

2019年氢燃料电池研发热点回眸

侯明, 邵志刚, 俞红梅, 衣宝廉*

中国科学院大连化学物理研究所, 大连 116023

摘要 从政府政策环境、企业行动、示范运行等方面回顾了2019年氢燃料电池汽车的热点; 阐述了氢燃料电池催化剂、膜、膜电极、双极板、电堆的关键技术、研究成果及产品工程开发进展; 提出了中国氢燃料电池发展建议。

关键词 氢燃料电池; 电动汽车; 电化学

1 氢燃料电池发展概述

化石能源为主体的能源效率、能源安全、能源环境问题已成为当今人类社会最为关切的问题之一。尤其在能源交通领域, 全球石油资源的有限性及分布的严重不均衡性导致能源安全问题日益突出, 而对石油的依赖性却日益增强。氢作为能源载体逐步替代石油是人们提出的解决后石油时代移动能源的方案之一。氢是一种灵活的能源载体, 氢除了可从化石原料制取外, 还可通过风能、太阳能、水利能等可再生能源转化而来, 与可再生能源十分契合, 是连接可再生能源与传统化石能源的桥梁, 作为未来能源变革的重要组成部分, 氢能的利用可以促进建立新型清洁、高效的多元化能源体系。以氢为燃料的燃料电池汽车是新能源汽车的一种, 由于氢本身清洁、低碳、安全、高效的特征, 氢能在汽车领域的应用对建立清洁、低碳、安全的交

通能源体系、促进汽车工业的转型升级具有重要的意义。

1.1 国内外相关氢燃料电池产业规划与政策环境

世界各国纷纷制定氢能与燃料电池汽车发展路线图。欧洲作为全球氢能发展的急先锋, 提出了“清洁氢能欧洲伙伴计划”^[1], 指出2030年前将累计投资520亿欧元, 努力实现“500万辆燃料电池汽车、1300万家庭氢能供暖、60万吨氢用于工业高品质供热”的目标, 从而减少8000万吨碳排放, 同时创造85万个就业岗位。美国车用燃料电池起步较早, 美国能源部(United States Department of Energy)每个财政年度都有关于燃料电池方面的研究计划, 美国加州是全球燃料电池汽车推广最为成熟的地区, 乘用车保有量超过6500辆, 规划2030年燃料电池汽车达到100万辆。亚洲的日本与韩国基于汽车工业的良好基础, 在燃料电池汽车方面目前处于国际领先地位, 丰田、本田、现代等大的汽车公司

收稿日期: 2019-12-31; 修回日期: 2020-01-06

基金项目: 中国工程院咨询项目(2018-XZ-08-04); 中国科学院战略性先导科技专项(XDA21090100)

作者简介: 侯明, 研究员, 研究方向为燃料电池, 电子信箱: houming@dicp.ac.cn; 衣宝廉(通信作者), 研究员, 中国工程院院士, 研究方向为电化学, 电子信箱: blyi@dicp.ac.cn

引用格式: 侯明, 邵志刚, 俞红梅, 等. 2019年氢燃料电池研发热点回眸[J]. 科技导报, 2020, 38(1): 137-150; doi: 10.3981/j.issn.1000-7857.2020.01.012

纷纷推出商品化的燃料电池汽车,借助国家财政补贴,价格达到同类传统车水平。

中国氢燃料电池汽车也迎来新的发展高潮,2019年中央政府各个部委均对氢能燃料电池非常关注。国务院总理李克强多次强调要推进氢能与燃料电池的发展。各部委也纷纷布局氢能与燃料电池产业政策:教育部把氢能技术应用作为能源动力与材料大类的新增专业;工业和信息化部发布《新能源汽车产业发展规划(2021—2035年)》(征求意见稿),布局燃料电池汽车整车技术创新链,开展燃料电池系统技术攻关,有序推进氢燃料供给体系建设,支持有条件地区开展燃料电池汽车商业化示范运行;国家统计局2020年起将氢气纳入能源统计,氢燃料电池行业一直呼吁的将氢气纳入能源管理迈出了坚实的一步;国家能源局公开向社会征集关于包括“氢能产业发展及其技术装备创新支撑研究”的四项课题承担单位,为提出中国未来氢能领域技术装备发展目标及制氢、储氢、运氢、用氢、氢安全方面的重点任务提供支撑。

1.2 氢燃料电池汽车商业活动与示范运行

2019年,燃料电池汽车相关的商业活动非常活跃,例如佛山市南海区发展和改革局、佛山市南海佛广公共汽车有限公司分4批进行燃料电池公交车采购招标,总计386辆,每辆燃料电池公交车单价最高限价199万元^[2]。此外,跨国企业纷纷进入中国,截至目前,约有39家跨国企业在中国氢能市场布局^[3],包括氢的制取、储运、加氢站及燃料电池电堆、系统、电堆核心零部件、整车等企业。在燃料电池示范应用方面,国内以商用车、物流车为主,多个城市建立了燃料电池公交车示范线,包括联合国开发计划署/全球环境基金(UNDP/GEF)援助的示范项目中的北京、上海、佛山、郑州、盐城等城市^[4]。随着燃料电池技术的成熟,其应用场景不断扩大,全球已有20座国际机场引入氢能与燃料电池应用示范,从穿梭巴士、叉车、行李搬运车到特种平台车辆、拖车等“特(种)高(频)大(型)”设备;机场可以集中部署加氢设施,可大幅提升运营效率,有效降低环境污染。近年来,随着氢能产业不断发展与成熟,长续航、大载重的重卡领域被普遍认为

是氢燃料电池未来重要的应用场景,据报道^[5],中国每年约有130万辆新重型卡车上路,每辆卡车每年排放约120吨CO₂,因此发展燃料电池的重型卡车对低碳减排至关重要。上海清能燃料电池技术公司(Horizon)发布了江铃汽车生产的42吨燃料电池重型卡车,并通过公路认证。除了燃料电池汽车外,燃料电池轨道交通车也有了可喜的进展,世界首个氢燃料电池动力列车在德国运行,一次加氢可行行驶1000 km;欧洲制定《欧洲氢能路线图-欧洲能源转型的可持续化发展途径》中也提到2050年将建造5500辆燃料电池列车^[6]。2019年11月,中国佛山市高明氢燃料电池有轨电车项目正式进入运营管理阶段,这是燃料电池在中国轨道应用的一个里程碑,未来燃料电池在轨道交通方面将具有广阔的应用前景。在舰船方面,2019年美国船级社(American Bureau of Shipping, ABS)发布《船舶和近海燃料电池动力系统应用指南》^[7],随着氢能与燃料电池技术的逐步成熟,其在海运业减排方面的潜力正在快速彰显。调研数据显示^[8],氢燃料电池系统可用于多种用途船舶,包括游艇、公务船、渔船、货轮等。中国船舶重工集团公司第七一二研究所发布了拥有自主知识产权的全国首台500 kW级船用燃料电池系统解决方案^[8],将在内河开展实船示范应用。目前世界范围内,船舶用燃料电池的市场容量大约有160 GW。根据国家交通运输部水科院的数据和专家预计,2025年氢燃料电池系统改造船数量和新建氢燃料电池船舶数量分别约400艘和200艘,氢燃料电池系统市场规模将达到200亿元。

1.3 加氢站建设情况

氢的制储运加是燃料电池商业化重要一环,世界范围内都在推动燃料电池汽车上游产业。据不完全统计,全球已建、在建加氢站586座^[9];中国已经建成61座,投入运营52座^[10]。为了鼓励加氢站建设,国内多地方政府出台了加氢站补贴细则,从加氢站审批、建设、财政等多方面支持加氢站在本地的建设。此外,国家大的能源企业加入会推动氢相关技术的发展。2019年11月6日,中国石油化工有限公司在中国国家主席习近平和法国总统马克龙共同见证下,与法国液化空气集团签署加

