

引用格式: 孙鹏, 聂志宇, 单智伟. PEMWE 用多孔传输层: 设计、制备与性能优化[J]. 中国材料进展, 2026, 45(4): 273-281.
SUN P, NIE Z Y, SHAN Z W. Porous Transport Layers for PEMWE: Design, Preparation and Performance Optimization[J]. Materials China, 2026, 45(4): 273-281.

PEMWE 用多孔传输层: 设计、制备与性能优化

孙 鹏^{1,2}, 聂志宇², 单智伟¹

(1. 西安交通大学材料科学与工程学院, 陕西 西安 710049)

(2. 西安菲尔特金属过滤材料股份有限公司, 陕西 西安 710201)

摘 要: 质子交换膜电解水 (PEMWE) 因其高电解效率、快速动态响应和高纯度氢气产出, 被认为是最具潜力的可再生能源制氢技术之一。然而, PEMWE 的商业化推广仍受限于高成本和关键材料性能优化需求。其中, 多孔传输层 (PTL) 作为电解槽的核心组件, 其结构优化对提升电解槽效率和耐久性至关重要。系统综述了 PTL 的设计、制备与性能优化策略, 旨在为高性能 PTL 的开发提供理论支持与技术参考。描述了 PTL 的主要制造工艺, 并对比了钛粉末烧结 PTL、钛纤维烧结 PTL 以及复合结构 PTL 的特性。探讨了 PTL 的结构参数 (孔隙率、孔径分布、厚度) 对导电性、流体渗透性及气泡传输的影响机制。进一步分析了多孔传输层/催化剂层 (PTL/CL) 界面优化的必要性, 微孔层的引入是优化 PTL/CL 界面的重要途径, 可以提升三相界面接触面积, 从而提高催化剂利用率。最后, 总结并展望了未来研究方向, 包括 PTL 涂层工艺的优化及降本, 开发梯度微孔结构及复合结构等, 以期 PEMWE 技术的高效化与低成本化提供重要理论支撑。

关键词: 质子交换膜电解水; 多孔传输层; 结构设计; 性能优化; 微孔层

中图分类号: TQ116.2⁺1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2026)04-0273-09

Porous Transport Layers for PEMWE: Design, Preparation and Performance Optimization

SUN Peng^{1,2}, NIE Zhiyu², SHAN Zhiwei¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

(2. Xi'an Filter Metal Materials Co., Ltd., Xi'an 710201, China)

Abstract: Proton exchange membrane water electrolysis (PEMWE) is regarded as one of the most promising technologies for renewable energy-based hydrogen production due to its high efficiency, rapid dynamic response and high-purity hydrogen output. However, the commercialization of PEMWE remains constrained by high costs and the need for performance optimization of critical materials. Among these, the porous transport layer (PTL), a core component in electrolyzers, plays a pivotal role in enhancing electrolyzer efficiency and durability through structural optimization. This review systematically examines the design, fabrication and performance optimization strategies of PTL, aiming to provide theoretical support and technical references for the development of high-performance PTL. The article details the primary fabrication processes for PTL and compares the characteristics of titanium powder-sintered PTL, titanium fiber-sintered PTL and composite-structured PTL. The influence of structural parameters, such as porosity, pore size distribution and thickness on conductivity, fluid permeability and bubble transport mechanisms is thoroughly explored. Furthermore, the necessity of optimizing the porous transport layer/catalyst layer (PTL/CL) interface is emphasized, with the introduction of a microporous layer highlighted as a critical approach to enhance the triple-phase contact area and improve catalyst utilization. Finally, future research directions are summarized, including the optimization and cost reduction of PTL coating processes, the development of gradient microporous structures and composite architectures. This work is aimed at providing significant theoretical insights to advance the high efficiency and cost-effectiveness of PEMWE technology.

Key words: proton exchange membrane water electrolysis; porous transport layer; structural design; performance optimization; microporous layer

收稿日期: 2025-04-19 修回日期: 2025-06-13

基金项目: 西安市科学技术协会青年人才托举计划项目
(959202313038)

第一作者: 孙 鹏, 男, 1980 年生, 教授级高工

通讯作者: 聂志宇, 男, 1993 年生, 工程师,

Email: zhiyunie@gmail.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202504022

1 前言

电解水制氢是实现绿色氢能应用的重要前提。一方面, 电解水制氢能够与可再生能源电力系统高度耦合, 成为一种有效的储能形式, 从而克服可再生能源电力波动性大、并网困难、难以储存的难题。另一方面, 可再生能源制取的氢气为绿氢, 在能源制备和使用过程中零碳排放, 是实现“碳达峰”和“碳中和”的重要技术路线^[1]。

目前实现大规模商业化的电解水制氢技术主要有 2 种: 碱性电解水 (alkaline water electrolysis, AWE) 技术和质子交换膜电解水 (proton electrolyte membrane water electrolysis, PEMWE) 技术。AWE 技术虽然具有成熟度高、成本和装机投资低的优势, 但从技术角度考虑, 碱性电解水制氢在低负载条件下存在氧中氢含量上升的风险, 因而与可再生能源耦合时安全性和适配性较差。而 PEMWE 技术可实现快速变载, 电解槽制氢响应时间通常小于 5 s, 并且具有电解效率、气体纯度和安全可靠性的优势, 因此与可再生能源的适配性更高。长远来看, PEMWE 技术具有更好的发展潜力^[2-4]。但是目前商业化 PEMWE 系统成本较高, 为相同规模碱性电解槽的 3~5 倍^[5]。实现 PEMWE 技术的快速降本是推动绿氢制备技术广泛应用的关键。从技术角度来说, PEMWE 系统降本的关键挑战在于如何通过电堆设计尤其是关键材料的技术优化提升来实现电解槽的高电流密度、电解效率、性能稳定性和长寿命等。

在 PEMWE 系统中, 多孔传输层 (porous transport layer, PTL), 有时也被称为气体扩散层或集流器, 是关键的组件之一^[6-8]。其主要功能是促进反应物传输、提供电子导电路径, 并排出生成的气体。PTL 的结构和性能对电解槽的整体效率有着重要影响。在电解过程中, O₂ 气泡的生成和积累会阻碍反应物的流动, 减少电极的活性面积。因此, 优化 PTL 的结构参数, 如孔隙率、孔径分布、厚度等, 对于降低传质损失和提高电解性能至关重要。此外, 随着对 PEMWE 技术的深入研究, 不同 PTL 材料及其微观结构对电解效率的影响也成为了研究的热点。本文梳理了当前 PTL 研究的最新进展, 为更高性能 PTL 材料的研究发展提供思路和参考。

