



质子交换膜燃料电池催化层界面结构设计研究进展

陈发东, 陈四国^{*}, 魏子栋^{*}

特种化学电源全国重点实验室(重庆大学), 重庆大学化学化工学院, 重庆 400044

^{*}通讯作者, E-mail: csg810519@126.com; zdwei@cqu.edu.cn

收稿日期: 2025-01-24; 接受日期: 2025-03-09; 网络版发表日期: 2025-05-27

国家自然科学基金(编号: 52021004, 22178034)资助项目

摘要 燃料电池反应过程是一个涉及微介观气-液-固三相界面反应以及质-电-热多物理场参数耦合传质的复杂系统, 其全部电化学反应发生在催化层“催化剂/离聚物界面”。设计具有最优传质效率、多级孔结构以及稳定的“催化剂/离聚物界面”, 对于提高燃料电池效率、降低贵金属Pt用量具有重要意义。本评述详细介绍了近年来在催化剂浆料组成优化、传输通道有序化、关键材料开发以及Pt/离聚物界面改造等方面的研究进展, 为丰富和完善电化学催化界面结构设计提供了新思路和新角度。

关键词 质子交换膜燃料电池, 催化层, 催化剂/离聚物界面, 包覆型电极结构, 非包覆型电极结构

1 引言

质子交换膜燃料电池(PEMFCs)为动力的燃料电池汽车(FCV)具有效率高、行驶里程长、零碳排放等优点, 被认为是未来路面交通的理想工具, 有着巨大的市场需求^[1~3]。但要实现PEMFCs商业化, 首先要减少贵金属Pt催化剂的大量使用, 以降低成本^[4~7]。近年来, 通过合金化等一系列策略, Pt基合金催化剂的本征活性得到了大幅度提升。然而, 在常规薄膜圆盘电极(RDE)中的催化活性数十倍于目前最常用的商业化Pt/C催化剂^[8~11], 制备成膜电极(MEA)之后, 其催化性能与Pt/C催化剂相比并没有太大提升^[12~15]。这是电催化剂在水溶液体系和固体电解质体系中常常被忽视的差距。

MEA由离子交换膜、催化层和气体扩散层组成, 是燃料电池的“心脏”^[16~18], 直接影响动力燃料电池的效率、功率密度和稳定性。催化剂、离聚物和流体(即反应气和生成水)传输空间抑或空隙是组成催化层的三个关键组件^[19], 电极反应发生在催化层内“催化剂/电解质/反应气体”三相界面, 涉及气、液、固多相界面上流体的传递与电化学反应, 电化学反应的速度受到多种串并联传质与纳米尺度效应的影响^[20,21]。设计具有最优传质效率、反应活性和稳定性的催化剂/离聚物界面及多孔结构是开发高性能MEA的关键。据此, 本文首先介绍了多孔电极反应过程, 在此基础上系统介绍了近年来在催化剂浆料组成优化、有序化催化结构、碳载体和高透氧离聚物材料设计与非包覆催化剂/离聚物界面等方面的进展。

引用格式: Chen F, Chen S, Wei Z. Recent advancements in interfacial structure of catalyst layer for proton exchange membrane fuel cells. *Sci Sin Chim*, 2025, 55: 2739–2751, doi: [10.1360/SSC-2025-0014](https://doi.org/10.1360/SSC-2025-0014)

2 多孔电极反应过程

催化层由催化剂、离聚物和空隙空间组成, 电极反应在催化层内沿着高度扩展的催化剂/电解质/反应气体三相界面进行. 以氢氧燃料电池为例, 三相界面处的氧还原催化反应(ORR)由一系列物理与化学过程组成. 在催化反应过程中, 气态氧分子必须先通过催化层中复杂的内部通道扩散到达催化剂/离聚物界面, 然后再穿过离聚物膜层到达Pt表面^[22,23]. 与此同时, 阳极反应产生的 H^+ 经质子交换膜和离聚物网络输运到Pt表面, 与氧气发生反应产生水. 产物水随后从催化剂的内表面脱附, 然后扩散到催化层空隙, 并排出电极. 我们将上述多孔电极反应过程归纳为“一、二、三、四”特征^[24], 即“一个反应、两类导体、三相界面、四条通道”, 只有位于反应气体、产物水、电子以及质子传输通道交汇的三相界面上的催化剂上才能参与ORR (图1).

由此可见, ORR性能受到催化反应动力学和反应物/产物扩散速率的共同控制. 要开发高性能催化层, 除了要构建一系列孔道以满足反应物/产物高效传质外, 还必须设计出最优的催化剂/离聚物界面, 以提高催化反应效率^[25]. 商业化PEMFCs中使用的催化剂/离聚物界面是由美国洛斯阿拉莫斯国家实验室(LANL)于1990年发明的包覆型界面结构, 即离聚物不均匀地覆盖在催化剂表面^[26-28]. 目前, 这种催化层通常由催化剂、全氟磺酸(PFSA)树脂溶液(如Nafion)和溶剂等

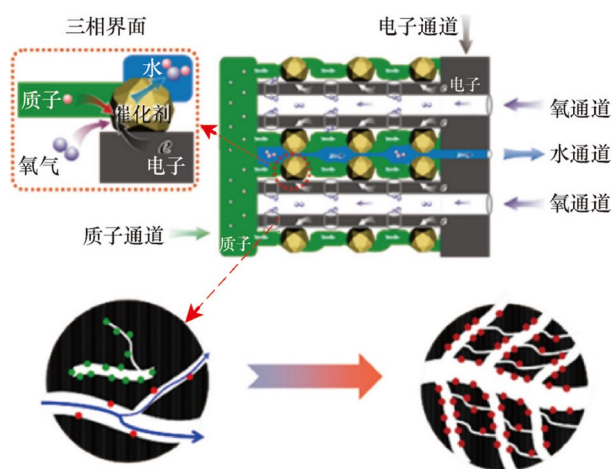


图1 (网络版彩图)气体多孔电极“一、二、三、四”特征描述示意图^[24]

Figure 1 (Color online) Schematic depicting the “one, two, three, four” features of the gas porous electrode ^[24].

成分随机混合涂覆而成, 一方面, 部分活性位点由于无法同时得到质子、电子和氧气而被浪费, 利用率较低; 另一方面, Nafion与Pt纳米颗粒直接接触, 不仅会阻碍氧气到达催化剂表面^[29-31], 还会引起Pt催化剂中毒^[32,33], 从而降低催化剂活性, 这也是Pt基合金催化剂在全电池中不能体现其合金化优势的最主要原因. 因此, 设计具有完整气相传质、液相传质、电子和质子传输网络的催化层界面结构已成为提高MEA性能的关键.

3 基于包覆型结构的催化剂/离聚物界面结构设计

3.1 浆料组成优化

PFSA离聚物具有优异的质子传导和化学-机械稳定性, 已成为PEMFCs的标准固态电解质^[34]. 在制备多孔电极前, 需要将离聚物和Pt基催化剂均匀分散在溶剂中制成浆料. 浆料中离聚物含量对于催化层的质子传输能力有重要影响. 虽然增加离聚物含量可以增强质子传输效率, 但最近对催化层中的Nafion三维分布分析发现, 离聚物覆盖度也会随之增加, 从而降低氧气在局域界面的传质效率^[35]. 有趣的是, 最近研究发现, 随着离聚物含量的增加, 离聚物的亲/疏水表面会交替暴露^[36], 使得催化层的质子传导能力和局域氧气传输阻力呈现出周期性变化(图2a). 这种特殊的界面演化颠覆了传统认知, 对于优化催化层的物质传输性能具有重要意义. 除了离聚物含量外, 浆料配方也会对离聚物的界面分布和催化层的孔隙网络产生重要影响^[37-39]. Chen等^[40]发现离聚物和催化剂的聚集体尺寸受溶剂影响, 使用异丙醇/水混合溶剂可提高浆料的均匀性, 制备的催化层表面更光滑, Pt利用率高达 0.047 mg W^{-1} . Doo等^[41]发现一缩二丙二醇(DPG)/水混合溶剂可以使催化层中离聚物分布更均匀(图2b), 动态光散射实验结合分子动力学(MD)模拟结果表明, DPG对Nafion的骨架有很高的亲和力, 当混合溶剂中DPG的比例增加时, DPG会减小离聚物聚集体的尺寸. DPG含量为50 wt%的电极具有平衡的质子和氧气传输性能, 其电极功率密度和输出性能最佳. 此外, 在浆料中引入铵盐、邻二氯苯、氧化镁和聚乙烯醇等成孔剂可以增强氧气传质效率, 提升电池输出性能^[42-46]. Kuroki等^[47]还发现催化剂浆料的分散方法也对催化层

