

采用二维纳米材料构筑的燃料电池 膜电极离子传输通路研究进展

史乐, 刘未, 成永红

(西安交通大学电工材料电气绝缘全国重点实验室, 710049, 西安)

摘要: 燃料电池作为关键能源装置, 在未来能源体系中具有重要地位。膜电极(MEA)作为核心反应场所, 其内部高效的质子(H^+)或氢氧根离子(OH^-)选择性传输至关重要。传统 MEA 主要依赖离子导电性聚合物实现离子传输, 但普遍存在工作温区受限、成本高昂、化学稳定性不足等瓶颈问题。近年来, 由于 H^+/OH^- 传导能力显著、原料来源广泛、化学稳定性高等优势, 以二维剥离黏土、二维共价有机框架材料(2D-COFs)等为代表的新型二维纳米材料为构建高性能离子传输通路提供了新的解决途径。首先, 系统介绍了本课题组在二维纳米材料离子(H^+/OH^-)传导机理方面的研究进展, 重点阐述了通过精准调控二维纳米材料微观结构(如层间距、表面官能团、堆叠方式), 构筑高效、稳定离子选择性传输通路的策略。接着, 结合具体研究案例, 展示了其在 MEA 关键组件中的创新应用, 即利用二维剥离黏土构筑高性能质子交换膜(PEM)、采用二维剥离水滑石(2D-LDH)构筑阴离子交换膜(AEM)以及基于 2D-COFs 在催化层内构建高效的质子传输网络。最后, 对二维纳米材料在未来高性能氢燃料电池膜电极中的深入应用潜力和挑战进行了总结与展望。

关键词: 燃料电池; 膜电极; 二维纳米材料; 离子传输

中图分类号: TM911 **文献标志码:** A

DOI: 10.7652/xjtuxb202604005 **文章编号:** 0253-987X(2026)04-0058-14

Progress in the Construction of Ion Transport Pathways in Fuel Cell Membrane Electrodes Using Two-Dimensional Nanomaterials

SHI Le, LIU Wei, CHENG Yonghong

(State Key Laboratory of Electrical Insulation and Power Equipment, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: As a key energy conversion device, fuel cells hold a significant position in the future energy system. The membrane electrode assembly (MEA), serving as the core reaction site, relies critically on the efficient and selective transport of protons (H^+) or hydroxide ions (OH^-) within its structure. Conventional MEAs predominantly depend on ion-conductive polymers to facilitate ion transport, yet they generally face bottlenecks such as a limited operational temperature range, high cost, and insufficient chemical stability. In recent years, novel two-dimensional (2D) nanomaterials, exemplified by exfoliated clay and two-dimensional covalent organic frameworks (2D-COFs), have emerged as promising alternatives for constructing high-performance ion transport pathways, owing to their notable conductivity of H^+/OH^- , abundant

收稿日期: 2025-09-26。 作者简介: 史乐(1992—), 女, 教授, 博士生导师。 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52277225); 西安交通大学基本科研业务费青年创新团队项目资助项目(xtr052024009)。

网络出版时间: 2025-12-22

网络出版地址: <https://link.cnki.net/urlid/61.1069.T.20251219.1626.002>

raw material sources, and high chemical stability. Firstly, the research progress of the authors' group regarding the ion (H^+/OH^-) conduction mechanisms in 2D nanomaterials is systematically introduced, with emphasis on strategies for constructing efficient and stable ion-selective transport pathways through precise control of the microstructures of 2D nanomaterials, such as interlayer spacing, surface functional groups, and stacking modes. Subsequently, through specific research case studies, their innovative applications in key MEA components are demonstrated, including the construction of high-performance proton exchange membranes (PEMs) using exfoliated clay, the fabrication of anion exchange membranes (AEMs) using exfoliated layered double hydroxides (2D-LDHs), and the establishment of efficient proton transport networks within catalyst layers based on 2D-COFs. Finally, the potential and challenges for the deeper application of 2D nanomaterials in future high-performance hydrogen fuel cell membrane electrodes are summarized and prospected.

Keywords: fuel cell; membrane electrode assembly; two-dimensional material; ion transport

燃料电池技术是构建未来清洁能源体系的关键一环,其应用场景极为广泛。在交通领域,它是实现重型卡车、船舶乃至航天飞机脱碳的核心技术^[1]。在固定式发电方面,燃料电池可作为分布式电站和家庭热电联供(CHP)系统,大幅提升能源利用效率,同时为数据中心、医院等关键设施提供高可靠性备用电源^[2]。更重要的是,它能与可再生能源(如风能、太阳能)相结合,通过绿电制氢-储氢-燃料电池发电模式,解决可再生能源的间歇性和波动性问题,成为新型电力系统中的“电力银行”^[3-4]。发展燃料电池技术的必要性源于3大优势:①零排放的清洁特性,是应对气候变化、实现碳中和目标的关键技术;②极高的能量密度(140 MJ/kg),使其在替代化石能源方面具有巨大潜力;③可实现能源的大规模、长周期储存,能有效保障国家能源安全,提升电网韧性^[5]。

直接甲醇燃料电池(DMFC)、质子交换膜燃料电池(PEMFC)和阴离子交换膜燃料电池(AEMFC)均可通过氧化还原反应,将燃料和氧化剂的化学能直接转换为电能^[6]。PEMFC采用质子交换膜传导质子。氢气在阳极催化层发生氧化反应($\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$),生成质子(H^+)和电子(e^-); H^+ 穿过膜到达阴极,与氧气发生反应($1/2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$)生成水^[7-8]。电子通过外电路形成电流,如图1所示。DMFC同样采用质子交换膜传导质子,但是直接使用甲醇水溶液为燃料。阳极发生甲醇氧化反应($\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$),阴极反应($3/2\text{O}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 3\text{H}_2\text{O}$)与PEMFC相同,如图2所示^[9]。AEMFC使用阴离子交换膜传导氢氧根离子(OH^-)。在碱性环境中,阴极氧气与水发生反应($1/2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} +$

$2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^-$)生成 OH^- , OH^- 穿过膜到达阳极,与氢气发生反应($\text{H}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$)生成水^[10]。

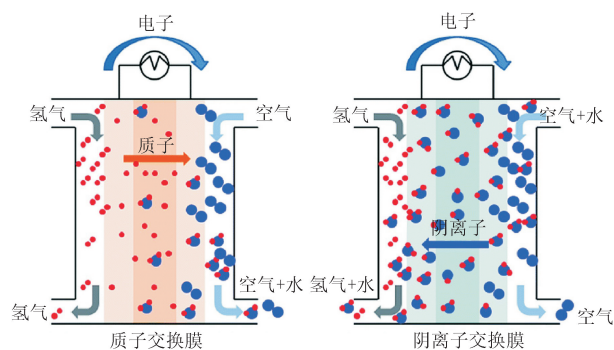


图1 质子交换膜燃料电池和阴离子交换膜燃料电池示意图^[8]

Fig. 1 Schematic diagram of a PEMFC and an AEMFC^[8]

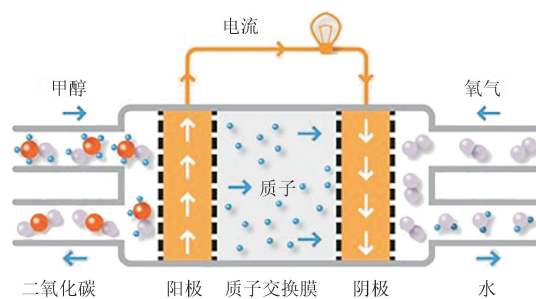


图2 直接甲醇燃料电池的基本结构和工作原理

Fig. 2 Basic structure and operating principle of DMFC

离子交换膜是燃料电池的关键部件,根据传输离子的不同分为质子交换膜和阴离子交换膜。全氟磺酸膜(Nafion膜)是目前的主流质子交换膜,具备优异的质子传导性(大于100 mS/cm)。然而,该类膜存在明显缺点:制备过程依赖含氟化合物,工艺复杂、成本高昂;在大于85℃的高温下,质子传导率显

著下降,限制了电池运行温度^[11-12]。阴离子交换膜主要由带电聚合物组成,聚合物的疏水主链用于维持膜的结构,带电基团用于构建亲水离子传输通道。虽然聚合物膜可实现非贵金属催化、拓宽燃料选择范围并有望降低成本,但仍面临严峻挑战:电导率普遍偏低;在强碱性环境下易发生亲核取代或消除反应,造成功能基团和聚合物主链降解,严重影响寿命^[13-14]。

