

高湿环境下质子交换膜燃料电池 停机恢复的实验研究

朱昊宁, 袁斌, 陈俊宏, 黄嘉龙, 何泽鸿, 何璞, 陶文铨
(西安交通大学能源与动力工程学院, 710049, 西安)

摘要: 针对高湿环境下质子交换膜燃料电池(PEMFC)因水管理恶化导致性能可逆衰减的问题,开展了不同停机时长对性能恢复的调控机制的研究。对 8 片电堆开展了 20 段 80 h 的加速老化测试和 300 h 停机恢复实验。设置短期(1 h)、隔夜(10 h 以上)和长期(72 h 以上)3 类停机时长,定量测量半功率/全功率电压衰减量及膜电极参数,根据恢复效果和时间的关系,将机理分解为对数、线性和常数 3 类,建立数学模型,分析了不同机理对电压恢复的贡献率。研究发现:单段加速老化导致全功率电压衰减 8.31%,半功率电压衰减 2.46%;长期停机基本可以完全恢复当期加速老化引起的全功率电压可逆衰减,并作用于历史积累的衰减,恢复率可达 110%,隔夜和短期停机恢复率分别为 65%和 50%;恢复核心机制随时长演变,短期停机依赖渗氢和吹扫直接作用,长期停机以水管理优化和离聚物重排为主;高湿环境下 PEMFC 性能衰减以可逆成分为主,长期停机通过水管理优化和离聚物重排机理,可完全逆转当期衰减并部分修复历史累积衰减。该研究可为车载 PEMFC 系统频繁启停的维护策略提供量化支撑。

关键词: 质子交换膜燃料电池;高湿环境;可逆衰减;停机恢复

中图分类号: TK91 **文献标志码:** A

DOI: 10.7652/xjtuxb202512002 **文章编号:** 0253-987X(2025)12-0011-10

Experimental Study on the Recovery of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells from Shutdown in High Humidity Environment

ZHU Haoning, YUAN Bin, CHEN Junhong, HUANG Jialong,
HE Zehong, HE Pu, TAO Wenquan

(School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: To address the reversible performance degradation of polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFC) due to deteriorating water management in a high-humidity environment, the mechanism of how the duration of shutdown regulates performance recovery was investigated. Twenty runs of 80-hour accelerated aging tests and a 300 hour experiment on recovery from shutdown were carried out on eight cell stacks. The duration of shutdown was set to short-term (1 h), overnight (more than 10 h), and long-term (more than 72 h). Quantitative measurements of the half-power and full-power voltage attenuation and membrane electrode parameters were made; a log-linear mathematical model was established based on the relationship between the recovery effect and time, with logarithmic, linear and constant factors contributing to the recovery taken into account; and the contribution rate of

each factor type was analyzed. The research found that single-stage accelerated aging led to a full-power voltage attenuation of 8.31% and a half-power voltage attenuation of 2.46%; long-term shutdown enabled complete recovery of full-power voltage from reversible degradation caused by accelerated aging in the period, with a recovery rate of 110%, and had an effect on degradation accumulated over time; the recovery rates in case of overnight and short-term shutdowns were 65% and 50%, respectively; the core contributor to recovery evolved over time; recovery from short-term shutdowns mainly relied upon the direct effect of hydrogen infiltration/purging, and recovery from long-term shutdowns mainly depended on water management optimization and ionomer rearrangement; under high-humidity conditions, the performance degradation of PEMFC was largely reversible, while in case of long-term shutdowns, full recovery from degradation in the period and partial recovery from degradation accumulated over time were achieved through water management optimization and ionomer rearrangement. The insights presented in this research can provide quantitative support for maintenance strategies of on-board PEMFC systems subject to frequent start-stop cycles.

Keywords: polymer electrolyte membrane fuel cell; high humidity environment; reversible degradation; shutdown recovery

氢能近年来发展迅速,已被写入我国首部《能源法》^[1]。质子交换膜燃料电池(polymer electrolyte membrane fuel cell, PEMFC)是重要的氢能发电装置,其工作噪声小、负载调节快、能量转换效率高、运行无污染,应用前景广阔^[2]。然而,受到成本、性能及耐久性的阻碍,PEMFC仍未大规模商业化。削弱PEMFC性能和耐久性的主要原因有催化剂层衰减、膜损伤、水管理恶化等,其中部分机制具有可逆性,造成的损失可以通过特定操作恢复^[3-5]。电堆恢复的具体机理极为复杂,尚属学界前沿,国内外学者对此仅开展了少量实验研究。

Qi等较早观测到PEMFC停机后的性能恢复现象,提出了催化剂氧化物还原、毒化物去除、水管理优化等假说,并将他们观测到的“之”字形曲线归因于水管理优化^[6]。Kundu等的研究表明,开路电压(OCV)测试初期,电压主要发生快速、可逆衰减,主要机制可能为过氧化物形成,连续运行时长大于50 h,电压衰减明显减缓,但此时的衰减较不可逆^[7]。Rinaldo等基于Pt(111)开发了铂催化剂氧化还原动力学模型,据此研究了Pt催化剂在0.65~1.15 V电压范围内的氧化机理,指出高于1.0 V时氧化加剧,低于0.65 V的电位可以促进已形成的PtO_x还原、恢复催化活性^[8]。Gazdzicki等发现,电堆长时连续运行后,执行适当的关机程序可显著恢复性能衰减,电压恢复主要来自离聚物结构优化和毒化物脱附,未观测到水管理的作用^[9]。Zago等的实验结果显示,在0.85 V的高电压与100%相对湿度的高湿条件下,大部分可逆性能衰减源于PtO_x

