

DOI: 10.11949/0438-1157.

基于半经验模型的 PEMFC 催化剂衰退特征研究

姜攀星^{1,2}, 徐佳宇², 李泽森², 宋俊凯², 詹志刚^{1,2}(¹ 武汉理工大学汽车工程学院, 湖北 武汉 430070; ² 武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室, 湖北 武汉 430070)

摘要: 质子交换膜燃料电池铂颗粒衰退导致的电化学活性面积衰减, 是其性能下降的主要原因。建立了包含粒度分布、碳腐蚀、铂氧化、铂颗粒溶解/沉积、脱离/团聚机理和离聚物降解的 PEMFC 多物理场耦合模型, 同时结合前期实测的近 6500h 全寿命期膜电极主要特征参数, 实现了对不同条件下特定时刻铂颗粒衰退特征的高效模拟。结果表明: 6000 h 时, 剩余铂颗粒表面积密度和数量密度分别从 0.8 V 工况的 8.17×10^6 1/m 和 2.07×10^{22} 1/m³ 降至 0.6V 时的 4.08×10^6 1/m 和 2.22×10^{21} 1/m³, 颗粒平均半径则从 5.53 nm 增加至 12.77 nm, 说明电池运行前期较低工作电压下铂颗粒的老化更为严重。而与之相反, 在 6000 h 时刻高电压下的铂颗粒老化速率更快, 这主要是受剩余颗粒数量和尺寸影响。更高的温度和加湿度, 更低的背压和过量系数, 以及更低的离聚物含量比和 Pt 载量, 均会加剧铂颗粒的团聚长大和数量衰减。小尺寸铂颗粒表面更易氧化, 也更容易发生溶解和脱落从而形成大颗粒。此外, 膜电极平面内铂颗粒的衰退也极其不均匀, 靠近进口区域和流道下方的铂颗粒演变更弱。结论为催化剂耐久性设计提供了关键参数窗口, 为操作条件和材料选择提供了一定的优化方向。

关键词: 质子交换膜燃料电池; 膜电极; 铂颗粒; 衰退; 模拟

中图分类号: TM 911.4

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (XXXX) XX-0001-18

Study on the degradation characteristics of PEMFC catalysts based on semi-empirical models

JIANG Panxing^{1,2}, XU Jiayu², LI Zesen², SONG Junkai², ZHAN Zhigang^{1,2}

(¹ School of Automotive Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, Hubei, China; ² State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, Hubei, China)

Abstract: The decline of electrochemical active area caused by platinum particle degradation is the dominant factor leading to performance degradation of proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs). A multi-physics coupling model for PEMFCs is established, which incorporates particle size distribution, carbon corrosion, platinum oxidation, platinum particle dissolution/deposition, detachment/agglomeration mechanisms, and ionomer degradation. Combined with the main characteristic parameters of membrane electrode assemblies (MEAs) throughout the whole life measured experimentally for nearly 6500 hours in previous studies, the model enables efficient simulation of platinum particle degradation characteristics at specific time points under different operating conditions. The results show that at 6000 h, the residual platinum particle surface area density and number density decrease from 8.17×10^6 1/m and 2.07×10^{22} 1/m³ under 0.8 V operating condition to 4.08×10^6 1/m and 2.22×10^{21} 1/

收稿日期: 2026-04-15 修回日期: 2026-05-14

通信作者: 詹志刚(1965—), 男, 博士, 教授, zzg-j@163.com

第一作者: 姜攀星(1994—), 男, 博士研究生, jiangpx@whut.edu.cn

基金项目: 国家重点研发计划项目(2023YFB4005804); 国家自然科学基金项目(22179103)

引用本文: 姜攀星, 徐佳宇, 李泽森, 宋俊凯, 詹志刚. 基于半经验模型的 PEMFC 催化剂衰退特征研究[J]. 化工学报, XXXX, XX(XX): 1–18

Citation: JIANG Panxing, XU Jiayu, LI Zesen, SONG Junkai, ZHAN Zhigang. Study on the degradation characteristics of PEMFC catalysts based on semi-empirical models[J]. CIESC Journal, XXXX, XX(XX): 1–18

m^3 at 0.6 V, while the average particle radius increases from 5.53 nm to 12.77 nm. That is, the aging of platinum particles is more severe at lower operating voltages. However, the degradation rate of platinum particles at 6000 h is mainly affected by the number and size of remaining particles, so the aging rate is faster at high voltages at this moment. Higher temperature and relative humidity, lower back pressure and excess coefficient, as well as lower ionomer content ratio and Pt loading, all intensify the agglomeration, growth and quantity attenuation of platinum particles. The surface of small-sized platinum particles is more prone to oxidation, and is also more likely to dissolve and detach to form large particles. In addition, the degradation of platinum particles in the plane of the MEA is also extremely uneven, and the evolution of platinum particles near the inlet area and below the flow channel is weaker. The conclusions provide a critical parameter window for catalyst durability design and offer a reference optimization direction for the selection of operating conditions and materials.

Keywords: PEMFC; MEA; platinum particle; degradation; simulation

引 言

质子交换膜燃料电池 (proton exchange membrane fuel cell, PEMFC) 的耐久性是其实用化应用的核心瓶颈, 其中阴极催化层 (cathode catalyst layer, CCL) 是衰退最为严重的区域^[1]。催化层由碳载体、Pt 颗粒和离聚物构成, 其内部老化主要包括载体碳腐蚀、Pt 颗粒衰退和离聚物降解^[2-4]。其中, 铂颗粒衰退导致的电化学活性面积衰减, 是 PEMFC 性能下降的主要原因^[5, 6]。因此, 深入探究 Pt 颗粒的衰减特征、揭示衰减机理并明确影响因素, 对提升 PEMFC 耐久性具有重要意义。目前, 已有大量学者针对催化层内铂颗粒的衰减特征开展了实验和模拟研究。

实验研究方面, 学者们已初步探索了 Pt 颗粒衰减的部分规律与影响因素: Zhang 等^[7]利用透射电镜、X 射线光电子能谱和电化学阻抗谱等测试手段, 研究了加速老化测试条件下 Pt/C 催化剂的降解机理, 将催化剂活性损失不可恢复的部分归因于 Pt 的溶解与再沉积、团聚、脱附和碳腐蚀, 可恢复的部分归因于 Pt 氧化物的还原, 但该研究未涉及实际运行工况下电池内各材料衰减的相互作用关系。Hong 等^[8]通过实验对比了 70% 和 100% 加湿度对膜电极 (membrane electrode assembly, MEA) 老化的影响, 发现降低湿度可显著提升 MEA 耐久性, 尤其在 0 至 1000 小时测试区间表现突出, 但其研究未聚焦 Pt 颗粒本身的衰减差异, 难以明确湿度对 Pt 颗粒衰减的直接作用规律。Yan 等^[9]对铂负载量为 0.28 mg/cm^2 的 MEA 进行了 3910 小时耐久性测试, 发现电压衰减速率随铂负载量降低而增加, 且 MEA 性能下降主要源于阴极催化剂中铂纳米颗粒的聚集与流失, 然

而其未探究不同负载量下 Pt 颗粒老化特征的差异性。Yu 等^[10]采用透射电子显微镜技术, 对 PEMFC 中铂纳米颗粒在电化学电位循环前后的演变过程进行监测, 结果显示铂溶解后会在碳载体表面形成新颗粒, 随后通过奥斯特瓦尔德熟化作用形成聚集体并持续生长, 但该研究未考虑实际运行中多因素耦合对熟化过程影响。Han 等^[11]通过原位监测与数值模拟技术, 系统探究了 PEMFC 在 2.0 A/cm^2 电流密度下 600 小时内的面内非均匀老化行为, 实验结果显示 CCL 衰退最为严重, 且平面内铂颗粒老化程度极不均匀, 阴极入口附近的老化更为严重, 并将其归因于电流密度分布不均, 但其未进一步揭示非均匀老化的内在调控机制。可见目前铂颗粒衰退特征实验研究多限于加速测试和单一工况条件下。

数值计算方面, 学者们通过建立老化模型对催化层进行了模拟预测, 但现有模型仍存在局限性, 难以精准反映实际工况下的铂颗粒衰减特征: C. Fink 等^[12]基于实验数据建立了 PEMFC 半经验衰退模型, 对电流密度随运行时间的衰减进行了较为准确的预测, 但该模型未耦合 Pt 颗粒衰减机理, 无法计算电池老化过程中 Pt 颗粒的演变特征。Kneer 等^[13]提出了一个半经验模型来评估循环电压对 Pt 催化剂影响, 结果表明随着温度、相对湿度或上限电位停留时间的增加, 导致电化学活性表面积 (electrochemical active surface area, ECSA) 损失增大, 而下限电位的停留时间对 ECSA 的损失没有显著影响, 该模型同样未考虑 Pt 颗粒微观老化机制。Kregar 等^[14]建立了不同粒径的铂颗粒降解模型, 耦合了碳腐蚀与铂颗粒降解的相互关系, 发现由碳腐蚀引起的团聚在电压循环时更加明显, 而由铂溶解引起的奥斯特瓦尔德熟化在更高的电压下更加明

显,但该模型未考虑离聚物降解的影响。Moein等^[15]将退化模型与三维多相流燃料电池模型耦合,研究了温度、相对湿度、初始 ECSA、离聚物体积分数和初始 Pt 载量五个因素对性能衰退的影响,结果表明温度是影响最大的因素,但其未聚焦 Pt 颗粒衰减的微观演变规律,难以从微观层面揭示性能衰退的本质。谭等^[16]建立了包含碳腐蚀、Pt 氧化与溶解以及离聚物降解的 PEMFC 多物理场耦合模型,对不同电压下的材料老化特征进行研究,发现影响 CCL 衰退的因素有局部电压和相对湿度,其中局部电压为主要因素,且同样发现阴极入口处的老化更为剧烈,但此类纯机理的老化模型仅能用于瞬态计算,所需计算量巨大,无法用于系统探究不同条件下实际尺寸电池内铂颗粒全寿命周期老化特征。

综上所述,现有实验和模拟研究尚未充分考虑各类材料老化机制的相互影响,或未与实际工况条件和电池结构结合,未能系统全面揭示催化层微观尺度下铂颗粒数量和尺寸等演变的时间和空间特征以及影响因素。此外,本课题组前期针对全寿命

周期(6562 h)多场分布演变特征的研究基于宏观模型^[17],并没有涉及 CL 催化剂的衰退细节,其中第 6000 h 后性能开始快速下降。据此本文基于粒度分布、碳腐蚀、铂氧化、铂颗粒溶解/沉积、脱离/团聚机理和离聚物降解模型,结合 MEA 关键材料的衰退经验公式,对一系列常见操作工况和材料属性下 6000 h 时刻的铂颗粒老化特征进行了研究,以期 MEA 材料设计与控制策略提供关键参数窗口。

1 模型描述

1.1 几何模型

几何模型如图 1 所示,与课题组实验测试电池一致^[17],包括阳极与阴极极流场板,阳极与阴极气体流道(蛇型),阳极与阴极气体扩散层(gas diffusion layer, GDL),阳极与阴极微孔层(micro porous layer, MPL),阳极与阴极催化层(catalyst layer, CL)和质子交换膜(proton exchange membrane, PEM),共 11 个计算域。模型结构参数如表 1 所示。

