

全氟质子交换膜在燃料电池中的寿命测试与性能研究

张茹, 周斌*, 陈溢

(上海神力科技有限公司, 上海 201400)

摘要: 燃料电池的寿命是制约其商业化推广的主要瓶颈之一, 其中核心材料质子交换膜的寿命问题是主要的技术难点. 为了研究国产质子交换膜在燃料电池中的性能与寿命表现, 将国产质子膜和国外商用质子膜2种质子交换膜制备的膜电极采用穿插组装方式, 装配成20片单电池组成的电堆, 并在模拟车载运行工况条件下进行了6 000 h的寿命测试. 通过分析不同工作电流条件下的电压、单电池电压分布和极化曲线随时间的变化来考察电池的性能衰减情况, 同时对燃料电池寿命测试前后的敏感性、阻抗、电化学反应面积和透氢电流密度等性能进行分析, 并采用红外测温 and 扫描电镜对寿命测试前后的质子交换膜进行表征, 进一步阐明电堆性能衰减的机理. 结果表明, 经过6 000 h的寿命循环测试, 国产质子膜在额定电流密度点的极化性能衰减率不超过4%, 达到了燃料电池商业化的技术要求.

关键词: 质子交换膜; 燃料电池; 电堆; 寿命

中图分类号: TQ028; TM911 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2024)04-0105-11

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2024.04.012

燃料电池行业已发展多年, 但电池寿命、成本和氢能依然是制约其商业化的三大难题, 其中寿命问题是主要的技术难点^[1]. 各研究机构普遍认为, 燃料电池的寿命至少要达到5 000 h且性能衰减低于10%, 才能满足商业化的应用要求^[2-3]. 但由于燃料电池是一种耦合多种因素、多尺度的电化学反应装置, 存在较多的不确定因素, 且对于寿命的研究通常是一项耗费巨大又耗时较长的工作, 因此对于寿命的测试和研究都比较少.

燃料电池的寿命和老化机理是一个非常复杂的问题, 目前对于燃料电池的寿命主要从材料和系统两方面进行研究和探索. 燃料电池中的催化剂及其

载体和质子交换膜是燃料电池寿命衰减的主要部件, 从电化学和材料学的角度出发, 探究燃料电池主要部件材料的衰减机理, 以及衰减程度对燃料电池输出性能的影响, 是目前主流研究方法之一. 该方法主要采用加速应力试验(AST)来研究燃料电池中化学和机械因素对主要部件材料降解的影响和机理^[4-5]. 另一种方法主要通过实验室试验^[6]、实车运行^[7]和模拟计算^[8-10]等方法对燃料电池的性能衰减进行研究, 分析各种运行工况和环境工况对燃料电池性能的影响, 并从系统和控制策略上加以改进, 达到监控燃料电池寿命衰减情况和减缓寿命衰减速率的目的.

收稿日期: 2023-11-16; 修改稿收到日期: 2024-01-22

基金项目: 国家重点研发计划项目(2020YFB1505500、2020YFB1505505)

第一作者简介: 张茹(1985-), 女, 山西临汾市人, 硕士, 研究方向为燃料电池及关键部件和材料的测试评价方法. * 通讯作者, E-mail: zhou@sl-power.com

引用本文: 张茹, 周斌, 陈溢. 全氟质子交换膜在燃料电池中的寿命测试与性能研究[J]. 膜科学与技术, 2024, 44(4): 105-114.

Citation: Zhang R, Zhou B, Chen Y. Lifetime test and research of perfluorinated proton exchange membrane in fuel cell [J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2024, 44(4): 105-114.

目前,我国燃料电池用质子交换膜经过多年的研究和技术攻关,已经形成全产业链优势.为了更好地研究车载条件下国产质子交换膜燃料电池(PEMFC)的寿命问题,笔者将国产质子膜和国外商用质子膜制备的膜电极采用穿插组装方式,装配成20片单电池组成的电堆,并在模拟车载运行工况条件下进行了6 000 h的寿命测试.通过极化曲线、阻抗、电化学活性面积和透氢电流密度测试,以及红外测温、扫描电镜等表征手段,考察了电堆和2种质子交换膜的衰减情况,并对其机理进行了分析.

1 实验部分

1.1 膜电极组件(MEA)的制备

分别用工程化批量制备的国产质子交换膜 A (山东东岳集团,型号:DMR100M,膜厚度 15 μm) 和相同厚度的国外商业化质子交换膜 B,采用催化剂涂覆质子交换膜技术,在相同工艺条件下制备成膜电极,扩散层为碳纸,表面催化剂为 Pt/C 催化剂,有效面积为 285 cm^2 .

1.2 燃料电池堆的组装

燃料电池采用石墨双极板,氢气、空气和冷却液流场均为平行流场.除前两片膜电极为 AA 外,其余膜电极采用 BABA 型穿插方式,与石墨双极板堆叠组装成 20 片单电池组成的电堆.其中,A 款膜电极为 11 片,B 款膜电极为 9 片.穿插组装的方式可以使 2 种膜电极在工作环境保持一致下对其性能进行比较.

设定距离电堆气体入口最近的单电池编号为 1,每片单电池均设有巡检进行电压测量.冷却液使用电导率小于 5 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 的去离子水.

燃料电池在上测试台进行测试之前,先使用一定压力的 N_2 对氢气腔、空气腔和冷却液腔进行气密性测试和窜气测试,保证电池堆的外部 and 内部的气体泄漏量符合要求.

1.3 燃料电池测试台

采用燃料电池测试平台对电池堆进行测试,该平台包括质量流量控制系统、背压控制系统、水循环系统和电子负载,可以控制反应气体的温度、湿度、流量和压力,冷却液的温度、流量和压力,并通过电子负载控制电堆的电压、电流和功率.

1.4 负载循环工况

本实验根据统计燃料电池堆在商用车上的实际

运行情况,提取实际道路工况下影响燃料电池寿命的主要因素,将其进行组合后得到循环工况.循环工况模拟燃料电池堆在正常环境条件下的动态工况,测试过程主要包括启动、加载、降载以及停机吹扫 4 个部分,其中加载速率为 10 A/s,降载速率为 20 A/s,整个过程中电流密度变化曲线如图 1 所示.各电流密度下工况运行时间分别为 $t_1=32\text{ min}$ 、 $t_2=203\text{ min}$ 、 $t_3=71\text{ min}$ 、 $t_4=18\text{ min}$ 、 $t_5=72\text{ min}$ 、 $t_6=204\text{ min}$.

考虑车辆在启动、怠速或者关机吹扫时都会产生高电位的情况,在相邻工况之间添加高电位吹扫工况,即开路电压(OCV)工况,如图 2 所示.吹扫过程中,燃料电池的单片电压 $\geq 0.85\text{ V}$;吹扫 30 s 后将负载和空气断掉,5 s 后将氢气断掉;吹扫结束后,进入下一个循环.每个循环是一个完整的加载和降载的负载循环,经历怠速、小电流、额定电流、超载、降载等工况,一个完整的测试工况大约耗时 10 h.