形成,电堆停机后,性能衰减随PtO_x还原而恢复^[10]。Gould等研究了PEMFC催化剂中毒现象,电堆在SO₂质量分数为0.000 1%的空气环境中运行3 h,参考电压下降25%,电堆停机后,利用恒电位仪在0.09~1.1 V间开展电位循环,可以充分恢复SO₂中毒引起的性能衰减^[11]。Fu等认为,催化剂中毒主要影响反应动力学和电荷传输,低于0.65 V的电压可以防止SO₂中毒,避免可逆性能衰减^[12]。Kongkanand等发现,低浓度的杂质离子即可引起催化剂严重中毒,他们在冷凝条件下对停机状态的膜电极(MEA)施加低阴极电位,去除了催化剂表面吸附的SO₄²⁻离子^[13]。Zhang等利用极化曲线和电化学阻抗谱表征了美国能源部(DOE)制程、欧盟联合研究中心(JRC)制程和隔夜停机3种恢复操作的特点,对比了3种恢复方案的机理和恢复效果^[14]。Jung等研究了冷却液泄漏故障引起的性能衰减,发现可以通过及时吹扫两侧恢复,吹扫同时有利于消除CO吸附造成的催化剂中毒^[15]。

高湿度环境同样是PEMFC性能和耐久性的一大挑战。一方面,高湿度环境严重影响电堆的传质和动力学性能。高湿度阻碍电堆运行产生的水分正常排出,特别在反应速率较大的高电流工况,大量水分从MEA阴极迅速产生并积聚,堵塞催化层(CL)、气体扩散层(GDL)、多孔层(MPL)等多孔介质孔隙,阻碍反应物传输^[16-17]。水分以氢氧根的形式覆盖催化剂表面的活性位点,Teliska等分析了铂催化剂表面吸附物覆盖度对氧原子吸附的作用,指出较高的氢氧根覆盖度会改变氧原子吸附的位点,

从而影响氧还原(ORR)反应的热力学和动力学性能^[18]。Bi 等提出,电压较高时,铂氧化反应的主要氧化物为水分子,反应方程式为 $\text{Pt} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{PtO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$,高湿度环境使反应平衡进一步右移,加速催化剂氧化衰减,影响电荷传递和催化剂性能^[19]。另一方面,高湿度环境可能促进某些性能恢复。Kreitmeier 等研究了 Nafion NR 211 质子交换膜表面针孔的性质,发现在 100% 相对湿度下,液态水完全封闭了膜表面的针孔,通过消除机械损伤引起的交叉扩散,部分恢复了质子交换膜的性能^[20]。

现有恢复实验中,电堆阴极的相对湿度一般介于 30%~50%,阳极的相对湿度一般介于 50%~70%,仅文献[10,14]等少数研究使电堆处于相对湿度为 80% 及以上的高湿环境,由于前述复杂机制及研究的缺乏,学界尚未就高湿环境下 PEMFC 可逆衰减的主导机理达成共识。

本文对电堆做高湿环境的耐久度测试时,观测到类似文献[7]的现象,电堆电压在测试初期快速衰减,连续运行 4 h 并短暂停机后,电压显著恢复,该现象不同于连续运行时长普遍大于 50 h 的以往研究,其连续运行时长较短、接近车载工作场景实际水平,一日多次停机,亦符合车载场景实际需要。利用停机操作,恢复电堆性能的可逆衰减,对提升车载 PEMFC 运行效率、延长电堆寿命具有重大现实意义。

为填补现有研究空白,深入分析高湿环境电堆停机恢复的机理、特征和影响因素,本文在相对湿度为 80% 的高湿环境下,对 8 片 PEMFC 电堆开展了 20 段加速老化和停机恢复实验,定量考察了停机操作对电压和膜电极参数的影响,对比了不同工况的电压恢复率,重点探究了电压、膜电极参数的恢复效果同停机时长的关系。

1 实验

1.1 实验设备

本实验采用宁波拜特新能源开发的 10 kW 级电堆测试台,测试台系统示意图如图 1 所示。氢气、氮气源为气瓶,空气源为压气机。从气源出发的气体,依次经过减压阀、节流阀、加湿器和加热器进入电堆,离开电堆的尾气依次经过水气分离和杂质处理装置,最终分别排放至室外环境。气体进出电堆前后,测量其温度、压力和流量,温度测量精度 $\pm 0.5^\circ\text{C}$,压力测量精度为 $\pm 0.25\%$ (量程为 400 kPa),流量测量精度为 $\pm 0.25\%$ (阳极量程为 3~300 L/min,阴极量程为 8~800 L/min)。膜电极参数测试仪由氢

华新源开发,集成了电化学工作站及解析软件,可利用循环伏安法和 H_{upd} 法,根据阳极氢气、阴极氮气环境下采集的电压和电流信号,解析出 MEA 的渗氢电流密度、催化剂活性面积、双电层电容等参数,电压和电流信号采集精度均为 $\pm 0.1\%$ 全量程;解析结果包含拟合决定系数,当 $R^2 > 0.99$ 时,数据方能采用,否则予以重新测量。电堆采用课题组开发的 8 片 PEMFC 堆,单片活性面积为 270 cm^2 。

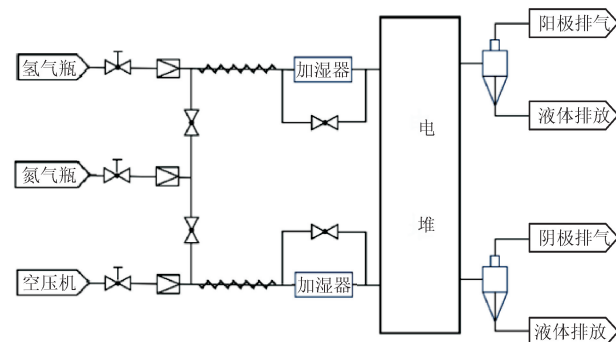


图 1 测试台系统示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the test bench system

