Graphite-Filled Composite Bipolar Plates for Fuel Cells: Material, Structure, and Performance

Runlin Fan¹, Yuhang Peng¹, Hao Tian¹, Junsheng Zheng^{1,2,*}, Pingwen Ming^{1,2,*}, Cunman Zhang^{1,2}

¹ School of Automotive Studies, Tongji University, Shanghai 200092, China.

² New Energy Automotive Engineering Center, Tongji University, Shanghai 200029, China.

Abstract: Bipolar plates (BPs) are one of the key components of proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) stacks. To ensure that such a stack operates stably, a BP needs to meet exhibit electrical conductivity, heat conduction, H₂ airtight, flexural strength, and durability. Based on these requirements, the BP should also be as thin as possible to reduce the overall cost of PEMFCs, while improving their volumetric energy density. A composite bipolar plate (CBP) exhibits the advantages of a low production cost, low processing difficulty, and corrosion resistance; it is produced using polymers and graphite as the main materials. Moreover, channel structures can be formed directly after a compression molding process. However, the trade-off that exists between electrical conductivity and flexural strength is a major challenge. The electrical conductivity of a CBP is realized through the network formed by graphite materials. Therefore, it not only depends on the filler concentration, but also on the network structure. At the same time, microstructures such as accumulation polymers and graphite/resin interface are directly related to the gas tightness and flexural strength of CBP. This review summarizes the conductive fillers and polymers that are commonly used for fabricating CBPs. The universal modification methods for both (fillers and polymers) are discussed, and a brief description of the conductive theoretical model has also been included. In addition, the advanced production technology of CBP is summarized, which includes the organization of the conductive network, elimination of the polymer on the plate surface, and preparation technology of the layered plates. The relationship between the production process and the performance of the plate was also analyzed. Some studies indicate that the conductive network can be optimized by combining kinds of carbon-based filler or electric field inducing, which could significantly promote the electrical conductivity of CBP. Flexural strength and H₂ permeation rates were increased by introducing carbon-based materials such as carbon fabric and graphite foil. The modification of the filler and polymer could facilitate their bonding with each other, which reduces agglomeration and increases the performance. It is worth noting that the structure had a notable influence on the performance of CBP, which was reflected in the filler/polymer interface or the hybrid layer structure. Based on this results, some ideas have been provided as the next steps that can be taken for the optimization and production of a CBP. We believe that the optimization of the CBP structure will be the key point for its future research.

Key Words: Composite bipolar plate; Electrical conductivity; Flexural strength; Production technology; Structure

Received: September 29, 2020; Revised: October 23, 2020; Accepted: October 23, 2020; Published online: November 9, 2020.

*Corresponding authors. Emails: jszheng@tongji.edu.cn (J. Z.); pwming@tongji.edu.cn (P. M.).

The project was supported by the National Key R&D Program of China (2020YFB1505904) and the Shanghai Committee of Science and Technology, China (17DZ1200403).

国家科技部重点研发计划(2020YFB1505904)和上海市科学技术委员会科研计划(17DZ1200403)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

燃料电池复合石墨双极板基材的研究进展：材料、结构与性能

樊润林¹, 彭宇航¹, 田豪¹, 郑俊生^{1,2,*}, 明平文^{1,2,*}, 张存满^{1,2}

¹ 同济大学汽车学院, 上海 200092

² 新能源汽车工程中心, 同济大学, 上海 200092

摘要: 双极板是燃料电池的重要组成部分, 需要满足导电、抗弯强度、耐腐蚀等方面性能的要求。复合石墨双极板具有成本低、耐腐蚀性好、易成型等优势, 是双极板的一个重要研究方向。复合石墨双极板的导电功能是由以石墨为代表的导电填料相互连接形成传导网络实现的, 抗弯强度及气密等性能则主要依靠树脂固化形成的基体。因此, 复合石墨双极板性能不仅受到导电填料以及树脂性能的影响, 同时导电填料、树脂固化形成的结构对于极板性能也有着不可忽视的影响。本文总结了导电填料及树脂的性质、改性方法等对于复合石墨极板性能的影响, 并分析了分子结构以及制备工艺对于极板结构以及实用性能的影响规律。导电填料与树脂的相容性受到原料表面官能团的影响, 并直接影响了导电填料的离散均匀度以及导电填料/树脂的界面性能。通过填料诱导工艺优化导电网络, 能够有效提升极板的导电性能。基于对研究现状的总结, 本文对复合石墨极板开发的未来发展方向进行了展望。

关键词: 复合双极板; 导电性; 抗弯强度; 制备工艺; 结构

中图分类号: O646

1 引言

氢能凭借着其热值高、清洁、来源广与可再生等特点, 在清洁能源领域得到了广泛的关注¹⁻⁵。随着电解制氢技术、氢气储存和运输技术的不断成熟, 氢能可以作为太阳能、风能等的储能载体, 并可控地转化为电能进行利用。因此, 氢能是优化能源结构, 提高能源利用效率的重要研究领域⁶⁻⁹。质子交换膜燃料电池(Proton exchange membrane fuel cell, PEMFC)能够高效地将氢气中的化学能直接转化为电能, 其理论转化效率可以达到85%–90%, 具有能量转化效率高、环境友好、室温快速启动等特点。同时通过热电联产系统, 氢能的能量利用效率能够进一步提升¹⁰⁻¹²。

双极板(Bipolar plates, BP)是PEMFC中的重要部件, 其作用主要体现在隔离与分配氧化剂和燃料、传导电流、支撑膜电极、调节电堆内部温度等, BP在燃料电池中的装配方式如图1所示。为了满足燃料电池的工作需求, BP必须具有优越的阻气性、良好的导电性与耐腐蚀性、较好的导热性以及机械性能¹³⁻¹⁵。同时, 目前BP的重量和体积约占PEMFC的80%, 成本约为50%^{16,17}。BP在保证各项

功能性要求的前提下尽量地轻薄, 对提升PEMFC的功率密度、降低PEMFC的生产成本有着十分重要的意义。美国能源部(DOE)提出, 2020年BP应满足的关键性能指标如表1所示¹⁸。

依据基体材料, BP主要可分为三类: 金属双极板、石墨双极板以及复合石墨双极板。由于原料的不同, 三类双极板在导电性、气密性、抗弯强度、加工工艺等方面表现出较大的差异。

金属双极板的基体材料主要包括不锈钢、钛合金等金属材料¹⁹。金属双极板具有较好的导电性、气密性以及抗弯强度。同时由于金属具有良好的延展性, 能够通过冲压工艺制成较薄并带有流场结构的极板, 显著地提升了PEMFC的体积功率密度²⁰。然而金属双极板在PEMFC环境中(pH=2–3, $T=80-100\text{ }^{\circ}\text{C}$)易发生腐蚀, 析出金属离子, 对燃料电池的运行产生不良影响。同时在极板表面形成钝化层, 导致接触电阻显著增加, 极大地影响了金属双极板长期可靠的使用^{21,22}。目前提高金属双极板耐腐蚀性的主要工艺方案为涂覆耐腐蚀涂层以及改进基材的耐蚀性能。添加涂层能显著改善金属双极板的耐腐蚀性能, 但是需要兼顾其导

郑俊生, 1979年生。2008年于华东理工大学获得博士学位。现为同济大学副研究员。主要从事燃料电池高性能复合石墨双极板导电机理及结构性能研究。

明平文, 1973年生, 1999年理工大学获得博士学位。现为同济大学教授。主要从事燃料电池的过程机理解析与衰减抑制, 过程强化理论与超高功率密度电堆等方面的研究。

图1 PEMFC结构示意图²⁷Fig. 1 Schematic diagram of a PEMFC stack²⁷.

Adapted from Elsevier Publisher.

电性能, 工艺难度以及成本偏高^{23,24}; 钛合金表面的氧化膜使其具有良好的耐腐蚀性, 但同时提高了接触电阻, 需要开发表面增导工艺^{25,26}。耐腐蚀性问题以及工艺成本问题成为限制金属双极板大规模推广的重要因素。

石墨是较早被开发的BP基材, 具有密度低、耐蚀性好、与气体扩散层之间接触电阻低等优点。然而石墨双极板的孔隙率较高, 较难满足气密性方面的要求, 同时石墨材质强度较低、质脆, 所以成品的厚度显著高于金属双极板。关于石墨双极板的研究多关注于对于石墨材质以及浸渍方法等的研究, 尽管在提升气密性, 改善双极板结构强度等方面取得了一些进展, 但是仍然不能满足在PEMFC中的使用要求^{28,29}。

复合石墨双极板是一种新型双极板, 以有机高分子树脂及碳基导电填料为主要原料制成。其中, 树脂基体可以增强机械性能并粘结导电填料, 是提升气密性、抗弯强度等性能的主要研究对象。以石墨为代表的导电填料在复合材料中相互连接, 形成传导网络, 如图2所示。复合石墨双极板导电以及导热等功能, 主要通过传导网络来实现^{30,31}。

通过调节树脂和导电填料的成分、质量配比, 并结合石墨改性工艺或树脂添加剂, 复合石墨双极板在的各项性能可以实现调整和优化。此外, 通过结合先进制备工艺及后处理技术, 如对于石墨填料在复合极板中的取向和离散形态的调整, 石墨/树脂的界面性能的控制与优化等, 会直接影响成型复合石墨极板中的宏观及微观结构, 进而直接影响复合石墨极板的性能。本文总结了近年来所开发的一系列导电填料与树脂材料, 主要包括各类石墨材料及其改性工艺, 树脂及添加剂的使用。并围绕着复合石墨极板结构与性能的关系, 对复合石墨极板的先进制备工艺进行分析和讨论。

表1 2020年DOE设定的双极板的性能目标

Table 1 DOE requirements for bipolar plate in 2020.

