

质子交换膜燃料电池用碳纤维纸的制备和表征

谢志勇, 张 敏, 金谷英, 苏哲安, 张明瑜, 陈建勋, 黄启忠

(中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

摘 要: 采用干法成型技术制备聚丙烯腈(PAN)基碳纤维纸坯体, 将其经树脂浸渍、热压、炭化、石墨化处理制备成轻量化碳纤维纸。利用扫描电子显微镜(SEM)观察碳纤维纸及坯体的显微结构, 利用 X 射线衍射仪测试不同温度处理后的石墨化度, 并利用四探针法测试碳纤维纸的导电性能, 透气性采用压差法进行测试。结果表明: 石墨化温度是影响碳纤维纸电阻率的关键因素, 而密度对电阻率的影响较小; 透气性随厚度和体积密度的增加而降低; 制备的碳纤维纸厚度为 0.11 mm、密度为 0.65 g/cm³, 将其经 2 000 ℃ 石墨化处理后, 采用 Pt 载量 0.5 mg/cm² 的 Core112CCM 为膜电极, 在 H₂ 与空气的流量比为 1.2:5、温度 60 ℃、常压条件下进行单体电池性能测试, 电流密度为 500 mA/cm² 时输出电压为 0.6 V, 电池输出性能较好。

关键词: 碳纤维纸; 燃料电池; 透气性; 电阻率

中图分类号: TM911.4

文献标志码: A

Preparation and characterization of carbon fiber paper for application of proton exchange membrane fuel cell

XIE Zhi-yong, ZHANG Min, JIN Gu-ying, SU Zhe-an, ZHANG Ming-yu, CHEN Jian-xun, HUANG Qi-zhong

(State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The carbon fiber paper (CFP) was prepared from polyacrylonitrile (PAN) based carbon fiber through impregnation with resin, mould pressing, carbonization and graphitization. The microstructures of CFP perform and resultant CFP were analyzed by SEM. The degree of graphitization of CFPs heat treated at different temperatures was investigated by XRD. The gas permeability and electrical property were measured by differential pressure method and four-probe technique, respectively. The results indicate that the graphitization temperature has larger impact than bulk density on the electrical resistivity of CFP. The gas permeability decreases with the increase of thickness and bulk density of CFP. A suitable CFP with thickness of 0.11 mm, and bulk density of 0.65 g/cm³ is developed. When using Core112CCM with 0.5 mg/cm² Pt as membrane electrode, the optimum properties of the CFP are achieved by restricting the heat treatment temperature to only 2 000 ℃ under the conditions of gas flow rate ratio of H₂ to air 1.2:5, atmospheric pressure 60 ℃, output voltage 0.6 V and current density 500 mA/cm².

Key words: carbon fiber paper; fuel cell; gas permeability; electrical resistivity

质子交换膜燃料电池作为一种理想的氢能发电装置受到科技工作者的普遍关注^[1-2]。尤其在汽车领域, 大多数的专家预测新能源汽车的发展可能分 3 个阶段, 即混合动力车、电动车、燃料电池车, 而氢能汽车将是新能源汽车发展 3 个阶段中的最理想阶段, 是解决汽车零排放的最终方案。作为扩散层的碳纤维纸

在质子交换膜燃料电池(PEMFC)中起重要作用: 为催化层提供反应气体通道, 为排出催化层生成的水提供通道, 作为催化层和双极板之间的电子通道, 将膜电极所产生热量传递给双极板(双极板连接制冷通道), 为膜电极提供机械支撑^[3-4]。因此, 具有良好的导电性能、力学性能和孔隙结构等综合性能的碳纤维纸材料

