

质子交换膜燃料电池电堆阳极 饥饿反极的研究

董文雅¹, 潘建欣², 郭伟^{1,3}

(1. 武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070;

2. 武汉氢能与燃料电池产业技术研究院, 武汉 430064;

3. 佛山仙湖实验室, 佛山 528200)

摘要 目前, 质子交换膜燃料电池(PEMFC)反极研究主要通过单电池完成, 反极过程没有考虑相邻电池的影响, 与电堆实际情况并不完全相同. 本文通过控制加湿度和过量系数等测试条件分析了5片PEMFC电堆阳极在水淹和缺氧情况下的饥饿反极情况. 结果表明, 在电堆阳极水淹情况下, 反极单电池电压表现为缓慢下降到电解水平台然后迅速恢复的循环过程, 性能恢复归因于水淹单电池阳极进出口压差上升使其液态水排出而氢气重新进入; 在电堆阳极缺氧情况下, 反极单电池电压表现为迅速降低到碳腐蚀平台然后迅速恢复的循环过程, 这是由于缺氧单电池的阳极进出口压差下降使电堆内氢气重新分配. 缺氧反极电池电压会降低到碳腐蚀平台, 因此会对电池性能造成不可逆的损害.

关键词 阳极水淹; 阳极缺氧; 质子交换膜燃料电池电堆

中图分类号 O646

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20230397

Study on Reverse Polarization of Proton Exchange Membrane Fuel Cell Stack Caused by Anode Starvation

DONG Wenya¹, PAN Jianxin^{2*}, GUO Wei^{1,3*}

(1. State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing,

Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China;

2. Wuhan Hydrogen and Fuel Cell Industry Technology Research Institute, Wuhan 430064, China;

3. Foshan Xianhu Laboratory, Foshan 528200, China)

Abstract At present, the study of proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) reversal was mainly completed through a single cell, and the reversal process didn't consider the influence of adjacent cells, which was not completely the same as the actual situation of the stack. This paper analyzed the anode starvation reverse polarity of PEMFC stack composed of 5 single cells under water flooding and gas shortage conditions by controlling testing conditions such as humidity and excess coefficient. The results show that under anode water flooding conditions, the voltage of the reverse polarity single cell slowly decreases to the electrolysis level table and then quickly recovers. The reason for performance recovery is that the pressure difference between the inlet and outlet of the water flooded single

收稿日期: 2023-09-04. 网络首发日期: 2023-12-14.

联系人简介: 郭伟, 男, 博士, 副研究员, 主要从事质子交换膜燃料电池研究. E-mail: guowei2016@whut.edu.cn

潘建欣, 男, 博士, 高级工程师, 主要从事质子交换膜燃料电池研究. E-mail: jx0731@126.com

基金项目: 国防基础科研项目(批准号: JCKY2020206B507)、国家自然科学基金(批准号: 21975192)和先进能源科学与技术广东省实验室佛山分中心(佛山仙湖实验室)开放基金(批准号: XHD2022-002)资助.

Supported by the Defense Industrial Technology Development Program, China(No. JCKY2020206B507), the National Natural Science Foundation of China(No. 21975192) and the Open Project of Foshan Xianhu Laboratory of the Advanced Energy Science and Technology Guangdong Laboratory, China(No.XHD2022-002).

cell anode increases, causing liquid water to be discharged and hydrogen to enter again. Under the condition of gas shortage in the anode of the stack, the voltage of the reverse pole single cell exhibits a cyclic process of rapidly decreasing to the carbon corrosion platform and then rapidly recovering. The reason for the performance recovery is that the decrease in pressure difference between the anode inlet and outlet of the gas deficient single cell causes a new distribution of hydrogen gas in the stack. Due to the lack of gas, the voltage of the reverse polarity battery will decrease to the carbon corrosion platform, which will cause irreversible damage to the battery performance.

Keywords Anode water flooding; Anode gas shortage; Proton exchange membrane fuel cell stack

质子交换膜燃料电池(Proton exchange membrane fuel cell, PEMFC)作为一种清洁高效的能源转换技术,因其具有功率密度高、能量转换效率高和无污染物排放等优点,成为了未来新能源领域的主要发展方向^[1-3]. 然而,目前PEMFC的耐久性和性能衰退仍是影响其商业化的重要技术瓶颈之一^[4-6].