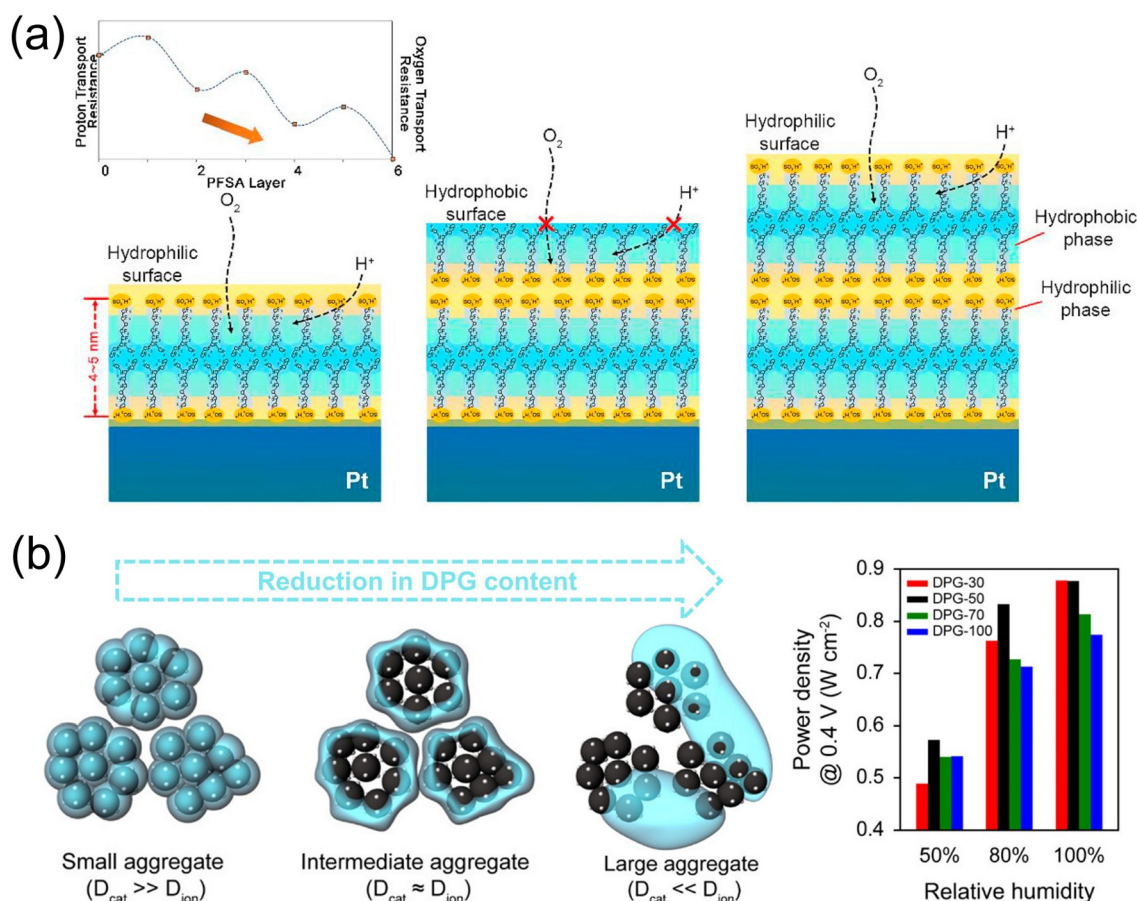


图 2 (网络版彩图) (a) 催化层中物质传输过程的周期性变化示意图^[36]; (b) DPG含量对催化层的离聚物分布和燃料电池性能的影响^[41]

Figure 2 (Color online) (a) Schematic of the periodic variation of the mass transport process in the catalyst layer [36]. (b) Effect of DPG content on the ionomer distribution in the catalyst layer and fuel cell performance [41].

孔隙结构和电池输出性能有重要影响。

3.2 设计有序催化层

燃料电池的物质传输受到有效扩散率、电极厚度和传输通道曲折度的影响^[48]。在传统的无序电极结构中, 气体分子往往会受到孔壁和其他颗粒的阻碍, 导致其有效扩散率低于基于碳纳米管、碳纳米纤维等制成的三维有序电极结构^[49]。例如, Tian等^[50]报道了利用垂直排列碳纳米管(VACNT)作为高度有序催化剂载体制备超低Pt负载($35\ \mu g\ cm^{-2}$)电极的方法。这种有序电极在实际燃料电池中的性能表现可与高Pt负载($400\ \mu g\ cm^{-2}$)的商业Pt/C电极相媲美(图3a)。有序电极之所以能展现出高性能, 是因为分散在VACNT外侧的Pt颗粒表面具有更高的物质传输效率(图3b)。此外, 三维有

序大孔材料由于具有周期性结构、相对较大的表面积和相互连接的大孔等优点, 展现出了极大的燃料电池应用前景。Kim等^[51]报道了一项采用胶体晶体模板法和电沉积步骤在MEA中完全保留逆胶体(IO)结构的研究。IO有序结构由短扩散通道组成, 这些通道高度开放并保持有效的孔隙率, 从而改善了物质传输路径, 并在燃料电池的高电流密度区域显示出更高的功率密度。遗憾的是, 虽然IO催化层显示出了良好的传质和水管理优势, 但其电化学活性表面积(ECSA)仅为 $24.13\ m^2\ g^{-1}$, 远低于传统电极($57.01\ m^2\ g^{-1}$)。Titirici等^[52]在生物质衍生的多孔有序催化层中也发现了类似的现象, 以有序介孔碳为载体的Pt催化剂与无序Vulcan碳载体催化剂相比电池输出性能更佳, 但ECSA却更低。ECSA值较低的原因可能是沉积在孔通道入口

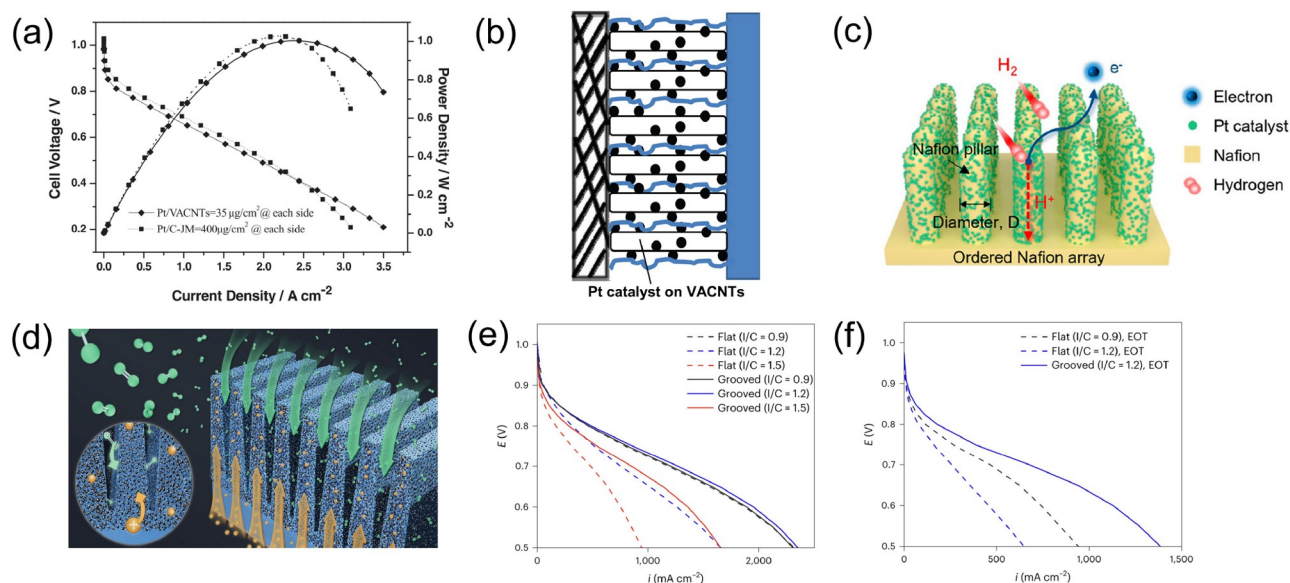


图3 (网络版彩图) (a, b) Pt/VACNTs电极的燃料电池性能及内部传输通道示意图^[50]; (c) 有序纳米级Nafion阵列电极示意图^[56]; (d~f) 沟槽电极的工作机制示意图及其耐久性测试前后的燃料电池性能^[62]

Figure 3 (Color online) (a, b) Schematic of fuel cell performance and internal transport channels of Pt/VACNTs electrodes ^[50]. (c) Schematic of nanosized Nafion array electrodes ^[56]. (d–f) Schematic of the working mechanism of grooved electrodes and fuel cell performance before and after accelerated stress test ^[62].

处的Pt颗粒会导致孔内的大部分Pt颗粒被阻塞,从而失去了电化学活性.为了获得兼具高ECSA和快速物质传输通道的电极结构,Zhou等^[53–55]探索了一系列以微/纳米质子导体阵列特征的有序结构.他们利用阳极氧化铝模板法并通过优化溶剂和退火温度等参数,成功制备出了柱直径仅为40 nm的有序Nafion阵列^[56].Nafion阵列为催化剂提供了高负载面积,并形成了大量的质子传输通道(图3c).在阴极Pt负载为61 μg cm⁻²时,Nafion阵列电极的电池性能可达到1.29 W cm⁻²,是相同条件下传统电极的3倍.Yang等^[57]提出了基于离聚物阵列结构的同轴纳米线电极(CANE)概念.在经过5000圈载体加速耐久性测试(AST)和30000圈催化剂AST后,CANE的性能损失分别仅为2%和5%.CANE结构具有超高耐久性的根源在于以两个两相边界取代了传统的三相边界,而这种两相边界不受传统电极典型降解机制的影响.这种有序离聚物阵列电极也有一些缺点,电极中的电子通路需要由表面形成的Pt膜承担,Pt膜太厚会增加Pt用量,太薄的话难以形成连续的电子传输网络,从而降低Pt利用率.最近的研究表明,将Nafion膜或催化层的表面设计成有序形貌,也能降低电极的电荷转移阻抗和提高峰值功率密度^[58–61].

