



材料、技术状况和 PEM 燃料电池的基础知识 – 回顾

Yun Wang¹, 丹妮拉·费尔南达·鲁伊斯·迪亚兹
泽维尔·科多贝斯·阿德罗赫⁴

¹, 肯·陈

², Zhe Wang³,

¹ 机械与航空航天工程系可再生能源实验室 (RERL)和国家燃料电池研究中心
加州大学欧文分校, CA 92697-3975, 美国

² 桑迪亚国家实验室, 7011 East Avenue, MS 9154, Livermore, CA 94550, USA

³ 能源电力系电力系统国家重点实验室、低碳清洁能源、创新国际联合实验室
清华大学工程学院, 中国北京, 100084, 中华人民共和国4通用汽车日本有限公司, 东品川品川区,
东京 140-8687, 日本

PEM (聚合物电解质膜)燃料电池有潜力减少我们的能源使用、污染物排放
排放和对化石燃料的依赖。在过去十年中,取得了重大进展
用于将该技术商业化。例如,一些 PEM 燃料电池客车目前的评级为
在现实驾驶环境中进行全面验证的技术准备阶段,并且已经满足或
非常接近美国能源部设定的 25,000 小时的最终目标。截至目前,丰田已售出
超过 4000 辆 Mirai PEM 燃料电池汽车 (FCV)。超过30个氢气站正在运营
遍布美国,德国 60 多个。在这篇评论中,我们涵盖了材料、设计、
PEM 燃料电池的基础和制造方面,重点关注便携式、汽车、
需要仔细考虑系统设计和材料的飞机和太空应用。这
PEM燃料电池在这些领域的技术现状和商业化面临的挑战
描述和解释了应用程序。燃料电池设计关键的基本问题,
操作控制和材料开发,例如水和热管理、动态
讨论了运行、冷启动、通道两相流和低湿度运行。燃料和
对与 PEM 燃料电池相关的燃料箱进行了简要评估。

本次综述的目的有三个:(1)展示质子交换膜燃料电池技术的最新状况
通过概述便携式和运输电源的开发和应用
最先进的技术和最新的技术进步;(2)描述材料和水/热
燃料电池设计和运行控制的运输管理;(3)概述主要挑战
在不久的将来和之前的技术发展和基础研究的需求
燃料电池在全球范围内的部署。

介绍

PEM (聚合物电解质膜)燃料电池技术
近年来因其较高的性价比而受到世界各国的关注

效率和低排放。 PEM燃料电池建成

使用聚合物电解质膜 (特别是 Nafion)作为

质子导体和电化学催化剂 (通常

铂基材料)用于电化学反应

低温。它们值得注意的特点包括低工作温度、高功率密度和易于放大,使得

通讯作者。

电子邮件地址:Y. Wang (yunw@uci.edu)

PEM 燃料电池是下一代燃料电池的有希望的候选者

运输、固定和便携式应用的电源。图1显示了PEM燃料电池的结构和主要部分

成分。

为了提供一种历史感,威廉·罗伯特·格罗夫爵士

1839 年展示了第一个燃料电池:

水的电化分解几乎是可逆的

在稀硫酸中使用镀铂 (Pt) 电极

[1]。另一个里程碑是第一个实用燃料电池的开发

由通用电气公司 (GE) 于 1962 年为 Gemini 太空任务设计。1 kW Gemini 燃料电池系统的 Pt 负载量为 35 mg/cm², 性能为 37 mA/cm²

0.78V [2]。每个电池组由 31 个串联的电池组成

每个电池有效直径约22厘米,双孔镍

作为电极 (多孔镍阳极和锂化氧化镍阴极),

70-85%氢氧化钾溶液作为电解质。水

并通过循环氢气除去热副产物。

整个堆栈被封闭在一个薄金属圆柱体中,并且

提供生命维持和饮用的所有电力

为期两周的月球任务中的水。20世纪60年代,通过在催化剂层中加入聚四氟乙烯进行了改进

直接与电解质相邻,就像 GE 所做的那样

当时的燃料电池。取得了显著的改进

从 20 世纪 70 年代初开始,随着全氟化 Nafion 膜的采用,然而,质子交换膜燃料电池的研究和开发并没有受到足够的重视,

来自联邦政府,特别是美国政府的资助

能源部 (DOE) 和工业界直到几十年

大约不久前,当减少 PEM 燃料电池所需的 Pt 负载的突破性方法被开发出来并随后被采用时,

洛斯阿拉莫斯国家实验室 (LANL) 不断改进

和别的。值得注意的是,LANL 的 Ian Raistrick [3-5]提出了

一项突破性的技术,通过应用包含

将 Nafion 材料溶解到多孔电极的表面。

一旦溶液溶解,电极就被压到膜上

干燥以生产包含膜和电极的组件。Wilson [6,7],也是 LANL 的,后来发明了方法

制造可重复的薄膜电极粘合到

质子交换膜产生膜电极

装配 (MEA)。结合 Raistrick 和 Wilson 的技术,可以显著降低所需的

贵金属催化剂负载量增加了 20 倍以上

同时提高性能。另一个贡献

也是由于 LANL 是由 Gottesfeld 提议注入

少量含氧空气进入燃料流

氧化去除催化剂表面的 CO [8]。这

技术可以直接使用富氢气流

源自碳氢化合物燃料 (例如汽油、甲醇、

或天然气)用于质子交换膜燃料电池。最近,概念

引入多孔介质流场以改善反应物

供应和副产品去除以及燃料电池设计[9,10]。在

2017年,丰田推出首款商用燃料电池汽车,

Mirai,价格低于 59,000 美元,总 Pt 负载量为

0.365 mg/cm² (阳极负载量为 0.05 mg/cm², 阴极负载量为

0.315 毫克/平方厘米)。丰田Mirai燃料电池在阴极采用碳涂层钛基多孔流场。

尽管许多技术和基础性突破

尽管在过去几十年中取得了一些成就,但仍然存在一些挑战,例如降低成本和提高耐用性

在 PEM 燃料电池在全球范围内部署之前。

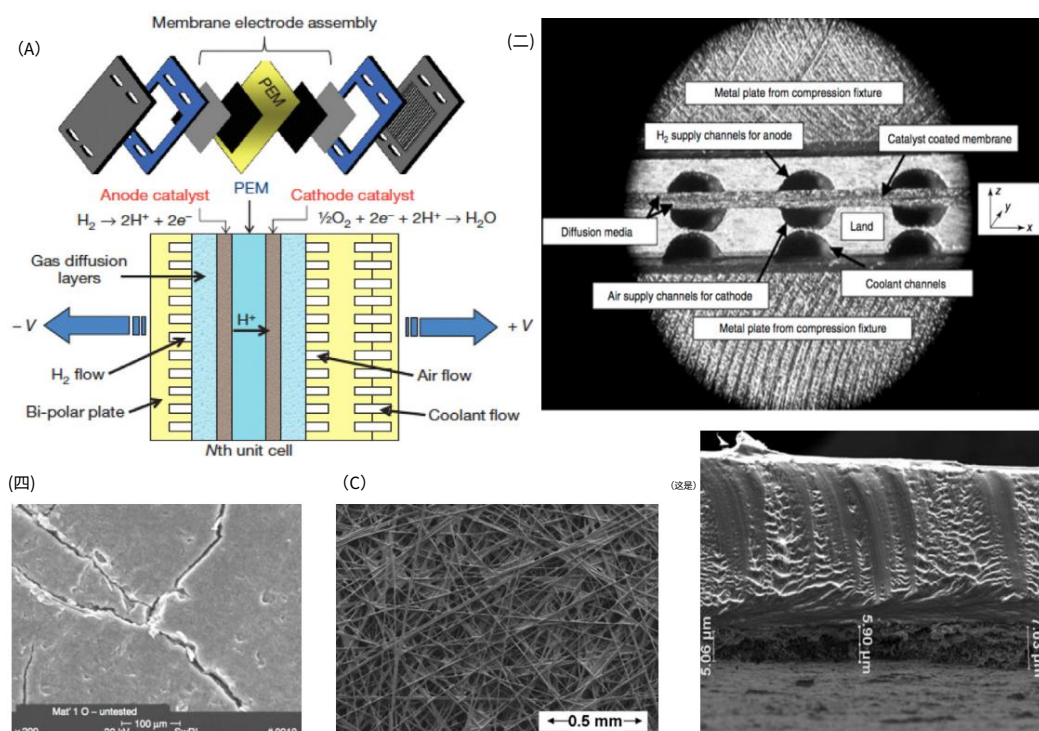


图1

(a)质子交换膜燃料电池结构,(b)剖面图; (c)气体扩散层的SEM(俯视图); (d) ELAT@微孔层的SEM (俯视图); (e) 扫描电镜催化层和膜的 (横截面图) [78,148,296,306]。

在本节的其余部分中,首先介绍 PEM 燃料电池技术及其便携式/运输应用的现状,然后讨论燃料电池材料、氢罐、设备平衡 (BOP) 和燃料电池运行的基本原理。

PEM 燃料电池PEM

燃料电池的主要应用集中在运输、分布式/固定和便携式发电。各种燃料电池汽车 (FCV) 已经被开发和示范,例如本田 Clarity、丰田 Mirai、通用 ZH2 和现代途胜 FCV,如图 2 所示。特别是,丰田于 2017 年将其首款 FCV Mirai 商业化。截至 2018 年中期,燃料电池汽车保有量接近 5000 辆 [11]。分布式 PEM 燃料电池电力系统主要关注小规模电力需求 (分散使用 50-250 kW 或家庭 <10 kW) [12]。早期的设计考虑将燃料电池用于住宅供电,其中燃料电池的废热可以用于家庭使用,这显着提高了整体效率。由于断电造成的成本极高,银行和电信公司的备用电源最近受到越来越多的关注。另一个有前景的领域是便携式电子设备或飞机电源,因为电池的有限能量容量不太可能满足现代便携式电子设备 (例如笔记本电脑、电池) 快速增长的能源需求。

电话和军用无线电/通信设备。只要有氢燃料,PEM 燃料电池就可以提供连续的电力,并且它们可以制造成小尺寸,而不会损失效率。对于飞机动力,质子交换膜燃料电池在提供直接电力、高功率密度和大能量容量方面具有优势 [13]。波音 [14] 和空中客车公司都考虑将质子交换膜燃料电池作为其飞机的辅助动力。在最近的发展中,人们对于远程无人机的质子交换膜燃料电池进行了探索。

作为质子交换膜燃料电池商业化的一个重要里程碑,丰田于 2017 年推出了 Mirai FCV。丰田 Mirai 燃料电池系统采用先进的设计和材料,可实现 0.365 mg/cm²、2.0 kW/kg 和 3.1 kW/l 总共 153 代 HP。进一步降低燃料电池成本是可行的,也是必要的,以便在没有政府激励的情况下与内燃机竞争。截至 2018 年 6 月,自 2015 年以来,美国有近 5000 辆燃料电池汽车在运营。美国有超过 20,000 辆叉车和四个州的 20 多辆公共汽车,均采用 PEM 燃料电池提供动力。加利福尼亚州已有 30 多个氢气站正在运营,计划到 2025 年再增加 200 个。2017 年燃料电池发电量约为 650 兆瓦,比 2016 年和 2015 年分别增长约 30% 和 100%,其中约 2 个/3 电力由 PEM 燃料电池在 2016 年和 2017 年生产 [11]。



图2

燃料电池汽车 (FCV) 和燃料电池客车 (FCB)。加州的三个 FCB 围绕相关环境中全面验证的技术准备阶段进行了 NREL 评级:由 Alameda-Contra Costa 交通区 (AC Transit) 领导的零排放湾区示范小组、SunLine Transit Agency 的美国 FCB 项目,以及加州大学欧文分校 (UCI) 的美国 FCB 项目 [12,18]。

研究:回顾

商业化和技术壁垒目前,仍然存在的两大障碍是耐用性和成本 [12,15]。对于最先进的燃料电池,耐久性会随着铂族金属 (PGM) 负载量的减少而降低,因此难以在满足成本和 PGM 负载量目标的同时实现 DOE 的耐久性目标 (美国能源部,2019 年)。尽管 Toyota 于 2017 年推出了首款商用 Mirai FCV,但与汽油发动机驱动的车辆相比,激励前的初始售价较高。为了使燃料电池汽车在成本方面具有竞争力,需要政府的大力激励。DOE 耐久性测试表明,丰田 Mirai 通过了 3000 小时的实际驾驶,但在 DOE 制定的 AST 协议中很大程度上未通过 [16,17]。5000 次循环后,性能显著下降,对于 1.0–1.5 kV 循环 AST,CL 厚度从 10 lm 降至 3 lm。寿命目标是到 2025 年超过 5000 小时运行时间,最终汽车运行时间达到 8000 小时,公共汽车运行时间达到 25,000 小时。成本方面,近十年来成本降低了60%左右。目前的状态是每年 100 和 50 万的产品产量分别为 45 美元/kW 和 50 美元/kW。美国能源部 2020 年和最终的燃料电池汽车燃料电池目标分别为 40 美元/千瓦和 30 美元/千瓦,燃料电池汽车燃料电池每辆公交车 60 万美元 (与 2016 年左右的 1.8 至 250 万美元价格相比) [18,19]。在这些组件中,CL 占大部分,在大批量生产时占燃料电池总成本的 40% 以上 (见图3),这主要是由于贵金属催化剂的使用。美国能源部设定的目标是到 2020 年 0.125 mg Pt/cm²。对于 100 至 250 W 的便携式电源,2025 年能源部的目标是 5 美元/瓦和 5000 小时,而 2020 年为 15 美元/瓦和 2,000 小时。目前[15,19]。

模型和实验工具对于现阶段的燃料电池发展尤为重要[12]。例如,非 PMG 催化剂和电极设计对于降低燃料电池成本至关重要。燃料、水和热管理的先进控制策略对于降低系统成本、减轻重量以及提高耐用性非常重要。本综述重点讨论质子交换膜燃料电池的应用、技术现状、材料、设计、植物平衡 (BOP)和基础研究。尽管该综述试图涵盖有关该主题的大部分文献,但毫无疑问,有些文献可能被遗漏了。

PEM燃料电池应用和技术现状运输和便携式发电是PEM燃料电池应用的两个主要领域,由于空间和重量的限制以及实践中对快速动态功率的要求,在燃料电池设计中需要高度重视。电动客车、多用途车和公共汽车的功率范围为20至250千瓦,小型飞机或无人机的功率可能为100瓦至几千瓦。便携式功率通常为5至50W。

便携式和微型 PEM 燃料电池可能由于电池技术的竞争和进步,便携式燃料电池行业在过去几年中遭遇了挫折。如图4所示,便携式燃料电池的出货量从2008年的5000台稳步上升到2014年的21000多台。然而,2017年的出货量又回落至2008年的水平 [20-22]。同样,如图4所示,便携式燃料电池的总功率或瓦数在 2015 年达到峰值,但在过去几年中有所下降。在这一领域,燃料电池为小型便携式电子产品和其他便携式电器、非汽车辅助电源系统 (APU) 和军事应用提供电力。

材料和基础研究的作用
尽管第一款商用 FCV 丰田 Mirai 于 2017 年推出,但预计燃料电池在全球范围内全面部署 (包括运输和便携式应用)还需要几年时间。材料、控制和燃料电池设计的进步对于减少系统重量、体积和成本以及提高耐用性和性能非常重要。在燃料电池运行中,会发生多种相互关联且复杂的现象,包括控制燃料电池性能的质量/热传递、电化学反应和离子/电子传输。材料开发、基础知识和分析能力发展方面的突破

2012年,便携式燃料电池系统和电源的出货量较上一年分别增长了174%和25%。这一增长的部分原因是消费电子产品微型燃料电池充电器的引入[20]。尽管如此,在 2010 年代中期,几家主要燃料电池公司停止了生产和/或转向其他功率设备[22-26]。2015年,英国智能能源公司停止生产其 UPP燃料电池充电器,并开始致力于将燃料电池集成到智能手机和无人机中[27]。2019年,Intelligent Energy推出了新型2.4kW无人机燃料电池电源产品[28],在

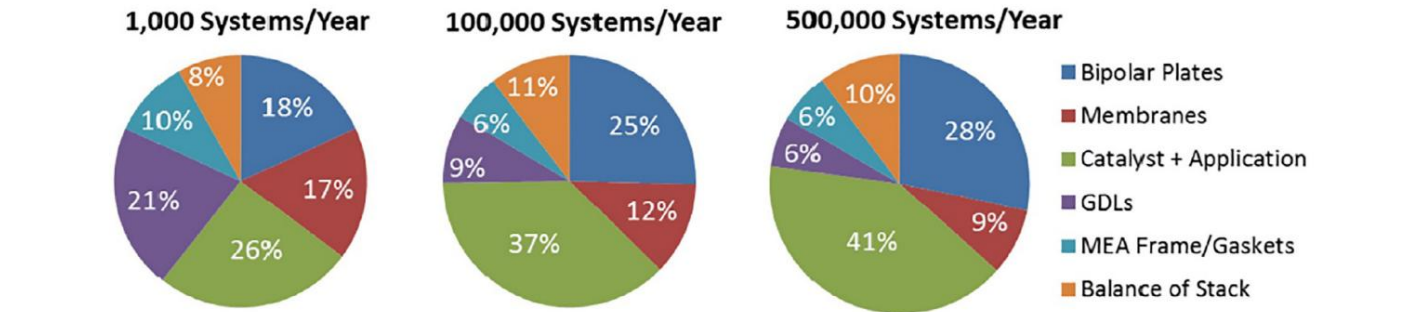


图3
燃料电池成本细分[9]。

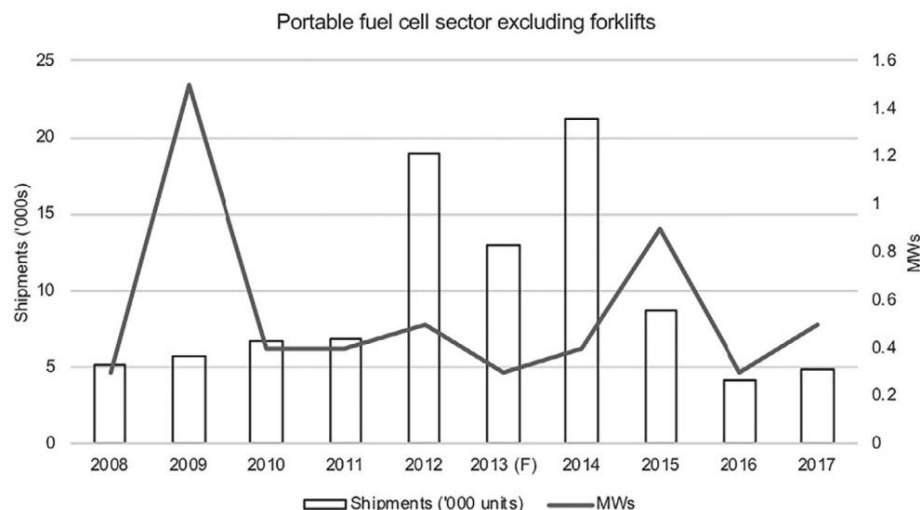


图4

便携式电源领域的燃料电池运输和发电[12,20-22]。

2017年,瑞典myFC推出了JAQ Hybrid,这是一款能够通过嵌入式燃料电池充电的移动电源。此外,该公司还推出了一种薄型燃料电池系统,准备就绪

用于智能手机[29-30],最近收到了订单

来自瑞典生活方式分销商RLVNT的4000台JAQ设备

和日本Lightec[31-32]。然而,德国eZelleron拉开了

支持Kraftwerk便携式燃料电池充电器的发布

知识产权纠纷[33]。尽管

到2017年,消费电子产品销量仍处于高位

便携式燃料电池的潜在市场。充电需求

选项和长功率持续时间解决方案预计会增长,

尤其是在电网接入有限的地区。

对于APU(辅助动力装置)应用,日本Aqua-Fairy试行了一种水激活微型燃料

电池充电器用于应急动力装置[22,34]。丹麦Serenergy提供紧凑型

利用高温质子交换膜技术,使用重整甲醇的燃料电池。其产品组合包括350 W的便携式风冷系统和350 W的液冷系统

2.5 kW和5 kW[35-36]。同样,新加坡Horizon Fuel

Cell Technologies一直在开发100 W和200 W的移动PEM燃料电池系统,可配置

以及光伏(PV)和风力发电模块[37]。

由于其低声学和热特征、高可靠性、快速充电和高能量密度,便携式燃料

电池被认为是一种有前途的军事应用电源[38]。2015年,巴拉德动力系统公司(Ballard)收购

马萨诸塞州的Protonex技术公司是一家领先的

电源管理和便携式燃料电池解决方案开发商

对于军队[39-41]。此外,巴拉德同意提供

他们将燃料电池专业知识转让给位于旧金山的Ardica Technologies,用于士兵可

穿戴系统[25,39-40,42]。关于这个话题,

新加坡HES Energy Systems将可穿戴燃料商业化

连续功率高达30 W的电池[22,43]。此外,Californian UltraCell还与多个美国政府

机构签订了开发军用便携式电源解决方案的合同,并已

开发了高达165 W的移动式甲醇重整系统

[44-46]。

运输质子交换膜燃料电池

交通运输是PEM燃料电池的主要应用领域

由于其零排放、高能量转换效率和高功率密度。各大汽车企业有

一直在广泛开发质子交换膜燃料电池技术,以克服商业化的主要障碍,包括成本、

耐久性和冷启动能力[12,47-48]。虽然很多

指标已达到,仍需付出巨大努力

降低成本并提高耐用性[49-50]。美国目前

拥有超过5000辆燃料电池汽车和30多个氢气加气站。在

2018年12月,LAX(洛杉矶国际机场)

