

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.04.021

温湿度对燃料电池质子膜气体透过率的影响

王军¹, 吴爽², 李文浩², 任俊¹, 于萌¹, 赵淑会², 王晓璇¹, 赵燕¹, 肖经纬¹, 宋龙波¹

(1. 淄博市计量技术研究院, 山东淄博 255000; 2. 山东东岳未来氢能材料股份有限公司, 山东淄博 256401)

摘要: 燃料电池质子膜的气体渗透不仅会降低燃料电池的燃料利用率, 还会直接影响燃料电池的性能和使用寿命, 因此气体透过率成为评价膜性能的重要指标。为模拟电池膜运行条件下的氢气渗透状况, 提高电池膜气体渗透检测效率, 采用压差法-气相色谱仪联用技术以及电磁加热-水蒸气增湿手段对不同型号的燃料电池质子膜进行氢气透过率测试, 研究了不同温度、湿度条件对燃料电池质子膜氢气透过率的影响。同时, 气相色谱选用耐水解型色谱柱, 同步实现了不同温、湿度条件下水蒸气透过率的检测。结果表明, 温度对燃料电池质子膜氢气透过率有显著影响。不同型号燃料电池膜的氢气透过率均随温度的上升呈指数型增长。在较低温度下, 相对湿度与氢气透过率呈线性依赖。高温条件下氢气透过率随湿度升高而增长的趋势变缓。在不同温湿度条件下, 水蒸气的渗透与氢气渗透的变化规律相似, 随温度和湿度升高而增长。通过多种技术串联, 建立相对完善的燃料电池膜氢气渗透检测体系, 实现不同气体的同步检测, 弥补国标测试方法的不足。

关键词: 质子交换膜; 氢气渗透; 水蒸气渗透; 温度; 相对湿度

中图分类号: O642.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)04-0135-06

Effect of temperature and humidity on the gas permeability of proton membranes for fuel cells

WANG Jun¹, WU Shuang², LI Wenhao², REN Jun¹, YU Meng¹, ZHAO Shuhui², WANG Xiaoxuan¹,

ZHAO Yan¹, XIAO Jingwei¹, SONG Longbo¹

(1. Zibo Institute of Measurement Technology, Zibo 255000, China;

2. Shandong Dongyue Future Hydrogen Energy Materials Co., Ltd., Zibo 256401, China)

Abstract : The gas permeation through the proton membrane of fuel cell not only reduces the fuel utilization rate of the fuel cell, but also directly affects the performance and service life of the fuel cell. Therefore, gas permeation rate has become an important indicator for evaluating membrane performance. To simulate the gas permeation status of hydrogen fuel cell membranes under operating conditions and to improve the efficiency of proton membrane gas permeation detection, a combination of pressure difference method and gas chromatograph technology to test the hydrogen permeability of different types of fuel cell proton membranes was used through electromagnetic heating water vapor humidification method. The results of effect of different temperature and humidity conditions on the hydrogen permeability of fuel cell proton membranes were obtained. Meanwhile, a water-resistant chromatographic column was used in gas chromatography and the detection of water vapor transmittance under different temperature and humidity conditions was realized simultaneously. The results indicate that temperature has a significant impact on the hydrogen permeability of fuel cell proton membranes and hydrogen permeability increases exponentially with the increase of temperature among different types of fuel cell membranes. At lower temperatures, relative humidity is linearly dependent on hydrogen permeability. The trend of hydrogen permeability increasing with increasing humidity slows down under high temperature conditions. The permeation of water vapor follows a similar pattern to that of hydrogen permeation, increasing with increasing temperature and humidity under different temperature and humidity. A relatively complete fuel cell membrane gas permeability detection system is established, achieving synchronous detection of hydrogen and water vapor, making up for the shortcomings of national standard testing methods by creating multiple technologies connected in series.

