

高导电性生物质碳布的制备及其 燃料电池气体扩散层性能

田煜彬¹, 田超凡¹, 李森¹, 赵永鑫¹, 邢涛², 李智^{2,3},
陈萧如¹, 向帅蓉¹, 代鹏程¹

(1. 中国石油大学(华东) 新能源学院, 青岛 266580; 2. 山东能源集团有限公司新能源事业部, 济宁 273500; 3. 西安交通大学 材料科学与工程学院, 西安 710049)

摘要: 气体扩散层(GDL)是质子交换膜燃料电池(PEMFCs)的关键部件之一, 成本占燃料电池膜电极的 40%~50%。开发低成本、高性能的 GDL 生产工艺, 可以降低燃料电池成本, 推动燃料电池商业化进程。本研究以纤维素棉布为原料, 通过铁基化合物的催化石墨化作用, 在较低温度(1500 °C)下生成了一种高导电、高孔隙率的柔性生物质碳布。碳布由相互连接的微米级碳纤维组成, 形成了丰富的孔道, 其孔隙率为 76.93%。经过铁基化合物催化, 碳纤维的表面原位生成了大量碳纳米管团簇, 增加了碳布的导电性, 使其平面电阻率降低至 34 mΩ·cm, 垂直电阻率在 2 MPa 压力下降低至 2.8 mΩ·cm, 性能达到商业碳布的标准。生物质碳布作为气体扩散层的燃料电池在 0.7 A·cm⁻² 电流密度处功率密度达到 0.4 W·cm⁻², 超过了相同催化剂(Pt)负载量的商业碳布(0.34 W·cm⁻²)的电池功率密度。本研究制备的生物质碳布制备简单、价格低廉、性能优秀, 为开发低成本、高性能气体扩散层提供了新的思路。

关键词: 生物质; 碳布; 碳纳米管; 气体扩散层; 燃料电池

中图分类号: TQ174 文献标志码: A

Biomass-derived High-conductivity Carbon Cloth: Preparation and Application as Gas Diffusion Layers in Fuel Cells

TIAN Yubin¹, TIAN Chaofan¹, LI Sen¹, ZHAO Yongxin¹, XING Tao², LI Zhi^{2,3},
CHEN Xiaoru¹, XIANG Shuairong¹, DAI Pengcheng¹

(1. College of New Energy, China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, China; 2. New Energy Division, Shandong Energy Group Co., Ltd., Jining 273500, China; 3. School of Materials Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: The gas diffusion layer (GDL) is a critical component of proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs) and accounts for 40%–50% of the fuel cell membrane's cost. Developing a low-cost and high-performance GDL is imperative to advance the commercialization of PEMFCs. In this study, we generated a flexible carbon cloth with high electrical conductivity and porosity from cellulose cloth at a low temperature (1500 °C). The carbon cloth is composed of micron-sized carbon fibers with a porosity of up to 76.93%. Through catalytic graphitization of iron-based

收稿日期: 2023-03-13; 收到修改稿日期: 2023-05-28; 网络出版日期: 2023-06-16

基金项目: 国家自然科学基金(51702365); 山东省自然科学基金(ZR2022MB133)

National Natural Science Foundation of China (51702365); Natural Science Foundation of Shandong Province (ZR2022MB133)

作者简介: 田煜彬(1997–), 男, 硕士研究生. E-mail: yubinpeach@163.com

TIAN Yubin (1997–), male, Master candidate. E-mail: yubinpeach@163.com

通信作者: 代鹏程, 副教授. E-mail: dpcapple@upc.edu.cn

DAI Pengcheng, associate professor. E-mail: dpcapple@upc.edu.cn

compounds, massive carbon nanotube clusters were formed *in situ* on the surface of carbon fibers, which effectively enhanced the electrical conductivity of the carbon cloth. The in-plane resistance was as low as 34 mΩ·cm while the through-plane resistance was 2.8 mΩ·cm under a pressure of 2 MPa, meeting the performance standard of commercial carbon cloth. Furthermore, the PEMFC with the prepared carbon cloth as GDLs exhibits a power density of 0.4 W·cm⁻² at current density of 0.7 A·cm⁻², exceeding the device with commercial carbon cloth (0.34 W·cm⁻² at 0.7 A·cm⁻²). This study demonstrates that the prepared biomass-derived carbon cloth with low-cost and high-performance holds great potential for advanced GDLs for PEMFCs.

Key words: biomass; carbon cloth; carbon nanotube; gas diffusion layer; fuel cell

质子交换膜燃料电池(PEMFC)属于低温燃料电池, 不仅工作温度低、能量转换效率高, 而且使用寿命相对较长, 是“双碳”时代最有前途的能源设备之一^[1-3]。膜电极是 PEMFC 的心脏, 由气体扩散层、催化层、质子交换膜三部分组成, 成本大概占电堆成本的 75%^[4]。其中, 气体扩散层(GDL)主要用于扩散气体、排水以及电子传输^[5-6], 成本约占膜电极成本的 40%~50%^[7]。疏水化处理的多孔碳纸和碳布以其高孔隙率、高导电性和良好的排水性, 成为目前商业化 PEMFC 气体扩散层材料的首选^[8]。

目前常见的碳纸是由短切碳纤维经抄纸、热压、高温碳化等工艺制备^[9], 而碳布是以碳纤维为原料编织而成^[10]。原料导电碳纤维是其成本最主要的组成部分^[11]。目前, 导电碳纤维主要是通过对聚丙烯腈纤维进行预氧化(180~300 °C)、高温碳化(1000~1600 °C)、石墨化(2500~3000 °C)等高温处理过程制备的^[12-14], 原料成本以及制备能耗都很高, 所以导电碳纤维的价格一直居高不下, 严重制约了 GDL 成本。

近些年, 研究人员一直在寻找性能优良且简单新颖的 GDL 制备方法。Wei 等^[15]使用以激光钻孔的碳纳米管膜、碳纳米管和聚四氟乙烯为原料, 制备了一种超薄高柔性气体扩散层, 采用这种膜电极制备的燃料电池重量比功率密度达到 9660 W·kg⁻¹。但是碳纳米管、石墨烯等新型碳材料的价格也很高, 基于此类材料的碳纸很难大幅度降低成本, 需要进一步开发成本更低的原材料^[16]。生物质材料来源广、成本低, 以生物质材料为原材料制备碳纸或碳布, 有可能大幅降低 GDL 的成本^[17-19]。Dang 等^[20]利用碳化的木头作为燃料电池的气体扩散层, 其单电池性能优于商业碳纸组成的燃料电池。Navarro 等^[21]通过调节棉纤维和碳纤维的比例, 制备出一种棉纤维碳纸, 成本低于商业碳纸, 同时性能接近商业碳纸。

本研究以研发符合商业化气体扩散层性能要求的生物质碳布为目标, 用天然棉纤维编织的生物质

棉布为原料, 利用铁基化合物的催化石墨化作用, 在较低温度下制备高导电性、高孔隙率的柔性生物质碳布, 详细分析碳布的微观结构和形成过程, 深入研究碳布的组成和结构对其孔结构、导电性能的影响, 探索其作为燃料电池气体扩散层的应用前景。