加氢站开业,这是第39个零售加氢站

加利福尼亚州的加氢站[51]。2019年3月,德国

H2 Mobility合作伙伴宣布开设两家新店

氢气站,使德国零售加氢站总数达到64个。大约还有36个可用

到2019年底[31]。日本制定了80万辆FCV的路线图

到2030年在该国实现这一目标[52]。此外,燃料电池混合动力

结合PEM的车辆(FCHEV)备受关注

燃料电池与其他能源,包括电池、飞轮和超级电容器。图5显示功率和能量

几种能源的特性。

2017年,丰田开始销售首款商用FCV Mirai

功率密度为3.1 kW/L,燃料电池堆为114 kW(153 HP)

[53]。丰田Mirai减轻了燃料电池组的重量

通过去除外部加湿器并采用薄的体积

膜(10毫米),有利于自增湿[54]。

本田[55]和现代[56]最近推出了他们的366-

分别是Clarity和Tucson FCV的里程里程。通用汽车传承

Center[57]完成了2007年启动的Driveway项目,使用119辆Equinox FCV,

到5000年累计行驶里程超过300万英里

消费者。对于极端的现场条件(例如军事),GM

当局[58]与美国陆军联手开发雪佛兰

Colorado ZH2配备94 kW功率的燃料电池系统。ZH2也是

每小时能够为士兵提供2加仑的水

来自其电化学反应。表2比较了几种

主要燃料电池汽车车型。最近,梅赛德斯-奔驰[59]提出了预

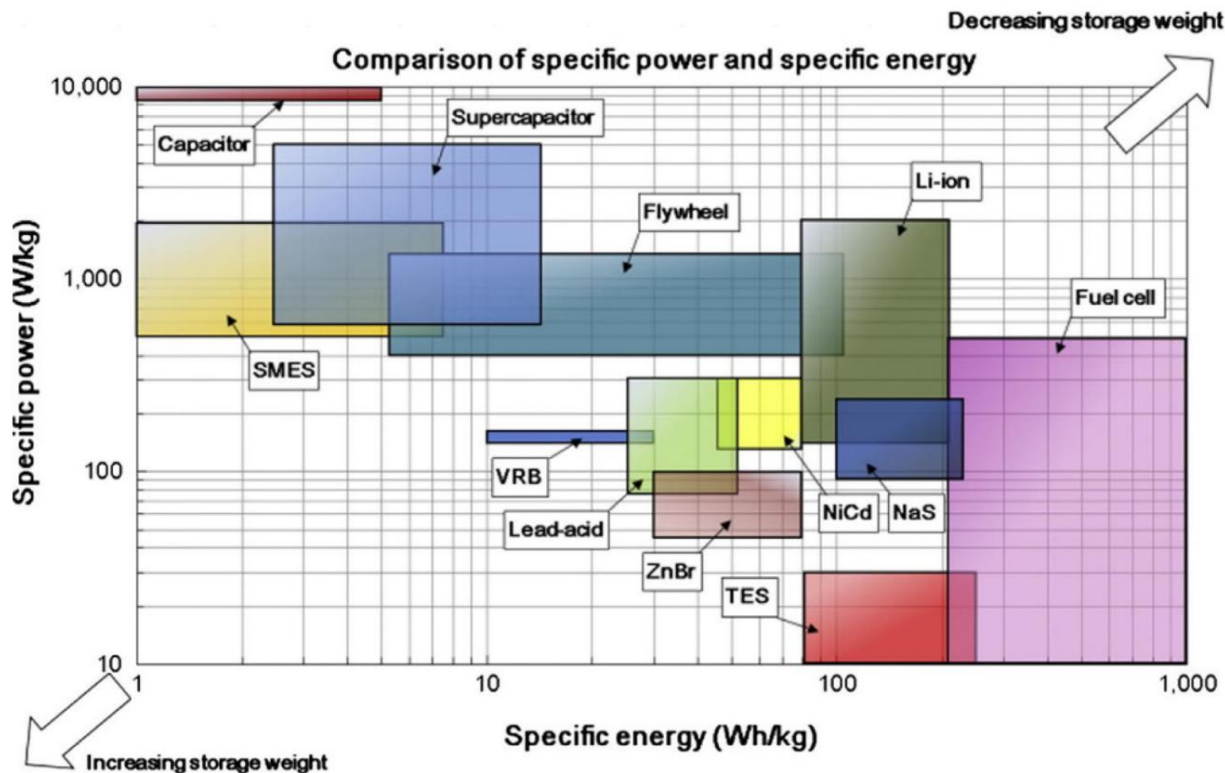


图5

比能量与比功率[307]。

其新型 GLC-F-CELL 的生产模型,结合了燃料
插电式混合动力模式下的电池和电池。GLC-F-CELL 在 700 bar 的压力下携带约 4.4 kg 氢
气,驱动
射程约300英里。

作为 CUTE (清洁城市交通)的延伸计划
欧洲)2003 年启动,戴姆勒交付新型 Citaro 燃料电池
前往汉堡市的巴士 (FCB) 效率为 50%,里程为 250 公里
2009 年的范围内。在美国,运营着 30 多个 FVB,并且
截至 2017 年,他们已为约 1700 万名乘客提供服务[11]。国家可再生能源实验室
评价表 1 中的三个 FCB 处于相关环境中全面验证的技术准备阶段。在

2015 年,FCB 超过了 2016 年的耐久性目标,即 18,000 小时。
2016年,该FCB达到了23,000小时 (几乎达到了25,000小时的最终目标)。到 2016
年 7 月,另一台 FCB 的运行时间已达到 18,293 小时。
然而,资本和运营成本仍然要高得多
与传统柴油公交车的比较。首都
2010 年的成本约为 250 万美元。2016年前后,FCB 订单
显示每辆公交车的平均成本为 180 万美元,下降了 28%。
行业预计 40 台订单的成本为每台 100 万美元
公共汽车[18]。

表格1

三种 FCB 的燃料电池配置和燃油经济性[18]。

ID	时期	燃料电池 代加工	力量 (千瓦)	储能 代工/产能	容量 (公斤) / 压力 (巴)	平均。速度 (英里/小时)	让 (英里)	数千 公斤或GGEa
泽巴行动	8/15-7/16	联合世界电力	120	EnerDel/17.4 千瓦时	40/350	8.5	204	5.38
SL AFGB	8/15-7/16	巴拉德	150	A123/11 千瓦时	50/350	13.7	260	5.48
ACB 击杀	1/16-7/16	巴拉德	150	A123/11 千瓦时	50/350	不适用	244	5.15

^a 汽油加仑当量。

除了燃料电池汽车之外,飞机、飞艇和船舶也是质子交换膜燃料电池应用的潜在领域
[60-61]。燃料电池系统
高能量/功率密度是飞机动力的理想选择
主要方面,包括无人主发电厂
大型飞机的飞行器 (UAV)和辅助动力装置 (APU)。研究人员进行了多项研究并

各大飞机公司都在研究载人燃料电池飞机,但实际测试的报道还很少。关键的

无人机的要求是小型、长航时、长距离
范围。AeroVironment 成功首次试飞
由 PEM 提供动力的高空长航时 (HALE) 飞机
2003 年,带有液氢罐的燃料电池[39-40]。飞行
通过采用 Millennium Cell Inc. 开发的化学氢化物燃料技术,续航里程提高至 9 小时[62]。这

海军研究实验室 (NRL) 完成首次 3.3 小时飞行测试
2006 年使用 PEM 燃料电池和氢气[63]。2013年,使用
将 5000 psi 压缩氢气存储在碳/铝压力容器,中,NRL 演示了由 550 W 燃料电池堆供电的 Ion-
Tiger 的 48 小时飞行[64]。蓝鸟航空系统

开发了第一批商用燃料电池动力无人机之一

表2

燃料电池汽车[112,211,329–332]。					
车辆型号	最大功率	燃油经济性 MPGe (城市/高速公路/梳状)	力量 密度	具体的 力量	范围
本田 FCX Clarity 燃料电池 2017 (市场有售)	103千瓦	69/67/68	3.12 kW/L	1.98 kW/kg	366 英里
丰田 FCV Mirai (有售) 市场)	114千瓦	67/67/67	3.10 kW/L	2.00 kW/kg	312 英里 (122.4 L H2/70 MPa)
现代途胜燃料电池 2016 (市场有售)	100千瓦	49/51/50	–	–	265 英里
荣威 950 燃料电池 2014 年 (概念) 57 kW (电机 容量)	100千瓦	–	–	249 英里	(20°C冷启动能力)
大众高尔夫 Hymotion 2014 (概念)	110千瓦 (电机 容量)	–	–	310 英里	
起亚 Borrego FCEV (概念)	155千瓦	–	–	685公里 (20°C冷启动 能力)	
戴姆勒 GLC F-CELL 混合动力 SUV 插入		化合氢 油耗:0.34公斤/100公里	–	–	430 公里 (4.4 千克H2@700 巴) + 51 公里 (电池)

2009年[65]，UTRC成功测试了燃料电池旋翼机
飞行时间为 20 分钟[63]。仁荷大学开发了
具有 200W 堆栈记录 14 分钟飞行的轻型无人机
时间[66]。H3 Dynamics 推出 HYWINGS,一款燃料电池驱动的
固定翼无人机,可飞行 500 公里和 10 小时[67]。普罗通克斯,
巴拉德子公司开始销售其燃料电池系统
最近针对无人机[68]。一家加拿大质子交换膜燃料电池公司,
EnergyOr Technologies,展示了长航时飞行
其燃料电池无人机 FAUCON H2 飞机执行了
10 小时 4 分钟的预定飞行计划[69]。表 3列出
燃料电池为无人机提供动力。
波音公司在西班牙测试了一架16.3米长的载人两座飞机
以 60 英里/小时的速度飞行约 20 分钟的翼展
2008 年仅由 PEM 燃料电池发电[70]。安塔瑞斯
DLR-H2 是第一批完全由发动机提供动力的载人飞机之一
燃料电池,于 2009 年展示了其能力[71]。基于
根据 ENFICA-FC 计划,开发了 Skyleader Rapid 200

表3

燃料电池驱动的无人机[12,63–67,324]。			
组织机构 (年份)	力量 来源	反应物 存储类型	耐力 (东方。)
航空环境公司 (2005)	质子交换膜	H2低温	24小时
海军研究实验室 (2006)	质子交换膜	H2气态	3.3小时
CSULA/俄勒冈州立大学 (2007)	质子交换膜	H2气态	12小时
韩国科学技术院 (2007)	质子交换膜	氢钠 硼氢化物	10小时
航空环境 (2007) PEM		氢钠 硼氢化物	9小时
UTRC (2009)	质子交换膜	压缩氢气20 分钟	
AFL,海军研究 实验室 (2010)	质子交换膜	金属氢化物 10 小时	
能源或技术 (2011)	质子交换膜	氢2	10小时4分钟
波音、洛克希德 马丁 (2011)	固体氧化物燃料电池	丙烷	8小时
海军研究实验室 (2013)	质子交换膜	压缩氢气48 小时	
H3 动力 (2016)	质子交换膜	氢2	10小时

2010年,能够进行40分钟的飞行[72]。2016年,合作
小型飞机制造商 (Pipistrel) 集团,燃料电池生产商
(氢动力学),乌尔姆大学和德国航空航天中心
测试了 HY4 的飞行,这是一架燃料电池驱动的 2 座飞机,配有 9 座飞机
德国斯图加特机场的 kg 氢气罐[72]。
PEM燃料电池也正在大规模开发为APU
飞机[73]。波音公司在 787-8 中集成了燃料电池系统
飞机货物作为 1.5 兆瓦 APU,为厨房、娱乐设备和峰值电力的备用电源提供电力

下降和着陆期间的载荷[74]。空客联手
与DLR合作测试20kW燃料电池应急电源系统
用于 ATRA 研究飞机 (A320) [75]。

材料与制造
燃料电池组件

PEM燃料电池的核心部件是膜电极组件 (MEA) ,它由夹在阳极和阴极之间的聚合物电解质
膜组成

电极。电极包括催化层 (CL) 、
微孔层 (MPL)和气体扩散层 (GDL) 。
MEA 放置在两个双极板 (BP) 之间,其中气体
流道 (GFC)开槽或放置。图 1显示了
PEM燃料电池的主要部件。
氢氧化反应 (HOR)和氧还原反应 (ORR)发生在三相边界处

分别为阳极和阴极 CL。PEM 燃料电池电解质是一种聚合物膜 (通常为 Nafion) ,它提供多
种功能,包括质子传导、

电子绝缘和反应气体的分离[76]。这
CL的作用是促进电化学反应
提供反应物传输和电子/质子传导的途径。GDL/MPL 放置在 CL 和 BP 之间

传导电子和热量,传输气体反应物,并使
水管理[77-79]。

表4列出了主要的典型厚度和材料
PEM 燃料电池中的组件。在标准操作中,干膜的体积和重量最多增加 20% 和 50%,

分别是由于水的吸收[79-81]。保湿很重要
以确保膜的质子传导性,但太多

表4

电堆中 PEM 燃料电池组件的典型材料[12,79,334–337]。

	厚度	密度（克/立方厘米）	典型材料
聚合物电解质膜（PEM）	0.01–0.1 毫米	2	纳菲翁
催化剂层(CL)	100纳米–0.05毫米	0.4	碳负载催化剂和离聚物多孔复合材料
气体扩散层（GDL）	0.1–0.4 毫米	0.3–0.5*	碳纤维基多孔纸
微孔层（MPL）	0.05毫米	0.3–0.5*	炭黑和 PTFE 粘合剂
双极板（BP）	0.3–2 毫米	1.7–8**	碳基复合材料或金属

* 根据石墨碳密度和部件孔隙率进行估算。
** 根据石墨和不锈钢的密度进行估算。

水淹没电极并阻碍反应物的传输
气体流向 CL。最佳膜含水量为
由多种运行机制决定,包括水
产生、电渗阻力、反向扩散和跨膜水力渗透[76,78,81]。

双极板

燃料电池的实际应用需要双极板
(BP)以满足严格的绩效标准,如
表5. 传统上,BP 由带有凹槽的石墨制成
气体流动通道（GFC）。石墨虽然具有很高的耐腐蚀性和导电性,但它具
有大量的气体
渗透性差且脆,难以批量生产和长期使用[82]。多种 BP 材料已

探索商业质子交换膜燃料电池,包括碳复合材料、铝、不锈钢和钛。

碳复合BP由聚合物粘合剂和导电碳填料组成[83],前者提供机械性能

强度和不透气性,后者提供电子和热量的传导路径[84]。如果这种材料的导电率或
导热率较低

碳填料成分低于渗透阈值
[85]。增加填料含量或多种组合
填料,如炭黑、碳纤维、石墨颗粒、
和碳纳米管,将增强复合材料的导电性
[86–89],由于碳簇连接的改善。然而,过量的填料会降低机械强度,导致裂纹或材料
失效。的几何形状或形态

碳填料和填料含量是决定复合BP性能的关键因素[90]。制作此类

BP 可以遵循标准压缩成型,从而使其
适合批量生产。在制作过程中,
首先是均质成型材料,通常要预热

放置在开放的、加热的模腔中。模具闭合方式为
压缩以确保成型材料完全充满
模具空间。保持温度和压力
直至成型材料固化。成型材料不均匀、加热或压缩会导致局部树脂富集区或

BP厚度不均匀,增加运输阻力或导致
煤气泄漏问题[91]。
金属具有易加工、高电性能等优点
导热性、低透气性和坚固性
机械强度。因此,它们受到了广泛的研究
作为 PEM 燃料电池的 BP 候选材料。一个重大挑战
是在酸性环境中腐蚀,导致氧化剂、钝化层和金属离子的形成。保护的

涂层是改善金属BP腐蚀的常用技术
阻力[85]。对于铝 BP,涂层分为三类:
经常应用,包括金属、碳基和复合涂层。纯金属涂层使用贵金属,例如

如金,与铝表面的键合较弱
[89]而且成本也过高[90]。金属氮化物是另一种
选项[91–96]。多层 CrN/ZrN 和单层 CrN
采用阴极电弧蒸发物理气相沉积（CAE-PVD)技术进行涂层,涂层满足短期腐蚀

电阻要求[93]。石墨[94]、自组装石墨烯薄膜[95]和类金刚石涂层[96]是典型的

碳基方法,可实现腐蚀保护
基材。复合涂层结合导电碳
具有聚合物基质,例如聚苯胺-CNT 涂层
以及石墨、TiC和乙烯-四氟乙烯（ETFE)的复合材料,并显示出优异的耐腐蚀性
[97–102]。不锈钢（SS)的耐腐蚀性

取决于其具体合金[99–104];之前的学习
[101–106]表明316 SS和316L SS适合BP。
界面接触电阻和腐蚀电流密度

表5

交通应用BP的技术目标[329–339]。

特征	单位	2015年现状	2020年目标
成本	美元/千	7	3
板材重量	瓦·千克/千瓦	<0.4	0.4
板H2渗透系数	标准 cm3 /(s cm2 Pa) 80°C,3 atm 100% RH	0	<1.3 1014
腐蚀,阳极	IA/cm2	无活性峰<0.1	<1且无活性峰
腐蚀,阴极	IA/cm2		<1
电导率	S/cm	>100	>100
面积电阻率	欧姆 cm2	0.006	<0.01
抗弯强度	兆帕%	>34（碳板)20–40	>25
成型伸长率			40

Asri 等人总结了 SS BP 材料。[102]。添加一个石墨烯-镍层增加了 SS BP 的寿命,且具有低界面接触电阻[103-108]。主动屏等离子渗氮技术被发现可以提高耐腐蚀性以及 316 SS 的界面接触[105]。此外,使用闭场在 316L SS 上形成多层碳化铬涂层

非平衡磁控溅射离子镀 (CFUBMSIP) 达到了DOE 2020年导电性和耐腐蚀性的技术目标[106]。氮化钛 (TiN) 提供

耐腐蚀性好,界面接触电阻低,良好的化学稳定性,易于制造[107–114], 可通过氮等离子体浸没离子注入进行涂覆 (PIII) [111]、等离子聚焦[112]、脉冲偏压电弧离子镀 (PBAIP)和磁控溅射 (MS) [109]。钛 (Ti) 基材与 TiN 兼容,因此是一种替代方案作为BP材料[110]。他们的表现总结为阿斯里等人。 [102]也是如此。请注意,丰田 Mirai 采用 Ti 作为其阴极流场。此外,涂层中可能会出现表面缺陷,导致针孔形成并为腐蚀剂提供通道。

