

高温低湿单片燃料电池城市工况循环测试

李沁^{1,2}, 杨代军^{1,2}, 张存满^{1,2}, 马建新^{1,2}

(1.同济大学汽车学院, 上海201804; 2.同济大学新能源汽车工程中心, 上海201804)

摘要：将短支链全氟磺酸膜(SSC-PEM)用于质子交换膜燃料电池(PEMFC)。这种膜对高温低湿(90℃, 50%RH)环境具有良好的适应性。这样的设计使电池可以适应高温低湿的环境, 进而简化加湿器和温控系统的设计, 对燃料电池应用于汽车十分有利。对这样的单电池进行了250h的车载城市工况循环测试, 其中包括三次使用了低湿度气体的重启。之后的20h则进行了频繁的启停实验。实验后, 进行了气体扩散层的接触角测量和催化剂的透射电镜扫描。

质子交换膜燃料电池(PEMFC)以其高能量利用率的优点, 目前在一些移动设施和汽车中应用, 但燃料电池作为工业化的车用能源还面临一

些挑战。车载工况下燃料电池性能衰减很快, 功率密度较传统内燃机低^[1]

。提高电池运行温度可以提高散热系统效率, 简化其设计; 降低电池运行湿度同样可以简化加湿器的设计, 这都对提高燃料电池发动机体积功率密度很有好处。但高温低湿^[2]条件下燃料电池性能较差。

高温运行时燃料

电池的薄弱部件主要是膜。一般采用

的Nafion®膜在完全水合时质子传导性很强^[3]

, 但在高温下水含量不能满足条件。因此有使用烃类聚合物(如PEEK, PEI等)的研究, 这类聚合物的优势是价格低, 保水性好,

但质子传导性较差, 高

温低湿下机械强度和稳定性较差。另一类是向

烃类聚合物膜中添加SiO₂等无机氧化物^[4]

, 这样提高了质子传导性和稳定性, 但膜较脆, 依然不适于车载条件。因此, 本文中采用短支链全氟磺酸膜。因其结构原因, 它具有高质子传导性、保水能力和热稳定性^[5]

。此外, 大量文献也说明了在气体

扩散层基底上涂覆微孔层对电池的水管理有好处^[6], 因此本文中采用的气体扩散层也涂覆了微孔层。

1实验

实验中制备了一片MEA, 使用的是SolvayR79-02S的质子交换膜, 60%(质量分数)的Johnson MattheyPt/C催化剂, 并

²。两侧流道均为单蛇形流道。

在测试前MEA在2400mA/cm², 90℃, 50%RH, 两侧压力为1×10⁵

Pa下进行了8h的活化。活化后进行了不同条件下的极化曲线测量, 然后再开始进行城市工况循环。车载工况包括启动、停止、怠速、小功率、额定功率和过载等条件, 换算后^[7]的一个周期内电流密度与时间的关系如图1所示。

