质子交换膜燃料电池膜电极关键材料及技术研究进展

王晶晶[1,2] 于力娜[1,2] 刘晓雪[1,2] 韩佳良[1,2] 朱雅男[1,2] 唐柳[1,2]

（1.一汽解放商用车开发院，长春 130011；2.吉林省车用氢能动力重点实验室，长春130011）

摘要：为提升质子交换膜燃料电池的性能、寿命并降低成本，对其核心部件膜电极的关键材料及技术进展进行了综述。研究表明，采用介孔碳载体、高活性低铂催化剂、高透氧离聚物以及优化三相界面结构，能有效提升催化层反应效率与传质能力；发展薄型化与高温化质子交换膜可降低欧姆损耗并拓宽工作温度窗口；设计薄型化与集成化气体扩散层有利于增强反应气体传输与水管理。尽管这些材料技术有利于推动燃料电池低铂化、提高性能和寿命，但仍面临耐久性低、成本高及尚未规模化制备等问题。未来研究需聚焦材料创新、结构优化与工艺突破，以加速燃料电池的商业化应用进程。

关键词：质子交换膜燃料电池 催化剂 离聚物 质子交换膜 气体扩散层

中图分类号：TM911.4 **文献标志码：**B **DOI:** 10.19710/J.cnki.1003-8817.20250227

Research Progress on Key Materials and Technologies of Membrane Electrodes for Proton Exchange Membrane Fuel Cells

Wang Jingjing[1,2], Yu Lina[1,2], Liu Xiaoxue[1,2], Han Jialiang[1,2], Zhu Yanan[1,2], Tang Liu[1,2]

(1. Commercial Vehicle Development Institute, FAW Jiefang Co., Ltd., Changchun 130011; 2. Jilin Province Key Laboratory of Automotive Hydrogen Power, Changchun 130011)

Abstract: In order to improve the performance, life and reduce the cost of Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC), the key materials and technological progress of Membrane Electrode Assembly (MEA) are reviewed. Results show that the catalyst layer reaction efficiency and mass transfer capacity can be improved effectively by using mesoporous carbon support, high activity low platinum catalyst, high oxygen permeability ionomer and optimized three-phase interface structure; the development of thin and high temperature Proton Exchange Membrane (PEM) can reduce ohmic loss and broaden the operating temperature window; the thin and integrated Gas Diffusion Layer (GDL) is designed to enhance the reaction gas transport and water management. While these material technologies show promise in advancing fuel cells toward low-platinum, high-performance, and long-life, they still face problems such as low durability, high cost, and lack of large-scale production. Future research should focus on material innovation, structural optimization, and process breakthroughs to accelerate the commercialization of fuel cells.

Key words: Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC), Catalyst, Ionomer, Proton Exchange Membrane (PEM), Gas Diffusion Layer (GDL)

1 前言

氢能作为零污染的清洁能源迎来了新的机遇，被广泛认为是替代化石能源以实现“碳达峰”与“碳中和”目标的路径。质子交换膜燃料电池（Proton Exchange Membrane Fuel Cell，PEMFC）具有高能量转换效率、高功率密度、低工作温度，被认为是最有前途的绿色动力技术之一[1-2]。PEMFC

作者简介：王晶晶（1994—），女，工程师，硕士学位，研究方向为燃料电池膜电极开发。

参考文献引用格式：

王晶晶，于力娜，刘晓雪，等. 质子交换膜燃料电池膜电极关键材料及技术研究进展[J]. 汽车工艺与材料，2026(3)：1-11.

WANG J J, YU L N, LIU X X, et al. Research Progress on Key Materials and Technologies of Membrane Electrodes for Proton Exchange Membrane Fuel Cells[J]. Automobile Technology & Material, 2026(3): 1-11.

的主要应用领域为交通运输、分布式/固定式及便携式发电。目前，已推出多款燃料电池汽车（Fuel Cell Vehicle，FCV），例如本田Clarity、丰田Mirai、通用汽车ZH2以及现代Nexo。近年来，PEMFC在汽车上的应用重点已转向重型车辆（Heavy-Duty Vehicle，HDV），这对电池的耐久性、能量转换效率和功率密度提出了更高要求。

2024年，美国能源部（Department of Energy，DOE）发布《氢能和燃料电池多年度规划》，提出2030年重型载货汽车用燃料电池峰值效率达到68%，铂族金属（Platinum Group Metal，PGM）用量低于0.3 mg/cm^2，电池寿命达到25 000 h[3]。2025年，日本新能源及产业技术综合开发机构（New Energy and Industrial Technology Development Organization，NEDO）发布《FCV·HDV燃料电池技术开发路线图》，全面展示了未来燃料电池堆的主要性能目标，包括提高电压和电流密度、减少铂的使用、提高耐久性、降低质子交换膜厚度、提升质子传导率、降低气体扩散阻力。2030年的单电池极化曲线目标为：初期（Beginning of Life，BOL）性能电压为0.77 V（对应电流密度为1.63 A/cm^2），寿命末期（End of Life，EOL）性能电压0.72 V（对应电流密度为1.76 A/cm^2）；铂载量为0.20 mg/cm^2，寿命突破50 000 h；质子交换膜厚度为8 μm，在温度为80 ℃、80%相对湿度条件下的质子膜电导率为0.12 S/cm，气体扩散阻力为28 s/m。未来，燃料电池将朝着更高效率、更低成本、更强环境适应性的方向发展。

膜电极（Membrane Electrode Assembly，MEA）作为PEMFC电堆的核心组成部分，很大程度上决定了燃料电池的性能、成本和寿命。运行过程中，气体、液体、质子、电子和热量等多物理场传输与膜电极内的电化学反应同时发生，对燃料电池的性能和耐久性起着至关重要的作用。近年来，通过改进成本和性能，燃料电池已具有经济可行性，但仍需大幅改善才能成为有竞争力的商业化产品[4-6]。因此，迫切需要开发低铂、高功率和长寿命的PEMFC膜电极技术。

本文通过梳理技术现状与最新进展，阐述燃料电池膜电极关键材料及技术研发应用现状，解析燃料电池膜电极涉及的材料特性、结构设计，并展望面向未来燃料电池大规模部署的研究方向。

2 催化剂

2.1 催化剂载体

开发催化剂载体是降低燃料电池贵金属用量、提升其活性与稳定性的关键因素，对推动燃料电池商业化至关重要。载体的微观结构、形貌及其与金属催化剂颗粒的相互作用直接影响燃料电池的反应效率、传质能力与长期耐久性。