到达金属基底[91]。多层涂层提供了解决这个问题工程解决方案[113-120]。此外,物理气相沉积 (PVD)技术可能会导致表面缺陷,例如凹坑和液滴[117]。缓解这些表面缺陷是涂层工艺的一个重要问题优化。表 6列出了几种涂层方法。

膜理想的膜材料是那些具有高离子导电性并同时阻止电子传输以及氢气和氧气的交叉。此外,它们在含有 H2O 的环境中必须具有化学稳定性和 HOO 自由基,在整个工作温度下热稳定,并且机械坚固。一些早期的膜使用 183 lm 厚的 Nafion 117 以确保机械性能

气态反应物的鲁棒性和分离性。随着机械增强膜 (例如 Gore-SelectTM)材料的进步,薄膜更加流行,例如 18 lm 厚的 GoreTM 18。 标准电解质膜运行

低于 100 C 基于全氟磺酸 (PFSA)。它是疏水性全氟化主链提供机械支撑和化学稳定性,而亲水性磺化主链提供机械支撑和化学稳定性。侧链促进吸水形成水合簇 [118]。在操作中,氢离子 (H+) 以水合氢离子的形式存在

离子(H3O+) 通过这种方式跳跃并扩散穿过膜通过 Grotthuss 和车辆机制的水合区域, 分别[119]。最常用的PFSA膜是杜邦公司的Nafion,四氟乙烯 (TFE)的共聚物主链和磺酸封端的全氟乙烯基醚吊坠。Nafion 具有高质子电导率 (0.13 S/cm 75 C 和 100% RH) ,耐久性超过 60,000 小时,耐化学腐蚀稳定。然而,它的制造成本很高,并且需要水合,因此需要加湿才能传导质子[120–126]。

为了克服这些挑战,重大研究已在改性全氟化、部分全氟化或非氟化聚合物方面做出了努力。陶氏公司和 Solvay 推出了侧链 (SSC) 长度较短的膜,

具有更高的质子传导性、结晶度和玻璃性转变温度高于 Nafion [123]。戈尔和同事推出全氟复合膜采用聚四氟乙烯 (PTFE) 增强,从而增强燃料电池的机械和尺寸稳定性与薄质子交换膜[124]。多项研究的作者提出掺入吸湿性无机材料,如 ZrO2, TiO2、 TiSiO4和二氧化硅作为聚合物基体中的填料。这些添加剂导致高保水性,使纳米复合膜能够在较长时间内保持其质子传导性

温度范围广[125–132]。尹等人。 [129]提出了受贻贝启发的聚多巴胺处理的复合膜,其具有自支撑的 CeOx 自由基清除剂,以减轻

材料结构松散、相互间结合力弱的问题 PEM 成分,从而提高 PEM 耐用性。磺化烃聚合物由于其材料成本低、吸水能力高而成为一种有前途的替代品

耐高温、低湿、耐热性好,机械和化学稳定性。调查最广泛的系统包括聚砜 (PSF)、聚醚醚酮 (PEEK)和聚苯并咪唑 (PBI) [118-123]。 PBI 也是制造无水高温的有前途的选择 (HT) PEM膜,需要掺杂高沸点质子溶剂,通常是磷酸。高温质子交换膜燃料

细胞在约 160°C 下工作,由于其对 CO 中毒具有更高的耐受性并且不含

液态水管理挑战[130]。最近,3M 提议支持全氟亚胺酸 (PFIA) 膜

化学添加剂,符合 2020 DOE 化学和

表6

金属BP的涂层方法和材料。		
基质	涂层材料	方法
SS 316	氮化物[105]	活性屏等离子渗氮
铝5052	TiN、CrN、多层 C/TiN 和 C/CrN [92]	闭场不平衡磁控管 溅射离子镀 (CFUBMSIP) CFUBMSIP
不锈钢316L	多层涂层 (TiN 和碳) ;多层 Cr–C/aC:Cr,Zr–C/aC:Cr–N–C; Cr–C [106,117–119],116	
阿尔 356, 6061	氮化钛[82]	直流反应磁控溅射
不锈钢 304,镀镍的	石墨烯[103–108] 氮化钛[110]	化学气相沉积 (CVD) 多弧离子镀
不锈钢316L	TiN离子[107]	氮气中的等离子体焦点
SS304	TiN、 Ti2N多层膜[109]	脉冲偏压电弧离子镀/磁控溅射
不锈钢316L	氮化铬、氮化钛[108]	阴极电弧离子镀

机械目标,以及 80 °C 的电阻目标 [131–136]。

已经提出了多种方法来制造膜用于质子交换膜燃料电池,包括接枝聚合、交联、溶胶-凝胶和单体的直接聚合[76]。接枝聚合可以通过利用辐射或等离子体来引发

来源。等离子体诱导的聚合物呈现出更程度的交联,导致膜更薄,耐电解质性更低[133]。其他束流,如 C 射线和电子束,

离子束和质子束也已用于引发接枝通过同时照射或预照射方法[134]。交联方法旨在

通过共价键合改善基础聚合物的性能将其转化为交联剂[135]。新的交联方法是建议用于更坚固和稳定的膜[136–141]。溶胶-凝胶技术涉及混合聚合物胶体通过水解和缩聚与有机金属前体形成溶液以产生 3D 结构[138–143]。膜

可以通过单体的直接聚合来生产经磺酸功能化[140],其优点是磺化程度可控,交联可避免和降解反应[141]。

阳极和阴极

燃料电池电极由 CL、MPL 和 GDL 组件组成。为了产生足够的 HOR 或 ORR 速率,电化学反应界面,即三相边界

离聚物、催化剂颗粒和气相,是高度制造的曲折以最大化电催化表面积(欧洲安全委员会)。占主导地位的 CL 架构基于 Catalyst 由微米级碳支撑的纳米颗粒,浸渍离聚物薄膜[16–17]。离聚物粘合剂还有助于质子传输并溶解氧气以在催化剂表面上发生反应。过量的离聚物将减少气体扩散路径并阻碍溶解氧进入催化剂。这

据报道,最佳 Nafion 负载量约为 30 wt% [142–147]。近年来,激光诱导击穿光谱(LIBS) 被诱导快速探测 Nafion 含量、Pt 负载-

ing [144],以及 CL 中的铂含量[145]。各种开发人员[142]一直在探索新颖的 CL 制造技术

包括超薄 CL、分层 CL [146–151]、不含离聚物 CL、离聚物纳米纤维 CL 和纳米结构薄膜 CL [142,148]。CL 墨水/浆料可以通过不同的沉积方法应用于膜或 GDL/MPL 表面,

包括喷涂、喷漆、丝网印刷、滚压、贴花、电沉积、蒸发沉积和浸渍减少[81]。图6显示了主要Pt基催化剂材料在不同条件下的动力学活性和燃料电池性能。CL 材料成分。Shao 等人最近对 ORR 电催化剂材料进行了综述。[149]。

常用的催化剂和碳载体材料有分别为铂和炭黑。Pt具有较高的催化活性,但它稀缺、昂贵,并且在标准工作温度下对 CO 中毒敏感。为此,巨大的

研究活动主要集中在减少 Pt 负载量和寻找替代催化剂材料[150]。几种 Pt 合金 (Pt-Co、Pt-Ni、Pt-Fe、Pt-V、Pt-Mn 和 Pt-Cr)表现出良好的催化剂

动力学[16–17,155–164]。

Pt 负载是 CL 发展的一个重要因素。这 DOE 2020 年目标为 0.125 mg/cm² ;最近,3M 公司实现了 0.102 mg/cm² 的总负载量 (包括阳极 0.025 mg/cm²) 或 0.172 g/kW 在 150 kPa 绝对压力下他们的 NSTF [161]。Pintauro [162–167]报道了 0.115 mg/cm² 负载 (阳极 0.019 mg/cm²和阴极 0.096 mg/cm²) 他们基于纳米纤维的 CL [162]。然而,NSTF CL 并不稳定,尚未在任何地方成功实施商业单位。此外,布鲁克海文国家实验室 (BNL) 提出了含贵金属的低成本 Pt 单层催化剂自由核心并表明氮化核心部件改善材料稳定性,相比之下Pd含量降低50%与 Pt/Pd/C [131,164]。冲等人。[165]强烈建议使用钴或双金属钴的活性且稳定的电催化剂和锌沸石咪唑酯骨架作为前体。两种催化剂的 ORR 质量活性分别为 1.08 A/mgPt 和 1.77 A/mgPt,30,000 次后保留初始值的 64% 和 15% 电压周期。

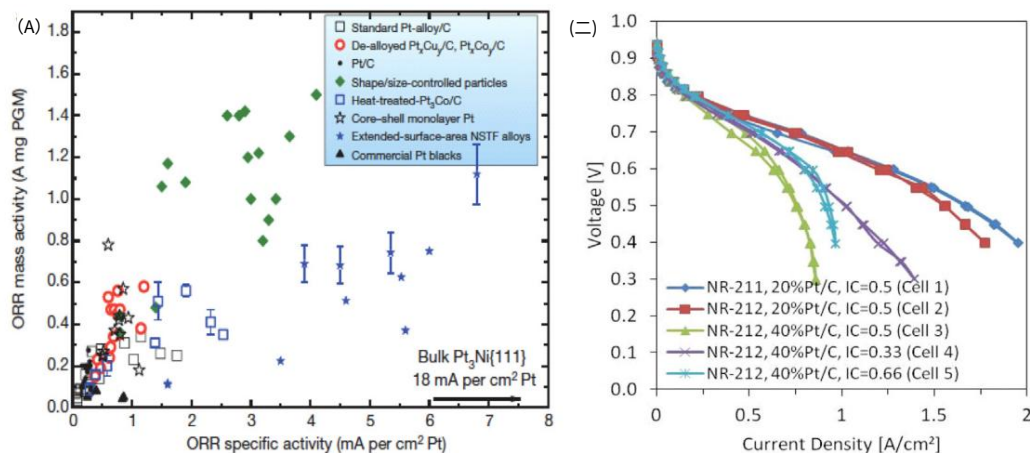


图6

(A)。主要Pt基电催化剂材料的动力学活性[148]; (二)。PEM 燃料电池在 80 °C 和 100 %RH 条件下的电压-电流曲线。IC 表示 CL 材料中的离聚物与碳的比例[144,296]。

此外,新型催化剂材料的研究也取得了进展。

势头。一种方法是用另一种较少的材料代替 Pt

昂贵的贵金属,例如钌或钨

[166]。另一种方法是使用非贵金属催化剂

(国家管理委员会)。最近,Wu [167]对 NPMC 和

表明M-N-C (M:Fe,Co或Mn)催化剂表现出促进性能。但在酸性条件下稳定性

对其实际应用仍然是一个挑战。其他评论

由 Bezerra 等人提供。热处理后的 Fe- 和 Co-N/C

催化剂[168], Wang 介绍 Cu,Pd/Co、Mo4.2-等材料

Ru1.8Se8、WC+Ta 和 LaMnO3+o [169]和 Zelenay 等人。[170]。

最近,Chung 等人。[171]研究了用两种N前体合成的Fe-N-C,形成了分级孔隙率

并证明了电流密度 (在电压大于

0.75 V)与 0.1 mg Pt/cm2负载阴极相当。

另一项研究报告了新的 Fe-N-C 热解材料

0.6 V 时电流密度为 700 mA/cm2,在 0.6 V时电流密度为 120 mA/cm2

0.8V [172]。张等人。[173]讨论了由桥接金属离子和配体构建的金属有机框架 (MOF) ,

作为一种新型的 NPMC 合成前体。两种类型

研究了金属,包括 (i) 非活性锌、铝或镁,

(ii) 活性铁或钴,其对于制备

分别为 N-C 和 M-N-C 催化剂。

另一个挑战是 Pt 位点上的 CO 吸附会导致

性能严重下降 所谓的“一氧化碳中毒”现象。为了提高PEM燃料电池的CO耐受性,使用

二元 Pt-Ru 催化剂和放氧技术

艾斯曼等人提出。[174]和 Gottesfeld [8],以及各种

用于耐CO催化剂的材料 (沸石载体、Pt-Mo、硫化催化剂等)正在积极研究中[175]。此外,

Pd 也会遭受 CO 中毒,可以通过以下方法解决:

在不妥协的情况下将其与活性较低金属合金化

催化性能[166,176]。最后,具有高孔隙率和表面积的不同碳基材料,即单一碳基材料

多壁碳纳米管、碳纳米纤维、纳米角和石墨烯已被研究作为催化剂载体

[177-182]。

最佳的 CL 厚度由电化学动力学和传输特性决定。常见的 Pt 基 CL 是

1-10 lm 厚以确保电化学反应有足够的动力学,而基于 NPGM 的 CL 需要 30-100 lm 的厚度才能产生可比的 ORR 率[179-

184]。此外,反应物,包括质子、电子和氧气/氢气,需要到达催化剂位点

HOR 和 ORR 电化学反应的发生。在里面

理论分析表明,10 lm 厚的 CL 中的电子和氧传输电阻通常为

小[181],但离子电阻可能很大,导致

ORR 反应速率的空间变化。无量纲

参数 $h \frac{1}{4} \frac{IdCLacF}{2RgTreff m}$ 量化反应的程度

tial变异,即无量纲的最大变异

反应速度。厚的 CL 会受到很大的空间变化,

导致催化剂利用率不足和局部欧姆损耗

[146,182]。

GDL 和 MPL 统称为 DM (扩散介质) ,播放

多重角色,包括 (1)之间的电子连接

通道-陆地结构的 BP 和 CL,(2) 反应物通道

运输和除热/脱水,(3) 机械支撑

(4) 保护 CL 免受水流或其他因素引起的腐蚀或侵蚀。GDL 非常高

多孔材料,通常基于碳纤维纸,例如

Toray@ 和 SGL@ GDL。GDL 维度主要由物质/热传输决定,包括氧、电子、

液态水和热量。例如,最高温度

Wang 和 Chen [183] 可以估计 GDL 的变化:

$$DT_{max} \approx \frac{1}{4} DT_{in} - \text{平面} \quad \text{最大厚度} \quad \text{p} \quad DT_{thr} - \text{平面} \quad \text{最大厚度}$$

$$\frac{1}{4} DT_{thr} - \text{平面} \quad \text{最大厚度} \quad F \quad \frac{\text{瓦奇}}{HGDL} ; \quad \frac{\text{有效值}_{GDL,H}}{\text{有效值}_{GDL,W}} \quad \delta 1P$$

在哪里

$$DT_{thr} - \text{平面} \quad \text{最大厚度} \quad \frac{1}{2} \frac{E \delta \pi}{k_{eff}^{GDL,H}} \quad \text{和} \quad \text{max} \quad \frac{1}{4} \quad \frac{W2 \text{奇克夫} GDL,H}{2H2 GDL \text{凯} L,W}$$

小 GDL 厚度HGDL导致高热阻

气体流道下方的面内散热,

可能会导致热点形成。此外,GDL 需要

厚度足以 CL 提供机械支撑和侵蚀保护。目前,商业 GDL 范围从 100 到

400 毫米。丰田 Mirai 的 GDL 厚度约为 100 毫米,可能是由于采用了多孔介质流场,可提供有效的机械支撑和热/电子通路

通过其固体基质[9]。

然而,这种碳基材料涉及复杂的制造过程,并且相对于金属而言,其电导率和导热率有限。作为替代方案,金属 GDL 是

研究了[184-189],它们易于加工且高度

导电,使 GDL 设计变得灵活,例如薄

GDL (即小HGDL)和宽GFC (即大Wch)。然而,

它们对 PEM 燃料电池运行中的腐蚀敏感

如果没有采取有效的涂层保护,环境。此外,贾古玛等人。[186]提出了一种先进的3D打印技术来制造GDL,以聚酰胺为基础

粉末并添加Ti粉以增强电导率、导热率和机械性能。多孔硅

GDL 也被提议使用现有的硅制造方法 (如光刻)用于微型/小型燃料电池[187]。

为了改善多相流动特性,特别是液体流动特性,通常在 GDL 和 CL 之间集成 MPL

[188-194]。该层由炭黑粉末组成

细孔结构,据报道有利于水管理和燃料电池性能。由于其更细的孔隙结构

与 GDL 相比,MPL 为催化剂提供更好的保护

纳米颗粒和与 CL 更好的物理接触。职业联赛

厚度通常为50毫米左右。厚厚的 MPL 存在担忧

提高液态水去除和供氧的运输阻力。

植物平衡

工厂平衡 (BOP) 是指对系统集成至关重要的所有外围设备,包括鼓风机、控制策略、阀门、

水和热管理子系统、加湿器、冷却装置、绝缘材料、传感器和电源调节。三

BOP的主要组成部分包括燃油输送、空气输送、

和热管理子系统,如图7和

研究:回顾

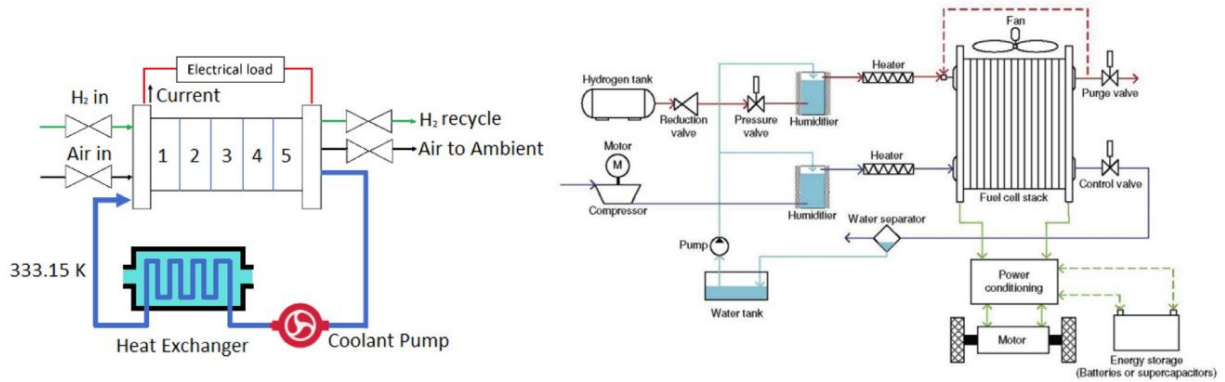


图7

FCV 中 5 电池堆 (左)和 PEM 燃料电池堆 (右)的 BOP 设计[78,308]。

表7

BOP子系统组件[78,331,332]。

空气管理	燃油管理	热管理	动力装置
压缩机	燃气计量	冷却液	交流/直流转换器
加湿器	加湿器	泵	功率调节器
热交换器	热交换器	热管/散热器	控制器
传感器	再循环泵	散热器	电线
导管/软管	传感器	热交换器	
流量控制器/阀门	导管/软管 流量控制器/阀门	端口和软管	

表7. 对于直接使用液体燃料,重整装置需要配备将燃料转化为富氢气体的设备。国际收支平衡表发展通常被认为不如发展重要燃料电池反应堆,尽管它会增加整个系统的成本,重量和体积。此外,BOP 简化可表示为这是通过开发更强大的燃料电池和 MEA 组件来实现的。例如,发现具有独立于水的离子电导率的新型膜材料将消除

需要外部加湿。高温燃料电池对防喷器的热管理要求较低。在BOP设计中,热管理单元是一个主要部件体积/重量贡献者。拒绝废热产品从 PEM 燃料电池中分离出来比从 PEM 燃料电池中分离出来要困难得多。内燃机 (ICE),前提是燃料电池的运行温度约为 80°C,而发动机表面温度约为 400°C。高效散热器、热管或活性液体/空气研究了燃料电池散热的冷却方法堆栈。散热器的优点在于简单、可靠和易于控制。铜是吊具的常用材料,因为

其卓越的电导率 (约 400 W/m K)。对于光重量应用中,铝是一个很好的替代品,因为其高电导率 (约 200 W/m K)和低密度。此外,CNT (碳纳米管)和石墨烯的热导率在 3000-5000 W/m K 范围内[191-196],

目前正在开发作为高速率撒布材料[193-198]。热管利用两相流和相变对于热传输,因此由于大而非常有效相变期间潜热释放/吸收。然而,该系统需要工作流体,因此存在泄漏