1 实验方法

1.1 生物质碳布的制备

生物质碳布的制备流程如图 1 所示, 取一块 4 cm×4 cm 的纤维素棉布(Cellulose cloth, CLC), 用蒸馏水冲洗多次后放入干燥箱中备用。取 1.62 g FeCl₃·6H₂O 溶解于 10 mL 蒸馏水中, 配制成 FeCl₃ 浸渍液。将干燥后的生物质棉布放入 FeCl₃ 浸渍液中, 超声 20 min, 然后在 80 °C 蒸干, 得到 FeCl₃ 修饰的纤维素棉布(FeCl₃-CLC)。将 FeCl₃-CLC 放入管式炉, 在氨气气氛下, 加热到 1000 °C, 并保持 30 min, 得到铁掺杂生物质碳布(CC-1000)。将反应气氛切换为氩气气氛, 并在 1500 °C 下处理 3 h, 得到氮化铁掺杂碳布, 标记为 CC-1500。为了对比, 将纤维素棉布经过相同的步骤处理, 不同的是将上述步骤中的 FeCl₃·6H₂O 溶液替换成蒸馏水浸泡, 得到氮掺杂碳布, 标记为 CC-N。商业碳布(WOS 1009, 碳能科技股份有限公司)标记为 CC-CE。

1.2 表征方法

采用 X 射线衍射仪(XRD, χ' pert Pro, 荷兰帕纳科公司)表征样品的晶相组成。采用场发射扫描电子显微镜(SEM, JEOL JSM-7500F)和透射电子显微镜

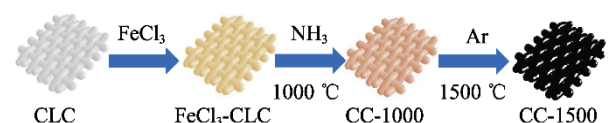


图 1 生物质碳布的制备流程图

Fig. 1 Preparation procedure of biomass-derived carbon cloth

(TEM, JEM 2100F)观察材料的表面形貌。采用 X 射线光电子能谱仪(XPS, Thermofisher, ESCALAB 250 Xi)分析元素的化学组成及元素价态。采用拉曼光谱(Raman, Thermofisher, DXR)分析材料石墨化程度。采用压汞仪(AutoPore V 9600, Micromeritics)表征材料的孔隙率和孔径分布。采用四探针电导率测试仪(RTS-8, 广州四探针科技有限公司)测试碳布表面的电导率。采用 CHI 760E 电化学工作站测试燃料电池的电化学阻抗(EIS)谱图。

1.3 燃料电池性能测试

用聚四氟乙烯分散液(质量分数 10%, Dupont)对碳布进行疏水化处理,然后在 350 °C 空气气氛下对其热处理 30 min,使 PTFE 均匀分散在碳布上。

将配制好的微孔层浆料^[22]用刮刀涂覆在碳布的一面,在 350 °C 空气气氛下保持 30 min,得到涂覆微孔层的气体扩散层。将催化剂(Pt/C, 质量分数 10%, JM4100, Johnson Matthey)喷涂在微孔层上,负载量为 0.5 mg_{Pt}·cm⁻²。修饰催化剂后的气体扩散层与质子交换膜(Nafion®212, DuPont, 50 μm)在 120 °C, 3 MPa 的压力下热压 2 min,制备成膜电极。PEMFC 单电池性能测试装置的示意图如图 S1 所示,测试中的氧气流速为 40 mL·min⁻¹,氢气流速为 50 mL·min⁻¹,电池经 0.4 V 恒压放电 24 h 活化后,测试极化曲线。单电池的耐久性测试为保持温度 65 °C,电压 0.6 V 的恒压放电过程。

2 结果与讨论

2.1 生物质碳布的生成机理

图 2(a)为不同制备过程中材料的 XRD 谱图,清洗后的棉布在 $2\theta=14.9^\circ$ 、 16.4° 、 22.7° 、 34.4° 有四个衍射峰,分别对应纤维素的(101)、 $(10\bar{1})$ 、(002)、(040)晶面^[7],说明棉质生物质布具有结晶性的物质只有纤维素。浸渍 FeCl₃后,没有出现新的衍射峰,说明 FeCl₃ 均匀吸附在 CLC 表面,并未形成明显的结晶颗粒。在氨气气氛中 1000 °C 处理后,纤维素的衍射峰消失,在 $2\theta=37.7^\circ$ 、 40.8° 、 42.9° 、 56.7° 、 68.0° 出现了新的衍射峰,分别对应 Fe₂N 的(100)、(002)、(011)、(012)、(110)晶面^[23],说明在 1000 °C 下,FeCl₃ 与氨气反应生成了 Fe₂N。1500 °C 处理后,Fe₂N 的衍射峰消失,在 $2\theta=45.4^\circ$ 处出现的衍射峰对应单质 Fe 的(011)晶面^[24],同时在 $2\theta=35.6^\circ$ 和 40.8° 处出现对应 Fe₂O₃(110)和(113)晶面的衍射峰,说明在反应过程中,生成的 Fe 单质与碳布中残留的氧元素反应生成

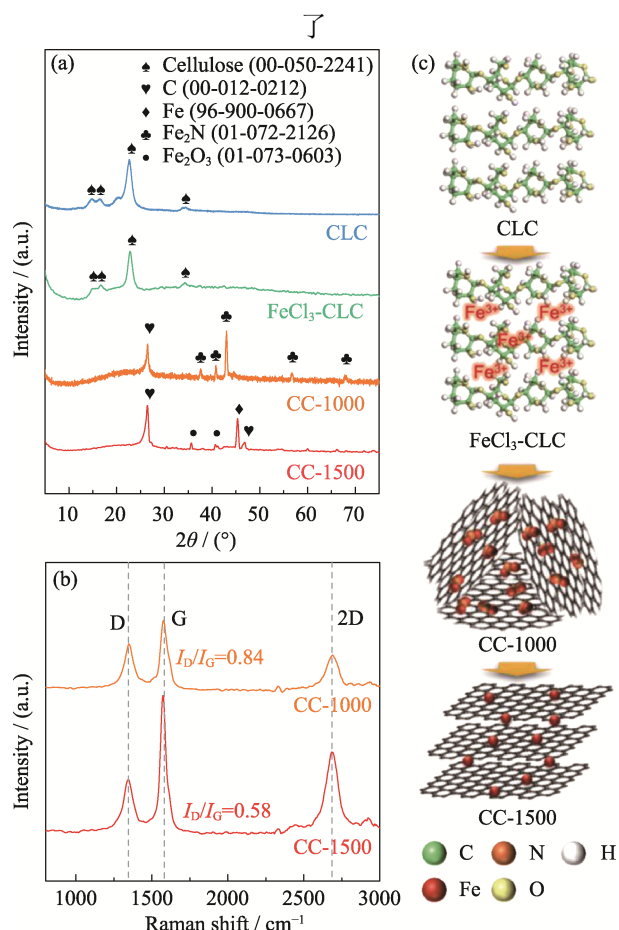


图 2 生物质碳布的 XRD 谱图(a), Raman 谱图(b)和微观制备流程图(c)

