

高性能碳纸的制备及其在燃料电池中的应用

徐骏凯 昌志龙 陈辉 沈志刚 李光

Preparation of high-performance carbon paper and its application in fuel cells

XU Junkai, CHANG Zhilong, CHEN Hui, SHEN Zhigang, LI Guang

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20250704.002>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

面向氢空、无增湿操作条件的高保水性质子交换膜的制备与性能

Preparation and Application Research of Super Absorbent Polymer Membrane for Proton Exchange Membrane Fuel Cells

复合材料学报. 2021, 38(11): 3884–3895 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210302.001>

多孔纳米碳纤维与炭黑复合载体负载Pt对氧还原反应活性和耐久性的影响

Effect of Pt supported on the hybrid of porous carbon nanofibers and carbon black on oxygen reduction reaction activity and durability

复合材料学报. 2025, 42(3): 1459–1467 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240526.001>

高温燃料电池用PTFE增强的PVC-PVP复合高温质子交换膜的制备与性能

Preparation and properties of PVC-PVP composite high temperature proton exchange membranes reinforced with PTFE for high temperature fuel cells

复合材料学报. 2025, 42(3): 1402–1411 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240508.004>

天然粘土矿物材料在质子交换膜中的应用进展

Application progress of natural clays in proton exchange membrane

复合材料学报. 2024, 41(3): 1166–1178 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20231031.003>

单部件燃料电池的研究进展

Research progress for single component fuel cell

复合材料学报. 2025, 42(5): 2430–2441 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240914.002>

聚吡咯/碳纤维纸电热复合材料的制备及性能

Preparation and properties of polypyrrole/carbon fiber paper electrothermal composites

复合材料学报. 2020, 37(6): 1426–1433 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20191021.002>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20250704.002

高性能碳纸的制备及其在燃料电池中的应用



分享本文

徐骏凯¹, 昌志龙^{2,3}, 陈辉², 沈志刚², 李光^{*1}

(1. 东华大学 材料科学与工程学院, 先进纤维材料全国重点实验室, 上海 201620; 2. 中石化(上海)石油化工研究院有限公司, 上海 201424; 3. 北京化工大学 碳纤维及功能高分子教育部重点实验室, 北京 100029)

摘要: 质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 是通过氢气和空气中氧气在两个电极发生氧化还原反应将化学能转化为电能的完全清洁的能源转换装置, 其中气体扩散层 (GDL) 作为 PEMFC 中关键部件对电池性能有至关重要的影响。碳纸凭借其丰富的孔隙结构、优良的导电性和足够的机械强度被广泛用于 GDL 的基底材料。本文采用湿法成型, 通过使用两种长度 (10 mm 和 3 mm) 的短切碳纤维混合抄纸, 制备了高性能碳纸, 研究了两种长度碳纤维不同比例对碳纸性能的影响。结果表明, 10 mm 长度碳纤维加入量为质量分数 30%~50% 时, 碳纸的综合性能优良, 表现出较高的孔隙率、透气性能、导电性与力学强度。由 10 mm 长度碳纤维含量为 30% 的碳纸组装的膜电极在 60% 相对湿度 (RH) 下最大功率密度达到 1 473 mW·cm⁻², 高于商业碳纸 (东丽) 对应膜电极的性能。电化学阻抗谱 (EIS) 结果表明由合适比例两种长度碳纤维制备的碳纸具有更低的传质阻抗。表明基于短碳纤维优良分散性和长碳纤维搭建的高孔隙结构和力学性能能够实现碳纸抄造过程各性能间的平衡, 满足作为 GDL 材料的要求。

关键词: 质子交换膜燃料电池; 膜电极; 气体扩散层; 碳纸; 碳纤维

中图分类号: TB332; TM911.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2026)06-3518-11

Preparation of high-performance carbon paper and its application in fuel cells

XU Junkai¹, CHANG Zhilong^{2,3}, CHEN Hui², SHEN Zhigang², LI Guang^{*1}

(1. State Key Laboratory of Advanced Fiber Materials, College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China; 2. SINOPEC Shanghai Research Institute of Petrochemical Technology Co., Ltd., Shanghai 201424, China; 3. Key Laboratory of Carbon Fiber and Functional Polymers, Ministry of Education, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) is a completely clean energy conversion device that converts chemical energy into electrical energy through redox reaction of hydrogen and oxygen in the air at two electrodes, in which the gas diffusion layer (GDL), as a key component in the PEMFC, has a crucial impact on the cell performance. Carbon paper is widely used as a substrate material for GDL by virtue of its rich pore structure, excellent electrical conductivity and sufficient mechanical strength. In this paper, high-performance carbon paper was prepared by wet molding, by using a mixture of two lengths (10 mm and 3 mm) of short-cut carbon fibers and the effects of different ratios of the two lengths of carbon fibers on the performance of carbon paper were investigated. The results show that the carbon paper with the addition of 10 mm length carbon fiber at mass fraction 30%—50% has excellent overall performance, showing high porosity, air permeability, electrical conductivity and mechanical strength. The membrane electrode assembled by 10 mm length carbon paper with 30% carbon fiber content reaches a maximum power density of 1 473 mW·cm⁻² at 60% relative humidity (RH), which is higher than the performance of the corresponding membrane electrode of commercial carbon paper (Toray). The electrochemical impedance spectroscopy (EIS) results indicate that the carbon paper prepared from the appropriate ratio of two lengths of carbon

收稿日期: 2025-04-27; 修回日期: 2025-05-28; 录用日期: 2025-06-17; 网络首发时间: 2025-07-04 14:39:56

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20250704.002>

通信作者: 李光, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为新型电化学储能材料和技术 E-mail: lig@dhu.edu.cn

引用格式: 徐骏凯, 昌志龙, 陈辉, 等. 高性能碳纸的制备及其在燃料电池中的应用 [J]. 复合材料学报, 2026, 43(6): 3518-3528.

XU Junkai, CHANG Zhilong, CHEN Hui, et al. Preparation of high-performance carbon paper and its application in fuel cells[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2026, 43(6): 3518-3528(in Chinese).

fibers has lower mass transfer impedance. It shows that the excellent dispersion of short carbon fibers and the high pore structure and mechanical properties built by long carbon fibers can achieve a balance between the properties of the carbon paper preparing process and meet the requirements as a gas diffusion layer material.

Keywords: proton exchange membrane fuel cell; membrane electrode; gas diffusion layer; carbon paper; carbon fiber

快速的工业化和城市化发展导致能源消耗增加,全球变暖加剧,给人类生存带来极大挑战,因此开发利用清洁能源显得尤为重要。质子交换膜燃料电池(PEMFC)通过电化学反应把氢气和氧气转换成电能,唯一的副产物是水,被认为是一种完全清洁的能源,而且具有能量转化效率高的优点^[1-3]。

PEMFC的核心部件是膜电极(MEA),由居于中心的质子膜、膜两侧的催化剂层(CL)和最外层的气体扩散层(GDL)组成。GDL承担着电池内部气体输送,水热管理与机械支撑的功能,很大程度上影响着电池的性能与使用寿命^[4]。目前使用的GDL一般包括基底层(MPS)和微孔层(MPL),基底层主要包括碳纸、碳布、无纺布或金属材料等,碳纸因其高导电性、均匀的多孔结构、耐腐蚀性、低成本、良好的机械性能和尺寸稳定性而成为GDL基底层的理想材料^[5]。碳纸一般由短切碳纤维经湿法造纸、树脂浸渍、热压成型、高温碳化等工艺制备而成的由碳纤维和树脂碳共同组成的结构和功能一体化材料^[6-8]。作为粘结剂的树脂一般是酚醛树脂,经过高温热处理后,转化为具有石墨结构的树脂碳,同时,这些树脂碳将碳纤维粘合成稳定均匀的多孔结构,共同形成气体扩散/水排除和电子传输的通道。碳纸的孔隙率、透气性、导电性和机械强度是衡量碳纸性能优劣的主要指标,而这些性能指标在碳纸制备过程中往往是相互制约的。目前,国内使用的商业化的碳纸主要依赖进口,迫切需要开发和研究具有自主知识产权的高性能碳纸产品,满足质子交换膜燃料电池对气体扩散层的要求。