Keywords : proton exchange membrane ; hydrogen permeation ; vapor permeation ; temperature ; relative humidity

基金项目: 山东省市场监管局科技计划项目, 国家重点研发计划项目(2021YFB4001102)

通信作者: 宋龙波, 本科, 正高级工程师, 研究方向为化学计量检验检测相关领域

收稿日期: 2023-02-03

引用格式: 王军, 吴爽, 李文浩, 等. 温湿度对燃料电池质子膜气体透过率的影响[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(4): 135-140.

WANG Jun, WU Shuang, LI Wenhao, et al. Effect of temperature and humidity on the gas permeability of proton membranes in fuel cells[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(4): 135-140.

在全球新能源发展的格局中,氢能以其高效、储量丰富、可储存等优势占据了非常重要的位置。质子交换膜燃料电池(PEMFC)是将氢能源有效利用的转换装置,具有较高的能量密度和功率密度,且发电过程不排放污染环境的氧化物,已经成功应用于交通运输领域^[1-4]。质子交换膜是PEMFC的核心部件,在燃料电池中传导质子、阻隔氧化剂和还原剂^[5-6]。目前市场应用广泛的质子膜主要是以杜邦Nafion膜为代表的全氟磺酸膜。全氟磺酸树脂(PFSA)由两部分构成,疏水性的聚四氟乙烯(PTFE)骨架和亲水性的全氟乙烯基醚支链^[7]。由于氟原子具有强电负性,相邻氟原子之间相互排斥,氟原子呈螺旋状分布在主链周围。因此全氟磺酸膜有着优异的热力学、电化学稳定性。高质子导电率、低气体渗透性等特点是质子膜能够成功应用的关键指标^[8]。质子膜气体渗透量过高会降低燃料电池的能量转化效率和使用寿命。氢气从燃料电池的阳极直接通过质子膜渗透到阴极,氢气与氧气发生燃烧反应释放热量,不产生电功,造成了燃料浪费^[9-10]。同时,氢与氧反应产生过氧化氢自由基,导致质子膜发生化学降解^[11-12]。因此,评估质子膜的气体渗透性能对质子膜的生产与应用有重大意义^[13]。

目前,直接表征薄膜材料的气体透过性可分为等压法和压差法^[14]。采用等压法测试时,试样两边的压力相等,但测试气体分压不同,测试气体通过浓度差的作用进行扩散。压差法利用样品两侧的压力差进行气体渗透,通过压力变化值计算气体透过率。以上两种方法不易实现温度、湿度的精准控制,无法同步检测多种气体的渗透性能。为了更好地研究质子膜的透氢性能,笔者采用电磁加热、水蒸气增湿的方式,准确控制样品的环境温度和相对湿度,实现了不同温度、湿度条件下氢气渗透性能的测试,为燃料电池质子膜的研发和生产提供重要依据。

1 实验部分

1.1 主要原材料

燃料电池膜(复合膜)RCM-1:厚度 15 μm ,含有多孔增强层,市售;

燃料电池膜(复合膜)RCM-2:厚度 15 μm ,含有多孔增强层,市售;

燃料电池膜(复合膜)RCM-3:厚度 15 μm ,含有多孔增强层,市售;

燃料电池膜(均质膜)HM-1:厚度 26 μm ,市售;

燃料电池膜(均质膜)HM-2:厚度 50 μm ,市售;

燃料电池膜(均质膜)HM-3:厚度 50 μm ,市售。

1.2 主要仪器及设备

压差式气体-水蒸气透过率测试装置:GTR-30XAST-CN,日本GTR TEC株式会社;

气相色谱仪:G2700TCD,日本GTR TEC株式会社。

1.3 测试与表征

RCM为复合膜,树脂层均为PFSA,多孔增强层均为聚四氟乙烯(PTFE)。HM为均质膜,材质均为PFSA。膜样品的尺寸为56 mm×56 mm,有效测试面积为15.2 cm²。测试温度范围为30~85 $^{\circ}\text{C}$,湿度范围为30 %RH~90 %RH,测试前样品在目标温度及湿度下稳定30 min以上。测试气体类型包含氢气和水蒸气。