当氢气供应不足时,电池内部就会出现燃料饥饿,氢氧化反应无法提供足够的质子和电子来维持电荷平衡,这时需以水电解和碳腐蚀来补充质子和电子^[7-9]. 阳极饥饿是PEMFC性能下降的常见原因,负载快速变化、反应物分配不均匀、快速启停等都会导致电池的阳极饥饿^[10-12]. 轻微的阳极饥饿会导致电流密度的分布不均匀,而严重的氢饥饿会导致电压骤降甚至反转,加快电池的衰减速率^[13]. 2004年, Taniguchi等^[14]系统研究了燃料电池反极现象,发现缺氢反极过程会导致电极材料的腐蚀. Kang等^[15]通过加速反极实验发现反极会腐蚀电池电极内的碳载体材料,从而导致催化层降解和Pt颗粒生长. Lin等^[16]通过分区电池在线测试方法研究电压反转过程中内部电流密度实时变化的情况,测试结果表明,由于氢气出口区域的氢气首先被消耗,反极过程中燃料电池不同区域的电流密度值会出现明显分化,入口附近的电流密度高于中间和出口.

反极的本质是电解反应,主要由电堆内部单电池之间的相互作用导致,独立的单电池本身并不会发生反极^[17-19]. 在电堆运行过程中,氢气不足会导致电堆中某些单电池从产生电能的原电池变成了消耗电能的电解池,其电解反应消耗的能量由正常工作的单电池提供. 当水电解反应无法继续维持所需电流时,反极电压进一步上升而后主要发生碳腐蚀反应,即碳氧化反应(Carbon oxidation reaction, COR).

目前,PEMFC反极研究主要通过单电池测试完成,其测试方法为在单电池外加入恒电流强制单电池反极,其反应过程与在PEMFC电堆中的实际应用情况并不完全相同. 与单电池相比,电堆内部更加复杂,电堆内各单电池的气体分配会随运行环境而出现动态变化,导致电堆中单片电池反极会受到相邻电池的巨大影响,因此,电堆反极过程中很难测出如单电池一样的标准反极曲线. Huang等^[20]通过测试40片燃料电池电堆在不同电流密度条件下的电压波动情况,发现电堆在缺氢情况下部分单片电压会出现反极现象,但是电压最低只达到-0.25 V,并未到达单电池反极时的水电解电压平台. Luo等^[21]通过测试40片燃料电池电堆各单电池电压异常情况,发现电堆内氢气分布不均匀是电池反极的主要原因. 目前,电堆反极相关的研究还相对较少,其与单电池反极之间的差异依然并不明确.

本文通过控制加湿度、过量系数等测试条件来分析5片PEMFC电堆阳极在水淹和缺氧情况下的氢气饥饿反极情况,并讨论了饥饿过程中电压和电流密度的不同响应特性和对电池的性能影响.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

亲水碳纸(29BC),德国西格里公司;疏水碳纸(YLS-30T),日本东丽公司.

HTS-125型燃料电池单电池测试台(ECTS)和CHS-10K型燃料电池电堆10 kW测试台,群翌能源股份有限公司;NSD21-10T型双动电堆组装伺服压力机,顺天装备制造有限公司;JSM-7500F型扫描电子显微镜(SEM)和JEM-2100F型透射电子显微镜(TEM),日本电子株式会社.

1.2 实验过程

采用自制的单电池和5片PEMFC电堆,阳极和阴极的催化剂载量分别为0.1和0.4 mg/cm². 所有

测试电池温度均为 80 °C, 阴阳极背压均为 150 kPa/150 kPa. 电堆反极测试时, 采用变化的阳极过量系数和固定的阴极过量系数(1.3); 性能测试时, 阴阳极过量系数为 2/2.

1.2.1 单电池阳极缺水反极 测试方法为将阳极的氢气换为氮气, 在单电池外加入恒电流强制单电池反极.

1.2.2 电堆阳极水淹反极 实验电堆由 5 片单电池组装而成, 其中, 第 3 片单电池阳极采用亲水碳纸, 其它单电池采用疏水碳纸. 同时, 电堆氢气和空气加湿度控制在 100%, 阳极过量系数设为 2, 以 0.1 为梯度逐渐降低阳极过量系数, 直至第 3 片采用阳极亲水碳纸的单电池电压出现单低. 在水淹反极前后, 均需要对电堆进行性能测试.

