



· 青年编委专刊 ·

考虑离聚物膨胀的质子交换膜水电解槽 建模与性能优化

张剑飞,徐 勇,屈治国

(西安交通大学 热流科学与工程教育部重点实验室/能源与动力工程学院,陕西 西安 710049)

摘要 质子交换膜水电解槽以电能为驱动力实现水分解成氧气和氢气。在水电解的过程中,阳极催化层是影响电解槽性能的核心部件之一,离聚物是催化层的重要成分,建立考虑离聚物吸水膨胀特性的一维电解槽模型,通过当量质量来修正离聚物的质子电导率,采用收缩电阻理论计算不同离聚物含量时的界面接触电阻,以长链和短链 6 种不同当量质量的离聚物为研究对象,分析其对电解槽性能的影响。研究发现,由于催化层中过多的离聚物会覆盖催化剂的活性位点,阳极催化层中的离聚物含量存在最优值。在使用不同类型的离聚物时,由于吸水性不同,最优离聚物含量不同,与离聚物吸水膨胀后催化层的孔隙率相关。据此,提出了最优孔隙率相关公式。此外,短链离聚物的性能在吸水膨胀前后的始终强于长链离聚物,证明了短链离聚物的优势。研究能够为质子交换膜水电解槽催化层的优化设计提供参考依据。

关键词 电解水;质子交换膜水电解槽;阳极催化层;离聚物膨胀

中图分类号:TM911.4 **DOI:**10.16152/j.cnki.xdxbzr.2025-06-007

Modelling and performance optimisation of proton exchange membrane water electrolyzer considering ionomer swelling

ZHANG Jianfei, XU Yong, QU Zhiguo

(MOE Key Laboratory of Thermo-Fluid Science and Engineering, School of Energy and
Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract Proton exchange membrane water electrolyzer decomposes water into oxygen and hydrogen using electrical energy as the driving force. During the water electrolysis process, the anode catalyst layer is a key factor influencing the performance of the electrolyzer. Based on the initial structural parameters of the proton exchange membrane water electrolyzer, this study establishes a one-dimensional electrolysis model to investigate the effect of ionomers in the anode catalyst layer on the operational performance of electrolyzer. Six ionomers with different equivalent weights, including both long-chain and short-chain types, were compared. Proton conductivity of ionomers was corrected based on their equivalent weights, and interfacial contact resistance at different ionomer contents was calculated using the constriction resistance theory. Since excessive ionomer in

收稿日期:2025-11-11

基金项目:国家自然科学基金“叶企孙”科学基金(U2441281);陕西省重点研发计划(2024CY2-GJHX-88);陕西省创新人才推进计划-科技创新团队(2024RS-CXTD-35)。

第一作者:张剑飞,男,教授,从事热质传递过程调控与数值预测能源高效利用研究,zhangjf@mail.xjtu.edu.cn。

通信作者:屈治国,男,教授,从事低碳能源转化与利用研究,zgqu@mail.xjtu.edu.cn。

the catalyst layer can cover the active sites of catalyst, there exists an optimal ionomer content in the anode catalyst layer. When using different types of ionomers, the optimal ionomer content varies due to differences in water absorption, which is related to the porosity of the catalyst layer after ionomer water absorption and swelling. Based on this, a formula related to the optimal porosity is proposed in this paper. Furthermore, the performance of short-chain ionomer consistently outperforms that of long-chain ionomer both before and after water absorption and swelling, which demonstrates the advantages of short-chain ionomers. This study can provide references for the optimal design of catalyst layer in proton exchange membrane water electrolyzer.

Keywords electrolysis of water; proton exchange membrane water electrolyzer; anode catalytic layer; ionomer swelling

氢能作为清洁、高效、多功能的能源载体,其优势贯穿能源属性、应用场景与环境效益等多个维度,既契合“双碳”目标下的能源转型需求,也能有效弥补传统能源的诸多短板。由可再生能源电解制备的“绿氢”,更可实现从生产到应用的“零碳闭环”^[1]。2024 年 12 月 30 日,工业和信息化部、国家发展改革委、国家能源局联合发布并实施相关方案,明确以拓展清洁低碳氢在工业领域的应用场景为着力点,围绕氢能应用关键方向提出 30 项具体工作任务^[2]。

当前,水电解制氢技术主要包括碱性水电解槽(alkaline water electrolyzer, AWE)、质子交换膜水电解槽(proton exchange membrane water electrolyzer, PEMWE)、阴离子交换膜水电解槽(anion exchange membrane water electrolyzer, AEMWE)及固体氧化物水电解槽(solid oxiderwater electrolyzer, SOWE)4 类^[3-4]。其中,AEMWE 与 SOWE 因耐久性不足,商业应用仍面临较大困难,而 AWE 与 PEMWE 凭借更优的性能与耐久性,已成功实现商业化。然而,AWE 存在运行电流密度较低、维护成本较高的问题;相比之下,PEMWE 凭借高效率、低维护成本、快速响应能力及高氢气纯度,正受到越来越多的关注,且其结构比 AWE 更紧凑,可显著简化系统的设计、制造与安装流程^[5]。

PEMWE 由极板、多孔输运层、催化层与质子交换膜通过物理方式连接构成,能为电子、质子、水、氢气及氧气的传输提供有效通道^[6]。在 PEMWE 各部件中,催化层是最为关键的组成部分,对电解槽性能的影响也最大,它能为水/气与质子/电子对提供反向输运通道^[7]。相较于阴极催化层中反应较快的析氢过程,阳极催化层析氧反应涉及四电子转移,不仅反应缓慢、复杂性高,还主导了 PEMWE 的整体性能^[7]。

催化层的内部成分包括催化剂颗粒(由催化

剂与催化剂载体构成)和离聚物,其中离聚物不仅是质子导体,还作为催化剂颗粒的粘合剂。尽管众多学者致力于开发新型催化剂颗粒^[8-9],但就当前工业应用而言,以 IrO_2 作为阳极催化剂仍是主流^[10],这主要得益于 IrO_2 在酸性环境中对析氧反应的高活性、高稳定性,以及长期工业验证的可靠性。

也有学者针对离聚物展开专项研究,Ghielmi 等通过实验测量了长链与短链离聚物的吸水性随当量质量的变化规律^[11]。Bernt 等、吕洪等则围绕阳极催化层的最优离聚物含量开展实验^[12-13],但二者研究均基于特定催化剂颗粒:前者的研究中阳极催化层厚度基本不受离聚物含量影响,后者的研究中阳极催化层厚度则随离聚物含量增加先减小后增大。由于二者在控制变量上存在差异,研究结果也出现了显著分歧。此外,Liu 等的研究证实,离聚物吸水膨胀使其机械强度下降是导致电解槽性能物理衰减的主要原因^[14-15]。为延长电解槽寿命,他们分别采用“构建稳健三维离聚物网络”“制备梯度离聚物”两种方法处理阳极催化层,结果显示,在 1 000 h 连续测试周期内,配备经处理阳极催化层的电解槽,其电解电压随测试时间的增幅显著降低。以上对离聚物的研究均采用实验的方法,由于特定的实验限制,对电解过程中离聚物吸水膨胀影响的解释并不清晰。

以上研究都是在实验层面,一些研究者通过建立数值模型来研究 PEMWE。模型是电解槽开发中的重要工具,因为它能够帮助理解不同参数对电解槽性能的影响,从而实现电解槽系统的高效模拟、设计和优化^[16]。Qian 等通过三维计算建模方法,从理论上研究了 PEMWE 中的多相质量传递以及电化学反应^[17]。Chen 等基于水电渗流原理,通过建立一个三维全尺寸两相模型,对质子交换膜电解水器中的质量和热量传递进行了全面