采用压差式气体-水蒸气透过率装置进行气体透过率检测,该仪器还配备气相色谱仪(TCD)、恒温循环水槽、真空泵。恒温循环水槽用于控制样品的湿度。测试气体如氢气进入到恒温水槽中,与水蒸气混合后进入测试腔高压室。通过控制恒温水槽的温度实现相对湿度的精准控制。样品的温度控制是利用电磁加热的手段实现的。加热器在测试腔环境箱中,环境箱温度达到目标温度后,在热传导的作用下测试腔及样品达到目标温度。

该设备的核心部分是测试腔,三个测试腔相互独立。膜样品放置在上下腔中间,上腔室为高压室,测试气体通入膜上方的高压室。下腔室为低压室,利用真空泵将下腔室抽至真空状态。膜两侧形成一定的压差,气体在压差梯度的作用下完成由高压室向低压室的渗透。三个样品渗透的气体分别进入气相色谱仪,通过不同气体的出峰面积得到气体透过量,实现多种气体的同步检测。用于气体渗透性能的计算公式见式(1)~式(3)。

气体透过系数 K_{H_2} 的计算公式见式(1)。

$$K_{H_2} = \frac{q \times k' \times l}{a \times t \times p} \quad (1)$$

式中: q 为气体透过量; k' 为校正因子,固定值为2; l 为膜厚; a 为测试面积; t 为测试时间; P 为测试压力。

气体透过度 Q_G 由式(2)计算得出。

$$Q_G = \frac{q \times k'}{a \times t \times p} \quad (2)$$

透湿度 Q_L 的计算公式如下:

$$Q_L = \frac{q \times k'}{a \times t} \quad (3)$$

2 结果与讨论

2.1 温度对氢气渗透性能的影响

在 0 %RH, 200 kPa 的条件下探究温度 (30~80 °C) 对不同公司复合膜及均质膜氢气渗透的影响, 结果如图 1 所示。由图 1a 和图 1c 观察到, 随着

温度的升高, 复合膜和均质膜的氢气透过度均升高, 且增长速率逐渐变大。因此, 膜的氢气透过度均与温度呈现指数型依赖关系。该实验结果符合公式(4)。

$$K_{H_2} = \lambda \exp\left(-\frac{E_{a,H_2}}{RT}\right) \quad (4)$$

式中: E_{a,H_2} 为氢气渗透活化能; K_{H_2} 为氢气透过系数; T 为测试温度; λ 为影响因子; R 为气体常数。

图 1c 中 HM-1 和 HM-2 的氢气透过率与温度呈现指数型依赖关系。但是随着厚度的增加, 氢气透过率与温度的指数型依赖关系变得不明显。HM-3 的厚度较大, 气体阻力大, 在较低温度 (30, 50 °C) 的条件下未能检测到氢气渗透。温度在 60 °C 以上时, 氢气透过率随温度的上升而缓慢增长, 呈线性相关。

对 $1/T$ 和 $\ln K_{H_2}$ 作图得到图 1b 和图 1d, 通过斜率得到 $E_{a,H_2}/R$ 值。图 1b 中 $1/T$ 和 $\ln K_{H_2}$ 呈线性相关, 表明复合膜的氢气渗透受活化能影响。RCM-1, RCM-2, RCM-3 的氢渗透活化能分别为 30.64, 29.00, 31.09 kJ/mol。三种膜的氢气透过率及氢渗透活化能均相近, 表明三个公司的膜产品氢气渗透性能相当。图 1d 为 HM-1 和 HM-2 膜的氢气渗透活化能, 两种膜的渗透活化能分别为 34.50, 35.88 kJ/mol。与复合膜相比, 均质膜本身的树脂层厚, 阻气性能更好。复合膜中多孔支撑层的存在也有利于气体扩散, 因此复合膜的氢渗透活化能较低。

