

doi: 10.19562/j.chinasae.qcgc.2025.01.008

催化层/微孔层界面设计对PEMFC影响研究

李光伟^{1,2}, 韩雪², 邢丹敏², 明平文¹

(1. 同济大学汽车学院, 上海 201804; 2. 新源动力股份有限公司, 大连 116085)

[摘要] 膜电极组件(MEA)研究除了关注催化层(CL)的设计和优化, 还应考虑CL与微孔层(MPL)之间的界面设计。本文构建了3种不同的CL/MPL界面结构, 并验证了其对于质子交换膜燃料电池(PEMFC)性能和车载工况下耐久性的影响。性能测试结果表明, 在CL/MPL界面处引入Nafion树脂的MEA样品(MEA-Nafion)性能较初始MEA样品(MEA-0)在高电流密度下略有下降, 而在引入Nafion树脂后进行热压处理的MEA样品(MEA-Nafion-HP)性能与MEA-0基本一致; 车载工况下耐久性测试结果显示, MEA-0、MEA-Nafion和MEA-Nafion-HP样品电压衰减速率分别为42.3、29.9和15.2 $\mu\text{V/h}$ 。综上所述, 通过优化CL/PEM界面结构设计可以在不影响性能的情况下大幅提升MEA耐久性。

关键词: 质子交换膜燃料电池; 催化层/微孔层界面; 性能; 耐久性

Research on Effect of Catalyst Layer/Microporous Layer Interface Design on the PEMFC

Li Guangwei^{1,2}, Han Xue², Xing Danmin² & Ming Pingwen¹

1. School of Automotive Studies, Tongji University, Shanghai 201804; 2. Sunrise Power Co., Ltd., Dalian 116085

[Abstract] In addition to the design and optimization of the catalyst layer (CL), the interface between CL and the microporous layer (MPL) also needs to be considered for the research of membrane electrode assembly (MEA). In this paper, three different CL/MPL interface structures are fabricated to verify their effect on PEMFC performance and durability under simulated vehicle operating conditions. The performance test results show that the performance of the MEA sample obtained by introducing Nafion ionomers into the CL/MPL interface (MEA-Nafion) decreases slightly compared with the pristine sample (MEA-0) at high current density, whereas the performance of the MEA sample obtained by introducing Nafion ionomers into the CL/MPL interface followed by hot pressing (MEA-Nafion-HP) is basically the same as that of MEA-0. Specially, the durability test results under simulated vehicle conditions show that the voltage decay rates of MEA-0, MEA-Nafion, and MEA-Nafion-HP samples are 42.3, 29.9 and 15.2 $\mu\text{V/h}$, respectively. In conclusion, the MEA durability can be greatly improved without affecting performance by optimizing the CL/PEM interface structure design.

Keywords: proton exchange membrane fuel cell; catalyst layer/microporous layer interface; performance; durability

前言

质子交换膜燃料电池(PEMFC)具有能量转换效率高、功率密度高、无污染和噪声低等优点, 在交

通运输和固定式发电等应用方面都显示出巨大的潜力, 这对于实现“碳达峰”和“碳中和”有着重要的战略意义。经过数十年的努力, 质子交换膜燃料电池商业化应用正在逐渐推广中, 但提升性能及耐久性仍然是实现市场推广所必须解决的问题。

原稿收到日期为2024年06月02日, 修改稿收到日期为2024年06月30日。

通信作者: 李光伟, 高级工程师, 博士研究生, E-mail: gwli@fuelcell.com.cn。

膜电极组件(MEA)是PEMFC的核心部件,直接决定了PEMFC的性能、耐久性和成本^[1-7]。典型的MEA结构包括阳极侧和阴极侧的气体扩散层(GDL)、阳极催化层、阴极催化层,以及两侧催化层(CL)之间的质子交换膜(PEM)。在燃料电池运行过程中,氢气在阳极催化层上分裂成质子和电子,电子通过外部循环从阳极传输到阴极,质子通过PEM迁移到阴极催化层并与氧气发生反应生成水。GDL是一种多孔介质,一般由炭纸基底和微孔层(MPL)组成,用于有效传输反应气体、电子、生成水和产生的热量^[8-11]。反应过程发生在催化层内部,构成了一个完全耦合的反应扩散过程,需要氢气/氧气、水、质子和电子在三相反应界面上有良好的运输通道^[12-15]。典型的催化层是将Pt/C催化剂、离聚物和液体溶剂混合制成催化剂浆料,在PEM表面形成的由催化剂和离聚物薄膜组成的多孔结构。在催化层中,碳载体颗粒相互连接,形成电子传导通道,而离聚物形成CL和PEM中的质子传输通道。

