揭示质子交换膜水电解用多孔传输层的结构-性能权衡

Navneet Goswami[1], Sergio Diaz Abad[2], Jacob S. Spendelow[2], Siddharth Komini Babu[2], Wilton J. M. Kort-Kamp[3,*]

[1]能源与自然资源安全（EES-16），洛斯阿拉莫斯国家实验室，美国新墨西哥州洛斯阿拉莫斯 87545

[2]材料物理与应用部，洛斯阿拉莫斯国家实验室，美国新墨西哥州洛斯阿拉莫斯 87545

[3]洛斯阿拉莫斯国家实验室理论部，洛斯阿拉莫斯，新墨西哥州 87545，美国

*通讯作者：kortkamp@lanl.gov

摘要：

利用质子交换膜水电解槽实现可规模化制氢，关键在于克服膜电极组件中多相、多组分传输与界面现象相互耦合所导致的效率损失。在此，我们展示了一种多尺度计算框架，将孔隙网络建模与基于有限元的反应传输模拟相结合，从而准确、高效地解析多孔传输层的结构-性能权衡。我们针对商用单层多孔传输层和集成微孔层的配置开展实验，以验证电化学模型；模型结果与测量数据高度吻合。我们发现，在单层多孔传输层中，开放的多孔网络有利于质量传输，但多孔传输层与阳极催化层之间的接触电阻会造成较大的电压损失。具有致密微孔层的双层结构可同时改善传输、接触和结构稳定性，从而减少这些损失。最后，在分层多层堆叠结构中，将细小孔隙布置在阳极催化层附近，并与高孔隙率背衬层结合，可在高电流密度下实现更优性能。总之，这些结果为基于孔隙率的多孔传输层设计提供了机理指导，有助于最大限度地降低界面电阻，实现高效的质子交换膜水电解槽运行。

关键词：多孔传输层、多尺度、孔隙网络建模、反应传输、微孔层、界面电阻、结构—性能

1. 引言

为满足持续增长的全球能源需求，全球亟须开发长时储能和灵活的电转X技术，以实现电网稳定并支撑大规模工业运营[1]。在此背景下，氢作为一种用途广泛的能源载体，为金属精炼、氨合成和化学品生产等领域提供了关键原料，从而带来了新的机遇[2]。在各种候选制氢技术中，质子交换膜水电解槽（PEMWE）凭借对波动电力的快速响应、高电压效率以及生产高纯度氢的能力，处于领先地位[3–6]。然而，质子交换膜水电解槽广泛部署的一大障碍是阳极催化层（ACL）需要较高的铱（Ir）负载量[7,8], ，而铱储量有限、开采速度缓慢，更加剧了这一问题。此外，降低铱含量会因面内电导率较低而导致损耗激增，显著降低催化剂利用率[9,10]。

为解决这些问题，大量研究致力于优化复杂的多孔传输层（PTL）；其成本占质子交换膜水电解槽堆组件成本的 17–25%[11,12]。多孔传输层负责为反应物和产物提供传输路径，并为膜电极组件（MEA）提供适当的机械支撑[13]。多孔传输层材料通常由钛（Ti）制成，以承受严苛的运行环境，包括高阳极电压和严重的酸性腐蚀（pH < 2）[12]。传统上，钛毡和网状结构被用作多孔传输层架构；随着制造能力的不断进步，包括粉末冶金和增材制造，烧结粉末结构也日益普及[14]。多年来，研究人员围绕关键微观结构参数制定了多孔传输层设计指南，包括孔隙率[15,16], 、厚度[16–

[18], 润湿性[19–21]和梯度孔隙率[22,23]。Peng 等人[15] 证明，多孔传输层的整体特性可通过调节氧气和水的分布路径，显著改变传质阻力。具体而言，氧气泡去除效率低会限制催化层中液态水的供应，导致膜脱水，进而加剧传质和欧姆过电势。文献中关于多孔传输层最佳厚度的讨论仍未有定论。有研究报告指出，较薄的多孔传输层可通过降低欧姆电阻和催化位点处的气体覆盖率，提升电池性能[16]。

由于 PEMWE 运行过程中钛表面形成致密的表面氧化物，导致多孔传输层与催化层（CL）之间的接触电阻增大，从而造成性能显著下降[24]。采用高孔隙率和大孔径的多孔传输层时，这些界面问题会更加突出：多孔传输层与催化层之间的接触点稀疏，催化剂颗粒也会被孤立，即使在高铱负载阳极中亦是如此[16]。因此，除了关注整体形貌特性之外，还必须重视多孔传输层/催化层界面拓扑结构，并改善接触面积；研究表明，这能直接提高催化剂利用率[25,26]。为缓解上述界面限制，人们探索了几种关键策略，例如：（i）在多孔传输层表面涂覆一层铂族金属（PGM）[27–29]，如金、铂或铱，以防止过度钝化；（ii）在多孔传输层中集成微孔层[10,30–34]，其灵感来自该结构在质子交换膜燃料电池中的成功应用。Kulkarni 等人[31] 利用 X 射线显微断层成像发现，与单层多孔传输层相比，加入微孔层可使界面接触面积增加 20%，同时提升氧气去除效率。Schuler 等人[33] 证明，具有定制界面性质的分级结构超薄钛微孔层（≈ 20 微米）能够提升 PEMWE

性能，具体表现为提高催化剂利用率、减少氢交叉渗透并降低材料成本。

作为对这些实验研究的补充，人们还从建模角度开展了大量协同研究，以探究 PTL 结构特征如何支配传输过程及 PEMWE 的整体性能[35–37]。Nouri-Khorasani 等人[38] 对 PTL 内部的氧气泡成核与生长进行了数值研究，并评估了其对电压损失的影响。他们进一步考察了催化层润湿性、多孔传输层润湿性和孔径变化对气泡生长、脱离及稳定性行为的影响。近年来，孔隙网络模型（PNM）凭借其较高的计算效率，以及在多孔区域中捕捉复杂结构-性质相关性的能力，被广泛用于将真实微观结构特征与传输行为联系起来[39–43]。Lee 等人[39,40] 应用 PNM 研究了通过随机建模重构的烧结粉末基多孔传输层中的两相传输，分析了孔隙率、孔径与喉道尺寸以及粉末直径对气体饱和度和渗透率的影响。除 PNM 外，格子玻尔兹曼方法（LBM）也因其解析界面动力学的卓越能力而被广泛用于模拟 PTL 中的多相流。Peng 等人[15] 将 LBM 与电化学实验和断层成像系统结合，考察了具有不同孔隙率和平均孔径的 PTL 中，形态对不同空间位置处氧气分布的影响。同样，Paliwal 等人[44] 和 Satjaritanun 等人[45] 采用 LBM 将氧气在 PTL 微观结构空隙空间中的侵入模式可视化，进一步凸显了其在研究多孔介质中微尺度流动现象方面的实用价值。

基于上述讨论，显而易见，要开发用于高效、安全质子交换膜水电解的下一代复合多孔传输层，离不开实验与理论协同

工作流程[46]，以揭示复杂的结构-传输-性能关系。实验研究常受高昂成本和钛加工复杂性的限制，因此这一需求尤为突出。由此，通过建模系统研究结构导向的PTL设计具有重要意义，尤其是在阳极催化剂负载量较低的情况下。从介观尺度出发，本研究提出了一种机理范式，阐明PTL微观结构的体相与表面特性如何共同影响其传输-动力学图景；这一方面在现有文献中仍未得到充分探索。

本文提出了一种多尺度建模框架，可实现先进的多孔传输层设计与优化。首先，我们采用随机模型生成具有预设形貌特征（例如孔隙率、尺寸和取向）的合成微观结构，以代表真实的纤维状PTL。随后，通过计算效率较高的孔网络模型模拟，量化传输性质并获得多孔介质描述符，例如曲折度、有效电导率和渗透率。接着，我们开发了一种基于有限元的反应传输模型，用于评估具有可调孔径的单层多孔传输层和集成MPL的PTL的电化学性能。我们通过内部实验验证了该电化学模型在单层和双层结构下的准确性，结果显示出良好的一致性。最后，我们考察了分层结构，以揭示梯度孔隙率对传输路径和整体器件性能的影响。据我们所知，这是首次将孔网络表征与连续尺度电化学建模相结合，从而阐明PTL微观结构设计如何决定质子交换膜电解槽的响应。

2. 方法论

在典型的PEMWE电解池中，如图1(a)所示，析氧反应（OER）和析氢反应（HER）分别发生在阳极和阴极，并释放出氧气和氢气气泡。为提高这些反应的效率，采用铱和碳载铂（Pt/C）纳米颗粒作为催化剂。质子通过质子交换膜（PEM）迁移，该膜通常由全氟磺酸（PFSA）构成；阳极催化层和阴极催化层中也使用相同的离聚物。膜电极组件（MEA）被压紧在阳极侧的多孔传输层（PTL）与阴极侧的气体扩散层（GDL）之间。

在PEM电解中，总体水分解反应表示为

$$H_2O \rightarrow H_2 + {}^{1}\!/\!_{2}\, O_2, \tag{1}$$

其中阳极侧的半电池反应（析氧反应）为

$$H_2O \rightarrow {}^{1}\!/\!_{2}\, O_2 + 2H^+ + 2e^-, \tag{2}$$

而阴极侧的半电池反应（析氢反应）为

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2. \tag{3}$$

图 1(b)展示了多尺度建模流程，该流程用于生成和表征多孔传输层的复杂结构特征，并将其与质子交换膜水电解槽的电化学性能相关联。我们首先构建一个合成生成的候选微结构库，以模拟实验制备的静电纺丝钛毡多孔传输层。此步骤借助 GeoDict[47], 完成，可精确控制孔隙率、各向异性、尺寸和形状等关键形态学属性。接下来，我们执行预处理流程，将三维结构二值化为彼此独立的孔隙相和固相。随后，使用开源 Python 软件包 PoreSpy[48], 对二值化体积进行分水岭分割，得到由离散孔隙（节点）和喉道（局部 constrictions）组成的区域。

提取的孔隙网络中包含微观结构的几何坐标和连通性信息，为详细的多孔介质传输建模奠定了基础。随后，我们利用 OpenPNM[49] 的功能对收集到的网络进行模拟，以计算各种传输性质。曲折度、有效电子电导率和单相绝对渗透率等介观描述符，实质上将底层的结构-传输关系联系起来。最后，将所得有效性质输入在 COMSOL Multiphysics[50] 中实现的宏观均质反应传输模型，以评估质子交换膜水电解槽的电化学性能。该跨尺度框架展示了如何以高通量方式、在尽量减少人工干预的情况下，将功能材料设计与器件级性能联系起来。下一节将详细介绍工作流程各步骤所采用的计算方法和方程。

2.1. 合成结构生成

合成的PTL微观结构采用随机建模框架生成，这是一种模拟真实多孔结构的优雅方法。文献中已广泛采用随机模型开展多种应用研究，包括燃料电池的气体扩散层[51,52], 固态电池[53]，多孔传输层，以及电解槽的微孔层[18,34,40]。此类模型为用户提供了显著优势，使其能够在广泛的参数空间内探索并微调各种定制设计，而无需通过实验逐一制备每种构型。在本研究中，我们使用GeoDict中的FiberGeo模块[47], ，该模块接受纤维取向、半径等输入参数，并迭代构建随机微观结构，直至达到目标孔隙率。所有通过随机方式创建的代表性体积单元（RVE）

在本研究中考察的代表性体积单元均对应于边长为250 × 250 × 250 μm³的周期性立方域。体素长度设定为1 μm。

2.2. 孔隙网络提取

我们采用在 PoreSpy 中实现的定制分水岭分割算法——由 Gostick[54] 开发的过度分割分水岭子网络（SNOW）方法，将每个生成的多孔传输层的孔隙体积分割为离散区域，并以由狭窄喉道连接的孔隙表示。根据各合成微观结构对应的二值化堆栈，提取过程识别相关的孔隙和喉道，并确定它们的连通性。SNOW 算法可获得一系列统计指标，包括孔径和喉径、体积、尺寸因子、喉道间距及坐标，并移除无法用于传输的孤立孔隙。

2.3. 孔隙网络建模

我们采用开源孔隙网络建模工具（OpenPNM）[49] 计算传输性质。首先关注的量是空相曲折度，它衡量气体通过PTL扩散的有效性。通过在提取的孔隙网络上求解拉普拉斯方程 $\nabla \cdot (D\nabla c) = 0$ 来评估曲折度，其中 c 为浓度。为确定 x 方向的曲折度，我们施加边界条件 $c|_{x=0}$ =1 mol m/ ₃、 $c|_{x=L} = 0$ mol m/ ₃，其中 L 为PTL的厚度，并在所有其他表面施加 $n \cdot \nabla c = 0$ 。随后，通过对*y*-*z*平面边界上的浓度梯度 $\partial c/\partial x$ 进行积分，计算扩散通量 J_x。在此计算中，空相对应的孔隙网络中的气体扩散系数（D）设为1 m²/s，而纤维相中的气体扩散系数设为0。随后使用以下表达式计算*x*方向的曲折度 τ_x:

$$J_x = D\frac{\varepsilon}{\tau_x}\frac{c|_{x=0} - c|_{x=L}}{L}, \tag{4}$$

其中 ε 为空隙体积分数。以类似方式可计算 τ_y 和 τ_z，最后，平均曲折度为:

$$\tau = \frac{\tau_x + \tau_y + \tau_z}{3}. \tag{5}$$

接下来，我们通过求解电势 $\nabla\cdot(\sigma_e^{bulk}\nabla\phi_e) = 0$的拉普拉斯方程，进行模拟以评估有效电子电导率。与曲折度的计算类似，分别沿关注方向和横向施加狄利克雷边界条件和周期边界条件。例如，为了求得x方向的有效电子电导率，$\sigma_{e,x}^{eff}$，我们施加以下边界条件:
$\phi_e|_{x=0} = 1\ \mathrm{V}$、$\phi_e|_{x=L} = 0\ \mathrm{V}$，而其他正交面上则施加$n\cdot\nabla\phi_e = 0$。对于体相电子电导率，$\sigma_e^{bulk}$，我们将孔隙网络中对应于纤维相的部分赋值为 2.38×10^6 西门子每米（Ti[35]的本征电子电导率），并将空相赋值为 0。我们使用以下表达式计算 $\sigma_{e,x}^{eff}$:

$$\sigma_{e,x}^{eff} = \left(\int_{y-z\ plane} -\sigma_e^{bulk}\frac{\partial\phi_e}{\partial x}\Big|_{x=0} dydz\right)\Big/\left(\frac{\phi_e|_{x=0} - \phi_e|_{x=L}}{L}\right). \tag{6}$$

在本研究中，我们报告了归一化电子电导率 σ_e^*，其定义为平均有效电子电导率与其体相值之比，如下所示:

$$\sigma_e^* = \frac{\sigma_{e,x}^{eff} + \sigma_{e,\mathrm{y}}^{eff} + \sigma_{e,\mathrm{z}}^{eff}}{3\ \sigma_e^{bulk}}. \tag{7}$$

