

气体扩散层碳纤维纸加载微孔层研究

胡志军^{1a,2}, 林江^{1b}, 张学金^{1a}, 陈华^{1a}

(1. 浙江科技学院 a. 环境与资源学院; b. 机械与能源学院, 杭州 310023;

2. 齐鲁工业大学 制浆造纸科学与技术教育部重点实验室, 济南 250353)

摘要: 气体扩散层碳纸表面加载微孔层能有效地改善质子交换膜燃料电池的水管理,提升电池效率,故以导电石墨粉和聚四氟乙烯(PTFE)构成的涂料对碳纸进行涂覆处理,在碳纸表面加载微孔层。研究 PTFE/石墨粉配比和涂料固含量对涂布后碳纸的导电性、憎水性及孔径分布的影响,扫描电镜(SEM)结合 X 射线计算机断层成像(XCT)及图形处理技术分析涂布前后的碳纸表面形貌。结果表明:低固含量涂布有利于形成均匀的涂层和孔径分布,PTFE/石墨粉涂层在碳纸表面形成了较大比例的小孔(小于 20 μm),有利于气、液态水的传质;涂料中高比例石墨粉可提高碳纸微孔层的导电性,但降低了疏水性和微孔的数量,当 PTFE 与石墨粉比例达到 1:3 时,涂层不具憎水性。选择 PTFE 与石墨粉配比 1:1 时,可兼顾疏水性和导电性。

关键词: 碳纸;微孔层;孔径分布;憎水性

中图分类号: TQ342.742 **文献标志码:** A **文章编号:** 1671-8798(2018)03-0235-05

Study on micro-porous layer by coating on carbon fiber paper as gas diffusion layer

HU Zhijun^{1a,2}, LIN Jiang^{1b}, ZHANG Xuejin^{1a}, CHEN Hua^{1a}

(1 a. School of Environment and Resources; b. School of Mechanical and Energy Engineering, Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou 310023, Zhejiang, China; 2. Key Laboratory of Pulp and Paper

Science and Technology of Ministry of Education of China, Qilu University of Technology, Jinan 250353, Shandong, China)

Abstract: Micro-porous layer(MPL) can effectively improve water management and enhance the performance of proton exchange membrane fuel cell by coating on the surface of carbon fiber paper treated with conductive graphite powder and polytetrafluoroethylene (PTFE). The research explored effects of the ratio of PTFE to graphite powder and the solid content of the coating on electrical conductivity, hydrophobicity, pore size distribution of the coated carbon fiber paper, and characterized the surface topography of the obtained paper by combining

收稿日期: 2017-09-04

基金项目: 国家自然科学基金项目(51376162);制浆造纸科学与技术教育部重点实验室开放基金项目(KF201507)

通信作者: 胡志军(1978—),男,湖北省咸宁人,副教授,博士,主要从事纸基功能材料研究。E-mail: huzhijun@zju.edu.cn。

scanning electron microscope (SEM) and X-ray computed tomography (XCT). The results showed that coating with low solid content facilitated formation of evenly distributed coating layer and pore size. Coating with PTFE/graphite powder on the carbon fiber paper could form a relatively large proportion of micropores lower than $20\text{ }\mu\text{m}$, conducive to mass transfer of gas and liquid. The high proportion of graphite powder could boost electrical conductivity of the microporous layer, however, at the cost of hydrophobicity and the number of micropores. When the ratio of PTFE to graphite powder being 1 : 3, the coating showed no hydrophilicity. When the ratio of PTFE to graphite powder being 1 : 1, hydrophobicity and conductivity can be reconciled.

Keywords: carbon fiber paper; micro-porous layer; pore size distribution; hydrophobicity

