http://pmse.scu.edu.cn

氢燃料电池用碳纤维纸的工艺优化及性能

倪学鹏，王燕青，李坤明，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：质子交换膜燃料电池（PEMFCs）被认为是新能源动力终极解决方案。气体扩散层（GDL）是PEMFC中的关键组件，起到导电、传热、透气、排水的作用。碳纤维纸是目前GDL首选的商业化材料。文中以湿法成型为基础，研究了分散剂种类、碳纤维长径比、树脂浸渍和碳化石墨化工艺对碳纤维纸结构与性能的影响。结果表明，聚氧化乙烯（PEO）与羟甲基纤维素（HMC）复配为最佳的分散剂体系。6 mm和3 mm短切碳纤维的最佳配比为80%和20%。采用真空浸渍法浸渍酚醛树脂能显著提升碳纤维纸的树脂碳残留量及导电性。碳化石墨化温度的提高有利于增加碳纤维纸的孔隙率和导电性，当热处理温度为2400 ℃时，碳纤维纸的孔隙率为82.5%，电阻率为8.1 mΩ·cm。

关键词：质子交换膜燃料电池；气体扩散层；碳纸；工艺优化；导电性
中图分类号：TM911.4 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2025）04-0061-10

质子交换膜燃料电池（Proton exchange membrane fuel cells, PEMFC）作为氢燃料电池的一类，拥有出色的功率密度和能量转化效率、快速响应、环境友好等优点，被认为是新能源终极解决方案。气体扩散层（GDL）作为PEMFC中的关键部件要求具有丰富的孔隙、优良的导电、导热与耐腐蚀性能，而碳纤维纸是目前应用最广泛的能满足PEMFC气体扩散层要求的材料[1]。

目前，商用高性能碳纤维纸的制备技术和产品仍由日本东丽、德国SGL和美国AvCarb等外国公司垄断[2]。碳纤维纸的制备工艺包含湿法成型、树脂浸渍、热压固化、碳化石墨化等部分，每部分的作用机制、与碳纤维纸特性的关系以及工艺参数的调控都需要仔细研究。湿法成型的前提是碳纤维在水中均匀分散，而碳纤维的表面缺乏官能团，表面能低且光滑，因此，碳纤维无法和植物纤维一样发生分丝帚化，也不能依靠氢键作用结合成强度高、均匀性好的纸页。通常情况下，在湿法造纸中，增添分散剂能够减少碳纤维的缠绕和絮凝[3]，有利于纤维的均匀分散和成纸均匀性的提升。除了分散剂外，碳纤维的分散性也受到表面状况及长径比的影响[4]。胡蓉蓉等[5]采用氧化处理和化学接枝制备亲水/亲油性碳纤维，不仅改善了碳纤维的水分散性，还提升了碳纤维与酚醛树脂的界面相容性。李婧怡等[6]通过调控碳纤维长径比来改善其分散性和成纸均匀性。酚醛树脂（PF）作为黏结剂，经热压固化反应转为交联网状结构，在碳纤维纸中起到黏结纤维、传递应力的作用。桑明珠[7]采用石墨烯与腰果酚共同对PF进行改性，得到的改性碳纤维纸比未改性碳纤维纸的拉伸强度提高了26.68%，导电性和孔隙率均明显增加。王伟伟[8]利用环氧树脂改性，实现了酚醛树脂的增强增韧。酚醛树脂经高温碳化脱除非碳元素后转为树脂碳，热处理温度升高，碳微晶结构逐渐趋向有序化，从而能提升碳纤维纸的导电性[9,10]；经石墨化处理后，碳微晶尺寸和有序程度增加，电阻率继续下降，但热处理温度过高，酚醛树脂的收缩程度增大，会使树脂

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0232
收稿日期：2024-04-04
基金项目：国家重点研发计划（2023YFB3711501）
通讯联系人：巨安奇，主要从事高性能/耐烧蚀碳纤维及复合材料研究，E-mail: anqiju@163.com；
吴琪琳，主要从事高性能碳纤维及其复合材料研究，E-mail: wql@dhu.edu.cn

与碳纤维界面出现脱离和裂纹，力学强度受损[11, 12]。碳纤维纸的制备工艺复杂，其性能与各环节的原料及工艺参数密切相关，而目前该方面始终缺少系统性的研究。

本文以湿法成型为基础，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，建立了树脂浸渍、碳化石墨化工艺-碳纤维纸结构-性能的关系，为国产化碳纤维纸的制备提供了理论支撑和实验基础。

1 实验部分

1.1 实验原料

短切碳纤维：日本东丽，长度分别为3 mm和6 mm，分别表示为CF3和CF6；聚丙烯酰胺（PAM）、阴离子聚丙烯酰胺（APAM）、阳离子聚丙烯酰胺（CPAM）、聚氧化乙烯（PEO）、羟甲基纤维素（HMC）、吐温-80（Tween-80）：上海麦克林生化科技有限公司；酚醛树脂：济宁华凯树脂有限公司。

1.2 碳纤维纸的制备工艺流程

首先，分别将PAM，APAM，CPAM，Tween-80，PEO，HMC和PEO/HMC几种分散剂配制成质量分数0.2%的水溶液，将质量分数0.1%的短切碳纤维分别加入上述分散剂溶液中，高速搅拌（5000 r/min）一定时间（5 min）后观察短切碳纤维的分散情况，确定最佳分散剂。然后，称量一定量的短切碳纤维加入最佳分散剂溶液中，经打浆分散、湿法成型、加热干燥后得到碳纤维原纸。将碳纤维原纸在常压或真空下浸于10%的酚醛树脂/甲醇溶液中30 min，干燥后热压固化（压力5 MPa，温度160 ℃，时间30 min）。最后，在不同温度进行碳化石墨化处理制得碳纤维纸（碳化温度为1000~1900 ℃，石墨化温度为2400 ℃）。

