

DOI: 10.11949/0438-1157.

高效率质子交换膜燃料电池催化层紧密度影响机制研究

赵坚蕴^{1,2}, 张睿², 周浩², 闫宇², 彭焘², 徐梁飞^{2,3,4,5}, 李盛涛¹, 李建秋^{2,3,4}

(¹ 西安交通大学电气工程学院, 陕西 西安 710049; ² 北京怀柔实验室, 北京 101400; ³ 清华大学车辆与运载学院, 北京 100084; ⁴ 清华大学智能绿色车辆与交通全国重点实验室, 北京 100084; ⁵ 清华大学碳中和研究院, 北京 100084)

摘要: 高效率的发电用质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 是氢能用于新型电力系统大规模调峰及多周期储能的重要技术, 其膜电极催化层 (Catalyst Layer, CL) 中的多孔尺度微观结构直接决定电化学反应、质子氧气等传导传输的分布与效率, 碳载体团聚堆积形态是其首要影响因素。通过建立碳载体颗粒团聚堆积模型, 结合等效电路与多物理场仿真, 系统探究不同堆积紧密度 (Compactness Factor, CF)、孔隙率和球形度对催化层传质传导阻力及输出电压的影响。结果表明, 适中堆积紧密度、球形度 0.96 和堆积孔隙率 0.15 的堆积结构能有效降低活化极化、质子传导极化及氧气传输极化, 使催化层在 1 A cm^{-2} 的电流密度下, 理论输出电压提高至 0.81 V。研究进一步揭示, 孔隙率与球形度需协同优化以平衡传质与电荷传输, 而堆积紧密度通过调控碳载体电流分配从而影响性能。本研究为理解堆积结构与催化层性能的内在关系、面向下一代高效率发电用 PEMFC 的催化层微结构设计提供了理论依据。

关键词: 燃料电池; 催化层; 碳载体; 堆积结构; 孔隙率

中图分类号: TM 911.4

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (XXXX) XX-0001-10

Study on the Mechanism of Compactness Factor Influence in High-Efficiency Proton Exchange Membrane Fuel Cell Catalyst Layers

Zhao Jianyun^{1,2}, Zhang Rui², Zhou Hao², Yan Yu², Peng Tao², Xu Liangfei^{2,3,4,5}, Li Shengtao¹, Li Jianqiu^{2,3,4}

(¹ School of Electrical Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, Shaanxi, China; ² Beijing Huairou Laboratory, Beijing 101400, China; ³ School of Vehicle and Mobility, Tsinghua University, Beijing 100084, China; ⁴ State Key Laboratory of Intelligent Green Vehicle and Mobility, Tsinghua University, Beijing 100084, China; ⁵ Institute for Carbon Neutrality, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The microstructure of the catalyst layer (CL) in proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs) directly determines the efficiency of charge and mass transport. As a core microstructural parameter, the packing method of single carbon particles lacks a clear theoretical basis for optimal design. This study systematically investigates the effects of packing porosity, sphericity, and accumulation compactness on mass/charge transport resistance and output voltage in CL under different carbon particle packing configurations. By establishing single-particle and particle-packing models, combined with equivalent circuit modeling and multi-physics field simulations, this study

收稿日期: 2026-01-28 修回日期: 2026-04-21

通信作者: 李建秋(1972—),男,博士,教授,lijianqiu@tsinghua.edu.cn; 张睿(1993—),男,博士,副研究员,zhangrui@hrl.ac.cn

第一作者: 赵坚蕴(1998—),男,博士研究生,xjtujianbing@163.com

基金项目: 怀柔实验室项目(ZD2022006A); 北京市科技新星计划(20250484927); 清华大学智能绿色车辆与交通全国重点实验室自主研究课题(ZZ-GG-20250106)

引用本文: 赵坚蕴, 张睿, 周浩, 闫宇, 彭焘, 徐梁飞, 李盛涛, 李建秋. 高效率质子交换膜燃料电池催化层紧密度影响机制研究[J]. 化工学报, XXXX, XX(X): 1–10

Citation: Zhao Jianyun, Zhang Rui, Zhou Hao, Yan Yu, Peng Tao, Xu Liangfei, Li Shengtao, Li Jianqiu. Study on the Mechanism of Compactness Factor Influence in High-Efficiency Proton Exchange Membrane Fuel Cell Catalyst Layers[J]. CIESC Journal, XXXX, XX(X): 1–10

systematically investigates the effects of different compactness factor (CF), porosity, and sphericity on mass transfer resistance and output voltage in the catalyst layer. The results indicate that a packing structure with a sphericity of 0.96 and packing porosity of 0.15 effectively reduces activation polarization, proton transport polarization, and oxygen mass transfer polarization. As a result, the theoretical output voltage of CL can be increased to 0.81 V at a current density of 1 A cm^{-2} . Furthermore, the study reveals that porosity and sphericity must be synergistically optimized to balance mass transport and charge conduction, while the accumulation compactness influences performance by regulating current distribution per particle. This research provides a theoretical foundation for understanding the intrinsic relationship between packing structure and CL performance, and offers guidance for the design and optimization of high-performance PEMFC catalyst layers.

Keywords: fuel cell; catalyst layer; carbon support; packing structure; porosity

引 言

质子交换膜燃料电池(Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC)以高能量转换效率、快速启动、及零碳排放等优势,被认为是氢能交通动力和固定发电领域极具前景的能量转换装置^[1-4]。在固定发电领域,PEMFC的大规模应用仍受制于额定发电效率低、高效工况点下寿命短两大瓶颈,根源在于其膜电极内部多尺度、多物理场耦合的复杂性制约了高活性、高耐久催化层(Catalyst Layer, CL)的理性设计^[5-9]。其中阴极催化层是发生氧还原反应(Oxygen Reduction Reaction, ORR)的场所,是一个由纳米电催化剂、碳载体、离聚物(如Nafion)及孔隙构成的“多相、多尺度”复杂体系^[10-13]。催化层的微观结构从根本上决定了反应物(O_2 , H^+)的传输效率、电子的传导路径以及活性位点的利用率,并最终主导电池的发电效率、工况寿命等输出性能^[14-16]。

