

燃料电池用碳纸原纸中碳纤维的分散与湿法抄造研究

汪洋¹, 应瑞夫¹, 李潇¹, 徐小怡²

(1. 广东轻工职业技术大学, 广州 510300; 2. 深圳市计量质量检测研究院, 深圳 518055)

摘要:研究了不同分散剂对碳纤维分散性和碳纸原纸性能的影响。结果表明:与单独使用一种分散剂相比,同时添加阴离子聚丙烯酰胺和羟乙基纤维素两种分散剂时,原纸中的碳纤维分散效果更佳,孔隙更小,对应透气率为 $6431 \text{ mL}\cdot\text{mm}/(\text{cm}^2\cdot\text{h}\cdot\text{mmH}_2\text{O})$,平面方向电阻率为 $68 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ 。在搅拌速度 $700 \text{ r}/\text{min}$ 下,碳纤维能够充分分散,降低搅拌速度至 $500 \text{ r}/\text{min}$ 后,碳纤维发生絮聚。原纸经苯乙烯-丙烯酸酯乳液浸渍后,其湿抗张强度达到 $492.9 \text{ N}/\text{m}$,满足后续酚醛树脂浸渍对原纸的湿抗张强度要求。

关键词:燃料电池;碳纸原纸;碳纤维;分散

燃料电池发电是继水力、火力、核能发电之后的第四类发电技术,被认为是21世纪首选的洁净、高效的发电技术^[1]。质子交换膜燃料电池可以利用氢气发电,具备清洁、高效的特点,是实现“双碳”目标的重要方式之一^[2]。在“柴改氢”需求等多重因素推动下,国内燃料电池电堆及系统正向大功率快速迭代升级。车载交通以外的更高功率应用场景,如船用、工程机械、固定式发电等,成为燃料电池厂商发力点^[3]。碳纸是燃料电池中的关键材料,起到对水、电、气、热的传输作用^[4]。碳纤维作为碳纸的骨架结构,其分布均匀性直接影响了碳纸的孔隙结构,进而影响碳纸在燃料电池中的传质作用。特别是在高功率下,碳纸孔隙结构的不均匀将加剧传质极化作用,降低电池性能。

碳纸的核心技术一直掌握在少数国外企业手中。碳纸作为一种敏感材料,拥有先进技术的国外公司对中国实行技术高度保密,导致高端碳纸价格昂贵,且型号选择受限。碳纸生产工艺主要包括原纸抄造、酚醛树脂浸渍碳化和微孔层涂布三个环节,当前技术瓶颈主要在原纸抄造过程中的碳纤维分散技术^[5]。相对于传统造纸中使用的植物纤维而

言,碳纤维密度更大,长度更长,且具有疏水性,在水中难以被分散。针对碳纤维难分散的问题,研究者们主要通过碳纤维表面改性、与植物纤维复配、添加分散剂等方式提高碳纤维的分散性^[6-9]。本文主要研究不同分散剂和搅拌速度对碳纤维的分散效果,并制备得到了具有较高湿抗张强度的碳纸原纸。

1 实验

1.1 原料与试剂

亲水型碳纤维束(3K,长度 6 mm),购自江苏恒神股份有限公司;羟乙基纤维素(HEC),购自山东戈麦斯化工有限公司;阴离子聚丙烯酰胺(APAM),购自天津市大茂化学试剂厂;苯丙乳液,购自浙江传化华洋化工有限公司。

1.2 仪器与设备

S001A型快速凯塞纸页成型器,中国制浆造纸研究院有限公司;LC-ES-60型搅拌器,力辰科技仪器有限公司;No.251型厚度测试仪,瑞典L&W公司;RH-KZYB型卧式抗张强度试验机,广州润湖仪器有限公司;RH-TQ16型电脑透气率测定仪,广州润

湖仪器有限公司;RTS-9型双电测四探针测试仪,广州四探针科技有限公司。

1.3 碳纸原纸的制备

将碳纤维加入去离子水中,控制浆料浓度为0.03%,按一定比例加入分散剂,用玻璃棒搅拌均匀,得到碳纤维分散液;然后,将碳纤维分散液倒入纸页成形器中进行脱水成形,用抄片布和吸水纸将湿纸页转移,将湿纸页放入120℃的烘箱中干燥得到定量为30 g/m²的碳纸原纸。

