

中国可再生能源学会团体标准

T/CRES00XX-2024

质子交换膜水电解制氢膜电极测试方法

Test methods of membrane electrode assemblies for proton exchange
membrane water electrolysis

(征求意见稿)

2024 - XX - XX 发布

2024- XX - XX 实施

中国可再生能源学会 发布

目 次

前言	II
质子交换膜水电解制氢膜电极测试方法	1
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 测试仪器及设备	2
5 测试样品与单电解池	2
6 测试方法	2
附录 A	8
膜电极性能测试报告	8

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》给出的规则起草。

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。

本文件由上海氢锐科技有限公司提出。

本文件由中国可再生能源学会归口。

本文件起草单位：上海氢锐科技有限公司、中国科学院上海高等研究院、武汉理工大学、中国科学院大连化学物理研究所、上海唐锋能源科技有限公司、鸿基创能科技（佛山）有限公司、山东赛克赛斯氢能源有限公司、北京科技大学、德凯质量认证（上海）有限公司、怀柔实验室、中国石化石油化工科学研究院、南开大学。

本文件主要起草人：杨辉、王国樑、潘牧、俞红梅、章俊良、任红、丁孝涛、王新东、路一鸣、邓占锋、万年坊、焦丽芳等。

本文件在执行过程中的意见建议请反馈至中国可再生能源学会标准化工作办公室。

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的术语和定义、测试仪器、测试样品与单电解池、测试方法和测试报告等。

本文件适用于各类质子交换膜水电解制氢膜电极测试。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是标注日期的引用文件，仅所注日期的版本适用于本文件。凡是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 24499-2009 氢气、氢能与氢能系统术语

GB/T 20042.1-2005 质子交换膜燃料电池术语

3 术语和定义

GB/T 24499-2009和GB/T 20042.1-2005界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

3.1

阳极anode

在该电极上发生氧化反应，水被氧化成产生氧气、质子和电子。

3.2

阴极cathode

在该电极上发生还原反应，质子与电子结合形成氢气。

3.3

膜电极membrane electrode assembly; MEA

由质子交换膜和分别置于其两侧的阳极和阴极组成的复合体。

3.4

贵金属担载量precious metal loading

MEA单位活性面积上贵金属的用量，单位为 mg/cm^2 。

3.5

串漏率cathode-to-anode leaking rate

在一定压差下，单位时间内气体从单位面积 MEA 阴极向阳极的串漏流量，单位是 $\text{L}/(\text{min} \cdot \text{cm}^2)$ 。

3.6

氢气渗透率 hydrogen crossover rate

在一定压差和电流密度下，单位时间内氢气从单位面积 MEA 阴极向阳极的渗透流量，单位是 $\text{L}/(\text{min} \cdot \text{cm}^2)$ 。

3.7

氧中氢含量 hydrogen content in oxygen

电解池阳极侧氧气中氢气的含量，单位是%VOL。

3.8

衰减率 decay rate

一定周期内给定电流密度下膜电极电压随时间的变化速率，单位是 $\mu\text{V/h}$ 。

3.9

设计寿命 design life

根据衰减率和边界条件推算出的膜电极使用寿命，单位是 h。

3.10

一致性 consistency

单个膜电极厚度的极差和相对偏差；单个膜电极贵金属担载量的极差和相对偏差；一定数量膜电极在额定电流密度下电压的标准偏差和极差。

4 测试仪器及设备

测试仪器及设备应符合表 1 要求。

表 1 测试仪器及设备列表

名称	要求	相关测试项目
电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-AES)	可测铂、铈、钇等贵金属元素，最低检测限 $\leq 1 \mu\text{g/L}$ 。	6.1
元素分析仪 (XRF)	可测铂、铈、钇等贵金属元素，精度 $\leq 0.01\%$	6.1
单电解池	有效面积 $\geq 25 \text{ cm}^2$ ，气体扩散层采用 200-300 nm 厚的镀 Pt 钛毡；流场板采用纯钛，建议流道宽度 1 mm，脊宽度 0.5 mm；集流板采用镀金纯钛板；端板采用纯钛	6.3, 6.4, 6.5, 6.6
直流电源	电压源效应 $\leq 0.1\%$ 额定值，电流源效应 $\leq 0.1\%$ 额定值，	6.3, 6.4, 6.5, 6.6
压力表	精度 $\leq 0.01 \text{ kPa}$	6.2, 6.4
游标卡尺	测量范围 0-200 mm，精度 0.02 mm。	5.1
测厚仪	精度不低于 0.001 mm	6.6

