

车用质子交换膜燃料电池膜电极关键材料与结构设计进展

于力娜 普星彤 朱雅男 高梦阳 刘江唯 唐柳 刘晓雪 张中天 王晶晶 马亮

(一汽解放商用车开发院, 长春 130011)

【欢迎引用】于力娜, 普星彤, 朱雅男, 等. 车用质子交换膜燃料电池膜电极关键材料与结构设计进展[J]. 汽车文摘, 2023(5): 9-23.

【Cite this paper】YU L N, PU X T, ZHU Y N, et al. Advances in Key Materials and Structure Design of Membrane Electrodes for Automotive Proton Exchange Membrane Fuel Cells[J]. Automotive Digest (Chinese), 2023(5): 9-23.

【摘要】各国氢燃料电池汽车已逐渐开始商用,但是氢燃料电池成本高、寿命差等问题仍未解决。从材料与结构出发,重点阐述了膜电极关键材料性能要求、研究进展、模拟仿真和重点企业方面内容。研究结果表明超薄高温低湿质子交换膜、高稳定性低铂催化剂以及高透氧离聚物能有效改善燃料电池膜电极的性能,并在当前实践中得到了应用。同时,在总结现阶段氢燃料电池膜电极研究进展的基础上,指出当前膜电极研究中的发展趋势和不足,并为膜电极产品开发和产业化提出了新的发展思路。

关键词:质子交换膜燃料电池;膜电极;催化剂;离聚物;质子交换膜;气体扩散层

中图分类号:U464.12*3

文献标识码:A

DOI: 10.19822/j.cnki.1671-6329.20220109

Advances in Key Materials and Structure Design of Membrane Electrodes for Automotive Proton Exchange Membrane Fuel Cells

Yu Lina, Pu Xingtong, Zhu Yanan, Gao Mengyang, Liu Jiangwei, Tang Liu, Liu Xiaoxue, Zhang Zhongtian, Wang Jingjing, Ma Liang

(Commercial Vehicle Development Institute, FAW Jiefang Co. Ltd., Changchun 130011)

【Abstract】At present, hydrogen fuel cell vehicles are gradually being commercialized in various countries, but the problems of high cost and poor lifetime of hydrogen fuel cells are still unsolved. In this paper, investigation is focusing on the performance requirements, research progress, simulation and key companies of Membrane Electrode Assembly (MEA) materials from materials and structures. Investigation results show that ultra-thin enhanced proton exchange membranes (PEM), low platinum loading catalysts and highly oxygen-permeable ionomers effectively improve the performance of MEA and are applied on current practice. At the same time, based on the summary of the current progress of hydrogen fuel cell membrane electrode development research, the shortcomings and development trends of the current membrane electrode researches are presented, and new ideas for the membrane electrode technology development and industrialization are proposed.

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

缩略语

PEMFC Proton Exchange Membrane Fuel Cell
MEA Membrane Electrode Assembly
PEMP roton Exchange Membrane
CL Catalyst Layer
GDL Gas Diffusion Layer

TPB Three Phase Boundary
ORR Oxidation Reduction Reaction
HOR Hydrogen Oxidation Reaction
NWN Nano Wire Network
PGM Platinum Group Metal
FCV Fuel Cell Vehicle
PFSA Perfluorinated Sulfonic-Acid

HOP1	Highly Oxygen-Permeable Ionomer
SCF	Supercritical Fluid
NW	Nano Wire
NT	Nano Tube
NF	Nano Fiber
EW	Equivalent Weight
NSTF	Nanostructured Thin Film
PTFE	Polytetrafluoroethylene
PVDF	Polyvinylidene Difluoride
MD	Molecular Dynamics
LBM	Lattice Boltzmann Method
AFCC	Automotive Fuel Cell Systems Company
MPL	Microporous Layer
GDB	Gas Diffusion Barrier
CNT	Carbon Nano Tube
SSC	Short Side Chain
LSC	Long Side Chain
IEC	Ionic Exchange Capacity
CS/SPVA	Chitosan/Sulfonated Polyvinyl Alcohol

0 引言

氢能广泛使用被认为是替代化石能源,达成“碳达峰”和“碳中和”战略的最佳解决方案之一。Cullen等^[1]预估,到2050年,氢能可满足全球约24%的能源需求,其中30%用于公路运输。目前,我国商用车仍以柴油为主要燃料,商用车保有量虽只占汽车总量的12%左右,却制造了道路交通56%的CO₂排放量。质子交换膜燃料电池(Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC)因其高能量转换效率、高功率密度、低工作温度和环保的优点,被视为汽车最有前途的动力源^[2]。预计未来10年内质子交换膜燃料电池在商用车市场的需求量将大幅提高。此外,越来越多

的国家颁布法律禁止内燃机车辆,以支持新能源汽车。在这场能源转型革命中,只有抓住氢能发展机遇,才能引领下一代能源发展^[3]。

2014年12月15日,丰田正式发布第一代Mirai燃料电池汽车以来,激起了全球质子交换膜燃料电池汽车的发展浪潮。在2020年12月9日,丰田汽车公司正式发布第二代Mirai燃料电池汽车。第二代Mirai将继续领跑丰田在质子交换膜燃料电池领域的技术优势。韩国现代公司也在2019年推出了首款燃料电池汽车Nexo,其续驶里程高达612 km。但这些燃料电池汽车的售价较高,销售量较小,而且仅在部分地区售卖。

目前氢燃料电池车辆商业化面临的最主要问题是电池的成本高和耐久性差。PEMFC的组成如图1(a)所示。PEMFC商业化的一个关键因素是开发出具有高性能、低成本和高寿命的膜电极组件(Membrane Electrode Assembly, MEA)。作为PEMFC的核心部件,MEA的结构如图1(b)中所示。它是由催化层(Catalyst Layer, CL)、质子交换膜(Proton Exchange Membrane, PEM)和气体扩散层(Gas Diffusion Layer, GDL)组成的夹层结构,是能量转换过程中电化学反应的最主要场所,是决定燃料电池性能和影响其成本的重要因素。如图2所示^[4],膜电极成本约占电池总成本的50%以上,其中催化剂是成本的主要贡献者。膜电极组件成本需降低30%以上,才能实现燃料电池276元(约40美元)/kW的总体成本目标。而对于耐用性问题,主要取决于膜电极材料(催化剂、质子交换膜和离聚物、气体扩散层)的寿命和稳定性。因此,迫切需要开发出高性能、低成本的PEMFC膜电极材料,并优化膜电极结构。

本文将从膜电极的关键材料、结构设计方面进行回顾,对膜电极相关研究进展进行阐述,并对下一代车用燃料电池膜电极发展方向提出展望。

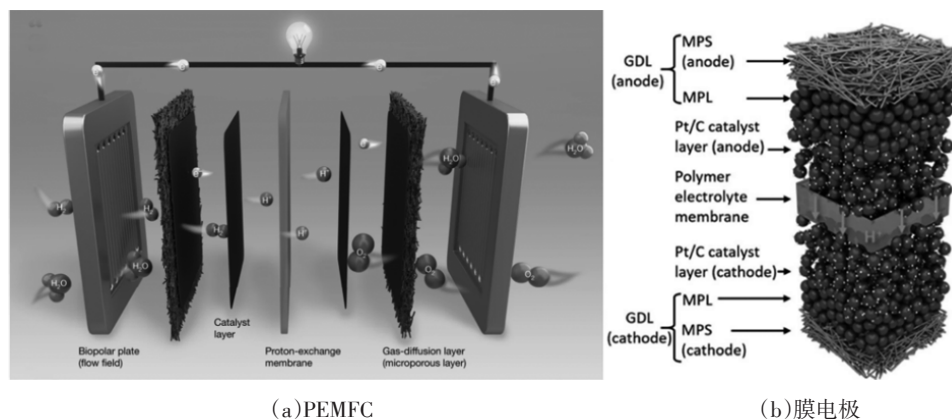


图1 PEMFC和膜电极组成示意^[2]

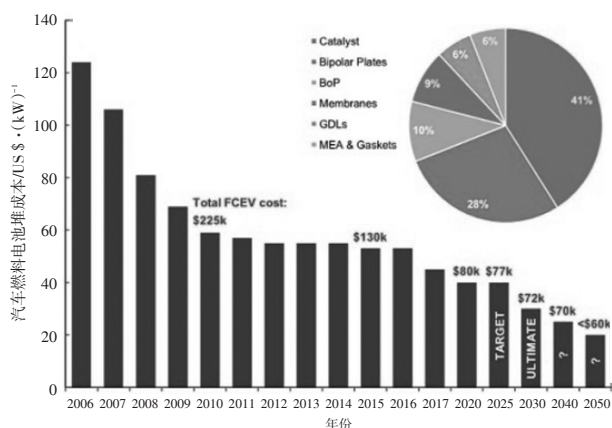


图2 美国能源部对燃料电池堆成本的预测^[4]

1 催化层及结构设计研究进展

催化层是膜电极中电极反应进行的最主要场所,由催化剂及载体和离聚物组成。理想的催化层是电导率、质子电导率、气态反应物传输和催化剂可及性之间的优化平衡。燃料电池中的反应发生在催化层中,在电极、气体和离聚物组成的三相界面(Three Phase Boundary, TPB)上。氢气在阳极发生电极反应,产生的电子和质子分别通过外电路和电解质到达阴极,并在阴极与氧气反应生成水,电子经过外电路时输出电能。催化层的性质决定了膜电极的性能,本节中将从催化层材料(催化剂和离聚物)进展和催化层结构设计分别论述。