MEA开发除了要考虑CL本体结构,还须考虑CL与MPL和PEM之间的相邻界面^[16-18],以满足气体、质子、水、电子和热量的连续传输。反应所需气体通过CL/MPL界面及时传输到催化剂表面,阴极反应所需的质子通过CL/PEM界面及时由阳极催化层传输到阴极催化层,阴极反应所需的电子通过CL/MPL界面及时由阴极气体扩散层传输到阴极催化层;而阴极反应产生的水须及时通过CL/MPL界面排出,避免CL“水淹”。此外,反应产生的热量也须及时排出,否则容易导致内部“过干”,影响质子的传导。之前,与MEA相关的研究主要集中在各层之内^[19-22],不同层之间的界面通常被忽略,而CL/PEM界面主要影响了质子和水的传输,CL/MPL界面在气体、水和电子传输方面都会有较大的影响^[23-24]。这些界面须进一步研究,以达到预期的性能。

针对CL/PEM界面已开展较多研究,而针对CL/MPL界面的研究相对较少^[23-24]。CL/MPL界面区域为CL与MPL之间的接触区域,由于两层之间存在较大的结构及组成差异,因此在该区域容易存在一些物理特性的突变,因此也容易导致性能降低和长时间运行过程中的衰减。首先,MPL和CL之间的接触由于表面结构的差异存在不完整的接触,这种不完整的接触容易导致CL和MPL表面在MEA中形成界面空隙,从而减少接触面积,增加欧姆阻抗。此外,CL与MPL之间的不完整接触还会导致界面空隙中液态水的积累,这种水积累效应阻碍反应气体向CL

活性位点的传输,从而导致传质损失增大。然而,以上仅为针对界面进行理论分析后的一些推断,暂无相关实验针对上述观点进行验证。

本文设计了不同的CL/MPL界面结构来验证其对PEMFC性能和车载工况下耐久性的影响,并针对产生现象的原因进行了分析,从而为后续提升MEA耐久性以及其在车用燃料电池系统中的适用性提供了指导意见。

1 实验部分

1.1 MEA制备与单电池组装

采用商业化70% Pt/C(HiSPEC[®] 13100, Johnson Matthey)催化剂,5%全氟磺酸树脂溶液(Nafion[®] D520CS, Chemours),异丙醇(分析纯,国药试剂)和去离子水经高速剪切和超声分散后,配制成均匀稳定的催化剂浆料。将制备好的催化剂浆料通过超声喷涂机涂覆到质子交换膜(M740.18, GORE-SELECT[®])两侧,控制阴极和阳极的Pt载量分别为0.4和0.1 mg/cm²,催化层活性面积为25 cm²,得到CCM样品。采用3D轮廓测量仪(KEYENCE, VR-3200)测量CL表面粗糙度。采用压汞仪(Micromeritics, AutoPore IV 9500)测量CL中孔径分布情况。

采用碳粉(AB50%-03, SOLTEX[®])、PTFE乳液(FR303W, 3F[®])和异丙醇(分析纯,国药试剂)经高速分散后制得MPL浆料,该浆料通过丝网印刷工艺涂覆于炭纸基底(TGP-H-060, Toray[®])一侧,制得GDL样品。采用3D轮廓测量仪(KEYENCE, VR-3200)测量MPL表面粗糙度。采用压汞仪(Micromeritics, AutoPore IV 9500)测量GDL中孔径分布情况。采用扫描电子显微镜(SEM, JSM-7800F)观察MPL表面孔隙状态。

采用上述GDL和CCM样品以及密封边框直接装入单电池夹具进行后续测试时,该MEA样品记为MEA-0;在GDL表面喷涂120 μg/cm²的5%全氟磺酸树脂溶液(Nafion[®] D520CS, Chemours)后,再与CCM样品以及密封边框一起装入单电池夹具进行后续测试时,该MEA样品记为MEA-Nafion;在GDL表面喷涂120 μg/cm²的5%全氟磺酸树脂溶液(Nafion[®] D520CS, Chemours)后,与CCM以及密封边框在140 °C条件下热压150 s制成完整的MEA结构,该MEA样品记为MEA-Nafion-HP,选取样品活性区域裁剪成25 mm小条进行剥离强度测试,另取一片完整MEA装入单电池夹具进行后续测试。

1.2 极化曲线和电化学阻抗谱(EIS)测试

将单电池连接于燃料电池测试系统(Scribner Associates, Inc. 850e)进行活化,控制电池温度为70 °C,阴极和阳极增湿罐温度均为70 °C,阴极通入空气,阳极通入氢气,空气和氢气流量均按照化学计量比为2.0进行控制,两侧气体出口无背压控制。施加负载控制电池电压为0.6 V,待电池电流不再继续增长后停止活化。测试极化曲线时温度和气体流量等操作条件与活化时保持一致,控制电流密度从0逐步加载至1 600 mA/cm²,每个电流密度下稳定5 min。极化曲线测试后,将电流密度设定800 mA/cm²在并维持15 min进行EIS测试,扰动振幅为当前施加电流的10%,扫描频率范围为0.1~10 000 Hz。通过构建等效电路的方式,可以分析EIS测试结果分别得到欧姆电阻 R_s 、电荷转移电阻 R_{ct} 和传质电阻 R_m 。

