

质子交换膜燃料电池膜电极耐久性相关标准简析

睿迪^{1,2}, 吕炎¹, 王晓兵^{1,2}, 马明辉^{1,2}, 杨子荣^{1,2}, 郝冬^{1,2}

(1.中国汽车技术研究中心有限公司；2.中汽研新能源汽车检验中心（天津）有限公司)

摘要：燃料电池寿命是燃料电池汽车行业关注的重点问题之一，膜电极作为燃料电池的核心组件，其耐久性评价方法则尤为重要。本文对比分析了美国能源部（DOE）、日本氢燃料电池工业协会（FCCJ）、国际电工委员会（IEC）和中国汽车工业协会等组织或机构发布的质子交换膜燃料电池耐久性测试规程，可为我国燃料电池膜电极耐久性的测试评价提供参考。

燃料电池耐久性的提升对燃料电池汽车大规模的商业化有重要意义。目前，国际上已有多个组织或机构制定了燃料电池膜电极耐久性测试规程或标准，具体如下：

(1) 美国能源部（United States Department of Energy, DOE）制定的2016 Fuel Cells Section规定了燃料电池组件耐久性测试规程（下称“DOE规程”）^[1]；

(2) 国际电工委员会（International Electrotechnical Commission, IEC）主要负责电气工程和电子工程领域的国际标准化，在燃料电池电动汽车标准的制定方面起到了基础和协调的重要作用^[2]。其制定的IEC TS 62282-7-1《Fuel cell technologies Part 7-1: Test methods-Single cell performance tests for polymer electrolyte fuel cells(PEFC)》（下称“IEC标准”）于2017年1月发布^[3]；

(3) 日本氢燃料电池工业协会（FCCJ）公布了日本《氢能/燃料电池战略发展路线图》^[4]

，宣布了2010-2026年间详细的燃料电池汽车技术路线。2014年1月30日，日本大同大学、立命馆大学、东京技术研究所和日本汽车研究所共同发布了《Cell Evaluation and Analysis Protocol Guideline(Electrocatalyst, Support, Membrane and MEA)》^[5]（下称“FCCJ规程”），详细描述了燃料电池单体和组成部件的测试方法。

(4) 截至目前，我国还未发布相关国家标准或行业标准对燃料电池材料级别耐久性测试方法的规定，仅在团体标准T/CAAMTB12-2020^[6]（下称“T/CAAMTB团标”）中第6.8条至第6.11条有所体现。

本文主要针对以上4个组织或机构制定的燃料电池耐久性测试方法进行分析和对比。

1电催化剂耐久性加速测试方法分析

各测试规程中规定的电催化剂耐久性测试方法如表1所示，主要针对阴极铂碳催化剂的Pt的衰减，规定了电压循环的模式、循环次数、时长、测试时燃料电池的状态、性能复测的方法和测试结束条件。

表1 电催化剂耐久性加速测试方法

测试要求	DOE	IEC TS 62282-7-1	FCCJ	团标 T/CAAMTB 12-2020
电压循环模式	方波	方波	方波	方波
提及的循环次数	30000	——	400000	30000
循环方法	0.6~0.95 V (3s), 电位切换时间不大于0.5s	0.6~1.0V (3s), 方波循环前在0.6V时停留30s	0.6~1.0V (3s), 方波循环前在0.6V时停留30s	0.6~0.95V (3s), 电位切换时间不大于0.5s
每个循环时长	6 s	6 s	6 s	6 s
气体	阳极: H ₂ 200sccm 阴极: N ₂ 75sccm (50cm ² 单电池)	阳极: H ₂ 阴极: N ₂ 未规定气体流量	阳极: H ₂ 200 NmL/min 阴极: N ₂ 800 NmL/min	阳极: H ₂ 0.5 SLPM 阴极: N ₂ 0.5 SLPM
压力	大气压	大气压	大气压	阴阳极进堆压力均为50kPa
电池温度	80℃	80℃	80℃	80℃
相对湿度	阴阳极均为RH 100%	阴阳极均为RH 100%	阴阳极均为RH 100%	阴阳极均为RH 100%
进行性能测试时的循环次数	0, 10, 100, 1000, 3000, 5000, 10000, 30000次方波循环后	适当位置	500, 1000, 2000, 3000, … (以1000次递加)…, 400000次方波循环后	0, 1000, 5000, 10000, 30000次方波循环后
性能测试	1、在循环开始和结束后测催化质量活性 2、0, 1000, 5000, 10000, 30000次循环后测0到1.5 A/cm ² 电流密度以上的极化曲线 3、10, 1000, 3000, 10000, 30000次循环后测量ECA。	适当间隔测试ORR活性、极化曲线, ECA	极化曲线、ECA、ORR	极化曲线、ECA
测试结束条件	初始催化活性损失<40% 0.8 A/cm ² 电流密度时电压损失<30mV 初始活性面积损失<40%	ECA降至初始值的50%或预定的循环次数为止	完成400000个循环或ECA测量的活性面积小于初始测量值的50%, 以出现较早的为准	——

