

功能材料

亲疏水交替碳纸的制备及其在气体扩散层中的应用

刘城¹, 卢雪峰^{1,2*}, 王晋², 冯勇³, 田合鑫³

(1. 江南大学 纺织科学与工程学院, 生态纺织教育部重点实验室, 江苏 无锡 214122; 2. 上海嘉资新材料有限公司, 上海 201700; 3. 贵州梅岭电源有限公司, 贵州 遵义 563000)

摘要: 将碳纤维纸 (CP) 浸渍聚四氟乙烯 (PTFE) 乳液后, 通过模具夹持进行干燥, 得到了亲疏水交替的 CP, 并通过微孔层 (MPL) 涂敷工艺制备了基底层亲疏水交替的气体扩散层 (GDL)。通过 SEM、EDS、接触角、垂直平面 (TP) 电阻率、TP 透气率和电化学性能测试对基底层亲疏水交替 GDL 的结构与性能进行了表征。结果表明, 浸渍 PTFE 乳液的 CP 经模具夹持干燥后, 形成条纹状亲水区和疏水区。将基底层亲疏水交替处理的 GDL 组装成单电池, 在 2 A/cm² 电流密度 (简称电密) 下的电压为 0.47 V, 功率密度为 948 mW/cm²; 相同条件下, 将基底层无差别疏水处理的 GDL 组装成单电池, 其电压为 0.44 V, 功率密度为 884 mW/cm², 与基底层无差别疏水处理的 GDL 相比, 基底层亲疏水交替处理后电压及功率密度分别提高了 6.82% 和 7.24%。

关键词: 气体扩散层; 碳纸; 亲疏水交替; 燃料电池; 水管理; 功能材料

中图分类号: TM911.4; TQ317 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2023) 10-2207-07

Preparation of hydrophilic and hydrophobic alternating carbon paper and its application in gas diffusion layer

LIU Cheng¹, LU Xuefeng^{1,2*}, WANG Jin², FENG Yong³, TIAN Hexin³

(1. Key Laboratory of Eco-Textiles, Ministry of Education, School of Textile Science and Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu, China; 2. Shanghai Jazz New Material Co., Ltd., Shanghai 201700, China; 3. Guizhou Meiling Power Sources Co., Ltd., Zunyi 563000, Guizhou, China)

Abstract: Carbon paper (CP) was impregnated with polytetrafluoroethylene (PTFE) emulsion and dried by mold clamping to obtain alternating hydrophobic and hydrophilic CP. Then, the alternating hydrophobic and hydrophilic gas diffusion layer (GDL) was prepared by microporous layer (MPL) coating process. The structure and properties of hydrophilic and hydrophobic alternating GDL as base layer were characterized by SEM, EDS, contact angle, vertical plane (TP) resistivity, TP permeability and electrochemical performance test. The results showed that the CP impregnated with PTFE formed the striped hydrophilic area and hydrophobic area. The single-cell assembled with alternating hydrophilic and hydrophobic GDL exhibited a voltage of 0.47 V and power density of 948 mW/cm², showing an increase of 6.82% and 7.24%, respectively in comparison to that assembled with undifferentiated hydrophobic GDL, which had 0.44 V and power density of 884 mW/cm² in the same case.

Key words: gas diffusion layer; carbon paper; hydrophilic and hydrophobic alternation; fuel cells; water management; functional materials

质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 是一种直接将反应物的化学能转化为电能的能量转换装置^[1]。气体扩散层 (GDL) 作为 PEMFC 电堆的核心部件,

对 PEMFC 的性能具有重要影响。GDL 一般由基底层 (GDBL) 和微孔层 (MPL) 组成, 碳纤维纸 (CP) 因具备制造工艺成熟、性能相对稳定、成本相对较

收稿日期: 2022-12-30; 定用日期: 2023-03-17; DOI: 10.13550/j.jxhg.20221183

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2021YFB4001303-2); 2021 年度上海市“科技创新行动计划”科技支撑碳达峰碳中和专项 (21DZ1208602)

作者简介: 刘城 (1997—), 男, 硕士生。联系人: 卢雪峰 (1984—), 女, 副教授, 硕士生导师, E-mail: sandyxf@yeah.net。

低等优点,是 GDL 基底层的首选材料^[2]。

PEMFC 在工作时阴极会生成液态水,液态水的存在会阻塞气体通道,过多的液态水会造成“水淹”的现象,影响电池的正常运行,所以,要对用作 GDL 基层的碳纸进行疏水处理^[3]。碳纸的疏水处理工艺一般是将碳纸整体浸渍于疏水剂中,然后直接干燥去除溶剂,使疏水剂无差异地黏附在碳纤维表面,从而获得疏水性能^[4]。关于碳纸疏水处理的研究主要包括疏水剂种类、疏水剂浓度以及提高疏水剂在碳纸中的分布均匀性 3 个方面。

