

碳纤维纸主要由短切碳纤维(聚丙烯腈基碳纤维为主)组成,以无规则形式存在,呈现各向同性,具有良好的孔隙率和导电导热性能,此外,碳纤维纸还具有轻量化、耐高温、耐腐蚀等性能。

1.1 碳纤维原料

碳纤维市场主要由聚丙烯腈基碳纤维主导,尽管国内自20世纪60年代起发展该产业,但与技术先进的发达国家相比仍有差距。进入21世纪,国内碳纤维产业虽取得一定进展,但高性能碳纤维仍依赖进口,产量难以满足市场需求。然而,随着近些年来国内企业(中复神鹰、恒神、中简科技、光威复材和吉林化纤)不断加大对高端碳纤维的研发,基本实现了相关领域的技术突破。此外,PEMFC用碳纤维纸是一种高新技术产品,碳纤维作为碳纤维纸的原材料,国产化的实现必定推动上游碳纤维产业化,解决原材料短缺等问题,同时也将加速碳纤维纸在多个领域的发展。

1.2 碳纤维纸生产特性及工程应用

PEMFC用碳纤维纸属于高性能碳纤维纸的一种,其抄

造大致可分为湿法和干法两种工艺^[10]。

1.2.1 干法成型制备碳纤维纸

干法成型是近年来发展较快的一种造纸工艺技术,首先将短切碳纤维经开松分散为均匀的单根纤维,再以空气为介质,利用气流快速成网制备得到原纸,经后续黏结剂黏结、热压固化、碳化石墨化制备得到碳纤维纸^[11]。干法成型过程中的短切碳纤维长度一般为40~50 mm^[12],制得的碳纤维纸中碳纤维含量高、产品强度高、导电性高,但是,由于碳纤维长度较长,使得碳纤维不易分散,易缠绕打结,碳纤维之间的相互搭接也会增强“架桥”效应,形成大孔结构,造成碳纤维纸匀度相对较差,结构疏松^[13]。

1.2.2 湿法成型制备碳纤维纸

目前,国内外PEMFC用高性能碳纤维纸研究最深入、应用最广泛的制备工艺是湿法成型工艺,该工艺是以水为介质,将不同长度的短切碳纤维(3~20 mm)均匀分散在水中^[14],利用抄纸机在滤网上快速真空过滤制备得到碳纤维原纸,经后续树脂浸渍、热压固化和碳化石墨化等过程制备而成^[14]。相较于干法成型,湿法成型制备得到的碳纤维纸具有良好的致密性和均匀性,非常适合加工成PEMFC专用碳纤维纸,基于此,后续主要围绕湿法成型展开详细介绍^[15]。此外,国内外生产的碳纤维纸性能指标一般以日本东丽公司生产的“TGPH”系列PEMFC专用碳纤维纸作为参考^[17,16]。

1.2.3 碳纤维纸的工程应用

随着全球能源转型的推进,氢能特别是氢能源汽车的兴起,已成为各国关注的焦点。在此背景下,GDL作为膜电极的核心部件,其国产化和量产对于降低燃料电池成本、推动燃料电池广泛应用具有重大意义。GDL必须具备多孔结构、优异的导热和导电性能、足够的强度以及良好的化学稳定性。碳纤维纸凭借其稳定性能、成本效益和加工便利性,已成为这一领域的首选材料,并且是当前碳纤维纸应用的主要方向。

此外,随着国内高端碳纤维研发技术的突破及碳纤维纸的关键生产技术的持续优化,高端碳纤维纸已经取得了显著的进步,继续巩固了碳纤维纸在燃料电池GDL的主导地位,而且也促进了其在多个新兴领域的应用,例如电磁防护纸、电加热纸、摩擦材料以及电极材料等多种产品,展现了碳纤维纸在工程应用中的多样性^[17~18]。

2 碳纤维纸用短切碳纤维在水中的分散性

由于碳纤维表面活性基团少,导致其具有较高的化学惰性及疏水性,难以在水中均匀分散,易形成纤维团聚,且难以通过氢键结合,对碳纤维纸的关键性能(如强度、匀度、导电性、透气性和孔隙率)不利。因此,改善短切碳纤维的水中分散性并提升其力学性能是采用湿法成型成功制备碳纤维纸的关键因素。

2.1 短切碳纤维在水分散性的影响因素

碳纤维在水中的分散性直接决定了后续制备的碳纤维纸性能指标,一般来说,影响短切碳纤维在水中分散性的因

素主要包括碳纤维自身特性、长度、水中含量、分散剂(浓度和种类)及分散方式等。

2.1.1 短切碳纤维自身特性

目前商用碳纤维纸用短切碳纤维主要以湿法纺丝为主,从碳纤维的微观形貌可以观察到其表面有很多裂痕和沟壑,这种缺陷结构可以增加纤维之间的摩擦力,极易产生絮凝现象。此外,从化学组成来看,主要由碳(>90%)、氮、氧和氢4种元素构成,碳-碳间以非极性共价键连接,表面活性基团(羟基、羰基和氨基)含量很低,导致碳纤维的疏水性较强,不易与水分子形成氢键,使碳纤维在水中的分散性能变差。赵君等^[19]利用高分辨扫描电子显微镜和光电子能谱仪分别证明了碳纤维表面的缺陷结构及少量活性基团。

2.1.2 短切碳纤维长度

短切碳纤维长度也是影响其在水中分散性能的一个重要因素。纤维越长,纤维之间的接触点越高,进而增加短切碳纤维之间的聚集性概率。此外,碳纤维的长度对纸张的均匀性、强度和透气性具有显著影响,在确保分散性和纸张强度的基础上,使用较短的碳纤维可以减少分散过程中纤维之间的缠绕引起的聚集问题。研究表明,短切碳纤维长度在2~6 mm较为合适^[20~22],当碳纤维长度超过6 mm,其分散性会显著下降^[23]。

2.1.3 短切碳纤维在水中的含量

短切碳纤维在水中的浓度越高,纤维间碰撞的几率增大,纤维更容易产生絮凝,降低其分散性。研究表明,在配制纤维分散液时,一般选用较低的碳纤维分散体系,质量分数一般为1‰~3‰,甚至更低^[20]。

2.1.4 分散剂的作用原理及种类

为了避免碳纤维在抄纸过程中的絮凝缠绕,通常在浆料中加入一定量的分散剂提高碳纤维的分散性,同时可以降低水的界面张力,减小纤维间在水中的絮凝趋势,改善纸张的强度和匀度,但过高的分散剂浓度会使溶液流动性变差,降低碳纤维的分散性^[24],具体分散剂浓度要根据实际纤维分散性及湿法成纸的纸张匀度来进行调控。其中,分散剂的作用机制可能是^[25]:①为纤维表面提供电荷,产生排斥力(特别是离子型表面活性剂);②在纤维表面形成保护层,起到胶体保护作用;③形成黏性环境,减少纤维碰撞与聚集;④表面活性剂在纤维表面形成水膜,减少纤维纠缠;⑤提升纤维表面湿润性,降低纤维间摩擦,减少黏附。

纤维分散剂通常具备一些共同的特性,如水溶性、亲水性以及良好的流变学特性,可以有效改善纤维分散性,提高纸张强度和匀度。根据其作用机理,纤维分散剂一般可以分为以下三大类^[26]。

第一类包括非离子型分散剂(如脂肪醇聚氧乙烯醚甲基硅烷、油酸聚氧乙烯酯)和离子型分散剂(如脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸钠、土耳其红油、纤维素硫酸钠、烷基二苯醚磺酸钠、烷基酚聚氧乙烯醚磷酸脂盐)。这类分散剂能够降低水的表面张力,与纤维表面发生作用,增强纤维的润湿性,改变纤维

的表面性质,如提供电荷、形成保护层等,以增强纤维间的排斥力,减少纤维聚集从而促进纤维在水中的分散。

第二类为电解类无机盐,主要包括焦磷酸钾、六甲基磷酸钠、羧甲基纤维素。溶解在水中的电解类无机盐会产生大量的阴阳离子;加入与纤维表面电荷相同的阴离子型表面活性剂,吸附于纤维表面的阴离子有效增加了纤维间的斥力,可以降低碳纤维间絮凝,形成稳定的分散液;加入与纤维表面电荷相反的阳离子型表面活性剂,吸附于纤维阳离子使纤维表面电性反转,纤维间相互排斥,实现纤维均匀分散。

第三类为水溶性高分子,也被称作水溶性树脂或水溶性聚合物。这类亲水性高分子因其出色的溶解性和溶胀性,在水介质中能形成稳定的溶液或分散体系,广泛应用于浆料的分散处理,其中典型的代表为天然高分子(海藻酸钠、琼胶)、半合成类高分子(羟甲基纤维素)及合成类高分子(聚丙烯酰胺、聚氧化乙烯、聚乙烯醇)。其中,水溶性高分子会在碳纤维表面形成一层薄层润滑膜,避免碳纤维间的缠绕;同时,随着水溶液黏度的增加,可以提高碳纤维在水溶液中运动的阻力,使碳纤维悬浮时间变长,增加碳纤维沉降时间、降低絮凝程度,有效改变了纤维之间的交织能力,为后续高匀度碳纤维纸的形成奠定基础。

