

运行参数对质子交换膜燃料电池堆 耐久性影响的实验研究

蔡赛杰, 朱昊宁, 张卓, 陈俊宏, 陶文铨
(西安交通大学能源与动力工程学院, 710049, 西安)

摘要: 针对质子交换膜燃料电池(PEMFC)在多变工况下的耐久性较差的问题,研究了氢燃料电池电堆老化过程中的气体分配、电压恢复和电压衰减速率规律、单片电池膜电极参数之间的差异和电池老化之间的关系。基于新欧洲驾驶循环标准工况制定了耐久性测试流程,在自行设计的8片PEMFC电堆上进行了80 h加速老化测试。实验结果显示,电堆基准电压的平均衰减速率为1.4 mV/h,考虑重启造成的水热状态恢复引起的电压上升,电堆的平均衰减速率降低为0.55 mV/h。各膜电极老化前后的电化学反应面积变化在7%~12%,但其他膜电极指标存在显著差异,表明水热状态存在较大差异。从空气分配特性看,单电池空气侧的流量分布及电压衰减速率呈双峰分布,且随着流量增大,峰值差异加大,流量高点对应的电压衰减速率达到最高,表明老化速率与空气侧流量正相关。靠近端板的电池老化程度明显高于平均水平,但电压衰减速率并非最大,表明其主要经历了可逆老化,较高的电压恢复速率也验证了这一点,中间电池的老化速率都在0.6 mV/h左右。

关键词: 质子交换膜燃料电池; 耐久性; 加速老化测试; 膜电极老化

中图分类号: TK91 **文献标志码:** A

DOI: 10.7652/xjtuxb202505001 **文章编号:** 0253-987X(2025)05-0001-11

Experimental Study on the Impact of Operating Parameters on the Durability of Proton Exchange Membrane Fuel Cell Stacks

CAI Saijie, ZHU Haoning, ZHANG Zhuo, CHEN Junhong, TAO Wenquan
(School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: To address the issue of limited durability of limited durability of proton exchange membrane fuel cells (PEMFC) under variable operating conditions, the gas distribution, voltage recovery, and voltage decay rate patterns during the aging process of hydrogen fuel cell stacks, as well as the relationship between variations in membrane electrode assembly (MEA) parameters among individual cells and cell aging was investigated. A durability testing procedure based on the new European driving cycle standard working conditions was established and an accelerated aging test for 80 hours was conducted on a self-designed 8-cell PEMFC stack. The results show that the average baseline voltage decay rate of the stack is 1.4 mV/h, decreasing to 0.55 mV/h considering the voltage increase caused by the recovery of water-thermal state due to restart. The change in the electrochemical reaction area of various membrane electrode assemblies before and

after aging ranged between 7% and 12%, but significant differences were observed in other MEA indicators, indicating large variations in the water-thermal state. In terms of air distribution characteristics, the air flow rate distribution and voltage decay rate on the air side of individual cells exhibited a bimodal pattern. As the flow rate increases, the difference in peak values becomes more pronounced. The highest voltage decay rates corresponded to the highest flow rates, suggesting a positive correlation between aging rate and air flow. The cells near the end plates showed higher aging levels than the average, but their voltage decay rates were not the highest, indicating primarily reversible aging, which was further confirmed by higher voltage recovery rates. The aging rates of the middle cells were around 0.6 mV/h.

Keywords: proton exchange membrane fuel cell; duration; accelerated stress test; membrane electrode assembly degradation

氢能是一种储量巨大、能量密度高、应用场景广泛、使用无碳排放的新型能源,被认为是 21 世纪的理想能源,发展氢能已被许多国家列入国家战略^[1-2]。一方面,氢能是高效储能手段,利用风能、光能等可再生能源制取氢气,再用氢气生产终端能源,可以有效解决风能、光能的时空分布不均问题,实现可再生能源并网;另一方面,氢能清洁无污染,推动氢能进入重工业、交通业等大量依赖传统化石能源的行业,促进碳密集行业绿色转型,有效减少资源消耗和碳排放,助力实现碳达峰碳中和^[3-5]。质子交换膜燃料电池(PEMFC)是氢能利用的主要形式,具有安静的工作过程、快速的启动及负载响应、高效的能量转换、极低的废气排放等优势,在固定式能源、便携能源、汽车等场合具有良好的应用前景^[6]。

人们在开发高效 PEMFC 方面取得了许多成果,技术日趋成熟,针对不同应用场合开发了大功率或者高集成度的 PEMFC 电堆,但距离大规模产业化还有很长一段路要走,其中一大阻碍就是在多变工况下的耐久性。PEMFC 电堆的寿命由设计、材料、组装、工况、杂质和毒物等内外多重因素影响,不同应用场合的目标寿命变化很大,从小汽车的 5 000 h 到大客车的 20 000 h 和固定式能源的 40 000 h。虽然车用 PEMFC 的目标寿命远小于作为固定式能源的目标寿命,考虑到车载场合的动态负载、启停循环和冻融循环等特殊工况,减缓电堆老化仍对现有技术构成挑战^[7-9]。随着运行时间的增加,性能衰减不可避免,但通过全面理解 PEMFC 的老化机理,有针对性地采取一系列减轻策略,将电堆老化速率降低,大幅延长电堆寿命,意义十分重大^[10-11]。

PEMFC 电堆的老化是一个传热传质学、流体力学和电化学耦合的复杂过程,其核心问题是膜电极(MEA)的老化。膜电极由质子交换膜(PEM)、催

化剂层(CL)和气体扩散层(GDL)组成,电化学反应就发生在 CL 的催化剂-离聚物-反应气体三相界面处,后者很大程度上决定了电堆的性能和寿命。学界对 MEA 老化问题开展了一系列研究,从方法论出发可以分为机理研究^[8]、仿真研究^[12-13]和实验研究^[9]。

PEMFC 电堆的耐久度测试分为稳态测试和加速老化测试(AST),后者又有原位和非原位测试两种。稳态测试直接测量电池的耐久度,一般给定工况和电流密度,监测和分析电池性能随时间的变化^[14]。Zhao 等^[6]综述了近年许多文献中稳态测试的结果,测试持续时间从 1 000 h 至 26 300 h 不等,老化速率大多在 10~4 700 $\mu\text{V/h}$ 附近。严格意义上,稳态测试必须确保电堆连续稳态运行不间断,实际测试中,长达数千甚至数万小时的不间断运行几乎不可能达成。此外,冗长的测试带来巨量氢燃料消耗,时间成本和金钱成本巨大,即使在学界也罕有开展,在业界更是难以大规模实施。相比之下,加速老化测试显著节约了耐久度测试的成本,得以被学界和业界广泛采用。