的理论研究^[18]。Xu 等建立了二维 PEMWE 团聚体模型,系统研究了材料性能和操作条件对 PEMWE 性能的影响^[19]。Chae 等构建了一个伪二维 PEMWE 模型,并在各种运行条件下对其效率和性能进行了评估^[20]。García-Salaberri 基于 Vetter 和 Schumacher 公开的 PEM 燃料电池一维模型,提出了 PEMWE 一维多相非等温模型,能够全面描述质量、电荷和热的传输过程^[21-22]。然而以上建立的数值模型都没有考虑离聚物吸水膨胀影响催化层的结构参数进而影响电解槽的性能,由于电解槽是浸没在水中运行的,催化层中离聚物的吸水膨胀会对电解槽性能产生重要影响,因此需要在数值模型中考虑到离聚物的吸水膨胀。

基于上述文献调研,阳极催化层的离聚物含量及其吸水膨胀特性,对电解槽性能具有重要影响。本文将考虑离聚物吸水膨胀对性能的作用,建立一维电解模型,计算不同离聚物含量下的电解电压,并提出离聚物吸水膨胀后最优离聚物含量的通用计算方法,为 PEMWE 的商业化应用提供技术参考。

1 数学模型

1.1 PEMWE 工作原理

PEMWE 以电能为驱动力实现水分解成氧气和氢气。其运行时,外部供水通过双极板的流道输送至阳极,在 Ir 基催化剂作用下,在阳极催化层(anode catalyst layer, ACL)中发生析氧反应,水分子分解为氧气、质子(H^+)和电子(e^-),其中氧气通过阳极多孔输运层(anode porous transport layer, APTL)由阳极板中的流道排出,电子因质子交换膜(proton exchange membrane, PEM)不导电而只能经外电路向阴极迁移,质子则借助 PEM 内磺酸基团形成的传导通道定向扩散至阴极。到达阴极后,质子在 Pt 基催化剂作用下,在阴极催化层(cathode catalyst layer, CCL)中与经外电路传输而来的电子发生析氢反应生成高纯度氢气并通过阴极多孔输运层(cathode porous transport layer, CPTL)由阴极板的流道排出。整个过程中,PEM 的质子选择性传导与外电路的电子流动形成电荷闭环,催化剂降低了反应能垒,最终高效完成电能到氢能的转化^[24-25]。其内部结构如图 1 所示。

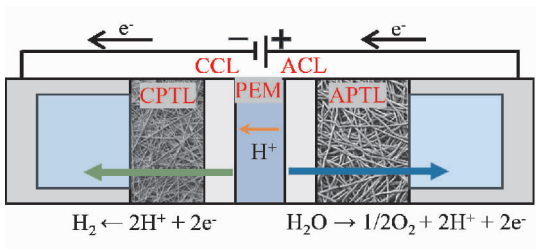


图 1 PEMWE 的内部结构图

Fig. 1 Internal structure diagram of PEMWE

1.2 一维电解模型

PEMWE 的核心部件呈层状堆叠结构,所有关键的物理化学过程均沿“垂直于膜面的方向”主导发生,其他两个平面方向的变化可忽略。具体而言:

- 1) 各功能层在面内结构均匀,仅在垂直方向上存在差异,是结构变化的唯一关键维度;
- 2) 水气扩散以及质子和电子的传输阻力在面内远小于垂直方向;
- 3) 电化学反应在厚度极薄的催化层上发生,在面内均匀分布,在垂直方向上高度集中。

相比于三维模型复杂建模要求以及计算的复杂度,一维模型忽略次要维度的变化,从而在保证精度的前提下大幅降低计算复杂度,提高了计算效率。因此,可建立一维电解模型来计算电解槽的性能。

1.2.1 物理模型

用于数值计算的物理模型如图 2 所示,计算域包括 APTL、ACL、PEM、CCL 和 CPTL,以 APTL 和 CPTL 为模型边界。

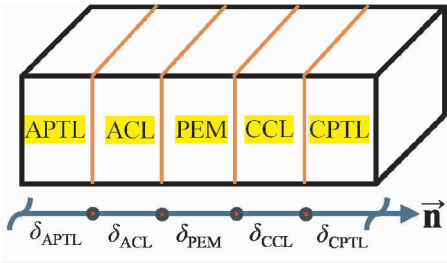


图 2 PEMWE 的物理模型

Fig. 2 Physical model of PEMWE

APTL 采用贝卡尔特的钛毡,厚度 $\delta_{APTL} = 250 \mu m$,孔隙率 $\varepsilon_{APTL} = 0.56$ 。ACL 的厚度以 $IrO_2:TiO_2$ 的质量比为 1:1, Ir 含量 0.75 mg/cm^2 是以 $10.8 \mu m$ 为基准^[14],由每平方厘米的催化剂颗粒的总体积来计算(IrO_2 和 TiO_2 的密度相差不到 1 个数量级)。PEM 膜采用 Nafion 115,厚度 $\delta_{PEM} = 127 \mu m$ 。CCL 的厚度根据 Pt/C 催化剂中的 C 含量来

计算(Pt 和 C 的密度相差超过一个数量级),本文的 Pt/C 的含量为 0.30/0.20 mg/cm²,根据文献[25]取 $\delta_{\text{CCL}} = 6 \mu\text{m}$ 。CPTL 采用东丽碳纸 TGP-H-060,厚度 $\delta_{\text{CPTL}} = 190 \mu\text{m}$,孔隙率 $\varepsilon_{\text{CPTL}} = 0.78$ 。ACL 和 CCL 的孔隙率由离聚物的含量来计算。

图 3 给出了不同控制方程在一维电解模型中的计算域,用不同的颜色来表示,同时还给出了模型的边界条件。

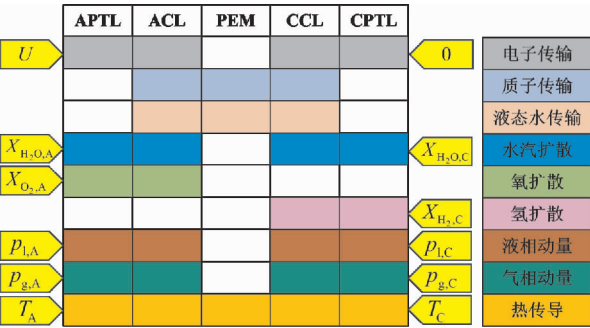


图 3 模型控制方程的计算域

Fig. 3 Computational domain of model governing equation

图 3 中, U 为电解槽的输入电压, $X_{\text{H}_2\text{O},\text{A}}$ 和 $X_{\text{H}_2\text{O},\text{C}}$ 为水蒸气的摩尔分数,由以下公式计算

$$X_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{R_{\text{H}} \cdot p_{\text{sat}}}{p_{\text{g}}}, p_{\text{sat}} = e^{23.1963 - \frac{3816.44}{T-46.13}} \quad (1)$$

式中: p_{sat} 为水蒸气的饱和压力; p_{g} 为流道内的气体压力; R_{H} 为相对湿度,取 0.99; 23.1963 是拟合公式中的系数,无量纲; p_{sat} 的公式是拟合公式。

$p_{\text{l,A}}$ 和 $p_{\text{l,C}}$ 分别为阳极和阴极的流道内的液体压力,都取 100 000 Pa; $p_{\text{g,A}}$ 和 $p_{\text{g,C}}$ 分别为阳极和阴极的流道内的气体压力,分别取 106 100 Pa 和 100 000 Pa; T_{A} 和 T_{C} 分别为阳极和阴极流道的温度,都取 353.15 K。

1.2.2 控制方程

9 个控制方程中的通量包括:电子通量 j_{e} ; 质子通量 j_{p} ; 溶解水通量 j_{A} ; 气体通量 $j_{\text{H}_2\text{O}}$ j_{O_2} j_{H_2} ; 质量通量 j_{l} j_{g} ; 热通量 j_{T} 。常量包括:法拉第常数 F , 取 96 485.333 C/mol; 理想气体常数 R , 取 8.314 46 J/mol · K; 水的摩尔质量 $M_{\text{H}_2\text{O}}$, 取 0.018 kg/mol; O_2 的摩尔质量 M_{O_2} , 取 0.016 kg/mol; H_2 的摩尔质量 M_{H_2} , 取 0.002 kg/mol; 温度为 T ; 绝对渗透率为 K 。

