

氢燃料电池电堆气体吹扫条件对MEA漏量的影响

刘宏光

(上海神力科技有限公司)

摘要：氢燃料电池电堆吹扫是优化系统吹扫策略的重要课题。本文通过研究10片电堆在不同吹扫条件下经过加速耐久吹扫循环试验后的MEA透氢电流密度与吹扫条件的关系，吹扫条件包括：温度、时间、流量。研究发现随着吹扫温度的增加，MEA的透氢电流密度呈增大的趋势，即吹扫温度越高，MEA漏量增加；随着吹扫时间的增加，MEA的透氢电流密度呈增大的趋势，即吹扫时间越长，MEA漏量增加；相比于吹扫温度和吹扫时间，吹扫流量对MEA耐久性的影响更大，当吹扫流量超过某一阈值时，MEA的漏量急剧增加，最终因发生机械衰减导致MEA失效，值得一提的是，虽然MEA质子交换膜发生失效，但是电堆的性能并未发生明显降低，这可能跟漏点发生在电堆出口有关。本文的研究结果对开发MEA新材料或改进其结构，优化燃料电池系统吹扫策略方面提供指导。

0引言

质子交换膜燃料电池是一种电化学能源转化装置，因清洁、高效、低噪声、低工作温度等优点在交通运输、电站等领域有着广阔的应用前景。然而，寿命、可靠性、成本等仍然是现阶段商业化进程中面临的主要问题。为了解决上述问题，从长远看，材料改进与开发是解决技术瓶颈的根本方法，但材料的更新换代不是短时间内就能完成的；从目前来说，切实可行的方法就是在现有材料基础上改进系统控制策略，以此来提高车用燃料电池系统的寿命和可靠性。在燃料电池系统生命周期内，通常会经历大量启停循环，停机吹扫作为启停过程的一个必要部分，也要经历大量启停，气体吹扫有助于避免或尽量减少燃料电池堆中各种类型的材料降解，其中一些是不可逆和灾难性的。在低温环境下，气体吹扫的目的是去除燃料电池中的水，从而避免暴露在低于冰点的温度下时形成冰，造成气体传输堵塞。可以说停机吹扫直接影响了氢燃料电池系统的寿命和可靠性，因此，需要进行停机吹扫方面的研究，目前，关于氢燃料电池系统停机吹扫的研究主要集中在停机吹扫机

理、吹扫过程以及吹扫策略的研究^[1-4]。如Tajiri等^[4]