的研究对高性能质子交换膜燃料电池的开发具有重要的意义^[5-6]。

目前,低碳经济的发展已是大势所趋,燃料电池新能源汽车的开发越来越被人们所重视,而碳纤维纸被认为是当前燃料电池扩散层基质的最佳材料,国际上能对碳纤维纸进行商业化应用的国家或公司还不是很多,其中日本东丽(Toray)公司提供的商业化产品具有以下特征:1)孔隙度大于70%;2)密度为0.5 g/cm³;3)厚度为0.3 mm;4)电阻率为5 mΩ·cm;5)透气率为3 cm³/s。其次,还对其它一些材料进行研究,如泡沫炭/碳纤维、石墨/树脂复合材料、石墨/玻璃炭复合材料等,这些材料由于在炭化过程中发生收缩和开裂,导致产品尺寸不稳定,导电率低^[7]。此外,一些研究表明^[8],炭布在润湿的环境下表现出较好的性能,因此,在碳纤维纸表面生长碳纳米管近年来也成为研究热点,由于碳纳米管的锚定作用,有利于提高质子交换膜在碳纤维纸表面的附着力和附着的均匀性,从而改善其综合性能^[9-10]。近年来,本课题组还利用化学气相沉积制备碳纤维纸的方法^[11]。

本文作者主要探讨热压法制备碳纤维纸的工艺和性能,主要研究碳纤维纸的密度、厚度和石墨化度等对其导电性能和透气性能的影响,力求探明碳纤维纸的体积密度、厚度和石墨化度等特征的最佳组合,并对单电池中碳纤维纸的电化学性能进行测试和表征,力求研制出性能达到车用或便携式燃料电池服役要求的轻量化、小型化的碳纤维纸。

1 实验

1.1 碳纤维纸的制备

选择市售典型的碳纤维,分别采用干法成型、树脂浸渍、干燥、热压固化、炭化、石墨化等工序制备碳纤维纸。

1.2 炭化和石墨化处理

炭化和石墨化处理在ZGSJ-100-28型真空感应石墨化炉内进行,温度分别为1 000 和2 000 ,炉内全过程分别通入高纯N₂和Ar保护,并维持微正压分别保温2 h,然后自然冷却至室温后出炉。

1.3 碳纤维纸物性测试

体积密度是碳纤维纸质量与表观体积的比值。采用TP-520A分析天平(精度0.01 g)称量碳纤维纸质量,用螺旋测微仪测量碳纤维纸厚度,每一样品测量8个

点,测试点距离碳纤维纸边缘大于5 mm,取平均值作为样品厚度,样品规格为40 cm×40 cm。

采用Rigaku Dmax/2550VB型X射线衍射仪扫描碳纤维纸材料的(002)面衍射角位置。石墨化度(*g*)在Franklin模型的基础上,由Mering-Maire公式计算:

$$g = \frac{0.3440 - d_{002}}{0.3440 - 0.3354} \times 100\% \quad (1)$$

式中:0.3440为完全未石墨化炭层间距,nm;0.3354为理想晶体的层间距,nm;*d*₀₀₂为(002)面间距,nm;*θ*为(002)面衍射角,(°);*λ*为入射X射线波长,nm。

碳纤维纸的电阻率委托武汉理工大学用四探针测试仪进行测定。在每张碳纤维纸的每边测2个点,求平均值^[12-13]。

碳纤维纸的透气性委托武汉理工大学(用户单位)采用企业认定的气体渗透率测试装置予以测试,透气性又称透气度,用一定压力下气体通过碳纤维纸的速度来表征,具体指标用单位气体量通过单位面积碳纤维纸所需的时间来表征,透气时间越长说明透气性越差,透气时间越短则透气性越好。

1.4 电池性能测试

扩散层碳纤维纸用15%(质量分数)的聚四氟乙烯(PTFE)乳液作疏水处理,分别做成单体电池的阴极和阳极扩散层,膜电极采用Gore112CCM,Pt载量为0.5mg/cm²。单体电池性能在FC-Lab(Electrochem.Co.)上测试,测试的条件为H₂与空气的流量比为1.2:5,常压下,单体电池测试温度为60 。