1.2.3 电堆阳极缺水反极 实验电堆由 5 片单电池组装而成, 阳极和阴极均采用疏水碳纸. 但使第 5 片单电池的碳纸处于过压缩状态. 同时, 为了尽可能排除水的影响, 将电堆氢气和空气加湿度控制在 40%, 阳极过量系数设为 1.3, 逐渐降低阳极过量系数使其过压缩的单电池电压出现单低. 在缺水反极前后, 均需对电堆性能进行测试.

1.2.4 表征测试 将膜电极的碳纸剥离, 裁剪成宽度约为 1 mm 的催化剂涂覆膜(CCM), 在液氮中浸泡 10~15 min, 待样品冷冻后进行脆断, 得到 CCM 的截面, 用 SEM 观察了反极前后膜电极催化层和膜厚的变化. 将阳极催化层的催化剂用小刀刮下来, 放入乙醇溶液中超声分散 15~20 min, 用 TEM 观察了反极前后阳极催化剂 Pt 颗粒粒径大小的变化.

2 结果与讨论

2.1 单电池阳极缺水反极

图 1 为 PEMFC 单电池阳极反极过程中电压随时间的变化曲线, 其测试方法为在单电池外加入恒电流强制反极. 结果表明, 电池在外部强制输入电流情况下会发生反极现象. 电池在发生反极后会先后存在两个反应平台, 首先是电解水平台, 在这个阶段, 单电池从产生电能的原电池变为消耗电能的电解池; 当反应继续进行到一定阶段, 由于局部缺水导致反极电压进一步上升而进入碳腐蚀平台, 即碳氧化反应. 测试结果与文献报道一致^[15,22].

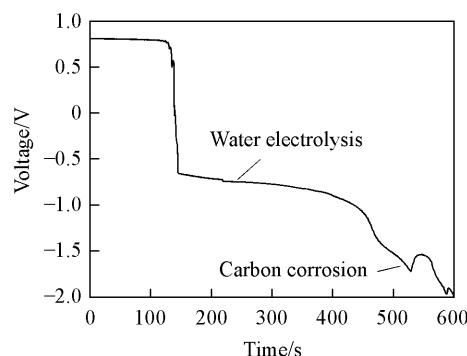


Fig. 1 Voltage variation curve with time during the external constant current reverse process of PEMFC single cell

2.2 电堆阳极水淹反极

电堆阳极饥饿反极测试方法与单电池不同, 主要通过控制阳极加湿度和过量系数促使电堆内某片单电池出现水淹或缺气来实现. 为了控制电堆中某片单电池出现水淹反极, 第 3 片单电池阳极采用亲水碳纸, 其它单电池采用疏水碳纸. 同时, 电堆氢气加湿度控制在 100%, 缓慢降低阳极过量系数, 因为过量系数降低, 水排出较难. 当过量系数降低至一定值时, 阳极采用亲水碳纸的单电池会优先发生水淹.

图 2(A)~(C) 分别为在电堆 100% 加湿情况下水淹反极过程中电压、电流密度和阳极进出口压差随时间变化的曲线. 由图 2(A) 和 (B) 可见, 随着阳极过量系数降低, 电堆电流密度没有明显变化, 但是第 3 片单电池电压开始出现明显下降. 当过量系数降低到 1.4 时, 单电池电压降低到 0 V 左右剧烈波动, 最低时达到 -0.28 V. 与此同时, 阳极氢气进出口压差在第 3 片单电池电压达到最低点时出现明显上升[图 2(C)], 而当第 3 片单电池性能恢复时压差也恢复正常, 上述过程随时间不断循环. 上升现象说明, 在电堆中第 3 片单电池由于水淹缺水而开始出现反极. 而当电池电压降低到 0 V 以下时, 电池开始进入电解水平台, 与此同时, 电堆阳极进出口压差从 5 kPa 急剧上升到 12 kPa 以上. 已有研究表明, 气体进出口压差的上升会有利于电池内水的排出^[23]. 因此, 当阳极进出口压差超过 12 kPa 后, 第 3 片