1.2 实验工况

图 2 所示为本文的加速老化(accelerated stress test, AST)测试工况,参考燃料电池动态负载循环(full cell-dynamic load cycle, FC-DLC)编制,FC-DLC 基于经典的新欧洲驾驶循环工况,模拟了欧洲地区典型驾驶场景^[3,14,21]。单组 FC-DLC 循环总长为 1 200 s,前 800 s 模拟城市路况,包含 4 个 200 s 的小循环,电堆负载较低、启停和变载频繁,最大负载不超过额定功率的 50%;后 400 s 模拟郊区驾驶路况,电堆负载较高,不发生启停,最大负载为额定功率。AST 工况图编制前,开展 7.5 h 变流活化,使电堆性能达到稳定^[22],随后测量极化曲线及各工况电流值。

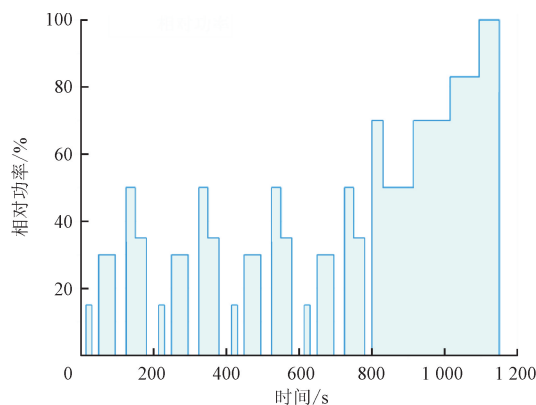


图 2 加速老化测试工况

Fig. 2 Accelerated stress test protocol

图3所示为本文停机操作的实验台参数,包含关机、停机和重启3个阶段。在关机阶段,电堆处于怠速状态,停止阴极空气供应、维持阳极氢气流量(文献一般称此操作为 H_2 soaking,即渗氢^[14,23]),单电池电压低于0.3 V、且渗氢时长满90 s方可停止氢气供应,转用氮气吹扫两极,同时降低冷却液温度至20℃,吹扫10 min后停机。在渗氢过程中,氢气透过质子交换膜扩散至阴极,还原阴极催化剂表面氧化层,增加表面活性位点数,使阴极催化层重新获得催化活性,恢复铂氧化引起的性能可逆衰减,

反应方程式 $Pt-O + 2H^+ + 2e^- \rightarrow Pt + H_2O$; 渗氢分为短期和长期两类,短期渗氢的时长普遍在1~10 min,本实验渗氢90 s,兼顾关机效率和渗氢效果^[10,14]。氮气吹扫可以改善电堆水管理和离聚物状态,去除电极内的液态水,改善离聚物的润湿状态,优化电堆的反应物传质和质子传导性能,同时有助于清除电极表面的毒化物、杂质和反应副产物,恢复催化活性。该过程主要为传质控制,动力学缓慢。本实验用氮气吹扫10 min,同样为兼顾效率和吹扫效果^[5,14]。

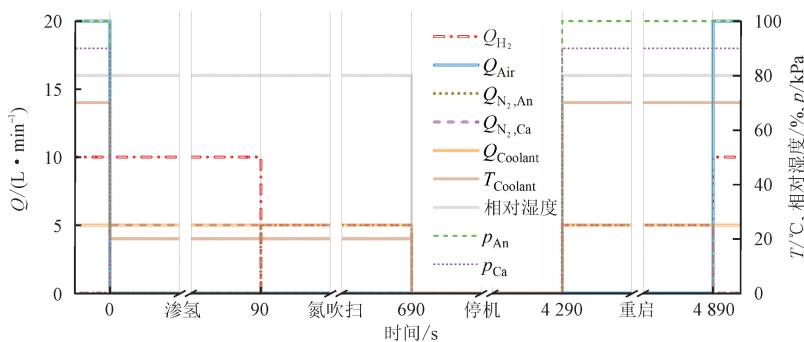


图3 停机操作的实验台参数

Fig. 3 Parameters of the test bench of shutdown operation

图3中的停机时长为1 h,图例中, Q_{H_2} 、 Q_{N_2} 、 Q_{Air} 、 $Q_{Coolant}$ 分别表示 H_2 、 N_2 、空气、冷却液的体积流量, $T_{Coolant}$ 代表冷却液温度, p_{An} 、 p_{Ca} 代表阳极、阴极的压力,下标 An 代表阳极、Ca 代表阴极。重启阶段,首先预热电堆,并预处理氢气、空气至指定参数:阳极气体温度为60℃、背压为100 kPa,阴极气体温度为55℃、背压为90 kPa,相对湿度为80%,电堆温度为70℃。运行参数稳定后,加载怠速电流,开始下一段AST。

图4所示为各段AST与停机操作的组合。每段AST测试有12组FC-DLC循环,合计4 h,除长期停机恢复的2日外,实验期间每日开展1段或2段AST。停机恢复根据时长分为短期、隔夜和长期3种,短期停机时长1 h以下,连接2段相邻AST;隔夜停机时长10 h以上,连接2个实验日;长期停机时长72 h,以求可逆衰减较大程度恢复。为对比不同停机时长的恢复效果,第2段、第7、8、9段和第12、14、16、18段AST结束后短期停机,第10段AST结束后长期停机,其余AST结束后隔夜停机。图中每根刻度线代表1段AST,相邻两段AST间的填充颜色,由浅至深依次为短期、隔夜及长期停机。第5、10、15、20段AST结束后,测量膜电极参数;第20段AST结束后停机72 h,测量电堆极

化曲线。

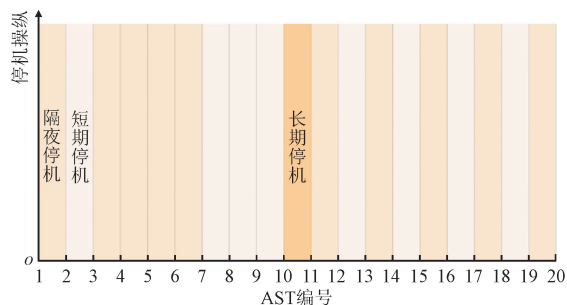


图4 加速老化测试与停机操作的组合

Fig. 4 Combination of AST and shutdown

2 结果与讨论

2.1 实验全程电压变化分析

图5所示为实验全程单电池平均电压变化情况,本文中,如无特殊说明,电压和膜电极参数均为8片单电池平均值。每个数据点代表1组FC-DLC在相应工况的电压,参考工况为半功率和全功率工况,分别以负载循环915~1015 s和1150~1180 s的电压时均值为基准;取每段AST第1组负载循环的数据为电压开始数据(begin of AST, BOA) U_{BOA} ,第12组负载循环的数据为结束数据(end of AST, EOA) U_{EOA} 。