长期以来,提升PEMFC性能的研究主要沿着两条主线推进:一是开发高活性、高稳定性的新型催化剂材料以降低贵金属用量,如非贵金属催化剂(Fe/N-C)的设计和Pt合金纳米结构的优化^[17-18];二是优化离聚物(离子导体)的组成与分布,以构建高效的三相反应界面^[19-21]。这些研究取得了显著进展,但一个更为基础且尚未被充分揭示的科学问题是:构成催化层骨架的碳载体颗粒,其自身的几何形态与堆积排列方式,如何从微观尺度上系统性地决定催化层的宏观传输与反应特性^[22-23]。传统催化层制备工艺(如喷涂、刮涂)通常导致碳载体及其负载的催化剂呈无序随机堆积,形成曲折且不明确物质传输路径^[24-26]。这种无序性使得质子、电子、氧气和水的传输网络相互交织竞争并且难以调和,尤其是在高电流密度下,传质极化急剧增加,严重限

制了电池性能^[27-30]。

近年来,为突破上述由堆积结构导致的性能限制,国内外研究团队致力于通过跨尺度的结构工程对CL进行理性设计与制备。这些研究工作可以归纳为四大主流策略:宏观结构图案化、有序介孔碳载体设计、界面工程调控、团聚体模拟与设计。Choi等^[31]采用宏观结构图案化策略,在微米尺度构造有序流道或电极图案。Paul等^[32]利用微加工技术制备具有微柱阵列或特定图案的电极以增强局部传质,有效强化反应物供应与产物排出。然而这一策略主要解决膜电极尺度的传质问题,对催化层内部纳米/亚微米尺度的电荷、物质传输机制影响有限。丰田中央研究院Itoi等^[33]采用有序介孔碳载体设计策略,通过预设碳载体孔道结构,引导催化剂负载与物质传输。使用硬模板法合成介孔碳,实现“接近但不接触”的碳载体孔道设计,利于离聚物薄层化与Pt分散,有效提升催化剂活性和稳定性。然而这类工作对颗粒堆积方式与整体CL性能的关联研究还有不足。Zhang等^[34]采用界面工程调控策略,优化离聚物空间分布,改善三相界面。通过噻吩对碳载体表面改性直接优化关键界面,从底层诱导离聚物均匀覆盖,降低氧传输阻力,显著提升催化剂利用率。但这一策略对初始碳载体堆积形成的本征孔隙结构依赖性强,调控维度集中于纳米-介观尺度。Pei等^[35]采用离散元法(DEM)模拟碳黑团聚体在浆料中的堆积过程,探究团聚体尺寸、形状对最终孔隙结构与性能的影响,通过连接制备工艺与最终结构,发现枝状团聚体可获得更高孔隙率和更佳性能。这类研究多关注单一团聚体形态,对广泛、系统的堆积方式及其与关键几何参数的定量关系研究尚不充分。

尽管上述研究从不同尺度推进了对催化层结

构的理解与优化,但当前该领域仍存在一个关键认知空白:缺乏对“从单颗粒几何属性(如球形度)到颗粒堆积方式(如阵列或密堆积结构),再到堆积体统计特性(包括孔隙率与堆积紧密度),最终至宏观电池性能”这一完整因果路径的清晰、定量阐述^[36]。在多颗粒尺度上,有序排列的微观构型如何通过调控几何属性,进而协同或竞争地影响质子传导、电子传导与氧气扩散等多重关键过程,这一机制目前仍未能被充分揭示。

因此,本研究旨在通过建立三维碳载体颗粒-颗粒团聚堆积等效模型、一维氧浓度等效模型,结合等效电路分析与多物理场耦合数值仿真,系统探究并定量解析催化层中碳载体的团聚堆积方式对其性能的影响机制。目标阐明介观堆积结构、堆积孔隙率和球形度如何共同调控催化层内的质子传导阻抗、电子传导阻抗及氧气传输阻抗,并最终决定电池的极化特性与输出电压。不仅识别最优的微观结构参数组合,更在于阐明其背后多物理场耦合作用的机理,从而为面向下一代高效率发电用 PEMFC 的催化层微结构理性设计与可控构筑,提供理论依据和仿真设计工具。

1 数学模型

1.1 模型构建

为了实现从碳载体几何属性到碳载体颗粒团聚堆积方式,再到堆积体统计特性,最终至宏观电池性能的仿真流程,本研究仿真思路如图1所示,主要工况条件和参数如表1所示^[37-40]。首先使用一维氧浓度等效模型计算不同堆积方式时CL的氧浓度分布,然后从碳载体几何属性出发建立介孔碳载体三维模型,使用基于相场序参量方法的碳载体模型仿真得到碳载体内质子传导阻抗、碳载体间质子传导阻抗、碳载体内氧气传输阻抗和输出电压。然后使用三维传导阻抗等效模型计算不同堆积方式时,碳载体间质子传导阻抗和电子传导阻抗。最后将一维氧浓度等效模型、碳载体模型和三维传导阻抗等效模型的结果输入碳载体堆积等效电路,通过求解等效电路即可计算碳载体颗粒团聚堆积方式不同时CL的性能。具体的模型构建思路如下。

碳载体模型采用相场序参量方法描述电化学反应、质子传导与氧气传输过程。模型构建了直径100 nm,孔径5 nm,孔深20 nm的三维八向盲孔碳载

体。离聚物经过对角的四个连续孔进行环形包覆,以确保存在四个没有被离聚物覆盖的孔,和四个被离聚物覆盖的孔。当离聚物覆盖孔时,会进孔3 nm,且在孔壁上以1.5 nm的厚度均匀分布,而没有进孔的离聚物在碳载体表面形成一层厚度为10 nm且均匀的薄膜。离聚物与水的混合相构成质子传导的连续路径,定义质子传导发生在离聚物相和水相,氧气传输发生在气相、离聚物相以及水相,且其物理性质(如质子电导率、氧扩散系数)为各向同性常数。除此之外,反应速率受浓度和电势控制的 ORR 发生在离聚物与水膜覆盖的碳载体表面。模型有以下五个假设。1)碳载体为电子良导体,即忽略了电子相的欧姆极化,电子电势(φ_e)处处相等,不考虑电子相的互联互通;2)忽略铂的三维结构,假设铂均匀分布在碳载体上;3)引入毒化因子(γ_{Pt}),用于考察离聚物对铂的毒化作用,认为离聚物覆盖的铂活性降低至原来的0.5倍;4)假设碳载体为简单串联组成CL,两个相邻碳载体的球心距为80 nm,且仿真的目标碳载体位于催化层厚度方向最中部,对应的氧气传输和质子传导采用该位置的边界条件。5)为聚焦于堆积结构本身的几何效应,模型对水管理进行了简化处理。假设催化层内生成的水以溶解态或均匀分布的薄膜水形式存在,其对氧气传输的影响通过采用修正的有效扩散系数来宏观体现,未涉及液态水在孔隙中的动态生成、凝结与输运过程。这一简化使得本研究能专注于解析几何拓扑结构的影响,但同时也意味着本模型在高电流密度、高湿度工况下的预测精度可能受限。模型的上边界为质子流入和氧气流出边界,设置为质子通量 $J_{H^+} = I_{single}$ 和氧气通量 $J_{O_2} = \frac{I_{single}}{nF}$, I_{single} 为催化层中部碳载体内的总反应电流密度;下边界为质子流出和氧气流入边界,设置为固定质子电势 $\varphi_{H^+} = 0$ 和氧气浓度 $c_{O_2} = c_{O_2}^b$ 。