二维材料凭借其独特的原子级厚度、高比表面积和可调控的物理化学性质,展现出构建高效离子传导通道的巨大潜力^[15-16]。氧化石墨烯膜层间约 1 nm 的限域通道,能实现表面电荷控制的离子传输^[17]。通过阳离子插层、小分子共价交联等方式,可对层间距进行埃米级的精度调控,从而实现离子的选择性传输^[18]。蛭石等黏土类二维材料组装成的膜,不仅质子传导率与 Nafion 膜相当,还具备优异的热稳定性和机械强度,可适用于高温燃料电池体系^[19]。除了利用纳米片组装形成层间离子通道外,部分二维材料(如石墨炔、六方氮化硼)本身的面内晶格孔洞,或通过人工造孔(如在二硫化钼上刻蚀纳米孔)形成的孔道,亦可用于实现离子垂直于膜方向的快速传导^[20]。二维材料还能用于优化 Pt/离聚物界面的离子传导,在离聚物(如 Nafion、磺化聚醚醚酮)中引入亲水二维材料是优化其内部离子通道结构的有效策略^[21]。二维材料表面丰富的官能团易于被磺酸基、季铵基等修饰,能进一步提高膜内离子浓度以及优化氢键网络。磺化的氧化石墨烯和共价有机框架材料(COFs)通过磺酸等功能基团构建有序氢键网络,从而提升了质子的传输效率^[22-23]。

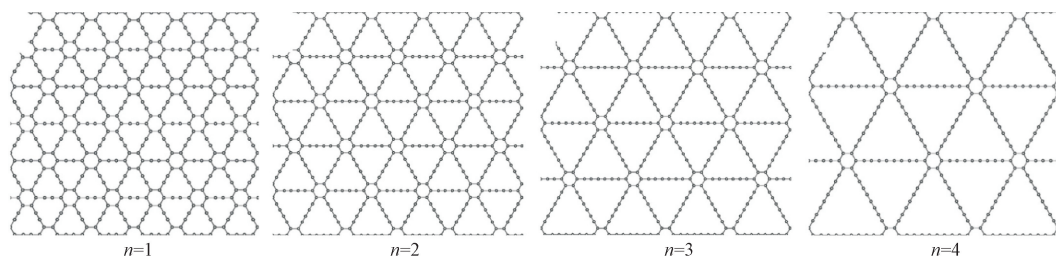
本课题组近年来致力于二维材料离子传导机理及其在燃料电池膜电极中的创新应用研究,也取得了一系列有影响力的成果。在机理层面,通过多尺度模拟,深入揭示了二维纳米多孔材料中 H^+ 与 OH^- 的传导机制。基于机理认识,开发了多种二维材料改性离子交换膜,并成功应用于质子交换膜燃料电池、阴离子交换膜燃料电池和直接甲醇燃料电

池。这些工作不仅深化了对二维限域空间中离子传输行为的理解,也为发展下一代高性能、低成本的燃料电池膜电极提供了新材料体系和技术路径。

1 二维纳米材料离子传导机理

1.1 水环境中纳米多孔二维材料质子选择性传导机理

纳米孔尺寸是影响质子传导的基础因素。以石墨炔为代表的二维纳米多孔材料,具有结构规则、孔径可调的特点,是研究质子传导行为的理想平台。石墨炔的结构可视为苯环通过乙炔键连接而成,通过改变乙炔键数 n ,可精确调控其三角形纳米孔的尺寸,如图 3(a) 所示。通过分子动力学模拟发现,当 $n=1$ 时,水相与石墨炔之间存在约 4 Å 的真空间隙,水分子无法穿透孔道,质子必须解离为裸质子,并通过与碳原子形成 C—H 键的方式穿透膜。该过程的能垒高达 2.80 eV,难以在室温下实现。当 $n=2$ 时,水相与石墨炔的间隙缩小至 3.5 Å,质子既可以通过水合氢离子的形式以 Vehicular 机制穿透,也可以通过水分子间的质子跳跃以 Grotthuss 机制传导,对应的能垒为 0.71 eV。当 $n=3, 4$ 时,水分子能够完全穿透孔道,形成连续的水线,质子可通过 Grotthuss 机制以较低的能垒(分别为 0.27、0.19 eV)传导,形成的水/真空界面还能有效阻挡其他溶解物种(如甲醇)的穿透,展现出超高的质子/甲醇选择性,如图 3(b)和 3(c)所示。在真空环境中,质子的传导行为与在水环境中截然不同,如图 3(d)所示。穿透能垒计算结果表明,真空环境中,石墨炔($n=1$)对裸质子表现出强烈的吸附作用,而对水分子、水合氢离子和甲醇则具有较高的能垒(大于 3.98 eV)。这表明其虽具有良好的选择性,但质子传导性极差。随着孔径增大为 $n=2$,对质子的吸附作用减弱,能垒虽降低但仍维持在较高水平。当 $n=3, 4$ 时,所有物种均可无势垒穿透,表明在真空环境下无法实现质子选择性传导。因此,有必要在水环境中研究质子的传导机理^[24]。



(a) 二维石墨炔的几何结构

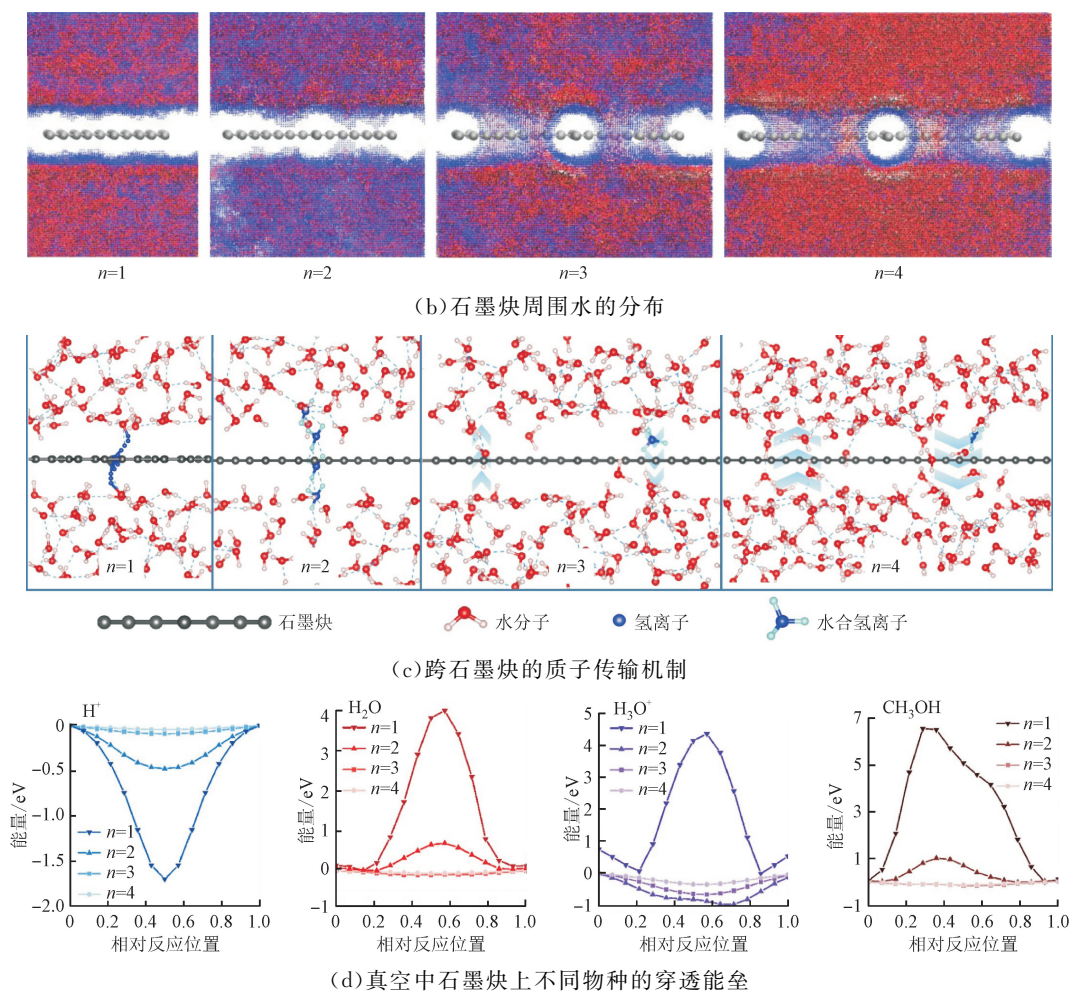


图3 不同孔径影响下的质子传输行为

Fig. 3 Proton transport behavior under the influence of different pore diameters

然而,纳米孔孔径并非唯一的决定因素,孔边缘的原子种类、官能团修饰以及表面电荷状态也会显著影响质子的传输行为。以二维共轭芳香聚合物(2D-CAP)为例,虽然其孔径大于二维石墨炔,但质子传导能垒却更高。分子动力学模拟结果表明,2D-CAP孔边缘的氢原子能够与周围水分子形成稳定的局部氢键网络,从而限制水分子的运动和旋转,阻碍质子的传导过程^[25]。