2.1.5 短切碳纤维的分散方式

不同于传统的植物纤维,碳纤维化学表面活性基团少,呈化学惰性,在打浆过程中只能将纤维快速分散并使部分纤维产生切断作用,不会出现分丝帚化和产生氢键等现象,使得纤维间连接性较差,强度低,所以传统湿法造纸打浆并不完全适用PEMFC专用高性能碳纤维纸中碳纤维的分散,需要在一定程度上改变分散方式。

目前,通常利用纤维解离器对短切碳纤维进行快速旋转搅拌以实现纤维分散,但在分散的过程中会存在湍动和剪切力不足,及在快速搅拌后产生大量气泡等问题^[19,27]。此外,旋转桨也会在解离过程中使得部分碳纤维碎化^[28],所以使用纤维解离器分散短切碳纤维时应合理控制搅拌速度和时间。车德会等^[29]提出了一种评价纤维分散性的简便方法,该方法以分散率(分散后短切碳纤维质量占总短切碳纤维质量的百分比)为指标,可以直观地反映分散效果;他们还采用旋转搅拌方式对短切碳纤维进行分散,发现在一定条件下,增加搅拌速度和时间可以增加纤维分散效果;当搅拌速度为800 r/min、搅拌时间为30 min时,短切碳纤维分散性达到最佳,分散率高达98%。魏蓉等^[30]采用超声波振动法对短切碳纤维进行分散处理,在一定的范围内,短切碳纤维的分散率随超声波仪器振动功率和振动时间的增强呈正相关;当输出功率为0.8 kW,振动时间为420 s时,短切碳纤维的分散效果最佳,分散率为93.14%。虽然该方法可以避免纤维的碎化,但是超声分散策略仅适用于黏度较低、碳纤维较短的分散体系。韩文佳等^[31]开发了一种短切碳纤维的分散方法,首先将碳纤维加入到水溶液中,随后加入配抄纤维(纤维素纤维)和表面活性剂,使用疏解器进行初步解离分散,最后进行超声

处理 10 min,该方法所制备的碳纤维分散率高达 97.8%,沉降时间为 990 s。综上,通过分析机械搅拌和超声分散各自的优劣势,两种碳纤维分散方式的结合是最佳的选择^[32]。

2.2 短切碳纤维在水中分散性的优化方法

目前,国内外研究学者主要集中在碳纤维表面处理和加入分散剂两种策略来改善碳纤维在水中的分散性。

2.2.1 碳纤维表面改性

对碳纤维进行表面改性以增强其水中分散性,通常采用涂层、辐射、氧化、接枝和复合等技术。

(1)表面涂层法。

表面涂层改性通过在碳纤维表面均匀包覆某种聚合物来改善碳纤维在水中的分散性。王大鹏等^[33]用沥青溶液处理碳纤维 20 min,随后在高温炉中 500 °C 下干燥 10 min,显著提升了碳纤维的分散性。纪纯新等^[34]则采用电引发聚合技术,使亲水性导电聚合物均匀沉积在碳纤维表面,增加了表面极性基团,改善了碳纤维分散性。

(2)氧化法。

氧化法是碳纤维表面改性的主要方法,涵盖气相、液相、电化学和等离子体等多种方法。

气相氧化法:在高温高压或特殊条件下,使用气相氧化剂(空气和臭氧等)使碳纤维表面氧化生成含氧活性基团,从而降低碳纤维表面的化学惰性。冀克俭等^[35]利用 O₃ 对碳纤维表面进行氧化处理,X 射线光电子能谱(XPS)测试结果显示经臭氧处理后碳纤维表面羟基或醚基官能团的含量显著增加,改善了纤维表面的液体亲润性,为后续碳纤维在水中的均匀分散奠定了基础。同样地,王影等^[36]利用 O₃ 对碳纤维表面进行刻蚀处理,改性后的碳纤维表面的氧元素、含氧极性官能团的相对含量增加,改善了纤维与水间的浸润性;X 射线衍射(XRD)和傅里叶变换红外光谱测试分析表明,适当的 O₃ 处理,未改变碳纤维表面的晶格结构,仍保持石墨微晶结构,但其石墨化程度降低,表面活性增加。

液相氧化法:将一定量的碳纤维放入液相氧化剂(浓硫酸、浓硝酸、混合酸及强氧化剂等)中,在一定条件下实现碳纤维表面的氧化,获得富含氧活性基团的碳纤维,从而提升碳纤维与水、树脂的界面结合能力。Serp 等^[37]采用质量分数为 70% 的硝酸在 80 °C 下处理碳纤维,发现纤维的表面形态基本保持不变,但表面氧官能团的数量显著增加。刘晓军等^[38]用硝酸在恒温水浴条件下对短切碳纤维进行表面处理,使得纤维表面粗糙度显著增大,形成更多沟槽;此外,研究还发现碳纤维表面 C 元素含量减少了 3.6%,而 O 和 N 元素含量则分别上升了 14.6% 和 4.4%。同样地,易增博等^[39]采用浓硝酸浸泡策略对碳纤维进行氧化处理,处理后的碳纤维表面形成均匀密集的沟壑,粗糙度增加,O/C 比例升高,亲水性提高。

电化学氧化法:在电解池中,导电碳纤维为阳极,阴极可用石墨板、铜板、镍板、白钢板或白金牌,电解质可选无机酸如硝酸、硫酸、磷酸及其盐类,电解时,活性氧会向碳纤维附

近移动,实现其表面部分氧化。许芳等^[40]采用阳极氧化法,详细研究电解液浓度、种类和温度及电流大小等多种因素对碳纤维处理程度的影响,为工业化的实际应用提供参考。姚江薇等^[41]对碳纤维表面进行阳极氧化处理,发现碳纤维与水的接触角降低,表明浸润性增强;然而随着处理后碳纤维放置时间的延长,其亲水性有所降低,表明氧化处理后的碳纤维不易长期存放。

等离子体氧化法:等离子体处理通过放电、高频电磁振荡、冲击波及高能辐射等方式激活惰性气体或含氧气体产生等离子体,从而实现材料的表面改性。Wen 等^[42]用等离子体氮处理碳纤维,发现碳纤维表面被刻蚀并引入了大量的 N—H 官能团,有效增强了碳纤维的表面浸润性。张成等^[43]则采用低温等离子体法对碳纤维表面进行处理,表面极性官能团(羧基、羟基、羰基)含量增加至 17%;滴水试验表明,改性后的碳纤维表面极性增加,与水的润湿性增强,有助于纤维在水中的分散。同样地,程燕婷等^[44]采用低温等离子体技术对碳纤维表面处理后,还发现其表面不仅变得粗糙,而且也增加了一OH 和—C=O 等官能团的含量。

(3)接枝法。

接枝法通过引发反应使碳纤维表面引入带有活性基团的聚合物,从而增强复合材料的界面结合力及亲水性。常用的接枝方法包括辐射、等离子体、紫外光和化学接枝法^[45-46]等。近年来,化学接枝法因其操作简单、反应条件易实现和成本低廉而成为研究热点。该方法通过化学反应在纤维表面修饰出活性官能团,并利用这些活性官能团接枝分子链或所需的活性基团,增强碳纤维与水界面润湿性,提高碳纤维在水中的分散性。相比于其他接枝方法,化学接枝法对碳纤维表面的损伤更低,保持碳纤维本体性能不受影响,尤其是树枝状大分子的表面接枝可以有效增强碳纤维表面粗糙度和湿润性,提升碳纤维在水中分散性。Fang 等^[47]通过 Meldrum 酸对含羰基碳纤维进行接枝改性,成功引入羧基官能团;改性后碳纤维表面羧基的相对含量由初始的 1.41% 提升至 7.84%,同时羰基的相对含量由初始的 23.11% 下降到 13.28%,羧基含量的增加可以提升碳纤维的亲水性及在水中的分散性。此外,化学接枝改性还可以调控和优化碳纤维-树脂界面相容性,提升复合材料的剪切强度。树脂浸渍是碳纤维纸制备过程中最为关键的一步,其中改善树脂-纤维间的界面结合力对于提升碳纤维纸的强度及导电性至关重要。赵永华^[48]采用化学接枝改性法,在碳纤维表面分别引入碳纳米管(CNT)和氧化石墨烯后,纤维的单丝层间剪切强度和拉伸强度均得到提升,表明接枝处理可以改善碳纤维力学性能和层间性能,为优化树脂-碳纤维间的界面结合提供参考。

(4)复合处理法。

复合处理法是通过多种方法或手段对碳纤维进行联合处理以获得所需纤维性能的方法。康勇等^[49]以硝酸-钛酸酯对碳纤维进行复合处理,硝酸氧化可以使纤维表面生成酚羟基、羧基等官能团,增强纤维的极性和水中分散性;同时,钛