一维氧浓度等效模型使用了 COMSOL Multiphysics 中多孔介质稀物质传递模块和二次电流分布模块。模型构建了长度为10 μm 的一维CL,内部发生氧气传输、质子传导和电化学反应。模型左边界为电流流出和氧气流入边界,设置为电流密度 $I = I_{CL}$ 和氧气浓度 $c_{O_2} = c_{O_2}^b$, I_{CL} 为催化层电流密度;右边界为电流流入边界,设置为电势 $\varphi = 0$ 。

三维传导阻抗等效模型采用 COMSOL Multiphysics 中电流模块和壳内电流模块分别描述

质子传导、电子传导过程。模型中碳载体均为直径 100 nm 的等效球体,并构建了 18 种具有代表性的碳载体堆积结构(图 2 展示了其中 6 种,左侧为碳载体颗粒团聚堆积结构,右侧为对应堆积形成的气相结构)。需要强调的是,真实催化层中碳载体的堆积是随机的,难以被有限几种构型完全表征。因此,本工作采用参数化研究策略,旨在系统性地覆盖由球形度和堆积孔隙率这两个关键几何描述符所定义参数空间。这 18 种结构并非试图复现特定的实验观测形貌,而是作为探索“紧密度”这一综合指标对性能影响规律的计算探针。通过在此广泛的参数空间内进行扫描,我们旨在揭示多物理场耦合过程对介观结构变化的普遍响应规律,为理性设计提供方向性指导,而非针对特定制备工艺的精确预测。根据这 18 种堆积结构,本研究定义每 $1 \times 10^{-3} \mu\text{m}^3$ 的催化层包含的碳载体数量为该结构的紧密度。定义紧密度小于 1.5 为低紧密度堆积结构,1.5 ~ 1.8 为中紧密度堆积结构,大于 1.8 为高紧密度堆积结构。除此之外,这 18 种堆积结构的“孔隙率”和“球形度”也通过结构直接计算得到。“孔隙率”为孔隙占比,除非另有标注,本论文中提及的“孔隙率”,均特指由碳载体颗粒间堆积形成的宏观孔隙率(Inter-particle porosity)。碳载体内部 5 nm 的介孔已在微观单颗粒模型中考虑,其影响已经体现在碳载体本征传质传导阻抗参数中。而在三维传导阻抗等效模型研究的堆积结构中,我们讨论的“球形度”是指构成堆积单元的等效颗粒的整体球形度,已经忽视了碳载体自身介孔对球形度的影响。即此处的球形度是一个介观尺度描述符,定义为单个碳载体的平均体积与碳载体最小外接球的平均体积的比值,即球形度 $= \frac{\bar{V}_{\text{carbon}}}{\bar{V}_{\text{sphere}}}$,其中 $\bar{V}_{\text{carbon}}$ 为单个碳载体的平均体积, $\bar{V}_{\text{sphere}}$ 为碳载体最小外接球的平均体积。将这 18 种堆积结构作为模型输入,即可仿真得到不同堆积结构碳载体间传导阻抗之间的代数关系,代入碳载体模型仿真结果,即可得到不同堆积结构的质子和电子传导阻抗。其上边界施加一任意但恒定的电势差,设置为质子电势 $\varphi_{\text{H}^+} = 0.8 \text{ V}$,电子电势 $\varphi_{\text{e}} = 0.8 \text{ V}$;下边界条件为质子电势 $\varphi_{\text{H}^+} = 0$,电子电势 $\varphi_{\text{e}} = 0$ 。

等效电路模型基于仿真结果,将复杂的传质传导反应过程抽象为电路上的电阻和电源等元件,代入碳载体内质子传导阻抗、碳载体内氧气传输阻

抗、碳载体间质子传导阻抗、碳载体间电子传导阻抗、输出电压和不同碳载体团聚堆积结构的电流密度。即可计算催化层宏观输出电压,并定量分解活化极化、欧姆极化与传质极化。

需特别说明的是,本研究在模型构建上采用了多尺度解耦策略。碳载体模型在微观尺度上考虑了单个碳载体的内部介孔结构(孔径 5 nm,孔深 20 nm),以精确获取其本征的传质与反应阻抗。由于介孔结构的影响已经在碳载体模型中考虑,因此三维传导阻抗等效模型可以聚焦碳载体颗粒间堆积结构对传导网络的影响,研究不同堆积结构之间的旁路质子传导阻抗和电子传导阻抗的比例关系。最终碳载体模型和传导阻抗等效模型的仿真结果被输入碳载体堆积等效电路模型,从而实现催化层性能的仿真计算。通过这种解耦方法,精细的碳载体介孔孔径参数与介观尺度的堆积网络结构参数同时在等效电路模型中耦合集成,实现了计算效率与物理精度之间的平衡。

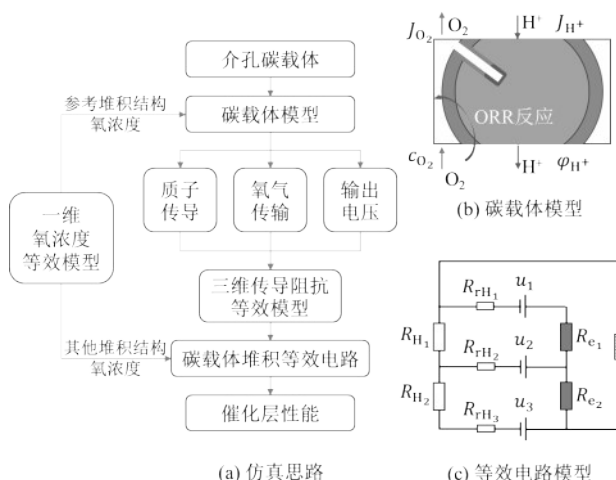


图1 仿真思路和模型示意图

Fig.1 Simulation concept and model schematic diagram

1.2 控制方程

模型主要的控制方程如表 2 所示。

在上述控制方程中, $c_{\text{H}_2\text{O}}$ 为水汽浓度, c_{O_2} 为氧气浓度, η 为局部过电势, n 为 ORR 转移电子数, α_{e} 为传递系数, ϕ_{H^+} 为质子电势, σ_{H^+} 为质子电导率, S_{H^+} 为质子源项 ($S_{\text{H}^+} = I_{\text{r}}$), ϕ_{e} 为电子电势, σ_{e} 为电子电导率, S_{e} 为电子源项 ($S_{\text{e}} = I_{\text{r}}$), D_{O_2} 为扩散系数, 其数值根据传输介质不同进行调整, S_{O_2} 为反应消耗源项 ($S_{\text{O}_2} = \frac{I_{\text{r}}}{nF}$), r_{p} 为碳载体的孔径。