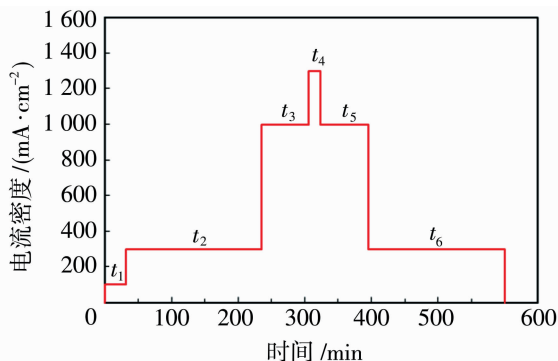


图 1 负载循环工况曲线

Fig. 1 Cycle operating condition curve

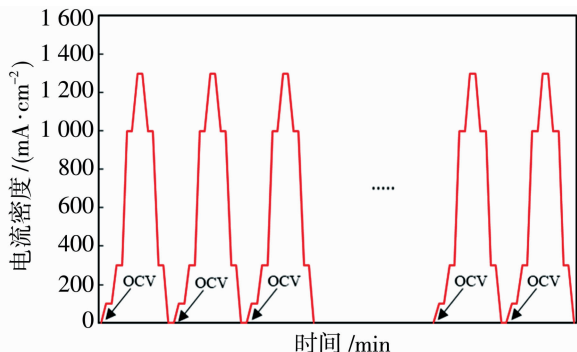


图 2 复合高电位工况的循环工况曲线谱

Fig. 2 Cyclic curve spectrum including high potential operating condition

1.5 寿命测试方案

燃料电池的寿命是指在规定的运行条件下,燃料电池从首次启动到电压下降至低于规定的最低可

接受电压时的时间间隔. 本实验按照美国能源部(DOE)的标准^[11],将燃料电池的使用寿命定义为电池堆的电压下降 90%所经历的时间. 根据 DOE 提出的燃料电池商业化技术要求,燃料电池电堆的耐久性需要达到 5 000 h.

表 1 燃料电池循环工况测试操作要求
Table 1 Operating requirement for fuel cell cycle condition

步骤	工况	操作要求	
1	启动	前提条件 过程	各节燃料电池电压<0.3 V 按要求的控制方法完成启动
2	循环变载	高电位工况	单片电压≥0.85 V,30 s
		加载电流 1	电流密度 100 mA/cm ² ,32 min
		加载电流 2	电流密度 300 mA/cm ² ,203 min
		加载电流 3	电流密度 1 000 mA/cm ² ,71 min
		加载电流 4	电流密度 1 300 mA/cm ² ,18 min
		加载电流 5	电流密度 1 000 mA/cm ² ,72 min
3	停机	加载电流 6	电流密度 300 mA/cm ² ,204 min
		按要求的控制方法完成停机,停机后 1 min 内电压降至开路电压 50%以下	

1.6 电池性能诊断

在燃料电池寿命测试开始之前,首先进行活化、极化曲线测试,根据电池堆的敏感性不同,在不同电流密度条件下的工作条件也不同;然后分别在 100 mA/cm² 和 1 300 mA/cm² 电流密度条件下,对燃料电池特定单片电池的电化学阻抗谱(EIS)进行测试,测试频率为 1~10 kHz;最后进行恒流充电测试,充电电流为 1.8~2.3 A,湿度为 100% RH,压力为 20 kPa,堆温为 60 ℃.

在每 50 个负载循环工况结束时,进行活化、极化曲线测试,测试条件与初始极化曲线条件相同;每 100 个负载循环工况结束时,进行额定点的敏感性测试. 各测试结束后,在一定压力条件下,使用 N₂ 测试燃料电池堆的气密性和窜气情况,定期监测堆和膜电极的状况.

燃料电池寿命测试结束之后,按照寿命结束前的条件,分别进行极化曲线测试、敏感性测试、测试、恒流充电测试,以及气密性和窜气检查.

1.7 红外测温实验

燃料电池寿命测试结束之后,对膜电极进行红外测温实验,检查质子交换膜的状态. 膜电极一侧与氢气接触,另一侧与空气接触. 若质子交换膜发生破损或针孔,反应气体将穿过质子膜并在催化剂的作用下发生反应,从而导致该处的温度高于其它部位.

1.8 电子显微镜分析

使用 Bruker 扫描电子显微镜(SEM),对寿命

按照图 2 和表 1 进行寿命测试. 工况谱为:每 10 h 启停 1 次、加载 6 次、各电流点运行时间如表 1 所示. 燃料电池堆每运行 10 h,停机休息 1 h. 10 h 完成 1 个工况循环. 每 50 个循环结束时,进行活化、极化曲线测试、气密性测试和窜气测试.

测试前后的质子交换膜的表面和截面进行观察分析. 截面分析时,需要将质子膜样品放在环氧树脂中固化,然后用抛光机进行抛光.

2 结果与讨论

2.1 燃料电池电压衰减与时间的关系

根据图 2 和表 1 负载循环工况,对电池堆进行了 6 000 h(即 600 个循环)的寿命循环测试. 取每个负载循环工况中各工况点运行最后 1 min 的平均电压,统计 6 000 h 的测试结果. 为方便计算,所有电压值均为电池堆中同种单电池的平均电压值. 如图 3 所示,为燃料电池堆在不同电流条件下的电压随时间的变化曲线,其中图 3(a)为 A 款质子膜的曲线图,图 3(b)为 B 款质子膜的曲线图. 从图 3 可以看出,在前 4 000 h 的工况循环过程中,燃料电池电压在各电流条件下基本呈线性下降趋势,且随着电流的增大,电压下降的趋势逐渐增大;在 4 000 h 到 5 000 h 的工况循环过程中,特别是在 1 000 和 1 300 mA/cm² 电流密度条件下,燃料电池电压在 4 000 h 之后快速下降,4 500 h 之后电压又快速恢复,并随着时间的增加又快速下降;在 5 000 h 之后的工况循环过程中,燃料电池电压又出现了明显的先增大然后逐渐降低的现象. 这说明燃料电池堆在 4 000 h 之前,燃料电池的性能下降为常规的活化损耗、欧姆损耗和传质损耗逐渐增大引起的. 分析燃料电池在 4 000 h 之