聚酯可以与上述活性基团发生反应,改善非极性基体的浸润性,增强碳纤维与非极性树脂间的界面结合力。贺福等^[50]通过气-液双效法对碳纤维表面进行活化处理,制备得到的复合材料层间剪切强度明显得到改善。Han等^[51]采用偶联剂和等离子体处理相结合的方法对碳纤维进行改性,发现相比于单一等离子处理,这种复合处理改性能将碳纤维的剪切强度提高19%。目前,碳纤维的复合处理主要集中在增强碳纤维与树脂结合强度,进而改善碳纤维纸强度方面,但该方法很少用于碳纤维分散性的改善。

2.2.2 分散剂的加入

分散剂浓度对碳纤维的均匀分散至关重要,过高浓度会增加溶液黏度,降低液体流动性和脱水效率,进而显著影响碳纤维纸的均匀度和平整性。分散剂浓度(质量分数)应控制在适宜范围内^[2,52],浓度过高会导致脱水效率降低,限制批量化生产的可行性。王闯等^[52]探究了纤维素种类和浓度对短切碳纤维分散性的影响规律,发现在一定温度和相同的分散剂浓度下,羟乙基纤维素的分散效果最优,其次是羧甲基纤维素钠和甲基纤维素,最佳分散剂浓度(质量分数)位于1.56%~1.77%范围内。此外,研究还发现,纤维素溶液黏度随温度升高而降低。王虹等^[20]探索了聚氧化乙烯、羧甲基纤维素、阴离子聚丙烯酰胺和聚氨酯4种分散剂对短切碳纤维在水中分散性的影响,发现相较于单一分散剂,混合分散剂(阴离子聚丙烯酰胺/聚氨酯)对短切碳纤维在水中的分散效果更好,分散速度最快。李东洁等^[9]也进一步证实了上述结论,此外,研究还表明在固定分散剂浓度时,不同分散剂的混合及其比例对碳纤维的分散效果有显著影响,当聚丙烯酰胺/聚环氧乙烷的质量比为1/1时,碳纤维的分散效果最佳。华飞果等^[53]探究不同分散剂的质量比及用量对短切碳纤维分散性能的影响,发现当分散剂质量分数为0.005 9%、聚丙烯酰胺/聚环氧乙烷质量比为1/3时,碳纤维悬浮液分散等级可以达到1级,分散效果达到最佳。综上,分散剂的浓度、种类以及复配比例对短切碳纤维的分散性极为关键,目前,混合使用几种分散剂是提升碳纤维分散性能的有效策略。

3 短切碳纤维成纸的优化方法

由于碳纤维表面呈化学惰性,难以在水中形成氢键,结合强度低,不利于后续抄纸。因此,通常采用混合植物纤维或热黏结纤维、添加黏结剂及表面改性处理来增强碳纤维纸的性能。

3.1 与植物纤维或热黏结纤维配抄

与碳纤维混合时,由于植物纤维表面丰富的羟基,利用氢键作用能形成稳定的交联网状结构。基于此,张旻昊等^[54]研究发现,亚麻纤维、黏胶纤维、ES纤维作为增强纤维与碳纤维复合后能提升碳纤维纸的强度,其中亚麻纤维的效果最佳;当加入的亚麻纤维的质量分数为20%时,碳纤维纸的拉伸强度提高10%至20.4 MPa,电阻率降低7%至34.2 mΩ·cm,同时孔隙率下降10%至56.4%。王虹等^[55]开发了一种PEMFC用多孔碳纤维纸的制备方法,将质量分数为20%~

70%的短切碳纤维和质量分数为30%~80%的热黏结纤维(聚丙烯腈纤维、聚酰亚胺纤维和沥青纤维)配抄,配抄纤维为具有黏结性的可碳化的纤维,不须额外浸渍酚醛树脂,所制备的多孔碳纤维纸强度高,电阻率低(13.0 mΩ·cm)。杨永岗等^[56]将质量分数为85%~98.5%的短切碳纤维和1%~10%的纤维素浆(木浆、棉浆和麻浆)进行混合配抄,得到的碳纤维纸强度为0.6~2.0 N/10 mm、电阻率为50~2 mΩ·cm,此方法有效提高碳纤维纸的残炭率,降低碳纤维纸电阻率,提升强度。

3.2 加入黏结剂

常用的黏结剂有聚乙烯醇(PVAL)、羧甲基纤维素(CMC)、阳离子淀粉、环氧树脂、酚醛树脂等。在抄纸过程中,将一定量的PVAL加入到分散剂溶液中或将碳纤维原纸浸渍其溶液中,经后续干燥,使碳纤维之间彼此黏结固定,提高纤维间结合性能。通常浸渍PVAL的附着量为20%,PVAL被称为第一黏结剂,是制备结合性能强的碳纤维原纸的关键材料^[57]。由于黏结剂热力学不稳定,经高温碳化后会大量挥发,因此在后续过程中还需要浸渍热固性酚醛树脂/环氧树脂。酚醛树脂经固化和碳化后,残炭率高(50%~70%),强度大,体积电导率高,是目前使用最多的黏结剂,被称为第二黏结剂。虽然热固性酚醛树脂经碳化石墨化后在碳纤维内部形成连接碳,提高碳纤维纸强度和导电性,但是传统酚醛树脂或线性酚醛树脂在碳化后仍存在脆性大、强度不足和残炭率低以及与碳纤维相容性差等问题,不利于高性能碳纤维纸的制备。因此,需要对酚醛树脂进行掺杂和改性以增强树脂的残炭率,抑制碳纤维纸内部的树脂碳由于收缩产生的裂痕,提高树脂碳-碳纤维间的结合性,从而改善碳纤维纸的力学性能和导电性等。

桑明珠^[26]在酚醛树脂中加入腰果酚和石墨烯,当加入的腰果酚和石墨烯的质量分数分别为20%和5%时,经改性制得的碳纤维纸拉伸强度为38.17 MPa,提高了26.68%;同时,该碳纤维纸的体积电阻率降至18.46 mΩ·cm,孔隙率为67.46%。由于酚醛树脂与碳纤维纸坯体(碳纤维)间相容性差,难以均匀地分散在碳纤维表面,碳化石墨化后的树脂碳难以形成导电网络结构和稳定的相界面。基于此,周书助等^[58]采用聚乙烯醇缩丁醛(PVB)改性酚醛树脂,利用化学键作用强化碳纤维与基体碳的界面结合,经改性得到的碳纤维纸密度降低,弯曲强度从36.75 MPa增至52.28 MPa,拉伸强度从18.78 MPa增至30.25 MPa,电阻率也从12.63 mΩ·cm降至9.97 mΩ·cm。吕金艳等^[14]以酚醛树脂和中间相沥青为黏合剂,发现中间相沥青粒子在提高碳纤维纸导电性和强度的同时,也不会显著降低孔隙率;当中间相沥青含量为15%时,碳纤维纸厚度为0.23 mm,密度为0.58 g/cm³,孔隙率为71%,透气性为284 Pa (600 mL/min),电阻率为12.5 mΩ·cm,拉伸强度为21 MPa,满足PEMFC扩散层使用要求。张国亮^[59]发现同等条件下浸渍聚酰亚胺树脂后的碳纤维纸性能优于酚醛树脂,在20%的聚酰亚胺树脂浓度下,碳纤维纸性

能达到最佳,其抗张指数为 $20.8\text{ N}\cdot\text{m/g}$,孔隙率为50.3%。聚酰亚胺树脂的开发应用,也为碳纤维纸第二黏结剂提供了一种选择,为制备高性能碳纤维纸奠定基础。此外,为解决纯酚醛树脂固化物脆性大、强度低等问题,酚醛树脂增韧改性提高力学性能依然是国内外学者研究的热点。目前,根据增韧剂是否与酚醛树脂发生化学反应,酚醛树脂增韧方法可分为化学反应型和物理共混型增韧两种^[60]。其中化学反应型增韧主要包括腰果酚、聚氨酯预聚体、丁腈橡胶、聚乙烯醇缩醛、端羟基液体聚丁二烯、聚醚多元醇、聚乙二醇、反应型有机硅、离子液体、环氧树脂、生物质油和其他反应型增韧等12种增韧方法^[60-64];不同于化学反应型增韧,物理增韧主要是以共混的方式加入非反应型增韧剂,利用自身长链的柔韧性及微粒子尺寸效应阻止酚醛树脂固化物中裂纹扩展、减小应力,主要包括无机纳米粒子、CNT及石墨烯、非反应型橡胶和热塑性树脂增韧4种增韧方法^[65-69]。

