

团 体 标 准

T/CASMES 401—2024

质子交换膜水电解制氢膜电极测试方法

Test method for producing hydrogen membrane electrode by hydrolysis of proton exchange membrane

2024 - 10 - 29 发布

2024 - 11 - 05 实施

目 次

前言	II
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 厚度均匀性测试	1
5 XRF 测试 Pt 和 Ir 担载量	2
6 电解池极化曲线、内阻和反应电阻、稳定性测试	2
7 透氢电流密度测试	6
8 氧中氢、氢中氧测试	6
9 电化学活性面积测试	6

前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中国中小企业协会提出并归口。

本文件起草单位：中国科学院青岛生物能源与过程研究所、深圳市氢蓝时代动力科技有限公司、安徽枞水新能源科技有限公司、江苏国富氢能技术装备股份有限公司、湖南七维氢能科技有限公司、西安泰金新能科技股份有限公司、氢辉能源（深圳）有限公司、武汉电弛新能源有限公司、涌氢（深圳）能源科技有限公司、张家港氢云新能源研究院有限公司、深圳航天科技创新研究院、华兴中科标准技术（北京）有限公司。

本文件主要起草人：李晓锦、刘文奇、王新磊、曹桂军、廖龙飞、刘俊、张显、刘振洁、周超、何捍卫、彭益智、杜珂、樊建涛、严建中、王辰博、王朝、杜海滨、吕海峰、王治豪、李华、刘俊林。

质子交换膜水电解制氢膜电极测试方法

1 范围

本文件规定了质子交换膜水电解制氢膜电极测试方法的术语和定义、厚度均匀性测试、Pt和Ir担载量测试、单池极化曲线测试、单池内阻和反应电阻测试、单池稳定性测试、透氢电流密度测试、氧中氢/氢中氧测试、电化学活性面积测试等的测试方法及数据处理。

本文件适用于质子交换膜水电解制氢膜电极的测试。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 6672—2001 塑料薄膜和薄片厚度测定机械测量法

GB/T 20042.5 质子交换膜燃料电池 第5部分：膜电极测试方法

GB/T 24499—2009 氢气、氢能与氢能系统术语

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

质子交换膜 proton exchange membrane; PEM

是由高分子材料和离子交换基团构成，将电解小室分隔为阴极区、阳极区，它有选择性地允许氢离子通过，隔绝气体相互透过。

[来源：GB/T 24499—2009，5.22，有修改]

3.2

膜电极 membrane electrode assembly

在质子交换膜两侧嵌入催化剂，不仅为水提供传输通道，而且为电子转移和质子迁移提供通道。

3.3

Pt、Ir 担载量 platinum loading、iridium loading

单位面积膜电极上贵金属Pt、Ir的用量，单位为 mg/cm^2 。

3.4

透氢电流密度 hydrogen crossover current density

一定温度、一定压力和相对湿度条件下，用电化学方法检测得到的氢气穿过膜电极的速度，单位为 A/cm^2 。

3.5

电化学活性面积 electrochemical active surface area; ECSA

膜电极内用电化学方法测得的催化剂的有效活性比表面积，单位为 m^2/g 。

4 厚度均匀性测试

4.1 测试仪器

精度不低于0.001 mm的测厚仪。

4.2 测试样品

测试样品为正方形或圆形的PEM膜电极，样品应无褶皱、缺陷和破损，有效面积不小于 25 cm^2 。

4.3 测试方法

按照GB/T 6672-2001中薄膜材料厚度的机械测量方法进行测试，应选择不少于9个均匀分布的测试点，测试点与样品边缘的距离应大于5 mm，测试时应避免造成样品褶皱、破损，按照下列步骤进行测试：

- 样品在温度为 $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ ，相对湿度 $50\% \pm 5\%$ 条件下放置 1 h；
- 校准测厚仪的零点，将测厚仪的测试头平缓放下，在样品表面施加 $1 \text{ N/cm}^2 \sim 5 \text{ N/cm}^2$ 的压强，并记录该点厚度；
- 测量后重新检查测厚仪零点；
- 重复上述步骤。