通过监测高频阻抗（HFR）变化把吹扫过程分成3个阶段（如图1所示）。

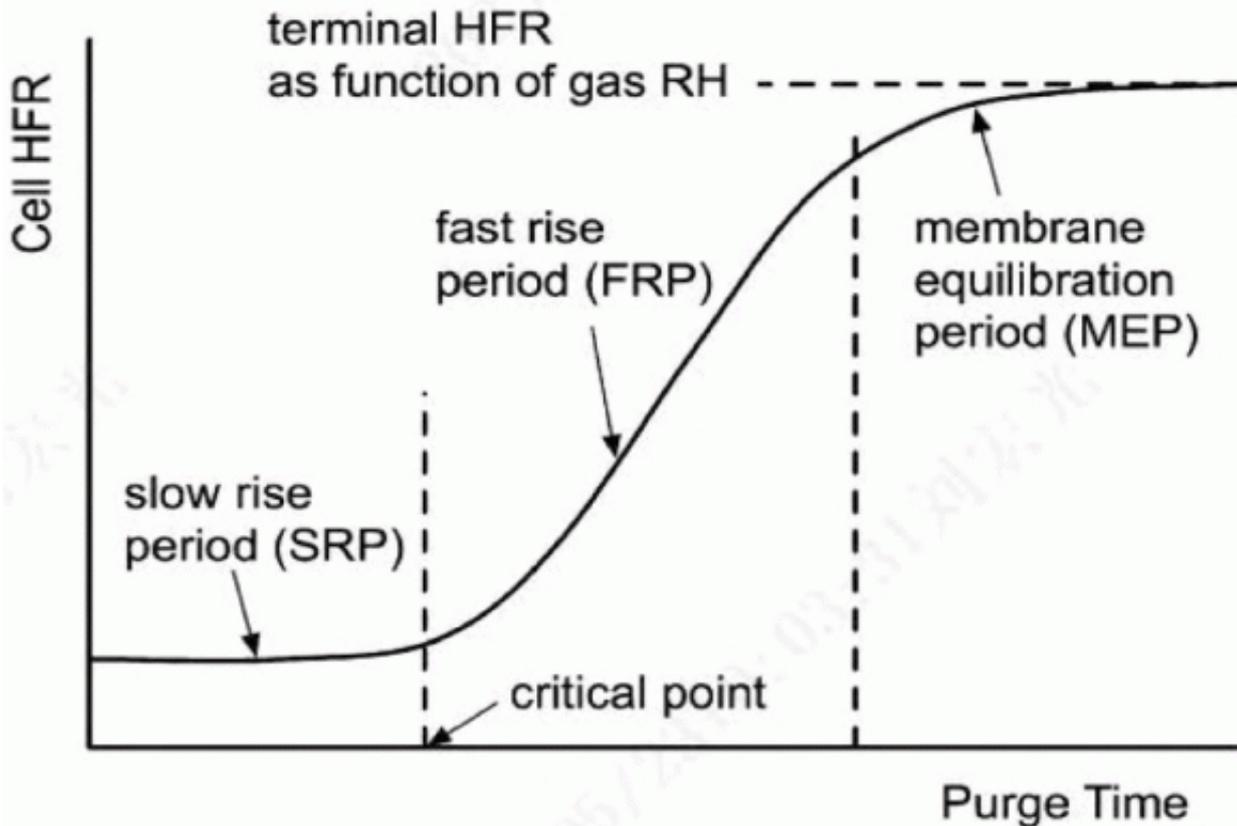


图1 吹扫曲线阶段

第一个阶段称为缓慢上升期（SRP），流道中的液态水通过位于流道下方的扩散层/催化层蒸发迁移，而扩散层/催化层仍处于水蒸气饱和状态，质子交换膜保持几乎完全水化。SRP的末端定义为临界点，此时扩散层/催化层中连续的液态水簇完全消失。因此，临界点也定义了最小吹扫持续时间。SRP结束后，吹扫进入第二个阶段—快速上升期（FRP）：质子交换膜在干气作用下脱水解吸，HFR快速上升。FRP之后进入最后一个阶段—膜平衡期（MEP），膜中的含水量逐渐与吹扫气体的相对湿度达到平衡，HFR逐渐呈现出一个平台。显然，FRP是最有效的气体吹扫时期。因此，优化后的气体吹扫应超过临界点，充分利用FRP，但不停留于MEP上。查阅国内外论文和专利等资料发现，关于吹扫对氢燃料电池系统中关键部件的影响少之又少，因此本文从吹扫条件出发，研究了吹扫条件对膜电极（MEA）漏量的影响，以为优化燃料电池系统吹扫条件提供指导，从而提高燃料电池的寿命和可靠性。

1 实验部分

1.1 实验设备

本实验的研究对象为一个由10片单电池串联而成的燃料电池短堆，每一个单电池由机加石墨双极板和膜电极（MEA）组成。其中石墨板的阳极面和阴极面均为平行的直流道，具有低电阻率和高疏水性特征。膜电极（MEA）由扩散层、催化层以及质子交换膜3层结构组成，MEA的有效面积为 295cm^2 ，漏量 $\sim 2\text{ml}/\text{min}$ 。实验设备主要包括：加拿大Greenlight公司生产的G400测试台、Gamry电化学工作站Reference3000、膜电极红外成像检漏仪。G400主要是完成短堆性能测试，可以精确调控电子负载、电堆温度、气体压力、气体流量、气体温度、气体相对湿度等参数；Reference3000具有循环伏安、线性伏安、循环充放电、交流阻抗等测试功能。本实验主要应用线性伏安测试功能，通过测试质子交换膜透氢电流密度的变化来判断电堆MEA漏量的变化。膜电极红外成像检漏仪可以精确定位MEA发生泄露的位置。

1.2 测试方案

本实验采用加速耐久循环测试的方法，主要包括以下3个过程（如图2所示）：活化过程、性能测试和冷吹扫耦合的循环过程、电堆/MEA漏量表征过程。活化过程采用电流快速加卸载的方法，主要是为了发挥电堆的性能以及保持前