碳纤维在碳纸中的均匀分散对碳纸的性能有至关重要的影响。倪学鹏等^[9]以湿法成型为基础,系统研究了分散剂种类、碳纤维长径比对碳纤维纸的均匀度、孔结构和导电性的影响,结果表明使用聚氧化乙烷(PEO)/羟甲基纤维素(HMC)复配分散剂,避免了消泡剂的使用,有效提升了原纸的匀度和强度。米若榛^[10]在研究中发现当PEO分散液浓度相同时,碳纤维长度越小越有利于形成

均匀的碳纤维分散液,但考虑到碳纸的性能要求,应在满足分散性的情况下尽可能提升碳纤维的长度。李婧怡等^[11]对不同长径比短切碳纤维对混抄碳纸的性能的影响进行了研究,结果表明随着长径比更高的碳纤维含量的增加,混抄碳纸的孔隙率、透气度、拉伸强度均有一定程度提高。陈逸菲等^[12]通过使用2 mm、4 mm和8 mm的碳纤维,混合配比制备了具有3层梯度孔隙的碳纸以及单层碳纸作为对比进行研究,发现3层梯度孔隙碳纸的整体性能比单层碳纸好,当使用6 mm和3 mm碳纤维抄纸,控制两者含量为8:2时,制备的碳纸经2 400℃石墨化后,实现了碳纸结构和性能的最优平衡,其孔隙率高达82.5%,电阻率低至8.1 mΩ·cm。

加入其他碳材料与碳纤维混合也会对碳纸的性能带来一些影响。Fu等^[13]通过使用短碳纤维(CF)和碳纳米管(CNT)的不同沉淀和过滤速率制备了具备不同功能层的碳纸,由其制备的GDL的性能比常规GDL高19%,并且可以通过调节CF的含量来有效控制碳纸的厚度。Ghobadi等^[14]利用纤维素纤维制备了石墨烯/纤维素/碳纤维复合纸,后续再对复合纸进行热处理将纤维素转化为碳以提高其导电性与疏水性,同时改善了碳纸的柔韧性。

综上所述,短切碳纤维的长度是影响碳纸性能的重要因素,本论文采用湿法造纸工艺,重点研究由3 mm与10 mm两种短切碳纤维混合抄造所制备碳纸的性能,考察两者比例对其密度、厚度、孔隙率、透气性、树脂碳含量、力学性能与导电性能的影响。再将自制碳纸组装膜电极后的电池性能进行测试,并与商业碳纸的性能进行比较。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

碳纤维:购于上海石油化工股份有限公司,长度分别为3 mm与10 mm,直径均为7 μm,已经过亲水性上浆剂处理;聚环氧乙烷(PEO):购于佳友精化有限公司,分子量为800 W;酚醛树脂BR6216(PF):购于巩义市铂润耐火材料有限公

司; 聚四氟乙烯 (PTFE) 乳液日本大金 D210C, 导电炭黑 Cabot XC-72, 气体扩散层西格里 28BC, 催化剂涂敷膜 SCCM1291-0.6 12 μm , 碳纸 (东丽 TGP-H-060): 购于苏州晟尔诺科技有限公司。

1.2 碳纸的制备

以 3 mm(CF3) 与 10 mm(CF10) 的短切碳纤维为原料, CF10 的添加量 (质量分数) 分别是 0%、30%、50%、70%、100%, 称取固定质量的碳纤维在 0.2% 的 PEO 水溶液中通过机械疏解与超声处理得到均匀碳纤维分散浆料, 再通过湿法抄纸工艺制备碳纤维纸毡。将碳纤维纸毡在 60 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥, 再将干燥后的碳纤维纸毡在 10% 酚醛树脂乙醇溶液中浸渍 10 min, 然后在 60 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥去除溶剂, 干燥后在 200 $^{\circ}\text{C}$, 10 MPa 条件下热压 80 min, 再以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 1 200 $^{\circ}\text{C}$ 保温 2 h 进行碳化得到碳纸^[15], 将制得的碳纸按 CF10 的质量分数依次命名为 CP1、CP2、CP3、CP4、CP5。

1.3 膜电极的制备

首先将碳纸浸渍在质量分数 2.5% 的 PTFE 乳液中, 干燥, 控制碳纸的 PTFE 负载量为 10%, 再在 350 $^{\circ}\text{C}$ 下烧结 30 min 得到疏水处理后的碳纸。将导电炭黑和 PTFE 按照 4 : 1 的质量比分散在异丙醇中并均质分散均匀得到 MPL 浆料。然后再将浆料喷涂在疏水处理的碳纸上, 喷涂速度为 2 mL/min, 喷涂距离为 5 cm, 热台温度为 90 $^{\circ}\text{C}$, 以获得炭黑负载为 1.5 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的 MPL, 通过在 350 $^{\circ}\text{C}$ 下进一步烧结 30 min 来获得 GDL。阳极和阴极的 GDL 分别为商用 GDL 和自制 GDL。最后按照商用 GDL、CCM 和自制 GDL 依次在测试夹具上叠放, 并锁紧夹具。

1.4 测试与表征

采用日本 Hitachi 公司场发射扫描电子显微镜 (SU8010) 对样品的表面形貌进行分析, 采用 PSDA-30M 微滤膜孔径材料公司 (PSDA-30, 南京高谦功能材料公司) 对碳纸的透气率进行测试, 采用液体浸润法测试碳纸的孔隙率, 将碳纸在真空条件下保持一段时间, 直至液体完全浸润样品的孔结构, 称量样品前后质量变化, 通过下式计算得到孔隙率:

$$P = \frac{m_2 - m_1}{\rho v} \quad (1)$$

其中, P 、 m_1 、 m_2 、 ρ 和 v 分别表示 CP 的孔隙率、完全干燥的 CP 的质量、完全浸渍后的 CP 的质量、正丁醇的密度和 CP 的体积。

采用四探针表面低阻抗分析仪 (MCP-T700, 日本三菱公司) 测量面内电阻, 参照 GB/T 20042.7—2024^[16], 使用两块镀金铜片夹住 3 cm \times 3 cm 碳纸, 测量压强为 5 MPa, 利用下式计算得到法向电阻。

$$\rho_t = \frac{R_m S - R_c}{d} \quad (2)$$

其中: ρ_t 是碳纸法向电阻 ($\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$); R_m 是样品垂直方向电阻 ($\text{m}\Omega$); R_c 是镀金铜板的电阻、样品与镀金铜片之间的接触电阻总和 ($\text{m}\Omega$); S 是样品与镀金铜片的接触面积 (cm^2); d 是碳纸的厚度 (cm)。

参照 GB/T 20042.7—2024^[16], 采用电子材料万能试验机 ETM103A 进行测试, 样品尺寸为 2 cm \times 4 cm, 拉伸速率为 10 $\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$, 采用 X 射线衍射光谱仪 (XRD, D/Max2500V, 日本 Rigaku 公司) 对碳纸进行分析碳纸晶体结构, 测试辐射源为 Cu $K\alpha$, 波长为 0.154 18 nm, 电压为 40 kV, 电流为 40 mA, 测试范围为 10 $^{\circ}$ ~80 $^{\circ}$, 采用激光拉曼光谱仪 (InVia-Reflex, 英国 Renishaw 公司) 对碳纸的石墨化程度进行表征, 激光源为 532 nm, 激光功率为 5%, 测试范围为 1 000~2 000 cm^{-1} 。