强氢能领域合作备忘录^[11],中国石化将成立氢能公司,致力于氢能技术研发以及基础设施网络建设,引入国际领先的氢能企业作为战略投资者,联合打造氢能产业链和氢能经济生态圈,建立氢能制-储-运-加一体化供应链。2019年7月,中国石化佛山樟坑油氢合建站正式建成^[12],这是中国首座集油、氢、电能源供给及连锁便利服务于一体的新型网点;中国石化依托遍布全国的加油站网络,油氢合建站可在很大程度上解决加氢站的用地问题。国家能源投资集团有限责任公司也是氢能及燃料电池的推进与践行者,继发起中国氢能源及燃料电池产业创新战略联盟后,2019年6月,如皋加氢站正式落成^[13],采用35 MPa/70 MPa双模式加氢,日加氢能力600 kg。2022年北京冬季奥运会是氢能与燃料电池较好的示范主题,目前包含有燃料电池汽车在内的新能源汽车正在紧锣密鼓进行准备中,2019年北京市的第二座商业化运营加氢站延庆园加氢站举行开工仪式^[14],规划为日加氢能力500 kg,每日可为近33辆氢能公交提供加注服务,该站建成后,将作为延庆区氢能交通重要基础设施。在氢能储运方面,世界首艘液态氢运输船在日本下水^[15],日本川崎重工业公司携手丸红、J-POWER和英荷壳牌石油等公司,正在推进利用在澳大利亚开采的低价煤炭制造氢,然后向日本出口的计划,2020年度将启动使用此运输船,把在澳大利亚生产的氢运到日本。

2 车用燃料电池技术进展

实现燃料电池汽车商业化还要进一步提高燃料电池性能,解决成本、耐久性等关键问题。2019年在车用燃料电池基础研究与技术应用方面,国内外也取得了很大进展,下面从催化剂、质子交换膜、膜电极、双极板、电堆等方面回顾2019年的技术集研发热点。

2.1 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。由于氧还原反

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 g Pt/kW降至现在的0.2~0.3 g Pt/kW,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 g Pt/kW)。除了Pt催化剂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,催化剂性能会发生衰减,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的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催化剂是目前研究的热点(图1)。除了Pt/C催化剂,目前得到实际应用的新型催化剂还包括:PtCo/C、PtNi、PtMnCo(3M-NSTF)等。

2.1.1 低铂催化剂

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。近期大连化物所研制的超小PtCu合金催化剂^[16],其质量比活性是目前Pt/C的3.8倍(图2),这种基于电极电位高于氢的Cu、Ag等金属形成的合金,其在车载工况下可能溶出的金属离子可以在氢气的气氛下得到迅速还原,减轻了自由基的形成以及金属离子对环境的污染,展示了较好的应用前景。Pt-M催化剂的稳定性还需要进一步研究,但从目前应用的角度,Pt合金催化剂除了提高自身的稳定性以外,还要从系统控制策略出发,减少催化剂的衰减工况,对催化剂稳定性提高起到保驾护航作用。

2019年,Pt合金催化剂仍是研究热点,Tian等^[17]采用(电)化学腐蚀的方法对铂基催化剂的近表面结构和组分进行调控,获得了具有一维结构的串状Pt-Ni纳米笼结构,实现了高稳定性的一维结构和高活性的合金空心结构等特征的有效结合。

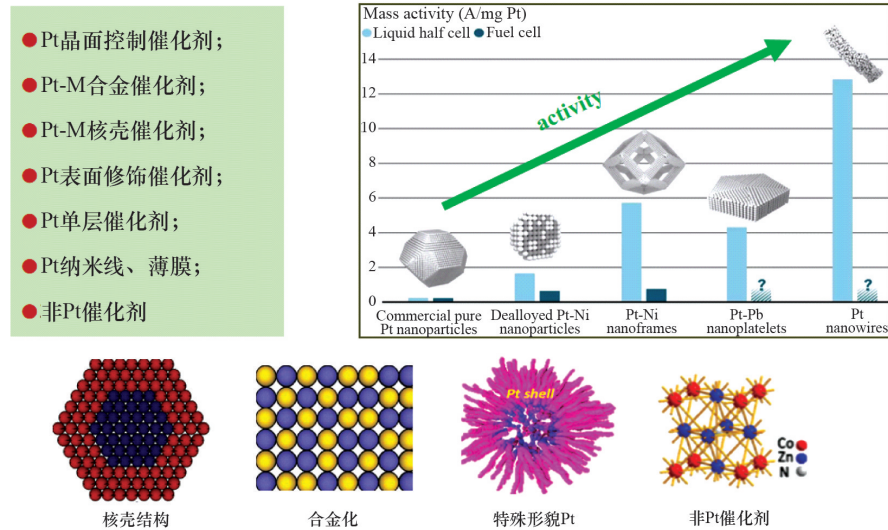


图1 氧还原催化剂(ORR)研究热点

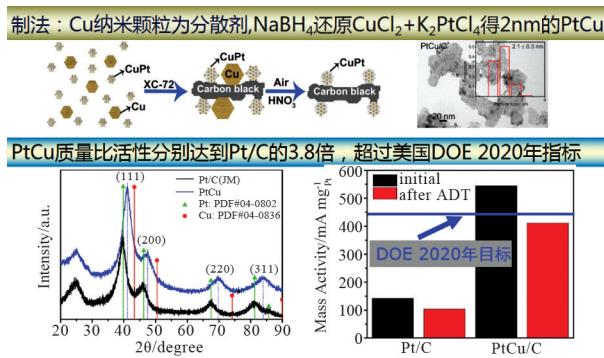


图2 PtCu合金催化剂

该催化剂的质量活性和比活性达到 $3.52 \text{ A mg}_{\text{Pt}}^{-1}$ 和 $5.16 \text{ mA} \cdot \text{cm}_{\text{Pt}}^{-2}$, 是目前商用催化剂的 17 倍和 14 倍, 且该催化剂展示出极为优异的催化稳定性。Liang 等^[18]通过在合成过程中引入第 3 种元素 Cu 来调节其表面元素分布, 通过 KMC 中单个原子的运动轨迹表明, 稳定性的增强可以归因于合成催化剂中表面 Pt 组分的增加, 这减少了表面空位的产生, 抑制了表面迁移, 并抑制了亚表面铜和镍原子的溶解, 从而显著增强了八面体 PtNi 纳米颗粒的稳定性和活性。Chong 等^[19]通过使用钴或双金属钴和锌沸石咪唑酯骨架作为前体, 通过热活化制备得到了超低铂负载量的高活性但稳定的电催化剂 (LP@PF)。不含铂族金属的催化基材 (PF) 与应变的 Pt-Co 核-壳纳米粒子 (LP) 之间的协同催化使其能在 1 个大气压的 O₂ 或空气, 表现出优异的燃料电

池性能。在燃料电池中, 两种催化剂的氧还原反应 (ORR) 质量比活性分别为 $1.08 \text{ A mg}_{\text{Pt}}^{-1}$ 和 $1.77 \text{ A mg}_{\text{Pt}}^{-1}$, 且进行 30000 次循环后, 保留了初始值的 64% 和 15%。理论计算表明, Pt-Co 纳米颗粒和 PGM-Free 位点之间的相互作用改善了 ORR 活性和耐久性。