所关注的第三个指标是单相渗透率，用于衡量流体流经多孔传输层的有效性。首先，通过求解每个孔隙处的质量守恒方程，计算孔隙网络中的净流量（i、 j）：

$$q_i = \sum_{j=1}^{n} g_{h,ij}\left(p_j - p_i\right) = 0. \tag{8}$$

在上述方程中，i 和 j 表示相邻孔隙，q_i 表示流入孔隙的净流量i (m^3s^{-1})，p 表示孔隙 i 和 j 处的压力 (Pa)。项 $g_{h,ij}$表示水力传导率 (m^4skg^{-1})，根据流体通过圆柱形管道时的Hagen-Poiseuille模型确定，如下所示：

$$g_{h,ij} = \frac{\pi d^4}{128 L_t \mu}, \tag{9}$$

其中，d 为孔径 (m)，μ 表示流体的动力黏度 ($kgm^{-1}s^{-1}$)，而L_t 为圆柱形喉道的长度 (m)。根据电路类比，利用线性电阻理论计算孔隙-喉道-孔隙组件的总水力传导率：

$$\frac{1}{g_{h,ij}} = \frac{1}{g_{h,pore\ i}} + \frac{1}{g_{h,throat}} + \frac{1}{g_{h,pore\ j}}. \tag{10}$$

接下来，为了计算x方向的渗透率，我们在入口面和出口面施加恒压边界条件，使得 $p_{in} = p|_{x=0} = 1\ \text{Pa}$， $p_{out} = p|_{x=L} = 0\ \text{Pa}$。最后，我们使用达西定律计算渗透率：

$$k_x = \frac{Q}{A}\frac{\mu L}{(p_{in} - p_{out})}. \tag{11}$$

在上述表达式中，k_x 表示x方向的单相渗透率（m^2），Q（m^3s^{-1}）为入口流量，μ 设为 1，A 为横截面积（m^2），L 为网络沿流动方向的长度（m）。我们将方程 8作为线性方程组求解，以得到通过网络的净体积流量Q。请注意，由方程 11计算得到的绝对渗透率（或单相渗透率）

并非流体性质，而仅取决于多孔介质的几何结构。我们可以采用上述类似的步骤，确定y方向和z方向的渗透率，从而求得平均绝对渗透率，表达式如下：

$$k = \frac{k_x + k_y + k_z}{3}. \tag{12}$$

2.4. 反应传输模型的控制方程

本研究建立的反应传输模型考虑了膜电极组件（MEA）中发生的传输过程。图 1(b) 的第 4 幅展示了电池夹层结构以及用于模拟的代表性有限元网格。在该框架中，与双极板集成的气体通道在数学上定义了模型的边界。模型包含 8 个方程，分别基于电荷守恒（电子和质子）、质量和动量守恒（气相和液相）以及物种守恒（氧气、水蒸气、氢和离聚物中的溶解水）。我们假设气体物种通过质子交换膜的交叉渗透可以忽略不计。其他假设包括电解槽稳态、等温运行[55–58] 以及理想气体近似[59–61]。基于对多孔介质的宏观处理，我们将在下文介绍控制方程及其求解区域。多物理场模型中使用的所有相关输入参数均列于补充信息的表 S5–S17 中。

电子电荷守恒（多孔传输层、阳极催化层、阴极催化层、气体扩散层）：

$$\nabla \cdot \left(-\sigma_e^{eff} \nabla \phi_e\right) = S_e. \tag{13}$$

质子电荷守恒（阳极催化层、质子交换膜、阴极催化层）：

$$\nabla \cdot \left(-\sigma_p^{eff} \nabla \phi_p\right) = S_p. \tag{14}$$

在上述方程中，ϕ_e 和 ϕ_p 分别是电子传输和质子传输对应的静电势。S_e 和 S_p 表示

取决于所考虑的电荷载流子和电极的局部电化学反应源/汇项。固相和电解质相的有效电导率分别表示为 σ_e^{eff} 和 σ_p^{eff}。氧物种守恒（多孔传输层、阳极催化层）：

$$u_g \cdot \nabla c_{\mathrm{O_2}} = \nabla \cdot \left(D_{\mathrm{O_2}}^{eff} \nabla c_{\mathrm{O_2}}\right) + S_{\mathrm{O_2}}. \tag{15}$$

水蒸气物种守恒（多孔传输层、阳极催化层、阴极催化层、气体扩散层）：

$$u_g \cdot \nabla c_{\mathrm{H_2O}} = \nabla \cdot \left(D_{\mathrm{H_2O}}^{eff} \nabla c_{\mathrm{H_2O}}\right) + S_{\mathrm{H_2O}}. \tag{16}$$

氢物种守恒（阴极催化层、气体扩散层）：

$$u_g \cdot \nabla c_{\mathrm{H_2}} = \nabla \cdot \left(D_{\mathrm{H_2}}^{eff} \nabla c_{\mathrm{H_2}}\right) + S_{\mathrm{H_2}}. \tag{17}$$

方程（15-17）的解给出了氧气（O_2）、水蒸气（H_2O）和氢（H_2）的浓度场。此处，u_g 为气相表观速度，D_{i}^{eff} （$\mathrm{i} = O_2, H_2O$ 和 H_2）表示所考虑物种的有效扩散系数。上标 *eff,* 表示因液态水饱和度导致的孔隙堵塞以及微观结构中的曲折度效应。源汇项 $S_{\mathrm{O_2}}$、 $S_{\mathrm{H_2}}$、 $S_{\mathrm{H_2O}}$考虑了相关物种的生成/消耗以及多相转变效应。

离聚物中溶解水浓度守恒（阳极催化层、质子交换膜、阴极催化层）：

$$\nabla \cdot \left(D_{DW} \varepsilon_{ionomer}^{1.5} \nabla c_{DW}\right) + \nabla \cdot \left(\frac{n_{drag} V_m c_{SO_3^-}}{F} \sigma_p^{eff} \nabla \phi_p\right) + S_{DW} = 0, \tag{18}$$

其中，c_{DW} 是离聚物中的溶解水浓度，D_{DW} 是离聚物中的水扩散率，$\varepsilon_{ionomer}$ 是离聚物体积分数，n_{drag} 是电渗拖曳系数，F是法拉第常数，$c_{SO_3^-}$ 是离聚物中的 SO_3^- 浓度（磺酸位点密度）。离聚物的摩尔体积 V_m 可通过其当量重量 $EW_{ionomer}$ 除以干膜密度 $\rho_{dry-mem}$计算得出。需要注意的是，$\varepsilon_{ionomer} =$

膜中的 1 和催化层（电极中的离聚物相）中的 < 1 。源项 S_{DW} 还取决于水吸附和解吸速率的大小。

液相质量守恒（PTL、ACL、CCL、GDL）：

$$\nabla \cdot (\rho_l u_l) = S_{\mathrm{l}}. \tag{19}$$

气相质量守恒（PTL、ACL、CCL、GDL）：

$$\nabla \cdot \left(\rho_g u_g\right) = S_g. \tag{20}$$

守恒　　基于达西定律的液相动量守恒（PTL、ACL、CCL、GDL）：

$$u_l = -\frac{k k_{rl}}{\mu_l} \nabla p_l. \tag{21}$$

守恒　基于达西定律的气相动量守恒（PTL、ACL、CCL、GDL）：

$$u_g = -\frac{k k_{rg}}{\mu_g} \nabla p_g. \tag{22}$$

在方程（19-22）中，u_l 和 u_g 分别为液相和气相的表观速度，而 p_l 和 p_g分别为液相和气相的压力。在上述表达式中，ρ_l/ρ_g、 μ_l/μ_g和k_{rl}/ k_{rg} 分别为液相/气相的密度、动力黏度和相对渗透率。方程（19-22）可进一步化简为一个关于压力的守恒方程，如下所示:

$$\nabla \cdot \left(-\frac{\rho_l k k_{rl}}{\mu_l} \nabla p_l\right) = S_{\mathrm{l}}, \tag{23}$$

$$\nabla \cdot \left(-\frac{\rho_g k k_{rg}}{\mu_g} \nabla p_g\right) = S_g. \tag{24}$$

上述方程有助于根据液体压力与气体压力之差计算毛细压力p_c 。

2.5. 两相传输

每个区域的液态水饱和度 s通过范根吕克水分特征曲线模型[60] 计算，该模型将饱和度与毛细压力关联起来，表示为：

$$s = \sum_{i=1}^{2} f_i[s_i(s_m - s_r) + s_r], \tag{25}$$

$$s_i = \left[1 + \left(\frac{-p_c + p^{ref}}{p_{cb,i}}\right)^{m_i}\right]^{-n_i} \text{(anode)}, \tag{26}$$

$$s_i = 1 - \left[1 + \left(\frac{p_c + p^{ref}}{p_{cb,i}}\right)^{m_i}\right]^{-n_i} \text{(cathode)}, \tag{27}$$

其中，f_i 为相应的权重；s_r 为残余饱和度；s_m 为最大水饱和度；$p_{cb,\ i}$、m_i、n_i 为范·根努赫滕拟合参数。如前所述，我们在本文中遵循 García- Salaberri[60]的符号约定，将毛细压力定义为 $p_c = p_l - p_g$ 。根据方程 25 得到润湿相的饱和度分布后，我们便可轻松计算传输性质，例如相对渗透率和有效扩散率。首先，对饱和度进行校正，以扣除不可动饱和度s_{im}，并假定其值为 0.1：

$$s_{red} = {(s - s_{im})}\Big/{(1 - s_{im})}, \tag{28}$$

其中，s_{red} 为约化液态饱和度。液态水的非连通团簇代表不可动相，不参与毛细压力驱动的传输过程。随后，我们采用三次幂律关系对液相和气相的相对渗透率进行建模，分别记为k_{rl} 和k_{rg}，如下所示：

$$k_{rl} = s_{red}^3, k_{rg} = (1 - s_{red})^3. \tag{29}$$

不同物种的有效扩散系数（方程 15–17）还取决于液态水的存在，其表达式为

$$D_{\mathrm{i}}^{eff} = D_{b,\mathrm{i}}\, {\varepsilon}/{\tau}\, (1 - s_{red})^{n_b}, \tag{30}$$

其中，$D_{b,\ i}$ 是该物种的二元扩散系数，ε 是相应区域的空隙体积分数，τ 是曲折度，n_b 是孔堵塞指数。值得注意的是，在催化层内，分子与壁面碰撞的影响也通过克努森扩散系数[62] 进行了考虑（见补充信息中的表 S17）。

2.6. 膜传输性质

膜和电极离聚物（σ_p^{eff}）中的质子电导率取决于局部吸水量 λ，其中 $\lambda = min(22, \frac{c_{DW}}{c_{SO_3^-}})$ 且 $c_{SO_3^-} = {}^1/_{V_m}$。对于膜传输性质，我们采用了文献中的若干关联式来量化有效质子电导率 σ_p^{eff}、离聚物中的水扩散率 D_{DW}、水的电渗拖曳系数 n_{drag}、蒸气平衡含水量 $\lambda_{v,\ eq}$以及平衡含水量 λ_{eq}，如下所示[63]:

$$\sigma_p^{eff} = \varepsilon_{ionomer}^{1.5}\sigma_l^{303\ \mathrm{K}}\exp\left[1268\left(\frac{1}{303}-\frac{1}{T}\right)\right]\ [\mathrm{S/m}], \tag{31}$$

$$\sigma_l 303\ \mathrm{K} = -7.577\times10^{-5}\lambda^4 + 4.24\times10^{-3}\lambda^3 - 8.415\times10^{-2}\lambda^2 + 1.138\lambda - 2.012\ , \tag{32}$$

$$D_{DW} = 2.5\times10^{-10}\left[\begin{matrix}2.594 - 0.3371\lambda + 0.02691\lambda^2 - 6.828\times10^{-4}\lambda^3 \\ +1.22\exp\left(-\left(\frac{\lambda-3.045}{0.5956}\right)^2\right) - 259.4\exp(-1.686\lambda - 2)\end{matrix}\right]\times \exp\left[2416\left(\frac{1}{303}-\frac{1}{T}\right)\right]\ [\mathrm{m^2/s}], \tag{33}$$

$$n_{drag} = 2.5\frac{\lambda}{22}, \tag{34}$$

$$\lambda_{v,eq} = min(22, 0.043 + 17.81RH_{local} - 39.85RH_{local}^2 + 36RH_{local}^3), \tag{35}$$

$$\lambda_{eq} = \lambda_{v,eq} + s_{red}\left(22 - \lambda_{v,eq}\right), \tag{36}$$

$$RH_{local} = \frac{c_{\mathrm{H_2O}} RT}{p_{\mathrm{H_2O}}^{sat}}, \tag{37}$$

其中 RH_{local} 为局部相对湿度。

基于安托万方程、用于表示水的饱和压力与运行温度之间关系的热力学表达式如下

$$\log\left(p_{\mathrm{H_2O}}^{sat}\right) = 23.1963 - \frac{3816.44}{T - 46.13}\ [\mathrm{Pa}]. \tag{38}$$

2.7. 源项

2.7.1. 电化学反应速率 (R_a/R_c)：我们使用巴特勒-沃尔默动力学对阳极和阴极处分别对应析氧反应和析氢反应的局部体积反应源汇项进行建模：

$$R_{a/c} = a_{a/c} i_{0,a/c} s^{n_s} \left[\exp\left(\frac{2\alpha_{a/c} F}{RT}\eta_{a/c}\right) - \exp\left(\frac{-2\left(1-\alpha_{a/c}\right)F}{RT}\eta_{a/c}\right)\right]. \tag{39}$$

在上述表达式中，s^{n_s} 表示液态水进入阳极催化层（ACL）的程度所对应的析氧反应覆盖因子（在阴极催化层（CCL）中为$n_s = 0$），$\alpha_{a/c}$ 为电荷转移系数，$a_{a/c}$ 为催化层对应的电化学活性面积，$\eta_{a/c}$ 为表面过电势，$i_{0,\ a/c}$ 为电极处的交换电流密度。$i_{0,\ a/c}$ 的温度依赖性由下列表达式给出，

$$i_{0,a/c} = i_{0,a/c}^{ref} \exp\left[\frac{E_{a/c}}{R}\left(\frac{1}{T^{ref}} - \frac{1}{T}\right)\right], \tag{40}$$

其中，$i_{0,\ a/c}^{ref}$ 和 $T^{ref} = 353$ K分别表示参考交换电流密度和参考温度。此外，$E_{a/c}$ 为析氧反应/析氢反应半电池反应的活化能。

阳极和阴极的过电势定义为

$$\eta_a = \phi_e - \phi_p - E_a^{rev}, \tag{41}$$

$$\eta_c = \phi_p - \phi_e + E_c^{rev}, \tag{42}$$

其中，E_a^{rev} 和 E_c^{rev} 分别是析氧反应和析氢反应的可逆电压，其表达式由能斯特方程给出

$$E_a^{rev} = \frac{\Delta G_a}{2F} + \frac{RT}{4F}\log\left(\frac{p_{\mathrm{O_2}}^{in}}{p^{ref}}\right), \tag{43}$$

$$E_c^{rev} = \frac{\Delta G_c}{2F} - \frac{RT}{2F}\log\left(\frac{p_{\mathrm{H_2}}^{in}}{p^{ref}}\right), \tag{44}$$

