



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107039668 A

(43)申请公布日 2017.08.11

(21)申请号 201710210375.4

(22)申请日 2017.03.31

(71)申请人 武汉理工大学

地址 430070 湖北省武汉市洪山区珞狮路
122号

(72)发明人 李赏 熊文楷 王志昌 潘牧

(74)专利代理机构 湖北武汉永嘉专利代理有限
公司 42102

代理人 崔友明

(51)Int.Cl.

H01M 8/04313(2016.01)

权利要求书1页 说明书5页 附图4页

(54)发明名称

一种质子交换膜燃料电池气体扩散层耐久性加速测试方法

(57)摘要

本发明公开了一种质子交换膜燃料电池气体扩散层耐久性加速测试方法,该方法首先将气体扩散层进行疏水处理,然后以浸入电解液一半高度的气体扩散层作工作电极、铂电极作对电极、饱和甘汞电极作参比电极,在油浴的条件下向密闭的容器中通入氧气进行*i-t*加速模块测试。本发明方法能分析液态水和气态水界面处GDL的衰减情况,以及水的状态、不同绝对加湿度对GDL的影响。

1. 一种质子交换膜燃料电池气体扩散层耐久性加速测试方法,其特征在于,包括以下步骤:(a)将气体扩散层浸入含疏水材料的溶液中进行疏水处理;(b)将处理好的气体扩散层置于容器内,用导线连通作为工作电极,将对电极和参比电极固定在容器内,将上述三个电极与电化学工作站相连;(c)向容器中加入硫酸溶液,密封后通入纯净的氧气并加热,采用电化学工作站的*i-t*加速模块进行分析测试;(d)最后将气体扩散层取出冲洗干净,干燥后进行分析。

2. 根据权利要求1所述的一种质子交换膜燃料电池气体扩散层耐久性加速测试方法,其特征在于:所述含疏水材料的溶液为质量分数10-15%的聚四氟乙烯水溶液。

3. 根据权利要求1所述的一种质子交换膜燃料电池气体扩散层耐久性加速测试方法,其特征在于:所述容器为可密封的透明玻璃容器,所述对电极为铂电极,所述参比电极为饱和甘汞电极。

4. 根据权利要求1所述的一种质子交换膜燃料电池气体扩散层耐久性加速测试方法,其特征在于:硫酸溶液的浓度为0.5mol/L,硫酸溶液的加入量为刚好浸没一半高度的气体扩散层。

5. 根据权利要求1所述的一种质子交换膜燃料电池气体扩散层耐久性加速测试方法,其特征在于:通入氧气后加热使容器内液体的温度升至60-80℃。

6. 根据权利要求1所述的一种质子交换膜燃料电池气体扩散层耐久性加速测试方法,其特征在于:电化学工作站的*i-t*加速模块的试验参数为时间86400s,电压1.4V。

7. 根据权利要求1所述的一种质子交换膜燃料电池气体扩散层耐久性加速测试方法,其特征在于:用去离子水将气体扩散层冲洗干净,在60℃下真空干燥6h。

一种质子交换膜燃料电池气体扩散层耐久性加速测试方法

技术领域

[0001] 本发明属于燃料电池技术领域,具体涉及一种质子交换膜燃料电池气体扩散层耐久性加速测试方法。

背景技术

[0002] 随着环境问题越来越严重,特别是温室气体造成的各种问题尤为突出,减少温室气体的排放越来越受到人们的重视,减少对化石能源的依赖是我们着手解决这一问题的首要方向。质子交换膜燃料电池(Proton Exchange Membrane Fuel Cell,PEMFC)作为一种新能源,具有工作温度低、无污染、无腐蚀、比功率大、启动迅速等优点,得到了越来越多的关注。目前,PEMFC没有实现大量的商业化,最主要的原因是耐久性差。耐久性测试过程中,导致PEMFC性能下降的一个主要因素就是气体扩散层水管理能力的衰减。气体扩散层作为PEMFC的关键部分,位于催化层和流场之间,其作用主要在于降低催化层与流场之间的接触电阻,使反应气体和产物水在流场和催化层之间实现均匀再分配,提高电极性能。