2.1.2 非铂催化剂

非铂催化剂一直是燃料电池催化剂的研究热点, 2019 年在非 Pt 催化剂研究方面, 研究者投入了极大的热情, 希望未来可以完全替代贵金属 Pt。重庆大学魏子栋团队^[20]在层状氧化物的埃级层间中, 控制金属在其二维平面的层间扩散和生长, 制备出自支撑单原子层 (SAL) 钯 (Pd) 和钯-钴 (PdCo) 合金膜薄膜。研究发现, PdCo SAL 合金在 ORR 中显示出比商业铂 (Pt) 纳米颗粒高 6 倍的质量活性。近年来, N 掺杂的非贵金属催化剂显示了较好的应用前景。Jiang 等^[21]通过采用 N 和 S 共掺杂的碳为载体, 负载合成了 Cu 单原子催化剂。该催化剂在碱性介质中的电流密度为 22.9 mA/cm^2 时对应的半波电位为 0.893 V (vs RHE) , 远高于氮掺杂碳负载的 Cu 单原子催化剂。Yang 等^[22]以碳为载体, 采用简易的氮化过程制备了一系列钴的氮化物 (Co₂N、Co₃N、Co₄N)。在碱性条件下 (1 M KOH), Co₄N/C 显示了最高的 ORR 活性, 半波电位为 0.875 V (vs RHE) , 可媲美商业 Pt/C 催化剂 (0.89 V), 进一步研

究表明,Co₃N/C 催化剂中钴氮化物核的表面被一层约 2 nm 厚的氧化物壳包覆,氮化物有效改善了氧化物较低的导电性能,而氧化物则提供了更多的活性位点。Qiao 等^[23]合成了一种 FeN₄ 掺杂的有序分级孔碳材料催化剂(FeN₄/HOPC)。在酸性条件下(0.5 mol/L H₂SO₄),优化后的催化剂 FeN₄/HOPC-c-1000 显示了卓越的性能,其半波电位仅为 0.80 V, 仅比商用 Pt/C(0.80 V)低 20 mV, 并进行了全电池表征,该催化剂充分利用了催化剂的活性位点,促进了传质性能,进而提高了氧还原性能。Shehzad 等^[24]使用 MOF 作为锚固基质,首次获得了热解的 Cr/N/C SAC 用于 ORR,其中原子分散的 Cr 在 Cr-N₄ 配位结构中得到证实。Cr/N/C 催化剂表现出优异的 ORR 活性,相对于 RHE 最佳半波电位为 0.773 V。最重要的是,Fenton 反应基本上受到限制,这项工作为非贵金属 ORR 催化剂的稳定性问题开辟了一条新途径。

非 Pt 催化剂从目前国内外研究进展看,以 Fe/N/C 为主的研究仍然是主流方向,但是全电池测试表明工作电流密度还是比较低,若能解决耐久性问题,有希望在发电领域尝试使用。

2.1.3 催化剂产品开发

目前国内尚无催化剂产品,其供应还依赖于进口。在催化剂产品开发方面,除贵研铂业股份有限公司外,中自环保科技股份有限公司、上海济平新能源科技有限公司等,均是 2019 年新涌现的催化剂产品开发企业。中自环保公司基于催化剂产品方面的技术积累自主研发了 SEC 系列产品,主要分为第一代 SEC100 铂碳催化剂和第二代 SEC200 催化剂,其中二代产品具采用 Core-Shell 结构,具有粒径小且粒径分布窄、电化学活性面积大、活性高、稳定性好、成本低等特点,SEC100、SEC200 系列催化剂制备上有严密精确的控制,金属离子在碳载体方面均匀分布,贵金属含量公差小于 1%,已具备产业化的要求;上海济平新能源科技有限公司的铂碳、铂合金催化剂已经开始量产,已经接到大型国企签订的催化剂百万级金额订单。此外,宁波中科科创新能源公司发展了 Pt/C 实现了单批次 500 g 级制备,催化剂具有粒径小、活性高、耐久性特别好等特

点,已得到初步应用。

催化剂作为产品建议应加强在燃料电池堆中应用,并在实际燃料电池系统中装车检验,充分验证其产品的性能、稳定性及一致性;作为研究成果的催化剂,也需要进行经过单电池、全电池的试验,推进理论研究结果,尽快在实际中得到应用。

2.2 质子交换膜

车用燃料电池中质子交换膜是一种聚合物电解质膜,在燃料电池中起着传导质子、隔离阴极和阳极反应物的重要作用,在制备 CCM 型膜电极时也被作为催化剂支撑体,是燃料电池的核心器件,也是决定燃料电池性能、寿命及成本的关键部件。在实际应用中,要求质子交换膜具有高的质子传导率和良好的化学与机械稳定性。全氟磺酸树脂(PFSA)具有优良的热稳定性、化学稳定性、优异的质子导电性能、高的水传输性能等优势,为燃料电池膜在复杂工况下的长使用寿命提供了保障;增强材料为增强膜带来优异的力学性能;全氟磺酸树脂支链上的亲水性磺酸基团可形成离子通道,使燃料电池质子膜具有优良的质子传导特性。

根据树脂侧链长短可分为长支链全氟质子膜和短支链全氟质子膜。(1) 长支链全氟磺酸膜主要有:美国 Gore 公司的 Select 系列膜、科慕公司的 Nafion 系列膜、中国山东东岳集团的 DMR 系列膜、日本旭化成公司的 Aliciplex 膜、日本旭硝子公司的 Flemion 膜、日本氯工程公司的 C 系列膜等;(2) 短支链全氟磺酸膜主要有中国山东东岳集团 DM 系列膜、比利时 Solvay 公司的 Hyflon 膜、日本旭硝子公司的 Flemion 膜等。

全氟质子膜根据是否增强可分为均质膜和复合增强膜。均质膜与复合膜也是实际常用的区分膜材料的办法。全氟均质膜以美国科慕公司的 Nafion 系列膜为代表,厚度由几十微米到上百微米不等。随着膜厚度的降低,质子导电电阻降低,电池性能提高(图 3)。为了追求高性能,希望采用薄膜,但是均质薄膜的使用会带来膜机械强度减弱,耐久性不强;均质膜在湿度变化时,由于溶胀度较大,也会引起膜电极界面与边缘结构的破坏,导致使用寿命降低。

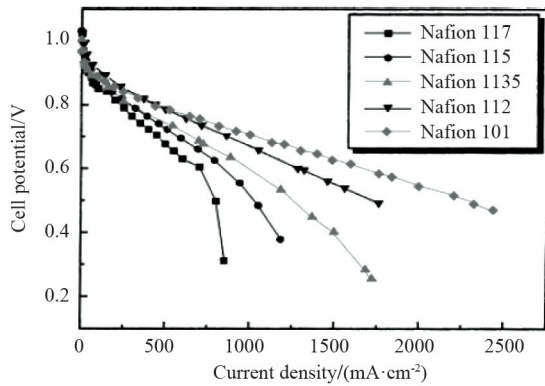


图3 膜厚度对燃料电池性能的影响

复合膜是由均质膜改性而来的,它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,例如美国Gore公司的Gore-select™复合膜等;(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,例如利用CeO₂中的变价金属可逆氧化还原性质淬灭自由基,结果表明它比常规的Nafion膜以及CeO₂/Nafion复合膜在氟离子释放率、透氢量等方面都有所缓解,这方面大连化物所、南京大学等进行了有益的尝试^[25-26]。Vinothkannan等^[27]将氧化铈锚定的胺官能化碳纳米管(CeO₂-ACNTs)用作自由基清除剂以及固体质子导体,以实现与Nafion(Nafion/CeO₂-ACNTs)的杂化。由于存在ACNTs而产生的增强作用为混合材料提供了良好的机械强度和质子传导性,而CeO₂的添加可减轻混合材料的化学降解(图4)。

Gore公司通过ePTFE结构优化提升质子交换膜机械耐久性,采用独特化学添加剂技术来提升化学耐久性。其新一代质子交换膜采用Gore独创ePTFE创新技术,实现质子交换膜7.5 μm的超薄厚度,在提升性能的同时控制成本,优化生产工艺达到规模化生产,图5所示加速试验表明,7.5 μm