后出现的电压先下降又上升的现象,可能与燃料电池的内部发生异常变化,以及在实际测试过程的不连续、5 000 h后长时间的暂停测试有关。本实

验原计划寿命测试连续进行 5 000 h,但为了考察燃料电池及质子膜在 5 000 h 后的性能表现,又增加了 1 000 h 的寿命测试。

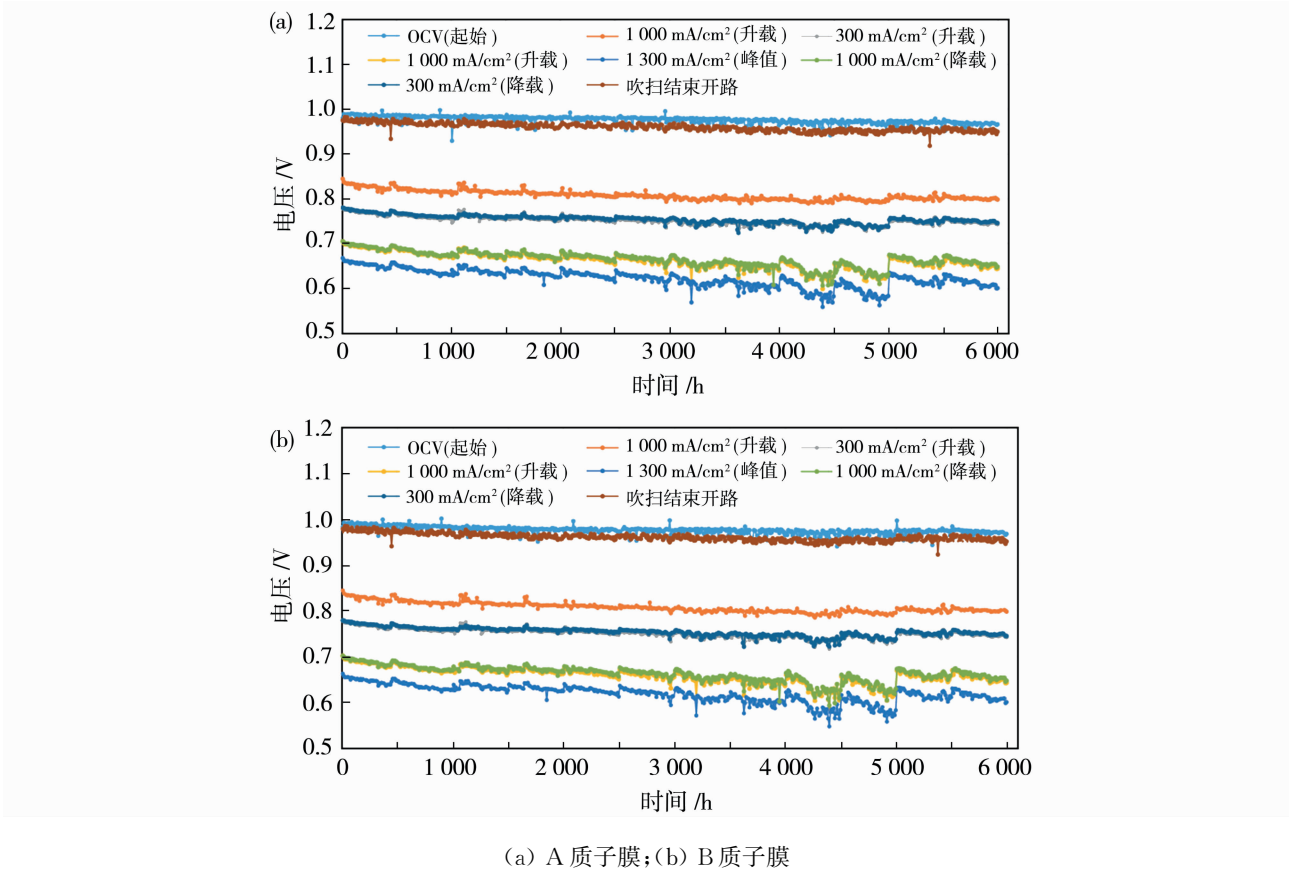


图 3 燃料电池堆在不同电流条件下的电压随时间的变化曲线

Fig. 3 Voltage versus time curves of fuel cell stack under different current conditions

根据燃料电池的初始电压值和 6 000 h 测试结束后的电压值,可以计算出 2 种质子膜所制成的单片电池在不同电流条件下的电压平均衰减速率和相对衰减率。其中,电压平均衰减速率为单片电池平均每小时电压衰减值(A 款取 11 片平均值,B 款取 9 片平均值),电压相对衰减率为单片电池运行一定时间后的电压衰减相对于初始值的百分比。如表 2 所

示,可以看出,除 100 mA/cm² 电流密度外,单片电池在开路电压下的平均衰减速率最小,随着电流密度的增大平均衰减速率不断增大。A、B 2 种单电池最大衰减率分别达到了 11.1 和 10.3 μV/h,差别不大。相对衰减速率与平均衰减速率趋势相同,A、B 2 种单电池运行 6 000 h 后的最大衰减率均不超过 10%。

表 2 单片电池在不同电流密度条件下电压的平均衰减速率和相对衰减率

Table 2 Average and relative decay rates of single cell under different current density conditions

电流密度/ (mA·cm ⁻²)	A-PEM				B-PEM			
	初始电压 /V	结束电压 /V	平均衰减速率/ (μV·h ⁻¹)	相对衰 减率/%	初始电压 /V	结束电压 /V	平均衰减速率/ (μV·h ⁻¹)	相对衰 减率/%
0	0.979	0.965	2.3	1.4	0.983	0.967	2.6	1.6
100	0.844	0.797	7.7	5.5	0.844	0.797	7.7	5.5
300	0.779	0.742	6.3	4.8	0.778	0.741	6.2	4.7
1 000	0.704	0.644	10.1	8.6	0.701	0.642	9.8	8.4
1 300	0.667	0.600	11.1	10.0	0.662	0.600	10.3	9.4

为了进一步研究该燃料电池电压在不同时间段的衰减情况,将 6 000 h 平均分为 12 个区间,每个区间 500 h. 计算每个区间内单电池在 1 300 mA/cm² 条件下的平均衰减速率,结果如图 4 所示. 从图 4 可以看出,在寿命测试的前 4 000 h 之内,单电池在各区间段内的平均衰减速率差异不大,保持在 25~42 μV/h 之间,平均值约为 34 μV/h;4 000 h 以后,电压的平均衰减速率迅速增大至 110 μV/h 左右,5 000 h 之后衰减速率有所下降,但仍在 40 μV/h 以上. 该趋势与图 3 所示燃料电池电压下降趋势一致. 燃料电池运行过程中,影响其寿命的因素有很多,主要包括材料因素、设计因素、工艺因素、控制因素、运行工况和环境工况因素^[12-13]等. 各类影响因素又对应不同的衰减机理,主要分为气体杂质、机械振动、循环操作和异常操作等. 各种衰减机理均会对催化剂、载体和质子膜的性能产生明显影响,其中循环操作和异常操作影响剧烈,而气体杂质除影响剧烈外,性能衰退后还有恢复的可能^[14]. 本实验电堆在 4 000 h 之前,性能下降趋势较为平缓,4 000~5 000 h 性能迅速下降,5 000 h 之后部分性能又恢复,说明燃料电池受气体杂质污染的可能性较大. 燃料气体中含有的微量 CO、CO₂、H₂S 和 NH₃ 等杂质以及空气中含有的 NO_x、SO_x 等污染物是影响 PEMFC 耐久性的最主要因素之一^[15]. 这些污染通常是可逆的,提高阳极或者阴极电位通常可以去除吸附物;在没有污染物的情况下,电池长时间运行可以去除吸附在阴极上的一些物质;停止电池运行并使电极接近氧还原的可逆电位也可去除吸附物,从而使电池性能得以改善. 本实验中,每 50 个循环结束后进行的活化测试,可在一定程度上还原 Pt 催化