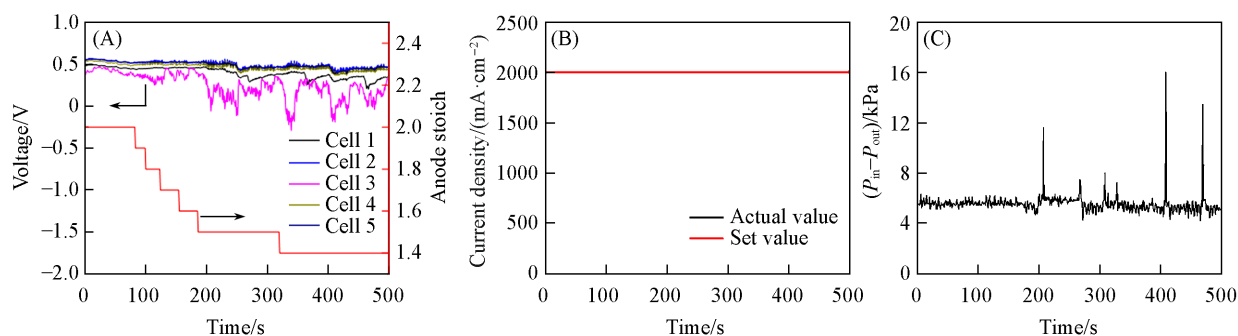


Fig. 2 Time varying curves of voltage(A), current density(B) and anode inlet and outlet pressure difference(C) of the stack during the process of water flooding reverse polarity under 100% humidification

单电池内液态水被排出而氢气重新进入, 电池性能得到恢复.

图3(A)和(B)分别为电堆水淹反极前后各单电池的 $V-I$ 曲线. 可见, 反极前后电池性能并未出现明显变化. 同时, 断面SEM照片显示, 膜电极的催化层和膜厚均没有明显变化[图4(A)和(D)], 并且

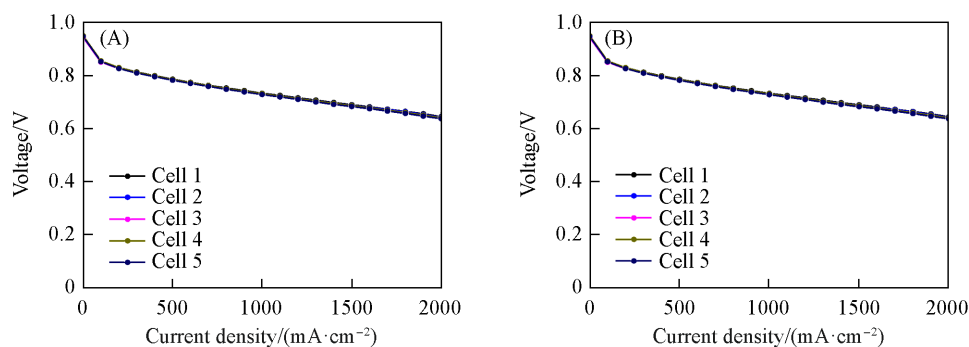


Fig. 3 $V-I$ curves of each single cell before(A) and after(B) water flooding reverse polarity of the stack