2.2 相对湿度对氢气渗透性能的影响

在不同温度和湿度条件下测试了湿度对复合膜及均质膜氢渗透性能的影响, 如图 2 所示。在不同温度下, 复合膜的氢气透过度均随湿度的增长呈增加趋势。相对湿度较高时, 离子团簇中吸收的水在疏水界面区域充当增塑剂, 增加疏水区域的柔韧性, 从而增加气体渗透性^[12]。相比于湿度, 温度对氢气透过度的影响更为显著。在所有湿度条件下, RCM-1, RCM-2, RCM-3 的氢气透过度均随温度的升高而增加, 这是因为分子运动随着温度的升高变得更加活跃。在 30 °C 和 50 °C 较低的温度下, 随着湿度增大, 三批复合膜的氢气透过度呈现线性增长趋势, 且温度越高, 湿度对氢气透过度影响越大。

气体渗透量与渗透时间的关系符合公式(5)。

$$q = \frac{K_{H_2} \cdot \Delta p \cdot a}{l} \left(t - \frac{l^2}{6D} \right) \quad (5)$$

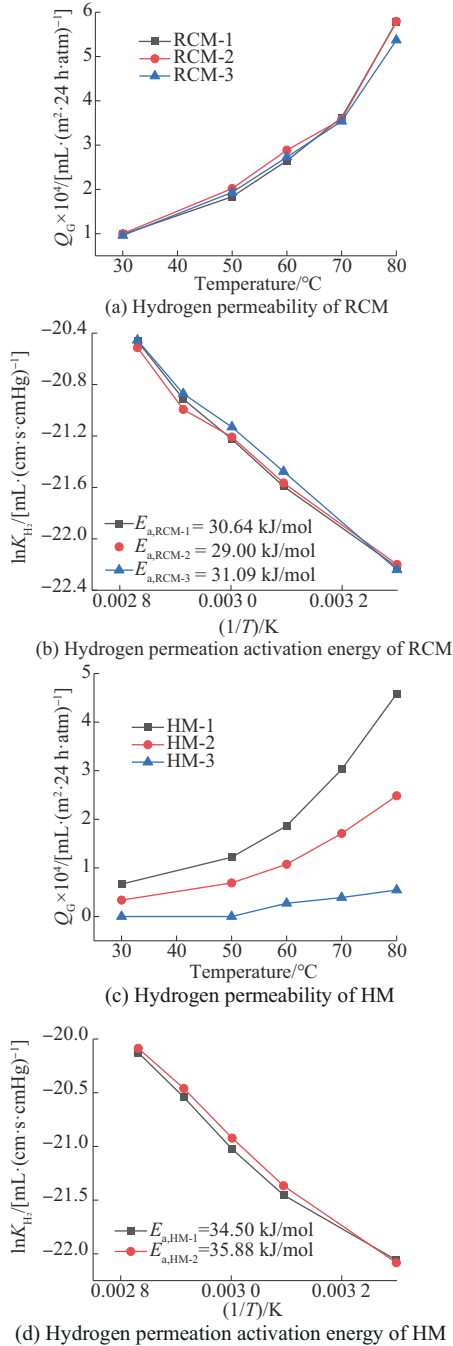


图 1 温度对燃料电池膜氢渗透性能的影响

Fig. 1 Effect of temperature on hydrogen permeation performance of fuel cell membranes