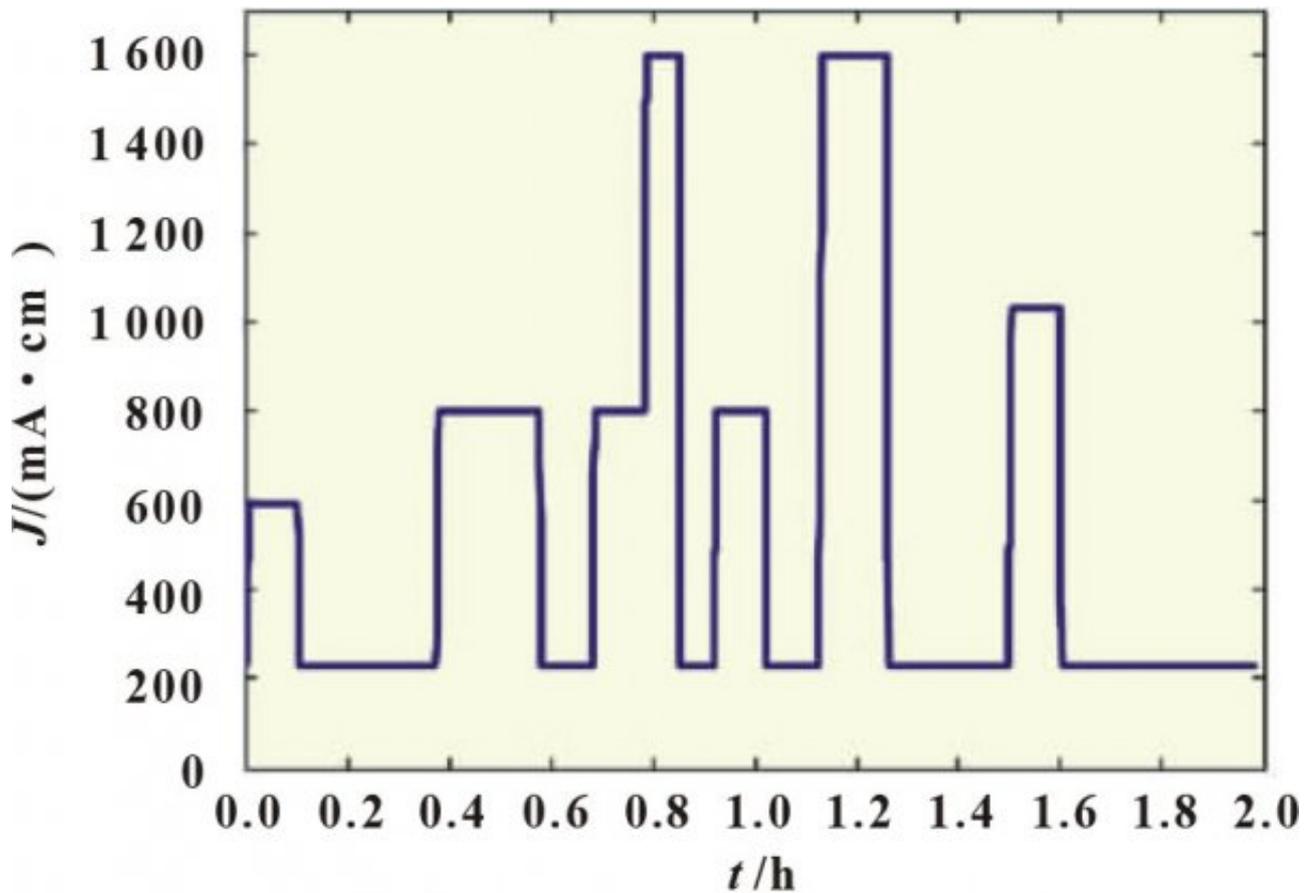


图 1 车载工况的电流密度与时间的关系

反应气体为氢气和空气，过量系数为氢气1.4，空气2.3。反应压力为 1×10^5

Pa。扩散层疏水性采用接触角测量来表征。水滴体积为 $15 \mu\text{L}$ ，使用KeyenceVHX-700F拍摄。催化剂采用透射电镜扫描(TEM)进行表征，使用仪器为HR-TEM，JEM-2100F，JEOL。