随着全球能源及环境问题日益严重,高效、环境友好、清洁的新能源技术被认为是 21 世纪最有发展潜力的新技术。其中,质子交换膜燃料电池(proton exchange membrane fuel cell, PEMFC)不受卡诺循环限制,在航天、交通、固定电站等领域有着广泛的应用前景^[1-2]。PEMFC 主要由双极板、气体扩散层(gas diffusion layer, GDL)、催化剂层、质子交换膜等构成。其中, GDL 是其最重要的部件之一,起着支撑催化剂层、收集电流、提供气体、电子和排水等通道的作用^[3-4]。PEMFC 工作时往往不可避免地会出现液态水,液态水有可能堵塞 GDL 与催化剂层的孔隙通道,阻碍反应物传输,且过量的液态水会导致“水淹”,造成电池在运行过程中出现极限电流的现象^[5-6]。气、液态水均由催化层向流场传质,其中,气态水主要以扩散方式传质,而液态水的传质驱动力是毛细管压。液态水首先以微小水滴在接近催化层处凝聚,再相互融合形成较大液滴,它们通常会填充到扩散层的孔隙中,直至相互之间形成连续的流动相。PEMFC 性能的稳定性和可靠性很大程度上取决于 GDL 的水管理^[7]。水管理即对燃料电池内的水进行有效的调控。理想的 GDL 应该有较小的传质阻力、良好的排水性能和较低的电阻^[8]。GDL 只有保持一定的疏水性和亲水性,才能够确保气态反应物和液态产物的传质。碳纸为均匀多孔薄层结构,具有机械强度好、尺寸稳定等优点,是 GDL 的首选材料。通常碳纸中超过 80% 的孔径大于 $20\text{ }\mu\text{m}$ ^[9],例如 Toray TGP-H-060 碳纸中约 90% 的孔径大于 $20\text{ }\mu\text{m}$ 。碳纸如此相对单一的大孔,若直接用作 PEMFC 电池的气体扩散层,将不利于水与反应气的有效传质。在碳纸表面引入微孔层(micro-porous layer, MPL),MPL 中含有丰富的微孔,被认为是水管理的有效方式^[10-11]。MPL 相对于碳纸基层显示出更高的疏水性及较低的孔隙率,将显著降低“水淹”的可能性^[12]。同时, MPL 降低了催化剂层与 GDL 的液态水饱和度,显著提高电极的排水速率,避免“水淹”^[13-14]; MPL 还可降低催化剂层和 GDL 之间的接触电阻^[15]。

MPL 主要由导电碳系粉体和疏水物质(如聚四氟乙烯 polytetrafluoroethylene, PTFE)等构成,不同的组分比例直接影响着微孔层的结构,对扩散层性能也产生相应的影响。本研究将石墨粉与 PTFE 乳液混合,利用超声波使其分散均匀,制备的涂料涂覆在碳纸基底材料的表面,得到加载微孔层的碳纤维纸材料。其中,主要研究了微孔层中 PTFE 含量、石墨比例,以及固含量对碳纸的导电性、憎水性及孔径分布的影响。

1 试 验

1.1 原 料

短切碳纤维 3 mm(上海力硕复合材料科技有限公司);针叶木纤维(富阳某造纸企业提供进口加拿大漂白针叶木浆),打浆度 45°SR;石墨粉,纯度 95.75%,粒径小于 $20\text{ }\mu\text{m}$ (中辉化工有限公司);PTFE 乳液,质量分数 60%(美国杜邦公司)。

1.2 主要仪器

PSDA-20 孔径分析仪(南京高谦科技有限公司);DSA30-Kruss 动态接触角测试仪(德国 Kruss 公司);SZT-2 四探针测试仪(苏州同创电子有限公司);ZQS2-23 打浆机(陕西科技大学机械厂);ZQJ1-200

纸样抄取器(陕西科技大学机械厂);ZQS4 纤维解离器(陕西科技大学机械厂);CCI-1000 实验室涂布机(张家港洛普泰克贸易有限公司)。

1.3 试验方法

憎水涂料的配制及涂布:首先称取一定量的石墨粉置于烧杯中,加入无水乙醇至完全浸没磁子,在搅拌过程中逐滴加入一定质量分数的 PTFE 乳液。再采用超声波分散处理 10 min,使各组分混合均匀。然后采用 80 ℃ 的热水浴加热 30 min,待涂料转变为黏稠状备用,用该涂料进行后续的涂布操作。原纸定量选用 80 g/m²,涂布量控制在 5~20 g/m²。涂布后碳纸先经室温晾干,在 320~350 ℃ 温度下烧结 60 min,使得涂层形成相对均匀的疏水网络。

2 试验结果与讨论

2.1 涂布处理对憎水性能的影响

采用 PTFE 对碳纸进行憎水处理,为保证微孔层导电性,添加一定比例的石墨粉。试验固定涂布定量,比较不同固含量(质量分数)及不同 PTFE 与石墨粉配比涂布处理对碳纸的憎水性能的影响,结果如表 1 所示。由表 1 可知,试样 D0(未经涂布处理碳纸)不具有憎水性,碳纸难以形成疏水的液体水有效传质通道;D7 也不具憎水性,表明足够比例的 PTFE 是保证微孔层憎水功能的前提。单独采用 PTFE 处理碳纸表面接触角最大,憎水性能最好;质量分数 20%PTFE 处理的碳纸,接触角达到 136.6°,表明较低质量分数(20%)效果更好。随石墨粉比例的增加,接触角逐步降低,当石墨粉与 PTFE 比例达到 1:2 时,接触角仅为 103.4°,憎水性显著降低。