忧虑。主动热管需要外部电源输入来驱动工作流体流动。液体冷却增加了额外的重量

系统的功耗。风冷有优势出于重量考虑,但效率会受到影响。对于 FCV,散热器需要很大的表面积,以便将废热排出周围环境。根据牛顿冷却定律,所需的表面积由 A 1/4 给出,其中 Q 代表总热量去除率,h 传热系数,以及 DT 散热器表面与散热器表面的温差环境空气。与 DT 约为 400 C 的 ICE 相比,FCV 散热器需要大约 5-10 倍的表面积以去除相当量的废热。表8列出了一些可以采用的潜在冷却方法质子交换膜燃料电池。

加湿器向入口反应气体添加水份以避免膜干燥。水起泡器广泛用作加湿器,控制液体温度,从而通过气体的相对湿度 (RH)。先进技术已经提出通过利用燃料电池产水或改进其设计来避免水堵塞或冻结。

本田设计了一款中空纤维膜加湿器,包括在外壳中捆绑在一起的中空纤维膜[195]。现代提出了多种具有不同直径的中空纤维膜。这些膜是

适当布置以控制干燥空气的流动方向均匀加湿[196]。一项全面的研究是由陈等人进行。[197]基于外部膜的加湿器。一般来说,可以实现紧凑的设计

通过优化水相变和运输来减少附加体积和重量。

此外,氧气泵送或输送系统可以是采用自呼吸配置,即环境氧气直接扩散到阴极,可以完全减少或消除。这

表8

PEM 燃料电池的潜在冷却方法和材料[78,248,332–334]。		
冷却方式	技术/材料	优点/应用
散热器	使用高热材料 （例如铜）或热管作为散热器	– 简单的系统 – 寄生功率小 – 使用热管具有非常高的导热性 – 常见于小型或便携式 PEM 燃料电池应用
风冷	独立的气流通道用于冷却	– 简单的系统 – 燃料电池供氧的潜在集成 – 常见于小型或便携式 PEM 燃料电池应用
液冷	使用防冻冷却剂嵌入 BP 中的冷却通道	– 冷却能力强 – 高效冷却 – 燃料电池水管理的潜在整合 – 常见于大型或汽车 PEM 燃料电池应用
相变材料 (PCM) 或沸腾冷却	利用相变过程中的潜热吸收进行蒸发或沸腾冷却	– 简化的系统 – 取消冷却液泵 – PCM方法适用于便携式燃料电池

然而,由于氧传输限制和空气中杂质的污染,这种结构的功率密度较低[78,198],并且仅适用于单电池或双电池系统。对于传统的 GFC 设计,可以设计和集成阴极空气,用于特定应用中的燃料电池冷却。

氢燃料箱由于能量转换效率高,氢气被认为是质子交换膜燃料电池的主要燃料。由于阳极电化学损耗大和燃料交叉,直接甲醇和乙醇燃料电池的效率要低得多。目前,氢燃料通常以压缩或低温液态运输和储存。前者通过长管拖车运输,压力通常低于 200-500 bar,氢气有效载荷为 250-1000 kg。后者通过配备真空绝缘多层杜瓦瓶的拖车运送,有效载荷超过 4000 公斤[199]。几十年来,氢存储一直是研究的热门话题。对于质子交换膜燃料电池,人们提出了几种存储方法,例如压缩罐、低温法、化学存储和氢化物存储。

压缩氢气可能是目前燃料电池汽车储氢最常用的方法。由于储存压力高且氢气反应活性高,储罐设计时需要考虑材料、成本 and 安全性等多种因素。

目前的容器在大约 70-80 MPa 的压力下运行,因此,储罐材料需要具有机械强度并能承受氢脆。此外,易于操作、重量轻、经济高效的储罐对于其在全球范围内的部署也很重要。碳纤维增强塑料 (CFRP)复合材料是用于压缩储氢的常见容器材料,例如II型和IV型。后者完全由 CFRP 制成,而前者包含具有优越性能的金属衬里 CPRP,但价格昂贵[54,200]。对于道路驾驶,需要实施额外的加固,以提供另一层保护,避免碰撞或致命事故。至于加氢站,目前容量为 35 公斤/小时的氢气压缩机成本约为 70 万美元 (美国能源部,2010 年)。压缩机、储存容器和分配器通常由各种钢材制成,在高达 900 bar 的氢气压力下会承受疲劳负载。喷嘴可能会暴露在冰冻温度下

低至 40°C,会加剧某些钢合金中的氢效应。目前,喷嘴的成本约为 7000 美元,分配器分离阀的价格通常约为 3000 美元[201]。

低温方法通过液化显着提高了氢的体积能量密度。例如,液氢 (LH2)在1 bar和20 K下的密度为71 kg/m3 ,远高于在700 bar和288 K下压缩的H2的密度 (40 kg/m3) [199]。目前,液化、隔热、运输和蒸发冷却的商业技术已经开发出来。一般来说,由于传热造成的蒸发损失,液化氢储存仅用于短期氢气使用。如果不控制蒸发,整个容器中储存的 LH将在大约两周内蒸发。此外,液化氢气消耗至少 35% 的燃料能量,大约是氢气压缩至 690 atm 的三倍。此外,LH2的能量密度约为。 8 MJ/L,远低于汽油 (32 MJ/L)和柴油 (36 MJ/L) [200,202]。

金属氢化物存储因其在重量和体积方面具有非常高容量的潜力而受到了广泛关注。例如,Alane (氢化铝,AlH3)含有 10.1 wt% 的氢气,密度为 1.48 H2 g/mL。硼氢化锂(LiBH4)和硼氢化钠(NaBH4)的氢含量高达18wt%。表 9列出了几种材料中的氢含量。金属氢化物实际应用的一个主要障碍是可逆操作所需的过高的温度和压力[199]。

为了符合燃料电池汽车储氢材料的资格,反应动力学必须有利于低能氢气解吸或吸附,以避免整体效率损失。铝烷在室温下通常是亚稳态的,因此其分解非常缓慢并且需要大量的能量输入来释放氢。LiBH4和 NaBH4在 >673 K 的温度下分解。因此,它们的使用受到极大限制,并且去稳定技术已得到广泛研究[203]。

燃料电池材料 and 设计基础知识

阐明质子交换膜燃料电池的基本原理对于技术进步、突破障碍和发展至关重要。

研究:回顾

表9

储存方法/材料中的氢含量[78,200,336]。		
储存方法/材料	H原子数 每立方厘米(1022)	重量% 氢
氢气(197 atm)	0.99	100
H2液体 (20 K)	4.2	100
H2固体 (4 K)	5.3	100
MgH2	6.5	7.6
Mg2NiH4	5.9	3.6
FeTiH1.95	6.0	1.89
LaNi5H6.7	5.5	1.37
ZrMn2H3.6	6.0	1.75
VH2	11.4	2.10
H2O (液体,25°C)	6.67	11.1
CH4 (液体,162°C)	6.35	24.9
AlH3	8.90	10.0
LiBH4	7.36	18.4
NaBH4	6.81	10.6

优化设计。下面概述了燃料电池材料和设计基础知识的几个关键方面。[表 10](#)列出了 PEM 燃料电池的材料和电化学性能,[表 11](#)

提供基于第一原理的基本方程
控制燃料电池的运行。

无湿运行
电解质膜的离子电导率对于电解质膜的离子电导率至关重要
欧姆电压损失。全氟磺酸 (PFSA) 聚合物膜,例如杜邦公司的 Nafion 和 3 M 的离聚物

和 Solvay,已广泛且占主导地位地用于 PEM 燃料
细胞。这种类型的膜的离子电导率是水含量的函数。干膜会降低离子电导率,从而增加欧姆电
压损失。在实践中,

通常配备外部加湿器以改善膜
通过加湿入口反应气体进行水合作用[204-209]。[二](#)
已尝试采取主要方法来减少对
加湿器:一是寻找新型膜材料

离子电导率对水的依赖性较小;二是促进体内水分加湿。

对于第一种方法,已经尝试开发
适用于高温的质子传导膜
和低温操作[206-211]。这表明混合
含有磺化聚合物,不挥发且热稳定
离子液体的离子电导率超过0.01 S/cm。然而,共混可能会降低主链结晶度,导致

机械故障[207-219]。将纳米粒子纳入
还对添加剂或填料进行了研究。氧化石墨烯
(GO)同时含有亲水和疏水功能
组。在GO纳米复合膜中,亲水性
基团持有水,从而提高质子传导性。他们
还表现出机械和化学稳定性以及低渗透性[216-227]。碳纳米管 (CNT)是另一种有前途的

其传输特性因内部填充而改变的填料
材料[224-229]。据报道,水自发地填充碳纳米管的亲水内部,使水

运动和质子传输[226]。分子动力学
(MD)模拟表明,之间的氢键
水分子形成强连接的一维

表10

PEM 燃料电池的材料和电化学特性[12,336–339]。		
描述	单元	价值
电化学动力学		
交换电流密度 (阳极, 阴极)	空气/立方米	109 , 103 –104
法拉第常数		C/摩尔 96,487
GDL.BP 的电导率	平方米	300, 20,000
物种传输特性		
标准H2/H2O扩散率(H2-H2O) 状况	平方米/秒	8.67/8.67 105
O2/H2O (v) 在空气中的扩散率 标准状态	平方米/秒	1.53/1.79 105
80 C 时的粘度 (氢气/空气)	平方米/秒	9.88 106 / 1.36 105
热性能		
H2 /N2/O2/H2O(v)导热系数 W/m K 0.170/0.024/		0.024/0.024
阳极/阴极 GDL 贯通/面内 电导率	瓦/米K	0.3–3/21
阳极/阴极 CL 电导率	瓦/米 · K	0.3–1.5
膜导热系数	瓦/米K	0.95
MPL导热系数	瓦/米K	0.05–0.12
阳极/阴极双极板热 电导率	瓦/米 · K	>10.0
H2 /N2/O2/H2O(v) 80 C.J/kg K 时的比热 14,400/1041/917/		2000年
阳极/阴极 GDL 热容	J/K · m3	5.68 105
阳极/阴极CL热容	J/K · m3	1.69 106
膜热容	J/K · m3	1.65 106
阳极/阴极双极板发热 容量	J/K · m3	1.57 106
升华潜热	焦耳/摩尔	5.1 104
材料特性		
阳极/阴极GDL的磁导率	平方米	1012
阳极/阴极磁导率 CL	平方米	1014–1013
阳极/阴极 GDL 孔隙率		0.4–0.88
阳极/阴极 CL 孔隙率		0.3–0.5
CL 中的离聚物体积分数		0.13–0.4
离聚物当量	千克/摩尔	0.9、1.1 或 1.2*
GDL表面粗糙度	流明	8
膜干密度	千克/立方米	1.98 103*

* 几种典型的Nafion膜。

水纳米线,使质子在单壁内迁移
碳纳米管[227]。因此,将碳纳米管添加到纳米通道中
Nafion 有助于提高质子传导性[228–240]。二氧化钛是
还研究了作为 Nafion 的亲水填料,
实现更好的机械、热和吸水性能
[237–245]。其形态特征也极大地影响其作用
膜性能[126,242]。钙钛矿型氧化物
由于其化学性质,沸石是潜在的纳米复合材料
稳定性好,成本低。钙钛矿结构BaZrO3纳米颗粒为氢传输提供了特殊的途径,因此

提高PBI (聚苯并咪唑)的质子传导性
膜[243]。此外,沸石与水具有亲水性
其带电阴离子框架、高孔体积和大表面积使其具有吸附能力,从而提高了吸附能力

Nafion 的质子电导率[244–249]。高温用
膜材料,请读者参考最近的评论
[246–251]。[表 12](#)显示了用于高温和低温操作的膜材料。

表11

PEM 燃料电池设计、控制和材料选择的控制方程[10,78,339]。

连续性方程: $\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = 0$	质量守恒: $\frac{1}{\rho} \frac{D\rho}{Dt} + \nabla \cdot \mathbf{u} = 0$	动量守恒: $\rho \frac{D\mathbf{u}}{Dt} = -\nabla p + \nabla \cdot \boldsymbol{\tau}$	能量守恒: $\rho \frac{De}{Dt} = -\nabla \cdot \mathbf{q} + \dot{q}$	物种保护 (H2O/H2 /O2/N2) : $\frac{Dc_i}{Dt} + \nabla \cdot (\mathbf{u} c_i + \mathbf{D}_i \nabla c_i) = R_i$	电荷守恒 (电子) : $\nabla \cdot \mathbf{j} = 0$
边界条件: $\mathbf{u} \cdot \mathbf{n} = 0$	边界条件: $\mathbf{u} \cdot \mathbf{n} = 0$	边界条件: $\mathbf{u} \cdot \mathbf{n} = 0$	边界条件: $\mathbf{q} \cdot \mathbf{n} = 0$	边界条件: $c_i = c_{i,b}$	边界条件: $\mathbf{j} \cdot \mathbf{n} = 0$
初始条件: $\mathbf{u} = \mathbf{u}_0$	初始条件: $\mathbf{u} = \mathbf{u}_0$	初始条件: $\mathbf{u} = \mathbf{u}_0$	初始条件: $\mathbf{q} = \mathbf{q}_0$	初始条件: $c_i = c_{i,0}$	初始条件: $\mathbf{j} = \mathbf{j}_0$
连续性方程: $\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = 0$	质量守恒: $\frac{1}{\rho} \frac{D\rho}{Dt} + \nabla \cdot \mathbf{u} = 0$	动量守恒: $\rho \frac{D\mathbf{u}}{Dt} = -\nabla p + \nabla \cdot \boldsymbol{\tau}$	能量守恒: $\rho \frac{De}{Dt} = -\nabla \cdot \mathbf{q} + \dot{q}$	物种保护 (H2O/H2 /O2/N2) : $\frac{Dc_i}{Dt} + \nabla \cdot (\mathbf{u} c_i + \mathbf{D}_i \nabla c_i) = R_i$	电荷守恒 (电子) : $\nabla \cdot \mathbf{j} = 0$
边界条件: $\mathbf{u} \cdot \mathbf{n} = 0$	边界条件: $\mathbf{u} \cdot \mathbf{n} = 0$	边界条件: $\mathbf{u} \cdot \mathbf{n} = 0$	边界条件: $\mathbf{q} \cdot \mathbf{n} = 0$	边界条件: $c_i = c_{i,b}$	边界条件: $\mathbf{j} \cdot \mathbf{n} = 0$
初始条件: $\mathbf{u} = \mathbf{u}_0$	初始条件: $\mathbf{u} = \mathbf{u}_0$	初始条件: $\mathbf{u} = \mathbf{u}_0$	初始条件: $\mathbf{q} = \mathbf{q}_0$	初始条件: $c_i = c_{i,0}$	初始条件: $\mathbf{j} = \mathbf{j}_0$

注: nd为水的电渗阻力系数。对于H2和O2, nd = 0.4。

表12

用于高温或低湿操作的膜材料。

根据	纳米复合添加剂	方法与表现
辐条/PVA	SGO/四氧化三铁	溶液浇筑; 0.084 S/cm@25°C [220]
说话	聚多巴胺修饰的GO	0.055 S/cm @ 80 C 和 30% RH [218]
说话	GO 与 3-巯基丙基三甲氧基硅烷 (MPTMS)	0.498 秒/厘米[217]
纳菲翁	去	在 120 C 和 25% RH 条件下比 Nafion 高 4 倍[216]
纳菲翁	多金属氧酸盐改性GO	旋涂[221]
纳菲翁	二氧化硅-PTA	逐层自组装[219,223]
纳菲翁	PWA 填充碳纳米管	10.4 mS cm1 @ 20% RH 和 80°C [222]
说话-咕咕	聚阳离子壳聚糖 (CTS) 和带负电的无机颗粒PTA	[228]
说话	二氧化硅涂层碳纳米管	0.202 S cm1 @ 90 C [236]
说话	磺化埃洛石纳米管 (SHNT)	层层自组装[229]
纳菲翁	1m-CNT-0.5 wt.% 磺化多壁 CNT 磺化 PES (s-MWCNT-s-PES)	102 S cm1 @ 室温[235]
纳菲翁	磺化PVA/磺化多壁碳纳米管 (s-MWNTs/s-PVA)	容易蒸馏沉淀聚合;
纳菲翁	丙基磺酸功能化二氧化钛(TiO2-RSO3H)	0.0245 平方厘米[234]
说话	磺酸功能化二氧化钛纳米杂化物硫酸化纳米二氧化钛 (TS)、磺化聚砜 (SPSU)、	[233]
纳菲翁	次氨基三(甲基三磷酸) (NMPA)	[231-236]
纳菲翁	TiO2	0.08 S cm1 @ 140 C [240]
纳菲翁	胺定制钛酸盐纳米管 BaZrO3 SrCeO3沸石	质子传导增强25%[241]
聚苯醚		三元混合物; 0.002 S/cm@150°C [239]
纳菲翁		溶胶-凝胶铸造; 110°C 时性能提高[237]
纳菲翁		质子电导率提高 4-5 倍[238]
纳菲翁		增加吸水率和质子传导性[243]
纳菲翁		溶剂浇筑;增加水的吸收和质子电导率[245]
说话	镁碱沸石	提高机械强度和保水性[244]

对于低湿度操作,逆流配置已提出改善内部加湿,如图所示如图8(a)所示。对于并流配置,其中阳极和阴极气流同向排列,干式入口

反应气体将使膜的入口区域变干,同时出水口区域可能会因水而被洪水淹没燃料电池生产。这导致燃料电池陷入困境设计平衡入口干燥度和出口干燥度的缓解

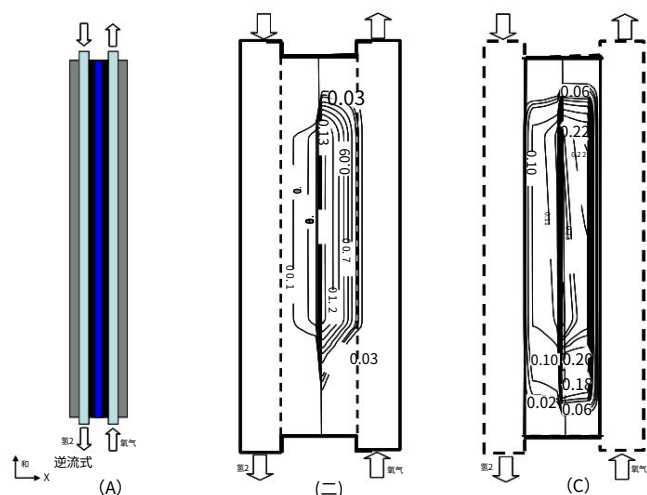


图8

(a) 逆流结构和液态水饱和度等值线;
(b) 渠道下方和 (c) 陆地下方[309]。

洪水。逆流配置有效解决了通过燃料电池内部循环水的问题,实现水通过膜从湿出口输送到干燥入口。这种水循环导致更大的面积即使在低湿度入口条件下也能水合 MEA,如图8(b)和(c)所示。另一种方法是增加 MEA 中的保水性。在 MEA 上添加 MPL 会带来障碍水蒸气和液态水的运输。传输电阻

比值由它们的孔隙结构和润湿性决定,可以在制造过程中进行修改,例如调整 PTFE 负载量。另外,膜含水量可以通过在疏水膜上涂上纳米级裂纹 (“纳米裂纹”) 来自我调节,纳米级裂纹起到阀门的作用,可以延迟除湿时解吸水并保持膜质子电导率,如图9所示。

使用薄膜可降低质子和水的传输阻力,从而改善内部加湿

通过阳极和阴极之间的水交换侧面并减轻水电渗引起的阳极干燥。传输阻力与膜厚度成正比。对于质子传输,膜的 2 倍

更薄,例如从 Nafion 112 (51 lm) 到 Gore 18 (18 lm),欧姆电压损耗将减少约 70% 相同条件下。对于水的输送,反扩散

允许阴极水通过膜扩散到阳极。薄膜将通过缩短传输距离来降低反向扩散阻力,因此

改善阳极再水化。然而,薄构件容易受到机械损坏或材料降解 (例如

针孔形成或裂纹),因此机械支撑添加到 Nafion 膜 (例如 Gore 系列)或来自 GDL 的外部支持非常重要。丰田 Mirai 使用 10 lm 增强构件和多孔介质流场