Lee等^[62]通过模板法将传统的平面电极结构设计成沟槽电极形态,制备出了具有高功率密度、耐用性和Pt利用率的电极.沟槽电极中高离聚物含量的脊提供质子传输路径,脊之间的沟槽则可加速氧气向催化层的扩散传递(图3d).电化学测试表明,沟槽电极的ECSA和质量活性与传统平面电极相当,但质子和氧气传输效率更高.沟槽电极将氧气和质子传输通道分别划分到沟槽和脊,一方面提高了燃料电池的初始性能(图3e),另一方面显著降低了稳定性测试后电极碳腐蚀的负面影响(图3f).

3.3 提高离聚物传质效率

3.3.1 设计高透氧离聚物

商业PFSA离聚物结构由疏水性聚四氟乙烯(PTFE)主链和含有亲水磺酸基团(–SO₃H)的侧链组成^[63,64].主链和侧链的不同性质导致了离聚物的自然相分离^[65,66],赋予了其独特的质子传输和气体渗透能力.然而,商业离聚物的PTFE主链的结晶性质减少了自由体积分数(FFV),增加了扭曲度,限制了气体在离聚物中的扩散.开发气体渗透性更强的离聚物黏合剂是降低催化层气体传输阻力的一种可行策略.目前,

常见的高透氧离聚物(HOPIs)材料设计策略是用不同的取代基取代传统PFSA离聚物的线性PTFE骨架,破坏主链的结晶性并提高其FFV. 这些取代基通常是环状结构单体^[67-69], 包括全氟(2-亚甲基-4-甲基-1,3-二氧戊环)(PFMMD)、全氟(2,2-二甲基-1,3-二氧杂环戊烯)(PDD)和2,2,4-三氟-5-三氟甲氧基-1,3-二氧杂环戊烯. Katzenberg等^[70]通过聚合和水解反应制备了含有PFMMD单体的HOPI (图4a). 广角X射线散射(WAXS)结果显示, PFMMD-co-PFSA离聚物在 $q=8\sim 16\text{ nm}^{-1}$ 范围内没有像Nafion离聚物一样出现PTFE结晶峰, 表明在主链中加入PFMMD单体破坏了材料的结晶性, 形成了无定形骨架(图4b). 与Nafion离聚物相比, 无定形骨架PFMMD-co-PFSA离聚物的FFV增加了21%, 对 H_2 、 O_2 、Ar和 CO_2 等常规气体的渗透性提高了240%. 以PFMMD-co-PFSA组装的燃料电池最大输出功率性能较传统Nafion离聚物催化层增加了22%. Jinnouchi等^[71]进一步用PDD单体取代PTFE骨架制备了HOPI, 并研究了其在催化层界面结构中对ORR性能的影响(图4c). 微电极测试结果表明, 含有PDD的HOPI氧传输阻抗更低, 主要原因是PDD结构增加了氧气溶解度. 此外, 刚性PDD结构还能限制侧链的 $-\text{SO}_3\text{H}$ 在Pt表面的

特异性吸附(图4d), 从而减轻了 $-\text{SO}_3\text{H}$ 基团对Pt活性位点的毒化作用. 值得注意的是, 在骨架中引入这些环状单体会产生更大的变形阻力, 从而导致离聚物的质子传递能力降低. 因此, 需要进一步优化HOPI的相分离形态以同时提高气体和质子的输运能力^[72].

为了克服PFSA离聚物的缺点, 热化学性质稳定的无氟“碳氢化合物”离聚物受到了关注. Balogun等^[73]设计并合成了一种新型超支化无氟离聚物(HB-sPPT- H^+), 以提高PEMFC的性能. 在他们的工作中, HB-sPPT- H^+ 突破了传统无氟离聚物在气体渗透性、质子传输和电催化活性方面的限制, 从而在PEMFC电极中表现出显著的性能优势. 例如, 在基于碳氢离聚物的催化层中引入可形成长程质子传输路径的HB-sPPT- H^+ 颗粒后, 电极的质量活性和功率密度分别提高了70%和90%以上. 此外, 在基于PFSA离聚物的催化层中也观察到了HB-sPPT- H^+ 在提高Pt/C催化剂比活性方面的优势.

3.3.2 离聚物的分子水平修饰

Wang等^[74]的研究表明, 通过在Nafion离聚物中加入离子共价有机框架(COF)纳米片, 可以调节催化剂/离聚物界面的微环境(图5a). 制备的COF具有允许气

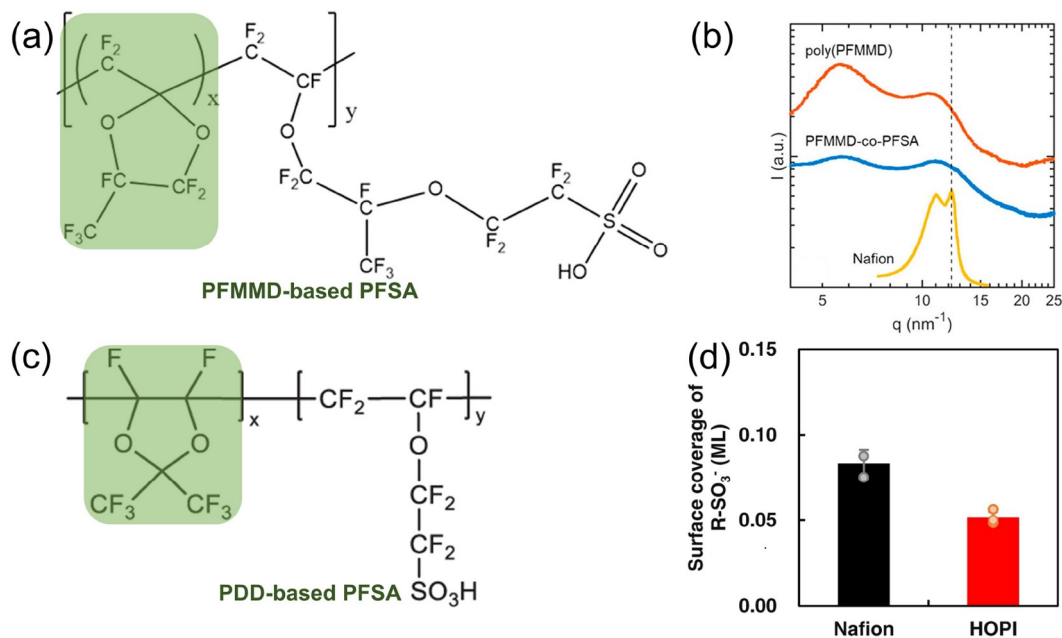


图4 (网络版彩图) (a, b) PFMMD型HOPI的化学结构式和无PTFE结晶峰的WAXS曲线^[70]; (c, d) PDD型HOPI的化学结构式及其 $-\text{SO}_3\text{H}$ 在Pt表面的理论覆盖度^[71]

Figure 4 (Color online) (a, b) Chemical structure and WAXS curves of PFMMD-type HOPI ^[70]. (c, d) Chemical structure of PDD-type HOPI and its theoretical $-\text{SO}_3\text{H}$ coverage on the Pt surface ^[71].

体渗透的有序介孔, 孔径范围为2.8~4.1 nm. 此外, $-\text{SO}_3\text{H}$ 被接枝到这些COF的孔壁上, 以保证质子在催化层内的快速传输. 燃料电池结果表明, 在Nafion离聚物中加入质量分数为50 wt%的COF后, 所制备电极具有最佳的电池输出性能^[75], 在阴极Pt载量为 0.07 mg cm^{-2} 时, Pt质量活性和峰值功率密度均为未添加COF电极的1.6倍(图5b). MD模拟结果进一步表明, COF的空间位阻效应降低了 $-\text{SO}_3\text{H}$ 对Pt的毒化吸附, 提高了氧气传输效率. 最近有报道称, 使用多金属氧酸盐团簇^[76~78]、量子点^[79]或氮化硼纳米片^[80]等在分子水平上对Nafion进行精确修饰也可以提高其质子传输能力. 离聚物的分子修饰过程是由分子间静电和氢键相互作用驱动的. 例如, 当阳离子氧化铋 $\{\text{H}_6\text{Bi}_{12}\text{O}_{16}\}$ 团簇与Nafion中共价键接阴离子的侧链精确识别和组装在一起后, Nafion膜亲水通道的尺寸和连接性会增加. 此外, 由于质子可以沿着氢键从作为质子供体的 $\{\text{H}_6\text{Bi}_{12}\text{O}_{16}\}$ 团簇跳跃到 $-\text{SO}_3\text{H}$ 受体, 这相当于增加了Nafion中质子载体的浓度. 这些因素促进了Nafion膜质子传输能力的提高. 虽然目前只能在较厚的质子交换膜中观察到这些材料优势, 但其中的作用机制为开发具有更优性能的离聚物材料提供了思路.