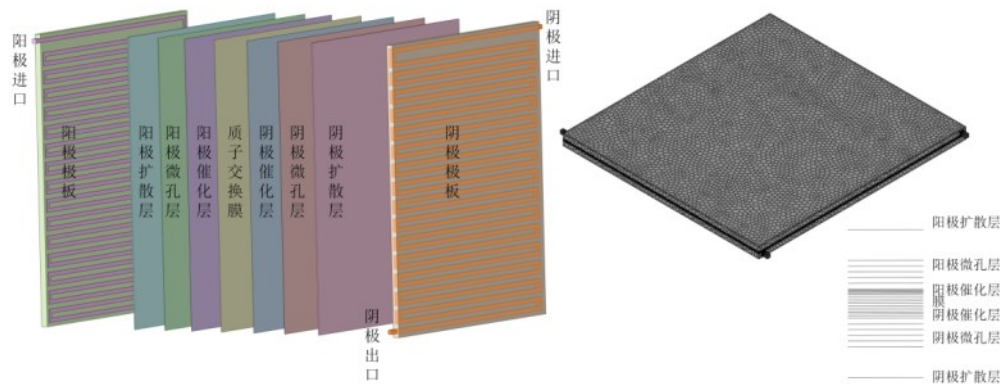


图1 PEMFC几何模型示意图

Fig.1 Schematic of the PEMFC model

表 1 结构参数

Table 1 Structural parameters

参数名称	数值/mm
电池总长/宽	54.25/51.3
极板厚度	0.4
流道深度	0.8
流道宽度	0.75
岸宽	0.95
阴/阳极 GDL 厚度	0.16
阴/阳极 MPL 厚度	0.03
阴/阳极 CL 厚度	0.0106/0.0054
质子交换膜厚度	0.0143

1.2 模型假设

为了降低问题复杂性以提高计算效率,对模型做出以下假设^[17-19]

- (1) 所有气体均为理想气体。
- (2) 电化学反应生成水被认为是膜态水,随后在一定条件下膜态水、气态水以及液态水可以相互转换
- (3) 电池壁面和气体进口被认为是恒温的。
- (4) PEMFC 中各组件都被认为是各向同性的。
- (5) 忽略重力的影响。

1.3 半经验衰退模型

1.3.1 粒度分布模型 粒度分布模型^[14]主要是为考

虑铂颗粒尺寸在老化过程中对 Ostwald 熟化和颗粒团聚的影响差异,体现在催化剂活性表面积、数量和尺寸的变化。分布模型把 Pt 颗粒分为 n 个尺寸等级,利用连续函数来表示粒度分布。本文将尺寸等级数 n 定位 16 个,设定铂颗粒最小半径为 1.44 nm,最大半径 14.56 nm,各尺寸等级对应的平均半径如图 2 所示。本文设置初始颗粒平均半径为 2.00 nm,粒径分布的标准偏差为 0.50 nm。

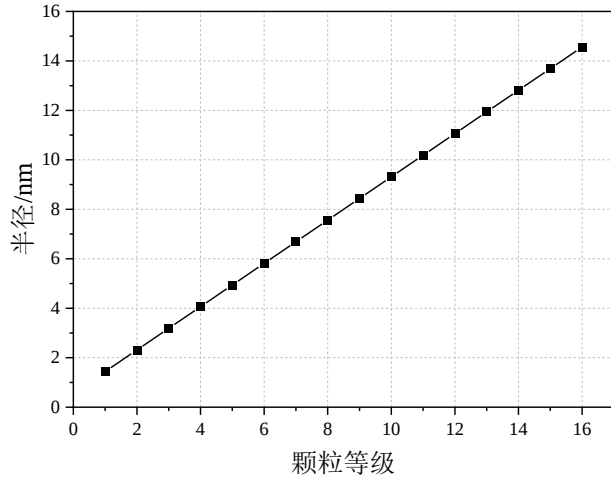
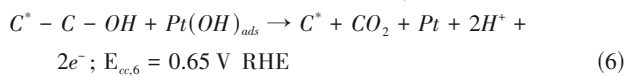
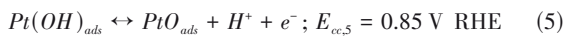
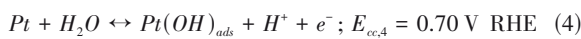
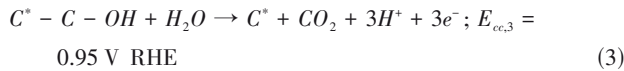
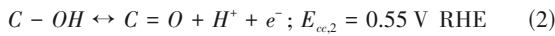
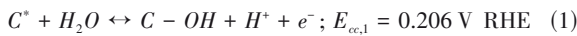


图2 不同等级类别Pt颗粒对应半径

Fig.2 Corresponding radii of Pt particles with different class

由于表面张力的影响,铂颗粒表面的氧化动力学强烈依赖于颗粒尺寸。因此,本文建模方法基于粒度分布,其中在所有相关电化学方程中考虑了粒度,导致每个尺寸类别的氧化动力学不同,从而导致每个类别的颗粒群发生变化。

1.3.2 碳腐蚀、碳氧化和铂氧化模型 催化层的碳腐蚀、碳氧化和Pt氧化模型基于Pandy等^[20]提出的氧化和腐蚀机制,铂颗粒和碳载体表面的氧化过程会导致碳腐蚀。上述过程包括如下6个反应,且各反应在每一个粒径等级*i*都发生:



其中反应(4)、(5)和(6)发生在铂颗粒表面,反应平衡电位*E*受到颗粒尺寸和表面张力的影响。该平衡电位会偏离平坦表面的电位值 $\phi_{eq,cc,j,0}$,其偏移量与颗粒半径 $r_{Pt,i}$ 成反比(即所谓的“开尔文位移”)。

通常,颗粒尺寸越小,相应反应的平衡电位就越低。这些电位的计算方法如下^[21]:

$$\phi_{eq,cc,4,i} = \phi_{eq,cc,4,0} - \frac{1}{2Fr_{Pt,i}} \left(\frac{\gamma_{Pt} M_{Pt}}{\rho_{Pt}} - \frac{\gamma_{PtOH} M_{PtOH}}{\rho_{PtOH}} \right) \quad (7)$$

$$\phi_{eq,cc,5,i} = \phi_{eq,cc,5,0} - \frac{1}{2Fr_{Pt,i}} \left(\frac{\gamma_{PtOH} M_{PtOH}}{\rho_{PtOH}} - \frac{\gamma_{PtO} M_{PtO}}{\rho_{PtO}} \right) \quad (8)$$

$$\phi_{eq,cc,6,i} = \phi_{eq,cc,6,0} - \frac{1}{2Fr_{Pt,i}} \frac{\gamma_{PtOH} M_{PtOH}}{\rho_{PtOH}} \quad (9)$$

式中, γ 为颗粒表面张力,N/m; M 为摩尔质量,g/mol; ρ 为参与反应的表面物质密度,kg/m³; F 为法拉第常数。

1.3.3 Pt颗粒溶解和再沉积模型 铂颗粒表面未被氧化部分易于溶解到离聚物中,部分Pt²⁺会再沉积到Pt颗粒表面导致颗粒长大和ECSA的减小,部分Pt²⁺流失造成催化剂质量损失。小Pt颗粒溶解,铂离子在大颗粒表面沉积称为奥斯特瓦尔德熟化,受到Pt颗粒溶解速率的影响。根据Kregar等^[14]提出的阴极催化层Pt颗粒溶解和再沉积模型,相应的电化学反应和反应速率如下所示,



$$j_{pd,i} = j_{0,pd} f_{Pt,i} \left[\exp \left(\frac{2\beta_{pd} F}{RT_s} \eta_{act,pd,i} \right) - \frac{c_{Pt^{2+}}}{c_{Pt^{2+},ref}} \exp \left(- \frac{2(1-\beta_{pd}) F}{RT_s} \eta_{act,pd,i} \right) \right] \quad (10)$$

式中, j 为反应电流密度,A/m²; β 为该反应电荷传输系数; R 为气体常数; T 为温度,K;下标 pd 代表Pt的溶解反应;下标 s 表示固体; $c_{Pt^{2+}}$ 为溶解在离聚物中的Pt²⁺浓度,mol/m³; η_{act} 为过电势,V。

由于Pt溶解和沉积导致的不同尺寸等级的铂颗粒数密度变化速率,也叫做奥斯特瓦尔德熟化速率 $\dot{n}_{Pt,pd,i}$ (1/(m³·s)),可通过如下方程计算:

$$\dot{n}_{Pt,pd,1} = \frac{1}{F\Delta r_{Pt}} \frac{M_{Pt}}{\rho_{Pt}} \left[-n_{Pt,1} |j_{pd,1}| + n_{Pt,2} j_{pd,2} H(j_{pd,2}) \right] \quad (11)$$

$$\dot{n}_{Pt,pd,i} = \frac{1}{2F\Delta r_{Pt}} \frac{M_{Pt}}{\rho_{Pt}} \left[n_{Pt,i} (j_{pd,i+1} - j_{pd,i-1}) + j_{pd,i} (n_{Pt,i+1} - n_{Pt,i-1}) \right] \quad 2 \leq i \leq n-1 \quad (12)$$

$$\dot{n}_{Pt,pd,n} = -\frac{1}{F\Delta r_{Pt}} \frac{M_{Pt}}{\rho_{Pt}} \left[n_{Pt,n-1} j_{pd,n-1} H(-j_{pd,n-1}) + n_{Pt,n} j_{pd,n} H(j_{pd,n}) \right] \quad (13)$$

式中, H 为赫维赛德函数。此外,ECSA的减少和铂氧化物覆盖Pt粒子表面会导致体积交换电流密度的降低。

1.3.4 Pt颗粒的脱离与团聚模型 Kregar等^[14]将Pt颗粒的脱离与团聚过程分为脱离、附着和团聚三

步,并作出如下假设:

1) 在每个时刻,附着在碳载体上的铂颗粒数远大于脱离的颗粒,这意味着脱离的颗粒将总是会与附着在载体上的颗粒合并;

2) 分离的颗粒会立即与另一个未分离粒子合并,因此后续研究中不必考虑脱离颗粒的数量;

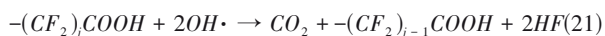
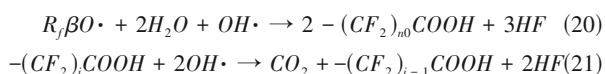
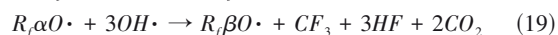
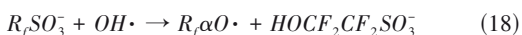
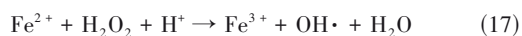
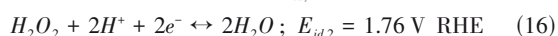
3) 分离的颗粒将与随机尺寸的颗粒合并,合并概率与颗粒尺寸无关。

由于铂颗粒的脱离和团聚机制而导致的不同尺寸等级的铂颗粒数密度变化速率 $\dot{n}_{Pt,agg,i}$ ($1/(m^3 \cdot s)$)可以通过以下公式计算:

$$\dot{n}_{Pt,agg,i} = \dot{n}_{Pt,det,i} + \dot{n}_{Pt,att,i} + \dot{n}_{Pt,mer,i} \quad (14)$$