含氟聚合物如聚四氟乙烯 (PTFE)、氟化乙烯丙烯 (FEP) 等是碳纸疏水处理的材料,其中,PTFE 因价格低廉且具备良好的疏水性能、良好的化学稳定性和耐腐蚀性等优势,是用于碳纸疏水处理最常见的材料^[3,5]。不同浓度的疏水剂除了会影响碳纸的亲疏水性能外,还会对碳纸的导电性和透气性产生一定影响。李梦佳等^[6]研究了不同 PTFE 负载量对碳纸导电性的影响,由于黏附在碳纤维上的 PTFE 不具备导电性,因此,碳纸的电阻率随着 PTFE 负载量的增加而增大。PARK 等^[7]研究表明,碳纸的透气性随着 PTFE 含量的增加而降低,其主要原因在于 PTFE 会填充碳纸中的孔隙,造成碳纸孔隙率下降,进而使碳纸透气性下降。此外,如何确保疏水剂在碳纸上均匀分布,也是提高碳纸疏水性能的关键因素。碳纸的疏水处理主要包括浸渍和干燥两大步骤,选择不同的浸渍方式及干燥方式,会使疏水剂在碳纸上的分布产生一定差异。YU 等^[8]研究表明,采用超声浸渍法会使 PTFE 分布更加均匀,从而提高燃料电池的性能。刘士华等^[9]采用 SEM 和 EDS 对超声疏水处理的碳纸进行观察同样发现,采用超声疏水处理的碳纸,其疏水剂分布更加均匀。ITO 等^[10]以 PTFE 为疏水剂,研究了干燥方式对碳纸中 PTFE 分布的影响,结果表明,采用真空干燥的方法可以使 PTFE 在碳纸厚度方向上分布更加均匀。

上述关于碳纸疏水处理的研究,在一定程度上改善了 PEMFC 的水管理能力,但并没有考虑 PEMFC 在不同工况下对 GDL 的性能要求。一般来说,在低电流密度下,GDL 应具备一定的保水性,从而提高质子交换膜 (PEM) 的润湿性;而在高电流密度下,GDL 则应具备及时排走多余水分的能力,从而避免电极水淹^[11]。综合来看,GDL 具备一定的亲疏水性平衡,才能满足 PEMFC 在实际工况下对 GDL 的性能要求。

关于 GDL 的亲疏水交替处理的研究主要分为两个方面:一是对微孔层做亲疏水交替处理,KITAHARA 等^[12]设计了一种双微孔层的 GDL,双微孔层由亲水性微孔层和疏水性微孔层组成,亲水

微孔层采用 TiO_2 涂敷而成,疏水微孔层则采用传统微孔层制备工艺(一般是将炭黑与疏水剂分散在溶剂中,再采用超声、浆式搅拌、均质机均质等方式,使其形成均匀的浆料,然后采用喷涂、狭缝涂布、丝网印刷或线棒涂布方式制备而成),对比发现,双微孔层有效增加了催化层水分,同时减少了水淹,进一步提高了不同工况下的电池性能;二是对 GDL 基底层做亲疏水处理,岳利可^[13]通过改变疏水处理工艺,制备了一种具有亲疏水性差异的混合型 GDL,并研究了混合型 GDL 的排列方式对燃料电池性能的影响,结果表明,当疏水区域在双极板流道上方时,燃料电池性能更好,但其制备方法操作复杂,疏水剂含量容易在碳纸厚度方向上产生梯度差,此外,该 GDL 未涂敷微孔层,这会增加接触电阻,同时减小三相反应界面。

本文以碳纸为 GDL 基底层,以 PTFE 乳液为疏水剂,对碳纸做亲疏水交替处理;接着,从外观形貌、接触角、SEM、EDS、垂直平面 (TP) 电阻率等方面比较碳纸经亲疏水交替处理后,亲水区域和疏水区域的结构与性能差异;进一步比较了经亲疏水交替处理和无差别疏水处理后的碳纸,在 TP 透气率上的差异;最后,根据 PEMFC 双极板流道的设计,制备了基底层亲疏水交替的 GDL,研究基底层亲疏水交替处理的 GDL 对燃料电池性能的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

碳纸 (厚度 140 μm),上海嘉资新材料有限公司;PTFE 乳液 (质量分数 60%)、异丙醇 (GR),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;炭黑 XC-72,美国卡博特公司。

GW-150B 型电热鼓风干燥箱,上海力辰邦西仪器科技有限公司;T25 型均质机,艾卡 (广州) 仪器设备有限公司;半自动丝网印刷机,常州远甬网印设备有限公司;KQ5200DE 型数控超声波清洗器,昆山超声仪器有限公司。

1.2 样品制备

1.2.1 无差别疏水碳纸的制备

称取 40 g PTFE 乳液于烧杯中,加入 200 g 去离子水,超声 30 min,得到质量分数为 10% 的 PTFE 疏水剂。将碳纸裁剪成 10 cm \times 10 cm 的尺寸,然后完全浸渍于质量分数为 10% 的 PTFE 疏水剂中,控制浸渍时间为 60 s。在浸渍完成后,取出碳纸,将碳纸悬空放置于电热鼓风干燥箱中进行干燥,干燥过程中,设定电热鼓风干燥箱的干燥温度为 100 $^{\circ}\text{C}$,保温时间为 10 min。在干燥完成后,将干燥箱的温度设定为 340 $^{\circ}\text{C}$,保温时间设定为 30 min,对碳纸

