

# 在模拟 PEM 燃料电池环境下质子交换膜化学损伤研究

王燕康, 谈金祝

(南京工业大学机械与动力工程学院, 南京 211816)

**摘 要:** 对暴露在模拟质子交换膜(PEM)燃料电池环境下的质子交换膜(Nafion212膜)的化学损伤进行研究。采用质量损失法研究 Nafion212 膜在模拟 PEM 燃料电池环境下的质量损失情况。采用扫描电子显微镜(SEM)研究 Nafion212 膜表面的微观形貌变化。采用衰减全反射傅里叶变换红外光谱(ATR-FTIR)技术对老化试样表面的化学变化进行研究。实验结果表明, Nafion212 膜在加速持久性实验(ADT)溶液中质量明显降低,在常规(RS)溶液中质量变化不明显。SEM 实验结果表明,在 ADT 溶液中,随着老化时间的增加,试样表面出现孔洞并逐渐加深。ATR-FTIR 实验结果表明,在模拟燃料电池环境下,试样表面的分子结构随老化时间的增加发生明显变化,试样表面的化学损伤加剧,材料损伤主要表现在侧链和主链的断裂。

**关键词:** 质子交换膜燃料电池; 损伤; 老化; 质子交换膜

**中图分类号:** TM911.48

**文献标志码:** A

## 0 引 言

质子交换膜燃料电池因其在较低温度下可获得较高的功率密度,被认为是在汽车动力电池和移动供电电源领域有广阔前景的清洁能源<sup>[1]</sup>。全氟磺酸质子交换膜是质子交换膜燃料电池中的关键部件,长时间暴露在燃料电池内部高温、潮湿和偏酸性的环境中易在工作期间出现老化现象并逐渐丧失其高的质子传导率。因此质子交换膜的稳定性和完整性是影响燃料电池寿命的关键因素之一<sup>[2-3]</sup>。

Dupont 公司生产的 Nafion 膜具有高质子传导性和出色的化学稳定性,因此 Nafion 膜是最常用的质子交换膜。关于 Nafion 膜在不同环境下性能变化的研究较多。Coms 等<sup>[4]</sup>基于 FTIR 研究了全氟磺酸质子交换膜在空气中老化后含水量和水渗透量的变化,发现在 100 °C 下老化一段时间后,全氟磺酸质子交换膜在 1434 cm<sup>-1</sup> 处出现了酸酐结构。Martens 等<sup>[5]</sup>基于 X 射线显微镜、红外光谱图、原子力显微镜等研究了全氟磺酸膜在 X 射线照射下的损伤情况,发现在 X 射线辐射下,聚合物的侧链会首先断裂。Ghassemzadeh 等<sup>[6]</sup>报道一系列关于全氟磺酸化离子聚合物在不同条件下降解的研究,并提出 OH 基团仅引起侧链降解,而 H 基团引起主链和侧链降解。赵媛媛等<sup>[7]</sup>研究了 H 或 OH 自由基对全氟磺酸质子交换膜的降解反应,发现 H 基团对 Nafion 膜的主链的破坏比 OH 自由基大,H 可诱导主链和侧链的损伤,OH 自由基可

诱导侧链的损伤。文献[8-9]研究了 Nafion 膜分别在浓缩羟基自由基环境和燃料电池条件下的损伤情况,发现 H 基团比 OH 更容易攻击侧链。殷金鹏等<sup>[10]</sup>通过拉伸、压缩等机械性能实验,研究了在模拟 PEM 燃料电池环境下硅橡胶材料机械性能的变化情况,并得出 PEM 燃料电池环境对硅橡胶材料的力学性能有显著影响。

综上所述,质子交换膜在不同的环境下会发生化学损伤,但少有文献报道质子交换膜在燃料电池环境下的损伤情况。本文通过衰减全反射傅里叶变换红外光谱(ATR-FTIR)技术、扫描电子显微镜(SEM)和重量损失等实验,研究质子交换膜在模拟燃料电池环境下的化学损伤情况,以为保证燃料电池的安全持久运行提供理论基础。

## 1 实 验

### 1.1 实验材料及实验环境

本文实验所用的全氟磺酸质子交换膜是 Dupont 公司的 Nafion212 膜,该材料是 PEM 燃料电池中最常用的质子交换膜材料,具有稳定的化学性能和高质子传导率。