2.1.1 介孔碳载体

质子交换膜燃料电池阴极的氧化还原反应动力学缓慢，目前主要依赖高比表面积的碳载铂基催化剂。

其中，介孔碳载体因其独特的结构优势备受关注：其一，高比表面积（通常>1 000 m^2/g）有利于铂纳米颗粒的均匀分散和高密度暴露，提供了丰富的活性位点；其二，发达的孔道结构不仅促进了反应物与产物的传质，还能有效抑制铂颗粒在运行过程中的迁移与团聚；其三，碳材料本身在燃料电池的酸性、氧化性环境中表现出良好的化学与机械稳定性，有助于延长催化剂寿命。更为重要的是，合理的介孔结构能够调控离聚物在催化层中的分布。当铂颗粒主要负载于介孔内部时，可减少其与离聚物的直接接触，从而削弱离聚物中磺酸基团对铂活性位点的毒化效应。同时，若介孔尺寸设计得当，质子仍可顺利传递至孔内的铂表面，确保反应持续进行。这种空间阻隔与质子可达的平衡是介孔碳载体提升催化剂本征活性的核心机制之一。

表1所示为车用燃料电池介孔碳载体厂商新日铁MCND[7]和东洋炭素Cnovel[8]的产品参数。丰田Mirai第二代燃料电池汽车采用了新日铁公司的MCND载体，该载体具有枝晶状结构，表面存在数纳米尺寸的开口，内部介孔发达、相互贯通，使更多的铂钴合金颗粒负载于孔道内部，既提高了铂的利用率，又通过物理隔离减少了离聚物毒化。最终，该催化剂在第二代丰田Mirai上催化活性较第一代提升了50%、铂用量降低了58%、电堆功率

密度提升约15%。Ramaswamy等[9]报道了HSC-e和HSC-f 2种具有“可及介孔”结构的碳载体,其设计旨在使离聚物与铂钴催化剂活性位点在空间上“接近而不接触”,在保证质子传导的同时,因具有更短的微孔通道而显著优化了氧气传输性能,从而增强了催化剂的抗毒化能力并实现了高效的质气协同传输。

表1　商用介孔碳载体代表

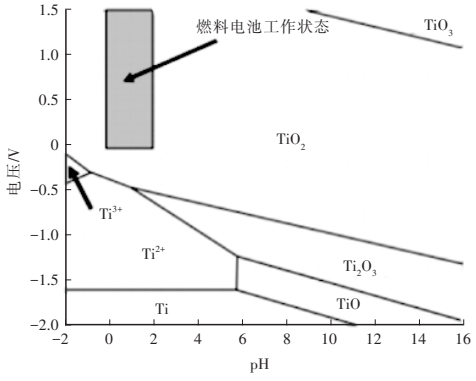
生产厂家	载体名称	比表面积/$m^2 \cdot g^{-1}$	孔径/nm
新日铁	MCND	1 200	3
东洋炭素	Cnovel	1 200	3~5

尽管介孔碳载体前景广阔,但其产业化仍面临挑战。首先,在燃料电池长期运行的条件下,碳载体可能发生电化学腐蚀,导致孔结构坍塌或铂颗粒脱落,影响耐久性。其次,复杂的合成工艺导致成本较高,亟待开发绿色、低成本、可规模化生产的制备方法。未来研究需聚焦于载体结构的优化设计,探究介孔与微孔、大孔的协同效应以构建更高效的立体传质网络,并解决耐久性与成本问题,为实现高性能、长寿命、低成本的燃料电池催化层提供材料基础。

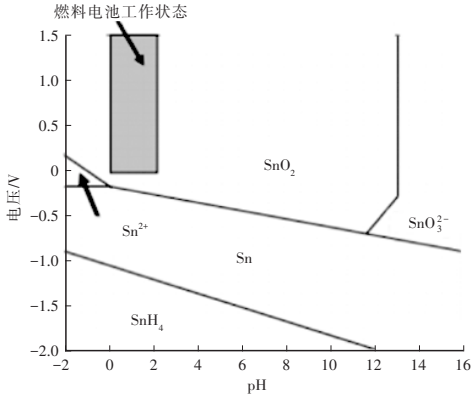
2.1.2　金属氧化物载体

在燃料电池汽车的频繁起停过程中,阴极电位可能升高至1.5 V以上,高电位环境会加速碳载体腐蚀,进而导致其表面负载的铂纳米颗粒脱落、迁移并团聚,造成电化学活性面积与质量活性的大幅衰减。类似地,在运行过程中若阳极氢气供应不足,也可能导致局部电位升高(例如,相对于可逆氢电极可达1.3 V),从而引发碳载体的严重腐蚀。因此,开发具有高耐腐蚀性的催化剂载体是提升燃料电池耐久性的关键途径之一。

金属氧化物载体在氧化和酸性环境中具有高稳定性,被视为极具潜力的碳载体替代材料。与碳材料相比,在酸性环境中,金属氧化物在高温、高电位环境下具有更强的抗腐蚀能力,有助于延长燃料电池的使用寿命。同时,其与铂金属之间可能形成强金属-载体,不仅能稳定铂颗粒、抑制其团聚与流失,还会协同增强铂对氧化还原反应的催化活性。当前,二氧化钛(TiO_2)和二氧化锡(SnO_2)作为燃料电池催化剂载体的可行性得到了广泛研究。Tatsuya等[10]评估了以TiO_2和SnO_2为载体的膜电极性能,如图1所示,相较于碳材料,TiO_2和SnO_2在高电位区拥有更宽的热力学稳定区域,证实了其作为耐腐蚀载体的潜力。值得注意的是,SnO_2的导电机制在高温氧化条件下稳定,但在温度超过80 ℃的强还原环境中存在失效风险;TiO_2在高温还原条件下稳定,在温度超过80 ℃的氧化条件下导电性易受损。基于此特性差异,有研究提出在阳极采用SnO_2载体、阴极采用TiO_2载体,其膜电极性能优于传统碳载体。



(a)TiO_2



(b)SnO_2

图1　pH值与电位的关系[10]

在众多金属氧化物中,通过掺杂铌(Nb)、锑(Sb)、钽(Ta)等M系元素调控SnO_2,可获得高导电性。Inaba等[11]将以掺杂Sb的介孔SnO_2为载体的铂催化剂应用于燃料电池阴极中,同时实现了高性能和高耐久性。如图2所示,研究人员通过特定的制备方法合成了尺寸为4~11 nm的掺杂Sb介孔SnO_2作为催化剂载体,并采用胶体法沉积铂纳米