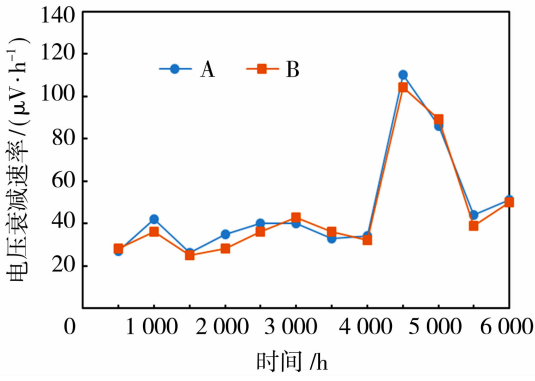


图 4 燃料电池在不同时间段内电压的平均衰减速率
Fig. 4 Average decay rate for voltage of fuel cell at different time periods

剂,提高催化剂活性,部分恢复燃料电池的性能.

2.2 燃料电池单片电压一致性与时间的关系

在燃料电池堆中,若单片电压的一致性好,则电堆的性能和稳定性较好;若单片电压的一致性差,则有可能导致局部电流密度过高、出现热点,甚至出现反极现象,最终导致电堆失效^[16]. 根据相对标准偏差公式,可以计算出单电池的电压波动率. 电压波动率越大,说明单电池电压偏离电压均值越大,一致性越差.

如图 5 所示,电流密度从 100 mA/cm² 增大至 1 300 mA/cm² 的过程中,单片电压的相对标准偏差也在逐渐增大,即单片电压的一致性随着电流密度的增加逐渐变差. 燃料电池在低电流密度时,主要是活化损耗起作用,各单电池的工作条件比较接近,单片电压的一致性较好;中等电流密度时,主要是欧姆损耗起作用,单电池内阻的不均匀导致单片电压的一致性较差;高电流密度时,主要是浓差损耗起作用,气体流量和压力的分配不均匀进一步导致单片电压的一致性变差. 另外,从图 5 可以看出,经过 6 000 h 的寿命循环工况测试,单片电压在 100 mA/cm² 和 300 mA/cm² 电流密度条件下时相对标准偏差变化不大,在 0.16%~0.51% 之间波动;而在 1 000 mA/cm² 和 1 300 mA/cm² 电流密度条件下时,单片电压的相对标准偏差在 3 000 h 时明显增大,达到 0.65%,即单电池之间电压的差异变大,在 5 000 h 时达到峰值 1.09%,5 000 h 之后又有所减小;开路电压即 0 mA/cm² 的电流密度条件下,单片电压的相对标准偏差基本为持续增大的趋势.

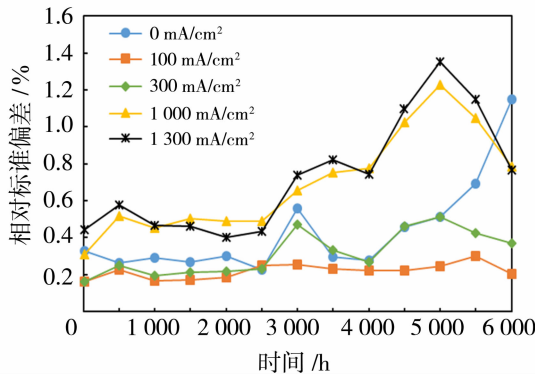


图 5 单片电压在不同时间点的相对标准偏差
Fig. 5 Relative standard deviation of single cell at different time

为了了解各单电池在循环寿命测试之后性能的差异,计算出每片单电池从开始到 5 000 h 的平均

衰减速率. 图 6 为单电池在 $1\,300\text{ mA/cm}^2$ 电流密度条件下的衰减速率. 从图 6 可以看出, 单电池最低衰减速率为 $15\text{ }\mu\text{V/h}$ (Cell No. 7), 最高衰减速率为 $22\text{ }\mu\text{V/h}$ (Cell No. 16). 除第 16 片单电池外, 其余单电池的衰减速率基本保持一致, 这说明单电池性能与单电池在电堆中的空间位置关系不大, 电堆在运行过程中, 各单电池的气体流量和内部温度分布较为均匀.

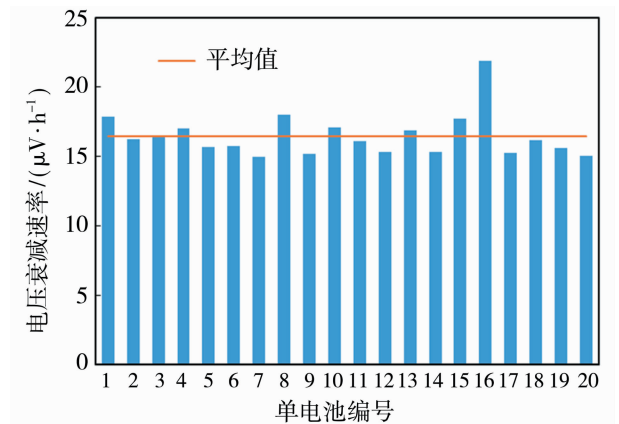


图 6 各单电池 5000 h 衰减速率

Fig. 6 Decay rate of each single cell for 5 000 h

2.3 燃料电池在不同时间段内的极化性能

燃料电池堆经过循环工况测试后, 极化性能发生了衰减. 图 7 为 A、B 2 种膜电极在经过 5 000 h 寿命测试后燃料电池在不同时间段内的极化性能衰减情况. 通过参考负载循环工况点, 选取 100 mA/cm^2 到 $2\,000\text{ mA/cm}^2$ 区间的电流密度点对燃料电池堆进行极化性能测试. 从图 7 可以看出, 2 种膜电极的开路电压衰减幅度都较小, 最大衰减率分别为 0.68% 和 1.06% ; 额定电流密度即 $1\,300\text{ mA/cm}^2$ 工况点性能衰减幅度为 3.68% 和 3.69% , 最大电流密度即 $2\,000\text{ mA/cm}^2$ 工况点性能衰减幅度为 4.35% 和 4.11% . 2 种膜电极在不同时间段内的极化性能衰减幅度差异不大.