具体方程如下。

1) 电子传输方程,基于欧姆定律,变量为电极相电位 φ_{e} ,如下式

$$j_{\text{e}} = -\sigma_{\text{e}} \nabla \varphi_{\text{e}}, \nabla \cdot j_{\text{e}} = S_{\text{e}} \quad (2)$$

式中:电子电导率 σ_{e} 的存在于具有可导电物质的部件中,如图 2 所示,包括 APTL、CPTL、ACL、CCL。 S_{e} 为源项,见表 1。

APTL 采用钛毡,则有电子电导率 $\sigma_{\text{e,APTL}} = 372\,000 \text{ S/m}$,CPTL 采用碳纸,则有电子电导率 $\sigma_{\text{e,CPTL}} = 1\,250 \text{ S/m}$ 。

ACL 和 CCL 的电导率采用 Bruggeman 模型计算,ACL 和 CCL 的催化剂分别为 $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2$ 和 Pt/C,导电的物质主要是 IrO_2 和 Pt,则 ACL 的电导率 $\sigma_{\text{e,ACL}}$ 和 CCL 的电导率 $\sigma_{\text{e,CCL}}$ 由以下公式计算:

$$\sigma_{\text{e,ACL}} = \frac{\sigma_{\text{e,IrO}_2} V_{\text{IrO}_2}}{V_{\text{IrO}_2} + V_{\text{TiO}_2}} \left(\frac{V_{\text{IrO}_2} + V_{\text{TiO}_2}}{V_{\text{IrO}_2} + V_{\text{TiO}_2} + V_{\text{ion,A}}} \right)^{1.5} \cdot (1 - \varepsilon_{\text{ACL}})^{1.5} \quad (3)$$

$$\sigma_{\text{e,CCL}} = \frac{\sigma_{\text{e,Pt}} V_{\text{Pt}}}{V_{\text{Pt}} + V_{\text{C}}} \left(\frac{V_{\text{Pt}} + V_{\text{C}}}{V_{\text{Pt}} + V_{\text{C}} + V_{\text{ion,C}}} \right)^{1.5} \cdot (1 - \varepsilon_{\text{CCL}})^{1.5} \quad (4)$$

式中: V 代表各组分的体积分数; ε_{ACL} 和 ε_{CCL} 分别为 ACL 和 CCL 的孔隙率; Pt 的电子电导率 $\sigma_{\text{e,Pt}} = 7\,706\,595 \text{ S/m}$, IrO_2 的电导率由文献[10]中 Ir75 的电导率按照 IrO_2 的体积占比来推算,则有 $\sigma_{\text{e,IrO}_2} = 15\,490 \text{ S/m}$; V_{IrO_2} 和 V_{TiO_2} 分别为 ACL 中 IrO_2 和 TiO_2 的体积分数; V_{Pt} 和 V_{C} 分别为 CCL 中 Pt 和 C 的体积分数。各组分体积分数由各组分的密度计算,具体为: IrO_2 的密度 $\rho_{\text{IrO}_2} = 11\,660 \text{ kg/m}^3$, TiO_2 的密度 $\rho_{\text{TiO}_2} = 4\,260 \text{ kg/m}^3$, Pt 的密度 $\rho_{\text{Pt}} = 21\,450 \text{ kg/m}^3$, C 的密度 $\rho_{\text{C}} = 1\,800 \text{ kg/m}^3$ 。

2) 质子传输方程,基于欧姆定律,变量为电解质相电位 φ_{p} ,如下式

$$j_{\text{p}} = -\sigma_{\text{p}} \nabla \varphi_{\text{p}}, \nabla \cdot j_{\text{p}} = S_{\text{p}} \quad (5)$$

式中:质子电导率 σ_{p} 存在于具有离聚物的部件中,如图 2 所示,包括 ACL、CCL、PEM。 S_{p} 为源项,见表 1。

各部件的 σ_{p} 由以下公式计算:

$$\sigma_{\text{p}} = \varepsilon_{\text{ion}}^{1.5} \left(\frac{E_{\text{W,ref}}}{E_{\text{W,ion}}} \right) \sigma_{\text{p,ref}} \quad (6)$$

$$\sigma_{\text{p,ref}} = (0.513\,9\lambda - 0.326) \exp \left[1\,268 \left(\frac{1}{303.15} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (7)$$

式中: ε_{ion} 为各部件中离聚物的体积分数; $E_{\text{W,ion}}$ 为 ACL、CCL、PEM 中离聚物的当量质量。由于文献[26]中基于对 Nafion 117 的实验给出的质子电导率的计算公式普遍被采用,因此选用 Nafion

117 作为参考当量质量 $E_{w,ref}$ 和参考质子电导率 $\sigma_{p,ref}$

3) 液态水传输方程,变量为离聚物的含水量 λ ,如下式

$$j_{\lambda} = -\frac{D_{\lambda}}{V_{M,ion}} \nabla \lambda + \frac{\xi}{F} j_p, \nabla \cdot j_{\lambda} = S_{\lambda} \quad (8)$$

式中:水扩散系数 D_{λ} 和电渗透阻力系数 ξ 都存在于具有离聚物的部件中,如图 2 所示,包括 ACL、CCL、PEM。 S_{λ} 为源项,如表 1。 $V_{M,ion}$ 为离聚物的摩尔体积。

各部件的 D_{λ} 和 ξ 由以下公式计算, T_{ref} 为参考温度,取 80 °C。

$$D_{\lambda} = \varepsilon_{ion}^{1.5} \frac{3.842\lambda^3 - 32.03\lambda^2 + 67.74\lambda}{\lambda^3 - 2.115\lambda^2 - 33.013\lambda + 103.37} \cdot 10^{-10} \cdot \exp\left[\frac{20 \text{ kJ/mol}}{R} \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T}\right)\right] \quad (9)$$

$$\xi = \frac{2.5\lambda}{22} \quad (10)$$

4) 气体扩散方程(水蒸气,氧气和氢气),基于菲克定律,变量分别为水的摩尔分数 X_{H_2O} 、氧气的摩尔分数 X_{O_2} 、氢气的摩尔分数 X_{H_2} ,计算如下:

$$j_{H_2O} = -CD_{H_2O} \nabla X_{H_2O} + Cu_g X_{H_2O}, \nabla \cdot j_{H_2O} = S_{H_2O} \quad (11)$$

$$j_{O_2} = -CD_{O_2} \nabla X_{O_2} + Cu_g X_{O_2}, \nabla \cdot j_{O_2} = S_{O_2} \quad (12)$$

$$j_{H_2} = -CD_{H_2} \nabla X_{H_2} + Cu_g X_{H_2}, \nabla \cdot j_{H_2} = S_{H_2} \quad (13)$$

式中:水蒸气的扩散系数 D_{H_2O} 在阳极和阴极都存在 (APTL、CPTL、ACL、CCL),氧气的扩散系数 D_{O_2} 仅在阳极中 (APTL、ACL),氢气的扩散系数 D_{H_2} 仅在阴极中 (CPTL、CCL),如图 2 所示。 S_{H_2O} 、 S_{O_2} 和 S_{H_2} 为原项,见表 1。

气体扩散系数由以下公式计算,阳极计算方式为

$$D_{H_2O/O_2} = \frac{\varepsilon}{\tau} (1-s)^3 0.36 \cdot 10^{-4} \cdot \left(\frac{T}{T_{ref}}\right)^{1.5} \left(\frac{p_{g,ref}}{p_g}\right) \quad (14)$$

阴极,

$$D_{H_2O/H_2} = \frac{\varepsilon}{\tau} (1-s)^3 1.24 \cdot 10^{-4} \cdot \left(\frac{T}{T_{ref}}\right)^{1.5} \left(\frac{p_{g,ref}}{p_g}\right) \quad (15)$$