表 1 憎水处理后碳纸的接触角

Table 1 Contact angle of carbon paper after hydrophobic treatment

试样	涂料固含量/%	PTFE : 石墨粉	左接触角/(°)	右接触角/(°)	接触角平均值/(°)
D0	未经憎水处理		不具有抗水性		
D1	30	1 : 0	133.4	126.5	130.0±3.44
D2	20	1 : 0	136.7	136.5	136.6±0.09
D3	30	3 : 1	123.9	129.7	126.8±2.89
D4	20	2 : 1	122.3	123.2	122.6±0.58
D5	20	1 : 1	118.5	112.2	115.4±3.15
D6	20	1 : 2	105.3	101.6	103.4±1.85
D7	20	1 : 3	不具有抗水性		

2.2 涂布处理对碳纸导电性的影响

憎水处理形成微孔层,一方面提高疏水性,另一方面还需保持良好的导电性以保证较高的电流效率。试验检测分析了上述不同憎水涂布处理后碳纸的导电性能,结果如图 1 所示。由图 1 可知:憎水涂布处理后电阻值有一定幅度的增大,原因在于石墨粉的导电性弱于碳纤维而 PTFE 不具导电性。试样 D2 的质量分数 20%憎水涂布处理较试样 D1 的质量分数 30%处理后电阻值要高,低质量分数情况下易在碳纸表面形成更均匀的憎水涂层,与接触角影响一致。比较试样 D2~D7,易知随着石墨粉比例的增加,憎水涂层的导电性增加,试样 D7 电阻达到最低值,但仍高于试样 D0 的电阻值。但是,石墨粉添加比例过高不仅会影响气体的传输,还会导致反应生成的水难以及时排出体系,进而降低电池电流效率。碳纸需要具备一定的疏水性和良好的导电性,鉴于此,选择 D5 作为

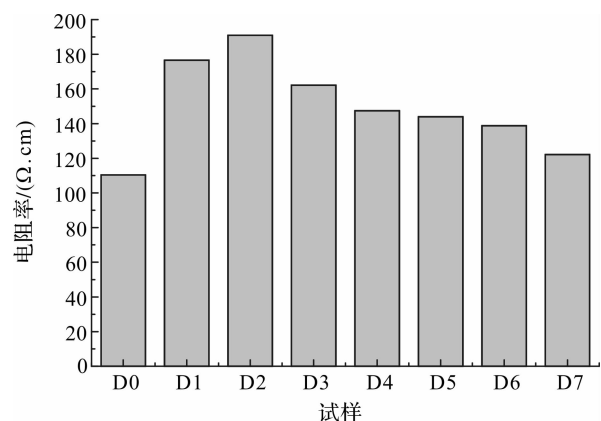


图 1 憎水涂布对碳纸导电性的影响

Fig. 1 Effect of hydrophobic coating on electrical conductivity of carbon paper

较佳的 PTFE 与石墨粉配比。

2.3 涂布处理对碳纸孔径分布的影响

为更加详细地了解憎水涂布处理对碳纸孔径分布的影响,我们考察了不同处理条件下碳纸孔径在 $0\sim 50\ \mu\text{m}$ 范围内的分布情况。由于数据较多,将涂布处理后的孔径分布分成 2 组,结果如图 2 所示。由图 2 可知,未经涂布处理前,碳纸孔径集中在 $20\sim 40\ \mu\text{m}$,未检测到小于 $10\ \mu\text{m}$ 的小孔。经单独 PTFE 处理,孔径分布向小孔径方向转移;质量分数 20%PTFE(D2)较质量分数 30%PTFE(D1)在 $0\sim 10\ \mu\text{m}$ 形成更多的小孔。在 PTFE 中加入一定量的石墨粉(如 D3),孔径在 $0\sim 40\ \mu\text{m}$ 较基纸的分布趋于均匀,但较单独 PTFE 处理孔径向大端移动,微孔数量减少。比较 D4~D7,随石墨粉比例的增加, $0\sim 10\ \mu\text{m}$ 的小孔逐步消失,孔径逐步增大,最终在 $10\sim 30\ \mu\text{m}$ 形成较集中的分布。上述孔径变化产生的原因有:大孔主要来自碳纸原有的孔结构,未被憎水涂料覆盖;中孔源于石墨-石墨颗粒间隙所形成的孔隙,以及对碳纸基纸本身的大孔进行修饰和填充而形成;微孔主要是由 MPL 中石墨颗粒与 PTFE 颗粒间,以及 PTFE 自身形成的孔隙。