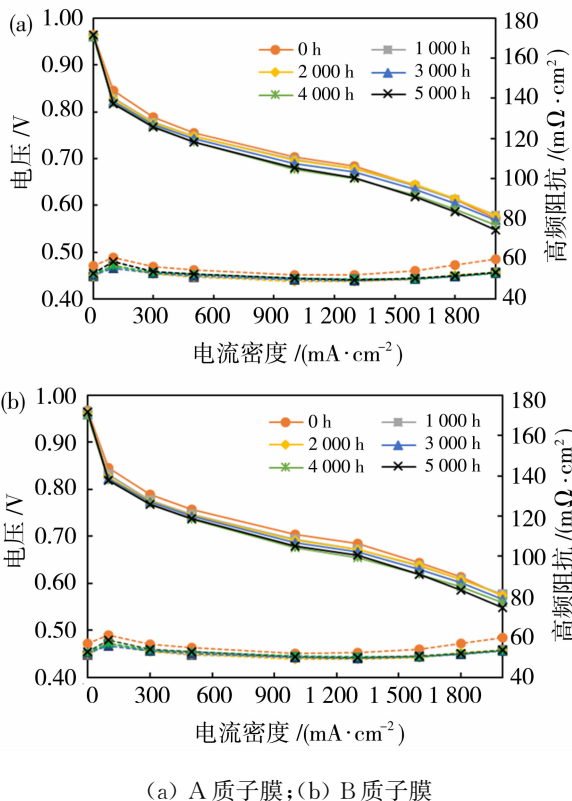
另外, 对燃料电池堆的内阻进行了测试. 从图 7 可以看出, 除初始平均面阻抗 (0 h) 较高外, 在 $1\,000\sim 5\,000\text{ h}$ 的循环工况测试过程中, 燃料电池在各个电流密度条件下的平均面阻抗变化很小.

2.4 燃料电池循环工况测试前后的敏感性

在极化工况确认前, 对燃料电池堆进行敏感性测试, 主要包括电堆温度敏感性、空气计量比敏感性、空气相对湿度敏感性和反应气体进口压力敏感

性. 根据敏感性结果调整温度、计量比、湿度、压力等条件, 优化初始测试工况, 可以避免在电堆的循环寿命测试中因工况不合适导致的额外衰减.

完成 $6\,000\text{ h}$ 循环工况测试后, 对燃料电池堆进行额定点敏感性测试, 对比循环工况测试前后 A 款膜电极的敏感性变化. 测试结果如图 8 所示, 2 种膜电极对各敏感点的变化基本一致, 电压和其平均面阻抗均有下降, 表明在寿命变载循环测试过程中, 可能对质子膜造成了化学损伤和机械损伤^[17-20], 使得膜电极的特性发生了变化. 经对比, B 款膜电极的敏感性变化与 A 款膜电极相同.



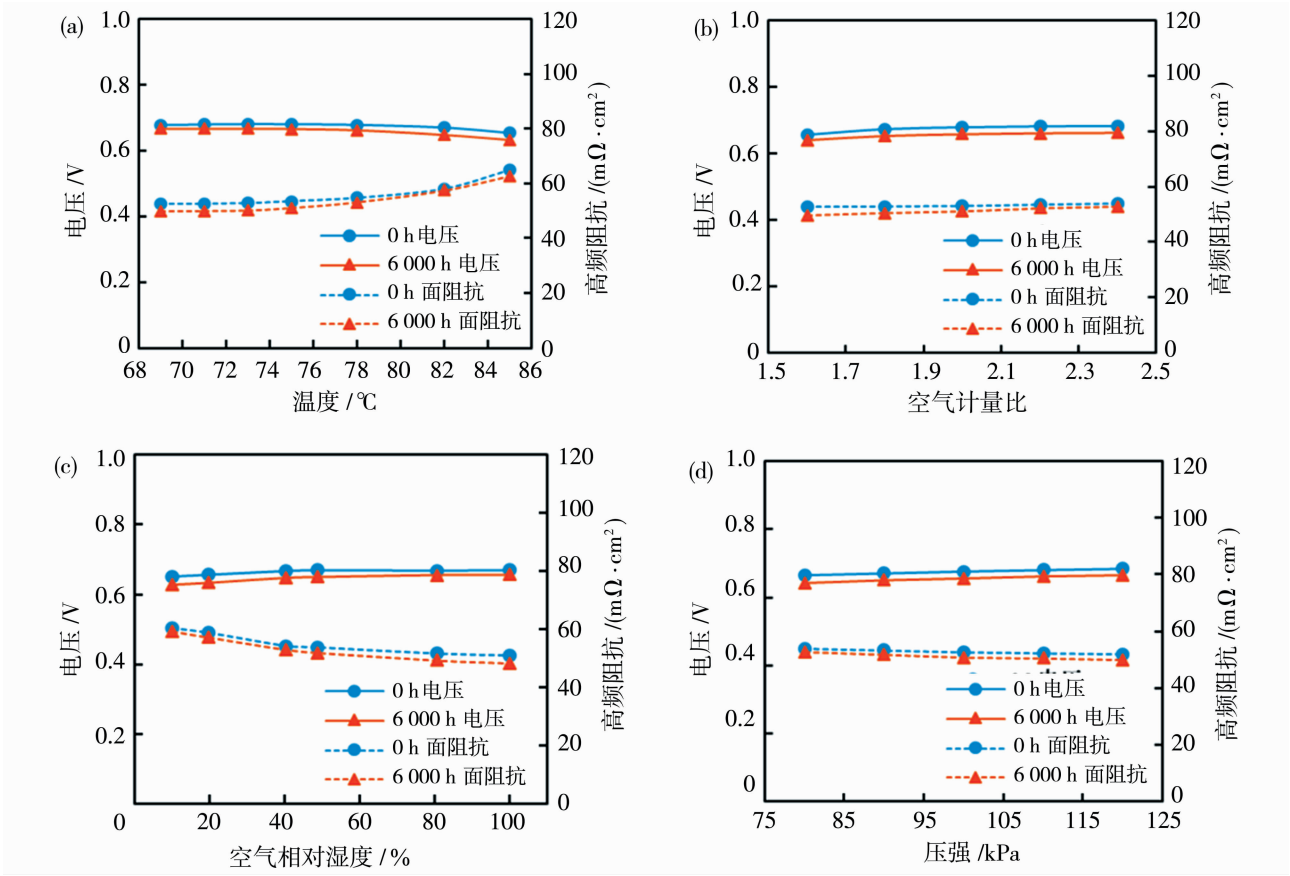
(a) A 质子膜; (b) B 质子膜

图 7 燃料电池在不同时间段的极化曲线

Fig. 7 Polarization curves of fuel cell at different time periods

2.5 燃料电池电化学阻抗谱测试和性能分析

通过电化学阻抗谱测试可以分析质子交换膜的含水量、气体扩散层与双极板间的接触电阻、物质的传输阻力等因素对电池性能的影响^[21-22]. 分别在 100 mA/cm^2 和 $1\,300\text{ mA/cm}^2$ 条件下测试单片电池的阻抗谱, 测试结果如图 9 所示, 其中第 8 片为 A 款质子交换膜, 第 11 片为 B 款质子交换膜. 由图 9 可以看出, 在低电流密度 (100 mA/cm^2) 工况条件下, 2 个单电池的欧姆电阻随着时间的增加变



(a) 电堆温度敏感性;(b) 空气计量比敏感性;(c) 空气相对湿度敏感性;(d) 反应气体进口压力敏感性
图 8 A 款膜电极 6 000 h 循环工况测试前后敏感性性能对比