2 结果与讨论

2.1 碳纤维纸的微观组织

图1所示为经过干法造纸方法制备的碳纤维坯体表面和断面的SEM像。从图1(a)可以看出,纤维分散彻底,均呈单丝状态,纤维的分布均匀,各向同性度高,坯体由多层纤维交叉铺叠而成,由纤维铺叠形成的孔隙分布均匀,局部由粘接剂粘合,具有较好的强度。由于粘合剂用量较少,纤维各方向分布均匀,使得坯体柔韧性好,可以卷曲生产,增加生产的连续性和效率。从图1(b)可以看出,坯体是由三十余层纤维构成,各层纤维结合紧密,面密度一致,厚度均匀约为500 μm。

图2所示为碳纤维坯体通过热压法制备的碳纤维纸材料的SEM像。从图2可以看出,碳纤维坯体经

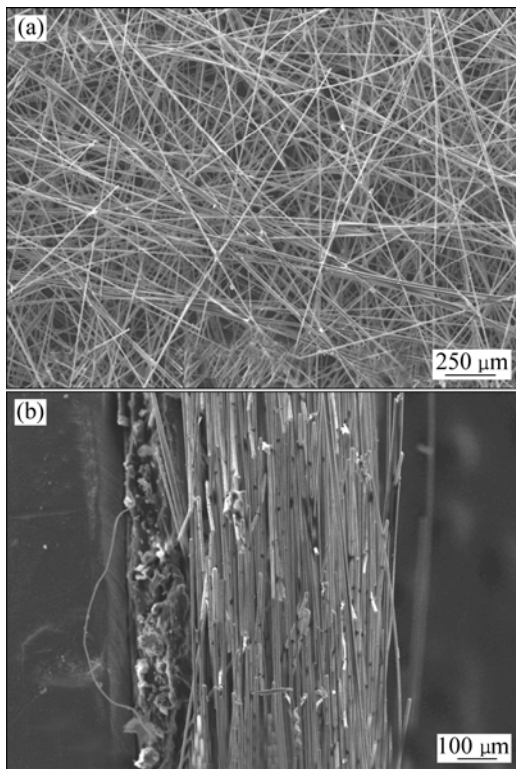


图1 碳纤维坯体表面和断面 SEM 像

Fig.1 SEM images of surface (a) and cross-section (b) of carbon fiber felt

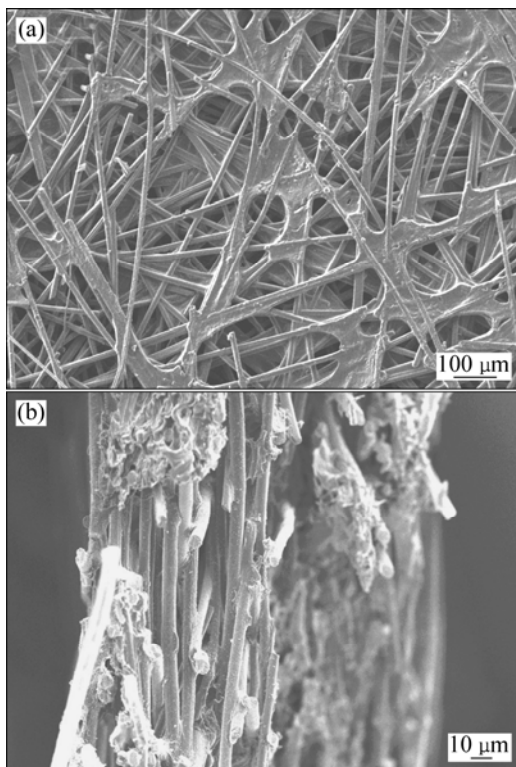


图2 碳纤维纸表面和断面的 SEM 像

Fig.2 SEM images of surface (a) and cross-section (b) of pyrocarbon coating carbon paper