3.4 调整碳载体结构降低离聚物不利效应

3.4.1 碳载体物理结构优化

无孔碳载体(如Vulcan碳)是目前最常用的燃料电池催化剂载体. 但是分散在无孔碳表面的Pt纳米颗粒易被包覆在催化剂表面的 $-\text{SO}_3\text{H}$ 基团所吸附, 导致催化剂的动力学活性明显降低^[81,82]. 通过在碳载体表面

造孔, 并将Pt纳米颗粒沉积在孔内, 可在一定程度上避免 $-\text{SO}_3\text{H}$ 基团与Pt直接接触, 这被认为是一种抑制 $-\text{SO}_3\text{H}$ 基团毒化作用的有效策略. Takeshita等^[83]的研究结果表明, 与无孔碳载体Pt催化剂相比, 负载在多孔碳载体上的Pt催化剂通常具有更高的ORR活性. 多孔碳载体Pt催化剂活性较高的原因是, 由于尺寸效应, 离聚物不能渗入碳孔隙中, 不会直接覆盖Pt表面. 因此, 无孔碳载体Pt催化剂的离聚物覆盖度高达90%, 而多孔碳载体Pt催化剂的离聚物覆盖度则降低到60%左右. 然而, 传统的高比表面碳载体却并不是燃料电池在高功率密度运行时的理想选择. 这是因为微孔中的Pt颗粒与反应物的接触受到限制, 从而影响了高电流密度区域的输出性能. 在干燥的运行条件下, 其性能也会受到很大限制, 因为依靠水膜进行质子传输的路径也会被阻断. Yarlagadda等^[84]根据碳材料的物理结构和电化学特性, 提出了具有可及孔隙的理想碳载体概念(图6a). 这种可及孔通常具有4~7 nm的小开口, 可以限制离聚物的渗透, 但又不会小到限制氧气等的输运. 此外, 这些孔的深度和迂回度都较低, 有利于提升ECSA和Pt利用率. 尽管这种碳载体的开发困难重重, 但这是一种同时促进ORR活性和传输特性的有效策略.

3.4.2 碳载体的表面修饰

改善包覆型电极结构性能的一个重要方面是提高离聚物在催化剂表面的分布均匀性. 这是因为一旦离聚物层分布均匀, 就会形成更加完整的质子传输网络, 并降低氧气的扩散阻力. 调节碳载体的表面化学性质是目前最常用的改善离聚物分布方法. Gasteiger等^[85]

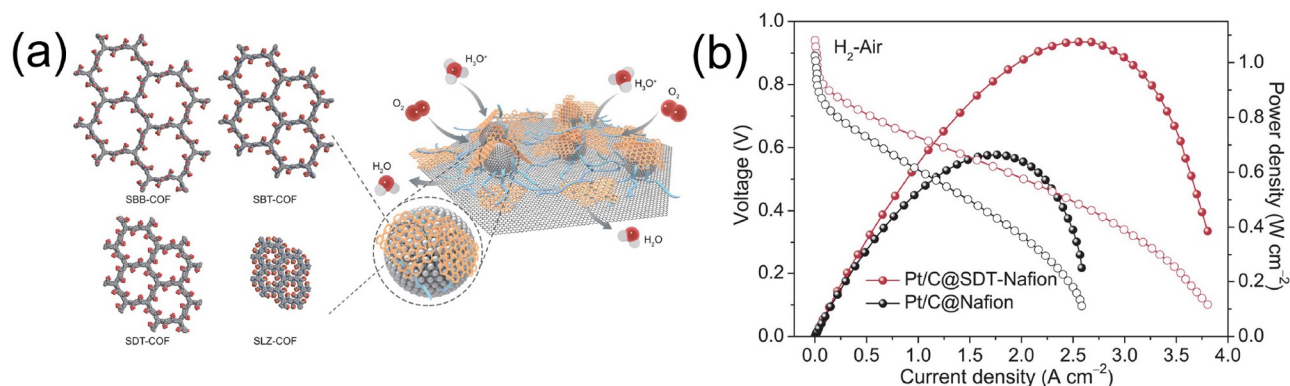


图5 (网络版彩图) (a, b) Pt/C@COF-Nafion电极的物质传输示意图和氢气-空气燃料电池性能^[75]

Figure 5 (Color online) (a, b) Schematic of mass transport and hydrogen-air fuel cell current-voltage polarization and power density plots of the Pt/C@COF-Nafion electrode ^[75].

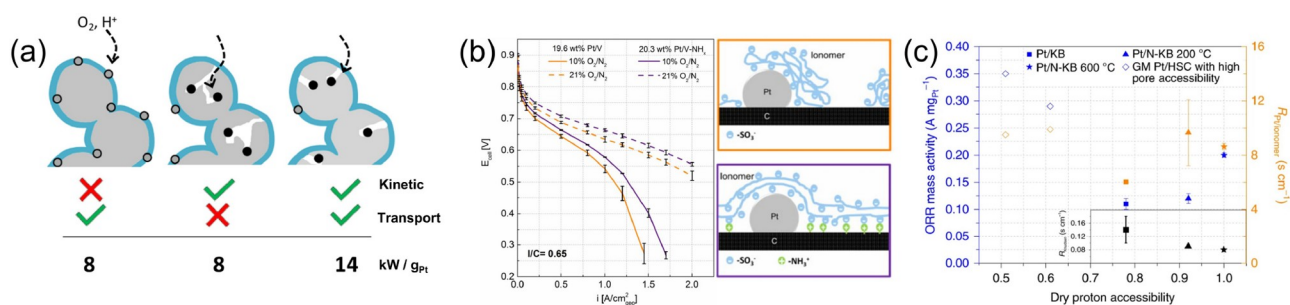


图 6 (网络版彩图) (a) 不同碳载体的催化层的ORR动力学和传输特性^[84]; (b) Pt/V-NH_x和Pt/V催化剂的表面离子分布示意图和燃料电池性能^[85]; (c) 催化层的干质子可及率、质量活性和电化学阻抗对比^[87]

Figure 6 (Color online) (a) ORR kinetics and transport characteristics of catalyst layers with different carbon supports [83]. (b) Schematic ionomer distribution and fuel cell performance of Pt/V-NH_x and Pt/V catalysts [85]. (c) Comparison of dry proton accessibility, mass activity and electrochemical resistances of the catalyst layers [87].

利用酰胺/酰亚胺/内酰胺基团(-NH_x)对Pt催化剂的碳载体进行修饰, 从而在超低Pt负载(0.07 mg cm⁻²)条件下显著提高了MEA的性能(图6b)。这主要是由于-SO₃H和-NH_x之间的离子相互作用促进了离聚物的均匀分布, 降低了界面处的局域氧气传输阻力。Xie等^[86]的研究进一步证明了这一策略的有效性。他们通过冷冻透射电子显微镜观察到, 带正电荷的催化剂聚集体会诱导带负电荷的离聚物在催化层中均匀分布, 而带负电荷的催化剂聚集体会导致严重的离聚物聚集和不均匀沉积。燃料电池测试结果显示, 带正电荷的Pt/V-NH₂催化层性能最高, 而带负电荷的Pt/V-SO₃H催化层的性能甚至远远低于未经化学修饰的Pt/V催化层。考虑到NH_x与-SO₃H间的离子相互作用不能稳定地维持离聚物的分布均匀性, Ott等^[87]建议采用更稳定的库仑相互作用来改善离聚物分布, 他们通过高温下的氨解过程, 在碳载体结构中引入了更稳定的sp²吡啶/吡咯/石墨氮成分, 促进了离聚物的空间分布均匀性。与未修饰催化剂(~78%)相比, 氮原子修饰催化剂的干质子可及率(>90%)明显更高(图6c)。燃料电池测试表明, 离聚物分布均匀的催化层具有更低的局域氧气传输阻抗, 并在氢气-空气条件下实现了0.075 g_{Pt} kW⁻¹的Pt利用率。类似地, Huang等^[88]选择了一系列含有不同表面氧含量的碳载体来调节离聚物分布和界面微环境。负载在低表面氧含量(2.4%)碳载体上的Pt基催化剂在动力学区域的性能与其他氧含量的Pt催化剂表现相似, 但在更高电流区域, 则表现出更好的质量传输性能。MD模拟结果表明, 低表面氧含量碳载体与离聚物的-SO₃H和主链的相互作用更强, 且具有强的疏水特性,

从而有利于质子、氧气和水同时快速传输。Zhang等^[89]比较了掺杂不同表面原子(O、N和S)的Pt₃Co/C在燃料电池中的性能, 发现氮原子修饰的催化剂更有利于离聚物的均匀分布。不过, 他们制备的催化剂都含有一定比例的O、N和S成分, 因此获得的实验结果可能只适用于特定比例的成分, 而无法得出一般性结论。这些研究突出了调节三相微环境在促进复杂系统催化反应中的关键作用, 并为大大提高实用PEMFCs的性能开辟了新途径。