5 测试样品与单电解池**5.1 MEA 样品**

MEA 样品应无折皱、缺陷和破损，MEA 有效面积至少为 25 cm^2 。膜电极活性区域长度在 200 mm 以内的膜电极使用游标卡尺进行尺寸测量。超出范围的使用米尺测量。

5.2 单电解池组装

参照 GB/T 20042.5-2009 中 6.4 的方法组装单电解池。其中，气体扩散层采用 200-300 nm 厚的镀 Pt 钛毡；流场板采用纯钛，建议流道宽度 1 mm，脊宽度 0.5 mm；集流板采用镀金纯钛板；端板采用纯钛。

6 测试方法**6.1 贵金属担载量测试**

6.1.1 电感耦合等离子体发射光谱 (ICP)

贵金属担载量使用 ICP 进行测量，方法参考 GB/T 20042.5-2009《质子交换膜燃料电池第 5 部分：膜电极测试方法》第 5 章测试，应列出催化剂中所有贵金属载量。针对活性面积 $\geq 50 \text{ cm}^2$ 的膜电极，应至少取 10 个点测贵金属担载量。

6.1.2 X 射线荧光光谱 (XRF)

考虑到膜电极贵金属担载量的无损检测需求，采用 XRF 作为补充，便于膜电极贵金属担载量的批量、快速无损检测，方法参考 T/CAAMTB 12-2020 第 6 章测试。针对活性面积 $\geq 50 \text{ cm}^2$ 的膜电极，应至少取 10 个点测贵金属担载量。

6.2 串漏率

MEA 的串漏率按照 T/CAAMTB 12-2020 中 6.2.1 的方法测试，测试压力为 $50 \pm 1 \text{ kPa}$ （表压），不加电流，使用氢气作为检测气体。

6.3 极化曲线测试

6.3.1 测试条件

- 测试平台：采用如图 1 所示测试平台；
- 反应物：去离子水，电阻率 $\geq 10 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ ；
- 测试温度：50-80 $^{\circ}\text{C}$ ，以电解池进口温度为准，以 60 $^{\circ}\text{C}$ 或 65 $^{\circ}\text{C}$ 下的性能作为标准值；

6.3.2 极化曲线测试

组装好单电解池后，采取恒定电流方式，按照表 2 中的运行参数设置直流电源对 MEA 的输入电流。从开路开始，电流密度每增加 $0.05\text{--}0.2 \text{ A/cm}^2$ ，每个电流密度下施加电流 $\geq 15 \text{ min}$ ，记录电压值。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 MEA 至少测试三次极化曲线。