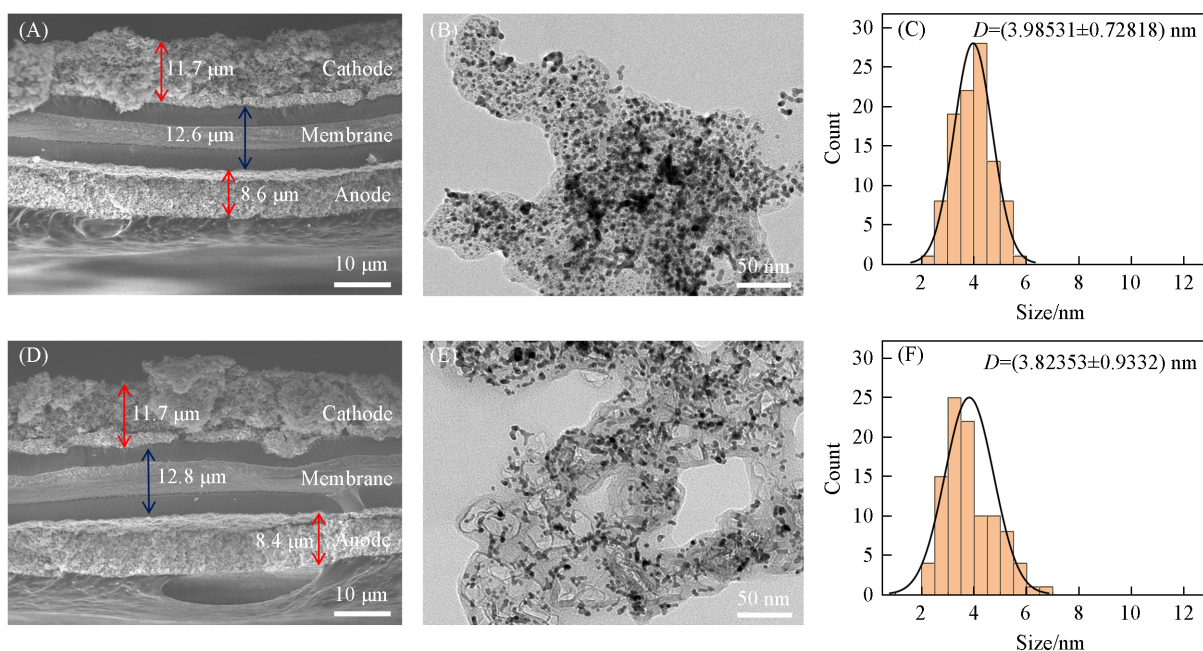


Fig. 4 SEM images(A, D) of the cross-section of the CCM, TEM images(B, E) of the anode catalyst, and Pt particle size distribution maps(C, F) before(A—C) and after(D—F) water flooding reverse polarity

TEM照片[图4(B)和(E)]和粒径分布图[图4(C)和(F)]也显示阳极催化剂颗粒大小没有变化. 根据文献[24,25]报道, 电池阳极反极时电解水平台不会发生碳腐蚀行为, 因此不会对电池造成损坏. 实验中, 电堆在水淹反极情况下单电池电压最低只达到 -0.28 V , 处于电解水平台, 因此性能没有明显变化.

2.3 电堆阳极补气反极

为了控制电堆中某片单电池出现补气反极, 电堆中各单电池均采用疏水碳纸, 其中, 第5片单电池阳极碳纸的厚度为其它单电池的2倍. 由于碳纸的压缩率是通过膜电极的边框厚度来控制的, 在装堆过程中, 会施加足够的力保证密封圈被完全压缩, 因此, 碳纸被压缩的尺寸是一个定值. 当其它单电池阳极碳纸的压缩率为20%时, 第5片单电池阳极碳纸的压缩率为40%. 同时, 为了尽可能消除在此情况下水的影响, 电堆氢气加湿度控制在40%, 并通过降低阳极过量系数来控制电堆中第5片单电池出现补气反极.

图5(A)~(C)分别为电堆加湿度为40%情况下补气反极过程中电压、电流密度和阳极进出口压差随时间变化的曲线. 由图5(A)可见, 随着阳极过量系数降低, 电堆中第5片单电池电压开始出现明显下降. 当过量系数降低到1.1时, 第5片单电池电压首先迅速降低到 -0.89 V 的电解水平台, 然后, 电压降低到 -1.4 V 左右的碳腐蚀平台. 但是当电池电压达到碳腐蚀平台以后又迅速恢复到正常电压, 并且上述过程随着时间不断循环. 与此同时, 虽然测试过程中电流密度设置为 2 A/cm^2 , 但是由于第5片单电池缺氢导致氢氧化反应无法提供足够的质子和电子来维持电荷平衡, 因此, 电堆整体电流密度开始出现下降[图5(B)]. 而当第5片单电池气体恢复供应之后, 电流密度恢复正常[图5(C)]. 从阳极进出口压差数据可以看出, 当第5片单电池出现缺氢时, 阳极进出口压差从 13 kPa 大幅下降到 6 kPa 以下, 然后, 迅速上升到 17 kPa [图5(C)]. 这是因为电堆的进出口压差与气体流量和流速有关. 电堆的气体压力控制采用恒压模式, 保证进口气体压力不变. 在正常测试情况下, 电堆的电流密度是一个定值, 则气体流量恒定, 进出口压差也恒定. 但当电堆出现补气反极时, 电堆的电流密度无法维持, 气体流量会改变, 进出口压差也会跟随变化. 当电流密度下降时, 气体流量随之减少, 所以阳极进出口压差减小. 又因补气反极到达电解水平台时, 发生电解水反应产生氢气继续参与阳极反应, 电流密度恢复正常, 第5片单电池的氢气供应也随之恢复, 所以阳极进出口压差增大. 上述现象说明, 在电堆过量系数降低到一定程度后, 由于各单电池气体分配不均, 碳纸压缩率高的第5片单电池出现补气反极. 而当电流密度恢复时, 氢气在电堆内出现分配变化, 氢气重新进入第5片单电池, 电池性能得到恢复.