膜电极 (MEA) 性能测试: 使用 Scribner 850G 燃料电池系统对 MEA 进行测量, 测试面积为 5 cm^2 。所有电池硬件螺栓的扭矩保持在 8 N $\cdot\text{m}$ 。通过改变垫圈厚度来调整 GDL 的压缩比, 以实现基于初始厚度的 20% \pm 5% 的压缩。电池温度为 80 $^{\circ}\text{C}$ 。氢气和空气的化学计量比保持在 2 : 2.5, 阳极和阴极的最小流量分别为 0.3 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ 和 0.8 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ 。阳极和阴极的背压均为 100 kPa。极化曲线通过电流扫描法获得。电流密度的增加速率为 40 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 停留时间为 40 s。在 1 000 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 2 000 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度下进行了原位电化学阻抗谱 (EIS) 测试, 频率范围为 0.1~10 000 Hz, 电流信号干扰的幅度为 10%。

2 结果与讨论

2.1 碳纤维长度对分散性的影响

从图 1 碳纸制备的流程图中可以发现, 碳纤维在水中的均匀分散是抄造高品质碳纸的前提, 短切碳纤维的长度是影响碳纤维分散性的重要因素。选取长度分别为 3、6 和 10 mm 的 3 种不同长度的碳纤维, 分别称取 0.1 g, 将其分别加入到含有 0.2% 的 PEO 水溶液中 (体积 100 mL), 在

500 r/min 转速下搅拌 5、10、15 min, 观察其分散状况, 结果如图 2 所示。对比不同长度碳纤维经过不同分散时间后所拍摄照片可以清楚看出 3 mm 的碳纤维比较容易分散, 其在搅拌分散

10 min 后, 已能分散均匀, 但 6、10 mm 长度碳纤维在搅拌 15 min 仍然存在团聚现象, 但也看到, 6 mm 长度的分散性优于 10 mm 长度, 纤维越长越不利于分散。

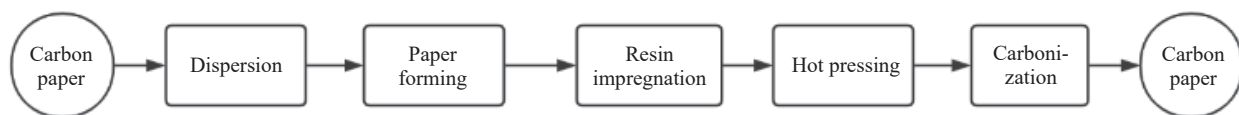


图 1 碳纸制备流程图

Fig. 1 Flow chart of carbon paper preparation

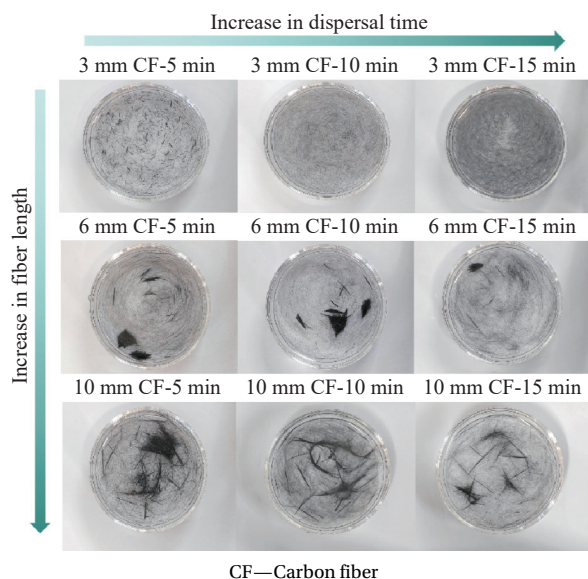


图 2 在 500 r/min 转速下不同长度碳纤维搅拌 5、10、15 min 下的分散状态照片

Fig. 2 Photographs of the dispersion state of carbon fibers of different lengths stirred at 500 r/min for 5, 10 and 15 min

如果仅从分散性出发, 似乎应该选择长度为 3 mm 的碳纤维进行碳纸抄造, 但 3 mm 长度碳纤维所构建的碳纸孔隙率和力学性能难以满足作为质子交换膜燃料电池气体扩散层的需要。为此, 选择使用 3 mm 和 10 mm 两种长度的碳纤维混合抄制的策略。

2.2 碳纸的形貌和物理性能

2.2.1 碳纸的表面形貌

图 3(a)~3(e) 分别显示的是含 CF10 质量分数为 0%、30%、50%、70%、100% 碳纸的 SEM 表面图像, 可以观察到碳纤维随机地分布于整个碳纸表面, 相较于短碳纤维, 长碳纤维在随机分布时, 相互之间搭接的点位更多, 而树脂通常更多地分布在这些纤维搭接的位置, 因此可以从图 3 中观察到随着长碳纤维的增多, 碳纸中的树脂碳含量

在增多。

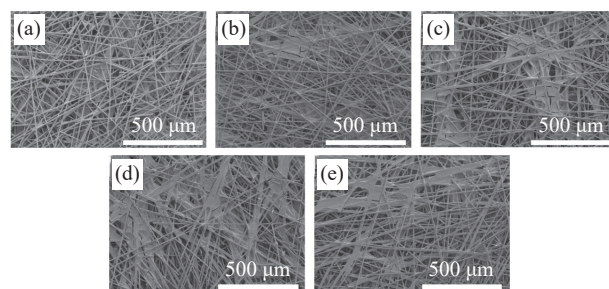


图 3 碳纸的 SEM 图像: CF10 质量分数为 0% (a)、30% (b)、50% (c)、70% (d)、100% (e) 的碳纸

Fig. 3 SEM images of carbon paper: Carbon paper with CF10 mass fraction of 0% (a), 30% (b), 50% (c), 70% (d) and 100% (e), respectively

2.2.2 碳纸的物理性能

碳纸主要由碳纤维和树脂碳组成, 通过浸胶热压后将松散的碳纤维连接在一起成为一个整体, 再通过碳化使酚醛树脂转化为树脂碳, 其他非碳元素在高温下被去除, 这为碳纸提供了更加丰富的孔隙结构与更好的导电性, 由 CF3 与 CF10 混合抄造的碳纸的基本参数如图 4 所示。由图 4(a) 可以看出随着 CF10 质量分数的提高, 碳纸的树脂碳含量不断提高, 这是由于在相同质量的碳纤维条件下, 长碳纤维之间搭接的点位更多, 而树脂主要分布在这些纤维搭接的位置, 因此碳纸的树脂碳含量更高。由图 4(b) 可知, 随着 CF10 的质量分数的不断增加, 碳纸的面密度由 $92 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ 增加到 $97.8 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$, 体积密度由 $0.393 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 升高到 $0.496 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 这是由于相同质量、相同直径的碳纤维, 长碳纤维的根数更少, 因此在相同面积下长碳纤维质量分数更高的碳纸堆积得更加紧密。从图 4(c) 中碳纸的厚度变化也可以看出这一点, 随着 CF10 质量分数的提高, 碳纸厚度不断下降, 最低达到了 $197 \mu\text{m}$, 这与其体积密度不断升高相吻合。

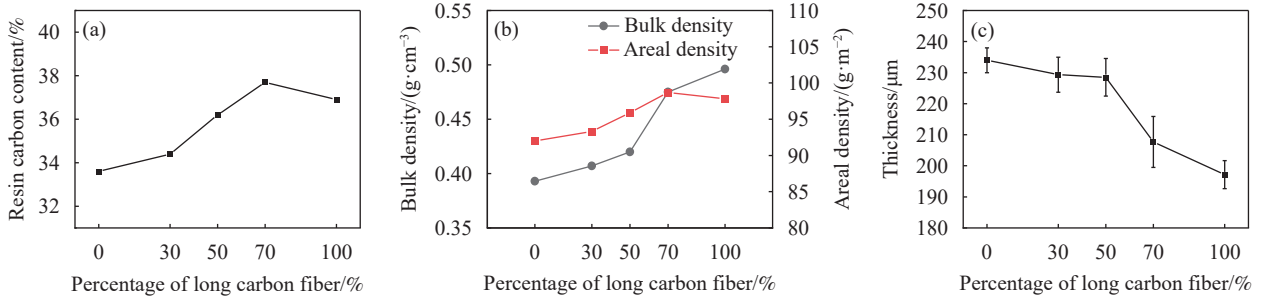


图4 碳纸中树脂碳含量(a)、密度(b)、厚度(c)随CF10质量分数的变化

Fig. 4 Carbon paper resin carbon content (a), density (b) and thickness (c) variation with CF10 mass fraction