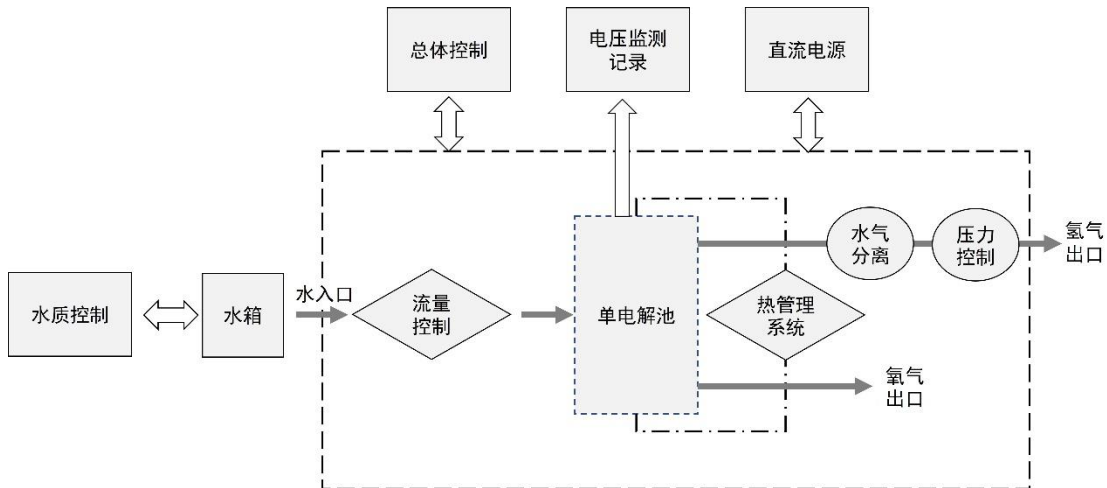


图 1 膜电极测试平台

表 2 极化曲线测试运行参数表（以有效面积 25 cm^2 为例）

序号	电流 (A)	电流密度 (A/cm^2)
0	0	0
1	1.25	0.05

2	2.5	0.1
3	3.75	0.15
4	5	0.2
5	7.5	0.3
6	10	0.4
7	12.5	0.5
8	15	0.6
9	17.5	0.7
10	20	0.8
11	22.5	0.9
12	25	1.0
13	30	1.2
14	35	1.4
15	40	1.6
16	45	1.8
17	50	2.0
18	55	2.2
19	60	2.4
20	65	2.6
21	70	2.8
22	75	3.0
23	80	3.2
.....

6.4.3 数据处理

按极化曲线测试中记录的电流、电压结果，绘制单电解池电压与电流密度的关系曲线。极化曲线数据应标明膜电极使用的质子膜厚度和测试进口温度等。

6.4 氢气渗透率

按照 5.2 组装好单电解池，在 6.3 测试平台的基础上，在阳极侧增加氢气浓度传感器或连接气相色谱，在线监测膜电极测试过程中的氢气渗透率和氧中氢含量。分别在 0.05 和 3.0 MPa 压力下（其它压力可根据用户需求），按照 6.3 的测试条件，施加电流，在工作电流范围内至少取 3 个点（额定工作点、波动下限和波动上限）进行氢气渗透率测试。

6.5 设计寿命

膜电极的设计寿命根据衰减率和边界条件推算得出，特别地，寿命测试过程中膜电极中阳极侧氧中氢含量必须满足 $\leq 2\%$ 。按照 5.2 组装好单电解池并进行衰减率测试，设置的进口温度必须与极化曲线测试温度保持一致，测试采用恒流模式，建议以 60 或 65 °C 下的性能作为标准值。设计寿命的测试分为稳定工况和变工况两类，以稳定工况衰减率为准、变工况衰减率作为参考。

6.5.1 稳定工况

采用恒流模式进行测试，电流密度设置为额定值，测试周期 3000 h。根据测试数据绘制电压-时间曲线，以 2000 h 后的 1000 h 数据进行线性拟合计算出衰减率，设计寿命对应的电压衰减幅度为：截止电压 2.1 V 减去 2000 h 时的电压，按照式（1）计算设计寿命：

$$T_{s1} = 10^6 \times (2.1 - V_0)/v \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中：

T_{s1} ——稳定工况下截止电压为 2.1 V 时膜电极的设计寿命，单位为 h；

V_0 ——膜电极 2000h 时的电压值，单位为 V；

v ——膜电极的衰减率，单位为 $\mu\text{V}/\text{h}$ 。

同时提供 2000 h 时的电压值增加到 10% 下的设计寿命。按照式（2）计算设计寿命：

$$T_{ss} = 10^6 \times 0.1V_0/v \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中：

T_{ss} ——稳定工况下电压增加 10% 时膜电极的设计寿命，单位为 h；

V_0 ——膜电极 2000 h 时的电压值，单位为 V；

v ——膜电极的衰减率，单位为 $\mu\text{V}/\text{h}$ 。

6.5.2 变工况

在膜电极工作电流密度范围内至少选取“下限”、“额定”和“上限”三个工况工作点进行变工况寿命测试。以额定工况运行 2000 h 后开始膜电极的变工况测试、测量时间为 1000 h，以额定工况为起点，每个工况工作点持续运行 ≥ 8 h，“额定-下限-额定-上限”为一个测试循环，测试周期内至少满足 20 个变工况循环。记录电压值，绘制电压-时间曲线，衰减率由额定电流密度下电压-时间曲线线性拟合计算出，变工况下膜电极设计寿命根据式（1）和（2）计算。