其中, $\dot{n}_{Pt,det,i}$ 为颗粒的分离速率, $1/(m^3 \cdot s)$; $\dot{n}_{Pt,att,i}$ 为分离的颗粒附着到其他相应尺寸等级颗粒上的速率, $1/(m^3 \cdot s)$; $\dot{n}_{Pt,mer,i}$ 为由于合并并在相应尺寸等级内出现新颗粒的速率, $1/(m^3 \cdot s)$ 。其中,该模型将分离速率和附着速率定义为负数。当铂颗粒下方有足够量的碳被腐蚀时,颗粒将分离,因此分离速率受碳腐蚀(3)和(6)直接影响。

1.3.5 离聚物降解模型 Wong等^[22]将离聚物的降解过程分为两步:一是在催化层中, O_2 与 H^+ 发生双电子氧还原电化学反应生成 H_2O_2 ,然后与 Fe^{2+} 发生芬顿反应生成 $OH\cdot$;二是离聚物的主链与侧链受到芬顿反应生成的 $OH\cdot$ 攻击,引发一系列化学反应。主要反应如下所示,Wong等据此建立了PEMFC离聚物降解模型。



1.3.6 基于经验的CCL退化模型 离聚物的降解速度取决于温度、湿度、压力、电压等局部物理条件,会导致膜和催化层中离聚物膜厚度减薄,影响离子电导率、质子和水传输等^[23]。因为膜降解与羟基自由基浓度相关,而自由基又与通过膜的氧渗透量相关,因此C.Fink等假设膜降解与时间 t 呈现线性关系^[12]。本课题组前期单电池全寿命周期实测结果^[17]同样显示,不考虑局部老化差异,整体上膜老化过程也一定程度可看作是线性的。因此在 t 时刻,膜的特性为:

$$x_t = x_0(1 - k_x t) \quad (22)$$

$$x = L_{mem} \sigma_{ion} c_a \quad (23)$$

其中, k 为离聚物降解速率; x 表示膜的特性之一,包括膜的厚度 L_{mem} ,离子电导率 σ_{ion} 和基团浓度 c_a 。基于膜平均厚度变化的实验数据,可得 $k_{mem} = k_{ion} = kc_a = 4.2 \times 10^{-4} (1/h)$ 。

此外,C.Fink等^[12]拟合得到了相应条件下的交换电流密度演变公式。同样的,本文基于课题组前期的单电池全寿命周期实测数据^[17],拟合获得了CCL催化剂活性比表面积演变公式,如图3所示。且交换电流密度与活性比表面积成正比例线性关系,因此 t 时刻的交换电流密度为:

$$i_{t,ca} = i_{0,ca} (8.5 \times 10^6 - 2.4 \times 10^3 t + 0.53 t^2 - 4.6 \times 10^{-5} t^3) \quad (24)$$

本文将上述衰退经验公式与催化层内碳、铂和离聚物老化机理结合,构建了可用于稳态仿真的催化层半经验老化模型。其中,将修正后的膜和催化层的几何形状和材料参数应用于基本的模型中,结合前述老化机理,可反向耦合求解得到特定时刻铂颗粒的老化情况。

1.4 控制方程

本文数值模型的基本控制方程包括动量守恒方程、能量守恒方程、组分守恒方程、电荷守恒方程、水的相变和传输方程,涉及的传热、传质和电学过程皆为稳态,因篇幅限制各方程具体形式可参考文献^[17]。此外,由材料老化导致的各类源相和相关参数修正方程详见文献^[14, 20, 22]。

1.5 操作条件和边界条件

从前述老化模型的介绍可知,铂颗粒各老化机制都受到局部电位、湿度和温度的影响。因此,为更深入的了解多物理场耦合下铂颗粒老化过程和特征,本文设计模拟计算方案如表2所示,包括不同操作电压以及0.6、0.7和0.8 V下不同的温度、背压、过量系数、加湿度、CL和MPL孔隙率、CL和MPL接触角、离聚物体积分数和铂载量,指定某一条件单独变化,其余条件保持不变。其中,由于目前国内外PEMFC主研电压为0.8 V^[24],因此本文将0.8 V下的V8工况定为参考工况,对应其余条件定为参考条件,后续研究不同工况下的差异均以此为对比基准。此部分计算算例包含了常见的操作条件和材料属性范围,且因前期实验发现6000 h后电池衰减开始加速^[17],因此通过计算比较不同条件下6000 h时的电池老化特征,以期能为燃料电池耐久性设计提供关键参数窗口。计算中涉及的其余主要材料属性和电化学参数见表3。

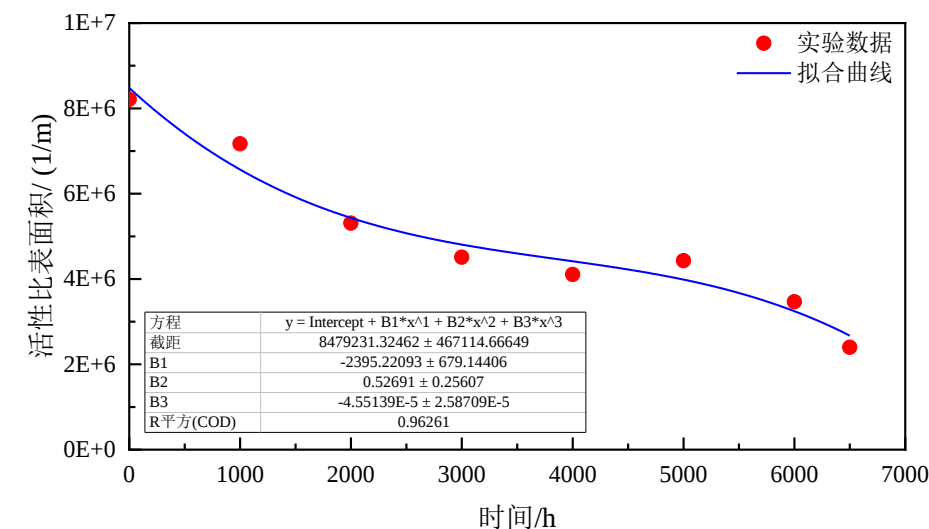


图3 CCL催化剂活性比表面积拟合曲线

Fig.3 The fitting curve of specific active surface area of the CCL catalyst

本文所有算例均在恒电压条件下计算,并将阳面温度均保持恒定;气体进口设置为质量流量进口,出口设置为压力出口。
极板外表面设置为0电势面,阴极极板外表面设置为工作电压;进气温度、进气口温度和电池外表

表2 计算条件配置方案

Table 2 Configuration scheme of calculation conditions

条件算例	电压 V	温度 T/	出口压力 Pout/kPa	过量系数 Stoi	加湿度 RH	CL 孔隙率 clε	CL 接触角 clθ	MPL孔隙率 mplε	MPL接触角 mplθ	离聚物体积分数 fi	铂载量 Pt/(mg/cm ²)
V6	0.6	75	250	2.0	70%	0.5	120	0.6	140	0.25	0.4
V7	0.7	75	250	2.0	70%	0.5	120	0.6	140	0.25	0.4
V8	0.8	75	250	2.0	70%	0.5	120	0.6	140	0.25	0.4
T1	0.6	60	250	2.0	70%	0.5	120	0.6	140	0.25	0.4
T2	0.6	90	250	2.0	70%	0.5	120	0.6	140	0.25	0.4
T3	0.7	60	250	2.0	70%	0.5	120	0.6	140	0.25	0.4
T4	0.7	90	250	2.0	70%	0.5	120	0.6	140	0.25	0.4
T5	0.8	60	250	2.0	70%	0.5	120	0.6	140	0.25	0.4
T6	0.8	90	250	2.0	70%	0.5	120	0.6	140	0.25	0.4
P1	0.6	75	200	2.0	70%	0.5	120	0.6	140	0.25	0.4
P2	0.6	75	300	2.0	70%	0.5	120	0.6	140	0.25	0.4
P3	0.7	75	200	2.0	70%	0.5	120	0.6	140	0.25	0.4
P4	0.7	75	300	2.0	70%	0.5	120	0.6	140	0.25	0.4
P5	0.8	75	200	2.0	70%	0.5	120	0.6	140	0.25	0.4
P6	0.8	75	300	2.0	70%	0.5	120	0.6	140	0.25	0.4
S1	0.6	75	250	1.5	70%	0.5	120	0.6	140	0.25	0.4
S2	0.6	75	250	3.0	70%	0.5	120	0.6	140	0.25	0.4
S3	0.7	75	250	1.5	70%	0.5	120	0.6	140	0.25	0.4
S4	0.7	75	250	3.0	70%	0.5	120	0.6	140	0.25	0.4
S5	0.8	75	250	1.5	70%	0.5	120	0.6	140	0.25	0.4
S6	0.8	75	250	3.0	70%	0.5	120	0.6	140	0.25	0.4
R1	0.6	75	250	2.0	10%	0.5	120	0.6	140	0.25	0.4
R2	0.6	75	250	2.0	100%	0.5	120	0.6	140	0.25	0.4

续表											
条件 算 例	电压 V	温度 T/	出口压力 Pout/kPa	过量系数 Stoi	加湿度 RH	CL 孔隙率 clε	CL 接触角 clθ	MPL孔隙 率 mplε	MPL接触 角 mplθ	离聚物体 积分数 fi	铂载量 Pt/(mg/ cm ²)
R3	0.7	75	250	2.0	10%	0.5	120	0.6	140	0.25	0.4
R4	0.7	75	250	2.0	100%	0.5	120	0.6	140	0.25	0.4
R5	0.8	75	250	2.0	10%	0.5	120	0.6	140	0.25	0.4
R6	0.8	75	250	2.0	100%	0.5	120	0.6	140	0.25	0.4
CP1	0.6	75	250	2.0	70%	0.4	120	0.6	140	0.25	0.4
CP2	0.6	75	250	2.0	70%	0.6	120	0.6	140	0.25	0.4
CP3	0.7	75	250	2.0	70%	0.4	120	0.6	140	0.25	0.4
CP4	0.7	75	250	2.0	70%	0.6	120	0.6	140	0.25	0.4
CP5	0.8	75	250	2.0	70%	0.4	120	0.6	140	0.25	0.4
CP6	0.8	75	250	2.0	70%	0.6	120	0.6	140	0.25	0.4
CC1	0.6	75	250	2.0	70%	0.5	90	0.6	140	0.25	0.4
CC2	0.6	75	250	2.0	70%	0.5	150	0.6	140	0.25	0.4
CC3	0.7	75	250	2.0	70%	0.5	90	0.6	140	0.25	0.4
CC4	0.7	75	250	2.0	70%	0.5	150	0.6	140	0.25	0.4
CC5	0.8	75	250	2.0	70%	0.5	90	0.6	140	0.25	0.4
CC6	0.8	75	250	2.0	70%	0.5	150	0.6	140	0.25	0.4
MP1	0.6	75	250	2.0	70%	0.5	120	0.5	140	0.25	0.4
MP2	0.6	75	250	2.0	70%	0.5	120	0.7	140	0.25	0.4
MP3	0.7	75	250	2.0	70%	0.5	120	0.5	140	0.25	0.4
MP4	0.7	75	250	2.0	70%	0.5	120	0.7	140	0.25	0.4
MP5	0.8	75	250	2.0	70%	0.5	120	0.5	140	0.25	0.4
MP6	0.8	75	250	2.0	70%	0.5	120	0.7	140	0.25	0.4
MC1	0.6	75	250	2.0	70%	0.5	120	0.6	110	0.25	0.4
MC2	0.6	75	250	2.0	70%	0.5	120	0.6	170	0.25	0.4
MC3	0.7	75	250	2.0	70%	0.5	120	0.6	110	0.25	0.4
MC4	0.7	75	250	2.0	70%	0.5	120	0.6	170	0.25	0.4
MC5	0.8	75	250	2.0	70%	0.5	120	0.6	110	0.25	0.4
MC6	0.8	75	250	2.0	70%	0.5	120	0.6	170	0.25	0.4
F1	0.6	75	250	2.0	70%	0.5	120	0.6	140	0.15	0.4
F2	0.6	75	250	2.0	70%	0.5	120	0.6	140	0.40	0.4
F3	0.7	75	250	2.0	70%	0.5	120	0.6	140	0.15	0.4
F4	0.7	75	250	2.0	70%	0.5	120	0.6	140	0.40	0.4
F5	0.8	75	250	2.0	70%	0.5	120	0.6	140	0.15	0.4
F6	0.8	75	250	2.0	70%	0.5	120	0.6	140	0.40	0.4
L1	0.6	75	250	2.0	70%	0.5	120	0.6	140	0.25	0.2
L2	0.6	75	250	2.0	70%	0.5	120	0.6	140	0.25	0.6
L3	0.7	75	250	2.0	70%	0.5	120	0.6	140	0.25	0.2
L4	0.7	75	250	2.0	70%	0.5	120	0.6	140	0.25	0.6
L5	0.8	75	250	2.0	70%	0.5	120	0.6	140	0.25	0.2
L6	0.8	75	250	2.0	70%	0.5	120	0.6	140	0.25	0.6

