

燃料电池的关键技术

侯明, 衣宝廉

中国科学院大连化学物理研究所, 大连 116023

摘要 以燃料电池技术链为主线, 叙述燃料电池关键材料与部件、电堆、系统存在的问题、发展现状与研究热点。关键材料包括催化剂、离子交换膜、气体扩散层; 电堆关键部件包括膜电极组件、双极板等; 系统部件包括空压机、增湿器、氢回流泵、氢瓶等。关键材料与部件的成本与耐久性是燃料电池汽车实现商业化的基础。中国燃料电池部分技术指标已经达到或超过全球同类商品的水平, 需要鼓励产业大力投入, 建立批量生产线, 促进中国燃料电池技术进步。

关键词 车用燃料电池; 电动汽车; 燃料电池技术链

1 车用燃料电池技术链

燃料电池是把燃料中的化学能通过电化学反应直接转化为电能的发电装置。按其电解质不同, 常用的燃料电池包括质子交换膜燃料电池 (PEMFC)、固体氧化物燃料电池 (SOFC)、熔融碳酸盐燃料电池 (MCFC)、磷酸燃料电池 (PAFC) 和碱性燃料电池 (AFC) 等。其中质子交换膜燃料电池操作温度低、启动速度快, 是车用燃料电池的首选。

燃料电池发电原理与原电池或二次电池相似, 电解质隔

膜两侧分别发生氢氧化反应与氧还原反应, 电子通过外电路做功, 反应产物为水 (图 1)。燃料电池单电池包括膜电极组件 (MEA)、双极板及密封元件等。膜电极组件是电化学反应的核心部件, 由阴阳极多孔气体扩散电极和电解质隔膜组成。额定工作条件下, 一节单电池工作电压仅为 0.7 V 左右, 实际应用时, 为了满足一定的功率需求, 通常由数百节单电池组成燃料电池电堆或模块。因此, 与其他化学电源一样, 燃料电池电堆单电池间的均一性非常重要。

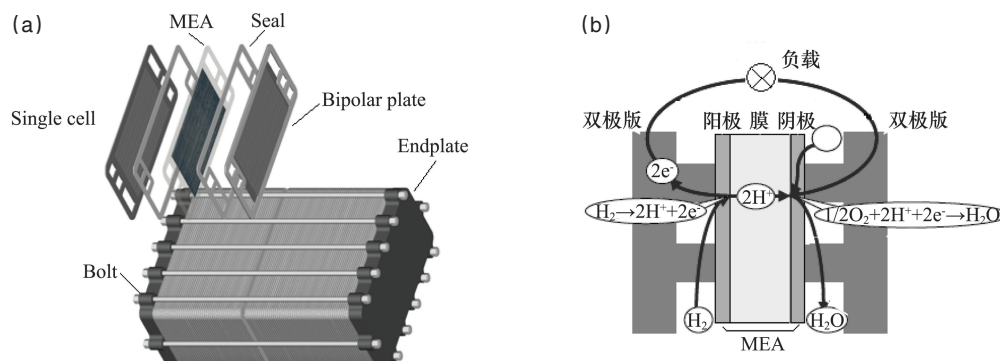


图 1 燃料电池工作原理

与原电池和二次电池不同的是, 燃料电池发电需要有一相对复杂的系统。典型的燃料电池发电系统组成如图 2 所示, 除了燃料电池电堆外, 还包括燃料供应子系统、氧化剂供应子系统、水热管理子系统及电管理与控制子系统等, 其主要系统部件包括空压机、增湿器、氢气循环泵、高压氢瓶等, 这些子系统与燃料电池电堆 (或模块) 组成了燃料电池发电系统。燃料电池系统的复杂性给运行的可靠性带来了挑战。

燃料电池工作方式与内燃机类似的, 其燃料是在电池外携带的, 而原电池及二次电池的活性物质是封装在电池内部, 燃料电池所用的氢气可以像传统车汽油一样充装速度快, 只需要几分钟时间, 显示出比纯电动汽车较大的优势; 另外, 70 MPa 的车载高压氢瓶, 也保证了燃料电池汽车具有较长的续航里程。因此, 燃料电池汽车在加氢、续航里程等特性方面与传统车具有一定的相似性。

收稿日期: 2016-02-03; 修回日期: 2016-03-02

基金项目: 国家科技支撑计划项目 (2015BAG06B00); 国家重点基础研究发展计划 (973 计划) 项目 (2012CB215500)

作者简介: 侯明, 研究员, 研究方向为电化学及燃料电池技术, 电子信箱: houming@dicp.ac.cn; 衣宝廉 (通信作者), 中国工程院院士, 研究方向为化学能与电能相互转化理论与技术, 电子信箱: blyi@dicp.ac.cn

引用格式: 侯明, 衣宝廉. 燃料电池的关键技术[J]. 科技导报, 2016, 34(6): 52-61; doi: 10.3981/j.issn.1000-7857.2016.06.005

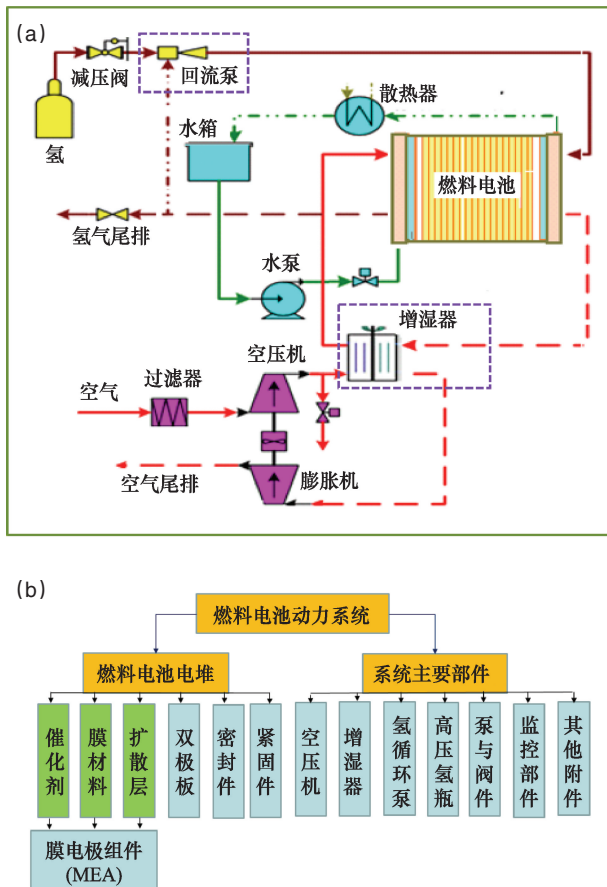


图2 燃料电池系统组成

燃料电池汽车动力链如图3所示。其主流技术为燃料电池与二次电池“电-电”混合模式,平稳运行时依靠燃料电池提供动力,需要高功率输出时,燃料电池与二次电池共同供电,在低载或怠速工况燃料电池在提供驱动动力的同时,给二次电池充电。这种“电-电”混合模式,可使燃料电池输出功率相对稳定,有利于燃料电池寿命的提升。另外,燃料电池输出电压要通过DC-DC变换器使之与电机匹配。典型的燃料电池动力系统车上布局如图4所示,燃料电池电堆可采用底板布局(如Mirai),也有的采用前舱布局(如美国通用汽车公司的FCV)。