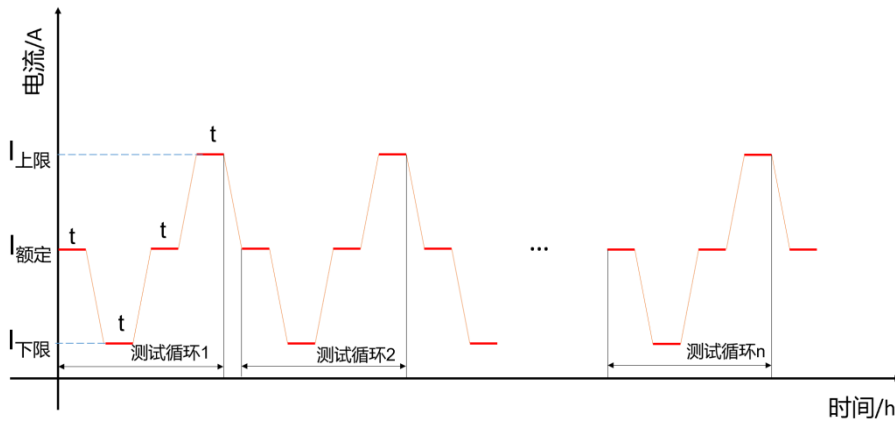


图 2 典型变工况条件

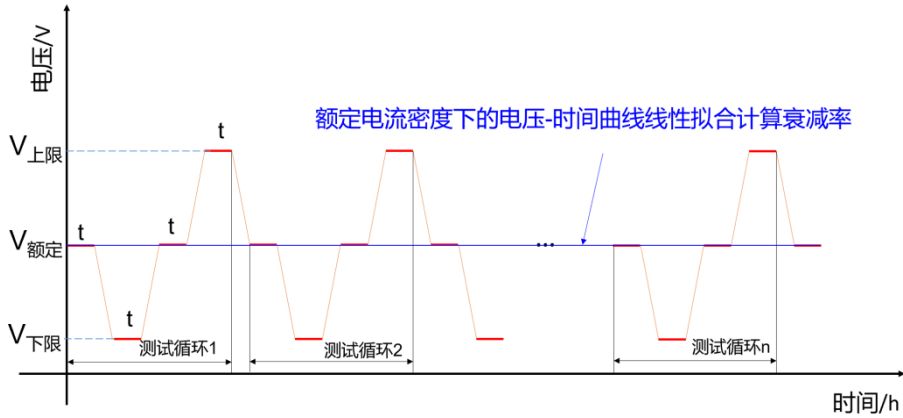


图 3 典型变工况条件下衰减率计算方法

6.6 一致性

6.6.1 测试方法

厚度一致性：对抽检的单个膜电极划分网格依次进行测试，测试方法参考 GB/T 20042.5-2009 第 4 章测试。针对活性面积 $\geq 50 \text{ cm}^2$ 的膜电极，应至少取 10 个点测量厚度，记录各点膜电极厚度 (d_1 、 d_2 、 \dots 、 d_n)。

贵金属担载量一致性：分别记录 6.1.1 和 6.1.2 的测试结果 ICP (m_1 、 m_2 、 \dots 、 m_n) 和 XRF (m_1 、 m_2 、 \dots 、 m_n)。

电压一致性：选用同一电解池对抽检的 n 个 ($n \geq 10$) 膜电极轮流进行测试，测试方法和条件参照 6.3，记录各膜电极在额定电流密度下的电压值 (V_1 、 V_2 、 \dots 、 V_n)。

6.6.2 数据处理

根据测得的膜电极厚度结果，按照式 (3) 计算厚度极差、式 (4) 计算厚度平均值、式 (5) 计算厚度相对偏差：

$$D_d = d_{max} - d_{min} \dots\dots\dots (3)$$

式中：

- D_d ——膜电极厚度的极差，单位为 μm ；
- d_{max} ——膜电极的最大厚度值，单位为 μm ；
- d_{min} ——膜电极的最小厚度值，单位为 μm 。