3.3 表面处理

碳纤维在未处理前,其化学活性低、惰性大,难以与黏结剂充分结合。因此通过表面处理能提升碳纤维与黏结剂的浸润性和黏结力。传统碳纤维表面改性主要通过引入亲水基团提升碳纤维在水介质中的分散性,但这种做法往往忽略了碳纤维与树脂结合力的重要性。碳纤维纸不仅要求其原料碳纤维表面具有亲水性基团,还要求碳纤维表面具有亲油性基团满足与树脂的相容性,提升结合力。基于此,胡蓉蓉等^[70]通过液相氧化对碳纤维进行处理,在碳纤维表面形成亲水基团—OH和—COOH,在保留一部分亲水基团—OH的同时,利用酯化反应将—COOH基团转化为亲油的烷基链,实现碳纤维的两亲性,有利于碳纤维与树脂的黏结,提高碳纤维纸的强度和电子传输能力。改性后得到的碳纤维纸电阻率降低了31.4%,达到 $10.5\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$,抗张强度为21.1 MPa。同样地,梁云等^[71]以硅烷偶联剂对碳纤维进行改性,偶联剂的水解作用使其一端形成硅羟基,提升了碳纤维的亲水性和润湿性,另一端的不饱和乙烯基在固化时与树脂发生反应,增强了碳纤维与树脂的界面结合力。经偶联剂改性处理的碳纤维纸性能得到提升,当偶联剂质量分数为2%时,制得的碳纤维纸的性能最佳,抗张强度为80.07 N/m,孔隙率为83%,透气度为 $27.28\text{ ft}^3/\text{min}$ 。此外,从扫描电子显微镜看出碳纤维与树脂间界面结合均匀,无明显开裂现象,且孔隙均匀。因此,碳纤维的表面处理是改善碳纤维与树脂界面结合性的重要方法,在树脂和碳纤维间高效黏结方面起着决定性作用^[72-73]。

4 碳纤维纸的疏水改性及微孔层处理

在PEMFC运行过程中,GDL起到将气体燃料传输至CL并使催化层液态水排出至流场的关键物质传输功能,故碳纤维纸在高导电性、良好支撑强度的基础上,需具备适宜的孔径分布和亲/疏水平衡性,防止出现因CL液态水积聚孔隙、阻隔燃料传输而导致的电池“水淹”现象。湿法成型制备的碳纤维纸平均孔径相对较大且分布较窄,如Toray销售的

TGP-H-060碳纤维纸中约90%孔径大于 $20\text{ }\mu\text{m}$ ^[74],若直接用于GDL,“水淹”现象经常发生且电池性能不佳。本节从碳纤维纸自身疏水改性及表面构建微孔层两个层面综述GDL疏水改性及微孔层处理的相关研究情况。

4.1 碳纤维纸基底层的疏水改性

4.1.1 聚四氟乙烯(PTFE)物理浸渍改性

PTFE碳链被氟原子所包围,化学性质稳定,且具有优异的疏水性能,已成为提升碳纤维纸疏水性的常用材料,其含量及分布是影响碳纤维纸疏水、透气、导电的关键因素之一。Park等^[75]研究表明PTFE含量增加有利于碳纤维纸疏水性的改善,但其颗粒会堵塞碳纤维纸中原有孔隙。Prasanna等^[76]优化实验方案,发现PTFE质量分数为20%时GDL中 O_2 扩散与液态水的排出得到同步改善,从而降低了CL的电荷传递阻抗。基于计算模拟研究,Wang等^[77]采用格子玻尔兹曼法模拟PTFE含量和分布对GDL中液态水传输行为的影响,发现PTFE质量分数为10%时可获得43.42%最大有效孔隙率,设计的PTFE含量沿GDL厚度方向梯度变化时能缩短液态水稳态时间和排出时间。Zhang等^[78]同样通过模型建立阐明了在垂直碳纤维纸方向上PTFE的均匀分布能够提高碳纤维纸的导电、导热性能。然而在实验制备过程中,PTFE乳液简单浸渍并不能实现其含量的均匀分布,含量通常在碳纤维纸贯穿平面的中间处最低而导致PEMFC存在局部“水淹”现象^[79]。通过多段浸渍处理^[80]或真空浸渍^[81]则可以有效控制PTFE在碳纤维纸表面及内部的均匀分布,进而改善GDL在PEMFC中的水管理能力。

4.1.2 化学接枝改性

相较PTFE的物理浸渍改性,化学接枝改性则拓宽了碳纤维纸疏水改性途径,提供了更多原材料的可选择性。Wang等^[82]采用水热合成法将纳米二氧化硅接枝在碳纤维纸的纤维表面。这种方法具有以下作用:一是纤维表面修饰的纳米颗粒未占据碳纤维纸原有孔隙结构,保障水传输通道;二是纤维表面粗糙度增加,促进液态水的快速排出。除了二氧化硅类无机疏水材料,全氟化有机物也被用于化学接枝改性,因碳纤维表面以 sp^2 杂化碳原子为主,缺乏活性官能团,常先以强氧化剂刻蚀、等离子体等处理,然后再进行全氟化有机物的化学接枝改性。例如,陈庆等^[83]将碳纤维纸先后浸渍于浓硝酸、*N,N*-二甲基甲酰胺和全氟丁酸中,通过酰胺缩合反应得到一种氟代烷基化学接枝改性碳纤维纸;Chevalier等^[84]采用等离子体技术在纤维表面产生—OH,—COOH等反应性官能团,再进一步通过气相沉积法使三氯(1H, 1H, 2H-全氟辛基)硅烷与活性基团化学接枝,使得碳纤维纸表面形成氟硅烷疏水层,降低GDL中液态水饱和度;Xiao等^[85]采用液相合成的方法,以1H, 1H, 2H, 2H-全氟十二烷基三甲氧基硅烷为原料,基于化学接枝实现了碳纤维纸表面超均匀疏水改性,由该GDL组装的电池的峰值功率密度提高了46%,在 1 A/cm^2 下,欧姆电阻和质量传输电阻分别降低了15%和52%,同时,模拟结果证实均匀的疏水特性可以消除GDL亲

水位点,防止“水淹”,大幅降低气流阻力。

4.2 碳纤维纸微孔层(MPL)的处理

MPL是一种负载于碳纤维纸表面、桥接CL与碳纤维纸的媒介,在改善GDL水管理、亲/疏水平衡、耐久性(减轻碳腐蚀)的基础上,还能有效增强GDL与CL的导电/热传导性能,因此,MPL组成、制备与结构设计成为GDL性能优化的另一关键点。

4.2.1 MPL常用材料及制备方法

普通MPL主要由导电碳材料(碳黑、石墨粉、石墨烯、CNT等)和疏水性聚合物黏结剂(PTFE、氟化乙烯丙烯^[86]、聚偏二氟乙烯、全氟聚醚等)均匀混合后,通过刮涂、喷涂、辊压、热压或丝网印刷等方式负载到碳纤维纸上。

Passalacqua等^[87]研究了炭黑及石墨种类对MPL性能影响,发现SAB型炭黑由于具有孔体积大、平均孔径小等优点,使相应MPL组装的PEMFC在70℃氢/空气条件下表现出360 mW/cm²的功率密度。Wang等^[88]则提出复合炭黑(乙炔黑,黑珍珠2000炭黑)方案,其MPL组装的PEMFC峰值电流密度可达910 mW/cm²。相比于传统的导电碳材料,CNT独特的类石墨结构也被用来制备MPL。Du等^[89]采用微波等离子体增强化学气相沉积法,钴辅助催化原位生长CNT在GDL基底层,构筑MPL(Pt/MPL-CNT),且无须加入PTFE,有效避免PTFE对基底层孔结构和导电性的影响,与炭黑-PTFE涂覆的MPL相比,Pt/MPL-CNT拥有更低的电子转移壁垒(0.26 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, 20 kHz)、更大的电化学表面积(141.5 cm²)和更高的功率密度(902 mW/cm²)。

不同MPL制备方法也对其表面形貌及电化学性能有影响。采用喷涂工艺时,MPL浆液以小液滴的形式从喷枪喷出,在空气中滞留一段时间后落至碳纤维纸,此时浆液表面状态相对干燥;在刮涂工艺中,浆液兼顾液体流动性与固体可塑性,刮涂在碳纤维纸表面的浆液能依靠自身重力渗入碳纤维纸表面孔隙,使整个碳纤维纸表面平整度提升。因此,刮涂法制得的MPL表面平整度优于喷涂法制得的MPL,更加有利于MPL导电性和传质性能的提升。

4.2.2 MPL的作用机制

MPL对水气传输的改善主要有两方面:一方面,疏水性孔的孔径越大,对液态水的排出性越好,而致密的微孔结构则以气体传质为主;另一方面,加载MPL能调控GDL中液态水突破点数量与饱和度,避免CL/GDL接触界面水积聚现象,O₂可通畅地从GDL运动至CL参与电化学反应,保障PEMFC平稳放电。Gostick等^[90]通过实验验证了MPL能够促进产物水排出,精确测量了加载MPL前后GDL样品毛细管压力曲线上突破点的毛细压力和水饱和度,加载MPL样品可将突破点水的饱和度从典型的27%调控至不足3%。分析表明,未加载MPL的GDL内部水路彼此相连,导致其与CL界面存在大量液态水突破点;相反地,加载MPL的GDL内部水路不易互连,液态水被动通过MPL的大孔(裂纹、缺陷等)位置进入GDL,即MPL在限制突破路径数量(降低液