类似地,通过研究4种孔径相似但化学组成不同的二维纳米多孔材料 g-C₃N₄_L、g-C₃N₄_L_O、GA_7 和 graphene_7 在水环境中的质子穿透行为,揭示氢键网络在质子传输过程中的关键作用。尽管孔径相似,但4种材料的质子穿透能垒却存在显著差异。进一步分析表明,这种差异主要源于材料表面与水之间,以及孔边缘原子与孔内水分子之间形成的氢键网络强度。一方面,材料表面与水分子之间形成的强氢键网络会导致水分子在界面处高度聚集并呈现定向排列,形成高密度水区域,从而捕获

质子并抑制其向孔道移动;另一方面,孔边缘原子与水分子之间形成的强氢键会限制水分子的旋转和迁移,进一步阻碍质子的传导。因此,理想的质子传导材料应由电负性较低的原子(如碳基材料)组成,并避免在孔边缘引入易形成强氢键的官能团(如羟基、氨基)^[26]。

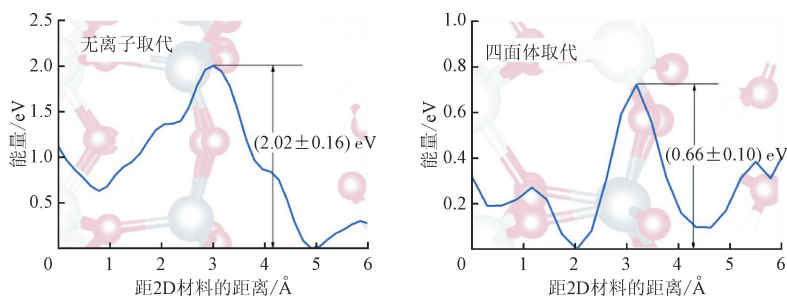
此外,二维材料的表面电荷状态也对质子传导具有较大影响。例如,在黏土类二维材料中,通过四面体或八面体位点的同构取代(如 Si 被 Al 替代、Al 被 Mg 替代)引入负电荷,这些表面电荷能够改变氢键网络结构,将质子限制在附近的水分子层内。模拟结果表明,带电黏土材料的质子传导能垒可降至无离子取代情况的 1/3,如图 4(a)所示^[27]。

近年来,研究人员发现:通过功能化修饰(如冠醚结构的引入)能够促进质子的选择性传导。对于嵌有 18-冠-6-醚孔的石墨烯模型,虽然该结构的孔径很小(5.56 Å),且在石墨烯表面与水相之间存在真空间隙,但模拟结果却呈现出极低的质子穿透能

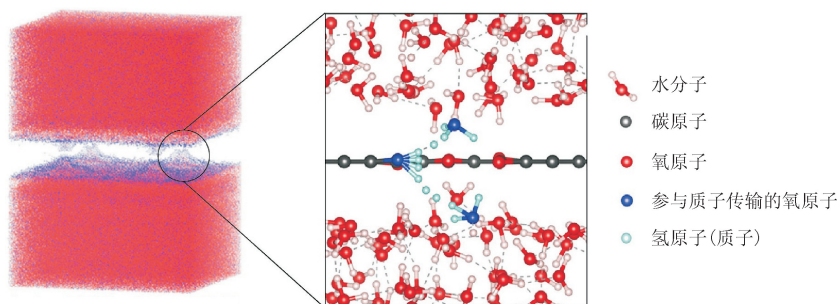
垒。质子并非以水合氢离子(H_3O^+)的形式直接穿过孔洞,而是通过一种中介传导机制,即将冠醚孔中的醚基团作为质子中转站,从一侧的水合氢离子接受质子,然后再将质子传导给另一侧的水分子,有效规避了质子直接穿越真空能垒的困难,如图4(b)所示^[28]。

图4(c)所示二维材料的层数和堆叠方式也是影响质子传导的重要因素,图中红色虚线标示了各

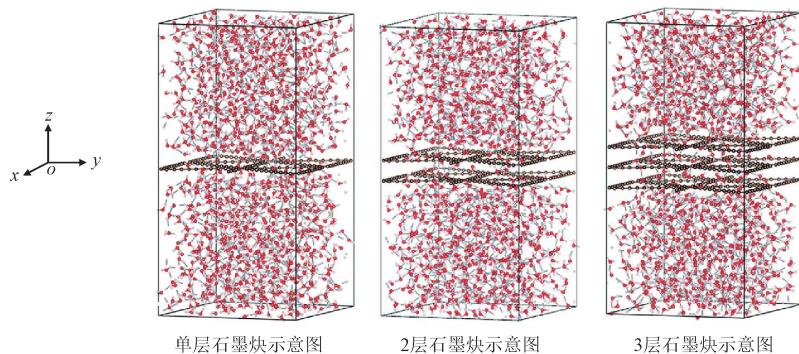
层石墨块的位置。由图4(d)可见,无论初始堆叠模式和层间距如何,2、3层的二维石墨块在弛豫后都倾向于形成平行的错位堆叠,平均层间距约为 $3.5\text{ \AA}$ 。尽管层间错位和总厚度增加,2层二维石墨块仍能维持连续的水线和较低的质子传导能垒;而3层及以上堆叠结构中则会形成一个宽阔的真空间隙,显著阻碍质子传导。这表明在实际应用中,应控制堆叠层数在2层以内,以保持较高的质子传导率^[29]。



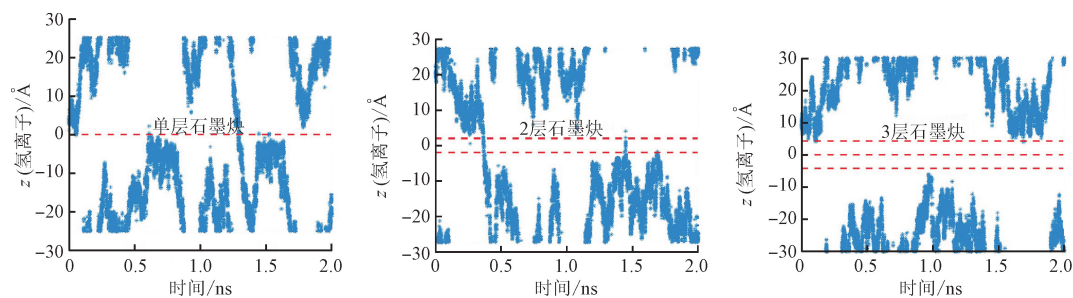
(a) LDH改性对质子传导能垒的影响



(b) 冠醚官能团辅助下的质子传导机制



(c) 石墨块堆叠层数示意图



(d) 不同石墨块堆叠层数对应的质子轨迹

图4 多种因素影响下的质子传导过程

Fig. 4 Proton conduction process under the influence of multiple factors

1.2 二维纳米材料沿面及限域结构中 H^+/OH^- 传导机理

除了借助二维纳米材料自身存在的面内晶格孔洞,或通过人工造孔形成的孔洞实现离子垂直于膜方向的快速传导,通过拓扑结构设计和表面改性,有效调控二维纳米材料的表面特性以及限域空间环境,也可以实现沿面和限域结构中的离子传导。