$$\bar{d} = \sum_{i=1}^n d_i / n \dots\dots\dots (4)$$

式中：

- \bar{d} ——膜电极厚度的平均值，单位为 μm ；
- n ——膜电极厚度测量点的数量；
- d_i ——某测量点的厚度值，单位为 μm ；

$$S_d = (d_i - \bar{d}) / \bar{d} \times 100\% \dots\dots\dots (5)$$

式中：

- S_d ——某测量点膜电极厚度的相对偏差；
- d_i ——某测量点的厚度值，单位为 μm ；
- \bar{d} ——膜电极厚度的平均值，单位为 μm ；

根据 ICP 和 XRF 测得的膜电极贵金属担载量结果，分别按照式 (6) 计算贵金属担载量

极差、式(7)计算贵金属担载量平均值、式(8)计算贵金属担载量相对偏差:

$$D_m = m_{max} - m_{min} \dots\dots\dots (6)$$

式中:

D_m ——膜电极贵金属担载量的极差, 单位为 mg/cm^2 ;

m_{max} ——膜电极的最大贵金属担载量值, 单位为 mg/cm^2 ;

m_{min} ——膜电极的最小贵金属担载量值, 单位为 mg/cm^2 。

$$\bar{m} = \sum_{i=1}^n m_i / n \dots\dots\dots (7)$$

式中:

\bar{m} ——膜电极贵金属担载量的平均值, 单位为 mg/cm^2 ;

n ——膜电极贵金属担载量测量点的数量;

m_i ——某测量点的贵金属担载量值, 单位为 mg/cm^2 ;

$$S_m = (m_i - \bar{m}) / \bar{m} \times 100\% \dots\dots\dots (8)$$

式中:

S_m ——某测量点贵金属担载量的相对偏差;

m_i ——某测量点的贵金属担载量值, 单位为 mg/cm^2 ;

\bar{m} ——膜电极贵金属担载量的平均值, 单位为 mg/cm^2 ;

根据测得的各膜电极电压结果, 按照式(9)和(10)分别计算标准偏差和极差:

$$S_V = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (V_i - \bar{V})^2} \dots\dots\dots (9)$$

式中:

S_V ——膜电极的标准偏差, 单位为 mV ;

n ——膜电极的抽检数量;

V_i ——某膜电极的电压, 单位为 mV ;

\bar{V} ——抽检膜电极电压的平均值, 单位为 mV 。

$$D_V = V_{max} - V_{min} \dots\dots\dots (10)$$

式中:

D_V ——膜电极的极差, 单位为 mV ;

V_{max} ——抽检膜电极中的最大电压值, 单位为 mV ;

V_{min} ——抽检膜电极中的最小电压值, 单位为 mV 。

附录 A
(资料性附录)
膜电极性能测试报告

A.1 概述

根据所做试验，试验报告应提供足够多的正确、清晰和客观的数据用来进行分析和参考。报告有三种形式，摘要式、详细式和完整式。每个类型的报告都应包含相同的标题页和内容目录。

A.2 报告内容

A.2.1 标题页

标题页应介绍下列各项信息：

- 标准代号；
- 样品名称、材料组成，规格；
- 式样状态调节及测试标准环境；
- 试验机型号；
- 每次测试的结果以及结果的平均值；
- 试验日期、人员。

标题页应包括下列内容：

- 报告编号（可选择）；
- 报告的类型（摘要式、详细式和完整性）；
- 报告的作者；
- 试验者；
- 报告日期；
- 试验的场所；
- 试验的名称；
- 试验日期被时间；
- 试验申请单位。

A.2.2 内容目录

每种类型的报告都应提供一个目录。

A.3 报告格式

A.3.1 摘要式报告

摘要式报告应包括下列各项数据：

- 试验的目的；
- 试验的种类，仪器和设备；
- 所有的试验结果；
- 每个试验结果的不确定因素和确定因素；
- 摘要性结论。

A.3.2 详细式报告

详细式报告除包含摘要式报告的内容外，还应包括下列各项数：

- 试验操作方式和试验流程图；

- 仪器和设备的安排、布置和操作条件的描述；
- 仪器设备校准情况；
- 用图或表的形式说明试验结果；
- 试验结果的讨论分析。

A.3.3 完整式报告

完整式报告除包含详细式报告的内容外，还应有原始数据的副本，此外还应包括下列各项：

- 试验进行时间；
 - 用于试验的测量设备的精度；
 - 试验的环境条件；
 - 试验者的姓名和资格；
 - 完整和详细的不确定度分析。
-