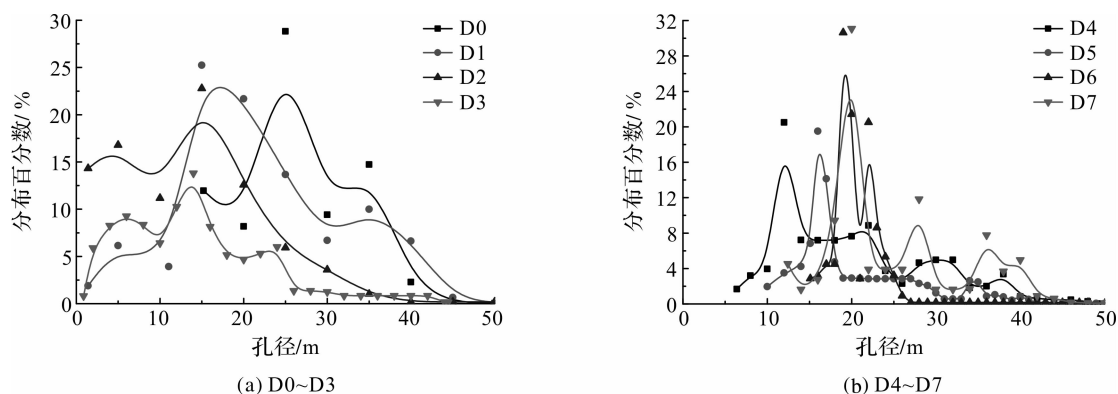


图 2 憎水处理后碳纸的孔径分布

Fig. 2 Pore size distribution of carbon paper after hydrophobic treatment

2.4 气体扩散层表面形貌分析

选取 D5 的 PTFE 与石墨粉配比,控制涂布量为 $5\ \text{g}/\text{m}^2$ 和 $20\ \text{g}/\text{m}^2$,图 3 为所得纸样的表面形貌 SEM 图。比较图 3(a)~(c)可知,碳纤维的随机排列交织形成了碳纸大而不规则的孔隙结构; $5\ \text{g}/\text{m}^2$ 的低定量憎水涂布,涂料颗粒填充碳纸表面的孔隙,但未能形成完整的层状结构; $20\ \text{g}/\text{m}^2$ 的憎水涂布,涂料

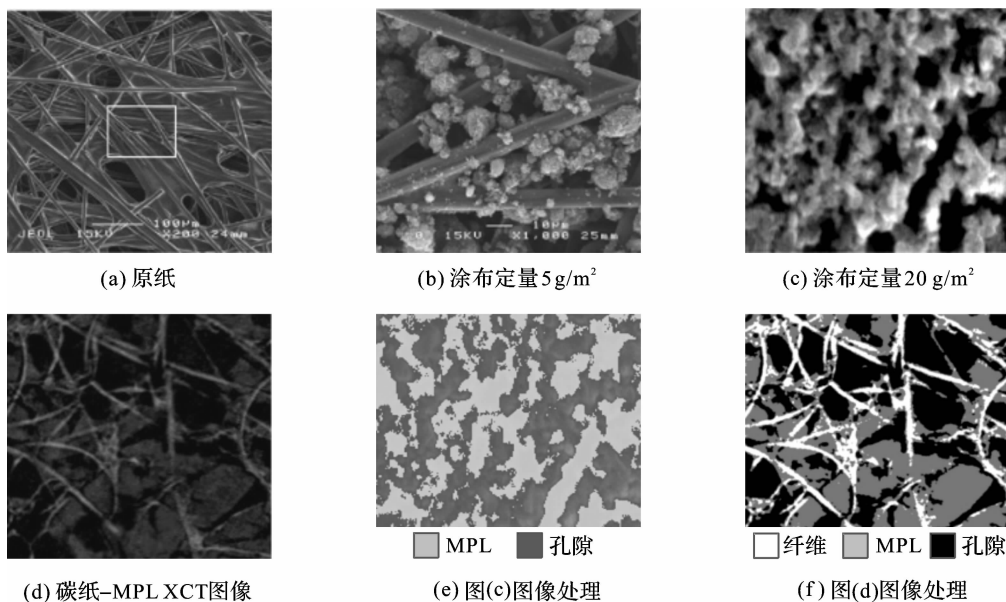


图 3 气体扩散层碳纸表面形貌

Fig. 3 Surface morphology of carbon paper as gas diffusion layer

颗粒均匀覆盖碳纸表面,出现大量微小的孔隙,形成微孔层。比较图 3(e)和(f)中的孔隙可知,加载 MPL 后,碳纸的孔隙结构呈现出细小而狭长的形态,分布更均匀;比较图 3(d)和(f)可知,MPL 有效地覆盖在碳纸孔隙上方,图 5(f)中灰色填充黑色区域,减少了原有的大孔结构。