1.3 透氢电流密度 I_x 和电化学活性面积(ECSA)测试

维持电池和阴阳极增湿罐温度不变,阴极持续通入氮气,阳极持续通入氢气,氮气和氢气流量均设定为200 mL/min,待电池开路电压降至0.1 V以下时进行后续测试。采用电压线性扫描法(LSV)进行透氢电流测试,电压扫描范围为开路电压到0.5 V(vs. RHE)以上,扫描速度为2 mV/s,取0.4 V对应的电流密度即为透氢电流密度。采用循环伏安法(CV)测试催化层中催化剂的ECSA,电压扫描范围为开路电压到1.0 V,扫描速度为50 mV/s,扫描5圈,取最后一圈测试数据中的氢脱附峰区域面积计算ECSA。

1.4 耐久性测试

将单电池连接于燃料电池测试系统(Scribner Associates, Inc. 850e)进行活化,单电池耐久性测试采用日本燃料电池促进协会(FCCJ)推荐的适用于车载燃料电池系统的耐久性测试工况^[25],如图1所示。

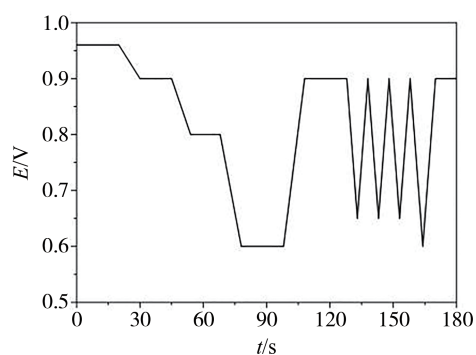


图1 FCCJ单电池耐久性测试工况

每隔200 h进行一次极化曲线测试,电化学阻抗谱测试,透氢电流测试和循环伏安曲线测试。

2 结果与讨论

界面是相与相之间的交界所形成的物理区域。根据相的概念,在界面的两侧必然存在物理性质或化学性质的不均匀分布。考虑到分子的线度,这种不均匀体相间的界面是准三维的界面区域。由于界面结构是极其微观的区域,一般来说只含有几个分子层的厚度,所以很难通过现有测试手段直接表征出来。在这种情况下,可以通过观测界面两侧不同体相的结构特性或化学特性来推断界面的相关行为。

对于CL/MPL界面来说,其主要承担着电子传导、气体传输和水传输的功能,而与这些功能密切相关的特性主要包括CL和MPL接触程度和孔隙结构。电子传导主要与CL/MPL界面处的接触完整度有关,CL与MPL之间直接接触的面积越大,则电子传导阻力越小。气体传输和水传输主要与CL/MPL界面处孔隙结构有关,贯通且孔径分布一致或梯度变化的孔隙更有利于气体和水的传输过程。基于上述考虑,本文分别表征CL和MPL的表面粗糙度和孔隙结构以研究界面相关行为,并进行相关结构设计优化。

通过3D轮廓测量仪表征CL和MPL表面的粗糙度。其中,CL表面粗糙度 S_a 为1.6 μm ,而MPL表面粗糙度 S_a 为5.4 μm ,如图2所示。以上结果表明,CL和MPL表面粗糙度存在较大差异,MPL表面平整度明显低于CL。因此,MPL与CL之间的接触即使是在压缩状态下也必然是极其不完整的,这种不完整的接触不仅容易导致电子电阻升高,还容易导致在界面处存在较多的空隙,而在运行过程中产生的液态水容易在此类空隙中残留从而引起界面分层。采用压汞仪分别测试CL和MPL中的孔径分布情况,

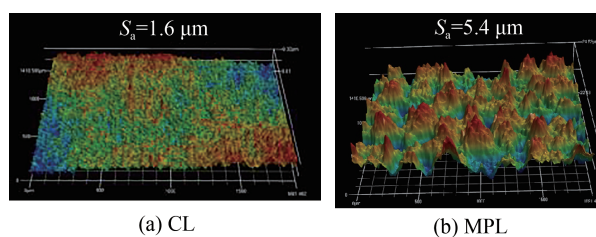


图2 表面粗糙度测试结果

其对比结果如图3所示。CL中平均孔径大小为50 nm左右,而MPL中平均孔径在300 nm以上,这也必然导致气体或水传输孔通道在界面处发生突变,这种突变容易导致液态水在界面处的累积,累积的液态水会进一步减弱CL/MPL界面结合力从而导致界面分层。

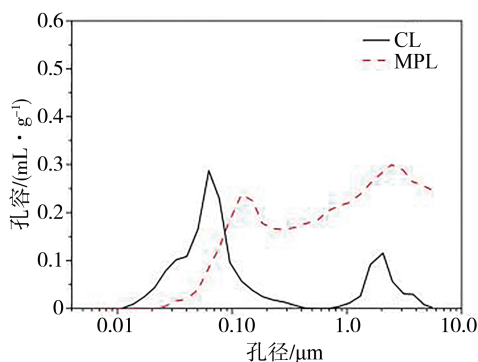


图3 压汞法所得CL和MPL孔径分布测试结果

基于现有材料体系实现CL/MPL界面结构设计极其困难,因为任何新材料的引入都有可能带来许多不利影响。本文在常规的CL/MPL界面(MEA-0样品)构建方式的基础上,分别采用不热压与热压的方式在界面处引入了Nafion树脂,构建了两种新型