Fig. 8 Comparison of sensitivity performance of A type MEA before and after 6 000 h

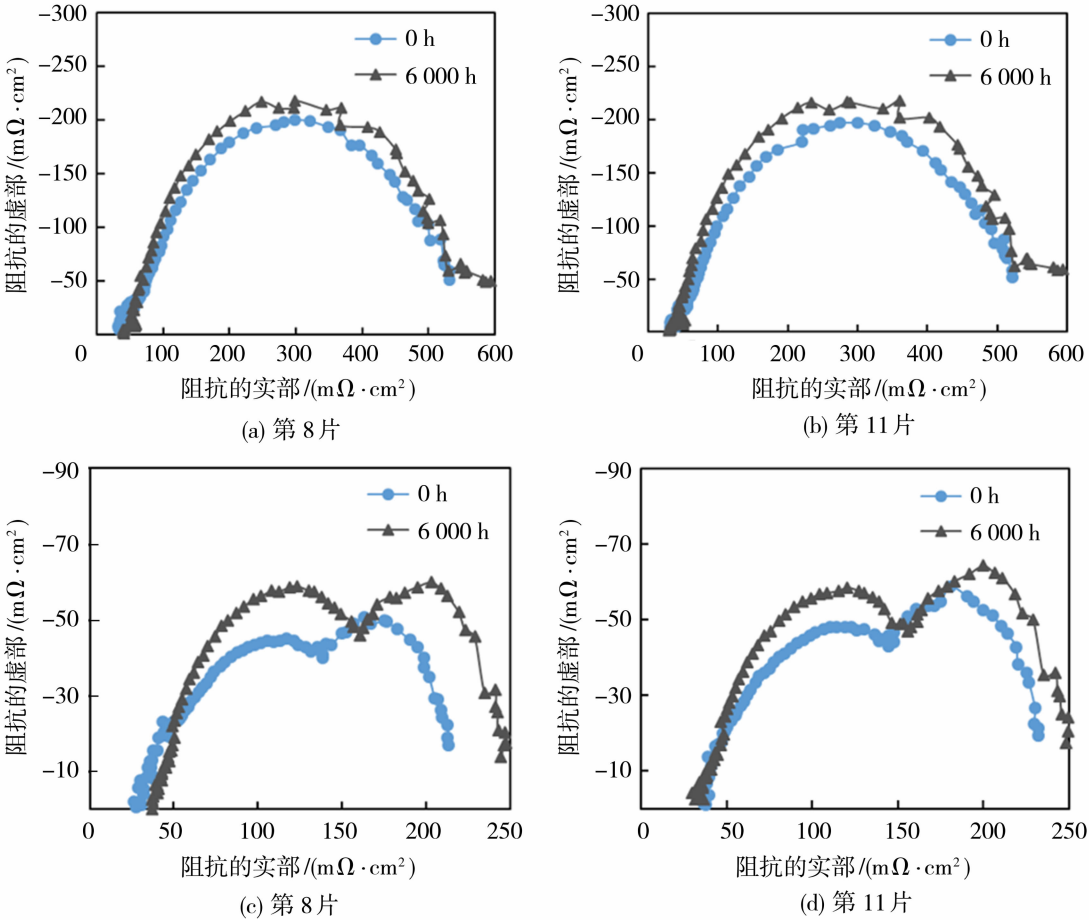
化较小,说明膜电极的内阻、双极板电阻和接触电阻变化都不大;电荷转移电阻随时间增加有小幅增大,无扩散电阻,说明低电流下电荷转移能力相比初始情况恶化. 在高电流密度($1\,300\text{ mA/cm}^2$)工况条件下,第 8 片单电池的高频截距随着时间的增加稍微增大,即欧姆电阻增大,可能膜电极的内阻发生了变化;2 个单电池在高频和低频区的电弧直径均增大,即电荷转移电阻和扩散电阻增加,说明在高电流密度下电荷转移和气体扩散受阻,推测可能催化层发生衰减降低了电荷转移和气体传输速率.

2.6 燃料电池电化学活性面积和透氢电流分析

采用恒流充电的方法,对燃料电池膜电极的电化学活性面积($ECSA$)和透氢电流(i_{H_2})进行了分析^[23-24]. 分别对燃料电池的阴极和阳极进行恒流充电测试,经过数据处理后,测试结果如图 10 所示. 其中,A-An 和 B-An 分别代表 A 款膜电极和 B 款膜

电极的阳极,A-Ca 和 B-Ca 分别代表 A 款膜电极和 B 款膜电极的阴极.

如图 10(a)所示,在燃料电池循环工况测试前(即 0 h),A、B 款膜电极的阳极 $ECSA$ 分别为 $19\text{ m}^2/\text{g}$ 和 $21\text{ m}^2/\text{g}$,阴极 $ECSA$ 均为 $38\text{ m}^2/\text{g}$,2 种膜电极的 $ECSA$ 差别不大;循环工况测试结束后(即 6 000 h),2 种膜电极的阳极 $ECSA$ 分别下降至 $10\text{ m}^2/\text{g}$ 和 $12\text{ m}^2/\text{g}$,阴极 $ECSA$ 下降至 $24\text{ m}^2/\text{g}$,A-An、B-An 和 A-Ca、B-Ca 的衰减率分别为 48%、43%和 36%、36%,A 款膜电极的阳极催化剂活性面积衰减率比 B 款略高. 如图 10(b)所示,在透氢电流方面,经过 6 000 h 的循环工况测试,A 款膜电极的阳极透氢电流密度由 3.4 mA/cm^2 增大至 4.4 mA/cm^2 ,B 款膜电极由 2.3 mA/cm^2 增大至 3.3 mA/cm^2 ,增大幅度为 30%~43%;而 2 种膜电极的阴极透氢电流密度变化较小,均在 2.3 mA/cm^2 以下.



(a) , (b) 100 mA/cm² ; (c) , (d) 1 300 mA/cm²

图 9 不同电流密度条件下单片电池的阻抗谱

Fig. 9 Impedance spectra of single cells under different current densities

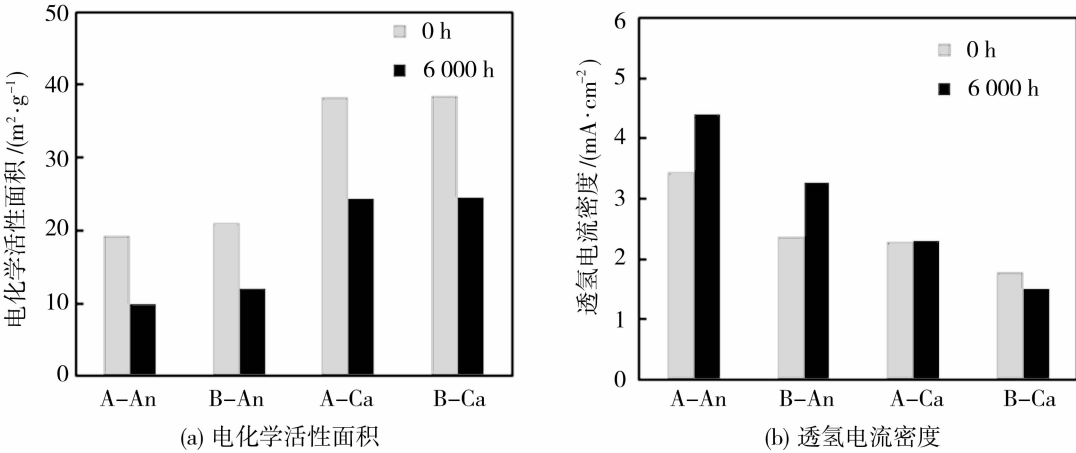


图 10 燃料电池循环工况前后的电化学活性面积和透氢电流密度

Fig. 10 ECSA and hydrogen permeation current density of fuel cell before and after 6 000 h