[0003] 早在2005年美国能源部就提到可以将气体扩散层置于90℃、质量分数为15%的过氧化氢中进行耐久性加速试验,在不同的时间段取出作相应的分析测试,来观察其水管理能力的变化。Frisk等人[Frisk J,Boand W,Kurkowski M,Atanasoski R,Schmoeckel A.Fuel cell seminar2004.San Antonio,TX USA;November 2004.]也将气体扩散层(Gas Diffusion Layer,GDL)置于过氧化氢中进行了耐久性加速实验,实验后发现GDL质量减少,表面接触角降低。他们还通过给GDL外加电压的方式进行离线耐久性实验,结果发现加载在GDL上的电压值越大,GDL上碳的氧化速率就越快。Dan等人[Dan Liu,Durability Study of Proton Exchange Fuel Cells via Experimental Investigations and Mathematical Modeling,Dissertation submitted to the faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy In Macromolecular Science&Engineering,July 11,2006.]研究发现气体扩散层中的碳材料在水和氧同时存在的条件下有较弱抗氧化能力。Fowler等人[D.P Wiklinson and J.St-Pierre,Chapter 47:Durability,Handbook of fuel cells-fundamentals,technology,applications,2003.]也曾直接将膜电极(Membrane Electrode Assembly,MEA)长时间放置于水中,这样会导致GDL表面孔结构的变化,亲水物质堆积以及疏水材料的流失而造成性能衰减。Ihonen等人[J.Ihonen,M.Mikkola,G.Lindbergh,Flooding of Gas Diffusion Backing in PEFC[J].J.Electrochem.Soc.,2004(151):A1152-A1161.]通过增加气体扩散层两侧的压力来探究了GDL的物理耐久性,他们发现所加压力越大,越会导致GDL传质受阻。Wood等人[Wood DL,Davey JR,Atanassov P,Borup RL.PEMFC component characterization and its relationship to mass transport overpotentials during long-term testing.ECS Trans 2006;3(1):753-63.]利用单电池进行了长时间的耐久性测试后发现,GDL上聚四氟乙烯(PTFE)的微观结构发生了明显的改变。

[0004] 影响GDL耐久性的因素主要有两个方面,一方面是物理上面的机械降解,另一方面是化学降解,化学降解主要导致的是碳材料的流失以及水管理能力的下降。目前对于GDL耐久性的研究方法一般有单电池或电堆测试,具体为:1)利用在线装电池或电堆进行寿命测试,2)利用外部装置直接给单电池一个外加电压进行加速实验。方法1虽然最准确,但是无法将物理降解和化学降解有效分开来分析,最主要还是该方法要通过非常长的时间来实现。方法2虽然可以大大缩短GDL衰减所需要的时间,但是此法也没有将物理降解和化学降解有效分开来讨论,单电池两侧的金属板始终对GDL有一个物理挤压作用。另外这两种方法还有个共同的问题就是实验后,GDL会和邻近的催化层粘连在一起,无法将两者互不影响的剥离开,不利于后续GDL的测试分析。

[0005] 综上,开发一种能将物理降解和化学降解分开、测试时间短、无损害的燃料电池气体扩散层耐久性加速测试方法很有必要。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于提供一种质子交换膜燃料电池气体扩散层耐久性加速测试方法,该方法包括以下步骤:(a)将气体扩散层浸入含疏水材料的溶液中进行疏水处理;(b)将处理好的气体扩散层置于容器内,用导线夹夹住气体扩散层作为工作电极,将对电极和参比电极也固定在容器内,将上述三个电极与电化学工作站相连;(c)向容器中加入硫酸溶液,密封后通入纯净的氧气并加热,采用电化学工作站的*i-t*加速模块进行分析测试;(d)最后将气体扩散层取出冲洗干净,干燥后进行分析。

[0007] 上述方案中,所述含疏水材料的溶液为质量分数10%的聚四氟乙烯水溶液。其用作GDL的疏水处理,一是可以和实际电池保持一致,得到的数据可以和在线测试后的衰减数据相比较;二是通过分析实验前后GDL亲/疏水性的变化判断其衰减程度。