颗粒，合成Pt/CMSbTO催化剂。在低湿度条件下，该催化剂表现出更优的性能，这归因于其介孔结构减缓了铂离聚物界面的过度形成，并在孔道内保持了较好的质子传导能力。同时，在高电位测试中，该催化剂也展现出更高的耐久性，这归因于SnO_2载体固有的抗氧化性以及介孔结构对铂颗粒团聚的物理限制作用。

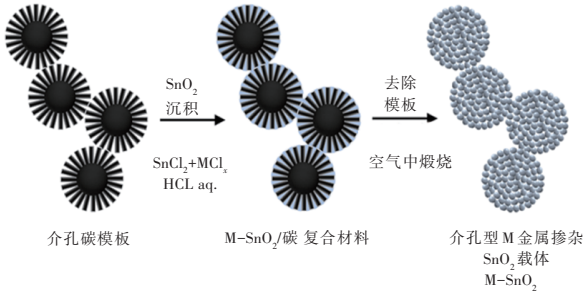


图2 掺杂M系金属的介孔二氧化锡制备[11]

尽管金属氧化物载体在提升耐久性方面优势显著，但其仍面临导电性相对不足、制备成本较高及工艺复杂等问题。未来研究需通过材料改性和结构设计等手段，克服其导电性短板，并开发更经济、高效的规模化制备方法，以期在下一代高耐久性燃料电池中占据一席之地。

2.2 铂基催化剂

质子交换膜燃料电池的商业化应用主要受制于成本，而催化剂在膜电极组件中的成本占比超40%。催化剂主要活性成分铂为贵金属，其价格难以通过规模化生产降低，反而在市场需求高涨时可能进一步上升。美国能源部分析指出，若燃料电池年产量由1 000套增至50万套，催化剂在电堆总成本中的占比将由21%升至45%。因此，为提升质子交换膜燃料电池的竞争力，须致力于降低催化剂成本。核心路径在于：在保持与提升燃料电池的整体活性与耐久性的前提下，降低电极铂载量。

在过去的10年中，Pt基催化剂在氧还原反应（Oxygen Reduction Reaction，ORR）活性上提高了一个数量级，许多催化剂已超越汽车动力要求的催化活性目标（>440 mA/mg），主要得益于Pt与Co、Ni、Fe等过渡金属合金化的策略。Pt-过渡金属合金催化剂在低Pt载量下兼具高活性与稳定性，其机理在于合金化改变了铂表面的电子结构，引起在d带中心位移，优化了氧还原反应中间体的吸附性能。研究人员开发了特殊形貌和超高活性的形貌控制催化剂，如图3所示，包含PtNi纳米笼、PtCo核壳结构、PtNi纳米框架、Pt纳米线、过渡金属掺杂的PtNi八面体[12]，上述结构通过几何效应、配体效应与电子效应的协同，有效减少了铂用量，抑制了副反应，显著提高了催化性能。

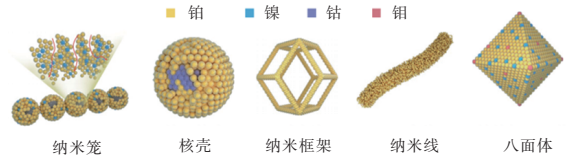


图3 形貌控制催化剂[12]

PtCo合金催化剂已被证明具有高ORR活性，同时也是唯一成功实现大规模商业化应用的先进ORR催化剂，其标志性应用为丰田Mirai燃料电池汽车。自2014年首次量产以来，PtCo合金催化剂的商业化应用不断成熟。丰田汽车公司在2020年底发布的第二代Mirai中继续沿用此技术，其单堆铂载量达到0.14 g/kW，阴极与阳极铂载量分别为0.17 mg/cm^2、0.025 mg/cm^2，催化剂电化学活性面积为55 m^2/g，在加速耐久性测试后，其电化学活性面积衰减率为34%，在低铂载和性能方面处于领先地位。

在追求高活性的驱动下，催化剂的微观结构设计成为研究热点。其中，核壳结构因其优异的电催化性能备受关注。该类催化剂通常以非贵金属或合金为核，表面包裹超薄铂壳，能最大化暴露铂原子、提高利用率，且核与壳之间的电子相互作用能提高铂的氧化电位，从而增强纳米颗粒的抗溶解能力。Wang等[13]报道了一种高铂负载（质量分数高于50%）PtCo/C催化剂的有效合成方法，如图4所示，采用乙二醇还原法并结合150 ℃热处理，制备了金掺杂的PtCo/C催化剂（AuPtCo/C-0.015）。该催化剂平均粒径为3.42 nm，铂质量分数高达50.2%（Pt∶Co∶Au原子比约为94∶5∶1）。其质量活性约为商用铂碳催化剂（质量分数为60%，庄信万丰）的1.9倍，比活性显著提升。在30 000圈加速降解试验后，质量活性损失仅为9.4%，这种优异的耐久性主要得益于Au在电化学过程中有效抑制了Pt和Co的溶解。

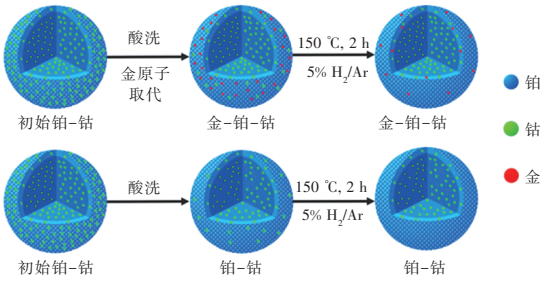
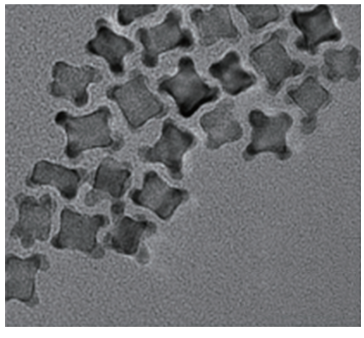
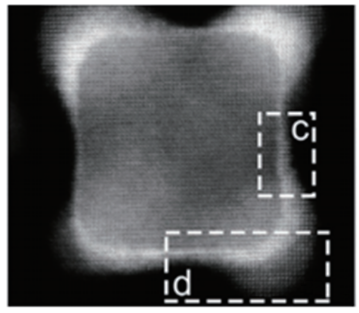


图4　金-铂-钴/碳载体的形成过程[13]