选用 3 种溶液来模拟 PEM 燃料电池环境。这 3 种老化溶液都是由 48% (w/w) HF 溶液和 98% (w/w) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液以及去离子水组成。在这 3 种溶液中,最接近于燃料电池真实工作环境的溶液被称为常规溶液(RS),该溶液包含 1.8 mg/L 的 HF 和 12.5 mg/L 的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 以及去离子水;另 2 种被称为加速

收稿日期: 2019-08-02

基金项目: 国家自然科学基金(51175241)

通信作者: 谈金祝(1964—),男,博士、教授、博士生导师,主要从事新能源技术及装备方面的研究。tjznjut@njtech.edu.cn

试样老化的加速持久性实验(ADT)溶液,为了便于区分不同的ADT溶液,将含有0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 和10 mg/L HF溶液以及去离子水的溶液记为ADT1,将含有1 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 和10 mg/L HF溶液以及去离子水的溶液为ADT2。

老化实验温度为80℃,该温度最接近PEM燃料电池实际工作温度。

## 1.2 实验仪器及表征方法

将Nafion212膜分别放置在盛放RS、ADT1和ADT2的3种不同溶液的容器中,并将容器放入80℃的保温箱中持续试验,在规定时间取出容器,待液体冷却到室温再取出试样,并用25℃的去离子水冲洗试样表面,并将试样放在室温下干燥24 h待用。

为了研究Nafion212膜在模拟燃料电池环境下的化学损伤情况,对老化前后的试样分别进行质量损失、SEM和ATR-FTIR试验。采用仪器型号为FA3104,精度为0.1 mg的电子天平测试老化前后Nafion212膜的质量损失情况,以此作为表征试样老化的一个途径。采用仪器型号为S-4800(日本日立)的扫描电子显微镜分析膜表面的微观损伤情况。采用仪器型号为IRAFFINITY-1S(日本岛津科技公司)的ATR-FTIR分析试样老化前后官能团的变化情况,分辨率设置为 $1\text{ cm}^{-1}$ ,扫描次数设置为64。

ATR-FTIR和SEM实验的试样长10 mm,宽10 mm,厚52  $\mu\text{m}$ 。质量损失的试样长60 mm,宽10 mm,厚52  $\mu\text{m}$ 。

## 2 结果与分析

### 2.1 质量损失分析

为了分析Nafion212膜材料在模拟PEM燃料电池环境下的损伤情况,采用质量分析法定量分析Nafion212膜老化前后的质量变化。

$$W_L = \frac{W_2 - W_1}{W_1} \times 100\%$$

式中:  $W_L$ ——质量损失百分率;  $W_1$ ——试样老化前的初始质量;  $W_2$ ——试样老化后的质量。

图1为Nafion212膜在3种老化环境不同老化时间下质量变化的实验结果。从图1可知,在配制的3种老化溶液老化后,试样质量随老化时间的增加而降低,试样出现质量损失现象。在ADT2溶液中,试样老化168 h后,质量损失为1.54%;在ADT1溶液中,试样老化168 h后,质量损失为1.2%,而在RS溶液中,试样老化168 h后,质量损失为1.02%。可见,试样在RS环境下虽然也出现了老化现象,但质量变化并不明显。从图1可看出,PEM燃料电池环境对试样的质量损失有明显影响,且随老化溶液中酸浓度的增加,Nafion212膜的质量损失更加严重。

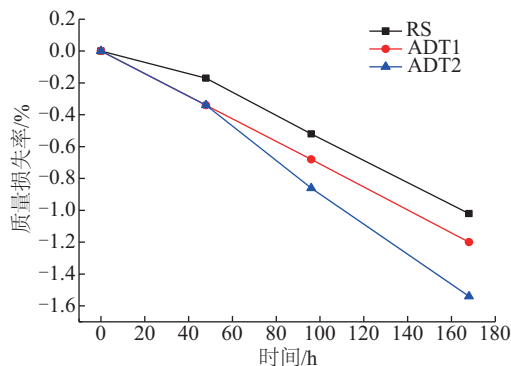


图1 Nafion212膜暴露在3种老化溶液下的质量变化

Fig. 1 Weight change of Nafion212 membrane samples after exposure to three aging solutions over time