其中，$p_{\mathrm{O_2}}^{in}$ 和 $p_{\mathrm{H_2}}^{in}$ 分别为通道中氧气和氢的分压，$\Delta G_{a/c}$ =$\Delta H_{a/c} - T\Delta S_{a/c}$ 表示催化层中的吉布斯自由能，其中 $\Delta H_{a/c}$ 和 $T\Delta S_{a/c}$分别表示焓变和熵变。全局可逆电池电压可表示为：$E^{rev} = E_a^{rev} - E_c^{rev}$。

2.7.2. 水蒸发/冷凝 (S_{ec})：水蒸气的局部浓度与相应饱和值之间的差异驱动相变（水蒸发/冷凝）源项：

$$\begin{aligned} S_{ec} &= \gamma_e\left(c_{\mathrm{H_2O}} - c_{\mathrm{H_2O}}^{sat}\right), \quad c_{\mathrm{H_2O}} < c_{\mathrm{H_2O}}^{sat} \ \text{(evaporation)}, \\ &\gamma_c\left(c_{\mathrm{H_2O}} - c_{\mathrm{H_2O}}^{sat}\right), \quad c_{\mathrm{H_2O}} \geq c_{\mathrm{H_2O}}^{sat} \ \text{(condensation)}, \end{aligned} \tag{45}$$

其中，γ_e 和 γ_c 分别为蒸发和冷凝速率系数，其表达式详述如下：

$$\gamma_e = k_e a_{lg} s_{red}, \tag{46}$$

$$\gamma_c = k_c a_{lg}(1 - s_{red}). \tag{47}$$

其中 a_{lg} 为液气比界面积。此外，k_e 和k_c 为赫兹-克努森传质系数，其表达式为

$$k_{e/c} = k_{e/c}^{ref}\sqrt{\frac{RT}{2\pi M_{\mathrm{H_2O}}}}, \tag{48}$$

其中$k_{e/c}^{ref}$ 为参考蒸发/冷凝传质系数。

2.7.3. 水吸附/解吸(S_{ad})：离聚物平衡水含量 λ_{eq} 与局部吸水量 λ 之间的差值驱动水吸附/解吸源项：

$$h_{ad} = \frac{k_a}{2}\left(1 - \frac{\left|c_{DW} - c_{SO_3^-}\lambda_{eq}\right|}{c_{DW} - c_{SO_3^-}\lambda_{eq}}\right) + \frac{k_d}{2}\left(1 + \frac{\left|c_{DW} - c_{SO_3^-}\lambda_{eq}\right|}{c_{DW} - c_{SO_3^-}\lambda_{eq}}\right), \tag{49}$$

$$k_{a/d} = k_{a/d}^{ref} a_{agg} \exp\left(-\frac{E_{ad}}{RT}\right), \tag{50}$$

$$S_{ad} = h_{ad}\left(c_{SO_3^-}\lambda_{eq} - c_{DW}\right). \tag{51}$$

其中，h_{ad} 为吸附或解吸速率，$k_{a/d}^{ref}$ 为参考吸附/解吸传质系数，a_{agg} 为单位体积团聚体面积，E_{ad} 为吸附/解吸活化能。表 1 列出了调用不同源项的区域。

2.8 实验

2.8.1 膜电极组件制备：我们采用超声喷涂（Sono-tek ExactaCoat），以稀释后的 IrO_2（Alfa Aesar Premion，纯度 @ 99.99%）作为阳极催化剂，以 Pt/C（TEC10V50E, Tanaka）作为阴极催化剂，制备了催化剂涂覆膜（CCM）。将催化剂颗粒分散在超纯去离子水（Millipore，18.2 ohm-cm）和正丙醇（Sigma-Aldrich）的混合液中，二者比例为 4:3。使用 D2020 作为粘结剂，阳极的离聚物与催化剂比为 0.1，阴极为 0.5。我们使用配备 25 kHz Accumist喷嘴的 Sono-tek ExactaCoat超声喷涂系统，将催化剂浆料喷涂到置于真空板上、温度保持在 87 °C 的 N115 膜上。阳极催化剂负载量固定为

0.1 $mg_{Ir}cm^{-2}$，阴极催化剂负载量在所有情况下均固定为 0.1 $mg_{Pt}cm^{-2}$。喷涂后，使用X射线荧光（XRF）控制并确认催化剂负载量。2.8.2 *PEMWE*组装与运行：本研究使用了配备三重蛇形流道的 50 cm^2 硬件装置（Fuel Cell Technologies），并使用特定厚度的PTFE垫片将有效面积遮蔽至 5 cm^2，以使阳极和阴极达到 10% 的压缩率。阴极使用孔隙率为 78%、厚度为 370 μm 的碳气体扩散层（MGL370，Avcarb）。阳极使用厚度为 250 μm 的镀铂钛毡（2GDL06 和 2GDL10-0.25 BS02PT，Bekaert）作为多孔传输层。组装前，将膜电极组件浸入超纯去离子水中至少 4 h；电池达到 80 °C 后，再让预热至 80 °C 的水以 10 mL min^{-1} 的流量流经阳极 4 h。

2.8.3 电化学表征和降解测量：在活化前后进行了极化曲线和电化学阻抗谱（EIS）测量。活化程序包括第一步方波循环（500个循环），电压范围为0.6 V至1.6 V，每个电位保持2.5 s；第二步是在2 A/cm^2 下保持3小时。采用0至4 A/cm^2, 范围内的三向极化曲线测量性能，该曲线依次包括第一次阳极扫描、阴极扫描和第二次阳极扫描。仅使用第二次阳极扫描进行比较。该三向极化曲线消除了活化程序形成的金属铱相在低电流密度下造成的变化。使用电化学阻抗谱（EIS）在极化曲线的每个点测量高频电阻（HFR）：电流幅值为2%，最高至0.2 A/cm^2, ，随后固定为0.2 A，频率范围为10 Hz至40 kHz。

3. 结果与讨论

3.1. 统一结构-传输关系

图2(a)展示了孔隙率范围为0.35至0.75时随机生成的不同PTL微观结构。需要注意的是，候选结构具有各向同性，纤维呈随机取向。此外，我们考虑了纤维尺寸的单分散分布，固定半径为5微米。在获得二值化相分布（孔隙与固体）及其连通性后，我们按照第2.2节所述执行孔隙网络提取步骤。图2(b)展示了与纤维结构叠加的孔隙相孔网络（左）以及相应的独立网络（右），对应于低孔隙率微观结构（$\varepsilon_{PTL} = 0.35$）。孔隙网络可视化呈现了负责气体扩散的孔隙通道的互连特性。同样，图2(c)展示了高孔隙率情况下（$\varepsilon_{PTL} = 0.75$）的纤维相孔网络可视化，显示了有助于电子传输的固体骨架。这些极端孔隙率配置的孔径分布（PSD）和孔喉尺寸分布（TSD）如图2(d–e)所示。随着孔隙率增加，平均孔径和喉径向较大值移动；定量而言，低孔隙率结构的平均孔径为13微米，而高孔隙率结构的平均孔径增至22.5微米。

图 3(a-b) 对比了 PNM 预测的曲折度（τ）和归一化有效电子电导率（σ_e^*）与使用 PoreSpy[48]通过基准有限差分法（FDM）计算得到的结果。实际上，孔隙和喉道可能呈现不同的形状，因此，在 OpenPNM 中采用尺寸因子的概念对扩散传导率和水力传导率进行修正。此处，我们通过将空相的尺寸因子设为“棱锥和长方体”、纤维相的尺寸因子设为“圆锥和圆柱”，对孔隙网络模型进行校准。τ 和σ_e^* 在整个孔隙率范围内的最大误差分别约为 4.1% 和 12.2%，由此确认了

孔网络模型的可靠性。接下来，如图 3(c-e) 所示，我们筛选了包括孔隙率和纤维半径在内的一组 PTL 形态学属性，以考察其对关键传输性质的影响。如图 3(c) 所示，对于 $r_{fiber} = 5$ μm，τ 从ε_{PTL} =0.35 时的 2.85 变为$\varepsilon_{PTL} = 0.75$ 时的 1.24，这与开放的孔隙网络一致。同样地，从ε_{PTL} =0.35 变为 0.75 时，我们注意到图 3(d) 中的σ_e^* 从 0.40 降至 0.07。这一现象源于较低纤维堆积率下固体基质连通性减弱，从而对电子渗流产生阻力。这两种性质均未随纤维半径的变化表现出明显的规律。然而，与之形成鲜明对比的是，图 3(e) 中绝对渗透率的趋势显示，除 PTL 孔隙率外，还强烈依赖于纤维尺寸。这与文献中的先前研究一致，后者指出，对于纤维微结构，单相渗透率k与r_{fiber}^2呈尺度关系[64]。

3.2. 单层多孔传输层的模型-实验协同与分析

按照图 1(b)所示的工作流程，我们将计算得到的有效性质（见表2）纳入反应传输模型，以评估多孔传输层设计变化所产生的电化学图景。首先，通过比较模型模拟的极化响应与采用商业制造的多孔传输层（2GDL06 和 2GDL10）的膜电极组件在单层和双层构型下的实验极化曲线（如图4(a-b)所示），完成电化学模型验证。实验操作条件设定为平衡压力 1 atm、温度 80 °C。根据第 2.8.1 节的说明，两个电极的催化剂载量均设为超低水平（~0.1 mg/cm^2）。请注意，2GDL10 和 2GDL06 多孔传输层的孔隙率分别为 0.56 和 0.74，厚度均为 250 微米。相应地，气体扩散层孔隙率和厚度分别为 0.78 和 370 微米。对于

单层情况（图4(a)），我们在模型中采用 Bruggeman型近似对多孔传输层-阳极催化层界面的接触电阻进行了现象学表征[19],

$$R_{interfacial,\,PTL-ACL} = K_{PTL-ACL}\varepsilon_{PTL}^{1.5}, \tag{52}$$

其中，$K_{PTL-ACL}$ 是本文所称的比界面电阻比例常数。我们将参数$K_{PTL-ACL}$ 视为拟合常数，并假设其在所考虑的孔隙率范围内保持不变。基于上述处理，我们发现该模型能够准确预测整个电流密度范围内的实验极化行为。最佳拟合结果为$K_{PTL-ACL} = 80\ \mathrm{m\Omega\ cm^2}$。

接下来，我们在图4(b)中展示双层PTL结构的模型验证。插图示意了质子交换膜水电解槽阳极侧的双层布置，其中PTL与微孔层集成。微孔层的孔隙率和厚度分别为0.105和15微米，相关有效性质计算为 $\tau_{MPL} = 30.553, \sigma_e^* = 0.872$,和$k = 9.54 \times 10^{-16}\ \mathrm{m^2}$。在此分析中，我们采用以下界面机制，以考虑微孔层可能引起的电阻效应。MPL-ACL界面处的接触电阻：

$$R_{interfacial,MPL-ACL} = K_{MPL-ACL}\varepsilon_{MPL}^{1.5}, \tag{53}$$

以及PTL-MPL界面的孔隙率失配：

$$R_{interfacial,\,PTL-MPL} = K_{PTL-MPL}|\varepsilon_{PTL} - \varepsilon_{MPL}|^{1.5}. \tag{54}$$

这种合理的一致性表明，该模型能够捕捉实验趋势，尽管在动力学受限区间（低于 0.5 $\mathrm{A/cm^2}$）中，采用微孔层的 2GDL06 工况仍观察到轻微偏差。最佳拟合结果为 $K_{MPL-ACL} = 50\ \mathrm{m\Omega cm^2}$ and$K_{PTL-MPL} = 0.2K_{MPL-ACL}$。重要的是，PTL 支撑层对电池性能的影响微乎其微，这与 Jung等人[10], 近期报告的观察结果一致，他们指出，

PTL 支撑层在决定双层多孔传输层的总电阻方面作用有限。此外，对于这种结构，阳极交换电流密度（$i_{0,\ a}$）为 2.5×10^{-2}A/m^2,，约为基准情形（单层结构）下 8×10^{-3} A/m^2 的三倍。我们认为，微孔层与阳极催化层之间更平滑、更均匀的接触分布有助于提高催化剂利用率，进而促进反应动力学。此外，与阳极催化层接触时的比界面电阻（50 mΩ cm^2）低于单层结构中报告的数值（80 mΩ cm^2），这进一步表明，微孔层的存在改善了界面接触。

在确保模型的预测能力后，我们进一步分析关键设计参数——单层多孔传输层的孔隙率（纤维半径固定为5微米）对电解槽性能的影响，如图5(a-e)所示。图5(a)显示，随着孔隙率从0.35增至0.75，电池电压升高，在高工作电流密度下尤为明显。我们按照补充信息S1节所述的步骤，对最高电流密度$I = 4$ A/cm^{2}下的相关电压损失分量进行分解（见图5(b-c)）。随着孔隙率增加，动力学损失略有下降（在$\varepsilon_{PTL} = 0.35$时为$\eta_{kinetic}$ =0.462 V，在$\varepsilon_{PTL} = 0.75$时为$\eta_{kinetic} = 0.451$ V）。另一方面，高频电阻包含催化层、多孔传输层和气体扩散层中质子传导与电子传导所产生的欧姆损失，其数值随孔隙率升高而显著增加（在ε_{PTL} =0.35时为$\eta_{ohmic} = 0.297$ V，在$\varepsilon_{PTL} = 0.75$时为$\eta_{ohmic} = 0.444$ V）。欧姆损失大幅上升的原因是PTL-ACL界面接触电阻增大，这与公式52一致。同时，随着多孔传输层孔隙率逐渐增大，图5(c)所示的传质损失单调下降，表明在ε_{PTL} =0.75时气体扩散程度有所改善（在$\varepsilon_{PTL} = 0.35$时为$\eta_{mt} = 0.028$ V，在$\varepsilon_{PTL} = 0.75$时为$\eta_{mt} = 0.019$ V）。为了进一步阐明

其机理，我们接下来重点考察相关物种的截面（面内）平均分布，以说明其穿透平面传输行为。阳极氧浓度分布（图5(d)）印证了我们对传质损失变化的观察：低孔隙率多孔传输层会导致氧气积累，且在阳极催化层前端（靠近阳极催化层-膜界面处，即最左侧竖直虚线所示位置）尤为明显。这种氧气积聚现象可归因于较小的孔径和曲折通道，它们阻碍了电化学生成的氧气泡经由多孔传输层从阳极催化层中移除。另一方面，阴极侧的氢气通量（以右侧次坐标轴上的虚线表示）保持不变，这符合预期。在图5(e)中，我们看到，沿多孔传输层厚度方向的平均液态水饱和度随多孔传输层孔隙率增大而提高，反映出水力阻力降低，且反应物水更容易进入开放的空隙区域。低孔隙率多孔传输层面临的水可及性不足会降低有效电化学活性面积（公式39），这进一步解释了致密堆积的多孔传输层中动力学损失略有增加的原因。总体而言，单层结构的多物理场分析揭示了气体移除/供水与占主导地位的欧姆损失之间的关键权衡，凸显了优化多孔传输层设计的必要性：既要优先降低影响电子传导的多孔传输层-阳极催化层接触电阻，又要确保反应物与产物之间的传输平衡。