Shi 等[14]通过研究原位腐蚀与铂原子重新分配策略,设计了一种兼具高活性与高耐腐蚀性的钯@铂(Pd@Pt)核壳纳米立方体催化剂,如图5所示。利用液相电池透射电子显微镜(Liquid Cell Transmission Electron Microscopy,LC-TEM)对纳米尺度的腐蚀动力学进行了原位观察,并通过调整铂原子在纳米立方体拐角与台阶处的分布,设计出一种在拐角处具有多层保护结构的Pd@Pt核壳纳米立方体。这种角保护策略稳定了易腐蚀的拐角位点,迫使腐蚀发生在更耐腐蚀的立方核壳{100}晶面上。原位观测证实,这种改性纳米立方体(Modified Nanocube,MNC)具有更高的耐腐蚀性。在实际电化学测试中,MNC催化剂在经过30 000次加速耐久性试验(Accelerated Durability Test,ADT)循环后,其比活性与质量活性的损失率分别仅为0.37%、9.01%,展现出优异的稳定性。Chen 等[15]则以不同有序度的金铜(AuCu)合金为核,通过湿化学法选择性地用铂原子置换表面铜原子,从而在其表面沉积了铂壳。研究显示,由于表面原子重排,AuCu核的结构有序度会影响表面铂原子的分布。经优化后,所得催化剂在氧还原反应中表现出高质量活性(0.75 A/mg)与比活性(0.491 mA/cm^2),分别为商业铂碳催化剂的7.5倍、3.6倍。在10 000次ADT循环后,该催化剂仍能保持较高的稳定性。



(a)TEM图



(b)HAADF-STEM图

图5　Pd@Pt核壳立方纳米粒子图[14]

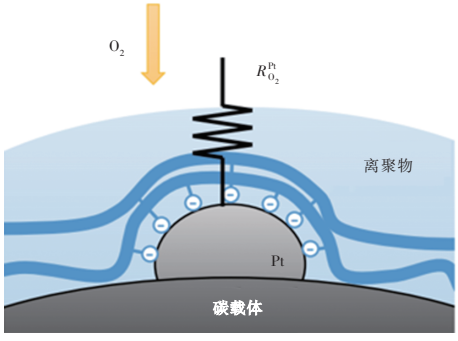
当前,催化剂研究正从早期的简单金属组分体系向纳米尺度的形貌与结构设计纵深发展,致力于制备具有特殊形貌的催化剂。随着材料技术、表征手段及理论模拟的不断进步,在支撑材料开发、高指数晶面晶体合成以及粒径精准控制等领域将取得更多突破。

3　离聚物

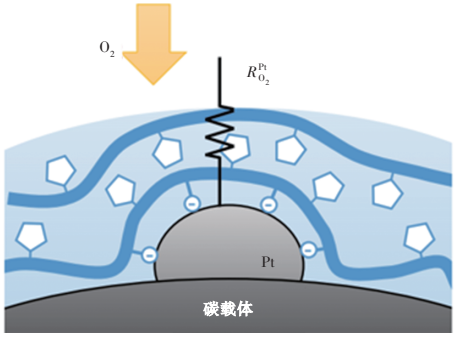
在质子交换膜燃料电池的催化剂层中,通常使用离聚物作为粘合剂和质子导体。其中,全氟磺酸离聚物最为常见。在催化剂层中离聚物通过磺酸基团与铂纳米颗粒之间的静电相互作用,在催化剂表面形成一层薄膜。这层薄膜会构成氧气传输的额外阻力。在电池运行过程中,阴极催化剂层内活性位点处的氧气传输阻力是制约燃料电池功率密度(尤其是在低铂载量条件下)的关键因素之一。因此,降低阴极中的氧气传输阻力对于开发低铂负载下的高功率密度质子交换膜燃料电池至关重要[16]。

开发高氧气渗透性的离聚物是降低催化剂层中气体传输阻力的重要路径。这类高透氧离聚物的核心在于其分子结构的优化设计,在保持化学稳定性的同时降低氧气传输阻力。多数设计采用全氟化主链,并通过引入环状结构或特定共聚单元降低主链的结晶度与致密性,从而扩大分子链间的自由体积,增强氧气渗透能力。图6对比了传统全氟磺酸离聚物与高透氧离聚物在铂颗粒表面的氧气传输[17]。传统离聚物的磺酸基团会特异性吸附在铂表面,占据催化活性位点并形成致密的物理阻隔层,同时其高结晶度的主链也限制了氧气传输。而高透氧离聚物通过引入环状结构破坏

主链规整性，增加自由体积，优化了氧气传输路径，从而显著提升界面处的氧气渗透率。



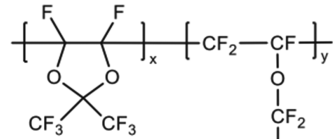
(a)传统全氟磺酸离聚物



(b)高透氧离聚物

图 6　离聚物铂表面氧传输示意[17]

丰田中央研究所[18]报告了通过在阴极离聚物中引入环状结构骨架提升性能的方法。图 7 展示了高透氧离聚物(High Oxygen Permeable Ionomer，HOPI)的分子结构及其参数。HOPI 具有较高的氧溶解度，能使氧气有效渗透至离聚物/催化剂的界面参与反应。环状骨架抑制了聚合物在催化剂表面附近的致密层状折叠，减轻了催化剂中毒效应，从而增强了氧还原反应活性。Katzenberg 等[19]提出了一种基于全氟(2-亚甲基-4-甲基-1，3-二氧戊环)(Perfluoro(2-methylene-4-methyl-1，3-dioxolane)，PFMMD)主链的新型离聚物。这种新颖的主链化学诱导了离聚物的结构变化，既限制了其在水合状态下的过度溶胀，破坏了基体的结晶度，在略微降低质子电导率的同时，显著提高了气体渗透性。美国能源部针对重型载货汽车应用场景，研究了用于高耐久、高功率密度燃料电池阴极的高透氧离聚物[20]。报告指出，高透氧离聚物专门用于减少与铂表面局部氧通量相关的传质损失，旨在实现低铂载量下的高功率密度与高耐久性目标。



ρ=1.93 g/cm^{-3}
M_n=3.9×10^4
E_W=735 g/mol^{-1}
σ_H=0.10 s/cm^{-1}

图 7　高透氧离聚物 HOPI[18]

高透氧离聚物技术通过共聚与环状结构设计，有效优化了氧气与质子的协同传输效率。尽管已取得显著进展，但仍存在以下问题：其制备成本较高，合成工艺有待进一步优化；需要在透氧性、质子传导性和机械强度之间找到最佳平衡点，避免单一性能的优化导致其他关键指标下降。通过持续的结构创新与材料复合，高透氧离聚物将推动燃料电池技术向高功率、低铂化方向发展，在未来新能源汽车领域具有广阔的应用前景。