### 2.2 SEM扫描电子显微镜试验结果分析

图2为Nafion212膜在RS溶液、ADT1溶液和ADT2溶液中的扫描电子显微镜试验结果。图2a是Nafion212膜未

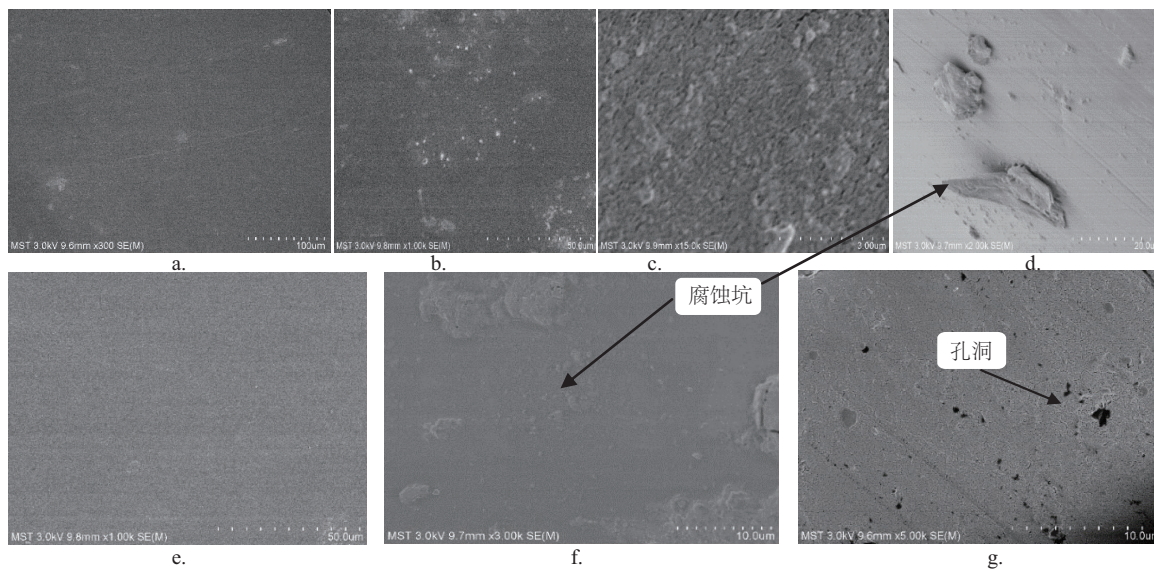


图2 Nafion212膜在不同老化溶液中老化2、7 d和未老化的扫描电子显微镜结果

Fig. 2 Scanning electron microscopy results of Nafion212 in different aged solutions for 2 and 7 day and unaged



老化时的表面扫描电子显微镜图片,可清楚地看出膜在未老化时表面光滑。图 2b 和图 2e 是 Nafion212 膜在 RS 溶液中老化 2 和 7 d 的结果。可看出,在 RS 溶液中,随着老化时间的增加,膜表面变粗糙。这主要是由于 RS 溶液中存在少量 HF 和  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,但对 Nafion212 膜的损伤较小。图 2c 是 Nafion212 膜在 ADT1 溶液中老化 2 d 的结果。试样在浸泡 2 d 后表面出现粗糙现象,为了进一步观察表面微观形貌的变化,将放大倍数调至  $3\text{ }\mu\text{m}$  可清晰地看出膜的表面出现裂纹。图 2f 是 Nafion212 膜在 ADT1 溶液中老化 7 d 的结果。可看出,在浸泡 7 d 后,在较低的放大倍数下可清楚地看到膜表面的裂纹发展为腐蚀坑,说明此时膜在 ADT1 溶液中发生了腐蚀现象,这说明此时膜发生了化学反应。图 2d 和图 2g 是 Nafion212 膜在 ADT2 溶液中老化 2 和 7 d 的结果。浸泡 2 d 后(如图 2d)膜的表面已出现腐蚀坑,在浸泡 7 d 后(如图 2g)膜表面出现一个个针孔,说明膜在酸性环境下腐蚀严重。对比图 2e、图 2f 和图 2g 可看出,老化 7 d 后,随着  $\text{H}_2\text{SO}_4$  浓度的增加,膜表面出现腐蚀坑,最后演变为一个个针孔,这说明随着酸浓度的增加,膜表面化学损伤加剧。