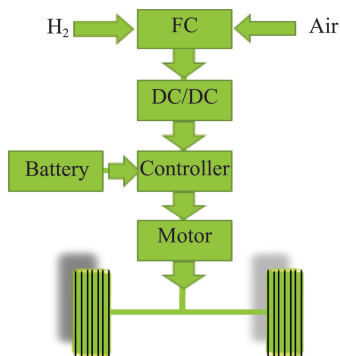


图3 燃料电池汽车动力链组成



图4 燃料电池动力系统车上布局

2 燃料电池关键材料与部件

2.1 电催化剂

电催化剂(catalyst)是燃料电池的关键材料之一,其作用是降低反应的活化能,促进氢、氧在电极上的氧化还原过程、提高反应速率。因为氧还原反应(ORR)交换电流密度低,是燃料电池总反应的控制步骤。目前,燃料电池中常用的商用催化剂是Pt/C,由Pt的纳米颗粒分散到碳粉(如XC-72)载体上的担载型催化剂。

使用Pt催化剂受资源与成本的限制,目前Pt用量已从10年前0.8~1.0 gPt·kW⁻¹降至现在的0.3~0.5 gPt·kW⁻¹,希望进一步降低,使其催化剂用量达到传统内燃机尾气净化器贵金属用量水平(<0.05 gPt·kW⁻¹),近期目标是2020年燃料电池电堆的Pt用量降至0.1 gPt·kW⁻¹左右。Pt催化剂除了受成本与资源制约外,也存在稳定性问题,通过燃料电池衰减机理分析可知,燃料电池在车辆运行工况下,催化剂会发生衰减,如在动电位作用下会发生Pt纳米颗粒的团聚、迁移、流失,在开路、怠速及启停过程产生氢空界面引起的高电位导致催化剂碳载体的腐蚀,从而引起催化剂流失。因此,针对目前商用催化剂存在的成本与耐久性问题,研究新型高稳定、高活性的低Pt或非Pt催化剂是目前的热点^[1]。

1) Pt-M催化剂。

Pt与过渡金属合金催化剂,通过过渡金属催化剂对Pt的电子与几何效应,在提高稳定性的同时,质量比活性也有所提高。同时,降低了贵金属的用量,使催化剂成本也得到大幅度降低。如Pt-Co/C、Pt-Fe/C、Pt-Ni/C等二元合金催化剂^[2,3],展示出了较好的活性与稳定性。以Au cluster修饰Pt纳米粒子^[4]提高了Pt的氧化电势,起到了抗Pt溶解的作用。中国科学院大连化学物理研究所开发的Pt₃Pd/C催化剂已经在燃料电池电堆得到了验证,其性能可以完全替代商品化催化剂。最近,Chen等^[5]利用铂镍合金纳米晶体的结构变化,制备了高活性与高稳定性的电催化剂。在溶液中,初始的PtNi₃多面体经过内部刻蚀生成的Pt₃Ni纳米笼结构(图5),使反应物分子可以从三个维度上接触催化剂。这种开放结构的内外催化表面包含纳米尺度上偏析的铂表层,从而表现出较高的氧化还原催化活性。与商业铂碳相比,Pt₃Ni纳米笼催化剂的质量比活性与面积比活性分别提高36倍与22倍。

针对Pt-M催化剂,目前需要解决燃料电池工况下过渡金属的溶解问题,金属溶解不但降低了催化剂活性,还会产

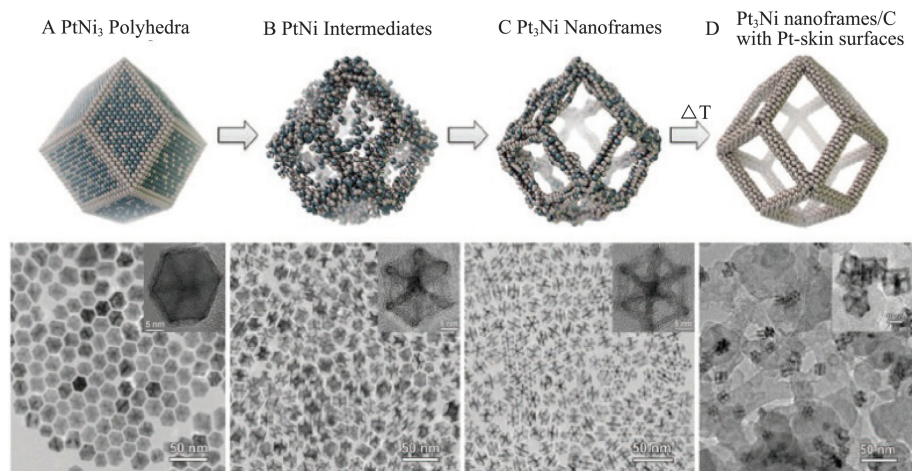


图5 Pt₃Ni纳米笼结构ORR催化剂形成过程

生由于金属离子引起的膜降解问题。因此,提高Pt-M催化剂的稳定性还需要进一步研究。

2) Pt核壳催化剂。

利用非Pt材料为支撑核、表面贵金属为壳的结构,可降低Pt用量,提高质量比活性,是下一代催化剂的发展方向之一。如采用欠电位沉积方法制备的Pt-Pd-Co/C单层核壳催化剂^[6]总质量比活性是商业催化剂Pt/C的3倍,利用脱合金(de-alloyed)方法制备的Pt-Cu-Co/C核壳电催化剂^[7],质量比活性可达Pt/C的4倍。Wang等^[8]制备了以原子有序的Pt₃Co

为核,2~3个原子层厚度的铂为壳的核壳结构纳米颗粒,质量比活性与面积比活性分别提高2倍和3倍,经过5000圈电压循环扫描测试后,原子有序的核壳结构几乎未发生改变。中国科学院大连化学物理研究所Pd为核、Pt为壳制备了Pd@Pt/C核壳催化剂^[9],利用非Pt金属Pd为支撑核,Pt为壳的核壳结构,可降低Pt用量,提高质量比活性。测试结果表明氧还原活性与稳定性好于商业化Pt/C催化剂(图6),其性能在电堆中的验证还在进行中。

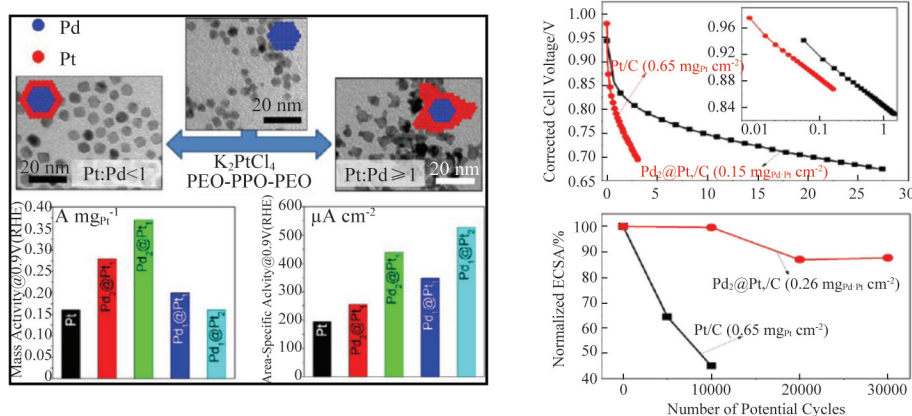


图6 Pd Pt核壳催化剂质量比活性与稳定性与商业化催化剂比较

3) Pt单原子层催化剂。

制备Pt单原子层的核壳结构催化剂是一种有效降低Pt用量、提高Pt利用率,同时改善催化剂的ORR性能的方式。美国国家实验室Adzic的研究组在Pt单层催化剂研究方面比较活跃,近期他们以金属氮化物为核的Pt单层催化剂,表现了较高的稳定性及Pt的利用率^[10]。上海交通大学张俊良等^[11]在这方面做了很多工作,主要采用欠电位沉积方法在金属(Au、Pd、Ir、Ru、Rh等)或非贵金属表面沉积一层Cu原子层,然后置换成致密的Pt单原子层,通过内核原子与Pt原子之间