做高温处理。

1.2.2 亲疏水交替碳纸的制备

称取 40 g PTFE 乳液于烧杯中, 加入 200 g 去离子水, 超声 30 min, 得到质量分数为 10% 的 PTFE 疏水剂。将碳纸裁剪成 10 cm×10 cm 的尺寸, 然后完全浸渍于质量分数为 10% 的 PTFE 疏水剂中, 控制浸渍时间为 60 s。在浸渍完成后, 取出碳纸, 用设计好的不锈钢模具(模具具有脊和槽的区别, 脊属于不锈钢材质, 槽为镂空结构)夹持碳纸, 在不锈钢夹具上施加 4680 g 标准不锈钢铁块压力后, 再置于电热鼓风干燥箱中干燥, 设定干燥温度为 100 °C, 保温时间为 10 min。在干燥完成后, 取出模具并重新将碳纸放入烘箱中, 设定干燥箱的温度为 340 °C, 保温时间为 30 min, 对碳纸做高温处理。

1.2.3 GDL 微孔层的制备

将 100 g 去离子水、100 g 异丙醇和 7 g 炭黑混合后, 在超声波清洗机中超声 30 min, 使炭黑分散均匀。然后加入一定量 PTFE 乳液作为微孔层的疏水材料, 控制炭黑与 PTFE 乳液的质量比为 7:3。为进一步使炭黑和 PTFE 乳液分散均匀, 采用均质机做均质处理, 控制均质机的转速为 10000 r/min, 均质时间为 30 min, 在均质结束后, 完成微孔层浆料的制备。接着, 采用半自动丝网印刷机, 将制备好的微孔层浆料分别均匀涂敷在经无差别疏水处理和经亲疏水交替处理的碳纸上。在涂敷完成后, 将涂敷好的微孔层放置在电热鼓风干燥箱中, 对微孔层进行干燥处理, 控制干燥温度为 200 °C, 保温时间为 10 min。在干燥完成后, 调整电热鼓风干燥箱的温度为 340 °C, 保温时间为 30 min, 对干燥后的微孔层做高温烧结处理, 最终得到 GDL 微孔层, 经测量微孔层厚度约为 20 μm。

1.3 测试与表征

1.3.1 表面形貌及元素分析

用 ZEISS Gemini 300 扫描电子显微镜(SEM, 德国 ZEISS 公司)测试样品的表面形貌, 同时对样品作 EDS 元素分析。

1.3.2 接触角

用 DSA100 接触角测量仪(德国 Kruss 公司)测试样品的接触角大小, 以此表征样品的亲疏水性能。

1.3.3 TP 电阻率

用 ZY9987 数字式微欧计(上海领彻技术服务有限公司)测量样品的 TP 电阻率(单位为 $m\Omega \cdot cm^2$)。

1.3.4 TP 透气率

用 RH-TQ16 透气率测定仪(广州润湖仪器有限公司)测量样品的 TP 透气率[单位为 $mL \cdot mm / (cm^2 \cdot h \cdot Pa)$]。由于该测定仪的测试面积为 16 cm^2 , 无法单独对亲疏水交替处理的碳纸的亲水区域及疏

水区域进行测试。因此, 分别对亲疏水交替处理的碳纸(包括多个亲水区域和多个疏水区域)以及无差别疏水处理的碳纸透气率进行测试, 从而探究碳纸经亲疏水交替处理和无差别疏水处理后的透气性差异。

1.3.5 单电池性能

燃料电池单电池组成包括膜电极、阴阳极气体扩散层和阴阳极双极板。用 850 Fuel Cell Test System 燃料电池测试台(群翌能源股份有限公司)在环境温度 25 °C 下测试样品的电压-电流密度曲线及功率密度-电流密度曲线。测试过程中, 控制阴极和阳极的相对湿度均为 65%、阴极使用空气为反应气体, 阳极使用氢气为反应气体, 阴极和阳极反应气体物质的量比为 1.5:2、阴极和阳极的背压为 50 kPa/50 kPa、电池温度为 80 °C。测试用膜电极(厚度 8 μm)由苏州擎动动力科技有限公司提供、测试夹具使用有效活性面积为 25 cm^2 的直流道型石墨夹具。

2 结果与讨论

2.1 外观形貌分析

碳纸经亲疏水交替处理前后的外观形貌如图 1 所示。图 1a 是未经处理的空白碳纸外观形貌, 图 1b 是经过亲疏水交替处理后碳纸的外观形貌, 观察到其表面出现明暗相间的条纹, 明条纹的颜色与未疏水处理的碳纸差别不大, 而暗条纹的颜色则较未疏水处理的碳纸更深。