1.6 计算方法与模型验证

本章模拟采用 AVL Simulation Suite 2022 R2 中的 AVL FIRE™ M 燃料电池模块,考虑了电化学反应、组分传输、热量交换、相变、关键材料老化机理

和相关经验模型。模拟基于有限体积法对耦合的非线性控制方程进行离散,采用 SIMPLE 算法进行迭代计算,所有变量的相对残差设为 1.0×10⁻⁵。

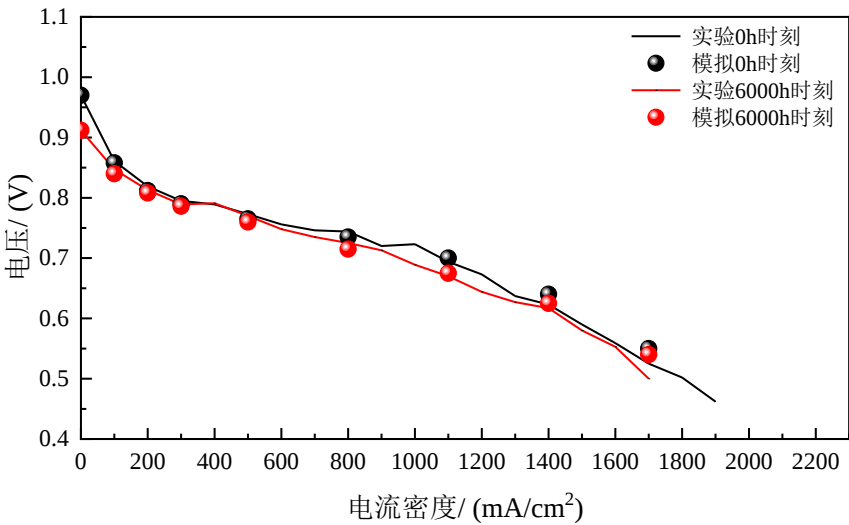
表3 材料属性与电化学参数^[17, 25, 26]

参数	数值
GDL/MPL/CL 初始时刻绝对渗透率 K_0/m^2	$1\times 10^{-11}, 1\times 10^{-12}, 1\times 10^{-13}$
BP/GDL/MPL/CL/MEM 导热系数 $k_T/(\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K}))$	20, 1, 1, 1, 0.95
BP/GDL/MPL/CL/MEM 比热 $C_p/(\text{J}/(\text{kg}\cdot\text{K}))$	1580, 568, 1006, 3300, 833
BP/GDL/MPL/CL/MEM 密度 $\rho/(\text{kg}/\text{m}^3)$	7800, 1000, 1000, 1000, 1980
CL 初始铂颗粒数量密度 $(1/\text{m}^3)$	5.23×10^{23}
CL 初始铂颗粒半径/nm	2.02
CL 初始铂颗粒表面积密度 $(1/\text{m})$	2.84×10^7
阳极、阴极参考交换电流密度 $j_{0,a}^{ref}, j_{0,c}^{ref}/(\text{A}/\text{m}^2)$	$1\times 10^5, 180$
阳极、阴极的阴极电极传递系数 α_{an}, α_{ca}	0.3, 0.7
BP/GDL/MPL/CL 电子电导率 $\kappa_{el}/(\text{S}/\text{m})$	20000, 8000, 5000, 5000, 1×10^{-16}
离子电导率 $\kappa_{ion}/(\text{S}/\text{m})$	$(0.514\lambda - 0.326)^{\omega_i}\exp[E_i(1/303-1/T)]$
CL 离聚物体积分数 ω_i	0.2
质子传导活化能 E/k	1268
渗透阻力系数 n_d	$2.5\lambda/22$
氢、氧参考浓度 $C_{H_2}^{ref}, C_{O_2}^{ref}/(\text{mol}/\text{m}^3)$	40, 40
浓度指数 γ_{an}, γ_{ca}	1, 1
冷凝速率系数 γ_c	1×10^8
蒸发速率系数 γ_e	1×10^8
液态水与膜态水质量交换速率常数 γ_{ld}	1.3
气态水与膜态水质量交换速率常数 γ_{gd}	1.3

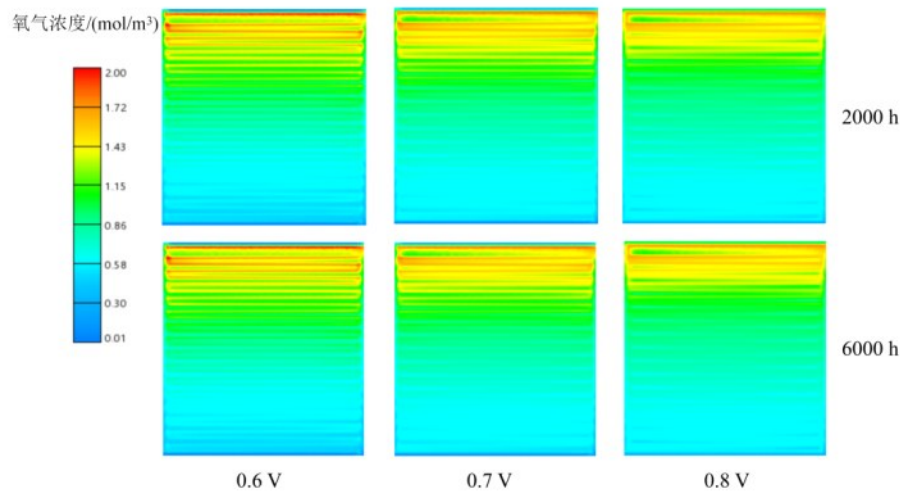
几何模型利用 AVL FAME™ M 软件进行网格划分,对 MEA 各层和流道下方区域进行网格细化处理,经过网格独立性检验后,确定本章模型网格数量为 1081457。

结合前期课题组单电池寿命测试工况,利用本文模型对 0 h、2000 h 和 6000 h 时刻进行了模拟计算。图 4(a)所示,0 h 和 6000 h 时刻实验数据和模拟

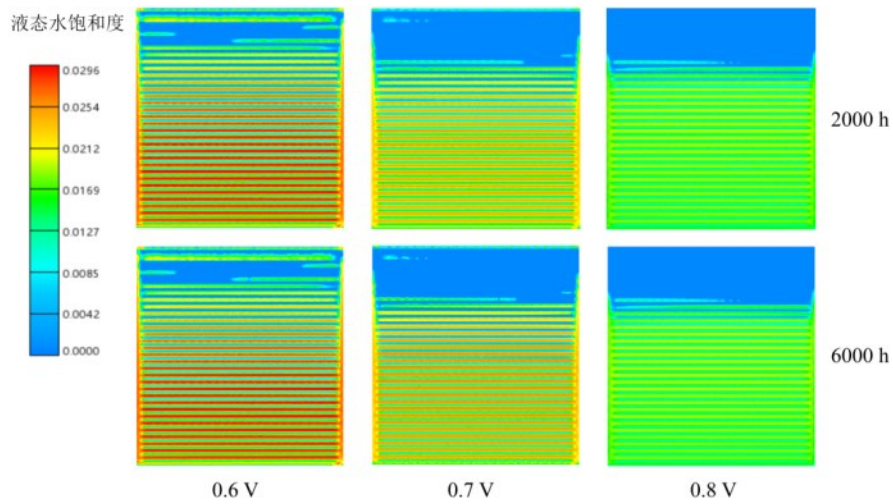
结果拟合良好;与此同时,图 4(b)、(c)和(d)所示的 CCL 截面气、水和热场分布趋势与前期基于实验数据的模拟结果趋势一致^[17],且不同时刻各场变化不大的结论也与其相匹配,证明了模型的可靠性。此外,后文结果分析中铂颗粒老化的局部差异和尺寸演变特征与其他学者实测的铂颗粒演变特征相似,能进一步验证模型的可靠性。



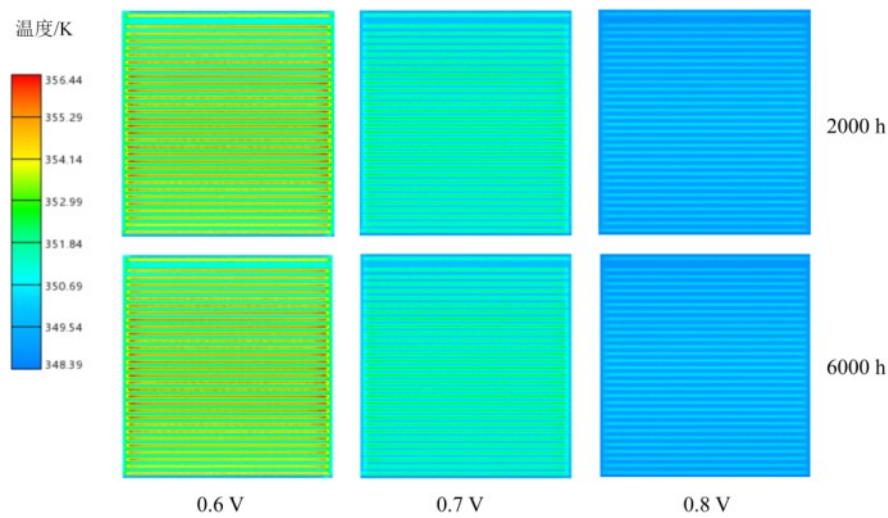
(a) 0 h 和 6000 h 时刻实验与模拟极化曲线对比



(b) 2000 h 和 6000 h 时刻 CCL 截面团聚体表面氧气浓度对比



(c) 2000 h 和 6000 h 时刻 CCL 截面液态水饱和度对比



(d) 2000 h 和 6000 h 时刻 CCL 截面温度对比

图4 模型验证

Fig.4 Model validation

2 结果与讨论

2.1 操作条件及材料属性对铂颗粒衰退的影响

Pt氧化过程是可逆的,可在小电压下对其进行还原。但Pt颗粒的溶解/再沉积和脱落/团聚不可逆,会造成Pt颗粒表面积、尺寸和数量的永久性改变。基于前文CL半经验衰退模型,计算了不同操作条件和材料属性下6000 h时刻的铂颗粒特征。其中图5为不同条件下6000 h时刻CCL内Pt颗粒表面积密度、平均半径和数量密度对比。Pt颗粒表面积密度是决定燃料电池性能与Pt老化程度的关键指标,其变化趋势与颗粒数量密度基本一致,与粒径大小则反相关。比较0.8 V、0.7 V和0.6 V参考条件下6000 h时的各指标,铂颗粒表面积密度和数量密度随工作电压的降低而降低,分别从0.8 V时的 8.17×10^6 1/m、 2.07×10^{22} 1/m³降至0.6 V时的 4.08×10^6 1/m和 2.22×10^{21} 1/m³,颗粒平均半径则从5.53 nm增