置条件的一致性。性能测试和吹扫过程为1个加速耐久吹扫循环，每隔10个循环测1次透氢电流密度，共进行50次加速耐久循环测试。电堆漏量表征采用氢腔保压一段时间测压降的方法，MEA串漏量采用线性伏安法测试透氢电流密度，以此来表征MEA漏量的变化。

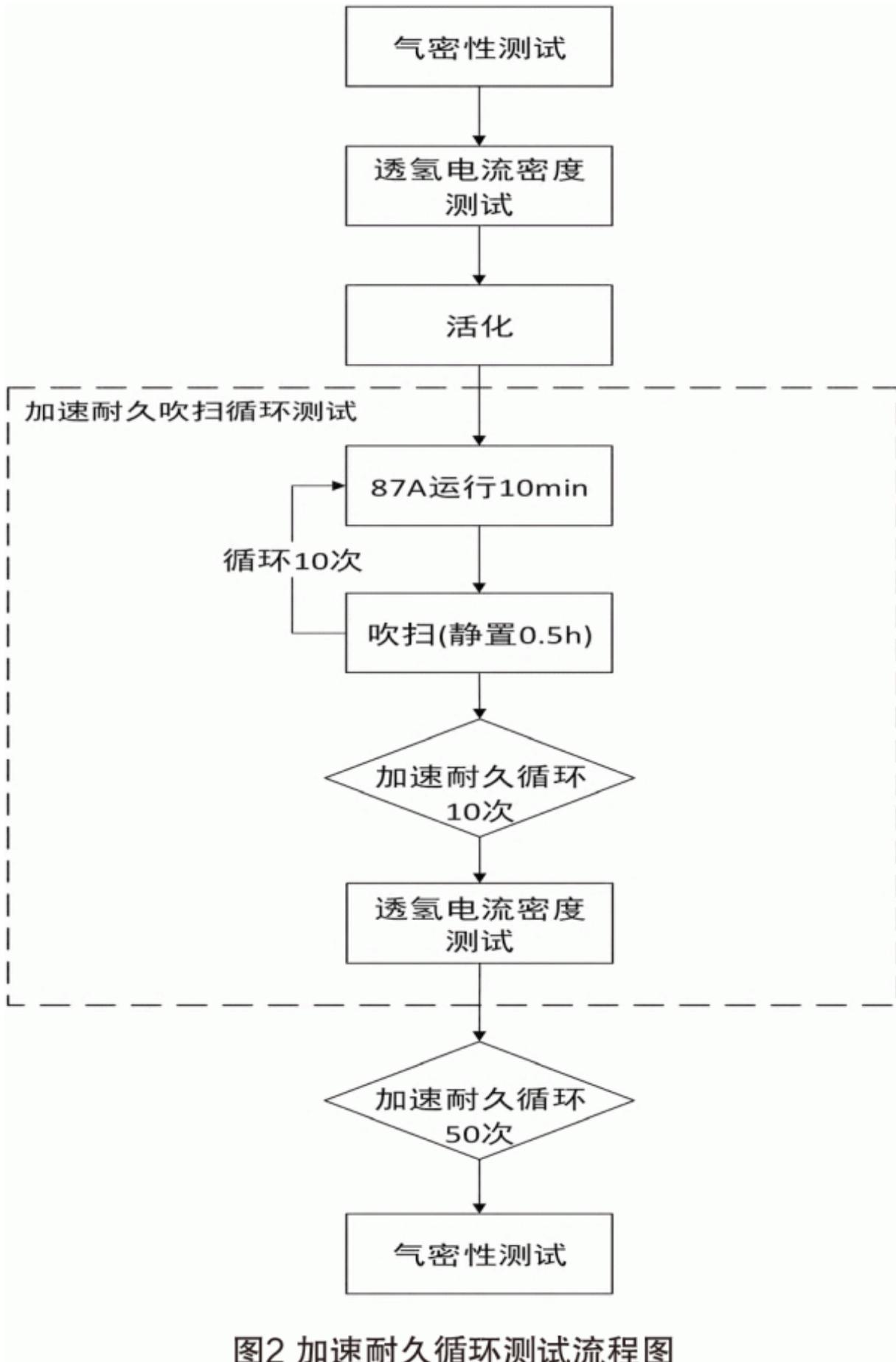


图2 加速耐久循环测试流程图

为研究吹扫条件，主要是吹扫时间、空气流量和电堆温度对MEA漏量的影响，燃料电池吹扫循环条件参数见表1。

表1 燃料电池吹扫条件参数

序号	电流 (A)	氢/空计量比 @300mA/cm ²	电堆温度 (°C)	时间 (s)	氢/空湿度	氢/空压力 (kPa.g)
1	45	1.9/5.5	55	60	50%/10	40/0
2	45	1.9/5.5	60	60	50%/10	40/0
3	45	1.9/5.5	65	60	50%/10	40/0
4	45	1.9/5.5	60	120	50%/10	40/0
5	45	1.9/5.5	60	180	50%/10	40/0
6	45	1.9/6	60	60	50%/10	40/0
7	45	1.9/7	60	60	50%/10	40/0

2结果与讨论

2.1吹扫温度对MEA漏量的影响

图3是实验序号1、2和3按照加速耐久循环测试流程吹扫50次循环后的透氢电流密度与温度的关系。从图中可以看出，随着循环次数的增加，MEA的透氢电流密度呈增大的趋势。这可能是因为循环过程中，MEA中的湿度不断发生变化，即质子交换膜不断经历干湿循环，造成质子交换膜产生涨缩应力，随着循环次数的增加，这种应力的循环会导致质子交换膜产生针孔或者裂纹，最终表现出透氢电流密度的增加；由于吹扫温度的变化会产生湿度的变化，当吹扫温度较低时，MEA湿度较高，保水性较好，经历干湿循环时不会造成很大的湿度差，对质子交换膜的耐久性不会产生很大的影响，因此，我们在图中可以发现当电堆温度在55 时的透氢电流密度低于电堆温度65 下的值。因此，吹扫温度为55 时对MEA的耐久性影响最小。