Properties of bipolar plate	Requirement values
Cost	3 \$·kW ⁻¹
Weight	0.4 kg·kW ⁻¹
Hydrogen permeation coefficient	< 1.3 × 10 ⁻¹⁴ cm ³ ·s ⁻¹ ·cm ⁻² ·Pa ⁻¹ @80 °C, 3.04 × 10 ⁵ Pa, 100% RH
Electrical conductivity	> 100 S·cm ⁻¹
thermal conductivity	> 10 W·m ⁻¹ ·K ⁻¹
Cathode corrosion current density	< 1 μA·cm ⁻²
Interfacial contact resistance	< 10 mΩ·cm ²
Flexural strength	> 25 MPa

2 导电填料

导电填料在复合材料中相互连接, 形成传导网络, 是复合材料实现导电及导热功能的主要结构, 需要具有良好的导电及导热性能。同时, 由于导电填料的体积分数通常占BP的50%以上, 需满足极板降低成本和密度、提升极板的耐久性的目标, 导电填料需要满足成本低, 密度低且耐酸性腐蚀的要求。

2.1 石墨材料

由于石墨材料导电性和导热性好, 同时密度较低、耐腐蚀性能好, 非常适合双极板的性能要求。石墨材料的性质和形态直接影响着复合双极板的导电性能, 研究表明, 与石墨填料有关, 直接影响复合石墨双极板导电性能的因素包含: 填料的电导率、结构特性(尺寸、形状、比表面积等)、在复合材料中填料的体积分数、分布和取向以及石墨颗粒间填料间距等³³⁻³⁸。不同填料结构与浓度对于复合石墨材料导电性能的影响如图3所示。图

图2 导电填料在复合材料中构筑形成传导网络³²Fig. 2 Schematic of the conductive network organized by electric filler in composite³².

Adapted from Wiley Publisher.

3a可见,在相同的填料含量下,含有鳞片石墨或者人造石墨复合材料的导电性能显著高于含有碳纤维填料的复合材料。随着填料含量的提升,复合石墨材料的导电性能逐渐上升,但是上升幅度逐渐降低,如图3b所示。

二维结构的石墨材料是构筑复合石墨双极板中导电网络的一种常用导电填料,常见的二维石墨材料有天然鳞片石墨、膨胀石墨、石墨烯纳米片(Graphene nanoplatelets, GNP)等^{18,32,34,37,39}。Petrach等⁴⁰对比了不同类型石墨材料在复合石墨双极板中的导电性能差异,试验结果表明,相比于一维结构的碳纤维,具有二维结构的石墨在复合材料中表现出更高的导电性能。这是因为片状结构更容

易形成较丰富的接触面,有利于颗粒间的电子传递。Diaz等⁴¹的研究结果显示,随着石墨含量的增加,复合材料的导电性能逐渐上升,并逐渐趋近于极限。因此,单纯依靠提升石墨含量,难以满足对于导电性能优化的目标。由于复合石墨双极板的导电性能是通过导电填料构筑的传导通路实现的,因此提高导电填料的离散程度,有利于在相近的填料含量下达到更高的电导率。GNP作为一种新型碳基纳米材料,是由天然石墨经过酸性插层工艺,膨胀脱落后形成的超薄的石墨薄片,具有独特的机械及电学性能,表面电导率可达到 $50 \times 10^6 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ^{42,43}。GNP与石墨的显微图像如图4所示,可见GNP的颗粒粒径更小、更薄,对于增强复合材料的导电性具有显著的效果⁴⁴。Phuangngamphan等³²的研究表明,在保持填料总量不变的情况下,GNP含量从0提升至10%后,复合石墨极板的电导率从 $284 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 提升至 $329 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,且导热系数也由 $12.5 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 提升至 $14.4 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

一维结构的碳基材料包括碳纤维(Carbon fiber, CF)、碳纳米管(Carbon nanotube, CNT)以及多壁碳纳米管(Multiwall carbon nanotube, MWCNT)等^{17,38,45-47}。Radzuan等³⁶以CF为主要导电填料,环氧树脂为基质进行了复合石墨极板的制备实验。结果表明,CF含量达到80%的复合材料面内电导率为 $4.26 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,贯穿电导率为 $6.34 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。添加CNT能够有效提升复合材料的贯穿电

图3 填料的结构(a)⁴⁰及浓度(b)⁴¹对于复合材料导电性能的影响规律

Fig. 3 The influence of electric filler structure (a)⁴⁰ and content (b)⁴¹ on in-plane electrical conductivity of composite material.

DKD, Cytec thermal graphite fibers; Fiber AGM 99: Asbury Carbons PAN AGM 99 fiber; Synthetic graphite 4012: Synthetic graphite which diameter is 50–800 μm ; Graphite flake 3763: natural flake which diameter is 8 μm ; Synthetic TC 305: graphite powder. Adapted from Elsevier Publisher; Adapted from Sage Publisher.

图4 石墨(a)与GNP(b)的SEM图像³²

Fig. 4 SEM micrographs of graphite and GNP³².

Adapted from Wiley Publisher.

图5 MWCNT在石墨间构筑导电网络³⁴Fig. 5 MWCNT linked graphite forming conductive network³⁴.

Adapted from Walter De Gruyter Publisher.

导率，在CNT含量为6% (w)时，可达到 $40.31 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ，但随着CNT含量的进一步提升，复合材料的电导率开始出现下降。Suherman等³⁸也发现了相似的变化规律，在CNT含量达到5%时，贯穿电导率和面内电导率达到了最大值，分别为78和 $180 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ，随后开始逐渐下降。Suherman等认为这与CNT由于静电等作用发生团聚有密切的联系，在CNT含量较低的情况下，可以较好地均匀分散在复合材料中，填充石墨颗粒间的缝隙，提升导电性能，如图5所示。含量较高的情况下易发生团聚吸附，降低了复合材料的导电性。Wei等⁴⁸分析认为多种碳基材料混合在一定程度上会促进碳材料的分散，形成协同作用，极大地提升了导电性能⁴⁹。

2.2 成型碳材料

除石墨、CF、GNP等粉末状石墨填料外，连续碳纤维编制体(Carbon fiber fabric, CFF)、石墨箔、巴基纸(Buckypaper)等成型碳材料也被作为复合石墨极板的制备材料⁴⁹⁻⁵²。这些成型碳材料在保留高导电性、耐腐蚀、密度低的优点之外，凭借其连续致密的结构，能够有效提升复合石墨极板的抗弯强度^{50,53}、气密性^{45,54}等性能。

Hwang等⁵⁰以涂覆有半固化环氧树脂的CFF，即预浸料(Prepreg)，热模压制成带有流道结构的复合石墨双极板。经测试，极板的抗弯强度可达 159 MPa 。 $3 \times 10^4 \text{ Pa}$ 的压差下，空气的气体渗透率为 $1.4 \times 10^{-6} \text{ cm}^3\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ，表现出了优化复合石墨极板机械性能的巨大潜力。

Kang等⁵¹以单向碳纤维预浸料作为中间层进行了复合石墨极板的制作，并利用天然石墨粉涂敷在预浸料表面，降低复合极板的面积比电阻(Area specific resistance, ASR)。经测试，利用预浸料可完成厚度为 1.6 mm 的复合极板，并形成深度为 1 mm 的交错式流道，如图6所示。可见预浸料的使用有利于超薄复合石墨极板的成型。此外，该极板的面内电导率最大值为 $170 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ，贯穿电导

率最大值为 $38 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ，满足DOE对于极板导电性能的要求。

巴基纸(Buckypaper)是一种由缠结的CNT网络生成的自支撑且自立的薄片材料，具有超强强度和高导电性⁵⁵。Yao等⁵⁶利用巴基纸进行了复合石墨极板的制备。试验结果显示，巴基纸可小幅提升复合石墨极板的抗弯强度，但未能表现出理论情况下对于导电性能的提升。这是由于成型过程中树脂发生了自由流动，包覆在巴基纸表面，形成了高电阻层，影响了对于巴基纸对导电性能的提升。Yu等⁴⁹将石墨箔覆盖在复合材料表面，并进行热模压成型，成功地将ASR降低了80%以上。他们发现，在热压成型过程中，石墨箔能够有效将树脂吸收，避免树脂聚集，同时导电结构没有受到树脂的影响。

综上所述，成型碳材料能够对复合石墨极板机械性能、气密性、导电性能的优化，对于开发高性能极板具有重要价值。但是由于延展性能不足，不能满足流道结构的精细成型要求，仍需要以石

图6 预浸料制备带有流道结构的复合石墨极板截面⁵¹Fig. 6 The cross-sectional view of corrugated composite flow field plate made with the graphite-prepreg hybrid layer⁵¹.

Adapted from Elsevier Publisher.