原位 AST 研究 PEMFC 作为整体的老化^[15-16],各部件均需组装妥当、配合工作。以车载燃料电池为例,其往往需要应对频繁的启动和停止、动态负载、怠速、加速、燃料充足、燃料饥饿和冷启动等工况,原位 AST 通过反复加载其中的一种或多种工况,控制其他参数保持稳定,模拟燃料电池在实际应用场景下的老化。不同研究测得的老化速率相差很大:Liu 等^[17]开展了 1 000 h 的电流循环 AST,参考电流密度为 1.06 A/cm²,反应物为充分加湿的氢气和空气,流量恒定为 200 cm³/s 和 500 cm³/s,环境温度 80 $^{\circ}\text{C}$,测得老化速率为 540 $\mu\text{V/h}$ 。Wahdame 等^[18]对 3 片电池组成的电堆实施了 700 h 的电压和电流循环 AST,测得老化速率为 100 $\mu\text{V/h}$ 。Lin

等^[19]对单电池进行了 280 h 的动态负载和电流循环 AST,参考电流密度为 0.70 A/cm^2 ,老化速率为 $104 \mu\text{V/h}$ 。Panha 等^[20]开展了 700 h 的环境相对湿度循环 AST,测得老化速率约为 $250 \mu\text{V/h}$ 。Fowler 等^[21]指出,不同研究具有不同的压力、温度、相对湿度等环境参数,电堆的片数、催化剂电压及电流密度等参数也不同,故无法直接比较各研究测定的老化速率。理论上,要进行这种比较,每项研究所使用电堆的工况必须完全相同。因此,往往根据一系列严格的制程开展 AST,尽可能减少非控制变量对测试的干扰。

由于燃料电池各部件不同的老化机理相互耦合,借助非原位 AST,可以排除其他部件及其老化的影响,深入研究一种或几种部件的老化机理。常见的非原位 AST 包括湿度、温度、湿热、干湿、冻融等热力学循环,也包括装载压力、环境振动等机械参数的改变^[6]。

当前的研究中缺乏对于电堆老化中单电池的老化和分配特性之间的分析,因此本文采用新欧洲驾驶循环标准(NEDC)的加速老化标准,针对一个 8 片的电堆做了 80 h 的加速老化,同时测量了单片电池氢气和氧气的分配特性,分析单电池的老化进程以及典型的老化参数随时间的变化。

1 实验方案

在燃油汽车时代,NEDC 就是被世界各国大量采用的汽车标准测试工况,在新能源汽车时代仍被广泛使用。因此,本文采用图 1 所示的 NEDC 制程,该制程仅给出待测电堆不同时段段的相对功率,并未给出怠速电流、额定电流、基准电流等编制工况图的主要依据。对此,本文参照《车用质子交换膜燃料电池堆使用寿命测试评价方法国家标准》予以补充。

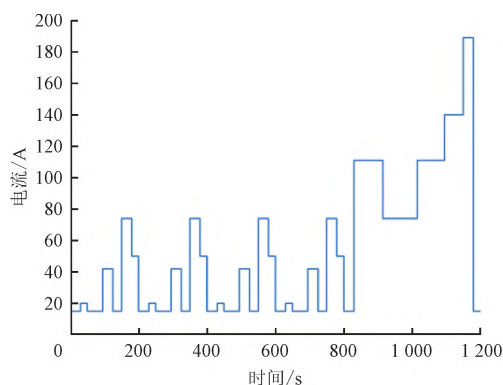


图1 本文 NEDC 燃料电池测试工况

Fig. 1 NEDC fuel cell test conditions in this paper

(1)怠速电流指 PEMFC 电堆在怠速工况下的输出电流,该电流能维持燃料电池系统自身运行一定时间,但对外不输出功率。国家标准规定,怠速电流采用对应燃料电池平均单片电压 0.85 V 的电流,此时电堆的电流测得为 15 A 。

(2)额定电流指 PEMFC 电堆在额定工况下的输出电流,该电流能维持燃料电池系统运行,并对外输出额定功率。国家标准规定,额定电流采用对应燃料电池平均单片电压 0.65 V 的电流,此时电堆电流测得为 189 A 。

(3)基准电流指 PEMFC 电堆在基准电流工况下的输出电流,该电流下的输出电压是评价燃料电池耐久性的基准,电压衰减显示了燃料电池的老化。国家标准规定,基准电流采用初步活化后对应燃料电池平均单片电压 0.7 V 的电流^[22],此时实验电堆电流测得为 150 A 。

额定电流下,电堆的运行功率测得为 900 W ,据此进一步试运行,控制电子负载使电堆的功率分别为 135 、 270 、 315 、 450 、 630 和 750 W ,测得对应不同相对功率的电流,阴、阳极计量比如表 1 所示。

表1 NEDC 工况谱中各个工况对应的操作条件

Table 1 Operating conditions corresponding to each condition in the NEDC driving cycle

相对功率/%	电流/A	通入阳极的 H_2 流量/ $(\text{L} \cdot \text{min}^{-1})$	通入阴极的空气流量/ $(\text{L} \cdot \text{min}^{-1})$	阳极计量比	阴极计量比
0	15	10.00	20.00	3.0	3.5
15	20	10.00	20.00	3.0	3.5
30	42	10.00	21.47	2.0	3.5
35	50	10.00	25.56	1.5	3.5
50	74	10.00	37.84	1.5	3.5
70	111	10.20	48.65	1.5	3.0
83	140	12.86	51.13	1.5	2.5
100	183	17.36	69.02	1.5	2.0

本文的电流-时间工况如图 1 所示。据此,可以绘制包含功率、电流、阳极气体流量、阴极气体流量等信息的 NEDC 燃料电池耐久度测试制程的完整工况

表,城市驾驶阶段和郊区驾驶阶段分别如表 2 所示。其中:0~800 s 为城市驾驶阶段,且 0~200 s 重复行驶 4 次;800~1 200 s 为郊区驾驶阶段。