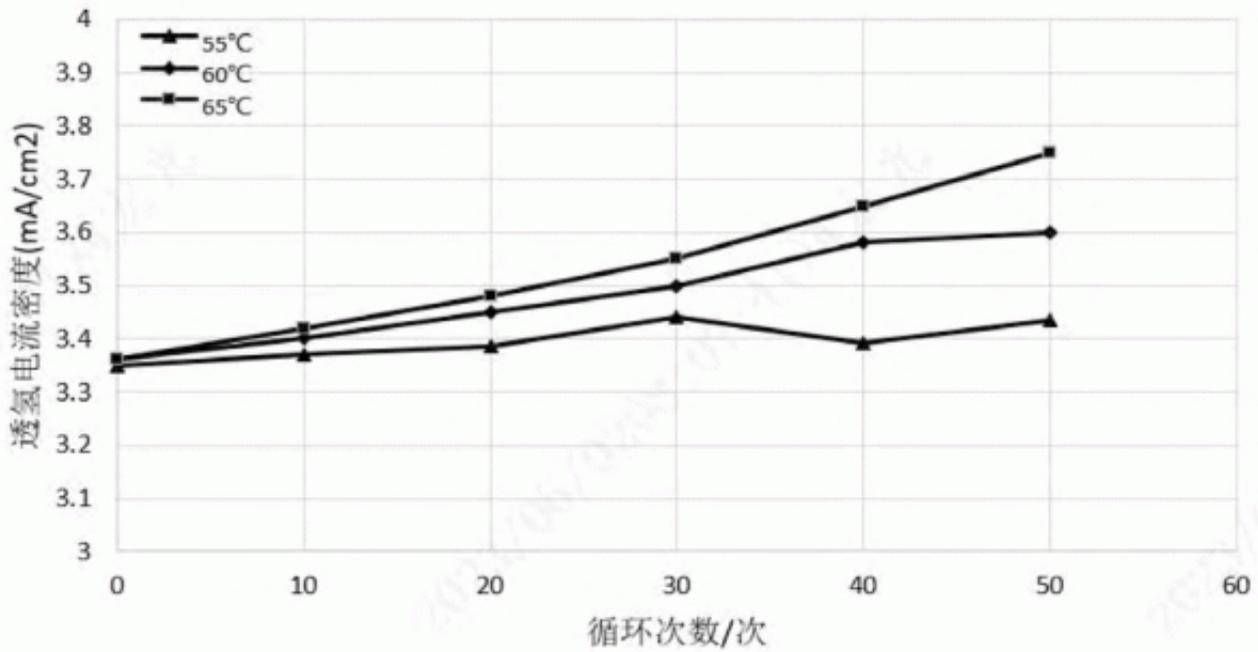


图3 加速耐久循环测试条件下吹扫温度与透氢电流密度的关系曲线图

2.2吹扫时间对MEA漏量的影响

图4是加速耐久循环测试中经历不同吹扫时间后的MEA漏量与吹扫时间的关系。

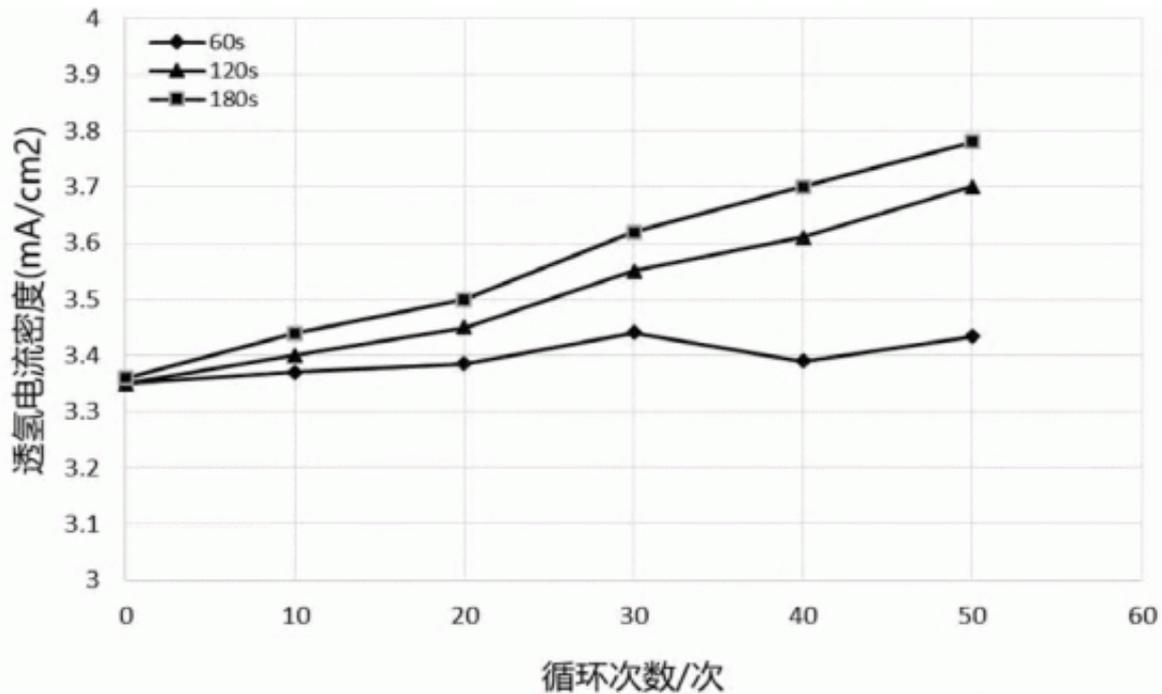


图4 加速耐久循环测试条件下吹扫时间与透氢电流密度的关系曲线图

从图中我们可以发现，随着循环次数的增加，MEA的透氢电流密度呈现增大的趋势，这种情况与吹扫温度对MEA漏量的影响相似。同样地，这可能是因为在循环过程中，MEA中的湿度不断发生变化，即质子交换膜不断经历干湿循环，造成质子交换膜产生涨缩应力，导致质子交换膜产生针孔或者裂纹，最终表现出透氢电流密度的增加；此外，随着每次循环过程中吹扫时间的延长，MEA透氢电流密度相应增加，吹扫时间180s表现出最大的透氢电流密度，说明吹扫时间过长对MEA漏量的影响最大。这可能是因为在吹扫时间越长，通过吹扫气体的流动带走的水分越多，导致MEA质子交换膜的含水量越少，经历干湿循环时会造成相对较大的湿度差，从而对质子交换膜的耐久性产生较大的影响，从而表现出MEA漏量的增加，降低了MEA的寿命。