2 质子交换膜电解水制氢技术

PEMWE 最早由美国通用电气公司在 20 世纪 60 年代开发, 采用高分子聚合物替代了碱性电解槽中的隔膜和液态电解质, 相比于碱性电解槽, 表现出了较高的电流密度和电解效率。20 世纪 80 年代, 杜邦公司开发的 Nafion 全氟磺酸膜具有更高的质子迁移率和稳定性, 进一步推动了 PEMWE 技术的发展^[9]。

PEMWE 系统主要包含两大部分: 电解堆组件和辅助设备。电解堆是 PEMWE 系统的核心构件, 它主要由质子交换膜 (proton exchange membrane, PEM)、双极板 (bipolar plate, BP)、PTL 等部件组成。膜电极由 PEM 和阴、阳极催化剂组成, 位于阴/阳双极板和 PTL 之间。图 1 为电解槽的横截面示意图。在电解过程中, 阳极发生析氧反应, 阴极发生析氢反应。阳极和阴极的化学反应如式(1)和式(2)所示:

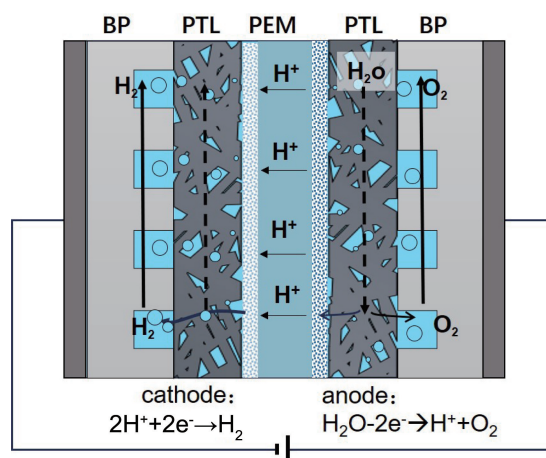


图 1 膜电极电解槽的结构及原理示意图

Fig. 1 Schematic diagram of structure and principle of electrolyzer

PEMWE 是对纯水进行电解, 与碱性电解槽相比, 这一点有利于实现更简化的系统设计及更低的系统维护成本。当外部电源施加电流时, 在阳极上的水分子发生氧化反应, 释放出 O₂ 和 H⁺ (式(1))。产生的 O₂ 通过阳极 PTL 扩散到流道, 并流出电解槽。产生的质子沿着电压驱动穿过 PEM 到达阴极。在阴极上, H⁺ 得电子发生还原反应, 生成 H₂。由于阴极反应的激活过电位相对较小, 电解水的效率主要是由阳极过程决定的。阳极 PTL 需要能及时有效地将水输送到 PEM 附近, 使 PEM 保持湿润以维持高的质子传导率。同时 PTL 中的 O₂ 要能及时有效地扩散出去, 避免阳极通道的堵塞。尽管 PEMWE 使用纯水, 但是由于 PEM 阳极在水电解时释放出高浓度的 H⁺, 因此会形成低 pH 的界面环境。同时阳极承受约 2 V 的电压, 且 O₂ 析出反应具有强氧化性, 使得阳极材料暴露于“强酸+强氧化”的耦合环境中, 因此还需特别关注材料的耐腐蚀性与稳定性。

水电解是一个电化学过程, 只有当电压高于一定的值以后, 电解水才能持续进行。在常温下其理论可逆分解电压为 1.23 V, 是分解水所需的最小电压, 可通过水

在常温常压下的吉布斯自由能计算而来。在没有外部热源条件下, 水分解的所有能量全部由电能提供, 此时所需的水分解电压为热中性电压。标准状态下水分解的热中性电压是 1.48 V, 由标准状态下水的生成焓计算而来。理论分解电压是温度和压力的函数, 会随温度升高而降低^[6]。

由于电解过程中存在动力学损耗, 因此实际水电解的电压通常比理论电压要高。水电解的动力学损失机制主要有 3 种: 激活过电位、欧姆过电位、质量传输过电位。激活过电位是由电子传输的不可逆性所导致的, 主要受到反应活化能及催化剂的影响, 并随着电流密度的升高而升高。欧姆过电位是电子在极板、PTL 等组件传输过程中的电阻, 以及质子流经 PEM 等的质子传输电阻而产生的损耗。该过电位符合欧姆定律, 与电流成正比。质量传输过电位可以进一步地细分为扩散过电位和气泡过电位。当水不能及时传输供应到膜上的反应活性位点时发生扩散损失, 产生扩散过电位。当气泡不能及时传输出去, 形成大的气泡膜, 堵塞传输通道, 覆盖催化剂活性位点时就形成气泡过电位。图 2 展示了几种过电位对 PEMWE 电压-电流密度极化曲线的影响。Suermann 等^[10]深入分析了 PEMWE 系统中不同电流密度下各种类型的电压损失占比。实验中采用粉末钛板作为 PTL, 在低电流密度下 ($\leq 1 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$) 电压损失主要由激活过电位主导, 占总损失的大部分, 欧姆和质量传输过电位贡献较小; 在中等电流密度下 ($1 \sim 2 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$), 欧姆过电位的贡献增加, 而扩散过电位占比仍较小; 高电流密度下 ($\geq 2 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$), 质量传输过电位显著增加, 成为主导的电压损失类型。因此针对高电流密度设计的 PEMWE 系统, PTL 将起到更加关键的作用。

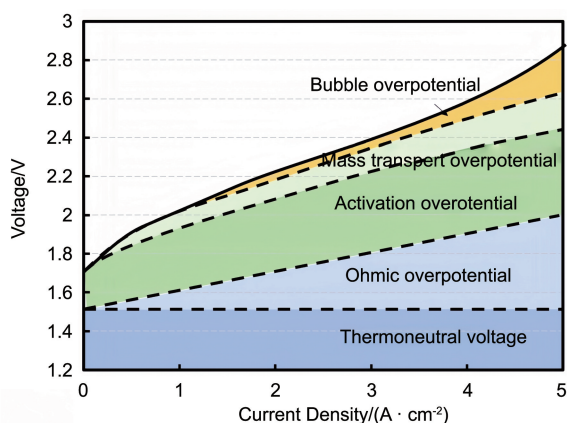


图 2 不同过电位对质子交换膜电解水电压-电流密度曲线的影响示意图

Fig. 2 Schematic diagram of the influence of different overpotentials on the proton exchange membrane water electrolysis voltage-current density curves