### 2.3 ATR-FTIR 试验结果分析

图 3 为 Nafion212 膜暴露在 RS、ADT1 和 ADT2 溶液中老化 2、4 和 7 d 的 ATR-FTIR 结果。根据 Nafion212 膜的吸收峰的特征,选取  $900\sim 1400\text{ cm}^{-1}$  处的峰值进行分析。图 3a 为 Nafion212 膜暴露在 RS 溶液中 2、4 和 7 d 的 ATR-FTIR 试验的结果。如图 3a 所示,对于未老化的 Nafion 膜的特征基团的吸收峰,其中最强的吸收峰位于  $1150\text{ cm}^{-1}$  处, $1150\text{ cm}^{-1}$  是  $\text{CF}_2$  结构的吸收峰,此峰是由于主链上的  $\text{CF}_2$  结构的对称伸展作用而导致的。 $1204\text{ cm}^{-1}$  是  $\text{CF}_2$  结构的吸收峰,此峰主要是由主链上的  $\text{CF}_2$  结构的反对称伸展作用导致的。 $1300\text{ cm}^{-1}$  是  $\text{C}-\text{F}$  结构的吸收峰,此峰主要是由侧链上的  $\text{C}-\text{F}$  结构的对称伸展作用导致的。 $982$  和  $960\text{ cm}^{-1}$  是  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  结构的吸收峰,其中  $982\text{ cm}^{-1}$  是  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  结构的反对称伸展作用导致的,而  $960\text{ cm}^{-1}$  是  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  结构的对称伸展作用导致的。Nafion 膜官能团对应的吸收峰可通过查阅文献获得<sup>[8]</sup>。

从图 3a 可看出,当 Nafion212 膜在 RS 溶液中浸泡 2、4 和 7 d 后,吸收峰的强度变化不大,表明试样表面的化学结构无明显变化,化学损伤并不明显。

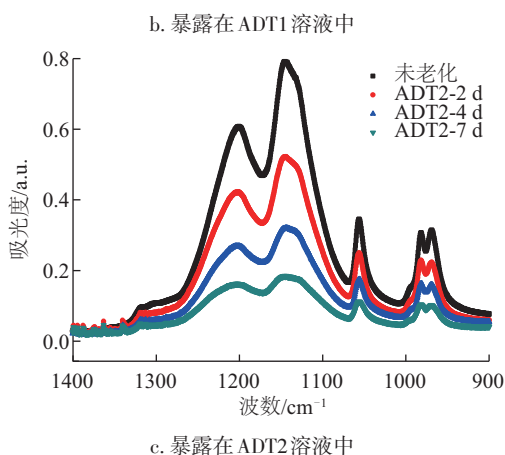
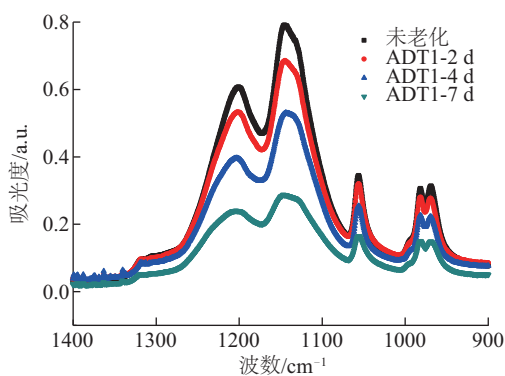
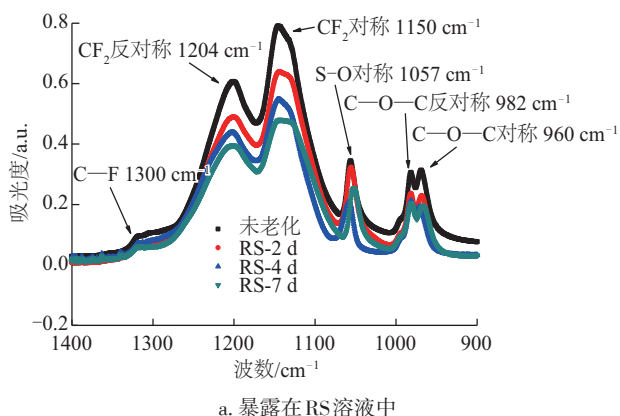