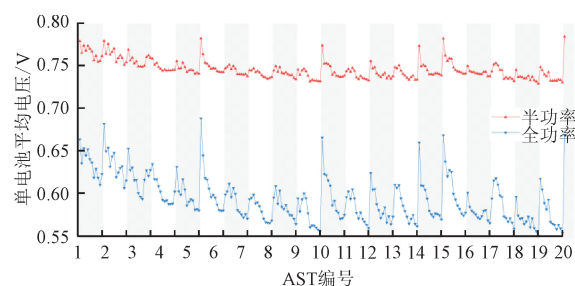


图 5 老化和恢复测试全程平均电压

Fig. 5 Average fuel cell voltage during entire durability and recovery test

电压曲线整体呈现“之”字形。作为实验初始参考点,第 1 段 AST 的半功率 U_{BOA} 为 0.78 V,全功率 U_{BOA} 为 0.66 V,经过 12 组高湿度的 FC-DLC 循环,半功率 U_{EOA} 衰减至 0.72 V,全功率 U_{EOA} 衰减至 0.62 V;隔夜停机后,第 2 段 AST 的半功率 U_{BOA} 恢复至 0.78 V,全功率 U_{BOA} 恢复至 0.68 V, U_{EOA} 迅速衰减至低于上期 U_{EOA} ;第 3 段 AST 的 U_{BOA} 较上期显著恢复,电压经历先降后升, U_{EOA} 录得实验全程最高数值,停机操作的恢复效果反而较不明显;此后,除第 6、11、15、16 段 AST,其余 AST 的 U_{BOA} 较上期 U_{EOA} 显著恢复, U_{EOA} 较当期 U_{BOA} 严重衰减的同时,均低于上期、高于下期水平。

注意到,与其他时段相比,第 6、11、15、16、21 段 AST 的 U_{BOA} 显著较高,推测该现象与膜电极参数测试有关。第 5、10、15、20 段 AST 结束后开展了膜电极参数测试,仪器采取循环伏安法,在阳极通 H_2 、阴极通 N_2 的测试环境下,对每片单电池施加 0~1.0 V 的电位循环,测量电化学体系的电流响应。根据文献[5,8,11],氢氮环境下,低于 0.65 V 的电位可消除 Pt 催化剂表面的氧化层,高于 0.9 V 的电位可在水分子共同作用下,将催化剂表面吸附的硫原子氧化为硫酸根离子,并通过低于 0.17 V 的电位去除。膜电极参数测量施加的电位循环具有氧化物还原和毒化解除效应,有效改善了动力学性能。

一般地,每段 AST 的电压变化满足此规律: U_{BOA} 处于较高水平,在气体相对湿度为 80% 的高湿度工况下,电堆内部水管理迅速恶化,燃料电池阴极反应产生的水无法及时排出,积聚在催化剂层(catalyst layer, CL)、气体扩散层(gas diffusion layer, GDL)和流道内,阻碍气体反应物传递、覆盖催化剂活性位点,导致电压急剧衰减[6]。每段 AST 平均引起全功率电压衰减 8.31%,半功率电压衰减 2.46%。停机并重启后, U_{BOA} 较上期 U_{EOA} 有不同程度的恢复。

文献[14]的 AST 工况同样采用高湿 FC-DLC 循环,单次连续运行时间为 82 h,对本实验具有参考意义。其第 1 段连续运行引起参考电压从 0.65 V 的 U_{BOA} 衰减至 0.52 V 的 U_{EOA} ,经过 3 种恢复流程, U_{BOA} 仍无法恢复至初始水平。相比之下,本文在累计 80 小时 AST 后,第 20 段 AST 的 U_{EOA} 为 0.55 V,并在电位循环和 72 h 停机后恢复至初始水平,说明本文采取的较短连续运行时间和更高停机恢复频率,有助于减弱电压衰减幅度、增加电压衰减的可逆成分。

理论上, U_{BOA} 和 U_{EOA} 均可表征电堆性能的不可逆衰减速率,实验结果表明, U_{BOA} 和 U_{EOA} 的一致性存在明显差异,原因在于直接控制 U_{BOA} 和 U_{EOA} 的因素不同, U_{BOA} 受性能恢复影响较大,而 U_{EOA} 取决于 AST 引起的衰减。例如:第 6 段 AST 的 U_{BOA} 恢复至接近初始水平,明显高于前后两段 AST,与 U_{BOA} 的整体变化趋势不符;相比之下, U_{EOA} 恢复幅度很小,略高于相邻两段 AST,更接近 U_{EOA} 的整体变化趋势。第 11、15、16 段 AST 同样观测到此现象,即在实验后期, U_{BOA} 仍可接近甚至超过初始参考点,反映隔夜恢复操作对电堆性能的显著影响,为分析这种影响,本文采用 U_{BOA} 计算电堆性能不可逆净衰减速率[24]。

图 6 所示为各段 AST 的 U_{BOA} 。线性拟合 U_{BOA} 净衰减速率,可得每段 AST 平均引起全功率电压不可逆衰减为 0.34%;半功率电压不可逆衰减 0.12%。 U_{BOA} 净衰减速率远小于单段 AST 前后的电压衰减率,说明实验工况下,电堆短时运行引起的性能衰减大部分可逆,“之”字形电压曲线主要由可逆衰减和恢复构成。半功率和全功率 U_{BOA} 高点均出现在第 2、6、11、15、16 段 AST 开始之前,考虑到 U_{BOA} 整体的衰减趋势,位于实验后期的第 16 段 AST 与此趋势偏离最大,而对应的恢复操作为短期停机,对此现象,前文已作分析,此处不再赘述;除此之外,其他电压高点均对应隔夜停机或长期停机,说明 U_{BOA} 与停机时长一定程度上正相关。