态水饱和度)时,同时稳定水传递孔隙。Nishiyama等^[91]提出MPL对水传输有双重作用:在较低相对湿度下,可将水保留在膜电极中,起到膜润湿作用;在较高相对湿度下,可调控水进入亲水孔隙中,为气体传输提供稳定通道。Thomas等^[92]研发出一种新型实验装置,该装置可同时测量电池的电极温度和热量,其中MPL充当了附加热阻角色,导致电极温度升高,促使液态水蒸发以蒸气形式扩散排出,从而减少水的溢流。除此之外,MPL还可以防止CL催化剂颗粒渗透到GDL中而造成的催化剂浪费^[93]。

4.2.3 MPL的结构设计

当前,PEMFC中的GDL由碳纤维纸基底层和MPL组成,碳纤维纸中以单一的大孔居多,而MPL则以微孔均匀分布为特点。两者复合时,由于孔径的差异使得接触界面产生较大的孔径突变,极易形成界面间空位,阻碍水分传输。基于此,研究人员对MPL进行梯度孔径设计,可以优化液态水的传输效率。

Duan等^[94]利用造孔剂开发了3层孔结构的MPL,其中孔径和孔隙率逐渐从CL/MPL界面处到MPL/GDL界面处增加,与孔径单一的MPL相比,3层MPL可以提供额外的驱动力,提高除水能力以获得更好的电池性能。在此基础上,Zhan等^[95]对比分析带有均匀和梯度化孔径的两种MPL对GDL中气液传输的影响规律,进一步证实带有梯度化孔径的GDL更加利于气液传输。基于计算模拟,Chen等^[96]通过构建梯度结构的两相流模型,验证了梯度化孔结构可以改善GDL中的物质传输,电池性能随孔隙率梯度变化的增大而提升。由于CL和MPL间的疏水性及微观结构的界面差异,容易导致液态水在它们之间的空位中积累,从而抑制气体的传输,降低极限电流密度。因此,通常对MPL中的孔结构进行过渡设计,研究人员通过激光穿孔^[97-98]、电火花加工^[99]、手工微钻^[99]、引入造孔剂^[100]等手段在MPL中构造人工修饰的大孔隙水路,从而增强GDL中的气体传输和液态水排出,改善PEMFC性能。

为了加速MPL中的水-气输送,MPL的表面润湿性设计也是目前研究热点。Kang等^[101]通过改进宏观两相燃料电池模型证实了适当保持MPL的润湿性有助于GDL保湿能力,增强PEMFC的性能。Kitahara等^[102]开发了一种新的亲/疏水双层MPL,旨在阴极无加湿条件下提高PEMFC的性能,发现当亲水层MPL的厚度小于<5 μm 时,液态水的排出和气体的运输效率最佳。Chun等^[103]进一步深入分析了不同MPL对电池性能的影响,在含有单一疏水层、亚疏水层/疏水层和疏水层/亚疏水层的3种MPL中,发现由含有亚疏水层MPL组成的电池性能最优,能在干燥环境下保持质子交换膜的湿润性,进一步表明通过双层MPL可以优化GDL的润湿性,改善水管理,提升电池性能。

5 碳纤维纸工艺优化及性能改善

原材料、辅助材料、制备工艺及掺杂改性等都会影响碳纤维纸的性能,因而需要从这几个方面进行深入研究,以优

化碳纤维纸的制备工艺,进一步改善碳纤维纸的性能,现分别论述国外和国内在碳纤维纸工艺优化及性能改善方面的研究情况。

5.1 国外研究情况

5.1.1 原材料

原料的选择和处理是决定碳纤维纸性能的关键因素。起初,滨田光夫等^[104]以高比表面积(1.05)碳纤维为原料,利用连续抄纸法(湿法)获得分散均匀的柔性碳纤维纸,并提出了一种连续化生产柔性碳纤维纸的方法。随后,Maheshwari等^[22]研究发现,碳纤维长度的增加会造成纤维分散的不均匀性,孔径分布难以控制。但是,纤维长度增加会显著增强材料的强度,Nugroho等^[105]利用响应面法(RSM)和方差分析(ANOVA)也证实了这一观点。Kim等^[106]通过对碳纤维氧化处理及分散剂浓度合理的调配,可以有效改善碳纤维分散性,得到的碳纤维纸具有较高的孔隙率和力学性能,性能优于日本东丽碳纤维纸。在一定的范围内,随着碳纤维长度的增加,碳纤维纸导电性增加,但过长的纤维在分散过程中易打结缠绕,造成纸张不均匀,影响碳纤维纸的各项性能。综上,原材料的选择对碳纤维纸性能起着关键作用。

5.1.2 辅助材料

在制备碳纤维纸的过程中添加一些特定的辅助材料也可以提升碳纤维纸性能。例如,White^[107]利用杂多酸氧化的吡咯单体聚合制备得到导电聚合物涂覆的碳纤维纸,该方法降低了碳纤维纸的电阻率;类似地,Celebi等^[108]以镍为催化剂、乙烯为碳源,通过高温煅烧,在碳纤维纸表面均匀生长碳纳米纤维,选择性地在碳纤维纸的某个面上均匀生长,当用于PEMFC时,可以有利于质子的快速传输;同时镍可以提升石墨化碳的比例,降低碳纤维纸电阻率。在碳纤维纸的制备过程中通过添加高导电碳材料,也可以提升碳纤维纸的导电性。Ghobadi等^[109]利用湿法成型及相变工艺制备得到了石墨烯/纤维素/碳纤维复合纸,其电导率得到了显著提升,在相对湿度为50%的情况下,功率密度可达911 mW/cm²。Heo等^[110]以高导电性沥青基碳纤维为原料,通过调节科琴黑的添加量和碳化温度,利用碳化过程中沥青基碳纤维的结构演变及表面的蚀刻效应,获得了一种高导电性和高孔隙率的碳纤维纸,其性能满足GDL的需要。Kaushal等^[111]将一定量的天然石墨添加至酚醛树脂中,通过控制天然石墨的添加量,有效降低碳纤维纸的电阻率,使电阻率从6.7 mΩ·cm降低至5.0 mΩ·cm;天然石墨的均匀分散在一定程度上能产生大量的大孔,将碳纤维纸的弯曲模量从4 GPa提高到12 GPa,且不会影响GDL所需的孔隙率。Peinecke等^[112]和Wilde等^[113]为了增强碳纤维纸的导电性,在浸渍树脂的过程中也加入少量的导电炭黑,使得碳纤维纸具有良好的导电性、透气性,以适应商业需求。

5.1.3 树脂浸渍-热压固化

树脂浸渍固化也是碳纤维纸制备过程中的关键一步。Mathur等^[114]通过短切碳纤维湿法造纸和树脂固化等手段制

备了一种PEMFC的碳纤维纸电极,研究了树脂浸渍、固化工艺对碳纤维纸性能的影响规律,得到的碳纤维纸具有高孔隙度、高渗透性、高强度、低电阻率等特点。Thébault等^[115]进一步详细分析了树脂浸渍干燥过程之间的相互作用及对纸张性能的影响,证实了树脂浸渍、干燥固化对成纸性能的重要性。除此以外,固化压力也对碳纤维纸性能有着直接或间接的影响。Escribano等^[116]详细研究了固化阶段施加压力大小对碳纤维纸力学性能及电阻率的影响规律;压力增加,纤维和树脂间结合更加紧密,导电性增强;但过大的压力会使组装的PEMFC在压缩的过程中易损坏,降低其耐久性能。

5.1.4 石墨化温度

对于碳纤维纸而言,石墨化温度是决定碳纤维纸导电性、孔隙率及机械稳定性的最主要因素。为此,Mathur等^[117]通过研究热处理温度对碳纤维纸性能的影响,发现热处理温度达到2 500 °C时,电阻率从15 mΩ·cm降至约3 mΩ·cm;组装的燃料电池功率密度达到了556 mW/cm²,接近日本东丽商用碳纤维纸组装的电池性能,证明石墨化过程对碳纤维纸性能的重要性。

5.2 国内研究情况

5.2.1 原材料

起初,国内研究者以短切碳纤维为原料(0.5~5.0 mm),利用湿法成型技术获得碳纤维纸,其原纸中碳纤维的质量分数为96%~99%^[118-119]。胡志军等^[120]利用液相氧化-偶联反应对短切碳纤维进行改性处理,氧化处理后的纤维表面经刻蚀形成部分含氧官能团,在偶联剂的作用下,使得纤维间的静电斥力增加,显著提高了碳纤维的分散能力。另外,如果短切碳纤维表面处理不当,则分散性会大幅度降低,难以获得分散均匀的碳纤维原纸,因此开发和研究高分散性的国产短切碳纤维至关重要(包括水性上浆剂及高强高模碳纤维)。