3.5 优化界面结构

3.5.1 界面非共价相互作用调节

离聚物对Pt表面的特异性吸附及其随之产生的不利影响被认为是导致MEA在动力学和质量传输区域性能下降的主要原因。原则上, 阻断离聚物与Pt表面之间的相互作用将完全释放Pt的催化性能。然而, 在实际MEA条件下实现这种完美的阻断策略具有挑战性, 因为阻断离聚物的前提是离聚物和Pt本身的优异性能不得受到损害。最近, 人们发现各种类型的界面添加剂可以通过非共价或共价作用调节三相微环境, 来加速ORR催化剂的动力学。Wang等^[90]研究了不同pK_a的质子型离子液体(ILs)与ORR活性之间的相关性, 他们发现ORR活性与作为质子供体的IL的pK_a之间存在火山型关系(图7a)。原位衰减全反射表面增强红外吸收光谱和质子振动波函数的计算结果证实, 具有合适pK_a的IL与ORR中间物种之间的强氢键导致了快速的质子耦合电子转移动力学, 从而增强了ORR活性。Avid等^[91]在燃料电池电极中进一步验证了IL修饰策略的可行性,

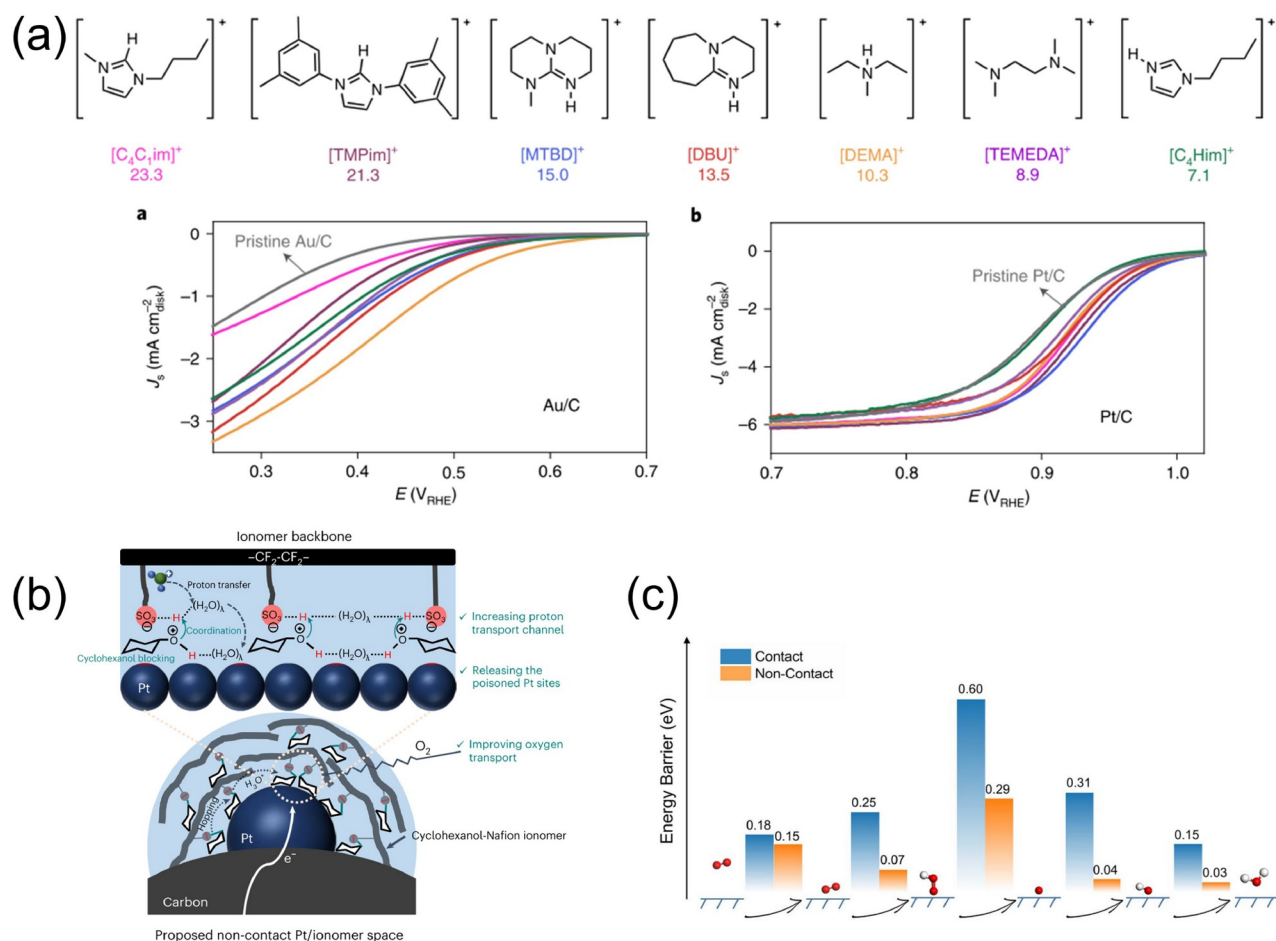


图7 (网络版彩图) (a) 经ILs修饰的Au/C和Pt/C的 pK_a 依赖性ORR活性^[90]; (b) 基于氧鎓盐原理的非接触界面结构设计^[95]; (c) 接触与非接触式结构ORR各基元步反应动力学能量势垒^[96]

Figure 7 (Color online) (a) pK_a -dependent ORR activities of Au/C and Pt/C modified by ILs^[90]. (b) Design of noncontact interfacial structures based on the oxonium salt principle^[95]. (c) Kinetic energy barriers at each step of ORR for contact and non-contact structures^[96].

他们在优化的界面设计中实现了高达 $347 \text{ A g}_{\text{Pt}}^{-1}$ @0.9 V的质量活性和 0.909 W cm^{-2} 的峰值功率密度。Tang等^[92]揭示了氢键网络形成的另一种途径，他们使用羟苯基金属卟啉(MPOHs)添加剂与水合氢离子和 $-\text{SO}_3\text{H}$ 形成氢键网络，以促进ORR。MPOH作为界面中间层可以阻断 $-\text{SO}_3\text{H}$ 与Pt之间的相互作用，并改善氧气在界面中的扩散。他们对含有不同金属中心的MPOH进行了筛选，发现含有CuPOH的催化层具有最低的局域氧传输阻抗和增强的物质传输特性。离聚物在Pt表面的吸附也可能造成Pt溶解的局部酸性环境，从而降低电极的耐久性^[93]。Ramaswamy等^[94]采用了一种新方法，即用疏水性有机氟碳分子(即甲氧基全氟丁烷，NFB)对催化剂进行表面处理，以显著提高催化层的稳定性。

NFB被认为可以通过改变催化剂的疏水性和表面张力来促进离聚物的均匀分布。因此，即使离聚物的用量减少到原来的1/2，加入NFB的电极也能提供足够的质子传导网络。更重要的是，这种电极结构减缓了电化学Ostwald熟化过程中Pt的溶解，从而提高了AST后电极的ECSA和质量活性。

3.5.2 界面共价相互作用调节

毫无疑问，在非共价相互作用基础上实现的离聚物化学吸附阻断界面在提高MEA性能方面显示出了巨大的前景。然而，考虑到PFSA中的质子传输在多个长度和时间尺度上与水的行为高度耦合。这就引起了对上述阻断界面结构稳定性的担忧，尤其是在高电流

密度运行条件下. 因此, 如何实现基于共价相互作用的阻断策略, 以保证足够稳定的离聚物阻断效果受到了高度关注.

本课题组^[95]提出了环己醇添加剂的新机制, 从而实现了基于共价相互作用的阻断策略. 我们利用环己醇羟基与Nafion离聚物的 $-\text{SO}_3\text{H}$ 发生配位作用, 生成体系稳定的氧鎓盐, 从而阻断 $-\text{SO}_3\text{H}$ 的毒化作用(图7b). 质子电导率测试表明, 这种配位作用不仅不会降低 $-\text{SO}_3\text{H}$ 的质子传递能力; 相反, 氧鎓盐会减弱环己醇对其羟基氢原子的束缚, 使环己醇的羟基氢原子也能参与质子传递, 从而增加Pt/C催化剂周围质子传递能力. 同时, 在离聚物中嵌入具有船式/椅式立体构象的环己醇还可以降低离聚物层的紧密程度, 从而增强离聚物层的微相分离能力和氧气渗透能力. CO置换测试结果显示, 环己醇修饰离聚物界面的Pt表面磺酸基团覆盖度仅为7%, 远低于传统催化层中 $-\text{SO}_3\text{H}$ 的高覆盖度(21%). 燃料电池测试结果表明, 环己醇修饰的MEA在动力学和物质传输限制区域的性能显著增加, 并展示出高稳定性.

我们结合密度泛函理论、从头算分子动力学和微动力学模拟, 进一步研究了 $-\text{SO}_3\text{H}$ 对Pt/离聚物/水界面的电化学反应和ORR活性机制的影响(图7c). 结果表明, 当 $-\text{SO}_3\text{H}$ 与Pt表面接触时, 会导致Pt表面d带中心下移和界面电场减弱, 从而对ORR产生抑制作用^[96]. 同时, 环己醇阻断策略可能会使得 $-\text{SO}_3\text{H}$ 位于亥姆霍兹平面的边缘, 从而形成了良好的三相界面.