1.1 催化剂

1.1.1 催化剂性能要求

氧化还原反应(Oxidation Reduction Reaction, ORR)和氢氧化反应(Hydrogen Oxidation Reaction, HOR)是分别在阴极和阳极发生的直接反应。由于O=O键裂解所需的反应能垒更高,导致阴极ORR反应速率缓慢。为了解决这一问题,一般采用增大阴极催化剂铂(Pt)载量的方法,这导致阴极Pt催化剂约为阳极的8倍。因此,阴极消耗的催化剂总量约占整个燃料电池催化剂的80%,占燃料电池商业规模生产总成本的40%以上。而催化剂的贵金属材料成本不会受制于规模经济,甚至在市场高需求下价格会提高。在不影响性能的情况下降低Pt载量是当前研究的重中之重。为了不断降低燃料电池堆成本,必须优先减少阴极Pt载量,而降低阴极的Pt载量需要更厚的催化层以获得所需的功率密度,这将导致孔隙结构的崩溃和较差的传质性能,以及随之而来的性能恶化和电极的不稳定性问题^[5]。

在极化曲线中,因为电池主要在低电流密度区域运行,该区域的电压几乎由阴极ORR的催化活性决定,强烈影响汽车应用中的能量转换效率。相比之下,中高电流密度区域的电压受电池中质量传输特性的强烈影响,从而决定了功率密度。在某些情况下需要高功率密度,比如车辆急加速。在使用寿命结束时保持性能也很重要,因此需要催化剂具有高耐久性。因此,在不牺牲性能和不提高成本的情况下提高耐用性是一个很大的挑战^[6]。

1.1.2 催化剂研究进展

目前,铂基催化剂是质子交换膜燃料电池的重要组成部分,主要包括铂碳催化剂、铂合金催化剂和核壳催化剂。为了降低昂贵的铂载量和提高电催化动力学特性,调控催化剂的纳米结构对于调整其几何结构和电子状态至关重要。研究人员设计和合成了许多精细结构,例如Pt纳米层或Pt纳米线、单原子层或多原子层、二元和三元合金材料、铂表面富集的壳核结构。高效铂利用率催化层是通过提高Pt利用率或减少Pt载量从而减少其使用来实现的。此外,非铂催化剂也受到了广泛关注。

(1) 铂碳催化剂

目前,根据美国能源部(DOE)的要求,铂碳催化剂(Pt/C)是唯一占主导地位的阴极催化剂,其评估标准随着燃料电池ORR催化的不断进步而更新(图3)。在过去10年,商用质子交换膜燃料电池产品严重依赖铂碳催化剂。目前,以活性炭支撑的高分散Pt纳米颗粒,被广泛用作质子交换膜燃料电池膜电极中的催化剂。Pt纳米颗粒具有高表面能、大量缺陷位点和晶格边界以及表面低配位原子,这会导致催化剂出现严重的奥斯特瓦尔德(Ostwald)熟化或团聚,因此使氧化还原反应的催化剂活性降低^[7]。提高Pt利用率的一种有效方法是调控铂的形态来增加Pt质量活性和降低系统成本,从而最大限度地提高这些催化剂的比表面积。

(2) 铂基合金催化剂

使用铂基二元合金或三元合金电催化剂是提高ORR活性和稳定性的一种有效方法,近期报道的Pt基合金催化剂的形貌和性能汇总如图4所示。研究表明,双金属Pt-M(M=Cu、Ni、Co、Mn、Fe、Pd)不仅能降低成本,还能提高ORR活性,同时显示出比Pt/C催化剂更好的耐久性^[8]。其中Pt-Co合金催化剂已被证明具有高ORR活性,同时也是唯一批量生产并成功商用的先进ORR合金催化剂(丰田第一代和第二代Mirai

中所用催化剂均为Pt-Co合金催化剂)。Pt-Co合金催化剂可以在活性和耐久性之间提供更好的平衡。

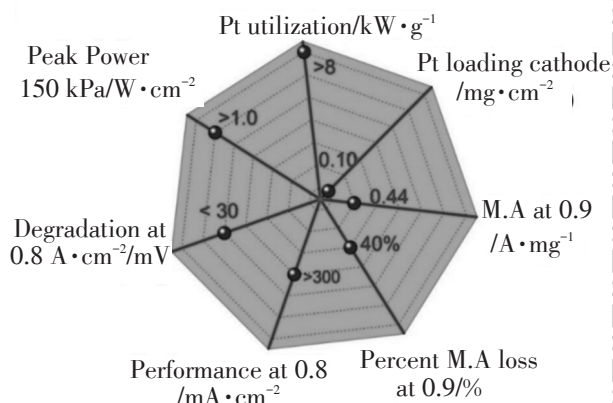


图3 DOE提出的2025年催化剂目标^[9]

Tang等^[10]制备了用微量Co修饰的超细Pt纳米颗粒,并通过改性乙二醇还原和化学蚀刻的方法,在炭黑上进行修饰,在不添加额外表面活性剂的情况下实现了Pt-Co纳米颗粒的均匀分布,进一步提高了催化活性和稳定性。Yang等^[11]采用软模板法合成工艺,成功制备了Pt-Co纳米线网络(Nano Wire Network, NWNs)作为氧还原反应电催化剂。Fang等^[12]通过一种简单修饰多元醇的方法,并利用水和乙二醇混合介质中的自组装过程制备Pt-Cu合金纳米网络结构。

在开发二元合金催化剂的基础上,研究人员也开发了一些三元合金催化剂。Wang等^[13]提出了一种合成高铂载量($w(\text{Pt}) > 50\%$)Pt-Co/C催化剂的有效方法。Wang等^[13]采用乙二醇还原法,经过150℃的热处理制备了掺杂Au的Pt-Co/C催化剂。所制备的Au-Pt-Co/

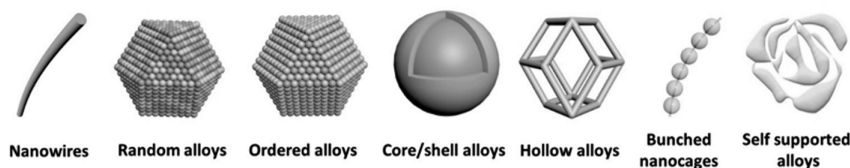
C-0.015质量比活性接近Pt/C的1.9倍($w(\text{Pt}/\text{C})=60\%$),面积比活性也有所提高,经30 000次加速循环降解试验后质量活性损失仅为9.4%。

(3)核-壳催化剂

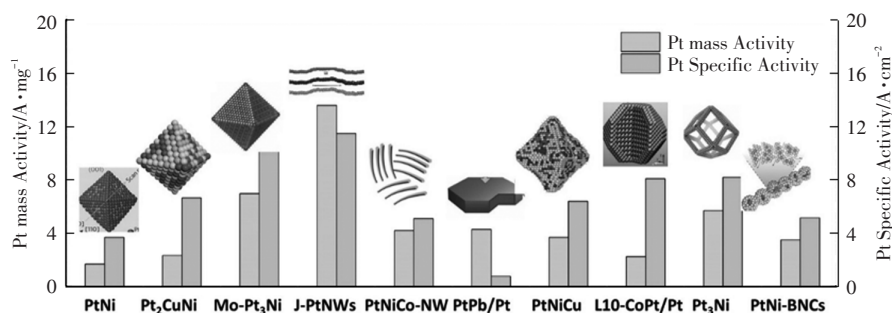
降低Pt载量、提高Pt利用率的另一种方法是形成核-壳催化剂,其中核心由非贵金属或非贵金属合金组成。在核心上形成一层薄薄的铂壳,可以有效地在表面暴露更多的铂颗粒,活性表面积大,从而有效地提高铂的利用率^[14]。由于核、壳间的电子相互作用,不同金属簇的存在使铂的氧化趋势增加,从而缓解Pt颗粒在高电势下的溶解流失。

Cai等^[15]通过溶剂热法成功合成了10 nm、分散良好、形状易控制的Pt-Ni/C催化剂,展现出高于Pt/C的质量活性和耐久性。Kongkanand等^[16]制备了一种Pt单层核-壳催化剂($\text{Pt}_{\text{ML}}/\text{Pd}/\text{C}$),特别研究了高电流密度下催化剂的性能。虽然传统的Pt/C电极在高电流密度下表现出明显的电压下降,但 $\text{Pt}_{\text{ML}}/\text{Pd}/\text{C}$ 由于其更大的Pt比表面积而表现出优越的性能。Pt载量可以降低到 $0.025 \text{ mg}/\text{cm}^2$,且没有明显的性能损失。

在过去20年中,铂族金属(Platinum Group Metal, PGM)基合金催化剂研究和开发取得了重大进展。这些催化剂大多数仍停留在电化学半电池水平(仅在旋转圆盘电极应用),并且在扩展到PEMFC应用时面临巨大挑战。进一步深入研究催化剂在电化学电位循环和燃料电池运行条件下的结构演变,开发低成本、高活性催化剂,对于燃料电池汽车(Fuel Cell Vehicle, FCV)大规模商业化应用至关重要。



(a)Pt与过渡金属合金化后不同形貌



(b)Pt基催化剂的质量活性和面积比活性

图4 Pt基合金催化剂的形貌和性能^[8]

(4)非铂基催化剂

不含铂族金属催化剂的最终目标是取代 PEMFC 中所有的 Pt 基催化剂。为优化无铂基贵金属催化剂,研究人员已经开发了多种类型无 PGM 催化剂,例如过渡金属-氮-碳(M-N-C)催化剂、无金属碳材料、过渡金属氧化物、氮化物或碳化物和硫属元素化合物^[7],其活性和稳定性取得了重大进展,部分结构如图 5 所示。