5.2.2 辅助材料

导电性是影响质子交换膜燃料电池性能最重要的一个因素,王彪课题组利用传统湿法成型技术系统研究了热压成型、碳化、石墨化及CNT改性对碳纤维纸性能和结构的影响,通过气相沉积策略,在碳纤维纸表面原位生长CNT/碳纳米纤维,获得了一种低电阻率、高孔隙率和疏水性优良的改性碳纤维纸;在此基础上,他们通过实验研究,提出了一种碳纤维复合导电纸的制备方法,系统研究热熔纤维对碳纤维复合导电纸导电性、结构和力学性能的影响规律,同时也证明了碳纤维复合导电纸在电热转换方面的应用前景^[121-123]。周兆云等^[124-125]对碳纤维纸成型工艺进行了系统研究,选用聚丙烯腈碳纤维为主要原料,加入少量的CNT为导电剂,通过工艺优化制备碳纤维纸,系统研究不同实验条件对碳纤维纸成品性能的影响规律,后续通过疏水处理得到的碳纤维纸性能指标接近商用碳纤维纸,其主要性能如下:厚度0.3 mm,密度0.4~0.5 g/cm³,孔隙率75%~90%,平均孔径20~30 μm,电阻率8~15 mΩ·cm,接触角120~130°。桑明珠等^[26,126]通过添加CNT和石墨烯等手段对碳纤维纸导电性进行提升,研

究发现,将CNT和石墨烯复合对碳纤维纸进行表面改性,获得的导电性能远优于两者单独加入,利用两种材料的表面官能团的优势互补,显著提升了基体和纤维间的结合,使得电阻率降低了43.1%。李宏斌等^[127]利用改进Hummer法将制得的氧化石墨烯与酚醛树脂直接共混对碳纤维坯体浸渍固化,热处理获得改性碳纤维纸,利用还原氧化石墨烯的高导电特性,使改性后的碳纤维纸电阻率降为 $2.42\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$,当单电池测试电压为 0.6 V 时,由该碳纤维纸形成的PEMFC输出的电流密度高达 $1\,450\text{ mA}/\text{cm}^2$ 。相关研究也证实了导电炭黑的添加可同样制得透气性、孔隙率和导电性接近商业水平的碳纤维纸^[12,120]。纤维共混也是一种改善碳纤维纸性能的一种策略,基于此,王亚丽等^[128]利用纤维混抄策略,以导电性高的中间相沥青基碳纤维与聚丙烯腈基碳纤维为原料,通过调控两者之间的加入量制备碳纤维纸,当加入的中间相沥青基碳纤维质量分数为30%时,碳纤维纸的电阻率降低至 $4.37\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$,导电性满足商用要求。

5.2.3 硼掺杂改性

碳纤维纸通常要经过高温石墨化,但温度越高,碳纤维纸强度越低,脆性增加,同时增加生产成本。鉴于此,方滔^[129]利用硼-碳间形成取代固溶体的特性,在高温石墨化过程中引入适量的硼元素,使碳纤维纸的石墨化温度从 $2\,400\text{ }^\circ\text{C}$ 降低至 $2\,100\text{ }^\circ\text{C}$,不仅保证了导电性和拉伸强度的提升,还实现了低耗能,满足实际工业化生产。Chen等^[130]通过在碳纤维纸制备过程引入高含量的硼,使碳纤维纸的平面电导率达到 $4.8\times 10^4\text{ S}/\text{m}(2\,100\text{ }^\circ\text{C})$,在此石墨化温度下是未掺杂硼碳纤维纸的4倍,甚至是未掺杂硼碳纤维纸($2\,700\text{ }^\circ\text{C}$)的2倍,可以看出,硼掺杂可以降低碳纤维纸石墨化温度,不仅能获得高导电的碳纤维纸,同时较低的石墨化温度也能保证碳纤维纸的拉伸强度;此外,Chen等^[131]还详细研究每个碳化、石墨化温度点对掺杂硼碳纤维纸及未掺杂硼碳纤维纸性能的影响规律,表明在中等石墨化温度下制备得到的碳纤维纸性能媲美于日本东丽碳纤维纸。同样地,Shao等^[132]采用硼掺杂的策略对碳纤维纸进行改性,当掺杂硼的含量为2%、石墨化温度为 $2\,200\text{ }^\circ\text{C}$ 时,碳纤维纸电阻率为 $5.37\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$;相较于树脂碳石墨化程度,聚丙烯腈基碳纤维石墨化具有滞后性,使得硼掺杂碳纤维纸不易过度降低石墨化温度,而以降低 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 最佳。一般来说,碳纤维纸强度和石墨化温度成反比,所以硼掺杂不仅可以降低石墨化温度实现低耗能,还能在一定程度上增加碳纤维纸的拉伸强度。

6 结语与展望

PEMFC因其高效的能源转换效率和环境友好性而成为研究的热点。碳纤维纸作为PEMFC中GDL的关键部件,不仅作为电流的传输介质,还承担着传热、传质、水管理以及为膜电极提供结构支撑的关键角色。与发达国家相比,国产碳纤维在质量上仍有较大差距,在一定程度上限制了国产高性能PEMFC用碳纤维纸的自主研发能力,尤其是在实现短切碳纤维在水中均匀分散和保持分散体系稳定性方面,仍面临

重大挑战。未来几年,开发国产高端碳纤维及新型的水性上浆剂和助剂,结合纤维改性和分散技术创新,优化工艺条件,仍是未来碳纤维纸批量化制备技术的关键。另外,根据相关文献的报道,目前国内外关于碳纤维纸的研究主要侧重于单一性能的提升,往往过程复杂,很难兼顾碳纤维纸各个性能的提升,且很难实现工业化生产。若要同时改善碳纤维纸的综合性能,不仅需要碳纤维纸制备过程中结构-性能间的关系进行深入研究,还要分析碳化过程中碳纤维-树脂体系向碳纤维-树脂碳转变过程中的界面结合机制及纤维排布网络结构、微观结构与导电性间的关联。因此,只有明确这些基本的科学问题与最终产品性能之间的关系,才能制备得到高性能碳纤维纸。

参考文献

- [1] 张全斌,等.经济界,2021(5):19-25.
ZHANG Quanbin, et al. Economic Affairs, 2021(5):19-25.
- [2] 高子腾.电子技术,2021,50(12):236-237.
GAO Ziteng. Electronic Technology, 2021, 50(12):236-237.
- [3] 王薛超,等.科技中国,2019(5):6-8.
WANG Xuechao, et al. Scitech in China, 2019(5):6-8.
- [4] OZDEN A, et al. Progress in Energy and Combustion Science, 2019, 74:50-102.
- [5] 杨博龙,等.化工进展,2021,40(9):4 882-4 893.
YANG Bolong, et al. Chemical Industry and Engineering Progress, 2021, 40(9):4 882-4 893.
- [6] 朱俊娥,等.新材料产业,2018(5):20-26.
ZHU Jun-E, et al. Advanced Materials Industry, 2018(5):20-26.
- [7] 张镇,等.电池工业,2019,23(6):305-310.
ZHANG Zhen, et al. Chinese Battery Industry, 2019, 23(6): 305-310.
- [8] 李小娟,等.纺织导报,2016(3):59-60, 62-64.
LI Xiaojuan, et al. China Textile Leader, 2016(3):59-60, 62-64.
- [9] 李东洁,等.造纸装备及材料,2021,50(4):45-49.
LI Dongjie, et al. Papermaking Equipment & Materials, 2021, 50(4):45-49.
- [10] 赵传山,等.碳纤维纸的研究现状及其发展趋势[C]//全国特种纸技术交流会暨特种纸委员会第八届年会论文集.成都:中国造纸学会特种纸专业委员会,2013:38-47.
ZHAO Chuanshan, et al. Brief introduction of carbon fiber paper for fuel cell and the practice of preparation[C]//Proceedings of the National Special Paper Technology Exchange Conference and the 8th Annual Meeting of the Special Paper CommitteeC. Chengdu: Special Paper Professional Committee of China Paper Society, 2013:38-47.
- [11] 陈辉,等.合成纤维工业,2021,44(3):78-83.
CHEN Hui, et al. China Synthetic Fiber Industry, 2021, 44(3): 78-83.
- [12] 尹绍峰.质子交换膜燃料电池用炭纸制备工艺改进研究[D].株洲:湖南工业大学,2017.
YIN Shaofeng. Study on improvement of preparation technology