3.3. 多层结构的机理探究

在图6中，我们重点深入探究双层PTL中界面特征与体相特征的共同作用如何影响质子交换膜水电解槽的极化响应。值得注意的是，我们也将PTL采用的相同孔隙率范围及相应有效孔隙率（见表2）应用于微孔层，同时还采用了与钛相关的体相

电子电导率。 此外，我们将基底PTL（背衬层）的孔隙率设为0.75。采用此类背衬层的原因是，商业制造的多孔传输层通常具有较高的孔隙率，这会削弱其与阳极催化层的接触，并加剧欧姆过电位。对于图6(a)所示的后续模拟结果，我们将PTL和微孔层的厚度分别固定为250 μm和15 μm。接下来，在图4(b)所报告的验证分析中，我们发现，当比值为$K_{PTL-MPL}/K_{MPL-ACL} = 0$时，实验极化曲线的拟合效果最佳。在图6(a)中，我们通过系统地改变比界面电阻比（即$K_{PTL-MPL}/K_{MPL-ACL}$），扩展了这项分析，以探究实验中难以实现的工况，同时展现性质失配在决定相关传输现象中的关键作用。从机理上看，比界面电阻比为零（$K_{PTL-MPL}/K_{MPL-ACL} = 0$）对应于一种阶梯式单层微结构，其孔隙率发生离散跃变，且PTL-MPL界面的电阻贡献可忽略不计。另一方面，比值逐渐增大则意味着PTL的分层程度更高。可以看出，在总接触电阻最小（$K_{PTL-MPL}/K_{MPL-ACL}$ 趋近于0）的区域内，致密微孔层在4 A/cm^2 下的电池电压最低。值得注意的是，在两种极端情况（$K_{PTL-MPL}/K_{MPL-ACL} = 0$、 ε_{MPL} =0.35与$K_{PTL-MPL}/K_{MPL-ACL} = 1$、 $\varepsilon_{MPL} = 0.75$）之间，电压相差~86 mV，这进一步凸显了精细设计界面对提升性能的重要性。微孔层孔隙率较低会导致阳极氧气受限（$c_{O_2,\ average} = 119.25$ mol/m^3），从而增大传质阻力（参见补充信息中的图 S2）。相反，具有开放且连通性良好的孔隙网络的微孔层（$\varepsilon_{MPL} = 0.75$）可确保氧气从催化层排出，缓解传输限制（$c_{O_2,\ average} = 108.14$ mol/m^3）。值得注意的是，我们发现界面

电阻最终决定了整体电池性能，其影响几乎比传质贡献高出一个数量级。为进一步理解MPL孔隙率和厚度对随之产生的界面复杂作用的综合影响，我们在图6(b)中展示了 4 A/cm^2 下的电池电压相图。虚线标示了电压低于 1.94 V 的区域，界定出最佳运行区；该区域对应的 MPL孔隙率为 ε_{MPL} ≈0.35 − 0.5，MPL厚度为 $L_{MPL} \approx 15 - 55\ \mu m$。该相图表明，电池电压对 MPL厚度变化的敏感性较低，因此凸显了采用基于孔隙率的多孔传输层设计策略的必要性。对于实现稳健的 PEMWE运行，中等致密的微孔层最为理想；超致密微孔层可能会阻碍质量传输（参见补充信息中的图 S3），而超高孔隙率结构则会牺牲界面接触和结构完整性。此处需要强调的是，图6(b)所示结果是在 $K_{PTL-MPL}/K_{MPL-ACL} = 1$ 下量化得到的；不过，采用该比值的其他取值也会呈现类似的特征。

图7展示了PTL层分层对PEMWE电化学性能的影响。尽管引入多层结构会带来实验挑战，因为这需要精确控制额外的界面，但这仍是一个很有前景的方向。在本分析中，我们考虑一种三层PTL，其背衬层孔隙率（PTL）设为0.75，MPL孔隙率设为0.45（图6(b)中的最佳区域）。首先，我们改变中间层（称为中间层，IL）的孔隙率，以评估其对电池性能的影响，如图7(a)所示。总体而言，我们发现中间的IL孔隙率 $\varepsilon_{IL} = 0.65$可带来最佳性能，这表明在整个多层堆叠结构中保持均匀的孔隙率梯度至关重要。图7(b)展示了相应电压损失模式的分解结果，表明在

不同层间孔隙率范围内，动力学贡献基本保持不变，而欧姆损失在$\varepsilon_{IL} = 0.65$时达到最低值。另一方面，图7(c)所示的传质损失相较于动力学和欧姆损失项较小，并随着IL孔隙率增加而略有下降，这与更开放的层间网络带来更好的气体扩散相一致。接下来，图7(d)比较了三种多孔传输层架构——单层、双层和三层——在选定电流密度下的电化学响应。在$I = 0.1$ A/cm^2, 时，我们注意到两种双层配置的电压几乎相同（1.428 V）。随着工作电流密度增加，三种情况下的差异趋于更加显著。例如，在0.5和1 A/cm^2, 等电流密度下，单层多孔传输层的电压最高；而分层配置可将电池电压降低数毫伏，从而提升性能，这归因于催化剂利用率提高和界面电阻降低，详见图4(b)。在4 A/cm^2, 时，差异最为明显：单层结构为2.084 V，双层结构为1.937 V，三层结构为1.928 V。这表明PTL层分层可逐步降低电池电压，且在高电流密度下获益最为显著。图7(e-f)进一步考察了孔隙率梯度方向对性能的调控作用。在图7(e)所示的“孔隙率递减”微观结构中，孔隙率朝阳极催化层方向降低（75% → 65% → 45%）；而在“孔隙率递增”设计中，孔隙率则沿同一方向升高（45% → 65% → 75%）。图7(f)中的相应极化曲线表明，在整个电流密度范围内，孔隙率递减架构始终具有更低的电池电压（在4 A/cm^{2}时低~71 mV）。这一现象表明，将较细的孔隙布置在ACL附近有利于提升整体电池性能，因为这能提高氧气泡去除效率[22]，并通过均匀共形接触增强电子传导。

4. 结论

本研究提出了一种新颖的多尺度模型，用于质子交换膜水电解中多孔传输层的预测性设计与优化。通过改变孔隙率和纤维尺寸等关键形态学属性，随机生成了模拟静电纺丝纤维基多孔传输层的微观结构。随后，采用孔隙网络建模对这些微观结构实例进行高通量评估，以研究结构-传输关系。所得有效性质显著取决于多孔传输层堆积率，其中单相绝对渗透率还随纤维尺寸变化。通过经实验验证的反应传输模型开展介观尺度模拟，揭示了由此形成的电化学图景。对单层多孔传输层中的电压损失进行分解后发现，多孔传输层-阳极催化层接触电阻起主导作用，这凸显了精确调控界面机制以减轻电压损失的关键必要性。我们对双层多孔传输层的机理探究表明，采用适度致密的微孔层有助于平衡质量传输、界面接触与机械稳定性之间的权衡。研究还阐明了界面性质失配与孔隙率如何相互作用，共同决定电池性能和氧气积聚行为。此外，具有受控且均匀孔隙率梯度的分层PTL提升了电池性能，尤其是在较高工作电流密度下。未来的研究方向包括开发基于物理的子模型，以机理方式预测和表征界面接触电阻，并将其直接整合到现有计算工作流程中。还应协同努力，考察孔径分布在捕捉毛细压力-饱和度关系等两相传输指标方面的作用，而非仅依赖幂律描述。总体而言，本研究强调了形态与体相传输之间的强耦合，

为建立数字孪生铺平道路，从而为结构指导的质子交换膜水电解槽设计制定战略方针。

利益冲突

作者声明不存在任何利益冲突。

数据可用性

本文的数据已包含在补充信息中。

致谢

本研究由洛斯阿拉莫斯国家实验室实验室指导的研究与开发（LDRD）计划资助，项目编号为20240061DR。

参考文献

[1] R. Daiyan, I. Macgill, R. Amal, *ACS*《能源快报》 **2020年**, *5*, 3843.[2] J. Cabana, T. Alaan, G. W. Crabtree, M. C. Hatzell, K. Manthiram, D. A. Steingart, I. Zenyuk, F. Jiao, A. Vojvodic, J. Y. Yang, N. P. Balsara, K. A. Persson, D. J. Siegel, C. L. Haynes, J. Mauzeroll, M. Shen, B. J. Venton, N. Balke, J. Rodríguez-López, D. R. Rolison, R. Shahbazian- Yassar, V. Srinivasan, S. Chaudhuri, A. Couet, J. Hattrick-Simpers, *ACS*《能源快报》 **2022年**, *7*, 368. [3] M. Carmo, D. L. Fritz, J. Mergel, D. Stolten, 《国际氢能》 **2013年**, *38*, 4901.[4] U. Babic, M. Suermann, F. N. Büchi, L. Gubler, T. J. Schmidt, 《电化学学会志》 **2017年**,*164*, F387.[5] L. An, C. Wei, M. Lu, H. Liu, Y. Chen, G. G. Scherer, A. C. Fisher, P. Xi, Z. J. Xu, C. H. Yan, 《先进材料》**2021年**, *33*, 2006328.
[6] **2023**, Y. *4*, 2200130
Chen, C. Liu, J. Xu, C. Xia, P. Wang, B. Y. Xia, Y. Yan, X. Wang, 《小型结构》.[7] S. Geiger, O. Kasian, B. R. Shrestha, A. M. Mingers, K. J. J. Mayrhofer, S. Cherevko, 《电化学学会志》 **2016年**, *163*, F3132.

[8] C. Pak, S. G. Kim, H. S. Yang, Y. W. Kim, J. T. Lang, H. M. J. Chang, O. K won, I. V. Zenyuk, ACS应用能源材料 2025, 8, 11771.[9] C. Van Pham, D. Escalera-López, K. Mayrhofer, S. Cherevko, S. Thiele, 《先进能源材料》 2021, 11, 2101998.[10] G. H. Jung, Y. H. Yun, S. An, D. Kim, M. Sepe, S. Choi, J. Seo, M. J. Kim, S. Lee, H. Park, S. Shimpalee, H. Kim, C. Lee, G. Doo, H. S. Cho, Small 2025, 21, 2500086.[11] X. Z. Yuan, N. Shaigan, C. Song, M. Aujla, V. Neburchilov, J. T. H. Kwan, D. P. Wilkinson, A. Bazylak, K. Fatih, 可持续能源与燃料 2022, 6, 1824.[12] Y. Tao, M. Wu, M. Hu, X. Xu, M. I. Abdullah, J. Shao, H. Wang, SusMat. 2024, 4, e230.[13] A. Tugirumubano, T. Seip, L. Zhu, C. T. Ham, A. Farsi, A. Bazylak, 《先进功能材料》 2025, 35, 2410262.[14] T. Zhang, L. Meng, C. Chen, L. Du, N. Wang, L. Xing, C. Tang, J. Hu, S. Ye, 先进科学 2024, 11, 2309440.[15] X. Peng, P. Satjaritanun, Z. Taie, L. Wiles, A. Keane, C. Capuano, I. V. Zenyuk, N. Danilovic, 先进科学 2021, 8, 2102950.[16] B. Hasa, U. R. Aryal, S. Higashi, N. E. Tolouei, J. T. Lang, B. Erb, A. Smeltz, I. V. Zenyuk, G. Zhu, 应用催化B辑 2025, 361, 124616.[17] C. C. Weber, T. Schuler, R. De Bruycker, L. Gubler, F. N. Büchi, S. De Angelis, 先进电源 2022, 15, 100095.[18] **2024**, *357,* 122541

C. Xu, J. Wang, J. Wang, K. Yang, G. Li, W. Gao, H. Wang, S. Zhao, 应用能源 .[19] Z. Kang, S. M. Alia, J. L. Young, G. Bender, 《电化学学报》 2020, 354, 136641.[20] B. Zhao, C. H. Lee, J. K. Lee, K. F. Fahy, J. M. LaManna, E. Baltic, D. L. Jacobson, D. S. Hussey, A. Bazylak, 细胞报告物理科学 2021, 2, 100580.[21] Y. Xu, D. Ye, C. Yang, J. Li, Y. Yang, L. Zhang, J. Huang, X. Zhu, Q. Liao, 《ACS应用材料与界面》 2025, 17, 34073.[22] Y. Liu, Q. Diankai, Z. Xu, P. Yi, L. Peng, 《ACS应用材料与界面》 2024, 16, 47357.[23] S. H. Park, Y. J. Park, S. Jang, P. Lee, S. Yoon, Y. J. Park, C. Y. Jung, K. T. Lee, 纳米微快报 2025, 17.[24] T. Bautkinova, M. Prokop, T. Bystron, K. Bouzek, 电化学当前观点 2025, 49, 101624.[25] T. Schuler, R. De Bruycker, T. J. Schmidt, F. N. Büchi, 《电化学学会志》 2019, 166, F270.

[26] T. Schuler, T. J. Schmidt, F. N. Büchi, 《电化学学会志》2019, 166, F555. [27] M. Bernt, C. Schramm, J. Schröter, C. Gebauer, J. Byrknes, C. Eickes, H. A. Gasteiger, 《电化学学会志》2021年, 168, 084513.[28] C. Liu, M. Shviro, A. S. Gago, S. F. Zaccarine, G. Bender, P. Gazdzicki, T. Morawietz, I. Biswas, M. Rasinski, A. Everwand, R. Schierholz, J. Pfeilsticker, M. Müller, P. P. Lopes, R. A. Eichel, B. Pivovar, S. Pylypenko, K. A. Friedrich, W. Lehnert, M. Carmo, 《先进能源材料》2021年, 11, 2002926.[29] T. Srour, K. Kumar, V. Martin, L. Dubau, F. Maillard, B. Gilles, J. Dillet, S. Didierjean, B. Amoury, T. D. Le, G. Maranzana, 《国际氢能》2024年, 58, 351.[30] T. Schuler, J. M. Ciccone, B. Krentscher, F. Marone, C. Peter, T. J. Schmidt, F. N. Büchi, 《先进能源材料》2020, 10, 1903216.[31] D. Kulkarni, R. Ouimet, B. Erb, D. Y. Parkinson, H. M. Chang, C. Wang, A. Smeltz, C. Capuano, I. V. Zenyuk, 《ACS应用材料与界面》2023, 15, 48060.[32] F. Karimian Bahnamiri, C. H. Lee, 《化学催化》2024, 4, 101063.[33] T. Schuler, C. C. Weber, J. A. Wrubel, L. Gubler, B. Pivovar, F. N. Büchi, G. Bender, 《先进能源材料》2024, 14, 2302786.[34] J. K. Lee, JACS Au 2024, 4, 2252.[35] J. Liu, F. Kerner, N. Schlüter, D. Schröder, 《ACS应用材料与界面》2023, 15, 54129.[36] J. Liu, Y. Yang, F. Kerner, D. Schröder, 《ACS可持续化学与工程》2024, 12, 18077.