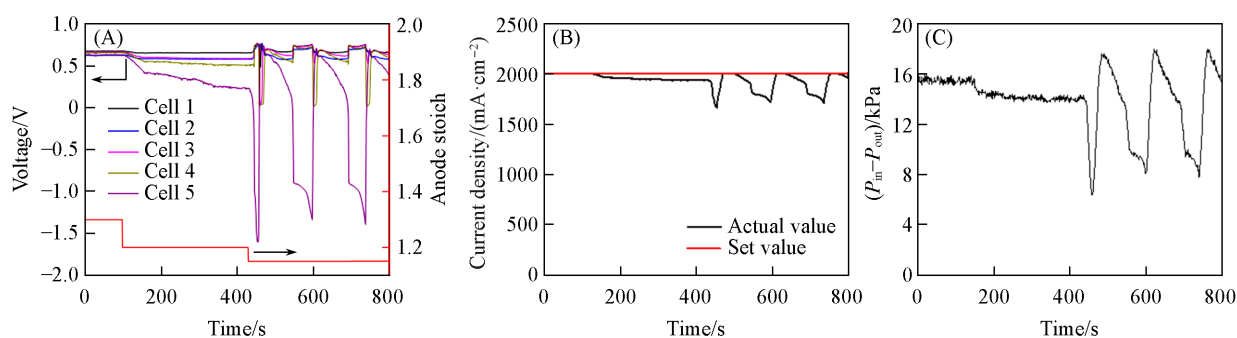


Fig. 5 Time varying curves of voltage(A), current density(B) and anode inlet and outlet pressure difference(C) during the process of gas shortage reverse polarity under 40% humidification of the stack

图6(A)和(B)分别为电堆补气反极前后各单电池的 $V-I$ 曲线. 可见, 反极前后第5片单电池的性能出现明显下降, 从 $0.650\text{ V}@2\text{ A/cm}^2$ 降低到 $0.233\text{ V}@2\text{ A/cm}^2$. 同时, 从断面SEM照片可以看出, 膜电极的催化层和膜厚均有减薄[图7(A)和(D)]. 此外, TEM照片[图7(B)和(E)]和粒径分布图[图7(C)和(F)]也显示阳极催化剂中的铂颗粒有明显长大. 电堆在补气反极情况下第5片单电池电压最低达到

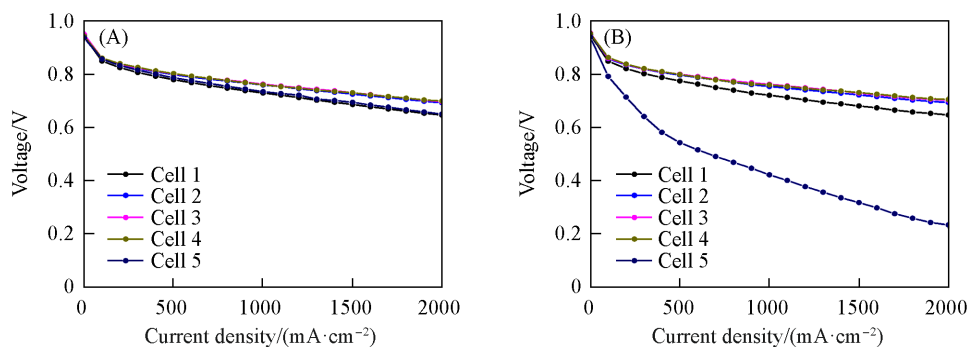


Fig. 6 *V-I* curves of each single cell before(A) and after(B) gas shortage reverse polarity of the stack