1.3 测试与表征

1.3.1 *碳纤维纸中树脂碳含量测定*：采用称重法测定碳纤维纸中的树脂碳含量（W）。根据式(1)计算

$$W = \frac{m_{CFP} - m_C}{m_{CFP}} \tag{1}$$

式中：m_{CFP}——碳纤维纸质量；m_C——碳纤维质量。

1.3.2 *碳纤维纸孔隙率测定*：利用干湿比法测量碳纤维纸的孔隙率。将碳纤维纸置于60 ℃干燥24 h后称量计重为M_1，再将其浸渍于正丁醇中2 h，用滤纸擦除表面多余的液体后称量计重为M_2，根据式(2)计算碳纤维纸孔隙率（P）

$$P = \frac{M_2 - M_1}{\rho \times V} \tag{2}$$

式中：P——孔隙率；ρ——正丁醇密度；V——碳纤维纸的体积。

1.3.3 *碳纤维纸导电性测试*：采用四探针法测试碳纤维纸的面内电阻率，其计算公式为式(3)。具体操作时，将四探针电阻测试仪（MCP-T370，日本三菱）插入碳纤维纸表面，多次取点测试后取平均值，

$$\rho = \frac{R \times W \times d}{L} \tag{3}$$

式中：ρ——面内电阻率；R——面内电阻；L和W——分别为电压探针的差距和宽度；d——碳纤维纸厚度，采用测厚仪（埃维特）测定碳纸厚度（多次测量取平均值）。

1.3.4 *力学性能测试*：采用INSTRON/5969微控电子万能试验机对碳纤维纸进行拉伸强度测试，按国标GB/T 1040.3-2006中的规定，将试样分成纵向和横向(样品任意取一种方向)等间隔裁取一定尺寸（7 cm× 1 cm）的长条形试样，采用长度测量仪和厚度仪分别测量每个试样的宽度和厚度；随后将试样置于试验机的夹具中，试验机上、下夹具的中心线应与试样受力的方向平行，且在受力过程中保持试样在同一平面，在测试过程中试样不得在夹具内滑动，试验夹具也不应引起试样在夹具处断裂；拉伸速率为2 mm/min，试样断裂后，读取相应的负荷值。

1.3.5 *形貌表征*：使用场发射扫描电镜（SEM，SU8010）观察碳纸表面形貌，裁剪一定尺寸（1 cm×1 cm）的方形碳纸，将其通过导电胶固定在样品台上，喷金30 s，转移至电镜样品室进行碳纸表面形貌的观察。使用透射电子显微镜（TEM，JEM-2100F）观测碳纸的晶格结构，取一小片碳纸（1 cm×1 cm），采用超声波清洗机，均匀超声分散在乙醇中，然后将其放置在碳膜支撑的铜格栅上，并在40 ℃的真空烘箱中干燥，最后转移至透射电镜样品室对碳纸进行观察。

1.3.6 *结晶结构分析*：采用X射线衍射（XRD，Bruker D8 ADVANCE）和拉曼光谱分析法（Raman，inVia-Reflex）分析碳纸的物相结构及微晶缺陷等。

石墨层间间距（d_{002}）采用布拉格公式计算

$$d_{002}=\frac{\lambda}{2\sin\theta} \tag{4}$$

样品石墨晶体层厚（L_c）计算公式如式(5)

$$L_c=\frac{\lambda}{\beta\cos\theta} \tag{5}$$

式中：λ——X射线波长，本实验为0.154；β——半峰宽；θ——（002）峰衍射角。

2　结果与讨论

2.1　分散剂对碳纤维分散及成纸的影响

不同种分散剂的性质和分散机制不同，导致碳纤维在其中的分散效果也不同。从Fig.1中可见，碳纤维在水中和Tween-80中均不能分散；在APAM和CPAM中也不能完全分散，有大量的碳纤维集束，这可能是因为所使用的碳纤维呈电中性，APAM表面含有的羧基和磺基等阴离子基团带负电荷，不能通过静电相斥作用使不带电的碳纤维分开，同样地，CPAM表面带有正电荷也不能使碳纤维分散；而碳纤维在PAM、PEO和HMC中分散均匀，没有发生纤维絮集，这是因为这3种水溶性高分子的加入使溶液体系的黏度增加，起到了润滑作用，阻止了碳纤维的聚集，具有良好的分散效果。然而，PAM的黏度较大，分子链长，增大了分散剂溶液的排出阻力，在湿法成型过程中易形成絮凝团块(Fig.2(a))，经干燥后在原纸表面留下孔洞和缺陷(Fig.2(b))。HMC浆液经高速搅拌后黏度大，易产生大量气泡，静置1~2 min后气泡仍难以消除(Fig.2(c))，导致原纸表面存在很多气孔，不利于原纸内部纤维的均匀分布及成纸的匀度；随着PEO的加入，PEO/HMC复配浆液的气泡显著减少，静置1~2 min后气泡消失，只有水槽四周存在少量微小气泡(Fig.2(d))，PEO起到了一定的消泡作用，避免了消泡剂的使用，干燥后原纸表面没有孔洞，分散均一(Fig.2(d)插图)。湿法成型中所需分散剂的量较大，单纯用PEO作为分散剂的成本较高，将PEO与HMC以一定比例复配制得的碳纤维纸