墨/树脂复合材料完成高精度流道结构的成型⁵¹。

2.3 导电材料的改性处理

碳基材料的表面特性使得树脂与石墨之间通常不能紧密地粘合,且小粒径颗粒更易发生团聚,均匀离散难度较高^{57,58}。通过化学改性引入新的官能团,能有效提升填料与树脂的界面性能,进而实现复合石墨极板性能的提升。Yin等⁵⁹利用Fenton法对CNT进行氧化处理,在CNT表面形成了羟基官能团和羧基官能团。研究表明,经过Fenton法对CNT氧化后,复合材料的抗弯强度从61.6 MPa提升至68.6 MPa,导电率从141.6 S·cm⁻¹提升至145.2 S·cm⁻¹。通过氧化处理后,碳基材料的极性官能团能够与树脂支链的官能团相结合,如图7所示。经过氧化后,在CNT表面形成了羟基(-OH)及羧基(-COOH),如图7a所示。在成型过程中,CNT表面的羟基与PF表面的官能团形成化学键,如图7b所示。通过化学键的结合,提高了石墨/树脂的相容性,有利于复合石墨性能的提升。

Athmouni等⁶⁰利用硝酸对MWCNT进行官能团化处理,并将MWCNT离散在聚对苯二甲酸丁二醇酯(Polybutylene terephthalate, PBT)中。官能团化后的MWCNT与PBT有着良好的界面相互作用和相容性。经官能团化的MWCNT能显著降低复合材料的ASR(0.25 Ω·cm²下降至0.13 Ω·cm²),并提升了其抗弯强度(9.2 MPa提升至10.8 MPa)。在PBT中离散后的MWCNT能够进一步提升极板性能,ASR下降至0.08 Ω·cm²,抗弯强度提升至13.4 MPa。此外,提升石墨与树脂基质相容性的改性工艺还有对石墨进行氟改性⁶¹,聚氧化烯-胺改性⁶²等工艺方法。通过在石墨中枝接官能团,能够有效地提升石墨与树脂的相容性,成为提升石墨/热塑性树脂复合材料性能的一个重要研究方向。

对石墨的改性处理通常还包括对于石墨导电

图7 CNT的氧化处理(a)及其与PF结合(b)示意图⁵⁹

Fig. 7 Schematic of Fenton oxidized reaction of CNT (a) and combination between treated CNT and PF (b) ⁵⁹.

Adapted from Elsevier Publisher.

性能的提升。Li等⁶³对GNP进行气相溴化处理,Br插入GNP的石墨烯层间,形成新的离子键,能够有效提升复合石墨材料的导电性能。Matsumoto等⁶⁴开发出了金属氯化物掺杂石墨的工艺路线,通过在石墨层间掺杂两种金属氯化物如AlCl₃-FeCl₃或AlCl₃-CuCl₃,能够有效提升石墨材料的导电性能。

2.4 导电理论模型

对于导电原理的研究也是复合石墨极板研究的重点之一。基于渗滤理论对于填料颗粒间导电行为的理论解释,结合颗粒的形态、电导率、含量等因素的影响,逐渐形成了描述复合石墨材料导电性能的理论模型,对提升复合石墨极板的导电性能优化提供了理论指导^{31,36,65-67}。主要的导电理论模型包括了:①基于渗流理论与颗粒相互接触的概率计算形成的统计学模型⁶⁸;②考虑填料与聚合物的表面能与熔融粘度提出的热力学模型⁶⁹;③研究填料与树脂的导电性能以及形貌对导电性能影响的几何学模型;④研究填料的形貌结构与取向的结构学模型⁷⁰等。

目前认可度较高的导电理论模型为几何学模型中的通用有效介质模型(General Effective Media, GEM),通过将填料的体积分、形状及大小、纵横比、临界渗滤阈值等因素纳入模型中,能够较为准确的分析含有一种或多种导电填料,以及高导电填料含量情况下,复合石墨材料的导电性能^{31,36,67}。以含有石墨(G)与CF的复合材料为例,GEM模型如式(1)与式(2)所示:

$$\frac{(1-\phi_G-\phi_{CF})\left(\frac{1}{\sigma_{EP}^t}-\frac{1}{\sigma_m^t}\right)}{\frac{1}{\sigma_{EP}^t+A\sigma_m^t}} + \frac{\phi_G\left(\frac{1}{\sigma_G^t}-\frac{1}{\sigma_m^t}\right)}{\frac{1}{\sigma_G^t+A\sigma_m^t}} + \frac{\phi_{CF}\left(\frac{1}{\sigma_{CF}^t}-\frac{1}{\sigma_m^t}\right)}{\frac{1}{\sigma_{CF}^t+A\sigma_m^t}} = 0 \quad (1)$$

$$A = \frac{1-\phi_c}{\phi_c} \quad (2)$$

其中, σ_m 是复合材料的电导率; σ_{EP} 是聚合物的电导率;而 σ_G 、 σ_{CF} 是导电填料的电导率; t 是指数成分,是体现填料形态对于导电性能影响的参数; A 是复合物的渗滤阈值; ϕ_G 、 ϕ_{CF} 是填料的体积分; ϕ_c 是渗滤阈值下的填料体积分。但是GEM模型是基于填料均匀混合的理想条件下,对于复合石墨极板导电性能的预测,未能将填料的取向和分布对于导电性能的影响纳入模型中。

3 树脂材料

目前用于复合石墨双极板的树脂材料依据成型特性可以区分为热固性树脂和热塑性树脂。由于分子结构以及成型特性的不同,以两种类型的树脂为基础的复合材料在成型工艺以及性能等方面表现出了较为明显的差异。

3.1 热固性树脂及改性工艺

热固性树脂是目前在复合石墨极板的研发制备中应用较为广泛的一类树脂,其分子链中通常具有较多的活性基团,在成型过程中相互交联,形成稳定的分子结构。常见的有环氧树脂(Epoxy, EP)、酚醛树脂(Phenolic resin, PF)、乙烯基酯树脂(Vinyl ester resin, VE)、聚苯并噁嗪(Polybenzoxazine, PBA)等。热固性树脂具有良好的耐热性,可以与石墨形成更可靠的界面,通常具有更高的抗弯强度,允许极板较薄的成型厚度。

Akhtar等³⁵以EP作为基体,使用联胺作为固化剂,天然石墨和MWCNT作为导电填料制备复合石墨极板,并分析复合极板在不同温度条件下的性能差异。实验结果表明,随着温度从25 °C提升到200 °C,弯曲强度和肖氏硬度逐渐下降,但是面内和通面电导率均有所上升。为了提升EP的高温性能, Lee等⁷¹使用氰酸酯对EP进行改性处理,提高了EP的玻璃化转变温度,同时保持了EP的机械性能不发生明显改变。

欧阳涛等⁷²以PF与膨胀石墨混合,通过热压制成复合石墨极板,并使用聚乙烯醇缩丁醛(Polyvinyl butyral, PVB)对PF进行改性优化。试验结果显示,当PVB与PF的含量接近1:2时,复合石墨极板的电导率和抗弯强度达到最大值,较单独使用PF分别提升12.3%、14.2%,达到了192.3 S·cm⁻¹, 47.25 MPa。

Phuangngamphan等³²认为PBA在热固化的过程中表现出较高的流动性,能够有效地在成型过程中与填料进行润湿和结合。同时PBA本身具有良好的机械强度与弹性模量,是一种适合复合石墨极板开发的热固性树脂。由于PBA良好的润湿性,能够允许填料的质量分数达到80%以上,并实现了电导率达到323 S·cm⁻¹, 导热率为14.5 W·m⁻¹·K⁻¹, 抗弯强度为55 MPa的良好性能。

3.2 热塑性树脂及改性方法

热塑性树脂由大量线状有机高分子组成,若分子进行规则排列则会形成结晶,分子排列越规则,则结晶度越高。热塑性树脂在温度升至熔点温度(T_m)时,会逐渐软化甚至融化,温度降低后凝固成固体。结晶度不同,融化过程也不尽相同。此外,随着温度的升高,热塑性树脂会从硬且脆的玻璃态转变为具有较高弹性的橡胶态,发生这一转变的温度被称为玻璃转移温度(T_g)。因此,不同种类的热塑性树脂的各种特征温度是分析其使用性能的重要依据。表2展示了热塑性复合材料中较为常见的热塑性聚合物的物理性质⁷³。由表2可见,高密度聚乙烯(High Density Polyethylene, HDPE)、聚丙烯(Polypropylene, PP)、聚偏氟乙烯(Poly(vinylidene fluoride), PVDF)等由于热变形温度(Heat deflection temperature, HDT)较低,不适用于高温燃料电池。聚醚酰亚胺(Polyetherimide, PEI)、聚苯硫醚(Polyphenylene sulfide, PPS)等热变形温度较高,较适宜用作高温燃料电池的复合石墨双极板。

由于PP具有相对较低的成本,并易于加工,是较早运用于制作复合石墨双极板的热塑性树脂⁷⁴。由于热塑性树脂的成型特点,PP可以与石墨进行熔融混合并完成注塑定型。Yovial等⁷⁵分析了石墨填料的含量及形态对于熔融混合后复合材料工艺性能的影响规律。结果显示,随着石墨尺寸的减小和含量的增加,注塑导电复合材料的流动性降低。这与颗粒间相互吸引后形成集聚团有直接的关联。由于PP分子中缺少极性官能团,不利于石墨填料在PP中的均匀分散,PP与石墨的界面性能也不理想。其他类型的热塑性树脂也表现出了相似的问题⁷⁶⁻⁷⁸。

为了提升石墨在热塑性树脂中的离散度, Liao等⁷⁹认为结晶度对热塑性树脂与石墨的混合

表2 常见热塑性树脂的性能对比⁷³

Table 2 The properties of the commonly used thermoplastic polymers⁷³.