加至12.77 nm。这意味着前6000 h时段内电位对铂颗粒老化的影响程度更大,且较低工作电压下铂颗粒的老化更为严重。

同时,更高的温度和气体加湿度,更低的背压和气体过量系数,以及较低的CL孔隙率与接触角和较低的离聚物含量比,均会加剧铂颗粒的团聚长大和数量衰减,导致表面积密度的更大幅度降低。MPL孔隙率与接触角的影响不明显。

此外,铂载量的差异会导致初始铂颗粒数量密度和表面积密度不同,但并不影响铂颗粒初始尺寸,因此某时刻Pt颗粒平均尺寸差异可以反映载量对铂颗粒老化过程的影响。图5显示,即便高电压下铂颗粒老化最为缓慢,但在0.2 mg/cm²低铂载量下,铂颗粒半径也会明显增大,即老化更快。而0.6 V和0.7 V下对各种铂载量老化的影响皆较为严重。

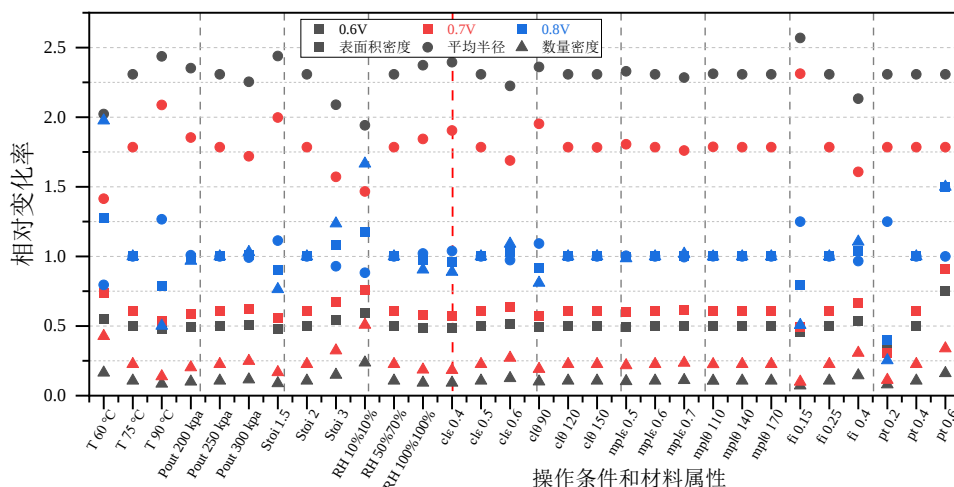


图5 不同条件下6000 h时刻CCL内Pt颗粒特征对比

Fig.5 Comparison of Pt particle characteristics in the CCL at 6000 h under different conditions

表4为0.6、0.7和0.8 V三种电压下6000 h时铂颗粒老化相关速率的具体数值,反映了不同尺寸的铂颗粒数量的整体变化情况。从中可知,奥斯特瓦尔德熟化机制和颗粒团聚机制在不同电压下均使颗粒数目减小,也意味着颗粒平均尺寸的增大和表面积密度的降低。其中团聚速率远大于熟化速率,因此铂颗粒的老化主要受脱离和团聚机制影响。此外,铂颗粒的脱离过程受碳腐蚀直接影响,因此铂颗粒数量密度的变化可以一定程度上反映6000 h的碳腐蚀程度。6000 h时刻高电压下熟化速率和团聚速率更快,导致此时相应的铂颗粒数目衰减也更为迅速,这与前文所述的前6000 h时段内电压的影

响趋势相反,这是因为前期高电压下铂颗粒老化慢导致此时剩余的铂颗粒数量更多。

图6展示了不同条件6000 h时刻铂颗粒各老化速率相对于0.8 V参考工况的比率。奥斯特瓦尔德熟化速率(黑色正方形)和团聚速率(红色圆形)越小,意味着颗粒数量减少越慢,相应的尺寸增长和表面积密度减小也越慢。其中,0.8 V时奥斯特瓦尔德熟化和团聚速率大多都在1附近,0.7 V时两者大多分别集中在0.01~0.1之间和0.1附近,0.6 V时两者分别下降到了0.001~0.01和0.01~0.1之间。这说明铂颗粒老化受电压的影响最大,且各工况下颗粒的团聚机制都占据主导。

表4 不同电压下6000 h时刻铂颗粒老化相关速率
Table 4 Relevant aging rates of Pt particles at 6000 h under different voltages

相关速率	0.6 V	0.7 V	0.8 V
熟化速率/ $1/(m^3 \cdot s)$	-2.16×10^8	-2.14×10^9	-7.92×10^{10}
团聚速率/ $1/(m^3 \cdot s)$	-4.56×10^{12}	-2.88×10^{13}	-2.39×10^{14}
附着速率/ $1/(m^3 \cdot s)$	-1.72×10^{14}	-5.71×10^{13}	-2.25×10^{14}
分离速率/ $1/(m^3 \cdot s)$	-1.67×10^{14}	-5.36×10^{13}	-2.23×10^{14}
合并速率/ $1/(m^3 \cdot s)$	3.35×10^{14}	8.19×10^{13}	2.09×10^{14}
数目密度变化速率/ $1/(m^3 \cdot s)$	-4.56×10^{12}	-2.88×10^{13}	-2.39×10^{14}

除0.6 V下不同铂载量外,其余工况下奥斯特瓦尔德熟化速率和粒子团聚速率变化趋势基本一致,这主要是由于0.6 V电压较低,还存在大量未被氧化的Pt表面可进行熟化过程。此外,由方程(11)~(13)可知,熟化速率和相应尺寸铂颗粒数目成正相关,而合并速率(仅其与团聚速率变化趋势相同,说明占据主导)和颗粒数目成反比,低铂载量下颗粒数

较少,因此熟化速率慢,而团聚速率快。同一电压下6000 h时刻铂颗粒熟化速率和团聚速率大小主要受此时剩余颗粒数量和尺寸影响(如图6),不同工况下0 h时刻的铂颗粒数及尺寸皆为初始设定(如表3),由此可以获得不同工况下0~6000 h期间平均的铂颗粒数目密度变化速率。例如0.8 V参考条件下,6000 h时刻铂颗粒熟化速率和团聚速率分别为 $-7.92 \times 10^{10} 1/(m^3 \cdot s)$ 、 $-2.39 \times 10^{14} 1/(m^3 \cdot s)$,数目密度变化速率为 $-2.39 \times 10^{14} 1/(m^3 \cdot s)$,而前期平均数目密度变化速率为 $-2.33 \times 10^{16} 1/(m^3 \cdot s)$;0.6 V及0.7 V工况在6000 h时刻数目密度变化速率分别为 $-4.56 \times 10^{12} 1/(m^3 \cdot s)$ 和 $-2.88 \times 10^{13} 1/(m^3 \cdot s)$,前期平均数目密度变化速率分别为 $-2.41 \times 10^{16} 1/(m^3 \cdot s)$ 和 $-2.40 \times 10^{16} 1/(m^3 \cdot s)$ 。同时应该注意,各电压下在0~6000 h期间铂颗粒平均衰退率受不同条件影响的趋势(如图5),与6000h时刻铂颗粒瞬时衰退率受不同条件影响的趋势(如图6),呈现相反的特征。

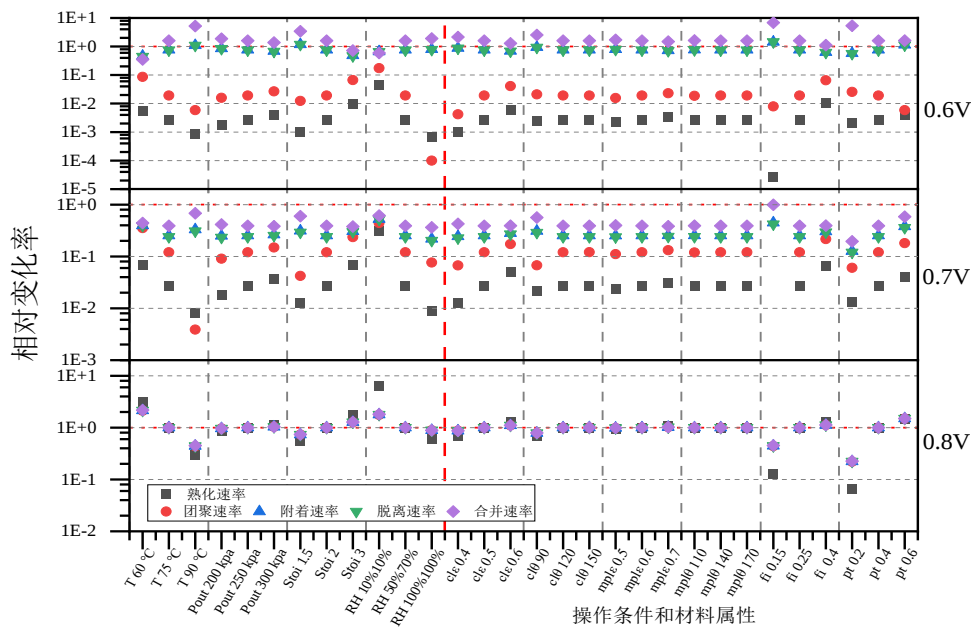


图6 不同条件下6000 h时刻CCL内Pt颗粒老化速率对比

Fig.6 Comparison of Pt particle aging rates in the CCL at 6000 h under different conditions

前部分探讨了催化层铂颗粒在不同电压及不同工况等条件下的衰退速率及变化趋势,但各指标皆取至MEA面积上的均值,实际上MEA衰退分布是极其不均匀的。图7(a)、(b)和(c)分别反映了不同电压下6000 h时CCL中间截面Pt颗粒数量密度、平均半径和表面积密度分布情况,其中表面积密度由数量密度和平均半径共同决定,三者在CCL截面分布趋势上是相互匹配的。其中靠近进口区域和流

道下方的铂颗粒演变更弱,这主要是受到碳腐蚀速率和局部电压分布差异的影响,进口区域更高的局部电压导致铂碳界面更严重氧化,反而抑制了铂颗粒溶解熟化以及碳腐蚀导致的铂颗粒脱离过程^[14, 27, 28]。例如0.8 V时颗粒数量密度最小与最大值分别为 $5.85 \times 10^{21} 1/m^3$ 和 $4.79 \times 10^{22} 1/m^3$,相差8.19倍;0.6 V时粒径最小与最大值分别为7.34 nm和14.56 nm,相差1.98倍;0.8 V时表面积密度最小与最大值