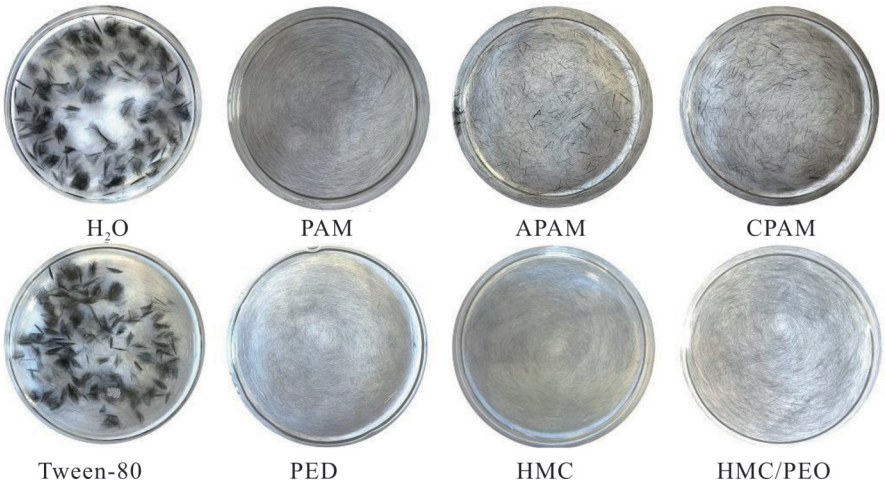


Fig. 1　Dispersion of commercially imported chopped carbon fibers in different dispersant solutions

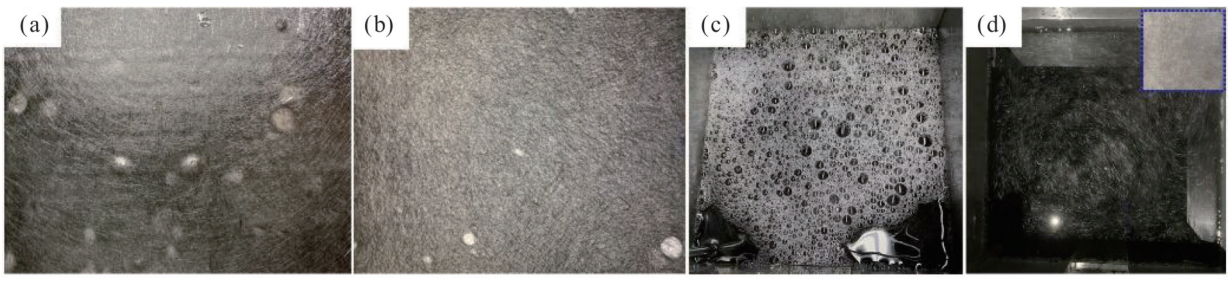


Fig. 2　Carbon fiber raw papers prepared with 1.0‰ PAM dispersants: (a) before drying; (b) after drying; carbon fibers slurry after high-speed mixing in different dispersants: (c) 2.0‰ HMC dispersants, (d) a mixture of 1.0‰ HMC and 1.0‰ PEO dispersants; inset of (d) carbon fiber raw papers

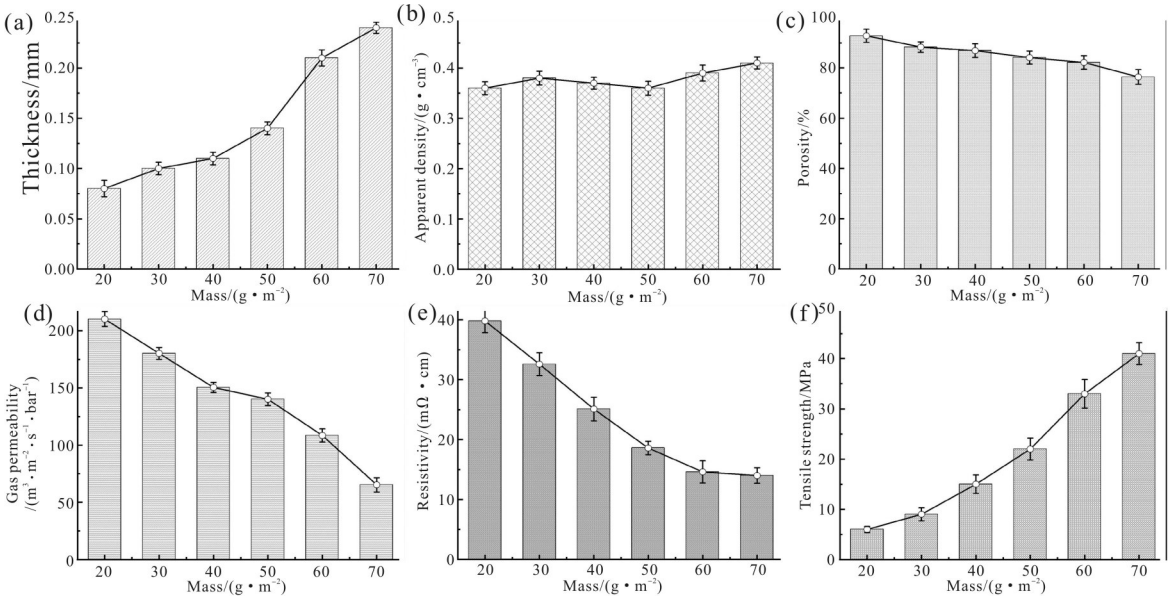


Fig. 3 Carbon fiber papers with various mass: (a) thickness; (b) apparent density; (c) porosity; (d) gas permeability; (e) resistivity; (f) tensile strength

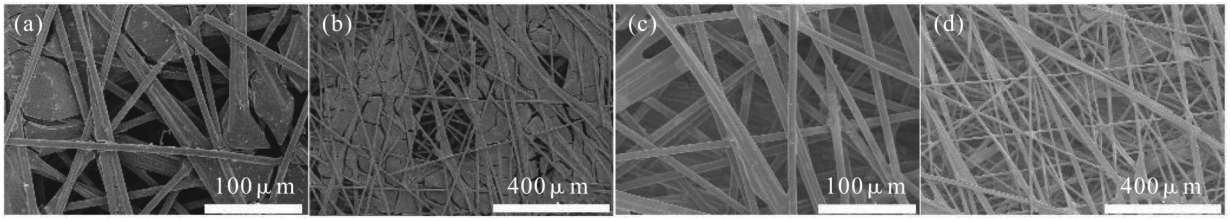


Fig. 4 SEM images of carbon fiber papers after carbonization: (a, b) atmospheric pressure impregnation; (c, d) vacuum impregnation