二维材料具有独特的原子级亲水表面(或经过改性的亲水表面),能吸附一层薄薄的水分子。这层水膜能形成一个连续的氢键网络,为质子的 Grotthuss 机制提供完美路径,使得质子可通过水分子链沿材料表面进行跳跃传导。即使在没有完整水层的情况下,二维材料表面富含的含氧官能团(环氧基、羟基、羧基)本身就可以作为质子的结合和跳跃位点,维持一定程度的传导能力。对水分子参与下氧化石墨烯的研究表明,其表面的环氧基和羟基官能团均能有效吸附水分子,形成致密的氢键网络,从而促进质子传输。然而,两类官能团在质子传导能力上存在显著差异。如图 5(a)、5(b)所示,质子在不同羟基官能团之间(无论相邻或非相邻)跳跃的能垒极低,可在室温下高效进行;而环氧基团间的质子传导能垒较高,难以在室温下自发进行。这一发现强调了羟基官能团在增强氧化石墨烯质子电导率方面的关键作用^[30]。

此外,二维材料可通过特定层间距堆叠形成纳米级或亚纳米级通道。带正电的二维层状双金属氢氧化物(2D-LDH)可诱导 OH^- 在其表面吸附水层中发生二维传导。虽然 OH^- 在垂直方向的运动受到限制,但沿面的 OH^- 扩散系数与体相水环境中相当,这就解释了实验观察到的约 0.1 S/cm 高氢氧根电导率现象。然而,当 2D-LDH 纳米片重新堆叠形成限域通道(层间距约 1.086 nm)时, OH^- 的扩散能力显著下降。如图 5(c)、5(d)所示,空间限制并未显著改变质子空穴的迁移行为,而是导致水分子氢键网络连通性被破坏,大量水分子处于孤立或终端状态,无法有效传导 OH^- 。因此,对剥离后的 2D-LDH 纳米片进行重新堆叠时,需通过功能化处理或插层作用明确调控层间距,以扩大层间距离,维持高离子电导率^[31]。

通过综合调控通道间距和表面化学性质,能够实现石墨烯基纳米通道中的超快质子传输。采用不

同的模型系统,如原始石墨烯(GE)模拟石墨化区域,石墨烷(GA,完全氢化的石墨烯)和羟基石墨烯(HG,一侧氢原子全部被羟基取代)模拟高度氧化区域。通过调整材料层间纳米通道的宽度,揭示了限域效应和表面化学性质对质子传输行为的协同影响,如图 5(e)、5(f)所示。由图可见,限域导致水分子分层并压缩氢键网络,使其逐渐伸长和破碎,而表面化学基团($-H$ 或 $-OH$)的存在则通过与水分子形成氢键,使得氢键网络的变化更加复杂。在小间距 GE 系统中,氢键网络破碎导致水分子运动自由。由于石墨烯表面的超低摩擦特性,水分子在极端限域条件下的扩散系数显著高于体相水,达到数倍之多,这种独特的限域水环境导致了质子传输由 Vehicular 机制主导。在 GA 系统中,Grotthuss 跳跃能垒均高于体相水,且随着间距减小而增大。尤其是在小间距 GA 系统中,水分子的平行取向不利于形成连续的氢键链,限制了 Grotthuss 跳跃。在 HG 系统中,由于表面羟基与水分子的强库仑相互作用,水扩散系数随着间距减小而显著降低,质子扩散系数也相应减小,因此尽管 Vehicular 机制受阻,但 Grotthuss 跳跃机制仍得以保持。这表明羟基的存在为质子提供了额外的跳跃位点,维持了氢键网络的完整性,使得 Grotthuss 机制能够有效进行^[32]。

与传统二维材料不同,二维 COFs 通过构筑单元间的可逆反应得到多孔单原子片层,原子层间强的 $\pi-\pi$ 相互作用驱动二维片层堆积形成结晶性骨架,构成规整有序的一维通道结构,非常适合进行离子限域传导。二维 COFs 的堆叠方式对水和质子的传输路径有显著影响。如图 5(g)、5(h)所示,当层与层之间呈垂直对齐(AA 堆叠)时,会形成直通的井状孔道;而当层与层交错(AB 堆叠)时,则形成错位的层间空腔。AA 堆叠结构的质子电导率普遍高于 AB 堆叠,这是由于其提供了更直接、连续的传输路径。磺酸基团的引入显著改善了水分子的分散状态,促进了氢键网络的连续形成,为质子快速传输创造了有利条件;但其强烈的静电作用也会限制质子在孔道内的自由移动。因此,应优先选择 AA 堆叠结构以构建直通孔道,通过引入亲水官能团优化水分子分布和质子传导效率。同时,也需注意官能团对孔道内质子传输有潜在负面影响,避免因过度功能化而导致传输效率下降^[33]。