的电子效应、几何效应等相互作用,提高催化剂的ORR活性。由于Pt原子层主要暴露在外表面,因此其Pt的利用率为100%。

4) 非贵金属催化剂。

非贵金属催化剂的研究主要包括过渡金属原子簇合物、过渡金属螯合物、过渡金属氮化物与碳化物等^[12,13]。近年来,N掺杂的非贵金属催化剂显示了较好的应用前景,Lefèvre等^[14]以乙酸亚铁(FeAc)为前驱体通过吡啶制备了碳载氮协同铁电催化剂Fe/N/C,以负载量为5.3 mg·cm⁻²的非贵金属Fe/

N/C电催化剂制备的电极,在电压不小于0.9 V时,与Pt载量为 $0.4 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的Gore电极性能相当。中国科学院长春应用化学研究所邢巍课题组制备了一种新型石墨化碳层包覆 Fe_3C 颗粒的ORR催化剂,该催化剂在酸性溶液中表现出高活性和稳定性^[15]。研究发现,催化剂中 Fe_3C 相和包覆碳层间的强相互作用能大幅提高表面碳层催化ORR的能力,同时,碳层对 Fe_3C 的有效保护提高了催化剂的稳定性,电池测试结果表明,催化剂即使在高温(120~180℃)质子交换膜燃料电池中工作,也能保持良好稳定性。华南理工大学Peng^[16]等,以 FeCl_3 、三聚氰胺和苯胺为前驱体,通过聚合、热解等过程,制备了Fe-PANI/C-Mela性催化剂,该催化剂具有清晰的石墨烯结构和较高的比表面积($702 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$),在酸性介质中表现出较高的ORR活性,半波电位仅比商业化的Pt/C催化剂(担量 $51 \mu\text{g Pt} \cdot \text{cm}^{-2}$)低60 mV,单电池初性能达到 $0.33 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$,但是催化剂的稳定性还有待提高。

在非金属催化剂方面,各种杂原子掺杂的纳米碳材料成为研究热点。重庆大学魏子栋研究小组首次通过“NG分子结构-NG电导率-氧还原(ORR)催化活性”关联^[17],发现在三种氮掺杂NG材料中,生长在边沿位的吡啶型和吡咯型NG具有二维平面结构,因保持了石墨烯原有的平面共轭大 π 键结构,良好导电性,因而具有优异的ORR催化活性,进一步利用无机盐晶体的盐封效应^[18],巧妙地将低温下聚合物的形态最大限度地保留到高温碳化后的终极产品,有利于具有二维平面结构、边沿位生长的吡啶型和吡咯型氮掺杂NG的形成,使真正活性中心数量倍增。以该材料为正极催化剂、单电池面积为 5 cm^2 的质子交换膜燃料电池,输出功率达 $600 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。中国科学院大连化学物理研究所Jin等^[19]采用简单的聚合物碳化过程,合成了氮掺杂碳凝胶催化剂。该催化剂价格低廉;氧还原活性优良,最大功率密度达到商业化Pt/C(20%(质量分数))的1/3;加速老化测试表明,该催化剂具有优良的稳定性,成为PEMFC阴极Pt基催化剂有力竞争者。南京大学胡征研究小组以氮掺杂碳纳米笼为载体,利用氮原子上孤对电子的锚定作用,将具有混合价态的 CoO 纳米晶方便地高分散于表面,所得催化剂在碱性电解液中展现出优异的ORR活性和稳定性^[20];将金属中的合金化策略拓展至氮化物及硫化物,获得了在酸性电解液中具有高活性和稳定性的新型Co-Mo-N、Co-Mo-S氧还原催化剂^[21]。

2.2 固态电解质膜

车用燃料电池中质子交换膜(proton exchange membrane, PEM)是一种固态电解质膜,其作用是隔离燃料与氧化剂、传递质子(H^+)。在实际应用中,要求质子交换膜具有高质子传导率和良好的化学与机械稳定性,目前常用的商业化质子交换膜是全氟磺酸膜,其化学式如图7所示,其碳氟主链是疏水性的,而侧链部分的磺酸端基($-\text{SO}_3\text{H}$)是亲水性的,故膜内会产生微相分离,当膜在润湿状态下,亲水相相互聚集构成离子簇网络,传导质子。目前常用的全氟磺酸膜有Nafion®膜及与Nafion膜类似的Flemion、Aciplex膜及国内新源动

力、武汉理工的复合膜等。山东东岳集团长期致力于全氟离子交换树脂和含氟功能材料的研发,建成了年产50 t的全氟磺酸树脂生产装置、年产10万 m^2 的氯碱离子膜工程装置和燃料电池质子交换膜连续化实验装置,产品的性能达到商品化水平(图8),但批量生产线还有待进一步建设。

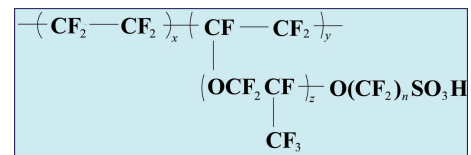


图7 全氟磺酸Nafion膜的化学结构

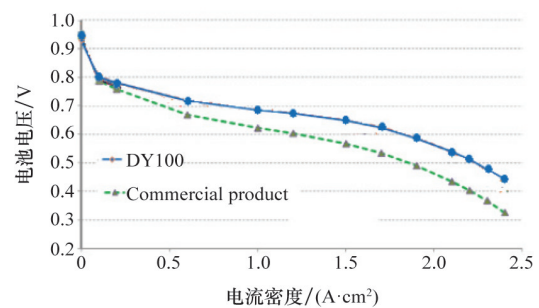


图8 国产膜与进口商品膜燃料电池性能比较(东岳公司提供)

目前车用质子交换膜逐渐趋于薄型化,由几十微米降低到十几微米,降低质子传递的欧姆极化,以达到较高的性能。但是薄膜的使用给耐久性带来了挑战,尤其是均质膜在长时间运行会出现机械损伤与化学降解,在车辆工况下,操作压力、干湿度、温度等操作条件的动态变化会加剧这种衰减。于是,研究人员在保证燃料电池性能同时,为了提高耐久性,研究了一系列增强复合膜。

复合膜是由均质膜改性而来的,利用均质膜的树脂与有机或无机物复合使其比均质膜在某些功能方面得到强化,典型的包括:

1) 提高机械性能的复合膜:这种复合膜以多孔薄膜(如多孔PTFE)或纤维为增强骨架浸渍全氟磺酸树脂制成复合增强膜,在保证质子传导的同时,解决了薄膜的强度问题,同时尺寸稳定性也有大幅度的提高。如美国Gore公司的Gore-select™复合膜^[22]、中国科学院大连化学物理研究所的Nafion/PTFE复合增强膜^[23]和碳纳米管增强复合膜^[24]等。烃类膜由于磺化度与强度成反比,也可以采用类似的思路制成烃类复合膜,取得高质子传导与强度的兼顾^[25]。

2) 提高化学稳定性的复合膜:为了防止由于电化学反应过程中自由基引起的化学衰减,加入自由基淬灭剂是有效的解决办法,可以在线分解与消除反应过程中自由基,提高膜的寿命。中国科学院大连化学物理研究所赵丹等^[26]采用在Nafion膜中加入1%(质量分数)的 $\text{Cs}_3\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{CeO}_2$ 纳米分散颗粒制备出了复合膜,利用 CeO_2 中的变价金属可逆氧化还

原性质淬灭自由基, $C_{50}H_{3-x}PW_{12}O_{40}$ 的加入在保证了良好的质子导电性同时还强化了 H_2O_2 催化分解能力, 这种复合膜组装成 MEA 在开路电压下进行了耐久性试验, 结果表明它比常规的 Nafion 膜以及 CeO_2 /Nafion 复合膜在氟离子释放率、透氧量等方面都有所缓解。南京大学刘建国等^[27]在质子交换膜中加入抗氧化物质维生素 E, 其主要成分 α -生育酚不仅能够捕捉自由基变为氧化态, 而且能够在渗透的氢气帮助下重新还原, 从而提高了燃料电池寿命。

3) 具有增湿功能的复合膜: 在 PFSA 膜中分散如 SiO_2 、 TiO_2 等无机吸湿材料作为保水剂^[28, 29], 制成了自增湿膜, 可以储备电化学反应生成水, 实现湿度的调节与缓冲, 使膜能在低湿、高温下正常工作。采用这种膜可以省去系统增湿器, 使系统得到简化。中国科学院大连化学物理研究所利用 SiO_2 磺化再与 Nafion 复合, 可以进一步提高膜的吸水率以及提供额外的酸位, 使传导质子能力明显增强^[30]。

除了全氟磺酸膜外, 高温质子交换膜燃料 (HT-PEMFC) 电池 (操作温度 $120 \sim 200^\circ C$) 也是研究热点之一, 其高温操作可以提高动力学速率, 有利于提高电催化剂对 CO 等杂质的耐受力, 并可简化系统水管理、提高废热品质。代表性的成果是磷酸掺杂的聚苯并咪唑膜 (H_3PO_4 /PBI)^[31-36], 利用 PBI 膜在高温下较好的机械强度与化学稳定性以及磷酸的传导质子的特性, 形成氢键网络, 实现质子跳跃 (hopping) 传导, 保证了在高温和无水的状态下传导质子。非氟膜与全氟磺酸膜的主要区别在于, 全氟磺酸膜的 C 均被氟原子保护形成了高稳定性的 C-F 键 (键能 $485.6 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), 因此, 非氟膜的稳定性成为实际应用中面临的焦点问题。

由于碱性燃料电池可以摆脱对贵金属催化剂的依赖, 近年来碱性阴离子交换膜燃料电池 (AEMFC) 也是比较活跃的研究领域之一, 但是与酸性膜相比, 其稳定性较差, 离车辆应用还有一定的距离。

2.3 气体扩散层 (GDL)

在质子交换膜燃料电池中, 气体扩散层 (gas diffusion layer, GDL) 位于流场和催化层之间, 其作用是支撑催化层、稳定电极结构, 并具有质/热/电的传递功能。因此 GDL 必须具备良好的机械强度、合适的孔结构、良好的导电性、高稳定性。通常 GDL 由支撑层和微孔层组成, 支撑层材料大多是憎水处理过的多孔碳纸或碳布, 微孔层通常是由导电炭黑和憎水剂构成, 作用是降低催化层和支撑层之间的接触电阻, 使反应气体和产物水在流场和催化层之间实现均匀再分配, 有利于增强导电性, 提高电极性能。支撑层比较成熟的产品有日本的 Toray、德国的 SGL 和加拿大的 AVCarb 等。中南大学^[37]首次提出了化学气相沉积 (CVD) 热解炭改性炭纸的新技术, 显著提高炭纸的电学、力学和表面等综合性能, 根据燃料电池服役环境中炭纸的受力变形机制, 发明了与变形机制高度适应的异型结构炭纸, 大幅提高了异型炭纸在燃料电池服役中的耐久性、稳定性, 采用干法成型、CVD、催化炭化和石墨化相结合连续化生产工艺, 显著提高了生产效率, 其研制的炭纸各项指标已经达到或超过商品炭纸水平。表 1 为国产化炭纸与进口商品化炭纸比较, 电阻率降低、透气性增大, 有利于燃料电池性能的提高, 下一步需要建立批量生产设备, 真正实现炭纸的国产化供给。

表 1 国产化炭纸与进口商品化炭纸性能比较

碳纸	空隙率 /%	透气率 / ($\text{mL} \cdot \text{mm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$)	石墨化度 /%	电阻率 / ($\text{m}\Omega \cdot \text{cm}$)	拉伸强度 / ($\text{N} \cdot \text{cm}$)
国产碳纸	78.7	233.163	82.2	2.17	30.2
进口碳纸	78	192.733	66.5	5.88	50

除了改进气体扩散层的导电功能外, 近些年对气体扩散层的传质功能研究也逐渐引起人们重视。日本丰田公司为了减少高电流密度下的传质极化, 开发了具有高孔隙结构、低密度的扩散层 (图 9), 扩散能力比原来提高了 2 倍, 促进了燃料电池性能的提高。此外, 微孔层的水管理功能逐渐引起

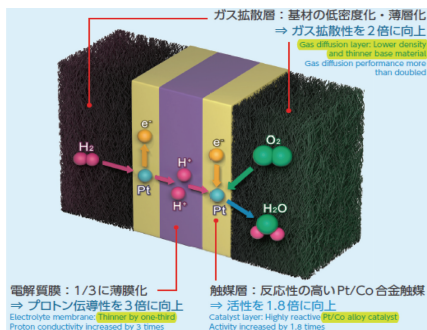


图 9 具有高孔隙率扩散层的膜电极

研究者的重视, 通过微孔层的修饰、梯度结构等思想, 可以一定程度上改进水管理功能^[38-41]。

2.4 膜电极组件 (MEA)

膜电极组件 (membrane electrode assembly, MEA) 是集膜、催化层、扩散层于一体的组合件, 是燃料电池的核心部件之一, 其结构如图 10。

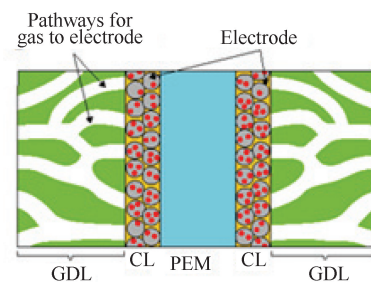


图 10 MEA 组成示意

膜位于中间,两侧分别为阴极、阳极的催化层和扩散层,通常采用热压方法粘结使其成为一个整体。其性能除了与所组成的材料自身性质有关外,还与组分、结构、界面等密切相关。

目前,国际上已经发展了3代MEA技术路线:一是把催化层制备到扩散层上(GDE),通常采用丝网印刷方法,其技术已经基本成熟;二是把催化层制备到膜上(CCM),与第1种方法比较,在一定程度上提高了催化剂的利用率与耐久性;三是有序化的MEA,把催化剂如Pt制备到有序化的纳米结构上,使电极呈有序化结构,有利于降低大电流密度下的传质