表 2 城市驾驶阶段及郊区驾驶阶段完整工况

Table 2 Complete urban driving phase conditions and complete suburban driving phase conditions

时间/s	相对功率/%	功率/W	时间/s	相对功率/%	功率/W
0~15	0	0(怠速)	800~830	0	0(怠速)
15~30	15	135	830~915	70	630
30~50	0	0(怠速)	915~1 015	50	450
50~95	30	270	1 015~1 095	70	630
95~125	0	0(怠速)	1 095~1 150	83	750
125~150	50	450	1 150~1 180	100	900
150~180	35	315	1 180~1 200	0	0(怠速)
180~200	0	0(怠速)			

实验过程中,每组测试持续 4 h,包含 12 组 NEDC 耐久度测试循环。每组测试的第 1 组 NEDC 循环开始前,阳极通入相对湿度为 80% 的 60℃ 氢气,阴极通入相对湿度为 80% 的 55℃ 空气,冷却液回路以 5 L/min 通入 70℃ 去离子水进行吹扫和预热,直至工况稳定 10 min 以上。每组测试的第 12 组 NEDC 循环结束后,按照表 1 所示的计量比向电堆供气,并加载 150 A 的基准电流持续 90 s,记录电堆整体的电压以及每片单电池的电压,作为评价电堆耐久度的依据。

2 实验过程

对于 8 片单电池组成的电堆,满足上述要求的压紧力约为 20 kN,采用工装实现压装和气密性检测。本文采用变流原位活化,通过改变 PEMFC 的电压改变其电流,单个活化循环持续 85 min。单片电池电压从接近开路电压的 0.85 V 阶梯下降至 0.45 V,下降步长为 0.05 V,每次电压下降后持续 300 s,使电堆的性能趋于稳定,避免输出电流尚处于瞬态变化时就采集数据造成的误差;单片电压降至 0.45 V 并稳定 300 s 后,按照相同的步长阶梯回升至 0.85 V 并稳定 300 s 后,进入下一个循环。

为了更充分地表征膜电极的工作状态和老化程度,分析 NEDC 耐久度测试循环对膜电极参数的影响,本文采用氢华新源公司开发的膜电极多参数检测仪,定期检测实验电堆的膜电极参数,主要有渗氢电流密度、催化剂活性面积、催化剂粗糙度、双电层电容、短路电阻和欧姆阻抗等。以下对各膜电极参数的含义予以说明^[23-24]。

(1) 渗氢电流密度 (i_H): 单位时间内、单位膜电极有效工作面积的氢气渗透量等效的法拉第电流,

用于表征氢气从阳极到阴极交叉扩散的渗透强度。由于氢气在阳极的浓度远高于阴极,且氢气分子的尺度很小,在此浓度梯度作用下,少量氢气渗透质子交换膜到达阴极,与氧气发生直接燃烧反应而不对外输出电能,同时释放大热量,造成局部热点,进一步损害电池耐久度。对于性能良好 MEA,其渗氢电流密度维持在较低水平;老化的 MEA 由于存在针孔、裂隙等机械损伤,其渗氢电流密度显著高于前者。

(2) 催化剂活性面积 (ECSA): 膜电极内催化剂的活性比表面积,即实际发挥电化学催化作用的催化剂颗粒比表面积,用于表征催化剂的催化性能。由于催化剂层制备工艺不同,相同 Pt 载量的两片 MEA 可能具有不同的 ECSA;对于同一片 MEA,随着运行时间增长,部分 Pt 颗粒可能从催化剂表面脱落而嵌入 PEM 中,丧失催化作用。

(3) 催化剂粗糙度 (RF): 催化剂颗粒表面凹凸不平的程度,是催化剂脱氢电荷量与 Pt 表面单层饱和氢吸附比电荷量的比值。与催化剂活性面积的意义类似,催化剂粗糙度越大,其催化剂活性位点更多,催化效率更高。催化剂脱氢电荷量与 Pt 表面单层饱和氢吸附比电荷量 ($\Gamma_{Pt} = 210 \mu C/cm^2$) 的比值,即催化剂粗糙度为 Q_H/Γ_{Pt} 。催化剂粗糙度和催化剂活性面积具有相似的表征含义,二者可以相互换算。

(4) 双电层电容 (C_{dl}): 膜电极催化剂层和质子交换膜的物相不同,共存在 Pt/离子聚合物、Pt/水、碳/离子聚合物和碳/水 4 种相界面,Pt 离子、水合质子、水分子以及其他带电粒子或极性分子受到库仑力或化学吸附作用,在相界面非均匀分布,形成双电层。双电层具有类似平板电容器的结构,其电荷量与电势

差之比称作双电层电容。双电层电容表征阳极催化层(ACL)、阴极催化层(CCL)和 PEM 相接面的功能状态,可以借此判断催化剂及其碳载体的形貌改变,间接衡量 ACL 和 CCL 的老化情况。

(5)短路电阻(R_c):膜电极对电子流动的阻抗,由于 ACL、CCL 和 GDL 均为电子良导体,短路电阻主要体现为 PEM 的电阻。理想情况下,PEM 是电子绝缘体,即短路电阻无穷大;实际情况下,性能良好的 MEA 具有很大的短路电阻,随着燃料电池的运行,PEM 表面发生减薄、针孔等老化改变,会产生一些短路位点,造成高分子膜的电子绝缘性受损,短路电阻减小。

(6)欧姆阻抗(R_Ω):燃料电池电解质(质子交换膜)对离子流动的阻抗、各导电部件对电子流动的阻抗以及各部件的接触电阻之和,是燃料电池极化曲线中欧姆损失的根源。欧姆阻抗的诱因较为复杂,除了 MEA 老化,电堆装配、水热管理等因素都会增加欧姆阻抗:电堆装配的压紧力较小时,各导电部件不能紧密接触,接触电阻较大;水热管理恶劣导致 MEA 没有良好润湿时,PEM 的质子传导率下降,离子电阻上升;电堆老化引起的各部件表面接触不良、MEA 各部件分层等现象,同样会增大接触电阻,进而增大欧姆阻抗。