原纸具有较好的匀度和强度，且成本合理。

2.2 碳纤维纸克重对性能的影响

碳纤维纸中碳纤维的质量分数（下文均用碳纸克重表示）是影响其厚度、孔结构、导电性和力学强度的因素，克重越大表示相同成纸面积内的碳纤维含量越多。由Fig.3(a, b)可知，在相同树脂含量的条件下，随着碳纤维含量增加，碳纤维纸的厚度呈现为线性增加，其表观密度也逐渐增大。碳纤维纸的厚度和表观密度与GDL的导电性、透气性和力学强度直接相关，在达到力学强度的要求下，减小碳纤维纸的厚度可以促进水气传输、提高导电性，从而提升PEMFC性能。Fig.3(c, f)还显示了碳纤维纸克重与透气性、孔隙率、导电性、拉伸强度的关系。随着碳纤维纸克重的增大，内部碳纤维的堆积密度增加，导致透气性和孔隙率减小；碳纤维间的交织点增加既使导电通路增加，又使碳纤维互相联结的强度增大，从而提升了碳纤维纸的导电性和拉伸强度。但当碳纸克重≥60 g/m^{2}时，碳纸导电性变化趋势不明显，这可能是由于此时碳纤维纸内部已经有足够多的交织点来构筑紧密的导电网络，继续增加碳纤维含量对其影响不大。根据上述结果，选用60 g/m^{2}的碳纤维纸来进行后续的研究。

2.3 树脂浸渍方式对碳纤维纸性能的影响

2.3.1 *碳纤维纸的表面形貌*：树脂作为碳纤维之间的桥梁，对碳纸起到致密、黏结、增强的作用，经热压成型、碳化石墨化后可以形成交错的三维连接网络结构，显著增强碳纸的力学性能，提高碳纸的导电性能，所以树脂的浸渍对最终碳纸的性能起到重要作用，其中树脂的浸渍方式也会导致碳纤维纸性能的差异。Fig.4展示了常压/真空浸渍下碳纤维纸的SEM对比图。在其他条件相同时，常压浸渍下(Fig.4 (a, b))，碳纸表面有一层厚厚的树脂碳，交错的纤维

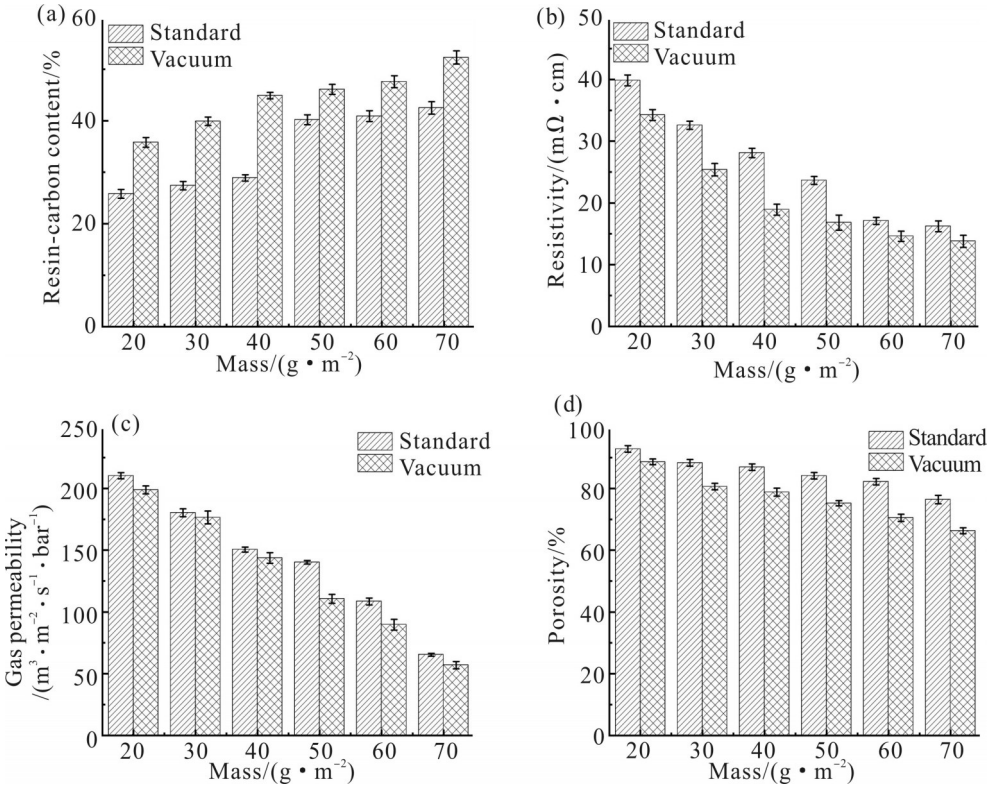


Fig. 5 Comparison of carbon fiber papers of different mass in atmospheric pressure and vacuum impregnation: (a) resin-carbon content; (b) resistivity; (c) gas permeability; (d) porosity

内部含有少量的树脂碳，这主要是在常压下，树脂难以向内部扩散，树脂和纤维结合较少，导致树脂碳残留量低；其次碳纤维与树脂碳的结合较为疏松，树脂碳开裂程度较大，这可能是由于树脂在碳化过程中由于局部浓度过大，收缩的过程中难以释放内部应力，产生大量裂痕。反观真空浸渍的碳纤维纸(Fig.4 (c, d))，树脂碳在表面、内部分布较为均匀，树脂碳-碳纤维结合更加致密，黏合性更高，导电网络更加完善，传输路径更加多元化，能为后续在PEMFC中的应用提供帮助。