2结果和讨论

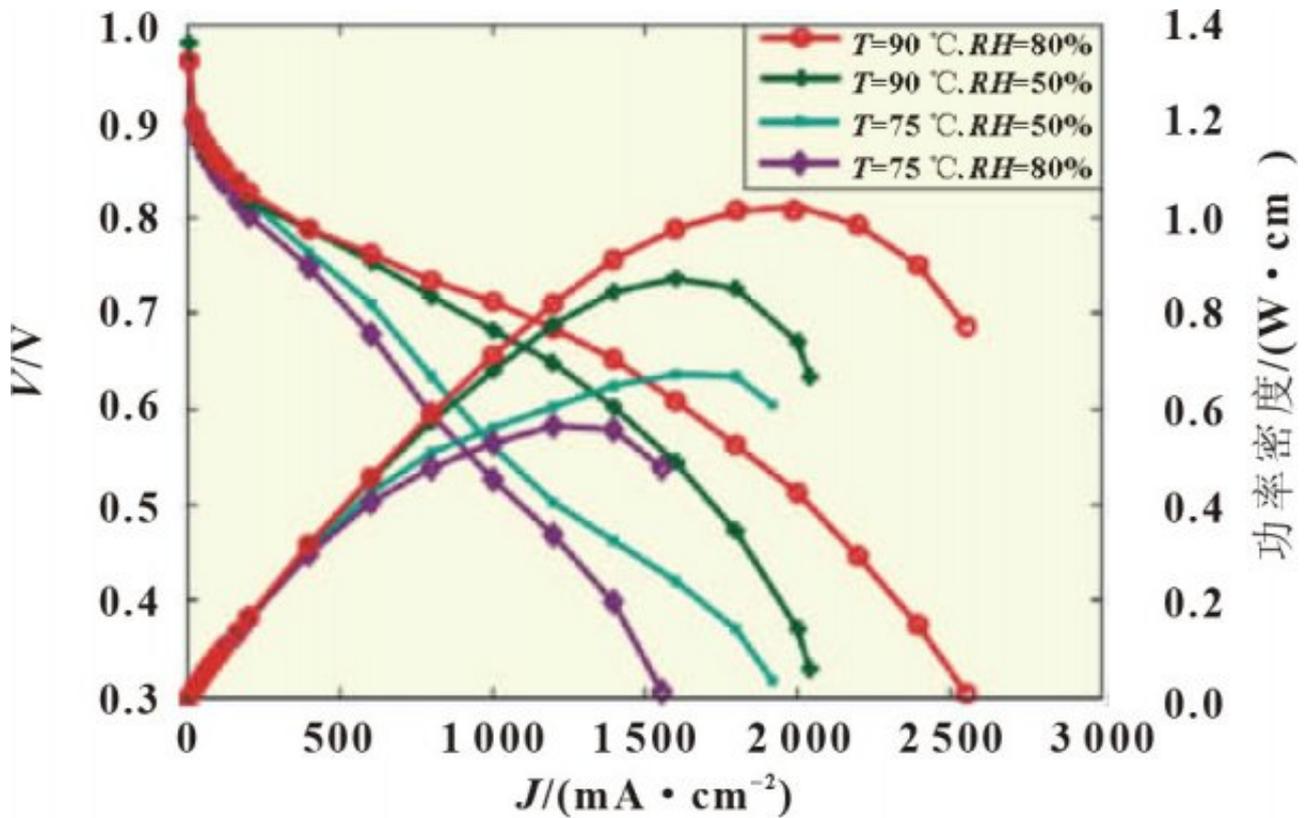


图2 活化后不同条件下的极化和功率曲线

不同条件下的极化曲

线和功率曲线见图2。因为使用了SSC-PEM，其阻抗随温度上升而降低^[8]

，90 下的电池性能整体高于70 的。此外，随着温度升高，膜的水合愈加困难，90 时高湿度的性能相对更好。相对地，在75 时则是因为饱和水蒸气分压较小，电池中容易形成液态水积聚，因此在低湿度下的性能相对较好。

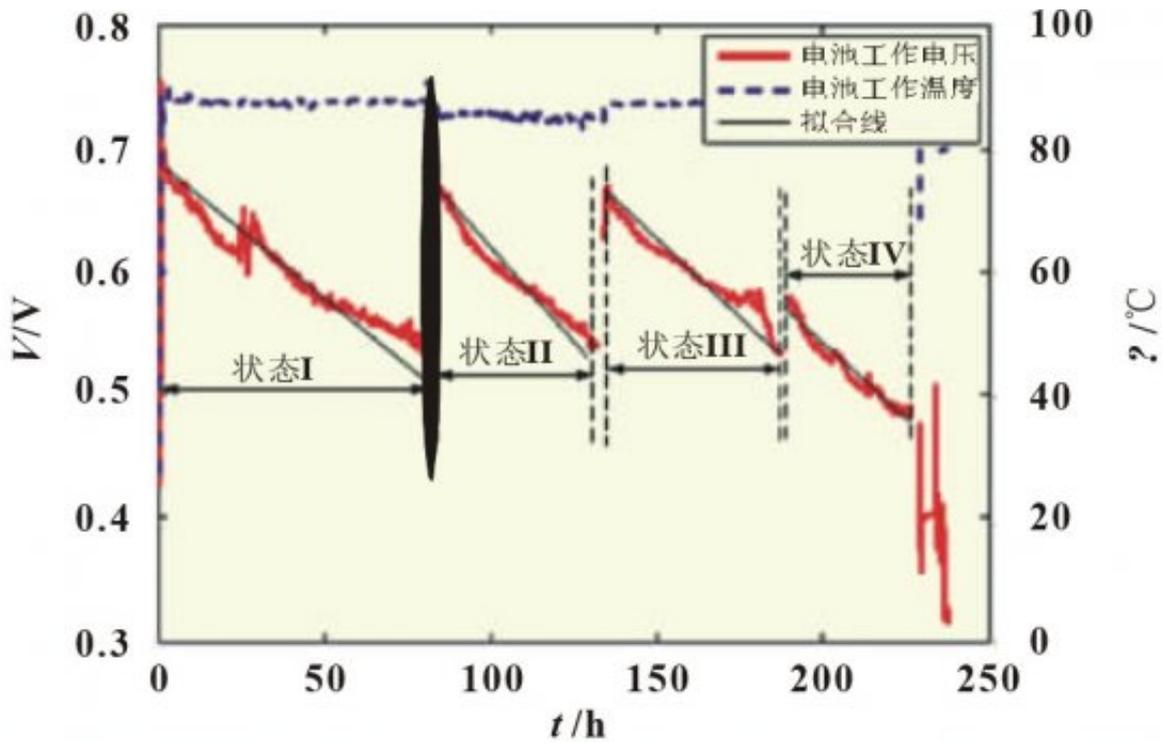


图3 电流密度为 800 mA/cm^2 时, 250 h 内电压、温度与电流的关系

图3中展示了车载城市工况循环内, 电流密度为 800 mA/cm^2

时, 电压、温度与时间的关系。椭圆中圈出的第一个不连续点出现是因为用于加热单电池的循环水不够, 水泵停止运行。在这次重启后, 电池性能显著提高了, 之后试图重现这个现象, 进行了两次实验。图4是图3中椭圆圈出的一次重启过程的温湿度与时间的关系图, 可以看出重启过程中经历了约0.5h的干空气吹扫。