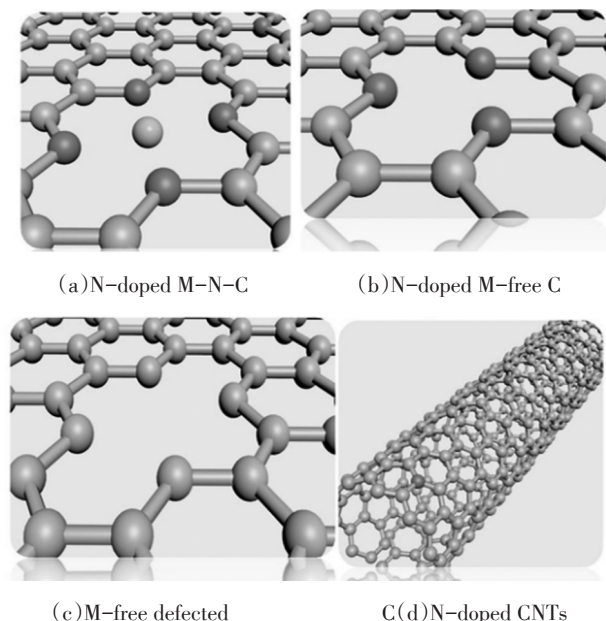


图 5 杂原子掺杂化学改性的纳米碳作为非铂 ORR 催化剂^[6]

然而在某些方面,非铂基催化剂活性仍远低于 PEMFC 中 PGM 催化剂的活性。其中, M-N-C 三元材料被认为是最有前途的催化剂。为了替代 Pt, M-N-C 阳极的活性和稳定性应与燃料电池操作环境中的 Pt 正极匹配。在阴极催化层中, M-N-C 催化剂是活性位点的主体, ORR 发生在催化剂、电解质和气体接触的阴极 TPB 中。因此,高活性阴极催化层通常是通过设计 M-N-C 催化剂或阴极催化层来实现的。

1.1.3 催化剂重点企业

目前,国内车用电催化剂基本依赖进口,其中市场份额较大的有庄信万丰(Johnson Matthey)、田中贵金属(TANAKA)和优美科(Umicore)等。庄信万丰是世界上最早研发和生产燃料电池催化剂的企业,是全球最大的 PGM 制造商和经销商。庄信万丰入驻中国市场较早,在炼油催化剂和汽车尾气催化剂市场占有率高,同时也最早在国内销售 Pt/C 电催化剂。随着国内氢燃料电池行业的蓬勃发展,庄信万丰为获取更大利润,2000 年起开始开拓膜电极市场,膜电极产品占据北美和欧洲的市场优势。田中贵金属集团从 1985

年起逐步开展燃料电池催化剂业务,基于其在贵金属材料制造与销售等方面的雄厚实力,开发了具有出色催化性能和稳定性的 Pt/C 催化剂,并逐渐扩大 Pt/C 催化剂的生产能力来满足车用燃料电池市场的需求。田中贵金属 2002 年成立了田中贵金属(上海)有限公司,并快速拓展国内市场,2019 年时其催化剂的市场份额已经超过了庄信万丰。优美科为现代燃料电池汽车提供催化剂,现在逐渐进入国内燃料电池市场。此外丰田公司也在自主研发燃料电池 Pt-Co 合金催化剂,通过提高 Pt-Co 催化剂的活性,提高电堆性能的同时降低电堆贵金属用量,并在丰田燃料电池汽车成功商用,目前暂不对外单独销售,仅向国内企业供应燃料电池电堆。

目前,国内开展车用燃料电池催化剂业务的企业和科研单位较多,如济平新能源、国电投、贵研铂业、南京东焱、苏州擎动科技、上海交通大学及大连化物所等,部分产品已能实现小规模量产,性能可以达到国际水平,但耐久性与国际还有一定差距(表 1)。当前我国催化剂的研发偏重于基础研究,其整体性能和规模化生产上与国外企业还有较大差距,需要在提高催化剂性能的同时,完善工艺、提升批次质量稳定性,逐步获得市场认可,真正实现商业化。

表 1 国内外燃料电池催化剂产品对比^[8]

生产厂家		产品情况	催化剂粒径 /nm	电化学活性面积/m ² ·g ⁻¹
英国	庄信万丰	Pt/C、PtRu/C 等	< 4.6	> 60
日本	田中贵金属	Pt/C、Pt ₃ Co/C	< 4.5	> 90
	日清坊	铂合金,非铂催化剂		
比利时	优美科	Pt/C、PtCo/C、IrO ₂	< 5.7	~60
中国	中科科创	Pt/C	< 3.3	> 55
	贵研铂业	Pt/C		
	武汉喜马拉雅	Pt/C	2~3	90
	延长桑莱特	Pt/C	< 4	> 100

1.2 离聚物

1.2.1 离聚物性能要求

离聚物是催化层中的关键材料,但很长时间内仅是将质子交换膜材料简单应用在催化层中作黏结剂使用,离聚物研究和发展滞后于质子交换膜的开发,更没有深入了解催化层中离聚物的作用原理。离聚物在催化层电化学中发挥作用,须具备以下性质^[9]:

(1)高质子传导率,能将质子从阳极催化层内部转移到催化层和质子交换膜界面,并从膜和催化层界面转移到阴极催化层内部;

(2)必须允许反应气体进入反应位点,并通过可渗透和成孔,促进水的传输;

(3)足够的热稳定性和化学稳定性(对氧化、还原和自由基攻击后的稳定性),在膜电极长期运行中发挥作用;

(4)与质子交换膜在化学和界面上相容。离聚物结构和性能决定催化剂-离聚物聚集状态和催化层的结构,最终影响催化层的燃料电池性能。

1.2.2 离聚物研究进展

目前,大多数质子交换膜燃料电池都使用全氟磺酸(Perfluorinated Sulfonic-Acid, PFSA)离聚物,如美国杜邦的Nafion D521。虽然Nafion[®]分散体十分稳定,但是这并不意味着它能提供足够好的电极特性,以确保长期提供高燃料电池性能。离聚物的优化改性是提升膜电极性能的重要手段。目前,研究者们通过一些方法对离聚物进行优化改性。一种方法是对离聚物进行分子设计,开发高氧气透过性的全氟磺酸型离聚物,以提高阴极催化层局部氧气和质子传输效率。丰田中央研究院Jinnouchi等^[20]通过分子动力学模拟的相关结果,设计了一种环状结构骨架基质的高透氧性离聚物(Highly Oxygen-Permeable Ionomer, HOPI),其结构如图6所示。HOPI环状结构骨架基质避免了离聚物骨架对Pt催化剂表面的过度包覆,不仅提高了催化层的氧气溶解度,使氧气透过性提高,同时减少了催化剂表面磺酸基团的吸附,从而减轻了催化剂中毒,使催化剂保持较高的ORR活性。

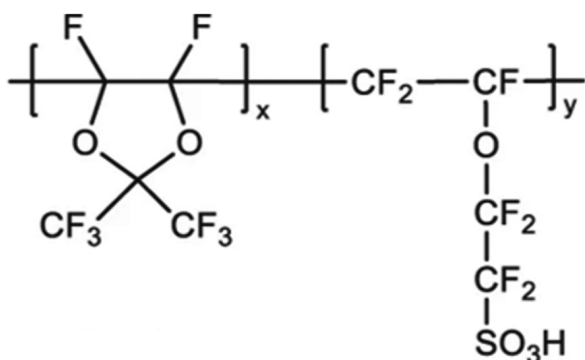
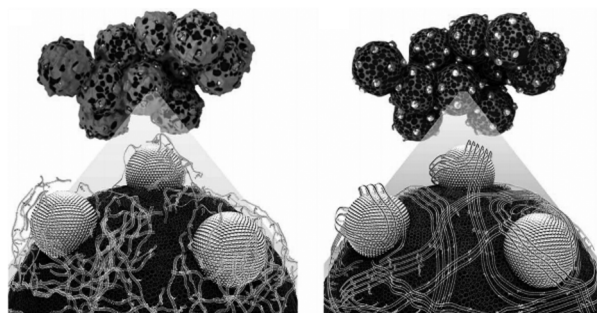


图6 高透氧离聚物分子结构^[20]

除了运用化学方法对离聚物进行结构设计优化,研究人员也通过一些物理方法来获得高透氧离聚物催化层。Ahn等^[21]开发了一种基于超临界流体(Super-Critical Fluid, SCF),制备在水醇中均匀分散的离聚物

方法。通过在超临界条件下,用脂肪族醇水处理Nafion117得到平均胶体粒径小于商用离聚物的分散体,该纳米分散体离聚物在催化剂表面的分布示意如图7所示。采用超临界异丙醇和水作为极性混溶共溶剂,通过形成氢键来增强超临界流体的极性和溶剂化强度。通过SCF工艺制备的离聚物具有较高的分散特性、结晶度和质子电导率,改善了催化层的质子传导和氧气传输。



(a)乳液聚合合成的常规离聚物 (b)SCF工艺合成的离聚物

图7 Nafion[®]离聚物在催化剂表面的分布示意^[21]

近年来,具有较短侧链(Short Side Chain, SSC)的PFSA离聚物越来越受到关注。Nafion[®]被称为长侧链(Long Side Chain, LSC)PFSA离聚物(图8)^[22],其对催化层的影响已得到广泛研究。LSC-PFSA离聚物的使用温度被限制在100 °C以下,没有加湿的情况下,LSC-PFSA在80 °C以上会显著地失去传质能力。SSC-PFSA离聚物(如Aquivion[®])比Nafion[®]具有更高的弹性模量、更高的离子交换容量(Ionic Exchange Capacity, IEC)、更小的溶胀和更好的形态稳定性^[23-24]。采用SSC-PFSA离聚物,PEMFC的工作温度范围可以扩展到130 °C,这有望促进PEMFC在汽车市场上的广泛应用。