分别为 5.46×10^6 1/m 和 1.11×10^7 1/m, 相差 2.03 倍。

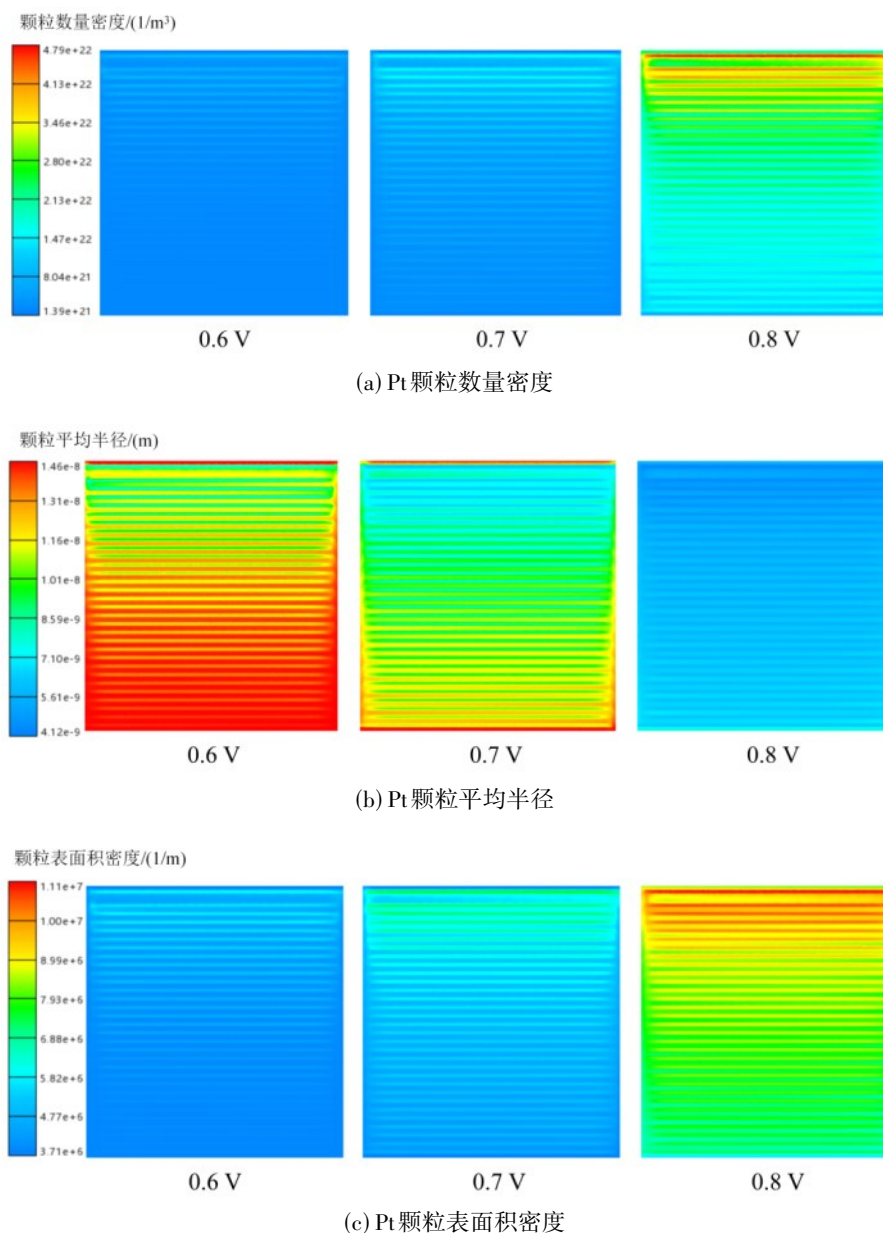


图7 不同电压下 6000 h 时刻 CCL 中间截面 Pt 颗粒老化特征分布

Fig.7 Distribution of Pt particles aging characteristics in the middle cross-section of CCL at 6000 h under different voltages

图 8(a)和(b)分别为不同电压下 6000 h 时 CCL 中间截面 Pt 颗粒奥斯特瓦尔德熟化速率和团聚速率分布情况。熟化速率数值多集中在 $6 \sim 9$ 次方, 而团聚速率多集中在 $13 \sim 14$ 次方, 可见铂颗粒脱落团聚在各区域都是导致其衰退的主要原因。

此外, 由前述 Pt 溶解与再沉积机理介绍可知, Pt 的熟化过程和 Pt 表面氧化情况和局部电压相关, 且反应速率与局部电压成指数关系, 因此熟化速率的分布受局部电压影响很大, 为清晰反映其分布特

征, 将不同电压下的熟化速率分开表示。在各电压下, 熟化速率从靠近进口区域向出口区快速降低, 数值上呈数量级差距, 这主要由局部电压分布决定。图 8(b)所示的团聚速率同为靠近进口区域更快, 但整体分布更为平均。在电压差异上, 虽然 6000 h 时 0.8 V 下碳腐蚀速率更低的, 但其保留有更多的铂颗粒数量和更小的尺寸, 因此团聚速率反而更高。

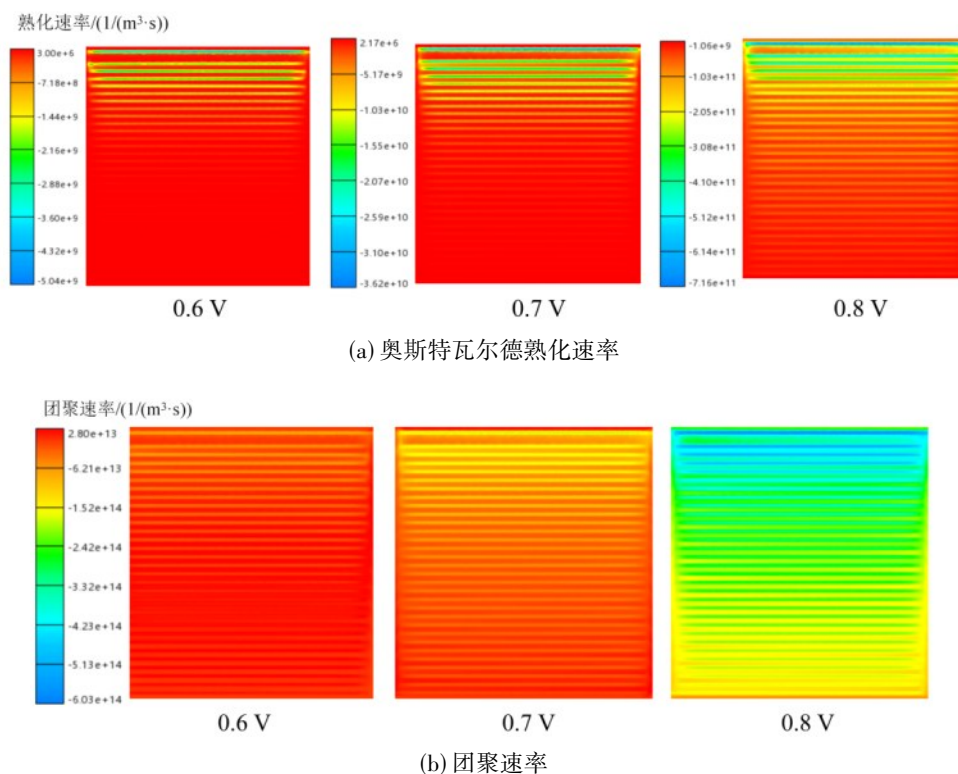


图8 不同电压下6000 h时刻CCL中间截面Pt颗粒主要老化速率分布

Fig.8 Distribution of Pt particles main aging rates in the middle cross-section of CCL at 6000 h under different voltages

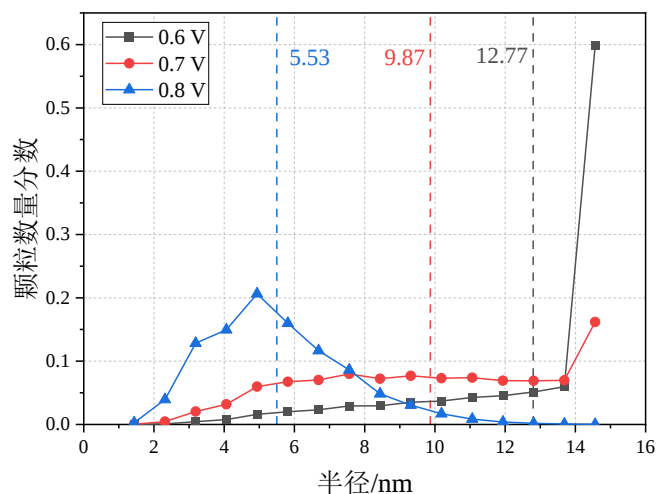
2.2 粒径对铂颗粒衰退的影响

上一小节主要聚焦于不同条件下Pt颗粒的整体变化特征及差异规律,本小节将在此基础上进一步深入,重点针对不同尺寸Pt颗粒的变化特性及差异展开详细分析。此外,在老化模型假设中指定,铂颗粒脱落后会马上与碳表面未脱落的铂颗粒团聚形成更大的颗粒^[14],因此本研究的脱落与团聚过程,并不会造成铂颗粒的流失(质量,体积),ECSA(或表面积密度)的变化主要是由于不同尺寸的铂颗粒数量变化导致。

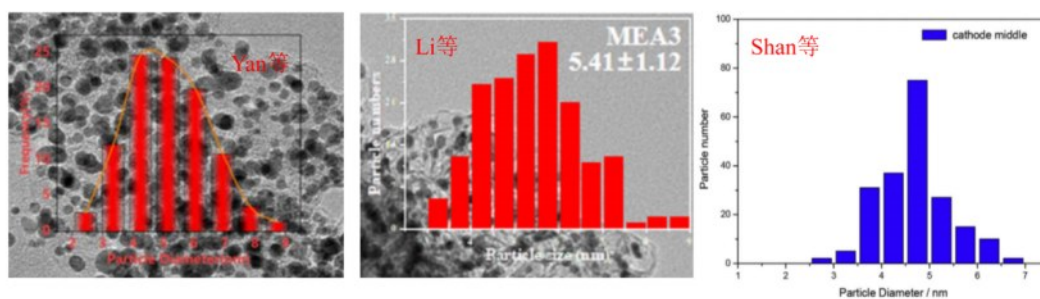
初始时刻铂颗粒平均半径设置为2.00 nm,从图9(a)可知,低电压下铂颗粒平均半径增长更大,0.6、0.7和0.8 V下分别增长到为12.77、9.87和5.53 nm。且0.6 V下铂颗粒60%集中在本文设置的最大尺寸(等级16,14.56 nm)附近。随着电压升高,0.7 V下铂颗粒尺寸分布最为平均,等级16的铂颗粒数量占比最大,也仅为16%,其余尺寸粒子占比均在8%以下。0.8 V下铂颗粒尺寸变化较小,呈现正态分布特征,大部分集中在中等尺寸偏小尺寸(等级3~7),与图9(b)所示的Yan^[9]、Li^[29]和Shan^[30]铂颗粒实验分布特征相似,可以一定程度上说明本研究铂颗粒微观老化演变特征的准确性。这主要由不同电压下不