3 多孔传输层材料类型及其制备工艺

PTL 是 PEMWE 的关键组件。根据电解性能的需求, PTL 需要具备的关键性能包括: ① 足够的耐蚀性, 防止在高电位以及强酸性的服役环境中腐蚀失效。② 良好的导电性, 降低电解过程中的欧姆过电位; ③ 特殊的孔隙结构设计, 保证 O_2 气泡的有效排出以及液态水能始终浸润膜; ④ 一定的刚度, 对 PEM 起到足够的机械支撑作用, 这点对于高压差的 PEMWE 来说比较重要; ⑤ 厚度均匀性, 将影响到电堆的组装以及与膜接触的均匀性, 是关键机械性能指标; ⑥ 光滑的表面, 防止粗糙表面对 PEM 的损伤。

PTL 的材质大多使用 TA1 纯钛, 这是由电解槽的使用工况所决定的。PEMWE 的阳极材料具有 2 V 左右的正电压, 并且需经受阳极催化剂界面强酸性溶液环境。这对阳极材料的耐蚀性提出了较高的要求。如果使用碳纤维、不锈钢等作为阳极材料会很容易发生腐蚀降解。而钛在该环境下只会发生钝化反应, 形成致密的氧化层, 从而保护基体免遭进一步的腐蚀^[11]。但是氧化层的产生对电子传输不利, 因此 PTL 常需表面镀铂以降低接触电阻。PTL 的材质有钛粉末烧结板、钛纤维烧结毡、钛网^[12]、泡沫钛以及直通孔微孔钛板等^[13, 14]。但目前工程化应用的 PTL 以钛粉末烧结 PTL 和钛纤维烧结 PTL 为主。

3.1 钛粉末烧结多孔传输层

钛粉末烧结 PTL 以钛粉为原料, 经过粉末成形、高温真空烧结过程制备而成。常见的粉末成形方法有粉末轧制成形、粉末浆料流延成形等^[15]。粉末轧制成形首先将钛粉末通过料斗输送到轧辊辊缝, 制成粉末生胚, 之后再真空烧结。粉末浆料流延成形需要先将钛粉和粘结剂、分散剂等混合均匀制成浆料, 再将浆料流延成形, 之后经过烘干、排胶及烧结过程制成 PTL。钛粉末烧结 PTL 的孔隙结构由粉末之间堆积形成, 孔隙率通常在 50% 以下, 较高的孔隙率可以通过在粉末中添加造孔剂来实现(图 3)^[16, 17]。通过控制粉末的粒径、烧结工艺等可以实现对 PTL 孔隙率、孔径、强度等参数的调控。

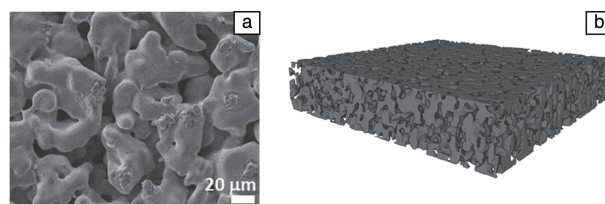


图 3 钛粉末烧结多孔传输层表面微观形貌(a)^[16]和三维微观结构(b)^[17]

Fig. 3 Surface microstructure (a)^[16] and three-dimensional microstructure (b)^[17] of sintered titanium powder porous transport layers

钛粉末烧结 PTL 的优点在于孔隙孔径较小, 表面光滑度高, 能够实现更低的接触电阻。其面临的挑战是孔隙率较低, 在高的电流密度下容易产生较大的质量传输损失。

3.2 钛纤维烧结多孔传输层

钛纤维烧结 PTL 制备过程主要包括钛纤维加工、钛纤维无纺铺制、钛纤维真空烧结等。目前钛纤维的制备工艺有机械切削法^[18]和集束拉拔法^[19]。机械切削法是将钛棒在机床上进行车削加工, 在车削加工的同时刀具实现高频振动, 刀具每一次振动会产生一根切削纤维。切削纤维的丝径通常在 20 μm 以上。集束拉拔法是将成千根钛丝包套在金属管内部形成金属丝-套管复合体, 之后将复合体进行连续拉拔和退火, 直至将内部钛丝拉拔至微米尺寸, 最后酸洗去除包套材料。集束拉拔法制备的钛纤维丝径最细可达 6~8 μm , 长度可达上千米。制备的钛纤维经过无纺铺制形成纤维均匀分布的毡坯。钛纤维烧结 PTL 的孔隙率通常在 50%~80%, 显著高于粉末 PTL。使用不同丝径的钛纤维多层铺配, 可以方便地实现双层及多层梯度结构的制备。钛毡作为 PTL 的关键优势在于, 由于纤维随机分布及孔隙之间的连通性, 使得钛毡在平面方向也具有较好的质量传输性能。这种在平面方向以及厚度方向的质量传输能力对于有效质量传输至关重要。

钛纤维烧结 PTL 具有更高的孔隙率, 同时具有三维网状结构, 内部连通孔较多, 可以更好地实现平面内的物质传输。因此, 在高电流密度下钛纤维烧结 PTL 有利于实现更优的电解性能。但当纤维丝径较粗时, 钛纤维烧结 PTL 表面平整度增加, 可能存在对催化剂层及 PEM 造成损伤的风险(图 4)^[20]。

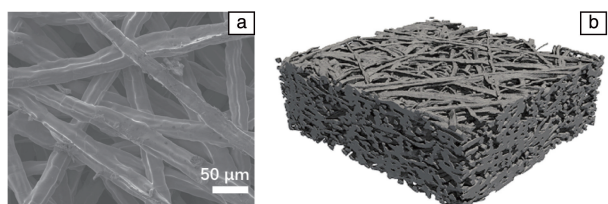


图 4 钛纤维烧结多孔传输层表面微观形貌(a)和三维微观结构(b)^[20]

Fig. 4 Surface microstructure (a) and three-dimensional microstructure (b) of sintered titanium fiber porous transport layers^[20]

3.3 复合结构多孔传输层

将钛粉末和钛纤维复合在一起, 可以充分发挥各自的优势, 优化整体性能。复合结构 PTL 兼顾了机械强度、导电性和气体扩散性能。钛粉末层作为微孔层(microporous layer, MPL)还可以起到改善 PTL 与催化剂层的接

触性能和提高催化剂利用效率的作用。

(1) 采用覆粉烧结工艺制备复合结构 PTL。首先将钛粉末均匀分散在分散剂中制成浆料。之后将浆料涂覆在钛纤维毡表面, 烘干后进行高温真空烧结, 使得粉末和纤维之间实现冶金结合。如南方科技大学李辉教授团队^[21]采用涂覆烧结的方式在钛毡上制备了 TiC 粉末涂覆 MPL。他们将钛粉和聚乙烯吡咯烷酮、聚矾以及 N-甲基吡咯烷酮等混合成浆料并搅拌均匀。之后通过喷枪喷涂的方式将浆料喷涂到钛毡表面。待浆料干燥后, 在 1000 $^{\circ}\text{C}$ 的真空炉中进行烧结。