图 3 暴露在 RS、ADT1、ADT2 溶液中 Nafion 212 膜的 ATR-FTIR 结果

Fig. 3 ATR-FTIR results of Nafion 212 membrane before and after exposure to RS, ADT1 and ADT2 solution

图 3b 为 Nafion212 膜暴露在 ADT1 溶液中 2、4 和 7 d 的 ATR-FTIR 实验结果。从图 3b 可看出,随着老化时间的增加,Nafion212 膜表面发生化学损伤,尤其在老化 4 d 后,Nafion212 膜各波峰均发生明显下降,这说明 Nafion212 膜表面化学损伤加剧。图 3c 为 Nafion212 膜暴露在 ADT2 溶液中 2、4 和 7 d 的 ATR-FTIR 实验结果。从图 3c 中可清楚地看到,随着老化时间的增加,Nafion212 膜发生化学损伤。在各基团吸收峰处,吸收峰强度明显降低,说明 Nafion212 膜表面发生化学损伤。而且随着老化时间的增加,Nafion212 膜的化学损伤加剧,尤其在老化 7 d 以后, $1150\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰强度下降很多,说明主链上的  $\text{CH}_2$  键发生严重损伤,而侧链上的  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  键、 $\text{S}-\text{O}$  键和  $\text{C}-\text{F}$  键也发生不同程度的损伤,这与 SEM 结果相吻合。

图 4 为 Nafion212 膜暴露在不同的老化溶液中 7 d 后的 ATR-FTIR 实验结果。从图 4 可看出,随着老化溶液中酸浓度(尤其是  $\text{H}_2\text{SO}_4$ )的增加,Nafion212 膜在  $1150\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰强度下降很快,说明在 ADT2 溶液中,主链上的  $\text{CF}_2$  键损伤严重。在  $1300\text{ cm}^{-1}$  处,随着酸浓度(尤其是  $\text{H}_2\text{SO}_4$ )的增加,该处的吸收峰强度基本为零,说明此时侧链上的  $\text{C}-\text{F}$  键损伤严重,可能发生断裂。在  $982$ 、 $960$ 、 $1057\text{ cm}^{-1}$  处,随着酸浓度(尤其是  $\text{H}_2\text{SO}_4$ )的增加,吸收峰强度均明显下降,说明侧链上

的 C—O—C 键和 S—O 键发生不同程度的损伤,即侧链上的磺酸基团和醚基基团发生了部分降解。尤其是在 ADT2 溶液中,老化 7 d 后,各吸收峰的强度均下降很多,说明 Nafion212 膜在酸溶液中主链和侧链均发生化学降解。

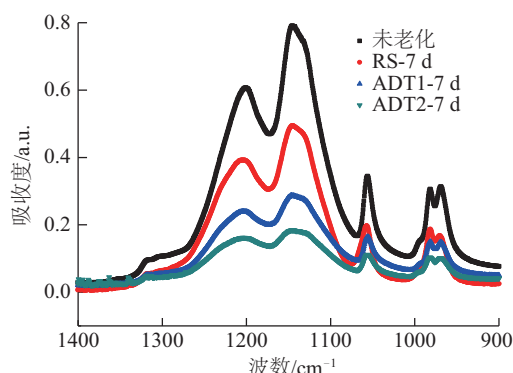


图4 Nafion212膜在不同老化溶液中7 d ATR-FTIR 结果

Fig. 4 ATR-FTIR results of Nafion212 membrane after exposure to different solutions for 7 days

### 3 结 论

1)质量损失试验结果表明,老化环境对 Nafion212 膜的质量损失有明显影响,随着老化时间的增加,试样在 ADT2 溶液中质量变化更加明显,说明 Nafion212 膜在 ADT2 溶液中损伤更为严重。

2)由 SEM 试验结果可知,随着老化时间的增加,在 ADT1 和 ADT2 溶液中,Nafion 膜表面逐渐出现了腐蚀坑,这说明 Nafion212 膜表面出现了化学损伤,尤其在 ADT2 溶液中老化 7 d,膜表面孔洞加深,出现了针孔。