式中: ε 为各部件的孔隙度; s 为液态水饱和度; τ

为各部件的扭曲度,统一取 2.5; $p_{g,ref}$ 为参考压力,取一个大气压力 101 325 Pa; p_g 为双极板中的气体压力,阳极取 106 100 Pa,阴极取 100 000 Pa。液体饱和度 s 根据 $p_c - s$ 曲线来计算,在阳极使用对应于水抽曲线,在阴极使用对应于水注入的曲线^[21]。两种情况下的 s 均表示为

$$s = \sum_{i=1}^2 f_i [s_i (s_m - s_r) + s_r] \quad (16)$$

式中: s_i 是由 van Genuchten's 方程给出的饱和度; f_i 为比例因子; s_m 是最大饱和度; s_r 是剩余饱和度^[21]; C 为气体摩尔浓度; u_g 为气体表面速度; $u_g = j_g / \rho_g$ 。

5) 液相和气相动量方程,基于达西定律,变量分别为液体压力 p_l 和气体压力 p_g ,如下式:

$$j_l = -\frac{\rho_l K_{rl}}{\mu_l} \nabla p_l, \nabla \cdot j_l = S_l \quad (17)$$

$$j_g = -\frac{\rho_g K_{rg}}{\mu_g} \nabla p_g, \nabla \cdot j_g = S_g \quad (18)$$

式中:液相水力渗透率 K_{rl} 和气相水力渗透率 K_{rg} 在阳极和阴极都存在 (APTL、CPTL、ACL、CCL),如图 2 所示。 S_l 和 S_g 为源项,见表 1。 ρ_l 和 ρ_g 分别为液体和气体密度。

各部件的 K_{rl} 和 K_{rg} 由以下公式计算,

$$K_{rl} = K_{red}^3, K_{rg} = K(1 - s_{red})^3, s_{red} = \frac{s - s_{im}}{1 - s_{im}} \quad (19)$$

式中: s_{red} 为降低的液体饱和度; s_{im} 为固定液态水饱和度取 0.1; K 为各部件的绝对渗透率,具体如下。

ACL 和 CCL 的绝对渗透率由 Carman-Kozeny 公式计算。

$$K = \frac{d_s^2 \varepsilon^3}{180(1 - \varepsilon)^2} \quad (20)$$

式中: d_s 为催化层中团聚体的等效直径,本文取团聚体的初始等效直径为 2 μm ,离聚物吸水后团聚体的等效直径由催化层中物质体积变化的前后比值来计算,如下式

$$d_{s,2} = d_{s,1} \left(\frac{1 - \varepsilon_2}{1 - \varepsilon_1} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (21)$$

CPTL 的绝对渗透率参考东丽碳纸的官方数据,TGP-H-060 的绝对渗透率取 $5.38 \times 10^{-10} \text{ m}^2$,由于 APTL 与 CPTL 都为纤维状多孔介质,APTL 的绝对渗透率的计算应考虑形状的影响。引入形状因子对 Carman-Kozeny 公式修正,则有以下式

$$K = \frac{d_f^2 \varepsilon^3}{180(1 - \varepsilon)^2 f_\xi} \quad (22)$$

式中: d_f 为纤维直径,APTL 的纤维直径取 20 μm ,CPTL 取 7 μm ; f_ξ 为形状修正系数,由 CPTL 的绝对渗透率反向计算。

6) 热传导方程,基于傅里叶导热定律,变量为温度 T ,如下式

$$j_T = -k \nabla T, \nabla \cdot j_T = S_T \quad (23)$$

式中:导热系数 k 在所有部件中都存在(APTL、

CPTL、ACL、CCL、PEM),如图 2 所示。

CL 的导热系数取 0.27 W/m · K,PEM 膜的导热系数取 0.3 W/m · K,PTL 的导热系数通过液体饱和度修正,取 $0.5 + 1.4 \cdot s$,单位为 W/m · K。

1.2.3 源项

依据上文,控制方程的源项包括: S_e 、 S_p 、 S_λ 、 $S_{\text{H}_2\text{O}}$ 、 S_{O_2} 、 S_{H_2} 、 S_1 、 S_g 、 S_T ,见表 1。

表 1 控制方程的源项
Tab. 1 Source term of governing equation

源项	APTL	ACL	PEM	CCL	CPTL
S_e	0	$-i_a$	—	i_c	0
S_p	—	i_a	0	$-i_c$	—
S_λ	—	S_{ad}	0	S_{ad}	—
$S_{\text{H}_2\text{O}}$	$-S_{\text{ec}}$	$-S_{\text{ec}} - S_{\text{ad}}$	—	$-S_{\text{ec}} - S_{\text{ad}}$	$-S_{\text{ec}}$
S_{O_2}	0	$i_a/(4F)$	—	—	—
S_{H_2}	—	—	—	$i_c/(2F)$	0
S_1	$S_{\text{ec}}M_{\text{H}_2\text{O}}$	$S_{\text{ec}}M_{\text{H}_2\text{O}} - i_aM_{\text{H}_2\text{O}}/(2F)$	—	$S_{\text{ec}}M_{\text{H}_2\text{O}}$	$S_{\text{ec}}M_{\text{H}_2\text{O}}$
S_g	$-S_{\text{ec}}M_{\text{H}_2\text{O}}$	$S_{g,a}$	—	$S_{g,c}$	$-S_{\text{ec}}M_{\text{H}_2\text{O}}$
S_T	$S_{T,e} + S_{T,\text{ec}}$	$S_{T,a}$	$S_{T,p}$	$S_{T,c}$	$S_{T,e} + S_{T,\text{ec}}$

表 1 中 $S_{g,a}$ 、 $S_{g,c}$ 和 $S_{T,a/c}$ 由下式计算。

$$S_{T,a/c} = S_{T,e} + S_{T,p} + S_{T,\text{Ra}/c} + S_{T,\text{la}/c} + S_{T,\text{ad}} + S_{T,\text{ec}} \quad (24)$$

$$S_{g,a} = -(S_{\text{ec}} + S_{\text{ad}})M_{\text{H}_2\text{O}} + \frac{i_a}{4F}M_{\text{O}_2};$$
$$S_{g,c} = -(S_{\text{ec}} + S_{\text{ad}})M_{\text{H}_2\text{O}} + \frac{i_c}{2F}M_{\text{H}_2} \quad (25)$$

其他源项如下。

1) i_a 和 i_c (电化学反应速率) 采用修正的 Butler-Volmer 方程计算

$$i_a = s^{n_s} a_{\text{agg},a} i_{0,a} \left(\frac{p_{\text{O}_2}}{c_{\text{O}_2} H_{\text{O}_2}} \right)^{0.5} \left[\frac{\exp\left(\frac{2\alpha_a F}{RT} \eta_a\right) - \exp\left(\frac{-2(1 - \alpha_a) F}{RT} \eta_a\right)}{\exp\left(\frac{-2(1 - \alpha_a) F}{RT} \eta_a\right)} \right] \quad (26)$$

$$i_c = s^{n_s} a_{\text{agg},c} i_{0,c} \left(\frac{p_{\text{H}_2}}{c_{\text{H}_2} H_{\text{H}_2}} \right)^{0.5} \left[\frac{\exp\left(\frac{2\alpha_c F}{RT} \eta_c\right) - \exp\left(\frac{-2(1 - \alpha_c) F}{RT} \eta_c\right)}{\exp\left(\frac{-2(1 - \alpha_c) F}{RT} \eta_c\right)} \right] \quad (27)$$

式中: $i_{0,a}$ 和 $i_{0,c}$ (A/cm²) 为阳极和阴极参考交换电流密度,与活性位点相关,本文认为与离聚物的

含量与离聚物的膨胀相关,具体相关性如下文。 c_{O_2} 和 c_{H_2} 为氧气和氢气参考浓度,分别为 3.39 和 56.4 mol/m³。 H_{O_2} 和 H_{H_2} 为氧气和氢气的亨利常数,分别为 3.2×10^4 和 $3.94 \times 10^4 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3$ 。 α_a 和 α_c 为阳极和阴极电荷转移系数都取 0.5。 s^{ns} 是活性催化位点气阻引起的析氧反应覆盖系数, s 为液体饱和度, $n_s = 2 \circ p_{\text{O}_2}$ 和 p_{H_2} 为氧气和氢气的分压。 η_a 和 η_c 为阳极和阴极过电位; a_{agg} 为有效比团块表面积,由以下公式计算。

$$a_{\text{agg}} = \frac{m_{\text{cat}} A_s}{\delta_{\text{CL}}} \frac{1 - \varepsilon_{\text{CL}}}{V_{\text{cat}} + V_{\text{cs}}} \quad (28)$$