过树脂浸渍、热压以及后续的炭化和石墨化处理以后，固化的树脂转变成成为树脂炭，形成由碳纤维、炭基体和孔隙组成的碳纤维纸材料。由于树脂炭的填充和热压密实作用，导致碳纤维纸密度明显增加。树脂炭在碳纤维纸中分布均匀，有些树脂炭填充在纤维交织的孔隙中，有些炭分布于纤维的表面，基体炭把纤维牢固地粘接成一个多孔的整体。

在热压过程中，通过一定的工艺，可以在碳纤维纸表面形成数微米厚的胶衣层，胶衣层在热处理的过程中收缩形成适当大小的表面开孔。胶衣层可以提高碳纤维纸的表面平整度，这不仅有利于降低碳纤维纸在组装电池后的接触电阻，而且由于表面裱糊作用可以显著提高碳纤维纸的力学性能。碳纤维纸是用作燃料电池的扩散层，反应物(H_2 和 O_2)和生成物(H_2O)都是通过扩散作用进行传递，所以纤维之间必须有适量的充填物，在碳纤维纸内部形成微孔结构，当然，这需以不影响 H_2O 、 H_2 、 O_2 的传递为限，必须精确控制碳纤维纸成分的配比。由于树脂在炭化过程中被分解，体积缩小，在树脂炭和碳纤维的交织处形成大量的弧形孔隙，孔隙分布均匀，这有利于提高电池的质量传输性能，包括反应物气体和生成物水等。通过树脂的优化和合理改性，炭基体与碳纤维的结合良好，炭基体和碳纤维没有发生明显的脱粘现象，炭基体的表面也没有发现明显开裂，这有利于碳纤维纸中电流的传输，降低碳纤维纸的表面电阻率和体电阻。从图 2(b)可以看出，碳纤维纸的最终厚度约为 $200\ \mu\text{m}$ ，厚度均匀，纤维被树脂炭牢固地粘在一起，由于热压作用和树脂炭化收缩效应的共同作用，碳纤维纸厚度较碳纤维坯体大幅减小，同时在纤维间也可观察到明显的孔隙，这种结构保证碳纤维纸在具有良好导电性的同时具有较好的传质功能^[14]。

2.2 碳纤维纸的电学性能

碳纤维纸是由碳纤维和炭基体共同组成的一种多孔的炭/炭复合材料，基于其作为质子交换膜燃料电池扩散层的支撑材料，担负着传质和导电的双重作用。所以，不但要求碳纤维纸具有较好的孔隙度，还必须具有良好的导电性。碳纤维纸的导电性主要由两个方面的因素决定，一是碳纤维和炭基体粘接的紧密程度所导致的接触电阻，二是碳纤维和炭基体本身的导电性能。而炭的导电性与炭的微观结构和热处理温度直接相关。树脂炭和碳纤维中的炭均为过渡态的难石墨化炭，此结构并非理想的石墨晶体结构，而是一类从非晶态的乱层结构向理想石墨晶体结构过渡的过渡态。与理想石墨晶体结构相比较，碳纤维纸的晶体结

构具有以下特点: 其六角网平面中存在空隙、位错和杂质原子等各种缺陷; 网平面发生扭曲, 择优取向性差; 层间距(d_{002})大, 在 0.336~0.344 nm 之间; 微晶尺寸小, 一般不超过 60 nm。石墨化是由乱层结构向理想石墨晶体结构转化的过程, 其进程受石墨化处理温度和保温时间的控制^[7, 15]。所以, 研究石墨化温度对碳纤维纸导电性能的影响有非常重要的意义。

表 1 所列为石墨化温度对碳纤维纸石墨化度和电阻率的影响。从表 1 可以看出, 石墨化处理对碳纤维纸材料石墨化度和导电性的影响显著。石墨化温度为 1 000 时, 石墨化度为 0, 基本为乱层炭, 随石墨化温度的升高, 石墨化度呈现明显的增加趋势, 而电阻率显著降低; 经 2 000 处理后, 碳纤维纸的石墨化度增加到 71.1%, 电阻率下降到 3.56 mΩ·cm, 达到燃料电池的使用, 由于更高的热处理温度会降低材料的力学性能要求, 而且会增加能耗, 所以根据实验结果综合考虑, 2 000 是一个较佳的石墨化处理温度。