4　催化层

在传统的催化层中，质子传输被限制在覆盖于催化剂表面的全氟磺酸离聚物层(如 Nafion)，而氧气需逐渐渗透通过覆盖的离聚物层(厚度通常小于 10 nm)后才能到达铂催化剂表面。离聚物中磺酸基团在铂表面之间的强吸附作用限制了 Nafion 离聚物侧链的运动，降低了离聚物的微相分离程度，从而增加了传质阻力。此外，磺酸基会严重毒害铂活性位点，导致铂的质量活性下降，最终仅有约 20% 的铂表面可用于反应。上述因素大幅降低了铂催化剂在膜电极中的性能。近年来，科研人员通过在催化层中添加环己醇、离子液体、聚乙烯醇，有效调控三相界面，提升了催化层传质效率。

Chen 等[21]以环己醇为添加剂，通过减少磺酸基团在铂颗粒表面的覆盖率改善离聚物分布，从而显著提升反应动力学活性和传质性能。如图 8 所示，环己醇羟基中的羟基氧与离聚物磺酸基团中的氢之间形成配位键合，将磺酸基团从铂表面“拉离”，释放出更多的催化活性位点。同时，被活化的环己醇羟基氢可在不牺牲磺酸基质子传导能力的前提下额外提供质子传输通道。此外，具有椅型或船型构象的环己醇分子嵌入离聚物链之

间,在铂与离聚物之间创造了一个非直接接触的区域,进一步促进了催化剂层中的氧气传输。采用此方法制备的膜电极在动力学区域与传质区域均表现出更优的性能。

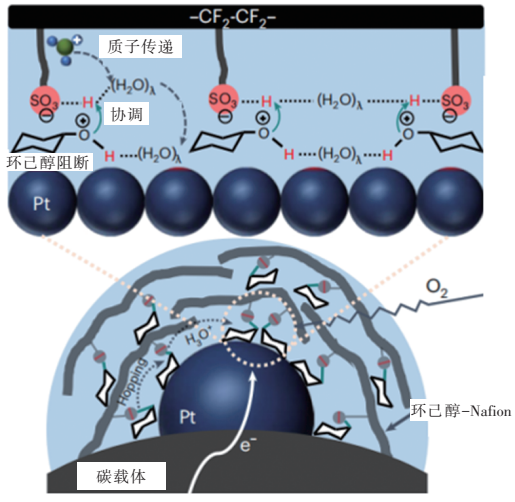


图8　加入环己醇催化层示意[21]

Fan 等[22]在催化层中添加了离子液体,离子液体能有效抑制离聚物长链在催化剂表面形成致密结构,从而显著增强催化剂表面附近的氧气密度及跨膜氧气传输通量。如图 9 所示,引入离子液体后,铂与离聚物之间的界面结构发生显著改变。离子液体抑制了离聚物链的紧密堆积,为氧气溶解与传输提供了更大空间和新路径。研究表明,铂颗粒表面的氧气密度可因此提升近一个数量级,且随离子液体添加量增加而提高,氧气跨膜传输通量提升近 8 倍。Avid 等[23]研究了 3 种高质子导电性和氧溶解度咪唑衍生的离子液体,将其负载于高比表面积的碳载体中。离子液体中的阳离子将作为质子供体,通过在铂-离子液体界面上形成氢键网络,形成质子传递网络通道,提升反应动力学。经此界面优化得到的催化剂,在 H_2/O_2 条件下于 0.9 V 电压时的质量活性达到 347 A/g,在 0.15 H_2/MPa 空气条件下的功率密度为 0.909 W/cm^2。

Cheng 等[24]采用聚乙烯醇作为造孔剂,成功制备了具有纳米多孔结构的离聚物薄膜。图 10 所示为多孔 Nafion 薄膜,该方法利用聚乙烯醇在超薄离聚物薄膜表面及内部形成纳米级孔洞,制造了更丰富的三相边界并提供更多的氧还原反应位点,丰富的孔隙结构使局域传输阻力从 0.37 s/cm 降至 0.08 s/cm,降幅达 78%,相应地,燃料电池的峰值功率密度从 435 mW/cm^2 提升至 556 mW/cm^2,性能得到明显改善。

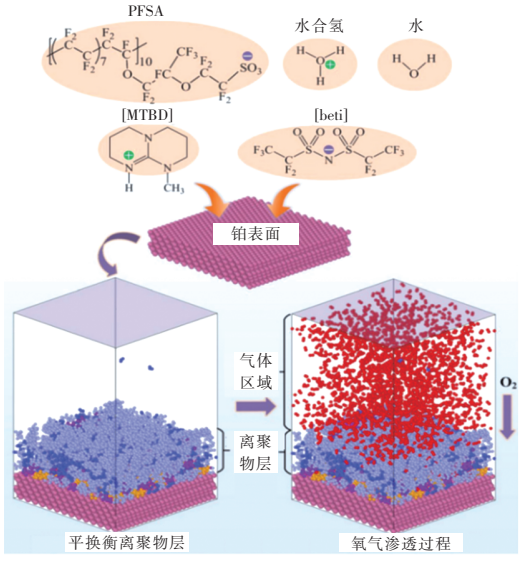
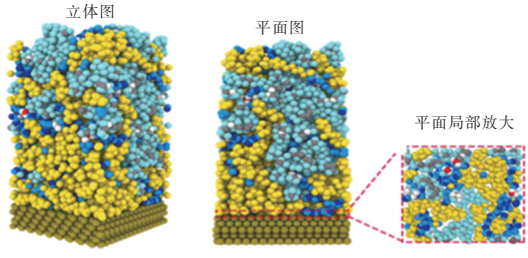
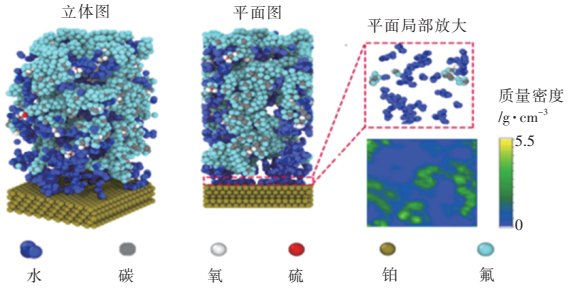


图9　加入离子液体建立仿真系统的过程示意[22]



(a)加入聚乙烯醇后的 Nafion 形貌



(b)去除聚乙烯醇后的多孔 Nafion 薄膜

图10　多孔 Nafion 薄膜[24]