阻力,进一步提高燃料电池性能,降低催化剂用量。其中第1代、第2代技术已基本成熟,新源动力股份有限公司、武汉新能源汽车等公司均可以提供膜电极产品。中国科学院大连化学物理研究所开发了催化层静电喷涂工艺^[42],与传统喷涂工艺的CCM进行比较,其表面平整度得到改善,所制备的催化层结构更为致密,降低了界面质子、电子传递阻力,放大实验的结果显示,常压操作条件下单池性能可达 $0.696\text{ V}@1\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$,加压操作条件下可提高至 $0.722\text{ V}@1\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$,其峰值单位面积功率密度达到 $895\sim 942\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ (图11)。

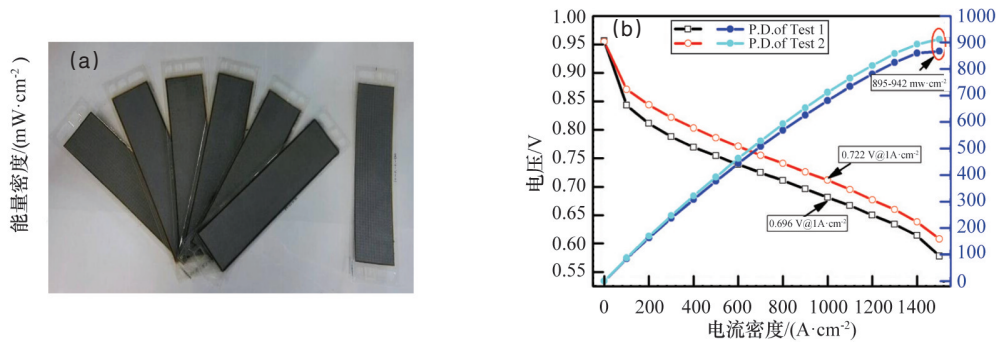


图11 新型MEA(a)及性能(b)

第三代有序化膜电极技术还处于研究阶段。3M公司纳米结构薄膜(nanostructured thin film, NSTF)电极催化层为Pt多晶纳米薄膜^[43],结构上不同于传统催化层的分散孤立的纳米颗粒,氧还原比活性是 $2\sim 3\text{ nmPt}$ 颗粒的 $5\sim 10$ 倍,催化剂包裹的晶须比纳米颗粒具有较大的曲率半径,Pt不易溶解,降低了活性面积对电位扫描动态工况下催化剂的流失,使稳定性得到大幅提高。中国科学院大连化学物理研究所探索了以二氧化钛纳米管阵列作为有序化阵列加载催化剂,制成的Pt@Ni-TNTs-3纳米阵列作为电池阳极并进行测试,与普通膜电极相比,所制备的有序化膜电极体现出较高的质量比活性^[44]。

2.5 双极板(BP)

燃料电池双极板(bipolar plate, BP)的作用是传导电子、分配反应气并带走生成水,从功能上要求双极板材料是电与热的良导体、具有一定的强度以及气体致密性等;稳定性方面要求双极板在燃料电池酸性($\text{pH}=2\sim 3$)、电位($E\approx 1.1\text{ V}$)、湿热(气水两相流, $\sim 80^\circ\text{C}$)环境下具有耐腐蚀性且对燃料电池其他部件与材料的相容无污染性;产品化方面要求双极板材料要易于加工、成本低廉。燃料电池常采用的双极板材料如图12所示,包括石墨碳板、复合双极板、金属双极板3大类。由于车辆空间限制(尤其是轿车),要求燃料电池具有较高的功率密度,因此薄金属双极板成为目前的热点技术,几乎各大汽车公司都采用金属双极板技术,如丰田公司、通用公司、本田公司等。

金属双极板的技术难点在于成型技术、金属双极板表面

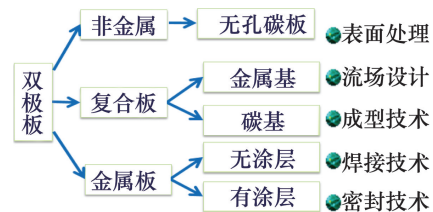


图12 双极板分类及关键技术

处理技术。其中以非贵金属(如不锈钢、Ti)为基材、辅以表面处理技术是研究的热点,主要内容是要筛选导电、耐腐蚀兼容的涂层材料与保证涂层致密、稳定的制备技术。表面处理层材料可以分为金属与碳两大类;金属类包括贵金属以及金属化合物。贵金属涂层,如金、银、铂等,尽管成本高,但由于其优越的耐蚀性以及与石墨相似的接触电阻,使其在特殊领域应仍有采用,为了降低成本,处理层的厚度尽量减薄,但是要避免针孔。金属化合物涂层是目前研究较多的表面处理方案,如Ti-N, Cr-N, Cr-C等^[45-47]表现出较高的应用价值。除了金属类覆层以外,金属双极板碳类膜也有一定探索,如石墨、导电聚合物^[48](聚苯胺、聚吡咯)以及类金刚石等薄膜,丰田公司的专利(US2014356764)披露了具有高导电性的SP2杂化轨道无定型碳的双极板表面处理技术。金属双极板表面处理层的针孔是双极板材料目前普遍存在的问题,由于涂层在制备过程的颗粒沉积形成了不连续相,导致针孔的存在,使得在燃料电池运行环境中通过涂层的针孔发生了基于母材的电化学腐蚀。另外,由于覆层金属与基体线胀系数不同,工况循环时发生的热循环会导致微裂纹,可以选用加过

渡层方法使问题得到缓解。目前中国科学院大连化学物理研究所、新源动力股份有限公司、上海交通大学、武汉理工大学等单位已成功开发了金属双极板技术。中国科学院大连化学物理研究所进行了金属双极板表面改性技术的研究,采用了脉冲偏压电弧离子镀技术制备多层膜结构^[49],结果表明多

层结构设计可以提高双极板的导电、耐腐蚀性(图13)。此外,中国科学院大连化学物理研究所、新源动力股份有限公司等单位掌握了金属双极板激光焊接技术、薄板冲压成型技术,并建立了相应的加工设备。目前,采用金属双极板的电堆已经组装运行。

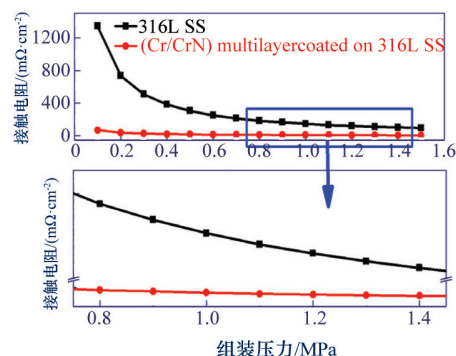
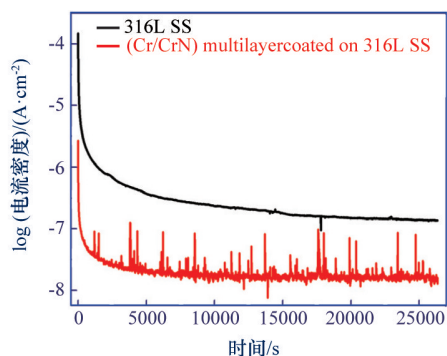