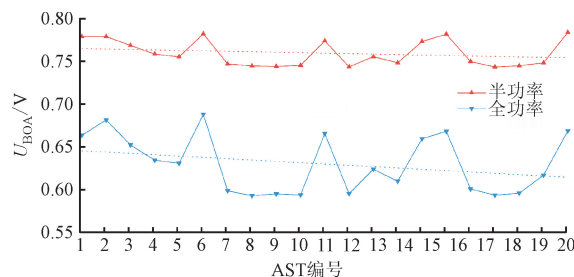


图 6 实验全程 BOA 电压

Fig. 6 BOA voltage during entire test

2.2 恢复率分析

为定量评价停机操作的恢复效果,引入全程恢复率 η_{past} 和当期恢复率 η_{last} 两参数,描述停机操作对实验开始至当段 AST 结束全部可逆衰减的恢复,以及对当段 AST 引起衰减的恢复,计算方式如下^[24]:当期 U_{BOA} 减去上期 U_{EOA} ,得到当期电压恢复 ΔU_{rec} ;当期 U_{EOA} 减去初始 U_{BOA} ,得到全程电压总衰减 U_{past} ;当期 U_{EOA} 减去当期 U_{BOA} ,得到当期电压总衰减 U_{last} ;线性拟合 U_{BOA} ,得到截至第 i 段 AST 结束的全程不可逆电压衰减 $U_{\text{irrev},i}$ 、每段 AST 引起的当期不可逆电压衰减 ΔU_{irrev} ;全程电压衰减 U_{past} 减去全程不可逆衰减 $U_{\text{irrev},i}$,得到全程可逆电压衰减 $U_{\text{rev,past}}$;当期性能衰减 U_{last} 减去当期不可逆衰减 ΔU_{irrev} ,得到当期可逆电压衰减 $U_{\text{rev,last}}$; ΔU_{rec} 分别除以全程可逆电压衰减 $U_{\text{rev,past}}$ 和当期可逆电压衰减 $U_{\text{rev,last}}$,即可得到全程恢复率 η_{past} 和当期恢复率 η_{last} 。

图7所示为各段AST的全程恢复率和当期恢复率,其中黄色背景深浅不一,对应着不同类型的停机恢复。停机操作对全功率电压的当期恢复效果优于半功率电压,对于同一段AST,全功率 η_{past} 的中位数为46%,半功率 η_{past} 的中位数为30%,电堆高功率性能的衰减具有较多可逆成分,而低功率性能衰减更加不可逆,说明不可逆衰减更多作用于反应动力学^[2,25],而可逆衰减更多作用于电荷传递和反应物传质;两种工况的全程恢复效果近似, η_{last} 的变化趋势和数量关系与 η_{past} 类似,全功率 η_{last} 的中位数为108%,半功率 η_{last} 的中位数为105%。恢复率大于1,

意味着当期运行引起的可逆电压衰减在停机过程中完全恢复,此前运行所积累的性能衰减也发生部分恢复。

超预期的停机恢复效果可从水管理、膜、催化层等多方面解释。氮气吹扫和停机促进水分重新分布,降低CL、GDL孔隙内的水含量^[5],改善了气体输运和电子传输性能;高湿环境保证质子交换膜润湿良好,实验台关闭后,膜的机械压力迅速减轻,不再产生新的机械损伤,水分子密封部分针孔和裂纹^[7,9,20],改善了质子传输性能;渗氢、氮气吹扫和停机充分还原了催化剂铂颗粒表面的 PtO_x 氧化层,高湿氮气吹扫促进硫氧化物从催化剂表面脱离^[11]、离聚物在催化层内重新分布^[25],改善了催化层性能。上述分析显示,停机操作有效改善了高湿度AST引起的电堆电化学性能、欧姆性能和传质性能衰减,这些机制叠加活化不充分、线性拟合误差等可能存在的操作因素,使恢复率直接表征的停机恢复效果达到相当高水平。

比较3种停机时长的平均全程恢复率发现,长期停机的恢复效果最佳,全功率电压的平均恢复率可达110%,说明长期停机有效作用于实验全程积累的可逆衰减,隔夜停机的平均恢复率为65%,短期停机的平均恢复率为50%,停机时长与平均恢复率之间存在明显的非线性关系。

文献[9]利用初等函数近似描述了连续运行时长与电压衰减率的非线性关系,未求解微分方程,兼顾了计算效率和模拟准确性;本文参考此思路,采用形如 $\eta = a \ln(t+1) + bt + c$ 的初等函数近似描述停机时长与电压恢复率的关系:参数 a 代表膜压力减轻等机理对恢复率的贡献,停机时,电堆内的气体压力完全卸除,导致这些机理在停机初期迅速发生^[26],速率随时间迅速下降,因此以对数函数近似表示;参数 b 代表水分重新分布、离聚物结构改变等机理的贡献,这些过程较为缓慢,恢复效果以线性关系近似表示^[5];参数 c 代表关机与重启对电压恢复率的贡献,包括渗氢直接引起的 PtO_x 还原、氮气吹扫直接引起的毒化物去除等恢复机理,对于不同时长的停机操作,其包含的关机 and 重启过程完全相同,其直接引起的恢复与停机时间无关,近似处理为常数。

短期、隔夜、长期停机时长分别为1、16和72 h,拟合得到 a 、 b 、 c 的值依次为1.68、0.76、48.07,据此计算对数、线性、常数3项直接引起的恢复率,以及在总恢复率中的占比,如表1所示。