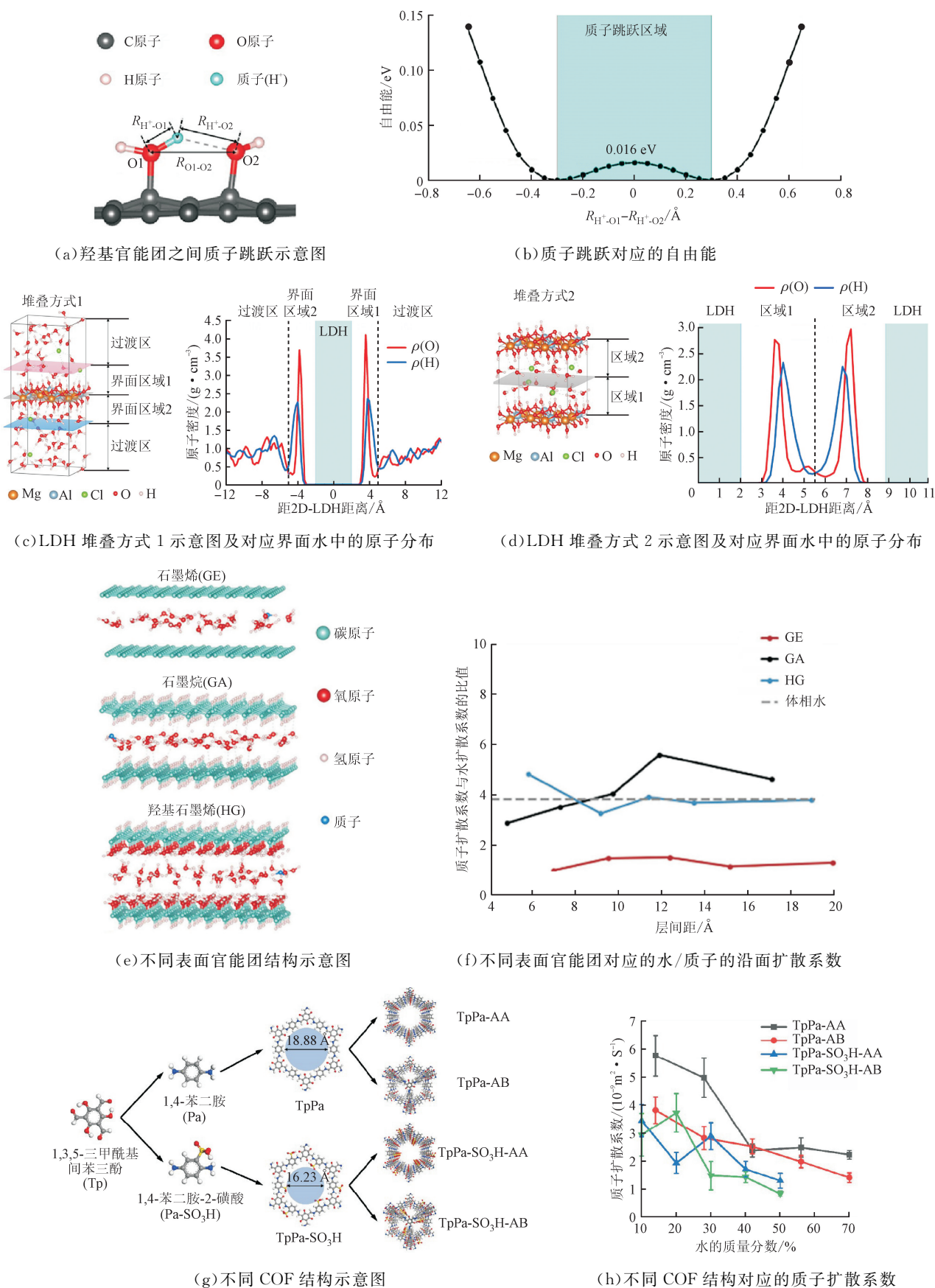


图 5 多因素约束下的沿面/限域离子传导过程

Fig. 5 Surface/confined ion conduction process under multiple constraints

2 二维纳米材料在燃料电池膜电极中的应用

2.1 二维纳米多孔材料在直接甲醇燃料电池中的应用

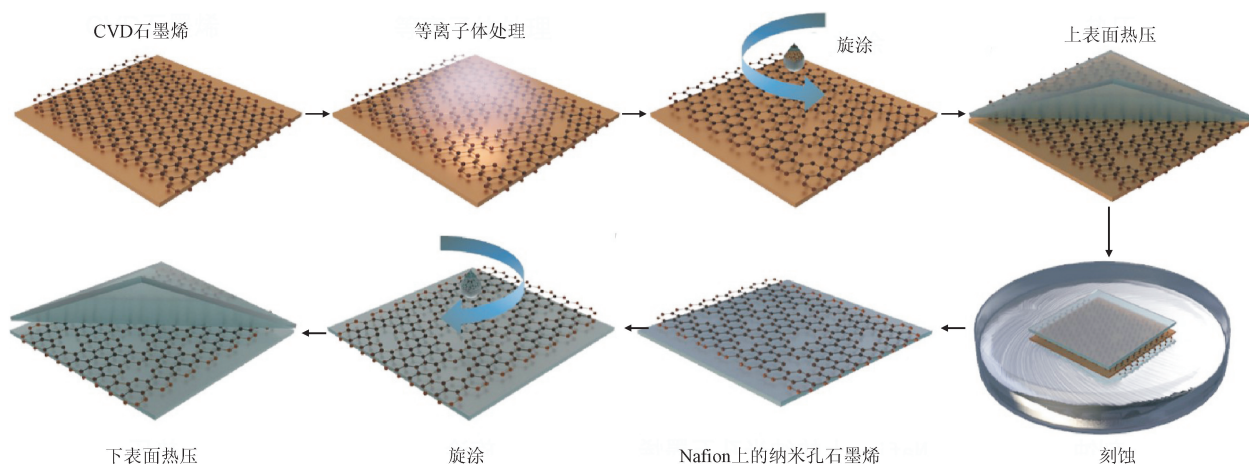
直接甲醇燃料电池(DMFC)是在质子交换膜燃料电池基础上发展而来的一种直接以甲醇为燃料的电池。由于直接使用液态甲醇作为燃料,DMFC避免了氢气的制备及储存问题,具有低温启动快、燃料补充便利和系统能量密度高等优势,因此可应用于便携式电子设备、移动电源和燃料电池汽车等领域。

目前,DMFC面临两大关键技术挑战:一是甲醇在阳极催化过程中易产生一氧化碳中间体,吸附于铂基催化剂表面导致其活性下降,即所谓的催化剂毒化现象;二是商用质子交换膜(如Nafion系列)阻醇性能较差,在DMFC中,甲醇会穿过Nafion膜到达阴极,这不但造成了燃料的浪费,而且更严重的是,甲醇在阴极催化剂(如铂)上发生氧化反应,与氧还原反应竞争产生混合电位,导致开路电压显著下降,电池整体性能衰减。因此,开发高阻醇性、高选择性的质子交换膜已成为提升DMFC性能的迫切需求。

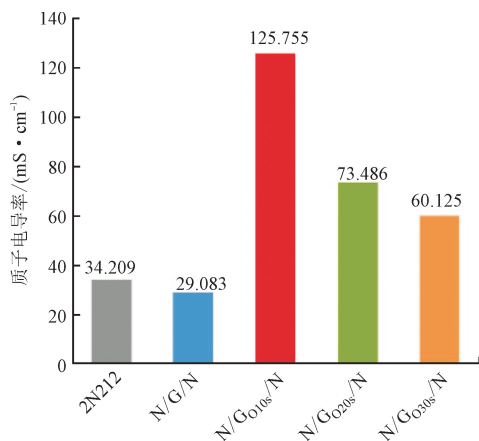
二维材料为解决甲醇渗透这一难题带来了新希望。其中,单层石墨烯因其完美的阻隔性和原子级的厚度备受关注。其 sp^2 杂化碳原子形成的六方晶格理论上能够阻挡所有分子及离子的穿透,

但理论计算和实验均发现,其本征的晶格缺陷或人为引入的纳米孔道能允许尺寸极小的质子(水合质子,如 H_3O^+)通过,而有效阻挡更大的甲醇分子,这意味着石墨烯具备作为高选择性质子筛的潜力。

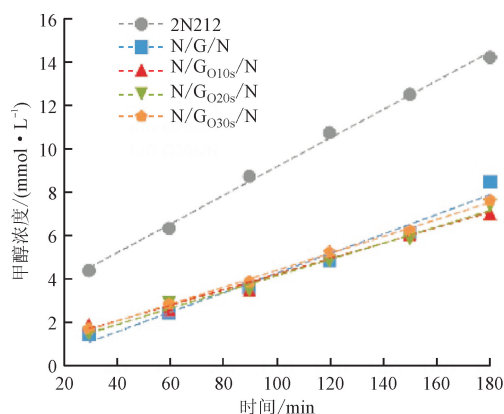
2016年,Zhao等将化学气相沉积法制备的大面积单层石墨烯夹在两层Nafion膜之间应用于DMFC,成功提升了开路电压,但功率密度未有显著改善甚至略有下降。这表明原始石墨烯虽能有效阻隔甲醇,但其本身的高质子穿透能垒成为了新的限制因素^[34]。利用氧等离子体处理策略,能够在保持石墨烯优异选择性的同时,主动地、可控地在其表面创造更多、更高效的质子传输通道,其合成过程如图6(a)所示。由图可知,氧等离子体不仅能将初始缺陷扩大为尺寸可控的纳米孔,还能在孔边缘引入丰富的含氧官能团如羟基($-OH$)、环氧基($-C-O-C-$),成为促进质子传输的关键。双层Nafion212(2N212)、Nafion/石墨烯/Nafion(N/G/N)和Nafion/采用不同时间氧等离子体处理后的石墨烯/Nafion($N/G_{O_{rs}}/N, x=10, 20, 30, G_{O_{rs}}$ 分别表示氧等离子体处理时间为10、20、30 s的石墨烯)的电导率和甲醇浓度的对比见图6(b)和6(c)。从中可以看出,经过等离子体处理后,样品的质子传导率相较于原始石墨烯提升了3倍以上,而甲醇浓度并无明显差别,验证了纳米孔的引入在提升其质子传导性能的同时,并未牺牲甲醇卓越的阻隔能力^[35]。



(a) Nafion/纳米多孔石墨烯/Nafion的合成示意图



(b) 不同复合膜的质子电导率



(c) 不同复合膜的甲醇浓度

图 6 应用于直接甲醇燃料电池的纳米多孔石墨烯

Fig. 6 Nanoporous graphene for DMFC

2.2 二维纳米材料在质子交换膜燃料电池中的应用

近年来,二维纳米材料,特别是蒙脱土(MMT)纳米片,因其高比表面积、优异的机械/热稳定性和离子传导潜力,被广泛研究并应用于质子交换膜(PEMs)的改性或替代材料中。蒙脱土是一种天然存在的层状铝硅酸盐矿物,由两层硅氧四面体夹一层铝氧八面体构成,四面体层(Al^{3+} 取代 Si^{4+})和八面体层(Mg^{2+} 取代 Al^{3+})中的同位素替换使得蒙脱土层带有负电。为了维持电中性,层间一般吸附大量阳离子(如 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+})。由于层间范德华力和静电作用力较弱,因此可将MMT剥离为二维纳米片,通过重新堆叠形成纳米级的通道结构,有利于质子和其他离子的快速传输。

分子动力学模拟技术被应用于探索蒙脱土纳米片间的相互作用。如图7(a)~7(c)所示,钠、钾和钙蒙脱土在溶胀特性方面的差异,可归因于层间阳离子的水合能力。层间阳离子的水合能力越弱,蒙脱石在纯水中的溶胀程度就越小,对应着更小的层间距。这表明虽然 K^+ 结合水分子的能力较弱,但对MMT纳米片的静电吸引力较强,较小的层间距和 K^+ 与MMT纳米片之间的强结合力导致K-MMT更难剥离。这些发现为选择适合的层间阳离子和优化剥离条件提供了理论依据,有助于指导实验制备高性能的MMT纳米片^[36]。