式中: m_{cat} 表示催化剂的负载; δ_{CL} 为催化层厚度; V_{cat} 和 V_{cs} 分别表示催化剂和催化剂载体的体积分数;阴极 $A_{s,c}$ 为单位质量 Pt 催化剂的比表面积^[27],由以下公式计算。

$$A_{s,c} = (227.79f_c^3 - 158.57f_c^2 - 201.53f_c + 159.5) \cdot 10^3 \quad (29)$$

$$f_c = \frac{m_{\text{cat}}}{m_{\text{cat}} + m_{\text{cs}}} \quad (30)$$

式中: f_c 为催化剂质量比, m_{cs} 为催化剂载体的负载。

阳极的催化剂为 IrO_2 , 由于没有相关数据^[19,28], 根据 IrO_2 和 Pt 的密度来修正

$$A_{s,a} = \frac{\rho_{\text{Pt}}}{\rho_{\text{IrO}_2}} (227.79f_c^3 - 158.57f_c^2 - 201.53f_c + 159.5) \cdot 10^3 \quad (31)$$

$$\eta_a \text{ 和 } \eta_c (\text{V}) \text{ 为阳极和阴极过电位, 定义为}$$

$$\eta_a = \varphi_e - \varphi_p - E_{a,r}; \eta_c = \varphi_p - \varphi_e - E_{c,r} \quad (32)$$

式中: $E_{a,r}$ 和 $E_{c,r}$ 分别是析氧反应和析氢反应的可逆电压, 由能斯特方程计算。

$$E_{a,r} = \frac{\Delta G_a}{2F} + \frac{RT}{4F} \log \left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p_{\text{ref}}} \right);$$

$$E_{c,r} = \frac{\Delta G_c}{2F} + \frac{RT}{4F} \log \left(\frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{ref}}} \right) \quad (33)$$

$$\Delta G_a = \Delta H_a - T\Delta S_a; \Delta G_c = \Delta H_c - T\Delta S_c \quad (34)$$

式中: ΔG_a 和 ΔG_c 分别为阳极和阴极吉布斯自由能。水的电解焓 $\Delta H_a = 285.83 \times 10^3 \text{ J/mol}$, $\Delta H_c = 0$; 阳极半反应熵 $\Delta S_a = 163.3 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$, 阴极半反应熵 $\Delta S_c = -0.104 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ 。 p_{ref} 为参考压力, 取 $101\,325 \text{ Pa}$ 。

2) S_{ad} (吸附/解吸源项), 由电解质吸附等温线的平衡含水量与实际含水量之差驱动。

$$S_{\text{ad}} = \frac{k_a(k_d)}{\delta_{\text{ion}} V_{\text{M,ion}}} (\lambda_{\text{eq}} - \lambda), k_a (\lambda < \lambda_{\text{eq}});$$

$$k_d (\lambda > \lambda_{\text{eq}}) \quad (35)$$

$$\lambda_{\text{eq}} = (0.05 + 20.45R_H - 42.8R_H^2 + 36R_H^3) \cdot \left[1 + 0.2R_H^2 \left(\frac{T - 303.1}{30} \right) \right] + 6.5s \quad (36)$$

式中: δ_{ion} 为 CL 中离聚物的计算厚度, $\delta_{\text{ion}} = \delta_{\text{CL}} \cdot \varepsilon$; λ_{eq} 为平衡离聚物含水量; $V_{\text{M,ion}}$ 为离聚物的摩尔体积。

k_a 和 k_d 分别是吸附和解吸传质系数, 其是水的体积分数和温度的函数, 计算公式如下。

$$k_a(k_d) =$$

$$k_{\text{ref},a} (k_{\text{ref},d}) f_v \exp \left[\frac{20\,000 \text{ J/mol}}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{ref}}} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (37)$$

$$f_v = \frac{\lambda V_{\text{M,H}_2\text{O}}}{\lambda V_{\text{M,H}_2\text{O}} + V_{\text{M,ion}}} \quad (38)$$

式中: $k_{\text{ref},a}$ 和 $k_{\text{ref},d}$ 为吸附和解吸传质参考系数, 在 PEM 电解槽运行的过程中, 水的吸附和解吸达到动态平衡, 水的吸附速率基本等于解吸速率, 这里取 $k_{\text{ref},a} = k_{\text{ref},d} = 1.42 \times 10^{-3} \text{ m/s}$ ^[29]; f_v 为水在离聚物中的体积分数; $V_{\text{M,H}_2\text{O}}$ 为水的摩尔体积; $V_{\text{M,ion}}$

为离聚物的摩尔体积。

3) S_{ec} (水蒸发/冷凝源项) 由水蒸气分压与水饱和压力之差驱动

$$S_{\text{ec}} = \frac{\gamma_{e/c}}{RT} (p_{\text{H}_2\text{O}} - p_{\text{sat}}), \gamma_e (p_{\text{H}_2\text{O}} < p_{\text{sat}});$$

$$\gamma_c (p_{\text{H}_2\text{O}} > p_{\text{sat}}) \quad (39)$$

式中: $p_{\text{H}_2\text{O}}$ 为水蒸气的压力; γ_e 和 γ_c 分别为蒸发速率系数和冷凝速率系数^[21-22]。它们的表达式如下:

$$\gamma_e = k_e a_{\text{lg}} s_{\text{red}}; \gamma_c = k_c a_{\text{lg}} (1 - s_{\text{red}}) \quad (40)$$

式中: a_{lg} 是单位体积的(有效)液气界面面积; $a_{\text{lg}} \approx 2 \text{ m}^2/\text{cm}^3$; k_e 和 k_c 是赫兹-克努森传质系数, 由下式计算。

$$k_{e/c} = k_{\text{ref},e/c} \sqrt{\frac{RT}{2\pi M_{\text{H}_2\text{O}}}} \quad (41)$$

以 $k_{\text{ref},e/c}$ 为参考蒸发/冷凝传质系数, 对于 PEM 电解槽, 由于其主要部件泡在水中, 水蒸发和冷凝会达到动态平衡, 水蒸发的速率基本等于冷凝速率, 这里取 $k_{\text{ref},e} = k_{\text{ref},c} = 6 \times 10^{-3} \text{ m/s}$ 。

4) S_T (能量源项) 包括焦耳热 $S_{t,e}$ 和 $S_{t,p}$ 、可逆化学热 $S_{t,\text{Ra}/c}$ 、不可逆化学热 $S_{t,\text{la}/c}$ 、以及相变潜热 $S_{t,\text{ad}}$ 和 $S_{t,\text{ec}}$ 由以下公式计算。

$$S_{t,e} = \sigma_e (\nabla \varphi_e)^2; S_{t,p} = \sigma_p (\nabla \varphi_p)^2 \quad (42)$$

$$S_{t,\text{Ra}} = -\frac{i_a}{2F} T\Delta S_a; S_{t,\text{Rc}} = -\frac{i_c}{2F} T\Delta S_c \quad (43)$$

$$S_{t,\text{la}} = i_a \eta_a; S_{t,\text{lc}} = i_c \eta_c \quad (44)$$

$$S_{t,\text{ad}} = H_{\text{ad}} S_{\text{ad}}; S_{t,\text{ec}} = H_{\text{ec}} S_{\text{ec}} \quad (45)$$