(2) 采用真空等离子喷涂工艺制备复合结构 PTL。真空等离子喷涂是一种先进的表面涂层制备方法。通过调整喷涂工艺参数和粉末特性, 真空等离子喷涂技术能够制备具有一定孔隙率的粉末多孔钛涂层。Lettenmeier 等^[22]采用真空等离子喷涂方法在钛扩散层基体上制备了厚度约 50 μm 的粉末 MPL。相比于扩散层基底, 涂覆涂层之后接触电阻降低了 20 $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。

尽管复合结构 PTL 在性能上可能有一定的优势, 但是由于制备工艺的复杂性, 目前该类 PTL 的批量制备工艺还有待进步及商业化的长周期验证。

4 多孔传输层结构参数与性能

PTL 的结构性质可以通过孔隙率、厚度、孔径及孔径分布等结构参数进行描述。结构参数的改变会对扩散层的导电、物质传输性能等产生影响, 从而影响其电解槽性能。

4.1 多孔传输层的结构参数

4.1.1 孔结构类型及孔隙率

对于多孔材料而言, 孔隙率主要用于衡量材料内部孔隙程度, 可用孔体积占总体积的比值来定量描述。多孔材料中孔的类型可分为贯通孔、半开孔和闭合孔。针对 PTL 材料的应用来说, 起作用的是贯通孔道, 因此贯通孔道为有效孔隙率。钛纤维烧结毡的孔类型全部为贯通孔, 钛粉末烧结板通常包含 5% 左右的半开孔和闭合孔^[23]。采用不同的方法测试, 孔隙率的值可能不一样。如采用称重法测试孔隙率, 所测得的孔隙率包含了所有孔类型。采用液体浸渍法, 可测得包含盲孔和贯通孔的开孔孔隙率。

4.1.2 孔径及孔径分布

多孔材料的孔径及孔径分布是决定其性能的关键因素。多孔材料的孔径可以使用气泡法或者压汞法进行测试。使用气泡法测试时, 将 PTL 浸泡在液体中, 然后通入气体将试样孔隙中的液体挤出。液体从孔道中挤出的压力是由液体对孔道的润湿性以及孔径决定的。之间有如式(3)所示的关系^[24, 25]:

$$d = \frac{4\gamma\cos\theta}{\Delta P} \quad (3)$$

式中, d 为等效孔径, γ 为表面张力, θ 为润湿角, ΔP 为压力差。

使用压汞法测试时, 原理与气泡法相同, 但是测试时是将难浸润的液体压入孔道。可通过解析压入孔内的液体体积与压力之间的关系获得孔径分布。

PTL 的孔径及孔径分布主要通过钛纤维的丝径或者钛粉末的粒径以及孔隙率进行控制。在孔隙率不变的前提下, 纤维丝径及粉末粒径越小, 形成的孔径结构越细小。纤维丝径及粉末粒径不变, 则孔隙率越大, 孔径越大。对于理想堆积的球形粉末或纤维多孔材料, 其平均孔径可用式(4)进行估算:

$$d = C d_p \varepsilon / (1 - \varepsilon) \quad (4)$$

式中, d_p 为粉末粒径或纤维丝径, ε 为孔隙率, C 为常数。

因此, 可以铺配不同的丝径的纤维或者不同粒径的粉末来实现多层的孔径结构分布。

4.2 结构参数对多孔传输层性能的影响

4.2.1 对导电性能的影响

PTL 的导电性能主要包含两个部分: PTL 的体电阻以及 PTL 与膜电极和双极板之间的接触电阻。PTL 的结构参数对这两部分电阻都有可能产生影响。

PTL 的孔隙率会影响导电性能。PTL 的体电阻会随着孔隙率的降低而降低, 其电导率与孔隙率之间的关系可通过式(5)进行表达^[26]:

$$k_{\text{PTL}} = k_{\text{Ti}} (1 - e_{\text{PTL}})^{1.5} \quad (5)$$

式中, k_{PTL} 为 PTL 的电导率; k_{Ti} 为钛的电导率; e_{PTL} 为 PTL 的孔隙率。

在孔径不发生明显变化的前提下, PTL 与膜电极的接触电阻也会随着孔隙率的降低而降低, 这主要是由于孔隙率的降低会增加 PTL 与膜电极的接触面积, 从而降低接触电阻。同样地, 孔隙率不变时, 孔径的减小也会增大 PTL 与膜电极的接触面积, 使得导电性能提升。

4.2.2 对流体渗透率的影响

PTL 需要及时将水输送到膜电极, 使膜电极始终保持浸润。根据达西定律, 流体通过多孔材料的流速 v 与 $K(dP/dx)$ 成正比。其中, K 为渗透系数, dP/dx 为压力梯度。渗透系数是孔隙率和孔径的函数, 根据经验公式表示为^[27]:

$$K = \gamma d^2 \varepsilon^n \quad (6)$$

其中, γ 为常数, n 可通过实验拟合获得, 一般数值在 (1.5~4)。因此孔径和孔隙率越大, 越有利于 PTL 渗透能力的提升。

液体对 PTL 的浸润还受到微孔结构毛细压力的影响^[28, 29]。毛细压力由式(3)计算而来, 孔径越细, 毛细压力越大。液体对孔道表面的润湿角越小, 毛细压力越大。因此, 降低孔径以及进行表面亲水处理有利于提升毛细压力, 从而提升 PTL 润湿性能。

因此, PTL 的流体渗透性能和毛细性能存在矛盾, 需要优化孔结构才能获得最佳的渗透性能和毛细性能的匹配。梯度结构的孔径分布有利于平衡这两种矛盾, 小孔实现高的毛细压力, 大孔保证高的渗透性能。

4.2.3 对气泡传输的影响

PTL 中气泡的传输需要经过气泡形核、长大及脱附过程。这些过程受到多种因素的影响, 包括电化学反应过程、液体的流动、孔径尺寸以及表面润湿性能^[30-33]。当气泡不能及时从膜电极表面脱附排出时, 对电解水反应会产生 3 种不利影响: ①气泡在传输孔道的集聚会阻碍水向 PEM 传输; ②气泡覆盖在膜电极表面, 形成反应薄弱区, 浪费反应面积和催化剂活性位点, 产生气泡过电势; ③气泡覆盖的区域由于散热不及时可能会存在局部过热。