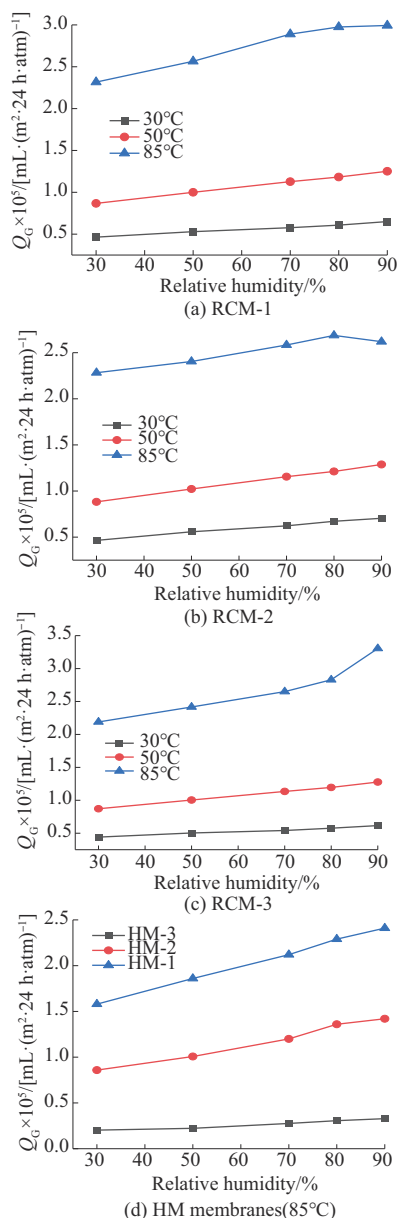


图2 不同温度下湿度对燃料电池膜氢气渗透的影响

Fig. 2 Effect of humidity on hydrogen permeation in fuel cell membranes at different temperatures

式中: q 为渗透气体的量; t 为渗透时间; Δp 为膜两侧压力差; a 为测试有效面积; l 为膜厚度; D 为扩散系数。

K_{H_2} 也可以用式(6)表示。

$$K_{H_2} = D \times S \quad (6)$$

式中: D 为扩散系数; S 是溶解度。

随着湿度增大,氢气和水蒸气的总压不变,水蒸气分压增高,氢气分压降低,因此氢气溶解度减小。但 D 随着湿度增加不断上升,并对氢渗透速率起主导作用。因此,随着湿度增大,氢气渗透系数

增大,气体渗透量增大。

在85℃时,RCM-1和RCM-2的氢气透率先随湿度的增加而显著上升,湿度大于70%RH后氢气透过度不再随湿度升高,这是由两方面因素导致的。一是测试过程中膜上方的总压不变,测试压力包含水蒸气分压和氢气分压,湿度增加时水蒸气分压增大,氢气分压降低,进而影响氢气的渗透通量^[15-16];二是随着湿度的升高膜的吸水率逐渐增大,膜的含水量较高时,膜基质发生变化,阻碍气体传输,因此湿度继续升高对氢气渗透量影响较小。在85℃时,在30%RH~80%RH的湿度范围内,RCM-3的氢气透过度随湿度的上升而增加。但在80%RH后其氢气透过度增长幅度变大,这可能是由于膜的聚合物基质构象发生变化,进而导致膜发生一定程度的破裂^[13]。

图2d为不同厚度均质膜在85℃、不同湿度下的氢气透过率。由图2d可见,随着膜厚度增加,氢气传质阻力增大,氢气透过率减小,阻气性能增强。三种厚度的均质膜氢气透过率均随湿度的增加而增大,与复合膜在不同湿度下的变化趋势保持一致。在湿度大于80%RH的条件下,HM-1和HM-2膜的氢气透过率增长变缓,由于湿度较大时膜的含水量较高,一定程度上阻碍了气体渗透。而在HM-3的测试中,这种变化趋势并不明显。这可能是由于HM-3厚度更大,要达到较高的含水量需要的湿度更高,或需要在高湿度环境下平衡的时间更长。

为了更深入地探究不同厚度均质膜的氢渗透性能,对比了不同厚度膜在不同工况下的氢渗透系数,见表1。在同一测试条件下,不同厚度均质膜的氢气渗透系数都在同一数量级上,表明膜厚度不是影响燃料电池膜透气性能的因素,同一种基质的膜

表1 不同厚度膜在不同工况下的氢渗透系数

Tab. 1 Hydrogen permeability coefficient of membranes with different thicknesses under different operating conditions

operating conditions	mL/(cm·s·cmHg)		
	26 μm	50 μm	184 μm
30℃-0%RH	2.63×10^{-10}	2.57×10^{-10}	—
50℃-0%RH	4.82×10^{-10}	5.26×10^{-10}	—
60℃-0%RH	7.39×10^{-10}	8.19×10^{-10}	7.62×10^{-10}
70℃-0%RH	1.20×10^{-9}	1.30×10^{-9}	1.10×10^{-9}
80℃-0%RH	1.82×10^{-9}	1.89×10^{-9}	1.53×10^{-9}
85℃-30%RH	6.25×10^{-9}	6.41×10^{-9}	5.83×10^{-9}
85℃-50%RH	7.36×10^{-9}	7.52×10^{-9}	6.41×10^{-9}
85℃-70%RH	8.40×10^{-9}	8.94×10^{-9}	7.95×10^{-9}
85℃-80%RH	9.06×10^{-9}	10.4×10^{-9}	9.35×10^{-9}
85℃-90%RH	0.95×10^{-8}	1.06×10^{-8}	1.00×10^{-8}