碳纸的导电性能主要通过碳纤维和树脂碳提供,由图5(a)可知,随着长碳纤维的不断增多,碳纸的面内电阻由17.75 mΩ·cm下降至12.73 mΩ·cm,降低了28.3%,法向电阻由497 mΩ·cm下降至413 mΩ·cm,降低了16.9%。这与随长碳纤维含量增加,树脂碳比例不断增大,这在图3碳纸SEM图像中也可以明显观察到,使纤维之间接触位点增多,在碳纸内形成了更密集的导电通路。另外由于密度增大,单位体积中纤维含量的增加,短切碳纤维之间的距离更近,通过热振动激活的电

子更加容易跃迁到相邻纤维上来形成较大的隧道电流,因此长纤维的含量越多,隧道效应更强,碳纸的导电性更加优异^[17]。图5(b)和图5(c)给出了混抄碳纸的孔隙率与透气性,碳纸的孔隙率与透气性随着CF10的质量分数的增大呈现先增大后减小的趋势,并从中可以发现在CF10的质量分数在30%时,碳纸的孔隙率达到了69.2%,透气性达到了4 293 mL/(cm²·min·kPa),相较于商业碳纸(孔隙率61.4%,透气性3 282 mL/(cm²·min·kPa))有了较大的提升。但是随着CF10质量分数的不

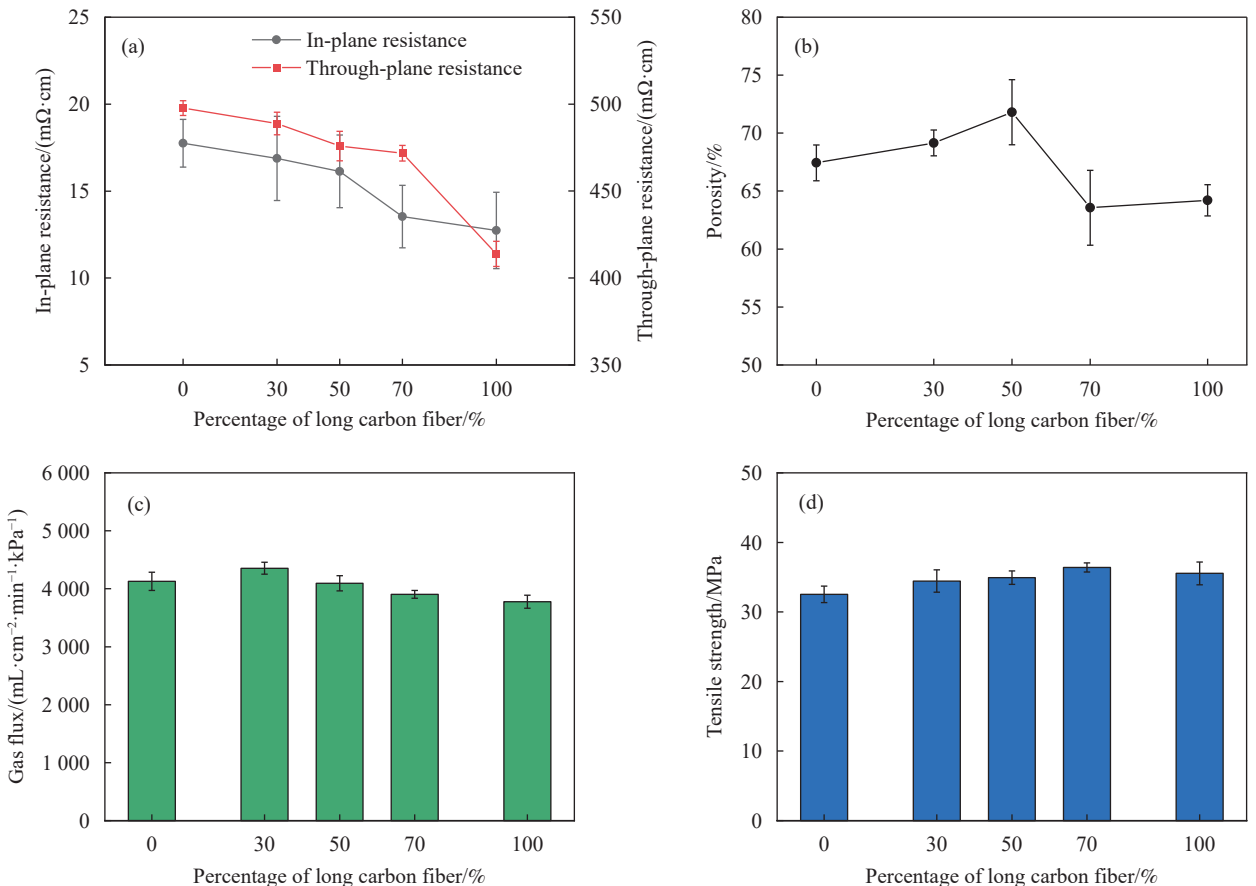


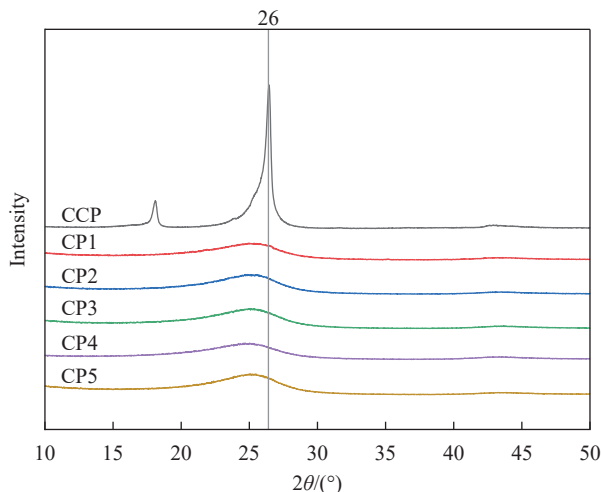
图5 碳纸的面内及法向电阻(a)、孔隙率(b)、透气性(c)和拉伸强度(d)

Fig. 5 In-plane and through-plane resistance (a), porosity (b), permeability (c), and tensile strength (d) of carbon paper

断升高,孔隙率与透气性反而出现下降的趋势,通过图 3(a)和图 3(e)碳纸的 SEM 图像可以发现,相较于 CF3 制备的碳纸,采用 CF10 制备的碳纸纤维搭接形成的孔径也更大,因此引入长纤维在一定程度上有利于透气性的提高,但同时随着引入长纤维的比例增大,抄纸过程中碳纤维的分散性变差,更多的碳纤维聚集在一起,覆盖住一部分孔隙,这些聚集的碳纤维为树脂碳提供了更多的附着位置,导致碳纸的透气性能下降。从图 5(d)中可以看出,碳纸的拉伸强度随着 CF10 的质量分数呈现不断上升的趋势。碳纸在被拉伸时的破坏形式主要分为纤维拔出、纤维断裂以及纤维与树脂分离,由于长纤维的引入,纤维之间存在更多的搭接位点为酚醛树脂附着提供更多位置,这使纤维被拔出和与树脂剥离更加困难,其次长碳纤维在传递拉伸载荷相较于短碳纤维更加优异,因此碳纸的拉伸强度也随之升高^[18]。

2.3 碳纸的晶体结构

图 6 所示的是混抄碳纸与商业碳纸 XRD 对比图,可以发现商业碳纸在 26° 附近出现了一个强烈的峰,根据布拉格方程计算得出其碳晶体的间距为 0.339 nm ,接近理想石墨的层间(0.3412 nm),说明商业碳纸具有较高的石墨化程度,此外在 18° 出现的衍射峰可能是由于石墨微晶不完全有序排列形成的衍射峰偏移。而混抄碳纸只经过碳化处理,相比石墨化温度更低,XRD 的衍射峰不甚明显,峰也会向角度减小的方向移动,可以看出混抄碳纸只在 24.5° 附近出现了一个较为平缓的衍射