2.3吹扫流量对MEA漏量的影响

图5是加速耐久循环测试中经历不同吹扫时间后的MEA漏量与吹扫时间的关系。

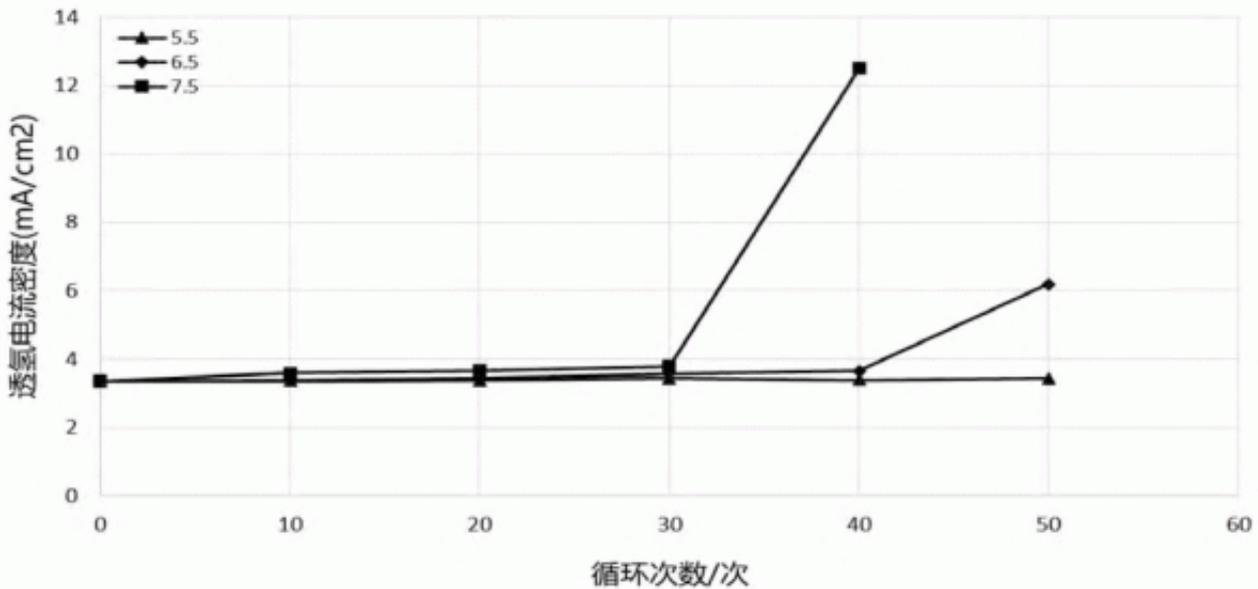


图5 加速耐久循环测试条件下吹扫流量与透氢电流密度的关系曲线图

从图5中我们可以发现，当空气计量比为5.5时，随着循环次数的增加，MEA的透氢电流密度呈现增大的趋势，这与吹扫温度、吹扫时间对MEA漏量的影响相似；当空气计量比增加到6.5时，随着循环次数的增加，MEA的透氢电流密度先呈现缓慢增加，当循环次数达到50次时，透氢电流密度明显增大；当空气计量比增加至7.5时，随着循环次数的增加，MEA的透氢电流密度先呈现缓慢增加，当循环次数达到40次时，透氢电流密度增大幅度更加明显，甚至导致MEA失效。由于涉及到测试氢安全问题，因此没有进行50次循环的测量。上述结果说明吹扫气体流量对透氢电流密度的影响相比吹扫温度、吹扫时间的影响更大。另外，当吹扫流量越大，带走的水分越多，能更有效带出电池中的水分，当吹扫流量达到某一阈值时，高吹扫流量带走质子交换膜中的水分更多，导致MEA质子交换膜变得更干，当经历干湿循环时，会造成较大的涨缩应力，产生机械损伤，随着循环次数的增加，质子交换膜发生耐久失效，从而表现出MEA漏量急剧增加。上述说明，当吹扫流量过大时可能会导致MEA质子交换膜提前失效，寿命衰减更快。