将原纸夹在聚四氟乙烯网间,置于固含量为1%的苯丙乳液中浸渍1 min,用挤胶辊挤出多余胶液,将浸渍后的湿纸页放入120℃的烘箱中干燥,得到增湿强处理的碳纸原纸。

1.4 碳纤维搅拌分散

实验用搅拌桨为三叶片形式,直径为4.5 cm。将0.09 g碳纤维加入300 mL去离子水中,控制浆料浓度为0.03%,根据实验方案分别加入APAM和HEC两种助剂,调节转速至700 r/min,启动搅拌器,待分散稳定后,用摄像机以慢动作模式录制视频,观察纤维分散状态。拍摄完成后,搅拌器转速分别降低到500 r/min和350 r/min,观察纤维分散状态。

1.5 碳纸性能测试

(1)纤维分散性分析:将原纸置于光源上方,拍照观察原纸中的纤维分散情况。

(2)厚度测定:用厚度测试仪对样品面积为200 mm²的碳纸原纸进行厚度测定。测量10次,计算平均值和标准偏差。

(3)干、湿抗张强度测定:用抗张强度试验机对尺寸为100 mm×15 mm的碳纸原纸样品进行干抗张强度测定;将尺寸为100 mm×15 mm的碳纸原纸样品于10%的乙醇溶液中浸泡2 min,取出后测定原纸的湿抗张强度。

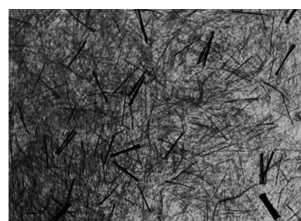
(4)透气率、平面方向电阻率测定:透气率和平面方向电阻率按照GB/T 20042.7—2014《质子交换膜燃料电池 第7部分:炭纸特性测试方法》进行测试。需要说明的是,透气率的单位采用了碳纸行业常用单位,与标准推荐单位的换算关系为1 mL·mm/(cm²·h·mmH₂O)=13.6 mL·mm/(cm²·h·mmHg)。

2 结果与讨论

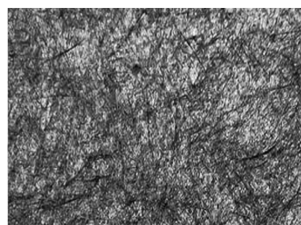
2.1 不同分散剂对碳纤维的分散效果

碳纤维较脆,在碳纤维生产过程中需要进行上

浆处理,经上浆处理后的碳纤维以纤维束的形式存在。本文选用3K碳纤维束,即纤维束中包含3000根碳纤维单丝,并采用3种分散剂添加方案对长度为6 mm的碳纤维束进行分散:第1种方案为仅添加APAM助剂;第2种方案为仅添加HEC助剂;第3种方案为同时添加APAM和HEC两种助剂。图1为碳纸原纸的表面形貌照片。从图1(a)可以看出,当在浆料中仅添加APAM助剂时,原纸存在大量纤维束,这说明APAM并没有有效的分散纤维。从图1(b)可以看出,当在浆料中仅添加HEC助剂时,纤维的分散性相对较好,但原纸中存在较长纤维,这可能是由于纤维碰撞,发生了搓绳现象。从图1(c)可以看出,当同时在浆料系统中加入APAM和HEC两种助剂时,原纸中纤维分散较为均匀,能够实现碳纤维充分分散。



(a)APAM



(b)HEC



(c)APAM+HEC

图1 碳纸原纸的表面形貌

为进一步探讨两种分散助剂的作用机理,对3种方案的湿纸页接纸性能和湿抗张强度进行定性比较。对于仅添加APAM助剂的浆料,接纸时有部分纤维粘在抄片布表面;将湿纸页悬挂时,湿纸页在重力作用下发生断裂。而对于仅添加HEC和同

时添加两种助剂的浆料,在接纸时没有发生明显的纤维粘抄片布现象,且湿纸页具有较好的湿抗张强度。湿纸页抗张强度主要通过纤维间的毛细力来实现,毛细力与接触角余弦成正比,与毛细管半径成反比。推测HEC能更有效地吸附在碳纤维表面,降低纤维表面与水的接触角从而增加其亲水性,对碳纤维起到分散作用,这有利于湿纸页的转移和满足纸机连续生产的需求。而APAM主要是分布在碳纤维之间,通过增大纤维间的静电斥力及提高体系黏度来防止纤维的碰撞絮聚^[10]。当部分区域纤维间的距离较大时,就会导致局部纤维交织所产生的毛细力较小,湿纸页会在强度薄弱处发生断裂。