Fig. 2 XRD patterns (a), Raman patterns (b) and microcosmic preparative process (c) of biomass-derived carbon cloth

Fe₂O₃, 这有助于减少碳材料本体中的氧元素含量,提高其石墨化程度。1500 °C 处理后(002)晶面的石墨衍射峰明显变强,说明生物质碳的石墨化程度提高。图 2(b)的 Raman 谱图同样证明了这一点,高温处理后碳材料的 D 峰和 G 峰强度比值($I_D : I_G$)从 0.84 变成了 0.58,说明碳材料中石墨相碳比例增高^[25]。在 2694 cm⁻¹左右出现的 2D 峰,说明形成了规整的石墨层结构^[26]。CC-1500 的 2D 峰比 CC-1000 更强,证明其石墨化程度更高^[27]。图 2(c)总结了 CC-1500 的整个形成过程,浸渍 FeCl₃后,Fe³⁺吸附在棉布上,经过 1000 °C 氨气处理后,纤维素碳化生成碳,FeCl₃ 与氨气反应生成了 Fe₂N。Fe₂N 经 1500 °C 处理生成 Fe 单质,通过催化提升了碳材料的石墨化程度。

2.2 生物质碳布性能表征

通过 SEM 表征制备的生物质碳布(CC-1500 和 CC-1000)的微观形貌(图 3(a~c)和图 S2)。如图 S2 所示,相比于 CC-N 中裸露的碳纤维(图 S3),CC-1000 表面在铁的催化下生成大量的碳纳米管,覆盖在碳

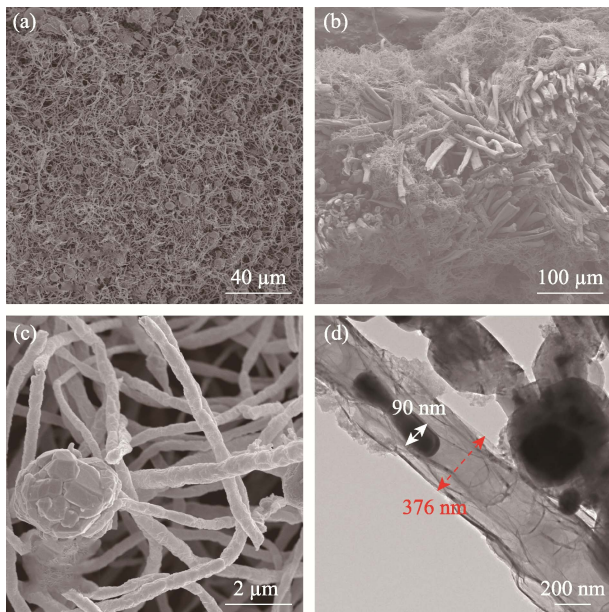


图 3 CC-1500 的横截面(a), 表面(b)和放大(c)的 SEM 照片, 以及 TEM 照片(d)

Fig. 3 SEM images of cross-section (a), surface (b), magnified (c) and TEM (d) image of CC-1500

布表面, 碳纳米管与纤维之间互相连接形成大量缝隙, 为气体扩散提供了良好的通道。经过 1500 °C 高温处理之后, CC-1500 表面生成了更厚的碳管层(图 3(c)), 有助于降低碳纤维之间的接触电阻, 提升碳布的导电性。值得注意的是, 碳管连接处出现~ ϕ 2 μ m 的纳米颗粒, 对其成分进行 TEM 表征(图 S4 和图 S5)。

CC-1000 内部核心的 HRTEM 照片中, 晶格条纹为 0.21 nm(图 S4(b)), 对应 Fe₂N 的(011)晶面。图 3(d)为 CC-1500 的碳纳米管的 TEM 形貌表征, 可以清楚看到碳纳米管~ ϕ 376 nm, 其中的金属核心为 90~100 nm。而 CC-1500 中颗粒物质的晶格条纹为 0.20 nm, 对应 CC-1500 的 XRD 谱图中单质 Fe 的(011)晶面(图 S5(b)), 说明经过 1500 °C 高温处理之后 Fe₂N 核心完全转化为单质 Fe。如图 S6 所示, SEM 照片中可以看出纳米颗粒铁在 1500 °C 受热聚集成 Fe 单质核心(图 S6(a)), 对应 EDS 元素分布图中可以清晰看到铁颗粒(图 S6(b))。

采用 X 射线光电子能谱(XPS)分析 CC-1500 和 CC-1000 的表面化学结构(图 4 和图 S7)。图 4(a)为 CC-1500 的 XPS 全谱图, 从中可以看出生物质碳布中含有 C、N、Fe、O 元素。图 4(b)是 C1s 高分辨 XPS 谱图, 其中 284.8、285.3、286.0 和 289.0 eV 处的四个峰分别对应 C-C、C-N、C-O 和 C=O^[28]。图 4(c)是 N1s 高分辨 XPS 谱图, 在 398.5、399.6、400.6、401.4 和 402.9 eV 处的峰分别对应吡啶型 N、Fe-N_x、吡咯型 N、石墨型 N 和氧化物 N^[29], 其中吡啶 N 有助于增加材料电导率^[30]。图 4(d)为 CC-1500 的 Fe2p 高分辨 XPS 图谱, 其中 709.2 eV 对应 Fe 单质, 与图 2(a)中 XRD 图谱相对应。图 S7(d)是 CC-1000 的 Fe2p 高分辨 XPS 谱图, 其中 707.6 eV 对应 Fe-N_x 键, 证明在样品 CC-1000 中生成了 Fe₂N, 对应图 2 中 XRD 谱图, 符合之前的推测结果, 说明