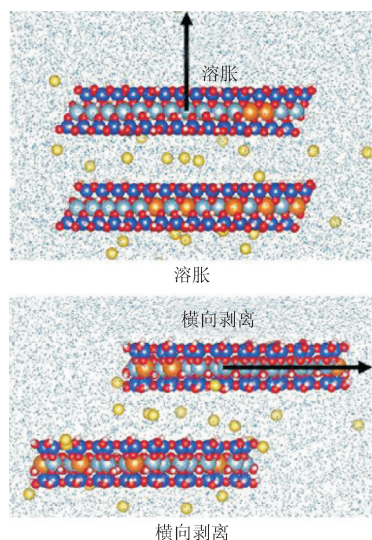
高纵横比的MMT纳米片在PEMs中的应用尤其重要。较大的横向尺寸和极薄的厚度使得纳米片在复合材料中能够形成更有效的阻隔网络,提升了膜的弹性模量、强度和热变形温度等性能。Gao等提

出了一种新颖的加热-重水合剥离方法,成功制备出600~5 000高纵横比的MMT纳米片,如图7(d)所示。该方法首先通过高温热处理去除MMT层间不同形式的水分子,提升其亲水性,同时保持其晶体结构,然后使用过氧化氢溶液作为分散剂以促进重水合过程。完全水合后,将MMT纳米片在120℃下加热,借助层间过氧化氢分解产生的氧气泡,轻松地将块状MMT剥离,同时保留纳米片的大横向尺寸。这种方法的优势在于避免了超声波或化学改性带来的结构损伤或杂质引入,为高质量MMT纳米片的大规模制备提供了可行路径^[37]。

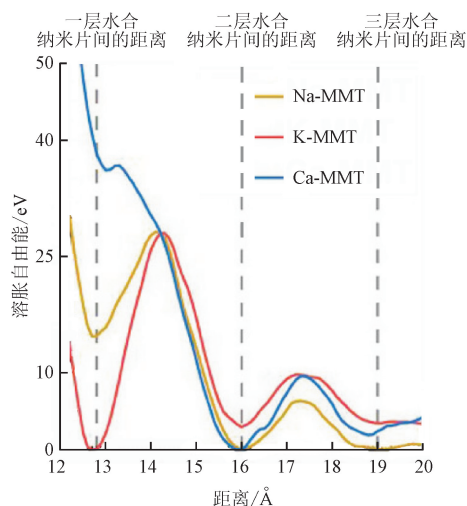
在实际应用中,虽然MMT纳米片具有良好的质子传导潜力,但将黏土纳米片整合到PEMs中仍存在两大技术瓶颈:首先,二维黏土纳米片的层状堆叠结构在水环境中稳定性较差;其次,这种层状结构上的质子传导具有显著的各向异性特征。虽然沿面的质子传导性能可能足够优异,但质子传导通道却与膜材料的质子传输方向垂直,这使得质子通过膜的路径变得异常曲折,质子传导效率大幅降低。通过聚多巴胺(PDA)修饰MMT纳米片,能够显著增强其水相稳定性和机械强度。PDA具有优异的黏性,能在MMT表面形成牢固的涂层。对PDA包覆的MMT纳米片进行真空过滤处理后,成功制备出具有大量PDA插层纳米通道的薄膜(PDA-MMT)。该薄膜不仅展现出卓越的水相稳定性,还具有优异的沿面质子传导性能(电导率为 $0.58 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$),如图7(e)所示。为缩短质子传导路线,将PDA-MMT薄膜裁剪成条状,通过环氧树脂封装固定其取向,再采用金刚石线锯沿垂直方向精密切片,得到具有垂直

排列纳米通道的薄膜。该结构使得质子传导路径与膜厚度方向一致,极大提升了跨膜质子传导效率。将垂直排列的 PDA-MMT 膜与商业气体扩散电极组装

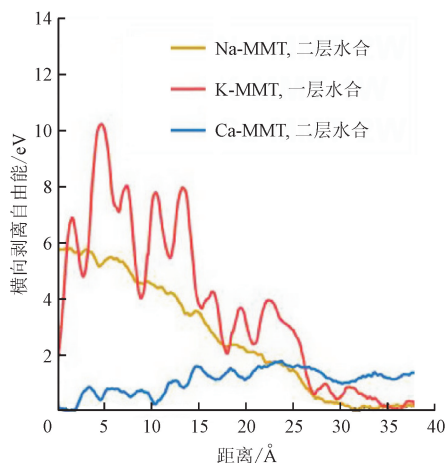
成膜电极组件后,在温度为 $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、相对湿度为 100% 的条件下,其最大功率密度达到 $534.00\text{ mW}/\text{cm}^2$,是相同厚度的 Nafion117 膜的 4.6 倍^[38]。



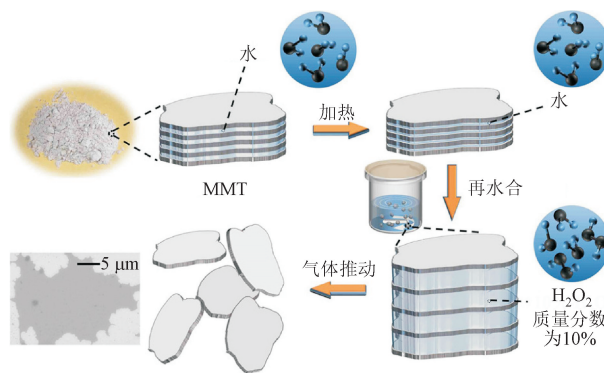
(a) MMT 溶胀和横向剥离示意图



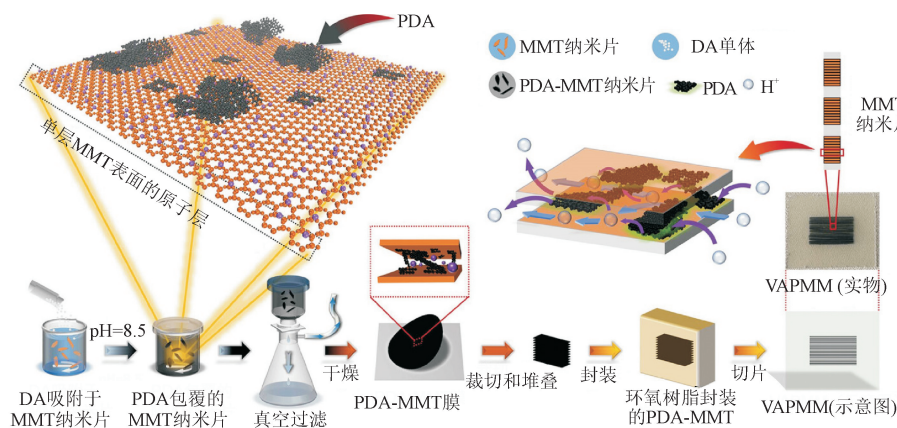
(b) MMT 溶胀自由能分布



(c) MMT 横向剥离自由能分布



(d) 加热-重水合剥离方法



(e) MMT 的改性和定向封装

图7 应用于 PEMFC 的 MMT 研究

Fig. 7 Research of MMT for PEMFC applications

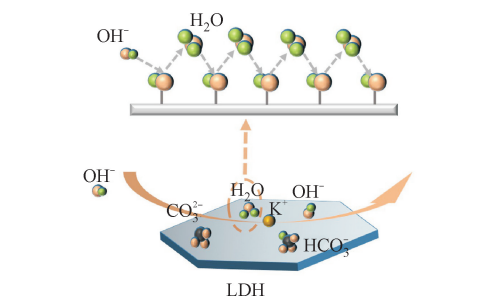
2.3 二维纳米材料在阴离子交换膜燃料电池中的应用

由于阴离子交换膜燃料电池(AEMFC)具有能够在碱性环境中使用非贵金属催化剂、成本较低、燃料渗透率极低、抗腐蚀性能优异等优势,因此近年来受到广泛关注。然而,AEMFC 的商业化应用仍面临诸多挑战,AEM 作为 AEMFC 的核心组件,不仅需要具备高的离子电导率,还需要在高温、强碱条件下保持化学和机械稳定性。