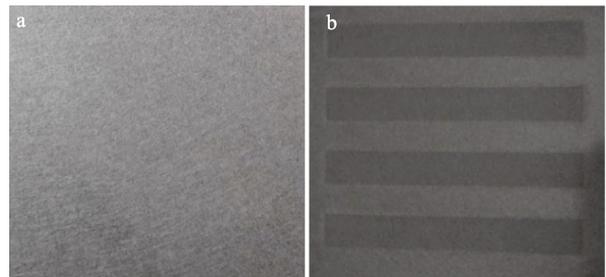
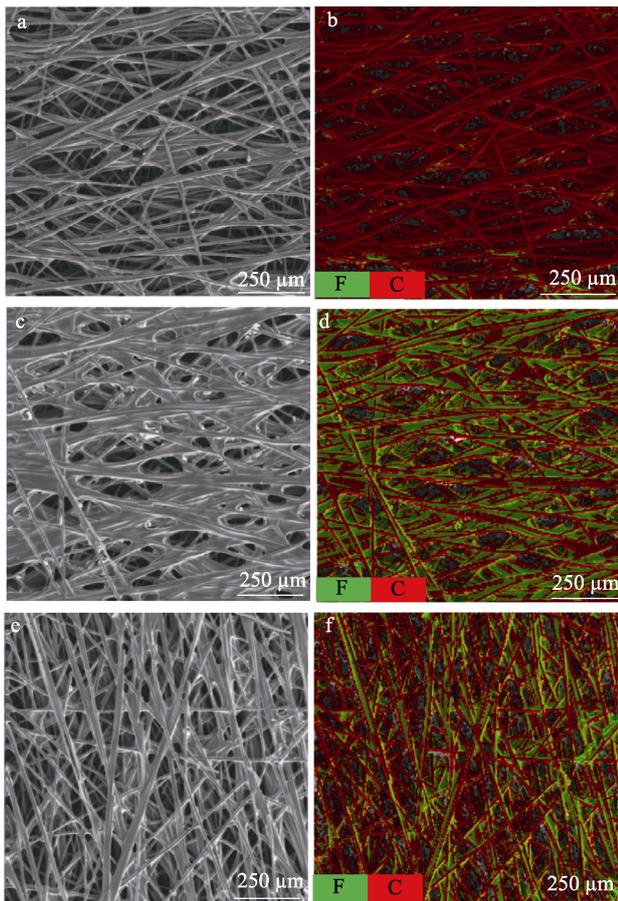


图 1 亲疏水交替处理前(a)、后(b)碳纸的外观形貌
Fig. 1 Appearance and morphology of carbon paper before (a) and after (b) hydrophilic and hydrophobic treatment

进一步分析发现, 明条纹出现在与金属模具接触的碳纸区域, 而暗条纹则出现在与空气接触的碳纸区域。出现这种明暗相间条纹的主要原因是, 碳纸浸渍 PTFE 乳液后两面会被特定的金属模具夹持, 并配以一定压力后再进行干燥, 压力迫使与金属模具接触的碳纸区域的疏水剂朝着与空气接触的碳纸区域转移, 导致与金属模具接触的碳纸区域的疏水剂含量下降, 而与空气接触的碳纸区域的疏水剂含量上升, 进而形成明暗相间的条纹。

2.2 表面形貌分析

为表征碳纸经亲疏水交替处理后，亲水区域与疏水区域的表面形貌与无差别疏水处理碳纸的差异，用 SEM 测试了亲疏水交替处理碳纸样品的明条纹区域与暗条纹区域、以及无差别疏水碳纸的表面形貌，同时对亲疏水交替处理碳纸样品的明条纹区域与暗条纹区域、无差别疏水碳纸作 EDS 元素分析，结果如图 2 及表 1 所示。



a、b—亲疏水交替处理碳纸明条纹区域；c、d—亲疏水交替处理碳纸暗条纹区域；e、f—无差别疏水处理碳纸

图 2 采用不同方式疏水处理后碳纸的 SEM 图 (a、c、e) 和 EDS (b、d、f) 图

Fig. 2 SEM (a, c, e) and EDS (b, d, f) of carbon paper after hydrophobic treatment in different ways

表 1 采用不同方式疏水处理后碳纸表面的元素含量
Table 1 Element content of carbon paper surface after hydrophobic treatment in different ways

| 类型 | 碳原子质量分数/% | 氟原子质量分数/% |
|----------------|-----------|-----------|
| 亲疏水交替处理碳纸明条纹区域 | 99.51 | 0.49 |
| 亲疏水交替处理碳纸暗条纹区域 | 67.54 | 32.46 |
| 无差别疏水处理碳纸 | 74.91 | 25.09 |

由图 2a 可见，碳纸经过亲疏水交替处理后明条

纹区域主要由碳纤维及碳纤维交织形成的孔隙构成。EDS (图 2b) 表明，该区域几乎全部为碳元素，存在少量氟元素，其中碳元素质量分数约 99.51%，而氟元素质量分数约 0.49% (表 1)。由图 2c 可见，碳纸经过亲疏水交替处理后暗条纹区域除了碳纤维及碳纤维彼此交织形成的孔隙外，还黏附了一层 PTFE 薄膜。EDS (图 2d) 表明，该区域主要由碳元素和氟元素组成，其中，碳元素质量分数约 67.54%，氟元素质量分数约 32.46% (表 1)。由图 2e 可见，无差别疏水碳纸区域除了碳纤维以及碳纤维彼此交织形成的孔隙外，同样黏附了一层 PTFE 薄膜，但黏附的 PTFE 薄膜较亲疏水交替处理碳纸疏水区少，因此，该区域的孔隙较亲疏水交替处理碳纸疏水区多。EDS (图 2f) 表明，该区域主要由碳元素和氟元素组成，其中，碳元素质量分数约为 74.91%，氟元素质量分数约为 25.09% (表 1)，氟元素质量分数远高于亲疏水交替处理碳纸亲水区，但低于亲疏水交替处理碳纸疏水区。

碳纸的疏水处理主要由 PTFE 浸渍和干燥两个步骤组成。在制备亲疏水交替碳纸和无差别疏水碳纸时，二者的 PTFE 浸渍过程是一致的，区别在于制备亲疏水交替碳纸时，使用特定的模具并配以一定压力进行干燥，压力迫使与金属模具接触的碳纸区域的疏水剂朝着与空气接触的碳纸区域转移，导致与金属模具接触的碳纸区域的疏水剂含量下降，而与空气接触的碳纸区域的疏水剂含量上升。而无差别疏水处理的碳纸，由于在碳纸平面方向上的疏水剂分布无差异，因此整体表现出疏水性，且氟元素质量分数介于亲疏水交替碳纸亲水区与疏水区之间。