图13 金属双极板耐腐蚀与导电性能

2.6 燃料电池电堆

燃料电池电堆(fuel cell stack)(图14)是燃料电池发电系统的核心。通常为了满足一定的功率及电压要求,电堆通常由数百节单电池串联而成,而反应气、生成水、冷剂等流体通常是并联或按特殊设计的方式(如串并联)流过每节单电池。燃料电池电堆的均一性是制约燃料电池电堆性能的重要因素。燃料电池电堆的均一性与材料的均一性、部件制造过程的均一性有关,特别是流体分配的均一性,不仅与材料、部件、结构有关,还与电堆组装过程、操作过程密切相关。常见的均一性问题包括由于操作过程生成水累积引起的不均一、电堆边缘效应引起的不均一等。电堆中一节或少数几节电堆的不均一会导致局部单节电压过低,限制了电流的加载幅度,从而影响电堆性能。从设计、制造、组装、操作过程控制不均一性的产生,如电堆设计过程的几何尺寸会影响电堆流体的阻力降,而流体阻力降会影响电堆对制造误差的敏感度。

使电堆的功率密度得到大幅提升,在 $1000 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流密度下,体积比功率达到 $2736 \text{ W} \cdot \text{L}^{-1}$,质量比功率达到 $2210 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。目前,中国科学院大连化学物理研究所已建立了从材料、MEA、双极板部件的制备到电堆组装、测试的完整技术体系,开发的燃料电池电堆(图15)。

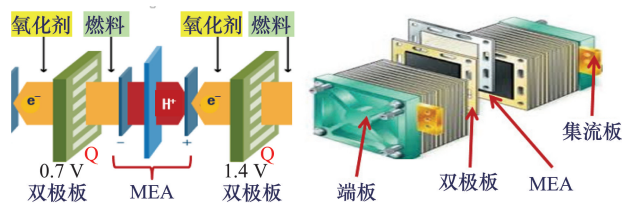


图14 燃料电池电堆结构

中国科学院大连化学物理研究所研究团队从设计、制备、操作三方面出发进行调控,通过模拟仿真手段研究流场结构、阻力分配对流体分布的影响,找出关键影响因素,重点研究了水的传递、分配与水生成速度、水传递系数、电极/流场界面能之间的关系,掌握了稳态与动态载荷条件对电堆阻力的影响,保证电堆在运行过程中保持各节单池均一性,额定点工作电流密度从原来的 $500 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 提升至 $1000 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,



图15 中国科学院大连化学物理研究所开发的燃料电池电堆

日本丰田燃料电池电堆采用3D流场设计(图16),使流体产生垂直于催化层的分量,强化了传质,降低了传质极化,体积比功率可达 $3100 \text{ W} \cdot \text{L}^{-1}$ 。这种3D流场通常需要空压机的压头较高,以克服流体在流道内的流动阻力。

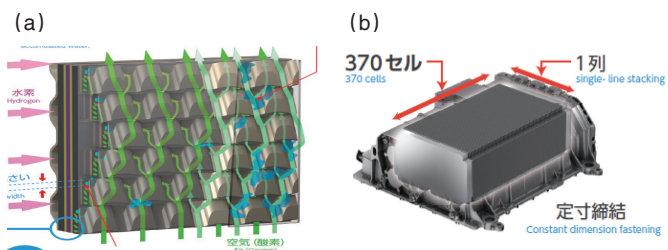


图16 Mirai燃料电池流场(a)与电堆(b)

燃料电池电堆在车上通常要进行封装,为了保证氢安全,通常在封装内部要设有氢传感器,当氢浓度超标时,会通过空气强制对流的方式排出聚集的氢,以免发生危险。此

外,封装内部通常还设有电堆单电压巡检原件,以对单电压输出情况进行监控与诊断。

3 燃料电池系统部件

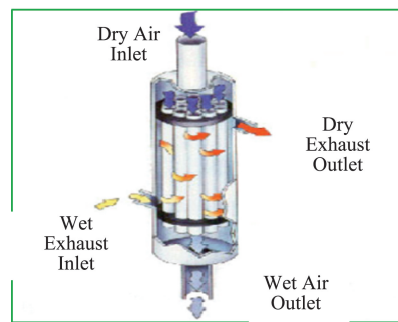
燃料电池工作方式与内燃机类似,除了燃料电池电堆外,还包括燃料供应子系统、氧化剂供应子系统、水热管理子系统及监控子系统等,其主要系统部件包括空压机、增湿器、氢气循环泵、高压氢瓶等。燃料电池发电系统性能与耐久性除了与电堆本身有关外,还与系统部件与系统控制策略密切相关。

车载空压机是车用燃料电池重要部件之一,常用的空压机种类有离心式、螺杆式、罗茨式等。空压机的任务是提供燃料电池发电所需要的氧化剂(空气中的氧气),要求空压机能够提供满足最高功率所需的空气,如果按空气化学计量比2.0计算,100 kW的燃料电池系统大约需要 $300 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ 的空气。为了降低传质极化,可在燃料电池的结构上改进,国际上有些产品的空气化学计量比已经降低至1.8,这样可以减轻空压机供气负担,减少内耗。另外,由于车辆体积限制,要求空压机体积小,因此需要空压机有高的电机转速,满足供气量要求。此外,能耗也是空压机的重要指标,一般空压机的能耗占电堆输出功率的10%以下才能保证整个系统高的发电效率。目前,燃料电池车载空压机还是瓶颈技术之一,丰田汽车公司的空压机是专有技术,并没有对外销售,广东省佛山广顺电器有限公司开发的车载空压机还正在研究中(图17)。

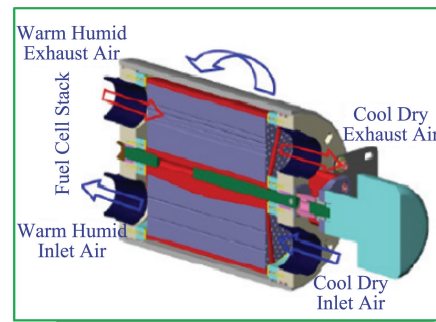


图17 广东省佛山广顺电器有限公司开发的空压机

增湿器是燃料电池发电系统另一重要部件,燃料电池中的质子交换膜需要有水润湿的状态下才能够传导质子,反应气通过增湿器把燃料电池反应所需的水带入燃料电池内部,常用的增湿器形式包括膜增湿器、焓轮增湿器(图18)等,原理是把带有燃料电池反应生成水的尾气(湿气)与进口的反应气(干气)进行湿热交换,达到增湿的目的。由于燃料电池薄膜的使用,透水能力增加,加大了阴极产生水向阳极侧的反扩散能力,使得阴阳极湿度梯度变小。这样,一侧增湿即可满足反应所需的湿度要求。目前,发展趋势是采用氢气回流泵带入反应尾气的水,系统不需要增湿器部件,使得系统得到简化。