阴极GDL可改善机械支撑。另外,薄膜可能会遭受更严重的氢交叉,从而减少燃料电池的性能和耐用性。

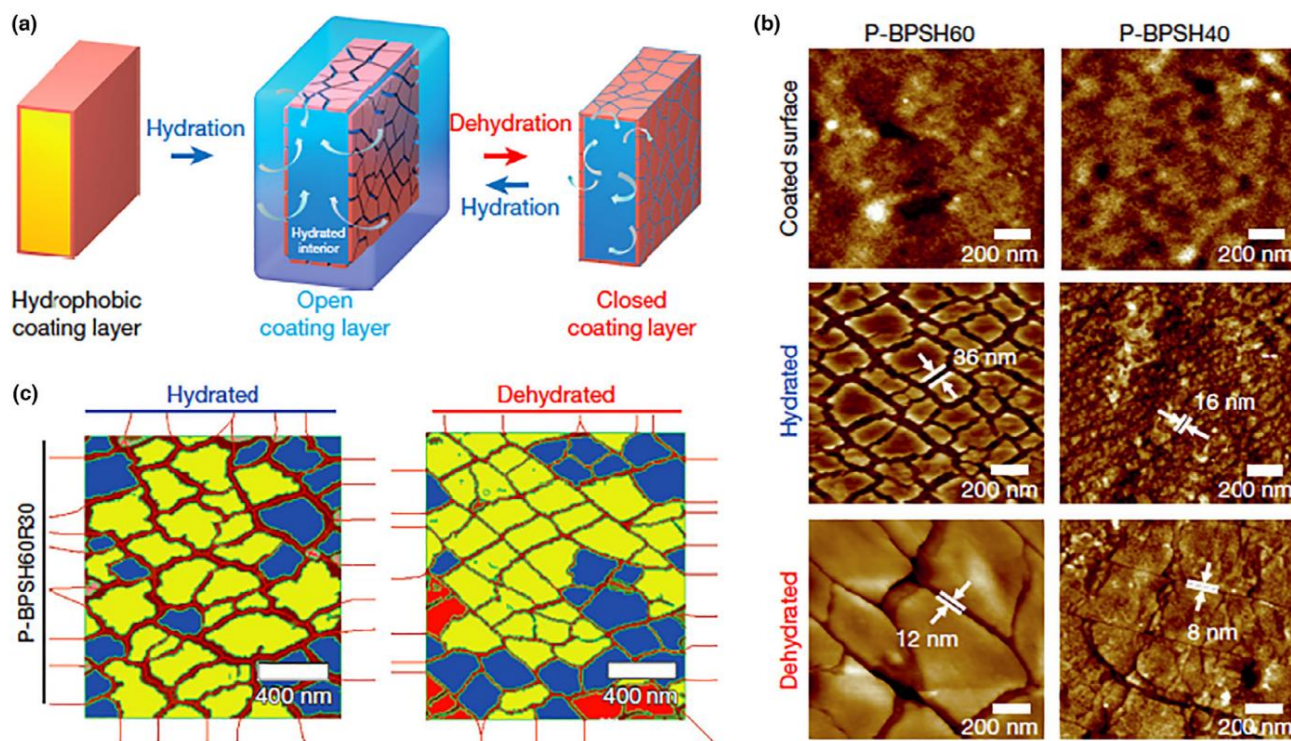


图9

自增湿纳米膜:(a).疏水涂层提供了利用纳米裂纹进行节水的自控机制。(二)。等离子体涂层膜自控机制的 AFM 图像。(C)。Voronoi图分析和镶嵌验证可控等离子体涂层膜的纳米裂纹表面图案图像[310]。

电极中的液态水去除

过多的液态水阻碍了反应物向催化剂位点的输送,从而增加了浓差极化。这

通常被称为“洪水”现象,多重关注,包括材料降解、性能还原和局部反应物饥饿。对此,液体水传输及其对多孔电极(包括 GDL、MPL 和 CL)的影响对于材料开发非常重要

以及燃料电池的组件设计。

CL 是发生 HOR 和 ORR 电化学反应的成分,它们含有离聚物和 PTFE 粘合剂

使 CL 具有疏水性,以避免“溢流”。水对于 CL 中离聚物相传质离子进行反应的功能至关重要。阳极可能发生 CL 干燥,这

通过水电渗向阴极损失大量的水。

由于阳极 CL 的含量小且结构曲折,阳极 CL 的欧姆损耗可能比膜的欧姆损耗大。

据报道,离聚物相在燃料中占主导地位

某些条件下的电池电压[248]。对此,薄

阳极 CL 有利于降低离子电阻和

相关的欧姆电压损失。丰田 Mirai FCV 的排量为 2.3-

1lm 厚的阳极 CL 与 10 lm 厚的阴极 CL 相比。

液态水通常通过孔隙空间和离聚物网络传输。液体饱和度估计很小

10 lm 厚的空间平面变化为 1%

CL 低于 1 A/cm² [182]。提出了两种主要机制来解释液态水对催化剂活性的影响,

包括表面积减少和氧传输阻力[78]。

多孔 GDL 中的液态水流动主要由毛细管压力,通常由杨-拉普拉斯给出

$DP \propto \frac{1}{r} \propto \frac{1}{R_1} \propto \frac{1}{R_2}$ 。在多孔介质中,Leverett 函数是自由的

经常采用将毛细管压力表示为函数

饱和度,可能无法直接适用于燃料电池组件,因为它最初是为水运而配制的

在土壤中。图 10 将 Leverett 函数与几组

数据。此外,GDL 通常具有疏水性

便于液态水排出。聚四氟乙烯 (PTFE、

又名杜邦公司的 TeflonTM)通常被添加来渲染 GDL

疏水性。为了探测燃料电池中的液态水含量,

高分辨率中子和 X 射线照相

受雇[249-257]。例如,桑迪亚国家实验室团队与国家研究所的研究人员合作

标准与技术部[254-262]采用中子射线照相术实时探测运行中的质子交换膜中的液态水

不同电流密度和温度下的燃料电池以及原位高分辨率射线照相以量化横截面

液态水剖面。莱曼等人。[259]概述了中子射线照相术在燃料电池和其他研究领域的应用。

总体而言,水饱和度平均在 10% 左右

据报道,本地 GDL 结构特性可能会产生很大影响

局部液体分布。

液态水运输的另一个重要机制是

通过水蒸气扩散和相变,由

温度梯度。习惯上称为热管

效应,通过工作流体流动传递热量,

相变。其有效电导由下式给出:

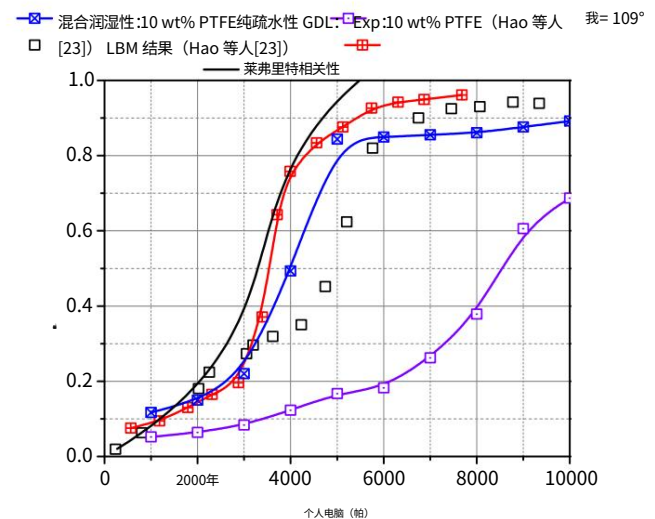


图10

VOF 模拟[269]、LBM 获得的 P_c - s 曲线比较

含 10 wt% PTFE 的 GDL 的模拟和 X 射线实验数据[311]

负载。Leverett J 函数模型的参数:渗透率

$K = 4.24 \times 10^{12}$ 平方米,孔隙率 $e = 0.74$ (10 wt% PTFE) 和 0.66 (20 wt% PTFE),接触角 $\theta = 109^\circ$ [312]。

$$k_{fg} \frac{dT}{dx}; P \propto \frac{1}{r} \propto \frac{1}{R_1} \propto \frac{1}{R_2} \quad \frac{dC_{sat} \delta T}{dT} \quad \delta 2P$$

其中 h_{fg} 是潜热, M_w 是水分子量, D_w 是有效

有效扩散率, C_{sat} 是水蒸气浓度。 $k_{fg} \frac{dT}{dx}; P \propto \frac{1}{r}$ 在 80 °C 时约为 0.42 W/m K, 在 90 °C 时约为 0.56 W/m K

[260]。因为驱动蒸气扩散的温度梯度是

朝向陆地,热管效应提高了陆地下方的液位。

此外,热管效应通过蒸发减轻液态水的影响,为水管理提供了一种新的方法。 A

引入无量纲参数 Da (Damköhler 数)

Wang 和 Chen [183] 比较水蒸气去除率

与生产率:

$$\text{和 } \frac{1}{4} \frac{\text{产水率}}{\text{通过蒸气扩散去除水的速率}} = \frac{IHGDL}{2FDw_{\text{有效}} \text{ 直流功率}} \quad \delta 3P$$

其中 $HGDL$ 是 GDL 厚度, F 是法拉第常数, I 是电流

密度, DC_w 是 GDL-CL 界面处的饱和水浓度与通道气体蒸汽中的水蒸气浓度之间的差值。

Wang 和 Chen [261] 指出 Da 小于 1

将通过废热蒸发 GFC 中心线下方的液态水,

导致高度潮湿的 GDL 区域没有液态水。这

Da 的值由工作温度、面内热导率和 GFC 宽度决定。

MPL 在水资源管理中发挥着重要作用

电极。戈斯蒂克等人。 [262] 表明饱和度和

突破水的 GDL 从约大幅降低。

25% 至约存在 MPL 时为 5%。李等人。 [263] 受雇

有效空间分辨率为 10 lm 的同步加速器 X 射线照相研究燃料电池中的液态水分布

MPL 范围为 0 至 150 lm,表明 MPL 显著降低了 CL-GDL 界面处的水含量,并且

较厚的 MPL 减少了 GDL-MPL 处的液态水积聚

界面。张等人。 [234] 重构 MPL 结构

使用分辨率为 14 nm 的 FIB/SEM 断层扫描并研究其对水和氧传输的影响,见图 11。

他们报告说,水无法通过高度

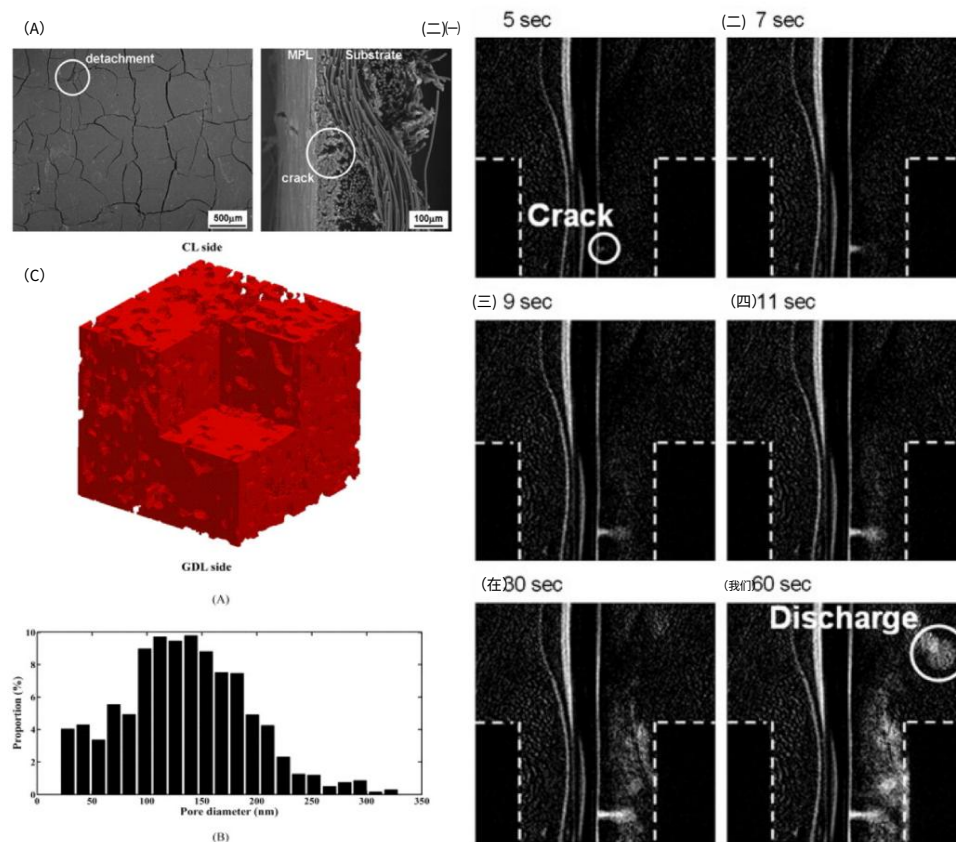


图11

(a) MPL表面和截面图像; (b) 运行燃料电池时液态水的积累和排放行为[252]; (c) MPL 3D 图像和根据 FIB/SEM 断层扫描估计孔径分布[234]。

疏水性 MPL,体相和克努森扩散的相互作用会产生额外的阻力,因此传统的

模型高估了有效扩散系数。它是

还表明液态水可能会在 MPL-GDL 处积聚

X 射线[264]或建模方法揭示的界面

[265]。Oberholzer 等人使用中子射线照相术。[266]表明,阴极 MPL 的缺失会改变水的积累

峰值朝向电极并导致电极淹没和/或

水膜形成。曹等人。[267]表明大MPL

渗透到 GDL 改善了水管理,因此

燃料电池性能和低 MPL-GDL 结合可能会导致损失

MPL 材料。奥兹图尔克等人。[268]提出了两种不同的

聚二甲硅氧烷 (PDMS) 聚合物作为传统 PTFE 疏水性替代材料的分子量 (MW)

MPL 中的氟化乙烯丙烯 (FEP)。低分子量

PDMS 聚合物表现出比 PTFE 更好的燃料电池性能

和聚全氟乙丙烯。佐佐部等人。[252]表明存在裂缝

MPL 对液态水传输有很大影响,见图11。

尽管已经开发了基本模型来阐明这些多孔组件内部的液体流动,但在工程中充分利用它们还存在很大的知识差距

设计/控制和材料开发。一、实验性

仍然缺乏有关液态水分布和

由于在如此薄的层中进行高分辨率实验检测的挑战,CL 内部的影响。事实上,CL 并不平坦

层。相反,X 射线显示它们可能会破裂

图像,使得直接测量水亲和力变得具有挑战性

锉过 CL 厚度。MPL 也存在类似的挑战:

嗯,厚度为 50 lm。目前大部分车型还没有

在液态水分布方面已在 MPL 和 CL 中得到充分验证。至于 GDL,它们表现出高度混合润湿性,

换句话说,一些仅存在碳的区域高度

亲水性,而其他也存在聚四氟乙烯的区域是

高疏水性。这种混合润湿性特性不

大多数质子交换膜燃料宏观模型均已考虑

细胞。孔径和局部孔隙率分布,以及

亲水性/疏水性分布,被发现极大

影响 GDL 中的液态水剖面,使其难以

开发一个可靠的工程模型来充分考虑所有

这些因素。图 12 显示了由空间变化的孔隙度和渗透率引起的水积累。关于材料异质性影响的基本原理可以是

由毛细管压力驱动的液体通量描述[265]:

$$\frac{\text{克洛格}}{\text{米}} \text{KrPc r; hc } \delta p \quad \text{;e;到和} \quad \frac{\text{克洛格}}{\text{米}} \text{K} \quad \frac{\text{时间}}{\text{@r@hc}} \quad \frac{\text{到个人电阻}}{\text{rhc p}} \quad \frac{\text{雷特}}{\text{雷特}} \quad \frac{\text{到个人电阻}}{\text{rk th @K@s}} \quad \frac{\text{到个人电阻}}{\text{RS}}$$

84p

一般来说,材料的异质性,包括空间的异质性

不同的接触角、表面张力或渗透性会影响液体通量,从而影响水的分布。在材质上

制造、不同的 PTFE 干燥方法 (即真空

和空气干燥)将导致 PTFE 分布的空间变化,从而导致接触角的变化,从而影响水剖面

[269]。空气干燥的 GDL 在 GDL 附近产生高 PTFE 负载量

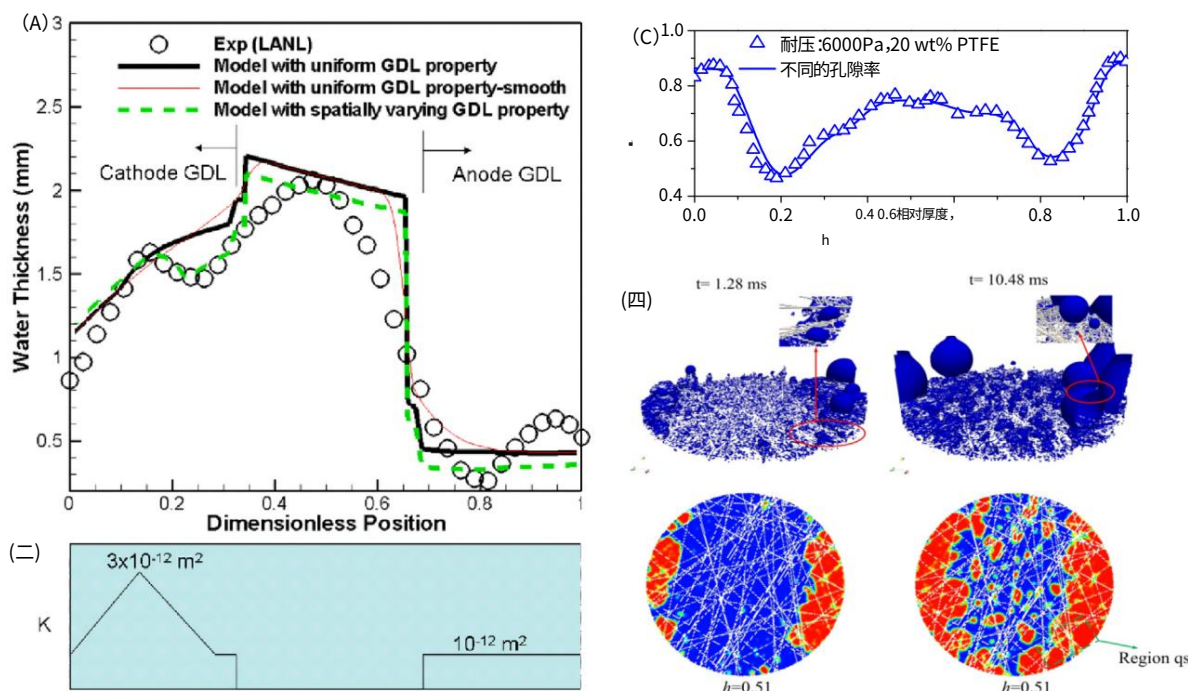


图12

(a) 根据高分辨率中子射线照相数据和模型预测得出 GDL 中的液态水剖面[183,265]; (b) 不同的 GDL 渗透性用于 (a) 研究; (c) 通过 X 射线照相检测的局部 GDL 孔隙率[313]和 (d) 水相部分的 3D 等值面和纤维接触的 2D 水轮廓角度 $h = 109$, 20 wt% PTFE, 压差 $\Delta p = 6000 \text{ Pa}$ [314]。

表面,减少 GDL 的吸水量。等式。(4)也适用于 GDL 陆下压缩场景,降低局部孔隙度和渗透率。简而言之,阐明两相流的基本原理对于材料至关重要开发和制造,包括平均孔径;孔隙率;表面润湿性;它们的空间分布;燃料电池设计参数,例如厚度和土地压缩;和操作控制。