同尺寸的铂颗粒熟化和团聚过程差异导致,其中小尺寸颗粒更易溶解和脱离,从而形成更大尺寸粒子;且低电压下未被氧化Pt表面以及未被稳定氧化的碳表面更多,意味着更高的溶解和脱落速率。因此导致了6000 h时,低电压下铂颗粒更集中于更大尺寸的趋势。

本文假设脱落的铂颗粒会立即与未脱落粒子合并,因此CCL内铂颗粒损失只会来自于溶解过程,其中溶解速率为负表示对应尺寸铂数量的增加。图10为6000 h时不同条件下CCL内不同粒径等级的Pt颗粒数量占比及溶解速率,与前述图9结论一致,0.6 V各条件工况下粒径等级16的铂颗粒数量占比尤为突出;0.7 V时除高温、低过量系数、低CL接触角和低离聚物含量工况等级16粒子占比较大外,其余条件下数量占比相对均匀;0.8 V时大部分尺寸集中在粒径等级4~7之间。因此电压在铂颗粒尺寸变化上起主要作用,且各条件0.7 V时的离散程度最大。此外,低电压0.6 V下更高的温度和加湿度,更低的背压、过量系数、CL孔隙率与接触角、MPL孔隙率和离聚物含量下,各尺寸铂颗粒老化倾向更强,因此等级16的颗粒占比更大,且受工况变化影响更为显著。MPL接触角和Pt载量对不同尺



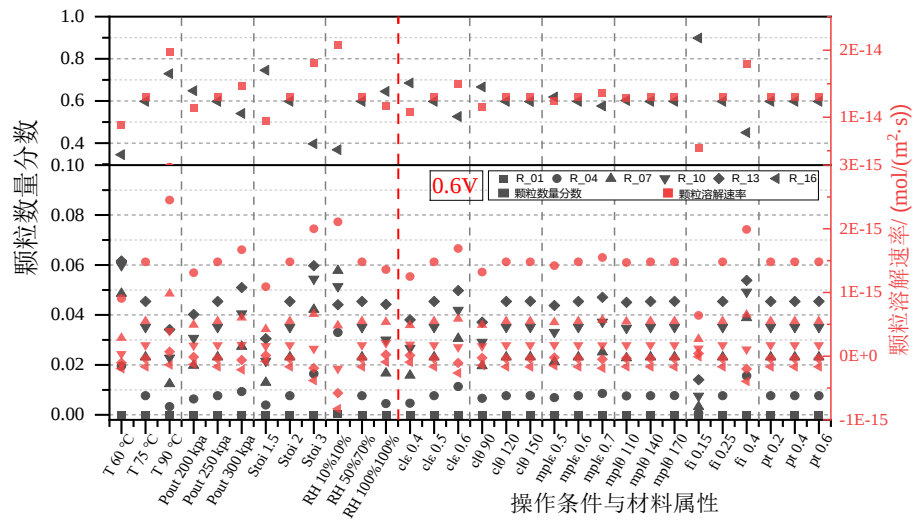
(a) 不同电压下 6000 h 时刻 CCL 内不同尺寸 Pt 颗粒数量占比

(b) Yan^[9]、Li^[29]和Shan^[30]等耐久性测试后铂颗粒粒径分布实测结果图9 Pt颗粒粒径分布及验证^[9, 29, 30]Fig.9 Pt particle size distribution and verification^[9, 29, 30]

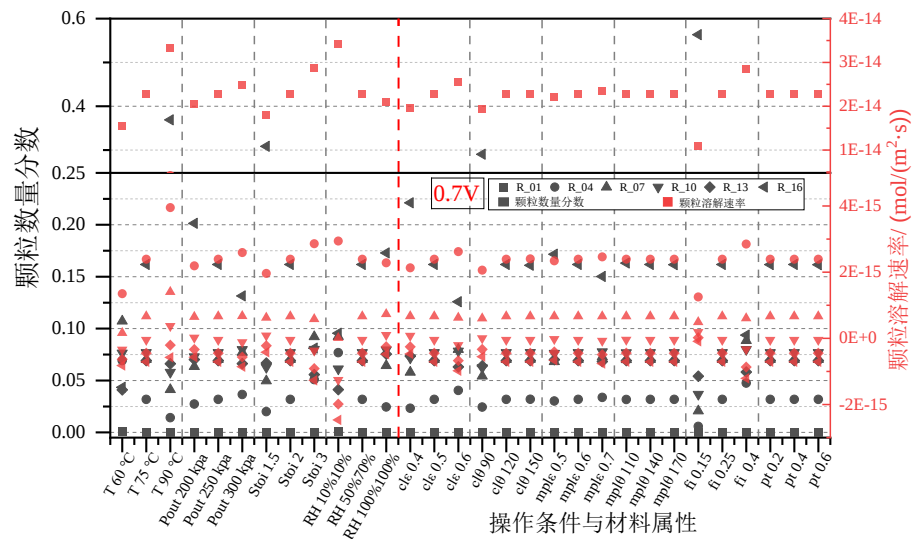
寸铂颗粒数目占比基本没有影响。此外,由于 6000 h 时高电压下铂颗粒老化程度相对更小,大量颗粒仍处于长大阶段,因此随着电压升高,前述不同条件下的分布趋势逐渐包括更大范围的粒子等级,例如 0.7 V 时等级 13 ~ 16 趋势基本一致,0.8 V 时等级 7 ~ 16 趋势基本一致。

此外,各条件下小尺寸铂颗粒溶解速率更快,且工况差异对其影响也更为明显,当某单一工况条

件变化时,随着颗粒尺寸逐渐变大,条件改变对其影响会逐渐缩小到基本消失;当颗粒尺寸增长到一定程度后,条件对其的影响趋势开始反转并逐渐反向增大。这是不同条件下 6000 h 时不同尺寸铂颗粒老化程度差异导致的。整体上看,除加湿度外,随着各条件的升高,小尺寸颗粒溶解速率均加快,大颗粒溶解速率均减慢,且 MPL 物性和低压下铂载量的影响不明显。



(a) 0.6 V



(b) 0.7 V

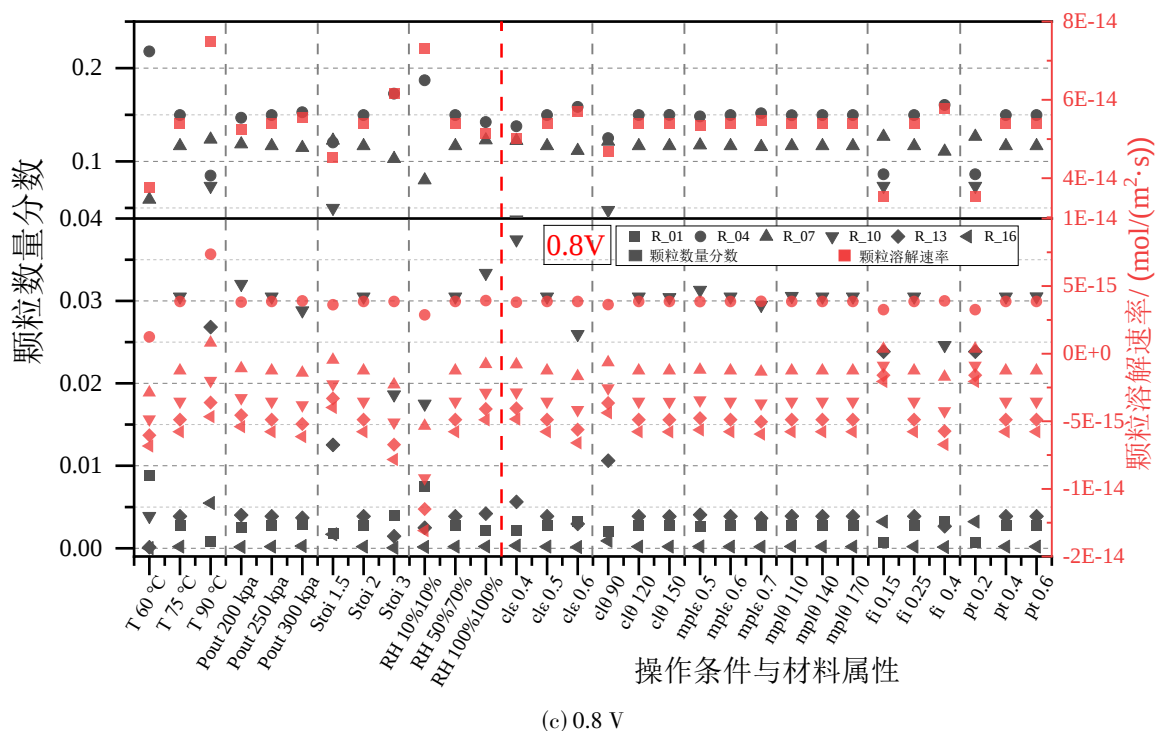


图10 不同条件下6000 h时刻CCL内不同粒径等级的Pt颗粒数量占比及溶解速率

Fig.10 Particle number fraction and dissolution rate of different size classes in CCL at 6000 h under different conditions

图11为不同电压下6000 h时CCL中间截面不同尺寸的Pt颗粒数目占比分布,其中图11(a)、(b)和(c)分别代表的尺寸等级为4、10和16。从前面研究可知,低电压下的大尺寸颗粒数量更多,在本节选取的三种尺寸类别下,0.6 V、0.7 V和0.8 V对应铂颗粒数目最多的尺寸等级分别为16、10和4。值得注意的是,铂颗粒始终存在形成更大颗粒的趋势,因此大尺寸铂颗粒的分布更能体现对应工况下的颗粒老化趋势。例如,虽然0.8 V工况下等级4尺寸铂颗粒数量更多,但由于出口区域和岸下方Pt老化更为剧烈,此区域等级4的颗粒更多的转变为等级10尺寸,因此等级10尺寸铂颗粒分布特征与图6所示铂颗粒老化的区域特征一致,这导致其与等级4尺寸占比分布出现相反趋势。

3 结论

本文基于PEMFC关键材料老化机理与材料衰退半经验公式,建立了一个三维、两相、多组分、稳态的PEMFC数值模型,以6000 h时刻MEA的主要特征参数如膜厚度、磺酸根浓度、质子电导率、参考交换电流密度等,作为部分物性参数输入,系统研究了不同操作条件和材料属性下CCL内铂颗粒在

该时刻瞬时老化特征,获得如下主要结论。

(1) 获得了6000 h时刻铂颗粒表面积密度、数量密度及粒径等,以及铂颗粒熟化和团聚机制及其中间过程的衰退率/变化率。整体上看,0.8 V、0.7 V、0.6 V参考工况下,6000 h时剩余的铂颗粒表面积密度和数量密度分别从0.8 V时的 8.17×10^6 1/m和 2.07×10^{22} 1/m³降至0.6 V时的 4.08×10^6 1/m和 2.22×10^{21} 1/m³,颗粒平均半径则从5.53 nm增加至12.77 nm。即电池运行前6000 h时段内,较低工作电压下铂颗粒的老化更为严重。

(2) 团聚机制是6000 h时刻铂老化的主要因素,比熟化机制高约4各量级;此时0.6、0.7和0.8 V工作电压下团聚速率分别为 -4.56×10^{12} 1/(m³ s)、 -2.88×10^{13} 1/(m³ s)和 -2.39×10^{14} 1/(m³ s),较高电压下团聚速率更高。这是因为6000 h时刻的铂颗粒熟化速率和团聚速率大小主要受剩余颗粒数量和尺寸影响,因此老化速率呈现出与此前阶段相反的电压作用特征。更高的温度和加湿度,更低的背压和过量系数,以及更低的离聚物含量比和Pt载量,均会加剧铂颗粒的团聚长大和数量衰减,导致表面积密度的更大幅度降。此外,小尺寸铂颗粒表面更易氧化,也更容易发生溶解和脱落从而形成大颗粒。