4 非包覆型电极结构

质子向催化层中Pt位点的传输是不可或缺的. 传

统电极中未与离聚物直接接触的这部分Pt颗粒表面的质子传输被认为是通过水膜和吸附氢溢流效应进行的^[97-99]. 因此, 原则上可以设计出离聚物与Pt表面在微尺度上相互分离的非包覆型电极. 这种非包覆型电极在改善物质传输和Pt利用率方面具有显著优势. 在质子传输方面, 离聚物膜层可以充当相互连接的类高速公路的质子或水传输通道, 而水膜则形成了类普通公路网状质子或水传输路径. 在氧气传输方面, 非覆盖型电极的催化剂表面没有被离聚物直接紧密覆盖, 从而使Pt位点充分暴露在氧气扩散通道中. 此外, 非覆盖型电极的微尺度分离结构还可以降低Pt表面的 $-\text{SO}_3\text{H}$ 毒性, 并保证催化剂中电子传输的连续性.

Doo等^[100]尝试利用烷硫醇(ODT)分子掩蔽策略来去除Pt表面的离聚物层, 同时在碳载体表面保留离聚物层, 以进行质子传输(图8a). 在他们的工作中, 首先在Pt催化剂表面化学吸附一层ODT分子, 然后再沉积离聚物. 这样, ODT分子削弱了离聚物与Pt之间的相互作用, 从而使离聚物更多地沉积在碳载体表面. 确实, 采用这种掩蔽策略制备的电极可降低局域氧传输阻力, 从而提高燃料电池的性能. Wen等^[101]的研究表明, 利用CO气体也可以掩蔽Pt表面, 从而减弱离聚物与Pt之间的强相互作用, 使离聚物在催化剂表面均匀分布. 不过, 值得一提的是, 在制备出这类电极后, 还需要一个额外的原位电化学脱附步骤来移除掩蔽分子, 以恢复Pt的活性位点(图8a). 此外, 离聚物在此类电极中的分布状态以及电极结构的稳定性也有待进一步研究.

本课题组^[102]提出了一种非包覆型电极结构设计策略, 通过将Nafion离聚物预先交联到Vulcan-XC72R碳表面, 然后与Pt/C催化剂物理混合并吸附在一起而形成(图8b). 离聚物交联的碳聚集集体可在催化层中形

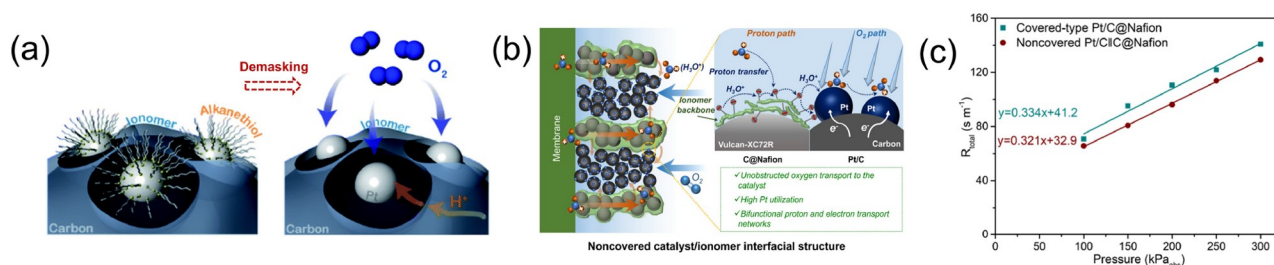


图 8 (网络版彩图) (a) 使用烷硫醇掩蔽策略控制界面离聚物分布的示意图^[100], (b, c) 非包覆型电极结构的物质传输路径示意图和氧气传输阻抗结果^[102]

Figure 8 (Color online) (a) Schematic of nanoscale control of the ionomer distribution by alkanethiol molecular masking of the Pt/ionomer interface^[100]. (b, c) Mass transport paths and oxygen transport resistance for the noncovered electrode structure^[102].

成长程连续的质子传输路径,并在短程维度上通过水膜将质子有效输送到裸露催化剂表面。因此,非包覆型电极结构具有更高的干质子可及率和更优的质子传输性能。更重要的是,由于离聚物被固定在碳表面上,一方面,催化剂表面不会被离聚物覆盖,而是直接暴露在物质传输通道中;另一方面,离聚物侧链的 $-\text{SO}_3\text{H}$ 与Pt表面的接触机会显著降低。这种独特的结构设计使电极的压力无关氧传输阻抗降低了20%以上(图8c),Pt表面的 $-\text{SO}_3\text{H}$ 覆盖度显著降低了47.8%。燃料电池测试结果表明,在不同的燃料背压和流速条件下,非包覆型电极结构在动力学和质量传输区域的性能较传统包覆型电极结构都有显著提高。这些电极结构强调了离聚物在电极中分布位置的重要性,并证明了在微尺度上分离催化剂和离聚物的可能性。

5 总结与展望

本评述系统阐述了设计ORR催化层界面结构在提升燃料电池效率和功率密度方面的巨大潜力。最近对先进催化层结构的深入探索使我们对三相界面的认识取得了一些令人振奋的进展,为精准调控三相界面环境提供了理论基础。例如,通过优化界面结构或设计非包覆型电极结构,可以有效减轻离聚物不利效应,并合理调节催化层的界面物质传输路径。尽管在催化层界面结构开发方面已经取得了显著进展,但针对某些固有问题(如完全消除离聚物的负面影响)仍需寻找可行的永久性解决方案。此外,在长期苛刻的运行条件下,由于受多种串并联传质与纳米尺度效应的影响,保障催化层结构完整性仍是一个关键挑战。通过采用有

机或无机材料对离聚物进行修饰,并设计催化剂和离聚物在微尺度上相互分离的界面结构,不仅可以降低离聚物的不利效应、提高Pt催化剂利用率,还能改善界面的物质传输效率和获得高稳定性,为将高活性ORR催化剂转化成高性能催化层提供了可行的技术路径。

离聚物和催化剂作为燃料电池催化层界面结构的核心组成部分,进一步确定和设计它们的结构仍然是研究的重点。未来,可借鉴仿生设计学理念,开发类似生物膜的反应性离聚物材料,以协同优化质子、电子和气体传输路径。在催化剂研究方面,应重点关注Pt颗粒或碳载体的表面拓扑结构设计,以优化催化剂的微应力特征和电化学性能。同时,需充分考虑并调整催化剂、碳载体和离聚物之间的相互作用,结合先进的微纳米3D制造技术,构建具有梯度和分区传输特性的界面结构。此外,低厚度、连接性良好的无离聚物催化层对于避免活性位点中毒和提高长期稳定性也很有吸引力,但这需要最大限度地提高电极的传质效率。无离聚物催化层结构的设计需要结合材料基因组数据库和耦合多物理场模拟来筛选合适的材料和传输结构。在动态研究方面,传统的实验手段在解析燃料电池运行过程中催化剂/离聚物微观结构的动态演变方面存在局限性。因此,有必要将先进的可视化表征技术(如同步辐射X射线纳米断层扫描与工况拉曼光谱等联用)、多尺度建模技术和深度学习辅助方法相结合,以建立催化层的动态“结构-传输-性能-稳定性”关系。综上所述,PEMFC催化层界面结构的未来发展需要从材料设计、传输机制理解、智能制造到数字优化的全链条创新,以推动其更广泛的商业化应用。

参考文献

- 1 Zhao H, Li J, Zhang H, Hua Z. *Chin Battery Ind*, 2017, 21: 46–50 (in Chinese) [赵红光, 李静, 张洪凯, 华周发. 电池工业, 2017, 21: 46–50]
- 2 Jiao K, Xuan J, Du Q, Bao Z, Xie B, Wang B, Zhao Y, Fan L, Wang H, Hou Z, Huo S, Brandon NP, Yin Y, Guiver MD. *Nature*, 2021, 595: 361–369
- 3 Cullen DA, Neyerlin KC, Ahluwalia RK, Mukundan R, More KL, Borup RL, Weber AZ, Myers DJ, Kusoglu A. *Nat Energy*, 2021, 6: 462–474
- 4 Kongkanand A, Mathias MF. *J Phys Chem Lett*, 2016, 7: 1127–1137
- 5 Zhang H, Dai Y, Hu X, Chen S, Chen JG. *Sci Sin Chim*, 2011, 41: 1784–1790 (in Chinese) [章欢, 戴煜, 胡晓宏, 陈胜利, 陈经广. 中国科学: 化学, 2011, 41: 1784–1790]
- 6 Rao Y, Li S, Zhou F, Tian T, Zhong Q, Wan Z, Tan J, Pan M. *J Electrochem*, 2018, 24: 677–686 (in Chinese) [饶妍, 李赏, 周芬, 田甜, 钟青, 宛朝辉, 谭金婷, 潘牧. 电化学, 2018, 24: 677–686]
- 7 Yu H, Yi B. *Sci Sin Chim*, 2012, 42: 480–494 (in Chinese) [俞红梅, 衣宝廉. 中国科学: 化学, 2012, 42: 480–494]