2.7 材料表征分析

根据燃料电池单片膜电极的漏气量测试结果，

对漏量较大的膜电极进行红外测温分析，结果如图 11 所示. 从图 11 可以看出，膜电极靠近空气出口侧

和氢气进口侧的部分区域的温度明显高于其它区域,说明这些区域可能发生了氢气渗漏.这是因为膜电极在气体入口和出口处所受的机械应力较大,有可能使质子膜撕裂或形成针孔等损伤,从而加剧了质子膜的衰减.

在经过 6 000 h 寿命测试后,把膜电极两侧的气体扩散层揭去后,对 A、B 2 种质子的表面和截面分别使用 SEM 进行表征.图 12 为 A、B 2 种质子膜在寿命测试后的 SEM 图,其中图 12(a)和 12(b)分别为 A 款质子交换膜的表面和截面形貌,图 12(c)和 12(d)分别为 B 款质子交换膜的表面和截面形貌.由图12可以看出,质子交换膜在6 000 h寿命测试

后,膜的表面出现了明显的裂缝,催化层裂开;同时,截面部分位置也出现了裂纹.这些裂缝和裂纹会造成气体渗透和性能衰减,最终造成质子交换膜失效.

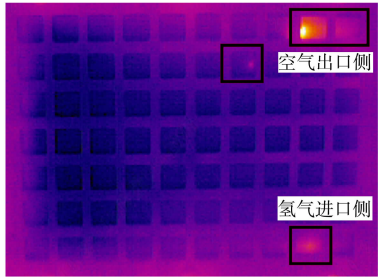
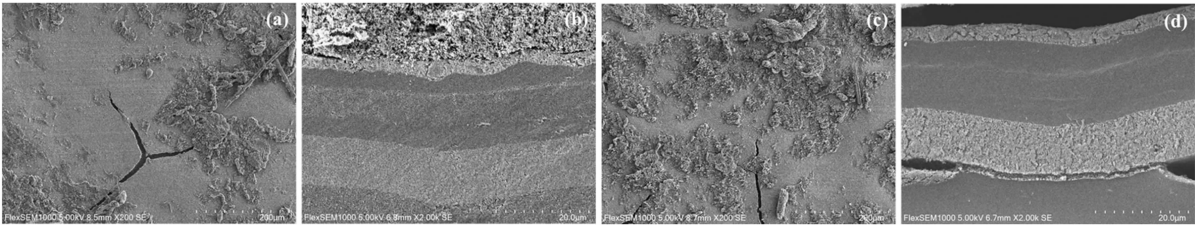


图 11 MEA 红外测温图

Fig. 11 Infrared temperature measurement diagram of MEA



(a),(b)分别为 A 款质子交换膜的表面和截面形貌;(c),(d)分别为 B 款质子交换膜的表面和截面形貌

图 12 A 和 B 两款质子交换膜寿命测试后的表面和截面 SEM 图

Fig. 12 Surface and cross-sectional SEM images of two PEMs after lifetime testing

3 结论

使用国产质子膜和国外商用质子膜 A、B 2 种质子膜制备膜电极,并采用穿插堆叠的方式装配成 20 片燃料电池堆.按照寿命测试方案,对燃料电池堆进行了 6 000 h 的寿命循环测试,并在测试前后对燃料电池的性能进行了表征和分析,最后对拆堆后的膜电极和质子膜分别使用红外和 SEM 进行了表征.得出结论如下:

1) 在寿命工况循环过程中,燃料电池的电压在前 4 000 h 之前基本呈线性下降趋势,且随着电流的增大,电压下降的趋势逐渐增大;4 000 h 之后电压出现先下降又上升的现象,可能与燃料电池的内部发生异常变化,以及在实际测试过程的不连续、5 000 h 后长时间的暂停测试有关.另外,根据燃料电池的初始电压值和 6 000 h 测试结束后的电压值,得到 A、B 2 种单电池电压的最大衰减率均不超过 10%,在 1 300 mA/cm² 时的平均衰减速率最大,达到了 10 μV/h 左右;燃料电池电压在不同时间段的衰减存在差异,4000~5 000 h 性能下降迅速,平均衰减速率达到 110 μV/h 左右,分析可能是气体

杂质污染的原因.

2) 燃料电池单片电压的一致性随着电流密度的增加逐渐变差.单片电压在低电流密度条件下时相对标准偏差变化不大,在 0.16%~0.51%之间波动;在高电流密度条件下时电压的差异在 5 000 h 时达到峰值 1.09%.单电池从开始到 5 000 h 的平均衰减速率中,最高衰减速率为 22 μV/h,除第 16 片单电池外,其余单电池的衰减速率基本保持一致,电堆内部的空间差异不大.

3) A、B 2 种膜电极在经过 5 000 h 寿命测试后,在额定电流密度即 1 300 mA/cm² 工况点性能衰减幅度为 3.68%和 3.69%,在不同时间段内的极化性能衰减幅度差异不大,且各个电流密度条件下的平均面阻抗变化很小.

4) 对比燃料电池在 6 000 h 循环工况前后的性能,敏感点变化基本一致;电化学阻抗谱分析中电荷转移电阻和气体扩散电阻增加,推测可能催化层发生衰减降低了电荷转移和气体传输速率.恒流充电测试表明,膜电极阴阳极的 ECSA 衰减率分别达到 36%和 43%,阳极透氢电流密度增大幅度为 30%~43%,阴极变化较小.