2.2 搅拌速度对碳纤维分散效果的影响

在规模化生产中,由泵产生的涡流、管道弯头和敞开区域等都会引起浆流的方向、速度发生变化,从而导致纤维碰撞再絮聚。本文以搅拌器模拟浆料流送系统,考察搅拌速度对碳纤维分散效果的影响。图2为搅拌状态下碳纤维的分散效果。从图2可以看出:当搅拌速度为700 r/min时,碳纤维充分分散,没有发生絮聚;当搅拌速度从700 r/min降低到500 r/min时,少量纤维絮聚;当继续降低搅拌速度至350 r/min时,有较多纤维发生絮聚。结果表明,在较高搅拌速度下,碳纤维能够充分分散,降低搅拌速度后,碳纤维出现絮聚现象。据此推测,在较高搅拌速度下,助剂分子链充分延展,能够避免纤维碰撞,对纤维能够起到较好的保护作用。

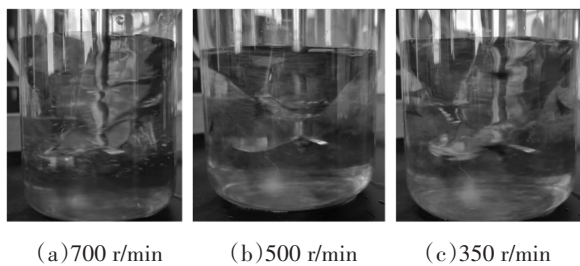


图2 搅拌状态下碳纤维的分散效果

2.3 原纸性能分析

2.3.1 厚度

图3为不同分散剂添加方案对原纸厚度的影响。从图3中可以看出:仅添加APAM时的原纸厚度最小,且厚度偏差最大,这主要是因为接纸过程中有部分纤维粘抄片布;仅添加HEC时的原纸厚度最大;同时添加两种助剂时的原纸厚度标准偏差最小,为4.04 μm ,说明同时使用两种助剂能够显著提

高碳纤维分散液的分散性和稳定性,使得抄造的原纸具有更好的匀度。

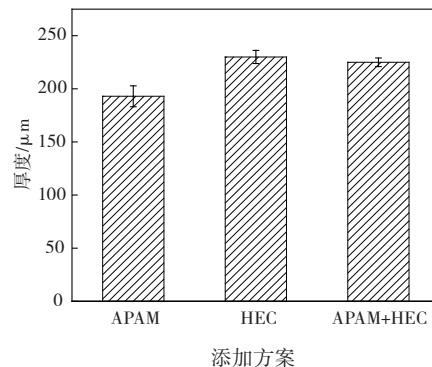


图3 不同分散剂添加方案对原纸厚度的影响

2.3.2 透气率

图4为不同分散剂添加方案对原纸透气率的影响。从图4中可看出:仅添加APAM时的原纸透气率最大,达到7745 $\text{mL}\cdot\text{mm}/(\text{cm}^2\cdot\text{h}\cdot\text{mmH}_2\text{O})$;仅添加HEC时的原纸透气率较大,为7232 $\text{mL}\cdot\text{mm}/(\text{cm}^2\cdot\text{h}\cdot\text{mmH}_2\text{O})$;同时添加两种助剂时的原纸透气率最小,为6431 $\text{mL}\cdot\text{mm}/(\text{cm}^2\cdot\text{h}\cdot\text{mmH}_2\text{O})$ 。分析原因,主要是因为仅添加APAM时,湿纸页在接纸时存在粘抄片布现象,导致部分区域的原纸厚度较小,所以孔隙较大;当仅添加HEC时,部分纤维相互碰撞搓绳形成纤维束,纤维间交织产生较大的孔隙;当两种助剂混合使用时,纤维充分分散,且能够避免纤维碰撞絮聚,纤维间交织均匀,形成较小的孔隙。