具有相似的气体渗透性能。

2.3 不同温湿度对水蒸气渗透的影响

除检测氢气渗透外,还对不同温湿度下水蒸气的渗透进行了检测,如图3所示。水蒸气渗透在不同温湿度下的变化趋势与氢气渗透相似。温度对水蒸气渗透的影响更显著,随着温度的升高,三种复合膜的水蒸气渗透量显著升高。随着湿度升高,在较低温度下,水蒸气渗透量均呈现线性增长的趋势,温度较高时增长趋势逐渐变缓。随湿度增加,不同厚度均质膜的水蒸气透过率也呈现上升趋势。

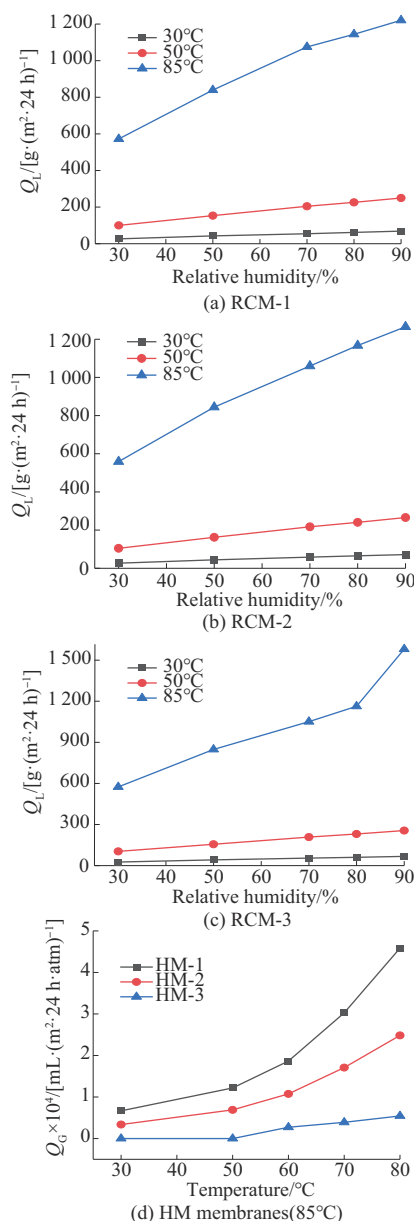


图3 不同温湿度对燃料电池膜水蒸气渗透的影响

Fig. 3 Effect of humidity on hydrogen permeation in fuel cell membranes at different temperatures

3 结论

气体渗透性能是评价燃料电池膜综合性能的重要指标,笔者利用“压差法-控温控湿-气相色谱”联用技术建立了控温控湿、多种气体同步检测的燃料电池膜气体渗透测试体系,系统研究了温度及湿度变化对复合膜及均质膜氢气渗透性能的影响。主要结论如下。

(1)在不同温度下对比了不同公司复合膜与均质膜的氢渗透性能,复合膜与均质膜的氢气透过度与温度之间均存在指数型依赖关系。由于均质膜具有较大的厚度,均质膜的气体渗透阻力更大,其氢气渗透活化能更大。

(2)在不同温度下分析了相对湿度对复合膜与均质膜氢气透过率的影响,温度对氢气透过率的影响更显著。在较低温度下,三种膜的氢气透过率均随着湿度增加呈线性增长。高温高湿条件下,氢气透过率不随湿度明显增长,这是由于氢分压降低、膜吸水率升高导致的。不同厚度的均质膜氢气透过率随湿度的变化与复合膜一致,厚度不影响膜的氢气渗透系数。