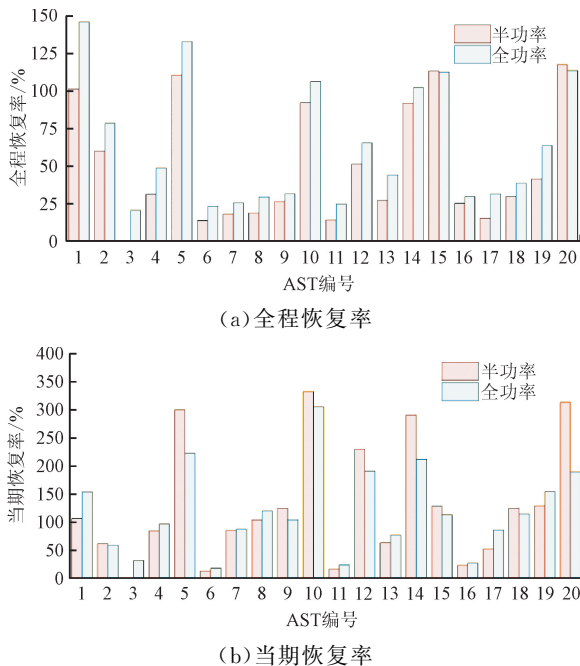


图7 各段AST后的电压相对恢复率

Fig. 7 Voltage relative recovery after each AST

表 1 不同机理的相对恢复率和占比
Table 1 Relative recovery and ratio of each mechanism

项目	相对恢复率/%			占比/%		
	短期	隔夜	长期	短期	隔夜	长期
对数项	1.17	4.77	7.22	2.33	7.34	6.57
线性项	0.76	12.16	54.70	1.52	18.70	49.73
常数项	48.07	48.07	48.07	96.15	73.96	43.70

图 8 进一步显示了 3 类机理引起的性能恢复率:短期停机的全功率电压恢复效果主要由渗氢、吹扫等操作贡献,PtO_x 还原、毒化物去除等机制引起的电压恢复率为 48.07%,其余机制引起恢复率的总和不足 2%;隔夜停机恢复率的 73.96%仍取决于关机与重启操作,但膜压力减轻(对数项)和水管理改善、离聚物结构优化(线性项)等机制的作用逐渐增加,线性项引起的恢复率约为 12.16%;进一步增加停机时长发现,长期停机恢复中,水分重新分布、离聚物结构改变等机理的贡献进一步提升,占比超过开关机操作,引起的电压恢复率为 54.70%。该结论和文献[6]相符。

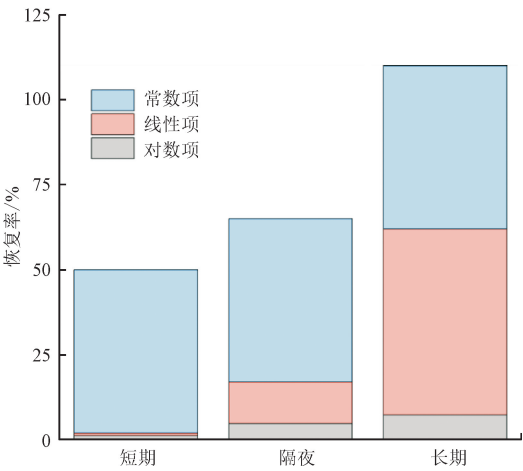


图 8 3 类机理引起的恢复率
Fig. 8 Recovery by three mechanisms

长期停机期间,线性项代表的水管理优化和离聚物重排两大机理充分改善了电堆的动力学、欧姆、传质性能,可大幅度恢复电堆电压^[6,10,14,18,20,27]。动力学性能方面,水分持续缓慢扩散、重新分布,减少了铂催化剂表面吸附的水分子,恢复了活性位点数目;离聚物重排改善了催化剂层微结构,增强了三相反应界面接触效率,恢复了催化剂层的吸附和反应动力学性能。欧姆性能方面,高湿环境下,质子交换膜维持适度水合状态,避免脱水削弱质子传导性能,

少量液态水可以填补膜表面的针孔、裂纹;离聚物重排改善了离聚物-催化剂相界面的结合强度,同时促进膜表面损伤恢复,降低了质子和电子的传递阻抗。传质性能方面,水管理优化可清除过量液态水,剩余水分发生重排,使氧气传输路径通畅性提升,降低传质极化;离聚物重排通过构建连续质子传导网络,优化水相分布均匀性,有效抑制了局部水淹引起的传质恶化。

2.3 膜电极参数变化分析

在第 5、10、15、20 段 AST 结束后,测量了膜电极参数电化学活性面积(A_{ECSA})、双电层电容(C_{dl})、渗氢电流密度(i_{H}),结果如图 9 所示。误差线对应各片单电池参数测量值的标准差。膜电极参数测量时,阳极通入氢气,阴极通入氮气,测量时间通常在 20 min 以上,该过程可能引起催化剂层一定程度的恢复。

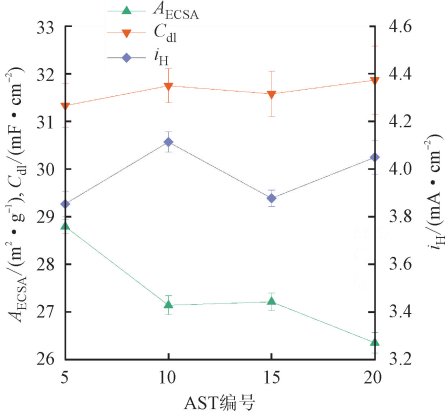


图 9 膜电极参数测量结果
Fig. 9 Measurement results of membrane electrode assembly parameters