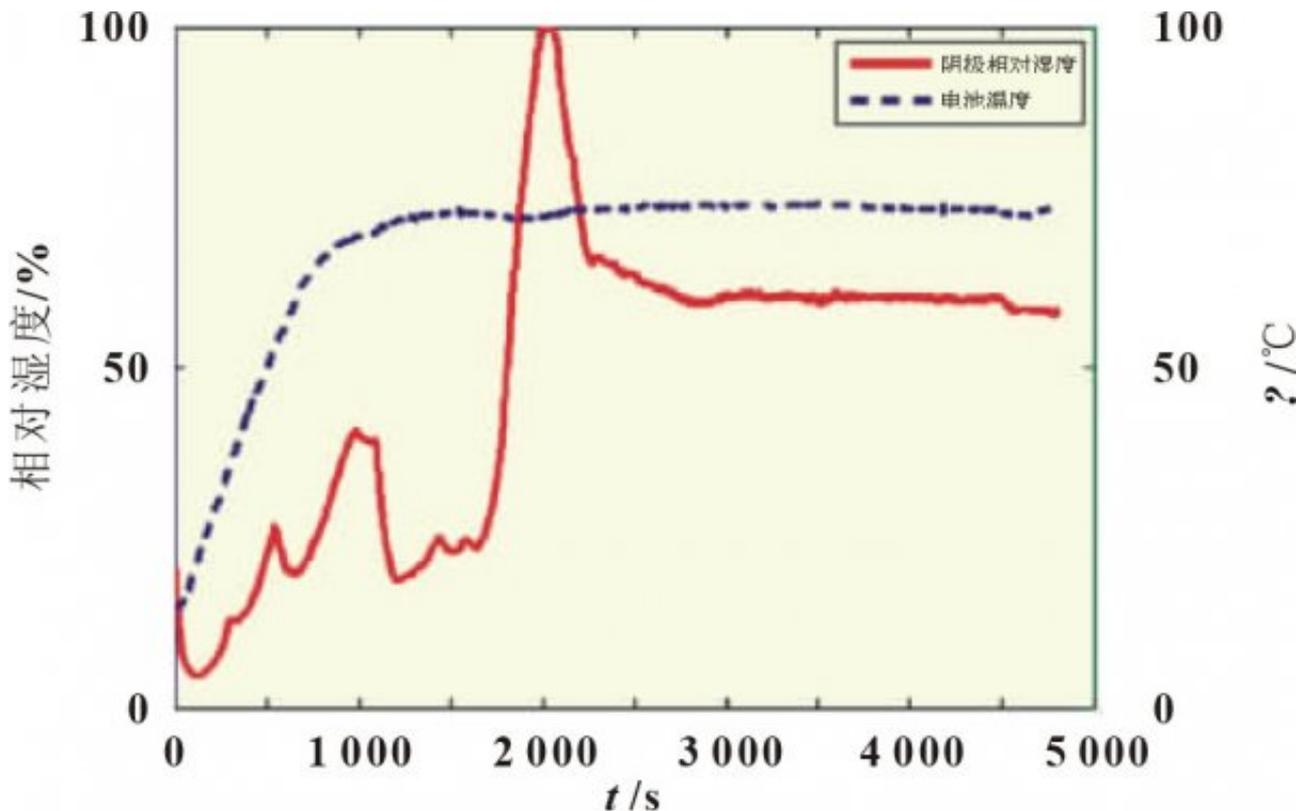


图4 第一次重启的阴极相对湿度、电池温度与时间的关系图

在电池运行车载工况中，电流变化时，由于气体流量变化，也会出现吹扫现象。当电池在较高电流稳定运行一段时间后突然降低工作电流，由于气流减小，生成的水无法像稳态一样被排出，只能在电流再次提高时被排出，这样便会发生随电流变化的吹扫现象。若干个循环后，由于冷凝水逐步增多，造成燃料电池性能衰退，电流变化引发的吹扫已经不能将水分排出，只能通过一段时间的干空气吹扫以恢复其性能。在图3中的第一个不连续点后，可以看出电池性能恢复到刚活化后的水平，因此MEA的核心部件，涂覆催化剂的质子交换膜(CCM)在此刻并未受到不可逆的损害，状态I中电压的下降只是由于MEA中冷凝水增加了。

分析可知车载工况下，即使采用高温低湿条件，电池水淹现象依然较为严重，若使用极化曲线测试中性能更好的高温高湿条件，MEA水淹和老化会更加严重。因此，极化曲线中测量出的性能最好的外界条件与适用于车载工况的外界条件不同，这是电池动态和静态工作的不同造成的。反应气体的湿度与电池工作状态决定了电池的水含量，这才是直接影响电池性能的参数。