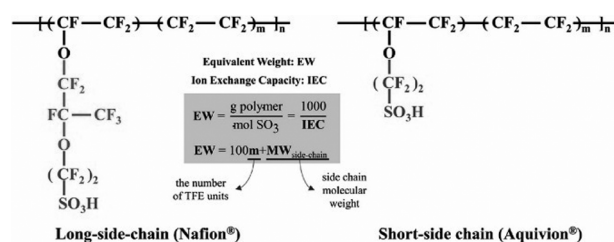


图8 LSC和SSC全氟磺酸离聚物化学结构^[22]

PEMFC商业化道路上的一项艰巨挑战是提高其性能、在高温和较低相对湿度下运行以及降低系统成本。这些目标的达成需要高质子电导率、多功能性和低成本新型离聚物。同时离聚物要与质子交换膜材料的同步发展、相互匹配,共同实现燃料电池高性能、低成本的发展目标。

1.3 催化层结构设计

近几年,催化层有序化结构得到快速发展,成为膜电极制备技术领域研究热点。通过催化层中催化剂载体、催化剂、聚合物的有序分布,扩大三相反应界面、形成优良的多相传质通道,进而降低电子、质子及反应物的传质阻力,提高催化剂利用率^[25]。有序化设计是降低Pt载量、促进多相物质传输非常有效的途径。有序化催化层包括一维(1D)有序催化层和三维(3D)有序催化层。

1D催化层广泛应用于燃料电池反应,并明显增强催化活性、稳定性、原子利用和传质性能,在提高燃料电池性能和降低MEAs成本方面显示出巨大潜力。与Pt基纳米粒子相比,1D催化剂和载体都具有电子和质量传输的连续网络结构,能提高ORR催化活性。此外,适合在MEA中实际应用的1D Pt基纳米材料的长度通常为微米级,这使得它们不易受到Pt基纳米颗粒上发生溶解和Ostwald熟化影响,从而在用作ORR电催化剂时提供更好的稳定性。如图9(a)所示,用作催化剂

载体或催化剂的1D纳米结构包括纳米线(Nano Wire, NW)、纳米管(Nano Tube, NT)和纳米纤维(Nano Fiber, NF)^[26]。

由于精心设计结构,3D有序结构MEA具有超高的活性位点暴露度和高效的传质路径,因此被认为是显著提高催化剂利用率和电池性能最有前途的MEA结构。2002年,Middelma^[27]设计了一种理想膜电极,具有垂直取向的催化剂涂层电子导体、垂直取向的质子导体和垂直取向的通孔结构^[26,28](图9)。基于理想的电极模型,已经为PEMFC开发了各种具有低Pt负载有序纳米结构的MEA,包括用作催化剂载体或催化剂的3D纳米结构包括垂直排列的碳纳米结构、垂直排列的有机纳米结构、垂直排列的金属氧化物纳米结构和垂直排列的Pt基纳米结构,如图10所示^[29]。三维有序纳米结构MEA中垂直排列单元的结构特征可分为3大类^[29]:

- (1)分布在3D纳米结构上的单个Pt纳米颗粒;
- (2)3D纳米结构上的连续Pt涂层;
- (3)在基板上生长的3D无支撑Pt基纳米结构。

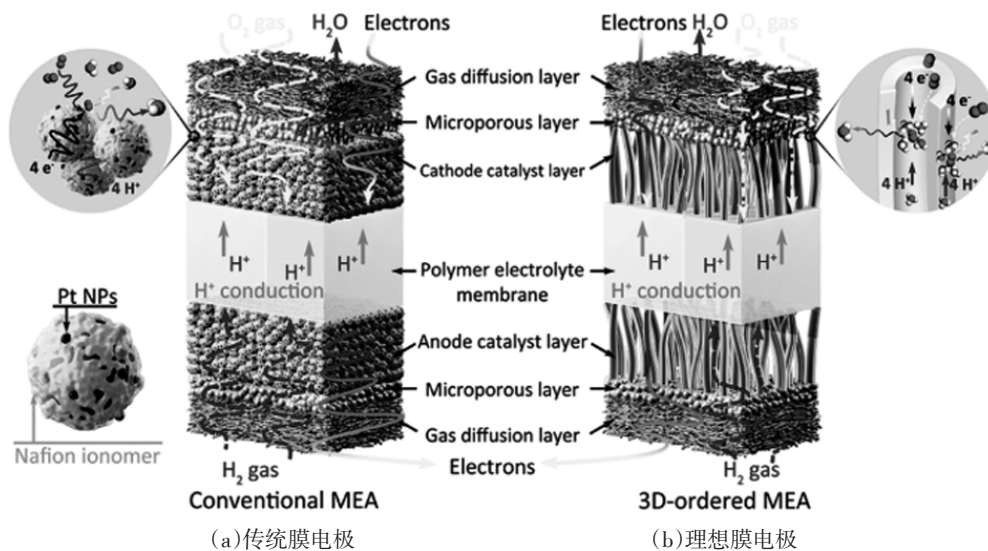


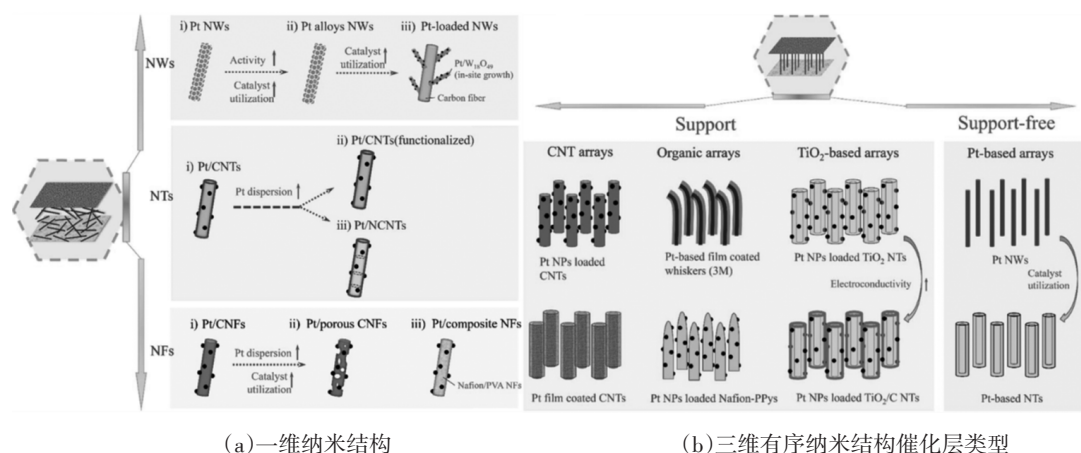
图9 MEA结构示意图^[26]

目前,有序化催化层实现商业化应用的可能性较大。有序催化层不仅具有较高的铂利用率、较薄的催化层厚度,而且制备过程中甚至可以不添加质子导体Nafion[®],不使用传统的碳载体,因此可以有效降低传质阻力,提高电池功率密度。但是仍需寻找合适的催化剂及其支撑材料,并优化制备工艺来改善催化层结构,进一步提升耐久性能。目前商品化的有序电极只有3M公司制备的纳米结构薄膜(Nano Structured Thin Film, NSTF)电极,但也已停产。NSTF电极是通过真空溅射沉积Pt基合金到取向晶状有机颜料晶须(PR-149)上制备的,超薄

NSTF电极比传统CL具有更小的储水空间和更高的亲水性,特别是在低温启动和高电流密度时,更容易发生水淹。

1.4 催化层模拟仿真

近年来,通过众多研究人员努力,在设计高性能、长寿命、低成本的催化层方面取得进一步成果,但研究人员仍难以理清发生在催化层内的物理化学相互作用原理。因此研究人员通常对催化层进行建模和模拟,以进一步了解催化层内复杂、多相和动态电极反应过程,并利用建模和仿真工具来指导下一代PEMFC设计和开发^[30]。



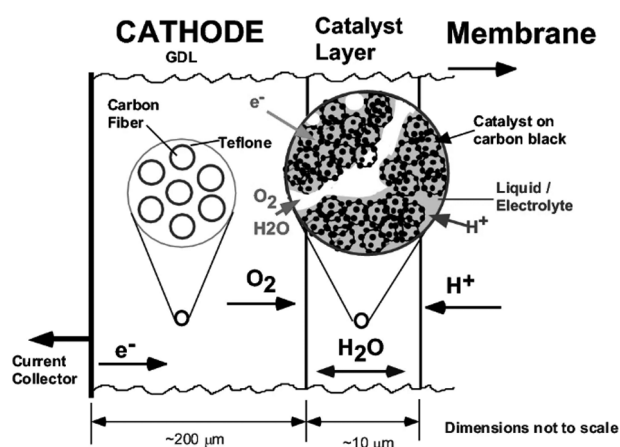
(a) 一维纳米结构

(b) 三维有序纳米结构催化层类型

图10 一维和三维催化层微结构^[29]