2.3.2 *碳纤维纸的性能比较*：树脂的浸渍方式也会直接影响碳纤维纸的综合性能，如Fig.5(a)所示，相较于常压浸渍，真空浸渍状态下处于负压环境，碳纤维原纸内部空气能够排出，树脂能够进入内部，一些微小的孔隙也能够被树脂溶液渗透，且均匀黏附在碳纤维原纸内外表面，充分与碳纤维原纸接触，使得其在碳化后树脂碳残留量更高；同时比较不同克重的碳纤维原纸经2种浸渍树脂方式制备得到的碳纤维纸，发现了相同的变化规律。在其他条件相同时，真空浸渍的碳纤维纸中含有的树脂碳含量明显增加，这些树脂碳能够增强短切碳纤维的结合，形成发达的导电网络，从而提升电子传输能力(Fig.5(b))；此外，碳纤维表面负载的树脂含量越高，纤维-树脂间结合的就更加紧密，经碳化后，碳纸变得更加致密，导致孔隙率和透气性都有一定程度的下降(Fig.5(c, d))。一般来说，孔隙率和透气性越高，越利于燃料电池中的气相传质，但是会大大降低碳纸的导电性，削弱碳纸的力学强度和结构完整性。当用在质子交换膜燃料电池时，孔隙率高会导致电流分布不均匀，大大影响燃料电池的工作效率和性能稳定性，电流会集中在大孔周围区域，使其承受过高的电流密度，可能导致局部过热甚至烧损，降低燃料电池的寿命。因此，真空浸渍是更优选的一种浸渍方式。

2.4　短切碳纤维长径比对碳纸性能的影响

采用相同克重的碳纤维时（碳纸克重60 g/m^2），碳纤维的长径比成为影响碳纤维纸性能的重要因素。本文使用相同直径的碳纤维（~8 μm），通过控制短切碳纤维的长度来制备长径比不同的碳纤维纸（3 mm即CF3，6 mm即CF6），以研究碳纤维长径比与碳纤维纸树脂碳含量、表观密度、透气性、孔隙率、导

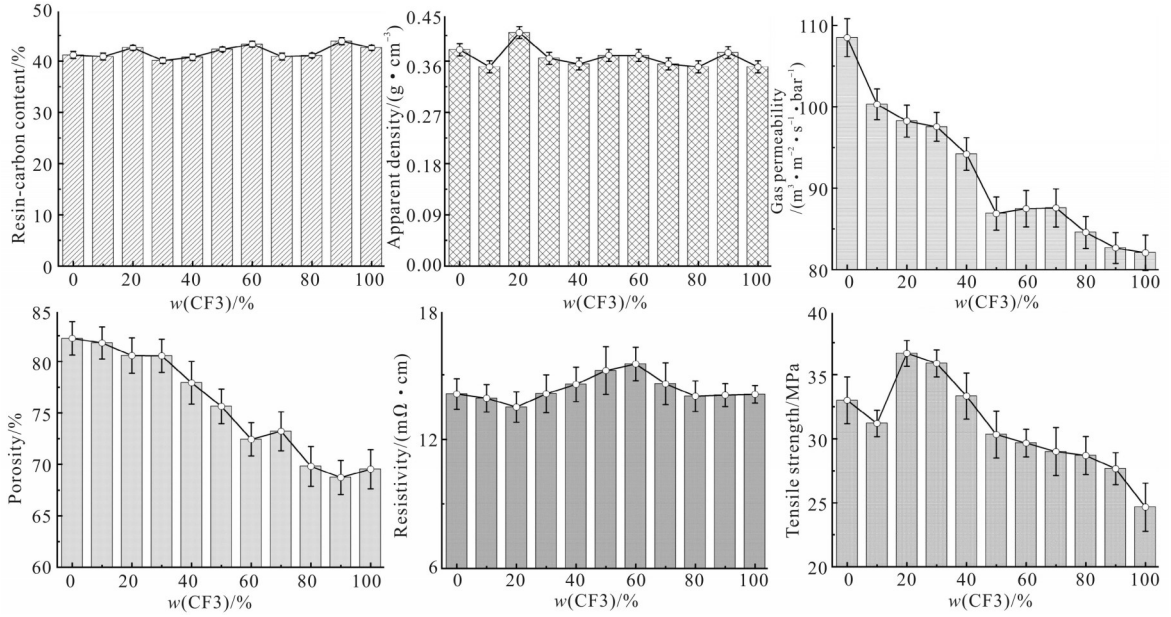


Fig. 6 Carbon fiber papers with different mass of 3 mm fibers: (a) resin-carbon content; (b) apparent density; (c) gas permeability; (d) porosity; (e) resistivity; (f) tensile strength

电性和拉伸强度的关系。不同CF3含量的碳纤维纸性能对比如Fig.6所示。随着CF3比重增加，树脂碳含量稳定在40%~44% (Fig.6(a))，表观密度在0.35~0.41 g/cm^{3}之间；尤其是当CF3的含量为20%时，表观密度最大，为0.41 g/cm^3(Fig.6(b))；对于相同克重的碳纤维纸而言，CF3的质量分数越大，单位成纸面积内碳纤维数量增加，网络密度增加，一定程度上能够使更多的树脂浸渍在碳纤维原纸中，碳化后树脂碳残留量增加，导致透气性和孔隙率逐渐降低(Fig.6(c, d))。对于碳纸的导电性而言，由Fig.6(e)可以看出，随着CF3的含量增加，电阻率先降低后增加最后趋于稳定，当CF3的含量为20%时，电阻率最低，为13.5 mΩ·cm；这是因为碳纤维纸的导电性受树脂碳含量和碳纤维长径比两者共同影响：一方面，树脂碳起到黏结碳纤维构筑导电通路的作用，其含量减少导致导电路径减少，导电性降低；另一方面，随着碳纤维长径比的增加，在一定范围内，纤维搭界点增加，使得纤维间有效接触面积增加，导电路径更畅通，更有利于电子的传输，增强碳纤维纸的导电性。然而，当CF3含量高于20 %时，整体电阻率在树脂碳含量和碳纤维搭接点的双重影响下呈现先增加后降低的趋势。尤其是当碳纤维纸主要由长纤维CF6构成，CF3含量较少时，长纤维带来的导电性能优势更为明显。如Fig.6(f)所示，碳纸的拉伸强度主要受树脂-纤维间的界面结合作用及纤维本身强度的影响，在混抄过程中，若碳纸中以长纤维为主，且存在一定量的短纤维，则可以提供有效的搭接位点，经碳化后可以显著提升其拉伸强度，即CF3的含量为20%~30%时，拉伸强度最大，分别为36.7 MPa和35.9 MPa。而完全采用CF6的碳纤维纸由于在成纸过程中匀度差，导致局部的碳纤维交织不紧密或发生局部集束导致应力集中，使得纤维-树脂碳间界面结合性差，大大降低了碳纤维纸的力学性能。综上，CF6和CF3含量分别为80%和20%的碳纤维纸具有最佳的综合性能。后续对其进行不同温度的碳化石墨化，对碳纸性能进行了微观结构及性能研究。