(3) 上述结论皆基于MEA体内均值,实际上

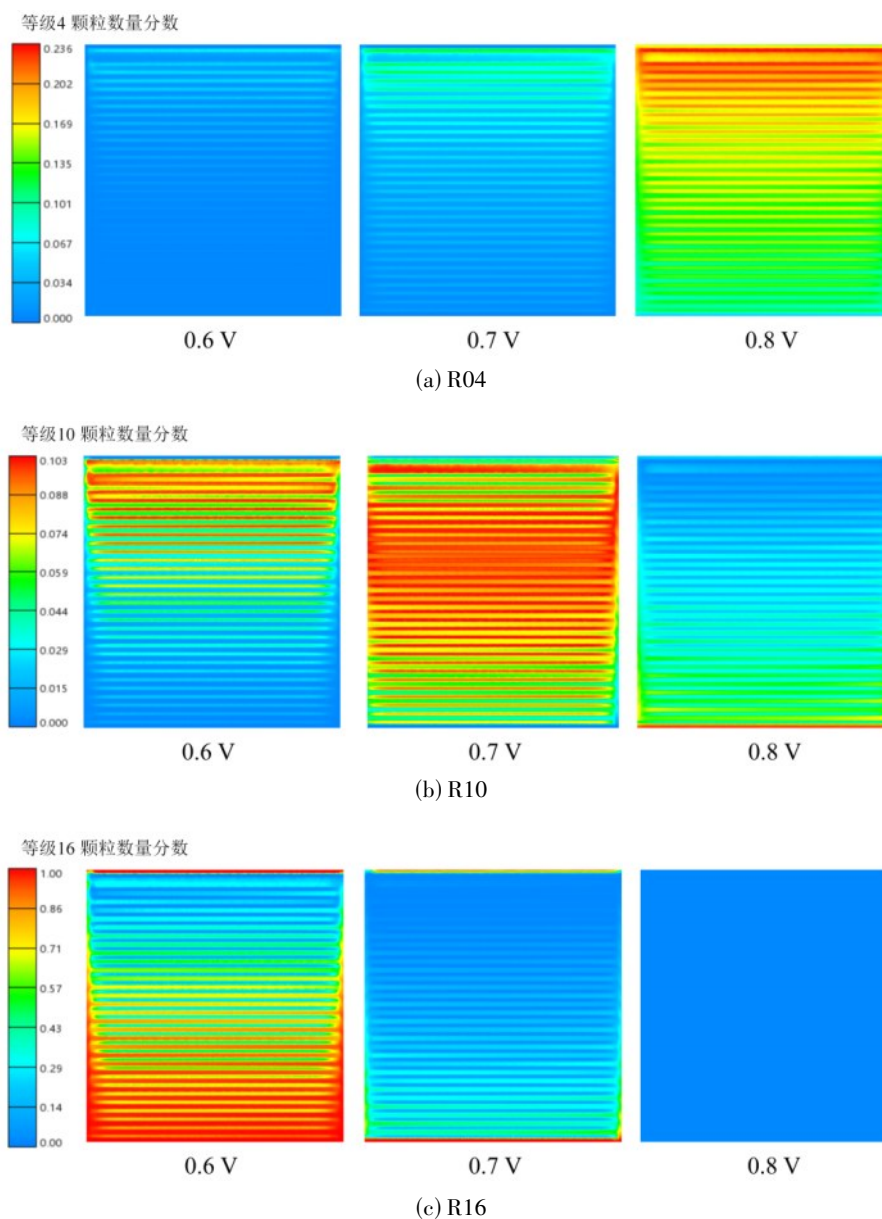


图 11 不同电压下 6000 h 时刻 CCL 中间截面不同尺寸 Pt 颗粒数目占比分布

Fig.11 Distribution of particles number fraction with different Pt sizes in the middle cross-section of CCL at 6000 h under different voltages

MEA 平面内材料的衰退也极其不均匀,铂颗粒老化靠近进口区域和流道下方的铂颗粒演变更弱。例如 0.8 V 时颗粒数量密度最小与最大值分别为 $5.85 \times 10^{21} \text{ 1/m}^3$ 和 $4.79 \times 10^{22} \text{ 1/m}^3$,相差 8.19 倍;0.6 V 时粒径最小与最大值分别为 7.34 nm 和 14.56 nm,相差 1.98 倍;0.8 V 时表面积密度最小与最大值分别为 $5.46 \times 10^6 \text{ 1/m}$ 和 $1.11 \times 10^7 \text{ 1/m}$,相差 2.03 倍。因此流场设计优化与电池运行控制策略优化,也应考虑材料衰退的均匀性的影响。

对铂颗粒微观老化特征的进一步实验验证和

模型完善希望在后续工作中继续进行。

参考文献

- [1] Okonkwo P C. Proton exchange membrane fuel cell catalyst layer degradation mechanisms: a succinct review[J]. Catalysts, 2025, **15** (1): 97.
- [2] Hegde S, Wörner R, Shabani B. Automotive PEM fuel cell catalyst layer degradation mechanisms and characterisation techniques, Part I: Carbon corrosion and binder degradation[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2025, **118**: 268–299.
- [3] Chandresris M, Vincent R, Guetaz L, et al. Membrane degradation in PEM fuel cells: From experimental results to semi-empirical

- degradation laws[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, **42**(12): 8139–8149.
- [4] Rice C A, Urchaga P, Pistono A O, et al. Platinum dissolution in fuel cell electrodes: enhanced degradation from surface area assessment in automotive accelerated stress tests[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2015, **162**(10): F1175–F1180.
- [5] 蔡超, 陈亚男, 傅凯林, 等. 质子交换膜燃料电池中Pt/C及Pt合金/C催化剂的衰退机制研究综述[J]. 材料导报, 2017, **31**(17): 20–26.
- Cai C, Chen Y N, Fu K L, et al. Review on the decay mechanism of Pt/C and Pt-alloy catalysts in PEM fuel cells[J]. Materials Review, 2017, **31**(17): 20–26.
- [6] Oh J, Ryu H, Hwang J, et al. Experimental study on degradation of proton exchange membrane fuel cells for eco-friendly heavy equipment[J]. Journal of Power Sources, 2025, **625**: 235677.
- [7] Zhang Y L, Chen S G, Wang Y, et al. Study of the degradation mechanisms of carbon-supported platinum fuel cells catalyst *via* different accelerated stress test[J]. Journal of Power Sources, 2015, **273**: 62–69.
- [8] Hong K, Li S, Zhu K, et al. Effects of relative humidification on durability of membrane electrode assembly of proton exchange membrane fuel cells[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2021, **168**(6): 064507.
- [9] Yan W, Li S, Cheng K W, et al. Durability of low-Pt loading membrane electrode assembly under dynamic driving conditions[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2022, **169**(7): 073508.
- [10] Yu K, Li C Z, Xie J, et al. Understanding the degradation mechanisms of Pt electrocatalysts in PEMFCs by combining 2D and 3D identical location TEM[J]. Nano Letters, 2023, **23**(5): 1858–1864.
- [11] Han K, Li X L, Zhang R R, et al. New factors driving in-plane uneven degradation of Pt in proton exchange membrane fuel cells at high current density[J]. Chemical Engineering Journal, 2025, **510**: 161876.
- [12] Fink C, Karpenko-Jereb L, Ashton S. Advanced CFD analysis of an air-cooled PEM fuel cell stack predicting the loss of performance with time[J]. Fuel Cells, 2016, **16**(4): 490–503.
- [13] Kneer A, Wagner N. A semi-empirical catalyst degradation model based on voltage cycling under automotive operating conditions in PEM fuel cells[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2019, **166**(2): F120–F127.
- [14] Kregar A, Tavčar G, Kravos A, et al. Predictive system-level modeling framework for transient operation and cathode platinum degradation of high temperature proton exchange membrane fuel cells[J]. Applied Energy, 2020, **263**: 114547.
- [15] Moein-Jahromi M, Kermani M J. Three-dimensional multiphase simulation and multi-objective optimization of PEM fuel cells degradation under automotive cyclic loads[J]. Energy Conversion and Management, 2021, **231**: 113837.
- [16] 谭耀文, 姜攀星, 杜青, 等. 工作电压对PEMFC膜电极衰退影响模拟研究[J]. 化工学报, 2024, **75**(3): 974–986.
- Tan Y W, Jiang P X, Du Q, et al. Numerical study of the effects of operating voltage on the degradation of membrane electrodes of PEMFC[J]. CIESC Journal, 2024, **75**(3): 974–986.
- [17] Jiang P X, Wu F, Yu W Q, et al. Evolution characteristics of multi-physical fields distributions during the whole life cycle of PEMFC[J]. Chemical Engineering Journal, 2025, **518**: 164666.
- [18] Zhang G B, Bao Z M, Xie B, et al. Three-dimensional multi-phase simulation of PEM fuel cell considering the full morphology of metal foam flow field[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2021, **46**(3): 2978–2989.
- [19] Carton J G, Olabi A G. Three-dimensional proton exchange membrane fuel cell model: Comparison of double channel and open pore cellular foam flow plates[J]. Energy, 2017, **136**: 185–195.
- [20] Pandey A, Yang Z W, Gummalla M, et al. A carbon corrosion model to evaluate the effect of steady state and transient operation of a polymer electrolyte membrane fuel cell[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2013, **160**(9): F972–F979.
- [21] Darling R M, Meyers J P. Mathematical model of platinum movement in PEM fuel cells[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2005, **152**(1): A242.
- [22] Wong K H, Kjeang E. Macroscopic *in-situ* modeling of chemical membrane degradation in polymer electrolyte fuel cells[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2014, **161**(9): F823–F832.
- [23] Singh R, Sui P C, Wong K H, et al. Modeling the effect of chemical membrane degradation on PEMFC performance[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2018, **165**(6): F3328–F3336.
- [24] Cullen D A, Neyerlin K C, Ahluwalia R K, et al. New roads and challenges for fuel cells in heavy-duty transportation[J]. Nature Energy, 2021, **6**(5): 462–474.
- [25] Meng H, Wang C Y. Electron transport in PEFCs[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2004, **151**(3): A358.
- [26] Zhang G B, Jiao K. Three-dimensional multi-phase simulation of PEMFC at high current density utilizing Eulerian–Eulerian model and two-fluid model[J]. Energy Conversion and Management, 2018, **176**: 409–421.
- [27] Zheng Z F, Yang F, Lin C, et al. Voltage cycling-induced Pt degradation in proton exchange membrane fuel cells: effect of cycle profiles[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, **12**(31): 35088–35097.
- [28] Wu Q, Li S Y, Hou Z J, et al. Review of control strategies for onboard fuel cells: Insights from degradation mechanisms under variable load conditions[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2024, **110**: 628–645.
- [29] Li B, Wan K C, Xie M, et al. Durability degradation mechanism and consistency analysis for proton exchange membrane fuel cell stack[J]. Applied Energy, 2022, **314**: 119020.
- [30] Shan J, Lin R, Xia S X, et al. Local resolved investigation of PEMFC performance degradation mechanism during dynamic driving cycle[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, **41**(7): 4239–4250.