2.4吹扫流量对电堆性能的影响

为了验证经历加速耐久吹扫循环以后电堆性能的变化，我们测试了不同循环次数后的电堆平均电压，如图6所示，从图中可以看到随着循环次数的增加，电堆的电压并未发现明显的衰减，特别是循环次数是40次时，其性能相对初始性能并未发生明显下降，我们认为这可能是由于MEA失效发生的位置靠近电堆出口，从失效件红外漏点定位图可以看出，如图7(b)所示，所以当进行性能测试时，渗透过去的氢气直接被空气吹走，因此产生的混合电位的影响较小；综上所述，MEA漏量的变化与电堆性能的变化不相关，但与MEA失效的位置有关。

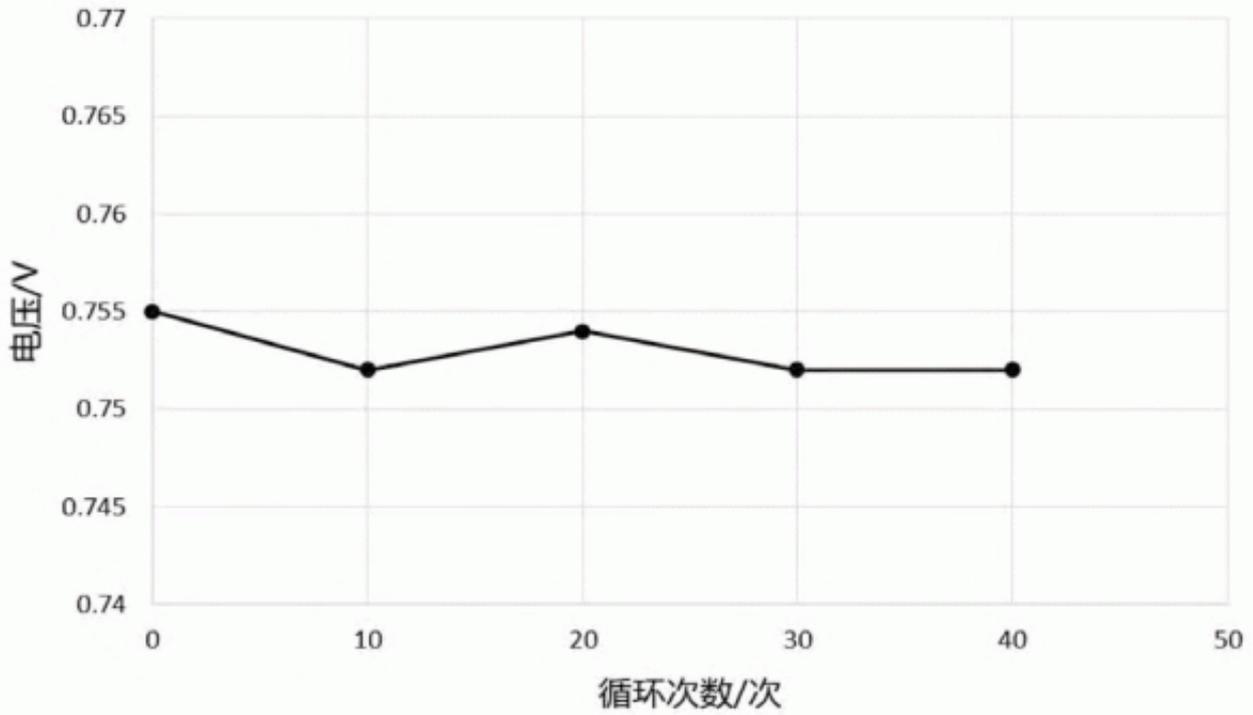
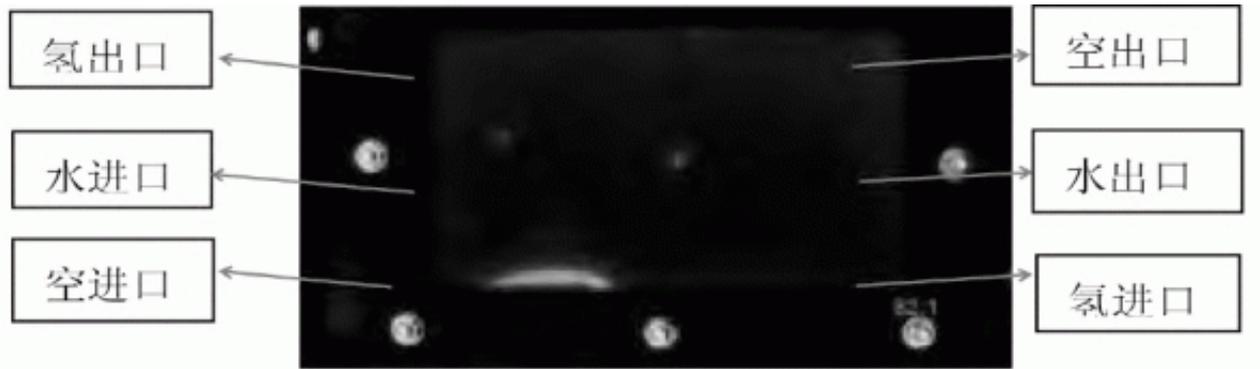