5) 外测温 and SEM 分析表明,部分膜电极可能在气体入口和出口处发生了氢气渗漏,质子交换膜出现了明显的裂缝,造成性能衰减。

以上结果说明,经过 6 000 h 的寿命循环测试,国产质子膜和国外商用质子膜的性能基本一致,在额定电流密度点的极化性能衰减率不超过 4%,达到了燃料电池商业化的技术要求,对促进中国氢燃料电池汽车领域的发展具有重要意义。

参考文献:

- [1] 衣宝廉,侯 明. 车用燃料电池耐久性的解决策略[J]. 汽车安全与节能学报, 2011, 2(2):91—100.
- [2] 梁 潇,许思传. 车用燃料电池耐久性的研究进展[J]. 中国科技博览, 2012(3):36—38.
- [3] 周 伟,何华东. 浅谈质子交换膜燃料电池耐久性的研究现状[J]. 科技信息, 2010, 26:522—523.
- [4] Lim C, Ghassemzadeh L, Hove F V, *et al.* Membrane degradation during combined chemical and mechanical accelerated stress testing of polymer electrolyte fuel cells[J]. J Power Sources, 2014, 257:102—110.
- [5] Huang H, Xu S, Zhou J, *et al.* Mitigation of chemical degradation in perfluorosulfonic acid proton exchange membrane using regenerable hindered amine functionalized carbon quantum dots[J]. J Membr Sci, 2021, 636: 119614.
- [6] 陆 鑫,徐 麟,邬敏忠,等. 模拟车况下的质子交换膜燃料电池耐久性研究[J]. 电源技术, 2009, 33(3): 178—181.
- [7] 侯中军,甘 全,马由奇,等. 客车用燃料电池发动机耐久性研究[J]. 机械工程学报, 2010, 46(6):39—43.
- [8] 张雪霞,高雨璇,陈维荣. 基于数据驱动的质子交换膜燃料电池寿命预测[J]. 西南交通大学学报, 2020, 55(2):417—427.
- [9] 李 奇,刘嘉蔚,陈维荣. 质子交换膜燃料电池剩余使用寿命预测方法综述及展望[J]. 中国电机工程学报, 2019, 39(8):2365—2375.
- [10] Cheng Y, Zerhouni N, Lu C. A hybrid remaining useful life prognostic method for proton exchange membrane fuel cell[J]. Int J Hydrogen Energy, 2018, 43(27):12314—12327.
- [11] 陈会翠,裴普成. 车用质子交换膜燃料电池经济寿命的研究[J]. 汽车工程, 2015, 37(9):998—1004.
- [12] 裴普成,宋满存. 一种燃料电池剩余寿命预测方法[P]. 中国, CN103698709A, 2023-04-02.
- [13] 王宇鹏,马秋玉,赵子亮,等. 一种车用燃料电池使用寿命加速测试与分析方法[P]. 中国, CN108417868A, 2018-08-17.
- [14] Sung L Y, Hwang B J, Hsuen K L, *et al.* Effects of anode air bleeding on the performance of CO-poisoned proton-exchange membrane fuel cells[J]. J Power Sources, 2010, 195(6):1630—1639.
- [15] 戴丽萍,熊俊俏,刘海英. 杂质气体对质子交换膜燃料电池性能影响的研究进展[J]. 化工进展, 2013, 32(9):2068—2076.
- [16] 翁元明,林 瑞,唐文超,等. 燃料电池堆单片电压一致性研究进展[J]. 电源技术, 2015, 39(1):199—202.
- [17] Shao Y, Yin G, Gao Y. Understanding and approaches for the durability issues of Pt-based catalysts for PEM fuel cell[J]. J Power Sources, 2007, 171(2): 558—566.
- [18] Zhang Y, Chen S, Wang Y, *et al.* Study of the degradation mechanisms of carbon-supported platinum fuel cells catalyst via different accelerated stress test[J]. J Power Sources, 2015, 273:62—69.
- [19] Schwiebert K E, Raiford K G, Escobedo G, *et al.* Strategies for mitigation of PFSA polymer degradation in PEM fuel cells[J]. ECS Trans, 2006, 1(8):303—311.
- [20] Kusoglu A, Karlsson A M, Santare M H, *et al.* Mechanical response of fuel cell membranes subjected to a hygro-thermal cycle[J]. J Power Sources, 2006, 161(2):987—996.
- [21] Kumagai M, Myung S T, Ichikawa T, *et al.* Evaluation of polymer electrolyte membrane fuel cells by electrochemical impedance spectroscopy under different operation conditions and corrosion[J]. J Power Sources, 2010, 195(17):5501—5507.
- [22] Xie Z, Holdcroft S. Polarization-dependent mass transport parameters for orr in perfluorosulfonic acid ionomer membranes: An EIS study using microelectrodes[J]. J Electroanal Chem, 2004, 568(1):247—260.
- [23] Stevens D A, Dahn J R. Electrochemical characterization of the active surface in carbon supported platinum electrocatalysts for PEM fuel cells[J]. J Electrochem Soc, 2003, 150(6):A770—A775.
- [24] Lee K S, Lee B S, Yoo S J, *et al.* Development of a galvanostatic analysis technique as an insitu diagnostic tool for PEMFC single cells and stacks[J]. Int J Hydrogen Energy, 2012, 37(7):5891—5900.

proposes a new process for the preparation of *L*-malic acid using a two-compartment bipolar membrane electrodialysis (BMED). The conversion rate, current efficiency, and energy consumption are used as evaluation indicators. The influence of process parameters such as current density, initial salt concentration, and membrane surface flow rate on acid production performance was studied, and the operating conditions were optimized and economic analysis was conducted. The results showed that for simulating the fermentation broth of *L*-malic acid disodium, with a current density of 40 mA/cm², an initial *L*-malic acid concentration of 0.2 mol/L, and a membrane flow rate of 1.44 cm/s, the conversion rate of *L*-malic acid could reach 94.99%, and the energy consumption was 6.77 kWh/kg *L*-malic acid. Economic analysis showed that the production cost was 11.34 ¥/kg *L*-malic acid. Research can provide useful references for the development of clean preparation processes for *L*-malic acid and the promotion of the application of BMED in organic acid production.

Key words: *L*-malic acid; bipolar membrane electrodialysis; cleaner production

(上接第 114 页)

**Lifetime test and research of perfluorinated proton exchange
membrane in fuel cell**

ZHANG Ru, ZHOU Bin, CHEN Yi

(Shanghai SinoFuel Co., Ltd., Shanghai 201400, China)

Abstract: The lifetime is one of the major bottlenecks which limiting the fuel cells' commercialization and promotion, and the lifetime of the key material proton exchange membrane is the main technical challenge. To investigate the performance and lifetime of domestic proton exchange membrane in fuel cell, the membrane electrode assemblies (MEA) prepared from two types of PEMs were assembled into a stack of 20 single cells using an interpenetration assembly method, and a lifetime test of 6 000 hours was conducted under simulated vehicle operating conditions. Analyzing the change in the voltage, the cell voltage distribution and polarization curve of the fuel cell with time under different operating conditions, and measuring the performance such as the sensitivity, impedance, electrochemical active surface area (ECSA) and hydrogen crossover current density. Then characterizing the PEM using infrared temperature measurement and scanning electron microscopy (SEM) before and after the life test to further clarify the mechanism of the performance degradation of the fuel cell stack. The results indicate that after 6 000 hours of life cycle test, the polarization performance degradation rate of domestic proton exchange membrane at the rated current density point does not exceed 4⁰%, which meets the technical requirements for commercialization of fuel cells.

Key words: proton exchange membrane; fuel cell; stack; lifetime