此外图3中还作出了4条拟合线，电压下降速率分别为2.2、3.0、2.6和2.5mV/h。下文中将结合接触角和TEM测试进行讨论。

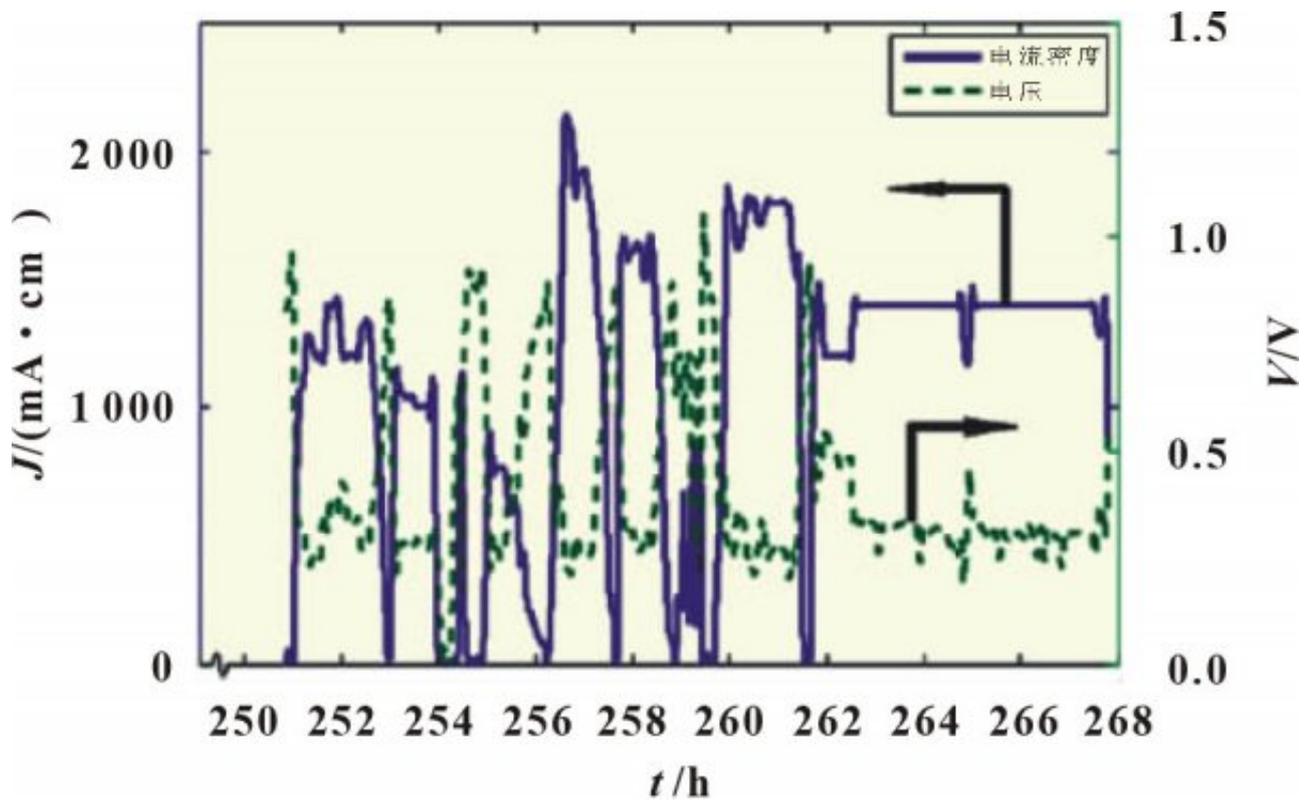


图5 测试的250~270 h内电压和电流密度与时间的关系

测试进

行的250~270h间，

对电池进行了频繁的启停操作，见图5

。最终进行了一段电流密度为1250mA/cm²