PTL 孔结构对气泡传输有显著的影响。Sepe 等^[31]采用三维重构的方法构建了不同孔隙率和孔径的 PTL 微观结构, 并进行了气-液两相流传输性能的模拟。模拟结果表明孔径小且分布均匀的 PTL 更有利于 O_2 排出, 将有助于提升 PEMWE 性能。Suermann 等^[10]使用不同粒径的烧结钛粉制备了 3 种不同的 PTL。研究表明, PTL 中较小的孔径可提高传质效率并减少气泡形成。尽管较大的孔径具有较高的渗透率, 但传质限制也更大。Lee 等^[34]首次通过微流控平台 (PTL-on-Chip) 直接观测 PTL 内气泡的微观传输机制, 揭示了喉道尺寸对气泡的流动状态具有重要的限制作用。气泡在 PTL 中的传播主要受到毛细压力和粘性力的影响, 而喉道的大小决定了气泡突破 PTL 的阈值压力。当气泡生长至某一临界尺寸并达到喉道的毛细压力阈值时, 会发生突破现象, 气泡从 PTL 中排出进入流道。因此, 合理设计 PTL 的喉道或孔径分布, 可有效控制气泡的饱和度, 减少 O_2 滞留, 提高水的运输效率。此外, PTL 的微观结构也决定了气泡在其内部的流动模式。PTL 内可能同时存在 2 种不同的流动模式, 即毛细指进和粘性指进。毛细指进主要发生在毛细压力占主导的情况下, 气泡在孔隙网络中沿多个方向扩散, 导致气泡的随机分布和较高的局部饱和度。而粘性指进则主要受到液体流动的驱动, 气泡沿着主要流动方向被带出, 减少了气泡的累积, 从而降低了传质损失。PTL 结构的异质性可能导致局部区域出现不同的流动模式, 因此优化 PTL 的孔隙结构, 有助于形成更有利

于气泡排放的流动模式。

在实际应用中,为了降低气泡在 PTL 中的滞留,提高 O_2 的排放效率,可以通过多种策略优化 PTL 的结构^[32, 35-37]。例如,采用具有梯度孔隙率的 PTL,使得靠近催化剂层的区域具有较小的喉道尺寸,以促进气泡快速突破;而远离催化剂层的区域则具有较大的孔隙,以降低流动阻力,提高水的输送能力。此外,在 PTL 表面增加 MPL 可以有效调控气泡的排放路径,减少局部气泡积累。

5 多孔传输层结构优化

对 PTL 的结构调控是实现高性能电解槽的关键。研究者们对 PTL 结构的优化主要集中在寻找性能最优的孔隙率、孔径、厚度匹配,以及通过引入梯度结构及 MPL 来改善催化剂层与 PTL 的界面性能^[38, 39]。

5.1 厚度的优化

Weber 等^[20]制备了孔隙率为 50%~55%,孔径约为 30 μm ,厚度分布为 0.16~2 mm 的 PTL,主要探讨了 PTL 厚度对 PEMWE 性能的影响。结果表明,在低电流密度下($<0.1 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$)各厚度样品的性能差异不大;但在高电流密度下($>1 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$),厚度对总过电位的影响显著。其中大厚度的 PTL(2 mm)由于传输路径长,导致水和 O_2 在 PTL 内的传质阻力增大,从而提高了质量传输过电位。但当 PTL 厚度过薄(0.16 mm),电解水的性能又会下降。这是由于薄 PTL 更容易发生机械弯曲,导致膜向流道的凹陷,使得局部水分供应不足,进而增加了质量传输阻力和过电位。因此,PTL 的厚度应该与流场几何尺寸相匹配,当 PTL 厚度与流道半宽比值为 0.5 时的 PTL(0.5 mm)性能最优(图 5)。

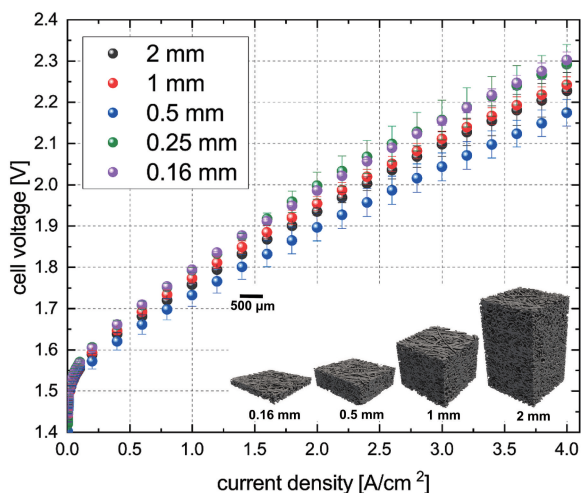


图 5 不同厚度多孔传输层的极化曲线^[20]

Fig.5 Polarization curves of porous transport layers with different thicknesses^[20]

5.2 孔隙率、孔径的优化

Grigoriev 团队^[40]通过烧结钛粉制备了不同孔径的 PTL。孔隙率在 35%~40%,孔径在 8~25 μm 分布。从电解水极化性能曲线上看,孔径为 12~13 μm 的 PTL 有利于实现更优的电解性能,而在 0.35~0.4 范围内变化的孔隙率对性能影响不明显。Ito 等^[24]通过使用具有不同纤维直径和孔隙率的 Ti 毡基材以及负载 Ti 粉末的 Ti 毡作为 PTL,研究了孔结构变化对 PEM 电解性能的影响(图 6)。结果表明,当平均孔径大于 10 μm 时,多孔集流体的电解性能随着孔径的减小而提高。这与 Grigoriev 等^[40]的实验结果类似,如图 5 所示。相比之下,当孔隙率超过约 50%时,孔隙率的变化对电池性能没有显著影响。他们认为较大孔隙产生的较大气泡往往会变成长气泡,阻碍膜的供水。

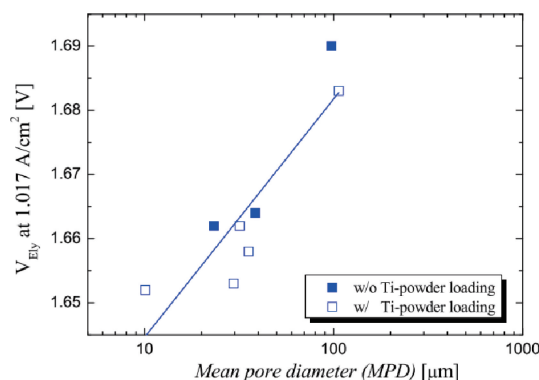


图 6 平均孔径对电解电压的影响^[24]

Fig.6 Effect of mean pore diameter on electrolytic voltage^[24]