4.4 数据处理

4.4.1 厚度均匀性

样品的厚度均匀性用厚度最大值与最小值之差和厚度相对偏差表示。

4.4.2 最大值最小值差

最大值与最小值的差按公式（1）计算。

$$\Delta d = d_{max} - d_{min} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

Δd ——膜电极的厚度最大值与最小值之差，单位为微米（ μm ）；

d_{max} ——膜电极的厚度最大值，单位为微米（ μm ）；

d_{min} ——膜电极的厚度最小值，单位为微米（ μm ）。

4.4.3 平均厚度

平均厚度按公式（2）计算。

$$d = \frac{\sum_{i=1}^n d_i}{n} \dots\dots\dots (2)$$

式中：

d ——膜电极的平均厚度，单位为微米（ μm ）；

d_i ——某一点膜电极的厚度测量值，单位为微米（ μm ）；

n ——测量数据点数。

4.4.4 厚度相对偏差

厚度相对偏差按公式（3）计算。

$$S = \frac{d_i - d}{d} \times 100\% \dots\dots\dots (3)$$

式中：

S ——膜电极的相对厚度偏差；

d_i ——某一点膜电极的厚度测量值，单位为微米（ μm ）；

d ——膜电极的平均厚度，单位为微米（ μm ）。

5 XRF 测试 Pt 和 Ir 担载量

膜电极的铂载量和铱载量对输出性能有重要影响，是膜电极质检的重要参数。传统的电感耦合等离子体光谱法（ICP）测量铂载量和铱载量对膜电极是破坏性的，而且溶解焙烧测试步骤多误差大，本标准采用XRF（手持元素分析仪）进行无损原位测试，可以快速得到每片膜电极不同位置的铂和铱载量。样品尺寸不小于 25 cm^2 ，且每个 25 cm^2 样品不少于9个测试点，测试点应均匀分布，结果精确到 0.01 mg Pt 或 Ir 每 cm^2 。

6 电解池极化曲线、内阻和反应电阻、稳定性测试

6.1 测试样品

测试样品应满足下列要求：

- 有效面积为 25 cm^2 ，有效面积之外的区域应有密封措施；
- 无油污无褶皱，无缺陷和破损；
- 能满足 3 次有效试验的要求。

6.2 测试仪器和设备

6.2.1 端板的抗压强度应满足 PEM 水电解单池组装力的要求。

6.2.2 流场板应为带有电脑刻绘流场的钛板或有贵金属涂层的钛板，集流板采用有贵金属涂层的不锈钢板或紫铜板等。

6.2.3 电解水用水应为电导率小于 0.25 S/cm 的去离子水。

6.2.4 阳极进水流量设定为 $2 \text{ mL/min/cm}^2 \sim 10 \text{ mL/min/cm}^2$ 。

6.2.5 质子交换膜电解水测试平台，包含可精确控制电流和电压的电源。

6.3 测试准备

6.3.1 电解池组装

根据定位孔位置，按顺序将端板、绝缘膜、集流板、流场板及MEA进行组装，按照图1所示顺序，逐一使用紧固螺栓、螺帽及渐进型力矩扳手对电解池进行夹紧处理。

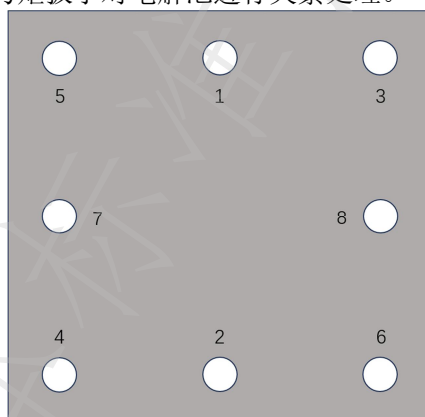


图1 单池的紧固螺栓位置

电池组装力应满足以下条件：

- 气体扩散层与双极板之间的接触电阻最小；
- 扩散层厚度方向压缩率 $< 20\%$ 。

6.3.2 电解池测漏

湿式浸水法：堵住电解池阳极的出口以及阴极的出口，向阳极和阴极的入口通入一定压力的测试气体。待气体流量稳定后，将电解池完全浸没于水中，使用目测法，检查水中是否有气泡冒出，并根据气泡冒出的部位来判断电池是否有漏气、漏气的程度以及漏气的部位。取出电解池，干燥后，进行相应的密封处理。