2.5 碳化石墨化对碳纸微观结构的影响及性能变化

Fig.7是不同碳化石墨化温度下碳纸的Raman谱图。此外，上述实验已经证明CF6/CF3=8/2的60 g/m^{2}的碳纤维纸具有最佳的性能，所以以下实验均选取该碳纸进行研究，并对不同碳化石墨化温度的碳纸样品进行了Raman测试。众所周知，碳材料的拉曼光普中一般存在D峰和G峰2个特征峰，D峰主要是石墨结构不完整、微晶取向低、结构缺陷等不饱和的碳原子引起的，多为sp^{3}杂化，而G峰则主要是碳网平面内sp^{2}杂化的C—C键振动产生，也就是石

墨晶体结构规整的碳峰,G峰越强证明其石墨化程度越高。通常情况下,用D峰与G峰的峰强或者积分面积的比值(I_D/I_G)来证实碳材料的石墨化程度。由Fig.7可知,随着温度的升高,碳纸的G峰峰强越来越大,峰形逐渐由宽峰变为尖峰,I_D/I_G逐渐减小,当石墨化温度为2400 ℃,I_D/I_G的比值为0.76,表明碳纸中的晶体结构逐渐趋于规整和有序,缺陷逐渐降低,能显著增强电子与声子的面间传递[13],提升碳纸的导电导热性能。

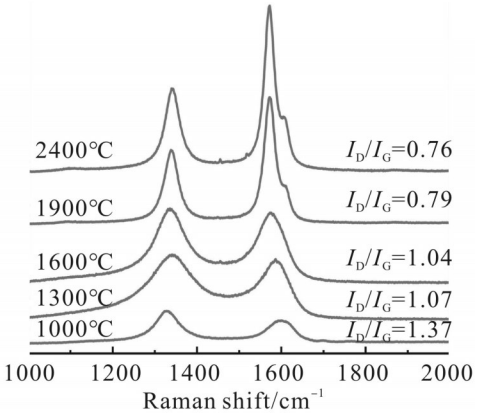


Fig. 7 Raman pattern of carbon fiber papers at different carbonization and graphitization temperatures

XRD是表征碳材料晶体结构最重要的手段,为了进一步了解碳纸在不同碳化石墨化温度下碳纸内部的微观结构,进行了XRD分析。Fig.8为不同温度碳纸样品的XRD图,可知随着温度的升高,2θ处石墨材料的特征峰((002)晶面)逐渐变得尖锐,当石墨化温度为2400 ℃时,(002)晶面的衍射峰变得十分尖锐,且衍射峰位置向右偏移,衍射峰位置为26.2°,根据布拉格方程可知,其晶面间距变小,碳纸石墨化程度变高。不同碳化温度碳纸的d_{002}和L_c计算结果如Tab.1所示,发现随着碳化石墨化温度的升高,(002)晶面衍射峰向右偏移,层间距逐渐减小,石墨片层厚度逐渐增加,晶体轴向取向排列更加规整,石墨化程度得到有效提高,体现在碳纤维纸性能方面则是导电性能的提升。

Tab. 1 Graphite microcrystal parameters of carbon fiber papers at different carbonization and graphitization temperatures

Temperature/℃	2θ/(°)	d_{002}/nm	L_c/nm
1000	25.1	0.354	1.58
1300	25.3	0.352	1.75
1600	25.7	0.346	2.52
1900	26.1	0.341	2.99
2400	26.2	0.339	3.04

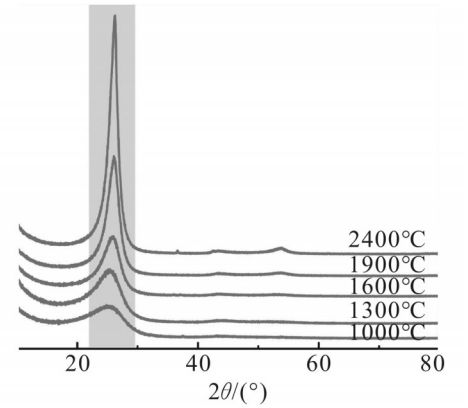


Fig. 8 XRD pattern of carbon fiber papers at different carbonization and graphitization temperatures