Polymer	Density/(g·cm ⁻³)	T_g /°C	T_m /°C	$T_{process}$ /°C	HDT/°C	Flexibility/GPa	Shrinkage/%
LDPE	0.917–0.94	–110	115	180–240	40–50	0.245–0.33	2–4
HDPE	0.94–0.97	–110	135	200–300	60–90	0.75–1.575	1.5–4
PP	0.9–0.91	–10	170	180–300	100–120	1.2–1.6	1–3
PET	1.3–1.4	73–78	260	270–290	75–115	2.8–3.5	0.2–3
PEI	1.27–1.3	215	370	370–400	195–210	3–3.4	0.7–0.8
PEEK	1.26–1.32	145	343	370–420	150–160 (@1.8 MPa)	3.7–4	1.2–1.5
PVDF	1.7–1.8	–42 – –25	177	190–280	70–150	1.5–2	2–4
PPS	1.35	88–93	280	300–350	140–160	3.8–4.2	0.6–1.4

有着直接的影响。石墨在低结晶度的基质中的分散度更高,进而表现出了更高的电导率、机械性能和热稳定性。Adloo等⁸⁰通过具有较多极性基团的马来酸酐(Maleic anhydride, MAH)对PP进行枝接,有效提升了石墨在PP中的相容性。相比于没有枝接的复合材料,抗弯强度提升至44.28 MPa,电导率从 $11.4\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 提升至 $104.63\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。图8为MAH枝接PP前后复合材料的电镜分析图像。图8a中有着大量由于石墨颗粒团聚形成的黑色斑点,图8b中的黑色斑点密度明显降低,表明由于石墨颗粒分散度的提升,石墨颗粒的团聚现象有了明显的改善。Caglar等⁸¹利用钛酸酯偶联剂对PPS进行改性,随后与石墨填料混合。试验结果显示,偶联剂的加入能够有效降低熔融态复合材料的表观粘度,提升其流动性能。开发新型热塑性树脂也是提升石墨在树脂中分散度的重要方法。Lee等⁸²的研究表明,在氟化乙烯-丙烯(Fluorinated ethylene-propylene, FEP)基质中,导电填料能够实现较好的分散,并通过熔融混合和挤压注塑实现了对导电填料的定向。制备形成的复合材料表现出优异的导电性能和机械性能。

为了平衡过高石墨含量导致的导电性与抗弯强度矛盾。Hopmann等⁸³利用EPDM橡胶提升PP的

抗冲击改性剂,测试结果表明,EPDM橡胶会使得复合材料的机械强度显著提升,但会导致导热系数出现小幅下降。同样,导电聚合物,如聚吡咯(Polypyrrole, PPy),聚苯胺(Polyaniline, PANi)和聚噻吩也可用于生产导电复合材料^{73,77,84}。然而由于PANi的热稳定性不佳,会出现加热制备过程中受热分解的情况,对加工工艺有较高的要求⁷⁴。

为了充分利用不同复合材料的性能优势,部分研究者开发出了热塑性树脂与热固性树脂混合使用的工艺思路。Alo等⁸⁵将马来酸酐枝接的聚丙烯(MAH-g-PP)、PP、石墨粉 $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ 熔融混合,然后依次加入环氧树脂与固化剂。形成的粉料通过热模压成型,制成复合石墨极板。实验结果表明,在MAH-g-PP的辅助下,PP与EP表现出良好的相容性,在石墨的填充质量分数达到70%时,复合材料的抗弯强度达到55 MPa,通面电导率为 $1.91\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$,面内电导率为 $55.24\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$,均表现出优于单独使用EP或PP的性能。

4 极板结构与制备工艺

复合石墨极板的研究在初期主要集中在对于高性能材料的开发以及通过材料改性实现复合石墨极板某方面性能的提升。随着研究的逐渐深入,传导网络对于复合石墨极板性能的影响已经得到了较为普遍的认同,并基于优化传导网络的目标开展了多项研究工作。不仅通过添加纳米导电颗粒丰富传导网络,同时注重在材料成型过程中,对于导电填料在复合材料中分布和取向的干预和控制。同时复合材料中的微观结构对于复合石墨极板性能的影响规律也开始得到了广泛的关注。为了实现极板结构的控制和优化,新的制备工艺得到了开发,对提升复合石墨极板的性能发挥了独特的作用。

4.1 复合石墨材料的混合及成型

复合石墨极板通常是由石墨与树脂经过充分混合后,形成母料(Master batch),然后填入模具中经过热压定型制成的。为了保证复合石墨极板可靠成型且性能可靠,通常需要将石墨与树脂进行充分均匀的混合,而混合的均匀度与混合条件有着直接联系⁴¹。

Wei等⁴⁸将填料与EP分别溶解在丙酮中,经超声处理及高速搅拌后,放入真空干燥箱中 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 干燥,将丙酮溶剂完全去除,粉碎后即得到了均匀混合的母料,随后母料放入模具中加热固化得到成型的极板。以溶剂为载体的湿法混合能保证树脂与石墨实现充分的均匀混合,但是干燥时间达到5

图8 MAH枝接PP前(a)后(b)复合材料的截面SEM图像⁸⁰

Fig. 8 SEM images of cross-sectional view of the composites before(a) and after(b) mixing MAH in PP⁸⁰.

Adapted from Elsevier Publisher.

h, 影响生产效率。Simaafrookhteh等⁸⁶采用含有固化剂的PF粉末, 与鳞片石墨通过机械搅拌进行干法混合制备成母料。随后将母料放入预成型模具中, 以175 °C、120 MPa的压力压缩2 min, 实现预成型。将预成型的板材转移到定型模具中, 180 °C、120 MPa的压力保持1 min, 实现复合石墨材料的成型, 表现出了良好的生产效率。当复合材料中具有多种填料时, 为了保证混合均匀度, 通常首先对多种填料进行球磨混合, 同时对树脂与固化剂进行快速混合, 随后将填料与固化剂在内部混合器中进行约10 min的混合, 完成母料的制备^{35,38}。

热塑性树脂通常呈现为颗粒或粉末状的形式, 因此混合过程与热固性树脂表现出明显的差异。由于CNT易发生团聚, Park等⁸⁷利用乙醇作为分散剂, 将CNT与FEP粉末进行充分混合分散, 经过干燥后得到CNT@FEP混合料, 随后与石墨进行球磨混合, 得到均匀混合的母料。在模具中以300 °C、13.79 MPa成型条件下成型1 h, 得到复合石墨极板。经过充分分散的CNT能够更有利于促进复合石墨极板导电性能与机械性能的提升。Liao等⁸⁸则利用29000 r·min⁻¹的超高速机械搅拌实现石墨烯、石墨以及碳纤维的混合以及导电填料与聚乙烯粉末的混合。利用热塑性树脂能够反复成型的特点, 树脂与导电填料的混合可以通过加热熔融混合来实现。Kim等⁸⁹将PPS粉末与GNP球磨混合后对混合物进行了320 °C、30 min的熔融混合, 冷却后粉碎, 得到母料。随后将母料与PPS粉末以及石墨粉球磨混合, 将混合好的粉料放入模具中以300 °C、13.79 MPa的压力热压成型1 h得到成型极板。同时Kim等还制备了未经熔融混合, 仅通过球磨完成PPS、GNP以及石墨混合得到的极板, 与经过熔融混合得到的极板进行了性能对比。研究结果显示, 熔融混合更有利于GNP在复合材料中的均匀分散, 极板的电导率和热导率均有了显著提升。此外, 他们还提出, 为了追求较高的电导率, 复合石墨材料的碳含量较高, 热塑性复合材料熔融状态下流动性较差, 不能通过注塑成型实现复合石墨极板成型。Mahyoedin等⁷⁵也发现了相似的现象。因此, 热压成型几乎是高石墨含量复合材料最终定型最主要的方法。

4.2 导电填料的定向工艺

通过调整生产加工工艺, 在成型过程中对导电填料的取向和分布进行调节和控制, 能够显著影响复合石墨极板的导电性能。Radzuan等⁹⁰将研磨后的CF、CNT与PP进行熔融混合, 然后通过挤出工艺实现混合物中的CF与CNT的定向, 通过热

模压成型制作成型极板。其断面的SEM图像如图9所示, 经过挤出工艺后的极板中的CF呈现规则排列。研究结果表明, 沿纤维定向排列方向的电导率远大于其他方向, 充分表明导电网络的有序组织对于提升极板的导电性能有着重要的意义。其次, 填料的取向对于复合材料的机械性能也有着直接的影响, 在CF含量为65%, PP含量为30%的情况下, 抗弯强度可以达到143.37 MPa。Huang等⁹¹的研究结果也证实了填料的取向对于复合材料的机械性能有着重要的影响。

Martin等⁹²将MWCNT分散在EP溶液中, 并对比了直流电场(direct-current electric field, DC)与交流电场(alternating electric field, AC)诱导填料分布效果。经过电场诱导后, 填料呈现出沿电场方向有序分布的趋势, 同时沿该方向的电导率显著上升。然而在DC的作用下, 填料由于电泳作用趋向于富集在极板表面, 不利于填料在基质中的均匀分布, 如图10a所示。而图10b中填料更均匀地分布在基质中, 形成了更丰富的导电网络。因此AC更适用于复合材料中的填料诱导工艺。Evangelos等⁹³利用EP对单向碳纤维编织布进行增强, 并利用AC实现对分散在EP中氧化石墨烯(GO)的取向控制。试验结果表明, 经电场进行取向控制形成的贯穿电导率与热导率显著高于随机取向形成的复合材料, 且碳纤维和定向GO的组合使得成型板材在平面和厚度方向均表现出良好的导电性。Evangelos等⁹³认为电场辅助填料校准工艺仅需30 V·mm⁻¹的电场强度即可实现, 适宜工业生产应用。Gupta等⁹⁴将220 V交流电场与脉冲电流相结合使用, 对分散在PVDF中的CNT定向。试验结果表明, AC仅可以实现CNT的定向排列, 不能促使CNT相互接触, 电导率仅提升了28%, 如图11a所示。脉冲电流有利于促进CNT相互接触, 且使填料的排列更加规则, 电导率提升了360%, 如图11b所示。Wang等⁹⁵的研究也表明, CNT定向排列后, 不仅有利于提升导电

图9 熔融混合挤出后复合材料的显微图像⁹⁰

Fig. 9 SEM image of composite prepared by melt mixed and extruded⁹⁰.