作为试验的补充方法,数值模拟有助于深入了解催化层内部反应运输^[29](图11)。具有不同分辨率的催化层连续尺度模型可分为薄层模型、均质模型和团聚模型^[31]。近些年,基于催化层微观结构的孔隙尺度模拟已成为催化层建模的最新趋势。Lange等^[32]重构了具有孔、离聚物和固体(碳和铂的混合物)的3成分催化层结构,考虑到所有催化层成分(孔、碳、离聚物和Pt)的4组分催化层微观结构也已通过模拟制造过程重建,并探讨了不同成分的体积分数对Pt利用率的影响。Chen等^[33]还重建了4组分的催化层结构,并将重建的结构特征(孔径分布、比表面积、连通性和弯曲度)与现有试验结果进行了比较。预测了不同孔隙度下有效扩散率,发现伯格曼(Brugge)方程高估了有效扩散率。研究人员对催化层在孔隙尺度上进行了多相流研究。Kang等^[34]使用分子动力学(Molecular Dynamics, MD)模拟方法,研究了聚合物质子交换膜燃料电池阴极催化剂层中的离聚物在Pt和C表面上表现出不同的结构特征,并探究了其中的水扩散和质子扩散性能。Chen等^[35]开发了一个孔隙尺度模型,该模型考虑了孔隙和离聚物界面处的氧溶解、氧在离聚物和水中的扩散以及反应位点的电化学反应。采用格子玻尔兹曼方法(Lattice Boltzmann Method, LBM)在孔隙尺度上模拟上述反应运输现象,并根据模拟结果计算氧传输阻力。Barreiros等^[36]通过多物理场模型研究了催化层中气体和质子传输。

催化层内部发生的多模态物理化学相互作用,以及传统研究工具有限的时空分辨率对理解催化层响应构成了障碍。随着可视化和计算技术不断发展,以及对催化层中各类动力学研究的不断深入,PEMFC设计先进性也将得到快速发展。

图11 阴极催化层中传输路径示意^[29]

2 质子交换膜及结构设计研究进展

2.1 质子交换膜性能要求

质子交换膜是聚合物基固体电解质,在燃料电池中用来传导质子、屏蔽电子和隔绝反应气体。质子交换膜性能直接决定了燃料电池性能^[37]。对于车用PEMFC而言,质子交换膜厚度和稳定性是影响质子交换膜燃料电池、电堆寿命的关键因素。通过优化质子交换膜,提高燃料电池功率密度,以满足汽车续航里程要求,主要策略是降低商用质子膜的膜厚度。目前质子膜逐渐趋于薄型化,由几十微米降低到十几微米或以下,以降低质子传递的欧姆极化,获得较高性能。目前商品化Gore膜已实现8 μm产品批量供应,10 μm以下PEM是未来发展趋势。质子膜的超薄化有利于改善质子传导效率、降低欧姆阻抗,同时利于提高阴阳极侧水扩散效率,改善水管理能力。超薄设计也降低了原材料消耗,从而降低了膜电极的总体成本。质子交换膜超薄化主要是通过膜中加入强化层来增加膜机械强度来实现。

2.2 质子交换膜研究进展

杜邦是全球最早开发并销售质子交换膜的企业,早在1962年已开发出性能优良的全氟磺酸型质子交换膜,即Nafion®系列产品,截至目前Nafion®膜也是全球使用最广泛的质子交换膜。随着半个世纪以来的发展,质子交换膜的种类逐渐丰富起来,按照膜材料的组成可分为全氟磺酸型质子交换膜、部分氟化型质子交换膜和非氟型质子交换膜^[38]。

2.2.1 全氟磺酸型质子交换膜

目前全球主要在售PFSA基质子交换膜的结构和特性如图12所示。尽管Nafion®膜在质子交换膜市场中仍占主导地位,但具有高IEC和短侧链PFSA在研究和应用方面潜力巨大,其中部分质子交换膜已成功应用在燃料电池汽车上。

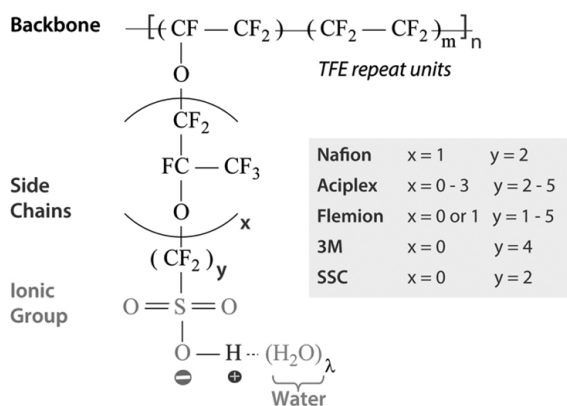


图12 PFSA型PEM结构和特性参数^[22]

早期使用183 μm厚的Nafion®117来确保机械强度和气态反应物分离。但过厚的PEM不满足车用燃料电池高功率要求,随着机械增强膜材料技术的进步,质子交换膜在不损失其机械强度和稳定性的情况下逐渐变薄。超薄高耐久质子膜的一个关键进展是将聚四氟乙烯(Polytetrafluoroethylene, PTFE)增强层加入质子膜中。例如戈尔通过添加膨体聚四氟乙烯(expended-PTFE, ePTFE)来提升质子交换膜机械耐久性,其SELECT系列增强型质子膜凭借超薄、耐用、高功率密度的特性,占据全球主要燃料电池市场。如丰田第一代Mirai采用了戈尔的增强超薄膜(厚约10 μm),丰田第二代Mirai采用了戈尔ePTFE结构优化和化学添加剂技术的质子膜(厚为7.5 μm)。

虽然PFSA基质子交换膜具有优异的质子传导性能,卓越的化学稳定性,良好的机械性能,但也有以下不足之处,限制其在车用燃料电池领域的普及与推广^[39-40]:

(1)PFSA材料使用温度不高于80 °C,这不利于动力学氧化还原反应效率的进一步提高;

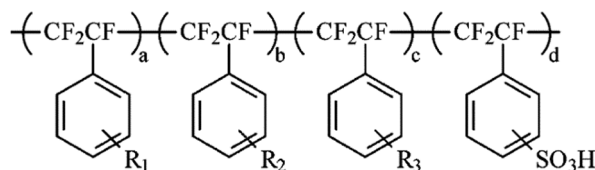
(2)高温、低湿条件PFSA材料质子传导率极低,阻碍了燃料电池工作温度的提高;

(3)高含氟材料成本高,制备工艺复杂,污染大。

针对传统全氟磺酸型质子交换膜存在的问题,世界范围内相关公司和科研院所不断优化PFSA膜结构,持续开发新型膜材料,旨在解决目前PFSA材料所面临的问题。

2.2.2 部分氟化型质子交换膜

含氟碳骨架磺酸型质子交换膜是以聚偏四氟乙烯(Polyvinylidene Difluoride, PVDF)或者PTFE为主链骨架,用非氟芳香侧基来代替PFSA中的全氟磺酸侧链,并通过磺化使材料具备质子传导能力。这类质子交换膜质子传导率、化学稳定性和可加工性可以与PFSA材料相媲美,同时可以减少氟元素使用,避免生产过程中对人类健康和环境造成危害。典型的部分氟化质子交换膜是加拿大巴拉德(Ballard®)公司1995年推出的BAM-3G系列质子交换膜,其结构如图13所示^[41]。此外,也有研究人员在烃类聚合物中加入含氟单体,制备了部分氟化质子交换膜材料^[42-43]。但整体而言部分氟化质子交换膜成本高、合成工艺复杂,这限制了部分氟化质子交换膜进一步发展和应用^[44]。



$R_1, R_2, R_3 = \text{alkyls, halogens, OR, CF=CF}_2, \text{CN, NO}_2, \text{OH}$

图13 BAM-3G系列PEM化学结构^[41]

2.2.3 非氟型质子交换膜

磺化芳香烃聚合物常用作非氟型质子交换膜材料,由于其分子骨架富含刚性芳基的结构特点,相较于传统的脂肪族聚合物材料,芳香型聚合物材料化学稳定性、热稳定性、机械性能等性能明显提高^[45],其常见结构如图14所示。此外,芳香烃类聚合物结构可控,易于功能化^[46],能够满足作为质子交换膜材料的基本要求,因此经磺酸基修饰的芳香型聚合物具有在燃料电池质子交换膜领域的应用潜力^[47],但目前还未达到商业应用的发展水平。

2.3 质子交换膜模拟仿真

电解质膜物理和质子传导特性对于质子交换膜燃料电池(PEMFC)的性能开发至关重要。研究人员常通过MD模拟技术来研究聚合物基PEM形态、结构和传输特性的详细信息,以便理解燃料电池工作时

PEM内部的动力学行为,同时为PEM材料设计提供帮助。现代汽车公司基础和先进技术研究所的Cha等^[50]使用量子动力学模拟研究了PFSA质子交换膜内氢分子行为,如图15所示。通过研究质子膜中静电和范德华分子相互作用,以及聚合物的结构差异导致自由体积和侧链的不同行为,研究人员发现具有较短侧链的PFSA膜氢气渗透率高于具有较长侧链的聚合物。除了PFSA质子膜,研究人员还开发了新型聚合物质子膜。但缺乏有关新型本体聚合物数据,这不利于发挥其在应用中的优势。因此,分子动力学模拟能帮助研究人员理解一些重要属性。Wong等^[49]对壳聚糖和磺化聚乙烯醇(Chitosan/Sulfonated Polyvinyl Alcohol, CS/SPVA)复合膜进行了MD模拟,研究了热稳定性和机械稳定性以及质子传导性,为质子交换膜应用新材料提供了指导。

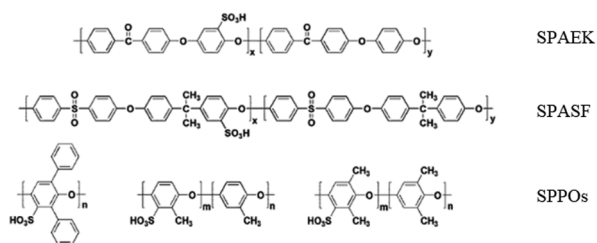


图14 PEM化学结构^[48]