[0008] 上述方案中,所述容器为可密封的透明玻璃容器,所述对电极为铂电极,所述参比电极为饱和甘汞电极。采用可密封的玻璃容器是因为其能真实的模拟质子交换膜燃料电池工作的内环境,同时便于观察。

[0009] 上述方案中,硫酸溶液的浓度为0.5mol/L,硫酸溶液的加入量为刚好浸没气体扩散层一半高度(正中间位置)。电解液只浸没一半高度的气体扩散层,是因为这样能分别研究液态水和气态水及界面状态下气体扩散层的衰退。

[0010] 上述方案中,通入氧气后加热使容器内液体的温度升至60-80℃。

[0011] 上述方案中,电化学工作站的*i-t*加速模块的试验参数为:时间86400s,电压1.4V。

[0012] 上述方案中,用去离子水将气体扩散层冲洗干净,在60℃下真空干燥6h。

[0013] 与现有技术相比,本发明具有以下有益效果:(1)可以在短时间内将GDL衰减到一定程度,便于研究其衰减机理;(2)能将GDL的物理衰减和化学衰减有效区分开来讨论,并能单独考察例如气体流量等单一变量对GDL的影响;(3)能探究水的状态对GDL耐久性的影响;(4)能分析液态水、气态水以及界面处GDL的衰退情况;(5)能探究不同绝对加湿度对GDL的影响,PEMFC中最主要的问题是堵水,根据分析结果可以通过调节电池温度,以改变阴阳极加湿度进而调控电池中的水含量探究出电池相对合适的工作温度,达到延长电池寿命的目的。

附图说明

- [0014] 图1为本发明实施例1与对比例最后所得气体扩散层不同区域的扫描电镜图片；
[0015] 图2为本发明实施例2与对比例最后所得气体扩散层不同区域的扫描电镜图片；
[0016] 图3为本发明实施例3与对比例最后所得气体扩散层不同区域的扫描电镜图片；
[0017] 图4为本发明实施例1-3与对比例的电池性能曲线图；
[0018] 图5为本发明实施例1-5的电池性能曲线图。

具体实施方式

[0019] 为使本领域普通技术人员充分理解本发明的技术方案和有益效果,以下结合具体实施例和附图进行进一步详细说明。

[0020] 本发明所述的质子交换膜燃料电池扩散层包括基底和微孔层,其制备方法为:将碳材料与蒸馏水混合并超声搅拌成悬浮液,将悬浮液涂在基底的表面制成微孔层,即得气体扩散层。实验开始前将制得的气体扩散层置于质量分数为10%的PTFE溶液中浸泡进行疏水处理。本发明所使用的电化学工作站型号为CHI660D,上海辰华仪器公司生产;所使用的对电极为铂电极,参比电极为饱和甘汞电极。

[0021] 实施例1

[0022] (1) 将疏水处理后的气体扩散层剪裁成合适大小,用磨好的导线夹轻轻夹住,然后放置在定制的透明玻璃容器中,固定好位置即得工作电极。同样的在玻璃容器中固定好温度计、铂电极以及饱和甘汞电极,饱和甘汞电极的一端要靠近气体扩散层但不要与其接触。接着向玻璃容器中倒入浓度为0.5mol/L的硫酸溶液,直至溶液刚刚浸没一半高度的气体扩散层。将玻璃容器移至准备好的油浴锅中,然后将三个电极连入电化学工作站,将纯净的氧气通入密封的玻璃容器内,用气体流量计控制流量,气体流速不宜过快。

[0023] (2) 开启油浴锅进行升温,直至玻璃容器内的温度计显示为60℃,打开电脑程序选择i-t加速模块,设置好时间为86400秒,电压为1.4v,灵敏度因子等参数即可。

[0024] (3) 实验结束后用去离子水冲洗干净气体扩散层表面残留的酸溶液,接着将其置于60℃真空干燥箱中干燥6h,保存好后用于接下来的SEM分析和单电池极化曲线分析。