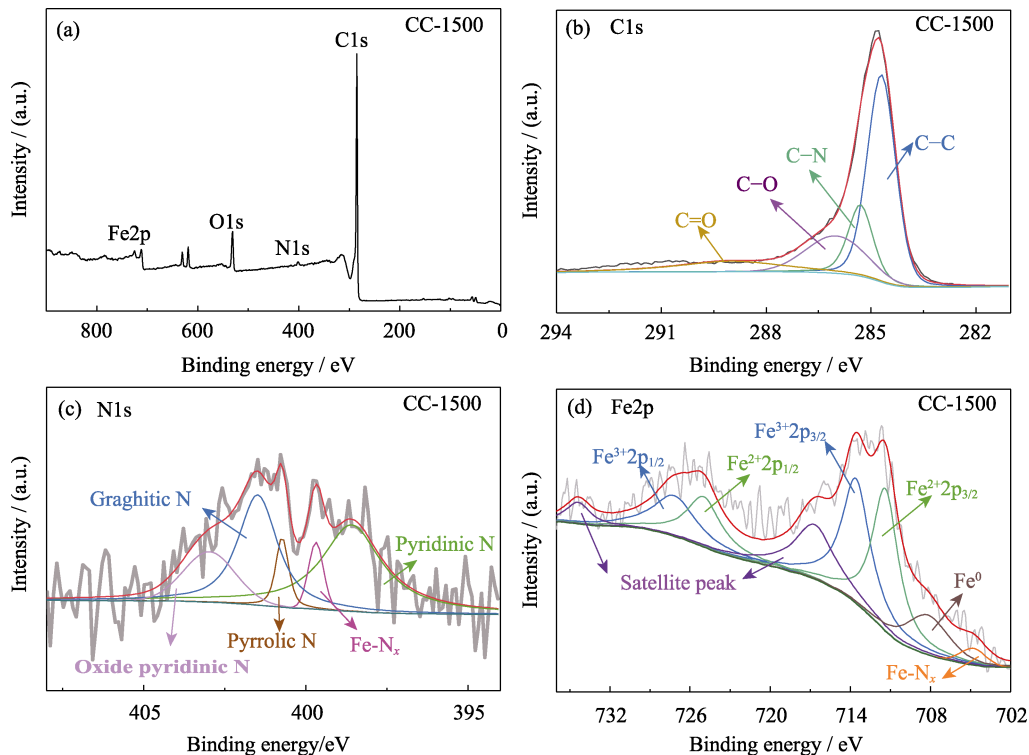


图 4 CC-1500 的 XPS 全谱图(a), C1s(b)、N1s(c)和 Fe2p(d) XPS 精细图谱

Fig. 4 Survey (a), C1s (b), N1s (c), and Fe2p (d) XPS spectra of CC-1500

在 1000 °C 下铁盐被氨气还原并氮化, 生成 Fe_2N , 1500 °C 处理后, Fe_2N 分解, 生成了 Fe 单质的颗粒, 并连接碳纳米管, 可以增加碳布的导电性。

导电性是碳布用于气体扩散层最重要的参数之一, 决定了其作为电子传输载体的能力^[31]。而面电阻率和垂直电阻率是碳布导电性的主要参数^[32-33], 采用四探针法测试碳布的平面电阻率(图 5(a))^[31,34-35], 阶梯式压强法(图 5(b)插图)测试碳布的垂直电阻率, 通过这两种电阻率比较 CC-1500 与对比样品 CC-N、商业化碳布(CC-CE)的导电性能。如图 5(a)所示, CC-1500 的平面电阻率为 34.0 $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$, 略高于商业碳布 CC-CE 的平面电阻率(26.2 $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$), 但是明显低于 CC-N 的平面电阻率(241.6 $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$)。三种碳布的垂直电阻率的测试结果如图 5(b)所示, CC-1500 在 0.4 MPa 下垂直电阻率仅为 18.32 $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$, 远低于 CC-CE(59.65 $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$)。而且 CC-1500 的垂直电阻率在 1 MPa 时就达到了 5.1 $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$, 在 2 MPa 时达到最低(2.8 $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$), 而 CC-CE 在 2 MPa 下才能勉强达到 5 $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$ 。这可能是由于碳纳米管降低了垂直向碳纤维的接触电阻, 进而降低了碳布整体的垂直电阻率。

孔隙率和孔径分布^[36]决定了气体扩散层是否能顺畅地向电池内部输送反应气体, 是非常重要的性能参数。从图 6 可以看出, 用压汞法测试生物质

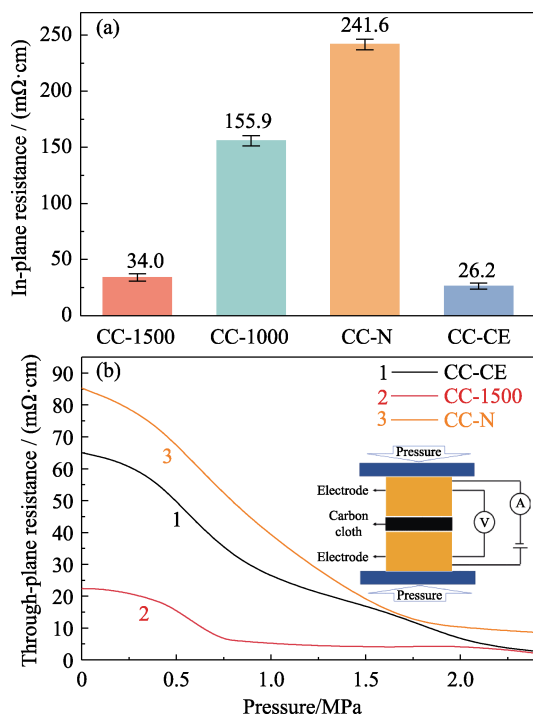


图 5 不同 GDL 的平面电阻率(a)和垂直电阻率随压力变化的曲线(b)

Fig. 5 In-plane resistance (a) and through-plane resistance varied with relative pressure (b) of different GDLs

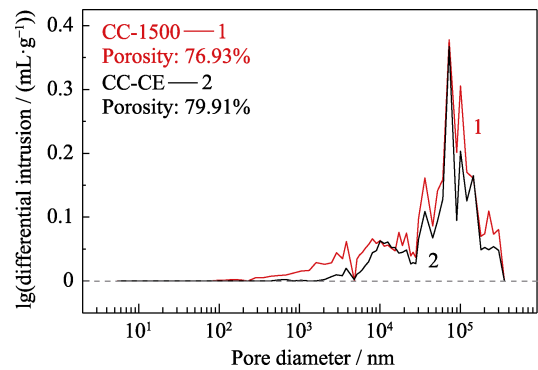


图 6 CC-1500 和 CC-CE 的孔径分布图

Fig. 6 Pore size distributions of CC-1500 and CC-CE

碳布 CC-1500 与商业碳布 CC-CE 的孔隙率分别为 76.93%、79.91%, 两者孔隙率都在 70% 以上。结合图 6 的孔径分布图可以看出, CC-1500 的孔结构与 CC-CE 相当, 能够满足均匀扩散气体对碳布孔结构的要求。并且 CC-1500 具有很好的柔性, 不借助外力接触下可以自折叠 180°, 并且保持稳定(图 S8)。

2.3 燃料电池的性能分析

图 7(a, b)显示了 CC-1500、CC-CE 和 CC-N 组装的氢氧燃料电池的极化和功率曲线。通常电池极化曲线在 0.5~0.7 V 范围由欧姆极化控制^[37], 在膜活化充分的情况下, 这部分极化曲线主要由气体扩散层的自身电阻或者表面的接触电阻所控制^[38], 电阻过大不仅影响电池性能, 而且导致局部温度过高还会烧坏质子交换膜^[39]。由图 7(a, b)可以看出, 在 0.5~0.7 V 范围, CC-1500 组成的燃料电池性能明显优于 CC-CE 和 CC-N, 在电流密度为 0.7 $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 处, CC-1500 组成的燃料电池功率密度为 0.4 $\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$, 高于 CC-CE 的功率密度(0.34 $\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$)和 CC-N 的功率密度 (0.27 $\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$)。这说明 CC-1500 用于燃料电池中的电阻和接触电阻明显小于 CC-CE 和 CC-N, 在 55 和 75 °C 的结果也相同(图 S9)。为了进一步印证该结论, 在 65 °C、电压 0.6 V 下分别测试三种电池的 EIS 谱图(图 7(c))。通过用 Randels 模型等效电路拟合数据, 阻抗由电池欧姆电阻 (R_{Ω})、阳极和阴极的电荷转移电阻($R_{\text{ct}, \text{A}}$ 和 $R_{\text{ct}, \text{C}}$)组成^[40]。通过阻抗数据分析(图 7(c)和表 S1)可以看出, CC-1500 具有低的 R_{Ω} 和 $R_{\text{ct}, \text{C}}$, 更有利于燃料电池的传质过程。最后, 在 65 °C 下对 CC-1500 和 CC-CE 进行 0.6 V 恒压放电 100 h 的稳定性测试(图 7(d))。相比于 CC-CE, CC-1500 电流的衰减更为缓慢, 衰减率为 9.4%, 比 CC-CE(衰减率 20.1%)的耐腐蚀性更强。