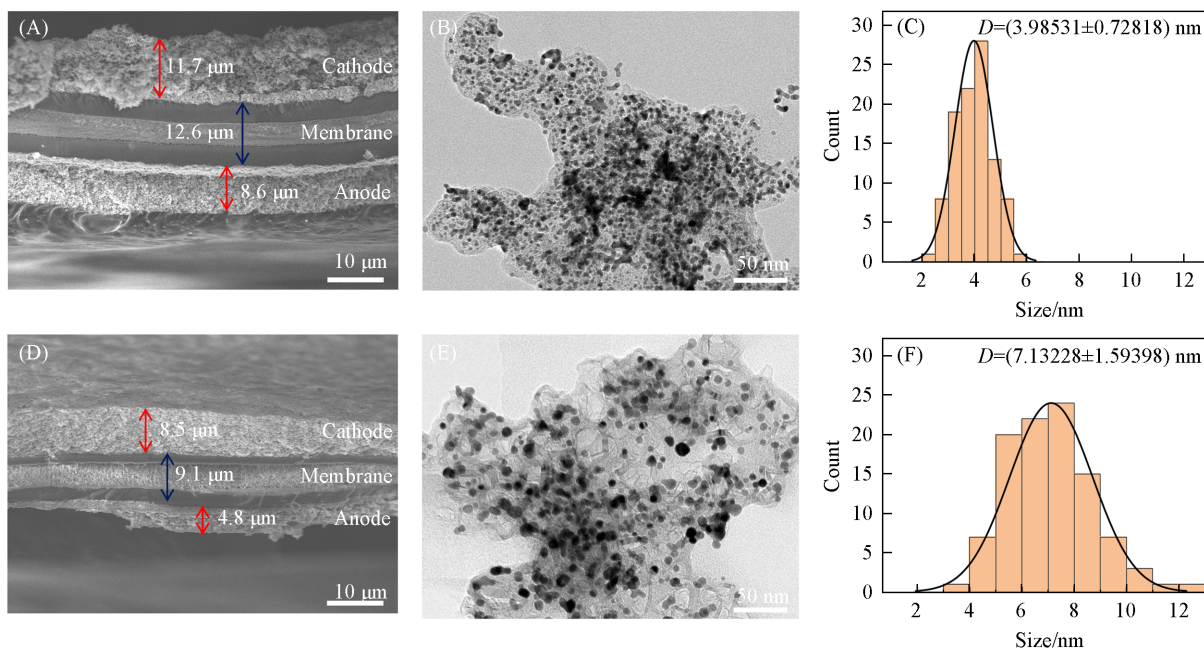


Fig. 7 SEM images(A, D) of the cross-section of the CCM, TEM images(B, E) of the anode catalyst, and Pt particle size distribution maps(C, F) before(A—C) and after(D—F) gas shortage reverse polarity

-1.6 V, 电池内阳极催化剂的碳载体在高电压下出现明显的碳腐蚀反应, 从而导致催化层出现衰退, 进而使电池性能大幅降低.

3 结 论

通过控制加湿度、阳极过量系数等测试条件分析了5片PEMFC电堆阳极在水淹和缺氧情况下的氢气饥饿反极情况, 并讨论了饥饿过程中电压和电流密度的不同响应特性和对电池性能的影响. 结果表明, 阳极水淹反极时, 出现反极的单电池电压表现为缓慢下降到电解水平台, 然后迅速恢复的循环过程, 同时, 此过程中电流密度始终保持稳定. 因为这时主要靠水电解来维持电荷平衡, 是一个可逆的过程, 因此, 不会对电池性能造成损害. 阳极缺氧反极时, 出现反极的单电池电压表现为迅速降低到碳腐蚀平台, 然后迅速恢复的循环过程, 同时, 由于出现反极的单电池缺氢导致氢氧化反应无法提供足够的质子和电子来维持电荷平衡, 电堆整体的电流密度也随电压的变化趋势而变化. 因为电池电压降低到碳腐蚀平台, 因此, 会对电池性能造成不可逆的损害. 研究结果将有助于区分水淹和缺氧等不同情况下的电堆反极过程, 并针对性提出缓解电堆反极的方案, 为提升PEMFC电堆使用寿命提供了理论指导.