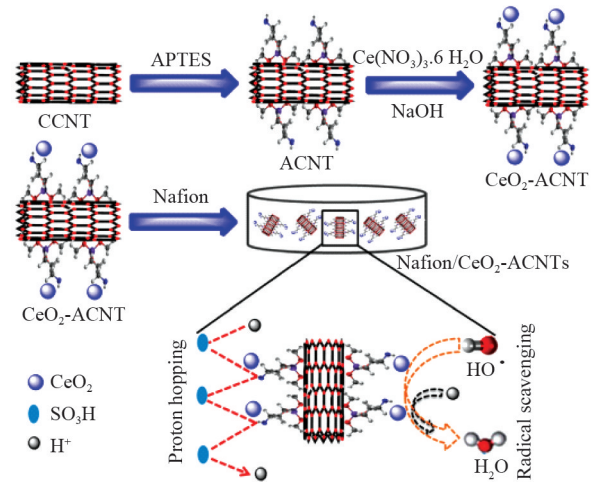
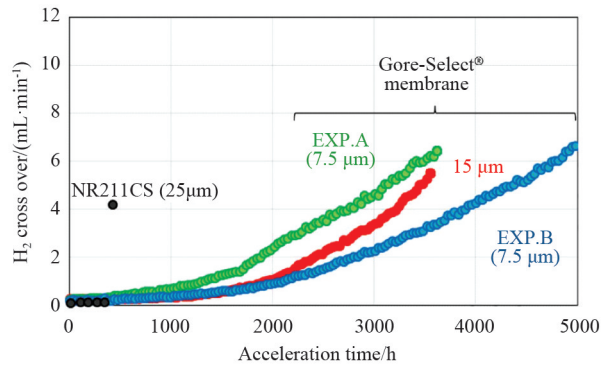
图4 Nafion / CeO₂-ACNTs复合膜

图5 不同厚度膜加速测试氢渗透量变化比较

的膜氢气渗透量更低,表现出较好的耐久性。

超薄质子交换膜可以有效提升电堆功率密度,尤其在干燥低湿和大功率负载条件下,其性能表现明显优于厚度较高的质子膜。此外,超薄膜质子传导率高、水的反扩散率较高,有利于水管理。日本丰田公司生产的Mirai氢燃料电池汽车基于Gore的超薄膜设计,取消了增湿器,使系统得到简化。

国内膜材料产业化方面,山东东岳公司生产的厚度为15 μm的DMR系列复合增强全氟质子膜具有优异的性能和寿命,化学耐久性方面:OCV循环测试超过1000 h;运行寿命方面:质子膜的短堆循环寿命测试超过6000 h,通过了奔驰公司的技术考核;在机械耐久性方面:干湿循环测试的循环次数超过2万次(>2000 h)。山东东岳公司DMR系列质子膜技术已经成熟并实现定型量产,产能超过5万m²,可满足燃料电池汽车的使用初步需求。2019

年10月,山东东岳DMR公司系列复合增强全氟质子膜的生产通过了IATF16949质量体系认证,正在建设的东岳年产100万 m^2 全氟质子膜项目入选山东省新旧动能转换示范和重点建设项目。浙江汉丞新能源有限公司的研发团队成功量产HD系列全氟磺酸树脂/溶液与HPM系列质子交换膜,达到磺酸树脂单体/PTFE增强层以及精准涂覆设备、关键工艺等100%国产化。汉丞HYPROOF®基于高质子传导率全氟树脂的长寿命、超薄增强质子交换膜宽度30~50 cm,厚度8~25 μm ,并可小批量供货。国内企业作为膜的潜在供应商,要面临全球市场中同类产品的竞争,因此国内产品要更多的装车运行,在实际中考验膜产品的性能与耐久性,以获得更多的实际应用数据,提高自身产品的竞争力。

2.3 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,也是燃料电池的核心部件之一。目前,国际上已经发展了3代MEA技术路线(图6)。第一代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;第二代是把催化层制备到膜上(CCM),与第一种方法比较,在一定程度上提高了催化剂的利用率与耐久性;第三代是有序化的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。其中第一代、第二代技术已基本成熟,国内新源动力、武汉新能源等公司均可以提供膜电

极产品。第三代有序化膜电极技术国内外还处于研究阶段。

CCM(catalyst coated membrane)型膜电极仍然是主流技术。目前研究与开发的热点有两方面:一是继续提高膜电极的性能、降低Pt用量;二是开发膜电极的量产工艺、提高产能、降低成本。在提高膜电极性能方面,主要有以下4个途径:(1)使用高活性催化剂,降低催化剂的活化极化损失;(2)采用薄型复合膜,降低质子传递电阻;(3)采用合理的界面结构,改进质子、电子传导以及局部近Pt表面的传质;(4)采用高气体通量的扩散层,降低传质极化。日本丰田公司在Mirai氢燃料电池汽车的电堆上采用质子交换膜厚度是原来的1/3,质子传导阻力降低,减少了欧姆极化;另外,采用了低密度扩散层,并配合3D流场,提高了工作电流密度。在降低Pt用量方面,高质量比活性催化剂的使用,有利于降低Pt用量;另外,提高电堆比功率,也从另一方面降低了Pt催化剂用量。

膜电极中Pt/C催化剂中Pt纳米颗粒分布在碳载体表面,二者之间结合力的强弱影响着催化剂的脱落、长大,从而影响着催化剂稳定性。Karuppanan等^[28]将Pt-C核壳结构通过热解氯铂酸和苯胺混合物的方式直接制备在了碳纳米纤维表面。Pt@CS/CNF900的碳壳厚度约1 nm。制备的电极初始性能与传统Pt/C相当,但是稳定性要优于传统Pt/C电极。碳壳的存在有助于缓解Pt纳米颗粒的长大,加速衰减10000圈后,传统Pt/C的粒径长大了290%。而Pt@CS/CNF900仅长大3%。在配制浆料并制备电极的过程中,碳载体表面的离子聚合物分布往往并不均匀。前期研究表明, $-\text{NH}_3$ 由于可以与 $-\text{SO}_3$ 发生作用有助于Nafion分散在碳载体表面,但 $-\text{NH}_3$ 本身在 O_2 环境下不稳定。Ott等^[29]采用在碳材料表面担载吡啶N、吡咯N或者石墨N来增强Nafion分散。在引入N原子后,电极整体性能和局部传质均得到优化, H_2 -Air性能 $1.39 \text{ W}/\text{cm}^2$,阴极Pt载量 $0.104 \text{ mg}/\text{cm}^2$ 。同时在引入N原子后, $\text{ECSA}_{\text{RH}=20\%}/\text{EC}_{\text{RH}=100\%}\text{S}$ 比未引入N原子更大一些,预示着在低增湿下可获得更好的性能。

Sun等^[30]通过在电极中掺杂Nafion纳米纤维来

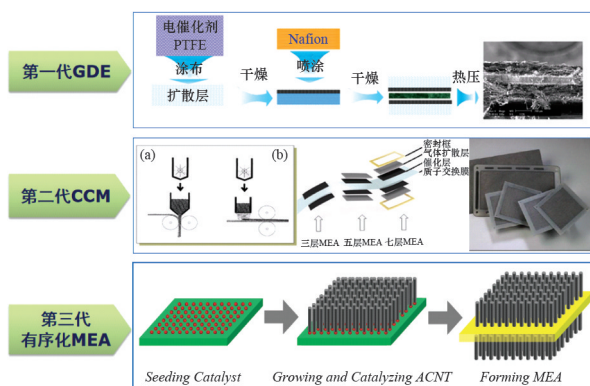


图6 MEA制备技术路线

改善催化层中的质子传导,同时纳米纤维的加入使得介孔增加有利于反应气的传递,并调控了离子聚合物对Pt的包覆状况进而增加了催化剂的利用率。 H_2-O_2 条件下,离子聚合物的纳米纤维加入后最大功率密度可达 1.39 W/cm^2 ,较未加入的情况提升了32.3%。Song等^[31]通过原子层沉积技术制备了超低载量的阳极催化层,催化层中的Pt担载量通过原子层沉积的次数控制,当分别沉积20次、30次和50次时,Pt载量为 0.01 mg/cm^2 、 0.02 mg/cm^2 和 0.035 mg/cm^2 。用作阳极时,50次原子层沉积后制得的催化层在 H_2-Air 条件下最大功率密度为 0.87 W/cm^2 。