(a) 膜增湿器



(b) 焓轮增湿器

图18 燃料电池增湿器

氢气回流泵的作用是燃料电池发电系统氢气回路上把未反应氢气从燃料电池出口直接泵回燃料电池入口,与入口反应气汇合后进入燃料电池。利用回流泵一方面可以实现把反应气尾气的水份带入电池起到增湿作用;另一方面,可以提高氢气在燃料电池阳极流道内流速,防止阳极水的累积,避免阳极水淹;同时也起到了提高氢气利用率的目的。回流泵有喷射器与电动回流泵两种,前者的回流能力是固定的,因此只能在一定的输出功率范围内有效;后者是采用电机变频控制电机使回流能力根据不同功率进行响应。氢气回流泵在丰田汽车公司Mirai燃料电池车上得到了实施,该技

术在国内还正在开发中。

氢瓶在燃料电池汽车上相当于传统汽车的油箱。为了达到一定的续驶里程,目前国内外开发的燃料电池汽车大多采用70 MPa高压气态储氢技术,其高压氢瓶是关键技术。常用的氢瓶分为四种类型:全金属气瓶(I型)、金属内胆纤维环向缠绕气瓶(II型)、金属内胆纤维全缠绕气瓶(III型)及非金属内胆纤维全缠绕气瓶(IV型)。国际上大部分燃料电池汽车(如日本丰田汽车公司的Mirai,图19)采用的都是IV型瓶,其储氢量可以达到5.7%(质量分数)。IV型瓶以其轻质、廉价的特点得到开发商的认可。国内目前还没有IV型高压氢瓶

的相应法规标准, 35 MPa III 型氢瓶有一些供应商, 如斯林达、科泰克等, 同济大学对 70 MPa 氢瓶及加氢系统方面进行了开发, 依托于国家 863 课题的燃料电池加氢站正在建设中。

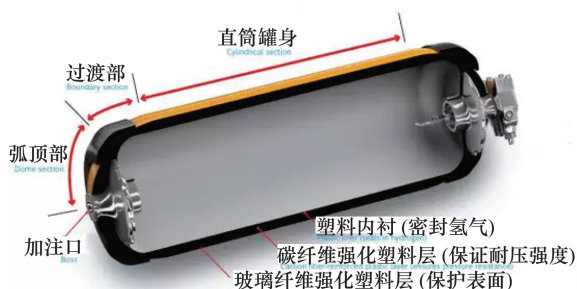


图 19 70 MPa 车载储氢瓶 (IV 型)

除了上述的系统部件外, 系统的控制策略也非常重要。可以在现有材料的基础上通过优化控制策略, 提高耐久性。基于燃料电池衰减机理, 提出车用燃料电池的合理控制策略, 规避如动态循环工况、启动/停车过程、连续低载或怠速等不利运行条件的影响, 提高燃料电池系统的寿命。

4 结论

燃料电池电动汽车动力性能高、充电快、续航里程长、接近零排放, 是未来新能源汽车的有力竞争者。国际上特别是日本车用燃料电池技术链已逐渐趋于成熟, 我国需要加大产业链建设, 鼓励企业进行投入, 发展批量生产设备, 在产业链的建立过程中促进技术链的逐步完善。同时, 在成本、寿命方面还要继续进行研发投入, 激励创新材料的研制, 加大投入强化电堆可靠性与耐久性考核, 为燃料电池汽车商业化形成技术储备。

参考文献 (References)

[1] Nie Y, Li L, Wei Z. Recent advancements in Pt and Pt-free catalysts for oxygen reduction reaction[J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(8): 2168-2201.

[2] Stamenkovic V, Mun B S, Mayrhofer K J J, et al. Changing the activity of electrocatalysts for oxygen reduction by tuning the surface electronic structure[J]. *Angewandte Chemie*, 2006, 118(18): 2963-2967.

[3] Stamenkovic V R, Markovic N M. Oxygen reduction on platinum bimetallic alloy catalysts[J]. *Handbook of Fuel Cells*, 2009.

[4] Zhang J, Sasaki K, Sutter E, et al. Stabilization of platinum oxygen-reduction electrocatalysts using gold clusters[J]. *Science*, 2007, 315(5809): 220-222.

[5] Chen C, Kang Y, Huo Z, et al. Highly crystalline multimetallic nanoframes with three-dimensional electrocatalytic surfaces[J]. *Science*, 2014, 343(6177): 1339-1343.

[6] Shao M, Sasaki K, Marinkovic N S, et al. Synthesis and characterization of platinum monolayer oxygen-reduction electrocatalysts with Co-Pd core-shell nanoparticle supports[J]. *Electrochemistry Communications*, 2007, 9(12): 2848-2853.

[7] Srivastava R, Mani P, Hahn N, et al. Efficient oxygen reduction fuel cell electrocatalysis on voltammetrically dealloyed Pt-Cu-Co nanoparti-

cles[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2007, 46(47): 8988-8991.

[8] Wang D, Xin H L, Hovden R, et al. Structurally ordered intermetallic platinum-cobalt core-shell nanoparticles with enhanced activity and stability as oxygen reduction electrocatalysts[J]. *Nature materials*, 2013, 12(1): 81-87.

[9] Zhang G, Shao Z G, Lu W, et al. Aqueous-phase synthesis of sub 10 nm Pdcore@Ptshell nanocatalysts for oxygen reduction reaction using amphiphilic triblock copolymers as the reductant and capping agent[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(26): 13413-13423.

[10] Hu J, Kuttiyiel K A, Sasaki K, et al. Pt monolayer shell on nitrated alloy core—a path to highly stable oxygen reduction catalyst[J]. *Catalysts*, 2015, 5(3): 1321-1332.

[11] Zhang J, Vukmirovic M B, Xu Y, et al. Controlling the Catalytic Activity of Platinum-Monolayer Electrocatalysts for Oxygen Reduction with Different Substrates[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2005, 44(14): 2132-2135.

[12] Vante N A, Tributsch H. Energy conversion catalysis using semiconducting transition metal cluster compounds[J]. *Nature*, 1986, 323(6087): 431-432.

[13] 聂瑶, 丁炜, 魏子栋. 质子交换膜燃料电池非铂电催化剂研究进展[J]. *化工学报*, 2015, (66): 3305-3318.

[14] Lefèvre M, Proietti E, Jaouen F, et al. Iron-based catalysts with improved oxygen reduction activity in polymer electrolyte fuel cells[J]. *Science*, 2009, 324(5923): 71-74.

[15] Hu Y, Jensen J O, Zhang W, et al. Hollow spheres of iron carbide nanoparticles encased in graphitic layers as oxygen reduction catalysts[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 53(14): 3675-3679.

[16] Peng H, Mo Z, Liao S, et al. High performance Fe- and N-doped carbon catalyst with graphene structure for oxygen reduction[J]. *Scientific Reports*, 2013.

[17] Ding W, Wei Z, Chen S, et al. Space-Confinement-Induced Synthesis of Pyridinic- and Pyrrolic-Nitrogen-Doped Graphene for the Catalysis of Oxygen Reduction[J]. *Angewandte Chemie*, 2013, 125(45): 11971-11975.

[18] Ding W, Li L, Xiong K, et al. Shape fixing via salt recrystallization: A morphology-controlled approach to convert nanostructured polymer to carbon nanomaterial as a highly active catalyst for oxygen reduction reaction[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(16): 5414-5420.

[19] Jin H, Zhang H, Zhong H, et al. Nitrogen-doped carbon xerogel: A novel carbon-based electrocatalyst for oxygen reduction reaction in proton exchange membrane (PEM) fuel cells[J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(9): 3389-3394.