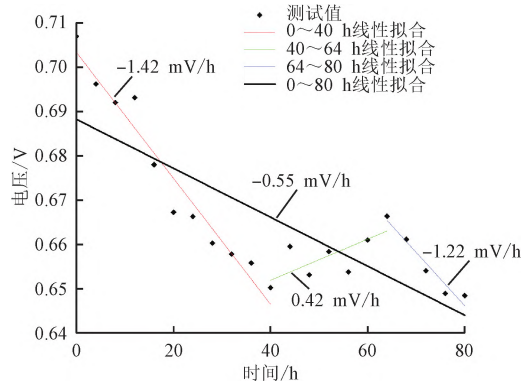
3 实验结果分析

3.1 电堆平均电压衰减分析

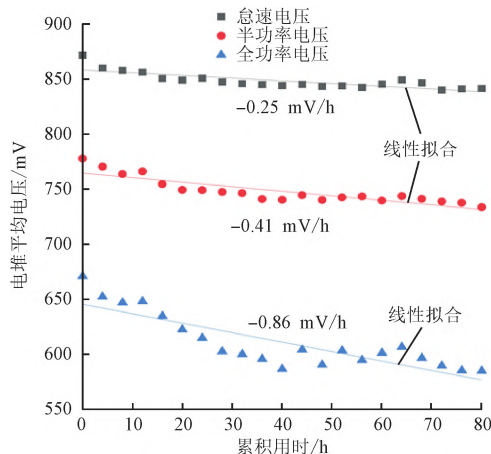
实验电堆在 NEDC 燃料电池耐久度测试工况运行 80 h 后,性能显著老化。在基准电流工况(150 A)下,8 片单电池的平均电压由初步活化后的 707 mV 衰减至 648 mV。实验电堆基准电压随时间的平均衰减速率为 0.55 mV/h,如图 2(a)所示。如果拟合电堆平均基准电压随循环次数的平均衰减速率为 0.18 mV,则每次 NEDC 循环引起平均基准电压降低 0.18 mV。文献[19]采用的燃料电池耐久度测试制程与 NEDC 类似,测得单电池在 0~280 h 内的老化速率为 0.274 mV/h,而在 280~350 h 内的老化速率为 2.3 mV/h 本实验的衰减速度与文献处于同一数量级。

实验电堆平均基准电压随时间和循环次数的衰减呈“之”趋势。前 40 h (共 120 循环)的测试在连续 7 d 内完成,平均基准电压以稳定速率衰减,由 707 mV 连续降至 650 mV,只在 12 h 附近观测到短暂上升,可能和实验台在基准电流工况的负载或气体流量波动有关;随后为了研究电压恢复的情况,暂

停实验 3 d,其后的 40~64 h (共 72 循环)的测试中,平均基准电压的变化趋势反转,一度在 64 h 附近恢复至 666 mV;最后 16 h,平均基准电压重新以接近最初 40 h 的衰减速率降至 648 mV。



(a)电堆平均基准电压



(b)不同功率下的电堆平均电压

图2 电堆平均基准电压各阶段随时间的变化

Fig. 2 Variation of the average reference voltage of the fuel cell stack over time

文献[11]指出,有学者在采用美国能源部燃料电池耐久度测试制程时,观测到了电压衰减的“之”形曲线,每组循环停止后电堆性能衰减,再次启动后性能出现一定程度恢复,实验者将此归因于催化剂颗粒表面氧化态变化引起的 ECSA 下降。

PEMFC 的老化分为可逆和不可逆两种,催化剂 Pt 颗粒发生氧化反应、表面被 PtO 覆盖就属于可逆老化。短期连续运行引起的电堆内部水热管理暂时恶化同样具有可逆性质,测试暂停 3 d,足够使 PtO 覆盖率降低、MEA 水淹故障缓解、催化剂层离聚物的弹性形变回复等,电压恢复平均恢复速率为 0.42 mV/h,显著小于-1.42 mV/h 的前期衰减速率。这说明电堆仅可逆老化恢复,奥氏熟化、颗粒迁

移合并、PEM 机械损伤等不可逆机制引起的老化未恢复。

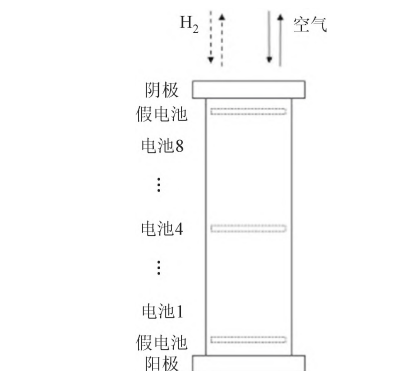
测试暂停引起电堆性能短暂恢复后,随着 NEDC 循环持续运行,电堆内部化学环境和水热管理重新恶化,各可逆过程的平衡点向老化的方向移动,电堆平均基准电压继续以 1.20 mV/h 的平均速率衰减,速率和前 40 h 相近。

除了基准电压,每组 NEDC 循环后,电堆的怠速电压、半功率电压和全功率电压也发生衰减,电压衰减速率和相应工况的电流大小正相关。取每组 12 次 NEDC 循环的最后 1 次循环,电流为 15、74 及 189 A 时输出电压的平均值,得出平均衰减速率如图 2(b)所示。电堆平均怠速电压的变化曲线较为平缓,该电压的平均衰减速率仅为 0.25 mV/h ,而平均半功率和全功率电压的平均衰减速率分别为 0.41 mV/h 和 0.86 mV/h ,变化曲线显示了和基准电压相近的“之”趋势,且全功率电压较半功率电压更明显。这说明老化及其可逆部分的恢复对电堆大电流负载性能的影响大于小电流负载性能。

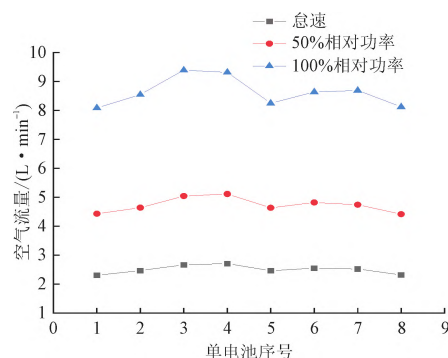
3.2 单片电压衰减分析

图 3 展示了各个单电池在不同工况下分配到的流量情况,各片单电池基准电压的初始值和最终值如图 4(a)所示。电堆底部两片单电池 1 号和 2 号的基准电压衰减量显著小于 3 号至 8 号单电池的电压衰减量,且前 2 片和后 6 片单电池的电压衰减量基本各自处于同一水平。