Schuler 等^[41, 42]探究了不同孔隙率和丝径的钛纤维基 PTL 的性能。研究设计了两种孔隙率(56%和 76%)和 3 种丝径(14, 20 和 50 μm)共 6 种不同结构的 PTL,通过 X 射线断层显微技术分析了其孔结构和表面特性,并对不同结构的 PTL 进行了电化学性能测试,以评估其性能。其中低孔隙率(56%)+中等丝径(20 μm)和高孔隙率(76%)+小丝径(14 μm)的 PTL 性能表现优于其它 4 种结构 PTL,表现出更低的极化曲线过电位。这主要是由于这 2 类 PTL 兼具较高的界面接触面积和适中的孔径尺寸(避免瓶颈效应)。同时,电化学性能测试结果表明,当孔径尺寸超过阈值(约 14 μm)时,PTL 的孔隙率和渗透率对质量传输过电位影响较小;但低于此阈值时,过小的孔径会显著增加传输阻力。

Yuan 等^[43]通过文献调研分析了烧结钛粉 PTL 的孔径及孔隙率对电池电压的影响。结果表明,较小的孔径可能会降低电池电压。但由于不同研究中测试参数的变化(例如温度、压力和膜厚度),这一关系比较离散。而孔隙率与电压降低之间没有明显的相关性。此外,相比这些 PTL 的体结构参数,催化剂层和 PTL 接触界面大小

将更显著地影响 PEM 电解槽的性能。

Zhu 等^[44]探讨了不同结构参数和类型的 PTL 对 PEM 电解槽性能的影响。结果表明, 对于钛粉末 PTL, 在固定低孔隙率(约 28%)条件下, 较小的平均孔径(4.5 μm)可有效降低欧姆和质量传输过电位, 而大孔径(62 μm)则显著增加阻抗和传质损失。当 PTL 的孔径较大时, 它与催化剂层的接触区域会因接触不充分而出现水分供应不足和传质受阻, 从而影响电解性能。对于钛纤维基 PTL, 较低孔隙率(27%)的样品在欧姆阻抗和质量传输损失方面表现较差, 而较高孔隙率(75%)则能有效降低这些阻力。进一步通过优化制造工艺, 使用超细钛纤维($\sim 12 \mu\text{m}$)制备了高孔隙率(75%~78%)的钛纤维 PTL。这类 PTL 不仅能构建更完整的三相界面, 而且可以减少界面“基底死区”, 从而降低整体过电位, 提升反应效率, 实现最佳性能。

5.3 多孔传输层/催化剂层界面的优化

多孔传输层/催化剂层(porous transport layer/catalyst layer, PTL/CL)界面区域通常是反应最活跃的部位, 因此是影响 PEM 电解水过程的关键^[16, 45-49]。PTL/CL 界面不仅为反应物(水)提供了传递路径, 同时便于产物气体的生成和释放, 并且确保电子在固体内部的传输。图 7 绘制了 PTL/CL 界面反应示意图, 在 PTL/CL 界面主要发生 3 个过程: ① 水从 PTL 主体横向渗透至催化剂层。② 质子从催化剂层穿过电解质膜传到阴极。③ 电子经过催化剂层传输到 PTL 与催化剂层接触的反应活性位点处。图中标红的部位是固体 PTL-气体-水的三相反应界面, 也是催化剂颗粒、质子传导通道和电子传导通道的有效接触区域。若三相界面接触面积不足, 则催化剂的利用率下降, 导致电化学反应效率降低, 这一点在低催化剂负载时更加明显。通过优化 PTL 与催化剂层之间的物理接触, 可以显著降低界面欧姆阻抗和动力学损失, 提高催化剂利用率。

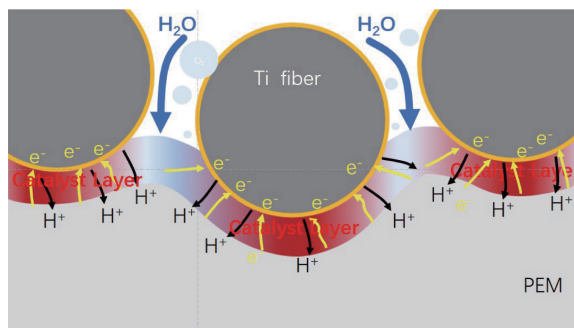


图7 质子交换膜电解水过程中阳极多孔传输层、催化剂层和膜界面反应示意图^[16, 45-49]

Fig.7 Schematic of the cross-sectional reaction interface of anode porous transport layers, catalyst layer, and membrane in polymer electrolyte membrane water electrolysis^[16, 45-49]

如前文所述, 可以通过调节孔隙率、孔径等体结构参数来调控 PTL/CL 界面的有效接触面积。Peng 等^[45]采用 X 射线断层扫描的方式表征了孔隙率为 55%~75% 的 PTL 的三相界面接触面积占催化剂层面积的比值, 并建立了该比值和电解性能之间的关系。得出三相界面接触面积占比随孔隙率增加而降低, 性能最优的三相界面接触面积占比为 29%~35%, 孔隙率约为 62%。若界面接触面积不足, 易导致催化剂的利用率下降; 若界面接触面积太多, 则会影响水向三相界面的传输。

此外, 近年来 MPL 作为一种新型功能层, 被证明能够有效优化 PTL/CL 界面, 从而提升电解槽的整体性能^[37, 50]。

Ernst 等^[48]探讨了钛粉末基 PTL 上的 MPL 在 PEMWE 中的作用, 并重点分析 MPL 对催化剂利用率、电化性能及机械稳定性的影响。结果表明, MPL 可降低界面接触电阻, 并减少 TiO_2 钝化层的影响。对于较厚催化剂层($2.0 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$), MPL 并未显著改善性能, 作用不明显; 对于超薄催化剂层($0.2 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$), MPL 使电解电压降低约 24 mV($6 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$), 说明 MPL 促进了催化剂利用率的提高。同时对服役 2 d 的 PTL-CL-膜的横截面形貌进行表征(图 8), 发现 MPL 的平滑表面(粗糙度降低 3~5 倍)可以显著减少 PEM 向 PTL 孔径内部的凹陷, 可避免局部减薄和机械失效, 这对薄膜($<100 \mu\text{m}$)的应用尤为重要。

Schuler 等^[51]在孔隙率为 57% 的商业钛毡 PTL 上采用粉末延压的方法制备了厚度仅 18~20 μm 的粉末 MPL。测试结果表明, MPL 显著提升了 PEMWE 性能。在 $7 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 下, 含 MPL 的电解槽电压较传统 PTL 降低约 100 mV。此外, MPL 通过降低表面粗糙度与局部压力, 减小了薄膜变形风险, 同时维持低的氢/氧交叉, 有利于提升 PEM 槽的安全性。