1.1电催化剂Pt的加速衰减方法

在0.6V到1.0V之间进行方波电压循环是各标准体系公认的针对阴极电催化剂Pt的衰减方法, 通过表面氧化和还原的连续循环促进催化剂的加速降解, 并尽量减少对催化剂载体的腐蚀。从加载的方波区间和循环方法等来看, IEC标准和FCCJ规程规定的测评方法一致性较高, T/CAAMTB团标更多借鉴了DOE规程的测试方法。

1.2燃料电池状态

各测试规程中规定的电池状态基本一

致, 电池阴阳极侧通入的气体分别为N₂和H₂

, 但气体流量的规定则存在较大差异, 这也是燃料电池对应同一寿命终点时方波循环次数有较大差异的原因之一。

1.3性能复测

各测试规程中均包含了极化曲线和电化学活性面积 (ECA) 的测试, 质量活性 (ORR活性) 测试一般作为非必要测试项目。

1.4测试结束条件

DOE规程提出了电催化剂寿命衰减测试结束时期望的电池性能指标, 包括初始催化活性衰减百分比、初始活性面积衰减百分比和指定电流密度点电压损失三个指标。在IEC标准和FCCJ规程中则采用电化学活性面积 (ECA) 达到50%衰减或完成指定方波循环次数为耐久测试终点, 以先达到者为准。DOE在测试终点对应的初始ECA衰减百分比上略有不同, 为40%。T/CAAMTB团标中无测试终点的判定条件说明, 以方波循环30000次作为测试结束条件。

2 催化剂载体耐久性加速测试方法分析

各测试规程中的电催化剂载体耐久性加速测试方法如表2所示，规定了电压循环模式、循环方法及次数、电池状态、性能复测方法和测试终止条件。

表2 电催化剂载体耐久性加速测试方法

测试要求	DOE	IEC TS 62282-7-1	FCCJ	团标 T/CAAMTB 12-2020
电压循环模式	三角波	三角波	三角波	三角波
循环次数	5000	60000	60000	5000
循环方法	1.0~1.5V之间, 以500mV/s扫描	1.0~1.5V之间, 以500 mV/s扫描	1.0~1.5V之间, 以500 mV/s扫描	1.0~1.5V之间, 以500 mV/s扫描
每个循环时长	2s	2s	2s	2s
气体	阳极: H ₂ 阴极: N ₂ 未规定气体流量	阳极: H ₂ 阴极: N ₂ 未规定气体流量	阳极: H ₂ 200 NmL/min 阴极: N ₂ 800 NmL/min	阳极: H ₂ 0.5 SLPM 阴极: N ₂ 0.5 SLPM
压力	大气压	大气压	大气压	阴阳极进堆压力均为 50kPa
电池温度	80℃	80℃	80℃	80℃
相对湿度	阴阳极均为RH 100%	阴阳极均为RH 100%	阴阳极均为RH 100%	阴阳极均为RH 100%
进行性能测试时的 循环次数	0, 10, 100, 200, 500, 1000, 2000, 5000次三角波循环后	适当位置	500, 1000, 2000, 3000, ... (以1000次递 加) ..., 终点	0, 10, 100, 200, 500, 1000, 2000, 5000次 三角波循环后
性能测试	1、在循环开始和结束后测催化 质量活性 2、0, 10, 100, 200, 500, 1000, 2000, 5000次循环后测0 到 ≥ 1.5 A/cm ² 电流密度以上的 极化曲线 3、0, 10, 100, 200, 500, 1000, 2000, 5000次循环后测 量ECA。	适当间隔测试ORR活 性、极化曲线, ECA	极化曲线、ECA和ORR	极化曲线和ECA
测试结束条件	初始催化活性损失 $\leq 40\%$ 1.5 A/cm ² 电流密度或额定功率 下, 对应电压损失 < 30 mV 初始活性面积损失 $< 40\%$	完成60000个循环或 ECA测量的活性面积小 于初始测量值的50%, 以出现较早的为准	完成60000个循环或 ECA测量的活性面积小 于初始测量值的50%, 以出现较早的为准	——