3 结 论

气体扩散层碳纸作为 PEMFC 最关键部件之一,其结构和性能直接影响着电池效率的高低。在碳纸表面引入由导电石墨粉和 PTFE 组成的微孔层,可改变碳纸的疏水性和孔隙分布,利于气/液态水的排出。研究表明:PTFE/石墨粉涂布处理碳纸,随着石墨粉比例的增加,微孔层的接触角逐步减小;当 PTFE 与石墨粉比例达到 1:2 时,接触角仅为 103.4°,憎水性显著降低;超过 1:3 以后,涂层不具憎水性;低固含量(质量分数 20%)涂布有利于形成均匀的涂层和孔径分布。微孔层的导电性随石墨粉比例的增加而增加,试样 D7 电阻达到最低值;涂布后形成了一定比例的疏水小孔(小于 20 μm),有利于改善气态水和液态水的排出,但石墨粉比例的增加将降低小孔的数量,影响通道内的传质。为兼顾疏水性和导电性,优选 PTFE 与石墨粉配比为 1:1。

参考文献:

- [1] WANG Y, CHEN K S, MISHLER J, et al. A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: technology, applications, and needs on fundamental research[J]. Applied Energy, 2011, 88(4): 981.
- [2] KIRUBAKARAN A, JAIN S, NEMA R K. A review on fuel cell technologies and power electronic interface[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2009, 13(9): 2430.
- [3] 冷小辉,王宇新. 聚合物电解质膜燃料电池气体扩散层上新型双层微孔层的制备和性能[J]. 化学工业与工程, 2017, 34(1): 47.
- [4] 高源,吴晓燕,孙严博. 新型随机重构微孔隙介质模型与扩散特性[J]. 同济大学学报(自然科学版), 2017, 45(1): 109.
- [5] PASSALACQU E, SQUADRITO G, LUFRANO F, et al. Effects of the diffusion layer characteristics on the performance of polymer electrolyte fuel cell electrodes[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2001, 31(4): 449.
- [6] 陈旺,蒋方明. PEMFC 气体扩散层内 PTFE 含量及分布对气液两相流影响的 LBM 研究[J]. 工程热物理学报, 2016, 37(7): 1475.
- [7] WANG Y Q, WANG L, ADVANI S G, et al. Double-layer gas diffusion media for improved water management in polymer electrolyte membrane fuel cells[J]. Journal of Power Sources, 2015(292): 40.
- [8] MORGAN J M, DATTA R. Understanding the gas diffusion layer in proton exchange membrane fuel cells. I. How its structural characteristics affect diffusion and performance[J]. Journal of Power Sources, 2014, 251(2): 269.
- [9] 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:中国科学院研究生院(大连化学物理研究所), 2006.
- [10] HUANG G M, CHANG M H. Effect of gas diffusion layer with double-side microporous layer coating on proton exchange membrane fuel cell performance under different air inlet relative humidity[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2014, 9(12): 7820.
- [11] KITAHARA T, NAKAJIMA H, MORI K. Hydrophilic and hydrophobic double microporous layer coated gas diffusion layer for enhancing performance of polymer electrolyte fuel cells under no-humidification at the cathode[J]. Journal of Power Sources, 2012, 199(1): 33.
- [12] WEBER A Z, DARLING R M, NEWMAN J. Modeling two-phase behavior in PEFCs[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2004, 151(10): A1715.
- [13] 叶东浩,詹明,潘牧. PEM 燃料电池膜电极中的水传输行为[J]. 湖南大学学报(自然科学版), 2016, 43(12): 50.
- [14] PASAOGULLARI U, WANG C Y. Two-phase transport and the role of micro-porous layer in polymer electrolyte fuel cells[J]. Electrochimica Acta, 2004, 49(25): 4359.
- [15] 王晓丽,张华民,张建鲁,等. 质子交换膜燃料电池气体扩散层的研究进展[J]. 化学进展, 2006, 18(4): 507.