- 8 Li M, Zhao Z, Cheng T, Fortunelli A, Chen CY, Yu R, Zhang Q, Gu L, Merinov BV, Lin Z, Zhu E, Yu T, Jia Q, Guo J, Zhang L, Goddard III WA, Huang Y, Duan X. *Science*, 2016, 354: 1414–1419
- 9 Huang X, Zhao Z, Cao L, Chen Y, Zhu E, Lin Z, Li M, Yan A, Zettl A, Wang YM, Duan X, Mueller T, Huang Y. *Science*, 2015, 348: 1230–1234
- 10 Li X, Zhang Y, Wang X, Chen W. *Sci Sin Chim*, 2017, 47: 655–662 (in Chinese) [李晓坤, 张友林, 王晓文, 陈卫. 中国科学: 化学, 2017, 47: 655–662]
- 11 Xie M, Lyu Z, Chen R, Shen M, Cao Z, Xia Y. *J Am Chem Soc*, 2021, 143: 8509–8518
- 12 Liang J, Li N, Zhao Z, Ma L, Wang X, Li S, Liu X, Wang T, Du Y, Lu G, Han J, Huang Y, Su D, Li Q. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 15471–15477
- 13 Fan J, Chen M, Zhao Z, Zhang Z, Ye S, Xu S, Wang H, Li H. *Nat Energy*, 2021, 6: 475–486
- 14 Ahn CY, Park JE, Kim S, Kim OH, Hwang W, Her M, Kang SY, Park SB, Kwon OJ, Park HS, Cho YH, Sung YE. *Chem Rev*, 2021, 121: 15075–15140
- 15 Chong L, Wen J, Kubal J, Sen FG, Zou J, Greeley J, Chan M, Barkholtz H, Ding W, Liu DJ. *Science*, 2018, 362: 1276–1281
- 16 He W, Guo D, Wang J, Wang Q, Qin Y. *J Highw Transp Res Dev*, 2022, 39: 130–145 (in Chinese) [贺文杰, 郭定域, 王建超, 王青, 秦彦周. 公路交通科技, 2022, 39: 130–145]
- 17 Shahgaldi S, Alaefour I, Li X. *Appl Energy*, 2018, 225: 1022–1032
- 18 Meyer Q, Zeng Y, Zhao C. *Adv Mater*, 2019, 31: e1901900
- 19 Kodama K, Nagai T, Kuwaki A, Jinnouchi R, Morimoto Y. *Nat Nanotechnol*, 2021, 16: 140–147
- 20 Thorarindottir AE, Erdosy DP, Costentin C, Mason JA, Nocera DG. *Nat Catal*, 2023, 6: 425–434
- 21 Yang G, Yu S, Kang Z, Li Y, Bender G, Pivovar BS, Green Jr. JB, Cullen DA, Zhang FY. *Adv Energy Mater*, 2020, 10: 1903871
- 22 Wang G, Zou L, Huang Q, Zou Z, Yang H. *J Mater Chem A*, 2019, 7: 9447–9477
- 23 Wang M, Zhang S, Wang H, Sun E, Liu Y, Wu M, Liu DJ, Li Z. *Appl Catal B-Environ Energy*, 2025, 365: 124894
- 24 Zhang W, Li J, Wei Z. *CIESC J*, 2022, 73: 2289–2305 (in Chinese) [张文静, 李静, 魏子栋. 化工学报, 2022, 73: 2289–2305]
- 25 Yang B, Xiang Z. *ACS Nano*, 2024, 18: 11598–11630
- 26 Ma J, Yi B, Yu H, Hou Z, Zhang H. *Prog Chem*, 2004, 16: 804–812 (in Chinese) [马建新, 衣宝廉, 俞红梅, 侯中军, 张华民. 化学进展, 2004, 16: 804–812]
- 27 Sun D, Mao Z. *Chin J Power Sour*, 2003, 27: 92–95 (in Chinese) [孙大强, 毛宗强. 电源技术, 2003, 27: 92–95]
- 28 Sassini MB, Garsany Y, Gould BD, Swider-Lyons KE. *Anal Chem*, 2017, 89: 511–518
- 29 Page KA, Kusoglu A, Stafford CM, Kim S, Kline RJ, Weber AZ. *Nano Lett*, 2014, 14: 2299–2304
- 30 Jinnouchi R, Kudo K, Kitano N, Morimoto Y. *Electrochim Acta*, 2016, 188: 767–776
- 31 Modestino MA, Paul DK, Dishari S, Petrino SA, Allen FI, Hickner MA, Karan K, Segalman RA, Weber AZ. *Macromolecules*, 2013, 46: 867–873
- 32 Luo M, Koper MTM. *Nat Catal*, 2022, 5: 615–623
- 33 Kodama K, Motobayashi K, Shinohara A, Hasegawa N, Kudo K, Jinnouchi R, Osawa M, Morimoto Y. *ACS Catal*, 2017, 8: 694–700
- 34 Liang X, Wu L, Xu T. *Sci Sin Chim*, 2018, 48: 1040–1057 (in Chinese) [梁铤, 吴亮, 徐铜文. 中国科学: 化学, 2018, 48: 1040–1057]
- 35 Lopez-Haro M, Guétaz L, Printemps T, Morin A, Escibano S, Jouneau PH, Bayle-Guillemaud P, Chandezon F, Gebel G. *Nat Commun*, 2014, 5: 5229–5234
- 36 Sun R, Xia Z, Xu X, Deng R, Wang S, Sun G. *Nano Energy*, 2020, 75: 104919
- 37 Van Cleve T, Wang G, Mooney M, Cetinbas CF, Kariuki N, Park J, Farghaly A, Myers D, Neyerlin KC. *J. Power Sources*, 2021, 482: 1–10
- 38 Liu P, Yang D, Li B, Kang J, Zhang C, Ming P, Pan X, Liu H. *J. Power Sources*, 2024, 591: 1–12
- 39 Ngo TT, Yu TL, Lin HL. *J Power Sources*, 2013, 225: 293–303
- 40 Chen W, Chen S. *Acta Physico-Chim Sin*, 2019, 35: 517–522 [陈雯慧, 陈胜利. 物理化学学报, 2019, 35: 517–522]
- 41 Doo G, Lee JH, Yuk S, Choi S, Lee DH, Lee DW, Kim HG, Kwon SH, Lee SG, Kim HT. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 17835–17841
- 42 Zhao J, He X, Wang L, Tian J, Wan C, Jiang C. *Int J Hydrogen Energy*, 2007, 32: 380–384
- 43 Guan S, Zhou F, Tan J, Pan M. *Prog Nat Sci-Mater Int*, 2020, 30: 839–845
- 44 Joseph D, Büsselmann J, Harms C, Henkensmeier D, Larsen MJ, Dyck A, Jang JH, Kim HJ, Nam SW. *J Membrane Sci*, 2016, 520: 723–730