2.1 电催化剂载体耐久性加速测试方法

各测试规程中均采用1.0V至1.5V之间进行快速三角波电压扫描循环对铂碳催化剂碳载体进行加速腐蚀，同时尽可能降低催化剂本身的衰减。四项测试规程中规定的电压循环模式、循环方法和单次循环时长完全一致，IEC标准和FCCJ规程的电压加载示意图中额外说明三角波电压扫描循环开始前应在1.0V电压下稳定30s。

2.2 燃料电池状态

各测试规程中进行耐久

性加速测试的燃料电池状态基本一致，阴阳极进入
的气体分别为N₂和H₂

，DOE规程和IEC标准未规定气体流量，FCCJ规程中阴阳极气体流量分别为800NmL/min和200NmL/min，T/CAAMTB
团标中，阴阳极气体流量一致，均为0.5SLPM。

2.3 性能复测

极化曲线和电化学活性面积（ECA）是各测试规程中评价电池性能的基本指标，DOE、IEC及FCCJ中也涉及了质量

活性（ORR活性）的测试要求。性能复测点的选取受三角波循环次数的影响，在不同的测试规程中设置的性能复测点间隔差异较大。

2.4测试结束条件

T/CAAMTB团标未对测试结束条件另作说明，以完成5000次三角波循环作为耐久性测试的终点。IEC标准和FCCJ规程中将完成60000个三角波电压循环或ECA衰减50%作为测试结束的条件，以先到达者为准。相比而言，DOE规定耐久测试结束时，即三角波电压扫描达到5000次时，催化质量活性衰减幅度应不高于40%，额定点电压衰减小于30mV，ECA的衰减小于40%。

3膜电极化学耐久性加速测试方法分析

燃料电池持续保持在开路状态可加速自由基的产生，导致质子交换膜和其它MEA组件的降解。国内外的测试规程中均规定使用持续开路500h试验作为质子交换膜的化学稳定性加速测试方法（见表3）。

表3 国内外质子交换膜化学稳定性加速测试方法

测试要求	DOE	IEC TS 62282-7-1	FCCJ	团标 T/CAAMTB 12-2020
测试电压	保持开路状态	保持开路状态	保持开路状态	保持开路状态
测试时长	500h	500h	500h	500h
气体	阳极：H ₂ 阴极：空气 阴阳极气体计量比均为10（按 电池在0.2 A/cm ² 电流密度时的 流量计算）	阳极：H ₂ 阴极：空气 未规定气体流量	阳极：H ₂ 829NmL/min 阴极：空气829NmL/ min （JARI标准单电池）	阳极：H ₂ 阴极：空气 阴阳极气体计量比均 为10（按电池在0.2 A/ cm ² 电流密度时的流量 计算）
压力	阴阳极均为150kPa	大气压	大气压	阴阳极进堆压力均为 50kPa
电池温度	90℃	90℃	90℃	90℃
相对湿度	阴阳极均为RH 30%	阴阳极均为RH 30%	阴阳极均为RH 30%	阴阳极均为RH 30%
测量点	每24h	每10~100h	每50~100h	每100h
测试内容	1、透氢电流密度； 2、在0.2A/cm ² 电流密度下测试 高频电阻； 3、短路电阻； 持续监测OCV	1、每10~100h测试透氢 电流密度； 如有需要在阴阳极出 口测试F ⁻ 浓度（离子选 择性电极（ISE），电感 耦合等离子体质谱仪 （ICP-MS），液相色谱 （LC）	1、每50~100h测试透氢 电流密度； 2、必要时测试极化曲 线和ECA； 3、F ⁻ 基质子膜可以使 用离子色谱法测阴阳极 废水中F ⁻ 的浓度。 测试结束后可进行膜 厚测试、膜内的Pt带 （platinum bands）和分 子量、分子结构的变化 的观测	1、每100h测试透氢 电流密度，直到透氢 电流密度大于15mA/ cm ² ； 持续监测OCV，直至 OCV衰减20%，记录开 路运行时间
测试结束条件	1、透氢电流密度<15mA/cm ² ； 2、初始OCV≥0.95V，测试过程 中OCV下降<20%； 短路电阻>1000Ωcm ²	氢渗透速率超过其初 始值10倍或OCV达到 500h时终止试验，以出 现较早的为准	透氢电流密度大于初始 量的10倍或达到OCV 达到500h时终止试验， 以出现较早的为准	OCV达到500h，或 OCV衰减20%，或 透氢电流密度大于 15mA/cm ² ，满足上述 三个条件之一