GFC 中的两相流

气流通道 (GFC) 供应和分配气态反应物,并去除副产物水。它们通常是嵌入的

在 BP 中,因此 GFC 维度,特别是深度,限制了最小 BP 厚度。小的 GFC 可能会引起多种问题,包括压降大、泵送高

功耗、液体堵塞和 GDL 侵入。一些已提出 GFC 设计,包括平行、蛇形、针型、叉指型和多孔介质流场。该设计目标是均匀分布气态反应物并以最小的泵功率需求有效去除水。

尽管 CFD 软件已在商业上出售以帮助 GFC 设计和预测气体流量,这是 PEM 独有的一些功能需要结合燃料电池才能捕获现实的操作,包括 (1) 由于电化学反应和物质传递而导致的质量损失/增加[270]; (2) 粗糙度 GDL 表面[271]; (3) GDL 侵入通道空间。质量损失/增加将显著影响阳极流量。例如,纯氢气流会减少其流量对于随机比率为 1.2 的操作,比率提高了 80% [78]。总 DL 粗糙度/侵入改变了流动横截面积,这是导致并行 GFC 之间的流量分布不均[272-274]。

另一个挑战是去除液态水,包括水滴在 GDL/GFC 表面,液体在亲水通道壁流动,以及具有 GFC 异质性的两相流行为。目前还没有有效的模型来预测两相流

燃料电池中的 GFC。大多数现有模型要么是经验模型或计算密集型 (例如流体体积和 LBM 方法)。两相流行为由几个子过程组成: (1) 从 CL 到 GDL/GFC 界面的传输

通过毛细管作用; (2) 通过 GDL/GFC 接口移除脱离或蒸发; (3) 通过 GFC 运输薄膜、液滴和/或蒸气的形式; (4) 积液由于 GFC 异质性,例如在 GFC 歧管接头处。这水滴的生长和脱离受两个因素的影响因素:操作条件和物理 (例如,表面 GDL 表面的粗糙度) 和化学 (例如润湿性) 材料特性 (例如亲水性/亲水性)

疏水性)。已经开发了力学模型来理解液滴变形和分离

[274-278]。特别是,陈和同事开发了力量平衡模型来预测导致不稳定的发生去除水滴和水滴变形。阻止形成有效阻塞通道的大液滴流量。快速气体流速和薄 GFC 都有帮助。考虑到各种模式,对 GFC 中的液体流动进行建模是另一个挑战可能会遇到的,包括环面、波状环面、波状流和段状流,见图 13 [279-287]。流动模式极大地影响气体压降,因此并行 GFC 在不同模式下会导致流量分布不均

[204,331]。尝试了几种方法来制定 GFC 中的两相流模型,包括 VOF [282]、LBM [283]、双流体方法[9,284],以及混合多相 (M2) 描述

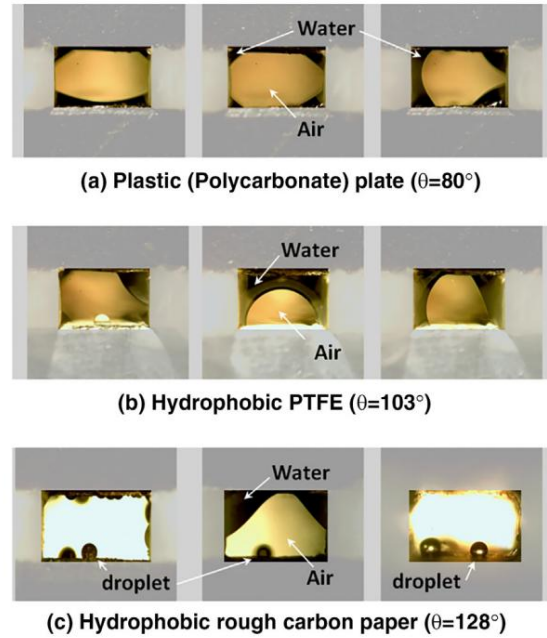
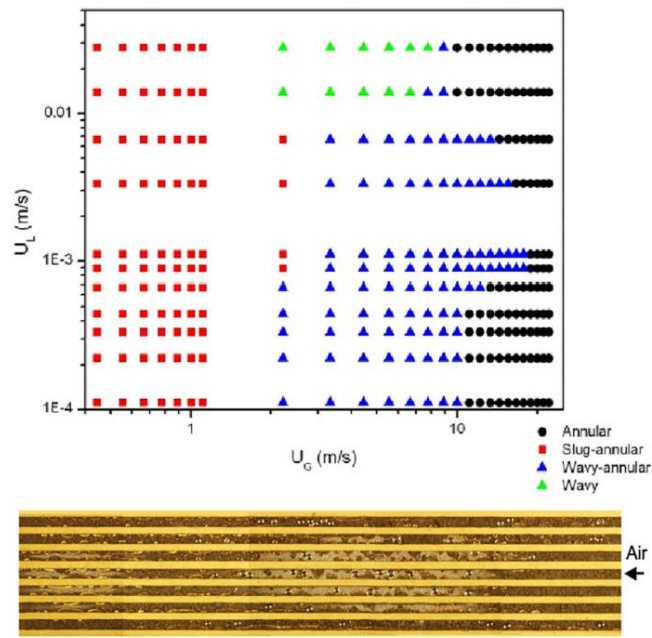


图13

PEM 燃料电池 GFC 中的两相模式 (左) 和不同表面特性的微通道中的液态水位置 (右) [279–285,324–325]。

化[48,291]。前两者通常计算成本较高,因此很难与其他组件合并

燃料电池。分析解决方案是从双流体开发的

和 M2 模型,与实验结果吻合良好

数据[48,285]。同样,基本原理对 GFC 设计/控制至关重要

需要了解水的积累、渠道的影响

异质性,例如扩展到流形[286],和流量分布不均,以及它们对 GFC 表面特性的依赖性,

包括粗糙度和润湿性[280,285,294]。

Wang 提出了一种新颖的多孔介质 GFC 设计

[9,10]更好地管理热、电子和水的传输

和两相流,并实现灵活的 GFC 设计,包括

通道尺寸 (例如通道/肋宽度、厚度、

和长度)、结构 (例如随机和规则结构)、新颖

制造 (例如高孔隙率制造) 和材料选择 (例如碳、钛和涂层材料)。这类

阴极3D细网状多孔介质采用了设计

丰田 Mirai FCV 的流场[54],采用厚度为 0.3 毫米的碳涂层钛多孔介质。类似的3D 网格

对多孔介质流场进行了数字研究并显示

显著减少浓度损失[287]。金属泡沫

还研究了多孔泡沫多孔介质流场,

分别显示出几乎均匀的电流密度和温度分布[288]以及更高的电池性能[289]。

然而,多孔介质流场存在一个问题:

压降和泵送功率以及液态水

积累。所需泵浦功率之比

阴极流向燃料电池产生的电力,

bpumping, 由[10]估计:

$$\text{泵浦} \frac{\text{氨氮}}{16\text{V 电池 AC}} \frac{\text{电阻}}{\text{二氧化碳}} \frac{2}{K} \frac{1}{K}$$

其中流场渗透率 (K) 和横截面积 (Ac) 可以为
旨在实现泵浦功率目标。

动态控制和冷启动

动态运行对于便携式设备、燃料电池汽车和无人机等燃料电池应用至关重要。燃料电池动力学

由各种多时间尺度过程组成,包括电化学双层动力学 (时间常数为

$\tau_{\text{CL}} = \frac{d^2}{4D} \approx 10^{-4} \text{ s}$), 膜水扩散 ($\tau_{\text{mem}} = \frac{d^2}{4D} \approx 10^{-4} \text{ s}$), 和液体排放 ($\tau_{\text{liq}} = \frac{d^2}{4D} \approx 10^{-4} \text{ s}$)。

[292–301], 和液体排放[48,302–303]。前两个

发生得相当快,时间常数小于 0.1 秒。由于含有水, Nafion 膜的水合需要 1 秒以上

吸收能力。相变和液体的时间常数

排水情况各不相同,取决于具体工艺。内在的

多时间尺度现象会导致过冲或下冲

输出电压[290]和主要功率损耗[248]。材料

属性,包括物质扩散率、导热率、

孔隙率、膜吸水率和组件设计

极大地影响燃料电池动力学。特别是薄膜

和 GDL 具有快速的膜水化、阳极再水化、

和氧气扩散。

另一个重要的动态操作是冷启动,简称为

从冰点开始,其中水产品冻结

并在阴极积聚,如中子所示

射线照相 (图14 (a)) 和 SEM 图像 (图14 (b))。实际上,冷启动的能力

是由两个相互竞争的因素决定的

过程,即阴极 CL 中的冰积累和

由于燃料电池同时产生水/热,燃料电池温度升高。对于冷启动故障,额外

需要采取行动干燥 CL 的冰或外部加热燃料电池以克服 0 °C 障碍。在这方面,

我们可以将控制参数定义为两次的比率

燃料电池加热和冰水常数[181]:

$$\frac{\text{时间}}{\text{切片}}$$

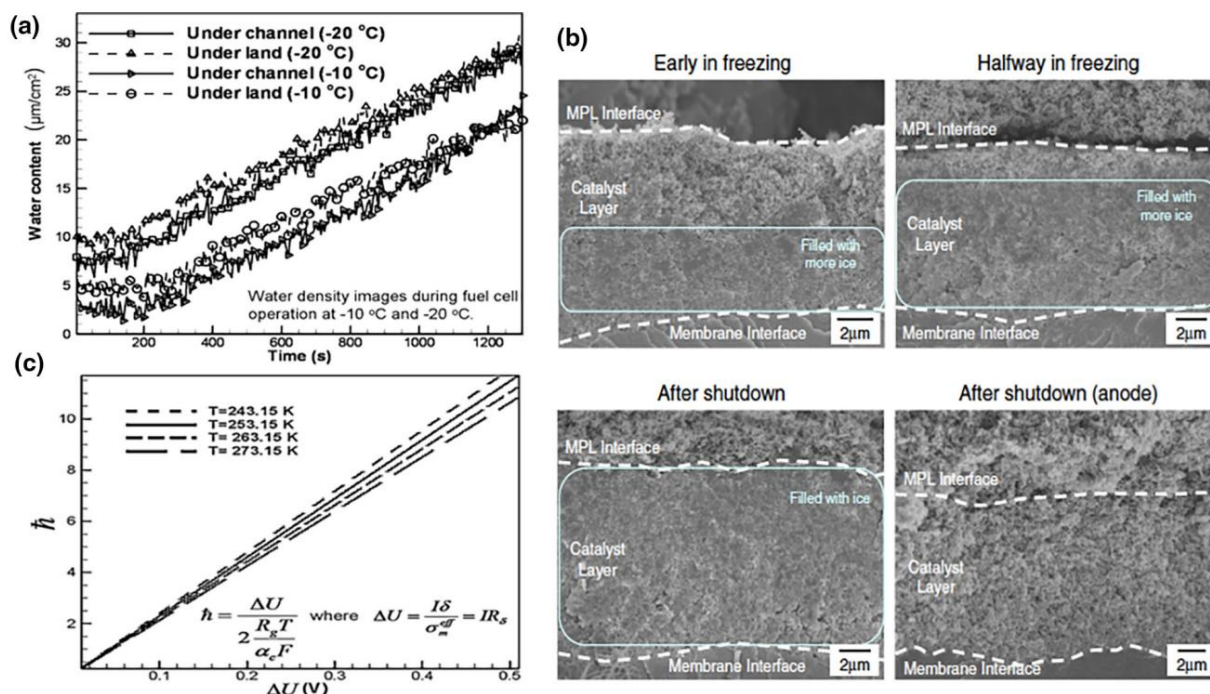


图14

(a) 从中子射线照相中获得的燃料电池在两个冰点以下温度 10 和 20°C 运行期间冰含量的演变[317]; (b) 两种电流下 CL 横截面的 Cryo-SEM 图像[318]; (c) 低于冰点温度下 ORR 反应的不均匀性[253]。

其中ssice 1/4 $\frac{2\text{FdCL}}{\text{ā1h2abl}}$ $\frac{\text{qmemō14k0p}}{\text{那个}}$ th 埃克利奇 和sT;1 1/4 $\frac{\text{qBPCpBP dBp}}{\text{lāFvCvcllp}}$ ō273:15至:

在无辅助冷启动中, b_2 需要小于 1 才能成功启动。这可以通过燃料电池设计和材料选择来实现,例如大的CL厚度(dCL)、离聚物分数(em)或孔隙率(eCL)或小BP厚度(dBP)和热容量(qBPCpBP)。实际上,整个 CL 中的冰形成是不均匀的,如反应不均匀性所示

系数,参见图14(c) [253]。在电极设计中,引入输出电压降至0.0 V之前在PEM燃料电池中转移的电荷库 $Q_{C\ell}$ 作为衡量燃料电池冷启动能力的参数。CL组成、启动温度、膜水合和CL厚度都会影响该参数,见图15(a)。此外,高分辨率中子射线照相表明大多数冰形成在阴极侧

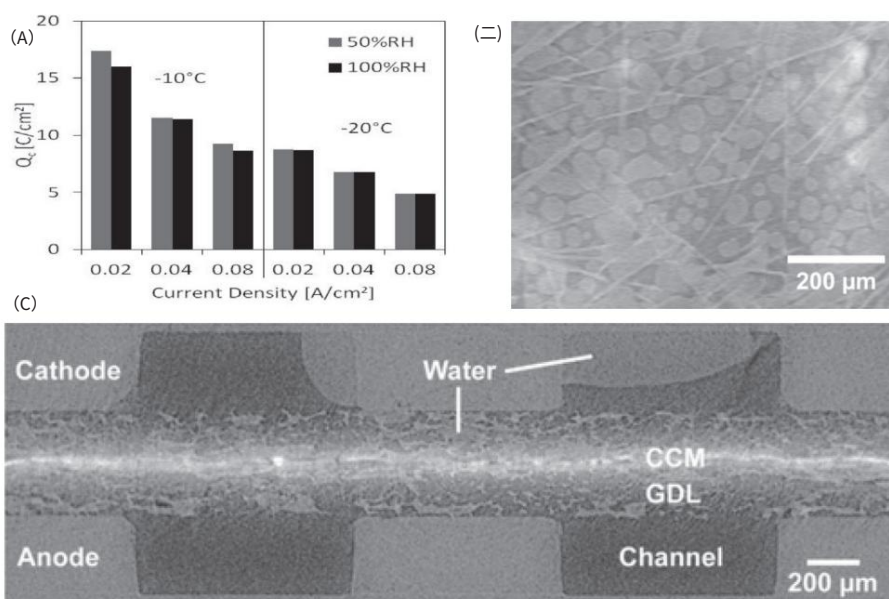


图15

(a) 电压故障前转移的库仑[296]; (b) 用于冷冻启动的 CL 水平切片 (20 C, 0.3 A cm²)。CL 表面可见小水滴; (c) 冷冻起始细胞的横截面 (10 C, 0.1 A cm²) ,显示 GDL 和通道中的水[319]。

研究:回顾

多边环境协定[296],提出了两种冰形态,包括冰成核和冰膜,它们对 ORR 反应有不同的影响[253],还表明,冰形成的影响,包括增加的表面覆盖度和氧传输阻力,与不溶性锂氧化物对锂空气电池正极性能的影响类似,因此类似的分析是适用的[297-307]。美国能源部的目标是从 30°C 无辅助冷启动,该目标已于 2015 年实现[19]。Wan 等人最近对冷启动进行了综述。[300], Amamou 等人。[301],以及罗和焦[302]。

与冷启动相关的另一个关键问题是组件的退化,例如 GDL 和 CL [303]。在 GDL 中,冷冻/解冻循环可能会降低其疏水性并破坏纤维连接[304]。在 CL 中,冷启动可能会降低 ECSA。此外,观察到低于冰点条件下的过冷水流向GDL和GFC,如图15 (b)和 (c)所示。 Sabawa和Ban-darenka [305]使用电化学阻抗抗谱 (EIS)研究了冷冻循环期间的降解机制,表明阳极和阴极上的含水量在降解中起着重要作用。

总结和结束语在本次综述中,回顾了质子交换膜燃料电池技术的最新状况以及与材料、设计和设备平衡 (BOP)相关的问题;并讨论了基础研究的需求。迄今为止,全球已部署超过 4000 辆商用燃料电池汽车和 30 辆燃料电池汽车。三个 FCB 已进入现实环境中全面验证的技术准备阶段,并已成为美国数百万乘客提供服务;此外,到2016年,FCB几乎达到了美国能源部设定的25,000小时的最终目标。 2017 年,丰田开始销售首款商用 Mirai FCV,价格不到 59,000 美元,配备 153 马力、3.1 kW/L 和 2 kW/kg 容量的燃料电池堆,以及 122.4L 700 bar 的氢气罐。大约 300 英里范围[314]。

解释了 PEM 燃料电池技术在全球范围内商业化的主要障碍,包括耐久性、成本和氢基础设施可用性。过去三年来,商业化取得了重大进展

大概如此,但挑战仍然存在,特别是在耐用性和成本方面。美国能源部的目标是到 2025 年使用寿命超过 5000 小时,最终燃料电池汽车 (FCV) 寿命将达到 8000 小时,燃料电池汽车 (FCB) 寿命将达到 25,000 小时。到目前为止,丰田 Mirai 已经实现了 3000 小时的实际驾驶测试,但未能通过 DOE 制定的 AST 协议测试。美国能源部的成本目标是 2025 年 45 美元/千瓦,最终燃料电池汽车成本为 30 美元/千瓦。当前大批量生产时 FCB 的成本约为 100 万美元。目前,美国有30多个和60多个氢气站,主要分别位于加利福尼亚州和德国。

目前正在规划未来五年内超过100个氢气站。在加油站方面,目前容量为 35 公斤/小时的氢气压缩机的成本约为 700,000 美元,每个加油喷嘴的成本约为 7000 美元。压缩氢气通过长管拖车运输,压力通常低于 200-500 巴,氢气有效载荷为 250-1000 公斤。液化氢使用多层真空绝缘杜瓦瓶进行运输,有效载荷超过 4000 公斤。

双极板 (BP) 占 PEM 燃料电池的主要重量和体积 (70-90%)。气体流动 (GFC) 尺寸限制了 BP 重量/体积的进一步减小。

多孔介质流场设计实现了灵活的GFC设计,更好地传输反应物、热量和两相流,丰田Mirai FCV系统的阴极采用了这种设计。

储氢罐的大小决定了燃料电池系统的能量能力,目前FCV/FCB技术配备的压缩氢气约为70-80 MPa。 BOP 为 FCV 系统增加了另一部分重量和体积,这可以通过低湿度运行、先进控制、无辅助冷启动能力和高效冷却技术来减少。

阐明质子交换膜燃料电池的基本原理对于技术进步、突破障碍和优化设计至关重要。本综述总结并讨论了基础研究的作用和需求以及相关挑战。特别是,对于膜和催化层,都需要进行大量的进一步研究,以确定和开发替代的具有成本效益的材料。具有更好的抗降解性和低铂负载量的 MEA 对于实现 DOE 成本和耐用性或寿命目标至关重要。对于 GDL 和 MPL,需要对这些组件中的液-水行为有基本的了解,特别是对其微观结构和混合润湿性的影响。对于 BP 和 GFC,GDL/GFC 界面处的液滴去除以及不同表面粗糙度和润湿性的微通道中的两相流的基本知识很难获得,但为了优化这些知识,迫切需要这些知识GFC设计可以确保高效的除水和反应物供应,避免流量分布不均,从而保持燃料电池的高性能。

致谢

我们衷心感谢美国国家科学基金会 (CBET-1336873) 和我们的行业赞助商对这项研究的支持。 YW 还感谢 Sung Chan Cho、Hao Yuan 和 James Lewis 在准备本文时提供的帮助。

附录 A. 补充数据本文的补充数据可在线找到: <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2019.06.005>。