表 1 石墨化温度对碳纤维纸石墨化度和电阻率的影响

Table 1 Effect of graphitization temperature on graphite degree (g) and electrical resistivity (ρ) of CFP

$t/$	$g/\%$	$\rho/(\text{m}\Omega\cdot\text{cm})$
1 000	0	36.25
1 600	33.4	15.95
2 000	71.7	3.56
2 300	84.8	2.58

碳纤维纸的体积密度在一定程度上反应碳纤维和炭基体粘接的紧密程度, 所以, 碳纤维纸的体积密度对其导电性能有重要影响^[16-17]。为考察碳纤维纸的体积密度对碳纤维纸电阻的影响规律, 选择厚度为 0.2 mm 的碳纤维纸, 经过 2 300 的石墨化处理, 研究不同体积密度时电阻率的变化规律。图 3 所示为 0.2

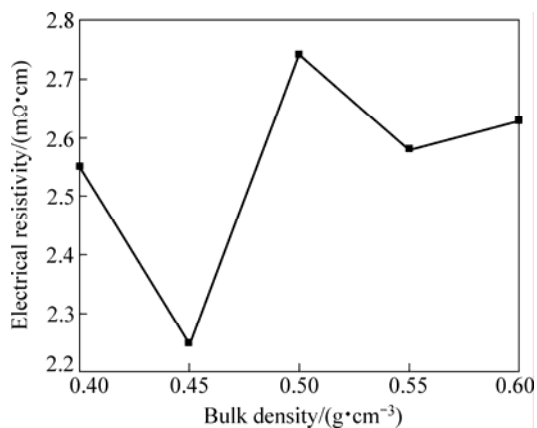


图 3 体积密度对碳纤维纸表面电阻率的影响

Fig.3 Effect of bulk density on surface resistivity of carbon paper with thickness of 0.2 mm

mm 厚碳纤维纸的体积密度对电阻率的影响。由图 3 可看出, 电阻率随体积密度变化的规律性较差, 这与想象的结果不一致。这可能因为碳纤维纸是一种多孔的材料, 探针可能插在炭基体、碳纤维或孔隙等不同的位置, 这显然会对测量的结果产生很大影响, 尤其表现在厚度较大和密度较低的样品当中。总体来说, 体积密度对碳纤维纸的电阻率的影响较小, 当体积密度在 0.4~0.6 g/cm³ 之间变化时, 电阻率的变化率也不超过 18%。所测全部样品的电阻均小于 30 mΩ, 远低于市售碳纤维纸的电阻(80 mΩ), 这可能由于本实验采用的特殊工艺有关, 纤维之间的牢固粘接在一定程度上抵消了体积密度对电阻率的作用。

影响碳纤维纸材料电阻率的因素非常复杂, 包括碳纤维的尺寸和结构、树脂炭的微观结构和石墨化度、树脂炭与纤维的界面结合状况、纤维和纤维之间的物理桥接紧密程度。从上述的分析结果来看, 石墨化温度是热压法制备碳纤维纸过程中影响碳纤维纸材料导电能力的主要因素。

2.3 碳纤维纸的透气性

图 4 所示为碳纤维纸厚度对其透气性的影响。实验选取体积密度相同的碳纤维纸样品进行测试, 其体积密度均为 0.65 g/cm³。由图 4 可知, 碳纤维纸的透气性随厚度的增加呈上升趋势, 厚度为 110 μm 碳纤维纸的透气性为 3.5 s; 而当其厚度为 170 μm 时, 透气性则变为 8.5 s, 透气性降低近 60%, 这说明碳纤维纸厚度是影响其透气性的重要参数。这是因为随着碳纤维纸厚度的增加, 孔道增长, 而且因为碳纤维纸内部包含碳纤维、树脂炭和孔隙等多个部分, 孔道形成复杂, 因此, 孔道增长的比例与厚度增长的比例不相同, 大部分的孔道增长的比例更大。尽管体积密度相同,