图 4(b)、4(c)展示了各个单电池的基准电压变化曲线,均呈现同平均基准电压变化曲线一致的衰减→恢复→衰减趋势。相比其他 7 条曲线:1 号单电池的电压曲线全程相对平缓,在 64 h 附近亦未出现明显尖峰;2 号单电池的电压曲线在 40~64 h 的恢复阶段也较平缓,恢复阶段的电压波动显著小于后 6 条曲线;3~8 号单电池的电压曲线形状基本相同。数据处理后得到每片单电池基准电压在全程 0~80 h 的平均衰减速率、恢复阶段 40~64 h 的平均恢复速率。图 4(d)显示,1 号单电池基准电压的平均衰减速率最小,其余 7 片处于同一水平而略有差异,以 2 号和 8 号较小、3 号和 7 号最大。从图 3(b)电池的空气侧分配特性来看,3 号和 7 号电池空气的流量相对较大,这可能导致了局部区域处于缺氧的状态,从而导致氢空界面形成,产生严重碳腐蚀。1 号的氢气和空气比例可能处于适配的状态导致其衰减不明显。



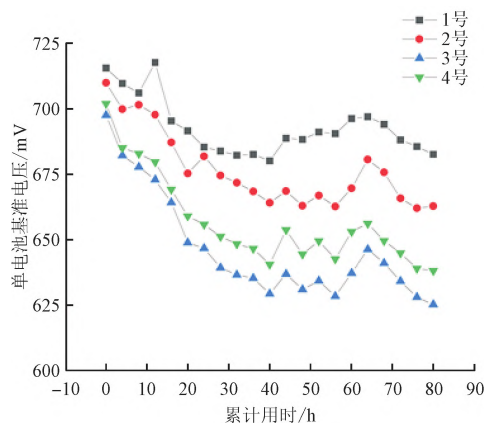
(a) 电堆结构及连接流体的相对位置



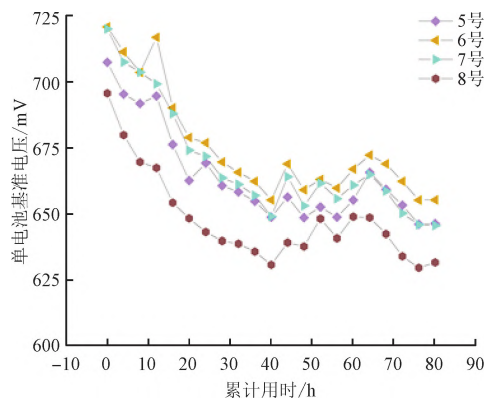
(b) 各电池的空气分配情况

图 3 电堆结构和单电池的分配特性

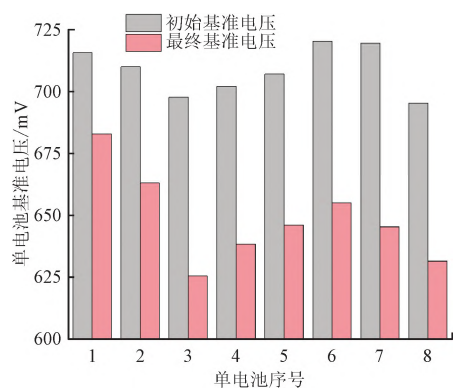
Fig. 3 Stack structure and position of cells and air distribution among the individual cells



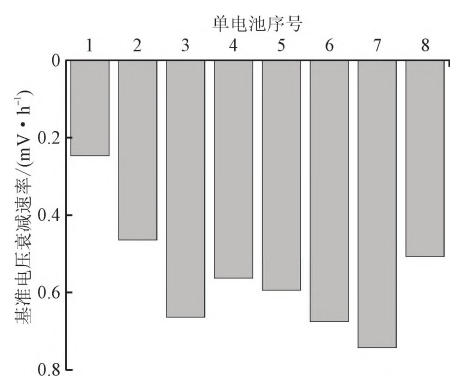
(a) 1~4 号单电池基准电压随时间的变化



(b) 5~8 号单电池基准电压随时间的变化



(c) 各单电池基准电压的初始值和最终值



(d) 各单电池基准电压的衰减速率(0~80 h)

图4 各单电池基准电压的变化情况

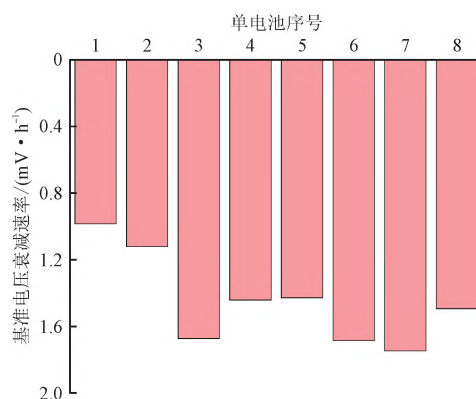
Fig. 4 Variations in the reference voltage of each individual cell

除此之外,从图3(b)的分配特性来看,电池空气侧的流量分布呈现双峰分布的特征,随着总流量的增大,流量的标准差也进一步增大,但是流量的标准差和流量平均值的比值始终保持在5%左右,极差与平均值的比值保持15%左右。随着流量的增大,双峰的峰顶峰底差越来越大,同时流量高点对应的膜电极几乎不变。后续将电池的输入气体的湿度从80%变为100%,测量结果的双峰结构特征也一直保持,标准差和流量平均值的比值降低到4.5%,极差与平均值的比值降低到12.79%。

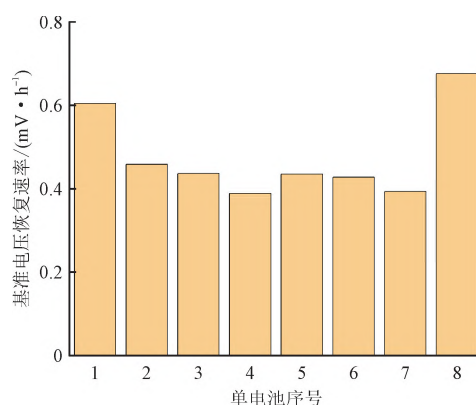
图5(b)显示,1号和8号单电池基准电压的平均恢复速率最大,其余6片的基准电压恢复速率基本相同。将图4(d)和图5(c)、5(d)对比可见,各片单电池的全程电压衰减速率和40~64 h电压恢复速率的关系基本相反,电压平均恢复速率最大的1号和8号单电池,其电压平均衰减速率也较小。