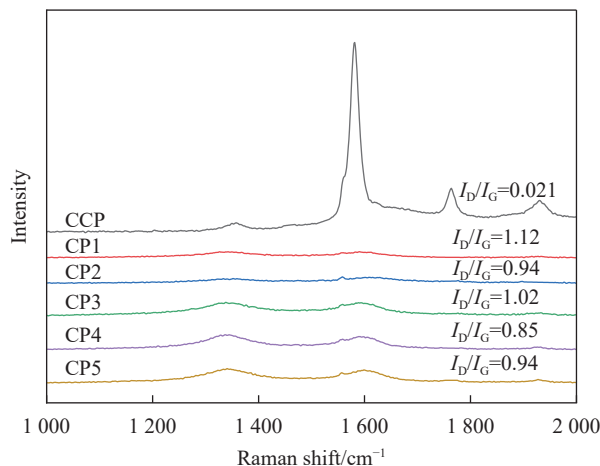
CCP—Commercial carbon paper; CP—Carbon paper

图 6 碳纸的 XRD 图谱

Fig. 6 XRD pattern of carbon paper

峰,说明混抄碳纸的石墨化程度较低^[19]。

图 7 为碳纸的拉曼图像,也可以发现,在 1350 cm^{-1} (D 峰)和 1580 cm^{-1} (G 峰)附近出现了两个特征峰,其中 D 峰反映了无序结构与缺陷,G 峰反映了有序的石墨结构^[20]。D 峰与 G 峰的强度比(I_D/I_G)反映了碳纸的石墨化程度, I_D/I_G 的值越小说明碳纸的石墨化程度越高。其中混抄碳纸的 I_D/I_G 的值大多在 1.0 左右,并且特征峰的峰强也较弱,商业碳纸的 I_D/I_G 的值为 0.021,是由于经过高温石墨化处理,具有高度有序的晶体结构。石墨化处理虽然能提高碳纸的结晶度,但高温石墨化也是一个高耗能过程,如果无需石墨化处理的碳纸通过对其他性能的调控实现在膜电极中综合性能的优化不失为一种有竞争力的路径。



I_D/I_G —The ratio of disordered carbon to graphite carbon indicates the degree of graphitization

图 7 碳纸的拉曼图谱

Fig. 7 Raman pattern of carbon paper

2.4 碳纸组装膜电极的性能

2.4.1 膜电极的极化曲线及功率密度

图 8 所示的是由实验室自制碳纸(CP1、CP2、CP3、CP4)与商业碳纸(CCP)组装膜电极在不同 RH 下的极化曲线与功率密度对比图。极化曲线可以被划分为 3 个不同的区域:活化极化、欧姆极化和浓度极化,其中浓度极化是在高电流密度下影响着传质效率的主要因素^[21]。在 3 个实验测试的湿度下,自制碳纸 CP1、CP2、CP3 的输出性能都优于 CCP,其中在 60% RH 条件下,CP1、CP2、CP3 与 CCP 组装的 MEA 对应峰值功率密度分别为 1409 、 1473 、 1427 和 $1191\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$,相较于 30% RH 和 100% RH 取得了较好的性能表现,这一方面是由于在 60% RH 下,反应气体的湿度

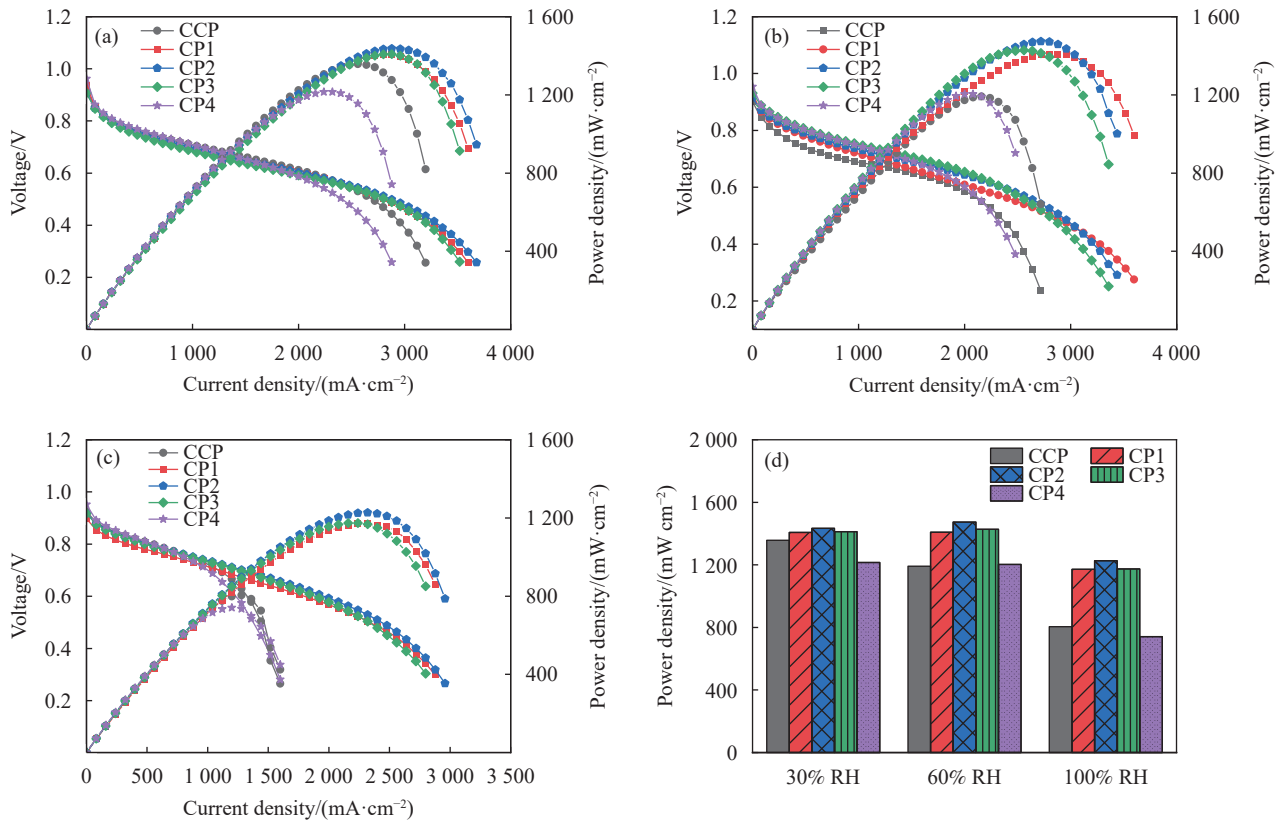


图8 实验室自制碳纸在 30% 相对湿度 (RH) (a), 60% RH (b) 和 100% RH (c) 湿度环境下极化曲线与功率密度与商业碳纸的对比图; (d) 实验室自制碳纸的峰值功率密度与商业碳纸的对比图

Fig. 8 Polarization curves and power density of the lab-made carbon paper at 30% relative humidity (RH) (a), 60% RH (b) and 100% RH (c) humidity environments versus commercial carbon paper; (d) Peak power density of the lab-made carbon paper versus commercial carbon paper

与反应产生的水为 PEM 营造了更好的水合条件, 另一方面此时的传质效率还没有由于水淹受到较大影响^[22]。观察 60% RH 由不同碳纸组装的膜电极的极化曲线可以发现, CP1、CP2、CP3 对应的极化曲线在 2 900 mA·cm⁻² 的电流密度下才出现明显的浓度极化, 电压下降的速率开始增大; 而由 CCP 组装的膜电极在 2 500 mA·cm⁻² 时即出现明显的浓度极化, 随电流密度增加, 电压下降幅度增大。相比较, 说明在 60% RH 湿度下, 自制碳纸 CP1、CP2、CP3 组装的膜电极在含水量较高时仍能维持好的传质效率, 电池表现出优良的性能, 其中由 CP2 组装的膜电极性能最佳。这一结果与图 5(b) 和图 5(c) 中碳纸的孔隙率与透气性结果一致, 验证了 3 mm/10 mm 碳纤维以 7:3 比例混合构造的三维孔状结构更有利于 MEA 内部的水/气传输和减小传质阻力, 从而达到提高电池性能的目的。自制碳纸 CP4 性能表现不佳是由于其孔隙率和透气性低, 难以提供优良的水/气传输管理能力。相较于 60% RH 条件下各碳纸组装 MEA 的性能表现, 30% RH 和 100% RH 条件下对应的