近期国内科研机构例如中国科学院大连化学

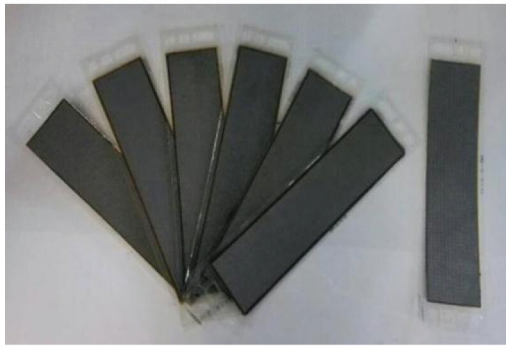
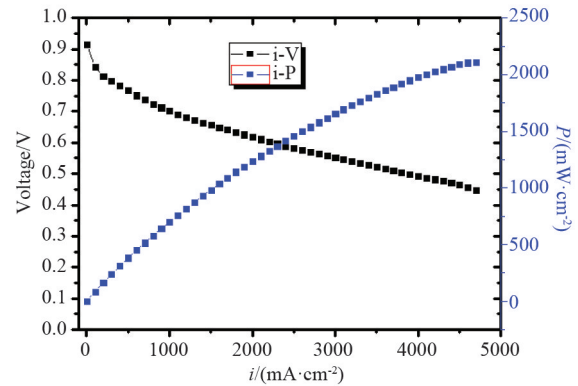


图7 中国科学院大连化学物理研究所制备膜电极的技术性能

国庄信万丰公司(Johnson Matthey)、美国3M公司以及中国新源动力股份有限公司的膜电极已经有一定规模的产品销售。为了满足未来的应用需求,国内外研究机构与企业也非常重视发展膜电极批量生产技术。目前,膜电极生产技术路线可以分为3种:一是采用丝网印刷方法,这种技术比较适合GDE型电极;二是采用喷涂技术,超声或静电喷涂,CCM型电极采用这种方法居多;三是卷对卷涂布技术,如狭缝涂布技术,这种方法可以将催化剂电极材料分别直接涂布到质子交换膜卷料的两面形成阴阳极,与前两种制作工艺相比,这种方法具有自动化程度高、效率高、制造成本低、产品性能稳定及耐久性高等特点。目前,日本丰田公司已经成功地把卷对卷批量生产技术的膜电极应用到燃

料电池车辆上(图8)^[32]。卷对卷高效生产膜电极批量生产技术在国内外正逐渐得到重视,武汉理工新能源有限公司、苏州擎动力科技有限公司、鸿基创能科技有限公司、中国科学院大连化学物理研究所张家港产业技术研究院有限公司、魔方新能源科技

膜电极产品方面,美国戈尔公司(GORE)、英



料电池车辆上(图8)^[32]。卷对卷高效生产膜电极批量生产技术在国内外正逐渐得到重视,武汉理工新能源有限公司、苏州擎动力科技有限公司、鸿基创能科技有限公司、中国科学院大连化学物理研究所张家港产业技术研究院有限公司、魔方新能源科技

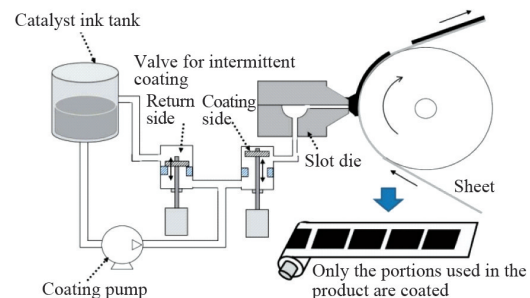


图8 膜电极卷对卷狭缝涂布过程

有限公司等已经初步建成膜电极的批量制备生产线。产品需要在实际装车运行中去进一步检验,得到充分的验证数据,推动膜电极国产化,进一步降低燃料电池成本。

2.4 双极板

燃料电池双极板的作用是传导电子、分配反应气并协助排出生成水,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;从性能的稳定性和耐久性方面要求双极板在燃料电池酸性(pH=2~3)、电位(~1.1 V)、湿热(气水两相流,~80℃)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,具有一定的憎水性协助电池生成水的排出;从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9所示,包括硬碳板、复合双极板、金属双极板3大类。

硬质碳板需要机械雕刻流场,板较厚、较脆,体

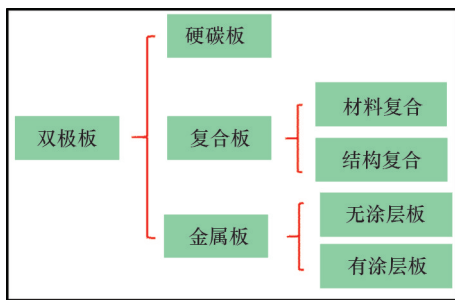


图9 双极板分类

积比功率低,加工工序复杂,制造成本大,难以实现批量化生产,但导电、耐腐蚀性好,早期的制造商采用这种材料居多。复合板分为材料复合与结构复合两种类型,材料复合一般采用石墨粉与树脂混合或多孔石墨板浸渍树脂通过模压形成双极板。石墨粉与树脂混合的板制备时需要通过权衡导电性、致密性、强度等优化其组分、厚度,代表性的开发商有中国的上海神力科技有限公司、美国的康明斯公司(Hydrogenics)。通过多孔石墨板模压后浸渍树脂的复合双极板是以加拿大巴拉德动力系统公司(Ballard)技术为代表,其产品开发早、技术较成熟,目前占有国内燃料电池车较多市场份额,由于其比功率提高幅度有限,很难满足乘用车大功率电堆的

需要,但因其良好的耐腐蚀性仍是一项有应用前景的技术。复合双极板的另一种形式是结构复合型,一般采用层层复合结构,例如日本丰田公司的金属钛板与金属细网流场组合的空气侧极板、新源动力的不锈钢板与多孔石墨板模压流场组合的双极板。

金属是电与热的良导体,其作为双极板材料得到越来越普遍的应用,尤其是车辆空间限制(如乘用车),要求燃料电池具有较高的功率密度。薄金属双极板以其可以实现双极板的薄型化及本征的优良导电特性,成为了提高燃料电池功率密度的首选方案。目前,几乎各大汽车公司都采用金属双极板技术。金属双极板技术挑战是其在燃料电池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。目前常用的金属双极板材料是带有表面涂层的不锈钢或钛材,也有报道采用无镀层处理的不锈钢金属双极板。无镀层的不锈钢双极板主要是通过调节不锈钢表面的金属元素组成,尤其是Cr元素含量,从而提高和平衡不锈钢双极板的导电和耐蚀性。