[0025] 实施例2

[0026] (1) 将疏水处理后的气体扩散层剪裁成合适大小,用磨好的导线夹轻轻夹住,然后放置在定制的透明玻璃容器中,固定好位置即得工作电极。同样的在玻璃容器中固定好温度计、铂电极以及饱和甘汞电极,饱和甘汞电极的一端要靠近气体扩散层但不要与其接触。接着向玻璃容器中倒入浓度为0.5mol/L的硫酸溶液,直至溶液刚刚浸没一半高度的气体扩散层。将玻璃容器移至准备好的油浴锅中,然后将三个电极连入电化学工作站,将纯净的氧气通入密封的玻璃容器内,用气体流量计控制流量,气体流速不宜过快。

[0027] (2) 开启油浴锅进行升温,直至玻璃容器内的温度计显示为70℃,打开电脑程序选择i-t加速模块,设置好时间为86400秒,电压为1.4v,灵敏度因子等参数即可。

[0028] (3) 实验结束后用去离子水冲洗干净气体扩散层表面残留的酸溶液,接着将其置于60℃真空干燥箱中干燥6h,保存好后用于接下来的SEM分析和单电池极化曲线分析。

[0029] 实施例3

[0030] (1) 将疏水处理后的气体扩散层剪裁成合适大小,用磨好的导线夹轻轻夹住,然后放置在定制的透明玻璃容器中,固定好位置即得工作电极。同样的在玻璃容器中固定好温度计、铂电极以及饱和甘汞电极,饱和甘汞电极的一端要靠近气体扩散层但不要与其接触。接着向玻璃容器中倒入浓度为0.5mol/L的硫酸溶液,直至溶液刚刚浸没一半高度的气体扩散层。将玻璃容器移至准备好的油浴锅中,然后将三个电极连入电化学工作站,将纯净的氧气通入密封的玻璃容器内,用气体流量计控制流量,气体流速不宜过快。

[0031] (2) 开启油浴锅进行升温,直至玻璃容器内的温度计显示为80℃,打开电脑程序选择i-t加速模块,设置好时间为86400秒,电压为1.4v,灵敏度因子等参数即可。

[0032] (3) 实验结束后用去离子水冲洗干净气体扩散层表面残留的酸溶液,接着将其置于60℃真空干燥箱中干燥6h,保存好后用于接下来的SEM分析和单电池极化曲线分析。

[0033] 对比例

[0034] 直接将制得的、未经任何实验处理的GDL进行SEM分析和单电池极化曲线分析。

[0035] 对实施例1-3及对比例最后所得气体扩散层进行的SEM分析结果分别如图1-3所示。附图1中从左至右、从上到下的SEM图片依次是空白GDL,加速后液态水中的GDL,加速后界面处的GDL,加速后气态水中的GDL,各图放大倍数相同(图1-3中对比例的SEM图为同一张)。通过比较发现液态水对GDL的影响比气态水要大,并且可以看到液态水中的GDL表面出现了明显的裂缝;在界面处的GDL虽然没有液体水中破损的严重,依旧可以看出裂缝的存在,相反在气态水中的GDL看不出明显的破损。

[0036] 附图2中从左至右、从上到下的SEM图片依次是空白GDL,加速后液态水中的GDL,加速后界面处的GDL,加速后气态水中的GDL,各图放大倍数相同。通过比较可以得出与实施例1相同的结论,不同的是:温度的升高使得液态水中的GDL破损的更加严重,表面裂缝不仅变多而且变宽了很多;界面处的GDL同样如此,气态水中的GDL还是看不出明显变化。

[0037] 附图3中从左至右、从上到下的SEM图片依次是空白GDL,加速后液态水中的GDL,加速后界面处的GDL,加速后气态水中的GDL,各图放大倍数相同。可以看出液态水中的GDL表面破损的非常严重,已经形成了一个“孤岛”;界面处的GDL虽然不如液态水环境中破坏的那么严重,但是其出现的裂缝也是更加宽大;气态水中的GDL表面依旧看不出变化。从实施例1、2、3中可以确定液态水对GDL的影响比气态水对它的影响要大得多,也更加容易受到温度的影响。通过改变温度控制气态水的饱和蒸气压达到改变绝对加湿度的目的,绝对加湿度的改变没有给GDL的表面造成明显的破坏。