MEA 功率密度均有一定程度下降。在低 RH 下由于 PEM 没有达到较好的水合条件影响了电池性能的发挥。而在高 RH 下, 由于此时 MEA 的湿度高加之电池反应产生的水量过多, 这对碳纸的疏水提出了更高的要求, 导致一部分气体传输通道被水覆盖, 降低了传质效率, 最终导致电池性能输出不佳。这种由于 MEA 内部水/气传输受阻使恶化电池性能的情况往往在高 RH 下尤为突出。通过与 CCP 对比, 虽然自制碳纸没有经历高温石墨化, 通过对孔结构、孔隙率和透气性的优化, 由其组装的膜电极完全能够提供优良的性能。

2.4.2 MEA 的电化学阻抗谱 (EIS) 分析

为了更好地分析不同碳纸组装 MEA 性能变化的原因, 在电池工作过程中进行 EIS 测试。在 1 A·cm⁻² 电流密度下对 3 个湿度下 EIS 测试数据绘制成奈奎斯特 (Nyquist) 图, 如图 9(a)~9(c) 所示。Nyquist 图通常由 3 个部分组成, 第一部分是弧线在高频区域与实轴的截距表示电池的欧姆电阻 (R_{ohm}), 由膜的质子传导率、各层材料及界面的电阻决定, 第一条弧的直径表示电荷转移电阻

(R_{ct}) 的值, 该值表示阳极和阴极催化剂层中发生的动力学反应的阻抗, 电荷转移电阻的主要贡献是由于阴极侧的氧还原反应; 第二个弧的直径表示催化剂层氧扩散过程的传质电阻 (R_{mt})^[23-24]。如图 9 所示, 随着 RH 的提升, 阻抗曲线与实轴的截距不断减小即 R_{ohm} 降低, 这主要是由于 PEM 在高 RH 下拥有更高的水合程度, 致使其离子电导率提高; 同时随着 RH 提高, 弧的直径不断变宽, 表明在高 RH 下 MEA 中水饱和程度增大, 占据一定空间, 进而对反应气体的传输造成了较大阻力, R_{mt} 也随着增大, 可见膜电极的各类阻抗在能量转换过程中在不同环境下相互影响^[25-26]。通过等效模拟电路可以获得 3 种电阻的具体数值, 图 9(d)~9(f) 显示的是在 $1\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 条件下不同 RH 下各 MEA 的电阻对比图。可以看到在 $1\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度下 MEA 的总电阻主要受传质电阻影响,

并且随着 RH 提高传质电阻的影响逐渐增大。相较于实验室自制碳纸, CCP 拥有更低的 R_{ohm} , 这是由于 CCP 经过高温石墨化处理, 具有更高的导电率。在 30% RH 和 60% RH 下, CCP 组装的 MEA 的 R_{mt} 略低于实验室自制碳纸, 但差别不大, 但在高 RH 下其 R_{mt} 急剧升高, 说明在高 RH 下传质阻抗是功率密度下降的主要因素, 此外不同碳纸组装 MEA 在 100% RH 下的 R_{mt} 相较于 60% RH 均有一定提高, 这说明了在高湿度下碳纸的水驱动力不足, 导致传质受阻, 从而影响 MEA 的性能输出。此外由 CP4 组装的 MEA 在 3 个 RH 下的 R_{ct} 和 R_{mt} 均高于 CP1~CP3, 可能是由于长碳纤维含量多, 在制备过程中分散性较差, 碳纸均匀性不佳, 树脂碳含量高, 导致 CP4 碳纸孔隙率和透气性降低, 传质阻抗增大, 其电池性能表现不佳。

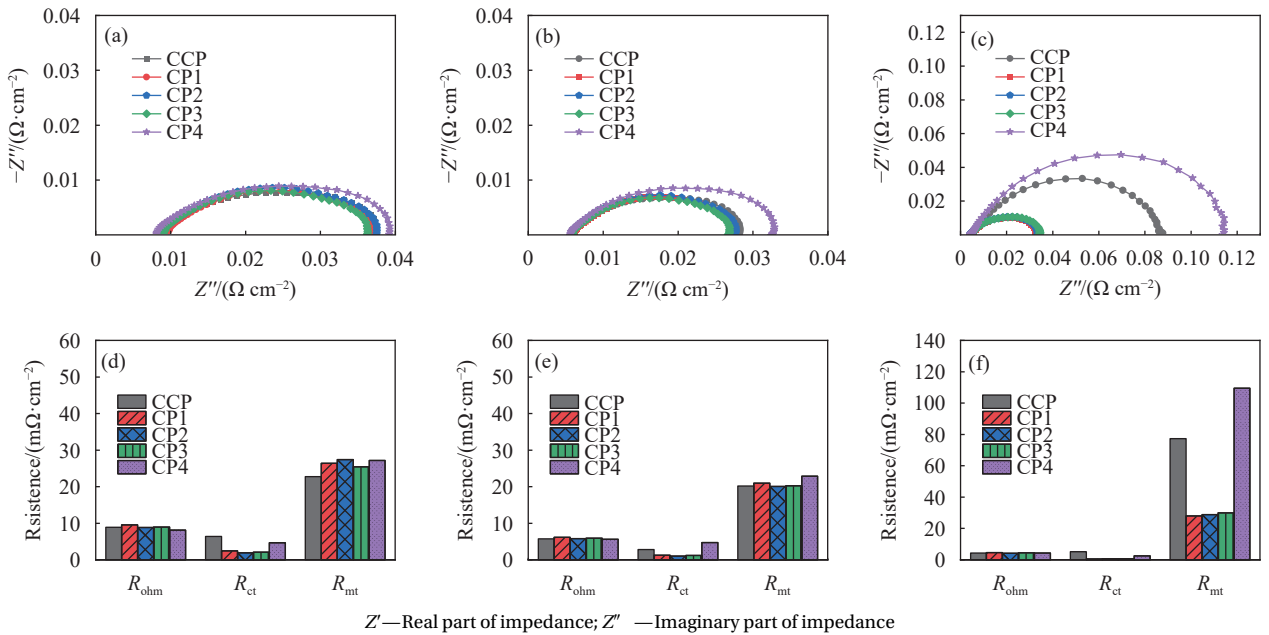


图 9 不同碳纸在不同相对湿度 30% RH (a)、60% RH (b) 和 100% RH (c) 下膜电极的电化学阻抗谱; 对应的 R_{ohm} 、 R_{ct} 、 R_{mt} 的直方图: 30% RH (d)、60% RH (e) 和 100% RH (f)(单电池在 80°C 下, 施加 100 kPa 的背压和 $1\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流)

Fig. 9 Electrochemical impedance spectra of membrane electrodes with different carbon papers at different relative humidities 30% RH (a), 60% RH (b), and 100% RH (c); Histograms of the corresponding R_{ohm} , R_{ct} , and R_{mt} for 30% RH (d), 60% RH (e), and 100% RH (f) (A single cell was operated at 80°C with an applied back pressure of 1 kPa and a $1\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ of current)

在高电流密度, 因电化学反应会产生更多的水, 能够进一步考查膜电极的水/气传输管理能力。图 10 是电流密度在 $2\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$, 不同碳纸组装的 MEA 的电化学阻抗谱的变化, 由于 MEA 在高湿度下导致电池反应的水无法及时排除, 造成水淹导致在 100% RH 在 $2\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 条件下的 EIS 曲线无