[37] **2025**, *263,* 125384

G. Xu, X. Du, L. Que, L. Zhang, J. Li, D. Ye, J. Song, J. Gao, Applied Thermal Engineering .[38] A. Nouri-Khorasani, E. Tabu Ojong, T. Smolinka, D. P. Wilkinson, 《国际氢能》2017, 42, 28665.[39] J. K. Lee, C. H. Lee, A. Bazylak, 《电源》2019, 437, 226910.[40] J. K. Lee, A. Bazylak, 《电化学学会志》2020, 167, 013541.[41] T. Seip, N. Shaigan, M. Dinu, K. Fatih, A. Bazylak, 《电源》2023, 559, 232654.[42] Y. Xu, D. Ye, W. Zhang, Y. Wang, J. Li, L. Zhang, J. Huang, X. Zhu, Q. Liao, 《能源转换与管理》2024, 322, 119089.[43] Y. Xu, D. Ye, C. Yang, J. Li, Y. Yang, L. Zhang, J. Huang, X. Zhu, Q. Liao, 《ACS可持续化学与工程》2025, 13, 6837.[44] S. Paliwal, D. Panda, S. Bhaskaran, N. Vorhauer-Huget, E. Tsotsas, V. K. Surasani, 《国际氢能》2021年, 46, 22747.

[45] P. Satjaritanun, M. O'Brien, D. Kulkarni, S. Shimpalee, C. Capuano, K. E. Ayers, N. Danilovic, D. Y. Parkinson, I. V. Zenyuk, iScience 2020, 23, 101783.[46] D. McLaughlin, M. Bierling, B. Mayerhöfer, G. Schmid, S. Thiele, 《先进功能材料》2023, 33, 2212462.[47] GeoDict 2025 用户指南, Math2Market GmbH, 德国, doi.org/10.30423/userguide.geodict.[48] J. Gostick, Z. Khan, T. Tranter, M. Kok, M. Agnaou, M. Sadeghi, R. Jervis, 《开放源代码软件杂志》2019, 4, 1296.[49] J. Gostick, M. Aghighi, J. Hinebaugh, T. Tranter, M. A. Hoeh, H. Day, B. Spellacy, M. H. Sharqawy, A. Bazylak, A. Burns, W. Lehnert, 《计算机科学与工程》2016, 18, 60.[50] COMSOL. https://doi.org/https://www.comsol.com/release/6.4.[51] M. El Hannach, E. Kjeang, 《电化学学会志》2014, 161, F951.

[52] **2016**, *303*, 208

Z. Tayarani-Yoosefabadi, D. Harvey, J. Bellerive, E. Kjeang, 《电源》.

[53] **2022**, *14*, K. 29754

G. Naik, B. S. Vishnugopi, P. P. Mukherjee, 《ACS应用材料与界面》.[54] J. T. Gostick, 《物理评论E》2017, 96, 023307.[55] B. Han, J. Mo, Z. Kang, F. Y. Zhang, 《电化学学报》2016, 188, 317.[56] X. Qian, K. Kim, S. Jung, 《能源转换与管理》2022年, 268, 116070.[57] M. Moore, M. Mandal, A. Kosakian, M. Secanell, 《电化学学会志》2023, 170, 044503.[58] P. A. García-Salaberri, H. M. Chang, J. T. Lang, N. Firas, H. Shazhad, Y. Morimoto, I. V. Zenyuk, 《化学工程杂志》2025, 509, 160722.[59] N. Lin, J. Zausch, 《化学工程科学》2022, 253, 117600.[60] P. A. García-Salaberri, 《电源》2022, 521, 230915.[61] V. Karyofylli, Y. Danner, K. Ashoke Raman, H. Kungl, A. Karl, E. Jodat, R. A. Eichel, 《电源》2024, 600, 234209.[62] N. Goswami, A. N. Mistry, J. B. Grunewald, T. F. Fuller, P. P. Mukherjee, 《电化学学会志》2020, 167, 084519.[63] S. K. Babu, H. T. Chung, P. Zelenay, S. Litster, 《电化学学会志》2017, 164, F1037.[64] L. Chen, Y. L. He, W. Q. Tao, P. Zelenay, R. Mukundan, Q. Kang, 《电化学学报》2017, 248, 425.

表 1。反应传输模型中求解的守恒方程对应的源项

源项	**PTL**	**ACL**	**PEM**	**CCL**	**GDL**
S_l	$M_{\mathrm{H_2O}}S_{ec}$	$M_{\mathrm{H_2O}}S_{ec}$	—	$M_{\mathrm{H_2O}}S_{ec}$	$M_{\mathrm{H_2O}}S_{ec}$
S_g	$-M_{\mathrm{H_2O}}S_{ec}$	$-M_{\mathrm{H_2O}}(S_{ec}+S_{ad})$ $+M_{\mathrm{O_2}}\frac{R_a}{4F}$	—	$-M_{\mathrm{H_2O}}(S_{ec}+S_{ad})$ $+M_{\mathrm{H_2}}\frac{R_c}{2F}$	$-M_{\mathrm{H_2O}}S_{ec}$
S_e	0	$-R_a$	—	R_c	0
S_p	—	R_a	0	$-R_c$	—
S_{DW}	—	$S_{ad}-\frac{R_a}{2F}$	0	S_{ad}	—
$S_{\mathrm{O_2}}$	0	$\frac{R_a}{4F}$	—	—	—
$S_{\mathrm{H_2}}$	—	—	—	$\frac{R_c}{2F}$	0
$S_{\mathrm{H_2O}}$	$-S_{ec}$	$-S_{ec}-S_{ad}$	—	$-S_{ec}-S_{ad}$	$-S_{ec}$

表2。 孔隙网络模型预测的有效性质，作为反应传输模型的输入参数

ε_{PTL}	**0.35**	**0.45**	**0.55**	**0.65**	**0.75**
τ	2.848	2.061	1.641	1.401	1.242
σ_e^*	0.395	0.280	0.191	0.121	0.068
k (m²)	2.052×10^{-13}	5.915×10^{-13}	1.421×10^{-12}	2.890×10^{-12}	5.295×10^{-12}

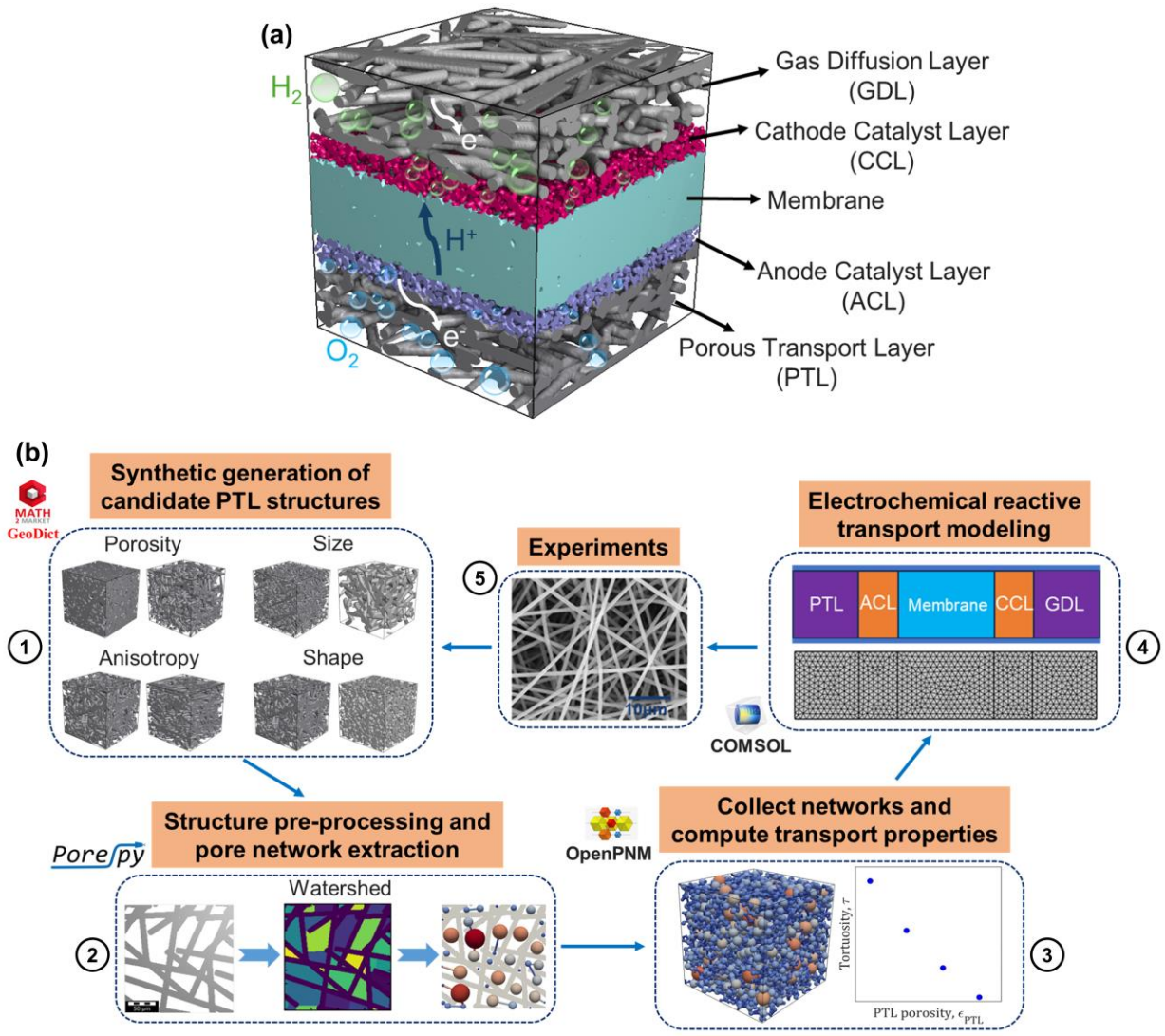

图 1：(a) 质子交换膜水电解槽示意图。(b) 多尺度建模框架的工作流程，展示合成 PTL 微观结构的生成过程，以及孔隙网络模型与宏观均质电化学反应传输模型之间的信息交换。

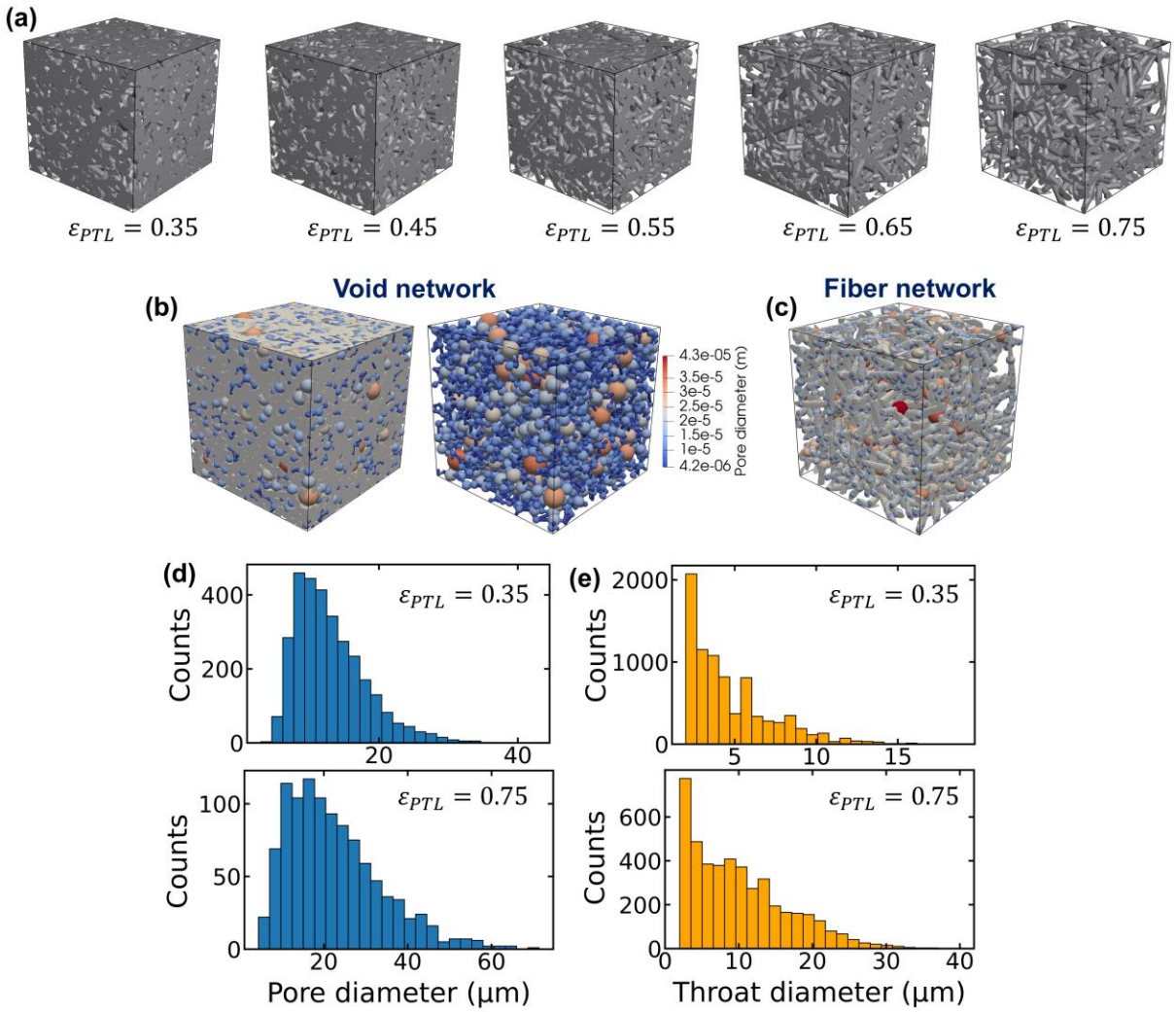

图 2：(a) 不同孔隙率水平下随机生成的纤维形貌 PTL 结构。(b) $\varepsilon_{PTL} = 0.35$ 的孔隙相孔网络，分别以叠加在纤维结构上（左）和独立网络（右）的形式展示。(c) $\varepsilon_{PTL} = 0.75$ 的纤维相孔网络，叠加在相应结构上。(d) $\varepsilon_{PTL} = 0.35$ 和 0.75 的孔径分布（PSD）。(e) $\varepsilon_{PTL} = 0.35$ 和 0.75 的孔喉尺寸分布（TSD）。