参 考 文 献

- [1] Tu Z. K., Zhang H. N., Luo Z. P., Liu J., Wan Z. M., Pan M., *J. Power Sources*, **2013**, 222, 277—281
- [2] Niakolas D. K., Daletou M., Neophytides S. G., Vayenas C. G., *Ambio*, **2016**, 45, 32—37
- [3] Chen H. C., Xu S. C., Pei P. C., Qu B. W., Zhang T., *Int. J. Hydrogen Energy*, **2019**, 44(11), 5437—5446
- [4] Schmittinger W., Vahidi A., *J. Power Sources*, **2008**, 180(1), 1—14
- [5] Yousfi-Steiner N., Mocoteguy P., Candusso D., Hissel D., *J. Power Sources*, **2009**, 194(1), 130—145
- [6] Zhang S. S., Yuan X. Z., Wang H. J., Mérida W., Zhu H., Shen J., Wu S. H., Zhang J. J., *Int. J. Hydrogen Energy*, **2009**, 34(1), 388—404
- [7] Zhao J. J., Tu Z. K., Chan S. H., *J. Power Sources*, **2021**, 488, 229434
- [8] Cai C., Wan Z. H., Rao Y., Chen W., Zhou J. F., Tan J. T., Pan M., *J. Power Sources*, **2020**, 455, 227952
- [9] Zhou X. Y., Yang Y. G., Li B., Zhang C. M., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2021**, 13(2), 2455—2461
- [10] Kim M., Jung N., Eom K. S., Yoo S. J., Kim J. Y., Jang J. H., Kim H. J., Hong B. K., Cho E. A., *J. Power Sources*, **2014**, 266, 332—340
- [11] Ren P., Pei P. C., Li Y. H., Wu Z. Y., Chen D. F., Huang S. W., *Prog. Energy Combust. Sci.*, **2020**, 80, 100859
- [12] Mandal P., Hong B. K., Oh J. G., Litster S., *J. Power Sources*, **2018**, 397, 397—404
- [13] Zhang G. S., Shen S. L., Guo L. J., Liu H. T., *Int. J. Hydrogen Energy*, **2012**, 37(2), 1884—1892
- [14] Taniguchi A., Akita T., Yasuda K., Miyazaki Y., *J. Power Sources*, **2004**, 130(1/2), 42—49
- [15] Kang J., Jung D. W., Park S., Lee J. H., Ko J. J., Kim J. B., *Int. J. Hydrogen Energy*, **2010**, 35(8), 3727—3735
- [16] Lin R., Yu H., Zhong D., Han L. H., Lu Y., Tang S. H., Hao Z. X., *Energy Convers. Manage.*, **2021**, 236, 114037
- [17] Hong B. K., Mandal P., Oh J. G., Litster S., *J. Power Sources*, **2016**, 328, 280—288
- [18] Pei P. C., Chen H. C., *Applied Energy*, **2014**, 125, 60—75
- [19] Ferreira-Aparicio P., Chaparro A. M., Gallardo B., Folgado M., Daza L., *ECS Transactions*, **2010**, 26(1), 257
- [20] Huang Z. P., Zhao J., Jian Q. F., *Energy Sources, Part A*, **2023**, 45(3), 6500—6514
- [21] Luo L. Z., Jian Q. F., *Int. J. Energy Research*, **2019**, 43(5), 1912—1923
- [22] Liang D., Shen Q., Hou M., Shao Z. G., Yi B. L., *J. Power Sources*, **2009**, 194(2), 847—853
- [23] Ma H. P., Zhang H. M., Hu J., Cai Y. H., Yi B. L., *J. Power Sources*, **2006**, 162(1), 469—473
- [24] Wang Y. M., Jiang Y. T., Liao J. H., Li Z., Zhao T. S., Zeng L., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2022**, 14(51), 56867—56876
- [25] Qin C. W., Wang J., Yang D. J., Li B., Zhang C. M., *Catalysts*, **2016**, 6(12), 197

(Ed.: Y, K, S)