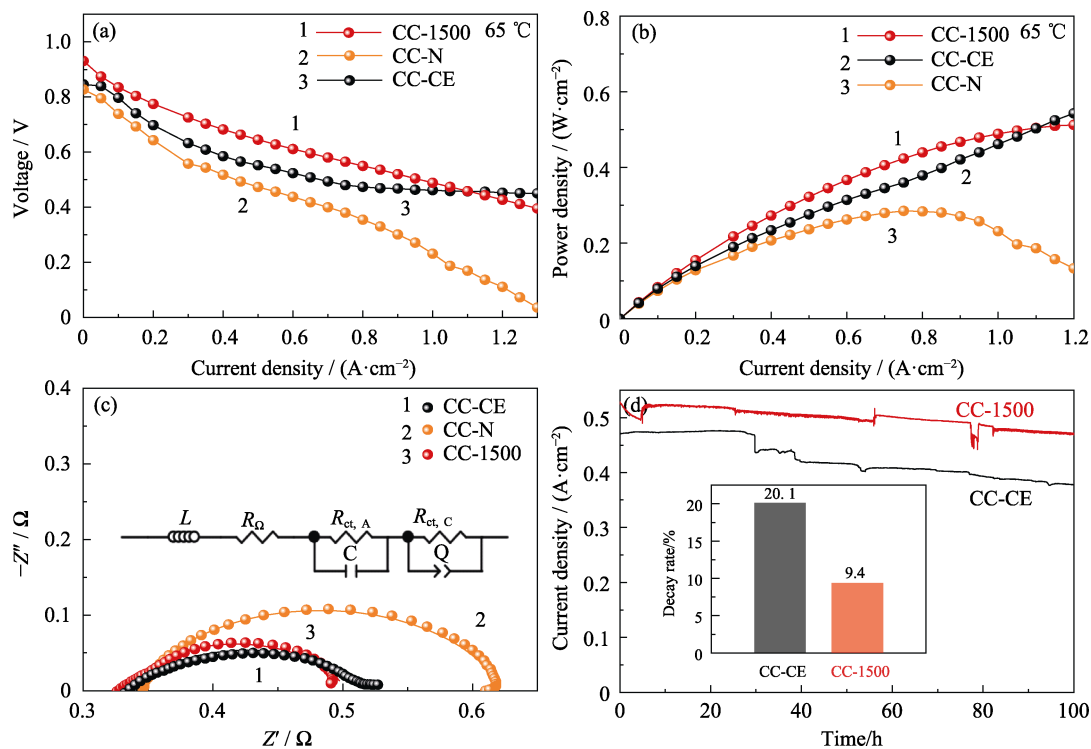


图 7 不同 GDL 的极化曲线(a), 功率密度曲线(b), 65 °C、0.6 V 下的阻抗曲线(c)和耐腐蚀曲线(d)
Fig. 7 Polarization curves (a) and power density curves (b), EIS plots (c), and long-term durability tests at 0.6 V, 65 °C (d) of PEMFCs using different GDLs

C: Capacitor; Q: Inductor

3 结论

本研究以来源广泛、价格低廉的生物质棉布作为原材料, 利用铁基化合物的催化石墨化作用, 在 1500 °C 下合成了由微米碳纤维、碳纳米管团簇组成的高导电、高孔隙率碳布, 并将其用于燃料电池的气体扩散层。生物质碳布的内部孔隙丰富, 其孔隙率达到 76.93%, 且垂直电阻率在 2 MPa 的压力下达到最低(2.8 mΩ·cm), 优于现有的商业碳布。优秀的孔结构和导电性使生物质碳布制成的气体扩散层具有与商业碳布相当的性能。在 0.7 A·cm⁻² 电流密度下, CC-1500 组成的燃料电池功率密度为 0.4 W·cm⁻², 高于 CC-CE (0.34 W·cm⁻²)。本工作完全以生物质为原料制备碳布, 无需添加导电碳纤维, 大大降低了碳布的原料成本。且生物质碳布的制备步骤简单, 易于生产, 反应温度低, 生产过程中的能耗小, 为制备低成本气体扩散层提供了新的思路。

补充材料:

本文相关补充材料可登录 <https://doi.org/10.15541/jim20230127> 查看。

参考文献:

- [1] ZHANG J, WANG B, JIN J, *et al.* A review of the microporous layer in proton exchange membrane fuel cells: materials and structural designs based on water transport mechanism. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2022, **156**: 111998.
- [2] YOON K R, KIM J M, LEE K A, *et al.* Activity-stability benefits of Pt/C fuel cell electrocatalysts prepared via remote CeO₂ interfacial doping. *Journal of Power Sources*, 2021, **496**: 229798.
- [3] VAN DAO D, ADILBISH G, LEE I H, *et al.* Enhanced electrocatalytic property of Pt/C electrode with double catalyst layers for PEMFC. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, **44(45)**: 24580.
- [4] PARK S, LEE J W, POPOV B N. A review of gas diffusion layer in PEM fuel cells: materials and designs. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, **37(7)**: 5850.
- [5] SIM J, KANG M, MIN K. Effects of basic gas diffusion layer components on PEMFC performance with capillary pressure gradient. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, **46(54)**: 27731.
- [6] PARK S B, PARK Y I. Fabrication of gas diffusion layer (GDL) containing microporous layer using fluorinated ethylene propylene (FEP) for proton exchange membrane fuel cell (PEMFC). *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing*, 2012, **13(7)**: 1145.
- [7] ZHAO H, KWAK J H, ZHANG Z C, *et al.* Studying cellulose fiber structure by SEM, XRD, NMR and acid hydrolysis. *Carbohydrate Polymers*, 2007, **68(2)**: 235.
- [8] XIA L, NI M, HE Q, *et al.* Optimization of gas diffusion layer in high temperature PEMFC with the focuses on thickness and porosity. *Applied Energy*, 2021, **300**: 117357.