3.1燃料电池状态

各测试规程中进行化学耐久性测试的燃料电池状态有一定差异。T/CAAMTB团标规定的燃料电池状态与DOE完全一致，设置了50kPa的阴阳极进气压力。IEC标准和FCCJ规程中规定的进气压力为大气压。各测试规程规定的电池温度和阴阳极进气湿度均

为90℃，RH30%。在不同的测试规程中，阴阳极进气气体均为空气和H₂，而进气流量的规定不尽相同，存在较大的差异。

3.2性能复测

膜电极化学耐久性加速测试过程中，可持续监测开路电压（OCV）的变化趋势。另外，在各测试规程中，在持续开路一定时长后，均需进行透氢电流密度测试。除去必须的OCV的持续监测和透氢电流密度测试，DOE提出了指定电流密度下的高频电阻测试和短路电阻测试，在IEC标准和FCCJ规程中规定必要时监测阴阳极出口废水中的氟离子浓度。

3.3测试结束条件

各测试规程选取的持续开路加速膜电极化学耐久性衰减的时间上限均为500h，IEC和FCCJ的测试规程将透氢电流密度超过初始值10倍作为另一个测试结束条件，以两个条件中出现较早的为准。T/CAAMTB团标中，借鉴了部分DOE设定的性能指标要求，将OCV下降至初始值的20%或透氢电流密度大于15mA/cm²作为达到测试结束的条件。DOE规定的500h持续开路后膜电极性能要求最为全面，涵盖了透氢电流密度、OCV和短路电阻三项指标。

4质子交换膜机械耐久性加速测试

各测试规程的质子交换膜机械耐久性加速方法如表4所示，采用干湿循环方式促使膜的反复膨胀和收缩，加速膜裂纹和孔洞的形成和增长。

表4 国内外质子交换膜机械耐久性加速测试方法

测试要求	DOE	IEC TS 62282-7-1	FCCJ	团标 T/CAAMTB 12-2020
循环模式	干湿循环	干湿循环	干湿循环	干湿循环
循环方法	0%RH (2min)~90℃露点 (2min)	0%RH (2min)~80℃ 150%RH (2min)	加湿：Tda=Tdc=90℃ (RH150%) 2min 干燥：Tda=Tdc=干燥 (RH0%) 2 min 始终保持OCV	空气和氢气相对湿度 在0% (2min)~90℃露 点(2min)
循环次数	20000	20000	20000	20000
气体	阳极：空气 2SLPM； 阴极：空气 2SLPM	空气（也可使用N ₂ ），正 常情况下25cm ² 电极的 流量阴阳极均设置为 2L/min	阳极：空气800NmL/ min 阴极：空气800NmL/ min	阳极：H ₂ 2SLPM； 阴极：压缩空气 2SLPM
电池温度	80℃	80℃	80℃	80℃
压力	阴阳极均为150kPaa	——	——	阴阳极进堆压力为常 压或无背压
测量点	每24h	最初每1000个干湿循环 (67h)，后续每360个 循环(24h)	每1000个干湿循环 (67小时)	每循环5000次
测试内容	1、每24h测透氢电流密度； 3、每24h测量短路电阻	1、每1000个循环(67 小时)检测气体渗透 频率发现泄漏速率加 快后每增加360个循环 (24h)即检测一次。 2、在测试中应进行高 频阻抗测试	1、每1000个干湿循环 (67小时)测量透氢电 流密度； 2、必要时进行IV和 ECA测试	每5000次循环测量透 氢电流密度
测试结束条件	1、透氢电流密度≤15mA/cm ² ； 2、短路电阻>1000Ωcm ²	氢渗透率（透氢电流） 超过初始值10倍或完 成20000个干湿循环， 以较早发生的为准	透氢电流大于初始值的 10倍或进行完20000次 干湿循环，以较早发生 的为准	透氢电流密度大于 15mA/cm ² 或完成 20000个干湿循环