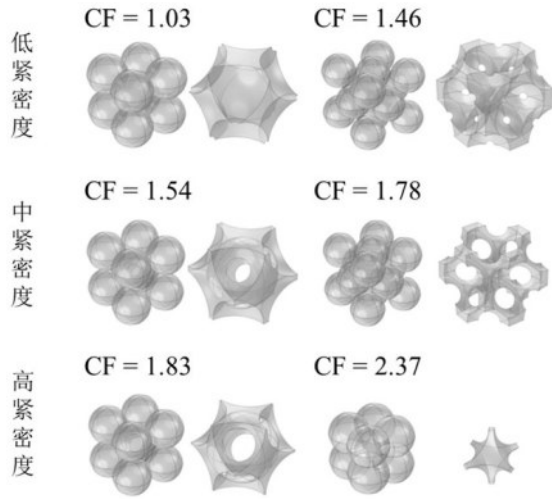


图2 三维传导阻抗等效模型的结构输入

Fig.2 Structural inputs for the three-dimensional equivalent conduction impedance model

注:(CF为紧密度,相同紧密度下左侧为团聚堆积结构,右侧为形成的孔隙结构)

表1 主要参数及数值^[38-40]

Table 1 Main physical parameters and values

参数	参数意义	数值
T	温度	353.15 K
P	氧气背压	150 kPa
I_{CL}	催化层电流密度	1 A/cm ²
$D_{O_2}^b$	气相中氧扩散系数	1.9×10^{-5} m ² /s
$D_{O_2}^{lo}$	离聚物中氧扩散系数	5.4×10^{-10} m ² /s
$D_{O_2}^w$	水中氧扩散系数	6.7×10^{-9} m ² /s
$D_{H_2O}^b$	气相中水汽扩散系数	9.2×10^{-4} m ² /s
$D_{H_2O}^{lo}$	离聚物中水汽扩散系数	6.5×10^{-10} m ² /s
$D_{H_2O}^w$	水中水汽扩散系数	3×10^{-9} m ² /s
$c_{O_2}^b$	气相中氧浓度	41.7 mol/m ³
$c_{H_2O}^b$	水中氧浓度	16.1 mol/m ³
$\sigma_{H^+}^{lo}$	离聚物中质子电导率	10 S/m
ε^{lo}	离聚物中相对介电常数	32
$\sigma_{H^+}^w$	水中质子电导率	0.001 S/m
ε^w	水中相对介电常数	78.5
$c_{O_2}^{ref}$	氧气参考浓度	40.9 mol/m ³
$c_{H_2O}^{ref}$	水汽参考浓度	19.1 mol/m ³
I^{ref}	交换电流密度	0.5 A/m ²
α_c	传递系数	0.5

2 结果与讨论

2.1 堆积结构的几何特征分析

为系统研究碳载体颗粒堆积结构对催化层性能的影响,本研究构建了18种不同紧密度的堆积模

表2 主要控制方程

Table 2 The main governing equations

名称	方程
电化学反应	$I_r = I_0 \left[\left(\frac{c_{H_2O}}{c^{ref}} \right)^2 \exp \left(\frac{(n - \alpha_c) \eta F}{RT} \right) - \frac{c_{O_2}}{c^{ref}} \exp \left(\frac{-\alpha_c F}{RT} \eta \right) \right]$
质子传导	$\nabla \cdot (-\sigma_{H^+} \nabla \phi_{H^+}) - \frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon \varepsilon_0 \phi_{H^+}) = S_{H^+}$
电子传导	$\nabla \cdot (-\sigma_e \nabla \phi_e) = -S_e$
氧气传输	$\frac{\partial c_{O_2}}{\partial t} + \nabla \cdot (-D_{O_2} \nabla c_{O_2}) = S_{O_2}$
克努森扩散	$D_{k,O_2} = \frac{2}{3} r_p \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_{O_2}}}$

型,并依据紧密度由低到高将其划分为低、中、高三等级。图3展示了孔隙率、球形度与堆积紧密度的关系。结果表明,随着孔隙率和球形度的降低,紧密度逐渐增大。这主要是由于在固定碳载体直径的条件下,孔隙率与球形度的降低会导致颗粒之间的接触面积增大、重叠区域增多,从而使堆积结构更加紧凑。这一现象说明堆积紧密度对催化层的微观结构具有显著调控作用,这种结构变化会进一步作用于催化层内部的孔隙连通性、界面接触状态及物质传输路径,进而深刻影响内部的质子传输、电子传导与氧气扩散等多物理过程,最终作用于催化层的整体电化学性能。

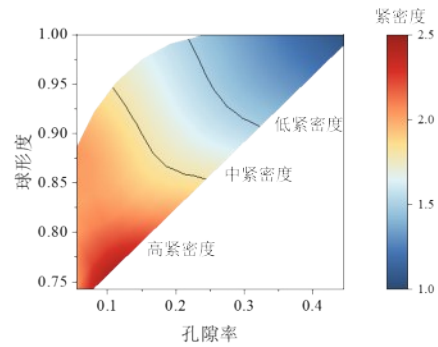


图3 孔隙率、球形度与堆积紧密度的关系

Fig.3 Relationship between porosity, sphericity and packing compactness

2.2 质子传导特性与堆积结构的关系

质子传导是催化层内关键的物质传递过程之一,其效率直接影响燃料电池的整体性能。本研究对不同堆积结构的碳载体间的旁路质子传导阻抗(R_{H^+})进行了仿真。图4展示了不同堆积结构的质子电流密度分布,图例表示局部质子电流密度(A m⁻¹),颜色越红表示局部电流密度越大,即该处是传