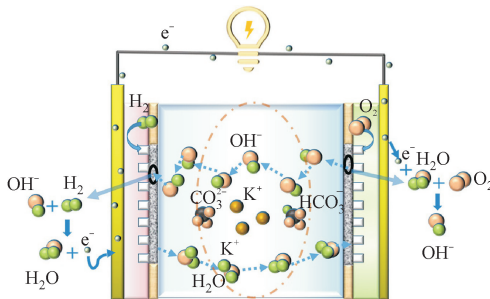
近年来,二维纳米材料,尤其是层状双金属氢氧化物(LDH),因其独特的结构和性能,在提升 AEM 性能方面展现出巨大潜力。LDH 是一类具有层状结构的黏土矿物,其主体层因同构离子置换而带有正电荷,层间则由补偿性阴离子占据,从而保持整体电中性。LDH 在 AEM 中的应用优势主要体现在以下两个方面:一是 LDH 材料具有本征的阴离子导电性,其层间区域和表面羟基可为 OH^- 传输提供通道;二是纳米片的高比表面积和丰富的界面特性有助于吸附及保留碱液与水分,这在高温低湿环境下至关重要。

高温运行是 AEMFC 的发展趋势,因为其可提升反应动力学,简化水热管理并增强对非贵金属催化剂的利用。然而,高温也会加速膜内水分的蒸发,导致性能衰减。因此,提高 LDH 在高温环境中的吸水、保水能力对高温燃料电池的应用至关重要。碳酸钾具有强吸水特性,通过复合碳酸钾和 LDH 可以进一步提升材料的吸水、保水能力,从而增强离子传导性能。如图 8(a)、8(b)所示,通过简单的冷压工艺成功制备出的、具有优化离子传输路径和良好保水性能的 LDH- K_2CO_3 复合膜,其高温下的性能得到显著提升。该膜的最大电导率超过 10^{-2} S/cm ,在 110°C 下仍能保持较高的功率密度(215.2 mW/cm^2),且具有 70 h 以上的持续运行能力。值得注意的是,该膜完全由无机材料构成,成功避免了有机功能基团的降解问题^[39]。

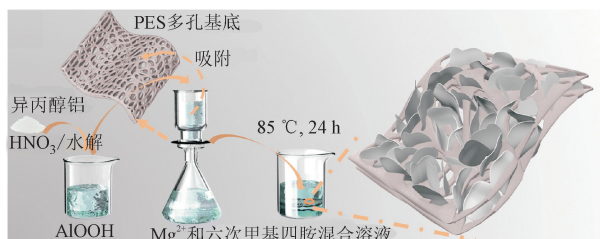
通过与聚合物基体的复合,无机材料的热稳定性和有机材料的柔韧性得到兼顾,可实现性能的协同提升。如图 8(c)所示,将 LDH 纳米片原位生长于多孔聚醚砜(PES)基底中,构建了 PES-LDH 复合膜。该膜通过构建纳米片网络,形成了连续且高效的 OH^- 传输通道。采用 PES-LDH 复合膜的膜电极在 80°C 和 110°C 下的最大功率密度分别达到 680.7 、 455.6 mW/cm^2 ,且在 95°C 下持续运行 100 h 后的电压衰减率仅为 16%。这一研究不仅显著提高了 AEM 的电化学性能,还通过结构设计有效解决了碱流失和膜溶胀的问题^[40]。



(a) LDH- K_2CO_3 复合膜的离子传导机理示意图



(b) 基于 LDH- K_2CO_3 复合膜的 AEMFC 工作原理示意图



(c) PES-LDH 复合膜合成流程

图 8 应用于 AEMFC 的 LDH 研究

Fig. 8 Research of LDH for AEMFC applications

3 结论与展望

二维纳米材料因其独特的原子级厚度、高比表面积、可调控的表面化学性质和界面结构,在离子传导领域显示出广阔的应用前景。通过对二维材料离子传导机理的深入剖析,揭示了其微观结构(如孔径、官能团、堆叠方式)是决定离子传输行为与宏观性能的关键。研究表明,对于结构各异的二维纳米材料,其主要离子传输通路的不同导致了不同的性能优势。面内孔道通路凭借其精准可调的孔径,实现了极高的离子选择性,能有效阻隔甲醇分子渗透;层间限域通路通过调控片层间距与堆叠方式,展现出优异的热/化学稳定性和较高的离子电导率。表面水层通路能够实现极高的表面质子电导率,且对材料本征结构要求较低。然而,表面水层通路严重依赖环境的湿度和温度,更适合作为离子传导网络的补充,或应用在持续湿润的环境中。

未来研究应致力于根据特定燃料电池类型(如DMFC、PEMFC、AEMFC)和运行条件(如温度、湿度)的需求,精准设计与构筑适配的离子传输通路,并探索多种通路协同作用的复合结构。例如,可构建面内选择性孔道、层间快速传导通道、表面辅助传输相结合的分级结构,以实现性能的协同提升。在材料制备方面,需发展高效率、低成本的规模化技术,如液相剥离、气相沉积、自组装工艺,实现二维材料形貌、尺寸及表面化学的均一控制;通过有机交联、界面工程、聚合物复合等策略,增强纳米通道在工况下的结构稳定性与耐久性。同时,应借助原位表征与多尺度模拟手段,深入研究复杂工况下材料结构的动态演化与性能衰减机制,为材料设计与寿命评估提供理论依据。在器件层面,亟需加强膜电极一体化设计与界面优化;重点研究二维材料与催化剂、离聚物之间的界面结构、电荷转移及传质行为,通过原位生长、表面修饰等策略,构建连续且稳定的三相界面,以降低极化损失、提升反应效率。

基于二维纳米材料在结构设计、传导机理与器件工程层面的协同创新,有望突破现有燃料电池膜电极的性能瓶颈,推动下一代高性能、长寿命、低成本的氢能转换技术走向产业化应用。

参考文献:

- [1] 谭旭光,余卓平. 燃料电池商用车产业发展现状与展望[J]. 中国工程科学, 2020, 22(5): 152-158.
TAN Xuguang, YU Zhuoping. Development status and prospects of fuel cell commercial vehicle industry [J]. Strategic Study of CAE, 2020, 22(5): 152-158.
- [2] 王洪建,王冬冬,曹权,等. 燃料电池分布式供能技术发展现状 & 分析 [J]. 中国电机工程学报, 2024, 44(20): 8113-8125.
WANG Hongjian, WANG Dongdong, CAO Quan, et al. Development status and analysis of fuel cell based distributed energy supply technology [J]. Proceedings of the CSEE, 2024, 44(20): 8113-8125.
- [3] 王士博,孔令国,蔡国伟,等. 电力系统氢储能关键应用技术现状、挑战及展望 [J]. 中国电机工程学报, 2023, 43(17): 6660-6681.
WANG Shibo, KONG Lingguo, CAI Guowei, et al. Current status, challenges and prospects of key application technologies for hydrogen storage in power system [J]. Proceedings of the CSEE, 2023, 43(17): 6660-6681.
- [4] 周峻,冀承泽,李儒欢,等. 电解水制氢技术发展现状及其在新型电力系统中的应用进展 [J]. 高电压技术, 2025, 51(5): 2096-2113.
ZHOU Jun, JI Chengze, LI Ruhuan, et al. Recent development in the technology of water electrolysis and its applications to new power systems [J]. High Voltage Engineering, 2025, 51(5): 2096-2113.
- [5] 刘应都,郭红霞,欧阳晓平. 氢燃料电池技术发展现状及未来展望 [J]. 中国工程科学, 2021, 23(4): 162-171.
LIU Yingdu, GUO Hongxia, OUYANG Xiaoping. Development status and future prospects of hydrogen fuel cell technology [J]. Strategic Study of CAE, 2021, 23(4): 162-171.
- [6] MANZO D, THAI R, LE H T, et al. Fuel cell technology review: types, economy, applications, and vehicle-to-grid scheme [J]. Sustainable Energy Technologies and Assessments, 2025, 75: 104229.
- [7] 高帷韬,雷一杰,张勋,等. 质子交换膜燃料电池研究进展 [J]. 化工进展, 2022, 41(3): 1539-1555.
GAO Weitao, LEI Yijie, ZHANG Xun, et al. An overview of proton exchange membrane fuel cell [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2022, 41(3): 1539-1555.
- [8] VARCOE J R, ATANASSOV P, DEKEL D R, et al. Anion-exchange membranes in electrochemical energy systems [J]. Energy & Environmental Science, 2014, 7, 3135-3191.
- [9] ONG B C, KAMARUDIN S K, BASRI S. Direct liquid fuel cells: a review [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(15): 10142-10157.
- [10] HYUN J, KIM H T. Powering the hydrogen future: current status and challenges of anion exchange membrane fuel cells [J]. Energy & Environmental Science, 2023, 16(12): 5633-5662.
- [11] 蒋恬梦,王一然,胡文波,等. 直接甲醇燃料电池用Nafion膜改性研究进展 [J]. 化工新型材料, 2017, 45(1): 17-19.
JIANG Tianmeng, WANG Yiran, HU Wenbo, et al. Research progress on modification of Nafion membrane for direct methanol fuel cell [J]. New Chemical Materials, 2017, 45(1): 17-19.
- [12] 徐国效,吴君丽,李静,等. Nafion膜高温改性研究进展 [J]. 膜科学与技术, 2023, 43(6): 180-190.
XU Guoxiao, WU Junli, LI Jing, et al. Research progress on high-temperature modification of Nafion membrane [J]. Membrane Science and Technology, 2023, 43(6): 180-190.
- [13] 徐子昂,万磊,刘凯,等. 高稳定碱性离子膜分子设计研究进展 [J]. 化工学报, 2021, 72(8): 3891-3906.
XU Ziang, WAN Lei, LIU Kai, et al. Recent progress of molecular design for highly stable alkaline ani-