通过合理选择添加剂类型,优化配比及制备工艺,能够有效调控并优化催化剂层的三相界面结构,进而提升燃料电池的功率密度与耐久性。未来可着眼于开发具有协同作用的多功能复合添加剂,以突破现有技术指标的瓶颈。

5　质子交换膜

质子交换膜(Proton Exchange Membrane,PEM)

作为质子交换膜燃料电池的核心组件之一，其性能与耐久性直接影响电池的整体效率与寿命。其中，膜的厚度是影响质子传递欧姆损耗、机械强度及气体渗透性的关键参数。当前，质子交换膜的技术发展主要向薄型化与高温化方向持续推进，旨在满足燃料电池对高功率密度、低铂载量及宽工况适应性的严苛要求。

5.1 薄型化质子交换膜

降低质子交换膜的厚度是减小质子传输阻力、提升电池输出电压与功率密度的有效途径。目前，商用质子交换膜的厚度已从早期的十几微米降低至几微米。然而，薄型化在带来更低欧姆极化的同时，也降低了膜的机械耐久性（如抗撕裂、抗穿刺）和化学稳定性（如抗自由基攻击性能）。因此，现代超薄质子交换膜通常采用复合增强技术，即在全氟磺酸（Perfluorosulfonic，Acid）树脂基体中引入微孔增强层来提升力学强度，并通过优化聚合物端基结构、添加自由基清除剂等方式来强化化学耐久性。

美国戈尔公司的SELECT®系列产品采用增强型聚四氟乙烯（expanded Polytetrafluoroethylene，ePTFE）网状结构作为增强骨架，通过独特的化学添加剂复合技术，实现了超薄、高强、耐久的综合性能。Kienitz等[25]的研究了采用ePTFE增强的超薄（约10 μm）质子交换膜，该膜在高电流密度条件下展现出优异的性能输出与稳定性。为进一步提升高温下的性能保持率，Ryu等[26]研制了一种用于高温运行的充孔聚四氟乙烯（Polytetrafluoroethylene, PTFE）/Nafion复合膜。该膜制备过程中，在电场作用下进行铸膜，使Nafion离子簇沿膜厚度方向（跨平面）定向排列，显著提升了膜的热稳定性和质子传导的各向异性。试验数据表明，当操作温度从80 ℃升高至120 ℃时，传统Nafion 211膜的质子电导率从160 mS/cm急剧衰减至0.054 mS/cm，而此复合膜的电导率从158 mS/cm轻微下降至141 mS/cm，且在120 ℃高温下电池性能表现更优。

5.2 高温型质子交换膜

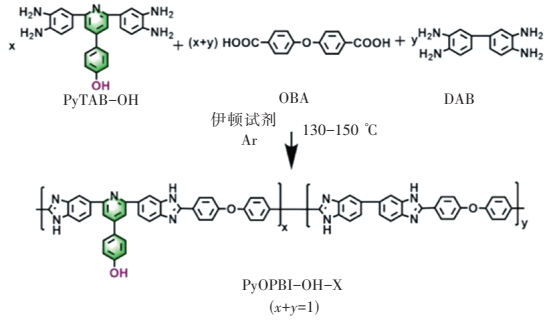
传统全氟磺酸质子膜高度依赖水合作用进行质子传导，在低湿度或高温（>100 ℃）条件下，其质子传导率会大幅下降，且机械强度衰减，严重限制了燃料电池的运行温度窗口。开发能够在高温、低湿乃至无需外加湿条件下稳定运行的高温质子交换膜是突破电池热管理瓶颈、提升效率和耐受杂质气体（如一氧化碳）能力的关键。高温质子膜的核心优势在于：显著提升电极反应动力学，大幅降低阴极铂催化剂载量；简化或取消复杂的加湿系统，提高系统集成度与可靠性。

目前，研究最为广泛的高温质子交换膜体系是基于聚苯并咪唑（Polybenzimidazole，PBI）掺杂磷酸（Phosphoric Acid，PA）的复合材料。PBI是一种具有刚性杂环结构的半结晶性芳香聚合物，具备优异的耐化学性、高机械强度和出色的热氧化稳定性，其咪唑环上的氮原子可吸附磷酸分子，形成连续的氢键网络，实现高温下的无水质子传导。然而，经典的PA掺杂PBI膜面存在磷酸流失与机械强度下降的矛盾，引入分子交联结构是平衡膜溶胀度、机械性能与质子传导率的有效策略。

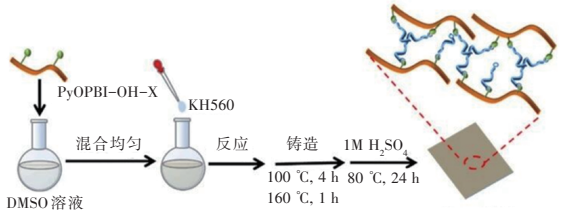
Ji等[27]通过吡啶桥联的PBI与γ-（2,3-环氧丙氧基）丙基三甲氧基硅烷（KH560）之间的反应，成功制备了硅烷交联的PBI质子交换膜，如图11所示。该交联反应巧妙地保留了咪唑环上的N-H活性位点，使其仍能有效吸附磷酸。同时，交联剂KH560开环后提供的额外羟基进一步参与了氢键网络的构建，增强了膜的尺寸稳定性和磷酸保留能力。试验表明，经过适度交联的PBI膜在热稳定性、机械性能和质子传导性之间取得了良好平衡。Huang等[28]采用三维立体结构的1,3-金刚烷二醇作为双功能交联剂，该交联剂独特的刚性结构在膜内创造了更大的分子级自由体积，不仅有利于磷酸的吸附与稳定，还促进了连续质子传输通道的形成。与线性PBI膜相比，这种交联膜的磷酸保留率大幅提高，高温性能更加优异：在200 ℃无外加湿条件下，质子电导率高达167 mS/cm，组装的单电池峰值功率密度达到865 mW/cm^2，展现出巨大的应用潜力。

尽管技术方向明确，但薄型化与高温化质子膜仍存在一系列亟待攻克的技术瓶颈。薄型膜厚度减薄至数微米后，存在长期机械完整性与化学稳定性降低的问题，生产过程中也面临膜电极制备良品率下降的风险。高温PBI/PA膜的核心问题