式中: H_{ad} 为水的吸附/解吸焓, H_{ec} 为蒸发/冷凝焓, 都取 $4\,2000 \text{ J/mol}$ (其他参数上文都有提及)。

1.2.4 界面接触电阻

界面接触电阻本质是电子在不同组件的界面传递时, 因接触不充分传导路径受阻或界面物质干扰产生的额外电阻。由于催化层 CL 和多孔输运层 PTL 都为可导电的多孔介质, 其真实接触面积远小于表观面积, 其界面接触电阻不可忽略。由于收缩电阻理论能够解释多孔介质的界面接触电阻, 认为界面接触电阻符合收缩电阻理论, 则界面接触电阻的计算公式为

$$R_{\text{ICR}} = \frac{\rho_{\text{CL}} + \rho_{\text{PTL}}}{4a} \quad (46)$$

式中: ρ_{CL} 和 ρ_{PTL} 分别为 CL 和 PTL 的电阻率; a 为接触半径, 取 0.01 m 。

1.2.5 离聚物的影响

在电解槽运行的过程中, 离聚物由于具有吸

水性,吸水膨胀后的离聚物会覆盖催化剂的活性位点,使得交换电流密度减小,假设参考交换电流密度与离聚物体积成反比,则有以下公式

$$\frac{i_{0,1}}{i_{0,2}} = 1 + \beta \frac{V_{sw}}{V_{ion}}$$

(47)

式中: i 表示参考交换电流密度; V 表示离聚物的体积(下标 V_{sw} 离聚物为吸水膨胀后的体积; V_{ion} 离聚物为初始体积); β 为修正系数,取 0.3。

当催化层的离聚物含量增加时,过多的离聚物也会覆盖活性位点,使得参考交换电流密度减小,假设参考交换电流密度与离聚物的含量成反比,则有

$$\frac{i_{0,1}}{i_{0,2}} = \frac{m_{i,2}}{m_{i,1}}$$

(48)

式中: i 表示参考交换电流密度; m 表示离聚物的含量。

1.2.6 求解方法

通过 Matlab 函数自编程建立一维电解模型,每个部件分为 200 个网格,使用有限差分求解器 `bvp4c`^[30],实现了基于残差自动选择网格的三阶段 Lobatto IIIa 隐式 Runge-Kutta 法,提供了四阶精确的分段一阶导数连续解。求解器的绝对误差和相对误差都设置为 10^{-6} 。

2 分析与讨论

2.1 模型验证

质子交换膜电解槽的阳极和阴极催化层中的催化剂分别可采用 $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2$ 和 Pt/C ,催化层中离聚物的密度根据官方数据的含量来计算,不同当量质量(equivalent weight, EW)的离聚物吸水膨胀的数据由文献[11]中获取,则得出离聚物参数(见表 2)。离聚物可分为短链离聚物,有 Aquivion D79/D83/D87/D98,长链离聚物,有 Nafion 2020/2021。其吸水性 与离聚物的 EW 有关。

表 2 离聚物的参数

Tab.2 Parameters of ionomers

型号	EW/ (g/eq)	吸水率质 量分数/%	干膜密度/ (kg/m ³)
Aquivion D79	790	64	2 100
Aquivion D83	830	49	2 100
Aquivion D87	870	42	2 100
Aquivion D98	980	33	2 100
Nafion D2020	1 000	46	2 100
Nafion D2021	1 100	34	2 100

为了验证模型的准确性,将模型计算初始阶段的极化曲线及过电位,与 Liu 等^[14-15]的两个不同阳极催化剂负载的初始阶段实验测量的极化曲线及过电位进行对比,如图 4。其中过电位由式(32)计算取平均值。

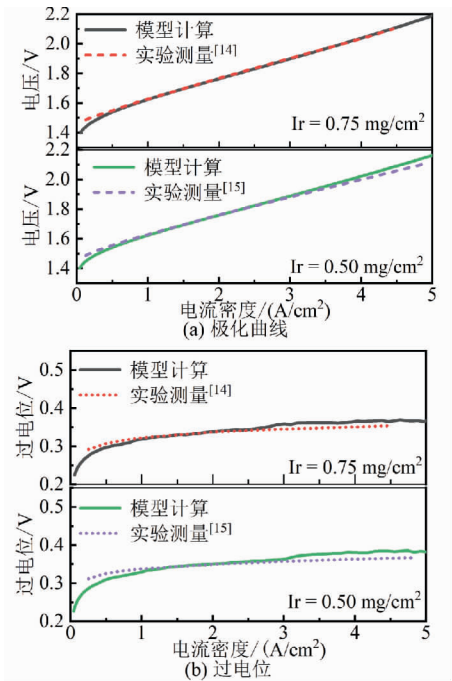


图 4 模型计算与实验数据的比较
Fig.4 Comparison between model calculation and experimental data

从图 4 可以看出,在极化曲线和过电位方面,本文的一维电解模型的计算数据与实验的吻合度都很好,证明了该模型的准确性。

为了验证式(47)的准确性,将模型的计算的离聚物膨胀前后的电压结果与 Liu 等^[14-15]的两个实验中寿命曲线初始电压进行比较,如图 5。可以看出经过式(47)修正后,离聚物膨胀后的模型的仿真结果更加准确。

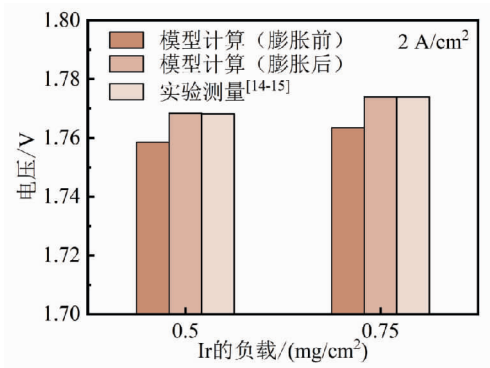


图 5 离聚物膨胀计算公式的验证
Fig.5 Verification of calculation formula for ionomer swelling

为了证明式(48)中假设的准确性,将基于该假设计算的数据与 Bernt 等^[12]的实验测量数据相比较,如图 6。可以看出采用修正的电流密度来对比不同离聚物含量时的电解电压与试验值较为吻合,证明了公式(48)的合理性。

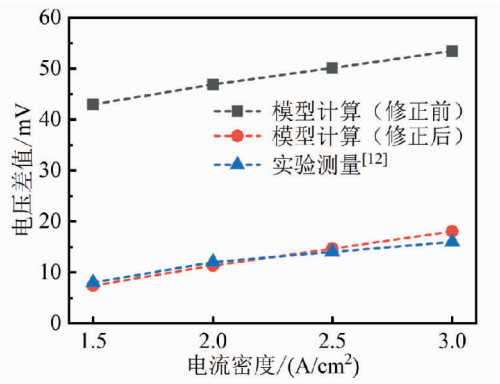


图 6 不同离聚物含量计算公式的验证
Fig. 6 Verification of calculation formula for different ionomer contents

2.2 离聚物含量对性能的影响

图 7 给出了不同 ACL 中离聚物含量时电解槽的初期电解电压,可以看出,由于过多的离聚物会覆盖催化剂的活性位点,催化层中的离聚物含量存在最优值。在对比不同类型离聚物的电压时,发现初期电压普遍随着离聚物的 EW 的增大而增高,可以认为使用 EW 越小离聚物时的初期电解性能越好。原因是 EW 越小,单位质量离聚物中含有的离子基团数量越多,质子电导率越大,最终导致更好的电解性能。

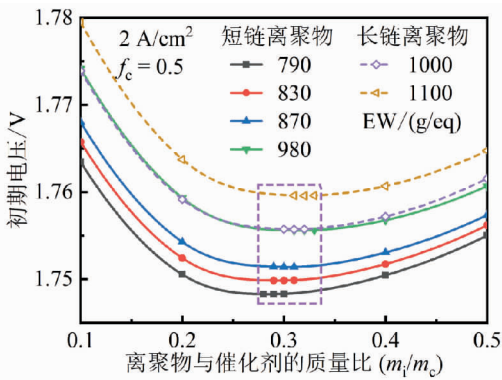


图 7 离聚物的含量对电解槽初期性能的影响
Fig. 7 Effect of ionomer content on initial performance of electrolyzer