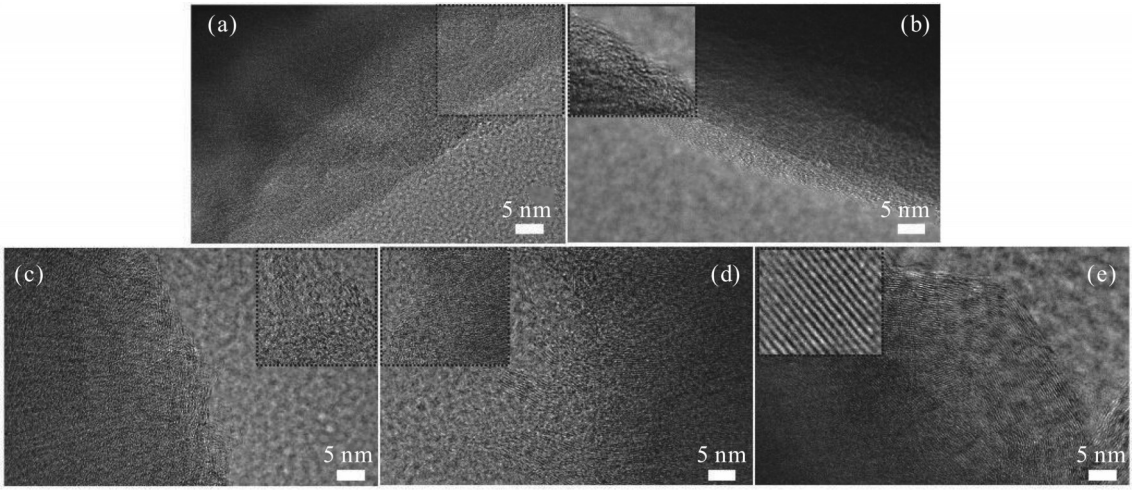


Fig. 9 High-resolution TEM images of carbon fiber papers at different carbonization and graphitization temperatures: (a) 1000 ℃; (b) 1300 ℃; (c) 1600 ℃; (d) 1900 ℃; (e) 2400 ℃

通过高分辨率TEM研究了不同温度碳纤维纸的微晶结构的发展演变，Fig.9展示了石墨层状的排列形式和取向结构。研究发现，随着碳化石墨化温度的升高，碳纸微晶结构取向更加规整。如Fig.9(a)所示，当碳化温度为1000 ℃时，基本由小的无序乱层石墨片相互缠结、扭曲和交联形成的无规则形状；随着温度的升高，堆叠的石墨微晶尺寸逐渐变大，规整性逐渐增加；继续升高石墨化温度至2400 ℃(Fig.9(e))，微晶尺寸变大，由最初的无序乱层石墨结构演变为规整有序排列、堆砌紧密，晶体缺陷明显降低，该微晶结构也能解释碳纸在该石墨化温度下的高导电性。

不同碳化石墨化温度处理的碳纤维纸（CF6/CF3=8/2，60 g/m^2）性能参数如Tab.2所示，表中1000~1900 ℃为碳化阶段，2400 ℃为石墨化处理。碳纤维纸中的非碳元素在碳化过程中逐渐分解而逸出，在一定范围内，温度越高，分解程度越大。因此，碳纤维纸的碳收率随着碳化温度的提升而不断减小，孔隙率和导电性则逐渐增大。碳纤维纸导电性受两方面的影响：一方面，随着碳化温度增加，树脂碳含量减少使电阻率增加；另一方面，碳化温度的提升促使碳结构更加趋于乱层石墨结构[14]，使得碳纤维纸的电阻率下降[15]。从结果来看，后者对碳纤维纸导电性能的影响远大于前者，因此碳纤维纸的电阻率随着碳化温度的提升而显著降低。此外，碳纤维纸在石墨化历程中，非碳元素（H，N等）脱除得更完全使碳收率继续减小，孔隙率随之增加；其石墨微晶尺寸不断增大，片层结构趋于规整，电子共用化程度提升，有利于导电性能提高；而树脂在石墨化温度的收缩程度增大，使得树脂与碳纤维界面出现脱离和裂纹，拉伸强度反而变低。

2.6 实验室自制碳纸与商业碳纸的性能比较

高性能碳纸用在燃料电池中要求具有丰富的孔隙、优良的导电、导热与耐腐蚀性能。本文采用国家

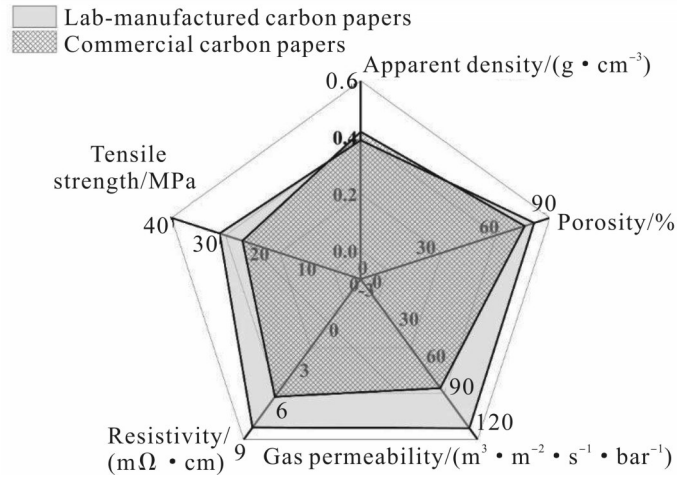


Fig. 10 Comparison of performance between lab-manufactured carbon paper and commercial carbon paper

Tab. 2 Performance of carbon fiber papers at different carbonization and graphitization temperatures

Temperature/℃	Resin-carbon content/%	Porosity/%	Resistivity/(mΩ·cm)	Tensile strength /MPa
1000	50.8	52.1	27.4	43.94
1300	45.4	61.3	18.7	40.65
1600	42.6	80.6	13.5	36.67
1900	38.9	81.7	9.7	29.53
2400	37.6	82.5	8.1	19.82

标准碳纸特性测试方法测试商用碳纸及实验室自制碳纸，并进行对比，如Fig.10所示。由Fig.10可知，实验室自制碳纸（CF6/CF3=8/2，60 g/m^2，2400 ℃）的透气性与拉伸强度及孔隙率均优于商业碳纸，两者表观密度几乎接近；但是商业碳纸导电性能优于自制碳纸。后续将进一步提升石墨化温度来改善碳纸的导电性能以满足实际需要。

3　结论

本文通过湿法成型及后续处理，成功制备了高性能碳纤维纸，并得出以下结论。

（1）短切碳纤维在PAM，PEO和HMC分散剂中可以实现均匀分散，尤其是PEO/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。