- on exchange membranes [J]. *CIESC Journal*, 2021, 72(8): 3891-3906.
- [14] 王雪, 李永纲, 郑吉富, 等. 阴离子交换膜阳离子基团的碱稳定性研究进展 [J]. *膜科学与技术*, 2022, 42(3): 145-152.
- WANG Xue, LI Yonggang, ZHENG Jifu, et al. Research progress on alkaline stability of cation groups in anion exchange membranes [J]. *Membrane Science and Technology*, 2022, 42(3): 145-152.
- [15] LUO Jie, QIAO Risa, DING Baofu. Enhancement of ion selectivity and permeability in two-dimensional material membranes [J]. *Matter*, 2024, 7(10): 3351-3389.
- [16] WAHAB O J, DAVIDDI E, XIN B, et al. Proton transport through nanoscale corrugations in two-dimensional crystals [J]. *Nature*, 2023, 620(7975): 782-786.
- [17] 余后川, 任腾, 张宁, 等. 二维氧化石墨烯膜离子选择性传递调控的研究进展 [J]. *化工学报*, 2023, 74(1): 303-312.
- YU Houchuan, REN Teng, ZHANG Ning, et al. Advances in two-dimensional graphene oxide membrane for ion selective transport [J]. *CIESC Journal*, 2023, 74(1): 303-312.
- [18] LEE T, KIM B S. Two-Dimensional designer nanochannels for controllable ion transport in graphene oxide nanomembranes with tunable sheet dimensions [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(11): 13116-13126.
- [19] XIA Zijiang, CHEN Wen, SHEVATE R, et al. Tunable ion transport with freestanding vermiculite membranes [J]. *ACS Nano*, 2022, 16(11): 18266-18273.
- [20] LI Weiqi, XU Cong, XIONG Tianyi, et al. Giant water uptake enabled ultrahigh proton conductivity of graphdiyne oxide [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 62(4): e202216530.
- [21] IBRAHIM A, HOSSAIN O, CHAGGAR J, et al. GO-Nafion composite membrane development for enabling intermediate temperature operation of polymer electrolyte fuel cell [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(8): 5526-5534.
- [22] ZHANG Qingnuan, DONG Shuda, SHAO Pengpeng, et al. Covalent organic framework-based porous ionomers for high-performance fuel cells [J]. *Science*, 2022, 378(6616): 181-186.
- [23] LI Yan, WU Hong, YIN Yongheng, et al. Fabrication of Nafion/zwitterion-functionalized covalent organic framework composite membranes with improved proton conductivity [J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 568: 1-9.
- [24] SHI Le, XU Ao, PAN Ding, et al. Aqueous proton-selective conduction across two-dimensional graphyne [J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 1165.
- [25] SHI Le, YING Zhixuan, XU Ao, et al. Anomalous proton conduction behavior across a nanoporous two-dimensional conjugated aromatic polymer membrane [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2020, 22(5): 2978-2985.
- [26] QIAO Zilin, YING Zhixuan, ZHOU Xi, et al. Hydrogen bond network shaping proton penetration behavior across two-dimensional nanoporous materials [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, 16(40): 54445-54455.
- [27] SHI Le, GAO Yushuan, YING Zhixuan, et al. Charge-induced proton penetration across two-dimensional clay materials [J]. *Nanoscale*, 2022, 14(17): 6518-6525.
- [28] SHI Le, XU Ao, CHENG Yonghong. Ether-group-mediated aqueous proton selective transfer across graphene-embedded 18-crown-6 ether pores [J]. *The Journal of Physical Chemistry: C*, 2019, 123(45): 27429-27435.
- [29] YING Zhixuan, GAO Yushuan, MENG Yongpeng, et al. Influence of stacking on the aqueous proton penetration behaviour across two-dimensional graphtetrayne [J]. *Nanoscale*, 2021, 13(11): 5757-5764.
- [30] SHI Le, YING Zhixuan, XU Ao, et al. Unraveling the water-mediated proton conduction mechanism along the surface of graphene oxide [J]. *Chemistry of Materials*, 2020, 32(14): 6062-6069.
- [31] SHI Le, YING Zhixuan, XU Ao, et al. Unraveling the hydroxide ion transportation mechanism along the surface of two-dimensional layered double hydroxide nanosheets [J]. *The Journal of Physical Chemistry: C*, 2021, 125(2): 1240-1248.
- [32] DUAN Humin, YING Zhixuan, TIAN Liangng, et al. Aqueous proton transportation in graphene-based nanochannels [J]. *Langmuir*, 2022, 38(49): 15413-15421.
- [33] YU Ao, LIU Wei, XI Wenjie, et al. Unraveling the rapid proton transport mechanism of covalent organic frameworks [J]. *Chemistry of Materials*, 2024, 36(4): 1880-1890.
- [34] YAN X H, WU Ruizhe, XU J B, et al. A monolayer graphene-Nafion sandwich membrane for direct methanol fuel cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 311: 188-194.
- [35] YING Zhixuan, WANG Yindong, FENG Kejie, et al. Breaking the conductivity-selectivity trade-off in direct methanol fuel cells using oxygen plasma-treated monolayer graphene [J]. *Journal of Power Sources*, 2025,

- 654; 237800.
- [36] LIU Yuhan, DU Mingpu, LI Zhe, et al. Molecular dynamics study on swelling and exfoliation properties of montmorillonite nanosheets for application as proton exchange membranes [J]. ACS Applied Nano Materials, 2023, 6(3): 2133-2140.
- [37] GAO Yushuan, WANG Yindong, CHEN Chengxiang, et al. Preparation of montmorillonite nanosheets with a high aspect ratio through heating/rehydrating and gas-pushing exfoliation [J]. Langmuir, 2022, 38(34): 10520-10529.
- [38] GAO Yushuan, QIAO Zilin, ZHANG Lei, et al. High-performance proton exchange membrane with vertically aligned montmorillonite nanochannels [J]. Small, 2025, 21(7): 2409192.
- [39] WANG Yindong, YING Zhixuan, LIU Meijuan, et al. High-temperature inorganic anion exchange membranes based on layered double hydroxides for anion exchange membrane fuel cell applications [J]. Journal of Membrane Science, 2024, 695: 122453.
- [40] WANG Yindong, LIU Wei, SHANG Shu, et al. An LDH-enhanced porous polyethersulfone membrane doped with alkali for anion exchange membrane fuel cells [J]. Materials Horizons, 2025, 12(18): 7570-7579.
- (编辑 李慧敏)

团队介绍:

研究团队长期专注于氢燃料电池膜电极内荷质传输与反应协同机理研究,团队成员包括教授2人,博士后1人,硕士、博士研究生10余人。团队负责人史乐教授,博士生导师、电气学院副院长,入选国家级高层次人才项目、陕西省高层次人才项目等。团队研究方向包括:微纳尺度离子(H^+/OH^-)选择性传输机制研究及新型离子交换膜设计制备、燃料电池催化反应机理研究(HOR、ORR)及高性能催化材料设计制备、燃料电池膜电极结构荷质传输过程协同优化与精细调控及含氢能源系统规划设计。在 *Nature Communications*、*ACS Catalysis* 等高水平期刊发表SCI论文70余篇,引用3000余次。



团队负责人:史乐教授



团队合影