针对燃料电池不锈钢双极板表面耐腐蚀涂层技术,国内外进行了大量的学术研究工作,其涂层材料要保证耐腐蚀、导电兼备性能。总体上,表面涂层材料可以分为金属、金属化合物与碳涂层3类;金属类包括贵金属、金属化合物。贵金属涂层,如金、银、铂等,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等表现出较高的应用价值。中国科学院大连化学物理研究所与大连理工大学合作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,结果表明多层结构设计可以提高双极板的导电、耐腐蚀性^[33]。Jannat等^[34]通过阴极电弧蒸发物理气相沉积技术在316L表面制备了30层Ti和TiN交替沉积复合涂层,导电性、耐蚀性以及疏水性均明显提升。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(聚苯胺、聚吡咯)以及类金刚石等薄膜,丰田公司的专利技术(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。Yi 等^[35]对碳涂层进行了一系列研究,首先通过磁控溅射技术在不锈钢表面沉积了无定形碳涂层,并分析了沉积过程中氩气流量和沉积偏压对涂层性能的影响。结果表明不同偏压下连续沉积抑制了涂层柱状结构的产生,增强了致密性,且在高偏压下沉积时,碳材料石墨化程度高,具有更好的导电性。

为了提高大电流密度燃料电池性能,促进传质极化,3D 流场近期得到了关注。日本丰田公司的 Mirai 燃料电池汽车首次采用“3D fine-mesh”空气流场,改善电池排水和气体扩散性能,有效保证了电池平面发电均一性。“3D fine-mesh”流场结构主要基于两点考虑:(1) 通过亲水性流场设计,电极上产物水能够快速排除,抑制聚集水阻碍气体传递到催化层反应表面;(2) 窄化流道脊,湍流或对流强度增强,提高空气扩散率。相比传统平行流道,三维流场中气体的对流性得到了极大增强。三维流场氧气利用率达到平行流道的 1.35 倍,这不仅是由于三维流场具备更强的对流性,也因为三维流场固体部分(挡板结构)与气体扩散层接触面积减小,传质界面增大。但由于网状挡板对气体的阻碍作用,流场压差也随之增加,意味着在高电流密度、高速供气的工况下,燃料电池的效率可能会由于泵的寄生负荷增加而有所降低,空压机配置选型将受到影响。通过模拟计算^[36-37]可以更进一步证实 3D 流场对传质的强化作用。

微流道成型也是金属双极板的关键技术,燃料电池极板是结构密集型薄板模压技术,要满足高精度的尺寸精度、平整度,且无残余应力、无撕裂要求,通常基于有限元方法,建立薄板材料与微冲压成形的本构关系,模拟双极板成形过程,进行模具设计与加工,并通过引入自动化技术实现批量生产。彭林法等^[38]通过模拟计算与试验表明,随着流道沟道深度的增加,模压成型力呈非线性增长;模压过程中上下模间隙与模具倒角半径是重要参数,直接影响可成形深度。细密化流道有利于提高电堆性能,是未来金属双极板的发展趋势。

2.5 燃料电池电堆

燃料电池电堆(Fuel Cell Stack)(图 10)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。常见的均一性问题如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。当电堆中一节或少数几节电堆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。

2019 年公开发表的文献多集中于电堆运行的

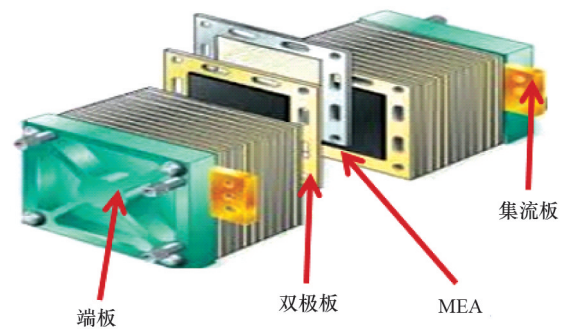


图 10 燃料电池电堆结构

评测与诊断分析。采用 CFD 分析和中子成像相结合的方法^[39],可获得 PEM 燃料电池内部的液态水分布。优化高电流密度条件下的排水。CFD 模型整合多相模型,结合吸附解吸模型,增强了水相变处理的传热传质能力。用于深入研究不同干湿条件下燃料电池内部的液态水分布。无创燃料电池诊断方法^[40]可通过磁场测量来确定 PEMFC 堆中不同类型的故障。将燃料电池外部的磁场信号与内部的电流密度分布联系起来,用传感器来对质子交换膜燃料电池电堆进行扫描,研究了 100 节的燃料电池电堆。外部磁性测量能够识别由电池注水或膜干燥以及 PEMFC 堆中材料降解引起的电流密度分布的 2D 或 3D 变化。使用非参数双样本 Kolmogor-

rov-Smirnov 检验,通过评估 Nyquist 曲线上每个频率点的变化来检测内部条件的变化,可进行燃料电池系统的在线评估^[41]。试用于质子交换膜燃料电池系统水管理的故障检测中,有助于提高电池的运行可靠性和使用寿命。本田公司采用模拟计算给出了电堆在堆叠方向的温度分布^[42],与实际测量值比较误差在5%之内。

在产品层次上,燃料电池电堆按采用的双极板可以分为硬碳板电堆、复合板电堆及金属双极板电堆。硬碳板电堆早期采用较多,由于比功率较低,加工成本高,随着量产规模的扩大,逐渐被后两种适合批量生产的电堆技术取代。

引进技术的复合板电堆以德国 Ballard 公司的膨胀石墨复合板电堆、加拿大 Hydrogenics 公司的石墨与树脂复合板电堆为代表。国内也有一些进行复合板堆开发的企业,如上海神力科技有限公司开发的石墨模压复合板堆产品已经装车运行;新源动力股份有限公司的金属石墨结构复合板堆,已经具有十几年的生产经验,实测寿命已经超过7500 h (10%衰减),并装载到了上汽 FCV80 和荣威系列的商业化燃料电池车上进行实际运行。金属板电堆以其高的比功率引起企业界的普遍重视,国外,日本丰田公司空气侧采用的是金属网与金属板复合,氢侧也是采用薄金属板模压技术;国内的金属板电

堆技术有了长足的进展,单堆功率30~50 kW 提高到70~120 kW,比功率大于3.0 kW/L,中国科学院大连化学物理研究所等单位开发的金属板电堆的比功率已经超过3.3 kW/L,其他代表性国产金属板电堆如图11所示。此外,研制的金属板电堆还需要进一步装车实际运行,考核其工况条件下性能、耐久性。安徽明天氢能科技股份有限公司生产的金属板电堆已经开始在安凯客车上进行公交线路运行,希望更多的企业加入示范运行考核。此外,也需要建立相关标准及第三方检测机构对电堆参数进行统一方法规范检测。

在电堆批量生产技术方面,安徽明天氢能科技股份有限公司采用中国科学院大连化学物理研究所第二代金属双极板电堆,打造自动化、连续化生产工厂(图12)。工厂一期设计产能为万台级,于2018年9月投入使用,产线包括极板冲压、焊接、镀膜、电堆组装等支线,全自动程度高,2019年10月电堆产品下线。未来,燃料电池电堆成本将会大幅下降,产能与燃料电池的商业化进程相匹配。东方电气(成都)氢燃料电池科技有限公司投资建设的氢燃料电池自动化生产线也正式投入使用,该生产线具备年产1000套氢燃料电池发动机的批量化生产能力,产品从核心部件膜电极、电堆到发动机系统均自主开发研制。