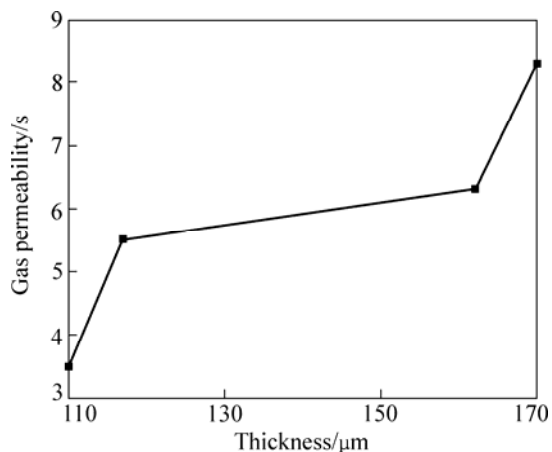


图 4 厚度对碳纤维纸透气性的影响

Fig.4 Effect of thickness on gas permeability of carbon paper

厚碳纤维纸和薄碳纤维纸的通道结构基本相同,但气体穿透厚碳纤维纸的通道变长,通道的弯曲度也可能增加。根据扩散方程可知,物质的扩散通量与扩散厚度呈反比,所以,厚碳纤维纸中的透气性能较差。实验也发现,当体积密度为 0.65 g/cm^3 时,为了满足燃料电池对碳纤维纸材料透气性的要求,碳纤维纸的厚度应小于 0.15 mm 为佳。

图 5 所示为碳纤维纸的体积密度对透气性的影响。从图 5 可以看出,相同厚度碳纤维纸的透气性随体积密度的增加而上升;当体积密度从 0.40 g/cm^3 增大到 0.6 g/cm^3 ,其透气性从 3 s 延长到 8.5 s 以上,而且可以看出,增加的幅度大致分为 3 个阶段,体积密度小于 0.45 g/cm^3 和大于 0.50 g/cm^3 时,透气性随密度的增加减弱较慢,而在 0.45 g/cm^3 和 0.50 g/cm^3 之间时,则变化更为显著。这是因为随着体积密度的增加,意味着碳纤维纸内部单位体积内存在较多的致密结构,致密结构无疑会对气体分子的传质产生阻碍作用,从而减少碳纤维纸的透气性^[18]。为更好满足燃料电池对碳纤维纸透气性的需要,碳纤维纸密度应控制在 0.45 g/cm^3 左右较佳。

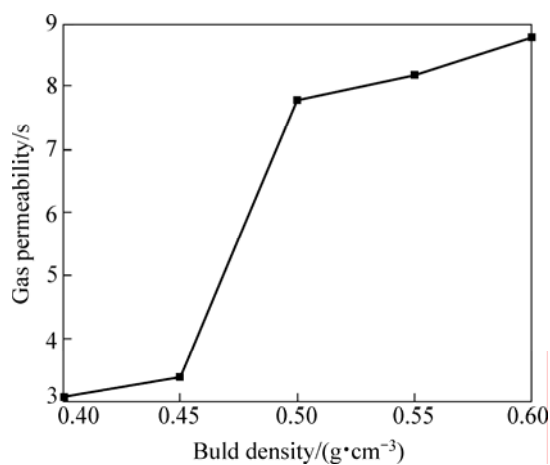


图 5 碳纤维纸体积密度对透气性的影响

Fig.5 Effect of bulk density on gas permeability of carbon paper

2.4 单体电池性能的测定

目前质子交换膜燃料电池的主要发展方向是车用或便携式燃料电池,这就要求所有材料和部件都必须追求轻量化、小型化,而已经商业化进口碳纤维纸的厚度一般大于 0.20 mm 。所以本研究特选择厚度为 0.11 mm 、体积密度为 0.65 g/cm^3 的薄碳纤维纸进行单电池的性能测试;该碳纤维纸样品的透气性为 3.50 s ,电阻率为 $2.25 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ 。用本研究制备的碳纤维纸经过疏水处理后分别制作成阴极和阳极扩散层,碳纤维纸由多孔的碳纤维网络构成。