导阻力较大的区域。结果显示,当紧密度较小(< 1.46),为低紧密度堆积结构时,碳载体间接触良好,质子可通过重叠区域高效传递;随着紧密度增大至 1.54,变为中紧密度堆积结构,适度的紧密堆积促进了碳载体间离聚物网络的连通,形成更多质子通道, R_{H} 随之降低;然而当紧密度进一步增大至 1.83 时,变为高紧密度堆积结构,碳载体之间的接触面积显著下降,质子传导网络中出现大量狭小区域,即在高紧密度的拥挤环境中,包覆在碳载体表面的

离聚物薄膜出现较多的接触颈区域,甚至直接形成碳-碳接触。由于质子传导完全依赖于离聚物和水形成的连续相,这种离聚物网络的断裂会直接切断质子传导的通道,最终导致 R_{H} 反而升高。因此,如图5所示, R_{H} 呈现先减小后增大的趋势。上述结果表明,质子传导不仅受孔隙率影响,更与碳载体间的接触形态与连通性密切相关。适中的堆积密度可在保证质子通道数量的同时,避免因接触不良导致的传导瓶颈。

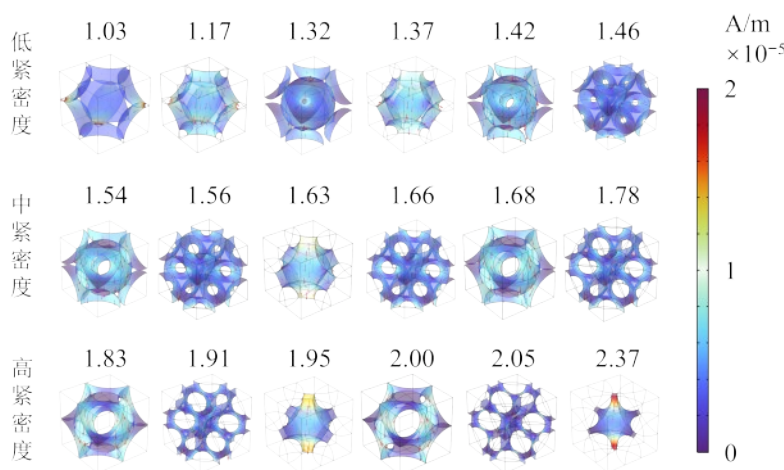


图4 局部质子传导电流密度在不同紧密度下的仿真结果

Fig.4 The local proton conduction current density at different degrees of compactness

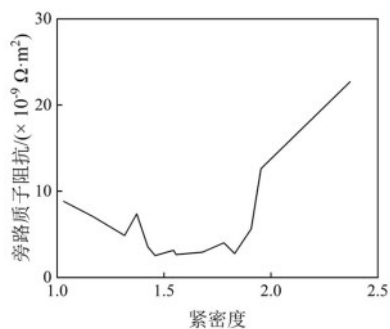


图5 旁路质子传导阻抗仿真结果

Fig.5 Simulation results of bypass proton conduction impedance

2.3 电子传导特性与堆积结构的关系

电子传导过程依赖于碳载体颗粒间的物理接触与导电网络的形成。与质子传导特性分析类似,本研究对不同堆积结构的碳载体间的旁路电子传导阻抗(R_e)进行了仿真。图6展示了不同堆积结构的局部电子电流密度分布,图例表示局部电子电流密度(A m^{-2}),颜色越红表示电子电流密度越大,是电子传导阻力较大的区域。结果显示,随着紧密度

增大,碳载体重叠面积整体呈上升趋势,碳载体间接触愈发良好,进一步使得 R_e 降低。尤其在低紧密度堆积结构中,电子传导对紧密度的变化最为敏感。中紧密度和高紧密度堆积由于单位体积内碳载体数量已经较多、接触点较为密集,与低紧密度堆积结构相比具有更优的电子传导网络,因此其 R_e 显著低于低紧密度堆积。这说明在催化层设计中,提高碳载体间接触点密度与网络连通性是降低电子传导损失的有效途径,而中高密度堆积在此方面具有优势。

2.4 氧气传输特性与孔隙尺寸的关系

氧气传输是催化层内另一关键传质过程,其阻力主要来源于孔隙结构与气体扩散路径的复杂性。图8展示了不同孔隙率下催化层厚度方向氧气浓度的分布情况。研究表明,孔隙率的提升显著改善了氧气传输通道的通畅性,提高了催化层内部的氧浓度。以距离质子交换膜界面 $10 \mu\text{m}$ 处为例,当催化层孔隙率从 0.21 增至 0.46 时,该位置的氧气浓度从 18.3 mol m^{-3} 提升至 37.2 mol m^{-3} ,相对提升了约 103%。这主要归因于孔隙率增大降低了克努森扩

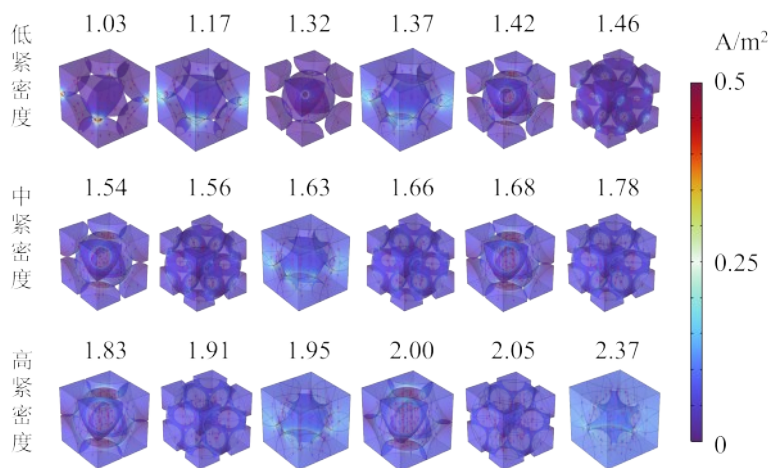


图6 局部电子传导电流密度在不同紧密度下的仿真结果

Fig.6 The local electronic conduction current density at different degrees of compactness