- [9] YUSOF N, ISMAIL A F. Post spinning and pyrolysis processes of polyacrylonitrile (PAN)-based carbon fiber and activated carbon fiber: a review. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2012, **93**: 1.
- [10] KO T H, LIAO Y K, LIU C H. Effects of graphitization of PAN-based carbon fiber cloth on its use as gas diffusion layers in proton exchange membrane fuel cells. *New Carbon Materials*, 2007, **22(2)**: 97.
- [11] OUYANG T, CHEN Y, JIANG Z, *et al.* Evaluation of low density and highly thermal conductive carbon bonded carbon fiber network with mesophase pitch as binder. *Journal of Inorganic Materials*, 2019, **34(10)**: 1030.
- [12] RAHAMAN M S A, ISMAIL A F, MUSTAFA A. A review of heat treatment on polyacrylonitrile fiber. *Polymer Degradation and Stability*, 2007, **92(8)**: 1421.
- [13] YANG H, TU H C, CHIANG I L. Carbon cloth based on PAN carbon fiber practicability for PEMFC applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, **35(7)**: 2791.
- [14] MATHUR R B, MAHESHWARI P H, DHAMI T L, *et al.* Processing of carbon composite paper as electrode for fuel cell. *Journal of Power Sources*, 2006, **161(2)**: 790.
- [15] WEI J, NING F, BAI C, *et al.* An ultra-thin, flexible, low-cost and scalable gas diffusion layer composed of carbon nanotubes for high-performance fuel cells. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, **8(12)**: 5986.
- [16] YANG Y, KONG L, LU J, *et al.* A highly conductive MXene-based rubber composite with relatively stable conductivity under small deformation and high sensing sensitivity at large strain. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2023, **170**: 107545.
- [17] GAN H, FENG Y, DAI P, *et al.* Heteroatom-doped biochar for direct dehydrogenation of propane to propylene. *Journal of Inorganic Materials*, 2022, **37(10)**: 1058.
- [18] HE W, MA R, ZHU Y, *et al.* Renewable porous carbons prepared by KOH activation as oxygen reduction electrocatalysts. *Journal of Inorganic Materials*, 2019, **34(10)**: 1115.
- [19] GELFOND J, MENG T, LI S, *et al.* Highly electrically conductive biomass-derived carbon fibers for permanent carbon sequestration. *Sustainable Materials and Technologies*, 2023, **35**: e00573.
- [20] DANG D, ZENG R, CHEN X, *et al.* Natural wood derived robust carbon sheets with perpendicular channels as gas diffusion layers in air-breathing proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs). *Catalysis Communications*, 2021, **159**: 106351.
- [21] NAVARRO A J, GOMEZ M A, DAZA L, *et al.* Production of gas diffusion layers with cotton fibers for their use in fuel cells. *Scientific Reports*, 2022, **12**: 4219.
- [22] FU X, LI T, TANG L, *et al.* Reticulated polyaniline nanowires as a cathode microporous layer for high-temperature PEMFCs. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, **46(12)**: 8802.
- [23] SUN W, LIU C, LI Y, *et al.* Rational construction of Fe₂N@C yolk-shell nanoboxes as multifunctional hosts for ultralong lithium-sulfur batteries. *ACS Nano*, 2019, **13(10)**: 12137.
- [24] ZHAO Y, FROST R L, MARTENS W N, *et al.* XRD, TEM and thermal analysis of Fe doped boehmite nanofibres and nanosheets. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2007, **90(3)**: 755.
- [25] NO Y S, CHOI H K, KIM J S, *et al.* Layer number identification of CVD-grown multilayer graphene using Si peak analysis. *Scientific Reports*, 2018, **8**: 571.
- [26] CHEN Z, REN W, GAO L, *et al.* Three-dimensional flexible and conductive interconnected graphene networks grown by chemical vapour deposition. *Nature Materials*, 2011, **10(6)**: 424.
- [27] SUN Z, ZHENG M, HU H, *et al.* From biomass wastes to vertically aligned graphene nanosheet arrays: a catalyst-free synthetic strategy towards high-quality graphene for electrochemical energy storage. *Chemical Engineering Journal*, 2018, **336**: 550.
- [28] JIN H, ZHOU H, LI W, *et al.* In situ derived Fe/N/S-codoped carbon nanotubes from ZIF-8 crystals as efficient electrocatalysts for the oxygen reduction reaction and zinc-air batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, **6(41)**: 20093.
- [29] XU J, LIANG G, CHEN D, *et al.* Iron and nitrogen doped carbon derived from ferrocene and ZIF-8 as proton exchange membrane fuel cell cathode catalyst. *Applied Surface Science*, 2022, **573**: 151607.
- [30] LU F, FAN K, CUI L, *et al.* Engineering FeN₄ active sites onto nitrogen-rich carbon with tubular channels for enhanced oxygen reduction reaction performance. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, **313**: 121464.
- [31] QI C Z, WU X, LIU J, *et al.* Highly conductive calcium ion-reinforced MXene/sodium alginate aerogel meshes by direct ink writing for electromagnetic interference shielding and Joule heating. *Journal of Materials Science & Technology*, 2023, **135**: 213.
- [32] JIN Y, MA Z, WU M, *et al.* Preparation of MXene with high conductivity and its application on conductive fabrics. *Applied Nanoscience*, 2022, **12(8)**: 2317.
- [33] GONG X, XIONG Z, CHEN X, *et al.* Multifunctional superamphiphobic cotton fabrics with highly efficient flame retardancy, self-cleaning, and electromagnetic interference shielding. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, **15(2)**: 3395.
- [34] YANG M, CHEN P, QU X, *et al.* Robust neural interfaces with photopatternable, bioadhesive, and highly conductive hydrogels for stable chronic neuromodulation. *ACS Nano*, 2023, **17(2)**: 885.
- [35] SHU L, WANG Z, ZHANG X F, *et al.* Highly conductive and anti-freezing cellulose hydrogel for flexible sensors. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, **230**: 123425.
- [36] XU Q, ZHAO J, CHEN Y, *et al.* Effects of gas permeation on the sealing performance of PEMFC stacks. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, **46(73)**: 36424.
- [37] KIM K N, KANG J H, LEE S G, *et al.* Lattice Boltzmann simulation of liquid water transport in microporous and gas diffusion layers of polymer electrolyte membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2015, **278**: 703.
- [38] ANTOLINI E, PASSOS R R, TICIANELLI E A. Effects of the carbon powder characteristics in the cathode gas diffusion layer on the performance of polymer electrolyte fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2002, **109(2)**: 477.
- [39] KRAYTSBERG A, EIN-ELI Y. Review of advanced materials for proton exchange membrane fuel cells. *Energy & Fuels*, 2014, **28(12)**: 7303.
- [40] DU H Y, WANG C H, HSU H C, *et al.* High performance of catalysts supported by directly grown PTFE-free micro-porous CNT layer in a proton exchange membrane fuel cell. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, **21**: 2512.