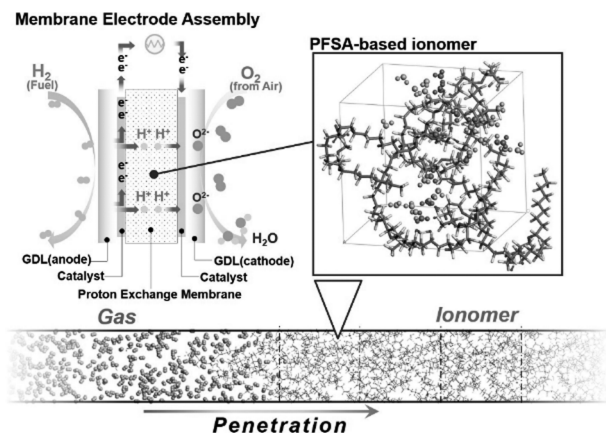


图15 氢分子渗透到质子交换膜的分子动力学模拟示意^[49]

2.4 质子交换膜重点企业

目前燃料电池市场中的质子交换膜大部分来自于戈尔(Gore)和科慕(Chemours)。科慕由杜邦公司(DuPont)高性能化学业务拆分出来后创建而成,钛白科技产品、氟产品等在全球市场占据重要地位,并致力于车载质子交换膜研发。戈尔拥有超过25年的增强型质子膜的研发和制造经验,凭借其增强型质子交换膜的优异性能占据全球约80%的市场,出货量达每年几十万平米并保持高速增长的态势。其它质子膜

企业如DOW、旭硝子、3M、苏威等也开始布局车载燃料电池质子交换膜行业并推出了相应产品,但目前市场份额占比较少。国内外燃料电池质子交换膜产品对比如表2所示。

目前,国内质子交换膜技术最成熟的是山东东岳集团,东岳集团同时也是唯一一家通过加拿大车用燃料电池系统公司(Automotive Fuel Cell System, AFCC)技术鉴定的中国企业,是继戈尔、科慕两家外国企业之后市场占比最大的中国企业。2004年,东岳集团联合上海交通大学研制出质子交换膜,经过十几年的努力,东岳的质子交换膜性能达到了国际同类产品性能水平。2016年,东岳膜DF260就已经应用于奔驰、福特公司第一批量产燃料电池汽车上,之后又成功开发了3种新产品并且已经进入批量试生产阶段。东岳DMR系列质子交换膜已能够定型量产,并于2019年通过了IATF 16949质量体系认证。东岳在国内车载质子交换膜企业中产品处于领先地位,其它研究机构和企业,如国电投、大连化物所、南京大学、浙江汉丞等,也在奋起追赶。2021年12月,国家电投集团氢能科技发展有限公司的300 000 m²氢燃料电池质子交换膜生产线在武汉经济开发区投产,可生产厚度从8~20 μm的质子交换膜,其性能相当或优于国内外同类竞品,但价格只有国外同类产品的50%。浙江汉丞新能源有限公司的研发团队成功量产HPM系列质子交换膜,能够实现树脂材料和关键工艺100%国产化,同时增强型HYPROOF[®]质子膜也可小批量供货。此外苏州科润公司已实现自产15 μm厚的PEM批量供应,其N-3010增强型PEM厚度仅有12 μm,已达国际先进水平,为中国燃料电池行业提供了极具性价比的国产核心材料。

3 气体扩散层及结构设计研究进展

3.1 气体扩散层性能要求

气体扩散层(GDL)位于流场板和催化层之间(图1a),在质子交换膜燃料电池中扮演着重要角色。在燃料电池运行过程中,GDL在控制物质输送、热传导和电子传输方面发挥着重要作用,同时它还在组装和操作过程中为脆弱的催化层和质子交换膜提供强大的机械支撑和保护^[52]。GDL通常由微孔层(Microporous Layer, MPL)和基底层(Gas Diffusion Barrier, GDB)组成。MPL通常由碳粉和疏水剂(如聚四氟乙烯)组成^[53],影响气体扩散层的孔径分布、气体和

水的渗透性、电导率^[54]。GDB主要是由多孔的碳纤维纸或碳纤维布构成。碳纤维纸和碳纤维布的多孔结构为反应物气体以及产物水提供了传输通道。由于GDB制备涉及高性能碳纤维,是目前GDL生产的卡脖子技术,受国外垄断。GDL材料性能直接影响着

电化学反应和电池工作效率。选用高性能GDL材料,有利于改善膜电极综合性能。针对高功率、高电流密度的车载燃料电池堆,GDL在高电流密度下要能够高效排水和传质,同时兼顾强度、热阻和界面电阻需求^[55]。

表2 国内外氢燃料电池质子交换膜产品参数^[51]

生产厂家	产品型号	厚度/ μm	离子交换当量(EW)/ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	说明	
美国	戈尔	Gore-select复合膜	8~12	1 100	ePTFE增强型质子交换膜
	科慕	Nafion	25~250	1 100~1 200	长侧链型,膜种类丰富
日本	旭硝子	Flemion	50~120	1 000	长侧链型,性能与Nafion膜相近
	旭化成	Aciplex	25~100	1 000~1 200	长侧链型,性能与Nafion膜相近
中国	东岳	DMR100	15	1 000~1 100	全国唯一实现量产并批量供货
	科润	N-301X	12~15		向外提供测试样品

3.2 气体扩散层研究进展

用于PEMFC膜电极中GDL材料有碳纤维纸、碳纤维编织布、无纺布及炭黑纸,也有利用泡沫金属、金属网来制备GDL。TORAY碳纸是一种广泛用于PEM燃料电池的碳纸材料,其扫描电镜图像如图16所示。从图16中可以看出,碳纸具有高度的各向异性,其内部聚四氟乙烯含量对其结构有显著影响。在低浓度PTFE下,PTFE更集中在GDL表面。浓度增加将导致PTFE更深地渗透到材料的厚度中,使其看起来呈现非常清晰的“块状”。很明显,加入PTFE会改变粘合剂结构,粘合剂不再光滑并呈现出网状多孔形状。

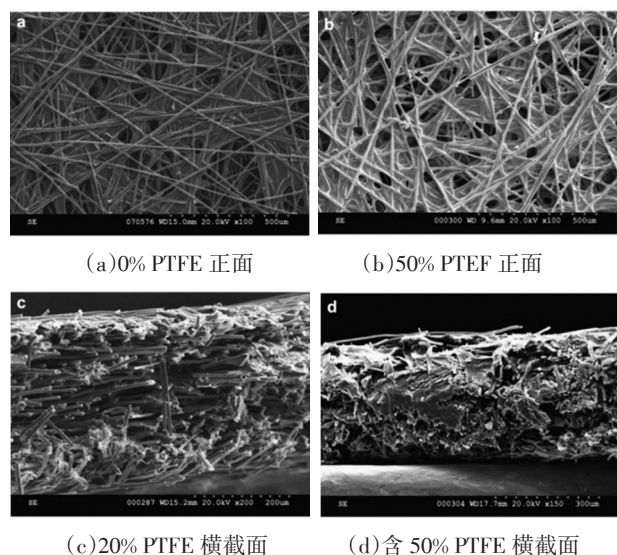


图16 TORAY-TPGH-120 SEM图像^[56]

近年来,碳纳米管作为微孔层展现出更好的质子交换膜燃料电池特性。Kim等^[57]采用浮式催化剂化学气相沉积法合成了碳纳米管薄片,对采用多壁碳纳米

管(Carbon Nano Tube,CNT)片作为质子交换膜燃料电池的微孔层进行了研究。通过电化学阻抗分析,发现CNT薄片微孔层有效地降低了电荷转移电阻,这得益于微孔层物质运输能力的提高。Lin等^[58]研究了含多壁纳米管的微孔层。通过研究发现多壁碳纳米管较厚,在湿度变化时表现出更稳定的性能。研究还发现,直径小、多壁碳纳米管含量多的微孔层具有更好的性能,性能显著提升归因于良好的多孔结构、传质能力提升和电导率的提高。未来,气体扩散层结构修饰,如激光穿孔,为提升性能提供一个潜在的技术方案。Wei等^[59]采用CNT薄膜、CNT粉末和聚四氟乙烯为原材料,在350℃温度下处理得到新型气体扩散层,改进型气体扩散层具有超薄、高柔性、低成本和大尺寸多项优势。

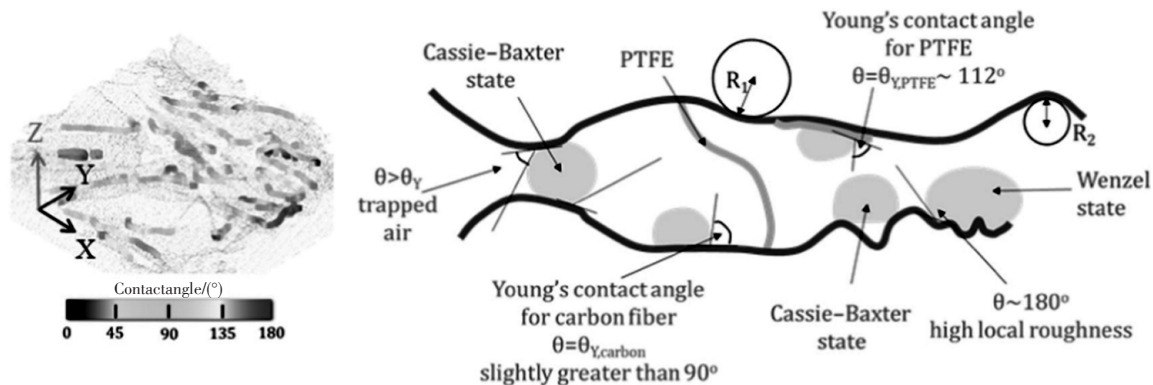
3.3 气体扩散层模拟仿真

近年来,在理解GDL形态、微观结构和物理特性方面取得了重大进展,研究人员可以更好地了解GDL在各种操作条件下的气体传输、排水和排热性能。尽管取得了如此可观的进展,但电池运行过程中的物质运输、电子传递、排水、排热现象非常复杂,且原位技术难以准确表征,因此优化GDL有效传输特性表征技术亟待突破^[60]。