3)由 ATR-FTIR 实验结果可知,暴露在 ADT1 和 ADT2 溶液中,Nafion212 膜表面化学结构发生了明显变化,随着老化时间的增加,Nafion212 膜表面的化学损伤加剧。通过对吸收峰的强度进行对比,分析得到试样表面主要发生了主链的断裂(CF<sub>2</sub>)、磺酸基团(S—O)和醚基基团(C—O—C)的断裂损伤。

#### [参考文献]

- [1] 聂明, 张连营, 李庆, 等. 质子交换膜燃料电池研究现状[J]. 表面技术, 2012, 41(3): 109-111.  
NIE M, ZHANG L Y, LI Q, et al. Research status of proton exchange membrane fuel cells[J]. Surface technology, 2012, 41(3): 109-111.
- [2] GONNET A E, ROBLES S, MORO L. Performance study of a PEM fuel cell[J]. International journal of hydrogen energy, 2012, 37(19): 14757-14760.
- [3] LIANG P, QIU D, PENG L, et al. Structure failure of the sealing in the assembly process for proton exchange membrane fuel cells[J]. International journal of hydrogen energy, 2017, 42(15): 10217-10227.
- [4] COMS F D, FULLER T J, SCHAFFER C P. A mechanistic study of perfluorosulfonic acid membrane water permeance degradation in air[J]. ECS transactions, 2015, 69(17): 189-204.
- [5] MARTENS I, MELO L G A, WILKINSON D P, et al. Characterization of X-ray damage to perfluorosulfonic acid using correlative microscopy[J]. The journal of physical chemistry C, 2019, 123: 16023-16033.
- [6] GHASSEMZADEH L, PECKHAM T J, WEISSBACH T, et al. Selective formation of hydrogen and hydroxyl radicals by electron beam irradiation and their reactivity with perfluorosulfonated acid ionomer[J]. Journal of the American Chemical Society, 2013, 135 (42): 15923-15932.
- [7] ZHAO Y Y, YAMAGUCHI M, TSUCHIDA E, et al. DFT studies of perfluorosulfonic acid ionomer degradation in fuel cells[J]. The journal of physical chemistry C, 2018, 122(35): 20135-20143.
- [8] YU T H, SHA Y, LIU W G, et al. Mechanism for degradation of nafion in PEM fuel cells from quantum mechanics calculations[J]. Journal of the American Chemical Society, 2011, 133(49): 19857-19863.
- [9] YU T H, LIU W G, SHA Y, et al. The effect of different environments on nafion degradation: quantum mechanics study[J]. Journal of membrane science, 2013, 437: 276-285.
- [10] 殷金鹏, 谈金祝, 张武建, 等. 模拟 PEM 燃料电池环境下垫片材料的机械性能研究[J]. 太阳能学报, 2018, 39 (3): 686-691.  
YIN J P, TAN J Z, ZHANG W J, et al. Study on mechanical properties of the gasket material in simulated pem fuel cell environments[J]. Acta energiae solaris sinica, 2018, 39(3): 686-691.

## STUDY ON CHEMICAL DEGRADATION OF PROTON EXCHANGE MEMBRANE IN SIMULATED PEM FUEL CELL ENVIRONMENTS

Wang Yankang, Tan Jinzhu

*(College of Mechanical and Power Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China)*

**Abstract:** In this paper, the chemical damage of a proton exchange membrane (Nafion212 membrane) in simulated proton exchange membrane (PEM) fuel cell environments are studied. The mass loss of the Nafion212 membrane in the simulated PEM fuel cell environments was studied experimentally. Scanning electron microscopy (SEM) was used to investigate the morphology of Nafion212 membrane surface. The chemical changes of the sample surface were studied by Attenuated Total Reflection Fourier Transform Infrared Spectroscopy (ATR-FTIR). The test results show that the mass of the Nafion212 membrane in the accelerated durability test (ADT) solution significantly lost, while the mass change in the regular solution (RS) was not obvious. The SEM results show that the holes on the surface of the sample appeared in the ADT solution with the aging time, and gradually deepen. The ATR-FTIR test results show that the molecular structure of the sample surface changed significantly in the simulated fuel cell environment with the aging time, resulting in the chemical damage of the proton exchange membrane. The damage of the membrane is mainly due to the fracture of the main chain and the side chain.

**Keywords:** proton exchange membrane fuel cell; degradation; fuel cell environment; proton exchange membrane