[0038] 为了探究实验后GDL对电池性能衰减的影响程度,要用到5cm*5cm的单电池进行测试,测试温度为65℃,阴、阳极气体的相对加湿度均为100%,无背压,过量系数设定为阳极1.5,阴极2.5。单电池测试设备为群羿测试平台,CCM为武汉理工新能源有限公司定制样品,未处理的GDL放在阳极,加速测试后的GDL放在阴极。分别对实施例1-3及对比例的GDL进行测试,得到的电池性能曲线如图4所示。从图4可以看出:实施例1、2、3相比于对比例来说,电池性能都有明显的下降,说明加速后GDL性能发生了衰减,这与表面观察到的结论是一致的。

[0039] 实施例4

[0040] (1) 将疏水处理后的气体扩散层剪裁成合适大小,用磨好的导线夹轻轻夹住,然后放置在定制的透明玻璃容器中,固定好位置即得工作电极。同样的在玻璃容器中固定好温

度计、铂电极以及饱和甘汞电极,饱和甘汞电极的一端要靠近气体扩散层但不要与其接触。接着向玻璃容器中倒入浓度为0.5mol/L的硫酸溶液,直至溶液完全浸没气体扩散层。将玻璃容器移至准备好的油浴锅中,然后将三个电极连入电化学工作站,将纯净的氧气通入密封的玻璃容器内,用气体流量计控制流量,气体流速不宜过快。

[0041] (2) 开启油浴锅进行升温,直至玻璃容器内的温度计显示为60℃,打开电脑程序选择i-t加速模块,设置好时间为86400秒,电压为1.4v,灵敏度因子等参数即可。

[0042] (3) 实验结束后用去离子水冲洗干净气体扩散层表面残留的酸溶液,接着将其置于60℃真空干燥箱中干燥6h,保存好后用于接下来的SEM分析和单电池极化曲线分析。

[0043] 实施例5

[0044] (1) 将疏水处理后的气体扩散层剪裁成合适大小,用磨好的导线夹轻轻夹住,然后放置在定制的透明玻璃容器中,固定好位置即得工作电极。同样的在玻璃容器中固定好温度计、铂电极以及饱和甘汞电极,饱和甘汞电极的一端要靠近气体扩散层但不要与其接触。接着向玻璃容器中倒入浓度为0.5mol/L的硫酸溶液,直至溶液全部浸没气体扩散层。将玻璃容器移至准备好的油浴锅中,然后将三个电极连入电化学工作站,将纯净的氧气通入密封的玻璃容器内,用气体流量计控制流量,气体流速不宜过快。

[0045] (2) 开启油浴锅进行升温,直至玻璃容器内的温度计显示为80℃,打开电脑程序选择i-t加速模块,设置好时间为86400秒,电压为1.4v,灵敏度因子等参数即可。

[0046] (3) 实验结束后用去离子水冲洗干净气体扩散层表面残留的硫酸溶液,接着将其置于60℃真空干燥箱中干燥6h,保存好后用于接下来的SEM分析和单电池极化曲线分析。

[0047] 采用同样的方法探究实施例1-5实验后GDL对电池性能衰减的影响程度,结果如图5所示。从图中可以看出,在高电流密度下,实施例4和5的电压值已经很低了,在实验过程中电流密度也不能继续往上加载了,说明电池已经承受不住较大的负载加成,也就说明GDL发生了严重的腐蚀。再对比实施例1-5的极化曲线图发现,单单是因为一半GDL加速水状态的不同对电池性能的影响程度也是很大的,液态水对GDL的影响不仅在表面形貌还在具体电池性能中都比气态水要大。