CL/MPL界面(MEA-Nafion样品和MEA-Nafion-HP样品),并研究了不同界面设计对性能及耐久性的影响。

2.1 界面结构设计对PEMFC性能的影响

通过对比图4中表面粗糙度测量结果可以发现,在MPL表面喷涂Nafion后其粗糙度 S_a 从5.4提升至6.2 μm ,但经热压处理后降低至3.5 μm ,表明其表面平整度有所升高。分析图5中SEM测试分析结果可以看出,在MPL表面喷涂Nafion后部分原有孔隙被堵塞,但经热压处理后部分被堵塞的孔可重新打开。采用压汞法定量分析不同界面构建过程对于MPL孔隙结构的影响,如图6所示。在表面喷涂Nafion树脂后MPL(MPL-Nafion)的大孔(孔径 $\geq 1 \mu\text{m}$)和小孔(孔径 $\leq 1 \mu\text{m}$)数量均较未经处理的MPL(MPL-0)明显减少,而经过热压处理后的MPL(MPL-Nafion-HP)虽然大孔有一定的减少,但小孔较热压前有明显增加。上述结果表明,在表面喷涂Nafion树脂后,MPL中有部分大孔和小孔被树脂所堵塞;经过热压处理后树脂发生玻璃化转变,从而具有一定的流动性,堵塞小孔的树脂流动到大孔区域,从而导致部分被堵塞的小孔可被重新打开,而原有大孔孔径变小。