参考

- [1] FT 培根,Electrochim. Acta 14 (7) (1969) 569–585。
- [2] AJ Appleby,EB Yeager,能源 11 (1–2) (1986) 137–152。
- [3] ID Raistrick,用于质子交换膜燃料电池的改良气体扩散电极,见:隔膜、分离器和离子交换膜研讨会论文集 (第 86 卷), 1986 年,第 17 页。 172。
- [4] ID Raistrick,美国专利号 4,876,115。华盛顿特区:美国专利商标局,1989 年。
- [5] I. Raistrick,用于固体聚合物电解质燃料电池的电极组件。 美国专利号 4,876,115,1989 年。
- [6] MS Wilson,美国专利号 5,211,984。华盛顿特区:美国专利商标局,1993 年。
- [7] 威尔逊女士,美国专利号 5,234,777。华盛顿特区:美国专利商标局,1993 年。
- [8] S. Gottesfeld,J. Pafford,J. Electrochem.苏克。 135 (10) (1988)2651–2652。
- [9] Y. Wang,J. Electrochem.苏克。 156 (10) (2009) B1134–B1141。
- [10] Y. Wang,J. Electrochem.苏克。 156 (10) (2009) B1124–B1133。

[11] S. Satyapal,氢和燃料电池计划概述,美国能源部年度绩效审查,2018年6月13-15日,华盛顿特区, 2018年。

[12] Y. Wang 等,应用.能源 88 (4) (2011) 981–1007。

[13] C. Herwerth,C. Jiang,A. Ko,S. Matsuyama,S. B. Choi,M. Mirmirani,A. Koschany,小型长航时混合 PEM 燃料电池动力无人机的开发 (编号 2007-01-3930) 。 SAE 技术论文,2007年。

[14] N. Lapeña-Rey,J. Mosquera,E. Battaler,F. Ortí, 波兹燃料电池验证机 (编号 :2007-01-3906) 。 SAE 技术论文,2007年。

[15] D. Papageorgopoulos,燃料电池研发概述,华盛顿特区年度绩效审查和同行评估会议。 2018年6月13日至15日, 2018年。

[16] R. Borup,R. Mukundan,K. More,K. Neyerlin,A. Weber,D. Myers,R. Ahluwalia,质子交换膜燃料电池催化剂 (MEA) 架构,电化学学会会议,2018年。

[17] RL Borup,KL More,DJ Myers,FC-PAD :燃料电池性能和耐用性联盟对 USCAR 提供的丰田 Mirai 组件的 USCAR 分析进行更新 (编号 LA-UR-18-24454) ,洛斯阿拉莫斯国家实验室。 (LANL),洛斯阿拉莫斯,新墨西哥州 (美国),2018年。

[18] L. Eudy,技术验证 :燃料电池公交车评估 (编号 NREL/PR-5400-66177) ,国家可再生能源实验室。 (NREL),戈尔登,科罗拉多州 (美国), 2018年。

[19]美国能源部,DOE运输应用燃料电池系统和堆栈的技术目标,互联网出版物,2015年,< https://www.energy.gov/eere/fuelcells/doe-technical-targets-fuel-cell -系统和堆栈运输应用程序>。

[20] D. Carter,M. Ryan,J. Wing,2012年燃料电池行业评论,E2nd,伦敦,2012年。

[21] D. Carter, J. Wing,2013年燃料电池行业评论,E3rd,伦敦,2013年。

[22] D. Hart,F. Lehner,R. Rose,J. Lewis,M. Klippenstein,《2017年燃料电池行业评论》, E4tech,伦敦,2017年。

[23] KA Adamson,2015年第四届能源波燃料电池和氢年度回顾,2015年。

[24] KA Adamson,2016年第四届能源波燃料电池和氢年度回顾,2016年。

[25] S. Curtin,J. Gangi,《2015年燃料电池技术市场报告》,燃料电池和氢能协会,华盛顿,2015年。

[26] S. Curtin,J. Gangi,《2016年燃料电池技术市场报告》,燃料电池和氢能协会,华盛顿,2016年。

[27] 智慧能源,网络出版。 <https://www.intelligent-energy.com>, 2018。

[28]智能能源,智能能源推出 2.4 kW 模块引领无人机燃料电池电源市场<https://www.intelligent-energy.com/news-and- events>,互联网出版物,2019年。

[29] MyFC,互联网出版物。 <https://myfcpower.com>, 2017年。

[30] MyFC 在 CES 上推出最薄燃料电池,荣获优秀设计奖.燃料电池公报,2017 (1) (2017)7-7。

[31]我的H2。 LIVE.Hydrogen 到达勒夫库森,互联网出版物,2019年。 <https://h2.live/en/news/682>。

[32] MyFC,MyFC 获得日本重复订单 <https://myfcpower.com/cision/news/A643E24AD1391389>,互联网出版物,2019年。

[33] EZelleron Inc. Kraftwerk-高度创新的便携式发电厂,互联网出版。 <www.kickstarter.com/projects/ezelleron/kraftwerk-highly-innovative-portable-power-plant/updates>, 2015年。

[34] Aquafairy 公司,互联网出版。 <http://www.aquafairy.co.jp/索引.html>, 2006年。

[35] SerEnergy A/S,2018,互联网出版。 <https://serenergy.com/about-us/>。

[36]燃料电池公报,燃料电池公报 2013 (4) (2013)。 7-7。

[37] Horizon 燃料电池技术,互联网出版物。 <https://www.Horizonfuelcell.com>, 2013年。

[38] JN Das,国防应用燃料电池技术。 《能源工程》,斯普林格,新加坡,2017年,第9-18页。

[39]燃料电池公报,燃料电池公报 2015 (7) (2015)。 1-1。

[40]燃料电池公报,燃料电池公报 3 (2015)。 10-10。

[41] Protonex,2018,互联网出版。 <http://www.protonex.com>。

[42] 巴拉德电力系统,互联网出版。 <http://www.ballard.com>, 2019。

[43] HES 能源系统,2009年,互联网出版。 <https://www.hes.sg>。

[44] D. Hart,F. Lehner,R. Rose,J. Lewis,M. Klippenstein,《2015年燃料电池行业评论》, E4tech,伦敦,2015年。

[45] D. Hart,F. Lehner,R. Rose,J. Lewis,《2016年燃料电池行业评论》, E4tech,伦敦,2016年。

[46] UltraCell 互联网出版物, <http://www.ultracell-llc.com>, 2016年。

[47] J. Stuper,C. Stone,J. 电源 176 (2) (2008) 468–476。

[48] Y. Wang, S. Basu, CY Wang, J. Power Sources 179 (2) (2008) 603–617。

[49] 美国能源部,“互联网出版物<https://www.energy.gov/eere/fuelcells/fuel-cell-technologies-office>, 2017年。

[50] H. Greimel,本田,通用汽车设定 2020 年燃料电池汽车目标,互联网出版物,2016年。 <https://www.autonews.com/article/20160314/OEM05/ 303149972/honda-gm-set-targets- 2020 年燃料电池汽车>。

[51]加州燃料电池合作伙伴关系,洛杉矶国际机场加氢站开业 -#39,互联网出版物,2018,<https://cafcp.org/blog/lax-Hydrogen-station-opens-39>..

[52]经济产业省,氢能与燃料电池战略路线图修订版汇编,网络出版, 2016年。 <http://www.meti.go.jp/english/press/2016/ 0322_05.html>。

[53] Y.Nonobe,JEEJ 译,电,电子,工程师。 12 (1) (2017)5-9。

[54] T. Yoshida,K. Kojima,电化学,苏克,界面 24 (2) (2015) 45–49。

[55] 美国本田汽车公司,互联网出版物。 <https://.honda.com/clarity-electric>, 2017年。

[56]现代汽车美国公司,Nexo,全球唯一的燃料电池 SUV <https://www.hyundaiusa.com/tucsonfuelcell/index.aspx>,互联网出版物,2017年。

[57] 通用汽车遗产 <https://www.gmheritagecenter.com/Featured/Fuel-Cell-Vehicles.html>, 2017年。

[58] 通用汽车管理局,互联网出版。 <http://gmauthority.com/blog/gm/雪佛兰/科罗拉多/chevrolet-colorado-zh2/>, 2017年。

[59] 梅赛德斯-奔驰,互联网出版物。 <https://www.mercedes-benz.com/en/梅赛德斯-奔驰/车辆/乘用车/GLC/the-new-glc-f-cell/>, 2018。

[60] TJ Leo,杜兰戈 JA,纳瓦罗 E,能源 35(2) (2010) 1164–1171。

[61] J. Hermans,MRS 能源维持。 4 (2017)E1, https://doi.org/10.1557/先生,2017.2。

[62] 巴纳德微系统公司,互联网出版物。 <http://www.barnardmicrosystems.com/UAV/milestones/fuel_cell.html>, 2014年。

[63] TH Bradley 等人 J. Aircr。 46 (6) (2009)1945–1956。

[64] K. Swider-Lyons,Ion Tiger 燃料电池动力无人机,互联网出版物,2013年。 <https://www.nrl.navy.mil/lasr/content/ion-tiger-fuel-cell-powered-uav>。

[65] New Atlas 团队,世界首个商用燃料电池无人机系统,互联网出版物,2009年,<https://newatlas.com/worlds-first-commercial-fuel-cell-unmanned-aerial-system/12453/>。

[66] K. Kang 等人,燃料电池 14 (5) (2014) 694–700。

[67] T. Wankiewicz,H3 Dynamics 推出 HYWINGS,一款能够飞行 10 小时的燃料电池电动无人机,互联网出版物,2016年。 Businesswire.com/news/home/2016114005635/en/H3-Dynamics-Launches- HYWINGS-燃料电池-电力。

[68]巴拉德 Protonex 子公司 G. McAree 收到第一笔商业燃料电池系统订单, Inter Publication,2017年。 < http://ballard.com/modules-display/news-releases/2017/06/14/ballard -s-protonex-子公司收到燃料电池系统为商用无人机供电的第一笔订单>。

[69]燃料电池通报,燃料电池通报2011 (9) (2011)4-5。

[70] N. Lapeña-Rey 等人,J. Aircr。 47 (6) (2010)1825–1835。

[71] G. Renouard-Vallet 等人,化学,工程师,资源,的。 90 (1) (2012) 3-10。

[72] P. Ridden,氢燃料电池四座客机升空,互联网出版物,2016年。 <http://newatlas.com/hy4-Hydrogen-fuel-cell-passenger-plane-test-flight/ 45687/>。

[73] S. Eelman,IDP de Poza,T. Krieg,商用飞机中的燃料电池 APU 对 SOFC 和 PEMFC 概念的评估,第 24 届国际航空科学大会, ICAS 2004,2004年。

[74] DB Curgus,K. Munoz-Ramos,JW Pratt,AA Akhil,LE Klebanoff,BL Schenkman,用于商用飞机机载发电的质子交换膜燃料电池 (编号 SAND2011-3119) ,桑迪亚国家实验室,2011年。

[75] KA Friedrich 等人,ECS Trans。 25 (1) (2009)193-202。

[76] SJ Peighambardoust,S. Rowshanzamir,M. Amjadi,Int. J. 氢能源35 (17)(2010)9349–9384。

[77] FC 手册,EG&G 技术服务。 Inc.,新墨西哥州阿尔伯克基,DOE/NETL-2004/1206,1-10,2004年。

[78] Y. Wang,KS Chen,SC Cho,质子交换膜燃料电池 :热和水管理基础,动量出版社,2013年。

[79] J. Larminie,A. Dicks,MS McDonald,燃料电池系统解释卷。 2 (2003) 207–225。

[80] M. Eikerling,A. Kulikovskiy,聚合物电解质燃料电池 :物理原理材料与操作, CRC Press,2014。

[81] C. Kunusch,P. Puleston,M. Mayosky,质子交换膜燃料电池的滑模控制,1997年;施普林格科学与商业媒体,2012年。

[82] CK Jin,MG Jung,CG Kang,燃料电池 14 (4) (2014) 551–560。

[83] E. Planes,L. Flandin,N. Alberola,Energy Procedia 20 (2012) 311–323。

[84] OA Alo 等人,Procedia Manuf。 7 (2017)395–401。

[85] A. Hermann,T. Chaudhuri,P. SpagnoI,Int.氢能杂志30(12)(2005) 1297–1302。

[86] M. Kim,JW Lim,KH Kim,Compos.结构. 96 (2013)569-575。

[87] NAM Radzuan 等人,复合材料 B 部分:Eng. 110 (2017) 153–160。

[88] A. Adloo 等人,可再生能源 99 (2016) 867–874。

[89] PL Hentall 等人,J. Power Sources 80 (1-2) (1999) 235-241。

[90] H. Tawfik,Y. Hung,D. Mahajan,J. 电源 163 (2) (2007) 755–767。

[91] NB Huang 等人,结果物理学. 6 (2016)730-736。

[92] Z. Li 等人,Int. J.氢能源39 (16) (2014)8421–8430。

[93] J. Barranco 等人,Int. J. Hydrogen Energy 35 (20) (2010) 11489–11498。

[94] MM Sisan 等人,J. Alloys Compd. 613 (2014)288-291。

[95] P. Chen 等人,Int. J.氢能源42 (17) (2017)12593–12600。

[96] SJ Lee,CH Huang,YP Chen,J. Mater.过程.技术. 140 (1-3) (2003) 688–693。

[97] MA Deyab, J. 电源 268 (2014) 50–55。

[98] JR Mawdsley 等人,J. Power Sources 231 (2013) 106–112。

[99] DP Davies 等人,J. Power Sources 86 (1–2) (2000) 237–242。

[100] H. Wang, MA Sweikart, JA Turner, J. Power Sources 115 (2) (2003) 243–251。

[101] RA Antunes 等人,Int. J.氢能源35 (8) (2010)3632–3647。

[102] NF Asri 等人,Int. J.氢能源42 (14) (2017)9135–9148。

[103] AC Stoot 等人,J. Power Sources 293 (2015) 846–851。

[104] NW Pu 等人,J. Power Sources 282 (2015) 248–256。

[105] K. Lin 等人,Int. J.氢能源39 (36) (2014)21470–21479。

[106] Y.赵等人,Int. J.氢能源41 (2) (2016)1142–1150。

[107] M. Omrani 等人,Int. J.氢能源37 (19) (2012)14676–14686。

[108] SH Lee 等人,薄固体薄膜 529 (2013) 374–379。

[109] D.Zhang 等人,Int. J.氢能源35 (8) (2010)3721–3726。

[110] D.Zhang 等人,Int. J.氢能源36 (15) (2011)9155–9161。

[111] K. Feng 等人,J. Power Sources 195 (19) (2010) 6798–6804。

[112] M. Herdlitschka,梅赛德斯-奔驰 F-Cell:全球首款采用燃料电池和插电式混合动力技术的电动汽车上市,互联网出版物,2018 年,<https://media.daimler.com/marsMediaSite/en/instance/ko/Mercedes-Benz-GLC-F-CELL-Market-launch-of-the-worlds-first-electric-vehicle-feature-fuel-cell-and-plug-in-hybrid-technology.xhtml?_oid=41813012>。

[113] P. Yi 等人,J. Power Sources 230 (2013) 25-31。

[114] P. Yi 等人,Int. J.氢能源38 (3) (2013)1535–1543。

[115] H. Sun 等人,薄固体薄膜 528 (2013) 199–204。

[116] F. Bi 等人,J. Power Sources 314 (2016) 58–65。

[117] DK Merl,P. Panjan,M. Panjan,M. Cekada,等离子加工聚合物. 4 (S1) (2007)S613–S617。

[118] SM Haile,母亲学报. 51 (19) (2003)5981-6000。

[119] S. Banerjee,特种氟化聚合物手册:制备,属性和应用, William Andrew,2015。

[120] J. Roziere,DJ Jones,Annu.马特牧师.资源. 33 (1) (2003)503-555。

[121] F. Bauer,S. Dennele,M. Willert-Porada,J. Polym.科学. B 部分:聚合物.物理. 43 (7) (2005) 786-795。

[122] R. Devanathan,能源环境.科学. 1 (1) (2008)101-119。

[123] D.琼斯,马特.事项 10 (3) (2015) 42–43。

[124] B. Kienitz 等人,ECS Trans. 41 (1) (2011)1521-1530。

[125] NH Jalani,K. Dunn,R. Datta,Electrochim. Acta 51 (3) (2005) 553–560。

[126] S.Y. Chen,C.C. Han,C.H. Tsai,J. Huang,Y.W. Chen-Yang, J. Power Sources 171 (2) (2007)363-372。

[127] Y. Devrim 等人,Int. J.能源研究中心. 37 (5) (2013)435-442。

[128] Y. Devrim,H. Devrim,国际. J.氢能源40 (24) (2015)7870–7878。

[129] KR Yoon 等人,Adv.功能.马特. 29 (3) (2019)1806929。

[130] E.Quartarone,S.Angioni,P.Mustarelli,材料 10 (7) (2017) 687。

[131] D. Papageorgopoulos,燃料电池计划领域,年度绩效审查和同行评估会议,2016 年 6 月 6-10 日, 2016 年。

[132] M. Yandrasits 等人,J. Electrochem.苏克. 165 (6) (2018) F3261–F3270。

[133] HK Yasuda,等离子体聚合物的一般特性,见:等离子体聚合,学术出版社,伦敦,1985 年,第 14 页. 355。

[134] MM Nasef,化学.修订版 114 (24) (2014) 12278–12329。

[135] J. Kerres,W. 张,T. Haering,J. New Mater.电化学.系统. 7 (4) (2004) 299–310。

[136] FC Ding 等人,J. Power Sources 164 (2) (2007) 488–495。

[137] CI Morfopoulou 等人,J. Mater.化学. 1 (5) (2013) 1613–1622。

[138] A. Mohammad, AM Asiri (编辑),有机-无机复合聚合物电解质膜:制备、性能和燃料电池应用, Springer, 2017 年。

[139] M. Rezakazemi,M. Sadrzadeh,T. Mohammadi,T. Matsuura,用于燃料电池的有机-无机纳米复合聚合物电解质膜的制备方法,载于:有机-无机复合聚合物电解质膜, Springer,Cham,2017, 第 311-325 页。

[140] F. Wang 等人,《科学》197 (1-2) (2002) 231-242。

[141] J. Xu 等人,J. Membr.知道492 (2015)505-517。

[142] E. Passalacqua 等人,Electrochim. Acta 46 (6) (2001) 799–805。

[143] J. Xie 等人,Electrochim. Acta 55 (24) (2010) 7404–7412。

[144] Y. Wang 等人,J. Electrochem.苏克. 164 (13) (2017) F1294–F1300。

[145] SC Snyder 等人,应用.光谱. 65 (6) (2011)642-647。

[146] Y. Wang,X. Feng,J. Electrochem.苏克. 156 (3) (2009) B403–B409。

[147] X. Feng,Y. Wang,Electrochim. Acta 55 (15) (2010) 4579–4586。

[148] MK Debe,《自然》486 (7401) (2012) 43。

[149] M. Shao 等,Chem. Rev. 116 (6) (2016) 3594–3657。

[150] B. Popov,用于 PEM 燃料电池的超低掺杂铂阴极催化剂的开发 (第二阶段),能源部氢和燃料电池计划审查开发,2015 年。

[151] JL Fernández,DA Walsh,AJ Bard,J. Am.化学.苏克. 127 (1) (2005)357–365。

[152] CR Rao,DC Trivedi,协调.化学.修订版 249 (5–6) (2005) 613–631。

[153] A. Reiner,F. Hajbolouri,M. Dobeli,A. Wokaun,GG Scherer,共振射:一种新颖的铂-碳催化剂制备方法,第三届欧洲 PEFC 论坛,卢塞恩,海报 19,2005 年。

[154] P. Pharkya,A. Alfantazi,Z. Farhat,J. 燃料电池科学.技术. 2 (3) (2005)171–178。

[155] ZR Ismagilov 等人,Catal.今天102 (2005)58-66。

[156] P. Yu,M. Pemberton,P. Plasse,J. 电源 144 (1) (2005) 11-20。

[157] N. Travitsky,T. Ripenbein,D. Golodnitsky,V. Livhits,Y. Rosenberg,Y. Lereah, L. Brustein,E. Peled,用于 PEM 燃料中氧还原的纳米铂和铂合金负载催化剂细胞,第三届欧洲 PEFC 论坛,瑞士卢塞恩, 2005 年。