（2）碳纤维纸的克重是调控其厚度、孔隙结构、导电性和力学强度的关键，实验证明，克重为60 g/m^{2}的碳纤维纸利于内部导电网络的有效构建，碳纸综合性能最佳。

（3）相较于常压浸渍，真空浸渍更有利于树脂在碳纤维纸中的均匀分布，减少了内部裂纹和缺陷，提升了电子传输和应力传递效率。

（4）当CF6和CF3的含量分别为80%和20%，克重为60 g/m^{2}时，经2400 ℃石墨化，实现了碳纤维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；同时，本文阐明了工艺参数与碳纤维纸结构与性能间的内在联系，实现了对其宏观性能的显著提升，为高性能碳纤维纸国产化奠定了基础。

参考文献：

[1] Shao Q S, Wang S L, Yuan M, *et al*. Advanced boron-doped carbon papers with excellent electrical conductivity and low graphitization temperature for PEM fuel cells[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2024, 50: 1279-1293.

[2] 赵宁, 王阳峰, 刘慧, 等. 提高质子交换膜燃料电池用碳纤维纸均匀性的研究[J]. 中国造纸, 2023, 42(11): 39-45.
Zhao N, Wang Y F, Liu H, *et al*. Study on improving the uniformity of carbon fiber paper for proton exchange membrane fuel cell[J]. China Pulp & Paper, 2023, 42(11): 39-45.

[3] 刘曹锐, 石建军, 魏王程, 等. 短切碳纤维在混凝土中的分散性能评估与优化[J]. 高分子材料科学与工程, 2023, 39(7): 103-112.
Liu C R, Shi J J, Wei W C, *et al*. Evaluation and optimization of the dispersion performance of short-cut carbon fibers in concrete [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2023, 39(7): 103-112.

[4] Maheshwari P H, Gupta C, Mathur R B. Role of fiber length and pore former on the porous network of carbon paper electrode and its performance in PEMFC[J]. Fuel Cells, 2014, 14: 566-573.

[5] 胡蓉蓉, 李梦佳, 华飞果, 等. 两亲改性碳纤维制备质子交换膜燃料电池用碳纸的研究 [J]. 中国造纸, 2020, 39(3): 15-21.
Hu R R, Li M J, Hua F G, *et al*. Study on preparation of carbon paper for proton exchange membrane fuel cell by amphiphilic modified carbon fibers[J]. China Pulp & Paper, 2020, 39(3): 15-21.

[6] 李婧怡, 王彪. 炭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 J Y, Wang B. Effect of carbon fiber aspect ratio on the properties of carbon papers [J]. Journal of Donghua University (Natural Science), 2021, 47(6): 29-36.

[7] 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 M Z. Study on preparation and properties of carbon fiber paper for fuel cell[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2018.

[8] 王伟伟. 酚醛树脂增韧增强改性的研究[D]. 天津: 天津工业大学, 2019.
Wang W W. Research on toughening and strengthening modification of phenolic resin[D]. Tianjin: Tiangong University, 2019.

[9] Heo Y J, Park M, Kang W S, *et al*. Preparation and characterization of carbon black/pitch-based carbon fiber paper composites for gas diffusion layers[J]. Composites Part B: Engineering, 2019, 159: 362-368.

[10] Niu J W, Wang Z F, Liu H, *et al*. Response surface optimization of pitch phase change densification using composite phenolic resin co-carbonization to prepare high-performance carbon refractories[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2023, 175: 106144.

[11] Ye C, Wu H, Huang D, *et al*. The microstructures and mechanical properties of ultra-high-strength PAN-based carbon fibers during graphitization under a constant stretching[J]. Carbon Letters, 2019, 29: 497-504.

[12] Chen L, Fang T, Song C Y, *et al*. Catalytic graphitization of boron on the fabrication of high-performance carbon papers for gas diffusion layers in PEMFCs[J]. Catalysis Communications, 2021, 157: 106332.

[13] 屈亮, 李艳军, 朱辉, 等. 燃料电池用碳纸的制备及其石墨化研

究[J]. 中国造纸, 2023, 42(12): 9-14.
Qu L, Li Y J, Zhu H, *et al*. Study on preparation and graphitization of carbon paper for fuel cell [J]. China Pulp & Paper, 2023, 42(12): 9-14.
[14] Chen L, Fang T, Song C Y, *et al*. Boron-catalytic graphitization boosting the production of high-performance carbon paper at a moderate temperature[J]. Advanced Engineering Materials, 2021, 23: 2100305.
[15] Tang G F, Wang B, Wang H T, *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.

Optimization of Manufacturing Process and Performance of Carbon Papers for Proton Exchange Membrane Fuel Cell

Xuepeng Ni, Yanqing Wang, Kunming Li, Qilin Wu, Anqi Ju
(*College of Materials Science and Engineering & State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials, Donghua University, Shanghai 201620, China*)

ABSTRACT: Proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs) are considered as the ultimate solution for new energy power. The gas diffusion layer (GDL) is a key component in PEMFC, serving as electrical conductivity, heat transmission, gas permeability and drainage. Carbon papers (CPs) are currently the preferred commercial material for GDL. Based on wet papermaking, the effect of dispersant, carbon fibers, resin, carbonization and graphitization on the structure and properties of CPs were investigated. The results show that the combination of polyethylene oxide (PEO) and hydroxymethyl cellulose (HMC) is the optimal dispersant system. The best ratio of 6 mm and 3 mm chopped carbon fibers is 80% and 20%, respectively. The vacuum impregnation with phenolic resin can significantly enhance the resin-carbon retention and electrical conductivity of CPs. The increase of carbonization/graphitization temperature is beneficial to the increase of porosity and electrical conductivity of CPs. When the graphitization temperature is 2400 ℃, the porosity of CPs can reach 82.5%, and the resistivity is 8.1 mΩ·cm.

Keywords: proton exchange membrane fuel cell; gas diffusion layer; carbon paper; manufacturing process optimization; electrical conductivity