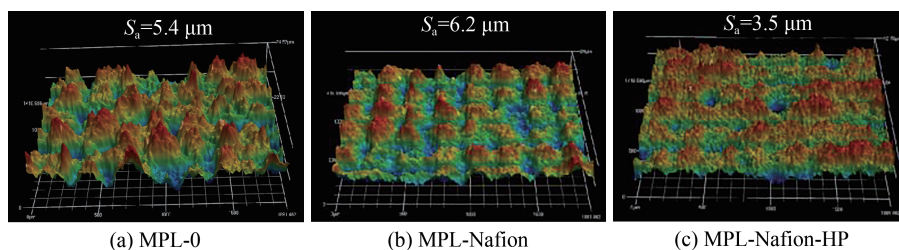


图4 不同MPL样品表面粗糙度测试结果

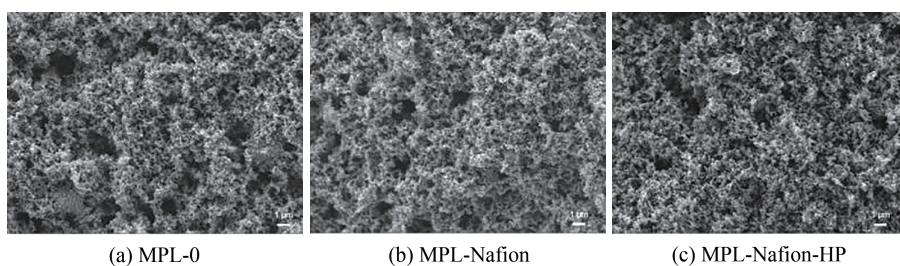


图5 不同MPL样品SEM测试结果

此外,从机械黏附作用角度来看,由于MEA-0和MEA-Nafion样品仅依靠CL与MPL表面分子间的分子间力实现黏附,而由于两者之间的接触是极其

不完整的,因此界面处基本未表现出明显的宏观黏附作用。MEA-Nafion-HP样品经过热压处理后,界面处树脂实现重新分布,作为一种粘结剂实现了CL

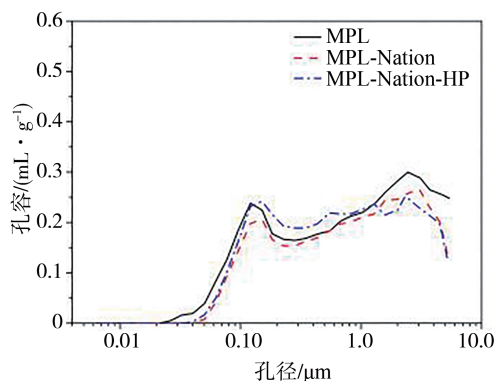


图6 压汞法所得MPL-0、MPL-Nafion和MPL-Nafion-HP样品孔径分布测试结果

与MPL之间良好的机械黏附作用,其剥离强度测试结果如图7所示,剥离强度为0.006 N/mm左右。

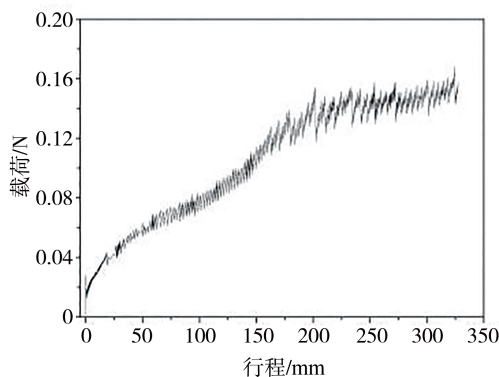


图7 MEA-Nafion-HP样品剥离强度测试结果

采用MEA-0、MEA-Nafion和MEA-Nafion-HP样品进行单电池组装,并进行极化曲线测试,所得结果如图8所示。MEA-0、MEA-Nafion和MEA-Nafion-HP样品所得高频阻抗(HFR)测试结果基本重合,这表明在界面处引入的Nafion树脂暂未对电子传导路径产生明显影响。如图9所示,通过进行EIS测试分析发现,3种样品的欧姆电阻和电荷转移电阻未表现出明显差异,而MEA-Nafion样品传质电阻偏高,这与其极化曲线中在高电流密度下性能偏低相对应。出现上述现象的原因是由于在MPL表面喷涂Nafion树脂后堵塞了部分原有孔隙,从而导致MEA-Nafion样品中气体传质路径受阻,但经过热压处理后部分孔隙通道被重新打开,因此MEA-Nafion-HP样品传质能力较MEA-0未表现出明显差异。

为验证界面构建过程对MEA阻气性的影响,采用LSV测试了MEA的透氢电流密度。从图10中结果可以看出,在MPL表面喷涂Nafion树脂后,MEA-

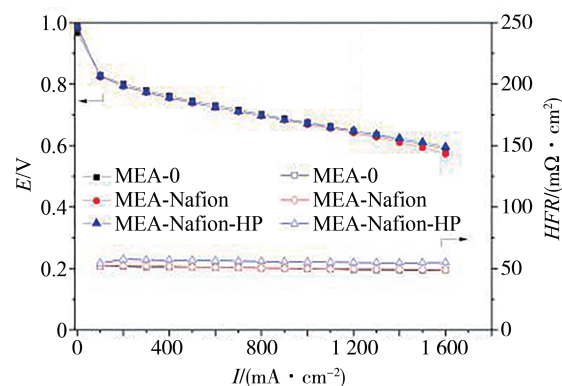


图8 不同CL/MPL界面结构设计单电池极化曲线

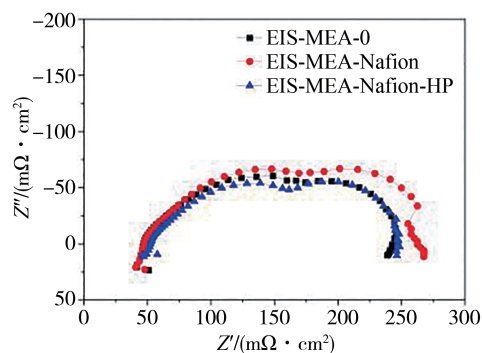


图9 不同CL/MPL界面结构设计单电池EIS结果

Nafion和MEA-Nafion-HP样品的透氢电流密度略有下降,即其阻气性略有提升。从EIS测试结果可以看出,新的界面结构设计并未引起电荷转移电阻升高,因此3种样品的催化反应能力并未存在明显差异。此外,由CV测试结果(图11)可见,3种样品ECSA差异不大。基于上述结果可知,CL/MPL界面构建过程并未对CL本体功能产生影响。

2.2 界面结构设计对车载工况下耐久性的影响

分别采用上述MEA-0、MEA-Nafion和MEA-

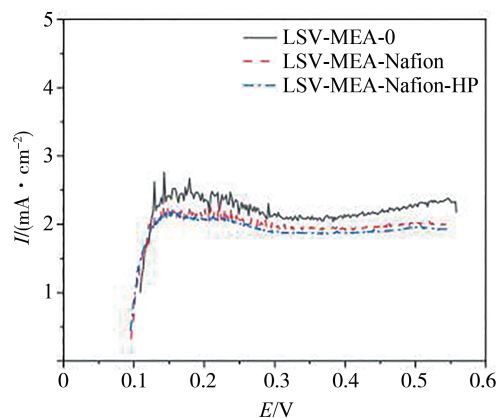


图10 不同CL/MPL界面结构设计 I_L 测试结果

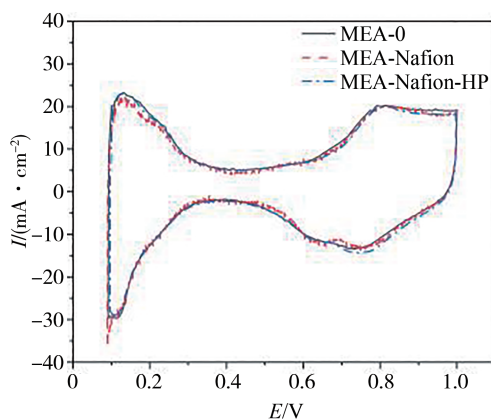
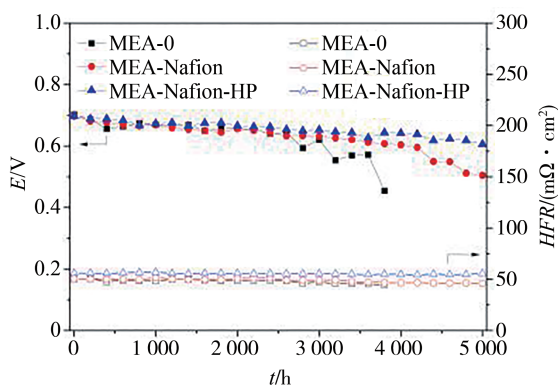