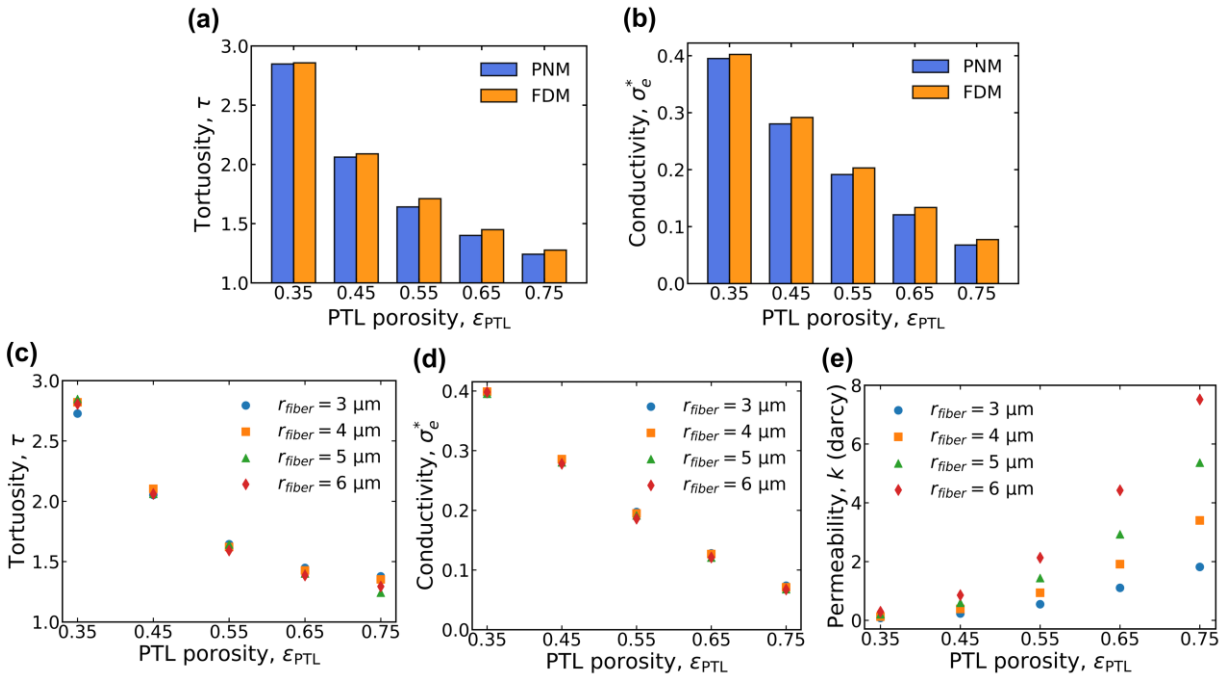

图 3： (a) 比较 PNM 预测的曲折度与相应的有限差分法（FDM）计算结果。(b) 比较 PNM 预测的归一化有效电子电导率（公式 7）与基于 FDM 的结果。PTL孔隙率（ε_{PTL}）和纤维半径（r_{fiber}）对 (c) 曲折度（τ）、(d) 归一化有效电子电导率（σ_e^*）以及 (f) 单相（绝对）渗透率（k）的影响。

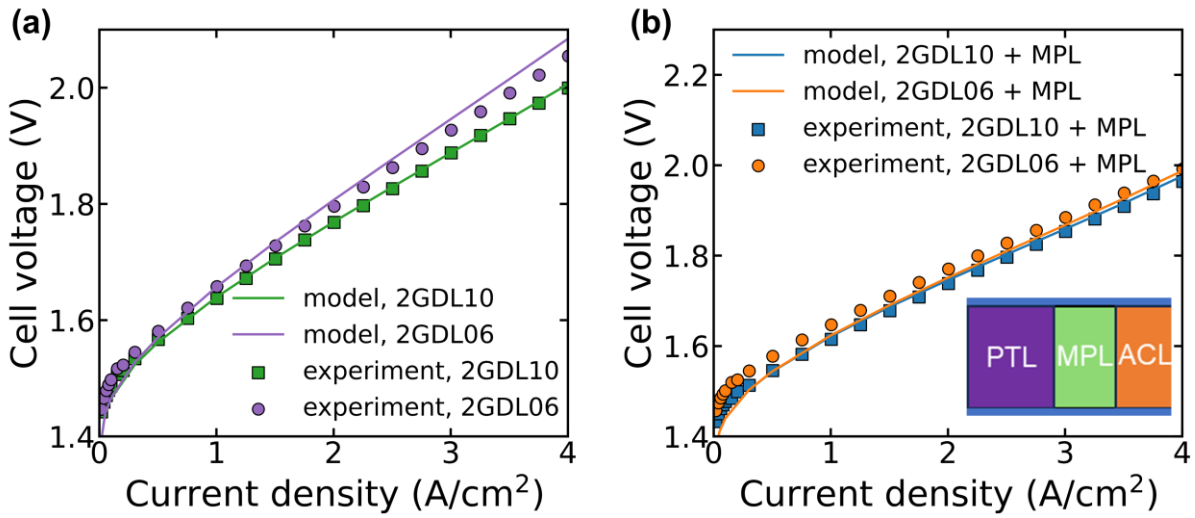

图 4：在超低负载量 0.1 mg/cm^2, 、平衡压力为 1 atm、运行温度为 80 °C 的条件下，将电化学模型与实验极化曲线进行比较以验证模型：(a) 采用商业制造的 Bekaert 2GDL10 和 2GDL06 多孔传输层的单层结构；(b) 将 2GDL10 和 2GDL06 多孔传输层与厚度为 15 μm、孔隙率为 10.5% 的微孔层（MPL）集成的双层结构。

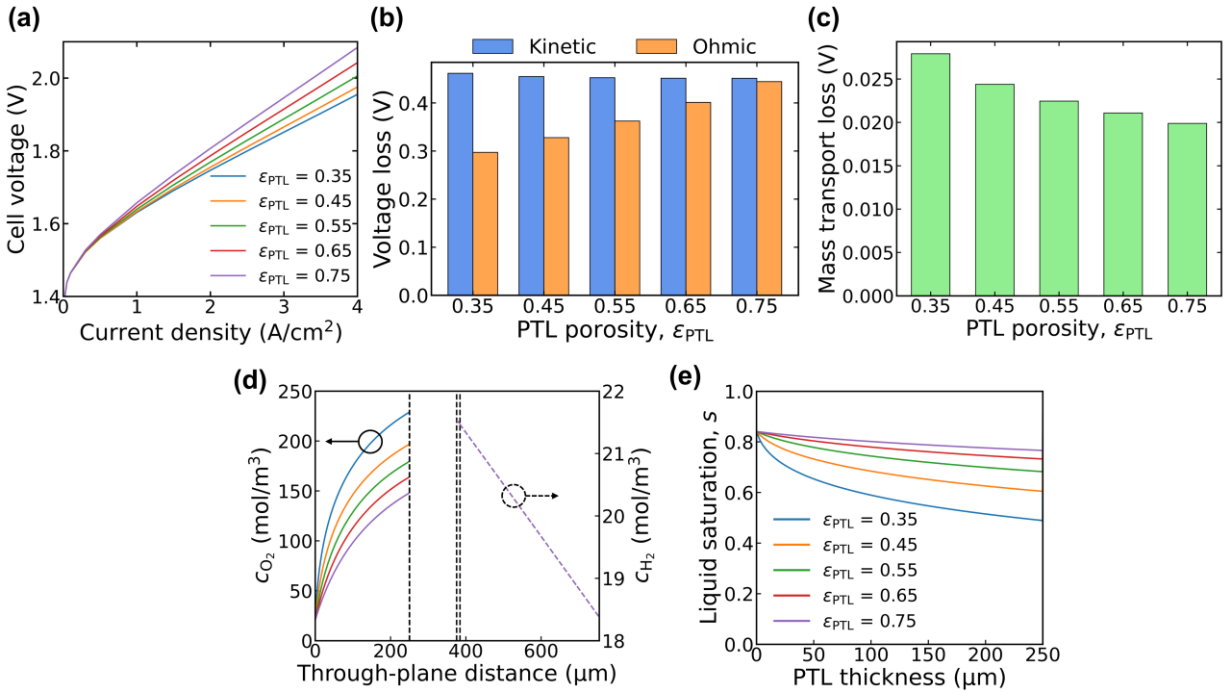

图 5：单层多孔传输层对电化学性能的影响：(a) 展示孔隙率影响的极化曲线，以及在 $I = 4$ A/cm^2 下相应的电压损失分解；(b) 动力学损失和欧姆损失；(c) 传质损失。(d) 在 $I = 4$ A/cm^2 下，膜电极组件面外方向上的氧气和氢浓度分布。(e) 在 $I = 4$ A/cm^2 下，沿多孔传输层厚度方向的液态水饱和度分布。

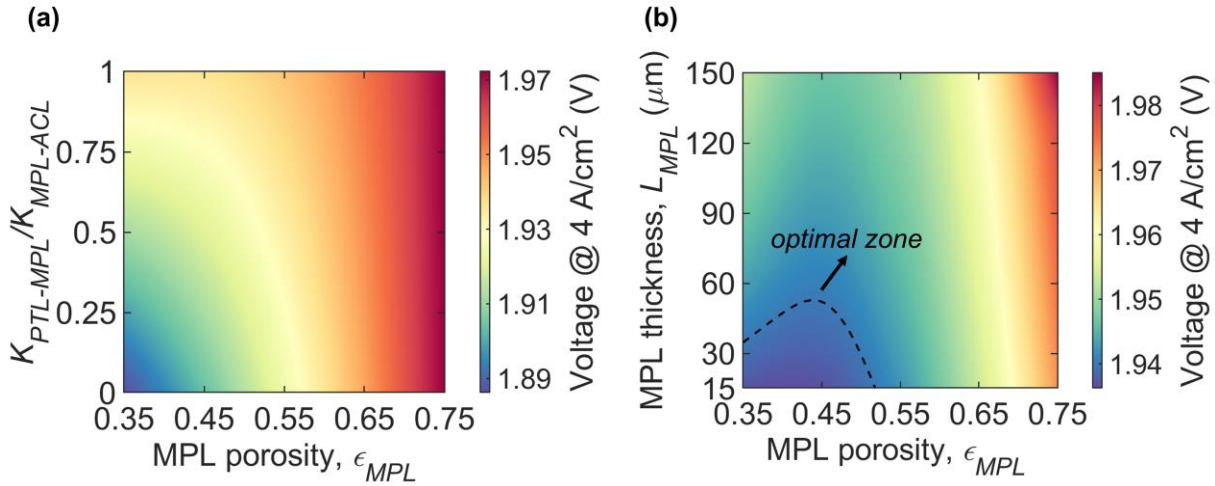

图6：双层PTL对电化学性能的影响：(a) 在I = 4 A/cm^2, 条件下，比界面电阻比与MPL孔隙率对电池电压的共同影响；(b) 在I = 4 A/cm^2, 条件下，当PTL背衬层孔隙率固定为0.75时，MPL孔隙率与厚度对电池电压的共同影响。

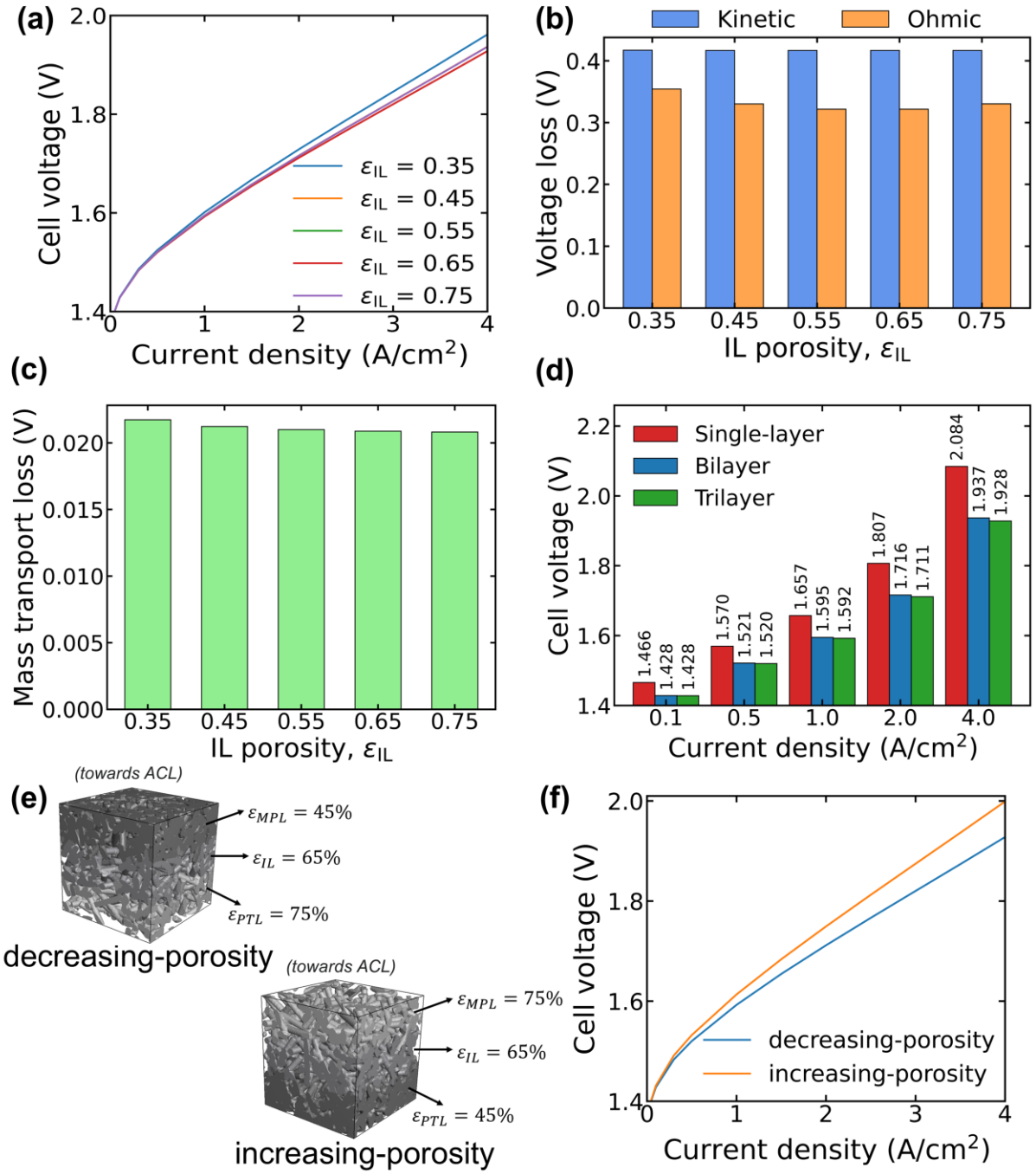

图 7：PTL层分层对电化学性能的影响：(a) 展示三层PTL中层间（IL）孔隙率影响的极化曲线，以及相应的电压损失分解——(b) 动力学损失和欧姆损失，以及 (c) 传质损失。(d) 在选定电流密度下，对比单层、双层和三层PTL结构的性能。(e) 展示分层PTL中孔隙率梯度递减和递增的微观结构；(f) 相应的性能对比，展示孔隙率梯度方向对整体电池性能的影响。