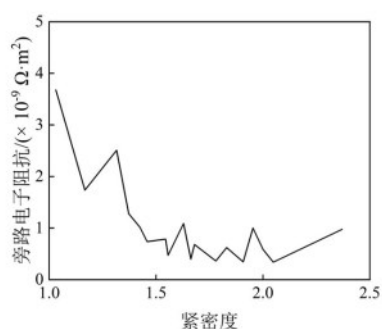


图7 旁路电子传导阻抗仿真结果

Fig.7 Simulation results of bypass electronic conduction impedance

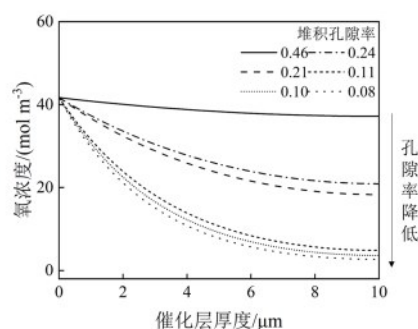


图8 催化层厚度方向氧浓度仿真结果

Fig.8 Simulation results of oxygen concentration in the thickness direction of CL

散系数,减少了氧气传输阻力,表明孔隙率的增大能显著改善催化层内部的氧气可及性。然而,孔隙率并非越高越好。过高的孔隙率虽有利于氧气传输,但会减少反应活性面积,削弱质子与电子传导,从而影响整体性能。因此,氧气传输需与其它过程协同优化,而非单一最大化。

2.5 催化层综合性能与极化机制分析

催化层的整体输出性能是电化学反应、氧气传输、质子传导及电子传导等多个相互关联、相互竞争的物理化学过程共同作用的结果。为深入揭示碳载体颗粒团聚堆积结构对催化层性能的调控机理,本研究基于等效电路模型的仿真结果,系统分析了输出电压及各极化分量随孔隙率与碳载体球形度的演变规律,并阐明其背后的多过程耦合机制。图9展示了催化层输出电压与孔隙率及球形度的关系。研究发现,理论输出电压并非随孔隙率或球形度单调变化,而是在孔隙率为0.15、球形度为

0.96时出现最大值(0.81 V),与最低值0.74 V相比提升9.6%。这一最优工作点的存在表明,催化层性能的优化本质上是在反应活性、传质能力与导电网络三者之间寻求动态平衡。

图10进一步对总极化损失进行了分解,量化了活化极化(η_{act})、氧气传输极化(η_0 ,包括碳载体内

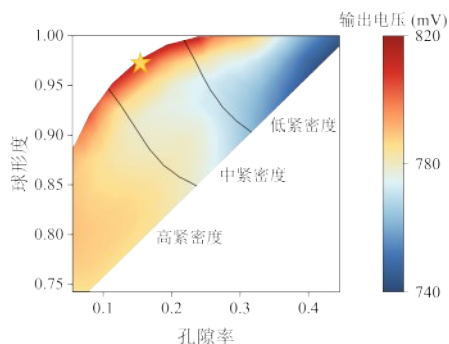


图9 催化层输出电压仿真结果

Fig.9 Simulation results of the output voltage of CL

η_{Oin} 与碳载体外 η_{Oout} 、质子传导极化(η_{H})及电子传导极化(η_{e})的相对贡献,从而揭示了上述平衡的具体形成机制。首先,堆积孔隙率的变化具有双重效应:其增加虽有利于降低氧传输阻力,即降低了 η_{Oout} ,但同时也导致单个堆积单元的电流降低,分摊到单元内每个球的电流变小,即单位体积活性面积下降与碳载体间接触恶化,进而引起 η_{act} 、 η_{H} 与 η_{e} 的升高,最终造成较低的输出电压。而堆积孔隙率过低时, η_{Oout} 急剧增大,造成更低的输出电压。因此,孔隙率取适中的0.15时,才能实现氧气传输增益与反应/传导损失之间的最佳权衡。其次,碳载体球形度直接影响堆积紧密性与界面接触形态。较低的球形度虽有利于电荷传导与反应界面形成,但会严重阻塞氧传输通道;而较高的球形度虽保障了传输通畅,却弱化了碳载体间电接触与反应活性。因此球形度约为0.96时,碳载体在维持必要接触面积的同时,也能保留足够的孔隙连通性,带来更高的输

出电压。值得注意的是,本研究的仿真结果在定性规律上具有普适性,但具体的定量最优值(如最优孔隙率等)与我们所选用的碳载体模型参数密切相关。对于不同的碳载体(如粒径、内部孔结构不同),最优的堆积参数可能会发生偏移,但“存在最优孔隙率和球形度以实现性能平衡,在适中的紧密度下达到最优性能”这一核心结论是普适的。综合而言,催化层的最优性能源于对多物理场过程的协同优化。类面心立方堆积结构在提供适度孔隙率和球形度方面具有结构优势,其对称且密集的接触网络有效降低了质子与电子传导极化,而其规整的孔隙结构又适度控制了氧气传输损失。具有这一发现阐明,通过介观结构设计构筑具有高连通性接触网络与有序介孔通道的堆积拓扑结构,是实现催化层内反应、传质、传导过程协同强化的有效途径。