通过GDL水传输研究对于优化PEMFC除水策略至关重要。通常使用X射线计算机断层扫描成像和模拟模型的组合来研究GDL水传输过程。模拟多孔材料内部水传输的主要挑战是需要跟踪水和气体之间界面以及材料几何形状和表面特性。焦魁等^[60]建立了3D多组分、多相格子玻尔兹曼模型,研究了质子交换膜燃料电池流道中的液滴运动。焦魁等^[60]

发现无论 GDL 接触角或水滴大小如何,排水都会受到严重阻碍且很难避免。针对这一问题,焦魁等^[60]提出了一种新颖的水管理策略,结果表明亲水性侧壁和顶壁可以有效地从 GDL 表面去除液态水,减少压降并防止反应物分布不均。Liu 等^[61]使用 X 射线计算机断层扫描与 AlRatrouf 等开发的开源程序相结合,

研究了燃料电池领域中广泛使用的 4 种商业 GDL,计算 GDL 内 GDL 纤维-水-空气 3 相边界处的接触角。Liu 等^[61]发现 GDL 样品处在混合润湿性(亲水性和疏水性)的状态中,具有多种接触角(图 17a),而非仅一种疏水接触角。此外,Liu 等^[61]还分析了 GDL 内部不同局部接触角的形成机理(图 17b)。



(a) 3 相边界处局部接触角

(b) 局部粗糙度和 PTFE 导致 GDL 内部局部接触角示意^[61]

图 17 GDL 纤维-水-空气 3 相边界

此外,对 GDL 材料组成和孔隙率的模拟仿真也是优化 PEMFC 结构和性能的重要方法。Placca 等^[62]开发了一个模型来研究 GDL 孔隙率对燃料电池电压的影响。研究表明,GDL 孔隙率分散度从 1% 增加到 10%,导致电池电压呈现一定的分布规律,这种分布规律与反应气体在燃料电池中的扩散阻力有关。Zhu 等^[63]利用 MATLAB 开发了一种 GDL 随机改性方法,研究了粘合剂和 PTFE 对 GDL 结构和气体扩散的影响,了解结构因素对 PEMFC 传输和性能的影响。

3.4 气体扩散层重点企业

与催化剂、质子交换膜相比,目前全球碳纸、碳布材料市场已形成国外寡头公司垄断格局,其中主要供应商有日本的东丽(TORAY)、德国的西格里(SGL)、德国的科德宝(Freudenberg)和美国的 Avcarb 及韩国的 JNTG 等,它们的产品基本是以日本的碳纤维作为基础材料生产,其中东丽和 Avcarb 产品市场占有率最高。东丽是全球碳纤维产品的最大生产商和供应商。碳纤维生产技术和产品是东丽公司的优势,该公司很早开始布局燃料电池用碳纸和气体扩散层产品研发。

受技术、原材料因素的限制,国内气体扩散层市场仍由国外企业占据主导。目前从事研究和生产气体扩散层企业有深圳通用氢能、江苏天鸟、武汉绿动氢能、上海嘉资、上海河森电气及台湾碳能等。国内企业多处于气体扩散层研究开发中,多数产品还处在

小批量试产状态,目前还不具备与国际企业产品相竞争的实力。未来在相关企业积极布局、生产工艺持续优化和补贴政策驱动下,国内气体扩散层规模化产品将很快实现量产并投放市场。

4 总结和展望

提升膜电极使用寿命、效率、降低成本及提高功率密度将直接促进车用燃料电池大规模商业化。这 4 个指标在很大程度上是相互关联、相互制约,在开发车用燃料电池膜电极产品时应综合考虑。总体而言,燃料电池膜电极进步和发展应着眼于以下 3 个方面:

(1) 新型催化剂材料开发和应用

现有车用膜电极催化剂仍以铂碳催化剂和铂合金催化剂为主,开发批量应用的高活性、高稳定性、低 Pt 或是超低 Pt 载量催化剂,降低贵金属使用量($< 0.1 \text{ g/kW}$),使燃料电池汽车(FCV)更具成本优势。

(2) 新型质子交换膜材料开发和应用

现有膜电极质子交换膜材料体系工作温度受限于 $95 \text{ }^\circ\text{C}$,给整车散热带来巨大挑战,开发 $95 \sim 120 \text{ }^\circ\text{C}$ 燃料电池运行温度使用的质子交换膜材料替代传统材料,解决高功率燃料电池搭载整车系统散热和能耗问题,提升系统运行效率。

(3) 新型膜电极制备工艺开发和应用

膜电极性能、寿命的提升离不开新材料体系,更离不开新结构及新制备工艺的开发。有序化或准有

序化膜电极界面传质效率更高,显著提升燃料电池输出功率和运行效率,进一步降低Pt载量。因此,寻找简单、低成本的有序化或准有序化批量制备工艺,将加快促进燃料电池大规模商业化应用。

此外,国内相关企业和研究机构也应着眼于现有技术,积极集中攻克燃料电池膜电极关键材料的国产化难题,逐步实现高耐久、批量化生产的市场供应,提升燃料电池汽车的成本竞争力。同时,提升系统的可靠性、完善行业技术标准和加强基础设施建设必须同步进行,共同推进中国燃料电池汽车产业快速发展。

参 考 文 献

- [1] CULLEN D A, NEYERLIN K C, AHLUWALIA R K, et al. New roads and challenges for fuel cells in heavy-duty transportation[J]. *Nature Energy*, 2021, 6(5): 462-474.
- [2] JIAO K, XUAN J, DU Q, et al. Designing the next generation of proton-exchange membrane fuel cells[J]. *Nature*, 2021, 595(7): 361-369.
- [3] 邵志刚, 衣宝廉. 氢能与燃料电池发展现状及展望[J]. *中国科学院院刊*, 2019, 34(4): 469-477.
- [4] POLLET B G, KOCHA S S, STAFFELL I. Current status of automotive fuel cells for sustainable transport[J]. *Current Opinion in Electrochemistry*, 2019, 16(8): 90-95.
- [5] 侯明, 邵志刚, 俞红梅, 等. 2019年氢燃料电池研发热点回眸[J]. *科技导报*, 2020, 38(1): 137-150.
- [6] 王健, 丁炜, 魏子栋. 超低铂用量质子交换膜燃料电池[J]. *物理化学学报*, 2021, 37(9): 79-101.
- [7] 黄龙, 徐海超, 荆碧, 等. 质子交换膜燃料电池铂基催化剂研究进展[J]. *电化学*, 2022, 28(1): 16-32.
- [8] ZAMAN S, HUANG L, DOUKA A I, et al. Oxygen Reduction Electrocatalysts toward Practical Fuel Cells: Progress and Perspectives[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(33): 17832-17852.
- [9] SUN Y, POLANI S, LUO F, et al. Advancements in cathode catalyst and cathode layer design for proton exchange membrane fuel cells[J]. *Nature Communication*, 2021, 12: 5984.
- [10] TANG X, FANG D, QU L, et al. Carbon-supported ultra-fine Pt nanoparticles modified with trace amounts of cobalt as enhanced oxygen reduction reaction catalysts for proton exchange membrane fuel cells[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2019, 40(4): 504-514.
- [11] YANG D, YAN Z, LI B, et al. Highly active and durable Pt-Co nanowire networks catalyst for the oxygen reduction reaction in PEMFCs[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41(41): 18592-18601.
- [12] FANG D, WAN L, JIANG Q, et al. Wavy PtCu alloy nanowire networks with abundant surface defects enhanced oxygen reduction reaction[J]. *Nano Research*, 2019, 12(11): 2766-2773.
- [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, 12(27): 30381-30389.
- [14] 余锦南, 廖世军. 燃料电池低Pt核壳结构催化剂的最新研究进展[J]. *中国材料进展*, 2018, 37(11): 880-888+905.
- [15] CAI X, LIN R, SHEN D, et al. Gram-Scale Synthesis of Well-Dispersed Shape-Controlled Pt-Ni/C as High-Performance Catalysts for the Oxygen Reduction Reaction[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(33): 29689-29697.
- [16] KONGKANAND A, SUBRAMANIAN N P, YU Y, et al. Achieving High-Power PEM Fuel Cell Performance with an Ultralow-Pt-Content Core-Shell Catalyst[J]. *ACS Catalysis*, 2016, 6(3): 1578-1583.
- [17] 刘扬, 张靖佳, 王红霞, 等. M(M=Fe,Co,Mn)-N-C催化剂用于燃料电池的氧化还原反应[J]. *电池工业*, 2021, 25(6): 308-316.
- [18] 张镇, 吴辉. 国内外质子交换膜燃料电池关键材料的性能和成本分析[J]. *电池工业*, 2019, 23(6): 305-309+326.
- [19] 梁铄, 吴亮, 徐铜文. 离聚物在质子交换膜燃料电池膜电极中的应用进展[J]. *中国科学: 化学*, 2018, 48(9): 1040-1057.
- [20] JINNOUCHI R, KUDO K, KODAMA K, et al. The role of oxygen-permeable ionomer for polymer electrolyte fuel cells[J]. *Nature Communication*, 2021, 12: 4956.
- [21] CHI-YEONG AHN, JUHEE AHN, SUN YOUNG KANG, et al. Enhancement of service life of polymer electrolyte fuel cells through application of nanodispersed ionomer[J]. *Science advances*, 2020, 6(5): 1-9.
- [22] KUSOGLU A, WEBER A Z. New Insights into Perfluorinated Sulfonic-Acid Ionomers[J]. *Chemical Review*, 2017, 117(3): 987-1104.
- [23] LEI C, BESSARABOV D, YE S, et al. Low equivalent weight short-side-chain perfluorosulfonic acid ionomers in fuel cell cathode catalyst layers[J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(15): 6168-6176.
- [24] SIRACUSANO S, BAGLIO V, STASSI A, et al. Performance analysis of short-side-chain Aquivion® perfluorosulfonic acid polymer for proton exchange membrane water electrolysis[J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 466(9): 1-7.