两衰减阶段0~40 h及64~80 h的平均衰减速率如图5(a)和5(c)所示,各片单电池基准电压的平均衰减速率都显示了类似的趋势。1号单电池衰减速率最小,3~7号单电池之间差异不大,但后一衰减阶段中,各片单电池基准电压的平均衰减速率普

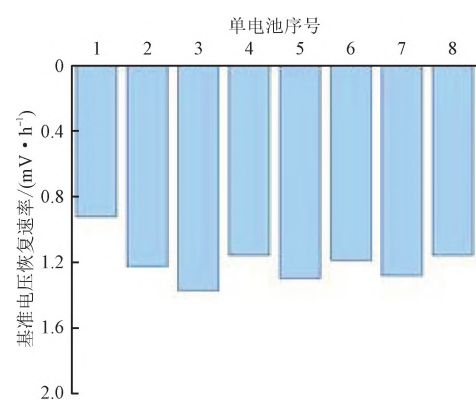
遍小于前一阶段,这可能和老化循环运行时间较短有关。PEMFC的输出电压在老化前期随时间线性衰减,中后期受电化学催化、反应物传输和水热管理等性能恶化的影响,衰减速率进一步偏离线性,因此后阶段共16 h的电压平均衰减速率小于前阶段共40 h的电压平均衰减速率。电堆运行时,8号单电池位于反应气体和冷却液的出入口处,1号和2号单电池位于流道末端,它们的水热管理及气体分配特性可能较位于电堆中部的单电池更佳,因而具备更小的电压衰减速率和更大的电压恢复速率。



(a) 0~40 h



(b) 40~64 h



(c) 64~80 h

图5 各单电池各阶段的基准电压衰减速率

Fig. 5 Rate of reference voltage decay for each individual cell in each stage

3.3 单电池膜电极参数分析

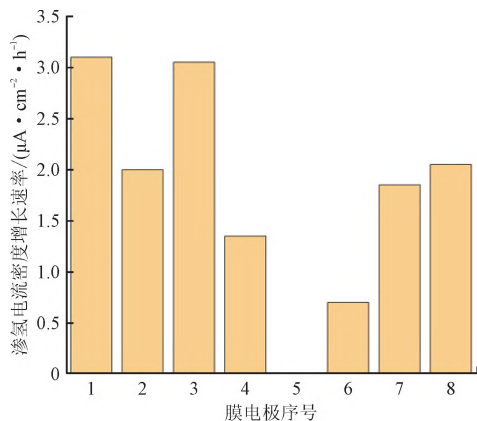
电堆运行到 20、40、60 及 80 h 时分别测量一次膜电极参数,得到每片 MEA 的渗氢电流密度、催化剂活性面积、催化剂粗糙度、双电层电容、短路电阻和欧姆阻抗,计算出各片 MEA 各参数最终值与初始值相比的变化,如表 3 所示。

表 3 膜电极物性参数的变化

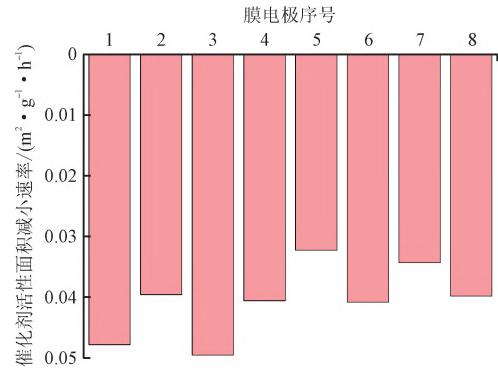
Table 3 Changes in MEA property parameters

序号	各参数的变化/%					
	i_H	催化剂活性面积	催化剂粗糙度	C_{dl}	R_e	R_Ω
1	7.63	-11.41	-11.40	-3.41	-32.83	-2.52
2	5.66	-9.26	-9.26	-2.46	-33.21	-3.26
3	7.43	-11.54	-11.52	1.34	-9.49	-1.14
4	4.39	-9.35	-9.34	1.24	-10.29	-1.20
5	2.04	-7.48	-7.48	2.15	-21.01	-1.52
6	3.18	-9.60	-9.60	5.57	3.99	0.49
7	4.99	-8.03	-8.03	3.63	-0.89	-3.36
8	5.51	-9.37	-9.36	5.62	7.60	-2.66
平均值	5.09	-9.50	-9.50	1.71	-12.09	-1.87

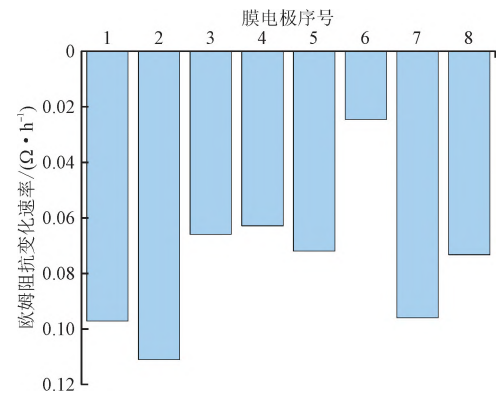
表 3 中各膜电极 ECSA 和 RF 的变化趋势近似,不同 MEA 的变化值处于同一数量级,数据可信度较高。由于两参数同样表征催化剂性能,择一即可指示催化剂性能的变化。不同膜电极 C_{dl} 和 R_e 变化值的符号和数量级均有较大差异,查阅膜电极参数检测仪技术手册得知, C_{dl} 表征 ACL 和 CCL 内催化剂颗粒表面双电层的状态,并不直接指示 MEA 的老化。 R_e 和测量时 MEA 的水热状态、气体压力等因素高度相关,该值受实验台精度的影响,波动剧烈。据此,选取物理意义明确、实验数据稳定的渗氢电流密度、催化剂活性面积 ECSA 和欧姆电阻,分别线性拟合分析如图 6 所示。