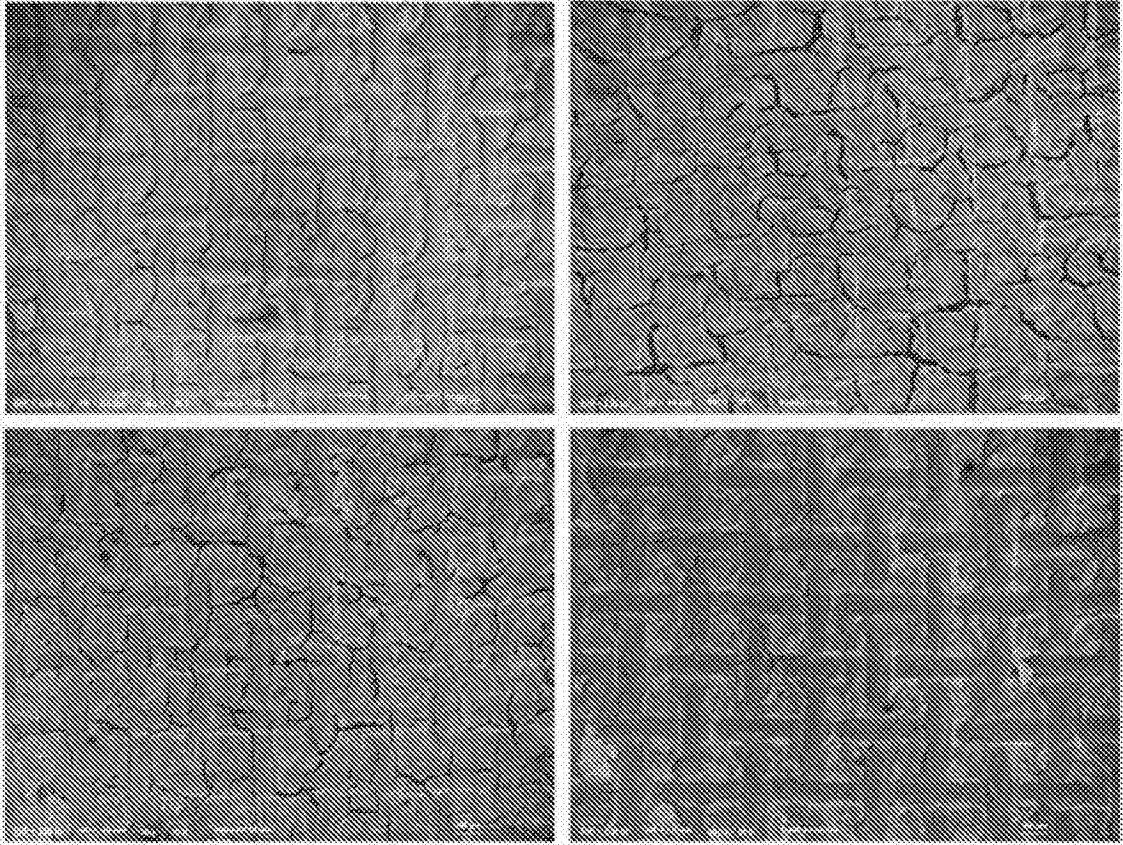


图1

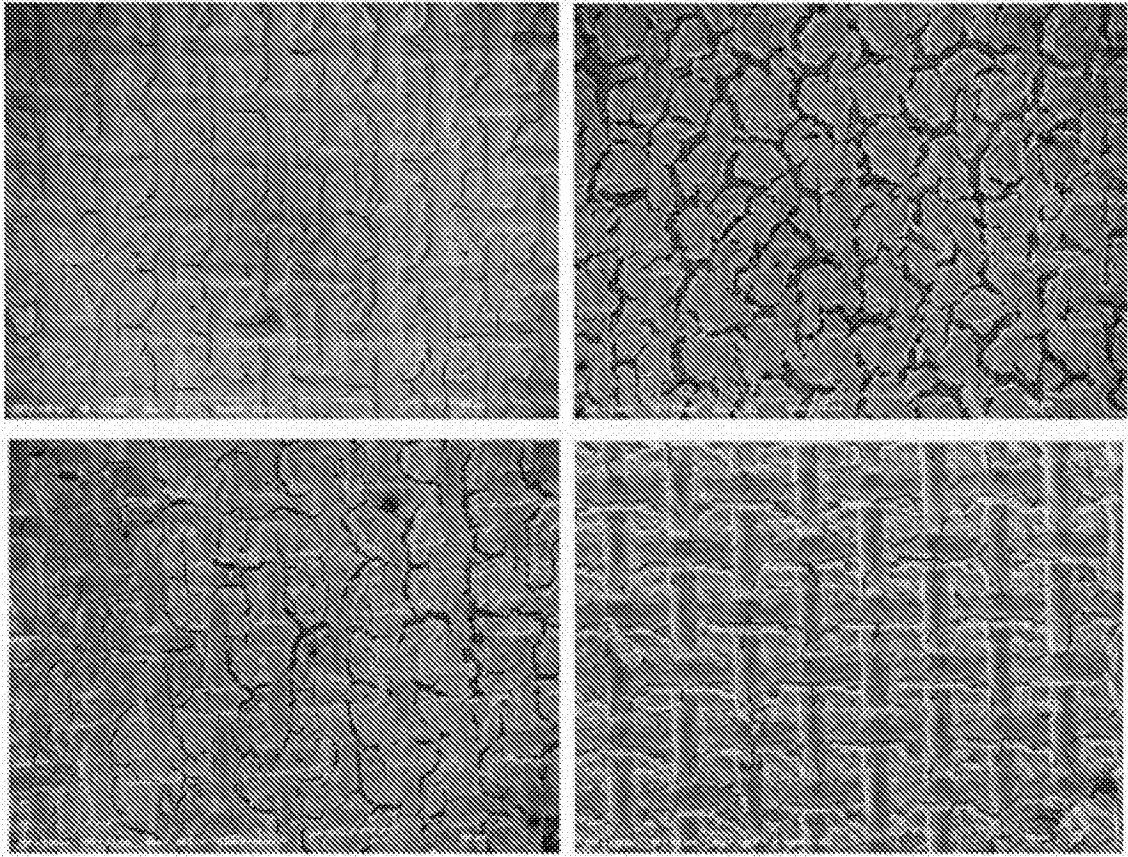