- [25] 李云飞, 王致鹏, 段磊, 等. 质子交换膜燃料电池有序化膜电极研究进展[J]. 化工进展, 2021, 40(S1): 101-110.
- [26] HOU J, YANG M, KE C, et al. Optimizing the structural design of a nanocomposite catalyst layer for PEM fuel cells for improving mass-specific power density[J]. *Nanoscale*, 2020, 12(26): 13858-13878.
- [27] MIDDELMAN E. Improved PEM fuel cell electrodes by controlled self-assembly[J]. *Fuel Cells Bulletin*, 2002, 2002(11): 9-12.
- [28] ZENG Y, ZHANG H, WANG Z, et al. Nano-engineering of a 3D-ordered membrane electrode assembly with ultrathin Pt skin on open-walled PdCo nanotube arrays for fuel cells[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(15): 6521-6533.
- [29] WANG G, ZOU L, HUANG Q, et al. Multidimensional nanostructured membrane electrode assemblies for proton exchange membrane fuel cell applications[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(16): 9447-9477.
- [30] 李政翰, 涂正凯. 质子交换膜燃料电池仿真模型研究进展[J]. 化工进展, 2022(10): 5272-5296.
- [31] SUI P-C, ZHU X, DJILALI N. Modeling of PEM Fuel Cell Catalyst Layers: Status and Outlook[J]. *Electrochemical Energy Reviews*, 2019, 2(3): 428-466.
- [32] LANGE K J, SUI P-C, DJILALI N. Pore Scale Simulation of Transport and Electrochemical Reactions in Reconstructed PEMFC Catalyst Layers[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2010, 157(10): B1434.
- [33] CHEN L, WU G, HOLBY E F, et al. Lattice Boltzmann Pore-Scale Investigation of Coupled Physical-electrochemical Processes in C/Pt and Non-Precious Metal Cathode Catalyst Layers in Proton Exchange Membrane Fuel Cells[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 158(3): 175-186.
- [34] KANG H, KWON S H, LAWLER R, et al. Nanostructures of Nafion Film at Platinum/Carbon Surface in Catalyst Layer of PEMFC: Molecular Dynamics Simulation Approach[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2020, 124(39): 21386-21395.
- [35] CHEN L, ZHANG R, HE P, et al. Nanoscale simulation of local gas transport in catalyst layers of proton exchange membrane fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 400(10): 114-125.
- [36] BARREIROS SALVADO M, SCHOTT P, GUÉTAZ L, et al. Towards the understanding of transport limitations in a proton-exchange membrane fuel cell catalyst layer: Performing agglomerate scale direct numerical simulations on electron-microscopy-based geometries[J]. *Journal of Power Sources*, 2021, 482: 228893.
- [37] 程海龙, 郑锐, 孙娇娇, 等. 质子交换膜的结构与形态/性能之间的关系研究[J]. 现代盐化工, 2021, 48(6): 5-6.
- [38] 俞博文. 氢燃料电池质子交换膜研究现状及展望[J]. 塑料工业, 2021, 49(9): 6-10+90.
- [39] MISHRA A K, KIM N H, JUNG D, et al. Enhanced mechanical properties and proton conductivity of Nafion - SPEEK - GO composite membranes for fuel cell applications[J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 458(1): 128-135.
- [40] ZHANG H, SHEN P K. Recent development of polymer electrolyte membranes for fuel cells[J]. *Chemical Review*, 2012, 112(5): 2780-2832.
- [41] PAUL D. BEATTIE, FRANCESCO P. ORFINO, VESNA I. BASURA, et al. Ionic conductivity of proton exchange membranes[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2001, 503(1-2): 45-56.
- [42] WILES K B, DE DIEGO C M, DE ABAJO J, et al. Directly copolymerized partially fluorinated disulfonated poly(arylene ether sulfone) random copolymers for PEM fuel cell systems: Synthesis, fabrication and characterization of membranes and membrane - electrode assemblies for fuel cell applications[J]. *Journal of Membrane Science*, 2007, 294(1-2): 22-29.
- [43] SANKIR M, KIM Y S, PIVOVAR B S, et al. Proton exchange membrane for DMFC and H₂/air fuel cells: Synthesis and characterization of partially fluorinated disulfonated poly(arylene ether benzonitrile) copolymers[J]. *Journal of Membrane Science*, 2007, 299(1-2): 8-18.
- [44] PU X, DUAN Y, LI J, et al. Understanding of hydrocarbon ionomers in catalyst layers for enhancing the performance and durability of proton exchange membrane fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2021, 493: 229671.
- [45] RU C, GU Y, DUAN Y, et al. Enhancement in proton conductivity and methanol resistance of Nafion membrane induced by blending sulfonated poly(arylene ether ketones) for direct methanol fuel cells[J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 573(3): 439-447.
- [46] PERON J, SHI Z, HOLDCROFT S. Hydrocarbon proton conducting polymers for fuel cell catalyst layers[J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(5): 1575-1591.
- [47] SHIN D W, GUIVER M D, LEE Y M. Hydrocarbon-Based Polymer Electrolyte Membranes: Importance of Morphology on Ion Transport and Membrane Stability[J]. *Chemical Review*, 2017, 117(6): 4759-4805.
- [48] 汝春宇. 用于直接甲醇燃料电池复合型质子交换膜的制

- 备与性能研究[D]. 长春: 吉林大学, 2020.
- [49] WONG C Y, WONG W Y, LIU L, et al. Molecular dynamic simulation approach to understand the physical and proton transport properties of chitosan/sulfonated Poly(Vinyl alcohol) composite membranes[J]. *Polymer*, 2021, 217(3): 123458.
- [50] CHA J, LEE W, BAEK J. Penetration of Hydrogen into Polymer Electrolyte Membrane for Fuel Cells by Quantum and Molecular Dynamics Simulations[J]. *Polymers*, 2021, 13(6): 947.
- [51] 童鑫, 熊哲, 高新宇, 等. 质子交换膜燃料电池研究现状及发展[J]. *硅酸盐通报*, 2022, 41(9): 3243-3258.
- [52] OZDEN A, SHAHGALDI S, LI X, et al. A review of gas diffusion layers for proton exchange membrane fuel cells—With a focus on characteristics, characterization techniques, materials and designs[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2019, 74(9):50-102.
- [53] ZAMEL N, LI X. Effective transport properties for polymer electrolyte membrane fuel cells - With a focus on the gas diffusion layer[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2013, 39(1): 111-146.
- [54] 杜泽学. 车用燃料电池关键材料技术研发应用进展[J]. *化工进展*, 2021, 40(1): 6-20.
- [55] 刘志成, 周利, 孙昕野, 等. 气体扩散层的组成参数对氧传输阻力的影响[J]. *电源技术*, 2021, 45(11): 1385-1388+1452.
- [56] ZAMEL N, LITOVSKY E, SHAKHSHIR S, et al. Measurement of in-plane thermal conductivity of carbon paper diffusion media in the temperature range of -20°C to $+120^{\circ}\text{C}$ [J]. *Applied Energy*, 2011, 88(9): 3042-3050.
- [57] KIM J, KIM H, SONG H, et al. Carbon nanotube sheet as a microporous layer for proton exchange membrane fuel cells [J]. *Energy*, 2021, 227(7):120459.
- [58] LIN R, TANG S, DIAO X, et al. Detailed optimization of multiwall carbon nanotubes doped microporous layer in polymer electrolyte membrane fuel cells for enhanced performance[J]. *Applied Energy*, 2020, 274(9):115214.
- [59] 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[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(12): 5986-5994.
- [60] HOU Y, DENG H, ZAMEL N, et al. 3D lattice Boltzmann modeling of droplet motion in PEM fuel cell channel with realistic GDL microstructure and fluid properties[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(22): 12476-12488.
- [61] LIU C P, SAHA P, HUANG Y, et al. Measurement of Contact Angles at Carbon Fiber - Water - Air Triple-Phase Boundaries Inside Gas Diffusion Layers Using X-ray Computed Tomography[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(17): 20002-20013.
- [62] OUAIDAT G, CHEROUAT A, KOUTA R, et al. Sensitivity analysis of the uncertainties of the mechanical design parameters: Stochastic study performed via a numerical design of experiment[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(27): 14659-14673.
- [63] ZHU L, YANG W, XIAO L, et al. Stochastically Modeled Gas Diffusion Layers: Effects of Binder and Polytetrafluoroethylene on Effective Gas Diffusivity[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2021, 168(1): 014514.

【作者简介】

于力娜(1982-),女,高级工程师,硕士研究生。现就职于一汽解放汽车有限公司商用车开发院,从事燃料电池膜电极开发。