Adapted from Elsevier Publisher.

图10 DC (a)与AC (b)定向后的MWCNT分布差异⁹²

Fig. 10 Comparison of the MWCNT induced by DC (a) and AC (b) ⁹².

Adapted from Elsevier Publisher.

图11 AC定向CNT的分布取向对比, (a)无脉冲电流;
(b)施加脉冲电流⁹⁴

Fig. 11 Comparison of distribution and orientation of CNT induced by AC (a) without pulse current;
(b) applied pulse current ⁹⁴.

Adapted from Elsevier Publisher.

性能,同时抗弯强度也有着显著的增强。复合材料中导电填料的取向控制方法还包括磁场^{96,97}、静电纺丝⁹⁸⁻¹⁰⁰等技术。然而目前的有关研究均仅涉及质量分数在5%下CNT、GO等高导电纳米颗粒的定向工艺,较少涉及到对于碳纤维、石墨颗粒等的定向处理。因此,交流电场、磁场以及静电纺织等技术适用于复合石墨极板预制层的制备过程。关于复合石墨极板预制层的研究和讨论将在4.4节进行

讨论。

4.3 微观结构与性能优化

复合石墨极板的性能不仅取决于石墨、树脂材料的本征性能,极板的微观结构对于极板的性能也有着直接的影响。不仅体现在传导网络的组织,石墨/树脂的界面性能、树脂的积聚等微观结构也会显著影响极板的性能。

Avasarala等¹⁰¹发现在复合材料的成型过程中,树脂会富集在极板表面,导致极板与气体扩散层之间出现了较高的接触电阻。巴基纸表面具有着丰富的网状结构,如图12a所示。Yao等⁵²在试验中将巴基纸包覆在母料表面进行热压成型,由于树脂在成型过程中发生流动,极板表面的巴基纸被树脂包覆,导致接触电阻明显升高,如图12b所示。因此,去除极板表面富含树脂的区域,将导电填料充分暴露出来,有利于降低极板的接触面电阻。

目前公开了多种技术去除极板表面的富集树脂, Lee等^{102,103}将FEP薄膜、聚酯纤维薄膜等有机高分子薄膜铺设在复合材料与模具之间。在热模压成型过程中,有机高分子薄膜能够有效吸收流动到极板表面的EP,在成型完成后将有机高分子从极板表面剥离。试验结果表明,通过对树脂的吸附,极板的面积比电阻(Area specific resistance, ASR)能够从 $122.9 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 下降至 $26.3 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$,同时极板强度提升了22%。同时极板的气密性并不会因为树脂被吸附而显著降低。Yu等¹⁰⁴利用等离子体对压制成型的复合石墨极板进行表面处理,氧

图12 模压成型前(a)以及成型后(b)巴基纸的SEM图像⁵²

Fig. 12 SEM images of untreated buckypaper (a) and molded buckypaper (b) ⁵².

Adapted from Electrochemical Soc Publisher.

化去除表面富集的EP。经过等离子体处理, 可以去除厚度为1 μm 的表面树脂层, ASR降低了70%。Kim等¹⁷利用火焰灼烧压制成型的极板表面积聚的PF, ASR有了显著的下降。

在极板表面铺设成型碳材料也可以有效降低吸收富集树脂, 并降低表面接触电阻。Kim等²⁷将混合有炭黑的PF浸渍连续碳纤维, 通过热轧将PF与连续碳纤维部分结合并预固化, 随后在表面覆盖碳纤维毡, 并进行热模压成型。试验结果表明, 当表面覆盖的碳毡厚度为80 μm 时, ASR从82 $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 下降至28 $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$, 但预固化工艺会使得复合材料的抗弯强度下降20%。Ha等利用石墨箔吸收在成型过程中富集在极板表面的树脂, 石墨箔厚度分别为2、50 μm 时, ASR分别为未覆盖石墨箔的14%和10%。

复合材料中填料与树脂之间通过摩擦、化学键、范德华力等相互结合, 形成填料/树脂界面¹⁰⁵⁻¹⁰⁸。界面的性能对于复合材料的导热性、机械性能等也有着直接的影响^{109,110}。其中, 填料与树脂的界面通常是复合材料发生机械损伤的诱发位置。图13为混合有CF复合石墨极板断面的SEM图像, 可以清晰的观察到CF拔出后留下的孔洞以及CF的断茬, 表明树脂与CF的结合强度相对较低。Wang等对石墨烯进行官能团化处理, 并离散在石蜡基质中, 并研究了跨石墨烯-石蜡界面的热传输功能。研究结果显示, 石墨烯表面的官能团能够直接影响到石墨与树脂间的热导率, 丁基($-\text{C}_4\text{H}_9$)能够显著降低石墨烯-石蜡的界面导热热阻, 其次是甲基($-\text{CH}_3$)、苯基($-\text{C}_6\text{H}_5$)和甲酰基

图13 含有CF的复合石墨极板断面SEM照片³⁷

Fig. 13 Fracture SEM photographs of composite bipolar plate with CF³⁷.

Adapted from Acta Mater. Compos. Sin.

($-\text{COH}$), 而羧基($-\text{COOH}$)和羟基($-\text{OH}$)对于导热性能的无明显影响¹¹¹。

图14为填料在树脂基质中的离散以及填料/树脂结合情况示意图。理想状态下, 填料应均匀离散在基质中, 并且二者紧密地结合, 如图14a所示。若填料/树脂相容性不佳, 则会在界面形成缝隙, 如图14b所示。若填料出现连续团聚, 且填料/树脂相容性不佳, 则会形成连续的缝隙, 如图14d所示。连续的缝隙会成为气体渗透的通路, 极大地影响复合材料的气密性^{112,113}。Wang等¹¹⁴利用硫酸及硝酸对MWCNT引入羧基, 随后利用乙二醇进行氨基官能化, 并与聚乙烯胺(PVAm)混合制成纳米复合材料薄膜。经过电镜观察发现, 未经官能团化的薄膜存在明显的缝隙, 且均沿着MWCNT与PVAm的接触界面如图15a所示, 官能团化后缝隙基本消失, 呈现均匀的复合材料薄膜, 如图15b所示。可见, 填料/树脂的界面性能是影响复合材料的气密性的重

图14 含有填料的复合材料微观结构示意图¹¹³

Fig. 14 Schematic illustrations of possible morphologies of composites¹¹³.

Adapted from Elsevier Publisher.

图15 纳米复合薄膜的SEM观测图像¹¹⁴Fig. 15 SEM cross-section morphologies of composite membranes¹¹⁴.(a) MWCNT; (b) MWCNT-NH₂. Adapted from Elsevier Science Publisher.

要影响因素，官能团化对于提升气密性能也发挥着重要的作用。

4.4 功能层的制备工艺开发

传统的复合石墨极板的性能优化主要依靠优化石墨以及树脂的成分和配比，然而这种优化方式存在导电性能和抗弯强度难以同步优化的矛盾。此外，复合石墨极板厚度需要不断降低，对于复合材料性能的要求会进一步提高。采用具有特殊结构或性能的功能层进行复合石墨极板的制作就成为了一种十分具有研究价值的思路。

CFF由连续碳纤维编织构成，在表面喷涂有EP溶液后可以通过热压固化在复合石墨极板中。CFF能够显著增强复合石墨极板的抗弯强度，可以达到150–195 MPa^{50,53}。利用CFF制备极板还有利于显著降低极板厚度^{33,51}。然而由于EP富集在CFF表面，会降低复合石墨极板的导电性能。Kim等⁵³将石墨粉混合在EP中，制备成具有高导电性能的预制层。随后依次将混合母料与CFF堆叠在模具中，热压制成复合石墨极板。试验结果显示，随着EP中石墨粉含量的提升，面内电导率和贯穿电导率均呈现上升趋势，但抗弯强度会逐渐下降。Kang等⁵¹通过在预浸料表面涂覆石墨粉，降低复合石墨材料的贯穿电导率，并以石墨/树脂复合材料作为

极板表面层，提高复合石墨极板的流道成型质量，层压工艺如图16所示。试验结果显示，预浸料表面涂覆石墨粉能够有效降低复合石墨极板的贯穿电导率，且随着石墨粉的粒径从40 μm下降至6 μm，贯穿电导率从10 S·cm⁻¹提升至38 S·cm⁻¹，而未涂覆石墨粉的预浸料贯穿电导率仅为4.8 S·cm⁻¹。

Kim等⁵⁴在CFF的一侧喷涂PF溶液，并与石墨箔贴合，通过辊压使CFF与膨胀石墨箔充分接触，热模压固定定型，制备成碳纤维/石墨箔分层式复合石墨极板，成型板材的厚度可以达到0.5 mm，截面的显微图像如图17所示。图17a显示PF的喷涂量较少的情况，碳纤维不能被完全润湿，造成CFF与石墨箔不能紧密结合。喷涂量达到15 g·m⁻²以上时，可以保证CFF与石墨箔紧密接触，如图17b所示。然而喷涂量不宜过大，否则在成型过程中PF会渗透到CFF与气体扩散层接触的接触面，会显著提高极板的ASR。在CFF表面清洁，无PF包覆的情况下，ASR可以保持在约20 mΩ·cm²。经过对板材气密性测试，复合石墨极板具有良好的气密性，文中提出这是由于石墨箔气体渗透率极低。Minkook等⁴⁵的研究结论也表明，2 μm厚的石墨箔即可显著提升复合石墨极板的气密性能，同时位于极板表面的石墨箔可以有效避免由于树脂富集。Yu等⁴⁹的试验结论也表明，石墨箔吸收表面富集的树脂后，复合石墨极板的贯穿面电阻大幅降低。相比于未添加石墨箔的复合极板，2和50 μm的石墨箔分别可以使ASR下降86%和90%。Du等¹¹⁵将具有连续导电结构的膨胀石墨板在浸渍在EP溶液中，膨胀石墨板中的气体完全排出后，加热加压固化。当EP溶液浓度达到40%时，气密性可达到2 × 10⁻⁶ cm³·s⁻¹·cm⁻²·Pa⁻¹，抗弯强度达到50 MPa，同时ASR保持在20 mΩ·cm²。

不仅CFF、石墨箔等成型碳材料能够作为复合

图16 预浸料-复合石墨极板层压成型工艺示意图⁵¹Fig. 16 Schematic of the compression molding process of graphite-prepreg hybrid BPs⁵¹.