图11 不同CL/MPL界面结构设计ECSA测试结果

Nafion-HP样品在FCCJ单电池耐久性测试工况下进行耐久性测试,每200 h测试极化曲线并观测额定电流密度(0.8 A/cm^2)下的单电池电压变化。其中,MEA-0样品由于性能衰减过快,仅能进行至3 800 h即无法继续测试。从图12中结果可以看出,经过界面结构优化设计后,MEA-Nafion和MEA-Nafion-HP样品的电压衰减速率较MEA-0样品明显变慢。经过数据拟合可得,MEA-0样品电压衰减速率为 $42.3 \mu\text{V/h}$,MEA-Nafion样品电压衰减速率为 $29.9 \mu\text{V/h}$,MEA-Nafion-HP样品电压衰减速率为 $15.2 \mu\text{V/h}$ 。

图12 3组不同样品在 0.8 A/cm^2 下单电池电压衰减

欧姆电阻 R_s 测试可以作为一种直接反映界面机械结构稳定性的手段,因为界面的分层会导致离子或质子传导阻力增大。从图12和图13测试结果可以看出,在整个耐久性测试周期内,3组不同样品的欧姆电阻维持相对稳定的状态,因此CL/MPL界面未发生明显结构分层现象。产生这种现象与单电池夹具施加了一定的组装力有关,因为在受力状态下即使CL与MPL之间的接触面积变小或黏附力变弱也很难产生较大的尺寸变化,从而导致分层现象发

生。然而,对于非受力区域(双极板流道对应区域),发生界面分层的风险会大幅提升。此外,欧姆电阻维持相对稳定的状态也可以表明,在耐久性测试过程中质子传导能力未发生明显变化,即PEM中的离聚物树脂未发生明显降解。在耐久性测试过程中透氢电流密度基本维持不变(图14)的结果表明PEM阻气性未发生明显变化。

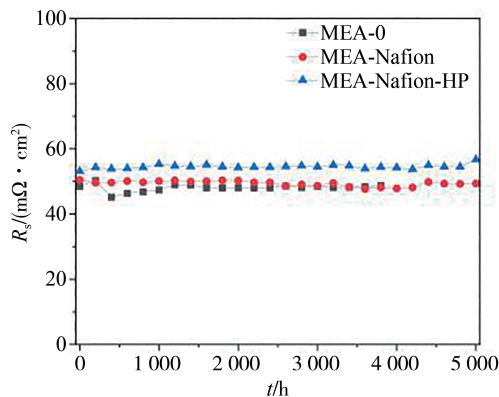


图13 3组不同样品单电池欧姆电阻变化对比

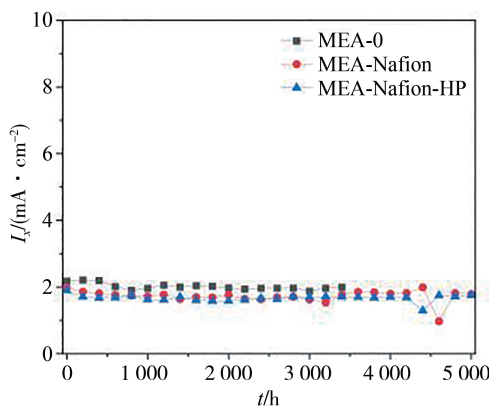


图14 3组不同样品单电池透氢电流密度变化对比

电荷转移电阻 R_{ct} 的变化直接反映了催化层反应活性的变化。从图15中的测试结果可以看出,在耐久性测试过程中,经过界面设计优化后,MEA-Nafion和MEA-Nafion-HP的电荷转移电阻增长速率明显减慢。一般来说,CL/MPL界面设计并不会直接影响催化层相关特性,这点从单电池初始性能上就可以看出来。然而,CL/MPL界面设计对于电池内部的水管理有着较大影响,因为CL产生的水在传输到CL/MPL界面时会由于孔径突然变大而引起毛细压力变小,从而在界面处聚集冷凝,影响催化层的衰减,这与图16中所得到的电化学活性面积(ECSA)变化相对应。造成上述现象的原因包含两个方面:一个是由于CL/MPL界面处的残留的液态水容易堵