对比各类型离聚物的最优含量发现,其与催化剂的比值 m_i/m_c 均在 0.28 ~ 0.33 之间,且在此范围内使用相同离聚物时的电压差距极小,几乎可以忽略。原因是初期离聚物未膨胀,离聚物的

体积分数较小,且不受类型的影响。

在 PEMWE 的运行过程中,催化层中离聚物会吸水膨胀,使得催化层的结构参数发生改变,进而影响电解槽的性能。图 8 给出了离聚物膨胀后,不同 ACL 中离聚物含量时电解槽的电解电压,可以看出在离聚物膨胀后,不同类型离聚物的最优含量有着较大的不同,原因是不同类型离聚物的吸水性有着较大差异,进而影响的电解性能。

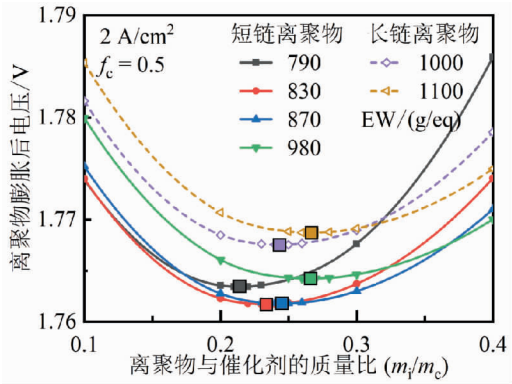


图 8 离聚物膨胀对电解槽性能的影响
Fig. 8 Effect of ionomer swelling on performance of electrolyzer

由于最低电解电压与离聚物的吸水性和质子电导率都相关,存在电解性能最好的 EW 值。在对比离聚物膨胀后,各类型离聚物的最优离聚物含量时,发现使用 EW 为 830 g/eq 时的离聚物的最优含量所对应的电解电压最低,也就意味着电解性能最好。在短链离聚物中,EW 最小的离聚物并不是电解性能最好,这与 EW 为 790 g/eq 的离聚物具有较强的吸水性有关。然而即使是在吸水膨胀后,短链离聚物的性能还是好于长链离聚物,这也充分证明了短链离聚物的优势。

图 9 对比了 Ir 负载不同时最优离聚物的含量,可以看出在相同离聚物类型的情况下,最优离聚物含量随着 Ir 负载的增加呈现增大趋势,但其增量随着 Ir 负载的增加而减小。虽然 Ir 的负载对最优离聚物负载有着一定的影响,但从图 7 可知,最优离聚物含量附近的电解电压的差别很小,因此认为 Ir 的负载对最优离聚物含量的影响可以忽略。

2.3 电解槽性能的影响因素

上文中对比了 PEMWE 的 ACL 中采用不同类型的离聚物时的最优离聚物含量,可以看出,在离聚物膨胀后,不同类型的离聚物的最优离聚物含量不同。具体表现为离聚物的吸水性越高时的

最优离聚物含量越低。基于以上规律,认为最优离聚物含量与离聚物膨胀后的催化层孔隙率有直接关系。

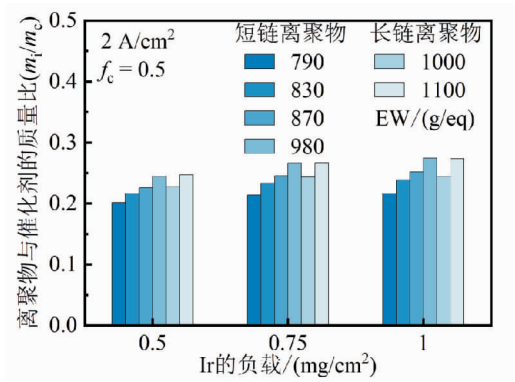


图 9 Ir 负载对 ACL 最优离聚物含量的影响
Fig. 9 Effect of Ir loading on the optimal ionomer content of ACL

此外,对比了不同类型的离聚物在最优离聚物含量时的 ACL 孔隙率。如图 10 所示,即使是在不同 Ir 负载量的情况下,不同类型离聚物的最优离聚物含量对应的离聚物膨胀后 ACL 孔隙率仍具有一定的相似性,都在 0.51~0.55 之间。由此可知,离聚物膨胀后的催化层孔隙率是影响最优离聚物含量的主要原因。

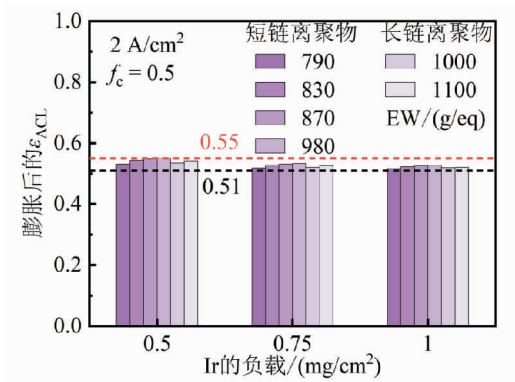


图 10 Ir 负载对最优 ACL 孔隙率的影响
Fig. 10 Effect of Ir loading on optimal ACL porosity

为了验证离聚物膨胀后的孔隙率影响的重要性,需要对使用不同 $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2$ 配比时,最优离聚物含量所对应的离聚物膨胀后的 ACL 孔隙率进行比较,以 Ir 负载为 0.75 mg/cm^2 为例,如图 11 所示,即使在 IrO_2 的质量比不同($f_c = 0.5 \sim 0.8$)的情况下,所有类型离聚物的最优离聚物含量所对应的离聚物膨胀后的 ACL 孔隙率都具有一定的相似性,具体可以认为在离聚物膨胀后的 ACL 孔隙率为 $0.093 \cdot f_c^{2.17} + 0.505$ 附近。

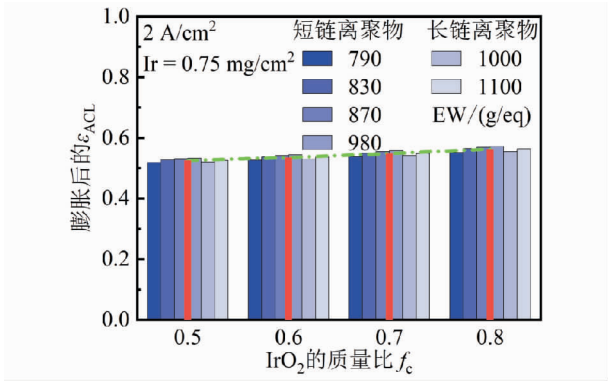


图 11 催化剂对比对最优 ACL 孔隙率的影响
Fig. 11 Effect of catalyst ratios on optimal ACL porosity

3 结论及展望

本文建立了考虑离聚物吸水膨胀特性的一维电解槽模型,研究了阳极催化层中离聚物对电解槽运行性能的影响,得出以下结论。

- 1) 过多的离聚物会覆盖催化剂的活性位点,阳极催化层中的离聚物含量存在最优值。
- 2) 在使用不同类型的离聚物时,由于吸水性不同,最优离聚物含量不同,在本文的参数研究范围内,当阳极催化层的孔隙率为 $0.093 \cdot f_c^{2.17} + 0.505$ 左右时达到性能最优。
- 3) 短链离聚物的性能在吸水前后始终强于长链离聚物。
- 4) 在电解初始阶段,使用 EW 越小的离聚物电解性能越好,但由于 EW 越小的离聚物吸水性越好,吸水膨胀后使用 EW 为 830 g/eq 的离聚物的电解性能最好。

质子交换膜水电解槽的建模中考虑离聚物的吸水膨胀是针对电解槽运行过程中的实际问题,能够更加精准的对电解槽的性能做优化,提高了电解槽的运行效率,促进了质子交换膜水电解槽的商业化应用和清洁能源的发展,为实现“双碳”目标和能源转型提供参考。但在实现高电解效率的同时也要考虑电解槽的寿命问题,因此在未来研究方向上可针对质子交换膜水电解槽的寿命问题进行理论研究和优化,对实现质子交换膜水电解槽的商业化应用和能源的高效利用具有重要的意义。