(a)膜电极渗氢电流密度增长速率



(b)各膜电极催化剂活性面积减小速率



(c)各膜电极欧姆阻抗

图 6 各单电池各阶段电化学参数的变化速率

Fig. 6 Rate of change of electrochemical parameters for each individual cell in each stage

MEA 遭受化学腐蚀或机械损伤,PEM 出现减薄、针孔、裂隙等老化特征后,氢气易发生交叉扩散至 CCL,渗氢电流密度随之增大,高压紧力的组装条件或高温、高背压的测试工况也会使测得的 i_H 偏高。图 6(a)所示 8 片 MEA 中:5 号 MEA 的 i_H 变化最小,最终值与初始值相比仅增大 2.2%,平均增长速率近似为 0;6 号 MEA 的 i_H 同样增长缓慢,平均速率仅为相邻 7 号和 8 号 MEA 的 1/3;1 号和 3 号 MEA 的 i_H 增长最快,趋势与 3 号单电池最大的电压衰减速率相吻合。

MEA 持续运行,特别是工况恶劣时,奥氏熟化、颗粒迁移合并、Pt 颗粒烧结团聚及碳载体腐蚀等老化机理^[25]易作用于催化剂颗粒,引起 Pt 颗粒长大、比表面积下降,催化剂活性面积随之减小,阴极的低背压或高流量会降低氢浓度,不利于 Pt 催化剂颗粒表面发生氢吸附,使测得的 ECSA 偏低。图 6(b)所示 8 片 MEA 中,5 号 MEA 的 ECSA 减小速率最小,1 号和 3 号 MEA 的 ECSA 减小速率最大,渗氢电流密度增长速率分布趋势和图 6(a)的基本一致。对比图 6(a)、6(b)可见,对于不同

MEA,其 ECSA 减小速率处于同一水平,差异小于 i_H 增长速率。这说明电堆运行时,一些因素同时引起 PEM 和 CL 老化,其他因素只作用于单一部件,且 PEM 老化的因素作用对不同 MEA 更不均匀。

理论上,MEA 组件发生离聚物收缩溶胀引起的分层、双极板表面遭受腐蚀或烧灼,均会阻碍电子在各导体相间传输,造成接触阻抗上升,因此 R_Ω 整体呈现上升趋势。然而,图 6(c)显示,NEDC 循环运行 80 h 期间,8 片 MEA 的 R_Ω 平均变化速率均为负,只有 6 号 MEA 的最终 R_Ω 比初值高,平均变化速率亦为负。除此之外,3、4、5、8 号 MEA 的 R_Ω 降低较慢,降低速率相差很小;2 号 MEA 的 R_Ω 降低最快,速率接近 4 号 MEA 的两倍。

推测上述 R_Ω 不降反升的反常现象由多方面因素共同导致:一方面,MEA 分层需要离聚物长期经历收缩-溶胀循环,双极板表面性能恶化需要石墨长

期处于氧化性环境,因此各相界面的接触阻抗上升相当缓慢,80 h 内尚未升至显著升高 R_Ω 的水平;另一方面,PEM 表面可能随老化产生短路位点,引起短路阻抗 R_s 骤降,降幅若超过界面接触阻抗的升幅,则整体 R_Ω 可能下降;此外,在测量工况下,MEA 的润湿状况也会对 R_Ω 的测量结果产生影响,MEA 润湿良好时,测得的 R_Ω 较小。

膜电极的 i_H 和 ECSA 变化趋势显示,1 号 MEA 的 PEM 和 CL 老化速率在 8 片 MEA 中均属最大,但该片单电池全程和分阶段的基准电压平均衰减速率最小,即 MEA 参数和基准电压各自表征的老化趋势相反。注意到,位于电堆中部的 3 号 MEA 同样具有较大的 PEM 和 CL 老化速率,但它同时有较大的电压衰减速率,两类参数表征的老化趋势一致。对比 1 号和 3 号 MEA 的参数,发现其初始值和最终值基本相同,如表 4 所示。

表 4 1 号和 3 号 MEA 参数的对比

Table 4 Comparison of parameters for MEA No. 1 and MEA No. 3

电池序号	时间/h	$i_H/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	催化剂活性面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	催化剂粗糙度	$C_{dl}/$ ($\text{mF} \cdot \text{cm}^{-2}$)	$R_e/$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$R_\Omega/$ ($\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$)
1	20	3.80	28.67	114.69	31.71	637.34	199.26
3	20	3.77	28.68	114.71	31.40	616.67	209.82
1	80	4.09	25.40	101.61	30.63	428.11	194.24
3	80	4.05	25.37	101.49	31.82	558.14	207.42

根据表 4 基本可以推测,1 号单电池位于电堆末端,反应气体来流沿主流方向的速度下降为 0,氢气/空气分配特性好,反应物供给充分。因此,该片单电池的电压输出处于较高水平,一定程度上补偿了 MEA 老化引起的基准电压衰减,使整体显示出较低的基准电压衰减速率。另外,1 号单电池在 40~64 h 较高的基准电压恢复速率也会拉低全程电压衰减速率。

4 结 论

(1)PEMFC 老化由可逆和不可逆两类因素引起。短时间连续运行时,催化剂 Pt 颗粒氧化、离聚物弹性形变、MEA 水淹等因素引起的电压暂时衰减具有可逆性,暂停运行一段时间后,电堆电压可以缓慢恢复;前后端的电池膜电极受到的可逆损失相比中间的更大,因此具有较高的电压回复速率。本文采用的制程中,对所有工况,冷却液回路以 5 L/min 通入 70℃ 去离子水进行吹扫和预热,直至工况稳定 10 min 以上,冷却水始终是保持在恒定的流量和进

口温度,电堆温度不是固定的。相比其他控制温度的操作工况,本老化制程的实验温度更高,这些条件可能造成了电池的衰减速度相对较快。

(2)靠近端板部分的 3 片电池膜电极存在较大的水热管理问题,导致局部的膜的热点或者压力与后部的几片有着较大的差异,因此膜本身的老化相对而言更加严重。在不改变流量分配的前提下,应该改变冷却液流量来减缓老化。

(3)在低电密情况下,电压衰减速率较小,随着电密的增大,电压衰减速率进一步提高,不可逆损失的效果也随之进一步体现出来。因此,在实际测试中,可以优先考虑短时间老化,在高电密条件下记录电压衰减速率。