电化学活性面积(ECSA) A_{ECSA} 是催化剂铂颗粒具有电化学催化活性的比表面积,单位为 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,等效于单位质量催化剂表面的活性反应位点数目。催化剂铂颗粒经历烧结、熟化、迁移合并等不可逆衰减过程,或发生氧化、中毒等可逆衰减,其表面的活性位点数目均会减少,ECSA 降低^[28]。停机恢复期间,催化剂表面发生 PtO_x 还原、毒化分子脱吸附等恢复反应,ECSA 重新升高。测量结果显示,第 10、20 段 AST 的 ECSA 相比第 5、15 段 AST 的降幅分别为 5.1%、3.2%,隔夜停机延缓 ECSA 衰减的效果优于短期停机,但无法全部恢复当期的 ECSA 衰减;第 15 段 AST 的 ECSA 较第 10 段 AST 并未衰减,反而增长了 0.2%,说明长期停机完全恢复了当期的 ECSA 可逆衰减,同时部分恢复了上期可逆衰减,且幅度大于当期不可逆衰减,致使 ECSA 整体增长。

双电层是电极和电解质两相表面过剩电荷受库仑力吸引形成的薄层,层内电场强度极大,足以降低分子内键的强度,驱动电化学反应^[29],双电层存储的电荷量与电位差之比称为双电层电容(C_{dl}),单位为 $\text{mF} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。本例中,催化剂铂颗粒和碳载体表面存在过剩负电荷,吸附水合质子、水分子等带电粒子或极性分子,形成双电层,双电层电容表征各个电极/电解质相界面整体的结构和性质,催化剂层严重衰减时,相界面结构改变、面积减缩,双电层电容降低。催化剂层 C_{dl} 轻微波动,每5段AST引起的 C_{dl} 变化幅度依次为1.3%、-0.5%、0.9%,均处在误差范围内,未出现明显降低趋势。

膜电极参数 ECSA 和 C_{dl} 表征的催化剂层状态不完全一致,原因在于 ECSA 通过测量氢原子在催化剂铂颗粒表面的吸、脱附电流获得,大小主要取决于活性位点数目,即铂颗粒表面的状态。催化剂衰减时,铂颗粒的活性位点等比例减少,ECSA 等比例降低;相比之下, C_{dl} 是铂颗粒、碳载体、离聚物、水分等电极/电解质多相界面双电层的综合反映,同时取决于测量条件、环境因素,整体变化趋势较 ECSA 更不明显,仅在催化剂层整体严重衰减,各相界面结构和性质严重劣化时, C_{dl} 才发生显著降低。两参数测量结果说明,实验工况下,催化剂铂颗粒发生小幅度衰减,使 ECSA 呈现衰减趋势,而催化剂层整体的结构和性质未严重劣化,使 C_{dl} 整体较为稳定。

渗氢电流密度 i_H 描述氢气渗透质子交换膜的强度,间接表征膜的完整性,单位为 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。阳极氢气受浓差驱动向阴极扩散, i_H 等于渗氢携带的电子对质子交换膜的通量密度。电堆正常运行时,阴极渗氢与空气发生直接燃烧反应,不产生有用的法拉第电流,同时剧烈放热造成局部热点,加速膜的降解^[30];另一方面,电堆停机时,渗氢有助于还原阴极催化剂层的 PtO_x 氧化层^[10]。膜发生机械损伤而减薄,或在表面出现针孔、裂隙等损伤时,氢气交叉扩散显著增强, i_H 增长。第10、20段AST的 i_H 相比第5、15段AST分别增长了6.7%、4.5%,隔夜停机延缓 i_H 增长的效果优于短期停机,但无法完全恢复膜可逆衰减;第15段AST的 i_H 较第10段AST下降5.7%,说明长期停机完全恢复了当期 i_H 表征的膜可逆衰减,上期运行造成的可逆衰减同样基本恢复, i_H 恢复到接近第5段AST结束时的水平。停机时长影响 i_H 、ECSA 的规律类似,持续72h的长期停机可以完全恢复当期可逆衰减,并作用于此前未恢复的可逆衰减,而隔夜、短期停机仅能部分恢复

当期可逆衰减。

3 结 论

本文基于 FC-DLC 和停机恢复编制了测试工况,对高湿度环境下的 PEMFC 停机恢复开展了研究,着重考察了高湿环境下停机恢复的非线性时长效应,结合文献和定量手段分析了水管理、离聚物优化等因素的作用,主要结论如下。

(1)高湿度环境下,实验全程电压呈现“之”字形变化,每段加速老化测试后电压显著衰减,半功率、全功率电压分别平均衰减了2.46%和8.31%,停机恢复后电压不同程度恢复。 U_{BOA} 和 U_{EOA} 的变化规律表明, U_{BOA} 受停机恢复影响较大, U_{EOA} 更多反映AST的作用,应根据研究对象选取不可逆衰减的计算基准。

(2)全程恢复率 η_{past} 和当期恢复率 η_{last} 的计算结果显示,全功率电压的停机恢复效果优于半功率电压,电堆高电流性能衰减较可逆,低电流性能衰减更多和不可逆的反应动力学损失有关; η_{last} 大于1,说明停机操作完全恢复了当期运行引起的可逆电压衰减,且进一步恢复了此前积累的可逆性能衰减。

(3)电压恢复效果非线性地正相关于停机时长,按照对数+线性模型,关机与重启操作贡献了隔夜和短期停机70%以上的电压恢复率,长期停机的电压恢复效果最佳,全功率电压的平均恢复率可达110%,而隔夜和短期停机的平均恢复率分别为65%和50%,其中,水管理改善、离聚物重排等机理的作用凸显,改善了电堆的动力学、欧姆与传质性能。

(4)停机恢复有助于延缓催化剂层和质子交换膜衰减,效果与停机时长正相关,电化学活性面积 A_{ECSA} 的测量结果显示,长期停机可以完全恢复当期可逆衰减,并作用于隔夜和短期停机未恢复的可逆衰减,但不可逆衰减仍然存在;双电层电容 C_{dl} 的测量结果显示,催化剂层在实验全程未发生明显的形貌改变,内部多相界面未发生明显劣化。渗氢电流密度 i_H 的测量结果显示,高湿工况下,停机操作有效改善了质子交换膜的工作状态。以上参数的表征结果证明,停机恢复对延缓 PEMFC 性能衰减具有显著作用。

参考文献:

- [1] 新华社. 中华人民共和国能源法 [EB/OL]. (2024-11-09) [2025-01-10]. https://www.gov.cn/yaowen/liebiao/202411/content_6985761.htm.