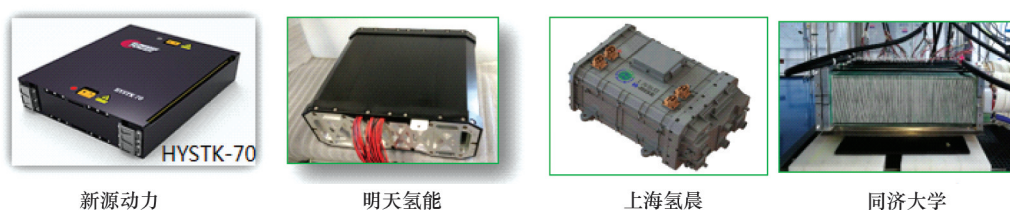


图11 国内开发的代表性金属双极板电堆



图12 安徽明天氢能能源科技股份有限公司在建电堆生产线

3 中国燃料电池技术未来发展建议

燃料电池汽车虽然发展迅速,但从商业化要求角度,中国车用燃料电池技术上仍然存在一定差距,建议未来在以下6个方面进行布局。

1) 提高燃料电池电堆性能与比功率。目前,国内燃料电池车电堆的功率级别还普遍偏低。国际上乘用车的燃料电池功率级别一般在100 kW左右,而商用车的燃料电池功率输出可以达到200 kW以上。国内车用燃料电池堆主要以30~50 kW为主,功率等级普遍低于国际同类燃料电池车。因此,有必要提高性能、比功率,尤其是乘用车上有限的空间内要装载一定功率的燃料电池堆更需要高的性能与高比功率的电堆。因此,要继续研发高活性催化剂、薄增强复合膜、导电耐腐蚀双极板等创新性材料,在膜电极方面,有序化膜电极要解决大电流下水淹问题,使其能够真正得到实际应用。此外,也要考虑电堆结构优化,如通过3D流场可以改善大电流的传质极化,优化组装过程提高电堆的一致性有利于保证电堆高功率输出^[43],将电池工作电流密度提高到2.0~2.5 A/cm²。

2) 提高燃料电池的耐久性。提高燃料电池堆及系统的耐久性,是燃料电池商业化的前提。耐久性的提高可以从两方面着手:一是通过增强关键材料与部件的耐久性及新型耐腐蚀材料研发,提高电堆及系统的寿命;二是通过合理的控制策略,规避对燃料电池劣化的不利的外部条件。目前,提高系统控制策略是提高燃料电池车耐久性的有效途径之一,如采用电-电混合方式可以使燃料电池工作平稳,避免由于电位扫描与工况波动对催化剂及膜材料带来的不利影响;此外,启动停车过程的限电位控制策略可以减轻因在此过程中产生的高电位对催化剂载体的腐蚀,另外,在系统中加入车载在线阻抗测量,可以随时监控燃料电池水的状态,为采取相应的控制策略提供判据。要发展适用于冷冻液冷却的电堆结构,提高低温适用性;通过氢气循环等手段,发展无增湿的简化燃料电池系统。提高关键材料对高温操作的耐受性,提高电堆的工作温度,改进燃料电池车的排热,从90℃工作温度逐

步研究大于100℃燃料电池,消除二相流影响,提高电堆耐久性。

3) 降低燃料电池的成本。建议要发展低成本的材料与部件,例如低Pt催化剂与膜电极、低成本的双极板和系统部件,并实现量产,以降低电堆与系统成本。成本的降低除了电堆自身的材料成本以外,制造过程产生的成本也是占有相当的比例,因此,要发展关键材料与部件的批量生产工艺与技术,摆脱部分材料完全依赖进口的局面,掌握核心技术,占领燃料电池车发展的战略制高点。碱性阴离子交换膜燃料电池可以摆脱贵金属的依赖,是未来的重要研究方向等。此外,从降低成本的角度,提高功率密度可以降低燃料电池材料、部件等硬件消耗,也可以显著地降低燃料电池成本。

4) 建立燃料电池堆技术联盟。建议尽快建立燃料电池堆技术联盟,由大的汽车公司牵头,包括汽车公司、零部件制造企业、材料制造企业、研究院所等产学研单位。技术联盟的建立有利于全产业链均衡发展,有利于引导上游产业的发展,有利于增强本土产品在市场上的竞争能力。建议促进国内已研发的新材料、部件装车示范运行,在实际中考核新材料、部件、电堆等性能、可靠性与耐久性,进一步建立批量生产工艺和生产线,完善产业链。

5) 建立健全标准法规体系及第三方独立测试机构。目前氢能燃料电池方面的标准远不能满足产业快速发展的需求,在支撑行业发展的氢制备、储运、加注及实际工况下,氢燃料电池从部件到系统的评价检测体系等仍不健全,使得产业全链条下的产品推广受到严重的制约和限制。亟需完善氢能燃料电池技术标准体系,建立完整的材料、部件、系统的有效检测体系,建立第三方独立的检测机构,对研究成果进行评估,为氢能燃料电池的技术发展、产品应用提供基础保障。

6) 发挥政策的引导作用。燃料电池产业在由政策驱动到市场驱动的过渡期中,国家和各级政府的政策对产业的发展起到引导作用。建议财政补贴要向核心技术倾斜,要从政策上鼓励具有核心技术又有长远发展规划和发展潜力的企业,尤其是填补国内空白的核心材料与零部件的企业,并加强监

督管理,设立阶段性目标,提高政策的实施力度,有效地推进燃料电池产业发展。

此外,要注重发展核心技术,尤其要重视关键材料与部件的国产化。组织产、学、研对燃料电池关键核心技术联合攻关,高校及科研院所侧重从科学原理实现创新;企业则要从技术、产品上实现创新。完善技术链、健全产业链,特别要关注上游关键材料的批量生产线,研制出符合市场需求的产品,使燃料电池产业健康、可持续发展。

感谢宋微、高燕燕、苟勇、姚德伟、高学强、吕波等在文献方面的调研工作。

参考文献(References)