注：推荐测试气体压力 $\leq 0.1 \text{ MPa}$ 。

压差试漏法。如果没有检测到外漏，对单池进行干燥处理后，按照图 2 方法连结电解池的气体接口与具有刻度的 U 型管压差计，向阳极入口通入一定压力的测试气体，将阳极出口与 U 型管一端相连接，阴极出口与 U 型管的另一端连接，连接过程中应注意做好密封，防止气体泄漏。根据 U 型管压差计两侧的水位差，检测电解池的漏气程度。U 型压差计的按公式（4）计算：

$$P = \Delta H \rho g \dots \dots \dots (4)$$

式中：

P——压力值；

ΔH ——U型管液面高度差；

ρ ——液体密度；

g——重力加速度；

注： ΔH 越小，表示电解池的膜电极串气越严重。

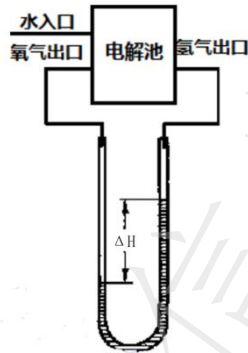


图2 压差试漏法示意图

注1：需要控制并记录阳极入口的压力，确保U型管中的水不进入电解池。

注2：检测气体压力需要稳定，否则无法读取稳定的压差，也无法判断压差是由于气体压力不稳所导致，还是由于膜电极串气所导致。

6.3.3 电解池活化

将单池安装到电解水测试平台上，以去离子水为活化介质，按照下列操作工况对单池进行活化：

- 电解池反应温度60℃；
- 电解池运行电流密度不小于500 mA/cm²；
- 电解池运行时间不小于4 h。

6.4 测试方法

6.4.1 总体要求

单池的极化曲线测试分为常压与加压测试两种：

——常压测试条件：

- 去离子水：电导率<0.25 μS/cm；
- 单池温度：60℃；
- 出口背压：表压0 MPa。

——加压测试条件：

- 去离子水：电导率<0.25 μS/cm；
- 单池温度：60℃；
- 出口背压：表压0.5 MPa。

6.4.2 电解池极化曲线测试

在规定电解池操作条件下，采取恒定电流方式，按照表1中的运行参数测试单池输入电流。从电池开路开始，电流密度每增加50 mA/cm²~100 mA/cm²，恒电流运行15 min，记录电压值。

表1 运行参数

电流 (A)	电流密度 (mA/cm ²)
0	0
2.5	50
5	100
7.5	150
10	200
15	300
20	400
25	500
30	600
35	700
45	900
50	1000
.....

当电池工作电压高于 2.1 V 时终止测试。

前一次极化曲线测试结束时间超过 0.5 h 后，重复测试第二次，每个单池至少测试三次极化曲线。

6.4.3 电解池内阻与反应电阻测试

通过对电解池内阻的测试，可以确定电解池组装过程、质子交换膜的润湿程度以及气体扩散层、双极板等本体和各界面的接触电阻对电池性能的影响。有时，为研究需要，通常需要对极化曲线进行欧姆极化过电位的校正，以真实反映膜电极组件的性能及活化极化和浓差极化对膜电极性能的影响；此外，通过对单池进行阻抗测试，还可以获得有关膜电阻、反应电阻以及扩散电阻等信息。

6.4.3.1 测试仪器

电化学阻抗测试仪。

注：上限频率以阻抗谱与实轴相交为宜，不应过低，一般 ≥ 10 kHz；下限频率以能正确反映膜电极扩散电阻信息为宜，一般 < 10 mHz。

6.4.3.2 测试方法与测试过程

测试中，使用两电极结构，将阳极作为工作电极，阴极作为参比和对电极。测试方法如下：

——高频阻抗测试（HFR）。

在一定电流、一定高频频率的交流信号条件下，测试内阻随时间的变化。测试时间 ≥ 4 h。

——全频阻抗测试。

在一定频率范围、一定电流或电压下，向电解池施加一定幅值的交流信号，测试全频阻抗图谱。

注1：叠加的交流电流幅值通常 $\leq I \times 5\%$ ，其中I为电解池的运行电流。

注2：在每个数量级的频率范围内，推荐取5个以上频率点进行测试。

6.4.4 电解池稳定性测试

6.4.4.1 恒定电流法

在规定电解池操作条件下，将电解池温度设置为60 °C，采取恒定电流（ $1 \text{ cm}^2 \sim 2 \text{ /cm}^2$ ）的方式，记录电压值随时间变化。