图2

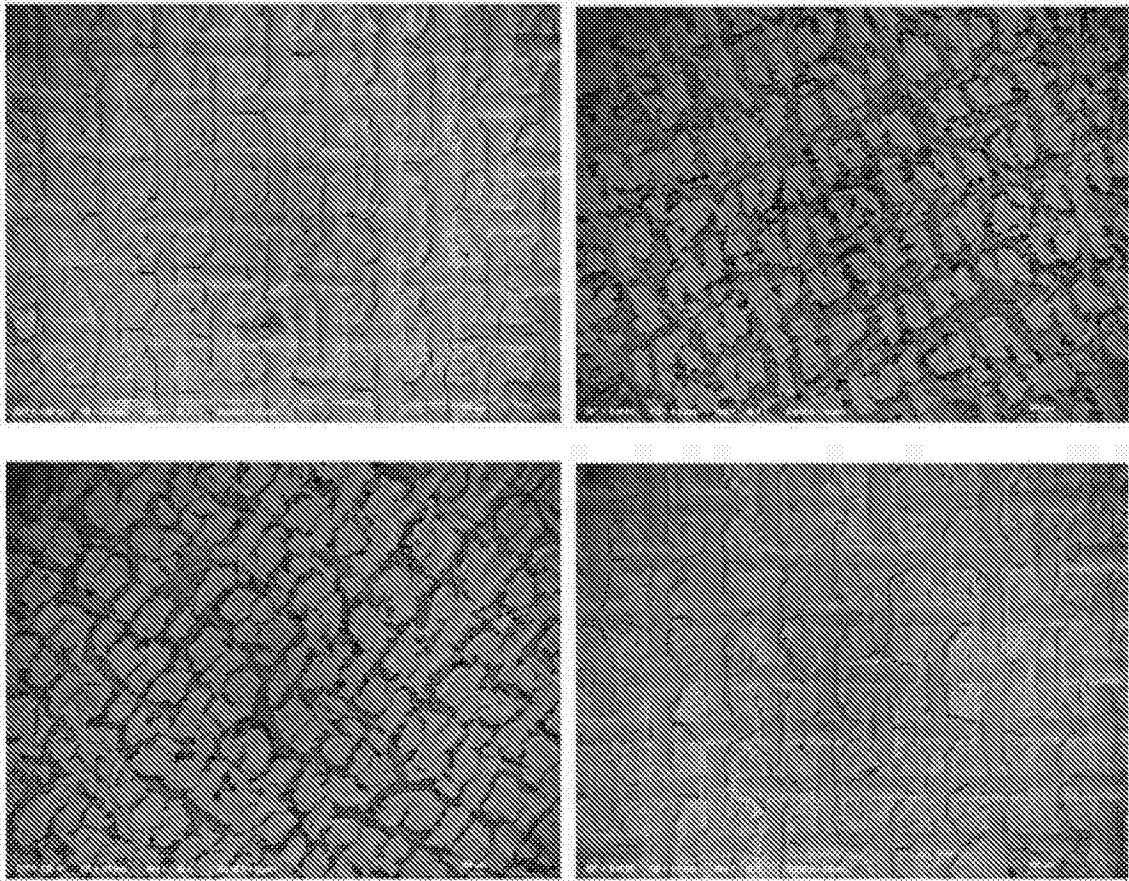


图3