(4)针对短堆,从空气侧的分配特性来看,流量的双峰分布较为明显,虽然流量标准差随着总流量的增大而增大,但是其与平均值的比值一直保持在 5% 左右,且流量高点的对应电压衰减速率最大的两片膜电极。由此可以推测,本实验中的这两片膜电极的老化速度和空气的过量系数高度正相关,过量

空气导致了膜电极的缺氢,从而导致氢空界面生成,老化速度加快。

参考文献:

- [1] ZHANG Guobin, QU Zhiguo, TAO Wenquan, et al. Advancing next-generation proton-exchange membrane fuel cell development in multi-physics transfer [J]. *Joule*, 2024, 8(1): 45-63.
- [2] HUO Wenming, FAN Linhao, XU Yunfei, et al. Digitally-assisted structure design of a large-size proton exchange membrane fuel cell [J/OL]. *Energy & Environmental Science*. (2024-11-22) [2024-09-12]. <http://dx.doi.org/10.1039/D4EE04713C>.
- [3] HE Pu, CHEN Junhong, ZHANG Chenzi, et al. Optimization of modeling and temperature control of air-cooled PEMFC based on TLBO-DE [J]. *Energy and AI*, 2024, 18: 100430.
- [4] CHEN Junhong, HE Pu, HE Zehong, et al. Multi-objective decoupling control of thermal management system for PEM fuel cell [J]. *Energy and AI*, 2024, 18: 100447.
- [5] CHEN Junhong, HE Pu, CAI Saijie, et al. Modeling and temperature control of a water-cooled PEMFC system using intelligent algorithms [J]. *Applied Energy*, 2024, 372: 123790.
- [6] ZHAO Jian, LI Xianguo. A review of polymer electrolyte membrane fuel cell durability for vehicular applications: degradation modes and experimental techniques [J]. *Energy Conversion and Management*, 2019, 199: 112022.
- [7] WANG Yun, PANG Yiheng, XU Hui, et al. PEM Fuel cell and electrolysis cell technologies and hydrogen infrastructure development :a review [J]. *Energy & Environmental Science*, 2022, 15(6): 2288-2328.
- [8] REN Peng, PEI Pucheng, LI Yuehua, et al. Degradation mechanisms of proton exchange membrane fuel cell under typical automotive operating conditions [J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2020, 80: 100859.
- [9] SHARMA P, CHENG Lei, AARON D, et al. Unveiling local aging patterns following accelerated stress testing of high-performance polymer electrolyte fuel cells [J]. *Small*, 2024, 20(16): 2306433.
- [10] NIU Meixuan, GAO Yuan, PAN Qiwen, et al. Review on factors of voltage consistency and inconsistent degradation in proton exchange membrane fuel cells [J]. *Ionics*, 2024, 30(5): 2433-2458.
- [11] CHEN Huicui, SONG Zhen, ZHAO Xin, et al. A review of durability test protocols of the proton exchange membrane fuel cells for vehicle [J]. *Applied Energy*, 2018, 224: 289-299.
- [12] DONG Enci, CAO Sida, ZHANG Ruiyuan, et al. A one-dimensional numerical model of carbon corrosion in catalyst layers of proton exchange membrane fuel cells [J]. *Electrochimica Acta*, 2024, 483: 144030.
- [13] DONG Enci, ZHAO Hancheng, ZHANG Ruiyuan, et al. Effects of gradient structures of cathode catalyst layers on performance and durability of proton exchange membrane fuel cells [J]. *Electrochimica Acta*, 2024, 477: 143772.
- [14] WU Jinfeng, YUAN Xiaozi, MARTIN J J, et al. A review of PEM fuel cell durability: degradation mechanisms and mitigation strategies [J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 184(1): 104-119.
- [15] NANDJOU F, POIROT-CROUVEZIER J P, CHANDESRI M, et al. Impact of heat and water management on proton exchange membrane fuel cells degradation in automotive application [J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 326: 182-192.
- [16] YANG Yunjie, BAI Minli, ZHOU Zhifu, et al. Comparison of lifetime performance of PEMFC stacks with two cooling strategies under different humidity [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2024, 231: 125870.
- [17] LIU D, CASE S. Durability study of proton exchange membrane fuel cells under dynamic testing conditions with cyclic current profile [J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 162(1): 521-531.
- [18] WAHDAME B, CANDUSSO D, FRANÇOIS X, et al. Comparison between two PEM fuel cell durability tests performed at constant current and under solicitations linked to transport mission profile [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007, 32(17): 4523-4536.
- [19] LIN R, LI B, HOU Y P, et al. Investigation of dynamic driving cycle effect on performance degradation and micro-structure change of PEM fuel cell [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, 34(5): 2369-2376.
- [20] PANHA K, FOWLER M, YUAN Xiaozi, et al. Accelerated durability testing via reactants relative humidity cycling on PEM fuel cells [J]. *Applied Energy*, 2012, 93: 90-97.
- [21] FOWLER M, AMPHLETT J C, MANN R F, et al. Issues associated with Voltage Degradation in a PEM-FC [J]. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 2002, 5(4): 255-262.

- [22] 国家市场监督管理总局, 国家标准化管理委员会. 车用质子交换膜燃料电池堆使用寿命测试评价方法: GB/T 38914—2020 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2020.
- [23] HE Pu, MU Yutong, PARK J W, et al. Modeling of the effects of cathode catalyst layer design parameters on performance of polymer electrolyte membrane fuel cell [J]. *Applied Energy*, 2020, 277: 115555.
- [24] SINGH Y, ORFINO F P, DUTTA M, et al. 3D failure analysis of pure mechanical and pure chemical degradation in fuel cell membranes [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2017, 164 (13): F1331-F1341.
- [25] 王家军, 耿江涛, 邵志刚, 等. 氢燃料电池电堆寿命影响因素及机理分析 [J]. *电源技术*, 2023, 47(5): 551-557.
- WANG Jiajun, GENG Jiangtao, SHAO Zhigang, et al. Influence factors and mechanisms of lifetime in hydrogen fuel cell stack [J]. *Chinese Journal of Power Sources*, 2023, 47(5): 551-557.
- (编辑 杜秀杰)