参考文献

[1] 金红光,郭烈锦,宣益民,等. “双碳”目标下能源

- 转化与利用科学问题[J]. 中国科学基金, 2025, 39(3): 474-488.
- JIN H G, GUO L J, XUAN Y M, et al. The energy conversion and utilization of scientific problems for achieving "dual carbon" goal[J]. Bulletin of National Natural Science Foundation of China, 2025, 39(3): 474-488.
- [2] 中华人民共和国工业和信息化部. 加快工业领域清洁低碳氢应用实施方案(工信厅联函〔2024〕499号)[EB/OL]. (2024-12-31)[2025-08-30]. https://www.miit.gov.cn/jgsj/jns/wjfb/art/2024/art_94d97ac212a3495b82f2a0a352ce2ddd.html.
- [3] 张舒涵. 质子交换膜电解水制氢中阴阳极催化剂及膜电极的制备研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2023: 136.
- [4] 王森. 质子交换膜电解槽阳极催化材料与催化层结构优化研究[D]. 上海: 同济大学, 2022: 160.
- [5] WANG Y, PANG Y H, XU H, et al. PEM Fuel cell and electrolysis cell technologies and hydrogen infrastructure development: A review[J]. Energy & Environmental Science, 2022, 15(6): 2288.
- [6] ROZAIN C, MILLET P. Electrochemical characterization of polymer electrolyte membrane water electrolysis cells[J]. Electrochimica Acta, 2014, 131: 160-167.
- [7] CHEN Y H, LIU C F, XU J C, et al. Key components and design strategy for a proton exchange membrane water electrolyzer[J]. Small Structures, 2023, 4(6): 2200130.
- [8] WU Z Y, CHEN F Y, LI B Y, et al. Non-iridium-based electrocatalyst for durable acidic oxygen evolution reaction in proton exchange membrane water electrolysis[J]. Nature Materials, 2023, 22(1): 100-108.
- [9] CHEN Z C, GUO L, PAN L, et al. Advances in oxygen evolution electrocatalysts for proton exchange membrane water electrolyzers[J]. Advanced Energy Materials, 2022, 12(14): 2103670.
- [10] BERNT M, SCHRAMM C, SCHRÖTER J, et al. Effect of the IrO_x conductivity on the anode electrode/porous transport layer interfacial resistance in PEM water electrolyzers[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2021, 168(8): 084513.
- [11] GHIELMI A, VACCARONO P, TROGLIA C, et al. Proton exchange membranes based on the short-side-chain perfluorinated ionomer[J]. Journal of Power Sources, 2005, 145(2): 108-115.
- [12] BERNT M, GASTEIGER H A. Influence of ionomer content in $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2$ electrodes on PEM water electrolyzer performance[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2016, 163(11): 3179-3189.
- [13] 吕洪, 胡鼎, 王森, 等. 通过优化侧链结构和离聚物含量提高质子交换膜水电解槽的电化学性能[J], 中南大学学报(英文版), 2025, 32(5): 1760-1774.
- LYU H, HU D, WANG S, et al. Improving electrochemical performance of PEM water electrolyzer by optimizing side-chain structure and content of ionomer[J]. Journal of Central South University, 2025, 32(5): 1760-1774.
- [14] LIU H, YANG Y, LIU J W, et al. Constructing robust 3D ionomer networks in the catalyst layer to achieve stable water electrolysis for green hydrogen production[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2024, 16(13): 16408-16417.
- [15] LIU H, WANG X H, LAO K J, et al. Optimizing ionomer distribution in anode catalyst layer for stable proton exchange membrane water electrolysis[J]. Advanced Materials, 2024, 36(28): 2402780.
- [16] FALCÃO D S, PINTO A M F R. A review on PEM electrolyzer modelling: Guidelines for beginners[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 261: 121184.
- [17] QIAN X, KIM K, JUNG S. Multiphase, multidimensional modeling of proton exchange membrane water electrolyzer[J]. Energy Conversion and Management, 2022, 268: 116070.
- [18] CHEN J X, SUN Y W, HU D, et al. Performance modeling and mechanism study of proton exchange membrane water electrolyzer coupled with water electroosmosis[J]. Energy Conversion and Management, 2024, 315: 118753.
- [19] XU M Y, LI J D, QIN Y Z, et al. Numerical study of proton exchange membrane water electrolyzer performance based on catalyst layer agglomerate model[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 499: 156371.
- [20] CHAE J P, LEE Y, SONG H H. A Proton exchange membrane water electrolysis cell model for analyzing the effects of liquid water supply characteristics on cell performance[J]. Electrochimica Acta, 2023, 470: 143218.
- [21] GARCÍA-SALABERRI P A. 1D two-phase, non-isothermal modeling of a proton exchange membrane water electrolyzer: An optimization perspective[J]. Journal of Power Sources, 2022, 521: 230915.
- [22] VETTER R, SCHUMACHER J O. Free open reference implementation of a two-phase PEM fuel cell model[J]. Computer Physics Communications, 2019, 234:

223-234.

[23] LIU H, TAO H B, LIU B. Kinetic insights of proton exchange membrane water electrolyzer[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2022, 13 (28): 6520-6531.

[24] FU J L, QU Z G, ZHANG J F, et al. Performance analysis of PEMEC with non-uniform deformation based on a comprehensive numerical framework coupling image recognition and CFD[J]. Applied Energy, 2023, 350: 121772.

[25] LIU Y X, JI C X, GU W B, et al. Proton conduction in PEM fuel cell cathodes: Effects of electrode thickness and ionomer equivalent weight[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2010, 157 (8): B1154-B1162.

[26] SPRINGER T E, ZAWODZINSKI T A, GOTTESFELD S. Polymer electrolyte fuel cell model[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1991, 138 (8): 2334-2342.

[27] KHAJEH-HOSSEINI-DALAS M N, KERMANI M J, MOGHADDAM D G, et al. A parametric study of cathode catalyst layer structural parameters on the performance of a PEM fuel cell[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35(6): 2417-2427.

[28] LI G Z, XU M Y, QIN Y Z, et al. Numerical simulation of gradient catalyst layer design in proton exchange membrane water electrolyzer with enhanced performance[J]. Fuel, 2024, 368: 131444.

[29] GE S H, LI X G, YI B L, et al. Absorption, desorption, and transport of water in polymer electrolyte membranes for fuel cells[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2005, 152(6): A1149-A1157.

[30] KIERZENKA J, SHAMPINE L F. A BVP solver based on residual control and the Matlab PSE [J]. ACM Transactions on Mathematical Software, 2001, 27(3): 299-316.

(编辑 邵 煜)

作者简介



张剑飞, 博士, 西安交通大学能源与动力工程学院教授, 博士生导师, 《西北大学学报(自然科学版)》青年编委。研究方向包括热质输运过程调控及其数值预测, 储能与节能技术以及先进热管理技术。主持重点研发计划项目课题, 国家自然科学基金面上项目、青年基金, 陕西省重点研发计划重点项目、霍英东青年教师基金和教育部博士点基金等多项国家级与省部级项目, 合作承担国家自然科学基金重大科研仪器研制项目。获 2017 年国家科技进步奖 1 项(创新团队奖, 排名第 13)、2015 年国家技术发明二等奖 1 项(排名第 3)、2024 年陕西省自然科学一等奖 1 项(排名第 4)和 2011 年教育部自然科学一等奖 1 项(排名第 6)。在能源领域权威期刊发表 SCI 论文 100 余篇, H 因子 34(Google Scholar)。授权发明专利 40 余项。参与制定国家标准 1 项、地方标准 1 项、团体标准 1 项。入选斯坦福大学全球前 2% 顶尖科学家榜单(2024, 2025)。任国际期刊 *Scientific Reports* 编委。