图6 加速耐久吹扫循环测试条件下不同循环次数下的电压



(a) 加速耐久吹扫循环前



(b) 加速耐久吹扫循环后

图7 MEA红外光谱测试

3总结

本文通过研究10片电堆在不同吹扫条件下经过加速耐久吹扫循环后的透氢电流密度与吹扫条件的关系，吹扫条件包括：吹扫温度、吹扫时间和吹扫流量，得出以下结论。

(1) 随着吹扫温度的增加，MEA的透氢电流密度呈增大的趋势，即吹扫温度越高，MEA漏量增加，MEA的耐久性降低。

(2) 随着吹扫时间的增加，MEA的透氢电流密度呈增大的趋势，即吹扫时间越长，MEA漏量增加，MEA的耐久性降低。

(3) 相比于吹扫温度和吹扫时间，吹扫流量对MEA耐久性的影响更大，当吹扫流量超过某一阈值时，MEA的质子交换膜漏量突然急剧增加，最终因发生机械衰减而失效，但值得一提的是，虽然MEA质子交换膜发生失效，但是电堆的性能并未发生明显降低，通过红外漏点定位发现，这可能跟漏点发生在电堆出口有关。

因此，上述研究结果有助于我们提升MEA材料或结构开发，优化燃料电池系统吹扫策略。

参考文献

- [1] DING J, MU Y T, ZHAI S, et al. Numerical study of gas purge in polymer electrolyte membrane fuel cell [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2016, 103; 744.
- [2] CHO K T, MENCH M M. Fundamental characterization of evaporative water removal from fuel cell diffusion media[J]. Journal of Power Sources, 2010, 195 (12) : 3858.
- [3] LUO Y, JIAO K. Cold start of proton exchange membrane fuel cell [J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2017; S0360128517300175.
- [4] Tajiri K, Wang C Y, Tabuchi Y. Water removal from a PEFC during gas purge[J]. Electrochimica Acta, 2008, 53(22): 6337-6343.
- [5] KIM Y S, KIM S I, LEE N W, et al. Study on a purge method using pressure reduction for effective water removal in polymer electrolyte membrane fuel cells [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2015, 40 (30) : 9473
- [6] WEBER A Z, NEWMAN J. Coupled thermal and water management in polymer electrolyte fuel cells [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2006, 153 (12) : A2205
- [7] TAJIRI K, TABUCHI Y, KAGAMI F, et al. Effects of operating and design parameters on PEFC cold start [J]. Journal of Power Sources, 2007, 165 (1) : 279.
- [8] 朱嘉旭,刘灿,刘金玲,等.质子交换膜燃料电池带载吹扫实验研究 [J].同济大学学报(自然科学版),2021,49(S1):254-259.
- [9] 许澎,高源,许思传.质子交换膜燃料电池停机后吹扫仿真 [J].同济大学学报(自然科学版),2017,45(12):1873-1878.
- [10] 孙卫华. 基于交流阻抗的燃料电池一致性分析与停机吹扫研究[D].北京: 清华大学, 2019.

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/200629.html>