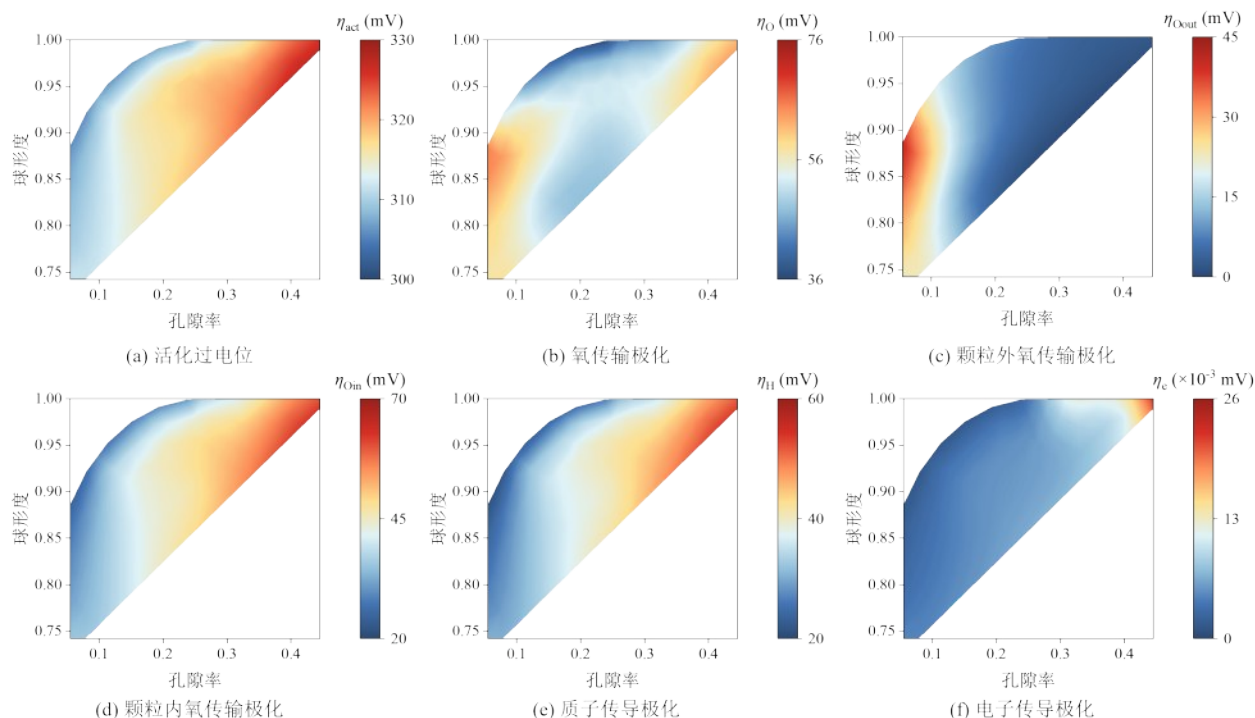


图10 催化层极化分解

Fig.10 Polarization decomposition of CL

3 结论

本研究建立了集成一维氧浓度、三维传导阻抗与堆积等效电路的多尺度仿真框架,实现了从介观堆积结构到宏观催化层性能的仿真计算与机理分

析。研究表明,催化层的宏观性能受介观堆积结构调控,其中高紧密度堆积因形成高度对称且连通性良好的接触网络,有利于降低质子与电子传导阻抗。紧密度、孔隙率与碳载体球形度是调控催化层内“反应-传质-传导”耦合平衡的关键参数。当

紧密度处于1.54至1.78的适中范围时,催化层高效率工况点伏安性能显著提升;在紧密度为1.56(对应适中孔隙率0.15和适中球形度0.96)的堆积结构下,催化层在 1 A cm^{-2} 电流密度下获得最佳理论输出电压0.81 V,相较于未优化结构的0.74 V,可助力燃料电池发电效率提升9.6%。这一性能提升表明,通过介观结构优化,有望在维持高电流密度输出的同时,显著提高电池的工作电压。该最优性能源于对多极化过程的协同调控:适中的孔隙率在改善氧气传输的同时维持了活性界面与导电网络;适中的球形度则平衡了碳载体接触与孔隙连通性。本研究阐明,通过理性设计介观堆积拓扑结构,构建兼具高效电荷传导与气体传输的催化层体系,是提升其电化学性能的有效途径,为面向高效率发电用质子交换膜燃料电池的催化层结构设计提供了理论依据与设计方向。除此之外,未来还可在多尺度框架中引入更精细的两相流模型,以全面揭示堆积结构对水管理的影响,实现传质、传导与水热管理的多物理场协同优化。

符号说明

c ——摩尔浓度, mol/m^3
 D ——扩散系数, m^2/s
 I ——电流密度, A/m^2
 P ——压强, Pa
 S ——源项
 T ——温度, K
 α ——传递系数
 ε ——相对介电常数
 σ ——质子电导率, S/m
 Φ ——电势, V

下角标

b——气相
 c——阴极
 ref——参考值
 s——固相

参考文献

- [1] Zhang F, Zu B F, Wang B W, et al. Developing long-durability proton-exchange membrane fuel cells[J]. *Joule*, 2025, **9**(3): 101853.
- [2] Sun S G. Active and stable atomically dispersed Fe-based cathode for PEMFCs[J]. *Science Bulletin*, 2025, **70**(24): 4119–4121.
- [3] Gallagher J. Costing out fuel cells[J]. *Nature Energy*, 2023, **8**(9): 907.
- [4] Yue C Z, Zheng W B, Wang Q Y, et al. Challenges in membrane electrode assemblies at elevated temperatures for proton exchange membrane fuel cells: a review[J]. *Energy & Environmental Science*, 2025, **18**(14): 6934–6982.
- [5] Khosravi H S, Abbas Q, Reichmann K. Electrochemical aspects of interconnect materials in PEMFCs[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, **46**(71): 35420–35447.
- [6] He K, Zhang C, He Q B, et al. Effectiveness of PEMFC historical state and operating mode in PEMFC prognosis[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, **45**(56): 32355–32366.
- [7] Yang G Q, Komini Babu S, Liyanage W P R, et al. Coaxial nanowire electrodes enable exceptional fuel cell durability[J]. *Advanced Materials*, 2023, **35**(39): 2301264.
- [8] 张晓卿, 马骁, 帅石金. 考虑扩散层表面润湿性的流道内两相流对燃料电池性能影响研究[J]. *化工学报*, 2025, **76**(11): 5574–5583.
 Zhang X Q, Ma X, Shuai S J. Study on influence of two-phase flow in channels considering surface wettability of gas diffusion layers on fuel cell performance[J]. *CIESC Journal*, 2025, **76**(11): 5574–5583.
- [9] 乔鹏宇, 吴思远, 包志铭, 等. 多工况下质子交换膜燃料电池物理场分布均匀性与运行状态研究[J]. *汽车工程*, 2025, **47**(11): 2126–2140, 2149.
 Qiao P Y, Wu S Y, Bao Z M, et al. Study on the uniformity of physical field distribution and operation state of proton exchange membrane fuel cells under multiple operating conditions[J]. *Automotive Engineering*, 2025, **47**(11): 2126–2140, 2149.
- [10] Zhang J M, Zhang Z X, Zou X Y, et al. Tailoring COFs with water and oxygen pathways for efficient catalyst interfaces in PEMFCs[J]. *Advanced Materials*, 2025, **37**(40): e09000.
- [11] Sharma R, Maurya R, Andersen S M. True gas phase oxygen reduction reaction (ORR) explorations at the electrolyte/gas interface: a unique screening configuration to study electrode interface structure for PEMFCs[J]. *Journal of Power Sources*, 2025, **641**: 236841.
- [12] Wang Y J, Long W Y, Wang L L, et al. Unlocking the door to highly active ORR catalysts for PEMFC applications: polyhedron-engineered Pt-based nanocrystals[J]. *Energy & Environmental Science*, 2018, **11**(2): 258–275.
- [13] 何璞, 母玉同, 陈黎, 等. 质子交换膜燃料电池多孔电极有效输运系数预测[J]. *工程热物理学报*, 2019, **40**(1): 125–129.
 He P, Mu Y T, Chen L, et al. Predictions of effective transport coefficients for porous electrode in proton exchange membrane fuel cell[J]. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2019, **40**(1): 125–129.
- [14] Tang M H, Yan H L, Zhang X M, et al. Materials strategies tackling interfacial issues in catalyst layers of proton exchange membrane fuel cells[J]. *Advanced Materials*, 2025, **37**(31): 2306387.
- [15] 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.
- [16] Ebrahimi S, Roshandel R, Vijayaraghavan K. Power density optimization of PEMFC cathode with non-uniform catalyst layer by Simplex method and numerical simulation[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, **41**(47): 22260–22273.
- [17] Liu C, Zheng J, Chi B, et al. Integrating sulfur-doped atomically