Lee 等^[47]则提出了一种新的激光刻蚀技术, 用于优化 PTL/CL 界面, 增强 PEMWE 性能。采用激光刻蚀改变 PTL 表面结构, 形成类 MPL 或支撑层来提高界面接触面积。测试结果表明激光刻蚀可降低电解槽电压, 提高催化剂利用率。在超低铱负载($0.055 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$)下, 与未改性 PTL 相比, 电解电压在 $4 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时降低了 230 mV。此外, 通过在 PTL 流场界面引入半通孔, 在 $4 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 处质量传输过电位减少 82 mV。

总结而言, MPL 作为 PTL/CL 界面的优化层, 在降低界面接触电阻、优化质量传输、提升催化剂利用率及增强机械稳定性方面表现出显著优势。研究表明, MPL 在高电流密度、低催化剂负载和超薄膜系统中尤为重要, 能够有效提升 PEMWE 的效率和耐久性。未来研究可进一步优化 MPL 的孔隙结构和表面功能化设计, 以满足下一代高效、低成本 PEMWE 技术的需求。

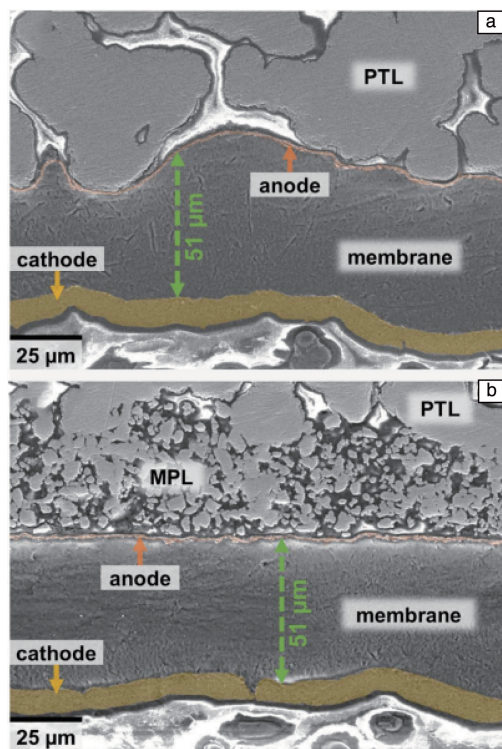


图 8 阳极多孔传输层 (PTL)、催化剂层 (CL) 和膜的截面 SEM 照片^[48]: (a) 没有微孔层的 PTL/CL 界面, (b) 具有微孔层的 PTL/CL 界面

Fig. 8 Cross-sectional SEM images of the anode porous transport layer (PTL), catalyst layer (CL) and membrane^[48]: (a) PTL/CL interface without microporous layer, (b) PTL/CL interface with microporous layer

6 结 语

本文围绕质子交换膜电解水 (proton electrolyte membrane water electrolysis, PEMWE) 用多孔传输层 (porous transport layers, PTL) 的设计、制备与性能优化进行了系统分析, 并探讨了微孔层在优化多孔传输层/催化剂层界面、提升电解性能中的关键作用。如何实现高效、低成本 PTL 材料开发是目前面临的关键挑战。首先, 多孔传输层/催化剂层界面的优化仍是提升整体电解效率的重要突破口。目前, 微孔层技术已显示出改善界面接触和提高催化剂利用率的潜力, 但其制备工艺仍需进一步改进, 以实现更均匀、低缺陷的界面, 同时兼顾低成本和可大规模生产^[52]。其次, 现阶段为了避免 PTL 使用过程中氧化层增厚导致电子传输阻力增大, 通常采用 Pt 镀层进行修饰, 然而 Pt 成本高昂, 未来需要在降低 Pt 镀层厚度、优化涂层工艺的同时, 探索开发长耐久性的非贵金属涂层。最后, 多层复合技术也为 PTL 性能提升提供了新思路。例如, 将 PTL 与丝网层结合形成多层结构, 不仅可

以显著提高液体和气体的传输渗透率, 还可减少对复杂流场双极板的依赖, 进而使 PEMWE 在高电流密度、高温和高压条件下运行时更具经济性^[53, 54]。总体来说, 通过界面工程、涂层优化以及多层复合技术的综合应用, 未来有望构建出高性能、低成本的 PTL, 为 PEMWE 实现兆瓦级部署奠定坚实基础。

参考文献 References

- [1] 胡兵, 徐立军, 何山, 等. 化工进展[J], 2022, 41(9): 4595-4604.
HU B, XU L J, HE S, *et al.* Chemical Industry and Engineering Progress[J], 2022, 41(9): 4595-4604.
- [2] GRIGORIEV S A, FATEEV V N, BESSARABOV D G, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2020, 45(49): 26036-26058.
- [3] CHATENET M, POLLET B G, DEKEL D R, *et al.* Chemical Society Reviews[J], 2022, 51(11): 4583-4762.
- [4] CHEN Y, LIU C, XU J, *et al.* Small Structures [J], 2022, 4(6): 2200130.
- [5] 罗宇洁, 李楠. 中外能源[J], 2025, 30(2): 30-37.
LUO Y J, LI N. Sino-Global Energy[J], 2025, 30(2): 30-37.
- [6] ZHANG K, LIANG X, WANG L, *et al.* Nano Research Energy[J], 2022, 1(3): 2790-8119.
- [7] SAMPANGI S K, LARS R. Proton Exchange Membrane Water Electrolysis: State-of-the-Art Technique and Systems [M]//Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering. Amsterdam: Elsevier, 2024: 79-94.
- [8] WANG C R, STANSBERRY J M, MUKUNDAN R, *et al.* Chemical Reviews[J], 2025, 125(3): 1257-1302.
- [9] SMOLINKA T, BERGMANN H, GARCHE J, *et al.* The History of Water Electrolysis from its Beginnings to the Present [M]//Electrochemical Power Sources: Fundamentals, Systems, and Applications. Amsterdam: Elsevier, 2022: 83-164.
- [10] SUERMANN M, SCHMIDT T J, BÜCHI F N, *et al.* ECS Transactions[J], 2015, 69(17): 1141-1148.
- [11] BYSTRON T, VESELY M, PAIDAR M, *et al.* Journal of Applied Electrochemistry[J], 2018, 48(6): 713-723.
- [12] 黄敏, 刘高阳, 王新东, 等. 有色金属科学与工程[J], 2016, 7(3): 1-5.
HUANG M, LIU G Y, WANG X D, *et al.* Nonferrous Metals Science and Engineering[J], 2016, 7(3): 1-5.
- [13] MO J, KANG Z, YANG G, *et al.* Applied Energy[J], 2016, 177: 817-822.
- [14] WEBER C C, WRUBEL J A, GUBLER L, *et al.* ACS Applied Materials Interfaces[J], 2023, 15(29): 34750-34763.
- [15] 王建忠, 敖庆波, 荆鹏, 等. 稀有金属材料与工程[J], 2022, 51(5): 1907-1918.
WANG J Z, AO Q B, JING P, *et al.* Rare Metal Materials and Engi-