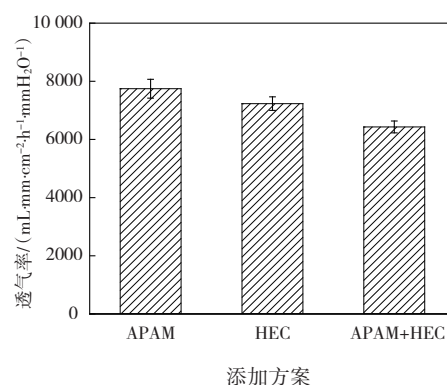


图4 不同分散剂添加方案对原纸透气率的影响

2.3.3 平面方向电阻率

图5为不同分散剂添加方案对原纸平面方向电阻率的影响。从图5中可看出:仅添加APAM时的原纸平面方向电阻率最大,达到191 $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$,这主

要是由于原纸部分区域的纤维缺失,导致原纸厚度偏差较大,原纸表面较为粗糙,因而获得最大的平面方向电阻率。仅添加 HEC 时的原纸平面方向电阻率为 $123 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$,大于同时添加两种助剂时的原纸平面方向电阻率 $68 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$,说明同时添加两种助剂时纤维之间的搭接状况好,有利于原纸中导电网络结构的形成,且原纸厚度偏差较小,原纸表面平整性较好,所得平面方向电阻率最小。

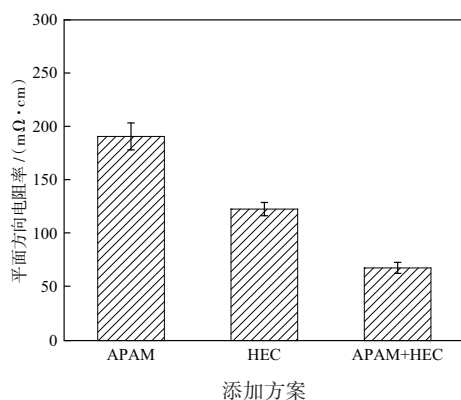


图5 不同分散剂添加方案对原纸平面方向电阻率的影响

2.3.4 抗张强度

图6为经苯丙乳液浸渍前后原纸的干、湿抗张强度。从图6中可以看出:在经苯丙乳液浸渍前,原纸的干抗张强度为 189 N/m ,当将其置于水中时立即破散开,无法测试其湿抗张强度。在经苯丙乳液浸渍后,原纸的干、湿抗张强度均明显增加,其中干抗张强度达到 1223 N/m ,湿抗张强度为 492.9 N/m ;浸渍后的原纸在乙醇溶液中可以保持较好的完整性,能够达到后期酚醛树脂浸渍处理对原纸抗张强度的要求。

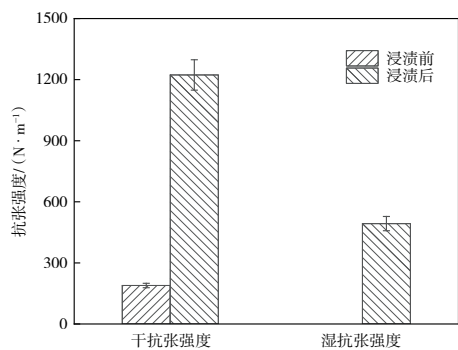


图6 原纸经苯丙乳液浸渍前后的干、湿抗张强度

3 结论

研究了不同分散剂对碳纤维分散性和碳纸原纸性能的影响,发现当阴离子聚丙烯酰胺和羟乙基纤维素混合使用时,碳纤维的分散效果最佳,原纸具有较低的厚度偏差和平面方向电阻率。经苯丙乳液浸渍后,原纸湿抗张强度达到 492.9 N/m ,能够满足后续酚醛树脂浸渍对原纸湿抗张强度的要求。

在模拟实验中,当搅拌速度为 700 r/min 时,碳纤维能够充分分散,降低搅拌速度至 500 r/min 后,碳纤维发生絮聚。碳纸原纸产业化的难点不仅是要保证纤维充分分散,还应尽可能避免碳纤维在流送过程中因浆流方向和速度变化而导致的纤维碰撞絮聚。

参考文献:

- [1] 郭宇,陈秀爽,杨硕,等. 燃料电池用 PAN/Lyocell 复合碳纤维纸的制备与性能研究[J]. 中国造纸, 2023, 42(5): 147-155.
- [2] BAROUTAJI A, ARJUNAN A, ROBINSON J, et al. Additive manufacturing for proton exchange membrane (PEM) hydrogen technologies: merits, challenges, and prospects [J]. International journal of hydrogen energy, 2024, 52: 561-584.
- [3] 朱俊卿. 观展 FCVC2024: 氢能浪潮汹涌, 现实挑战重重[J]. 汽车与配件, 2024(14): 50-51.
- [4] 陈辉,沈志刚. 质子交换膜燃料电池用碳纤维纸的研究进展[J]. 合成纤维工业, 2021, 44(3): 78-83.
- [5] 焦道宽. 质子交换膜燃料电池气体扩散层产业技术的现状与展望[J]. 电池工业, 2023, 27(6): 301-304.
- [6] 韩文佳,李鸿冰,孔凡功,等. 一种燃料电池气体扩散层用碳纸前驱体的制备方法: CN111900418B [P]. 2021-11-30.
- [7] 龙鹏,袁思敏,彭信辉. 碳纤维分散液及其制备方法、气体扩散层和燃料电池: CN114293401A[P]. 2022-04-08.
- [8] 张曼吴,王阳,华飞果,等. 增强纤维对用于燃料电池碳纸性能的影响研究[J]. 中国造纸, 2020, 39(7): 15-20, 68.
- [9] 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.
- [10] 廉博博. 气体扩散层用炭纸的结构与性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2020.

Study on Dispersion and Wet-laid Papermaking of Carbon Fiber in the Carbon Paper Base Paper for Fuel Cell

WANG Yang¹, YING Ruifu¹, LI Xiao¹, XU Xiaoyi²

(1.Guangdong Industry Polytechnic Unieversity, Guangzhou 510300, China;
2.Shenzhen Academy of Metrology & Quality Inspection, Shenzhen 518055, China)

Abstract: The effects of different dispersants on the dispersibility of carbon fiber and the properties of base paper were studied. Compared with the use of one dispersant alone, the mixed use of anionic polyacrylamide and hydroxyethyl cellulose together had a better dispersion effect. The corresponding base paper had the air permeability of 6431 mL·mm/(cm²·h·mmH₂O) and the electrical resistivity in plane of 68 mΩ·cm. The carbon fiber could be fully dispersed at the stirring speed of 700 r/min, and the carbon fiber flocculated after reducing the stirring speed to 500 r/min. The wet tensile strength of base paper was 492.9 N/m after dipping with styrene acrylic emulsion, which can meet the wet tensile strength requirements of subsequent phenolic resin impregnation.

Key words: fuel cell; carbon paper base paper; carbon fiber; dispersion

(上接第43页)

Preparation and Performance Study of Antibacterial Hydrophobic Box Cardboard

LI Xin¹, SUN binqing¹, SHU Kuiming²

(1.College of Light Industry Science and Engineering, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China; 2.Zhejiang Great Shengda Packaging Co., Ltd., Hangzhou 311215, China)

Abstract: In order to solve the problems of water absorption and lack of antibacterial properties of traditional containerboard, an antibacterial and hydrophobic boxboard based on graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) was developed. In the experiment, g-C₃N₄ nanosheets were prepared by thermal oxidation exfoliation to leverage their photocatalytic antimicrobial activity. A composite coating was fabricated using a two-step spraying process that combines polydimethylsiloxane (PDMS) to reduce surface free energy with hydrophobic nano-SiO₂ to enhance surface roughness. The experimental results show that when the mass ratio of PDMS to SiO₂ is 10:2, the water contact angle of the boxboard increases to 133°, and the water absorption value (Cobb₆₀) decreases from 23 g/m² to 7.4 g/m², indicating significantly improved hydrophobicity. At the same time, the photocatalytic antibacterial test showed that the antibacterial rate against *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus* under light conditions was 99.2% and 99.6% respectively, and maintained an antibacterial rate of more than 86% under dark conditions. In addition, the coating slightly enhanced the burst strength and tear strength of the cardboard, and had no significant effect on the ring crush strength. The antimicrobial hydrophobic boxboard has excellent hydrophobic, antibacterial and mechanical properties, which can provide an effective solution for moisture-proof and anti-corrosion applications during food transportation.

Key words: graphitic carbon nitride; antibacterial; hydrophilic; boxboard; photocatalysis