6.4.4.2 恒定电压法

在规定电解池操作条件下，将电解池温度设置为60 °C，采取恒定电压（1.8 V~2.0 V）的方式，记录电流密度值随时间变化。

6.5 数据处理

6.5.1 按极化曲线测试中记录的电压、电流结果，绘制电压与电流密度的关系曲线。

6.5.2 高频阻抗测试结果以在测试时间内电解池内阻的平均值形式给出。

6.5.3 全频阻抗图谱以 Nyquist 图形式给出。使用专用模拟软件对相关参数进行计算。

6.5.4 按稳定性测试中记录的电压或电流结果，绘制电压或电流与时间的关系曲线。

6.5.5 制氢直流电耗 W_d 按公式 (5) 计算：

$$W_d = 2.39 \times E \dots \dots \dots (5)$$

式中：

制氢电耗 W_d ——表示制取每立方米氢气所需要的能量，单位为千瓦时/立方米 (kWh/m³)；
 电解电压 E ——表示电解槽工作时的电压，单位为伏特 (V)。

7 透氢电流密度测试

按照 GB/T 20042.5 规定的方法测试。

8 氧中氢、氢中氧测试

测试要求如下：

- 使用精度不低于 0.001 % 的氧中氢浓度检测仪在线检测氧气出口处的氢气浓度；
- 使用精度不低于 0.001 % 的氢中氧浓度检测仪在线检测氢气出口处的氧气浓度。

9 电化学活性面积测试

9.1 概述

阴极侧电化学活性面积按照 GB/T 20042.5 规定的方法测试；
 阳极侧电化学活性面积按照 9.2、9.3、9.4 规定的方法测试。

9.2 测试仪器

电化学恒电位测试仪、质子交换膜电解水测试平台。

9.3 测试取样与方法

9.3.1 测试要求如下：

- a) 样品尺寸： $\geq 1 \text{ cm}^2$ ，对样品有效面积之外的四周进行密封处理；
- b) 测试试样应无油污、无褶皱，也不应该有缺陷和破损；
- c) 样品数应满足 3 次有效试验的要求。

9.3.2 按照下列步骤进行试验：

- 按照 6.3 中方法将膜电极测试样品组装为单池，并进行试漏和活化；
- 用高纯氮气吹扫工作电极及其反应腔、气管线等；
- 将单池与电化学综合测试系统连接；
- 阳极侧通入去离子水作为工作电极，阴极侧通入 RH 100% 的 H₂ 作为参比电极和对电极；
- 设置不同的扫描速度 (10 mV/s~120 mV/s)、电位区间为非法拉第区，测试循环伏安曲线；
- 按上述步骤试验 3 次，计算平均值。

9.4 数据处理

9.4.1 双电层电容电流与扫描速率成正比 $i_c = v \cdot C_{dl}$ ， $v = 10 \text{ mV/s} - 120 \text{ mV/s}$ ， i_c 表示电流密度， i_c 取测试得到数据的中间电位处电流密度的平均值。

9.4.2 通过测试得到的不同扫描速率对应的电流密度可以作图，拟合后斜率为 C_{dl} 。

9.4.3 ECSA 按公式 (6) 计算。

$$\text{ECSA}(\text{cm}^2 \cdot \text{g}) = \frac{C_{dl}(\text{mF} \cdot \text{cm}^{-2})}{C_s(\text{mF} \cdot \text{cm}^{-2})} \cdot A_{\text{geo}}(\text{cm}^2) / M_{\text{catalyst}(\text{g})} \dots \dots \dots (6)$$

式中：

ECSA——电化学活性表面积；

C_{dl} ——双电层电容；

C_s ——理想光滑表面的电容，一般为 $60 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ ；

A_{geo} ——膜电极的表面积；

M_{catalyst} ——催化剂的质量。

全国团体标准信息平台