- neering[J], 2022, 51(5): 1907-1918.
- [16] LEE J K, LAU G Y, SHEN F, *et al.* Journal of the Electrochemical Society[J], 2024, 171(6): 064505.
- [17] XU C, WANG J, WANG J, *et al.* Applied Energy[J], 2024, 357: 122541.
- [18] 李加种. 制造技术与机床[J], 1994, 2: 45-48.
LI J Z. Manufacturing Technology & Machine Tool [J], 1994, 2: 45-48.
- [19] FRANCOIS R. Metal Fibers Obtained by Bundled Drawing: US50717131989[P]. 1989-2-28.
- [20] WEBER C C, SCHULER T, de BRUYCKER R, *et al.* Journal of Power Sources Advances[J], 2022, 15: 100095.
- [21] DENG T, HUANG H, FAN L, *et al.* ACS Sustainable Chemistry & Engineering[J], 2023, 11(48): 17075-17085.
- [22] LETTENMEIER P, KOLB S, BURGGRAF F, *et al.* Journal of Power Sources[J], 2016, 311: 153-158.
- [23] 周照耀, 吴峥强, 邵明, 等. 粉末冶金工业[J], 2005, 15(4): 6-10.
ZHOU Z Y, WU Z Q, SHAO M, *et al.* Powder Metallurgy Industry [J], 2005, 15(4): 6-10.
- [24] ITO H, MAEDA T, NAKANO A, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2012, 37(9): 7418-7428.
- [25] LEE C H, BANERJEE R, ARBABI F, *et al.* Porous Transport Layer Related Mass Transport Losses in Polymer Electrolyte Membrane Electrolysis: a Review [C]//International Conference on Nanochannels, Microchannels, and Minichannels. Washington D. C. : American Society of Mechanical Engineers, 2016: 50343.
- [26] OMRANI R, AND S B. Energies[J], 2019, 12(5): 855.
- [27] 廖际常, 左彩霞, 伍本德. 稀有金属材料与工程[J], 1998, 27(5): 286-289.
LIAO J C, ZUO C X, WU B D. Rare Metal Materials and Engineering [J], 1998, 27(5): 286-289.
- [28] LI H, FUJIGAYA T, NAKAJIMA H, *et al.* Journal of Power Sources [J], 2016, 332: 16-23.
- [29] LI Y, KANG Z, DENG X, *et al.* Electrochimica Acta[J], 2019, 298: 704-708.
- [30] LALA S R F, SHAHGALDI S. Energy Reports[J], 2025, 13: 162-183.
- [31] SEPE M, LOPATA J, MADKOUR S, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2024, 59: 1143-1155.
- [32] YUAN S, ZHAO C, CAI X, *et al.* Progress in Energy and Combustion Science[J], 2023, 96: 101075.
- [33] 刘志鹏, 赵长颖, 吴睿, 等. 化工学报[J], 2024, 75(2): 520-530.
LIU Z P, ZHAO C Y, WU R, *et al.* CIESC Journal[J], 2024, 75(2): 520-530.
- [34] LEE C H, HINEBAUGH J, BANERJEE R, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2017, 42(5): 2724-2735.
- [35] LETTENMEIER P, KOLB S, SATA N, *et al.* Energy & Environmental Science[J], 2017, 10(12): 2521-2533.
- [36] WANG M, WANG Z, GONG X, *et al.* Renewable and Sustainable Energy Reviews[J], 2014, 29: 573-588.
- [37] KANG Z, YANG G, MO J, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2018, 43(31): 14618-14628.
- [38] DOAN T L, LEE H E, SHAH S S H, *et al.* International Journal of Energy Research[J], 2021, 45(10): 14207-14220.
- [39] XU C, WANG J, WANG J, *et al.* Applied Energy[J], 2024, 357: 122541.
- [40] GRIGORIEV S A, MILLET P, VOLOBUEV S A, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2009, 34(11): 4968-4973.
- [41] SCHULER T, CICCONE J M, KRENTSCHER B, *et al.* Advanced Energy Materials[J], 2019, 10(2): 1903216.
- [42] SCHULER T, de BRUYCKER R, SCHMIDT T J, *et al.* Journal of The Electrochemical Society[J], 2019, 166(4): F270-F281.
- [43] YUAN X Z, SHAIGAN N, SONG C, *et al.* Sustainable Energy Fuels[J], 2022, 6(8): 1824-1853.
- [44] ZHU X, ZHANG J, DU S, *et al.* Journal of the Electrochemical Society[J], 2023, 170(12): 124510.
- [45] PENG X, SATJARITANUN P, TAIE Z, *et al.* Advanced Science [J], 2021, 8(21): p. e2102950.
- [46] ZLOBINSKI M, SCHULER T, BÜCHI F N, *et al.* Journal of the Electrochemical Society[J], 2021, 168(1): 014505.
- [47] LEE J K, SCHULER T, BENDER G, *et al.* Applied Energy[J], 2023, 336: 120853.
- [48] ERNST M F, MEIER V, KORNHERR M, *et al.* Journal of the Electrochemical Society[J], 2024, 171(7): 074511.
- [49] WEBER C C, MEINERT R, APPEL C, *et al.* EES Catalysis[J], 2024, 2(2): 585-602.
- [50] LEE J K, LEE C H, FAHY K F, *et al.* Energy Conversion and Management[J], 2020, 226: 113545.
- [51] SCHULER T, WEBER C C, WRUBEL J A, *et al.* Advanced Energy Materials[J], 2024, 14(7): 2302786.
- [52] 高建平, 王锡奎, 王星, 等. 稀有金属材料与工程[J], 2025, 54(10): 2533-2540.
GAO J P, WANG X K, WANG X, *et al.* Rare Metal Materials and Engineering[J], 2025, 54(10): 2533-2540.
- [53] STIBER S, BALZER H, WIERHAKE A, *et al.* Advanced Energy Materials[J], 2021, 11(33): 2100630.
- [54] LICKERT T, KIERMAIER M L, BROMBERGER K, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2020, 45(11): 6047-6058.