2.3 接触角分析

接触角是衡量某液体对材料表面润湿性能的重要参数^[14]，为进一步探究亲疏水交替处理碳纸及无差别疏水处理碳纸表面亲疏水性的差异，用接触角测量仪分别对亲疏水交替处理碳纸的亲水区、无差别疏水处理碳纸的水接触角进行测量，结果如表 2 所示。

表 2 采用不同方式疏水处理后碳纸的水接触角
Table 2 Contact angle of carbon paper after hydrophobic treatment in different ways

| 类型 | 亲水角/(°) | 疏水角/(°) |
|-----------|---------|---------|
| 亲疏水交替处理碳纸 | 70~75 | 130~135 |
| 无差别疏水处理碳纸 | — | 125~130 |

注：“—”代表无数据。

由表 2 可见，亲疏水交替处理碳纸亲水区接触角介于 70°~75°，疏水区接触角介于 130°~135°，而无差别疏水处理碳纸整体为疏水的，其表面不存在

亲水角, 且其接触角介于 $125^{\circ}\sim 130^{\circ}$ 。碳纸的水接触角大小主要与疏水剂含量有关, 由于亲疏水交替处理碳纸亲水区氟质量分数很低, 近乎为零, 导致该区域的 PTFE 多以点的形式存在 (图 2b), 无法形成连续的 PTFE 薄膜, 因而, 该区域表现出亲水性; 而亲疏水交替处理碳纸疏水区氟质量分数高, 氟元素质量分数为 32.46% (表 1), 结合 EDS (图 2d) 发现该区域的 PTFE 已经连成一片, 形成了完整的 PTFE 薄膜, 进而展现出良好的疏水性。经过无差别疏水处理的碳纸, 氟元素质量分数为 25.09%, 与亲疏水交替处理碳纸疏水区相比, 其氟元素质量分数略低, 因此, 接触角也相对减小。

2.4 TP 电阻率分析

燃料电池的内阻包括集流板电阻、极板电阻、膜电极电阻以及电池各部件之间的接触电阻, 减少极板与碳纸之间的接触电阻对提高电池性能具有重要意义, 而影响极板与碳纸之间接触电阻的一个重要因素就是碳纸的电阻^[15]。为探究碳纸经亲疏水交替处理、经无差别疏水处理后导电性能的变化, 用数字式微欧计测量了亲疏水交替碳纸的亲水区域和疏水区域、无差别疏水处理碳纸的 TP 电阻率, 结果如图 3 所示。由图 3 可知, 碳纸在经过亲疏水交替处理后, 亲水区的 TP 电阻率远小于疏水区。而无差别疏水处理碳纸的 TP 电阻率介于亲疏水交替碳纸的亲水区与疏水区之间。

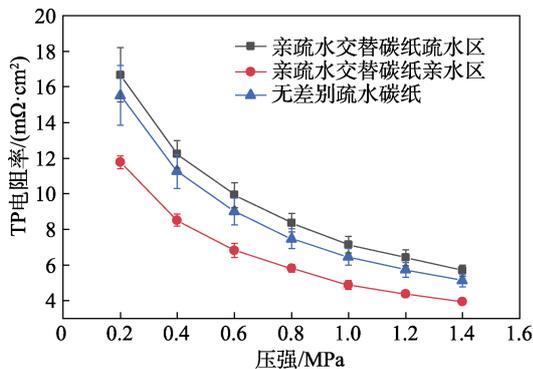


图 3 碳纸的亲水区与疏水区的 TP 电阻率

Fig. 3 TP resistivity between hydrophilic region and hydrophobic region of carbon paper

由于 PTFE 本身不导电, 因此, 作为碳纸疏水处理最常用的材料, PTFE 的加入一方面增强了碳纸的排水能力, 但另一方面也导致碳纸的导电性能下降。通过对碳纸做亲疏水交替处理, 可以使碳纸上的疏水剂呈不均匀分布。结合图 2 和表 1 分析, 亲疏水交替碳纸亲水区的疏水剂含量近乎为零, 疏水剂几乎全部位于疏水区, 从而导致亲水区的电阻率相对较低, 导电性能良好, 而疏水区的电阻率显著升高, 导电性能下降。进一步结合图 2 和表 1 分析,

无差别疏水处理碳纸的疏水剂含量略低于亲疏水交替碳纸的疏水区, 因此其导电性也较亲疏水交替碳纸疏水区好, 但与亲疏水交替碳纸亲水区相比, 电阻率显著增加, 导电性相对较差。由于亲疏水交替碳纸亲水区的导电性较无差别疏水碳纸以及亲疏水交替碳纸疏水区好, 在单电池装配时, 当设定亲疏水交替碳纸亲水区与双极板脊接触, 可以降低碳纸与双极板之间的接触电阻, 减小因碳纸电阻过大造成的能量损耗, 增强碳纸收集并传导电子至双极板的能力, 从而提高燃料电池的性能。