塞气体传输路径引起局部区域气体缺乏;另一个是由于CL/MPL界面处残留的液态水会提升催化层中含水量,从而提高了Pt溶解速率。

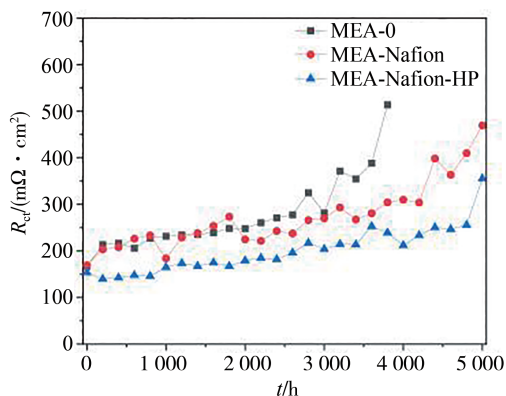


图15 3组不同样品单电池电荷转移电阻变化对比

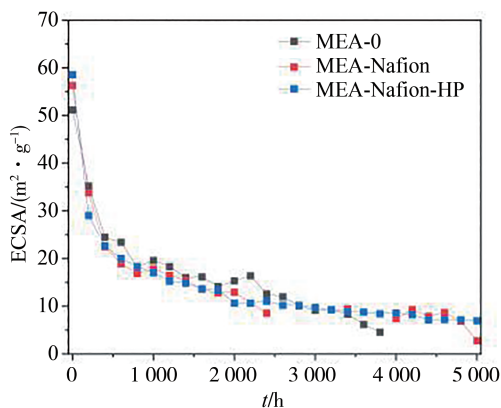


图16 3组不同样品单电池ECSA变化对比

从图17中可以看出,MEA-Nafion和MEA-Nafion-HP样品的传质电阻 R_m 增长速率明显低于MEA-0样品。一般情况下,MPL中的孔隙有利于在低电流密度条件下将积聚在CL/MPL界面中的液态水排出,从而有利于气态反应物的输送。然而在高电流密度条件下,CL中产生的水超过MPL孔隙的储水能力,界面间隙同样被液态水填充。在这种情况下,长期处于液态水环境中CL和MPL结构及疏水性容易发生衰减,而这些衰减必然影响气体传输能力。MEA-Nafion样品通过在CL/MPL界面处引入Nafion树脂不仅可以减少界面孔隙,还可以增强CL与MPL之间的黏附作用,从而尽可能避免液态水的侵蚀。此外,经过热压处理后的MEA-Nafion-HP样品可以通过进一步减少界面孔隙和增强界面黏附作用。从耐久性测试结果可以看出,这种界面结构的破坏是在相对长时间的运行过程中实现的。因此,在进行

MEA设计时需要在不影响其他特性的前提下,尽量提升CL和MPL的平整度减少界面孔隙。

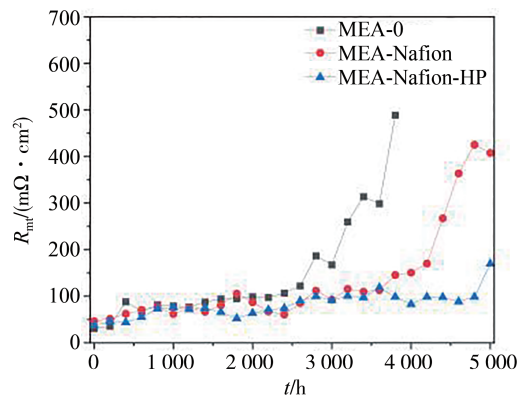


图17 3组不同样品单电池传质电阻变化对比

3 结论

通过设计不同的CL/MPL界面结构来验证其对PEMFC性能和车载工况下耐久性的影响,并针对产生现象的原因进行分析,得出如下结论。

(1)CL表面粗糙度 S_a 为 $1.6 \mu\text{m}$,而MPL表面粗糙度 S_a 为 $5.4 \mu\text{m}$;CL中平均孔径大小为 50 nm 左右,而MPL中平均孔径在 300 nm 以上。因此,在CL/PEM界面处存在明显的物理结构的不连续性,容易产生较大界面空隙。

(2)在CL/MPL界面处引入Nafion树脂,会对MPL表面粗糙度和孔隙结构产生一定的影响,但经过热压处理后可以有效改善界面结构并提升界面黏附作用。

(3)通过对比MEA-0、MEA-Nafion和MEA-Nafion-HP样品的单电池初始性能发现,在低电流密度区域三者电压并未表现出明显区别,但在高电流密度区域MEA-Nafion样品电池电压偏低,这应该与CL/MPL界面处引入的Nafion树脂堵塞了部分传质通道有关。

(4)通过对比MEA-0、MEA-Nafion和MEA-Nafion-HP样品的单电池耐久性测试结果发现,在CL/MPL界面处引入Nafion树脂和热压处理可以大幅降低PEMFC性能衰减速率,在 0.8 A/cm^2 下,MEA-0样品电压衰减速率为 $42.3 \mu\text{V/h}$,MEA-Nafion样品电压衰减速率为 $29.9 \mu\text{V/h}$,MEA-Nafion-HP样品电压衰减速率为 $15.2 \mu\text{V/h}$ 。经过进一步分析,导致3组不同样品电压衰减差异的原因