4.1 质子交换膜机械耐久性加速测试方法

在表4所示四项测试规程中,机械耐久性测试以4分钟为一个循环,均分为干湿各两分钟,往复循环。所用干气进气相对湿度为0%,加湿气体相对湿度为150%或90℃的露点。各规程的干湿循环次数上限为20000次。

4.2 燃料电池状态

在试验过程中,各规程选取的电池温度为80℃,耐久性测试全程保持开路。IEC和FCCJ未限定电池背压,T/CAAMTB团标的电池背压设定为常压或无背压条件,DOE规定了阴阳极两侧各50kPa的背压。各规程对阴阳极入口气体及其流量的规定差异明显。在DOE、IEC和FCCJ规程中,阴阳极进口气体均为空气或N₂,FCCJ规定的进气流量相对更低,各规程均使用阴阳极一致的进气流量。在T/CAAMTB团标中,阳极通入气体为H₂,阴极通入气体为空气,阴阳极进气流量均设置为2SLPM。但不同的是,在进行干湿循环的过程中,电池处于开路状态,持续开路也会加速电池的性能衰减。

4.3 性能复测

各规程中的性能复测间隔时长在24至120小时,复测项目主要为透氢电流密度。除此之外,IEC加入了高频阻抗测试,FCCJ指出必要时需要增加ECA和极化曲线测试。

测试结束条件。质子交换膜机械耐久性加速测试以进行完20000次干湿循环作为上限,各规程中就性能复测指标表现划定其它测试结束条件。IEC和FCCJ统一将透氢电流大于初始值10倍作为另一个测试结束条件,T/CAAMTB团标采用了DOE的方法,将透氢电流密度超过15mA/cm²作为另一个测试结束条件。

5 结语

燃料电池的大规模产业化发展对燃料电池部件耐久性的要求逐步提高,燃料电池耐久性测试方法也随之愈发受到重视。目前,我国在燃料电池膜电极及关键材料的耐久性国家或行业标准制定方面尚不完善,现有的T/CAAMTB团标主要参考了DOE规程。IEC、DOE、FCCJ和T/CAAMTB规程中的测试方法主要框架基本一致,但在部分细节上仍存在明显差异,主要包括进气流量、性能复测指标、性能复测节点、性能复测方法等。未来,我国在国家标准或行业标准的制定过程中,应重点在上述几个方面开展试验验证和对比,形成更为科学合理的测试方法,推进标准体系完善,助力行业发展。

参考文献

- [1]Hydrogen and Fuel Cell Technologies Office Multi-Year Research, Development, and Demonstration Plan[Z].2014.
- [2]王晓兵,张妍懿,郝冬,等.国外主要氢能与燃料电池汽车相关标准简析[J].中国标准化,2021(6):128-133.
- [3]Fuel cell technologies-Part 7-1:Test methods—Single cell performance tests for polymer electrolyte fuel cells(PEFC):IEC TS 62282-7-1:2017[S].
- [4]陈晨,李霞,莫恒.聚焦各国燃料电池产业政策发展[J].电器工业,2015(6):71-73.
- [5]Daido University, Ritsumeikan University, Tokyo Institute of Technology, Japan Automobile Research Institute. Cell Evaluation and Analysis Protocol Guideline(Electrocatalyst, Support, Membrane and MEA)[B].2014.
- [6]质子交换膜燃料电池膜电极测试方法:T/CAAMTB 12-2020[S].

原文地址: <http://www.china-nengyuan.com/tech/186479.html>