的恒电流运行，6h内电压从0.342V降至0.311V，下降速率为51mV/h，而恒电流运行的排水条件相较于车载工况还更好，此时单电池已经接近失效了。

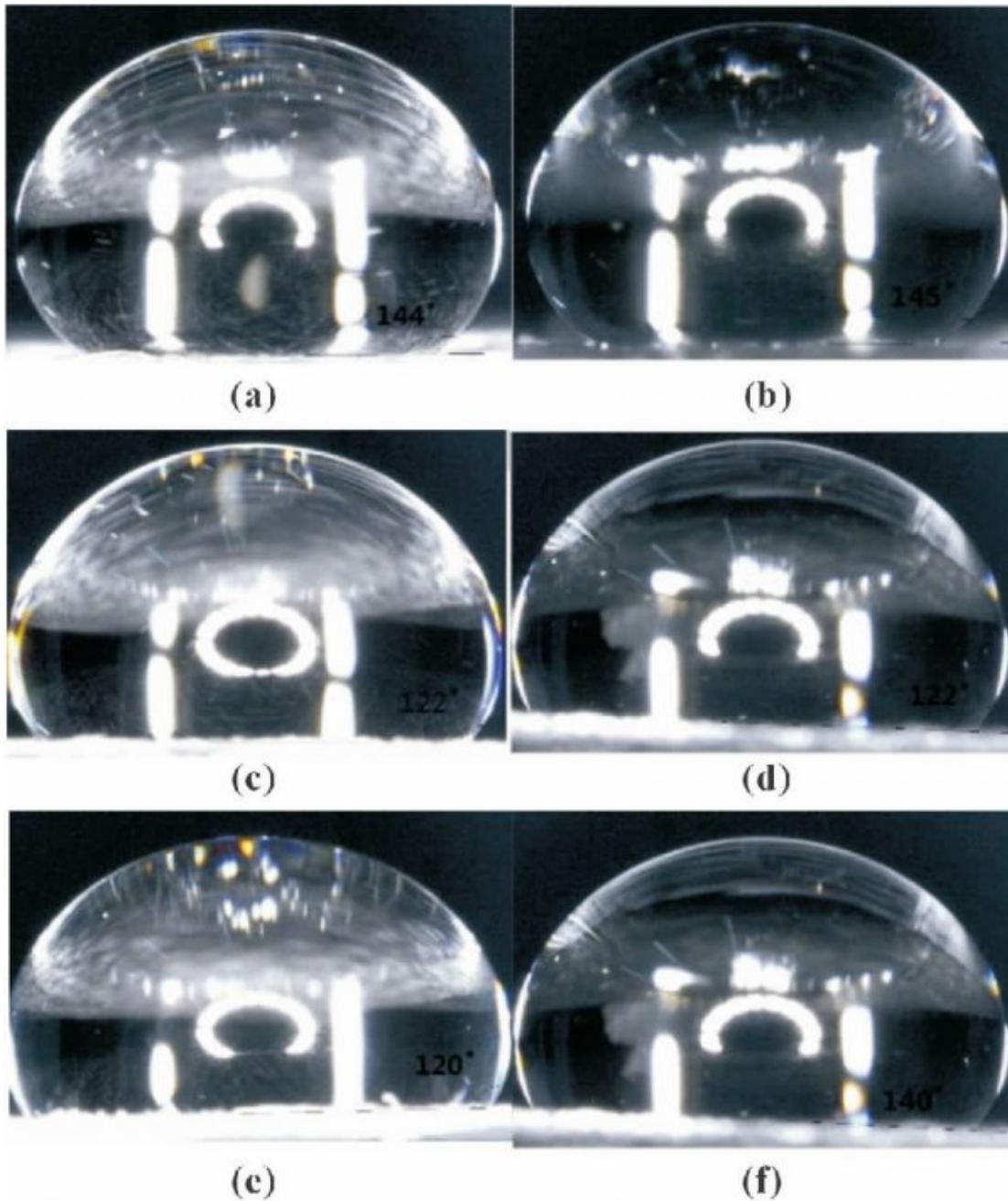
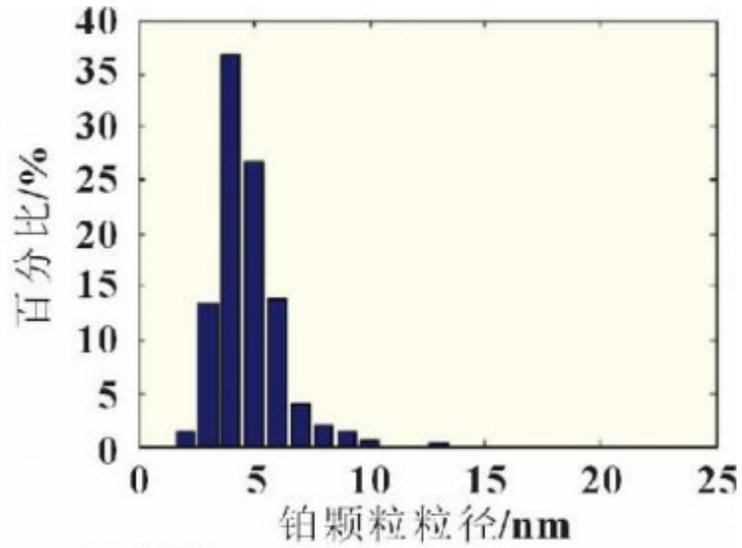
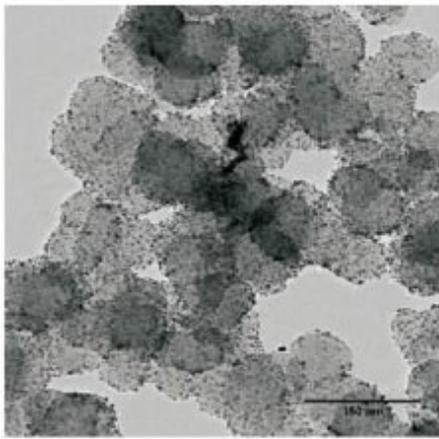