2.5 TP 透气性分析

透气性是评价 GDL 性能的关键指标, GDL 的透气性越好, 说明 GDL 的扩散效率越高, 越有利于反应气体从双极板流道经 GDL 扩散并进入催化层参与电化学反应。用透气率测定仪对碳纸的 TP 透气率进行测试, 结果如图 4 所示。

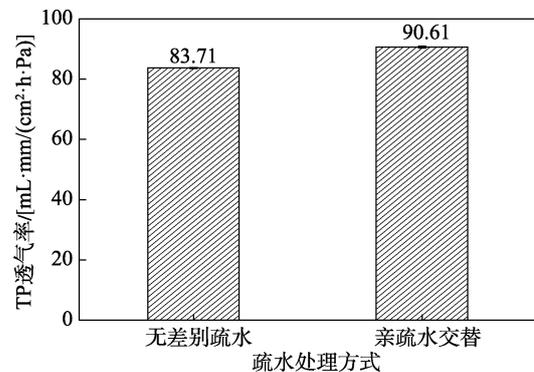


图 4 不同方式疏水处理后碳纸的 TP 透气率

Fig. 4 TP permeability of carbon paper after hydrophobic treatment in different ways

亲疏水交替处理碳纸的 TP 透气率为 $90.61 \text{ mL}\cdot\text{mm}/(\text{cm}^2\cdot\text{h}\cdot\text{Pa})$, 而无差别疏水处理碳纸的 TP 透气率为 $83.71 \text{ mL}\cdot\text{mm}/(\text{cm}^2\cdot\text{h}\cdot\text{Pa})$ 。与采用无差别疏水处理的碳纸相比, 采用亲疏水交替处理的碳纸, 其平均透气率提高了 8.24%。采用传统的无差别疏水处理, 会使疏水剂无差别地黏附在碳纤维和碳纤维彼此交织形成的孔隙之间, 对碳纸的透气性影响较大。当对碳纸做亲疏水交替处理时, 碳纸会被划分为亲水区和疏水区两个部分, 虽然疏水区存在大量的疏水剂, 该区域的透气性会有一定程度的下降, 但亲水区的疏水剂含量几乎为零, 因此该区域的透气性与未疏水的碳纸相当。综合比较, 采用亲疏水交替处理的碳纸要比采用无差别疏水处理的碳纸具有更好的透气率, 从而更有利于燃料电池的气体传质。

2.6 单电池电化性能分析

为了探究亲疏水交替 GDL 与无差别疏水 GDL 对燃料电池性能的影响, 采用质量分数 10% 的 PTFE 乳液对碳纸分别做亲疏水交替处理和无差别疏水处

理,并涂覆微孔层以制备基底层亲疏水交替 GDL 和基底层无差别疏水 GDL。为了满足单电池装配需求,使位于燃料电池双极板脊下的 GDL 基底层为亲水区,位于双极板流道下方的 GDL 基底层为疏水区,该部分对碳纸做亲疏水交替处理时,所设计的模具与单电池测试的双极板的脊和流道一一对应。双极板流道的设计图纸、双极板实物图、用于制备亲疏水交替碳纸所用的模具、采用该模制备的与双极板脊和流道存在一一对应关系的亲疏水交替碳纸如图 5 所示。采用该模制备的亲疏水交替碳纸及其对应的 GDL,在做单电池性能测试时,可以使与双极板脊接触的碳纸为亲水性碳纸,而与双极板流道接触的碳纸为疏水性碳纸。

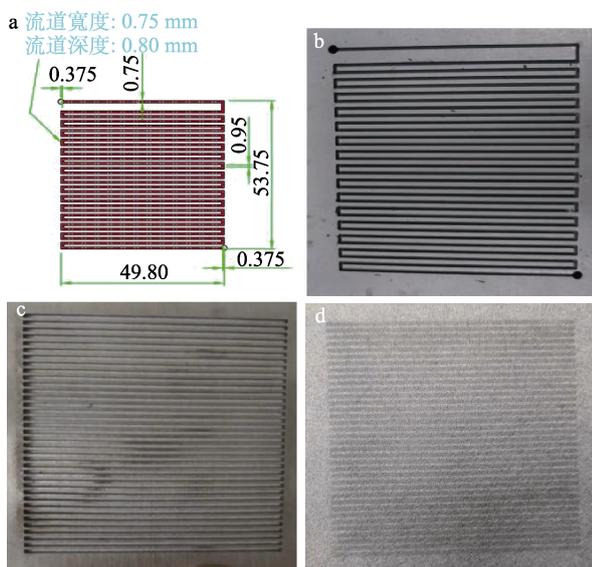


图 5 双极板流道设计图纸 (a)、双极板实物图 (b)、制备亲疏水交替碳纸的模具 (c) 及对应的亲疏水交替碳纸 (d)

Fig. 5 Design drawing of bipolar plate (a), physical drawing of bipolar plate (b), mold of preparing hydrophilic and hydrophobic alternating carbon paper and corresponding hydrophilic (c) and hydrophobic alternating carbon paper (d)

采用亲疏水交替 GDL 和无差别疏水 GDL 装配单电池,并测定其性能,结果如图 6 所示。从图 6 可以看出,采用基底层亲疏水交替处理的 GDL 制备的单电池性能更好,其电压及功率密度的上限均向着更高的电流密度区间移动。在 2 A/cm^2 电流密度下,采用基底层亲疏水交替处理的 GDL 制备的单电池,其电压为 0.47 V ,功率密度为 948 mW/cm^2 ;而采用基底层无差别疏水处理的 GDL 制备的单电池,其电压为 0.44 V ,功率密度为 884 mW/cm^2 。与采用无差别疏水处理的 GDL 制备的单电池性能相比,前者的电压和功率密度分别提高了 6.82% 和 7.24% 。