(3)温湿度条件对燃料电池膜水蒸气渗透性能的影响与氢气相似,复合膜和均质膜的水蒸气渗透性能随温度及相对湿度的增长而升高。

参考文献

- [1] 衣宝廉. 燃料电池:原理、技术、应用[M]. 北京:化学工业出版社, 2003.
YI Baolian. Fuel cell: Fundamental, technology and prospect[M]. Beijing:Chemical Industry Press, 2003.
- [2] GUTRU R, PEERA S G, BHAT S D, et al. Synthesis of sulfonated poly(bis(phenoxy)phosphazene) based blend membranes and its effect as electrolyte in fuel cells[J]. Solid State Ionics, 2016, 296: 127–136.
- [3] SOUZY R, AMEDURI B. Functional fluoropolymers for fuel cell membranes[J]. Progress in Polymer Science, 2005, 30:644–687.
- [4] XIAO Tao, WANG Ranran, CHANG Zhou, et al. Electrolyte membranes for intermediate temperature proton exchange membrane fuel cell[J]. Progress in Natural Science:Materials International, 2020, 30(6).DOI:10.1016/j.pnsc.2020.08.014.
- [5] 张永明,唐军柯,袁望章. 燃料电池全氟磺酸质子交换膜研究进展[J]. 膜科学与技术, 2011, 31(3):76–85.
ZHANG Yongming, TANG Junke, YUAN Wangzhang. Progress of fuel cell perfluorosulfonic acid membrane[J]. Membrane Science and Technology, 2011, 31(3):76–85.
- [6] XING Yijing, LI Haibin, AVGOUROPOULOS George, et al. Research progress of proton exchange membrane failure and miti-

- gation strategies[J]. *Materials*, 2021, 14. DOI: 10.3390/ma14102591.
- [7] PRIKHNO I A, SAFRONOVA E Y, STENINA I A. Dependence of the transport properties of perfluorinated sulfonated cation-exchange membranes on ion-exchange capacity[J]. *Membranes and Membrane Technologies*, 2020(4). DOI:10.1134/S2517751620040095.
- [8] CHEN Shizhong, XING Shiyu. A review of fluorinated proton exchange membrane[J]. *Advanced Materials Research*, 2014, 986-987:123-126.
- [9] AHMET K, Adam Z W. New insights into perfluorinated sulfonic acid ionomers[J]. *Chemical Reviews*, 2017, 117:987-1 104.
- [10] YANDRASITS M, LINDELL M A, HAMROCK S J. New directions in perfluoroalkyl sulfonic acid-based proton exchange membranes[J]. *Current Opinion in Electrochemistry*, 2019, 18: 90-98.
- [11] MINORU I, TARO K, MASAYUKI K, et al. Gas crossover and membrane degradation in polymer electrolyte fuel cells[J]. *Electrochimica Acta*, 2006, 51:5 746-5 753.
- [12] TANG Haolin, PEIKANG Shen, JIANG Sanping. A degradation study of Nafion proton exchange membrane of PEM fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 170:85-92.
- [13] KOCHA S S, YANG J D, YI J S. Characterization of gas crossover and its implications in PEM fuel cells[J]. *AIChE Journal*, 2006, 52(5). DOI:10.1002/aic.10780.
- [14] 张尊彪,王振华,魏刚,等.燃料电池质子膜氢气透过率测定方法[J]. *膜科学与技术*, 2021, 41(4):124-128.
- ZHANG Zunbiao, WANG Zhenhua, WEI Gang, et al. Method for determining hydrogen crossover for proton membrane of fuel cell [J]. *Membrane Science and Technology*, 2021, 41(4):124-128.
- [15] BAIK K D, KIM M S. Characterization of nitrogen gas crossover through the membrane in proton-exchange membrane fuel cells [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, 36:732-739.
- [16] BRUNETTI A, FONTANANOVA E, DONNADIO A. New approach for the evaluation of membranes transport properties for polymer electrolyte membrane fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 205:222-230.