Adapted from Elsevier Publisher.

图17 不同PF喷涂量的碳纤维/石墨箔复合石墨极板的截面SEM图像

Fig. 17 SEM images of cross section view of the carbon fabric/graphite hybrid composite bipolar plates with respect to areal densities of phenolic resin used.

(a) $6.6 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$; (b) $17 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$.⁵⁴ Adapted from Elsevier Publisher.

石墨极板的功能层，基于复合石墨材料制备工艺生产的薄板、薄膜等材料也可作为复合石墨极板的功能层。Kim等¹¹⁶利用蒸发成型工艺制备复合石墨薄膜，然后堆叠层压制成用于液流电池的复合石墨极板。石墨、CNT与PVB粘合剂溶液均匀混合后延流在PET载体膜上，80 °C干燥后制成复合石墨薄膜。随后将复合石墨薄膜堆叠后以40 MPa、80 °C的条件下热压，形成厚度约为1 mm的复合石墨板。这种工艺的优势在于能够避免注塑成型过程中填料分布不均，以及高填料条件下复合材料流动性不足等问题。蒸发成型工艺能够有效保证导电填料在85%的条件下的填料均匀分布，且成型极板ASR可以达到 $50 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。基于蒸发成型工艺，结合交流电场⁹²⁻⁹⁵、磁场^{96,97}等填料定向工艺，可以实现具有特定填料分布，具有较高导电性能的预制功能层。通过使用高导电功能层，能够有效降低复合极板的ASR¹¹⁷。

5 总结与展望

本文总结了目前应用于复合石墨极板制备的常用导电填料和树脂材料，制备原料的改性方法，以及先进极板制备工艺。随着对于复合石墨极板电导率、抗弯强度、成型厚度、气密性等性能要求

的进一步提高，单纯依靠改进石墨/树脂的成分和配比越来越难以实现各项性能的协同优化。同时，结构对于复合石墨极板性能的影响也日渐得到了重视：导电填料的有序组织能够有效提升复合石墨极板的导电性能；去除极板表面富集的树脂，有利于大幅降低复合石墨极板的ASR；石墨/树脂的界面性能与极板的机械性能和气密性也有着直接的联系；依靠引入预制功能层，能够实现对于极板各方面性能的分别优化。

可见，配方的优化与先进制备工艺的結合是协同优化各项性能的重要研究方法。基于对现有复合石墨极板相关研究的总结和对比，未来复合石墨极板的开发可能会从以下几个方面展开：

(1)对于传导网络进行系统的分析与研究。以构建更高效的传导网络为研究目标，通过多种填料协同使用，开发新型加工工艺，使用成型碳基材料等方法，优化复合石墨极板之中的导电结构；

(2)优化石墨/树脂的界面性能。依靠对于石墨、树脂的改性处理，提高石墨与树脂的界面性能，提升复合石墨极板的机械性能与气密性。由于改性处理通常会削弱石墨的导电性能，因此界面性能与导电性能的平衡值得详细探讨；

(3)开发不同功能层复合石墨极板及其制备工艺。依托先进的复合石墨材料的制备工艺，制备具有高强度、高导电性、高气密性等的预制功能层，并将其结合到复合石墨极板的制备工艺中。依托各功能层性能的分别优化，实现复合石墨极板整体性能的优化。

References

- (1) Mah, A. X. Y.; Ho, W. S.; Bong, C. P. C.; Hassim, M. H.; Liew, P. Y.; Asli, U. A.; Kamaruddin, M. J.; Chemmangattuvalappil, N. G. *Int. J. Hydrogen Energ.* **2019**, *44*, 5661. doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.01.077
- (2) Liu, B.; Liu, S.; Guo, S.; Zhang, S. *Int. J. Hydrogen Energ.* **2020**, *42*, 1385. doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.11.056
- (3) Garcia, D. A.; Barbanera, F.; Cumo F.; Matteo U. D.; Nastasi, B. *Energies* **2016**, *9*, 963. doi: 10.3390/en9110963
- (4) Sinigaglia, T.; Lewiski, F.; Martins, M. E. S.; Siluk, J. C. M. *Int. J. Hydrogen Energ.* **2017**, *42*, 24597. doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.08.063
- (5) Liu, J.; Zhong, C. F. *Energy of China* **2019**, *41*, 32. [刘坚, 钟财富. 中国能源, **2019**, *41*, 32.] doi: 10.3969/j.issn.1003-2355.2019.02.007
- (6) Badea, G.; Naghiu, G. S.; Giurca, I.; Așchilean, I.; Megyesi, E. *Energy Procedia* **2017**, *112*, 418. doi: 10.1016/j.egypro.2017.03.1097
- (7) Vincent, I.; Bessarabov, D. *Renew Sust. Energ. Rev.* **2018**, *81*, 1690.

- doi: 10.1016/j.rser.2017.05.258
- (8) Møllera, K. T.; Jensena, T. R.; Akibab, E.; Li, H. W. *Prog. Nat. Sci. Mater.* **2017**, 27, 34. doi: 10.1016/j.pnsc.2016.12.014
- (9) Marchenko, O. V.; Solomin, S. V. *Int. J. Hydrogen Energ.* **2017**, 42, 9361. doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.02.076
- (10) Budak, Y.; Devrim, Y. *Energ. Convers. Manage.* **2018**, 160, 486. doi: 10.1016/j.enconman.2018.01.077
- (11) Li, Y.; Yang, J.; Song, J. *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2017**, 67, 160. doi: 10.1016/j.rser.2016.09.030
- (12) Li, J. C.; Wang, Q.; Jiang, R.; Wu, A. M.; Lin, G. Q.; Dong, C. *Mater. Rev.* **2018**, 32, 2584. [李俊超, 王清, 蒋锐, 吴爱民, 林国强, 董闯. 材料导报, **2018**, 32, 2584.] doi: 10.11896/j.issn.1005-023X.2018.15.008
- (13) Dafalla, A. M.; Jiang, F. *Int. J. Hydrogen Energ.* **2018**, 43, 2327. doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.12.033
- (14) Radzuan, N. A. M.; Sulong, A. B.; Somalu, M. R. *Sains. Malays* **2019**, 48, 669. doi: 10.17576/jism-2019-4803-21
- (15) Leng, Y.; Ming, P.; Yang, D.; Zhang, C. *J. Power Sources* **2020**, 451, 227783. doi: 10.1016/j.jpowsour.2020.227783
- (16) Liu, F.; Yi, B.; Xing, D.; Yu, J.; Zhang, H. *J. Membrane Sci.* **2003**, 212, 213. doi: 10.1016/S0376-7388(02)00503-3
- (17) Kim, M.; Lim, J. W.; Kim, K. H.; Lee, D. G. *Compos. Struct.* **2013**, 96, 569. doi: 10.1016/j.compstruct.2012.09.017
- (18) Singh, R. S.; Gautam, A.; Rai, V. *Front. Mater. Sci.* **2019**, 13, 217. doi: 10.1007/s11706-019-0465-0
- (19) Stein, T.; Ein-Eli, Y. *Energy Technol.* **2020**, 8, 2000007. doi: 10.1002/ente.202000007
- (20) Wang, H.; Turner, J. A. *Fuel Cells* **2010**, 10, 510. doi: 10.1002/fuce.200900187
- (21) Hermann, A.; Chaudhuri, T.; Spagnol, P. *Int. J. Hydrogen Energ.* **2005**, 30, 1297. doi: 10.1016/j.ijhydene.2005.04.016
- (22) Li, Y.; Jia, X.; Zhang, W.; Fang, C.; Wang, X.; Qin, F.; Yamaura, S.; Yokoyama, Y. *Metall. Mater. Trans. A* **2013**, 45, 2393. doi: 10.1007/s11661-013-2071-6
- (23) Liang, P.; Xu, H. F.; Liu, M.; Lu, L.; Fu, J. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2010**, 26, 595. [梁鹏, 徐洪峰, 刘明, 卢璐, 傅杰. 物理化学学报, **2010**, 26, 595.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20100329
- (24) Wilberforce, T.; Ijaodola, O.; Ogungbemi, E.; Khatib, F. N.; Leslie, T.; El-Hassan, Z.; Thomposon, J.; Olabi, A. G. *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2019**, 113, 109286. doi: 10.1016/j.rser.2019.109286
- (25) Vlaskin, M. S.; Grigorenko, A. V.; Shkolnikov, E. I.; Ilyukhin, A. S. *Surf. Rev. Lett.* **2019**, 26, 1950038. doi: 10.1142/S0218625X19500380
- (26) Qian, Y.; Xu, J. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2015**, 31, 291. [钱阳, 徐江. 物理化学学报, **2015**, 31, 291.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201411262
- (27) Kim, M.; Lim, J. W.; Lee, D. G. *Compos. Struct.* **2015**, 119, 630. doi: 10.1016/j.compstruct.2014.09.010
- (28) Ji, S.; Hwang, Y. S.; Park, T.; Lee, Y. H.; Paek, J. Y.; Chang, I.; Lee, M. H.; Cha, S. W. *Int. J. Precis. Eng. Man.* **2012**, 13, 2183. doi: 10.1007/s12541-012-0289-7
- (29) Tripathi, B. P.; Shahi, V. K. *Prog. Polym. Sci.* **2011**, 36, 945. doi: 10.1016/j.progpolymsci.2010.12.005
- (30) Clingerman, M. L.; King, J. A.; Schulz, K. H.; Meyers, J. D. *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, 83, 1341. doi: 10.1002/app.10014
- (31) Zakaria, M. Y.; Sulong, A. B.; Sahari, J.; Suherman, H. *Compos. Pt. B-Eng.* **2015**, 83, 75. doi: 10.1016/j.compositesb.2015.08.034
- (32) Phuangngamphan, M.; Okhawilai, M.; Hiziroglu, S.; Rimdusit, S. *J. Appl. Polym. Sci.* **2019**, 136, 47183. doi: 10.1002/app.47183
- (33) Kim, M.; Lim, J. W.; Lee, D. G. *Compos. Struct.* **2018**, 189, 79. doi: 10.1016/j.compstruct.2018.01.067
- (34) Dweiri, R.; Suherman, H.; Sulong, A. B.; Al-Sharab, J. F. *Sci. Eng. Compos. Mater.* **2018**, 25, 1177. doi: 10.1515/secm-2017-0122
- (35) Akhtar, M. N.; Sulong, A. B.; Umer, A.; Yousaf, A. B.; Khan, M. A. *Ceram. Int.* **2018**, 44, 14457. doi: 10.1016/j.ceramint.2018.05.059
- (36) Radzuan, N. A. M.; Zakaria, M. Y.; Sulong, A. B.; Sahari, J. *Compos. Pt. B-Eng.* **2017**, 110, 153. doi: 10.1016/j.compositesb.2016.11.021
- (37) Chen, H.; Liu, H. B.; Xia, X. H.; Yang, L.; He, Y. D. *Acta Mater. Compos. Sin.* **2015**, 32, 744. [陈慧, 刘洪波, 夏笑虹, 杨丽, 何月德. 复合材料学报, **2015**, 32, 744.] doi: 10.13801/j.cnki.fhclxb.201503.008
- (38) Suherman, H.; Sulong, A. B.; Sahari, J. *Ceram. Int.* **2013**, 39, 1277. doi: 10.1016/j.ceramint.2012.07.059
- (39) Antunes, R. A.; Oliveira, M. C. L. D.; Ett, G.; Ett, V. *J. Power Sources* **2011**, 196, 2945. doi: 10.1016/j.jpowsour.2010.12.041
- (40) Petrach, E.; Abu-Isa, I.; Xia, W. J. *Compos. Mater.* **2010**, 44, 1665. doi: 10.1177/0021998309357088
- (41) Diaz, J.; Rigail-Cedeño, A.; Barzola-Monteses, J.; Espinoza-Andaluz, M. *Energy Procedia* **2019**, 158, 1502. doi: 10.1016/j.egypro.2019.01.358
- (42) Jiang, X.; Drzal, L. T. *J. Power Sources* **2012**, 218, 297. doi: 10.1016/j.jpowsour.2012.07.001
- (43) Fukushima, H.; Drzal, L. T.; Rook, B. P.; Rich, M. J. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2006**, 85, 235. doi: 10.1007/s10973-005-7344-x
- (44) Biswas, S.; Fukushima, H.; Drzal, L. T. *Compos. Pt. A-Appl. Sci. Manuf.* **2011**, 42, 371. doi: 10.1016/j.compositesa.2010.12.006
- (45) Kim, M.; Yu, H. N.; Lim, J. W.; Lee, D. G. *Int. J. Hydrogen Energ.* **2012**, 37, 4300. doi: 10.1016/j.ijhydene.2011.11.125
- (46) Lee, H. E.; Han, S. H.; Song, S. A.; Kim, S. S. *Compos. Struct.* **2015**, 134, 44. doi: 10.1016/j.compstruct.2015.08.037
- (47) Naji, A.; Krause, B.; Pötschke, P.; Ameli, A. *Smart Mater. Struct.* **2019**, 28, 064004. doi: 10.1088/1361-665X/ab19cb
- (48) Wei, T.; Song, L.; Zheng, C.; Wang, K.; Yan, J.; Shao, B.; Fan, Z. J.