补充信息

揭示质子交换膜水电解多孔传输层中的结构-性能权衡

Navneet Goswami[1], Sergio Diaz Abad[2], Jacob S. Spendelow[2], Siddharth Komini Babu[2], Wilton J. M. Kort-Kamp[3], *

[1]能源与自然资源安全（EES-16），洛斯阿拉莫斯国家实验室，洛斯阿拉莫斯，新墨西哥州 87545，美国

[2]材料物理与应用部，洛斯阿拉莫斯国家实验室，洛斯阿拉莫斯，新墨西哥州 87545，美国

[3]洛斯阿拉莫斯国家实验室理论部，美国新墨西哥州洛斯阿拉莫斯 87545

*通讯作者：kortkamp@lanl.gov

S1. 电压损失模式的量化

为计算总电池电压，我们考虑可逆电势以及主要电压损失机制所导致的损失，即动力学损失、欧姆损失和传质损失；具体内容将在下文详细阐述：

$$V = E^{rev} + \left|\eta_{kinetic}^{anode}\right| + \left|\eta_{kinetic}^{cathode}\right| + \left|\eta_{ohmic}\right| + \left|\eta_{mt}\right|. \tag{S1}$$

动力学损失考虑了活化过电势，该过电势产生于电极-电解质界面，并通过对各电极处的阳极和阴极过电势进行体积积分来评估。

$$\eta_{kinetic}^{anode} = \frac{1}{L_{ACL}} \int \eta_a dx \tag{S2}$$

$$\eta_{kinetic}^{cathode} = \frac{1}{L_{CCL}} \int \eta_c dx \tag{S3}$$

欧姆损失模式（η_{ohmic}）考虑了膜和催化层产生的离子电阻，以及归因于催化层、多孔传输层和双极板的电子电阻。其计算如下[1]：

$$\eta_{electronic} = \Delta\phi_e|_{PTL} + \Delta\phi_e|_{ACL} + \Delta\phi_e|_{CCL} + \Delta\phi_e|_{GDL}, \tag{S4}$$

$$\eta_{ionic} = \Delta\phi_p\big|_{ACL} + \Delta\phi_p\big|_{PEM} + \Delta\phi_p\big|_{CCL}, \tag{S5}$$

$$\eta_{ohmic} = \eta_{electronic} + \eta_{ionic}, \tag{S6}$$

其中，$\Delta\phi_{e/p}\big|_i$ 表示相应各层边界之间的电势差。传质损失（η_{mt}）包括扩散过电势和气泡过电势。扩散过电势（$\eta_{diffusion}$）源于析出气体在电极中的缓慢传输。由于电化学生成的氧气泡积聚，阻碍液态水进入，气泡过电势（η_{bubble}）在阳极侧占主导地位。这两种损失模式的表达式如下[2]：

$$\eta_{diffusion} = \frac{RT}{4F} ln\left(\frac{c_{O_2}}{c_{O_2,ref}}\right) + \frac{RT}{2F} ln\left(\frac{c_{H_2}}{c_{H_2,ref}}\right), \quad \text{(S7)}$$

$$\eta_{bubble} = \frac{RT}{4F} ln\left(\frac{1}{\left(1 - s_{O_2,ACL}\right)^{n_s}}\right), \quad \text{(S8)}$$

$$\eta_{mt} = \eta_{diffusion} + \eta_{bubble}, \quad \text{(S9)}$$

其中，$c_{O_2,\ ref}$ 和$c_{H_2,\ ref}$ 分别表示氧气和氢的参考浓度。此外，$s_{O_2,\ ACL}$ 表示阳极催化层的平均氧气饱和度。OER覆盖因子用指数n_s表示。

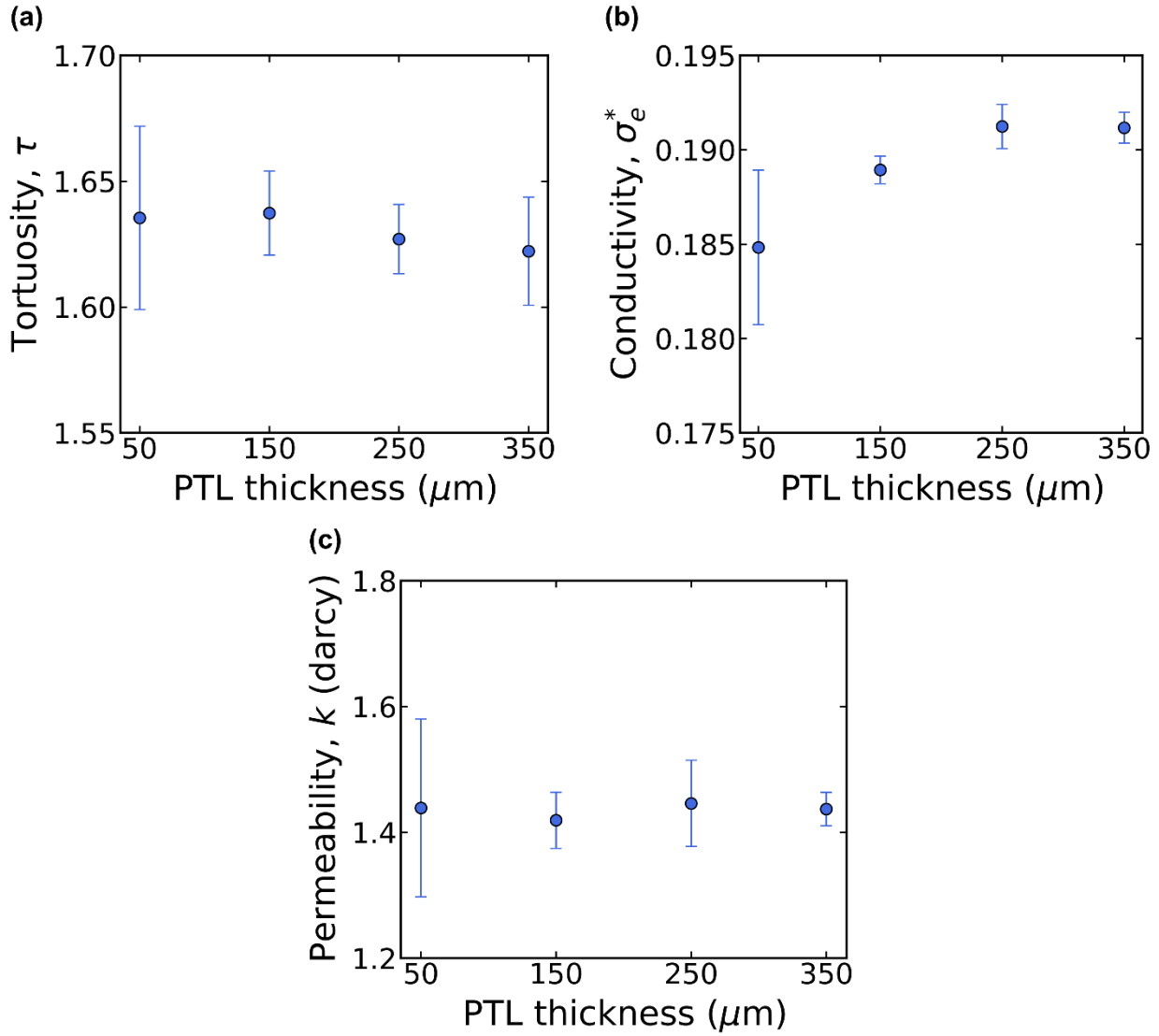

图 S1：PTL厚度对中等PTL孔隙率0.55下（a）曲折度（τ）、（b）归一化有效电子电导率（σ_e^*）和（c）单相（绝对）渗透率（k）的影响。对于每种PTL厚度，均展示了基于10个随机微观结构实现的PNM预测结果。符号表示平均值，误差条表示相应的标准差。

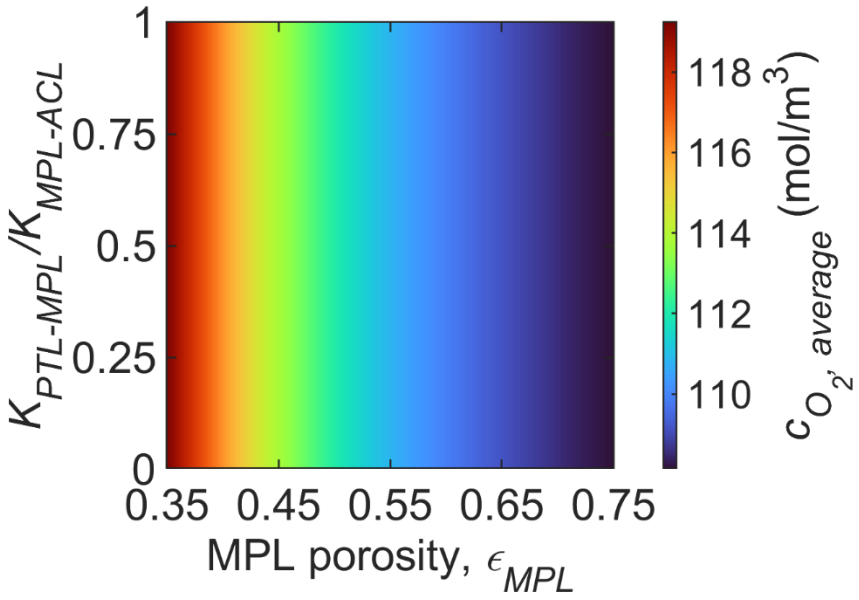

图 S2：双层多孔传输层的影响：比界面电阻比和MPL孔隙率对$I = 4$ A/cm^{2}下平均阳极氧气浓度的相互作用。

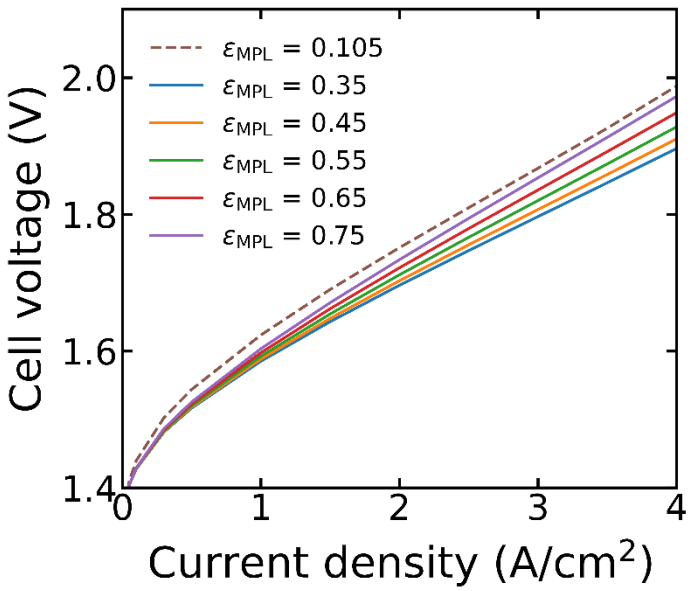

图 S3：调整 MPL孔隙率对电化学性能的影响。除采用与单层多孔传输层相同的孔隙率范围外，还考虑了一个超低孔隙率情形（$\varepsilon_{MPL} = 0.105$），并以虚线表示。MPL厚度固定为 15 微米，背衬层孔隙率为 0.75。

Table S1. 多物理场模型中求解的变量所对应的通量 el

符号	表达式	描述
j_e	$-\sigma_e^{eff}\nabla\phi_e$	电子通量
j_p	$-\sigma_p^{eff}\nabla\phi_p$	质子通量
$j_{\mathrm{O_2}}$	$-D_{\mathrm{O_2}}^{eff}\nabla c_{\mathrm{O_2}}$	氧通量
$j_{\mathrm{H_2O}}$	$-D_{\mathrm{H_2O}}^{eff}\nabla c_{\mathrm{H_2O}}$	水蒸气通量
$j_{\mathrm{H_2}}$	$-D_{\mathrm{H_2}}^{eff}\nabla c_{\mathrm{H_2}}$	氢气通量
j_{DW}	$-D_{DW}\varepsilon_{ionomer}^{1.5}\nabla c_{DW}+\frac{n_{drag}V_m c_{SO_3^-}}{F}j_p$	离聚物溶解水通量
j_l	$-\frac{\rho_l k k_{rl}}{\mu_l}\nabla p_l$	液相质量通量
j_g	$-\frac{\rho_g k k_{rg}}{\mu_g}\nabla p_g$	气相质量通量

表 S2. 多物理场模型中使用的阳极入口参数

符号	表达式	描述
$x_{\mathrm{H_2O},a}$	$\frac{RH_a c_{\mathrm{H_2O}sat}}{p_{g,a}^{in}}$	阳极气体通道中的水蒸气摩尔分数
$x_{\mathrm{O_2},a}$	$1 - x_{\mathrm{H_2O},a}$	氧的摩尔分数　　yg阳极气体通道中的
$c_{\mathrm{O_2},a}$	$\frac{x_{\mathrm{O_2},a} p_{g,a}^{in}}{RT}$	Oxyg阳极入口处的浓度

表 S3. 多物理场模型中使用的阴极入口参数

符号	表达式	描述
$x_{\mathrm{H_2O,c}}$	$\frac{RH_c c_{\mathrm{H_2O}sat}}{p_{g,c}^{in}}$	阴极气体通道中的水蒸气摩尔分数
$x_{\mathrm{H_2,c}}$	$1 - x_{\mathrm{H_2O,c}}$	阴极气体通道中的氢气摩尔分数
$c_{\mathrm{H_2},c}$	$\frac{x_{\mathrm{H_2,c}} p_{g,c}^{in}}{RT}$	阴极入口处的氢气浓度

表 S4. 多物理场模型中使用的边界条件

变量	**AGC/PTL**	**PTL/阳极催化层**	**阳极催化层/质子交换膜 质子交换膜/阴极催化层**		**阴极催化层/GDL**	**气体扩散层/CGC**
ϕ_e	$-\sigma_e^{eff}\nabla\phi_e = I$	连续性	$n\cdot j_e = 0$	$n\cdot j_e = 0$	连续性	$\phi_e = 0$
ϕ_p	—	$n\cdot j_p = 0$	连续性	连续性	$n\cdot j_p = 0$	—
$c_{\mathrm{O_2}}$	$c_{\mathrm{O_2},a}$	连续性	$n\cdot j_{\mathrm{O_2}} = 0$	—	—	—
$c_{\mathrm{H_2O}}$	$RH_a c_{\mathrm{H_2}氣 sat}$	连续性	$n\cdot j_{\mathrm{H_2}氣} = 0$	$n\cdot j_{\mathrm{H_2}氣} = 0$	连续性	$RH_c c_{\mathrm{H_2O}sat}$
$c_{\mathrm{H_2}}$	—	—	—	$n\cdot j_{\mathrm{H_2}} = 0$	连续性	$c_{\mathrm{H_2},c}$
c_{DW}	—	$n\cdot j_{DW} = 0$	连续性	连续性	$n\cdot j_{DW} = 0$	—
p_l	$p_{l,a}^{in}$	连续性	$n\cdot j_l = 0$	$n\cdot j_l = 0$	连续性	$p_{l,c}^{in}$
p_g	$p_{g,a}^{in}$	连续性	$n\cdot j_g = 0$	$n\cdot j_g = 0$	连续性	$p_{g,c}^{in}$