- of carbon paper for proton exchange membrane fuel cell[D]. Zhuzhou:Hunan University of Technology, 2017.
- [13] 韩文佳. 碳纤维的改性及其在燃料电池用纸中的应用[D]. 济南:山东轻工业学院, 2008.
- HAN Wenjia. Modification of carbon fiber and its application in the paper for fuel cell[D]. Jinan:Shandong Institute of Light Industry, 2008.
- [14] 吕金艳,等. 电源技术, 2006, 30(10):803–805.
- LYU Jinyan, et al. Chinese Journal of Power Sources, 2006, 30(10):803–805.
- [15] 裴浩. 燃料电池气体扩散层用碳纤维纸的研制[D]. 北京:北京化工大学, 2008.
- PEI Hao. The research of carbon fiber paper used for gas diffusion layer in fuel cell[D]. Beijing:Beijing University of Chemical Technology, 2008.
- [16] 杜泽学. 化工进展, 2021, 40(1):6–20.
- DU Zexue. Chemical Industry and Engineering Progress, 2021, 40(1):6–20.
- [17] 吴锦涵,等. 中国造纸, 2020, 39(7):69–75.
- WU Jinhan, et al. China Pulp & Paper, 2020, 39(7):69–75.
- [18] 贾峰峰,等. 材料导报, 2023, 37(8):171–179.
- JIA Fengfeng, et al. Materials Reports, 2023, 37(8):171–179.
- [19] 赵君,等. 中国造纸, 2008, 27(5):15–18.
- ZHAO Jun, et al. China Pulp & Paper, 2008, 27(5):15–18.
- [20] 王虹,等. 高科技纤维与应用, 2010, 35(4):35–38.
- WANG Hong, et al. Hi-Tech Fiber and Application, 2010, 35(4):35–38.
- [21] 孙励志,等. 电源技术, 2010(4):15–18.
- SUN Lizhi, et al. Chinese Journal of Power Sources, 2010(4):15–18.
- [22] MAHESHWARI P H, et al. Fuel Cells, 2014, 14(4):566–573.
- [23] 李灵妍,等. 高科技纤维与应用, 2000, 25(5):26–29.
- LI Lingxi, et al. Hi-Tech Fiber and Application, 2000, 25(5):26–29.
- [24] 刘忠. 造纸湿部化学[M]. 北京:中国轻工业出版社, 2010.
- LIU Zhong. Wet end chemistry of papermaking[M]. Beijing: China Light Industry Press, 2010.
- [25] 隋晓飞. 天津造纸, 2009, 31(3):10–13.
- SUI Xiaofei. Tianjin Paper Making, 2009, 31(3):10–13.
- [26] 桑明珠. 燃料电池用碳纤维纸的制备与性能研究[D]. 无锡:江南大学, 2018.
- SANG Mingzhu. Study on preparation and properties of carbon fiber paper for fuel cell[D]. Wuxi:Jiangnan University, 2018.
- [27] 张龙飞,等. 化工新型材料, 2018, 46(10):161–164, 169.
- ZHANG Longfei, et al. New Chemical Materials, 2018, 46(10):161–164, 169.
- [28] 时艺娟,等. 化工新型材料, 2016, 44(7):10–11, 14.
- SHI Yijuan, et al. New Chemical Materials, 2016, 44(7):10–11, 14.
- [29] 车德会,等. 东北大学学报(自然科学版), 2011, 32(9):1 286–1 290.
- CHE Dehui, et al. Journal of Northeastern University (Natural Science), 2011, 32(9):1 286–1 290.
- [30] 魏蓉,等. 高科技纤维与应用, 2014, 39(3):40–45.
- WEI Rong, et al. Hi-Tech Fiber and Application, 2014, 39(3):40–45.
- [31] 韩文佳,等. CN111945460A[P]. 2020-11-17.
- HAN Wenjia, et al. CN111945460A[P]. 2020-11-17.
- [32] 李静. 混杂纤维增强水泥基复合材料的制备与性能研究[D]. 济南:济南大学, 2017.
- LI Jing. Study on the preparation and properties of hybrid fibers reinforced cement matrix composites[D]. Jinan: University of Jinan, 2017.
- [33] 王大鹏,等. 材料科学与工程学报, 2005, 23(2):266–268.
- WANG Dapeng, et al. Journal of Materials Science & Engineering, 2005, 23(2):266–268.
- [34] 纪纯新,等. CN101036252[P]. 2007-09-12.
- JI Chunxin, et al. CN101036252[P]. 2007-09-12.
- [35] 冀克俭,等. 工程塑料应用, 2003, 31(5):34–36.
- JI Kejian, et al. Engineering Plastics Application, 2003, 31(5):34–36.
- [36] 王影. 臭氧改性碳纤维/氰酸酯复合材料及其电子质子辐照效应[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2015.
- WANG Ying. O₃ modified carbon fiber/cyanate ester composites and electron and proton irradiation effect research[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2015.
- [37] SERP P, et al. Carbon, 1998, 36(12):1 791–1 799.
- [38] 刘晓军,等. 工程塑料应用, 2017, 45(9):47–51.
- LIU Xiaojun, et al. Engineering Plastics Application, 2017, 45(9):47–51.
- [39] 易增博,等. 材料研究学报, 2015, 29(1):67–74.
- YI Zengbo, et al. Chinese Journal of Materials Research, 2015, 29(1):67–74.
- [40] 许芳,等. 高科技纤维与应用, 2011, 36(4):39–41.
- XU Fang, et al. Hi-Tech Fiber & Application, 2011, 36(4):39–41.
- [41] 姚江薇,等. 合成纤维, 2017, 46(1):26–29.
- YAO Jiangwei, et al. Synthetic Fiber in China, 2017, 46(1):26–29.
- [42] WEN H C, et al. Surface and Coatings Technology, 2005, 200(10):3 166–3 169.
- [43] 张成,等. 材料导报, 2018, 32(S1):294–296.
- ZHANG Cheng, et al. Materials Reports, 2018, 32(S1):294–296.
- [44] 程燕婷,等. 纺织学报, 2016, 37(6):22–26.
- CHENG Yanting, et al. Journal of Textile Research, 2016, 37(6):22–26.
- [45] 汪怀远,等. 塑料, 2012, 41(2):5–7.
- WANG Huaiyuan, et al. Plastics, 2012, 41(2):5–7.
- [46] 战奕凯,等. 工程塑料应用, 2019, 47(10):135–139.
- Zhan Yikai, et al. Engineering Plastics Application, 2019, 47(10):135–139.
- [47] FANG C Q, et al. Applied Surface Science, 2015, 356:9–17.
- [48] 赵永华. 碳纤维多尺度增强体的制备及其结构性能研究[D]. 北