- [2] O'HAYRE R, 车硕源, COLELLA W, 等. 燃料电池基础 [M]. 王晓红, 黄宏, 译. 北京: 电子工业出版社, 2007.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] MITZEL J, ZHANG Qian, GAZDZICKI P, et al. Review on mechanisms and recovery procedures for reversible performance losses in polymer electrolyte membrane fuel cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2021, 488: 229375.
- [6] QI Zhigang, TANG Hao, GUO Qunhui, et al. Investigation on "saw-tooth" behavior of PEM fuel cell performance during shutdown and restart cycles [J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 161(2): 864-871.
- [7] KUNDU S, FOWLER M, SIMON L C, et al. Reversible and irreversible degradation in fuel cells during open circuit voltage durability testing [J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 182(1): 254-258.
- [8] RINALDO S G, LEE W, STUMPER J, et al. Mechanistic principles of platinum oxide formation and reduction [J]. *Electrocatalysis*, 2014, 5(3): 262-272.
- [9] GAZDZICK P, MITZEL J, GARCIA SANCHEZ D, et al. Evaluation of reversible and irreversible degradation rates of polymer electrolyte membrane fuel cells tested in automotive conditions [J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 327: 86-95.
- [10] ZAGO M, BARICCI A, BISELLO A, et al. Experimental analysis of recoverable performance loss induced by platinum oxide formation at the polymer electrolyte membrane fuel cell cathode [J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 455: 227990.
- [11] GOULD B D, BENDER G, BETHUNE K, et al. Operational performance recovery of SO₂-contaminated proton exchange membrane fuel cells [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2010, 157(11): B1569-B1577.
- [12] FU Jie, HOU Ming, DU Chao, et al. Potential dependence of sulfur dioxide poisoning and oxidation at the cathode of proton exchange membrane fuel cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 187(1): 32-38.
- [13] KONGKANAND A, ZHANG Jingxin, LIU Zhongyi, et al. Degradation of PEMFC observed on NSTF electrodes [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2014, 161(6): F744-F753.
- [14] ZHANG Qian, SCHULZE M, GAZDZICKI P, et al. Comparison of different performance recovery procedures for polymer electrolyte membrane fuel cells [J]. *Applied Energy*, 2021, 302: 117490.
- [15] JUNG J H, KIM S H, HUR S H, et al. Polymer electrolyte membrane fuel cell performance degradation by coolant leakage and recovery [J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 226: 320-328.
- [16] WILKINSON D P, VOSS H H, PRATER K. Water management and stack design for solid polymer fuel cells [J]. *Journal of Power Sources*, 1994, 49(1/2/3): 117-127.
- [17] LI Hui, TANG Yanghua, WANG Zhenwei, et al. A review of water flooding issues in the proton exchange membrane fuel cell [J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 178(1): 103-117.
- [18] TELISKA M, O'GRADY W E, RAMAKER D E. Determination of O and OH adsorption sites and coverage in situ on Pt electrodes from Pt L₂₃ X-ray absorption spectroscopy [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109(16): 8076-8084.
- [19] BI Wu, FULLER T F. Modeling of PEM fuel cell Pt/C catalyst degradation [J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 178(1): 188-196.
- [20] KREITMEIER S, MICHIARDI M, WOKAUN A, et al. Factors determining the gas crossover through pinholes in polymer electrolyte fuel cell membranes [J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 80: 240-247.
- [21] NANDJOU F, POIROT-CROUVEZIER J P, CHANDESRIIS 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.
- [22] 蓝弋林, 杨代军, 楚天阔, 等. 质子交换膜燃料电池的快速活化方法展望 [J]. *工程热物理学报*, 2022, 43(12): 3331-3343.
- [23] LAN Yilin, YANGDaijun, CHU Tiankuo, et al. Review of quick activation processes of PEMFC [J]. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2022, 43(12): 3331-3343.
- [24] CHU Tiankuo, WANG Qinpu, XIE Meng, et al. Investigation of the reversible performance degradation mechanism of the PEMFC stack during long-term durability test [J]. *Energy*, 2022, 258: 124747.
- [24] ZHANG Qian, SCHULZE M, GAZDZICKI P, et al. Quantification of effects of performance recovery pro-

- cedures for polymer electrolyte membrane fuel cells [J]. Journal of Power Sources, 2021, 512: 230467.
- [25] MA Tiancai, LI Ruitao, GUO Huijin, et al. Recovery characteristics of reversible degradation for proton exchange membrane fuel cell stack under accelerated stress test [J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 493: 152549.
- [26] ZHANG Xu, GUO Liejin, LIU Hongtan. Recovery mechanisms in proton exchange membrane fuel cells after accelerated stress tests [J]. Journal of Power Sources, 2015, 296: 327-334.
- [27] PIVAC I, ŠIMIĆ B, BARBIR F. Experimental diagnostics and modeling of inductive phenomena at low frequencies in impedance spectra of proton exchange membrane fuel cells [J]. Journal of Power Sources, 2017, 365: 240-248.
- [28] 叶跃坤, 池滨, 江世杰, 等. 质子交换膜燃料电池膜电极耐久性的提升 [J]. 化学进展, 2019, 31(12): 1637-1652.
- YE Yuekun, CHI Bin, JIANG Shijie, et al. Enhancing the durability of membrane electrode assembly of proton exchange membrane fuel cells [J]. Progress in Chemistry, 2019, 31(12): 1637-1652.
- [29] HAMANN C H, HAMNETT A, VIELSTICH W. 电化学 [M]. 陈艳霞, 夏兴华, 蔡俊, 译. 北京: 化学工业出版社, 2010.
- [30] WEBER A Z. Gas-crossover and membrane-pinhole effects in polymer-electrolyte fuel cells [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2008, 155(6): B522-B531.
- (编辑 刘杨 陶晴 武红江)