表 S5. 多物理场模型中使用的操作条件

符号	表达式	描述
p^{ref}	1 atm	参考压力
T^{ref}	353.15 开尔文	参考温度
$p_{op,a}$	1 个大气压	阳极工作压力
$p_{l,a}^{in}$	$p_{op,a} \times 1.01325 \times 10^5$ 帕	阳极气体中的液体压力通道
$p_{g,a}^{in}$	$p_{l,a}^{in} + 6100$ Pa	阳极气体中的气体压力通道
$p_{op,c}$	1 atm	阴极处的工作压力阴极
$p_{g,c}^{in}$	$p_{op,c} \times 1.01325 \times 10^5$ Pa	阴极气体中的气体压力通道
$p_{l,c}^{in}$	$p_{g,c}^{in}$	阴极气体中的液体压力通道
RH_a	1	阳极气体中的相对湿度通道
RH_c	1	阴极气体中的相对湿度通道
T_{op}	353.15 开尔文	该设备的运行温度质子交换膜水电解槽
I	变量	工作电流密度

表 S6. 多物理场模型中使用的热力学参数

符号	表达式	描述
ΔH_a	285.83 J/mol	析氧反应的焓变
ΔH_c	0 J/mol	析氢反应的焓变
ΔS_a	163.3 焦耳·摩尔⁻¹·开尔文⁻¹	析氧反应的熵变
ΔS_c	-0.104 Jmol^{-1}K^{-1}	析氢反应的熵变
E_{ad}	30×10^3 焦耳/摩尔	吸附活化能 吸附/解吸
k_d^{ref}	28 厘米/秒	参考解吸传质 系数
k_a^{ref}	$k_d^{ref}/10$	参考吸附传质系数 传递系数
a_{lg}	3×10^6 米$^{-1}$	比液-气界面 area
k_e^{ref}	5×10^{-4}	参考蒸发质量 传质系数
k_c^{ref}	6×10^{-3}	参考冷凝质量 传质系数

表 S7。 多物理场模型中使用的动力学参数

符号	表达式	描述
a_a	$6\varepsilon_{\mathrm{IrO_2}}/d_{anode}$	阳极催化层的电化学活性面积 阳极催化层（ACL）
a_c	$6(\varepsilon_{\mathrm{Pt}}+\varepsilon_{\mathrm{C}})/d_{cathode}$	的电化学活性面积 阴极催化层 (阴极催化层)
α_a	0.5	的电荷转移系数 OER
α_c	0.5	的电荷转移系数 HER
E_a	4×10^4 焦耳/摩尔	析氧反应活化能 交换电流密度
E_c	2×10^4 J/mol	析氢反应活化能 交换电流密度
$i_{0,a}^{ref}$	8×10^{-3} A/m² (适用于膜电极组件单层多孔传输层） 2.5×10^{-2} A/m² （适用于膜电极组件采用双层和三层多孔传输层）	参考阳极交换 电流密度
$i_{0,c}^{ref}$	50 A/m²	参考阴极交换 电流密度
n_s	2	析氧反应覆盖度指数

表 S8. 多物理场模型中使用的阳极参数

符号	表达式	描述
L_{PTL}	250 微米	多孔传输层厚度
ε_{PTL}	变量 （参见正文中的表2）	PTL孔隙率
L_{ACL}	0.5 微米	阳极催化剂层厚度
$\rho_{\mathrm{IrO_2}}$	11.66 g/cm^3	IrO_2 催化剂密度
$m_{\mathrm{IrO_2}}$	0.1 mg/cm^2	阳极催化剂负载量
ω_{ion}	8.5%	其中离聚物的重量百分比 ACL
m_{ion}	$m_{\mathrm{IrO_2}}\omega_{ion}/(1-\omega_{ion})$	ACL 中离聚物负载量
$\varepsilon_{\mathrm{IrO_2}}$	$m_{\mathrm{IrO_2}}/\rho_{\mathrm{IrO_2}}L_{ACL}$	IrO_2 催化剂体积分数 在阳极催化层中
$\varepsilon_{ionomer,ACL}$	$m_{ion}/\rho_{wet-mem}L_{ACL}$	离聚物体积分数（位于 阳极催化层
ε_{ACL}	$1-\varepsilon_{\mathrm{IrO_2}}-\varepsilon_{\mathrm{ionomer,ACL}}$	阳极催化剂层孔隙率
d_{anode}	40纳米	阳极催化剂 颗粒
$K_{PTL-ACL}$	80 mΩ cm^2	比界面电阻 多孔传输层-阳极催化剂层界面
ε_{MPL}	变量	MPL孔隙率
L_{MPL}	15 微米 （除非另有说明）	MPL厚度
$K_{MPL-ACL}$	50 mΩ cm^2	微孔层-阳极催化层界面的比界面电阻 微孔层-阳极催化层界面

表 S9. 多物理场模型中使用的膜参数

符号	表达式	描述
L_{PEM}	125 微米	质子交换膜厚度
$\varepsilon_{ionomer,PEM}$	1	离聚物体积分数 质子交换膜中的
$EW_{ionomer}$	1.1 千克/摩尔	离聚物当量重量
$\rho_{dry-mem}$	1.98×10^3 千克/米³	干膜密度
V_m	$EW_{ionomer}/\rho_{dry-mem}$	离聚物摩尔体积
$c_{SO_3^-}$	$1/V_m$	SO_3^- 浓度，位于 离聚物中
λ_{global}	$min(22, 0.043 + 17.81RH_{local} - 39.85RH_{local}^2 + 36RH_{local}^3)$	吸水量（全局）
$\rho_{wet-mem}$	$\rho_{dry-mem}\frac{\{1+(\frac{M_{H_2O}\ \lambda_{global}}{EW_{ionomer}}O)\}}{\{1+(\frac{M_{H_2O}\ \lambda_{global}\rho_{dry-mem}}{EW_{ionomer}\rho_{H_2}}O)\}}$	湿膜密度

表 S10. 多物理场模型中使用的阴极参数

符号	表达式	描述
L_{GDL}	370 微米	气体扩散层厚度
ε_{GDL}	0.78	气体扩散层孔隙率
L_{CCL}	9 μm	催化剂涂层厚度
ρ_{Pt}	21.45 g/cm^3	铂密度
ρ_C	2 g/cm^3	碳密度
m_{Pt}	0.1 mg/cm^2	阴极催化剂载量
$R_{\mathrm{C/Pt}}$	1.82	碳/铂比
$R_{\mathrm{I/C}}$	1.5	离聚物/碳比
$\varepsilon_{\mathrm{Pt}}$	$m_{\mathrm{Pt}}/\rho_{\mathrm{Pt}}L_{CCL}$	铂在阴极催化层中
ε_C	$m_{\mathrm{Pt}}R_{\mathrm{C/Pt}}/\rho_C L_{CCL}$	其中的碳体积分数 CCL
$\varepsilon_{ionomer,\ CCL}$	$m_{\mathrm{Pt}}R_{\mathrm{C/Pt}}R_{\mathrm{I/C}}/\rho_{wet-mem}L_{CCL}$	其中的离聚物体积分数阴极催化层
ε_{CCL}	$1-\varepsilon_{\mathrm{Pt}}-\varepsilon_C-\varepsilon_{ionomer,CCL}$	阴极催化层的孔隙率
$d_{cathode}$	40纳米	铂/碳颗粒的直径颗粒

表 S11. 多物理场模型中使用的曲折度值

符号	表达式	描述
τ_{PTL}	变量 （参见正文中的表2）	PTL 的曲折度
τ_{ACL}	$\varepsilon_{ACL}^{-0.5}$	阳极催化层的曲折度
τ_{CCL}	$\varepsilon_{CCL}^{-0.5}$	阴极催化层的曲折度
τ_{GDL}	1.242	气体扩散层的曲折度
n_b	$= n_s$	孔堵塞指数
d_{pore}	50 纳米	催化层的平均孔径

表 S12. 多物理场模型中使用的电导率值

符号	表达式	描述
$\sigma_{e,PTL}^{bulk}$	2.38×10^6 西门子每米	PTL的体相电子电导率
$\sigma_{e,ACL}^{bulk}$	2×10^3 西门子每米	ACL的体相电子电导率
$\sigma_{e,CCL}^{bulk}$	7.14×10^4 西门子每米	CCL的体相电子电导率
$\sigma_{e,GDL}^{bulk}$	1.25×10^3 西门子每米	气体扩散层的体相电子电导率
$\sigma_{e,PTL}^{*}$	变量 （参见正文中的表2）	归一化有效电子电导率 PTL
$\sigma_{e,ACL}^{*}$	$\varepsilon_{\mathrm{IrO}}^{1.5}{}_{2}$	归一化有效电子电导率 ACL
$\sigma_{e,CCL}^{*}$	$(\varepsilon_{\mathrm{Pt}} + \varepsilon_C)^{1.5}$	归一化有效电子电导率 CCL
$\sigma_{e,GDL}^{*}$	0.068	归一化有效电子电导率 GDL
$\sigma_{e,PTL}$	$\sigma_{e,PTL}^{bulk} \times \sigma_{e,PTL}^{*}$	多孔传输层的有效电子电导率
$\sigma_{e,\ ACL}$	$\sigma_{e,ACL}^{bulk} \times \sigma_{e,ACL}^{*}$	阳极催化剂层的有效电子电导率
$\sigma_{e,CCL}$	$\sigma_{e,CCL}^{bulk} \times \sigma_{e,CCL}^{*}$	阴极催化剂层的有效电子电导率
$\sigma_{e,GDL}$	$\sigma_{e,GDL}^{bulk} \times \sigma_{e,GDL}^{*}$	气体扩散层的有效电子电导率
$\sigma_{e,MPL}^{bulk}$	$\sigma_{e,PTL}^{bulk}$	微孔层的体相电子电导率
$\sigma_{e,MPL}^{*}$	变量	归一化有效电子电导率 MPL
$\sigma_{e,MPL}$	$\sigma_{e,MPL}^{bulk} \times \sigma_{e,MPL}^{*}$	微孔层的有效电子电导率

表 S13. 多物理场模型中使用的单相渗透率值

符号	表达式	描述
k_{PTL}	变量 （参见正文中的表2）	PTL 的单相渗透率
k_{ACL}	4×10^{-14} m²	ACL 的单相渗透率
k_{CCL}	4×10^{-14} m²	CCL 的单相渗透率
k_{GDL}	5.295×10^{-12} m²	气体扩散层的单相渗透率

表 S14. 多物理场模型中使用的两相传输参数

符号	表达式	描述
s_r	0.08	残余饱和度
s_m	1	最大饱和度
s_{im}	0.1	不动液体饱和度

表 S15. 多物理场模型中使用的范·根努赫滕拟合参数

参数	PTL	ACL	CCL	GDL
f_1	1	1	0.4	0.4
f_2	0	0	0.6	0.6
m_1	400	400	125	125
n_1	0.3	0.3	0.9	0.9
m_2	—	—	150	150
n_2	—	—	1.5	1.5
$p_{cb,1}$	107500 帕	108000 帕	100500 帕	101500 帕
$p_{cb,2}$	—	—	104950 帕	106000 帕

表 S16. 多物理场模型中使用的化学和热物理性质

符号	表达式	描述
$M_{\mathrm{H_2O}}$	18 g/mol	水的摩尔质量
$M_{\mathrm{O_2}}$	32 g/mol	氧的摩尔质量
$M_{\mathrm{H_2}}$	2 g/mol	氢的摩尔质量
μ_g	2.03×10^{-5} 千克米$^{-1}$秒$^{-1}$	气相动力黏度
μ_l	$10^{-3} exp(-3.63148 + \frac{542}{T-144.05})$ 千克米$^{-1}$秒$^{-1}$	液态水动力黏度
$\rho_{\mathrm{H_2O}}$	1000 kg/m³	液态水密度

表 S17。 多物理场模型中使用的扩散系数

符号	表达式	描述
$D_{\mathrm{H_2O,O2}}$	$0.36\times10^{-4}\left(\frac{T}{T^{ref}}\right)^{1.5}\left(\frac{p^{ref}}{p_{ga}}\right)$ m²/s	水的二元扩散系数在阳极
$D_{\mathrm{H_2O,H2}}$	$1.24\times10^{-4}\left(\frac{T}{T^{ref}}\right)^{1.5}\left(\frac{p^{ref}}{p_{gc}}\right)$ m²/s	水的二元扩散系数在阴极处
$D_{\mathrm{H_2O},k}$	$\left(\frac{d_{pore}}{3}\right)\sqrt{\frac{8RT}{\pi M_{\mathrm{H_2O}}}}$	的克努森扩散系数水
$D_{\mathrm{O_2},k}$	$\left(\frac{d_{pore}}{3}\right)\sqrt{\frac{8RT}{\pi M_{\mathrm{O_2}}}}$	氧气的克努森扩散系数氧气
$D_{\mathrm{H_2},k}$	$\left(\frac{d_{pore}}{3}\right)\sqrt{\frac{8RT}{\pi M_{\mathrm{H_2}}}}$	氢的克努森扩散系数氢
$D_{\mathrm{H_2O},a}$	$\left(\frac{1}{D_{\mathrm{H2O,O}}}+\frac{1}{2D_{\mathrm{H2O},k}}\right)^{-1}$ (APTL)(阳极催化层)	组合扩散系数阳极水
$D_{\mathrm{H_2O,c}}$	$\left(\frac{1}{D_{\mathrm{H2O,H}}}+\frac{1}{2D_{\mathrm{H2O},k}}\right)^{-1}$ $D_{\mathrm{H_2O,H_2}}$（气体扩散层）（阴极催化层）	水的组合扩散系数在阴极
$D_{\mathrm{O_2}}$	$\left(\frac{1}{D_{\mathrm{H2O,O}}}+\frac{1}{2D_{\mathrm{O2},k}}\right)^{-1}$ (APTL)(阳极催化层)	氧的组合扩散系数氧气
$D_{\mathrm{H_2}}$	$\left(\frac{1}{D_{\mathrm{H2O、H}}}+\frac{1}{2D_{\mathrm{H2、}k}}\right)^{-1}$ $D_{\mathrm{H_2O,H_2}}$（气体扩散层）（阴极催化层）	组合扩散系数氢

参考文献：

[1] N. Goswami, A. Ayyaswamy, A. Nath, B. S. Vishnugopi, P. P. Mukherjee, *Journal of Materials Chemistry A* **2025**, *13*, 11793。

[2] G. Xu, X. Du, L. Que, L. Zhang, J. Li, D. Ye, J. Song, J. Gao, *Applied Thermal Engineering* **2025**, *263*, 125384。