补充材料:

高导电性生物质碳布的制备及其 燃料电池气体扩散层性能

田煜彬¹, 田超凡¹, 李森¹, 赵永鑫¹, 邢涛², 李智^{2,3},
陈萧如¹, 向帅蓉¹, 代鹏程¹

(1. 中国石油大学(华东) 新能源学院, 青岛 266580; 2. 山东能源集团有限公司新能源事业部, 济宁 273500; 3. 西安交通大学 材料科学与工程学院, 西安 710049)

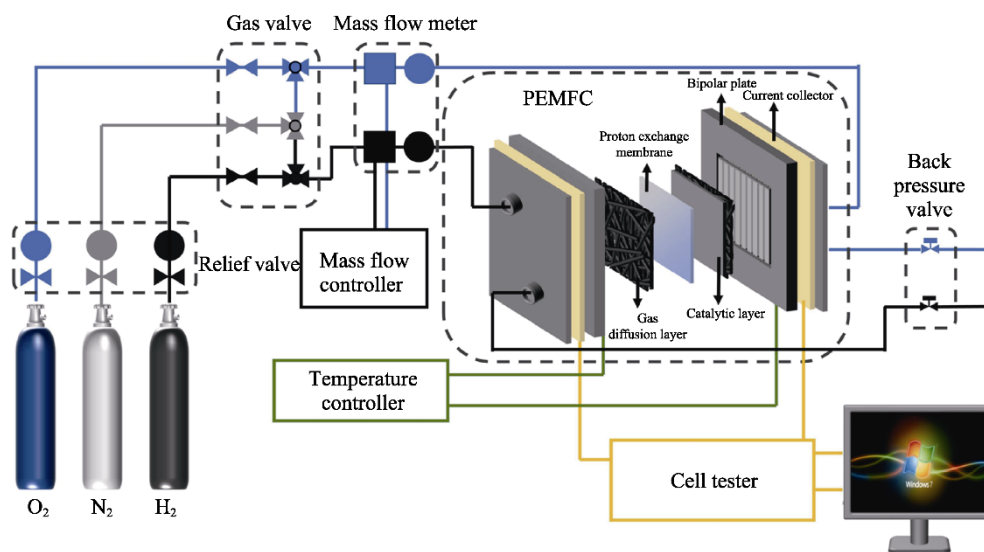


图 S1 单电池性能测试示意图

Fig. S1 Diagram of single battery performance test

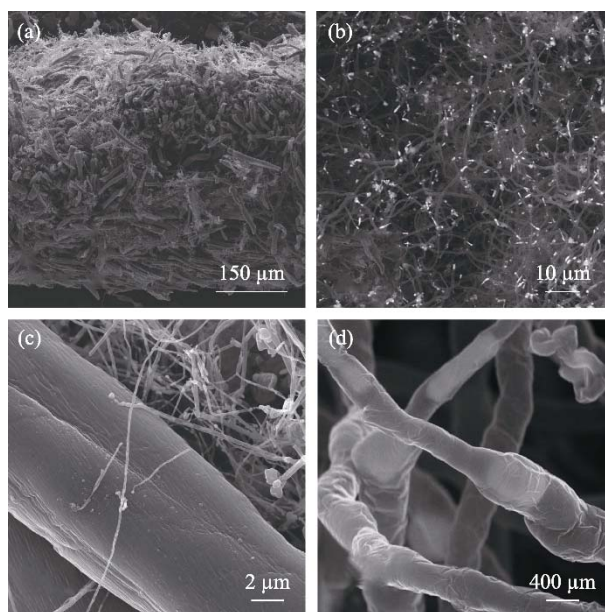


图 S2 不同倍率的 CC-1000 的横截面 SEM 照片

Fig. S2 Cross-section SEM images of CC-1000 with different magnifications

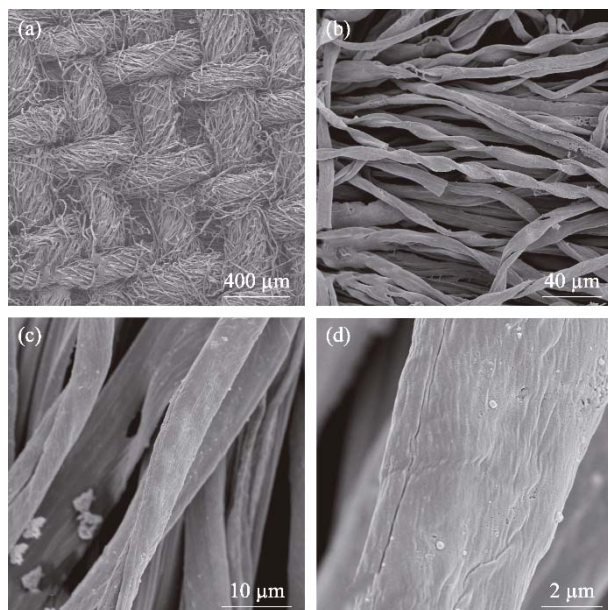


图 S3 不同倍率的 CC-N 的 SEM 照片
Fig. S3 SEM images of CC-N with different magnifications