- 45 Cheng X, Wang C, Wei G, Yan X, Shen S, Ke C, Zhu F, Zhang J. *J Electrochem Soc*, 2019, 166: F1055–F1061
- 46 Cheng X, You J, Shen S, Wei G, Yan X, Wang C, Zhang J. *Chem Eng J*, 2022, 439: 1–11
- 47 Kuroki H, Onishi K, Asami K, Yamaguchi T. *Ind Eng Chem Res*, 2019, 58: 19545–19550
- 48 Yang G, Lee CH, Qiao X, Babu SK, Martinez U, Spendelow JS. *Electrochem Energy Rev*, 2024, 7: 1–46
- 49 Meng QH, Hao C, Yan B, Yang B, Liu J, Shen PK, Tian ZQ. *J Energy Chem*, 2022, 71: 497–506
- 50 Tian ZQ, Lim SH, Poh CK, Tang Z, Xia Z, Luo Z, Shen PK, Chua D, Feng YP, Shen Z, Lin J. *Adv Energy Mater*, 2011, 1: 1205–1214
- 51 Kim OH, Cho YH, Kang SH, Park HY, Kim M, Lim JW, Chung DY, Lee MJ, Choe H, Sung YE. *Nat Commun*, 2013, 4: 2473–2481
- 52 Wang M, Zhang J, Favero S, Higgins LJR, Luo H, Stephens IEL, Titirici MM. *Nat Commun*, 2024, 15: 9390
- 53 Li Y, Wen Q, Qin J, Zou S, Ning F, Bai C, Pan S, Jin H, Xu P, Shen M, Song YJ, Zhou X. *Chem Eng J*, 2023, 451: 138722
- 54 Li Y, Wen Q, Zou S, Dan X, Ning F, Li W, Xu P, He C, Shen M, He L, Tian B, Zhou X. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2023, 15: 29084–29093
- 55 Pan S, Qin J, Ning F, Bai C, Wen Q, Shen M, Li Y, Song Y, Chen J, Huang Y, Zou Y, Feng W, Zhou X. *ACS Sustain Chem Eng*, 2021, 9: 16770–16777
- 56 Ning F, Qin J, Dan X, Pan S, Bai C, Shen M, Li Y, Fu X, Zhou S, Shen Y, Feng W, Zou Y, Cui Y, Song Y, Zhou X. *ACS Nano*, 2023, 17: 9487–9500
- 57 Yang G, Komini Babu S, Liyanage WPR, Martinez U, Routkevitch D, Mukundan R, Borup RL, Cullen DA, Spendelow JS. *Adv Mater*, 2023, 35: 2301264
- 58 Lee DH, Jo W, Yuk S, Choi J, Choi S, Doo G, Lee DW, Kim HT. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 4682–4688
- 59 Koh JK, Jeon Y, Cho YI, Kim JH, Shul YG. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 8652–8659
- 60 Oh KH, Bae I. *ACS Appl Nano Mater*, 2019, 2: 3857–3863
- 61 Seol C, Jang S, Lee J, Nam LV, Pham TA, Koo S, Kim K, Jang JH, Kim SM, Yoo SJ. *ACS Sustain Chem Eng*, 2021, 9: 5884–5894
- 62 Lee CH, Kort-Kamp WJM, Yu H, Cullen DA, Patterson BM, Arman TA, Komini Babu S, Mukundan R, Borup RL, Spendelow JS. *Nat Energy*, 2023, 8: 685–694
- 63 Mabuchi T, Huang SF, Tokumasu T. *Macromolecules*, 2020, 53: 3273–3283
- 64 Kushner DI, Kusoglu A, Podraza NJ, Hickner MA. *Adv Funct Mater*, 2019, 29: 1902699
- 65 Kusoglu A, Dursch TJ, Weber AZ. *Adv Funct Mater*, 2016, 26: 4961–4975
- 66 Kusoglu A, Weber AZ. *Chem Rev*, 2017, 117: 987–1104
- 67 Macauley N, Lousenberg RD, Spinetta M, Zhong S, Yang F, Judge W, Nikitin V, Perego A, Qi Y, Pedram S, Jankovic J, Zenyuk IV, Xu H. *Adv Energy Mater*, 2022, 12: 2201063
- 68 Rolfi A, Oldani C, Merlo L, Facchi D, Ruffo R. *J Power Sources*, 2018, 396: 95–101
- 69 Fang S, Liu G, Li M, Zhang H, Yu J, Zhang F, Pan M, Tang H. *ACS Appl Energy Mater*, 2023, 6: 3590–3598
- 70 Katzenberg A, Chowdhury A, Fang M, Weber AZ, Okamoto Y, Kusoglu A, Modestino MA. *J Am Chem Soc*, 2020, 142: 3742–3752
- 71 Jinnouchi R, Kudo K, Kodama K, Kitano N, Suzuki T, Minami S, Shinozaki K, Hasegawa N, Shinohara A. *Nat Commun*, 2021, 12: 4956–4964
- 72 Guan P, Zou Y, Zhang M, Zhong W, Xu J, Lei J, Ding H, Feng W, Liu F, Zhang Y. *Sci Adv*, 2023, 9: eadh1386
- 73 Balogun E, Cassegrain S, Mardle P, Adamski M, Saatkamp T, Holdcroft S. *ACS Energy Lett*, 2022, 7: 2070–2078
- 74 Yang J, Xu H, Li J, Gong K, Yue F, Han X, Wu K, Shao P, Fu Q, Zhu Y, Xu W, Huang X, Xie J, Wang F, Yang W, Zhang T, Xu Z, Feng X, Wang B. *Science*, 2024, 385: 1115–1120
- 75 Zhang Q, Dong S, Shao P, Zhu Y, Mu Z, Sheng D, Zhang T, Jiang X, Shao R, Ren Z, Xie J, Feng X, Wang B. *Science*, 2022, 378: 181–186
- 76 He H, Zhu Y, Li T, Song S, Zhai L, Li X, Wu L, Li H. *ACS Nano*, 2022, 16: 19240–19252
- 77 Liu B, Hu B, Du J, Cheng D, Zang H, Ge X, Tan H, Wang Y, Duan X, Jin Z, Zhang W, Li Y, Su Z. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60: 6076–6085
- 78 He H, Song S, Zhai L, Li Z, Wang S, Zuo P, Zhu Y, Li H. *Angew Chem Int Ed*, 2024, 63: e202409006
- 79 Wu W, Li Y, Liu J, Wang J, He Y, Davey K, Qiao SZ. *Adv Mater*, 2018, 30: e1707516
- 80 Jia W, Tang B, Wu P. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 14791–14800
- 81 Islam MN, Mansoor Basha AB, Kollath VO, Soleymani AP, Jankovic J, Karan K. *Nat Commun*, 2022, 13: 6157–6167
- 82 Dou S, Hao L, Wang Q, Liu H. *Appl Energy*, 2024, 355: 1–13
- 83 Takeshita T, Kamitaka Y, Shinozaki K, Kodama K, Morimoto Y. *J Electroanal Chem*, 2020, 871: 114250
- 84 Yarlagadda V, Carpenter MK, Moylan TE, Kukreja RS, Koestner R, Gu W, Thompson L, Kongkanand A. *ACS Energy Lett*, 2018, 3: 618–621

- 85 Orfanidi A, Madkikar P, El-Sayed HA, Harzer GS, Kratky T, Gasteiger HA. *J Electrochem Soc*, 2017, 164: F418–F426
- 86 Li C, Yu K, Bird A, Guo F, Ilavsky J, Liu Y, Cullen DA, Kusoglu A, Weber AZ, Ferreira PJ, Xie J. *Energy Environ Sci*, 2023, 16: 2977–2990
- 87 Ott S, Orfanidi A, Schmies H, Anke B, Nong HN, Hübner J, Gernert U, Gliech M, Lerch M, Strasser P. *Nat Mater*, 2020, 19: 77–85
- 88 Zhao Z, Hossain MD, Xu C, Lu Z, Liu YS, Hsieh SH, Lee I, Gao W, Yang J, Merinov BV, Xue W, Liu Z, Zhou J, Luo Z, Pan X, Zaera F, Guo J, Duan X, Goddard III WA, Huang Y. *Matter*, 2020, 3: 1774–1790
- 89 Sun D, Zhao Z, Jin M, Zhang H. *Chem Commun*, 2023, 59: 11357–11360
- 90 Wang T, Zhang Y, Huang B, Cai B, Rao RR, Giordano L, Sun SG, Shao-Horn Y. *Nat Catal*, 2021, 4: 753–762
- 91 Avid A, Ochoa JL, Huang Y, Liu Y, Atanassov P, Zenyuk IV. *Nat Commun*, 2022, 13: 6349–6361
- 92 Tang M, Wang C, Zheng Z, Wang X, Zhu F, Chen S. *Energy Environ Sci*, 2024, 17: 9479–9486
- 93 Martens I, Melo LGA, West MM, Wilkinson DP, Bizzotto D, Hitchcock AP. *ACS Catal*, 2020, 10: 8285–8292
- 94 Ramaswamy N, Wortman J. *ACS Energy Lett*, 2024, 9: 6170–6177
- 95 Chen F, Chen S, Wang A, Wang M, Guo L, Wei Z. *Nat Catal*, 2023, 6: 392–401
- 96 Jiang S, Xiang Q, Xie Z, Yang N, Liu J, Li L, Wei Z. *Chem Sci*, 2024, 15: 19290–19298
- 97 Tang M, Zhang S, Chen S. *Chem Soc Rev*, 2022, 51: 1529–1546
- 98 Douglin JC, Zamora Zeledón JA, Kreider ME, Singh RK, Stevens MB, Jaramillo TF, Dekel DR. *Nat Energy*, 2023, 8: 1262–1272
- 99 Thompson EL, Baker D. *ECES Trans*, 2011, 41: 709–720
- 100 Doo G, Yuk S, Lee JH, Choi S, Lee DH, Lee DW, Hyun J, Kwon SH, Lee SG, Kim HT. *J Mater Chem A*, 2020, 8: 13004–13013
- 101 Wen Z, Wu D, Banham D, Chen M, Sun F, Zhao Z, Jin Y, Fan L, Xu S, Gu M, Fan J, Li H. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2022, 15: 903–913
- 102 Chen F, Guo L, Long D, Luo S, Song Y, Wang M, Li L, Chen S, Wei Z. *J Am Chem Soc*, 2024, 146: 30388–30396

Recent advancements in interfacial structure of catalyst layer for proton exchange membrane fuel cells

Fadong Chen, Siguo Chen^{*}, Zidong Wei^{*}

State Key Laboratory of Advanced Chemical Power Sources (Chongqing University), College of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China

^{*}Corresponding authors (email: csg810519@126.com; zdwei@cqu.edu.cn)

Abstract: The reaction process of fuel cells is a complex system involving gas-liquid-solid three-phase boundary reaction and gas-water-electricity-heat multi-physics transfer. The design of catalyst/ionomer interfaces and porous structures with optimal properties is essential for improving fuel cell efficiency and reducing Pt usage. This perspective summarizes the latest advances in catalyst slurry composition optimization, transport channel ordering, key material development, and Pt/ionomer interface tailoring, based on the reaction mechanisms of key components in the catalyst layer at different scales. Also, this perspective provides a new insight into designing the electrified interface by the intermolecular interaction theory.

Keywords: proton exchange membrane fuel cell, catalyst layer, catalyst/ionomer interface, covered-type electrode structure, noncovered-type electrode structure

doi: [10.1360/SSC-2025-0014](https://doi.org/10.1360/SSC-2025-0014)