[158] J. Xie 等人,J Electrochem.苏克. 152 (2005) A104–A113。

[159] P. Wells 等人,使用有机金属前体通过 Pt/C 的受控表面改性制备 Cr/Pt/C 催化剂,第三届欧洲 PEFC论坛,卢塞恩海报,2005 年,第 14 页. 119。

[160] RG González-Huerta,JA Chávez-Carvayar,O. Solorza-Feria,J. 电源 153 (1) (2006)111-17。

[161] Haug,新型离子聚合物和电极结构,可在低 PGM 负载下改善 PEMFC 电极性能,美国能源部年度绩效审查,2018 年 6 月 13-15 日,华盛顿特区, 2018 年。

[162] PN Pintauro,J. Ballengee,M. Brodt,美国专利号 9,876,246,华盛顿, DC:美国专利商标局,2018 年。

[163] P. Pintauro,采用超低铂纳米纤维电极的燃料电池膜电极组件,美国能源部年度绩效审查, 2018 年 6 月 13-15 日,华盛顿特区, 2018 年。

[164] R. Adzic,J. 张,Y. Mo,M. Vukmirovic,美国专利号 9,005,331。华盛顿特区:美国专利商标局,2015 年。

[165] L. Chong 等人,《科学》362 (6420) (2018) 1276–1281。

[166] Z. Bai 等人,催化剂 5 (2) (2015) 747–758。

[167] G.吴,前.能源 11 (3) (2017) 286–298。

[168] CW Bezerra 等人,Electrochim. Acta 53 (15) (2008) 4937–4951。

[169] B. Wang, J. 电源 152 (2005) 1-15。

[170] P. Zelenay,Y. Yan,A. Wieckowski,D. Myers,K. More,P. Atanassov 等人,《先进阴极催化剂》,载于:2010 年氢计划年度绩效评审和同行评估会议,华盛顿,直流.张东、段丽、郭丽,W. H.段,2010。

[171] HT Chung 等人,《科学》357 (6350) (2017) 479–484。

[172] A. Serov,K. Artyushkova,P. Atanassov,Adv.能源材料. 4 (10) (2014) 1301735。

[173] H.Zhang等人,纳米能源31 (2017)331-350。

[174] Eisman 等人,电化学.苏克.过程. 86 (13) (1986)186。

[175] KS Dhathathreyan,N. Rajalakshmi,聚合物电解质膜燃料电池,见: S. Basu (主编),燃料电池科学与技术的最新趋势, Anamaya Publishers,新德里,2007 年,第 40-115 页. doi:10.1007/978-0-387-68815-2_3。

[176] A. Chen,C. Ostrom,化学.修订版 115 (21) (2015) 11999–12044。

[177] X. Xie 等,能源环境.科学. 5 (5) (2012)6862–6866。

[178] N. Jha 等人,科学.代表. 3 (2013)2257。

[179] E. Proietti 等人,Nat.交流. 2 (2011)416。

[180] Y. Nabae,A. Ishihara,非贵金属燃料电池催化剂的最新进展。《用于能量转换的纳米碳:超分子方法》, Springer, Cham,2019 年,第 253-276 页。

[181] Y. Wang,J. Electrochem.苏克. 154 (10) (2007) B1041–B1048。

[182] Y. Wang,X. Feng,J. Electrochem.苏克. 155 (12) (2008) B1289–B1295。

[183] Y. Wang,KS Chen,化学.工程师.科学. 66 (15) (2011)3557-3567。

[184] FY 张,SG Advani,AK Prasad,J. 电源 176 (1) (2008) 293–298。

[185] S. Tanaka 等人,J. Power Sources 330 (2016) 273–284。

[186] A. Jayakumar 等人,材料 10 (7) (2017) 796。

[187] G. Gautier,S. Kouassi,国际. J. 能源研究 39 (1) (2015) 1–25。

[188] J. Benziger 等人,J. Membr.知道261 (1-2) (2005)98-106。

[189] JH Nam 等人,Int. J.传质传质52 (11-12) (2009)2779-2791。

[190] RK Phillips 等人,Energy Procedia 29 (2012) 486-495。

[191] J. Che,T. Cagin,WA Goddard III,纳米技术 11(2)(2000)65。

[192] AA Balandin 等人,Nano Lett. 8 (3) (2008)902-907。

[193] MJ Biercuk 等人,应用.物理.莱特. 80 (15) (2002)2767-2769。

[194] S. Stankovich 等人,Nature 442 (7100) (2006) 282。

[195] M. Suzuki,H. Shimanuki,T. Katagiri,Y. Kusano,美国专利号 6,953,635。华盛顿特区:美国专利商标局,2005 年。

[196] 海金.美国专利号 8,317,167,华盛顿特区:美国专利和商标局,2012。

[197] D. Chen,W. Li,H. Peng,J. Power Sources 180 (1) (2008) 461-467。

[198] A. Dicks,DAJ Rand,燃料电池系统解释, Wiley,2018。

[199]美国能源部.能源效率和可再生能源办公室 (EERE),资助机会公告 (FOA) 编号:DE-FOA-0002022),2019 年。

[200] DJ Durbin,C. Malardier-Jugroot,国际.氢能源学报38(34)(2013) 14595-14617。

[201]美国能源部.氢输送场景分析模型,互联网出版物,2010 年,<<https://hdsam.es.anl.gov/index.php?content=hdsam>>。

[202] GW Crabtree,MS Dresselhaus,MV Buchanan,物理学.今日 57 (12) (2004) 39-44。

[203] T. Umegaki 等人,Int. J.氢能源34 (5) (2009)2303-2311。

[204] DA Masten,AB Bosco,载于.W. Vielstich.A. Lamm.HA Gasteiger (编辑),《燃料电池手册》Wiley, 2003 年:卷. 4,第 53 章,第 4 页. 714。

[205] J. Hu 等人,电化学.常见的. 11 (12) (2009)2324-2327。

[206] K. Pourzare,Y. Mansourpanah,S. Farhadi,生物燃料研究. J.3 (4) (2016)496-513。

[207] M. Yandrasits 等人,电化学.苏克.界面 26 (1) (2017) 49-53。

[208] G. Lakshminarayana,M. Nogami,固态离子学 181 (15-16) (2010) 760-766。

[209] G. Lakshminarayana,M. Nogami,Electrochim. Acta 55 (3) (2010) 1160-1168。

[210] S. Y. Lee 等人,J. Am.化学.苏克. 132 (28) (2010) 9764-9773。

[211] T. Yasuda 等人,ACS Appl.马特.接口 4 (3) (2012) 1783-1790。

[212] J. Malis等人,Int.氢能源杂志38 (11) (2013)4697-4704。

[213] E. Van de Ven 等人,J. Power Sources 222 (2013) 202-209。

[214] PR Jothi,S. Dharmalingam,J. Membr.科学. 450 (2014)389-396。

[215] J.Hao 等人,J.能源化学. 24 (2) (2015)199-206。

[216] H. Zarrin 等人,《物理学杂志》.化学. C 115 (42) (2011) 20774-20781。

[217] Y. He 等人,J. Mater.化学 A 2 (25) (2014) 9548-9558。

[218] R. Kumar,M. Mamlouk,K. Scott,RSC Adv. 4 (2) (2014)617-623。

[219] T. Yuan 等人,Electrochim. Acta 117 (2014) 393-397。

[220] H. Beydaghi 等人,RSC Adv. 5 (90) (2015)74054-74064。

[221] G. He 等人,化学.交流. 52 (10) (2016)2173-2176。

[222] Y. Kim 等人,J. Mater.化学. 3 (15) (2015) 8148-8155。

[223] LS Wang 等人,J. Membr.科学 492 (2015) 58-66。

[224] SC Tsang 等人,Nature 372 (6502) (1994) 159。

[225] DJ Hornbaker 等人,科学 295(5556)(2002) 828-831。

[226] K. Koga 等人,Nature 412 (6849) (2001) 802。

[227] DJ Mann,医学博士霍尔,物理学家.莱特牧师. 90 (19) (2003) 。

[228] A. Mahreni 等人,J. Membr.知道327 (1-2) (2009)32-40。

[229] C.Zhao 等人,J.Power Sources 194 (1) (2009) 168-174。

[230] K. Schmidt-Rohr,Q. Chen,Nafion 燃料电池膜中的平行圆柱形水纳米通道,载于:可持续能源材料:同行评审研究和评论文章集,自然出版集团,2011 年,第 123 页. 238-246。

[231] S. Yun 等人,J. Membr.科学 380 (1-2) (2011) 208-215。

[232] S. Yun 等人,J. Appl.聚合物.科学. 126 (S2) (2012)E513-E521。

[233] MS Asgari 等人,Int. J.氢能源38 (14) (2013)5894-5902。

[234] H.Zhang 等人,Int. J.氢能源39 (2) (2014)974-986。

[235] L. Cui 等人,Polym.副词.技术26 (5) (2015)457-464。

[236] M. M. Hasani-Sadrabadi 等人,纳米能源 23 (2016) 114-121。

[237] M. Amjadi 等人,Int. J.氢能源35 (17) (2010)9252-9260。

[238] Q. Li 等人,J. Membr.知道423 (2012)284-292。

[239] A. Aslan,A. Bozkurt,固态离子学 255 (2014) 89-95。

[240] D. Cozzi 等人,J. Power Sources 248 (2014) 1127-1132。

[241] H. Wu 等人,J. Power Sources 273 (2015) 544-553。

[242] A. Sacca 等人,J. Power Sources 152 (2005) 16-21。

[243] K. Hooshyari 等人,J. Power Sources 276 (2015) 62-72。

[244] J. Auimviriyavat,S. Changkhamchom,A. Sirivat,印第安纳州.工程师.化学.资源. 50 (22) (2011) 12527-12533。

[245] Y. Devrim,A. Albostan,国际. J.氢能源40 (44) (2015)15328-15335。

[246] A. Chandan 等人,J. Power Sources 231 (2013) 264-278。

[247] RE Rosli 等人,Int. J.氢能源42 (14) (2017)9293-9314。

[248] Y. Wang,CY Wang,Electrochim. Acta 51 (19) (2006) 3924-3933。

[249] TA Trabold 等人,Int. J.传热传质49 (25-26) (2006)4712-4720。

[250] JP Owejan 等人,Int. J.传热传质49 (25-26) (2006)4721-4731。

[251] P. Krüger 等人,J. Power Sources 196 (12) (2011) 5250-5255。

[252] T. Sasabe 等人,电化学.常见的. 13 (6) (2011)638-641。

[253] J. Mishler 等人,Electrochim. Acta 65 (2012) 127-133。

[254] MA Hickner 等人,J. Electrochem.苏克. 153 (5) (2006) A902-A908。

[255] MA Hickner 等人,J. Electrochem.苏克. 155 (3) (2008) B294-B302。

[256] MA Hickner 等人,J. Electrochem.苏克. 155 (4) (2008) B427-B434。

[257] MA Hickner,KS Chen,NP Siegel,J.燃料电池科学.技术.7 (2010) 011001-1-011001-5。

[258] MA希克纳等人. 157(1) (2010) B32-B38。

[259] EH Lehmann,P. Boillat,A. Kaestner,P. Vontobel,D. Mannes,用于研究能源相关材料 (燃料电池.电池.储氢和核燃料)的中子成像方法,见:EPJ 会议网络 (卷. 104) , EDP 科学,2015 年,第 104 页. 01007。

[260] Y.王,CY王,J.电化学.苏克. 153 (6) (2006) A1193-A1200。

[261] Y. Wang, KS Chen, J. Power Sources 315 (2016) 224-235。

[262] JT Gostick 等人,电化学.交流. 11 (3) (2009)576-579。

[263] J. Lee 等人,J. Electrochem.苏克. 162 (7) (2015) F669-F676。

[264] C. Hartnig 等人,应用.物理.莱特. 92 (13) (2008) 。

[265] Y. Wang,KS Chen,J. Electrochem.苏克. 158 (11) (2011) B1292-B1299。

[266] P. Oberholzer 等人,电化学.常见的. 20 (2012)67-70。

[267] J. Cho 等人,应用.能源 111 (2013) 300-309。

[268] A. Öztürk 等人,Int. J. Hydrogen Energy 42 (33) (2017) 21226-21249。

[269] Z. Niu 等人,应用.能源 232 (2018) 443-450。

[270] Y.王,CY王,J.电化学.苏克. 152 (2) (2005) A445-A453。

[271] L. Chen 等人,数字.传热,A 部分:应用. 62 (4) (2012)295-318。

[272] MS Hossain, B. Shabani, CP Cheung, Int.氢能杂志42(8)(2017) 5272-5283。

[273] SG Kandlikar 等人,J. Power Sources 194 (1) (2009) 328-337。

[274] KS Chen,MA Hickner,DR Noble,Int. J.能源研究. 29 (2005)11113-11132。

[275]陈丽,何永林,陶文庆,国际. J.传热传质60 (2013)252-262。

[276] SC Cho, Y. Wang, KS Chen, J. 电源 206 (2012) 119-128。

[277] SC Cho, Y. Wang, KS Chen, J. 电源 210 (2012) 191-197。

[278] P. Polverino,A. Esposito,C. Pianese,Int. J. 氢能 38 (21) (2013) 8934-8953。

[279] XC Adroher,Y. Wang,J. 电源 196 (22) (2011) 9544-9551。

[280] SC Cho, Y. Wang, Int J. Heat Mass Transfer 71 (2014) 349-360。

[281] S. Malhotra,S. Ghosh,Exp.热.流体科学. 100 (2019)233-250。

[282] M. Andersson 等人,Int. J.氢能源43 (5) (2018)2961-2976。

[283] S. Bhardwaj,A. Dalal,欧洲. J.机械. B. 流体 72 (2018) 328-339。

[284] A. Jarauta 等人,J. Power Sources 323 (2016) 201-212。

[285] SC Cho,Y. Wang,国际. J.传热传质70 (2014)340-352。

[286] JM Lewis,Y. Wang,国际. J.氢能源43 (36) (2018)17444-17460。

[287] G.Zhang 等人,Int.能源研究杂志 42 (15) (2018) 4697-4709。

[288] E. Afshari,M. Mosharaf-Dehkordi,H. Rajabian,能源 118 (2017) 705-715。

[289] T. Wilberforce 等人,科学.整体环境. 678 (2019)728-740。

[290] Y. Wang,CY Wang,Electrochim. Acta 50(6) (2005) 1307-1315。

[291] IKP Arias 等人,Int. J.氢能源42 (24) (2017)15818-15827。

[292] Y.王,CY王,J.电化学.苏克. 154 (7) (2007) B636-B643。

[293] N. Belgacem,M. Prat,J. Pauchet,Int.氢能源杂志42(12)(2017)8150-8165。

[294] M. Klages 等人,J. Power Sources 239 (2013) 596-603。

[295] R. Banerjee,N. Ge,J. Lee,MG George,H. Liu,D. Muirhead 等人,ECS Trans 75 (14) (2016)251-259。

[296] J. Mishler 等人,J. Electrochem.苏克. 160 (6) (2013) F514-F521。

[297] Y. Wang,Electrochim. Acta 75 (2012) 239-246。

[298] Y. Wang,SC Cho,J. Electrochem.苏克. 160 (10) (2013) A1847-A1855。

[299] Y. Wang,H. Yuan,J. Electrochem.苏克. 164 (9) (2017) A2283-A2289。

[300] Z. Wan 等人,Energies 7 (5) (2014) 3179-3203。

[301] AA Amamou 等人,IEEE Access 4 (2016) 4989-5002。

[302]罗勇,焦坤,教授.能量燃烧.科学. 64 (2018)29-61。

[303] N.Macauley 等人,J. Electrochem.苏克. 163 (13) (2016)F1317-F1329。

[304] R. Borup 等人,化学.牧师. 107 (10) (2007) 3904-3951。

[305] JP Sabawa,AS Bandarenka,Electrochim. Acta 311 (2019) 21-29。

[306] MF Mathias,J. Roth,J. Fleming,W. Lehnert,扩散介质材料和表征.燃料电池手册 基础知识,技术和应用.3, 517-537。

[307] X. Luo 等人,Appl.能源 137 (2015) 511-536。

[308] T. Jahnke 等人,J. Power Sources 304 (2016) 207-233。

[309] Y. Wang, J. 电源 185 (1) (2008) 261–271。

[310] CH Park 等人,《自然》532 (7600) (2016) 480。

[311] 郝丽,郑鹏,国际。J.传热传质55 (1-3) (2012)133-139。

[312] C. Si 等人,J. Chem。 (2015) 。

[313] R.Flückiger 等人,Electrochim。 Acta 56 (5) (2011) 2254–2262。

[314] Z. Niu 等人,J. Electrochem。苏克。 165 (9) (2018) F613–F620。

[315] JE Steinbrenner 等人,J. Power Sources 196 (11) (2011) 5012–5020。

[316] A. Bozorgnezhad 等人,Int。氢能源杂志 41 (42) (2016) 19164–19181。

[317] Y. Wang 等人,Electrochim。 Acta 55 (8) (2010) 2636–2644。

[318] Y. Tabe 等人,J. Electrochem。苏克。 163 (10) (2016) F1139–F1145。

[319] I. Mayrhuber 等人,ChemElectroChem 2 (10) (2015) 1551–1559。

[320] Kia Motros Corp ,燃料电池电动汽车,改变历史<http://m. kia.com/worldwide/about_kia/eco_dynamics/Hydrogen_fuel_cell_cars.do>,互联网出版物,2015 年。

[321] M. Doran ,科罗拉多 ZH2 的极限能力工程,互联网出版,2016 年。< https://media.chevrolet.com/media/us/en/chevrolet/news.detail.html/content/Pages/新闻/us/en/2016/oct/1101-zh2.html>。

[322] T. Swan ,2017 雪佛兰科罗拉多 ZH2 :通用汽车的军事角色燃料电池弓,互联网出版物,2016。< https://www.kbb.com/car-news/all-the-latest/2017-chevrolet-colorado -zh2-gm-军事角色 -燃料电池-弓/2100001203/>。

[323]美国能源部,比较燃料电池汽车,互联网出版物, 2018 年。<https://www.fueleconomy.gov/feg/fcv_sbs.shtml>。

[324]空军技术,Stalker XE 无人机系统 (UAS),互联网出版物,2015 年。<https://www.airforce-technology.com/projects/stalker-xe-unmanned-aerial-system-uas/>。

[325] HA Gasteiger 等人,应用。目录,B 56 (1–2) (2005) 9–35。

[326] F. 高,B. Blunier,A. Miraoui,质子交换膜燃料电池建模,约翰·威利父子公司,2013 年。

[327] A. El-Kharouf,NV Rees,R. Steinberger-Wilckens,燃料电池 14 (5) (2014) 735–741。

[328] J. Norley ,用于 PEM 动力燃料电池应用的石墨基双极板,美国能源部双极板研讨会,2017 年。

[329] JP Kopasz,TG Benjamin,D. Schenck,2017 年双极板研讨会总结报告 (编号 ANL-17/12) ,阿贡国家实验室。 (ANL) ,伊利诺伊州阿贡 (美国) ,2017 年。

[330]美国能源部 ,能源部聚合物电解质膜燃料电池组件技术目标,互联网出版物,2016 年。 energy.gov/eere/fuelcells/doe-technical-targets-polymer-electrolyte-membrane-fuel-cell-components >。

[331] HS Das,CW Tan,AHM Yatim,可再生可持续能源 Rev。 76 (2017)268–291。

[332] B. Lakshmanan ,燃料电池的设备平衡 (BoP) 组件验证,美国能源部氢组件和系统资格研讨会,2010 年举行。

[333] RC Chu 等人,IEEE Trans.,设备材料。可靠。 4 (4) (2004)568-585。

[334] Y. Wang, CY Wang, J. Power Sources 153 (1) (2006) 130–135。

[335] G. 张,SG Kandlikar,J. 氢能源 37 (3) (2012) 2412–2429。

[336] IP Jain,C. Lal,A. Jain,Int. J.氢能源35 (10) (2010)5133–5144。

[337] B. Abderezzak,PEM 燃料电池传输现象简介, Elsevier,2018。

[338]焦克,李骁,Prog.能量燃烧,科学。 37 (3) (2011)221-291。

[339]张国强,焦凯,能源杂志,391 (2018)120-133。