图 6 气体扩散层接触角测量(数据见表 1)

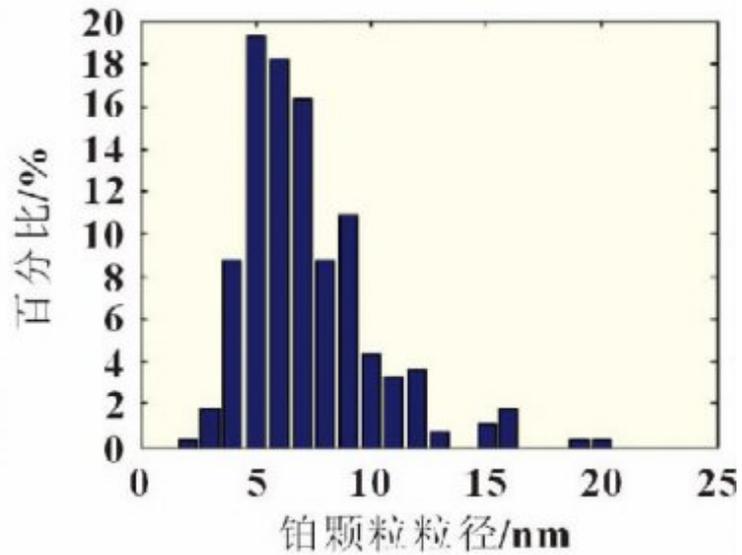
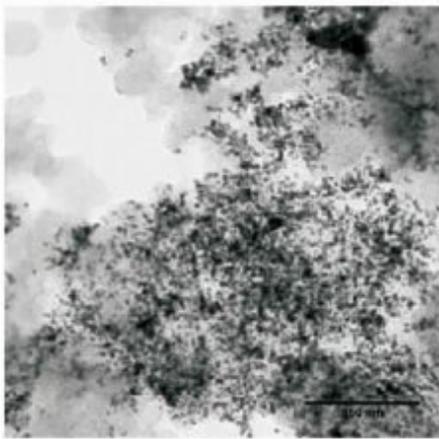
表 1 气体扩散层接触角测量数据

项目	位置	接触角/(°)
实验前	靠近催化层	144
	靠近流道	145
阳极实验后	靠近催化层	122
	靠近流道	122
阴极实验后	靠近催化层	120
	靠近流道	140

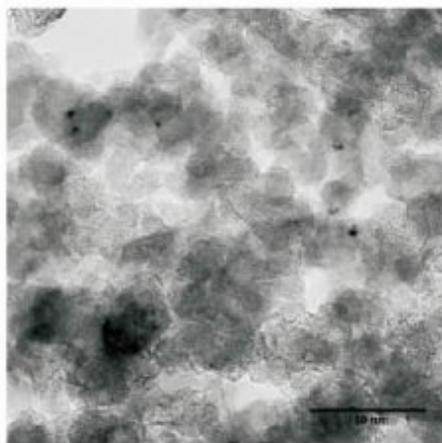
实验后对气体扩散层进行了接触角测量，见图6。测量得出的数据见表1。只有阴极靠近催化层的接触角变化不大。阴极反应气为空气，其中包含大量不参加反应的氮气，气体流速较阳极高，尤其是在靠近流道处，这里生成的液态水也最容易被排出。接触角实验说明了在耐久性实验后，扩散层的疏水性整体下降，且水淹情况最不严重的阴极靠近流道处的疏水性变化最小。



(a)初始



(b)阳极实验后



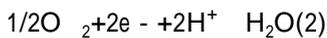
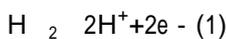
(c)阴极实验后

图7 催化剂的TEM表征及粒径分布直方图

图7展示了耐久性实验前后催化剂表征的情况。实验前铂颗粒粒径相对更小, 粒径波动也较小, 大约75%都是4~5nm。但在耐久性实验后, 阴极的铂颗粒绝大部分都剥落了, 因此未做粒径分析; 而阳极催化剂粒径则稍有增大, 甚至出现了少量20nm的团。图7给出了TEM扫描的图片及统计结果。