- Mater. Lett.* **2010**, 64, 2376. doi: 10.1016/j.matlet.2010.07.061
- (49) Yu, H. N.; Lim, J. W.; Suh, J. D.; Lee, D. G. *J. Power Sources* **2011**, 196, 9868. doi: 10.1016/j.jpowsour.2011.06.102
- (50) Hwang, I. U.; Yu, H. N.; Kim, S. S.; Lee, D. G.; Suh, J. D.; Lee, S. H.; Ahn, B. K.; Kim, S. H.; Lim, T. W. *J. Power Sources* **2008**, 184, 90. doi: 10.1016/j.jpowsour.2008.05.088
- (51) Kang, K.; Park, S.; Jo, A.; Lee, K.; Ju, H. *Int. J. Hydrogen Energ.* **2017**, 42, 1691. doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.05.027
- (52) Yao, K.; Adams, D. L.; Hao A.; Zheng, J. P.; Liang, R. *ECS Trans.* **2017**, 77, 1303. doi: 10.1149/07711.1303ecst
- (53) Kim, J. W.; Kim, N. H.; Kuilla, T.; Kim, T. J.; Rhee, K. Y.; Lee, J. H. *J. Power Sources* **2010**, 195, 5474. doi: 10.1016/j.jpowsour.2010.03.083
- (54) Kim, K. H.; Lim, J. W.; Kim, M.; Lee, D. G. *Compos. Struct.* **2013**, 98, 103. doi: 10.1016/j.compstruct.2012.10.043
- (55) Di, J. T.; Hu, D. M.; Chen, H. Y.; Yong, Z. Z.; Chen, M. H.; Feng, Z. H.; Zhu, Y. T.; Li, Q. W. *ACS Nano* **2012**, 6, 5457. doi: 10.1021/nn301321j
- (56) Yao, K.; Adams, D.; Hao, A.; Zheng, J. P.; Liang, Z. Y.; Nguyen, N. *Energ. Fuel* **2017**, 31, 14320. doi: 10.1021/acs.energyfuels.7b02678
- (57) Fiedler, B.; Gojny, F. H.; Wichmann, M. H. G.; Nolte, M. C. M.; Schulte, K. *J. Compos. Sci. Technol.* **2006**, 66, 3115. doi: 10.1016/j.compscitech.2005.01.014
- (58) Sham, M. L.; Kim, J. K. *Carbon* **2006**, 44, 768. doi: 10.1016/j.carbon.2005.09.013
- (59) Yin, Q.; Sun, K. N.; Li, A. J.; Shao, L.; Liu, S. M.; Sun, C. *J. Power Sources* **2008**, 175, 861. doi: 10.1016/j.jpowsour.2007.10.013
- (60) Athmouni, N.; Mighri, F.; Elkoun, S. *Polym. Advan. Technol.* **2018**, 29, 294. doi: 10.1002/pat.4114
- (61) Lee, M. H.; Kim, H. Y.; Kim, J.; Han, J. T.; Lee, Y. S.; Woo, J. S. *Carbon Lett.* **2019**, 30, 345. doi: 10.1007/s42823-019-00103-2
- (62) Liao, S. H.; Weng, C. C.; Yen, C. Y.; Hsiao, M. C.; Ma, C. C. M.; Tsai, M. C.; Su, A.; Yen, M. Y.; Lin, Y. F.; Liu, P. L. *J. Power Sources* **2010**, 195, 263. doi: 10.1016/j.jpowsour.2009.06.064
- (63) Li, J.; Vaisman, L.; Marom, G.; Kim, J. K. *Carbon* **2007**, 45, 744. doi: 10.1016/j.carbon.2006.11.031
- (64) Matsumoto, R.; Okabe, Y. *Synthetic Met.* **2016**, 222, 351. doi: 10.1016/j.synthmet.2016.11.020
- (65) Kalaitzidou, K.; Fukushima, H.; Drzal, L. *Materials* **2010**, 3, 1089. doi: 10.3390/ma3021089
- (66) Taherian, R. *Compos. Sci. Technol.* **2016**, 123, 17. doi: 10.1016/j.compscitech.2015.11.029
- (67) Radzuan, M.; Afifah, N.; Sulong, A. B.; Sahari, J. *Int. J. Hydrogen Energ.* **2017**, 42, 9262. doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.03.045
- (68) McLachlan, D. S.; Blaszkiewicz, M.; Newnham, R. E. *J. Am. Ceram. Soc.* **1990**, 73, 2187. doi: 10.1111/j.1151-2916.1990.tb07576.x
- (69) Mamunya, E. P.; Davidenko, V. V.; Lebedev, E. V. *Compos. Interface* **2012**, 4, 169. doi: 10.1163/156855497x00145
- (70) Nielsen, L. E. *J. Ind. Eng. Chem.* **1974**, 13, 17. doi: 10.1021/i160049a004
- (71) Lee, D.; Lee, D. G. *J. Power Sources* **2016**, 327, 119. doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.07.045
- (72) Ouyang, T.; Yin, S. F.; Xie, Z. Y.; Gao, P. P.; Tao, T.; Huang, Q. Z. *Acta Mater. Compos. Sin.* **2018**, 35, 2950. [欧阳涛, 尹绍峰, 谢志勇, 高平平, 陶韬, 黄启忠. 复合材料学报, **2018**, 35, 2950.] doi: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20180316.002
- (73) San, F. G. B.; Tekin, G. *Int. J. Energ. Res.* **2013**, 37, 283. doi: 10.1002/er.3005
- (74) Dweiri, R.; Sahari, J. *J. Power Sources* **2007**, 171, 424. doi: 10.1016/j.jpowsour.2007.05.106
- (75) Mahyoeidin, Y.; Sahari, J.; Mukhtar, A.; Mohammad, N.; Suryadimal. *MATEC Web of Conferences* **2018**, 248, 01007. doi: 10.1051/mateconf/201824801007
- (76) Lim, J. W.; Kim, M.; Yu, Y. H.; Lee, D. G. *Compos. Struct.* **2014**, 118, 519. doi: 10.1016/j.compstruct.2014.08.011
- (77) Martins, J. N.; Kersch, M.; Altstadt, V.; Oliveira, R. V. B. *Polym. Test.* **2013**, 32, 1511. doi: 10.1016/j.polymertesting.2013.10.001
- (78) Ansari, S.; Giannelis, E. P. *J. Polym. Sci. Pol. Phys.* **2009**, 47, 888. doi: 10.1002/polb.21695
- (79) Liao, S. H.; Yen, C. Y.; Weng, C. C.; Lin, Y. F.; Ma, C. C. M.; Yang, C. H.; Tsai, M. C.; Yen, M. Y.; Hsiao, M. C.; Lee, S. J. *J. Power Sources* **2008**, 185, 1225. doi: 10.1016/j.jpowsour.2008.06.097
- (80) Adloo, A.; Sadeghi, M.; Masoomi, M.; Pazhooh, H. N. *Renew. Energ.* **2016**, 99, 867. doi: 10.1016/j.renene.2016.07.062
- (81) Caglar, B.; Fischer, P.; Kauranen, P.; Karttunen, M.; Elsnor, P. *J. Power Sources* **2014**, 256, 88. doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.01.060
- (82) Lee, M. H.; Kim, H. Y.; Oh, S. M.; Kim, B. C.; Bang, D.; Han, J. T.; Woo, J. S. *Int. J. Hydrogen Energ.* **2018**, 43, 21918. doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.09.104
- (83) Hopmann, C.; Windeck, C.; Cohnen, A.; Onken, J.; Krause, B.; Pötschke, P.; Hickmann, T. *AIP Conference Proceedings* **2016**, 1779, 030017. doi: 10.1063/1.4965487
- (84) Yeetsorn, R.; Fowler, M.; Tzoganakis, C.; Yuhua, W.; Taylor, M. *Macromol. Symp.* **2008**, 264, 34. doi: 10.1002/masy.200850406
- (85) Alo, O. A.; Otunniyi, I. O.; Pienaar, H. *Polym. Compos.* **2020**, 41, 3364. doi: 10.1002/pc.25625
- (86) Simaafrookhteh, S.; Khorshidian, M.; Momenifar, M. *Int. J. Hydrogen Energ.* **2020**, 45, 14119. doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.03.105
- (87) Park, H. J.; Woo, J. S.; Kim, S. H.; Park, K. S.; Park, S. H.; Park, S. Y. *Macromol. Res.* **2019**, 27, 1161. doi: 10.1007/s13233-019-7156-7
- (88) Liao, W.; Jiang, F.; Zhang, Y.; Zhou, X.; He, Z. *Renew. Energ.* **2020**,