膜电极采用 Core112CCM, Pt 载量为 0.5 mg/cm^2 。单体电池在 FC-Lab(Electrochem.Co.)上进行,测试条件为 H_2 与空气的流量比为 $1.2:5$,在常压条件下,单体电池测试温度为 60°C 。从图 6 可以看出,电流密度为 500 mA/cm^2 时,输出电压为 0.6 V ,电池输出性能较好。

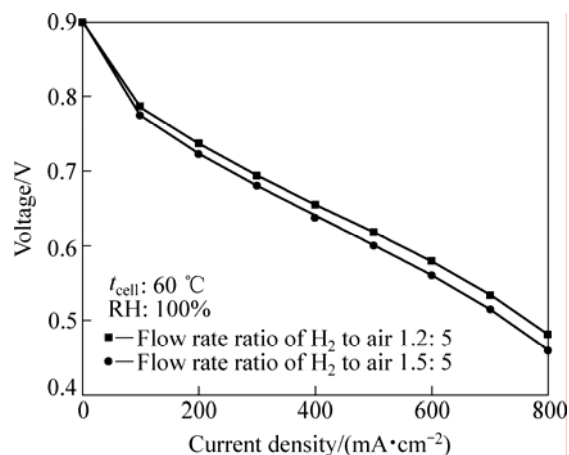


图 6 合成的扩散层材料组装单电池的性能

Fig.6 Performance of single cell fabricated with gas diffusion layer (GDL)

3 结论

1) 碳纤维纸材料作为质子交换膜燃料电池的重要部件,需要具备较好的导电性能和透气性能等综合性能,材料厚度、体积密度和石墨化度等是影响碳纤维纸性能的重要因素。在体积密度一定的情况下,碳纤维纸的电阻率和透气性能一般随厚度的增加而降低。

2) 在厚度一定的情况下,碳纤维纸的透气性随体积密度的增加而减弱,电阻率和密度的关系不密切。相对而言,厚度对透气性和电阻率的影响更显著,在很大程度上决定材料的主要性能;体积密度对碳纤维纸的电阻率影响较小,对透气性的影响敏感;厚度为 0.2 mm 的碳纤维纸,体积密度控制在 0.45 g/cm^3 较佳。

3) 石墨化温度控制在 2000°C 较佳。基于车用燃料电池轻量化和小型化的要求,选择 0.11 mm 厚的碳纤维纸分别制作成电池的阴极和阳极扩散层进行单电池测试,电流密度为 500 mA/cm^2 时,输出电压为 0.6 V ,电池输出性能较好。