结合这些实验结果, 单电池老化过程推断如下: 图3中状态 到 , 以及 到 的过程中, CCM并未发生不可逆的损伤, 但状态 比 的电压下降速率小, 因此这段时间里气体扩散层疏水性已经有所下降, 状态 中更容易出现水淹, 但阴阳两极的情况却不尽相同。阳极气体流速小, 尤其在接近出口处容易因为堵水等原因出现氢气短缺, 此时气体扩散层中的碳会参与反应^[9]; 阴极侧虽然也会因水淹而出现碳腐蚀现象^[10], 但气体流速大, 尤其是靠近流道侧, 因此这里的气体扩散层疏水性变化最小。整体而言, 状态 和 的时间中, CCM并未发生不可逆的损害, 但气体扩散层疏水性已经逐渐降低。而图3中同样可以看出状态 到状态 时, 性能并未完全恢复, 此时水淹状态已经对CCM造成了损害。阳极侧的催化层碳腐蚀造成铂颗粒按照奥斯瓦尔德机制积聚; 而阴极与阳极不同在于温度、电位和流体流量。阳极和阴极的电极反应式分别为式(1)和(2), 其中(1)为吸热反应, (2)为放热反应, 高温会促进铂颗粒的溶解/再生过程; 阴极的电位也较高, 铂颗粒可能被溶解; 从电极反应式也可看出阴极是生成水的电极, 同时阴极的气流量也较大, 车载工况的电流变化剧烈, 气体和水流也容易形成吹扫。

因此阴极绝大部分的铂颗粒剥落, 只在缝隙处还有少量铂颗粒。因此在250h的城市工况结束后, 电池的性能已经衰退, 即使在恒电流下运行, 电压下降速率依然比之前高出一个量级。



3结论

本文对使用了SSC-PEM的单电池进行了250h的城市工况循环, 并对实验后的MEA进行了碳纸接触角和催化剂的表征。

极化曲线中测量出的性能最好的外界条件与适用于车载工况的外界条件不同, 这是电池动态和静态工作的不同造成的。城市工况剧烈的电流变化容易造成水淹, 因此高温低湿条件较为适用。电池的水含量才是直接影响电池性能的参数。此外, 城市工况下单电池老化的机制可推演。初始时期气体扩散层由于水淹而发生碳腐蚀, 疏水性逐渐降低, 且疏水性变化程度直接与水淹情况相关; MEA寿命中后期, 扩散层疏水性进一步加剧了水淹, 催化剂开始失效, 但阴极由于流体流量较大、温度较高、电位较高等原因, 大部分铂颗粒消失。如果要提高燃料电池对城市工况的适应性, 应合理设计扩散层以减少水淹现象。

参考文献:

- [1] HARIKISHAN E, DAYADEEP R, JAYANTI S M S. Parametric study of an external coolant system for a high temperature polymer electrolyte membrane fuel cell[J]. Applied Thermal Engineering, 2013, 1-2: 156-164.
- [2] HSIULI L, TUNGJU W, YUTSUN L, et al. Effect of polyvinylidene difluoride in the catalyst layer on high-temperature PEMFCs [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2015, 30: 9400-9409.
- [3] TAEON K, SO M J, JEONG H P, et al. Silicon carbide fiber-reinforced composite membrane for high-temperature and low-humidity polymer exchange membrane fuel cells[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 29: 16474-16485.
- [4] KI T P, UN H J, DONG W C, et al. ZrO₂-SiO₂/Nafion® composite membrane for polymer electrolyte membrane fuel cells operation at high temperature and low humidity[J]. Journal of Power Sources, 2008, 2: 247-253.
- [5] JOHN S, YINGLUNG S T, GREGORY A V. Proton transport mechanism of perfluorosulfonic acid membranes[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2014, 31: 17436-17445.
- [6] JEONG H C, KI T P, DONG H J, et al. Development of a novel hydrophobic/hydrophilic double micro porous layer for use in a cathode gas diffusion layer in PEMFC[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 14: 8422-8428.
- [7] 燕希强, 付宇, 张茂锋, 等. 一种车用燃料电池电堆及模块耐久性考核工况及考核方法: 中国, G01R31/36 [P]. 2012-06-13.
- [8] YUKWON J, HYUNGKWON H, JEONGHO P, et al. Temperature-dependent performance of the polymer electrolyte membrane fuel cell using short-side-chain perfluorosulfonic acid ionomer[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 22: 11690-11699.
- [9] KANG J, JUNG D W, PARK S, et al. Accelerated test analysis of reversal potential caused by fuel starvation during PEMFCs operation[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35(8): 3727-3735.
- [10] LI W, LANE A M. Analysis of oxygen sources and reaction pathways of carbon support corrosion at the cathode in PEMFC using oxygen-18 DEMS[J]. Electrochimica Acta, 2010, 22: 6926-6931.

原文地址: <http://www.china-nengyuan.com/tech/162371.html>