- dispersed FeN_x sites with small-sized Fe_3C nanoparticles for PEMFCs and beyond[J]. *Energy & Environmental Science*, 2024, **17**(16): 5941–5949.
- [18] Lee J, Park J H, Choi D, et al. Ligand engineering at the precursor stage unlocks exceptional durability in PtCo@PtAu catalysts for heavy-duty PEMFCs[J]. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2026, **381**: 125887.
- [19] Capdevila-Cortada M. A multimodal approach for platinum[J]. *Nature Catalysis*, 2025, **8**(6): 511.
- [20] Xiao F, Sun H R, Geng S Z, et al. Rare earth-decorated platinum-nickel-cobalt knot-like nanowires achieve efficient bifunctional electrocatalysis for PEMFC[J]. *Nano Energy*, 2025, **144**: 111379.
- [21] Cheng Q Q, Yang S, Fu C H, et al. High-loaded sub-6 nm Pt_1Co_1 intermetallic compounds with highly efficient performance expression in PEMFCs[J]. *Energy & Environmental Science*, 2022, **15**(1): 278–286.
- [22] Lee H Y, Yu T H, Shin C H, et al. Low temperature synthesis of new highly graphitized N-doped carbon for Pt fuel cell supports, satisfying DOE 2025 durability standards for both catalyst and support[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, **323**: 122179.
- [23] 冯彬彬, 卢明佳, 黄志宏, 等. 碳载体在质子交换膜燃料电池中的应用及优化[J]. *化工学报*, 2024, **75**(4): 1469–1484.
Feng B B, Lu M J, Huang Z H, et al. Application and optimization of carbon supports in proton exchange membrane fuel cells[J]. *CIESC Journal*, 2024, **75**(4): 1469–1484.
- [24] Li J, Ma Q L, Dong S D, et al. Three-phase microenvironment modification by optimizing ionomer towards high-performance proton exchange membrane fuel cells[J]. *Chemical Society Reviews*, 2025, **54**(19): 8555–8581.
- [25] Li H Y, Yuan S, You J B, et al. Revealing the oxygen transport challenges in catalyst layers in proton exchange membrane fuel cells and water electrolysis[J]. *Nano-Micro Letters*, 2025, **17**(1): 225.
- [26] 陈昕, 叶丁丁, 汪洋, 等. 气体扩散层梯度孔隙率结构对质子交换膜燃料电池性能的影响[J]. *工程热物理学报*, 2025, **46**(10): 3251–3257.
Chen X, Ye D D, Wang Y, et al. Impact of gradient porosity structure in gas diffusion layer on the performance of proton exchange membrane fuel cells[J]. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2025, **46**(10): 3251–3257.
- [27] Chen J N, Du W J, Guo Z M, et al. Decoupling membrane electrode assembly materials complexity from fuel cell performance through image-based multiphase and multiphysics modelling[J]. *Advanced Energy Materials*, 2025, **15**(27): 2405179.
- [28] Yang G Q, Lee C, Qiao X X, et al. Advanced electrode structures for proton exchange membrane fuel cells: current status and path forward[J]. *Electrochemical Energy Reviews*, 2024, **7**(1): 9.
- [29] Chattot R, Le Bacq O, Beermann V, et al. Surface distortion as a unifying concept and descriptor in oxygen reduction reaction electrocatalysis[J]. *Nature Materials*, 2018, **17**(9): 827–833.
- [30] 樊林浩, 张国宾, 焦魁. 高电流、低加湿工况下 PEMFC 的性能研究[J]. *工程热物理学报*, 2019, **40**(4): 870–876.
Fan L H, Zhang G B, Jiao K. Investigations on PEMFC performance under high current density and low humidification[J]. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2019, **40**(4): 870–876.
- [31] Choi S, Jeon J, Chae J S, et al. Single-step fabrication of a multiscale porous catalyst layer by the emulsion template method for low Pt-loaded proton exchange membrane fuel cells[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2021, **4**(4): 4012–4020.
- [32] Paul M T Y, Kim D, Saha M S, et al. Patterning catalyst layers with microscale features by soft lithography techniques for proton exchange membrane fuel cells[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2020, **3**(1): 478–486.
- [33] Itoi H, Ito M, Kasai Y, et al. Study of the pore size effect on the charge storage of hydrous RuO_2 nanoparticles supported within the pores of activated carbon[J]. *Solid State Sciences*, 2021, **111**: 106472.
- [34] Zhang S A, Li J, Wang C J, et al. Ionomer distribution control *via* thiophene S-modification of carbon support for high-power proton exchange membrane fuel cells[J]. *Nature Communications*, 2025, **16**: 11670.
- [35] Pei Y B, Zhu W K, Yue R F, et al. Fine adjustment of catalyst agglomerate for the controllable construction of Co/Fe - N - C catalyst layers[J]. *Journal of Power Sources*, 2023, **566**: 232904.
- [36] 于瑞佼, 郭航, 叶芳, 等. 扩散层孔隙率对燃料电池性能的影响[J]. *化工学报*, 2024, **75**(10): 3752–3762.
Yu R J, Guo H, Ye F, et al. Effect of gas diffusion layer porosity on fuel cell performance[J]. *CIESC Journal*, 2024, **75**(10): 3752–3762.
- [37] Bai F, Tang Z Y, Yin R J, et al. Optimization of the operational conditions of PEMFC by a novel CFD-DT-GA approach[J]. *Applied Energy*, 2025, **387**: 125620.
- [38] Chen L, Zhang R Y, 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**: 114–125.
- [39] Chen L, Kang Q J, Tao W Q. Pore-scale numerical study of multiphase reactive transport processes in cathode catalyst layers of proton exchange membrane fuel cells[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, **46**(24): 13283–13297.
- [40] Li X, Hou Y Z, Wu C R, et al. Interlink among catalyst loading, transport and performance of proton exchange membrane fuel cells: a pore-scale study[J]. *Nanoscale Horizons*, 2022, **7**(3): 255–266.