对于基底层亲疏水交替处理的 GDL,其基底层

亲水区几乎不含 PTFE,表现出亲水性,疏水区 PTFE 含量较高,表现出疏水性。当电流密度较小时,因电化学反应产生的水分不多,GDL 不存在水淹的风险,阴极氧气供应正常,此时 GDL 基底层亲水区可以囤积一部分水以供 PEM 的润湿,从而提高质子传导率,使发电效率提高。当电流密度较大时,因电化学反应产生的水分急剧增加,若采用传统的基底层无差别疏水的 GDL,会造成液态水在 GDL 的大量囤积,从而阻碍了氧传输通道,降低氧扩散效率。与基底层无差别疏水的 GDL 不同,基底层亲疏水交替处理的 GDL,其基底层由亲水区域和疏水区域两部分组成,多余的液态水会从疏水区域转移至亲水区域,从而使 GDL 疏水区域的水分始终保持在在一个相对较低的水平,避免该区域发生水淹现象,从而提高该区域氧扩散效率,降低传质极化,电池性能也随之提升。此外,基底层亲疏水交替处理的 GDL,其基底层由亲水区和疏水区两部分组成,亲水区与双极板的脊一一对应,是连接催化层与双极板的“桥梁”,具有收集催化层的电子,并传输至双极板的作用。由于基底层亲疏水交替处理的 GDL,其亲水区域几乎不含 PTFE,因此导电性更好,从而减小了传输电子过程中的能量损耗,使得欧姆极化降低,电池性能提高。

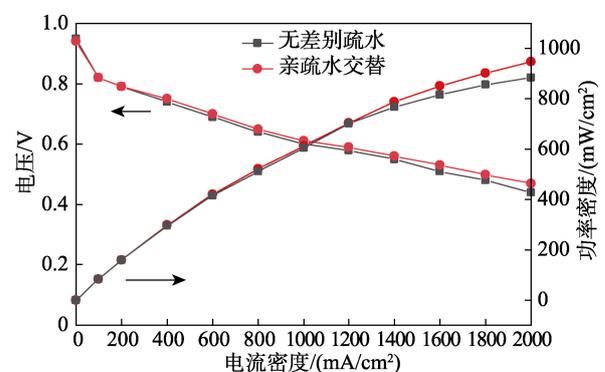


图 6 亲疏水交替 GDL 与无差别疏水 GDL 的单电池性能
Fig. 6 Single-cell performance of alternating hydrophilic and hydrophobic GDL and indifferent hydrophobic GDL

3 结论

采用 PTFE 乳液对碳纸进行浸渍后,通过模具夹持,并在一定压力下进行干燥,获得了亲疏水交替的碳纸,通过微孔层涂敷工艺制备了基底层亲疏水交替的 GDL,通过分析外观形貌、SEM、EDS、接触角、TP 电阻率、TP 透气率及单电池性能,得出如下结论:

(1) 碳纸经过亲疏水交替处理后,形成明暗相

间的条纹, 明暗条纹处的疏水剂含量存在很大差异。明条纹几乎不含疏水剂, 其接触角小于 90° , 为亲水区; 暗条纹疏水剂含量较高, 其接触角大于 90° , 为疏水区。

(2) 亲疏水交替处理的碳纸, 其亲水区电阻小于疏水区, 且亲水区与双极板脊一一对应, 有利于降低欧姆极化, 提高电池性能。

(3) 对比亲疏水交替处理碳纸与无差别疏水处理碳纸的 TP 透气率发现, 采用亲疏水交替处理的碳纸, 平均透气率提高了 8.24%, 有利于提高气体传质。

(4) 采用基底层亲疏水交替处理的 GDL 组装的单电池, 在 2 A/cm^2 电流密度下的电压为 0.47 V , 功率密度为 948 mW/cm^2 , 而采用基底层无差别疏水处理的 GDL 组装的单电池, 在 2 A/cm^2 电流密度下的电压为 0.44 V , 功率密度为 884 mW/cm^2 , 与基底层无差别疏水处理的 GDL 相比, 采用基底层亲疏水交替处理的 GDL 组装的单电池, 电压及功率密度分别提高了 6.82% 和 7.24%。

参考文献:

- [1] KURNIA J C, SASMITO A P, SHAMIM T. Advances in proton exchange membrane fuel cell with dead-end anode operation: A review[J]. *Applied Energy*, 2019, 252: 1-18.
- [2] GAO L F (高凌峰), CHENG F (程凤), YUAN M (袁满), *et al.* Research on influence of thickness of gas diffusion layer for fuel cells[J]. *Marine Electric & Electronic Technology (船电技术)*, 2022, 42(10): 52-57.
- [3] LI M J (李梦佳). Hydrophobic modification of carbon paper and its properties[D]. Tianjing: Tiangong University (天津工业大学), 2021.
- [4] WANG J (王晋). A preparation method of the gas diffusion layer, corresponding membrane electrode assembly and a fuel cell: CN113140738A[P]. 2021-07-20.
- [5] WANG S L (汪圣龙), YANG S J (杨绍军), PAN M (潘牧), *et al.* Influence of the PTFE contents on the performance of the gas diffusion layer[J]. *Battery Bimonthly (电池)*, 2004, (6): 401-402.
- [6] LI M J (李梦佳), MA W J (马闻骏), HUA F G (华飞果), *et al.* Study on carbon paper modifying with fluorinated mesophase pitch[J]. *China Pulp & Paper (中国造纸)*, 2021, 40(5): 47-53.
- [7] PARK G G, SOHN Y J, YANG T H, *et al.* Effect of PTFE contents in the gas diffusion media on the performance of PEMFC[J]. *Journal of Power Sources*, 2003, 131(1/2): 182-187.
- [8] YU S C, HAO J K, ZHANG L H, *et al.* Effect of distribution of polytetrafluoroethylene on durability of gas diffusion backing in proton exchange membrane fuel cell[J]. *Materials Research Bulletin*, 2020, 122: 1-7.
- [9] LIU S H (刘士华), CHEN T (陈涛), XIE Y (谢屹), *et al.* Study on properties of hydrophobic carbon paper prepared by ultrasonic[J]. *Acta Energetica Sinica (太阳能学报)*, 2021, 42(11): 437-441.
- [10] ITO H, IWAMURA T, SOMEYA S, *et al.* Effect of through-plane polytetrafluoroethylene distribution in gas diffusion layers on performance of proton exchange membrane fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 306: 289-299.
- [11] KITAHARA T, NAKAJINA H, OKAMURA K. Gas diffusion layers coated with a microporous layer containing hydrophilic carbon nanotubes for performance enhancement of polymer electrolyte fuel cells under both low and high humidity conditions[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 283: 115-124.
- [12] KITAHARA T, NAKAJINA H, INAMOTO M, *et al.* Novel hydrophilic and hydrophobic double microporous layer coated gas diffusion layer to enhance performance of polymer electrolyte fuel cells under both low and high humidity[J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 234: 129-138.
- [13] YUE L K (岳利可). Effect of hydrophobic treatment on the mass transfer characteristics of PEMFC gas diffusion layer[D]. Tianjing: Tianjing University (天津大学), 2017.
- [14] ZHUANG S J (庄思杰), ZHANG J X (张静贤), LONG Z (龙柱), *et al.* Preparation of gallic acid/ethylenediamine co-deposited polyester fiber and its paper-forming properties[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(4): 846-852.
- [15] XIE Y (谢屹). Ultrasonic-assisted fabrication of hydrophobic carbon paper and its application in PEMFC[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology (武汉理工大学), 2020.
- [68] LÓPEZ-VINASCOS A M, MARTINEZ-PRÍETO L M, ASENSIO J M, *et al.* Novel nickel nanoparticles stabilized by imidazolium-amidate ligands for selective hydrogenation of alkynes[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2020, 10(2): 342-350.
- [69] MURUGESAN K, BHEETER C B, LINNEBANK P R, *et al.* Nickel-catalyzed stereodivergent synthesis of *E*- and *Z*-alkenes by hydrogenation of alkynes[J]. *ChemSusChem*, 2019, 12(14): 3363-3369.
- [70] EROKHIN A V, LOKTEVA E S, YERMAKOV A Y, *et al.* Phenylacetylene hydrogenation on Fe@C and Ni@C core-shell nanoparticles: About intrinsic activity of graphene-like carbon layer in H_2 activation[J]. *Carbon*, 2014, 74: 291-301.
- [71] GUO X L (郭小玲), CHEN X (陈霄), SU D S (苏党生), *et al.* Preparation of Ni/C core-shell nanoparticles through MOF pyrolysis for phenylacetylene hydrogenation reaction[J]. *Acta Chimica Sinica (化学学报)*, 2018, 76(1): 22-29.
- [72] MURUGESAN K, ALSHAMMARI A S, SOHAIL M, *et al.* Monodisperse nickel-nanoparticles for stereo- and chemoselective hydrogenation of alkynes to alkenes[J]. *Journal of Catalysis*, 2019, 370: 372-377.
- [73] KIM E, SHIN E W, BARK C W, *et al.* Pd catalyst promoted by two metal oxides with different reducibilities: Properties and performance in the selective hydrogenation of acetylene[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2014, 471: 80-83.
- [74] DONPHAI W, KAMEGAWA T, CHAREONPANICH M, *et al.* Reactivity of Ni-carbon nanofibers/mesocellular silica composite catalyst for phenylacetylene hydrogenation[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(24): 10105-10111.
- [75] CAO Y L, MAO S J, LI M M, *et al.* Metal/porous carbon composites for heterogeneous catalysis: Old catalysts with improved performance promoted by N-doping[J]. *ACS Catalysis*, 2017, 7(12): 8090-8112.
- [76] WU W, ZHANG W, LONG Y, *et al.* Ni modified Pd nanoparticles immobilized on hollow nitrogen doped carbon spheres for the simultaneous hydrogenation of phenylacetylene[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 531: 642-653.
- [77] GOLUBINA E, LOKTEVA E, EROKHIN A, *et al.* The role of metal-support interaction in catalytic activity of nanodiamond-supported nickel in selective phenylacetylene hydrogenation[J]. *Journal of Catalysis*, 2016, 344: 90-99.

(上接第 2170 页)