REFERENCES

- [1] WANG Chao-yang. Fundamental models for fuel cell

- engineering[J]. Chemical Review, 2004, 104(10): 4727-4766.
- [2] HAILE S M. Materials for fuel cells[J]. Materials Today, 2003, 6(3): 24-29.
- [3] MATHIS M F, ROTH J, FLEMING J. Handbook of fuel cells—Fundamentals, technology and applications[M]. New York: John Wiley & Sons Ltd, 2003.
- [4] LIN G, NGUYEN T V. Effect of thickness and hydrophobic polymer content of the gas diffusion layer on electrode flooding level in a PEMFC[J]. Journal of Electrochemical Society, 2005, 152(10): A1942-A1948.
- [5] GODAT J, MARECHOL F. Optimization of a fuel cell system using process integration techniques[J]. Journal of Power Sources, 2003, 118(1/2): 411-423.
- [6] ZHANG Xue-jun, SHEN Zeng-min. Carbon fiber paper for fuel cell electrode[J]. Fuel, 2002, 81(17): 2199-2201.
- [7] MATHUR R B, MAHESHWARI P H, DHAMI T L, SHARMA R K, SHARMA R K. Processing of carbon composite paper as electrode fuel cell[J]. Journal of Power Sources, 2006, 161(2): 790-798.
- [8] WANG Yun, WANG Chao-yang, CHEN K S. Elucidating differences between carbon paper and carbon cloth in polymer electrolyte fuel cells[J]. Electrochemical Acta, 2007, 52: 3965-3975.
- [9] BORDJIBA T, MOHAMEDI M, DAO L H, AISSA B, KHAKANI E M. Enhanced physical and electrochemical properties of nanostructured carbon nanotubes coated microfibrillar carbon paper[J]. Chemical Physics Letters, 2007, 441(1/3): 88-93.
- [10] DU Chun-yu, WANG Bao-rong, CHENG Xin-qun. Hierarchy carbon paper for the gas diffusion layer of proton exchange membrane fuel cells[J]. Journal of Power Sources, 2009, 187(2): 505-508.
- [11] 肖勇, 黄启忠, 常新, 王秀飞, 郭俊. CVD法制备质子交换膜燃料电池用碳纤维纸[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2008, 39(12): 1219-1223.
- XIAO Yong, HUANG Qi-zhong, CHANG Xin, WANG Xiu-fei, GUO Ju. Carbon fiber paper fabricated by CVD for application of proton exchange membrane fuel cell[J]. Journal of Central South University: Science and Technology, 2008, 39(12): 1219-1223.
- [12] DU Chao, MING Ping-wen, HOU Ming, FU Jie, SHEN Qiang, LIANG Dong, FU Yun-feng, LUO Xiao-kuan, SHAO Zhi-gang, YI Bao-lian. Preparation and properties of thin epoxy/compressed expanded graphite composite bipolar plates for proton exchange membrane fuel cells[J]. Journal of Power Sources, 2010, 195(3): 794-800.
- [13] 潘牧, 罗志平, 张东方, 袁润章. 质子交换膜导电性的测试方法分析[J]. 电池, 2002, 32(3): 161-164.
- PAN Mu, LUO Zhi-ping, ZHANG Dong-fang, YUAN Run-zhang. Measurement of conductivity of proton exchange membrane[J]. Battery Bimonthly, 2002, 32(3): 161-164.
- [14] KONG C S, KIM D Y, LEE H K, SHUL Y G, LEE T H. Influence of pore-size distribution of diffusion layer on mass-transport problems of proton exchange membrane fuel cell[J]. Journal of Power Sources, 2002, 108(1/2): 185-191.
- [15] 张福勤, 黄启忠, 黄伯云, 巩前明, 陈腾飞. C/C复合材料石墨化度与导电性能的关系[J]. 新型炭材料, 2001, 16(2): 45-48.
- ZHANG Fu-qin, HUANG Qi-zhong, HUANG Bai-yun, GONG Qian-ming, CHEN Teng-fei. Effect of graphitization degree on the electrical conductivity of C/C composites[J]. New Carbon Materials, 2001, 16(2): 45-48.
- [16] LIU C H, KO T H, LIAO Yuan-kai. Effect of carbon black concentration in carbon fiber paper on the performance of low-temperature proton exchange membrane fuel cells[J]. Journal of Power Sources, 2008, 178(2): 80-85.
- [17] LIU Ching-han, KO Tse-hao, CHANG En-chi, LYU Huei-de, LIAO Yuan-kai. Effect of carbon fiber paper made from carbon felt with different yard weights on the performance of low-temperature proton exchange membrane fuel cells[J]. Journal of Power Sources, 2008, 180(2): 276-282.
- [18] HAO Liang, CHENG Ping. Lattice Boltzmann simulations of anisotropic permeabilities in carbon paper gas diffusion layers[J]. Journal of Power Sources, 2009, 186(2): 104-114.

(编辑 龙怀中)