是宽温域(特别是80~180 ℃)下性能与耐久性的平衡:在低温段(<100 ℃)存在因磷酸被液态水稀释而导致的“酸流失”与性能衰减问题;在高温段(>160 ℃)面临磷酸挥发、聚合物骨架降解以及催化剂毒化等风险。现有材料体系难以在确保高质子传导率(>0.1 S/cm)的同时实现上万小时的稳定运行。未来的技术突破将高度依赖新材料的设计(如新型交联剂、多元共聚物、有机-无机复合材料)、精密制膜工艺的优化以及对实际工况下失效机制的深入理解,从而最终满足燃料电池商业化对效率、成本与寿命的综合要求。



(a)PyOPBI-OH-X合成过程



(b)CPyOPBI-OH-X的合成过程

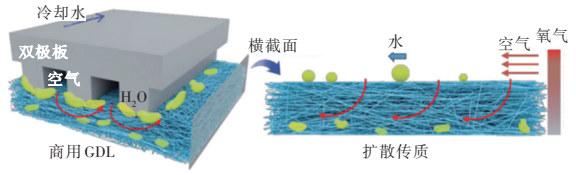
图11　硅烷交联的PBI质子交换膜及其制备[27]

6　气体扩散层

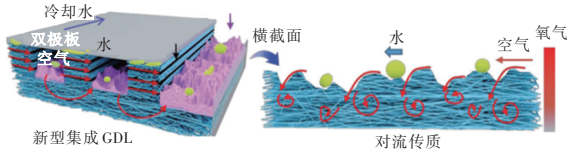
气体扩散层(Gas Diffusion Layer,GDL)是质子交换膜燃料电池膜电极组件中的关键组成部分,位于催化剂层和双极板之间,其主要功能是均匀分配反应气体、传导电子、排出反应产物(水)并提供一定的机械支撑。典型的GDL由支撑性的气体扩散背衬(Gas Diffusion Substrate,GDS)和微孔层复合而成。微孔层通常由导电碳粉(如炭黑)和PTFE等疏水剂混合制成,涂覆于气体扩散背衬朝向催化剂层的一侧。性能优良的微孔层应具备以下特点:高电子导电率、适宜的高比表面积、与催化剂层良好的接触与相互作用、优化的孔隙结构以及长期耐腐蚀性。微孔层材料的组成与结构(如碳粉类型、疏水剂含量、孔隙率与孔径分布)显著影响GDL的特性,包括亲/疏水平衡、气体与液态水的传输能力、面内与透过平面的电导率以及接触电阻等。由于微孔层对改善燃料电池高电流密度下的水管理与反应物传输至关重要,近年来受到了广泛关注。

为追求更高的体积功率密度和更快的物质传输速率,薄型化是GDL明确的发展趋势。为从根本上提升反应物的传输效率,研究人员提出了结构集成度更高的一体式气体扩散层,目前主要有2种技术路径:一是在GDL的碳纸基材上直接加工出类似双极板的流场结构(如微通道),增强GDL内部的对流传质,从而简化甚至省去部分双极板流场的设计;二是舍弃传统双极板的流场,由具备复杂三维贯通孔道或泡沫结构的一体式GDL承担全部的物质传输任务,使反应物和生成物主要通过对流方式快速通过,极大提高传质效率。

He等[29]的研究通过激光雕刻工艺,制备出一种新型的集成气体扩散层(integrated Gas Diffusion Layer,i-GDL),如图12所示。该结构将GDL与流场功能融为一体。其底部的流动通道具有丰富的多孔结构,独特的波纹状主通道与多孔肋条相结合的“微隧道”设计,大幅提升了气体的分布均匀性、传输速度以及液态水的排出能力。得益于其超薄且高效的设计该i-GDL展现出在40%~100%宽相对湿度范围内的良好适应性,并使单电池达到了16 300 W/L的超高体积功率密度。Tongsh等[30]实现了一种由超薄碳纳米纤维层和石墨烯镀层的开孔镍金属泡沫复合而成的一体式GDL。通过化学气相沉积法在镍泡沫表面制备石墨烯涂层,确保其耐腐蚀性和疏水性符合要求,同时保持泡沫良好的机械性能与柔韧性。通过静电纺丝技术制备的碳纳米纤维膜则提供了额外的保护与支撑。这种新颖结构摒弃了传统的GDL与双极板沟脊流道,使物质传输路径发生了根本性改变,极大缩减了膜电极组件的体积(减少约90%)、缩短了反应物到催化剂表面的传输路径(减少约96%),并显著降低了浓差极化阻抗(降低约88.6%),从而大幅提升了电池的整体性能。



(a)商用GDL结构



(b)新型集成气体扩散层(i-GDL)结构

图12 气体扩散层结构[29]

为尽快实现GDL领域的全面产业化突破,未来需持续加强基础材料研发,提高碳纸基材的本体性能,包括导电性、导热性、气体透气性和在长时间运行条件下的耐电化学腐蚀性。同时,须加强关键工艺的研发与优化,持续完善包括疏水处理、微孔层浆料配制、精密涂覆与干燥固化在内的全套工艺,加快突破GDL的批量化、稳定化制备技术,提高产品的一致性与长期耐久性,不断降低制造成本,以推动燃料电池的商业化进程。

7 结束语

本文综述了质子交换膜燃料电池膜电极关键材料及相关技术的研究现状,阐述了催化剂、离聚物、催化层、质子交换膜与气体扩散层在应用领域的技术进展与商业化进程中所面临的主要挑战。展望未来,膜电极关键材料及技术的研究方向应聚焦于底层材料创新、多尺度结构优化以及全产业链的协同发展。

燃料电池催化剂的研究方向为高活性低铂催化剂,当前主流催化剂载体仍以碳材料为主,但金属氧化物等替代载体受到更多关注。高透氧离聚物技术对于开发低铂载量条件下具有高功率密度的燃料电池至关重要。高传质催化层则需通过开发多功能复合添加剂,持续优化三相界面结构,以协同提升燃料电池的功率密度与耐久性。质子交换膜明确朝着薄型化与高温化2个主流方向发展,以降低欧姆损耗并拓宽运行工况。气体扩散层向薄型化与结构集成化(如一体式GDL)方向发展,以提升传质效率与电池的体积功率密度。

尽管膜电极各关键材料在技术突破、成本控制及长效耐久性方面仍存在问题,随着全球产业政策的支持、基础科学研究的持续深入与制造工艺的快速迭代,未来质子交换膜燃料电池有望在交通运输、固定式储能及分布式发电等多个领域实现大规模商业化应用。

参考文献:

[1] KRAYTSBERG A, EIN-ELI Y. Review of Advanced Materials for Proton Exchange Membrane Fuel Cells[J]. Energy & Fuels, 2014, 28(12): 7303-7330.

[2] MAJLAN E H, ROHENDI D, DAUD W R W, et al. Electrode for Proton Exchange Membrane Fuel Cells: A Review[J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2018, 89: 117-134.