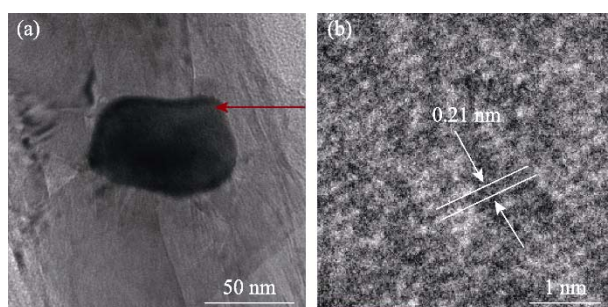


图 S4 CC-1000 的 TEM(a)和 HRTEM(b)照片
Fig. S4 TEM (a) and HRTEM(b) images of CC-1000

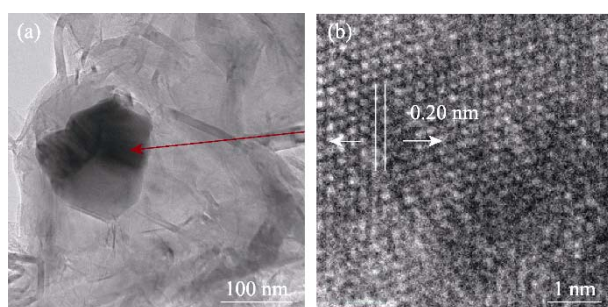


图 S5 CC-1500 的 TEM(a)和 HRTEM(b)照片
Fig. S5 TEM (a) and HRTEM(b) images of CC-1500

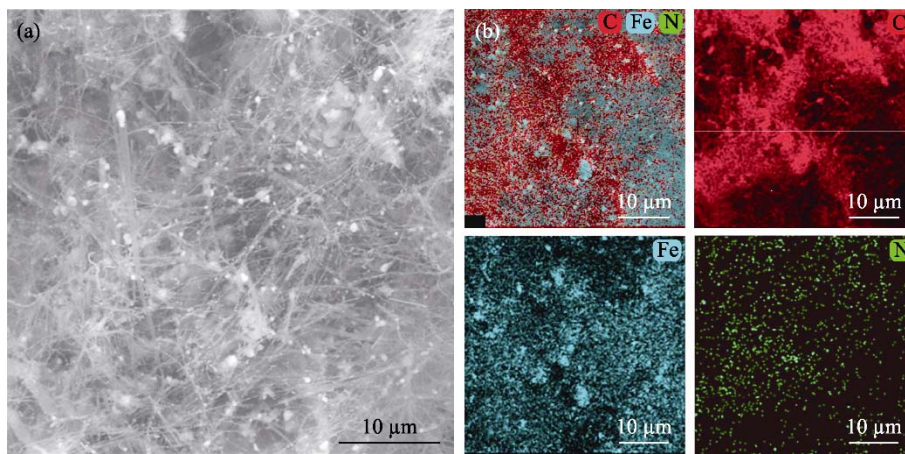


图 S6 CC-1500 的 EDS 元素分布图
Fig. S6 EDS element mappings of CC-1500

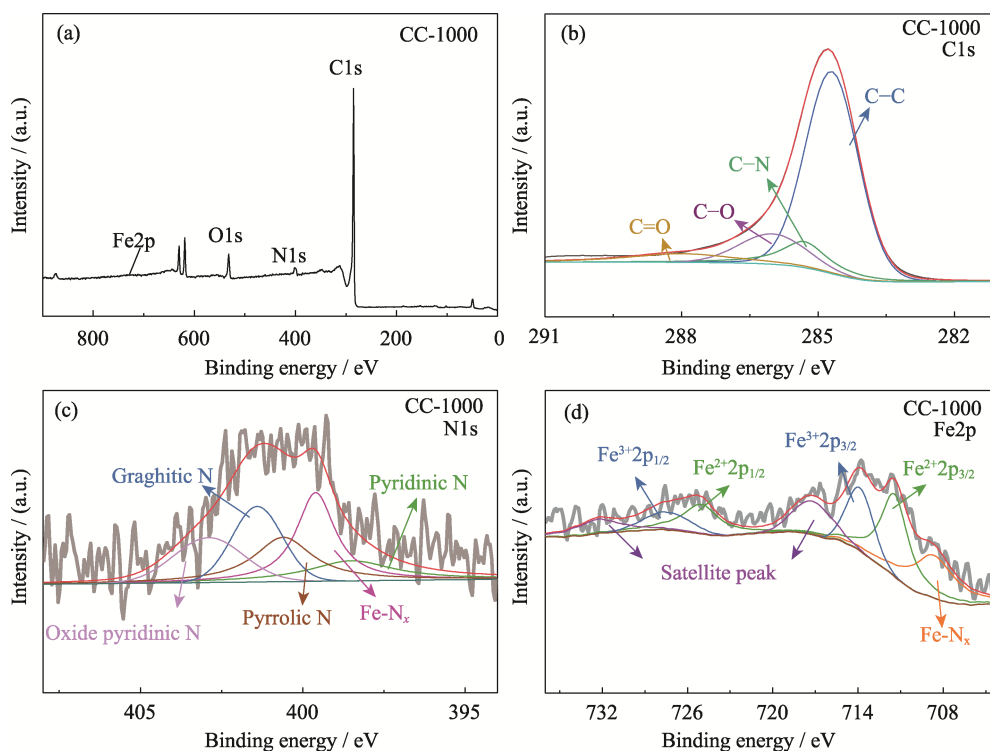


图 S7 CC-1000 的 XPS 全谱图(a), C1s(b)、N1s(c)和 Fe2p(d) XPS 精细图谱
Fig. S7 Survey (a), C1s (b), N1s (c) and Fe2p XPS spectra (d) of CC-1000

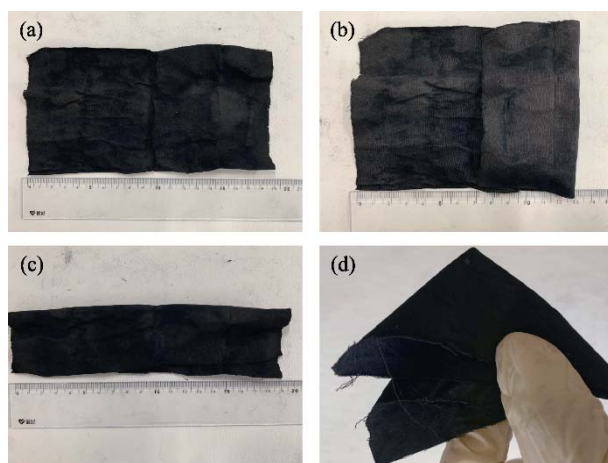


图 S8 CC-1500 的形貌照片(a)和折叠后的照片(b~d)
Fig. S8 Full surface picture (a) and the folded pictures of CC-1500 (b-d)

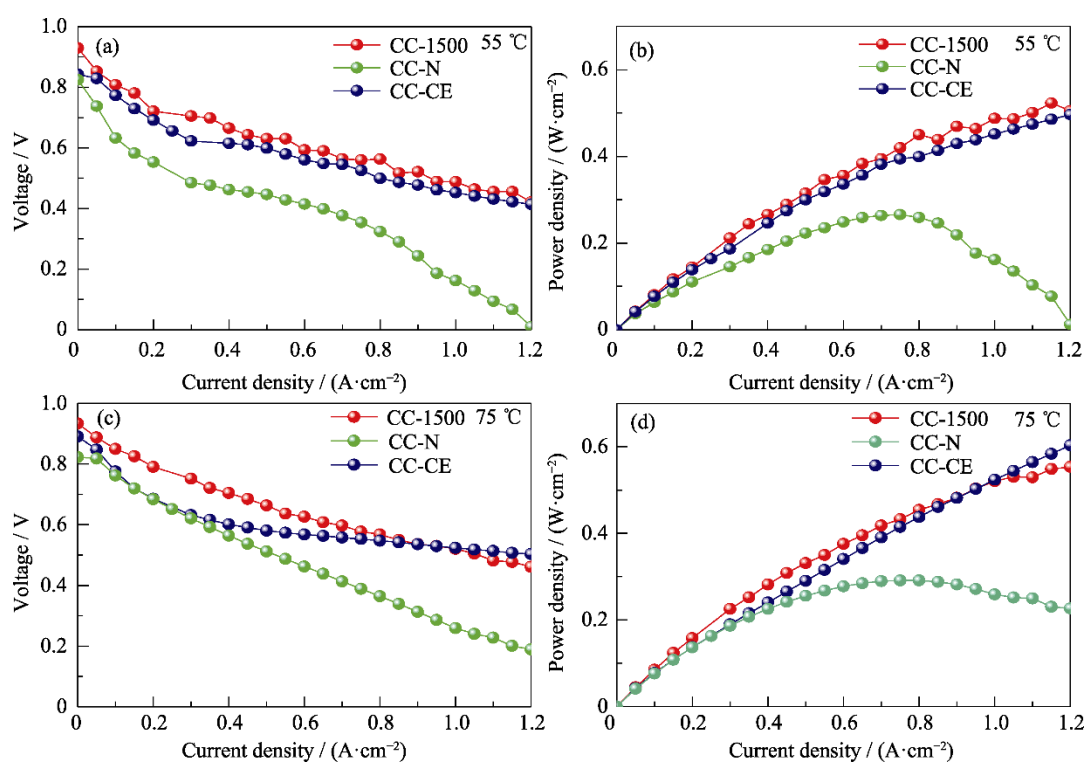


图 S9 不同 GDL 在 55 和 75 °C 的极化曲线(a, c), 功率密度曲线(b, d)
Fig. S9 Polarization curves(a, c) and power density curves (b, d) of PEMFCs using different GDLs at 55 and 75 °C

表 S1 CC-1500、CC-CE 和 CC-N 的 EIS 拟合数据
Table S1 EIS fitting data of CC-1500, CC-CE and CC-N

GDL	R_o/Ω	$R_{ct,A}/\Omega$	$R_{ct,C}/\Omega$
CC-1500	0.3123	0.0832	0.1047
CC-CE	0.3301	0.0658	0.1322
CC-N	0.3442	0.1081	0.1659