- 京:北京化工大学,2015.
- ZHAO Yonghua. The preparation of carbon fiber multi-scale reinforcement[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2015.
- [49] 康勇,等.功能高分子学报,1999,12(4):450–452.
- KANG Yong, et al. Journal of Functional Polymers, 1999, 12(4): 450–452.
- [50] 贺福,等.高科技纤维与应用,2000,25(5):30–33.
- HE Fu, et al. Hi-Tech Fiber & Application, 2000, 25(5):30–33.
- [51] HAN S H, et al. Composites Part B:Engineering, 2014, 60:98–105.
- [52] 王闯,等.精细化工,2007(1):1–4, 26.
- WANG Chuang, et al. Fine Chemicals, 2007(1):1–4, 26.
- [53] 华飞果,等.中国造纸,2019,38(4):41–44.
- HUA Feiguo, et al. China Pulp & Paper, 2019, 38(4):41–44.
- [54] 张旻昊,等.中国造纸,2020,39(7):15–20.
- ZHANG Minhao, et al. China Pulp & Paper, 2020, 39(7):15–20.
- [55] 王虹,等. CN100415987C[P]. 2008-09-03.
- WANG Hong, et al. CN100415987C[P]. 2008-09-03.
- [56] 杨永岗,等. CN1318697C[P]. 2007-05-30.
- YANG Yonggang, et al. CN1318697C[P]. 2007-05-30.
- [57] 黄鸿,等.中华纸业,2014,35(8):6–12.
- HUANG Hong, et al. China Pulp & Paper Industry, 2014, 35(8): 6–12.
- [58] 周书助,等.高科技纤维与应用,2017,42(2):32–36, 49.
- ZHOU Shuzhu, et al. Hi-Tech Fiber and Application, 2017, 42(2): 32–36, 49.
- [59] 张国亮.碳纤维改性及其纸基摩擦材料的制备与性能研究[D]. 无锡:江南大学,2019.
- ZHANG Guoliang. Study on modification of carbon fiber and preparation and properties of paper-based friction materials[D]. Wuxi:Jiangnan University, 2019.
- [60] 许国娟,等.复合材料科学与工程,2021(9):118–128.
- XU Guojuan, et al. Composites Science and Engineering, 2021(9): 118–128.
- [61] 张红颖,等.工程塑料应用,2023,51(6):151–156.
- ZHANG Hongying, et al. Engineering Plastics Application, 2023, 51(6):151–156.
- [62] 朱小兰,等.合成材料老化与应用,2019,48(6):119–122, 127.
- ZHU Xiaolan, et al. Synthetic Materials Aging and Application, 2019, 48(6):119–122, 127.
- [63] TANG K H, et al. ACS Applied Polymer Materials, 2022, 4(11): 8 303–8 314.
- [64] SONG F, et al. Journal of Renewable Materials, 2019, 7(10): 1 011–1 021.
- [65] LI X, et al. RSC Advances, 2015, 5(121):99 907–99 913.
- [66] ZHOU J T, et al. Polymer Composites, 2014, 35(3):581–586.
- [67] HE Y, et al. Advanced Composites and Hybrid Materials, 2021, 4 (2):317–323.
- [68] LOGANATHAN T M, et al. Journal of Polymers and the Environment, 2021, 29(11):3 703–3 720.
- [69] LIU J, et al. Materials, 2019, 13(1). DOI:10.3390/ma13010001.
- [70] 胡蓉蓉,等.中国造纸,2020,39(3):15–21.
- HU Rongrong, et al. China Pulp & Paper, 2020, 39(3):15–21.
- [71] 梁云,等.造纸科学与技术,2010,29(3):56–60.
- LIANG Yun, et al. Paper Science & Technology, 2010, 29(3): 56–60.
- [72] 赵君,等.纸和造纸,2007(5):75–78.
- ZHAO Jun, et al. Paper and Paper Making, 2007(5):75–78.
- [73] 贺福.碳纤维及其应用技术[M].北京:化学工业出版社,2004.
- HE Fu. Carbon fiber and its application technology[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004.
- [74] 徐海峰.质子交换膜燃料电池微孔层制备方法的研究[D]. 大连:中国科学院大连化学物理研究所,2006.
- XU Haifeng. Studies on fabrication of micro-porous layer in PEMMFC[D]. Dalian: Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, 2006.
- [75] PARK G G, et al. Journal of Power Sources, 2004, 131(1): 182–187.
- [76] PRASANNA M, et al. Journal of Power Sources, 2004, 131(1): 147–154.
- [77] WANG Y L, et al. Applied Energy 2022, 320. DOI:10.1016/j.apenergy.2022.119248.
- [78] ZHANG R F, et al. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13 (12):14 207–14 220.
- [79] ROFAIEL A, et al. Journal of Power Sources, 2012, 201: 219–225.
- [80] KUMAR R J F, et al. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37(14):10 830–10 835.
- [81] SONG W, et al. Chinese Journal of Catalysis, 2014, 35(4): 468–473.
- [82] Wang X L, et al. Journal of Power Sources, 2022, 525. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2022.231121.
- [83] 陈庆,等. CN111477884A[P]. 2020-07-31.
- CHEN Qing, et al. CN111477884A[P]. 2020-07-31.
- [84] CHEVALIER S, et al. Journal of Power Sources, 2017, 352: 272–280.
- [85] XIAO Y, et al. ACS Applied Materials & Interfaces, 2023, 15(31): 38 090–38 099.
- [86] LIM C, et al. Electrochimica Acta, 2004, 49(24):4 149–4 156.
- [87] PASSALACQUA E, et al. Journal of Applied Electrochemistry, 2001, 31:449–454.
- [88] WANG X L, et al. Electrochimica Acta, 2006, 51(23): 4 909 – 4 915.
- [89] DU H Y, et al. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(8):2 512– 2 516.
- [90] GOSTICK J T, et al. Electrochemistry Communications, 2009, 11 (3):576–579.
- [91] NISHIYAMA E, et al. Journal of Power Sources, 2011, 196(4): 1 847–1 854.
- [92] THOMAS A, et al. International Journal of Hydrogen Energy,

- 2014, 39(6):2 649–2 658.
- [93] 张健. 直接甲醇燃料电池膜电极的制备及电化学性能研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2008.
- ZHANG Jian. Preparation and electrochemical investigation on membrane electrode assemblies of direct methanol fuel cell[D]. Harbin:Harbin Institute of Technology, 2008.
- [94] DUAN Q, et al. Journal of Power Sources, 2010, 195(24):8 189–8 193.
- [95] ZHAN Z, et al. International Journal of Hydrogen Energy, 2007, 32(17):4 443–4 451.
- [96] CHEN F, et al. International Journal of Hydrogen Energy, 2008, 33(10):2 525–2 529.
- [97] GERTEISEN D, et al. Journal of Power Sources, 2008, 177(2): 348–354.
- [98] LU Z, et al. ECS Transactions, 2013, 58(1):315–324.
- [99] OKUHATAA G, et al. ECS Transactions, 2013, 58(1): 1 047 – 1 057.
- [100] NAGAI Y, et al. Journal of Power Sources, 2019, 435. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2019.226809.
- [101] KANG K, et al. Journal of Power Sources, 2012, 212:93–99.
- [102] KITAHARA T, et al. Journal of Power Sources, 2012, 199:29–36.
- [103] CHUN J H, et al. International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36(14):8 422–8 428.
- [104] 浜田光夫, 等. CN100336972C[P]. 2007-09-12.
- BANGTIAN H F, et al. CN100336972C[P]. 2007-09-12.
- [105] NUGROHO G, et al. Journal of Composites Science, 2022, 6(6). DOI:10.3390/jcs6060160.
- [106] KIM H, et al. Carbon, 2013, 60:429–436.
- [107] WHITE A, et al. Macromolecular Symposia, 2004, 212(1): 275–280.
- [108] CELEBI S, et al. Carbon, 2011, 49(2):501–507.
- [109] GHOBADI S, et al. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, 5(9):8 407–8 415.
- [110] HEO Y J, et al. Composites Part B: Engineering, 2019, 159: 362–368.
- [111] KAUSHAL S, et al. Materials Research Express, 2017, 4(9). DOI:10.1088/2053-1591/aa8517.
- [112] PEINECKE V, et al. US6716551[P]. 2004-04-06.
- [113] WILDE P, et al. US7144476[P]. 2006-12-05.
- [114] MATHUR R B, et al. Journal of Power Sources, 2006, 161(2): 790–798.
- [115] THÉBAULT M, et al. European Journal of Wood and Wood Products, 2017, 75:785–806.
- [116] ESCRIBANO S, et al. Journal of Power Sources, 2006, 156(1): 8–13.
- [117] MATHUR R B, et al. Electrochim Acta, 2007, 52(14): 4 809 – 4 817.
- [118] 王曙中, 等. 中山大学学报(自然科学版), 2003(S1):57–59.
- WANG Shuzhong, et al. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni, 2003(S1):57–59.
- [119] 黄乃科, 等. 高科技纤维与应用, 2002, 27(6):37–40.
- HUANG Naike, et al. Hi-Tech Fiber and Application, 2002, 27(6):37–40.
- [120] 胡志军, 等. 功能材料, 2016, 47(9):9 112–9 116.
- HU Zhijun, et al. Journal of functional materials, 2016, 47(9): 9 112–9 116.
- [121] 王炯. 燃料电池用碳纸的制备和表征[D]. 上海: 东华大学, 2011.
- WANG Jiong. Preparation and characterization of carbon fiber paper for fuel cell[D]. Shanghai:Donghua University, 2011.
- [122] 施云舟. 碳纤维复合导电纸的制备与应用[D]. 上海: 东华大学, 2014.
- SHI Yunzhou. Preparation and application of carbon fiber composite conductive papers[D]. Shanghai:Donghua University, 2014.
- [123] 程旭, 等. 东华大学学报(自然科学版), 2012, 38(2):129–133.
- CHENG Xu, et al. Journal of Donghua University (Natural Science), 2012, 38(2):129–133.
- [124] 周兆云, 等. 化工新型材料, 2007, 35(5):77–79.
- ZHOU Zhaoyun, et al. New Chemical Materials, 2007, 35(5): 77–79.
- [125] 周兆云. 燃料电池气体扩散电极用碳纳米管/碳纤维复合碳纸的制备[D]. 上海: 东华大学, 2008.
- ZHOU Zhaoyun. Preparation of CNT/carbon fiber composite carbon fiber paper for gas diffusion layers in fuel cells[D]. Shanghai:Donghua University, 2008.
- [126] 桑明珠, 等. 中国塑料, 2018, 32(6):124–130.
- SANG Mingzhu, et al. China Plastics, 2018, 32(6):124–130.
- [127] 李宏斌, 等. 粉末冶金材料科学与工程, 2016, 21(6):946–951.
- LI Hongbin, et al. Materials Science and Engineering of Powder, 2016, 21(6):946–951.
- [128] 王亚丽, 等. 中国造纸, 2019, 38(7):21–27.
- WANG Yali, et al. China Pulp & Paper, 2019, 38(7):21–27.
- [129] 方滔. 硼催化石墨化对燃料电池用碳纸结构与性能的影响[D]. 广州: 华南理工大学, 2021.
- FANG Tao. Effect of catalytic graphitization by boron on structure and properties of carbon paper for fuel cell[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2021.
- [130] CHEN L, et al. Advanced Engineering Materials, 2021, 23(10). DOI:10.1002/adem.202100305.
- [131] CHEN L, et al. Catalysis Communications, 2021, 157. DOI: 10.1016/j.catcom.2021.106332.
- [132] SHAO Q S, et al. International Journal of Hydrogen Energy, 2024, 50(Part B):1 279–1 293.