法测出。通过对比不同 CP 在不同 RH 的 EIS 曲线发现, CP2 和 CP3 可以很好地改善 MEA 内部的水管理能力, 在 60% RH 下 CP2 的 $R_{mt}(25.8\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^{-2})$ 远低于 CCP($45.31\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^{-2}$), 具有更小的传质阻力。低孔隙率碳纸 CP4 的劣势在高电流密度更加突出, 其膜电极的 $R_{mt}(72.6\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^{-2})$ 远高于其他

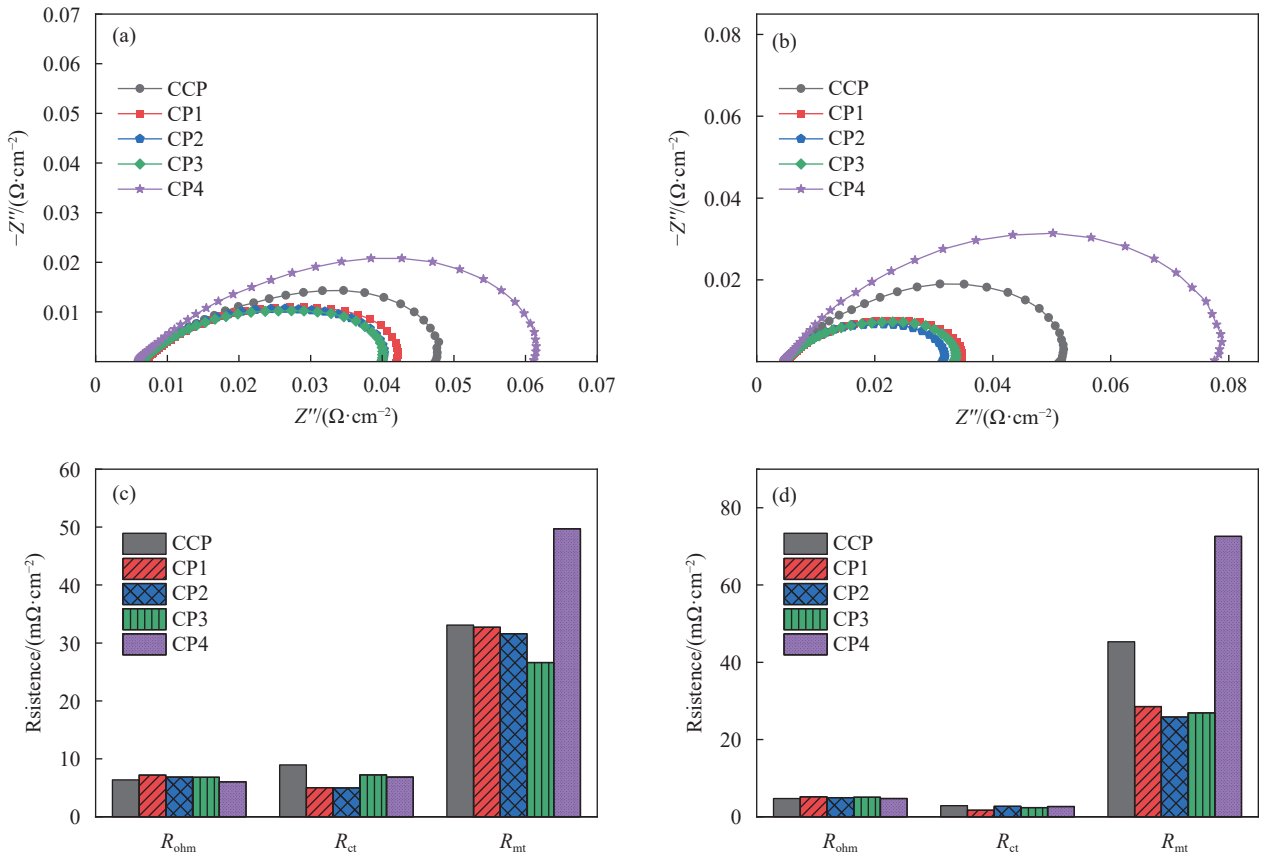


图 10 不同碳纸在不同相对湿度下 30% RH (a) 和 60% RH (b) 膜电极的电化学阻抗谱; 对应的 R_{ohm} 、 R_{ct} 、 R_{mt} 的直方图: 30% RH (c), 60% RH (d)(单电池在 80℃ 下, 施加 100 kPa 的背压和 2 A·cm⁻² 的电流)

Fig. 10 Electrochemical impedance spectra of membrane electrodes with different carbon papers at different relative humidities 30% RH (a) and 60% RH (b); Histograms of the corresponding R_{ohm} , R_{ct} , and R_{mt} for 30% RH (c) and 60% RH (d) (A single cell was operated at 80℃ with an applied back pressure of 100 kPa and a 2 A·cm⁻² of current)

碳纸组装 MEA 的对应值, 也说明碳纸的孔隙率是影响水/气传输的主要因素。

2.4.3 MEA 的耐久性分析

为了更好地探究未经石墨化的混抄碳纸与

CCP 组装的 MEA 的性能, 对 MEA 进行了耐久性测试, 旨在考察混抄碳纸与 CCP 的寿命, 如图 11 所示为 MEA 在 2 A 恒流条件下 12 h、24 h 和 36 h 的功率密度与极化曲线对比图。可以发现随着恒

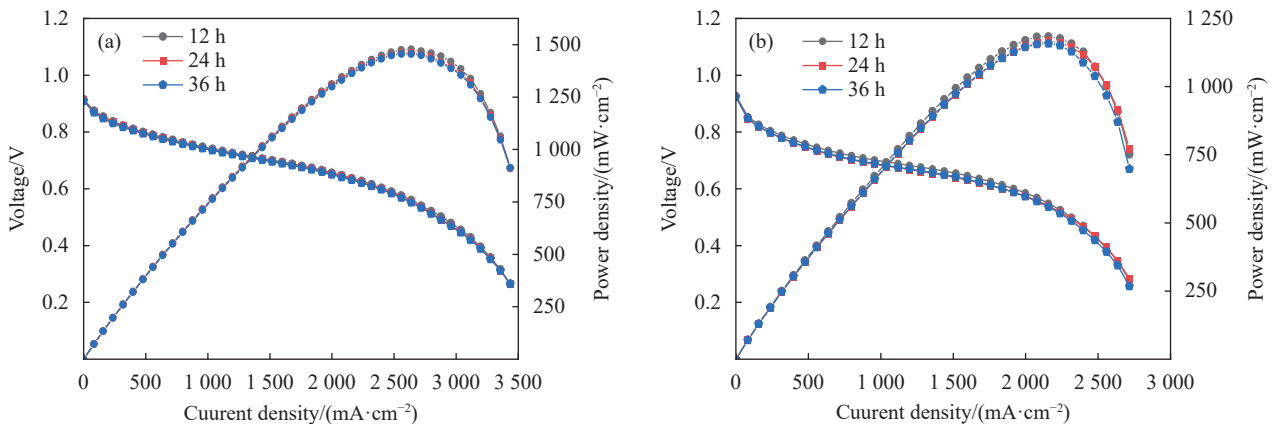


图 11 碳纸 CP2 (a), CCP (b) 在 60% RH 下、2 A 分别恒流 12 h、24 h 以及 36 h 后的功率密度曲线和极化曲线对比图

Fig. 11 Comparison of power density curves and polarization curves of carbon paper CP2 (a), CCP (b) after 12 h, 24 h, and 36 h of constant current of 2 A at 60% RH, respectively

流时间的延长, CP2 与 CCP 组装的 MEA 的电池性能均出现一定程度的下降, 对比发现 CP2 组装的 MEA 的功率密度经过 36 h 恒流后衰减率为 1.49%, 略低于 CCP 组装的 MEA 的 2.1% 的衰减率, 这也说明了未经石墨化处理的碳纸满足作为燃料电池扩散层的基底材料的要求, 具有良好的使用寿命。

3 结论

本文基于湿法抄纸技术, 通过使用两种长度 (10 mm、3 mm) 的短切碳纤维发展了一种高性能碳纸的制备方法, 并通过组装膜电极验证了碳纸优良的水/气传输管理能力。主要结论如下:

(1) 当 10 mm 长度的纤维占比为 30%~50% 的碳纸具有优良的综合性能, 包括较高的孔隙率、透气性、导电性以及机械强度, 满足作为气体扩散层的要求。

(2) 由 10 mm 长度碳纤维 30% 制备的碳纸 (CP2) 组装的膜电极 (MEA) 具有更好的性能表现, 在 60% RH 下的功率密度达到 $1\ 473\ \text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, 而由商业碳纸 (CCP) 组装的 MEA 的功率密度仅为 $1\ 191\ \text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。

(3) EIS 测试结果表明, 在 $2\ \text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 60% RH 条件下, 由 CP2 组装的 MEA 其 R_{mt} 仅为 $25.8\ \text{m}\Omega\cdot\text{cm}^{-2}$, 远低于 CCP 组装的 MEA 的 R_{mt} ($45.31\ \text{m}\Omega\cdot\text{cm}^{-2}$), 进一步说明了通过长短纤维混合制备的碳纸具有优良的水/气传输管理能力。

参考文献:

- [1] WANG Y, SEO B, WANG B, et al. Fundamentals, materials, and machine learning of polymer electrolyte membrane fuel cell technology[J]. *Energy and AI*, 2020, 1: 100014.
- [2] MOQADDARI M R, SHOJAEEFARD M H, MOLAEI-MANESH G R. Impact of carbon paper anisotropy on water droplet movement through the electrodes of proton-exchange membrane fuel cells[J]. *Energy & Fuels*, 2020, 34(8): 10039-10049.
- [3] AMINUDIN M A, KAMARUDIN S K, LIM B H, et al. An overview: Current progress on hydrogen fuel cell vehicles[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023, 48(11): 4371-4388.
- [4] MO S, DU L, HUANG Z, et al. Recent advances on PEM fuel cells: From key materials to membrane electrode assembly[J]. *Electrochemical Energy Reviews*, 2023, 6: 28.
- [5] LIU C, LI S. Performance enhancement of proton exchange membrane fuel cell through carbon nanofibers grown in situ on carbon paper[J]. *Molecules*, 2023, 28(6): 2810.
- [6] JI B, WU Z, HU J, et al. High-performance supercapacitor electrodes based on porosity-controllable carbon paper by centrifugal spinning[J]. *Batteries & Supercaps*, 2025, 8(4): e202400559.
- [7] JOO D, JIN S M, JANG J H, et al. Development of a self-supporting microporous layer on a metal mesh for carbon backing-free cathodes in proton exchange membrane fuel cells[J]. *Fuel Cells*, 2018, 18(1): 57-62.
- [8] KIM H, LEE Y J, LEE D C, et al. Fabrication of the carbon paper by wet-laying of ozone-treated carbon fibers with hydrophilic functional groups[J]. *Carbon*, 2013, 60: 429-436.
- [9] 倪学鹏, 王燕青, 李坤明, 等. 氢燃料电池用碳纤维纸的工艺优化及性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2025, 41(4): 61-70. NI Xuepeng, WANG Yanqing, LI Kunming, et al. Process optimization and performance of carbon fiber paper for hydrogen fuel cells[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2025, 41(4): 61-70(in Chinese).
- [10] 米若榛. 燃料电池用碳纤维纸的制备工艺与性能研究[D]. 济南: 山东大学, 2023. MI Ruozhen. Preparation process and performance of carbon fiber paper for fuel cells[D]. Jinan: Shandong University, 2023(in Chinese).
- [11] 李婧怡, 王彪. 碳纤维长径比对炭纸结构性能的影响[J]. *东华大学学报(自然科学版)*, 2021, 47(6): 29-36. LI Jingyi, WANG Biao. Effect of carbon fiber aspect ratio on the structural properties of carbon paper[J]. *Journal of Donghua University(Natural Science Edition)*, 2021, 47(6): 29-36(in Chinese).
- [12] 陈逸菲, 孔之奇, 闻斌, 等. 碳纤维长度对三层梯度孔碳纸性能的影响研究[J]. *中国造纸*, 2024, 43(4): 104-111. CHEN Yifei, KONG Zhiqi, WEN Bin, et al. Study on the effect of carbon fiber length on the performance of three-layer gradient hole carbon paper[J]. *China Pulp & Paper*, 2024, 43(4): 104-111(in Chinese).
- [13] FU X, WEN Q, HAN J, et al. One-step to prepare high-performance gas diffusion layer (GDL) with three different functional layers for proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs)[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(61): 25769-25779.
- [14] GHOBADI S, ISIKELSANLI L, BAKHTIARI R, et al. Green composite papers via use of natural binders and graphene for PEM fuel cell electrodes[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(9): 8407-8415.
- [15] TANG G, WANG B, WANG H, et al. Optimal fabrication of carbon paper by different lengths of chopped carbon fibers and its enhanced performance in proton exchange membrane fuel cell[J]. *International Journal of Hydrogen*

- Energy*, 2024, 50: 897-907.
- [16] 国家市场监督管理总局, 国家标准化管理委员会. 质子交换膜燃料电池 第 7 部分: 炭纸特性测试方法: GB/T 20042.7—2024[S]. 北京: 中国标准出版社, 2024.
State Administration for Market Regulation, National Standardization Administration. Proton exchange membrane fuel cells—Part 7: Test methods of carbon paper properties: GB/T 20042.7—2024[S]. Beijing: Standards Press of China, 2024(in Chinese).
- [17] 张敏, 谢志勇, 黄启忠, 等. 长碳纤维网对 PEMFC 用炭纸性能的影响 [J]. 中南大学学报 (自然科学版), 2011, 42(9): 2606-2612.
ZHANG Min, XIE Zhiyong, HUANG Qizhong, et al. Effect of long carbon fiber network on the performance of carbon paper for PEMFC[J]. *Journal of Central South University (Natural Science Edition)*, 2011, 42(9): 2606-2612(in Chinese).
- [18] 励杭泉. 材料导论 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2006: 1-238.
LI Hangquan. *Material introduction*[M]. Beijing: China Light Industry Press, 2006: 1-238(in Chinese).
- [19] 屈亮. 质子交换膜燃料电池气体扩散层用碳纸的研究 [D]. 武汉: 武汉科技大学, 2023.
QU Liang. Research on carbon paper for gas diffusion layer of proton exchange membrane fuel cell[D]. Wuhan: Wuhan University of Science and Technology, 2023(in Chinese).
- [20] WANG Y, LI J, LIU Z, et al. Graphene oxide/polydopamine interface co-reinforced carbon paper: With comprehensive mechanical properties, electrical conductivity and air permeability[J]. *Surfaces and Interfaces*, 2024, 54: 105292.
- [21] OZDEN A, SHAHGALDI S, LI X, et al. A review of gas diffusion layers for proton exchange membrane fuel cells—With a focus on characteristics, characterization techniques, materials and designs[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2019, 74: 50-102.
- [22] LIU Y T, HUANG G B, ZHANG X F, et al. Effects of pore structures of carbon paper on water management capability of a proton exchange membrane fuel cell[J]. *Fuel*, 2025, 392: 134910.
- [23] LI Y Y, YAO T T, ZHANG X F, et al. An ultrathin substrate-free gas diffusion layer proton exchange membrane fuel cell[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 55: 675-682.
- [24] TANG Z, HUANG Q A, WANG Y J, et al. Recent progress in the use of electrochemical impedance spectroscopy for the measurement, monitoring, diagnosis and optimization of proton exchange membrane fuel cell performance[J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 468: 228361.
- [25] ZHAO Z, ZOU Y, LIU P, et al. EIS equivalent circuit model prediction using interpretable machine learning and parameter identification using global optimization algorithms[J]. *Electrochimica Acta*, 2022, 418: 140350.
- [26] SANTANA-VILLAMAR J, ESPINOZA-ANDALUZ M, ECHEVERRIA S, et al. Relative humidity impact on the performance and internal resistances of a PEFC working at maximum output power[J]. *Electrochimica Acta*, 2023, 464: 142963.