- 152, 1310. doi: 10.1016/j.renene.2020.01.155
- (89) Kim, S. H.; Woo, J. S.; Park, S. Y. *Macromol. Res.* **2020**. doi: 10.1007/s13233-020-8140-y
- (90) Radzuan, M.; Afiqah, N.; Sulong, A. B.; Somalu, M. R.; Abdullah, A. T.; Husaini, T.; Rosli, R. E.; Majlan, E. H.; Rosli, M. I. *Int. J. Hydrogen Energ.* **2019**, 44, 30618. doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.01.063
- (91) Huang, J.; Rodrigue, D. *Mater. Design* **2014**, 55, 653. doi: 10.1016/j.matdes.2013.10.039
- (92) Martin, C. A.; Sandler, J. K. W.; Windle, A. H.; Schwarz, M. K.; Bauhofer, W.; Schulte, K.; Shaffer, M. S. P. *Polymer* **2005**, 46, 877. doi: 10.1016/j.polymer.2004.11.081
- (93) Senis, E. C.; Golosnoy, I. O.; Andritsch, T.; Dulieu-Barton, J. M.; Thomsen, O. T. *Polym. Compos.* **2020**, 41, 3510. doi: 10.1002/pc.25637
- (94) Gupta, P.; Rajput, M.; Singla, N.; Kumar, V.; Lahiri, D. *Polymer* **2016**, 89, 119. doi: 10.1016/j.polymer.2016.02.025
- (95) Wang, Q.; Dai, J.; Li, W.; Wei, Z.; Jiang, J. *Compos. Sci. Technol.* **2008**, 68, 1644. doi: 10.1016/j.compscitech.2008.02.024
- (96) Ma, C. G.; Liu, H. Y.; Du, X. S.; Mach, L. T.; Xu, F.; Mai, Y. W. *Compos. Sci. Technol.* **2015**, 114, 126. doi: 10.1016/j.compscitech.2015.04.007
- (97) Tanabi, H.; Erdal, M. *Results Phys.* **2019**, 12, 486. doi: 10.1016/j.rinp.2018.11.081
- (98) Liu, N.; Liu, Y. Z.; Zhao, Y. L.; Liu, Y. T.; Lan, Q.; Qin, J.; Song, Z. P.; Zhan, H. *ACS Appl. Mater. Inter.* **2019**, 11, 467264. doi: 10.1021/acsami.9b15462
- (99) Zabihi, O.; Shafei, S.; Fakhrhoseini, S. M.; Ahmadi, M.; Nazarlo, H. A.; Stanger, R.; Tran, Q. A.; Lucas, J.; Wall, T.; Naebe, M. *Materials* **2019**, 12, 1281. doi: 10.3390/ma12081281
- (100) Sen, R.; Zhao, B.; Perea, D.; Itkis, M. E.; Hu, H.; Love, J.; Bekyarova, E.; Haddon, R. C. *Nano Lett.* **2004**, 4, 459. doi: 10.1021/nl035135s
- (101) Avasarala, B.; Haldar, P. J. *Power Sources* **2009**, 188, 225. doi: 10.1016/j.jpowsour.2008.11.063
- (102) Lee, D.; Lee, D. G. *Compos. Struct.* **2016**, 140, 77. doi: 10.1016/j.compstruct.2015.12.066
- (103) Lee, D.; Lee, D. G.; Lim, J. W. *J. Intel. Mat. Syst. Str.* **2017**, 29, 3386. doi: 10.1177/1045389x17708345
- (104) Yu, H. N.; Lim, J. W.; Kim, M. K.; Lee, D. G. *Compos. Struct.* **2012**, 94, 1911. doi: 10.1016/j.compstruct.2011.12.024
- (105) Li, B.; Liu, D.; Li, G.; Yang, X. J. *Mater. Sci.* **2018**, 53, 15939. doi: 10.1007/s10853-018-2753-y
- (106) Ang, K. K.; Ahmed, K. S. *Compos. Pt. B-Eng.* **2013**, 50, 7. doi: 10.1016/j.compositesb.2013.01.016
- (107) Xu, F.; Liu, H. Y.; Du, X. *Polymers* **2018**, 10, 863. doi: 10.3390/polym10060683
- (108) Naya, F.; Molina-Aldareguia, J.; Lopes, C. S.; González, C.; Llorca, J. J. *Miner. Met. Mater. Soc.* **2016**, 69, 13. doi: 10.1007/s11837-016-2128-2
- (109) Paul, R.; Dai, L. *Compos. Interface* **2018**, 25, 539. doi: 10.1080/09276440.2018.1439632
- (110) Xiong, Y. H.; Wu, H.; Gao, J. S.; Chen, W.; Zhang, J. C.; Yue, Y. N. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2019**, 35, 1150. [熊扬恒, 吴昊, 高建树, 陈文, 张景超, 岳亚楠. 物理化学学报, **2019**, 35, 1150.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201901002
- (111) Wang, Y.; Zhan, H. F.; Xiang, Y.; Yang, C.; Wang, C. M.; Zhang, Y. *J. Phys. Chem. C* **2015**, 119, 12731. doi: 10.1021/acs.jpcc.5b02920
- (112) Jia, M. D.; Pememann, K. V.; Behlmg, R. D. *J. Membrane Sci.* **1992**, 73, 199. doi: 10.1016/0376-7388(92)80122-Z
- (113) Takahashi, S.; Paul, D. R. *Polymer* **2006**, 47, 7519. doi: 10.1016/j.polymer.2006.08.029
- (114) Wang, M.; Wang, Z.; Li, N.; Liao, J. Y.; Zhao, S.; Wang, J. X.; Wang, S. C. *J. Membrane Sci.* **2015**, 495, 252. doi: 10.1016/j.memsci.2015.08.019
- (115) Du, C.; Ming, P.; Hou, M.; Fu, J.; Fu, Y.; Luo, X.; Shen, Q.; Shao, Z.; Yi, B. *J. Power Sources* **2010**, 195, 5312. doi: 10.1016/j.jpowsour.2010.03.005
- (116) Kim, M. Y.; Choi, S. W.; Boo, S. J.; Lee, J. H.; Noh, H. S.; Kim, H. S. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2015**, 15, 8055. doi: 10.1166/jnn.2015.11245
- (117) Guo, J.; Zhang, Q. J.; Gao, L.; Zhong, W. H.; Sui, G.; Yang, X. P. *Compos. Pt. A-Appl. Sci. Manuf.* **2017**, 95, 294. doi: 10.1016/j.compositesa.2017.01.021