主要在于电荷转移电阻和传质电阻增长速率。因此,通过优化CL/PEM界面结构设计可以在不影响性能的情况下大幅提升MEA耐久性。

参考文献

- [1] HOU J B, YANG M, KE C, et al. Platinum-group-metal catalysts for proton exchange membrane fuel cells: from catalyst design to electrode structure optimization [J]. *EnergyChem*, 2020, 2: 100023.
- [2] ZHANG S S, YUAN X Z, HIN J N C, et al. A review of platinum-based catalyst layer degradation in proton exchange membrane fuel cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 194: 588-600.
- [3] ISLAM J, KIM S K, LEE E, et al. Durability enhancement of a Pt/C electrocatalyst using silica-coated carbon nanofiber as a corrosion-resistant support [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44: 4177-4187.
- [4] OH H S, LIM K H, ROH B, et al. Corrosion resistance and sintering effect of carbon supports in polymer electrolyte membrane fuel cells [J]. *Electrochimica Acta*, 2009, 54: 6515-6521.
- [5] FOROUZANDEHA F, LI X A, BANHAM D W, et al. Improving the corrosion resistance of proton exchange membrane fuel cell carbon supports by pentafluorophenyl surface functionalization [J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 378: 732-741.
- [6] TAMAKI T, WANG H L, OKA N, et al. Correlation between the carbon structures and their tolerance to carbon corrosion as catalyst supports for polymer electrolyte fuel cells [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43: 6406-6412.
- [7] BRUIJN F A, DAM V A T, JANSSEN G J M. Review: durability and degradation issues of PEM fuel cell components [J]. *Fuel Cell*, 2008, 8(1): 3-22.
- [8] OZDEN A, SHAHGALDI S, LI X G, 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: 50-102.
- [9] PARK S, LEE J W, POPOV B N. A review of gas diffusion layer in PEM fuel cells: materials and designs [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37: 5850-5865.
- [10] 王万腾, 李楠, 白雪宜, 等. 气体扩散层分层设计对PEMFC电堆性能影响研究 [J]. *汽车工程*, 2023, 45(9): 1720-1727.
WANG W T, LI N, BAI X Y, et al. Research on effect of gas diffusion layer layered design on the performance of PEMFC stack [J]. *Automotive Engineering*, 2023, 45(9): 1720-1727.
- [11] 余宾宴, 马建, 陈轶嵩, 等. 微孔间距和孔径对PEMFC气体扩散层表面液滴流动传输特性的影响 [J]. *汽车工程*, 2024, 46(6): 1025-1033.
YU B Y, MA J, CHEN T S, et al. Analysis on influence of micro-pore spacing and size on droplet flow transport characteristics on gas diffusion layer in PEMFC [J]. *Automotive Engineering*, 2024, 46(6): 1025-1033.
- [12] DAO D V, ADILBISH G, LE T D, et al. Triple phase boundary and power density enhancement in PEMFCs of a Pt/C electrode with double catalyst layers [J]. *RSC Advances*, 2019, 9: 15635-15641.
- [13] HOU Y Z, DENG H, PAN F W, et al. Pore-scale investigation of catalyst layer ingredient and structure effect in proton exchange membrane fuel cell [J]. *Applied Energy*, 2019, 253: 113561.
- [14] INOUE G, KAWASE M. Understanding formation mechanism of heterogeneous porous structure of catalyst layer in polymer electrolyte fuel cell [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41: 21352-21365.
- [15] MALEK K, MASHIO T, EIKERLING M. Microstructure of catalyst layers in PEM fuel cells redefined: a computational approach [J]. *Electrocatalysis*, 2011, 2: 141-157.
- [16] CHEN M, WANG M, YANG Z Y, et al. A novel catalyst layer structure based surface-patterned Nafion membrane for high-performance direct methanol fuel cell [J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 263: 201-208.
- [17] LEE D H, JO W, YUK S, et al. In-plane channel-structured catalyst layer for polymer electrolyte membrane fuel cells [J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2018, 10: 4682-4688.
- [18] JANG S, KIM S, KIM S M, et al. Interface engineering for high-performance direct methanol fuel cells using multiscale patterned membranes and guided metal cracked layers [J]. *Nano Energy*, 2018, 43: 149-158.
- [19] KONGKANAND A, MATHIAS M F. The priority and challenge of high-power performance of low-platinum proton-exchange membrane fuel cells [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2016, 7: 1127-1137.
- [20] ZHANG J, MO Y, VUKMIROVIC M B, et al. Platinum monolayer electrocatalysts for O₂ reduction: Pt monolayer on Pd (111) and on carbon-supported Pd nanoparticles [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108: 10955-10964.
- [21] SASAKI K, NAOHAHA H, CAI Y, et al. Core-protected platinum monolayer shell high-stability electrocatalysts for fuel-cell cathodes [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, 122: 8784-8789.
- [22] STAMENKOVIC V R, FOWLER B, MUN B S, et al. Improved oxygen reduction activity on Pt₃Ni (111) via increased surface site availability [J]. *Science*, 2007, 315: 493-497.
- [23] CHEN M, ZHAO C, SUN F M, et al. Research progress of catalyst layer and interlayer interface structures in membrane electrode assembly (MEA) for proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) system [J]. *eTransportation*, 2020, 5: 100075.
- [24] SHANGGUAN Z X, LI B, MING P W, et al. Understanding the functions and modifications of interfaces in membrane electrode assemblies of proton exchange membrane fuel cells [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9: 15111-15139.
- [25] LIYAMA A, SHINOHARA K, OHMA A. Objectives, R&D challenge topics and proposed evaluation methods for polymer electrolyte fuel cells [R]. Japan: FCCJ, 2011.