- [1] 欧洲氢能最强音: 2030年前拟520亿欧元投资清洁氢能助力零排放[EB/OL]. [2019-11-22]. <https://www.hnsgtd.com/news/bkbbddbabddbfd.html>.
- [2] 最低170万/辆,厦门金旅、云南五龙中标佛山386辆氢公交采购项目[EB/OL]. [2019-12-06]. <http://www.trendbank.net/detail/12064/1/34>.
- [3] 39家跨国企业驰骋中国氢能市场[EB/OL]. [2019-11-20]. <http://www.xch3.com/Home/NewsDetail?newsId=6083>
- [4] 中国汽车报. 氢燃料电池汽车走进五城 联合国示范城市巡展 [EB/OL]. [2019-12-12]. <https://auto.qq.com/a/20181112/003867.htm>.
- [5] 东方财富网. 上海清能与江铃合作推出世界上最大的燃料电池重型卡车[EB/OL]. [2019-12-27]. <https://baijiahao.baidu.com/s?id=1645810637628626282&wfr=spider&for=pc>.
- [6] 欧洲氢能路线图: 欧洲能源转型的可持续化发展途径 [EB/OL]. [2019-12-19]. http://www.360doc.com/content/19/0419/08/53726017_829817765.shtml.
- [7] 美国船级社发布《船舶和近海燃料电池动力系统应用指南》[EB/OL]. [2019-12-23]. <http://www.gdasi.org.cn/index.php/xydt/1535.html>.
- [8] 国内首台500kW级船用燃料电池系统发布[EB/OL]. [2019-12-06]. 2019- http://www.eworldship.com/html/2019/Manufacturer_1206/155054.html.
- [9] 10大数据读懂2019上半年燃料电池产业生态[EB/OL]. [2019-12-26]. http://www.sohu.com/a/329449920_131990.
- [10] 牛秀芳. 2019年我国已建成61座加氢站,52座投入运营 [EB/OL]. [2020-01-05]. https://mp.weixin.qq.com/s/kba2oOR9tqwF5i4HhV3Y_g.
- [11] 中法两国将合建氢能公司 [EB/OL]. [2019-12-07]. <http://ccnews.people.com.cn/n1/2019/1107/c141677-31442423.html>.
- [12] 中石化首座油氢合建站正式建成[EB/OL]. [2019-12-21]. http://www.xinhuanet.com/2019-07/01/c_11246959-16.htm.
- [13] 中国基金网. 国内首个智能加氢站运营系统正式在江苏如皋加氢站投用[EB/OL]. [2019-12-28]. <http://www.trendbank.net/detail/9702/1/34>.
- [14] 延庆首座加氢站开工建设 将为北京冬奥会提供保障工作 [EB/OL]. [2019-12-03]. <http://bj.cri.cn/20191203/3ae6152c-de72-282f-6eec-a786d8996463.html>.
- [15] 川崎重工建造全球首艘液态氢运输船下水[EB/OL]. [2019-12-12]. http://www.eworldship.com/html/2019/NewShipUnderConstruction_1212/155248.html.
- [16] 曹龙生, 蒋尚峰, 秦晓平, 等. 单分散的超小PtCu合金的制备及其氧还原电催化性能[J]. 中国科学(化学), 2017, 47(5): 683-691.
- [17] Tian X, Zhao X, Su Y Q, et al. Engineering bunched Pt-Ni alloy nanocages for efficient oxygen reduction in practical fuel cells[J]. Science, 2019, 366(6467): 850-856.
- [18] Cao Liang, Zhao Z P, Liu Z Y, et al. Differential surface elemental distribution leads to significantly enhanced stability of PtNi-based ORR catalysts[J]. Matter, 2019, doi: 10.1016/j.matt.2019.07.015.
- [19] Chong L, Wen J, Kubal J, et al. Ultralow-loading platinum-cobalt fuel cell catalysts derived from imidazolate frameworks[J]. Science, 2018, 362(6420): 1276-1281.
- [20] Jiang J X, Ding W, Li Wei, et al. Freestanding single-atom-layer Pd-based catalysts: Oriented splitting of energy bands for unique stability and activity[J]. Chemistry, 2019, doi: 10.1016/j.chempr.2019.11.003.
- [21] Jiang Z L, Sun W M, Shang H S, et al. Atomic interface effect of a single atom copper catalyst for enhanced oxygen reduction reactions[J]. Energy & Environmental Science, 2019, doi: 10.1039/C9EE02974E.
- [22] Yang Y, Zeng R, Xiong Y, et al. Cobalt-based nitride-core oxide-shell oxygen reduction electrocatalysts[J]. Journal of the American Chemical Society, 2019, 141(49): 19241-19245.
- [23] Qiao M F, Wang Y, Wang Q, et al. Hierarchically ordered porous carbon with atomically dispersed FeN₄ for Ultra-efficient oxygen reduction reaction in PEMFC[J]. Angewandte Chemie, 2019, doi: 10.1021/jacs.9b10809.
- [24] Shehzad M A, Wang Y, Yasmin A, et al. Biomimetic nanocones that enable high ion permselectivity[J]. Angewandte Chemie- International Edition, 2019, 58(36): 12646-12654.
- [25] Zhao D, Yi B L, Zhang H M, et al. Cesium substituted 12-tungstophosphoric (Cs_xH_{3-x}PW₁₂O₄₀) loaded on ceria-degradation mitigation in polymer electrolyte membranes[J]. Journal of Power Sources, 2009, doi: 10.1016/j.jpowsour.2008.12.133.
- [26] Yao Y F, Liu J G, Liu W M, et al. Vitamin E assisted polymer electrolyte fuel cells[J]. Energy Environ Science, 2014(7): 3362-3370.
- [27] Vinothkannan M, Hariprasad R, Ramakrishnan S, et al. Potential bifunctional filler (CeO₂-ACNTs) for nafion ma-

- trix toward extended electrochemical power density and durability in proton-exchange membrane fuel cells operating at reduced relative humidity[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 2019, 7: 12847-12857.
- [28] Karuppannan M, Kim Y, Gok S, et al. A highly durable carbon-nanofiber-supported Pt-C core-shell cathode catalyst for ultra-low Pt loading proton exchange membrane fuel cells: Facile carbon encapsulation[J]. *Energy & Environmental Science*, 2019, 12(9): 2820-2829.
- [29] Ott S, Orfanidi A, Schmies H, et al. Ionomer distribution control in porous carbon-supported catalyst layers for high-power and low Pt-loaded proton exchange membrane fuel cells[J]. *Nature Materials*, 2020, 19(1): 77-85.
- [30] Sun Y, Cui L, Gong J, et al. Design of a catalytic layer with hierarchical proton transport structure: the role of Nafion nanofiber[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 7(3): 2955-2963.
- [31] Song Z, Norouzi B M, Liu H, et al. Ultralow loading and high-performing Pt catalyst for a polymer electrolyte membrane fuel cell anode achieved by atomic layer deposition [J]. *ACS Catalysis*, 2019, 9(6): 5365-5374.
- [32] Suzuki T. Fuel cell stack technology of Toyota[J]. *ECS transactions*, 2016, 75(14): 423-434.
- [33] Zhang H B, Lin G Q, 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, doi: 10.1016/j.jpowsour.2011.09.091.
- [34] Jannat S, Rashtchi H, Atapour M, et al. Preparation and performance of nanometric Ti/TiN multi-layer physical vapor deposited coating on 316L stainless steel as bipolar plate for proton exchange membrane fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2019, doi: 10.1016/j.jpowsour.2019.226818.
- [35] Yi P, Zhang W, Bi F, et al. Microstructure and properties of a-C films deposited under different argon flow rate on stainless steel bipolar plates for proton exchange membrane fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2019 (410/411): 188-195.
- [36] Bao Z, Niu Z, Jiao K. Analysis of single- and two-phase flow characteristics of 3D fine mesh flow field of proton exchange membrane fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2019, doi: 10.1016/j.jpowsour.2019.226995.
- [37] He L, Hou M, Gao Y Y, et al. A novel three-dimensional flow field design and experimental research for proton exchange membrane fuel cells[J]. *Energy Conversion and Management*, 2020, 205(1): 112335.
- [38] Qiua D, Peng L F, Yi P Y, et al. Flow channel design for metallic bipolar plates in proton exchange membrane fuel cells: Experiments[J]. *Energy Conversion and Management*, 2018(17): 814-823.
- [39] Penga Z, Bergbreiter C, Barbir F, et al. Numerical and experimental analysis of liquid water distribution in PEM fuel cells[J]. *Energy Conversion and Management*, 2019(189): 167-183
- [40] Ifrek L, Rosini S, Cauffet G, et al. Fault detection for polymer electrolyte membrane fuel cell stack by external magnetic field[J]. *Electrochimica Acta*, 2019, doi: 10.1016/j.electacta.2019.04.193.
- [41] Stepanč M, Juričić Đ, Boškoski P. Fault detection of fuel cell systems based on statistical assessment of impedance data[J]. *Energy Conversion and Management*, 2019 (195): 76-85.
- [42] Umezawa K, Matsui K, Ikeda Y. Technology for estimation of fuel cell stack temperature using transient heat transfer simulation in cell stacking direction[J]. *Honda R & D Review*, 2019(10): 41-48.
- [43] 侯明, 邵志刚, 衣宝廉. 车用燃料电池电堆比功率提升的技术途径探讨[J]. *中国工程科学*, 2019, 21(3): 84-91.

Review of hot topics on hydrogen fuel cell in 2019

HOU Ming, SHAO Zhigang, YU Hongmei, YI Baolian*

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

Abstract Firstly we review the relevant hot topics of hydrogen fuel cell vehicles in 2019 from the aspects of government policy environment, enterprise actions, vehicle demonstration, etc. Secondly, we elucidate the key technical points, important research results and engineering development progress of catalysts, membranes, membrane electrode assemblies (MEAs), bipolar plates and stacks for hydrogen fuel cells. Finally, we put forward some suggestions for hydrogen fuel cell development in China.

Keywords hydrogen fuel cell; Evs; electrochemistry ●



(责任编辑 卫夏雯)