[3] Hydrogen and Fuel Cell Technologies Office. Hydrogen and Fuel Cell Technologies Office Multi-year Program Plan[R]. Washington DC, USA: U.S. Department of Energy, 2024.

[4] ZASYPKINA A A, IVANOVA N A, SPASOV D D, et al. Recent Advances in the Development of Nanocarbon-Based Electrocatalytic/Electrode Materials for Proton Exchange Membrane Fuel Cells: A Review[J]. Catalysts, 2024, 14(5).

[5] FAN L, DENG H, ZHANG Y, et al. Towards Ultralow Platinum Loading Proton Exchange Membrane Fuel Cells[J]. Energy & Environmental Science, 2023, 16(4): 1466-1479.

[6] YARLAGADDA V, CARPENTER M K, MOYLAN T E, et al. Boosting Fuel Cell Performance with Accessible Carbon Mesopores[J]. ACS Energy Letters, 2018, 3(3): 618-621.

[7] NUMAO S, JUDAI K, NISHIJO J, et al. Synthesis and Characterization of Mesoporous Carbon Nano-Dendrites with Graphitic Ultra-Thin Walls and Their Application to Supercapacitor Electrodes[J]. Carbon, 2009, 47(1): 306-312.

[8] YUJI K, TOMOHIRO T, YU M. MgO-Templated Mesoporous Carbon as a Catalyst Support for Polymer Electrolyte Fuel Cells[J]. Catalysts, 2018, 8(6): 230.

[9] RAMASWAMY N, GU W, ZIEGELBAUER J M, et al. Carbon Support Microstructure Impact on High Current Density Transport Resistances in PEMFC Cathode[J]. Jour-

nal of the Electrochemical Society, 2020, 167(6).

[10] TATSUYA A, OZAKI T, KAZUKI A, et al. Study of Oxide Supports for PEFC Catalyst[J]. SAE International Journal of Alternative Powertrains, 2017, 6(1).

[11] INABA M, MURASE R, TAKESHITA T, et al. Synthesis of a Mesoporous SnO_2 Catalyst Support and the Effect of Its Pore Size on the Performance of Polymer Electrolyte Fuel Cells[J]. 2025.

[12] PAPADIAS D D, AHLUWALIA R K, KARIUKI N, et al. Durability of Pt-Co Alloy Polymer Electrolyte Fuel Cell Cathode Catalysts under Accelerated Stress Tests[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2018, 165(6): 3166-3177.

[13] WANG F, ZHANG Q, RUI Z, et al. High-Loading Pt-Co/C Catalyst with Enhanced Durability Toward the Oxygen Reduction Reaction through Surface Au Modification[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020.

[14] SHI F, PENG J, LI F, et al. Design of Highly Durable Core-Shell Catalysts by Controlling Shell Distribution Guided by In-Situ Corrosion Study[J]. Advanced Materials, 2021.

[15] CHEN H, ZHENG T, HE Q, et al. Local Coordination and Ordering Engineering to Design Efficient Core-Shell Oxygen Reduction Catalysts[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2020, 167(14).

[16] FANG S, LIU G, LI M, et al. Tailoring Ionomer Chemistry for Improved Oxygen Transport in the Cathode Catalyst Layer of Proton Exchange Membrane Fuel Cells[J]. ACS Applied Energy Materials, 2023, 6(6): 9.

[17] KONGKANAND A, MATHIAS M F. The Priority and Challenge of High-Power Performance of Low-Platinum PEMFCs[J]. Journal of Physical Chemistry Letters, 2016.

[18] JINNOUCHI R, KUDO K, KODAMA K, et al. The Role of Oxygen-Permeable Ionomer for Polymer Electrolyte Fuel Cells[J]. Nature Communications, 2021, 12.

[19] KATZENBERG A, CHOWDHURY A, FANG M, et al. Highly Permeable Perfluorinated Sulfonic Acid Ionomers for Improved Electrochemical Devices: Insights into Structure-Property Relationships[J]. Journal of the American Chemical Society, 2020, 142(8): 3742-3752.

[20] SHAWN L. Durable High-Power Density Fuel Cell Cathodes for Heavy Duty Vehicles[R]. Washington DC; USA: U.S. Department of Energy, 2024.

[21] CHEN F, CHEN S, WANG A. Blocking the Sulfonate Group in Nafion to Unlock Platinum's Activity in Membrane Electrode Assemblies[J]. Nature Catalysis, 2023, 6(5): 392-401.

[22] FAN L, WANG Y, JIAO K. Enhancing Oxygen Transport in the Ionomer Film on Platinum Catalyst Using Ionic Liquid Additives[J]. Fundamental Research, 2022(2): 230-236.

[23] AVID A, JESUS LÓPEZ OCHOA, HUANG Y, et al. Revealing the Role of Ionic Liquids in Promoting Fuel Cell Catalysts Reactivity and Durability[J]. Nature Communications, 2022, 13(1).

[24] CHENG X, YOU J, SHEN S, et al. An Ingenious Design of Nanoporous Nafion Film for Enhancing the Local Oxygen Transport in Cathode Catalyst Layers of PEMFCs[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 439.

[25] KIENITZ B, KOLDE J, PRIESTER S, et al. Ultra-Thin Reinforced Ionomer Membranes to Meet Next Generation Fuel Cell Targets[J]. ECS Transactions, 2011, 41(1):.

[26] RYU S, LEE B, KIM J H, et al. High-Temperature Operation of PEMFC Using Pore-Filling PTFE/Nafion Composite Membrane Treated with Electric Field[J]. International Journal of Energy Research, 2021.

[27] JI J, LI H, WANG W, et al. Silane-Crosslinked Polybenzimidazole with Different Hydroxyl Content for High-Temperature Proton Exchange Membrane[J]. Journal of Membrane Science, 2024, 694.

[28] HUANG L, GUAN J, SUN X, et al. High Free Volume Crosslinked Membranes Constructed by Stereocrosslinker for High-Temperature Proton-Exchange Membrane Fuel Cells[J]. Journal of Membrane Science, 2024, 709.

[29] HE C, WEN Q, NING F, et al. A New Integrated GDL with Wavy Channel and Tunneled Rib for High Power Density PEMFC at Low Back Pressure and Wide Humidity[J]. Advanced Science, 2023, 10(28).

[30] TONGSH C, WU S, JIAO K, et al. Fuel Cell Stack Redesign and Component Integration Radically Increase Power Density[J]. Joule, 2024, 8(1): 175-192.