[20] Chen S, Wang L, Wu Q, et al. Advanced non-precious electrocatalyst of the mixed valence CoO_x nanocrystals supported on N-doped carbon nanocages for oxygen reduction[J]. *Science China Chemistry*, 2015, 58(1): 180-186.

[21] Sun T, Wu Q, Che R, et al. Alloyed Co-Mo Nitride as High-Performance Electrocatalyst for Oxygen Reduction in Acidic Medium[J]. *ACS Catalysis*, 2015, 5(3): 1857-1862.

[22] Kolde J A, Hobson, A R. Electrode apparatus for use in electrochemical system/comprises composite membrane which is uniform, strong, stable and allows faster ion transport, used in fuel cells, electroanalysis, etc: US, US5635041-A[P]. [2016-02-03].

- [23] Liu F, Yi B, Xing D, et al. Nafion/PTFE composite membranes for fuel cell applications[J]. *Journal of Membrane Science*, 2003, 212(1): 213–223.
- [24] Liu Y H, Yi B, Shao Z G, et al. Carbon nanotubes reinforced Nafion composite membrane for fuel cell applications[J]. *Electrochemical and solid-state letters*, 2006, 9(7): A356–A359.
- [25] Xing D M, Yi B L, Liu F Q, et al. Characterization of sulfonated poly(ether ether ketone)/polytetrafluoroethylene composite membranes for fuel cell applications[J]. *Fuel Cells—From Fundamentals to Systems*, 2005 (3): 406–411.
- [26] Zhao D, Yi B L, Zhang H M, et al. Cesium substituted 12-tungstophosphoric ($Cs_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$) loaded on ceria—degradation mitigation in polymer electrolyte membranes[J]. *Journal of power Sources*, 2009, 190(2): 301–306.
- [27] Yao Y, Liu J, Liu W, et al. Vitamin E assisted polymer electrolyte fuel cells[J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7(10): 3362–3370.
- [28] Tang H, Wan Z, Pan M, et al. Self-assembled Nafion-silica nanoparticles for elevated-high temperature polymer electrolyte membrane fuel cells[J]. *Electrochemistry Communications*, 2007, 9(8): 2003–2008.
- [29] Devanathan R. Recent developments in proton exchange membranes for fuel cells[J]. *Energy & Environmental Science*, 2008, 1(1):101–119.
- [30] Wang L, Zhao D, Zhang H M, et al. Water-retention effect of composite membranes with different types of nanometer silicon dioxide[J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2008, 11(11): B201–B204.
- [31] Aharoni S M, Litt M H. Synthesis and some properties of poly-(2, 5-trimethylene benzimidazole) and poly-(2, 5-trimethylene benzimidazole hydrochloride)[J]. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 1974, 12(3): 639–650.
- [32] Zhai Y, Zhang H, Liu G, et al. Degradation Study on MEA in H_3PO_4 /PBI High-Temperature PEMFC Life Test[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2007, 154(1): B72–B76.
- [33] Zhai Y, Zhang H, Zhang Y, et al. A novel H_3PO_4 /Nafion-PBI composite membrane for enhanced durability of high temperature PEM fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 169(2): 259–264.
- [34] Li M Q, Shao Z G, Scott K. A high conductivity $Cs_{2.5}H_{0.5}PMo_{12}O_{40}$ /polybenzimidazole (PBI)/ H_3PO_4 composite membrane for proton-exchange membrane fuel cells operating at high temperature[J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 183(1): 69–75.
- [35] Li Q, Jensen J O, Savinell R F, et al. High temperature proton exchange membranes based on polybenzimidazoles for fuel cells[J]. *Progress in Polymer Science*, 2009, 34(5): 449–477.
- [36] Ossiander T, Perchthaler M. Influence of membrane type and molecular weight distribution on the degradation of PBI-based HTPEM fuel cells[J]. *Journal of Membrane Science*, 2016, 509: 27–35.
- [37] 张敏, 谢志勇, 黄启忠. 长碳纤维网对 PEMFC 用炭纸性能的影响[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2011, (42): 2606–2612.
- [38] Gerteisen D, Heilmann T, Ziegler C. Enhancing liquid water transport by laser perforation of a GDL in a PEM fuel cell[J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 177(2): 348–354.
- [39] Tanuma T. Innovative hydrophilic microporous layers for cathode gas diffusion media[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2010, 157(12): B1809–B1813.
- [40] Chun J H, Jo D H, Kim S G, et al. Development of a porosity-graded micro porous layer using thermal expandable graphite for proton exchange membrane fuel cells[J]. *Renewable energy*, 2013, 58: 28–33.
- [41] Markötter H, Haussmann J, Alink R, et al. Influence of cracks in the microporous layer on the water distribution in a PEM fuel cell investigated by synchrotron radiography[J]. *Electrochemistry Communications*, 2013, 34: 22–24.
- [42] 宋微, 俞红梅, 邵志刚, 等. 一种燃料电池膜电极的制备方法: 中国[P]. 2014–09–24.
- [43] Debe M K. Nanostructured thin film electrocatalysts for PEM fuel cells—a tutorial on the fundamental characteristics and practical properties of NSTF catalysts[J]. *Ecs Transactions*, 2012, 45(2): 47–68.
- [44] Zhang C, Yu H, Li Y, et al. Supported noble metals on Hydrogen-Treated TiO_2 nanotube arrays as highly ordered electrodes for fuel cells [J]. *ChemSusChem*, 2013, 6(4): 659–666.
- [45] Brady M P, Wang H, Yang B, et al. Growth of Cr-Nitrides on commercial Ni-Cr and Fe-Cr base alloys to protect PEMFC bipolar plates[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007, 32(16): 3778–3788.
- [46] Fu Y, Hou M, Lin G, et al. Coated 316L stainless steel with Cr_N film as bipolar plate for PEMFC prepared by pulsed bias arc ion plating[J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 176(1): 282–286.
- [47] Fu Y, Lin G, Hou M, et al. Carbon-based films coated 316L stainless steel as bipolar plate for proton exchange membrane fuel cells[J]. *International Journal of hydrogen energy*, 2009, 34(1): 405–409.
- [48] 黄乃宝, 衣宝廉, 梁成浩. 聚苯胺改性钢在模 PEMFC 环境下的电化行为[J]. *电源技术*, 2007, (31): 217–219.
- [49] Zhang H, Lin G, Hou M, et al. CrN/Cr multilayer coating on 316L stainless steel as bipolar plates for proton exchange membrane fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 198: 176–181.

Fuel Cell Technologies for vehicle applications

HOU Ming, YI Baolian

Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences. Dalian 116023, China

Abstract In this paper, the state of the art of fuel cells for vehicles are reviewed. Based on the technology chain of vehicular fuel cells, the bottle-necks and research hot-points are elucidated in terms of materials, components and stacks. Particularly, the fuel cell materials include catalyst, ion exchange membrane and gas diffusion layer; the fuel cell components include membrane electrode assembly and bipolar plates; and the system components include air compressor, humidifier, hydrogen recirculation pump and hydrogen cylinder. Currently, some domestic FC materials have reached the standards of commercial products. The authors encourage industry partners to invest FC enterprises and build up relative production lines, promoting domestical FC technology progress.

Keywords fuel cells; electric vehicle; technology chain of fuel cell

(编辑 傅雪)