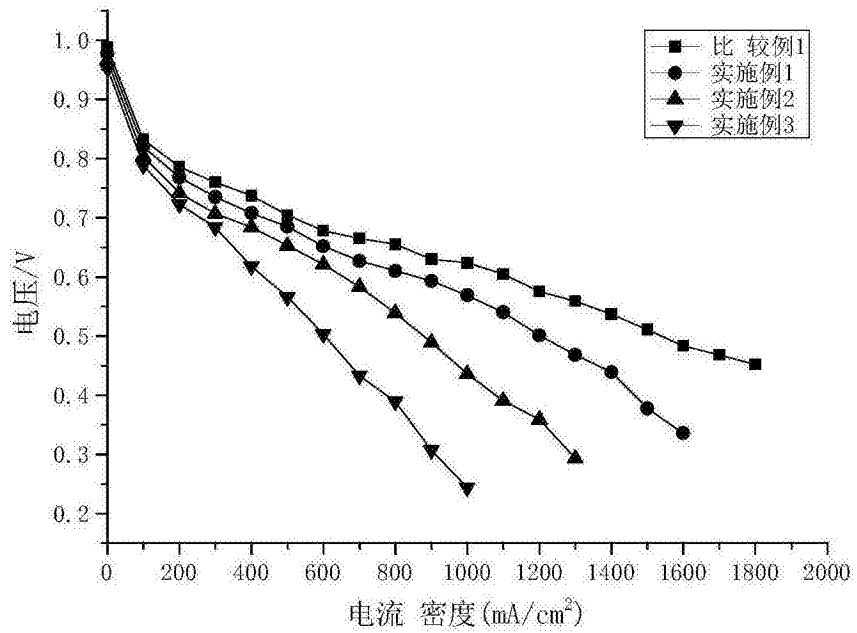


图4

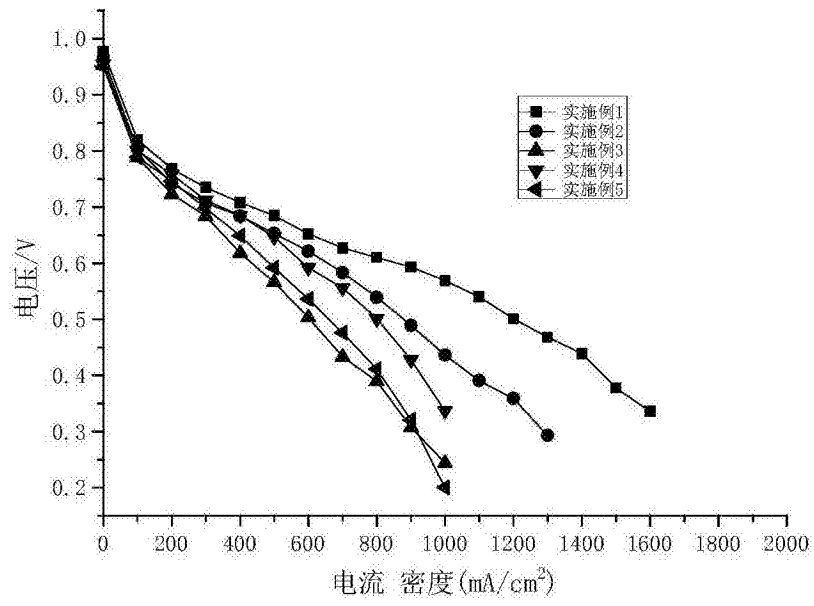


图5